

環境調和型新素材素子製造と 新たな資源循環システムを目指して

Towards Establishing Environmentally Benign Material Synthesis
 and Devices and New Material Circulation Systems.



教授 白鳥 寿一
 Professor
 Toshikazu Shiratori

DOWA 寄附講座は環境科学研究科と DOWA ホールディングス株式会社の包括的共同研究契約のもと 2004 年に開設した。我々は、工業化と高度消費社会の両方の観点において我々を取り巻く環境問題を解決するべく、

- ・循環型社会を構築するべく電子電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術および社会システム構築などに関する研究
 - ・環境負荷低減を目指すエネルギー削減に特化した機能性材料およびそれらを用いた機構構造の創製に関する研究
- を研究テーマにして研究活動を推進する。

The DOWA Holdings Co., Ltd. Sponsored laboratory was inaugurated in FY 2004 and comes under the endowed division of the Graduate School of Environmental Studies. The main study aim of our laboratory is to solve problems of environmental conservation while taking into consideration the viewpoints of both manufacturers and the high-consumption society. Research in this division is categorized mainly into (a) establishing processes of valuable material resources released in society and controlling, recycling, and disposing of them efficiently and safely, and (b) inventing the preparation of functional materials that can nurture environmentally friendly engineering applications, such as electronic devices with less impact on the environment. The research activities of the geosphere environmentalogy division were separation, decomposition, and migration control of pollutants such as heavy metals. Technologies related to the development of materials for concentrating and retaining rare metals are also being researched. On the other hand, the study of the functional materials division focuses on mass production of inorganic materials for electronic, photonic, and energy storage devices. These materials are prepared using solution synthesis or a dry process such as arc discharge evaporation. Research on the control of environmental materials focuses on the development of technologies for applying carbon nanotubes for light-emitting devices and modifying a negatively charged material for the purpose of future Li-ion rechargeable batteries.

[地圏環境政策学分野]

循環型社会構築に関わる研究

本分野では、地圏環境における汚染物質の分離・分解・管理、循環型社会を構築する上での電子・電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術・社会システムなどの研究を推進している。循環型社会システムの観点からは、本年度から、他研究室と共同で宮城県循環型社会システム構築・大学連携事業を開始した。これは、県内の廃棄物由来の資源をより循環させるために、社会と技術の両側面から調査研究を行い、県に提言するものである。他地域に向向いての情報収集や、



Fig.1 Site tour with student in Indonesia.

[Geosphere Environment]

Research for the Circular Economy

We are mainly focusing on the control of contaminants in the geospheric environment and the development of recycling technologies and social systems of secondary resources. From the viewpoint of the Circular Economy, we are contracting a research project from Miyagi prefecture. The aim of this project is to make a strategic plan for producing secondary raw materials from wastes (e.g., small domestic appliances) that are being disposed of in landfills. Because this project relates both technical aspects and social aspects, we can put our experience of WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) regulations in the EU to use. In the geopolitical

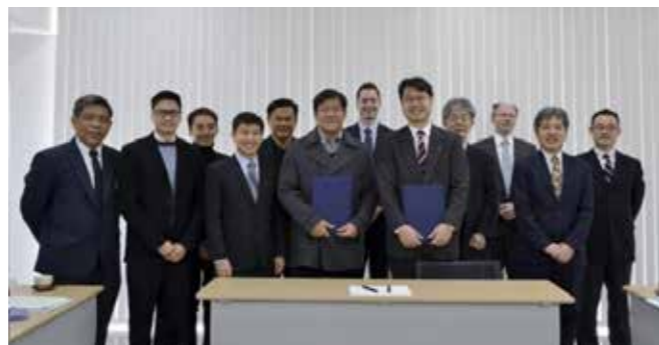


Fig.2 Meeting with Kasetsart University in Sendai.



教授 鳥羽 隆一
 Professor
 Ryuichi Toba



准教授 下位 法弘
 Associate Professor
 Norihiro Shimoi



助教 大橋 隆宏
 Assistant Professor
 Takahiro Ohashi



助手 白岩 佳子
 Assistant
 Yoshiko Shiraiwa

今までの EU の WEEE 指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) の研究成果を活かし実施している。また、地圏環境における汚染物質に関し、昨年度から始めた、タイ王国で地下水監視を主体とする新法への対応を継続して、タイ王国のカセタート大学 (Kasetsart University) らに協力している。本年度はこれに加え、水俣条約締結後のタイ国における水銀回収/保管のあり方についても、アクションを開始した。(Fig.1&2 参照)

[環境材料政策学分野]

