

研究課題名	新超電導および関連機能物質の探索と産業用超電導線材の応用
中心研究者名	細野 秀雄
研究支援担当機関名	東京工業大学

<研究課題からの報告>

1. 研究課題の目的及び意義

革新的な超電導物質は、省エネルギーや低炭素社会の実現に大きな可能性を秘めている。従来、大別すると金属系と銅酸化物系の超電導物質が知られていたが、平成 20 年に、中心研究者は鉄を含む化合物が高温超電導物質となることを発見した。鉄系超電導物質は磁場に強く、結晶の向きによる物理的性質の差異が小さいことから、線材に応用できる可能性がある。

このため、本研究課題では、鉄系超電導物質を中心とした新しい超電導物質を探索するとともに、高性能な線材を作製する技術の確立を目標として、研究開発を実施した。

研究課題全体としては、5 つのサブテーマを構成し、具体的な研究目標として、以下を設定した。

- ① 超電導転移温度 (T_c) 77K 以上の新規物質および新機能の探索
 - ・ $T_c > 77K$ の新超電導物質の探索
 - ・ 物質的に広がりのある新しい超電導物質の発見
 - ・ 際立った関連機能の発見
- ② 産業応用に向けた高性能な線材（薄膜線材、デバイスを含む）作製技術の確立
 - ・ 低温で $10^5 A/cm^2$ 以上の臨界電流密度 (J_c) を示す鉄系及び新超電導物質のメートル長級線材の実現
 - ・ 鉄系及び新超電導物質薄膜を用いたジョセフソン接合、デバイスの実現

2. 研究成果の概要

- ・ $T_c > 77K$ の新しい超電導物質の探索

本研究課題では、固体物理の素養があり、新超電導物質の創製で実績のある日本の固体化学のエースからなるチームを編成して、1,000 種に及ぶ物質を検討したが、 $T_c > 77K$ の新超電導物質の実現は達成できなかった（新規超電導体総計 111 種、最高 $T_c = 58K$ ）。しかし、未解明な部分が多かった鉄系超電導体に関して、スピンと軌道の揺らぎが相まって高い T_c を与えていることが実験的に明確になり、理論的な裏付けも得られた。これによって、多バンド系ではスピンと軌道に揺らぎを協同的作用させることが可能で、この方向で高 T_c 化が望めるという指針を得ることができた。また、112 型などの新構造の物質を発見したことから、鉄系超

電導体には更に大きな広がりがあることが明らかとなった。

超電導体探索は鉄系を中心に行い、新規母物質の開発、新規ドーピング法の開発などを含め、30以上の新超電導体を得た。この中にはCaFeAsHや新しい型(112型)となるCaFeAs₂のようにT_c=47Kクラスの新物質がある。ドーパントとして水素化物イオン(H⁻)を提案し、これが従来のもの(例えばF⁻)に比べて大きな固溶域を持つことを見出し、高ドーピング領域での高T_cの発現(T_c=55Kクラス)、新たな母相の発見とその磁気構造の解析などを通じて、鉄系超電導体において高いT_cを得るための重要な知見を得た(図1)。H⁻の効果としてはアルカリ土類系1111型超電導体であるCaFeAsFのFをHに置換したCaFeAsHにおいて、希土類を主成分に含まない鉄系超電導体では最高となるT_c=47.4KのCa_{0.85}La_{0.15}FeAsHを見出した。また、非ヒ素系鉄系超電導体であるFeSeにアンモニウム法によりNaをインターカレートし、T_c=44Kとなる新物質を発見した。

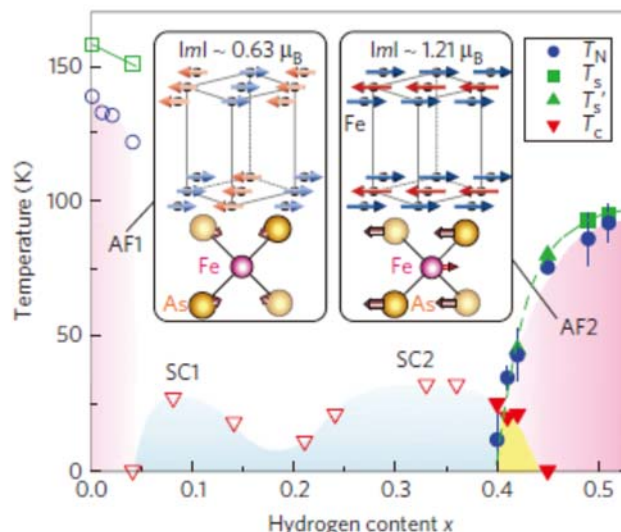


図1. LaFeAsO_{1-x}H_xの磁気構造と電子相図

・物質的に広がりのある新しい超電導物質の発見

鉄系以外ではCo系超電導体LaCo₂B₂を見出し、既に報告しているFe系、Ni系を加え、3d系磁性3元素全てで122型構造の超電導体を実現し、磁性元素が関与する超電導体の広がりを明らかにした。

・際立った関連機能の発見

C12A7 エレクトライドに関する研究では、融液やガラスの状態でも結晶の特徴であるケージ構造に似た状態で電子が安定化されており、安定な溶媒和電子が1,000°C以上の高温下でも安定な系があることを明らかにした(急冷しガラス化したものは有機EL向けの透明電子注入層として発展が期待)。従来のRu担持触媒に比較して一桁大きな活性(TOF)と半分の活性化エネルギーを示し、問題であった水素被毒を受けないという特徴を持つRu担持

