

平成28年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「新技術酸化物半導体二次電池における
半導体電極の湿式成膜技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 グエラテクノロジー株式会社
地方独立行政法人大阪市立工業研究所

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	4
(1)	研究開発の背景	4
(2)	研究目的	4
(3)	研究目標	5
	【1】電析またはゾルゲルによる、酸化ニッケルの低温結晶成長技術の開発	
	【1-1】電解析出法による直接酸化ニッケル成膜の検討	
	【1-2】高速表面アニールの検討	
	【2】酸化ニッケルよりもコスト・性能面で優れたp型酸化物半導体材料の探索	
	【3】酸化物半導体電極の充電層への密着確認および二次電池としての特性評価	
1-2	研究体制	7
(1)	研究組織（全体）	7
(2)	研究員 所属・氏名	7
1-3	成果概要	8
1-4	当該研究開発の連絡窓口	8

第2章 本論

2-1	電析またはゾルゲルによる酸化ニッケルの低温結晶成長技術の開発	9
2-1-1	電解析出法による直接酸化ニッケル成膜の検討	9
(1)	電解析出の概要	9
(2)	水溶液温度の影響	10
(3)	酸化ニッケルへの変換	11
(4)	析出物の緻密化と膜厚制御	11
(5)	試作評価に向けたサンプル作製	12
(6)	電気的特性	12
2-1-2	高速表面アニールの検討	13
(1)	水溶液電解析出膜の高速熱処理	14
(2)	水溶液電解析出膜の加熱処理温度の低減	14

【公開版】

(3) 成分 E 含有膜の高速熱処理	15
2-2 酸化ニッケルよりもコスト・性能面で優れた p 型酸化物半導体材料の探索...	16
(1) 候補材料の探索	16
(2) 候補材料の湿式成膜プロセスの探索	17
2-3 酸化物半導体電極の充電層への密着確認および二次電池としての特性評価...	19
(1) スパッタ酸化ニッケル膜の形状、分光特性、電気特性及び結晶構造	19
(2) 透明電極上に電解析出した水酸化ニッケル膜の改質処理	20
(3) 酸化物半導体二次電池の試作と特性評価	21
第3章 全体総括	
3-1 複数年の研究開発成果	23
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	23

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

二次電池は、エネルギー密度（小型化、電池の持ち）、高速充放電化（充電速度）、繰り返し寿命が重要であり、化学電池であるリチウムイオン二次電池はこれらの要求に対応するものとして、モバイル機器用途等に実用化され市場も拡大しつつある。また、更なる性能向上と安全性、耐熱性などの課題解決のために研究開発が継続しておこなわれている。しかし、リチウムイオン二次電池は電気化学反応を基礎としているため、大幅な改善には限界があり、新原理による電池の出現が待たれている（NEDO 二次電池ロードマップ 2013）。

これに対して、本事業の補助事業者 グエラテクノロジー株式会社では半導体材料の光励起構造変化技術を応用した、新原理酸化物半導体物理二次電池（グエラバッテリー）の開発および実用化を進めている。

しかしながら、市場ニーズに応えるためには、グエラバッテリーにおいても更なるコストダウンと性能向上が課題である。

(2) 研究目的

現状のグエラバッテリーでは p 型半導体（電子ブロック層）として酸化ニッケル(NiO)をスパッタ法（真空プロセス）で形成している。スパッタ法は真空プロセスであるため、大型で複雑な設備が必要であり、かつ、ガス供給系、真空系、高周波電源等のメンテナンスが煩雑であり、コストが高くなる原因になっていた。また、スパッタ膜は基板に対して垂直に（柱状に）堆積するが、充電層表面には微細な凹凸があるため、場所により微小な空隙ができる。空隙は充電量を減少させ、また、充放電繰り返しにより空隙が広がると劣化の原因にもなるが、スパッタ法では、酸化ニッケルの結晶状態と形状の制御は難しく、課題解決には至っていない。また、従来の湿式成膜技術では熱処理温度が充電層の耐熱温度より高い 400°C 以上が必要であり、十分な充放電特性を得ることができなかった。

本事業では、上記の課題を解決する手段として、p 型半導体電極層の新規湿式成膜法を開発する。

(3) 研究目標

上記目的を達成するために、以下の目標計画を立て、それぞれ結果を得た。

【1】電析またはゾルゲルによる、酸化ニッケルの低温結晶成長技術の開発

(大阪市立工業研究所)

【1-1】電解析出法による直接酸化ニッケル成膜の検討

目標：酸化物半導体二次電池の電極として応用可能な酸化ニッケル結晶膜を形成する水溶液電解析出法を開発する。目標性能としては、従来法であるスパッタ成膜で得られる酸化ニッケル膜を参考にし、熱処理（成膜）温度 = 120°C 以下、膜厚 = 100~300 nm、シート電気抵抗 = 1 MΩ/sq.以下、とする。

結果：水溶液電解析出法を用いた水酸化ニッケル膜の成膜、およびその加熱処理による酸化ニッケル膜の形成において析出条件を検討し、80°C 以下の成膜温度で緻密で平滑な析出形態を有する無色透明な水酸化ニッケル膜を得ることができ、これを加熱処理することで緻密で平滑な膜厚 250 nm の酸化ニッケル膜を形成した。さらに、酸化ニッケル膜の電気抵抗制御に有効な添加剤の種類と濃度の探索を実施し、 $0.7 \times 10^6 \Omega/\text{sq.}$ (0.7 MΩ/sq.) のシート抵抗が得られた。また、二次電池の試作評価に向けたサンプル作製を実施し、5 cm 角の基板上に緻密で平滑な酸化ニッケル膜を成膜した。

