

平成21年3月31日現在

研究種目：学術創成研究費

研究期間：2004～2008

課題番号：16GS0205

研究課題名（和文）ナノ構造と活性アニオンを利用した透明酸化物の機能開拓

研究課題名（英文）Function cultivation in abundant oxide utilizing nano-structures and active anion species

研究代表者

細野 秀雄 (HOSONO HIDEO)

東京工業大学・フロンティア研究センター・教授

研究者番号：30157028

研究成果の概要：

ありふれた元素から構成される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) のナノケージ中に性アニオン種 (O⁻, H⁻, Au⁻, および電子) を対イオンとして導入することで、新しい機能発現を試みた。電子ドーピングにより、絶縁性から金属状態に転化し、そして低温では超伝導状態が実現した。また、この物質の仕事関数 (2.4V) はアルカリ金属並みに小さく、しかも化学的・熱的に安定というユニークな物性が発見され、電子放出源、水中で使える還元剤、有機 EL のカソードなどへの応用が有望であることがわかった。また、O⁻ を含有する C12A7 は、背面から酸素ガスを供給することにより、O⁻ ビームを定常的に取り出すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	76,600,000	22,980,000	99,580,000
2005年度	80,200,000	24,060,000	104,260,000
2006年度	87,200,000	26,160,000	113,360,000
2007年度	85,000,000	25,500,000	110,500,000
2008年度	90,000,000	27,000,000	117,000,000
総計	419,000,000	125,700,000	544,700,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノ構造、活性アニオン、元素戦略、エレクトラド、C12A7、超伝導

1. 研究開始当初の背景

物質の中で人間の役に立つものが「材料」である。よって、物質科学的に如何に優れたユニークな物質でも、材料となるためには、実用化のために必要な多くの条件を満足しなければならない。材料研究にはその時代の固有の束縛条件が存在する。今世紀の課題は「ありふれた元素（ユビキタス元素）」でこれま

でにない機能や1桁高い性能を実現することにあると筆者は考えている。コンピュータばかりでなく、社会の基盤を支える材料もユビキタスである必要がある。

クラーク数上位のありふれた元素からなる典型金属酸化物は、ガラス、セメントなど伝統的な窯業製品の主原料であり、電子機能発現の舞台とはこれまで考えられていない。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物の特徴である多様な結晶構造の中に内包されている、ケージなどの低次元のナノ構造を巧く利用し、通常の条件下では不安定な活性アニオン種を安定化させ、これによって、光、電子、および化学機能の発現を試みる。ありふれた酸化物のナノ構造のもつポテンシャルを引き出し、物質科学に新しい研究領域を開くことを目的とする。

3. 研究の方法

クラーク数トップ 1, 3, 5 位の元素から成る典型的な絶縁性物質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を主な舞台として機能探索を展開する。C12A7 は、酸化カルシウムと酸化アルミニウムから代表的な絶縁体から構成されており、アルミナセメントの構成成分として古くから知られ、現在でも大量に使われている。この物質は、直径が約 0.4 nm の正に帯電したケージを構成単位として、これらが互いに面を共有して空間的に非常に高密度に充填された結晶構造を有している。正に帯電しているケージの電荷を補償するために、酸素イオン (O^{2-}) が、全ケージの $1/6$ に包接されている。ケージに緩く束縛された O^{2-} イオンは、セメント化学の分野では「フリー酸素イオン」と呼ばれていた。本研究では、このような C12A7 が有する特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通常の状態では不安定なマイナスイオンで置換することによって新しい機能発現を狙う。

4. 研究成果

- (1) 電子ドープ C12A7 の金属-絶縁体転移の発見：軽金属酸化物で初めて金属伝導を示す物質となった(図 1 参照)。
- (2) 高濃度の電子をドープした C12A7 の金属-超伝導転移の発見：セメント超電導体を実現。s 電子が伝導を担う金属で常圧下で超伝導転移を示す初めての物質(図 1)。
- (3) C12A7:e- の大量合成法： $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の粉末をカーボン坩堝中で熔融し、雰囲気保持のまま固化するプロセスで実現。
- (4) C12A7:e- 薄膜、単結晶合成
1 インチの単結晶と $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の電子を包接する薄膜を、FZ 法と CZ 法、および PLD 法で合成した。
- (5) C12A7:e- のバンド構造と低仕事関数
単結晶の清浄表面を用い、UPS 測定から仕事関数が 2.4 eV であることが明らかにした。この値は金属カリウムとほぼ同じ。

しかも化学的に安定で、融点が $1,000^\circ\text{C}$ 以上と熱的にも安定という従来の低仕事関数の金属には見られない特性を有していることを見出した。

