

# SAMCO NOW

## Information

- SEMICON Japan 2021 Hybrid お知らせ
- CSR活動  
日本赤十字社への寄付および献血の協力
- サムコ科学技術振興財団 2021年度  
第5回研究助成金贈呈式および記念講演 報告

2

## Lecture

- 記念講演「リチウムイオン電池が拓く未来社会」  
旭化成株式会社 名誉フェロー 吉野 韶 先生

3

## A la carte

- 京の台所を訪ねて6 権太呂 金閣寺店

5

## Technical Report

- ALD(Atomic Layer Deposition)装置による  
 $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ の成膜

6



## SEMICON Japan 2021 Hybrid お知らせ

会期 2021年12月15日(水)～17日(金)

会場 東京ビッグサイト東展示棟

ブースNo. 4511



来る12月15日から17日までの3日間、東京ビッグサイトにて開催されます『SEMICON Japan 2021 Hybrid』に出演いたします。皆様のお越しを心よりお待ちしております。

また、開催が延期されていたSEMICON Westは12月7日から9日まで、SEMICON Taiwanは12月28日から30日まで、それぞれ開催予定となっております。

## CSR活動 日本赤十字社への寄付および献血の協力



当社は例年、社会貢献活動の一環として日本赤十字社へ寄付をさせていただいております。新型コロナウイルス感染症への対応にあたる医療従事者への支援、ならびに新型コロナウイルス感染症拡大防止に取り組んでおられる「日本赤十字社」の活動にお役立てていただくため、本年も500万円を寄付いたしました。

また、京都府赤十字血液センター様の移動献血車による献血活動にも協力しております。毎年2回、定期的に社員が献血活動を行い、安定した血液の確保に協力を続けております。

## サムコ科学技術振興財団 2021年度 第5回研究助成金贈呈式および記念講演 報告

9月15日、京都リサーチパークにおいてサムコ科学技術振興財団（理事長 辻理）の2021年度 第5回研究助成金贈呈式が開催され、薄膜、表面および界面の分野の若手研究者5名にそれぞれ200万円、総額1,000万円が贈呈されました。式典後には、旭化成株式会社 名誉フェロー 吉野彰 様（2019年ノーベル化学賞受賞）による記念講演\*が行われました。

研究助成対象者5名と研究課題は以下の通りです。



京都大学	金子光顕 助教	超高温動作可能な炭化ケイ素集積回路開発に関する研究
九州工業大学	久米村百子 准教授	細胞の機械特性マッピングと細胞骨格タンパク質の遺伝子発現情報の相関を得る高感度MEMS
東京大学	近松 彰 助教	室温で動作するマルチフェロイック酸フッ化物薄膜の開発
大阪大学	中嶋 誠 准教授	スピンドル効果を利用した磁性体超薄膜テラヘルツイメージング光源の開発
東京農工大学	村岡貴博 教授	遺伝子光導入剤の開発

\*吉野彰様の記念講演につきましては、本 **samco NOW** の3-4頁をご覧ください。

### 表紙写真 ● 京の紅葉スポットで究極美を味わう（毘沙門堂）

日本の秋といえば、やはり紅葉。特に落ち着いて楽しみたいという方にお勧めなのが、山科の「毘沙門堂」です。「毘沙門堂」は天台宗五箇室門跡のひとつで、高い寺格と山寺の風情を伝える古刹として春は桜、秋は紅葉が境内を鮮やかに彩ります。中でも、毘沙門堂の勅使門へ続く長い参道の石畳が「散り紅葉」で真っ赤に染まる風景は絶景で知られ、江戸初期の回遊庭園「晩翠園」の弁天堂を中心にした艶やかな紅葉も堪能できます。見所豊富な紅葉スポットです。

# サムコ科学技術振興財団 2021年度 第5回 研究助成金贈呈式

## 記念講演「リチウムイオン電池が拓く未来社会」

9月15日に京都リサーチパークにおいて開催されましたサムコ科学技術振興財団 研究助成金贈呈式での  
旭化成株式会社 名誉フェロー 吉野 彰 様の記念講演要旨を紹介させていただきます。



