

[018]九州大学産学連携センター一年報 : 18

<https://doi.org/10.15017/26849>

出版情報 : 九州大学産学連携センター一年報. 18, 2013-02-22. 九州大学産学連携センター
バージョン :
権利関係 :



5. プロジェクト部門事業

5.1 プロジェクト部門の目標

平成11年度にプロジェクト部門が本センターに創設された。この部門は、九州大学の中に大きな研究シーズがあり、また九州地域あるいは我が国の企業に多くのニーズがある先端科学技術領域として、1) 先端機能デバイス、2) 先端機能材料、3) 環境・新エネルギー、4) 電離気体・レーザー、の4つを重点領域として定めた点に特長があり、平成18年度から新たな領域として次世代ワイヤーハーネスを加えた。更に、平成21年度からプロジェクト部門にフォトリソシステム領域を発足させた。

九州地域からの新産業技術のシーズ創出を大学主導で行う場合、九州地域で充実ニーズの高い産業分野において、プロジェクト研究を推進することが不可欠となる。そのために、プロジェクト部門客員教授にプロジェクトの企画・推進に対して企業側からの適切なニーズに関する助言を行う役割を果たして頂き、学内の部局間・企業間を横断的に連携した大学主導の先端プロジェクト研究を強力に推進することが必要となる。また、プロジェクト推進には大学院の学生はもとより国内外の優秀な博士研究員を積極的に招いてプロジェクト研究に投入する。従って、本プロジェクト部門は

●先端的プロジェクト研究による高度な産業技術シーズの創出を目標に掲げて、以下の3つの項目を実施する。

- 1) 産学官の研究者等からなる研究チームの結成
- 2) 先端研究領域における国内外の博士研究者の招へい
- 3) 横断型プロジェクトの企画と推進

更に、リエゾン部門及びデザイン総合部門との協力により、

●産学官交流による地域社会等への貢献を達成できるように活動を展開している。具体的には以下の3つの項目を実施する。

- 1) 民間企業等との共同研究・受託研究の推進
- 2) 産学官交流の場の提供と研究シーズの発信
- 3) 産業ニーズの発掘と産学官研究プロジェクトのコーディネートと推進

5.2 プロジェクト部門等の活動状況

5.2.1 先端機能デバイス領域（中島 寛 教授）

① 目的

本領域においては、産学連携プロジェクトチームを組織することにより、次世代半導体産業の要求に応える基板材料、薄膜材料、新規プロセス技術、新機能デバイスに関する研究を行うと共に、高度情報社会の実現に貢献できる先端的、独創的な半導体関連のプロジェクト研究を企画・推進することを目的としている。センターにはクリーンルームが設置されており、半導体研究を実施する環境は整っている。

② プロジェクト研究（概要については後述）

- (a) Si 膜への局所ひずみ技術の開発
- (b) Ge 上への高誘電率ゲートスタックの形成
- (c) 高性能 Ge-CMOS デバイスの開発
- (d) 4H-SiC パワーデバイスに於ける要素プロセス技術の開発

③ 外部資金導入実績（平成23年度）

<プロジェクト>

- 地域イノベーションクラスタープログラム・グローバル型（第Ⅱ期）
（福岡先端システム LSI 開発拠点構想）
研究課題名：「カーエレクトロニクス用高機能 Si デバイス創成のための基盤技術
研究開発」
研究代表者：中島 寛
研究組織：東芝セミコンダクター社、九州大学産学連携センター、九州大学大
学院システム情報科学研究所、九州大学大学院総合理工学研究所、
九州工業大学大学院工学研究所
研究期間：平成19～23年度

<科学研究費>

- 基盤研究(A)（課題番号：21246054）
研究代表者：中島 寛
研究課題名：「高性能 ULSI のための歪み Ge チャネルの形成と物性評価」
研究期間：H21～23年度
- 若手研究(B)（課題番号：21760011）
研究代表者：王 冬
研究課題名：「Ge 結晶への局所歪み技術の開発とトランジスタ応用」
研究期間：H23～24年度
- 特別研究員奨励費（課題番号：21・09271）
研究代表者：中島 寛

研究課題名：「局所酸化濃縮による歪み Ge-On-Insulator 基板の形成」
研究期間：H21～23年度

<受託研究>

- 委 託 者：独立行政法人日本学術振興会
研究 題 目：「応用物性・結晶工学、薄膜・界面物性分野に関する学術動向の調査研究」

<民間との共同研究>

- 研 究 題 目：「化合物半導体を用いた MOS 構造に関する研究」
民 間 機 関：富士電機(株)

<奨学寄付金>

- 受 入 数：0 件（平成23年度）

④ 研究業績（平成23年度）

- (a) 論文発表等：計15件
 - 原 著 論 文：8 件
 - 著書、総説：0 件
 - 国際会議プロシーディング等：7 件
 - そ の 他：0 件
- (b) 学会発表：計18件
 - 国内学会：11件
 - 国際学会：7 件
- (c) 特 許 等：
 - 国内特許出願数：1 件
 - 公開特許公報：0 件
- (d) 論文リスト（平成23年度発表の10件以内）
 - Fabrication of Ge Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors with High-Quality Interface by Ultrathin SiO₂/GeO₂ Bilayer Passivation and Postmetallization Annealing Effect of Al
K. Hirayama, R. Ueno, Y. Iwamura, K. Yoshino, D. Wang, H. Yang, H. Nakashima
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 04DA10-1-5 (2011)
 - High-Performance Ge Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors with a Gate Stack Fabricated by Ultrathin SiO₂/GeO₂ Bilayer Passivation
K. Yamamoto, R. Ueno, T. Yamanaka, K. Hirayama, H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
Appl. Phys. Express, Vol. 4, No. 5, pp. 051301-1-3 (2011)
 - Ohmic contact formation on n-type Ge by direct deposition of TiN
M. Iyota, K. Yamamoto, D. Wang, H. Yang, H. Nakashima

-
- Appl. Phys. Lett., Vol. 98, No. 19, pp. 192108-1-3 (2011)
- Postmetallization annealing effect of TiN-gate Ge metal-oxide-semiconductor capacitor with ultrathin SiO₂/GeO₂ bilayer passivation
H. Nakashima, Y. Iwamura, K. Sakamoto, D. Wang, K. Hirayama, K. Yamamoto, H. Yang
Appl. Phys. Lett., Vol. 98, No. 25, pp. 252102-1-3 (2011)
 - Effective Passivation of Interface Dipole in TiN-Gate Ge-MOS Capacitor with Ultrathin SiO₂/GeO₂ Bilayer by Nitrogen Incorporation
K. Sakamoto, Y. Iwamura, K. Yamamoto, H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
Extended Abstracts of the 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 885-886 (2011)
 - High-Electron-Mobility Ge n-MOSFET with TiN Metal Gate
T. Yamanaka, K. Yamamoto, K. Sakamoto, H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
Extended Abstracts of the 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 889-890 (2011)
 - Defect Evaluation by Photoluminescence for Uniaxially Strained Si-On-Insulator
D. Wang, K. Yamamoto, Hongye, H. Yang, H. Nakashima
J. Electrochem. Soc., Vol. 158, No. 12, pp. H1221-H1224 (2011)
 - Significant Improvement of SiO₂/4H-SiC Interface Properties Using Electron Cyclotron Resonance Nitrogen Plasma Irradiation
H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
J. Electrochem. Soc., Vol. 159, No. 1, pp. H1-H4 (2012)
 - Influence of SiGe layer thickness and Ge fraction on compressive strain and hole mobility in a SiGe-on-insulator substrate fabricated by the Ge condensation technique
H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
Thin Solid Films, Vol. 520, No. 8, pp. 3283-3287 (2012)
 - Source/drain junction fabrication for Ge metal-oxide-semiconductor field-effect transistors
K. Yamamoto, T. Yamanaka, R. Ueno, K. Hirayama, H. Yang, D. Wang, H. Nakashima
Thin Solid Films, Vol. 520, No. 8, pp. 3382-3386 (2012)

⑤ 学会活動等実績（平成23年度）

- 応用物理学会九州支部理事

⑥ 研究員等受け入れ実績（平成23年度）

- 氏名(国籍)：王 冬 (中国)
受入れ身分：学術研究員（特任准教授）
研究テーマ：「局所歪み印加 Si 層の光学的評価」

受入れ期間：平成23年4月～平成24年2月

• 氏名(国籍)：楊 海貴 (中国)