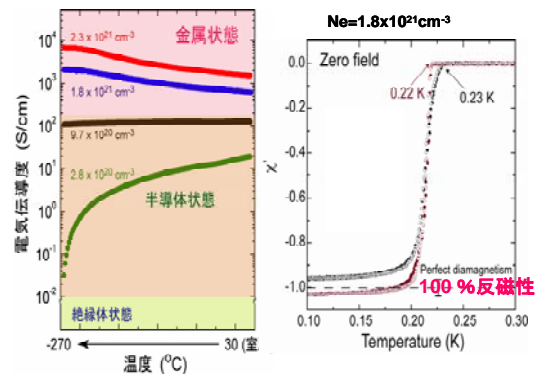


図1. 電子ドープによるC12A7の絶縁体-金属転移と金属-超伝導転移(マイスナー効果)

(6) C12A7:e- のデバイス応用: 電子放出源、有機 EL のカソード

- (5) の特性から電子エミッター材料、有機 EL のカソード材料としての特性を検討した。前者については 900°C で LaB_6 ($\sim 1800^\circ\text{C}$ で動作)と同程度の電子放出量が得られ、それから評価された仕事関数は UPS 測定から求めたものと合致した。後者については、C12A7:e- 表面に Alq_3 (典型的電子輸送分子)を堆積し、in-situ の UPS 測定から見積もった C12A7:e-/ Alq_3 界面での電子注入障壁 (EIB) は 0.7 eV であり、この値はこれまで報告されている EIB として格段に小さいことから、カソード材料として有望なことがわかった。

(7) C12A7:e- を用いた有機分子のカップリング反応

水溶媒中で C12A7:e- 粉末が有機アルデヒド類のカップリング反応(炭素-炭素結合を生成する反応)を高い効率で生じさせることを見出した。これまで、カップリング反応は Na や Sm などの活性な金属を用い非水溶媒中で行われていた。C12A7 はセメントなので水中でゆっくり反応し、ゲル層を形成し、そこにアルデヒド類が取り込まれ、ケージ中から放出された電子が反応を起こすと推定した。

(8) C12A7:H- の電子線照射による導電体化

電子線の照射によって、ケージ中の H- がイオン化して、伝導を担う電子を放出することで、照射部位のみが絶縁体 ($\sim 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) から $1 \cdot 10 \text{ S cm}^{-1}$ の導電性状態に転化できることを見出した。25keV の電子 1 つ当たり、 ~ 30 個の伝導電子を生成することがわかった。これまで紫外光照射で

同様な変化が生じることを 2002 年に報告したが、ビームを数ナノメートルの直径まで絞り込むことが可能な電子線を使えることになったので、薄膜試料にナノオーダーでの導電パターンの書き込みが初めて可能になった。

(9) C12A7:O-からのO-イオンビームの生成

フッ素で部分置換した C12A7:O-を 800°C 以上で背面から酸素ガスを供給することで O-の単色ビームを定常的に取り出すことができた

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① Jiang Li, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Sustainable Thermionic O Emission from Stoichiometric $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ with Nanoporous Crystal Structure; *Journal of Electrochemical Society*, 156, G1-G5 (2009). 査読有
- ② Yoshimitsu Kohama, Sung Wng Kim, Takeo Tojo, Hitoshi Kawaji, Tooru Atake, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono: Evidence for Bardeen-Cooper-Schrieffer-type superconducting behavior in the electride $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7:e^-$ from heat capacity measurements; *Phys. Rev. B* 77, 092505-1-4 (2008). 査読有
- ③ Seok Gyu Yoon, Sung Wng Kim, Masahiro Hirano, Dae Ho Yoon, and Hideo Hosono: Pore-Free $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Single-Crystal Growth by Melt State Control using the Floating Zone Method; *Cryst. Growth & Design*, 8, 1271, (2008). 査読有
- ④ Satoru Matsuishi, Sung Wng Kim, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Localized and Delocalized Electrons in Room-Temperature Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$: Analysis of Optical Reflectance Spectra; *J. Phys. Chem.*, C112, 4753-4760, (2008) 査読有
- ⑤ S. Matsuishi, S.W. Kim, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Localized and Delocalized Electrons in Room-Temperature Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$: Analysis of Optical Reflectance Spectra; *J. Phys. Chem.*, **C112**, 4753-4760, (2008). 査読有
- ⑥ S.W.Kim, S.Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, MTakata, K.Hayashi, T.Kamiya, M.Hirano, and H. Hosono: Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure; *Nano Letters*, **7**, 1138-1143, (2007). 査読有
- ⑦ M. Miyakawa, S.W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, H. Hosono: Superconductivity in an Inorganic Electride $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:e^-$; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7270-7271 (2007). 査読有
- ⑧ Y.Toda, H.Yanagi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono: Work Function of a Room-Temperature, Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(e^-)_4$; *Adv. Mater.*, **19**, 3564-3569, (2007). 査読有
- ⑨ Peter V. Sushko, Alexander L. Shluger, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: From Insulator to Electride: A Theoretical Model of Nanoporous Oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 942-951, (2007). 査読有
- ⑩ Masashi Miyakawa, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono: High electron doping to a wide band gap semiconductor $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film; *Applied Physics Letters*, **90**, 182105-1-3 (2007). 査読有
- ⑪ Ki-Beom Kim, Maiko Kikuchi, Masashi Miyakawa, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Photoelectron Spectroscopic Study of C12A7:e- and Alq₃ Interface: The Formation of a Low Electron-Injection Barrier; *J. Phys. Chem. C* **111**, 8403-8406(2007). 査読有
- ⑫ P.V.Sushko, A.L.Shluger, K. Hayashi, M.Hirano, and H. Hosono: Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Phys. Rev. B* **73**, 014101-1-12, (2006). 査読有
- ⑬ Peter V. Sushko, Alexander L. Shluger, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Phys. Rev. B* **73**, 014101-1-12, (2006). 査読有
- ⑭ Masashi Miyakawa, Hayato Kamioka, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya, Peter V. Sushko, Alexander L. Shluger, Noriaki Matsunami, and Hideo Hosono: Photoluminescence from Au ion-implanted nanoporous single-crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *Phys. Rev. B* **73**, 205108-1 - 7 (2006). 査読有
- ⑮ Sung-Wng Kim, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Isao Tanaka: Electron Carrier Generation in a Refractory Oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by Heating in Reducing Atmosphere: Conversion from an

