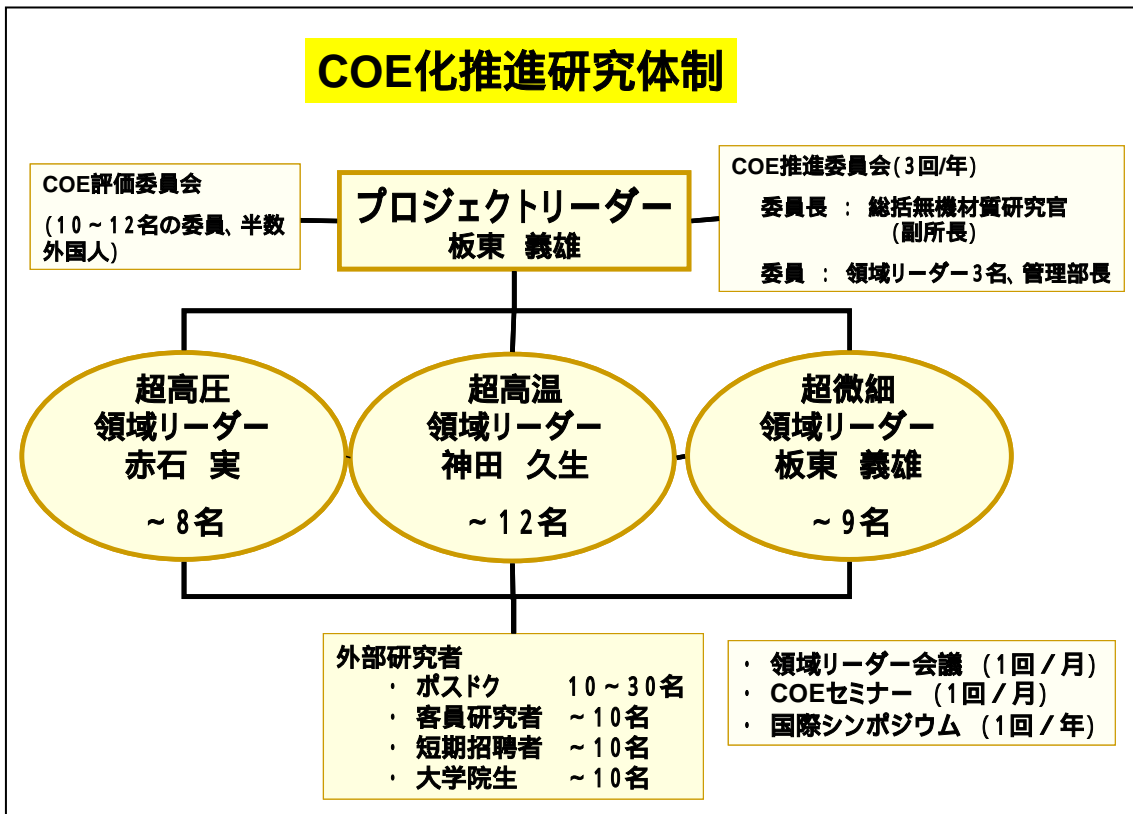


「超常環境を利用した先端材料研究」

(平成5年～平成14年)

