

NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

2023

No.

4

電子・光機能材料研究センター

電子よ走れ、
光よ踊れ。



電子よ走れ、光よ踊れ。

より豊かな社会のために

真空管に代わり、エレクトロニクスに飛躍的な進歩をもたらしたトランジスタ。
世界をつなぎ、人々の距離を縮めた光ファイバー。
社会発展の起爆剤となってきたのはいつも、電子材料や光学材料だ。

それら材料の機能の源をたどると、
電子が走り、イオンがたわむれ、光子が躍るさまが浮かび上がる。
その“舞台”の多くが「結晶」であり、
日々、それを生み出しているのが「電子・光機能材料研究センター」だ。

狙うは、結晶や素子の巧みな設計により新しい機能を生み、社会を革新しつづけること。
「電子・光機能材料研究センター」が描く戦略とは。
2023年4月、センター発足と同時に始動した2つのプロジェクトから解き明かす。

写真: 溶媒に溶けゆく蛍光体。希土類元素と有機分子から成る「希土類錯体」で、320°Cを超える耐熱性を持つ(P.15参照)。
希土類元素にテルビウムを用いると緑色に発光し、ユウロピウムを用いると赤色に発光する。

Data: 電子・光機能材料研究センター

センター長: 大橋直樹
Naoki Ohashi



設置年月: 2023年4月
定年制研究職員: 61名

機能材料分野

- 超ワイドギャップ半導体グループ
- 次世代半導体グループ
- 資源循環材料グループ
- ナノ電子デバイス材料グループ
- 電子セラミックスグループ

光学材料分野

- 光学単結晶グループ
- 高機能光学セラミックスグループ
- 次世代蛍光体グループ
- 半導体エピタキシャル構造グループ
- 量子フォトニクスグループ
- ナノフォトニクスグループ
- 半導体欠陥制御グループ
- 多結晶光学材料グループ

Key Projects

電子・光機能材料研究センターが推進する2つのプロジェクトをご紹介します。

#1 持続可能社会の実現に向けた機能材料の開発

より高電圧・高温に耐え、高速な応答を——次世代エレクトロニクスへの期待に応え、社会の持続的な発展を支えるために、現行の半導体素子を凌駕する材料が求められている。と同時に、既存の材料を毒性の低い元素に置き換えるなど、環境問題の解決も材料科学に課せられた重要なテーマだ。NIMSはあらゆる角度から「持続可能社会」を追い求めている。



Project leader
大橋 直樹
Naoki Ohashi

「ポテンシャル」で終わらせない。 有力物質の能力を引き出す

理論上、優れた性質を持つと言われる物質も、その実力を発揮できるか否かはつくり手の手腕が試される。特に半導体素子では結晶中の欠陥や、異種材料との接合構造の制御が特性を大きく左右する。本プロジェクトでは、シリコンを大幅に超える耐圧性や耐熱性を持つことから、高出力かつ省電力な次世代パワーエレクトロニクスの構成材料として有望視される「窒化ガリウム (GaN)」や「ダイヤモンド」、「酸化ガリウム (Ga₂O₃)」などについて、高純度な結晶成長技術の開発や、素子化に向けた接合面の構造制御、微細加工技術の開発を目指す。また、結晶中の電子状態を正確に捉える解析技術を開発するほか、高純度な結晶であればこそ立ち現れる物理的・化学的な性質について探究を深め、有力物質の能力最大化に挑む。

ピックアップ / RESEARCH1 ... P.6参照



「選択成長」という手法で形成した「β型窒化ガリウム」の立体構造。



色素成分だけを吸着する粘土フィルター

イノベーションの萌芽が宿る 新たな物質を創り出す

社会課題解決の糸口を求めて、世の中のない新物質や新結晶構造の設計のほか、既存の結晶の改質によって新たな機能を引き出すというアプローチにも力を注ぐ。たとえば、水素の陰イオン (H⁻) を高速に輸送するという稀有な特性を持つ「酸水素化ランタン」や、安価な非毒性の元素で構成されつつ赤外線に対する鋭敏な応答を示す「酸ケイ化カルシウム (Ca₃SiO)」はその一例だ。それら新物質の用途開拓のほか、層状物質である粘土のイオン吸着性を利用した有害物質の回収など、資源の循環を促す材料の開発を推進する。一方、研究人口が減少をたどる中、「研究の持続可能性」にも着目。組成の少しずつ異なる薄膜を連続的に自動作製する装置の構築から、人工知能 (AI) によるデータ収集や解析まで、人手によらない研究手法の確立にも注力している。

ピックアップ / RESEARCH2 ... P.8参照

#2 革新的光材料創出のための基盤研究

社会の安心・安全を守る赤外線センサ。その要は、赤外線を電気信号に変換する光半導体素子であり、それを保護する窓材もまた、光学材料だ。NIMSではそれらをはじめ、LED照明や液晶ディスプレイのバックライト用光源、量子暗号通信用の光源など、社会システムを変革へと導く可能性を秘めた、多彩な光学材料の研究開発に取り組んでいる。

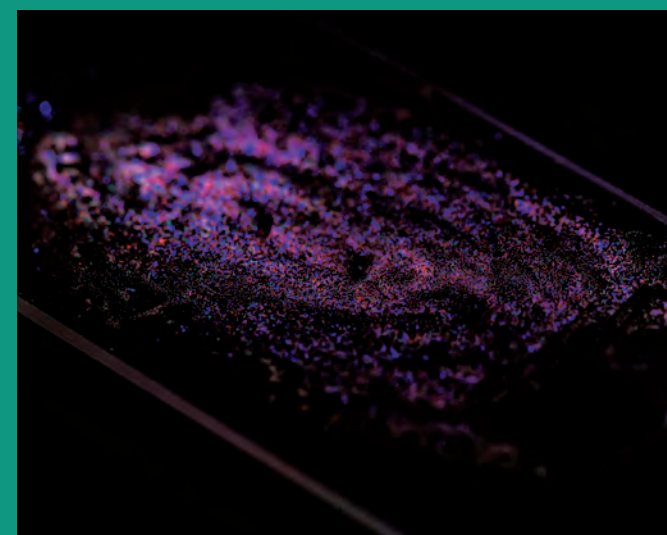


Project leader
島村 清史
Kiyoshi Shimamura

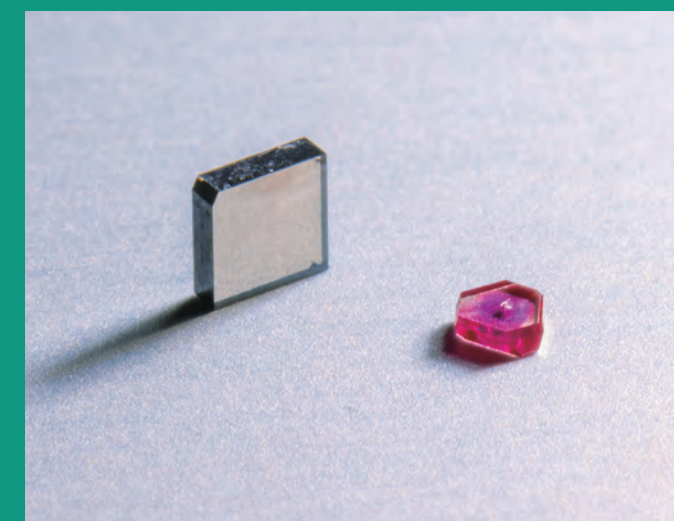
結晶の組成や構造を設計し、光をあやつる バルクフォトニクス

材料が持つ光の透過や発光といった光学特性は、材料を構成する物質本来の物性に加え、結晶同士の界面の構造や粒子の凝集状態など、さまざまな要因により変化する。そこで、赤外線センサの窓材として応用が期待される「透明セラミックス」開発では、強磁場を使い結晶方位を特定の方向にそろえる手法などを駆使し、透明性と機械的特性の両立に挑む。また、光の波長変換や強度調整に不可欠な「光学単結晶材料」開発では、酸化物やハロゲン化物、窒化物などの材料系を対象に、高品質かつ低コストな単結晶成長技術の確立を進める。照明や液晶パネルの光源となる「蛍光体」開発では、高輝度化や再現色域の拡大を目指し、無機材料から有機-無機ハイブリッド材料まで、多彩な材料設計を展開する。さらに、蛍光体粉末から有力な粒子を自動選別する診断システムの構築など、物質探索の効率化も推進中だ。