【1-2】高速表面アニールの検討

目標：従来、湿式法による酸化ニッケルの成膜には 400°C 以上の焼成温度が必要であった。水溶液電解析出法や溶液塗布（ゾルゲル）法などの湿式法を利用した酸化ニッケル膜形成での加熱処理において、下地充電層への熱的ダメージを最小限に抑えるために赤外線加熱処理法などの高速熱処理の適用を検討するとともに、酸化ニッケル膜形成に必要な加熱処理温度を 250°C 以下にすることを目標とする。

結果：赤外線加熱処理装置を導入し、水酸化ニッケルから酸化ニッケルへの変換プロセスにおける高速加熱依存性を明らかにした。また、酸化ニッケルの形成に要する加熱処理温度の低減に有効な添加成分を見出し、230°C の加熱温度で酸化ニッケル

【公開版】

ルの形成を実現した。さらに、高速加熱処理と添加成分を組み合わせた加熱実験を行い、昇温速度 300°C/min、到達温度 240°C、保持時間 5 min の条件で、酸化ニッケルの形成を確認した。

【2】酸化ニッケルよりもコスト、性能面で優れた p 型酸化物半導体材料の探索

(大阪市立工業研究所)

目標：現状の酸化ニッケルよりも製造コストや電池性能の面で優れた p 型酸化物材料、およびその湿式成膜プロセスについて探索する。

結果：5 つの酸化物半導体 (Cu_2O 、 CuAlO_2 、 ZnCo_2O_4 、 MgO 、 MoO_3) を候補材料とし、水溶液電解析出またはスピンコート法を用いた湿式成膜法の開発に向けて、候補材料の成膜条件の探索を行った。

【3】酸化物半導体電極の充電層への密着確認および二次電池としての特性評価

(グエラテクノロジー株式会社)

目標：本プロジェクトで開発する湿式成膜法で電池を試作することにより、p 型半導体の充電層への密着確認（繰り返し充放電後の断面 SEM、SPM 観察）、および充放電特性の測定と評価を行う。

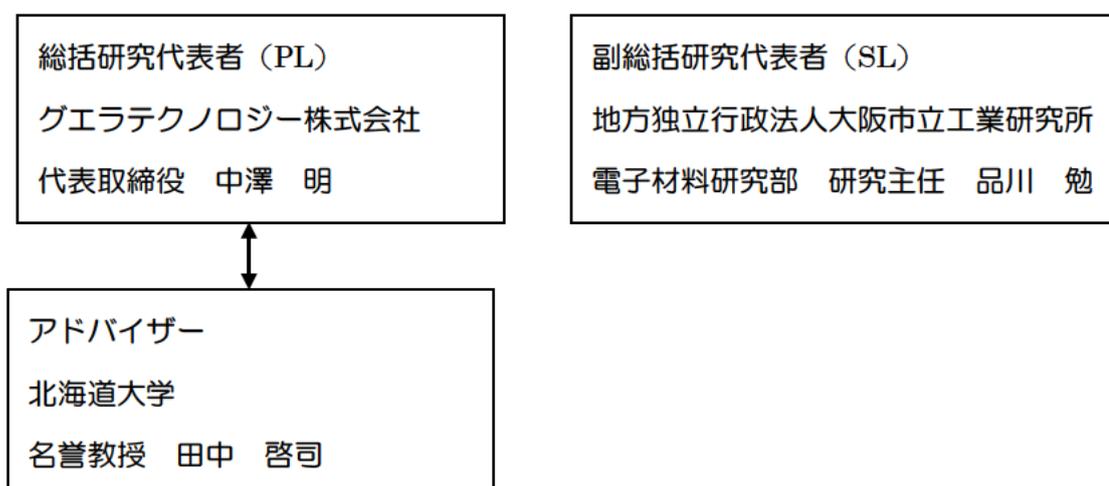
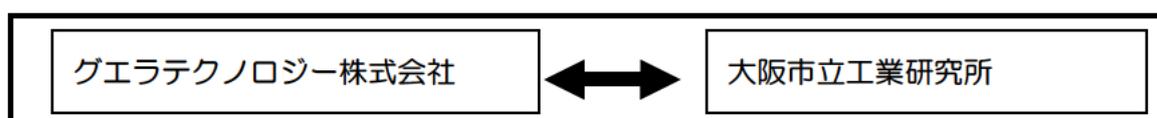
結果：グエラテクノロジー株式会社にて電極—充電層まで作成し、これに市工研にて水酸化ニッケルを成膜した。さらにグエラテクノロジー株式会社にて、水酸化ニッケルに後処理（乾燥、加熱、紫外線）を行った後上部電極を形成し、電池特性を評価する実験を諸条件で繰り返した。電解析出水酸化ニッケルの膜質改善が進んだこと、および後処理方法の最適化ができたことにより、湿式法で形成した酸化ニッケル膜を導入した酸化物半導体二次電池試作品は、従来のスパッタ法に比べ 81% の充電容量を達成した。これにより、本事業で開発した湿式法による p 型半導体は、酸化物半導体二次電池の電極として機能することが明らかになった。また、製造方法がほぼ確立したため、量産課題の検討を進めた。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織 (全体)

