

# 第 1 部

## 研究部 共同研究重点課題

## 平成 14-16 年度重点研究課題報告書

### コンビナトリアル機能材料開発

東北大学金属材料研究所 川崎 雅司

#### 1. はじめに

コンビナトリアルケミストリーは材料科学において大量合成と高速評価を実現する強力な手法であり、新薬開発においては標準研究開発手法となりつつある。一方、セラミックスや金属など無機材料においては、コンビナトリアル手法の適用は実験室レベルで始まったばかりである。無機材料への適用はアメリカで始まったが、ほぼ時を同じくして日本でも東京工業大学の鯉沼秀臣教授がプロジェクト研究（科学技術振興事業団戦略基礎研究、単一分子・原子レベルの反応制御領域「低次元超構造のコンビナトリアル分子層エピタキシー」、文部科学省（旧科学技術庁）先導プロジェクト「コンビナトリアルマテリアル科学技術の創成と先端産業への展開」）によりスタートしている。比較的、無機材料のコンビナトリアル研究の研究者人口の多い日米では、研究交流や情報交換を行うために、既に 2 年に 1 回の日米ワークショップがスタートした。しかしながら、国内の研究者間では情報交換が行われているとは言いがたい。そして、コンビナトリアル手法をまだ用いてはいないが、潜在的なニーズを有している研究グループや研究分野もある。そこで、「コンビナトリアル機能材料開発」を題目にワークショップを開催し、研究者間の研究交流、情報交換、コンビナトリアル手法の啓蒙をするためのトリガーとするのが、本ワークショップの目的である。

機能材料には膨大な種類の無機材料が含まれるが、ワークショップの材料開発に関連する講演では我々が扱っている酸化物材料に絞っている。なかでも、ワイドギャップ半導体として今後用いられていくであろう酸化物半導体と、物性物理のみならず次世代メモリーデバイスとしての性能が発掘されつつある強相関電子系遷移金属酸化物を中心に扱っている。また、研究・知識の融合を図るために機能・物性の高速評価技術としてのポテンシャルが高い装置開発に携わっている研究者の方々や、実際にコンビナトリアル手法を十分に活用している新薬・触媒開発など異分野の研究者の方々、そしてコンビナトリアル手法に関心を持っている材料開発の研究者の方々にも、講演をお願いした。

ワークショップは平成 14 年度から 16 年度まで一年に一回のペースで行われた。最後のプログラムに示しているように、開催日時およびタイトルは、平成 16 年 1 月 23-24 日（「コンビナトリアル固体化学の新展開と酸化物半導体」）、平成 14 年 8 月 23-24 日（「コンビナトリアル化合物機能開発」）、平成 17 年 1 月 13-14 日（「強相関酸化物の機能開発とコンビナトリアル手法の応用」）である。

## 2. ワークショップ報告

ワークショップでは、無機材料のコンビナトリアル研究に従事している大学や旧国立研究所の研究者の発表に加えて、薬品開発をしているベンチャー企業、ハイスループット物性評価装置の開発を行っている大学の研究者、コンビナトリアル開発を行っている大学の研究者、企業の研究所のリーダーの講演が行われた。分野が多岐にわたるため、聴衆が発表内容を理解できるよう講演時間を長めに設定した。その結果、かなり密で充実したワークショップの進行を実現することができた。

初年度のワークショップの講演では、各々のグループにおけるコンビナトリアル手法を用いた試みに関する紹介が大部分であったが、次年度以降は、進行状況も鑑みて、トピックスを酸化物半導体と強相関酸化物に絞った結果、コンビナトリアル手法ならではの成果が報告された。

無機材料のコンビナトリアル合成の場合、その適用が比較的容易な薄膜合成がしばしば用いられる。材料の種類や薄膜成長法の差異はあるが、合成手法の基本的なコンセプトは類似している。また、機能の高速評価手法であるが、こちらは測定技術により測定する物理量は決まるが、様々な材料に対する測定は可能である。したがって、材料合成と測定技術開発の講演に対して、それぞれ双方の分野の研究者から活発な質疑が呈され、研究者の興味が非常に高いことがわかった。

