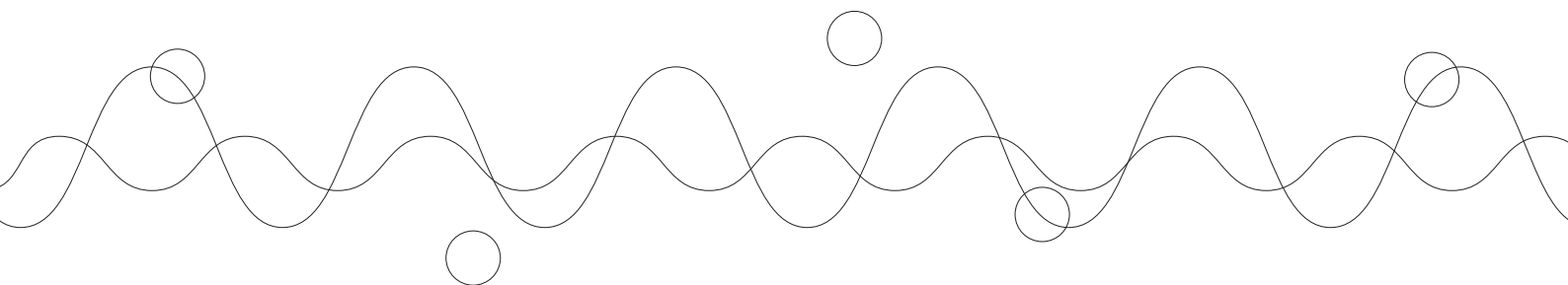


科学技術未来戦略ワークショップ報告書
「多様な安定相からの高機能材料の創製」

2018年12月16日(日)開催



エグゼクティブサマリー

本報告書は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）が平成 30 年 12 月 16 日に開催した科学技術未来戦略ワークショップ「多様な安定相からの高機能材料創製」に関するものである。

再生可能エネルギーの大量導入、快適なモビリティ、IoT 推進、環境負荷低減などの様々な社会ニーズを満足すべく、電池、半導体素子、磁石材料、熱電材料、高温耐熱材料などデバイス・材料の高機能化、高性能化、さらには従来にない新たな機能の発現が求められている。例えば、高強度かつ高靱性、高電気伝導かつ低熱伝導、といった複数の機能、相反する機能の両立なども要求されている。これらの要求に対し、これまでに知られている単純な組成や結晶構造を持つ材料だけでは十分に満足することができず、元素の新たな組み合わせや多様な結晶構造の利用などにより、所望の機能・特性を実現する材料を創製しようとする流れが多く応用分野において顕著になっている。このような材料系では多様な安定相が数多く出現するため、目的の相を得るためには精密な材料設計と作製プロセス制御が必要となる。現在は応用分野別に材料探索および作製プロセス最適化が行われており、応用分野を跨ぐ共通のガイディングプリンシプルやコンセプトがなく、情報共有も希薄な状態である。一方で、最近ではマテリアルズ・インフォマティクス（MI）やハイスループット合成などの新しい研究手法の発展により、多様な安定相から所望の機能を有する特定相を効率的に探索しようとの試みも始まっている。応用分野を越えて、特定相を探索・設計する手法の構築、特定相を実現する反応過程の設計、作製プロセスの精密制御が可能になれば、従来を凌駕する高機能な特性、または新機能の材料創製に道が開かれるものと期待される。

以上の問題意識から、本ワークショップでは、応用分野を横断する新機能・高機能な新規材料創製のために、多様な安定相からの高機能特性相の抽出を行う材料設計に関する研究開発、反応過程の把握と作製プロセスの精密制御に関する研究開発、これらを効率的に行うために必要な研究開発体制などについて検討した。

CRDS より仮説を提示した。多元素化材料などに代表される複雑な材料では結晶構造の自由度から多様な相が出現し、その中には有用なものが多いと予想される。ここから高機能・新機能材料が生み出せるのではないかと仮説である。具体的な技術としては、複雑な材料から有用な材料を見出し、作製するためにハイスループット合成、オペランド計測、MI、そしてプロセス条件も考慮したプロセス・インフォマティクス、新規合成手法が重要になってくる。こうして新たな材料を見出していくという考えである。

話題提供では、新たな機能を有する材料の検討・設計方法として、合成、計測、設計をハイスループットで回す手法、多様な安定相を活用した熱電変換材料、価数制御、MI について紹介された。応用からの期待としては、化合物太陽電池と磁性材料の話題があった。望みの安定相を実現するための計測技術とプロセス制御技術としては、オペランド計測、半導体の結晶相の制御、プロセス・インフォマティクス活用、そしてハイエントロピー・ナノ合金が紹介された。

ワークショップでの議論をまとめると以下の内容と言える。

多様な安定相の活用を考えると、材料の探索の幅がとて大きくなる。このため、多くの安定相の中から目的の機能を有する相を早く効率的に見いだす必要がある。また、目的の相をどのように作るかのプロセスの検討が重要である。新たな相の発見には、MIは有効である。MIは材料の組成、構造と物性との関係性を見い出すことや、求める機能、特性に対する材料の最適解を見い出すことに有用であり、今後はプロセスパラメーターと材料の特性の関係性にも機械学習を活用してプロセス開発を加速していく。現在の研究段階では人の経験とデータ科学的手法を融合させてプロセスの最適化を図ることがよい。異常原子価状態の材料から新機能、高機能が生まれる期待があるが、異常原子価材料の合成には高圧下など、非平衡プロセスが必要である。物質科学者は平衡合成法に加え、非平衡プロセスの開拓にも積極的に取り組んでいくことが求められる。多くの機能材料に共通する学理構築には、電気陰性度のような材料設計に有用な指標をいくつか導出することが重要である。

総合討論では、要求された機能の実現のための新たな安定相を探索する手法の指針を議論した。

「新たな安定相を探索・設計する共通な手法」においては、従来主として用いられてきた安定相だけではなく、プロセス的に合成が難しかった相、または不安定なため活用できなかった相もプロセス上の、あるいは結晶構造上の工夫により実現可能とすることで、より高性能、高機能の材料を生み出すことができる。高機能材料を作り出すには元素の役割の理解が必要だとの議論があった。

「新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法」においては、MIへプロセスパラメーターを入れ込んでいく必要があることが議論された。マテリアルズインフォマティクスは組成や構造の予測は行うが、どのように合成するかは示さないからである。合成過程にもインフォマティクスを活用すべきとの視点である。

「効果的な研究開発のしくみ」では、物質のデータ、プロセスのデータともに、うまくいかなかったときのデータの集め方の工夫が必要との議論があった。実際の開発チームはプロセス設計、計測評価、データ科学などの多くの専門家が分野横断的に一定期間連携するような形の必要性について議論があった。

ワークショップでの議論を踏まえ、CRDSでは今後国として重点的に推進すべき研究領域、具体的な研究開発課題を検討し、研究開発の推進方法を含めて戦略プロポーザルを策定し、関係府省や関連する産業界・学会等へ提案する予定である。

目 次

エグゼクティブサマリー

1. 開会挨拶、趣旨説明	曽根 純一、小名木伸晃 (JST-CRDS) ……	1
2. (話題提供 1) 新たな機能を有する材料の検討、設計方法		
2.1 高機能特性相を高効率に探索する方法の開拓	一杉太郎 (東 工 大) ……	5
2.2 多様な安定相を活用した熱電変換材料の開発	森 孝雄 (N I M S) ……	15
2.3 原子価制御と物質設計・異常原子価準安定物質の相転移による機能特性発現・	島川祐一 (京 大) ……	22
2.4 マテリアルズ・インフォマティクスでできること	伊藤 聡 (N I M S) ……	27
3. (話題提供 2) 応用からの期待		
3.1 化合物太陽電池の高効率化と材料設計	反保衆志 (産 総 研) ……	35
3.2 磁性材料における相反する機能の両立	杉本 諭 (東 北 大) ……	44
4. (話題提供 3) 望みの安定相を実現するための計測技術とプロセス制御技術		
4.1 プロセス中のその場計測技術	大和田謙二 (量 研 機 構) ……	52
4.2 半導体における結晶相の制御	藤田静雄 (京 大) ……	57
4.3 プロセスインフォマティクスの活用	寒川義裕 (九 大) ……	64
4.4 ハイエントロピー・ナノ合金の創製と作製プロセス技術の確立を目指して	北川 宏 (京 大) ……	70
5. 総合討論	ファシリテーター 佐藤勝昭 (JST-CRDS) ……	75
論点 1. 要求される機能を実現する新たな安定相を探索・設計する手法 (元素、元素間結合状態、歪み、不純物などの役割の理解と設計指針の構築など)		
論点 2. 新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法 (前駆体、基板、外場、触媒などの効果の理解と制御、プロセスインフォマティクスの活用など)		
論点 3. 効果的な研究開発の仕組み (材料設計、プロセス設計、計測・評価技術、データ科学の連携など)		
論点 4. その他 (学会連携による新たなコミュニティの形成など)		

付録

付録 1: 開催趣旨・プログラム ……	81
付録 2: 参加者一覧 ……	83

1. 開催趣旨

曽根 純一、小名木伸晃（JST-CRDS）

超電導材料、磁石材料、誘電材料、熱電材料など材料の革新は、Society5.0の実現のためにあらゆる面で期待が大きい。

一方、現在、材料全てが複雑なシステムに向かっている。多元系材料、準安定状態をどうハンドリングするか、そういう難しい世界に入っている。我々は、それらの全体を貫く新しい材料の考え方を作ることが出来ないかと考えている。

材料のイノベーションは、産業競争力の観点で日本の生命線であり、絶対に譲るわけにはいかない。今回の議論で全体を底上げするような新しい考えを打ち出したい。

ワークショップを開催する背景として、電気自動車の充電を速くしたいなどの社会のニーズが多岐にわたり存在することである。これは、デバイスの設計の手前で、材料から革新しないと得られない。そのような材料は、新たな元素組成や構造で革新しなくてはならないという要求がある。

現在、複雑な多元材料、準安定材料など、いろいろなものが提案されているが、機能材料ごとの研究になっている。多くの機能材料を横断するガイディングプリンシプルやコンセプトは見当たらない。

また、情報の共有もあまりなされていないようである。

一方で、マテリアルズ・インフォマティクスなど情報科学を材料研究へ展開していく動きは大きな動きで進展している。これは以前とはかなり違う状況なので、これらの活用も考えていきたい。こういったところが背景である。

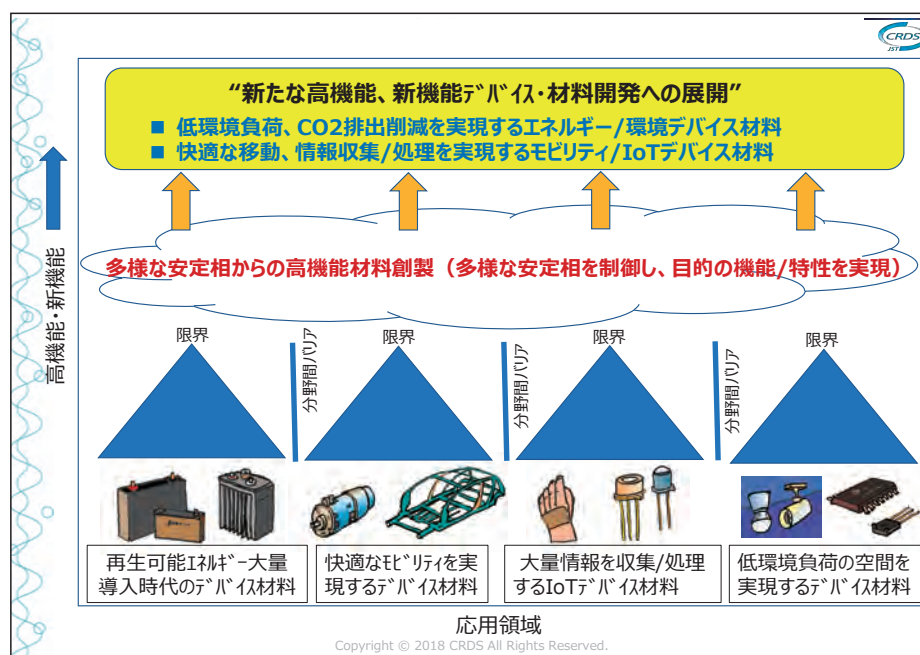


図 1-1 分野間の壁

図 1-1 に示すが、いままでの材料開発は、機能材料ごと、たとえば蓄電池であれば蓄電池という世界の中で何かを開発し、限界が何かあるとの世界である。多くの機能材料ごとにそれぞれ要求されている特性や機能が全部異なっている。今回の仮説は、分野間の壁を取り除き、材料を横断的に開発して新しい機能を出すこと、限界を上げられるのではないかと、ということである。

仮説



- ・ 材料には元素組成だけでなく、元素間結合状態、歪み、不純物などの違いから多様な結晶構造に起因する安定相（フェーズ）が存在し、多様な機能が発現する。
- 個々の元素の特徴/元素間結合状態の考察、熱力学的考察、シミュレーション、データ科学などの共通基盤的な考えや手法により、応用分野を超え、分野横断的に目的とする材料を探索・設計する指針が構築できる。
- ・ 未発見または作製できないために活用できない相が多く存在する。
- ・ プロセス経路の制御とプロセスの精確な理解により多くの相を合成できる。
- 目的の安定相を有する材料を創製するためには、精密なプロセス制御が必要であり、化学反応の順番を規定する前駆体、化学反応のエネルギー障壁を減少させる触媒、元素の配置に影響を及ぼす基板や外場などの導入が重要である。

Copyright © 2018 CRDS All Rights Reserved.

図 1-2 仮説

これを具体的に述べる。仮説を図 1-2 に示した。材料には元素組成だけではなくて元素間の結合状態、ひずみ、不純物などの違いから多様な結晶構造に起因する多様な安定相が存在して多くの機能が出てくる。そこで個々の元素の特徴、元素間結合状態を考えて、熱力学的考察、シミュレーション、データ科学などの共通基盤的な考え方や手法により、応用分野を超えて分野横断的に目的とする材料を探索・設計する指針が構築できるのではないかと。今は構築できていないが、構築できるという仮説である。第 2 は、現在、未発見または作製できないために活用できない相が多く存在し、プロセス経路の制御とプロセスの精確な理解により多くの相を合成できること。一方で、目的の安定相を有する材料を創製するためには、精密なプロセス制御が必要であり、化学反応の順番を規定する前駆体、化学反応のエネルギー障壁を減少させる触媒、元素の配置に影響を及ぼす基板や外場などの導入が重要であろう。

図 1-3 に物質のエネルギーと安定状態の関係を示す。横軸がパラメーター、縦軸がエネルギーで、物質はエネルギーの低いところが安定状態である。横軸が増えると安定なところがたくさん出現してきて、使える安定相、すなわち材料もたくさんあるのではないかと。

材料開発の課題と提案する研究の方向性は、最初は、複数の機能、相反する特性などの要求を同時に満足する複雑な材料系の統一的設計手法が存在しないことである。各構成元素の役割、多様な元素間結合、ハイエントロピー／ひずみ効果等を考慮した学理を構築したい。学理を構築したいことが今回、ワークショップで議論する大きなテーマである。



4 番目は作製プロセスである。複雑な材料なので、反応経路が複雑で、どのように目的の機能を有する組成、結晶構造、粒径、界面などを実現するか現状、難しい。マテリアルズ・インフォマティクスというのは、作製できるかどうか、どんなプロセスがあれば合成できるか、そして合成プロセス条件を現状は示さない。これをどうするかが課題である。



また、プロセスを理解して新しい、より良いプロセスにつなげるためにはその場観察、プロセス過程を順次、計測する手法の整備が必要ということも一つの大きなテーマである。

図 1-4 に本仮説の全体像を示す。たくさんつくるハイスループット合成という技術がある。オペランド計測というプロセス中を観察できるような計測技術がある。作って測ることを繰り返すことができる。現状は、必ずしも高速ではないが、出てきたデータをマテリアルズ・インフォマティクスの中に入れることは既にやっていることである。それに対して今回の提案の一つは、プロセス条件もインフォマティクスの中に入れていったらどうか、新しい実験条件を考えて、このループをぐるぐる回せば新たな材料ができるだろうと考えた。

しかし、幾ら回してもできないものはできない。そのときには、ここにプロセスの観点、プロセスルートの制御の視点を入れる。前駆体、基板、触媒などが入っており、これらを考えて新しい合成手法、これは必ずしも全く世の中に今は知られていないということだけではなくて、例えば半導体では使っているけれども、磁石では使っていなかったとか、そういったことも含めて新しい作製手法を検討する。新しい合成手法を新しいループの中に入れると、今までできなかったものが安定してできるようなこともあるのではないかな。それらも、議論する一つの大きな話題である。

論点をまとめる。新しい設計指針をつくりたいということが1番目、2番目はその中で機能材料のばらばらになっていたところの横串とは何かを考えること。材料設計の学理は何か、学理構築に必要なものは何か。3番目はプロセス。前駆体、基板などで新しいプロセスを考えたい。ほかにどんな要素があるか。4番目は計測ではどんなことが大事か。これを議論したい。

2. (話題提供 1) 新たな機能を有する材料の検討、設計方法

2.1 高機能特性相を高効率に探索する方法の開拓：「新しい物質観」の創造に向けて

一杉 太郎（東京工業大学）

ここではマテリアルインフォマティクス、さらに、AI とロボット技術を融合させて新物質開発をするという話をしたいと思う。重要なことはそれらを通じて「新しい物質観」を構築することだ。それを果たすために、研究の進め方自体にパラダイムシフトを起こさねばならないと認識している。

物質研究の大きな流れから考えていく。重要なポイントは物質を探索する範囲、つまり、探索空間が急拡大し、その中から「有用な高機能特定相をいかに効率的に探すか」という点だ。

探索空間が拡大している要因とその結果として以下のことが考えられる。

1. 実験装置の性能が向上し、制御可能な物質合成パラメータが増えた。そのため、様々な実験条件下で物質合成することが可能となり、探索空間が拡大した。それとともに、実験条件最適化に要するコスト（時間・人件費）が増大している。
2. 物質研究者は今後、より多くの元素やより複雑な構造を有する物質を扱う必要がある。一例として、全固体 Li 電池に向けた固体電解質開発を考えると、現在、東工大・菅野先生らが発見された最高の Li イオン伝導度を有する固体電解質は 5 つの元素を含み、その組成も非常に精密に調整されている。もはや、単純な元素組成や構造の物質では現代社会が要求する性能・機能を満足することが難しい。
3. マテリアルズインフォマティクスが進歩し、多数の準安定物質が有望であると提案されている。しかし、その提案された物質のうち、実際に合成されるのはほんの一部である。

以上から大量の物質を高速に合成し、スクリーニングする必要がある。その合成された物質の大部分が準安定物質であり、その中に有用な物質が多数含まれているだろう。この有用な準安定物質を高機能特定相とここでは呼び、それをいかに効率的に探すかを以下で考えていく。

上記 1-3 を順番に説明していく。

まず 1 の物質合成パラメータが増加したことによる効果を考える。相図を考えるとわかりやすく、「beyond 相図」という考え方が重要である。

図 2-1-1 の左側に三元相図を示す。三角相図に温度や酸素分圧など、もう 1 つパラメータを入れたら三角柱になる。さらにもう 1 つパラメータを追加したら三次元の図で表現することができず、人間の頭で理解することは難しくなってしまう。さらに、実験装置とセンサ技術が発達し、物質合成において精密調整できるパラメータが増大したため、これまで以上に精緻なものづくりが可能となった。すると、多次元パラメータ空間内で考えなけ

ればならず、最適化も極めて難しくなっている。このようにもはや研究者の頭では想像できない相図、つまり多次元パラメータ空間の中で物質探索をどう行うのが課題である。

さらに、2で示したように材料や物質研究の大きな方向性として、化合物が含む元素数は増える方向である。元素数が増えた上、小数点以下二桁まで組成比を調整しなければならず、1で述べたことと合わせると、その探索すべき物質数は爆発的に増大するのは想像に難くない。まさに **beyond** 相図である。社会の要請に応えるため調べるべき物質の数はどんどん増えていき、高速に物質合成条件を最適化していかねばならない。

この膨大な探索空間の中、効率的に物質探策するための手法の一つが3で述べたマテリアルズインフォマティクスである。相図には描かれぬ多くの準安定構造が計算から予測されるようになってきている。しかし、「有用」とするためには、実使用環境下における安定性も予測しなければならない。

計算から提案された物質のうち、たとえば、「大気中における安定性、高温多湿条件下での安定性」まで計算で予測して、さらに絞り込むことは現在では難しい。それができるようになれば、物質の絞り込みが進み、少数のターゲットとなる物質を合成することに集中できる。しかし、計算量が極めて大きいため、それは当分実現しそうにない。

したがって、マテリアルズインフォマティクスの本質は、「データベースを活用した物質予測」から、「予測された候補物質から本当に有用な物質の絞り込み」という点に重点が移ってきたと感じている。つまり、膨大な数の準安定構造から「有用な特定機能相」を絞り込む技術・サイエンスの開拓である。ポストマテリアルズインフォマティクスと言って良いだろう。

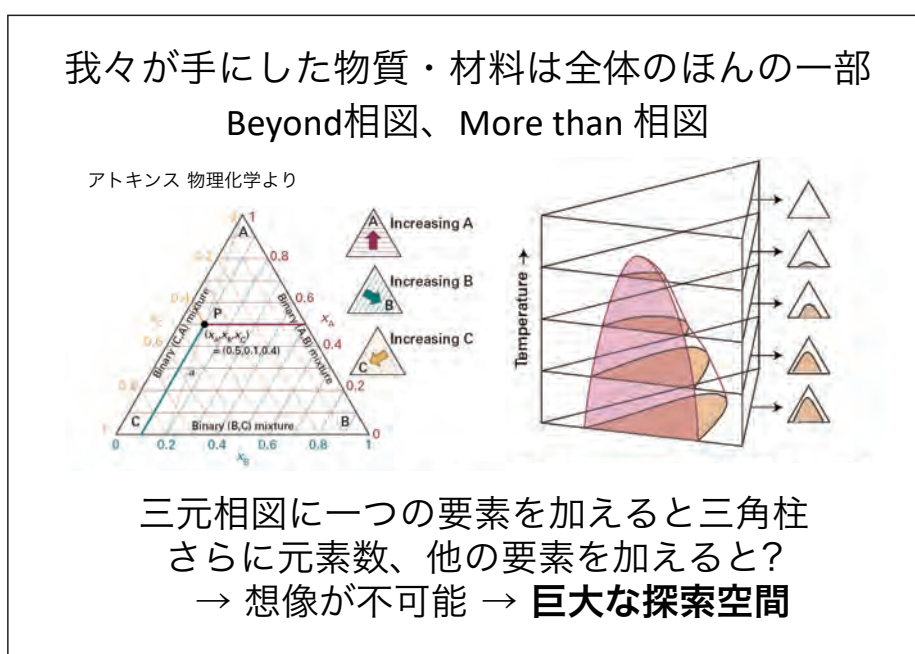


図 2-1-1 相図

2 以上で述べてきたように、非常に広い探索空間の中でいち早く新物質を探索するにはどうすればよいか、という問題意識がある。これからも絨毯爆撃で良いのかという点で大きな不安も感じている。どのようにしたら物質開発の羅針盤 = 新しい物質観が得られるのか、ということが発想の原点だ。それを最優先に考えたい。

有用な物質の絞り込みの次に考えるべきことは二つある。

- A. その物質を合成する手法を着実に示すこと。つまり、物質作製プロセスに対する理解。プロセスインフォマティクスと言っても良い（この言葉の定義はいまだ曖昧である）。
- B. その物質が材料としてデバイスに活用されたとき、その材料が他の材料とどう相互作用するのかを正確に掴むこと。たとえば、高いLiイオン伝導材料（固体電解質）を開発しただけでは全固体電池は実現しない。固体電解質は別の物質と必ず一緒に用いられ、その別物質との界面を通じて何が起き、デバイス全体にどうインパクトを及ぼすのかを正確に理解することが重要である。将来、デバイスインフォマティクスという言葉が生まれるかもしれない）。

ここでは、Aのみを述べる。合成ルートをも考えた戦略的なものづくりのためには、物質合成プロセスをしっかりと理解することが重要である。山頂 (= 新物質) を目指す際に、登山ルートを考えないと山頂にたどりつけないのは当たり前のことである。

アンモニア合成を例にして簡単に述べる(図2-1-2)。N₂とH₂からNH₃を合成する場合、今までの教科書通りの考え方だと、ギブズエネルギーから反応が自発的に進むということが判断できる。つまり反応式の左辺と右辺（最終プロダクト）だけを見ていれば、その途中のプロセスはある意味ブラックボックスになっていた。乱暴な言い方だが。

プロセスの精密制御がますます重要となっているということを強調したい。例えばN₂とH₂Oの反応を考えると、ギブズエネルギー差 ΔG が正になって、この反応は自発的には起きないと教科書で学ぶ。したがって、従来の考え方では、この反応プロセスを試さない。しかし、研究段階では、この反応式でも試す価値はある。プロセスの最中にH₂Oが分解してH₂と1/2O₂になれば、 ΔG が負になって反応が進むと考えられる。つまり、プロセスの中で起きていることが正確に理解できると、ただ単に反応式のみを見ていただけでは一見不可能と思われる反応でも、実は反応を起こすことができる。これは手品でもなんでもなく、反応式に明記されていないエネルギーを外部から供給しているから起きているだけである。以上のように、プロセスを正確に理解することが、新たな物質合成ルート、そして新準安定構造探索とその合成に不可欠である。

マテリアルズインフォマティクスも似た流れで理解できる。最終プロダクト (= 物質) に至るプロセスの提案までには現状はいたっていない。これからは当然、その最終プロダクトを合成プロセスをも考えなければならない。そのために、合成プロセスも完全に理解したい。そこで、現在の最新の技術を合成においても目一杯取り入れる。*in situ* やオペランド測定が重要であり、合成装置内に様々なセンサや計測装置を組み込み、そこから出てくる膨大なデータをも解析していくことが重要となる。

以上に加えて、プロセス全体をシミュレーションできるようになるのが理想である。基板近傍での化学反応をしっかりと量子化学計算から明らかにし、マクロなガスの流れから基板近傍のミクロな反応までシミュレーションできるようになれば、飛躍的にプロセスの理解は進むであろう。

情報処理技術は猛烈なスピードで進歩している。今後も予想以上に進歩すると思う。そのような発展を貪欲になるべく早く材料研究に取り込んで、新しい研究の進め方をしたい。

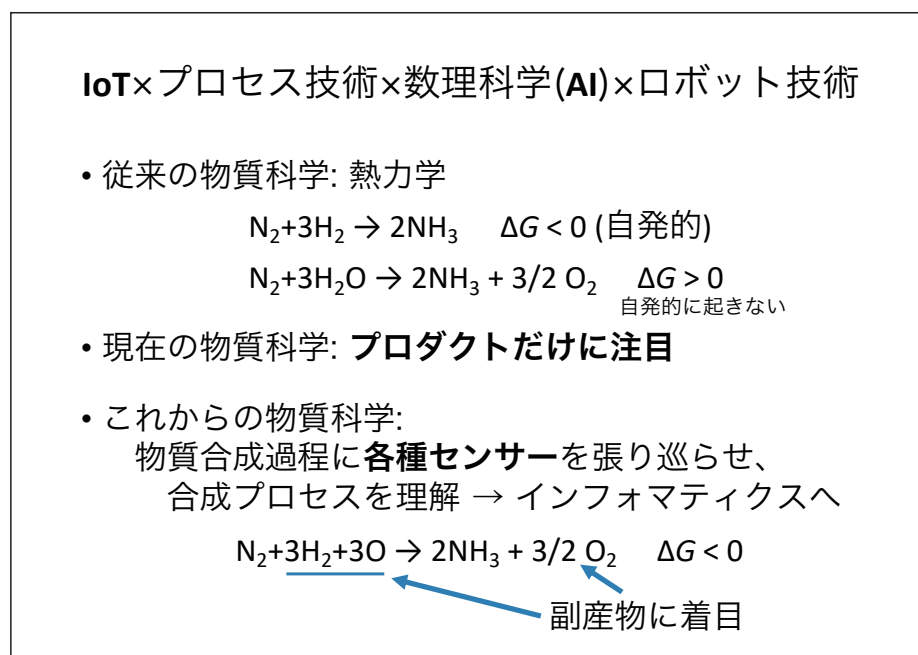


図 2-1-2 物質作製プロセス

以上、シミュレーションについて述べてきたが、物質研究開発において、物質についての手触り感覚、つまり、物質観、直感は極めて重要である。研究者の腕の見せ所である。したがって、考えるべきことは、その感覚をいかにはやく身に付けるかということだ。

そのためにも「実験室の産業革命」を我々は起こしたいと考えている。研究の進め方自体を変える。その際、何から何までコンピュータの計算で行うのは効率が悪い。研究者の

物質観をも融合したハイブリッドマテリアルズインフォマティクスこそが重要である。それにより、計算時間も短縮でき、より効率的な物質開発が可能になるだろう。

そのようにするには、今、何をすれば良いのか。現在、マテリアルズインフォマティクスで物質の予測まではできる。その予測された物質を実際にどのようにして短期間で合成するか。そこに人工知能とロボットを使って、短時間に多量の物質を合成する。最適化に要する時間を短縮するということである。

誤解を恐れずに言うと、今までの実験室は家内制手工業だったといって良いだろう。これからはデータ生産工場の時代になると予測している。どんどんデータが出てくる時代である。今までは1個、2個の物質を頑張って合成し、その少数例からのみ物質観を作っていた。これから10、20、30個とデータ生産工場が試料を作り、多量の物質を俯瞰して物質観を作ることが可能になる。従来と全く異なる物質観が生まれ、新しい学理が生まれると期待している。従来の研究の進め方とはパラダイムが違う。

さらに種々の物質を横串で考えなければいけない。先ほど「俯瞰的」と述べたが、それはある物性に着目し、様々な物質を比較・検討して包括的に考えるという意味であった。横串というのは一つの物質に着目し、その多様な物性同士の相関をしっかりと考えるという意味である。

今までは一つの物質を合成すると、自分が興味ある物性だけ評価して、その後試料を廃棄していた。しかし、それでは非常にもったいない。その物質には別の研究者が探し求めている物性が眠っているかもしれない。しかし、物性評価するためには人的、金銭的、時間的コストがかかるので、その物性評価は行っていなかった。したがって、一つ物質を合成したら、その物性を徹底的に調べ、かつ、物性間の相関も調べることが重要である。そうすれば、物質に対する理解は飛躍的に深まるだろう。

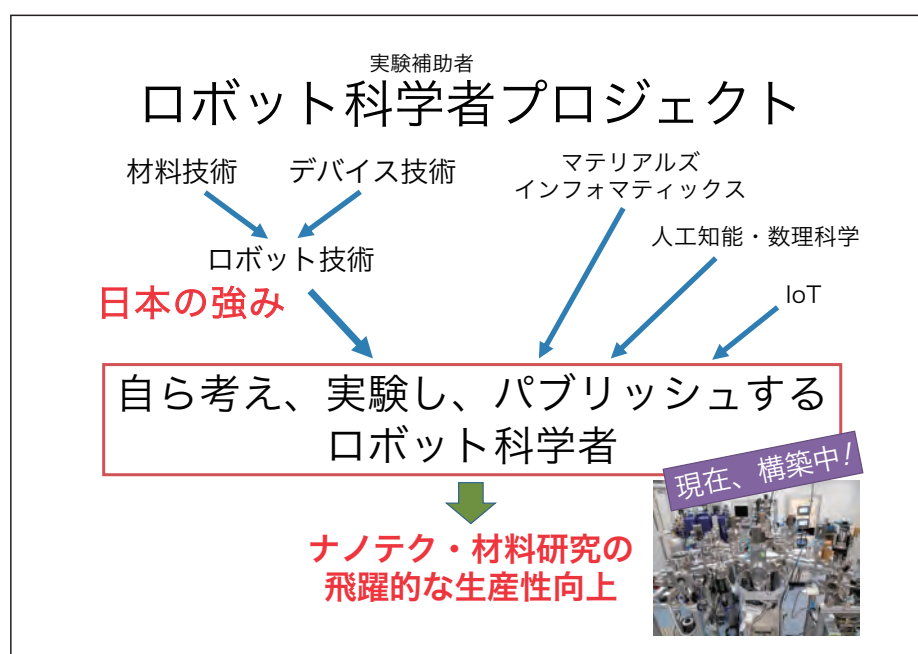


図 2-1-3 実験室の産業革命

それを実現する仕掛けをマテリアルズドックと呼んでいる。これは人間ドックと同じ考え方だ。人間ドックにいくと、人が様々な検査装置のところに行き、検査を受ける。すると思ってもいなかった病気が見つかる。それと同じように、物質も流れ作業で物性を調べていく。そして、未評価だった物性を調べ、有用な機能を探索する。さらに、物性間の相関を調べる。ロボットと自動計測システムを使えばこれは実現可能である。

実際に我々が構築し、提案している考え方を図 2-1-3 に示す。「自ら考え、実験し、パブリッシュする」ロボット科学者 (Artificial Scientist) である。日本はロボットが非常に強く、安価に導入可能である。この日本の強みを活用する。そして、マテリアルズインフォマティクス、数理科学を入れて、みずから考えて実験して、かつパブリッシュするロボット科学者である。

今までの材料科学の進め方を考える。ある物質を合成したいと思ったら、とりあえず人間が操作しやすい、そして理解しやすい実験パラメータを選び出す。例えば薄膜作製では基板温度と酸素分圧だ。そして、それらの具体値を決め実際に薄膜作製し、薄膜物性を評価する。その結果を基にさらに別の基板温度と酸素分圧で成膜し、同じことを行う。すると、こちらの条件の方が良さそうだ、ということがわかり、実際に合成するという手順を繰り返しつつ、成膜条件最適化を進める。さらに三つ目の実験パラメーター、たとえば、スパッタ電源に印加する電圧を検討する場合、この実験パラメーターは、先ほどの二つのパラメータで得た最適条件周辺からちょろちょろと変えてみて条件最適化をする。しかし、これでは「最適化したつもり」になっているだけになってしまう。

実際には、制御可能な実験条件は多数あり、スパッタでは、原料組成、スパッタ電圧、全圧、酸素分圧など最低でも 5、6 個はある。その 5、6 次元空間の中で最適化しなければならない。しかし、人間の頭の中で想像できないから、まずは変数を 2 個にして実験を行う。5 次元空間のどこかにもっと良い物性を示すところがあるのに、それを見つけられない。

このように、従来の条件から離れたところに良い物質が眠っており、それを運がよく発見することをセレンディピティという。思ってもいなかった条件で何か特別なことが起きていることを察知し、それをきっかけに研究を発展させるということである。我々研究者は実験コストを考えて実験条件を絞り込む。その際、過去の経験、知見、固定観念、思い込みが足かせになって、材料を探索するチャンスを失っているのではないだろうか。

