

研究報告書

「機能性結晶粒界による超高品質シリコン結晶の実現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 沓掛健太郎

1. 研究のねらい

本研究は、複合種結晶により構造を制御して形成した結晶粒界の機能を利用して、シリコン(Si)結晶中の転位、点欠陥、不純物、歪みを極限まで低減した、太陽電池用の超高品質シリコン結晶の作製を目指すものである。シリコン結晶中のある種の粒界は、転位、点欠陥、不純物、歪みを吸収することが知られており、もし、このような機能を持つ結晶粒界を制御して配置することができれば、チヨクラルスキー(CZ)法で作製した単結晶シリコンを越える、超高品質のシリコン結晶を実現できる。本研究では、キャスト法をベースにして複合種結晶を用いることで結晶粒界の制御を試みる。まず、系統的に構造を変化させた一連の粒界の評価を行なうことで、結晶粒界の機能(転位・点欠陥・不純物・歪みとの相互作用)を統一的・総合的に明らかにする。次に、複合種結晶を用いて結晶粒界を制御するため、中型の結晶で結晶粒界の形成メカニズムを調べ、粒界制御法を明らかにする。最終的には、中型の結晶で粒界機能の効果を実証し、将来の大型実用化に向けた指針、課題を示す。

以上が研究開始当初のねらいである。本研究の開始と時期を同じくして、太陽電池用のモノライクSiが非常に大きな注目を集め、全世界を巻き込んで研究開発が大きく加速した。その結果、モノライクSiの課題が明確となった。モノライクSi法とは種結晶を用いて単結晶を作製するキャスト法をベースにした結晶成長法であり、本研究で想定した結晶成長法である。本研究ではこのような研究背景の変化に対応し、本研究の機能性粒界の利用というコンセプトは崩さずに、より実状・実用に即した研究として、モノライクSiの課題解決を目指した。

具体的には、モノライクSiの課題:多結晶化の抑制、転位発生の抑制、不純物密度の低減、種結晶の再利用について、機能性粒界を利用して解決することを目指した。また同時に、世界的な研究の進展や産業化の速度に遅れをとらないため、当初中型(10cm角)としていた研究インゴットサイズを40cm角までに拡大し、本研究成果のインパクトを十分に発揮できるものとした。すなわち、産業用サイズのモノライクSiの結晶育成で機能性粒界の効果を実証することを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の最大の成果は、機能性粒界を利用してモノライクSiの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズの大型結晶で成功したことである。モノライクSiの多結晶化は、結晶成長の過程で、種結晶とは方位の異なる結晶粒がルツボ側面に接する部分から発生し、その多結晶粒の領域が拡大することである(図1(a))。多結晶化した部分を含むウエハは、モノライクSiの利点を失っており、太陽電池変換効率も通常が多結晶ウエハと同程度にとどまる。本研究では、複合種結晶を利用してルツボ側面に沿って人工的に機能性粒界を形成し、この機能性粒

界によってインゴット内側への多結晶粒の進展を抑制することを提案した(図1(b))。この効果を実際の結晶成長実験によって実証した。粒界設計、結晶成長、機能検証のプロセスを繰り返すことで実験を行なうインゴットサイズを段階的に大きくし、最終的には 40cm 角のインゴットにて多結晶化の抑制効果を実証した。現在の産業用インゴットの標準サイズが 80~100cm 角であるため、本研究にて達成した 40cm角インゴットでの成果は産業応用に近い段階での成果であり、関係分野に大きなインパクトを与えた。

また上記の研究と並行して、機能性粒界による多結晶化抑制のメカニズム解明、結晶粒界特性の定量評価法の開発とそれを利用した粒界評価、微細結晶粒多結晶との比較研究も進めた。これらの研究によって得られた成果は、今後、本研究にて提案した方法も含めてモノライクSiが主要な結晶成長技術として普及するための基盤となるものと考えられる。

さらに、以上の機能性粒界について得られた知見は、Si結晶に限らず、多くの材料に応用でき、同じく粒界特性の評価法はモノライクSiに限らず粒界・界面などの面状欠陥全般の評価に適用可能である。このように本研究成果は、モノライクSiや太陽電池といった範囲を超えて広がる可能性を持つと考える。