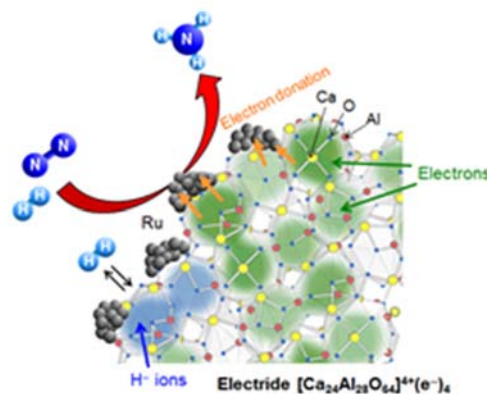


図2. Ru担持C12A7エレクトライド上でのアンモニア合成反応のモデル

C12A7 エレクトライドアンモニア合成触媒を開発した（図 2）。当初問題としていた表面積の小ささも解決されつつある。また C12A7 エレクトライドが室温で CO₂ を分解する機能を持つことを明らかにし、環境問題への貢献も期待されている。

その他関連機能に関する研究では、層構造を持つ Ca₂N が層間にアニオン電子を持つことを明らかにし、2 次元エレクトライドの最初の例となった。これは、これまで半導体ヘテロ界面で形成されていた 2 次元電子ガスのバルク結晶とみなせる。この物質の高い電子放出能を使って、含水溶媒中でピナコールカップリング反応が 100%の収率で起こることを確認した。SnO を使った薄膜において酸化物半導体で念願であった両極性 TFT の作製に成功し、単一酸化物半導体から構成される CMOS インバータを実現した。また、高圧合成法を活用して新しい透明導電性酸化物（TCO）となる SrGeO₃ を発見し、超縮退のコンセプトが新 TCO 探索に有効であることを示した。

- ・低温で 10⁵A/cm² 以上の臨界電流密度（J_c）を示す鉄系及び新超電導物質のメートル長級線材の実現

10⁵A/cm² 以上の J_c を示すメートル長級薄膜線材やデバイスの実現を目標に、鉄系超電導材料の高品質薄膜の作製と特性の評価、ピン導入検討を行った。薄膜線材用の材料として、Co 置換 Ba122 より高い T_c をもつ P 置換 Ba122 を選択し、MgO 単結晶基板上に自己磁場中で 6MA/cm² の高い J_c をもつ高品質薄膜の作製に成功するとともに、BaZrO₃(BZO)ナノ粒子を薄膜中に分散することにより、磁場中 J_c の大幅な向上（4.2K で Nb₃Sn 線材を、15K で MgB₂ 線材を凌駕）と異方性の低減を実現した。平成 24 年度に reel-to-reel 方式の PLD 装置を導入し、IBAD-MgO バッファ層付き金属基板上の P 置換 Ba122 薄膜線材の作製に取り組んだ。テープ基板の連続移動で作製した 5cm 長線材で 10⁵A/cm²、15cm 長線材で 5x10⁴A/cm² の J_c が得られ、ターゲットの大型化、均一化によりメートル長級線材作製が可能との見通しを得た。

また、パウダー・イン・チューブ（PIT）法を適用した線材開発、主として (Ba,K)Fe₂As₂ ならびに (Sr,K)Fe₂As₂（122 型）の線材化を行った。122 型ではテープ加工の最終段階で一軸プレスと熱処理とを行うと超電導体の充填率が向上して臨界電流密度 J_c が大きく上昇することが分かった。4GPa の一軸プレスで 9x10⁴A/cm²(4.2K,10T)の実用レベルの J_c が得られ、J_c の目標値をほぼ達成した（図 3）。また、J_c の印加磁界方位依存性はビスマス系高温超電導酸化物テープよりも

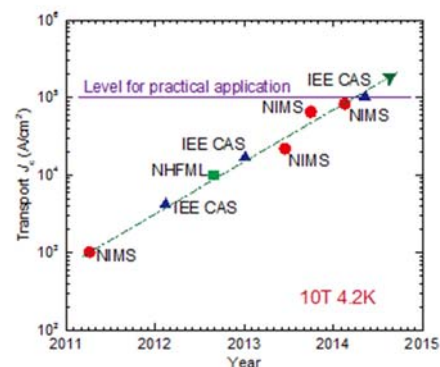


図 3. PIT 法線材の J_c の向上（IEE CAS:中国科学院、NHFML:フロリダ州立大学）

小さく、マグネット応用などに有利であることが分かった。また、銀の外側にステンレスなどの硬い金属管を配した二重金属被覆のテープでは、一軸プレスを行わなくてもロール圧延のみで高い J_c の得られることが分かり、実用的な長尺テープ作製に有望である。さらに、いずれのテープにおいても、印加磁界が高くなっても J_c の低下はわずかであって強磁界でも高い J_c が得られるため、(Ba(Sr),K)Fe₂As₂ は強磁界応用に有望であることが分かった。

・鉄系及び新超電導物質薄膜を用いたジョセフソン接合、デバイスの実現

鉄系超電導体エピ薄膜を使った研究では、世界に先駆けてジョセフソン素子、SQUID の作製に成功した。Mott 絶縁体である超電導体母物質 TlFe_{1.6}Se₂ を用いて電気二重層型トランジスタ構造を作製し、電界による金属伝導相誘起を観測した。また、鉄系 122 型薄膜において $J_c > 10^7 \text{A/cm}^2$ 、9T の磁場中でも $J_c > 10^6 \text{A/cm}^2$ のように高い J_c を実現し、しかもその高 J_c を保持する結晶粒界臨界角が 9 度（銅酸化物系の約 2 倍）と大きいことを見出し（図 4）、鉄系超電導体の薄膜線材としての優位性を明らかにした。

