

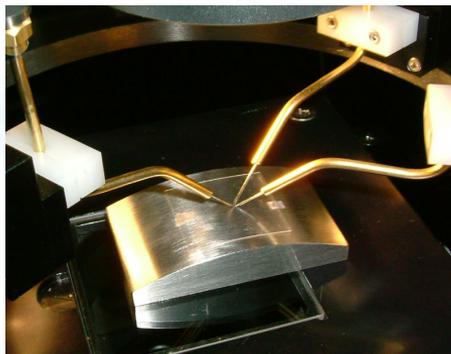
新しい機能材料を作るには 何を学ぶべきか



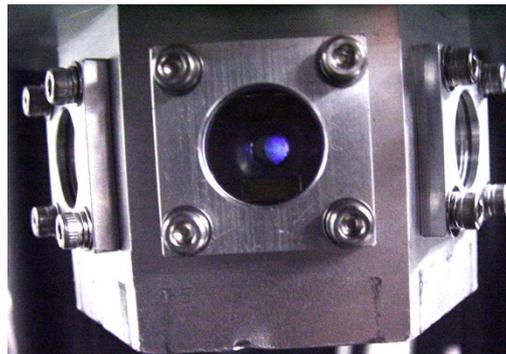
神谷利夫

東京工業大学 フロンティア材料研究所
物質理工学院 材料系

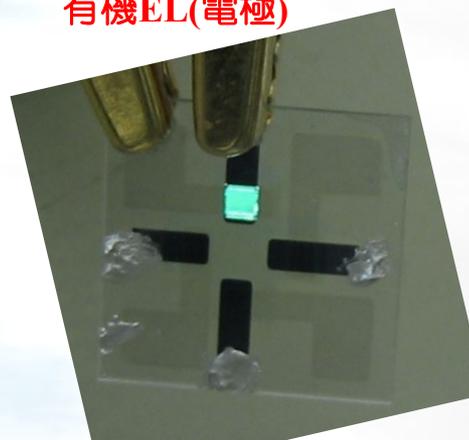
アモルファス酸化物
フレキシブル透明TFT



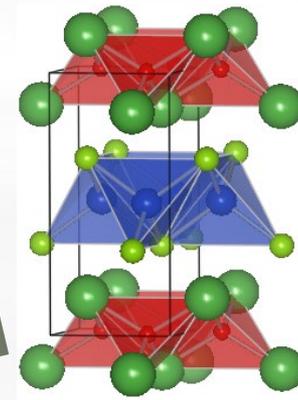
LaCuOSe
P型半導体の室温励起子



C12A7:e⁻
有機EL(電極)



LaFeAsO
新高温超伝導体



参考図書：透明金属が拓く脅威の世界

透明金属が拓く 驚異の世界

不可能に挑む
ナノテクノロジーの錬金術

細野秀雄・神谷利夫

science:  サイエンス・アイ新書

SoftBank Creative

文科省「元素戦略」の切り札!

シリコン・光ファイバーを超える

「透明酸化物半導体」の
すべてを凝縮 日本のナノテクは
ここまできた

科学とITの

仕組み 理論 テクノロジー が

図解でよくわかる

サイエンス・アイ新書

創刊!

第1章 プロローグ：材料研究が持つ可能性

第2章 透明金属の用途

第3章 透明ってどういうこと？
金属と絶縁体の違いは何？

第4章 電気を流すもの、流さないもの

第5章 色と電気伝導度の関係

第6章 新しい透明金属と応用

第7章 ガラスが高性能の
透明トランジスタに変身

第8章 セメントを透明な半導体、
さらに金属に変身させる

第9章 エピローグ：材料科学への誘い

レポート課題

A4 1~2枚にまとめて提出

期限: 2月15日

身近な電子機器を1つ選べ

1. どのような電子デバイス、部品が、どのような目的で使われているか、述べよ
2. 1. のデバイスを1つ選び、デバイスの構造、動作原理を述べよ。また、どのような特性を持った材料が、どのような目的で使われているか

内容

新しい機能材料を創る

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

酸化物材料はどこに？

化学I、数研出版、平成14年3月検定

化学の役割

身のまわりの生活の中にある化学と関連したものをさがしてみよう。



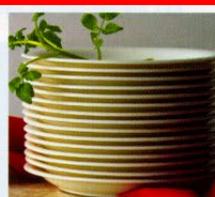
水道 (水)



台所用品



コップ類 (ガラス)



カップ、皿 (陶磁器)



容器 (プラスチック)



鍋、包丁、食器 (金属)



ガス器具 (ガス)



化学の役割

私たちの生活を支える製品には、化学の成果が生かされている。



電線、鉄塔 (金属)



電車・レール (金属)

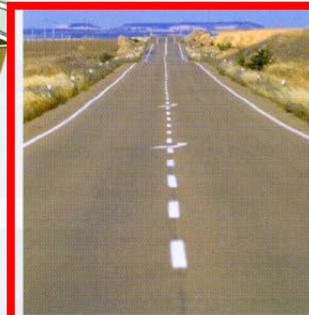


建物 (コンクリート)



光ケーブル (石英ガラス)

化学品製造工場



道路 (アスファルト)



自動車用排ガス浄化装置の触媒



レンズ付きフィルム (フィルム、電池)



周期表：私たちが使っている元素

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12	遷移金属元素										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

*	ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
---	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

- 使える元素は83個程度
- 縦に並んだ元素は性質が似ている
- 近くの元素は大きさが近い

原料は同じ (シリコンの例)



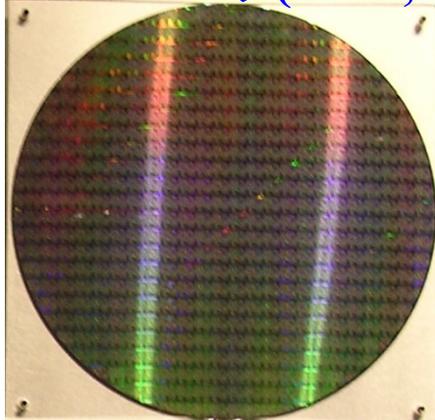
株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>



株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>

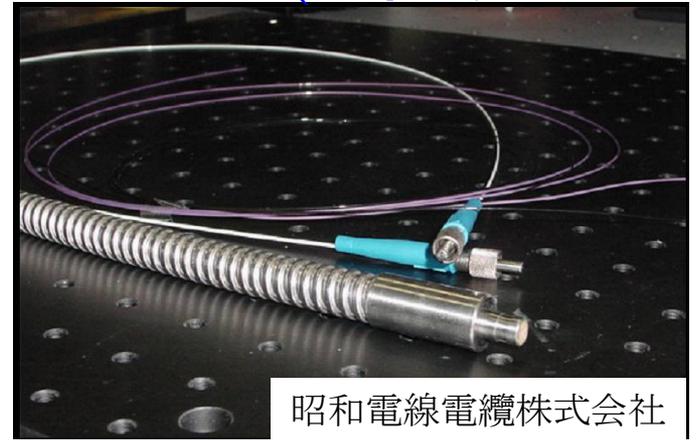
窓ガラス、食器、装飾品

コンピュータ(CPU,メモリ)



インテル博物館

光ファイバー (深紫外光ファイバー)



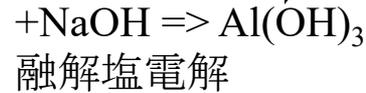
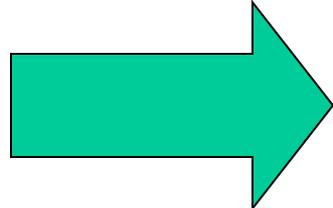
昭和電線電纜株式会社

主構成元素は同じだが・・・

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社



ボーキサイト鉱石
(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

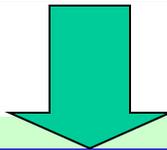


化学I、数件出版、平成14年3月検定



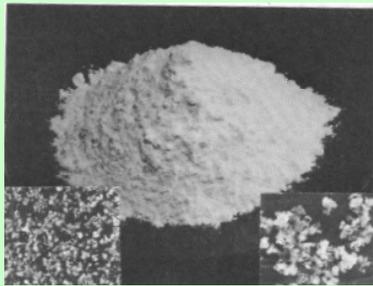
アルミニウム
(Al)

アルミニウム
アルミニウム化合物



$+\text{O}_2$
高温加熱

酸化アルミニウム (Al_2O_3)



粉末



焼結体

The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,
The Am. Ceram. Soc., 2000



単結晶酸化アルミニウム



人工宝石

中央：ルビー

周囲：ルビー5個

エメラルド2個

擬似ダイヤモンド3個

“SAPPAL”透光性アルミナ

東芝セラミックス

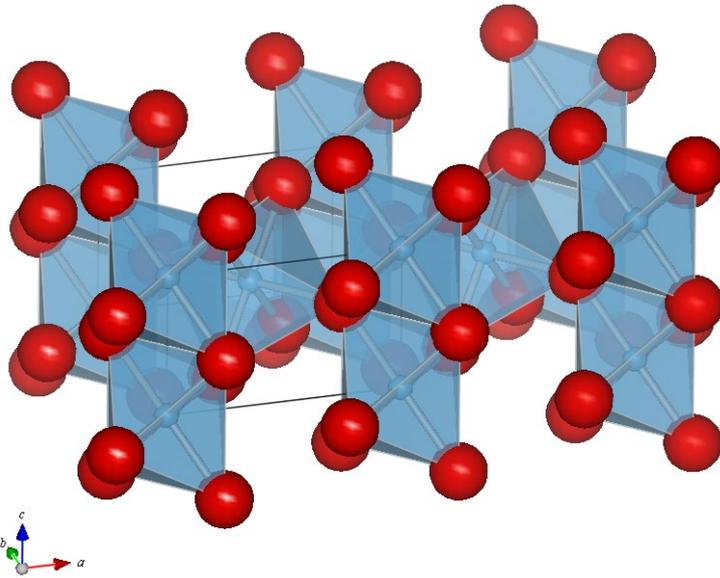
<http://www.tocera.co.jp/ja/products/semicon/sapphal.html>

ニューセラミックス、
坂野久夫著、パワー社

二酸化チタン TiO_2 の結晶構造

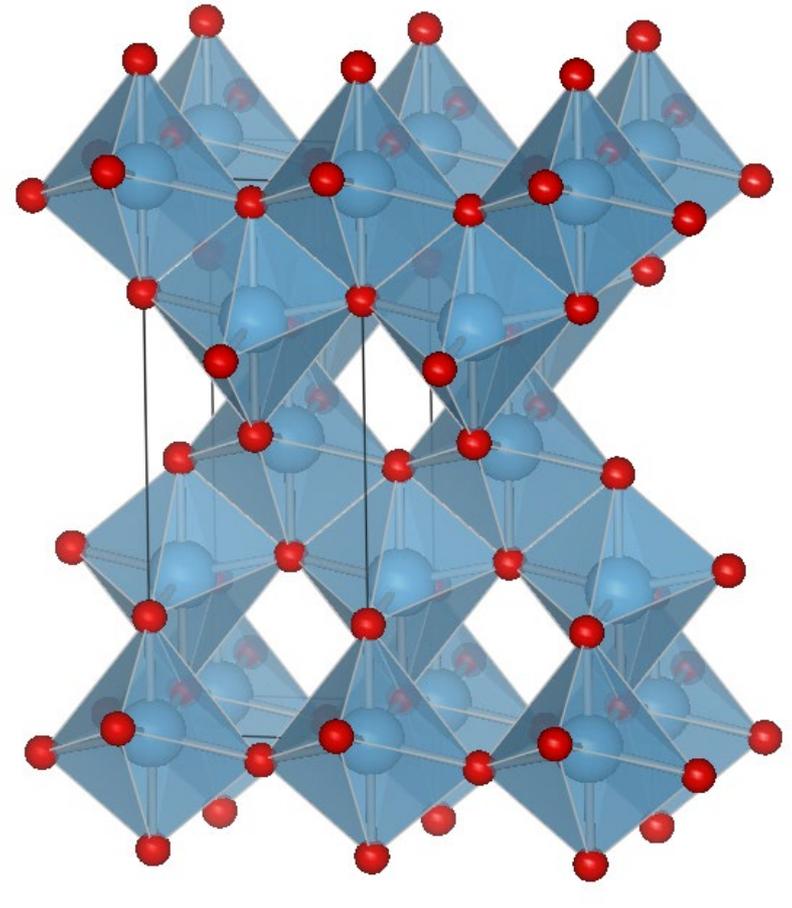
ルチル

誘電体(セラミックスコンデンサー)



アナターゼ

光触媒



材料の不思議と可能性

1. 主構成元素が同じなのに、物性が全く違う
SiとSiO₂
AlとAl₂O₃ => 化学組成
2. 構成元素が同じでも、構造によって物性が全く変わる
結晶シリコンとアモルファスシリコン
TiO₂: ルチルとアナターゼ => 結晶構造
3. 組成・結晶構造が同じでも、物性(透明性)が違う
アルミナセラミックス、透光性アルミナ
単結晶アルミナ => 微構造
4. 同じ単結晶でも色・機能が違う
サファイアとルビー => 不純物・添加物
5. 同じ元素でも色が違う => イオン価数、構造

内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. **身のまわりの新材料**
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

実用化された有機ELディスプレイ

サムソン電子

- Galaxy S SC-02B (2010)
- Galaxy S2 SC-02C (2011)
4.3型800×480 (WVGA)
- Galaxy S3 SC-03E (2011)
4.8型1280×720
- Galaxy S4 SC-04E (2013)
5.0型1920×1080



ソニー

Play Station Vita
5型960×544



NTTドコモ

MEDIAS PP N-01D
4型800×480 (WVGA)

<http://juggly.cn/archives/43216.html>



東芝

REGZA Tablet AT570 (2012)
7.7型1280×800



サムスン 折り畳みスマホ Galaxy Fold

<https://www.galaxymobile.jp/galaxy-fold/>

有機ELディスプレイ (厚さ < 100 nm)

ガラス上に作ってからはがして**プラスチック**上に転写



酸化物の特徴は？

セラミックス: セメント、ガラス、茶碗

1. 脆い
2. 電気を流さない
3. 構造材料としてしか使えない

酸化物の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

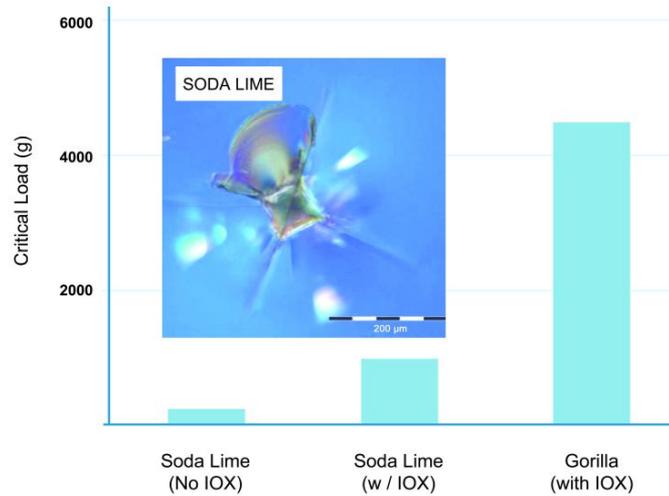
使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる

ゴリラガラス

Corning® Gorilla® Glass 化学強化ガラス
プラスチックの20倍の剛性、30倍の硬度

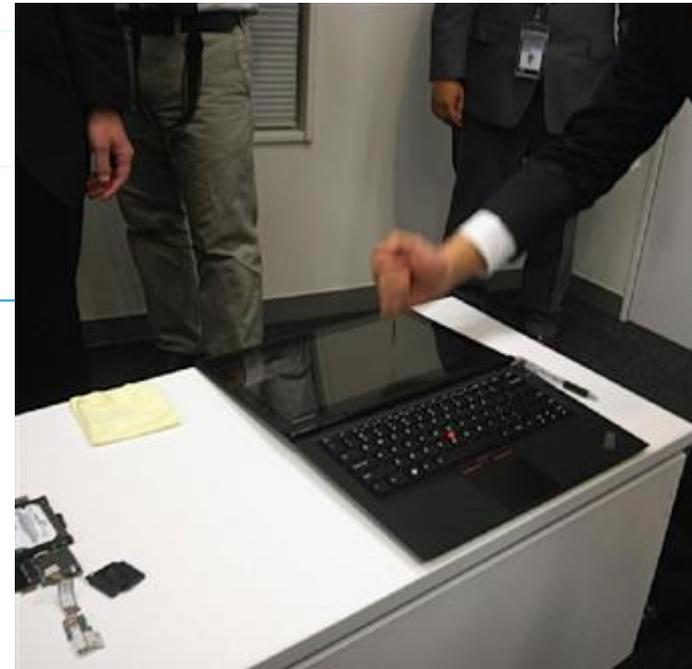


Greater damage resistance.



ドライバーで突ついても
傷ひとつつかない

「ThinkPad X11」



動画: iPhone 4を落とすと壊れる
<http://japanese.engadget.com/2010/06/25/drop-iphone-4/>

周期表：下へ行くほど原子は大きくなる

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

*
ランタノイド

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

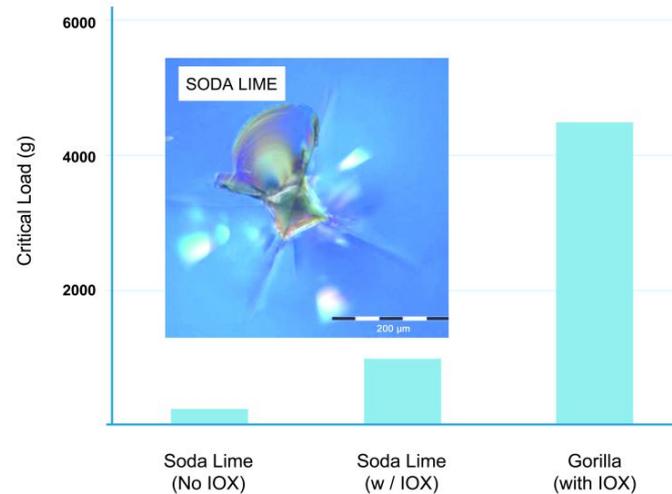
ゴリラガラス

Corning® Gorilla® Glass 化学強化ガラス

プラスチックの20倍の剛性、30倍の硬度

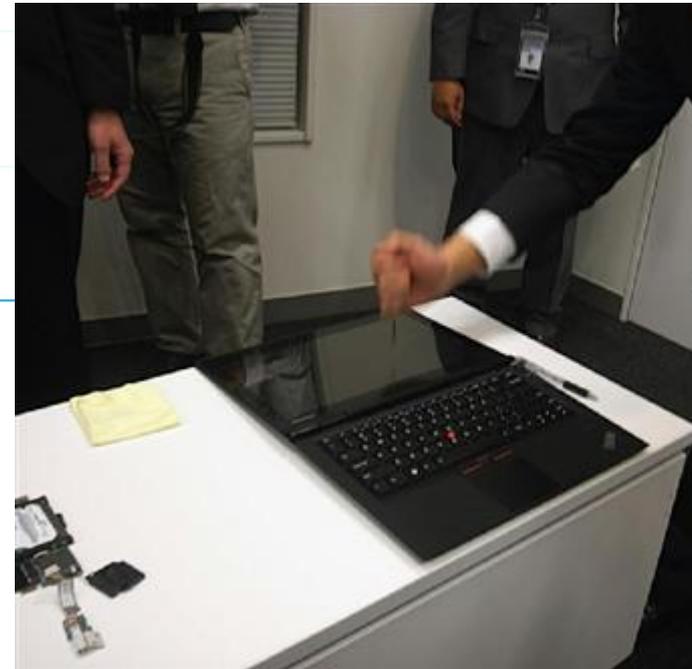
ガラス中の Na^+ イオンを大きな K^+ イオンで交換することで
表面に圧縮応力をかけて強化

Greater damage resistance.



ドライバーで突ついても
傷ひとつつかない

「ThinkPad X11」



動画: iPhone 4を落とすと壊れる
<http://japanese.engadget.com/2010/06/25/drop-iphone-4/>

酸化物の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

ガラスファイバー セラミックファイバー セラフレックス (ZrO₂)



http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

長崎ポップペン



<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

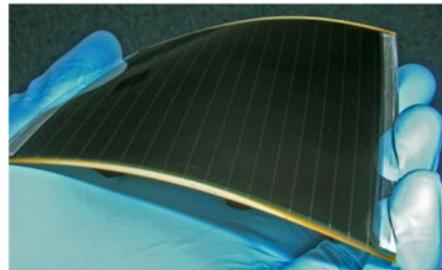
ガラスファイバー



50 μm厚
p-Si太陽電池
(Sharp 2005)



ガラス被覆セラミック
CIGS太陽電池
(AIST PVSEC2010)



曲がる液晶
東芝 (2002/5/21)
R = 20 cm, 8.4" 800x600



<http://pc.watch.impress.co.jp/docs/2002/0521/toshiba.htm>

曲がるガラス

日本電気硝子

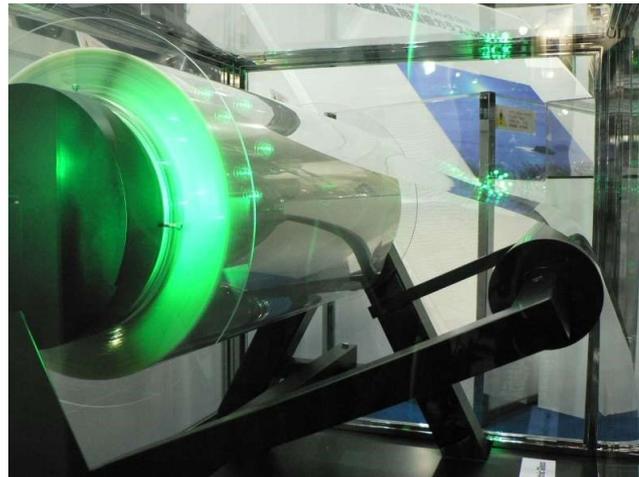


2009/10/29

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20091029/177081/>

Green Device 2009 (10/28-30, パシフィコ横浜)

厚さ100 μm , 長さ400 m, 無アルカリガラス



曲がっている液晶ディスプレイ

東芝 (2002/5/21)

<http://pc.watch.impress.co.jp/docs/2002/0521/to-shiba.htm>

**R = 20 cm, 8.4" 800x600
(SVGA)**



エプソン (2003/10/29)

<http://techon.nikkeibp.co.jp/members/01db/200310/1012838/>

**50 μm厚ガラス
R=50mm, 3.8" 212ppi**



AUO (2008/5/21, 6/6)

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20080521/152049/>

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20080606/152960/?ref=RL3>

R=100mm



三菱電機

タッチパネル付湾曲

LCD

東京モーターショー2011

週刊アスキー 2011/12/20号



酸化物の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

透明導電性酸化物 (TCO) が使われている機器

平面テレビ (LCD, PDP, 有機EL)

タッチパネル



薄膜太陽電池

産総研, メガソーラータウン



三菱重工
 $a\text{-Si:H}$

東急電鉄 すずかけ台駅

ボーイング787 Dreamliner

Newton2011年12月号



LEDライト
ヘッドアップディスプレイ
タッチパネル
エレクトロクロミックガラス

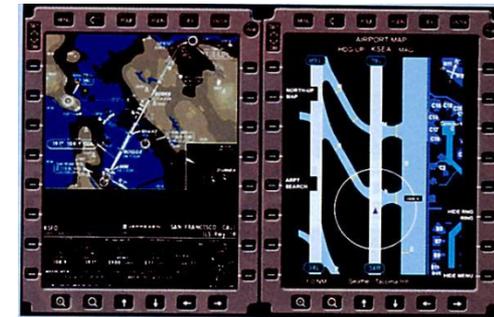


B787のcockpit。両側の席ともにヘッドアップ・ディスプレイ(写真中の矢印)がつけられた。B787がはじめてだ。中央の五つのディスプレイはそれぞれ切りかえることができ、一部が故障して使えなくなってもほかで代用が可能だ。操縦桿(コントロールホイール、座席正面)を前後に押し引きすることで機首の上下(水平尾翼のエレベーターを動かす)を、左右にまわすことで機体の傾き(旋回するときの動き、主翼のエルロンなどを動かす)を制御する。足下のペダルでは、機首の左右(垂直尾翼のラダーを動かす)を制御する。写真は2011年9月28日に羽田空港に到着した初号機を撮影。

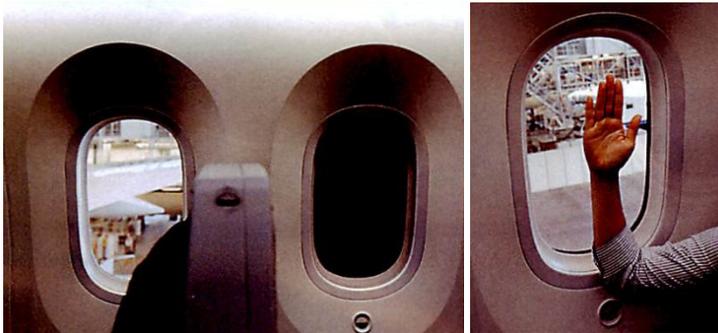


五つあるモニターの一つ。cockpit(左ページ写真)の中央右側のディスプレイを拡大した写真。画面の下3分の1に表示されているのは、飛行機がこれから飛行する高度の情報。このような垂直(鉛直)方向の情報を表示するのは、B787がはじめてだという。

ヘッドアップ・ディスプレイ。視線を下げなくても情報がえられる透明の表示器。高度など、必要な情報を選んで表示できる。パイロットが座った位置からだけ表示が見え、左ページの写真では画面を見ることができない。上の写真は座席から撮影した写真。



パイロットの脇(外側)にある端末。タッチパネルで操作できる。飛行経路がわかる地図や、空港の情報などを見ることができる。従来、厚い冊子となっていた情報を端末で自由に見ることが可能となった。地上と交信することで、最新の情報に簡単に更新できる。



電子式のシェード(日よけ)

B787の客室の窓を機内から撮影した写真。左側の写真が、電子式シェードのいちばん明るい場合と暗い場合を比較したもの。窓の下のボタンで5段階の明るさに調整できる。ボタンを押すとゆっくりと窓に色がついていき、暗くなる。写真では見にくいですが、一番暗くした状態でも約5%の透過度があり、外の景色がうっすら見える。B787の窓は大きさが従来より約1.3倍ほどになった(右側の写真参照)。ANAによると、窓が大きくなったことで、窓際の席だけでなく、中央の席に座っても水平線が見えるのだという。

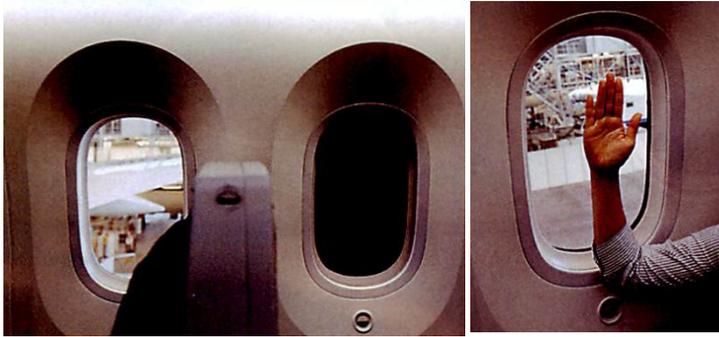
ボーイング787 Dreamliner

Newton2011年12月号

B787のコックピット。両側の席ともにヘッドアップディスプレイ（写真中の矢印）がついたのは、B787がはじめてだ。中央の五つのディスプレイはそれぞれ切りかえることができ、一部が故障して使えなくなってもほかで代用が可能だ。操縦桿（コントロールホイール、座席正面）を前後に押し引きすることで機首の上下（水平尾翼のエレベーターを動かす）を、左右にまわすことで機体の傾き（旋回するときの動き、主翼のエイルロンなどを動かす）を制御する。足下のペダルでは、機首の左右（垂直尾翼のラダーを動かす）を制御する。写真は2011年9月28日に羽田空港に到着した初号機を撮影。

電子式のシェード（日よけ）

B787の客室の窓を機内から撮影した写真。左側の写真が、電子式シェードのいちばん明るい場合と暗い場合を比較したもの。窓の下のボタンで5段階の明るさに調整できる。ボタンを押すとゆっくりと窓に色がついていき、暗くなる。写真では見にくいですが、一番暗くした状態でも約5%の透過度があり、外の景色がうっすら見える。B787の窓は大きさが従来より約1.3倍ほどになった（右側の写真参照）。ANAによると、窓が大きくなったことで、窓際の席だけでなく、中央の席に座っても水平線が見えるのだという。

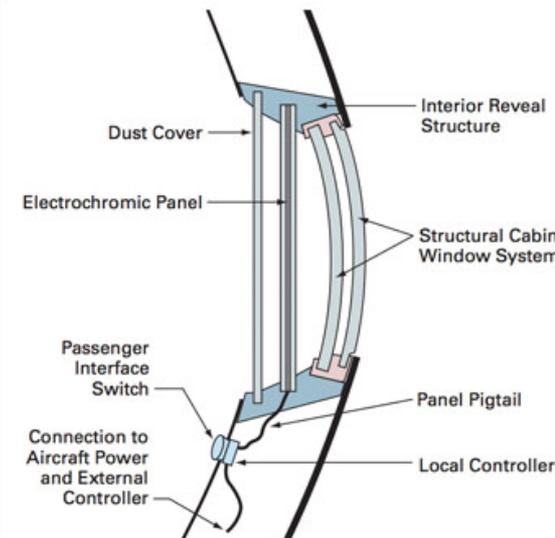


<http://optpelec.blog.fc2.com/blog-entry-540.html>

GENTEX Corp.