旭化成株式会社 名誉フェロー

プロ  
フ  
ィ  
ル

学歴	1970年 京都大学 工学部 卒業 1972年 京都大学 工学研究科 修士課程修了 2005年 大阪大学 大学院 工学研究科 博士(工学)取得
略歴	1972年 旭化成工業株式会社(現 旭化成株式会社)入社 2001年 旭化成株式会社 電池材料事業開発室長 2005年 旭化成フェロー・吉野研究室 室長 2010年 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価 研究センター理事長(現在) 2017年 名城大学 理工学研究科 教授 2017年 旭化成株式会社 名誉フェロー(現在) 2019年 ノーベル化学賞受賞 2020年 産業技術総合研究所 フェロー、 兼 エネルギー・環境領域 ゼロエミッション 国際共同研究センター長(現在) 2021年 名城大学 終身教授・特別栄誉教授(現在)

よしの  
あきら  
**吉野 彰 先生**

受賞歴	2001年 関東地方発明表彰 文部科学大臣発明奨励賞 (発明協会)
	2002年 全国発明表彰 文部科学大臣発明賞(発明協会)
	2003年 文部科学大臣賞 科学技術功労者(文部科学省)
	2004年 紫綬褒章
	2012年 IEEE Medal for Environmental and Safety Technologies(米国電気電子学会)
	2013年 グローバルエネルギー賞(ロシア)
	2014年 チャールズ・スターク・ドレイパー賞 (全米技術アカデミー)
	2018年 日本国際賞(国際科学技術財団)
	2019年 欧州発明家賞 非歐州部門(欧州特許庁)
	2019年 スウェーデン王立科学アカデミー ノーベル化学賞

### ▶はじめに

サムコ科学技術振興財団の研究助成金を受けられました5名の研究者の皆様、おめでとうございます。「リチウムイオン電池が拓く未来社会」と題してお話をします。

本日は、過去編と未来編の2部構成です。まずは過去編として、リチウムイオン電池の開発経緯や、2019年にノーベル化学賞を受賞するまでの産業界での研究やアプローチについてお伝えします。その後、未来編として、カーボンニュートラル、サスティナビリティ社会に向けて社会が大きく変わろうとしている今、リチウムイオン電池がどのように関わってくるのかをお伝えしたいと思います。

### ▶リチウムイオン電池の定義、特許について

まず、リチウムイオン電池を専門的に定義すると、「カーボン材料を負極、リチウムイオン含有金属酸化物を正極とし、電気化学的インターラーションに基づく非水系電解液二次電池。」ということになります。続いて、私と共に2019年ノーベル化学賞を受賞した2名を紹介します。英国のM.Stanley Whittingham氏、米国のJohn B.Goodenough氏です。M.Stanley Whittingham氏は1976年、電気化学的インターラーションを電池に応用できることを提唱しました。John B.Goodenough氏は1980年、リチウムイオン含有金属酸化物(コバルト酸リチウム)という正極材料を発見しました。そして私は、その正極材料に対して負極材料にカーボン材料を組み合わせるというリチウムイオン電池の基本構成を世界で最初に提唱しました。

アカデミアの場合、自らの研究成果を論文誌に投稿し、世界で最初かどうかが吟味されます。前述のWhittingham氏、Goodenough氏の場合、学術ジャーナルに投稿した論文が、ノーベル賞の物的証拠となりました。産業界では基本技術のみである場合、学会発表や論文投稿ができないため特許取得に動きます。特許が固まりそうな段階で論文に投稿しますが、タイムラグは約5年あります。

す。ノーベル賞のような大きな賞のまな板に乗った際、証拠文献は必須です。特許の場合は時間的に不利になります。私のノーベル賞の受賞理由としてはリチウムイオン電池の構成を世界で最初に提唱したことが評価されました。この特許は1985年に出しました。特許が証拠文献として使用されたことが分かります。

### ▶過去編:3つのノーベル化学賞について

リチウムイオン電池の開発は、3つのノーベル化学賞に支えられていることをご説明します。まず1981年、日本初のノーベル化学賞受賞者である福井謙一先生と、Roald Hoffman氏がフロンティア軌道理論で受賞しました。量子科学に基づき、様々な化学現象を理論的に説明しようという新しい理論が受賞理由です。続いて2000年、日本人として2人目のノーベル化学賞として白川英樹先生と、Alan Heeger氏、Alan MacDiarmid氏が受賞しました。“導電性高分子(ポリアセチレン)”というプラスチックでありながら電気が流れれる新素材の発見が受賞理由で、このポリアセチレンは福井先生のフロンティア起動理論を元に合成された材料でした。ここから私のリチウムイオン電池の開発経緯に移りますが、元々は「ポリアセチレンが新型二次電池の負極材料に使えれば面白そうだ」という研究から始まりました。つまり、リチウムイオン電池は、3つのノーベル化学賞、私を含めた計8名に支えられた上、完成に至ったのです。