- Insulator to a Persistent Conductor; *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3294-3298 (2006). 査読有
- ⑩ H. HAYASHI, P. SUSHKO, A. SHLUGER, M. HIRANO, and H. HOSONO: Hydride Ion as a Two-Electron Donor in a Nanoporous Crystalline Semiconductor $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; *J. Phys. Chem.* **B109**, 23836-23842(2005) 査読有
- ⑪ TROFYMLUK, Y. TODA, H. HOSONO, and A. NAVEOTSKY: Energetics of Formation and Oxidation of Microporus Calcium Aluminates: A New Class of Electrides and Ionic Conductors; *Chem. Mater.*, **17**, 5574-5579(2005) 査読有
- ⑫ M. MIYAKAWA, Y. TODA, K. HAYASHI, M. HIRANO, T. KAMIYA, N. MATSUNAMI, and H. HOSONO: Formation of inorganic electride thin films via site-selective extrusion by energetic inert gas ions; *J. Appl. Phys.*, **97**, 023510-1~8(2005) 査読有
- ⑬ K. HAYASHI, Y. TODA, T. KAMIYA, M. HIRANO, M. YAMANAKA, I. TANAKA, T. YAMAMOTO, and H. HOSONO: Electronic Insulator-Conductor Conversion in Hydride Ion-Doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by Electron-Beam Irradiation; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 022109 -1~3(2005) 査読有
- ⑭ S. W. KIM, M. MIYAKAWA, K. HAYASHI, T. SAKAI, M. HIRANO, H. HOSONO: Simple and Efficient Fabrication of Room Temperature Stable Electride: Melt-Solidification and Glass Ceramics; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1370-1371 (2005) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① H. Hosono; Insulator-Metal-Superconductor Transition in $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$; *2nd International Conference on Structure-Property Relationship in Solid State Materials*; 2008.7.3; ナント, フランス
- ② H. Hosono, T. Kamiya; RT-Stable electrides for display application; *Asian Display 2007 International Conference*; 2007.3.17; 上海, 中国

[図書] (計 7 件)

- ① H. Hosono, chap1. Fundamentals and Recent Progress in Transparent Oxide Semiconductors in *Transparent Electronics*, Ed. by Tobin .Marks,