<http://www.gentex.com/aerospace/aircraft-windows>

TCO / gel のエレクトロクロミック材料 / TCO



将来のディスプレイは透明になる？

ヘッドアップディスプレイ



F/A-18C Hornet
Wikipedia, Japanese
<http://ja.wikipedia.org/>



Defi-Link VSD CONCEPT
Nippon Seiki Co. Ltd.
<http://www.nippon-seiki.co.jp/defi/>

未来の姿？

Time Machine, 2002, Dreamworks



Minority Report, 2002, 20Century Fox



透明窓ディスプレイ



実用化された酸化物機能材料

1. 強誘電体メモリー (FeRAM)

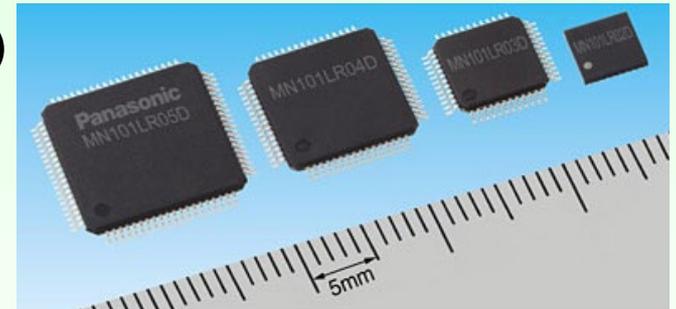
1999: 富士通のFeRAM混載LSI

2006: ソニーの FeliCaに採用



2. 抵抗変化メモリー (ReRAM)

2013: パナソニック 8bit コンピュータ (Ta_2O_5)
サンプル出荷



3. エレクトロクロミック

一部の自動車用防眩ルームミラー

4. 圧電セラミックス

加速度センサー、圧電ジャイロ

5. ディ스플레이用薄膜トランジスタ

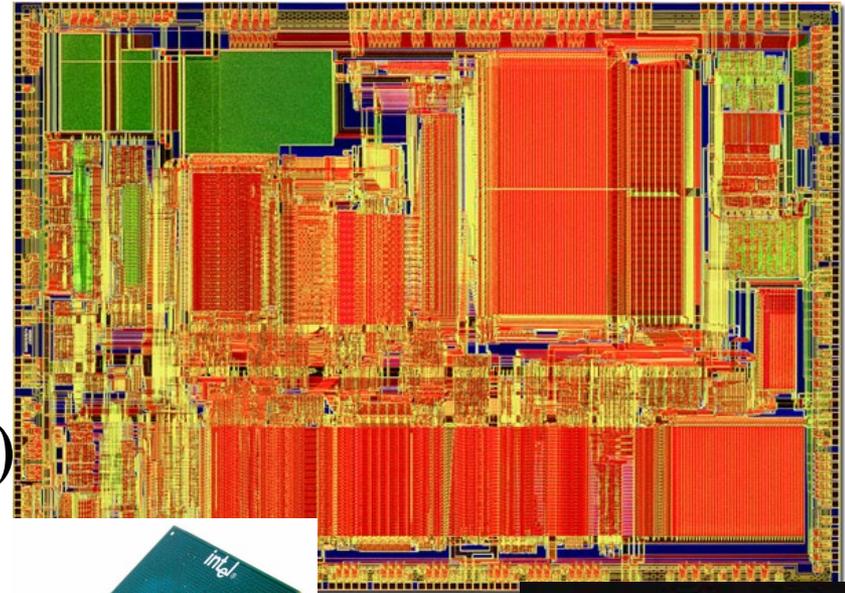
2012~: スマートフォン, 80" LCD, 88" OLED TV

内容

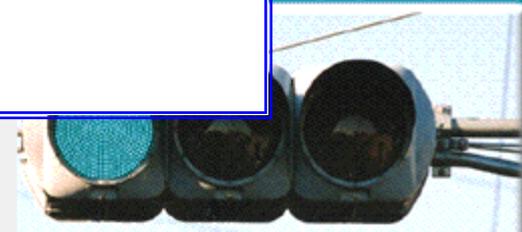
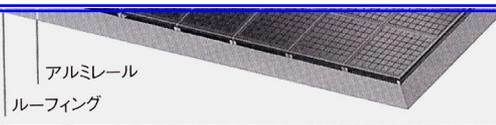
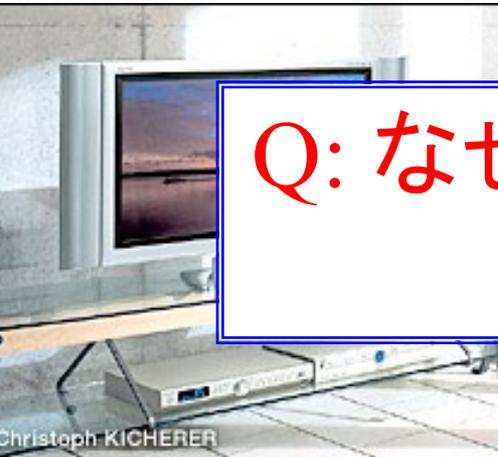
1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. **なぜ半導体がすごいのか**
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

多くの機能デバイスが半導体を使って作られている

ダイオード
トランジスタ (CPU, メモリーetc.)
発光素子
光センサー
熱電素子 (発電、温度センサー)
太陽電池
光触媒

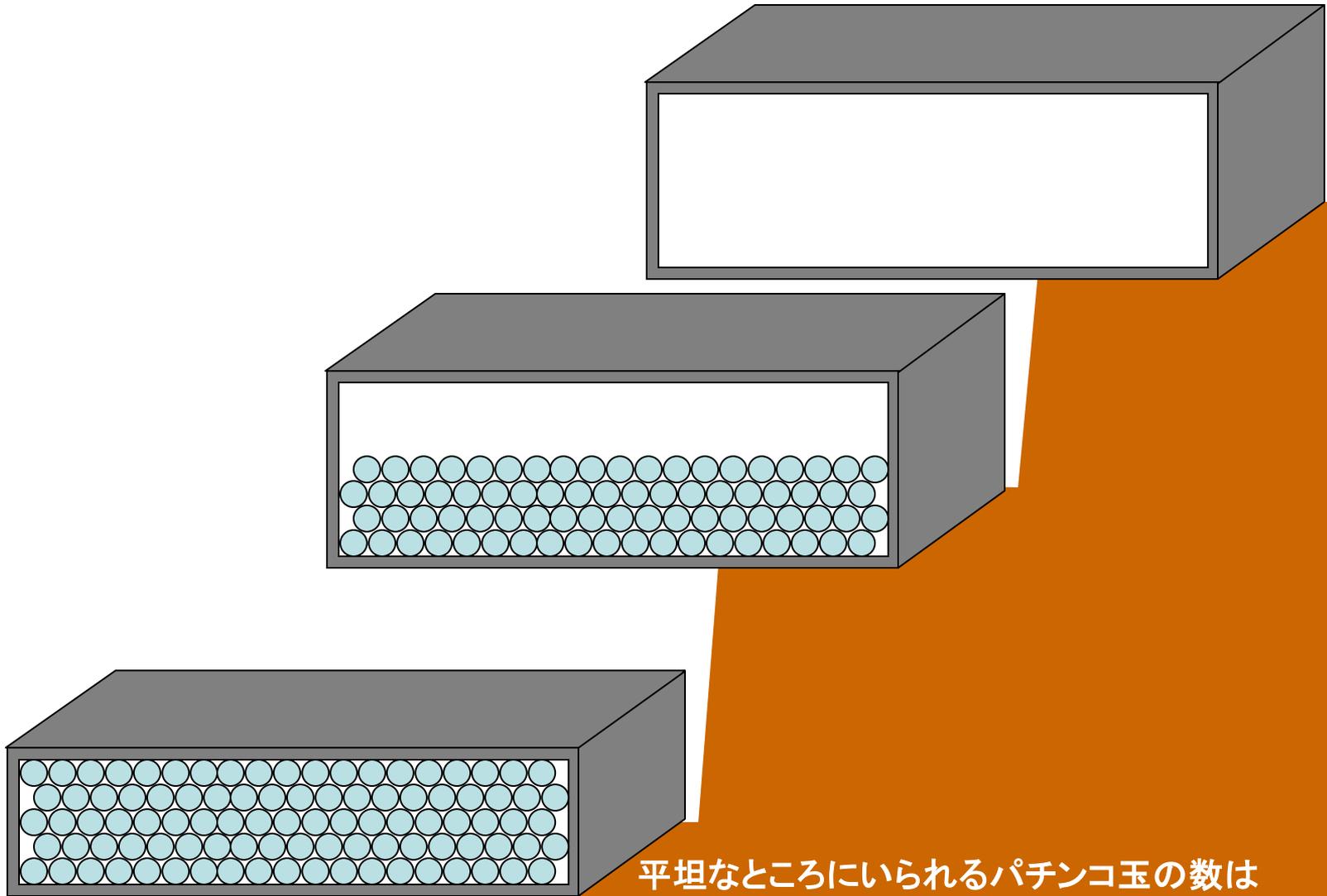


Q: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？



固体中の電子(横から見た図)

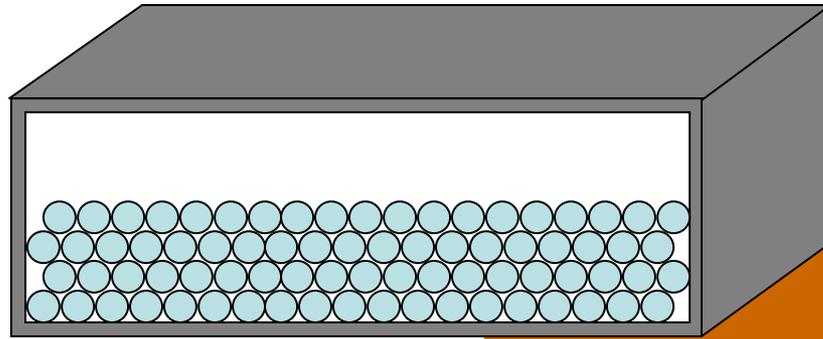
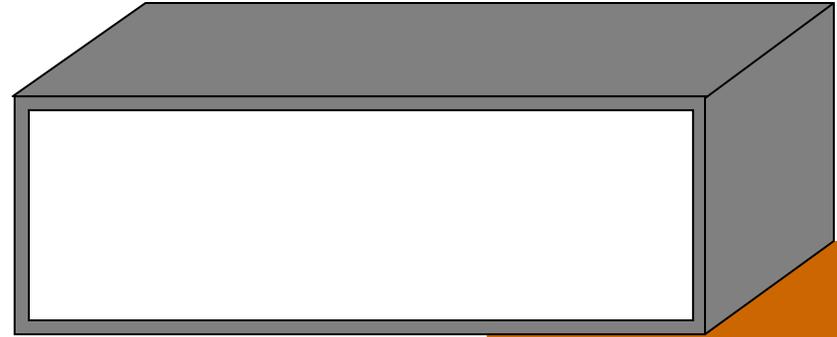
↑
上方向(電子のエネルギー)



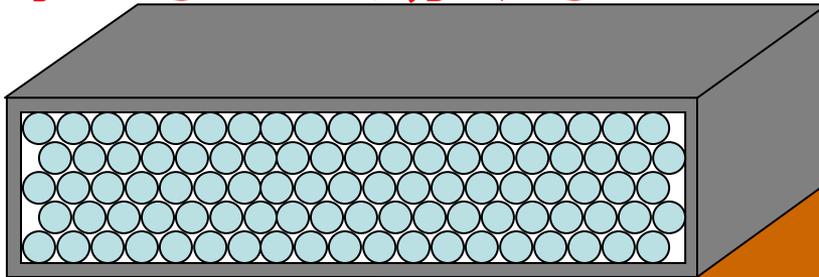
平坦なところにいられるパチンコ玉の数は
限りがある
下の箱に隙間があったら、すぐに落ちる

金属の中の電子

隙間があるとよく動く
=> 電気を流す“金属”

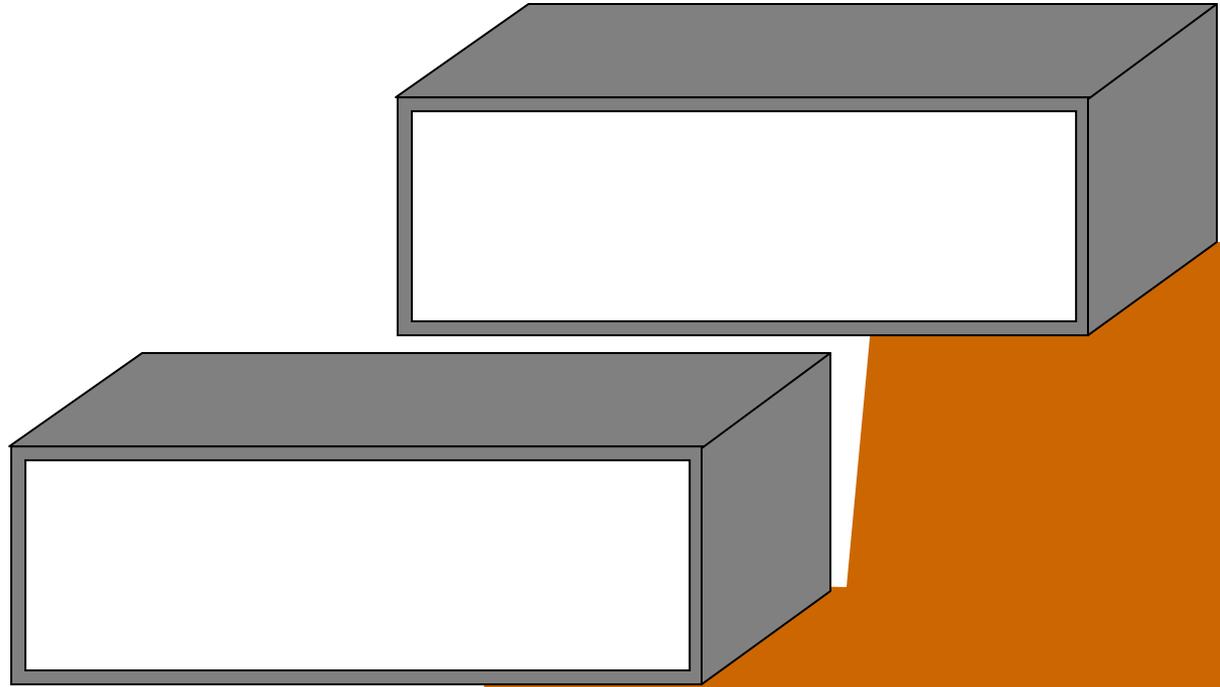


隙間がないと動けない

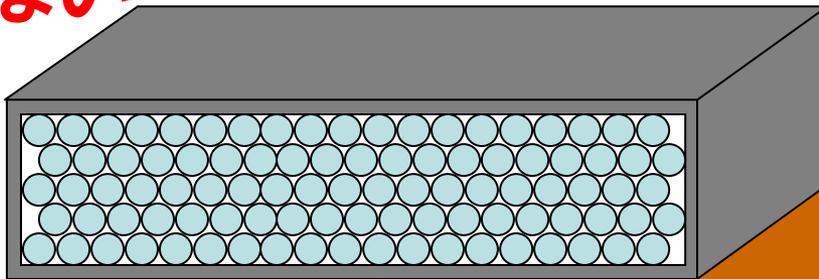


電気絶縁体の中の電子

電子がない

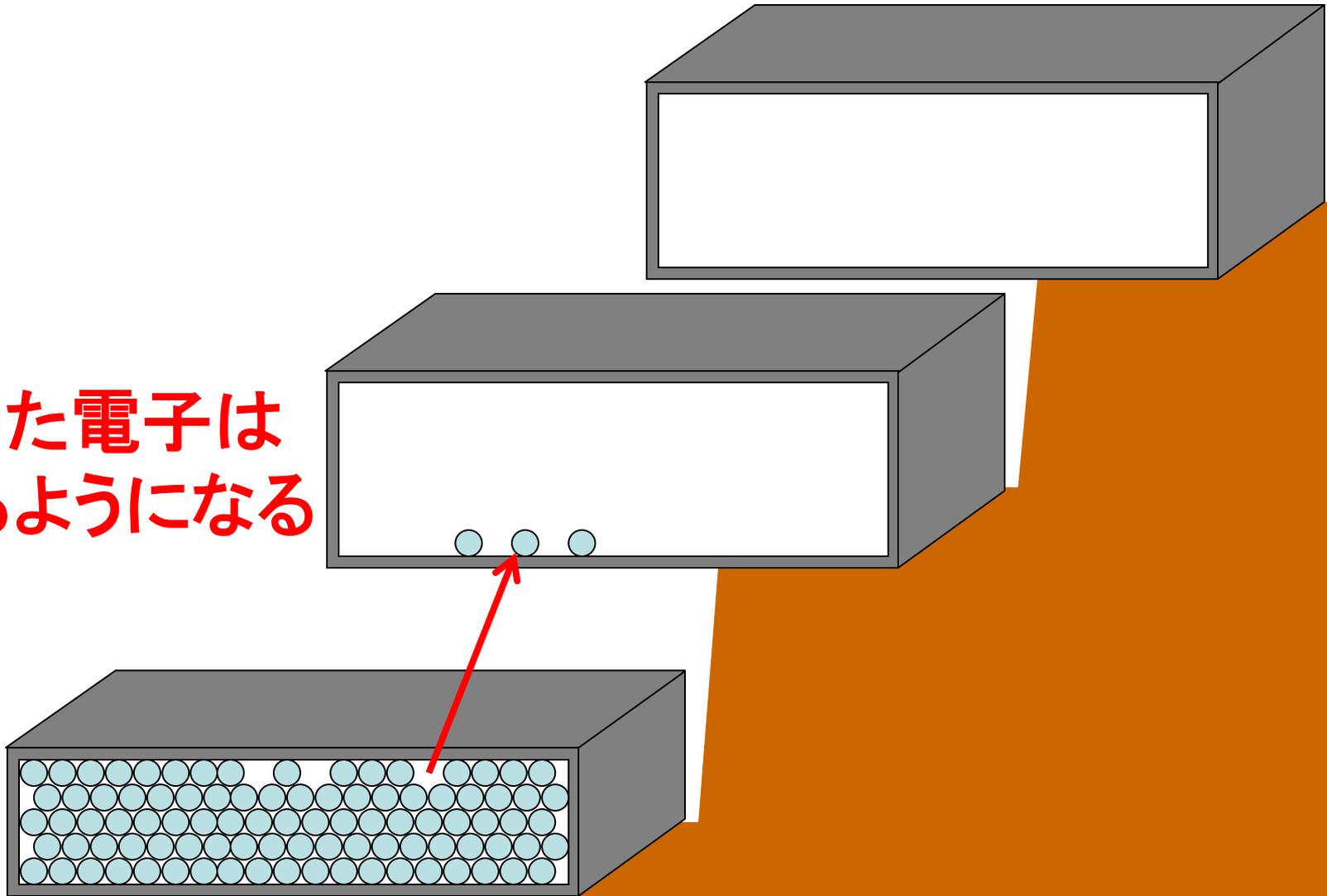


隙間がない



半導体の中の電子

温まった電子は
動けるようになる



どれくらいの数の電子が動けるのか？

物質の中で、
 e 以上のエネルギーを持つ電子の割合は
いくらか？

「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

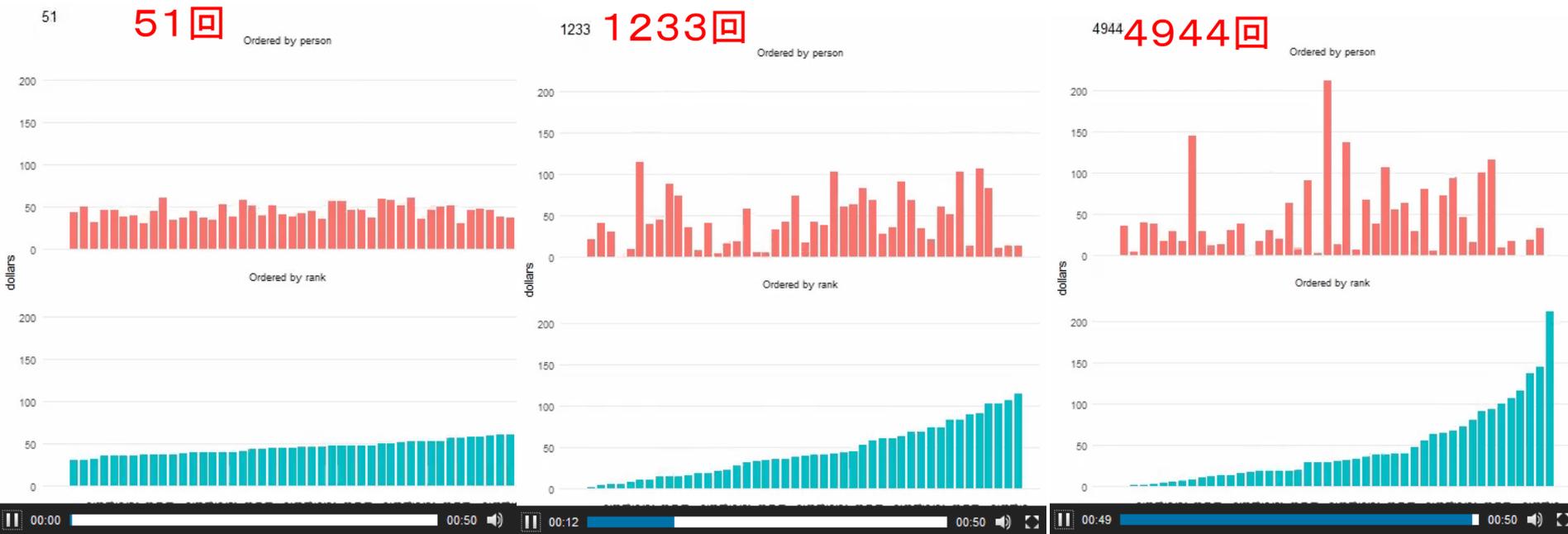
2017/9/11 Gigazine

<http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/>

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。

⇒ お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

\$45を持った45人でスタートした例:



「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

pythonのインストール (英語):

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html>

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が `npersons`、

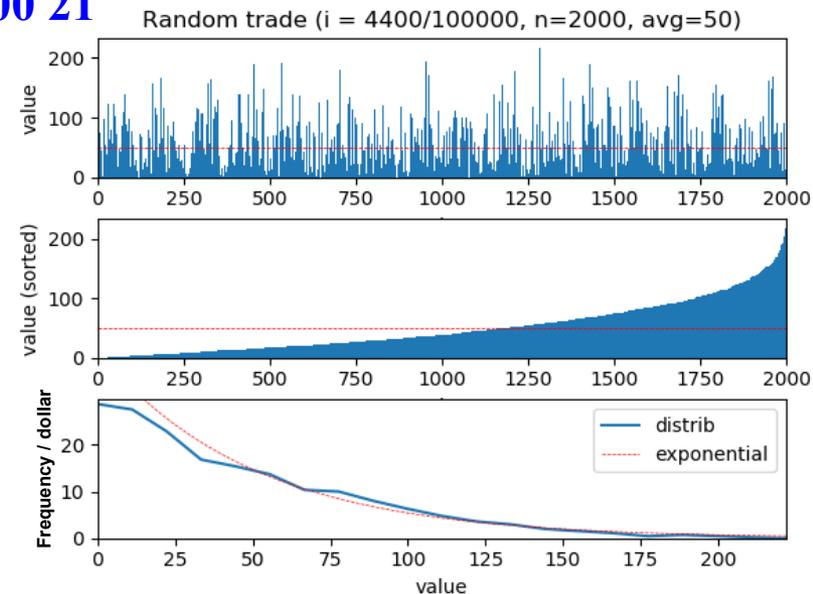
平均所有額 m が value(average)になる

指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



物質中の原子、電子も同じ

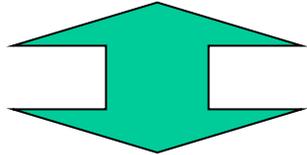
大学の「統計力学」で習います：温度 T はエネルギー平均 $\langle e \rangle$ と等価： $\langle e \rangle = k_B T$

「温度 T において、エネルギー e を持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか？」

「 N 個の電子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。

電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$

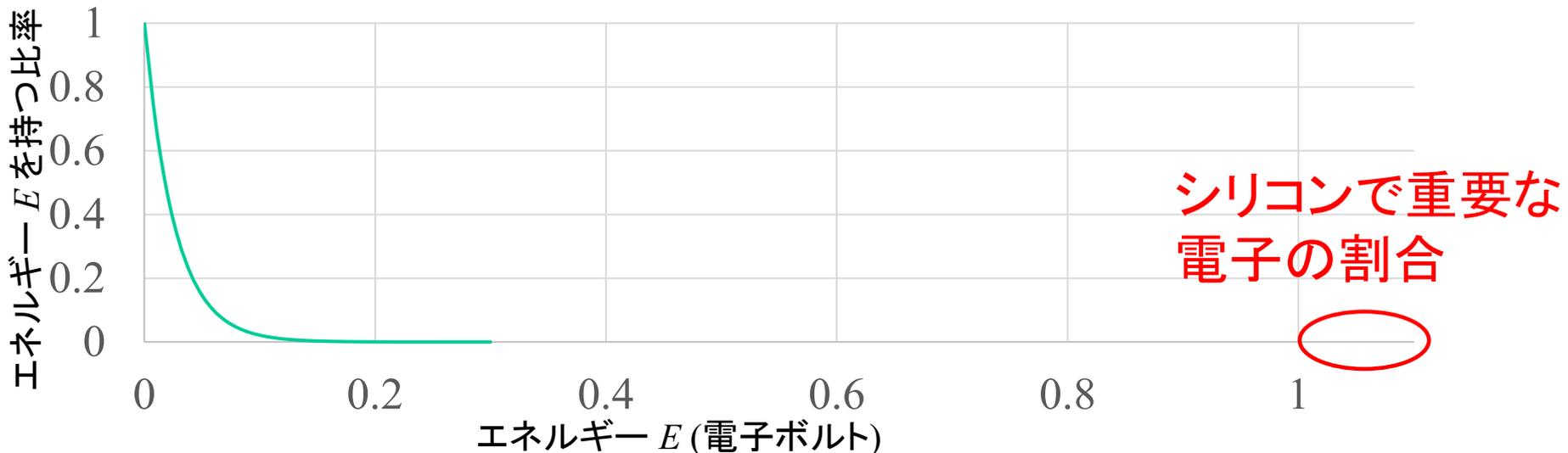


「 N 人が全財産 M_{tot} を分け合います。

それぞれが出会うたびに小さな金額 Δm を交換していくと、最後にはどのような財産分布になるでしょうか？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$