前述の福井先生はアカデミアで、本当の意味での基礎の研究、真理の探究でした。この真理の探究がなければリチウムイオン電池は存在しませんでした。そして白川先生が実際にポリアセチレンを作り上げました。セオリーに基づき、役立ちそうなものを見出しがアカデミアの責務です。その先の製品化は、市場やコストを踏まえた泥臭い研究が必要で産業界の世界になります。アカデミアから生み出された研究のおかげで、産業界の私がリチウムイオン電池を開発できたのです。

3つのノーベル賞を振り返ると、1981年、

2000年、2019年と、19年おきのインターバルがあります。真理の探究から製品化まで38年を要しました。当然、この延長線上で次は19年後の2038年になります。その頃は、サスティナビリティ社会の中で、また異なった新しい研究成果が生まれていることでしょう。

### ▶リチウムイオン電池の開発経緯

企業の研究は、探索研究・開発研究・事業研究の3つに分かれます。私は1972年に旭化成へ入社後、シーズを見出す“探索研究”を1人でやっていました。入社して3番目までの研究は失敗で、4番目のポリアセチレンの研究で成功しました。1981年のことです。ポリアセチレンは、電気を通し、半導体や太陽電池にもなり、電気化学的にイオンと電子を出し入れできる特徴を有しており、二次電池に使えるという考えに至りました。当時の電池業界は、小型かつ軽量な二次電池が求められ様々な研究がなされていましたが、新型二次電池の商品化は失敗続きでした。その原因是負極にあり、安全性に問題を抱いていました。世の中は新型二次電池の新しい負極材料を求めていました。ポリアセチレンのシーズと、世の中のニーズが繋がった瞬間です。私の研究内容も新型二次電池の研究へと移行し、次の課題はポリアセチレンをしかるべき正極材料と組み合わせることでした。

### ▶ポリアセチレン負極に合う正極材料を求めて

当時、二次電池の正極材料には、二硫化チタン、三硫化モリブデンなどが使われていましたが、これらの材料はポリアセチレンと組み合わせることができませんでした。充放電にはリチウムイオンが必要ですが、当時は負極に金属リチウムを使うことが前提で、金属リチウムから自動的にリチウムイオンを供給する仕組みでした。ただし、ポリアセチレンにはリチウムイオンが含まれていないため、正極材料にはリチウムイオンを含ませる必要があります。それまでの正極材料は全く適合せず、研究は暗礁に乗り上げました。

この難題を解決したのは1983年、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)が二次電池の正極になるというJohn B.Goodenough氏の論文を見た時です。正極にコバルト酸リチウム、負極にポリアセチレンを組み合わせた電池を試作したところ、充放電がスムーズにできました。ここから実用化を検証する段階へ移行しました。小型化・軽量化が求められる中、軽量化に関しては当時のニッカド電池の約3分の1の軽さになる満点の評価でした。ただし、体積ではニッカド電池とほぼ同じで、小型化という点では期待ほどの成果は上がりませんでした。その後、複数の企業から「小型化が最優先で、軽量化だけでは魅力に乏しい」という回答がありました。ここでポリアセチレンの限界に気付きました。ポリアセチレンは比重が1.2と非常に小さく、軽量化では有利でしたが、体積がかさ張るため小型化では不利でした。小型化・軽量化の両立には、計算上、比重が2以上の必要があり、ポリアセチレンに代わる負極材料を探さねばなりませんでした。そこで真っ先に思い浮かんだのは比重が2以上あるカーボンでした。次にカーボンの評価を進めましたが負極として機能するカーボン材料は見付かりませんでした。

## ▶ VGCFとの出会い

ポリアセチレンの限界が見え、次の材料のあてもない状態の中、全くの偶然ですが、新しいカーボン材料が同じ旭化成の別の研究所(延岡繊維研究開発センター)で見付かりました。それはVGCF(Vapor-phase Grown Carbon Fiber)という特殊なカーボンで、試しに電池として評価したところ、電池特性が図抜けて良かったのです。コバルト酸リチウムを正極、VGCFを負極にした電池は、小型化・軽量化を初めて両立させる現在のリチウムイオン電池の基本構成になりました。VGCFは非常に高価なため、現在はVGCFより性能は若干落ちますが、安価で入手しやすいカーボン材料が使われています。特性的には現在もVGCFが最高の負極特性を有しています。主材料には使えませんが、安いカーボン材料にVGCFを2~3%混ぜ、電池特性を改善する工夫も行われています。