この状況を打破するために、今、我々はベイズ最適化とロボットを活用した自動合成システムを構築している。このシステムに対し、「求める物性値を最大化しなさい」と指令する。たとえば、「リチウムイオン伝導度を最大化しなさい」という指令を出す。すると、ベイズ最適化と呼ばれるアルゴリズムにしたがってコンピュータは物質合成条件の指示を出す。それに基づいて自動的に薄膜合成とイオン伝導測定を行う。これによって成膜条件と物性のデータセットができる。それをコンピュータに報告すると、次の成膜条件をベイズ最適化で予測して教えてくれる。そして、このサイクルをぐるぐる回す。(図 2-1-4)

今までの研究でも、実験の一部分だけを自動化した例はいくらでもあった。しかし、今

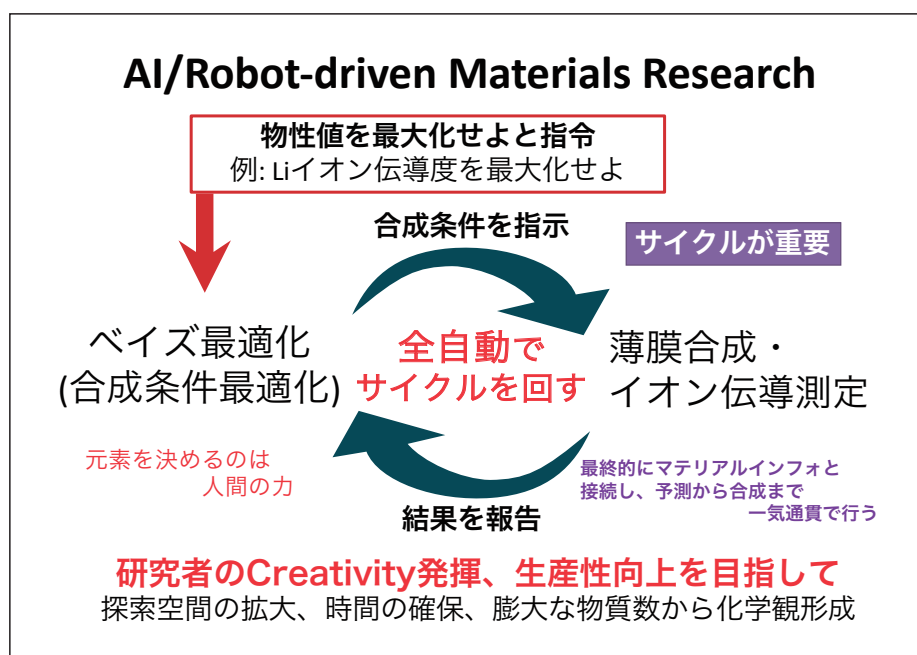


図 2-1-4 全自動サイクル

回は人間に頼ることなく自動で先ほどのサイクルが回る。そこに質的な転換がある。つまり、コンピュータにすべて判断させて、24 時間 365 日、実験し続けることも可能だ。これでどんどんデータと物質が出てくる。すると研究者も学生は大変だ。膨大な試料とデータを処理し、解釈して「新しい物質観を創造」しなければならないのだから。

このようなシステムを研究室で実際に開発しており、この 2019 年春に完全に全自動でサイクルする予定である。動作は単純で奇をてらうところはない。成膜条件を与えると薄膜が自動で成膜する技術はすでに世の中にある。また試料を搬送するロボットは半導体用の技術をそのまま使っており、信頼性が高く安価である。自動計測システムはオリジナルであるが、ベイズ最適化と組み合わせてシステムとして構築しただけである。

実際にどのくらい効果があるか検討してみよう（図 2-1-5）。振りたい合成パラメータが 5 つあって、それぞれ 4 つの条件で試料を合成したら、45 回、つまり 1,024 回実験しなければ、最適条件を決定することができない。ここで上手にベイズ最適化を使うと、数理的には 15 回で最適化できると導かれる。したがって、学生さんが卒業まで 15 回程度しか実験できないとしよう。従来の方法を選ぶのか、それとも、このような新しい進め方を選ぶのか、答えは明らかである。

前述したマテリアルズドックの考え方も実現可能である。現在、成膜したら自動的に多数の物性測定が可能になるように設計している。電気抵抗、光学特性、ゼーベック係数、…人間ドックのように多くの項目をどんどん測定していく。ロボットを使う利点は、均質なデータが得られ、「使えるデータ」になることである。製膜条件と物性のデータセットができ、これらを解析することにより、物性と物性の思わぬ相関の発見につながるだろう。もちろん、自動計測システムは求める物性に応じて一つ一つ作製することが必要である。

以上、質的な転換としては、データ生産工場の時代に入っているということである。学理を構築するのに、昔は試料数を 1 個、2 個で考えていた時代から、10 個、100 個、1,000 個、そういうところから新しい学理を構築しようということである。

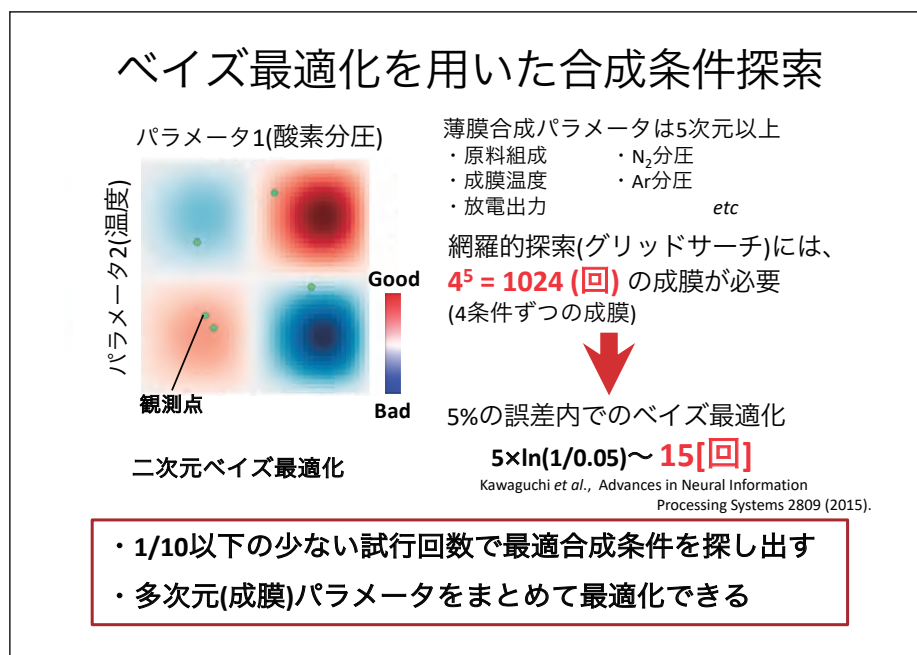


図 2-1-5 ベイズ最適化

そして我々人間が自ら架してきた制約条件から解放し、新しい物質を作る。そして、そこからまたアイデアを得るとというのがポイントである。

さらに、ここから出てきた物質から我々が着想を得て、またそれを使う。このような取り組みから「インスパイアされる」ということが重要なポイントである。

諸外国の状況を紹介する。2018年11月、ユニバーシティ・オブ・ブリティッシュコロンビアではロボットケミストをつくってエネルギー材料を高速に見出すために8億円を投資すると発表している。

そのほかに世界のプレーヤーとして有名なグループは二つあり、マンチェスター大学とグラスゴー大学が進んでいる。これらは、有機材料かバイオ分野である。

無機材料研究にAIやロボットを導入するアプローチをするのは、私が知る限り、世界では例が少なく、無機材料でこのようなアプローチは、我々が一番進んでいるかもしれない。日本で取り組むことがチャンスだと思っている。日本が世界的に強いロボット技術や、センサ、半導体の技術をうまく活かせるということから、日本が真っ先に取り組むべきで、非常にチャンスだと思っている。

最後にまとめる。実験や研究の進め方自体を転換してゲームチェンジすることが肝要と考えている。物質探索空間の拡大があり、数多くの準安定相から有用な高機能相をいち早く見出さねばならない。準安定相を安定化して実用可能な高機能相とする技術の開発も急務である。また、本日は触れなかったが、昨今の、研究に割ける時間の減少、働き方に対する考え方の変化により、今までの学理のつくり方では競争力は保てないと懸念している。大量の物質を俯瞰的に見るという新しい物質観のつくり方が重要だと考えている。

【質疑応答】

Q：材料を作るときに、人間の目でわかる二つのパラメーターぐらいだったらわかるが、パラメータ数が増えてくるとローカルミニマムに落ちやすくなる可能性がある。ここから抜け出す方法論は何かあるか。情報科学だとメトロポリス法みたいに一回、温度を上げてひっくり返してとかという。

A：ローカルミニマムがあったとしても、ベイズ最適化で抜けられる場合も当然ある。すごいミニマムに完全にはまってしまった場合は当然困る。そこが難しいところ。もちろん情報科学のテクニックを最大限活用してその状況から脱する。そうするとどうしても試行回数が増えるが、それも全部自動化して、抜け出すために必要なコストを減らす。また、その結果自体もデータになるので無駄にはならない。

そして、ローカルミニマムに落ち込んでいるのかを見抜くことこそ研究者の出番だろう。それは従来の実験方法でも同じことである。この場合、研究者が別の条件で合成するように指示を出し、ミニマムから抜け出す。そしてこんなところにもミニマムがあるの！と、インスパイアされる、ということも本来の使い方なのかもしれない。

Q：今の最適なものを探したら、ほかのところの宝があるかもしれない。では、今のよう
にリチウムイオン伝導度を最適にしろというサイクルを回したときに、どうやって良
い磁性体が見つかるのか。全く違う分野は、どうやってそのサイクルから出てくるの
かというときに、ものすごい発光材料が出てくる可能性があるのかというときに、全
部、ブラックボックスに入ったら、一体、そこにどういう相関があったのかを知るす
べがなくなるのではないか。リチウムイオン伝導度を探すと言いながらも、光もはか
る、伝導もはかり、磁性もはかるという、要するに枝葉をどんどん増やしていかない
と、ということ。無時限の拡大が必要にならないか。

A：まず、研究の進め方と考え方を整理したい。最初に学理を作り、学理から予想される
物質を狙いにいく方法と、最初に物質を発見してメカニズムを解明する過程で学理を
構築する方法の二つだ。この両面から答えたい。前者の場合は、リチウムイオン伝導
体の学理がまずあり、そこから磁性体との相関を学理から予測する。候補材料があれ
ば、このシステムでいち早く最適化できる。

しかし、材料科学の発展の多くは後者に近いのではないか。物質が先にあって、そ
こから後づけで学理ができてきたのでは。その場合、例えば、リチウムイオンを最大
化にせよと実験する中で、膨大な数の物質が出てくる。すると、その度に磁性も測定
するマテリアルズドックの考え方が重要になる。その過程でイオン伝導と磁性のデー
タセットができてきて、その中から何となく相関が見えてきたら、そこから予測され
るものを攻めると思う。一つの物質を多面的に評価することが重要で、それをいかに
コストを少なくして実行するかが重要である。

Q：インプットとプロダクト、インプットとアウトプットの話でされているが、例えばプ
ロセス中に触媒を入れたり、中間生成体をつくって、それから最終プロダクトにいく
という、そういう別の経路を最適化しようとする、今の発想だとどういうふうにな
るという経路を変えるなどの発想が出てくるのか。

A：今回はプロセスインフォマティクスまで到達していないので、いまだ研究者の能力に

負っている。例えば、触媒はこのようなものが良いだろうと研究者が判断し、その元素を原料としてセットしなければならない。研究者の能力が問われるところである。計算科学から触媒まで予測することができれば非常に良いが、いまだ確立していないと認識している。人間の知恵と人工知能を組み合わせることが物質開発に重要である。

- Q：これからはロボットを使っていかなければいけないということに同意する。一方で人間の経験は非常に大きくて、この路線でやっていたが、何か間違っている、間違っているが、何か引っかかるな、というところからセレンディピティが結構生まれてくると思う。そのように考えると、ベースメントで今、構築されている学理を最初に入れておかないと、全てに関する膨大なデータを抽出しながらこのサイクルを回していかないと行けなくなる。その路線では間違っているが、違うところに発展できる、というところになかなかいかないのではないかな。
- A：そのとおりで、「我々の知恵」を入れないと、余りに膨大な探索空間になってしまい、ロボットでも探索できなくなる。したがって、研究者の知恵・知見を入れる必要がある。例えば、チタンが四価のチタン酸化物を合成するときに、強い還元雰囲気で行うことは我々の感覚ではあり得ない。その場合、少し酸素分圧が大きい条件で合成することをまず考える。そのような感覚を重視して探索範囲を絞り込むのは重要である。もちろん、その知恵というのは思い込みと紙一重であるので、セレンディピティーは失われる可能性はある。したがって、アルゴリズムの中で重みづけをする。要するに、より多い酸素分圧のほうが有利だ、という情報を入れておく。そのように、知恵・知見をアルゴリズムに入れておく。化学や材料、物質を知っている人が人工知能を使いこなすようにしていくべき。知恵と人工知能の両方を組み合わせていく。それこそが、ハイブリッドマテリアルズインフォマティクスである。

2.2 多様な安定相を活用した熱電変換材料の開発

森 孝雄 (NIMS)

熱電材料は固体素子で熱を電気に変換できる材料であり、省エネとして熱エネルギーを上手に制御して膨大なエネルギーの無駄を無くすことだけでなく、IoT 用の電池交換が不要な動作電源として使えるということで、盛んに研究開発されている。この熱電材料は、一つの物性が重要というだけではなく、幾つかの相反する物性の要請があるため、高性能化が容易でない。図 2-2-1 に示すように、熱を電気に変換する変換効率を表す性能指数 ZT が大きくなればなるほど理想的なカルノーの効率に近づくので、これを大きくすることが重要である。そのためには、絶縁体のように大きなゼーベック係数と金属のような大きな電気伝導度が必要であり、電気はよく流すが熱はできるだけ流さないというかなり矛盾した要求をいかにして満足するかが課題である。ある意味では非常に学理的な分野であり、電気、熱、ゼーベック係数、 ZT などの制御に取り組んでいる。

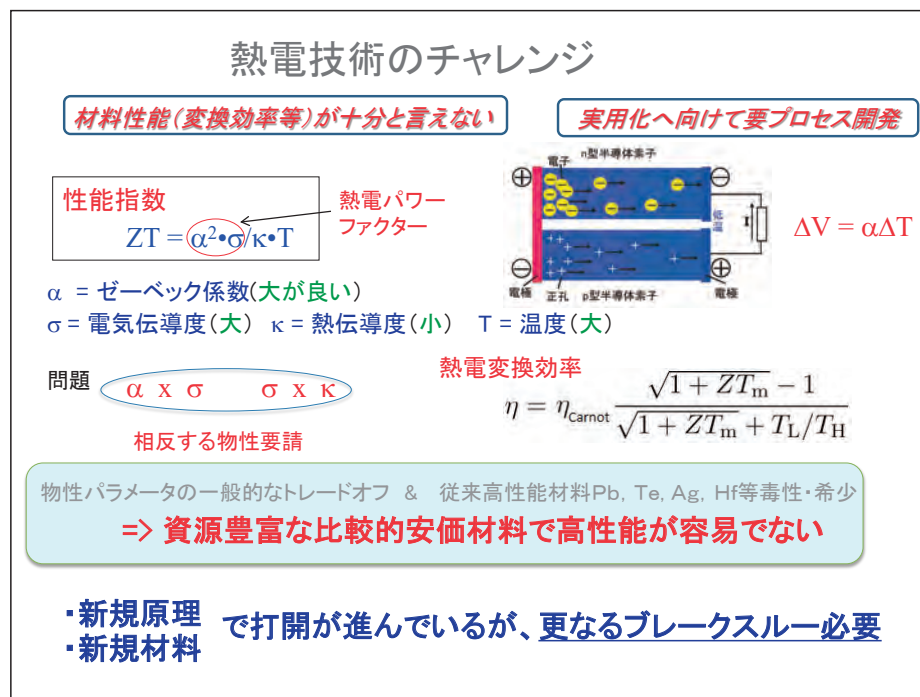


図 2-2-1 熱電技術のチャレンジ

資源が豊富で比較的安価な材料では高性能化が容易ではなく、それをどうやっていくか、多元組成、あるいは構造が多様な幾つかの例を示す。一つ目は、さきがけ「秩序と物性」領域で行ったもので、図 2-2-2 に示すように、特に構造的な秩序が物性に強く反映されるネットワーク状の構造に着目した。炭素 (C) ではクラスターのフラーレンやグラファイト関連のネット状の化合物がある。一方、周期律表で炭素の近くにあるホウ素 (B) などにも、クラスターやネットワークネット状、かご状のものがあるが、炭素ほどは開拓されていない。我々はホウ化合物で高温の応用を狙った熱電の研究を行った。トッピングサイクルの火力発電所のシステム全部を評価すると、スチームタービンの温度と燃焼温度に大

大きなギャップがあり、そこに高温の熱電材料を置けば、例えば 0.7 程度の性能指数で電気出力が 6% 向上するとの試算が行なわれている。このような火力発電所はアメリカでは 3 割程度、オーストラリアでは 8 割程度あり、日本も原発が止まってその割合が上がってきているので、かなり大きな効果がある。

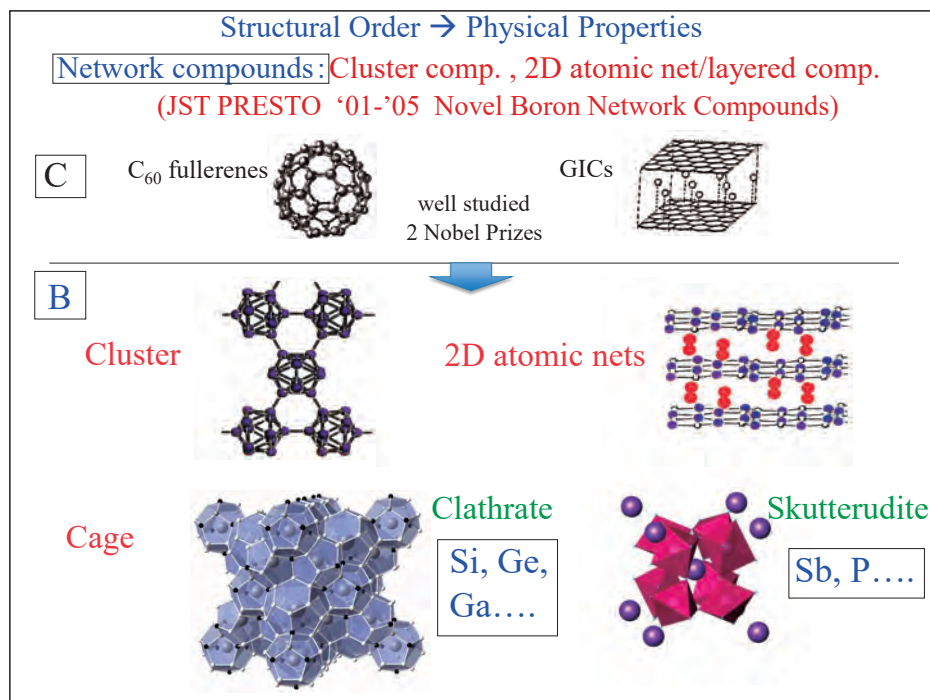


図 2-2-2 構造的な秩序が物性に強く反映されるネットワーク状の構造

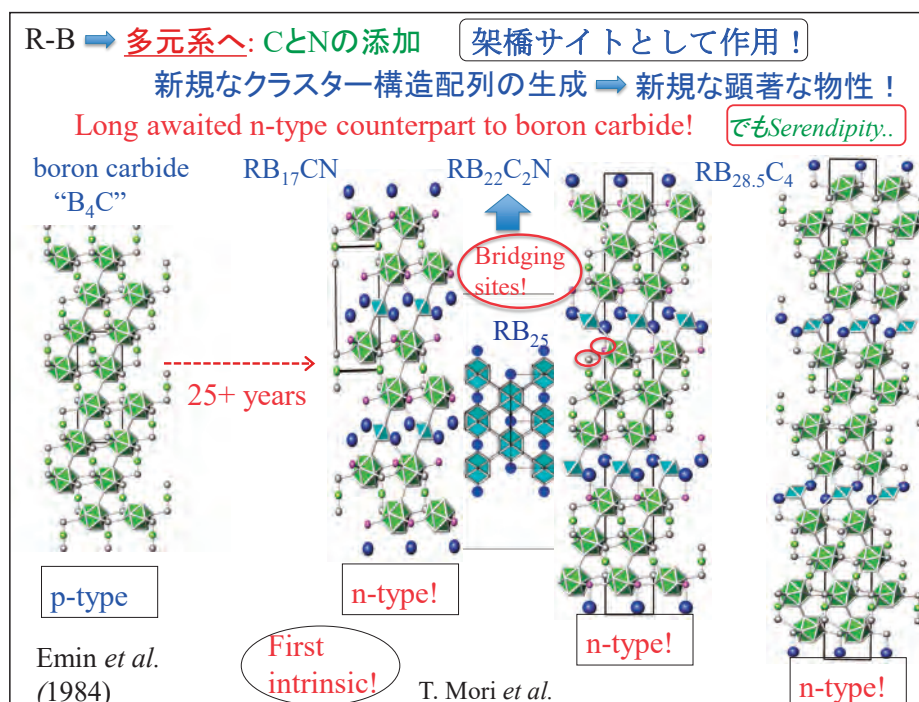


図 2-2-3 新規なクラスター構造配列の生成

高温用の熱電変換材料としては、ホウ素のクラスター化合物が昔から知られており、ソ連やアメリカでは軍事目的で大分前から研究されていた。図 2-2-3 の左側に示す炭化ホウ素（ボロンカーバイド、 B_4C ）は高温で良い材料であるが、これは p 型しかないという問題がある。炭素に比べてホウ素は電子が不足しているので、この構造では p 型の材料になる傾向があり n 型にはならない。こうした課題がある中で、この図に示す希土類のホウ化物に興味を持ち、物性を変えようとして電荷の違うものをドーピングした結果、炭素や窒素が架橋サイトとなってホウ素のクラスターをつなぎ、従来のものと結晶構造の違うものがシリーズとしてできた。また、これは偶然見つかったセレンディピティであるが、ゼーベック係数の大きな n 型のホッピング材料で、p 型 B_4C の初めてのカウンターパートとなった。これは、我々が熱電に貢献した初めての成果でもある。

実用化への一つ問題として、合成プロセスの困難さがあった。 B_4C 自体は一部実用化されていたので、n 型があればすぐ高温用の熱電素子に使えるだろうと思っていたが、実際は合成プロセスが難しかった。実はこれらの材料は、 B_4C と結晶構造がホモログスという近い関連性を持ち、 B_4C の不純物相が発生しやすいが、最初はわからなかった。ホウ素の多い（金属の少ない）化合物のところで B_4C の不純物が少し混ざっていたが、X 線ではなかなか見分けにくかった。このようなことから、最初は p 型になってしまったが、合成法を最適化して SEM で見ても B_4C 不純物がない場合には n 型になった。しかし、ゼーベック係数は高温でまだ少し相殺されており、 B_4C 不純物が完全には除去し切れていないことがわかった。このようにエネルギーの近い材料・構造をつくり分けることは難しく、合成プロセスが重要と言える。

熱電材料だけではなく、磁性材料でも同様なことが言える。ホウ素のクラスター (B_{12}) の配列を持つ希土類ホウ化物では、f 電子が希薄に局在している。金属の RKKY 相互作用がなく、磁気相互作用は弱いと考えられるが、このような材料においてはホウ素クラスターを介して磁気双極子相互作用の 10 倍程度強い磁気相互作用がある。このようなホウ素クラスターの構造を自在に制御したり予測したりできないだろうか。多元系化合物には、エネルギーが近いところに配列が異なる多様な構造があり、構造に伴う物性は魅力的である。しかし、このようにエネルギーが近いところにある複雑な系においては、計算により正確に予測・識別ができるか、また、合成プロセスとして、そのような材料をいかにしてつくり分けるのか、といった課題もある。

これまで述べたクラスターとは異なり、図 2-2-4 に示すように、有名な AlB_2 や MgB_2 超伝導体のようなネット状化合物もある。これらはホウ素が金属を挟んでグラフェンのような構造をとっている。結合の電子が足りないので、金属原子がホウ素に電子を与えて初めて安定化する構造である。単体のホウ素によるグラフィン構造の形成は難しいが、このような類似構造で金属の種類を変えると、均質な六角形ではなく、五角形や七角形が出てくる。これらをタイル状に敷き詰めるようにすると、様々な種類の構造ができる。おもしろい点として、このようなタイル状の化合物には、図 2-2-5 に示すような不思議な物性の特異性 (anomaly) が幾つかある。例えばジグザグのところに平行なものが混ざるように、ある模様にもう一つの模様が 1%、2% と混ざってしまうと、物性に大きな影響があると考えられる。例えば、見出された超伝導材料 (β -Yb AlB_4) にはサンプル依存性があるようだが、このような影響によるかもしれない。

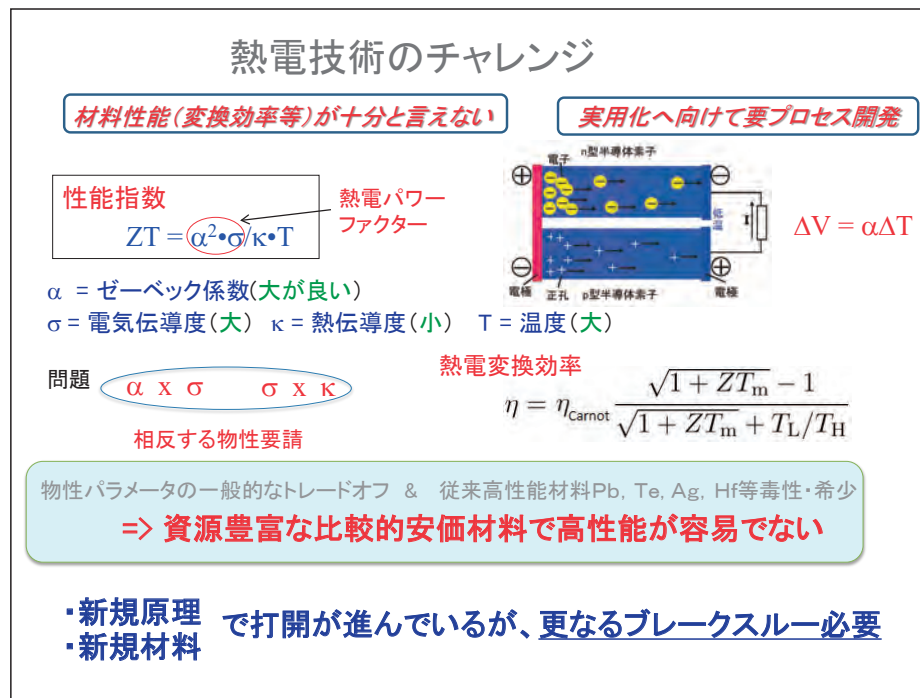


図 2-2-4 ネット状化合物 (2D [B]-net borides)

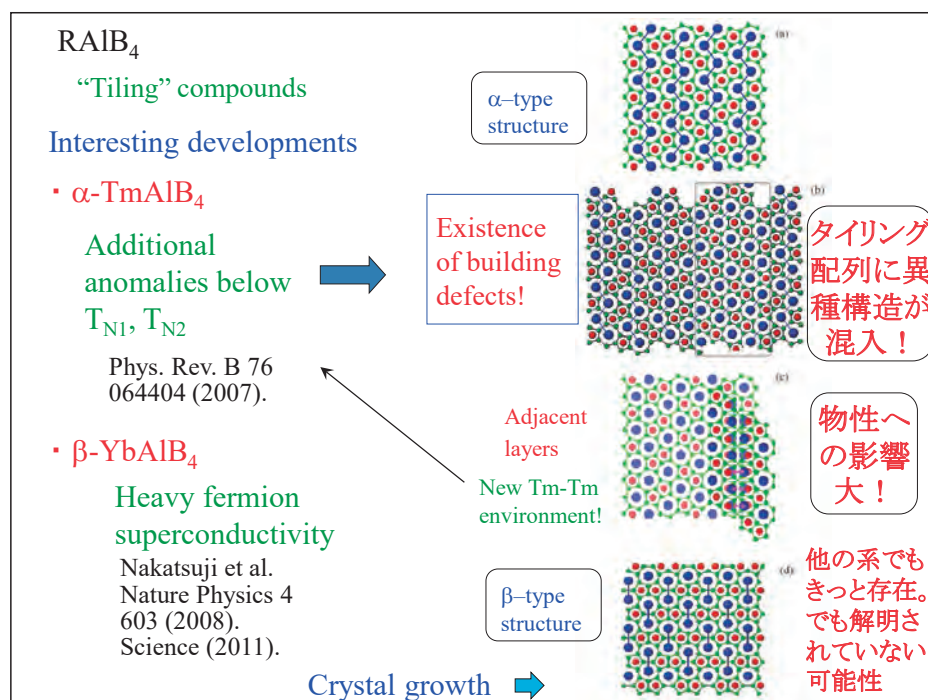


図 2-2-5 タイル状化合物における物性の特異性

エネルギーが非常に近い構造の欠陥が入りやすい状況でも、急速に冷却することでこのような欠陥を無くすことができた。この意味では、欠陥の制御に合成条件が重要である。また、エネルギー的に似た構造を少し入れ込むような合成プロセスの工夫により、熱伝導率や磁性、超伝導などの制御も可能と思われる。さらに、その物性がなぜ現れるのかなどの解明はできておらず、これも含めて構造のつくり分けが課題である。

熱電性能向上の新原理について紹介する。熱電特性において重要な「熱を流さずに電気を通す」ということに対し、ナノ構造下でフォノンの平均自由工程に近いところで選択的にフォノンを散乱することで、高性能化が得られた。しかし、ゼーベック係数と電気伝導のトレードオフをどうするかも非常に重要な問題である。そこに磁性を入れることをCREST「微小エネルギー」でやっている。これはマグノン依存の現象ではなく、磁気相互作用の導入である。その発端となったのは、図 2-2-6 に示すようにカルコパイライトでキャリアドーピング（電子のドーピング）をすると、磁気相互作用で熱電特性（パワーファクター）がかなり向上（ $\sim 1\text{mW/K}^2\text{m}$ ）していることがあった。豊富な資源の材料や軽元素材料が使えることもかなり興味深い。さらに、非磁性のものに磁性イオンを入れると、キャリアと磁気モーメントがカップリングした場合、ゼーベック係数と電気伝導度を合わせた熱電パワーファクターが従来よりも大きくなることがあった。

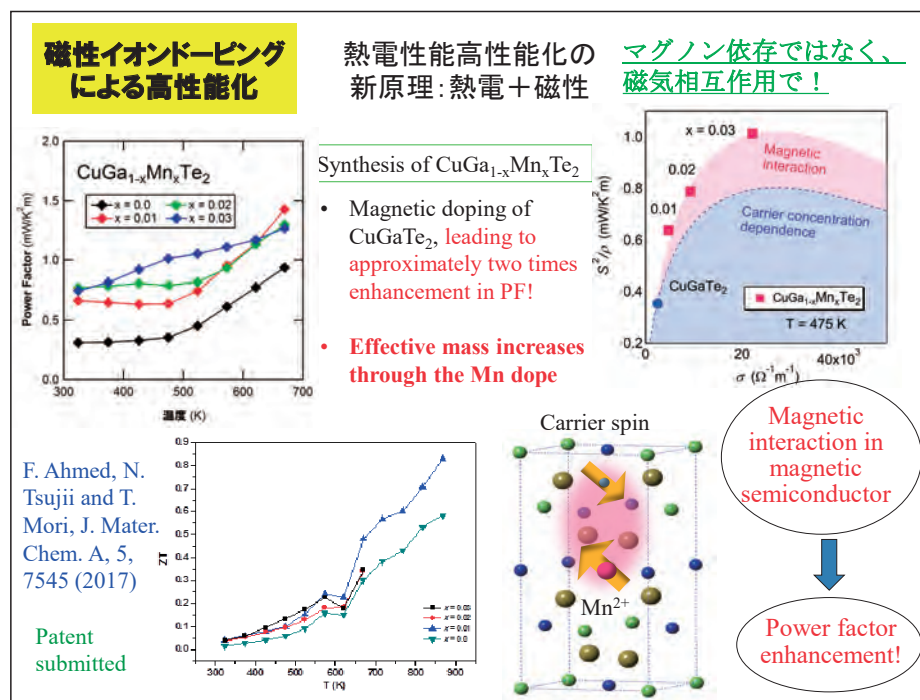


図 2-2-6 熱電性能高性能化の新原理

以上の磁気相互作用の知見とは異なるもう一つの磁性関連の効果として、スピン揺らぎによる熱電特性の増大を、ホイスラー合金系などの磁性材料系をかなり調べた結果、ゼーベック係数が増大され、理論的に予言されていたことを、実際に実験的に観測した。こうした材料は、薄膜にして熱伝導を下げ、性能指数を上げるという単純な着想から始めたものであるが、共同研究者が関連材料を作製し外場を加えた結果、構造が変調して今までにない構造のものが得られた。本来取り得なかった構造をとったおかげで、状態密度がフェルミ面において非常に急峻な構造を取り、その結果、パワーファクターと性能指数が従来のチャンピオンである Bi_2Te_3 を大きく超えるという、ある意味でゲームチェンジングの超高性能特性が得られた。

最後に考えていることをまとめる。我々は、よさそうな磁性のところを深掘りし、そこ

に外場を入れたことで派生した顕著な成果を得たが、これもセレンディピティに近いところがある。特に外場を入れるには様々な方法があるので、予測や設計でできるか難しいところがある。構造というのは物性に直結しているので、理論的に有用な構造を簡単に予測できないかと思う。紹介した複雑な多元系化合物や、例えば正 20 面体が入っている構造などでは自然と単位胞が大きくなり、結晶なのにアモルファスのように熱伝導率が低下し、乱れを含めてゼーベック係数と電気伝導率をチューニングができるなど興味深いものもある。また、クラスターや層状化合物の紹介をしたが、かご状構造をもつものでは、エネルギー的にかなり近いクラスレートの化合物においても、熱伝導率に非常に大きな振る舞いの差があり、これらを設計できないかと思う。これまでおもしろそうなところを掘ってセレンディピティで新たな材料が見つかったというが、これを設計に持っていくために、計算やプロセスで力を貸して欲しい。

【質疑応答】

Q：今回の紹介の中に幾つかの材料が出てきており、周辺を掘ることでのセレンディピティ的な発見があったと思うが、最初にどうやって材料を決めたのか。例えば、カルコパイライトを使っていると思うが、どうしてそのような材料に行き着いたのか。

A：ホウ化物に関しては、高温で使える材料として酸化物、窒化物、ホウ化物があるが、酸化物はかなり研究されており、ホウ化物は物性に少し奇怪なところがあって興味深く、また、第三、第四の元素として炭素、窒素を入れたら構造が変わったということで、研究がつながっていった。カルコパイライトに関しては、磁性と熱電を組み合わせられないかということで、磁性材料として有名なこの系を選んだ。もう一つの視点としては、資源豊富なものというのものもある。ある意味では直感によっており、古典的な手法である。