John-Wiley(2009), in press

- ② D. Ginley, H. Hosono, and D. Paine, *Transparent Conductive Oxide: materials, processing, and applications*, Springer (2009), pp 1-600, in press
- ③ 細野秀雄, 林克郎: 参加カルシウムと酸化アルミニウムと水で高機能材料を創る; *チャンピオンレコードをもつ金属錯体最前線*, 第12章(化学同人 pp. 111-122, (2006).
- ④ 細野秀雄, 平野正浩 監修/著: 透明酸化物機能材料とその応用; シーエムシー出版, (2006), pp.1-340.
- ⑤ 細野秀雄, 神谷利夫: *透明金属が拓く脅威の世界* 不可能に挑むナノテクノロジーの錬金術; ソフトバンク クリエイティブ株式会社 (2006/11/24), (2006). pp.1-220
- ⑥ 細野秀雄, 植田和茂: 第3章 透明導電膜の基礎的な性質は何か; 細野秀雄, 神谷利夫: 第4章 透明導電膜の新しい展開; *透明導電膜の技術 改訂第2版* (日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会編, オーム社, (2006/12/20), (2006).
- ⑦ M. Hirano and H. Hosono, Function Cultivation in Transparent Oxides Utilizing Natural and Artificial Nanostructures, in: *Nanomaterials: from research to applications*; Elsevier (ed. Hosono, これらの成果に関して Mishima, Takezoe, and Mackenzie), pp.3-61, (2006).

[産業財産権]

○出願状況 (計 12 件)

- ①
名称: 抵抗変化型不揮発性メモリー及びその製法
発明者: 細野秀雄, 神谷利夫, 平野正浩, 金聖雄, 足立泰
権利者: 細野秀雄
種類: 特許
番号: 特願 2008-287236
出願年月日: 2008/11/08
国内外の別: 国内
- ②
名称: 表面処理した電気伝導性 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物

発明者：松石聡, 細野秀雄, 戸田喜丈,
金聖雄, 平野正浩

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2008-208753

出願年月日：2008/08/13

国内外の別：国内

③

名称：ホール注入電極

発明者：細野秀雄, 神谷利夫, 柳博,
平野正浩, 平松秀典, 金起範

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2008-048755

出願年月日：2008/02/28

国内外の別：国内

④

名称：抗酸化剤

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 林克郎,
金辰也, 最上理映, 阪口博之

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：PCT/JP2007/70803

出願年月日：2007/10/25

国内外の別：国外

⑤

名称：ジオール若しくはポリジオール、又
は2級アルコール若しくはジケトン
化合物の製法

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 戸田喜丈,
小坂田耕太郎, 竹内大介,
ブッチャマカリハリサ

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：PCT/JP2007/69100

出願年月日：2007/09/28

国内外の別：国外

⑥

名称：抗酸化剤及び抗酸化化粧料

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 林克郎,
金辰也, 最上理映, 阪口博之

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-321581

出願年月日：2007/12/13

国内外の別：国外

⑦

名称：複合金属酸化物及び伝導性複合金属
酸化物の製造方法

発明者：三田村哲理, 松山博圭, 細野秀雄,
平野正浩, 宮川仁

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-279093

出願年月日：2007/10/26

国内外の別：国内

⑧

名称：電気伝導性複合化合物の製造方法

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 金聖雄,
松山博圭, 三田村哲理

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-115159

出願年月日：2007/04/25

国内外の別：国内

⑨

名称：抗酸化剤

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 林克郎,
金辰也, 最上理映, 阪口博之

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-009423

出願年月日：2007/01/18

国内外の別：国内

⑩

名称：電気伝導性 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い
たケトン化合物の還元反応

発明者：細野秀雄, 平野正浩, ブッチャマカリハリサ,
戸田喜丈, 小坂田耕太郎, 竹内大
介

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-056820

出願年月日：2007/03/07

国内外の別：国内

⑪

名称：多孔質シリカゲル及びシリカガラス
の製造方法

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 梶原浩一

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2007-066988

出願年月日：2007/03/15

国内外の別：国内

⑫

名称：ジオール又はポリジオールの製法

発明者：細野秀雄, 平野正浩, ブッチャマカリハリサ,
戸田喜丈, 小坂田耕太郎, 竹内
大介

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特願 2006-268796

出願年月日：2006/09/29

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：電気電導性アルミナ・カルシア化合物の製造方法

発明者：細野秀雄, 平野正浩, 林克郎, 金聖雄

権利者：細野秀雄

種類：特許

番号：特許 4111931

取得年月日：2006/09/29

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

<http://lucid.msl.titech.ac.jp/~www/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細野 秀雄 (HOSONO HIDEO)

東京工業大学・

フロンティア研究センター・教授

研究者番号：30157028

(2) 研究分担者

平山 博之 (HIRAYAMA HIROYUKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：60271582

神谷 利夫 (KAMIYA TOSHIO)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：80233956

川路 均 (KAWAJI HITOSHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：10214644

林 克郎 (HAYASHI KATURO)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：90397034

竹内 大介 (TAKEUCHI DAISUKE)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：90911662

柳 博 (YANAGI HIROSHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：30361794

松石 聡 (MATSUISHI SATORU)

東京工業大学・フロンティア研究センター・助教

研究者番号：30452006

田中 功 (TANAKA ISAO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：40155114

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

アレクサンドラ・シュルガー

ロンドン大学 UCL・教授