共同研究開発



(2) 研究員 所属・氏名

グエラテクノロジー株式会社	代表取締役	PL	中澤 明
グエラテクノロジー株式会社	取締役		中澤 育代
グエラテクノロジー株式会社	研究員		荒谷 広宣
グエラテクノロジー株式会社	研究員		村澤 裕子
グエラテクノロジー株式会社	研究員		吉村 新
グエラテクノロジー株式会社	研究員		牛尾 香澄
大阪市立工業研究所	電子材料研究部	研究主任	SL 品川 勉
大阪市立工業研究所	電子材料研究部	研究主幹	高橋 雅也
大阪市立工業研究所	電子材料研究部	研究部長	千金 正也

1-3 成果概要

【1-1】電解析出法による直接酸化ニッケル成膜の検討 および

【3】酸化物半導体電極の充電層への密着確認および二次電池としての特性評価

においては、

充電層の上に電解析出法で水酸化ニッケル膜を均一の厚さで緻密に成膜する技術確立した。また、後処理として、脱水、加熱、UV 処理を行うことにより、酸化ニッケル膜を得た。この湿式酸化ニッケル膜は真空プロセスで成膜した酸化ニッケル膜に比べ、十分な密着強度を示し、81%の充電特性（放電容量）を示した。さらに詳細な検討を行うことにより真空プロセスと同等の充放電特性が得られる可能性を見出すことができた。

【1-2】高速表面アニールの検討 においては、

湿式法による酸化ニッケル膜形成において、加熱処理温度を従来よりも低くする技術を開発したことにより、電極形成時の充電層への低ダメージ化が期待できる。

【2】酸化ニッケルよりもコスト、性能面で優れた p 型酸化物半導体材料の探索 においては、

候補材料を選定し、候補材料の湿式成膜実験を実施した。酸化物半導体二次電池における充電特性評価には至らなかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

グエラテクノロジー株式会社 代表取締役 中澤 明

TEL 078-335-5655 FAX 078-335-5658

E-mail akira-nakazawa@guala-tec.co.jp

第2章 本論

2-1 電析またはゾルゲルによる酸化ニッケルの低温結晶成長技術の開発

2-1-1 電解析出法による直接酸化ニッケル成膜の検討

本事業は、p 型酸化物半導体である酸化ニッケル膜の湿式成膜技術を開発し、新技術酸化物半導体二次電池の製造コスト削減と性能向上を図ることを目的としている。酸化亜鉛や酸化鉄、酸化銅などいくつかの酸化物半導体の低温（100°C 以下）結晶膜形成技術として水溶液電解析出法が知られているが、酸化ニッケルについては、文献等で調べた限りにおいて、水溶液電解析出法による直接成膜の報告例はない。そこで、本事業では酸化物半導体二次電池の電極として応用可能な酸化ニッケル結晶膜を形成可能な水溶液電解析出法の開発を目標とし、析出条件の検討、および膜の評価を実施した。目標性能としては、従来法のスパッタ成膜で得られる酸化ニッケル膜を参考にし、熱処理（成膜）温度 = 120°C 以下、膜厚 = 100~300 nm、シート電気抵抗 = 1 MΩ/sq. 以下、とした。

(1) 電解析出の概要

本研究で電解析出法に使用した実験装置の模式図を図1に示す。ニッケルイオンを含む水溶液を電解液とし、導電性基板（作用極）と Pt 板（対極）を浸漬し、電解装置で電流を印可した。基板には主に透明導電性酸化物（FTO や ITO）で被覆したガラス基板（以下、TCO 基板と略す）を用いた。ニッケルイオンは pH が酸性~中性領域で安定に存在し、中性~アルカリ領域では水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)として析出する。電解析出法による酸化物の成膜では、基板近傍の pH を上昇させる手段として、溶存酸素や硝酸イオンの還元反応が利用されており、析出機構は次のように記載できる。

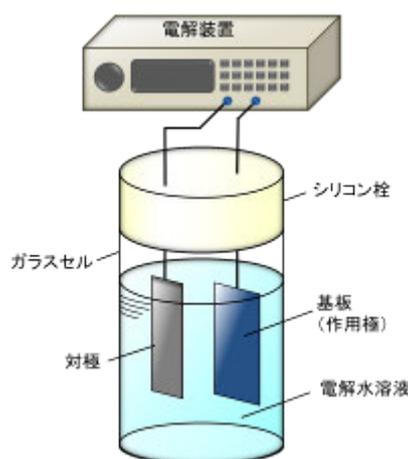
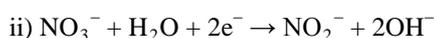
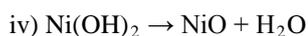


図1. 電解析出実験装置





基板に負の電流を印可すると、基板表面で式(i)または(ii)による水酸化物イオンの生成反応が進行し、基板近傍の pH が上昇することで式(iii)の水酸化ニッケルの析出が生じる。ここで式(iv)で示すような水酸化ニッケルの脱水反応が更に進行すれば、酸化ニッケル結晶が成長すると考えられる。実際に、例えば酸化亜鉛の電解析出では、室温付近では水酸化亜鉛が得られ、60°C 以上の水溶液からは酸化亜鉛結晶が得られている。