ピックアップ / RESEARCH3 ... P.10参照



紫外線ライトのもとで輝くLED光源用蛍光体



量子センサ応用を目指す超高純度ダイヤモンド

光のふるまいをより鋭敏に制御する ナノフォトニクス

比較的大きな結晶における光の制御が中心となるバルクフォトニクスに対して、ナノスケールの物質と光との相互作用という、極めて小さな舞台における光のふるまいを制御する「ナノフォトニクス」。その代表例である「メタマテリアル」は、光の波長より微小な周期構造を基板表面につくり込むことにより光の屈折や強度の操作を可能とする材料で、赤外線検出器やバイオセンサなど多様な応用を目指し、ナノ構造の開発を進めている。また、高感度な赤外線センサを実現する半導体素子開発のほか、量子暗号通信における情報の担い手、“もつれた”光子のペアを発生させる光源「量子ドット」の作製手法を探究。さらに、NIMSが誇る超高純度ダイヤモンド合成技術の高度化により、超高感度な量子センサの実現を目指すなど、社会システムを根本的に変え得る光学材料の開発に挑む。

ピックアップ / RESEARCH4 ... P.12参照

β型Ga₂O₃の(010)面上に「選択成長」により形成させた立体構造。

産業機器や家電製品において電力制御の役割を担うパワー半導体。炭化ケイ素 (SiC) や窒化ガリウム (GaN) を超えるポテンシャルを持つ材料として、酸化ガリウム (Ga₂O₃) に寄せられる期待は大きい。β型のGa₂O₃の実用化を目指しタッグを組む、大島祐一と大島孝仁に話を聞いた。

注目のβ型 Ga₂O₃

次世代パワー半導体材料の研究開発が熾烈化する中、SiCやGaNより大きなバンドギャップを持ち、さらなる高耐圧化が可能な材料として期待の高まる「酸化ガリウム (Ga₂O₃)」。Ga₂O₃は結晶構造の違いにより、主にα型とβ型に分かれる。

「α型は、β型よりもバンドギャップが大きく、パワー半導体としてのポテンシャルはとも高いのですが、結晶成長に用いる基板ウエハの作製が難しく、実用化には高い壁があります。一方でβ型は、α型と比べればバンドギャップは小さいものの、基板ウエハが用意しやすく、結晶の安定性からみても有利です。β型の方が、より実用化に近いと言えるでしょう」

そう語るのは、高品質な結晶成長技術の開発に挑む大島祐一だ。α型の高品質化の突破口を模索する一方で、β型の実用化に向け邁進している。

RESEARCH 1

酸化ガリウムは次世代パワー半導体の雄となるか



大島 祐一

Yuichi Oshima

超ワイドギャップ半導体グループ
主幹研究員

大島 孝仁

Takayoshi Oshima

超ワイドギャップ半導体グループ
主任研究員

「β型Ga₂O₃の場合、『エピタキシャル成長』と呼ばれる技術によってβ型の基板上に、同じくβ型の薄膜を精緻に結晶成長させることができます。しかも、基板に用いるβ型Ga₂O₃は、すでに広く普及しているシリコン基板やガリウムヒ素基板と同様、大型の高品質単結晶を融液から製造可能です。特に最近では、日本でβ型Ga₂O₃の基板を製造販売する企業が現れ、世界各国の研究開発者が同社から基板を入手しています。研究開発に参入する障壁が下がり、競争が

激化しているのです」

品質とコストの両立へ

結晶の高品質化と同時に、量産化において重要なのが、いかに結晶膜の生産性を高めるか。パワーデバイスに求められる膜厚は約100マイクロメートル (μm) にもなり得る。たとえ高品質な結晶ができて、成長速度が遅ければ製造コストに大きく影響してしまう。

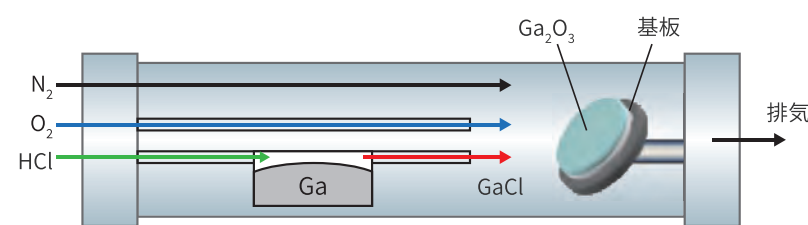


図1 ハライド気相成長法 (HVPE法) の模式図

GaとHClとの反応でGaClが生成し、これとO₂ガスが基板上で反応するとGa₂O₃が得られる。「このとき、結晶の成長速度を上げようとやみくもに原料ガスを増やすと、原料ガス同士が空中で反応し粒子化してしまいます。その抑制にHClガスは効果的ですが、HClガスを増やすぎると、今度は基板上での結晶成長を阻害してしまうことも。結晶の高品質化には細やかな調整を要します」(大島祐一)

その中で、大島らは「ハライド気相成長法 (HVPE法)」と呼ばれる結晶成長技術の確立を目指している(図1)。HVPE法は、エピタキシャル成長技術の一種だが、他のエピタキシャル成長技術に比べて結晶の成長速度は100～1000倍も速い。

「成長速度に優れるHVPE法は、結晶の品質向上と製造コストの低減の両面において、有望な技術と言えます。ただし、その優位性を十分に活かすには、まず基板にどの結晶方位を使うかというところから、見極めが重要です。β型Ga₂O₃は、基板の結晶方位によって結晶の成長速度や品質が大きく変わります。前述のβ型基板を製造販売する企業では、主に(010)面と(001)面をラインナップしていますが、それらが必ずしもHVPE法による結晶成長に最適だとは限りません。他にも多くの結晶方位がある中で、どれが最も高品質かつスピーディに結晶成長できるかについては研究の余地があります。現在は、HVPE法による成膜条件と基板の結晶方位との最適な組み合わせを見つけ出すべく、さまざまに検証を重ねているところです」と大島(祐)。

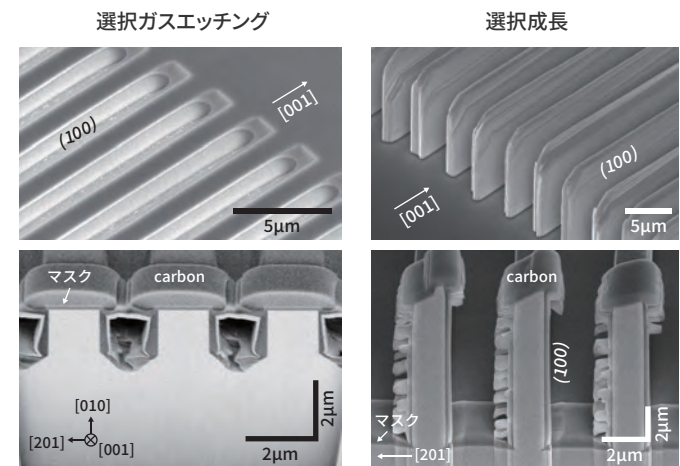
他にも、結晶の成長速度を上げるには原料ガスの供給量を増やす方法があるが、そのさじ加減も重要だという。大島(祐)は、ガス量の繊細な調整や、HVPE装置の構造に工夫を凝らすことで、HVPE法の確立に注力している。

