薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統化調査
～IGZO系酸化物半導体材料の創製経緯と技術波及～

2

Systematic Survey of Innovation in Transparent Oxide Semiconductor "IGZO" for Next-Generation Thin-Film Transistors

鈴木 真之 *Masayuki Suzuki*

■要旨

大画面で薄型の液晶ディスプレイや有機エレクトロルミネッセンス・ディスプレイを駆動する薄膜トランジスタ（TFT）に用いられている半導体は、近年、アモルファスシリコン（a-Si:H）から、「IGZO」と呼ばれる酸化物半導体材料に置き換わりつつある。シリコンが隆盛を誇ってきた半導体文化に大きな革命が起こったということにほかならない。この一大変革をもたらしたのが、細野秀雄を中心とするERATOプロジェクトグループによって発表された2003年の*Science*誌と2004年の*Nature*誌の連続する2つの論文である。前者の*Science*誌の発表がホモロガス相という層状構造を有する酸化物結晶：$InGaO_3(ZnO)_m$（m= 整数）をトランジスタの活性層に用いたのに対して、後者の*Nature*誌の発表は、アモルファス（非晶質）のa-IGZO［=$InGaZnO_4$］系酸化物半導体を用いた研究成果である。特にa-IGZO TFTの発見・発明は低温作製が容易であること、従来のシリコン・プロセスとの整合性が高く、アモルファスシリコンに比べて電子の移動度が10倍程高く、しかもリーク電流がはるかに少ないことなどから、全世界のエレクトロニクスメーカーから注目を浴び、そして半導体分野における「ゲームチェンジ」を巻き起こした。このイノベーションの源泉と言える*Nature*誌の論文は、マテリアル・サイエンスと半導体トランジスタ双方の分野で歴史に残る名編となった。

本系統化調査では、良く知られたITO材料や多元系透明導電性酸化物の研究開発の歴史的変遷を端緒として、このイノベーションを起こした東京工業大学教授の細野秀雄が1990年代半ばから挑戦し続けてきた新しい酸化物半導体群の創製、および若手研究者の幾つかの実験結果から論理的に導き出された「作業仮説」の構築について、その技術フローも含めて筆者なりの視点で考察する。さらに酸化物薄膜のエピタキシャル単結晶化技術の蓄積と並行して、物質としては対極に位置する「アモルファス」でも「結晶」と遜色ない電子機能を賦与できることを「作業仮説」の具体的実証として大きな発見・発明に至った詳細な経緯を、企業との共同研究やプロジェクトメンバー個々の研究アクティビティーの観点も含めて、筆者の独自の推測・推理や想像も織り交ぜながら、細野による「IGZO系酸化物半導体材料」の創製の源流を紐解いていく。

微量の他元素混入でも嫌われるシリコン半導体隆盛の時代の中において、In、Ga、Znといった金属元素が3種も混在している複合酸化物を、新しい半導体産業のメイン・ステージに載せることが如何に大変な労苦を伴うものであったのか、マテリアル・サイエンスの視点だけでなく、特許出願や権利化への努力にも視点を注いで調査した。加えてこの材料創製のエポックが、世界中の研究者をどうエンカレッジしたのか、そして現在、高精細フラットパネル・ディスプレイ分野だけでなく、エレクトロニクス用メモリー応用やX線ディテクター用、さらにはバイオセンサーなど、多岐に亘る応用分野にまで技術波及しているので、それらについてもその概要を簡潔に紹介する。

このアモルファスIGZO系酸化物半導体は、その材料科学と薄膜トランジスタというデバイス技術の2つの新基軸をベースに、新しい大きな技術プラットホームを構築したと言える。2015年3月に、日本学士院より「無機電子機能物質の創製と応用に関する研究」の功績に対して、細野秀雄へ恩賜賞・日本学士院賞が授与され、2016年には日本国際賞（Japan Prize）を受賞した。

※なお、材料研究に精通されている方々にはすでにご存じのことと思われるが、次世代TFT用のIGZO系透明酸化物半導体材料の開発者である細野秀雄は、本系統化調査で取り上げた材料系以外にも、典型的絶縁体と見做されていたセメント鉱物 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$（略称：C12A7）を半導体化、金属化、そして超伝導化させた極めてインパクトの高い卓越した研究成果を挙げている。この研究は電子がアニオンとして働く「エレクトライド（電子化物）」という新領域の開拓に繋がった。また、半導体の一つである新規層状オキシカルコゲナイド系物質の創製、さらには、従来の金属系超伝導で定着していたBCS（Bardeen, Cooper, Schrieffer）理論の延長では考えにくい、革新的な鉄系超伝導物質［$LaFeAsO_{1-x}F_x$ 組成の層状オキシニクタイド物質（Tc=26K）］も発見し、第二の超伝導フィーバーを起こした。時に『材料探索における新大陸を発見した』と形容されるほどの卓越した多くの研究成果は、従来の固体物性物理学において新しい章への扉を拓かせ、新しい材料科学の学理を創成したものであり、現在もなお材料科学の分野では世界屈指の研究者であることをここに付記させて頂く。

■ Abstract

Thin-film transistors (TFTs) have greatly contributed to the increase in the area of liquid crystal displays and organic electroluminescence displays. In recent years, amorphous silicon (a-Si:H) is being replaced by an oxide semiconductor known as "IGZO" (In-Ga-Zn-O) in TFTs. This is nothing less than a major revolution in the semiconductor field, where silicon has prospered. This revolution was brought about by two consecutive papers in ***Science*** (2003) and ***Nature*** (2004) published by the ERATO project group led by Prof. Hideo Hosono. The paper in ***Science*** discussed a homologous series of oxide crystals $InGaO_3(ZnO)_m$ (m = integer) with a layered structure that serve as the active layer of the transistor. The paper in ***Nature*** discussed an amorphous oxide semiconductor (a-IGZO, $InGaZnO_4$). a-IGZO TFTs in particular are easy to fabricate at low temperatures, are highly compatible with conventional silicon processes, have ten times higher electron mobility than amorphous silicon, and have much lower leakage currents. These are the reasons why IGZO has attracted attention from electronics manufacturers around the world. As a result, this discovery and invention has sparked a "game change" in the semiconductor field. The paper in ***Nature***, which is the source of this innovation, has become a landmark in both the fields of materials science and semiconductor transistors.

This systematic survey starts with historical changes in the research and development of well-known indium tin oxide (ITO) materials and multi-component transparent conductive oxides. From the author's point of view, this survey discusses the creation of new oxide semiconductors by Hideo Hosono, a professor at Tokyo Institute of Technology, who has always been up for a challenge and initiated innovation in this area since the mid-1990s. This survey also discusses the formulation of a "working hypothesis" logically derived from the results of several experiments by young researchers, as well as the workflow of the technology. In parallel with technology accumulation to epitaxially-grown single-crystal oxide thin films, this survey describes the detailed history of major discoveries and inventions that resulted from concrete validation of the "Hosono's working hypothesis" that even "amorphous" materials, which differ vastly from "crystals," can be endowed with electrical properties comparable to those of crystals. This survey deciphers how Hosono created "IGZO oxide semiconductors" as well as joint research with companies and research by individual project members while interweaving the author's speculations, theories, and imaginings.

During the era when silicon semiconductors flourished, even contamination with trace amounts of other elements were prohibited, so putting composite oxides containing three metals such as In, Ga, and Zn on the center stage of a new semiconductor industry was an arduous feat. This survey examines that difficulty from the perspective of materials science as well as efforts to apply for patents and acquire rights to the materials. In addition, this epoch of materials creation has encouraged researchers around the world. Currently, the technology is spreading in the field of high-definition flat panel displays as well as in a wide range of fields such as memory applications for electronics, X-ray detectors, and even biosensors. This survey will provide a brief overview of those fields of application.

a-IGZO semiconductors have created a large new technological platform based on two new cornerstones, materials science and device (TFT) technology. In March 2015, the Japan Academy awarded Hideo Hosono the Imperial Prize and the Japan Academy Prize for his achievements in "Study on creation and application of inorganic electro-active materials." In addition, he was also awarded the Japan Prize in 2016.

※ As those who are familiar with materials research probably already know, Hideo Hosono is the pioneer of transparent oxide semiconductors (IGZO) for next-generation TFTs. In addition to creating these oxide semiconductors, the results of his outstanding research have had a profound impact on materials other than those covered here. The mineral $12CaO\ 7Al_2O_3$ (C12A7) is used in cement and was considered to be a typical insulator, but Hosono converted this material into a semiconductor, metal, and superconductor. This research led to the development of a new field called "electrides," in which electrons act as anions. In addition, Hosono has created a new layered oxychalcogenide material that is a semiconductor. He also discovered an innovative iron-based layered oxypnictide superconductor ($LaFeAsO_{1-x}F_x$, Tc=26 K) that is unlikely to be an extension of the established BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) theory in conventional metal-based superconductivity, causing a second "Woodstock of physics" in the superconducting materials field. Many of the results of his outstanding research are sometimes described as "discovering a new continent in materials exploration," and they have opened a new chapter in solid state physics and created a new theory of materials science. I would like to add that Prof. Hideo Hosono remains one of the world's leading researchers in the field of materials science.

■ Profile

鈴木 真之　*Masayuki Suzuki*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

1981年　東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
　　ソニー株式会社入社 中央研究所材料研究室
1993年　ソニー株式会社 主任研究員
1993年　米国イリノイ大学フレデリック・サイツ材料研究所
　　留学
1995年　日本電子工業振興協会
　　酸化物エレクトロニクス専門委員
1997年　横浜国立大学大学院物質工学専攻 非常勤講師
1998年　博士（工学）（横浜国立大学）
1999年　ソニー株式会社フロンティアサイエンス研究所
　　新材料研究室 室長
2002年　ソニー株式会社マテリアル研究所
　　ナノテクノロジー研究グループ グループ長
2004年　ソニー株式会社退職
2004年　富士写真フイルム株式会社先進コア技術研究所
2007年　富士フイルム株式会社 主席研究員
2008年　富士フイルム株式会社先端コア技術研究所 研究室長
2015年　科学技術振興機構（JST）戦略研究推進部 主任調査員
2016年　富士フイルム株式会社退職
2022年　科学技術振興機構退職
2022年　国立科学博物館産業技術史資料情報センター
　　主任調査員

■ Contents

1. はじめに …… 112
2. 透明導電性酸化物材料の発展 …… 114
3. 新しい酸化物半導体創製へ向けた Hosono's Working Hypothesis とその学理構築 …… 140
4. 半導体トランジスタの歴史変遷 …… 170
5. IGZO 系酸化物半導体薄膜トランジスタの創製の意義 …… 182
6. 知的財産活動への取り組み …… 193
7. その後の IGZO 関連材料・デバイスの研究開発動向と技術発展・波及 …… 204
8. まとめ …… 229
9. 謝辞 …… 230

1 はじめに

今日、大きな画面を有する薄型の液晶ディスプレイ（LCD：Liquid Crystal Display）や、有機エレクトロルミネッセンス・ディスプレイ、あるいはOLED（Organic Light Emitting Diode）とも呼ばれる有機物質を発光材料として用いたディスプレイをリビングに設置されて新しいライフスタイルを送られているご家庭も徐々に増えてきているのではないだろうか。そこには従来までその牙城を誇っていたアモルファスシリコン（a-Si:H）を用いた薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor: TFT）に替わり、大画面の画素一つ一つをより高速に動作させられる“IGZO系”と呼ばれる新しい酸化物半導体材料を用いたTFTが多用されるようになってきている。

本系統化調査では、このIGZO系という酸化物半導体材料が、どのような経緯で発見・発明されたのか、機能性酸化物材料における長年の研究変遷の中で、このIGZO材料系のパイオニアである細野秀雄がどのような独創的な材料設計への構想を持って進めたのか、そして先人達の数々の研究成果や知見の中からどのようなヒントを得て自らの構想の中に融合し得たのか、加えてどのようにして素晴らしい研究チームを構成し得たのか等、その材料技術を中心とした点と線の系譜を筆者の推理・推測を交えながら紐解いていく。加えてこの発見と発明が、学会のみならず世界の産業界にどのような意義と可能性をもたらし、現実にどのように発展しているのか、このIGZO系酸化物半導体材料の研究を軸に、その材料研究の系統化調査の報告を行う。

エレクトロニクス分野をベースとした機能性酸化物の研究は、1986年以降に突然起こった高温超伝導材料のブームに端を発し、多くの新しい材料の物性や特徴が判明してくると共に、精密な結晶構造解析技術、酸素分圧制御技術、基板最表面の創製技術、エピタキシャル単結晶薄膜創製技術など、最先端の多種多様な技術も同時並行的に誕生した。その直後に勃興した強誘電体不揮発性メモリーという材料技術も、高温超伝導材料と同じペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物材料群であったことも重なり、『酸化物エレクトロニクス』という言葉が生まれる程の世界規模で大きな技術潮流となった。

さて1990年代の半ばまでは透明な酸化物といえば一般的にはガラスで、基本的には絶縁体で導電性を有するものは、インジウム（In）酸化物に若干のスズ（Sn）を加えたITO（Indium-Tin-Oxide）材料など極少数に限られていた。このITOとは俗に言う『透明電極』に他ならない。このITO薄膜は、上記薄型LCDやOLEDディスプレイ用の電極材料としての利用以外にも、太陽電池用の電極として多用されるようになってきており、より高い電気伝導性の材料が望まれる状況下にあった。

そのような中、東京工業大学の川副博司と細野秀雄の研究チームは、独自の材料設計指針の下、1990年頃から2000年代初頭にかけて何種類もの新しい透明導電性物質を次々に見出し、そのメカニズム解明を行った。これら一連の研究成果の中で最も注目されたのが、1997年におけるp型の透明導電性酸化物$CuAlO_2$の発見である。従来知られていたのは、電子がキャリアであるn型のみであったので、世界中の研究者が注目したのは勿論だが、細野グループとしてもその発見を契機として、多くの新しい導電性酸化物とn型、p型酸化物半導体を見出し、酸化物だけによるpn接合ダイオードの創製など研究が大きく展開加速された。今日ではこの細野グループの一連の大きな研究成果や、近年注目されているマルチフェロイクスなどとも呼ばれる強相関系物質科学等も含めて、1990年代以降に勃興した電子的に特徴ある物性を有する機能性酸化物材料の研究全体を総称して『酸化物エレクトロニクス』と呼んでいる。当時の東京工業大学の鯉沼秀臣教授と川副博司教授の強い指導の下に世界に先駆けて誕生したのが“Oxide Electronics”という言葉が入った国際会議であり、1995年に始まり2021年秋のイタリア・ジェノヴァで開催された27回目の『酸化物エレクトロニクス国際ワークショップ（iWOE27）』と、発展的に継続されている。

細野グループの材料研究への取り組みをもう少し俯瞰した形で考察すると、通常では絶縁体とされる透明、即ち物理的な表現で言うワイドなエネルギーギャップを有する物質（当時は、川副博司の造語として『伝導性絶縁体』と呼んでいた時期もあった）を主な対象として、新しい透明導電性物質、あるいは半導体物質を創出することが、1990年代初期の大きな狙いであった。この細野の材料創製に対する研究戦略を100％受けた形で発足したプロジェクトが科学技術振興事業団（JST／現・科学技術振興機構）の創造科学技術推進事業によるERATO「細野透明電子活性プロジェクト」（1999年10月～2004年9月）である。この「ERATO」とは「Exploratory Research

for Advanced Technology」の略である。総括責任者となった細野秀雄は、独自の材料設計を飛躍的に展開し、多くの新規なp型酸化物半導体の発見やキャリア制御技術等を活かしたpnヘテロ接合、pnホモ接合を創製し、機能性酸化物だけを用いたダイオード特性の実証（例えば発光ダイオード特性等）という多くの卓越した研究成果を世界に発信した。

そのような多くの研究知見を技術蓄積する中において、2003年に*Science*誌で、In（インジウム）-Ga（ガリウム）-Zn（亜鉛）-O（酸素）系のホモロガス相という層状構造を有する酸化物結晶：$InGaO_3(ZnO)_m$（m=整数）を用いて、電子移動度が約80 cm^2/Vsという高性能な透明電界効果型トランジスタを発表した。［Science, 300, 1269-1272（2003）.］

引き続き翌2004年には満を持した形で*Nature*誌において、プラスチックフィルムの上に、今度はアモルファス（非晶質）のa-IGZO［=$InGaZnO_4$］系酸化物半導体を活性層に用いることで、アモルファスシリコンに比べて10倍程の電子移動度6～9 cm^2/Vsを有するアモルファス酸化物半導体TFTを発表し、フレキシブルな基板上で、しかも製造適正のある低温領域で容易に高性能なTFTを作製できることを世界に明示した。［Nature, 432, 488-492（2004）.］

一般的に、結晶シリコンをアモルファス化すると、その電子移動度は2～3桁も低下してしまい、大きな特性劣化が懸念される訳だが、この細野のアモルファス透明IGZO系酸化物の電子移動度は落ち幅が1桁程度で治まっており、予想以上に高い値を堅持している。しかも成膜温度も低く抑えられる利点を有してることから、既存の半導体プロセスにも比較的容易に導入できる可能性があることに加えて、①透明なデバイスが実現できること、②フレキシブルなデバイスも実現できること、③きれいなノーマリー・オフ（ゲートに電圧が印加されていない状態でリーク電流が無いこと）が達成できることから低消費電力化が期待できることなど、従来のアモルファスシリコンTFTとは異なる新しい付加価値を市場に導入できる期待感から、全世界の関連学会のみならず、国内外のエレクトロニクス関連企業の開発者からも極めて高い注目を浴びた。

このJST-ERATOでのインパクトの高い多くの研究成果は、そのままJSTの発展プログラムであるERATO-SORST「透明酸化物のナノ構造を活用した機能開拓と応用展開」（2004年10月～2010年3月）に継承された。ここに「SORST」とは、「Solution-Oriented Research for Science and Technology」の略である。このERATO-SORSTでは、ERATOで見出された透明アモルファス酸化物半導体材料とそれを活性層（チャネル）とする薄膜トランジスタ（TAOS-TFT：Transparent Amorphous Oxide Semiconductors-TFT）の高品質化や安定性などの継続的な研究開発が実施され、世界の材料研究者や薄膜トランジスタの研究者に新たな展望を与えた。細野グループからの多くの技術発信を契機として、他の研究機関からも、例えば薄膜トランジスタのチャネル層を二次元的に積層化することで電子移動度を高めた研究展開や、微細なホモロガス系結晶粒子をc軸に優先配向させたチャネル層を用いたTFTの作製など、In、Ga、Znの3つの金属元素を少なくとも2つ以上含む酸化物材料系を活性層に用いたTFTに関する研究が、世界の多くの研究機関で始まった。正に技術波及の典型的な実例である。このような全世界を巻き込んだチャレンジの発端となった起点は、やはり細野秀雄グループによる2004年の*Nature*誌でのアモルファス酸化物半導体に関する発表であったことは論を俟たない。

2004年の発表以降、IGZO系透明酸化物半導体材料の更なる発展は勿論のこと、IGZO系-TFTの技術は、大型のLCDやOLEDディスプレイだけに留まらず、スマートフォンの画面やフレキシブル・ディスプレイという新しい商品価値を生む可能性から、韓国の大手エレクトロニクスメーカーをはじめとする全世界のエレクトロニクス関連企業から高い注目を浴びた。現在では多くのOLEDディスプレイの駆動用に、このIGZO系酸化物半導体材料を用いたTFTが採用されていることは周知の通りである。さらに最近では、メモリー用途や医療用X線フラットパネルの検出器用TFTに関しても、このIGZO系材料が利用される機運も高まっており、細野らによるIGZO系材料の発見・発明が、その材料技術を軸として最近のエレクトロニクス分野に大きく貢献・発展している。

本系統化調査では、新しい大きなプラットホームを構築したアモルファスIGZO系酸化物半導体の材料・デバイスの技術変遷を、2章以下の各章で筆者の視点も入れながら詳細に記載していくと同時に、近年のエレクトロニクス産業への応用や発展・波及についても、7章にその概要を簡潔に記す形で調査報告する。

2 透明導電性酸化物材料の発展

2.1 概要

薄膜トランジスタ用 IGZO 透明アモルファス酸化物半導体材料の開発の意義と重要性を正しく理解するには、少なくとも透明導電性酸化物の歴史と物性を理解することが肝要である。今日最もエレクトロニクス分野で多用されている透明電極として著名な ITO 物質を例に考察を進めたい。

ITO とは、Indium Tin Oxide の頭文字を取った略語であり、酸化インジウム（In_2O_3）と酸化スズ（SnO_2）の混合物である。通常、SnO_2 の添加量としては 10 wt% 程度添加されていることが多く、透明導電性酸化物（Transparent Conducting Oxide: TCO）の代表的物質であり、今日でも多くの機器に多用されている。可視光領域では透過率が通常 80% 以上と高いため、薄膜ではほぼ無色透明（ITO の粉は、黄色味を帯びた薄灰色）である。同時に電気抵抗は～ 10^{-4} Ωcm と非常に低く、金属に迫るため電極としての役割を演じることができることから、『透明電極』と言えばこの ITO 物質を指すことが多い。ITO は Sn の添加量や作製中の酸素雰囲気により、電子のキャリア密度は、10^{20} cm^{-3} ～ 10^{21} cm^{-3} の範囲を取ることが多いが、高キャリア密度の物質は、金属的な物性に非常に近づくことから金属と同様に赤外領域では反射を示す物質でもある。この ITO は、その殆どが薄膜の形態で利用されており、成膜手法としては、今日ではスパッタ法や電子ビーム蒸着法などの一般的な物理蒸着法が多用されているが、過去の経緯から化学溶液を利用したスプレーパイロリシス法などの成膜手法も知られている。

近年、この ITO 薄膜は、オプトエレクトロニクス材料として発展的に研究され続けている材料でもある。実際の応用例としては、液晶や OLED 等のフラットパネルディスプレイ、携帯電話用のタッチスクリーン等のエレクトロニクス電子機器、薄膜太陽電池の透明電極や、帯電防止膜や電磁波妨害用のフィルムとしての利用や、建築物の窓やスーパーマーケットで多用されている冷凍庫のガラスウインドウなどの遮熱フィルムなど、エネルギー関連での応用展開も進められている。

ところでインジウム（In）はレアメタルの一つであり、その産出量は世界的に限られている。そのため、需要と供給のバランスを考慮する必要性から、透明導電物質中の In 含有量を減らすような材料開発も進められており、その一つに In_2O_3-ZnO 系物質（IZO）が挙げられる。その他、ZnO に Al をドープした AZO、ZnO に Ga をドープした GZO のほか、SnO_2 にフッ素（F）をドープした FTO 等、表 2.1 に示したように、いくつかの透明導電性酸化物が実用材料として使用されている。

表 2.1　実用に供されることが多い各種透明導電性酸化物材料

具体的な材料（組成）	特徴と課題など
ITO（Sn-doped In_2O_3）	・希少金属利用 ・低温成膜可能
AZO（Al-doped ZnO）	・安価（資源問題フリー） ・ウエットエッチング容易
GZO（Ga-doped ZnO）	・低温成膜可能
ATO（Sb-doped SnO_2）	・化学的安定性
FTO（F-doped SnO_2）	・比較的高温下での成膜 ・ウエットエッチングが難

2.2 透明導電性酸化物の研究開発

2.2.1 ITO 系透明導電性酸化物

透明導電性酸化物（TCO）に関する研究の歴史は、100 年以上前に遡り、1902 年のフランツ・シュトラインツ（Franz Streintz）によるカドミウム酸化物（CdO）の導電率の評価から始まったと言われている[1]。その際フランツ・シュトラインツは、圧粉体ペレットを用いて評価した。その後 1907 年に、図 2.1 に示すカール・ベデカー（Karl Bädeker）[2]によってより詳細に研究されている[3]。近年では、このカール・ベデカーを透明導電性酸化物（TCO）の発見者であるとする論文が、ドイツのライプチッヒ大学教授のマリウス・グルンドマン（Marius Grundmann）より報告されている[4]。

図 2.1　カール・ベデカー[2]

このように1900年前後から凡そ半世紀近くの間は、半導体を構成する物質として、このカドミウム元素(Cd)を含む物質が非常に多く用いられていた。しかし母体組成に有害物質であるカドミウムが用いられていることから、現在ではその物質が用いられる場合は特殊用途に限られている。

それでは今日、透明導電性酸化物材料として最も多用されているITOの原点はどこにあるのだろうか。透明導電性酸化物の中でも、SnO_2系やIn_2O_3にSnO_2を混ぜたIndium-Tin-Oxideの所謂ITO系透明導電性酸化物の発明の経緯に関して、その歴史を概観してみたい。

東京芝浦電気マツダ研究所の石川朝邦の論文[5]や九州工業大学の乾忠孝らの論文[6]によれば、米国コーニング社(Corning Glass Works)のリトルトン(J. T. Littleton)による帯電防止の目的で、四塩化錫($SnCl_4$)を用いた虹彩被膜(～導電性被膜)作製に関する特許(US Patent 2118795)[7]が最初とのことである。その特許で使用された図面の主要部を抜粋して、図2.2に示す。

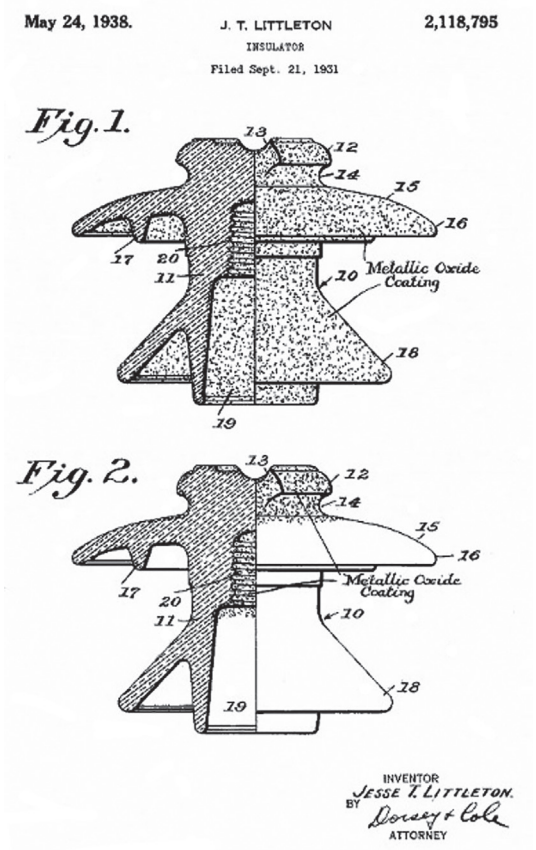


図2.2　US Patent 2118795より抜粋[7]

その後、同コーニング社のモーチェル(J. M. Mochel)らによる発展的な研究により、1950年頃にコーニング社の透明導電性薄膜の研究の基礎が築かれたとのことである。モーチェルの同僚と思われるマクマスター(H. A. McMaster)が出願した特許(US Patent 2429420)[8]で使用された図面の一部を、図2.3に示す。

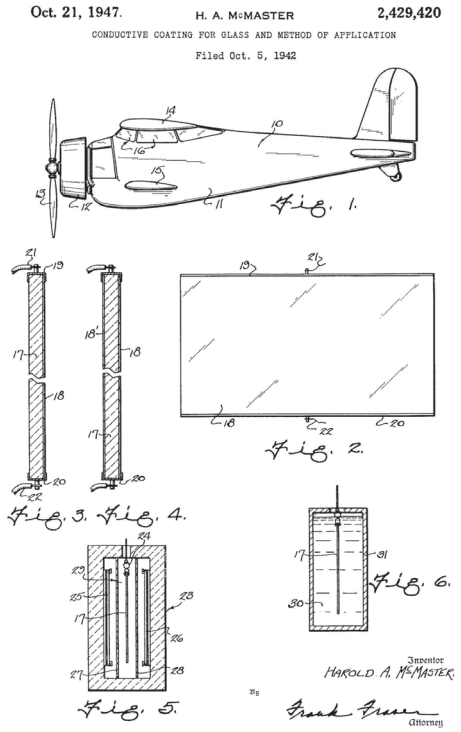


図2.3　US Patent 2429420より抜粋[8]

コーニング社の開発と平行して米国Pittsburgh Plate Glass Co.でも、有機還元剤を添加することで、被膜の導電率を高めることに成功し、ネサ(NESA)膜として商品化した。一時期この『ネサ膜』という言葉は、透明電極の代名詞となっていた。

ドイツのゲオルグ・ルプレヒト(Georg Rupprecht)は、1954年に酸化インジウム蒸着膜への電気伝導度の測定を行い、酸素分圧に敏感であることなどを報告している[9]。この論文は、In_2O_3系導電性酸化物の論文としては最初期に位置すると考えられる。

ここで本庄孝子による詳細な調査報告に触れておきたい。本庄は日本国内におけるITO材料開発に関して大きな功績のあった勝部能之・倭子夫妻に焦点を当て、丁寧な科学史調査報告を発表している[10]。1969年に当時の通商産業省・工業技術院・大阪工業技術試験所(略称：大工試で、現・産業技術総合研究所関西センター)所属の勝部能之と勝部倭子夫妻による「酸化インジウムを主成分とする高性能導電膜の製造法」という発明[11]において、In_2O_3に対するSnO_2添加量

が 5 wt% 近傍で最も抵抗値が下がることをクレームしており、その後の液晶エレクトロニクス素子などのビジネス展開に大きく貢献したことが詳細に記されている[10]。大工試の勝部能之、倭子夫妻の研究成果は、上記の他にも何件も特許登録されており、勝部夫妻の地道な一連の研究[12)-15)]は、この ITO 系透明導電膜の黎明期において、非常に大きな功績であったと考えられる。

この 1960 年代後半から 1970 年代にかけては、多くの企業の研究者も、この透明導電膜の研究開発に従事しており、いくつかの論文が報告されいる。例えば古河電気工業の堀ら[16]による真空蒸着法による研究、小山高専の川俣ら[17)-21)]による有機スズ塩を原料とする一連の成膜研究、松下電器の長沢[22]による透明電極として注目されていた SnO_2 の光学物性に関する考察、富士通研究所の北小路ら[23]による NESA 膜（SnO_2 膜）の電極としての特性評価などがある。シャープでは透明導電膜の商品応用を早期から考えて研究開発が活発に実施されていたようで、電卓などの電子表示素子から薄型ディスプレイ応用への展開のための技術報告がなされている[24]。また芝浦工業大学の長友ら[25]によるスプレー法による酸化スズ膜の特性評価のほか、大本[26]による In_2O_3 や SnO_2 に関する薄膜作製方法に関する報告に加え、旭硝子の水橋は、透明導電性酸化物の母体である SnO_2 膜、In_2O_3 膜、ITO 膜へのキャリアドーピングと電気的物性の詳細に関して丁寧な実験を重ね、総合的な報告を行っている[27), 28)]。10 年後に同じ旭硝子の原納ら[29]は、ITO の基本物性を丁寧にまとめていると同時に、2000 年以降に再び、水橋は ITO 関連で報告を行っている[30]。さらに包括的なレビューとして、インド工科大学のグループによるものもある[31]。

その後 1994 年に、AT&T ベル研究所のカバ（R. J. Cava）らは、緑～青の波長帯で ITO 膜より透過率の高い新しい透明導電性酸化物として、β-Ga_2O_3 型構造を有する $GaInO_3$ を取り上げ、In に対する Sn のドーピング、Ga に対する Ge のドーピング、そして酸素空孔の導入などによる導電率向上を報告した[32), 33)]。さらに同グループは、Zn-In-O 系の透明導電性酸化物薄膜の研究を行い、可視・赤外で良特性を示すことに加え、Al、Ga、Ge などの元素添加によるドーピング効果にも言及しており、この分野の先鞭をつける研究を行った[34]。

カバらの論文発表と同時期に、日本国内では当時旭硝子に所属していた重里らのグループによって、YSZ（Y 安定化ジルコニア）単結晶基板を用いた ITO 薄膜のヘテロエピタキシャル成長に関する重要な報告がなされた。薄膜のエピタキシャル成長は、高温超伝導酸化物の研究隆盛の中で技術構築された最も典型的な技術であり、早々に ITO 薄膜へ活かされた形での研究成果である[35)-37)]。このすぐ後に、後述する細野グループの太田らによる反応性固相エピタキシャル成長法が考案されることになる訳であり、そういう関係から振り返って考えてみても大変興味深い。

また酸化物の特徴的な作製手法の一つとしてゾルゲル法があるが、その手法を用いた溶液プロセスからの ITO 系透明導電膜の作製が、岐阜大学のグループ[38)-40)]からいくつか報告されている。さらに吉川ら[41]は、液相からの合成という視点では、ZnO-In_2O_3 系透明導電性物質に注目し、硝酸亜鉛と硝酸インジウム混合水溶液にクエン酸をゲル化剤として加えるプロセスを報告している。

このように、透明導電膜は 1960 年代から精力的な研究が行われ、その有用性から応用展開も逐次並行的に行われた経緯があり、産業応用に直結してきた材料と言える。1970 年代後半ではアモルファス・シリコン薄膜太陽電池の透明電極用に、1980 年代からは液晶を中心とするフラットパネルディスプレイ用に、あるいはタッチパネル用の透明電極として精力的に研究開発された経緯があるが、成膜に関する詳細な手順や細かい条件等（基板温度や、チャンバー中でのプラズマの状況、酸素分圧の調整制御、ポストアニールの諸条件等）は各企業内の独自データのため殆ど公開されない場合が多い。

透明導電性酸化物（TCO）材料も、用途毎に異なってはいるものの、時代の流れに伴って、SnO_2 系、In_2O_3（ITO）系、そして ZnO 系、さらには材料研究としては多元系 TCO へと変遷しており、今日も継続的に多くの材料が発展的に研究されている。透明電極用酸化物材料分野で多くの研究論文を発表している金沢工業大学教授の南内嗣の解説に、その詳細が丁寧に記載されている[42]。

2000 年の *MRS Bulletin* 誌の Volume 25, issue 8 では、透明導電性酸化物を特集しており、世界の著名な研究者による企画執筆がなされている[43)-49)]。2000 年当時の世界の著名な研究者による寄稿であり、その中には川副博司と細野秀雄の論文[45]、および南内嗣[46]による論文が含まれている。

国内では透明導電膜の事業化を視野に、東ソーでは Sn 添加量依存性などの実験が実施されており、諸特性が整理された形で報告されている[50]。加えて 2004 年には、ノースウエスタン大学のチームによる透明導電性酸化物（TCO）に関する歴史変遷と興味深い分

類に関する報告がなされている[51]。金属カチオンの４配位型（ZnO 等）、金属カチオンの８配位型（In_2O_3、SnO_2、ITO 等の多元系酸化物群）、平面配位構造を有する酸化物（$CuAlO_2$ や $SrCu_2O_2$ 等）、そして籠（ケージ）構造を有するエレクトライド酸化物群（$12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 等）の分類と整理がなされている。また 2005 年に日本光学会の機関誌である光学、第 34 巻 7 号（2005 年 7 月）においても、透明導電性酸化物研究の進展が特集されている[52),42),53)-57)]。

この分野で著名な南内嗣は 1990 年代以降、透明導電性酸化物材料の薄膜化技術において、精力的な研究を長年継続してきており、今日に至る自身の多くの研究成果を網羅する形で、上記以外にも応用物理誌を中心にいくつかの総説論文などにまとめている[58)-61)]。特に、南は多元系の透明導電膜を様々な角度から調整することで、電気的、光学的視点から、バンドギャップや仕事関数等を制御できることを報告しており、それぞれに適応した用途での展開の重要性を明示している[62)]。加えて南は、TCO の歴史的な変遷に呼応する形で、SnO_2 系、In_2O_3 系とそのドープ材料や、カドミウム（Cd）を含む複酸化物や多元系材料そしてドープ元素に伴う材料系の安定性など、諸々の特性を整理してまとめている[46),63)]。

一方で光電子デバイス用の透明電極に対するニーズの高まりとは裏腹に、有害性が懸念されつつあるインジウム（In）を主成分とする ITO 材料の代替材料への道筋をつける必要性から、南は、ZnO 系透明導電性酸化物、特に Al ドープおよび Ga ドープの ZnO（AZO および GZO）透明導電性酸化物を有力候補として何報かの論文を発表しており、スパッタや蒸着手法による大面積化技術の向上にも言及している[64)-69)]。懸案であるインジウムの課題に関連して、2007 年のセラミックス誌第 42 巻 1 月号では、透明導電性酸化物薄膜に関して『脱 In の流れの中で』というサブテーマを設けて特集しており、各分野の専門家が寄稿論文を発表している[70)-73),30),74)-76)]。

2005 年以降では、青山学院大学の重里有三ら[77)]は In-Zn-O 系において、Sn, Al or F のドーピングと水素還元雰囲気処理による酸素欠陥導入により、キャリア濃度＝ 10 ～ 20 cm^{-3} で比抵抗＝ 3.39×10^{-4} Ωcm を実現している。また旭硝子関係者からの報告[78),79)]や、産業技術総合研究所（AIST）の仁木ら[80)]、そして九州工業大学の白土[81)]は、それぞれの視点で透明導電膜の開発状況と展望を記している。さらに AIST の鯉田ら[82)]は、新たに開発した In_2O_3 系高移動度透明導電膜について報告している。加えて高知工科大学の佐藤らによる透明導電膜に関する研究動向[83)]のほか、真空成膜装置で著名な企業であるアルバック[84)]は、ITO 膜の作製条件と特性の関連性を報告している。

さらに世界的な視点でのレビュー論文の代表例として、スタッドラー（Andreas Stadler）[85)]とフォーチュナト（Elvira Fortunato）ら[86)]の 2 報が挙げられる。また最近ではコンピューターを利用した透明導電性酸化物の材料探索の論文[87)]や、強誘電体や高温超伝導体で有名なペロブスカイト型酸化物の結晶構造の透明導電性物質に関する総合報告[88)]もある。今後益々、酸化物エレクトロニクスという広い視野に立っての材料開発が進むと考えられ、南内嗣の報告[42)]によれば、図 2.4 に示すように、年代と共に透明導電性物質の比抵抗値は、徐々に下がってきており、10^{-4} Ωcm を切るところまで来ていることが判る。

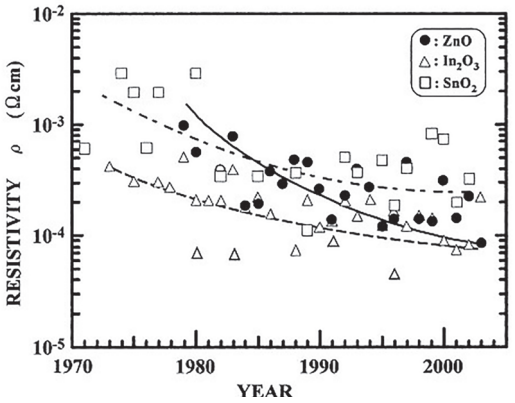


図 2.4　透明導電性物質（主要 3 種：ZnO 系●、In_2O_3 系：△、SnO_2 系□）の比抵抗値の変遷
（「光学」誌の了解を得て論文（42）より転載）

以上のように、ITO 系の透明導電性材料だけでも、とても多くの研究論文があるため、本調査報告の中で全てを網羅してお伝え出来ないことをご容赦頂きたい。

コラム：ITO 物質の本質～筆者の視点～

○ ITO[1] は、In_2O_3（立方晶 bixbyite 型の結晶構造で、E_g ～ 3.7 eV）の In（3 価）のサイトに 5 ～ 10% 程度 Sn（4 価）を固溶置換させて電子キャリアをドープさせたものであり、今日までに多くの基礎研究がなされている[2)-24)]。その電子キャリア濃度が $10^{18}/cm^3$ を越えると、図 2.5 に示すように光学エネルギーギャップが見かけ上拡大する。（シフト量⊿ $E_{B\text{-}M}$ ～ 0.6 eV）これをモス・バースタイン（Moss-Burstein）効果と言う[25), 26)]。

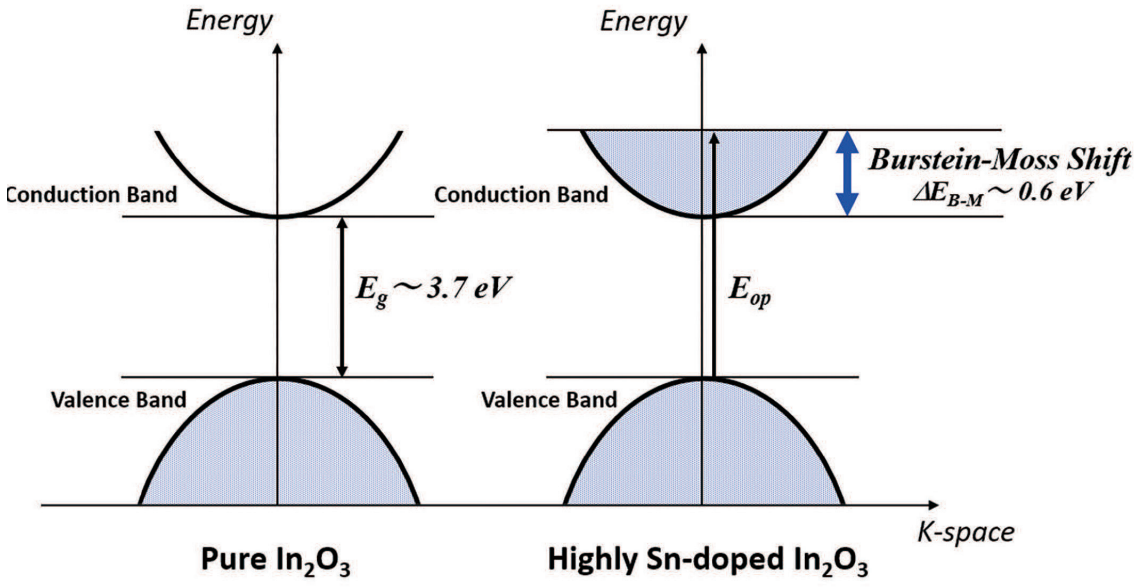


図 2.5　In_2O_3 への Sn-doping による電子状態の変化（Moss-Burstein 効果）

In_2O_3 は間接型遷移半導体と言われているが、判り易いようにここでは、直接遷移型のバンド構造として簡潔に描画している。

同時に伝導帯の底に電子の海が形成され、フェルミレベルが伝導帯の中に入り込んで金属的な状態になる。このようにして形成された物質を縮退半導体と呼び、比抵抗値は温度に殆ど依存しないか、温度上昇で若干高くなる金属的な傾向となる。透明電極等の通称で使用に供されているのが、この縮退半導体の状態となっている ITO という物質である。

○しかしながら、金属とは大きく異なる点がある。単に可視領域で透明な金属ということではない。金、銀、銅等のような金属では、電子キャリア密度が $10^{22}/cm^3$ 以上あるため、プラズマ振動数 ω_p が紫外～可視領域にあり、可視光領域での透明性は無くなる。しかし、金属と同じ程キャリア密度が高いわけではない ITO 等の透明導電性酸化物では、プラズマ振動数 ω_p が可視域ではなく、すぐ隣の近赤外領域（波長 1 ～ 2 μm）に位置することが多い。この波長領域で大きなプラズマ吸収を生じ、それより長い波長領域では高い反射特性を示す。即ち、可視光領域では広いバンドギャップのため、わずかにプラズマ吸収の裾の影響を受けるものの殆ど透明となることから、透明導電性酸化物と言われる。

○ TCO は、キャリア密度を制御することでプラズマ振動数 ω_p を調整することも理論上可能である。これは通常の金属では出来ない透明導電性酸化物の特技である。まさに ITO は、『天からの贈り物』とも言える。太陽光の可視領域の波長を透過し、赤外領域の波長を反射（遮熱）する材料設計のステージに乗せられる可能性を秘めた、極めて稀有な物質が、ITO 等の透明導電性酸化物群ということになる。すなわちドーピングによるキャリア密度が少なければワイドギャップ半導体となり、赤外でのプラズマ反射は殆ど生じない。しかしキャリア密度が多ければ縮退半導体という金属状態となり、赤外領域にプラズマ反射が生じ、結果的に遮光性を高めることができるようになる[27)]。

○但し、異原子価金属のドーピング、あるいは酸素空孔によりキャリア密度を高めて、赤外域の電磁波を遮光する設計をしても、可視光域の透過率を、キャリア密度が低い状態での透過率と同じ状態を保つことは、現実的に相当難しいことが多い。可視域の透明性を上げることと、赤外域の反射は、トレードオフになることが多く、そこを将来打破出来れば、エネルギー問題解決への糸口となろう。更なる発展を是非期待したい。

参考文献

1) 澤田豊：「コランダム型結晶構造のITO透明導電性粉体」, 色材、74, <11>, 558-562（2001）.
2) Georg Rupprecht：“Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfiihigkeit diinner Indiumoxydsehiehten”, Zeitschrift fiir Physik, 139, 504-5177（1954）.
3) R. L. Weiher：“Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide”, J. Appl. Phys., 33, 2834-2839（1962）.
4) R. L. Weiher and R. P. Ley ; “Optical Properties of Indium Oxide”, J. Appl. Phys., 37, 299-302（1966）.
5) H. Köstlin,R. Jost,W. Lems：“Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films”, Phys. Stat. Sol.（a）, 29, 87-93（1975）.
6) G. Frank, L. Brock and H. D. Bausen：“The solubilities of Sn in In_2O_3 and of In in SnO_2 crystals grown from Sn—In melts”, J. Crystal Growth, 36, <1>, 179-180（1976）.
7) John C. C. Fan and John B. Goodenough：“X - ray photoemission spectroscopy studies of Sn - doped indium - oxide films”, J. Appl. Phys., 48, 3524-3531（1977）.
8) Yutaka Ohhata, Fujitoshi Shinoki and Sadafumi Yoshida：“Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In_2O_3 films”, Thin Solid Films, 59, <2>, 255-261（1979）.
9) Swati Ray, Ratnabali Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua：“Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering”, J. Appl. Phys., 54, 3497-3501（1983）.
10) Yasuo Kanai：“Electrical Properties of Indium-Tin-Oxide Single Crystals”, Jpn. J. Appl. Phys., 23, L12-L14（1984）.
11) I. Hamberg, C. G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius and L. Engstrom：“Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3”, Phys. Rev. B, 30, <6>, 3240-3249（1984）.
12) I. Hamberg and C. G. Granqvist：“Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical Properties and application to energy-efficient windows”, J. Appl. Phys. 60, R123–R159（1986）.
13) Shinichi Honda, Akira Tsujimoto, Michio Watamori and Kenjiro Oura：“Depth Profiling of Oxygen Concentration of Indium Tin Oxide Films Fabricated by Reactive Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 33, L1257-L1260（1994）.
14) Shinichi Honda, Akira Tsujimoto, Michio Watamori and Kenjiro Oura：“Oxygen content of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering”, J. Vac. Sci. Technol., A 13, 1100-1103（1995）.
15) Shinich Honda, Michio Watamori and Kenjiro Oura：“The effects of oxygen content on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering”, Thin Solid Films, 281–282, 206-208（1996）.
16) Y. Wu, C. H. M. Marée, R. F. Haglund Jr., J. D. Hamilton, M. A. Morales Paliza, M. B. Huang, L. C. Feldman and R. A. Weller：“Resistivity and oxygen content of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed-laser ablation”, J. Appl. Phys., 86, 991-994（1999）.
17) Yutaka Ohya, Tomokazu Ito, Masahiro Kaneko, Takayuki Ban and Yasutaka Takahashi：“Solid Solubility of SnO_2 in In_2O_3”, J. Ceram. Soc. Japan, 108, <9>, 803-806（2000）.
18) Hidefumi Odaka, Yuzo Shigesato, Takashi Murakami and Shuichi Iwata：“Electronic Structure Analyses of Sn-doped In_2O_3”, Jpn. J. Appl. Phys., 40, 3231–3235（2001）.
19) A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan and T. O. Mason：“Variable-Temperature Electrical Measurements of Zinc Oxide/Tin Oxide-Cosubstituted Indium Oxide”, Chem. Mater., 14, 52-57（2002）.
20) Oliver Warschkow, Donald E. Ellis, Gabriela B. González and Thomas O. Mason：“Defect Structures of Tin-Doped Indium Oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 86, <10>, 1700-1706（2003）.
21) Oliver Warschkow, Donald E. Ellis, Gabriela B. González and Thomas O. Mason：“Defect Cluster Aggregation and Nonreducibility in Tin-Doped Indium Oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 86, <10>, 1707-1711（2003）.
22) P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks：“Basic materials physics of transparent conducting oxides”, Dalton Trans., 2995-3002（2004）.
23) G. B. Gonzalez, T. O. Mason, J. S. Okasinski, T. Buslaps and V. Honkimaki：“Determination of the Solubility of Tin in Indium Oxide Using In Situ and Ex Situ X-Ray Diffraction”, J. Am. Ceram. Soc., 95, <2>, 809-815（2011）.
24) Dongha Kim and Shinbuhm Lee：“Persistent metallic Sn-doped In_2O_3 epitaxial ultrathin films with enhanced infrared transmittance”, Sci. Rep., 10:4957（2020）.
25) T. S. Moss：“The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide”, Proc. Phys. Soc. B, 67, 775-782（1954）.
26) Elias Burstein：“Anomalous Optical Absorption Limit in InSb”, Phys. Rev., 93, 632-633（1954）.
27) Hiroaki Matsui, Miho Shoji, Satoko Higano, Hidehiko Yoda, Yosuke Ono, Jiaqi Yang, Teppei Misumi and Aki Fujita：“Infrared Plasmonic Metamaterials Based on Transparent Nanoparticle Films of In_2O_3:Sn for Solar-Thermal Shielding Applications”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, <43>, 49313-49325（2022）.

2.2.2　多元系透明導電性酸化物

透明導電性酸化物材料の分野において、ZnO-In_2O_3-SnO_2（ZITO）系、及び Ga_2O_3-In_2O_3-SnO_2（GITO）系材料等の金属元素３つ以上を含む系を一般に多元系と呼ぶが、その多元系透明導電性酸化物に関する研究が、1995 年頃から開始された。

前節で記したベル研のカバらによる 1994 年の $GaInO_3$ に関する報告[32),33)]の後、1995 年にカバ等は Zn-In-O 系の報告[34)]を行っているが、それと同時期に、金沢工業大学の南内嗣の研究成果が連続的に発表されている[89)-92)]。多元系では、Zn、In、Sn、Ga 等の金属元素を含む場合が非常に多いが、カバらと同様に南からの報告は当初２元金属系の薄膜作製を軸に発表されている。

これらの連続的な研究報告に端を発して、さらに金属元素を１つ増やす形で 1997 年頃から米国ノースウエスタン大学のケネス・ホッペルマイヤー（Kenneth R. Poeppelmeier）のグループを中心とした精力的な探索研究が開始された。開始後間もない頃に、徳島大学の森賀俊広との共同研究もあり、その後も多くの研究成果が生まれ、ポッペルマイヤーは今日でも世界指折りの透明導電性酸化物の研究者の一人である。ポッペルマイヤーのグループでは、以下のような種々の多元系酸化物材料において、構造化学、電気伝導特性、光学特性などの多角的な視点から、以下のような多くの研究成果を挙げてきている。［（　）内は文献番号］

- ◆総説（2000 年に発表）：（47）
- ◆ZnO-In_2O_3-SnO_2（ZITO）系：（93），（94），（95），（96），（97），（98），（99），（100）
- ◆Ga_2O_3-In_2O_3-SnO_2（GITO）系：（101），（102），（103），（104），（105），（106），（107）
- ◆ホモロガス $In_2O_3(ZnO)_m$ 系と $InGaO_3(ZnO)_m$ 系：（108），（109）
- ◆Ga_2O_3-SnO_2-ZnO（GTZO）系：（110）
- ◆In_2O_3 への２価（Zn）と４価（Sn, Ge）共ドーピング系：（111），（112），（113），（114），（115）
- ◆ITO 系：（116），（117）
- ◆Cd-In-Sn-O 系：（118），（119），（120），（121），（122）

特に Zn-In-Sn-O の ZITO 系での研究[93)]では、In 量の増加に伴って、①格子定数の増加、②光学バンドギャップの低下、③電気伝導率の上昇、④光学透過率の減少などが、丁寧に整理されて報告されている。また、Zn-In-Sn 酸化物の三角相図における広い範囲での結晶相の同定と諸特性との相関が別の研究報告[96)]で発表されている。その In-Zn-Sn 酸化物の三角相図の簡単なイメージを図 2.6 に示す。三角相図中の In-Zn-Oxide の左辺は、ホモロガス系の組成の一連の酸化物を形成することを意味し、三角相図内部の実線部分は、固溶体が形成される領域である。

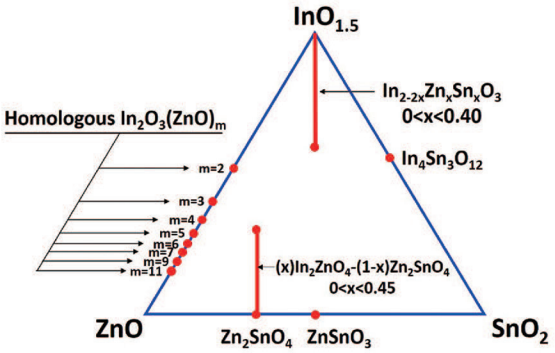


図 2.6　In-Zn-Sn-Oxide の三角相図
（論文（96）の三角相図をベースに、固溶領域を強調した形で筆者が作成）

この三角相図の中の左辺の In-Zn-O 系に見られるシリーズは、一般式で $In_2O_3(ZnO)_m$ で表されるホモロガス系と呼ばれる物質群であり、次の項で説明する。

2.2.3　ホモロガス系透明導電性酸化物

（1）ホモロガス系酸化物発見の黎明期

このように透明導電性酸化物の研究は ITO から多元系にシフトし、その中で特異な積層構造を有するホモロガス系酸化物に関しても、ポッペルマイヤーと森賀の共著論文[108),109)]のように、研究が進められていたが、その物質そのものに関する結晶構造化学的な基礎研究は 1990 年よりも大分以前からなされているので、まずはその物質研究としての歴史変遷から振り返ることにする。

世界で最初に In-Zn-O 相がホモロガス系酸化物群を持つことを報告したのは、ドイツの無機化学者のホルスト・カスパー（Horst Kasper）であり、1967 年のことであった[123)]。この論文の中で $Zn_kIn_2O_{3+k}$ という一般式で表現できる物質の存在を明示し、その格子定数が k=2, 3, 4, 5, 7 のシリーズに対して、順次規則的に変化していくことを報告している。この研究成果からホモロガス系物質の研究の原点は、このカスパーによる In-Zn-O 系に関する論文[123)]と考えられる。

ところで、ホモロガス系物質群ではなく普通の In を主成分とする複酸化物の合成と結晶相に関する研究も報告されているので、重要な関連情報として触れておきたい[124),125)]。特に文献（125）の論文は、対象とした酸化物群が M（II）M（III）InO_4［ここで M（II）=Mg, Mn, Co, Cu, Zn, Cd ／ M（III）=Al, Ga］であり、

スピネル型結晶構造の $MgIn_2O_4$、$CdIn_2O_4$、$MgGa_2O_4$、$MgGaInO_4$、$CuAlInO_4$、$MgAlInO_4$ などの酸化物群に関する最初期の研究成果報告である。この論文では、In、Ga、Zn を含む $InGaZnO_4$ が 1290 ℃で合成され、$CuAlInO_4$ と同じ六方晶系と分類され、格子定数は、a=0.3298 nm、c=2.613 nm という内容が記されている。研究論文の中に $InGaZnO_4$ という物質の表記があり、しかもその合成条件に加えて、結晶構造等の情報が記されている論文としては、この論文が最初であると推察される。

上記カスパーの論文[123]発表以降、In 系ホモロガス酸化物として重要な研究成果は、英国の P・J・カナード（P. J. Cannard）らによる $In_2O_3(ZnO)_{10}$ 結晶の最初期の TEM 格子像観察やインターグロース成長の研究報告[126]が挙げられる。

(2) 無機材質研究所の君塚昇らのグループによる結晶構造化学的な基礎研究成果

最初期のカスパーとカナードによる研究を除けば、In 系ホモロガス酸化物の系統的な研究を継続的に推進してきたのは、当時、科学技術庁無機材質研究所（現・物質材料研究機構：NIMS）の君塚昇を中心とするグループである。実に精力的に物質そのものの存在の有無を熱力学的な考察を入れて調査する形で、物質の結晶構造化学的な視点からの基礎研究が推進されており、膨大な研究成果を残している。このホモロガス系酸化物の分野においては極めて多大な貢献を果たしたと言える。その君塚らの 2004 年位までに発表された主要な論文群の一覧表を表 2.2 に示す。この表の左列は主に Fe を含む磁性関連の材料群を、右列は主に In を含むホモロガス系物質群という形で区分した。

君塚昇は 1974 年頃以降、東京工業大学教授の桂敬と共同で、Yb-Fe-O 系や Lu-Fe-O 系などの Fe 系複酸化物の高温下での相平衡の研究を軸に、いくつかの新規物質を創製した。金属価数の揺動の可能性も視野に、合成時の酸素分圧を CO_2-H_2 混合ガスで調整する丁寧な制御プロセスで各種物質を合成し、その結晶構造を精密に同定するスタイルで研究を実施している。その研究期間において、$YFeO_3$ や $Y_3Fe_5O_{12}$ の他に、YFe_2O_4 という六方晶系の新規酸化物を創製したほか、$FeO(RFeO_3)_m$［R= 希土類、Y］と表記される一連のホモロガス系酸化物群が存在することを見出した。特に君塚らが発見した YFe_2O_4 や $YbFe_2O_4$ という物質は、今日、$YbFe_2O_4$ 型結晶構造と言われる程有名な結晶構造の一つとなっており、1980 年頃には 2 次元的に特異な配置を取る Fe スピンの興味ある磁性物理への探求から、著名な磁性物理研究者に注目され、共著を含む多くの論文が生まれた[127)-134)]。

このような鉄（Fe）を含む物質の新規合成とその磁気特性という研究は、1984 年頃をピークに 1990 年過ぎ頃まで続くが、表 2.2 からもわかるように、それと入れ替わる形でインジウム（In）を含有するホモロガス系多元酸化物に関する研究が、君塚の主要なテーマとなっていったと考えられる。研究対象の多くが、$LnABO_4$、$Ln_2A_2BO_7$、など一般式で $(LnAO_3)nLnABO_4$（n=0, 1, 2,… ／ Ln=Y,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,In,Sc, A=Fe,Ga,Al ／ B=Mg,Mn,Fe,Co,Cu,Zn,Cd）と記述することができるホモロガス系酸化物群であったことから、Ln を主に In に置き換えた形で研究がシフトしていったと推察される。

ここで、君塚らによる In を含むホモロガス系酸化物、特に Ga を含む $InGaO_3(ZnO)_m$ ホモロガス系とホモロガス系の m=1 に相当する $InGaZnO_4$ に関連する論文を中心に、一連の研究変遷について紐解いていきたい。

その In 含有金属多元系酸化物の考察に入る前に、表 2.2 の左列に挙げている論文[135]は、$LnGaMO_4$（ここに Ln= ランタノイド系元素、M=Mg, Mn, Co, Cu, Zn）という層状酸化物の合成に関する研究報告であり、その大半の物質が、$YbFe_2O_4$ 型の結晶構造として格子定数が求められており、興味ある組成系では以下の通りである。

- $TmGaZnO_4$ ：a=0.34300 (4) nm, c=2.5066 (5) nm
- $YbGaZnO_4$ ：a=0.34153 (5) nm, c=2.5093 (7) nm
- $LuGaZnO_4$ ：a=0.34003 (2) nm, c=2.5253 (3) nm

そして In ベースの多元系酸化物の報告としては最初期の論文[136]の中に、同じ $YbFe_2O_4$ 型結晶構造を有している $InGaCuO_4$ と $InGaCoO_4$ 系の結晶構造についての報告があり、以下の格子定数が報告されている。

- $InGaCuO_4$ ：a=0.33497 (2) nm, c=2.4822 (3) nm
- $InGaCoO_4$ ：a=0.33091 (2) nm, c=2.5859 (4) nm

翌 1985 年の論文[137]において、重要な $InGaZnO_4$ 組成の結晶相としての詳細な記載が登場する。その格子定数は、先述の 1965 年の O. Schmitz-DuMont らの論文[125]と同程度である。ただ 1965 年当時はまだ $YbFe_2O_4$ 型結晶構造という新しい結晶相の概念には到達し得なかったと考えられることから、君塚のこの論文[137]により結晶構造の詳細が初めて確定されたと言える。この論文では $YbFeO_4$ 型結晶構造に分類される以下の結晶相の格子定数値等が報告されている。

- $InGaZnO_4$ ：a=0.32948 (1) nm, c=2.6071 (1) nm
- $InGaMgO_4$ ：a=0.33036 (1) nm, c=2.5805 (1) nm
- $ScGaZnO_4$ ：a=0.32593 (1) nm, c=2.5912 (1) nm

表 2.2　君塚昇を中心としたホモロガス系酸化物の結晶構造化学的な基礎研究の成果群

希土類–鉄系複合酸化物の結晶構造と磁性の研究

○$Yb_2Fe_3O_7$ and $Lu_2Fe_3O_7$
Solid State Communications, 15, <7>, 1199-1201 (1974).
○$A^{3+}Fe_2O_4$ (A = Ho, Er, Tm, Yb, and Lu)
Solid State Communications, 15, <8>, 1321-1323 (1974).
○$YbFe_2O_4$
Z. Kristallogr., 141, 314-320 (1975).
○$YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, YFe_2O_4
J. Solid State Chem., 13, <3>, 176-181 (1975).
○$YbFe_2O_4$, $Yb_2Fe_3O_7$, $YbFeO_3$, $Yb_3Fe_5O_{12}$
J. Solid State Chem., 15, <2>, 151-157 (1975).
○$Yb_3Fe_4O_{10}$, $Yb_4Fe_5O_{13}$
Acta Crystallogr., B 32, 1620-1621 (1976).
○$Yb_2Fe_3O_7$
Z. Kristallogr., 143, 278-284 (1976).
○YFe_2O_4
Mater. Res. Bull., 11, <6>, 637-643 (1976).
○Fe-Ln-O系
J. Solid State Chem., 23, <1–2>, 43-57 (1978).
○YFe_2O_4
J. Phys. Soc. Jpn., 47, 1369-1370 (1979).
J. Phys. Soc. Jpn., 47, 1737-1738 (1979).
Solid State Communications, 32, <11>, 1065-1068 (1979).
○$Yb_3Fe_4O_{10}$
Acta Crystallogr., B 35, 561-564 (1979).
○GeO_2-FeO-Fe_2O_3系、Fe-Ge-O系
J. Solid State Chem., 38, <1>, 82-86 (1981).
J. Solid State Chem., 39, <2>, 262-264 (1981).
○YFe_2O_{4-x}
J. Phys. Soc. Jpn., 50, 438-444 (1981).
○$Ln(Fe^{3+}M^{2+})O_4$ [Ln=Y, Er, Tm, Yb, Lu / M= Mg, Mn, Co, Cu, Zn]
J. Solid State Chem., 40, <1>, 109-116 (1981).
○$Ln(GaM^{2+})O_4$, $Ln(AlMn^{2+})O_4$ [Ln=Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y, M=Mg, Mn, Co, Cu, and Zn]
J. Solid State Chem., 41, <2>, 166-173 (1982).
○$Ln_2Cu_2O_5$ [Ln=Lu, Yb, Tm, Ho, Er, Dy, Tb, Y]
J. Solid State Chem., 42, <3>, 322-324 (1982).
○YFe_2O_4
Solid State Communications, 44, <5>, 687-690 (1982).
○Yb_2O_3-Fe_2O_3-MO [M=Co, Ni, Cu, Zn]
J. Solid State Chem., 42, <1>, 22-27 (1982).
○Yb_2O_3-Ga_2O_3-MO, Yb_2O_3-Cr_2O_3-MO [M=Co, Ni, Cu, Zn]
J. Solid State Chem., 43, <3>, 278-284 (1982).
○$Lu_2Fe_3O_7$
J. Magnetism and Magnetic Materials, 31–34, Part 2, 769-770 (1983).
○$R^{3+}Fe^{3+}M^{2+}O_4$, RFe_2O_4, Ln_2O_3-FeO-Fe_2O_3
J. Magnetism and Magnetic Materials, 31–34, Part 2, 799-800 (1983).
J. Magnetism and Magnetic Materials, 31–34, Part 2, 807-808 (1983).
J. Solid State Chem., 49, <1>, 65-76 (1983).
○YFe_2O_4, $YbFe_2O_4$
J. Phys. Soc. Jpn., 53, 2688-2696 (1984).
日本結晶学会誌[J. Cryst. Soc. Jpn.]、26, 334-343 (1984).
○$RFeMO_4$ [M=Mn, Co]
J. Phys. Soc. Jpn., 53, 4113-4116 (1984).
○$LuFe_2O_4$
J. Phys. Soc. Jpn., 56, 3746-3747 (1987).
○YFe_2O_4, $YbFe_2O_4$, $LuFe_2O_4$
Physica B: Condensed Matter, 155, <1–3>, 307-310 (1989).
○ $LuFe_2O_4$, $LuFeCoO_4$, $YbFeMgO_4$
J. Crystal Growth, 102, <3>, 398-400 (1990).
○$YbMnO_3$
Acta Crystallogr., C 47, 423-424 (1991).
○$LuFeO_3(ZnO)_m$ (m=1, 4, 5 and 6)
Acta Crystallogr., C 50, 332-336 (1994).
○$Fe_2O_3(ZnO)_m$
J. Solid State Chem., 142, <1>, 174-179 (1999).
○$ErFeMnO_4$, $YbFeMnO_4$
J. Alloys and Compounds, 313, <1-2>, 59-64 (2000).
Acta. Crystallogr., B 56, 805-810 (2000).

Inベース・ホモロガス系酸化物の結晶構造化学的基礎研究

○In_2O_3-A_2O_3-BO [A: Fe, Ga / B=Cu, Co] ex.$InGaCuO_4$, $InGaCoO_4$
J. Solid State Chem., 53, <2>, 217-226 (1984).
◎$InGaFeO_4$, $InGaNiO_4$, $InGaZnO_4$, $InGaMgO_4$, $InAlCuO_4$, $ScGaZnO_4$ et.al.
J. Solid State Chem., 60, <3>, 382-384 (1985). ::::::::::::::::::::★
○$ScZnGaO_4$, $InZnGaO_4$, $InMgGaO_4$ [Luminescence]
Mater. Res. Bull., 21, <9>, 1057-1062 (1986).
◎Homologous-$InFeO_3(ZnO)_m$ (m=1–9) + TEM of $InGaO_3(ZnO)_5$
J. Solid State Chem., 74, <1>, 98-109 (1988). ::::::::::::::::::::★
○$RAO_3(MO)_n$ [R = Sc, In, Y, Ln / A=Fe, Ga, Cr, Al, M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd]
J. Solid State Chem., 78, <1>, 98-107 (1989).
○$InAO_3(MO)_m$ [A=In, Fe, Ga, Cr, Al / M=Mg, Mn, Co, Fe, Zn]
J. Solid State Chem., 81, <1>, 70-77 (1989).
○In_2O_3-Fe_2ZnO_4-ZnO系, $In_{1+x}Fe_{1-x}O_3(ZnO)_m$ et al.
J. Solid State Chem., 86, <1>, 16-40 (1990).
○In_2O_3-A_2BO_4-BO [A=Fe, Ga, Cr / B=Mg, Co, Ni, Cu, Zn] , $InGaO_3(MgO)_m$
J. Solid State Chem., 87, <2>, 449-455 (1990).
◎Homologous-$InGaO_3(ZnO)_m$, In1-xGa1+xO3(ZnO)m, [m=1-13]
J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315 (1991). ::::::::::::::::::::★
○$RMO_3(M'O)_m$ [R=Sc, In, Y, Ln (Ho~Lu) / M=Fe, Ga, Al / M′=Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn]
J. Solid State Chem., 99, <2>, 243-257 (1992).
○Homologous-$InFeO_3(ZnO)_m$, $Fe_2O_3(ZnO)_m$
J. So1id State Chem., 103, <2>, 394-402 (1993).
○$InMO_3(ZnO)_m$, $M_2O_3(ZnO)_m$ [M=Fe, Ga, Al]
J. Alloys and Compounds, 192, <1-2>, 105-107 (1993).
○Homologous-$InAlO_3(ZnO)_m$, $In_{1+x}Al_{1-x}O_3(ZnO)_m$ [m≧2]
J. So1id State Chem., 105, <2>, 535-549 (1993).
○Homologous-In(In,Fe,Ga,Al)$O_3(ZnO)_m$
固体物理、28, <5>, 317-327 (1993).
○Homologous-$InFeO_3(ZnO)_m$
J. Electron Microscopy, 43, <3>, 146-150 (1994).
◎Homologous-$In_2O_3(ZnO)_m$, $InGaO_3(ZnO)_m$, $Ga_2O_3(ZnO)_m$
J. Solid State Chem., 116, <1>, 170-178 (1995). ::::::::::::::::::::★
○Homologous-$ln_2O_3(Zn0)_m$
J. Electron Microscopy, 46, <2>, 119–127 (1997).
◎Homologous-$InMO_3(ZnO)_m$ [M=In, Ga] + Modulation
J. Solid State Chem., 139, <2>, 347-355 (1998). ::::::::::::::::::::★
○In_2O_3-TiO_2-Fe_2O_3系
J. Solid State Chem., 144, <1>, 91-99 (1999).
○$In_3Ti_2AO_{10}$, $In_6Ti_6BO_{22}$ [A=Al, Cr, Mn, Fe, Ga / B=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn]
J. Solid State Chem., 147, <2>, 438-449 (1999).
○$InFe_{0.33}Ti_{0.67}O_{3.33}$
Acta. Crystallogr., C 55, 1755–1757 (1999).
○Homologous-$Ga_2O_3(ZnO)_m$
Acta Crystallogr., B 55, 355-362 (1999).
○In_2O_3–TiO_2–MgO系
J. Solid State Chem., 150, <2>, 276-280 (2000).
○Spinel-Zn_2TiO_4
Mater. Res. Bull., 35, <3>, 351-358 (2000).
○$InMO_3(ZnO)_m$ [M=Al, In / m=integer]
Micron, 31, <5>, 543-550 (2000).
○$InFeO_3$-$In_2Ti_2O_7$系
Chem. Mater. 12, <8>, 2244–2249 (2000).
○Homologous-$RMO_3(ZnO)_m$ [R=In, Fe / M=In, Fe, Ga, Al]
固体物理、35, <1>, 23-32 (2000).
○$In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$, $InCr_{1-x}Ti_xO_{3+x/2}$
J. Solid State Chem., 157, <1>, 13-22 (2001).
J. Solid State Chem., 163, <2>, 455-458 (2002).
日本結晶学会誌[J. Cryst. Soc. Jpn.]、45, 124-130 (2003).
J. Solid State Chem., 177, <8>, 2644-2648 (2004).

::::★: 本系統化調査において、2003年発表の*Science*誌のホモロガス系$InGaO_3(ZnO)_m$単結晶トランジスタ技術を顧みた際に、特に重要と思われる論文

また $InGaZnO_4$、$InGaMgO_4$、$ScGaZnO_4$ の発光スペクトルが報告されている論文もある[138]。

次に君塚は、$InFeO_3(ZnO)_m$ (m=1 ～ 9) のホモロガス相について考察しており、c 軸に沿って $InO_{1.5}$ 層、$(FeZn)O_{2.5}$ 層、ZnO 層が、m が奇数の時は $R\bar{3}m$ 対称性で、m が偶数の場合には $P6_3/mmc$ の対称性で積層化していることを解析してる[139]。さらに同じホモロガス系酸化物として、Fe のサイトを他元素で置換している場合も報告しており、実際、$InGaO_3(ZnO)_m$ の m=1 ～ 7 までの c 軸格子定数の変化が確認されている上、$InAlO_3(ZnO)_m$、$ScGaO_3(ZnO)_m$ 等も同様に合成され、各 m 値での格子定数が報告されている。加えてこの論文では、先述のカナードの発表[126]とほぼ同時期にホモロガス結晶の $InGaO_3(ZnO)_5$ の TEM 格子イメージ像を観察している。すなわちホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_m$ 結晶の TEM 格子像を最初に報告した論文[139]と考えられ、一連のホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_m$ の結晶構造のデータも含めて、非常に重要な論文である。

さらに文献(140)の論文は前出の論文[139]の続編という一面もあるが、ホモロガス系の $In_2O_3(ZnO)_m$-$Fe_2O_3(ZnO)_m$ (m=1, 2, 3, 4, 5, 6)の6種の固溶範囲を丁寧に調査している上、m値が 20 のホモロガス物質まで、$In_2O_3(ZnO)_m$ と $Fe_2O_3(ZnO)_m$ それぞれの格子定数を詳細に調査しており、In ベースのホモロガス系物質の結晶構造化学の本質に迫る重要な論文である。さらにホモロガス系の $InGaO_3(MgO)_m$ (m=1, 2) などを詳細に報告した研究論文もある[141]。

そして君塚らのグループの中村真佐樹により、ホモロガス $InGaO_3(ZnO)_m$ 系の m=13 までの結晶構造と同時に、$In_2O_3(ZnO)_m$-$Ga_2O_3(ZnO)_m$ 間の固溶範囲を詳細に調査した最初の報告がなされた[142]。$InGaO_3(ZnO)_m$ 系の各 m 値における各格子定数値は表 2.3 の通りである。

さらに、m=1 ～ 13 までの In-Ga 固溶範囲が詳細に調べられた結果を、以下の表 2.4 に示す。

m=1 の場合の $In_{1-x}Ga_{1+x}ZnO_4$ では、その固溶範囲は $-0.33 \leqq x \leqq 0.08$ であり、他の m 値のホモロガス系に比べて、単相となる固溶範囲が非常に狭いと言える。いずれの m 値のホモロガス系の In-Ga 固溶範囲においても、その c 軸格子定数は、x=1.00 の $InGaO_3(ZnO)_m$ の組成の近傍で極小値を取ることがデータから読み取れるが、これは x=1 が固溶体領域の中でも特異な結晶構造に由来しているのではないかと筆者は推定する。その他、各 In-Ga 固溶体の m 値の増加に伴う c 軸方向の積層状況の様子や、a 軸の格子定数が、バルクの ZnO の軸長に漸近する状況など、本研究論文では結晶学的な深い考察がなされおり、ホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_m$ の結晶構造化学的な解析を行った論文として極めて重要な論文である。君塚らは、物質そのものが熱力学的に安定に存在しうるかどうかという視点での研究に専心していたのだろうと思われるが、実際上記の In-Ga 系と同様に、$In_2O_3(ZnO)_m$-$InAlO_3(ZnO)_m$ 間の固溶体形成に関する詳細な論文も報告している[143]。

さらに君塚らは単結晶の作製も行っており、ホモロガス系の $In_2O_3(ZnO)_m$ (m = 3, 4, 5)、$InGaO_3(ZnO)_3$、そして $Ga_2O_3(ZnO)_m$ (m = 7, 8, 9, 16) などの単結晶

表 2.3　ホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_m$ 結晶相の各 m 値における格子定数

(*J. Solid State Chem.*, 93, <2>, 298-315 (1991).[142] より筆者作成)

$InGaO_3(ZnO)_m$	Lattice Constants [nm]
$InGaO_3(ZnO)$	a=0.3296, c=2.602
$InGaO_3(ZnO)_2$	a=0.3292, c=2.251
$InGaO_3(ZnO)_3$	a=0.3288, c=4.156
$InGaO_3(ZnO)_4$	a=0.3284, c=3.289
$InGaO_3(ZnO)_5$	a=0.3280, c=5.713
$InGaO_3(ZnO)_6$	a=0.3277, c=4.299
$InGaO_3(ZnO)_7$	a=0.3276, c=7.279
$InGaO_3(ZnO)_9$	a=0.3270, c=8.828
$InGaO_3(ZnO)_{11}$	a=0.3266, c=10.38
$InGaO_3(ZnO)_{13}$	a=0.3258, c=11.92

表 2.4　ホモロガス系 $In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$ 結晶相の固溶範囲

(*J. Solid State Chem.*, 93, <2>, 298-315 (1991).[142] より筆者作成)

$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$	In-Ga 固溶範囲
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)$	$-0.33 \leqq x \leqq 0.08$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_2$	$-0.68 \leqq x \leqq 0.32$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_3$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.46$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_4$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.54$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_5$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.68 \sim 0.72$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_6$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.68 \sim 0.79$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_7$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.70 \sim 0.74$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_9$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.56 \sim 0.72$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_{11}$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.57 \sim 0.64$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_{13}$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.49 \sim 0.75$

を合成し、それぞれの格子定数値などを報告している[144]。例えば $InGaO_3(ZnO)_3$、単結晶の合成では、ZnO 過剰下で、1550 ℃で 5 日間加熱した後、1350 ℃で 5 日間もアニールして、サイズ 0.02 × 0.1 × 0.1 cm^3 の小片の単結晶を得ている。

また君塚らは $InMO_3(ZnO)_m$ (M=In, Ga) のホモロガス系物質が変調構造を持つことを、高分解能 TEM 観察を通じて報告した[145]。この変調構造は、別の論文[146),147)]でも触れられており、ホモロガス系で多く見られる特殊な構造と思われる。

以上のことから、細野らが 2003 年に *Science* 誌[148)]で発表したホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_5$ 単結晶の電界効果トランジスタにおける「物質」としての源流には、君塚らの 5 つの論文［文献＝(137), (139), (142), (144), (145)］が、「物質」という視点で深い繋がりがあると筆者は推察する。その *Science* 誌の論文[148)]では、上記の君塚らの研究成果の中から 2 報を代表する形で参考文献として引用している。すなわち、このような材料技術の背景を細野らのグループも十分認識しているからに相違ない。

その他、本調査上興味深い点があるので記しておきたい。それは君塚が HOYA 株式会社（以降、HOYA と略記）と共同研究を行っており、3 つの論文[149)-151)]を発表している点である。HOYA の折田政寛は 3 つの全論文を、HOYA の太田裕道は 2 つの論文を君塚と共著しており、この 2 名は 1999 年秋に発足する ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」に共に参画している。但し、君塚と HOYA の共同研究テーマからはダイレクトに透明導電性酸化物を狙っていたとは思えない。むしろ民間企業である HOYA として

コラム：ホモロガス相と類似化合物

ホモロガスという言葉は、本来『同系列』とか『同族』という意味から、n を自然数としたときに、対象となる化合物の化学組成式を、n を用いて簡潔に表現できる化合物群の総称を指す。

本章で扱う透明導電性酸化物では、例えば、以下の図 2. 7 に示すような $LuFeO_3(ZnO)_m$ のホモロガス系酸化物で見られる結晶構造を意図して使用されていることが多い。勿論、$InGaO_3(ZnO)_m$ も同様なホモロガス系結晶構造群の一つである。

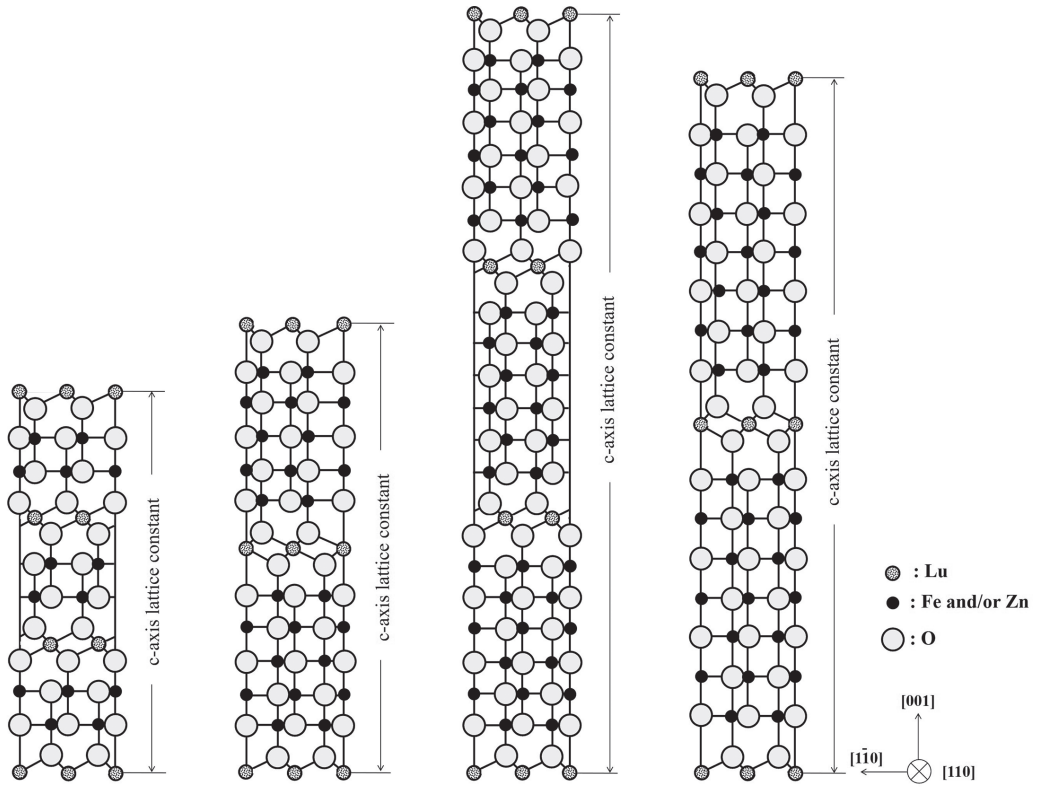


図 2.7　ホモ㈼ガス系 $LuFeO_3(ZnO)_m$ の結晶構造のイメージ図（左から、m=1, 4, 5. 6）

c- 軸格子定数が m 値と共に伸びていく様子を判り易くするために、実際の結合の方向性とは若干異なるが、イメージとして把握頂ければ幸いである。なお、m が奇数の時は $R\bar{3}m$ 対称性で、m が偶数の場合には $P6_3/mmc$ 対称性のため、c 軸長の取り方が偶奇で交替する。（なお上の結晶構造図は、君塚らの文献[1)-4)]を参考に筆者が作成）

一般には、その類型タイプとしては、Ti-O 系で認められるマグネリ相や、Bi 系高温超伝導酸化物の一般式：$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ で良く知られるオーリビリウス相、さらには $SrO(SrRuO_3)_n$ のようなペロブスカイト骨格を有するルドルスデン - ポッパー相などが知られているので、以下に、上記 3 種の技術用語の由来を簡潔に紹介する。

◆マグネリ（Magneli）相：

Ti, V, Mo, W な どの遷移金属酸化物には $TinO_{2n-1}$、VnO_{2n-1}、$Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$、Mo_nO_{3n-1}、W_nO_{3n-1}（n= 整数）という一般式にしたがう化合物群が存在する。このような化合物群の結晶構造は、スウェーデンのアルネ・マグネリ（Arne Magneli）らにより精力的に研究されてきた経緯があり、彼らに敬意を表する形でマグネリ相と呼ばれている [5]。

◆オーリビリウス（Aurivillius）相：

一般式：$(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$［ここで A は 12 配位の大きなカチオン、B は 6 配位の小さなカチオン］で表されるペロブスカイト派生の結晶構造が存在する。基本的には、$[Bi_2O_2]^{2+}$ 層とペロブスカイト構造層の交互積層であり、1949 年頃にスウェーデンの化学者のベント・オーリビリウス（Bengt Aurivillius）によって詳細に研究されたことから、敬意を表してこのタイプの結晶構造をオーリビリウス相という [6)-8)]。

◆ルドルスデン－ポッパー（Ruddlesden-Popper）相：

一般式：$A_{n+1}B_nX_{3n+1}$、あるいは $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ と表される層状物質である。ここで、A および A'はアルカリ、アルカリ土類、または希土類金属、B は遷移金属である。中でも単純ペロブスカイト構造（ABX_3）が層状に派生した Ruddlesden–Popper perovskites［$A_{n+1}B_nX_{3n+1}$］が研究分野では良く知られている。名称由来は、1957 年、1958 年における S. N. Ruddlesden と P. Popper の研究に敬意を表した形で、ルドルスデン－ポッパー相という学術用語が定着している [9), 10)]。

参考文献

1) M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura and T. Mohri：“Structures of $LuFeO_3(ZnO)_m$（m =1, 4, 5 and 6）”, Acta Crystallogr., C 50, 332-336（1994）.

2) Noboru Kimizuka, Mitsumasa Isobe, Masaki Nakamura, Takahiko Mohri：“Syntheses and Crystallographic Data of the Homologous Compounds $InFeO_3(ZnO)_m$,（m = 1, 2, 3, 7, 11, 13, 15, and 19）and $Fe_2O_3(ZnO)_m$（m = 8 and 9）in the In_2O_3-$ZnFe_2O_4$-ZnO System”, J. Solid State Chem., 103, <2>, 394-402（1993）.

3) Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri：“The Phase Relations in the In_2O_3-Ga_2ZnO_4-ZnO System at 1350℃”, J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315（1991）.

4) 中村真佐樹、君塚昇、毛利尚彦、磯部光正：「ホモロガス相、$InFeO_3(ZnO)_m$（m = 自然数）とその同型化合物の合成および結晶構造」, 固体物理、28, <5>, 317-327（1993）.

5) Arne Magneli：“Structures of the ReO_3-type with recurrent dislocations of atoms：'homologous series' of molybdenum and tungsten oxides”, Acta Cryst., 6, 495-500（1953）.

6) B. Aurivillius：“Mixed bismuth oxides with layer lattices: I. The structure type $CaNb_2Bi_2O_9$”, Arkiv For. Kemi（1）, 463-480（1949）.

7) B. Aurivillius：“Mixed bismuth oxides with layer lattices: II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$”, Arkiv For. Kemi（1）, 499-512（1949）.

8) B. Aurivillius：“Mixed bismuth oxides with layer lattices: III. Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$”, Arkiv For. Kemi（2）, 519-527（1950）.

9) S. N. Ruddlesden and P. Popper：“New compounds of the K_2NiF_4 type”, Acta Crystallogr., 10, <8>, 538-539（1957）.

10) S. N. Ruddlesden and P. Popper：“The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure”,Acta Crystallogr., 11, <1>, 54-55（1958）.

