

C H E M I S T R Y

化学

12

DECEMBER
2007 Vol.62

特集 | *Special Issue*

動きだした**元素戦略** 化学の役割と研究の面白み

研究解説

ここまで来ている
元素代替ケミストリー

(野崎一編著, 内本喜一郎, 大嶋幸一郎, 野崎一, 檜山為次郎共著, 1982年初版発行)が復刊された。そのはしがきには、「石油化学と生命科学, この二つの分野にこそ現代有機合成の基礎がある」の一文とともに, 有機合成化学と人類の経済活動や生命活動とが切っても切れない関係であることが述べられている。

2004年の科学技術振興機構ワークショップにおいて中村栄一, 玉尾皓平, 村井真二という3人の化学者によって「元素戦略」の概念は提唱された。新しい世紀に入り, 化学と社会のつながりはますます緊密になり, 資源・環境・健康に関する諸問題の解決策の提供が強く求められるようになった。

ここで紹介した研究は, まさに錬金術のような試行錯誤の繰返しと膨大な数の反応条件の検討を足がかりにして進めてきたものである。素朴な疑問・興味に端を発し, 大時代な手法を用いた「非」戦略的な研究ではあるが, ここから得られた知見や概念が研究分野の発展に何分の貢献を果たすこととなれば望外の喜びである。

参考文献

1) たとえば檜山為次郎, 野崎京子編, 『有機合成のための触媒反応103』, 東京化学同人(2004)。2) J. Emsley, “The Elements, 3rd Ed.,” Oxford Univ. Press, New York (1998)。3) 耐用(可採)年数は確認埋蔵量を年間生産量で割った

値で, 鉱脈の発見や鉱山の開発, 技術的・経済的な要因から変動する。環境省総合環境政策局ライフサイクル評価(LCA), 「鉱物資源使用」カテゴリーの特性化係数(2004年3月)によれば, Niは46.2年, Rh, Pd, Pt, Ru, Ir, Osは白金属としてまとめて415.2年の耐用年数があるとされている。最新のデータに関しては, アメリカ地質調査所(United States Geological Survey)のMineral Commodity Summaries (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>)を参照されたい。4) 中村正治, 化学と工業, **60** (11), 1084 (2007)。5) a) A. de Meijere, F. Diederich, Eds., “Metal-Catalyzed Cross-coupling Reactions, 2nd ed.,” Wiley-VCH, New York (2004)。b) N. Miyaura, Ed., “Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide,” Springer, Berlin (2002)。c) K. Tamao, T. Hiyama, E. Negishi, Eds., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653 (1-2)。6) a) J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.*, **106**, 2651 (2006)。b) E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2005**, 17。c) C. Ivica, Ed., “Synthesis of Biaryls,” Elsevier Ltd, Oxford (2004)。7) a) M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1487 (1971)。b) G. Cahiez, H. Avedissian, *Synthesis*, **1998**, 1199。c) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 609 (2002)。d) T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **6**, 1297 (2004)。e) R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3955 (2004)。f) R. B. Bedford, D. W. Bruce, R. M. Frost, J. W. Goodby, M. Hird, *Chem. Commun.*, **2004**, 2822。g) M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3686 (2004)。h) M. Nakamura, S. Ito, K. Matsuo, E. Nakamura, *Synlett*, **2005**, 1794。i) R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.*, **71**, 1104 (2006)。j) T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9844 (2007)。8) 寺尾潤, 神戸宣明, 化学, **62** (8), 17 (2007)。9) NHC配位子は鉄触媒カルボメタル化反応においても興味深い反応性を示すことが白川, 林らによって報告されている。T. Yamagami, R. Shintani, E. Shirakawa, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **9**, 1045 (2007)。10) 論文投稿中。結果の一部は以下の予稿を参照: Y. Kondo, T. Hatakeyama, S. Ito, E. Nakamura, M. Nakamura, 54th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, PA137, (2007)。

脱・インジウム!!