$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$

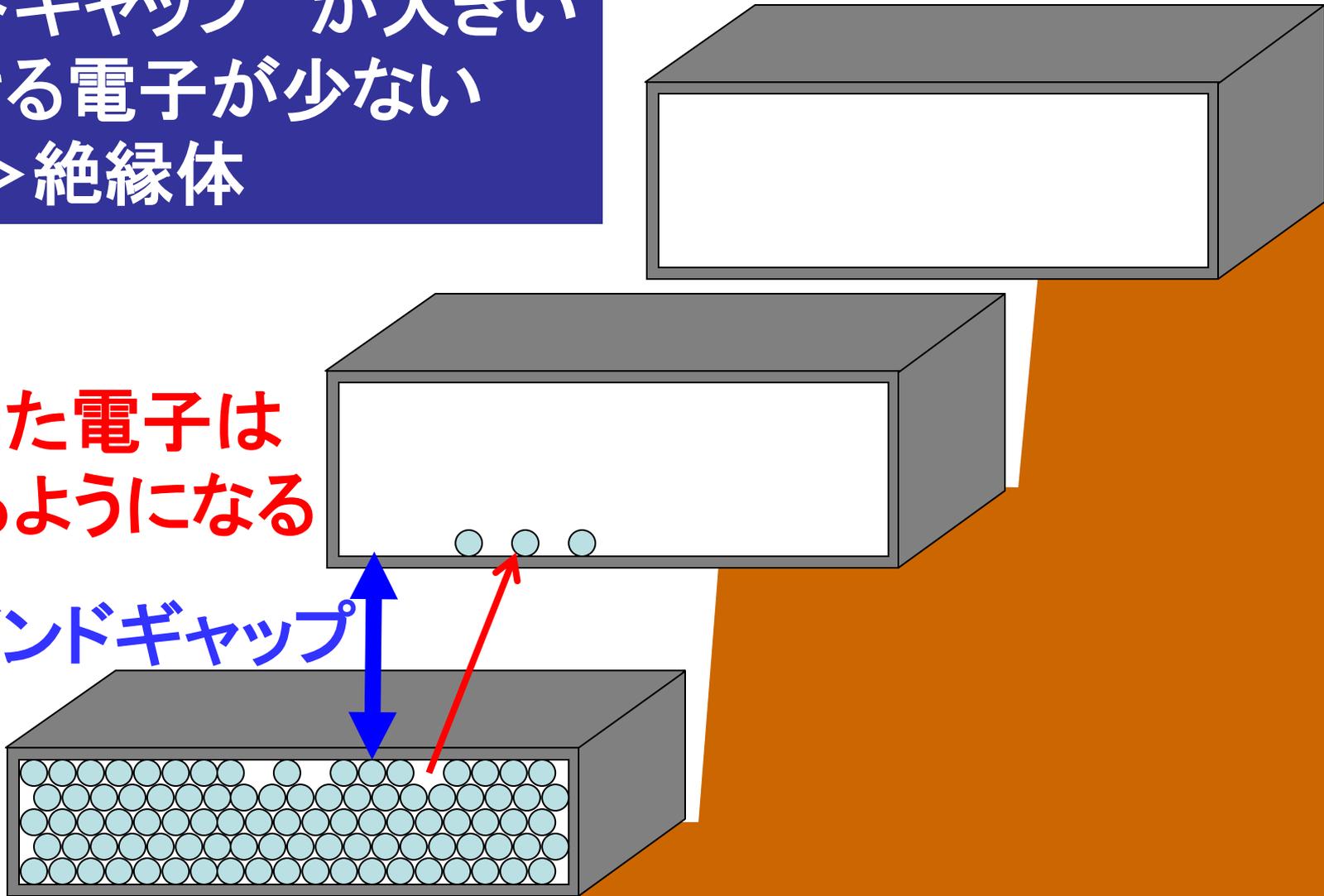


半導体の中の電子

“バンドギャップ”が大きい
* 動ける電子が少ない
=> 絶縁体

温まった電子は
動けるようになる

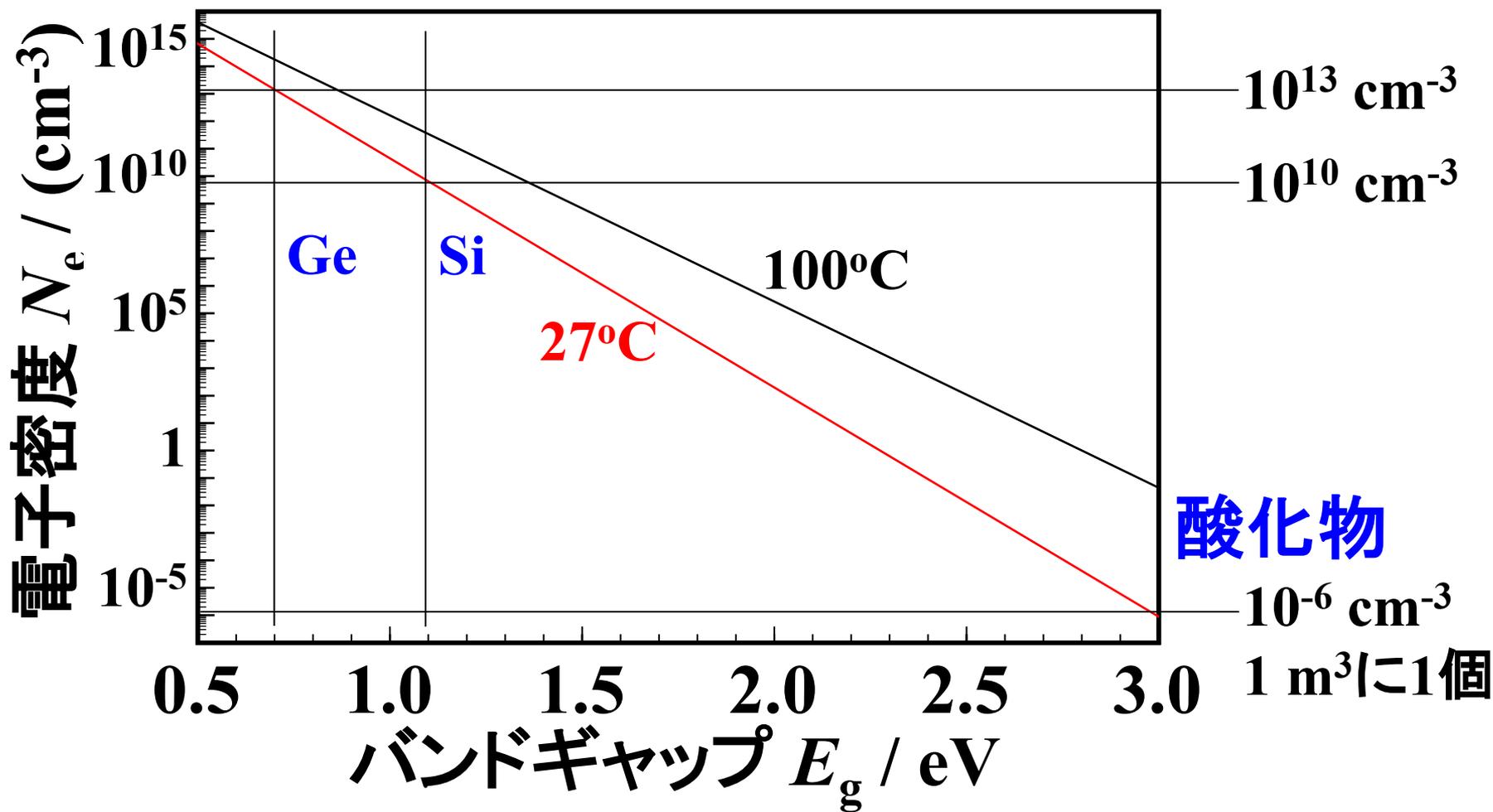
バンドギャップ



なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか

$$N_e = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Siの原子密度 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
金属の電子密度 $5 \sim 30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$



なぜ半導体がすごいのか

・バンドギャップが 0.1電子ボルト 増えると、電子の数は1/10になる

	バンドギャップ	電子の数
金属:	0	10^{23}

半導体

シリコン:	1.1	10^{10}
-------	-----	-----------

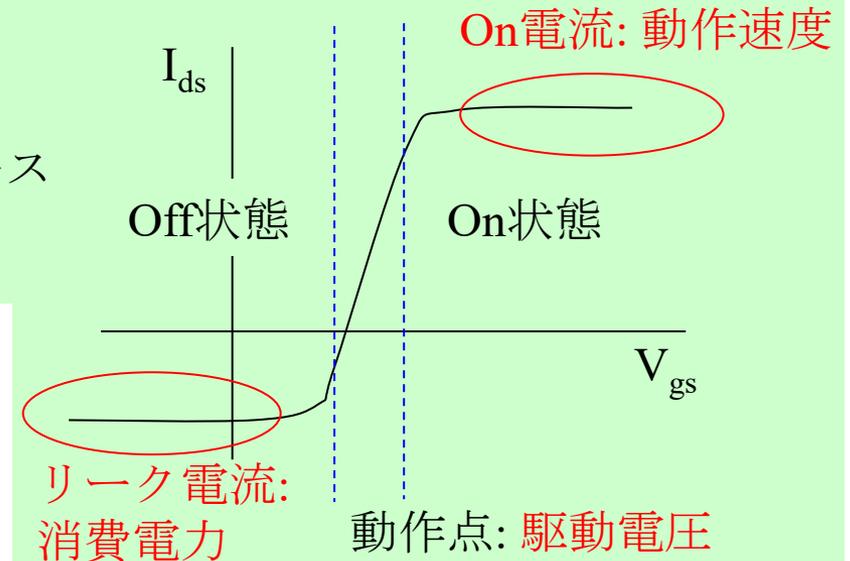
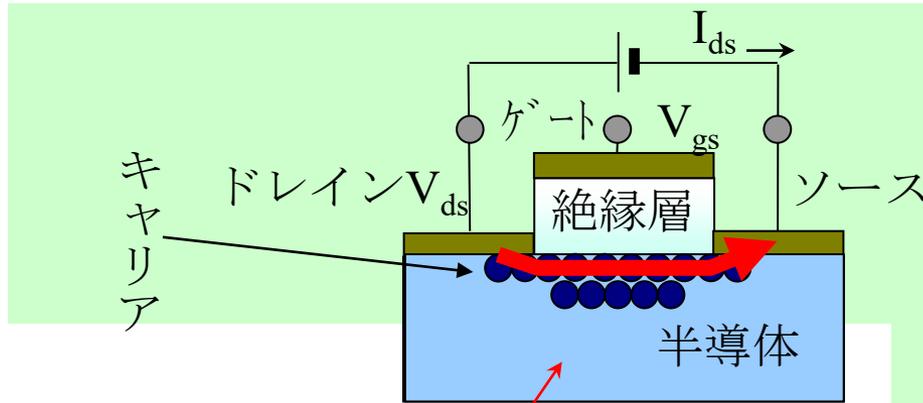
1/10000 の薬を入れると

電子の数が 1億倍になる

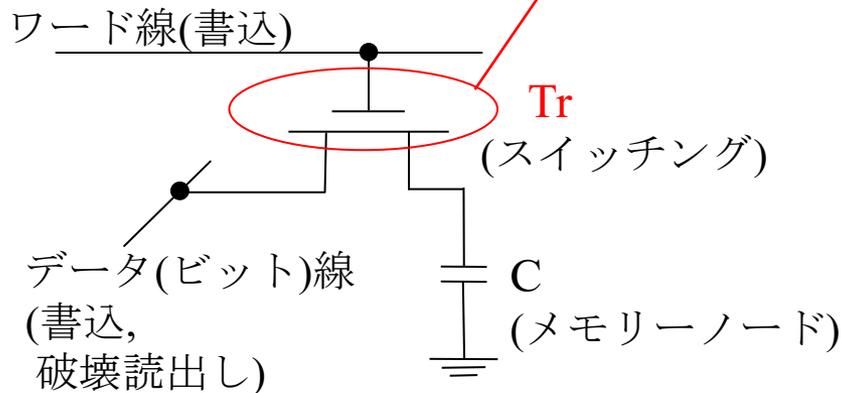
電界効果型トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. **スイッチ機能** ゲート電圧による大きな電流の変調を利用

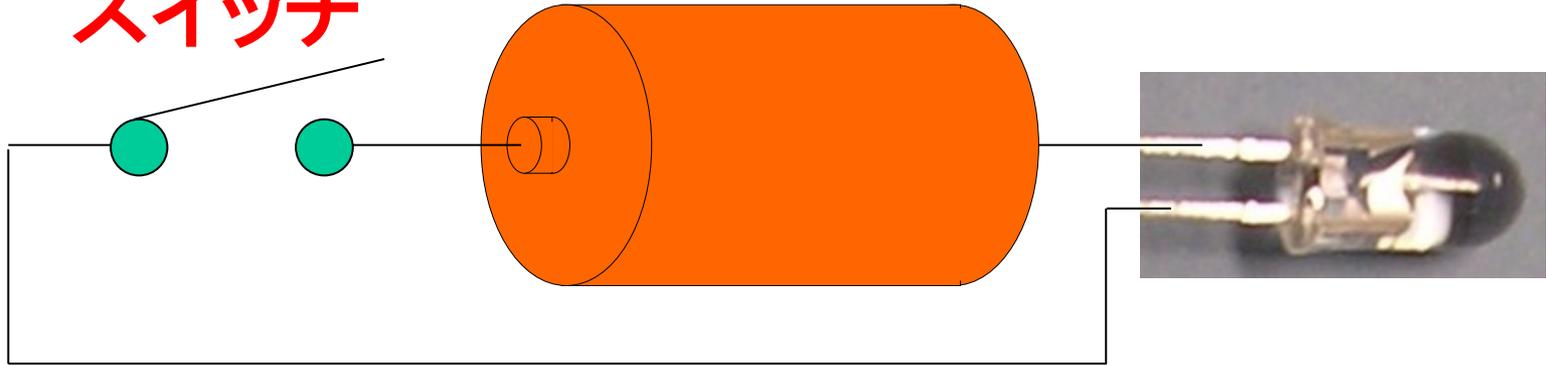


DRAMの構造

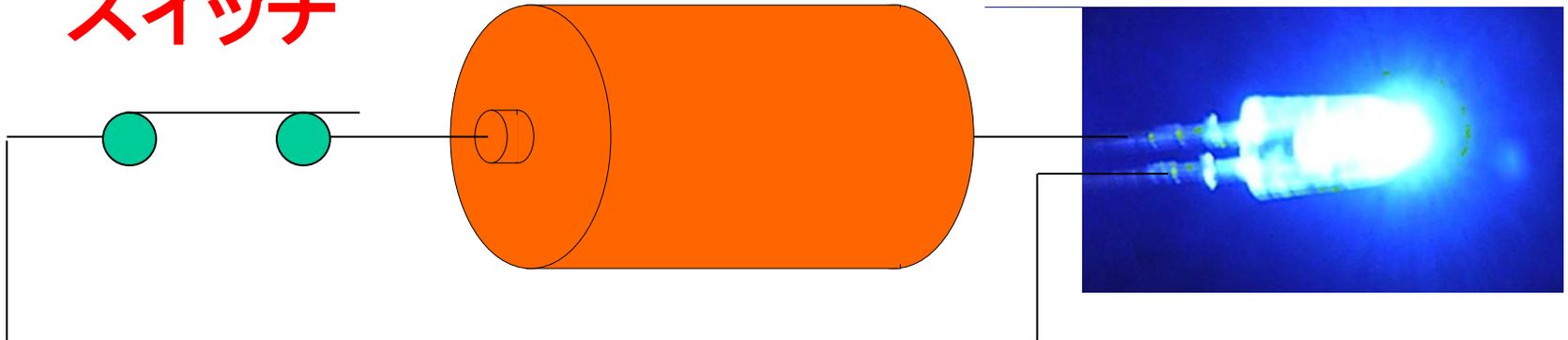


トランジスタ 電気でオン・オフを切り替えるスイッチ

スイッチ



スイッチ



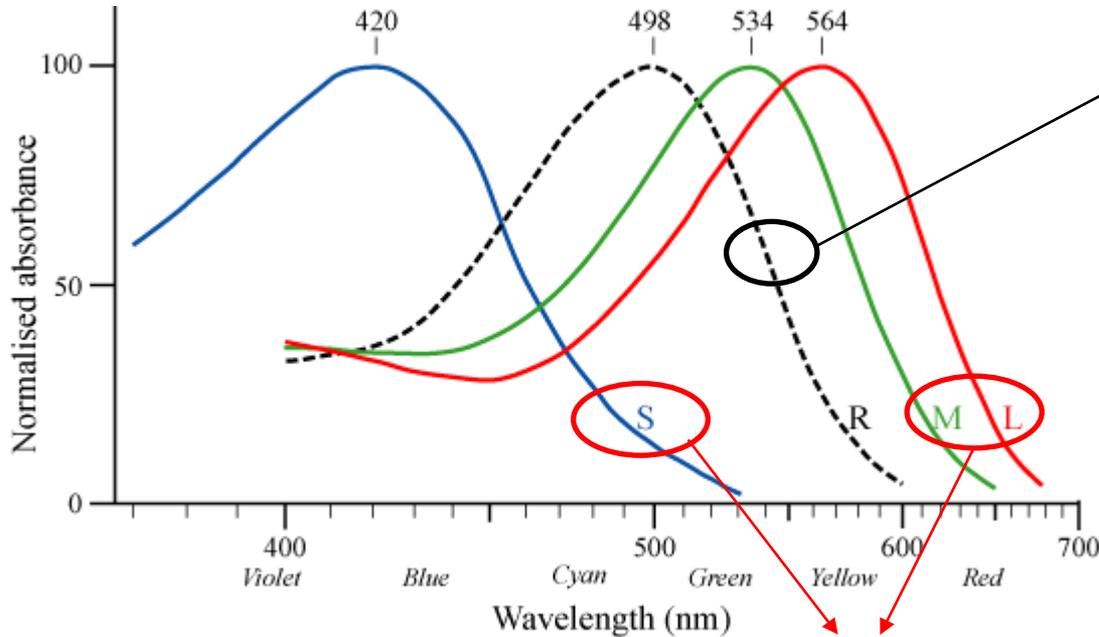
内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. **なぜ透明半導体が先端研究なのか**
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

色をどのようにして認識するか

視感度

<https://ja.wikipedia.org/wiki/錐体細胞>



暗所 (桿体細胞):
感度高い
色を区別しない

明所 (錐体細胞) 感度低い

色を区別 (赤錐体, 緑錐体, 青錐体)

400~800 nmの波長の光に反応する: 可視光

可視光(400~800nm)

波長 (nm)

200 300 400 500 600 700 800 900 1000

エネルギー(電子ボルト)

5 4 3 2

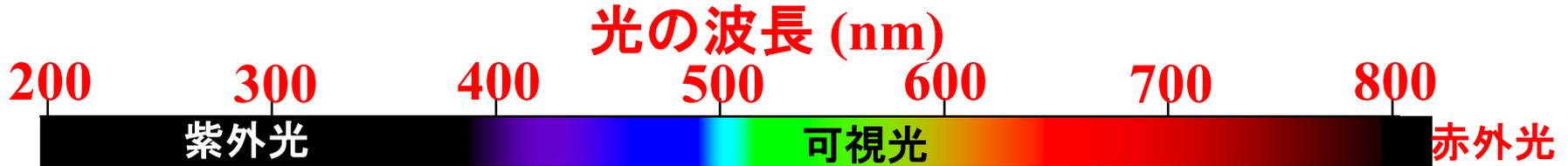
透明(紫外)

可視光(1.5~3.0eV)

赤外

金属、半導体、絶縁体...

金属：光沢がある、電気がよく流れる、たたくと延びる



アルミニウム



金

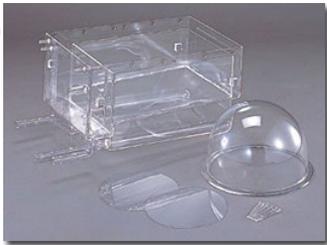


銅

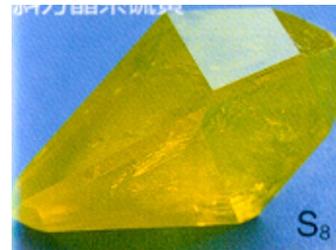


絶縁体：電気が流れない

ガラス (SiO_2)



硫黄



酸化銅(I)

Cu_2O

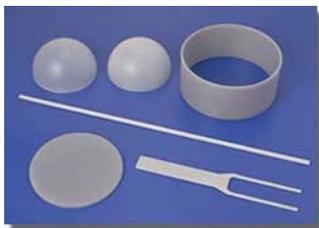


酸化銅(II)

CuO



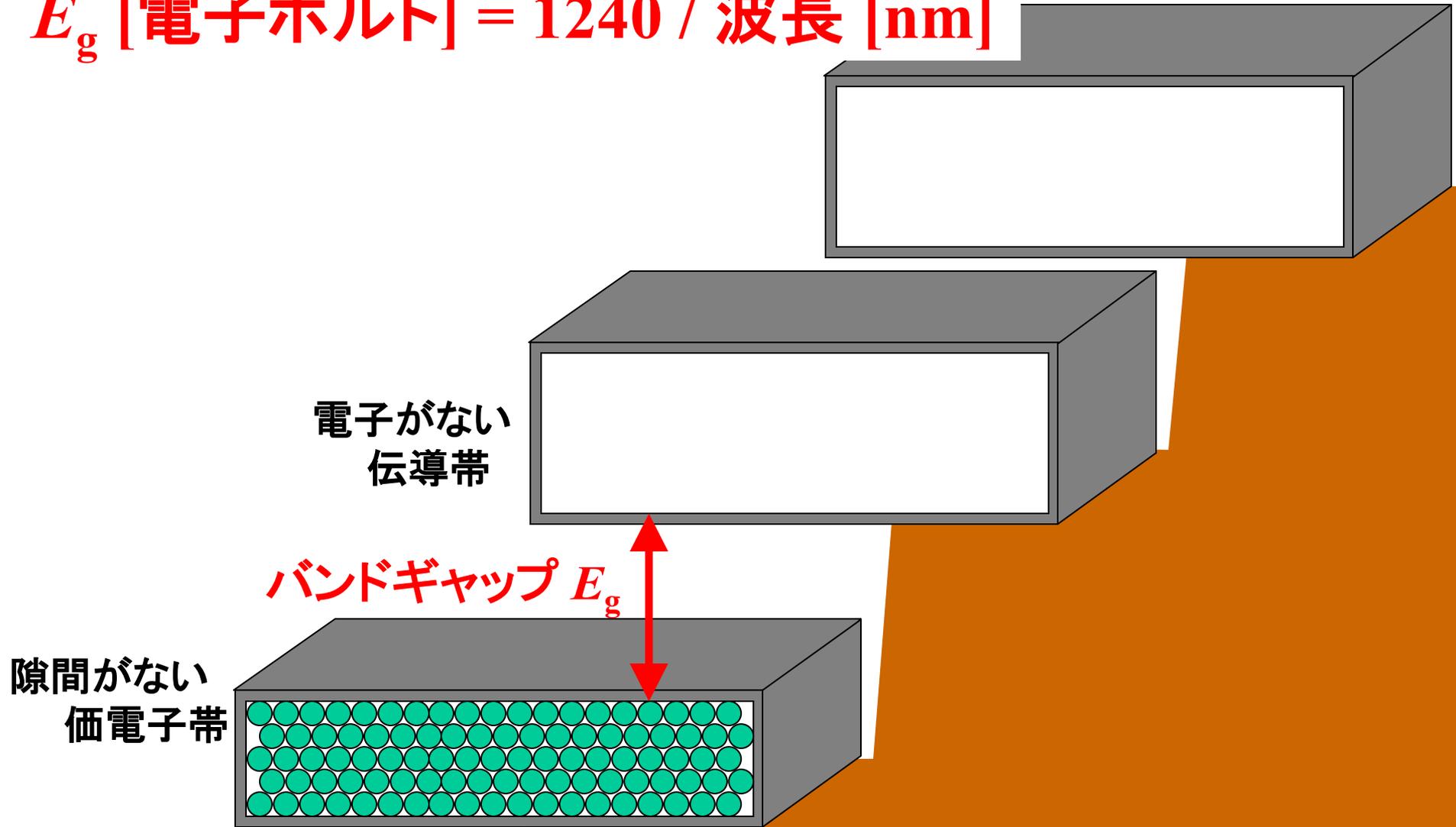
アルミナ
サファイア
ルビー
(Al_2O_3)



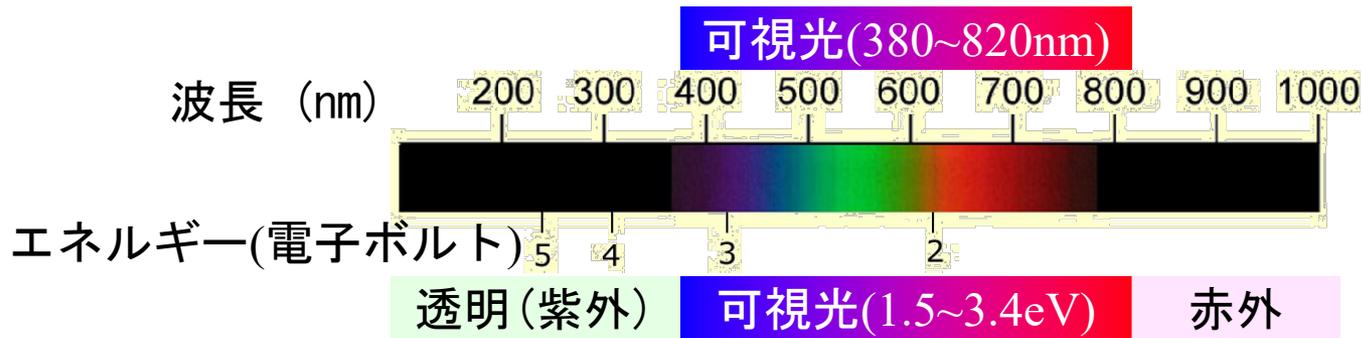
半導体は ???

半導体の色はバンドギャップの大きさで決まる

$$E_g \text{ [電子ボルト]} = 1240 / \text{波長 [nm]}$$



透明とはどういうことか？



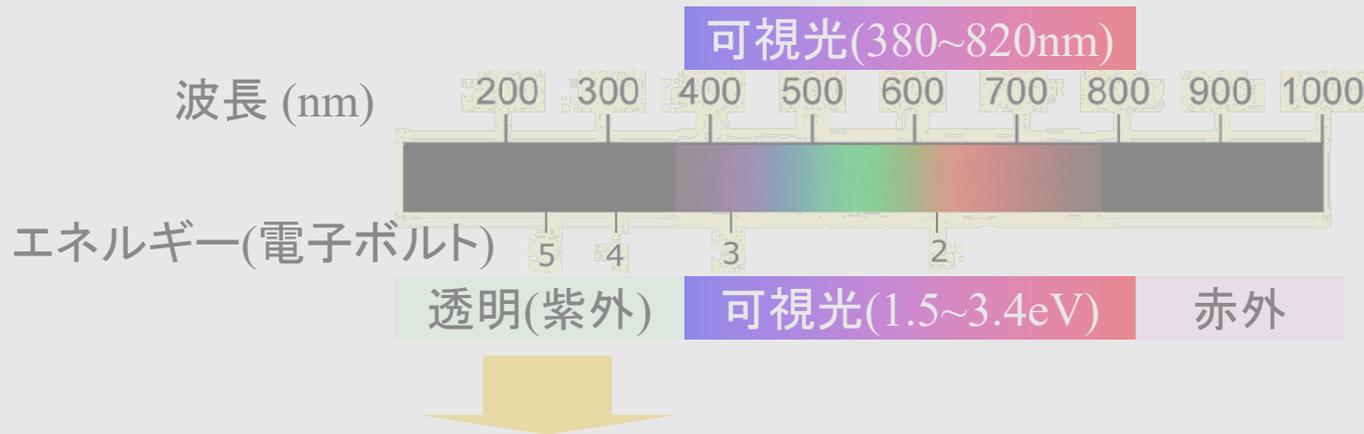
透明: **バンドギャップ**が 3電子ボルト以上

	バンドギャップ	電子の数
シリコン:	1.1	10^{10} cm^{-3}

不透明だから半導体になる

ZnO:	3.4	10^{-6} cm^{-3}
------	-----	---------------------------

透明とはどういうことか？



透明: **バンドギャップ**が 3電子ボルト以上

参考: シリコンのバンドギャップ 1.1電子ボルト

バンドギャップが大きいと電気が流れにくい？

そんなことはない

なぜ透明半導体の研究をするのか？

材料科学への挑戦

新しい技術の開発: 透明エレクトロニクス

実はシリコンをしのぐ可能性があった

透明導電性酸化物 (TCO) が使われている機器

平面テレビ(LCD, 有機EL)