は、君塚のホモロガス物質に対する高い知識の一端を、HOYA の若手へ導入して欲しかったのではないだろうかと想像する。ゆくゆく折田と太田は、ERATO の細野プロジェクトの中で主要な研究者となり活躍をするわけであり、この共著論文があったという事実は、後の研究者間の関係という視点からとても興味深い。

これまでは君塚昇を中心とした無機材質研究所のグループによるホモロガス系物質に関する研究を調査してきたが、当時海外から、君塚と同じ無機材質研究所に来訪・在籍していた Massimo Nespolo からも、ホモロガス系酸化物に関する興味深い報告が 2 報なされている。一つは、$LuFeO_3(ZnO)_m$ に関する研究 [152)] であり、もう一つは、高圧下で作製した $InGaZnO_4$ 単結晶に関する研究 [153)] である。特に後者は、20 kbar と 50 kbar での高圧下での単結晶を育成して、それぞれの構造解析を行っている。

(3) 徳島大学の森賀俊広によるホモロガス系物質の電気的・光学的評価

さて、君塚らを中心とする無機材質研究所のグループは、上記のように熱力学的な安定性、結晶の格子定数や対称性、固溶状態、TEM 観察を通しての変調構造など、「物質」そのものに関して、丁寧かつ精密に研究を実施してきており、多くの意義深い論文を発表し

てきた。それらをベースとして、このホモロガス系物質の電気的、光学的な評価を報告したのが、多元系物質の項でも少し述べた徳島大学の森賀俊広らである。

森賀とポッペルマイヤーの共著論文は3報[94),108),109)]あるが、そのうち第一著者として発表した2報[108),109)]が重要であり、さらには$InGaO_3(ZnO)_m$系の電気的・光学的評価を実施した研究[109)]が特に重要である。このホモロガス系$InGaO_3(ZnO)_m$の内容を説明する前に、その直前に森賀が発表した$MgIn_2O_4$-$MgGa_2O_4$固溶系の研究[154)]がその土台になっている可能性が高いので、ここでその内容に簡単に触れておく。これは固溶系$In_{2-x}Ga_xMgO_4$に関する研究で、以下の範囲でそれぞれの結晶相においてその固溶系が存在することを報じている[154)]。

［Ⅰ］$0 \leqq x \leqq 0.35$ ：In_2MgO_4型結晶相

［Ⅱ］$0.8 \leqq x \leqq 1.0$：$InGaMgO_4$型層状構造

［Ⅲ］$1.5 \leqq x \leqq 2.0$：Ga_2MgO_4型結晶構造

そして電気的特性として、Ga固溶量の増加に伴って電気伝導性が指数関数的に減少すること、また光学拡散反射スペクトルの評価からGa固溶量の増加に伴う光学バンドギャップの拡大の様子も明示されている。ここでの研究成果の一端が、$In_2O_3(ZnO)_m$と$Ga_2O_3(ZnO)_m$との間の固溶系の研究に生かされていると筆者は考えている。

森賀がポッペルマイヤーと共著したIn-Zn-Oのホモロガス系$In_2O_3(ZnO)_m$（m=3～11）に関する論文[108)]では、In_2O_3層にサンドイッチされるZnO層の層数（m値）が減るほど、導電性が指数関数的に上昇すること、またm値の増加に伴って可視域の透過率が上昇（光学バンドギャップが拡大）することが報告された。このm値は、導電性と透明性というファクターに関してトレードオフの問題をはらんでいることがわかる。

次に非常に重要なGa含有のホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$固溶体に関する森賀とポッペルマイヤーらの共同研究の結果を紹介する[109)]。各m値における$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$固溶体生成範囲を確定するところから始めており、先人である君塚らの研究データ[142)]と比較して、ほぼ同様の結果が得られている。さらに各m値のいくつかの固溶体組成の物質を抽出し、as-made試料と還元雰囲気下で熱処理した資料を作製し、それぞれにおいて、電気伝導度と拡散反射スペクトルから光学特性を評価した。その結果を表2.5に示す。

各m値の固溶範囲において、そのc軸格子定数は、[In]：[Ga] = 1:1の時に最小値を取り、他の[In]/[Ga]比では、ベガード則に沿って伸びていくことが報告されており、この測定結果は君塚の研究報告[142)]を再確認した形となっている。やはり結晶構造的に[In]:[Ga] = 1:1である$InGaO_3(ZnO)_m$は、その結晶構造の構成元素イオン間に、特殊な周期性のような特異点を持っているのではないだろうかと筆者は考える。

表2.5　ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$における固溶範囲と電気及び光学特性

（*J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, <10>, 2705-2710（1999）.[109)]より筆者作成）

(a) ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$おけるZnO層数m値とIn−Ga固溶範囲

$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$	In-Ga 固溶範囲
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)$	$-0.34 \leqq x \leqq 0.06$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_2$	$-0.54 \leqq x \leqq 0.30$
$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_3$	$-1.00 \leqq x \leqq 0.42$

(b) ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$における電気伝導性

- ◆ ZnO層数m値の減少に伴って、電気伝導性が向上
- ◆ [In]固溶濃度の増加に伴って、電気伝導性が向上
- ◆ 還元雰囲気処理により、電気伝導性が向上

(c) ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$における光学バンドギャップ

- ◆ ZnO層数m値の減少に伴って、光学バンドギャップが上昇
- ◆ [Ga]固溶濃度の増加に伴って、光学バンドギャップが上昇
- ◆ 還元雰囲気処理により、光学バンドギャップは縮小

一方、ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$固溶体を透明導電性酸化物として材料設計をする際には、同じ[In]/[Ga]比ではZnO層数（m値）は出来るだけ少なくするという方針で問題無いが、還元雰囲気下での熱処理をすると、電気伝導性は向上するが、透明な可視域は縮小してしまう。また[In]/[Ga]比を調整して電気伝導特性を上げようと［In］濃度を増やそうすると、今度は光学バンドギャップが縮小されるというトレードオフの問題が浮上してくる。これは本系だけでなく、多くの透明導電性酸化物に共通して存在するトレードオフ問題と思われる。

いずれにしてもこの論文[109)]の最大の意義は、ホモロガス系$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$固溶体の物性、特に電気的特性と光学特性を初めて評価していることであり、このことは2003年の*Science*誌で発表された$InGaO_3(ZnO)_5$ホモロガス系結晶を用いた電界効果トランジスタの論文[148)]と、材料と物性評価という視点で重要な関連性があると判断される。

(4) 森賀俊広と富永喜久雄らによるアモルファス相での可能性示唆とその後の展開

2000年以降の森賀らの研究論文の変遷を概観すると、改めてZnO系、In_2O_3-ZnOの酸化物薄膜という

基本的な組成系に立ち返り再調査を実施ししていることがわかる。2005年頃までに以下のような論文群を発表している。[( ) 内は文献番号]

◆ZnO:Al-ZnO系に関する研究報告：(155), (156), (157)

◆Zn-In-O系に関する研究報告: (158), (159), (160), (161)

◆アモルファス $ZnO\text{-}In_2O_3$ 系に関する研究報告：(162), (163), (164), (165), (166), (167), (168), (169), (170)

◆$ZnO\text{-}SnO_2$ [ホモロガス結晶＋アモルファス] 系に関する研究報告：(171), (172)

この期間に、徳島大学工学部化学応用工学科の森賀俊広と同大学同学部電気電子工学科の富永喜久雄の共同研究チームは、In-Zn系において、透明導電膜として十分活用できるアモルファス膜の存在を明示すると共に、そのアモルファス膜の構造を維持したまま、アニール熱処理によって表面の平滑性を著しく向上させられることなどを見出している[168]。これまでの透明導電性酸化物薄膜の大半の研究論文は、ホモロガス構造などの結晶相での議論であったので、森賀らのようなアモルファス状態での透明導電性薄膜の方向性を材料設計の視点で明示したことは極めてユニークと思われる。

具体的には森賀らは、対向ターゲットのDCスパッタリング装置を用いて、基板温度150 ℃下で $ZnO\text{-}In_2O_3$ 系透明導電膜の作製を行うと、幅広い組成領域でアモルファス相が生成することを見出し、特にIn-rich側のアモルファス薄膜において最小抵抗率 2.3×10^{-4} Ωcmを示すことを確認した[162]。低い抵抗値が得られるアモルファス相の組成比：Zn/(Zn+In)の範囲は0.2～0.4程度であり、Al_2O_3 を3 wt%添加することでこの低抵抗率を維持したまま、組成比の範囲を0.3～0.6と広げられることも見出した[166), 167]。さらに光学的なバンドギャップも若干拡大することも確認されており、これらの事実から、低抵抗状態を堅持したままアモルファス状態で、Zn/In比にある程度幅を持たせた形で調整できる余地を見出したと考えられる。さらにこのアモルファスZn-In-O膜をアニール処理することで、導電性を堅持したまま薄膜表面の平滑性が際立って向上させられることも確認した[165), 167), 168]。これらのIn-Zn-O系薄膜についてはデバイス用の透明電極として使用することが大半であることから、この平坦性の高い低抵抗薄膜の作製技術の確保は、産業上非常に重要な研究成果と考えられる。

森賀らは上記したように、2000年から2004年の間にZn-In-O系薄膜におけるアモルファス相の透明導電膜としての十分な手応えを感じて、『第3世代透明導電性アモルファス薄膜』として研究を展開したことが伺える[168]。この森賀のようなアモルファス薄膜の状態で完成形にさせる設計指針は、筆者の知る範囲では過去に一例だけである。それは1995年9月に神戸で開催されたアモルファス半導体国際会議［The Sixteenth International Conference on Amorphous Semiconductors - Science and Technology (16th-ICAS)］での細野秀雄による講演『Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples』である。(内容は、*Journal of Non-Crystalline Solids*, 198-200, <1>, 165-169 (1996). にて公開されている。) 共通するアモルファス路線の提唱という観点で、細野の背中を追う形で森賀もまた同じステージの上に立っていたのではないだろうか。1995年以降の多くの学会で細野が孤軍奮闘する形で発表してきたアモルファス透明酸化物半導体(透明導電性酸化物)の独自のストーリーを、森賀もまた「結晶ではなくアモルファスの路線でもいけるのではないか」と自らの実験を通して追体験していたのではないかと勝手な想像を膨らませると、材料探索の歴史は実に興味深い。既定の先入観に捉われず、アモルファス状態でもモノになりそうだという発想に辿り着くセンスは、細野と同様に森賀もまた優れた感覚を持っていたのであろう。

なお補足ではあるが、細野の *Nature* 誌発表の数年後、森賀と富永らのチームは、In-Zn-Oに対してGaを入れることで、より広い組成範囲でアモルファス化が可能になり、青色域での透過率改善が可能であることを示した[173), 174]。さらにGa含有量の増加で、光学的バンドギャップを3.91 eVから4.06 eVに広められることも確認するなど、細野のIGZO-TFT技術に対する多くのポジティブ・データを報告している[175), 176]。

ところで2008年以降、物質材料研究機構(NIMS：旧・無機材質研究所)のグループも、道上勇一らが中心となって、ホモロガス系 $Ga_2O_3(ZnO)_m$ の研究[177)-180)]を発展させているほか、ドイツのボン大学を中心とした国際チームによるIn-Ga-Zn-O系の研究[181), 182)]もあるほか、ホモロガス系酸化物に関する論文がいくつか発表されている[183)-187)]。その中で九州大学と出光興産の共同研究では、In-Zn-O系が極低温下で超伝導転移することが報じられており、純粋な物性物理の観点でも非常に興味深い現象である[187)]。

本章のこれまでの内容は、ITOの歴史に始ま

り、In-Zn-O 系、In-Zn-Sn-O 系等の多元系、そして $InGaO_3(ZnO)_m$ などのホモロガス系の透明導電性酸化物の研究開発経緯を筆者の視点で考察してきた。このような透明導電性酸化物の材料研究と隣り合わせの形で後述の酸化物半導体を用いたトランジスタの研究開発があるわけであり、材料技術の継続的な地道な基盤研究の重要性を改めて感じる。一方で筆者の勉強不足ゆえ、透明導電性材料に関する記載等で、正しさに欠けるところもあるかもしれない。どうかお許し頂きたい。この透明導電性材料の分野は、実際に利用されていることから、立派な成書がいくつも存在する。結晶構造化学、物理（電子物性と光学特性）、あるいは化学、薄膜の成膜プロセスなどの詳細は、是非、専門家の方々の参考書にて改めてご確認をお願いしたい[188)-199)]。

コラム：金属と半導体の接合ポテンシャル障壁（接触抵抗）と整流器の小史

透明電極を扱う場合には、どうしても知識として必要なことがある。それは接触する相手側の材料との間で生じるポテンシャル障壁の存在である。透明電極は、一方で配線金属と他方では液晶や有機エレクトロルミネッセンス材料と直接接合させることが多いので、そこでの接触抵抗を極力落として、所謂オーミック的な接合状態にすることが好ましい。そのような背景から少し歴史を遡り、電気の整流現象、並びにその後の金属・半導体接合におけるポテンシャル障壁について、簡単にその歴史を概説する。

電気の整流現象は、百年以上前の 1874 年にドイツ人のカール・フェルディナンド・ブラウン（Karl Ferdinand Braun）によって見出された[1)]。金属硫化物に金属針を突き立てた配置で、電流の方向を変えて抵抗値の変化を測定することで整流作用を初めて発見した。ブラウンの偉業は今日、1897 年のブラウン管の発明として極めて有名である[2)]。

また、Cu-Cu_2O 系の整流器に関してもその歴史は古く、1930 年前後のラース・オライ・グロンダール（Lars Olai Grondahl）の研究に遡る[3)-6)]。またこの時期（昭和 5 年＝ 1930 年）に、当時日本の大学であった旅順工科大学の原源之助による整流作用に対する詳細な考察の報告があり、当時のレベルの高さを知る上でも大変興味深い[7)]。さらに Cu-Cu_2O 系整流器に関しては、丸山らの報告[8)]や沢路の報告[9)]に詳細が記されている。Se、Cu_2O、Ge、Si の各種材料を用いた実用整流器の歴史変遷に関しては、オリジン電気の政田辰三の解説に詳細が記されている[10)]。整流器への応用と産業化に関しては、1920 年代頃に Cu_2O 系（米国で発明）、次いで 1928 年にドイツで Se 系が工業化され、日本では戦後発展したとのことである。また、Ge 系に関しては、1952 年に米国で工業化され、続いて 1950 年代以降は、トランジスタの発明もあり、Si 系が Ge 系に取って代わったとのことである。日本では、日立製作所の伴野正美がセレンの整流作用に関する研究で広く知られている[11), 12)]。

当時、これらの亜酸化銅（Cu_2O）やセレン（Se）の整流メカニズムについて 1939 年に、サー・ネヴィル・フランシス・モット（Sir Nevill Francis Mott）[13)]やヴァルター・ハンス・ショットキー（Walter Hans Schottky）[14)]によって理論が提出され、金属と半導体との接触界面に対するポテンシャル障壁（potential barrier）の概念が導入された。金属 - 半導体接合部で形成される電子の位置エネルギー障壁が、今日広く知られているショットキーバリアであり、これにより接合素子は整流特性を有し、ダイオードとなることから、当時の整流器特性のメカニズムを理解する上では有効となった。因みに、セレン整流器は、1950 ～ 1960 年代においてテレビ電源用に多用されていたが、セレンだけでなく、素子接合部にカドミウム化合物が多用されていた。現在では大半はシリコンダイオード等のデバイスに置き換えられている。この接合の理論は、ハンス・アルプレヒト・ベーテ（Hans Albrecht Bethe）によって修正・発展され、1942 年 11 月 23 日にマサチューセッツ工科大学（MIT）の Radiation Laboratory Report で報告されている[15)]。

透明電極を設計する上では、この金属 - 半導体接合によるバリア障壁を抑え、出来るだけオーミック接合を実現する必要がある。したがって、金属、ここの議論では、透明電極としての役割を有する透明導電性酸化物のことを意味するが、この物質の仕事関数 Φ_M と、接合する相手となる物質が半導体としたときの半導体の電子親和力 χ_S、及びエネルギーバンドギャップ E_g に関して、以下のオーミック接合の条件が成り立つような組み合わせの双方の材料設計が必要となる。

＜ i ＞： 相手側の半導体が n 型（キャリアが電子）の場合： $\Phi_M < \chi_S$

＜ ii ＞： 相手側の半導体が p 型（キャリアが正孔）の場合： $\Phi_M > \chi_S + E_g$

したがって、透明導電性酸化物を透明電極用途で開発する際には、単に透過率を向上させながら、導電率やキャリア密度も向上させるだけでなく、その物質の仕事関数についても、接合する相手側の物質（半導体あるいは金属）との物理的な関係を充分配慮しておく必要がある。

透明電極の ITO 膜へのオーミック配線を考慮した接合部に関する合金材料研究が、正にこの視点での研究である。神戸製鋼所グループの具体的な報告例によれば、接合界面に生じる AlOx 層の調整が鍵となり、アルミニウム（Al）に若干のニッケル（Ni）と微量のランタン（La）を混ぜた Al-2at%Ni-0.35%La なる合金組成が、直線性の高いオーミック特性になるとの報告がある[16), 17)]。このような接合部の材料探索は、TFT

デバイス全体としても必須な重要課題である。

実際に細野グループでも、アモルファスIGZOに好適な金属電極を探索している研究報告もある[18]。さらに同時期に、電極でのオーミック性とショットキー性に関する詳細な考察が、オレゴン州立大学のウェイジャー（J. F. Wager）によってなされている[19]。同年、フロリダ大学のファン・レン（Fan Ren）らのグループ[20),21)]は、n型アモルファスIZO薄膜に対する電極（Ti/Au）のコンタクト抵抗をCircular-TLM法を用いて測定して接触抵抗を低減させる研究やバンドオフセット等についての総合報告を行っている。また韓国の研究グループ[22]は、トランジスタの動作に敢えてショットキー障壁を作るユニークなデバイスを発表している。さらに米国ノースウエスタン大学とアルゴンヌ国立研究所のグループ[23]は、ケルビンプローブ法を用いて、アモルファスと結晶質の両方の状態での各種導電性酸化物の仕事関数を精査しており、非常に重要である。この論文の中では、オゾン処理した場合の仕事関数も同時に調査している点が興味深い。また中国の研究チームによるアモルファスIGZOと電極の接触抵抗の研究[24]などもある。

国内外の企業でも、当然ながらすでにこのようなコンタクト部位の好適な材料開発は実施しているはずであり、解析技術がさほど進んでなかった時代には、多くの場合、特許出願も行われず技術秘匿されていた非公開領域である。しかしながらナノのスケールで組成分析や深さ方向のプロファイル解析等が十分可能となった今日においては、自社技術の水路を確保する意味でも、デバイス構成上必須な接合部の材料技術は公開されることが多くなってきている。実際、神戸製鋼の研究開発グループでは、IGZO系酸化物半導体トランジスタが実用化されたことに関連して、配線材料やキャップ層材料などの研究開発を実施して、トランジスタデバイス作製における重要な指摘や興味ある材料系の報告等がなされている[25]。

参考文献

1) F. Braun：“Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle”, Ann. Phy. Chem., 229, <12>, 556-563（1875）.
2) 山崎映一：「ブラウン管開発110年の歴史」, 映像情報メディア学会誌、62, <10>, 1560-1564（2008）.
3) L. O. Grondahl：“Theories of a New Solid Junction Rectifier”, Science, 64, 306-308（1926）.
4) L. O. Grondahl：“Note on the Discovery of the Photoelectric Effect in a Copper-Oxide Rectifier”, Phys. Rev., 40, <4>, 635-636（1932）.
5) L. O. Grondahl, “The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell”, Rev. Mod. Phys., 5, <2>, 141-168（1933）.
6) L. O. Grondahl：“Copper Oxide Rectifiers”, Trans. Electrochem. Soc., 72, 225-245（1937）.
7) 原源之助：「接触電導 及 整流作用の一考察」, 電気学会雑誌、1-15（1930）.
8) 丸山茂、谷安正：「亜酸化銅整流器」, 生産研究、3, <10>, 362-366（1951）.
9) 沢路雅夫：「Cu-Cu_2O整流器の堰層について」, 信州大学繊維学部研究報告、7, 135-139（1957）.
10) 政田辰三郎:「半導体整流器のABC」, 金属表面技術、13, <5>, 209-214（1962）.
11) 伴野正美：「セレン整流器の整流作用について-1-」, 日立評論、36, <9>, 1305-1319（1954）.
12) 伴野正美：「セレン整流器の整流作用について-2-」, 日立評論、36, <10>, 1477-1487（1954）.
13) N. F. Mott：“The theory of crystal rectifiers”,（1939）. https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rspa.1939.0051（2022.11.10 閲覧）.
14) W. Schottky：“Über kalte und warme elektronenentladungen”, Zeitschrift fur Physik 14, 63-106（1923）.
15) H. A. Bethe：“Theory of the boundary layer of crystal rectifiers”, Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 43-12（1942）.
16) Toshihiro Kugiyama, Yoichiro Yoneda, Hiroshi Gotoh and Nobuyuki Kawakami：“Single Layer Al-Ni Interconnections for TFT-LCDs Using Direct Contacts with ITO and a-Si”, Kobelco Technology Review, 27, 8-12（2007）.
17) 釘宮敏洋、米田陽一郎、後藤裕史、川上信：「液晶パネル配線膜におけるダイレクトコンタクト対応Al合金の開発」, 神戸製鋼技報、57, <1>, 17-21（2007）.
18) Yasuhiro Shimura, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Specific contact resistances between amorphous oxide semiconductor In–Ga–Zn–O and metallic electrodes”, Thin Solid Films, 516, <17>, 5899-5902（2008）.
19) J. F. Wager：“Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations”, Thin Solid Films, 516, <8>, 1755-1764（2008）.
20) W. Lim, D. P. Norton, J. H. Jang, V. Craciun, S. J. Pearton and F. Ren：“Carrier concentration dependence of Ti/Au specific contact resistance on n-type amorphous indium zinc oxide thin films”, Appl. Phys. Lett., 92, 122102（2008）.
21) David C. Hays, B. P. Gila, S. J. Pearton and F. Ren：“Energy band offsets of dielectrics on $InGaZnO_4$”, Appl. Phys. Rev., 4, 021301（2017）.
22) Thanh Thuy Trinh, Kyungsoo Jang, Vinh Ai Dao and Junsin Yi：“Effect of high conductivity amorphous InGaZnO active layer on the field effect mobility improvement of thin film transistors”, J. Appl. Phys., 116, 214504（2014）.
23) T. C. Yeh, Q. Zhu, D. B. Buchholz, A. B. Martinson, R. P. H. Chang and T. O. Mason, “Amorphous transparent conducting oxides in context: Work function survey, trends, and facile modification”, Appl. Surf. Sci., 330, 405-410（2015）.
24) Wei Wang, Ling Li, Congyan Lu, Yu Liu, Hangbing Lv, Guangwei Xu, Zhuoyu Ji and Ming Liu：“Analysis of the contact resistance in amorphous InGaZnO thin film transistors”, Appl. Phys. Lett., 107, 063504（2015）.
25) 西山功兵、越智元隆、後藤裕史：「Cu配線を備えた酸化物半導体薄膜トランジスタにおけるキャップ層の導入による特性安定化」, Chemical Times, 2019, <4>, 18-23（2019）.

2.3 他分野の用途から注目される透明導電性酸化物の事例

2.3.1 熱電変換材料

熱電変換材料は大きな熱起電力と高い電気伝導率、そして低い熱伝導率を併せ持つことが要求される特殊な材料である。一方で物質（主に金属）の熱伝導率κと電気伝導率σの比は、絶対温度Tと物質の種類に依存しない定数Lの積に等しいという以下の式：ヴィーデマン・フランツの法則（Wiedemann-Frantz law）がある。

$(\kappa / \sigma)=LT$　（L：ローレンツ数で一定）

このような物質そのものに対する制約があることから、金属の熱伝導率κと、電気伝導率σの比は一定となるため、高性能な熱電変換材料を設計する際に生じるジレンマ、即ち高い電気伝導率を維持しつつより低い熱伝導率の物質を探索すること、これは容易ではなく、一般的に非常に難しい。

そのような状況の中、1990年代半ばに新しい熱電変換材料探索への切り口としてホモロガス系酸化物に興味を持った研究者がいた。名古屋大学教授の河本邦仁[200)-203)]である。熱電変換材料の設計には、様々な研究アプローチが知られているが、その一つに、c軸方向とa-b面内の異方性を利用するアイデアから層状結晶物質を用いた探索手法が想定される。その探索手法を具体的に試行して初めて発表したのが河本邦仁らの研究グループであった[204)]。異方性が予想されるホモロガス系酸化物の$In_2O_3(ZnO)_m$を選び、その熱起電力に関する最初の評価報告である[204)]。In_2O_3とZnOの混合物を1550 ℃という高温で空気中2時間焼結させた試料（m=5, 7, 9の3種）に対して、ゼーベック係数（S）、電気伝導率（σ）、そして熱伝導率（κ）をそれぞれ500 K ～ 1100 Kの温度範囲で測定し、m値が大きい程、各項目の数値が大きくなることがわかった。m=9の$In_2O_3(ZnO)_9$の場合、高温の1000 Kでの性能指数値は、0.1程度に留まった。性能指数はZTで表され、$Z=S^2\ \sigma / \kappa$で、材料探索上の目標としては一般に$ZT>1$とされている。なおこの論文の第一著者は、後にERATOの細野のプロジェクト発足時に参画することになる太田裕道である。

河本らのグループでは、次にスパッタ法によるホモロガス：$In_2O_3(ZnO)_5$系薄膜を作製し、その評価を実施した[205)]。この論文が、ホモロガス系酸化物薄膜の熱電特性を議論した最初の論文と言える。各配向膜での微細構造、ゼーベック係数、そして電気伝導率の温度依存性が測定された。c軸に垂直な方向（a-b面内）の電気伝導率は、c軸方向と比べて数倍高い値を示したが、熱電特性の観点からは異方性による大幅な改善には至らなかった。なお第一著者の平松秀典は、光学特性と電気伝導特性の評価も併せて行っており、透明導電性酸化物としての可能性を再確認している[206)]。

同時期に河本研究室のメンバーから、ホモロガス系のInサイトをYで置換する改質を実施し、Yを3%置換することで熱電の性能指数への効果が最も上がり、1000 Kにおいて性能指数が0.1を超えるような報告がなされている[207), 208)]。さらに河本らは豊田中央研究所の谷俊彦らと共同して、谷らが過去に開発していたReactive Templated Grain Growth法[209)]を、ホモロガス系$In_2O_3(ZnO)_5$に適応させた報告も行った[210), 211)]。加えて河本や谷らは、2004年までにHIP焼結体や単結晶、Ca置換材料など、いくつかの改良へ向けた報告も行っている[212)-215)]。

ここに紹介した十数報の論文は、いずれも結晶構造の異方性を切り口として、σとκの比例相関からの脱却を期待した材料探索ルートである。本節で取り上げたのは、細野が2003年の*Science*で発表したトランジスタのチャネル層に用いた$InGaO_3(ZnO)_m$と同類のホモロガス相（但し、Gaが入っている系ではない）でしかも電子的物性に注目しているという類似点があるという点に加え、当時最初に報告した論文[204)]の第一著者であった太田裕道が数年後には細野のERATOプロジェクトに加わったという関係性があるからに他ならない。そのような観点からも、ここで紹介した2つの論文[204), 205)]は、細野の*Science*誌へ通じる材料系譜において重要な位置を占めると考える。

なお、この熱電変換材料に関連した近年の情報を少し追記させて頂く。北海道大学電子科学研究所教授の太田裕道らのグループは、以前ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の中で太田自身が創案した反応性固相エピタキシャル成長法で作製した$InGaO_3(ZnO)_m$単結晶薄膜が自然超格子構造を形成していることを利用して、超格子方向に直交する方向の熱伝導率が、多結晶よりも熱伝導率が低くなることを発見した[216)]。単に異方性によるc軸方向とc面内での熱伝導の異方性という通常の概念ではなく、本来単結晶よりも熱伝導が低いと考えられていた多結晶よりも、単結晶のc面内の熱伝導がさらに大きく低減できることを実証しており、低熱伝導材料、あるいは熱管理技術の設計に大きな糸口を示した研究成果と言える。北海道大学の太田は、河本邦仁研究室、HOYA、JSTのERATO細野プロジェクトと、経験を積んできている研究者であり、細野のプロジェクト卒業メンバーとし

ての大きな発展が見て取れる。もう1報ここで紹介したい。細野の後継になる東工大フロンティア材料研究所の神谷利夫グループの准教授である片瀬貴義らは、モット絶縁体である$LaTiO_3$を用いて、エピタキシャル成膜時による格子歪（圧縮応力）を利用して金属的にすると共に、伝導のキャリアをp型からn型に変えることで、従来Sとσがトレードオフの関係にあった状況を打破し、比例関係になる領域を見出し、性能指数を大きく向上させる材料探索のルートを明示した[217]。この探索プロセスは、固体物理の本質を深く理解し探索した結果として見出された非常にサイエンティフィックな材料設計ルートである。上記した北海道大学の太田裕道グループや東工大の片瀬・神谷グループの発見は、マテリアルサイエンスの本質に踏み込んで、新たな材料探索のステージを築こうとするものであり意義深い。

今日、酸化物を利用した熱電変換材料に関する解説[218)-230)]や国際誌による総説[231)-236)]もいくつか発表されてきているが、上記のような挑戦的な取り組みが、多くの若手研究者にも伝播して、世界における熱管理問題、エネルギー問題の解決への一歩となってくれることを切に期待したい。

2.3.2　相変化型光記録材料

相変化型光記録とは、一般に結晶とアモルファスの相変化を利用するものである。スパッタなどによる成膜初期状態のアモルファス膜を熱処理により一旦全て結晶状態に初期化しておき、これにレーザー光線を照射して薄膜材料の融点（例えば600 ℃など）以上の温度に上昇させて急冷させることで、照射部分だけをアモルファス化（低反射率化）させることで記録し、消去時には、結晶化温度（例えば400 ℃など）以上の温度で加熱後ゆっくり冷却して結晶化（高反射率化）させるという記録方式が一般的である。相変化型光記録材料としては、1987年に松下電器産業の研究グループから発表されたGeSbTeなどのカルコゲナイド系材料が良く知られている[237)-239)]。

大阪府立大学教授の奥山昌宏、大阪産業大学教授の松下辰彦らの共同研究グループも、1990年代初頭からカルコゲナイド系の光記録材料に関する研究を行っている[240)]。彼らはその後、Inを含有する材料系に切り替え、透明導電性薄膜としての利用も視野に研究を継続しており、1996年頃以降いくつかの研究報告[241)-255)]がなされていることから、本調査でも関連情報として触れておく。

当時、光記録材料は、高密度化の視点から、青色波長での記録が注目されていたため、青色波長帯における、ある程度の光吸収が必要ということから、光記録材料への設計としてバンドギャップの拡張が一つの重要な課題となっており、透明電極用途としての透明導電性酸化物の材料設計も同じ課題を共有していたことから、彼らのグループは、相変化型光記録材料の開発と、透明導電性酸化物の開発を両睨みする姿勢で研究を実施していたと考えられる。

このような彼らの一連の論文の中で、細野らと同じ組成系であるIn-Ga-Zn-O系を扱っている論文が2編ある[245), 251)]。前者の松下辰彦らの論文[245)]では、マグネトロン・スパッタにより室温でIn-Ga-Zn酸化物薄膜を作製しており、as-made膜はZn金属に若干のZnO相が混在した薄膜で、350 ℃アニールによりその吸収端からバンドギャップが3.6 eVとなることなどから、In-Ga-Zn酸化物薄膜が形成されている可能性を指摘している。この論文の参考資料として、東京工業大学の川副博司らが紫外透過導電性酸化物として発見したスピネル型構造の$ZnGa_2O_4$酸化物の情報[256)]や、HOYAの折田政寛らによる$InGaZnO_4$透明導電性酸化物の情報[257)]、それに金沢工業大学の南らによる$Zn_2In_2O_5$透明導電膜の情報[258)]の3つの論文を引用していることから、松下らのグループが独自にこの材料系を見出したという訳では無い。むしろ酸化物半導体や透明導電膜の最新技術情報をタイムリーに取り込んで、彼らの専門とする相変化型光記録材料への応用の可能性を調査していたように推察される。実際その光記録特性においては、Ge-Sb-Te膜への記録用光パワー条件の半分程度でも十分記録できることから、当時このIn-Ga-Zn-酸化物薄膜は、有望な相変化型光記録材料候補の一つと結論付けられている。一方後者の論文[251)]においては、実験で作製された薄膜材料の組成はIn:Ga:Zn=1:1:1の組成比からは大分異なっており、総じてGa成分は少なくIn成分が多めである。したがって透明導電膜やトランジスタ用の$InGaZnO_4$系材料とは、組成領域においても大きく異なっていたと考えられる。

その後2004年1月に発行された奥田昌宏監修の『次世代光記録技術と材料』という書籍[259)]において、大阪産業大学教授の松下辰彦執筆による「ブルーレーザー対応酸化物系追記型光記録膜」という第3章第5節が設けられており、そこでZn-In-Ga-O系薄膜の記載が丁寧に記述されている。そこではベル研究所のCavaらの論文[32)]に加え、徳島大学の森賀とノースウエスタン大学のポッペルマイヤーの2つの共著論文[108), 109)]が参考文献として引用されていることからも、透明導電性酸化物の知見が、相変化型光記録材料の分野でも興味ある対象になっていたものと推察される。

参考文献

1) Franz Streintz：“Uber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern”, Ann. Phys.（Leipzig）, 9, 854-885（1902）.
2) Karl Bädeker：https://www.jpedia.wiki/blog/de/Karl_Baedeker_(Physiker)（2022.10.29 閲覧）
3) Karl Bädeker：“Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen”, Ann. Phys.（Leipzig）, 22, 749-766（1907）.
4) Marius Grundmann：“Karl Baedeker（1877-1914）and the discovery of transparent conductive materials”, Physica Status Solidi, A 212, <7>, 1409-1426（2015）.
5) 石川朝邦：「ガラスや磁器に対する透明導電性皮膜」, 窯協、66, <7>, C250-C259（1958）.
6) 乾忠孝、細川邦典、伊藤整一：「電気伝導ガラスの研究」, 九州工業大学研究報告、工学 , 19, 81-91（1969）.
7) J.T. Littleton：“Insulator”, U.S. Patent 2118795（May 24, 1938）.
8) H. A. McMaster：“Conducting Coating for Glass and Method of Application”, U.S. Patent 2429420（Oct. 21, 1947）.
9) Georg Rupprecht：“Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten”, Z. Phys., 139, 504–517（1954）.
10) 本庄孝子：「透明導電膜の開発 - 勝部能之・倭子夫妻」, 科学史研究、56, 106-116（2017）.
11) 勝部能之、勝部倭子：「酸化インジウムを主成分とする高性能導電膜の製造法」特公昭 50-19125 ／特許 0930703（出願日：1969 年 9 月 30 日）
12) 勝部能之、勝部倭子：「真空蒸着による酸化錫膜（1）」, 真空、9, <11>, 443-450（1966）.
13) 勝部能之、勝部倭子：「真空蒸着による SnO_2、In_2O_3 透明導電膜の製造法」, 光学、7, <6>, 250-254（1978）.
14) 勝部能之：「In_2O_3、SnO_2 透明導電膜」, 応用物理、47, <5>, 438（1978）.
15) 勝部能之、勝部倭子：「真空蒸着法による In_2O_3 透明導電膜」, 応用物理、49, <1>, 2-16（1980）.
16) 堀芳郎、土井啓輔、上沢育三：「酸化インジウム透明導電薄膜の生成と諸特性」, 応用物理、34, <7>, 507-512（1965）.
17) 川俣栄一、北村嘉伸：「スズと炭素の複合皮膜抵抗器」, 応用物理、44, <1>, 38-49（1975）.
18) 川俣栄一、北村嘉伸：「テトラアルキルスズの熱分解法による透明皮膜抵抗体」, 応用物理、44, <5>, 474-482（1975）.
19) 川俣栄一、神戸哲、大嶋建次：「有機酸スズの蒸着焼成法による透明導電性皮膜」, 応用物理、44, <7>, 742-749（1975）.
20) 川俣栄一、神戸哲、大嶋建次：「有機酸スズの熱分解法による透明導電性酸化錫膜Ⅰ」, 応用物理、46, <5>, 490-499（1977）.
21) 川俣栄一、神戸哲、大嶋建次：「有機酸スズの熱分解法による透明導電性酸化錫膜Ⅱ」, 応用物理、47, <1>, 16-22（1978）.
22) 長沢雅浩：「SnO_2 の物性と応用」, 応用物理、39, <5>, 465-470（1970）.
23) 北小路俊右、清田航平：「透明電極（NESA 電極を中心として）」, 応用物理、40, <9>, 991（1971）.
24) 吉田秀雄、古林久敏、井上好則、外村俊弥：「大面積基板への酸化インジウム膜の蒸着」, 真空、19, <1>, 13-19（1976）.
25) 長友隆男、大本修：「スプレー法による酸化インジウム膜の電気的・光学的性質」, 応用物理、47, <7>, 618-623（1978）.
26) 大本修：「透明導電性膜の作製とその応用」, 金属表面技術、29, <7>, 332-338（1978）.
27) 水橋衛：「電導性 SnO_2 膜 , In_2O_3 膜」, 真空、22, <7>, 253-266（1979）.
28) Mamoru Mizuhashi：“Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films”, Thin Solid Films, 70, <1>, 91-100（1980）.
29) 原納猛、高木悟：「透明電極膜 ITO の基本物性」, 表面技術、40, <5>, 666-670（1989）.
30) 水橋衛：「ITO の基礎物性と優位性」, セラミックス、42, <1>, 21-25（2007）.
31) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya：“Transparent conductors—A status review”, Thin Solid Films, 102, <1>, 1-46（1983）.
32) R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., J. H. Marshall, and D. H. Rapkine：“$GaInO_3$: A new transparent conducting oxide”, Appl. Phys. Lett., 64, 2071-2072（1994）.
33) Julia M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, S. A. Carter, R. J. Cava, S. Y. Hou, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, D. H. Rapkine and R. B. van Dover：“Transparent conducting thin films of $GaInO_3$”, Appl. Phys. Lett., 65, 115-117（1994）.
34) Julia M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck Jr. and D. H. Rapkine：“Zinc - indium - oxide: A high conductivity transparent conducting oxide”, Appl. Phys. Lett., 67, 2246-2248（1995）.
35) Masayuki Kamei, Teruyuki Yagami, Satoru Takaki and Yuzo Shigesato：“Heteroepitaxial growth of tin - doped indium oxide films on single crystalline yttria stabilized zirconia substrates”, Appl. Phys. Lett. 64, 2712-2714（1994）.
36) Masayuki Kamei, Yuzo Shigesato, Satoru Takaki, Yasuo Hayashi, Mikio Sasaki and Tony E. Haynes：“Electron microscopic and ion scattering studies of heteroepitaxial tin - doped indium oxide films”, Appl. Phys. Lett. 65, 546-548（1994）.
37) Naoaki Taga, Hidefumi Odaka, Yuzo Shigesato, Itaru Yasui, Masayuki Kamei and T. E. Haynes：“Electrical properties of heteroepitaxial grown tin - doped indium oxide films”, J. Appl. Phys., 80, 978-984（1996）.
38) Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya and Yasutaka Takahashi：“Electronic transport in tin-doped indium oxide thin films prepared by sol-gel technique”, J. Appl. Phys., 83, <4>, 2139-2141（1998）.
39) Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya and Yasutaka Takahashi：“Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties”, J. Appl. Phys., 83, <5>, 2631-2645（1998）.
40) Yutaka Ohya, Tomakazu Ito, Masahiro Kaneko, Takayuki Ban and Yasutaka Takahashi：“Solid Solubility of SnO_2 in In_2O_3”, J. Ceram. Soc. Japan, 108, <9>, 803-806（2000）.
41) 吉川信一、金崎裕志、高橋昌男、Kalyan Adhikary、廣田健、山口修：「均一液相法による ZnO-In_2O_3 系透明導電物質の低温合成」粉体および粉末冶金（J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy）、46, <2>, 189-193（1999）.
42) 南内嗣：「透明電極用酸化物導電膜」, 光学、34, <7>, 326-334（2005）.
43) David S. Ginley and Clark Bright：“Transparent Conducting Oxides”, MRS Bull., 25, <8>, 15–18（2000）.
44) Brian G. Lewis and David C. Paine：“Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides”, MRS Bull., 25, <8>, 22–27（2000）.
45) Hiroshi Kawazoe, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono：“Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions”, MRS Bull., 25, <8>, 28–36（2000）.
46) Tadatsugu Minami：“New n-Type Transparent

Conducting Oxides”, MRS Bull., 25, <8>, 38–44（2000）.
47） A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang and T. J. Marks：“Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides”, MRS Bull., 25, <8>, 45–51（2000）.
48） Roy G. Gordon：“Criteria for Choosing Transparent Conductors”, MRS Bull., 25, <8>, 52–57（2000）.
49） Timothy J. Coutts, David L. Young and Xiaonan Li：“Characterization of Transparent Conducting Oxides”, MRS Bull., 25, <8>, 58–65（2000）.
50） 内海健太郎、飯草仁志：「In_2O_3-SnO_2 系透明導電膜における電気光学特性の SnO_2 量依存性」, 東ソー研究・技術報告［TOSOH Res. & Technol. Rev.］、47, 11-20（2003）.
51） B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni and T. O. Mason：“Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides”, J. Electroceramics, 13, 167–175（2004）.
52） 澤田豊：「セラミックス透明導電膜の新たな展開」, 光学、34, <7>, 325（2005）.
53） 細野秀雄:「透明酸化物半導体:物質設計とデバイス応用」, 光学、34, <7>, 335-345（2005）.
54） 山本哲也、岸本誠一、牧野久雄、山田高寛、粟井清、山田晃男：「大面積 ZnO 透明導電膜実現のための反応性プラズマ蒸着法と薄膜物性」, 光学、34, <7>, 346-348（2005）.
55） 川島卓也：「高耐熱性透明導電膜の開発と色素増感太陽電池への応用」, 光学、34, <7>, 349-351（2005）.
56） 内田孝幸：「透明有機エレクトロルミネセンス素子」, 光学、34, <7>, 352-354（2005）.
57） 外岡和彦：「透明な太陽電池の研究・開発」, 光学、34, <7>, 355-357（2005）.
58） 南内嗣：「ZnO 系透明導電膜」, 応用物理、61, <12>, 1255-1258（1992）.
59） 南内嗣：「ZnO 系透明導電膜研究開発の現状と展望」, 応用物理、75, <10>, 1218-1223（2006）.
60） 南内嗣：「酸化物半導体 ITO って何？」, 応用物理、82, <7>, 601-604（2013）.
61） 南内嗣、宮田俊弘：「酸化物半導体を用いた高効率太陽電池」, 応用物理、86, <8>, 677-679（2017）.
62） Tadatsugu Minami：“Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering”, J. Vac. Sci. Technol., A 17, 1765-1772（1999）.
63） Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata and Takashi Yamamoto：“Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures”, J. Vac. Sci. Technol., A17, 1822-1826（1999）.
64） Tadatsugu Minami, Hidehito Nanto and Shinzo Takata：“Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 23, <5A>, L280-L282（1984）.
65） T.Minami, K.Oohashi, S.Takata, T.Mouri and N.Ogawa：“Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by d.c. magnetron sputtering”, Thin Solid Films, 193–194, <2>, 721-729（1990）.
66） Tadatsugu Minami, Shingo Suzuki and Toshihiro Miyata：“Electrical Conduction Mechanism of Highly Transparent and Conductive ZnO Thin Films”, MRS Symp. Proc., 666, F1.3.1-F1.3.7（2001）.
67） Tadatsugu Minami：“Transparent conducting oxide semiconductors for transparent Electrodes”, Semicond. Sci. Technol., 20, <4>, S35-S44（2005）.
68） Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Yuusuke Ohtani and Yuu Mochizuki：“New Transparent Conducting Al-doped ZnO Film Preparation Techniques for Improving Resistivity Distribution in Magnetron Sputtering Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L409-L412（2006）.
69） Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata and Yuusuke Ohtani：“New Techniques for Producing AZO Thin Films Suitable for ITO Transparent Electrode Applications in LCDs”, SID Int. Sym. Digest Tech. Papers, 37, <1>, P-223L（Late-News Poster）470-473（2006）.
70） 細野秀雄：「透明導電性酸化物の現状と展望」, セラミックス、42, <1>, 2-6（2007）.
71） 中山智弘：「元素戦略―希少元素・規制元素・有害元素等の代替へ向けた戦略―」, セラミックス、42, <1>, 7-11（2007）.
72） 櫻井仁：「In を取り巻く資源・経済状況」, セラミックス、42, <1>, 12-15（2007）.
73） 中村崇：「In の資源動向と 3R 技術」, セラミックス、42, <1>, 16-20（2007）.
74） 南内嗣：「ZnO 系代替材料の優位性と問題点」, セラミックス、42, <1>, 26-31（2007）.
75） 一杉太郎、植田敦希、長谷川哲也：「ガラス上における Nb ドープ二酸化チタン薄膜の透明導電性」, セラミックス、42, <1>, 32-36（2007）.
76） 柳博、神谷利夫：「n 型透明導電性酸化物の特徴と進展」, セラミックス、42, <1>, 37-41（2007）.
77） N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue and Y. Shigesato：“Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films” ,Thin Solid Films, 496, <1>, 99-103（2006）.
78） 高木悟：「透明導電膜の現状と今後の課題」, 真空、50, <2>, 105-110（2007）.
79） 尾山卓司：「透明導電膜の現状と将来」, 表面技術、60, <10>, 616-621（2009）.
80） 仁木栄、松原浩司、反保衆志、中原健：「酸化亜鉛系透明導電膜」, 真空、50, <2>, 114-117（2007）.
81） 白土竜一：「太陽電池用透明導電膜の技術変遷」, 電気学会誌、127, <11>, 735-738（2007）.
82） 鯉田崇、藤原裕之、近藤道雄：「In_2O_3 系高移動度透明導電膜」, 表面科学、29, <1>, 18-24（2008）.
83） 佐藤泰史、岡伸人、重里有三：「透明導電膜に関する最近の研究動向」, ニューガラス（NEW GLASS）、26, <1>, 11-15（2011）.
84） 新井真：「透明導電膜（ITO）のプロセスと膜特性」, 表面技術、64, <7>, 396-399（2013）.
85） Andreas Stadler：“Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview”, Materials, 5, 661-683（2012）.
86） Elvira Fortunato, David Ginley, Hideo Hosono and David C. Paine, “Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics”, MRS Bulletin, 32, <3>, 242–247（2007）.
87） Guillaume Brunin, Francesco Ricci, Viet-Anh Ha, Gian-Marco Rignanese and Geoffroy Hautier：“Transparent conducting materials discovery using high-throughput computing”, npj Comp. Mater., 63, 1-13（2019）.
88） Haiying He, Zhihao Yang, Yonghang Xu, Andrew T. Smith, Guangguang Yang and Luyi Sun：“Perovskite oxides as transparent semiconductors: a review”, Nano Convergence, 7:32（2020）.
89） Tadatsugu Minami, Hideo Sonohara, Toshikazu Kakumu and Shinzo Takata：“Highly Transparent and Conductive $Zn_2In_2O_5$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, <8A>, L971-L974（1995）.
90） Tadatsugu Minami, Toshikazu Kakumu and Shinzo Takata：“Preparation of transparent and conductive In_2O_3–ZnO films by radio frequency magnetron Sputtering”, J. Vac. Sci. Technol., A14, <3>, 1704-1708（1996）.
91） Tadatsugu Minami, Toshikazu Kakumu, Yoshihiro Takeda and Shinzo Takata：“Highly transparent and conductive ZnO-In_2O_3 thin films prepared by d.c. magnetron Sputtering”, Thin Solid Films, 290–291, 1-5

(1996).
92) T. Minami, Y. Takeda, T. Kakumu, S. Takata and I. Fukuda：“Preparation of highlytransparent and conducting Ga_2O_3–In_2O_3 films by direct current magnetron sputtering”, J. Vac. Sci. Technol., A15, <3>, 958-962 (1997).
93) G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason：“$Zn_{2-x}Sn_{1-x}In_{2x}O_{4-\delta}$：An Indium-Substituted Spinel with Transparent Conducting Properties”, J. Solid State Chem., 134, 192-197 (1997).
94) George B. Palmer, Kenneth R. Poeppelmeier, Doreen D. Edwards, Toshihiro Moriga, Thomas O. Mason, Jon L. Schindler and Carl R. Kannewurf：“Phase Equilibria and Properties of Transparent Conductors in the Indium-Tin-Zinc Oxide System”, MRS Symp. Proc., 471, 93-98 (1997).
95) D. R. Kammler, D. D. Edwards, B. J. Ingram, T. O. Mason, G. B. Palmer, A. Ambrosini and K. R. Poeppelmeier：“Novel Compound and Solid Solution Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics”, Proc. Electrochem. Soc., <99-11>, Photovoltaics for the 21st Century, 68-77 (1999).
96) Steven P. Harvey, Kenneth R. Poeppelmeier and Thomas O. Mason：“Subsolidus Phase Relationships in the ZnO–In_2O_3–SnO_2 System”, J. Am. Ceram. Soc., 91, <11>, 3683–3689 (2008).
97) C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard, and K. R. Poeppelmeier,：“Transparent Conducting Oxides in the ZnO-In_2O_3-SnO_2 System”, Chem. Mater., 22, 3569-3579 (2010).
98) C. A. Hoel, J. M. Gallardo Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, J.-F. Gaillard and K. R. Poeppelmeier：“High-Pressure Synthesis and Local Structure of Corundum-Type $In_{2-2x}Zn_xSn_xO_3$ (x = 0.7)”, J. Am. Chem. Soc., 132, 16479-16487 (2010).
99) C. A. Hoel, S. Xie, C. Benmore, C. Malliakas, J.-F. Gaillard and K. R. Poeppelmeier：“Evidence for Tetrahedral Zn in Amorphous $In_{2-2x}Zn_xSn_xO_3$ (ZITO)”, Z. Anorg. Allg. Chem., 637, 885-894 (2011).
100) C. A. Hoel, B. D. Bucholz; R. P. H. Chang and K. R. Poeppelmeier：“Pulsed-Laser Deposition of Heteroepitaxial Corundum-type ZITO. cor-$In_{2-2x}Zn_xSn_xO_3$”, Thin Solid Films, 520, 2938-2942 (2012).
101) D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire and K. R. Poeppelmeier：“A New Transparent Conducting Oxide in the Ga_2O_3-In_2O_3-SnO_2 System”, Appl. Phys. Lett., 70, <13>, 1706-1708 (1997).
102) Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu and J. D. Jorgensen：“Determination of Oxygen Atomic Positions in a Ga-In-Sn-O Ceramic Using Direct Methods and Electron Diffraction”, J. Solid State Chem., 136, 145-149 (1998).
103) D. D. Edwards, T. O. Mason, W. Sinkler, L. D. Marks, F. Goutenoire and K. R. Poeppelmeier：“A Structural Investigation of $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$”, J. Solid State Chem., 140, 242-250 (1998).
104) D. D. Edwards, T. O. Mason, W. Sinkler, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu and J. D. Jorgensen：“Tunneled Intergrowth Structures in the Ga_2O_3-In_2O_3-SnO_2 System”, J. Solid State Chem., 150, 294-304 (2000).
105) A. Dolgonos, K. Lam, K. R. Poeppelmeier, A. J. Freeman and T. O. Mason：“Electronic and Optical Properties of $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$: An Experimental and Theoretical Study”, J. Appl. Phys., 115, 013703 (2014).
106) K. Rickert, A. Huq, S. Lapidus, A. Wustrow, D. Ellis and K. R. Poeppelmeier：“Site Dependency of the High Conductivity of $Ga_2In_6Sn_2O_{16}$: The Role of the 7-Coordinate Site”, Chem. Mater., 27, <3>, 8084-8093 (2015).
107) A. Dolgonos, S. A. Wells, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason：“Phase Stability and Optoelectronic Properties of the Bixbyite Phase in the Gallium-Indium-Tin-Oxide System”, J. Am. Ceram. Soc., 98, <2>, 669-674 (2015).
108) T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and I. Nakabayashi：“Phase Relations and Physical Properties of Homologous Compounds in the In_2O_3-ZnO System”, J. Amer. Ceram. Soc., 81, <5>, 1310-1316 (1998).
109) T. Moriga, D. R. Kammler, T. O. Mason, G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier：“Electrical and Optical Properties of Transparent-Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710 (1999).
110) G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier：“Phase Relations, Transparency and Conductivity in Ga_2O_3-SnO_2-ZnO”, Solid State Sciences, 4, 317-322 (2002).
111) G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason：“Conductivity and Transparency of ZnO/SnO_2-Cosubstituted In_2O_3”, Chem. Mater., 9, 3121-3126 (1997).
112) A. Ambrosini, S. Malo, K. R. Poeppelmeier, M. Lane, C. R. Kannewurf and T. O. Mason：“Zinc-doping in Cosubstituted $In_{2-2x}Sn_xZn_xO_{3-\delta}$”, Chem. Mater., 14, 58-63 (2002).
113) G. B. Palmer, A. Ambrosini, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan and T. O. Mason：“Variable-Temperature Electrical Measurements of Zinc Oxide/Tin Oxide-cosubstituted Indium oxide”, Chem. Mater., 14, 52-57 (2002).
114) K. Rickert, N. Sedefoglu, S. Malo., V. Caignaert, H. Kavak and K. R. Poeppelmeier：“Structural, Electrical, and Optical Properties of the Tetragonal, Fluorite-Related $Zn_{0.456}In_{1.084}Ge_{0.460}O_3$”, Chem. Mater., 27, <14>, 5072-5079 (2015).
115) K. Rickert, J. Harris, N. Sedefoglu, H. Kavak, E. D. Ellis and K. R. Poeppelmeier：“Site Identity and Importance in Cosubstituted bixbyite In_2O_3”, Crystals, 7, 47 (2017).
116) A. Ambrosini, A. Duarte and K. R. Poeppelmeier：“Electrical, Optical and Structural Properties of Tin-Doped In_2O_3 - M_2O_3 Solid Solutions (M = Y, Sc)”, J. Solid State Chem., 153, 41-47 (2000).
117) S. Lany, A. Zakutayev, T. O. Mason, J. F. Wager, K. R. Poeppelmeier, J. D. Perkins, J. J. Berry, D. S. Ginley, and A. Zunger：“Surface Origin of High Conductivities in Undoped In_2O_3 Thin-Films”, Phys. Rev. Lett., 108, 016802 (2011).
118) D. R. Kammler, T. O. Mason, D. L. Young, T. J. Coutts, D. Ko, D. L. Williamson and K. R. Poeppelmeier：“Comparison of Thin Film and Bulk Forms of the Transparent Conducting Oxide Solution $Cd_{1+x}In_{2-2x}Sn_xO_4$”, J. Appl. Phys., 90, 5979-5985 (2001).
119) D. R. Kammler, T. O. Mason and K. R. Poeppelmeier：“Bulk Phase Relations, Conductivity, and Transparency in Novel Bixbyite Transparent Conducting Oxide Solution in the Cadmium-Indium-Tin Oxide System”, J. Amer. Ceram. Soc., 84, 1004-1009 (2001).
120) D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young and T. J. Coutts：“Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution $Cd_{1+x}In_{2-2x}Sn_xO_4$”, J. Solid State Chem., 163, 259-266 (2002).
121) A. W. Metz, J. R. Ireland, J.-G. Zheng, R. P. S. M. Lobo, Y. Yang, J. Ni, C. L. Stern, V. P. Dravid, N. Bontemps, C. R. Kannewurf, K. R. Poeppelmeier and T. J. Marks：

"Transparent Conducting Oxides, Texture and Microstructure Effects on Charge Carrier Mobility in MOCVD-Derived CdO Thin Films Grown with a Thermally Stable, Low-Melting Precursor", J. Am. Chem. Soc., 126, 8477-8492 (2004).
122) A. W. Metz, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, K. R. Poeppelmeier and T. J. Marks: "MOCVD Growth of Transparent Conducting Cd_2SnO_4 Thin Films", Chem. Vap. Deposition, 10, <6>, 297-300 (2004).
123) Horst Kasper: "Neuartige Phasen mit wurtzitähnlichen Strukturen im System ZnO-In_2O_3", Z. Anorg. Allg. Chem., 349, <3-4>, 113-123 (1967).
124) Fritz Ensslin and Siegfried Valentiner: "Über einige Salze des Indiums V. Über die Indate V", Z. Naturforsch., 2b, 5-7 (1947).
125) O. Schmitz-DuMont and Horst Kasper: "Über eine neue Klasse quarternärer Oxide von Typus $M^{II}M^{III}lnO_4$. Die Lichtabsorption des 2-wertigen Kupfers, Nickels und Kobalts sowie des 3-wertigen Chroms", Z. anorg. allg. Chem., 341, <5-6>, 252-268 (1965).
126) P. J. Cannard and R. J. D. Tilley: "New Intergrowth Phases in the ZnO-ln203 System", J. Solid State Chem., 73, <2>, 418-426 (1988).
127) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura: "Die Kristallstruktur von $YbFe_2O_4$", Z. Kristallogr., 141, 314-320 (1975).
128) I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura: "Growth of YFe_2O_4 single crystals by floating zone Method", Mater. Res. Bull., 11, <6>, 637-643 (1976).
129) Yasuaki Nakagawa, Mitsuhiro Inazumi, Noboru Kimizuka and Kiiti Siratori: "Low-Temperature Phase Transitions and Magnetic Properties of YFe_2O_4", J. Phys. Soc. Jpn., 47, 1369-1370 (1979).
130) Midori Tanaka, Makiko Kato, Noboru Kimizuka and Kiiti Siratori: "Mössbauer Study of Stoichiometric YFe_2O_4", J. Phys. Soc. Jpn., 47, 1737-1738 (1979).
131) J. Akimitsu, Y. Inada, K. Siratori, I. Shindo and N. Kimizuka: "Two-dimensional spin ordering in YFe_2O_4", Solid State Communications, 32, <11>, 1065-1068 (1979).
132) 白鳥紀一:「YFe_2O_4 とその一族」, 固体物理、15, <11 & 12>, 761-765 (1980).
133) Mitsuhiro Inazumi, Yasuaki Nakagawa, Midori Tanaka, Noboru Kimizuka and Kiiti Siratori: "Magnetizations and Mössbauer Spectra of YFe_2O_{4-x}", J. Phys. Soc. Jpn., 50, 438-444 (1981).
134) 君塚昇、白鳥紀一:「層状構造をもつ $YbFe_2O_4$ 型化合物について」, 日本結晶学会誌 [J. Cryst. Soc. Jpn.]、26, 334-343 (1984).
135) Noboru Kimizuka and Eiji Takayama: "Ln (GaM^{2+}) O_4 and Ln ($AlMn^{2+}$) O_4 compounds having a layer structure [Ln = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, and Y, and M = Mg, Mn, Co, Cu, and Zn]", J. Solid State Chem., 41, <2>, 166-173 (1982).
136) Noboru Kimizuka and Eiji Takayama: "The Phase Relations in the ln_2O_3-A_2O_3-BO Systems at Elevated Temperatures [A: Fe or Ga, B: Cu or Co]", J. Solid State Chem., 53, <2>, 217-226 (1984).
137) Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri: "Spinel $YbFe_2O_4$, and $Yb_2Fe_3O_7$ Types of Structures for Compounds in the ln_2O_3 and Sc_2O_3-A_2O_3-BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over 1000℃", J. Solid State Chem., 60, <3>, 382-384 (1985).
138) G. Blasse, G.J. Dirksen, N. Kimizuka and T. Mohri: "The nature of the luminescence of compounds with $YbFe_2O_4$ structure", Mater. Res. Bull., 21, <9>, 1057-1062 (1986).
139) Noboru Kimizuka, Takahiko Mohri, Yoshio Matsui and Kiiti Siratori: "Homologous Compounds, $lnFeO_3(ZnO)_m$ (m = 1-9)", J. Solid State Chem., 74, <1>, 98-109 (1988).
140) Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri: "The phase relations in the In_2O_3- Fe_2ZnO_4-ZnO system at 1350℃", J. Solid State Chem., 86, <1>, 16-40 (1990).
141) Noboru Kimizuka, Takahiko Mohri and Masaki Nakamura: "The phase relations in the system In_2O_3-A_2BO_4-BO at elevated temperatures (A: Fe, Ga, or Cr; B: Mg, Co, Ni, or Cu): Part II", J. Solid State Chem., 87, <2>, 449-455 (1990).
142) Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri: "The Phase Relations in the In_2O_3-Ga_2ZnO_4-ZnO System at 1350℃", J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315 (1991).
143) M. Nakamura, N. Kimizuka, and T. Mohri: "The Phase Relations in the In_2O_3-Al_2ZnO_4-ZnO System at 1350℃", J. Solid State Chem., 105, <2>, 535-549 (1993).
144) Noboru Kimizuka, Mitsumasa I sobe and Masaki Nakamura: "Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $In_2O_3(ZnO)_m$ (m=3, 4, and 5), $InGaO_3(ZnO)_3$, and $Ga_2O_3(ZnO)_m$ (m=7, 8, 9, and 16) in the In_2O_3-$ZnGa_2O_4$-ZnO System", J. Solid State Chem., 116, <1>, 170-178 (1995).
145) Chunfei Li, Yoshio Bando, Masaki Nakamura, Mitsuko Onoda and Noboru Kimizuka: "Modulated Structures of Homologous Compounds $InMO_3(ZnO)_m$ (M=In, Ga; m=Integer) Described by Four-Dimensional Superspace Group" J. Solid State Chem., 139, <2>, 347-355 (1998).
146) Nobuya Uchida, Yoshio Bando, Masaki Nakamura and Noboru Kimizuka: "High-resolution Electron Microscopy of Homologous Compounds $InFeO_3(ZnO)_m$", J. Electron Microscopy, 43, <3>, 146-150 (1994).
147) Chunfei Li, Yoshio Bando, Masaki Nakamura and Noboru Kimizuka: "A modulated structure of $ln_2O_3(ZnO)_m$ as revealed by high-resolution electron microscopy", J. Electron Microscopy, 46, <2>, 119–127 (1997).
148) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor", Science, 300, 1269–1272 (2003).
149) Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Yuichi Michiue, Takahiko Mohri, Masaki Nakamura, Masahiro Orita and Kiyoshi Morita: "New Compounds $In_3Ti_2AO_{10}$, $In_6Ti_6BO_{22}$, and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures", J. Solid State Chem., 147, <2>, 438-449 (1999).
150) Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta: "Orthorhombic $InFe_{0.33}Ti_{0.67}O_{3.33}$", Acta. Crystallogr., C 55, 1755–1757 (1999).
151) Yuichi Michiue, Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Mitsuko Onoda, Masaki Nakamura, Mamoru Watanabe, Masahiro Orita and Hiromichi Ohta: "Crystal structure of $InTi_{0.75}Fe_{0.25}Ti_{0.67}O_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $InFeO_3$-$In_2Ti_2O_7$ at 1300℃", Chem. Mater., 12, <8>, 2244–2249 (2000).
152) Massimo Nespolo, Masaki Nakamura and Haruo Ohashi: "Reinvestigation of the $LuFeO_3(ZnO)_m$ Homologous Series: Insights from Charge Distribution Analysis on the Effect of the Coordination Polyhedra Shape on the Cation Distribution", J. Solid State Chem., 150, <1>, 96-103 (2000).
153) M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa and H. Ohashi: "Synthesis, Crystal Structure and Charge Distribution of $InGaZnO_4$. X-ray Diffraction Study of 20kb Single Crystal and 50kb Twin by Reticular Merohedry", Cryst. Res. Technol., 35, <2>, 151-165 (2000).

154) T. Moriga, T. Sakamoto, Y. Sato, A. H. Khalid-Haris, R. Suenari and I. Nakabayashi：“Crystal Structures and Electrical and Optical Properties of $MgIn_{2-x}Ga_xO_4$ Solid Solutions”, J. Solid State Chem., 142, <1>, 206-213（1999）.
155) Kikuo Tominaga, Norio Umezu, Ichiro Mori, Tomoko Ushiro, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Properties of films of multilayered ZnO:Al and ZnO deposited by an alternating sputtering Method”, Thin Solid Films, 343-344, 160-163（1999）.
156) Kikuo Tominaga, Kazutaka Murayama, Ichiro Mori, Tomoko Ushiro, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO:Al film”, Thin Solid Films, 386, <2>, 267-270（2001）.
157) Kikuo Tominaga, Toshimasa Takao, Akihiko Fukushima, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Film properties of ZnO:Al films deposited by co-sputtering of ZnO:Al and contaminated Zn targets with Co, Mn and Cr”, Vacuum, 66, <3-4>, 511-515（2002）.
158) Kikuo Tominaga, Kazutaka Murayama, Ichiro Mori, Takashi Okamoto, Kazunori Hiruta, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Conductive transparent films deposited by simultaneous sputtering of zinc-oxide and indium-oxide targets”, Vacuum, 59, <2-3>, 546-552（2000）.
159) Toshihiro Moriga, Akihiko Fukushima, Yozo Tomonari, Shoji Hosokawa, Kikuo Tominaga and Ichiro Nakabayashi：“Crystallization Process of Transparent Conductive Oxides $Zn_kIn_2O_{k+3}$”, J. Synchrotron Radiation, 8, <2>, 785-787（2001）.
160) Tomoko Ushiro, Daisuke Tsuji, Akihiko Fukushima, Toshihiro Moriga, Ichiro Nakabayashi, Kazutaka Murayama and Kikuo Tominaga：“Structural variation of thin films deposited from $Zn_3In_2O_6$ target by RF-sputtering”, Mater. Res. Bull., 36, <5-6>, 1075-1082（2001）.
161) 森賀俊広、中林一朗：「$ZnO\text{-}In_2O_3$ 系透明導電性酸化物」, 日本結晶学会誌、43, <4>, 306-314（2001）.
162) Toshihiro Moriga, Takashi Okamoto, Kazunori Hiruta, Azumi Fujiwara, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“Structures and Physical Properties of Films Deposited by Simultaneous DC Sputtering of ZnO and In_2O_3 or ITO Targets”, J. Solid State Chem., 155, 312-319（2000）.
163) Kikuo Tominaga, Toshimasa Takao, Akihiko Fukushima, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Amorphous $ZnO\text{-}In_2O_3$ transparent conductive films by simultaneous sputtering method of ZnO and In_2O_3 targets”, Vacuum, 66, <3-4>, 505-509（2002）.
164) Toshihiro Moriga, Shoji Hosokawa, Takashi Sakamoto, Akihiko Fukushima, Kei-ichiro Murai, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“Transparent Conducting Amorphous Oxides in Zinc Oxide-Indium Oxide System”, 10th International Ceramics Congress Part D, 1051-1060,（2003）.
165) Akihiko Fukushima, Yukako Hayashi, Kumiko Kondo, Toshihiro Moriga, Kei-ichiro Murai, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“Annealing Effects on Transparent Conducting Properties of Amorphous $ZnO\text{-}In_2O_3$ Films”, International J. Modern Phys. B, 17, <8&9>, 1188-1192（2003）.
166) Kikuo Tominaga, Hidenori Fukumoto, Kumiko Kondo, Yukako Hayashi, Kei-ichiro Murai, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Al-impurity-doped Transparent Conductive Oxide Films of In_2O_3-ZnO System”, Vacuum, 74, <3-4>, 683-687（2004）.
167) Kikuo Tominaga, Hidenori Fukumoto, Kumiko Kondo, Yukako Hayashi, Kei-ichiro Murai, Toshihiro Moriga and Ichiro Nakabayashi：“Amorphous Transparent Conductive Oxide Films of In_2O_3-ZnO with Additional Al_2O_3 Impurities”, J. Vac. Sci. Technol. A, 23, <3>, 401-407（2005）.
168) 森賀俊広、林由佳子、三河通男、村井啓一郎、富永喜久雄：「第３世代透明導電性アモルファス薄膜の創製」, 徳島大学工学部研究報告、No.50, 7-12（発行 2005-03-25）
169) Michio Mikawa, Toshihiro Moriga, Yuji Sakakibara, Yukinori Misaki, Kei-ichiro Murai, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“Characterization of $ZnO\text{-}In_2O_3$ transparent conducting films by pulsed laser deposition”, Mater. Res. Bull., 40, <6>, 1052-1058（2005）.
170) Toshihiro Moriga, Michio Mikawa, Yuji Sakakibara, Yukinori Misaki, Kei-ichiro Murai, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“Effects of introduction of argon on structural and transparent conducting properties of $ZnO\text{-}In_2O_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition”, Thin Solid Films, 486, <1>, 53-57（2005）.
171) Yukako Hayashi, Kumiko Kondo, Kei-ichiro Murai, Toshihiro Moriga, Ichiro Nakabayashi and Kikuo Tominaga：“$ZnO\text{-}SnO_2$ transparent conductive films deposited by opposed target sputtering system of ZnO and SnO_2 targets”, Vacuum, 74, <3-4>, 607-611（2004）.
172) Toshihiro Moriga, Yukako Hayashi, Kumiko Kondo, Yusuke Nishimura, Kei-ichiro Murai, Ichiro Nakabayashi, Hidenori Fukumoto and Kikuo Tominaga：“Transparent Conducting Amorphous Zn-Sn-O Films Deposited by Simultaneous DC Sputtering”, J. Vac. Sci. Technol. A, 22, <4>, 1705-1710（2004）.
173) Kenichi Inoue, Kikuo Tominaga, Takashi Tsuduki, Michio Mikawa and Toshihiro Moriga：“The properties of transparent conductive In-Ga-Zn oxide films produced by pulsed laser Deposition”, Vacuum, 83, <3>, 552-556（2008）.
174) Kikuo Tominaga, Daisuke Takada, Koji Shimomura, Hiroshi Suketa, Keisuke Takita, Kei-ichiro Murai and Toshihiro Moriga：“Influence of Ga_2O_3 addition on transparent conductive oxide films of In_2O_3-ZnO”, Vacuum, 83, <3>, 561-563（2008）.
175) Kikuo Tominaga, Takashi Tsuzuki, Takayuki Maruyama, Michio Mikawa and Toshihiro Moriga：“Properties of Amorphous Transparent Conductive In-Ga-Zn Oxide Films Deposited on Fused Quartz by PLD Method”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 7, 273-276（2009）.
176) Xinzhi Wang, Masaya Nishimoto, Tohru Fujii, Kikuo Tominaga, Kei-ichiro Murai, Toshihiro Moriga and Youlong Xu：“Deposition of IGZO or ITZO thin films by co-sputtering of IZO and GZO or ITO targets”, Adv. Mater. Res., 1110, 197-202（2014）.
177) Yuichi Michiue, Noboru Kimizuka and Yasushi Kanke：“Structure of $Ga_2O_3(ZnO)_6$: a member of the homologous series $Ga_2O_3(ZnO)_m$”, Acta Crystallogr. B 64, 521-526（2008）.
178) Yuichi Michiue and Noboru Kimizuka：“Superspace description of the homologous series $Ga_2O_3(ZnO)_m$”, Acta Crystallogr. B 66, 117-129（2010）.
179) Yuichi Michiue, Takao Mori, Anastasiia Prytuliak, Yoshitaka Matsushita, Masahiko Tanaka and Noboru Kimizuka：“Electrical, optical, and thermoelectric properties of $Ga_2O_3(ZnO)_9$”, RSC Adv. 1, 1788-1793（2011）.
180) Yuichi Michiue, Noboru Kimizuka, Yasushi Kanke and Takao Mori：“Structure of $(Ga_2O_3)_2(ZnO)_{13}$ and a unified description of the homologous series $(Ga_2O_3)_2(ZnO)_{2n+1}$”, Acta Crystallogr. B 68, <3>, 250-260（2012）.
181) W. Assenmacher, G. Schnakenburg, Y. Michiue, Y.

Kanke, N. Kimizuka and W. Mader：“Synthesis and crystal structure characterization of $InGaZnO_4$ with a new defect structure”, J. Solid State Chem., 215, 176-183 (2014).
182) D. Lahr, W. Assenmacher, H.Schmid, N. Kimizuka, A. Kamai, Y. Tanaka, N. Miyakawa and W. Mader：“$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_{0.5}$: Synthesis, structure and cation distribution”, J. Solid State Chem., 288, 121341 (2020).
183) Juarez L. F. Da Silva, Yanfa Yan and Su-Huai Wei：“Rules of Structure Formation for the Homologous $InMO_3(ZnO)_n$ Compounds”, Phys. Rev. Lett., 100, 255501 (2008).
184) Aron Walsh, Juarez L F Da Silva and Su-Huai Wei：“Multi-component transparent conducting oxides: progress in materials modelling”, J. Phys.: Condens. Matter., 23, 334210 (2011).
185) Emile D. Tchouankwe Kamga, Claude Noupa, Werner Mader and Armin Kirfel：“Structure Determination and (Zn^{2+}, Ga^{3+}) - Partitions of Homologous Series $Ga_2O_3(ZnO)_m$ (m=9 and 10) Utilizing the Resonant Scattering Effect”, Int. J. Eng. Res. Technol., 4, <11>, 160-165 (2015).
186) Diana T. Alvarez -Ruiz, Feridoon Azough, David Hernandez-Maldonado, Demie M. Kepaptsoglou, Quentin M. Ramasse, Sarah J. Day, Peter Svec, Peter Svec Sr., and Robert Freer：“Utilising unit-cell twinning operators to reduce lattice thermal conductivity in modular structures: Structure and thermoelectric properties of $Ga_2O_3(ZnO)_9$”, J. Alloys and Compounds, 762, 892-900 (2018).
187) B. Shinozaki, S. Takada, N. Kokubo, K. Makise, T. Asano, K. Yamada, K. Yano and H. Nakamura：“Characteristics of Tc and ρ (T) of polycrystalline (In_2O_3)-(ZnO) films with low carrier density” J. Phys.: Conf. Series, 400, 022107 (2012).
188) 澤田豊（監修）：「透明導電膜の新展開」, シーエムシー出版（1999.3）.
189) 澤田豊（監修）：「透明導電膜の新展開 2」, シーエムシー出版（2002.10）.
190) 澤田豊（監修）：「透明導電膜」、シーエムシー出版（2005.9）.
191) 澤田豊（監修）：「透明導電膜Ⅱ」、シーエムシー出版（2007.10）.
192) 南内嗣（監修）：「透明導電膜の新展開Ⅲ～ITOとその代替材料開発の現状～」（エレクトロニクスシリーズ）大型本　シーエムシー出版（2008/4/1）.
193) 南内嗣（監修）：「透明導電膜の新展開 Ⅳ～多様な材料・形成技術の可能性～」（エレクトロニクスシリーズ）大型本　シーエムシー出版（2013/1/1）.
194) 南内嗣（監修）：「透明導電膜の新展開 Ⅲ～ITOとその代替材料開発の現状～」（エレクトロニクスシリーズ）《普及版》単行本　シーエムシー出版（2015/3/4）.
195) 南内嗣（監修）：「透明導電膜の新展開 Ⅳ～多様な材料・形成技術の可能性～」（エレクトロニクスシリーズ）《普及版》単行本　シーエムシー出版（2019/7/10）.
196) 日本学術振興会（著）／日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会（編）／日本学術振興会透明酸化物光電子材料第166委員会（編）：「透明導電膜の技術（改訂3版）」, 単行本、オーム社（2014/4/17）
197) 津田惟雄、柳瀬章、白鳥紀一：「物性科学選書 電気伝導性酸化物」, 裳華房発行（1983/1/20）
198) Noboru Kimizuka and Shunpei Yamazaki：“Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Fundamentals”, Wiley, ISBN: 978-1-119-24737-1, (October 2016).
199) David S. Ginley (Eds), Hideo Hosono and David C. Paine (Associate Editors)：“Handbook of Transparent Conductors”, Springer New York, NY, ISBN: 978-1-4419-1637-2, (October 15, 2010).
200) 河本邦仁：「酸化物熱電変換材料の研究開発動向」、セラミックス、33, <3>, 161-165（1998）.
201) 河本邦仁：「酸化物系熱電材料の魅力」、セラミックス、40, <7>, 509-513（2005）.
202) 河本邦仁：「n型酸化物熱電変換材料の開発」、応用物理、76, <12>, 1374-1378（2007）.
203) 河本邦仁：「酸化物系熱電変換材料の現状と将来～太陽光/熱電ハイブリッド発電デバイスの構築を目指して～」、まてりあ、50, <4>, 152-154（2011）.
204) Hiromichi Ohta, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in the ZnO-In_2O_3 System”, J. Am. Ceram. Soc., 79, <8>, 2193-2196 (1996).
205) Hidenori Hiramatsu, Hiromichi Ohta, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of $(ZnO)_5In_2O_3$ Thin Films Prepared by r. f. Sputtering Method”, J. Jpn. Soc. Powder. Powder Metall.（粉体および粉末冶金）, 44, <1>, 44-49 (1997).
206) Hidenori Hiramatsu, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Electrical and Optical Properties of Radio-Frequency-Sputtered Thin Films of $(ZnO)_5In_2O_3$”, Chem. Mater., 10, 3033-3039 (1998).
207) Masaki Kazeoka, Hidenori Hiramatsu, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Improvement in thermoelectric properties of $(ZnO)_5In_2O_3$ through partial substitution of yttrium for indium”, J. Mater. Res., 13, 523-526 (1998).
208) Yoshitake Masuda, Mitsuru Ohta, Won-Seon Seo, Wolfram. Pitschke and Kunihito Koumoto：“Structure and Thermoelectric Transport Properties of Isoelectronically Substituted $(ZnO)_5In_2O_3$”, J. Solid State Chem., 150, <1>, 221-227 (2000).
209) 谷俊彦：「配向制御圧電セラミックス」, 豊田中央研究所R&Dレビュー、36, <3>, 19-26（2001）.
210) Toshihiko Tani, Shinya Isobe, Won-Seon Seo and Kunihiko Koumoto：“Thermoelectric Properties of Highly Textured $(ZnO)_5In_2O_3$ Ceramics”, J. Mater. Chem., 11, 2324-2328 (2001).
211) Shinya Isobe, Toshihiko Tani, Yoshitake Masuda, Won-Seon Seo and Kunihiko Koumoto：“Thermoelectric Performance of Yttrium-substituted $(ZnO)_5In_2O_3$ Improved through Ceramic Texturing”, Jpn. J. Appl. Phys., 41, <2A>, 731-732 (2002).
212) Shinya Isobe, Yoshitake Masuda, Shingo Hirano, Toshihiko Tani and Kunihito Koumoto：“Impact of Two-Step Growth upon $In_2O_3(ZnO)_5$ Film Quality”, Key Eng. Mater., 228-229, 161-166 (2002).
213) Shingo Hirano, Shinya Isobe, Toshihiko Tani, Naoyuki Kitamura, Ichiro Matsubara and Kunihito Koumoto：“Electrical and Thermal Transport in Layer-Structured $(ZnO)_mIn_2O_3$ (m=5 and 9) Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., 41, <11R>, 6430-6435 (2002).
214) Oleg Malochkin, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of $(ZnO)_5In_2O_3$ Single Crystal Grown by a Flux Method”, Jpn. J. Appl. Phys., 43, <2A>, L194-L196 (2004).
215) Hisashi Kaga, Ryoji Asahi and Toshihiko Tani,：“Thermoelectric Properties of Highly Textured Ca-Doped $(ZnO)_mIn_2O_3$ Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., 43, <10R>, 7133-7136 (2004).
216) Hai Jun Cho, Yuzhang Wu, Yuqiao Zhang, Bin Feng, Masashi Mikami, Woosuck Shin, Yuichi Ikuhara, Yu-Miin Sheu, Keiji Saito, and Hiromichi Ohta：“Anomalously Low Heat Conduction in Single-Crystal Superlattice Ceramics Lower than Randomly Oriented Polycrystals”, Adv. Mater. Interfaces, 8, 2001932 (2021).
217) Takayoshi Katase, Xinyi He, Terumasa Tadano, Jan M. Tomczak, Takaki Onozato, Keisuke Ide, Bin Feng,

Tetsuya Tohei, Hidenori Hiramatsu, Hiromichi Ohta, Yuichi Ikuhara, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Breaking of thermopower–conductivity trade-off in $LaTiO_3$ film around Mott insulator to metal transition”, Advanced Science, 8, <23>, 2102097（2021）.
218）寺崎一郎：「強相関電子系と熱電変換材料」, 日本応用磁気学会誌、27, <4>, 172-179（2003）.
219）寺崎一郎：「遷移金属酸化物の熱起電力：強相関電子系の熱力学」, Netsu Sokutei、31, <4>, 164-171（2004）.
220）寺崎一郎：「進化する熱電材料」, まてりあ、43, <5>, 411-417（2004）.
221）寺崎一郎：「熱電酸化物の物理と物質設計」、電学誌（IEEJ Journal）、128, <5>, 284-286（2008）.
222）舟橋良次、浦田さおり：「廃熱を有効利用する酸化物熱電発電モジュールの開発」, 応用物理、77, <1>, 45-48（2008）.
223）宮崎康次：「ナノ構造による熱輸送制御」, 応用物理、78, <6>, 527-530（2009）.
224）宮崎康次：「ナノ構造を用いた熱電素子の現状と課題」, 応用物理、81, <1>, 51-54（2012）.
225）太田裕道：「チタン酸ストロンチウムの熱電ゼーベック効果」, 応用物理、81, <9>, 740-745（2012）.
226）吉野淳二、篠原嘉一：「熱電変換の基礎と応用」, 応用物理、82, <11>, 918-927（2013）.
227）内田健一、齊藤英治：「スピンゼーベック効果と熱電変換への応用」, 応用物理、82, <11>, 928-931（2013）.
228）石田真彦：「スピン流を用いた熱電変換素子開発の動向」, 応用物理、87, <1>, 11-15（2018）.
229）水口将輝：「ナノ構造における異常ネルンスト効果の物理と応用の新展開」, 応用物理、90, <2>, 78-84（2021）.
230）伊東裕、田中久暁、竹延大志：「フレキシブル熱電デバイスの現状と展望」, 応用物理、90, <7>, 402-408（2021）.
231）Kunihito Koumoto, Yifeng Wang, Ruizhi Zhang, Atsuko Kosuga and Ryoji Funahashi：“Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach”, Annu. Rev. Mater. Res., 40, 363-394（2010）.
232）Jian He, Yufei Liu and Ryoji Funahashi：“Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook”, J. Mater. Res., 26, <15>, 1762-1772（2011）.
233）Ghenadii Korotcenkov, Vladimir Brinzari and Moon-Ho Ham：“In_2O_3-Based Thermoelectric Materials: The State of the Art and the Role of Surface State in the Improvement of the Efficiency of Thermoelectric Conversion”, Crystals, 8, 14（2018）.
234）Rishi Prasad and Shekhar D. Bhame：“Review on texturization effects in thermoelectric oxides”, Materials for Renewable and Sustainable Energy, 9:3（2020）.
235）A. I. Romanenko, G. E. Chebanova, Tingting Chen, Wenbin Su and Hongchao Wang：“Review of the thermoelectric properties of layered oxides and chalcogenides”, J. Phys. D: Appl. Phys., 55, <14>, 143001（2022）.
236）Michitaka Ohtaki：“Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source”, J. Ceram. Soc. Japan, 119, <11>, 770-775（2022）.
237）Noboru Yamada, Eiji Ohno, Nobuo Akahira, Ken'ichi Nishiuchi, Ken'ichi Nagata and Masatoshi Takao：“High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material”, Jpn. J. Appl. Phys., 26, <S4>, 61-66（1987）.
238）赤平信夫：「相変化光ディスクの高密度記録技術」, 光学、26, <1>, 9-15（1997）.
239）高尾正敏：「セラミックスアーカイブス　相変化型書き換え可能光ディスク」, セラミックス、42, <1>, 60-62（2007）.
240）Masahiro Okuda, Hiroshi Naito and Tatsuhiko Matsushita：“Discussion on the Mechanism of Reversible Phase Change Optical Recording”, Jpn. J. Appl. Phys., 31, Part1, <2B>, 466-470（1992）.
241）Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Naoki Wada, Yoshiaki Sakamoto and Masahiro Okuda：“Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part2, <1A>, L56-L59（1996）.
242）鈴木晶雄、松下辰彦、和田直己、坂本吉亮、奥田昌宏：「レーザーアブレーション法によって作製したZnO：Al薄膜の電気的光学的特性」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 39, <7>, 331-338（1996）.
243）Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Yoshiaki Sakamoto, Naoki Wada, Tomoya Fukuda, Hideki Fujiwara and Masahiro Okuda：“Surface Flatness of Transparent Conducting ZnO:Ga Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part 1, <10>, 5457-5461（1996）.
244）Aokio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita,Hiroshi Yamanishi, Daisuke Tanaka, Takanori Aoki and Masahiro Okuda：“Large Transmittance Changes Induced in Ga-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part 2, <12A>, L1603-L1604（1996）.
245）Tatsuhiko Matsushita, Akio Suzuki, Shogo Toda, Takanori Aoki and Masahiro Okuda：“Optical Recording in Ga and In-Doped Zinc Oxide Thin Films Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 37, <1A/B>, L50-L52（1998）.
246）鈴木晶雄、藤原秀規、福田智也、青木孝憲、松下辰彦、奥田昌宏：「パルスレーザー堆積法により作製した凹凸構造を有するZnO系透明導電膜」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 41, <3>, 270-273（1998）.
247）青木孝憲、海見英樹、鈴木晶雄、松下辰彦、奥田昌宏：「パルスレーザー堆積法により作製した Ga_2O_3+ In_2O_3 光記録膜」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 42, <3>, 313-316（1999）.
248）青木孝憲、海見英樹、鈴木晶雄、松下辰彦、奥田昌宏：「高周波スパッタ法により作製したGaIn系酸化物光記録膜」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 42, <3>, 317-320（1999）.
249）Takanori Aoki, Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Hideki Kaimi and Masahiro Okuda：“Large Transmittance Changes Near the Ultraviolet Region Observed on a Laminated Multilayer Structure of Ga_2O_3 and In_2O_3 Prepared by the Pulsed Laser Deposition Method”, Jpn. J. Appl. Phys., 38, Part 1, <8>, 4802-4803（1999）.
250）青木孝憲、鈴木晶雄、松下辰彦、奥田昌宏：「高周波スパッタ法を用いて作製した金属インジウム・酸化ガリウム光記録膜」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 43, <3>, 292-295（2000）.
251）青木孝憲、鈴木晶雄、松下辰彦、奥田昌宏：「金属＋酸化物子混合薄膜を用いた青色レーザー対応型高密度光ディスク」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 44, <3>, 244-247（2001）.
252）Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Takanori Aoki, Yoshitaka Yoneyama and Masahiro Okuda：“Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to Plume”, Jpn. J. Appl. Phys., 40, Part2, <4B>, L401-L403（2001）.
253）鈴木晶雄、守昭人、坂本淳、谷善之、青木孝憲、松下辰彦、奥田昌宏：「高出力エキシマーレーザーを用いたパルスレーザー堆積法で作製した酸化インジウムスズ透明導電膜」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 45, <3>, 243-246（2002）.
254）青木孝憲、秋月真、鈴木晶雄、松下辰彦、奥田昌宏：「ブルーレーザー対応型光ディスクにおける特性の改善」, J. Vac. Soc. Jpn.（真空）, 45, <3>, 247-250（2002）.
255）青木孝憲、鈴木晶雄、松下辰彦、重田和俊、奥田昌宏：「PLD法により作製した ZnO/In_2O_3 積層構造光記録膜」, 電学論C, 123, <11>, 1925-1929（2003）.
256）Takahisa Omata, Naoyuki Ueda, and Kazushige Ueda and Hiroshi Kawazoe：“New ultraviolet - transport electroconductive oxide, $ZnGa_2O_4$ spinel”, Appl. Phys.

Lett. 64, 1077-1078（1994）.
257）M. Orita, H. Sakai, M. Takeuchi, Y. Yamaguchi, T. Fujimoto and I. Kojima：“A New Transparent Conductive Oxide, $InGaZnO_4$”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 573-576（1996）.
258）Tadatsugu Minami, Hideo Sonohara, Toshikazu Kakumu and Shinzo Takata：“Highly Transparent and Conductive $Zn_2In_2O_5$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, <8A>, L971-L974（1995）.
259）奥田昌宏監修：「次世代光記録技術と材料（Technology and Materials for Future Optical Memories）」, シーエムシー出版 発行（2004年1月31日第1刷発行） 特に第3章 第5節の松下辰彦（著）の「ブルーレーザー対応酸化物系追記型光記録膜」、172-202.