受入れ身分：JSPS 外国人特別研究員

研究テーマ：「局所酸化濃縮による歪み Ge-On-Insulator 基板の形成」

受入れ期間：平成23年4月～平成23年9月

⑦ 代表的プロジェクト研究内容

(a) Si 膜への局所ひずみ技術の開発

研究体制：東芝セミコンダクター社、九州大学産学連携センター、九州大学大学院システム情報科学研究所、九州大学大学院総合理工学研究所、九州工業大学大学院工学研究所

研究経過：本研究開発では、Si 層にひずみを導入し、電子の走行速度を上げるための局所ひずみ技術を開発することを目的としている。H22年度までに、本領域は、フォトルミネッセンスによるひずみの評価技術、ひずみ印加技術、等を確立している。H23年度は、これらの技術を Si パワーデバイスへ拡張した。具体的には、横方向にひずみを印加する技術を開発することにより、LDMOS (Laterally Diffused MOSFET) のチャンネル抵抗の低減化 (低損失化) のための検討を行った。平成23年度に得られた結果は、以下の通りである。

ひずみを印加するためのストレッサ構造の適正化を行った。ストレッサには Si に対して伸長ひずみが印加できる SiN 膜を用いた。横方向ひずみを印加するためのストレッサ構造の適正化を行った。ストレッサ開口部のエッジ領域で、大きなひずみが発生するがそれに伴い欠陥も導入されることを示した。SiN 膜/Si との間に欠陥発生防止用の SiO₂膜導入を検討した。その結果、100-200 nm の SiO₂膜を挿入しても、Si 膜にはひずみが導入されることをラマン測定で明らかにした。更に、深い位置 (150 nm) まで歪みが伝搬していることをバックゲート MOSFET の移動度評価により明らかにした。これらの知見は、LDMOS にひずみを導入する際の重要な指針となる。

(b) Ge 上への高誘電率ゲートスタックの形成

研究体制：KASTEC 先端機能デバイス領域

研究経過：平成21年度に採択された科学研究費補助金・基盤研究 (A) 「高性能 ULSI のための歪み Ge チャンネルの形成と物性評価」(研究代表者：九州大学 中島 寛、研究期間：3年間) の最終年度として実施した。本研究では、Ge 基板に対して良質な界面特性を有する高誘電率ゲート (High-k) 絶縁膜の形成技術を開発することを目的としている。平成23年度に得られた成果は以下の通りである。

H22年度までに確立した Ge 表面に対する2層 (極薄 SiO₂/GeO₂) パッシベーションと High-k 膜形成技術とを組合せて、酸化膜換算膜厚 (EOT) で1.6 nm、界面準位密度 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、同一 EOT の SiO₂ と比べて4桁のゲートリーク電流低減を達成し、薄くて界面特性の良いゲートスタックが実現できた。特に D_{it} は $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 前半台と非常に良好な特性が得られた。

しかし、Ge-CMOS が実現される世代では、1 nm 以下の EOT が求められ、EOT の

更なる低減が必要である。この解決策として GeO₂フリーな High-k 膜形成に取り組んだ。その手法は、high-k 材料 (Zr) を Ge 上に直接堆積することで生じる界面反応層 (ZrGe) を利用したものである。ZrGe 形成後の絶縁膜形成プロセスにおいて酸素を導入させることで、ZrGeO_x を IL とする MOS キャパシタの作製に成功した。EOT は 0.99 nm で、極薄の EOT が実現した。また、D_{it} は $9.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ とかなり高いが、GeO₂フリーな High-k/Ge 構造としては良好な特性を得ている。D_{it} の更なる低減が必要である。

(c) 高性能 Ge-CMOS デバイスの開発

研究体制：KASTEC 先端機能デバイス領域

研究経過：平成21年度に採択された科学研究費補助金・基盤研究 (A) 「高性能 ULSI のための歪み Ge チャンネルの形成と物性評価」(研究代表者：九州大学 中島 寛、研究期間：3年間) の課題において、Ge-CMOS デバイス試作の研究を実施した。本研究では、上記 (b) の研究に加え、デバイス試作に不可欠となるソース・ドレイン (S/D) の形成をメタルで形成する研究を実施した。平成23年度に得られた成果は以下の通りである。

Ge はフェルミレベルが荷電子帯近傍にピンニングされるため、仕事関数の異なる金属を用いても、電子に対して高障壁 (0.5~0.6 eV)、正孔に対して低障壁 (0.1 eV)、の接合しかできない。このため、メタル S/D 構造の p-MOSFET はできても、n-MOSFET はできないと考えられてきた。これに対して、本領域では、Ge 上に TiN を直接スパッタ堆積し、電子に対して低障壁 (0.16 eV)、正孔に対して高障壁 (0.53 eV) との新規性ある結果を得た。この結果を基に、メタル S/D 型の n-MOSFET を試作した。その結果、典型的なトランジスタ動作を示し、TiN 電極が S/D として十分に機能することを実証した。一方、メタル S/D 型の p-MOSFET については、HfGe が正孔に対して高障壁 (0.60 eV) であることを見出し、デバイス試作した結果、pn 接合型と同程度のデバイス特性を示すことを明らかにした。これらは、メタル S/D 型の Ge-CMOS 実現の可能性を示唆する結果と言える。

(d) 4H-SiC パワーデバイスに於ける要素プロセス技術の開発

研究体制：富士電機㈱、KASTEC 先端機能デバイス領域

研究経過：平成22年度から開始した富士電機㈱との共同研究で、「4H-SiC 上への高品質ゲート絶縁膜形成」の研究を実施した。半導体パワーデバイスは、Si を用いて飛躍的な発展を遂げてきたが、CO₂削減が厳しく求められる中、デバイス駆動時における ON 抵抗 (損失) 低減が次世代パワーデバイスの必須要件となりつつあり、Si 材料そのものを変革する気運が高まっている。その候補が、Si よりバンドギャップが大きく、ON 抵抗低減が可能な SiC や GaN 等の化合物半導体材料である。これらの半導体材料の中で、4H-SiC は、1) 絶縁破壊電界が高いこと、2) 電子移動度が高いこと、3) 熱伝導率が高いこと、等の利点がある。新規材料を用いてデバイスを作製するには、「ゲート絶縁膜形成」「pn 接合形成」「金属/SiC コンタクトの障壁制御」などの要素技術が必要となる。本研究では、パワーデバイスの基幹素子である MOS トラン

ジスタを4H-SiCを用いて高性能化することを大きな目標とし、要素技術の一つである「ゲート絶縁膜形成」の研究を進めた。

SiO₂/4H-SiC 界面特性の向上を目的に、SiO₂とSiCとの間にSiN膜を挿入する手法を検討した。SiN界面層は、4H-SiC表面を電子サイクロトロン共鳴（ECR）窒素プラズマ照射して成長させ、その後SiO₂膜をECRスパッタリングで堆積し、高温熱処理した。SiN界面層を挿入したゲートスタックは、界面準位密度、固定電荷密度共に著しく減少した。更に、SiN膜の挿入は、SiO₂中に形成される界面トラップの低減にも有効であることが分かった。XPSとTOF-SIMS分析から、SiN層がSiCとO原子との熱反応により生成される過剰なCが起因するC-clusterの形成を抑制していることが明らかとなった。

⑧ 今後の研究計画

- ①「メタルS/D型Ge-CMOS」を最重要課題と位置づけて研究を推進する。特に、n-MOSFETには移動度低下の課題があり、その原因究明と改善に向けた研究を実施する。
- ②「High-k/Geゲートスタック」は上記と同様に、Ge-CMOS実現に不可欠な技術であり、EOTが1.0 nm以下でD_{it}が $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 以下を満足するゲートスタック実現を目指す。
- ③ H23年度に採択された科学研究費補助金 若手研究(B)「Ge結晶への局所歪み技術の開発とデバイス応用」(研究代表者：王 冬、H23～24年度)並びにH24年度に採択されたJSPS科学研究費補助金 特別研究員奨励費「高性能ULSIのための歪みGe MOSFETの研究開発」(受入れ研究者：中島 寛、博士学生：山本 圭介、H24～25年度)の研究を本格的に実施する。既に完成しているGe-MOSFETの試作プロセスに歪み導入プロセスを組込むことで高度化する。そのための最適な歪み技術を探求する。
- ④4H-SiCデバイス化技術の中で、ゲート絶縁膜に関しては一定の成果を上げている。H24年度は、電子障壁の低いメタル/SiCコンタクトおよび正孔障壁の低いメタル/SiCコンタクトの形成を目指す。両プロセスの構築により、4H-SiC基板上へのMOSFET試作が可能となる。