C：材料系を決めるところに人間の知恵が働いており、そこが大事と思う。

Q：重要なポイントとして、準安定の構造が大気中や、我々の使う環境の下で扱えるところにある。これはどの分野でも重要だと思う。最後に紹介された準安定な材料はどんな方法で、また何が起こって安定化できたのか。

A：これに関しては、外部の共同研究者が主に行い、まだ論文にもなっていないので、詳細は言えないが、狙ってできたわけではなく偶然にできたものである。非常に良い物性が出ていたので、多様な空間があると感じており、設計できないかと思っている。

Q：準安定なところを使い込もうとすると、つくり分けが大変重要というのはそのとおりだが、逆にエネルギー障壁をうまく設計できないかと思う。もちろん計算できるが、理論計算ではグラウンドステートだけでなくその上に様々な条件が重なってくる可能性があるのでは結構大変である。実験的に障壁を設計していくということは可能か。化学の場合はできるようであるが、無機の固体でもできるのか。

A：我々もそれは難しいと思う。

C：実験的にバリアの高さを高くすることについては、例えばエピタキシャル技術であれば、エピタキシャル構造により他の構造に転換するためのバリアを高くすることができる。また、何か構造をピン留めするセンターを入れるといったこともある。つまり、プロセスの段階でポテンシャルを高くするということで、工学的な面ではいろいろ過去にもあると思う。

- Q：ホウ素系の材料では、エネルギー的に非常に近い構造が多くあると思う。そうすると、たとえつくり込めても、でき上がった構造と他の構造とのエネルギー差が小さい可能性があり、他の構造に変わってしまう可能性があるのではないか。
- A：手が回っていないため、そのようなことを調べる実験はやっていない。もっと効率良く実験ができれば、これらを調べる実験ができると思う。
- Q：理論で求めようとする、その中間状態のところで考えられる構造を想定し、その自由エネルギーを計算するようなことをするのか。理論では何かできないのか。
- C：以前にボロンカーバイド系をやったことがあるが、様々な相が出て多相になる。エネルギー差はほとんどない。ただ、その障壁を計算しようすると、簡単なグランドステートであれば良いが、ややこしいものだとな上の励起状態がひっかかってくる可能性があり、何が起きるかを全部計算しないといけないので、結構大変である。
- Q：以前に、大きなユニットセルでないとだめということを聞いたが、これはなぜか。また、大きなユニットセルで、全体として対称性が良ければバンドの折り返しによりゼーベック係数が大きくなるということも聞いたが、これは正しいか。
- A：大きなユニットセルに関しては、Glen Slackが見つけたものである。ユニットセルが大きくても結晶的なものは良い電気伝導を持つことができるが、熱に関しては、ユニットセルが大きいと原子数も多くなり、フォノンが高い頻度で散乱されて熱伝導率が低くなるためである。熱電材料に限ったことではないかもしれないが、一つの指導原理ではある。また、対称性の良いものについてもその通りである。我々の戦略としては、複雑なホウ素化合物は高温用の熱電材料として開発し、室温近傍の熱電材料としては電気伝導が良く、ゼーベック係数に有利な対称性が良くものを考えており、室温近傍のものでは必ずしも大きなユニットセルでなくてもよいと考えている。

2.3 原子価制御と物質設計 - 異常原子価準安定物質の相転移による機能特性発現 -

島川 祐一（京都大学）

研究対象は主に遷移金属酸化物で、特に遷移金属酸化物の原子価を制御することで生じる物性変化に注目している。現在、世の中では機能性材料として電池、誘電体、磁石などに多くの遷移金属酸化物が使われている。多くの遷移金属酸化物はイオン結晶であり、イオンの組み合わせることにより新しい材料を設計することができる。

酸化物中の遷移金属の典型的なイオン価数は高校の教科書にも記載されているが、実は少し変わったイオン価数も報告されており、異常原子価と呼ばれている。例えば、鉄イオンは Fe_2O_3 や Fe_3O_4 などで見られるように、2 価や 3 価が一般的であるが、4 価、5 価、6 価の鉄イオンも知られている。そのような異常原子価状態の遷移金属イオンを含んだ物質は通常の手法では作製できず、これまでに報告された物質例も少ないため、その物性はあまり調べられていない。こういった中にはまだまだ興味深い物質があるのではないか、また特異な電子状態から新しい物性が発現するのではないかと、という興味から研究している。

まず、異常原子価イオンの電子状態を見てみる。図 2-3-1 に示すように、 LaMnO_3 のマンガンイオンは典型的な価数状態の 3 価であり、d 電子が 4 つある。 e_g 軌道に電子が 1 個あるので、ヤーンテラーひずみを起こすことが知られている。一方、同じように d 軌道に 4 つの電子を持つ 4 価の鉄イオンが SrFeO_3 中で安定化されるが、この場合には、強い軌道の混成により実効的には深い d 軌道に 5 つの電子が入り、酸素側にホールができるという状況になる。これをリガンドホールと呼んでいる。このため、同じ d^4 という電子配置でも、その物性がかなり異なることが予想される。

このような異常原子価状態の遷移金属を含んだ物質は、準安定、非平衡状態の物質として作製される。我々が注目しているのは高圧合成であり、遷移金属酸化物も高圧といった

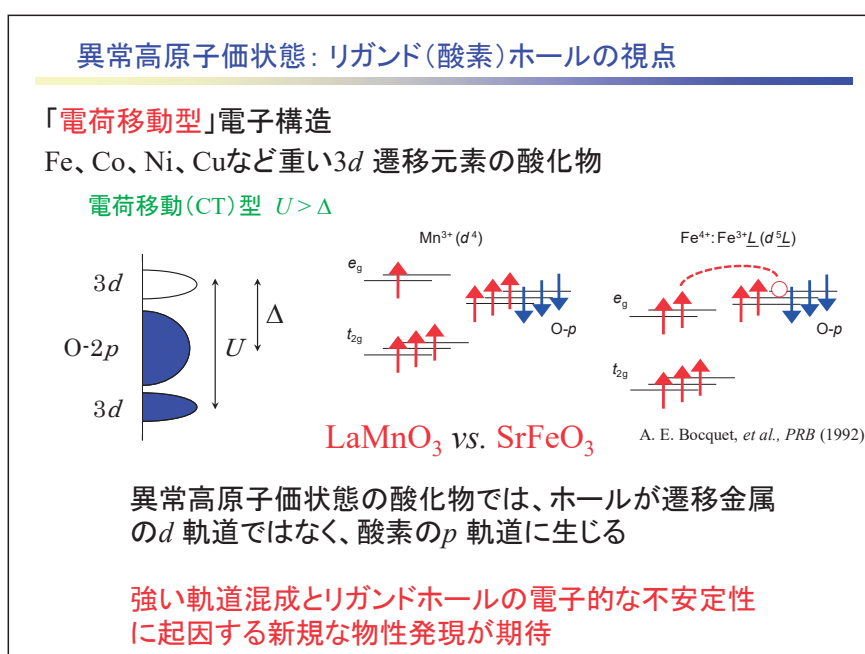


図 2-3-1 異常高原子価状態

非平衡の条件を使うことで、異常高原子価状態のイオンを含んだ物質を作ることができる。さらに、このような電子的な不安定性を抱えた物質は、最終的には安定状態に落ち着こうとする相転移が起こることも多く、これを利用すると興味深い物性変化を示す物質が創製できると考えている。

その一つの例を鉄イオンで示す。我々は長い間、異常高原子価状態の鉄イオンを含んだ酸化物を研究してきた。例えば $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は室温で 4 価の鉄イオンを含んでいるが、低温にすると 3 価と 5 価というように電荷不均化による転移を起こす。電荷が分かれると、それによって結晶構造の変化も起こり、磁性、電気伝導性も変化する。すなわち電子状態が変わることにより、磁気特性も電気特性も構造も変わるということが起こる。

一方、この物質の Ca^{2+} を La^{3+} に置換し、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を作製すると、電子が鉄イオンにドーピングされて、異常高原子価数 $3.75+$ となる。このような物質は高压法により合成され、イオン結晶として表すと $\text{La}^{3+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3.75+}_4\text{O}_{12}$ となるが、異常高原子価数状態の鉄イオンは低温にするとやはり相転移を引き起こす。転移後の物質はイオン結晶として書くと $\text{La}^{3+}\text{Cu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{12}$ となり、鉄イオンの価数も銅イオンの価数も変化したサイト間電荷移動が起こる。この相転移においても構造、電気伝導性、磁性などの物性が劇的に変わるのである。特に、このサイト間電荷移動で起こる磁気転移は変わっている。転移温度以下では、銅が非磁性の Cu^{3+} となるため、 Fe^{3+} のイオンのスピンの超交換相互作用により並んだ反強磁性体となる。しかしながら、中性子回折による磁気構造解析からブリルアン関数に従う Fe^{3+} スピン間の磁気的な相互作用だけを考えると、磁気転移はもっと高いことが示される。つまり、サイト間電荷移動により「磁性が突然現れる」ようなことが起こっている。

このサイト間電荷移動転移で起こるもう一つの重要な変化が構造変化であり、温度が上がるに従い体積が小さくなる負の熱膨張を示す。つまり、負の熱膨張を示す温度で磁性や電気伝導性も大きく変化するので、磁場や電流により負の熱膨張を制御するという今までにはない応用が生まれてくる可能性がある。これまでの材料研究や物性研究ではあまり考えられなかった特性を結びつけることも重要ではないかと思っている。特に異常高原子価状態という珍しい準安定な状態を使うことで、まだまだ新しい物性や物性相関、さらには新奇な応用が見出されることを期待している。

この電荷不均化とサイト間電荷移動という異なる相転移を電子状態から見ると興味深い。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は室温付近では異常高原子価 Fe イオンのリガンドホールが遍歴している。ところが、低温になって電子（リガンドホール）の運動エネルギーが下がってくると局在化が起こる。このとき、リガンドホールが 1 つおきの Fe サイトに局在すると電荷不均化が起こる。一方、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では同様の遍歴的なリガンドホールが銅サイトで局在する。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で見られた電荷不均化と電荷移動はイオン結晶の変化で見ると一見全く異なる現象であるが、電子状態の変化で見ると非常によく似ていて、エネルギー的にもほとんど差がないものであることがわかる。

さて、このような異常高原子価のイオンを含んだ物質や負の熱膨張特性を示す材料を設計できるのかという点について考える。ここでは、シンプルにイオン結晶としての構造から考えてみたい。遷移金属酸化物をイオン結晶としてみると、酸素やアルカリ土類金属といった比較的大きなイオンのすき間に小さな遷移金属カチオンが入る。これは、イオン結合を基に、イオン半径をもつ剛体球モデルで結晶格子を考えることになる。この中で、「どのような元素の組み合わせで最適な構造をつくれるか」という観点から、結晶構造の安定

性を予測することができる。例えばペロブスカイト構造では、遷移金属イオンと酸素イオンで構成される八面体をひずませたり、回転させて、アルカリ土類金属イオンの入るすき間を調整し、各構成元素のイオン間のイオン結合がイオン半径から想定されるものと最も近くなる物質を探すのである。このような物質探索を可能にするのが図 2-3-2 に示す構造安定化予測プログラムである。このプログラムでは、「遷移金属酸化物の全ての構成元素イオンがそのイオン半径で結合を作った時に最適な構造を探す」ことをする。

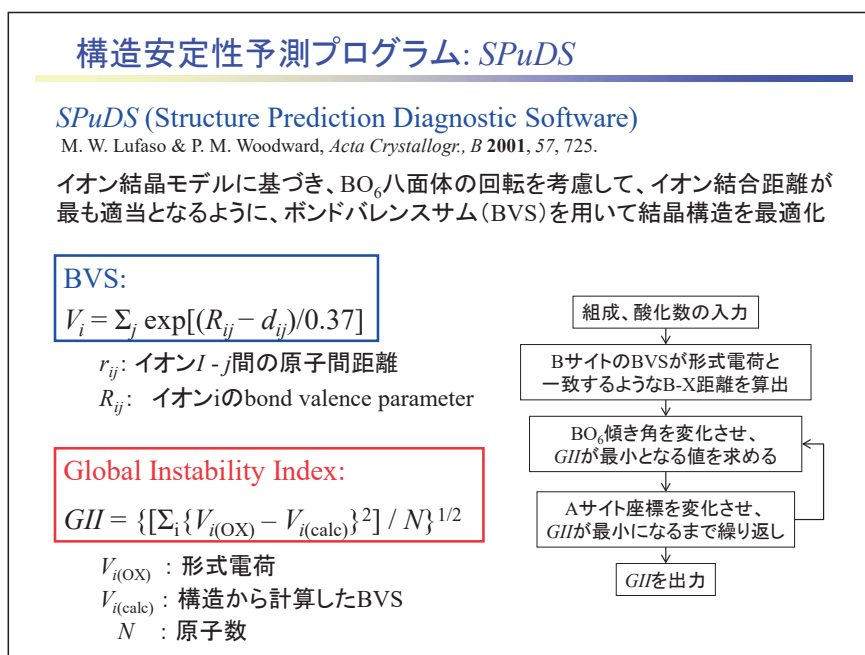


図 2-3-2 構造安定化予測プログラム

この方法は古典的ではあるが、膨大な化合物の結晶構造から得られるイオン半径という抽出パラメータを基に物質設計するという意味ではマテリアルズインフォマティクスともいえる。実際、ペロブスカイト構造チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) では、2 価のストロンチウムイオンと 4 価のチタンイオンと-2 価の酸素イオンを入力すると、ものの 1 秒もしないうちに立方晶の結晶構造が出てくる。一方、同じペロブスカイト型構造でもチタン酸カルシウム (CaTiO_3) では、2 価のカルシウムイオンが小さすぎるので、 TiO_6 の八面体をひずませて結晶を作ることがわかる。A サイトが秩序化したペロブスカイト構造酸化物では、安定と予測される $\text{YMn}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ は実際に物質を合成できるが、やや不安定と計算される $\text{LaMn}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ は合成することができなかった。このように構造安定性を第一歩として簡単な計算による物質の取捨選択をすることで合成実験の負荷を軽減することができる。

さらに、異常高原子価を含んだ準安定な物質で見つかった負の熱膨張特性が実際にこの構造安定性プログラムで予測できることを示す。イオン結晶で $\text{La}^{3+}\text{Cu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{12}$ と $\text{La}^{3+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3.75+}_4\text{O}_{12}$ との構造安定性を比較した結果を、図 2-3-3 の左下の図 (縦軸: 単位胞の体積、横軸: 温度) に示している。この 2 つのラインは決して交わらないため、構造不安定性から相転移が起こるのではなく、電子的な不安定性が原因で相転移が起こっていることがわかる。この電子的変化によるサイト間電荷移動が起こった場合の体積変化を

計算してみると、実際に測定される負の熱膨張とよく一致している。もう少し詳しく見ると、体積変化は Fe と Cu のイオン半径が変化することに伴う結合長と結合角の変化からきているということもわかる。このように、負の熱膨張は、構成イオンの価数変化によるサイズ効果により結晶の体積が変化したものであると理解することができる。逆に、このようなシンプルなイオンモデルによる構造から負の熱膨張を予測（設計）することが可能ともいえるのである。

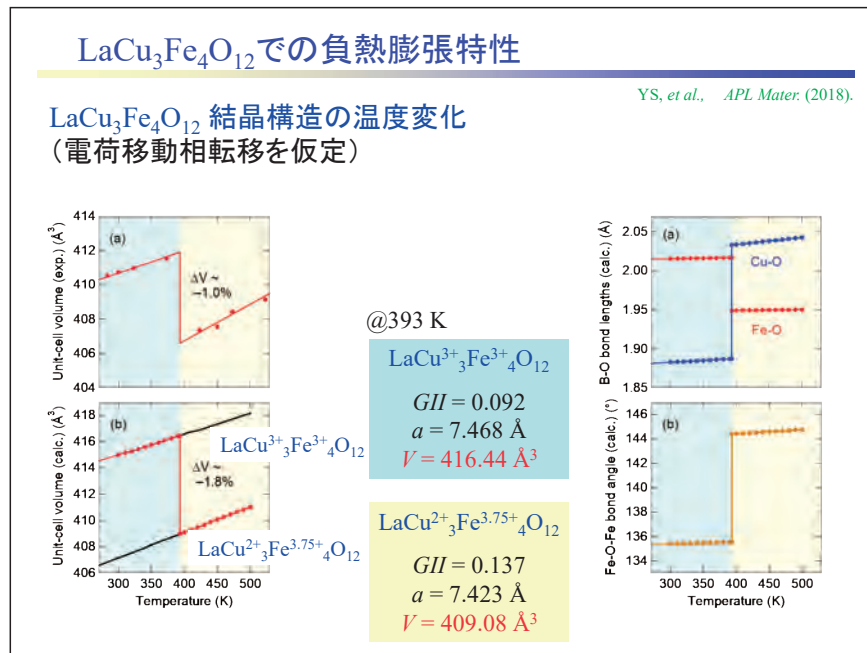


図 2-3-3 La³⁺Cu³⁺₃Fe³⁺₄O₁₂ での負熱膨張特性

遷移金属酸化物にはまだまだ未知の構造物質や新しい機能特性が発現する可能性があると思っている。特に、電子やスピンや格子など多岐にわたる物性では相転移に伴い新たな特性が出現する可能性がある。我々がキーとなると考えているのは原子価であり、さまざまな原子価状態を可能とする構造である。特に、今までに未だ十分に研究されていない準安定な物質を作製することは重要であると考えている。そのための幾つかの手法があり、我々が注目しているのは高圧合成や薄膜作製である。実際に、高圧安定相を基板からのひずみを利用したエピタキシャル薄膜として作製できる例もある。このような準安定な物質の作成は難しい点もあるが、最近では in-situ の構造変化を見ながら、新しい物質合成を試したりもしている。

最近ではマテリアルズインフォマティクスにより新規な機能性材料を予測することも行われている。しかしながら、異常原子価状態のイオンを含むような物質は、今までに報告された物質例も少なく、基礎となるデータも少ない。インフォマティクスの基となるデータベースを構築する点からも、我々は新しい物質合成の可能性を実験的に進めていく必要があると思っている。

【質疑応答】

Q：鉄の 3.75 価と 4 価、それはどちらも準安定な状態の物質か。

A：どちらも準安定な物質である。3.75 価は混合原子価状態であり、実際の物質は電気伝導性があるので、非常に速いスピードで電子が 3 価と 4 価の間でホッピングしている。温度を下げるとサイト間電荷移動が起こり、鉄は 3 価になる。

Q：マテリアルインフォマティクスを使って、誰かが異常原子価の物質を探そうと いう試みはあるのか。

A：そのような試みをしてほしいと思っているが、やる人がいない。異常原子価に関するデータが少ないこともあり、一般的な価数状態のイオンを含んだ物質の場合より洗練されたシステムに発展させる必要がある。

構造安定化予測プログラムは、安定な結晶構造が比較的簡単に予測できるので、このデータを第一原理計算プログラムへ流し込むことができる。そうすれば、物性について少なくとも金属になるか否か、磁性が発現するか否か、という予想ができる。このようなことを研究する人がいて欲しいとは常々思っている。

Q：非常に興味深いのは高压合成で、温度に対する相図はあるが、圧力に対しては存在しない。マテリアルインフォマティクスを活用し、圧力に対しての相図を作ることはどうか。

A：高压合成は、時間とコストがかかる実験なので、圧力が 1 軸増えるだけで手間がかなりかかる。マテリアルインフォマティクスを活用して相図ができるとありがたいが、基になるデータがまだ少ない。圧力依存性について、ロボット実験でデータが増やせればどんなにか嬉しい。また、合成における圧力依存性もわかっていない部分が多くある。その意味では、in-situ 測定技術はかなり有力技術になってきている。つまり、毎回試料を取り出して構造を調べなくても、in-situ 測定で圧力を変化させながら構造変化を見ていけば、新しい安定相に関する情報も得られるかもしれないという期待は持っている。

C：合成した試料を取り出すときには圧力は解放されている。だから、圧力下で合成したものが全て取り出せるかどうかはわからない

Q：異常原子価を安定化するには特殊なプロセスが要るかと思うが、普通のプロセスでできるような酸化数から安定化できれば応用範囲が広がると思う。汎用的なプロセスで異常原子価の材料を設計していく、探索していくというような可能性はあるか。

A：異常高原子価状態を安定化させる例として高压合成を話したが、例えばオゾンはかなり強力な酸化剤なので、これを使って鉄の 4 価を安定化することができる。また異常低原子価状態はカルシウムハイドライドのような強い還元剤を用いることで得られる例がいくつかできている。さらに、薄膜を使い構造をひずませることで、異常な原子価状態が安定化できることもある。

2.4 マテリアルズインフォマティクスでできること

伊藤 聡（物質・材料研究機構）

本日は「マテリアルズインフォマティクス」というタイトルで発表する。一般にデータというものには2種類あり、既に蓄積されているデータとこれから新しく産み出していくデータである。前者はオープンなデータベースとして存在しているものだけではなく、企業や大学の研究室レベルでプライベートなデータベースとして蓄積されていると思われる。後者に関しては、今後は計測やプロセスも含めて蓄積していく必要があると感じている。

マテリアルズインフォマティクスがバイオインフォマティクスと決定的に違う点は、既に基礎方程式がわかっていることである。その基礎方程式に従って、計算で網羅的にデータを作ることができ、構造と機能を結びつけることが可能になる。今はバーチャルスクリーニングという形で絨毯爆撃的な手法がメインであるが、それでも実験で取得するよりも効率よく大量のデータが集められる。そのときにどういう記述子を選択するのか、どういう探索空間を指定するのが重要になる。

最も基本的な記述子としては結晶構造や固体物理で言えば電荷分布などがある。密度汎関数法では、基底状態の物性はすべてそれらの記述子から出てくるはずである。ただ、それだけでは構造と機能が直接結びつかないため、もう少しいろいろと記述子を考える必要がある。

マテリアルズインフォマティクスでできることをざっくりとまとめるとすると、「関係性を見出す」「最適解を見出す」の2つであろう。1つ目は相関解析や因果推論という言い方もでき、現象を理解できるような記述子を選択できていれば因果推論も可能になる。理解できない場合もあるが、それについては後述する。また、最適解を探すというのは、先ほどの一杉先生のご発表にもあったような実験のプロセスをなるべく早くする、というのが例になる（図2-4-1）。

これからマテリアルズインフォマティクスの事例をいくつか紹介する。一つ目は記述子に関連して、遷移金属合金の生成エネルギーを考える。基本的には電荷分布がわかれば生成エネルギーも理解できるが、ここではもう少し簡単な記述子はないのかについて考える。化学の専門家にはなじみがあるが、70年以上前にライアン・ポーリングが各元素に電気陰性度というものを割り振ることで、その差で2原子分子の生成エンタルピーを見積もることができることを発見した。つまり、電気陰性度を使って回帰解析を行ったわけである。この考え方を固体に適用しようとするれば、ある原子とその周りにある原子の電子配置を記述子として選ぶことが素直なやり方であろう。つまり、例えば亜鉛の周りにアルミニウムがあるときには、亜鉛とアルミニウムの電子配置を考え、s軌道やp軌道に入っている電子の数をマトリックス形式で表現する。これを記述子とすると、非常に綺麗に理解することができる。このことは物理の観点から見ると当たり前の話で、合金の電子構造はタイトバインディングモデルで概略的なことは理解できるため、こうした局所的な記述子で生成エネルギーを近似することができるということを意味している。

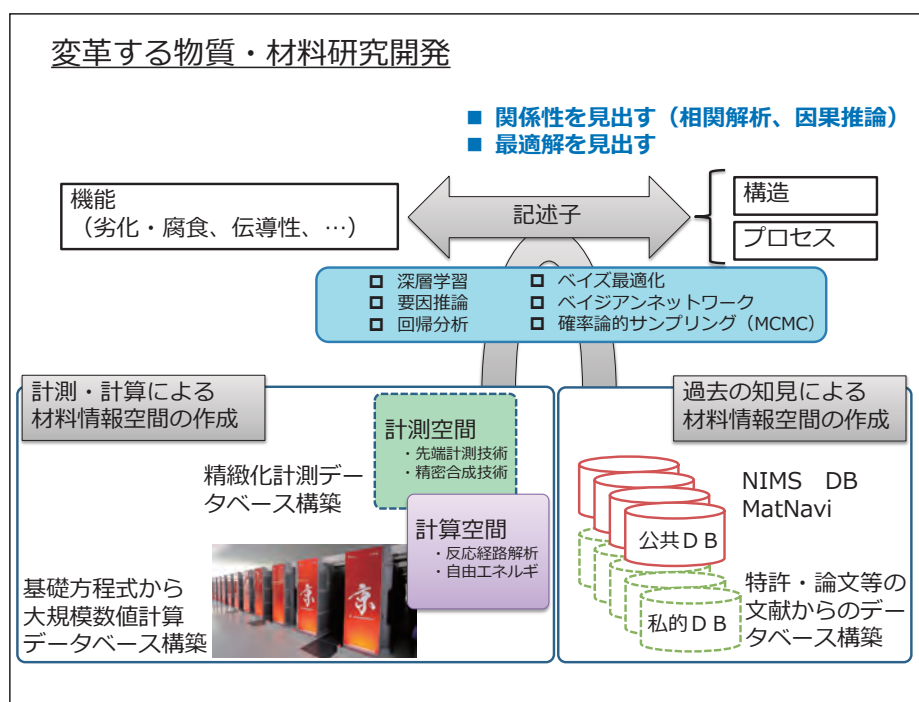


図 2-4-1 マテリアルズインフォマティクスの全体像

もう一つの事例はリチウムイオン電池の固体電解質についてである。固体電解質の中ではリチウムイオンだけ動いてほしいため、リチウムイオンのマイグレーションエネルギーは小さい方がよい。図 2-4-2 にあるような Tavorite や Olivine などの構造でのマイグレーションエネルギーを計算しようとするすると計算時間が膨大になってしまう。そこで 60 種類のケースを準備して、DFT 計算からリチウムイオンのマイグレーションエネルギーを計算し、そのうちの 48 種類に関してニューラルネットで学習させる。学習されたものが赤の結果である。得られたニューラルネットを使って残りの 12 種類のケースを検証用を使うことで、正しく学習したかどうかを判断できる。次に学習済みのニューラルネットを使って、様々な元素の置換効果を見ながらどういう元素であればマイグレーションエネルギーが最も低くなるかの推定も可能になる。ただし、様々なデータをニューラルネットに入れているため、どういう要素が一番効いているのかまではわからない。

そこを知りたいということなのであれば記述子を削減する方法もあり、LASSO (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) や PCA (Principal Component Analysis) といった方法を用いれば寄与の大きな因子を見出すことも可能である。

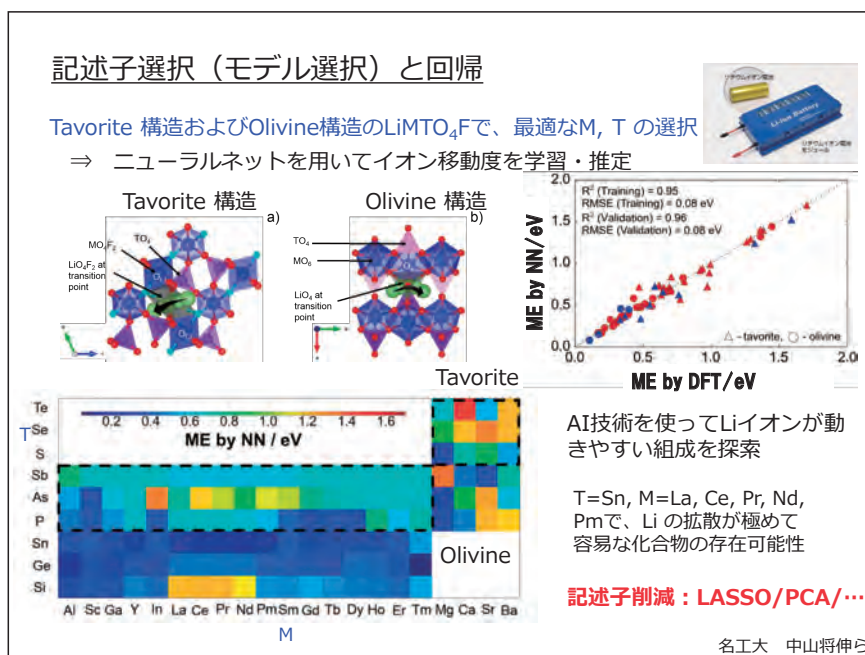


図 2-4-2 記述子と回帰解析（例：リチウムイオン電池の固体電解質）

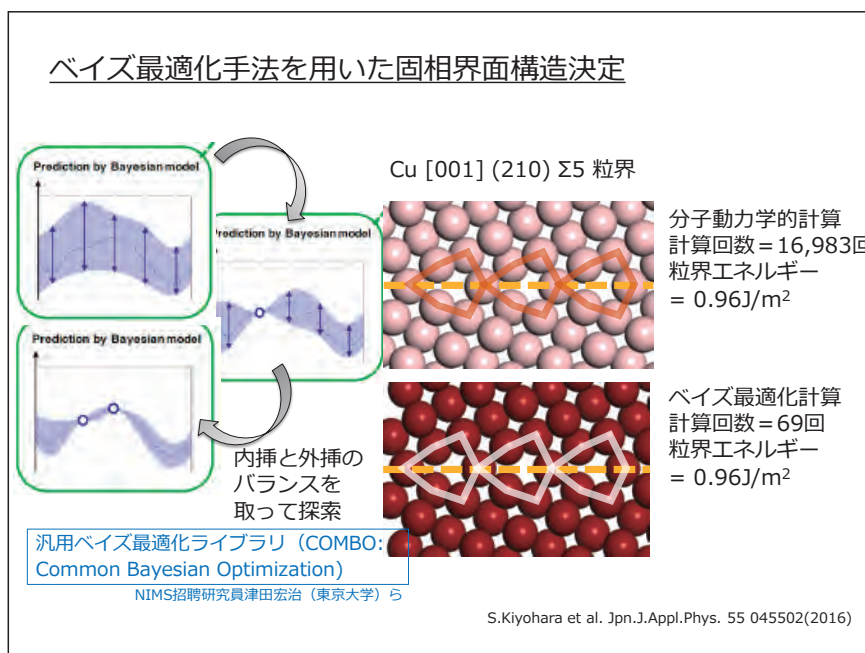


図 2-4-3 ベイズ最適化を用いた界面構造の決定

次に最適化の例としてベイズ最適化に関する最近の成果についてお話する。ベイズ最適化とは尤もらしい可能性があるところをサンプリングして最適解を得る手法である。これも先ほどの一杉先生のご発表にもあったように、次にどういう実験をすればいいのかを決めるときにも利用できる。ここでは、計算そのものにベイズ最適化が使えるという話をする。

界面構造について考えると、当然界面においては格子緩和が起こって原子構造は安定化する。これは分子動力学で計算可能であるが、この系ではおよそ 1 万 7000 回の計算繰り

返しが必要であった。そこにベイズ最適化を導入して最適な界面構造を予測しながら計算すると 69 回で収束する。このような繰り返しの計算や電子構造計算のような非常に時間がかかる計算に関してはベイズ最適化を用いることで非常に高速な計算が可能になるということである（図 2-4-3）。

もう一つベイズ最適化の例として、熱特性設計についてご紹介する。Si と Ge の混晶のナノワイヤーの熱伝導率が良くなる原子構造が知りたいというときに、もちろん、フォノンの伝導度を直接計算しながら構造を決めていけばよく、計算はできるにはできるが、膨大な時間がかかってしまう。そこで最初に 10 種類くらいの構造でまず熱伝導度の第一原理計算をする。次にどういう構造にすればいいかをベイズ最適化を用いて予測する。例えば 100 原子からなるナノワイヤー構造を考えよう。この場合、原子座標は 3 次元であるから、300 次元の空間の中で熱伝導特性を示す点が分布していることになる。その分布をもとに尤もらしいところをサンプリングすることで、すなわちベイズ最適化を用いることで全探索の 1 割くらいのサンプリングで最適解が得られることがわかった。先ほどの実験回数を減らすという話にも通じる結果である。

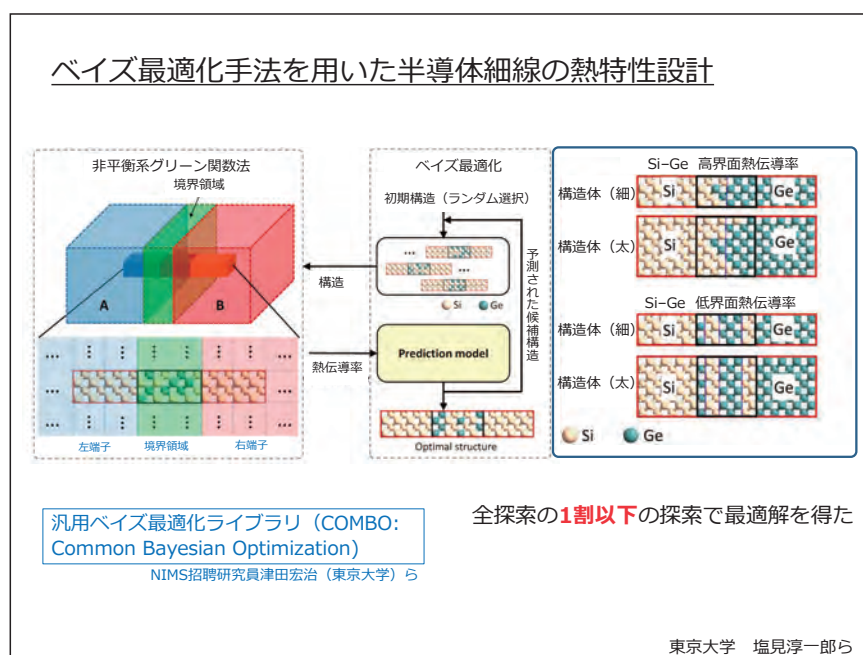


図 2-4-4 ベイズ最適化を用いた熱特性設計

次に機械学習による高熱伝導性ポリマー開発の話をする。熱伝導率の高いポリマーを作るには、分子構造を機械が認識できるように文字列化しないといけない。またポリマーの場合には熱伝導率はあまり測定されていないが、ガラス転移温度はたくさん測定されている。そこでまずはガラス転移温度と構造の関係を機械学習させることで学習モデルを作る。この学習モデルをもとにデータ数の少ない熱伝導率のデータを追加学習させる。このような方法を転移学習と呼ぶが、たくさんあるデータセットでまず学習させて、そこで得られた学習モデルに対して別のデータセットで追加学習させることで、もともとデータ数の少なかった熱伝導率と構造との間の学習モデルをつくることができるという機械学習法であ

る。このことは人が全然知識のないところは勉強してもなかなか覚えられないが、事前にある程度知っているところを勉強してから他のところを勉強すると頭に入りやすい、ということに似ている。