ここまで経緯が企業での探索研究の終点であり、ここから開発研究にステージが上がります。開発研究では、山積みの問題点を1つ1つ解決し、製品化に繋げることが必要になります。例えば、新技術を実用的な観点から評価する項目が100あった場合、図抜けて優秀な特性が1つで、残り99は問題を抱えている状態です。探索研究では良い点ばかり徹底的に追及するため、致命的な問題でない限りは前に進んでいきます。

さて、VGCFを負極材料にした電池を試作した後、安全性の評価に移りました。それは電池の上から鉄塊を落とすという単純な実験です。比較対象として金属リチウムを負極にした一次電池があり、耐久性でそれを上回っていれば安心と考えました。従来の金属リチウムを使った一次電池は、鉄塊の落下とともに発煙、発火が起きました。次に、試作品の電池の上から鉄塊を落としたところ、電池は破壊されても発煙、発火は起りませんでした。もしここで発火していたら、リチウムイオン電池も製品化されずノーベル賞も受賞できなかっかもしません。本当の意味でリチウムイオン電池が誕生した瞬間だったと思います。ここから研究が加速し、5年後、世の中に製品として出て行って現在に至ります。

## ▶ 未来編: サスティナビリティ社会の実現に向けて

さて、ここから未来編のお話です。2019年のノーベル化学賞の受賞理由は、①モバイルIT社会の実現に大きな貢献、②サスティナビリティ社会の実現に大きな期待、の2つでした。モバイルIT社会は既に実現していますが、サスティナビリティ社会はまだ実現しておらず、私自身もう一働きしなさいという激励であると感じました。今、世界中でサスティナビリティ社会に向けた動きが活発化しており、リチウムイオン電池が果たす蓄電技術は重要であると考えます。リチウムイオン電池の用途別の出荷容量を見ると、2010年は99%がモバイルITでしたが、2011年以降はEV用途が増加し、2017年にはモバイルIT用途を逆転しました。今後も確実に増加の一途をたどると予想しておりますが、2025年時点でもEV車は新車販売台数の15%程度を占める程度の見通しです。2025年以降、EV車の割合が増加し100%となるシナリオもあり、全く新しい世界が広がる可能性もあります。

## ▶ ET革命の先陣を切る自動車

今、未来の車社会はどうなるのか議論されています。サスティナビリティ社会の実現に向け、ET(Environment & Energy Technology)革命が起こりうとしており、先陣を切るのが自動車です。CASE(Connected-Autonomous-Sharing-Electric)、MaaS(Mobility as a Service)など、車がインターネットと繋がって情報を共有し、無人自動運転車が街を走る時代がやってきます。マイカーの文化が無くなり、スマホ1台でいつでも車を呼び出すことができる未来社会です。私はAIEV(Artificial Intelligence Electric Vehicle)と呼んでいます。もし実現すれば、地球環境への貢献だけでなく、総コストが7分の1以下になると予想しています。

最後になりますが、未来の車社会を議論する中で、1つは既存の自動車産業がどうなるのか、もう1つはIT産業が車産業に参入していくという視点があります。これは現在のモバイルIT社会と似ております。現在のキーデバイスはスマートフォンで、潤っているのはサービス産業のGAFAです。Googleは基本OSを無償提供し、Appleは自前のiPhoneを生産しOSはiOSを開発し、技術の基本部分を2社が握っている状態です。未来も全く同じ構造になると思います。前述のCASEを利用した途方もない巨大産業が生まれるでしょう。Googleは自動運転の実証実験をしており、そのOSを世界の自動車メーカーに無償共有すると宣言しています。Appleも同様、自動運転のOS開発を進め、近いうちにリンゴマークの付いた車を発表してくるでしょう。またiPhone同様、彼らは設計図のみを作り、製造は安く作ってくれる企業に委託するはずです。既存の自動車メーカーと真正面からぶつかる図式が予想されます。この戦いは2025年から始まると思っています。