研究機関名：物質・材料研究機構（旧：科技厅 無機材質研究所）

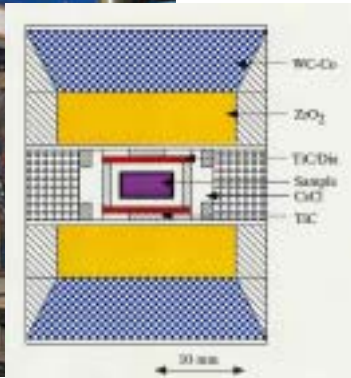
研究の概要・目標	諸外国の現状等	研究進展 成果がもたらす利点
<p>1. 何を目標としているのか 研究の目的</p> <ul style="list-style-type: none"> ・先端材料研究の世界トップを目指す ・新半導体材料を世界に先駆けて開発 <p>2. 何を研究しているのか 研究の内容</p> <ul style="list-style-type: none"> ・シリコンを凌ぐ新半導体やダイヤモンドよりも硬い新材料の開発 ・この為、その基礎となる 超高压発生技術、超高温発生技術、超微細構造解析技術の開発を世界に先駆けて推進 <p>3. 何か新しいのか 従来の研究にない新規性 世界最高の超高压や超高温の達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ ダイヤモンド薄膜の半導体化の実現 ○ 新種のフラーレンなどの発見 <p>フラーレンとは・・・サッカーボール形のC60など球状に近い炭素分子を、いう。触媒や潤滑油など、幅広い応用が期待されている。</p>	<p>諸外国の現状と比較して我が国の水準</p> <p>超高压発生技術 現在世界最高は米国GE社の10ギガパスカルだが、試料空間が3mm²と不十分。</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>当所は現状で世界トップクラスで、さらに圧力を2倍、空間を10倍を目標</p> <p>超高温発生技術 p型のダイヤモンド薄膜のみしか合成されていない。</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>当所は世界のトップクラスで、n型の高機能ダイヤモンド薄膜の開発を目標</p> <p>超微細構造解析技術 炭素のフラーレンの発見(英国クロートら、1996 ノーベル賞)以来、世界的に発見競争中。</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>当所は電子顕微鏡を用いた研究では世界有数で、これを用いて炭素以外の組織を持つ新種のフラーレンの発見を目標</p>	<p>1. 世界との水準の関係</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当所は超高压、超高温、超微細の3領域研究で既に世界のトップクラスの実績があるが、本研究の推進で世界のトップを目指す。 <p>2. 波及効果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当所が材料研究における国際センターとなる。 ・シリコンに代わる夢の半導体が実現する。 ・新材料開発が促進される。



「超常環境を利用した先端材料研究」

超高压領域

～ 超高压発生装置の開発と超高密度物質の合成 ～



超微粒ダイヤモンド焼結体に成功



ダイヤモンド製切削工具
(天然ダイヤモンドより高性能)

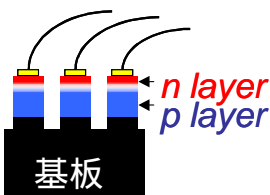
15万気圧、2500

世界最高圧発生の大容量超高压発生装置
(世界の現状は8万気圧)

技術移転(三菱マテリアル)

超高温領域

～ ダイヤモンド薄膜の合成とpn接合の作製 ～



ダイヤモンドpn接合



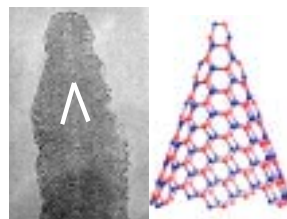
紫外線発光ダイヤモンドLED (2001)

超微細領域

～ 世界最高性能のTEMの開発と新ナノスケール物質の探索 ～



世界最高性能のTEMの開発(JEOL共同)



BNナノコーンの発見(2000)

所要経費（第 期）

（単位：百万円）

研究項目	担当機関等	研究担当者	H5 年度	H6 年度	H7 年度	H8 年度	H9 年度	所用 経費
1. 超高压に関する研究 超高压技術の高度化と物質合成	科学技術庁 無機材質研究所	山岡信夫、 竹村謙一 遊佐斉、 関根利守、 小林敬道、 赤石實、 神田久生、 谷口尚、 三島修	293	299	274	256	237	1,359
2. 超高温に関する研究 プラズマ技術の高度化と物質合成	科学技術庁 無機材質研究所	佐藤洋一郎、 守吉佑介、 加茂睦和、 畑野東一、 田中耕二、 松本精一郎、 石垣隆正、 安藤寿浩、 三重野正寛、 渡邊賢司、 小泉 聡、 佐藤忠夫、 小松正二郎、 岡田勝行、 S. Lawson、 関田正美、 X. Fan、 末原茂	154	298	301	285	195	1,233
3. 超微細に関する研究 超微細技術の高度化と物質構造解析	科学技術庁 無機材質研究所	板東義雄、 堀内繁雄、 羽田 肇、 松井良夫、 左右田龍太郎、 相沢 俊、 三留正則、 D. Golberg、 速水涉	0	34	350	364	153	901
4. その他 非常勤職員の招聘 シンポジウムの開催 研究集会派遣 等	科学技術庁 無機材質研究所	上記の研究担当者全て含む	51	64	90	105	124	434
合計			498	695	1,015	1,010	709	3,927