このようにして得られた学習モデルにバイズの反転定理を適用すると、熱伝導率の高い分子構造がどういうものかということを経験的に発生させることが可能になる。実用上、熱伝導率が高いポリマーは放熱コーティングとして使われることが想定されるため、塗布性があるものがほしい。塗布性のある高分子の典型例は液晶分子である。液晶分子に関しては既に液晶ガイドブックというものが存在し、液晶分子の骨格構造に関する多くのデータがある。それらをすべて文字列として記述子化することで液晶分子らしさというフィルタリングをかけることができる。これによって、1000種類くらいの候補に絞ることができる。次に実際に作れるかという観点で、合成しやすさというフィルタリングをかける。このフィルターに関しては、有機化学のルールベースを使えばある程度可能ではあるが、今回の研究では有機化学の専門家が合成できそうかどうかを判断した。結果的に選ばれた3種類に関しては実際に合成もでき、しかも収率97%という高収率でもあった。しかしながら、残念なことに世界最高の熱伝導率を示すまでには至らなかった。ただ、最高値ではないもののポリマーとしては非常に高い値を示すため、あとは最適化・チューニングするだけなので、機械学習によって要求特性を示す分子を作るための道筋は示せたのではないかと考えている（図2-4-5）。

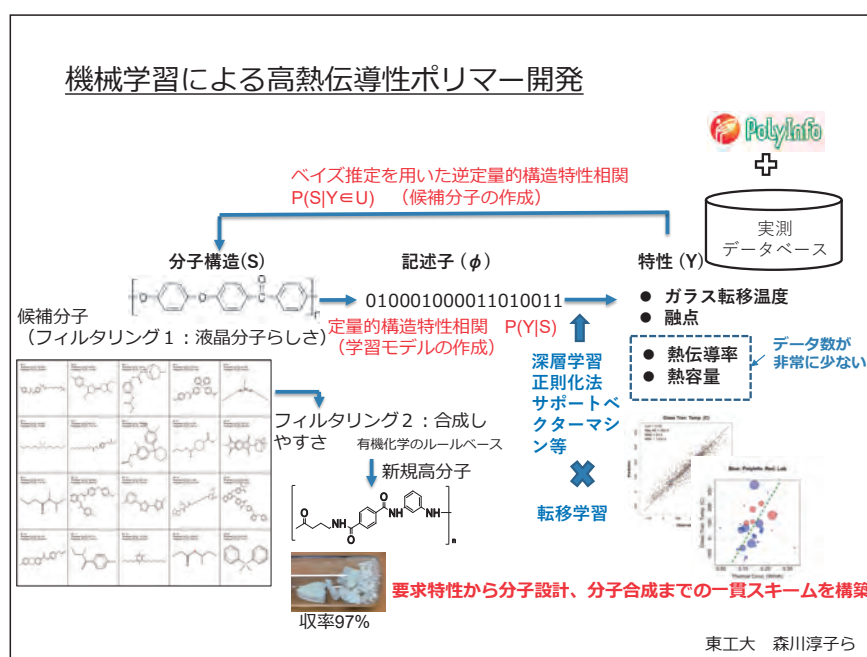


図 2-4-5 機械学習による高熱伝導性ポリマー開発

化学反応に関しては、AI化学というキーワードを最近よく耳にする。化学反応データベースというものがあるが、Reaxysというデータベースが有名である。このReaxysにはこういう分子とこういう分子を使ったらこういう反応になりました、ということがたくさん掲載されている。このそれぞれの分子を先ほどのように文字列化すると、この文字列とこの文字列を足したらこういう文字列になりました、と化学反応を定義することができ

る。実はこれは機械翻訳とほぼ同じことであり、Google の seq2seq という機械翻訳ソフトを用いれば化学反応の推定も可能になる、という論文も出ている。

また、アルファ碁のアルゴリズムを化学反応に適用しようとしている研究もあり、AlphaChem というプロジェクトも始まっている。

他にも DeepChem (化学で使うような学習モデルのライブラリー、バイオロジーも含む)、プリファードネットワークスの Chainer Chemistry (バイオロジーと化学に関する機械学習ライブラリー)、XenonPy などのプロジェクトも動いている。

マテリアルズインフォマティクスにおける課題について述べる。1つはスモールデータセットの問題である。機械学習の専門家からはデータは多ければ多いほど良いとよく言われるが、材料の世界はまだまだデータが少ない。しかしながら機械学習的にデータを作ることにはできる。例えばある分子の電荷分布は1つしかないが、画像として扱う場合には分子を回転させることで三次元的にデータをとって疑似的にデータを増やすことも可能である。また、強化学習によって異なる学習モデル同士でデータを増やしたり、本日もお話しした転移学習も非常に強力なツールになる。

2つ目の問題としてはデータの信頼性である。データには当然、外れ値やノイズの問題がある。バイオインフォマティクスではデータ量が多いため、間違ったデータが含まれていてもさほど問題にはならないという前提に立っているが、マテリアルズインフォマティクスの場合にはもともとのデータ数が少ないため、そういうわけにはいかない。この信頼性をどう担保するかは大きな課題である。

3つ目の課題はデータフォーマットである。メタデータは最近決まってきたが、標準化やデータベースの構造については引き続き議論が必要である。

4つ目は今回のワークショップのテーマにも関連するが、プロセスデータに関しては当然集めたいデータではあるが、様々な問題があって集められない。ここをどう解決するか。

最後に情報と知識について最初にも使った図(図 2-4-6)でコメントしたい。私が是非必要だと思っていることは、記述子は機械学習で可能になっているため、それによるライブラリー、記述子空間、学習モデルの空間というものをきちんと作るべきではないか。ここに知識が蓄積されていく。我々がこれまで蓄積してきた物性の知識空間というものは学習空間とも重なっている部分も多いとは思いますが、現状我々は知らないけれども機械学習的に言われて初めて気づくこと・空間もあるのではないかと。つまり、記述子の空間や学習モデルの空間を作るようなライブラリーセットをきちんと用意しておく必要があるだろう、というのが私の強い思いである。

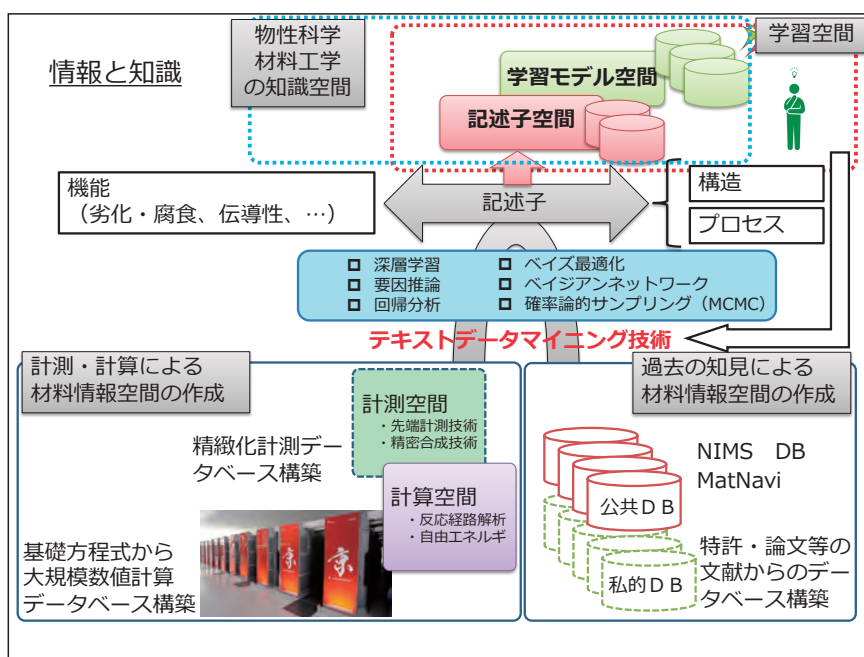


図 2-4-6 記述子空間、学習モデル空間の必要性

【質疑応答】

- Q：インフォマティクスは最適化には強力なツールであることは認識しているが、興味があるのは新しい、もしくは予想外の知見を与えてくれるかどうか。例えば、記述子にしても比較的物性と直接的につながっているものが多い印象があるが、そこから予想外の相関が出てきたという例はあるか。
- A：現時点では関係者が物性の人ばかりなので、理解できない記述子を最初から選ばうとしていないところがあり、機械学習の専門家からは「最初から探索空間を狭めている」と言われている。マックスプランクでは、記述子同士の和とか積とかルートとかをとって、さらにそこから得られた記述子の組み合わせを行って非常に多数の記述子を作っている。そのようなある意味で「変な組み合わせの記述子」を使うと綺麗な回帰ができることがあり、その変な組み合わせが良いパラメータになっているということを意味しているようである。また、有害性とかクラーク数とかといった社会的・産業的に意味がある記述子を入れるという議論もある。
- Q：得られた最適解が正しいかどうかはどう検証するのか。
- A：今のところ、全探索した結果と比較して、1割のコストでできた、と言っている段階であり、全探索最適化をせずに、得られた最適解がグローバルミニマムかどうかを知る術はもっていない。
- Q：材料データが少なくても機械学習で作ることができるという話があったが、例えば、相図などの両端がわかっているならばその間の点を機械学習的に補完することも可能なのか。
- A：それは無理である。機械学習は何もないところに作ることにはできない。ただし、二次元の相図を書こうとしているが、実は三次元的な空間で新しい相があることがわかっている場合には何か類似性のあることをいえることは可能なので、別の軸の情報も入れることで予想ができることもある。

- Q：実際のものづくりの現場では、材料中に欠陥が入っていると思うが、多少の欠陥があっても所望の物性が出る、ということまで予想は可能か。
- A：欠陥に関するデータ、例えば欠陥密度に対してこういう物性になる、というデータがある程度あって、それを使った機械学習モデルを作ることができれば可能になると思うが、そのためにはやはりプロセスデータが必要になる。ただし、プロセスデータをとるにしても標準プロセスというものはおそらく存在しないため、様々な条件の下でのプロセスデータをインフォマティクスの的にどう解析するのかは非常に大きな問題である。
- Q：先ほど高熱伝導性ポリマーの話があったが、同じ手法を無機材料へ展開することは可能なのか。
- A：不可能だと思う。ポリマーがうまくいったのはモノマーを合成できればあとは重合すればよかったからである。無機材料には単結晶や多結晶、階層構造が存在するため、やはりプロセスデータがないと狙って作るのは難しいという印象である。
- Q：世界中でマテリアルズインフォマティクスの研究が進んでいく中で、日本ならではの強さはどこになるのか。
- A：私自身はプロセスデータをきちんととっていくことが極めて重要と感じている。あとは最後に申し上げたように、記述子や学習モデルのデータベースを日本としてきちんと構築して、そこに計測データも入れていくべきであろう。欧米の IT 企業が実体離れたものを作っている中で、日本のプリファードネットワークはものづくり企業と連携してものづくりにつながる AI 技術を開発している。我々としては実際の材料のデータを入れた学習モデルを構築すべきではないか。
- Q：特許についてはどう考えればよいのか。
- A：先ほどのポリマーの例など、得られた新規物質に関しては特許が取れるが、学習モデルに対して特許が取れるのかという点については、内閣府や経産省でも議論されているはずであり、非常に重要な点である。データそのものには特許性はないため、それを学習させたものが特許になるのかどうか。ご存じ通り、数学やプログラムは特許にはならない。ただ、アルゴリズムは手順・フローチャートになった段階で手順として特許が取得できるので、学習モデルと似ている気もするが、まだどうなるかはわからない。

3. (話題提供 2) 応用からの期待

3.1 多元系化合物太陽電池の高効率化と材料設計

反保 衆志 (産業技術総合研究所)

ここでは、化合物太陽電池、特に多元系の化合物太陽電池の高効率化と材料設計ということで話題提供する。

はじめに、実用化されている 3 元系 CIGS 太陽電池について紹介する。私は、この CIGS 太陽電池をベースにそこから派生した 4 元系の化合物半導体を利用した太陽電池について研究開発に取り組んでいる。特に、組成制御、欠陥制御、ドーピング制御について発表する。オイルメジャーの会社 SHELL が示した第 1 次エネルギーの構成比率についての予想 (スカイシナリオ) では、現在、石油が最も大きな構成比率を占めているが、2050 年ぐらいにはクロスオーバーがあり、主力になるのは太陽電池だとしている。数 TW という規模で太陽電池の導入が進むことが予想されている。現在年産は 0.1TW ほどであるが、2030 年には数 TW まで生産が伸びることが予想され、数十倍太陽電池の生産が伸びる必要がある。実際、太陽電池はもっと前から見ても非常に生産量が伸びている。しかし、結晶シリコン系の太陽電池が主流であり、我々が研究している CIGS は日本を中心とした生産にまだ留まり、わずかなシェアしかない。化合物薄膜を研究している立場からすると、結晶シリコン系の変換効率が頭打ちになっていることを考え、今後は結晶シリコンの太陽電池と化合物薄膜を組み合わせた多接合の太陽電池が中心になるのではないかと期待して研究を進めている。テラワットという時代が来るという話をしたが、普通に家庭に屋根に設置されるのは 3 キロワット程度である。2004 年から産総研で開始しているのがメガソーラータウン。最近では、中国などギガワットスケールという大きなものもあ



Research Center for
Photovoltaics

CIGS(Cu(In,Ga)Se₂) (すでに実用化)の特長

- 吸収係数が高い

CIGS:3元系材料

 - 高性能の薄膜型太陽電池には必須
 -  Cu(3d)-Se(4p)混成軌道が価電子帯を形成
- 欠陥にロバスト
 - Cu欠損(1割程度も!!)が熱力学的に安定相を形成
 - 結晶粒界が不活性
 -  In-Seが結晶格子を形成、Cu-Seは緩やかに結合
 -  価電子帯、伝導帯のいずれも反結合性軌道により形成
- アルカリドーピングにより高性能化
- トポタクティックな異相を利用可能
 - CuInSe₂/CuIn₃Se₅/Cu₃In₅Se₈
- ただし、希少金属のInとGaを利用。。。



ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

図 3-1-1 CIGS 三元系太陽電池の特徴

る。これがさらにテラワット、1カ所で入るわけではないが、テラワットスケールの生産と相まってこのような規模の時代になる。ちなみに、原発は、利用率は異なるが、およそ1基当たり1ギガワットスケールである。

図3-1-1に示すのは既に実用化されている3元系化合物 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) の特徴である。まず、 $\text{Cu}(3d)\text{-Se}(4p)$ 混成軌道が価電子帯を形成していることにより吸収係数が高いという太陽電池として必須の条件がある。次に、 Cu 欠損が1割程度入っても熱力学的に安定な相を形成するという欠陥に対するロバストさがある。さらに、粒界が不活性化しているという特徴もある。これらの特性に関しては、 In-Se が結晶格子を構成して、 Cu-Se は緩やかに結合しているので、 Cu が抜けても深い準位を形成しない電子状態になっている。これに加え、組成制御とは別に、アルカリドーピングによって高性能化する。他には、トポタクティクな異相を利用可能なので、 CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 など幾つかの異相を連続的に利用することによって高性能な太陽電池が得られる。これらの複数の特徴が重なることで実用化が可能となった。しかし、テラワットの導入に対しては問題がある。CIGS系は In , Ga という希少金属を使うため、テラワットクラスの太陽電池への適用は難しいと考えられる。

そこで我々は、最近新しい材料系として、 Cu , Zn , Sn , Se を中心とした4元系化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS) の研究を行っている。実用化されている CIGS・CdTe に関しては数十ギガワット程度は導入可能であるが、それ以上は資源的に難しいとされている。そこで、 In や Ga というIII族の高価な原料をII族、IV族の安価な材料によって置換することによって資源制約から解放される。

CZTS太陽電池というのは余り耳なじみないかもしれないが、日本発の太陽電池として現在も世界的に盛んに研究されている。88年には信州大学の伊東先生が熱起電力について報告し、97年には長岡高専の片桐先生が太陽電池の特性を初めて報告し、これから世界的な研究ブームが起こって今に至っている。JSTのCRESTにおいても片桐先生を中

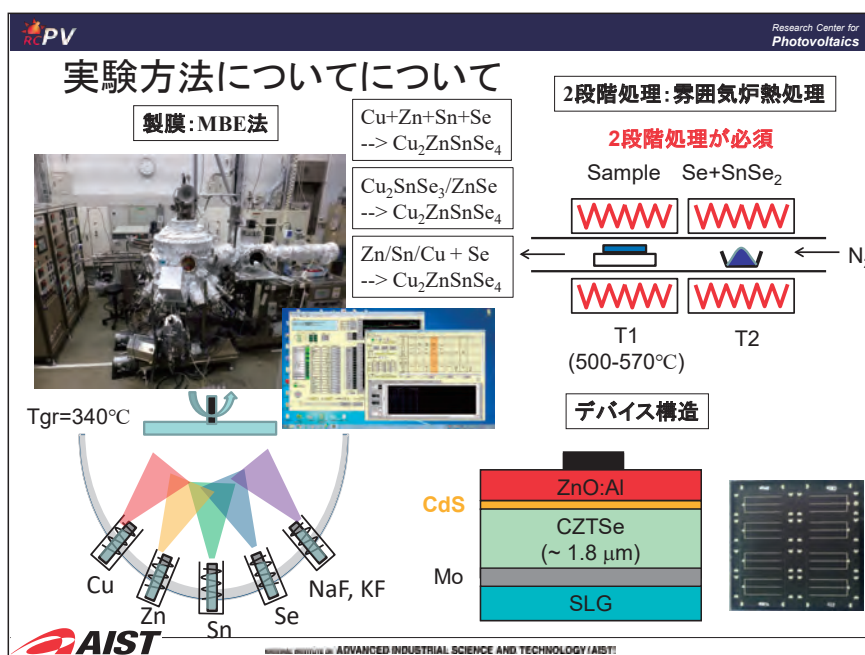


図3-1-2 CZTSのMBE法による成膜

心とした研究プロジェクトが開始されており、日本でも盛んに研究が進められている。

しかし問題となるのは変換効率である。例えば CIGS は 22.6% という変換効率が達成され、CdTe は 22% であるが、CZTS に関しては 12.6% が最高で、10 ポイントも低い値である。CZTS は、変換効率を上げることが非常に大きな課題となっている。

図 3-1-2 に示すように、私は CZTS 系の 4 元系材料の研究に MBE 法を利用している。MBE 法においても、例えば図 3-1-2 のように 3 つぐらいの製膜法があり、1 番目は Cu と Zn と Sn と Se を同時に蒸着してこの化合物を形成するもの、2 番目が中間体を利用する方法、3 番目が単純にメタルを堆積してセレン化するなどの方法がある。どれも一長一短である。従ってどのようなプロセスをとるかというのが研究者の腕の見せどころである。3 元系の CIGS に関しては、製膜途中に中間化合物を使って蒸着装置により 1 段階で製膜できるが、CZTS では 2 段階処理が必要である。それは、キャラクターが異なる多種類の族元素を使っているからである。特に、Se および Sn 化合物が高い蒸気圧を示すので、1 段階では形成が困難である。そこで、図 3-1-2 のように 1 段目で作り、2 段目で高い蒸気圧を示す Se および SeSn 雰囲気下で処理をして、最終的にデバイスとして使える膜を形成する。図 3-1-2 の最下段のように基本的には実用化している CIGS と同じ構造により太陽電池を作製している。化合物半導体を扱っている場合には利用する元素の“族”という考え方が非常に重要で、同族元素の置換による制御というのは線形的に特性を変えることができるというので比較的わかりやすい。一方、ここからずれたような元素を使う場合には少し非線形な動きをするというようなもともと我々は化合物半導体を捉えて制御している。

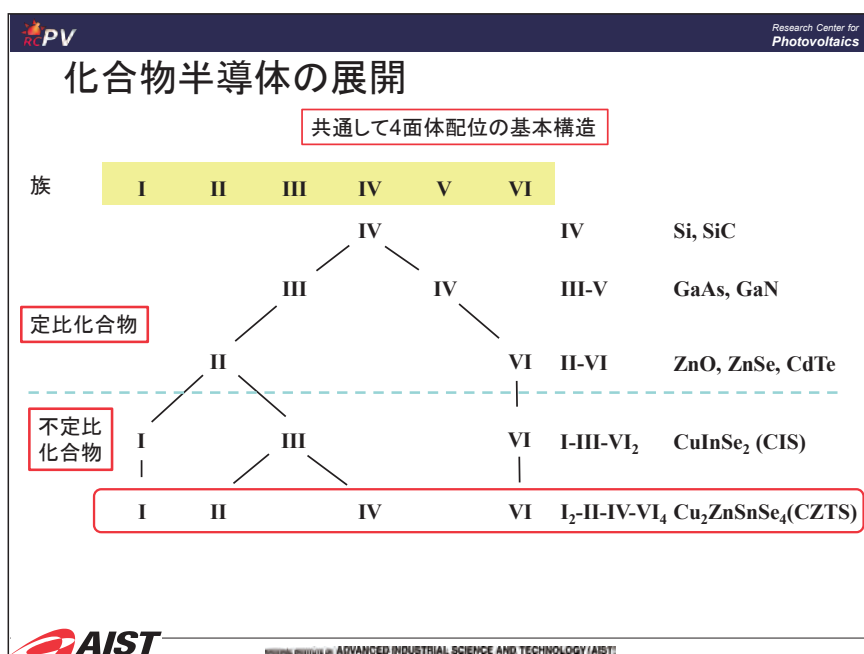


図 3-1-3 多元化合物半導体の系譜

図 3-1-3 に多元化合物半導体の系譜を示す。我々の研究は CZTS という半導体であるが、基本的には 4 面体配位の基本構造を持っている、言うなればシリコンから派生した結晶構造である。シリコンやシリコンカーバイドというのが IV 族半導体の代表で、その下に

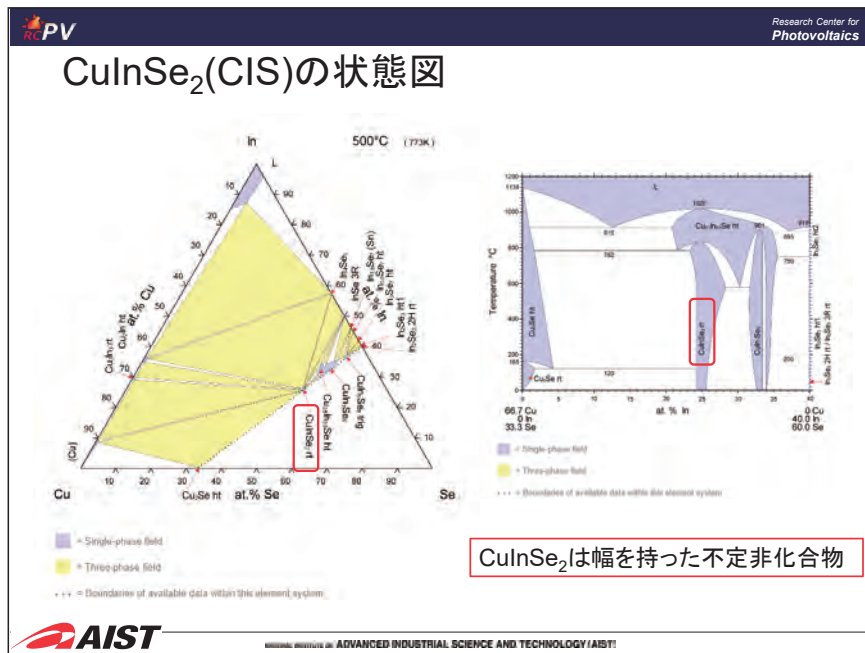


図 3-1-4 CuInSe2 の状態図

III-V 族には、例えば GaAs、II-VI 族には、例えば ZnO、ZnSe、CdTe 等の材料がある。さらに、この II 族元素を I 族と III 族に分けると I-III-VI₂ となり、CIS という材料ができる。さらに、この III 族元素が資源的に問題だということで、この III 族を II 族と IV 族に分けた I₂-II-IV-VI₄ というのが CZTS 化合物である。この周辺の化合物が利用できないのかと考えている。

もう一つ、図 3-1-3 に実は水色の点線を境に大きな違いがあり、この上の II-VI 族化合物半導体までは定比化合物という特徴を持つが、青線から下の CIS を含み CZTS が不定

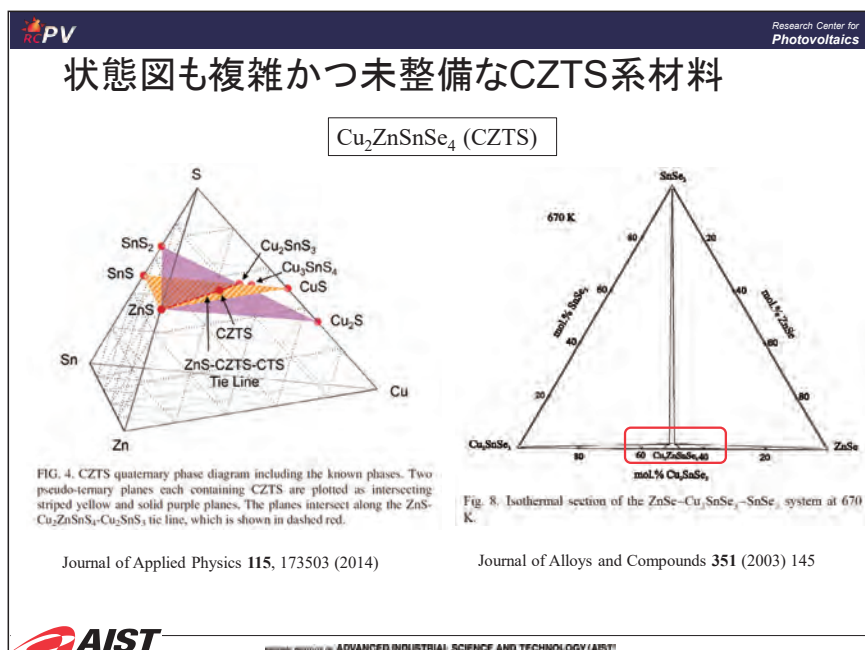


図 3-1-5 状態図が未整備な CZTS 系材料

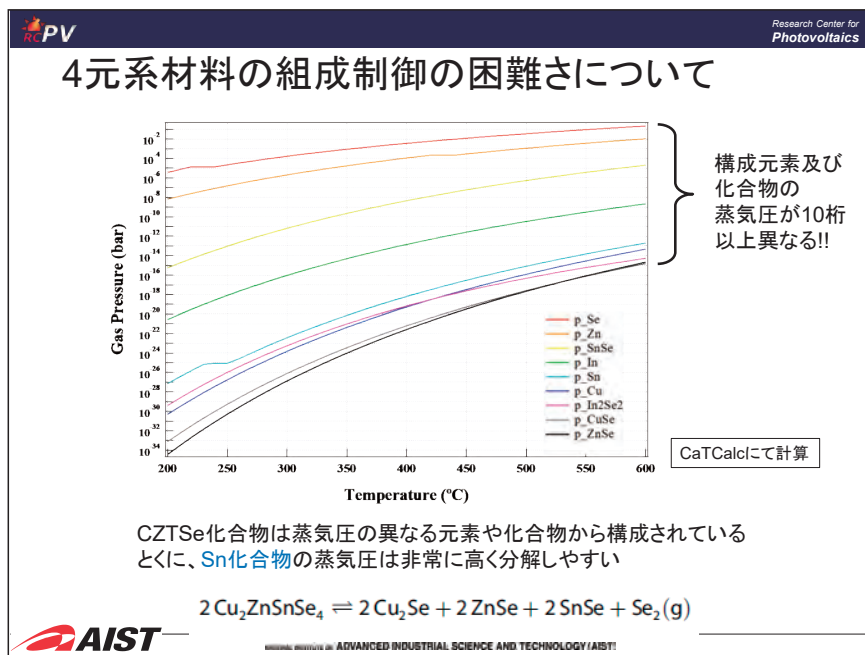


図 3-1-6 CZTS の構成元素の蒸気圧

比化合物であるという質的な違いがある。III-V 族、II-VI 族半導体の状態図では、GaAs、CdTe の場合は非常に高い比率で構成元素比が 1 になっている。ラインコンバンドと言われ、状態図が広がっていない。CIS に関しては、図 3-1-4 の状態図に示すようにカルコパイライト相の状態の存在域が 10%以上の幅を持つという不定比化合物の特徴を持っている。

CZTS に関しては、図 3-1-5 に示すように、まだ状態図も未整備な状態で、どのような中間化合物があるかさえ、まだよく分かっていない。CZTS にも不定比性がありこの点も

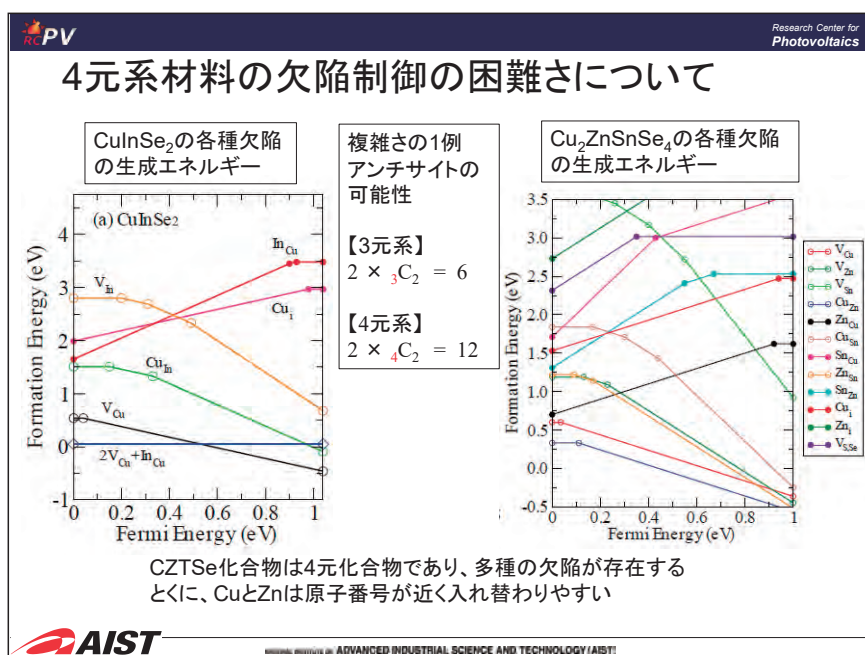


図 3-1-7 CZTS の各種欠陥の生成エネルギーからみる欠陥制御

大きな問題である。通常半導体を利用する際の電気特性のコントロールにおいては定比性を前提にした制御が重要である。対して、我々が扱っている CZTS 系 4 元系半導体においては 0.9 とか 0.8 という CIS に比べても化学量論組成からずれた組成領域を利用している。例えば 10^{16}cm^{-3} のキャリア濃度をコントロールする場合に、この大きな不定比性を利用しながら一体どうやってコントロールするかは大きな課題である。CIS に関してさえもまだ未解明の課題であり、さらに複雑な CZTS に関しては現状ではまだコントロールが難しいという状況である。

4 元系の作成が非常に難しい理由の 1 つに、図 3-1-6 に示すように構成元素が増えることで構成する元素及び化合物の蒸気圧が非常に異なっていることがある。例えば、CZTS に関しては製膜する範囲において蒸気圧が 10 桁以上異なるため、2 段階成長することによって初めて高品質な膜が得られるのである。

我々は、特定の化合物において多種の結晶系は通常扱わないが、多種の結晶系の混在が問題となる場合がある。同じような原子の比例配分でできる結晶について、ケステライト構造、スタナイト構造、また様々な結晶構造（ポリタイプ）が報告されている。我々は、実験的には幾つかの結晶相が混ざってできているということを示唆するデータを発表している。ただし、その混在の制御法については不明のままである。

4 元系材料には多種の欠陥が存在し制御が困難であることも大きな課題である。図 3-1-7 はどのような欠陥があるかというようなものを示したものである。左図の 3 元系の CIS に対して、右図の 4 元系 CZTS においては欠陥の種類も急劇に多くなる。その複雑性の一例としては、アンチサイトの可能性を簡単に計算すると、3 元系では 3 個の中から 2 個選び、その反対もあるので 2 倍となって 6 個ある。4 元系では 4 つの中から 2 個を選んで、その 2 倍なので 12 個。単純に考えても欠陥が多いということは、その制御が難しいことが予想できる。そのため、ドーピング制御についてはまだまだよくわかってない。

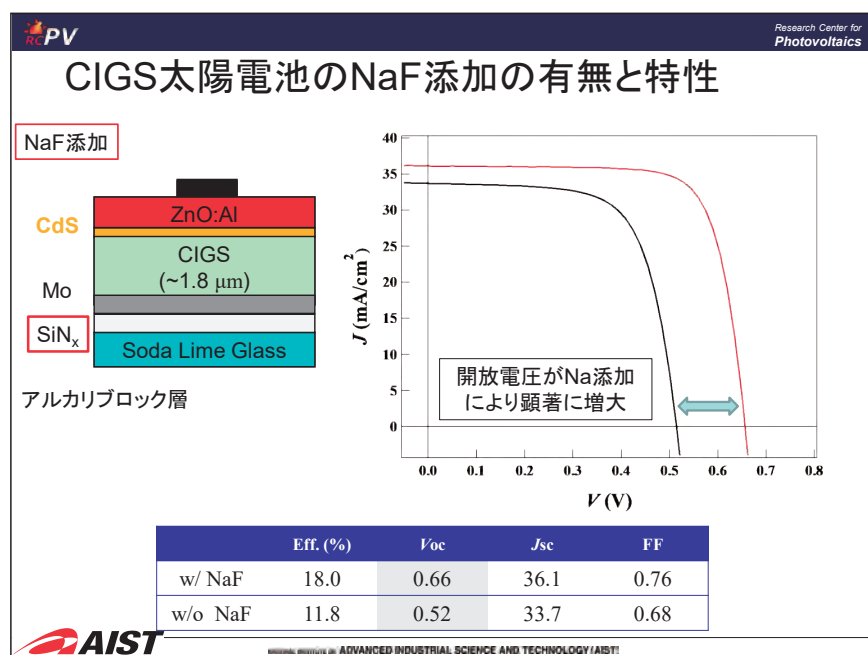


図 3-1-8 CIGS におけるアルカリ処理の効果

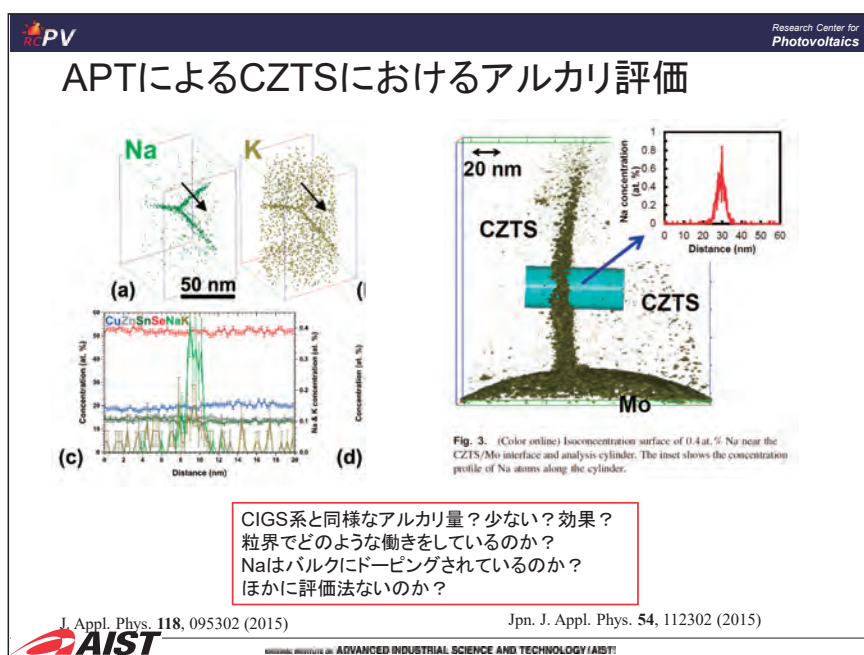


図 3-1-9 アトムプローブで評価したアルカリ元素の分布

CIGS においてはアルカリ金属を添加してその特性を変化させるが、CIGS においても実は何が起きているのかは詳細には分かっていない。アルカリ添加は、キャリア濃度などの半導体特性に大きく影響するが、ドーピングあるなしで太陽電池としても大きな特性が異なる。例えば図 3-1-8 に示すように CIGS 太陽電池では、アルカリ添加しないと変換効率が 3 分の 2 ほどになってしまうということで、ドーピングは重要な技術課題である。ただし、ドーピングした元素がどこにあるかさえも多結晶系の材料を利用していることもあり現状でもよくわかっていない。図 3-1-9 は、アトムプローブトモグラフィによって見出された CZTS におけるナトリウムの分布である。ドーピングレベルとして 10^{16}cm^{-3} 、 10^{17}cm^{-3} というレベルで知りたいが、そのように小さな濃度の測定技術もまだ確立していない。