タッチパネル



薄膜太陽電池

産総研, メガソーラータウン



三菱重工
a-Si:H

東急電鉄 すずかけ台駅

蛇足

放射温度計の原理

熱で発光する物体のスペクトル

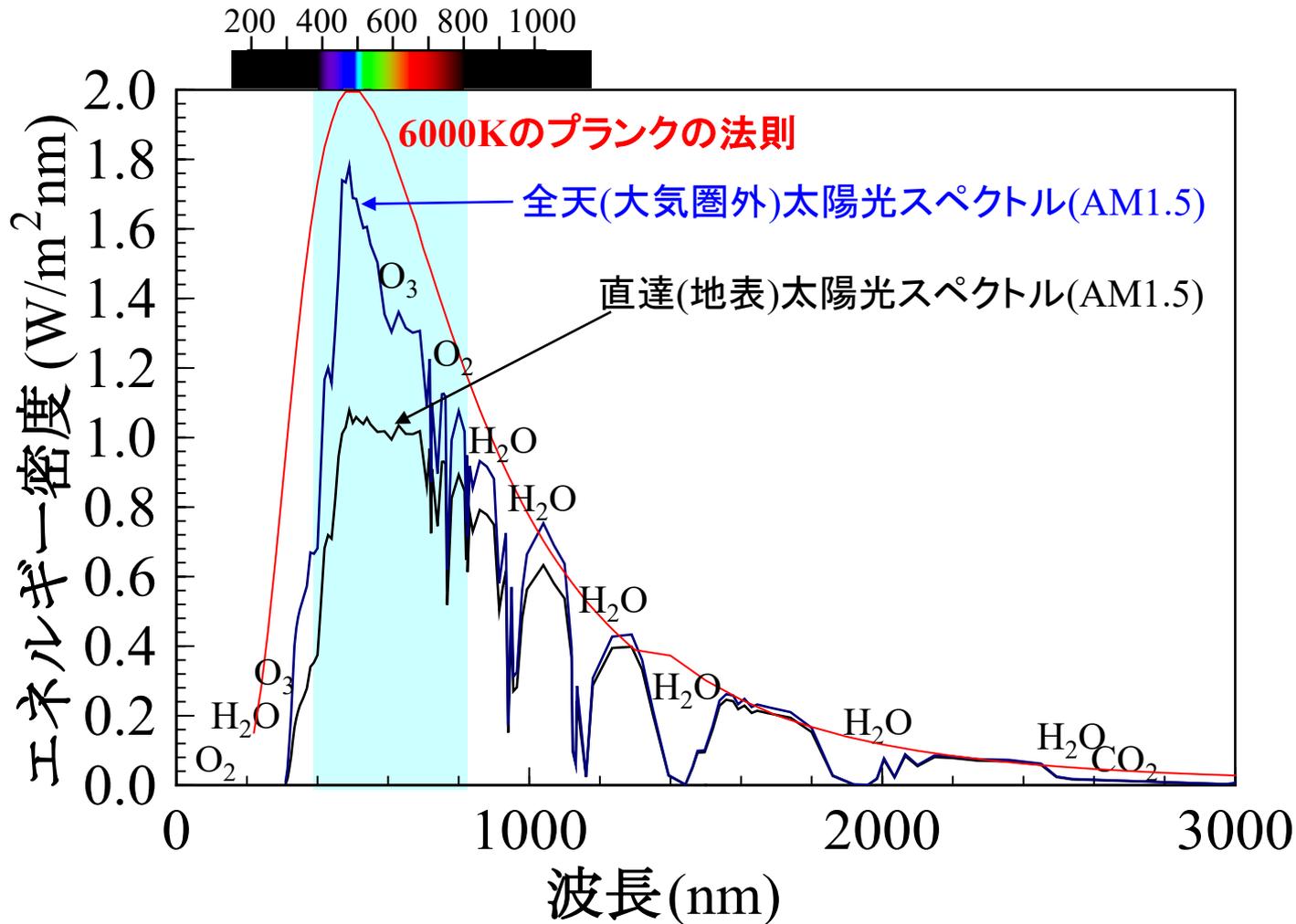
波長 λ を持つ光がもつエネルギーの割合

$$\langle E_\lambda \rangle = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{\exp(\beta hc/\lambda) - 1}$$

Planckの法則

例外：発光ダイオード (LED) などは
発光原理が異なるので、プランクの法則に従わない

太陽光スペクトル: プランクの法則でよく説明できる

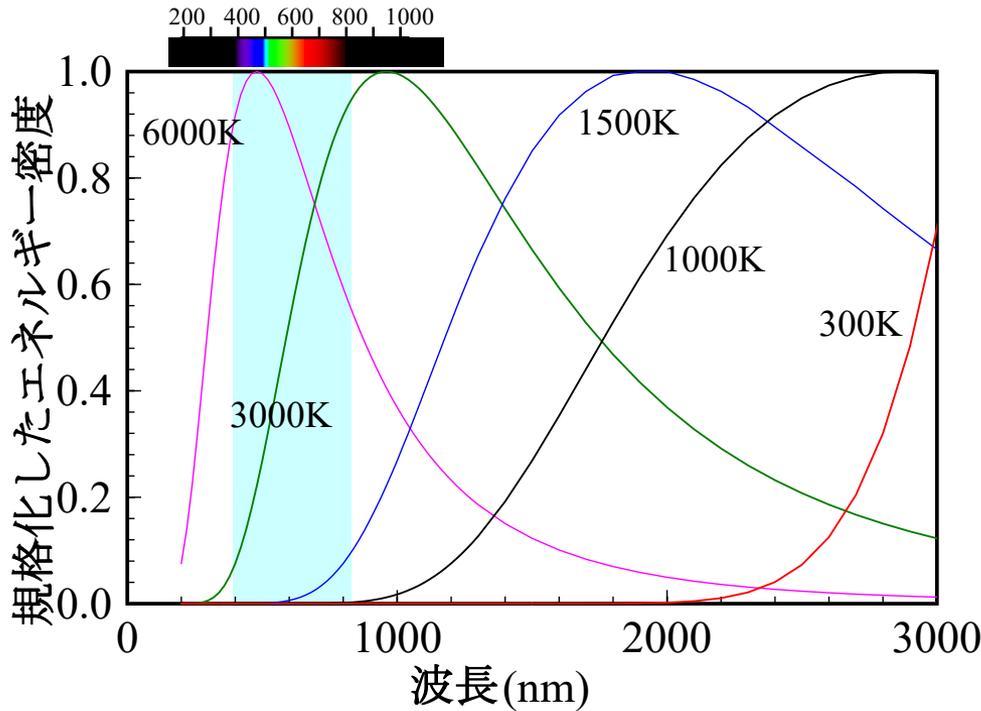


- 直達日射: 太陽から地表に直接入射する成分
- 散乱日射: 散乱されて地表に入射する成分
- 全天日射: 地表が受ける全ての日射

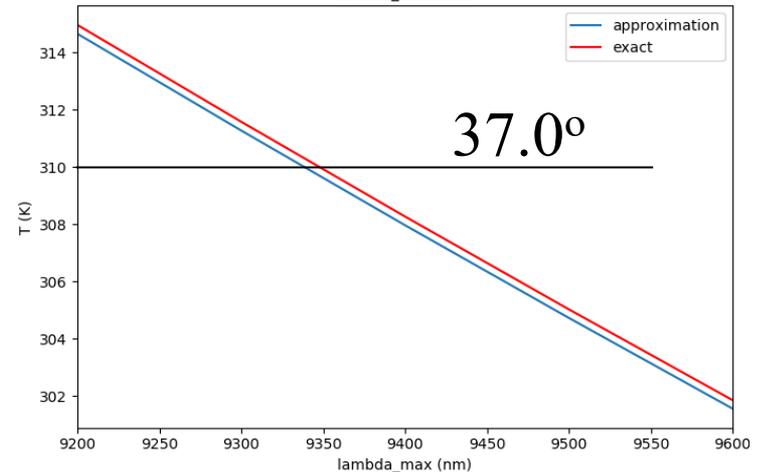
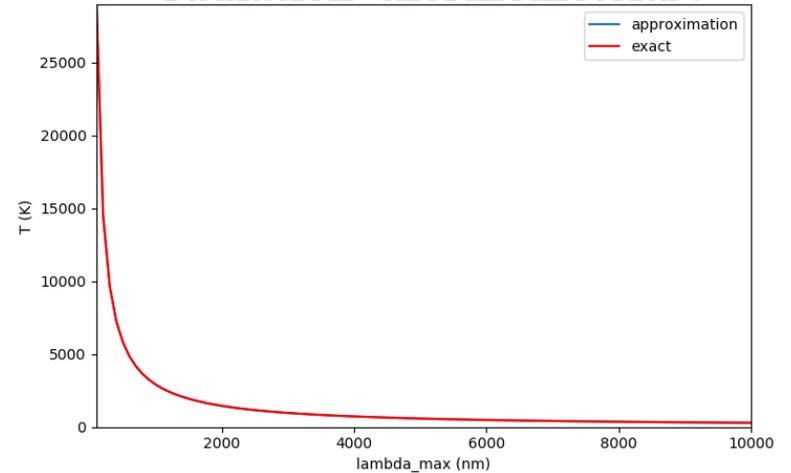
プランクの法則と放射温度計

Planckの法則 $\langle E_\nu/V \rangle d\nu = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{\exp(\beta hc/\lambda)-1} d\lambda$

$\frac{d\langle E_\lambda \rangle}{d\lambda} = \frac{\langle E_\lambda \rangle}{\lambda} \left(-5 + \frac{\beta hc/\lambda}{1-\exp(-\beta hc/\lambda)} \right) = 0 \Rightarrow \lambda_m T = hc / (4.97 k_B):$ ピーク波長から T がわかる



λ_m と温度 T :
radiation thermometer.py



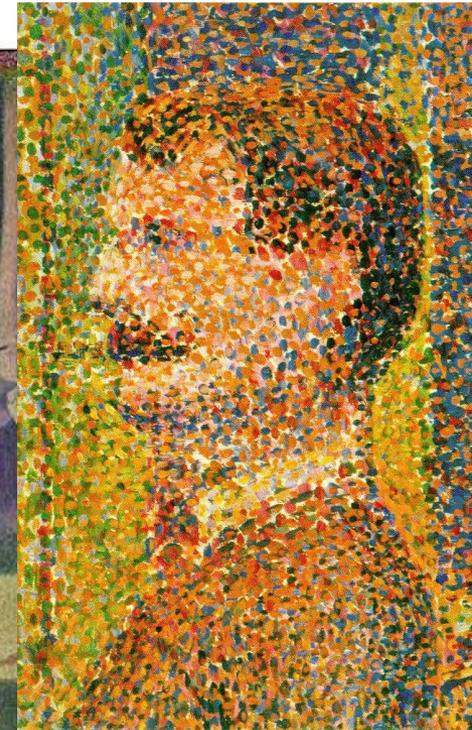
内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. **先端ディスプレイに必要な材料**
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

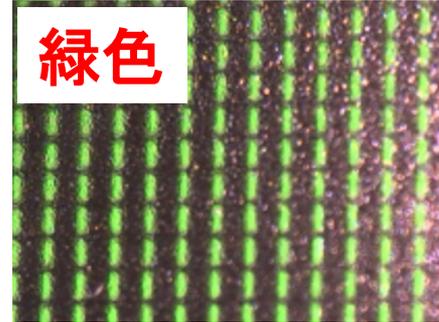
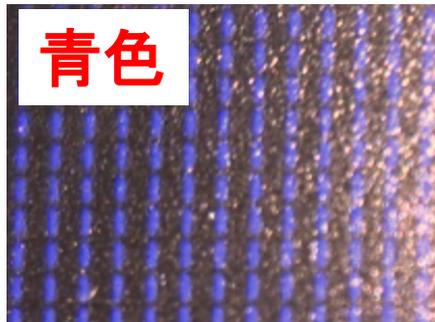
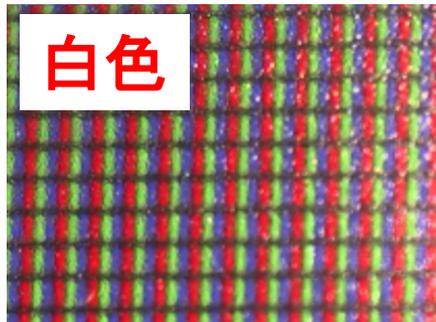
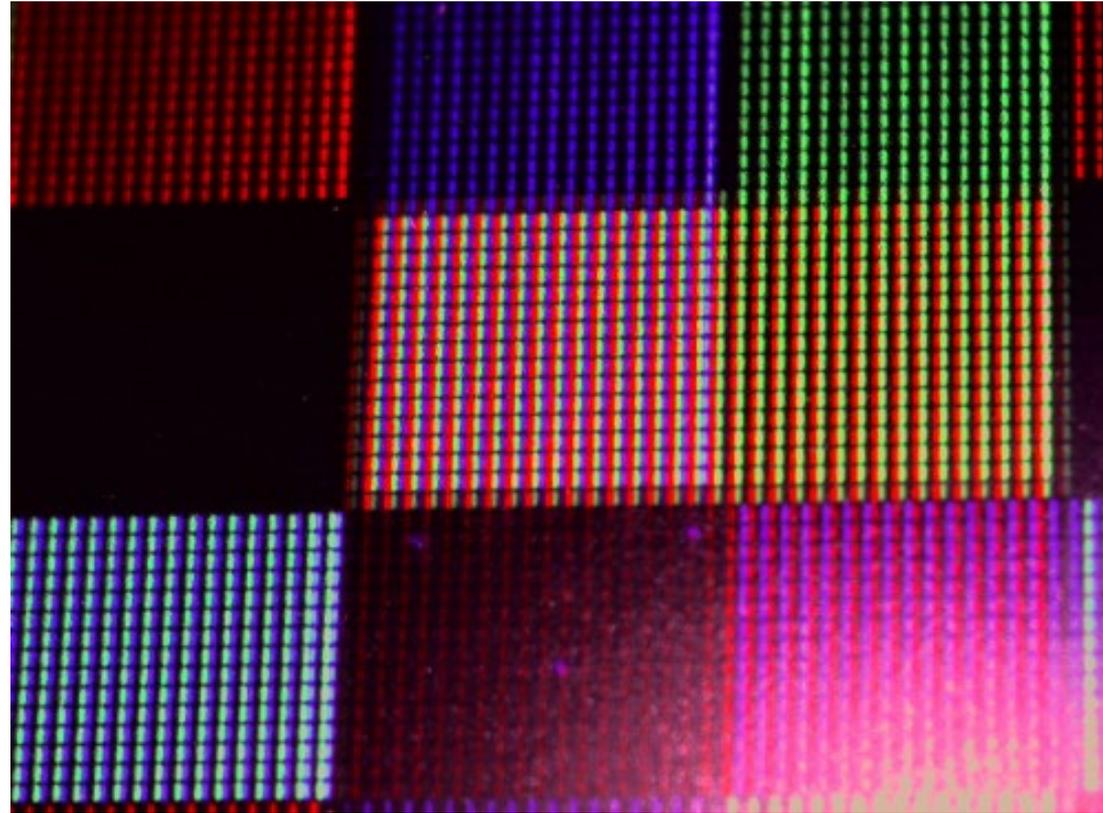
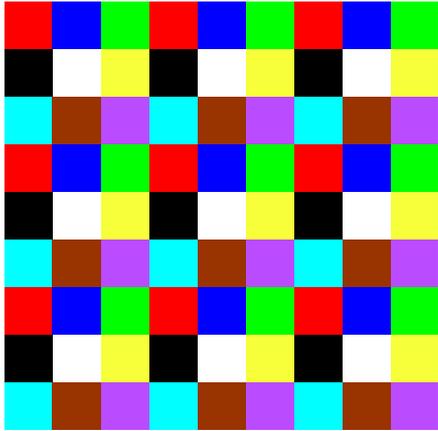
グランド・ジャット島の日曜日の午後

1884~1886年

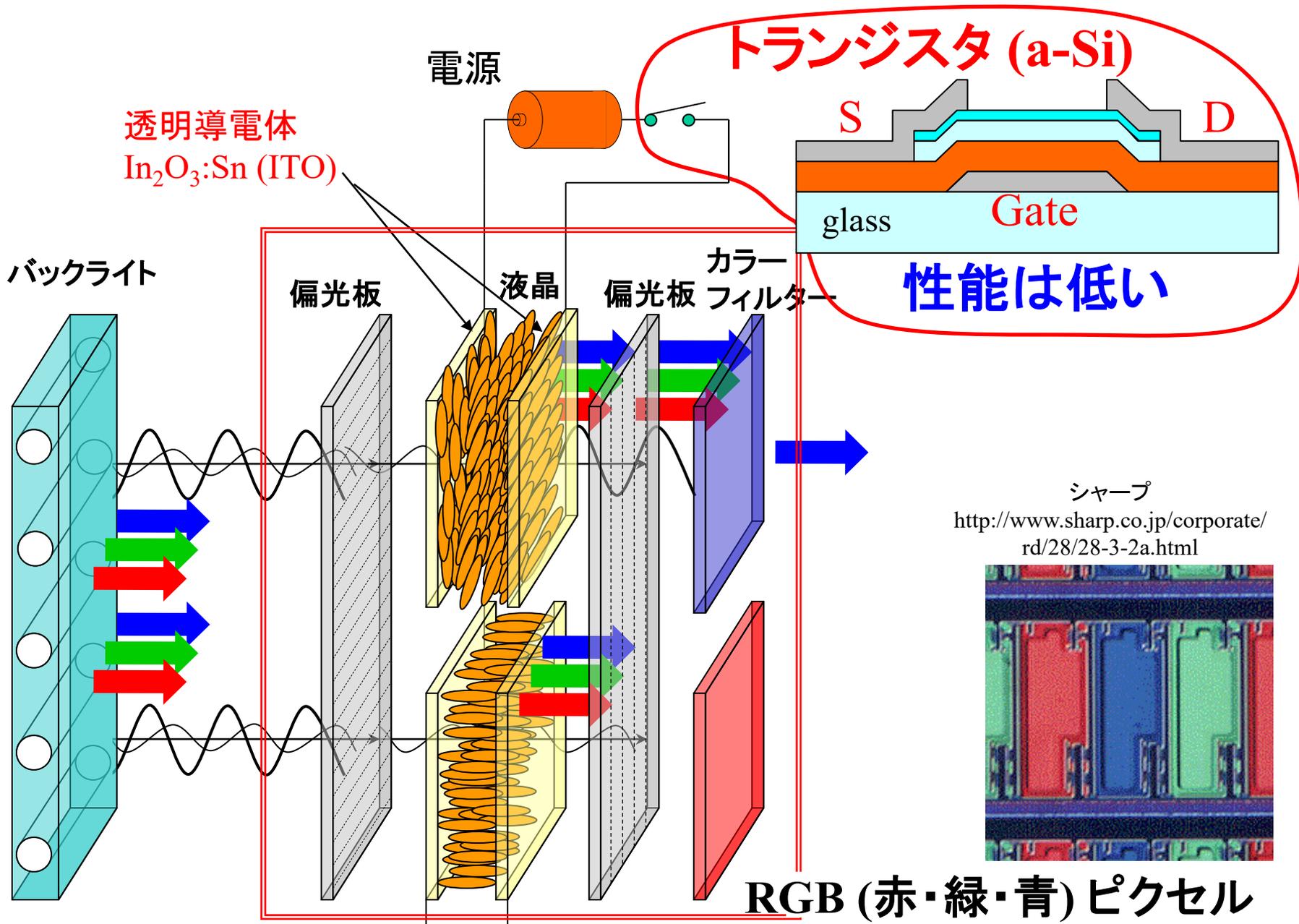
スーラ (1859~1891) 点描法



液晶TVを拡大すると・・・



液晶TVの構造



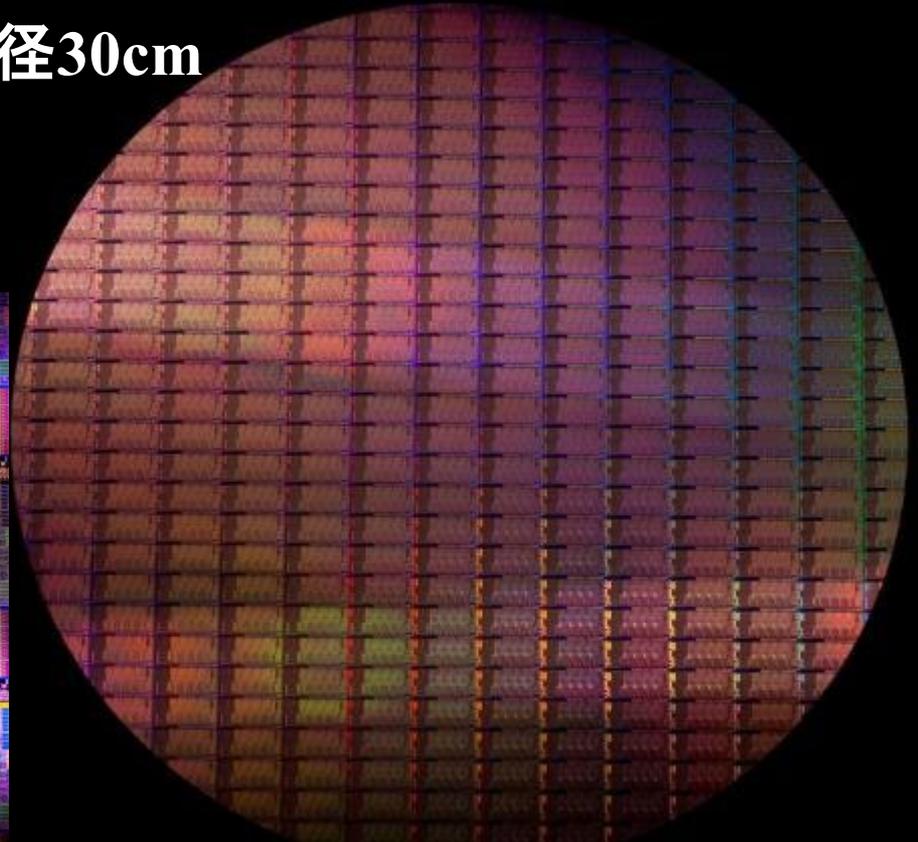
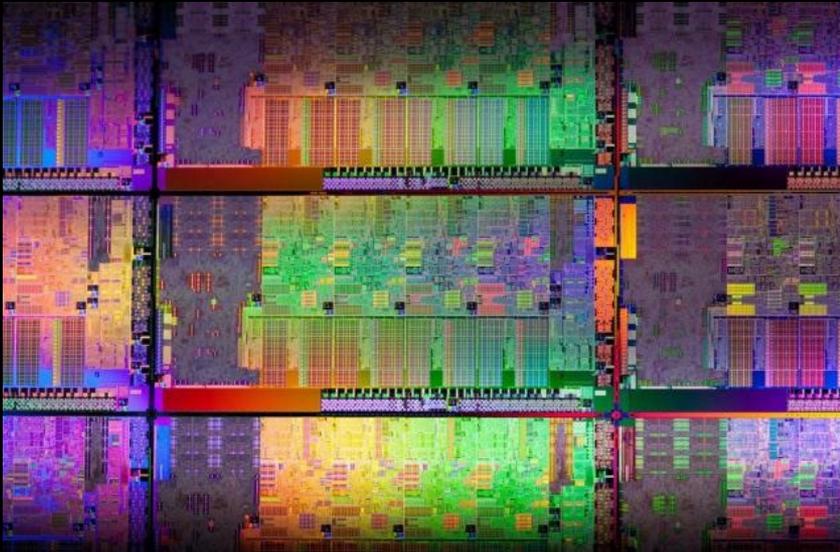
単結晶シリコンは~30cm程度



インテル Core i7

<http://www.pcgameshardware.de/aid,638219/Faszination-CPU-Wallpaper-Die-Shots-und-Wafer-von-Intel-CPUs-Update-Sandy-Bridge/Wallpaper/Download/bildergalerie/?iid=1435859>

直径30cm



液晶TV用ガラスサイズはどんどん大きくなる

G11 3.00×3.32 m²

G10 2.88×3.13

G8.5 2.20×2.50

G8 2.16×2.46

G7.5 1.95×2.25

G7 1.87×2.2

G6 1.50×1.85

G5 1.10×1.30

G4 0.73×0.92

G3.5 0.68×0.88

G3 0.55×0.65

G2 0.37×0.47

G1 0.30×0.40



ディスプレイには結晶ではなく アモルファス (非結晶) 半導体が必要

結晶

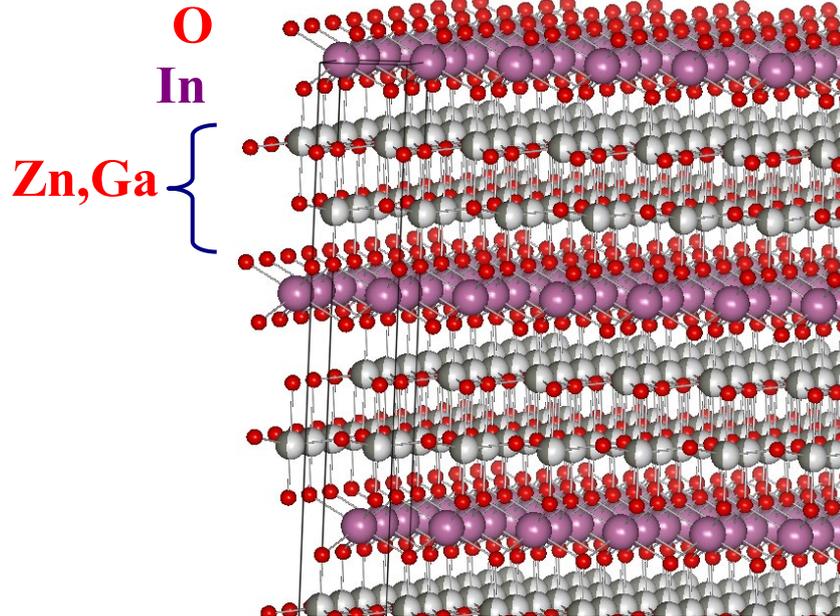
- ・高性能
- ・単結晶は大きくできない・高価
- ・多結晶は低性能、不透明

アモルファス (非結晶)

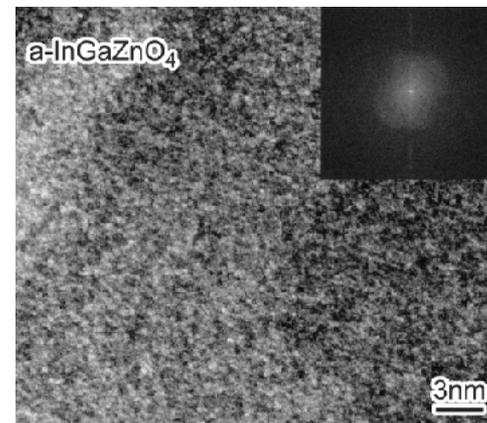
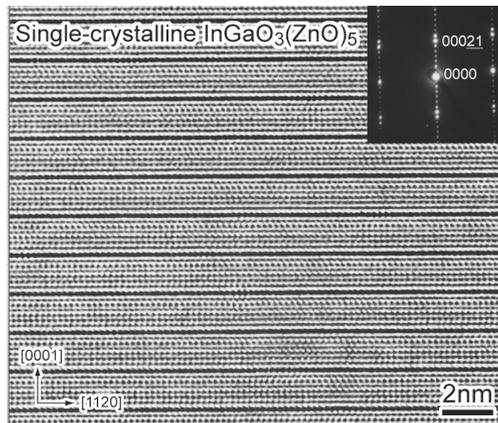
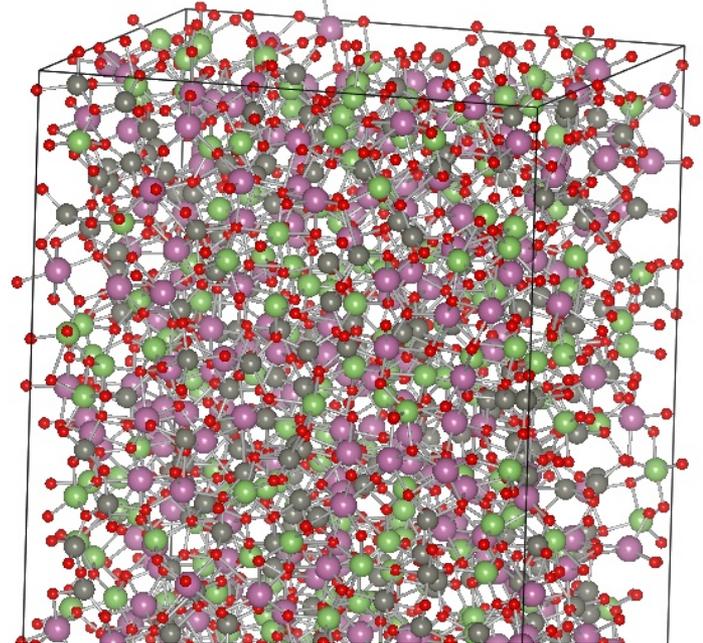
- ・均一性が高い
- ・ガラス基板が使える
- ・大面積で作れる

結晶とアモルファス (非結晶)

結晶



アモルファス



アモルファス（非結晶）材料は特性が悪い？

アモルファスシリコン (a-Si)

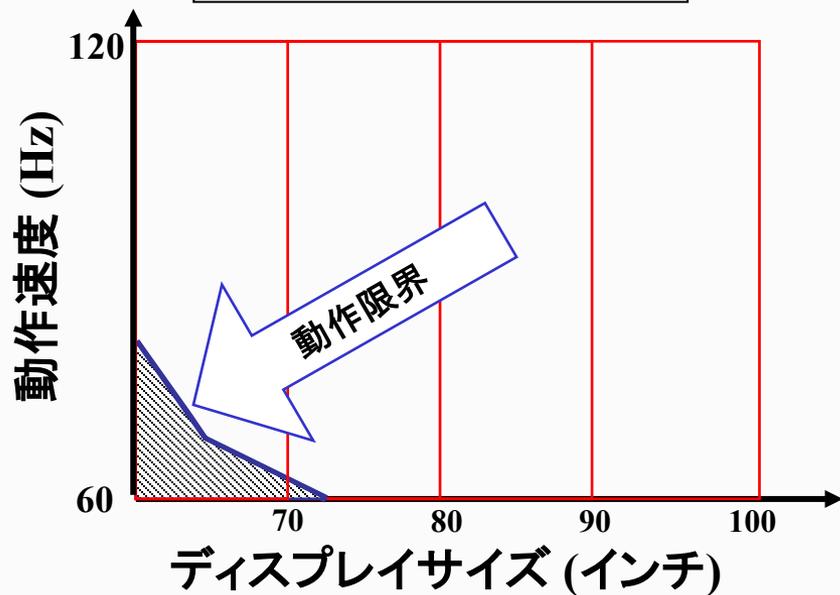
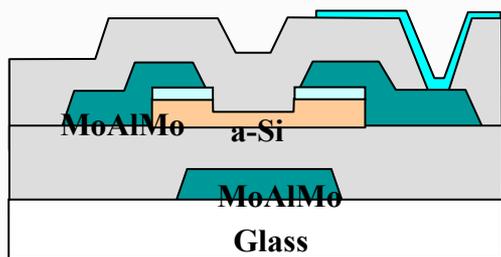
- ・欠陥が多い
- ・性能（“移動度”）が低い
単結晶Si の 1/1000 以下

誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

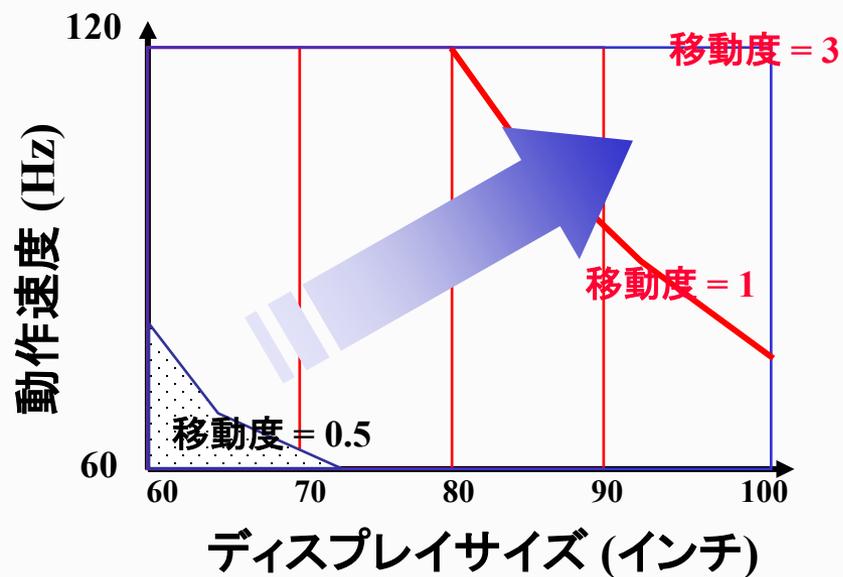
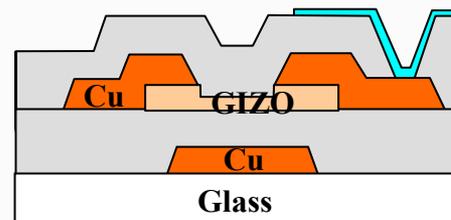
液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW 2007

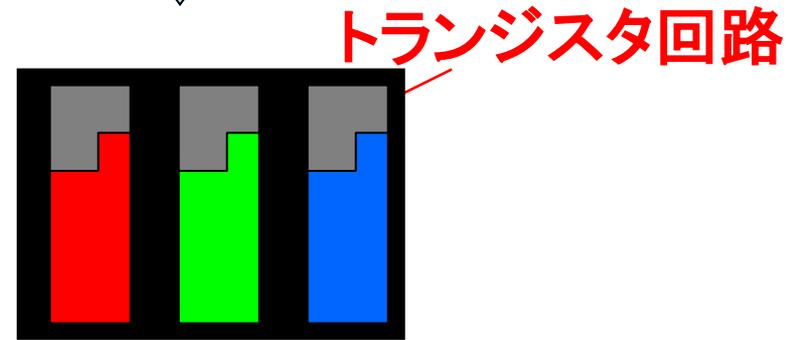
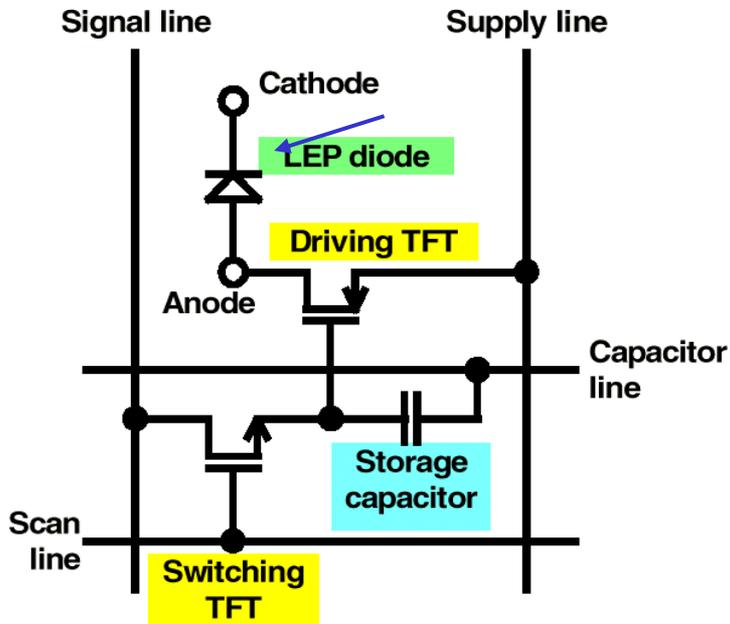
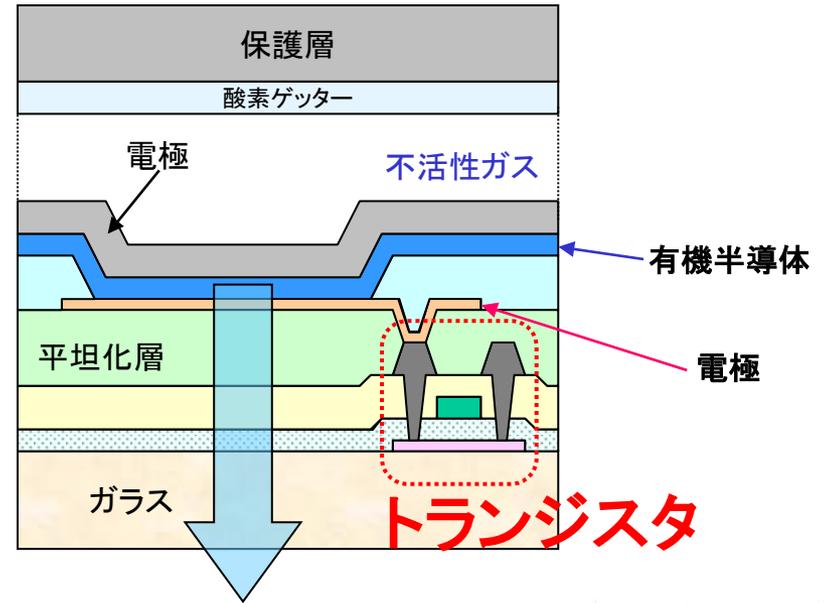
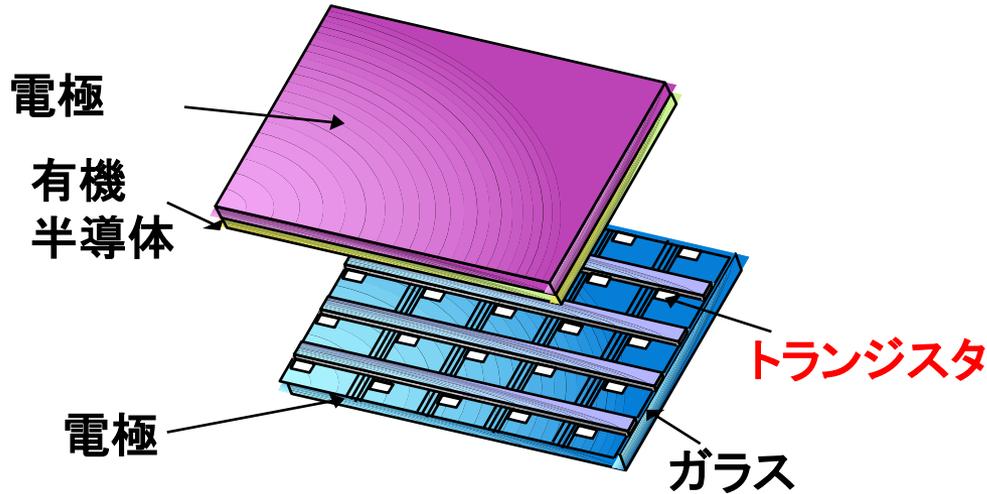
現在の a-Si トランジスタ



高性能トランジスタ



有機ELの駆動方法



内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. **最先端ディスプレイと酸化物**
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

アモルファス（非結晶）材料は特性が悪い？

アモルファスシリコン (a-Si)

- ・欠陥が多い
- ・性能（“移動度”）が低い
単結晶Si の 1/1000 以下

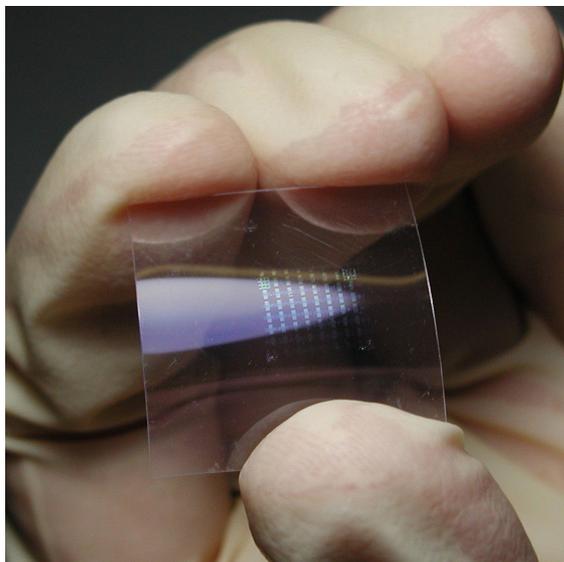
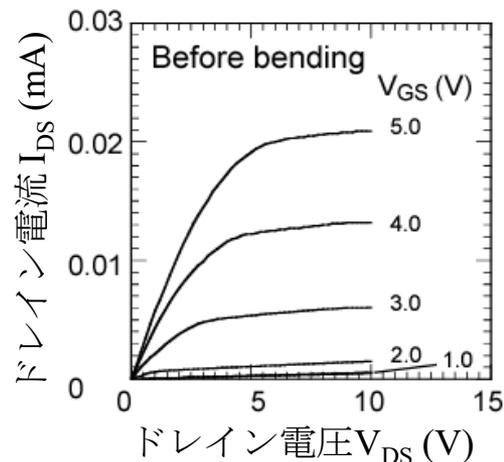
誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

酸化物：アモルファスでも
高性能の材料は見つかる！

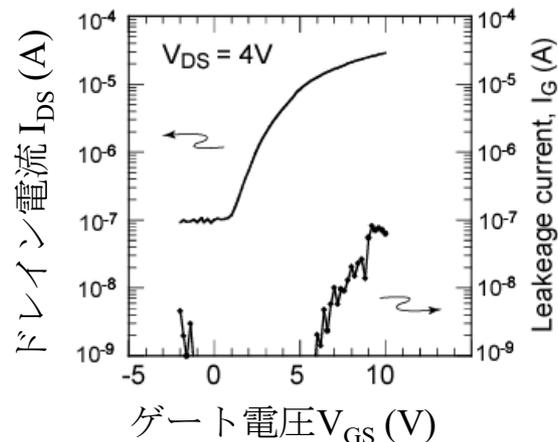
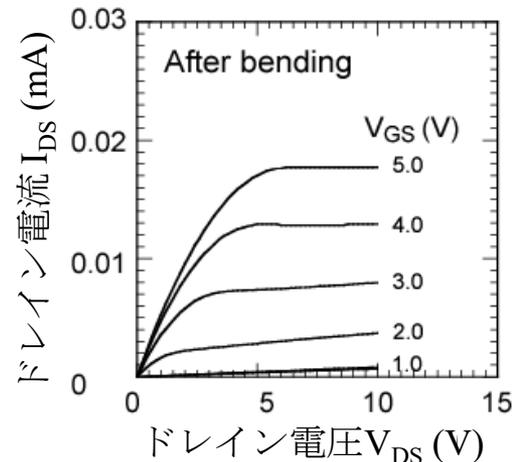
透明・フレキシブル・高性能酸化物トランジスタ

PLD, L / W = 50 μ m / 200 μ m

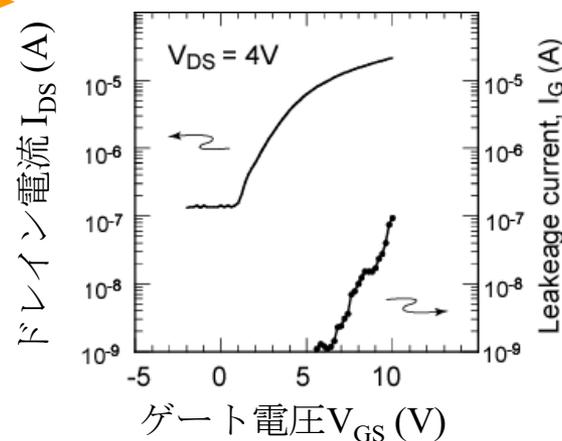
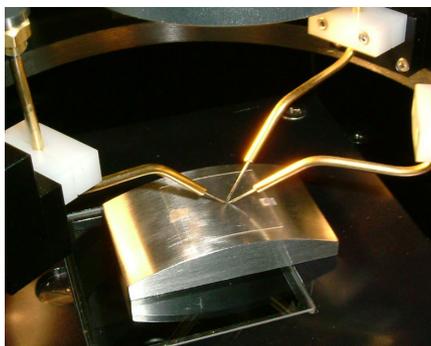
曲げる前



曲げた後



R=30mm



移動度 8.3 cm^2/Vs

移動度 7 cm^2/Vs

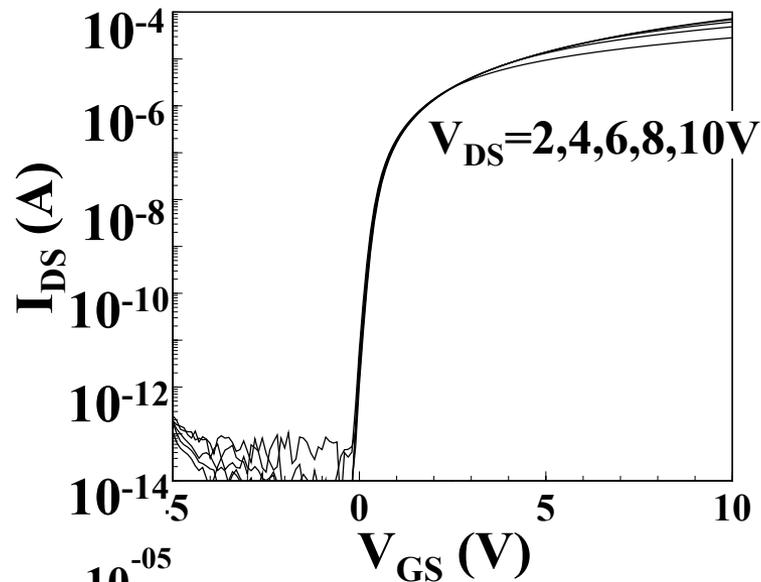
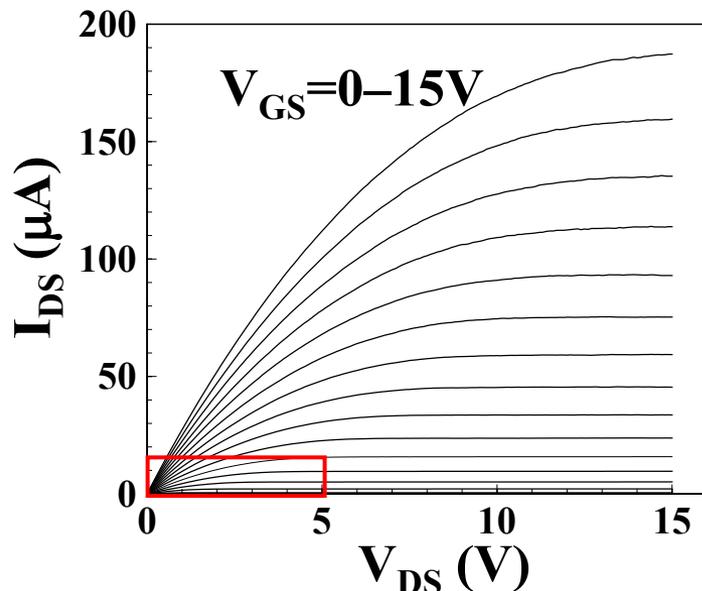
酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

Kamiya et al., Sci. Technol. Adv. Mater. (2010) in print

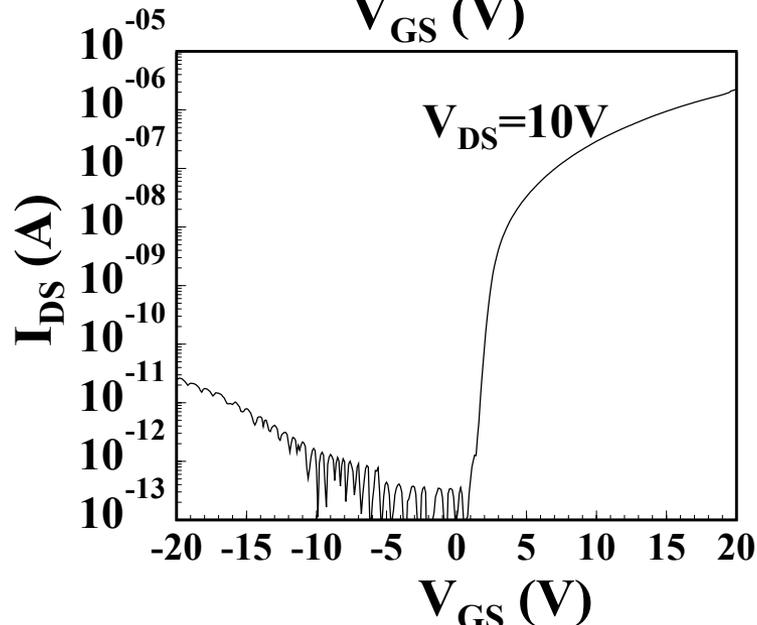
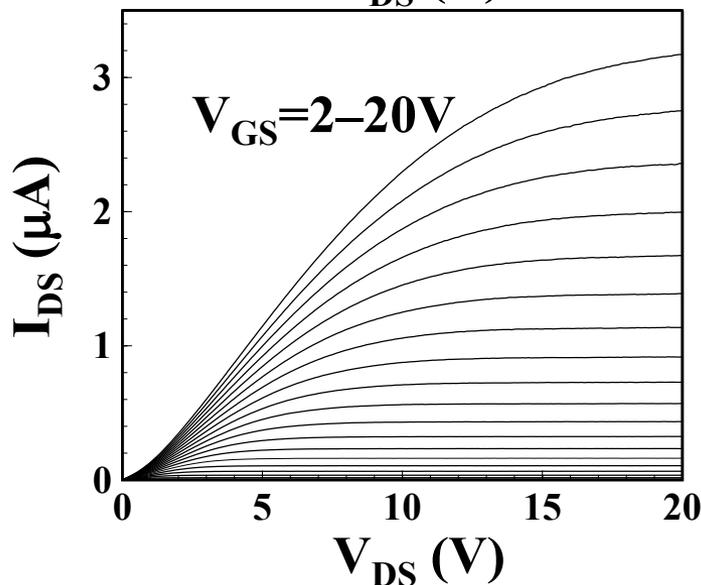
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO₂ / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

a-Si:H : Inverted staggered 200nm-thick a-Si:H / 200nm-thick SiN_x, W/L = 28/6 (μm)

a-IGZO



a-Si:H



シャープ AQUOS Phone Zeta SH-02E

IGZO



InGaZnO₄

2000 材料発見

2004 トランジスタ
動作

市販されているIGZO製品

AQUOS PHONE ZETA SH-06E
4.8", 1,080×1,920 LCD 460ppi
(Sharp, 2013/5)



iPad mini (レティナ) 324ppi
7.9", 2,048×1,536 (Sharp, 2013/11)



アップル iPad Pro
12.9型, 2,732×2,048
(シャープ, LG, サムスン, 2015/11)



55"曲がった有機EL TV
1,920×1,080
(LG, 2013/11)



iMac 27" Retina model
27" 液晶, 5,120×2,880
(LG, 2014/10)



マイクロソフト Surface Pro 4
12.3", 2,736×1,824
(サムスン, 2015/10)



超大型有機ELディスプレイ

仁川空港

55型有機EL×(10×14), 8×13 m²



Nソウルタワープラザ (南山、ソウル)

9 m 有機ELトンネル



15 m パノラマ有機EL



LG 3Dワールド



波型有機EL天井 24 m



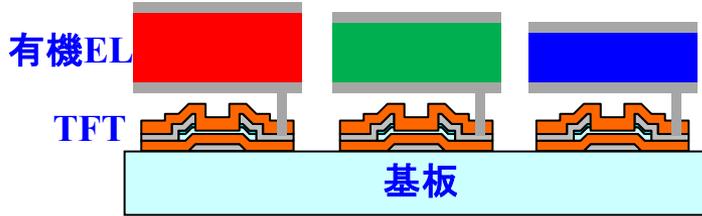
大日本印刷
五反田ビル
ショールーム

55型有機EL×(6×4),
5×4.2 m²



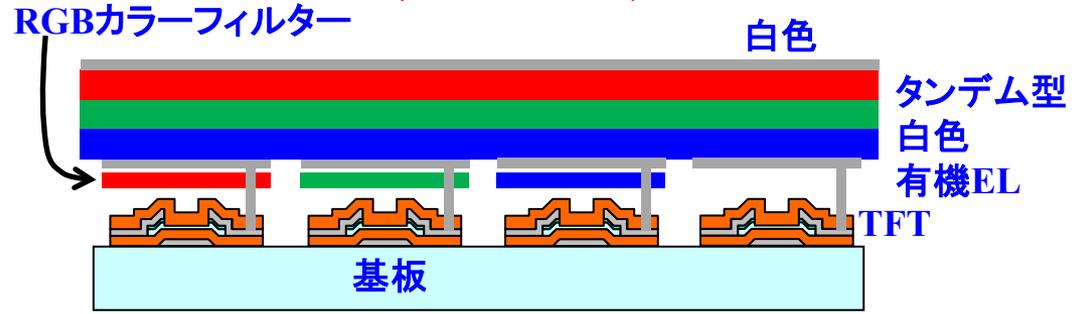
大型有機EL TVを動かせるのは酸化物だけ

小型 (5 ~ 10") サムスン, LG



LTPS TFT : 大面積化困難 (G6)
RGB OLED: 作製 難しい
 効率、輝度 : 良
 色域 : 良

大型 (55 ~ 77") LG



IGZO TFT : 大面積化OK (G8 1,200×2,200mm²)
WOLED : 作製容易 (G8を2分割)
 効率、輝度 : 悪
 色域 : 良

GALAXY Note Edge



Nexus 6



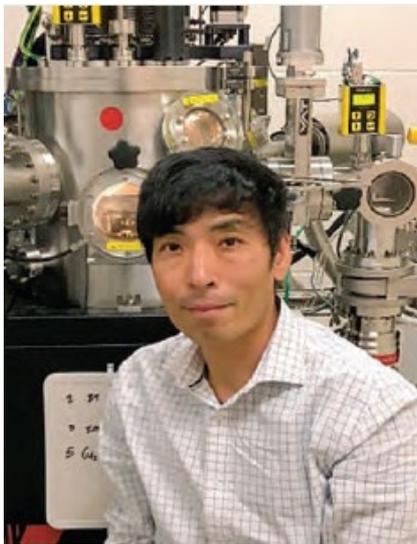
LG G Watch R



55" 有機EL TV

IGZO TFT発明者: 野村 研二 博士

応用物理誌 第88巻 第7号 (2019) p. 486



Profile

米国カリフォルニア大学サンディエゴ校助教授. 東京工業大学にて博士 (工学) 取得後, 同大フロンティア研究センター特任准教授, 米国クアルコム社を経て, 現職に至る. 専門分野はワイドバンドギャップ半導体開発およびその電子デバイス応用. 最近の楽しみは長男の野球観戦をすることと歩きを始めた次男と一緒に散歩することです.

Qualcomm Mirasol (MEMSディスプレイ)

SID2014 54.4L Qualcomm

Single Mirror Interferometric Display: A New Paradigm for Reflective Display Technologies

**エアギャップによる干渉でRGBを表示 (IMOD)
反射型ディスプレイ**

IMOD: Interferometric Modulation

電子ペーパーと同様の低消費電力
フルカラー、高速動画の表示が可能

現在の製品: RGB別々の副画素でカラー表示、a-Si TFTで駆動



Qualcomm Toq

1.5" 288×192

43.3 × 47.6 × 9.96mm, 90g

Front light

Battery life ~1 week

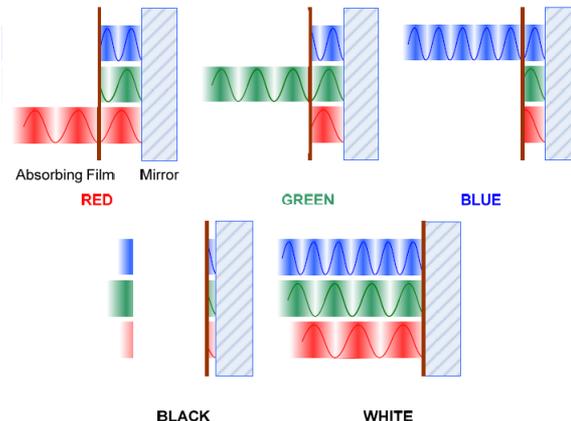
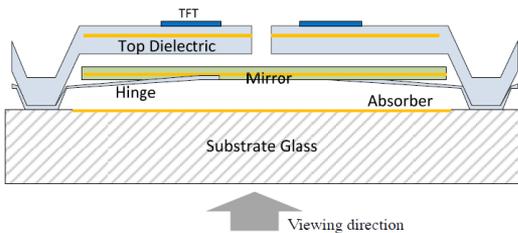
6"ガラスウェハーに作製

IGZO TFT: I_{off} が低い

1.58" 384×384

60 Hz – 1 Hz

=> 次世代: 一つの画素で全色を表示



神谷の留学記

現代化学誌 2020年7月号 p. 47

孤独な(?)材料屋の 英国ケンブリッジ留学記

——キャベンディッシュ研究所
マイクロエレクトロニクス研究センター——

神谷利夫



左から筆者, Dr. Y.-T. Tan, 奥さんのMs. Ho.
クリスマスディナー。フィッツウィリアム・カレッジ
にて

左は電子線描画装置。分解能の異なる3台の装置を使い分けてナノデバイスを作る。右の写真は制御系。コンピューター本体の左に、あとから付け足した制御回路の箱が見える。

MRCの主力研究装置, 手作りの電子線描画装置



内容

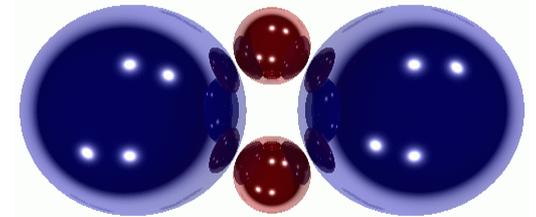
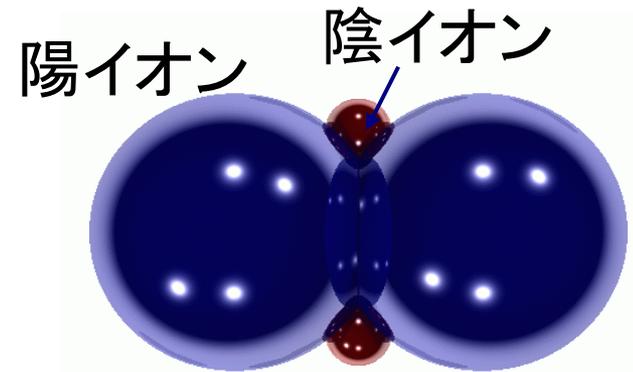
1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

高性能透明半導体をつくるには...