(2) 水溶液温度の影響

上記式(iii)で示した反応により、水酸化ニッケルが析出するかどうか、また式(iv)で示した脱水反応が進行するかどうかを確かめるため、硝酸ニッケルを主要成分とする浴温 25°C と 80°C の水溶液を用いて、電解析出を行った。得られたサンプルの外観写真を図2に示す。いずれの温度においても、均一でムラのほとんどない白色の析出物が得られた。析出物の結晶構造を調べるため、X線回折(XRD)測定を行った。その結果を図3に示す。浴温 25°C の水溶液から得られた析出物の XRD パターンは TCO 基板の XRD パターンとほとんど同じであり、新しいピークは観測されなかった。これは析出物がアモルファスであるためと考えられる。一方、80°C の水溶液から得られた析出物の XRD パターンは水酸化ニッケル (ICDD no.14-0117) に帰属可能であることがわかった。このほかにも 80°C 付近の温度を中心に電解条件を変えて析出を試みたが、酸化ニッケル由来の XRD ピークは観測されなかった。以上のことから、電解析出法で結晶性水酸化ニッケルは析出できるが、式(iv)に示した脱水反応は進行しにくいことが明らかとなった。

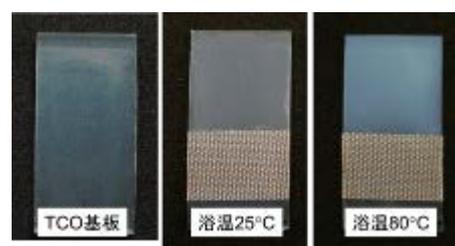


図2. TCO 基板及び、浴温 25、80°C の水溶液から電解析出法で得られたサンプルの外観写真

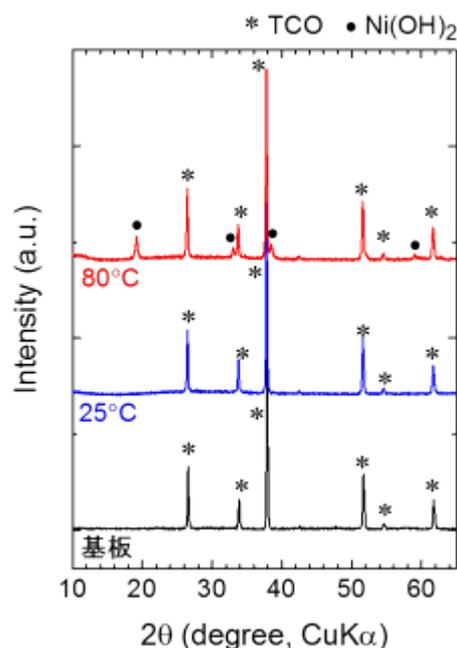


図3. TCO 基板及び、浴温 25、80°C の水溶液から電解析出法で得られたサンプルの X 線回折パターン

(3) 酸化ニッケルへの変換

電解析出法で得られた水酸化ニッケルを加熱処理し、酸化ニッケルに変換する実験を行った。80°C の水溶液から得られた水酸化ニッケルを 150、250、350、450°C でそれぞれ 1 時間加熱処理したサンプルの XRD パターンを図4に示す。350°C と 450°C で加熱したサンプルにおいて酸化ニッケル (ICDD no.47-1049) に帰属可能なピークが観測された。以上の結果から水酸化ニッケルから酸化ニッケルへの変換には 350°C 程度以上の温度が必要であることが分かった。

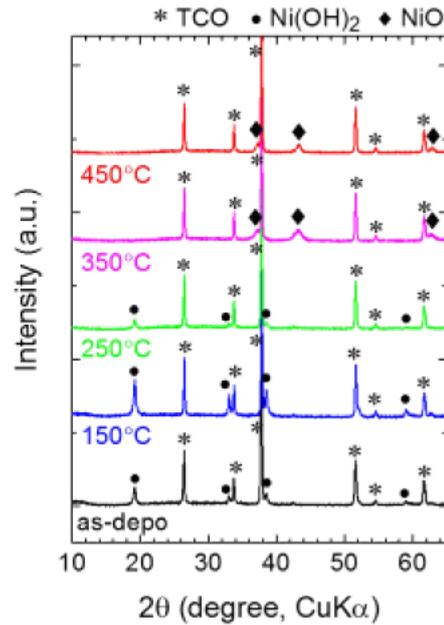


図4. 電解析出法で得られたサンプルの加熱処理前後の X 線回折パターン

(4) 析出物の緻密化と膜厚制御

当初の電解析出条件で得られる水酸化ニッケル膜は図5の電子顕微鏡 (FESEM) 写真に示すように隙間が多い鱗片状で表面粗さが大きい析出形態となっていた。本事業の電極用途においては、緻密で平滑な膜形態が求められ、また膜厚としては 100~300 nm を目標としている。そこで析出物の緻密化と膜厚制御が可能な電解析出条件の検討を行った。成膜温度や印加電位・電流、電荷量など、種々条件を変えて探索した結果、80°C 以下の成膜温度で、図6に示すような緻密で平滑な析出形態を有する無色透明な水酸化ニッケル膜を得ることができ、これを加熱処理することで緻密で平滑な膜厚 250 nm の酸化ニッケル膜を形成した。