TiO₂でつくる新しい透明導電体

ひとすぎ たらう は せがわ てつ や
一杉太郎・長谷川哲也
東京大学大学院理学系研究科



新透明導電体への期待

NbをドーブしたTiO₂。非常に単純な系である。したがって, 過去に研究つくされてきていると思う方が多いだろう。しかし, 実はまだ未開発の鉱脈であった。なんの変哲もない物質であるのに, 今ごろ新しい物性「透明導電性」が見つかるという事実にも驚く。

一杉太郎(ひとすぎ たらう)

<所属>東京大学助教(大学院理学系研究科), <出身大学>東京大学大学院工学系研究科(1999年修了), <研究テーマ>固体化学, 酸化物薄膜物性, <趣味>ひなたぼっこ

透明導電体は, 可視光に対する透明性と電気伝導性が同一の物質内で絶妙なバランスによって両立している¹⁾。透明なものを思い浮かべてほしい。ガラスやダイヤモンドが筆頭にくるだろう。しかし, これらは絶縁体である。また, 電気伝導性がよいものも思い浮かべてみよう。当然, 金, 銀, 銅が代表的であるが, これらは金属光沢があり, 可視光を透過することができない。このように, 可視光透明性と高電気伝導

長谷川哲也(はせがわ てつや)

<所属>東京大学教授(大学院理学系研究科), <出身大学>東京大学大学院理学系研究科(1985年修了), <研究テーマ>固体化学, <趣味>ゲーム, パズル



光学的性质	透明	金属光沢
電気伝導性	絶縁体	高電気伝導性金属



図1 透明性と電気伝導性

両者は相反する物性であり、それらを両立するのが、化学者の腕の見せどころである。

性は相反する性質であり(図1)、この両物性を併せもつ物質の数は限られている。今のところ実用化されている透明導電体は、Snをドーブした In_2O_3 (ITO)系、 SnO_2 系、 ZnO 系、そしてIZO(In_2O_3 と ZnO の混晶)系に限られているのが現状である(これらを従来型透明導電体と呼ぶ)。

透明導電体は液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、太陽電池の基幹部材である(図2)。さらに、有機ELディスプレイ、色素増感太陽電池や白色発光ダイオード(LED)など、新オプトエレクトロニクスデバイスにおいても重要な役割を果たしている。これらオプトエレクトロニクスデバイスが近年急激に発展しているのは、みなが感じているところだろう。とくに大面積フラットパネルディスプレイの生産量が増えて、透明電極として用いられているITOの消費量が急拡大している。したがって、In消費量が急激に増え、需要と供給のバランスが崩れて値段が高騰し、さらにIn供給に対する懸念から、Inを使わない新しい透明導電体が求められている。

新透明導電体の開発には、もう一つ大きな動機がある。透明導電体は液晶ディスプレイの実現に不可欠であった²⁾ように、新オプトエレクトロニクスデバイスの新展開が進むにつれ、多様な透明導電体が望まれている。すなわち、仕事関数や屈折率、耐熱性、磁性など、さまざまな要望が透明導電膜に突きつけられており、もともと選べる透明導電体の数が少ないため、新透明導電体が開発できれば新たなデバイス開発につながると期待される。

TiO₂ はユニークな物性の宝庫

以上の背景から、筆者らはTiO₂がもつ可能性に着目し、

TiO₂系透明導電体の実用化に向けた研究を進めている³⁾。Tiは地球上に豊富に存在し(地殻中の元素存在度は第10位)、安価かつ安定に供給することが可能である。さらに、TiO₂は毒性が少なく、環境に優しいという特徴をもっている。

このTiO₂は、実はユニークな物性の宝庫であり、非常に興味深い物質である。光触媒効果や超親水性はその代表であり、さらに高い屈折率と可視光透明性は白色染料や塗料として古くから利用されている。エレクトロニクス材料としての研究開発も活発化しており、ゲート絶縁膜や透明強磁性体⁴⁾、さらに抵抗変化メモリー材料^{5,6)}としての応用が検討されている。このよく知られた物質であるTiO₂に工夫をすると透明導電性が発現するのである。ここでは、この透明導電性に気づくきっかけから応用に向けた取り組みまでを紹介する。