3 新しい酸化物半導体創製へ向けたHosono's Working Hypothesisとその学理構築

3.1 材料設計の黎明期における ワイドギャップ酸化物半導体群の創製

3.1.1 細野と川副の材料創製論文の一覧表

細野秀雄のグループによる、酸化物半導体結晶：$InGaO_3(ZnO)_5$を活性層に用いてポリシリコンに迫る高移動度で動作する高性能な透明電界効果型トランジスタの創製に関する *Science* 誌での発表［Science, 300, 1269-1272 (2003)］、並びにアモルファスな酸化物半導体：a-$InGaZnO_4$を活性層に用い従来のアモルファスシリコンに比べて10倍以上の高い電子移動度を有し、低温プロセスが可能な薄膜トランジスタ創製に関する *Nature* 誌での発表［Nature, 432, 488-492 (2004)］、この価値ある2報の論文の源泉となった技術蓄積の経緯を考察すると、1992年以降から2004年頃までの間で当時の東京工業大学（以降、東工大と略記）教授で現名誉教授の川副博司から当時の助教授、現栄誉教授の細野秀雄に継承された川副・細野研究室から発表された多くの有意義な研究成果群が、大きな基盤となっていることが判る。

ここに上記の期間を含めて、2003年の *Science* 論文や2004年の *Nature* 論文に直接関連すると思われるその後数年間の論文も含めて、細野と川副のワイドギャップ酸化物半導体に関する独自の材料探索手法による具体的な材料創製に関する論文群[1)-113)]の一覧表を表3.1に示す。

この一覧表は判り易いように、発見あるいは導電性メカニズムなどの対象となった個々の酸化物材料や、ヘテロエピタキシャル成長技術、pn接合技術、ホモロガス結晶酸化物関連技術、アモルファス$InGaZnO_4$（a-IGZO）材料関連、そして提言・総説・レビューなど､筆者なりの見方で区分けして示してある。

この100報を超える論文の中で、筆者の視点で特筆すべき研究成果は、p型酸化物の設計と創製に関連する2報[25), 96)]と、透明アモルファス酸化物半導体の材料設計指針の作業仮説の提案[91)]（それと同時進行していた各種酸化物材料群の創製も含む）、並びに全アモルファス酸化物によるpn接合ダイオード特性の達成[62)]、そして単結晶を用いた電界効果トランジスタの実現に重要な役割を果たした反応性固相エピタキシャル成長法である[66)-68), 73), 74), 76), 104)]。

3.1.2 車の両輪：川副博司と細野秀雄

1990年代から2004年までの間は、まさに細野の研究者としての基盤を形作り、かつもっとも燃焼した激動の期間であったと想像される。公開されている細野の経歴[114), 115)]を振り返ると、1990年3月に名古屋工業大学工学部材料工学科の助教授に就任、その後、東工大教授の川副博司からの声掛けもあり、1993年7月に東工大工業材料研究所の助教授として着任。1995年4月には岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所（以降、分子研と略記）の助教授に異動（東工大は併任）、1997年4月には再び東工大応用セラミックス研究所の助教授として戻り、1999年11月に東工大応用セラミックス研究所の教授に就任した。一方、細野の上司（ボス）であった川副は、1990年に東京工業大学の教授に就任、その3年後に川副は分子研の教授を併任した。丁度その時期に細野を東工大に呼び寄せている。加えて2年後には、併任している分子研から東工大に戻り、細野が分子研に異動しているように思われる。（この間、東工大は併任）そして川副は1999年に定年退官を迎えるが、その2年前にまた、細野を東工大に戻して自身の後継とした。川副は退官と同時に、HOYA株式会社（以降、HOYAと略記）からの招聘により、新設された特別研究室の室長に就任し、企業内の研究開発を促進する立場となった[116)]。一方細野は、川副の退官後、公募による選考を経て東工大の教授に就任している。

このように川副と細野の二人は車の両輪の如く、この十年近い研究激動の期間、異端視されながらも抜群のコミュニケーションをもって、荒波を克服してきたに相違ない。『私には特定の師がいない。書物を通じて基礎科学を学び、原著論文から研究の流儀を習ったからである。実際に研究生活に入った後も、時々の主流の世界には加わらず独自の道を歩いた。』という書き出しで始まる *NEW GLASS* 誌に掲載された一連の川副博司のコラムは実に興味深い[117)-121)]。そのコラム[118)]の中で川副は、細野の洞察力が光った論文として、「ガラス中の構造歪みは、各成分の化学結合強度に応じて分配される」ことを、Cu^{2+}のESRを用いて視覚的に示した論文[122)]を挙げている。また、アモルファスカルコゲナイドの研究の一環で、川副は1987年頃のプラハで開催されたアモルファス半導体国際会議において、1977年にノーベル物理学賞を受賞した教授のSir Nevill Francis Mottの面前で、VAP

表 3.1　ワイドギャップ酸化物半導体に関する細野・川副グループ独自の材料探索の具体的な研究成果群

◆ **$MgIn_2O_4$**
Appl. Phys. Lett., 61, 1954-1955 (1992).
Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1260-L1262 (1993).
J. Appl.Phys., 76, 7935-7941 (1994).
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 106, <1–4>, 517-521 (1995).
J. Non-Cryst. Sol., 182, 109-118 (1995).
Solid State Phenomena, 51-52, 317-322 (1996).
J. Ceram. Soc. Japan, 105, <3>, 275-277 (1997).
Mater. Sci. Eng.: B, 54, <1–2>, 51-54 (1998).
MRS Symp. Proc., 623, 297-302 (2000).
J. Appl. Phys., 91, 2112-2117 (2002).
Phil. Mag. B, 82, <10>, 1155-1162 (2002).

◆ **$CdGa_2O_4$**
Appl. Phys. Lett. 62, 499-500 (1993).

◆ **$ZnGa_2O_4$**
Appl. Phys. Lett. 64, 1077-1078 (1994).

◆ **$CdSb_2O_6$, $Cd_2Sb_2O_7$**
Appl. Phys. Lett. 63, 3335-3337 (1993).
Appl. Phys. Lett., 65, 406-408 (1994).
Jpn. J. Appl. Phys., 33, L238-L240 (1994).

◆ **a-Cd_2GeO_4**
Appl. Phys. Lett., 67, 2663-2665 (1995).
J. Am. Ceram. Soc., 80, <1>, 22-26 (1997).
J. Non-Cryst. Sol., 274, 313-318 (2000).
Phys. Rev. B 66, 035203 (2002).

◆ **a-$AgSbO_3$**
J. Ceram. Soc. Japan, 103, <5>, 455-459 (1995).
Jpn. J. Appl. Phys., 34, <3A>, L281-L285 (1995).
Solid State Commun., 95, <6>, 399-403 (1995).

◆ **a-Cd_2PbO_4**
Appl. Phys. Lett., 68, 661-663 (1996).

◆ **$CuAlO_2$**
Nature, 389, 939–942 (1997).
J. Appl. Phys., 88, 4159-4163 (2000).

◆ **$SrCu_2O_2$**
Appl. Phys. Lett., 73, 220-222 (1998).
J. Appl. Phys., 91, 3074-3078 (2002).

◆ **$AgInO_2$**
Appl. Phys. Lett., 72, 1036-1038 (1998).
J. Appl. Phys., 88, 3067-3069 (2000).

◆ **β-Ga_2O_3**
Appl. Phys. Lett., 70, 3561-3563 (1997).
Appl. Phys. Lett., 71, 933-935 (1997).
Appl. Phys. Lett., 77, 4166-4168 (2000).
MRS Symp. Proc., 666, F2.9.1-F2.9.6 (2000).
Thin Solid Films, 411, <1>, 134-139 (2002).

◆ **$CuInO_2$**
Appl. Phys. Lett. 78, 1583-1585 (2001).
Solid State Commun. 121, <1>, 15-17 (2001).
MRS Symp. Proc., 666, F3.14.1-F3.14.6 (2001).

◆ **$CuGaO_2$**
J. Appl. Phys., 89, 1790-1793 (2001).

◆ **$ZnRh_2O_4$**
Appl. Phys. Lett., 80, 1207-1209 (2002).
MRS Symp. Proc., 747, V2.2.1-V2.2.6 (2002).
Adv. Func. Mater., 15, <6>, 968-974 (2005).

◆ **Li-doped NiO**
J. Mater. Res., 19, 913–920 (2004).

◆ **ZnO**
Phys. Rev. B 70, 125415 (2004).

◆ **Epitaxial-In_2O_3 ZnO, ITO Films on YSZ**
MRS Symp. Proc., 558, 399-402 (1999).
MRS Symp. Proc., 570, 309–313 (1999).
Appl. Phys. Lett., 76, 2740-2742 (2000).
MRS Symp. Proc., 623, 253-258 (2000).
MRS Symp. Proc., 666, F3.15.1-F3.15.6 (2001).
Int. J. Modern Physics B, 16, <1-2>, 173-180 (2002).
J. Appl. Phys., 91, 3547-3550 (2002).
Adv. Mater., 15, <15>, 1258-1262 (2003).

◆ **All Oxide p-n Heterojunction**
Appl. Phys. Lett., 75, 2851-2853 (1999).
Appl. Phys. Lett. 77, 475-477 (2000).
MRS Symp. Proc., 623, 283-288 (2000).
Electronics Letters, 36, <11>, 984-985 (2000).
J. Appl. Phys., 89, 5720-5725 (2001).
Key Engineering Materials, 214-215, 75-80 (2002).
J. Crystal Growth, 237–239, <1>, 496-502 (2002).
Appl. Phys. Lett., 82, 823-825 (2003).
Appl. Phys. Lett., 83, 1029-1031 (2003).
Adv. Mater., 15, <17>, 1409-1413 (2003).
Thin Solid Films, 445, <2>, 317-321 (2003).
Appl. Phys. Lett., 87, 211107 (2005).
Appl. Phys. Lett., 89, 153502 (2006).

◆ **Homologous-$InGaO_3(ZnO)m$**
Thin Solid Films, 411, <1>, 147-151 (2002).
MRS Symp. Proc., 747, V2.6.1-V2.6.6 (2003).
Adv. Func. Mater., 13 <2>, 139-144 (2003).
Science, 300, 1269-1272 (2003). ::::::::::::::::::::::::::::★
Thin Solid Films, 445, <2>, 322-326 (2003).
Appl. Phys. Lett., 85, 1993-1995 (2004).
MRS Symp. Proc., 811, E2.9.1-E2.9.6 (2004).
J. Appl. Phys., 95, 5532–5539 (2004).
-1, PacRim5
Special Issue, 112, <5>, S602-S609 (2004).
Thin Solid Films, 486, <1-2>, 28-32 (2005).
J. Ceram. Soc. Japan, 114, <2>, 147-154 (2006).
Crystal Growth & Design, 6, <11>, 2451–2456 (2006).
Thin Solid Films, 496, <1>, 64-69 (2006).

◆ **a-$InGaZnO_4$ (a-IGZO)**
MRS Symp. Proc., 623, 291-296 (2000).
Phil. Mag. B, 81, <5>, 501-515 (2001).
Nature, 432, 488-492 (2004). ::::::::::::::::::::::::::::::::★
Thin Solid Films, 486, <1-2>, 38-41 (2005).
Appl. Phys. Lett., 89, 112123 (2006).
MRS Symp. Proc., 928, GG10-04 (2006).
Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303-4308 (2006).
ECS Trans., 3, <8>, 293-300 (2006).
Phys. Rev. B, 75, 035212 (2007).
Appl. Phys. Lett., 90, 242114 (2007).
J. Soc. Info. Display, 15, <11>, 915-921 (2007).
SID Symp. Dig. Tech. Papers, 38, 1830-1833 (2007).

◆ **Proposal & Review on In-Ga-Zn-O Oxide Semiconductors**
J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169 (1996).
[16th-ICANS at Kobe, 1995.09.04-08]
J. Non-Cryst. Sol., 203, 334-344 (1996).
J. Non-Cryst. Sol., 227–230, 513–516 (1998).
Phil. Mag. Lett., 79, <9>, 755-761 (1999).
J. Am. Ceram. Soc., 82, <12>, 3330-3336 (1999).
MRS Bulletin, 25, 28–36 (2000).
MRS Symp. Proc., 623, 235-243 (2000).
J. Electroceramics, 4, 407–414 (2000).
Rev. Sci. Instrum., 72, 3340-3343 (2001).
Vacuum, 66, <3–4>, 419-425 (2002).
Solid-State Electronics, 47, <12>, 2261-2267 (2003).
MRS Symp. Proc., 796, V1.1.1-V1.1.12 (2003).
Thin Solid Films, 445, 193-198 (2003).
Materials Today, 7, <6>, 42-51 (2004).
Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1, <2>, 106-118 (2004).
Microelectron. Eng., 72, 294–298 (2004).
Microelectron. Eng., 73–74, 620-626 (2004).
Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2, <4>, 285–294 (2005).
Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, <1>, 1-24 (2006).
J. Non-Cryst. Sol., 352, 851-858 (2006).
J. Electroceramics, 17, 267–275 (2006).
Thin Solid Films, 515, <15>, 6000-6014 (2007).
MRS Bulletin, 32, 242-247 (2007).

（Valence Alternating Pair）モデルとは異なる見解を発表したが何の質問もなく終わり、結局、川副の主張した三連の論文[123)-125)]は不発だったと振り返っている[120)]。このアモルファス半導体国際会議での発表の経緯は、後述する細野が1995年に同じ国際会議で発表した時の反響と酷似しており、両者の研究者としての歩みは、同じ線路の上を前後に揃って歩んでいるかの如くである。確かに辛い発表だったと思われるが、「アモルファス半導体研究の30年」という総合解説[126)]の中で、『今日にいたるも上記の負の実効的電子相関エネルギーに基づく荷電欠陥説に対して異論を唱えている人もおり、ある意味ではいまだに結着がついていないともいえる』と、当時の川副の主張を異なる見解として、その存在を認めている文献があることを付記しておきたい。

3.1.3 「導電性絶縁体」から生まれたn型酸化物半導体：$MgIn_2O_4$ と β-Ga_2O_3

1990年に川副は東工大の工業材料研究所の教授となり、懸案だった In_2S_3 のn型伝導の実証論文[127)]を一区切りとして、研究室の路線をガラスから結晶系の電子機能材料探索に大転換を行い、固体の分類を、教科書に記載されているエネルギーバンドギャップ（E_g）とは独立に、ドーピングによるキャリア密度と電子移動度の2つを加えた合計3つの独立パラメータを重要視した。E_g の大きな絶縁体の中にも、電子移動度の高い物質が存在する可能性、あるいはドーピングなどにより電子移動度の高い絶縁体を創製できる可能性があるとして、「導電性絶縁体（Conductive Insulator）」というユニークな造語を創作した[121)]。実に面白いネーミングである。

従来の固体物理学的な視点に立ったエネルギーバンドギャップだけで固体を分類することの限界から、「ドーピング科学」という考え方を導入し、1994年頃から、細野は勿論のこと、分子研の植田尚之らと共同研究を開始している[128)-131)]。そして最初期にn型導電性の $MgIn_2O_4$ を開発し、酸素欠陥の導入[1),2),8),9)]やイオン注入（H^+, Li^+）[3)-7),10),11)]で電気伝導特性の制御を実証した。

さらに川副と細野は、この $MgIn_2O_4$（E_g ～ 4 eV）よりバンドギャップの広い物質系に対するドーピングの研究を開始した。対象となった物質の一つが、波長250 nm近傍まで透明なウルトラワイドギャップ（E_g ～ 4.9 eV）とも言える β-Ga_2O_3 である。この母体酸化物をドーピングによりn型電気伝導性酸化物に変貌させる目論見である。フローティングゾーン法でその単結晶を育成し、ポストアニール時の酸素分圧を制御することで導電率を10桁も変えられること、さらにSnドーピング（3 mol%）で酸素中アニールでも低酸素分圧アニール時とほぼ同等の高い電気伝導性を示す系が得られることを同時に実証し、ワイドギャップ酸化物に関する彼らのドーピング手法の考え方が正しいことを見事に実証し、ワイドギャップを有する酸化物における「ドーピング科学」の扉を見事に開拓した[31)-35)]。

3.1.4 p型酸化物半導体 $CuAlO_2$ の創製

前記したことだが、川副と細野は、「これまで普通に半導体に分類されている物質は、純粋なものは絶縁体に近いものであるが、ドーピングすることで大きく電気伝導性を向上させることが出来るので、半導体として分類するので良い」という暗黙の了解事項として進められている不可思議さに、今一度きちんとした科学のメスを入れたかったというのが、一連のワイドギャップ酸化物半導体の材料探索における大きなモチベーションになっている。この問題提起の在り方は非常に重要であり、教科書に頼らず実に素朴な視点からの真実への探求と思われる。

そこで川副と細野は、難題として残っていたp型の酸化物半導体を設計について再考した。酸化物をイオン結晶とみなすと、価電子帯上端を形成する電気陰性度の高い酸素アニオン（$2p^6$ 軌道）に電子が局在することにより絶縁体となっているので、その上端部に何らかの変調を加え、価電子帯上端の電子状態を非局在化させる手段を考えるという設計構想である。その非局在化への方策において、酸素2p電子のエネルギー位置と同程度のところに閉殻構造を持つ金属カチオンを持ってくれば、両者間に有意な混成が生じ非局在化が実現できるのではないかと考えた。課題は金属カチオンの選択に焦点が絞られた。川副と細野は、$(n\text{-}1)d^{10}ns^0$（nは主量子数）の電子配置を持つ金属カチオンのうち、Cu^+、Ag^+、Au^+ などの d^{10} 電子のエネルギーが酸素 $2p^6$ 電子のエネルギーに近いことから、この材料設計の下で研究を進めることにした。この指針は、古くからp型導電性酸化物として知られている Cu_2O にも当てはまる。そこで改めて Cu_2O の結晶構造を考えると、Cu^+ イオンを四面体配置で酸素 O^{2-} イオンが取り囲み、sp^3 混成軌道類似の形になっており、孤立電子対が生じる可能性は極めて低いと考えられた。即ち、価電子帯上端の電子を非局在化させられると考えたのである。加えて Cu^+ イオンが3次元空間的に近いとバンドの分散が大きくなることによるバンドギャップ狭小化が懸念されたため、川副らは結晶構造

に低次元性の導入を検討した。その結果、上記条件を全て満たす候補として選択された物質が、デラフォサイト型結晶構造を有する $CuAlO_2$ であった[132),133)]。結晶構造としてはc軸方向に Cu^+ と AlO_2^- が交互に積層した2次元構造であり、Al^{3+} は、AlO_6 八面体の稜共有の2次元面を構成している。AlO_6 八面体を挟んで存在する Cu^+ イオン同士の距離は、その AlO_6 八面体の空間的な大きさで決定されており、さらに、酸素イオン O^{2-} に着目すると、3個の Al^{3+} イオンと1個の Cu^+ イオンに正四面体配置で取り囲まれている。今日のような高精度な第一原理計算ができる環境ではない時代に、このような材料設計の条件を想起した洞察力と実行力は特筆される。このようにして生まれたのが世界初のp型酸化物半導体の $CuAlO_2$（E_g ～ 3.5 eV）である[25),26)]。この研究成果が *Nature* 誌に採択された背景には、長い間難題であったp型半導体への材料設計の指針とそれに適合する具体的な結晶の選択、そして薄膜化によるp型半導体特性の実証という一連の研究成果に加えて、今後の材料展開への大きな起点となる論文となるであろうと高く評価されたからに相違ない。

この設計指針に沿って、同じデラフォサイト型の $CuGaO_2$（E_g ～ 3.6 eV）がp型酸化物半導体として発見され[39),96)]、さらに、$SrCu_2O_2$（E_g ～ 3.3 eV）も見出された[27),28)]。後者は、Sr^{2+} のサイトを低原子価の K^+ で置換ドーピングする方式で見事なp型酸化物半導体となっており、p型酸化物半導体におけるドーピングの重要性を実証した形とも言える。加えて $CuInO_2$ も酸化物半導体として機能するが、興味深いのはCaドープでp型、Snドープでn型の両性半導体であることを明らかにしたことである[36)]。その興味深い特性を利用して、即座に同じ母結晶（$CuInO_2$）を用いてpnホモ接合のダイオード特性を実証させたことも意義深い[37),38)]。一方で、同じデラフォサイト型結晶の $AgInO_2$ は5%程のSnドープにより数桁電気伝導性が向上し、可視光の広い範囲で透明性（E_g ～ 4.4 eV）の高いn型半導体になることも実証した[29),30)]。

3.1.5　酸化物半導体によるpn接合

このようなp型酸化物半導体の発見を契機として、次のステップとしてpn接合の実証が進められた。「半導体」として認められるには最低限のデバイスということである。そして電極も含めた完全酸化物ベースで透明な n-ZnO/p-$SrCu_2O_2$ なるpn接合によるダイオード特性を実証した[53)]。その後 $SrCu_2O_2$ 側の電極をNiに変えることを経て、見事に波長382 nm近傍で発光する電流注入による発光ダイオードも完成させた[54)-59),134),135)]。特にこの発光ダイオード（LED）の成功には、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）基板上へのヘテロエピタキシャル成長技術[57)-59)]の完成度も大いに貢献していたと思われる。このpn接合に関しては、細野研究室では n-ZnO/p-$SrCu_2O_2$ の組み合わせ以外にも、n-ZnO/p-$ZnRh_2O_4$[60)]や、n-$InGaZn_5O_8$/p-LaCuOSe[64)]の他、最もシンプルなpnヘテロ接合である n-ZnO/p-NiO の場合[61),63),65)]等、全酸化物接合の構成で、相当研究され技術蓄積された。

3.1.6　アモルファス酸化物半導体の黎明期

これまでは、時流である酸化物エレクトロニクスの技術潮流に沿った形でエピタキシャル薄膜で高品質な酸化物薄膜を創製し、pn接合などに成功してきた経緯を記してきたが、ここでアモルファス酸化物半導体の方に物語を展開したい。アモルファス物質の研究は、材料作製という視点ではエピタキシャル単結晶化の技術とは真逆に位置する。そして筆者の古い知識での理解では、結晶で成立している長距離秩序が欠落し、周期ポテンシャルが乱されているためエネルギー帯の状態密度は裾を引いたものとなっている。その価電子帯上端（Valence Band Maximum=VBM）の上方、及び伝導帯下端（Conduction Band Minimum=CBM）の下方に形成された電子密度の裾をバンド・テール（裾領域）と呼ぶことが多いが、その電子描像を「アンダーソン局在」とも呼び、電子の動きが大きく制約される状態（局在化）となる[136)-138)]。すなわち、電子の移動は結晶のバンド中でのキャリア移動では最早無くなり、Variable Range Hopping（VRH）という機構で移動すると考えられるため、その移動度は結晶中に比べて格段に下がると、物性物理的には考えられている。いずれにしても、アモルファス物質で半導体素子を作る際には、界面や最表面の清浄化が難しいと思われる上、ダングリングボンドなどが多数発生しているため、バンドギャップ内に電子的な多くの準位を持ってしまい、VBMの上方やCBMの下方にバンド・テールを持ってしまうことで、結果的にデバイスとしての大幅な特性劣化に繋がると一般的には考えられる。即ちアモルファス半導体ではフェルミ準位の制御が困難なのである。ただ例外がアモルファスシリコンを水素化した水素化アモルファスシリコンで、まさにこのダングリングボンドを水素と結合させることで大幅に抑制させることができ、フェルミ準位をバンド端の近くまで制御することが可能になった。しかしバンド・テールの状態密度を大きく低減することが出来なかったため、バンド端を超えてフェルミ準位を移動させること

は不可能であった。そのためバンド伝導は起こらず、移動度は 1 cm^2/Vs 以下に留まっていた。

一つの考え方であるが、裾領域の状態密度の大きさは化学結合の結合角と相関していると考えられ、共有性では敏感にイオン性では鈍感になると考えられることから、イオン性の強い酸化物では、裾領域の状態密度が桁違いに低くなるため、結果的に今回の IGZO 系のような酸化物でバンド伝導が可能になるものと推察される。

さてここで、電気伝導性について考察されたアモルファス酸化物、あるいは酸化物ガラスの過去の論文報告について簡単に触れておきたい。最初期にその電気伝導性が議論されたのは、1954 年に発表された E. P. Denton らによるバナジウム系酸化物ガラス（V_2O_5-MO_x：M=P, Te, Ba, Ge, As, Pb）に関する論文である [139]。その後この半導性ガラスの研究 [140)-142)] は多少盛り上がったものの、その電気伝導は VRH 機構であり移動度は最大でも 10^{-4} cm^2/Vs 以下と小さく、今日では興味が薄れてしまっている。また、V_2O_5 系は V^{4+} の d-d 遷移による吸収のため可視領域での透明性に難があり、なかなか導電性も上がらなかったことが原因と思われる。詳細は宗像の解説 [143), 144)] を参照されたい。但し、赤外域においてある程度高い透明性のある材料系でもあるようなので、カルコゲナイドガラス [145)] 同様、今日の視点で別の用途開発がなされても面白いのではないかと思われる。その後 1990 年代初頭に、アモルファスの酸化インジウム（a-InO_x）に関する論文が、英国キャベンディッシュ研究所の J. R. Bellingham らによって発表されている [146)-148)]。このような経緯もあることから、アモルファス酸化物の電気伝導性に関する論文は、あることはあったがキャリア制御による材料開発に大きく発展するような、即ち技術潮流の種になるような雰囲気には到達していなかったと言える。

それに対して細野は、無機ガラスやアモルファスカルコゲナイドの材料分野で培ってきた経験から酸化物を透明なワイドギャップ半導体として捉え、アモルファスでありながらも、異原子価金属による置換、酸素欠陥の導入、イオン注入などの何某かの方法でキャリアをドープして、半導体として機能させられるという確固たるビジョンを、研究を重ねるにつれて膨らませていったのではないかと筆者は考える。その確固たるビジョンへ向けた大きなヒントを与えたのが、当時学生だった安川雅啓による $AgSbO_3$ に関する実験結果であった [21)-23)]。公開されている細野へのインタビュー記事 [149)] には以下の記載がある。

> 『透明アモルファス酸化物体の研究を始めたのは、現在、高知工業高等専門学校 物質工学科教授の安川雅啓（やすかわまさひろ）君の実験結果が得られた時からです。結晶の新しい透明酸化物導電体を探していたところ、たまたま得られた銀アンチモネート（$AgSbO_3$）のアモルファスの薄膜が結晶とあまり遜色ない電子の移動度をもつことを発見したんです。 ～中略～ 当時は、結晶シリコン（Si）のように原子がキレイに並んでいる物質でないと電子は動きにくい（電気は流れない）というのが常識でした。アモルファスシリコンの研究は盛んに行われていましたが、結晶に比べてずっと電子がずっと動きにくいことがわかっていました。そして、アモルファス酸化物が優れた半導体になることは、知られていませんでした。だから、たとえアモルファス酸化物で半導体になる物質をつくったとしても、「どうせ特性は結晶よりも格段に悪いだろう」と考えて、それ以上追及しないのが普通だったと思います。でも、僕は「あ、これだ！」と直感して、どうしてこのような現象が起こるのか考えて、直ぐにモデルを思いつきました。』

特に、アモルファス $AgSbO_3$ の発見を記した論文 [22)] では、電気伝導度が成膜時の as-depo 膜から酸素中 500 ℃アニールで 4 桁も向上すること、675 ℃で結晶化するが、その電気伝導は 1 桁向上するものの、電気伝導度をダイナミックレンジで俯瞰すれば、その電気伝導度はアモルファスと結晶で大差ない状況であると言える。酸素中のアニールとは言え、500 ℃ではアモルファス状態が X 線的に堅持されている一方で、

表 3.2　$AgSbO_3$ 薄膜のスパッタ作製時、酸素中 500 ℃アニール後のアモルファス相、及び酸素中 675 ℃アニール後の多結晶相、それぞれの状態における室温でのキャリア密度、移動度、電気伝導率の値 [22)]

Sample Phase	As-Deposited Film	Amorphous (500°C annealed in O_2)	Polycrystalline (675°C annealed in O_2)
Carrier Concentration [cm^{-3}]	-----	2.7×10^{17}	2.9×10^{18}
Mobility [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	-----	6.7	7.5
Conductivity [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	～1×10^{-5}	0.29	3.5

それなりに酸素欠陥が自然に導入されてキャリアを生成し導電性が大きく向上したものと思われる。加えて、導電メカニズムとしては、Ag^{+} の $4d^{10}5s^{0}$ あるいは、Sb^{5+} の $4d^{10}5s^{0}$ と O^{2-} の $2p^{6}$ との反結合軌道による寄与の可能性が高いと推察された。この安川の実験データを表 3.2 に示すが、そのデータの本質を、細野は眼力鋭く即座に汲み取り、今後の重要な探索研究の主要課題に据えたものと考えられる。

細野が $AgSbO_3$ のデータで触発されたように、研究室のボスであった川副も当然ながら「ある材料」の論文に接し、アモルファス酸化物への導電性賦与という構想に本腰を入れたようである。それは川副のコラム [121] によれば「$CdO{\cdot}SiO_2{\cdot}Na_2O$ フォトクロミックガラスの光伝導」について記された論文 [150] を知った時とのことである。それを受けて川副・細野研究室としては $AgSbO_3$ に次いで第 2 弾となるアモルファス Cd_2GeO_4 系（本来であれば、論文表記に沿って $2CdO{\cdot}GeO_2$、あるいは Cd-Ge-O と記すべきであるが、本書では $AgSbO_3$ に習う形で母結晶のスピネル型構造を反映した形で記す）の電気伝導性の論文 [17] を発表した。その第一著者は細野であり、この細野がまとめたアモルファス Cd_2GeO_4 に関する論文によって、川副をはじめ多くの研究室メンバーにアモルファス酸化物半導体研究の重要性が伝わったのではないかと推察する。アモルファス $AgSbO_3$ の場合は、ポストアニールによる酸素欠陥導入により、アモルファス状態を維持したままその導電性は 4 桁向上したが、アモルファス Cd_2GeO_4 の場合には、イオン注入により 10 ～ 11 桁も劇的に導電性を向上させられることがわかった。企業に長年籍を置いていた筆者の経験ではあるが、イオン注入の実験は通常シリコン系専用として利用されることが殆どであり、チャンバーに入れるだけで酸化物等のサンプルは汚染源とみなされるため、半導体を扱う民間企業ではイオン注入の管理部門からの承認を得ることは極めて困難と思われる。そういった環境下においても、イオン注入に精通した研究者と協調して研究を遂行させたことは、実に意義深く感じる。細野らのデータは、表 3.3 に示すようにキャリア導入により劇的に導電性が向上していることがわかる。

その導電メカニズムに関しては、Cd^{2+} の $4d^{10}5s^{0}$ あるいは、Ge^{4+} の $3d^{10}4s^{0}$ と O^{2-} の $2p^{6}$ との反結合軌道による寄与と推察され、また光学的なバンドギャップも $AgSbO_3$ よりも大きな 3.4 eV と見積もられた。この 2 例によって、後述する（n-1）$d^{10}ns^{0}$ という電子状態が極めて重要であることが確実視されていったと考えられる。

このようにアモルファス酸化物へのイオン注入の実験に踏み出したことで、アモルファス透明導電性酸化物への確かなステップを登り始めたように思われる。そしてこの 2 つのアモルファス物質の導電性の研究結果は、川副、細野らの設計指針と方向性の正しさを勇気づける結果になり、研究室全体も大きく動き出したと言える。その後この研究は、鳴島らに引き継がれて行った [18)-20)]。

さらに同様な研究が Cd_2PbO_4 に対しても遂行され、アモルファス導電性物質の仲間入りを果たした [24]。

表 3.3　アモルファス Cd_2GeO_4 薄膜のスパッタ作製時、及び Li^{+}、H^{+} をイオン注入した際のそれぞれの状態における室温でのキャリア密度、移動度、電気伝導率の値 [17]

Sample Phase	As-Deposited Film	Li^{+}	H^{+}
Carrier Concentration [cm^{-3}]	-----	1×10^{19}	7×10^{18}
Mobility [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	-----	6	4
Conductivity [$S\ cm^{-1}$]	～ 3×10^{-9}	13	6

イオン注入条件：
・80KeV, $1x10^{16}cm^{-2}$ + 160KeV, $1x10^{16}cm^{-2}$ for Li^{+}
・40Kev, $1x10^{16}cm^{-2}$ + 70KeV, $1x10^{16}cm^{-2}$ for H^{+}

表 3.4　アモルファス Cd_2PbO_4 薄膜のスパッタ作製時、及び 250 ℃熱処理後のそれぞれの状態における室温でのキヤリア密度、移動度、電気伝導率の値 [24]

Sample Phase	As-Deposited Film	250°C-Annealed Film
Carrier Concentration [cm^{-3}]	1×10^{20}	2×10^{20}
Mobility [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	9	10
Conductivity [$S\ cm^{-1}$]	200	400

表 3.4 に示すように、スパッタで成膜したままの状態でも導電率は 180 Scm^{-1} と非常に高く、キャリア密度も 1×10^{20} cm^{-3} もあり、移動度は、9 cm^2/Vs であった。アモルファス状態を維持している 250 ℃までアニールすると、導電率もキャリア密度も as-depo 膜の値よりもそれぞれ 2 倍程高くなった。酸素欠陥導入による効果と思われる。判り易く伝えると、この電気伝導率の値は金、銀、銅などに比べればまだ 5 桁低い値だが、普通の無色透明なガラスに比べれば 10 桁を遥かに超えるほど導電性が良くなっている値である。

このように特に、a-$AgSbO_3$、a-Cd_2GeO_4、a-Cd_2PbO_4 という 3 種のアモルファス酸化物へのキャリアドーピングで大幅に導電性を向上させられること、即ち制御できることに、細野は間違いなく自身の「作業仮説」への確証を得たはずである。

その数年後、細野は a-Cd_2GeO_4 薄膜について、X 線動径分布関数を測定し、それをリバース・モンテカルロ（RMC）法で解析し原子配置を決め、クラスター計算から電子状態密度（DOS）を計算すると共に、正逆光電子分光の解析も同時並行で実施した[20]。ここに「正」の光電子分光は占有状態の電子状態密度を測る紫外光電子分光（UPS）であり、「逆」は伝導帯の電子状態密度を測定する手法である。計算から導き出された DOS と正逆光電子分光で測定された DOS とを比較することで、n 型伝導を担っている伝導帯の底が主に Cd5s 軌道から構成され、かつその Cd5s 軌道が 3 次元的に繋がっていることを明示した。この研究成果に関連する主要な 2 つ図をそれぞれ図 3.1 と図 3.2 に示す。

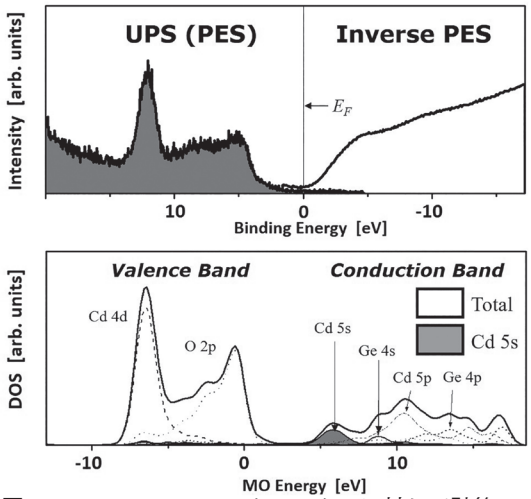


図 3.1　アモルファス・クラスターに対して計算された電子状態密度（DOS）、およびアモルファス Cd_2GeO_4 の正逆光電子分光で測定されたスペクトルと各原子の電子軌道のガウシアン分布を仮定しての分離状況（破線）

（細野教授のご厚意で、文献（20）の図を参考に改訂して頂いたものを記載）

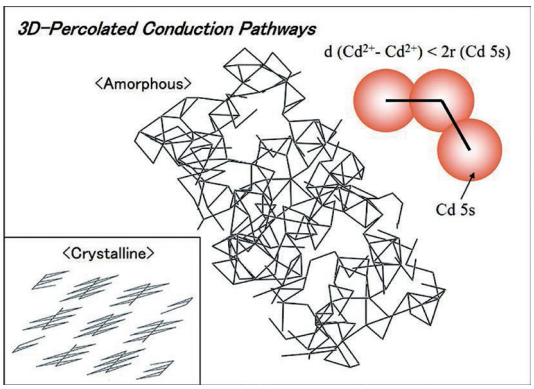


図 3.2　アモルファス Cd_2GeO_4 に対するリバース・モンテカルロ（RMC）解析で抽出された Cd-Cd 原子相関モデル

モデルは実際の RMC 解析で使用された空間の 1/8 のサイズ。隣接する Cd-Cd 間の距離が、Cd^{2+} イオン半径の倍（0.36 nm）以内の場合には、その Cd-Cd 間を実線で結んである。3 次元パーコレーションの電子伝導通路が空間全体に形成されていることがわかる。左下のハメ込み図は結晶の場合。（細野教授のご厚意で、文献（20）の図を参考に改訂して頂いたものを記載）

この研究成果は、透明アモルファス酸化物半導体の「作業仮説」あるいは「設計指針」を、科学的根拠に基づいて実証したものと言える。前述の 3 種のアモルファス物質の発見から数年間をかけて、正逆の両光電子分光法を駆使してアモルファス酸化物半導体の本質に迫った重要な意義ある研究成果である。

3.1.7　全アモルファス酸化物系 pn 接合の創製

この時期には、同時並行的に幾種もの物質の半導体特性の確認が行われており、その一つがアモルファスで p 型電気伝導を示す $ZnRh_2O_4$[40)-42), 62)] であり、もう一つが n 型のアモルファス $InGaZnO_4$[79), 80)] であった。細野グループの鳴島暁[151)]らは、独自の材料設計指針により、初めての p 型伝導性アモルファス酸化物であるアモルファス $ZnRh_2O_4$ の作製に成功した[62)]。但しこのアモルファス酸化物は、アモルファスでありながら局所的に RhO_6 の稜共有構造を持ち、そのため d-t2g 型の電気伝導体と考えられた。スパッタ法により作製したアモルファス $ZnRh_2O_4$ の導電率は 2 Scm^{-1} 程あり、バンドギャップは 2 eV 程度であった。

このアモルファス a-$ZnRh_2O_4$ が p 型であったことから、細野グループは n 型のアモルファス酸化物としてすでにこの段階で研究実績のあった a-$InGaZnO_4$ を用いて pn 接合を作製した[62)]。ここで n 型物質として a-$InGaZnO_4$ を選んだ背景には、研究室で最も慣れていた系であり、特性も安定して作製できていたことが理由と想像する。あるいは、もうすぐこの材料でのト

ランジスタの実証実験を行うということがすでに細野の構想スケジュールにあり、事前チェックの意味合いもあったのかもしれない。pn 両相共にアモルファス酸化物であることから、接合界面の電子的なバンドの急峻性が気になるところだが、ガラス基板上に、[Au/p-$ZnRh_2O_4$ (300 nm) /n-$InGaZnO_4$ (300 nm) /ITO] なる pn 積層膜を作製、事前にそれぞれの電極とのオーミック性の確認を済ませた後、3 桁の整流比を出すことに成功した。その構造と典型的な特性を図 3.3 に示す。

アモルファスの素子は室温成膜が可能であることから、接合界面にとっても拡散が発生し難いというメリットが本質的に生まれたものとも考えられ、アモルファス相を利用する大きな利点にもつながったはずである。いずれにしても世界初の全アモルファス酸化物による pn 接合ダイオードの実証であり、正に画期的な意義ある研究成果である。

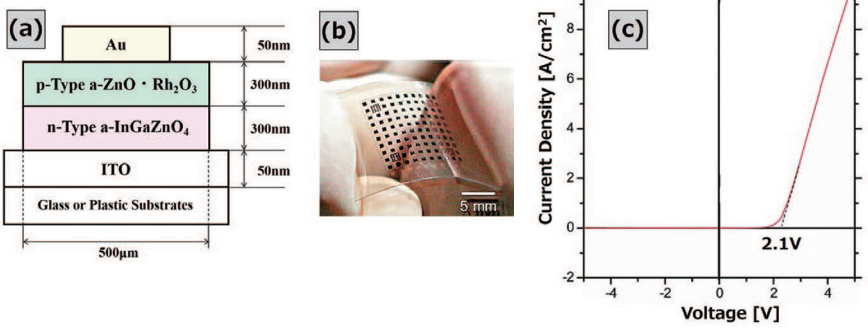


図 3.3　全アモルファス pn 接合の主要な研究データ

(a) 全アモルファス p-$ZnRh_2O_4$/n-$InGaZnO_4$ ヘテロ接合の構造

(b) フレキシブルなプラスティック基板上に作製した全アモルファス pn 接合素子の外観写真

(c) pn 接合の電流 - 電圧特性。挿入図は電流側を対数表示させたもので、V= ± 5 V で電流オン・オフ比 (整流比) は 3 桁[62]。

(なおこの 3 図は、細野教授のご厚意で、文献 (62) の図を参考に改訂して頂いたものを記載)

コラム：この時期に見出された酸化物半導体のその後の研究展開状況

この 1992 年～ 2002 年の 10 年間で見いだされた導電性酸化物や酸化物半導体のその後の展開に関して、筆者が興味深いと感じた論文等を箇条書きの形で以下に簡潔に紹介する。

●$MgIn_2O_4$ 系：

元・分子研で、現在株式会社リコーの研究者である植田尚之は、その後も継続して、本材料系の研究を継続発展させており、$MgIn_2O_4$-TFT を作製している[1),2)]。その他の研究機関からも、トランジスタ関連の論文などの報告がなされている[3),4)]。

●β-Ga_2O_3 系：

この材料系が非常に広いバンドギャップを有していることや光伝導性があることは、1965 年の Tippins の論文に報告されている[5)]。それに対して上記のように、細野グループは植田尚之 (2 報：本章文献番号 31 と 32)、折田政寛 (3 報：本章文献番号 33、34、35) と技術継承し、その後 2006 年に当時大学院生の松崎功佑から β-Ga_2O_3 (E_g^{op} = 4.9 eV) を用いた透明電界効果トランジスタについて、2 報が発表されている[6),7)]。材料は Sn ドープ系を選び、加えてここでは従来の YSZ 基板から α-Al_2O_3 (サファイア) 基板に変え、基板温度と酸素分圧制御にも気を配り、ヘテロエピタキシャル成長技術をベースに電界効果トランジスタを作製している。但し移動度は 0.05 cm^2/Vs 程度に留まった。

その後、情報通信研究機構 [NICT] の東脇正高により、基板自体を同じ β-Ga_2O_3 にすることで、極めて高耐圧を有する特徴のあるトランジスタとして、大きく展開してきている。関連する論文[8)-10)] と諸情報[11)-14)] をいくつか示すが、本系統化調査での紹介はここまでとする。細野グループによって蒔かれた種が、NICT の東脇によって大きく開花した好例と言える。

● $ZnGa_2O_4$ 系：

この材料系は、p 型のワイドバンドギャップ酸化物半導体として、太陽電池などの分野での応用研究が活発になされているほか、光触媒としての応用例もあり、少しずつ盛り上がりを見せており、興味ある数例の論文がある[15)-17)]。

● $AgInO_2$ 系：

この材料系では光触用媒微粒子としての研究がなされているようだが、際立った展開とまでは至っていない[18),19)]。一方、水熱合成によって (00l) ファセットで構成された平均幅約 300 nm、厚さ 70 nm の均一な $AgInO_2$ の六角形ナノプレートの形成が合成されており、不純物イオンとして気になるカリウムイオンは含まれていない微粒子とのことで、興味深い研究成果である[20)]。

参考文献

1) 野由希子、曽根雄司、松本真二、安部美樹子、中村有希、植田尚之、山田勝幸：「酸化物半導体 $MgIn_2O_4$ を用いた新規な電界効果型トランジスタと置換ドーピング効果」, Ricoh Technical Report. 37, 38-43 (2011).
2) 平野由希子、草柳嶺秀、新江定憲、早乙女遼一、曽根雄司、松本真二、中村有希、安藤友一、植田尚之、山田勝幸：「(招待論文) 独自の塗布型材料を用いた高信頼性酸化物 TFT」, 映像情報メディア学会技術報告、41, <7>, 23-27 (2017).
3) Jian Ke Yao, Fan Ye and Ping Fan：“Optical and electrical properties on In_2MgO_4 thin film for transistors”, Opt. Mater. Exp., 8, <11>, 3438-3446 (2018).
4) Wei-De Chen, Sheng-Po Chang and Wei-Lun Huang：“Characteristics of $MgIn_2O_4$ Thin Film Transistors Enhanced by Introducing an MgO Buffer Layer”, Coating, 10, 1261 (2020).
5) H. H. Tippins：“Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β-Ga_2O_3”, Phys. Rev. 140, <1A>, A316-A319 (1965).
6) Kosuke Matsuzaki, Hidenori Hiramatsu, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Growth, structure and carrier transport properties of Ga_2O_3 epitaxial film examined for transparent field-effect transistor”, Thin Solid Films, 496, 37-41 (2006).
7) Kosuke Matsuzaki, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Hidenori Hiramatsu, Kenji Nomura, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Field-induced current modulation in epitaxial film of deep-ultraviolet transparent oxide semiconductor Ga_2O_3”, Appl. Phys. Lett. 88, 092106 (2006).
8) Masataka Higashiwaki, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Takekazu Masui and Shigenobu Yamakoshi：“Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β-Ga_2O_3 (010) substrates,”, Appl. Phys. Lett., 100, 013504 (2012).
9) Man Hoi Wong, Chia-Hung Lin, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai and Masataka Higashiwaki：“Acceptor doping of β-Ga_2O_3 by Mg and N ion implantations”, Appl. Phys. Lett., 113, 102103 (2018).
10) Man Hoi Wong, Ken Goto, Yoji Morikawa, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai and Masataka Higashiwaki：“All-ion-implanted planar-gate current aperture vertical Ga_2O_3 MOSFETs with Mg-doped blocking layer”, Appl. Phys. Exp., 11, 064102 (2018).
11) 酸化ガリウムによるパワーデバイス開発 国立研究開発法人 情報通信研究機構 未来ICT研究所 東脇正高氏に聞く https://www.nanonet.go.jp/magazine/feature/10-9-innovation/32.html (2022.08.21 閲覧)
12) 極限環境で利用可能な無線通信向け酸化ガリウムトランジスタを開発 ～優れた高周波デバイス特性を有し、世界最高の最大発振周波数27GHzを達成～ https://kyodonewsprwire.jp/prwfile/release/M101990/202012168689/_prw_PR1fl_6P4yeKV4.pdf (2022.08.21 閲覧)
13) 福田昭のセミコン業界最前線 パワーデバイスで健闘する日本の半導体企業 https://pc.watch.impress.co.jp/docs/column/semicon/1219080.html (2022.08.21 閲覧)
14) 福田昭のセミコン業界最前線「オールジャパン」で実用化を急ぐ「酸化ガリウム」の研究開発 https://pc.watch.impress.co.jp/docs/column/semicon/1221460.html (2022.08.21 閲覧)
15) Ekaterine Chikoidze, Corinne Sartel, Ismail Madaci, Hagar Mohamed, Christele Vilar, Belén Ballesteros, Francisco Belarre, Elena del Corro, Pablo Vales-Castro, Guillaume Sauthier, Lijie Li, Mike Jennings, Vincent Sallet, Yves Dumont and Amador Pérez-Tomás: “p-Type Ultrawide-Band-Gap Spinel $ZnGa_2O_4$: New Perspectives for Energy Electronics”, Cryst. Growth Des., 20, <4>, 2535–2546 (2020).
16) Mu-I Chen, Anoop Kumar Singh, Jung-Lung Chiang, Ray-Hua Horng and Dong-Sing Wuu：“Zinc Gallium Oxide—A Review from Synthesis to Applications”, Nanomaterials, 10, 2208 (2020).
17) Masanori Takemoto, Yasuaki Tokudome, Soichi Kikkawa, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Kenji Okada, Hidenobu Murata, Atsushi Nakahira and Masahide Takahashi：“Imparting CO_2 reduction selectivity to $ZnGa_2O_4$ photocatalysts by crystallization from hetero nano assembly of amorphous-like metal hydroxides”, RSC Advances 10 (14), 8066-8073 (2020).
18) Mehdi Mousavi-Kamazani, Zabihullah Zarghami, Farshad Beshkar and Kourosh Motevalli：” $AgInO_2$ Nanoparticles: Novel Solvent-free Synthesis, Characterization and their Visible Lightinduced Photocatalytic Activity”, Inorg. Nano-Metal Chem., 47, <12>, (2017).
19) Xiangchao Zhang, Difa Xu, Yanrong Jia and Shiying Zhang：“Fabrication of metal/semiconductor hybrid Ag/$AgInO_2$ nanocomposites with enhanced visible-light-driven photocatalytic properties”, RSC Advances, 7, 30392 (2017).
20) T. V. Beatriceveena, A. Sree Rama Murthy, S. Murugesan, E. Prabhu and K. I. Gnanasekar：“A Factorial Design Approach for Hydrothermal Synthesis of Phase Pure $AgInO_2$ – A Parametric Optimization Study”, Ange. Chem.Int. Ed., 132, <6>, 2261-2265 (2020).

3.2 エピタキシャル成長技術の基盤構築と反応性固相エピタキシャル成長法

3.2.1 酸化物エレクトロニクス

最も結晶の特徴が活かせる単結晶薄膜化技術に関しても、細野研究室は腕を磨いてきたと言える。すなわち、酸化物エレクトロニクス[152]の中で、最もその技術が向上したエピタキシャル成長技術である。

高温超伝導酸化物の基礎研究が隆盛した時代に、反応性蒸着法を駆使して当時としては高品質なエピタキシャル成長薄膜（以後、簡潔にエピ膜と略記）を創製した京都大学化学研究所の坂東尚周と寺嶋孝仁の研究

チーム[153)-156)]、in-situ での成膜モニタリングを可能にした反射高速電子線回折（RHEED）を広めた名古屋大学の一宮彪彦ら[157)-160)]と、その RHEED と融合した形で元素分析も同時解析できる RHEED-TRAXS を開発した東京大学の井野正三[161)]、そしてエピタキシャル成長させる単結晶基板の技術の方では、$SrTiO_3$ 単結晶基板の最表面処理による超平滑化の重要性を世界で最初に報告した東工大の鯉沼秀臣と川﨑雅司の研究チーム[162)-164)]、加えて InAs 等の化合物半導体の最表面層の構造解析に道を拓いた同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）を開発した理化学研究所の青野正和と片山光浩の研究チーム[165), 166)]と、その CAICISS 技術をサファイア等の酸化物単結晶基板の最表面の構造解析に適用し、アトミックスケールで清浄な最表面構造を持つ単結晶基板を創製する技術に道を拓いた東工大の吉本護[167)-170)]など、当時活躍された何人かの研究者名がすぐに記憶の引き出しから出てくる。上記したエピタキシャル成長酸化物単結晶薄膜技術と単結晶基板の最表面ステップ処理技術は、正に上手く噛み合った歯車として機能し進化してきた、いわば日本のお家芸的な要素の高いアトミックスケールの精緻な技術領域であり、今日においても酸化物エレクトロニクスという技術領域の基盤をしっかりと固めている技術であることは間違いない。

3.2.2　ITO 等のエピタキシャル薄膜

2 章でも述べたように透明導電性酸化物の研究では、最も有名で実用化されている ITO 薄膜に対して、上記の酸化物エレクトロニクスの潮流も手伝って、元・旭硝子で現在、青山学院大学教授の重里有三らのグループによって、ITO のエピタキシャル薄膜化の技術報告が 1990 年代半ばに数報発表されている[171)-173)]。この後ほどなくして、東工大の細野と川副は、共同研究を実施している HOYA の折田政寛、及び太田裕道らと連名で、それぞれ YSZ 単結晶基板上への In_2O_3 薄膜[45)]、あるいは ZnO 薄膜[46)]のヘテロエピタキシャル成長の論文を発表した。

無機ガラス、カルコゲナイドガラスの研究の後、新しいドーピング科学の実現に向けて、n 型酸化物半導体、p 型酸化物半導体の創製、さらにはいくつかの新しいアモルファス酸化物半導体の研究という多岐に亘る広範な研究を実施している状況下において、このようにエピタキシャル薄膜の研究も自身の研究室に取り込む形で研究推進を図ることは極めて挑戦的であり、またそのご苦労も相当あったと思われる。

その後、細野は HOYA から当時の科学技術振興事業団（現、科学技術振興機構［JST］）の ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」に太田裕道と折田政寛の 2 名の参画を得ている。その頃の最初期の研究テーマが、パルスレーザーデポジション法（PLD 法）による YSZ 単結晶基板上への ITO 薄膜のエピタキシャル成長であると考えられる。基板温度＝ 600 ℃で得られた ITO 膜の電気比抵抗値は、7.7×10^{-5} Ωcm と極めて低く、可視域の透過率も 85% と高いものが報告された[47), 48)]。この ITO 膜の電気伝導率は世界最高レベルである。さらに細野グループの太田らは、再度、YSZ 単結晶基板上の ITO エピ膜に関する報告をしている[51)]。成膜温度は 900 ℃と高いが、成膜中の酸素分圧の制御も考慮に入れて、PLD 法で 1×10^{-4} Ωcm という非常に低い抵抗値を再び達成していると共に、X 線ロッキングカーブ等から、ITO 薄膜は（100）配向よりも（111）配向の方が結晶性が高い等の報告も行っている。また同時期に、重里らは MBE 装置を用いて YSZ 基板上に、ノンドープの In_2O_3 薄膜と ITO 薄膜のエピタキシャル成長に関する報告をしている[174)]。数年前の重里の発表と異なる点として、成膜手法が分子線エピタキシー法（Molecular Beam Epitaxy=MBE）になっていることである。表面モルフォロジーは、Sn の有無で大きく異なっていることを提示している。電気特性として、Sn-2.6 at% doping 時で、6.5×10^{20} cm^{-3} のキャリア密度、比抵抗値は 2×10^{-4} Ωcm で、ドーピング効果が 81% との報告であった。一方 ERATO 細野グループでは、ITO 以外のいろいろな種類の機能性酸化物のエピタキシャル成長も試みている[50)]。細野グループ全体として、透明酸化物半導体のエピタキシャル単結晶薄膜化の技術を計画的に一歩一歩蓄積していったことが伺える。

このような透明導電性酸化物薄膜のエピタキシャル薄膜化技術は、重里グループや、JST-ERATO の細野グループだけに留まらず、酸化物エレクトロニクスの根幹的な技術潮流でもあったことから、2000 年を過ぎた頃には国際的にも類似の研究報告がなされるようになってきた。例えばフランスの Jean-Marie Tarascon らのグループは、ガラス基板上に PLD 法で、$In_2O_3(ZnO)_m$（m=2 ～ 15）なる典型的なホモロガス相の薄膜を作製した。ガラス基板を用いているのでエピ膜にはなっていないと考えられるが、光学特性の他、比抵抗の温度依存性から、m 値によらずほぼ金属的な描像を示す縮退半導体的な振舞いであることと、電子移動度が m 値の増加に伴って徐々に減少するなどの報告をしている[175)]。また同時期に、物質材料研究機構［NIMS］の大橋直樹らのグループは、In-Zn-O 系

ホモロガス相のエピタキシャル薄膜の作製に関する報告を行っている[176]。ホモロガス系酸化物の基礎研究を続けてきた君塚昇等と同じ無機材質研究所に所属する大橋直樹らによる研究報告であり、基板にはサファイアのc面を用いターゲットとしては$In_2O_3(ZnO)_5$とZnOを用いている。基板温度は600 ℃まで変えて調査しており、ポストアニールもO_2、Ar、N_2の各種雰囲気中800 ℃で処理されている。この酸素中のポストアニールで(00$\underline{21}$)と(00$\underline{24}$)回折が現れて、TEMの電子線回折像に加えてX線ポール・フィギュア図等から、成膜時だけでなくアニール処理時における酸素雰囲気の重要性が記載されており、高配向性の透明導電膜が得られている。

3.2.3　反応性固相エピタキシャル成長法

このような高配向膜を含むエピタキシャル成長に関する研究報告が活況を呈している中、2002年にホモロガス系酸化物に関するより良質なエピ膜を作製する手法が、ERATOの細野グループと物質・材料研究機構［NIMS］の大橋直樹らのグループとから、それぞれ独立に報告された。共通する技術は、エピタキシャル成長のための基板テンプレート層として、特徴的な酸化物層の極薄シード層を設けた後で、ポストアニール処理するプロセス技術であり、どちらも固相反応による結晶化の駆動力を用いた単結晶薄膜化技術と言える。ERATOの細野らのグループ[66)-68),73),74),76),104)]では、それを『Reactive Solid-Phase Epitaxy =R-SPE法（反応性固相エピタキシャル成長法）』と呼び、エピ成長前に、ZnO層をわずか2 nm ～ 200 nmの厚さで成膜（基板温度=600 ℃）して下地層とした。このZnO下地層の成膜技術には、事前のZnO薄膜のエピタキシャル薄膜の研究[45)]が当然活かされている。一方でNIMSの大橋らのグループ[177),178)]は、それを『Self-Buffer Layer法（自己バッファー層法）』と呼んだ。Self-Buffer Layer法では、エピ成長前に成膜したい膜と同じ組成の$In_2O_3(ZnO)_5$層を10 nm程成膜し、チャンバー内でその後400 ℃でアニールして下地層を準備する手法である。なお反応性固相エピタキシャル成長法であるが、この興味深い手法は、細野グループの太田裕道によって考案された方法とのことである[179)]。

反応性固相エピタキシャル成長法のプロセスを、図3.4に沿って簡単に説明すると、まずYSZ(111)単結晶基板にZnOテンプレート層を基板温度600 ℃下で、2 ～ 200 nm程の厚さで成膜する。[Step 1]その後室温下で、$In_2O_3(ZnO)_5$相を150 nmほど堆積させる。[Step 2]その二層薄膜の上に別のYSZ単結晶基板を上から蓋を被せるようにしてカバーする。このカバーはZnOやIn_2O_3の蒸発防止の意味もある。[Step 3] 最終的に空気中1450 ℃で30分間程、電気炉中で熱処理する。[Step 4]そして室温まで冷却して電気炉から取り出してプロセスが完了となる。[Step 5] 特にこの反応性固相エピタキシャル成長法を考案した太田は、このエピタキシャル化技術を丁寧に総合的にまとめて論文として紹介している[68),104)]。また太田は、その後2005年春に、第59回の日本セラミックス協会進歩賞を受賞した[76)]。

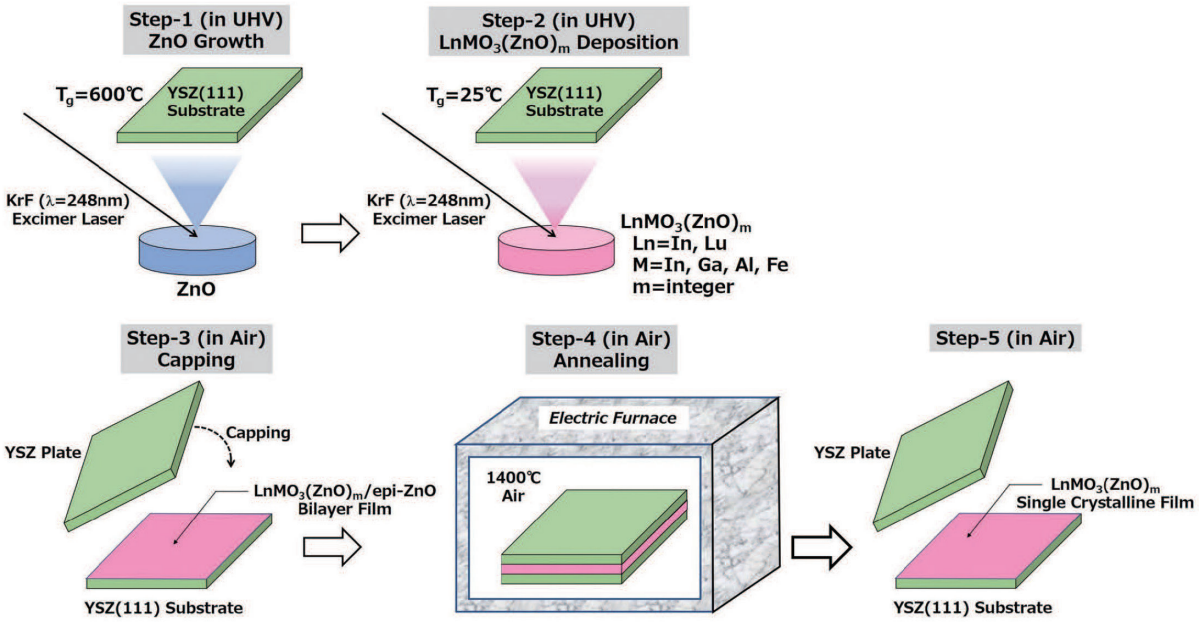


図3.4　反応性固相エピタキシャル成長法による$In_2O_3(ZnO)_5$単結晶薄膜の作製プロセス
（文献(68)の図を参考に筆者作成）

一方、NIMSの大橋直樹らのグループでは、単結晶サファイア(0001)基板上に薄さ10 nmの$In_2O_3(ZnO)_5$テンプレート層を敷き、基板温度400 ℃でスパッタ・チャンバー内でアニールした後、その上にスパッタ法で$In_2O_3(ZnO)_5$ホモロガス系酸化物のエピタキシャル薄膜500 nmを作製している。面内配向性の非常に高い結晶性薄膜が得られることを、X線極点図や断面TEM格子像で明示している[177),178)]。この大橋らによる自己バッファー層法の研究成果は、細野グループによって開発された反応性固相エピタキシー法と同等な材料科学的な意義があると考えられ、全くの同時期であったことは非常に興味深い。

3.3 Hosono's Working Hypothesis（細野の作業仮説）

透明、すなわちワイドギャップを有し、しかもアモルファスでも高い導電性を堅持する物質に対する細野の材料設計に関する作業仮説［Hosono's Working Hypothesis］が世の中に初めて伝えられたのは、1995年9月に神戸で開催された第16回アモルファス半導体国際会議［16th international Conference of Amorphous Semiconductors（ICAS16）］での発表講演であった。その後この内容は、翌年の*Journal of Non-Crystalline Solids*誌に論文としてまとめられている[91)]。この発表が、透明アモルファス酸化物半導体の材料開発の原点であり出発点となったことは間違いない。この発表は、丁度その頃、川副・細野研究室では、アモルファス物質として、a-$AgSbO_3$[22)]、a-Cd_2GeO_4[17)]、a-Cd_2PbO_4[24)]等という3種のアモルファス酸化物へのドーピングによるキャリア制御の実験が同時並行して遂行されており、ほぼ間違いなくキャリア・コントロールが出来ることが細野としては判断されていたため、「作業仮説(Working Hypothesis)」というタイトルで発表されたものと推察される。実際には透明アモルファス酸化物半導体の探索条件の確定と同値であると筆者は考えている。

その国際会議でのオーラル・プレゼンテーションでの反響は、アモルファスシリコン全盛の中ということもあり、それに替わるようなアモルファス酸化物系(ガラスという古い固定観念も含めて)の新規な半導体材料などに対する聴講者の反応は殆ど興味が無かったということである。細野のこの苦い思い出に関しては、いくつかのインタビュー記事や企業の技術ジャーナル等に記載がある[180)-183)]。そのインタビュー記事[180)]の中にある細野の以下のたとえ話の文章に、筆者も共感を覚える。

『当時はシリコンが中心にドカッと座っていたのです。例えて言うと、シリコンは銀座。通りの1本1本に名前が付いていて、番地もはっきりしている。有名店もたくさんある。つまり、学問体系も明確になっている。そのため、研究すべきテーマがたくさんありました。1940年代に半導体がゲルマニウムからシリコンに代わって以来、研究がどんどん進み、あまりにもうまくいったのでシリコン以外の半導体を考える人が非常に少なくなりました。シリコンを中心とすれば、私たちのガラス系アモルファス酸化物は端っこの材料でした。』

この細野の1995年のICAS16での発表内容は、翌年1996年の同じ雑誌に、別の題名の「Novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides」の下、3種のアモルファス酸化物(a-$AgSbO_3$、a-Cd_2GeO_4、a-Cd_2PbO_4)が新しいワイドギャップ酸化物半導体として有望であることが改めて報告された[92)]。そして15種類の重い金属イオンで構成される複合酸化物が、ワイドギャップ酸化物半導体を探索するための重要な因子となることが再度提言された。即ち、主量子数nが4以上の重たい金属のイオン化した際の抜けた電子軌道に球対称のs軌道が含まれていることが重要で、そのs軌道の半径は、原子番号が高い程、即ち重い元素ほど長くなるため、s軌道の重なり成分が多くなるので有力候補となる。その15種類の金属元素のイオンの電子配置は図3.5に示す通りである。

金属イオン	電子配置
Cu(1+)	$3d^{10}\ 4s^0$
Zn(2+)	$3d^{10}\ 4s^0$
Ga(3+)	$3d^{10}\ 4s^0\ (4p^0)$
Ge(4+)	$3d^{10}\ 4s^0\ (4p^0)$
As(5+)	$3d^{10}\ 4s^0\ (4p^0)$
Ag(1+)	$4d^{10}\ 5s^0$
Cd(2+)	$4d^{10}\ 5s^0$
In(3+)	$4d^{10}\ 5s^0\ (5p^0)$
Sn(4+)	$4d^{10}\ 5s^0\ (5p^0)$
Sb(5+)	$4d^{10}\ 5s^0\ (5p^0)$
Au(1+)	$5d^{10}\ 6s^0$
Hg(2+)	$5d^{10}\ 6s^0$
Tl(3+)	$5d^{10}\ 6s^0\ (6p^0)$
Pb(4+)	$5d^{10}\ 6s^0\ (6p^0)$
Bi(5+)	$5d^{10}\ 6s^0\ (6p^0)$

図3.5　候補となる15種類の金属イオンの電子配置

電子配置の(　)内は最外殻のp軌道からの電子の抜けを意味しているが、実際には同じ最外殻の軌道の大きなs軌道が大きな軌道の重なりを支配していると考えられることから、(　)内の表示とした。

この細野の作業仮説は、非常に直観的に理解し易いものであり、実際の実験結果を俯瞰して見つめ直してみると、「なるほど」と思われる材料設計である。それを筆者なりの理解で箇条書きにまとめてみると以下の通りである。

Hosono's Working Hypothesis［細野の作業仮説］

◎酸化物を構成する酸素は、価電子帯上部（VBM）を構成する酸素の 2p 電子軌道のエネルギー準位が低いため、酸化物は総じてバンドギャップが広がる傾向にある。即ち透明な波長領域が拡張されることが期待されることから酸化物が有力候補であること。

◎高い電子移動度を堅持するためには、伝導帯下端（CBM）を構成する重金属イオンの s 軌道間の重なりが十分あり、アモルファス化しても、s 軌道の空間的な広がりによる重なり部分への影響が鈍感と予想されることから、重金属イオンの s 軌道の寄与が極めて重要であること。図 3.6 参照。

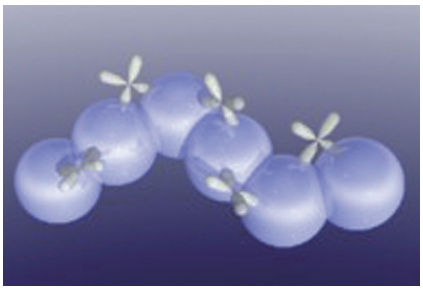


図 3.6　広がった球対称の s 電子軌道の様子

格子が乱れても、広がった球対称の s 軌道であれば、ある程度軌道の重なりが残留するため、電子の移動度に大きな悪影響を及ぼさないと想定される。（細野秀雄教授のご厚意による）

◎アモルファス形成の上で、単純酸化物より重金属元素を複数含む複酸化物の方がより好ましいこと。

◎上記の条件を満たす材料として、

$$(n\text{-}1)d^{10}ns^{0} \quad (n \geqq 4)$$

という電子配置を有する重金属カチオンからなる金属複酸化物が好適な有力候補物質である。

3.4 エピタキシャル結晶ホモロガス $InGaO_3(ZnO)_m$ 薄膜のトランジスタ化へ向けて

ここで、*Science* 誌発表の直前における細野プロジェクトの動きと、それに至る技術の流れを、筆者の推測も含めて考察する。*Science* 誌の技術は、①ホモロガス結晶相：$InGaO_3(ZnO)_m$ を用いたこと、②反応性固相エピタキシャル成長法の 2 つが重要技術である。後者は上述した通りであるので、①のホモロガス結晶相の経緯について、2 章でも触れているが再度考察しておきたい。

この $InGaO_3(ZnO)_m$ 系結晶の物質科学としての研究がなされたのは、当時無機材質研究所に在籍されていた君塚昇である。この $InGaO_3(ZnO)_m$ 系結晶の結晶構造化学的な研究論文が少なくとも 5 報はある[184)-188)]。君塚らは純粋に物質科学に徹しており、物質の構造を同定し、世の中に $InGaO_3(ZnO)_m$ 系結晶相が存在することを明示したが、当時の論文には物性評価に関する研究結果は殆ど認められない。

一方、名古屋大学教授の河本邦仁は、熱電変換材料の開発において次元性の高い材料探索をしていた経緯から、君塚らの一連の物質科学的な研究成果に注目して、1996 年と 1997 年にホモロガス系酸化物の熱電評価の研究を始めて発表した[189), 190)]。その最初の論文の第一著者が、数年後に ERATO に参画することになる太田裕道である。この 2 報とも典型的なホモロガス相であり、Ga を含んでいない $In_2O_3(ZnO)_m$ の多結晶体とスパッタリング薄膜に対する報告であり、電気伝導率やゼーベック係数などが調査された。当然ながらその論文には、君塚らの論文も引用されている。

1996 年 3 月に太田は名古屋大学博士前期課程（修士に相当）を修了し、民間企業の研究所に就職し、1998 年 1 月に HOYA 株式会社 R&D センターに再就職している[191)]。その後、どういった経緯があったのかは不明だが、無機材質研究所の君塚と共同研究を実施しており、共著論文も 2 報発表している[192), 193)]。しかしその共同研究のテーマは、いずれもホモロガス系に近い In-Fe-Ti-O の多元系物質ではあるが、透明導電性物質を連想させる物質ではない。ここからは筆者の勝手な想像であるが、民間企業である HOYA としては、会社の主戦領域であった透明導電性材料でのコンタミを防ぎながら、ホモロガス系物質に造詣の深い君塚の材料研究者としての高い技術センスを会社内で活かしたいというような期待があったのではないかと考える。なお HOYA と君塚の共同研究成果の 2 報の論文の共著者には、太田と同様に HOYA から ERATO プロジェクトに参画（出向と思われる）した折田政寛もいることは、技術の流れと変遷を考える上で、とても興味深い。

また、徳島大学の森賀俊広はノースウエスタン大学に留学中に訪問先の教授のポッペルマイヤーと協働して、次世代透明導電性物質の視点で 1998 年と 1999 年にホモロガス系多結晶の電気伝導率と光学的な測定を実施し論文報告している[194), 195)]。1998 年は $In_2O_3(ZnO)_m$ 系であり、1999 年は $InGaO_3(ZnO)_m$ 系である。特に後者の $InGaO_3(ZnO)_m$ 系多結晶に関する

論文[195]は、m>1のホモロガス$InGaO_3(ZnO)_m$系での初めての電気物性を評価した論文であり、非常に有益な情報が内在していると考えられるが、2003年に発表した細野らの*Science*誌の論文には、森賀の論文は引用されていない。これは恐らく、この時期がERATO発足時期と重なっていて、東工大エリアとは別の場所に研究拠点を探さないといけない（実際にERATO時代は、神奈川サイエンスパークを研究拠点としていた）など、事務的な膨大な作業が発生していたことの他に、n型、p型、それにアモルファスと、極めて多くの研究課題を推進していたため、単純にこの文献の存在に気がつかなかったものと筆者は推察する。その一方で、$InGaO_3(ZnO)_m$系多結晶（m>1）の電気特性を初めて報告したこの森賀の論文[195]の参考文献には、1995年にHOYAの折田が透明導電性酸化物として発表した$InGaZnO_4$に関する論文[196]は引用されていない。ひょっとしたら、$InGaZnO_4$結晶は$YbFe_2O_4$型結晶構造であり、ホモロガス構造の一系列という概念が当時はまだ無かったため引用されなかったのではないかと筆者は想像する。いずれにしても、参考文献の引用を100%の形で実施するのは、どんな研究者であっても難しいことは多くの研究者の実感としてあることではないだろうか。

さて、ERATO細野プロジェクトでは、HOYAから参画していた折田政寛が古巣のHOYAに戻ったタイミングで博士後期課程の野村研二が新規参画した。野村は2002年には、$In_2O_3(ZnO)_m$単結晶について論文発表し[66]、翌2003年には、$InGaO_3(ZnO)_5$単結晶薄膜の電界効果トランジスタの作製について報告している[67]。前者は細野プロジェクトの太田の考案による反応性固相エピタキシャル成長法[68),73),74),76),104)]を用いて、YSZ（111）基板上に$In_2O_3(ZnO)_5$（001）単結晶薄膜を得たものである。後者のMRS会議での発表では、*Science*誌とほぼ同様の$InGaO_3(ZnO)_5$単結晶薄膜のトランジスタ特性に関する内容だが、その時の記載では移動度はわずか2 cm^2/Vsに留まっていた。理由の一つは、ゲート絶縁体層としてアモルファスのAl_2O_3膜を使用したためと思われるが、関連する論文[70]で、$InGaO_3(ZnO)_m$のm値を増加させると、移動度も増加し、m=1からm=10で電界効果移動度は、1～10 cm^2/Vsと比例して増加することが報告された。さらに野村は単結晶$InGaO_3(ZnO)_m$の薄膜について電子輸送特性の温度依存性を調査しており、キャリア密度が4×10^{18} cm^{-3}以上だと系が縮退化（金属化）することを報告するなど、トランジスタへ向けた下準備をしていることが伺える[71]。そして野村は

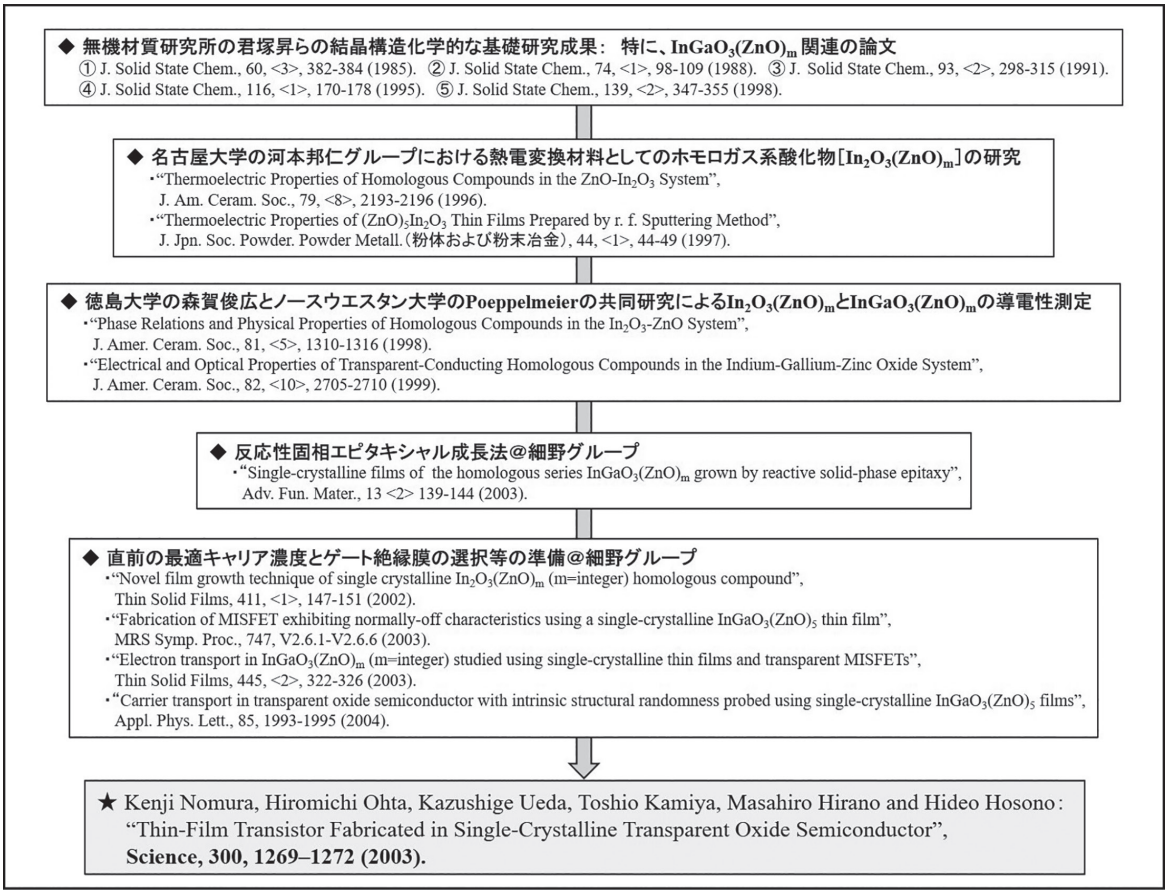


図3.7　Science論文発表へ至る材料技術の系譜：物質～材料～デバイスへの歩み

次の報告[72]でキャリア密度が3×10^{18} cm^{-3}以上で急激に移動度が上昇することに言及し、ゲート絶縁膜を誘電率の高いHfO_2に替えて、移動度が80 cm^2/Vsになることも報告している。この結果が*Science*誌[69]に投影されていると考えられる。$InGaO_3(ZnO)_5$薄膜のキャリア密度制御に加え、ゲート絶縁膜をアモルファスAl_2O_3からアモルファスHfO_2に替えたことが、特性の向上に大きく寄与したものと推察される。

ここで、2003年発表の*Science*誌の内容に至るまでの材料技術の系譜を、筆者の視点から論文単位で描くと図3.7のように描ける。

3.5 導電性酸化物結晶のInGaZnO$_4$からアモルファス酸化物半導体のa-InGaZnO$_4$へ

3.5.1 導電性酸化物結晶の研究とアモルファス酸化物半導体の研究は全く別物

この節では、アモルファス酸化物半導体を用いたトランジスタに至る重要な技術の流れを、筆者の視点で見つめていきたい。一般に、酸化物を中心とした無機材料の研究開発においては、①粉体、②多結晶（焼結体）、③多結晶薄膜、④エピタキシャル単結晶薄膜、⑤単純なデバイス作製（pn接合やシンプルなトランジスタ等）と、技術が流れて行く。中にはその技術フローの途中で、光触媒や新たな光電変換材料として、⑥ナノ粒子、さらには、⑦量子ドットへと転進する場合もある。しかしその中に、「アモルファス」というステージは殆ど無いのが通例である。すなわち、この材料科学の分野の世界の研究者の大半が、これまでは誰もアモルファス物質を、実用化が期待されるエレクトロニクス材料の有力候補として意識していなかったということに他ならない。

それに対して細野は、研究の初期段階から戦略的に「アモルファス酸化物」を意識して、研究プロジェクトを推進してきた。実に稀有な姿勢と言える。同じ分野の研究者から見たら、正に「異端児」と映っても仕方ないであろう。そしてこの極めてリスクの高い不可思議な研究構想に対して、最高のプロジェクトを総括責任者という立場と共に細野に委ねた当時の科学技術振興事業団（理事長：中村守孝）の度量と眼力にも極めて高い評価をさせて頂きたい。

細野のアモルファス戦略ルートの実像は、これまで述べてきたように、3種のアモルファス酸化物半導体：a-$AgSbO_3$[21]，a-Cd_2GeO_4[17]，a-Cd_2PbO_4[24]の発見で幕が開けたと言える。これらのアモルファス酸化物の実験結果を横に見つめながら、細野はアモルファス酸化物半導体の候補材料となる共通する材料候補への設計指針を見出していった。これが今日で言われる「細野の作業仮説」［Hosono's Working Hypothesis］である[91]。前節で説明した条件：（n-1）$d^{10}ns^0$（$n \geqq 4$）という電子配置を有する重金属カチオンからなる金属複酸化物が好適なアモルファス酸化物半導体の有力候補になり得るというものである。

アモルファス酸化物半導体の材料変遷を考える際には、アモルファスと結晶では、3.1.6頁でも述べたように本質的に大きな違いがある。加えて導電性酸化物と酸化物半導体では、追求する物理の中味が大きく異なる。判り易い表現で言えば、そもそもアモルファスと結晶ではその土俵が全く違うので、本来であればアモルファス物質の技術変遷を考える際には、結晶の材料変遷とは一線を画すべきと筆者は考える。しかし今回は、材料という視点ではなく人材の採用という視点で、どうしても若干触れておく必要があると思われるので、筆者の推測も交えつつ、以下に丁寧に説明を付したい。

3.5.2 透明導電性酸化物結晶としてのInGaZnO$_4$に関する初期の基礎研究

細野が川副と共に、HOYAと共同研究[129]を開始し始めたのは、1990年代中頃と思われる。ITO材料の更なる低抵抗化と脱In化を目差していたのだろうと想像されるが、1992年に東工大の川副と分子研の植田尚之は、当時新しい透明導電性物質として$MgIn_2O_4$を論文発表した。[1]その1～2年後にHOYAの丹治らは同じMg-In-O系で論文発表[197]をしており、そのような縁もあって恐らく1994年前後頃から東工大とHOYAは、「透明導電性酸化物の開発」という共通するテーマの下、研究者同士のコミュニケーションが醸成され、共同研究の芽が生まれたのではないかと推察される。

そのような中、HOYAのR&Dセンターの折田政寛らによって新規な導電性酸化物$InGaZnO_4$に関する論文が報告された[196]。ここでの研究のモチベーションは、ITO代替としての新物質探索であったと想像されるが、この材料が偶然にも、後に*Nature*誌で発表されることになるアモルファスIGZO-TFTの$InGaZnO_4$と全く同じ組成系であった。材料としては多結晶（焼結体）であり、HOYAの研究開発の主眼は明らかに可視光で透明、しかも高い導電性のある材料開発である。これはアモルファス酸化物半導体とは全く別物である。しかし同じ組成、しかも論文の第一著者は、数年後にERATO「細野透明電子活性プロジェクト」に参画することになる折田政寛である。そのよ

うな理由から、この折田政寛の HOYA 時代の研究成果から ERATO プロジェクトに参画した頃の研究内容に触れない訳にはいかない。HOYA と東工大で共同研究が始まっていたとは言え、企業としても開示できることと出来ないことの境界があるので、共同研究中の両者の定例会議で、この折田の JJAP の論文[196]の内容が議論されたのかどうかは不明である。ただ、少なくとも細野は材料の素質をしっかりと引き出しに入れたに違いない。折田が発表した当時は、まだ同じ目標（透明で導電性向上）に向かって進んでいたのであろう。ここからは筆者の勝手な想像でしかないが、ERATO 発足後の 2000 年過ぎ頃には、細野としては、「いつかアモルファスにしてみたい」、「アモルファスであれば結晶と異なり、$InO_{1.5}$-$GaO_{1.5}$-ZnO の三角相図を無限に調整できるので、そのプロセスの中で、単に導電性が高いのとは異なり、好適なキャリア濃度で、ゆくゆくはトランジスタにした際にノーマリー・オフを実現しそうな材料が見出されるのではないだろうか」・・・そんなストーリーを細野は一人で脳裏に描くようになっていったのではないだろうか。

HOYA の折田が発表した JJAP 論文[196]の中味は、$InGaMgO_4$ と $InGaZnO_4$ が透明導電性酸化物の候補になるであろうとするもので、特に後者の $InGaZnO_4$ は、移動度 20 cm^2/Vs、キャリア密度 $4\times10^{19}/cm^3$ との導電性物質としては好印象の報告がなされている。この論文において折田らのグループが参考にした論文は、デュポン社のシャノンらが 1977 年に発表した透明導電性酸化物［$CdSnO_3$, Cd_2SnO_4、In_2TeO_6、$CdIn_2O_4$ 等］に関する結晶化学的な考察[198]と、AT&T ベル研究所のカバ等が発表した透明導電性酸化物 $GaInO_3$ に関する酸素欠陥導入と Ga サイトへの Ge ドーピングと In サイトへの Sn ドーピングの効能に関する論文[199]、加えて東工大の川副と細野らのグループによる $MgIn_2O_4$[1]、$CdGa_2O_4$[12]、$ZnGa_2O_4$[13]、$Cd_2Sb_2O_7$[16]など多くの透明導電性物質の一連の研究成果である。これら先人の文献を参考にして、$YbFe_2O_4$ 型の結晶構造（層状構造）を有する 4 種［= $InGaMgO_4$、$InAlMgO_4$、$InGaZnO_4$、$InAlZnO_4$］の多結晶体（セラミックス）にフォーカスして、その光学及び電気的な基礎物性の評価を行い、表 3.5 に示す 2 種の酸化物を透明導電性物質の有力候補とした。

表 3.5　2 つの候補物質：$InGaMgO_4$ と $InGaZnO_4$ の測定された物性値[196]

候補となる酸化物	光学バンドギャップ［eV］	電子移動度［cm^2/Vs］	キャリア密度［cm^{-3}］
$InGaMgO_4$	**4.2**	**～ 2**	**～ 1 x 10^{18}**
$InGaZnO_4$	**3.5**	**～ 20**	**～ 4 x 10^{19}**

折田の論文では透明電極としての利用を想定しているため、移動度に関しては無配向での測定であることから、層状構造を有する $InGaZnO_4$ 結晶の c 軸を配向させることで大きく改善の余地があると述べられている。この際、キャリア密度の 1 桁向上を狙う指針として、材料設計の定石である酸素欠陥の導入と高原子価イオンのドーピングという 2 通りの材料設計導入の重要性が挙げられている一方で、ITO では Sn のドーピングで電子の移動度が逆に下がるという重里と米国ブラウン大学のペインとの共同研究結果[200]にも言及している。単純なドーピング操作では格子歪による電子散乱が懸念されるため、層状構造を有する $InGaZnO_4$ 物質の導電性を向上させるには、$GaZnO_{5/2}$ 層にドーピングを施し、電子の通路となる $InO_{3/2}$ 層には散乱を防ぐ意図からドーピングしない材料設計上の工夫が必要であることを丁寧に議論している。この折田の材料探索への姿勢は、実に正論であり、清廉な材料探索の姿勢が見て取れる。単に $InGaZnO_4$ という物質の潜在能力を頭の中の引き出しに入れる以上に、この論文の第一著者である折田の材料研究者としての質の高さを細野は見抜いたのではないだろうか。筆者はそう考える。

さらに翌 1996 年、HOYA の折田らは物質工学工業技術研究所（AIST の前身の一つ）と共同研究を行い、スパッタリングによる $InGaZnO_4$ 結晶薄膜の電子物性を評価している[201]。この論文の中で、水素（還元）雰囲気中熱処理温度を上昇させることで、キャリア濃度と共に電子移動度が上昇し、600 ℃熱処理により、キャリア濃度は $1\times10^{20}/cm^3$ に達し、電子移動度 μ も 24 cm^2/Vs になることが報じられている。また、電気伝導パスには InO 層が重要との見方も示された。その後この電気伝導機構に関しては、京都大学の計算科学グループとも共同研究が実施されており、バンド構造の CBM は、結晶構造由来の InO_2 層の In の 5s 軌道のオーバーラップによるもので、$GaZnO_2$ 層に関しては、この層にドーパントを入れることで、系全体の高い電気伝導性が期待できると結論された[202]。

細野は、上記した HOYA の折田らの数報の論文から、これまでの ITO では困難であったトランジスタの用途として $InGaZnO_4$ が有力な候補物質になり得ると感じていたと推察される。そして同時に、共同研究をしていた HOYA の折田を新しく始まるプロジェクトに引き入れたいと思ったのではないだろうか。細野の指向するトランジスタへ向けた材料設計においては、キャリア密度はある程度あれば良く、一方で移動度の高い状態が維持されていれば良い。それに加えて In/Ga/Zn の金属元素比の微調整によって、容易に

好適なキャリアドーピングとキヤリア制御が可能になるアモルファス相の材料設計能力の幅の広さを、細野独自の設計構想の中にしっかりと描き切ったのではないだろうか。この3価の In^{3+} と Ga^{3+}、2価の Zn^{2+} の3種の元素イオンはいずれも、候補条件である（n-1）$d^{10}ns^0$（n ≧ 4）を満たしている。この3元素の条件満足状況は偶然かもしれないが、材料探索する上では、非常に魅力的であることは間違いない。

この $InGaZnO_4$ への細野の材料設計の発想は、アモルファスにした上で、キャリアをむしろ抑制方向に調整し、簡単なトランジスタ素子にして半導体特性をチェックしたいと考えていたに相違ない。そうだとすれば、これまでの多元系酸化物の材料科学では考えられてこなかったIn/Ga/Znの金属元素比の微調整によるキャリアドープに関する考え方は、非常に卓越した材料設計構想であったように思われる。

3.5.3 アモルファス a-InGaZnO$_4$ への研究軌道の切り替え

そして、ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」に参画した折田政寛の初期の大きな研究成果が、2000年4月に米国サンフランシスコで開催されたMRS春季シンポジウムでの発表[79]である。この国際会議のセッション「Symposium U–Materials Science of Novel Oxide-Based Electronics」において、ERATO細野プロジェクトの新メンバーとなった折田からの「U5.23 “Properties of a Novel Amorphous Transparent Conductive Oxide, $InGaO_3(ZnO)_m$”」という研究発表が、2004年の *Nature* 誌に直結する重要な起点になったものと筆者は考える。