5.2.2 先端機能材料領域（桑野 範之 教授）

① 目的

合金、セラミックス、半導体材料などの機能特性の新規発見と効率向上には微構造制御が共通のキーテクノロジーである。本領域においては、主に光・電子・磁性に関わる次世代機能材料を対象として研究を行う。具体的には、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、およびそれらに付随した解析技法 (EDS、CBED、EELS、EBSD など) を駆使して、結晶の成長過程、微細組織形成機構、欠陥発生原因を解明する。それらの結果を材料設計や製造プロセスにフィードバックさせることにより、新規機能材料の開発を図る。また、TEM および SEM 解析技術の開発・発展にも力を入れるとともに、デバイス開発・研究の現場における解析技術の浸透およびステップアップを図る活動を推進する。

② プロジェクト研究（概要については後述）

- (a) III-V 族半導体薄膜結晶の成長機構と欠陥構造の制御
- (b) 電子材料・エネルギー機能材料
- (c) 微構造の定量的解析法の確立とナノテクへの応用

③ 外部資金導入実績（平成23年度）

<科学研究費>

- 挑戦的萌芽研究（課題番号：21651054）
研究代表者：桑野範之
課 題 名：「回折現象を取り入れた SEM 像コントラストの定量化とナノ構造解析への挑戦」
研究期間：平成21～23年度
- 基盤研究(B)（分担）（課題番号：21360342）
研究代表者：板倉 賢（九州大学）
課 題 名：「超顕微法による NdFeB 磁石材料の最適粒界構造の探索と制御」
研究期間：平成21～23年度

<民間との共同研究>

- 研究題目：「角度選択型反射電子検出器を用いた転位組織観察に関する共同研究」
民間機関：株式会社コベルコ科研

<奨学寄付金>

- 受 入 数：1 件

④ 研究業績（平成23年度）

- (a) 論文発表等：計7件
 - 原著論文：6件

- その他：1件
- (b) 学会発表：計19件
 - 国内学会：14件
 - 国際学会：5件
- (c) 特許等：
 - 国内特許出願数：0件
- (d) 論文リスト
 - 微細組織制御による機能性材料特性の高度化
桑野 範之
未来材料 **11** (4), 56-61 (2011).
 - Evidence for moving of threading dislocations during the VPE growth in GaN thin layers
Noriyuki Kuwano, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki
Physica Status Solidi, **C8**, (5), 1487-1490 (2011).
 - Microstructure of Bulk AlN Grown by a New Solution Growth Method
Yoshihiro Kangawa, Noriyuki Kuwano, Boris M. Epelbaum and Koichi Kakimoto
Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 120202-1 - -3(2011).
 - 固体原料を用いた AlN 溶液成長法に関する研究
寒川義裕、Boris M. Epelbaum、桑野範之、柿本浩一
日本結晶成長学会誌 **38**, 274-279 (2011).
 - 組織制御に向けた高性能 Nd-Fe-B 系磁石材料のナノ構造解析
板倉 賢、桑野範之
日本金属学会誌 **76** (1), 17-26 (2012).
 - Microstructure of AlN Grown on a Nucleation Layer on a Sapphire Substrate
Reina Miyagawa, Shibo Yang, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Takaaki Kuwahara, Masatoshi Mitsuhashi and Noriyuki Kuwano
Appl. Phys. Express **5**, 025501_1 - 3 (2012).
 - Behavior of misfit dislocations in semipolar InGaN/GaN grown by MOVPE
Takaaki Kuwahara, Noriyuki Kuwano, Akihiko Kurisu, Narihito Okada, and Kazuyuki Tadamoto
Phys. Status Solidi **C 9**, (3/4), 488-491 (2012).

⑤ 学会活動等実績（平成23年度）

- 日本顕微鏡学会研究部会（SEMの物理学）世話人
- 応用物理学会欧文誌“JJAP”編集委員
- Journal of Electron Microscopy（Oxford University Press）編集委員
- 日本学術振興会第162委員会（ワイドギャップ半導体）委員
- 日本学術振興会第172委員会（合金状態図）委員
- ISPlasma 論文委員

- ・国際マイクロビーム解析連合会議プログラム委員

⑥ 研究員等受け入れ実績（平成23年度）

なし

⑦ 代表的プロジェクト研究内容

(a) 「III-V族半導体薄膜結晶の成長機構と欠陥構造の制御」

- ・高品位 AlN テンプレートの製造およびその評価方法

研究体制：先端機能材料領域、超高压電子顕微鏡室、三重大学工学部

研究経過：世界的な規模での省エネルギー対策の一環として、照明機器のLED化が進められている。白色光源としてはRGBに対応する3光源LEDを複合化するものと紫外光源+蛍光体を複合化するものがある。疑似的に白色を得るには2光源、もしくは青色光源+黄色蛍光体の複合でも可能であるが、赤色系が再現できないなど演色性が劣る。したがって、一般照明機器としては、蛍光灯と同様に紫外光源と蛍光体を複合させた様式が採用される。短波長領域発光のためにはIII族窒化物結晶内のAlN成分を多くする必要があるが、AlN-GaN混晶ではAlN成分組成の増加に伴って発光効率が急激に低下することが大きな問題となっている。この低下は、結晶内の空孔、歪、欠陥の増加が原因とされているが、未だに解明には至っていない。発光効率低下の原因解明と高効率化のためには良質AlGaIn結晶の育成が不可欠であるが、そのためには良質のAlN基板結晶が必要である。本研究課題では安価で成長速度が大きい気相成長法によるAlN基板結晶の製造技術の確立を目指す。

比較的安価なサファイア(0001)基板上に有機金属気相エビ成長法でAlNを成長させる手法を試みた。原料ガスにはトリメチルアルミニウム(TMA)とアンモニア(NH₃)を用い、30 torrの減圧雰囲気中で成長させた。まず、800~1250℃で約50 nmの核発生層(NL)を堆積させた後に1430℃で数μm厚のAlN膜を成長させ、AlN膜内の微細組織に及ぼす核発生層堆積温度 T_{NL} の影響を検討した。その結果、 T_{NL} が高くなるに従ってX線ロックアップカーブ(XRC)の半値幅は小さくなる傾向を示した。これに対して膜表面形状は $T_{NL}=1100℃$ で最も平滑になったが、 $T_{NL}=800℃$ と1250℃と比較すると $T_{NL}=1250℃$ の場合が凹凸が顕著であり、高温領域で T_{NL} とともに粗くなる傾向がみられた。すなわち、内部結晶性と表面平滑性とは逆の傾向となっているので、 T_{NL} の調整だけでは良質化は困難であることを示唆している。これを解決するためには、成長過程を解明することが不可欠である。

$T_{NL}=1000℃$ と1250℃で成長させたAlN膜について透過電子顕微鏡(TEM)を用いて断面観察をおこなった。その結果、 $T_{NL}=1000℃$ 試料では多数のa-型貫通転位が含まれているが、 $T_{NL}=1250℃$ 試料ではa-型貫通転位に替って柱状の反位区(inversion domains)が発生していることが判明した。AlN膜自体の成長条件は同一なので、核発生層がAlN層の組織を支配していることになる。すなわち、核発生層の堆積条件を調整することによってAlN層の組織制御が可能であることが示唆される。

高品質薄膜成長には良質の基板結晶を欠かすことができない。そのためには基板面

を広い範囲に亘って貫通転位密度・分布を簡便に評価する必要がある。GaN 基板では、カソードルミネセンス (CL) の暗点と貫通転位との関係から評価することが行われている。また、適当な化学エッチングによって形成するピットから貫通転位の種類と密度を評価する技法 (EP 法) がある程度確立している。ところが、AlN ではエネルギーギャップが大きいので CL での暗点の観察は困難であり、EP 法も十分な検討がなされていない。そこで、本研究課題では EP 法による貫通転位評価の確立をめざした。その結果、(KOH + NaOH) 融液を用いて 350 °C, 60 s のエッチング処理を施した場合、EP は L ($\sim 3 \mu\text{m} \phi$)、M ($\sim 0.5 \mu\text{m} \phi$)、S ($\sim 0.1 \mu\text{m} \phi$) の 3 種類に分類できることがわかった。この試料について断面 TEM 解析を行ったところ、EP (L) は c-型貫通転位、反位区もしくは貫通転位の束状集合、EP (M) は (a + c)-型貫通転位、EP (S) は a-型貫通転位に対応することが判明した。この結果から、EP 法は AlN にも適用でき、転位の種類も判別可能であることがわかった。しかしながら、ピット側面につき出てくる転位はピットを形成しないことが見出された。これは、ピットの数からは転位密度を過少に評価することになる。そこで、そのような転位の概数を統計的に見積もって、より正確な転位密度評価方法を提案した。今回の手法を用いると AlN 基板に含まれる貫通転位を種類別に分布状況がわかるので、貫通転位挙動の解明に有益な情報となる。