ワークショップではコンビナトリアル手法を扱っていない講演もあるが、それぞれコンビナトリアル手法の適用により、さらに研究の効率化や発展を見込めるテーマが多く見受けられた。

## 3. 研究成果

本ワークショップの成果として第一に挙げられることは、類似分野および異分野の研究者間での研究交流や情報交換を実現したことである。実際に、我々が共同開発した非常にコンパクトなコンビナトリアルレーザーMBE装置（東京工業大学鯉沼研、東北大学川崎研、東京大学 Lippmaa 研）が放射光測定の研究グループ（東京大学尾嶋研）に納入され、放射光ラインにダイレクトに設置された。我々から装置の取扱技術を供与することによって、測定者が放射光測定用の試料を作製することが可能になった。さらにその試料を作製後、そのまま真空を破らずに測定装置に設置することができるため、再現性がよく非常にクリアなデータを得られることが可能になった。また、一つの基板上に組成など異なるパラメータを持つ化合物が集積されているため、短時間に系統的にパラメータ依存性を調べることができる。また、物質・材料研究機構の知京らにより作製されたゲート絶縁材料のコンビナトリアル試料の走査型マイクロ波顕微鏡（東京大学長谷川研）による誘電率マッピング測定により、高誘電率を示す組成領域を発見している。

それぞれの研究グループでもいろいろな成果が出ている。2001年にコンビナトリアル手法により発見した透明強磁性体 Co ドープ  $\text{TiO}_2$  の磁気・電氣的性質が室温半導体スピント

ロニクスに有用であることが示されている（川崎東北大学研、東京工業大学鯉沼研、東京大学長谷川研）。そして最近では、コンビナトリアル手法を駆使することによって、酸化物半導体 ZnO を p 型化することに成功し、青色発光 LED が初めて動作した（東北大学川崎研）。

#### 4. まとめ

ワークショップの発表内容は非常に多彩で、コンビナトリアル手法の汎用性を改めて認識することになった。なぜならば、どの研究グループも、一度に多種類の化合物を合成できて、それらを高効率に評価できる手法を望んでいるからである。また、見過ごされがちではあるがコンビナトリアル手法の大量合成以外のメリットとして、系統的な測定データの取得や高速な試料品質の最適化がある。現段階では各グループの創意工夫によって、様々なハードウェア・ソフトウェアが開発されてそれなりの成果が上がっているが、より大きな発展のためには装置メーカー等との密接な協力は望まれる。本ワークショップで、各グループの進捗状況を知ることができたことは大きい。日本の材料開発の優位を保つためにも、それぞれが今回のように情報交換を行ったり、共同研究を行ったりすることが望まれる。本ワークショップでは、酸化物半導体と強相関酸化物を主に取り扱ったが、酸化物薄膜技術と放射光測定技術の最近の著しい進歩に支えられた物性物理に重要な電子状態の測定から半導体ヘテロ接合の動作実現にいたるまでコンビナトリアル手法の有用さが顕著に現れている。今後、この分野がより大きくなり、基礎と応用の両面で多大な成果が出ることを期待される。