結晶のポテンシャルを活かす2通りの微細加工技術

一方で、β型Ga₂O₃の素子化にあたっては、もう一つ重要なステップがある。その技術開発を進めているのが大島孝仁だ。

「Ga₂O₃はその性質上、半導体素子の基本構成であるpn接合のうち、p型半導体の作製が困難です。n型半導体だけで素子をつくと、電圧を上げると漏れ電流が発生し、耐圧性が低下してしまいます。それを回避するため私が進めているのが、微細加工技術の開発です」

半導体素子において、漏れ電流の発生を抑える手段として、微細構造を利用する方法がある。フィン(隆起した部分)やトレン

図2 β型Ga₂O₃の(010)面に加工を施したときの、上方から見た基板(上)と、その断面(下)。いずれも加工側面は、(100)面という最も化学的に安定な面となり、高い平坦性が得られた。

チ(溝の部分)と呼ばれる立体構造によって電子の通り道を制限し、漏れ電流を抑制するのだ。通常、こうした半導体の微細加工には、プラズマが使われる。しかし、プラズマを使うと結晶にダメージが発生しやすく、せっかく高品質な結晶を用意しても、そのポテンシャルを活かすことができない。

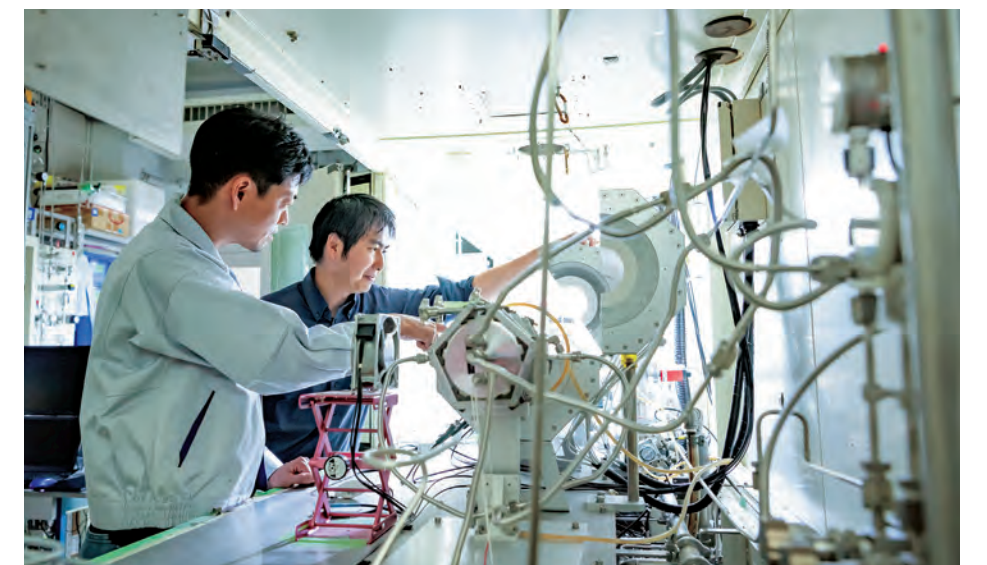
そこで、大島(孝)が確立を目指しているのが、プラズマを使わない2つの微細加工技術、「選択ガスエッチング」と「選択成長」だ。

選択ガスエッチングとは、結晶表面にマスクを施し、マスクの開口(窓)の部分にHClガスで選択的にエッチングしていく手法のこと。一方、選択成長とは、結晶成長に先立って、あらかじめ基板にマスクを施した状態で原料ガスを流し込み、窓の部分だけ選択的に結晶成長させる手法だ。結晶成長と加工が同時に達成できるが、きれいなフィンと

トレンチを形成するにはコツがある。「私はいずれの加工も、HVPE装置を使って行っています。HVPE装置には、もともとHClガスを流せる機構が備わっているので、選択成長だけでなく、選択ガスエッチングも実施可能なのです」と大島(孝)。

実際にHVPE装置を使い、β型Ga₂O₃の(010)面に対して両手法を実施してみた大島(孝)は「いずれにおいても、プラズマダメージのない平坦な加工面をもつフィンとトレンチが形成されていることが確認できました(図2)。今後、電流の制御に最適な構造の検討を進めると同時に、両手法の確立を目指します」と意欲を語る。

結晶の高品質化と微細加工技術、どちらが欠けても成し得ないβ型Ga₂O₃パワー半導体の実用化。二人の大島は両輪となって研究開発を加速していく。



大島祐一(左)は企業に在籍時、HVPE法を駆使してGaN単結晶基板を量産化へと導いた経験を持つ。「結晶成長から素子化に向けた微細加工まで、HVPE装置内ですべて高水準で行うために、加工に関する知見が豊富な大島(孝)と議論しつつ、装置やレシピの改良を進めています」



飯村の実験室には、原料ガスの供給量を厳密に調整できる焼結装置から、試料の特性評価装置まで、H⁻伝導体の開発に必要な一連の装置がそろそろ。「これらは試料を大気に触れさせることなく出し入れ可能な機構を備えた独自仕様で、材料の合成・評価のプロセスを効率よく実施できます」（飯村）

RESEARCH 2

水素を運ぶ結晶で 二酸化炭素を資源に変える



飯村 壮史

Soshi Iimura

電子セラミックスグループ
主任研究員

脱炭素社会の実現に向け、削減が必須な二酸化炭素(CO₂)。CO₂にH₂を付与することができれば、メタン(CH₄)やメタノール(CH₃OH)などの有用な資源をつくることができる。飯村壮史は、水素の陰イオン(H⁻)を高速に輸送可能な材料の開発を契機に、H⁻の高い還元力を活かした利用法の開拓を進めている。

日陰の存在だったH⁻

宇宙に最も豊富に存在する水素。他の元素との結合やイオン化によって安定化する水素は、イオン化する場合、陽イオン(H⁺)にも陰イオン(H⁻)にもなる。とはいえ、地球上に存在する水素のほとんどはH⁺だ。なぜなら、空気中でさまざま酸素と反応し、水分子をはじめとした化合物中でH⁺として安定化するからだ。H⁻は、私たちにとってなじみが薄い存在といえる。

そんなH⁻が一転、表舞台に躍り出ようとしている。その契機となったのが、電子セラミックスグループの飯村壮史が見出した、「H⁻が高速移動する」という稀有な性質を持つ材料だ。

H⁻の強い還元力に着目

2022年1月、飯村は東京工業大学と共同

で、世界最高のイオン伝導性を示す「酸水素化ランタン(LaH_{3-2x}O_x)」というセラミックス材料を発表した。電圧をかけると、電極から電極へとH⁻を高速に輸送できるというのがこの材料の特徴だ。約20℃の常温という、熱エネルギーによるアシストがない状況にありながら、イオン伝導性は従来のH⁻伝導体の1000倍以上に達した。

とはいえ、「常温で高速にイオンを動かす」という点では、すでにH⁺やリチウムイオンの伝導体が豊富に存在する。そうした中で、H⁻伝導体を用いるメリットは何なのだろうか。

「常温付近で陽イオンのH⁺を動かす伝導体の場合、H⁺を動かすために加湿が必須であり、水の蒸発温度を超えると動作しません。一方、このH⁻伝導体は加湿不要で、300℃程度の中温域でも動作します。そして、私が何より注目しているのは、H⁻が持つ『強い還元力』です。H⁻は、H⁺とは異なる

り化学的に活性で、物質から酸素(O₂)などを引きはがそうとする力(還元力)が非常に強いのです。H⁻を利用すれば、酸化によってさびた鉄やアルミニウムなどの金属を還元して元の金属に戻すことができるほか、CO₂に水素を付与し還元することで天然ガスのメタン(CH₄)やメタノール(CH₃OH)をつくることも原理的に可能です」（飯村）

メタノールを生成できれば、燃料として使えるほか、プラスチックの原料であるプロピレン(C₃H₆)も製造できる。飯村は、H⁻伝導体を使ってCO₂のもとに必要な応じてH⁻を運び、カーボンニュートラル実現に貢献することを、目標の1つに定めている。