この発表者の中には、HOYAから同時にERATOに参画した太田裕道も含まれていると同時に、東工大を退官された川副がHOYAのR&Dセンターの所属として記載されており、発表者の構成という点でも大変興味深い。$InGaO_3(ZnO)_m$ において、m ≧ 5でX線回折のピークが生じ結晶性になる一方で、m ≦ 4でX線回折的にはハローを示し、さらに透過電子顕微鏡（TEM）の制限視野回折パターン（SAED）では、m=1のときのみ、拡散リングパターンとなったことから、m=1の組成が最もアモルファス相になり易い物質と判断した。光学透過スペクトルから、m値が4から1に行くにしたがって光学バンドギャップ（Tauc Plotsから求められる数値のため、Tauc Gapと呼ぶときもある）が増加し可視透過波長域が増えること、そして他のm値に比較して相対的に、キャリア密度が低くても移動度がある程度高いことが表3.6の通り示された。アモルファス性の高い物質としては、とても高い移動度が維持されていると考えられる。

一方、電気伝導率の温度依存性からは、殆ど温度に依存しないことから、いずれのm値の薄膜も、縮退半導体的（金属的描像）であると考えられる。この発表では、タイトル通り導電性酸化物としての扱いで、半導体としての記載は無されていない。したがって、このままでは半導体トランジスタにおけるノーマリー・オフは実現しないので、ゆくゆくはもっと数桁キャリア濃度を下げる工夫が必要だと細野は考えたはずである。また翌年ERATOの折田は、同様な内容で電気伝導メカニズムに関する考察で、Znの4s軌道が重要な役割を演じているとする論文を発表した[80]。上記MRSシンポジウムでも伝導機構として、スレーターのイオン半径などの考察から、In^{3+} よりも Zn^{2+} の寄与が大きいとの記載が認められるが、この論文[80]では、Abstractの最後の一節に、「The present system is the first amorphous oxide semiconductor in which Zn 4s orbitals form the extended conduction band」との記載があり、Znの4s軌道が電気伝導に大きな役割を演じるアモルファス酸化物半導体として最初の報告と結論付けている。

後述の5章でも記す内容だが、HOYA時代に、結晶で導電性酸化物を目指していた折田政寛に、「透明電子活性プロジェクト」という広範な物性機能をイメージするタイトルの中で、結晶ではなくアモルファスに、そして物性・機能としては、導電性を追究するのではなく半導体を目指すという大きな軌道修正が行

表3.6　アモルファス $InGaO_3(ZnO)_m$ 薄膜の光学および電気的な特性[79]

薄膜作製時のターゲット組成のm値	Tauc Gap［eV］	平均透過率（%）	キャリア密度［$10^{20}cm^{-3}$］	電子移動度［cm^2/Vs］	電気伝導率［S/cm］
1 [= $InGaZnO_4$]	3.00	81	0.77	20.8	256
2 [= $InGaO_3(ZnO)_2$]	2.95	85	1.37	12.8	281
3 [= $InGaO_3(ZnO)_3$]	2.95	81	0.60	17.7	171
4 [= $InGaO_3(ZnO)_4$]	2.85	79	1.22	20.9	408

われた。この新たな研究構想の説明を受けた折田は、結晶とエピタキシー、それに導電性向上という路線で積み重ねてきた経験が、今後のテーマの中でどう活かせるのか戸惑ったのではないだろうか。一方、新設したERATOプロジェクトの研究構想の説明を行った細野は、主力メンバーの折田と太田に、半導体開発の重要性とその意義を十分に理解してもらうために、丁寧に説明したであろうと推察する。両者にとっても、ERATOプロジェクト開始後間もない時期での大きなハードルであり決断であったに相違ない。

ところで、電気伝導のメカニズムについて、少しだけ触れておきたい。HOYA時代の折田の論文[196),201),202)]では、結晶$InGaZnO_4$の電気伝導の主役はIn^{3+}の$5s^0$軌道と考えられていた訳だが、ERATO参画後の折田のアモルファス$InGaZnO_4$を扱った2つの論文[79),80)]では、Zn^{2+}の$4s^0$軌道と考えられるという記載になっている。結晶は周期的な構造を有しているので、周期的構造ではないアモルファス材料の電気伝導のメカニズムが変わっていても不思議ではない。実験畑以外に経験が無い筆者などは、In^{3+}でもZn^{2+}でも、あるいはGa^{3+}でも、3種の金属カチオンであればどの元素のイオンでも、「細野の作業仮説」の条件を満たしているので、伝導帯下端に寄与している元素イオンの軌道の種類はあまり気にならない。ただ材料科学・固体物理の視点では、電気伝導の主たる担い手を議論することはサイエンティフィックには非常に重要であることは間違いない。

その後2007年に細野グループの野村らは、拡張X線吸収微細構造分光測定［EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy）］と第一原理計算［*ab-initio* Calculations］を用いた伝導帯下端の電子キャリアについて詳細な解析を再度実施して、アモルファスでも短距離空間における構造の秩序性の残存などにより、電気伝導の主役は、結晶と同じIn^{3+}の$5S^0$によるものと報告された[87)]。この電気伝導メカニズムに関する課題は、世界の研究者にも大きなモチベーションを与えたようで、透明導電性酸化物の計算科学を自身の主たる研究領域としている米国ミズーリ工科大学教授のJ. E. Medvedevaらは、2007年頃以降今日まで、透明導電性酸化物、あるいは透明酸化物半導体に関する伝導キャリアに関する継続的な報告が精力的になされている[203)-208)]。詳細は原著論文に委ねたいが、$InGaZnO_4$では、キャリアが導入されるとすぐに縮退状態になり、伝導帯の電子輸送は、$InO_{1.5}$層と$GaZnO_{2.5}$層の両層からの寄与によると想定されるという伝導メカニズムの記載もあり興味深い[204)]。この課題は本質的にアモルファスの構造的な状態にも大きく関係してくるので、継続的な解析研究の発展を期待したい。

3.5.4 アモルファス a-InGaZnO$_4$ のキャリア濃度抑制へ転換

話を戻して、その後アモルファス$InGaZnO_4$が論文に登場してくるのは、全アモルファスpn接合の創製の場面である[62)]。前項で詳細を記しているが、室温で成膜したa-$InGaZnO_4$薄膜（E_g=3.0 eV）の電気伝導率は1.4×10^{-1} S/cm、キャリア密度は4.2×10^{16} cm^{-3}、移動度は21 cm^2/Vsであった。ここで注目すべき箇所は、キャリア密度である。以前の2つの報告[79),80)]では、キャリア密度がいずれも0.77×10^{20} cm^{-3}であり、しかも電気伝導率の温度依存性から縮退化していた。つまり、鳴島による全アモルファスpn接合作製時には、a-$InGaZnO_4$相のキャリア密度を明らかに3桁程大きく下げている。後に細野研究室の神谷利夫より、トランジスタ動作に好適な条件（熱処理ナシの場合の条件）としてキャリア密度は10^{12}～10^{15} cm^{-3}、電気伝導率は10^{-6}～10^{-3} S/cmという解説[209)]がなされているが、当時の細野研究室内では、アモルファス$InGaZnO_4$薄膜の調整条件（成膜中の酸素分圧の制御）は、用途毎にレシピ化された形で進められていたのではないかと想像する。恐らくキャリア密度が10^{16} cm^{-3}レベルであれば、pn接合の素子としては十分であったものと思われる。実際このキャリア密度への抑制制御は、2004年の*Nature*誌[81)]でのアモルファスa-$InGaZnO_4$相の電気伝導率は10^{-5} S/cm以下で、キャリア密度も10^{-14} cm^{-3}以下で調整されており、明らかにオフ電流の低減とオン・オフ比を十分得るためのチャネル層への要求仕様であったと考えられる。逆説的には、a-$InGaZnO_4$という酸化物は、極めて広いダイナミックレンジで、そのキャリア濃度を調整し得る能力を有している逸材だったとも言える。このアモルファスa-$InGaZnO_4$という逸材を発掘したのは、リーダーであった細野は勿論だが、当時のERATOプロジェクトの折田政寛、野村研二、太田裕道、そして神谷利夫ら多くのメンバー達のマテリアル・サイエンスへの熱意に溢れた継続的な努力があったからであろう。

このようにして細野プロジェクトとしては、a-$InGaZnO_4$薄膜のキャリア濃度を調整することで、電気伝導における縮退状態を十分回避できるプロセスを確立し、本来の目的である薄膜トランジスタのチャネル層としての用途へ向けた階段を着実に上っていったと考えられる。ここで、4章、5章で述べる2004年発表の*Nature*誌の内容に至るまでの材料技術の系譜を、筆者の視点

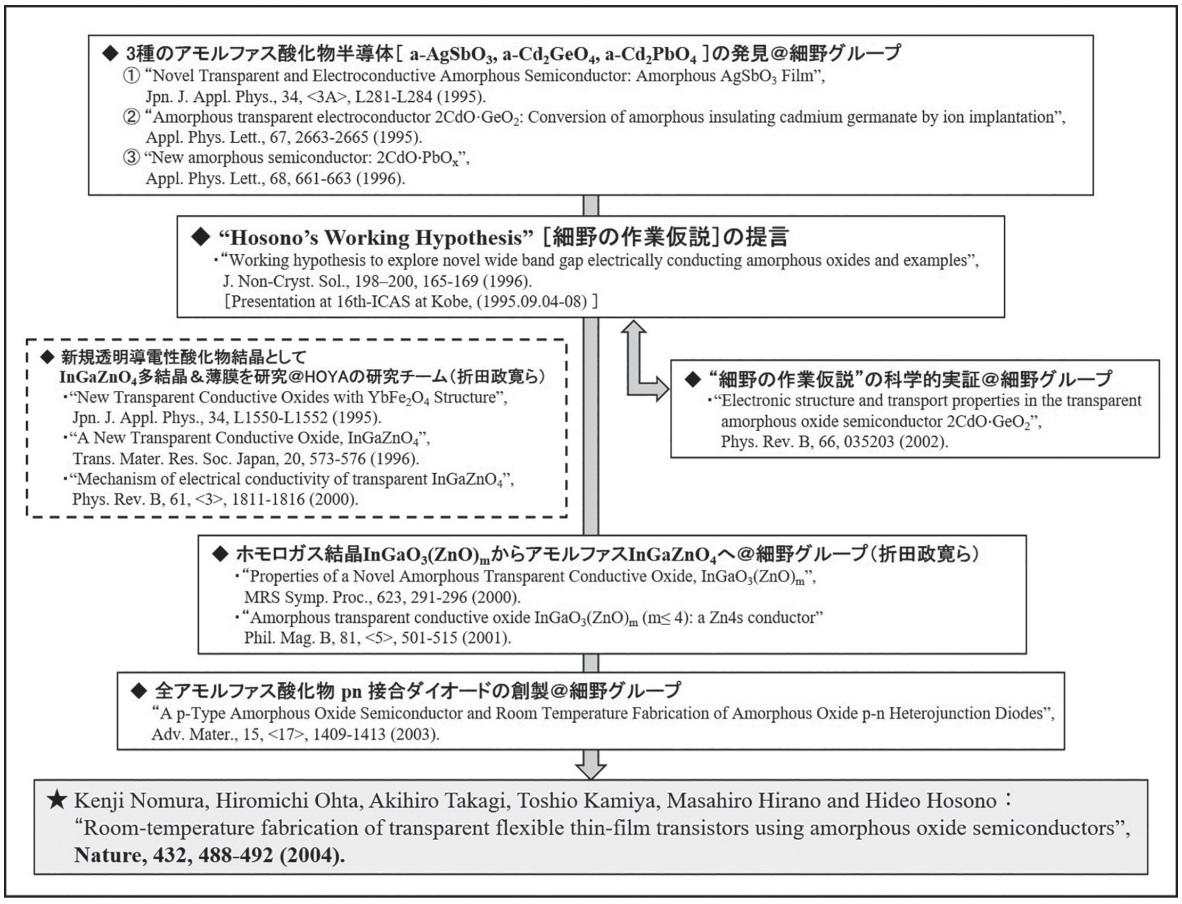


図 3.8　Nature 論文発表へ至る材料技術の系譜：物質～材料～デバイスへの歩み

から論文単位で描くと図 3.8 のように描ける。

この 2004 年の *Nature* 誌における発表内容の詳細やその意義は 5 章に記すが、ある意味で、1995 年のアモルファス半導体国際会議[91]において自らに科してきた宿題をしっかりとやり遂げた形となった訳である。殆ど興味を持ってもらえなかったあのアモルファス半導体国際会議から 10 年ぶりの 2005 年に、ポルトガルのリスボンで開催される第 21 回アモルファス半導体国際会議（21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors [ICANS]）の基調講演の依頼が細野の手元に届いたときには、さぞ嬉しかったに相違ない。その基調講演での細野の第一声が、『This presentation is a kind of revenge.（このプレゼンテーションは一種のリベンジです）』だったとのことである[210), 211)]。いろいろな思いが込められた 10 年間を振り返った第一声であったのだと思われる。この講演の内容は、2006 年発行の *Journal of Non-Crystalline Solids* 誌[110]にて公開されているが、*Nature* 論文では盛り込めていなかった In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO の三角相図の 2 図（結晶とアモルファスの状態相図とホール測定から求めたキャリア蜜度と電子移動度の電子状態相図）に加えて、成膜時の酸素分圧とキャリア濃度の重要な相関関係図、キャリア密度とホール移動度の関係図、さらにホール移動度の温度依存性の図など、アモルファス a-$InGaZnO_4$ に関する多くの物性測定の結果が開示された。In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO の三角相図は 5 章で示すが、その他の 3 つの図をそれぞれ図 3.9（a）（b）（c）に示す。

このアモルファス a-$InGaZnO_4$ 材料系の特徴は、図 3.9（a）でわかるように成膜時の酸素分圧調整で少なくとも 5 桁以上キャリア密度を制御できることに加えて、同図（b）に示したようにキヤリア密度の増加と共に、ホール移動度も増えることであり、この物性評価の詳細は、細野グループの高木ら[82)]によっても報告されている。またこの挙動は、結晶ホモロガス系 $InGaO_3(ZnO)_m$ 酸化物半導体の場合[71)]と類似している。しかし、Sn ドープした ITO 系とは挙動が異なっており、次元性のある層状構造由来の特徴なのかもしれない。さらに図 3.9（c）を見ればわかるように、異なるキャリア密度で温度依存性の活性化エネルギーが異なっているのは、キャリア密度と酸素欠損量とが密接にリンクしており、種々の酸素含有量のアモルファス状態毎に対応する電気伝導のポテンシャル障壁が異なった形で存在していると推測され、キャリア密度を

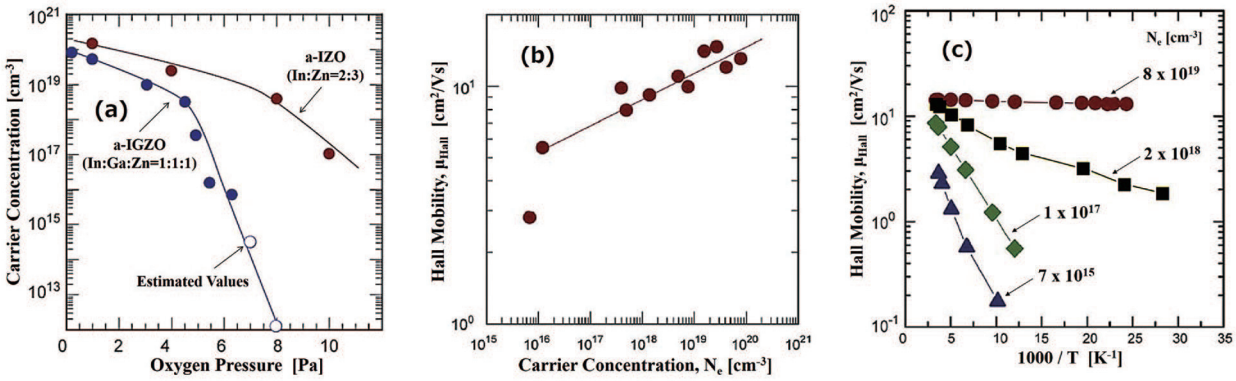


図 3.9　a-InGaZnO$_4$ 薄膜における主要な電子物性

(a) 成膜時の酸素分圧とキャリア密度の相関　　(b) キャリア密度とホール移動度の相関　　(c) 各キャリア密度の a-InGaZnO$_4$ のホール移動度の温度依存性　(この 3 図は、細野教授のご厚意で、文献 (110) の図を参考に改訂して頂いたものを記載)

4×10^{18} cm^{-3} 以上に調整すると、直ちに縮退化するという興味深い材料系である。

ところで本章で紹介した細野グループの機能性酸化物薄膜の殆どは、パルスレーザーデポジション法 (PLD 法) によって作製されたものである。この PLD 装置は、基本的には材料探索する上でのコンビナトリアルテクノロジーの有力ツールとして、当時、東工大教授の鯉沼秀臣と助手の川崎雅司らによって大きく育成・進展した薄膜作製ツールである[212)-214)]。その成膜ツールの最大の成果が、同じ東工大の細野が産んだ「IGZO-TFT」ではないだろうか。つまりこの PLD 装置は、アモルファスシリコンに替わる産業上重要なアモルファス酸化物半導体 a-IGZO を産んだ歴史的見地からも重要な装置とも言える。その PLD 装置の外観写真を図 3.10 に紹介する。特に細野研究室で使用された PLD 装置の中には、基板温度を 1500 ℃という超高温までの制御性や、チャンバー内の酸素分圧も 100 Pa から 5×10^{-6} Pa という広範な範囲での制御が可能な装置もあり、酸化物半導体のアモルファス薄膜からエピタキシャル単結晶化薄膜まで、材料を探索的に創製できる特別な仕様になっているものが多く、いずれの成膜装置も大変魅力ある材料創製ツールである[99)]。

この 3 章は、1990 年代前半から主には 2004 年の *Nature* 誌の発表に至るところまでの透明酸化物半導体材料に関する細野グループの研究開発の様子を、筆者の推理・想像も加味して記載してきた。この章を終えるに際して、1999 年 10 月に ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」が始動したわけだが、その時の当時の

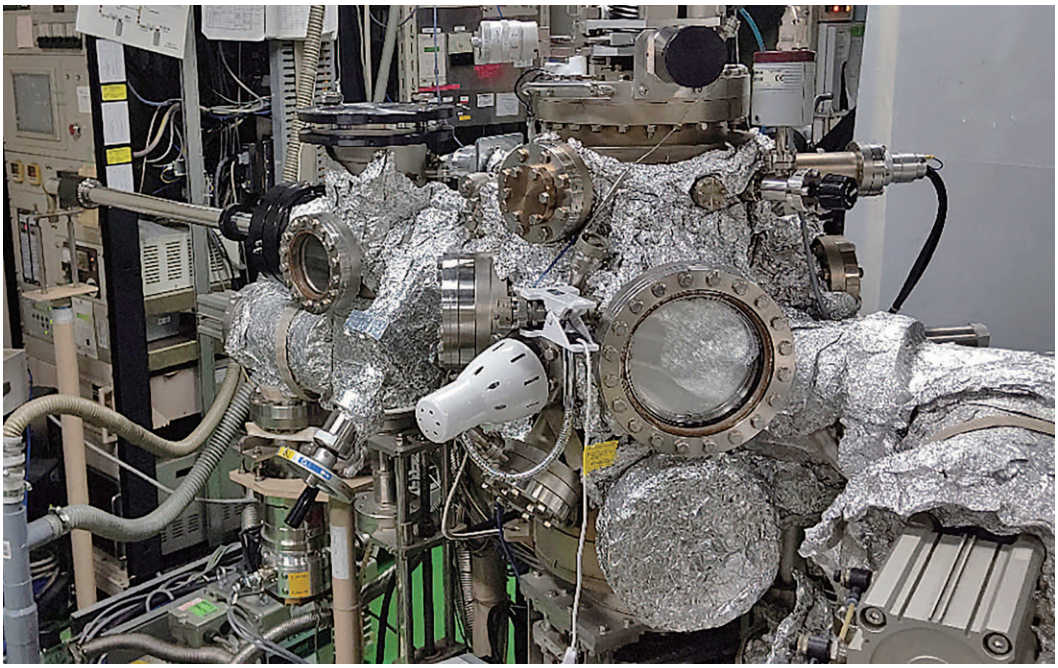


図 3.10　細野研究室で透明アモルファス酸化物半導体材料「a-IGZO」を産んだ PLD 装置

(細野秀雄教授のご厚意による)

様子をお伝えしておきたい。総括責任者に任命された細野の当時の仕事の様子と心情が伝わってくる記載が2014年の精密工学会誌[215]に見ることができる。当時のERATOの研究費は5年間で約15億円の予算が保障される反面、研究場所、チーム編成、研究員の雇用と処遇など全てを決める必要があり、当時はオフキャンパスが原則だったため、東工大ではなく神奈川サイエンスパーク（KSP）に研究拠点を置いてERATOプロジェクトが開始されたことなどが綴られており、プロジェクト発足当時の状況を知る上で大変貴重な資料である[215]。

また1992年以降の新しい酸化物半導体の研究から透明アモルファス酸化物半導体トランジスタまでを俯瞰しつつも、材料技術を詳細に説明した応用物理学会誌の3報の総説[216)-218)]や、ERATOプロジェクトの研究成果内容を的確にまとめた月刊オプトロニクス誌[219]と月刊機能材料誌[220]、アグネ技術センターの月刊固体物理誌[221]、その他多くの論文や総説があるかと思われるが、いずれの資料も材料技術の流れと本質的物性の理解において非常に役立つ資料であることは間違いない。本調査報告では、筆者の浅学ゆえの誤った理解をお伝えしている可能性も少なからずあるかもしれない。正しくご理解頂く上でも、細野秀雄、神谷利夫、野村研二、平野正浩らによる多くの解説論文などの諸文献[222)-236)]を是非参考にして頂けると幸いである。

コラム：いろいろな材料の電気伝導率の比較

ここで、参考の意味で、電気伝導率に関するアモルファスa-$InGaZnO_4$のポジショニングを、他の金属や半導体材料、あるいは絶縁材料と併せて、図3.11に示しておく。

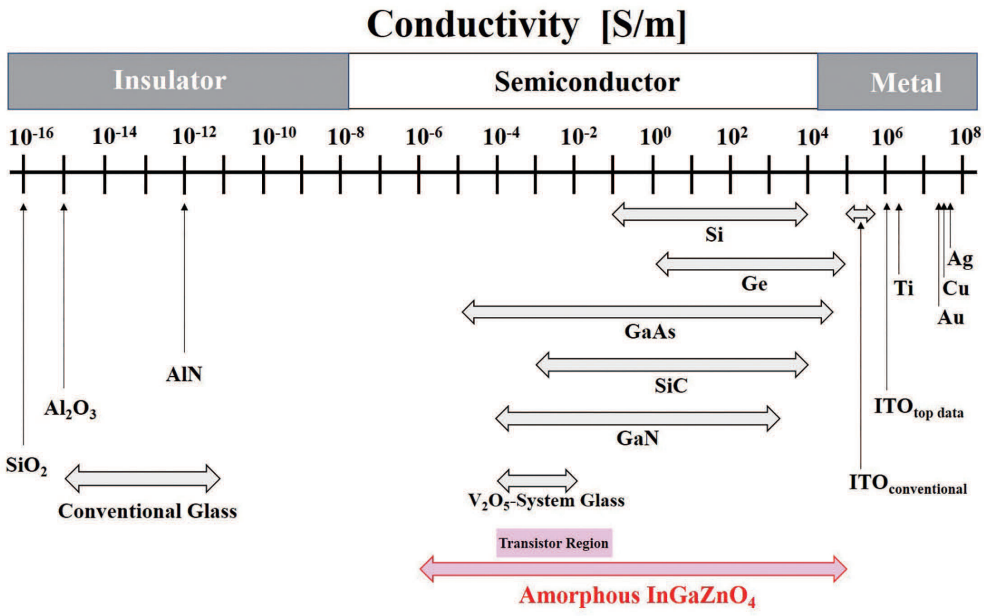


図3.11　いろいろな材料の電気伝導率

特にアモルファスa-$InGaZnO_4$の電気伝導率は、その調整の仕方で、半絶縁性の状態から、金属伝導に近い縮退半導体状態まで広範な領域で変化させることが出来る非常に珍しい酸化物半導体材料であることがわかる。神谷によれば、成膜した時の電気伝導度が10^{-4}～10^{1} S/mとなる成膜条件で作製すれば、熱処理ナシでもTFT特性の良いトランジスタが得られるとのことである。筆者個人の直観であるが、半絶縁性から縮退半導体（金属的）までの広い範囲で調整できることが、アモルファスIGZO-TFTが、非常に低いオフ電流特性を有している一方で、高い電子移動度も兼ね備えていることと大きく関係しているような印象を持つ。

なお、図3.11の材料のうち注目する材料などは、以下の文献や出典データを参考に記載したことを付しておく。参考とした文献では、電気伝導率の単位が慣例で［S/cm］で記載されていることが多いが、本図ではSI単位系の［S/m］で記載した。

- Si、Ge、GaAs、SiC、GaN、AlN：
  半導体単結晶ウエハーの販売会社のHPの仕様書から、ノンドープの半絶縁性ウエハーからドーピングした半導体ウエハーまでの電気伝導率を参考とした。
- V_2O_5-System Glass：本文の文献（143）のデータを参考とした。

• $ITO_{top\ data}$：本文の文献（47）のデータを参考とした。
• $ITO_{conventional}$：　文献［高井治:「透明導電膜概論」, 表面技術、43, <2>, 74-81（1992）.］の記載を参考とした。
• Amorphous $InGaZnO_4$：
本文の文献（209）、（83）、及び文献［Tzu-Chi Chou et al., “Effect of Oxygen Amount on Electrical and Transparency Characteristics of Amorphous IGZO Thin Film Fabricated by Sputtering”, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 38, <4>, 593-596（2013）.］のデータをを参考とした。

参考文献

◆ $MgIn_2O_4$

1） N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto and H. Kawazoe：“New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity, $MgIn_2O_4$”, Appl. Phys. Lett., 61, 1954-1955（1992）.

2） Hiroshi Un’no, Naoko Hikuma, Takahisa Omata, Naoyuki Ueda, Takuya Hashimoto and Hiroshi Kawazoe：“Preparation of $MgIn_2O_{4-x}$ Thin Films on Glass Substrate by RF Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1260-L1262（1993）.

3） H. Kawazoe and N. Ueda, H. Un’no, T. Omata, H. Hosono and H. Tanoue：“Generation of electron carriers in insulating thin film of $MgIn_2O_4$ spinel by Li^+ implantation”, J. Appl. Phys., 76, 7935-7941（1994）.

4） H. Hosono, H. Un'no, N. Ueda, H. Kawazoe, N. Matsunami and H. Tanoue：“Conversion of insulating thin films of $MgIn_2O_4$ into transparent conductors by ion implantation”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 106, <1–4>, 517-521（1995）.

5） Hideo Hosono, Naoyuki Ueda, Hiroshi Kawazoe, Noriaki Matsunami：“Optical and electrical properties of proton-implanted amorphous SiO_2, GeO_2-SiO_2, MgO-P_2O_5 and nanocrystalline $MgIn_2O_4$: novel materials by proton implantation”, J. Non-Cryst. Sol., 182, 109-118（1995）.

6） N. Ueda, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe：“Noble Transparent Semiconductor: $MgIn_2O_4$”, Solid State Phenomena, 51-52, 317-322（1996）.

7） Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe and Hisao Tanoue：“High Efficiency-Carrier-Generation in Li+ -Implanted $MgIn_2O_4$ Thin Films”, J. Ceram. Soc. Japan, 105, <3>, 275-277（1997）.

8） Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe：“Enhancement of carrier generation in $MgIn_2O_4$ thin film prepared by pulsed laser deposition technique”, Mater. Sci. Eng.: B, 54, <1–2>, 51-54（1998）.

9） R. Noshiro, K. Ueda, H. Hosono and H. Kawazoe：“Fabrication of $MgIn_2O_4$ Thin Films With Low Resistivity on MgO（100）Surface by PLD Method”, MRS Symp. Proc., 623, 297-302（2000）.

10） M. Miyakawa, R. Noshiro, T. Ogawa, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono：“Carrier doping into $MgIn_2O_4$ epitaxial thin films by proton implantation”, J. Appl. Phys., 91, 2112-2117（2002）.

11） M. Miyakawa, H. Un'no, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono and N. Matsunami：“Carrier generation in polycrystalline $MgIn_2O_4$ thin films by proton implantation”, Phil. Mag. B, 82, <10>, 1155-1162（2002）.

◆ $CdGa_2O_4$

12） Takahisa Omata, Naoyuki Ueda, Naoko Hikuma, Kazushige Ueda, Hiroshi Mizoguchi, Takuya Hashimoto and Hiroshi Kawazoe：“New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity $CdGa_2O_4$ spinel”, Appl. Phys. Lett. 62, 499-500（1993）.

◆ $ZnGa_2O_4$

13） Takahisa Omata, Naoyuki Ueda, and Kazushige Ueda and Hiroshi Kawazoe：“New ultraviolet - transport electroconductive oxide, $ZnGa_2O_4$ spinel”, Appl. Phys. Lett. 64, 1077-1078（1994）.

◆ $CdSb_2O_6$, $Cd_2Sb_2O_7$

14） Kazuhiko Yanagawa, Yoshimichi Ohki, Naoyuki Ueda, Takahisa Omata, Takuya Hashimoto and Hiroshi Kawazoe：“New oxide phase $Cd_{1-x}Y_xSb_2O_6$ with a wide band gap and high electrical conductivity”, Appl. Phys. Lett. 63, 3335-3337（1993）.

15） Kazuhiko Yanagawa, Yoshimichi Ohki, Takahisa Omata, Hideo Hosono, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe：“Preparation of $Cd_{1-x}Y_xSb_2O_6$ thin film on glass substrate by radio frequency sputtering”, Appl. Phys. Lett., 65, 406-408（1994）.

16） Kazuhiko Yanagawa, Yoshimichi Ohki, Takahisa Omata, Hideo Hosono, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe：“New Oxide Phase $Cd_{2(1-x)}\ Y_{2x}Sb_2O_7$ Pyrochlore with a Wide Band Gap and High Electrical Conductivity”, Jpn. J. Appl. Phys., 33, L238-L240（1994）.

◆ a-Cd_2GeO_4

17） Hideo Hosono, Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda, Hiroshi Kawazoe, Ken-ichi Shimidzu：“Amorphous transparent electroconductor 2CdO·GeO_2: Conversion of amorphous insulating cadmium germanate by ion implantation”, Appl. Phys. Lett., 67, 2663-2665（1995）.

18） Naoto Kikuchi, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe, Kaiji Oyoshi and Shunichi Hishita：“Transparent, Conducting, Amorphous Oxides: Effect of Chemical Composition on Electrical and Optical Properties of Cadmium Germanates”, J. Am. Ceram. Soc., 80, <1>, 22-26（1997）.

19） S. Narushima, H. Hosono, J. Jisun, T. Yoko and K. Shimakawa：“Electronic Transport and Optical Properties of Proton-implanted Amorphous 2CdO.GeO_2 Films”, J. Non-Cryst. Sol., 274, 313-318（2000）.

20） Satoru Narushima, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Electronic structure and transport properties in the transparent amorphous oxide Semiconductor 2CdO·GeO_2”, Phys. Rev. B 66, 035203（2002）.

◆ a-$AgSbO_3$

21） Masahiro Yasukawa, Hideo Hosono, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe：“Preparation of Electroconductive and Transparent Thin Films of $AgSbO_3$”, J. Ceram. Soc. Japan, 103, <5>, 455-459（1995）.

22） Masahiro Yasukawa, Hideo Hosono, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe：“Novel Transparent and Electroconductive Amorphous Semiconductor: Amorphous $AgSbO_3$ Film”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, <3A>, L281-L284（1995）.

23） M. Yasukawa, H. Hosono, N. Ueda and H. Kawazoe：“Photoemission studies on valence band structure of $AgSbO_3$”, Solid State Commun., 95, <6>, 399-403（1995）.

◆ a-Cd_2PbO_4

24） Hideo Hosono, Yasuhisa Yamashita, Naoyuki Ueda and

Hiroshi Kawazoe：“New amorphous semiconductor: $2CdO{\cdot}PbO_x$”, Appl. Phys. Lett., 68, 661-663（1996）.

◆ $CuAlO_2$

25）Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi, and Hideo Hosono：“P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$”, Nature, 389, 939–942（1997）.

26）Hiroshi Yanagi, Shin-ichiro Inoue, Kazushige Ueda, Hiroshi Kawazoe, Hideo Hosono and Noriaki Hamada：“Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Transparent p-Type Conducting $CuAlO_2$”, J. Appl. Phys., 88, 4159-4163（2000）.

◆ $SrCu_2O_2$

27）Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe：“$SrCu_2O_2$: A p-type conductive oxide with wide band gap”, Appl. Phys. Lett., 73, 220-222（1998）.

28）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Iwao Yagi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono：“Electronic structure and optical properties of $SrCu_2O_2$”, J. Appl. Phys., 91, 3074-3078（2002）.

◆ $AgInO_2$

29）Takuya Otabe, Kazushige Ueda, Atsushi Kudoh, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe：“n-type electrical conduction in transparent thin films of delafossite-type $AgInO_2$”,Appl. Phys. Lett., 72, 1036-1038（1998）.

30）Shuntaro Ibuki, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hiroshi Kawazoe and Hideo Hosono：“Preparation of n-type conductive transparent thin films of $AgInO_2$:Sn with delafossite-type structure by pulsed laser deposition”, J. Appl. Phys., 88, 3067-3069（2000）.

◆ β-Ga_2O_3

31）Naoyuki Ueda, Hideo Hosono, Ryuta Waseda and Hiroshi Kawazoe：“Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga_2O_3 single crystals”, Appl. Phys. Lett., 70, 3561-3563（1997）.

32）Naoyuki Ueda, Hideo Hosono, Ryuta Waseda and Hiroshi Kawazoe：“Anisotropy of electrical and optical properties in β-Ga_2O_3 single crystals”, Appl. Phys. Lett., 71, 933-935（1997）.

33）Masahiro Orita, Hiromichi Ohta and Masahiro Hirano：“Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga_2O_3 thin films”, Appl. Phys. Lett., 77, 4166-4168（2000）.

34）Masahiro Orita, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Deep-UV Transparent Conductive β-Ga_2O_3 Film”, MRS Symp. Proc., 666, F2.9.1-F2.9.6（2000）.

35）Masahiro Orita, Hidenori Hiramatsu, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β-Ga_2O_3 thin film at low deposition temperatures”, Thin Solid Films, 411, <1>, 134-139（2002）.

◆ $CuInO_2$

36）Hiroshi Yanagi, Tomomi Hase, Shuntaro Ibuki, Kazushige Ueda and Hideo Hosono：“Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor $CuInO_2$ with delafossite structure”, Appl. Phys. Lett. 78, 1583-1585（2001）.

37）Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono：“Fabrication of oxide transparent p-n homojunction using bipolar $CuInO_2$ semiconducting oxide with delafossite structure”, Solid State Commun. 121, <1>, 15-17（2001）.

38）Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Bipolar Electrical Conductive Transparent Oxide, $CuInO_2$”, MRS Symp. Proc., 666, F3.14.1-F3.14.6（2001）.

◆ $CuGaO_2$

39）K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe and H. Hosono：“Epitaxial growth of transparent p-type conducting $CuGaO_2$ thin films on sapphire（001）substrates by pulsed laser deposition”, J. Appl. Phys., 89, 1790-1793（2001）.

◆ $ZnRh_2O_4$

40）Hiroshi Mizoguchi, Masahiro Hirano, Satoru Fujitsu, Tomonari Takeuchi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono：“$ZnRh_2O_4$: A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh^{3+} in a $4d^6$ configuration”, Appl. Phys. Lett., 80, 1207-1209（2002）.

41）Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Ken-ichi Shimizu, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“X-ray Amorphous P-type Conductive Oxide; $ZnRh_2O_4$”, MRS Symp. Proc., 747, V2.2.1-V2.2.6（2002）.

42）T. Kamiya, S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono：“Electrical Properties and Structure of p-Type Amorphous Oxide Semiconductor $xZnO{\cdot}Rh_2O_3$”, Adv. Func. Mater., 15, <6>, 968-974（2005）.

◆ Li-doped NiO

43）T. Kamiya, H. Ohta, M. Kamiya, K. Nomura, K. Ueda, M. Hirano and H. Hosono：“Li-Doped NiO Epitaxial Thin Film with Atomically Flat Surface”, J. Mater. Res., 19, 913–920（2004）.

◆ ZnO

44）Fumiyasu Oba, Hiromichi Ohta, Yukio Sato, Hideo Hosono, Takahisa Yamamoto and Yuichi Ikuhara：“Atomic structure of [0001]-tilt grain boundaries in ZnO: A high- resolution TEM study of fiber-textured thin films”, Phys. Rev. B, 70, 125415（2004）.

◆ Epitaxial-In_2O_3, ZnO, ITO Films on YSZ

45）M. Orita, H. Ohta, H. Tanji, H. Hosono, H. Kawazoe：“Heteroepitaxial Growth of In_2O_3 on YSZ（100）Single Crystal Surface”, MRS Symp. Proc., 558, 399-402（1999）.

46）Hiromichi Ohta, Hiroaki Tanji, Masahiro Orita, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe：“Heteroepitaxial Growth of Zinc Oxide Single Crystal Thin Films on（111）Plane YSZ by Pulsed Laser Deposition”, MRS Symp. Proc., 570, 309–313（1999）.

47）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Hiroaki Tanji, Hiroshi Kawazoe and Hideo Hosono：“Highly electrically conductive indium–tin–oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia（100）by pulsed-laser deposition”, Appl. Phys. Lett., 76, 2740-2742（2000）.

48）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe and Hiroaki Tanji：“Low Electrically Resistive Transparent Indium-Tin-Oxide Epitaxial Film on（001）Surface of YSZ by Pulsed Laser Deposition”, MRS Symp. Proc., 623, 253-258（2000）.

49）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Transparent Conducting Indium-Tin-Oxide Thin Film with Extremely Flatted Surface”, MRS Symp. Proc., 666, F3.15.1-F3.15.6（2001）.

50）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Kazushige Ueda and Hideo Hosono：“Epitaxial Growth of Transparent Conductive Oxides”, Int. J. Modern Physics B, 16, <1-2>, 173-180（2002）.

51）Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yittria-stabilized zirconia”, J. Appl. Phys., 91, 3547-3550（2002）.

52）H. Ohta, T. Kambayashi, M. Hirano, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe and H. Hosono：“Application of a Transparent

Conductive Substrate with an Atomically Flat and Stepped Surface to Lateral Growth of an Organic Molecule: Vanadyl Phthalocyanine", Adv. Mater., 15, <15>, 1258-1262 (2003).

◆ All Oxide p-n Heterojunction

53) Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe and Yoshihiko Yano: "Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors", Appl. Phys. Lett., 75, 2851-2853 (1999).

54) Hiromichi Ohta, Ken-ichi Kawamura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Nobuhiko Sarukura and Hideo Hosono: "Current injection emission from a transparent p–n junction composed of p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO", Appl. Phys. Lett. 77, 475-477 (2000).

55) Hiromichi Ohta, Ken-Ichi Kawamura, Masahiro Orita, Nobuhiko Sarukura, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Room Temperature Operation of UV-LED Composed of TCO Hetero p-n Junction, p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO", MRS Symp. Proc., 623, 283-288 (2000).

56) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: "UV-emitting diode composed of transparent oxide semiconductors: p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO", Electronics Letters, 36, <11>, 984-985 (2000).

57) Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-$SrCu_2O_2$ and n-ZnO", J. Appl. Phys., 89, 5720-5725 (2001).

58) Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Fabrication and Current Injection UV-light Emission from a Transparent p-n Heterojunction composed of p-$SrCu_2O_2$ and n-ZnO", Key Engineering Materials, 214-215, 75-80 (2002).

59) H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita and M. Hirano: "Near-UV emitting diodes based on a transparent p–n junction composed of heteroepitaxially grown p-$SrCu_2O_2$ and n-ZnO", J. Crystal Growth, 237–239, <1>, 496-502 (2002).

60) Hiromichi Ohta, Hiroshi Mizoguchi, Masahiro Hirano, Satoru Narushima, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: "Fabrication and characterization of heteroepitaxial p-n junction diode composed of wide-gap oxide semiconductors, p-$ZnRh_2O_4$/n-ZnO", Appl. Phys. Lett., 82, 823-825 (2003).

61) Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Ken Nakahara, Hideaki Maruta, Tetsuhiro Tanabe, Masao Kamiya, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: "Fabrication and photoresponse of a pn- heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO", Appl. Phys. Lett., 83, 1029-1031 (2003).

62) Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Ken-ichi Simizu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: "A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p-n Heterojunction Diodes", Adv. Mater., 15, <17>, 1409-1413 (2003).

63) Hiromichi Ohta, Masao Kamiya, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO", Thin Solid Films, 445, <2>, 317-321 (2003).

64) Hidenori Hiramatsu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Excitonic blue luminescence from p-LaCuOSe / n-$InGaZn_5O_8$ light-emitting diode at room Temperature", Appl. Phys. Lett., 87, 211107 (2005).

65) Yukiaki Ishida, Atsushi Fujimori, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Potential profiling of the nanometer-scale charge-depletion layer in n-ZnO/p-NiO junction Using photoemission spectroscopy", Appl. Phys. Lett., 89, 153502 (2006).

◆ Homologous-$InGaO_3(ZnO)_m$

66) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Novel film growth technique of single crystalline $In_2O_3(ZnO)_m$ (m=integer) homologous compound", Thin Solid Films, 411, <1>, 147-151 (2002).

67) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: "Fabrication of MISFET exhibiting normally-off characteristics using a single-crystalline $InGaO_3(ZnO)_5$ thin film", MRS Symp. Proc., 747, V2.6.1-V2.6.6 (2003).

68) Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Kazushige Ueda, Toshiyuki Suzuki, Yuichi Ikuhara and Hideo Hosono: "Single-crystalline films of the homologous series $InGaO_3(ZnO)_m$ grown by reactive solid-phase epitaxy", Adv. Fun. Mater., 13 <2> 139-144 (2003).

69) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Thin film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor", Science 300, 1269–1272 (2003).

70) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Electron transport in $InGaO_3(ZnO)_m$ (m=integer) studied using single-crystalline thin films and transparent MISFETs", Thin Solid Films, 445, <2>, 322-326 (2003).

71) Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline $InGaO_3(ZnO)_5$ films", Appl. Phys. Lett., 85, 1993-1995 (2004).

72) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Carrier transport of extended and localized states in $InGaO_3(ZnO)_5$", MRS Symp. Proc., 811, E2.9.1-E2.9.6 (2004).

73) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Orita, M. Hirano, T. Suzuki, C. Honjyo, Y. Ikuhara, and H. Hosono: "Growth mechanism for single-crystalline thin film of $InGaO_3(ZnO)_5$ by reactive solid-phase epitaxy", J. Appl. Phys. 95, 5532–5539 (2004).

74) Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Toshiyuki Suzuki, Kazushige Uea, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Yuichi Ikuhara and Hideo Hosono: "High-Quality Epitaxial Film Growth of Transparent Oxide Semiconductors", J. Ceram. Soc. Japan, Suppl.112-1, PacRim5 Special Issue, 112, <5>, S602-S609 (2004).

75) Yujiro Takeda, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Growth of epitaxial ZnO thin films on lattice-matched buffer layer: Application of $InGaO_3(ZnO)_6$ single-crystalline thin film", Thin Solid Films, 486, <1–2>, 28-32 (2005).

76) Hiromichi Ohta: "Reactive Solid-Phase Epitaxy: A Powerful Method for Epitaxial Film Growth of Complex Layered Oxides", J. Ceram. Soc. Japan, 114, <2>, 147-154 (2006).

77) Toshio Kamiya, Yujiro Takeda, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Hiroshi Yanagi, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "Self-Adjusted, Three-Dimensional Lattice-Matched Buffer Layer for Growing ZnO Epitaxial Film: Homologous Series Layered Oxide, $InGaO_3(ZnO)_5$",

Crystal Growth & Design, 6, <11>, 2451–2456 (2006).
78) Youichi Ogo, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Hiromichi Ohta, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Growth and structure of heteroepitaxial thin films of homologous compounds $RAO_3(MO)_m$ by reactive solid-phase epitaxy: Applicability to a variety of materials and epitaxial template layers" , Thin Solid Films, 496, <1>, 64-69 (2006).

◆ a-$InGaZnO_4$ (a-IGZO)

79) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Morita, H. Tanji and H. Kawazoe: "Properties of a Novel Amorphous Transparent Conductive Oxide, $InGaO_3(ZnO)_m$" , MRS Symp. Proc., 623, 291-296 (2000).
80) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, S. Narushima and H. Hosono : "Amorphous transparent conductive oxide $InGaO_3(ZnO)_m$ ($m \leq 4$) : a Zn4s conductor" Phil. Mag. B, 81, <5>, 501-515 (2001).
81) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors" , Nature, 432, 488-492 (2004).
82) Akihiro Takagi, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-$InGaZnO_4$" , Thin Solid Films, 486, <1-2>, 38-41 (2005).
83) Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Katsumi Abe, Toshiaki Aiba, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono : "High-mobility thin-film transistor with amorphous $InGaZnO_4$ channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering" , Appl. Phys. Lett., 89, 112123 (2006).
84) Tatsuya Iwasaki, Naho Itagaki, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono : "Combinatorial Study on In-Ga-Zn-O Semiconductor Films as Active-channel Layers for Thin-film Transistor" , MRS Symp. Proc., 928, GG10-04 (2006).
85) Kenji Nomura, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors" , Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303-4308 (2006).
86) Masato Ofuji, Katsumi Abe, Nobuyuki Kaji, Ryo Hayashi, Masafumi Sano, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono : "Integrated Circuits Based on Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide-Channel Thin-Film Transistors" , ECS Trans., 3, <8>, 293-300 (2006).
87) Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Tomoya Uruga, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Local coordination structure and electronic structure of the large electron mobility amorphous oxide semiconductor In-Ga-Zn-O: Experiment and ab initio calculations" , Phys. Rev. B, 75, 035212 (2007).
88) Tatsuya Iwasaki, Naho Itagaki, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono : "Combinatorial approach to thin-film transistors using multicomponent semiconductor channels: An application to amorphous oxide semiconductors in In-Ga–Zn–O system" , Appl. Phys. Lett., 90, 242114 (2007).
89) Ryo Hayashi, Masato Ofuji, Nobuyuki Kaji, Kenji Takahashi, Katsumi Abe, Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Circuits using uniform TFTs based on amorphous In-Ga-Zn-O" , J. Soc. Info. Display, 15, <11>, 915-921 (2007).
90) Hideo Hosono : "Transparent Amorphous Oxide Semiconductors for High Performance TFT" , SID Symp. Dig. Tech. Papers, 38, 1830-1833 (2007).

◆ Proposal & Review on In-Ga-Zn-O System Oxide Semiconductors

91) Hideo Hosono, Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe : "Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples" , J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169 (1996). [Presentation at 16th-ICAS at Kobe, (1995.09.04-08)]
92) Hideo Hosono, Masahiro Yasukawa and Hiroshi Kawazoe : "Novel Oxide Amorphous Semiconductors: transparent conducting amorphous oxides" , J. Non-Cryst. Sol., 203, 334-344 (1996).
93) K. Shimakawa, H. Hosono, N. Kikuchi and H. Kawazoe : "Free carrier absorption in highly conducting amorphous oxides" , J. Non-Cryst. Sol., 227–230, 513–516 (1998).
94) K. Shimakawa, S. Narushima, H. Hosono and H. Kawazoe: "Electronic transport in degenerate amorphous oxide semiconductors", Phil. Mag. Lett., 79, <9>, 755-761 (1999).
95) Hiroshi Kawazoe and Kazushige Ueda : "Transparent Conducting Oxides Based on the Spinel Structure" , J. Am. Ceram. Soc., 82, <12>, 3330-3336 (1999).
96) Hiroshi Kawazoe, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono : "Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions" , MRS Bulletin, 25, 28–36 (2000).
97) Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Shuntaro Ibuki, Tomomi Hase, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe : "Transparent p- and n-Type Conductive Oxides With Delafossite Structure" , MRS Symp. Proc., 623, 235-243 (2000).
98) Hiroshi Yanagi, Hiroshi Kawazoe, Atsushi Kudo, Masahiro Yasukawa and Hideo Hosono : "Chemical Design and Thin Film Preparation of p-Type Conductive Transparent Oxides" , J. Electroceramics, 4, 407–414 (2000).
99) M. Orita, H. Ohta, H. Hiramatsu, M. Hirano, S. Den, M. Sasaki, T. Katagiri, H. Mimura and H. Hosono : "Pulsed laser deposition system for producing oxide thin films at high temperature" , Rev. Sci. Instrum., 72, 3340-3343 (2001).
100) H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, K. Ueda and M. Hirano : "Frontier of transparent conductive oxide thin films" , Vacuum, 66, <3–4>, 419-425 (2002).
101) Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Frontier of transparent oxide semiconductors" , Solid-State Electronics, 47, <12>, 2261-2267 (2003).
102) Hideo Hosono : "Electrical and Photonic Functions in Transparent Oxide Semiconductors: Utilization of Built-in Nanostructure" , MRS Symp. Proc., 796, V1.1.1-V1.1.12 (2003).
103) David Ginley, B. Roy, Aiko Ode, C. Warmsingh, Y. Yoshida, Philip Parilla, Charles Teplin, Tanya Kaydanova, Alex Miedaner, Calvin Curtis, Alex Martinson, Tim Coutts, Dennis Readey, Hideo Hosono and John Perkins : "Non-vacuum and PLD growth of next generation TCO materials" , Thin Solid Films, 445, 193-198 (2003).
104) Hiromichi Ohta and Hideo Hosono : "Transparent oxide optoelectronics" , Materials Today, 7, <6>, 42-51 (2004).
105) Hideo Hosono : "Built-in Nanostructures in Transparent Oxides for Novel Photonic and Electronic Functions Materials" , Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1, <2>, 106-118 (2004).
106) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "All oxide

transparent MISFET using high-k dielectrics gates”, Microelectron. Eng. 72, 294–298（2004）.
107）Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Hidenor iHiramatsu, Katsuro Hayashi, Kenji Nomura, Satoru Matsuishi, Kazushige Ueda, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Natural nanostructures in ionic semiconductors”, Microelectronic Engineering, 73–74, 620-626（2004）.
108）Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Electronic Structures and Device Applications of Transparent Oxide Semiconductors: What Is the Real Merit of Oxide Semiconductors?”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2, <4>, 285–294（2005）.
109）Hideo Hosono, Toshio Kamiya and Masahiro Hirano：“Function Cultivation of Transparent Oxides Utilizing Built-In Nanostructure”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, <1>, 1-24（2006）.
110）Hideo Hosono：“Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application”, J. Non-Cryst. Sol., 352, 851-858（2006）.
111）Toshio Kamiya, Hidenori Hiramatsu, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Device applications of transparent oxide semiconductors: Excitonic blue LED and transparent flexible TFT”, J. Electroceramics, 17, 267–275（2006）.
112）Hideo Hosono：“Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application”, Thin Solid Films, 515, <15>, 6000-6014（2007）.
113）Elvira Fortunato, David Ginley, Hideo Hosono and David C. Paine：“Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics”, MRS Bulletin, 32, 242-247（2007）.
114）細野秀雄教授の経歴は以下の文献あるいは URL 情報から知ることが出来る。
- 「第 11 回応用物理学会業績賞（研究業績） 件名：新機能酸化物の創製に関する先駆的研究 受賞者： 細野秀雄」, 応用物理、80, <2>, 141-142（2011）.
- 細野秀雄氏（東京工業大学）、神谷利夫氏（東京工業大学）、川副博司氏（東京工業大学）：2015 年度（第 2 回）日本セラミックス大賞：「無機電子機能材料の創出と応用に関する研究」, セラミックス、51, <7>, 423（2016）.
- 第 105 回日本学士院受賞者略歴 恩賜賞・日本学士院賞受賞者 細野秀雄 https://www.japan-acad.go.jp/pdf/youshi/105/hosono.pdf（2022.08.12 閲覧）
- 2016 Japan Prize 受賞者：細野秀雄 博士 授賞対象分野：物質、材料、生産 授賞業績： ナノ構造を活用した画期的な無機電子機能物質・材料の創製 https://www.japanprize.jp/prize_prof_2016_hosono.html （2022.08.12 閲覧）
- ウィキペディア（Wikipedia）： https://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%B4%B0%E9%87%8E%E7%A7%80%E9%9B%84（2022.08.12 閲覧）

115）細野秀雄：「目から鱗の物質・材料研究を目指して」、無機材会会誌（2019 年 5 月号）東京工業大学無機材会 編集・発行 ※ 2019 年 3 月 20 日に開催された細野秀雄教授の最終講義の抜粋版と思われる。 https://www.mukizai.com/pdf/kaishi201905.pdf（2022.08.12 閲覧）
116）川副博司：「材料の透明性とは」, まてりあ , 39, <2>, 114-118（2000）.
117）川副博司：「異端もまたよし 1. そうか電子の力学なのか！」, NEW GLASS 31, <118>, 55-57（2016）.
118）川副博司：「異端もまたよし 2. 周期表は化学のエッセンスだ！」, NEW GLASS 31, <119>, 66-68（2016）.
119）川副博司：「異端もまたよし 3. シリカ系ガラス中の不完全構造」, NEW GLASS 32, <120>, 49-52（2017）.
120）川副博司：「異端もまたよし 4. アモルファスカルコゲナイドの欠陥と伝導性制御」, NEW GLASS 32, <121>, 47-51（2017）.
121）川副博司：「異端もまたよし 5. 伝導性絶縁体」, NEW GLASS 32, <122>, 63-66（2017）.
122）Hideo Hosono, Yoshihiro Abe, Hiroshi Kawazoe and Takafumi Kanazawa: “ESR Lineshape of Cu^{2+} and γ -Induced Cd^{+} in Soda Borate Glasses-Fluctuation of ESR Parameters and Structural Distribution in Glass- “, Yogyo-Kyokai-Shi, 92, <6>, 350-359（1984）.
123）H. Kawazoe, H. Yanagita, Y. Watanabe, and M. Yamane：“Imperfections in amorphous chalcogenides. I. Electrically neutral defects in liquid sulfur and arsenic sulfides”, Phys. Rev. B, 38, 5661（1988）.
124）Yuichi Watanabe, Hiroshi Kawazoe, and Masayuki Yamane：“Imperfections in amorphous chalcogenides. II. Detection and structure determination of neutral defects in As-S, Ge-S, and Ge-As-S glasses”, Phys. Rev. B, 38, 5668（1988）.
125）Yuichi Watanabe, Hiroshi Kawazoe, and Masayuki Yamane：“Imperfections in amorphous chalcogenides. III. Interacting-lone-pair model for localized gap states based on a tight- binding energy-band calculation for As_2S_3”, Phys. Rev. B 38, 5677（1988）.
126）清水立生：「アモルファス半導体研究の 30 年とこれからの課題」, 応用物理、68, <10>, 1111-1121（1999）.
127）Hideo Hosono, Hiroo Maeda Yoshikazu Kameshima and Hiroshi Kawazoe：“Novel n-type conducting amorphous chalcogenide $CdS{\cdot}In_2S_x$: an extension of working hypothesis for conducting amorphous oxides”, J. Non-Cryst. Sol., 227-230, 804-809（1998）.
128）科学研究費助成事業データベース（KAKEN）： 研究課題 / 領域番号：06453080「広バンドギャップ無機結晶の伝導性制御」 https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-06453080/ （2022.08.13 閲覧）
129）科学研究費助成事業データベース（KAKEN）： 研究課題 / 領域番号: 06555206「新しい高導電性透明薄膜の作製技術」 https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-06555206/ （2022.08.13 閲覧）
130）科学研究費助成事業データベース（KAKEN）： 研究課題 / 領域番号：07555668「電子ビームリソグラフィ用新透明電子伝導性酸化物薄膜の作製とその特性評価」 https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-07555668/（2022.08.13 閲覧）
131）科学研究費助成事業データベース（KAKEN）： 研究課題 / 領域番号：10450241「透明で金属的電気伝導を示すアモルファス物質の特異性の解明と設計指針の確立」 https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-10450241/（2022.08.13 閲覧）
132）川副博司、細野秀雄：「p 型伝導性透明酸化物の探索 - 研究の動機、現状と将来 -」, NEW GLASS、13, <2>, 43-48（1998）.
133）平野正浩、細野秀雄:「透明酸化物のナノ構造制御と電子・光。イオン物性 - 細野透明電子活性プロジェクトの中間成果概要 -」, セラミックス、38, <5>, 331-341（2003）.
134）太田裕道、折田政寛、平野正浩、細野秀雄：「透明酸化物半導体を用いた近紫外発光ダイオードの開発」, セラミックス、36, <4>, 285-288（2001）.
135）太田裕道、折田政寛、平野正浩、細野秀雄：「$p\text{-}SrCu_2O_2$ ／ n-ZnO ヘテロ接合 LED の作製と近紫外発光」, 表面科学、22, <7>, 419-424（2001）.
136）森垣和夫：「水素化アモルファスシリコンにおけるギャップ状態」, 応用物理、57, <6> 851-861（1988）.
137）横道治男、森垣和夫：「水素化アモルファスシリコンにおけるダングリングボンド中心の電子構造」, 日本物理学会誌、44, <5>, 333-339（1989）.
138）羽山昌宏、山崎照彦：「アモルファス半導体とその応用」, 防食技術、39, <7>, 375-381（1990）.

139）E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanwoth：“Vanadate Glasses”, Nature, 173, 1030-1032（1954）.
140）P. L. Baynton, H. Rawson and J. E. Stanworth：“Semiconducting Properties of Some Vanadate Glasses”, J. Electrochem. Soc., 104, <4>, 237-240（1957）.
141）L. Murawski, C.H. Chung and J.D. Mackenzie：“Electrical properties of semiconducting oxide glasses”, J. Non-Cryst. Sol., 32, 91-104（1979）.
142）A. Vomavas and M. Roilos：“The Hall effect in vitreous $80V_2O_5$—$20P_2O_5$”, Philo. Mag. B, 49, <2>, 143-150（1983）.
143）宗像元介：「半導性ガラスについて」, 高分子、9, <11>, 983-987（1960）.
144）宗像元介：「半導性ガラスについて」, 窯業協会誌、70, <5>, C196-C202（1962）.
145）角野広平：「赤外透過カルコゲン化物ガラス」, 化学と教育、63, <1>, 12-15（2015）.
146）J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins：“Electrical and optical properties of amorphous indium oxide”, J. Phys. Cond. Matter, 2, <28>, 6207-6221（1990）.
147）J.R. Bellingham, M. Graham, C. J. Adkins and W. A. Phillips：“Temperature dependence of the resistivity of amorphous indium oxide”, J. Non-Cryst. Sol., 137–138, 519-522（1991）.
148）B. Pashmakov, B. Claflin and H. Fritzsche：“Transport near the mobility edge, the sign of the hall effect, photoreduction and oxidation of amorphous InO_x ”, J. Non-Cryst. Sol., 164–166, 441-444（1993）.
149）細野秀雄へのインタビュー記事：電子を巧みに操り、物質の潜在能力を引き出す — 細野秀雄（上）（2014 年 9 月掲載）
https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/hideo-hosono-1（2022.08.13 閲覧）
電子を巧みに操り、物質の潜在能力を引き出す — 細野秀雄（下）（2014 年 9 月掲載）
https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/hideo-hosono-2（2022.08.13 閲覧）
150）山本和直、熊田虔、並河洋：「$CdO・SiO_2・Na_2O$ フォトクロミックガラスの光伝導」, 窯業協会誌、90, <1046>, 576-585（1982）.
151）科学研究費助成事業データベース（KAKEN）：研究課題 / 領域番号：01J11388「ワイドバンドギャップアモルファス半導体の構造と電子状態」
https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-01J11388/ （2022.08.22 閲覧）
152）鯉沼秀臣 編著：「酸化物エレクトロニクス」, 培風館,（2001 年 10 月 15 日初版発行）
153）T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama：“Superconductivity of one-unit-cell thick $YBa_2Cu_3O_7$ thin film”, Phys. Rev. Lett. 67, <10>, 1362-1365（1991）.
154）坂東尚周、寺嶋孝仁：「Y 系酸化物超伝導体超格子の成長過程」, 応用物理、60, <5>, 474-477（1991）.
155）坂東尚周：「反応性蒸着法による薄膜の作製」, 応用物理、57, <8>, 1223-1224（1988）.
156）寺嶋孝仁、坂東尚周：「高温超伝導体超薄膜」, 応用物理、59, <5>, 591-595（1990）.
157）一宮彪彦：「RHEED 図形の読み方（1）」, 表面科学、10, <9>, 573-578（1989）.
158）一宮彪彦：「RHEED 図形の読み方（2）」, 表面科学、10, <11>, 908-917（1989）.
159）鈴木義茂：「反射高速電子線回折（RHEED）による薄膜形成過程の観察法」, まてりあ、35, <1>, 53-59（1996）.
160）一宮彪彦：「反射高速電子回折による結晶表面研究」, J. Vac. Soc. Jpn., 59, <2> 19-25（2016）.
161）井野正三、大門寛、長谷川修司、松本裕敦：「RHEED 励起 X 線全反射角分光（TRAXS）法による表面の研究」, 応用物理、56, <7>, 843-850（1987）.
162）Masashi Kawasaki, Kazuhiro Takahashi, Tatsuro Maeda, Ryuta Tsuchiya, Makoto Shinohara, Osamu Ishiyama, Takuzo Yonezawa, Mamoru Yoshimoto and Hideomi Koinuma：“Atomic Control of the $SrTiO_3$ Crystal Surface”, Science, 266, 1540-1542（1994）.
163）川﨑雅司、高橋和浩、鯉沼秀臣：「レーザー分子線エピタキシー法による酸化物薄膜の 分子層制御」, 応用物理、64, <11>, 1124-128（1995）.
164）川﨑雅司、Mikk Lippmaa、中村仁、高橋和浩、鯉沼秀臣：「完全エピタキシーを目指した金属酸化物基板の原子レベル表面制御」, 表面科学、21, <11>, 702-709（2000）.
165）片山光浩、野村英一、青野正和：「同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）とその応用」表面科学、12, <10>, 615-622（1991）.
166）片山光浩、青野正和：「同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）」応用物理、61, <2>, 171-172（1992）.
167）M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozono, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama and F. Ohtani：“Topmost surface analysis of $SrTiO_3$（001）by coaxial impactcollision ion scattering spectroscopy”, Appl. Phys. Lett., 65, 3197-3199（1994）.
168）M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura and A. Miyamoto：“Atomicscale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high - quality thin - film fabrication”, Appl. Phys. Lett., 67, 2615-2617（1995）.
169）篠原真、西原隆治、林茂樹、吉本護、鯉沼秀臣、西野茂、更家淳司：「CAICISS（同軸型直衝突イオン散乱分光法）を用いた単結晶の最表面原子層制御」, 表面科学、19, <10>, 672-679（1998）.
170）吉本護、大西剛、高倉雅博、菱谷佳子、吉澤光康、水野敬介、宮原崇文：「金属酸化物超平坦面のナノ構造評価と応用」, 表面科学、21, <2>, 71-80（2000）.
171）Masayuki Kamei, Teruyuki Yagami, Satoru Takaki and Yuzo Shigesato：“Heteroepitaxial growth of tin - doped indium oxide films on single crystalline yttria stabilized zirconia substrates”, Appl. Phys. Lett., 64, 2712-2714（1994）.
172）Masayuki Kamei, Yuzo Shigesato, Satoru Takaki, Yasuo Hayashi, Mikio Sasaki and Tony E. Haynes：“Electron microscopic and ion scattering studies of heteroepitaxial tin - doped indium oxide films”, Appl. Phys. Lett., 65, 546-548（1994）.
173）Naoaki Taga, Hidefumi Odaka, Yuzo Shigesato, Itaru Yasui, Masayuki Kamei and T. E. Haynes：“Electrical properties of heteroepitaxial grown tin - doped indium oxide films”, J. Appl. Phys., 80, 978-984（1996）.
174）Naoki Taga, Yuzo Shigesato and Masayuki Kamei：“Electrical properties and surface morphology of heteroepitaxial-grown tin-doped indium oxide thin films deposited by molecular-beam epitaxy”, J. Vac. Sci. Technol., A18, 1663-1667（2000）.
175）C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne and J. M. Tarascone：“Scattering mechanisms and electronic behavior in transparent conducting $Zn_xIn_2O_{x+3}$ indium–zinc oxide thin films”, J. Appl. Phys., 91 4291-4297（2002）.
176）Naoki Ohashi, Tsuyoshi Ogino, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Mmabu. Komatsu, Tadashi Takenaka and Hajime Haneda：“Fabrication of epitaxial $In_2O_3(ZnO)_5$ thin films by RF sputtering and their characterization by X-ray and electron diffraction techniques”, J. Crystal Growth, 237-239, 558-563（2002）.
177）Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Yutaka Adachi, Hajime Haneda and Tsuyoshi Ogino：“Crystallinity of $In_2O_3(ZnO)_5$ films by epitaxial growth with a self-buffer-layer”, J. Appl. Phys., 92 2378-2384（2002）.
178）Tsuyoshi Ogino, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Shun-ichi

Hishita, Yutaka Adachi and Hajime Haneda：“Impact of Two-Step Growth upon $In_2O_3(ZnO)_5$ Film Quality”, Key Eng. Mater., 228-229, 167-172（2002）.
179）https://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/web-3.htm（2022.08.02 閲覧）
180）高田憲一（ジャーナリスト）：日経クロステック （2019.07.30付の記事）『「ここはガラス屋が来る所じゃない」、IGZO開発者が向き合った孤独と失敗』 https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/00864/072900006/ （2022.08.22 閲覧）
181）後藤義満：「透明酸化物をみつめる― 細野秀雄」, InterLab, 53-56（2006.4）. http://ceramni.jpn.org/file/soukai06/kouen_0601.pdf（2022.08.22 閲覧）
182）丸山正明（技術ジャーナリスト）：日経クロステック （2012.02.22付の記事）『酸化物半導体の基本特許を出願して、さまざまなことを体験しました』 https://xtech.nikkei.com/dm/article/COLUMN/20120221/205372/ （2022.07.10 閲覧）
183）細野秀雄：「材料研究の醍醐味はこれから」 Panasonic Tech. J., 63, <2>, 112-117（2017）.
184）Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri：“Spinel $YbFe_20_4$, and $Yb_2Fe_30_7$ Types of Structures for Compounds in the ln_20_3 and Sc_2O_3-A_2O_3-BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over 1000℃”, J. Solid State Chem., 60, <3>, 382-384（1985）.
185）Noboru Kimizuka, Takahiko Mohri, Yoshio Matsui and Kiiti Siratori：“Homologous Compounds, $lnFe0_3(ZnO)_m$ （m = 1-9）”, J. Solid State Chem., 74, <1>, 98-109（1988）.
186）Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri：“The Phase Relations in the In_2O_3-Ga_2ZnO_4-ZnO System at 1350℃”, J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315（1991）.
187）Noboru Kimizuka, Mitsumasa Isobe and Masaki Nakamura：“Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $In_2O_3(ZnO)_m$ （m=3, 4, and 5）, $InGaO_3(ZnO)_3$, and $Ga_2O_3(ZnO)_m$ （m=7, 8, 9, and 16）in the In_2O_3-$ZnGa_2O_4$-ZnO System”, J. Solid State Chem., 116, <1>, 170-178（1995）.
188）Chunfei Li, Yoshio Bando, Masaki Nakamura, Mitsuko Onoda and Noboru Kimizuka：“Modulated Structures of Homologous Compounds $InMO_3(ZnO)_m$ （M=In, Ga; m=Integer）Described by Four-Dimensional Superspace Group”, J. Solid State Chem., 139, <2>, 347-355（1998）.
189）Hiromichi Ohta, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in the ZnO–In_2O_3 System”, J. Am. Ceram. Soc., 79, <8>, 2193-2196（1996）.
190）Hidenori Hiramatsu, Hiromichi Ohta, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of $(ZnO)_5In_2O_3$ Thin Films Prepared by r. f. Sputtering Method”, J. Jpn. Soc. Powder. Powder Metall.（粉体および粉末冶金）, 44, <1>, 44-49（1997）.
191）北海道大学電子科学研究所の太田研究室のホームページ：https://functfilm.es.hokudai.ac.jp/member/%e5%a4%aa%e7%94%b0-%e8%a3%95%e9%81%93/（2022.08.28閲覧）
192）Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta：“Orthorhombic $InFe_{0.33}Ti_{0.67}O_{3.33}$”, Acta. Cryst. C 55, 1755–1757（1999）.
193）Yuichi Michiue, Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Mitsuko Onoda, Masaki Nakamura, Mamoru Watanabe, Masahiro Orita and Hiromichi Ohta：“Crystal structure of $InTi_{0.75}Fe_{0.25}Ti_{0.67}O_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $InFeO_3$-$In_2Ti_2O_7$ at 1300℃”, Chem. Mater. 12, <8>, 2244–2249（2000）.
194）T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and I. Nakabayashi：“Phase Relations and Physical Properties of Homologous Compounds in the In_2O_3-ZnO System”, J. Amer. Ceram. Soc., 81, <5>, 1310-1316（1998）.
195）T. Moriga, D. R. Kammler, T. O. Mason, G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier：“Electrical and Optical Properties of Transparent-Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710（1999）.
196）Masahiro Orita, Megumi Takeuchi, Hiroyuki Sakai and Hiroaki Tanji：“New Transparent Conductive Oxides with $YbFe_2O_4$ Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 34 L1550-L1552（1995）.
197）H. Tanji, N. Kurihara and M. Yoshida：“Electrical properties of Mg-In-oxide spinel solid Solution”, J. Mat. Sci. Lett., 13, 1673–1674（1994）.
198）R.D.Shannon, J.L.Gillson and R.J.Bouchard：“Single crystal synthesis and electrical properties of $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4, In_2TeO_6 and $Cdln_2O_4$”, J. Phys.Chem. Solids, 38, <8>, 877-881（1977）.
199）R. J. Cava, Julia M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., J. H. Marshall and D. H. Rapkine：“$GaInO_3$：A new transparent conducting oxide”, Appl. Phys. Lett. 64, 2071-2072（1994）.
200）Yuzo Shigesato and David C. Paine：“Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide”, Appl. Phys. Lett., 62 1268-1270（1993）.
201）M. Orita, H. Sakai, M. Takeuchi, Y. Yamaguchi, T. Fujimoto and I. Kojima：“A New Transparent Conductive Oxide, $InGaZnO_4$”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 573-576（1996）.
202）Masahiro Orita, Hiroaki Tanji, Masataka Mizuno, Hirohiko Adachi and Isao Tanaka：“Mechanism of electrical conductivity of transparent $InGaZnO_4$”, Phys. Rev. B, 61, <3>, 1811-1816（2000）.
203）J. E. Medvedeva：“Averaging of the electron effective mass in multicomponent transparent conducting oxides”, Lett. J. Exp. Front. Phys.（EPL）, 78, 57004（2007）.
204）Julia E. Medvedeva and Chaminda L. Hettiarachchi：“Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: role of crystal symmetry, chemical composition and carrier generation”, Phys. Rev. B, 81, 125116（2010）.
205）Altynbek Murat and Julia E. Medvedeva：“Electronic properties of layered multicomponent wide-band-gap oxides: A combinatorial approach”, Phys. Rev. B, 85, 155101（2012）.
206）Altynbek Murat, Alexander U. Adler, Thomas O. Mason and Julia E. Medvedeva：“Carrier Generation in Multicomponent Wide-Bandgap Oxides: $InGaZnO_4$”, J. Am. Chem. Soc., 135, 5685-5692（2013）.
207）Boya Cui, Li Zeng, Denis Keane, Michael J. Bedzyk, D. Bruce Buchholz, Robert P. H. Chang, Xinge Yu, Jeremy Smith, Tobin J. Marks, Yu Xia, Antonio F. Facchetti, Julia E. Medvedeva and M. Grayson：“Thermal Conductivity Comparison of Indium Gallium Zinc Oxide Thin Films: Dependence on Temperature, Crystallinity, and Porosity”, J. Phys. Chem. C, 120, 7467-7475（2016）.
208）Julia E. Medvedeva, D. Bruce Buchholz and Robert P. H. Chang：“Recent Advances in Understanding the Structure and Properties of Amorphous Oxide Semiconductors”, Adv. Electron. Mater., 1700082（2017）.
209）神谷利夫、雲見日出也、細野秀雄：「アモルファス酸化物半導体薄膜」, 表面技術、64, 392-395（2013）.
210）透明な酸化物の半導体 IGZO-TFT が引き起こす ディスプレイ革命 https://www.jst.go.jp/seika/bt49-50.html

（2022.09.12 閲覧）
211）「実用化には “運” も必要」, JST News, 06-09（April 2010）. https://www.jstage.jst.go.jp/article/jstnews/7/1/7_6/_pdf （2022.09.12 閲覧）
212）鯉沼秀臣、川﨑雅司監修：「コンビナトリアルテクノロジー 明日を開く‘もの作り’の新世界」丸善株式会社発行、（2004.8.30 発行）.
213）鯉沼秀臣、伊高健治、松本祐司、知京豊裕：「コンビナトリアルテクノロジー 明日を開く“もの作り”の新世界」, セラミックスと建築材料 - 応セラ 70 周年記念論文集 -、37-44（2004）.
214）具体的な一例として：A. Tsukazaki, A. Ohtomo, S. Yoshida, M. Kawasaki, C. H. Chia, T. Makino, Y. Segawa, T. Koida, S. F. Chichibu and H. Koinuma：“Layer-by-layer growth of high-optical-quality ZnO film on atomically smooth and lattice relaxed ZnO buffer layer”, Appl. Phys. Lett. 83, 2784-2786（2003）.
215）細野秀雄：「ERATO「透明電子活性プロジェクト」」, 精密工学会誌、80, <1>, 23-26（2014）.
216）細野秀雄、川副博司、嶋川晃一：「ワイドギャップ導電性アモルファス酸化物の化学設計と電子輸送特性」, 応用物理、67, <5>, 560-563（1998）.
217）細野秀雄、神谷利夫、野村研二：「アモルファス酸化物半導体を能動層とする透明フレキシブルトランジスタ」, 応用物理、74, <7>, 910-916（2005）.
218）細野秀雄：「セラミックス素材の電子機能を探る： 透明酸化物の特徴と可能性」, 応用物理、81, <9>, 728-739（2012）.
219）「機能性透明酸化物とオプトエレクトロニクス -ERATO 細野透明電子活性プロジェクト成果 -」, OPTRONICS、<10>, 115-165（2004）.
- 細野秀雄：「細野透明電子活性プロジェクトの狙いと成果概略」, 116-121.
- 平野正浩：「透明酸化物と光エレクトロニクス」, 122-127.
- 神谷利夫、太田裕道、平松秀典、上岡隼人、野村研二：「透明酸化物半導体とデバイスへの展開」, 128-139.
- 林克郎、松石聡、宮川仁、Peter V. Sushko、神谷利夫：「透明ナノポーラス結晶：12CaO・7Al_2O_3」, 140-147.
- 梶原浩一、大登正敬、Linards Skuja：「深紫外透明材料と紫外オプトロニクスへの展開」, 148-156.
- 河村賢一、上岡隼人、三浦泰祐：「干渉フェムト秒パルスレーザーによる透明物質のナノ加工」, 157-165.

220）「特集：透明電子活性材料 - 基礎研究から応用を探る」, 機能材料、25, <4>, 5-73（2005）.
- 細野秀雄：「透明電子活性材料 - 意義と現状」, 5-9.
- 神谷利夫：「透明酸化物半導体：透明導電性酸化物から開けた新しいフロンティア」, 10-21.
- 太田裕道：「透明酸化物半導体の高品質薄膜成長」, 22-29.
- 野村研二：「透明酸化物半導体を用いた透明電子デバイス」, 30-39.
- 平松秀典、上岡隼人：「透明 p 型半導体：層状オキシカルコゲナイド 2 次元構造に起因したユニークな光・電子物性」, 40-48.
- 林克郎：「ナノポーラス結晶 C12A7: 雰囲気制御による活性アニオンの包接と機能性発現」, 49-55.
- 細野秀雄、松石聡：「室温で安定なエレクトライド：合成と物性」, 56-64.
- 宮川仁：「非平衡プロセスによる C12A7 エレクトライド薄膜の作製」, 65-68.
- 金聖雄：「C12A7 エレクトライドの大量合成法」, 69-73.

221）神谷利夫、野村研二、細野秀雄：「アモルファス酸化物半導体の物性とデバイス開発の現状」, 固体物理、44, <9>, 621-633（2009）.
222）細野秀雄、神谷利夫：「セラミックスの電磁気的・光学的性質 Ⅱ基礎 電子状態の理解は セラミックスの研究にどう役立つか～酸化物半導体のバンドラインナップを例として～」, セラミックス、38, <10>, 825-831（2003）.
223）細野秀雄：「透明酸化物半導体：物質設計とデバイス応用」, 光学、34, <7>, 335-345（2005）.
224）野村研二、神谷利夫、細野秀雄：「高性能フレキシブル TFT 実現に向けたアモルファス 酸化物半導体の材用探索とフレキシブル TFT 特性」, 成形加工、17, <9>, 588-592（2005）.
225）神谷利夫、野村研二、細野秀雄、雲見日出也：「アモルファス酸化物半導体の設計と高性能フレキシブル薄膜トランジスタの室温形成」（産経新聞社主催、第 19 回（2005 年度）独創性を拓く 先端技術大賞特別賞受賞論文）
http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/index.html （2022.08.05 確認）
http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/toko_canon.pdf （2022.08.05 確認）
226）Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping”, J. Display Technol., 5, <7>, 273-288（2009）.
227）Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 044305（2010）.
228）松尾義之： 細野秀雄教授へのインタビュー記事：「細野秀雄博士の研究作法」, 産学官連携ジャーナル、Vol.9, No.9, 4-21（2013）.
https://www.jst.go.jp/tt/journal/journal_contents/before2015/pdf/2013/1309-all.pdf（2022.08.06 閲覧）
229）細野秀雄：「透明なアモルファス酸化物の半導体：物質設計と応用」, 化学と教育、63, <1>, 4-7（2015）.
230）神谷利夫：「機能性化合物の設計 イオン性固体の電子構造の直観的な理解からアモル ファス酸化物トランジスタの実用化まで」, 金属、90, <10>, 846-854（2020）.
231）平野正浩、細野秀雄：「ナノ構造を利用した透明酸化物の機能開拓 - 細野透明電子活性プロジェクトの成果から -」, 日本結晶学会誌、46, 48-52（2004）.
232）細野秀雄：「透明で高い導電性を示すアモルファス酸化物の特異的輸送特性の解明」, 日産科学振興財団研究報告書、24, 21-24（2001）.
233）細野秀雄：「酸化物半導体 - 総論 -」, 電子情報通信学会誌、97, <3>, 178-186（2014）.
234）Hideo Hosono：“Exploring Electro-active Functionality of Transparent Oxide Materials”, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 090001（2013）.
235）ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」研究終了報告書（研究成果集）：総括責任者 細野 秀雄（東京工業大学フロンティア創造共同研究センター 教授）（研究期間：1999 年 10 月～ 2004 年 9 月）
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_pj/results_1999-2004_hosono.pdf（2022.10.03 閲覧）
236）細野秀雄の JST プロジェクトの研究成果関連の詳細な情報は、以下からも知ることが出来る。
- ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」：
総括責任者： 細野秀雄（東京工業大学フロンティア創造共同研究センター教授）
研究期間：1999 年 10 月～ 2004 年 9 月
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_PJ.html （2022.10.05 閲覧）
- ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の研究終了報告書（JST プロジェクトデータベース）：
https://projectdb.jst.go.jp/file/JST-PROJECT-7700000065/JST_1113100_7700000065_2004_%E7%B4%B0%E9%87%8E_PER.pdf （2022.10.05 閲覧）
- 細野透明電子活性プロジェクトの研究成果：
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_pj/results_1999-2004_hosono.pdf （2022.10.05 閲覧）
- ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の論文リスト（2004 年 9 月 30 日現在）

https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_pj/publications_1999-2004_hosono.pdf （2022.10.05 閲覧）
- （独）科学技術振興機構 創造科学技術推進事業 追跡評価用資料 ERATO 細野透明電子活性プロジェクト（1999-2004）
  https://www.jst.go.jp/erato/evaluation/follow/follow1999_hosono_shiryo.pdf （2022.10.05 閲覧）
- 戦略的創造研究推進事業発展研究（ERATO/SORST）研究終了報告書
  研究課題 「透明酸化物のナノ構造を活用した機能開拓と応用展開」
  研究期間：平成 16 年 10 月 1 日～平成 22 年 3 月 31 日
  研究代表者氏名：細野秀雄（東京工業大学フロンティア研究センター教授）
  https://www.jst.go.jp/kisoken/archives/sorst/pdf/h21_hosono.pdf （2022.10.05 閲覧）

4 半導体トランジスタの歴史変遷

酸化物半導体を用いたトランジスタの歴史的変遷を物語る際には、本家本流であるシリコンやゲルマニウムの半導体トランジスタの歴史と交錯することは避けられないところがある。その理由は、シリコンやゲルマニウムよりも古くから硫化物やセレン化物等のカルコゲナイド系物質やCdOやCu_2O等の酸化物がその半導体的特長のある主要な物質として研究対象とされていたからである。

薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：TFT）は、電界効果トランジスタ（Field-Effect Transistor：FET）の概念をそのままに、ガラス等の基板上に半導体膜を作製するプロセスで薄型化させたものであり三端子素子である。そのFETの原理概念を最初に発明したのは、図4.1に示すオーストリア・ハンガリー帝国の物理学者ユリウス・エドガー・リリエンフェルド（Julius Edgar Lilienfeld）[1]である。

図4.1　ユリウス・エドガー・リリエンフェルド
（出典はWikimedia Commons[1]）

3つの電極を有し、Copper Sulfide（銅硫化物）を半導体とした内容が明細書に記載されており、最初の特許[2]は1926年10月に米国で特許申請され1930年1月に特許登録された。その代表的な素子イメージを図4.2に示す。2件目の特許[3]は1928年3月に申請され、1933年3月に登録されている。その代表的な素子の構成を図4.3に示す。

この時期の少し後に、ドイツ人のオスカー・ハイル（Oskar Heil）[4]は、半導体材料の両端に電極を設け、その半導体上面に接触しない形で近接したギャップを有する制御用電極を配置させて、この電極電位を変化させることで半導体の抵抗を変化させ、増幅信号を外部回路に取り出す素子を考案し、英国にて特許を1935年3月に申請し、同年12月に特許登録されている。（図4.4参照）今日のMIS-FETの原点とも言える発明である[5]。

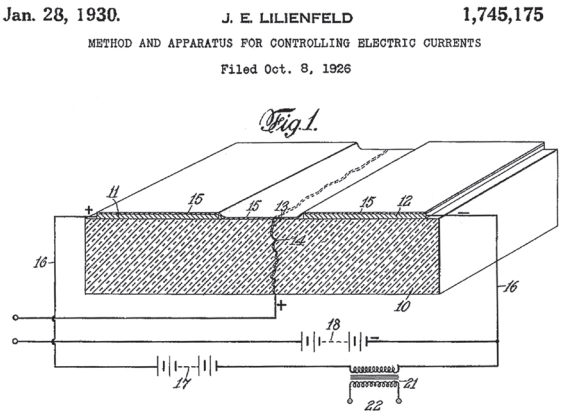


図4.2　FETの基礎となった特許の主要構成図（Ⅰ）
（U. S. Patent 1745175より転載[2]）

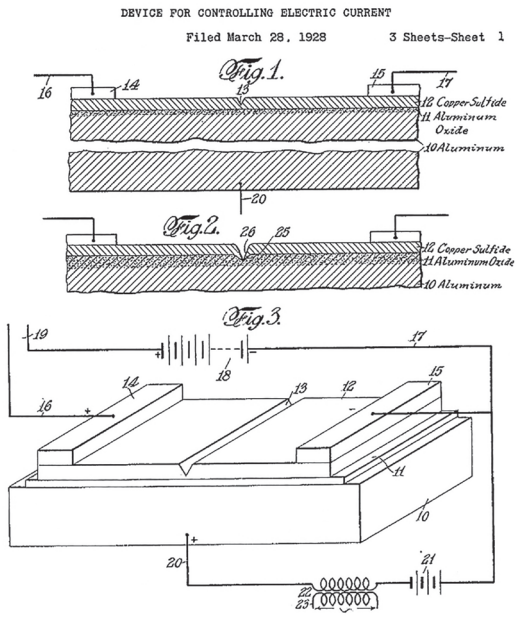


図4.3　FETの基礎となった特許の主要構成図（Ⅱ）
（U. S. Patent 1900018より転載[3]）

このハイルの出願した特許明細書の中で、初めてテルル（Te）、ヨウ素（I）、亜酸化銅（Cu_2O）、そして五酸化バナジウム（V_2O_5）等の物質を半導体として使用することが記されており、酸化物半導体をトランジスタのチャネルに利用することが記された最初の特許事例と考えられる。

このように、1940年以前の半導体黎明期の研究では今日のシリコン（Si）や化合物半導体（GaAs系）ではなく、Cu_2S、Cu_2O、V_2O_5やSeなどのカルコゲン化合物や金属亜酸化物が主であり、化学量論組成からの過不足、すなわち不定比性による導電性に関する研究

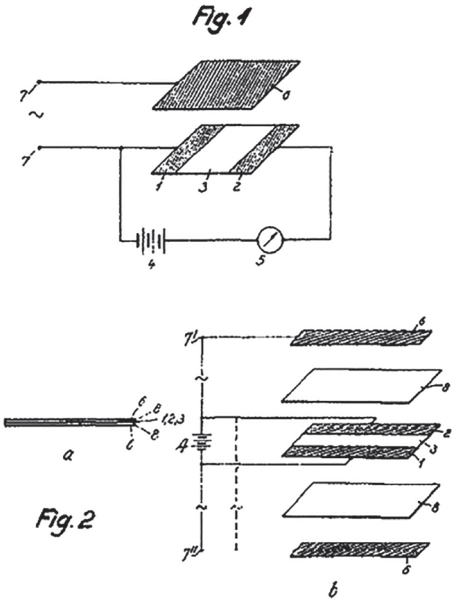


図 4.4　MIS-FET の基礎となった特許の主要構成図
（G. B. Patent 439457 より転載[5]）

に興味が注がれていた。なお上記したリリエンフェルドとハイルの発明が、直接的に実証されなかったのは、そのような材料系で最表面の電子状態の扱いが当時としては難しかったことに起因すると考えられる。

その後、真の半導体トランジスタの扉が大きく拓かれる時が来る。ベル研究所（当時の正式名称は「Bell Telephone Laboratories」以降、ベル研と略記）の研究部長のマービン・J・ケリー（Mervin Joseph Kelly）は真空管の限界を感じ、真空管に替わる半導体を用いた固体素子に期待を寄せ、1936 年にウイリアム・ショックレー（William Shockley）を雇用した。終戦後の 1945 年 10 月に、固体物理の理論家であるジョン・バーディーン（John Bardeen）がショックレーのチームに参画し、ウォルター・ハウザー・ブラッテン（Walter Hauser Brattain）らとの共同研究が開始された。このようなケリーの的確なマネジメントによって、1947 年 12 月 16 日にバーディーンとブラッテンが、高純度ゲルマニウム（Ge）を用いて最初のトランジスタである点接触型トランジスタで増幅実験[6]に成功した。1948 年 7 月 17 日に特許出願し、1950 年 10 月 3 日に特許登録された[7]。図 4.5 にその特許の代表的な図面を示す。

このバーディーンとブラッテンの研究成果は、それ以前にショックレーが実施していた実験[8]で、電流の大きな変調が得られなかったことの理由を精査する過程から生まれたものである。一方、ショックレーは翌年の 1948 年 6 月に接合型のトランジスタを発明し、1948 年 6 月 26 日に特許出願し 1951 年 9 月 25 日に権利化さ

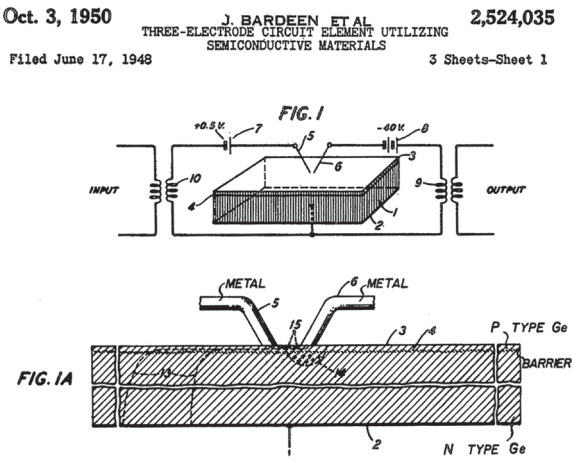


図 4.5　点接触トランジスタの特許の主要構成図
（U. S. Patent 2524035 より転載[7]）

れており[9]、バイポーラ・トランジスタの基本モデルとなった[10]。その特許の代表的な構成図を図 4.6 に示す。

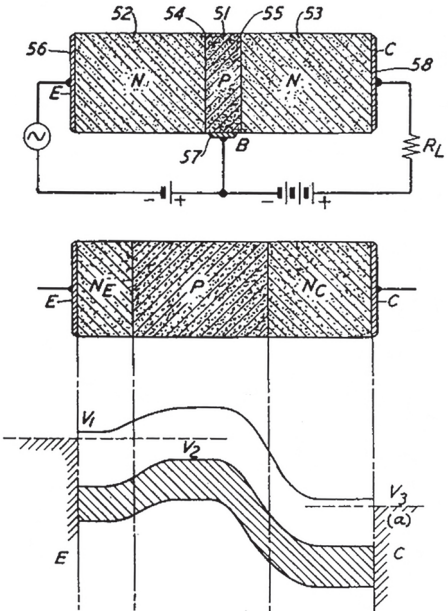


図 4.6　バイポーラ・トランジスタの基礎となった特許の主要な図面
（U. S. Patent 2569347 より転載[9]）

そして 1956 年に、バーディーン、ブラッテン、ショックレーの 3 名がトランジスタの発明によりノーベル物理学賞を受賞した[11]。バーディーン、ブラッテン、ショックレーの 3 名の写真を図 4.7 に示す。

一方で、「半導体はシリコン以外にも存在する」ということを提唱していたのが、ジーメンス・シュケルト社のハインリッヒ・ウェルカー（Heinrich Welker）[12]である。ウェルカーは 1952 年と 1953 年の論文[13), 14)]の中で、Si や Ge に替わる半導体とし

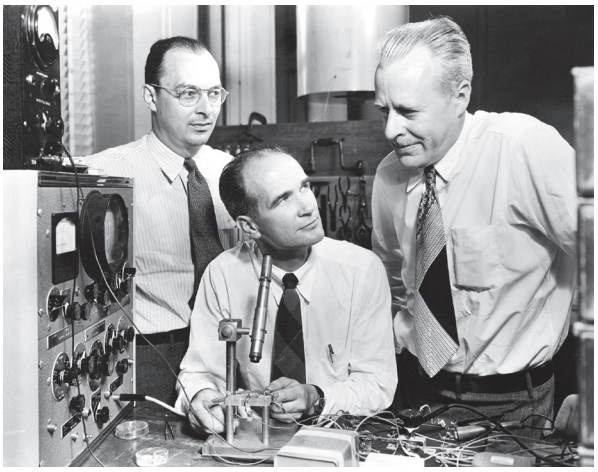


図 4.7　バーディーン（左）、ショックレー（中）、ブラッテン（右）の３名の研究風景
（出典は Wikimedia Commons[11]）

て、AIP、AlAs、AlSb、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb 等がその候補物質であると明示している。このような提言を経てⅢ－Ⅴ族化合物半導体材料が精力的に研究され、今日の半導体発光ダイオード（LED）や半導体レーザー（Laser Diode：LD）が開発されていったと考えられる。

さて、ベル研の３名によるトランジスタの発明を境に、半導体デバイスは大きくシリコンへ傾注していき、最初期の研究に供された CdO、CuS、CdSe、Cu_2O、V_2O_5 などの酸化物やカルコゲナイド化合物の研究は、産業に大きく貢献することはなく非化学量論性（不定比性）や酸素欠陥等による半導体特性の基礎的な（地道な）研究の時代に入っていった。その時代の種々の研究成果や文献等は、多くの図書や総説論文にまとめられている[15),16),17)]。

その後 1960 年、ベル研のダウォン・カーン（Dawon Kahng）[18)] とモハマド・マーチン・アタラ（Mohamed Martin Atalla）[18)] は、今日の半導体デバイスの基本的要素デバイスである MOS-FET（Metal-Oxide-Semiconductor FET）を発明した[19),20),21)]。両名の写真を図 4.8 に示すと共に、MOS-FET の特許明細書に記載されている代表的な構造図を図 4.9 に示す。当時の MOS-FET の研究開発の様子は、その後の論文にも明記されている[22),23)]。

1962 年、RCA 研究所のポール・K・ワイマー（Paul K. Weimer）[24)] によって、ガラス基板上に半導体層として CdS、ゲート絶縁膜としてフッ化カルシウム（CaF_2）を用いた初めての薄膜トランジスタ（TFT）が発表された。当時、ワイマーが日本に出願した特許の中に描かれている TFT 構成図を図 4.10 に示す。その後、CdS-CdSe を用いた撮像デバイスへの応用が報告され

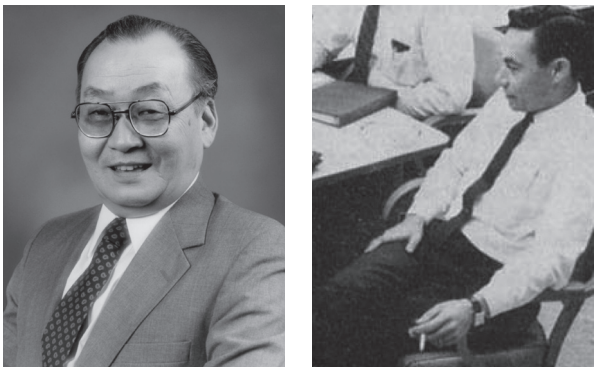


図 4.8　ダウォン・カーン（左）とモハマド・マーチン・アタラ（右）
（出典は Wikimedia Commons[18)]）

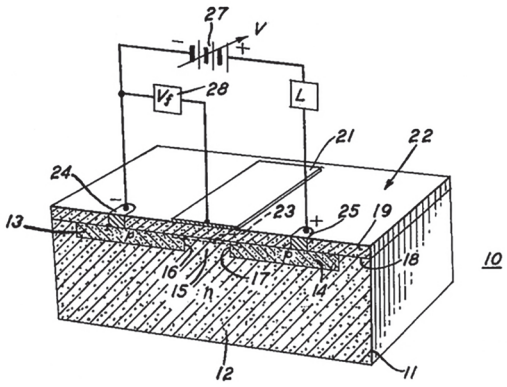


図 4.9　MOS-FET の基礎となった特許の主要構成図
（U. S. Patent 3102230 より転載[19)]）

ており、TFT 技術の幕開けは、この RCA のワイマーによってなされたと考えられている[25),26),27)]。

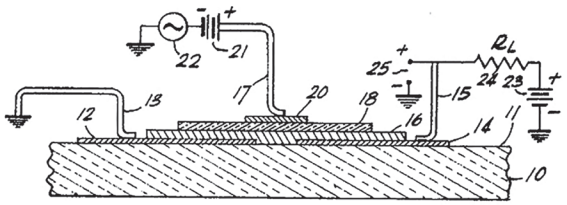


図 4.10　薄膜トランジスタ（TFT）の基礎となった特許の主要構成図（特公昭 40-016459 より転載[27)]）

1960 年代に入っても Si ではなく、まだ CdS や CdSe を半導体として用いられており、当時の様子は奥山の解説[28)] からもうかがい知れる。そのような中 1964 年に、SnO_2 をチャネル層に用いた TFT がフィリップスの研究所から報告された[29)]。続いて 1968 年に、ノースウエスタン大学のチームから ZnO 単結晶を用いた TFT の報告があり、ホール移動度 220 cm^2/Vs という特性が報告された[30)]。これらの報告の半導体チャネルに用いられた SnO_2 や ZnO はいずれも、当時の技術としては界面や粒界、あるいは酸素欠陥等の微細な材料制御技術が今日ほど進んでいなかったことが背景にあり、

コラム：半導体開発の黎明期の文献資料と情報

今日のエレクトロニクスの源流である半導体の黎明期に関する諸文献、過去資料などを以下に箇条書きで簡潔に紹介する。

○半導体の黎明期を含む今日までの詳細な変遷は、その開発者の仕事内容と共に、以下の URL に整理された形でまとめられている。（2022.05.08 閲覧）
THE SILICON ENGINE -A TIMELINE OF SEMICONDUCTORS IN COMPUTERS-
https://www.computerhistory.org/siliconengine/

○また和文としては、半導体黎明期を含む歴史については元ルネサステクノロジ株式会社の主管技師の奥山幸佑氏が、一般社団法人日本半導体製造装置協会（SEAJ）が発行している「SEAJ ジャーナル」に、2008 年 5 月号より 2014 年 11 月まで、全 34 回にわたって寄稿された記事～半導体のはなし～があるので、併せて参照されたい。
半導体のはなし
https://floadia.com/jp/column/

○加えて日本の半導体開発の歴史は、日本半導体歴史館の HP に詳細な記事が掲載されている。
日本半導体歴史館
https://www.shmj.or.jp/
※特にその HP の中の「開発ものがたり」という欄では、上記の奥山氏の寄稿記事も公開されている。
開発ものがたり - 半導体の話 -
https://www.shmj.or.jp/dev_story/seaj.html

○以下の各文献資料からも、当時の半導体材料＆デバイス技術の研究動向を知ることができる。

- William F. Brinkman, Douglas E. Haggan and William W. Troutman: “A history of the invention of the transistor and where it will lead us”, IEEE J. Solid-State Circuits, 32, <12>, 1858-1865（1997）.
- 菊池誠：「半導体デバイス研究開発の歴史的な展開～トランジスタか ら集積回路まで～」, 応用物理、69, <8>, 913-918（2000）.
- 菊池誠：「半導体研究思い出の人びと～キーパースンが残した教訓～」, 半導体シニア協会ニューズレター No.50（2007 年 4 月）.
- 川村肇：「半導体物理学の半世紀の進歩」, 応用物理、51, <2>, 112-116（1982）.
- 志村幸雄：「半導体産業人協会創設 15 周年記念 日本の半導体開発 65 年」, 半導体産業人協会会報、No.81, 5-9（2013 年 10 月）.
- 松村正清：「薄膜トランジスタ～創生から未来まで～」, 応用物理、65, <8>, 841-848（1996）.
- 鳩山道夫：「第 1 編 電子工業材料 半導体材料」, 材料試験、6, <41>, 60-69（1957）.
- 金井康夫：「化合物半導体」, 電気化学、28, 280-285（1960）.
- 江崎玲於奈：「半導体デバイスの誕生と発展」, 日本物理学会誌、34, <3>, 203-213（1979）.
- 瀧口蓮一：「半導体の入門」, 東京電機大学出版局発行（1979 年 5 月 20 日 第 1 版 17 刷発行）
- 長船廣衛：「半導体のあゆみ（C&C 文庫）」, 日本電気文化センター出版（1987）.
- 古川吉孝：「半導体の歴史」, 日本金属学会会報、29, <1>, 18-21（1990）.