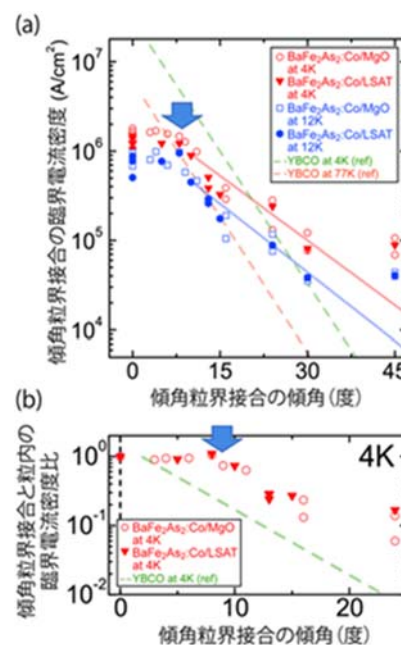


図 4. 傾角粒界接合における J_c (a) と粒界接合と粒内での J_c の比(b)に関する傾角依存性

<評価小委員会による所見>

1. 研究目標の達成状況

目標に掲げた「 $T_c > 77\text{K}$ の新超電導物質の発見」については、1,000 種に及ぶ物質を検討したにもかかわらず、結果的にこの目標を達成できておらず、極めてハードルの高いものであったと言わざるを得ない。しかし、鉄、チタン、クラスター系などにおける計 111 種類の超電導物質の発見や水素化物イオン (H^-) を用いた新しいドーピング法による高ドーピング領域での高 T_c の発見など、今後の超電導物質探索の方向性を見出した点、また、磁性 3 元素のうち唯一残されていたコバルト系物質においても超電導を示す化合物群を発見し、超電導体の広がりを明らかにした点など、独自のアイデアに基づき材料化学の立場からの研究を展開し、数多くの成果が得られたことは高く評価される。Nature 及びその姉妹誌 11 報、Science 誌 1 報を含む 331 報の原著論文、国際会議招待講演 174 件や、国内学会等からの数々の受賞は、学術の方面から見た場合の一つの証拠である。

一方で、応用面に関しては若干の課題が残る。例えば、122系鉄ニクタイトにおいて PIT 法で $J_c=10^5 \text{A/cm}^2$ 以上のメートル級線材の達成をしているが、実際の実用化には毒性のある砒素 (As) を使用しているなどの課題があり、企業とのコラボレーションまでには至っていない。

また、C12A7 エレクトライドを用いて高性能アンモニア合成触媒を開発したことは特筆すべき成果であり、高く評価されるが、実用化という観点においては、アンモニア合成は既に成熟した産業領域であり、触媒の耐久性が明らかでない現状においては、現行の方法を置き換えるとまでは言い切れない。アンモニアが水素キャリアとして本格化すれば、その際に本技術が活用される可能性もあり、今後の進展が期待される。

なお、超電導物質の探索に向けて試行した材料は約 1,000 種類と膨大であるが、中心研究者は、今後の材料開発に資するために、これらの結果を失敗例も含めて公開し、コミュニティの共有財産にすることを予定している。こうした取組は、国費を使用したことに対する説明責任を果たすこととなり、早急に取り組むことを期待する。その際、どのような仮説を基に実験を行い、仮説のどの部分が正しくどの部分が間違っていたのかを明らかにすることも重要なデータであることから、仮説、実験結果、仮説の問題点をセットで公表されることを期待する。

2. 研究推進・支援体制の状況

新超電導物質の探索というチャレンジングなテーマに、その分野のエキスパートを参画させ、それぞれの人々が最大限発揮できるような体制を作って研究を推進したが、一方で、最終的に目標が達成できなかったことに対して、個々のエキスパートが果たした役割、それに対する中心研究者のマネジメントという観点において、研究課題側からの説明が不足している点が見受けられた。

また、本課題が $T_c > 77\text{K}$ の新超電導物質の探索がメインテーマであり、体制もそれを実現することに重きがあることは致し方ないが、応用面では企業の参加があると、成果の押し出しがしやすいのではないかと思われる。

若手研究者の育成状況については、一流ジャーナルへのトップオーサーとしての投稿支援、国際会議への積極参加等により、若手人材育成、国際性の習得等の取組が行われている。また、プログラム終了後、全ての若手研究者の雇用も確保されており、適切に行われたと判断される。

3. 研究成果の今後の展開

本研究課題の成果は、文部科学省の元素戦略プロジェクトや独立行政法人科学技術振興機構 (JST) の戦略的創造研究推進事業 (ACCEL) において、実用化を目指

して研究展開していくこととしている。特に、C12A7 エレクトライド関連の成果は ACCEL の第 1 号として選定され、数社の企業を加えて実用化を見据えたプロジェクトとしての展開中であり、今後の進展に期待したい。

知的財産権に関する取組については、円滑な活用に向けてライセンス時の利便性を考慮し、東京工業大学が全ての知的財産権について一定割合以上の発明権利を保有するといった工夫がなされた。中心研究者の負荷を避けながら、発明から出願までの期間が短縮化できるようプロジェクト専任の研究参事、研究・特許コーディネータ等を雇用するという支援体制が整えられた。また、超電導分野の知財戦略策定のため、国際超電導産業技術研究センターによる特許動向調査が実施された。出願についても、中間評価での指摘を受け、プログラム後半に積極的な出願がなされており、評価される。

4. 総合所見

本研究課題は、鉄系超電導物質を中心とした新しい超電導物質を探索するとともに、高性能な線材を作製する技術の確立を目標として研究開発を実施した。その結果、77K 以上の T_c を持つ高温超電導物質の発見という中心研究者の設定した目標には届かなかったものの、新たに 111 種もの超電導物質を発見するとともに、スピント軌道の相関を制御することで高い T_c を得られる可能性を示したこと、C12A7 エレクトライドの表面構造を解明し、それをを用いた高性能アンモニア合成触媒の可能性を示したこと、高い臨界電流密度 (J_c) を保持するための結晶粒界の臨界角が銅酸化物系よりも 2 倍大きいという鉄系超電導物質の特長を発見したことなど、新しいコンセプトが得られたことは高く評価される。受賞歴や著名なジャーナルへの論文掲載数も多く、以上のことから、総じて世界をリードする世界トップ水準の研究成果が得られたと判断される。