「H⁻を高速に輸送する手段を得た今、注力すべきは輸送先でのH⁻の利用法の開拓だと考えています。他の物質に水素を渡したり、酸素を引きはがしたりできるというH⁻ならではの特性を活かしたキラーアプリケーションの開発が今の目標です」（飯村）

H⁻を高速に輸送できる理由

H⁻を単に貯蔵できる材料としては、「水素吸蔵合金」が古くから知られており、実際に、ニッケル水素電池の電極としてハイブリッド自動車に搭載されている。だが、水素吸蔵合金に電圧をかけてもH⁻を輸送することはできない。なぜなら、材料中を真っ先に電子が走ってしまうからだ。

「今回開発した酸水素化ランタンにおいてH⁻を高速に輸送できる理由の1つには、結晶を構成する酸素の存在が挙げられます。酸素が電子の動きを抑制する働きをするために、H⁻が動きやすくなっているのです。また、共同研究者によるH⁻の伝導シミュレーションの結果、H⁻はランタンと酸素から成る格子の隙間を互いに玉突きしながら伝導していることが分かりました。それにより、材料の端から端まで個々のH⁻が長距離移動することなく、H⁻の伝導が実現していると考えられます」（飯村）

それにしても、化学反応しやすはずの酸素と水素が、酸水素化ランタンにおいて共存できているのは、一体なぜなのだろうか。

「その点が、この材料のユニークなところですね。ランタンには、水素原子に電子を渡す力(電子供与性)が非常に強いという特徴があります。そのため、水素原子は酸素と反応するより先にランタンから電子を受け取り、H⁻となって安定化するのです」（飯村）

ルーツは学生時代に開発した

超伝導材料

飯村が酸水素化ランタンの開発に至った経緯は学生時代にさかのぼる。当時、東京工業大学の細野秀雄教授(現・同大名誉教授、NIMS特別フェロー)の研究室の学生だった飯村は、鉄系高温超伝導体としてヒ化酸化ランタン鉄(LaFeAsO)を研究する中で、材料中の酸素を一部H⁻に置換することでより高い温度で超伝導が発現することを見出した。その業績が認められ、2020年には、文科大臣表彰若手科学者賞を受賞している。

「私は超伝導研究の最中でも、材料中に

おいて酸素とH⁻が水をつくらず共存できるという点に特に着目していました。この鉄系超伝導体では、鉄(Fe²⁺)とヒ素(As³⁻)の結合部分において抵抗ゼロで電子が流れますが、FeとAsの部分([FeAs])をすべてH⁻に置き換えることができれば、H⁻の伝導材料になるのではないかと考え、酸水素化ランタンの研究開発をスタートさせたというわけです」（飯村）

以来、「酸素と水素が共存する材料の機能開拓」というテーマが、飯村の研究の軸となっている。現在は、CO₂の資源化を実現するためのさまざまな研究課題と向き合っている最中だ。

「ランタンには水素を必要以上に還元し結晶を不安定化させてしまうという課題があるため、ランタン以外の元素を使った材料開発も進めています。また、原料となる純水素を、身の周りの化合物からどうやって取り出すか、という課題もあります。そこに大量のエネルギーを使ったのでは本末転倒です。私が理想とするのは、植物の光合成です。植物は、太陽光をエネルギー源として水からH⁻を取り出し、CO₂と反応させて、有機物と酸素を生成しています。それと同じように、水からごく低エネルギーでH⁻をつくりたい。そのための材料開発にも注力しています」

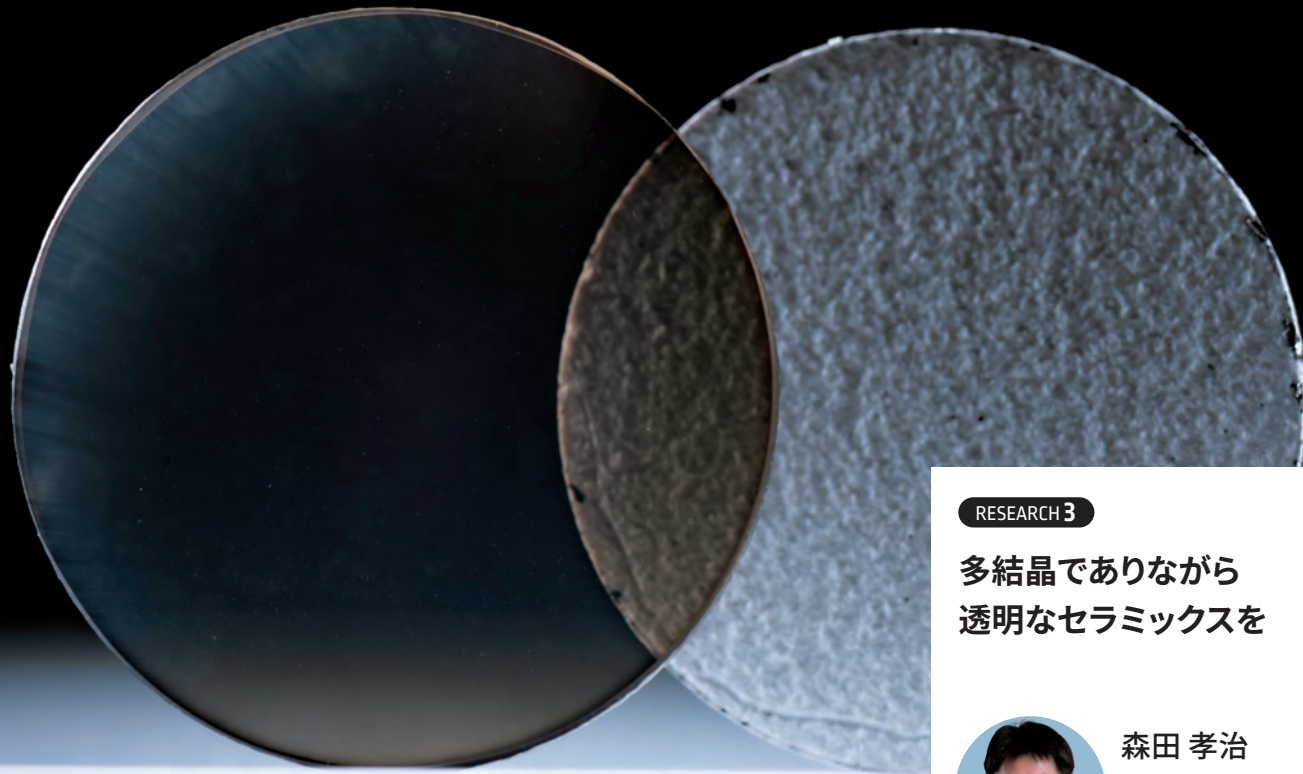
新設計の材料で挑む、カーボンニュートラルの実現。飯村は一步一步、着実にその歩みを進めている。



実験室にある棚には、材料開発に利用可能な元素のほとんどを取り揃えているという。「材料設計にあたっては、常に元素周期表を傍らに置き、各元素の性質をよく考慮しながら配合を検討しています」（飯村）



酸水素化ランタンの粉末(左)と、押し固めた焼結体(右)。酸化ランタンと水素化ランタンを混合、加熱することで合成できる。



左は、スピネル (MgAl₂O₄) を1300°Cで20分間焼結したもの。
右は、1275°Cで20分間焼結したもの。わずか25°Cの差で透明性に大きな差が出る。

RESEARCH 3

多結晶でありながら 透明なセラミックスを



森田 孝治

Koji Morita
多結晶光学材料グループ
グループリーダー

私たちの安心・安全を守る赤外線センサ。その窓材に適した、より安価で高機能な材料を求めて、森田孝治は透明セラミックスの作製手法を探究し続けている。

作製プロセスにより 様変わりするセラミックス

透明性も質感もまるで異なる二枚の丸い板(上写真)。実はこれらは、どちらも同じ材料でできている。「スピネル (MgAl₂O₄)」と呼ばれる材料で、セラミックスの一種だ。