環境負荷低減に向けた受発光素子の研究

当研究室では、紫外領域での受発光デバイスの研究開発を行っている。LED および PD (Photo-Diode) とともに、n 層への良好なオーミックコンタクト形成が必要であるが、使用する Al_xGa_{1-x}N 混晶の Al 組成 x が高くなるほどその形成が困難になる。更には LED の場合、p 層へのオーミックコンタクト形成がより至難になる。本年度は、Al 組成 x が 0.5 近傍でのオーミックコンタクト形成技術の開発を行った。なお、本組成では受発光波長が、265 ~ 285nm に相当し、主に殺菌用途の波長域である。

まず、n-Al_{0.5}Ga_{0.5}N への n 型オーミックコンタクトでは、①エピ層中のドナー濃度の適正化、②熱処理による最表面への窒素空孔(ドナーとなる)の導入、③メタル積層前の自然酸化膜除去プロセスの好適化、④メタルスタックの選択、⑤オーミックアロイ条件の適正化により、低接触抵抗率・直線性を有する良好なオーミック形成技術を確認した。Fig.3 は従来用いられている Ti 系と今回の研究での V 系の I-V 特性を示すものである。

次に、p-Al_{0.55}Ga_{0.45}N についてであるが、従来、p 型活性化のためエピ層中の水素を除去する方法として、窒素雰囲気中での熱処理が行われて来た (アクセプタ不純物 Mg が、水素と結合して不活性となるため)。本研究ではより水素を積極的に除去する方法として、触媒金属膜付与熱処理を検討した。Table.1 は従来の p 型活性化処理法と、本研究での結果比較を示すものである (電極間ギャップ 30 μm、印加電圧 5V 時の電流値で示している)。

以上、n・p 型層に対するオーミックコンタクト形成に関して大幅な改善がなされた。

environment, we are continuing our cooperation with Thai universities (e.g., Kasetsart University) for conducting groundwater monitoring and remediation technologies. In addition, we started to discuss Hg recovery and storage issues under the Minamata convention.

[Study of Functional Materials]

Functional Materials Research on optical devices for the Reduction of Environmental Load

In our laboratory, we have developed deep UV light emitters and photo detectors.

Both devices require good ohmic contact, but this becomes difficult to realize as the Al composition increases.

Regarding n-AlGa_xN, we improved various pretreatments conducted before the deposition of the metals and selected the metals and ohmic alloy conditions. We found that a V-based system is superior to the conventional Ti-based system. Next, p-type activation was examined for p-AlGa_xN. It was found that the catalyst annealing was excellent compared with the conventional heat treatment.

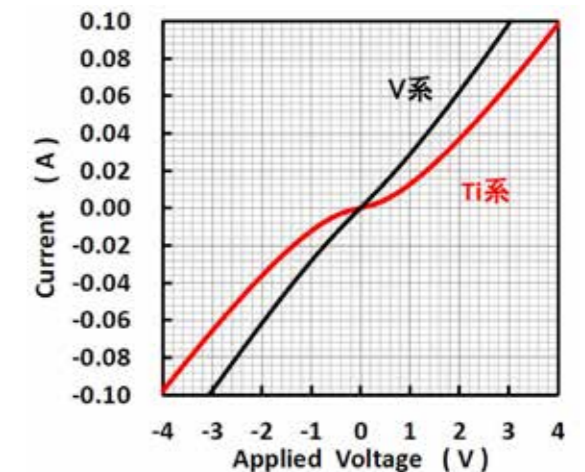


Fig.3 I-V profiles for V-based and traditional Ti-based ohmic contacts.

p-Al _{0.55} Ga _{0.45} N activation method	Current at 5V (μA)
Conventional heat treatment	1.2
Catalytic heat treatment	3.5

Table.1 Comparison of p-type activation between conventional heat treatment and catalytic heat treatment.

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を搭載した平面型電子放出源の超省エネ化

カーボンナノチューブを電子材料に応用した電子素子の実用化は未だ達成されていない。特に電界電子放出 (FE) 型電子デバイスにおいてカーボンナノチューブの電子放出寿命の短さが実用化に対する阻害要因になっていた。高信頼性かつ省電力駆動を達成するため、高結晶化した SWCNT を均一に分散した塗膜を電子放出素子として用い FE 電子放出駆動において 800 時間超を達成することに成功した。高結晶化 CNT の湿式均一分散は界面活性剤が CNT 表面に修飾せず、難易度が非常に高い。我々は、界面活性剤が修飾できる程度の結晶性を保った CNT を分散処理した薄膜を形成し、その後高温真空アニール処理で CNT の結晶化を改善する手法を見出した。CNT を用いた電子デバイス開発において本結果は非常に意義のある成果であり、今後高結晶化 CNT の電子デバイスへの応用開発が進展するものと期待する。