その後の研究の発展に大きく繋がる技術シーズの提示には至らなかったと推察される。

1971 年に RCA 研究所のバーナード・J・レヒナー（Bernard J. Lechner）[31] らによって、アクティブマトリックス液晶ディスプレイ（AM-LCD）の概念が提唱された [32]。

そしてレヒナーによって提唱された AM-LCD の実現に向けて、当初はまだ研究対象として馴染みがあったカドミウム化合物である CdTe をチャネルに用いた TFT による 6-inch 四方の 14000 ピクセルの液晶ディスプレイが、ウエスティングハウスの T. ピーター・ブロディー（T. Peter Brody）[33] らによって開発された [34]。

図 4.11　バーナード・J・レヒナー
（出典は Wikipedia[31]）

図 4.12　T. ピーター・ブロディー
（出典は Wikipedia[33]）

そのようなディスプレイにおける AM-LCD 技術の大きな展開も重なり、注目すべき酸化物 TFT の研究報告に関しては、しばらく空白の時代が続いた。

そして 1975 年、グロー放電を利用した所謂、プラズマ CVD 法により、スコットランドのダンディー大学のウォルター・エリック・スピア（Walter Eric Spear）[35]が、シラン（SiH_4）を分解することで、アモルファスシリコンの薄膜を世界に先駆けて作製することに成功した[36),37)]。この段階でスピアは、リン（P）やボロン（B）もドープして半導体薄膜としており、非常に重要な研究成果となった。そして 1979 年、ついにスピアらが開発したプラズマ CVD 法により、ガラス基板上に a-Si TFT が作製できることが、ピーター・ジョージ・ル・コンバー（Peter George Le Comber）[38]より報告された[39)]。　彼の報告が今日のフラットパネルディスプレイ用の a-Si TFT 技術の原点となっている。

これ以降、このアモルファスシリコンの薄膜トランジスタに関する研究開発は、ディスプレイ応用という盤石な地位を占めていただけに、いろいろな角度から精力的な研究が行われており、森垣和夫の報告[40),41),42)]や丸山瑛一の解説[43)]などが、当時の研究状況を全体俯瞰できる点で興味深い資料である。

その後 1986 年、ソニー中央研究所の鮫島らは、波長 308 nm のエキシマーレーザー・アニールにより、260 ℃という低温プロセス下でポリシリコン（多結晶シリコン）の TFT を実現し、180 cm^2/Vs という高移動度を実現させた[44)]。a-Si TFT の移動度を大きく凌駕する技術の潮流を作ったもので、結晶性シリコンをチャネルに用いる TFT の原点となる研究成果である。結晶シリコン TFT の場合の高特性値を明確に示した意義は大きく、その後の技術潮流となったレーザーアニール技術の起点と言える研究成果である。加えて今日よく知られるようになった LTPS（Low Temperature Poly Silicon）-TFT 研究開発への大きなモチベーションになったことは確実である。但し高特性ではあるものの大面積の結晶性シリコン薄膜を得ようとすると、アニール用の大面積のレーザー光束とその強度の均一性が大きな障壁となり、大面積用の用途にはあまり適していないと言える。

その数年後の 1989 年に、日本 IBM のスティックス（Gary Stix）から大面積液晶パネルに関する発表[45)]があり、その技術トレンドが業界に大いに注目され、実質的に a-Si TFT による液晶パネル事業が国際的にも大きく進展していった。

液晶ディスプレイ技術と薄膜トランジスタ技術は、車の両輪であり、詳細が記されている多くの論文や解説等ある[46),47),48)]。

1991 年、「高温超伝導フィーバー」が漸く治まり、本質的な物性研究に入っていく丁度そのような中、スイスの IBM チューリッヒ研究所のグループ 4 名によって、高温超伝導物質として関係者には良く知られていた $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ をチャネル層に、同じペロブスカイト結晶構造の $SrTiO_3$ をゲート絶縁層にした MIS-FET 型の電界効果トランジスタの論文が提出され、キャリアの変調が可能であることが報告された[49)]。この 4 名の研究者のうち 2 名の J. G. Bednorz と K. A. Müller は、高温超伝導物質の発見[50)]によって、1987 年のノーベル物理学賞を受賞している研究者である。その後 1995 年に、三菱化成の渡部行男から、典型的なホール伝導性高温超伝導酸化物の $(LaSr)_2CuO_4$ をチャネル層に、その上にゲート絶縁体層として強誘電体の PLZT［$=(PbLa)(ZrTi)O_3$］薄膜をエピタキシャル成長させた全ペロブスカイト型積層構造を有する強誘電体トランジスタの報告がなされた[51)]。丁度その頃は、酸化物エレクトロニクスという概念が大きく羽ばたこうとしていた時期でもあり、酸化物エレクトロニクスの中で磨かれたエピタキシャル単結晶化技術[52)]を活かす形で、チャネル層から絶縁体（強誘電体）層まで全系をエピタキシャル化させたデバイスを構築した典型例となった。その後、高温超伝導酸化物をチャネルとする三端子素子による電界変調の研究は、酸化物エレクトロニクスという大きな技術潮流の中で強相関系物質に対する電界効果として、重要な基礎研究分野として位置付けられていった。例えばイエール大学のアーン、ジュネーブ大学のトリスコン、アウグスブルグ大学のマンハートの共同研究による高温超伝導物質を活性層に用いた三端子デバイス等がその典型的な報告例である[53)]。

さて、このようなアモルファスシリコン薄膜トランジスタが全盛の時期に、しかも機能性酸化物の分

野では酸化物エレクトロニクスの技術潮流に乗って多くの固体物理・材料科学の研究者らがエピタキシャル成長による単結晶薄膜による物性研究を目標としている状況下において、1995年9月に神戸で開催されたアモルファス半導体国際会議ICAS-16（The 16th International Conference on Amorphous Semiconductors）において東京工業大学の細野秀雄は、ワイドギャップ酸化物半導体を探索するための材料設計に関する、重要な作業仮説（Working Hypothesis）を提案した[54]。この仮説は3章でも説明したように、電子配置：(n-1) $d^{10}ns^0$ の重金属カチオンで構成されるアモルファス複合酸化物が、新しいアモルファス半導体物質の有望な候補であることを示したものである。その仮説を証明する形で、a-$AgSbO_3$、Cd_2GeO_4、そして Cd_2PbO_4 等の物質群が、電気的かつ光学的に検証された。ただ、細野の気持ちとは裏腹に、この発表に関してはほとんど関心を持ってもらえなかったとのことである[55]。この1990年代半ばから2000年初頭にかけての東京工業大学の細野研究室のアクティビティーは、殆どこのICAS-16で発表された作業仮説が起点となり、その仮説の実証に加えて、更なる発展と革新へと研究が展開されて行くが、そこの部分の詳細は、前章にて紹介した通りである。

一方、ゲート絶縁膜に強誘電体を用いた類似の研究が、フィリップスのグループから報告された[56]。SnO_2 系チャネルによるトランジスタとしては、実に32年ぶりの発表である。Sb-doped SnO_2 層が半導体チャネルで、ゲート絶縁膜に強誘電体のPZT［=Pb（$ZrTi）O_3$］薄膜を、さらにゲート電極として導電性ペロブスカイトの $SrRuO_3$ 膜を用いた全酸化物型の強誘電体TFTの研究である。

その後も、酸化物エレクトロニクスの機運の高まりと技術向上も手伝って、世界の複数の研究機関からZnO系の薄膜トランジスタの研究報告がなされるようになった。ところで酸化物の大きな特徴の一つとして溶液プロセス（Solution-process）からの薄膜作製というルートがある。これまでに報告してきたパルスレーザーデポジション法やスパッタリング法などで用いられる真空チャンバーは使用しない成膜手法である。2001年、岐阜大学の大矢豊らは、酢酸亜鉛：$Zn（OCOCH_3）_2・2H_2O$ を原料とした化学溶液堆積プロセスを用いて、Siウェハ（熱酸化膜付き）上にZnO薄膜（40nm）を堆積し、溶液プロセスでボトムゲート型ZnO-TFTを作製した[57]。この溶液プロセスを経由した酸化物半導体トランジスタの報告は、この技術領域としては最初期に位置すると考えられる。真空チャンバーを使用しない本手法は、世界の研究者にも相当な魅力であり、細野による2004年の *Nature* 誌への発表以降、2010年前後を境に大きな技術展開を示している。特に、In-Ga-Zn-O系だけでも相当研究報告されている[58)-72)]。さらに他の関連する材料系を対象とした溶液プロセスTFTの論文発表も相当あり[73)-90)]、この溶液プロセスの手法でヘテロ接合まで作製している総合報告まである[91)]。このような展開が実際になされていることからも、2001年に発表された大矢らの論文[57]は、溶液プロセス酸化物薄膜トランジスタの起点となった重要な論文と考えられる。

さて真空プロセスに話を戻して、2003年にZnO-TFTを発表したのは、大阪大学産業科学研究所の川合知二の研究グループである[92]。ボトムゲート型で、[SiO_2/SiNx] 二重層構造のゲート絶縁膜を用いた薄膜トランジスタであり、オン・オフ比が5桁という比較的高いデータを報告した。また、細野と同様に透明酸化物半導体デバイスに興味を持って研究を進めていた米国の研究グループからも、ZnO層をチャネルにしたTFTに関する報告がなされた[93]。ヒューレット・パッカード社のホフマン（R. L. Hoffman）とオレゴン州立大学のウェイジャー（J. F. Wager）によるZnO-TFTに関する共同研究であり、その移動度は2.5 cm^2/Vs程度との報告であった。さらに当時東北大学金属材料研究所に在籍していた川崎雅司らの研究グループは、SiN系ゲート絶縁膜とチャネル層であるZnOの間に、$CaHfO_x$ 層を配備した構造のTFTを作製し、300 ℃以下のプロセス温度で移動度7 cm^2/Vsを報告した[94]。なお川崎らの研究グループはその後 $ScAlMgO_4$ 基板を用いて格子整合性を向上させたZnO単結晶薄膜を用いて電界効果移動度を70 cm^2/Vs程に向上させていることを付記しておく[95]。さらに同時期に、ポルトガルのフォーチュナト（E. Fortunato）の研究グループからも、2003年8月に開催された第20回のアモルファス半導体国際会議［The 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors（ICAMS 20）］において、電界効果移動度が70 cm^2/VsのZnO-TFTが発表され、その内容は翌2004年に論文として公開された[96]。1968年のノースウエスタン大学グループのZnO-TFTの発表から実に35年ぶりの2003年という時期に、世界の複数の研究機関で同じZnOでTFTの報告が連続したのは、実に不思議なことである。35年間の空白期間の存在は、ZnO特有の酸素欠陥や格子間Znイオンなどの制御の難しさに加え、ZnO特有の粒界・界面のポテンシャル障壁などの存在もあり、

それらの課題をクリアーする具体的な手法が見い出せていなかったことに誘因することは間違いない。しかしその ZnO 特有の諸々の課題を 2003 年という年を境に、どのような技術で克服しようとしていたのか、その辺がまだ完全に払拭された訳ではないと思われる。

一方同年、ERATO プロジェクトを牽引していた細野グループは、これまでに様々な材料を発見し技術を蓄積してきた中で、 p 型半導体 ZnO・Rh_2O_3 をアモルファス状態でも機能することを確認していたので、n 型酸化物半導体であるアモルファス $InGaZnO_4$ との pn 接合を実施し、オン・オフ比が 3 桁というデータを示すなど見事なダイオード特性を得ることに成功した[97]。この pn 両相のアモルファス状態を保ったままでの pn 接合の成功意義は極めて高く、アモルファスシリコンと同等の機能デバイスへの階段を登る大きな試金石となった。この世界初の全アモルファス酸化物による pn 接合の達成[97]は、その後のトランジスタの発表の基礎になっていると共に、多くの材料研究者にとって極めて重要なアモルファス酸化物電子デバイス技術の根幹となる研究成果である。

そして 2003 年 5 月、*Science* 誌よりホモロガス系結晶相 $InGaO_3(ZnO)_m$（m= 整数）をチャネルに用いた透明酸化物半導体トランジスタが発表された[98]。この技術達成の背景には、ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」で共同研究者であった太田裕道の発案[99]による反応性固相エピタキシャル成長法[100)-104)]があり、チャネル相のエピタキシャル単結晶化にとって極めて有効な技術となった。この $InGaO_3(ZnO)_5$ エピタキシャル単結晶相を用いた TFT の移動度の値が 80 cm^2/Vs であったこと、そしてオン・オフ比が 6 桁程もあったこと等は、単結晶シリコン（～ 100 cm^2/Vs）に迫る値であり、酸化物結晶をチャネル層として用いた薄膜トランジスタとしては大きな意義ある成果であり、マテリアルサイエンスとして大きなエポック・メイキングな事象となった。機能性酸化物における一つの最高到達ポイントを明示したことに相当する。この細野グループの *Science* 誌の発表は全世界に注目され、細野と同様、透明エレクトロニクスを目指して ZnO 系の TFT などを発表してきたオレゴン州立大学のウェイジャーが、『Transparent Electronics』と題したコメントを同誌に緊急発表[105]していることからも、細野らの ERATO 研究プロジェクトグループによる発表は非常に注目に値するものであったことを物語っている。

そして満を持した形で、一連のホモロガス系とは異なり、非常にシンプルな In:Ga:Zn=1:1:1 なる組成比で、しかも結晶ではないアモルファスの薄膜をチャネル層に用いることで、移動度 6 ～ 9 cm^2/Vs というトランジスタの動作確認を行い、その研究成果を 2004 年 11 月の *Nature* 誌に発表した[106]。アモルファス酸化物の TFT としては世界初である。アモルファスシリコンに比べても、少なくとも十倍以上高い電子移動度の特性であり、アモルファス化による特性劣化の度合いが予想以上に抑制されていて、結果的に文句ない特性値となった。このため、①透明ディスプレイなどの新しい透明エレクトロニクス商品への期待、②低温プロセスが可能（現行のアモルファスシリコンに類似のプロセスで対応可能）、③曲げられる有機材料基板上への対応が可能なことから、フレキシブル・エレクトロニクス商品への期待が大きく膨らんだ。学会のみならず世界のエレクトロニクス産業界の関係者の間でも、このアモルファス IGZO-TFT に関する *Nature* 誌での発表は、結晶を扱った *Science* 誌以上に全世界から注目されたことは間違いなく、全世界のエレクトロニクスを中心とする産業界に対して、極めて大きなインパクトのある研究成果となった。

以上のように、半導体トランジスタの源流から歴史を早足で辿ってきた。その半導体トランジスタの歴史的変遷を 1 つの図面にまとめたものが図 4.13 である。

酸化物半導体の IGZO 系材料のパイオニアである細野秀雄は、四面楚歌の状況下においても粘り強く自身の信念を貫いて研究を推進させ、時に細野独自の感性を大いに働かせて、新しい学理の扉を切り拓いた唯一無二の研究者であるとの印象を、筆者は改めて深めた。加えて、少なくとも 1992 年頃から 2004 年頃までの約 12 年間の中で、取り分け JST の戦略的創造研究推進事業の ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の研究期間に関しては、細野は総括責任者としてプロジェクトの組織化とメンバーの育成を視野に入れたコミュニケーションにも大きな手腕を発揮していたことは間違いなく、今後の細野はもとより、細野の薫陶を受けて巣立ったメンバー達の大いなる研究発展にも心から期待したい。

◆ a-IGZO TFTの発見・発明に至るまでの半導体材料に注目したトランジスタの歴史変遷 ◆

◆ **FET**
Julius Edgar Lilienfeld
Semiconductor: Cu_2S (CuS)
U. S. Patent 1745175 (1926-1930)
U. S. Patent 1900018 (1928-1933)

◆ **MIS-FET**
Oskar Heil
Semiconductor: Te, I_2, Cu_2O, V_2O_5
G. B. Patent 439457 (1935-1935)

◆ **Point-Contact Transistor**
John Bardeen (Bell Lab.)
Walter Hauser Brattain (Bell Lab.)
Semiconductor: Ge
U. S. Patent 2524035 (1948-1950)

◆ **Junction-type Transistor**
William Shockley (Bell Lab.)
Semiconductor: Ge
U. S. Patent 2569347 (1948-1951)

◆ **Ⅲ-Ⅴ Compound Semiconductors Proposal**
Heinrich Welker (Siemens-Schuckert)
Candidates : AIP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb
Z. Naturforschg., 7a, 744-749 (1952).
Z. Naturforschg., 8a, 248-251 (1953).

◆ **MOS-FET**
Dawon Kahng (Bell Lab.)
Semiconductor: Si
U. S. Patent 3102230 (1960-1963)
Mohamed M. Atalla (Bell Lab.)
Bell Sys. Tech. J., 38, 749-783 (1959).
IRE-AIEE Solid-State Device Res. Conf., (1960).

◆ **Thin Film Transistor (TFT)**
Paul K. Weimer (RCA)
Semiconductor: CdS-CdSe
Proc. IRE., 50, <6>, 1462-1469 (1962).
Proc. IEEE, 55, <9>, 1591-1602 (1967).
特公昭40-016459 (1962-1965)

◆ **SnO_2-TFT**
H. A. Klasens and H. Koelmans (Philips)
Solid State Electronics, 7, <9>, 701-702 (1964).

◆ **ZnO-TFT**
G. F. Boesen and **J. E. Jacobs** (Northwestern U.)
Proc. IEEE, 56, <11>, 2094-295 (1968).

◆ **AM-LCD Proposal**
B. J. Lechner, et. al., (RCA)
Proc. IEEE., 59, 1566-1579 (1971).

◆ **CdTe-TFT 20 lines/inch**
T. P. Brody et al., (Westinghouse)
IEEE Trans. Elec. Dev., ED-20, 995-1001 (1973).

◆ **a-Si Thin Films by Plasma CVD**
W. E. Spear et al., (Univ. Dundee)
Solid State Commun.,17, <9>, 1193 (1975).
Appl. Phys. Lett., 28, <2>, 105 (1976).

◆ **a-Si TFT for LCD**
P. G. Le Comber et al., (Univ. Dundee)
Elec. Lett., 15, <6>, 179-181 (1979).

◆ **Poly-Si TFT by Excimer Laser Annealing**
T. Sameshima et. al (SONY),
IEEE Elec. Dev. Lett., 7, 276-278 (1986).

◆ **$YBa_2Cu_3O_{7-d}$-TFT with $SrTiO_3$ Gate**
J. Mannhart, J. G. Bednorz, K. A. Müller
and **D. G. Schlom** (IBM Zurich Res. Lab.)
Z. Physik B, 83, 307–311 (1991).

◆ **$(LaSr)_2CuO_4$-TFT with PLZT-Ferroelectric Gate**
Yukio Watanabe, (Mitsubishi Chemical)
Appl. Phys. Lett. 66, 1770-1772 (1995).

↳ ◆ **$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-TFT with $(BaSr)TiO_3$ Gate**
C. H. Ahn, J.-M. Triscone and J. Mannhart
Nature, 424, 1015-1018 (2003).

◆ **Proposal on Novel Transparent Amorphous Oxide Semiconductors**
Hideo Hosono
16th-ICAS at Kobe, (1995.09.04-08)
J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169 (1996).
※ Amorphous oxides composed of heavy metal cations with an electronic configuration of $(n-1)d^{10}ns^0$

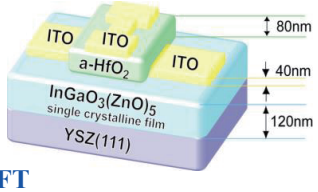
◆ **SnO_2:Sb-TFT with PZT-Ferroelectric Gate**
M. W. J. Prins, et al., (Philips)
Appl. Phys. Lett. 68, 3650-3652 (1996).

◆ **ZnO-TFT (Solution-Process)**
Yutaka Ohya's Gp.:
Jpn. J. Appl. Phys., 40, 297-298 (2001).

◆ **ZnO-TFT**
Tomoji Kawai's Gp. : J. Appl. Phys., 93, 1624 (2003).
John F. Wager's Gp. (Oregon State Univ.) :
Appl. Phys. Lett., 82, <5>, 733-735 (2003).
Masashi Kawasaki's Gp. :
Jpn. J. Appl. Phys., 42, <4A>, L347-L349 (2003).
Adv. Mater., 16, <21>, 1887-1890 (2004).
Elvira Fortunato's Gp. (New Univ.Lisbon) :
20th-ICAMS at Campos do Jordao (2003).
J. Non-Cryst. Sol., 338-340, 806-809 (2004).

◆ **All Amorphous p-ZnO･Rh_2O_3/ n-IGZO Heterojunction Diode**
Hideo Hosono's Gp. [JST-ERATO]
Adv. Mater., 15, <17>, 1409-1413 (2003).

★ **Crystal Homologous $InGaO_3(ZnO)_m$-TFT**
Hideo Hosono's Gp. [JST-ERATO]
"Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor",
Science, 300, 1269–1272 (2003).
※ Mobility μ ~ 80 cm^2/Vs



★ **Amorphous $InGaZnO_4$-TFT**
Hideo Hosono's Gp. [JST-ERATO-SORST]
"Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors",
Nature, 432, 488-492 (2004).
※ Mobility μ = 6 ~ 9 cm^2/Vs

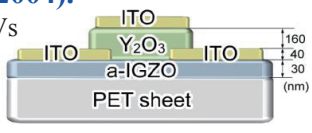


図 4.13　a-IGZO TFT の発見・発明に至るまでの半導体材料に注目したトランジスタの歴史変遷
（なお、歴史変遷図の中の２つのトランジスタのイメージ図は、細野秀雄教授のご厚意による）

参考文献

1) https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Julius_Edgar_Lilienfeld_(1881-1963).jpg（2022.10.14 閲覧）.
2) Julius Edgar Lilienfeld: “Method and Apparatus for Controlling Electric Currents”, U. S. Patent 1745175.
3) Julius Edgar Lilienfeld: “Device for Controlling Electric Current”, U. S. Patent 1900018.
4) https://www.precide.ch/eng/eheil/eheil.htm（2022.05.08 閲覧）.
5) Oskar Heil: “Improvements in or relating to electrical amplifiers and other control arrangements and devices”, G. B. Patent 439457.
6) J. Bardeen and W. H. Brattain: “The Transistor, a Semi-Conductor Triode”, Phys. Rev., 74, 230-231（1948）.
7) John Bardeen and Walter H. Brattain: “Tree-Electrode Circuit Element utilizing Semiconductive Materials”, U. S. Patent 2524035.
8) W. Shockley and G. L. Pearson: “Modulation of Conductance of Thin Films of Semi-Conductors by Surface Charges”, Physical Rev., 74, 232-233（1948）.
9) William Shockley: “Circuit Element utilizing Semiconductive Material”, U. S. Patent 2569347.
10) W. Shockley: “The Theory of P-N Junctions in Semiconductors and P-N Junction Transistors”, Bell System Technical Journal, 28, <3>, 435-489（1949）.
11) https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bardeen_Shockley_Brattain_1948.JPG（2022.05.08 閲覧）.
なお、３名のノーベル賞受賞レクチャーが、以下で公開されていることを付記する。
John Bardeen：（2022.08.01 閲覧）.
https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/bardeen-lecture.pdf
Walter H. Brattain：（2022.08.01 閲覧）.
https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/brattain-lecture.pdf
William Shockley：（2022.08.01 閲覧）.
https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/shockley-lecture.pdf
12) https://new.siemens.com/global/en/company/about/history/people/scientists.html（2022.05.08 閲覧）.
13) H. Welker: “Über neue halbleitende Verbindungen”, Z. Naturforschg., 7a, 744-749（1952）.
14) H. Welker: “Über neue halbleitende Verbindungen II”, Z. Naturforschg., 8a, 248-251（1953）.
15) 笛木和雄：「固体の物理と化学（18） 固相反応（その 1）」電気化学および工業物理化学、30, <12>, 920-924（1962）.
16) 山之内昭夫：「金属酸化物の表面の物性について」, 金属表面技術、274-280（1963）.
17) 河口武夫：「増補版 半導体の化学」, 丸善株式会社発行（1974 年 4 月 30 日発行）
18) ベル研のダウォン・カーンとモハマド・マーチン・アタラの情報は以下の通り.
- ダウォン・カーンの写真（左）の出典：https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dawon_Kahng.jpg（2022.10.14 閲覧）
- モハマド・マーチン・アタラ（右）の写真の出典 https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atalla1963.png（2022.10.14 閲覧）
- 加えて、以下の URL にもカーンとアタラ２名の情報が記されている。 https://computerhistory.org/blog/13-sextillion-counting-the-long-winding-road-to-the-most-frequently-manufactured-human-artifact-in-history/（2022.05.08 閲覧）.

19) Dawon Kahng: “Electric Field Controlled Semiconductor Device”, U. S. Patent 3102230.
20) D. Kahng and M. M. Atalla: “Silicon-silicon dioxide field induced surface devices”, IRE-AIEE Solid-State Device Res. Conf.,（Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh, PA, 1960）.
21) M. M. Atalla, E. Tannenbaum and E. J. Scheibner: “Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides”, Bell Sys. Tech. J., 38, <3>, 749-783（1959）.
22) Dawon Kahng: “A Historical Perspective on the Development of MOS Transistors and Related Devices”, IEEE Trans. Elec. Dev., ED-23, NO. 7, 655-657（1976）.
23) Chih-Tang Sah: “Evolution of the MOS Transistor - From Conception to VLSI- “, Proc. IEEE, 76, <10> 1280-1326（1988）.
24) https://www.nae.edu/28388/Dr-Paul-K-Weimer（2022.05.08 閲覧）.
25) Paul K. Weimer: “The TFT A New Thin-Film Transistor”, Proc. IRE., 50, <6>, 1462-1469（1962）.
26) P.K. Weimer, G. Sadasiv, J.E. Meyer, L. Meray-Horvath and W.S. Pike: “A self-scanned solid-state image sensor”, Proc. IEEE, 55, <9>, 1591-1602（1967）.
27) ポール・ケスラー・ワイマー：「固態装置」, 特公昭 40-016459（出願日：1962. 8.17）:
28) 奥山克郎：「CdSe 蒸着膜および CdSe TFT の電気的特性」, 応用物理、39, <2>, 127-135（1970）.
29) H. A. Klasens and H. Koelmans: “A tin oxide field-effect transistor”, Solid State Electronics, 7, <9>, 701-702（1964）.
30) G. F. Boesen and J. E. Jacobs: “ZnO field-effect transistor”, Proc. IEEE, 56, <11>, 2094-2095（1968）.
31) https://en.wikipedia.org/wiki/Bernard_J._Lechner（2022.05.08 閲覧）.
32) B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester and J. Tults: “Liquid crystal matrix displays”, Proc. IEEE., 59, <11>, 1566-1579（1971）.
33) https://en.wikipedia.org/wiki/T._Peter_Brody（2022.05.08 閲覧）.
34) T. P. Brody, J. A. Asars and G. D. Dixon：“A 6 × 6 inch 20 lines-per-inch liquid-crystal display panel”, IEEE Trans. Electron Devices, ED-20, <11>, 995-1001（1973）.
35) Alfred Adams：“Walter Eric Spear. 20 January 1921 — 21 February 2008”, Biogr. Mems. Fell. R. Soc., 55, 267–289（2009）.
https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsbm.2009.2003 （2022.05.08 閲覧）.
36) W. E. Spear and P. G. Le Comber: “Substitutional Doping of Amorphous Silicon”, Solid State Commun.,17, <9>, 1193-1196（1975）.
37) W. E. Spear, P. G. Le Comber, S. Kinmond and M. H. Brodsky: “Amorphous Silicon p-n Junction”, Appl. Phys. Lett., 28, <2>, 105-107（1976）.
38) W. E. Spear: “Peter George Lecomber. 19 February 1941-9 September 1992”, Biogr. Mems. Fell. R. Soc., 39, 215–225（1994）.
https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsbm.1994.0013 （2022.05.08 閲覧）.
39) P. G. Le Comber, W. E. Spear and A. Ghaith: “Amorphous-silicon field-effect device and possible application”, Elec. Lett., 15, <6>, 179-181（1979）.
40) 仁田昌二、嶋川晃一、遠藤民生、堤保雄、森垣和夫：「グロー放電アモルファス・シリコンの光学的性質」, 応用物理、47, <11>, 1080-1083（1978）.
41) 森垣和夫：「水素化アモルファスシリコンにおけるギャップ状態」, 応用物理、57, <6> 851-861（1988）.
42) 横道治男、森垣和夫：「水素化アモルファスシリコンにおけるダングリングボンド中心の電子構造」, 日本物理学会誌、44, <5>, 333-339（1989）.
43) 丸山瑛一：「アモルファス半導体とその応用」, テレビジョ

ン学会誌、35, <10>, 780-790（1981）.
44） T. Sameshima, S. Usui and M. Sekiya: “XeCl Excimer laser annealing used in the fabrication of poly-Si TFT's”, IEEE Elec. Dev. Lett., 7, <5>, 276-278（1986）.
45） G. Stix: “Manufacturing hurdles challenge large-LCD developers”, IEEE Spectrum, 26, <9>, 36-40（1989）.
46） 谷千束：「液晶ディスプレイ技術の産業的発展と背景」, 光学、24, <8>, 495-502（1995）.
47） 船田文明：「TFT 研究開発ことはじめ」, シャープ技報、96, 4-14（2007 年 11 月）.
48） 鵜飼育弘：「フラットパネルディスプレイ用薄膜トランジスタの歴史と展望」, 応用物理、79, <1>, 32-37（2010）.
49） J. Mannhart, J. G. Bednorz, K. A. Müller and D. G. Schlom：“Electric field effect on superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films”, Z. Physik B Cond. Matter, 83, 307–311（1991）.
50） J. G. Bednorz and K. A. Miiller: “Possible High T c Superconductivity in the Ba-La-Cu-0 System”, Z. Phys. B - Condensed Matter, 64, 189-193（1986）.
なお、J. G. Bednorz と K. A. Muller 2 名のノーベル賞受賞レクチャーが、以下で公開されていることを付記する。
https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/bednorz-muller-lecture.pdf （2022.08.01 閲覧）.
51） Yukio Watanabe: “Epitaxial all - perovskite ferroelectric field effect transistor with a memory Retention”, Appl. Phys. Lett., 66, 1770-1772（1995）.
52） 例えば：鈴木真之：「次世代強誘電体不揮発性メモリー：FeRAM の展望 -- エピタキシャル酸化物薄膜の視点より --」, J. Ceram. Soc. Japan, 103, 1099-1111（1995）. or [English Version] Masayuki Suzuki：“Review on Future Ferroelectric Nonvolatile Memory: FeRAM - From the Point of View of Epitaxial Oxide Thin Films -”, J. Ceram. Soc. Japan, Int. Edition, 103, 1088-1099（1995）.
53） C. H. Ahn, J.-M. Triscone and J. Mannhart: “Electric field effect in correlated oxide systems”, Nature, 424, 1015-1018（2003）.
54） Hideo Hosono, Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe：“Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples”, J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169（1996）. ［Presentation at 16th-ICAS at Kobe,（1995.09.04-08）］
55） 細野秀雄：「材料研究の醍醐味はこれから」, Panasonic Tech. J., 63, <2>, 112-117（2017）.
56） M. W. J. Prins, K. - O. Grosse - Holz, G. Müller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening and R. M. Wolf: “A ferroelectric transparent thin - film transistor”, Appl. Phys. Lett. 68, <25>, 3650-3652（1996）.
57） Yutaka Ohya, Tsukasa Niwa, Takayuki Ban and Yasutaka Takahashi：“Thin Film Transistor of ZnO Fabricated by Chemical Solution Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 40, 297-298（2001）.
58） Gun Hee Kim, Byung Du Ahn, Hyun Soo Shin, Woong Hee Jeong, Hee Jin Kim and Hyun Jae Kim：“Effect of indium composition ratio on solution-processed nanocrystalline InGaZnO thin film transistors”, Appl. Phys. Lett., 94, 233501（2009）.
59） Jun Hyung Lim, Jong Hyun Shim, Jun Hyuk Choi, Jinho Joo, Kyung Park, Haseok Jeon, Mi Ran Moon, Donggeun Jung, Hyoungsub Kim and Hoo-Jeong Lee：“Solution-processed InGaZnO-based thin film transistors for printed electronics applications”, Appl. Phys. Lett., 95, 012108（2009）.
60） Gun Hee Kim, Hyun Soo Kim, Hyun Soo Shin, Byun Du Ahn, Kyung Ho Kim and Hyun Jae Kim：“Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor”, Thin Solid Films, 517, 4007-4010（2009）.
61） Pradipta K. Nayak, Tito Busani, Elangovan Elamurugu, Pedro Barquinha, Rodrigo Martins, Yongtaek Hong and Elvira Fortunato：“Zinc concentration dependence study of solution processed amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors using high-k dielectric”, Appl. Phys. Lett., 97, 183504（2010）.
62） Ya-Hui Yang, Sidney S. Yang, Chen-Yen Kao and Kan-San Chou：“Chemical and Electrical Properties of Low-Temperature Solution-Processed In–Ga–Zn-O Thin-Film Transistors”, IEEE Electron Dev. Lette., 31, <4>, 329-331（2010）.
63） Ya-Hui Yang, Sidney S. Yang and Kan-Sen Chou：“Characteristic Enhancement of Solution-Processed In–Ga–Zn Oxide Thin-Film Transistors”, IEEE Electron Dev. Lette., 31, <9>, 969-971（2010）.
64） Chang Eun Kim, Edward Namkyu Cho, Pyung Moon, Gun Hee Kim, Dong Lim Kim, Hyun Jae Kim and Ilgu Yun：“Density-of-States Modeling of Solution-Processed InGaZnO Thin-Film Transistors”, IEEE Electron Dev. Lette., 31, <10>, 1131-1133（2010）.
65） Changdeuck Bae, Dongjo Kim, Sunmi Moon, Taeyoung Choi, Youngmin Kim, Bo Sung Kim, Jang-Sik Lee, Hyunjung Shin and Jooho Moon：“Aging Dynamics of Solution-Processed Amorphous Oxide Semiconductor Field Effect Transistors”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, <3>, 626-632（2010）.
66） Sunho Jeong, Young-Geun Ha, Jooho Moon, Antonio Facchetti and Tobin J. Marks：“Role of Gallium Doping in Dramatically Lowering Amorphous-Oxide Processing Temperatures for Solution-Derived Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistors”, Adv. Mater., 22, 1346-1350（2010）.
67） Mi Sun Park, Doo Hyoung Lee, Eun Jin Bae, Dae-Hwan Kim, Jin Gyu Kang, Dae-Ho Son and Si Ok Ryu：“Fabrication of Indium Gallium Zinc Oxide（IGZO）TFTs Using a Solution-Based Process”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 529, 137–146（2010）.
68） Dongjo Kim, Youngmin Jeong, Chang Young Koo, Keunkyu Song and Jooho Moon：“Thin Film Transistors with Ink-Jet Printed Amorphous Oxide Semiconductors”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 05EB06（2010）.
69） K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard and H. Sirringhaus：“Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a ‘sol–gel on chip’ process”, Nature Materials, 10, 45-50（2011）.
70） Sooyeon Hwang, Ju Ho Lee, Chang Ho Woo, Jeong Yong Lee and Hyung Koun Cho：“Effect of annealing temperature on the electrical performances of solution-processed InGaZnO thin film transistors”, Thin Solid Films, 519, <15>, 5146-5149（2011）.
71） Kenichi Umeda, Takaaki Miyasako, Ayumu Sugiyama, Atsushi Tanaka, Masayuki Suzuki, Eisuke Tokumitsu and Tatsuya Shimoda：“Impact of UV/O_3 treatment on solution-processed amorphous $InGaZnO_4$ thin-film transistors”, J. Appl. Phys., 113, 184509（2013）.
72） Kenichi Umeda, Takaaki Miyasako, Ayumu Sugiyama, Atsushi Tanaka, Masayuki Suzuki, Eisuke Tokumitsu and Tatsuya Shimoda：“All solution-processed amorphous oxide thin-film transistors using UV/O_3 treatment”, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 02BE03（2014）.
73） Beng S. Ong, Chensha Li, Yuning Li, Yiliang Wu and Rafik Loutfy：“Stable, Solution-Processed, High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors”, J. Am. Chem. Soc., 129, 2750-2751（2007）.
74） Stephen T. Meyers, Jeremy T. Anderson, Celia M. Hung, John Thompson, John F. Wager and Douglas A. Keszler：“Aqueous Inorganic Inks for Low-Temperature

Fabrication of ZnO TFTs", J. Am. Chem. Soc., 130, 17603-17609 (2008).
75) Hyun Sung Kim, Paul D. Byrne, Antonio Facchetti and Tobin J. Marks : "High Performance Solution-Processed Indium Oxide Thin-Film Transistors", J. Am. Chem. Soc., 130, 12580-12581 (2008).
76) Hyun Sung Kim, Myung-Gil Kim, Young-Geun Ha, Mercouri G. Kanatzidis, Tobin J. Marks and Antonio Facchetti : "Low-Temperature Solution-Processed Amorphous Indium Tin Oxide Field-Effect Transistors", J. Am. Chem. Soc., 131, 10826-10827 (2009).
77) Chaun Gi Choi, Seok-Jun Seo and Byeong-Soo Bae : "Solution-Processed Indium-Zinc Oxide Transparent Thin-Film Transistors", Electrochem. Solid-State Lett., 11, <1>, H7-H9 (2008).
78) Woong Hee Jeong, Gun Hee Kim, Hyun Soo Shin, Byung Du Ahn, Hyun Jae Kim, Myung-Kwan Ryu, Kyung-Bae Park, Jong-Baek Seon and Sang Yoon Lee : "Investigating addition effect of hafnium in InZnO thin film transistors using a solution process", Appl. Phys. Lett., 96, 093503 (2010).
79) H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong and D. A. Keszler : "High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer", Appl. Phys. Lett., 86 013503 (2005).
80) Seok-Jun Seo, Chaun Gi Choi, Young Hwan Hwang1 and Byeong-Soo Bae : "High performance solution-processed amorphous zinc tin oxide thin film transistor", J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 035106 (2009).
81) Dongjo Kim, Youngmin Jeong, Keunkyu Song, Seong-Kee Park, Guozhong Cao and Jooho Moon : "Inkjet-Printed Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistor", Langmuir, 25, <18>, 11149-11154 (2009).
82) Keunkyu Song, Dongjo Kim, Xiang-Shu Li, Taewhan Jun, Youngmin Jeong and Jooho Moon : "Solution processed invisible all-oxide thin film transistors" ,J. Mater. Chem., 19, 8881-8886 (2009).
83) Chen-Guan Lee, Brian Cobb and Ananth Dodabalapur : "Band transport and mobility edge in amorphous solution-processed zinc tin oxide thin-film transistors", Appl. Phys. Lett., 97, 203505 (2010).
84) Christophe Avis and Jin Jang : "Characterization of Unpassivated-Solution-Processed Zinc–Tin Oxide Thin Film Transistors", Jpn. J. Appl. Phys., 50, 01BG03 (2011).
85) Young Hwan Hwang, Jun Hyuck Jeon, Seok-Jun Seo and Byeong-Soo Bae : "Solution-Processed, High Performance Aluminum Indium Oxide Thin-Film Transistors Fabricated at Low Temperature", Electrochem. Solid-State Lett., 12, <9>, H336-H339 (2009).
86) J. H. Jeon, Y. H. Hwang, B. S. Bae, H. L. Kwon and H. J. Kang : "Addition of aluminum to solution processed conductive indium tin oxide thin film for an Oxide thin film transistor", Appl. Phys. Lett., 96, 212109 (2010).
87) Myung-Gil Kim, Hyun Sung Kim, Young-Geun Ha, Jiaqing He, Mercouri G. Kanatzidis, Antonio Facchetti and Tobin J. Marks : "High-Performance Solution-Processed Amorphous Zinc-Indium-Tin Oxide Thin-Film Transistors", J. Am. Chem. Soc., 132, 10352-10364 (2010).
88) Woo-Seok Cheong, Jun-Yong Bak and Hong Seung Kim : "Transparent Flexible Zinc–Indium–Tin Oxide Thin-Film Transistors Fabricated on Polyarylate Films", Jpn. J. Appl. Phys., 49, 05EB10 (2010).
89) Doo Na Kim, Dong Lim Kim, Gun Hee Kim, Si Joon Kim, You Seung Rim, Woong Hee Jeong and Hyun Jae Kim : "The effect of La in InZnO systems for solution-processed amorphous oxide thin-film transistors", Appl. Phys. Lett., 97, 192105 (2010).
90) Youngmin Jeong, Changdeuck Bae, Dongjo Kim, Keunkyu Song, Kyoohee Woo, Hyunjung Shin, Guozhong Cao and Jooho Moon : "Bias-Stress-Stable Solution-Processed Oxide Thin Film Transistors", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, <3>, 611-615 (2010).
91) Yanwei Li, Chun Zhao, Deliang Zhu, Peijiang Cao, Shun Han, Youming Lu, Ming Fang, Wenjun Liu and Wangying Xu : "Recent Advances of Solution-Processed Heterojunction Oxide Thin-Film Transistors", Nanomaterials, 10, 965 (2020).
92) S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata and T. Kawai: "Transparent Thin Films Transistors Using ZnO as an Active Channel Layer and Their Electrical Properties", J. Appl. Phys., 93, <3>, 1624-1630 (2003).
93) R. L. Hoffman, B. J. Norris and J. F. Wager: "ZnO-based transparent thin-film transistors", Appl. Phys. Lett., 82, <5>, 733-735 (2003).
94) J. Nishii, F. M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, K. Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Koinuma, H. Ohno and M. Kawasaki : "High Mobility Thin Film Transistors with Transparent ZnO Channels", Jpn. J. Appl. Phys., 42, <4A>, L347-L349 (2003).
95) T.I. Suzuki, A. Ohtomo, A. Tsukazaki, F. Sato, J. Nishii, H. Ohno and M. Kawasaki : "Hall and Field-Effect Mobilities of Electrons Accumulated at a Lattice-Matched ZnO/ScAlMgO4 Heterointerface", Adv. Mater., 16, <21>, 1887-1890 (2004).
96) E. Fortunato, A.Pimentel, L. Pereira, A. Gonçalves, G. Lavareda, H .ÁguasI.Ferreira, C. N. Carvalho and R. Martins : "High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature", J. Non-Cryst. Sol., 338-340, 806-809 (2004).
[Presentation at 20th-ICAMS at Campos do Jordao, (2003.08.24-29)]
97) Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Ken-ichi Simizu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya and Hideo Hosono : "A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p-n Heterojunction Diodes", Adv. Mater., 15, <17>, 1409-1413 (2003).
98) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor", Science, 300, 1269–1272 (2003).
99) https://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/web-3.htm (2022.08.02 閲覧).
100) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono : "Novel film growth technique of single crystalline $In_2O_3(ZnO)_m$ (m=integer) homologous compound", Thin Solid Films, 411, <1>, 147-151 (2002).
[Proc. 2nd Int. Symp. Transparent Oxide Thin Films for Elect. Opt. (TOEO-2) 2001.11.08-09 Tokyo, Japan]
101) Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Kazushige Ueda, Toshiyuki Suzuki, Yuichi Ikuhara and Hideo Hosono : "Single-crystalline films of the homologous series $InGaO_3(ZnO)_m$ grown by reactive solid-phase epitaxy", Adv. Func. Mater., 13 <2> 139-144 (2003).
102) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Orita, M. Hirano, T. Suzuki, C. Honjyo, Y. Ikuhara, and H. Hosono : "Growth mechanism for single-crystalline thin film of $InGaO_3(ZnO)_5$ by reactive solid-phase epitaxy", J. Appl. Phys., 95, 5532–5539 (2004).
103) Hiromichi Ohta and Hideo Hosono : "Transparent oxide

optoelectronics”, Materials Today, 7, <6>, 42-51（2004）.
104）Hiromichi Ohta：“Reactive Solid-Phase Epitaxy: A Powerful Method for Epitaxial Film Growth of Complex Layered Oxides”, J. Ceram. Soc. Japan, 114, <2>, 147-154（2006）.
105）John F Wager：“Transparent Electronics”, Science, 300, 1245-1246（2003）.
106）Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors”, Nature, 432, 488-492（2004）.

5 IGZO系酸化物半導体薄膜トランジスタの創製の意義

5.1 Science誌発表の意義

2003年5月23日に掲載された*Science*誌での発表は、非常に高性能な透明酸化物半導体：$InGaO_3(ZnO)_5$をチャネル層に用いた薄膜トランジスタを世界に提示し、従来のアモルファスシリコン・トランジスタでなくても、きれいなエピタキシャル酸化物単結晶薄膜をチャネル層として創製し、キャリア濃度を適切に制御すれば、より高性能なトランジスタ特性が得られるという、酸化物半導体としての一つの到達点を明示しており、マテリアル・サイエンスとして極めて大きな意義があり、その材料技術の波及効果も極めて大きい論文となった[1)]。

当時の科学技術振興事業団（現、科学技術振興機構（JST））の創造科学推進事業ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の研究プロジェクトで独自に開発した「反応性固相エピタキシャル成長法」をホモロガス系透明酸化物半導体である$InGaO_3(ZnO)_5$薄膜の単結晶化に適用させることで、単結晶YSZ（Yttria-Stabilized Zirconia）基板上に単結晶$InGaO_3(ZnO)_5$薄膜をエピタキシャル成長させた。この単結晶薄膜を半導体の電子チャンネル層として、そして誘電率の高いHfO_2をゲート酸化膜に選択して、ゲートに電界を印加しないときはソース・ドレイン間に電流が流れないノーマリー・オフ特性を堅持し、しかもチャネルの電子移動度が約80 cm^2/Vsという極めて高い性能の透明電界効果型トランジスタ（Transparent Field Effect Transistor: TFET）を実現した[1),2)]。

ここで、電子チャネル層として$In_2O_3(ZnO)_m$系ではなく、$InGaO_3(ZnO)_m$系を選択した理由は、透明導電膜としてではなく半導体膜としての機能の視点から、過度に電気伝導度の高いIn-rich側を避けたかった、あるいは、もう少しキャリア濃度を下げたかったという思惑と、In:Ga=1:1組成が熱力学的に安定と思われる過去の君塚昇らによって蓄積された重要な多くの結晶構造化学的な知見[3),4),5),6),7)]があったからではないかと筆者は想像する。このIn:Ga=1:1組成系の選択は、トランジスタに要求されるノーマリー・オフ機能にも直結した選択であったと考えられる。Gaの導入でZn-siteへの置換が生じ電子キャリアが発生するようなことは生じないであろうとする見解が*Science*誌の論文中にも明記されているが、この考え方が正しいことは、君塚の結晶構造化学的な研究報告の後に、森賀とPoeppelmeierの共同研究として発表された$In_{1-x}Ga_{1+x}O_3(ZnO)_m$における[In]/([In]+[Ga])比と電気伝導度との相関関係の研究結果[8)]を見ても明らかである。

JSTのERATOという日本発のオリジナルなプロジェクトとそれを牽引し総括した細野のScience誌での発表は、これまで用途開拓性が全く未知であった$InGaO_3(ZnO)_m$系という酸化物の「才能」を見出し、そこに強力な光を照らしたという意味合いがある。単純な導電性という点では、Ga濃度はもっと少ない方が好適であるが、トランジスタを作るため、敢えて導電性を抑えたのである。過去に何回か発表されたことのあるSnO_2やZnO系のトランジスタでは、材料に酸素欠陥が生じやすいことから、ノーマリー・オフ特性を示す品質の高い安定なトランジスタは、これまでなかなか生まれてこなかった経緯があるが、それらに比べ今回の高品質な結晶性$InGaO_3(ZnO)_5$のトランジスタでは、そのオン・オフ比が6桁もあり、トランジスタ特性としては極めて優秀である。

またこのトランジスタの成功に必要だった重要な技術の一つが、細野グループの太田裕道が考案[9)]した反応性固相エピタキシー法である[10),11),12),13)]。この斬新な技術を考案した太田に対して、2005年に日本セラミックス協会進歩賞が授与されている[14)]。この技術により非常に良質な単結晶薄膜を手中にしたことが、結果的に過度な酸素欠陥の発生も抑制され安定性も向上し、研究成果をより一層盤石にしたものと推察する。この結晶品質の高いエピタキシャル成長薄膜の断面の透過電子顕微鏡写真を図5.1に示す。

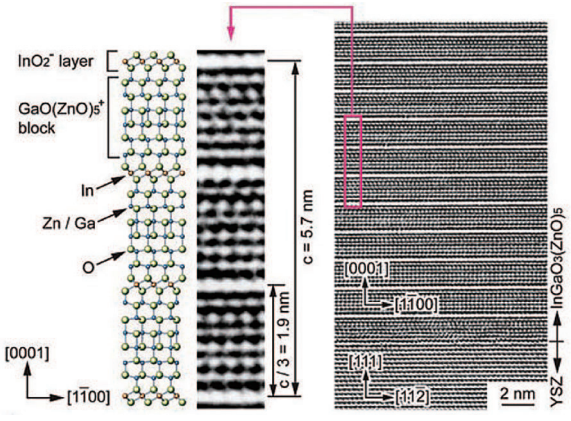


図5.1　YSZ基板上にエピタキシャル成長した単結晶$InGaO_3(ZnO)_5$薄膜の断面構造

層状に積層されていることが理解できる説明図（左図）と、構造の高分解能透過電子顕微鏡による結晶格子イメージ像（右図）（細野秀雄教授のご厚意による）

但し、今回の場合 YSZ 単結晶基板上に $InGaO_3(ZnO)_5$ エピタキシャル薄膜を作製するため、トランジスタの構造としては、トップゲート型にせざるを得ない制約が生じる。さらにこのホモロガス系酸化物半導体結晶の機能を最大限に引き出すために、基板上の薄膜全体を、デバイス作製プロセスの初期段階で一旦 1400 ℃という極めて高い温度下で熱処理する工程を経る必要が生じる。つまり産業化の視点での議論には凡そ向かない技術なのである。そのような背景から、この研究成果に関しては、産業との接点で議論・考察することよりも純粋なマテリアル・サイエンスというステージで評価・議論すべきと考える。

今回作製したトランジスタの構成イメージ図と外観写真を図 5.2（a）、（b）に示す。

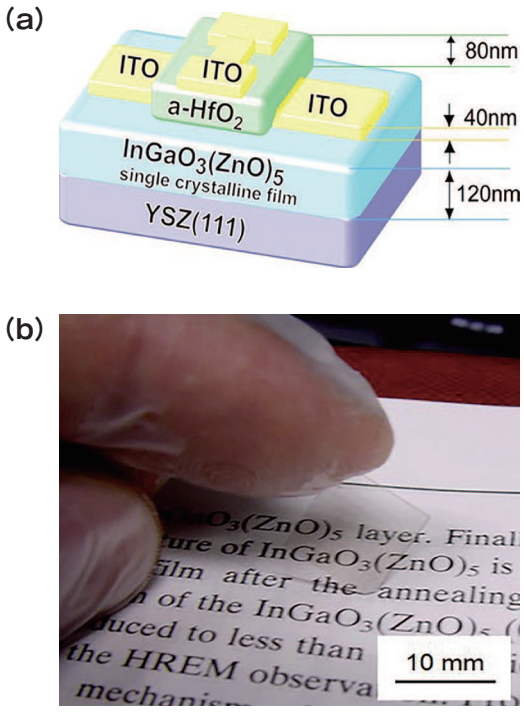


図 5.2　YSZ 基板上に作製されたエピタキシャル単結晶 $InGaO_3(ZnO)_5$ トランジスタの構成イメージ（a）とその透明トランジスタの外観写真（b）

（細野秀雄教授のご厚意による）

トランジスタの構成要素として重要なゲート絶縁膜として、誘電率が 20 程度あることから近年注目されているハフニア（HfO_2）を選んだのも適切であったと思われる。同じ酸化物同士ということもあり、チャネル層とゲート絶縁膜の界面に発生し易い欠陥が抑えられたのではないかと容易に想像される。従来のシリコン半導体でも、一般にゲート絶縁膜として酸化物系が多用されているが、界面での欠陥抑制という点だけを考えると、チャネル層の酸化物半導体と同じ酸化物をゲート絶縁膜に適用すること自体、本質的に大きなメリットがあると思われる。結果的に電子移動度が 80 cm^2/Vs という高い値を示し、アモルファスシリコンより二桁以上の高性能を有し、ポリシリコン TFT に近い値を実現した。加えて、ソース、ドレイン、ゲートの 3 つの電極をいずれも透明電極として ITO 膜を用いてるが、そもそもこの ITO 薄膜におけるエピタキシャル化に関する成膜技術[15),16)]も含めて細野グループでは技術蓄積されてきたため、トータルプロセスとして全て自前の蓄積技術によってトランジスタ素子に仕上げられたと考えられる。

細野グループの太田らの ITO のエピタキシャル薄膜化技術では、その ITO 薄膜表面は高さ 0.3 nm のステップとテラスのみからなる超平坦面で、しかも、Sn がきれいに固溶している上、結晶粒界などの欠陥が極めて少なく、導電性が当時世界トップクラス（約 13,000 S/cm）であった[15)]。さらに、ITO と $InGaO_3(ZnO)_m$ の接合界面は、同じ酸化物で In 層を共通に有していることなどから、整合性の高い組み合わせであったと推定される。恐らく細野グループとしても、そこは十分考慮されての ITO 電極の選択であり、結果的に全てが透明な材質で構成されている透明酸化物結晶半導体トランジスタに仕上げたとも言える。研究室内で長年に亘り着実に技術蓄積をしてきたことが功を奏して、2003 年の *Science* 誌での発表ステージ上で開花したというのが筆者の印象である。このような研究成果の流れを振り返ると、非常に意義深い。

ここで技術内容とは違った視点で考察を入れたい。それは 3 章においても記述したことではあるが、太田裕道と折田政寛の 2 名を ERATO 研究者として採用したことである。太田裕道は、名古屋大学教授の河本邦仁研究室にて熱電変換材料の視点で、世界で最初にホモロガス系に接した若手研究者である[17)]。その後太田は HOYA の研究者として、無機材質研究所の君塚昇と共同研究を実施しており、共著論文も 2 報（いずれも折田も共著者に含まれる）[18),19)]あり、ERATO 参画時点ですでに、ホモロガス系酸化物に熟達している研究者であったはずである。一方、折田政寛は HOYA の研究者として $InGaZnO_4$ 結晶（アモルファスではない）の電気特性や光学特性から次世代の透明導電性材料の候補として早期に論文を執筆した経緯を有している[20),21)]。さらに折田は、君塚昇との共著論文に関しては上記の太田の共著論文の 2 報以外にもさらに 1 報ある[22)]。但し HOYA の折田と太田の 2 名は、君塚昇との共同研究に関しては、共著論文から判る範囲ではあるが透明導電性材料に直結するような

材料ではない別の材料系で共同研究を実施しており、HOYA の透明導電性材料の研究戦略とのコンタミを避けつつ、若手 2 名の研究者には透明導電性材料の有力候補としてのホモロガス系酸化物に親しんでもらう狙いがあったのではないかと推測する。もう一点付け加えたいのは、細野グループの前半の一連の薄膜作製には、PLD（Pulse Laser Deposition）法が多用されていたが、その PLD 装置の製作（あるいは改良）にも、折田が大いに貢献していたと思われる[23]。

いずれにしても、ホモロガス系物質とその電気特性にある程度精通した 2 名を参画させた細野の人選が、この ERATO プロジェクトの成功に大きく寄与していると考えられる。折田は 2002 年の春に出向元の HOYA に帰任したようだが、前年から細野研究室に博士課程後期学生として進学していた野村研二が入れ替わる形で ERATO に参画し、極めて短期間のうちに細野グループの研究蓄積を継承し発展させる形で、この *Science* 誌への投稿論文を執筆したものと推察する。細野プロジェクトに参画した全メンバーが、数年にわたり技術の襷を丁寧に手渡ししながら、常時一致団結した姿勢で取り組んだ賜物であろう。

JST の ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」では前述してきた通り、1997 年の透明 p 型酸化物半導体の材料探索に関する設計指針の提言と、実際に透明 p 型酸化物半導体の発見[24]をした事実に加え、透明酸化物半導体結晶を用いての pn 接合による、初めての紫外発光ダイオードの実証[25),26]など、一連の機能性酸化物結晶を用いた数々の重要な研究成果の一つの到達点が、この高性能な透明酸化物半導体結晶 $InGaO_3(ZnO)_5$ による薄膜トランジスタであったと考える。ここに改めて、単結晶 $InGaO_3(ZnO)_5$ の詳細な結晶構造を図 5.3 に示す。

エピタキシャル酸化物単結晶をトランジスタのチャネル層に用いて、オン・オフ比が 6 桁ほどあり、基本的にノーマリー・オフの特性を有し、ポリシリコン TFT に近い、80 cm^2/Vs という高い電子移動度の電界効果型酸化物トランジスタを創製したことは、時代の潮流である酸化物エレクトロニクスの分野の中でも、マテリアル･サイエンスとしての金字塔と言える。

今日、この *Science* 論文は、被引用数が Scopus 値で 1713、Google Scholar 値で 2895（いずれも 2022 年 10 月 5 日に調査）ということで、全世界の材料研究者から注目されている論文となっている。本調査報告書の 7 章で、その後の材料展開にも言及する通り、この細野グループによる発表に啓発された研究が急増していることを付記しておきたい。

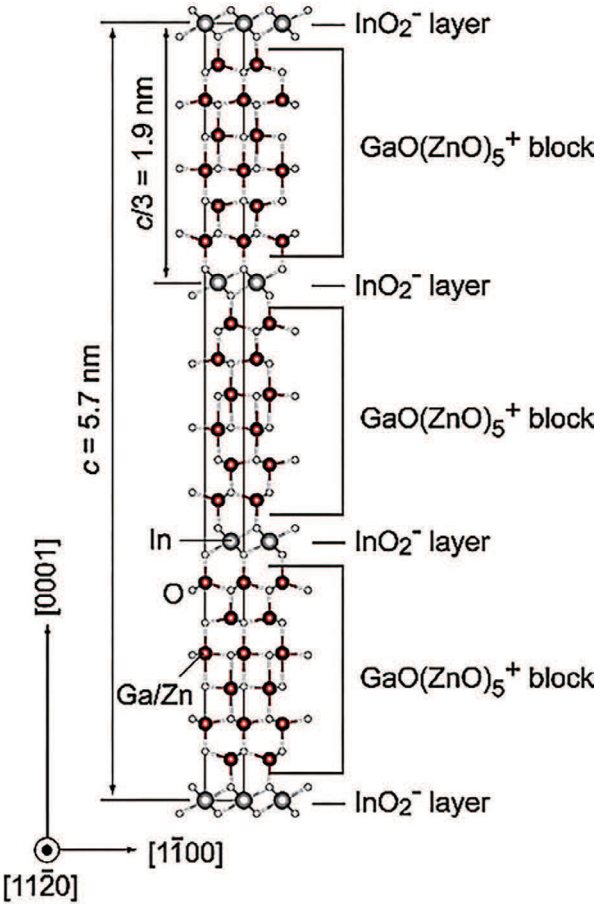


図 5.3　単結晶 $InGaO_3(ZnO)_5$ の結晶構造図
（細野秀雄教授のご厚意による）

ただ、今回の酸化物結晶のトランジスタ作製には、プロセス工程に 1000 ℃を大きく超える熱処理工程が存在することから、産業化には不向きであり、産業化へのルートは見えてこない。そういう状況になることは細野も十分把握していたと容易に推察される。細野は記者からのインタビューに、『僕はサイエンスを Better life のためにやってきたわけじゃない。Essential for life が目的でそんな仕事をしたい。』と語っている[27]。この強い意志と熱意が、翌 2004 年に発表された Nature 誌で結実することになったと確信する。ただ Science 論文で発表した結晶 $InGaO_3(ZnO)_m$ 系のトランジスタで約 80 cm^2/Vs という極めて高い移動度が得られたことを目の当たりにして、細野は「アモルファスにしたら、どの程度の移動度になるのだろうか？」、そんなシンプルな思いもふつふつと沸き上がったのかもしれない。いずれにしてもこの Science 誌での研究成果は、1 年後の Nature 誌の研究への「大いなる序章」となったことは間違いない。

5.2 Nature誌発表の意義

1995年9月に神戸で開催された第16回アモルファス半導体国際会議［16th-ICAS（1995）］での発表講演で細野は、自らに作業仮説の実証という重い宿題を課してきた[28]。その宿題を完遂したのが、この2004年11月25日に公開された*Nature*誌での発表である[29]。細野らの研究プロジェクトグループは、エネルギーギャップの広い、しかも導電性がある程度高いアモルファス酸化物半導体を用いて、アモルファスシリコンに替わる次世代の酸化物半導体を、具体的なデバイスの形、即ち電界効果型トランジスタとして見事に全世界に提示したのである[29),30)]。

このアモルファスIGZO系酸化物半導体の発見・発明に至る技術的な背景を少し考察すると、やはり起点の一つには、1997年に川副と細野が*Nature*誌で発表した半導体デバイスの基礎中の基礎であるpn接合のための母材料であるp型の$CuAlO_2$の発見が考えられる[24)]。この時のp型酸化物への探索指針の成功により、$SrCu_2O_2$、$CuGaO_2$、それに$ZnRh_2O_4$等の新しいp型酸化物半導体の連鎖的な発見につながった。

そしてもう一つの起点が、上記した第16回アモルファス半導体国際会議（16th-ICAS）における、$(n-1)d^{10}ns^0$の電子配置を持つ重金属イオンの存在を重要視した「作業仮説」の存在である。この「細野の作業仮説」の下、a-$AgSbO_3$[31)]、a-Cd_2GeO_4[32)]、a-Cd_2PbO_4[33)]等のアモルファス酸化物半導体が順次見出された。さらにはp型伝導を示すa-$ZnRh_2O_4$のアモルファス相も見出され、これにより、全アモルファス酸化物によるpn接合の創製にも成功し、この内容が*Nature*発表の前年の2003年の*Advanced Materials*誌にて発表された[34)]。ここでp型の対向相のn型のアモルファス酸化物半導体として用いられたのが、a-$InGaZnO_4$であった。このアモルファス$InGaZnO_4$系酸化物半導体の導電性の素性の良さは、当時HOYAからERATOに参画したばかりの折田政寛が、2000年4月に米国サンフランシスコで開催されたMRS国際会議[35)]や関連論文[36)]ですでに発表しているので、pn接合の成功への十分な下地（技術の根回し）が確保されていたと容易に想像できる。

2005年度の「独創性を拓く先端技術大賞特別賞受賞論文」に選ばれた神谷利夫らの論文[37)]の中に、$InGaZnO_4$を選んだ経緯の詳細が記されている。当時の細野研究室内で、In_2O_3-ZnO-Ga_2O_3の3元金属系において、導電性追求の立場とは大きく異なる半導体の視点で、適度なキャリア濃度と移動度に制御が可能な材料探索を実施した旨が記されている。ZnOとIn_2O_3それぞれ単体ではアモルファス薄膜は得られ難い。またIn_2O_3-ZnO固溶系では、40 cm^2/Vs以上の高移動度が得られるものの、キャリア濃度の低減が難しい。これは、恐らくキャリア密度が高く縮退化が生じてしまうため、オフ電流が高くなるので採用不可ということと推察される。そこで探索方法として、In_2O_3-ZnO系にGa_2O_3をドープする進め方で研究を進めていったようである。即ちキャリアに対するインヒビター（抑制剤）的な役割として捉えることで、結果的に、In：Ga：Zn=1：1：1の$InGaZnO_4$という物質が第一候補として浮上してきたものと考えられる。この組成系に辿り着く思考プロセスは、材料探索をする研究者にとっては極めて重要な手順である。すなわち、第2章で述べた無機材質研究所の君塚らの一連のホモロガス相の結晶学的な基礎研究の成果[3)-7)]、あるいは徳島大学の森賀とノースウエスタン大学のPoeppelmeierらとの共同研究の$In_2O_3(ZnO)_m$-$Ga_2O_3(ZnO)_m$固溶系の電気伝導性の評価[8)]、さらにはHOYA時代の折田らの新しい透明導電性酸化物としての$InGaZnO_4$結晶の研究、このようなホモロガス系導電性酸化物としての研究データ等は一旦頭の片隅に置いて、これらとは無関係にアモルファス酸化物半導体の探索ルートを巡った結果として、このIn：Ga：Zn=1：1：1の$InGaZnO_4$という物質に辿り着いたと考えられる。この三角相図での探索結果を図5.4に示す。詳細に関しては*Nature*誌の発表以降の論文などにも記されている[38)-41)]。なお、JSTのERATOの後継プロジェクトであるERATO-SORSTの研究終了報告書[42)]にも、ここの材料探索に関す同様の内容が詳細に記されているが、この材料探索の考え方や進め方は、アモルファスIGZO系材料の発見・発明に直結する重要な探索プロセスである。

ここで、筆者の勝手な視点から、この$InGaZnO_4$という酸化物半導体を選ぶことの正しかったことをホモロガス系物質の視点から推論を記してみたい。この組成系に決めて良かったと思われるもう一つの背景には、$InGaO_3(ZnO)_m$においては、$m<4$でアモルファス相が得られ易いことや、2003年に発表された野村研二の報告[43)]において、m値が増加するとキャリア濃度上昇に伴ったオフ電流の増加が懸念されるとの報告がなされていることから、オフ電流を最も抑えられそうな物質がm=1の$InGaZnO_4$ということになる。また森賀のm値と光学吸収端の相関特性評価結果[8)]から、同じIn/Ga比であれば、m値が1に近づく程バンドギャップが開いて可視波長域が短波長側に拡張して透明波長

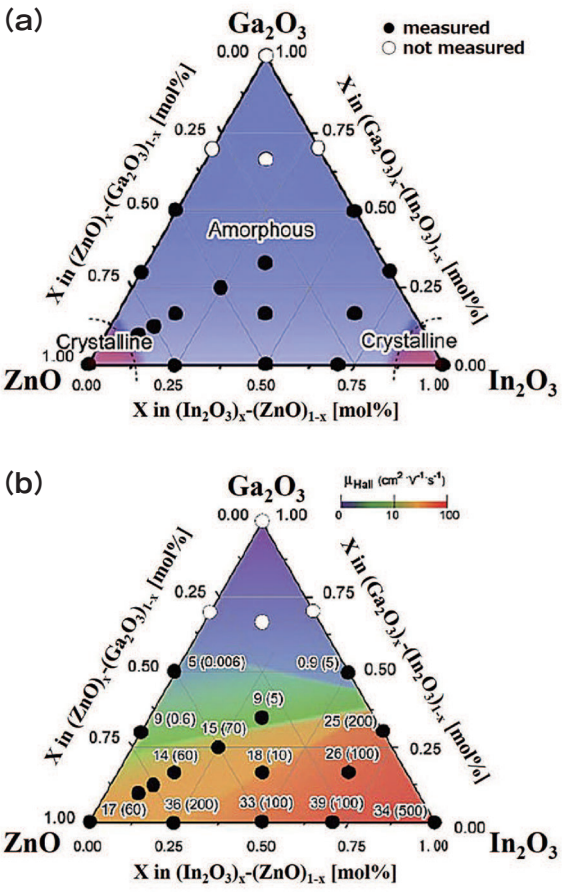


図 5.4　2 つの観点での In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO 三角相図

(a) アモルファス相と結晶相の生成領域の相図

(b) ホール効果から見積もられた電子移動度とキャリア密度の相図

(　) 内の数値はキャリア密度（単位：10^{18} cm^{-3}）を意味する。

（なおこの 2 図は、細野教授のご厚意で、文献 (38) の図を参考に改訂して頂いたものを記載）

域を広げることができること、このようなホモロガス系物質の研究路線からの材料物性と野村のデバイス特性の両面の視点から、この In：Ga：Zn=1：1：1 なる $InGaZnO_4$ 組成系の妥当性が見えてくる。これが別の視点からの筆者なりの考察である。

さて、ここで繰り返すようだが、直前に 2 種のアモルファス酸化物半導体を用いて室温近傍で積層しただけで急峻なダイオード特性を示すアモルファス pn ヘテロ界面を有する接合に成功[34]したので、基本的な半導体デバイスの機能として残されている実証すべき素子特性は、アモルファス酸化物半導体を用いた電界効果型トランジスタ特性だけということになる。このような準備万端の体制下で、満を持して発表されたのがこの *Nature* 誌の論文であったと考える。

典型的な半導体のシリコンでは、強い方向性のある結合から構成されているために、アモルファス化すると、電子軌道のオーバーラップが乱されるため、電子移動度が極端に低下し、結晶シリコンに比べて、2 ～ 3 桁も落ちる。即ち、100 分の 1 から 1000 分の 1 程度に激減してしまうのである。従来、その電子移動度の大幅な低下よりも商品価値の高い薄膜の大面積化が可能というプロセス上のメリットを優先する観点から、液晶ディスプレイでは、このアモルファスシリコンを用いた TFT が市場を席捲してきていた。こういった現状に対して一矢を投げかけたのが、1995 年の第 16 回アモルファス半導体国際会議での細野の作業仮説に関する発表である[28]。「ある電子配置の構造を満たす材料（重い金属イオンの最外殻 s 軌道の活用）であれば、電子の通路となる伝導帯が空間的に大きく広がり、かつ球対称性の s 軌道が主な伝導帯の構成要素の場合には、原子配列が不規則なアモルファス状態になったとしても、s 軌道同士の重なりの大きさはある程度保たれるはずであり、電子移動度の大きな低下には繋がらないであろう」、これが国際会議で細野がプレゼンテーションした判り易い作業仮説の骨子である。

Nature 論文の TFT の活性層に用いた a-$InGaZnO_4$ アモルファス酸化物半導体も、上記「作業仮説」と多くの研究実績を基に周到に選択された材料系であったことは、上記した通りである。そしてその透明アモルファス IGZO 系酸化物半導体の電子移動度は、結晶をベースに考えた場合の落ち幅が 1 桁程度に治まっており、予想以上に高い値を堅持していた。正に電気伝導を司ると仮定した金属イオンの s 軌道の重なりが十分保持されていることが実験データで実証された形となったのである。

Science 誌での発表内容とは真逆で、結晶ではなくアモルファス薄膜がトランジスタの半導体チャネルを構成しているので、作製プロセスの温度も室温付近でよく、低温プロセスであることが大きな特徴である。それにより基板をプラスチックなどの多種多様な材質から選択することが可能となる。論文中ではポリエチレンテレフタレート（PET）のケースが紹介されていたが、このアモルファス酸化物半導体 TFT の成功は、直にフレキシブルエレクトロニクスへの扉を拓いたことに相当する。加えて、ソース、ドレイン、ゲートの全ての電極は、透明電極の ITO 材料であることから、TFT 素子全体としても透明デバイスであり、トランスペアレント・エレクトロニクス（透明／透過エレクトロニクス）への幕開けもやってのけた形と言える。電子移動度については、論文中では 6 ～ 9 cm^2/Vs と報告されているが、今後最適化されれば 10 cm^2/Vs 程度、あるいはそれ以上が見込めると予想されるが、この移動度の値は、アモルファスシリコンに比べて少

なくとも 10 倍以上あり、特性が大きく向上していることは明らかである。

容易に曲げられるポリエチレンテレフタレート（PET）のシート上に作製された薄膜トランジスタの構成図（左）とその外観写真（右）を図 5.5 に示す。

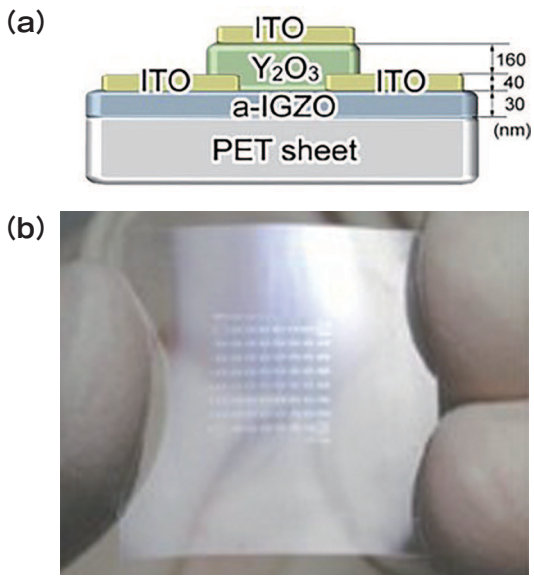


図 5.5　フレキシブルな透明アモルファス酸化物薄膜トランジスタ

フレキシブルに曲げられるポリエチレンテレフタレート（PET）のシート上に作製された透明薄膜トランジスタの構成図（a）とその外観写真（b）。PET フィルム上に形成されたアモルファス酸化物半導体膜（a-InGaZnO$_4$）が活性層として機能する。ゲート絶縁膜は Y_2O_3 で、ソース、ドレイン、ゲートの 3 つの電極はいずれも透明導電性酸化物の ITO であり、TFT 全体として透明である。この PET フィルム上に形成された TFT の写真は、被写体の角度を調整することで、上手く撮影することができる。（細野秀雄教授のご厚意による）

ここで改めて、*Nature* 誌で発表された InGaZnO$_4$ 系アモルファス酸化物半導体トランジスタ技術には、以下のような特筆すべき特徴が明白に存在すると筆者は考える。

［Ⅰ］アモルファス酸化物半導体：a-InGaZnO$_4$ を用いて、アモルファスシリコン TFT よりも少なくとも 1 桁以上電子移動度が高い性能が出せる。アモルファス化による電子移動度の低下が予想以上に少なかったのは、細野の作業仮説が正しかったことの裏付けでもある。

［Ⅱ］TFT の電流オン・オフ比が 3 ～ 5 桁ほどあり、リーク電流が非常に小さい。半導体チャネル層のキャリア密度が結構少ない状態でもトランジスタとして機能させられることが重要であり、オン・オフ比を数桁以上にする、あるいはオフ電流値を非常に小さく抑制する意味でも、キャリア密度を例えば 10^{18}/cm^3 以下にするなどの制御性があることが必要であり、それをこのアモルファス IGZO 系は十分満たすことができる逸材である。

［Ⅲ］室温を含む低温プロセスでトランジスタを作製できる。このアモルファス膜は、500 ℃程までそのアモルファス状態が安定に維持される。このことは酸素分圧制御アニールによる酸素欠陥制御性を非常に高められるため、トランジスタ作製プロセス上、大きな利点となる。

［Ⅳ］フレキシブルに曲げられる各種プラスチック材料を基板として用いることができる。PET、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ポリイミド等の有機材料を基板として用いることが可能になるため、フレキシブルエレクトロニクスへの扉を拓いた意義は大きい。

［Ⅴ］薄膜トランジスタの全系を透明材料で構成することが可能であることから、透明（透過）エレクトロニクス・デバイスとして、新しい付加価値を創出した意義も大きい。

これだけ魅力的なアイテムが揃えば、世界規模で大学の同じ専門領域の研究者に留まらず、全世界のエレクトロニクス産業に携わっている研究開発者からも多くの注目を浴びることは容易に理解できる。この *Nature* 論文の被引用数は、Scopus 値で 6198、Google Scholar 値で 8026（いずれも 2022 年 10 月 5 日に調査）という非常に高い数値であり、全世界の研究者から極めて高い注目を浴びている証拠である。

Nature 誌の発表から 8 年を経た 2012 年、ディスプレイ業界の雄であるシャープ株式会社の公開技術報告[44]の中で、同社のディスプレイデバイス開発本部で IGZO 系トランジスタ開発の中核である松尾拓哉は、「酸化物半導体の登場は，シリコン半導体の長い歴史に対する 50 年来の大変革」と、酸化物半導体の出現の意義を表明しているのが印象深い。

酸化物エレクトロニクスという、当時脚光を浴びていたエピタキシャル単結晶酸化物薄膜技術の潮流とは真逆の、しかも長きに亘って築かれてきたホモロガス結晶に関する材料技術の蓄積から完全に切り離して、アモルファス状態の物質を以て最終的な材料・デバイスの形態とすること、さらには透明導電性酸化物開発の流れにも逆行するキャリア密度を適度に抑制する方針に切り替える戦略を実施したこと、この**『二つの崇高なる軌道修正』**は、今日振り返って俯瞰してみると、実に大いなる英断であったように筆者は思う。この大きな軌道修正の路線が功を奏した背景に

は、「Essential for life」への細野の強い熱意と信念が、主要メンバーであった折田政寛、太田裕道、野村研二、そして神谷利夫らにしっかりと伝わり、研究プロジェクト内での十分な相互コミュニケーションがあったからに他ならないであろう。勿論、メンバー自身による献身的、かつ極めて精力的な努力もあったからこそである。実際、細野研究室の当時のホームページ[45]には、「アモルファス酸化物の TFT の応用については 1 年ほど前から取り組み始め、神谷による FET への応用への発案、太田による系の提案、そして野村によるプロセスの最適化などが巧く結集し、今回の成果につながった」との記載があり、正にプロジェクトチーム一丸となっての研究成果であったことが十分理解できる。