今後、本研究課題の成果は、文部科学省の元素戦略プロジェクトや JST の ACCEL 等に引き継がれ実用化を目指すこととしているが、その際、実用化への道筋を明確にすべく、企業の専門家等との密接な共同研究を進めていくことを期待する。

研究課題名	高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究
中心研究者名	水野 哲孝
研究支援担当機関名	東京大学

<研究課題からの報告>

1. 研究課題の目的及び意義

今日、我が国では先進各国と同様、直面している大きなエネルギー問題の解決に向けて、電力供給安定化や再生可能エネルギーの有効活用を図るために、低コスト、長寿命、高容量で、しかも安全性の高い蓄電デバイスの研究開発が活発に推進されている。また、電気自動車やプラグインハイブリッド車といった電動車両の本格的な普及に向けて、車載用蓄電池市場は大きな成長が期待され、国内外で熾烈な開発競争がなされている。

このような情勢の中、本研究課題では、環境負荷の少ない電気自動車の本格的普及や来るべきスマートグリッド社会を支える様々なエネルギー安定供給分野に貢献するため、世界をリードする革新的な高性能蓄電デバイス技術を開発すること、具体的には、既存の電池材料にとらわれず、電池材料を原子・分子レベルで設計・合成することにより、革新的なデバイス・ポストリチウムイオン電池開発の要素技術を世界に先駆けて開発することを目的として研究開発を実施した。

研究課題全体としては、応用化学、物性物理、分析など、様々な分野のトップレベル研究者 14 名が参画し、学際的に融合・連携しながら、次の 4 つの研究項目：

- i. 新原理蓄電池（リチウムイオン電池と異なる新しい原理に基づく蓄電池）の開発
- ii. 新型蓄電池（既存の電池の性能を新しい材料等で向上させる電池）の開発
- iii. 原子・分子レベルでの合理的デバイス材料設計（活物質、電極、電解質、セパレータ等）
- iv. 高度な分析・解析技術の開発及び材料計算・シミュレーション技術の開発

の中で 24 の小テーマを設定して、目標とする革新的蓄電池の開発に向け、新規な電池方式及び電池構成材料等の創出を追求した。

具体的な研究目標として、プログラム終了時に現行デバイスの 3 倍以上のエネルギー密度が見込める蓄電池技術を確立（高エネルギー密度型電池で 350kW/kg）し、さらにその展開の方向性を明確にし、その後の研究開発・実用化研究により、最終的には現状の電気自動車用リチウムイオン電池系のエネルギー密度を約 7 倍（700Wh/kg）、コストを約 1/40 にすることを設定した。

なお、中間評価において、「改善事項として中心研究者のコアコンピタンスである新原理電池の強化に向けて、研究資源の重点投入を図る研究計画の見直しを求め」との指摘を受け、平成 25 年度は、他の可能性の追求は中断し、課題内の体制

を、新原理電池として発明した後述するリチウム高級酸化物電池の研究に集約する形に再構築し、本電池の動作機構の確認、特性向上に向けてチーム一丸となって研究を推進した。

2. 研究成果の概要

本研究課題では、数多くの小テーマを設定して様々な可能性を追求してきた結果、新しい電池の開発や新規電池構成材料の創出等、将来の展開が期待される多くのシーズとなる成果を挙げた（図1）。

具体的には、プロジェクト当初の目標には想定していなかった既成概念にない3種の新原理の蓄電技術・方式を発明し、かつ飛躍的な性能向上、革新的デバイス実現が期待できることを見出した。すなわち、世界で初めて両電極間を酸素が移動する「酸素シャトル電池」を考案・実証し、その後、その発展系として、正極のみを酸素シャトルと同様に酸素の出入りが可能な材料を使用し、様々な金属負極と組み合わせ、有機電解質を利用した「デュアルイオン電池」を開発した。さらに、研究過程において生成した金属（高級）酸化物が鍵となることを見出し、正極反応として金属の高級酸化物（例えばリチウム過酸化物）の還元反応を利用する新規な超高エネルギー密度二次電池である「リチウム高級酸化物電池（リチウム過酸化物電池）」の着想に至った。

負極に金属リチウムを用いた「リチウム高級酸化物電池」の理論エネルギー密度は電極活物質重量ベースで2,565Wh/kgに達した。これは現状のリチウムイオン電池（370Wh/kg）の約7倍に当たる。究極の高エネルギー密度電池とされるリチウム空気電池（3,460Wh/kg）と比べると理論エネルギー密度の値は劣るが、開放型のリチウム空気電池とは異なり、密閉型であるため、安全性・安定性の面ではるかに優位であり、実用性の面から次世代革新電池として早期実現が期待される方式と見込まれた。

そのため、最終年度は研究計画を見直し、最も高エネルギー密度が期待できる「リチウム高級酸化物電池」の開発にターゲットを絞り、充放電性能の向上及び動作原理の実証を推進し、プログラム終了時における基本動作確認の完了を目標に、電池部材（正極、電解質、負極等）の開発、電極性能試験・デバイス化及び分析・反応解析技術等に関する研究に特化・集約して、チーム一丸となって研究を遂行した。