環境・エネルギー問題、サスティナビリティ社会の実現は人類の課題であり、同時にとんでもないインベーションが起こります。この競争に勝ち残った者がサスティナビリティ社会を作り上げていくでしょう。その中で私の開発したリチウムイオン電池が重要な役割を果たしてくれることを期待つつ、本日の話を終わりたいと思います。ご清聴ありがとうございました。

# 京の台所を訪ねて 6

紅葉狩りの季節には、京都の山々の美しさとともに、風の冷たさにも気づかされ、温かい料理のありがたさが身にしみてきます。“京風うどんすき”で圧倒的な人気を誇る「権太呂 金閣寺店」を訪ねました。



京都の世界遺産である金閣寺（正式名称は鹿苑寺）、龍安寺、仁和寺を結ぶ観光道路は「きぬかけの路」と呼ばれ、この道に面した「権太呂 金閣寺店」は、しっとりとした佇まいを見せてています。築100年ほどの古民家を改装し、1階にはテーブル席とお座敷、2階には個室のお座敷を完備。床の間の掛け軸や生け花、雪見障子越しの中庭に季節を感じ、美味しい食事がとれる同店は、地元の人々や観光客などに愛され、接待などでも利用されています。

創業者は大阪でそば打ちの修行を積み、明治43（1910）年に関東風そば専門店を開業しますが、戦禍を受けたため親族のいる京都に移転。終戦を迎えると、物資のない中で、近所の人たちと配給の小麦粉を持ち寄り、持ち前の腕でうどんやそばを作つて振る舞いました。

昭和35（1960）年、市内で日本料理店「権太呂」を創業します。金閣寺店、岡崎店と店舗展開し、やがてメニューの中でも、京風うどんすき「権太呂なべ」の人気が高まります。

豊富な勤務経験を有するスーパーバイザーの大森政嗣さんは、権太呂のおもてなしの心を表現する2つの言葉を引用します。「一つは、茶の文化を愛する先代社長の藤本恵一郎 代表取締役が大切にしている一期一会。もう一つは、“まあ、お茶でも飲んで下さい”という意味をもつ禅語の喫茶去で、お客様には本当にゆっくりしていただきたいと思っています」

日本料理の命となる出汁。出汁には、羅臼昆布を使い、強い甘みとまろやかさを出しています。3種類の鰹節を使い、季節に合わせて炊き時間なども調整しているそうです。

「権太呂なべ」にはこの出汁が使われ、具材の活車海老、蛤、鶏肉、京野菜のうま味が溶け込み、美味しさが増します。うどんには国産小麦100%を使用。先付の“自家製そば実豆腐”は、葛粉と胡麻と出汁と、炒った自家製のそばの実で作られています。さらに天麩羅などが付く「権太呂なべコース」もあります。

全店共通で人気を博しているのは、抹茶わらびもちです。本蕨粉100%を用い、老舗茶舗の抹茶を練り込んだ甘味は、食感と風味が絶妙。作ったその日が消費期限となり、「権太呂」の通信販売でも扱えない商品のため、店舗で味わうか、“お持ち帰り”するしかありません。

「3店舗それぞれ特色をもったお料理をご提供しており、金閣寺店オリジナルの人気メニューは、ゆばあんかけ御膳です。秋の京野菜を使った御膳などもぜひ楽しんで下さい」と大森さん。暖簾の向うに、心をほっこりさせてくれる温かい料理とおもてなしをしが待っています。



## 権太呂 金閣寺店

京都市北区平野宮敷町26

TEL 075-463-1039

営業時間 11:00～21:00

定休日 水曜日、元日



# ALD(Atomic Layer Deposition)装置によるHfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>の成膜

【サムコ(株) 開発部】

## ■はじめに

HfO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>はAlOxやSiO<sub>2</sub>よりも高い誘電率を持ち、high-k材料としてゲート絶縁膜によく用いられてきた。また、優れた耐薬品性を示すことから、薬品に対する保護膜として利用されたり、AlOx膜と積層して防湿膜として利用されたりもしている。更に、近年HfO<sub>2</sub>膜やHfO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の混晶膜が10nm程度の極薄膜においても強誘電性を有することが報告され、強誘電性HfO<sub>2</sub>膜を用いた研究も活発になっている。