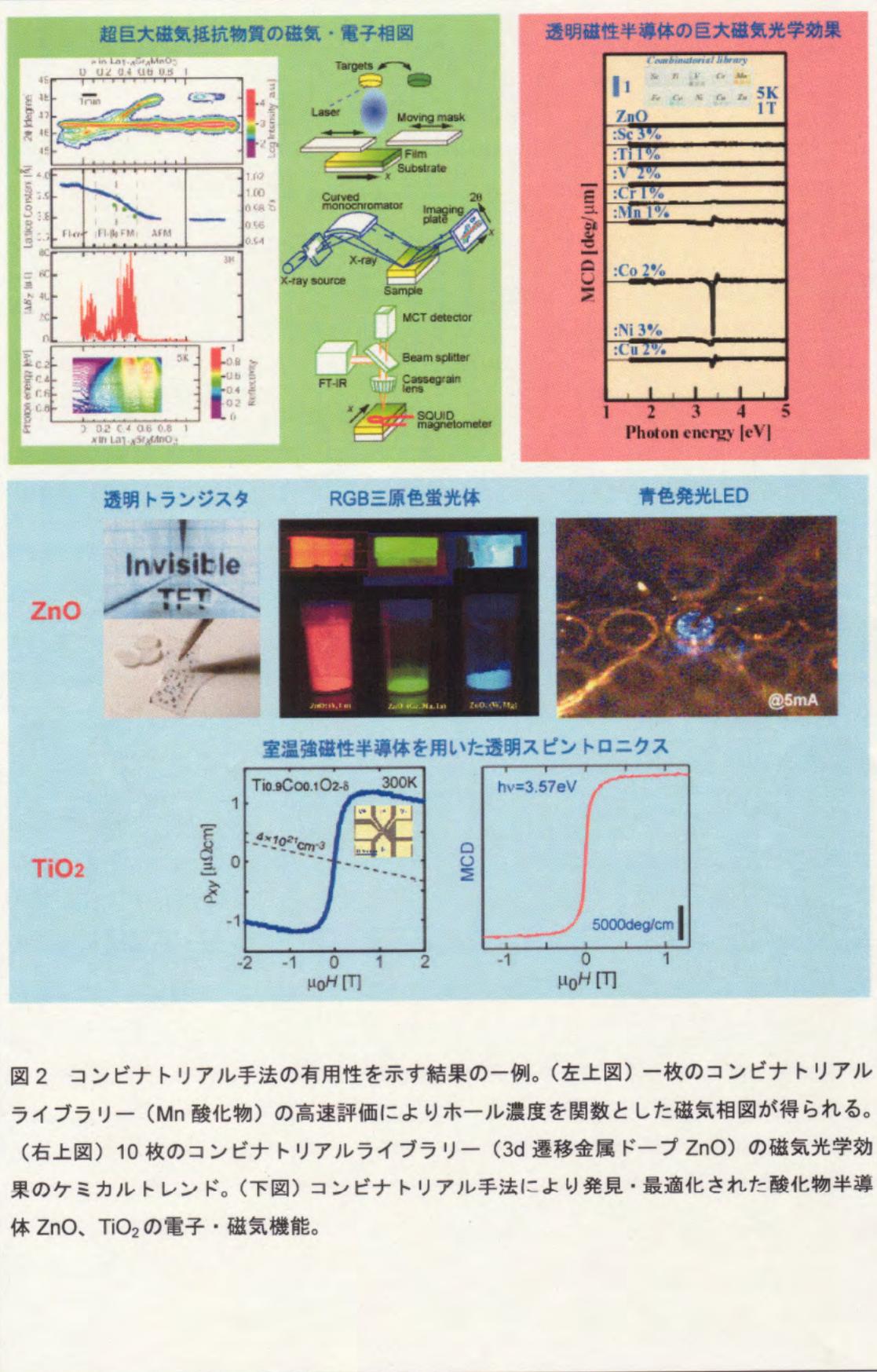


図2 コンビナトリアル手法の有用性を示す結果の一例。(左上図)一枚のコンビナトリアルライブラリー (Mn 酸化物) の高速評価によりホール濃度を関数とした磁気相図が得られる。(右上図) 10枚のコンビナトリアルライブラリー (3d 遷移金属ドーブ ZnO) の磁気光学効果のケミカルトレンド。(下図) コンビナトリアル手法により発見・最適化された酸化物半導体 ZnO、TiO<sub>2</sub> の電子・磁気機能。