- 半極性 InGaN/GaN における微細組織制御

研究体制：先端機能材料領域、総合理工学府、山口大学工学部

研究経過：発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) に用いる GaN 系結晶の多くは、良質結晶成長条件がよく検討されているサファイア (0001) 基板上成長が採用されている。しかし、LED 等に用いる GaN 系結晶はウルツ鉱型結晶構造をなし c-軸方向に大きな圧電性をもっているため、c-軸に沿って電流を流すデバイスではバンド構造に歪が生じて、バンド端発光長のレッドシフトや幅拡がり、発光効率の低下などの影響 (QCSE: 量子閉じ込め Stark 効果) が出る。この圧電性はウルツ鉱型結晶構造 ($P6_3mc$) が対称中心を有していないこと (すなわち結晶極性) に由来する。この障害を軽減するために Stark 効果発現が小さくなる方位 (非極性もしくは半極性) に成長させることが提案されている。しかしながら、成長過程が (0001) 面成長の場合と異なっており、転位密度低減のための成長条件の最適化が十分でない。本研究ではサファイア基板表面を加工して c-面を切り出し、c-面成長をさせることにより転位発生を抑えながら、薄膜面は半極性方向になるように成長させる技術を確立しようとするものである。

まず、周期的な溝構造を加工した r -面 ($\bar{1}\bar{1}02$) サファイア基板を用いて GaN を成長させ、(11 $\bar{2}2$) InGaN 成長に用いる GaN/sapphire テンプレートを作製した。その際、一方の溝側面はサファイアの (0001) 面に近くなるように加工した。その結果、GaN は (0001) 面に近い側面から優先的に成長し、断面が倒立三角形をなす島状 (実際は、横に寝た三角長柱状) 結晶となり、ついには隣接の溝部分から成長してきた島結晶と合体して一様な平面をもつ GaN 膜となる。サファイア基板面を r -面 ($\bar{1}\bar{1}02$) からオフ角をつけて、この GaN 膜表面が正確に (11 $\bar{2}2$) 面になるようにした。これをテンプレ

レートとして InGa_N 薄膜を成長させた。このようにして得た (11 $\bar{2}2$) InGa_N/Ga_N について透過電子顕微鏡 (TEM) および走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた微細構造の評価・解析を行った。昨年度は InGa_N/Ga_N 界面近傍での転位挙動の解析を重点的に行ったので、本年度は 3 次元歪解析を試みた。

格子歪は電子線後方散乱回折 (EBSD) パターンの相対的変位を解析する Wilkin-son-Dingley 法を用いた。その結果、In_xGa_{1-x}N/Ga_N 界面では最大 0.17° (x = 0.10)、1.0° (x = 0.24) の格子回転、最大 0.9% (x = 0.10)、1.2% (x = 0.24) の格子歪が発生していることがわかった。これらの結果と TEM 解析結果を併せて、InGa_N のエピ成長における歪緩和・発生機構の解明を行い、高品位 InGa_N 薄膜製造技術の改善にフィードバックさせた。注目すべき点は、格子回転・歪が 3 次元軸に関してそれぞれ 0.02~0.04°、~0.05% の相対的精度で求めら、2 次元マッピングができたことである。この解析技術は歪超格子などのデバイス材料など多くのデバイス材料解析への応用が期待される。

(b) 「電子材料・エネルギー機能材料」

- ・すずメッキ上に発生するウイスカーの抑制技術の確立

研究体制：先端機能材料領域、総合理工学府、九州大学超高压電子顕微鏡室

研究経過：昨年度までの研究では、錫ウイスカ発生初期の微細組織変化に注目をおいた。その結果、錫結晶粒は加圧によって一旦小さくなるが再結晶により結晶粒径は増大すること、ウイスカは粒界が滑るのではなく結晶の一部が変形して発生することを明らかにした。これらの結果は、これまでの錫ウイスカの形成初期過程に関する定説を根本から覆すものであり、ウイスカ抑制技術の新たな展開への指針を与える。本年度はこれに加えて、外部応力を与えた場合の内部歪の効果に注目した。

マクロピッカース試験機を利用して錫膜上にインテンドを与えたのち EBSD パターンを観察し、Wilkinson 法で解析した。その結果、インテンドにより、結晶粒径は加圧非影響領域よりやや小さな値となったが、加圧点のごく近傍以外は大きな差は認められなかった。しかしながら、結晶粒内部に歪傾斜が見られた。ウイスカの発生がみられた箇所は加圧地点から少しはなれているが、歪傾斜が観測される結晶粒が分布する領域の縁に近いことが確かめられた。この結果は、応力勾配が錫原子の流れ (transportation) を誘発し、蓄積する錫原子が表面に排出されてウイスカとなるという我々の提案を支持する。ウイスカ発生に対しては、単に応力緩和ではなく応力勾配の緩和を考慮に入れた抑制策を講じる必要がある。

(c) 「微構造の定量的解析法の確立とナノテクへの応用」

- ・ナノマテリアル開発のための超顕微解析支援

研究体制：先端機能材料領域、超高压電子顕微鏡室、総合理工学研究院

研究経過：本研究は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「ナノテクノロジー・ネットワーク」の 1 つである「九州地区ナノテクノロジーネットワーク (超顕微解析支援)」の一環として行っている。本プロジェクトは、九州大学超高压電子顕微鏡室および関連する施設が、企業および他大学の研究者・技術者に対して電子

顕微鏡を主とする実験技術・解析技術の援助を行うことにより、研究開発の発展を促進・支援するものである。本領域では、産学連携センターに設置した「集束イオンビーム装置 (FIB)-マイクロサンプリング装着 (日立製作所(株): FB-2000K)」および「低加速走査型電子顕微鏡 (Carl Zeiss; Ultra 55)」によるデバイス材料の微細構造評価解析を進め、多くの問題解決に寄与した。また、平成18年度より開始した「超電顕フォーラム」による技術研修会に対しても、九州大学超高压電子顕微鏡室とともに貢献した。

- SEM の物理学

研究体制：先端機能材料領域、総合理工学研究院、日本顕微鏡学会

JFE スチール研究所、エスアイアイ・テクノロジーズ

研究経過：本研究課題は、日本顕微鏡学会「SEM の物理学」研究部会として遂行する。電子顕微鏡メーカーから、SEM チャンバー内の試料から放出される電子のエネルギーと角度分布 (acceptance) の情報がもたらされた。これにより特定の検出器によって得られている像コントラストの発生機構解明が大きく進展することが期待される。入射電子線の特徴 (平行性、干渉性) の制御、試料結晶内での電子の振る舞い、電子検出器の角度・エネルギー分光技術の分担がさらに明確になった。結晶内での電子の回折現象をどのように取り入れるかが次の課題である。これに関してはこれまでも多くの研究者が取り組んできたテーマであるが、デバイス機器解析に応用できるような成果はできていない。新たな観点からの取り組みが必要である。

⑧ 今後の研究計画

本領域の研究体制は平成23年度で一旦終了し、平成24年度からは新たな体制で進められる。

以下には、これまでの研究の継続としての計画を記述する。

(a) III-V 族半導体薄膜結晶の成長機構と欠陥構造の制御

短波長発振 LED/LD デバイス用材料としての AlGaIn 薄膜成長技術の確立を目指して、転位挙動、成長プロセス解明の観点から研究を推進する。具体的には、これまでの研究を継続させ、高品位 AlN テンプレート製造および評価技術の確立、を用いた AlGaIn 薄膜成長、GaIn/sapphire テンプレートを用いた半・非極性面 GaIn-InGaIn 薄膜成長、窒化物結晶内での転位の移動と形態形成について研究を進める。とくに、半・非極性面 GaIn-InGaIn 薄膜成長では、マスクを用いた横方向成長技術を応用した新しい薄膜成長条件を提案する。