全く見向きもされなかったアモルファス酸化物という土俵の上で、材料設計の基礎から産業界の研究開発者が興味を引くデバイス特性の明示まで、真に卓越したオリジナリティーの極めて高い研究成果を創出したと賞賛したい。酸化物エレクトロニクスの潮流の中に於いて、全世界の殆どの研究者が顧みることの無かったアモルファス物質。そのアモルファス物質には古くから『ガラス』というイメージが強く定着していた訳だが、そのイメージを完全に払拭し、エレクトロニクス産業に新しい電子材料としてアモルファス酸化物半導体材料の道を切り拓いたことは正に革新的な偉業と言える。この 2004 年の *Nature* 論文は、材料科学と半導体の 2 領域の歴史の中に「大いなる偉業」として深く刻まれたに相違ない。

JST の ERATO プロジェクトの発足に際して、東京工業大学内での人選にこだわることなく、この材料開発に即戦力となる研究者人材を選び、難課題に挑戦し、短期間に革新的な研究成果を創出し続けた細野秀雄、そして ERATO から後継プロジェクトの ERATO-SORST に至る長期に亘り、細野から出された数々の高いハードルの課題に十分呼応する形で実験を遂行し乗り越えてきた神谷利夫、太田裕道、野村研二、折田政寛、そして技術参事として常に全体をフォローし続けていた平野正浩も含めて、JST の ERATO プロジェクトに参画したメンバー一人一人に対しても同様の賛辞を送りたい。

今日、パソコンやテレビ、そしてモバイルフォンの多くは液晶から有機 EL ディスプレイへと変化しつつある過渡期である。液晶でも有機 EL でも、そこに使用される TFT パネルの世界市場は 10 兆円規模と言われている。細野のグループによる In-Ga-Zn-O 系の TFT の発見・発明により、国内外の企業が商品化を加速させてきており、巣立った技術が独り立ちして、更に新しいステージへと移行しつつあるように思われる。そのような中、多くの要望があってのことと想像されるが、2018 年 7 月の *Nature Electronics* 誌のコラム “Reverse Engineering” に、細野が執筆した IGZO-TFT に関する開発物語 “How we made the IGZO transistor” が掲載された[46),47)]。透明アモルファス酸化物半導体トランジスタの技術の節目となる重要な 1 ページである。

透明アモルファス酸化物半導体探索への作業仮説を発表してから丁度 10 年後の 2005 年、無視されていたかに思われたあのアモルファス半導体国際会議（ポルトガルのリスボンで開催）に、細野は基調講演を依頼された。栄誉な事であったと思う。いくつかの記事情報[48),49)]によると、「This presentation is a kind of revenge.（このプレゼンテーションは一種のリベンジです）」という文言で基調講演を開始したとのことである。実に細野らしくウィットに富んだ一幕である。

2013 年には、そのアモルファス半導体国際会議から、「Mott Lecture Award」の栄誉が与えられた。これも細野にとっては格別な大いなる喜びであったに違いない[50),51)]。そして、2015 年（平成 27 年）3 月、日本学士院から細野秀雄に、「無機電子機能物質の創製と応用に関する研究」の功績に対して、恩賜賞・日本学士院賞が授与された[52)]。さらに細野は 2016 年に日本国際賞（Japan Prize）を受賞した[53)]。この賞は、全世界の科学技術者を対象とし、独創的で飛躍的な成果を挙げ、科学技術の進歩に大きく寄与し、もって人類の平和と繁栄に著しく貢献したと認められる人に与えられるものとして 1985 年に始まった賞である。

最近、Cell 出版の 2020 年の *Matter* 誌に、“The Holey Grail of Transparent Electronics” と題した科学論説[54)]が掲載されているが、その論文の記載の中の一節に、細野の作業仮説の論文[28)]と川副の総説[55)]を引用して、“The group led by Hideo Hosono should be credited for articulating many transparent conductor design principles that we now take for granted.” と記されている。即ち、「細野が統括するグループは、今日当たり前と思っている多くの透明導電物質の設計原則を明瞭に表現しており、評価されるべきである」という趣旨の内容が記載されている。このことからも、アモルファス透明 IGZO 系酸化物半導体や p 型酸化物半導体の創製のための材料探索の原点となった細野らが積み重ねてきた材料設計と材料創製に対する考え方や研究への姿勢が、世界の研究者からも高く評価されていることが伺える。同時に 2003 年の *Science* 誌での発表と 2004 年の *Nature* 誌での発表は、その後に続く実に多

くの材料・デバイスの研究開発者にとっては、新しい技術潮流の起点となる重要な研究成果であったことは論を俟たない。

細野秀雄は 2022 年、この IGZO 系の透明酸化物半導体材料と薄膜トランジスタに関する成書を以下のタイトルで Wiley 社から出版した[56]。

“Amorphous Oxide Semiconductors: IGZO and Related Materials for Display and Memory”

透明酸化物半導体材料、薄膜トランジスタ、そしてディスプレイやメモリー等の応用技術に関する世界のエキスパート研究者による最新の研究成果も盛り込まれているので、より正確な技術情報が得られるはずである。

本章の最後に、筆者が本系統化調査を実施するに際して、参考にさせて頂いた各種情報やその他の論文等の資料群も併せて紹介する[57)-85)]。

参考文献

1) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor”, Science, 300, 1269–1272 (2003). DOI: https://www.science.org/doi/10.1126/science.1083212 (2022.08.03 閲覧)
2) 科学技術振興事業団報 第 320 号 [2003 年 (平成 15 年) 5 月 22 日付]「高性能透明トランジスターを実現」—透明酸化物半導体：$InGaO_3(ZnO)_5$ 膜を用いて— https://www.jst.go.jp/pr/report/report320/index.html (2022.08.03 閲覧)
3) Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri：“Spinel $YbFe_2O_4$, and $Yb_2Fe_3O_7$ Types of Structures for Compounds in the In_2O_3 and Sc_2O_3-A_2O_3-BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over 1000℃”, J. Solid State Chem., 60, <3>, 382-384 (1985).
4) Noboru Kimizuka, Takahiko Mohri, Yoshio Matsui and Kiiti Siratori：“Homologous Compounds, $InFeO_3(ZnO)_m$ (m = 1-9)”, J. Solid State Chem., 74, <1>, 98-109 (1988).
5) Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka and Takahiko Mohri：“The Phase Relations in the In_2O_3-Ga_2ZnO_4-ZnO System at 1350℃”, J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315 (1991).
6) Noboru Kimizuka, Mitsumasa Isobe and Masaki Nakamura：“Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $In_2O_3(ZnO)_m$ (m=3, 4, and 5), $InGaO_3(ZnO)_3$, and $Ga_2O_3(ZnO)_m$ (m=7, 8, 9, and 16) in the In_2O_3-$ZnGa_2O_4$-ZnO System”, J. Solid State Chem., 116, <1>, 170-178 (1995).
7) Chunfei Li, Yoshio Bando, Masaki Nakamura, Mitsuko Onoda and Noboru Kimizuka：“Modulated Structures of Homologous Compounds $InMO_3(ZnO)_m$ (M=In, Ga; m=Integer) Described by Four-Dimensional Superspace Group”, J. Solid State Chem., 139, <2>, 347-355 (1998).
8) T. Moriga, D. R. Kammler, T. O. Mason, G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier：“Electrical and Optical Properties of Transparent-Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710 (1999).
9) https://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/web-3.htm (2022.08.02 閲覧)
10) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Novel film growth technique of single crystalline $In_2O_3(ZnO)_m$ (m=integer) homologous compound”, Thin Solid Films, 411, <1>, 147-151 (2002).
[Proc. 2nd Int. Symp. Transparent Oxide Thin Films for Elect. Opt. (TOEO-2) 2001.11.08-09 Tokyo, Japan]
11) Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Kazushige Ueda, Toshiyuki Suzuki, Yuichi Ikuhara and Hideo Hosono：“Single-crystalline films of the homologous series $InGaO_3(ZnO)_m$ grown by reactive solid-phase epitaxy”, Adv. Func. Mater., 13 <2> 139-144 (2003).
12) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Orita, M. Hirano, T. Suzuki, C. Honjyo, Y. Ikuhara, and H. Hosono：“Growth mechanism for single-crystalline thin film of $InGaO_3(ZnO)_5$ by reactive solid-phase epitaxy”, J. Appl. Phys., 95, 5532–5539 (2004).
13) Hiromichi Ohta and Hideo Hosono：“Transparent oxide optoelectronics”, Materials Today, 7, <6>, 42-51 (2004).
14) Hiromichi Ohta：“Reactive Solid-Phase Epitaxy: A Powerful Method for Epitaxial Film Growth of Complex Layered Oxides”, J. Ceram. Soc. Japan, 114, <2>, 147-154 (2006).
15) Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Hiroaki Tanji, Hiroshi Kawazoe and Hideo Hosono：“Highly electrically conductive indium–tin–oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition”, Appl. Phys. Lett., 76, 2740-2742 (2000).
16) Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yittria-stabilized zirconia”, J. Appl. Phys., 91, 3547 (2002).
17) Hiromichi Ohta, Won-Seon Seo and Kunihito Koumoto：“Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in the ZnO-In_2O_3 System”, J. Am. Ceram. Soc., 79, <8>, 2193-2196 (1996).
18) Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta: “Orthorhombic $InFe_{0.33}Ti_{0.67}O_{3.33}$”, Acta. Cryst. C 55, 1755–1757 (1999).
19) Yuichi Michiue, Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Mitsuko Onoda, Masaki Nakamura, Mamoru Watanabe, Masahiro Orita and Hiromichi Ohta：“Crystal structure of $InTi_{0.75}Fe_{0.25}Ti_{0.67}O_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $InFeO_3$-$In_2Ti_2O_7$ at 1300℃”, Chem. Mater. 12, <8>, 2244–2249 (2000).
20) Masahiro Orita, Megumi Takeuchi, Hiroyuki Sakai and Hiroaki Tanji：“New Transparent Conductive Oxides with $YbFe_2O_4$ Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 34 L1550-L1552 (1995).
21) M. Orita, H. Sakai, M. Takeuchi, Y. Yamaguchi, T. Fujimoto and I. Kojima：“A New Transparent Conductive Oxide, $InGaZnO_4$”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 573-576 (1996).
22) Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Yuichi Michiue, Takahiko Mohri, Masaki Nakamura, Masahiro Orita and Kiyoshi Morita：“New Compounds $In_3Ti_2AO_{10}$, $In_6Ti_6BO_{22}$, and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures”, J. Solid State Chem., 147, <2>, 438-449 (1999).
23) M. Orita, H. Ohta, H. Hiramatsu, M. Hirano, S. Den,

M. Sasaki, T. Katagiri, H. Mimura and H. Hosono: “Pulsed laser deposition system for producing oxide thin films at high temperature”, Rev. Sci. Instrum., 72, 3340-3343 (2001).
24) Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi and Hideo Hosono: “P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$”, Nature, 389, 939–942 (1997).
25) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono: “Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO”, Appl. Phys. Lett.,77, 475-477 (2000).
26) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono: “Fabrication and current injection UV-light emission from a transparent p-n heterojunction composed of p-$SrCu_2O_2$ and n-ZnO”, J. Appl. Phys., 89, 5720-5725 (2001).
27) 松尾義之、”細野秀雄博士の研究作法”, 産学官連携ジャーナル、9, <9>, 4-21 (2013). (松尾義之氏による細野秀雄教授へのインタビュー記事)
28) Hideo Hosono, Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe: “Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples”, J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169 (1996). [Presentation at 16th-ICAS at Kobe, (1995.09.04-08)]
29) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors”, Nature, 432, 488-492 (2004).
DOI: https://www.nature.com/articles/nature03090 (2022.08.03 閲覧)
30) 科学技術振興機構報第 131 号 [2004 年 (平成 16 年) 11 月 22 日付]「透明で曲げられる高性能トランジスタを実現 −フレキシブルなディスプレイへのブレークスルー−」
https://www.jst.go.jp/pr/info/info131/index.html (2022.08.03 閲覧)
31) Masahiro Yasukawa, Hideo Hosono, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe: “Novel Transparent and Electroconductive Amorphous Semiconductor: Amorphous $AgSbO_3$ Film”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, <3A>, L281-L284 (1995).
32) Hideo Hosono, Naoto Kikuchi, Naoyuki Ueda, Hiroshi Kawazoe, Ken-ichi Shimidzu: “Amorphous transparent electroconductor 2CdO·GeO_2: Conversion of amorphous insulating cadmium germanate by ion implantation”, Appl. Phys. Lett., 67, 2663-2665 (1995).
33) Hideo Hosono, Yasuhisa Yamashita, Naoyuki Ueda and Hiroshi Kawazoe: “New amorphous semiconductor: 2CdO · PbO_x”, Appl. Phys. Lett., 68, 661-663 (1996).
34) Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Ken-ichi Shimizu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: “A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p-n Heterojunction Diodes”, Adv. Mater., 15, 1409-1413 (2003).
35) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Morita, H. Tanji and H. Kawazoe: “Properties of a novel amorphous transparent conductive oxide, $InGaO_3(ZnO)_m$”, MRS Symp. Proc., 623, 291-296 (2000).
36) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, S. Narushima, H. Hosono: “Amorphous transparent conductive oxide $InGaO_3(ZnO)_m$ (m<=4): a Zn 4s conductor”, Phil. Mag. B, 81, 501-515 (2001).
37) 神谷利夫、野村研二、細野秀雄、雲見日出也:「アモルファス酸化物半導体の設計と高性能フレキシブル薄膜トランジスタの室温形成」(産経新聞社主催、第 19 回 (2005 年度) 独創性を拓く 先端技術大賞特別賞受賞論文)
http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/index.html (2022.08.05 閲覧)
http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/toko_canon.pdf (2022.08.05 閲覧)
38) Hideo Hosono: “Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application”, J. Non-Cryst. Sol., 352, 851-858 (2006).
39) Kenji Nomura, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors”, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303-4308 (2006).
40) Tatsuya Iwasaki, Naho Itagaki, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: “Combinatorial Study on In-Ga-Zn-O Semiconductor Films as Active-channel Layers for Thin-film Transistor”, MRS Symp. Proc., 928, GG10-04 (2006).
41) Tatsuya Iwasaki, Naho Itagaki, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: “Combinatorial approach to thin-film transistors using multicomponent semiconductor channels: An application to amorphous oxide semiconductors in In-Ga–Zn–O system”, Appl. Phys. Lett., 90, 242114 (2007).
42) 戦略的創造研究推進事業発展研究 (ERATO/SORST)
研究終了報告書: 研究課題「透明酸化物のナノ構造を活用した機能開拓と応用展開」、研究期間: 平成 16 年 10 月 1 日〜平成 22 年 3 月 31 日
研究代表者氏名: 細野秀雄 (東京工業大学フロンティア研究センター 教授)
https://www.jst.go.jp/kisoken/archives/sorst/pdf/h21_hosono.pdf (2022.08.23 閲覧)
43) Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: “Electron transport in $InGaO_3(ZnO)_m$ (m=integer) studied using single-crystalline thin films and transparent MISFETs”, Thin Solid Films, 445, 322-326 (2003).
44) 松尾拓哉: “IGZO 技術”, シャープ技報、104, 13-17 (2012 年 9 月).
45) https://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/web-3-2004.htm (2022.08.03 閲覧)
46) Hideo Hosono: “How we made the IGZO transistor”, Nature Electronics, 1, 428 (2018).
47) 細野秀雄教授が明かす IGZO (イグゾー) 薄膜トランジスタ開発物語 Nature Electronics 誌に発表 (2018. 07.20 付) (2022.08.18 日本語版と英語版を閲覧)
https://www.titech.ac.jp/news/2018/041884
https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20180720_hosono_yx99x7fy.pdf
https://www.titech.ac.jp/english/news/2018/042012
https://www.titech.ac.jp/english/news/pdf/tokyotechpr_en_h.hosono_20180725.pdf
48) 透明な酸化物の半導体 IGZO-TFT が引き起こすディスプレイ革命の「TAOS 発表から 10 年後にリベンジを果たす」
https://www.jst.go.jp/seika/bt49-50.html (2022.08.23 閲覧)
49) 顔 東工大の研究者たち 電子を巧みに操り、物質の潜在能力を引き出す 細野秀雄 (上)
https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/hideo-hosono-1 (2022.08.23 閲覧)
顔 東工大の研究者たち 電子を巧みに操り、物質の潜在能力を引き出す 細野秀雄 (下)
https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/hideo-hosono-2 (2022.08.23 閲覧)
50) 透明な酸化物の半導体 IGZO-TFT が引き起こすディスプレイ革命
https://www.jst.go.jp/seika/bt49-50.html (2022.08.03 閲覧)
51) Triggered by the transparent oxide semiconductors

IGZO-TFT A Revolution in Flat Panel Displays https://www.jst.go.jp/EN/achievements/research/pdf/hideo_hosono2016.pdf (2022.08.03 閲覧)
52) 日本学士院からの情報～日本学士院賞授賞の決定について～ https://www.japan-acad.go.jp/japanese/news/2015/031201.html (2022.08.03 閲覧)
53) 日本国際賞(The Japsn Prize)受賞に関しては以下のURLを参照。(2022.08.03 閲覧)
• Laureates of the Japan Prize https://www.japanprize.jp/prize_prof_2016_hosono.html
• 受賞業績：ナノ構造を活用した画期的な無機電子機能物質・材料の創製 https://www.japanprize.jp/data/prize/2016/j_1_achievements.pdf
• Achievement : Creation of unconventional inorganic materials with novel electronic functions based on nano-structure engineering https://www.japanprize.jp/data/prize/2016/e_1_achievements.pdf
• 細野秀雄教授が2016年日本国際賞(Japan Prize)を受賞 https://www.titech.ac.jp/news/2016/033298
• 細野秀雄教授　日本国際賞(Japan Prize)授賞式及び受賞記念講演会の報告 https://www.titech.ac.jp/news/2016/035032
54) Aron Walsh and Ji-Sang Park：“The Holey Grail of Transparent Electronics”, Matter., 3, <3>, 604-606 (2020).
55) H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono：“Transparent p-Type Conducting Oxides：Design and Fabrication of p-n Heterojunctions”, MRS Bulletin, 25, 28-36 (2000).
56) Hideo Hosono (Editor), Hideya Kumomi (Editor)：“Amorphous Oxide Semiconductors: IGZO and Related Materials for Display and Memory”, Wiley, ISBN: 978-1-119-71557-3 (May 2022). https://www.wiley.com/en-us/Amorphous+Oxide+Semiconductors:+IGZO+and+Related+Materials+for+Display+and+Memory-p-9781119715573 (2022.10.07 閲覧)
57) 細野秀雄：「透明で高い導電性を示すアモルファス酸化物の特異的輸送特性の解明」, 日産科学振興財団研究報告書、24, 21-24 (2001).
58) 細野秀雄、神谷利夫：「セラミックスの電磁気的・光学的性質 Ⅱ基礎 電子状態の理解はセラミックスの研究にどう役立つか～酸化物半導体のバンドラインナップを例として～」, セラミックス、38, <10>, 825-831 (2003).
59) 細野秀雄、ほか：「機能性透明酸化物とオプトエレクトロニクス～ERATO細野透明電子活性プロジェクト成果～」, (月刊オプトロニクス2004年10月号からの抜粋版) https://www.mces.titech.ac.jp/authors/hosono/Articles/200410Optoronics-TEAM.pdf (2022.010.01 閲覧)
60) Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline $InGaO_3(ZnO)_5$ films”, Appl. Phys. Lett. 85, 1993 (2004).
61) Akihiro Takagi, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-$InGaZnO_4$”, Thin Solid Films, 486, <1–2>, 38-41 (2005).
62) 野村研二、神谷利夫、細野秀雄：「高性能フレキシブルTFT実現に向けたアモルファス酸化物半導体の材用探索とフレキシブルTFT特性」, 成形加工、17, <9>, 588-592 (2005).
63) 細野秀雄：「透明酸化物半導体：物質設計とデバイス応用」, 光学、34, <7>, 335-345 (2005).
64) Hideo Hosono, Toshio Kamiya and Masahiro Hirano：“Function Cultivation of Transparent Oxides Utilizing Built-In Nanostructure”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, <1>, 1-24 (2006).
65) 後藤義満：「透明酸化物をみつめる - 細野秀雄 -」, InterLab、4, 53-56 (2006).
66) Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Katsumi Abe, Toshiaki Aiba, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“High-mobility thin-film transistor with amorphous channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering”, Appl. Phys. Lett., 89, <11>, 112123 (2006).
67) Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Amorphous oxide channel TFTs”, Thin Solid Films, 516, 1516-1522 (2008).
68) 野村研二、細野秀雄：「透明回路」, 映像情報メディア学会誌、63, <5>, 638-640 (2009).
69) 細野秀雄：「材料ユビキタス元素戦略：材料科学の挑戦」, 学術の動向、54-59 (2009.3).
70) Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping”, J. Display Technol., 5, <7>, 273-288 (2009).
71) Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 044305 (2010).
72) 雲見日出也：「アモルファス酸化物半導体の薄膜トランジスタ応用」, 応用物理、97, <11>, 981-987 (2010).
73) Hideo Hosono：“Exploring Electro-active Functionality of Transparent Oxide Materials”, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 090001 (2013).
74) 神谷利夫、雲見日出也、細野秀雄：「アモルファス酸化物半導体薄膜」, 表面技術、64, 392-395 (2013).
75) 松尾義之：細野秀雄教授へのインタビュー記事：「細野秀雄博士の研究作法」, 産学官連携ジャーナル、Vol.9, No.9, 4-21 (2013). https://www.jst.go.jp/tt/journal/journal_contents/before2015/pdf/2013/1309-all.pdf (2022.08.06 閲覧)
76) 細野秀雄：「大型プロジェクトが拓く精密工学の未来 ERATO「透明電子活性プロジェクト」, 精密工学会誌、80, <1>, 23-26 (2014).
77) 「小特集　酸化物エレクトロニクスの進展と将来展望」, 電子情報通信学会誌、97, <3>, 178-239 (2014).
• 細野秀雄：「酸化物半導体 - 総論 -」, 178-186.
• 徳光永輔、下田達也：「溶液から作る酸化物薄膜トランジスタ - 溶液プロセスを用いた 全酸化物薄膜トランジスタの作製と評価 -」, 187-192.
• 竹知和重、岩松新之輔：「アモルファス $InGaZnO_4$ 薄膜トランジスタのトップゲート効果解析」, 193-197.
• 秋永広幸、玉井幸夫、島久、粟屋信義：「機能性酸化物を用いた不揮発性メモリ RRAM - メモリ動作の信頼性向上を目指して -」, 198-204.
• 東脇正高：「酸化ガリウムパワーデバイス研究開発の現状と今後」, 205-208.
• 吉川貴史、内田健一、齊藤英治：「スピンゼーベック効果熱電変換」, 209-214.
• 白井肇、上野啓司：「酸化グラフェンの太陽電池基盤材料としての応用と将来展望」, 215-221.
• 田辺圭一：「酸化物超伝導エレクトロニクス」, 222-226.
• 塚﨑敦、小塚裕介、川﨑雅司：「ZnO ヘテロ構造を用いた光・電子素子応用への展望」, 227-232.
• 田畑仁：「バイオ分野における酸化物オプトエレクトロニクス」, 233-239.
78) 細野秀雄：「透明なアモルファス酸化物の半導体：物質設計と応用」, 化学と教育、63, <1>, 4-7 (2015).
79) 2016 Japan Prize 受賞者：細野秀雄 博士：業績解説文「ナノ構造を活用した画期的な無機電子機能物質・材料の創製」

https://www.japanprize.jp/data/prize/2016/j_1_achievements.pdf （2022.08.01 閲覧）
80） Hideo Hosonoa, Junghwan Kima, Yoshitake Todaa, Toshio Kamiya and Satoru Watanabe：“Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics: Application to inverted OLEDs”, PNAS, 114, <2>, 233-238（2017）.
81） 松尾義之（細野秀雄・東京工業大学教授へのインタビュー）：「材料科学の“新大陸”を発見 研究にオール・オア・ナッシングはあり得ない」、産学官連携ジャーナル、5, <6>, 6-11（2009）.
82） 細野秀雄：「材料研究の醍醐味はこれから」, Panasonic Tech. J., 63, <2>, 112-117（2017）.
83） 「次代への羅針盤：やりたいことをやればいい 細野秀雄」、Harima Quarterly、No.133, 2-5（2017 Autumn）
https://www.harima.co.jp/hq/compass/133/pdf/compass_no15.pdf （2022.10.02 閲覧）
84） Hideo Hosono：“Transparent oxide semiconductors: Materials design, electronic structure, and device applications” Engineering Conferences International（ECI）Digital Archives, Conference Dates：（May 19-23, 2019）.
https://dc.engconfintl.org/ulsic_tft_vii/53/ （2022.10.02 閲覧）
file:///C:/Users/Owner/Downloads/1%20-%20Overviews%20-%20Hideo%20Hosono%20-%20%20(1).pdf（2022.10.02 閲覧）
85） 神谷利夫：「機能性化合物の設計 イオン性固体の電子構造の直観的な理解からアモルファス酸化物トランジスタの実用化まで」, 金属、90, <10>, 846-854（2020）.
86） 細野秀雄の JST プロジェクトの研究成果関連の詳細な情報は、以下からも知ることが出来る。
• ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」：
総括責任者：細野秀雄（東京工業大学フロンティア創造共同研究センター教授）
研究期間：1999 年 10 月～ 2004 年 9 月
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_PJ.html （2022.10.05 閲覧）
• ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の研究終了報告書（JST プロジェクトデータベース）：
https://projectdb.jst.go.jp/file/JST-PROJECT-7700000065/JST_1113100_7700000065_2004_%E7%B4%B0%E9%87%8E_PER.pdf （2022.10.05 閲覧）
• 細野透明電子活性プロジェクトの研究成果：
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_pj/results_1999-2004_hosono.pdf（2022.10.05 閲覧）
• ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の論文リスト（2004 年 9 月 30 日現在）
https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/htd_pj/publications_1999-2004_hosono.pdf （2022.10.05 閲覧）
• （独）科学技術振興機構 創造科学技術推進事業 追跡評価用資料
ERATO 細野透明電子活性プロジェクト（1999-2004）
https://www.jst.go.jp/erato/evaluation/follow/follow1999_hosono_shiryo.pdf（2022.10.05 閲覧）

6 知的財産活動への取り組み

6.1 登録特許について

知的財産（以降、知財と略記）に関しても細野グループは、非常に精力的な特許活動を行っている。IGZO系透明酸化物半導体の発表からすでに18年が過ぎていることから、本調査では登録特許についての現在の状況をもとに、筆者なりの見解、あるいは推測を交えて以下に報告する。

この細野グループによるIGZO系透明酸化物半導体が発明される以前に、HOYA株式会社（以降、HOYAと略記）に所属していた折田政寛らによる新しい透明導電性酸化物$InGaZnO_4$結晶に関する研究論文[1),2)]が発表されていた経緯もあったことから、当然ながら民間企業であるHOYAから、それらに関連する特許が出願され4件が登録された。特許第3947575号、特許第3644647号、特許第3881407号、そして特許第3945887号の4件である。

すでに2章でも述べたように、「導電性酸化物」と「酸化物半導体」とは物理的に全く異なる機能をもつ物質である。これら4件の登録特許は、InO_6の八面体構造を有する、あるいは高キャリア密度を謳ったIGZO系導電性酸化物結晶、あるいはその薄膜に関する基本的な材料特許であった。

その後、ERATOのプロジェクト発足前までの間に、細野はHOYAと共同研究を開始しており、ERATOプロジェクト開始の凡そ1年前の1998年7月に、細野とHOYAの研究者は共同で非晶質（アモルファス）の導電性酸化物に関する重要な基本的な特許を出願し、その後、特許第4170454号として登録され、権利維持出来る最長の20年間保有されていた経緯がある。この特許に関しては、出願されたのがERATO開始前ということもあったためであろうと推察されるが、その特許明細にはトランジスタに関する記述はなされていない。この時点ではまだ、トランジスタのチャネル層への応用の構想は、HOYA側は勿論、細野の方にも無く、単純にITOの代替の導電性酸化物材料の有力候補という位置付けだったのかもしれない。

その後細野は、HOYAの研究者であった折田政寛と太田裕道の2名をERATOプロジェクトの発足と同時に主要なプロジェクト研究者として招聘した。それ以降、ERATO及びその後継のERATO-SORSTも含めて、一連のプロジェクトの研究成果に対して、東京工業大学教授の細野らによって出願された世界初の「IGZO-TFT」に関する基本特許群に関しては、明細書の上位請求項の中に、『（電界効果型）薄膜トランジスタ』、あるいは『非晶質（アモルファス）』などの重要な技術文言が明記されている場合が殆どである。

表6.1　細野秀雄が発明者となっているIGZO系透明酸化物半導体トランジスタに関連する登録特許群
（左側が国内の登録特許、右側が米国の登録特許）

国内登録特許 2022.06.25 調査	米国(USA) 登録特許 2022.06.05 調査
特許 第4170454号（出願日：1998.7.24）	US Patent 7,061,014 (Filed: October 31, 2002)
特許 第4298194号（出願日：2001.11.5）	US Patent 7,453,065 (Filed: November 9, 2005)
特許 第4164562号（出願日：2002.9.11）	US Patent 7,535,010 (Filed: November 8, 2007)
特許 第4620046号（出願日：2005.2.28／優先日：2004.3.12／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,601,984 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5118810号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,663,116 (Filed: February 10, 2009)
特許 第5126729号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,791,072 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5138163号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,829,444 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5126730号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,863,611 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5053537号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,868,326 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5118812号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 7,872,259 (Filed: November 9, 2005)
特許 第5118811号（出願日：2005.11.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 8,084,743 (Filed: June 30, 2008)
特許 第4568827号（出願日：2010.3.24／優先日：2004.3.12／優先日：2004.11.10）	US Patent 8,168,974 (Filed: September 15, 2010)
特許 第4568828号（出願日：2010.3.24／優先日：2004.3.12／優先日：2004.11.10）	US Patent 8,203,146 (Filed: September 15, 2010)
特許 第5168599号（出願日：2010.3.31）	US Patent 8,212,252 (Filed: September 15, 2010)
特許 第5337849号（出願日：2011.7.15／優先日：2004.11.10）	US Patent 8,237,166 (Filed: August 2, 2010)
特許 第5401571号（出願日：2012.3.15／優先日：2004.11.10）	US Patent 9,130,049 (Filed: June 20, 2013)
特許 第5401570号（出願日：2012.3.9／優先日：2004.11.10）	US Patent 9,269,826 (Filed: January 5, 2011)
特許 第5451801号（出願日：2012.3.15／優先日：2004.11.10）	US Patent 9,583,637 (Filed: July 22, 2015)
特許 第5401572号（出願日：2012.3.15／優先日：2004.11.10）	US Patent 9,947,803 (Filed: April 29, 2011)
特許 第5401573号（出願日：2012.3.15／優先日：2004.11.10）	US Patent 10,032,930 (Filed: July 16, 2009)
特許 第5589030号（出願日：2012.7.2／優先日：2004.11.10）	US Patent 10,032,931 (Filed: September 23, 2011)
特許 第5946130号（出願日：2012.7.3）	US Patent 10,615,287 (Filed: January 10, 2017)
	US Patent 11,075,303 (Filed: August 30, 2018)

ここでERATO発足前の細野の登録特許も含めて、発明者として『細野秀雄』が明記されているIGZOに関連すると思われる日本国内の登録特許のリストを表6.1（左欄）に示す。

この表6.1の国内登録特許のリストから、細野秀雄の「a-IGZO TFT」に関する基本発明は、2004年3月12日（優先日）に出願され、今日登録されている3つの登録特許：特許第4568828号（In-Ga-Zn-O系透明アモルファス酸化物薄膜、及び薄膜トランジスタ）、特許第4568827号（In-Ga-Zn-O系透明アモルファス酸化物薄膜の気相成膜方法）、特許第4620046号（In-Zn系、In-Sn系、In-（Zn,Sn）系アモルファス酸化物薄膜トランジスタ）であると考えられる。

表6.1に示すように、細野の日本国内の登録特許案件だけでも20件以上あり、2022年8月現在においても、その大半が権利保有の状況である。同様のこのことは海外にも当てはまる。今日、米国特許として成立している細野の発明特許も20件（分割された特許案件も含む）を上回っている。表6.1（右側の欄）を参照。

大学発の出願案件をこれだけ多く登録査定に導くには、特許に十分精通する識者が、細野のプロジェクトの周囲に常時いて、素晴らしいタッグを組んで進めていたのではないだろうかと想像する。すなわち有能なブレーンの存在である。調査を進めると、弁理士の西義之は、ERATO開始早々の2000年の光学ホログラム関連の特許出願に始まり、酸化物系pn接合ダイオード、そしてIGZO系透明アモルファス酸化物半導体薄膜トランジスタや新物質として登場したエレクトライド、加えて鉄系超伝導物質等の案件を経て、2015年の遷移金属ニクタイド化合物に関する特許出願までの15年間に亘り一貫して、細野の特許事案を総計で50件以上も扱っていることが今回の調査から判明した。非常に有能であったと思われる西義之と細野は、15年以上もの間多くの革新的な機能性材料の特許化という共通目的において、お互いに信頼しあえる関係としてタッグを組んできたと想像する。そして*Nature*誌の発表期日を想定して、その期日以前に重要な特許の出願を済ませておきたいという理由から、2003年夏頃以降に知財活動が本格化されたものと推測される。なお、この知財活動の本格化のスケジュールは、基本特許群の出願が2004年3月であることから半年前ほど逆算しての推定であり、結晶IGZO-TFTの*Science*論文が2003年5月23日であることも加味すれば、もう少し前から準備していたのかもしれない。

2004年3月中旬頃に、東工大の細野は、今後の開発には特許も含め企業との連携が必須になると考え、当時の東工大TLOの清水勇理事長（当時、東工大教授でアモルファスシリコン研究のパイオニアの一人）と相談した。その2ヶ月後の5月に、TLOを介してキヤノン株式会社（以降、簡略してキヤノンと略記）との打ち合わせがセッティングされた。その打ち合わせにおいて、キヤノン先端融合研究所のリーダーであった雲見日出也は、アモルファスシリコンに替わる新しいアモルファス酸化物半導体の登場を直感したという[3)]。アカデミックな創造性研究を研究の重心に据えていきたい東工大側のマインドと、企業の長期的視点も含めてデバイス応用技術等の企業経験を活かしていきたいキヤノン側のマインド、この双方のWin-Winの関係が相互に確認されるに至り、同年9月に東工大とキャノンは共同研究を開始した[3)]。なお、この共同研究はERATOの後継のERATO-SORSTとは全く別個の位置づけのものである。

キヤノン側のリーダーである雲見日出也はキヤノンの研究員と一丸となって、単にアモルファス酸化物半導体の材料技術だけでなく、ダイオードや薄膜トランジスタ等の要素デバイス、アクティブマトリックス等の要素回路、さらにはディスプレイやセンサーなどの部品デバイスから応用製品に至るまで、視野を広げた特許明細（請求項の構成等も含む）の構想を描き、それらを基軸に後々市場で優位性を保てる特許明細の再構築を短期間に実施した[3)]。そのキヤノンの支援は、実質9月に開始される訳であるが、相当な密度のボリューム・ワークの中で、一方では*Nature*誌での論文発表の時期も迫っていることから、予定している特許出願日に合わせて、*Nature*誌事務局から届いていた投稿原稿の査読コメントに対する返信メールのタイミングを調整したほど慎重に対応した。*Nature*の発表が2004年11月25日なので、それ以前に重要な特許は出願を済ませておく必要があったということである。すなわち細野らのグループは、それだけこのアモルファス酸化物半導体材料の技術がアモルファスシリコンの牙城を塗り替える可能性を信じていたと推察される。今日多くの登録特許の明細書に記載されている優先日の2004年11月10日には、上記のような緊迫した背景があった。加えて雲見らのキヤノンチームは、細野の「IGZO-TFT」の基本特許の重要性から、海外への知財戦略も同時並行して考え、PCT出願やPCT条約に加盟していない台湾への直接出願なども含めて、アモルファス酸化物半導体トランジスタの産業化に向けて極めて重要な支援を行った[3)]。

このようにキヤノンとの共同研究が特許活動にも大きく貢献しており、細野側（国立大学法人東京工業大

学）とキヤノンの共同出願による国内の登録特許は 14 件ある。特に登録されている特許第 5138163 号と特許 5589030 号に関しては、両登録特許の請求項の上位概念に、『微結晶を含む非晶質酸化物の電界効果型トランジスタ』の記載があることから、特許戦略の視点においても大変意義深いのではないかと思われる。

2012 年 1 月 23 日に、東京都港区台場のホテル東京日航で開催された「国際知的財産活用フォーラム 2012」（主催：工業所有権情報・研修館）において細野は、『大学教員にとっての知財の効用と苦悩：個人的体験から』と題した特別講演を行っている。その時の講演内容が、日経クロステックの記事の中の、「ERATO の研究開発成果である新材料の産業化を強く志向」という見出しの節に、キヤノンとの共同研究の意義とその重要性について、以下の通り記されている [4]。

『東工大とキヤノンは、アモルファス酸化物半導体の IGZO 製 TFT を応用する研究開発を進めた。この時に、東工大とキヤノンが共同出願した応用・周辺特許もパテントプール化され、科学技術振興機構に技術移転によるライセンスを委託することになった。細野教授は、大学が独創的な基本特許を産み出しても、応用に関心を持つ企業と共同研究を実施し、多くの応用・周辺特許を出願しないと「産業化が難しいということを、企業との共同研究などから学んだ」という。』

上記インタビュー記事からも判るように、細野に限らず多くの大学教授は「基本特許だけで十分」という認識を持たれている方が多い。実際、細野プロジェクトにおいても初期にはそうであったように思われるが、絶好のタイミングで民間企業であるキヤノンの戦略的な特許出願の考え方を導入したことにより、結果的に細野プロジェクトとしてはシステマティックな特許出願が達成された訳である。民間企業の考え方の導入が「IGZO-TFT」技術の産業化に大きな貢献を果たした典型的な事例であろう。

また TFT デバイス開発の強化支援という技術的観点からも、キヤノンの参画は大きなプラスとなった。キヤノン側のリーダーであった雲見日出也は、参画初期に細野グループの主要メンバーらと共に、産経新聞社主催の第 19 回（2005 年度）独創性を拓く先端技術大賞特別賞を受賞した [5]。その後も雲見らは、この IGZO 系アモルファス酸化物半導体薄膜トランジスタの技術に関する論文を継続的に発表している [6)-28)]。特にキヤノンの藪田らの論文 [6] は、アモルファス a-IGZO 薄膜をスパッタ製膜した世界初の論文であり、被引用数も非常に高い論文として注目される。

その後、上記の西義之弁理士や、当時 JST 特別プロジェクト推進室（その後の研究プロジェクト推進部）に在籍し、以来 ERATO-SORST、ACCEL と戦略的創造研究推進事業領域を力強くサポートしてきた古川雅士、そして ERATO プロジェクトの技術参事であり常に細野とのパイプ役を担った平野正浩、このよ

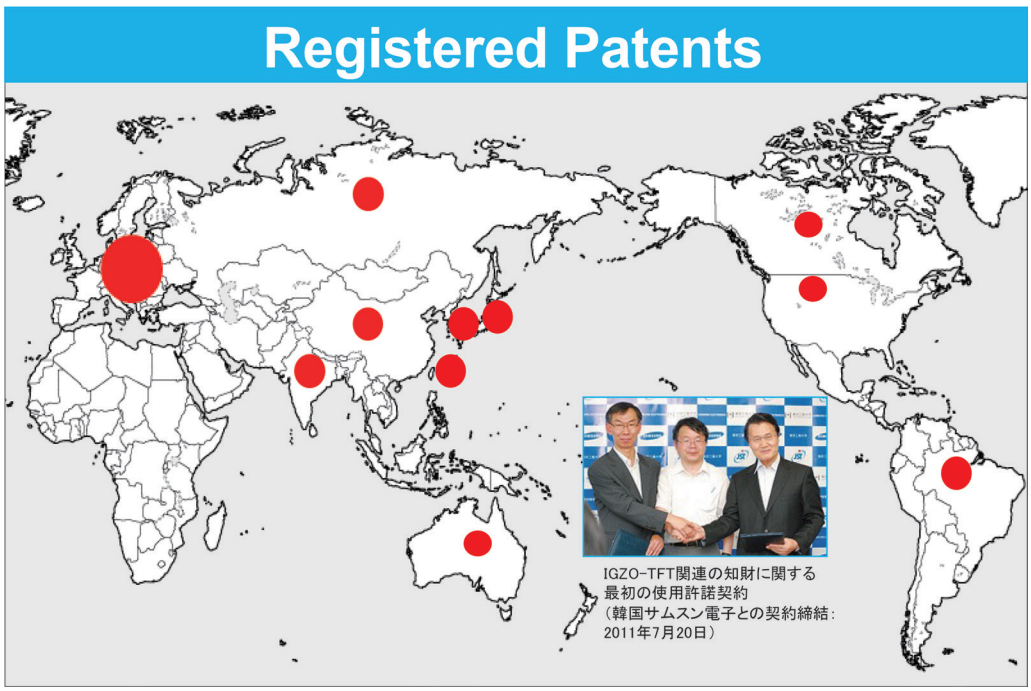


図 6.1　IGZO-TFT の特許が、全世界で登録されていることを示すイメージ図
（細野秀雄教授のご厚意より本資料を受領・掲載。地図中の挿入写真は、韓国サムスン電子との実施許諾契約時のもの。）

うなメンバーをコアとしながらも、今後に必要な特許のライセンス契約（実施許諾契約）や特許係争案件に備えて、民間企業で豊富な経験を持たれている尾崎勝や高橋雄一郎法律事務所の高橋雄一郎弁護士・弁理士をはじめ、クオリティーの高いメンバーを加えながら個々に細かい分担などを決めて、極めて機能的にミッション遂行へ向けた活動をされたと推察できる[29),30)]。

結果的に細野グループのIGZO酸化物半導体トランジスタ関連の特許は、今日、ヨーロッパ、韓国、中国、台湾、オーストラリア、インド、カナダ、ブラジル、そしてロシア等、世界各国で登録されており、その概略のイメージを図6.1に示す。

6.2 特許のライセンスについて

「IGZO-TFT」の特許所有者であるJST（理事長：北澤宏一）は、2011年（平成23年）7月20日に、細野らが発明した高性能なIGZO系薄膜トランジスタ技術に関する特許のライセンス契約（実施許諾契約）をサムスン電子株式会社（代表取締役CEO：崔志成）と締結した[31)]。サムスンへのライセンス事案は、民間企業としては、国内外を通じて初めてのライセンス契約である。

続いて2012年1月20日に、JSTは国内大手企業のシャープ株式会社（以降、簡略してシャープと略記）と細野の酸化物半導体トランジスタ技術に関して、ライセンス契約を結んだ[32)]。

ただ、そのシャープとのライセンス契約の事実が公表されたのは、契約締結から4か月ほど後の5月29日である。何故､発表がこんなにも遅れたのだろうか。両者合意の下での「当面の非公開事案」だったのだろうと推察するが、JST側に発表を遅らせる理由は筆者には考えられないので、恐らくはシャープ側にその都合があったのではないだろうかと想像する。そのような想像を巡らせてしまう根拠の一つが、シャープが同年4月13日に公表した内容である[33)]。そのニュースリリース記事の一部を抜粋して以下に転記する。

『当社は、世界で初めて、酸化物半導体（IGZO）※を採用した高性能な液晶パネルの生産について、亀山第2工場で3月より生産を開始し、4月から本格的な生産に移行します。※酸化物半導体（IGZO）を用いた薄膜トランジスタを、株式会社半導体エネルギー研究所（本社：神奈川県厚木市、代表取締役社長：山崎舜平）と共同開発 』

この文章では、シャープは一方でJSTからIGZOのライセンスを受ける契約をしながら、片方で株式会社半導体エネルギー研究所（以降、簡略してSELと略記）において開発している「別のIGZO」を採用して製造・生産しているようにも受け取られてしまう。このシャープからの公表内容は、すでに特許のライセンス契約を済ませていたJST側としては、非常に不可解な、あるいは『寝耳に水』のような苦いニュースリリースと映ったのではないだろうか。

上記のような誤解・誤認が生まれてしまうことを懸念して、JST側とシャープ側の両者は再度協議を行ったものと推察する。結果として5月29日に、「特許の実施許諾契約をすでに1月20日に済ませていた」という事実の公表[34)]に至ったものと想像する。そのときの公表文面を抜粋して以下に示す。

『シャープは、科学技術振興機構（理事長：中村道治、以下JST）と、酸化物半導体（IGZO）を用いた薄膜トランジスタに関する特許のライセンス契約を、本年1月20日に締結しました。当社がIGZOを採用した液晶パネルの本格的な生産に移行したことから、このたびJSTとの合意に基づき、本件についてお知らせいたします。当該特許は、東京工業大学（学長：伊賀健一）の細野秀雄教授らが、JSTの創造科学技術推進事業のプロジェクトにおいて発明したもので、東京工業大学などの出願を含め数十の特許群から構成され、JSTが一括でライセンスを実施しています。2004年同教授らは、薄膜トランジスタに用いると、従来の液晶パネルで採用されているアモルファスシリコンに比べて電子移動度が1桁高いことを見出し、同年11月には科学雑誌「Nature（ネイチャー）」で成果発表しました。シャープでは、このIGZOを採用した高性能な液晶パネルを株式会社半導体エネルギー研究所（本社：神奈川県厚木市、代表取締役社長：山崎舜平）と共同開発。その生産を、亀山第2工場で3月より開始し、4月から本格的な生産に移行しています。高精細化と低消費電力化が図れるため、モバイル機器や高精細ノートPC、高精細液晶モニターなどの幅広いアプリケーション向けに供給し、新しい商品市場の創造に貢献してまいります。』

この改めての公表文面から、①シャープがライセンス契約を受けた当該特許は、東京工業大学の細野秀雄教授らがJSTの創造科学技術推進事業（ERATO）のプロジェクトにおいて発明したものであること。②シャープは、この細野のIGZO技術を採用して高性能な液晶パネルを株式会社半導体エネルギー研究所と

共同開発すること、この2事案の物事の流れ（上下関係）が明確になった。ニュースリリースの読み手側からすれば実にすっきりと辻褄の合う文面に再校正されたとの印象である。

しかしシャープは、その直後となる6月1日に、SELと共同で、新しいIGZO系材料についての発表を実施した[35]。その記載内容の主要なポイントを抜粋して以下に記す。

『当社と半導体エネルギー研究所は、高い結晶性を有する、酸化物半導体（IGZO）の新技術を共同開発しました。～中略～共同開発したIGZOは、In（インジウム）、Ga（ガリウム）、Zn（亜鉛）により構成される酸化物半導体に結晶性を持たせたものです。現行のIGZOに対し、より一層の薄膜トランジスタの小型化や高性能化が実現でき、高精細化が進むスマートフォンなどモバイル機器向けの液晶ディスプレイへの採用が期待できます。さらには、有機ELディスプレイへの適用も可能です。』

加えて、その同じニュースリリースの補足資料には、以下の記載まで加筆されていた。

『シャープ株式会社と株式会社半導体エネルギー研究所は酸化物半導体の開発において、新しい結晶構造を見いだしました。両社で、この結晶構造をCAAC（C-Axis Aligned Crystal）と名付けました。』

この6月1日のシャープからのニュースリリースの内容は、筆者の理解では、細野らが開発したIGZO系アモルファス酸化物半導体よりも、より一層小型化や高性能化が実現できる全く別個の配向性のある結晶性IGZO系酸化物半導体の新技術をSELと共同開発したという内容と理解できる。そうであれば、数日前に発表したJSTと交わしたライセンス契約の意図は、「SELだけの技術では製品化まで漕ぎつけられない」と事前に判断して、JSTの所有する「IGZO-TFT」の基本特許群の特許ライセンスを早めに受けておくという決定をしたとも考えられるが、真相は想像の域を出ない。当時、独立行政法人であったJSTの知財関係者の立場も考えると、実施許諾契約をした相手が世界屈指の日本の民間企業ということもあり、相当悩ましい事案だったのではないだろうか。

企業における特許戦略は、極めて小さなことでも事業を大きく左右することもあるので、筆者のような外部の人間がコメントすることはなかなか難しい。ただ、このような2012年の一連のニュースリリースの経緯を、10年以上を経ている今日の視点で改めて俯瞰すると、IGZO-TFT技術がディスプレイ分野において如何に重要な技術と認識されていたかということと同時に、当該技術に関する当時のJST、世界屈指のディスプレイメーカーであるシャープ、そしてSEL、それぞれ三者三様の立場が明瞭に把握でき、酸化物半導体トランジスタの黎明期における研究開発の現実が垣間見え、実に感慨深い。

さて、薄膜トランジスタ技術の特許のライセンス契約の世界における展開に関して、ここで少し触れておきたい。筆者の知る範囲では、全世界において、どんな業種の会社に何件ライセンスされたかという情報は、JST側からは残念ながらまだ公開されていない模様である。ただ、筆者も機能性酸化物薄膜の研究に長く携わってきた経験から、初期の段階で薄膜作製用のターゲットメーカーへ特許のライセンスが始まるように思われる。そうしないと、ディスプレイを生産するための薄膜トランジスタを作製できないからである。実際JX日鉱日石金属は2010年に他社に先駆けて初めて長さ2.7メートルの大型スパッタリングターゲットの量産化に成功し、2015年7月に、細野とJX日鉱日石金属の大井社長は、第40回の井上春成賞を受賞している[36]。その受賞挨拶の中で細野は、

『今回、共同受賞するJX日鉱日石金属は、最初にその技術を完成させ、2010年で東工大が主催した国際ワークショップ（TAOS 2010）の際に実物を展示しました。これによって実用化の準備が整いつつあることが参加者に伝わりました。また、特許ライセンスを最初に受け製品化に成功しました。その後、内外の多くの企業がそれに倣っています。同社の高い技術力とモラルに敬意を表します。』

と述べており、JX日鉱日石金属への特許のライセンス契約が一番早かったと打ち明けている。その他、日本国内には材料・素材メーカーも多いので、海外のターゲットメーカーへの実施許諾契約も合わせると10件ほどになるのではないだろうかと筆者は考える。

細野グループで活躍され、現在教授の神谷利夫の2013年の解説論文[37]に、大型スパッタリング装置とそれに使用される大型ターゲットについての詳細な記載がなされている。なお参考イメージとして、当時のスパッタリング装置用のターゲットの大きさがわかる写真を図6.2に示す。

一方で、ディスプレイメーカーでは多くの場合、TFTも自社で内製する場合が多い。上述の韓国サムスン、シャープを含め、国内外の大手ディスプレイ企業・液晶パネル製造企業などにも特許のライセンスを

図 6.2　大型成膜装置用のターゲット
（古川雅士様（JST）のご厚意による）

供与していると想像される。実際、世界のどういった企業に、細野らの「IGZO-TFT」特許の実施許諾契約がなされたのか、その辺の情報がもっと正確に公開されれば、大学での基礎研究が大きく産業化に寄与した良き具体的な事例として、次代を担う若手研究者にもポジティブ・フィードバックされ、良き刺激となって還元されるのではないだろうか。

6.3　大学発の知的財産を産業化の観点で死守

細野が「材料研究は学術だけでなく、その成果が産業に役立ってこそ本物である」と口癖のように話していることを知る方々も多いと思われるが、その具体的内容を端的に示したのが韓国の特許庁・審判廷で拒絶査定への不服申し立てをした一幕である。本節の後半では、それらの内容についても可能な範囲で具体的に触れる。

まず、2013 年発行の産学官連携ジャーナルでの細野へのインタビュー記事[38]から、一部を抜粋して記載内容を紹介する。

『この技術はすでに商売のタネになっていて、特許を含め、企業・関連機関間で壮絶な闘いが展開されています。ただ、一部の新聞が「画期的半導体特許をサムスンに先行供与」と報道したのは間違いです。あの裏には韓国における私たちの特許裁判があって、その裁判に私たちが勝ったので、正式にサムスンにライセンスしたのです。どこにも制約されない一般実施権を出しただけで、たまたま最初の契約がサムスンでした。「先行」ではありません。今は LG にもシャープなど日本企業にも、中国の企業にも同様に出しています。われわれの IGZO が典型例ですが「使わざるを得ない」というケースがあります。IGZO なんていう材料は、基本的に、みんな使いたくなかったのです。みんなが半導体はシリコンだと思ってる中で、酸化物のような汚い材料を使うのは抵抗があった。それでも使わざるを得なかったのは簡単で、誰が試しても初めからアモルファスシリコンの 20 倍の性能が出たからです。いいとか悪いとかじゃなくて、やらざるを得なくなったんですよ。材料自体がよくて簡単に作れたので、あっという間に普及したのです。』

このように、初期の IGZO トランジスタ特許のライセンスの詳細な経緯や、細野の目を通した商品化普及の背景などが詳細に記されており、非常に興味深い。

これらの一連の知財活動への尽力が認められ、細野は 2013 年 10 月に、第 12 回日本イノベーター大賞優秀賞（日経 BP 社主催）を受賞した[39]。この賞は独創的なアイデアで新しい市場を切り開いた人材に贈られる賞で、今回の優秀賞の受賞は、細野らが開発した IGZO 系薄膜トランジスタの技術が、充実した知財権を背景に、実際に大手企業から新規フラットパネル・ディスプレイとして実用化され始めた事実が高く評価されたものである。上記ニュースリリースの中で、細野からプロジェクトのメンバーへの感謝のコメントが掲載されており、以下に抜粋する。

『この研究は JST の ERATO と ERATO-SORST のプロジェクトの成果の一つで、野村研二博士（現カリフォルニア大学サンディエゴ校准教授）、神谷利夫博士（現フロンティア材料研究所教授）、初期に共同研究を行ったキヤノンの研究者の方々、ならびに特許に関してお世話になっている JST 知財センターの関係者に厚くお礼申し上げます。』（※野村博士と神谷博士の現所属は、ニュースリリース当時の所属から変わっているので、2022 年 8 月現在の所属に修正した。）

さらに細野は、2015 年 2 月 25 日に JST より、独創的な研究成果に基づく知的財産の創造と活用を通して日本の科学技術の発展に寄与した優れた研究者に贈られる知的財産特別貢献賞が細野に授与された[40]。図 6.3 に受賞時の関係者との集合写真を提示する。

この知的財産特別貢献賞の創設は 2011 年であり、第 1 回受賞者は青色発光ダイオードを開発し、2014

図 6.3　知的財産特別貢献賞を受賞された際の写真 [44]
（敬称略：左から順に、尾崎勝（JST）、難波良雄（JST）、西義之（弁理士）、細野秀雄（教授）、古川雅士（JST）、久保正浩（JST）、三木真一郎（JST））[30]

年にノーベル物理学賞を受賞した名城大学終身教授の赤崎勇であった。細野は第 2 回の受賞者となった。東京工業大学のニュースリリースに、細野から知財化に関するコメントと周囲の研究者の努力への感謝の弁が、以下のように記されている [40]。

『1995 年の第 16 回アモルファス半導体国際会議で初めて発表した移動度の大きなアモルファス酸化物半導体（TAOS）の設計指針を基に、1999 年から開始した JST ERATO「透明電子活性プロジェクト」のなかでその TFT 応用の研究を行い、その成果を論文（Science 誌と Nature 誌）と知財化しました。論文と特許が既に 5,000 回以上も引用されることになっただけでなく、実用化にも繋がり、良かったと思います。移動度の大きい IGZO などの酸化物 TFT は、有機 EL の駆動を想定して研究を始めたもので、やっとここにも使われだしたようです。野村研二博士（現 Qualcomm）、神谷利夫博士（東工大）、平野正浩博士（元 JST）、太田裕道博士（現北大）、折田政寛博士（元ホーヤ）など共同研究者の方々に厚く感謝いたします。また、故清水勇教授（当時、東工大 TLO 理事長）の紹介で、有益な共同研究を実施できたキヤノンの関係者の方々にも御礼を申し上げます。』

2019 年 7 月 17 日、JST から、『～「IGZO 系酸化物半導体 TFT」の研究・開発・事業化を検討されている企業の皆様、ならびに「IGZO 商標」に関心のある皆様へ～』という内容のお知らせが HP 上で公開された [41]。アモルファス IGZO 系酸化物半導体トランジスタの知財権に関する重要な内容が告知されているので、ここに改めてその骨子の部分を以下に抽出して記す。

『「IGZO 系酸化物半導体 TFT」のオリジナリティは、JST の創造科学技術推進事業（ERATO）の「細野透明電子活性プロジェクト」でリーダーを務めた東京工業大学の細野秀雄教授（現在、同大学栄誉教授および元素戦略研究センター長）らにあることが、技術的かつ学術的に認められています。JST が現在「IGZO 系酸化物半導体 TFT」のライセンスを進めている特許群には、TFT における活性層が、単結晶、多結晶、微結晶、アモルファスのいずれの薄膜の特許、および周辺特許等がパッケージ化されています。そして当該特許群は JST が一括し、企業等に対してライセンスしています。特許群の内の基本特許等の主要特許について、日本、韓国、台湾、欧州、米国、中国等において登録・権利維持し、通常実施によるライセンスを行っていますので、これからディスプレイやメモリー等に IGZO 系酸化物半導体 TFT の採用をお考えの企業様にもライセンス可能となっています。　～中略～　また、当該特許群に含まれる一部の特許につきましては、平成 26 年（2014 年）頃より、株式会社半導体エネルギー研究所が、権利者である JST 等を相手に、日本、韓国、台湾および欧州において無効審判請求や異議申立等をするなどして上記特許の有効性を争ってきましたが、いずれの国においても上記特許の有効性が確認され、平成 31 年（2019 年）4 月 13 日をもって、すべての事件が終了しました。』

このように、JST からの通告で、細野の特許群は、登録された当初の明細書の記載内容通り、ほぼ無傷のまま今日においても権利保有されている。

上記の JST からの「IGZO 特許」に関する HP 記載の内容に接して思うことがある。日本の大学教授や研究者が、新たな研究、大学の運営、学生の指導等の傍らで、5 年間もの長きにわたり、執拗なまでの特許無効の異議申し立てを受け、自身の基本特許発明の有効性を国内外の特許庁や裁判所に対して直接主張し防御しなければならなかった労苦を思うと、今後、大学が特許を出願・保有しようとする際には、JST や大学の知財関連部署からより一層強力な支援を受けられるような支援体制を構築することが必要と思われる。

知財に関する同様な内容が、2019 年 6 月 11 日、JST から『研究成果にかかる知的財産権の保護・活用に対する取組』に関するお知らせとしてアナウンスされている [42]。加えて、『IGZO 特許訴訟決着 細野秀雄教授の発明にお墨付き』というニュースリリース記事（2019 年 6 月 20 日）にも公開されている [43]。さら

に、JST 発行の 2019 年 11 月の産学官ジャーナル編集長の山口泰博による細野秀雄へのインタビュー記事も、権利維持における種々の苦労談などが記載されている[44]。その中で、特に筆者が重要と思える記述があるので、それを以下に抜粋して提示する。

『経験しないと特許の有難みは分からない。そして、特許係争には発明者自身が自ら関わってやらないと駄目だと分かりました。学術の領域で高いオリジナリティが求められているのに、その知財に関する係争に負けてはアカデミアとして悪い前例になってしまいます。終結まで 6 年もかかりました。　～中略～　研究者は論文が重要ですがそれだけではなく、世の中で使われるものを生み出さないといけないと、自分で勝手にプレッシャーをかけました。だから、日本のディスプレーを扱う企業も関係者と回りましたが、当時は全く理解されませんでした。一番熱心だったのが真っ先に先方からコンタクトしてきたサムスンでした。』

つまり日本国内の企業の殆どが傍観者側に立ち、細野の創製した全く新しいアモルファス酸化物半導体材料の技術の本質を見抜いたのは、お隣の韓国の企業だったという顛末である。かつて半導体立国を標榜していた日本のエレクトロニクス技術の地盤沈下の実情が、このような場でも表面化してしまったということである。この事は細野自身が誰よりも悲しかったのではないだろうか。

また、上記した「国際知的財産活用フォーラム 2012」での細野の講演内容[4]にも、韓国特許庁の出した拒絶査定への不服申し立てを行った際の細野の心境と対応が印象深いので、その記載をここに転記する。

『特別講演で細野教授が話したハイライトの一つは、韓国の特許庁が細野教授が出願した基本特許を「容易に推定できる」という理由で、特許としての独自性を否定したことへの対応だった。同特許は日本国内では成立していたが、韓国の特許庁は特許として拒絶査定するという判断を下した。2009 年 5 月だった。細野教授は学会などで国際的に独創的な研究成果と認められている内容であっても、特許の世界では認められるとは限らないという事実に驚いた。学術界では独創的と認められた研究成果を、特許としては認めないことに対して「5 年間の研究成果を否定されたものと感じたため、当該特許の成立に精力を傾けた」という。特許庁の審査官は原則、文献主義によって特許の新規性や独創性などを判断する。このため、細野教授は当該特許申請の請求人である科学技術振興機構の代理人弁理士の “補助説明者” として、韓国の特許庁の拒絶決定不服の場に立った。この時の体験から「研究者本人がその研究成果の新規性などを丁寧に説明することが大切と感じた」とし、「発明者が本気で特許成立に取り組まないと、特許係争には勝てないと感じた」と続ける。』

この韓国における拒絶査定への不服申し立ては、細野が JST 理事長の北澤宏一に相談し、北澤理事長からの篤い支援とキヤノンからの助言も得て実現したものであるが[45]、その内容は以下の情報[46]からも伺い知ることができる。その中で細野のよりストレートな心の内が吐露されており、そこを抜粋して以下に紹介する。

『僕らが開発した透明アモルファス酸化物半導体「IGZO（インジウム - ガリウム - 亜鉛 - 酸素）」の特許で国際出願したところ、なぜか韓国で拒絶されてしまったんです。その理由は、「容易に類推できる」というものでした。　～中略～　現在動いているアモルファスシリコンを満たす条件から、とてもではないけれど、容易に類推できるわけはないんですね。このような半導体の歴史をエビデンス・ベースで、韓国の法廷へ行って、参考人として約 1 時間ぐらい英語で説明しました。裁判官たちは僕の話の途中で、あっ、と理解してくれて、結局、約一ケ月で判決がおりました。このような裁判は、通常はその国の弁護士事務所に依頼するのですが、出向いて行って話してよかったと思いましたね。その後、韓国の企業がライセンスを取得したのですが、その時もし負けていたら、特許が使われる方向へは動かなかったかもしれない、と振り返ります。』（※当時の記事に、単純なミスがあり、「一週間」を「一か月」に修正してある。）

大学に籍を置きながら、自らが発見・発明したこの IGZO 系酸化物半導体薄膜トランジスタの技術を、国際的に著名な学術論文としての発表だけでなく、プロジェクトの多くのメンバー達や共同研究を実施したキヤノンからの献身的な支援と協力、さらには特許のライセンスや特許係争の経験を豊富に有する識者も何名かおられたものと推察されるが、そういう方々からの的確な助言と熱心な協力も得ながら、自ら先頭に立って、2014 年頃からから続いていた SEL からの無効審判請求や異議申し立てに対して、2019 年 4 月に確定するまでの 5 年間、実に粘り強く一つ一つ対応されたとの思いである。さらには、他国の特許庁にも出張し、審査官、審判官とインタビュー面談を実施して発明の

本質を理解して頂き、結果的に多くの知的財産を国内外で成立（権利化）させ、世界のエレクトロニクスメーカーに技術の橋渡しをするなど、細野の並々ならぬ気力と努力には畏敬の念を禁じ得ない。

コラム：「IGZO」の商標登録

シャープによる「IGZO」の商標登録に関しては、細野やJST側に事前の相談がなされていなかったようである。研究者の間から、学会や雑誌を通して、今後「IGZO」という文字を発表したり記載したりしても良いのかどうか等の多くの不安と問い合わせが寄せられたことを重要視して、JSTは、物質名である「IGZO」をシャープが商標登録した件（登録申請はJSTとのライセンス契約前）で、2013年7月31日に特許庁へ商標登録無効審判請求を行い、翌2014年3月5日に特許庁の審決で無効が認められた。

そもそも「IGZO」の文字は、原材料の略称として論文、国際会議、そして特許等ですでに広く使用され、また認識されてきている。シャープ1社だけに、「IGZO」という文字商標の独占使用を認めることは出来ないという根本的な考え方である。この道理に叶った裁定に対し、シャープはこの審決を不服として、東京高等裁判所内の知的財産高等裁判所へ控訴したが、知財高裁は2015年2月25日に、「IGZOの略称は原材料名として広く認識されている」として、シャープの登録商標を無効と判決した。（シャープの請求を棄却）

シャープの申し立て内容は、「JSTは科学技術振興を図る機関であり、商品の製造・販売をしていないことから、無効審判請求人としての適格要件を欠いている」という趣旨であったが、本判決により、日本で初めて、特許庁がJSTなどの研究開発機構でも商標登録の無効審判請求人になり得るという判断を示したものであり、極めて重要事例となった[1),2)]。なお、この内容は上記のJSTからのお知らせにも告知されているが、シャープからも同時に通達されている[3)]。

また、この商標登録の事案は、いろいろな角度から取り上げられており、ある意味で一つの「教材」としての意味も兼ね備えているようである[4)]。

最後に本コラムを執筆するに際して、筆者らの研究成果を公表する際に、IGZOの登録商標の件で苦い思い出が蘇ってきたが、国の研究開発機構の立場でありながらも、重い腰を上げて無効審判請求に踏み切って頂いたJST（理事長：中村道治）には心の底から敬意を表したい。

参考文献

1） 下記URL中の＜IGZO商標について＞を参考に、本コラムをまとめた。
https://www.jst.go.jp/chizai/IGZO.html （2022.07.01 閲覧）

2） 加えて、2022年8月4日（木）、筆者が尾崎勝様（元・JST知的財産マネジメント推進部産学連携アドバイザー）にインタビューした際に、当時同じ特許のチームに所属していた久保正浩様から尾崎様に託されたインフォメーションも参考にまとめた。

3） シャープ：訴訟の判決（控訴審判決）に関する対応について （2022.07.01 閲覧）
http://ke.kabupro.jp/tsp/20150311/140120150310409300.pdf

4） 大友信秀：「シャープに分けられないビジネスと法律の関係～IGZO商標無効審決取消訴訟の意味～」
Westlaw Japan 判例コラム , 第46号（2015年4月27日）.
https://www.westlawjapan.com/column-law/2015/150427/ （2022.08.06 閲覧）
https://www.westlawjapan.com/pdf/column_law/20150427.pdf （2022.08.06 閲覧）

参考文献

1) M. Orita, M. Takeuchi, H. Sakai and H. Tanji: “New Transparent Conductive Oxides with $YbFe_2O_4$ Structure”, Jpn.J.Appl.Phys. 34, L1550-L1552（1995）.
2) M. Orita, H. Sakai, M. Takeuchi, Y. Yamaguchi, T. Fujimoto and I. Kojima: “A New Transparent Conductive Oxide, $InGaZnO_4$”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 573-576（1996）.
3) 2022年9月13日（火）、筆者が雲見日出也様（JST知的財産マネジメント推進部事業知財支援グループ主任専門員／東京工業大学元素戦略センター特任教授）にインタビューした結果に基づく。
4) 丸山正明（技術ジャーナリスト）、日経クロステック（2012.02.22付の記事）「酸化物半導体の基本特許を出願して、さまざまなことを体験しました」 https://xtech.nikkei.com/dm/article/COLUMN/20120221/205372/ （2022.07.10確認）
5) 神谷利夫、野村研二、細野秀雄、雲見日出也:「アモルファス酸化物半導体の設計と高性能フレキシブル薄膜トランジスタの室温形成」（産経新聞社主催、第19回（2005年度）独創性を拓く 先端技術大賞特別賞受賞論文） http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/index.html （2022.08.05確認） http://www.sankei-award.jp/sentan/jusyou/2005/toko_canon.pdf （2022.08.05確認）
6) Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Katsumi Abe, Toshiaki Aiba, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“High-mobility thin-film transistor with amorphous channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering”, Appl. Phys. Lett., 89, 112123（2006）.
7) Tatsuya Iwasaki, Naho Itagaki, Tohru Den, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Combinatorial approach to thin-film transistors using multicomponent semiconductor channels: An application to amorphous oxide semiconductors in In-Ga-Zn-O system”, Appl. Phys. Lett., 90, 242114（2007）.
8) Ryo Hayashi, Masato Ofuji, Nobuyuki Kaji, Kenji Takahashi, Katsumi Abe, Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Circuits using uniform TFTs based on amorphous In-Ga-Zn-O”, J. Soc. Info. Display, 15, <11>, 915-921（2007）.
9) Masato Ofuji, Katsumi Abe, Hisae Shimizu, Nobuyuki Kaji, Ryo Hayashi, Masafumi Sano, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Fast thin-film transistor circuits based on amorphous oxide semiconductor”, IEEE Electron Dev. Lett., 28, <4>, 273-275（2007）.
10) Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Amorphous oxide channel TFTs”, Thin Solid Films, 516, <7>, 1516-1522（2008）.
11) Ryo Hayashi, Ayumu Sato, Masato Ofuji, Katsumi Abe, Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Improved Amorphous In-Ga-Zn-O TFTs”, SID Symp. Dig. Tech. Papers, 39, <1>, 621-624（2008）.
12) Ayumu Sato, Katsumi Abe, Ryo Hayashi, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Amorphous In-Ga-Zn-O coplanar homojunction thin-film transistor”, Appl. Phys. Lett., 94, 133502（2009）.
13) Hideyuki Omura, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“First-principles study of native point defects in crystalline indium gallium zinc oxide”, J. Appl. Phys., 105, 093712（2009）.
14) Ayumu Sato, Mikio Shimada, Katsumi Abe, Ryo Hayashi, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistor with coplanar homojunction structure”, Thin Solid Films, 518, <4>, 1309-1313（2009）.
15) Hideya Kumomi, Seiichiro Yaginuma, Hideyuki Omura, Amita Goyal, Ayumu Sato, Masaya Watanabe, Mikio Shimada, Nobuyuki Kaji, Kenji Takahashi, Masato Ofuji, Tomohiro Watanabe, Naho Itagaki, Hisae Shimizu, Katsumi Abe, Yoshinori Tateishi, Hisato Yabuta, Tatsuya Iwasaki, Ryo Hayashi, Toshiaki Aiba, and Masafumi Sano：“Materials, Devices, and Circuits of Transparent Amorphous-Oxide Semiconductor”, J. Display Technology, 5, <12>, 531-540（2009）.
16) Charlene Chen, Katsumi Abe, Hideya Kumomi and Jerzy Kanicki：“Density of States of a-InGaZnO From Temperature-Dependent Field-Effect Studies”, IEEE Trans. Electron Dev., 56, <6>, 1177-1183（2009）.
17) Tze-Ching Fung, Chiao-Shun Chuang, Charlene Chen, Katsumi Abe, Robert Cottle, Mark Townsend, Hideya Kumomi and Jerzy Kanicki：“Two-dimensional numerical simulation of radio frequency sputter amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, J. Appl. Phys., 106, 084511（2009）.
18) 雲見日出也：「アモルファス酸化物半導体の薄膜トランジスタ応用」, 応用物理、97, <11>, 981-987（2010）.
19) Katsumi Abe, Kenji Takahashi, Ayumu Sato, Hideya Kumomi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Jerzy Kanicki and Hideo Hosono：“Amorphous In-Ga-Zn-O dual-gate TFTs: Current-voltage characteristics and electrical stress instabilities”, IEEE Trans. Elec. Dev., 59, <7>, 1928-1935（2012）.
20) Yuichiro Hanyu, Kay Domen, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Hydrogen passivation of electron trap in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, Appl. Phys. Lett., 103, 202114（2013）.
21) Takaya Miyase, Ken Watanabe, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Kay Domen, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Roles of hydrogen in amorphous oxide semiconductor In-Ga-Zn-O: Comparison of conventional and ultra-high-vacuum sputtering”, ECS J. Solid State Sci. Tech., 3, <9>, Q3085-Q3090（2014）.
22) Katsumi Abe, Ayumu Sato, Kenji Takahashi, Hideya Kumomi, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Mobility- and temperature-dependent device model for amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, Thin Solid Films, 559, 40-43（2014）.
23) Haochun Tang, Kyohei Ishikawa, Keisuke Ide, Hidenori Hiramatsu, Shigenori Ueda, Naoki Ohashi, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Effects of residual hydrogen in sputtering atmosphere on structures and properties of amorphous In-Ga-Zn-O thin films”, J. Appl. Phys., 118, 205703（2015）.
24) Hideya Kumomi, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Advances in oxide thin-film transistors in recent decade and their future”, ECS Transactions, 67, <1>, 3-8（2015）.
25) Takatoshi Orui, Johannes Herms, Yuichiro Hanyu, Shigenori Ueda, Ken Watanabe, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Hidenori Hiramatsu, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Charge compensation by excess oxygen in amorphous In-Ga-Zn-O films deposited by pulsed laser deposition”, IEEE/OSA J. Display Technology, 11, <6>, 518-522（2015）.
26) Jakub Grochowski, Yuichiro Hanyu, Katsumi Abe,

Jakub Kaczmarski, Jan Dyczewski, Hidenori Hiramatsu, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Origin of lower film density and larger defect density in amorphous In-Ga-Zn-O deposited at high total pressure”, IEEE/OSA J. Display Technology, 11, <6>, 523-527（2015）.
27） Haochun Tang, Yosuke Kishida, Keisuke Ide, Yoshitake Toda, Hidenori Hiramatsu, Satoru Matsuishi, Shigenori Ueda, Naoki Ohashi, Hideya Kumomi, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Multiple roles of hydrogen treatments in amorphous In-Ga-Zn-O films”, ECS J. Solid State Sci. Tech., 6, <7>, 365-372（2017）.
28） K. M. Kojima, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, K. Ide, S. Matsuishi, H. Kumomi, T. Kamiya and H. Hosono：“Electronic structure of interstitial hydrogen in In-Ga-Zn-O semiconductor simulated by muon”, Appl. Phys. Lett., 115, 122104（2019）.
29） 2022 年 7 月 21 日（木）、筆者が古川雅士様（JST イノベーション拠点推進部企画課課長／当時、特別プロジェクト推進部に所属）にインタビューした結果に基づく。
30） 2022 年 8 月 4 日（木）、筆者が尾崎勝様（元・JST 知的財産マネジメント推進部産学連携アドバイザー）にインタビューした結果に基づく。
31） 高性能の薄膜トランジスターに関する特許のライセンス契約をサムスン電子と締結 －日本の基礎研究の成果が世界のディスプレイ業界へ大きく展開－
https://www.jst.go.jp/pr/announce/20110720-2/index.html （2022.07.01 閲覧）
32） JST とシャープが酸化物半導体に関するライセンス契約を締結
https://www.jst.go.jp/report/2012/120529.html（2022.07.01 閲覧）
33） 世界初 酸化物半導体（IGZO）を採用した液晶パネルの生産を開始
https://corporate.jp.sharp/report/igzo/index.html（2022.07.01 閲覧）
34） シャープと JST が酸化物半導体に関するライセンス契約を締結
https://corporate.jp.sharp/news/120529-c.html（2022.07.01 閲覧）
35） シャープと半導体エネルギー研究所がディスプレイを革新する酸化物半導体の新技術を共同開発
https://corporate.jp.sharp/news/120601-a.html（2022.07.01 閲覧）
https://corporate.jp.sharp/report/igzo2/index.html（2022.07.01 閲覧）
36） 細野秀雄教授が、IGZO ターゲットの開発により「第 40 回井上春成賞」を受賞
https://www.titech.ac.jp/news/2015/031856（2022.08.05 閲覧）
https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20150716_hosono.pdf（2022.08.05 閲覧）
37） 神谷利夫、雲見日出也、細野秀雄：「アモルファス酸化物半導体薄膜」表面技術、64, <7>, 392-395（2013）.
38） 松尾義之： 細野秀雄教授へのインタビュー記事：「細野秀雄博士の研究作法」, 産学官連携ジャーナル、Vol.9, No.9, 4-21（2013）.
https://www.jst.go.jp/tt/journal/journal_contents/before2015/pdf/2013/1309-all.pdf（2022.08.06 閲覧）
39） 第 12 回日本イノベーター大賞優秀賞の情報
• 細野秀雄教授 第 12 回日本イノベーター大賞優秀賞に選出
https://www.titech.ac.jp/news/2013/023776（2022.08.06 閲覧）
• 細野秀雄　東京工業大学教授に第 12 回日本イノベーター大賞 優秀賞
https://www.jst.go.jp/report/2013/131025.html（2022.08.06 閲覧）
40） 第 2 回知的財産特別貢献賞の情報
• 細野秀雄氏に知的財産特別貢献賞を授与
https://scienceportal.jst.go.jp/newsflash/20150225_05/index.html（2022.08.06 閲覧）
• 知的財産特別貢献賞（第 2 回）受賞内容について
https://www.jst.go.jp/pr/info/info1083/besshi.html（2022.08.06 閲覧）
• 細野秀雄教授が知的財産特別貢献賞（第 2 回）を受賞
https://www.titech.ac.jp/news/2015/030103（2022.08.06 閲覧）
• 集合写真は、後述の参考文献（44）の JST の URL に公開されている。（2022.07.01 閲覧）
https://www.jst.go.jp/tt/journal/journal_contents/2019/11/1911-02_article.html
41） 国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）：
「「IGZO 系酸化物半導体 TFT」の研究・開発・事業化を検討されている企業の皆様、ならびに「IGZO 商標」に関心のある皆様へ」（令和元年 7 月 17 日改訂）
https://www.jst.go.jp/chizai/IGZO.html（2022.07.01 閲覧）
42） JST：【お知らせ】研究成果にかかる知的財産権の保護・活用に対する取組について
https://www.jst.go.jp/chizai/docs/20190611.pdf（2022.07.01 閲覧）
43） JST：IGZO 特許訴訟決着 細野秀雄教授の発明にお墨付き
https://www.keguanjp.com/kgjp_jingji/imgs/2019/06/20190620_1.pdf（2022.07.01 閲覧）
44） 山口泰博、「クローズアップ：世の中の役に立ってこそ材料」、産学官ジャーナル（2019 年 11 月）
https://www.jst.go.jp/tt/journal/journal_contents/2019/11/1911-02_article.html（2022.07.01 閲覧）
45） 細野秀雄教授とのコミュニケーション（2022.12.31）
46） researchmap：「file_03：韓国の法廷で」
https://article.researchmap.jp/column/201111_3/（2022.08.25 閲覧）

7 その後のIGZO関連材料・デバイスの研究開発動向と技術発展・波及

7.1 論文および学会発表のステージの変化 ～材料研究から半導体エレクトロニクス開発へ～

細野の *Nature* 発表以降の全世界の研究者から発表されたIGZO関連の論文や国際会議での発表状況の概略を知るため、材料・物性の視点から、ディスプレイ応用、半導体回路、メモリー、センサーなど広範なエレクトロニクス応用にどのように論文や国際会議の発表が変遷していったのか筆者なりの手法で調査を試みた。調査手法の詳細は、章末に示すので参照されたい。

4通りの調査［(ⅰ)、(ⅱ)、(ⅲ)、(ⅳ)］で得られた結果を、横軸に2005年から2022年までの年代を、縦軸に論文あるいは国際会議での発表報数を取った棒グラフで図7.1～図7.4に示す。

これらの結果から、以下の状況が想像される。

○ 2010年頃までは残課題は安定性の克服であったが、課題が克服され2013年をピークに論文も単調減少し、IGZO系材料研究は終息方向に向かっている。

○インパクトの高い国際的な材料科学誌の動向から、一歩水準の高い材料・デバイスの高機能化路線の研究が新たに誕生していると推測され、2015年に刊行された *Advanced Electronic Materials* 誌にはIGZO関連技術が30報近くも発表されており、今後の展開が期待される。

○ディスプレイ分野では着実に研究発表が増加傾向にあり、「IGZO-TFT」技術の魅力が保たれている証拠かと思われる。2018年以降は毎年30報で高止まりしているが、量産化に目途がついてきたのかもしれない。そして実際多くの企業からディスプレイ製品が世の中に現れてきている。

○半導体エレクトロニクス分野でも、着実に発表件数が増えてきており、「a-IGZO TFT」技術は、2007年以降、メモリーやセンサー応用を含めて、新しい酸化物トランジスタを搭載した半導体エレクトロニクス分野に着実に浸透していると考えられる。

以上のことから今日においては、この酸化物半導体トランジスタの発表は、材料物性の基礎的な研究ステージから、実用化を見据えた半導体エレクトロニクスのステージに大きく置き換わったと考えられる。細野秀雄が発見・発明した「a-IGZO TFT」技術は、材

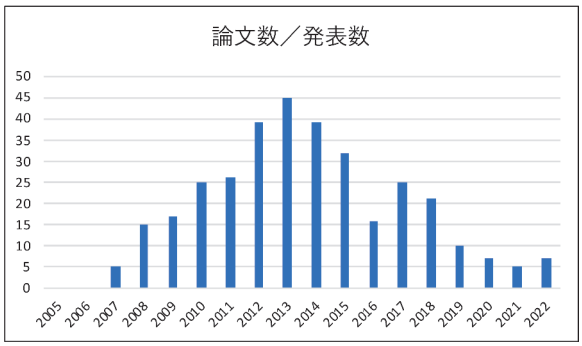


図7.1 ケース(ⅰ)：*Appl. Phys. Lett.* 誌や *J. Appl. Phys.* 誌等の発表件数の年度別変遷

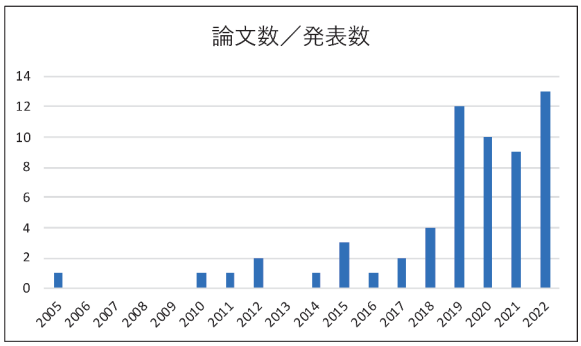


図7.2 ケース(ⅱ)：*Advanced Materials* 姉妹誌の発表件数の年度別変遷

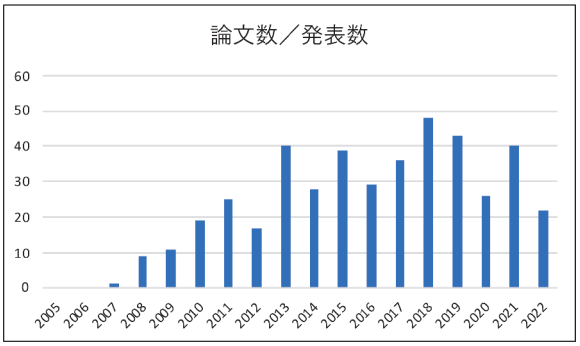


図7.3 ケース(ⅲ)：*SID* 国際会議などのディスプレイ分野の発表件数の年度別変遷

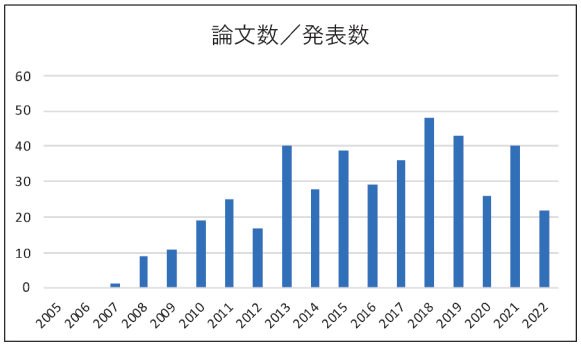


図7.4 ケース(ⅳ)：*IEEE* 半導体エレクトロニクス分野の発表件数の年度別変遷

料研究のフィールドから着実に離陸し、半導体エレクトロニクスの大空に飛行し始めていると言えよう。

ここでもう一つ重要な調査データをお知らせしておきたい。2003 年に発表された *Science* 誌と 2004 年に発表された *Nature* 誌、それぞれの各年度での被引用数の変遷を調査した結果を図7.6に示す。なお調査ツールはScopusであり、調査日は2022年10月5日である。調査時点でのそれぞれの論文の被引用数は、*Nature* 論文で 6198、*Science* 論文で 1713 である。

どちらの論文も被引用数は非常に高いが、特にア

コラム：細野グループによる発表ステージのクロスオーバー

細野秀雄の研究者としての本来の主軸は、「材料創製」にある。しかし 2004 年の *Nature* 誌発表後、細野グループは、世界の半導体エレクトロニクス研究開発者への「a-IGZO TFT」の浸透・普及に対する多大な努力が傾注されていることを、本コラムにて伝えておきたい。

以下に、2007 年以降の細野グループによる SID（The Society for Information Display）学会やエレクトロニクス関連の専門誌、及び半導体関連の国際会議での発表タイトルのリストを表 7. 1 に示す。特にディスプレイ分野においては、世界最大規模を誇る SID ディスプレイ国際会議や AM-FPD ワークショップでの発表において IGZO 関連の研究発表だけでも 34 件も行っている。材料、物理、化学に軸足を置いてきた一人の大学研究者としては、その活動範囲を大きく超えた飛躍的な展開を見せている。それだけ細野がこの「a-IGZO TFT 技術」を「モノになる材料技術」と確信し、「産業化への橋渡し」を細野秀雄自身で行ってきた紛れもない証拠でもある。

表 7.1　細野グループの SID 及び IEEE 関連の国際学会の年度ごとの発表概要

年	タイトル	論文／国際会議
2007	68.3: Invited Paper: Transparent Amorphous Oxide Semiconductors for High Performance TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, 38, Issue 1
	Circuits using uniform TFTs based on amorphous In-Ga-Zn-O	Journal of the Society for Information Display, 15, Issue 11
	Fast Thin-Film Transistor Circuits Based on Amorphous Oxide Semiconductor	IEEE Electron Device Letters, 28, Issue 4
2008	P-29: Modeling of Amorphous Oxide Semiconductor Thin Film Transistors and Subgap Density of States	SID Symposium Digest of Technical Papers, 39, Issue 1
	P-13: Photosensitivity of Amorphous IGZO TFTs for Active-Matrix Flat-Panel Displays	SID Symposium Digest of Technical Papers, 39, Issue 1
	42.1: Invited Paper: Improved Amorphous In-Ga-Zn-O TFTs	SID Symposium Digest of Technical Papers, 39, Issue 1
2009	Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping	Journal of Display Technology, 5, Issue 7
	Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping*	Journal of Display Technology, 5, Issue 12
	Electronic Structures Above Mobility Edges in Crystalline and Amorphous In-Ga-Zn-O: Percolation Conduction Examined by Analytical Model	Journal of Display Technology, 5, Issue 12
2010	Interface and bulk effects for bias—light-illumination instability in amorphous-In—Ga—Zn—O thin-film transistors	Journal of the Society for Information Display, 18, Issue 10
2011	Diffusion-Limited a-IGZO/Pt Schottky Junction Fabricated at 200 ℃ on a Flexible Substrate	IEEE Electron Device Letters, 32, Issue 12
	Simple Analytical Model of On Operation of Amorphous In–Ga–Zn–O Thin-Film Transistors	IEEE Transactions on Electron Devices, 58, Issue 10
	35.5L: Late-News Paper: An Ambipolar Oxide TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, 42, Issue 1
2012	Amorphous In–Ga–Zn–O Dual-Gate TFTs: Current–Voltage Characteristics and Electrical Stress Instabilities	IEEE Transactions on Electron Devices, 59, Issue 7
	Characteristic shift of a CTFT inverter using n-type IGZO and p-type F8T2 TFTs after temperature and operation stresses	IEEE International Meeting for Future of Electron Devices
	Light Irradiation History Sensor Using Amorphous In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistor Exposed to Ozone Annealing	IEEE Electron Device Letters, 33, Issue 3
2013	4.1: Invited Paper: Electronic Structure, Carrier Transport, Defects and Impurities in Amorphous Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, 44, Issue 1
	P.3: 3-D Stacked Complementary TFT Devices using n-type α-IGZO and p-type F8T2 TFTs — Operation Confirmation of NOT and NAND Logic Circuits –	SID Symposium Digest of Technical Papers, 44, Issue 1
	P.142L: Late-News Poster: Electron Injecting Material for OLEDs driven by Oxide TFTs: Amorphous C12A7 Electride	SID Symposium Digest of Technical Papers, 44, Issue 1
	Light irradiation history sensor using amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistor fabricated by high oxygen partial pressure sputtering	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Current status and future challenge of oxide semiconductors	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2014	Positive Gate Bias Instability Induced by Diffusion of Neutral Hydrogen in Amorphous In-Ga–Zn-O Thin-Film Transistor	IEEE Electron Device Letters, 35, Issue 8
	Positive-Bias Stress Test on Amorphous In–Ga–Zn–O Thin Film Transistor: Annealing-Temperature Dependence	Journal of Display Technology, 10, Issue 11
	Effects of High-Temperature Annealing on Operation Characteristics of a-In-Ga-Zn-O TFTs	Journal of Display Technology, 10, Issue 11
	Light irradiation and applied voltage history sensors using amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors exposed to ozone annealing and fabricated under high oxygen pressure	21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2015	P-177L: Late-News Poster: Highly Efficient Inverted OLEDs using A New Transparent Amorphous Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, 46, Issue 1
	P-176L: Late-News Poster: Deposition and Structuring Processes of a Newly Developed Transparent Amorphous Oxide Semiconductor for the Electron Transport and Injection Layers of AM-OLEDs	SID Symposium Digest of Technical Papers, 46, Issue 1