次に、ドーピングするとその半導体特性に加えて結晶形態も変わる。ドーピングによって特性、例えば少数キャリア寿命が大きく変化する。この寿命は重要な太陽電池のパラメータである。が、寿命が伸びると、拡散長がふえて、効率がよくなる。我々は高効率化に関しては、さらに Ge を添加する。先ほど述べたように、 $\text{I}_2\text{-II-VI-VI}_4$ 化合物なので、同族元素を混ぜると、線形的な特性変化が期待できる。実際には、IV 族の Sn に対してその一部を IV 族の Ge で置換することでバンドギャップを大きくして特性が太陽電池にマッチしたものを作製した。その結果、太陽電池としては CZTS 系での最高効率の 12.6% にせまる 12.3% の変換効率が得られた。

最後にまとめると、4 元系化合物は、非常に豊富な資源を利用できるという太陽電池として大きな魅力があるが、制御技術は未熟である。実用化されている 3 元系化合物の技術をもとに、4 元系化合物の制御をなんとかをやっている段階である。しかしながら、4 元系化合物特有の多くの問題はまだまだ解決できていない。今後さまざまな制御技術の進展が必要である。

【質疑応答】

- Q：4元とか5元になってきたときにどのように材料設計するのか、あるいは太陽電池の場合はテクスチャー構造を作りたいとか、そのモロホロジーの制御もしなければならぬと思う。ガイディングプリンスiplはあるのか。
- A：太陽電池としては直接遷移であり大きな吸収係数という材料としての特性は必要であるが、選択に関して基本的には大きな指針はない。我々が4元系を始めるに当たって基本的には3元系の技術を転用している。それが基本的な技術となっていて、アルカリ添加の効果も試している。しかし、4元系特有の問題に対してはまだできていないところがある。ただ1つ出来ているところは、蒸気圧のコントロールのために2段階成長することだけである。
- Q：2段アニールの方法はどこかでやっているのをうまく使ったのか、それともいろいろやった中で見つけたのか。
- A：アニールに関しては、蒸気圧が高くて制御できなかったのが CIGS の研究グループには無い技術を導入せざるを得なかった。我々のグループでも、他グループでのアニール処理なども参考にしながら、様々な種類のアニール手法に挑戦した。ただ基本的にはそのアニール方法の開発にしても、さらにその種々なアニール手法を利用した材料開発においては絨毯爆撃的なところが多く、組成を少しずつ変えながら行ってきたという歴史もある。特に、組成に関しては CZTS 系化合物は不定比化合物なので、実は無限に近いぐらい動かしようがあり、またアニール手法も数多くなるので、材料開発はある程度絨毯爆撃的に行うのが現状である。
- Q：先ほど出されていた相図はバルクの相図だ。実際には MBE で2段階プロセスなどで作っていて、バルク相図との関連性はどうなっているのか。
- A：もちろん薄膜をつくる時には熱平衡ではないので、どういう化合物ができるのかや、どのぐらい不定比性が大きいのかということ参考にしながら作る程度に相図を使っている。ただし、CZTS 系化合物においては現状では中間化合物の存在も含めて良く分かっておらず、現状ではあまり利用することができない。
- C：コメントであるが、図 3-1-7 にフェルミ準位に対する欠陥の種類の出しているが、実際には欠陥が導入されるのは成長表面近傍なので、多分成長温度だとフェルミ準位には多分キャリアがたくさん湧いてきて1に近いところの状態で作っていると思う。それで p 型だからこっちの点欠陥が出やすいとかというのは、多分その計算屋さんもわかっていなくて出しているの、プロセスは、そこを考えてやらないといけない。だから、成長している現場でどういう状況かというのを考えながら図を見ないと間違えることがある。
- Q：4元系から5元系とか6元系になると蒸気圧も非常に違ってくるということで、作り方は非常に難しいと思う。こういう分野、こういう材料ではプロセス、プロセスインフォマティクスの非常にいい適用例になると思う。
- A：そのとおり。蒸着法でも非常にバリエーションのあるやり方を実際試しており、溶液から作る例もあり、本当にいろいろな作り方がされて、どれが良いのかはまだわかっていない状況である。従って、何とかうまく統合できるような何か仕組みがあれば非常に役に立つのではないかな。
- Q：多分バンドギャップをチューニングするときに、Se、S と重ねるとか、ガスも H₂S

を使うのか、あるいはジメチル系を使うのかなどのデータがあるとか、先ほどのように別の化合物の例が適用できるようなことがあれば、より少ない実験で、これに適用できるような反応系を探せる可能性もあると思う。非常に融合的な現況が一番適用できるんじゃないかと感じた。

A：確かに同族元素があれば縦の列はいろいろ使いようがある。今言われたように **Se**、**S** をどのように選ぶかや、**Zn** に関しては実は **Mg** でも良いのではないかとように立てれば幾つかある。その処理と材料で掛け算すると非常に膨大な組み合わせ数になると思うので、有効に活用できるものであれば活用したい。

Q：途中ででき上がったものはいろんな結晶構造がミックスしていると説明されたが、元素としては **CZTS** だが、組成はいろいろな不定比化合物系が混ぜているのか。

A：ケステライトという結晶構造が安定相であるが、不定比性というもう一つの軸を正しく現状を反映した計算はほとんど行われていない。定比化合物としての計算はあるが、構成元素が 1% 抜ける、2% 抜けるというような不定比性を反映させた計算はほとんどない。それとは別に、構成元素を同一で結晶構造がずれるということもあり、それがケステライトでありスタナイトであり、**PCMA** など各種の結晶構造である。

Q：各々みんなバンドギャップも変わってしまうのでは？

A：その通り。バンドギャップが変わるからこのように定量できている。太陽電池としては特性がよくないのであるが、このように混ざっているのがこのようになった、ということの報告である。

3.2 磁性材料（永久磁石）における相反する機能の両立

杉本 諭（東北大学）

本日は磁性材料における相反する機能の両立についてお話させていただくが、磁性材料は範囲が非常に広いため、永久磁石に限らせていただく。

まず永久磁石の現状を図 3-2-1 に示す。1982 年に発明された NdFeB が非常に高い特性を持っており、様々な分野で利用されている。永久磁石においては、保磁力と耐熱性を上げようとするとも磁気特性（残留磁化、飽和磁化、最大エネルギー積 (BH)max）が下がってしまうという相反する特性を如何に両立させるかが非常に難しい課題である。また、温度特性を上げるためにレアメタルであるディスプロシウムが必要であるが、近年の元素戦略研究の成果もあってこの問題はかなり改善されてきている。

一番の課題は、NdFeB が発明されてから 30 年以上が経過し、より高性能な新しい磁石をどう産み出していくか。既に NdFeB では (BH)max の理論限界値にかなり近づいてきている中では非常に厳しい状況ではあるが、チャレンジしていく必要がある。

少し詳しく説明すると、(BH)max は飽和磁化の 2 乗に比例するのに対し、保磁力の理論値である異方性磁場 H_a は飽和磁化に反比例する。永久磁石としては最大エネルギー積を高い値に保つために保磁力と飽和磁化とも値を大きくしたいが、これら 2 つの物理量は飽和磁化を大きくすると保磁力が下がってしまうというトレードオフの関係にある。

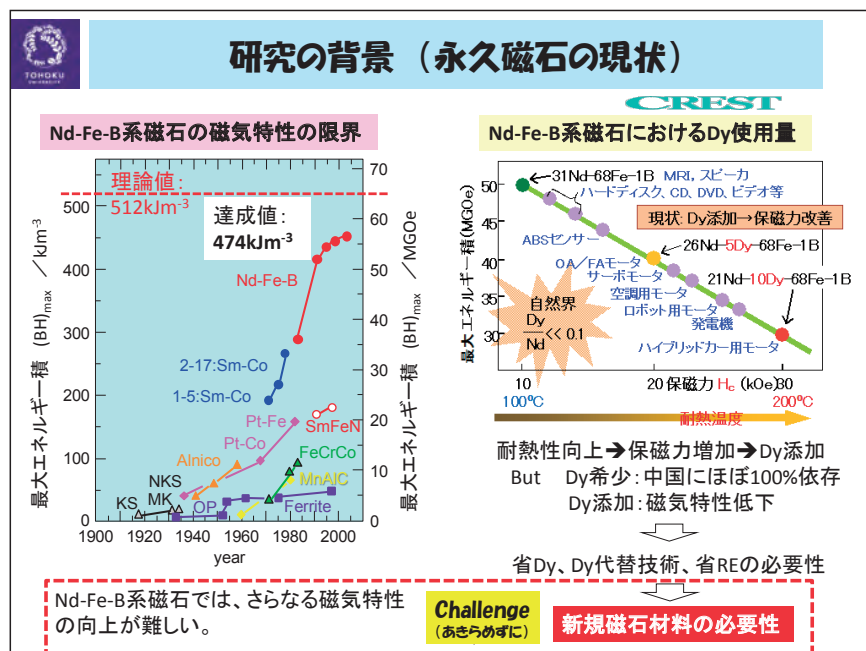


図 3-2-1 永久磁石の現状

そこで、どんな材料を目指すかという保磁力を出すためには、一軸磁気異方性定数 (Ku) と呼ばれている値が非常に高い物質を探していく。さらに飽和磁化が高い鉄をベースにして異方性磁場が高い材料を目指すことになる。(図 3-2-2)

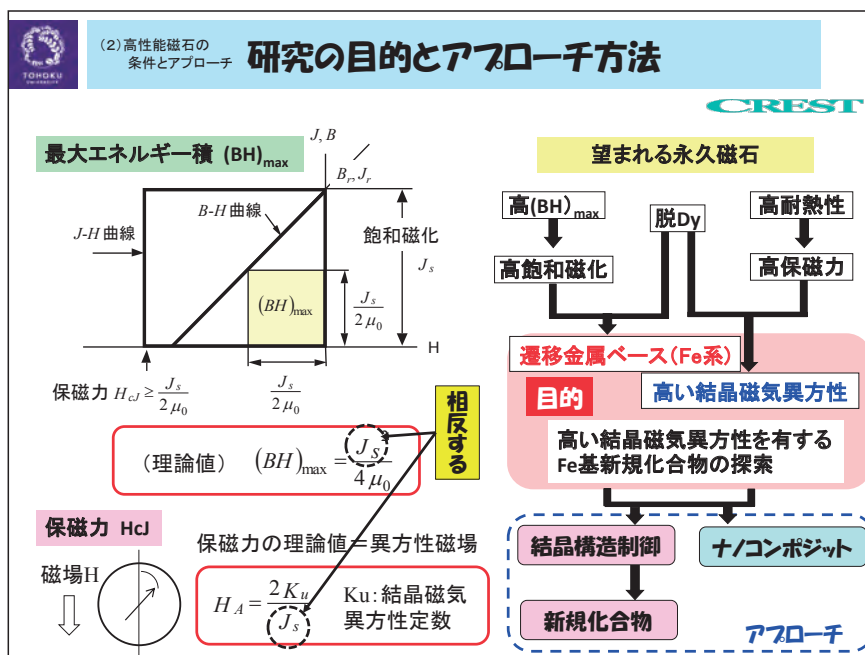


図 3-2-2 設計指針

そこで、指針として、飽和磁化の高い Fe 系化合物において結晶構造をコントロールして高い異方性を発現させることと、高い飽和磁化をもつソフト磁性相と高い異方性を有するハード磁性相をナノオーダーで複合していくナノコンポジット磁石という2つの方法である。前者では鉄コバルトを結晶構造を歪ませると高い飽和磁化と高い異方性が発現して NdFeB 磁石を超えるという計算結果も報告されている。もう一つのナノコンポジット磁石も両相間に交換結合を働かせて複合化することである。この2つの方針で研究した。これまでに相平衡を計算科学で考え、材料創製には薄膜、粉末、そして高压合成、という3

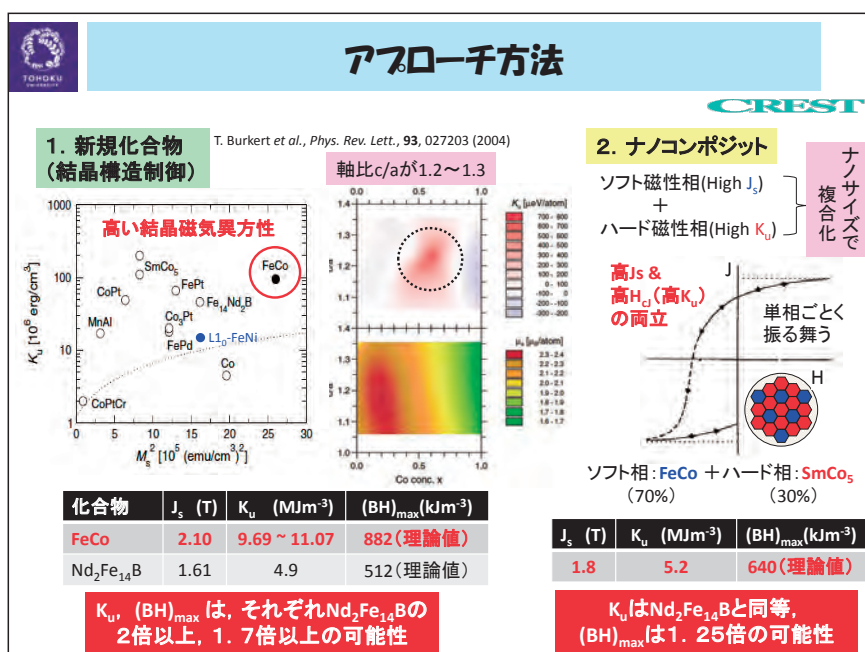


図 3-2-3 アプローチ方法

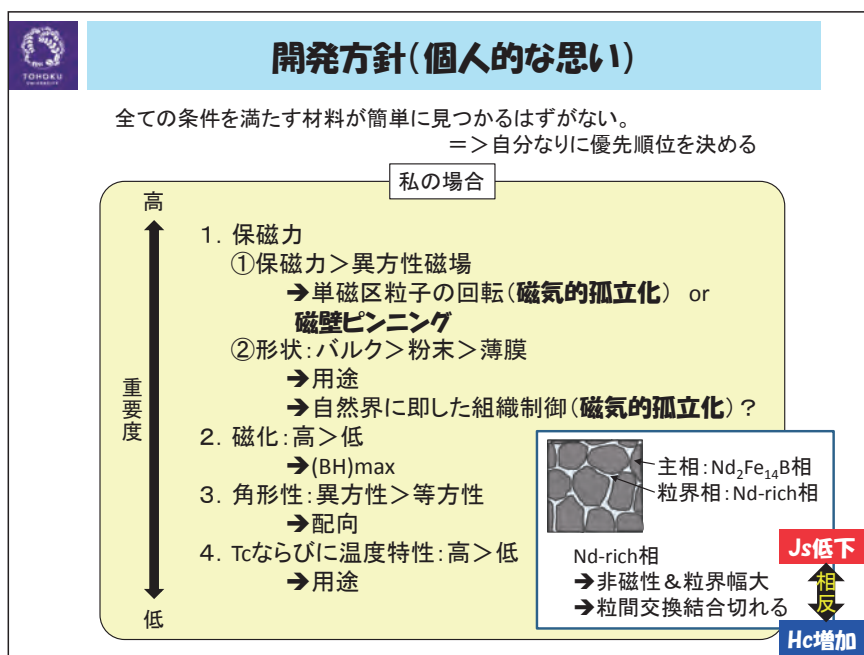


図 3-2-4 設計指針

つのプロセスで開発を進めた。(図 3-2-3, 3-2-4)

まず、薄膜で進めたが、膜厚が厚くなると下地に用いていた基板からの拘束による歪が開放されて磁気特性が低下してしまった。また、磁石は最終的にバルクで作らないといけない。すると、どうしてもバルク化が可能な粉末、またバルクにできる高圧合成が材料開発のプロセスとなった。さらに、磁石である以上は保磁力を出さないとならないので、私の場合はこれを最上位概念として検討した。保磁力発現の要因を理論的に考えると、一軸磁気異方性定数が高い相(材料)を見つけるだけでなく、その相が磁氣的な孤立化が図れる複合組織を形成させる必要がある。例えば現在の NdFeB 系磁石は、主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ という主相の周りにネオジムリッチ相という相が存在し、その相が主相を囲んでいる。このネオジムリッチ相が非磁性に近づけば近づくほど主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が磁氣的に孤立化する。これにより、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒間の交換結合が切れ磁壁の移動で簡単に磁化反転がしづらくなるので保磁力が高くなる。

このように、保磁力に続いて磁化、角型性、キュリー温度の順で磁気特性の優先順位をつけて研究をしてきた。では、どうやってバルク化して保磁力を出そうと考えたかという、まず保磁力が出るような物質にはどんなものがあるかを考えた。そうするとマンガン系で保磁力が出る。例えば、マンガンガリウムなどの相、古い磁石材料ではマンガンアルミとかマンガンアルミカーボンがある。もう一つは、プロセスを考えた。窒化という現象を使うと、Fe でも Fe_{16}N_2 という化合物が形成され異方性が出る。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ という希土類鉄系化合物でも窒化すれば一軸磁気異方性を示す磁石材料になる。すなわち、バルクで保磁力を発現できる材料の探索方法として Fe 系、Mn 系合金を主とし、窒化というプロセスに注目して、試料を絨毯爆撃的に作製し、磁気特性を測定するという方針で研究を進めた。

また、Mn 系合金を窒化する際にも、考え方を変えた。例えば Mn-Ni 合金を窒化する場合、通常はマンガンの粉末、ニッケルの粉末を混合して焼結し、まず合金をつくってそれを粉

碎し、合金粉末としてから窒化するが、この方法以外にもマンガン窒化物、ニッケル窒化物を混合して焼結してみる試みもした。こうして、このマンガンと他の元素 X からなる合金粉末を窒化して試料を絨毯爆撃に作っていくと、**Mn-Ni-N** 合金において 1,200 °C から焼結後クエンチしたら試料において保磁力が出てきた。これによりバルクの固まりでも保磁力が出てくるという現象を見出した。ニッケルの組成をコントロールすると、保磁力が 4 kOe ぐらい出てくる。同じように作ってきた **Mn-Sn-N** 合金で保磁力が 245 kA/m と、結構高いものが出てきた。では、もっと元素を増やそうとして、スズとコバルトの複合置換をしたら、マンガンスズコバルト窒素 **Mn-Sn-Co-N** 系合金で 10 kOe 以上と希土類磁石並の保磁力が発現できるバルクのサンプルが出てきた。

このバルク合金で高温から低温への冷却速度を変えるなど、熱処理条件を変化させると保磁力に変化が見られたことから、アルニコ磁石、Fe-Cr-Co 系磁石、2-17 型 Sm-Co 系磁石などに見られるような 2 相分離変態などの熱処理による合金内部のマイクロストラクチャーの変化が必ず起こっているだろうと今までの経験から予想した。そこで、Mn-Sn-Co 系合金を Ar ガス中 1000 °C 以上の高温で熱処理して均質化し、その後 900 °C 以上の高温で窒化して Mn-Sn-Co-N 系合金とし、さらに 300 ~ 700 °C の低温で窒化するという 2 段階の窒化処理をやってみたところ、実は高温窒化後では保磁力がないが、500 °C の低温窒化した試料において保磁力が 1,270 kA/m と、希土類磁石と同じぐらいの保磁力が出てきた。

そこでX線で調べた。均質化後ではベータマンガニ相であった。ベータマンガニ相は低温相ではなく高温相であり、この温度では出てこないはずである。しかし出てきている。さらに、高温窒化後では、チェーター相という Mn-N 系の高温相が出ているが、 500°C の低温窒化をすると、ペロブスカイト相とベータマンガニ相の2相に分かれてくる。すなわち、チェーター相からベータマンガニと Mn_4N を基としフェリ磁性を示すペロブスカイト相の2相に分離するという現象が、高温窒化と低温窒化の熱処理によって起きている。

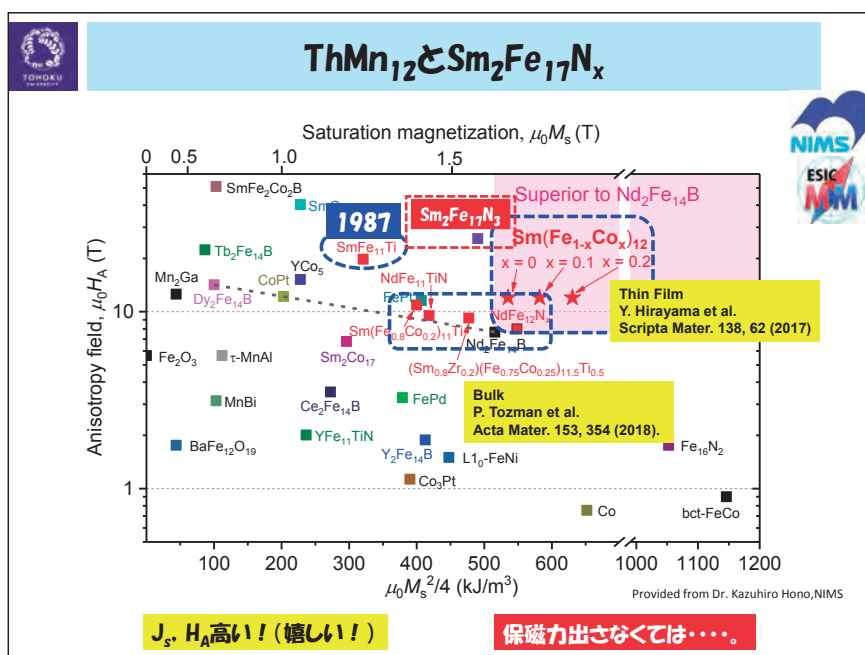


図 3-2-5 ThMn_{12} と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

ことを見出した。これを **Mn-Co** 系状態図、**Mn-Sn** 系状態図を参考に状態図的に考えると、ベータマンガンがコバルトとスズの添加によってその存在域が低温まで拡大している現象が起きていると予想される。この予想に基づき **Mn-N** 系状態図も加味して考えると、チェーター相が 500 °C ぐらいでベータマンガン相とペロブスカイトと 2 相に分離するという形も状態図的には妥当と見ることができる。さらに **SEM** 組織を見ると 2 相分離組織も確認できた。高温窒化後だと何もコントラストに変化のないチェーター相と考えられる単相の組織形態だが、低温窒化後だとそれが細かい 1 μm 以下の、白いコントラストとグレーのコントラストの相に分かれていた。さらに **TEM** にて組織を観察ならびに電子線回折を試みると、この 2 相組織は **Mn₄N** 相ベースとしたペロブスカイト相が、ベータマンガン相で囲まれている組織であり、高保磁力を示した試料のペロブスカイト相内には多くの双晶（ツイン）が形成されていることがわかった。さらにハーディフ像や **TEM-EDX** で分析すると、双晶界面にスズとコバルトが濃縮し、ローレンス顕微鏡でも観察するとそのツインに磁壁がピン止めされていることが判明した。すなわち 2 相分離が生じ、**Mn₄N** を基としたフェリ磁性を示すペロブスカイト相が非磁性のベータマンガン相により磁氣的に孤立化し、さらにペロブスカイト相内にはツインが高密度で導入され、そのツインに磁壁がピン止めされて、高保磁力が出たと結論付けることができる。しかし、バルクで高保磁力を発現でき、2 相分離変態という金属学的には非常に面白い変態を利用した新しい材料は見つけることはできたが、マンガン系合金であるゆえ、磁化が低くて、磁石にはならないという悲しい事実でもある。

最近、図 3-2-5 に示すように **Nd₂Fe₁₄B** よりも高い特性が出てくるものが元素戦略磁性材料拠点（**ESICMM**）の研究で見つかっている。この 1-12 化合物は、1987 年に信越化学の大橋らが発明した。しかしチタンが入っているために磁化が低い材料になってしまっていたが、**NIMS** のグループでは薄膜技術を使って図示するように非常に磁化が高いものを作れることを示している。最近は少しジルコニウムを加え、チタンを削減するようにして合金を作っている。ただ、磁化が高くて非常に良い材料ではあるが、まだ保磁力が不十分であり、さらにバルクで保磁力を出さなければ磁石材料にはならないので、現在 **ESICMM** では、バルクで保磁力を出すところに注力をしている。

この図面を見て、私が注目している化合物がもう一つある。それは、1992 年、旭化成の入山が発明した **Sm₂Fe₁₇N_x** という物質である。この物質は **Fe₁₄Nd₂B** に比べると若干磁化は低い、異方性磁場が 1 桁大きい。この物質をうまく利用して高い磁気特性を示すバルクの磁石材料を作っていこうと考えている。これも **CREST** でやってきたプロセス技術を使って研究していて、その方法は、水素プラズマ反応法とアークプラズマ蒸着法である。

Sm₂Fe₁₇N_x が焼結磁石として使われてこなかった理由は、この物質が 600 °C 以上で窒化物と鉄に分解してしまうからであり、その用途は樹脂と本系粉末を複合化させたボンド磁石に限られていた。この **Sm₂Fe₁₇N_x** の焼結磁石の作製法は、ボンド磁石の延長線上にあり、樹脂を **Zn** などの低融点金属に変えて、これとの混合物を作ってバルク化していく。**Zn** は 400 °C 以上で液相になるので液相焼結が生じ焼結を進めるだけでなく、**Sm₂Fe₁₇N_x** 粉末の表面に酸化によって生じた **Sm-O** 相中の **Fe** 相と反応して非磁性の **Fe-Zn** 相を形成させて逆磁区の発生サイトを低減させる、液相によって **Sm₂Fe₁₇N_x** 粉末を取り囲むように出現して **Sm₂Fe₁₇N_x** 粉末の磁氣的孤立化を進める、などの効果もあるため高保磁力を発現できる。我々は、その低融点金属を作るときに水素プラズマ反応法とアークプラズマ

蒸着法を使うことを試してきた。水素プラズマ反応法を使うと低酸素含有量の Zn のナノ粒子をつくることができる。酸素を多く含む Zn 粒子だと $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の Sm が Zn の酸素を取り Sm 酸化物になって磁石の特性を落としてしまうが、低酸素 Zn 粉末であれば、この影響を極力避けることができる。また、大きな Zn 粉末だと Zn が試料内の粒界に行き渡らず、Zn で囲まれない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末が存在するようになるが、ナノ粒子を使うと分散性が非常に高くなって、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末粒子を囲ってくれて、孤立化を進めてくれる形になる。

では、もっと孤立化を進めようと Zn ナノ粒子の分散性をあげようとする、粉末の上に Zn ナノ粒子を直接つける方法であるアークプラズマ蒸着法が有効な手段となる。得られた Zn ナノ粒子をコートした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を用いてバルク化する。こうやると、酸素量を低くして、従来のものよりも低い Zn 量で保磁力が出てくるバルク材料ができる。その結果、アークプラズマ蒸着法でやると、かなり (BH) max 高いところで保磁力が出てくる。現在までのところでは、両方法で作った Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石は、既報と比較しても最大級の磁気特性を出現させることに成功しているといえる。上述したように、材料探索も大切ではあるが、プロセスを改良することによってこれまでの特性を向上させるということが可能ではないかと考えている。

永久磁石の歴史を見ると、化合物というか元素記号がたくさんある。すなわち、磁石の歴史とは新しい材料の開発の歴史である。この化合物の結晶構造は異なっているし、全部違う状況である。新たな化合物を探していくということが磁石研究の一番重要なポイントになる。

実は NdFeB がどうやって生まれてきたかという、そこにはバックグラウンドとして、1960 年代に発明され、1970 年代東北大の増本先生を中心とする研究によって発展をしたアモルファスの研究があったと私は考えている。というのは、佐川真人さんの最初の NdFeB に関する文献、秋田で行われた日本金属学会の講演概要集に JJ クロートの論文が書かれている。これは液体急冷法で Nd-Fe 二元系急冷薄帯を作製したときに急冷速度を変えると保磁力が出てくるという論文である。すなわち、ここには B という記述は書かれていないが、非平衡物質を取り出すことによって保磁力が出てくるという論文がこの JJ クロートの論文であり、これを焼結に持っていくために B を加えて、その化合物が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ という化合物になったというのが NdFeB の歴史である。

また、Nd-Fe-B 系磁石の発展の歴史を振り返っても、(BH) max が 2000 年頃から急激に上昇している。今このように高い (BH)max が得られる状態がつかれるようになっていのは何かというと、NdFeB を作るための技術、発明後に生まれてきたストリップキャスト、水素解砕、ジェットミル法、雰囲気制御、表面処理というプロセス技術の発展がある。

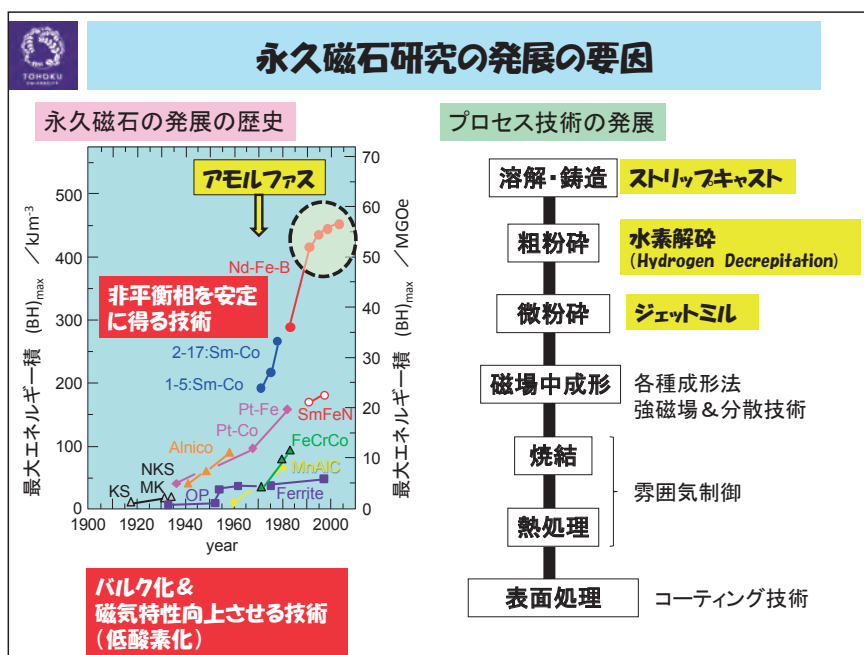


図 3-2-6 磁石の発展とプロセス

(図 3-2-6 磁石の発展とプロセス) 今の NdFeB 磁石は溶解から表面処理に至るまで 1 回も大気に触れることはない。粉末冶金でありながら酸素をシャットダウンした状態での作製であり、そういうプロセスの発展がある。こうしてみると、新たな磁石開発、バルク磁石開発を考えたときに、候補材料の選定だけでなく、そのプロセス技術も重要と考えられる。今考えると、材料の発展には物性、用途、プロセスの 3 つの要素の発展が鍵となると思う。Nd-Fe-B 系磁石の発展は Nd₂Fe₁₄B 化合物の発見、その物性の理解によるものであることは疑いもない。ただ、物性だけではなく、用途の開発があった。Nd-Fe-B 系磁石の発明後におけるパソコンの普及によって本系磁石は HDD やスピンドルモータなどに採用され爆発的に生産量が上がった。そしてハイブリッド自動車、電気自動車の発明により駆動モータ、発電機では欠かすことのできない材料となった。このような用途の開発があったことが新しい材料のブームになっていく。すると、もう一つあるのはプロセスだと思っている。

あともう一つ重要なのは、研究者のマインドではないだろうか？計画で目標としたことがうまく実現できなくても、やったこと、経験したことは当初の目標とは違ってきても、必ず違う技術として応用できるかもしれないと思って研究を進められるマインドを持っていることが大切だと思う。これは私の泥臭い研究スタイルだけでなく、機械学習を進めるときも同じことではないだろうか。

【質疑応答】

Q：決して単相で何かを実現しようとはしていないということか。今までの話は一応単相でという話だったが、磁石は別の相も一緒にしながら相反する機能を実現させる。これは一般化できるのか。

A：磁石材料では、主相を磁氣的に孤立化させないと保磁力を発現できない。それで今までどうやった材料が用いられてきたかという、相変態を利用して、非磁性の相中に強磁性相やフェリ磁性相を出す、また、そのサイズが単磁区サイズで体積分率が高くなるように、マイクロストラクチャーのコントロールをしていく。だから、磁石材料はこれまで相変態技術、スピノードル分解とかマイクロストラクチャー変化を主に使った研究によって発展してきた。したがってどんな磁石材料も複合組織である。単相で使うことはほとんどない。（単相と信じられてきたフェライト磁石でも最近では粒界相が存在することがわかってきた。）すなわち、複合組織をいかにコントロールして作製するかというプロセス技術に落とししていくかというのが磁石の技術である。

Q：最初から複合組織をねらうということは、最初からスピノール分解するだろうと想像して、それで材料設計できるのか。そういうときに、相図を使うのか。4元、5元になってきて、もう人間の頭の中では相図が想像できないのではないのか。

A：残念ながら4元系、5元系までは無理。ただ、3元系ぐらいまでは、2元系状態図から想像する。すなわち、2元系状態図の組合せをして、頭の中で多分この辺の組成に安定相があるだろうと考える。しかしこれは、完全に経験に頼っていることには変わりはない。