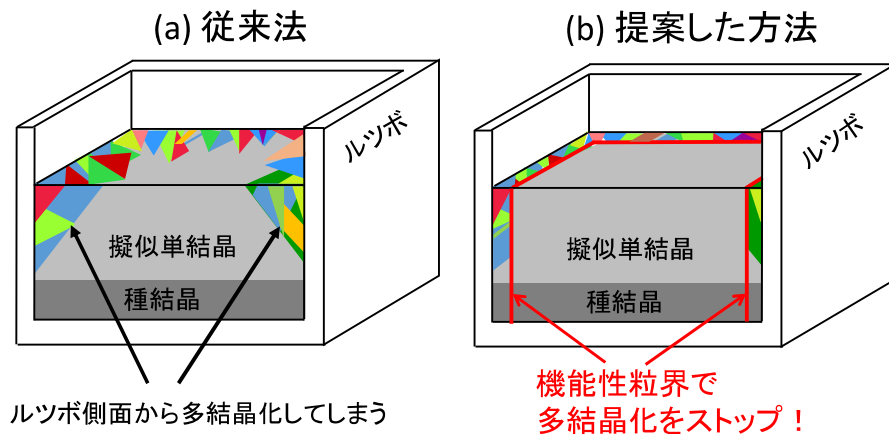


図1 モノライクSiのインゴット成長の模式図。(a)従来法、(b)本研究で提案した方法。

(2) 詳細

モノライク(モノキャスト、シードキャスト、擬似単結晶とも呼ばれる)Si は、ルツボ底に敷いた単結晶 Si の種結晶を用いることで太陽電池用の擬似単結晶を得る結晶成長法である。この方法は従来の多結晶 Si 太陽電池とほぼ同一の製造装置・工程が利用できるなど既存ラインとの整合性が高く、産業導入への障壁が低いという利点を持つ。モノライク Si を用いた太陽電池の変換効率は一般的な多結晶 Si に比べて向上が見込まれ、例えば、結晶品質が向上することにより約 0.6%、結晶方位が<100>に揃い異方性エッチングによる表面テクスチャ形成が可能になることにより約 0.8%の向上が得られると報告されている。このような背景から、世界各国でモノライク Si の激しい開発競争が始まった。その結果、モノライク Si インゴットの課題が、①転位密度、②多結晶化、③底面からの不純物拡散、④種結晶の再利用であることが明確となり、これらの課題の解決に争点に移っている。

研究テーマA「機能性結晶粒界によるモノライクSiの多結晶化抑制」

上記課題の中で多結晶化は、ルツボ内での一方向成長過程において、種結晶とは異なる方位の結晶粒がルツボ側面で核形成し、インゴットの内側に拡大することで生じる(図1(a))。多結晶化によって、一つのインゴットから得られる擬似単結晶ウエハの割合(歩留り)は大きく減少する。すなわち、上に述べた擬似単結晶化の恩恵を得られるウエハの割合が大きく低下する。多結晶化を抑制する方法としてこれまでに、固液界面形状の制御やルツボ中央に配置した単一種結晶からインゴットを成長する方法などが提案された。一方本研究では、機能性粒界の利用を提案した(図1(b))。この方法は、成長条件の自由度が高く、そのため、既存の条件がそのまま使え、実用化への障壁が低いという大きな利点がある。

本研究ではまず、ルツボ壁から発生する多結晶化の原因となる粒界の多数が、 $\Sigma 3$ と分類される粒界であることを見出した。 $\Sigma 3$ 粒界は{111}が安定面であるため、インゴットの成長方向 $\langle 100 \rangle$ に対して 35.7° 傾いて発生する。このため、インゴット成長とともに $\Sigma 3$ 粒界はインゴットの内側に伸び、その結果、多結晶部分の面積が拡大する。本研究で提案した方法では、複合させた種結晶によって $\Sigma 5$ 粒界をルツボ壁に沿って形成する。 $\Sigma 5$ 粒界は{210}が安定面であるため、インゴットの成長方向 $\langle 100 \rangle$ に平行に伸び、さらに、ルツボ壁から伸びた $\Sigma 3$ 粒界と反応して $\Sigma 15$ 粒界を形成する。 $\Sigma 15$ 粒界も同じく $\langle 100 \rangle$ に並行な配置が安定なため、インゴットの成長方向に沿って伸び、多結晶粒の拡大はこの時点で止まる。その結果、インゴットの中央部分は種結晶と同一方位の擬似単結晶が保持される。以上が結晶粒界の特性を機能的に利用することによって多結晶化を抑制する機構(図3(b))である。この機構は小型インゴット(3cm ϕ)の成長と評価に基づく結晶粒界の基礎的研究[論文1]によって明らかにされた。