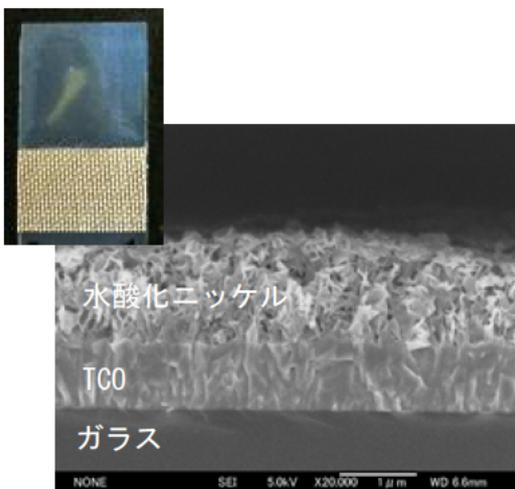


図5. 電解析出法で得られた水酸化ニッケル膜の外観写真と断面 FESEM 像

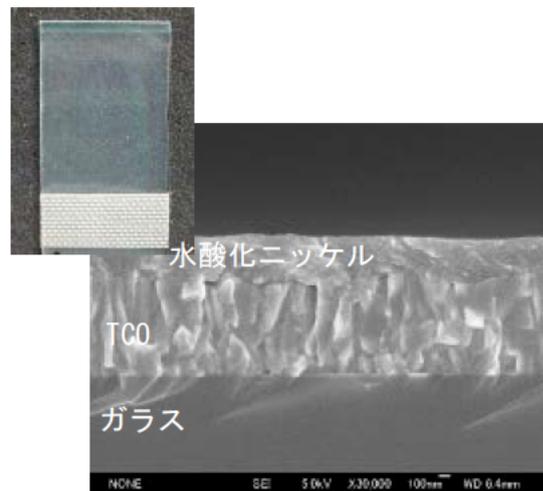


図6. 電解析出法で得られた緻密で平滑な水酸化ニッケル膜の外観写真と断面 FESEM 像

(5) 試作評価に向けたサンプル作製

水溶液電解析出実験は 1.5 × 3 cm サイズの基板を使用して実施していたが、酸化半導体物理二次電池の試作評価用として 5 cm 角の基板サイズが必要であるため、試作評価に向けた水酸化ニッケル膜の電解析出を検討した。電解装置のスケールアップや洗浄方法を工夫することで、

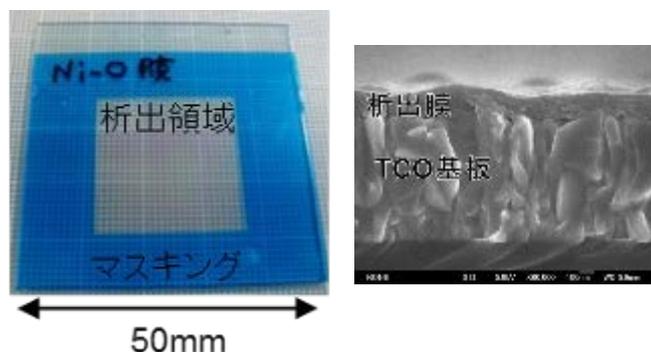


図7. 試作評価向けサンプル作製 (左) 外観写真、(右) 断面 FESEM 像

図7に示すような析出領域全域に渡って透明な水酸化ニッケル膜を形成することができ、これを緻密で平滑な酸化ニッケル膜に変換することも確認した。

(6) 電気的特性

酸化ニッケル膜の電気的特性として、キャリアタイプが p 型であり、シート電気抵抗 = 10⁶ Ω/sq 以下を目標値としている。水溶液電解析出で成膜した水酸化ニッケルを加熱処理して得られる酸化ニッケル膜の電気特性を「電気化学測定システム (図8)」による Mott-Schottky プロット解析と van der Pauw 法による電気抵抗測定で評価した。Mott-Schottky 式は以下であらわされ、キャリアタイプやキャリア濃度、フェルミ準位を評価できる。



図8. 電気化学測定システム

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right]$$

C : 空間電荷容量
 ϵ : 誘電率
 ϵ_0 : 真空誘電率
 N_A : アクセプター濃度
 E_{fb} : フラットバンド電位
 k : ボルツマン定数

測定結果を図9に示す。プロットの傾きが負であることから、キャリアタイプは p 型であり、また、x 軸との切片からフェルミ準位は約 4.5 eV と見積もられた。

一方、van der Pauw 法による酸化ニッケル膜の電気抵抗測定では、 10^8 オーダーのシート抵抗(Ω/sq)を示し、目標とする $10^6 \Omega/\text{sq}$ 以下よりも 2 桁程度抵抗が高いことがわかった。シート抵抗値を減少させるには、膜厚を厚くするか、比抵抗を下げなければならない。

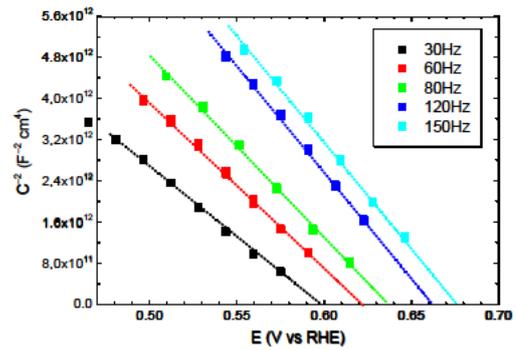


図 9. 酸化ニッケル膜の Mott-Schottky プロット

しかし、膜厚には目標値 (100~300 nm) があり、厚くできないので、アクセプター準位を形成するドー

パント (添加剤) を導入してキャリア (ホール) 濃度を増加させ、比抵抗の低減を図る検討を実施した。ドーパントとして期待できる 4 種類の添加剤(A~D)を 2 通りの濃度(x, y)で添加し、酸化ニッケル膜を形成した。比較のため、

添加剤なしの膜も作製し、キャリア濃度の評価を Mott-Schottky プロットで行った。図 10 は、縦軸に Mott-Schottky プロットから見積もった傾きの値をとっており、この値が小さいほどキャリア濃度が大きいことを示している。添加剤 A を濃度 x だけ加えたサンプルが最も小さい値を示し、キャリア濃度が増加していること