個人的な意見ではあるが、研究者は経験をもとに、そこをどのくらい積み重ねられるか、それをもとにどうかというものを生み出せるかが一番重要と思っている。だから、たとえ機械学習が普及した場合でも、そこにどんな要素を機械学習に入れ込むかというのは、やはり担当する人間がどういうことを経験しているかで決まってくるのではないだろうか。

Q：MnSnCoNの例で、薄膜ではうまくできたので、それをバルクにしないといけないとの課題があった。ということは、それは粉末合成、粉末にしてそれを合成するということか。そのときに水素プラズマ、アークプラズマという話が出てきた。その手法に思い至ったのは、そういう経験からか。

A：これも窒化という現象をFeなどの例で窒化温度、雰囲気などの条件を考えると、窒化できる厚さが大体1 μm くらいである。そう考えると、粉末状態でないと窒素が侵入できないので、細かい粉末にしていくというプロセスを想像してやっているということになる。また、プロセスに興味があったので、自分が経験したことがないプロセスを導入しようと思った、薄膜や粉末は大体経験はしているが水素プラズマ、アークプラズマ、高圧合成はあまりやっていない。特に高圧合成は磁性材料でやっている人はほぼいない。そこで使ってみようと思った。これは結晶構造を変えたいと思ったときに思いついたのは圧力である。圧力を加えていったらどう変化するかなど。

4. (話題提供 3) 望みの安定相を実現するための計測技術とプロセス制御技術

4.1 プロセス中のその場計測技術

大和田謙二（量子科学技術研究開発機構）

放射光硬X線を使うと、原子スケールや、材料内部観察、使用環境下や時分割の観察とすることができるようになってくる。前半でも話があったが、高温・高圧下というのは非常に重要であり、高温・高圧と白色X線を組み合わせたその場計測装置が日本では既に何台も稼働している。その中では例えば、水素を吸蔵していく過程というのも見ることができ、その場で構造が変わっていくことがわかる。温度をクエンチすれば、室温でその構造が残っているかどうかもある。理想的な材料というのは、特徴的な原子配列が決まっていて、それが物性と機能に結びつき、明確な理論体系がある。だが実際には結晶構造だけではなく、ナノ構造などが材料の性質を決めている場合がある。そのときにマルチスケールやメゾスケールを考えていくことが大事になる。私たちはメゾスケールサイエンスというものを考えている。ミクロな原子・分子から、マクロなバルク材料の間にはいろいろな構造があり、10nm 程度の構造や、高次構造、超構造などにフォーカスした計測技術の開発を進めている。

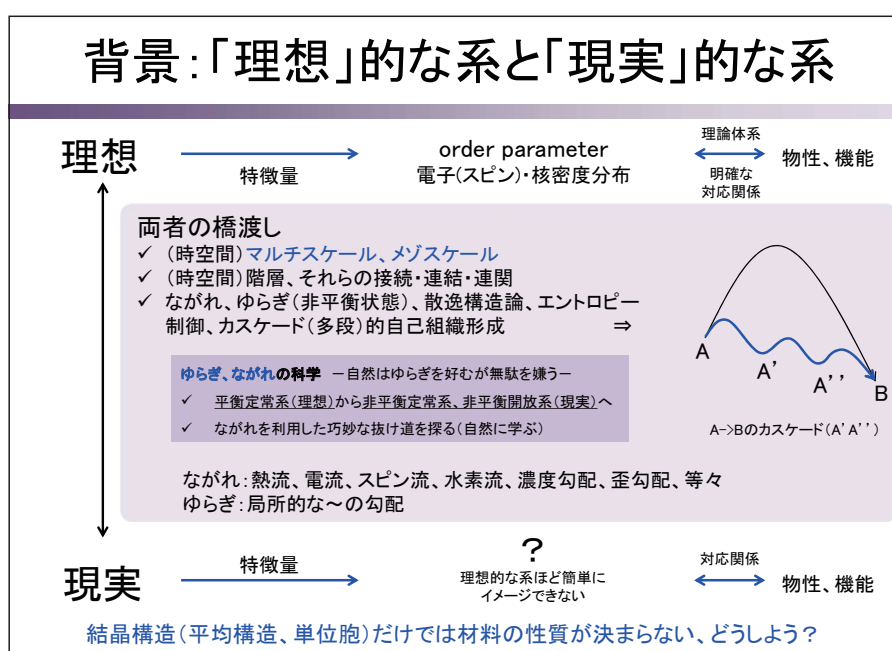


図 4-1-1 「理想」的な系と「現実」的な系

自由エネルギー空間における最安定構造について、その隣に目的とする準安定状態があったとき、温度や圧力を変えたり、元素を添加したりサイズを変えてみたりする。温度勾配や熱ゆらぎを与えて、A から B に移るときの中間状態としてうまく経由すれば目的のところに行けるというストーリーである。このような状態の変化に耐えられる計測手法として、マルチスケール性に耐えられる計測手法や、ゆらぎや流れを捉える計測手法、さらにマルチスケール性に耐えられる数理構造を基礎とした解析手法が必要となってくる。

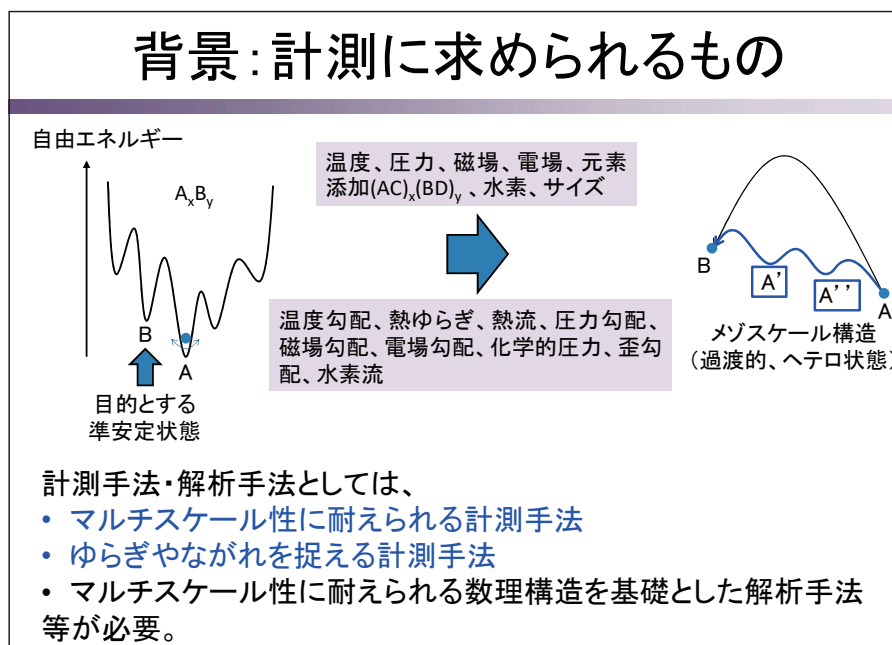


図 4-1-2 計測に求められるもの

具体的には、例えばナノ構造であれば準安定ナノ構造やナノ粒子の観察、またその過渡現象を探索して物性との対応を付けるような、コヒーレントX線回折イメージングやX線光子相関分光法が挙げられる。薄膜材料において結晶成長過程の準安定構造で発生する結晶ひずみをその場で観察するためには、表面X線回折が使える。準安定構造で過渡的に現れる原子配列を観察するという意味では、原子二体分布関数が使える。そして、準安定構造をもしクエンチすることができれば、組成・状態が傾斜した試料を走査計測することによって、マテリアルズ・ライブラリを構築できるだろう。

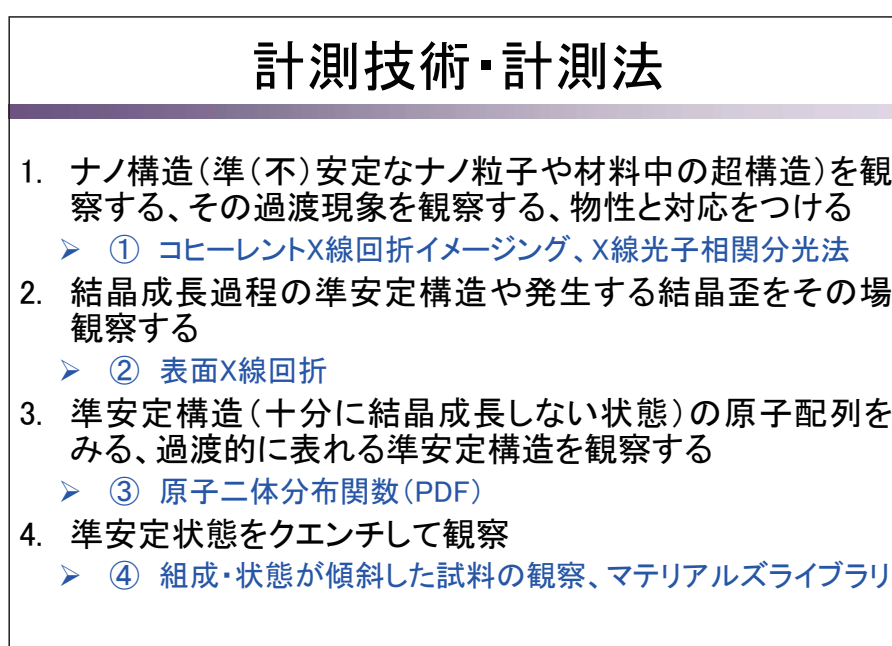


図 4-1-3 計測技術・計測法

我々はコヒーレントX線回折イメージングによって、ナノ粒子のキャラクタリゼーションをおこなっている。ナノ粒子の難しいところは作り手によって材料の物性が変わってしまうことである。例えば、強誘電体材料 BaTiO_3 については比誘電率が 150nm で最大値となる材料がある一方で、 50nm くらいで最大値を持つケースもある。そして粒子の内部構造は十分にわかっていない場合がある。ナノ結晶というものは不均一さが際立っていて、準安定状態の宝庫であるという見方もできる。例えばコア・シェル構造、ドメイン構造、欠陥、などいろいろある。これを複合構造と呼んでいるが、物性との関係がどうなっているかを調べている。

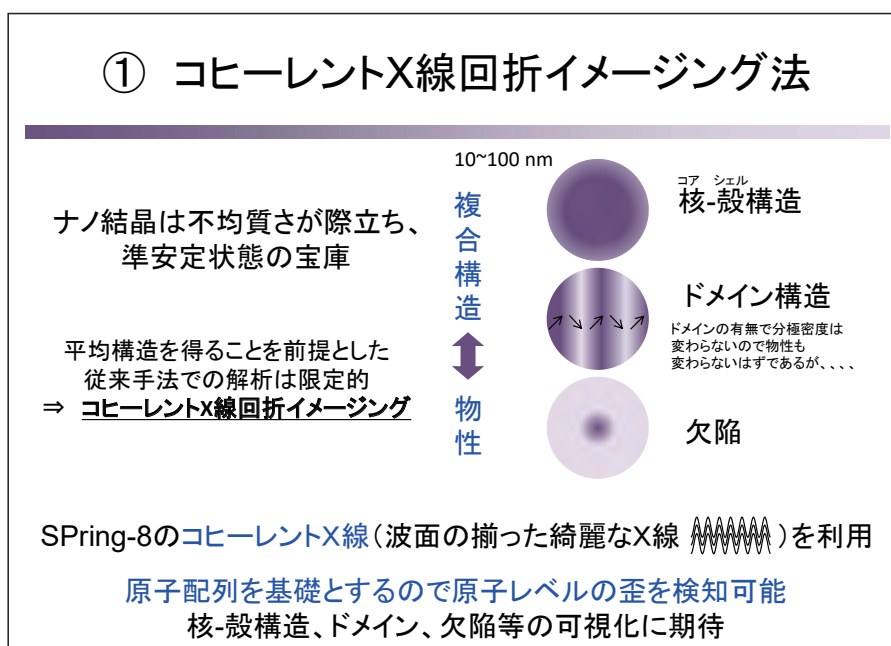


図 4-1-4 コヒーレントX線回折イメージング法

積層セラミックコンデンサーに使用されている BaTiO_3 のナノ結晶は、実際には中の構造がよくわからない非常に複雑なものであり、また欠陥の導入であったり、電極剥離の問題もあったりして、実用上からも課題がある。我々は SPRING-8 のコヒーレントX線を使って、ナノ結晶の回折イメージングを試みている。原子配列を基礎としているので、原子レベルのひずみを検知することができる。回折イメージング法というのはコヒーレントX線を当てて散乱パターンを得るが、時間分解すれば構造のゆらぎもとることができる。光子相関分光法と呼ばれる。コヒーレントX線散乱パターンの時間発展をとることによってゆらぎを知ることができる。今後の期待として、散乱パターンが一体何をあらわしているのかというのが実際にはイメージできないため、どうにかしてゆらぎをイメージ(像回復)できればよいと考えている。

次の例として表面X線回折に触れる。窒化物半導体結晶の高品質化、高機能化を目指して我々のところでは薄膜やナノ構造のその場X線回折(ライブ観察)を行っている。結晶を一原子層ずつ積んでいくわけだが、その際に結晶ひずみや欠陥構造がどう変わっていくかを、1秒1フレームぐらいの高速で撮ることができる。ライブ観察は成長中の結晶ひずみや欠陥構造の解明だけでなく、それらと結晶成長のパラメータ(基板温度や成長速度)

の相関から、高品質な窒化物結晶が得られる条件を見出すことができる。さらに、コヒーレント X 線と組み合わせると、原子が寄り集まって島をつくり面をつくっていくような、一原子層を形成していく際の核生成やゆらぎというものも見ることができ、核形成成長過程の観察ができるようになってきている。

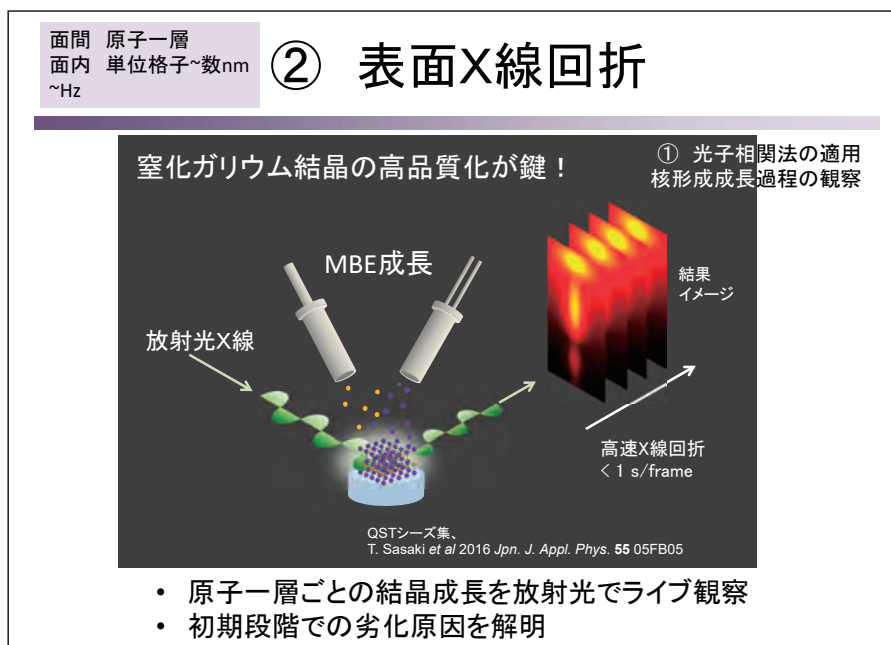


図 4-1-6 表面 X 線回折

次に原子二体分布関数を挙げる。サンプルに X 線当てて回折パターンをとり、そこから構造解析をすることが普通だが、例えばナノ粒子やナノ構造体など、通常の X 線回折法で結晶構造解析が行えないようなものを対象にできる。ナノレベルで不均質状態にある材料にも適用でき、数ナノメートルまでの原子配列情報を得ることができる。このすごいところは、隣の原子配列だけでなく、粒子サイズや、原子配列の秩序度合いの情報を得られることにある。例えば、結晶が成長し始めて大きくなっていく途中の準安定状態のスナップショットが得られる可能性がある。今はミリ秒の時分割だが、これからまだまだ発展していきくと考えている。

もう一つ、中性子線を使うと、時間としてはすごく速い、テラヘルツ領域のゆらぎも捉えることができる。原子二体分布関数をエネルギーで分解することで、ゆらぎ構造（準安定状態、Local Lattice Dynamics）も計測可能であり、リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ についての報告がある。一方、放射光 X 線を利用した時間分解原子二体分布関数計測においては、金属、合金の水素化過程における局所構造変化を見ることができ、不均質な水素化過程を捉えることができている。

最後に組成・状態が傾斜した試料の観察に触れる。放射光は数十～数百 nm の集光が得意である。例えば一つの基板上にさまざまなプロセス条件を凍結保存したようなものを転写することができれば、一つの物質で1点というのではなくて、一つの基板の中で何万点というようなデータをとることもできる。そうすると、マテリアルズ・ライブラリを構築することができるのではないか。マテリアルズ・ライブラリは古い概念であり、化学の世界において、よく知られているようなコンビナトリアルと組み合わせたマテリアルズ・ライブラリが提案されている。

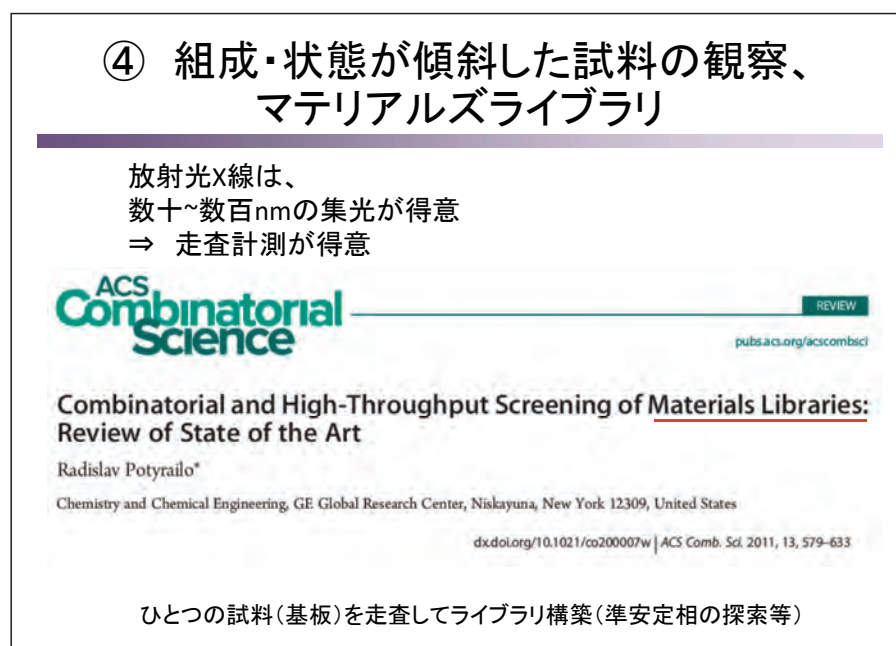


図 4-1-7 組成・状態が傾斜した試料の観察、マテリアルズ・ライブラリ

また、マルチスケールに対応する数理構造があったらよいと考えている。例えば、ガラスと液体は（見た目に）区別がつかないが、マルチスケールで解析して、どうにか区別したいという話がある。「穴」に注目し、ある瞬間に穴ができ、さらに大きくしていくと穴が消滅するというようなものをプロットする、パーシステント図を用いたパーシステントホモロジーから、ガラスと液体では違いがあるということが数学的に区別できる。この手法は、物質・サイズによらないため、原子分布を、ドメイン分布やヘテロ相などに応用すれば、マルチスケールの数理構造として見ることはできるのではないかと期待している。

【質疑応答】

Q：材料研究者からすると、放射光測定におけるサンプルホルダーを統一してほしいというのがあるがどうか。一つの物質でいろいろな特性を多面的に評価し、コストをなるべく下げることが新しい発見の道である。

A：要請はあり、どこでも置ただけで測定できるようにしてほしいという声がある。古い設備では統一は難しいが、新しいものを導入する際に共通化していくことは課題である。

4.2 半導体における結晶相の制御

藤田 静雄（京都大学）

我々のところでは、準安定な半導体材料の作製について研究をしており、その応用として注目している一つがパワーデバイスである。パワーエレクトロニクス分野では、SiC（炭化シリコン）や GaN（窒化ガリウム）などの半導体を用いて、非常に低損失なデバイス（パワーデバイス）を実現する動きが加速している。これらの半導体は、Si（シリコン）に比べてバンドギャップが大きいために、耐圧を高くオン抵抗を低くできるためである。そこで、バンドギャップがさらに大きい半導体を使えばさらに特性が向上することが期待される。この観点で、Ga₂O₃（酸化ガリウム）が最近注目されている。また、Ga₂O₃は酸化物であり、表面がパッシベーションされているようなものであるため、「酸化による表面劣化」が問題になりにくいと考えられる。さらに、Ga₂O₃の基板が得られていることも重要である。2000年代から1センチ角程度の Ga₂O₃ 基板の開発が進められ（GaN LED への応用が一つの動機であった）、2～4 インチ径といった基板が開発されるに至っている。これらを背景に、多くの機関で Ga₂O₃ を使った高耐圧、低損失のデバイス研究が加速している。図 4-2-1 に示すように、この Ga₂O₃（酸化ガリウム）は様々な結晶の形を持っている。コランダム構造（菱面体晶）のアルファ（α）型、ベータガリア構造と言われる特殊な斜方晶構造のベータ（β）型などがある。その中で熱的に最安定なものがβ型であり、基板として作られているのもこの斜方晶のβ型である。逆に言うと、最安定なものが基板としてできるので、この基板の結晶構造を中心に材料開発がなされている。

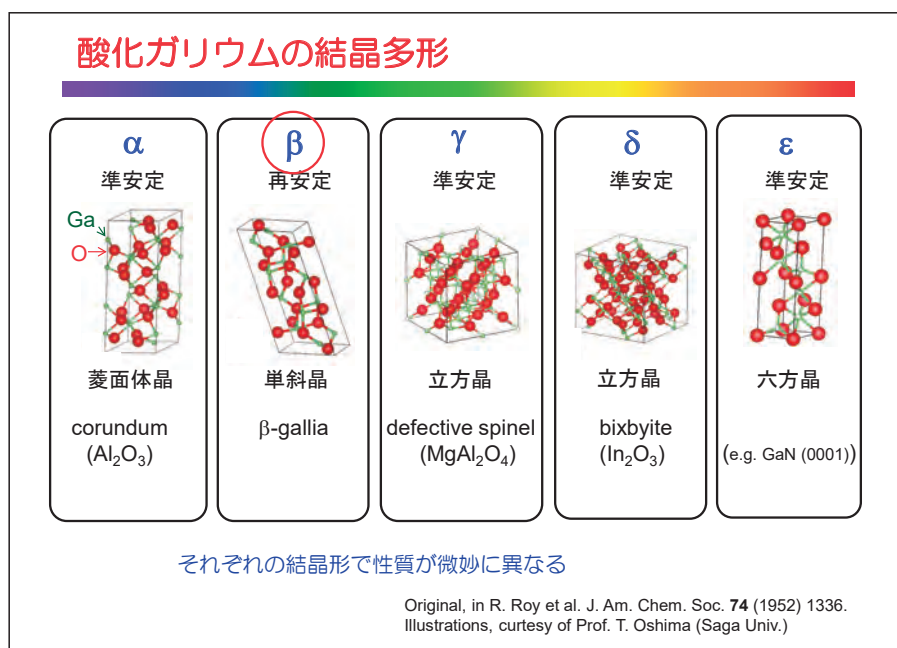


図 4-2-1 酸化ガリウムの結晶多形

1952 年頃からこのような様々な結晶構造の存在が実証されたが、β 以外の結晶構造は準安定なものであり、最終的にデバイスとして利用できるのはβ構造であると考えるのが

通説である。しかし、デバイスの観点から見ると、バンドギャップの異なる複数の材料を積層するという、いわゆるヘテロ構造により、その特性や機能を向上させるという考えが重要である。例えば、GaN系ではAlN、GaN、InNやこれらの混晶があるので、バンドギャップを制御することにより、高効率のLED、レーザ、トランジスタが得られている。一方、Ga₂O₃系で同じことを目指すと、Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃となるが、これらの安定相は菱面体晶（α型）、斜方晶（β型）、立方晶（δ型）と、3つとも結晶構造が異なる。このため、これらを混ぜて全組成を制御することはできず、デバイス応用上の大きな問題になる。

しかし、図4-2-2に示すように、もしコランダム構造（α型）のGa₂O₃とIn₂O₃が実現できれば、全てコランダム構造を持つ混晶系ができ、GaN系と同様なバンドギャップのエンジニアリングによって、様々なデバイスへの展開が期待される。

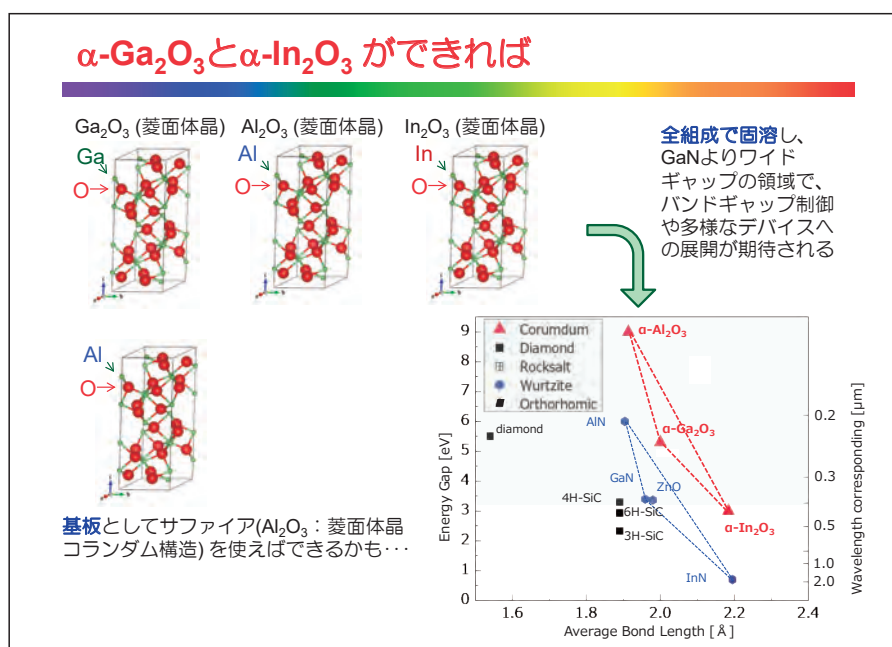
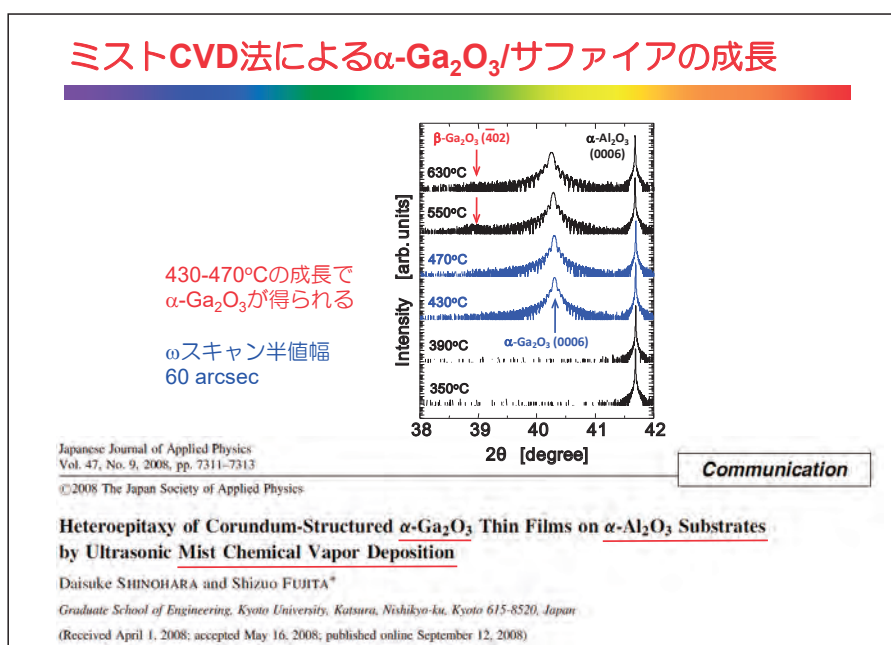
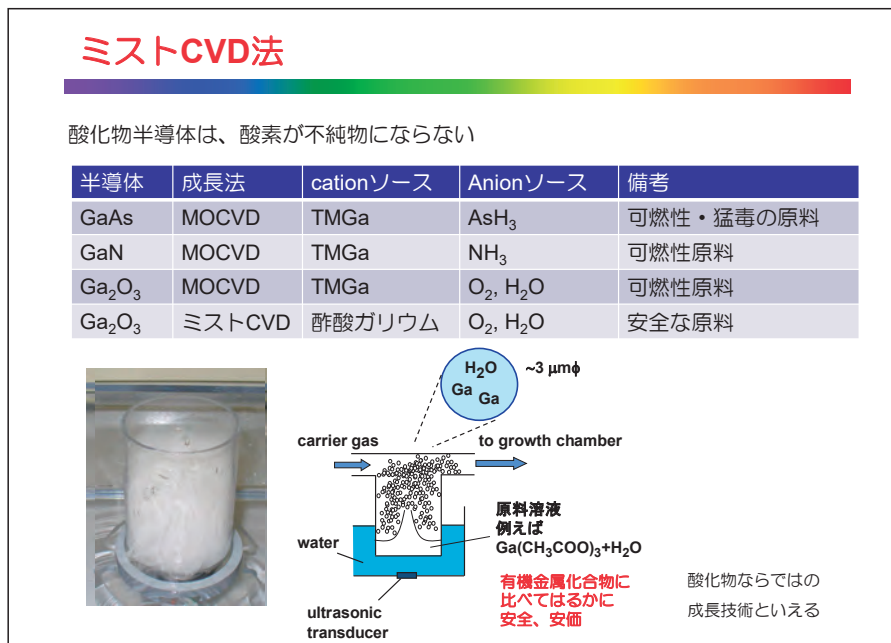


図4-2-2 α-Ga₂O₃とα-In₂O₃ 如果能实现

それでは、準安定のコランダム構造のα-Ga₂O₃が実際にできるのか。基板については、同じ結晶構造を持つサファイア（α-Al₂O₃）を使えばよいと考えられる。結晶成長方法としては、我々は以下に示すような理由により、ミストCVD法を用いた。この方法の原理を図4-2-3に示す。化合物半導体の結晶成長の方法には、MBE法（分子線エピタキシー法）、MOCVD法（有機金属気相成長法）などがあるが、ガスを使う代表的な技術はMOCVD法である。この際、GaAs（ガリウム砒素）の成長では、砒素原料としてアルシン（AsH₃）という非常に危険なものが用いられ、GaNの場合も決して安全とはいえないアンモニア（NH₃）を用いている。一方、酸化物では安全な酸素が使えるため、安全性の面では非常に楽になる。しかし、Ⅲ属原料として有機金属のトリメチルガリウム（TMGa）を使う限り、可燃性の問題が残る。この有機金属を使う理由は、ガリウム（Ga）を反応炉に供給するためであるが、その目的であれば他の安全な原料を使えないだろうか。ここで、目的が酸化物だということを考えると、原料に酸素を含んでもいい。それなら、例えば酢酸ガリウム（Ga(CH₃COO)₃）はどうだろうか。ミストCVD法とは、例えば酢酸ガリウムの粉末

の水溶液を準備して、そこに超音波を印加して霧状にし、これを窒素や酸素ガスで反応炉に送りこむという技術が基本である。この霧状の粒子（ミスト）の中に Ga が入っているので、これは有機金属を使ったのと同じように結晶の育成に寄与することが期待される。



以上述べたような方法で、非常に安全な原料を用いて酸化物の結晶成長が可能となる。また安全性以外に大きな利点がある。酸化物半導体の大きな問題は酸素の欠陥である。これを抑えるには酸素の量を増やせばよいが、通常の MOCVD 法では前反応が起きる。また、MBE 法ではヒーターが破損したり、原料が酸化されたりする。一方、ミスト CVD 法では、

ミストはもともと液体なので、前反応なしに基板まで送り込むことができる。この方法で Ga_2O_3 をサファイアの上に成長させると、図 4-2-4 に示すように、 α 型すなわちコランダム構造を示す X 線ピークが得られた。また、フリンジが見え、ロッキングカーブの半値幅が 60 arcsec という非常にきれいな結晶ができた。これを論文にしたのが 2008 年である。

不思議なことに準安定な α 型ができているが、これは α 型のサファイア基板の上に成長させているので、同じ構造になるというのはある程度考えられることである。図 2-8-5 に示す断面 TEM 写真を見ると、サファイア基板と Ga_2O_3 成長膜の界面近傍で格子の緩和が起こっていて、その上で α 型が連続的に成長している。ところが、MBE 法でサファイアの上に Ga_2O_3 を成長すると安定な β 型になってしまう。なぜミスト CVD 法で α 型ができるのかは、まだよくわかっていない。我々が良く聞かれる点である。他の成長方法では、最初は α 型ができるが、そのうち β 型に変わってしまう。しかしミスト CVD 法を用いる我々の場合、図 4-2-5 の TEM 写真のように準安定な α 型がずっと成長している。

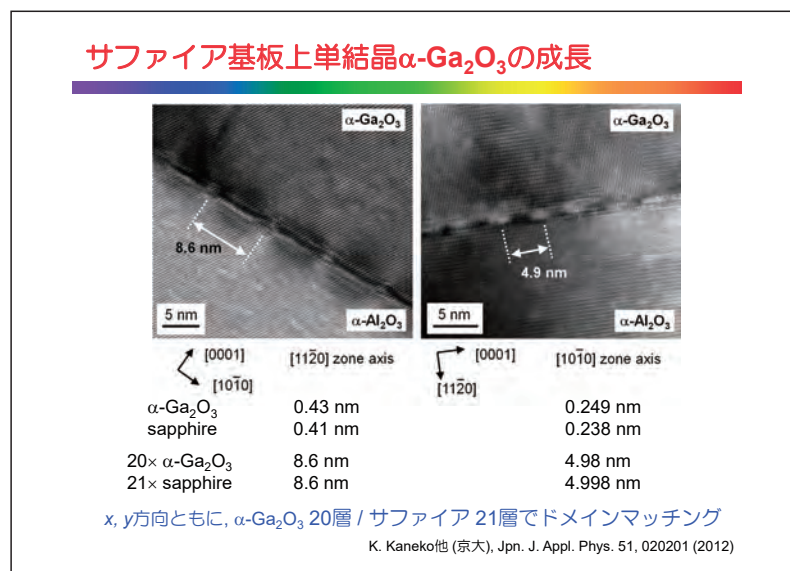


図 4-2-5 サファイア基板上単結晶 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の成長

しかし、最近になって、他の研究機関でも α 型ができるようになり、少し安心している。例えば、雰囲気中で HCl の効果で β 型になったり α 型になったりするという報告がなされている。このような結晶相の制御は、成長のメカニズムに大きく依存したもので、さまざまな安定・準安定を含む各種の結晶相を実現する重要な研究課題である。