その結果、本方式の電池の充放電性能に関して、微細化技術、触媒及び電解質の検討により、大きく向上することができ、充放電反応によって酸化物から過酸化物が生成し放電反応で消失すること、この反応が繰り返されることも実験的に確認された。また、本研究で明らかになった「リチウム高級酸化物電池」のポイントは、上記の理論エネルギー密度が高く、密閉型で安全性が高いことの他に繰り返しサイクル特性が良好であり、充電に時間が掛からないこと、低コストであること、さらに現行のリチウムイオン電池の製造プロセスをそのまま利用できることなどであ

る。このように、本研究課題で発明した新原理のリチウム高級酸化物電池の動作実証・性能向上に成功し、プロジェクトの方向性を明確にすることができた。

この他にも、新型電池として、高性能有機全固体電池（現行の3倍となる目標エネルギー密度 350Wh/kg を達成）の開発、リチウムイオン-空気電池（超高濃度電解液利用、金属フリーの新概念空気電池）の開発など、新規な電池構成材料として、リチウムイオン電解質、超高濃度有機電解液や液晶固体電解質の開発、高出力・高容量負極活物質 ($Y_2Ti_2O_5S_2$) 及び高電位正極活物質（新規縮合リン酸塩 $Li_2FeP_2O_7$ ）の発見など、さらに高度な分析・解析技術として、軽元素原子の直接観察に成功、放射光による電子状態解析技術の開発、新蓄電池材料・デバイス開発に応用など、多くの成果を上げた。これらも革新電池の最先端要素技術として大いに発展が期待され、産業界、学会にインパクトを与え、社会に還元される成果である。

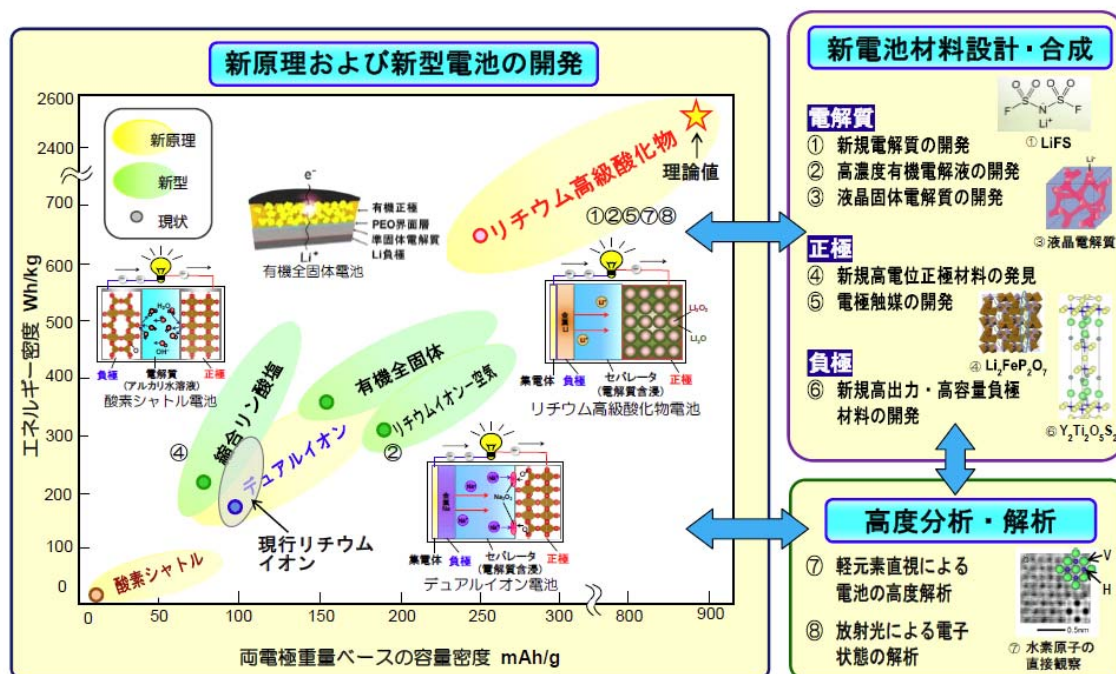


図 1. 代表的研究成果の全体俯瞰図

<評価小委員会による所見>

1. 研究目標の達成状況

本研究課題は、革新的なデバイス・ポストリチウムイオン電池の開発を掲げ、研究期間終了時点で、現行デバイスの3倍以上のエネルギー密度が見込める蓄電池の技術確立し、将来的には、約7倍（700Wh/kg）、コスト約1/40の革新的蓄電デバイスを創出することを目標に研究開発を開始した。この間、「酸素シャトル電池」、「デュアルイオン電池」などの新概念の蓄電デバイスが提案され、その後、このデ

ユアルイオン電池の派生技術として「リチウム高級酸化物電池」という新概念の蓄電デバイスが提案され、本プログラムの終盤では、この「リチウム高級酸化物電池」に研究資源の集中投入が行われた。この新電池系は、リチウム空気電池と類似の技術であるが、空気の代わりに過酸化リチウムを正極とすることにより完全に密閉系にできるという特徴を有する。また、原理的に高いエネルギー密度が期待できるものである。過酸化リチウムを正極にするという概念は全く新しいコンセプトであり、大変意味のある挑戦的な目標である。

しかしながら、この概念は、研究開発期間の終盤で見出された新技術であったこともあり、

- ① 正極としての容量が 250mAh/g と理論値の約 40%しか確認できていないこと。
- ② 理論容量を達成しようとする酸素ガスの発生が伴い、本電池の最大の特徴である完全密閉という点が損なわれること。
- ③ 過酸化リチウムが正極として実用に耐えうる熱安定性、耐久性を有しているかどうか未確認であること。

など、基本技術の実証が未確認であることから、本技術が基本技術として確立できたか、十分なポテンシャルを有しているかは、現時点では判断が困難である。今後、基本技術の実証を早急に進めることを期待したい。