「同じ材料であっても、『焼結』と呼ばれる粉末を焼き固めるプロセスの温度や時間、温度の上昇速度などの条件を少し変えるだけで、セラミックスの透明性や、強度、耐熱性といった機械特性は大きく変化します。そこが研究の面白いところです」

そう語るのは、多結晶光学材料グループの森田孝治だ。セラミックスの光の透過性と機械的特性の向上を追求している。

「透明セラミックスの用途の1つに赤外線センサの窓材があります。窓材はセンサを保護する部材であるとともに、センサが必要とする光を通す特性が求められます。セン

サの中には、可視光から赤外線までの波長域を一度に検出できるものがあり、たとえば私たちが肉眼で見ている可視イメージと赤外線の熱情報から構築した画像を重ね合わせて表示することで、どこかの温度が高いのか一目瞭然にする、といった利用が可能です。つまり、窓材にはそれだけ幅広い波長域の透過性が求められるのです。窓材には現在、シリコンやゲルマニウム製のレンズが使われていますが、可視光を透過しない点が課題です。一方、通常の可視カメラで使用されているレンズは赤外線を透過しません。可視から赤外線までをよく透過する材料としてはダイヤモンドがありますが、高価で汎用性に欠けます。一方、薄膜のガラスやプラスチックフィルムは安価で、可視光と一部の赤外線を透過するものの、強度が低い、熱に弱いという難点があります。そうした中、もしもスピネルのように安価な原料で、可視光から赤外線の透過性と機械

的特性を兼ね備えた材料ができれば、日常にあふれるセンサはもちろん、航空機向けの赤外線センサなど、高い信頼性が求められる場面でも普及拡大が進むでしょう」(森田)

その点、森田らが作製した透明セラミックス(上写真左)はガラスのように透き通り、近赤外域で75%程度の透過率を実現。強度は一般的なガラスの5倍程度、既存のスピネルの2倍程度を実現し、700～800°Cの環境下でも使用できる。森田らは、赤外線センサの窓材としての応用を目標に、さらなる特性向上を目指し研究を進めている。

NIMSの独自技術で透明性を向上

森田らの作製した透明なセラミックス、特筆すべきは、これが「粉末からつくった多結晶」であることだ。多結晶とは、小さな結晶粒がいくつも集まってできた固体のこと。

普通ならば、結晶粒の境目や境目に残ったわずかな隙間で光が散乱するため、透明性を持たない。一般的な陶器が光を透過しないのはそのためだ。

この光の散乱を抑えるため、森田らは結晶粒を光の波長よりも小さいナノ粒子にした。焼結の仕方を工夫することで、結晶粒が大きくなることを抑えながら、結晶粒子同士の隙間を完全になくすことに成功。その結果、光の散乱が抑えられ、透明性が向上した。結晶粒を小さくしたことにより強度も大きく向上した。

「実はこの方法以外にも、透明セラミックスは、結晶の方向を3軸すべてそろえた『単結晶』にすることで得られます。実際に、すでに製造販売されており、X線やガンマ線を検出するシンチレーターや半導体レーザーに搭載されています。ただし、単結晶をつくるには、るつぼと呼ばれる容器の中で、2000°C以上の高温で溶かした原料をゆっくりと結晶成長させていくため、生産コストがかさむことが課題です」(森田)

その点、多結晶セラミックスは、粉末の原料を混ぜ合わせて焼き固めるだけ。単結晶に比べて多少透明性が劣っても、生産性が高い上、焼型さえつくれば複雑な形状でも自由自在につくることができる。また、るつぼで単結晶をつくる方法と比べて、作製に要する焼結時間が圧倒的に短い点も大きなメリットだ。

「多結晶セラミックスの焼結では、温度が数十°C異なるだけで、結晶粒と結晶粒の間に隙間が残ってしまったり、結晶粒が大きく成長してしまったりして、透明性は低下します。『なぜそうなるのか』を理解した上で、どのような条件で焼結すれば欲しい特性を引き出すことができるかが、研究における重要なテーマとなっています」(森田)

センター内の密な連携で セラミックスは進化する

森田らは、複数種類の材料を組み合わせた多結晶セラミックスの作製にも取り組んでいる。

「一例には、スピネル粉末の上下を、セラミックスの中でも一般的なアルミナ (Al₂O₃)

で挟んだ、積層構造の多結晶セラミックスがあります(図)。スピネルは透明性が出やすい一方で、アルミナに比べて機械的特性が低いという弱点があります。逆に、アルミナは機械的特性が高い一方で、透明性が出にくい。そこで、お互いの弱点を補い合うことで、単一の材料より優れた多結晶セラミックスを実現しようと考えたのです」(森田)

このとき森田らが工夫したのが、あらかじめアルミナの結晶粒の方位をそろえてから焼結することだ。通常、多結晶を構成する結晶粒はバラバラの方向を向いており、結晶粒の境目で起こる光の散乱が透明性を下げる要因の1つになっている。特にアルミナは、結晶の構造が等方的ではないため、結晶粒の境目での光の散乱が透明性を大きく損なう原因となる。

結晶粒の方位をそろえる技術は、「磁場配向」という、NIMSが先進的に取り組んでいる技術だ。外部から強磁場をかけながら成形することで、結晶粒の方位が一方にそろえる。その成形体をスピネル粉末の上下に積層して焼結するだけで、透明な積層構造の多結晶セラミックスができるといえる。この磁場配向は、同じ電子・光機能材料研究センターの高機能光学セラミックスグループと連携して実施している。

「原料となる粉末の粒のサイズや形も焼き上がりを左右する重要なポイントで、粉体の専門家と連携して最適なものをつくり上げています。ほかにも、次世代蛍光体グループのメンバーとは、高輝度のLED光源をつくる共同研究をしています。LEDの光源となる蛍光体を、熱伝導性の高い透明セラミックス中に分散させることで、輝度を高めるに伴い生じる熱を十分に逃がすことができるのではないかと考えています」(森田)

互いの技術とアイデアを持ち寄ることで、進化を続けるセラミックスの作製プロセス。森田らは今後も密な連携を糧に、革新的なセラミックスの開発を目指す。

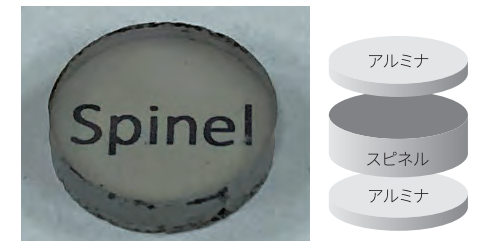


図 アルミナ/スピネル積層透明体



「NIMS-九州大学連携大学院」において教授を務める森田の実験室には、真摯に研究に取り組む学生の姿が。「私が指導する学生のほかにも、共同研究中の他グループの学生とも交流が盛んです」(森田)



RESEARCH 4

発想の転換で生まれた 安価で低毒な光半導体素子



間野 高明

Takaaki Mano
半導体エピタキシャル
構造グループ
グループリーダー

高感度赤外線センサには、半導体素子が使われている。今後、これを広く普及させるには、材料の毒性が弱く、より安価な次世代半導体素子の開発が欠かせない。この課題に新たな原理を駆使することで取り組んでいるのが間野高明だ。

安価なGaAs基板上に 高品質なInAs結晶を

暗視カメラや環境検査用のガスセンサに利用されている赤外線センサ。その需要は年々高まり続ける一方で、高感度赤外線センサに使われている半導体素子には、水銀やカドミウムなどの毒性の強い元素が含まれることや、作製に高価な基板を必要とすることが課題となっている。そこで、高感度でありながら毒性が弱く、より安価な赤外線センサ用半導体素子の研究開発に取り組んでいるのが間野高明だ。