所要経費（第 期）

（単位：百万円）

研究項目	担当機関等	研究担当者	H10 年度	H11 年度	H12 年度	H13 年度	H14 年度	所用 経費
1. 超高压に関する研究 超高压技術の高度化と物質合成	科学技術庁 無機材質研究所 (平成10年 - 12年) 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 (平成13年 - 14年)	赤石 實、 山岡信夫、 関根利守、 三島修、 竹村謙一、 谷口尚、 小林敬道、 遊佐斉、 野口雄一、 菅家康、 吉本次一郎、	48	43	75	37	28	231
2. 超高温に関する研究 プラズマ技術の高度化と物質合成	科学技術庁 無機材質研究所 (平成10年 - 12年) 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 (平成13年 - 14年)	神田久生、 佐藤洋一郎、 畑野東一、 田中耕二、 松本精一郎、 石垣隆正、 小出康夫、 安藤寿浩、 三重野正寛、 渡邊賢司、 小泉 聡、 佐藤忠夫、 小松正二郎、 岡田勝行	48	43	106	37	28	262
3. 超微細に関する研究 超微細技術の高度化と物質構造解析	科学技術庁 無機材質研究所 (平成10年 - 12年) 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 (平成13年 - 14年)	板東義雄、 堀内繁雄、 羽田 肇、 松井良夫、 左右田龍太郎、相 沢 俊、 三留正則、 坂口 勲、 木本浩司、 D. Golberg	48	43	106	37	28	248
4. その他 非常勤職員の招聘 シンポジウムの開催 研究会派遣 等	科学技術庁 無機材質研究所 (平成10年 - 12年) 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 (平成13年 - 14年)	上記の研究担当者 者全て含む	31	41	41	25	23	161
合計			175	170	314	136	107	902

研究成果の概要

総括

平成5年に本プロジェクトが発足したが、その時、当時の科学技術庁無機材質研究所(現独立行政法人物質・材料研究機構)は、「超高压」、「超高温」、「超微細」の3つの研究領域を、COE 化対象領域に選んだ。

超高压、超高温、超微細という超常環境では 通常環境では安定でない新規物質の合成が期待されるとともに物質の微細構造の解析が可能となる。超高压や超高温では、物質を大きな圧力で圧縮したり、高エネルギーの原子・分子を形成することができるため、強い原子間結合をもつ物質の合成が可能である。既存の物質の中で最も高硬度であるダイヤモンドやそれに続く硬い物質である立方晶窒化ホウ素(cBN)は、超高压や超高温の超常環境条件でのみ合成されている。これらの高硬度物質は、5eV 以上のワイドバンドギャップ半導体でもあることから、シリコンや GaAs を補う半導体として電子材料としての応用が期待されている。

このようなことから、本プロジェクトでは、超常環境技術の高度化をはかり、ダイヤモンド、cBN を中心対象物質とした新物質創製を研究目的とした。

本プロジェクトの推進のため、これらの領域において研究を行っていた約30名の研究員で各領域ごとのチームに再編成した。また、それらを統括するために推進委員会が設置された。このような体制でプロジェクトは遂行された。I 期から II 期への移行時、平成13年度の独立法人化のときにプロジェクトの体制など変動はあったが、10年間のプロジェクトを終えることができた。

I 期(平成5年 - 9年)においては、振興調整費の研究費は「超高压」領域にのみ投入された。他の2領域については、無機材質研究所予算内から特別予算が投入され、研究の加速が計られた。その予算額は別項に示すように、当時の全体予算からみれば破格のもので超大型プロジェクトといえる。この期間に多くの大型装置が導入された。