機能性結晶粒界による多結晶化の抑制を産業用サイズのインゴット成長で検証するため、粒界設計、結晶成長、機能検証のプロセスを繰り返し、3cm ϕ (90g)、10cm角(1.7kg)、G2サイズ(40cm \times 40cm \times 20cm、70kg)と、段階的に実験のインゴットサイズを大きくした(図2)。以下ではG2サイズの結果[論文2]を例に多結晶化抑制の効果を示す。

G2サイズの成長では、インゴットのルツボ壁に沿った4つの側面うち、2側面のみに $\Sigma 5$ 粒界を配置し、 $\Sigma 5$ 粒界の有無による多結晶化の進展度合いを比較した。なお、G2サイズの結晶成長実験は株式会社シリコンプラスにて委託実施された。図3(a)に成長後のインゴット縦断面のルツボ壁近傍部分の写真を示す。結晶粒の形状から明らかなように、 $\Sigma 5$ 粒界がない側ではルツボ壁で発生した多結晶粒がインゴット内部まで伸展した。 $\Sigma 5$ 粒界を配置した側では、ルツボ壁で発生した多結晶粒の伸展は $\Sigma 5$ 粒界で止まり、 $\Sigma 5$ 粒界より内側ではインゴットの底部から上部まで種結晶と同じ結晶方位の擬似単結晶が得られた。モノライクSiインゴットから太陽電池用ウエハを切断する際には、一般的な多結晶Siインゴットの場合と同様に、ルツボからの不純物汚染のためルツボ壁から数cmの領域は用いられない。したがって、多結晶化してしまう領域を $\Sigma 5$ 粒界によってルツボ壁近傍のみに留めることで、擬似単結晶Siウエハの歩留りが大幅に向上する。本研究の結果では、G2サイズのインゴットから得られたインゴット上部のウエハで、機能性粒界を用いない場合では多結晶化した面積の割合が50%に達したのに対し、機能性粒界を用いた場合では多結晶化した部分はわずか5%程度に抑えられた。

以上のように、機能性粒界を利用してモノライクSiの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズ(40cm角)の大型結晶で成功した。またその抑制メカニズムを粒界反応と粒界配置