年	タイトル	論文／国際会議
	Origin of Lower Film Density and Larger Defect Density in Amorphous In–Ga–Zn–O Deposited at High Total Pressure	Journal of Display Technology, 11, Issue 6
	Charge Compensation by Excess Oxygen in Amorphous In–Ga–Zn–O Films Deposited by Pulsed Laser Deposition	Journal of Display Technology, 11, Issue 6
2016	31-4: Novel Inorganic Electron Injection and Transport Materials Enabling Large-Sized Inverted OLEDs Driven by Oxide TFTs	SID Symposium Digest of Technical Papers, 47, Issue 1
	69-4: NBIS-Stable Oxide Thin-Film Transistors Using Ultra-Wide Bandgap Amorphous Oxide Semiconductors	SID Symposium Digest of Technical Papers, 47, Issue 1
	Novel oxide semiconductors for OLEDs and catalysis	2016 Compound Semiconductor Week (CSW) [Includes 28th International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (IPRM) & 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS)
	Why high-pressure sputtering must be avoided to deposit a-In-Ga-Zn-O films	23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2017	P-13: Quantitative Analysis and Deconvolution of Subgap States in Amorphous In-Ga-Zn-O	SID Symposium Digest of Technical Papers, 48, Issue 1
	P-234: Late-News Poster: OLED Lighting with High Out-Coupling Efficiency and Reliability	SID Symposium Digest of Technical Papers, 48, Issue 1
	P-187: Electronic Structures of Various Color Light-Emitting Amorphous Oxide Semiconductor Thin Films	SID Symposium Digest of Technical Papers, 48, Issue 1
	Transparent amorphous oxide semiconductors: Materials design, electronic structure, and device applications	75th Annual Device Research Conference (DRC)
	Material design of ultra-wide bandgap AOSs and their applications in photostable electronic devices	24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2018	19-4: Late-News Paper: New P-type Amorphous Semiconductor with High Transparency and High Mobility of 9 cm2/Vs for Next-Generation Displays	SID Symposium Digest of Technical Papers, 49, Issue 1
	Solution-Processable P-type Transparent Amorphous Semiconductor for Flexible Electronics	25th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2019	P-197: Late-News Poster: NBTS-free Oxide TFTs with High Mobility of 40 cm2/Vs: A Possible Origin for NBTS Instability	SID Symposium Digest of Technical Papers, 50, Issue 1
	New Amorphous In–Ga–Zn–O Thin-Film Transistor-Based Optical Pixel Sensor for Optical Input Signal With Short Wavelength	IEEE Transactions on Electron Devices, 66, Issue 9
2020	Electronic defects in amorphous oxide semiconductor and recent development	27th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
2021	15.1: Invited Paper: Understanding and controlling electronic defects in amorphous oxide semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, 52, Issue S1
	Unintended Carbon-Related Impurity and Negative Bias Instability in High-Mobility Oxide TFTs	IEEE Electron Device Letters, 42, Issue 9

ここで、自社のディスプレイ製品に多く採用してきたLG Displayの当時の社長（現顧問）の呂相徳（ヨ・サンドク）氏が、2017年に細野の所属する研究センターに最新のOLED-TVを寄付し、公開講演した際の写真を、図7.5に示す。

図7.5　寄贈頂いたLG Display製OLED-TVを背景に、当時の呂相徳社長（右）と細野教授（左）の写真。

（細野秀雄教授のご厚意による）公開講演は、満員となったということで、多くの技術の橋渡しをされてきた貴重な写真である。

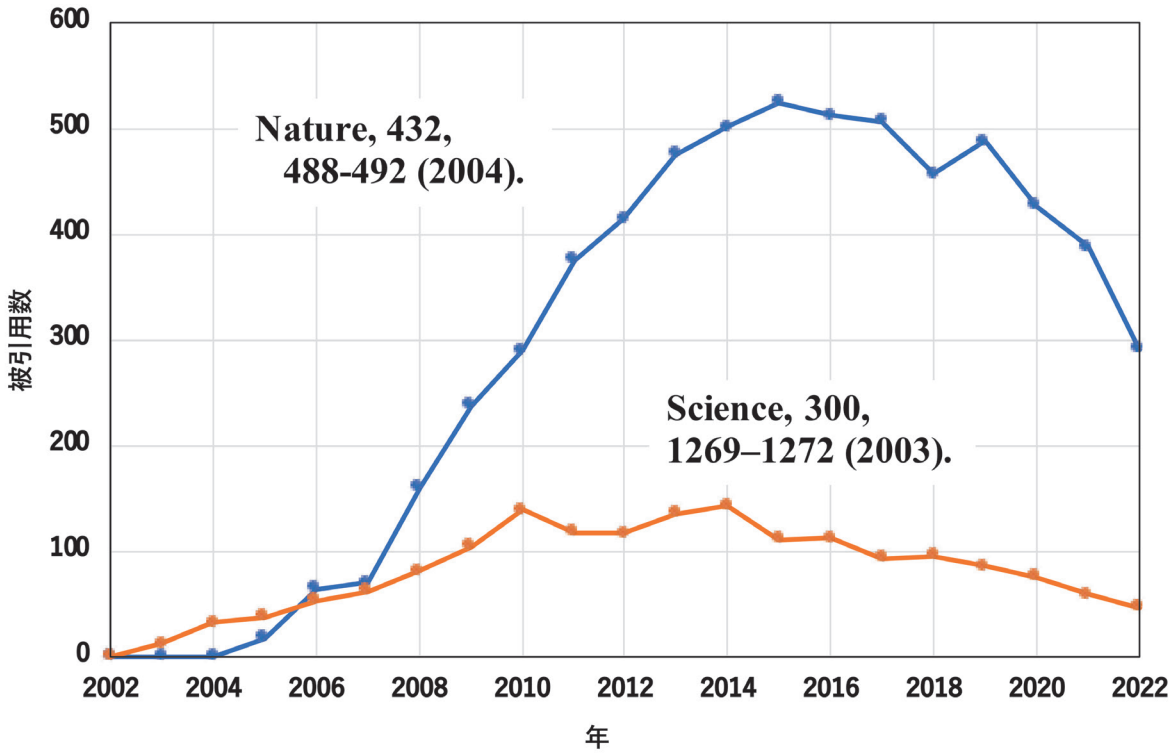


図 7.6　Nature 論文と Science 論文の年度毎の被引用数の変遷
［調査ツール：Scopus　調査日：2022 年 10 月 5 日］

モルファス IGZO-TFT を報じた *Nature* 誌の被引用数は、実用化の可能性が高いことから極めて高い値を推移している。そして発表直後から年度毎に被引用数が単調にしかも大きく増加している。そして 2015 年を頂点に最近では少しずつ漸減する傾向にあるが、発表後 18 年を経ている今日においても、1 年間で 300 近い被引用数を保持していることは驚異的と言える。細野の論文を参照している対象が、大学の基礎的な材料研究者から、半導体エレクトロニクス分野の研究者や民間企業等の開発研究者に替わってきていると推定される。また酸化物結晶相を用いたトランジスタを報告した *Science* 誌の論文の方も 2012 年前後を境に被引用数が徐々に少なくなってはきているが、それでもまだ一定数を保っている。やはり、結晶相のトランジスタを参照して、結晶相の IGZO-TFT の発展に興味を抱いている研究者層が一定数存在すると考えられる。

この *Nature* 誌と *Science* 誌の 2 報の息長い被引用数の年度毎の推移データは、いずれの研究成果も極めて高い技術波及がなされていることを如実に物語っており、技術の芽が着実に社会へ浸透し根付き始めていることを実証していると筆者は考えている。

7.2 「Oxide-TFT」のディスプレイへの応用と展開状況

「a-IGZO TFT」技術の発明が、従来のフラットパネルのディスプレイに使用されていた「a-Si TFT」を代替しうることを述べてきたが、そのイメージを色濃くしたのは 2010 年 1 月 25 日、東工大の細野らが中心となって開催された透明アモルファス酸化物半導体（TAOS）とそのディスプレイ応用に関する国際会議「International Workshop on Transparent Amorphous Oxide Semiconductors（TAOS 2010）」からであったと思われる。

会議初日は、細野によるオープニング・トークの後、韓国 Samsung Electronics の前副社長で当時シニア・アドバイザーの Jun H. Souk の基調講演[1]で幕が開けた。そこで彼は「Why we need “High Mobility TFTs” ?」という投げかけをして、その回答として出したスライドが図 7.7 に示すようなディスプレイの解像度とリフレッシュ速度との関係であった。大面積化と高解像度化に伴う高移動度 TFT の必要性が主眼であり、正に有力候補の a-IGZO TFT の早期実用化へ向けての提言であった。この TAOS 会議には筆者も参加しており、会場に溢れるほどの聴講者が参加して

いて、1987 ～ 1988 年頃の「高温超伝導フィーバー」を彷彿とさせる程の熱気であったことを思い出す。

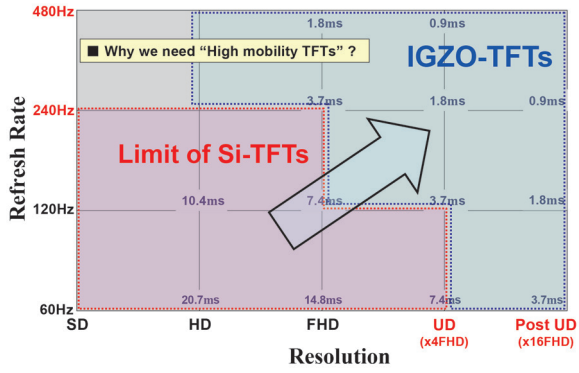


図 7.7　ディスプレイの解像度とリフレッシュ速度との関係
（Jun H. Souk 氏の発表 [1] を基に筆者が作成）

同年 1 月 28 日～ 29 日に姫路で開催された国際会議で、技術コンサルタントの松枝洋二郎は、次世代フラットパネルディスプレイ（FPD）基板用 TFT の要求性能について講演して、ディスプレイの大面積化（ピクセル数の増加）に伴う薄膜トランジスタの移動度の高速化の必要性などが述べられた [2]。技術コンサルタントの鵜飼育弘もアモルファスシリコンから酸化物トランジスタへの予感を感じて、薄膜トランジスタの歴史から将来への展望について、応用物理学会誌に論文を発表している [3]。今日振り返ってみると、2010 年頃を境に、アカデミックな研究者だけでなく産業界にも、この「a-IGZO TFT」技術が浸透し大きな革新がもたらされ、全世界が活気を呈していた時期であったかと思われる。その 2010 年頃までの酸化物トランジスタ関連の研究をしている全世界の研究機関のマップが東工大特任教授の雲見日出也によって丁寧に整理されているので、図 7.8 に紹介する。

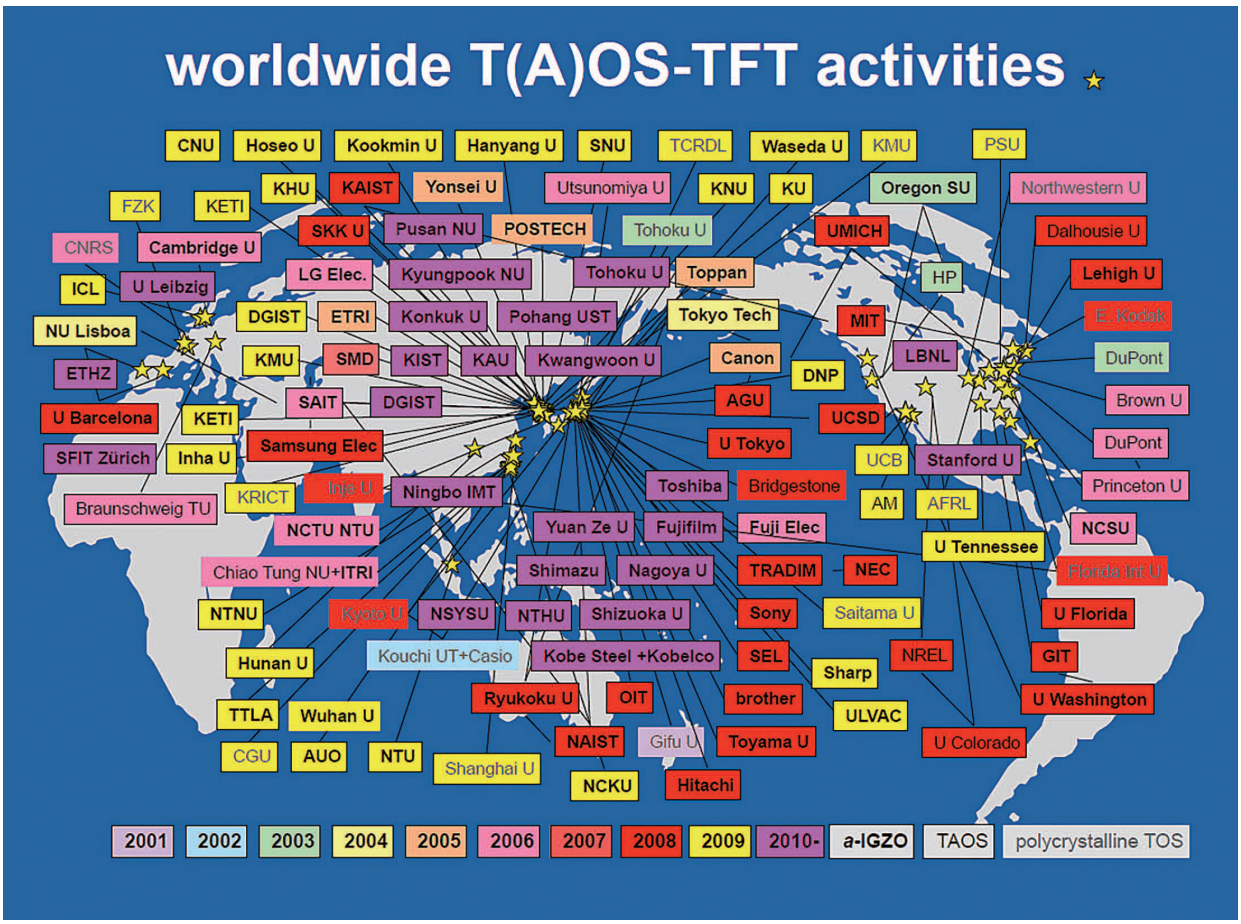


図 7.8　全世界における酸化物トランジスタに関する研究活動マップ［2010 年頃まで］
（雲見日出也 東工大特任教授のご厚意による）

細野グループの神谷は、透明アモルファス酸化物半導体の材料の物理描像から応用展開までを、2010年当時の製品イメージ画像も含めて論文発表した[4),5)]。さらに韓国の漢陽大学とKAISTの共同研究チームも、2014年当時での酸化物半導体トランジスタの応用製品のイメージも含めてレビュー論文[6)]を報告している。加えて2018年7月、細野は*Nature Electronics*誌に「a-IGZO TFTの開発経緯」のコラムを発表した[7)]。所謂「IGZO開発物語」であり、東工大からもニュースリリースされている[8)]。図7.9に酸化物TFTを搭載したと思われる製品群の発展のイメージを示す。

この「IGZO-TFT」の市場展開においては、どこの会社のどの製品が酸化物トランジスタを搭載しているのかなどの正確な情報はベールに包まれていることが多く、噂の域を出ない。その背景には、細野らの基本特許群に対する実施許諾契約の締結が公にされているのがシャープと韓国サムスン電子だけに留まっているということが一因していると思われる。現在も開発競争の中にあるだけに、ビジネス戦略上非公開にせざるを得ないのかもしれない。ただ現実には多くの企業が「IGZO-TFT」技術の恩恵を受けていることだけは間違いない。

2014年のSID国際会議にてシャープの松尾らは、過去から将来に亘ってa-Si TFTから大きくIGZO-TFTに置き換わっていく予想図が示された[9)]。また米国オレゴン州立大学教授のウェイジャーは、商品として市場に出ていると思われる酸化物系TFT搭載のディスプレイのリストを自身の論文の中で詳細に紹介している[10)]。その内容の概略を表7.2に示すが、全てのディスプレイ・メーカーが正式に酸化物TFTを搭載したと表明しているわけではないので、本当のところはなかなか公には分からないというのが実情である。

一方で、JSTと正式に特許の実施許諾契約を締結しているシャープは、特に2012年頃を境に、戦略的と思われるくらいIn-Ga-Zn-O系の薄膜トランジスタの開発内容を学会誌などで公表し始めた[11)-19)]。特に

図7.9　酸化物半導体トランジスタが搭載されたと思われる製品群のイメージ画像
（細野秀雄教授のご厚意による）

表 7.2　酸化物 TFT を搭載していると思われる各種製品群のリスト

（文献（10）の図をベースに筆者がアレンジして作成した。なお､個々の製品が酸化物 TFT を搭載していることを確約するものではない。）

Maker	Products (Display)
< TV >	
LG Display	Smart OLED TV 55EG9100　54.6”, 1920 × 1080, 40 ppi
LG Display	Smart 3D OLED TV 55EF9500　54.6”, 3840 × 2160, 81 ppi
LG Display	Smart 3D OLED TV 65EF9500　64.5”, 3840 × 2160, 68 ppi
LG Display	Smart 3D Curved OLED TV 55EC9300　54.6”, 1920 × 1080, 40 ppi
LG Display	Smart 3D Curved OLED TV 55EG9600　54.6”, 3840 × 2160, 81 ppi
LG Display	Smart 3D Curved OLED TV 65EG9600　64.5”, 3840 × 2160, 68 ppi
LG Display	Smart 3D Curved OLED TV 65EG9700　64.5”, 3840 × 2160, 68 ppi
LG Display	Smart 3D Curved OLED TV 77EG9700　76.7”, 3840 × 2160, 57 ppi
Sharp	LV-85001　85”, 7680 × 4320, 104 ppi
< Phone >	
Sharp	Aquos Compact SH-02　4.7”, 1080 × 1920, 469 ppi
Sharp	Aquos Xx2 mini　4.7”, 1080 × 1920, 469 ppi
Sharp	Aquos Xx2 (502SH)　5.3”, 1080 × 1920, 415 ppi
Sharp	Aquos Zeta SH-01　5.5”, 1080 × 1920, 401 ppi
Sharp	Aquos Zeta SH-02　4.7”, 720 × 1280, 300 ppi
Sharp	Aquos Zeta SH-03　5.5”, 1080 × 1920, 401 ppi
Sharp	Aquos Zeta SH-04　5.4”, 1080 × 1920, 408 ppi
Sharp	Aquos Zeta SH-06　4.8”, 1080 × 1920, 459 ppi
Kyocera	m1 note　5.5”, 1080 × 1920, 401 ppi
Meizu	m2 note　5.5”, 1080 × 1920, 401 ppi
Meizu	MX5　5.5”, 1080 × 1920, 401 ppi
Meizu	Infobar A03　4.5”, 1080 × 1920, 490 ppi
ZTE	Torque G02　4.7”, 720 × 1280, 312 ppi
ZTE	Nubia Z5S　5”, 1080 × 1920, 441 ppi
Xiaomi	Nubia Z5S mini　4.7”, 720 × 1280, 312 ppi
Kyocera	Readmi 2 Prime　4.7”, 720 × 1280, 312 ppi
< Desktop >	
Apple	iMac with 5K Retina display　27”, 5120 × 2880, 218 ppi
Apple	21.5” iMac with 5K Retina display　21.5”, 4096 × 2304, 218 ppi

Maker	Products (Display)
< Monitor >	
Sharp	LQ-101R1SX03　10.1”, 2560 × 1600, 299 ppi
Sharp	PN-K322B　31.5”, 3840 × 2160, 140 ppi
Sharp	PN-321Q　31.5”, 3840 × 2160, 140 ppi
Dell	UltraSharp UP3214Q　31.5”, 3840 × 2160, 140 ppi
Dell	UltraSharp UP3216Q　31.5”, 3840 × 2160, 140 ppi
NEC	PA322UHD-BK-SV　31.5”, 3840 × 2160, 140 ppi
< Tablet >	
Cube	i6 Air　9.7”, 2048 × 1536, 264 ppi
Apple	iPad Pro　12.9”, 2732 × 2048, 264 ppi
Lenovo	LaVie Z　13.3”, 2560 × 1440, 221 ppi
Fujitsu	Lifebook S935　13.3”, 1920 × 1280, 221 ppi
Fujitsu	Lifebook T935　13.3”, 2560 × 1440, 221 ppi
Fujitsu	Lifebook T904　13.3”, 2560 × 1440, 221 ppi
Fujitsu	Lifebook U904　14”, 4300 × 1800, 262 ppi
Teclast	P98 Air　9.7”, 2048 × 1536, 264 ppi
Onda	V919 Air　9.7”, 2048 × 1536, 264 ppi
< Laptop >	
Toshiba	Radius 12　12.5”, 3840 × 2160, 352 ppi
Toshiba	Satellite P55t-B5262　15.6”, 3840 × 2160, 282 ppi
NEC	Skylake NS850　15.6”, 3840 × 2160, 282 ppi
NEC	VersaPro Type VG　13.3”, 2560 × 1440, 221 ppi
Dell	XPS 12 (option)　12.5”, 1920 × 1080, 176 ppi
Dell	XPS 15 (option)　15.6”, 3840 × 2160, 282 ppi
< Gaming Laptop >	
Alienware	Alienware 13 (option)　13.3”, 3200 × 1800, 276 ppi
Alienware	Alienware 17 (option)　17.3”, 3840 × 2160, 255 ppi
Razor	Razor 14” Blade　14”, 3200 × 1800, 262 ppi
Aorus	X3 Plux v3　13.3”, 3200 × 1800, 276 ppi
Aorus	X3 Plus v4　13.9”, 3200 × 1800, 264 ppi

文献[13]の記載の中には、以下のようにIGZOの歴史と本格導入の戦略が、JSTプロジェクトの細野の経緯も丁寧に記されており、かつ今後のシャープとしての開発戦略を知る上で、大変判り易い資料[13]でもある。その重要な箇所だけを抜粋して以下に示す。

「**IGZOの歴史**　「IGZO」は、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、亜鉛（Zn）の酸化物で、一般に「酸化物半導体」と呼ばれている材料の一種だ。「IGZO」の基本技術は、東京工業大学の細野教授らが科学技術振興機構の創造科学技術推進事業のプロジェクトにおいて発明し、複数の特許を取得している。2004年に同教授らは、この技術を使ってTFT（薄膜トランジスタ、Thin Film Transistor）を試作し、素子を流れる電子の移動しやすさを表す指標である電子移動度が、従来の液晶パネルで採用されているアモルファス・シリコンを使ったTFTに比べて、1桁高いことを発見。この成果を同年11月に科学技術雑誌「Nature」で発表している。

半導体技術の新潮流　シャープは、「IGZO」を用いたTFTを（株）半導体エネルギー研究所と共同で開発し、世界で初めて「IGZO」を採用した液晶パネルの量産に成功した。この「IGZO」は、LSIや液晶ディスプレイなど半導体を使った電子デバイスに革新的進化をもたらす。これまで半導体材料の主流だったシリコン（Si）よりも基本特性が格段に優れているからだ。具体的には、スイッチング素子であるトランジスタに展開したときに、オン状態で素子を流れる電子の移動度が高い。しかも、オフ状態で流れてしまうリーク電流が小さい。実は、シリコンを使った従来のトランジスタで、二つの基本特性を両立させることはできなかった。つまり、「IGZO」は、従来の常識を塗り替える画期的な半導体技術と言える。IC（集積回路）の発明以来、使われてきたシリコンが「IGZO」に置き換わる可能性もある。そうなると「IGZO」は、計り知れないほど大きな影響を人々に与える。」

またシャープは2019年4月24日、低消費電力を実現した液晶パネルの「第5世代IGZO（IGZO5）」を開発したと発表し、今後の大画面80型8K液晶ディスプレイやモバイル用ディスプレイのほか、プロ用モニターのほか、中型有機ELディスプレイへの幅広い応用を展開することを公表した[20]。さらには、自動車用OLEDディスプレイのバックプレーン用に、トップゲート型IGZO TFTが開発された[21]。

Hendy Consulting LimitedのCEOであるIan Hendyらの最近の論文[22]では、細野が創製した「IGZO-TFT」技術は、LCDのより高いフレームレートを要するディスプレイとOLEDディスプレイにおけるa-SiやLTPSの代替手段を可能にする、新しい半導体オプ

ションの先駆けとなった等の位置付け評価と共に、世界を俯瞰した各企業の各種ディスプレイやITツール等への取り組み等も具体的に詳細に紹介されており、各種データなどは付録のAppendixで確認できる[23]。同様に将来的な見地から、LTPS（Low Temperature Poly Siliconの略）、a-Si、IGZO等の酸化物、有機半導体の4種のトランジスタ用材料に対して、<Mobility>、<Printability>、<Flexibility>、<CMOS Capability>、<Spatial Uniformity>、<Transparency>の6項目に対する評価が整理された形で報告されており、ウェアラブル化、フレキシブル化、透明化などの新しい電子機器が増えてくると想像される[24]。

今後シャープだけでなく全世界の研究開発機関において、さらに様々な応用展開がなされるであろう。

7.3 注目される研究成果と展開・波及

7.3.1 CAAC-IGZO技術の展開

株式会社半導体エネルギー研究所（Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.：以降、簡潔にSELと略記）は、アモルファスシリコン技術やフラットパネル関連の半導体技術において良く知られており、特に知的財産における活動で著名な企業である。代表取締役の山崎舜平は、特許取得数でギネス世界一というプロフィールの持ち主でもある[25]。

2004年11月の細野によるアモルファスIGZO系酸化物半導体TFTの発表以降、SELは「細野のIGZO技術」を逸早くキャッチアップし、自社で長年培ってきたディスプレイ関連技術やデバイス技術との融合を図り、非常に速いスピードで実用化を睨んだ展開を見せている。

SELは、独自の材料技術も含めて多くの論文や国際会議で異例とも言える程多い技術発信をしており注目に値する。特に著名な国際会議での発表などはシャープとの共同研究となっている場合もあるが、SELとシャープは、1998年に世界初の連続粒界結晶シリコン（Continuous Grain Silicon：CGシリコンとも言う）技術を共同開発してきた歴史的経緯がある[26),27)]。そのような両社の歴史を踏まえると、SELとシャープの連携組織は、「IGZO-TFT」の産業化への一翼を確実に担っていると言える。

その根拠となるアカデミックな論文発表の具体例を挙げると、応用物理学会のJJAP誌[28)-52)]、米国電気化学会のECS関連誌[53)-71)]、そして米国物理学協会のAIP関係誌[72)-74)]などがあるほか、SPIE学会での発表論文[75)]やセラミックス・エンジニアリングの国際誌[76)]など、SEL独自の材料・デバイス技術に関する論文も非常に多い。

さらにSELの活動の中心は、企業戦略の一環と推察されるがディスプレイ関連、あるいは半導体エレクトロニクス関連の国際会議に置かれていると思われる。SID関連、IEEE-Xplore関連の検索で抽出されたSELによるIGZO-TFT関連の発表に関して、表7.3にまとめた。この表からわかるように、世界最大のSIDディスプレイ国際会議での発表（J. SID誌を含む）が、2009年以降で80件以上もある上、半導体分野における2大国際会議と言われるIEEE International Electron Devices Meeting（略称：IEDM 日本語の通称＝国際電子デバイス会議）や、International Solid-State Circuits Conference（略称：ISSCC 日本語の通称＝国際固体素子回路会議）で、酸化物半導体のデバイス技術とプロセス技術等に関する報告も行っており、上記のSID国際会議と併せて非常に高いアクティビティーと言える。特にディスプレイ関連ではシャープとの共同発表もあり、業界の牽引役でもあるシャープが、酸化物半導体トランジスタを用いたディスプレイ技術の一端を公表することで、業界全体を動かした可能性も高いのではないだろうか。

表7.3　半導体エネルギー研究所（SEL）のSID及びIEEE関連の国際学会の発表概要

年	タイトル	論文／国際会議
2009	15.2: Development of Driver-Integrated Panel Using Amorphous In-Ga-Zn-Oxide TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 40, Issue 1
	P-9: Numerical Analysis on Temperature Dependence of Characteristics of Amorphous In-Ga-Zn-Oxide TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 40, Issue 1
	21.3: 4.0 In. QVGA AMOLED Display Using In-Ga-Zn-Oxide TFTs with a Novel Passivation Layer	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 40, Issue 1
2010	18.3: Low Power 3.4inch Quarter High Definition OLED Display Using InGaZnOxide TFTs and White Tandem OLED	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 41, Issue 1
	76.1: High Aperture Ratio LCD Display using In-Ga-Zn-Oxide TFTs without Storage Capacitor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 41, Issue 1
	43.4: Low Power LC Display Using In-Ga-Zn-Oxide TFTs Based on Variable Frame Frequency	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 41, Issue 1
	P-143: Possibility of Reflective LC Display Using Oxide Semiconductor TFTs as Electronic Paper Display	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 41, Issue 1

年	タイトル	論文／国際会議
	7.3: Development of 3.4in. QHD LCD Having Blue Phase LC and Oxide Semiconductor TFTs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 41, Issue 1
	Driver-circuits-integrated LCDs based on novel amorphous In-Ga-Zn-oxide TFT	Journal of the Society for Information Display, Volume 18, Issue 4
2011	C-Axis Aligned Crystalline In-Ga-Zn-Oxide FET with High Reliability	18th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	50.2: High Reliable In-Ga-Zn-Oxide FET Based Electronic Global Shutter Sensors for In-Cell Optical Touch Screens and Image Sensors	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 42, Issue 1
	28.2: Color Sequential LC Display Using High Reliable Oxide Semiconductors with Monochrome Electronic Paper Function	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 42, Issue 1
	49.4: High-definition Top-emitting AMOLED Display with Highly Reliable Oxide Semiconductor Field Effect Transistors	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 42, Issue 1
	36.4: 3.4-inch Full-Color QHD AMOLED Display using Large-Size Flexible Substrate with Highly Reliable OS-FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 42, Issue 1
	Electronic global shutter CMOS image sensor using oxide semiconductor FET with extremely low off-state current	Symposium on VLSI Technology
	1Mb Non-Volatile Random Access Memory Using Oxide Semiconductor	3rd IEEE International Memory Workshop (IMW)
2012	9.2: New Threshold Voltage Compensation Pixel Circuits in 13.5-inch Quad Full High Definition OLED Display of Crystalline In-Ga-Zn-Oxide FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 43, Issue 1
	15.1: Research, Development, and Application of Crystalline Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 43, Issue 1
	43.1: Low-power Display System Driven by Utilizing Technique Using Crystalline IGZO Transistor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 43, Issue 1
	27.4: 13.5-inch Quad-FHD Top-Emission OLED Display Using Crystalline-OS-FET	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 43, Issue 1
	16.2: Crystalline OS-LCD Using Blue-Phase Liquid Crystal Having Characteristic Texture	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 43, Issue 1
	Optical properties and evaluation of localized level in gap of In-Ga-Zn-O thin film	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Composition ratio in In-Ga-Zn-Oxide FET and photoirradiation stability	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Theoretical examination on a significantly low off-state current of a transistor using crystalline In-Ga-Zn-oxide	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	13.5-inch quarter-HD flexible AMOLED with crystalline oxide FET	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	13.5-inch quarter high definition white tandem OLED display using crystalline In-Ga-Zn-Oxide technology	19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Nonvolatile Memory With Extremely Low-Leakage Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film Transistor	IEEE Journal of Solid-State Circuits
	DRAM Using Crystalline Oxide Semiconductor for Access Transistors and Not Requiring Refresh for More Than Ten Days	4th IEEE International Memory Workshop
2013	16.1: Negative-Bias Photodegradation Mechanism in InGaZnO TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	52.3: Development of Back-channel-etched TFT Using C-Axis Aligned Crystalline In-Ga-Zn-Oxide	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	67.3: New Driving Method for Reducing Eye Strain Technology (REST) in Displaying Still Image Using CAAC IGZO LC Display	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	A 3.4-in. Flexible High-Resolution Full-Color Top-Emitting AMOLED Display	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	56.1: Development of IGZO-TFT and Creation of New Devices Using IGZO-TFT	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	27.1: 13.3-inch CAAC-IGZO-FET OLED Display with Narrow Driver Area Using Highly Efficient Deep Blue Device	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	28.2: Driving Method of FFS-Mode OS-LCD for Reducing Eye Strain	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 44, Issue 1
	FFS-mode OS-LCD for reducing eye strain	Journal of the Society for Information Display, Volume 21, Issue 10
	Applications of crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide technology to LSI: Memory, processor, image sensor, and field programmable gate array	Fifth Asia Symposium on Quality Electronic Design (ASQED 2013)
	A possibility of crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide	Fifth Asia Symposium on Quality Electronic Design (ASQED 2013)
	13.5-inch Quadra-FHD flexible AMOLED with crystalline oxide FET	Twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Crystallography of In-Ga-Zn-O thin film having CAAC structure	Twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Comparison of crystal structures among CAAC-InGaZnO, nc-InGaZnO, and solution-processed InGaZnO	Twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Crystallography of excimer laser-crystallized In-Ga-Zn-O film	Twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	Analysis of nanoscale crystalline structure of In-Ga-Zn-O thin film with nano beam electron diffraction	Twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	A 3bit/cell nonvolatile memory with crystalline In-Ga-Zn-O TFT	5th IEEE International Memory Workshop
	Processor with 4.9-μs break-even time in power gating using crystalline In-Ga-Zn-oxide transistor	IEEE COOL Chips XVI
2014	44.1: Distinguished Paper: 13.3-in. 8K x 4K 664-ppi OLED Display Using CAAC-OS FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	3.3: Invited Paper: Future Possibility of C-Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductors Comparison with Low-Temperature Polysilicon	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	21.3: A 13.5-in. Quad-FHD Flexible CAAC-OS AMOLED Display with Long-Life OLED Device Structure	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	33.1: Channel-Etched C-Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductor FET Using Cu Wiring	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	21.1: A 513-ppi FFS-Mode TFT-LCD using CAAC Oxide Semiconductor Fabricated by a 6-Mask Proces	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	P-9: Study of the Origin of Major Donor States in Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	44.3: 513-ppi Liquid Crystal Display Using C-Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductor with Narrow Bezel and Aperture Ratio Greater Than 50%	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 45, Issue 1
	Back-channel-etched thin-film transistor using c-axis-aligned crystal In–Ga–Zn oxide	Journal of the Society for Information Display, Volume 22, Issue 1
	A 513-ppi FFS-mode LCD using technique for changing part of active layer of oxide semiconductor to transparent electrode	Journal of the Society for Information Display, Volume 22, Issue 4
	A 13.5-in. Quad-FHD flexible CAAC-OS AMOLED display with long-life OLED device structure	Journal of the Society for Information Display, Volume 22, Issue 12
	Embedded SRAM and Cortex-M0 Core Using a 60-nm Crystalline Oxide Semiconductor	IEEE Micro
	Scaling to 50-nm C-axis aligned crystalline In-Ga-Zn oxide FET with surrounded channel structure and its application for less-than-5-nsec writing speed memory	Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology)

年	タイトル	論文／国際会議
	A 32-bit CPU with zero standby power and 1.5-clock sleep/2.5-clock wake-up achieved by utilizing a 180-nm C-axis aligned crystalline In-Ga-Zn oxide transistor	Symposium on VLSI Circuits
	SRAM with c-axis aligned crystalline oxide semiconductor: Power leakage reduction technique for microprocessor caches	IEEE 6th International Memory Workshop (IMW)
	Embedded SRAM and Cortex-M0 core with backup circuits using a 60-nm crystalline oxide semiconductor for power gating	IEEE COOL Chips XVII
	30.9 Normally-off computing with crystalline InGaZnO-based FPGA	IEEE International Solid-State Circuits Conference（ISSCC）
2015	P-11: Channel-Etched CAAC-OS FETs using Multi-layer IGZO	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	P-13: The Relationship Between Crystallinity and Device Characteristics of In-Sn-Zn-Oxide	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	18.4: 13.3-inch 8k4k 664-ppi Foldable OLED Display Using Crystalline Oxide Semiconductor FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	45.1: Invited Paper: Future Possibilities of Crystalline Oxide Semiconductor, Especially C-Axis-Aligned Crystalline IGZO	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	63.3: Fabrication of 8k4k Organic EL Panel using High-Mobility IGZO Material	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	57.3: Distinguished Paper: New Pixel Circuits for Controlling Threshold Voltage by Back-gate Bias Voltage using Crystalline Oxide Semiconductor FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	70.4: A 2.78-in 1058-ppi Ultra-High-Resolution OLED Display using CAAC-OS FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 46, Issue 1
	An 81-in. 8K OLED Kawara-type multidisplay with flexible displays that provides a seamless image	Journal of the Society for Information Display, Volume 23, Issue 10
	Relationship between crystallinity and device characteristics of In-Sn-Zn oxide	Journal of the Society for Information Display, Volume 23, Issue 12
	13.3-inch 8k4k 664-ppi foldable OLED display using crystalline oxide semiconductor FETs	Journal of the Society for Information Display, Volume 23, Issue 12
	Fabrication of 8K4K organic EL panel using high-mobility IGZO material	Journal of the Society for Information Display, Volume 23, Issue 12
	20-nm-Node trench-gate-self-aligned crystalline In-Ga-Zn-Oxide FET with high frequency and low off-state current	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
	30-nm-channel-length c-axis aligned crystalline In-Ga-Zn-O transistors with low off-state leakage current and steep subthreshold characteristics	Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)
	Flexible displays using c-axis-aligned-crystal oxide semiconductors	22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)
	A 16-Level-Cell Nonvolatile Memory with Crystalline In-Ga-Zn Oxide FET	IEEE International Memory Workshop (IMW)
	Normally-Off Computing for Crystalline Oxide Semiconductor-Based Multicontext FPGA Capable of Fine-Grained Power Gating on Programmable Logic Element With Nonvolatile Shadow Register	IEEE Journal of Solid-State Circuits
	6.5 25.3μW at 60fps 240×160-pixel vision sensor for motion capturing with in-pixel non-volatile analog memory using crystalline oxide semiconductor FET	IEEE International Solid-State Circuits Conference - (ISSCC)
	16.9 A 128kb 4b/cell nonvolatile memory with crystalline In-Ga-Zn oxide FET using Vt, cancel write method	IEEE International Solid-State Circuits Conference - (ISSCC)
	Effect of Surrounded-Channel Structure on Electrical Characteristics of c -Axis Aligned Crystalline In–Ga–Zn–O Field-Effect Transistor	IEEE Electron Device Letters
	A Boosting Pass Gate With Improved Switching Characteristics and No Overdriving for Programmable Routing Switch Based on Crystalline In-Ga-Zn-O Technology	IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems
2016	76-3: Development of a Top-Gate Transistor with Short Channel Length and C-Axis-Aligned Crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide for High-Resolution Panels	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	60-2: A New Concept of In-Ga-Zn Oxide Composition for Fabricating High Mobility and Stability FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	P-52: Morphological and Electrical Difference in C-axis Aligned Crystalline IGZO Films Based on the Sputtering Method	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	76-1: Invited Paper: CAAC-IGZO Technology	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	P-4: Electrical Characteristics of Dual-Gate CAAC-IGZO FET with Self-Aligned Top Gate	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	78-4: Distinguished Paper: A 2.78-in 1058-ppi Ultra-High-Resolution Flexible OLED Display Using CAAC-IGZO FETs	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	69-3: 806-ppi 4K2K LC Display using Top-gate Self-aligned CAAC-OS FET	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	7-1: Distinguished Paper: 13.3-inch 8k4k 664-ppi 120-Hz 12-bit OLED Display Using Top-Gate Self-Align CAAC-OS FETs and 12-bit Source Driver IC	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	P-143: Fabrication of 5.5-inch 4K2K Liquid Crystal panel using High-mobility IGZO Material	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	37-2: 1058-ppi 4K LC Display Using a Top-Gate Self-Aligned CAAC-OS FET	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	P-26: A 1058 ppi 8K4K OLED Display using a Top-Gate Self-Aligned CAAC Oxide Semiconductor FET	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 47, Issue 1
	New pixel circuits for controlling threshold voltage by back-gate bias voltage using crystalline oxide semiconductor FETs	Journal of the Society for Information Display, Volume 24, Issue 1
	Ultra-high-resolution 1058-ppi OLED displays with 2.78-in size using CAAC-IGZO FETs with tandem OLED device and single OLED device	Journal of the Society for Information Display, Volume 24, Issue 3
	Extremely low power c-axis aligned crystalline In-Ga-Zn-O 60 nm transistor integrated with industry 65 nm Si MOSFET for IoT normally-off CPU application	IEEE Symposium on VLSI Technology
	Embedded memory and ARM Cortex-M0 core using 60-nm C-axis aligned crystalline indium-gallium-zinc oxide FET integrated with 65-nm Si CMOS	IEEE Symposium on VLSI Circuits (VLSI-Circuits)
	A 25. 3 μ W at 60 fps 240×160 Pixel Vision Sensor for Motion Capturing With In-Pixel Nonvolatile Analog Memory Using CAAC-IGZO FET	IEEE Journal of Solid-State Circuits
2017	P-7: A 65-in. 8K LCD and OLED Display Using Cloud-Aligned Composite Oxide-Semiconductor (CAC-OS) FET	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	76-2: Field-Effect Transistor with CAAC/CAC-OS Double-Layer Structure for Diversion of Gen 8-10.5 Amorphous Silicon Production Lines	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	42-2: Low Power Consumption 8K Liquid Crystal Display with Oxide Semiconductor/Oxide Conductor Pixel (Transparent Pixel)	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	24-1: Invited Paper: Flexible OLED Display Using C-Axis-Aligned-Crystal/Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor Technology and Laser Separation Technology	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	P-48: An Oxide-Semiconductor (OS) FET-based Low-Power Level Shifter Combined with OS LSI Technology-based Display-Controller COG for a Low-Power OS Display System	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	63-2: A Novel Touch-control Method with Partial Scanning for LC, OLED, and Hybrid Displays using an Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	18-5: A 1058-ppi 4K Ultrahigh-Resolution and High Aperture LCD with Transparent Pixels using OS/OC Technology	SID Symposium Digest of Technical Papers Volume 48, Issue 1

年	タイトル	論文／国際会議
	77-4: A 2.78-in 1058-ppi Ultra-High-Resolution OLED Hybrid Display using Oxide Semiconductor/Oxide Conductor (OS/OC) Pixel (Transparent Pixel) achieving High Aperture Ratio	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 48, Issue 1
	Performance boost of crystalline In-Ga-Zn-O material and transistor with extremely low leakage for IoT normally-off CPU application	Symposium on VLSI Circuits
	A 140 MHz 1 Mbit 2T1C gain-cell memory with 60-nm indium-gallium-zinc oxide transistor embedded into 65-nm CMOS logic process technology	Symposium on VLSI Circuits
	Embedded Memory and ARM Cortex-M0 Core Using 60-nm C-Axis Aligned Crystalline Indium–Gallium–Zinc Oxide FET Integrated With 65-nm Si CMOS	IEEE Journal of Solid-State Circuits
	Subthreshold Operation of CAAC-IGZO FPGA by Overdriving of Programmable Routing Switch and Programmable Power Switch	IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems
2018	50-3: Formation of Source and Drain Regions in Top-Gate Self-Aligned Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 49, Issue 1
	46-4: 513-ppi Hybrid Display with Stacked Transistors	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 49, Issue 1
	High thermal tolerance of 25-nm c-axis aligned crystalline In-Ga-Zn oxide FET	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
	A 20ns-write 45ns-read and 1014-cycle endurance memory module composed of 60nm crystalline oxide semiconductor transistors	IEEE International Solid - State Circuits Conference - (ISSCC)
2019	23-1: Distinguished Paper: 5291 ppi Organic Light Emitting Diode Display using Field-effect Transistors Including a C-Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductor	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 50, Issue 1
	23-2: 2351-ppi OLED Display with Stacked OS-FETs with L = 0.36 μm	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 50, Issue 1
	37-1: Liquid Crystal Display Panel with a Pixel Including Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor Memory (Pixel AI)	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 50, Issue 1
	A 5291-ppi organic light-emitting diode display using field-effect transistors including a c-axis aligned crystalline oxide semiconductor	Journal of the Society for Information Display, Volume 27, Issue 8
	3D-Stacked CAAC-In-Ga-Zn Oxide FETs with Gate Length of 72nm	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
	An Energy-Efficient Normally Off Microcontroller With 880-nW Standby Power, 1 Clock System Backup, and 4.69- μ s Wakeup Featuring 60-nm CAAC-IGZO FETs	IEEE Solid-State Circuits Letters
	A 48 MHz 880-nW Standby Power Normally-Off MCU with 1 Clock Full Backup and 4.69-μs Wakeup Featuring 60-nm Crystalline In–Ga–Zn Oxide BEOL-FETs	Symposium on VLSI Circuits
	A c-Axis-Aligned Crystalline In-Ga-Zn Oxide FET With a Gate Length of 21 nm Suitable for Memory Applications	IEEE Journal of the Electron Devices Society
	12.2 Micro Short-Circuit Detector Including S/H Circuit for 1hr Retention and 52dB Comparator Composed of C-Axis Aligned Crystalline IGZO FETs for Li-Ion Battery Protection IC	IEEE International Solid- State Circuits Conference - (ISSCC)
2020	21-1: Invited Paper: 5291-ppi Microdisplay Using CAAC-IGZO FET with Channel Length of 60 nm	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 51, Issue 1
	Hydrogen Absorption Method Using HfOx in Crystalline In-Ga-Zn Oxide FETs for NVM Applications	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
2021	P-4: Novel Oxide Semiconductors Enabling as High On-State Current as LTPS	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 52, Issue 1
	9-4: Fabrication of Oxide-Semiconductor FETs with Submicron Channel Length	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 52, Issue 1
	Novel Analog in-Memory Compute with > 1 nA Current/Cell and 143.9 TOPS/W Enabled by Monolithic Normally-off Zn-rich CAAC-IGZO FET-on-Si CMOS Technology	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
	Source/Drain Engineering by Tantalum Nitride (TaNx) Electrode for Boosting OSFET Performance	IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)
	A Compact Physics-Based Charge Core Model for CAAC In-Ga-Zn Oxide Multi-Gate FETs	5th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)
2022	P-6: Student Poster: 2731ppi OLED Display with Low Power Consumption and Wide Viewing Angle Using OS/Si VLSI Process Technology	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 53, Issue 1
	27-1: Fabrication Method for Miniaturized CAAC-OS FET for High-Definition AR/VR Displays	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 53, Issue 1
	P-8: Analysis of Degradation Mechanism of Oxide Semiconductor FETs with High Tolerance to Intense NBTIS	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 53, Issue 1
	32-3: 1.5-inch, 3207-ppi Side-by-Side OLED Display Capable of 32-Division Driving with OSLSI/SiLSI Structure Fabricated by Photolithography	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 53, Issue 1
	10-1: Layout of 1.50-inch, 3207-ppi OLED Display with OSLSI/SiLSI Structure Capable of Division Driving Fabricated through VLSI Process with Side-by-Side Patterning by Photolithography	SID Symposium Digest of Technical Papers, Volume 53, Issue 1
	5,291-ppi OLED display enabled by monolithic integration of C-axis-aligned crystalline IGZO FET and Si CMOS	Journal of the Society for Information Display, Volume 30, Issue 9
	Physics-Based Compact Model for CAAC In-Ga-Zn Oxide Multi-Gate FETs with Free Shape of Fin	6th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)

SEL は独自技術として CAAC-IGZO なる材料技術を表明しており、以下にその要点を触れておく。（なお、CAAC® は SEL 社の登録商標第 5473530 号である。）6 章でも記したように、2012 年 6 月 1 日に SEL はシャープと共同で、新しい酸化物トランジスタ用のチャネル材料として、細野らが見出したアモルファス $InGaZnO_4$ と同じ元素で、ほぼ同様の組成比を持つ c 軸配向微結晶［CAAC®：C-Axis Aligned Crystal］という新しい微結晶性チャネル材料に関する発表を行った[77]。SEL のホームページ[78]には、「当社では低温（450 ℃以下）で形成可能な結晶性酸化物半導体薄膜において、結晶の ab 軸方向には配向性を持たないが、c 軸が膜表面に対して垂直に配向し、お互い繋がり合って均一性に優れた結晶形態（CAAC®）を発見しました。」との記載があるが、結晶性のナノサイズ粒子の c 軸が膜面に凡そ垂直になった形で集合しているコンポジット的な複合体というイメージであろうか。この結晶性 CAAC-IGZO 技術[34),41),61),75),76]には、①高い飽和特性と電流制御性、②低いオフ電流、③高い耐圧特性、④微細化が可能、⑤ Si-CMOS との積層化が可能、という特徴があるとのことであり、この系を軸にシャープと連携して多くの技術発表を行っている。

さらに 2016 年には、別の新しいチャネル層に好適な材料相を見い出したようで、同じ InGaZnO 系ながらターゲット組成を調整することで薄膜内に 2-3 nm サイズで相分離を生じさせた新しい薄膜相とのことであ

る。SEL はそれを「Cloud-Aligned Composite oxide semiconductor」と命名している[46),79)]。「CAAC-IGZO」でも「Cloud-Aligned Composite」薄膜にしても、すでに多くの製品が世に出ていることから、シャープと SEL の内部では、品質と量産性という課題も克服してきたものと推察する[80)-85)]。

このように SEL は、細野のオリジナルな IGZO-TFT 技術（amorphous IGZO と crystalline IGZO 両方）のシーズを逸早くキャッチアップして、シャープと連携し、トランジスタ技術とパネル化技術の両輪だけに留まらず、メモリー分野にまで果敢に挑戦しており、極めて速いスピードで開発を進めている。さらに CAAC-IGZO 技術に関しては、韓国の漢陽大学校（Hanyang University）の研究チームにも波及しているように思われ、彼らもフラッシュメモリー応用等の研究が推進されていることは興味深い[86),87)]。なお、SEL のこれらの特徴ある技術の詳細は、代表取締役の山﨑舜平らが監修・執筆した書籍『Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO』（シリーズ 3 冊）[88)]にも記されている。

7.3.2 In/Ga 組成変調積層チャネル構造による高移動度化と可視光安定化

細野による *Nature* 発表以降、「IGZO-TFT」技術は、エレクトロニクス産業界に大きな激震を与え、産業界ではアモルファスシリコンの次の有力材料として、TFT デバイスに関する大面積化製造技術や、トランジスタ素子の安定性向上など、いろいろな角度からの開発が大きく胎動していった。そのような中でアモルファス酸化物半導体層を積層化させることで、課題として残されていた可視光、特に青色光による擾乱が極めて小さく、しかも移動度は通常の 4 倍ほど高い積層型アモルファス酸化物半導体トランジスタが、2011 年の年末に富士フイルム株式会社（以降、富士フイルムと略記）より発表された[89)]。

富士フイルム先端コア技術研究所の研究グループがこの IGZO 系薄膜トランジスタ分野に登場したのは、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会（東海大学）が最初である。彼らはその学会で、東京工業大学教授の細野秀雄が開発してきた一連の IGZO 系酸化物半導体を用いたトランジスタに触発され、細野グループの研究成果の追試的な内容も含め、材料物性から TFT デバイスまで続けて 5 件報告[90)]し、その活動内容が 2010 年 3 月 27 日の日本経済新聞の記事にも取り上げられた。

その後、富士フイルムの研究グループは、細野によって創出されたアモルファス IGZO-TFT が次世代のトランジスタの有力候補になるであろうことを確信して、IGZO の更なる高移動度化と可視光（特に青色波長）安定性という 2 つの課題に焦点を絞り、同時に満足するチャネル材料の開発に集中した。その結果、先進的なアモルファス酸化物半導体積層型チャネル層を構築し、2011 年 12 月に開催された The 18th International Display Workshops（IDW 2011）において、当時としては世界最高クラスの 40 cm^2/Vs を超える高移動度を有し、かつ a-IGZO TFT の弱点であった光照射時における閾値電圧などの特性変動を解消した材料とデバイスの開発内容を発表した[89)]。

当時、酸化物半導体のチャネル構成を、InZnO or InSnO/InGaZnO や InSnO/ZnSnO などの二層構造にする試みは数報[91),92)]あったが、以前から懸案であった光照射によるデバイス特性の劣化[93),94)]という大きな問題が残されており、細野グループの野村らは、詳細な解析実験を通じて、ゲート酸化膜とチャネル界面に生じ易い酸素欠陥による可能性などを指摘していた[95)]。そこで富士フイルムの小野雅司と高田真宏らは、アモルファス IGZO が酸化物であることから、酸素欠陥で大きく半導体特性が左右されるであろうと考え、アモルファス酸化物薄膜への酸素拡散の状況を、同位体 ^{18}O を用いて詳細に調査し、450 ℃で 15 nm の深さまで拡散することを事前情報として得た。この時の各温度での酸素拡散の様子を図 7.10 に示す。

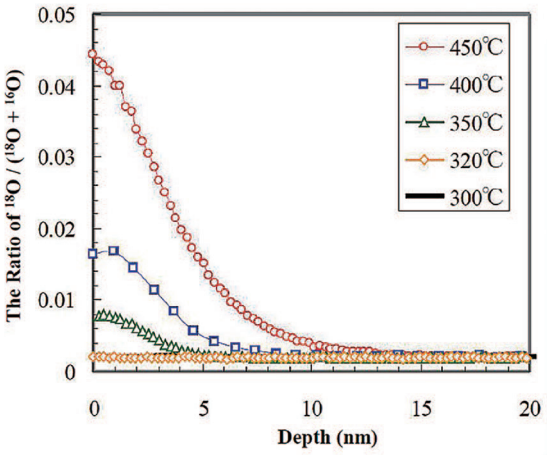


図 7.10 アモルファス IGZO 薄膜における酸素同位体 ^{18}O の各温度における拡散状況

（文献（89）より、小野雅司氏のご厚意により一部改訂して頂き記載）

この酸素拡散データを基に、ボトムゲート型のゲート熱酸化膜の SiO_2 上に、1 層目として厚さ 5 nm の In-rich & Ga-poor 組成の $In_{1.85}Ga_{0.15}ZnO_4$ 膜をキャリア密度の高いメイン・キャリア輸送層として形成

し、その上に2層目としてIn-poor & Ga-rich組成の$In_{0.5}Ga_{1.5}ZnO_4$膜を高抵抗層として形成した。この高抵抗層の厚みはこの段階で8 nmとし、一旦450 ℃のドライ酸素雰囲気中でアニールを行い、高抵抗層側からメイン・キャリア輸送層を経てゲート酸化膜界面まで十分酸素拡散を行った。これによって、ゲート酸化膜とチャネル層の界面に存在している可能性の高い欠陥は激減される設計構想である。その後同じIn/Ga組成で高抵抗層を全体膜厚が50 nmになるよう追加積層した。この2層積層型チャネルの構造を図7.11に示す。電極はTi/Au(10 nm/40 nm)である。

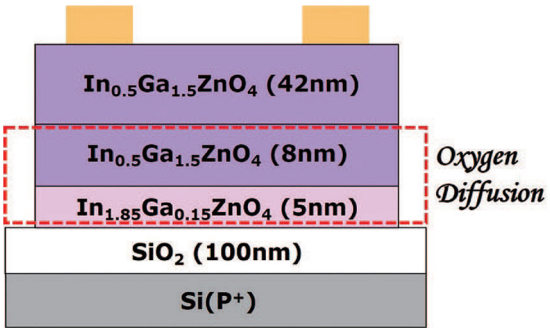


図7.11 酸素拡散データとIn/Ga比組成の探索で最適化された高移動度かつ、光照射に安定な積層型アモルファスIGZO-TFTの構造
(文献(89)より、小野雅司氏のご厚意により一部改訂して頂き記載)

この2層積層型チャネルのトランジスタで、移動度が41.8 cm^2/Vsを実現し、さらには青色波長域のλ=400 nmの照射でもV_{th}シフト量(ΔV_{th})が−0.04 V程度と非常に安定化させることに成功した。光照射の波長を変えた時のそれぞれのトランジスタの特性を図7.12に示す。

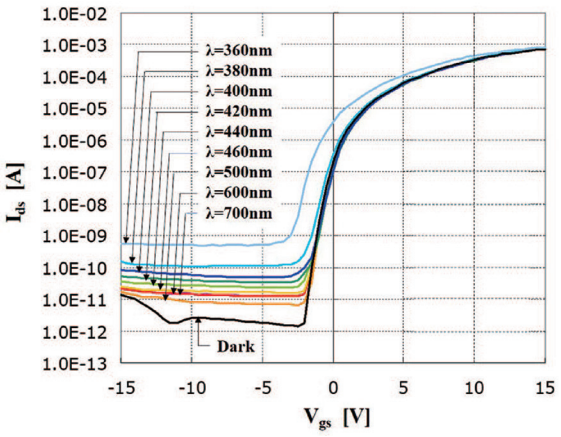


図7.12 積層型アモルファスIGZO-TFTのV_{gs} -I_{ds}特性
(文献(89)より、小野雅司氏のご厚意により一部改訂して頂き記載)

この研究成果の背景には、このIn-Ga-Zn-O系が不純物ドープするタイプではなくIn-Ga間の組成比で大きく導電性(キャリア密度)を制御できる物質であったことに加え、酸化物チャネル層作製時におけるナノスケールでの高度な積層成膜技術、さらにポストアニール時に構成元素が殆ど拡散しなかった事実(幸運)、そして最後に拡散による精緻な酸素制御技術など、これら全ての総合的な技術が功を奏した結果であると考えられる。

この積層型トランジスタの技術達成の大きな要因となったIn/Ga組成変調積層膜について、石英ガラス基板上にIn/Ga比を組成変調したIGZO系酸化物半導体薄膜を5層積層化した場合を例に、その断面のHAADF-STEM像(高角度散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡像)の写真を図7.13に示す。

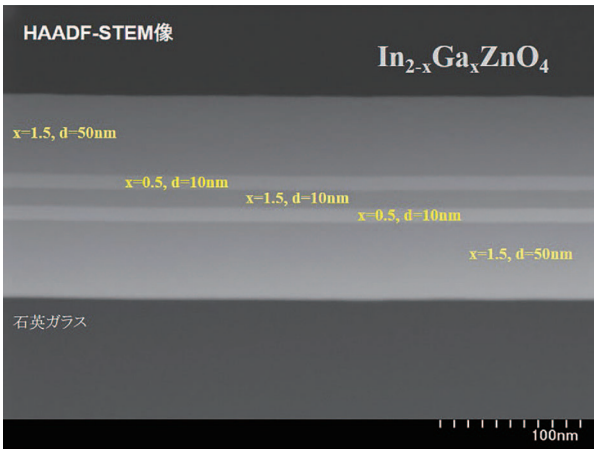


図7.13 In/Ga比を組成変調したIGZO系酸化物半導体の5層積層膜の断面HAADF-STEM像
4件の登録特許(特許第5497417号、特許第5626978号、特許第5901420号、特許第5052693号)に記載されている写真のオリジナル版に、組成X値と厚さを記入して頂いたものを、高田真宏、小野雅司の両氏からご厚意で提供を頂いた。

この小野らによるIDW 2011での研究発表は、当時の技術情報サイトTech-on(現在は、日経クロステック)でも取り上げられた[96]。加えて翌年、この研究成果をベースとして韓国で開催された国際会議(IMID 2012=The 12th International Meeting on Information Display)においても小野は招待講演を行っている[97]。

このような一連の技術蓄積もあり、富士フイルムのIGZO系酸化物薄膜トランジスタに関連する特許群は、過去の一時期、株式会社パテント・リザルト調査での化学業界にける『他社牽制力ランキング』のトップの座を複数年に亘り堅持していた[98]。

7.3.3 $InGaZnO_4$バルク単結晶の育成

2019年、東京理科大学教授の宮川宣明とメキシコ・

ソノラ大学客員教授の君塚昇らの共同研究チームは、フローティングゾーン（FZ）法によって透明酸化物半導体材料として注目されている $InGaZnO_4$ のバルク単結晶の育成に成功し、専門誌に発表した[99]。これまでに報告されていた $InGaZnO_4$ 単結晶に関する過去の3例[100)-102)]とは大きく異なり、センチメートルクラスの大きなバルク単結晶である。この材料系での殆どの研究事例は薄膜としての材料物性であり、それ以前の研究ではNIMS時代の君塚ら[100]による $0.02 \times 0.1 \times 0.1$ cm^3 の小片の $InGaO_3(ZnO)_3$ 単結晶であったり、徳島大学の森賀ら[103]、そしてHOYAの折田ら[104]のような多結晶のセラミックス焼結体であり、今回の宮川が報告したようなセンチメートル級のバルク単結晶の報告例は無い。バルク単結晶材料を用いての基礎物性の把握と解明は、今後、薄膜トランジスタ特性を更に改良する上でも非常に貴重な技術であり、宮川らによる大型のバルク単結晶育成の発表は非常に重要な意義がある。

宮川らは、一般化学式：$(InGaO_3)_m(ZnO)_n$（m, n＝自然数）に対して「IGZO-mn」と表記しているため、$InGaZnO_4$ は「IGZO-11」ということになる。FZ法により育成されたIGZO-11単結晶は、そのままでのas-grown状態では、若干深い青みを帯びた色調であるが、酸素雰囲気中でのポストアニール熱処理により、その単結晶は図7.14に示すように見事に透明になることが明瞭にわかる。

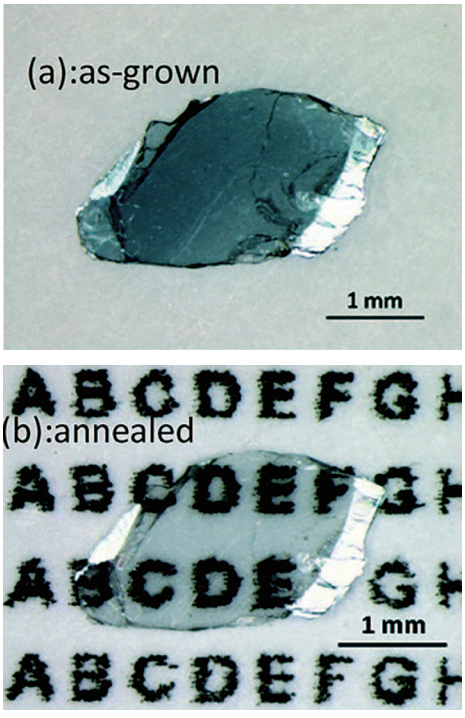


図7.14　$InGaZnO_4$（IGZO-11）単結晶の写真イメージ[99]
(a) は as-grown 結晶のイメージ画像、(b) は酸素ガスフローで1000 ℃-72時間アニール熱処理後の単結晶のイメージ画像。単結晶片の厚みは0.195 mm。（Royal Society of Chemistry より許可を得て掲載）

加えて宮川らは電気特性の温度依存性を測定し、酸素雰囲気下でのアニール処理により、キャリア密度と電気伝導率をそれぞれ、7×10^{17} cm^{-3} から 6×10^{19} cm^{-3}、及び1 S/cmから2000 S/cmの間で制御できることを確認した。またキャリア密度が増加すると移動度も増加することも確認され、野村らの研究成果[105)-107)]と一致しており、IGZO系物質の持つ固有の物性と思われる。さらには単結晶のc軸に沿った電気伝導率 σ_c が、ab面内の電気伝導率 σ_{ab} よりもかなり小さいこと等も明確となった。その後宮川らはIGZO-11からIGZO-19までの単結晶を育成し、そのn値の増加に伴って、光学ギャップ（Taucギャップ）が単調減少することも確認した[108]。この傾向は、森賀らによるZnO層数の増加に伴う光学吸収波長の長波長化へのシフトと一致する[103]。

このようなバルク単結晶の電気伝導の異方性の正確な値を知ることは、今後の応用デバイスを思考する上でも非常に有益な情報となる。今後さらにいろいろな物性値が明らかにされることで、より一層酸化物トランジスタの性能向上が期待されると確信する。

7.3.4　細野グループによるその後の研究展開

細野グループは、その後a-IGZOの本質を探る各種研究を実施し、2004年当時よりも高品質なトランジスタ特性と詳細な電子状態を表すバンド構造に関して、図7.15（a）、（b）、（c）を発表している[109)-120)]。

ここで、a-IGZO TFTの特徴として、負のゲート電圧を印加した際に流れるオフ電流は極めて低い。（a-Siよりも数桁低い。）これは、価電子帯上端（VBM）近傍に伝導帯下端（CBM）近傍よりもはるかに高密度な酸素欠陥由来の局在準位が存在するためと考えられている。このa-IGZOトランジスタの特徴は、ディスプレイ駆動応用においては、リーク電流の抑制、即ち低消費電力化につながる好材料となっている一面もある。いずれにしても光照射中に負バイアス印加で特性が変化してしまうと電流制御である有機ELディスプレイなどでは重大な問題となるため、薄膜作製時の水分量や酸素分圧などの調整により、VBM近傍の局在準位を適切に調整していると考えられる。

細野グループのその後の研究で、筆者が注目した研究成果の事例をここで数編だけ触れておきたい。その一つは、東工大元素戦略研究センター助教の金正煥（Junghwan Kim、キム・ジョンファン）とセンター長の細野秀雄らのグループによる、移動度と安定性のトレードオフ問題を解決する形で創製したITZO（$=InSnZnO_x$）[20 nm]/IGO（$=InGaO_x$）[15 nm]の2層積層チャンネル構造のTFTである[121]。

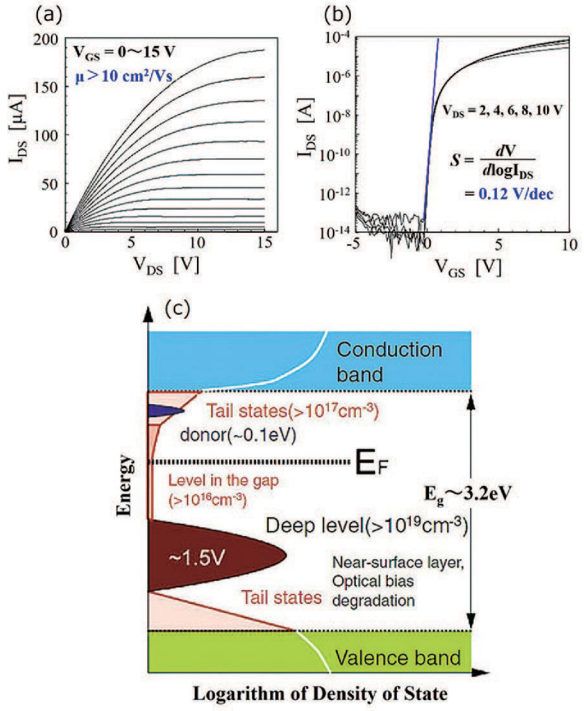


図 7.15　アモルファス IGZO（a-IGZO）の電子構造と薄膜トランジスタの特性

(a) 出力特性（ドレイン電流のドレイン電圧依存性）であり、飽和領域から求められる移動度は 10cm²/Vs 以上である。
(b) 伝達特性（ドレイン電流のゲート電圧依存性）であり、そのS 値（S.S.: Subthreshold swing）は、TFT として問題ない小さな値になっている。
(c) a-IGZO の電子構造（バンド構造）で、縦軸は電子のエネルギーを、横軸は電子の状態密度をイメージとして模式的に表している。
（なおこの 3 図は、細野教授のご厚意で、文献（118）の図を参考に改訂して頂いたものを記載）

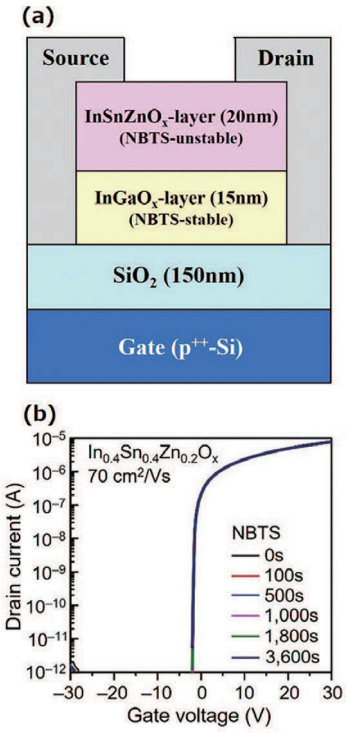


図 7.16 移動度と安定性のトレードオフ問題の解決を図った 2 層積層チャネル構造 TFT

(a) その TFT の構成イメージ図
(b) 代表的な特性として NBTS 安定性を示すトランジスタ特性
（なおこの 2 図は、細野教授のご厚意で、文献（121）の図を参考に改訂して頂いたものを転載）

高い移動度を示す In-Sn 系の酸化物 TFT では長く繰り返し使用していると、閾値電圧がシフトしてしまい、同じゲート電圧でもドレイン電流値が大きく変化してしまうため、電流駆動の OLED には搭載できなかった。その原因がゲート絶縁膜に生じると考えられる電荷トラップなのか、チャネルを構成する半導体層のキャリア密度の変化なのかを明らかにするため、図 7.16（a）に示すような NBTS（負バイアス温度ストレス）に安定な In-Ga-O 層と NBTS に不安定な In-Sn-Zn-O 層を積層した構成のトランジスタを作製し、デバイスシミュレーションと突き合わせる形で解析した。その結果、ゲート絶縁膜に生じる電荷トラップではなく、高移動度 InSnZnO 層のキャリア密度の上昇が原因であることが突き止められた。さらにこのキャリア密度の上昇の原因が半導体リソグラフィー・プロセス過程で生じるカーボン不純物（CO）であることも突き止めた。すなわち負バイアスの印加により残存していた不純物 CO から酸化物チャネル層にキャリア電子が供給されることを意味する。移動度が 10 cm²/Vs 程度の a-IGZO には供給されないため元々安定であるが、この理由として、伝導帯の下端（CBM）の位置が Sn 等が入ることによって大きく下がっているため、キャリアが供給され易くなっていると考えられる。このようにトランジスタ特性に関する綿密な解析と共に、問題の元凶であったカーボン不純物を除去することで、図 7.16（b）に示すような閾値安定性の高い TFT 特性（ここでは NBTS 安定性の特性）を実現した。

この 2 層積層構造のアモルファス酸化物チャネルの構成が素晴らしいという以上に、この *Nature Electronics* 誌の論文の本質は、NBTS の原因をこの 2 層チャネルをモデルとしてデバイスシミュレーションとして引き出した点であり、実験構想も良く練られており、非常に傑出した研究成果である。この成果の本質的内容は、産業界にとっても極めて重要なインフォーメーションとなるはずである。電子移動度が 70 cm²/Vs 程度もあり、繰り返し利用による閾値不安定性の問題も解決した今、アモルファスゆえ大面積化も可能なので、低温ポリシリコン（LTPS）TFT を上回る大画面化・高精細化に十分対応できる能力をアモルファス酸化物半導

体 TFT は持ってきたとの印象を深めた。

上記の不安定性の原因となるトランジスタの作製プロセス由来の不純物カーボンに関しては、同時期に細野らのグループから別途論文が発表されている[122]。材料とデバイス作製プロセスの両者を俯瞰した視点での開発の重要性が指摘されており、貴重な知見である。

もう一つは、p 型酸化物半導体トランジスタの SnO-TFT の創製[123]と、Sb をドーピングすることで n 型化して、pn 両極性の性質を付与できることを実証した研究である[124),125)]。まず成膜中の酸素分圧を高度に制御して YSZ 単結晶基板上にエピタキシャルに作製した SnO-TFT の実現は、その電界効果移動度も p 型としては 1 cm^2/Vs を超えて高く、加えて Sb を 8％以上ドーピングすることで極性が反転し n 型となることも見出され、ホモ接合での明瞭な整流特性を得ていることも材料への機能追究という視点で極めて重要な展開と考える。この一連の研究は、重要な CMOS 回路を酸化物半導体だけで構築できることへの見通しを付けたという意義があり、酸化物エレクトロニクスにおける大きな扉をまた一つ開けたことに相当する。p 型酸化物半導体分野では今後更なる発展が期待されるが、最近では p 型酸化物トランジスタに関するレビュー論文[126)-128)]も散見され、細野によって切り拓かれた新しい材料技術が全世界に着実に浸透していることが伺える。

7.3.5　世界の研究者への波及と大いなる発展

細野秀雄による「透明アモルファス酸化物半導体 IGZO の発見と発明」は、すでに 18 年を過ぎようとしている今、改めて全世界のエレクトロニクスメーカーに大変革をもたらした大きな材料イノベーションであったと感じる。これまでに記してきたように、日本国内はもとより、韓国、台湾、中国などの海外のディスプレイ企業による大画面フラットパネルディスプレイや高精細な有機 EL 画面搭載のスマートフォン等がその典型的な実用化事例である。それだけではなく、この IGZO の発見・発明の意義は、「Si でなくても酸化物でもいろいろな因子を丁寧に制御して作製すれば、Si と同等の、あるいは Si を置き換える以上のデバイスが出来るかもしれない」という大きな期待感を、全世界の材料研究者に与えたことではないだろうか。細野が大きく投げ上げたボールは全世界の著名な研究者に受け入れられ、彼らの目線を通して彼らなりの第二、第三の材料の研究路線を俯瞰した形で多くの新たな研究の方向性がレビューされている[129)-182)]。その応用はディスプレイ用 TFT だけに留まらず、エレクトロニクスではメモリー応用、バイオ・医療の分野にもこの材料および TFT 技術が波及・浸透している。特に近年の医療用 X 線撮像装置での開発状況は活発[183-196)]で、さらに 2004 年に登場した「IGZO-TFT」を X 線フラットパネルに応用する研究報告は非常に活発である[197)-213)]。

アモルファス IGZO の創製は、エレクトロニクスの中枢である半導体材料に大きなイノベーションがなされると、その波は徐々により大きな波となり、着実に波及していく典型例であることを世に示した。きっと今後益々改良が進み、より高精度で細密なデバイスが構築され、より豊かな生活環境に技術が還元されて来るに違いない。この「IGZO」のパイオニアである細野秀雄もそうなることを誰よりも願っているに違いない。

IGZO 関連論文の動向調査の手法

材料研究者であった筆者独自の思考ではあるが、論文や国際会議の調査対象母集団を以下の 4 通り（ｉ）～（iv）とし、2005 年から 2022 年 9 月（＝調査時）までのデータで抽出できる内容で検討した。

（ｉ）国際的な視点で材料の基礎的な研究状況を把握する目的

- 対象論文：*Applied Physics Letters, Journal of Applied Physics, AIP Advances*
- 調査 URL：https://aip.scitation.org/search/advanced （2022.09.26 調査）

（ii）研究水準の高い世界の材料研究の動向を把握する目的：

- 対象論文：*Advanced Materials, Advanced Functional Materials,*
  Advanced Electronic Materials, Advanced Materials Interfaces,
  Advanced Optical Materials, Advanced Materials Technologies, Advanced Science, Small
- 調査 URL：https://onlinelibrary.wiley.com/search/advanced?publication=15214095&text1= （2022.09.26 調査）

（iii）フラットパネル／フレキシブル・ディスプレイ分野への展開などを把握する目的

- 対象国際会議、論文：*SID, J. Soc. Inform. Display,*
- 調査 URL：https://sid.onlinelibrary.wiley.com/search/advanced?publication=19383657&text1= （2022.09.28 調査）

（iv）半導体デバイス、回路、センサー、ディスプレイ要素技術などへの応用展開を把握する目的

- 対象国際会議、論文：*IEEE Electron Device Letters, IEEE Trans. Electron Dev.,*
  J. Display Technol., AM-FPD, IEDM, ISSCC, VLSI Symposium 等
- 調査 URL：https://ieeexplore.ieee.org/search/advanced （2022.09.27 調査）

なお、今回の（ｉ）～（iv）の各調査に用いた技術キーワードは、筆者の経験から、以下の「キーワード条件」で、出来るだけ論文や国際会議の発表における「タイトル」に対して検索抽出する形で調査を実施した。

◎調査に用いたキーワード：

“IGZO” OR “InGaZnO” OR “InGaZn” OR “InGaZnO4” OR “GaInZnO” OR “GaInZn” OR “GIZO” OR “In-Ga-Zn-O” OR “In-Ga-Zn” OR “Ga-In-Zn-O” OR “Ga-In-Zn” OR “indium-gallium-zinc-oxide” OR “indium-gallium-zinc” OR “gallium-indium-zinc-oxide” OR “gallium-indium-zinc” OR “caac” OR “cac-os” OR “InGaO3(ZnO)” OR “transparent-amorphous-oxide-semiconductor” OR “amorphous-oxide-semiconductor” OR “oxide-based thin film transistor”

参考文献

1) Jun H. Souk: “Evolution of TFTs for the Advancement in Next Generation Display”, International symposium on Transparent Amorphous Oxide Semiconductors (TAOS2010), January 25-26, 2010, Suzukake Hall, Suzukake-dai Campus, Tokyo Institute of Technology.
2) Y. Matsueda：“Required Characteristics of TFTs for Next generation Flat Panel Display Backplanes,” International Thin-Film Transistor Conference 2010 (ITC'10), (January 28-29, 2010, Hyogo, Japan/ Proc. 6th Int. Thin-Film Transistor Conf., 314-317 (2010).
3) 鵜飼育弘：「フラットパネルディスプレイ用薄膜トランジスタの歴史と展望」, 応用物理、79, <1>, 32-37 (2010).
4) Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors”, NPG Asia Mater., 2, <1>, 15-20 (2010).
5) Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Present status of amorphous In–Ga–Zn-O thin-film transistors”, Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 044305 (2010).
6) Jin-Seong Park, H. Kim and Il-Doo Kim：“Overview of electroceramic materials for oxide semiconductor thin film transistors”, J Electroceram., 32, 117-140 (2014).
7) Hideo Hosono：“How we made the IGZO transistor”, Nature Electronics, 1, 428 (2018).
8) 「細野秀雄教授が明かす IGZO (イグゾー) 薄膜トランジスタ開発物語 Nature Electronics 誌に発表」 (2018.07.20) https://www.titech.ac.jp/news/2018/041884 (2022.10.18 閲覧)
9) Takuya Matsuo, Shigeyasu Mori, Atsushi Ban, Akihiko Imaya：“Advantages of IGZO Oxide Semiconductor”, SID Symp. Dig. Tech. Papers, 45, <1>, 83-86 (2014).
10) John F. Wager：” Oxide TFTs: A Progress Report”, Information Display, 16-21 (2016).
11) 松尾拓哉:「IGZO 技術」, シャープ技報、104, 13-17 (2012 年 9 月).
12) 「シャープが社運をかける新技術「IGZO」、目指すのは紙のようなディスプレイ」, RBB TODAY 情報 (2012 年 12 月 10 日). https://www.rbbtoday.com/article/2012/12/10/99195.html (2022.10.15 閲覧)
13) 今矢明彦：「特別レポート「IGZO」Part1 トレンド編 ＊ IGZO が拓くディスプレイの新境地」, シャープ株式会社ディスプレイデバイス開発本部技術開発センター技術企画室 (問い合わせ先) https://jp.sharp/igzo/pdf/media_121210.pdf (2022.10.15 閲覧)
14) 松尾拓哉：「特別レポート「IGZO」Part2 技術編 ディスプレイを革新する＊ IGZO」, シャープ株式会社ディスプレイデバイス開発本部技術開発センター技術企画室 (問い合わせ先) https://jp.sharp/igzo/pdf/media_121224.pdf (2022.10.15 閲覧)
15) 今矢明彦、松尾拓哉：「特別連載 シャープ「IGZO」の本領 ～エレクトロニクスに革新をもたらす新材料～ Part1 技術／戦略編 発展を続ける次世代電子材料「IGZO」新構造を備えた進化版の展開が本格化」, シャープ株式会社ディスプレイデバイス開発本部技術開発センター技術企画室 (問い合わせ先) https://jp.sharp/igzo/pdf/media_130802.pdf (2022.10.15 閲覧)
16) 桶谷大亥、松尾拓哉、(山﨑舜平)：「特別連載 シャープ「IGZO」の本領 ～エレクトロニクスに革新をもたらす新材料～ Part2 応用編 新市場を拓く次世代電子材料「IGZO」様々な電子デバイスへの展開が加速」, シャープ株式会社ディスプレイデバイス開発本部 技術開発センター技術企画室 (問い合わせ先) https://jp.sharp/igzo/pdf/media_130902a.pdf (2022.10.15 閲覧)
17) 伊藤康尚、伴厚志：「次世代ディスプレイによる新しい価値の創出に向けて」, シャープ技報、108, 4-7 (2015 年 3 月).
18) 上田直樹、小川康行、内田誠一、岡田訓明、織田明博、加藤純男、山本薫、山本圭一、松尾拓哉、川森秀次：「酸化物半導体 (InGaZnO) 技術の進化」, シャープ技報、108, 21-25 (2015 年 3 月).
19) 菊池克浩:「3-1 フレキシブル有機 EL 技術～要素技術～」, 映像情報メディア学会誌、69, <8>, 812-815 (2015).
20) 中林暁：「シャープが第 5 世代 IGZO を開発、8K 液晶パネル拡充へ。有機 EL にも応用」, AV Watch ニュース (2019 年 4 月 24 日). https://av.watch.impress.co.jp/docs/news/1181916.html (2022.10.15 閲覧)
21) Yujiro Takeda, Mehadi Aman, Shogo Murashige, Kazuatsu Ito, Izumi Ishida, Hiroshi Matsukizono and Naoki Makita：“Automotive OLED Display with High Mobility Top Gate IGZO TFT Backplane”, ITE Trans. on Media Technol. Applications, 8, <4>, 224-229 (2020).
22) Ian Hendy, John Brewer and Sean Muir：“Development of High-Performance IGZO Backplanes for Displays”, Information Display, 38, <5>, 60-68 (2022).
23) Ian Hendy, John Brewer and Sean Muir：“Development of High-Performance IGZO Backplanes for Displays: Appendix”, https://onlinelibrary.wiley.com/do/10.1002/msid.0050021/full/marketplaceappendix.pdf (2022.10.24 閲覧)
24) Raghu Das：“Metal Oxide TFT Backplanes for Displays 2014-2024: Technologies, Forecasts, Players”, https://www.idtechex.com/ja/research-report/metal-oxide-tft-backplanes-for-displays-2014-2024-technologies-forecasts-players/405 (2022.10.16 閲覧)
25) 代表取締役工学博士 山﨑舜平： ご挨拶 山﨑社長の紹介 https://www.sel.co.jp/corporate/president.html (2022.10.02 閲覧)
26) 連続粒界結晶シリコン (CG シリコン：Continuous Grain Silicon) に関するシャープと SEL の共同開発の情報は、以下から公開されている。
    - シャープ、半導体エネルギー研究所と共同で連続粒界結晶シリコン技術を開発 (1998.01.13) https://ascii.jp/elem/000/000/302/302010/ (2022.10.02 閲覧)
    - シャープの歩み : 1998 年 世界初の連続粒界結晶シリコン (CG シリコン : Continuous Grain Silicon) 技術を株式会社半導体エネルギー研究所と開発 https://corporate.jp.sharp/info/history/chronology/ (2022.10.02 閲覧)
27) 小山潤、加藤清、北角英人、松尾拓哉：「CG シリコン技術とそのディスプレイへの応用」, MATERIALS INTEGRATION (マテリアル インテグレーション)、16, <9>, 38-41 (2003).
28) Hiromichi Godo, Daisuke Kawae, Shuhei Yoshitomi, Toshinari Sasaki, Shunichi Ito, Hiroki Ohara, Hideyuki Kishida, Masahiro Takahashi, Akiharu Miyanaga and Shunpei Yamazaki, “Temperature Dependence of Transistor Characteristics and Electronic Structure for Amorphous In–Ga–Zn-Oxide Thin Film Transistor”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 03CB04 (2010).
29) Takeshi Osada, Kengo Akimoto, Takehisa Sato, Masataka Ikeda, Masashi Tsubuku, Junichiro Sakata, Jun Koyama, Tadashi Serikawa and Shunpei Yamazaki, “Development of Liquid Crystal Display Panel Integrated with Drivers Using Amorphous In–Ga–Zn-Oxide Thin Film Transistors”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 03CC02 (2010).
30) Hiroki Ohara, Toshinari Sasaki, Kousei Noda, Shunichi Ito, Miyuki Sasaki, Yuta Endo, Shuhei Yoshitomi, Junichiro Sakata, Tadashi Serikawa and Shunpei Yamazaki, “4.0-inch Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode Display Integrated with Driver Circuits Using Amorphous In–Ga–Zn-Oxide Thin-Film Transistors with Suppressed Variation”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 03CD02 (2010).
31) Kaoru Hatano, Akihiro Chida, Tatsuya Okano, Nozomu Sugisawa, Tatsunori Inoue, Satoshi Seo, Kunihiko Suzuki,

Yoshiaki Oikawa, Hiroyuki Miyake, Jun Koyama, Shunpei Yamazaki, Shingo Eguchi, Masahiro Katayama and Masayuki Sakakura, “3.4-Inch Quarter High Definition Flexible Active Matrix Organic Light Emitting Display with Oxide Thin Film Transistor” , Jpn. J. Appl. Phys., 50, 03CC06 (2011).

32) Kouhei Toyotaka, Koji Kusunoki, Takaaki Nagata, Yoshiharu Hirakata, Kenichi Wakimoto, Jun Koyama, Shunpei Yamazaki, Rai Sato, Kenichi Okazaki and Masayuki Sakakura, “6.0-Inch Extended Graphics Array Reflective Liquid Crystal Display Using Oxide Semiconductor Thin Film Transistors for Electronic Paper Display” , Jpn. J. Appl. Phys., 50, 03CC09 (2011).

33) Kiyoshi Kato, Yutaka Shionoiri, Yusuke Sekine, Kazuma Furutani, Takehisa Hatano, Taro Aoki, Miyuki Sasaki, Hiroyuki Tomatsu, Jun Koyama and Sunpei Yamazaki : “Evaluation of Off-State Current Characteristics of Transistor Using Oxide Semiconductor Material, Indium–Gallium–Zinc Oxide” , Jpn. J. Appl. Phys., 51, 021201 (2012).

34) Shunpei Yamazaki, Hideomi Suzawa, Koki Inoue, Kiyoshi Kato, Takuya Hirohashi, Kenichi Okazaki and Noboru Kimizuka, “Properties of crystalline In–Ga–Zn-oxide semiconductor and its transistor characteristics” , Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04ED18 (2014).

35) Kazuaki Ohshima, Hidetomo Kobayashi, Tatsuji Nishijima, Seiichi Yoneda, Hiroyuki Tomatsu, Shuhei Maeda, Kazuki Tsukida, Kei Takahashi, Takehisa Sato, Kazunori Watanabe, Ro Yamamoto, Munehiro Kozuma, Takeshi Aoki, Naoto Yamade, Yoshinori Ieda, Hidekazu Miyairi, Tomoaki Atsumi, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato, Yukio Maehashi, Jun Koyama and Shunpei Yamazaki, “A normally-off microcontroller unit with an 85% power overhead reduction based on crystalline indium gallium zinc oxide field effect transistors” , Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EE02 (2014).