振興調整費は国内外から研究員の招聘、所内研究員の国際会議への参加にも用いられ、本プロジェクトにより国際交流も一気に活発になった。さらに国際シンポジウムを毎年開催することができ、これも国際化を促進する一助となった。評価委員会も半数は外国人であり、これも研究の国際化を定着させる要因となった。

II 期(平成10年 - 14年度)では、予算システム、プロジェクト参加メンバーの変更を行い、プロジェクトを遂行した。I 期よりも、予算規模は小さくなったが、活発な研究は引き続き行われ、また、外部研究者の招聘、所内研究員の国際学会への派遣、国際シンポジウム開催、評価委員会開催は引き続き行われ、研究所の国際化は大いに進んだ。

次項に記すような研究成果は、国際的な学術論文誌や国内外の学会で発表された。発表件数は、毎年増加し、特に II 期になっての増加はめざましい。外部研究者との共著も多くなったのも、外部との交流が増えたためであろう。発表内容の質も向上した。世界的なブレイクスルーになるような成果もこのプロジェクトから生まれた。

■サブテーマの概要

1. 超高压領域の研究

超高压力技術のレベルアップとそれを利用した超高密度物質の合成を行った。超高压力技術ではより高品質の圧力発生技術の開発をめざした。一つは、高い静水圧の維持、もう一つは、大容量での圧力発生である。その結果、ヘリウム圧力媒体の充填技術を開発し高い静水圧発生に成功した。また、10 mm 径の試料サイズで 10 万気圧、2000 での合成実験可能な超高压装置の開発に成功した。

これらの装置を用いて、Zn など各種元素の圧力変化に伴う結晶構造変化の精密解析を行った。また、超微粒ダイヤモンドの焼結体合成に成功し、切削工具の高性能化を達成した。立方晶窒化ホウ素(cBN)の良質単結晶の合成にも成功した。

2. 超高温領域の研究

プラズマ技術を用いて、ダイヤモンドや BN の薄膜合成、炭素など耐熱物質の超高温熱処理の研究を行った。ダイヤモンド薄膜については、電子材料としての応用をめざして、不純物ドーピングによる半導体化を行った。本プロ

ジェクトで、世界ではじめてn型半導体化に成功した。さらに、p型半導体とn型半導体を積層したpn接合薄膜を作製し、これが235 nmという深紫外線を発光するダイオード特性を示すことを確認した。

BNについては、長い間、研究者の挑戦を退けてきた立方晶構造をもつ薄膜の作製に当所ではじめて合成に成功した。これは90%以上がcBN組成で20ミクロンの厚みをもつ。

炭素微粒子を3000を超えてプラズマ中で処理することにより、リチウム電池用電極として優れた特性をもつことが明らかになった。

3. 超微細領域の研究

300kVの加速電圧を持ち、電界放射型電子銃を搭載し、加えてオメガ型エネルギーアナライザーを組み込んだ新型の電子顕微鏡である原子識別電子顕微鏡を開発することに成功し、そのエネルギーフィルター像の空間分解能が0.5nm以下であることを理論的及び実験的に明らかにした。この値は、世界最高の分解能である。

高分解能電子顕微鏡の開発とともに、これを用いてカーボンナノチューブ類似の構造のBNナノチューブ精密解析を行い、原子配列の類似点、相違点を明らかにした。また置換反応法という新しいBNナノチューブの合成法、ナノコーンの合成に初めて成功した。さらに、酸化物超伝導物質の精密構造解析にも成功した。

各種固体表面での分子の結合状態を原子レベルで解析した。成果の一つは、MgO(110)表面に酸素雰囲気中でTiを蒸着するとTiOがエピタキシャルに成長することの発見、熱処理による表面構造相転移の発見である。