の安定性に基づき解明した。

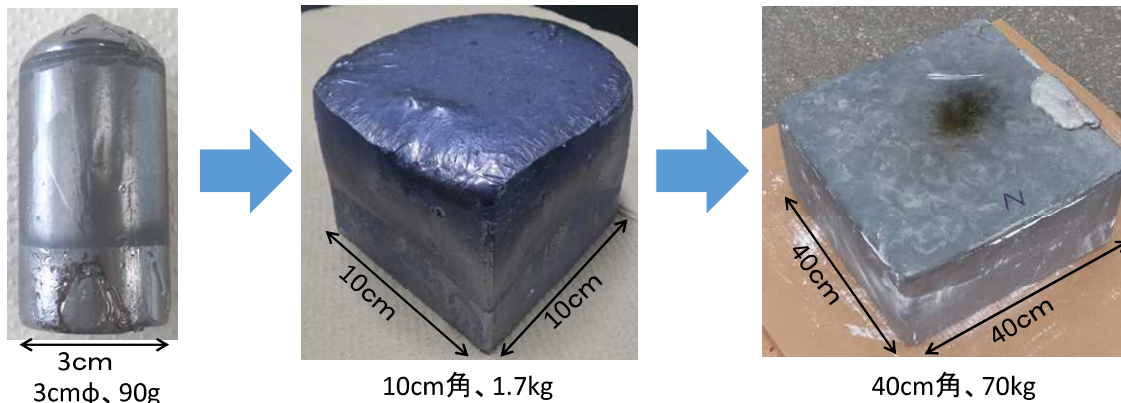


図2 本研究の実験インゴットサイズの変遷

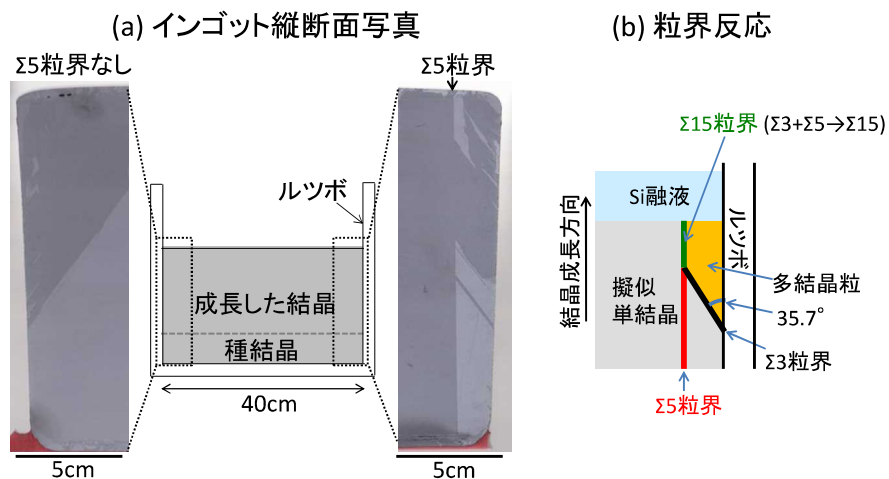


図3 G2 サイズインゴットの(a)縦断面写真と(b)粒界反応の模式図

研究テーマB「顕微発光イメージングによる結晶粒界特性の定量評価法の確立」

電気的特性(キャリア再結合特性)を定量評価するためには、光や電子線などによって注入したキャリアの粒界周囲での分布を測定する必要がある。測定方法として従来は光線や電子線を走査する方法が用いられて来たが、キャリアの注入密度や局所注入の点で太陽電池の動作環境とは異なる。本研究では、太陽電池の動作環境に近いキャリア注入(均一かつ適切なキャリア密度)にて測定を行なう顕微発光イメージングに注目し、同方法を用いた粒界電気特性の定量評価法を確立した。キャリア注入の仕方が異なる Electroluminescence (PL)と Photoluminescence (PL)の両方法にて定量法を確立したが、以下ではPLを例に成果を述べる。

図4は複数の視野を連結した試料全体のPLイメージおよび、粒界周囲を拡大したイメージを示す。拡大図の中央を縦に走る黒い線は粒界に起因する。本研究では顕微鏡を通して発光イメージングを行なうシステムを構築し、高い空間分解能(1ピクセル≒0.65μm角)を実現し、

粒界特性の定量評価を可能にした。図5は図4中の赤い点線Aに沿ったPL強度のプロファイルと、数値計算結果を示す。数値計算では、発光イメージ測定時のキャリア分布を、粒界および表面でのキャリア再結合速度、キャリア拡散長をパラメータとして、差分化したキャリア拡散方程式の時間積算により求め、キャリア分布から発光強度プロファイルを計算した。数値計算結果を実験結果にフィッティングすることで、粒界でのキャリア再結合速度、キャリア拡散長を定量的に求めた(図の例では約 3.3×10^3 cm/s と約 230 μ m、)。さらに、本方法の定量測定法としてのポテンシャルを明らかにするため、励起光ゆらぎに起因する誤差、顕微鏡光学系に由来する誤差、計算過程に生じる誤差をそれぞれ定量的に検討した。その結果、本研究で提案した発光イメージングによる方法は、粒界の電気的特性の評価方法として、従来の方法と同程度もしくはより高い精度を持つことがわかった。