アナターゼ型TiO₂系透明導電体の進展

われわれがこの物質に行き当たったのは偶然といってよい。CoをドーブしたTiO₂エピタキシャル薄膜の強磁性に関する研究⁷⁾の一環として、「キャリア濃度を変化させることによって磁性が制御できないか」という視点で、NbをTiO₂にドーブしたところ、透明性を維持しつつ導電性を示すことに気が付いた。エピタキシャル薄膜は抵抗率 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を示し⁸⁾、この値はITOやZnO透明導電体のガラス上での典型的な抵抗値と一致する。

TiO₂には多くの結晶多形が存在するが、アナターゼ(鋭錐石)とルチル(金紅石)が実用上重要である。このうち、アナターゼにNbをドーブしていくと上述の高い導電性が現れる。ルチルに対するNbドーピング効果については多くの報告があるが、光触媒として有名なアナターゼでは、驚くべきことに、詳細な電気輸送特性やドーパントの効果に関する知見が非常に少ない。おそらく、アナターゼの大型単結晶を得ることが難しく、電気輸送特性をきちんと評価できないのがその理由であろう。足元に未研究の鉱脈が眠っていたのである。

この実験結果を受け、実用化に向けてガラス上への成膜にすぐに取り組んだ。現在、フラットパネルディスプレイ用には、ITOを3m角程度のガラス上に成膜する技術が確立しており、ガラス上で低抵抗薄膜を得ることによりTiO₂系がITO代替材料になりうると考えた。当然ガラス上では多結晶体となってしまう、結晶粒界の影響が強くなることが予測され、はたして透明導電膜が得られるか不安であった。しかし、試行錯誤の結果、アモルファスから結晶化する手法により低

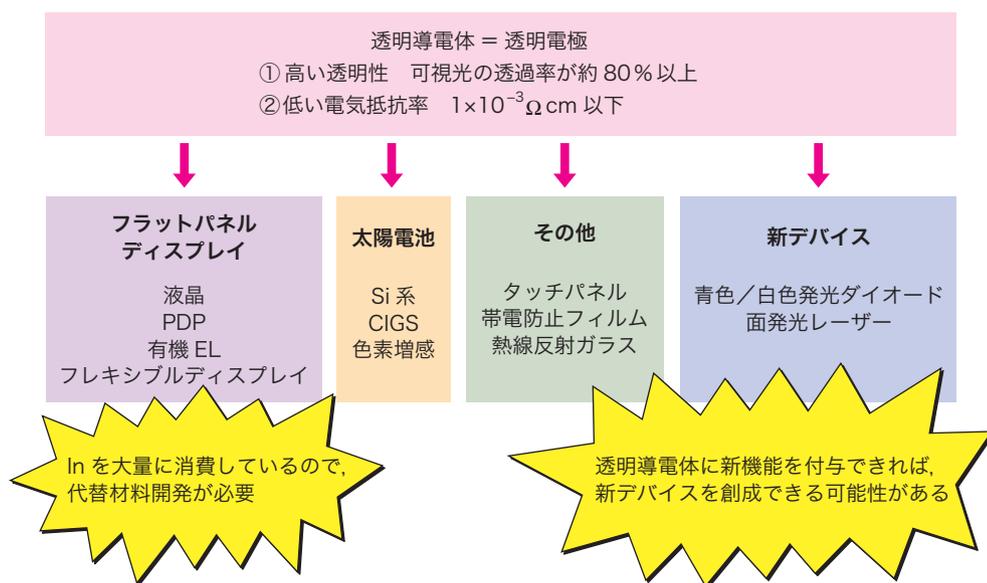


図2 透明導電体の展開

抵抗化できることを見いだした。この手法で、抵抗率 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、透過率 80% 以上を示す薄膜が得られている^{9,10)}。