波及効果、発展方向、改善点等

その結果、上記のように多くの成果が得られた。しかし、これらの実用化に結び付けるには、さらなる研究が必要である。

ダイヤモンドについては、結晶完全性を維持しながらの不純物ドーピング、単結晶の大型化など。cBNについては、単結晶合成技術の確立、高純度化など。超高压で新たに合成された新物質のSi₃N₄やB₆Nなどについては、それらの特性を調べるため、大量合成や単結晶化が必要である。これらの研究を進めるには合成技術の高度化とともに、微細構造の解析が欠かせない。超高压、超高温、超微細の3領域のよりいっそうの連携により、研究を進展させる必要がある。

現在社会では、経済の新しい発展のため新規産業の立ち上げが急務となっている。新規産業分野として情報通信、エネルギー、環境、バイオが大きな柱とされている。本研究で対象としているのは、ダイヤモンドやBNなどB-C-N系物質であり、高硬度、ワイドバンドギャップ、高熱伝導度のようなすぐれた基本特性をもっている。これらの特性を生かして、以下のような材料、素子として、広い産業分野への貢献が期待される。

- ・ 情報通信分野では、メモリ高密度化(紫外線レーザー)、無線通信(高周波トランジスタ)への応用。
- ・ エネルギー分野では、パワートランジスタ、車の高効率化のための高温作動のトランジスタ、紫外線センサー、機械加工の効率化のための高性能切削工具。
- ・ 環境分野では、水銀を用いた蛍光灯に置き換わる発光材料、有毒有機化合物分解するための紫外線発光材料、エミッションフリーの機械加工工具。
- ・ 医療分野では、レーザーメス、殺菌用紫外光源。
- ・ その他、原子炉用ロボット用の耐放射線半導体素子、紙幣識別のための紫外線センサー。

さらに次の利点もある。本プロジェクトで主たる対象とするB-C-N-O系物質は、ホウ素、炭素、窒素、酸素からなり、地球上に豊富に存在する元素で資源的にも問題がないばかりでなく、環境汚染の心配もない。

研究成果公表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	第 期 23 件	第 期 53 件	第 期 325 件	第 期 401 件
	第 期 19 件	第 期 55 件	第 期 459 件	第 期 533 件
国際	第 期 237 件	第 期 48 件	第 期 126 件	第 期 411 件
	第 期 532 件	第 期 3 件	第 期 204 件	第 期 739 件
合計	第 期 260 件	第 期 101 件	第 期 451 件	第 期 812 件
	第 期 551 件	第 期 58 件	第 期 663 件	第 期 1,272 件

(2) 特許等出願件数

第 期14 件 (うち国内 14 件、国外 0 件)

第 期93 件 (うち国内 93 件、国外 0 件)

合計107 件 (うち国内 107 件、国外 0 件)

(3) 受賞等

第 期11 件 (うち国内 11 件、国外 0 件)

1. 1. 守吉祐介、日本セラミックス協会学術賞(1993年)
2. 堀内繁雄、日本電子顕微鏡学会優秀写真賞(1993年)
3. 守吉祐介、石膏石灰学会論文賞(1993年)
4. 松井良夫、堀内繁雄、日本表面科学会表面科学論文賞(1993年)
5. 板東義雄、日本セラミックス協会セラモグラフィック賞学術部門銀賞(1994年)
6. 板東義雄、日本電子顕微鏡学会瀬藤賞(1994年)
7. 松井良夫、日本電子顕微鏡学会瀬藤賞(1994年)
8. 石垣隆正、化学工学会熱物質流体工学賞(1996年)
9. 加茂睦和、精密測定技術振興財団高城賞(1996年)
10. 松井良夫、未踏科学技術協会超伝導科学技術賞(1997年)
11. 小泉 聡、応用物理学会講演奨励賞(1997年)

第 期12 件 (うち国内 12 件、国外 0 件)