以上のように、発光イメージングを用いることで、太陽電池動作時に近い条件下での粒界の電気的特性を高感度かつ高精度で定量する方法を確立した。

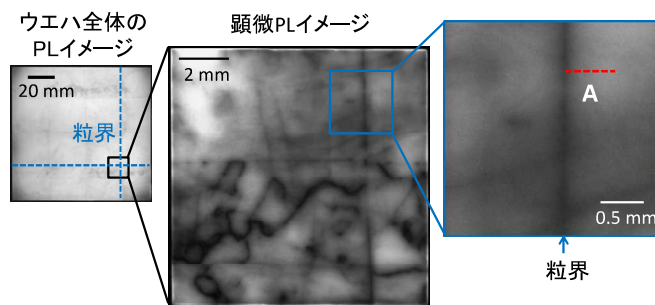


図4 ウエハ全体と粒界周囲を拡大した PL イメージ

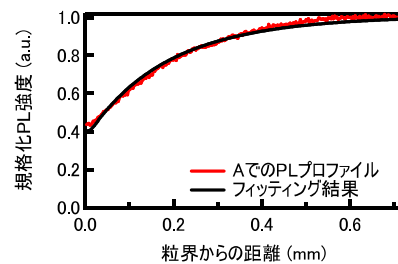


図5 PL強度プロファイル

3. 今後の展開

本研究の対象であるモノライクSiも含めて、太陽電池用のSi結晶の研究開発は、現在も全世界で活発に行なわれている。むしろ、この10年でのSi太陽電池市場・産業の急拡大に伴って、Si結晶研究に対する投資も同規模で拡大しただろう。これらの活発な研究開発の影響や産業の変化に同期して、本研究を取り巻く世界的な研究開発の潮流も、本研究の4年弱の期間で大きく変わった。そのことは太陽光発電技術ロードマップ(ITRPV)に良く現れている。本研究開始当初の2012年3月のレポートでは、太陽電池用Si基板の材料シェア予測にて、将来のモノライクSiウエハの大きなシェア拡大が予測されていた。しかし、2013年3月と2014年3月のロードマップでは、モノライクSiの将来の予測シェアは大きく減少した。この大きな変化には、①モノライクSiの品質課題(多結晶化、転位、不純物)とコスト課題(種結晶)が明確になったこと、②微細粒多結晶(HP多結晶)が急速に普及したことが、大きな要因として挙げられる。すなわち、本研究の開始時に大きく膨らんでいた産業界からのモノライクSiへの期待が、現在は大きくしぼんでいる。

しかし、単結晶と低コストが両立可能なモノライクSiは、いつかは多結晶Siと入れ替わると研究代表者は考える。モノライクSiの“単結晶”という特徴は、太陽電池の高い変換効率を実現するための必要条件であり、HP多結晶も含めた多結晶Siでは実現できない要件である。事実、モノライクSiの単結晶への期待の証拠として、ITRPVの予測では2024年の太陽電池変換効率に

において、モノライク Si は P 型の CZ 単結晶 Si にほぼ匹敵するとされている。また、低コストでの生産が可能なルツボ内で結晶を育成するウエハへの需要は高い。なぜなら、最終的な太陽光発電コストに占める、太陽電池製品コスト、またその中の基板Siウエハのコストの割合は年々低下していると言われているが、それでもまだ少なくない部分を占めるからである。したがって、上記のような状況にはあるが、モノライクSiは継続して研究開発すべきテーマと考える。実際、モノライク Si の研究開発は現在も世界各国の企業・研究機関において引き続き活発に行なわれている。

現状のモノライクSiの課題は、品質課題(多結晶化、転位、不純物)とコスト課題(種結晶)である。品質課題のうち、多結晶化については本研究で提案した機能性粒界を用いる方法で極めて効果的に改善できることを示した。また他の方法として、結晶成長条件の制御によって多結晶化を抑制できることも報告されている。したがって、残る品質課題は転位と不純物である。これらはいずれも粒界と相互作用する。したがって、本研究で提案した結晶粒界の機能を使うというコンセプトによって、転位と不純物の課題も解決できると考える。またコスト課題(種結晶)に対しても、様々な方策が考えられるが、機能性結晶粒界からのアプローチを模索したい。いずれにしても、研究交流や研究成果の認知といったことも含めた本研究の成果を基盤として、今後も太陽電池用のモノライクSiの研究を継続して進めたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

上の本研究の成果に記したように、本研究の最大の成果は、機能性粒界を利用したモノライクSiの多結晶化の抑制を提案し、40cm 角という産業用に近いサイズのSiインゴットで実証したことである。4 年弱という、さきがけ研究の期間で、ここまで実用に近いところで実証できたことは、将来的な社会実装を目的とするJST戦略的創造研究推進事業さきがけの趣旨とも合致し、大きな成果として捉えている。このような成果を得られた理由として、上記の研究内容以外に2点が挙げられる。