電子は陽イオンの上を流れる

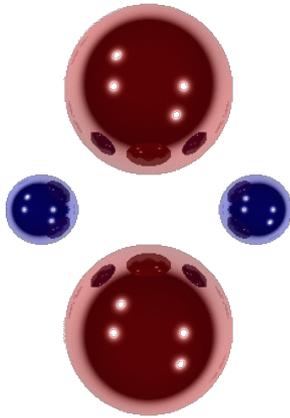
1. 大きい陽イオンを使う
Sn, In, Cdなど

2. 陽イオン間の軌道を近づける
SnO₂, In₂O₃

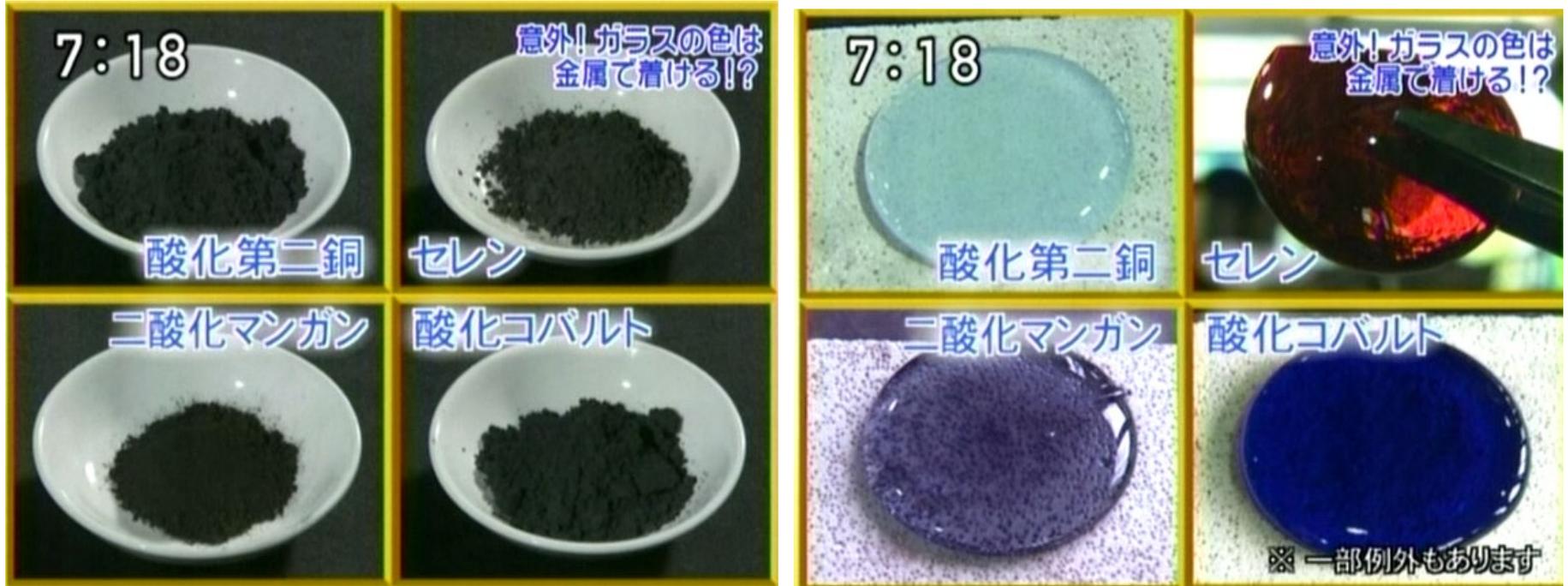


p型透明酸化物半導体の設計

- ・陽イオンも使う
- ・可視光領域に吸収がない



ガラスの色



所さんの目がテン!

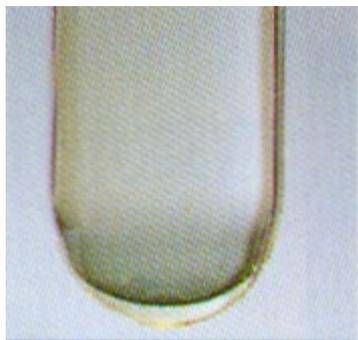
周期表

遷移金属

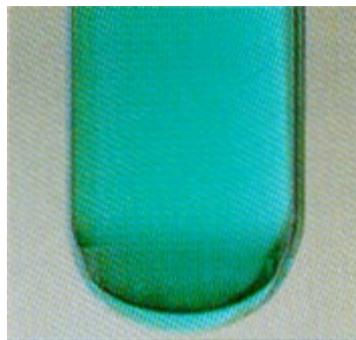
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

* ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

イオンの色



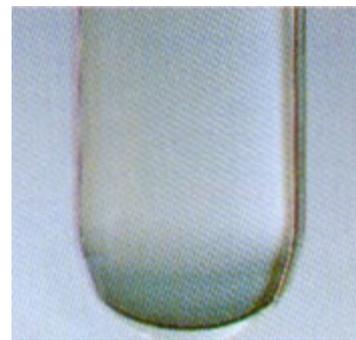
Ag^+ (無色)



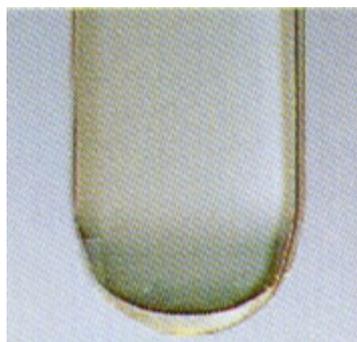
Cu^{2+} (青色)



Pb^{2+} (無色)



Zn^{2+} (無色)



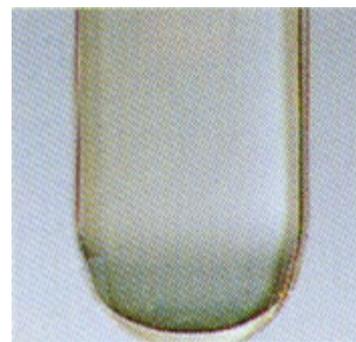
Al^{3+} (無色)



Fe^{2+} (淡緑色)



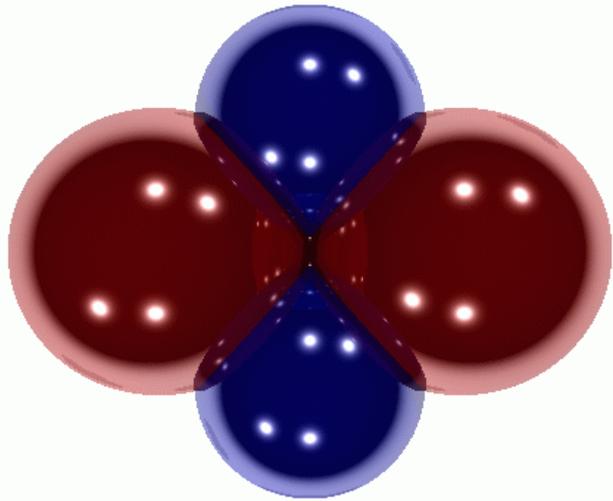
Fe^{3+} (黄褐色)



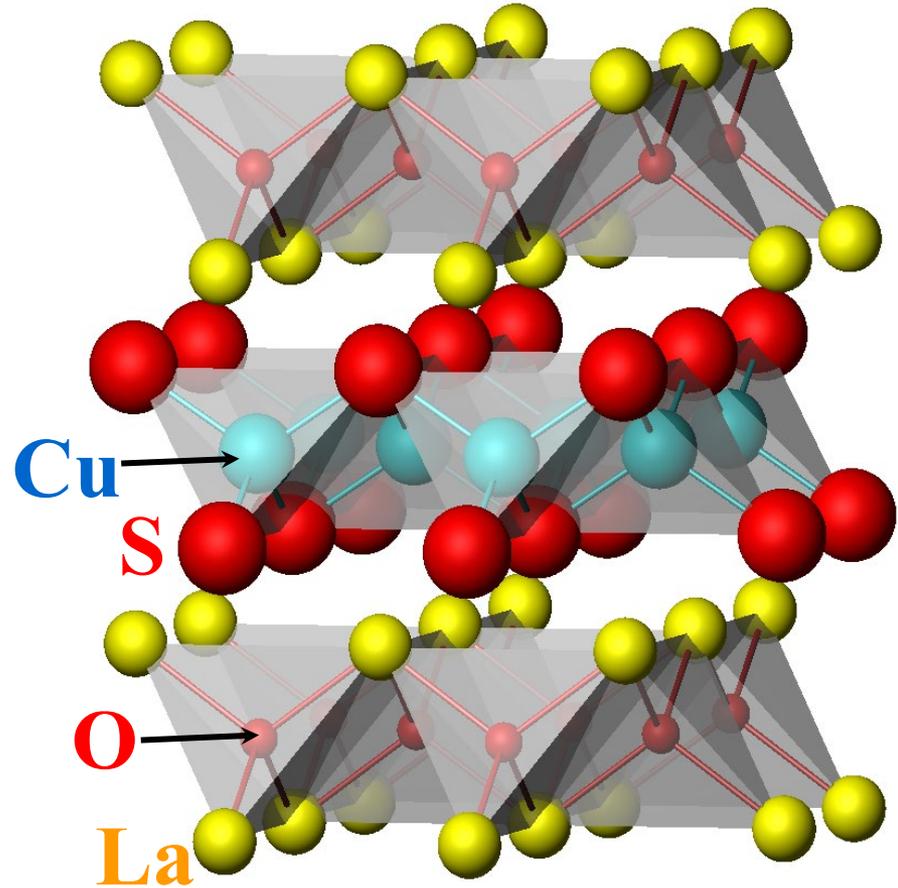
Cd^{2+} (無色)

よりよいp型酸化物の探索

酸素より大きい陰イオンを利用

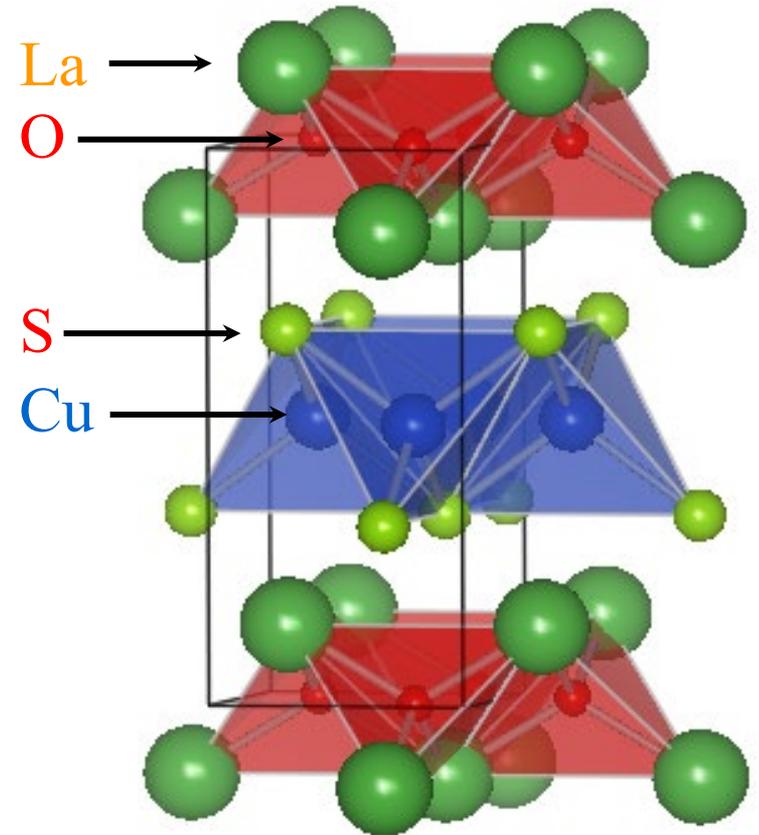


LaCuOS



同じ結晶構造でイオンを変えてみる

同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい



周期表

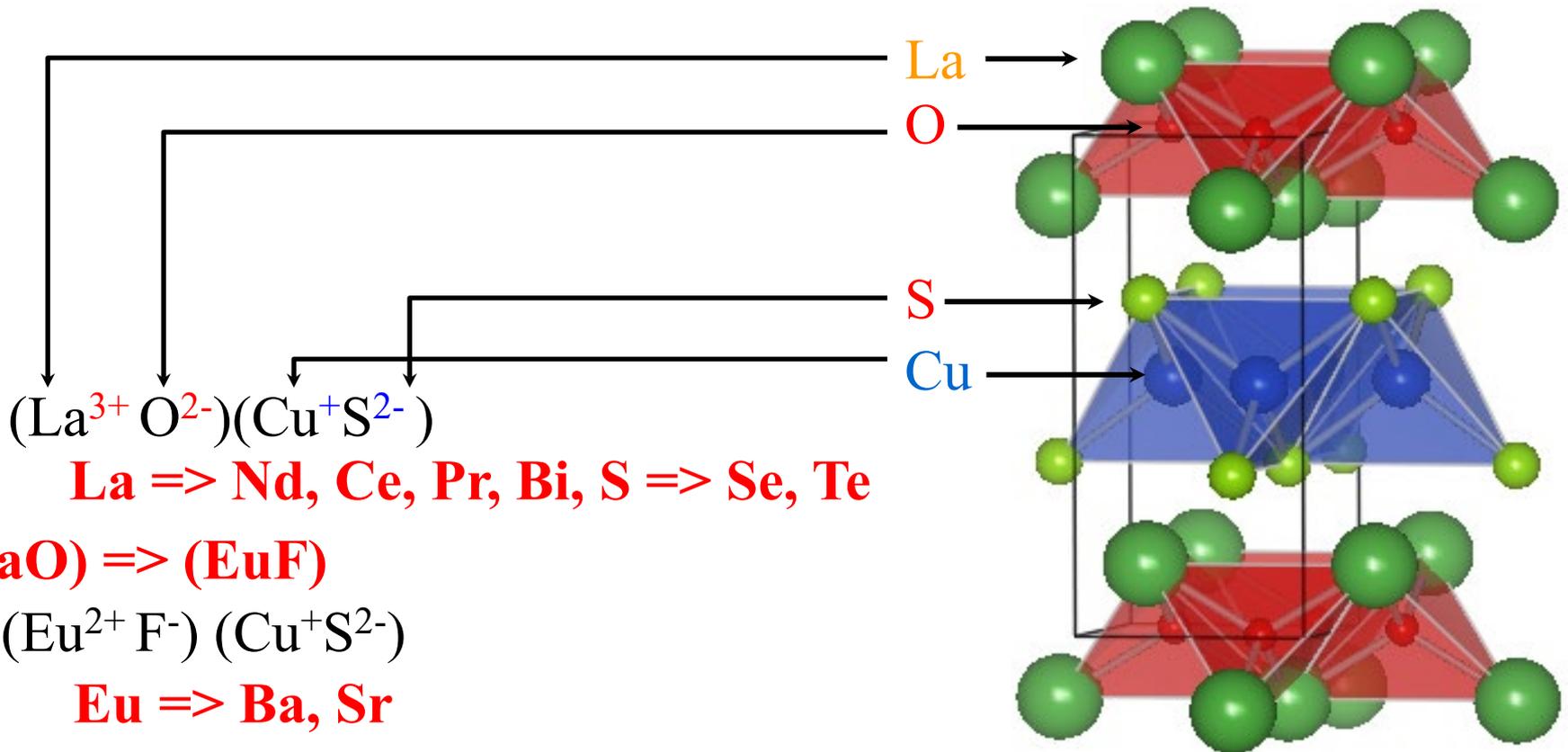
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

*
ランタノイド

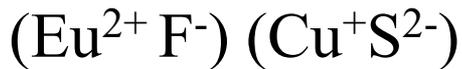
La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

同じ結晶構造でイオンを変えてみる

同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい

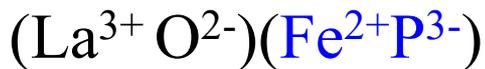


$(\text{LaO}) \Rightarrow (\text{EuF})$



Eu => Ba, Sr

$(\text{CuS}) \Rightarrow (\text{MnP})$



La => Nd, Sm, Gd

Mn => Fe, Co, Ni, Zn

周期表

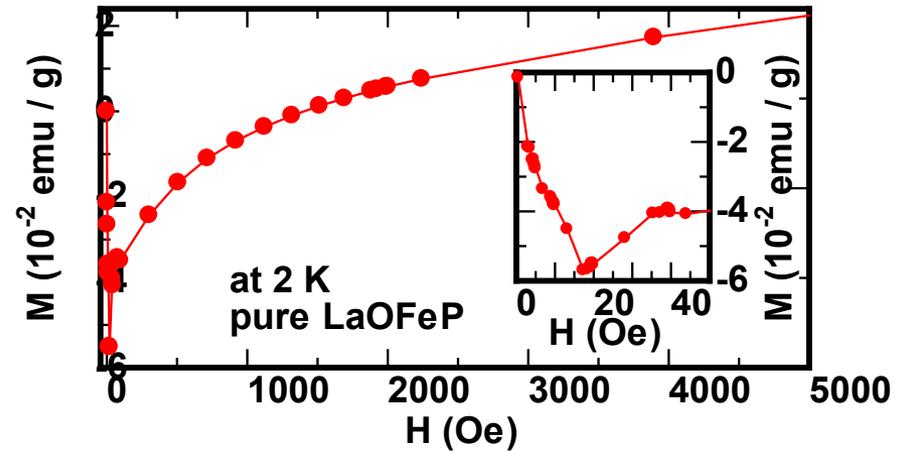
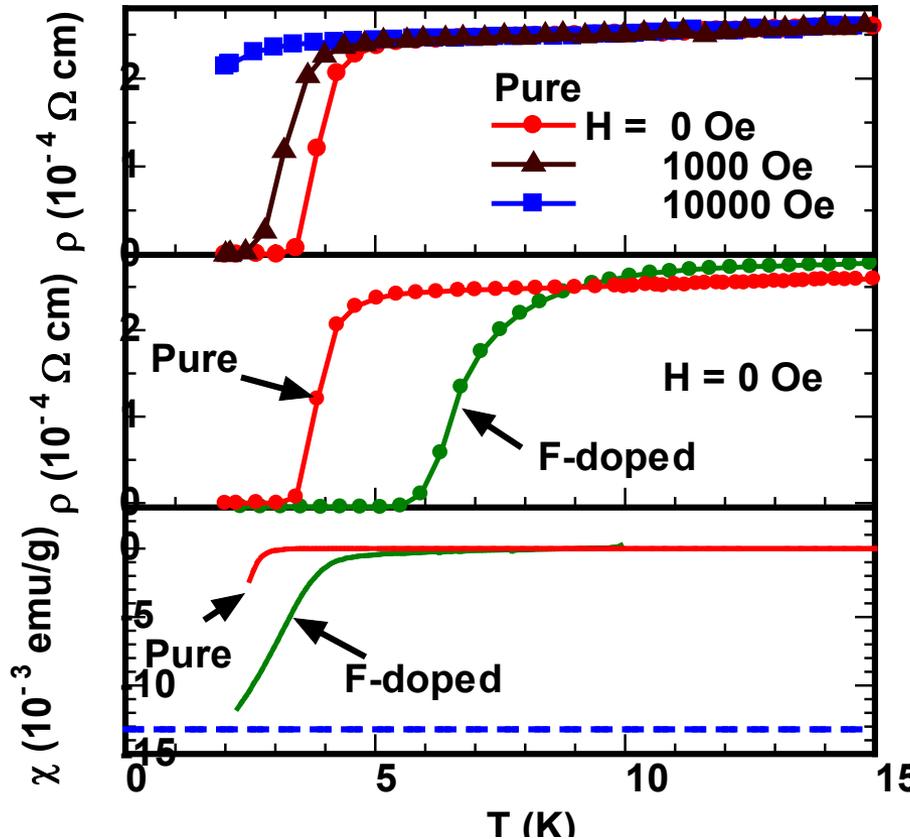
遷移金属

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

* ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

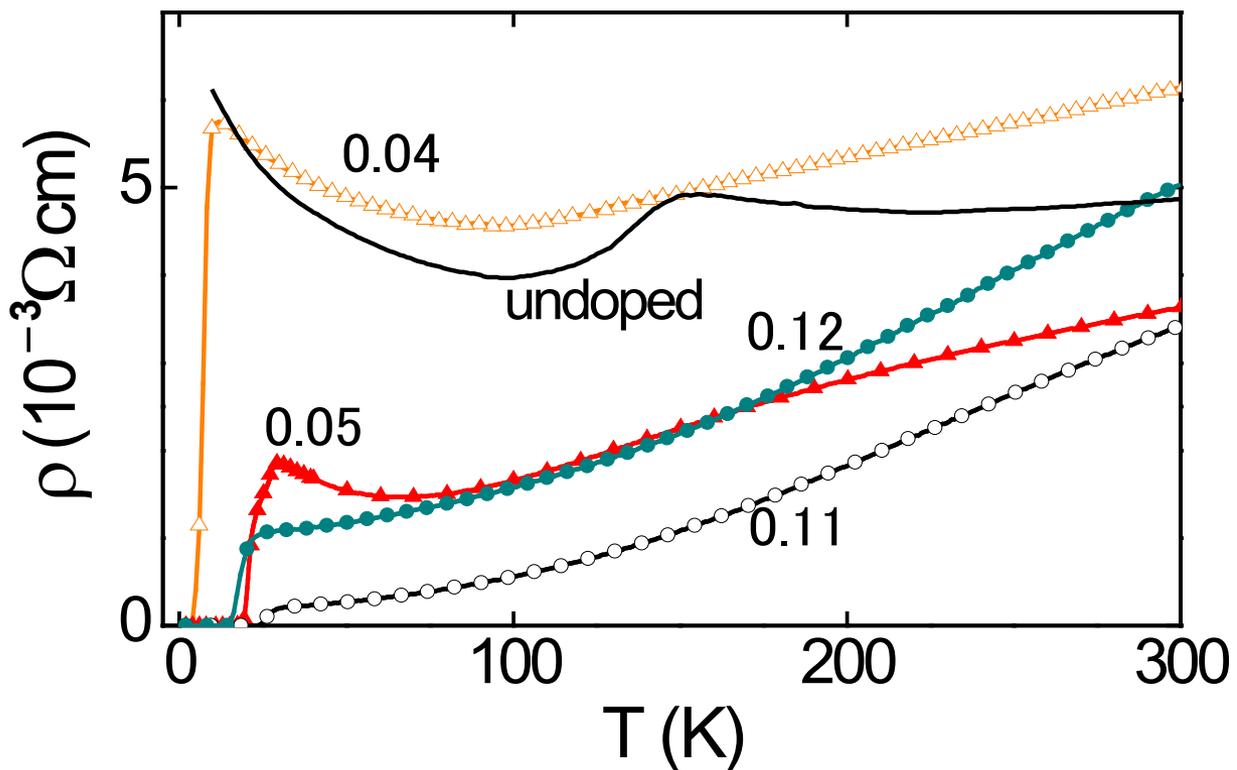
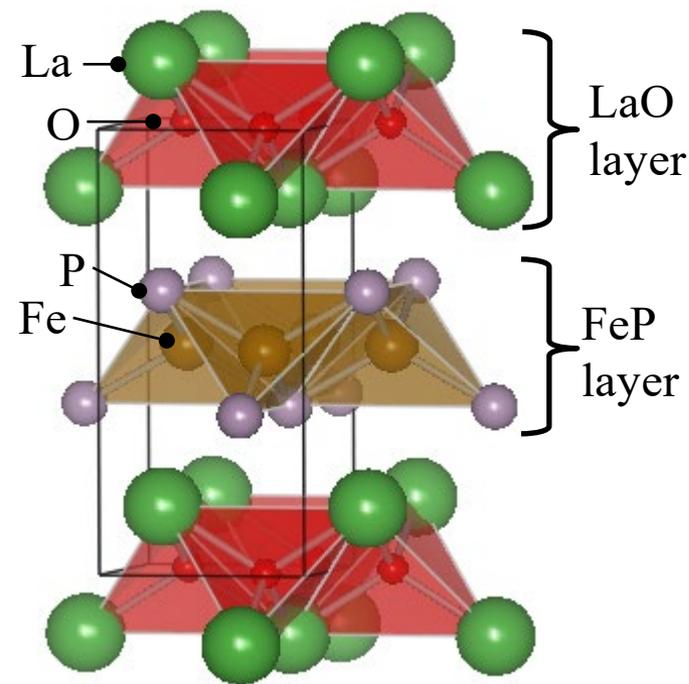
希土類

LaCuOSe => EuCuFSe => LaMnOP
=> LaOFeP



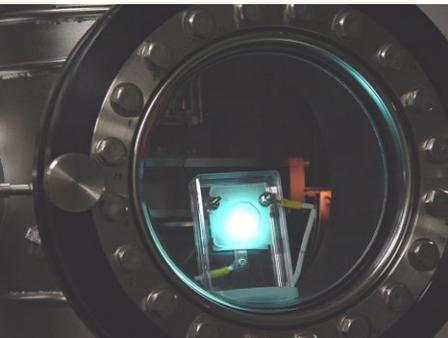
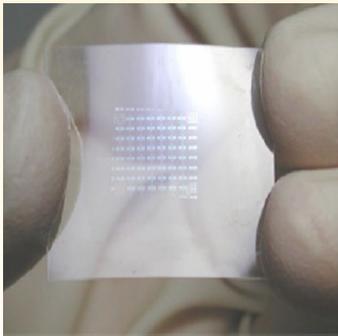
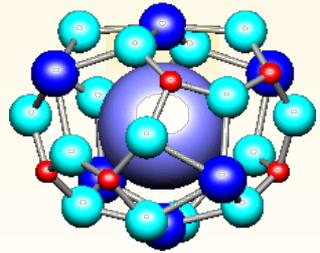
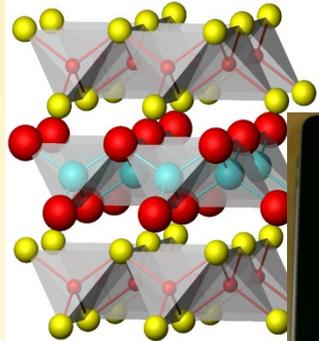
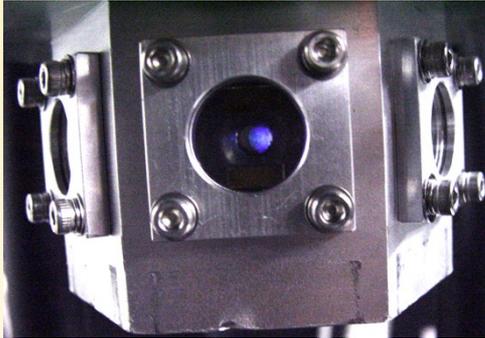
磁性半導体の測定: 低温電気伝導度・磁化率
超伝導と同じ評価
超伝導転移 $T_c \sim 6$ K

Fをドーピングしてできた新高温超電導体 LaOFeAs



まとめ

材料研究はおもしろい



COVID-19による罹病判定

前提:

COVID-19に感染している割合: 0.002

2020/5/16 YAHOO!ニュース歪んだ日本のPCR検査信仰、死者・感染者が少ないのには理由がある<https://headlines.yahoo.co.jp/article?a=20200516-00072596-gendaibiz-soci&p=3>

感度 : 病気にかかっている人が 検診を受けると、80% (最大) の確率で陽性と判定される。

特異度: 病気にかかっていない人が検診を受けると、90% の確率で陰性と判定される。

10000人の集団を考える

- ・ 感染者数 20人: **入院する必要のある人数**
- ・ 非感染者数 9980人

(1) 10000人が無差別に検診を受ける場合

- ・ 感染者で 陽性と判定される $20 * 0.8 = 16$ 人: **正常判定で入院させられる人数**
- ・ 非感染者で陰性と判定される $9980 * 0.9 = 9882$ 人: 正、陰性判定
- ・ 感染者で 陰性と偽判定される $20 - 16 = 4$ 人: 誤、**野放しになっている感染者数**
- ・ 非感染者で陽性と判定される $9980 - 9882 = 98$ 人: 誤、**無駄に使われている病床**

結果: 陽性と判定された人のうち、正しく判定された人はたったの14%

20人しか入院の必要がないのに、98床のベッドが無駄遣いされる

感染しているのに野放しにされる人は4人

COVID-19による罹病判定

前提: 診断判定精度が極端に良くなった場合でも...