1. 三島 修、平成10年科学技術庁長官賞(業績表彰)
2. 板東義雄、日本セラミックス協会学術長受賞
3. 竹村謙一、平成11年科学技術庁長官賞(業績表彰)
4. 赤石 實、日本セラミックス協会学術賞受賞
5. 板東義雄、平成11年度科学技術庁長官賞(研究功績)
6. 板東義雄、L.Bourgeois、佐藤忠夫、倉嶋敬次、平成11年度日本セラミックス協会学術写真賞
7. D.Golberg、板東義雄 他、平成11年度日本電子顕微鏡学会論文賞受賞
8. 谷口 尚、第59回注目発明
9. 関根利守、平成12年度科学技術長官賞(業績表彰)
10. 山岡信夫、平成12年度科学技術長官賞(研究功績賞)
11. 松本精一郎、W.J.Zhang、応用物理学会 JJAP 論文賞(2002年)
12. 三島 修、2002年度日本高圧力学会賞

(4) 主な原著論文による発表の内訳

1. Mishima and H. E. Stanley, "The relationship between liquid, supercooled and glassy water", Nature, 396, 329 (1998)
2. M. Aakishi and S. Yamaoka, "Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions", J. Crystal Growth, 209, 999-1003 (2000)
3. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. toma, "Versatile gas-loading system for diamond-anvile cells", Rev. Sci. Instrum., 72, 3873-3876 (2001).
4. Y. Kanke, M. Akaishi, S. Yamaoka and T. Taniguchi, "Heater cell for material synthesis and crystal growth in the large volume high pressure apparatus", Rev. Sci. Instrum **73**, 3268 (2002)
5. S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda; "Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction" Science 292, 1899-1901(2001)
6. K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando, "Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy", Chemical Physics Letters, 351, 105-108 (2002).
7. S. Matsumoto and W.J. Zhang, 'The introducing of fluorine into the deposition of BN: a successful method to obtain high-quality, thick cBN films with low residual stress', Diamond Relat. Mater. 10, 1868(2001)
8. Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando, "A novel synthesis method of aligned carbon nanotubes in organic liquids", Japanese Journal of Applied Physics, 41, L408-L411 (2002).
9. Y. Gao, Y. Bando, "Carbon nanothermometer containing gallium", Nature, 415, 6872, 599-, (2002)
10. W. Hang, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction", Appl. Phys. Lett., 73, 3085-3087 (1998)
11. R. Souda, E. Asari, T. Suzuki, T. Tanaka, T. Aizawa, "In situ observation of charge exchange and surface segregation of hydrogen during low energy H⁺ and H₂⁺ scattering from semiconductor surfaces", Phys. Rev. Lett. 81, 465-468 (1998)
12. L. Bourgeois, Y. Bando, S. Shinozuka, K. Kurashima, T. Sato, "Boron nitride cones: structure determination by transmission electron microscopy", Acta Cryst., A55, 168-177 (1999)
13. Takemura, H. Yamasaki, H/ Fujihisa, and T. Kikegawa, Axial ratio of Zn at high pressure and low temperature, Phys. Rev., B65, 132107 (2002).
14. T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and S. Yamaoka, Ultraviolet-light emission from self-organized p-n domains in cubic boron nitride bulk single crystals grown under high pressure, Appl. Phys. Lett., 81, 4145 (2002).
15. Bando Y, Golberg D, Mitome M, et al. "C to BN conversion in multi-walled nanotubes as revealed by energy-filtering transmission electron microscopy" CHEM PHYS LETT 346 (1-2): 29-34 SEP 28 2001

(5) 主要雑誌への研究成果発表(第 期)

Journal	Impact Factor	超高压領域	超高温領域	超微領域	合計
Nature	27.955	1	0	1	2
Science	23.329	0	1	0	1
Physical Review Letters	6.668	5	0	6	11
Advanced Materials	5.579	0	0	4	4
Chemical Communication	3.92	0	0	3	3
Applied Physics Letters	3.849	10	22	19	51
Physical Review B	3.7	10	13	24	47
Journal of Chemical Physics	3.147	3	0	15	18
Earth and Planetary Science Letters	2.7	2	0	0	2
Journal of Geophysical Research	2.69	1	0	0	1
Chemical Physics Letters	2.364	5	4	17	26
Surface Science	2.189	0	3	31	34
Journal of Applied Physics	2.128	6	11	8	25
Diamond and Related Materials	1.92	15	58	7	80
Journal of Physics: Condens. Matter	1.698	3	0	0	3