さて、 Ga_2O_3 の準安定相としては、 α 型の他にも図 4-2-1 に示すように γ 、 δ 、 ε などの型がある。 γ 型は磁性が融合した機能デバイスへの展開の可能性がある。 ε 型は六方晶 $\text{GaN}(0001)$ によく似ており、自発分極を活かして HEMT（高移動度トランジスタ）への応用が期待される。このように、 α 型以外の準安定相についても研究のターゲットになりつつある。今のところ、このような準安定な構造をつくり分けるには、基板の結晶構造が鍵になると考えられている。ただ、それ以上のことはよくわかっておらず、基板以外にも結晶成長や緩和の過程が大きく関係していると思う。

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の応用について紹介する。ミスト CVD によるサファイア基板上への成長は非常に安全でローコストであるため、この技術を使って（株）FLOSFIA が実際に事業を

行っており、非常にオン抵抗の低いショットキーダイオードを実現している。最近ではノーマリーオフの MOSFET も報告している。ローコストで高性能のパワーデバイスが得られるということで、家電など身近な商品における用途が期待されるが、 Ga_2O_3 の特徴を活かして高電圧の領域にも展開していくのではないだろうか。

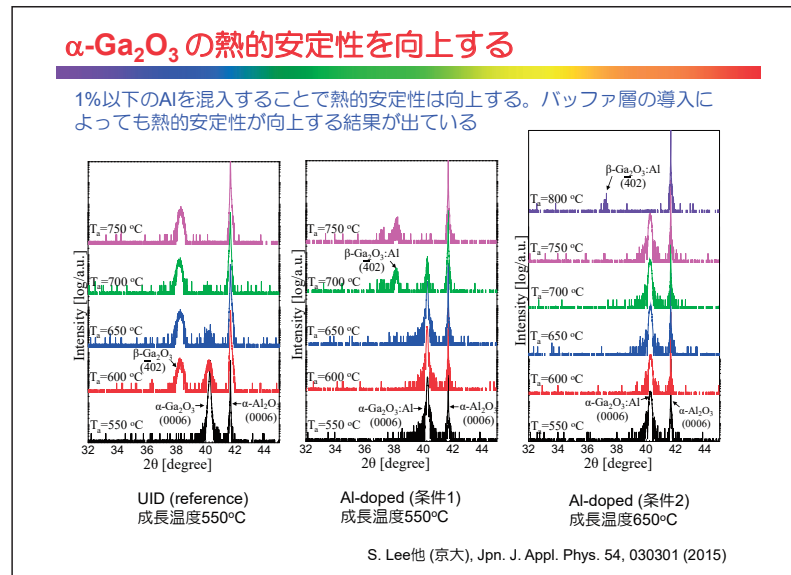


図 4-2-6 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の熱的安定性を向上する

半導体のデバイスでは pn 接合が必要であるが、p 型の形成は酸化物半導体にとって非常に大きな課題であり、 Ga_2O_3 も p 型は難しい。しかし、過去の論文を調べているうちに、高压合成したコランダム構造の $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$ というものがあり、これはゼーベック効果で p 型を示したというものに行き当たった。これは $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同じコランダム構造で、しかも非常に格子定数が近いので、もし単結晶の膜にすることができれば p 型として使える可能性がある。この考えをもとに、ミスト CVD 法でこの Ir_2O_3 の作製を試みた結果、X

まとめ

- ミストCVD法を用いることで、**準安定相であるコランダム構造 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$** の結晶成長を達成した。その理由としては、(a)コランダム構造基板の利用、(b)低温成長、(c)原料の緩やかなマイグレーション、(d)基板からの緩和過程、などが関係していると思われる。
- コランダム構造 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、安価なサファイア基板が利用でき、ミストCVDによる装置・プロセスコストが低廉であることから産業応用に期待されている。物性的には、**広い範囲でのバンドギャップ制御、多層構造による多様なデバイス設計**などの点でメリットがある。
- 一般に同じ酸化物半導体でp、n両制御は困難であるが、**同じコランダム構造を持つp型半導体との積層**という考えが可能である。同じく準安定相といわれている $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$ を用いてpn接合を形成した。
- 熱力学的に安定な相に限らず、価数や結晶構造が準安定な状態を対象に含めれば、材料選択の幅が大きくなる。**多様な材料で多様な機能を実現する**という応用上のメリットにつながる。
- **準安定相の実現、結晶相の制御**という観点で言えば、SiC (3C、4H、6Hなど)、GaN (六方と立方)、MgZnO (閃亜鉛鉱と岩塩)、ZnCdS (閃亜鉛鉱と立方) など過去の研究で苦労してきたという実例が多くある。
- **目的の準安定相をどうやれば作れるか**、ということは時代にかかわらず重要な課題である。研究を先行して特許等での優位性確保が重要。

図 4-2-7 まとめ

線測定や TEM 観察から、 α - Ga_2O_3 と近い格子定数を持つコランダム構造を取ることが確認され、ホール測定で p 型を示した。また、p+- Ir_2O_3 と n- Ga_2O_3 を積層した pn ダイオードを作ってみると、明確な整流特性が得られた。酸化イリジウムの安定相は IrO_2 であり、この α - Ir_2O_3 も準安定相であるが、ミスト CVD 法によりこの準安定な構造がうまく実現できた結果だと思っている。

以上のように、半導体の準安定相単結晶を実現し、それがデバイスへの応用レベルにかなうという見通しが得られつつある。しかし、やはり準安定なものは熱的安定性が不安である。そこで、準安定状態から安定状態になるバリアを高め、もう少し熱的安定性を高めるという目的で、わずかにアルミニウム (Al) を加えてみた。成長温度を変化させ、また加熱を行った場合の X 線回折スペクトルを図 4-2-6 に示す。Al を入れないと、 550°C で成長し、 600°C 程度に加熱すると、 β 相が出てくる。一方、Al を極微量 (1% 以下) 混入しておくと、 550°C で成長して 650°C ぐらいまで耐えている。さらに、 650°C で成長すると、 750°C 程度まで耐えてくれる。これは GaAs 系でよくあるように、歪みの中で緩和してる効果ではないかと考えており、このような準安定なものを安定にしていくような方向性も含めて、さまざまな技術を開発し、使いこなせるようにしていきたい。

図 4-2-7 にまとめを示す。準安定な半導体は他にも様々なものがあり、例えば SiC や GaN にも様々な相がある。このような準安定なものを使いこなすことができれば、材料の選択性が増すし、それぞれの特徴を活かして多様な機能をもたらすなど、応用上のメリットにつながる。問題はどのようにして成長するかである。我々はミスト CVD 法で準安定相の単結晶が得られたと言ったが、なぜこれができるかはわかっていない。どのような方法がキーなのか不明である。これらを今後の課題として考えていきたいと思っている。

【質疑応答】

Q：MBE は本当に原子層レベルであるが、それに比べるとスケールはかなり大きいように感じる。一体どういう成長メカニズムなのか。layer by layer に近いようなことが起こっているのか。

A：成長初期の段階を AFM で見ると、layer by layer に近い。このため、おそらくサファイアの上に最初は layer by layer でコランダム構造の α - Ga_2O_3 が成長を始め、格子不整合があるので、どこかでこの成長が途絶えると考えられる。

Q：飛んでいるミストはどのぐらいなのか。かなり大きいように思える。

A：ミストで飛んできているが、基板温度が 500°C 程度になっているので、我々の予想ではその手前で蒸発して中の原料が気相中に出ているというイメージを持っている。これはイメージであり、本当はどうなっているのかわからない。ミストの効果や水素の効果、水の効果も影響しているかもしれない。不思議なのは、格子緩和してからもまだ α 型ができるということである。これが MBE と異なっており、まだ謎であり、考えてみたい。

Q：混晶の観点から、アルミニウムの添加は同族元素のため大きな影響はないと思うが、ドーピングなどで他の族の不純物を導入するのも可能か。

A：それはできている。現に n 型にするためにスズ (Sn) やシリコン (Si) でドーピングをしており、 10^{17}cm^{-3} 台の制御はできている。

- Q：この成長方法を用いれば、基本的には水に混ぜて飛ばせばよいので、様々な材料の取扱が容易になるということなのか。
- A：酸化物の場合には、水あるいはアルコールに溶ける原料があれば、原理的にはできるはず。実際の例では、ZnO、CdO、MgO、SiO₂、NiO など様々なものが作製できている。
- Q：ミスト CVD の成長表面がどうなっているか興味がある。普通の CVD や液相プロセスとも違ってかなり非平衡的なプロセスではないかと思うが、実際どんなことが起きているのか。
- A：それについては、全くわからない。最近塩化ガリウム (GaCl₃) を原料に用いており、一方最近になって HVPE 法（ハライド気相成長法）によって α 型が得られるという報告があることを合わせると、表面の形成は HVPE に近い成長機構によるものではないか。しかし、酸素の量が大きく異なっていることや、水素が影響しているのではないかとも思われるので、正直なところ全くわからない状況にある。
- Q：気相反応と表面反応とに分けたときに、両方起きているのか、あるいは表面反応だけで準安定相の α 型ができているのかが気になる。この辺りの理解は進んでいるのか。
- A：理解は進んでいない状況である。ただし、超格子構造の作製などを行っている限りでは、基本的には表面反応ではないかというイメージは持っている。
- Q：成長速度は他の成長法と比べて速いのか。
- A：MOCVD と大体同じ程度である。例えば最大で 2μm/h ~ 5μm/h 程度であり、場合によっては 10μm/h も可能である。
- Q：成長メカニズムを知る上では、何が起きているかを直接観測しなければいけないと思うが、その場観察のような手法は何か考えられないのか。X線による測定は考えられるようにも思うが、その他にどのような反応が起きているかを調べる方法はないのか。
- A：今はまだそこまでは検討が進んでない。基本的には MOCVD 法のようなものなので、エリブソメトリ的なものや、成長雰囲気中のガスを吸引して QMS（四重極型質量分析装置）で見ればわかるのではないかと思うが、今はそこまで調べる余裕がない。
- Q：ミスト CVD で追試してもなかなかできないという人が多いが、超音波で発生させるミストのサイズにも関係しているのか。
- A：そこがよくわからないので、何かサイエンスの視点が必要である。装置の形の工夫や、GaAs と同じようにミストを基板に押し付けるような機構の工夫が必要であろう。また、ミストのサイズについては、超音波の周波数で大体決まるので、他のところと大差はないと思う。
- Q：アルミニウム 1% の導入で熱安定性に劇的な効果出ているが、GaAs 系のイメージからすると、1% 程度でそんなに効果が出るものなのか不思議である。歪みの効果か。
- A：GaAs 系の場合には、In を入れるとソリューションハードニングの傾向があると言われてるので、それに似ているのではないかと思う。GaAs と AlAs の場合とは異なり、Ga₂O₃ と Al₂O₃ の格子定数差が 5% 程度あるので、それなりに歪みが入っていると解釈している。

4.3 プロセス・インフォマティクスの活用

寒川 義裕（九州大学）

まず、文部科学省プロジェクト「省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発～インテリジェント・マニュファクチャリング実現のための結晶成長過程コンピュータシミュレーション技術の構築～（代表者：天野浩（名古屋大学）」にて行っている研究事例を紹介し、続いてプロセス・インフォマティクスの活用方法を議論する。本プロジェクトでは 1kV 耐圧の GaN パワーデバイスの開発を 1 つの目標としている。この開発目標を達成するためにはキャリア濃度を $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御する必要がある。一方、GaN 有機金属気相成長（Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE）プロセス中に Ga 原料である $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ （Trimethyl-gallium: TMG）から炭素が、N 原料である NH_3 （アンモニア）ガス中に微量に含まれる H_2O や炉壁の SiO_2 から酸素が供給され、成長薄膜に混入することが知られている。これらの不純物は GaN 薄膜中においてアクセプターやドナーとして働くので、その濃度を $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御したいというデバイス側からの要望がある。ここでは不純物炭素の混入機構と濃度制御に関する研究成果を紹介する。

GaN-MOVPE では TMG とアンモニアを不活性ガス（ H_2 、 N_2 あるいはその混合ガス）を用いて、高温に保持された成長基板表面に供給する。このとき表面反応により GaN 薄膜成長が進行するが、TMG に炭素原子が含まれているので、この炭素が意図せず薄膜中に混入することが問題となっている。この炭素混入機構を理解し、その混入量（濃度）を結晶成長パラメータ（原料ガス分圧、基板温度など）の制御により抑制する技術が求められている。

これまでに実験的に以下の報告がなされている。(1) 成長温度を上げると炭素混入量が減少する、(2) GaN 薄膜の成長面方位により炭素混入量が変化する。具体的には、ウルツ鉱型構造を有す GaN 結晶は極性を持ち、最表面の Ga が表面下第 1 層の N と 3 本のボン드로結合している (0001)+c 面と最表面の N が下層の Ga と 3 本の結合を有す (000-1)-c 面がある。炭素混入は -c 面より +c 面からの方が多いたことが知られている。しかし、その混入機構については十分な理解が得られておらず、濃度制御技術は確立されていない。GaN 薄膜中の炭素濃度を制御するためには、まずその混入機構を明らかにする必要がある。

最初に炭素混入量に対する成長温度の寄与を考える。成長温度を上げると不純物濃度が減少する理由として次の説明がなされている。Ga-N ボンドと Ga-C ボンドの結合エネルギーを考えると、前者の方が低く安定である。このことから、成長温度を上げると結合の弱い炭素（C）が選択的に脱離して材料が純化されると考えられている。この説明はエンタルピーだけを考えると一見正しいように思われるが、エントロピーを考慮すると矛盾を生じる。アンモニア中の N と GaN 結晶中の N のエネルギー準位を比較すると、後者の方が低く安定である。ボルツマン分布を考えると温度上昇に伴い、前者の相対的存在確率が上がり脱離量が増加すると考えられる。これは材料の分解温度付近では成長温度の上昇に伴い成長速度（堆積量）が減少することと一致している。一方、TMG が分解して生じた CH_4 における C と GaN:C 結晶中の C のエネルギー準位を比較すると、前者の方が低く安定である。すなわち、温度を上げると後者の相対的存在確率が増し、不純物混入が

促進される。これは、固溶限の温度依存性を考えると妥当である。しかし、実験的に知られている現象 (1) とは矛盾している。これは、半導体の成長プロセスを理解するには、(A) エントロピーの寄与と (B) 表面反応だけではなく系全体の、すなわちガス導入部（上流）から結晶への元素取込み（下流）までの物理・化学現象の系統的な理解が必要であることを示唆している。

以上の考察を基に、(A) エントロピーおよび (B) 気相反応（上流）・表面反応（中流）・固体内拡散（下流）を考慮した新たな物理モデルを構築して結晶成長シミュレーションを行った。本シミュレーションにより次の知見を得ることに成功した。まず、現象 (1) に対して、気相反応が大きく寄与していることを明らかにした。具体的には、Ga 原料である TMG が気相中でのアンモニアとの化学反応により DMG (Dimethyl-gallium) → MMG (Monomethyl-gallium) → GaH と変化して成長表面に供給されるが（図 4-3-1 : Gas phase reaction 参照）、このとき GaH に対する MMG の割合が多いとメチル基（炭素）を含む Ga 原料の表面吸着量が増す。本プロジェクト研究では、エントロピーを考慮した独自の理論解析手法を用いて温度上昇により MMG/GaH 比が減少することを見出した。すなわち、未分解の MMG 量を減少させることにより表面への炭素吸着量を減らすことができることを明らかにした。

次に、現象 (2) に対して、極性材料の自発分極によるポテンシャル勾配と表面再構成による表面バンド曲がりが大きく寄与していることを明らかにした。GaN-MOVPE では成長中の点欠陥の導入により一般に n 型 GaN が成長することが知られている。n 型 GaN では炭素不純物は N を置換してアクセプターとなり負に帯電する。負に帯電した炭素は自発分極によるポテンシャル勾配を感じて、+c 面側から -c 面側に拡散し易くなる。

一方、酸素不純物は正に帯電し、炭素とは逆の方向に拡散し易くなる。（図 4-3-2 参照）

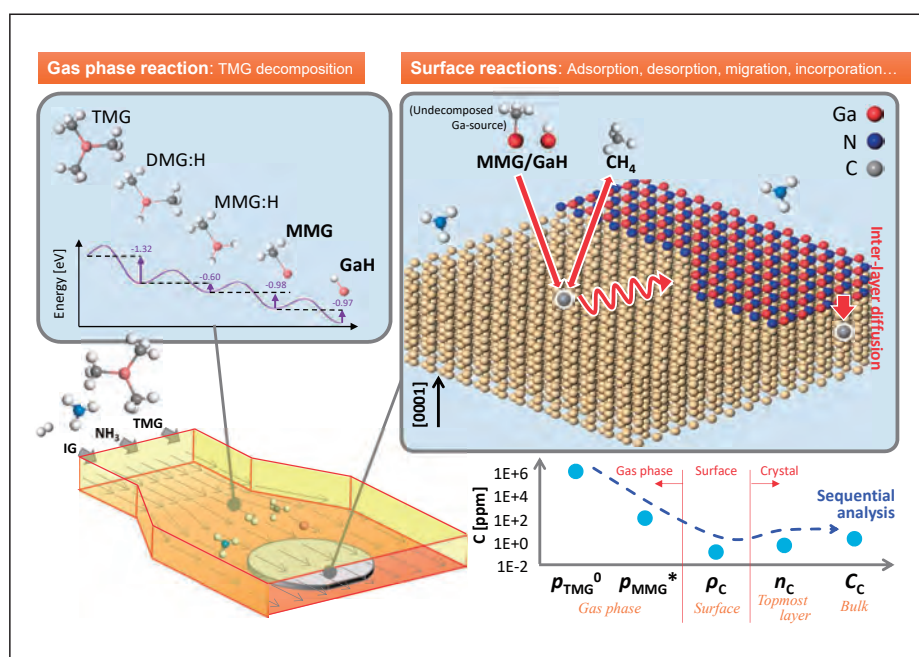


図 4-3-1 GaN 有機金属気相成長プロセスの概略図。上流側から TMG、アンモニア、不活性ガスを流入する。気相中で TMG は DMG、MMG、GaH 分子へと分解する。表面に吸着した原子・分子はいくつかの成長素過程を経て結晶に取り込まれる。また不純物原子は表面近傍において固体内拡散により薄膜中に混入する。

以上は実験結果（現象 (2) および酸素不純物の挙動）を良く説明しており、不純物混入の面方位依存性に対する正確な物理モデルを構築することに成功した。

実際の結晶成長パラメーター（原料ガス分圧、基板温度など）と GaN 薄膜中の炭素濃度の相関を予測するには、上述の上流（気相反応）・中流（表面反応）・下流（表面近傍における固体内拡散）のプロセスを考慮した系統的な結晶成長シミュレーションが必要である。本プロジェクト研究では、モンテカルロ法に基づくプラットフォームを構築し、上流から下流までの一連の結晶成長プロセスを逐次的に解析して、炭素混入量を予測することに成功した。（図 4-3-1 参照）本結晶成長シミュレーションは、上述の現象 (1)、(2) を含む、種々の不純物挙動を包括的に再現・予測できることを確認している。

以上の議論から、第 1 のメッセージとして、半導体気相成長プロセスを読み解くには結晶成長パラメーター（入力）と生成物（出力）との相関を見るだけでは不十分であり、炉内の上流から下流までの一連のプロセスを逐次的に解析することが重要であるということが挙げられる。また第 2 のメッセージは、系の状態遷移を理解するには、エンタルピー比較（量子力学）に基づくエネルギー論だけでは困難であり、エントロピー（熱統計力学）までも考慮した融合解析（以下、力学シミュレーションと記述する）が必要であることである。上記では、成長温度の上昇に伴う材料の純化（現象 (1)）を例にエントロピーの考慮が必要であることを述べた。ここでは詳述は避けるが、これ以外にも、格子振動のエントロピーや表面原子配列の配位エントロピーを考慮すると、これらを見逃して作成した表面相図（表面構造状態図）が大きく修正されることも確認している。すなわち、従来の古典的なエネルギー論による系の状態予測は不完全であり、量子力学と熱統計力学を融合した新たな力学シミュレーション技術の開発が必要である。

これまでの議論を踏まえて、現在の科学技術で可能なプロセス・インフォマティクスの運用方法と今後の展望について以下に述べる。新規材料開発では、一般に、結晶成長パラ

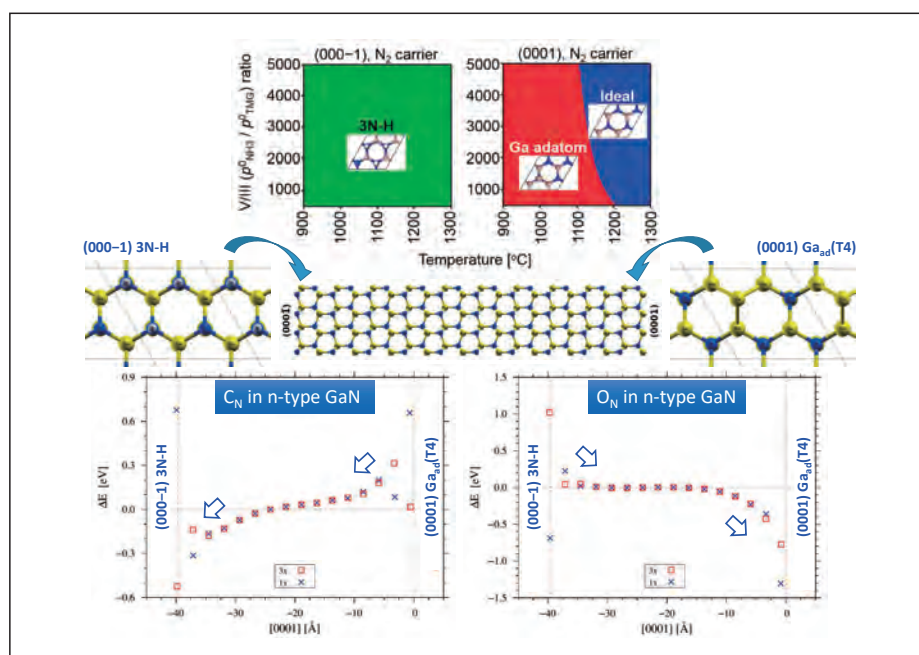


図 4-3-2 (上) GaN 有機金属気相成長における表面相図。(中) 成長表面の表面再構成を考慮したスラブモデル。(下) 窒素置換炭素および酸素欠陥の生成エネルギーの深さ方向依存性。

メーター（入力）と生成物（出力）の相関をデータベース化してノウハウを得ている。これは、現在の科学技術では、大気圧下で行われる気相成長中の物理・化学現象を原子レベルでその場（リアルタイム）観察する術がないことによる。一方、量子力学に基づく従来の理論計算により原子レベルの物理・化学現象は解析可能であるが、絶対零度かつ真空状態の系にしか適用することができなかった。近年、結晶成長が行われる有限の温度・圧力下における物理・化学現象を原子レベルで解析可能な力学シミュレーションが開発されたことで、実験的にその場観察が困難な現象を、理論的に補完して解析・予測することが可能となった。すなわち、これまで未知であった入力（結晶成長パラメーター）と出力（生成物）の間の過程（反応プロセス）に関する知見を付加することによりデータベースの質を向上させることに成功した。この完成度を高めたデータベースを用いてプロセス・インフォマティクスを遂行することにより、最適成長条件を得るための指導原理を明らかにし、新規材料・デバイス開発を加速することができる。例えば、図 4-3-3 の概念図に示すように、実際には複雑な多軸の結晶成長パラメータがある。これらを一つずつ最適化するという方法ではなく、事前に最適なプロセスが存在しそうな条件範囲を予測して、その範囲内を集中的に探索することで、実験回数を大幅に減らし、新規材料開発の期間を短縮することができる。また、実験からのフィードバックにより、物理・化学現象の詳細な理解およびモデルの改善・再構築を行うことができる。従来のトライアル・アンド・エラーによる材料開発手法に比べて格段の進歩である。

図 4-3-3 に示す材料プロセスの最適化手法は、結晶成長技術が熟成されており、ある程度のデータ蓄積が既になされている場合には有用であるが、例えば、マテリアルズ・インフォマティクスで見出された全く未知の物質をゼロから作り出す場合には工夫が必要である。現在は、まだユニバーサルなモデル提案をできる研究フェーズに至っておらず、既存の理論解析技術の運用方法を工夫することで課題に対応する必要があると考える。現実的

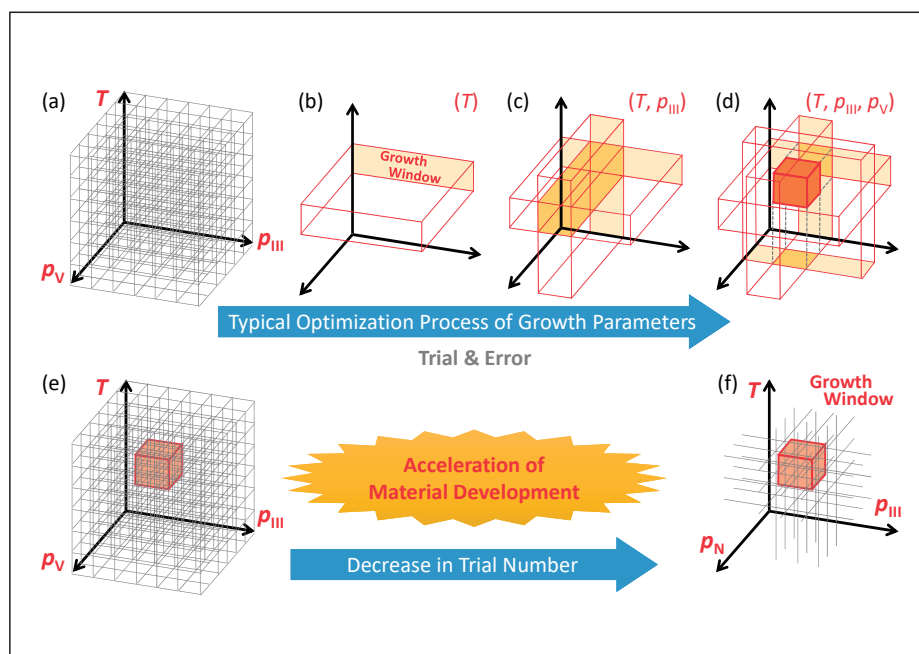


図 4-3-3 (a)-(d) 結晶成長パラメータをトライアル・アンド・エラーにて一つずつ最適化していく従来の材料開発プロセス。(e)-(f) 理論解析により最適成長条件を予測してその範囲内を集中的に探索することで実験回数を大幅に減らすことができる。

には、これまでの人間の経験・知見に基づいて、その新規物質の作製可否を判断・フィルタリングし、選別された新規物質に対してプロセス・インフォマティクスを遂行するというのが現在の研究フェーズであると考え。物質の選別や、例えばミスト CVD (Chemical Vapor Deposition) のような結晶成長技術のブレークスルーは、現在のデータ科学のみでは予測困難である。現時点では、人間の経験・知見とデータ科学的手法を融合させてプロセスの最適化を図るのが最も有効な方法である。今後、データや事例の蓄積を重ねていくことで、ユニバーサルなモデル提案ができる研究フェーズに移行できると考える。

【質疑応答】

- Q：マルチスケール結晶成長シミュレーションについて、現在の解析精度はどの程度か？
- A：今回紹介した GaN 薄膜への炭素混入に関する研究事例では、一桁レベルで実験結果を再現することができている。従来のマルチスケール・シミュレーションでは、スケールの異なる物理・化学現象を異なる計算手法で解析し、解析パラメータを共有することで原子レベルの現象と mm、cm スケールの現象を総合的に解釈してきた。しかし、この方法では解析誤差を取り除くことが難しく、また実験結果との直接比較が困難である。一方、ここで紹介したマルチスケール結晶成長シミュレーションでは、ある結晶成長条件（原料ガス分圧、成長温度など）の環境下で同時に進行する原子レベルと mm、cm スケールの物理・化学現象を逐次的・系統的に解析することでその精度を高めることに成功している。
- Q：多次元の結晶成長パラメータから、物理・化学現象の制御パラメータを絞り込むところでは、具体的にどのような作業を行っているのか？
- A：今回紹介した GaN 有機金属気相成長では、種々の結晶成長パラメータの中の V/III 比（アンモニアと TMG の供給割合）が炭素混入量に大きく影響することが経験的にわかっている。今回はその経験的に知られたパラメータを用いて炭素混入量のデータを整理しているが、この特徴的パラメータの抽出をデータ科学を用いて行うことで、まだ知られていない未知の制御パラメータを見出すことができると考えている。このデータ科学を用いたプロセス・インフォマティクスを今後行っていく計画である。
- Q：ここでいうプロセス・インフォマティクスのイメージが湧かない。もう少し具体的に説明して欲しい。
- A：これまで、有限の温度・ガス分圧下で行っている実験系を再現できる理論解析方法が提案されていなかった。これらの実験環境を想定した理論解析手法を確立し、実験結果との定量比較を可能にしたというのが今回の提案である。現在、実験的に得られない観察データを理論的に予測し補完することで、データベースの質を向上させ得る段階にまで来ている。今後、ここで得られたデータベースを用いて特徴的パラメータの抽出などを行い、実験にフィードバックすることを考えている。ようやく実験と理論の橋渡しができるようになったので、今後、解析事例を増やし、プロセス・インフォマティクスの技術をよりユニバーサルなモデルに近づけていきたいと考えている。

Q：プロセス・インフォマティクスは、非常に重要だと思うが、適用限界はどこにあるのか。

A：現在の科学技術では、例えば結晶構造の似ている類似の材料の結晶成長プロセスを基にして新規材料のプロセスを検討することは可能である。しかし、マテリアルズ・インフォマティクスで見出された全く未知の物質のプロセスを検討するとなると、物質作製の可否を選別していくところが課題になると考える。この選別のところは、現段階では人間の経験と知識を基に行う必要があると考える。今後、新規物質の開発事例が増えて行くことで、この選別プロセスも機械学習で行えるようになって期待される。

Q：物質の選別はどのように行うのか？

A：例えば、以下のようなプロセスを考えている。まず、生成物よりもエネルギー的に不安定な原料物質が存在することを確認する。このとき原料物質の純度や価格、希少性も検討に値する。次に前駆体の安定性を検討する。例えば、原料物質がプロセス中に不活性な分子に変化すると結晶成長が進まなくなるので、炉内で一定量の前駆体を作り出す必要がある。また、プロセス環境に耐え得る基板材料の存在も重要なポイントとなる。

以上は、半導体プロセスに基づく経験を例にした選別方法であり、他の材料開発ではまた違った選別方法があると考えられる。今後、種々の材料開発事例を増やし、知見やデータを蓄積して行けば、ユニバーサルなプロセス・インフォマティクス技術が提案される研究フェーズに移行していくと考えている。

4.4 ハイエントロピー・ナノ合金の創製と作製プロセス技術の確立を目指して

北川 宏（京都大学）

現代の自動車社会に不可欠の排ガス浄化三元触媒として唯一 NO_x の還元浄化の触媒作用がある大変貴重で高価なロジウム (Rh) を陵駕する人工ロジウム合金の創製に成功し、現在実用化に向け開発を進めている。また、この取組みを通じ表題の「ハイエントロピー・ナノ合金の創製と作製プロセス技術の確立」を目指している。

当初は、周期表でロジウム (Rh) の両側にルテニウム (Ru) とパラジウム (Pd) が位置するので、それを 1 対 1 で混ぜればロジウムになるのではないかという単純な発想であった。しかし相図からは基本的には常温常圧ではもちろんのこと高温でも固溶し難い系である。固溶しない 1 つの理由は、Ru が六方最密構造 (hcp) で、Pd が面心立方構造 (fcc) と異なる原子配置をとることにも関係し、相性の悪い元素の組み合わせである。2 年ぐらいかけ、2014 年にナノサイズ化し、非平衡合成法により、固溶させることに成功した。(図 4-4-1)

早速、この PdRu ナノ合金の NO_x 還元触媒性能について、NO_x を窒素と水に 50% 変換し無毒化する温度を指標 (低い温度ほど触媒としては性能が良い) として、Rh 及び Pd、Ru 組成比の異なる合金に対して調べると、図 4-4-2 に示すように Pd、Ru 組成比の広い範囲で Rh より優れた触媒活性が得られ、特に Pd と Ru が 1 対 1 のときに非常に良い活性を示すことを見出した。

また、状態密度の理論計算からも、Pd と Ru が 1 対 1 の PdRu ナノ合金の状態密度が Rh の状態密度と非常に酷似していることがわかり、この触媒性能の結果を裏付ける結果が得られた。