COVID-19に感染している割合: **0.002**

病気にかかっている人が 検診を受けると、 **$1 - 0.002$** の確率で陽性と判定される。

病気にかかっていない人が検診を受けると、 **$1 - 0.002$** の確率で陰性と判定される。

10000人の集団を考える

- ・ 感染者数 20人: **入院する必要のある人数**
- ・ 非感染者数 9980人

(1') 10000人が無差別に検診をうける場合

- ・ 感染者で 陽性と判定される $20 * 0.998 = 20$ 人: **正常判定で入院させられる人数**
- ・ 非感染者で陰性と判定される $9980 * 0.998 = 9960$ 人: 正、陰性判定
- ・ 感染者で 陰性と偽判定される $20 - 20 = 0$ 人: 誤、**野放しになっている感染者数**
- ・ 非感染者で陽性と判定される $9980 - 9960 = 20$ 人: 誤、**無駄に使われている病床**

結果: 陽性と判定された人のうち、正しく判定された人はやっと50%

検診の精度を0.998まで上げて、半数のベッドが無駄遣いされる

感染しているのに野放しにされる人はいない

COVID-19による罹病判定

(1) 10000人が無差別に検診を受ける場合

- ・感染者で 陽性と判定される $20 * 0.8 = 16$ 人: 正、正常判定で入院させられる人数
- ・非感染者で陰性と判定される $9980 * 0.9 = 8982$ 人: 正、陰性判定
- ・感染者で 陰性と偽判定される $20 - 16 = 4$ 人: 誤、野放しになっている感染者数
- ・非感染者で陽性と判定される $9980 - 8982 = 998$ 人: 誤、無駄に使われている病床

結果: 陽性と判定された人のうち、正しく判定された人はたったの1.6%

20人しか入院の必要がないのに、998床のベッドが無駄遣いされる

感染しているのに野放しにされる人は4人

(2) 他の症状や診断 (事前診断) で、感染可能性が高い人を100人選択して検診をする場合

前提: 事前診断で選択した集団のうち、感染者の割合 10%

- ・選択した集団のうち感染者 10人
- ・選択した集団にとらえられなかった感染者 10人 野放しになっている感染者数

選択した集団のうち:

- ・感染者で 陽性と判定される $10 * 0.8 = 8$ 人: 正、正常判定で入院させられる人数
- ・非感染者で陰性と判定される $90 * 0.9 = 81$ 人: 正、陰性判定
- ・感染者で 陰性と偽判定される $10 - 8 = 2$ 人: 誤、野放しになっている感染者数
- ・非感染者で陽性と判定される $90 - 81 = 9$ 人: 誤、無駄に入院している健常者数

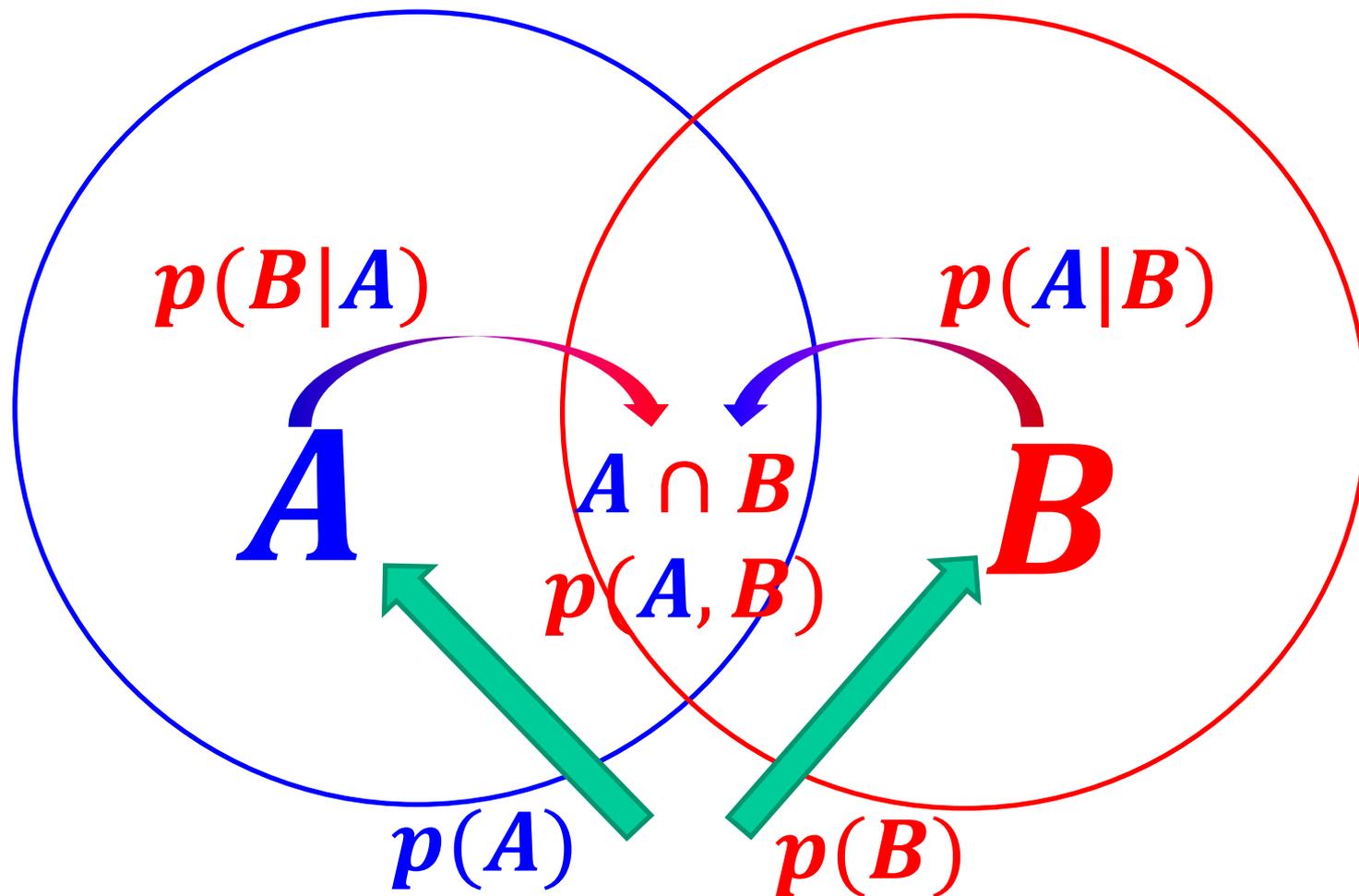
結果: 陽性と判定された人のうち、正しく判定された人は47%に増加

無駄遣いされるベッドは9床に減る

感染しているのに野放しにされる人は12人に増える

確率に関するベイズの定理

$$p(A, B) = p(B|A)p(A) = p(A|B)p(B)$$



ベイズの定理: $p(A|B) = p(B|A)p(A)/p(B)$

事後確率

事前確率

ベイズの定理の応用: COVID-19による罹病判定

豊田秀樹著、基礎からのベイズ統計学、朝倉書店(2015)

https://qiita.com/oki_mebarun/items/ee345ba45c7d3752b54c

2020/3/14 イタリア 感染者数 145,637人、死者 5,436人、人口 6000万人

COVID-19 (A) に感染する割合: 0.0024 (事前確率 $p(A)$)

病気Aにかかっている人が 検診Bを受けると、8割の確率で陽性になる。

病気Aにかかっていない人が検診Bを受けると、9割の確率で陰性になる。

検診Bによって陽性と判定された場合、その受信者が病気Aにかかっている確率 (事後確率) を求めよ。

条件付確率: 病気にかかっている人の判定確率

正常診断: $p(\text{陽性}|\text{病気}) = 0.8$, $p(\text{陰性}|\text{病気でない}) = 0.9$ **正常に判定する確率は8割以上だが...**

誤診 : $p(\text{陰性}|\text{病気}) = 0.2$, $p(\text{陽性}|\text{病気でない}) = 0.1$

$$\begin{aligned} \text{事後確率 } p(\text{病気}|\text{陽性}) &= p(A|B) = \frac{p(B|A)p(A)}{p(B)} = \frac{p(B|A)p(A)}{\sum_A p(B|A)p(A)} \\ &= \frac{p(\text{陽性}|\text{病気})p(\text{病気})}{p(\text{陽性}|\text{病気})p(\text{病気}) + p(\text{陽性}|\text{病気でない})p(\text{病気でない})} \end{aligned}$$

事前確率:

$$(1) p(\text{病気}) = 0.0024$$

$$\begin{aligned} p(\text{陽性}) &= p(\text{陽性}|\text{病気})p(\text{病気}) + p(\text{陽性}|\text{病気でない})p(\text{病気でない}) \\ &= 0.8 * 0.0024 + 0.1 * (1 - 0.0024) = 0.1017 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p(\text{病気}|\text{陽性}) = 0.018 \quad \text{陽性と判断されても、98\%は病気ではない}$$

ベイズの定理の応用: COVID-19による罹病判定

Qiitaベイズの定理で理解する新型コロナウイルスへのPCR検査の検査対象を絞る意義

https://qiita.com/oki_mebarun/items/ee345ba45c7d3752b54c

感度: $RC = p(\text{陽性}|\text{病気})$

特異度: $SP = p(\text{陰性}|\text{病気でない})$

適合率: $PC = p(\text{陽性}|\text{病気})$

正解率: $AC = p(\text{陽性}|\text{病気}) + p(\text{陰性}|\text{病気でない})$

偽陽性率: $FP = p(\text{陽性}|\text{病気でない}) = 1 - p(\text{陰性}|\text{病気でない})$

偽陰性率: $FN = p(\text{陰性}|\text{病気}) = 1 - p(\text{陽性}|\text{病気})$

前提条件

再現率(=感度)RCは0.7

特異度SPは0.95

事前確率 $p(\text{病気})$ および $p(\text{病気でない})$ をパラメータとする。

covid19.py

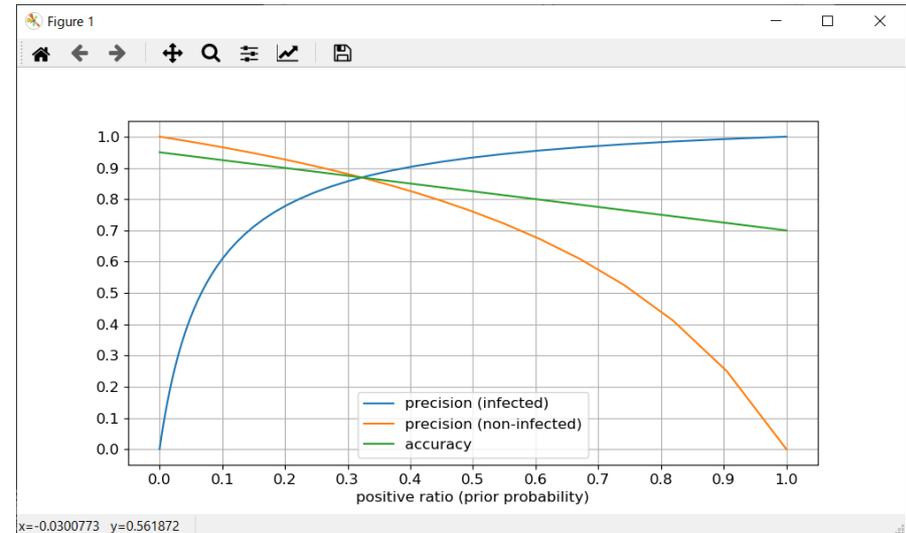
検査陽性の適合率 $PC(T)$: 事前確率 $P(\text{罹患}=T)$ が低いとかなり悪化し、

$P(\text{罹患}=T)=0.1$ のとき、検査陽性でも罹患している確率は60%程度。

検査陽性の適合率 $PC(F)$: 事前確率 $P(\text{罹患}=T)$ が高いとかなり悪化し、

$P(\text{罹患}=T)=0.9$ のとき、検査陰性でも罹患していない確率は25%程度。

正解率(AC)は、特異度と感度を線形補間する形状であり、両方とも値が高いに越したことはない。



ベイズの定理の応用: COVID-19による罹病判定

Qiitaベイズの定理で理解する新型コロナウイルスへのPCR検査の検査対象を絞る意義

https://qiita.com/oki_mebarun/items/ee345ba45c7d3752b54c

※以下は造語

嘘陽性率: 検査陽性でも罹患していない確率。 $p(\text{病気でない}|\text{陽性})$

嘘陰性率: 検査陰性でも罹患している確率。 $p(\text{病気}|\text{陰性})$

⇔偽陽性率: $FP = p(\text{陽性}|\text{病気でない})$ 、偽陰性率: $FN = p(\text{陰性}|\text{病気})$

前提条件

再現率(=感度)RCは0.7

特異度SPは0.95

covid19.py

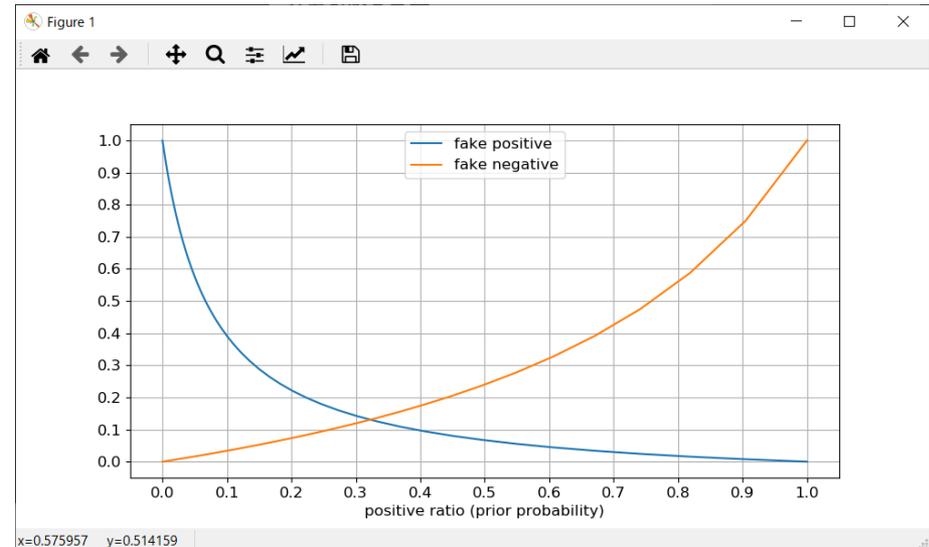
嘘陽性率は検査陽性の適合率 $PC(T)$ と、嘘陰性率は検査陰性の適合率 $PC(F)$ と逆の関係。

嘘陽性率: 事前確率 $P(\text{罹患}=T)$ が低いとかなり悪化し、

$P(\text{罹患}=T)=0.1$ のとき、検査陽性でも罹患していない確率は40%程度である。

嘘陰性率: 事前確率 $P(\text{罹患}=T)$ が高いとかなり悪化し、

$P(\text{罹患}=T)=0.9$ のとき、検査陰性でも罹患している確率は75%程度である。



ベイズの定理を材料探索に利用する

$$\text{ベイズの定理: } p(A|B) \propto p(B|A)p(A)$$

事後確率 尤度 事前確率

このように読み替える

$$\Rightarrow p(\text{構造}|\text{物性}) \propto p(\text{物性}|\text{構造})p(\text{構造})$$

- ・ 構造から物性を予測するのは比較的簡単
- ・ 知りたいのは、「欲しい物性を持ちそうな構造の確率」
 $p(\text{構造}|\text{物性})$ が大きくなる構造。
⇒ ベイズの定理を利用して、
 $p(\text{構造}|\text{物性})$ が大きくなる構造を探す

内容

1. IT技術と新材料

2. コンピュータと材料: 計算材料科学

- ・ ENIAC: 砲弾軌道の計算のために開発された最初のコンピュータ
- ・ 放物運動、惑星シミュレーション、物質中の原子の運動
- ・ その他ソフトウェアの紹介: 分子、結晶の構造、物性の計算

3. 半導体中の電子

- ・ 公平な社会では金持ちが誕生する
- ・ 半導体は金持ち電子が動かしている
- ・ なぜアモルファス酸化物半導体でないとも有機EL TVが動かせないのか

4. 材料と色と電気特性

- ・ 太陽の温度と非接触体温計
- ・ 半導体の色: なぜ透明半導体は難しいのか

5. 実用化された東工大発の「アモルファス酸化物半導体 IGZO」

- ・ 薄型ディスプレイの動作原理
- ・ 「ガラス半導体」が「有機EL TV」を実現した

6. これからの材料設計: 機械学習

- ・ 新型コロナの患者数から感染率を逆推定する
- ・ 欲しい材料の物性から構造を設計する

電子の運動と、分子・結晶の構造

ニュートンの運動方程式では解けない

古典力学

大学で習います：

電子の運動は「量子力学」で解く

コンピュータを使って、分子や結晶の構造や物性を計算できる：

これからの材料研究に必須です！！

Winmostarの起動

<https://winmostar.com/jp/>



初期画面(CH分子)

Winmostar V3.802g

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 計算(C) 計算2(C) その他(Z) ヘルプ(H)

Add Del -CH3 -C2H3 -C6H5 -CH3 Rep H Chng

C:\Documents and Settings\tkamiya\Desktop\MOPAC7\temp.dat
Winmostar 2 13.02 0 -0.0852 0 0
1-2-2-1 Leng=1.1 Ang=0 Dihed=0 Lper=-999 C

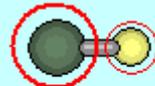
BS1 BS2 1.15 Connect
Number All Atoms Mark
Zoom 1
Atom 0.25
Bond 10



AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF
Winmostar

1	C	0	1	0	1	0	1	0	0	0
2	H	1.1	1	0	1	0	1	1	0	0

1 C 0 0 0 0 0 0
Debug 1 1 1



Hを-C₆H₅基で置き換える

Winmostar V3.802g

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 計算(C) 計算2(C) その他(Z) ヘルプ(H)

BS1
 BS2
 1.15 Connect

Number
 All Atoms
 Mark

Zoom 1

 Atom 0.25

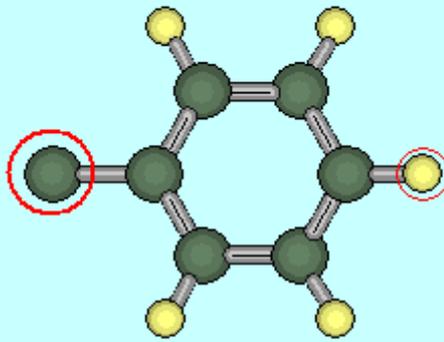
 Bond 10

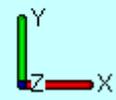
C:%Documents and Settings%tkamiya%デスクトップ%MOPAC7%temp.dat
 Winmostar 12 89.12 0 -2.5277 0.0001 -0.0001
 2-12-12-1 Leng=5.3836 Ang=0 Dihed=0 Lper=-999 C

AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF
 Winmostar

1	C	0	1	0	1	0	1	0	0	0
2	C	1.4938	1	0	1	0	1	1	0	0
3	C	1.395048	1	120.0019	1	0	1	1	2	0
4	C	1.395048	1	119.9984	1	179.9993	1	1	2	3
5	C	1.395046	1	120.0021	1	0.028	1	4	1	3
6	C	1.395051	1	119.9993	1	0.028	1	3	1	4
7	C	1.395059	1	119.9979	1	-0.0166	1	5	4	1
8	H	1.09967	1	119.998	1	179.972	1	4	1	3
9	H	1.099663	1	120.0066	1	179.9743	1	5	4	1
10	H	1.099666	1	120.0016	1	-0.0044	1	3	1	2
11	H	1.099667	1	120.0033	1	179.9929	1	6	3	1
12	H	1.099667	1	120.0049	1	-179.984	1	7	5	4

2 C 1.4938 0 0 1 0 0
 Debug 1 1 1





CH分子のCをOに置き換え、Hを1つ付加する

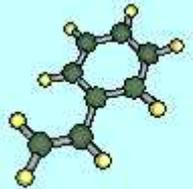
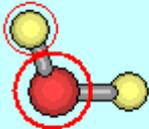
Winmostar V3.802g

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 計算(C) 計算2(C) その他(Z) ヘルプ(H)

Add Del -CH3 -C2H3 -C6H5 -CH3 Rep 0 **CH3**

D:\Programs#temp.dat
Winmostar 3 18.02 0 -0.043 -0.051 0
1-3-1-3 Leng=0.97 Ang=0 Dihed=0 Lper=-999 O

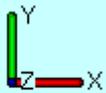
BS1 BS2 1.15 Connect
Number All Atoms Mark
Zoom 1
Atom 0.25
Bond 10



AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF
Winmostar

1	O	0.93	1	0	1	0	1	0	0	0
2	H	1.1	1	0	1	0	1	1	0	0
3	H	0.97	1	110	1	-170	1	1	2	0

1 O 0.93 0 0 0 0 0
Debug 1 1 1



計算条件設定画面

MOPAC Setup 

Hamiltonian Method

Charge Mult. OPEN

MM GNORM LARGE

GRAPH EXTERNAL

STEP POINT

STEP1 2 POINT1 2

AUX BONDS ENPART ESP
 EXCITED GEO-OK NOINTER OLDFPC
 POLAR PRECISE SYMMETRY UHF
 VECTORS XYZ

Others

Default Keywords

Winmostar

実際に使う計算条件(PM3)

MOPAC Setup 

Hamiltonian Method

Charge Mult. OPEN

MM GNORM LARGE

GRAPH EXTERNAL

STEP POINT

STEP1 2 POINT1 2

AUX BONDS ENPART ESP
 EXCITED GEO-OK NOINTER OLDFPC
 POLAR PRECISE SYMMETRY UHF
 VECTORS XYZ

Others

Default Keywords

Winmostar

H₂Oの計算結果

```
H2O.out - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
*****
** MOPAC FOR LINUX (PUBLIC DOMAIN VERSION) MTA ATOMKI, Debrecen, 95-JUN-21 **
*****

                PM3 CALCULATION RESULTS

*****
*           MOPAC: VERSION 7.01                CALC'D. Tue Nov 10 07:49:18 2009
* VECTORS   - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED
* GRAPH     - GENERATE FILE FOR GRAPHICS
* T=        - A TIME OF 3600.0 SECONDS REQUESTED
* DUMP=N    - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.0 SECONDS
* EF        - USE EF ROUTINE FOR MINIMUM SEARCH
* PM3       - THE PM3 HAMILTONIAN TO BE USED
* PRECISE   - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES
* NOINTER   - INTERATOMIC DISTANCES NOT TO BE PRINTED
* GNORM=    - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW .500E-01
*****060BY060
PM3 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF VECTORS

Winmostar

  ATOM   CHEMICAL   BOND LENGTH   BOND ANGLE   TWIST ANGLE
NUMBER   SYMBOL     (ANGSTROMS)   (DEGREES)    (DEGREES)
  (I)                NA:I           NB:NA:I      NC:NB:NA:I   NA  NB  NC

   1     O
   2     H          0.96127 *
   3     H          0.96127 *   103.52938 *   1   2
```

波動関数の描画

Mopac MO Plot

File(F)

C:\Documents and Settings\tkamiya\Desktop\MOPAC7\H2O.gpt
HOMO :4 LUMO :5

Mesh Contour Map

透明 0.0

Number of MO 4

Iso. Level 0.03

Points 55

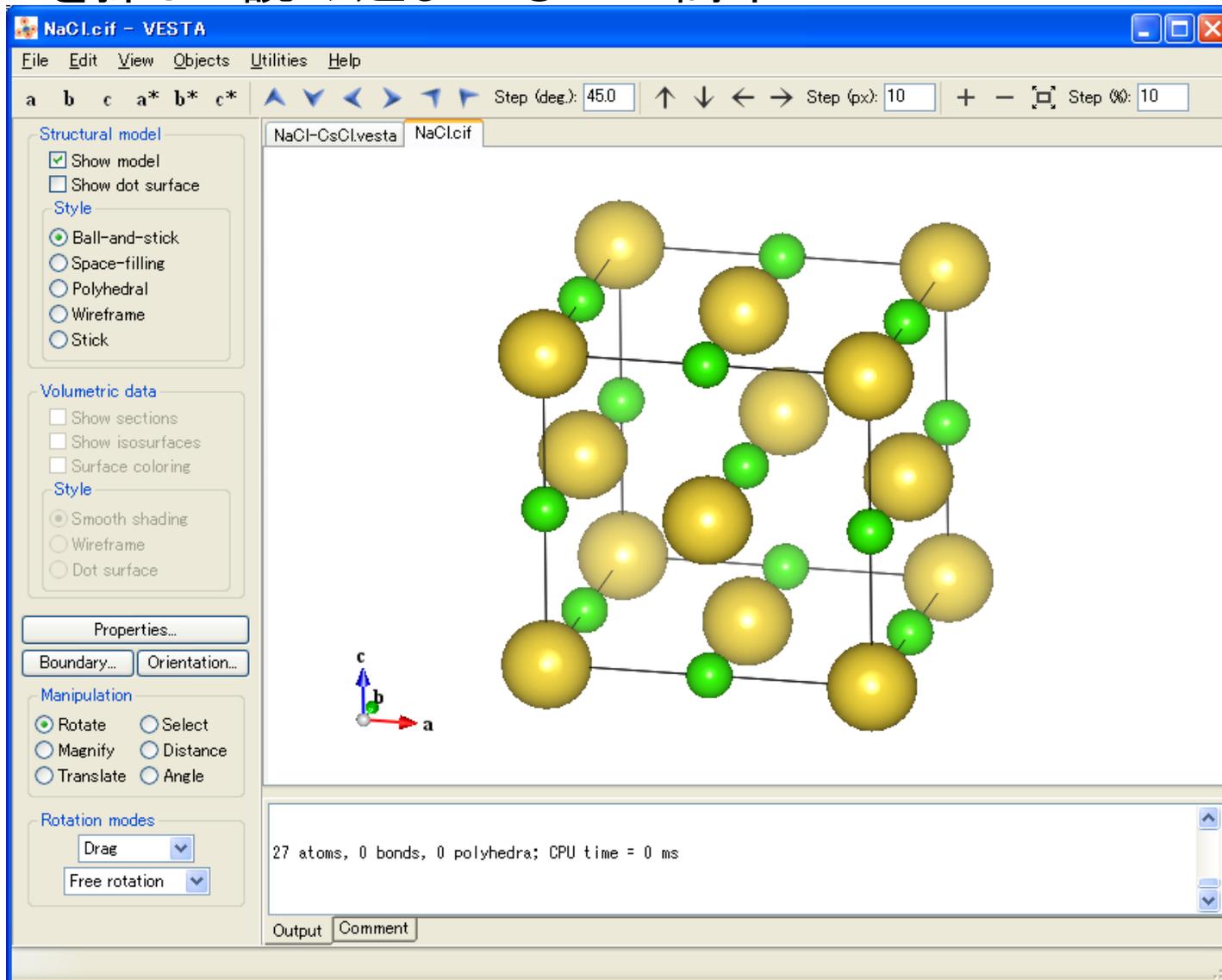
Scale 1.5

3D 2D VRML Quit

VESTA: 結晶構造を表示

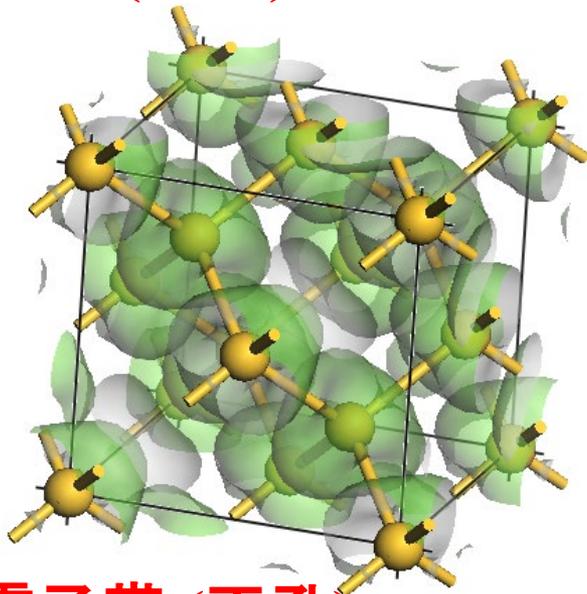
<https://jp-minerals.org/vesta/jp/>

CIFファイルを探して読み込ませるのが簡単

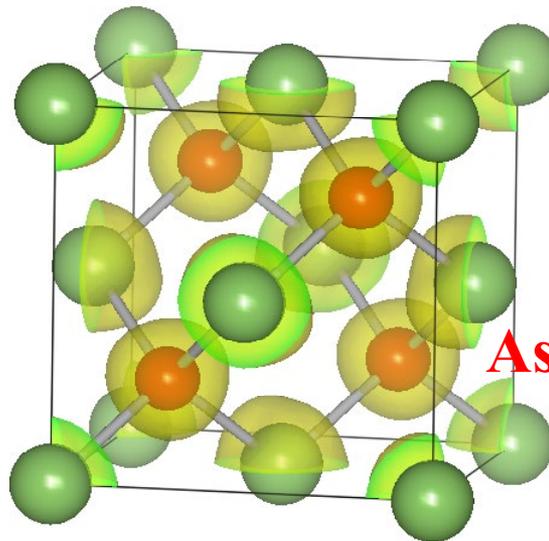


量子計算: 半導体中の電子分布

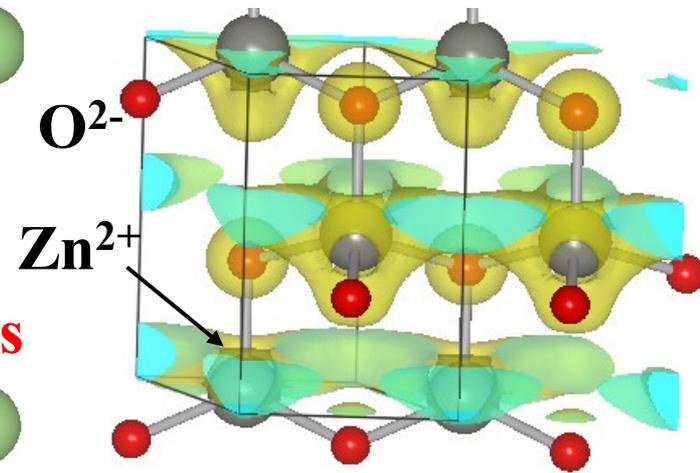
伝導帯 (電子) Si



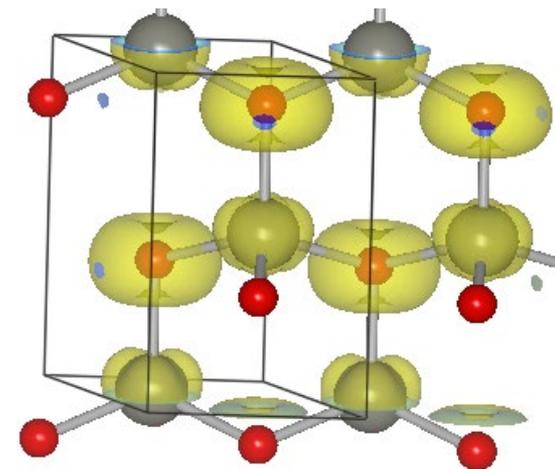
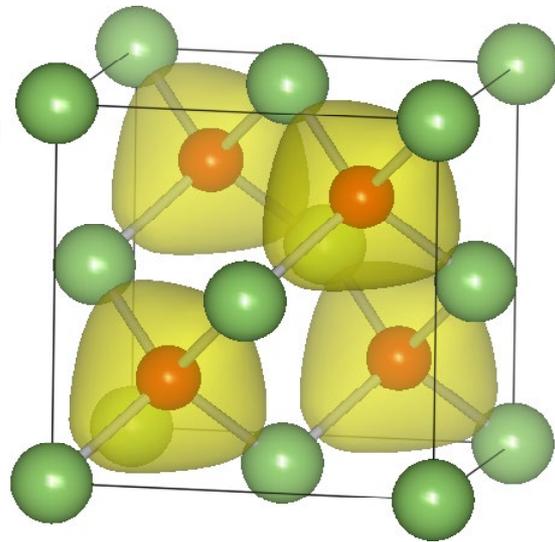
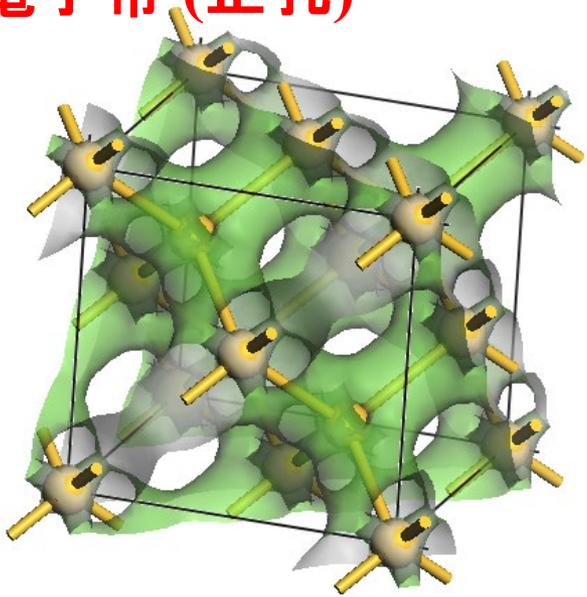
GaAs