「私が取り組んでいるのは、ガリウムヒ素(GaAs)の(111)A面という結晶方位の上に、インジウムヒ素(InAs)を積層する素子です。これらは水銀やカドミウムよりも毒性が弱い材料です。この素子に取り組み始めたきっかけは、1997年に、GaAsの(111)A面の上に積層させたInAsが特殊な結晶

成長をして、欠陥の少ない結晶ができる可能性がある、という研究結果が報告されたこと。この性質が赤外線センサに応用できるのではないかと考えたのです」(間野)

通常、GaAsとInAsのように、それぞれの結晶格子に差異(格子不整合)がある場合、ある程度の膜厚までは順調に結晶成長が進むが、一定の膜厚を超えると不整合によるひずみに耐えられなくなり「貫通転位」が生じてしまう。貫通転位とは、結晶中を貫通する線状の欠陥のことだ。それを抑制するには、基板の上にバッファ層を挟むなど、作製工程が複雑になる。

ところが前述の報告では、不思議なことに、GaAs(111)A面の上にInAsを積層させた場合、転位が結晶成長初期の界面近傍に閉じ込められる現象が起り、それ以降は高品質なInAs結晶が成長するというのだ。

この性質を利用すれば、安価なGaAs基

板上に、複雑なバッファ層を設けずInAsを積層させるという簡易な作製プロセスによって、高感度かつ安価な赤外線センサ用半導体素子が実現できるのではないか、というのが間野の当初のアイデアだった。2018年、間野は半導体素子の研究開発をスタートさせた。

「ところが、そのアイデアは外れてしまいました。『分子線エピタキシー法』と呼ばれる結晶成長技術を用いて、GaAs(111)A面の上に成長させたInAs半導体の表面を透過電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、なぜか多くの貫通転位が見つかってしまったのです。温度など作製条件を変えて何度も試してみたのですが、あまりうまくいかず、そこから長い迷走の期間が始まりました。そして、原理の異なるタイプの素子の作製を繰り返す中、突破口は突然、思いもよらぬ方向から現れました」と間野は振り返る。

予想外の現象に遭遇

そもそも半導体赤外線センサでは、赤外線を吸収した電子がバンドギャップや障壁を超えて基底状態から励起状態に上がることで流れる電気の量が増えることを利用する。このとき、電流量の増加幅が大きければ大きいほど、その赤外線センサは高い検出感度を持つということになる。

欠陥が少なく、電気が流れやすいInAs半導体素子の作製方法を模索していた間野は、作製した素子の光に対する応答性能や、電流値を測定している最中、あることに気づいた。それまでInAsからGaAsへ電子が流れるようにかけていた電圧を、何気なく逆向きにしてみたところ、光照射による電流量の増加幅が大きくなったのだ。間野はこう振り返る。

「この結果には驚きました。というのも、半導体素子は光を照射していないときでも、『暗電流』と呼ばれる微弱な電気が流れています。暗電流をつくる電子は通常、水が高い場所から低い場所に流れるように、バンドギャップの大きな結晶から小さな結晶に向かって流れます。GaAsとInAsの場合は、GaAsの方がバンドギャップが大きいので、電子はGaAsからInAsに向かって流れると考えるのが自然です。であれば、GaAsからInAsに電子が流れるように電圧をかければ暗電流が大きくなり、その分、素子に赤外線を当てたときに流れる電流量の増加幅は狭くなってしまはず。ところが、そうではなかったのです」

この実験結果は、作製した半導体素子には暗電流がほとんど流れていないことを示していた。

「最初は一体何が起っているのか見当もつきませんでした。そこで、同じ研究グループの大竹晃浩と川津琢也に詳しく解析してもらったところ、GaAsとInAsの界面に欠陥があることで、電子がせき止められて動けなくなっていることがわかりました。そのため、暗電流がほとんど流れないという現象が起っていたのです」(間野)

そこで、間野は発想の大転換を図った。「私がそれまで検討していたのは、InAsからGaAsに向かって電子を流すタイプの半導

体素子であり、その欠陥を減らして作製する方法でした。これを、より低い電圧で動作するGaAsからInAsに電子を流すタイプに代えて、しかも欠陥を積極的に利用した半導体素子をつくれなにか、と考えたのです」

それにより、赤外線の検出感度を大幅に向上させられるというわけだ。実際に、GaAsとInAsのドーピング濃度を制御することで実現した赤外光センサは、2.6～3マイクロメートルの波長領域の赤外線を高感度で検出できることを確認した。2022年のことだ。間野は、安価で高感度な赤外線センサ用半導体素子を開発するという目標を達成した。

波長領域の拡大に向け 新たな材料の開発も

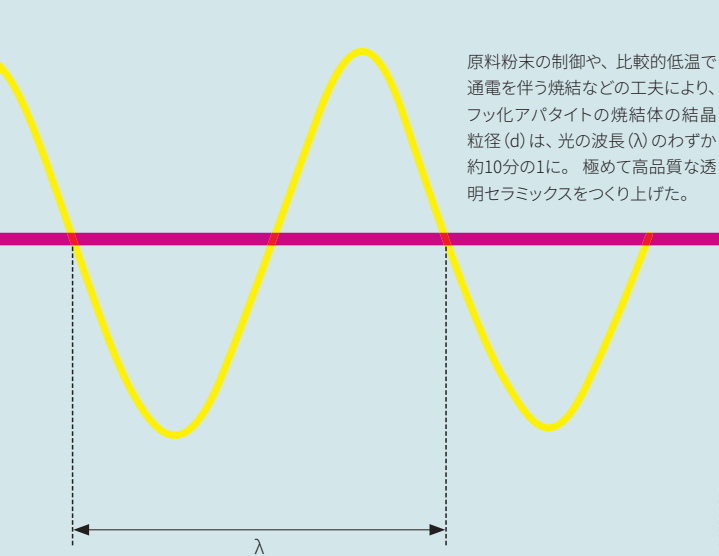
今後、実用化に向けてはさらなる感度の向上を目指すという。また、CO₂などが検出可能なガスセンサに応用するには、赤外光の波長領域を広げる必要があることから、インジウムアンチモン(InSb)など新たな

材料を使った半導体素子の開発も進めていく計画だ。

「InAsは実に面白い材料です。固体の結晶でありながらも柔軟性があり、ひずみに耐えたり、ひずみを上手に回避したりする性質をもっています。特にGaAs(111)A面とInAsはベストカップルといえるでしょう。一方、InSbは柔軟性がなく頑固なため、すぐに別の材料とけんかして欠陥をつくってしまいます。今後、InSbの性質をどのように生かしていくかという点も、研究者としての腕の見せどころです。このように半導体の研究は、それぞれの結晶の特性を最大限に引き出し、生かせる場所を見出すことであり、それがこの仕事の最も楽しいところだと感じています」と間野。その真摯な眼差しは、安心・安全な社会を見据えている。



結晶成長技術の開発は主に一人で行う間野だが、「今回見出した光半導体素子は、多くの方々の協力があってこそ成果」と語る。「試作した素子の界面構造がどうなっているか、そこで何が起っているのか、といった詳細な解明には、同じ電子・光機能材料研究センターに所属する複数のメンバーが力を貸してくれました」(間野)
左ページ写真は、同じグループの佐久間芳樹NIMS特別研究員(左)、大竹晃浩主幹研究員(中)と。



原料粉末の制御や、比較的低温で通電を伴う焼結などの工夫により、フッ化アパタイトの焼結体の結晶粒径(d)は、光の波長(λ)のわずか約10分の1に。極めて高品質な透明セラミックスをつくり上げた。