ガラス上において低抵抗薄膜を得るにはアモルファス体をまず成膜する。このとき、蒸着時の基板温度を室温(室温に基板を放置しているが、成膜中に多少温度が上がっている状態)で成膜することが重要である。また、還元雰囲気にして酸素欠損を多く含むアモルファスとするのがコツである。その後、 300°C で真空アニールを行い、結晶化させる。図3(a)にガラス上の TiO_2 系透明導電膜の写真を示す。 TiO_2 は屈折率が高いため、光の干渉効果により、厚みを変えるとこのようにカラフルな薄膜となる。光の干渉は透明な材料にのみ起きるので、このカラフルな像は薄膜の透明性を反映している。また、抵抗値を測定している様子を図3(b)に示す。現在、さらなる低抵抗、かつ高透過率を目指して研究を行っている。

今振り返って考えてみると、酸化物エピタキシャル薄膜作製技術の進展が TiO_2 系透明導電体に結びついたといえる¹¹⁾。この技術は酸化物高温超伝導体の研究から急速に進歩し、現

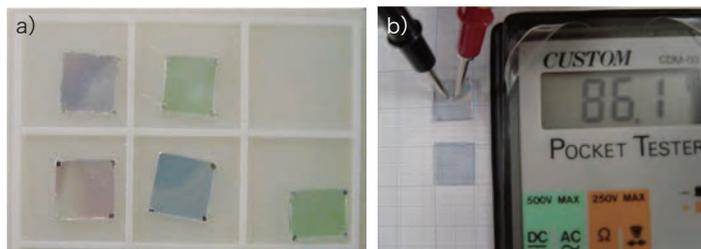


図3 ガラス上に成膜した TiO_2 系透明導電体

a) ガラス上の TiO_2 系透明導電膜, b) 薄膜の抵抗値を測定する様子。

在ではバルク単結晶を凌ぐ良質な結晶を得ることも可能である。また、大型単結晶が得にくい化合物を薄膜の形で合成することも可能になりつつある。したがって、良質な薄膜においてはじめて見つかる物性も多く、エピタキシャル薄膜から始まる物理や化学は今後非常に重要になると考えられる。その例がまさにアナターゼ型 TiO_2 系透明導電体である。このため、高品質薄膜を作製することは、その物質の本質的な物性を評価するうえで、非常に重要な取り組みといえる。

ITO や ZnO 系透明導電体との比較

In を使わない透明導電体の研究をしていると、ITO のすばらしさがよくわかる。その透明導電性は秀逸であり、成膜も容易である。化学的な特性もさまざまなデバイス作製プロセスに適合する。この有用な In が希少金属とは、非常に残念なことである。

TiO_2 系には ITO や ZnO などの従来型透明導電体との違いが数多く存在する。たとえば、屈折率の高さ、化学的な安定性、赤外領域の高透過率などである。屈折率が大きいという特徴は ITO にはないものであり、光学設計を上手に行えば、新たなアプリケーションを開拓することが可能である。化学的な安定性に関しては、還元雰囲気への耐性や、硝酸などの酸に対しても強いことがあげられる。赤外領域での高透過率はこの物質の誘電率が高いことに起因し、長波長の光を有効利用する太陽電池への応用が期待される。