(b) 電子材料・エネルギー機能材料

錫ウイスカー、希土類磁性材料に関する研究開発はさらに継続する。また、ZnO 触媒材料、Li 電池材料などに研究対象を発展させる。

(c) 微構造の定量的解析法の確立とナノテクへの応用

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「ナノテクノロジー・ネットワーク」・「九州地区ナノテクノロジーネットワーク (超顕微解析支援)」は平成23年度

で終了するが、24年度から開始されるに新たにナノテクノロジーのプログラムに参画する予定である。とくにアセアン諸国との国際協力を軸にした活動に進展する。

5.2.3 環境・新エネルギー領域（三浦 則雄 教授）

① 目的

本領域においては、産学連携プロジェクトチームを組織することにより、「環境・エネルギー産業」に関する技術シーズの創出、およびそれに基づく新産業創生を行うことを目的としている。具体的には、環境保全、環境計測、環境浄化、さらに新エネルギー開発、省エネルギー技術などに関連した高性能で実用性の高い最先端デバイス、装置、プロセスの設計・開発、および従来にはない新規な機能性材料の探索・創製といった先端的、創造的プロジェクト研究を企画、推進している。

② プロジェクト研究（概要については後述）

- (a) 固体電気化学式環境ガスセンサに関する研究
- (b) 圧力スイング吸着法用新規複合酸化物系酸素吸着剤の研究
- (c) 環境モニタリング用固体素子型ガスセンサの研究
- (d) 水素社会の実現を支援する高性能ガスセンサの開発

③ 外部資金導入実績（平成23年度）

<プロジェクト>

- NEDO

研究領域：省エネルギー革新技術開発事業／実用化開発

研究課題名：「高効率 PSA 酸素製造装置の研究開発」

研究代表者：藤峰智也（東京瓦斯）

研究組織：東京瓦斯、吸着技術工業、九州大学、JNC エンジニアリング

研究期間：平成23～25年度

- 文部科学省

研究領域：グローバル COE プログラム

研究課題名：「新炭素資源学—石炭エコイノベーション」

研究代表者：永島英夫（九州大学）

研究組織：九州大学（総合理工学研究院、先導物質化学研究所、産学連携センター、応用力学研究所、工学研究院、経済学研究院）福岡女子大学

研究期間：平成20～24年度

- 文部科学省

研究領域：特別教育研究経費

研究課題名：「東アジア環境問題プロジェクト研究の推進」、分担

研究組織：九州大学（41グループ）

研究期間：平成21～23年度

<科学研究費>

- 基盤研究（B）（課題番号：22350095）

研究代表者：三浦則雄

課題名：「高度な固体電気化学式ガスセンサ構築のための反応界面の設計・制御」

研究期間：平成22～24年度

- 特別研究員奨励費（課題番号：22・00353）

研究代表者：三浦則雄

課題名：「ガスセンシング材料用としての機能性マイクロ/ナノ構造を有する金属酸化物の調製」

研究期間：平成22～24年度

<民間との共同研究>

- 研究題目：「高効率 PSA 酸素製造装置の研究開発」
民間機関：東京瓦斯(株)、吸着技術工業(株)、JNC エンジニアリング(株)
- 研究題目：「機能性材料の開発・評価」
民間機関：佐世保重工業(株)
- 研究題目：「省電力型ガスセンサ素子の研究」
民間機関：北陸電気工業(株)
- 研究題目：「圧カスイング吸着法用高性能酸素吸着剤の研究」
民間機関：吸着技術工業(株)

<奨学寄付金>

- 受 入 数：1 件

④ 研究業績（平成23年度）

(a) 論文発表等：計21件

- 原著論文：10件
- 著書、総説：0件
- 国際会議プロシーディング等：11件

(b) 学会発表：計37件

- 国内学会：23件
- 国際学会：14件

(c) 特許等：

- 国内特許出願数：0件
- 公開特許公報：0件
- 特許登録：4件

(d) 論文リスト（平成23年度発表の10件以内）

- YSZ-based Sensor Using NiO Sensing Electrode for Detection of Volatile Organic Compounds in ppb Level
Tomoaki Sato, Vladimir V. Plashnitsa, Masahiro Utiyama, Norio Miura
Journal of The Electrochemical Society, **158** (6), J175-J178 (2011).
- Compact YSZ-rod-based Hydrocarbon Sensor Utilizing Metal-oxide Sensing-electrode and Mn-based Reference-electrode Combination
Han Jin, Vladimir V. Plashnitsa, Michael Breedon, Norio Miura
Electrochemical and Solid-State Letters, **14** (6), J23-J25 (2011).
- CO Sensing Characteristics of YSZ-based Planar Sensor Using Rh-sensing

-
- Electrode Composed of Tetrahedral Sub-micron Particles
Vladimir V. Plashnitsa, Sri Ayu Anggraini, Norio Miura
Electrochemistry Communications, **13**, 444-446 (2011).
- Spontaneous Gradual Accumulation of Hexagonally-aligned Nano-silica on Gold Nanoparticles Embedded in Stabilized Zirconia: A Pathway from Catalytic to NH₃-sensing Performance
Vladimir V. Plashnitsa, Perumal Elumalai, Yuki Fujio, Toshikazu Kawaguchi, Norio Miura
Nanoscale, **3**, 2286-2293 (2011).
 - Novel Solid-state Manganese Oxide-Based Reference Electrode for YSZ-Based Oxygen Sensors
Norio Miura, Han Jin, Ryotaro Wama, Shouhei Nakakubo, Perumal Elumalai, Vladimir V. Plashnitsa
Sensors and Actuators B: Chemical, **152** (2), 261-266 (2011).
 - Effect of ZnO Doping on Morphology and Electrochemical Properties of Sub-micron RuO₂ Sensing Electrode of DO Sensor
Serge Zhuiykov, Vladimir V. Plashnitsa, Norio Miura
Materials Letters, **65** (6), 991-994 (2011).
 - Displacement Immunosensor Based on Surface Plasmon Resonance for Rapid and Highly Sensitive Detection of 2,4,6-trinitrotoluene
Takeshi Onodera, Yutaka Mizuta, Kazuhiko Horikawa, Praveen Singh, Kiyoshi Matsumoto, Norio Miura, Kiyoshi Toko
Sensors and Materials, **23** (1), 39-52 (2011).
 - Stabilization of Sensing Performance for Mixed-potential-type Zirconia-based Hydrocarbon Sensor
Yuki Fujio, Vladimir V. Plashnitsa, Perumal Elumalai, Norio Miura
Talanta, **85**, 575-581 (2011).
 - Toward Selective Electrochemical "E-tongue": Potentiometric DO Sensor Based on Sub-micron ZnO-RuO₂ Sensing Electrode
Serge Zhuiykov, Eugene Kats, Vladimir Plashnitsa, Norio Miura
Electrochimica Acta, **56** (15), 5435-5442 (2011).
 - Stabilized Zirconia-based Planar Sensor Using Coupled Oxide (+Au) Electrodes for Highly Selective CO Detection
Sri Ayu Anggraini, Vladimir V. Plashnitsa, Perumal Elumalai, Michael Breedon, Norio Miura
Sensors and Actuators B: Chemical, **160**, 1273-1281 (2011).

⑤ 学会活動等実績（平成23年度）

- 電気化学会 副会長、理事
- 電気化学会化学センサ研究会 事務局

- 電気化学会化学センサ研究会 幹事役員
- 電気化学会九州支部 幹事役員
- The Electrochemical Society, Sensor Division 執行委員
- 化学センサ国際会議 (IMCS) 国際運営委員会 委員
- アジア化学センサ会議 (ACCS) 国際運営委員会 委員
- 固体イオニクス学会 役員
- 国際学術専門誌 “IONICS”、Coeditor

⑥ 研究員等受入れ実績 (平成23年度)

- 氏名(国籍)：Michael BREEDON (オーストラリア)
受入れ身分：学振外国人特別研究員
研究テーマ：「ガスセンシング材料用としての機能性マイクロ／ナノ構造を有する金属酸化物の調製」
受入れ期間：平成22年11月～平成24年11月
- 氏名(国籍)：Serge ZHUIYKOV (オーストラリア)
受入れ身分：訪問教授
研究テーマ：「高性能なケミカルセンサに関する研究」
受入れ期間：平成23年8月～平成23年9月
- 氏名(国籍)：釘宮 雄一 (日本)
受入れ身分：民間等共同研究員
研究テーマ：「機能性材料の開発・評価」
受入れ期間：平成23年8月～平成24年3月
- 氏名(国籍)：今村 徹治 (日本)
受入れ身分：民間等共同研究員
研究テーマ：「省電力型ガスセンサ素子の研究」
受入れ期間：平成23年4月～平成24年3月
- 氏名(国籍)：王 鴻香 (日本)
受入れ身分：民間等共同研究員
研究テーマ：「圧力スイング吸着法用高性能酸素吸着剤の研究」
受入れ期間：平成23年4月～平成24年3月