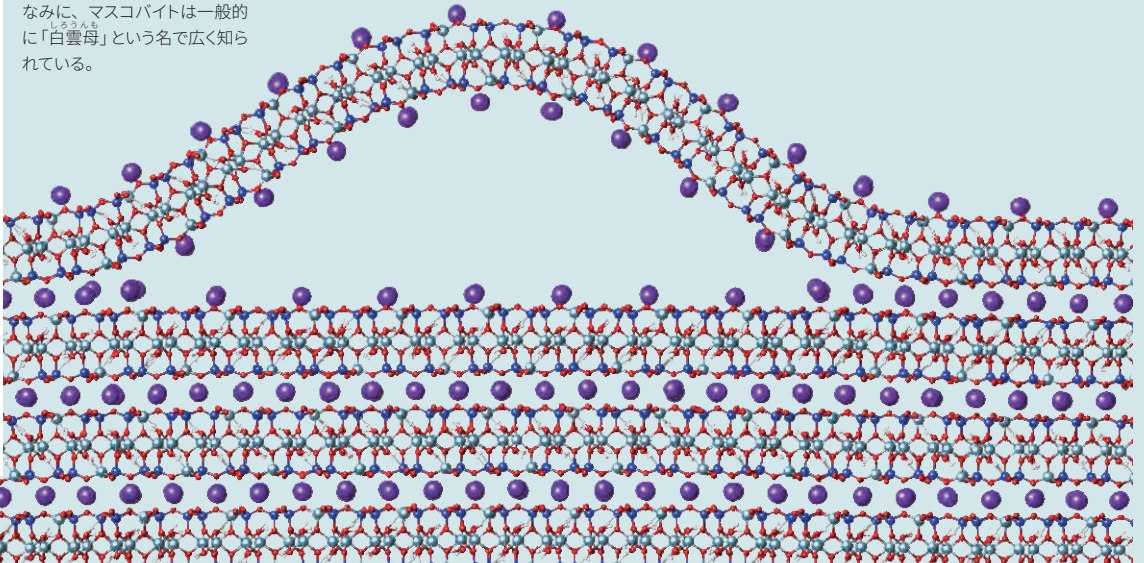
光の波長より小さな結晶粒で次世代のレーザー材料を!



古瀬 裕章
Hiroaki Furuse
高機能光学セラミックスグループ
独立研究者

高出力レーザーの要、「レーザー媒質」として活躍する透明セラミックス。わずかな結晶の乱れも光の散乱を招くため、一般のレーザー媒質には単結晶が用いられます。一方、大口径化や作製コストの削減には多結晶のセラミックスが有利です。とはいえ、微小な単結晶(結晶粒)の集合体である多結晶には、空気の子や組成の異なる結晶粒が混入しやすく、光の散乱源となります。特に、立方晶構造以外の結晶ともなれば、結晶粒の間で光の屈折率に差が生まれるため、レーザー媒質の実現は非常にハードルが高いのです。それらの克服法の1つが、結晶の粒径を光の波長より小さくして隙間なく焼き固めること(上図)。私は「レーザー工学」を専門に、原料粉末の粒径や形状を制御する「粉体工学」、焼結プロセスを設計する「粉末冶金学」に立ち返り、透明化に最適な条件を追究してきました。かつて、液相合成した直径約50 nmの「フッ化アパタイト(FAP)」の微粒子を「放電プラズマ焼結」という手法で焼結し、レーザー発振を実現した実績があります。FAPは六方晶構造で、「多結晶を用いたレーザー発振には立方晶体であることが必須」という常識を打ち破り、非立方晶体によるレーザー発振を実現したのです。今後さらに、単結晶並みの高品質化と次世代のレーザー開発を目指します。

マスコバイトの表面に形成される「リプロケーション構造」。ちなみに、マスコバイトは一般的に「白雲母」という名で広く知られている。



CRYSTALS

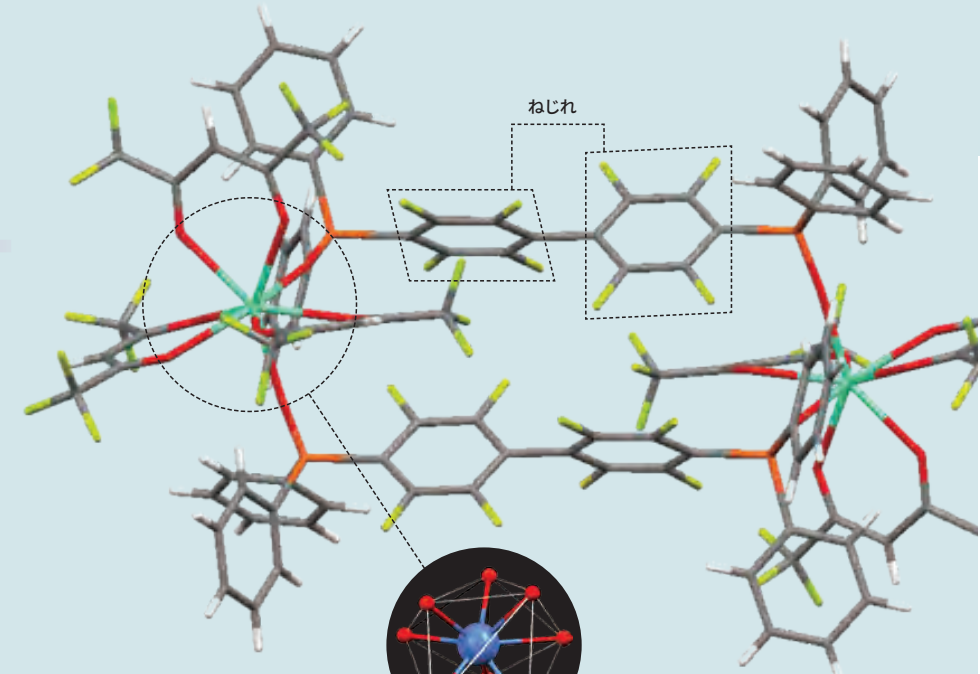
「結晶」から未来を読み解く

ありふれた「粘土」が、未来のデバイスに!?



佐久間 博
Hiroshi Sakuma
資源循環材料グループ
主幹研究員

「粘土鉱物」とは科学的にいうと、ナノシートが層状に重なった物質です。層間にイオンを吸着・保持する性質を持ち、私たちの日常の中でも主に吸着剤として大いに活躍しています。粘土鉱物の中でも、私たちグループが目目しているのが「マスコバイト」です。ごく最近、マスコバイトを20層から10層へと薄くすると、電気伝導性が大幅に増大するという報告があったのです。では、もっと薄くしたらどうなるのか——新しい物性の出現を求めて、私たちはこれを単層まで剥離する技術の開発に挑んでいます。マスコバイトは層間の結合力が強く、極めてはがしにくい物質ですが、これまで開発してきた数々の剥離技術をもとに糸口を探っているところです。ほかにも興味深いのが、表層に形成される「リプロケーション」という構造(右図)。最表面の一部が波のように浮き上がったこの構造が革新的な機能の源になるのではないかと、構造と物性の関係解明に挑んでいます。耐熱性が高く、化学的に安定で資源が豊富。そうした粘土鉱物本来の利点に、電気特性などの新たな価値を与えることで、次世代パワーデバイスなど革新的な応用先を開拓したいと、日々研究を続けています。



希土類元素(青色)を中心に、酸素原子(赤色)を非対称に配置したほか、分子の結合角度や距離の制御により、振動が生じにくく熱に強い剛直な格子構造を実現した。

“ねじれ”で世界をもっと鮮やかにする!