しかし、触媒性能試験を繰り返すと 1 回目は性能が非常に優れるが、2 回目で少し悪く

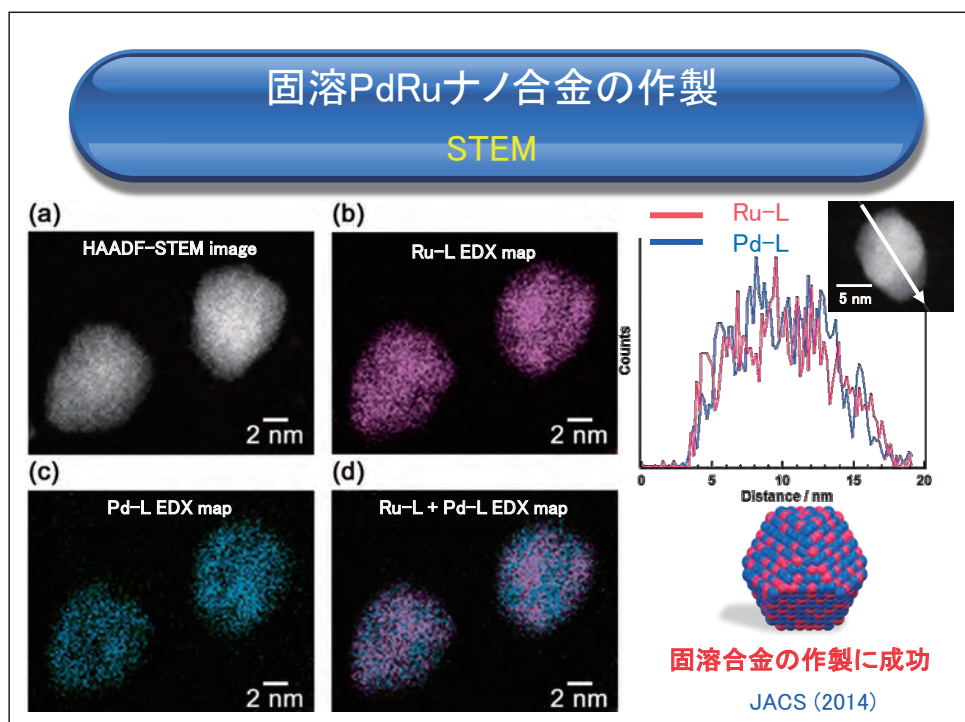


図 4-4-1 創製した固溶 PdRu ナノ合金中の各元素の分布状態

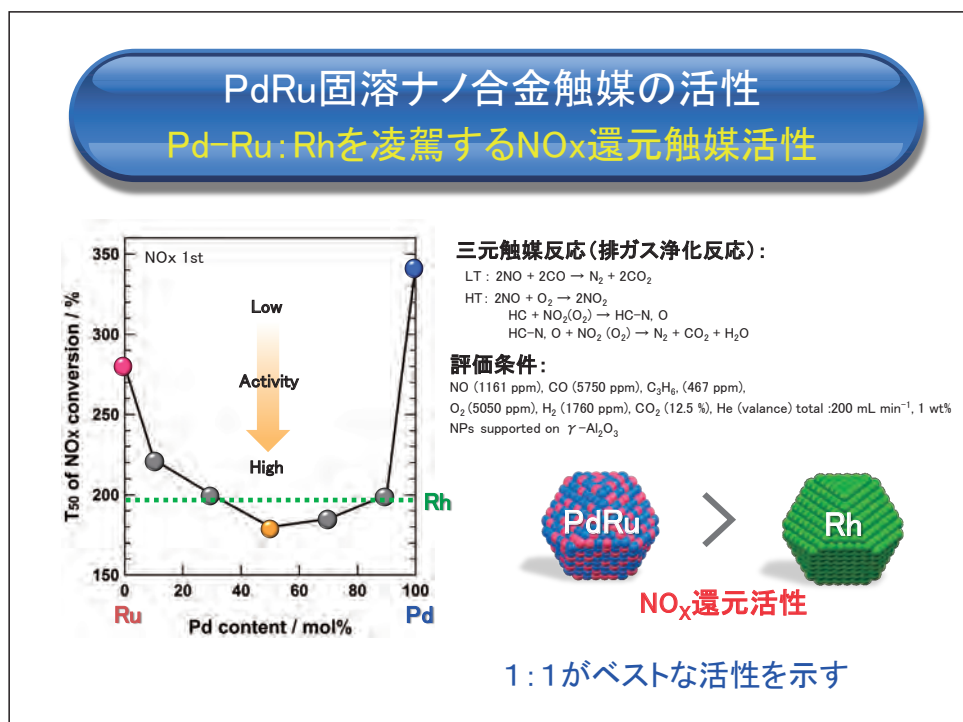


図 4-4- 2 PdRu 固溶ナノ合金触媒の活性

なり、初期性能に比べて2回目以降で性能が劣化するという課題が判明した。また、Pd、Ru 組成比の異なる合金に対して2回目以降の劣化の状態を調べると、Ru7に対してPd3の時に、2回目以降は初期性能と比べるとやや落ちるものの、繰り返しにより触媒性能はさらに劣化する事は無く、しかも天然のRhよりも優れた触媒活性を示すことがわかった。

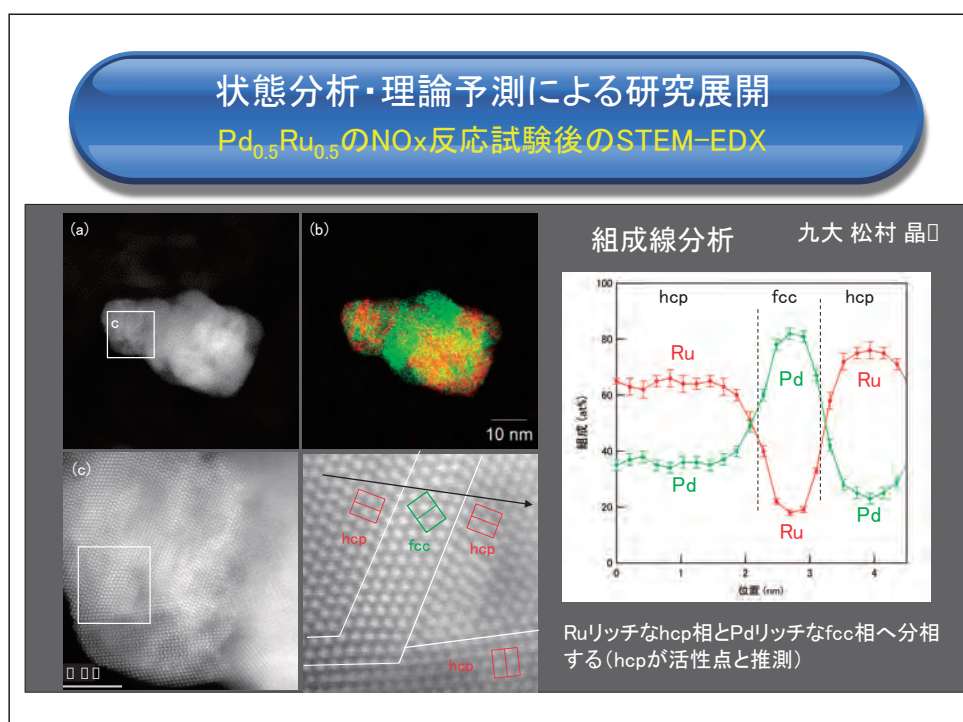


図 4-4- 3 状態分析・理論予測による研究展開
— Pd_{0.5}Ru_{0.5} の NO_x 反応試験後の STEM-EDX —

このことは、NO_x還元浄化の触媒である天然 Rh に対し原材料のコストを 5 分の 1 ぐらいに削減できる新たな人工ロジウム合金触媒の可能性を見出したことになる。

触媒性能の劣化の現象を詳しく解析してみると、触媒反応前は Pd と Ru が均一に混ざっているが 3 サイクル触媒反応を繰返した後の試料では固溶状態は保っているものの、図 4-4-3 に示すように、hcp 相と fcc 相に分相しており、さらに詳細を見ると hcp 相に分相したところは Ru が約 70% 存在している。逆に、fcc 相に分相したところは Pd が多くなっている。それぞれのこの hcp 相と fcc 相がランダムに固溶した相に変化している。この結果から、PdRu 構成比で Pd70% のところが活性が高いということは、恐らくここの hcp 相が活性点であることが予測される。

次に触媒性能の劣化要因となる分相が生じないようにしようと考え、多元素高エントロピー合金化による固溶体の安定化ということを考えた。金属材料学では、5 元素以上をほぼ均等に含むということになっているが、ナノ粒子では少ない元素でもエントロピーの効果が得られると予測し、第三元素の添加を考えた。

第三元素を加えた三元系になると作製は難しく独自のプロセスを開発し合金化に成功した。

また、この三元系合金は、Pd、Ru ナノ合金で見られた触媒性能試験における繰返し試験での触媒性能の劣化はみられず触媒として安定した性能を示した。このことは、前述の予測通り多元素高エントロピー合金化により安定化した結果によるものと推測している。

最後に、5 つの提言をしたい。

- ・山勘（物質勘 / 人材育成）は物質化学にとって重要。

山勘というのは絶対重要だとは思っており、最後これが（成否を）決める。どれだけ手を汚して合成したかということは、意味はもうないかもしれないが、どれだけ失敗したかということの意味はあると思う。これはやっぱり日本はものづくりが強いから、人材育成では、この山勘、つまり物質勘をどれだけ教育できるかというのが（研究者の）人材育成につながっている。これが重要である。

- ・材料を探索・設計する指針は構築可能と考えられるが、幅広い分野に跨がる共通の手法確立への道程は極めて長い。

材料探索、設計する指針というのは、私は構築可能だとは思いますが、広い分野に跨るいろんな材料（合金からセラミックスから、磁性体など）があるので、幅広い分野に跨る共通の手法確立へは相当長い道のりだと私は思う。

- ・電気陰性度のような優れた指標を幾つか構築することが達成への鍵を握る。
- ・物質化学者は、平衡合成法に加えて、様々な非平衡プロセス手法を駆使することが肝要である。

いろんな非平衡合成法を知っておくということは極めて重要だと思う。

- ・材料設計からプロセス設計、計測・評価技術、データ科学まで一貫して行うには、G 間に強い結合を有するチーム編成が肝要である。7 年間の研究期間、2 億円 / 年・チーム、5 チーム編成の資金投入が必要である。

プロセス設計から計測評価技術、データ科学まで一貫して行うには個人では絶対無理なので、相当大的なチームをつくらないとまず無理で、そのための資金の投入と 7 年ぐらゐの研究期間が必要。年間 2 億円のチームが、5 チームぐらゐ必要だと思う。今年度 5 回中国行ったが、選択と集中で日本が中国に勝ることは無理で、しっかりとしたそ

れなりの資金投入をしないといけないと思う。

【質疑応答】

Q：山勘が重要なところは賛成。どうやって学生の手勘の育てるかが重要なポイント。このために優れた研究者の暗黙知をサイエンティフィックな形で目に見えるようなものに何らかの形で置き換えていくことが必要ではないか

A：自分の経験から、4年生から修士の2年生まで無機化学(錯体化学)を研究してきたが、途中から有機超伝導体の研究室に変わって、助手では10年間物性物理学の研究をしてきた経験があり、ある意味いろんな分野のことを勉強できたので山勘が培われたのかもしれない。

また、東北大の岡田益男先生が「専門家になりすぎると山勘が働かない、逆に素人の人が新しい発見するということもある」と言われたのが心の中に印象的に残っている。

Q：触媒は多元素を合わせると電子状態が同じようになるというのは何となく物すごく理解できる。ところが、今度は2回目だめになるというのは何かサイエンスが違うのではないか。

A：熱力学の話。二元系よりは三元系、四元系になっていくと、要するにエントロピーの効果が効いて、もともと相図を見ると、ナノ粒子にすると固溶限界領域が拡大してくるということもある。また、固溶温度も下がり、三元系にするとさらにエントロピーの効果が効くので、高温で逆に混ざりやすくなる。だから、自動車の排ガス試験では1,000℃以上で加速試験を行うが分相は起こりにくくなる。逆に600℃ぐらいの中温度領域で試験をやると分相してしまうことがある。そこで、三元系、四元系にしておくことで、この600℃ぐらいですっと動作させても安定化される。

Q：前の質問に関係するが、エントロピーが効いて三元系で元素が完全にランダムになったのが一番得だと。エネルギー的には相分離して、fcc構造をつくった方がエネルギー的には安定だが、エントロピーで完全にランダムにいたほうが良い。それを1回高温のプロセスを通すと相分離が起きてくるということなのか。

A：全く真空の状態だと三元系、四元系にすると多分非常に安定になると思う。ただし、表面領域では、表面エネルギーの問題があるので、原子拡散により、部分的に組成の濃淡ができることが考えられる。これは計算しなくても直感でわかる。金属結合の弱い金とか銀は表面に出ても失うエネルギーが少ないのでこれは表面移動する。逆に、金属結合強いW、Re、Ir、Ruなどの元素は、金属結合性が強いので、内部へ入っていく。

確かに三元系、四元系とすると混ざりやすくなるが、表面に関してはどうしてもこのような効果を避けることが出来ないのも、表面エネルギーの問題は常に存在する。従って、表面のところは少し組成が変わってくるはずだと思われる。よって、きちんと表面までの組成分布を温度変えて見ていかないと、触媒の場合特に表面の局所状態を考えないといけないと思う。

さらに、酸素がくると酸素と親和性の強い元素が内側から表面に移動したりするゆらぎも考慮する必要があり、触媒の実用状態は大変複雑な現象が起こっている。従って、相当規模の研究グループや企業の協力が得られる組織体制で進めないと、原理解明やプロセス開発は大変難しい。

Q：マテリアルインフォマティクスがAIになると、状態図としてきちっと計算でき、2回目、3回目のような効果を両方入れることができると、そこは勘を超えるものが期待できないのか。

A：それは、そう簡単ではないと思う。だから、今回のこのテーマは是非日本が先行して行うべきだと思う。他国では絶対できないようなことだから、そのためには、良いネタだと思う。ただし、個別のグループを沢山つくっても多分うまくいかなくて、かなり強い連携やらないといけないと思われる。また、5年の期間では大変なので、7年ぐらいの期間と資金を投入し、さらにマテリアルインフォマティクスとの連携が望ましい。

5. 総合討論

ファシリテーター 佐藤勝昭（CRDS 特任フェロー）

【問題提起】

社会の様々な課題の解決には、既存の単純な材料では得られない高度の機能を持った革新材料が必要である。そのためには、複数の機能、相反する特性の両立などを解決する必要がある。例えば、熱電材料では高い導電率と低い熱伝導率の実現、磁石材料では高い飽和磁化と高い保磁力の共存、あるいは、PV（太陽電池）材料では低コストで高効率などがある。これらを実現するには、元素組成や元素がそれぞれ持っている特性や構造、結晶相（フェーズ）を制御した材料をつくる必要がある。しかし、多様な安定相や準安定相が存在するので、精密な材料設計が必要である。

一方、データ科学の最近の進展には目を見張るものがある。これを援用して材料設計の効率化を図り得ることができ、「元素戦略」に関してもこれが必要であり、また利用できるようになってきている。マテリアルズ・インフォマティクスは革新材料の候補を示すが、実際に材料を作れるかどうかは必ずしもわからない。したがって、プロセスの設計まで含めたプロセス・インフォマティクスというものを進めていく必要がある。また、プロセス設計の指針が得られたときに、そのプロセスをトレースするためのオペランド計測、さらに、それをプロセスへフィードバックするところまで必要である。これらを踏まえ、総合討論での論点を図 5-1 に示す。

議論していただきたいこと



1. 要求される機能を実現する新たな安定相を探索・設計する手法に共通の指針はあるか？
(元素毎の役割、元素間結合状態、歪み、不純物などの役割の理解と設計指針の構築など)
2. 新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法は？
(前駆体、基板、外場、触媒などの効果の理解と制御、プロセスインフォマティクスの活用など)
3. 効果的な研究開発の仕組みはあるか？
(材料設計、プロセス設計、計測・評価技術、データ科学との連携など)
4. その他
(学会連携による新たなコミュニティの形成など)

Copyright © 2018 CRDS All Rights Reserved.

図 5-1 論点

はじめに、要求される機能を実現するために新たな安定相を探索・設計する手法に共通の指針はあるのか、横串は通せるのかということである。話題提供では、金属、半導体、

触媒など、それぞれの分野の話が示されたが、これらに共通なものがあるのか。特に元素ごとの役割、元素間の結合状態の役割、ひずみや不純物などの役割などに横串を刺して理解し、さらに、設計指針まで持っていけるのか、議論したい。

2 番目は、新たな安定相を実現するための作製プロセスの設計手法についてである。これはなかなか横串を通しにくいと思われるが、前駆体や基板を選ぶこと、外場や触媒、プロセス・インフォマティクスの活用などが考えられる。

3 番目は、研究開発の仕組みについてである。材料設計、プロセス設計、計測評価技術、データ科学の連携などを効果的に進める方法を議論したい。

以下、総合討論で指摘された重要な事柄を項目別に整理して示す。

【新たな安定相を探索・設計する手法において共通の指針】

○元素の役割

- ・電気陰性度のようなシンプルな描像をベースに元素の電子状態を考える事が必要である。
- ・材料の最終の姿における元素の役割だけでなく、プロセスの途中での元素の役割を考える事も必要である。
- ・新奇な電子状態、今までに無い価数状態を持つ材料は新しい特性を生み出す可能性がある。
- ・電子論的な理解、ナノサイズ効果等のナノテク/ナノサイエンスの基本コンセプトは、分野を超え、材料研究者間の共通コンセプトとして存在している。
- ・磁性材料では相平衡を制御する、あるいは違う相を粒界相として析出させるなどの目的で添加元素を用いている。添加する元素各々に元素としての役割がある。
- ・磁石材料はプロセスが多様で、最終の安定相だけでなく、プロセス過程まで見ないと元素の役割が分からない。つまり元素の役割を考えながら作製プロセスを設計していく必要がある。
- ・電池材料では骨格を作る元素と酸化還元を行う元素は別になっている。そのため多元素系では元素の役割を理解しながら設計することが重要となる。

○結合状態の役割（結晶構造、準安定相）

- ・結晶構造が全ての材料研究者に共通する概念と考える。結晶構造が物性の起源となるため、ナノサイズや外場のもとで安定に作製できる結晶構造から、インフォマティクスで物性が予測できると良い。
- ・準安定相をブレークスルーを起こす材料として調べていくことは重要な視点である。例えば ThMn_{12} （準安定物質）という材料は Ti を入れないと安定化しないが、薄膜技術を駆使すると Ti を入れなくても安定化し、その相は $\text{Nd}_2\text{FeB}_{13}$ の主相よりも高い磁気特性を示す。
- ・ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のような準安定な材料はすぐに不安定になり、デバイスに使えないのではないかと先入観が当初あった。実際は安定してデバイスに使うことが出来ており、準安定な結晶構造も新材料の探索候補に加えると可能性が大きく広がる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ という安定相では Al を入れてバンドギャップを大きくしようとしても Al は 20 % 程度しか入

らないが、 α - Ga_2O_3 の場合は 100 % まで、即ち Al_2O_3 まで組成を変えることができる。このような例は他にも存在する可能性がある。

- 合金の世界では相図がきちんとできていて、相図にないものは探索しないという傾向がある。

10 年以上前にハイエントロピー合金（5 元素以上の合金）という概念が生まれ、合金化しないと思われている材料系でも多元素化すると混ざることがわかった。これまでは安定相しか見てこなかったが、その周りに多くの準安定相があり、それを安定化するアプローチが存在する可能性がある。

準安定相まで含めると材料探索の枠が大きく広がり、それを学理として構築することは重要である。

- 準安定材料の時間変化を見ることが計測技術に要求されるだろうが、これは大変難しい。

計測の可能性としては、EXAFS, PDF, 小角散乱がメインになると考えられ、放射光の高度化計画の中で、時間分解能をあげていく必要がある。

○マテリアルズ・インフォマティクス（MI）の活用

- MI では、材料の学理はわからないが組成や材料作製条件と物性の間の相関関係がわかり、すべての探索空間を実験や第一原理計算するまでもなく、早く絞り込みができる。
- 記述子のライブラリを作っているところであるが、これら記述子を組み合わせると、新しい材料の記述子になるかもしれないとの期待を持っている。
- 機械学習的な主要因分析や LASSO（スパースモデリングの代表的アルゴリズム。少量のデータで効率的に機械学習を実行するための手法。）などを用いると、記述子のどれが機能に貢献しているかがわかる。この結果が妥当か否かは研究者の判断になる。妥当ということであれば、新しい学理が生まれることになる。
- MI は今後横串のひとつになる。MI の活用の観点で、どんな要素で絞り込むか、どこまでわかれば良いのかなどを判断するところには人智が必要であるが、道具として MI などのデータ科学を使うべきである。

○計算科学の活用

- 分野横断的に使える汎用的な計算やデータを扱う視点からは、計算精度を保ち、かつデータの数も増やさない条件下では、完全な結晶の基本的な物性程度しか扱うことは難しい。
- 一気に横串的な設計指針を作ることは難しいため、まず個々のターゲットに対して合成と計測、計算、データ科学などのいくつかのグループを作り、連携して集中的に進めるのが良い。その上でシンプルに本質を表す描像の設計指針を作ることが必要である。さらに、ここから横断的に使えるような設計指針、コンセプトに落とし込むことで、他の分野の人が使うことができるものになる。

【新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法】

○新たな相を安定化させる作製プロセス

- 準安定相や不安定な相を安定化する合成プロセスが重要であり、そのために外場などを利用することが考えられる。
- 高压で初めて作製できたものでも、常圧かつ薄膜でできることがある。これは基板から

のひずみが基板からの圧縮あるいは伸張力を作り出すため、高压下作製と同様な効果を生むためである。例えば人工ダイヤモンドは、昔は高压合成で作製されていたが現在は CVD で作製できている。同様に、多元系にすることや、原子半径の異なる元素を入れてケミカルプレッシャーをかけることで、高压合成と似た特性のものができる可能性がある。

- ・結晶成長方法などプロセス技術の工夫によって材料としての安定性を確保できる。酸化ガリウムの例では、MBE で作ると β -Ga₂O₃ が成長するが、ミスト CVD などを使うと準安定な α -Ga₂O₃ ができる。
- ・プロセスをきちんと理解してうまく制御すると、高温下の結晶成長表面でハイエントロピーの相が出て、それを急冷することで新しい相を作り出す可能性がある。ハイエントロピーなどを考慮してプロセスコントロールすることによって実現が難しかった準安定なものを生み出すことができるのではないかな。
- ・他の分野では使われているが、その分野では全く使われていないプロセス技術も多く存在するだろう。そのような状況では、他分野のプロセスを知ることが研究者にとって有益となろう。
- ・分野が異なってもつくり方が類似するものがあり、横断的な研究コンセプトができる可能性は高い。例えば、ミスト CVD は結晶成長のところだけ見ると水熱合成と似ており、核の制御、成長モードの制御などは半導体材料、誘電体材料、電池の電極材料でも共通して適用できる課題である。

○プロセスシミュレーション

- ・エントロピーの考慮がプロセスの設計を考えるうえで大事。
- ・プロセスシミュレーションはまだ充分利用できる程には発達していない。
- ・第一原理計算では温度 0 K で計算しているが、ものづくりは高温かつ有限のガス環境下で行っており、この場合、エントロピーを考慮することは重要である。エンタルピーだけ考えた相図と、エントロピー、振動のエントロピー、さらに配置のエントロピーまで考えた相図とは違うものである。

○プロセス・インフォマティクス

- ・プロセスに関してはインフォマティクスではほとんど扱えていない。プロセスの詳細な条件を機械が読める形にすれば、プロセス条件間の相関性が計算でき、ベイズ推計を用いながら新しいプロセスを試みることができる。

【効果的な研究開発のしくみ】

- ・作った材料の物性データやプロセスデータなどのデータの蓄積を進めていくためには、データを提供することにより自分の手元にあるよりも価値が高まる仕組みにすることが重要である。お互いのメリットになるようなオープンシステムの構築が必要である。
- ・人は自分の経験の範囲でしか直感が働かないため、若手の研究者を様々なフィールドで経験させ山勘が働くようにすることが重要である。
- ・山勘の強いすぐれた研究者に、計測やプロセス・インフォマティクスの強力なツールを加えることにより、セレンディピティから系統的な材料設計にまで引き上げる。

- ・進め方の一つの提案として、プロセス設計、計測評価、データ科学と多くの専門家が加わる大きなチーム編成とし、一定期間、例えば7年程度の期間、1チームあたり年間で2億円程度の予算で5件程度の研究開発を進めるような形態が考え得る。

【その他】

○企業からアカデミアへの期待

- ・企業では全く新しい材料の開発は難しいので、新しい物質・材料の存在と、その物性・特徴を示して欲しい。見つかった新しいものを育てることは企業ができる。
- ・MIの発展は行って欲しい。特に、現状の内挿だけでなく外挿まで含めて材料探索ができるようにして欲しい。
- ・実験室で少量のみ作れるだけでは実際の生産には使えない。生産で重要な大量生産方法、材料物性のばらつき、材料の信頼性なども考慮した研究開発を進めて欲しい。

【まとめ】

総合討論では、CRDSの新規機能性材料創出に関する問題意識と研究開発に関する仮説、および有識者からの話題提供を踏まえ、新たな安定相を探索・設計する共通の指針、新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法、効果的な研究開発のしくみについて議論し、以下のような方向性を得ることができた。

「新たな安定相を探索・設計する手法において共通の指針」

多元素系に代表されるような複雑系の材料では、結晶構造の自由度から多様な安定相が出現する。

その中には特性的に、あるいは機能的に有用な相が多く存在すると予想される。このような複雑系材料における構成元素には材料機能を発現させる役割分担がある。この理解の基本は元素の電子状態や、その結合状態であるが、電気陰性度のようなシンプルな物理化学的因子を基に材料設計を行うことが必要である。シンプルな物理化学的因子が分野横断的な横串となり得るだろう。

「新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法」

新たな安定相を作製するためには、より高次の学理に根ざしてプロセス設計を行う必要がある。

すなわち多様な結晶相を作製する合成プロセスや機能を最大化する材料組織を得るための作製条件を経験論ではなく、平衡論・速度論の演繹的アプローチとインフォマティクスからの帰納的アプローチを組み合わせるより機械的に見いだしていく必要がある。実際の物質合成は高温の環境で行うことが多いのでエントロピーの考慮が重要であり、例えば結晶成長表面でのハイエントロピー相を急冷して室温で安定化出来れば従来得られなかった新たな安定相の基礎研究と応用展開のパラダイムが広がるであろう。これを進展させるためにはプロセス・インフォマティクスの活用が欠かせないのでプロセスパラメーターを機械学習出来るようにベクトル化する必要がある。

材料探索の幅は、プロセス的に実現が難しい相や、不安定ではあるがプロセス上あるいは構造上の工夫によっては安定化可能な相まで対象に加えることで大きく広がる。材料の

作製プロセスには非平衡プロセスの活用が必要であり、合成プロセスは多くの機能材料を貫く横串となり得るだろう。

「効果的な研究開発のしくみ」

これまで新しい安定相の発見やその実用化は研究者の科学的原理からの演繹的思考とセレンディビティに依るところが多であったが、計測科学、計算科学、プロセス・インフォマティクス、とマテリアルズ・インフォマティクスの進歩により機能性材料としての新しい安定相を帰納的に発見することが可能になろうとしている。多元組成で複雑構造を有する多様な結晶相から目的の新しい安定相を選択的に合成するためにはプロセスシミュレーションが重要であるが、それにはエントロピーまで含めたプロセス・インフォマティクスの構築を考える必要がある。

付録

付録 1：開催趣旨・プログラム

開催趣旨

JST 研究開発戦略センター（CRDS）では、科学技術に求められる社会的・経済的ニーズを踏まえて国として重点的に推進すべき研究領域や課題を俯瞰の視点から系統的に抽出し、そのファンディング戦略を明確にするための活動を行っております。このような活動の一環として、これまでに技術分野の俯瞰を目的とした「俯瞰ワークショップ」や、重要テーマの研究開発戦略を検討する「科学技術未来戦略ワークショップ」などを開催して参りました。本ワークショップ「多様な安定相からの高機能材料創製」は、上記「科学技術未来戦略ワークショップ」に位置付けられます。

再生可能エネルギーの大量導入、快適なモビリティ、IoT 推進、環境負荷低減などの様々な社会ニーズに対し、従来よりも高機能、あるいは従来にない新たな機能を発現する材料が求められています。例えば、高強度かつ高靱性、高電気伝導かつ低熱伝導、といった複数の機能、相反する機能の両立なども要求されるようになってきています。これらの要求に対し、これまでに知られている単純な組成や結晶構造を持つ材料だけでは十分に満足することができず、元素の新たな組み合わせや多様な結晶構造の利用などにより、所望の機能・特性を実現する材料を創製しようとする流れが多く応用分野において顕著になってきています。このような材料系では多様な安定相が数多く出現するため、目的の相を得るためには精密な材料設計と作製プロセス制御が必要ですが、現在は応用分野別に材料探索および作製プロセス最適化が行われており、応用分野を跨ぐ共通のガイディングプリンシプルやコンセプトがなく、情報共有も希薄な状態です。一方で、最近ではマテリアルズ・インフォマティクスやハイスループット合成などの新しい研究手法の発展により、多様な安定相から所望の機能を有する特定相を効率的に探索しようとの試みも始まっています。応用分野を超えて、特定相を探索・設計する手法の構築、特定相を実現する反応過程の設計、作製プロセスの精密制御が可能になれば、従来を凌駕する高機能な特性、あるいは新機能の材料創製に道が開かれるものと期待されます。

以上の問題意識から、本ワークショップでは、応用分野を横断する新機能・高機能な新規材料創製のために、多様な安定相からの高機能特性相の抽出を行う材料設計に関する研究開発、反応過程の把握と作製プロセスの精密制御に関する研究開発、これらを効率的に行うために必要な研究開発体制などについて検討します。CRDS では、有識者へのインタビューやセミナー開催、国内研究会や学会への参加などの調査活動を通して、今後取り組むべき重要な研究開発課題や、それを実施する研究開発の体制・仕組みなどについて検討し、「多様な安定相からの高機能材料創製」に対する仮説（骨子案）を作成しました。本ワークショップでは、CRDS の仮説を提示し、関連する国内外の研究動向や、重要な研究開発課題とその取り組み方法などについて話題提供いただきます。話題提供を踏まえて、総合討論においては、研究の方向性や取り組むべき研究開発課題、推進体制などについて議論します。これらの議論を通して、「多様な安定相からの高機能材料創製」の重要な研究開発の方向性を明らかにし、その推進方法・推進体制、専門領域を越えた連携、産学官連携の方策などの共通認識を得たいと考えております。

プログラム

開催日時：2018年12月16日（日）10:00～17:30

開催会場：JST 東京本部別館 2 階会議室 A

10:00～10:05 開会挨拶 曾根 純一（JST-CRDS）

10:05～10:20 ワークショップの開催趣旨と骨子案の説明 小名木伸晃（JST-CRDS）

10:20～12:00（話題提供1）新たな機能を有する材料の検討、設計方法

10:20～10:45 高機能特性相を高効率に探索する方法の開拓

一杉 太郎（東 工 大）

10:45～11:10 多様な安定相を活用した熱電変換材料の開発

森 孝雄（N I M S）

11:10～11:35 原子価制御と物質設計・異常原子価準安定物質の

相転移による機能特性発現・

島川 祐一（京 大）

11:35～12:00 マテリアルズ・インフォマティクスでできること

伊藤 聡（N I M S）

12:55～13:45（話題提供2）応用からの期待

12:55～13:20 化合物太陽電池の高効率化と材料設計

反保 衆志（産 総 研）

13:20～13:45 磁性材料における相反する機能の両立

杉本 諭（東 北 大）

13:45～15:25（話題提供3）望みの安定相を実現するための計測技術とプロセス制御技術

13:45～14:10 プロセス中のその場計測技術

大和田謙二（量 研 機 構）

14:10～14:35 半導体における結晶相の制御

藤田 静雄（京 大）

14:35～15:00 プロセスインフォマティクスの活用

寒川 義裕（九 大）

15:00～15:25 ハイエントロピー・ナノ合金の創製と

作製プロセス技術の確立を目指して

北川 宏（京 大）

15:40～17:25 総合討論

ファシリテーター

佐藤 勝昭（JST-CRDS）

1. 要求される機能を実現する新たな安定相を探索・設計する手法

（元素、元素間結合状態、歪み、不純物などの役割の理解と設計指針の構築など）

2. 新たな安定相を実現する作製プロセスの設計手法

（前駆体、基板、外場、触媒などの効果の理解と制御、プロセス・インフォマティクスの活用など）

3. 効果的な研究開発の仕組み（材料設計、プロセス設計、計測・評価技術、データ科学の連携など）

4. その他（学会連携による新たなコミュニティの形成など）

17:25～17:30 閉会挨拶

曾根 純一（JST-CRDS）

付録2：参加者一覧

招聘識者

(発表者)

- ・大和田 謙二 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 上席研究員
- ・伊藤 聡 国立研究開発法人物質・材料研究機構情報統合型物質・材料研究拠点 拠点長、JST-CRDS 特任フェロー
- ・寒川 義裕 九州大学応用力学研究所 教授
- ・北川 宏 京都大学大学院理学研究科 教授
- ・島川 祐一 京都大学化学研究所 教授
- ・杉本 諭 東北大学大学院工学研究科 教授
- ・反保 衆志 国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員
- ・一杉 太郎 東京工業大学物質理工学院 教授
- ・藤田 静雄 京都大学大学院工学研究科 教授
- ・森 孝雄 国立研究開発法人物質・材料研究機構 グループリーダー

(コメンテーター)

- ・大場 史康 東京工業大学物質理工学院 教授
- ・加藤仁一郎 旭化成株式会社 上席理事・研究開発センター長
- ・平田 裕人 トヨタ自動車株式会社 先端材料技術部 部長
- ・本間 格 東北大学多元物質科学研究所 教授、JST-CRDS 特任フェロー

JST-CRDS 検討チームメンバー

- ・曾根 純一 ナノテクノロジー・材料ユニット 上席フェロー
- ・小名木伸晃 ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー／チームリーダー
- ・小林 恵 JST プログラム戦略推進室 主査
- ・杉浦 晃一 JST 未来創造研究開発推進部 調査員
- ・佐藤 勝昭 ナノテクノロジー・材料ユニット 特任フェロー、JST 研究広報主監
- ・永野 智己 ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー、総括ユニットリーダー、JST 研究監
- ・丹羽 洋 JST 産学連携展開部 技術移転プランナー
- ・馬場 寿夫 ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー
- ・宮下 哲 ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー・ユニットリーダー
- ・八木岡しおり 海外動向ユニット フェロー

関係府省・機関

- ・登内 敏夫 内閣府 政策統括官（科学技術政策・イノベーション担当）付
産業技術・ナノテクノロジーグループ 政策企画調査官
- ・西村 睦 国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 部門長
- ・北澤 英明 国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 経営戦略室 調査役
- ・森 孝博 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

技術戦略研究センター

- ・ 幸田 政文 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
材料・ナノテクノロジー部主査
- ・ 伊藤 久義 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門
高崎量子応用研究所 所長
- ・ 秦野 歳久 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門
研究企画室 室長代理
- ・ 佐々木拓生 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門
関西光科学研究所 主任研究員

JST

- ・ 中山 智弘 CRDS 企画運営室 室長
- ・ 清水 敏美 CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット 特任フェロー、
産業技術総合研究所 名誉リサーチャー
- ・ 新田 英之 CRDS 海外動向ユニット フェロー
- ・ 落合 幸徳 イノベーション拠点推進部 COI グループ プログラムオフィサー
- ・ 大岡 秀行 イノベーション拠点推進部 COI グループ 主任調査員
- ・ 伊藤 哲也 イノベーション拠点推進部 共創グループ 調査役
- ・ 八巻 徹也 CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー

■ワークショップ企画・報告書編纂メンバー■

曽根 純一	上席フェロー・総括責任者	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
小名木伸晃	フェロー・リーダー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
小林 恵	主査	(プログラム戦略推進室)
佐藤 勝昭	特任フェロー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
杉浦 晃一	調査員	(未来創造研究開発推進部)
永野 智己	フェロー／総括ユニットリーダー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
丹羽 洋	技術移転プランナー	(産学連携展開部)
馬場 寿夫	フェロー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
宮下 哲	フェロー／ユニットリーダー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
八木岡しおり	フェロー	(海外動向ユニット)

※お問い合わせなどは下記ユニットまでお願いします。

CRDS-FY2018-WR-11

科学技術未来戦略ワークショップ報告書

「多様な安定相からの高機能材料の創製」

平成 31 年 3 月 March 2019

国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター ナノテクノロジー・材料ユニット
Nanotechnology/Materials Unit, Center for Research and Development Strategy
Japan Science and Technology Agency

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 番地

電 話 03-5214-7481

ファックス 03-5214-7385

<https://www.jst.go.jp/crds>

©2019 JST/CRDS

許可無く複写／複製することを禁じます。

引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

No part of this publication may be reproduced, copied, transmitted or translated without written permission. Application should be sent to crds@jst.go.jp. Any quotations must be appropriately acknowledged.