平成 14 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ

## 「コンビナトリアル化合物機能開発」

■日時：2002 年 8 月 23 日（金）13：00～18：10

8 月 24 日（土）9：00～12：05

■場所：東北大学金属材料研究所 講堂

（仙台市青葉区片平 2-1-1）

### プログラム

■8 月 23 日（金）

13：30～13：35 あいさつ  
川崎雅司 東北大学金研

基調講演 【座長：川崎雅司 東北大学・金研】

13：35～14：10 コンビケムのルーツであるペプチドの多種品目同時固相合成の実  
際とプロテオミクスにおけるコンビケム技術  
軒原清史 ハイペップ研究所

14：10～14：45 産総研における材料コンビケム-熱電材料と固体触媒-  
小林哲彦 産業技術総合研究所

14：45～15：15 コンビ材料開発の現状と未来  
鯉沼秀臣 東京工業大学応セラ研

15：15～15：30 休 憩

評価技術 【座長：知京豊裕 物質材料研究機構ナノマテ研】

15：30～16：05 走査型 ESR 顕微鏡とそのコンビ研究への可能性  
山中千博 大阪大学理学部

16：05～16：40 誘電率変化型機能性顕微鏡  
長 康雄 東北大通研

エネルギー・環境材料 【知京豊裕 物質材料研究機構ナノマテ研】

16：40～17：05 炭素系水素貯蔵物質の設計指針  
折茂慎一 東北大金研

17：05～17：30 Li イオン電池材料のコンビナトリアル材料開発  
渡邊 遵 物質材料研究機構物質研

コンビナトリアル方法論 【座長：鯉沼秀臣 東京工業大学応セラ研】

- 17:30~17:50 2元および3元組成材料の一括最適化のためのコンビナトリアル  
マスク設計  
山本幸生 東京工業大学応セラ研
- 17:50~18:10 Hardware and software challenges of combinatorial synthesis  
Mikk Lippmaa 東京大学物性研
- 18:30~20:00 懇親会 (2号館1階 講堂隣の会議室)

■8月24日(土)

エレクトロニクス材料 【座長：井上 悟 物質材料研究機構物質研】

- 9:00~9:35 エレクトロニクス企業が望む材料研究のブレークスルー  
足立秀明 松下電器先端技術研
- 9:35~10:00 材料開発用コンビ試料のハイスループット評価技術  
長谷川哲也 東京工業大学フロンティア
- 10:00~10:25 コンビナトリアル手法による3元系高誘電体ゲート酸化膜の探索  
知京豊裕 物質材料研究機構ナノマテ研
- 10:25~10:40 休憩

光機能材料 【座長：長谷川哲也 東京工業大学フロンティア】

- 10:40~11:00 in situ 放射光光電子分光を用いたコンビ試料の高速評価  
組頭広志 東京大学工学部
- 11:00~11:20 磁気機能材料のコンビナトリアル開発  
福村知昭 東北大学金研
- 11:20~11:45 ガラス研究手法のコンビナトリアル化  
井上 悟 物質材料研究機構物質研
- 11:45~12:05 YbのCTSを利用したシンチレータ用結晶探索の指針と実際  
吉川 彰 東北大学多元研
- 12:05~12:15 終わりのあいさつ  
川崎雅司 東北大学金研

## 「コンビナトリアル固体化学の新展開と酸化物半導体」

■日時：2004 年 1 月 23 日（金） 13：30～18：10

1 月 24 日（土） 9：00～13：15

■場所：東北大学金属材料研究所 講堂

（仙台市青葉区片平 2-1-1）

### プログラム

■1 月 23 日（金） コンビナトリアル固体材料開発と高速計測法

13：30～13：35 あいさつ

川崎雅司 東北大学金属材料研究所

【座長：川崎雅司 東北大学・金研】

13：35～14：15 電子材料のコンビナトリアル探索

知京豊裕 物質材料研究機構ナノマテリアル研究所

14：15～14：55 ナノ構造制御による新機能材料開発手法「マテリオミクス」

香山正憲 産業技術総合研究所生活環境系特別研究体

14：55～15：35 Combinatorial Pulsed Laser Deposition and Materials Informatics

Mikk Lippmaa 東京大学物性研究所

15：35～15：50 休憩

【座長：知京豊裕 物質材料研究機構ナノマテリアル研究所】

15：50～16：30 コンビナトリアル触媒探索におけるデータマイニング

小俣光司 東北大学大学院工学研究科

16：30～17：10 ハイスループットスクリーニング

長谷川哲也 東京大学大学院理学系研究科

【座長：長谷川哲也 東京大学大学院理学系研究科】

17：10～17：40 熱電材料のハイスループット評価技術

山本淳 産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門

17：40～18：10 高温超伝導走査型 SQUID 顕微鏡

糸崎秀夫 物質材料研究機構材料研究所

18：20～20：00 懇親会（2号館1階 講堂隣の会議室）

■1月24日(土)

【座長：大友明 東北大学金属材料研究所】

- 9:00~9:40 透明酸化物半導体の光・電子デバイス  
太田裕道 名古屋大学工学研究科
- 9:40~10:10 水熱合成法による酸化亜鉛単結晶の育成  
新倉郁生 東京電波
- 10:10~10:50 酸化亜鉛ナノ結晶の育成と機能  
藤田静雄 京都大学国際融合創造センター
- 10:50~11:10 休 憩