2. 研究推進・支援体制の状況

中心研究者をリーダーとして、4つのグループ（新原理蓄電池、新型蓄電池、新材料設計、分析・解析）を構成し研究開発が推進され、新しい原理の蓄電技術・方式であるリチウム高級酸化物電池の発明に導かれた。中間評価での指摘を受け、以後は、新しい原理で動作するリチウム高級酸化物電池の動作確認、特性向上の追求を図る体制となり、リチウム高級酸化物電池に関わる電池構成材料・要素技術、解析技術等に関する研究に集中特化した体制に変更され、合理的に研究が推進されたと判断される。

一方、蓄電池開発で世界を先導している参画企業については、大学と企業の連携が効率的に進む研究フェーズではなかったこともあり、新原理のリチウム高級酸化物電池の行方を観察している状況である。今後の研究の進捗に応じて、今一步積極的な参画が期待される。

知的財産権に関する取組については、東京大学 TLO 及び共同研究企業の知的財産部との連携の下、計 48 件（国内 38 件、国外 10 件）の出願がなされた。新原理電池や新型電池のコア技術に係る基本特許も含まれており評価される。

3. 研究成果の今後の展開

本研究課題で開発したリチウム高級酸化物電池については、平成 30 年度末までに実電池技術を確立し、平成 32 年度より、プラグインハイブリッド自動車用蓄電池としての実用化を目指すこととしている。さらに、平成 33 年度末までに、本電池の高容量化・高度化を実現し、「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013」の目標である電気自動車用のリチウムイオン電池として 700Wh/kg の達成を目指すこととしており、実用化に向けたロードマップが示されている。

上記ロードマップのとおり進めるためには、基本技術の実証に早急に取り組むことが必要である。また、関係企業の協力が不可欠であることから、連携を密にして推進することが期待される。

4. 総合所見

本研究課題は、革新的なデバイス・ポストリチウムイオン電池開発の要素技術を世界に先駆けて開発することを目的として研究開発を実施した。

その結果、リチウム高級酸化物電池という全く新しい概念の新電池系を提案し、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度の約 7 倍に達する新しい電池の可能性が示された。過酸化リチウムを正極にするという概念は全く新規なものであり、リチウムイオン電池を凌駕する性能予測と実現可能性を示したことは、社会に大きなインパクトを与えたという点で、一定の評価ができる。

しかし、上述のとおり、研究開発期間の終盤に見出された新技術ということもあり、電極としての可能性は示されたものの、蓄電池の基本技術として確立されたかどうかについては、現時点では検証が不十分である。

蓄電池はこれからのエネルギー社会の重要なコンポーネントであり、高容量密度化や低コスト化が大変重要である。本研究課題の成果は、多くの企業が関心を寄せているところであり、今後、基本技術の実証を早急に進めるとともに、実用化に向けたデータを蓄積していくことを期待する。

研究課題名	グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発
中心研究者名	横山 直樹
研究支援担当機関名	独立行政法人産業技術総合研究所

<研究課題からの報告>

1. 研究課題の目的及び意義

近年、IT 機器の高度化や情報ネットワークの普及により、情報・通信分野だけでなく、産業、医療、交通、農業、といったあらゆる分野に IT 機器が導入され、その消費電力の増加が深刻な問題となっている。IT 機器の低消費電力化のためには、使用されているエレクトロニクス機器の低消費電力化、いわゆるグリーン・エレクトロニクス機器の開発が必須となり、グリーン・エレクトロニクスが実現できれば、自然エネルギーで動作する自立型センサや医療デバイス、各種ポータブル・ウェアラブル機器の開発等、新たな市場形成やエレクトロニクス産業の創出も期待できる。

このため、本研究課題では、特にサーバー・ストレージに着目し、CPU の速度を損なうことなく電源電圧を下げて低消費電力化を図る「デバイスの開発」、「配線技術の開発」、及びハードディスクドライブを相変化メモリに置き換えて低消費電力化を図る「超格子相変化新材料の開発」を目的とした。

具体的な研究目標として、LSI 及びエレクトロニクス機器（特にストレージ）の消費電力を、従来技術比で 1/10～1/100 に低減するためのコア技術の開発を目指し、①低電圧動作 CMOS 技術、②ナノカーボン材料（カーボンナノチューブ（CNT）やグラフェン）の開発と応用技術、③バックエンドデバイス技術の開発、を設定し、研究開発を推進した。

2. 研究成果の概要

① 低電圧動作 CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）の開発

従来の CMOS の動作電圧は、1V 程度であるが、ここでは消費電力を 1/10 にするコア技術として、動作電圧が 0.4V 未満の新材料・新構造の開発を行った。