⑦ 代表的プロジェクト研究内容

(a) 「固体電気化学式環境ガスセンサに関する研究」

研究体制：KASTEC 環境・新エネルギー領域、総合理工学研究院、先導物質化学研究所、応用力学研究所、工学研究院、経済学研究院、福岡女子大学

研究経過：平成20年度から開始された文部科学省のグローバル COE プログラム、研究課題「新炭素資源学—石炭エコイノベーション」(研究代表者：九州大学 永島英夫教授、研究期間：5年間) というプロジェクトの事業推進担当者として主に環境ガスセンサに関する研究を進めて、本年度は以下のような成果を得た。なお、本プロジェクトは、平成22年度から採択された科学研究費補助金(基盤研究(B))「高度な固体電

気化学式ガスセンサ構築のための反応界面の設計・制御」(研究代表者：九州大学 三浦則雄、研究期間：3年間)としても同時に推進した。特にここでは、混成電位や電解電流などを応答信号とする固体電気化学式ガスセンサにおける最適な検知極材料および組成の探索、反応界面の微細構造や微細組成の設計、および作動条件の最適化を目指すものであり、本年度は、排ガス中における CO、炭化水素および NO_x 検知用センサについて、以下のような成果を得た。

まず、亜クロム酸亜鉛 (ZnCr₂O₄) を検知極に用いた混成電位型 YSZ センサは、作動温度550℃で非メタン炭化水素 (NMHC) に対して高感度かつ選択的な応答を示すことを見出しているが、本センサを長期間作動させたところ NMHC に対する感度が大きく変動し、選択性と応答/回復速度も大幅に低下することがわかった。そこで、検知極構造を変えた素子を作製し、応答の長期安定性について検討したところ、YSZ 厚膜上に ZnCr₂O₄厚膜を積層させたセンサでは、被検ガスに対する感度や応答/回復速度が約一ヶ月の素子作動後でも初期と比べてほとんど変化せず、非常に安定な応答特性を示すことがわかった。これは、検知極の形態観察および電気化学的特性の解析により、界面において ZnCr₂O₄粒子と YSZ 粒子とが入り込んだ構造を形成したため、検知極/YSZ 界面が物理的かつ電気化学的に安定化したためと推察できた。

次に、Pd ナノ粒子を添加したロッド状 TiO₂を検知極に用いた混成電位型 YSZ センサを作製し、そのガス応答特性について評価したところ、作動温度500℃でプロパン (C₃H₈) を選択的に検知できることがわかった。また、本素子の C₃H₈に対する感度、選択性および応答/回復速度などの応答特性は、Pd 添加量を調整することにより制御できることを見出した。本素子の検知極の形態観察および結晶構造解析の結果より、センサ素子焼成前は4 nm 程度であった Pd ナノ粒子は、焼成後は200 nm 程度の粒子径の PdO としてロッド状 TiO₂検知極中に分散していることがわかった。さらに、本素子の選択的な C₃H₈検知機構について、検知極材料の気相触媒反応活性の評価および電気化学的特性の評価により考察したところ、ロッド状 TiO₂検知極への Pd ナノ粒子の添加により、検知極層中の気相触媒反応活性を向上させ、C₃H₈以外の他ガスを酸化除去することで、高い C₃H₈選択性が得られたと考察した。

さらに、これまでに新規に提案しているマンガン系酸化物を固体参照極に用いてジルコニアセンサ素子を作製し、そのガス応答特性について検討した。その結果、酸化インジウムを検知極に用いた電流検出式センサは、550℃において二酸化窒素を高感度かつ選択的に検知でき、亜クロム酸ニッケルを30 wt.% 添加した酸化クロムを検知極に用いた電位検出式センサでは、同作動条件下で炭化水素を選択的に検知できることを見出した。

(b) 「圧カスイング吸着法用新規複合酸化物系酸素吸着剤の研究」

研究体制：KASTEC 環境・新エネルギー領域、東京瓦斯(株)、吸着技術工業(株)、JNC エンジニアリング(株)

研究経過：平成23年度に採択された NEDO「省エネルギー革新技术開発事業／実用化開発」の「高効率 PSA 酸素製造装置の研究開発」(研究代表者：藤峰智也 東京瓦斯株式会社、研究期間：3年間)における共同研究先のグループリーダーとして、「新規酸

素吸着剤の検討」についての基礎研究を推進しており、本年度は、鉄系ペロブスカイト型酸化物について以下のような成果を得た。

新規酸素吸着剤の開発を目的として、広い温度範囲において比較的高い酸素吸着特性を示す $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトに原子価が 3 価である種々の金属元素を置換した $\text{SrFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の各試料を調製した。得られた試料の結晶構造については、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は室温において正方晶ペロブスカイト型の結晶構造であるのに対して、 Fe^{3+} とイオン半径が同程度の Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} を B サイトに 10 mol% 置換した各試料は、立方晶ペロブスカイト型の結晶構造を示すことが分かった。各試料の酸素吸脱着特性を熱重量分析 (TGA) によって調べたところ、酸素脱着速度で比較すると $\text{SrFe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ が最も大きい値を示し、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に比べて約 5 倍の脱着速度を示すことが分かった。

次に、 Ga^{3+} の置換量を変化させた時の 500°C における酸素吸脱着特性の変化を調べた。その結果、酸素吸着量は Ga^{3+} の置換量の増加とともに徐々に低下するが、脱着速度は向上することが分かった。最も高い酸素脱着特性を示した $\text{SrFe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ について、空気 (酸素吸着) 及び窒素雰囲気下 (酸素脱着) での 500°C における高温 X 線回折パターンを測定した。その結果、 $\text{SrFe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ は酸素吸脱着に伴い、立方晶ペロブスカイト型構造と斜方晶ブラウンミレライト型構造との間で結晶構造が可逆的に変化していることを確認できた。また、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{SrFe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ の両試料について、 500°C での酸素の脱着に伴うペロブスカイト構造からブラウンミレライト構造への結晶構造の変化を XRD で調べたところ、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ では徐々に相転移が起こるのに対して、 $\text{SrFe}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ではよりすみやかに相転移が起こることが分かった。この結果から、酸素の脱着速度と相転移速度には密接な相関があることが明らかとなった。

(c) 「環境モニタリング用固体素子型ガスセンサの研究」

研究体制：KASTEC 環境・新エネルギー領域、国立環境研究所

研究経過：平成20年度まで国立環境研究所と協力して推進した「環境モニタリング用固体素子型ガスセンサ」についてのプロジェクトは終了したが、本年度も研究を引き継いで推進した。なお、本研究は、平成21年度から採択された文部科学省「特別教育研究経費」の「東アジア環境問題プロジェクト研究の推進」に伴って九州大学内に新たに設置された「東アジア環境研究機構」環境保全コンソーシアム内の大気汚染グループにおける「環境ガスセンサの研究」課題としても同時に推進した。

揮発性有機化合物 (VOC) はシックハウス症候群の原因物質であることから、厚生労働省により13種類の VOC に対する室内濃度指針値が ppb レベルと厳しい値に設定されている。このような背景から、低濃度の VOC を高感度、高選択的に検知可能なセンサの開発が近年切望されている。しかし、室内大気計測用の VOC センサにおいては、比較的高濃度の生活由来のエタノールによる妨害が懸念される。本年度は、これまでに我々が検討してきたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いた固体電気化学式ガスセンサについて、妨害となるエタノール感度を抑制することによって、VOC 選択性を改善する検討を行った。

これまでに、NiO を検知極として用いた YSZ 素子は、数十 ppb のトルエンに対して比較的高い感度を示すことを見出している。しかし、本素子の80 ppb エタノールに対する感度は50 ppb トルエンの感度に比べて約6倍高いことがわかったため、室内大気計測用としては、このエタノールの妨害を低減させる必要がある。そこで、触媒によりエタノールを選択的に酸化除去する方法を取り上げた。そのためにまず、種々の酸化物材料のエタノールの酸化触媒活性を評価したところ、SnO₂が最も良好な活性を示した。このSnO₂を触媒層としてNiO 検知極層上に形成したところ、トルエン感度を保持した状態でエタノール感度を大幅に低下させることに成功した。また、本素子は、室内濃度指針値70 ppb 以下のトルエンを検知可能なだけでなく、C₃H₆、H₂、CO、NO₂などの干渉ガスによる影響もあまり受けないことから、極低濃度のトルエンに対する良好な感度と選択性を有することが確かめられた。