応用開発の一環として、カソードゲートアノード電極で構成される電子デバイスのプロトタイプを構築し (Fig.4 参照)、1W 未満の消費電力で蛍光灯と同程度の輝度効率を達成することに成功した。

Research on Functional Materials and Electronical Devices for the establishment of a Low Carbon Society

Cold cathodes with highly crystalline single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have gained increasing interest as a low-power consumption tool to obtain a great large-field emission current. However, no attempt to control the crystallinity of SWCNTs has been reported elsewhere. Motivated to establish a method for designing a cathode with field-emission characteristics to use a field-emission current efficiently, we tried to optimize a planar field-emission cathode employing SWCNTs with high crystallization by an annealing process. As expected, the electrical properties, field emission characteristics, and assembly of the planar lighting device with SWCNTs as field emitters were markedly improved. This is believed to originate from a planar lighting device employing highly crystalline SWCNTs with low power consumption. In view of the keen interest in advanced devices, our results should be of interest to a wide general readership.

高容量・高速充放電対応リチウムイオン二次電池負極活物質の創製

本研究は、リチウムイオン二次電池の電極材として Si を利用し、コンポジット化によって理論的に導き出されている、容量限界までの高速充放電を何回でも可能にするための電気特性を持った二次電池を創製することを目的としている。

電池を大容量化し、かつ多数回の繰り返し充放電を可能にするためには Si を主材料として活用することは必要不可欠である。我々は Si、酸化銅 (II) CuO、酸化リチウム Li₂O をメカノケミカルプロセスで粉碎した活物質を合成し、3500mAh/g 超の高容量で 800 サイクル以上安定した高速充放電を行う組成の構築に成功した。当該活物質はナノ〜サブミクロン径 Si-Li&Si 合金-Si 酸化物ナノコンポジット構造を形成しており、それらナノ粒子の集合体が負荷特性の劇的な改善に寄与している。さらに、Li イオンが Si に充填されたときに部分的に充放電の不可逆性を示す Li-Si 合金が形成され、それが繰り返し充放電特性の劣化の合成される Li-Si 化合物 (Li_{2-x}SiO₃) の一部が Li 合金 (Li₄Si) としての役割を担い、不可逆性 Li-Si 合金の合成により可動性のなくなった Li イオンを補填する機能発現を突き止めた (Fig.5 参照)。負荷特性において、Si-CuO 粉碎型活物質と比較して高速充放電に適した組成の基礎構造構築に成功し、実用化に向けた特性評価を推進していく。

To minimize the large change in Si volume observed during charge-discharge operation and compensate for the irreversible formation of a Si-Li component, which are obstacles to achieving high-performance electrochemical properties, an active anode material was synthesized using a simple mechanochemical grinding process. The composite comprising Si, lithium oxide, and copper oxide contains Si nanoparticles, amorphous silicon monoxide, and Si-Li or Si-Cu alloy compounds, and it exhibits improved electrochemical properties. In particular, this composite achieved better capacity retention, higher coulombic efficiency (over 100%), and longer cycling performance than Si alone, indicating considerable optimization of the electrical and ionic conductivity in the composite. As a result, the developed method allowed control of the Li content to compensate for the lack of Li ions in the composite, with the cycling performance optimized using the Cu alloy, oxide, and Li compounds within the composite.