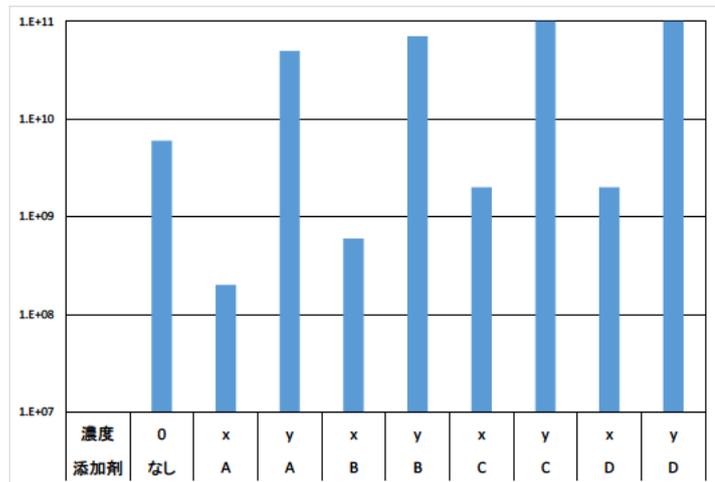


図 10. 添加剤を加えた酸化ニッケル膜の Mott-Schottky プロットから見積もった傾き

から、ドーパントとして有効に作用していることが示唆された。この条件で作製した酸化ニッケル膜の電気抵抗を van der Pauw 法で測定したところ、 $0.7 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ のシート抵抗が得られた。

2-1-2 高速表面アニールの検討

本課題では、水溶液電解析出法や溶液塗布 (ゾルゲル) 法などの湿式成膜法を利用した酸化ニッケル膜形成での加熱処理工程において、下地充電層への熱的ダメージを最小限に抑えるために高速熱処理の適用を検討するとともに、酸化ニッケル膜形成に必要な加熱処理温度を 250°C 以下にすることを目標としている。

(1) 水溶液電解析出膜の高速熱処理

水溶液電解析出法で成膜した水酸化ニッケル膜の高速熱処理を「赤外線加熱処理装置 (図 1 1)」(最大昇温速度 600°C/min) を用いて実施した。加熱工程として、300°C/min の速度で 300、350、400、450°C まで昇温後、直ちに急冷却した。比較実験として通常の電気炉を使用し、10°C/min の速度で 300、350、400°C まで昇温後 1 時間保持し冷却したサンプルも作製した。



図 1 1. 赤外線加熱処理装置

これらのサンプルの XRD パターンを図 1 2 に示す。比較実験の通常熱処理においては、350°C から酸化ニッケル由来のピークが徐々に現れ、加熱温度の増加とともにピーク強度も増大した。高速熱処理においても同様の傾向が観察されたが、ピーク強度に差異があり、350°C および 400°C の通常熱処理で得られた酸化ニッケルのピーク強度と同程度のもものがそれぞれ 400°C と 450°C の高速熱処理で得られることがわかった。

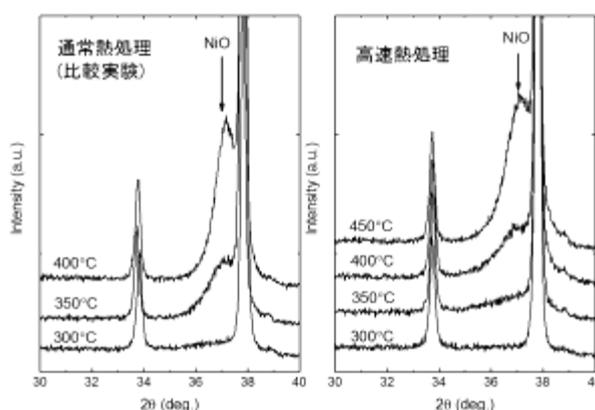


図 1 2. (左) 通常熱処理、(右) 高速熱処理で得られた酸化ニッケル膜の XRD パターン

(2) 水溶液電解析出膜の加熱処理温度の低減

水溶液電解析出法で成膜した水酸化ニッケル膜から酸化ニッケル膜への変換に 350°C 程度の加熱処理が必要であるが、目標値である 250°C 以下に低減させるための検討を実施した。種々検討した結果、成分 E を含有する水酸化ニッケル膜を形成して加熱処理をすると、酸化ニッケルへの変換温度が低下することがわかった。水酸化ニッケル膜を 230°C で加熱処理して得られたサンプルの

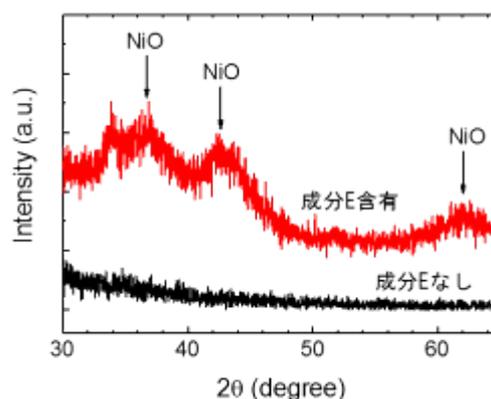


図 1 3. 成分 E なし、および含有の酸化ニッケル膜の XRD パターン

XRD を図 1 3 に示す。従来（添加なし）のものは回折ピークが観測されないのに対し、成分 E を含有するものは酸化ニッケルに帰属可能なピークが観測され、230°C の加熱処理で酸化ニッケルが生成する結果が得られた。これらのサンプルの加熱挙動を解析するため、水溶液電解析出法で成膜を行い、析出物を回収して TG/DTA 測定を実施した。結果を図 1 4 に示す。従来の水酸化ニッケルでは、255°C 付近に吸熱ピークをともない 300°C 以上においても徐々に重量が減少していく曲線を示したが、有効成分 E を含有する膜は、250°C 付近に大きな発熱ピークを示し、膜の重量減少が急峻に進行する結果が得られた。この発熱反応により、加熱処理温度の低減が実現できたと考えられる。