われわれは現在、 TiO_2 系しかできない独自のア

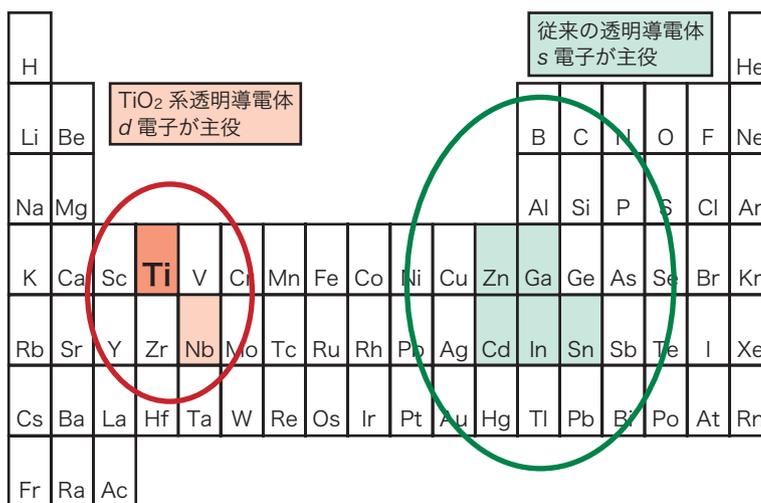


図4 新しい透明導電体はどこにある？
 周期律表で見ると、TiO₂系透明導電体は、従来の透明導電体とは異なる領域に位置することがわかる。

アプリケーションを模索している。Inが枯渇するのを待つのではなく、その特徴を生かした、“ならでは”の応用があるはずである。

d電子系の透明導電体

上述の特徴に加え、TiO₂系には従来型透明導電体とは異なる大きな特徴がある。従来型透明導電体の構成元素を周期律表で見ると右側に集中し、TiO₂系は左側に位置していることがわかる(図4)。これは、従来型透明導電体はs電子を伝導電子としているが、TiO₂系ではd電子が伝導を担っているということを意味しており、その結果として、電子物性にも大きな差が生じると予想される。この電子物性の差や透明導電メカニズムについて現在研究を進めている。

せっかくのd電子系であるので、それを活用して新しい機能を追加したい。d電子が活躍する酸化物の一群を遷移金属酸化物と呼び、高温超伝導体や、超巨大磁気抵抗、強磁性、強誘電性など、さまざまな興味深い現象が起きる舞台となる。これらの物性と同時に透明導電性を示せば、新しいアプリケーションを生み出すことが可能だろう。d電子を上手に制御して、新たなデバイスの開発へとつなげたいと考えている。

「まさかTiO₂が透明導電性をもつとは思っていませんでした」といわれることが多い。典型的な遷移金属酸化物半導体で身近なTiO₂は古くから研究されており、透明導電性があるならばすでに報告されていると筆者自身も思っていた。しかし、現実はそうではなく、思いがけない結果だった。このようにありふれた材料でもまだまだいろいろな物性があるも

のだとつくづく感じる。

希少元素を使わずに機能性材料を創出する。これは今後の物質科学のキーワードの一つである。しかし、ありふれた元素や物質を使わねばならず、当然過去に多くの研究者が手がけていることが多い。ここで紹介したNbをドーブしたTiO₂のように、最新の技術で作製した良質の試料からきっかけが見つかり、それを端緒に新たなフィールドが切り拓かれることを期待したい。きっちりとしたものづくりの大切さが身にしみ、これこそ、化学者の腕の見せどころである。

TiO₂、とくにアナターゼの電子物性の研究はまだまだ始まったばかりである。実用化に向けた研究に加え、d電子をうまく活用して、透明導電性とほかの物性が組み合わさった新規物質の開拓が今後の最大のチャレンジであろう。

参考文献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編、『透明導電膜の技術』、オーム社(2006)。
- 2) 船田文明, 応用物理, **76**, 462 (2007)。
- 3) 一杉太郎, 植田敦希, 長谷川哲也, セラミックス, **42**, 32 (2007)。
- 4) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science*, **291**, 534 (2001)。
- 5) K. M. Kim, B. J. Choi, D. S. Jeong, C. S. Hwang, S. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 162912 (2006)。
- 6) M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, N. Awaya, *ibid.*, **89**, 223509 (2006)。
- 7) T. Hitosugi, G. Kinoda, Y. Yamamoto, Y. Furubayashi, K. Inaba, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08M121 (2006)。
- 8) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252101 (2005)。
- 9) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *ibid.*, **90**, 212106 (2007)。
- 10) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5275 (2007)。
- 11) 鯉沼秀臣, 伊高健治, 固体物理, **42**, 49 (2007)。