具体的には、現在使われている Si よりはるかに高い電子・正孔移動度を有するゲルマニウム（Ge）や、インジウムガリウムヒ素（InGaAs）をチャネル

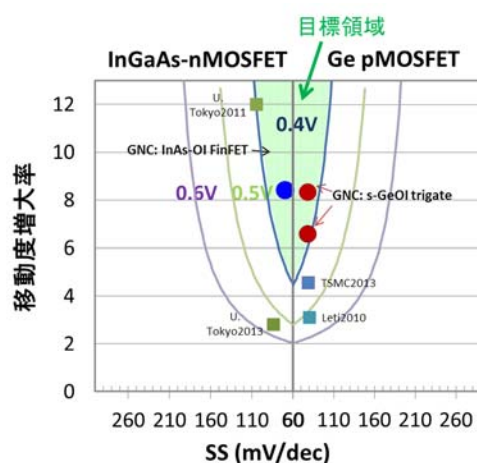


図 1. InGaAs-nMOSFET（左）及び Ge-pMOSFET（右）の移動度増大率と SS 値

(CMOS の電流が流れる部分) 材料に用いて、低電圧であっても、デバイスの電流駆動力を確保できるように組成比や歪みの最適化を行った。

結果を図 1 に示す。同図の緑の領域は、0.4V 未満動作で、45nm 世代の Si MOSFET と同等の真性遅延時間を持たせるための移動度と、SS 値 (オフ電流を一桁変化させるために必要なゲート電圧変化) を満足させるための目標領域である。同図に示すように、●と●で示す特性を持つ InGaAs-nMOSFET と、Ge-pMOSFET の開発にそれぞれ成功した。開発した InGaAs-nMOSFET と Ge-pMOSFET を、Si ウェハ上に集積化した InGaAs/Ge CMOS 集積回路 (リング発振器) の試作に世界で初めて成功し、0.37V の動作実証も行い、目標とした 0.4V 未満動作を達成した。

さらに、消費電力を 1/100 にする技術として、0.2V 未満で動作する新原理 CMOS 技術の開発を行った。ここでは、実用化を意識した Si 系トンネルトランジスタ (TFET) の開発に注力し、Si 系としては世界最高のオン電流と、世界最高のオン電流/オフ電流比を実証した。この実験データとシミュレーションにより、等価酸化膜厚 (EOT) の低減と、IET (Iso-Electronic Trap) の導入等によって目標の 0.2V 未満動作を実現するためのオン電流と、SS 値の両立が可能である。

② ナノカーボン材料の開発と応用

LSI の CPU 配線には、現在、銅 (Cu) が使われているが、配線の微細化に伴い、Cu 自体の抵抗率が增大し電流が流れにくくなる。そこで、非常に電流を流しやすい性質を有するナノカーボン材料 (CNT やグラフェン) の配線への適用を検討した。

結果、結晶化したコバルト触媒を使うことで高品質の多層グラフェンを合成することに成功し、さらに塩化鉄を挟み込むインターカレーション技術の開発により、8 nm 幅多層グラフェン横配線で、抵抗率 $3.2\mu\Omega\text{cm}$ を実現した。これは図 2 に示す通り、同幅の既存 Cu 配線に比べて 1/4 の値となる。

また、グラフェン横配線と CNT ビアを接続した三次元配線構造を試作し、CNT・グラフェン接続部に電子線を照射することにより、接触抵抗の低減に成功し、低抵抗三次元配線の可能性を実証した (図 3)。

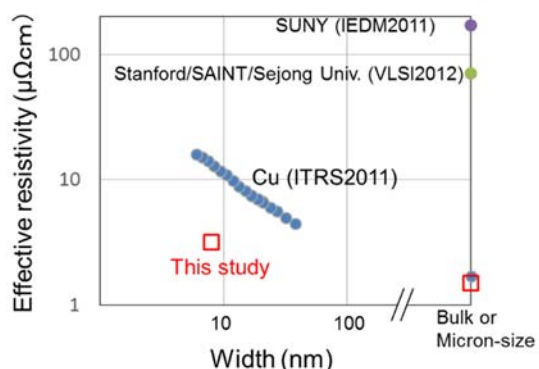


図 2. グラフェンと Cu の実効抵抗率の比較 (□ が本研究成果)

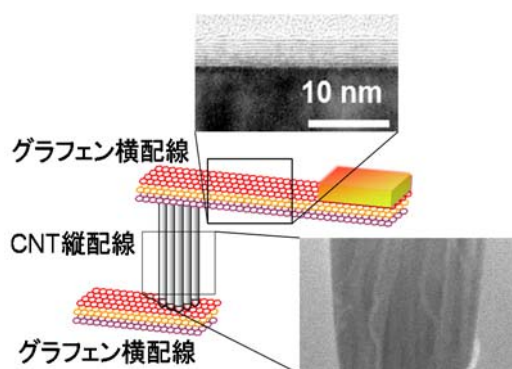


図 3. ナノカーボン三次元配線

③ バックエンドデバイスの開発

相変化材料としては、従来はゲルマニウム・アンチモン・テルル (GeSbTe) 合金が使われていたが、窒素を添加した GeTe/Sb₂Te₃ 超格子材料 (GeTe/N-Sb₂Te₃-SL) を開発し、図 4 に示すとおり、従来材料に比べ、消費電力が 1/100 で、かつセット化温度 T_{set} が 40°C 程度高い 190°C を実証し、目標を達成することができた。さらに、Ge 原子をスズ (Sn) 原子に置き換えた Sn_xTe_{100-x}/Sb₂Te₃ 超格子相変化材料を開発し、従来比 1/1,500 の消費電力と、超格子のサイクル数の低減により、1/10,000 の消費電力を実現し、目標以上の低消費電力化が可能であることを示した。

一方、GeSbTe 合金は非磁性材料にもかかわらず、GeTe/Sb₂Te₃ 超格子では、室温で 2,000% の巨大磁気抵抗特性を示すことを世界で初めて発見した。この原因を理論と実験より探究した結果、トポロジカル特性が内部にまで及ぶディラック半金属になっていることが分かった。相変化メモリと従来のスピンメモリを融合した新しい不揮発性メモリへの展開とともに、ロジックやセンサ等、メモリ以外への新展開も期待できることが分かった。