(d) 「水素社会の実現を支援する高性能ガスセンサの開発」

研究体制：KASTE C 環境・新エネルギー領域

研究経過：本研究は、平成22年度から採択された文部科学省「特別経費事業」の「産学官地域連携による水素社会実証研究」（九州大学の45グループ参加、研究期間：6年間）における採択課題「水素社会の実現を支援する高性能固体電気化学式ガスセンサの開発」のグループリーダーとして研究を推進した。

水素社会の実証に当たっては、水素の製造、供給、使用の各工程における安全性の管理や環境への影響が重要である。例えば、水素を空気存在下で燃焼した場合には、窒素酸化物やアンモニアが生成して排出される可能性がある。また、現在、水素は主にメタン等の化石燃料の水蒸気改質や部分酸化により製造されているが、その製造・精製過程においては、製造された水素だけでなく炭化水素や一酸化炭素も系外へ漏洩する可能性がある。そのため、水素を中心とした種々のガスを迅速、高感度、高選択的にモニタリング可能なセンサの開発を目指して研究を進めており、本年度は水素センサに関して以下のような成果を得た。

5種類の酸化物を検知極として用いたジルコニアセンサ素子について、種々のガスに対する起電力応答を測定したところ、SnO₂を用いた場合に最も高いH₂感度が得られることがわかった。ただし、本センサ素子はC₃H₆に対しても高い感度を示した。この場合、検知極の機械的強度を改善するために、SnO₂層へは30 wt.%のYSZ粉末を添加した。H₂選択性を改善する方法として、まず2つの酸化物検知極を組み合わせた疑似プレナー型素子を作製した。上記のSnO₂ (+ YSZ) 電極と組み合わせる電極としては、C₃H₆に対して選択的に応答する電極材料としてNiO (+ TiO₂) 電極を取り上げた。その結果、良好なH₂選択性を示すことがわかった。これは、両電極で生じる干渉ガスの応答が同程度であるため、両極間の電位差の測定によってH₂以外の応答がほぼ相殺されたためである。本疑似プレナー型素子の20~800 ppm H₂に対する応答は、濃度の対数にほぼ比例するとともに、比較的迅速な応答/回復特性を示した。

もう1つのH₂選択性改善法としては、SnO₂ (+ YSZ)-SEを用いたセンサ素子と、この素子を設置したフローセルの先端に接続した触媒部とを組み合わせるセンシングシステムについて検討した。その結果、触媒部に用いる酸化物の種類によって、SnO₂

(+ YSZ)-SE を用いたセンサの応答特性が変化することがわかった。これは、酸化物によって各ガスに対する酸化/還元活性が異なるためと考えられる。検討した5種類の酸化物のうち、 Cr_2O_3 を触媒部に用いた場合に、 H_2 感度をほぼ保持したままで C_3H_6 感度を大幅に減少でき、良好な H_2 選択性が得られることがわかった。

⑧ 今後の研究計画

- ①科学研究費（基盤研究(B)）「高度な固体電気化学式ガスセンサ構築のための反応界面の設計・制御」については、平成24年度も研究代表者として、固体電気化学式ガスセンサにおける最適材料および組成の探索、反応界面の微細構造や微細組成の設計、および作動条件の最適化を行うことにより、特異的センシング機能を発現させた自動車排ガス監視用及び大気環境モニタリング用の高度なガスセンサの構築を目指す予定である。
- ②文部科学省「グローバル COE プログラム」の「新炭素資源学：石炭エコイノベーション」については、平成24年度も炭素資源環境学の事業推進担当者として、主に自動車排ガスと大気汚染ガスの監視用高性能センサの開発や電気化学スーパーキャパシタ用電極材料の研究を進める予定である。
- ③NEDO「省エネルギー革新技术開発事業／実用化開発」の「高効率 PSA 酸素製造装置の研究開発」については、平成24年度も共同研究先のグループリーダーとして、圧カスイング吸着法用の高性能複合酸化物系新規酸素吸着剤および装置の実用化を目指して、研究を進める予定である。
- ④平成22年度に開始された文部科学省「特別経費事業」の「産学官地域連携による水素社会実証研究」の中の採択課題「水素社会の実現を支援する高性能固体電気化学式ガスセンサの開発」は、平成24年度も継続課題として採択されたため、引き続き、水素を中心とした種々のガスを迅速、高感度、高選択的にモニタリング可能なガスセンサの開発を目指して、研究を進める予定である。

5.2.4 フォトニックシステム領域（服部 励治 教授）

① 目的

本領域では日本のフラットパネルディスプレイ（FPD）産業の更なる発展のために、新規 FPD の研究・開発に取り組んでいる。現在、具体的に取り組んでいる FPD は「電子ペーパー」と「有機 EL ディスプレイ」であるが、この他にも無線電力伝送技術やタッチパネル技術などのディスプレイ周辺技術を含め、産業界では挑戦できない全く新しいテーマに積極的に取り組んでいる。また、大面積でフレキシブルなディスプレイを作る時に重要な技術となる有機エレクトロニクスの研究も行っている。我々が行っていることは、有望な有機材料をピックアップし、それらをパネル作製まで持っていくための素子／プロセス／回路の開発である。我々は材料・装置メーカーと共に、ディスプレイ産業にこれから参入しようとする初期段階から共同研究を行う。

② プロジェクト研究（概要については後述）

- (a) 有機 EL ディスプレイ研究・開発
- (b) 電子ペーパー研究・開発
- (c) フレキシブルディスプレイ研究・開発

③ 外部資金導入実績（平成23年度）

<プロジェクト研究>

- 内閣府
調査領域：最先端研究開発支援プログラム（先端研究助成基金）
研究課題：「最先端有機光エレクトロニクス研究拠点」
調査代表者：安達千波矢（九州大学）
研究組織：九州大学5グループ、国内10大学、企業6社
研究期間：平成21～25年度
- 経済産業省
調査領域：平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業
研究課題：「共鳴方式電界結合型無線電力伝送用組込みソフトプラットフォームの開発」
調査代表者：石西 洋（ネットワーク応用技術研究所）
研究組織：ネットワーク応用技術研究所、九州大学
研究期間：平成22～23年度
- 文部科学省
調査領域：基盤研究(B)：(課題番号：23360158) 代表
研究課題：「片面指向性フレキシブルアンテナを用いた電子ペーパー向け無線電力伝送システムの開発」
研究期間：平成23～25年度

<民間との共同研究>

- 研究題目：「有機発光デバイスに関する研究」
民間機関：株式会社産学連携機構九州
- その他4件

④ 研究業績（平成23年度）

- (a) 論文発表等：計15件
 - 原著論文：2件
 - 著書、総説：8件
 - 国際会議プロシーディング等：5件
- (b) 学会発表：計17件
 - 国内学会：13件
 - 国際学会：8件
- (c) 特許等：計4件
 - 国内特許出願数：3件
- (d) 論文リスト（平成22年度発表の10件以内）
 - Device Simulation of Ditch and Elevated Electrode Structures in Organic Thin-Film Transistors Chang-Hoon Shim, Takashi Sekiya, Reiji Hattori
Jpn. J. Appl. Phys. vol. 51, no.2, pp. 024303-02305 (2012)
 - Single Layered and One-Side Wired Capacitive Touch Panel Using Transient Electrical Response. K. Kyoung, K. Yuge, R. Hattori
Proceeding of IDW'11, pp. 1341-1344 (December, 2011)
 - Full Color and Flexible Electronic Paper Display
M. Nishii, R. Sakurai, S. Ohno, Y. Masuda, R. Hattori
Proceeding of IDW'11, pp. 1925-1928 (December, 2011)
 - Shrunk multiline addressing method in a passive-matrix-driven liquid powder display
Michihiro Asakawa, Sadayuki Kaneko, and Reiji Hattori
Journal of the Society for Information Display, Volume 19, Issue 10, pp. 693-699 (October, 2011)
 - Single-layered Surface / Projected Hybrid Capacitive Touch Panel
Kyuwon Kyoung, Katsunori Yuge, and Reiji Hattori
IMID 2011 Digest of Technical Paper, pp.174-175 (October, 2011)
 - Device Simulation Analysis of Electrical Characteristics on Electrode Configuration in Organic Thin-Film Transistors
C. -H. Shim, T. Sekiya, R. Hattori:
AM-FPD '11 Digest of Technical Papers, pp.247-250 (July, 2011)
 - Wireless Smart Card with Electronic Paper Dot Matrix Display Using QR-LPD Technology
Akihiko Yokoo, Tadashi Kubota, Yasunobu Saida, Ryo Sakurai, Shingo Ohno,