ZnO



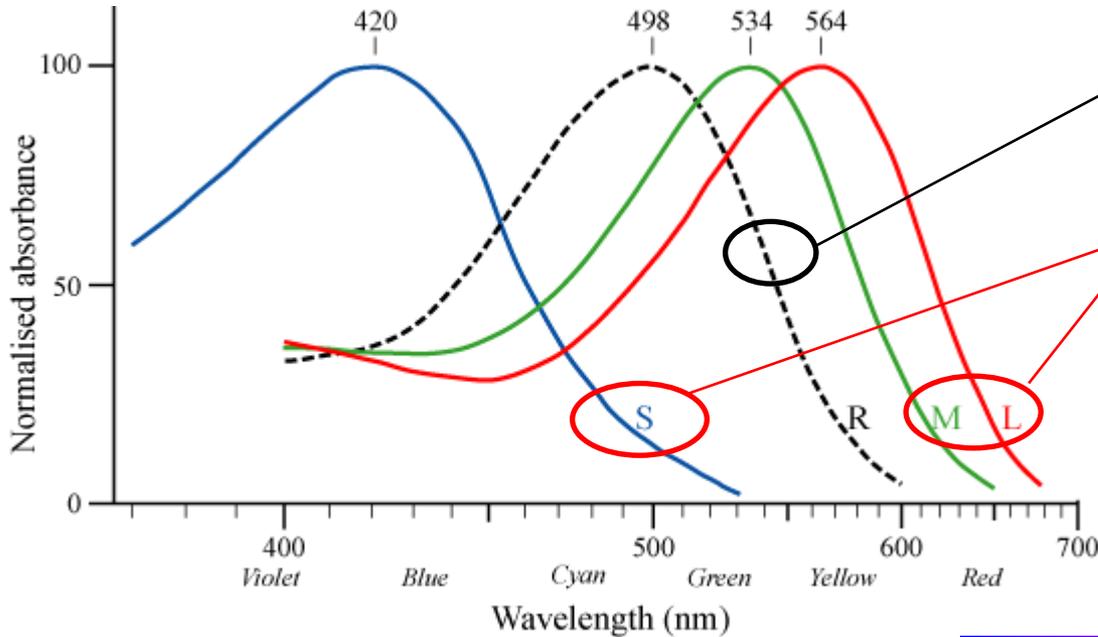
価電子帯 (正孔) Si



透明とはどういうことか？

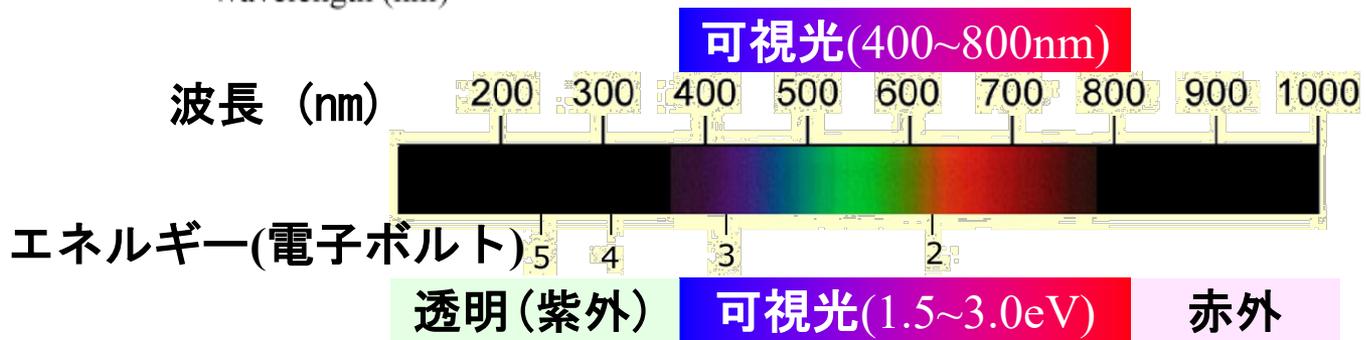
視感度

<https://ja.wikipedia.org/wiki/錐体細胞>



暗所 (桿体細胞):
感度高い
色を区別しない

明所 (錐体細胞)
感度低い
色を区別
(赤錐体, 緑錐体, 青錐体)



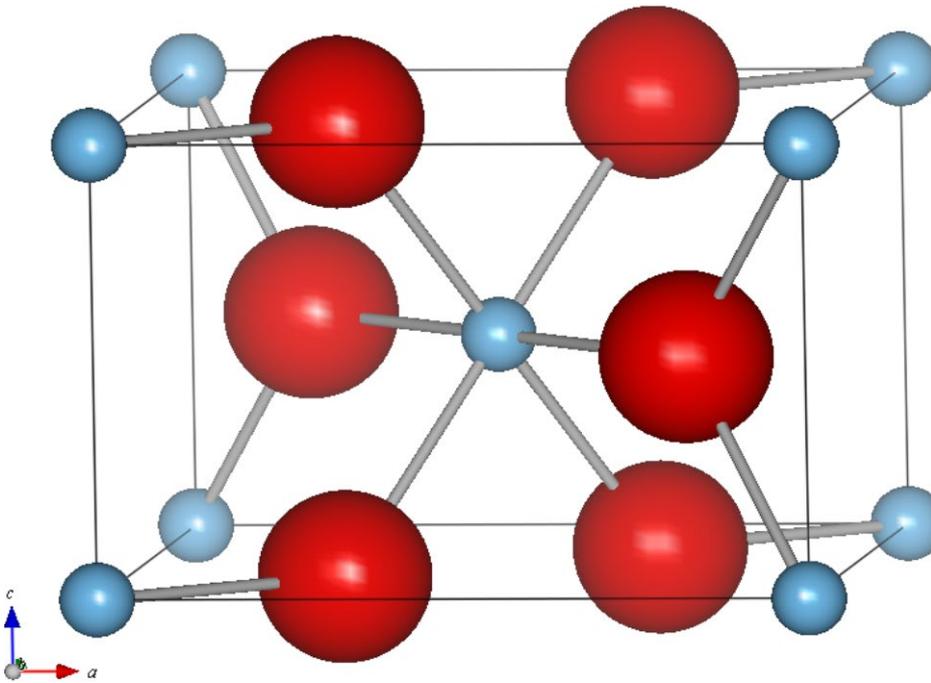
透明: 400~800 nmの波長の光を吸収・反射しない

無機結晶の構造

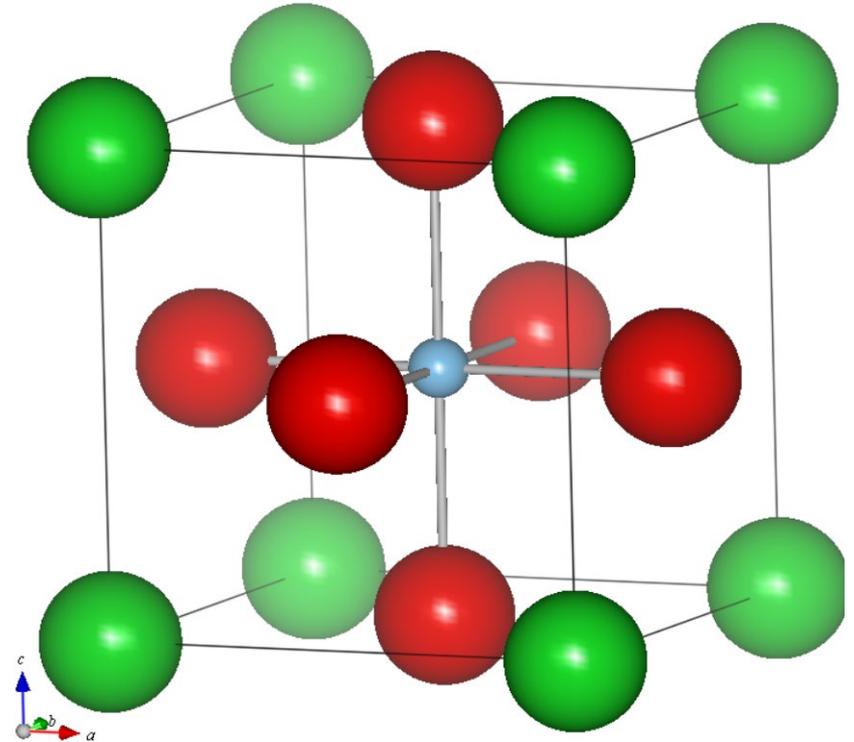
酸化物 = 陽イオン (金属イオン) + 酸素イオン



SnO_2 (透明導電体)



BaTiO_3 (強誘電体)



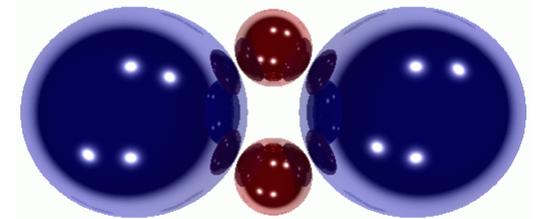
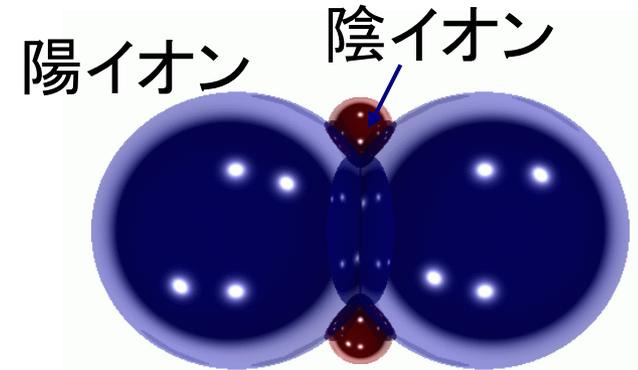
高性能透明半導体をつくるには…

酸化物 = 陽イオン (金属イオン) + 酸素イオン

電子は陽イオンの上を流れる

1. 大きい陽イオンを使う

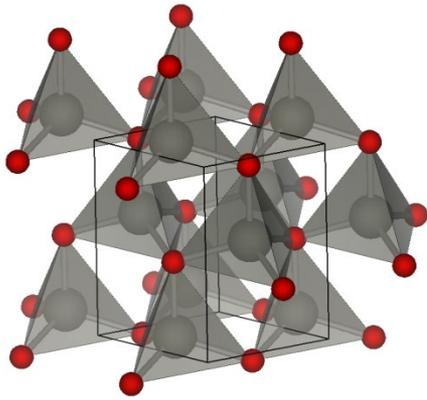
2. 陽イオン間の軌道を近づける



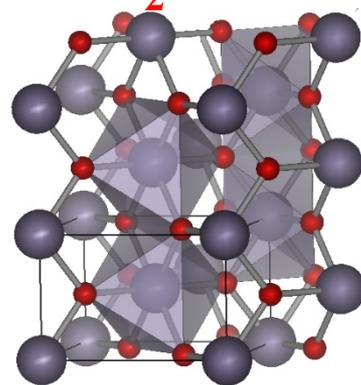
周期表：透明半導体に使われる元素

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	H 1					M	透明酸化物										
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53

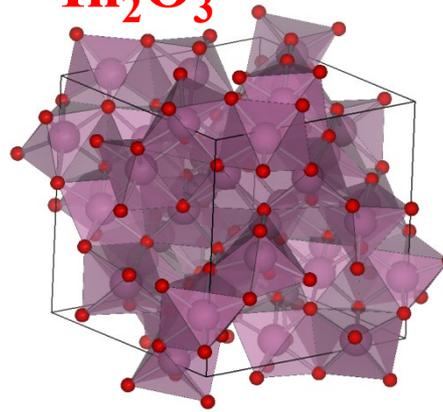
ZnO



SnO₂



In₂O₃

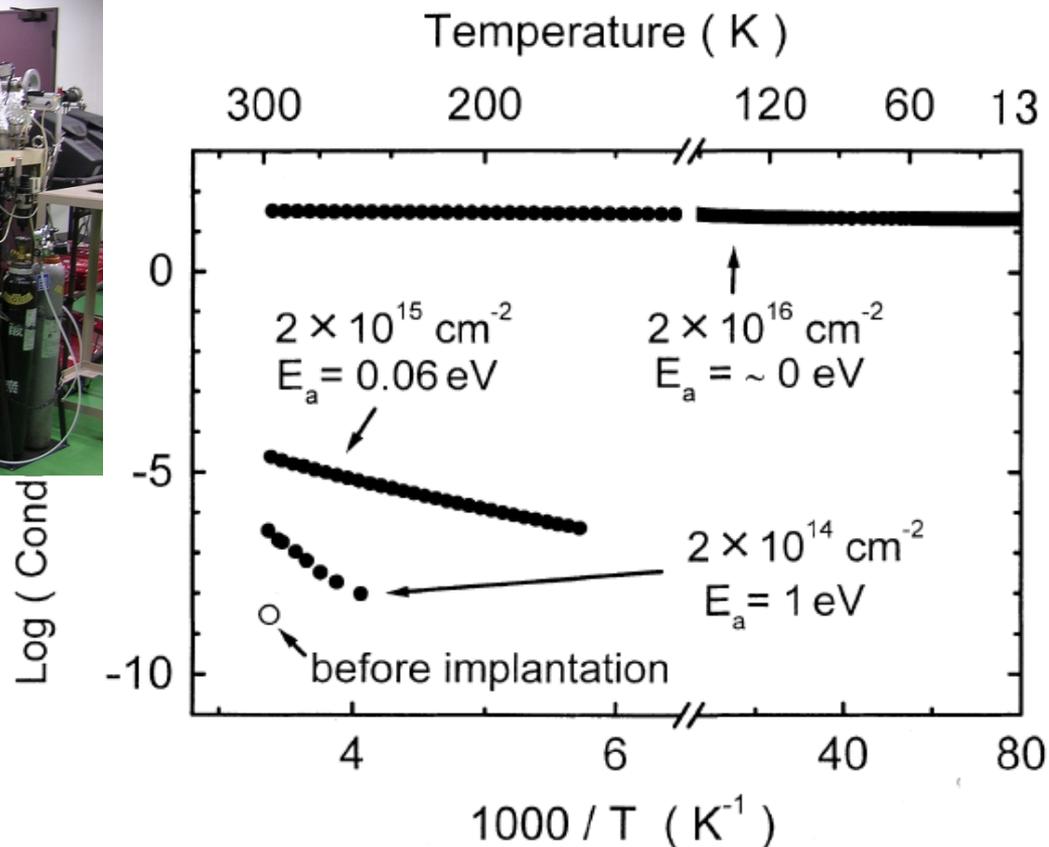
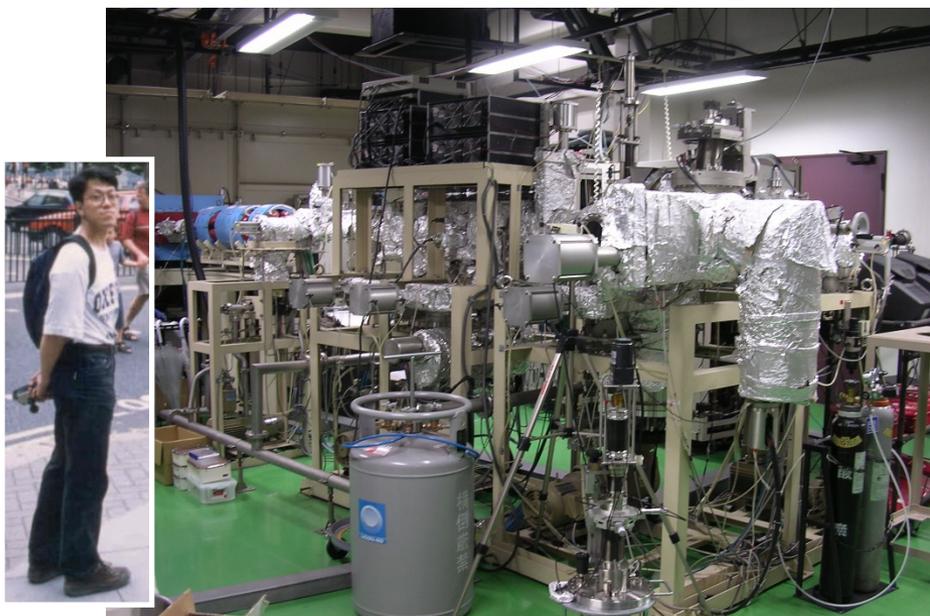


1995年: アモルファス酸化物で高性能材料

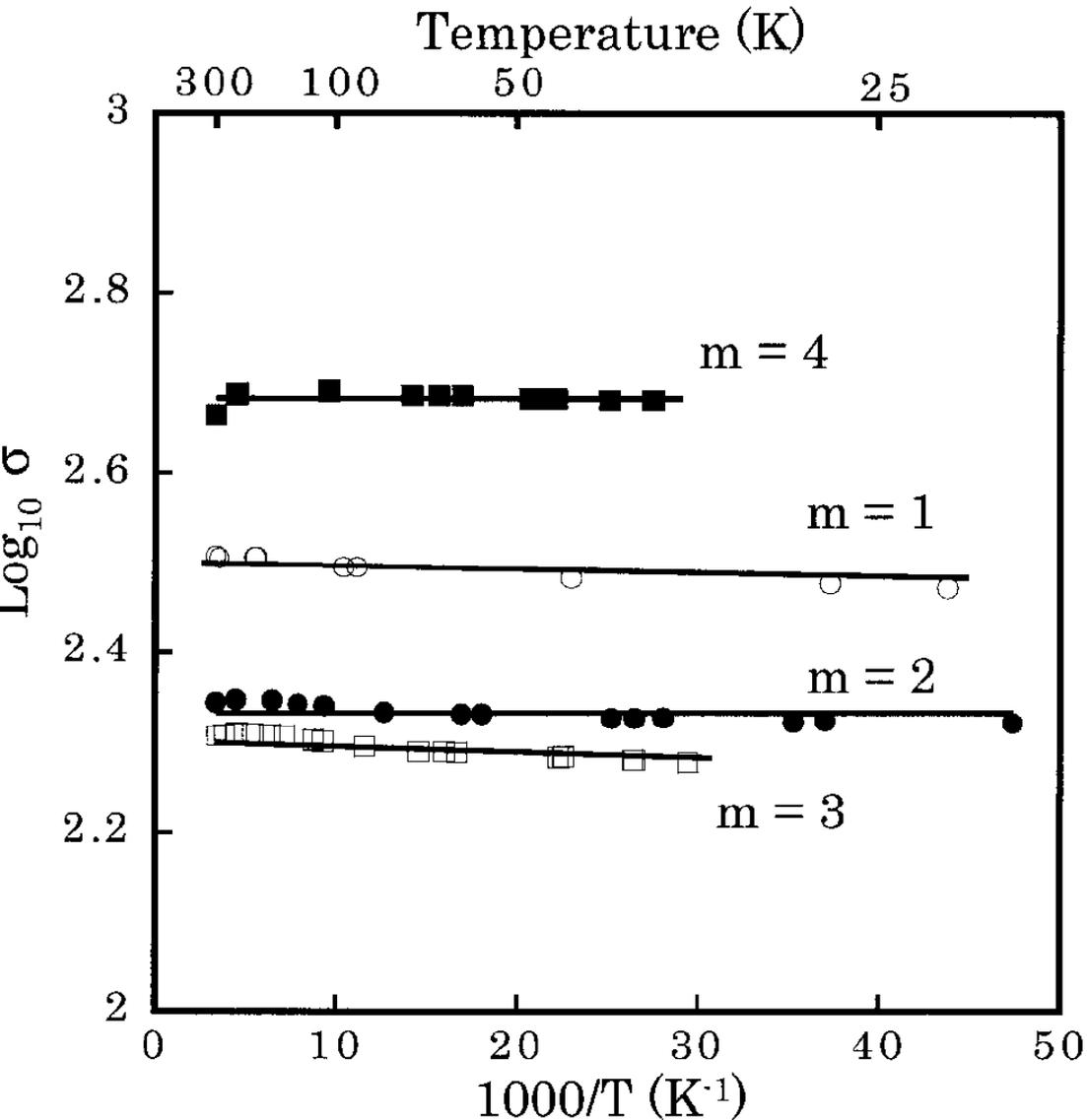
アモルファス $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$

水素を強制的に注入

移動度 $\sim 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$



2000年: a-IGZOの発見



$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

移動度 $12 - 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

伝統的酸化物が新機能材料に

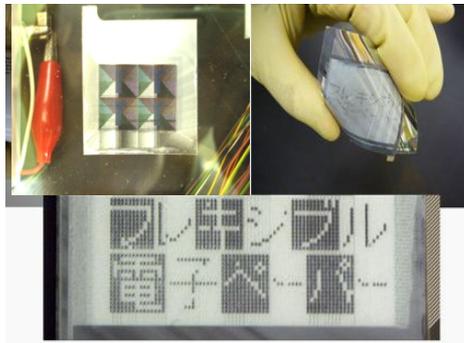
● ガラスの革新 (アモルファス酸化物半導体:AOS): 有機ELディスプレイ

‘ガラス’に水素イオンを注入することで高性能半導体・トランジスタを実現

凸版印刷: 電子ペーパー LG電子: フレキシブル有機EL

Samsung SDI:
12.1型 有機EL

サムスン電子:
15型液晶



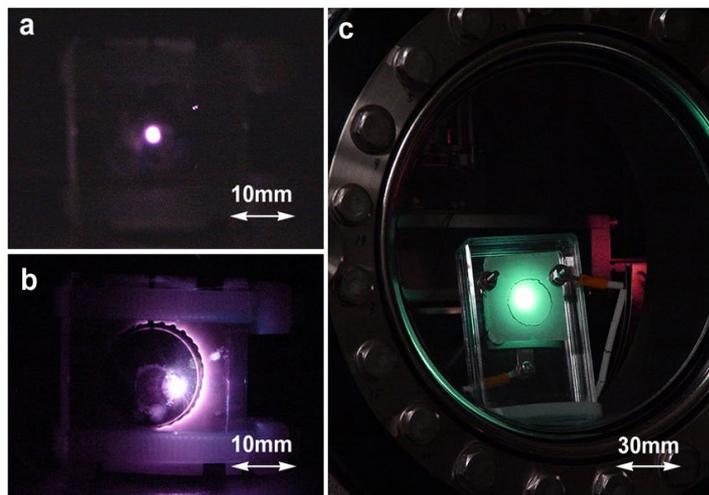
● セメントの革新 (C12A7)

‘セメント’にアルゴン・水素イオンを注入することで高機能金属を実現

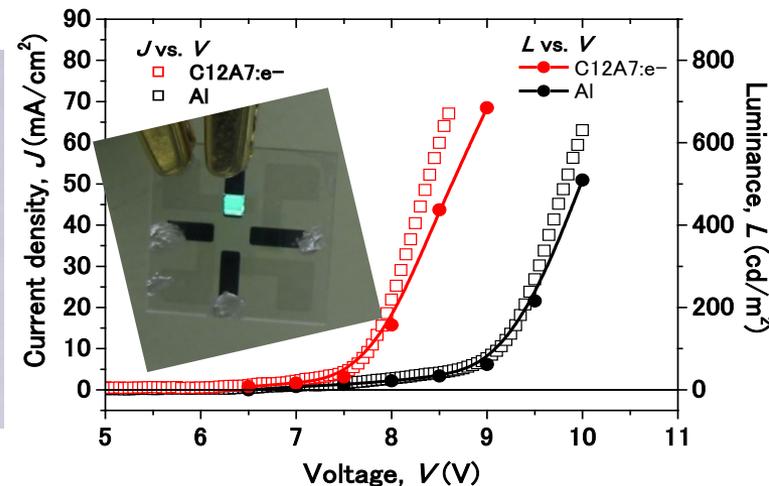
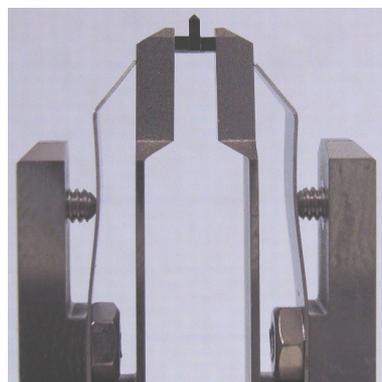
電界放射型発光素子(電子銃)

● 鉄の革新: 高温超伝導

有機EL素子



電子銃



超伝導とは

電気抵抗がゼロになる

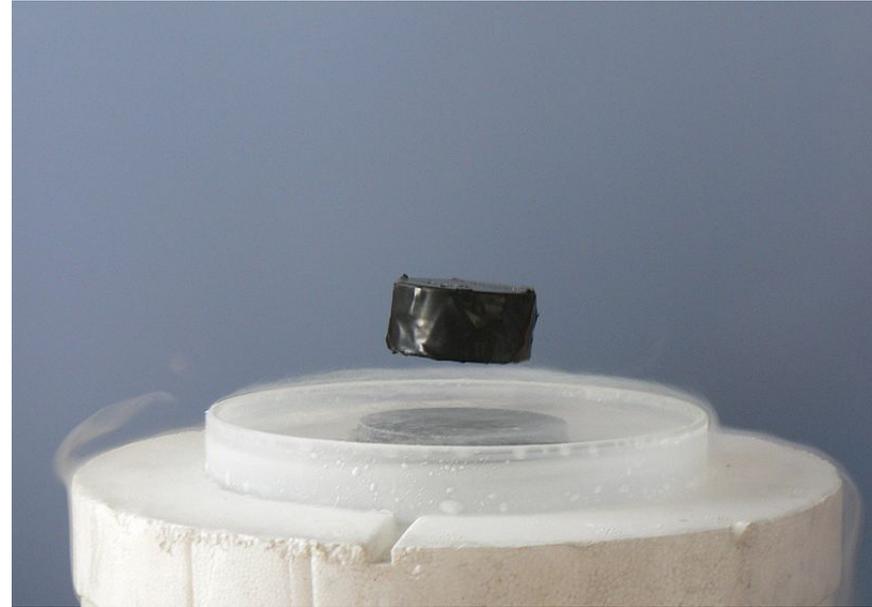
電流を流しても消費電力がゼロ

非常に強い電磁石が作れる

MRI、リニアモーターカー

マイスナー効果

磁石の上に置くと浮上する



ただし・・・

- ・液体窒素 (-196°C) や液体ヘリウム (-269°C) に冷やす必要がある