①さきがけアドバイザーからの助言: 研究開始当初は、基礎研究を中心として小型インゴットでの実験を計画しており、最終目標を 10cm 角インゴットでの実証としていた。しかし、結晶Si太陽電池の状況や産業でのウエハサイズ(15.6cm 角)、インゴットサイズ(80cm)を鑑みて、アドバイザーからより大きなインゴットで研究を進めるよう助言をいただいた。企業からの発表が多く、産業スケールでの報告がスタンダードとなりつつある結晶Si太陽電池分野においては、成果のインパクトとして 10cm 角(1.7kg)インゴットと 40cm角(70kg)インゴットでは極めて大きな違いがある。この点で、本研究の成果は大きなインパクトを得たと考える。

②企業からの技術支援: このように産業に近いスケールでの実験を実施できたことは、インゴット育成の技術を有する企業からの支援のおかげである。通常、結晶成長炉を導入して、インゴット成長を良好に実施できる条件を得るまでには、多くの実験を繰り返し行なわなければならない。これには長い時間と多大な経費が必要とされる。また、本研究で作製した 70kg のインゴットはすでに人が抱えて持てる重量ではなく、搬入・取り出しを含めて、専用の機器、ノウハウを必要とする。つまり、本研究で行なった実験は、大学の実験規模、さきがけの予算規模では困難なものであった。しかし本研究では、すでにモノライクSiのインゴット育成技術を有する企業にインゴ

ットの育成実験を外注委託した。このような企業の技術支援をいただけたことは幸運であった。このような技術協力・技術支援は、研究を効率よく、また効果的に進めるための重要な要素であったと考える。

以上のように本研究の成果として、おおむね満足できる成果を得たと自己評価する。

しかし、研究課題の設定とタイミングという点では心残りがある。上記の今後の展望のように、世界的なモノライクSiへの期待は、2012年のはじめ頃にピークに達し、2013年のはじめには大きくしぼんでしまっていた。本研究の主な成果は2013年の中盤に得られ、すぐに様々な形で発表を行なったが、すでにモノライクSiへの期待が低下してしまっている中での成果発表であったため、発表への反響はモノライクSiへの期待の低下を反映したものであった。この成果発表が1、2年早くできていれば、より大きな反響があったのではと推測する。つまり、研究課題やその成果発表には適切な時期があることを強く学んだ。今回の場合では、さきがけに応募する段階で、より綿密な情報収集やより情勢を反映した課題設定が必要であったと考える。これらのことは今後の研究を進める上でも、重視していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、不活性粒界を活用するキャストインゴットの成長を目指しており、複合種結晶や機能性粒界という新しい概念を導入し、独創性が高い。これまでのキャスト法の経験を通して、チョコラルスキー法(CZ法)を凌駕するシリコン結晶の高品質化は、競合国との差別化を図ることのできる分野であり、多結晶シリコンの限界に挑戦しようとしている。

本研究の最大の成果は、機能性粒界を含む種結晶を利用してシリコンインゴットの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズの大型結晶で成功したことである。加えて、研究開発の時間軸よりはるかに速い速度で産業界が変化していることを理解できたことも成果である。地味なテーマであるが産業の基盤を支える重要な課題に真正面から取り組んだ点は非常に意義がある。精密な材料評価に基づいた解析も重要であり、機能性粒界で多結晶成長を阻害するというアイデアを実証した点は高く評価される。多結晶化抑制のメカニズムについても詳細に解明し、顕微発光イメージングによる結晶粒界特性の定量評価法も確立した。

杓掛研究者は、研究の進捗よりも太陽電池市場の方向性が急変する中で、現在のシリコン太陽電池を取り巻く環境を十分理解した上での研究開発を実施している。機能性粒界を利用して、多結晶化の抑制法を提案したが、具体的には、ルツボ壁から発生する多結晶化の原因となる粒界の多数が、シグマ(Σ)3と分類される粒界であることを見出し、複合させた種結晶によってシグマ(Σ)5粒界をルツボ壁に沿って形成する新規方法を提案し、多結晶化を抑制することに成功した。機能性結晶粒界の発想は、ユニークであり、今後のシリコンインゴット成長に与える影響も大きい。これまでの自然発生粒界の観察に基づき、多結晶化の原因の解明と機能性粒界を利用した擬似単結晶Siの多結晶化の抑制を提案し、40cm角の産業展開が見えるサイズで実証できたことはインパクトが大きく、着実に研究成果を上げている。実用化の見込みに関しては未知数であるが、大型試料での結晶化制御に関してのノウハウを蓄積したという点で、この分野に大きく貢献した。