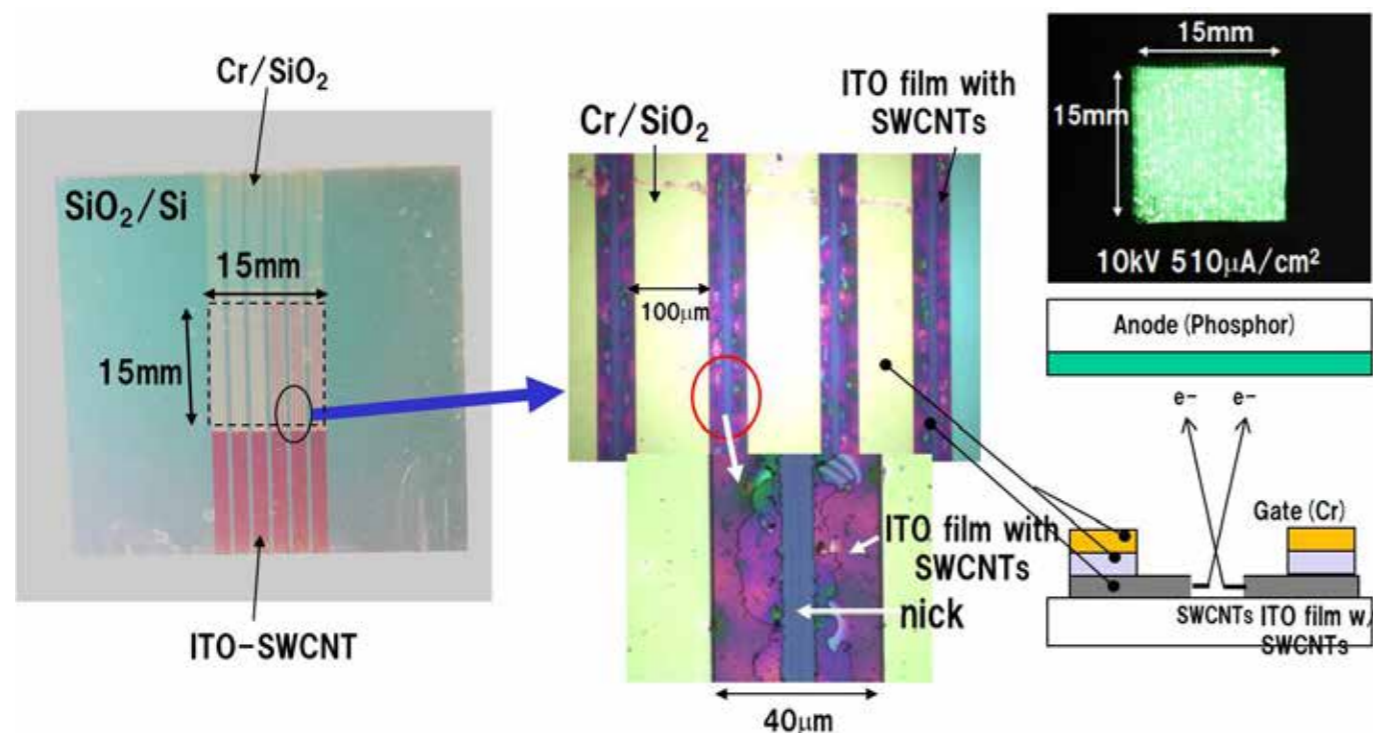


Fig.4 Overview and enlarged view of prototype trial pattern of cathode gate electrode structure. Flat-panel light emission driven by line-sequential scanning (shading process performed by ND filter).

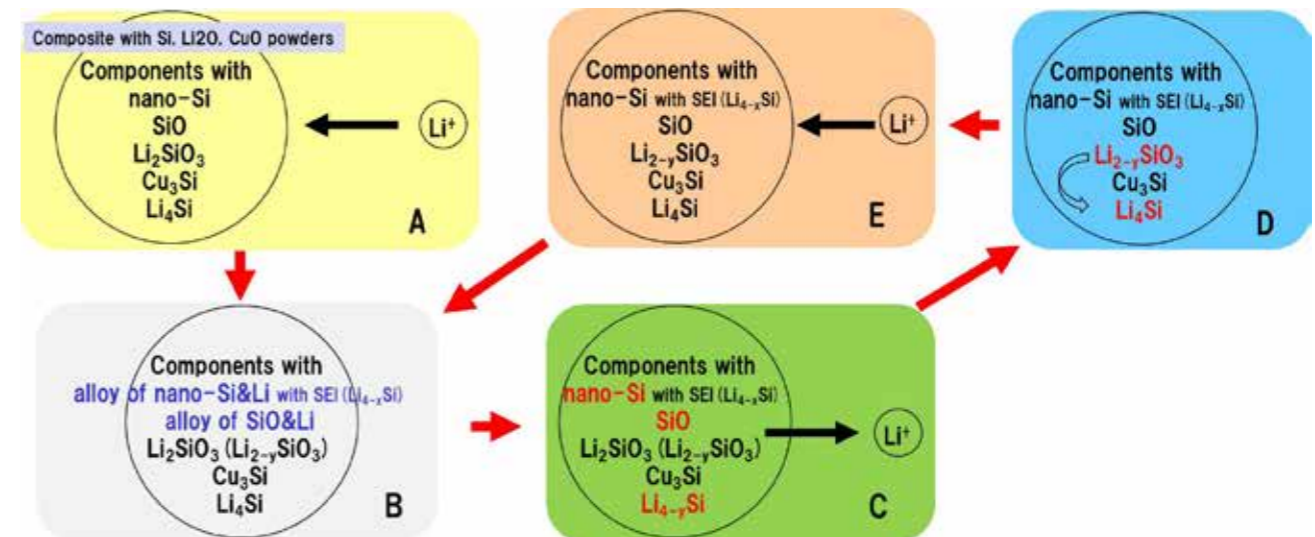


Fig.5 Model of a charge-discharge mechanism employing the composite with Si, Li₂O, and CuO to satisfy the high capacity and long cycling stability of the active anode material. The charge-discharge model flows as 'A→B→C→D→E→B→...' in the above chart.