Yoshitomo Masuda, Reiji Hattori

Proceeding of Society for Information Display, pp. 814-817 (May, 2011)

- 材料技術と製造プロセス タッチパネル開発の最前線 ～貼り合わせ、印刷、成膜、表面処理、ガラス・フィルム、透明導電膜、センサ～
第5章 センサ技術, 第2節 相互容量方式タッチパネルの最適設計, pp.233-244. 服部 励治 分筆
(2012年2月22日) 情報機構 発行
- 映像情報メディア工学大事典4-2 アクティブマトリクス駆動 OLED
服部 励治 分筆
社団法人 映像情報メディア学会 編
- 有機 EL パネル技術ロードマップ (2012年度版) ディスプレイ技術年鑑2012 ～有機 EL、電子ペーパーからタッチパネルまで～ 第2章 ディスプレイ技術トレンド、2-2 有機 EL パネル、2-2-1 【ロードマップ】、p.56
松波成行、服部励治共著
日経 BP 社、2011年10月26日初版発行
- フレキシブルディスプレイの現状と展望 ～曲がるディスプレイの技術とそれがもたらす魅力は?～小特集“フレキシブルディスプレイの研究開発最前線”. 服部励治
電子情報通信学会誌94(8)、712-726, (2011年8月)

⑤ 学会活動等実績 (平成23年度)

- IDW (国際ディスプレイワークショップ) プログラム委員長委員
- 電子情報通信学会会員、電子ディスプレイ研究専門委員会 副委員長
- SID (情報ディスプレイ学会) 会員、プログラム委員
- 有機 EL 討論会会員、運営委員、事務局担当委員
- 応用物理学会会員
- IMID 2010 (10th International Meeting on Information Display) プログラム委員
- AM-FPD 10 (The 18th International Workshop on Active-Matrix Flat Panel Displays and Devices) プログラム委員
- A-SSCC (The IEEE Asian Solid-State Circuits Conference) プログラム委員

⑥ 研究員等受け入れ実績 (平成23年度)

なし

⑦ 代表的プロジェクト研究内容

(a) 有機 EL ディスプレイ研究・開発

研究体制：九州大学5グループ、国内10大学、企業6社

研究経過：本プロジェクトでは、次世代の有機 EL デバイスを実現するため新規発光デバイスの創出を掲げて第3世代の有機 EL デバイスを中核とする有機半導体デバイスの研究開発に取り組み、有機 EL デバイスを中心とした有機半導体デバイスにおい

て我が国が世界を先導する科学技術を確立し、その産業化の進展や知的財産の確保に貢献することを目的とする。本領域の教授は、このプロジェクトの中で有機 EL デバイスの応用化技術の開発を務める。

(b) 容量結合方式無線電力伝送

研究体制：ネットワーク応用技術研究所、九州大学

研究経過：電子ペーパーは、Amazon の Kindle 端末など電子ブック等の表示デバイスとして市場の拡大が見込まれている。しかし、電子ペーパーの本来の紙に近い特性を活かした用途、アプリサービスのためには、部品点数の削減、特に電池不要の端末とすることが求められている。現状の端末は、大電力を使う汎用通信とサービスのために、各種デバイスと電池を内蔵しており、薄く、軽く曲げられるという電子ペーパーの特徴を活かしきれておらず、PC や PDA との差別化が出せない状況にある。

この問題を打破するために電子ペーパーの特性を生かしたユニークなデバイス開発と新しいアプリケーションの開拓が必要となる。これを実現する一つの技術として我々は、電子ペーパー端末への無線電力伝送システムを開発している。これにより、電子ペーパー端末からバッテリーを排除することができ、軽量化と低コストが実現できる。最終的な目標は、電子ペーパーに搭載する殆どの部品をフレキシブル化し真の電子ペーパーを実現することにある。これにより、セカンドディスプレイや、電子パスターなどの応用が開かれ、停滞する電子ディスプレイ技術応用に新たな局面を提供することができる。

(c) フレキシブルディスプレイ研究・開発

研究体制：九州大学、企業数社

研究経過：ディスプレイをフレキシブルにしようと言う研究が、近年、急速に活発化している。この動きの発端は、米国において戦場で使うディスプレイを丸めて携帯するためや、戦闘機コックピットで割れやすいガラス基板を使うのを避けるためなどの軍事応用が目的であった。しかし、今や研究の目的は一般人が使うディスプレイをフレキシブルにしようとするところになっている。ディスプレイ関係の学会ではフレキシブル化研究の発表が多くなり、最先端技術と見なされ注目されている。

しかし、日本では企業の研究者や大学の研究者から、フレキシブルディスプレイの必要性を根本的に問う声がよく聞かれる。確かに、携帯ディスプレイが丸められるからと言って利便性が飛躍的に増すとは思えないし、現状の大型フルカラーパネルがフレキシブルになる必要があるのか疑問である。盲目的にディスプレイのフレキシブル化研究が新しい技術であり、この技術の全てが将来必要とされると考えることは非常に危険である。

ここで、本プロジェクトではディスプレイのフレキシブル研究の本質が何なのかを考え、フレキシブルディスプレイ産業が実際に成立する条件、または、その時必要な技術に対し詳細な調査を実施した。そして、この調査を基に九州地域で活動する企業、または、地方経済戦略への提言を行った。

⑧ 今後の研究計画

(a) 有機 EL ディスプレイ研究・開発

有機 EL ディスプレイ、電子ペーパーなどの応用出口として有望視される有機エレクトロニクスデバイスを作製する環境をクリーンルーム内に整備し、デモンストレーションできる小型デバイスを作製する。同時にプラスチックやステンレスなどのフレキシブル基板上へ低温でかつ高スループットが得られる有機デバイス作製プロセスの開発を行い、ロール・トゥー・ロール (R2R) 作製への移行できる基礎技術を開発する予定である。

(b) 新型容量方式タッチパネルシステムの研究・開発

コスト競争力を持ち、薄型／軽量でフレキシブルパネルにも対応できるタッチパネルモジュールを開発する。研究開発するタッチパネルは寄生容量キャンセリング法の採用により、液晶パネルの共通電極－タッチパネルの ITO 電極間の距離を短くすることができ、従来、距離を保つために必要であったガラス基板を排除できる。これにより、タッチパネルモジュールはフィルム化でき、他のフィルムと多機能化することにより高い競争力を持つオンセル型フィルムとして開発可能となる。また、マルチタッチパネルでは、従来 ITO 電極層が 2 層必要であったのを 1 層にできプロセス／部材コストに圧倒的な優位性を生み出す。

(c) 電子ペーパー向け無線電力伝送システムの開発

電子ペーパーは、紙に近いということから、動画像を表示させるためのディスプレイとしてではなく、新聞や書籍などの文章や静止画像を表示させるディスプレイとしての応用が見込まれる。電子ペーパーはそのポータビリティの高さから、ユビキタス・ネットワークのディスプレイとして非常に適していると言える。

我々はさらに電子ペーパーの市場や応用シーンを広めるために電子ペーパーネットワークと言う観念で開発に取り組んでいる。これは、情報端末に載せるハード・ソフトは最小限に抑え、紙の様なデバイスの実現しようと言うものである。つまり、情報端末にはディスプレイと通信機能だけを残し、電源、メモリー、CPU、ハードディスクなどハードを取り去ることにデバイスの薄型／軽量化を達成するのである。既に電子ペーパー技術ではフレキシブル基板を使って作製が可能となっており、紙の様な形状の実現は可能である。また、電子ペーパーは電源を切っても表示が残るメモリー性を有していて極めて低い消費電力性を有している。問題は通信に係る電力であり、これを太陽電池や無線電力送信で供給できれば端末からバッテリーを排除でき、薄膜／軽量化が達成できる。

我々はこの電子ペーパーにおけるバッテリーレス化を達成するために、それに適した無線電力伝送システムを開発する。