一方、技術課題として、太陽電池としての検証が十分でなかったことが挙げられる。材料だけでは測れないデバイス化の上での問題点等が十分検討されていない。転位密度の低減等、単結晶

シリコンの質の向上に繋がるような機能価値が付加されるとより魅力的な結晶成長技術になろう。多結晶化、転位、不純物の制御の点で改良・改善を有するが、機能性粒界を用いる方法で効果的に改善できることを示しており、材料としての完成度を高めて、モノライクシリコン結晶の可能性を極めてほしい。その上で太陽電池としての高効率化に挑戦してほしい。太陽電池市場は現在不安定な状況ではあるが確実に成長しており、低コストで高品質のSiインゴットの開発・実用化は不可避である。太陽光発電技術ロードマップ(ITRPV)では、少し将来の方向性が変化しつつあり、本技術の有効性の判断が難しいところであるが、単結晶シリコンヘシフトが進む中で、実用化を想定した低コストなどの課題を含めて、今後、地道に研究を継続して欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenaga. Control of Grain Boundary Propagation in Mono-like Si: Utilization of Functional Grain Boundaries. Applied Physics Express. 2013, 6, 025505-1-3.
2. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenaga. Mono-Like Silicon Growth Using Functional Grain Boundaries to Limit Area of Multicrystalline Grains. IEEE Journal of Photovoltaics. 2014, 4, 84-87.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.
発 明 者: 沓掛健太郎
発明の名称: シリコンインゴットの製造方法
出 願 人: 国立大学法人東北大学
出 願 日: 2012/7/27
出 願 番 号: 特願 2012-166979

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenagam, "Grain Boundary Engineering for Mono-like Si", 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Tampa, USA, 2013/6/16-21.
2. 沓掛健太郎、米永一郎、「太陽電池用モノライクSiの現状と課題」、Electronic Journal 第1807回 Technical Seminar、東京、2013/7/29.
3. 沓掛健太郎、「太陽電池用モノライクSi結晶の課題と展望」、第6回つくばグリーンイノベーションフォーラム、つくば、2013/10/25.
4. 沓掛健太郎、大野裕、米永一郎、「高効率シリコン太陽電池に向けた機能性粒界の作製と制御」、2013年度東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」、仙台、2013/11/18-19.
5. 沓掛健太郎、大野裕、出浦桃子、米永一郎、「太陽電池用シリコン結晶の材料研究」、平成2

6年度資源素材学会春季大会、東京、2014/2/26-28.

【受賞】

1. 沓掛健太郎、発表奨励賞（応用物理学会結晶工学分科会）、2011/12/15.
2. 沓掛健太郎、応用物理学会論文奨励賞、2014/9/17.

【プレスリリース】

1. 「太陽電池用の擬似単結晶シリコンインゴットの育成に成功ー結晶粒界エンジニアリングによる多結晶化要因の克服ー」、東北大学・JST共同プレスリリース、2013/1/20.

【新聞・Web掲載】

1. 「東北大、太陽電池用の擬似単結晶シリコンインゴットの育成に成功」、マイナビニュース(Web)、2012/1/31.
2. 「東北大、太陽電池向け疑似単結晶Siインゴットの育成に成功」、日経BP Tech-On!(Web)、2012/1/31.
3. 「擬似単結晶シリコン 東北大太陽電池用育成に成功」、鉄鋼新聞、2013/3/1.
4. 「擬似単結晶シリコンインゴット ウエハー歩留まり 100% 東北大が新手法」、日刊工業新聞、2013/2/4.
5. 「歩留まり 100%に 東北大が疑似単結晶シリコン育成法」、化学工業日報、2013/2/21.
6. 「キラリ 研究開発 第 139 回「機能性結晶粒界」で挑む」、日刊工業新聞、2014/3/3.
7. 「キラリ 研究開発 第 140 回「機能性結晶粒界」で挑む」、日刊工業新聞、2014/3/10.