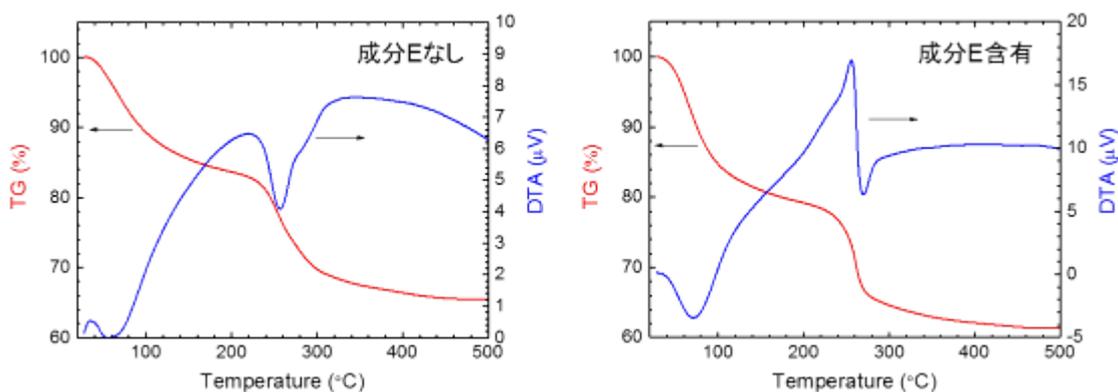


図 1 4. (左) 成分 E なし、(右) 含有の酸化ニッケル膜の TG/DTA 曲線

(3) 成分 E 含有膜の高速熱処理

加熱処理温度の低減に有効な成分 E を含有する水酸化ニッケル膜を水溶液電解析出法で成膜し、高速熱処理で酸化ニッケルに変換する検討を実施した。高速熱処理工程は、昇温速度を 300°C/min、到達温度を 240°C、保持時間を 0、60、300 s とし、急冷却した。比較として、通常熱処理条件（昇温速度 10°C/min、到達温度 240°C、保持時間 1 h）でもサンプルを作製し、XRD 測定を行った。結果を図 1 5 に示す。

図 1 3 の結果と同様に、通常熱処理品では酸

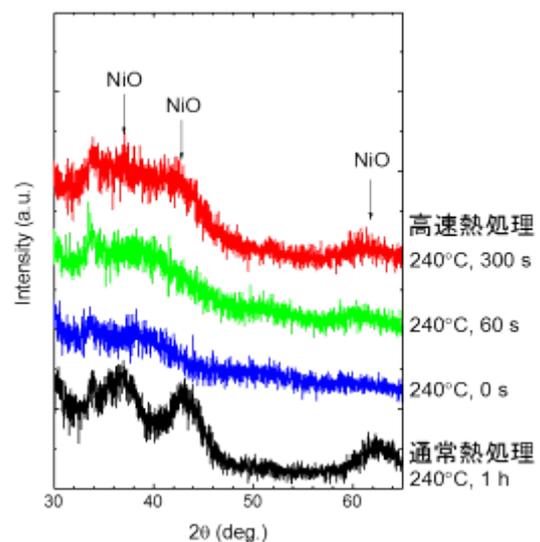


図 1 5. 各種条件で加熱処理した成分 E 含有の酸化ニッケル膜の XRD パターン

化ニッケルに帰属可能な 3 つの回折ピークが観測された。高速熱処理では、保持時間が長くなるにつれて、3 つの回折ピークが徐々に現れることがわかった。今回実施した到達温度 240°C の条件で酸化ニッケルに変換するためには、少なくとも 5 分程度の保持時間が必要であると言える。

2-2 酸化ニッケルよりもコスト・性能面で優れた p 型酸化物半導体材料の探索

本課題では p 型酸化物半導体電極として現状使用している酸化ニッケルよりも製造コストや電池性能の面で優れた酸化物材料、およびその湿式成膜プロセスについて探索することを目標とした。

(1) 候補材料の探索

性能面（電子ブロック効果、ワイドバンドギャップ、ホール注入効果、p型伝導性、など）とコスト面を考慮して探索を実施し、以下の 5 つの材料を選定した¹⁻⁷⁾。

- 銅系酸化物：Cu₂O、CuAlO₂
- 亜鉛系酸化物：ZnCo₂O₄
- ワイドバンドギャップ酸化物：MgO、MoO₃

Cu₂O と CuAlO₂は銅系の p型酸化物半導体であり、それぞれ 2.1 eV、3.0~3.5 eV のバンドギャップエネルギーを有している^{2,3)}。ZnCo₂O₄は 2.3~2.8 eV 程度のバンドギャップエネルギーを有する亜鉛系の p型半導体である⁴⁾。MgO と MoO₃は特に p型導電性を示さないが、それぞれ~7.5 eV、~3.0 eV の大きなバンドギャップエネルギーを有し、ホール注入層として利用されていることから候補に挙げた^{5,6)}。酸化ニッケル⁷⁾と比較したこれらの