ALDは優れた膜厚制御性やピンホールフリーといった特徴を持った、これらの極薄膜の成膜に適した成膜手法であり、実際にゲート絶縁膜の成膜によく利用されている。今回、当社のAL-1にて成膜したALD-HfO<sub>2</sub>及びALD-ZrO<sub>2</sub>の成膜結果を紹介する。

## ■膜厚制御性

今回、有機金属原料としてTEMAHf(テトラキスエチルメチルアミノハフニウム)及びTEMAZr(テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム)を、反応剤としてH<sub>2</sub>Oを用い、Si基板上にHfO<sub>2</sub>膜とZrO<sub>2</sub>膜の成膜を行った。膜厚はエリプソメーターを用いて測定した。図1に250°Cで成膜した際のサイクル回数と膜厚の関係を示す。サイクル回数に比例して、膜厚が増大する様子が見られた。1サイクル当たりの膜厚は0.08~0.10nm/cycleであり、nmオーダーでの膜厚制御が可能であることが分かる。

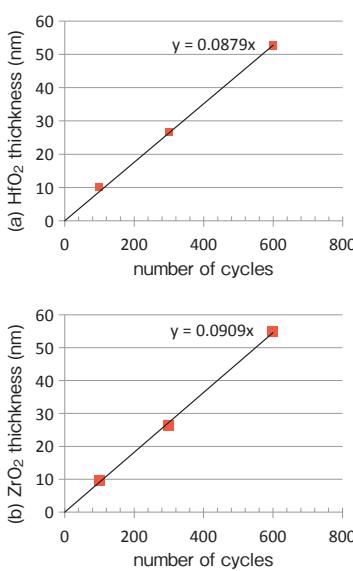


図1. (a)HfO<sub>2</sub>及び(b)ZrO<sub>2</sub>のサイクル回数と膜厚の関係

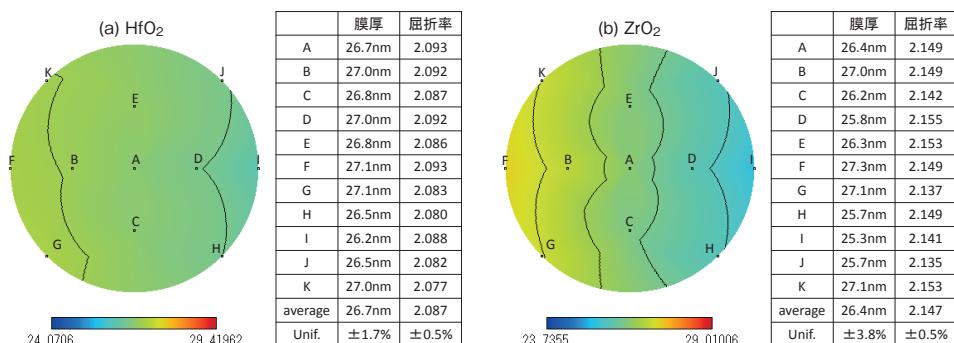


図2. (a)HfO<sub>2</sub>及び(b)ZrO<sub>2</sub>の面内分布

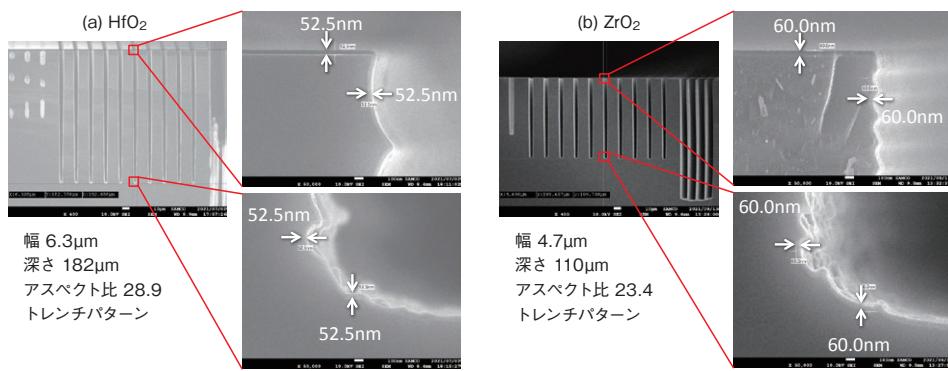


図3. (a)HfO<sub>2</sub>及び(b)ZrO<sub>2</sub>を高アスペクト比サンプルに成膜した際の断面SEM画像