36) Niclas Sjökvist, Takuro Ohmaru, Atsuo Isobe, Naoaki Tsutsui, Hikaru Tamura, Wataru Uesugi, Takahiko Ishizu, Tatsuya Onuki, Kazuaki Ohshima, Takanori Matsuzaki, Hidetoshi Mimura, Atsushi Hirose, Yasutaka Suzuki, Yoshinori Ieda, Tomoaki Atsumi, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato, Gensuke Goto, Jun Koyama, Masahiro Fujita and Shunpei Yamazaki, “State retention flip flop architectures with different tradeoffs using crystalline indium gallium zinc oxide transistors implemented in a 32-bit normally-off microprocessor” , Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EE10 (2014).

37) Munehiro Kozuma, Yuki Okamoto, Takashi Nakagawa, Takeshi Aoki, Masataka Ikeda, Takeshi Osada, Yoshiyuki Kurokawa, Takayuki Ikeda, Naoto Yamade, Yutaka Okazaki, Hidekazu Miyairi, Masahiro Fujita, Jun Koyama and Shunpei Yamazaki, “Crystalline In–Ga–Zn–O FET-based configuration memory for multi-context field-programmable gate array realizing fine-grained power gating” , Jpn. J. Appl. Phys. 53 04EE12 (2014).

38) Daisuke Matsubayashi, Yoshiyuki Kobayashi, Shinpei Matsuda, Toshimitsu Obonai, Noritaka Ishihara, Tetsuhiro Tanaka, Sachiaki Tezuka, Hideomi Suzawa and Shunpei Yamazaki, “Low turn-on voltage due to conduction band lowering effect in crystalline indium gallium zinc oxide transistors” , Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EF02 (2014).

39) Yoshiyuki Kobayashi, Shinpei Matsuda, Daisuke Matsubayashi, Hideomi Suzawa, Masayuki Sakakura, Kazuya Hanaoka, Yutaka Okazaki, Tsutomu Yamamoto, Suguru Hondo, Takashi Hamada, Shinya Sasagawa, Masaharu Nagai, Yuki Hata, Tetsunori Maruyama, Yoshitaka Yamamoto and Shunpei Yamazaki, “Electrical characteristics and short-channel effect of c-axis aligned crystal indium gallium zinc oxide transistor with short channel length” , Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EF03 (2014).

40) Yoshinori Yamada, Daisuke Matsubayashi, Shinpei Matsuda, Yuhei Sato, Masashi Ota, Daigo Ito, Masashi Tsubuku, Masahiro Takahashi, Takuya Hirohashi, Masayuki Sakakura and Shunpei Yamazaki, “Single crystalline In–Ga–Zn oxide films grown from c-axis aligned crystalline materials and their transistor characteristics” , Jpn. J. Appl. Phys. 53, 091102 (2014).

41) Nao Sorida, Masahiro Takahashi, Koji Dairiki, Shunpei Yamazaki and Noboru Kimizuka, “Nanometer-scale crystallinity in In–Ga–Zn-oxide thin film deposited at room temperature observed by nanobeam electron diffraction” , Jpn. J. Appl. Phys. 53 115501 (2014).

42) Takuya Hirohashi, Kenichi Okazaki and Shunpei Yamazaki, “Effects of electron-beam irradiation on In–Ga–Zn–O thin films” , Jpn. J. Appl. Phys. 53 115502 (2014).

43) Shinpei Matsuda, Erumu Kikuchi, Yasumasa Yamane, Yutaka Okazaki and Shunpei Yamazaki, “Channel length dependence of field-effect mobility of c-axis-aligned crystalline In–Ga–Zn–O field-effect transistors” , Jpn. J. Appl. Phys., 54, 041103 (2015).

44) Tatsuya Onuki, Kiyoshi Kato, Masumi Nomura, Yuto Yakubo, Shuhei Nagatsuka, Takanori Matsuzaki, Suguru Hondo, Yuki Hata, Yutaka Okazaki, Masaharu Nagai, Tomoaki Atsumi, Masayuki Sakakura, Takashi Okuda, Yoshitaka Yamamoto and Shunpei Yamazaki, “Fabrication of dynamic oxide semiconductor random access memory with 3.9 fF storage capacitance and greater than 1 h retention by using c-axis aligned crystalline oxide semiconductor transistor with L of 60 nm” , Jpn. J. Appl. Phys., 54, 04DD07 (2015).

45) Kenichi Okazaki, Hiroshi Kanemura, Toshimitsu Obonai, Junichi Koezuka, Masahiro Takahashi, Koji Dairiki and Shunpei Yamazaki, “Influence of heat treatment on physical properties of In–Ga–Zn–O thin films” , Jpn. J. Appl. Phys., 54, 04DH12 (2015).

46) Shunpei Yamazaki, Yukinori Shima, Yasuharu Hosaka, Kenichi Okazaki and Junichi Koezuka, “Achievement of a high-mobility FET with a cloud-aligned composite oxide semiconductor” , Jpn. J. Appl. Phys., 55, 115504 (2016).

47) Tomoki Hiramatsu, Motoki Nakashima, Erumu Kikuchi, Noritaka Ishihara, Masashi Tsubuku, Koji Dairiki and Shunpei Yamazaki, “Correlation between crystallinity and oxygen vacancy formation in In–Ga–Zn oxide” , Jpn. J. Appl. Phys., 55, 021203 (2016).

48) Takanori Matsuzaki, Tatsuya Onuki, Shuhei Nagatsuka, Hiroki Inoue, Takahiko Ishizu, Yoshinori Ieda, Naoto Yamade, Hidekazu Miyairi, Masayuki Sakakura, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato, Takashi Okuda, Jun Koyama and Shunpei Yamazaki, “A 16-level-cell memory with c-axis-aligned a–b-plane-anchored crystal In–Ga–Zn oxide FET using threshold voltage cancel write method” , Jpn. J. Appl. Phys., 55, 04EE02 (2016).

49) Yoshinobu Asami, Motomu Kurata, Yutaka Okazaki, Eiji Higa, Daisuke Matsubayashi, Satoru Okamoto, Shinya Sasagawa, Tomoaki Moriwaka, Tetsuya Kakehata, Yuto Yakubo, Kiyoshi Kato, Takashi Hamada, Masayuki Sakakura, Masahiko Hayakawa and Shunpei Yamazaki, “Properties of c-axis-aligned crystalline indium–gallium–zinc oxide field-effect transistors fabricated through a tapered-trench gate process” . Jpn. J. Appl. Phys., 55, 04EG09 (2016).

50) Toshimitsu Obonai, Kenichi Okazaki, Yasuharu Hosaka and Shunpei Yamazaki, “Relation between crystallinity and constituent distribution of an IGZO thin film”, Jpn. J. Appl. Phys. 58 091003 (2019).
51) Yoshiyuki Kurokawa, Takeshi Aoki, Munehiro Kozuma, Hajime Kimura, Takuro Kanemura, Yoshinori Ando and Shunpei Yamazaki, “CAAC-IGZO FET/Si-FET hybrid structured analog multiplier and vector-by-matrix multiplier for neural network”, Jpn. J. Appl. Phys. 59 SGGB03 (2020).
52) Takashi Nakagawa, Yusuke Negoro, Seiichi Yoneda, Hideaki Shishido, Hidetomo Kobayashi, Masashi Oota, Takuya Kawata, Takayuki Ikeda and Shunpei Yamazaki, “Image sensor with In-pixel calculation using crystalline IGZO FET in display”, Jpn. J. Appl. Phys. 59 SGGE01 (2020).
53) Yusuke Sekine, Kazuma Furutani, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato, Jun Koyama and Shunpei Yamazaki：“Success in Measurement the Lowest Off-state Current of Transistor in the World”, ECS Trans., 37, 77-88 (2011).
54) Makoto Kaneyasu, Hiroyuki Miyake, Takeshi Nishi, Yoshiharu Hirakata, Jun Koyama, Rai Sato, Masayuki Sakakura and Shunpei Yamazaki, “Low Power 6.0-Inch Extended Graphics Array Reflective Liquid Crystal Display using Indium Gallium Zinc Oxide Semiconductor with Electronic Paper Function”, ECS Trans., 37, 89-95 (2011).
55) Seiko Amano, Hiroyuki Miyake, Takeshi Nishi, Yoshiharu Hirakata, Jun Koyama, Kenichi Okazaki, Masayuki Sakakura and Shunpei Yamazaki, “Low Power 6.0-inch Extended Graphics Array Transmissive Liquid Crystal Display using Indium Gallium Zinc Oxide Semiconductor with Variable Frame Frequency”, ECS Trans., 37, 97-103 (2011). https://doi.org/10.1149/1.3600729
56) Shunpei Yamazaki, “A Possibility of Crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide to Very Large Scale Integration”, ECS Trans., 54, 85-96 (2013).
57) Daisuke Matsubayashi and Shunpei Yamazaki, “Conduction Band Lowering Effect in Crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors”, ECS Trans., 54, 115-120 (2013).
58) Yuki Okamoto, Takashi Nakagawa, Takeshi Aoki, Masataka Ikeda, Munehiro Kozuma, Takeshi Osada, Yoshiyuki Kurokawa, Takayuki Ikeda, Naoto Yamade, Yutaka Okazaki, Hidekazu Miyairi, Jun Koyama, and Shunpei Yamazaki, “Novel Application of Crystalline Indium-Gallium-Zinc-Oxide Technology to LSI: Dynamically Reconfigurable Programmable Logic Device Based on Multi-Context Architecture”, ECS Trans., 54, 141-149 (2013).
59) Shunpei Yamazaki, “Crystalline Oxide Semiconductor Using CAAC-IGZO and its Application”, ECS Trans., 64, 155-164 (2014).
60) Takanori Matsuzaki, Tatsuya Onuki, Shuhei Nagatsuka, Hiroki Inoue, Takahiko Ishizu, Hidekazu Miyairi, Masayuki Sakakura, Tomoaki Atsumi, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato, Takashi Okuda, Yoshitaka Yamamoto, Jun Koyama and Shunpei Yamazaki, “Multilevel Cell Nonvolatile Memory with Field-effect Transistor Using Crystalline Oxide Semiconductor”, ECS Trans., 64, 101-111 (2014).
61) Shunpei Yamazaki, Tomoaki Atsumi, Koji Dairiki, Kenichi Okazaki and Noboru Kimizuka, “In-Ga-Zn-Oxide Semiconductor and Its Transistor Characteristics”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 3, <9>, Q3012-Q3022 (2014).
62) Masashi Tsubuku, Daisuke Matsubayashi, Toshihiko Takeuchi, Ryunosuke Honda, Tsutomu Murakawa, Shinpei Matsuda, Yoshitaka Yamamoto and Shunpei Yamazaki, “Analysis for Extremely Low Off-State Current in CAAC-IGZO FETs”, ECS Trans., 67, 17-22 (2015).
63) Shunpei Yamazaki, “The Behavior of C-axis-aligned A-b-plane-anchored Crystal (CAA Crystal)”, ECS Trans., 67, 29-40 (2015).
64) Takahiko Ishizu, Tatsuya Onuki, Shuhei Nagatsuka, Momoyo Yamaguchi, Atsuo Isobe, Yoshinori Ando, Daisuke Matsubayashi, Kiyoshi Kato, Hai Biao Yao, Chi Chang Shuai, Hung Chan Lin, Shao Hui Wu and Shunpei Yamazaki, “Embedded Oxide Semiconductor Memories: A Key Enabler for Low-Power ULSI”, ECS Trans. 79 149-156 (2017).
65) Hitoshi Kunitake, Shintaro Harada, Fumika Akasawa, Yuki Okamoto, Takashi Nakagawa, Takeshi Aoki, Seiichi Yoneda, Hiroki Inoue, Munehiro Kozuma, Takayuki Ikeda, Yoshiyuki Kurokawa and Shunpei Yamazaki, “Low-Power Display System Enabled by Combining Oxide-Semiconductor and Neural-Network Technologies” ECS Trans., 79, 177-182 (2017).
66) Tomonori Nakayama, Masahiro Takahashi, Tomosato Kanagawa, Toshimitsu Obonai, Kenichi Okazaki and Shunpei Yamazaki, “Analysis of IGZO Crystalline Structure and Its Stability by First-Principles Calculations”, ECS Trans., 90, 21-33 (2019).
67) Eri Yamamoto, Seiya Saito, Keita Sato, Kazuma Furutani, Yuto Yakubo, Tatsuya Onuki, Takanori Matsuzaki, Tomoaki Atsumi, Yoshinori Ando, Tsutomu Murakawa, Kiyoshi Kato and Shunpei Yamazaki, “Embedded DRAM Using C-Axis-Aligned Crystalline In-Ga-Zn Oxide FET with 1.8V-Power-Supply Voltage”, ECS Trans., 90, 139-146 (2019).
68) Akio Suzuki, Yanagisawa Yuichi, Shota Mizukami, Kazuki Tsuda, Minato Ito, Kazuaki Ohshima, Noriko Matsumoto, Yuto Yakubo, Shoki Miyata, Naoki Okuno, Hitoshi Kunitake, Shinya Sasagawa, Takayuki Ikeda and Shunpei Yamazaki, “Characteristics and Applications of CAAC-IGZO FET with Gate Length of 13nm”, ECS Trans., 98, 13 (2020).
69) Hitoshi Kunitake, Hajime Kimura, Kazuki Tsuda, Hiromichi Godo, Tsutomu Murakawa, Hiromi Sawai, Haruyuki Baba, Shinya Sasagawa, Takayuki Ikeda and Shunpei Yamazaki, “TCAD Simulation of a 3D NAND Memory Utilizing In-Ga-Zn-Oxide: "3D OS NAND" with 4 V Drive, High Endurance and Density”, ECS Trans., 98, 55 (2020).
70) Tatsuya Onuki, Yuki Okamoto, Takeshi Aoki, Takanori Matsuzaki, Munehiro Kozuma, Hitoshi Kunitake, Ryosuke Motoyoshi, Hajime Kimura, Yasumasa Yamane, Shinya Sasagawa, and Shunpei Yamazaki, “Display and LSI Applications of Oxide Semiconductor LSIs (OS LSIs) Using Crystalline In–Ga–Zn Oxide (IGZO): Applications Related to Coronavirus COVID-19 Pandemic”, ECS Trans., 98, 185 (2020).
71) Hitoshi Kunitake, Haruyuki Baba, Naoki Okuno, Yuki Ito, Masahiro Takahashi, Yasuhiro Jimbo, Ryota Hodo, Yoshiyuki Kurokawa, Tatsuya Onuki, Shinya Sasagawa, Yasumasa Yamane and Shunpei Yamazaki, “Crystalline Oxide Semiconductor Applicable to Low-Power Consumption Edge AI”, ECS Trans., 102, 3 (2021).
72) Yusuke Nonaka, Yoichi Kurosawa, Yoshihiro Komatsu, Noritaka Ishihara, Masashi Oota, Motoki Nakashima, Takuya Hirohashi, Masahiro Takahashi, Shunpei Yamazaki, Toshimitsu Obonai, Yasuharu Hosaka, Junichi Koezuka and Jun Yamauchi, “Investigation of defects in In–Ga–Zn oxide thin film using electron spin resonance

signals”, J. Appl. Phys., 115, 163707（2014）.
73） Motoki Nakashima, Masashi Oota, Noritaka Ishihara, Yusuke Nonaka, Takuya Hirohashi, Masahiro Takahashi, Shunpei Yamazaki, Toshimitsu Obonai, Yasuharu Hosaka and Junichi Koezuka, “Origin of major donor states in In–Ga–Zn oxide”, J. Appl. Phys., 116, 213703（2014）.
74） Kazuhiro Tsutsui, Daisuke Matsubayashi, Noritaka Ishihara, Takako Takasu, Shinpei Matsuda and Shunpei Yamazaki, “Mobility enhancement in crystalline In-Ga-Zn-oxide with In-rich compositions”, Appl. Phys. Lett., 107, 262104（2015）.
75） Shunpei Yamazaki：“New crystalline structure yields reliable thin-film transistors”, SPIE–The International Society for Optical Engineering（SPIE）Newsroom, DOI:10.1117/2.1201209.004452（2012）.
76） Shunpei Yamazaki, Satoru Ohshita, Masashi Oota, Haruyuki Baba, Tatsuya Onuki, Hitoshi Kunitake, Kazuaki Ohshima, Daigo Shimada, Hajime Kimura, Tsutomu Murakawa, Tomoaki Atsumi and Kiyoshi Kato：“Crystalline IGZO ceramics（crystalline oxide semiconductor）–based devices for artificial intelligence”, Int. J. Ceramic Eng. Sci., 1, 6-20（2019）.
77） シャープと半導体エネルギー研究所がディスプレイを革新する酸化物半導体の新技術を共同開発（2012 年 6 月 1 日）https://www.sel.co.jp/news/news/2012_06_igzo/press.html （2022.10.01 閲覧）
78） SEL の CAAC 材料技術：https://www.sel.co.jp/technology/os_caac.html （2022.10.01 閲覧）
79） 山﨑舜平：「Indium Gallium Zinc Oxide（CAAC/CAC-OS）の発見とその応用」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、14p-213-1（2017 パシフィコ横浜）
80） シャープの HP の「シャープの歩み」：https://corporate.jp.sharp/info/history/chronology/ （2022.10.06 閲覧）
- 2012 年：酸化物半導体（IGZO）を採用した液晶パネルの量産を開始
- 2013 年：ノート PC 向け IGZO 液晶パネルを生産開始
- 2019 年：ディスプレイのコア技術「IGZO」が進化、「第 5 世代 IGZO」開発
- 2021 年：ライカカメラ社と協業し、スマートフォン最大級の 1 インチカメラセンサーと世界初 1 Hz-240 Hz 駆動「Pro IGZO OLED」搭載のスマートフォン「AQUOS R6」商品化

81） SEL の HP の「液晶ディスプレイ」https://www.sel.co.jp/technology/os_display.html#liquid （2022.10.06 閲覧）
82） 吉田茂人：「モバイルディスプレイ～ IGZO 技術のアプローチ～」, 映像情報メディア学会誌、68, <5>, 367-371（2014）.
83） シャープのディスプレイのコア技術「IGZO（イグゾー）」とは？https://blog.sharp.co.jp/2020/04/14/22774/（2022.10.06 閲覧）
84） 特別連載 シャープ「IGZO」の本領 ～エレクトロニクスに革新をもたらす新材料～ 発展を続ける次世代電子材料「IGZO」 新構造を備えた進化版の展開が本格化 https://jp.sharp/igzo/pdf/media_130802.pdf （2022.10.06 閲覧）
85） 二星学、塚本優人、菊池克浩、三ツ井精一、池田寿雄、瀬尾哲史、平形吉晴、山﨑舜平：「フレキシブル OLED ディスプレイ」, シャープ技報、108, 17-20（2015 年 3 月）.
86） Soonoh Jeong, Seokmin Jang, Hoonhee Han, Hyeontae Kim and Changhwan Choi：“C-axis aligned crystalline indium-gallium-zinc oxide（CAAC-IGZO）and high-k charge trapping film for flash memory application”, J. Alloys and Compounds, 888, 161440（2021）.
87） Hoonhee Han, Seokmin Jang, Duho Kim, Taeheun Kim, Hyeoncheol Cho, Heedam Shin and Changhwan Choi：“Memory Characteristics of Thin Film Transistor with Catalytic Metal Layer Induced Crystallized Indium-Gallium-Zinc-Oxide（IGZO）Channel”, Electronics, 11, 53（2022）.
88） 山﨑舜平氏らは、「結晶性酸化物半導体 CAAC-IGZO」に関する図書 3 冊を執筆・編集しており、以下に記す。https://www.sel.co.jp/images/news/os-books_2020.pdf（2022.10.15 閲覧）
- Noboru Kimizuka and Shunpei Yamazaki：“Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Fundamentals”, Wiley, ISBN: 978-1-119-24737-1,（October 2016）. https://www.wiley.com/en-jp/Physics+and+Technology+of+Crystalline+Oxide+Semiconductor+CAAC+IGZO%3A+Fundamentals-p-9781119247371（2022.10.15 閲覧）
- Shunpei Yamazaki（Editor）and Masahiro Fujita（Editor）：“Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO：Application to LSI”, Wiley, ISBN: 978-1-119-24743-2,（October 2016）. https://www.wiley.com/en-jp/Physics+and+Technology+of+Crystalline+Oxide+Semiconductor+CAAC+IGZO%3A+Application+to+LSI-p-9781119247432（2022.10.15 閲覧）
- Shunpei Yamazaki（Editor）and Tetsuo Tsutsui（Editor）：“Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Application to Displays”, Wiley, ISBN: 978-1-119-24748-7,（November 2016）. https://www.wiley.com/en-jp/Physics+and+Technology+of+Crystalline+Oxide+Semiconductor+CAAC+IGZO%3A+Application+to+Displays-p-9781119247487（2022.10.15 閲覧）

89） Masashi Ono, Masahiro Takata, Fumihiko Mochizuki, Atsushi Tanaka and Masayuki Suzuki：“Novel High Performance IGZO-TFT with High Mobility over 40 cm^2/Vs and High Photostability Incorporated Oxygen Diffusion”, The 18th International Display Workshops（IDW2011）,（Nagoya Congress Center）, AMD 8-4L, p.1689-1690（2011）.
90） 2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会（東海大学）［2010 年 3 月 17 日（水）～ 20 日（土）開催］
○梅田賢一、田中淳、鈴木真之：17a-TL-2「セラミックス固相法による $In_{2-x}Ga_xZnO_{4-\delta}$ 固溶系の研究」
○奈良裕樹、高田真宏、梅田賢一、望月文彦、田中淳、鈴木真之：17a-TL-3「$InGaZnO_4$ 単結晶薄膜の作製と電気特性評価」
○梅田賢一、平井博幸、東耕平、南宮麻紀、田中淳：17a-TL-7「液相プロセスによる In-Ga-Zn-O, In-Zn-O TFT の作製」
○中山昌哉、板井雄一郎、多田宏、今井真二、三島康由：17a-TL-8「IGZO-TFT 活性層上の GaO 層の効果」
○濱威史、望月文彦、田中淳、鈴木真之：17a-TL-9「高 Ga 濃度 IGZO TFT の可視光照射時における光安定性」

91） Sun Il Kim, Chang Jung Kim, Jae Chul Park, Ihun Song, Sang Wook Kim, Huaxiang Yin, Eunha Lee, Jae Chul Lee and Youngsoo Park：“High Performance Oxide Thin Film Transistors with Double Active Layer”, 2008 IEEE International Electron Devices Meeting（IEDM）, pp. 1-4（2008）.
92） Hironori Wakana, Tetsufumi Kawamura, Kuniharu Fujii, Hiroyuki Uchiyama and Mutsuko Hatano：“Amorphous ZTO/ITO Stacked-Channel TFTs with Field Effect Mobility over 50 cm^2/Vs and Resistant to Channel Thickness Dispersion”, SID Symp. Dig. Tech. Papers, 40, 1287-1290（2010）.
93） Tze-Ching Fung, Chiao-Shun Chuang, Kenji Nomura, Han-Ping David Shieh, Hideo Hosono and Jerzy Kanicki：“Photofield-Effect in Amorphous In-Ga-Zn-O（a-IGZO）Thin-Film Transistors”, J. Inform. Display, 9, <4>, 21-29（2008）.
94） Chiao-Shun Chuang, Tze-Ching Fung, Barry G. Mullins,

Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Han-Ping David Shieh, Hideo Hosono and Jerzy Kanicki：“Photosensitivity of Amorphous IGZO TFTs for Active-Matrix Flat-Panel Displays”, SID Symp. Dig. Tech. Papers, 39, 1215-1218（2008）.

95） Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono：“Highly stable amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors produced by eliminating deep subgap defects”, Appl. Phys. Lett., 99, 053505（2011）.

96） 松枝洋二郎（AU Optronics）：「【IDW】移動度が 40cm²/Vs を超える IGZO TFT を富士フイルムが発表」日経クロステック、（2011.12.19）. https://xtech.nikkei.com/dm/article/NEWS/20111219/202793/ （2022.09.01 閲覧）

97） Masashi Ono, Masahiro Takata, Fumihiko Mochizuki, Atsushi Tanaka and Masayuki Suzuki：“Development of stacked-layer channel IGZO TFTs with high mobility and high photostability”, The 12th International Meeting on Information Display（IMID2012）,（August 28-31, Daegu, Korea）, Session 8（Oxide-TFT I）-1,（2012）.

98） 株式会社パテント・リザルトは毎年、独自に分類した化学業界の企業を対象に、他社特許への拒絶理由として引用された件数を企業別に集計した「化学業界 他社牽制力ランキング」をまとめている。 以下参照。
【化学】他社牽制力ランキング 2017 （2022.09.01 閲覧）
https://www.patentresult.co.jp/news/2018/06/fcitchem.html
【化学】他社牽制力ランキング 2018 （2022.09.01 閲覧）
https://www.patentresult.co.jp/news/2019/06/fcitchem.html

99） Yusuke Tanaka, Kazuhiro Wada, Yuki Kobayashi, Takenori Fujii, Saleem J. Denholme, Ryotaro Sekine, Naoki Kase, Noboru Kimizuka and Nobuaki Miyakawa：“Single crystal growth of bulk $InGaZnO_4$ and analysis of its intrinsic transport properties”, CrystEngComm, 21, 2985-2993（2019）.

100） Noboru Kimizuka, Mitsumasa Isobe and Masaki Nakamura：“Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $In_2O_3(ZnO)_m$（m = 3, 4, and 5）, $InGaO_3(ZnO)_3$, and $Ga_2O_3(ZnO)_m$（m = 7, 8, 9, and 16）in the In_2O_3-$ZnGa_2O_4$-ZnO System”, J. Solid State Schem., 116, <1>, 170-178（1995）.

101） M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa and H. Ohashi：“Synthesis, Crystal Structure and Charge Distribution of $InGaZnO_4$. X-ray Diffraction Study of 20kb Single Crystal and 50kb Twin by Reticular Merohedry”, Cryst. Res. Technol., 35, <2>, 151-165（2000）.

102） W. Assenmacher, G. Schnakenburg, Y. Michiue, Y. Kanke, N. Kimizuka and W.Mader：“Synthesis and crystal structure characterization of $InGaZnO_4$ with a new defect structure”, J. Solid State Chem., 215, 176-183（2014）.

103） T. Moriga, D. R. Kammler, T. O. Mason, G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier：“Electrical and Optical Properties of Transparent-Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710（1999）.

104） Masahiro Orita, Megumi Takeuchi, Hiroyuki Sakai and Hiroaki Tanji：“New Transparent Conductive Oxides with $YbFe_2O_4$ Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L1550-L1552（1995）.

105） Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Electron transport in $InGaO_3(ZnO)_m$（m=integer）studied using single-crystalline thin films and transparent MISFETs”, Thin Solid Films, 445, <2>, 322-326（2003）.

106） Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline $InGaO_3(ZnO)_5$ films”, Appl. Phys. Lett., 85, 1993-1995（2004）.

107） Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Carrier transport of extended and localized states in $InGaO_3(ZnO)_5$”, MRS Symp. Proc., 811, E2.9.1-E2.9.6（2004）.

108） Naoki Kase, Noboru Kimizuka and Nobuaki Miyakawa：“Recent progress of the single crystal growth of homologous $(InGaO_3)_m(ZnO)_n$”, CrystEngComm, 24, 4481-4495（2022）.

109） Hsing-Hung Hsieh, Toshio Kamiya, Kenji Nomura, Hideo Hosono and Chung-Chih Wu：“Modeling of amorphous $InGaZnO_4$ thin film transistors and their subgap density of states”, Appl. Phys. Lett., 92, 133503（2008）.

110） Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiroshi Yanagi, Eiji Ikenaga, Ke Yang, Keisuke Kobayashi, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Subgap states in transparent amorphous oxide semiconductor, In–Ga–Zn–O, observed by bulk sensitive x-ray photoelectron spectroscopy”, Appl. Phys. Lett., 92, 202117（2008）.

111） Toshio Kamiya, Kenji Nomura, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Electronic structure of oxygen deficient amorphous oxide semiconductor a-$InGaZnO_{4-x}$: Optical analyses and first-principle calculations”, Phys. Status Solidi, C, 5, <9>, 3098-3100（2008）.

112） Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono：“Origins of threshold voltage shifts in room-temperature deposited and annealed a-In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, Appl. Phys. Lett. 95, 013502（2009）.

113） Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor a-$InGaZnO_{4-x}$: Tauc–Lorentz optical model and origins of subgap states”, Phys. Status Solidi, A, 206, <5>, 860-867（2009）.

114） Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono “Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping”, J. Display Technology, 5, <7>, 273-288（2009）.

115） 神谷利夫、野村研二、細野秀雄：「アモルファス酸化物半導体の物性とデバイス開発の現状」, 固体物理、44, <9>, 621-633（2009）.

116） Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 044305（2010）.

117） Toshio Kamiya, Kenji Nomura and Hideo Hosono：“Subgap states, doping and defect formation energies in amorphous oxide semiconductor a-$InGaZnO_4$ studied by density functional theory”, Phys. Status Solidi, 207, <7>, 1698-1703（2010）.

118） Hideo Hosono：“Exploring Electro-active Functionality of Transparent Oxide Materials”, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 090001（2013）.

119） 神谷利夫：「酸化物薄膜トランジスタ」, 応用物理、82, <8>, 698-702（2013）.

120） Keisuke Ide, Kenji Nomura, Hideo Hosono and Toshio Kamiya：“Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review”, Phys. Status Solidi, A, 216, 1800372（2019）.

121） Yu-Shien Shiah, Kihyung Sim, Yuhao Shi, Katsumi Abe, Shigenori Ueda, Masato Sasase, Junghwan Kim and Hideo Hosono：“Mobility–stability trade-off in oxide thin-film transistors”, Nature Electronics, 4, 800-807（2021）.

122） Yu-Shien Shiah, Kihyung Sim, Shigenori Ueda, Junghwan Kim and Hideo Hosono：“Unintended Carbon-Related

Impurity and Negative Bias Instability in High-Mobility Oxide TFTs", IEEE Elec. Dev. Lett., 42, <9>, 1319-1322 (2021).
123) Yoichi Ogo, Hidenori Hiramatsu, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono: "p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO", Appl. Phys. Lett., 93, 032113 (2008).
124) Hideo Hosono, Yoichi Ogo, Hiroshi Yanagi and Toshio Kamiya: "Bipolar Conduction in SnO Thin Films", Electrochem. Solid-State Lett., 14, <1>, H13-H16 (2011).
125) Kenji Nomura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono: "Ambipolar Oxide Thin-Film Transistor", Adv. Mater., 23, <30>, 3431-3434 (2011).
126) Zhenwei Wang, Pradipta K. Nayak, Jesus A. Caraveo-Frescas and Husam N. Alshareef: "Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices", Adv. Mater., 28, <20>, 3831–3892 (2016).
127) Zong-Wei Shang, Hsiao-Hsuan Hsu, Zhi-Wei Zheng, and Chun-Hu Cheng: "Progress and challenges in p-type oxide-based thin film transistors", Nanotechnol. Rev., 8, 422-443 (2019).
128) Zhuping Ouyang, Wanxia Wang, Mingjiang Dai, Baicheng Zhang, Jianhong Gong, Mingchen Li, Lihao Qin and Hui Sun: "Research Progress of p-Type Oxide Thin-Film Transistors", Materials, 15, 4781 (2022).
129) Ramamoorthy Ramesh, Darrell G. Schlom and Guest Editors: "Whither Oxide Electronics?", MRS Bulletin, 33, 1006-1014 (2008).
130) Robert A. Street: "Thin Film Transistors", Adv. Mater., 21, 2007–2022 (2009).
131) Jang-Yeon Kwon, Do-Joong Lee and Ki-Bum Kim: "Review Paper: Transparent Amorphous Oxide Semiconductor Thin Film Transistor", Electronic Mater. Lett., 7, <1>, 1-11 (2011).
132) E. Fortunato, P. Barquinha and R. Martins: "Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances", Adv. Mater., 24, 2945–2986 (2012).
133) Arokia Nathan, Arman Ahnood, Matthew T. Cole, Sungsik Lee, Yuji Suzuki, Pritesh Hiralal, Francesco Bonaccorso, Tawfique Hasan, Luis Garcia-Gancedo, Andriy Dyadyusha, Samiul Haque, Piers Andrew, Stephan Hofmann, James Moultrie, Daping Chu, Andrew J. Flewitt, Andrea C. Ferrari, Michael J. Kelly, John Robertson, Gehan A. J. Amaratunga and William I. Milne: "Flexible Electronics: The Next Ubiquitous Platform", Proceedings of the IEEE, 100, 1486-1517 (2012).
134) Yue Kuo: "Thin Film Transistor Technology—Past, Present, and Future" The Electrochemical Society Interface, 55-61 (Spring 2013).
135) Jin-Seong Park and H. Kim & Il-Doo Kim: "Overview of electroceramic materials for oxide semiconductor thin film transistors", J. Electroceram, 32, 117-140 (2014).
136) John F. Wager, Bao Yeh, Randy L. Hoffman and Douglas A. Keszler: "An amorphous oxide semiconductor thin-film transistor route to oxide electronics", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 18, 53-61 (2014).
137) Si Joon Kim, Seokhyun Yoon and Hyun Jae Kim: "Review of solution-processed oxide thin-film transistors", Jpn. J. Appl. Phys., 53, 02BA02 (2014).
138) Arokia Nathan, Sungsik Lee, Sanghun Jeon and John Robertson: "Amorphous Oxide Semiconductor TFTs for Displays and Imaging", J. Display Technology, 10, <11>, 917-927 (2014).
139) Athavan Nadarajah, Mahkah Z. B. Wu, Kevin Archila, Matthew G. Kast, Adam M. Smith, Tsung H. Chiang, Douglas A. Keszler, John F. Wager and Shannon W. Boettcher: "Amorphous In−Ga−Zn Oxide Semiconducting Thin Films with High Mobility from Electrochemically Generated Aqueous Nanocluster Inks", Chem. Mater., 27, 5587-5596 (2015).
140) Luisa Petti, Niko Münzenrieder, Christian Vogt, Hendrik Faber, Lars Büthe, Giuseppe Cantarella, Francesca Bottacchi, Thomas D. Anthopoulos and Gerhard Tröster: "Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics", Appl. Phys. Rev., 3, 021303 (2016).
141) Chen Wei Shih, Albert Chin, Chun Fu Lu and Wei Fang Su: "Remarkably high mobility ultra-thin-film metal-oxide transistor with strongly overlapped orbitals", Sci. Rep., 6, 19023 (2016).
142) Kavindra Kandpal and Navneet Gupta: "Zinc Oxide Thin Film Transistors: Advances, Challenges and Future Trends", Bull. Elect. Eng. Inform., 5, <2>, 205-212 (2016).
143) Chen Wei Shih, Albert Chin, Chun Fu Lu and Wei Fang Su: "Remarkably high mobility ultrathin-film metal-oxide transistor with strongly overlapped orbitals", Sci. Rep., 6, 19023 (2016).
144) Jiazhen Sheng, Hyun-Jun Jeong, Ki-Lim Han, TaeHyun Hong and Jin-Seong Park: "Review of recent advances in flexible oxide semiconductor thin-film transistors", J. Information Display, 18, <4>, 159-172 (2017).
145) David C. Hays, B. P. Gila, S. J. Pearton and F. Ren: "Energy band offsets of dielectrics on $InGaZnO_4$", Appl. Phys. Rev., 4, 021301 (2017).
146) Tsung-Han Yang, Ting-Yang Chen, Nian-Ting Wu, Yung-Tsan Chen and Jian-Jang Huang: "IGZO-TFT Biosensors for Epstein–Barr Virus Protein Detection", IEEE Trans. Electron Devices, 64, <3>, 1294-1299 (2017).
147) Julia E. Medvedeva, D. Bruce Buchhol, and Robert P. H. Chang: "Recent Advances in Understanding the Structure and Properties of Amorphous Oxide Semiconductors", Adv. Electron. Mater., 3, 1700082 (2017).
148) Hong Jae Shin and Tae Whan Kim: "Ultra-high-image-density large-size organic light-emitting devices based on In-Ga-Zn-O thin-film transistors with a coplanar structure", Optics Express, 26, <13>, 16805-16812 (2018).
149) Yongli He, Xiangyu Wang, Ya Gao, Yahui Hou and Qing Wan: "Oxide-based thin film transistors for flexible electronics", J. Semicond., 39, <1>, 011005 (2018).
150) Jiazhen Sheng, Jung-Hoon Lee, Wan-Ho Choi, TaeHyun Hong, MinJung Kim and Jin-Seong Park: "Review Article: Atomic layer deposition for oxide semiconductor thin film transistors: Advances in research and development", J. Vac. Sci. Technol., A 36, 060801 (2018).
151) Jiazhen Sheng, Ki-Lim Han, TaeHyun Hong, Wan-Ho Choi and Jin-Seong Park: "Review of recent progresses on flexible oxide semiconductor thin film transistors based on atomic layer deposition processes", J. Semicond., 39, <1>, 011008 (2018).
152) Yoshihito Hara, Tetsuo Kikuchi, Hideki Kitagawa, Junichi Morinaga, Hiroyuki Ohgami, Hajime Imai, Tohru Daitoh and Takuya Matsuo: "IGZO-TFT technology for large-screen 8K display", J. SID, 26, <3>, 169-177 (2018).
153) Changhe Huo, Mingzhi Dai, Yongbin Hu, Xingye Zhang, Weiliang Wang, Hengbo Zhang, Kemin Jiang, Pengjun Wang, Thomas J Webster, Liqiang Guo and Wenqing Zhu: "Temperature Dependence of AOS Thin Film Nano Transistors For Medical Applications" Inter. J. Nanomedicine, 14, 8685-8691 (2019).
154) Mengfei Wang, Xuefei Li, Xiong Xiong, Jian Song,

Chengru Gu, Dan Zhan, Qianlan Hu, Shengman Li, and Yanqing Wu：“High-Performance Flexible ZnO Thin-Film Transistors by Atomic Layer Deposition”, IEEE Elec. Dev. Lett., 40, <3>, 419-422（2019）.
155）Lirong Zhang, Wenping Xiao, Weijing Wu and Baiquan Liu：“Research Progress on Flexible Oxide-Based Thin Film Transistors”, Appl. Sci., 9, 773（2019）.
156）Jiawei Zhang, Wensi Cai, Joshua Wilson, Xiaochen Ma, Joseph Brownless, Yunpeng Li, Jin Yang, Yuzhuo Yuan, Pengfei Ma, Qian Xin and Aimin Song：“Oxide devices for displays and low power electronics” Inter. Conf. Display Technology（ICDT 2019）, 50, <S1>, 81-84（2019）.
157）Yujiro Takeda, Mehadi Aman, Shogo Murashige, Kazuatsu Ito, Izumi Ishida, Shinji Nakajima, Hiroshi Matsukizono, Naoki Makita：“Development of High Mobility Top Gate IGZO-TFT for Automotive OLED Display”, IDW' 19, AMD6-2, 468-471（2019）.
158）Jiazhen Sheng, Tae Hyun Hong, Hyun-Mo Lee, Kyoung Rok Kim, Masato Sasase, Junghwan Kim, Hideo Hosono and Jin-Seong Park：“Amorphous IGZO TFT with High Mobility of ~ 70 $cm^2/(Vs)$ via Vertical Dimension Control Using PEALD”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 40300-40309（2019）.
159）Yanwei Li, Chun Zhao, Deliang Zhu, Peijiang Cao, Shun Han, Youming Lu, Ming Fang, Wenjun Liu and Wangying Xu：“Recent Advances of Solution-Processed Heterojunction Oxide Thin-Film Transistors”, Nanomaterials, 10, 965（2020）.
160）Oliver Lahr, Michael S. Bar, Holger von Wenckstern and Marius Grundmann：“All-Oxide Transparent Thin-Film Transistors Based on Amorphous Zinc Tin Oxide Fabricated at Room Temperature: Approaching the Thermodynamic Limit of the Subthreshold Swing”, Adv. Electron. Mater., 6, 2000423（2020）.
161）Lucie Prušáková, Pavel Hubík, Asim Aijaz, Tomas Nyberg and Tomas Kubart：“Room Temperature Reactive Deposition of InGaZnO and ZnSnO Amorphous Oxide Semiconductors for Flexible Electronics”, Coatings, 10, 2（2020）.
162）Dong Geun Lee, Hwan Chul Yoo, Eun-Ki Hong, Won-Ju Cho and Jong Tae Park：“Device performances and instabilities of the engineered active layer with different film thickness and composition ratios in amorphous InGaZnO thin film transistors”, AIMS Materials Science, 7, <5>, 596–607（2020）.
163）Daichi Koretomo, Shuhei Hamada, Yusaku Magari and Mamoru Furuta：“Quantum Confinement Effect in Amorphous In–Ga–Zn–O Heterojunction Channels for Thin-Film Transistors”, Materials, 13, 1935（2020）.
164）Sang Yeol Lee：“Comprehensive Review on Amorphous Oxide Semiconductor Thin Film Transistor”, Trans. Electrical Electronic Mater., Online ISSN 2092-7592（2020）. https://doi.org/10.1007/s42341-020-00197-w
165）K. Jenifer, S. Arulkumar, S. Parthiban and J. Y. Kwon：“A Review on the Recent Advancements in Tin Oxide-Based Thin-Film Transistors for Large-Area Electronics”, J. Electronic Mater., 49, <12>, 7098-7111（2020）.
166）Yujiro Takeda, Mehadi Aman, Shogo Murashige, Kazuatsu Ito, Izumi Ishida, Hiroshi Matsukizono and Naoki Makita：“Automotive OLED Display with High Mobility Top Gate IGZO TFT Backplane”, ITE Trans. on MTA, 8, <4>, 224-229（2020）.
167）Arokia Nathan and Sanghun Jeon：“Oxide electronics: Translating materials science from lab-to-fab”, MRS Bull., 46, 1028-1036（2021）.
168）Mohammad Javad Mirshojaeian Hosseini and Robert A. Nawrocki：“A Review of the Progress of Thin-Film Transistors and Their Technologies for Flexible Electronics”, Micromachines, 12, 655（2021）.
169）Yuki Tsuruma, Emi Kawashima, Yoshikazu Nagasaki, Takashi Sekiya, Gaku Imamura and Genki Yoshikawa：“Amorphous thin-flm oxide power devices operating beyond bulk single-crystal silicon limit”, Sci. Rep., 11. 9435（2021）.
170）Ying Zhu, Yongli He, Shanshan Jiang, Li Zhu, Chunsheng Chen and Qing Wan：“Indium–gallium–zinc–oxide thin-film transistors: Materials, devices, and applications”, J. Semicond., 42, <3>, 031101（2021）.
171）Jiaqi Song, Xiaodong Huang, Chuanyu Han, Yongqin Yu, Yantao Su and Puito Lai：“Recent Developments of Flexible InGaZnO Thin-Film Transistors”, Phys. Status Solidi, A, 218, 2000527（2021）.
172）Mohammad Javad Mirshojaeian Hosseini and Robert A. Nawrocki：“A Review of the Progress of Thin-Film Transistors and Their Technologies for Flexible Electronics”, Micromachines, 12, 655（2021）.
173）Muhammad Naqi, Nayoung Kwon, Sung Hyeon Jung, Pavan Pujar, Hae Won Cho, Yong In Cho, Hyung Koun Cho, Byungkwon Lim and Sunkook Kim：“High-Performance Non-Volatile InGaZnO Based Flash Memory Device Embedded with a Monolayer Au Nanoparticles”, Nanomaterials, 11, <5>, 1101（2021）.
174）Jialong Liu, Wenjun Tang, Yongpan Liu, Huazhong Yang and Xueqing Li：“Almost-Nonvolatile IGZO-TFT-Based Near-Sensor In-Memory Computing”, 2021 IEEE International Symposium on Circuits and Systems（ISCAS）,（22-28 May 2021）DOI: 10.1109/ISCAS51556.2021.9401719
175）Mallory Mativenga, Farjana Haque, Mohammad Masum Billah and Jae Gwang Um：“Origin of light instability in amorphous IGZO thin-film transistors and its suppression”, Sci. Rep., 11, 14618（2021）.
176）Yunchae Jeon, Donghyun Lee and Hocheon Yoo：“Recent Advances in Metal-Oxide Thin-Film Transistors: Flexible/Stretchable Devices, Integrated Circuits, Biosensors, and Neuromorphic Applications”, Coatings, 12, 204（2022）.
177）Federica Catania, Hugo De Souza Oliveira, Martina A. Costa Angeli, Manuela Ciocca, Salvador Pané, Niko Münzenrieder and Giuseppe Cantarella：“The Influence of Climate Conditions and On-Skin Positioning on InGaZnO Thin-Film Transistor Performance”, Frontiers in Electronics, 2, 1-6（2022）.
178）S. Tappertzhofen：“Impact of electrode materials on the performance of amorphous IGZO thin-film transistors”, MRS Advances, https://doi.org/10.1557/s43580-022-00298-z（2022）.
179）Fei Mo, Yusaku Tagawa, Chengji Jin, MinJu Ahn, Takuya Saraya, Toshiro Hiramoto and Masaharu Kobayashi：“Experimental Demonstration of Ferroelectric HfO_2 FET with Ultrathin-body IGZO for High-Density and Low-Power Memory Application”, 2019 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, T42-T43（2019）.
180）Fei Mo , Xiaoran Mei, Takuya Saraya, Toshiro Hiramoto and Masaharu Kobayashi：“A simulation study on memory characteristics of InGaZnO-channel ferroelectric FETs with 2D planar and 3D structures”, Jpn. J. Appl. Phys., 61, SC1013（2022）.
181）Yusaku Magari, Taiki Kataoka, Wenchang Yeh and Mamoru Furuta：“High-mobility hydrogenated polycrystalline In_2O_3（In_2O_3:H）thin-film transistors”, Nat. Commun., 13, <1>, 1078（2022）.
182）Hui Yang, Yuqiao Zhang, Yasutaka Matsuo, Yusaku

Magari and Hiromichi Ohta：“Thermopower Modulation Analyses of High-Mobility Transparent Amorphous Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors”, ACS Appl. Electron. Mater., 4, <10>, 5081–5086（2022）.
183）M J Yaffe and J A Rowlands：“X-ray detectors for digital radiography”, Phys. Med. Biol., 42, 1-39（1997）.
184）Harrell G. Chotas, James T. Dobbins III and Carl E. Ravin：“Principles of Digital Radiography with Large-Area, Electronically Readable Detectors: A Review of the Basics”, Radiology, 210, 595-599（1999）.
185）Naomi Matsuura, Wei Zhao, Zhongshou Huang and J. A. Rowlands：“Digital radiology using active matrix readout: Amplified pixel detector array for fluoroscopy”, Med. Phys., 26, <5>, 672-681（1999）.
186）Yoshihiro Izumi and Yasukuni Yamane：“Solid-State X-Ray Imagers”, MRS Bulletin, 889-893（November 2002）.
187）Safa O. Kasap and John A. Rowlands：“Direct-Conversion Flat-Panel X-Ray Image Sensors for Digital Radiography”, Proc. IEEE, 90, <4>, 591-604（2002）.
188）稲邑清也：「X線フラットパネルディテクター」, 光学、29, <5>, 295-303（2000）.
189）辻岡勝美：「X線CT装置の歴史－過去，現在，そして未来－」, 日本放射線技術学会雑誌、58, <1>, 67-71（2002）.
190）John Yorkston：“Digital Radiographic Technology”, RSNA, 23-36（2003）.
191）江口陽一、木下順一、若松修、海老原良幸、小林宏之、内山菜智子：「フラットパネルディテクタの臨床応用」, 日本放射線技術学会雑誌、59, <1>, 29-43（2003）.［第58回総会学術大会シンポジウムⅠポートピアホテル本館 平成14年4月5日］
192）佐藤敏幸、小山博、和泉良弘、山根康邦、志村陽一郎、鶴田秀生：「医療用大面積X線センサーの開発」, 応用物理、73, <7>, 931-934（2004）.
193）森岡茂晃、佐々木敏之：「Digital Diagnost Familyの装置概要」, 日本放射線技術学会近畿部会雑誌、10, <2>, 17-20（2004）.
194）Martin Spahn：“Flat detectors and their clinical applications”, Eur Radiol., 15, 1934–1947（2005）.
195）和泉良弘、寺沼修、高橋昌之、上原和弘、山根康邦、種部慎、近藤直文:「TFTアレイを利用した医療用大面積X線ディテクタ」, シャープ技報、92, 23-28（2005年8月）.
196）和泉良弘、寺沼修、佐藤保、上原和弘、岡田久夫、徳田敏、佐藤敏幸:「フラットパネルX線イメージセンサの開発」, シャープ技報、80, 25-30（2001）.
197）Chumin Zhao and Jerzy Kanicki：“Amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistor active pixel sensor x-ray imager for digital breast tomosynthesis”, Med. Phys., 41, <9>, 091902（2014）.
198）Robert A. Street, Jeng Ping Lu, Julie Bert, Mark Strnad and Larry E. Antonuk：“TFT backplane technologies for advanced array applications”, 2015 IEEE International Electron Devices Meeting（IEDM）, 6.4.1-6.4.4（2015）. DOI:10.1109/IEDM.2015.7409640
199）K. Shimazoe, A. Koyama, Takahashi, T. Shindoh and H. Miyoshi：“Prototype of IGZO-TFT preamplifier and analog counter for pixel detector”, Pixel 2016 International Workshop, 1-8（5–9 September 2016, Sestri Levante, Genova, Italy）
200）K. Shimazoe, A. Koyama, H. Takahashi, T. Shindoh and H. Miyoshi：“Prototype of IGZO-TFT preamplifier and analog counter for pixel detector”, J. Instrumentation, 12, C02045（2017）.
201）A Koyama, H Miyoshi, K Shimazoe, Y Otaka, M Nitta, F Nishikido, T Yamaya and H Takahashi：“Radiation stability of an InGaZnO thin-film transistor in heavy ion radiotherapy”, Biomedical Phys. Eng. Express, 3, <4>, 045009（2017）.
202）Yangbing Xu, Jun Chen and Kai Wang：“A Direct-Conversion X-ray Detector Based on A Vertical X-ray Photoconductor-Gated a-IGZO TFT”, 2018 9th International Conference on Computer Aided Design for Thin-Film Transistors（CAD-TFT）（16-18 Nov.2018）.
203）Tobias Cramer, Ilaria Fratelli, Pedro Barquinha, Ana Santa, Cristina Fernandes, Franck D’ Annunzio, Christophe Loussert, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato and Beatrice Fraboni：“Passive radiofrequency x-ray dosimeter tag based on flexible radiation-sensitive oxide field-effect transistor”, Science Advances, 4: eaat1825（2018）.
204）Rui Geng and Yuxin Gong：“High performance active image sensor pixel design with circular structure oxide TFT”, J. Semicond., 40, 022402（2019）.
205）Taoyu Zou, Changdong Chen, Ben Xiang, Ya Wang, Chuan Liu2, Shengdong and Zhang, Hang Zhou：“Flexible, active-matrix flat-panel image sensor for low dose X-ray detection enabled by integration of perovskite photodiode and oxide thin film transistor”, 2019 IEEE International Electron Devices Meeting（IEDM）,（07-11 December 2019）DOI: 10.1109/IEDM19573.2019.8993639
206）Aunnasha Sengupta, Chumin Zhao, Anastasios Konstantinidis and Jerzy Kanicki：“Cascaded systems analysis of a-Se/a-Si and a-InGaZnO TFT passive and active pixel sensors for tomosynthesis”, Phys. Med. Biol., 64, <2>, 025012（2019）.
207）Rikiya Takita, Wataru Nakamura, Akinori Kubota, Fumiki Nakano, Kazuhide Tomiyasu, Yu Nakamura and Naoki Makita：“Flexible Image Sensor Array Using IGZO TFT Backplane Technology for X-ray Detector”, Proc. International Display Workshop（IDW’ 20）, 27, 921-924（2020）.
208）Albert J.J.M. van Breemen, Matthias Simon, Olivier Tousignant, Santhosh Shanmugam, Jan-Laurens van der Steen, Hylke B. Akkerman, Auke Kronemeijer, Walter Ruetten, Rob Raaijmakers, Lex Alving, Jan Jacobs, Pawel E. Malinowski, Florian De Roose and Gerwin H. Gelinck：“Curved digital X-ray detectors”, npj Flexible Electronics, 4, 22（2020）.
209）Auke Jisk Kronemeijer, Bart Peeters, Gerard de Haas, Roy Verbeek, Thijs Bel, Robert van de Laar, Leslye Astrid Ugalde Lopez, Laurens C. J. M. Peters and Gerwin H. Gelinck：“Active-matrix mesh electronics thin-film-transistor arrays for biometrics-under-display and biomedical applications”, J. Soc. Inf. Display, 29, <5>, 390–404（2021）.
210）Xiangmi Zhan, Jin Cheng, Xuecheng Hou, Cheng Li and Chuncheng Che：“Image Sensor Using IGZO-TFT Backplane with Sacrificial Barrier Layer for X-Ray Detector”, SID Int. Symp. Digest Tech. Papers, 52, <1>, 792-794（2021）.
211）Takeshi Fujiwara, Hiroaki Miyoshi, Yuki Mitsuya, Norifumi L. Yamada, Yasuo Wakabayashi, Yoshie Otake, Masahiro Hino, Koichi Kino, Masahito Tanaka, Nagayasu Oshima, and Hiroyuki Takahashi：“Neutron flat-panel detector using In–Ga–Zn–O thin-film transistor”, Rev. Sci. Instrum., 93, 013304（2022）.
212）Niral Milan Sheth , Ali Uneri, Patrick A Helm, Wojciech Zbijewski and Jeffrey H Siewerdsen：“Technical assessment of 2D and 3D imaging performance of an IGZO-based flat-panel X-ray detector”, Med. Phys., 49, <5>, 3053-3066（2022）.
213）Steven Freestone, Richard Weisfield, Carlo Tognina, Isaias Job and Richard E. Colbeth：“Analysis of a new indium gallium zinc oxide（IGZO）detector”, Proc. of SPIE, 11312, 113123W（2022）.

8 まとめ

本系統化調査では、アモルファス酸化物半導体トランジスタが、どのような技術的経緯を経て誕生したのか、その材料技術の系譜を明らかにすることを主眼とした。世界がシリコン半導体で隆盛を誇っている最中に、細野秀雄は３つの実験結果を糧として作業仮説を立て、著名な国際会議でアモルファス酸化物の有用性について講演したが反響は殆どなく、そのような四面楚歌の中においても自己の「発想」を信じ続けたこと、加えて研究プロジェクト開始に際して優秀な若手研究者に恵まれたこと、そして総括責任者としてプロジェクト内のコミュニケーションと技術内容の相互理解にも心血を注いだと思われること、そういった諸々の事案が全ての面でプラスに作用して生まれた研究成果の「結晶」が、2003 年の *Science* 誌と 2004 年の *Nature* 誌の 2 報の論文である。

また、この発見・発明の時期に適切なタイミングで多くの識者からの支援を得て国内外に特許出願を行い、その後の知財の権利獲得と維持の過程では、国内だけでなく海外にも自ら出向いて技術のオリジナリティーの説明を行うなど、通常の大学業務の範疇を遥かに超えるような努力も、このイノベーションの主要な要因の一つである。今日多くのエレクトロニクスメーカーが、アモルファス IGZO-TFT を実際に使用していると考えられることからも、科学技術振興機構（JST）と協力して酸化物薄膜トランジスタの基本特許をしっかりと権利維持されてきたことは、本技術の実用化を考える上で間違いなく重要な基盤となっている。

材料科学において、「結晶」ではなく「アモルファス」にすることで実用化の路線を見出した一連の細野秀雄の構想プロセスは実に秀逸であった。昔から「ガラス」という材料科学に親しんできた細野でしか成し得なかったことではないかと考える。細野による 2004 年の *Nature* 発表以降、製品化を計画している多くの企業の研究開発担当者は、「この a-IGZO が本物かどうか」、数年間いろいろチェックし確認したのだろうと想像する。そして数年後の 2008 年頃までに、「IGZO は本物で産業化路線に乗せられる」との確証を得たに違いない。そこを境にそれ以降、全世界の研究者から IGZO 関連の新しい研究開発の大きな波が伝播し始めて、今日でもその波は拡がり続いている。細野が産んだ a-IGZO の種は、全世界の多くの研究者が認め、その種を持ち帰ってそれぞれの畑で育て上げ、そしてまた新たな果実が生まれようとしている。すでに実用化されている IGZO 薄膜は、ディスプレイだけでなくメモリーへの応用や医療分野の X 線ディテクター応用、バイオセンサーへの応用など、当初の予想をはるかに超える形で IGZO の技術が波及している。実際に企業で量産化されている技術の転用の速さには目を見張るものを感じる。

その一方で細野は、誰も挑戦してこなかった技術の種をゼロベースから作り上げ、他の人達に理解してもらうまでの苦難の時期を少なくとも 7 ～ 8 年間、噛みしめていたはずである。細野を「異端」と呼ぶ雰囲気もわからないこともないが、そんな簡単な表現だけでは済ませられない、何物にも屈しない頑強な芯を細野には感じる。「異端」の元となった「作業仮説」は、いくつかの実験事実から論理的に導き出され、そして数年間を要してその「作業仮説」の必要十分条件を満たす実験結果も見事に得て発表している。「作業仮説」を単なる「思いつき」ではなく、エビデンスに基づいた理論に押し上げようとする細野のサイエンティストとしての哲学をそこに見ることが出来る。

実験室の現場から得られた研究成果の一つ一つの糸を、細野によって緻密に織りあげられて完成させたのが、2004 年発表の *Nature* 論文であったと考える。発表から 18 年を経て、イノベーションの源泉となった *Nature* 論文［Nature, 432, 488-492（2004）.］は、材料科学と半導体の 2 分野における「珠玉の論文」となり、歴史に大きな一歩が刻まれた。

9 謝辞

本系統化調査においては、特に3章、4章、5章、6章のサイエンティフィックな記述のところを中心に、細野秀雄教授に学術的な考え方の観点からご確認をして頂いた。本調査報告書においては全章に亘り、いろいろな箇所において筆者の推理、推測、あるいは想像が盛り込まれている。それらに関しては「第三者」としての筆者の考え方や見解でもあるため、仮に事実とは若干異なっていたとしても、細野教授には敢えてコメントを控えて頂くことを、失礼を承知でお願いした。このような非礼なお願いに対しても、広いお心でご対応頂いた。誠に恐縮である。加えて筆者が希望した図面などに関しては、場合によっては少し改訂されるなどして快くご提供頂いた。大変ご多忙な中、筆者の立場や希望に快くご理解とご対応を頂いた細野秀雄栄誉教授に心より感謝申し上げる。

上記のような背景があるため、記載内容には真実とは若干異なったところもあるかもしれないが、どうかお許し頂きたい。加えて筆者の浅学さゆえ、材料物理への理解が乏しく、学会での認識から逸れた記載になっているとしたら、そこもどうかお許し頂きたい。細野先生はじめ、神谷先生や太田先生らの諸論文や解説等で、再度正しくご確認をお願い出来れば幸いである。

また本調査に際しては、ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」の当時の様子をお聞かせ頂いた古川雅士博士（JST イノベーション拠点推進部企画課課長）、知的財産におけるライセンス契約など当時の特許活動の詳細をお聞かせ頂いた尾崎勝博士（当時JST 知的財産マネジメント推進部産学連携アドバイザー）、さらには細野研究室との共同研究下での国内外における特許生産活動の詳細やスパッタリングによる薄膜作製と a-IGZO デバイス開発の様子そして製品情報など、当時から最近までの IGZO-TFT の情勢についてお聞かせ頂いた上、資料提供にも快くご対応頂いた雲見日出也博士（JST 知的財産マネジメント推進部主任専門員、東工大元素戦略センター特任教授兼任）にも改めて深く感謝する。

また、高田憲一氏、後藤義満氏、丸山正明氏、松尾義之氏、山口泰博氏それぞれによる細野教授へのインタビュー記事は大変参考になった上、一部転載をさせて頂いた。巻末に恐縮であるが、ここに厚く御礼を申し添えたい。

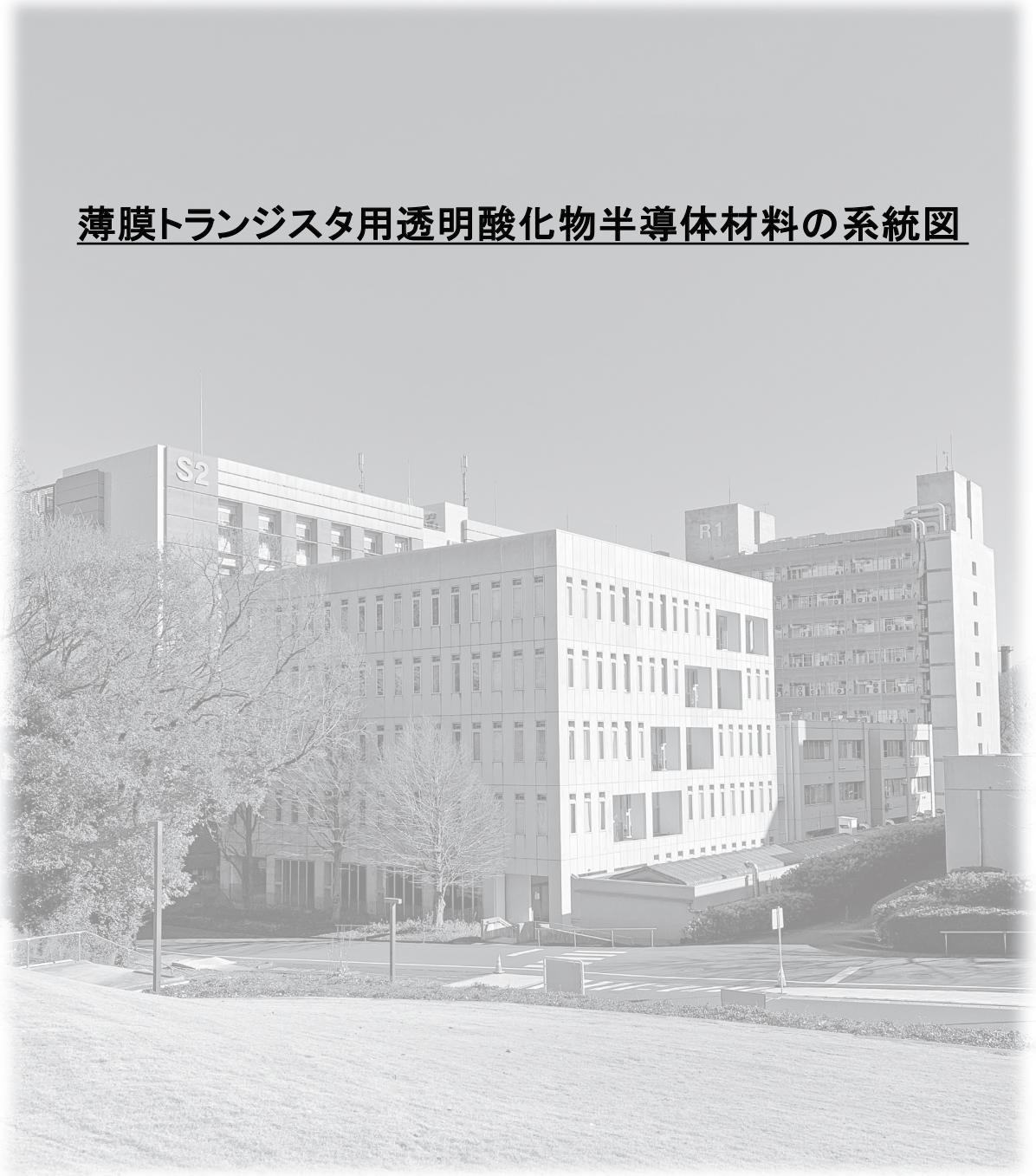
さらに本調査に際しては、以下の方々にいろいろな形でご支援を頂いた。以下五十音順となるが、池ノ上芳章様、奥野幸洋様、小野雅司様、久保正浩様、佐々木勉様、高田真宏様、宮田英之様、それぞれに感謝申し上げる。

本系統化調査報告書を終えるに際して最後に、2010年11月12日に「International Workshop on Elements Science and Technology for Materials Innovation」が東京工業大学すずかけ台キャンパスのすずかけホールにて開催されたが、その国際会議のバンケット時に久しぶりにお会いした際に撮影させて頂いた写真を以下にご紹介させて頂く。

図 9.1　2010 年 11 月に東工大すずかけホールで開催された国際会議のバンケットでの歓談風景

（左）細野秀雄教授、（右）筆者＝鈴木真之

薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統図



東京工業大学 元素戦略MDX研究センター遠望（筆者撮影）

薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統図

Systematic and Technical Flowchart of Innovation on Transparent Oxide Semiconductor “IGZO” for Next-Generation Thin-Film Transistors

トランジスタの主要な歴史

■ FET J. E. Lilienfeld
■ MIS-FET O. Heil
■ Transistor J. Bardeen W. H. Brattain W. Shockley
■ MOS-FET D. Kahng M. M. Atalla
■ TFT P. K. Weimer
■ a-Si & TFT W. E. Spear Le Comber

西暦年代: 1920年代 | 1930年代 | 1940年代 | 1950年代 | 1960年代 | 1970年代

Oxide-TFTの主要な歴史

◆SnO_2-TFT (Philips): Solid State Electronics (1964).

◆ZnO-TFT (Northwestern U.) Proc. IEEE (1968).

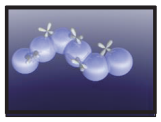
アモルファス［Amorphous］～ Amorphous $InGaZnO_4$-TFT ～

◆初期のアモルファス/ガラス酸化物半導体の物性;
① “V_2O_5-Mo_x-Glass” by E. P. Denton: Nature, 173, 1030-1032 (1954).
② “Amorphous InO_x” by J. R. Bellingham: J. Phys. Cond. Matter, 2, <28>, 6207-6221 (1990).

◆3種のアモルファス酸化物半導体の発見;
① “am-$AgSbO_3$”, Jpn. J. Appl. Phys., 34, <3A>, L281-L284 (1995).
② “am-2CdO·GeO_2”, Appl. Phys. Lett., 67, 2663-2665 (1995).
③ “am-2CdO·PbO_x”, Appl. Phys. Lett., 68, 661-663 (1996).

◆「細野の作業仮説」の提案;
Presentation at 16th-ICAS at Kobe, (1995).
J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 165-169 (1996).

パンフレットの表紙と図は細野教授のご厚意による



$(n-1)d^{10}ns^0$ ($n \geqq 4$)

◆2CdO·GeO_2を用いた「細野の作業仮説」の科学的実証;
Phys. Rev. B, 66, 035203 (2002).

◆$InGaZnO_4$の作製 @Schmitz-DuMont;
Z. anorg. allg. Chem., 341, <5-6>, 252-268 (1965).

◆新規透明導電性結晶$InGaZnO_4$の研究@HOYA;
① Jpn. J. Appl. Phys., 34, L1550-L1552 (1995).
② Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 573-576 (1996).
③ Phys. Rev. B, 61, <3>, 1811-1816 (2000).

結晶［Crystal］～ Homologous System: $InGaO_3(ZnO)_m$-TFT ～

◆ホモロガス系酸化物の発見@Kasper;
Z. Anorg. Allg. Chem., 349, <3-4>, 113-123 (1967).

◆$In_2O_3(ZnO)_m$を用いたTEM観察@Cannard;
J. Solid State Chem., 73, <2>, 418-426 (1988).

◆君塚昇らによるホモロガス系：$InGaO_3(ZnO)_m$に関する結晶構造化学的な基礎研究;
① J. Solid State Chem., 60, <3>, 382-384 (1985).
② J. Solid State Chem., 74, <1>, 98-109 (1988).
③ J. Solid State Chem., 93, <2>, 298-315 (1991).
④ J. Solid State Chem., 116, <1>, 170-178 (1995).
⑤ J. Solid State Chem., 139, <2>, 347-355 (1998).

◆2001年までの酸化物TFTの歴史;
・SnO_2-TFT (Philips): Solid State Electronics, 7, <9>, 701-702 (1964).
・ZnO-TFT (Northwestern U.): Proc. IEEE, 56, <11>, 2094-295 (1968).
・$YBa_2Cu_3O_{7-d}$-TFT (IBM Zurich): Z. Physik B, 83, 307–311 (1991).
・$(LaSr)_2CuO_4$-TFT (Mitsubishi Chemi.): Appl. Phys. Lett. 66, 1770-1772 (1995).
・SnO_2:Sb-TFT (Philips): Appl. Phys. Lett. 68, 3650-3652 (1996).
・Solution-Processed ZnO-TFT (Ohya’s Gp.): Jpn. J. Appl. Phys., 40, 297-298 (2001).

◆河本邦仁らによる熱電変換材料としてのホモロガス系：$In_2O_3(ZnO)_m$に関する研究;
① J. Am. Ceram. Soc., 79, <8>, 2193-2196 (1996).
② J. Jpn. Soc. Powder. Powder Metall., 44, <1>, 44-49 (1997).

◆森賀俊広とPoeppelmeierによるホモロガス系 In-Zn-O, In-Ga-Zn-O の電気的・光学的評価;
① “Homologous $In_2O_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 81, <5>, 1310-1316 (1998).
② “Homologous $InGaO_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710 (1999).

細野と川副の
材料創製時代

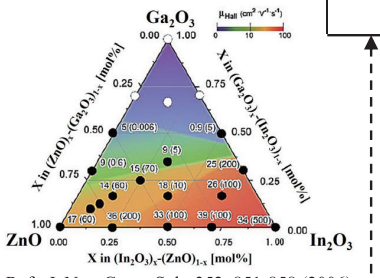
* c-$InGaO_3(ZnO)_5$ in Science (2003)
a-$InGaZnO_4$-TFT in Nature (2004)

1980年代	1990年代	2000年代	2010年代

◆$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-TFT (IBM Zurich:1991)
◆Sol.-Proc. ZnO-TFT (Ohya's Gp.:2001)
◆$(LaSr)_2CuO_4$-TFT (Mitsubishi Chem.:1995)
◆SnO_2:Sb-TFT (Philips:1996)

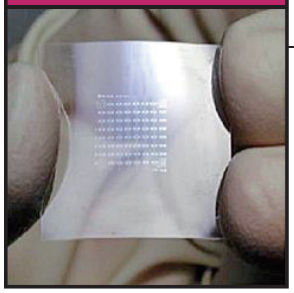
◆ホモロガス結晶$InGaO_3(ZnO)_m$からアモルファス$InGaZnO_4$へ；
① MRS Symp. Proc., 623, 291-296 (2000).
② Phil. Mag. B, 81, <5>, 501-515 (2001).

◆全アモルファス酸化物pn接合ダイオードの創製；
Adv. Mater., 15, <17>, 1409-1413 (2003).



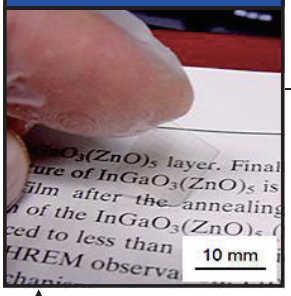
Ref: J. Non-Cryst. Sol., 352, 851-858 (2006).

Nature,
432, 488-492 (2004).
"a-$InGaZnO_4$ TFT"


写真は細野教授のご厚意による

◆2003年におけるZnO-TFTに関する４グループからの発表；
①Tomoji Kawai's Gp.:
J. Appl. Phys., 93, 1624 (2003).
②John F. Wager's Gp.:
Appl. Phys. Lett., 82, <5>, 733-735 (2003).
③Masashi Kawasaki's Gp.:
Jpn. J. Appl. Phys., 42, <4A>, L347-L349 (2003).
Adv. Mater., 16, <21>, 1887-1890 (2004).
④Elvira Fortunato's Gp.:
20th-ICAMS at Campos do Jordao (2003).
J. Non-Cryst. Sol., 338-340, 806-809 (2004).

Science,
300, 1269–1272 (2003).
"c-$InGaO_3(ZnO)_5$ TFT"



写真は細野教授のご厚意による

◆最適キャリア濃度とゲート絶縁膜の選択等；
① "Growth Technique",
Thin Solid Films, 411, <1>, 147-151 (2002).
② "Fabrication of MISFET",
MRS Symp. Proc., 747, V2.6.1-V2.6.6 (2003).
③ "Electron Transport",
Thin Solid Films, 445, <2>, 322-326 (2003).
④ "Carrier Transport",
Appl. Phys. Lett., 85, 1993-1995 (2004).

◆反応性固相エピタキシャル成長法；
Adv. Fun. Mater., 13 <2> 139-144 (2003).
and ・J. Appl. Phys., 95, 5532–5539 (2004).
・Materials Today, 7, <6>, 42-51 (2004).
・J. Ceram. Soc. Japan, 114, <2>, 147-154 (2006).

Nature(2004)発表以降、2022年までの主要な発展・波及

※なお以下に示す具体的な事例は、「IGZO-TFT」技術の発展・波及のごく一部にしか過ぎない。

◆大面積フラットパネルディスプレイ ＆ 高精細フレキシブルOLEDへの応用展開；
・NPG Asia Mater., 2, <1>, 15-20 (2010).
・Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 044305 (2010).
・J Electroceram., 32, 117-140 (2014).
・Nature Electronics, 1, 428 (2018).
・SID Symp. Dig. Tech. Papers, 45, <1>, 83-86 (2014).
・Information Display, 16-21 (2016).
・ITE Trans. on Media Technol. Appl., 8, <4> 224-229 (2020).
・Information Display, 38, <5>, 60-68 (2022).

◆高機能積層型酸化物チャネル層の創製；
・"Ga-rich/Ga-poor IGZO-System" by FUJIFILM IDW2011, AMD 8-4L, 1689-1690 (2011).
・"InSnZn/InGaO-System" by Hosono's Gp. Nature Electronics, 4, 800-807 (2021).

◆p-チャネル酸化物TFT (SnO-TFT)；
・Appl. Phys. Lett., 93, 032113 (2008).
・Electrochem. Solid-State Lett., 14, <1>, H13-H16 (2011).
・Adv. Mater., 23, <30>, 3431-3434 (2011).
・Adv. Mater., 28, <20>, 3831–3892 (2016).
・Nanotechnol. Rev., 8, 422-443 (2019).
・Materials, 15, 4781 (2022).

◆新規In_2O_3:H-TFT；
・Nat. Commun., 13, <1>, 1078 (2022).

◆IGZO 強誘電体ゲートFET (Memory)；
・Symp. VLSI Technol. Dig. Tec. Papers, T42-T43 (2019).
・Jpn. J. Appl. Phys., 61, SC1013 (2022).

◆X線フラットパネル検出器への応用；
・Med. Phys., 41, <9>, 091902 (2014).
・IEDM, 6.4.1-6.4.4(2015).
・J. Instrumentation, 12, C02045 (2017).
・Biomedical Phys. Eng. Express, 3, <4>, 045009 (2017).
・Science Advances, 4: eaat1825 (2018).
・J. Semicond., 40, 022402 (2019).
・Phys. Med. Biol., 64, <2>, 025012 (2019).
・Proc. IDW, 27, 921-924 (2020).
・npj Flexible Electronics, 4, 22 (2020).
・J. Soc. Inf. Display, 29, <5>, 390–404 (2021).
・SID Int. Symp. Digest Tech. Papers, 52, <1>, 792-794 (2021).
・Rev. Sci. Instrum., 93, 013304 (2022).
・Med. Phys., 49, <5>, 3053-3066 (2022).
・Proc. of SPIE, 11312, 113123W (2022).

◆CAAC-材料技術@SEL Gp.；
・18th AM-FPD (2011).
・SPIE–Newsroom (2012).
・ECS Trans., 54, 85-96 (2013).
・Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04ED18 (2014).
・ECS Trans., 64, 155-164 (2014).
・Jpn. J. Appl. Phys. 53, 091102 (2014).
・Jpn. J. Appl. Phys., 55, 115504 (2016).
・Int. J. Ceramic Eng. Sci., 1, 6-20 (2019).

◆$InGaZnO_4$と$(InGaO_3)_m(ZnO)_n$ に関するバルク単結晶育成@宮川宜明ら；
・CrystEngComm, 21, 2985-2993 (2019).
・CrystEngComm, 24, 4481-4495 (2022).

◆メモリー応用@韓国・漢陽大学校；
・J. Alloys and Compounds, 888, 161440 (2021).
・Electronics, 11, 53 (2022).

Drawn by Masayuki Suzuki in January 2023.

薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統化調査　産業技術史資料　所在確認

番号	名称	製作年	製造社／製造者	所在地		選定理由
1	PET上に構成したフレキシブルな透明アモルファスIGZO薄膜トランジスタ	2004年	東京工業大学 細野・神谷研究室 & JST-ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」	東京工業大学 細野秀雄研究室	横浜市緑区長津田町 4259 S8棟 東京工業大学すずかけ台キャンパス 元素戦略MDX研究センター	アモルファスIGZO系酸化物半導体薄膜は、バンドギャップが広く可視域透明でしかもキャリア制御性が高く、半導体トランジスタとして高い動作性能を持っている。この酸化物半導体薄膜はアモルファスであるがゆえに低温成膜が可能なため、基板としてPETなどの有機材料を選べ、フレキシブルエレクトロニクスへの大きな扉を開ける「さきがけ」となった。さらには透明エレクトロニクスへの道も開けつつあり、正にこの薄膜トランジスタの資料はイノベーションの起点として産業上極めて重要である。適切に保管して後世に永く伝えるに相応しい材料科学上の傑出した遺産である。
2	高性能パルスレーザーデポジション（PLD）成膜装置	1995年頃	株式会社アルバック（ULVAC）	東京工業大学 細野・神谷・平松研究室	横浜市緑区長津田町 4259 R3-D棟 東京工業大学すずかけ台キャンパス科学技術創成研究院フロンティア材料研究所	このPLD成膜装置は、酸化物薄膜の結晶成長温度を超える高温域まで制御可能で、チャンバー内の酸素分圧も広範な範囲での制御が可能となっており、結果的に酸化物半導体に対してはアモルファス薄膜からエピタキシャル単結晶化薄膜まで創製できる特別な仕様の材料探索用の高機能薄膜材料創製用のツールとなっている。この装置を用いて、材料科学で傑出した成果となった2003年の*Science*誌、2004年の*Nature*誌の2報の論文が産まれた。 特にアモルファスIGZO-TFTは、低温成膜という利点から今日多くのディスプレイに実用化され、各種センサーや新規メモリーにも大きく展開しており、イノベーションを起こしている。生産時には大面積で成膜するため、各社の製造装置は今日殆どスパッタリング手法ではあるが、その原点を創出し多元系酸化物薄膜デバイスの道を切り拓いたのはこのPLD装置である。このPLD成膜装置は産業史上極めて貴重な装置であり、将来に亘って記念＆保存していくに相応しい学界及び産業界双方にとって大変貴重な資料である。

「薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統化調査」
報告書冊子との相違点（正誤表）

ページ	段落	行	第 32 集 冊子版 2023 年 3 月	全文 PDF 版 2023 年 8 月 （正）
114	右	下から 2 行目	Grundman	Grundmann
116	左	下から 8 行目	可視・赤外で良特性を備え、	可視・赤外で良特性を示すことに加え、
119	コラム内の参考文献	文献（17）の 1 ～ 2 行目	大矢豊、伊藤智和、金子昌弘、伴隆幸、高橋康隆：「酸化インジウム中への酸化スズの固溶限界」,	Yutaka Ohya, Tomokazu Ito, Masahiro Kaneko,Takayuki Ban and Yasutaka Takahashi：“Solid Solubility of SnO_2 in In_2O_3”,
119	コラム内の参考文献	文献（27）の最下段	14, 43（2022）.	14, <43>, 49313-49325（2022）.
121	左	上から 12 ～ 13 行目	英国のカナード（Cannard）ら	英国の P・J・カナード（P. J. Cannard）ら
121	左	下から 14 ～ 13 行目	など Fe 酸化物の複酸化物の	などの Fe 系複酸化物の
125	コラム	上から 7 行目	化合物が存在する。	化合物群が存在する。
125	コラム	上から 7 行目	このような化合物の	このような化合物群の
129	コラム内の参考文献	文献（4）の 3 行目	635（1932）.	635-636（1932）.
129	コラム内の参考文献	文献（5）の 3 行目	141（1933）.	141-168（1933）.
129	コラム内の参考文献	文献（6）の 2 行目	225（1937）.	225-245（1937）.
129	コラム内の参考文献	文献（10）の 1 行目	政田辰三	政田辰三郎
129	コラム内の参考文献	文献（14）の 1 行目	Uber	Über
131	左	上から 11 行目	見出した	見出された
131	右	上から 12 行目	As-made	as-made
132	参考文献左	文献（1）の 1 行目	Üeber	Uber
132	参考文献左	文献（1）の 2 ～ 3 行目	854	854-885
132	参考文献左	文献（4）の 1 行目	Grundman	Grundmann
135	参考文献左	文献（125）の 2 行目	MIIMIIIInO$_4$	$M^{II}M^{III}InO_4$
135	参考文献右	文献（152）の 2 行目	LuFeO3（ZnO）m	$LuFeO_3(ZnO)_m$
135	参考文献右	文献（153）の 2 行目	InGaZnO4	$InGaZnO_4$
136	参考文献右	文献（168）の 3 行目	工学部研究報告、（発行 2005-03-25）	工学部研究報告、No.50, 7-12（発行 2005-03-25）
137	参考文献左	文献（182）の 1 行目	D. Lahra,	D. Lahr,
137	参考文献左	文献（185）の 4 行目	Ga_2O_3（ZnO）m	$Ga_2O_3(ZnO)_m$
137	参考文献右	文献（200）の 1 ～ 2 行目	河本邦仁：「酸化物熱電変換材料の研究開発動向」、33,<3>, 161-165（1998）.	河本邦仁：「酸化物熱電変換材料の研究開発動向」、セラミックス、33,<3>, 161-165（1998）.
141	表 3.1	1 列◆ $ZnRh2O_4$ の 2 番目の文献	MRS Symp. Proc., 747, F2.2.1-F2.2.6（2002）.	MRS Symp. Proc., 747, V2.2.1-V2.2.6（2002）.
146	右	上から 6 行目	迫る	迫った
147	コラム	下から 12 行目	以下に	
147	コラム	下から 7 行目	盛り上がりを見せていおり、	盛り上がりを見せており、
148	コラム内の参考文献	文献（8）の 6 行目	Lett., 100, 103504（2012）.	Lett., 100, 013504（2012）.
148	コラム内の参考文献	文献（16）の 4 行目	2208-	2208
150	左	下から 10 行目	物質材料研究機構	物質・材料研究機構
162	参考文献右	文献（41）の 5 行目	747, F2.2.1-F2.2.6（2002）.	747, V2.2.1-V2.2.6（2002）.
162	参考文献右	文献（46）の 4 行目	MRS Proceedings,	MRS Symp. Proc.,

「薄膜トランジスタ用透明酸化物半導体材料の系統化調査」
報告書冊子との相違点（正誤表）

ページ	段落	行	第 32 集 冊子版 2023 年 3 月	全文 PDF 版 2023 年 8 月 （正）
166	参考文献右	文献（168）の 5 行目	Appl. Phys. Lett., 67, 2615-（1995）.	Appl. Phys. Lett., 67, 2615-2617（1995）.
168	参考文献左	文献（219）の 11 行目	12CaO・7Al2O3	12CaO・$7Al_2O_3$
168	参考文献右	文献（230）の 3 行目	66-74（2020）.	846-854（2020）.
170	右	上から 1 行目	ハイルの特許の特許明細書	ハイルの出願した特許明細書
170	右	上から 5 行目	最初の事例	最初の特許事例
172	右	図 4.8 の図説明文の 2 行目	タラ（右）[18]	タラ（右）（出典はWikimedia Commons[18]）
177	図 4. 13	右列上から 8 行目	$GdBa_2Cu_3O_{7-d}$-TFT	$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-TFT
178	参考文献左	文献（18）の 6 行目	アタラ（左）	アタラ（右）
178	参考文献右	文献（30）の 2 行目	2094-295（1968）.	2094-2095（1968）.
178	参考文献右	文献（36）の 3 行目	1193（1975）.	1193-1196（1975）.
178	参考文献右	文献（37）の 3 行目	105（1976）.	105-107（1976）.
189	参考文献右	文献（17）の 3 行目	ZnO-In2O3	ZnO-In_2O_3
190	参考文献左	文献（25）の 1 ～ 3 行目	H. Ohta, K. Kawamura, N. Sarukura, M.Orita, M. Hirano and H. Hosono：Fabrication of UV-light emitting diode using transparent conductive oxides	H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono：“Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO”
190	参考文献左	文献（35）の 4 行目	Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,	MRS Symp. Proc.,
191	参考文献右	文献（76）の 3 行目	23-（2014）.	23-26（2014）.
192	参考文献左	文献（81）	［JST 記事］細野秀雄：透明な酸化物の半導体 IGZO-TFT が引き起こすディスプレイ革命（2017 年度更新版）． https://www.jst.go.jp/seika/bt49-50.html（2022.10.04 閲覧）	松尾義之（細野秀雄・東京工業大学教授へのインタビュー）：「材料科学の“新大陸”を発見 研究にオール・オア・ナッシングはあり得ない」、産学官連携ジャーナル、5, <6>, 6-11（2009）.
192	参考文献右	文献（85）の折り返し右・最上段 1 行目	66-74（2020）.	846-854（2020）.
214	左	上から 3 行目	CAAC®は SEL 社の登録商標である。	CAAC®は SEL 社の登録商標第 5473530 号である。
214	左	下から 6 行目	［CAAC：C-Axis Aligned Crystal］	［CAAC®：C-Axis Aligned Crystal］
217	右	下から 24 行目	実施し、トランジスタ特性と電子状態を表すバンド構造に関して、	実施し、2004 年当時よりも高品質なトランジスタ特性と詳細な電子状態を表すバンド構造に関して、
224	参考文献右	文献（90）の 4 行目	In2-xGaxZnO4-d	$In_{2-x}Ga_xZnO_{4-\delta}$
224	参考文献右	文献（90）の 6 行目	InGaZnO4	$InGaZnO_4$
226	参考文献右	文献（141）の 1 行目	ChenWei	Chen Wei
227	参考文献左	文献（158）の 6 行目	40300 － 40309	40300-40309
228	参考文献右	文献（202）の 5 行目～	November 2018）. DOI:10.1109/CAD-TFT.2018.8608109 203）Tobias Cramer, Ilaria Fratelli, Pedro Barquinha, Ana Santa, Cristina Fernandes, Franck D’ Annunzio, Christophe Loussert, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato and Beatrice Fraboni：“Passive radiofrequency x-ray dosimeter tag based on flexible radiation-sensitive oxide field-effect transistor”, Science Advances, 4: eaat1825（2018）.	Nov.2018）. 203）Tobias Cramer, Ilaria Fratelli, Pedro Barquinha, Ana Santa, Cristina Fernandes, Franck D’ Annunzio, Christophe Loussert, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato and Beatrice Fraboni：“Passive radiofrequency x-ray dosimeter tag based on flexible radiation-sensitive oxide field-effect transistor”, Science Advances, 4: eaat1825（2018）.
230	左	下から 8 行目	そこはどうか	そこもどうか
232	系統図の左ページ	最下段	↓ ◆森賀俊広とPoeppelmeierによるホモロガス系 In-Zn-O, In-Ga-Zn-O の電気的・光学的評価； ① “Homologous $In_2O_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 81, <5>, 1310-1316 (1998). ② “Homologous $InGaO_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710 (1999).	↓ ◆森賀俊広とPoeppelmeierによるホモロガス系 In-Zn-O, In-Ga-Zn-O の電気的・光学的評価； ① “Homologous $In_2O_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 81, <5>, 1310-1316 (1998). ② “Homologous $InGaO_3(ZnO)_m$”, J. Amer. Ceram. Soc., 82, <10>, 2705-2710 (1999).