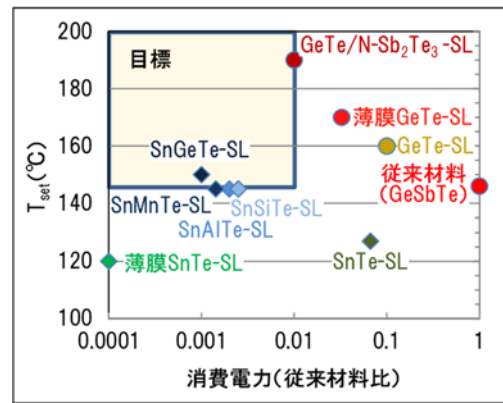


図 4. 相変化材料の消費電力とセット化温度の比較

<評価小委員会による所見>

1. 研究目標の達成状況

本研究課題では、LSI 及びエレクトロニクス機器の消費電力を、従来技術比で 1/10~1/100 に低減するコア技術として、低電圧動作 CMOS 技術、ナノカーボン材料の開発と応用技術、バックエンドデバイス技術の三つの研究開発に取り組み、それぞれ大きな成果が得られたと判断する。

低電圧動作 CMOS 技術では、InGaAs-nMOSFET と Ge-pMOSFET を Si ウェハ上に集積化した InGaAs/Ge CMOS 集積回路 (リング発振器) の試作に世界で初めて成功し、0.37 V での動作を実証し、目標であった 0.4V 未満動作を達成した。

ナノカーボン材料の開発と応用技術では、多層グラフェンの高品質化とインターカレーション技術の開発により、8nm 幅多層グラフェン横配線にて、従来の Cu の抵抗率に比べ 1/4 となる 3.2 $\mu\Omega$ cm を実証し、コンタクト抵抗の低減プロセスも開発した。

バックエンドデバイス技術では、消費電力を従来材料 (GeSbTe 合金) の 1/100 にする GeTe/N-Sb₂Te₃ 超格子材料の開発と、1/1,500 にする Sn_xTe_{100-x}/Sb₂Te₃ 超格子相変化材料の開発に成功するなど、目標以上の結果が得られている。

さらに GeTe/Sb₂Te₃ 超格子による、室温で 2,000% の巨大磁気抵抗特性を世界で初めて発見したことは、材料研究という点でも大きなインパクトを与えたと同時に、新しい不揮発性メモリ、ロジック、センサ等への展開が期待でき、今後の研究の進展が期待できる成果である。

2. 研究推進・支援体制の状況

研究推進体制については、研究分担者以上を集める、連携研究体グリーン・ナノエレクトロニクスセンター（GNC）連絡会を月に一度開催し、サブテーマ間の情報共有・連携を図るとともに、GNC メンバーと参加企業の所長クラスを集めた参画機関連絡会を半期に一度設け、出口イメージを明確化しながら研究計画にフィードバックする体制が取られており、順調に推進したと判断される。

研究支援体制については、中心研究者を長とする GNC を新設し、独立行政法人産業総合研究所（産総研）の支援体制の一元化を図り、特許事務を含む種々の事務の後方支援体制を整えており、環境は十分整備されていたものと考えられる。

知的財産権に関する取組については、GNC に知財専門スタッフを配置し、産総研知財部や GNC 参画企業と連携して、出願や実施許諾などの一元管理する体制が構築されるとともに、「GNC 知財ガイドライン」を設けて知財確保から社会還元までの道筋を明確化するなど、十分な取組が行われていたと判断される。

若手研究者の育成状況については、筑波大学での学位取得や、産総研・筑波大学の共催によるサマースクールの実施など、産学官が連携した特徴のある取組が見られた。

3. 研究成果の今後の展開

産総研及びつくばイノベーションアリーナにおいて、実用化へ向けた新しいプロジェクトが立ち上げられ、今後の進展が期待される。

一方で、本研究分野は海外との競争が非常に激しく、要素開発にとどまることなく、企業連携の下、実用化に向けて一歩でも早い取組が期待されるが、本研究成果の工業化や市場投入の計画は、平成 32 年度までと長期化している。また日本の半導体産業の構造変化や、巨額投資が必要なことから、本研究成果を事業として生かせる企業も減ってきており、得られた結果は高く評価されるものの、産業的インパクトへつながりにくくなっているのが現状である。

今後は、企業間の垣根を越えた連携や、場合によっては海外ファウンドリ企業との連携など、産業的インパクトへつなげていくための工夫が期待される。

4. 総合所見

本研究課題は、LSI 及びエレクトロニクス機器の消費電力を、1/10～1/100 に低減するためのコア技術として、低電圧動作 CMOS 技術、ナノカーボン材料の開発と応用技術、バックエンドデバイス技術の研究開発を実施した。その結果、低電圧動作 CMOS 技術では、InGaAs/Ge CMOS 集積回路の試作に世界で初めて成功すると同時に 0.37V の動作実証も行い、目標の 0.4V 未満動作を達成した。ナノカーボン材料の開発と応用技術では、多層グラフェンの高品質化とインターカレーション技術の開発により、従来の Cu に比べ抵抗率が 1/4 となる $3.2\mu\Omega\text{cm}$ を実証した。バックエンドデバイス技術では、消費電力を 1/100 にする GeTe/N-Sb₂Te₃-SL 超格子材料と、1/1,500 にする Sn_xTe_{100-x}/Sb₂Te₃ 超格子相変化材料の開発に成功した。さらに GeTe/Sb₂Te₃ 超格子による、室温で 2,000% の巨大磁気抵抗特性を世界で初めて発見した。

以上のことから、本研究課題は目標を達成しており、世界をリードする世界トップ水準の成果が得られたと判断される。

一方で、海外との競争が非常に激しい分野であり、研究成果の実用化に向け、少しでも早い取組が期待されるが、市場投入の計画は平成 32 年度と長期化しており、日本の半導体産業の構造変化と併せて産業的インパクトへつながりにくくなっている。今後、国内企業間の連携のみならず、海外ファウンドリ企業との連携など、企業間の垣根を越えた連携を行っていくことを期待する。