中西 貴之
Takayuki Nakanishi
次世代蛍光体グループ
主任研究員

液晶ディスプレイの中で豊かな光を放つ蛍光体。その色純度や発光効率の向上に向け、私が研究開発を進めているのが「希土類錯体」です。エネルギーを光に変えて放出する「希土類元素」と、あたかもアンテナのように、外部からのエネルギーを捉えて希土類に渡す「有機分子」から成ります。この蛍光体の性能を決定づけるのが、各パーツの配置。たとえば、希土類元素と直接結合する原子の位置はエネルギー遷移を左右します。また、相互作用の種類や数は、結晶の安定性に直結します。私は綿密な仮説をもとに分子設計を行い、オリジナルの蛍光体を創っています。その一例が、フッ素を主骨格とした二核型の蛍光体です(左上図)。この蛍光体では、希土類元素を取り囲む酸素原子を少しねじったように非対称に配置した上、フッ素を含む分子構造においても“ねじれ”を導入し、分子間相互作用を調整。高い発光効率と、320°Cを超える耐熱性とを併せ持つ蛍光体の開発に成功しました。この蛍光体の特長の1つが、溶媒に溶けること(p2に写真)。透明発光ディスプレイから化粧品まで幅広い活用を見据え、応用先の開拓に注力しています。

脳型コンピュータに近づいた! 電子を“誘う”結晶。

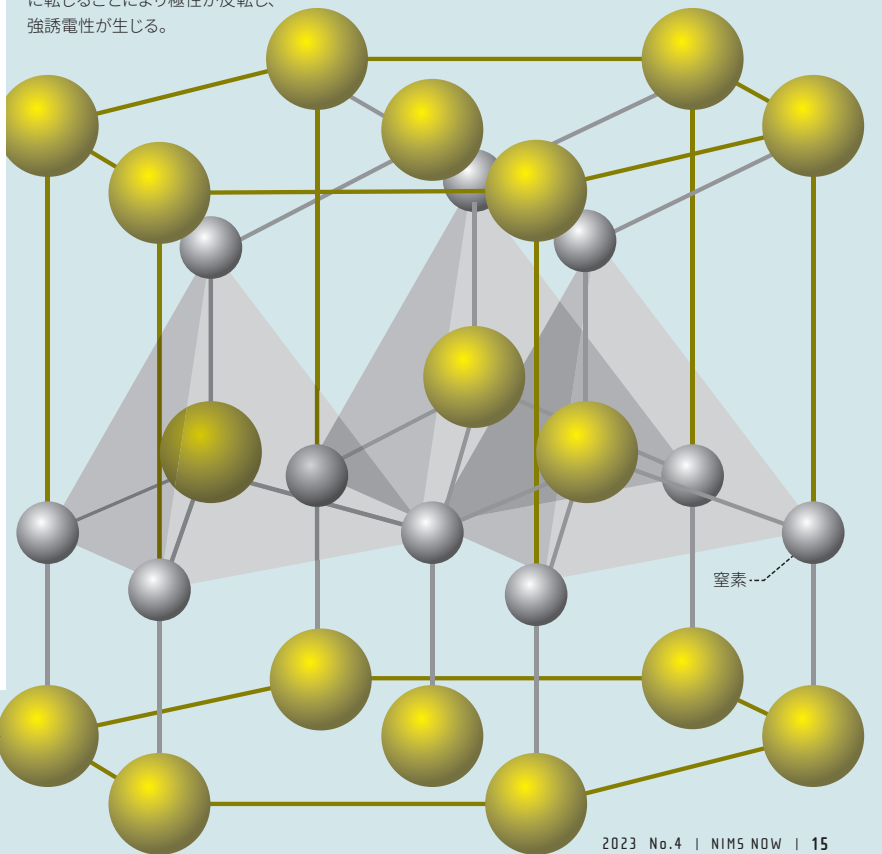


清水 荘雄
Takao Shimizu
電子セラミックスグループ
独立研究者

結晶の中には、電荷の偏り(極性)を持つものがあります。中でも、電圧をかけると極性が反転し、なおかつ電圧をゼロにしても極性を保つ結晶が「強誘電体」。この性質を活かし、極性の向きで“0・1”の情報を記録する不揮発性メモリが実用化されています。そのさらなる飛躍の分かれ目となるのが、強誘電体膜の膜厚を薄くできるかどうか。優れた強誘電性を示す結晶でも、ナノレベルまで薄くすると極性を失ってしまうものも多いのです。そこで私は「ウルツ鉱型構造(右図)」に分類される結晶の一つ、「窒化アルミニウムスカンジウム [(Al,Sc) N]^{*}」について、AlとScの配合比や膜厚を変えた結晶を作製し、その誘電性を調べました。そして、膜厚9 nmでも強誘電性を発現できることを世界で初めて実証しました。この薄さは、それまで強誘電性として報告されていた(Al,Sc) N結晶の10分の1以下。高集積化と低消費電力駆動の要請がとりわけ強い「脳型コンピュータ」への応用も射程に入るほどの薄さです。今後、さらにウルツ鉱型結晶の物性解明を進め、革新的なデバイス応用へと発展させていきたいと思っています。

*窒化アルミニウム(AlN)をベースに、Alの一部をScに置き換えたもの。

六方晶体のウルツ鉱型結晶では、結晶構造中の四面体が一樣に同じ向きを向いている。これに電圧をかけると一転、四面体が下向きに転じることで極性が反転し、強誘電性が生じる。



NIMS材料技術展示会2023

10/11 (水) 10時～17時

物質・材料科学技術の最先端研究成果のみならず、NIMSが取り組むスタートアップ支援、研究設備共用などの事業をご紹介します。企業の開発担当の方々も大学等アカデミアの方々も、ふるってご参加ください。

招待講演



10:20～10:40

ウエスタンデジタル
テクノロジーズ合同会社
社長

たかの ひさし
高野 公史

講演タイトル

The future of HDD is HDD

概要

ハードディスクドライブ(HDD)の主要メーカーであるウエスタンデジタル社でのHDD開発の歴史と今後について、オープンイノベーションの取り組みと共にご紹介いたします。

NIMS成果講演

新材料・新技術の最前線を10名の研究者をご紹介します。

10:00～15:00

- 磁気メモリ・センサ応用のための巨大トンネル磁気抵抗素子の開発
- 量子センシング用ダイヤモンド結晶
- 光メタ表面を用いた単一分子精度バイオセンサ
- 自己修復機能を持ったイオン伝導性高分子ゲル材料 ほか

NIMS発ベンチャー ピッチイベント

NIMSの成果をもとに創立された3社が事業内容をご紹介します。

15:20～15:50

- 株式会社Qception (ニオイセンサ/2022年5月設立)
- 株式会社Thermalytica (断熱材料/2021年4月設立)
- 株式会社オキサイド (光学単結晶/2000年10月設立)

ポスターセッション

コアタイム 11:55～13:00、15:50～17:00

次世代電池から蛍光体、磁気デバイス、医療用材料に至るまで、実用化を見据えて厳選した新材料やデータ駆動開発などの技術をご紹介しますほか、NIMSの外部連携、SIPスタートアップ支援事業、NIMS発ベンチャー企業などのポスターもご用意。実物展示を交え、個別のご相談、ご説明を行います。

会場：東京国際フォーラム B5ホール

東京都千代田区丸の内3-5-1

【JR線】有楽町駅より徒歩1分/東京駅より徒歩5分

【地下鉄】有楽町線有楽町駅と地下1階コンコースにて連絡



15:00～15:20

ユニバーサル マテリアルズ
インキュベーター株式会社
代表取締役パートナー

きば しゅうすけ
木場 祥介

講演タイトル

「マテリアル事業化イノベーション・育成エコシステムの構築」へのご案内

概要

NIMSが研究推進法人を務める同課題についてのご紹介です。マテリアルユニコンを絶え間なく生み出す新しい育成エコシステムについて、ぜひご期待、ご活用ください。

参加申し込みは右のQRコードから

特設HP nimsshowcase2023.jp



NIMS NOW vol.23 No.4 通巻201号 2023年9月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構



古紙配合率 70% 再生紙を使用しています



植物油インキを使用しています

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2023 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙：光の波長より微小な周期構造で光を操る「メタマテリアル光源素子」 撮影：塚田直寛 (STASH) (表紙)、石川典人 (P.2-13) 文：山田久美 (P.6-13) デザイン：Barbazio 株式会社

ISSN 2436-3502