【座長：太田裕道 名古屋大学工学研究科】

- 11:10~11:50 酸化亜鉛におけるドーピング制御、理論と実験  
山本哲也 高知工科大学工学研究科
- 11:50~12:20 ZnO の MBE 成長と結晶の高品質化  
八百隆文 東北大学金属材料研究所
- 12:20~12:45 酸化亜鉛薄膜結晶成長の原子レベル制御  
大友明 東北大学金属材料研究所
- 12:45~13:10 酸化亜鉛単結晶薄膜の光学的性質  
牧野哲征 理化学研究所フォトダイナミクス研究センター
- 13:10~13:15 終わりのあいさつ  
川崎雅司 東北大学金属材料研究所

平成 16 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ

## 「強相関酸化物の機能開発とコンビナトリアル手法の応用」

■日時：2005 年 1 月 13 日（木）13:00~18:35

1 月 14 日（金）9:00~13:15

■場所：東北大学金属材料研究所 講堂  
(仙台市青葉区片平 2-1-1)

### プログラム

#### ■ 1 月 13 日（木）

13:00~13:05 あいさつ

川崎雅司 東北大学金属材料研究所

【座長：川崎雅司 東北大学金属材料研究所】

13:05~13:45 マンガン酸化物薄膜の相転移ダイナミクス

宮野健次郎 東京大学先端科学技術研究センター

13:45~14:15 SrTiO<sub>3</sub> の電子濃度制御と発光特性

寺嶋孝仁 京都大学化学研究所

14:15~14:45 PLD による酸化物薄膜形成過程のコンビナトリアル解析

大西剛 東京大学物性研究所

14:45~15:15 Transport properties of oxide interfaces

Mikk Lippmaa 東京大学物性研究所

15:15~15:45 金属-酸化物接合および酸化物ヘテロ接合における電流電圧特性

須崎友文 東京大学大学院新領域創成科学研究科

15:45~16:05 休憩

【座長：澤彰仁 産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター】

16:05~16:35 チタン酸化物のキャリア制御と磁性

長谷川哲也 東京大学大学院理学系研究科

16:35~17:05 ストレインフリー超高品質酸化物薄膜のフラックスエピタキシー

松本祐司 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター

17:05~17:35 人工超格子 [(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(SrMnO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>]<sub>n</sub> の 共鳴 X 線散乱による Mn 価数状態の決定

中尾裕則 東北大学大学院理学研究科

17:35~18:05 光電荷注入による遷移金属酸化物薄膜の物性制御

村岡祐治 東京大学物性研究所

18:05~18:35 Co ドープ二酸化チタンの強磁性

福村知昭 東北大学金属材料研究所

18:35～20:00 懇親会 (3号館6階セミナー室)

■ 1月14日(金)

【座長：福村知昭 東北大学金属材料研究所】

9:00～9:40 強磁性/超伝導界面

前川禎通 東北大学金属材料研究所

9:40～10:10 スピンSEMによる酸化物表面磁性の計測

甲野藤真 科学技術振興機構 ERATO 超構造プロジェクト

10:10～10:40 ペロブスカイト酸化物ヘテロ接合の界面特性と電場誘起抵抗スイッチング

澤彰仁 産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター

10:40～11:10 強相関電子酸化物ヘテロ構造による室温スピントロニクスデバイス作製

田中秀和 大阪大学産業科学研究所

11:10～11:30 休憩

【座長：前川禎通 東北大学金属材料研究所】

11:30～12:10 ペロブスカイト型酸化物薄膜・界面の光電子分光

藤森淳 東京大学大学院新領域創成科学研究科

12:10～12:40 コンビナトリアル手法を用いた強相関酸化物薄膜・超格子の電子状態解析

組頭広志 東京大学大学院工学系研究科

12:40～13:10 強相関界面エンジニアリングによるペロブスカイト酸化物スピントンネル接合作製

石井裕司 産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター

13:10～13:15 終わりのあいさつ

川崎雅司 東北大学金属材料研究所