候補材料のエネルギーバンドを図 1 6 に示す（ZnCo₂O₄のエネルギー位置は任意のものである）

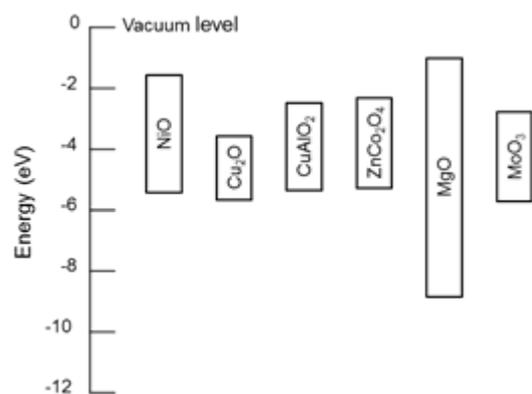


図 1 6. 酸化ニッケルと候補材料のエネルギーバンド図

(参考文献)

- 1) D. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine, *Handbook of transparent conductors*, Springer Science & Business Media (2010).
- 2) E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B*, **56**, 7189 (1997).
- 3) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*, **389**, 939 (1997).
- 4) D. O. Scanlon and G. W. Watson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9667 (2011).
- 5) Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **23**, 1679 (2011).
- 6) M. Sessolo and H. J. Bolink, *Adv. Mater.*, **23**, 1829 (2011).
- 7) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang and T. J. Marks, *PNAS*, **105**, 2783 (2008).

(2) 候補材料の湿式成膜プロセスの探索

上記(1)に挙げた候補材料について湿式成膜プロセスを探索し、その実現可能性の検討を行った。本項ではその一例として、電解析出法による Cu_2O 成膜、スピコート法による MgO 成膜、電解析出法による MoO_3 成膜について記載する。

• Cu_2O

Cu_2O の電解析出は文献 (Golden et al., *Chem. Mater.*, **8**, 2499 (1996).) を参照し、硫酸銅-乳酸電解浴から TCO 基板上に成膜した。試作サンプルと同程度の基板サイズに均一に赤銅色の膜を成膜することが可能であり、XRD 測定において Cu_2O (ICDD no. 05-0667) に帰属可能なピークが得られている (図17)。

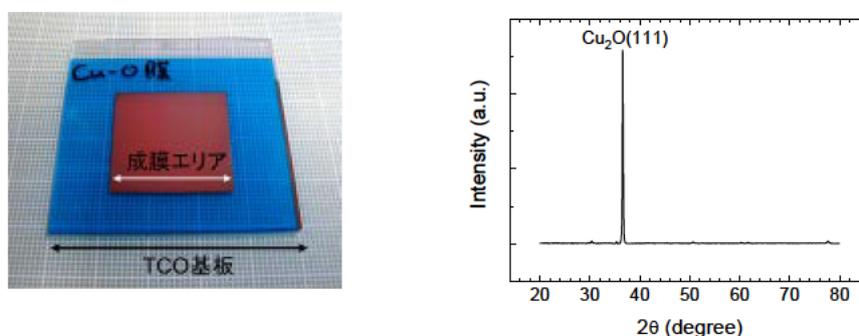


図17. 電解析出法で成膜した Cu_2O の外観写真 (左) と XRD パターン (右)

• MgO

MgO は図18に示すような前駆体液のスピコート及び加熱処理を経るプロセスで成膜した。3～5 cm角の TCO 基板上に均一に透明な膜が成膜可能であり、XRD 測定において MgO (ICDD no. 45-0946)に帰属可能なピークが得られている (図19)。

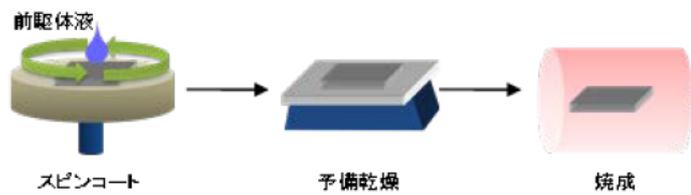


図18. スピコート成膜プロセス

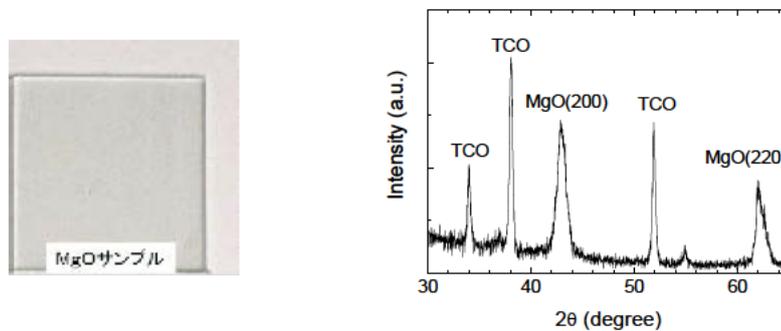


図19. スピコート法で成膜した MgO の外観写真 (左) と XRD パターン (右)

• MoO₃

MoO₃の電解析出は文献 (Yao et al., *Cryst. Growth Des.*, **12**, 1865 (2012).) を参照し、モリブデン酸ナトリウム電解浴から TCO 基板上に成膜した。2 cm角程度の基板サイズに黄褐色の膜を成膜することが可能である。析出物はアモルファスであるが、300℃で加熱処理すると灰色～透明に変化し、XRD 測定において MoO₃ (ICDD no. 05-0508)に帰属可能なピークが得られている (図20)。

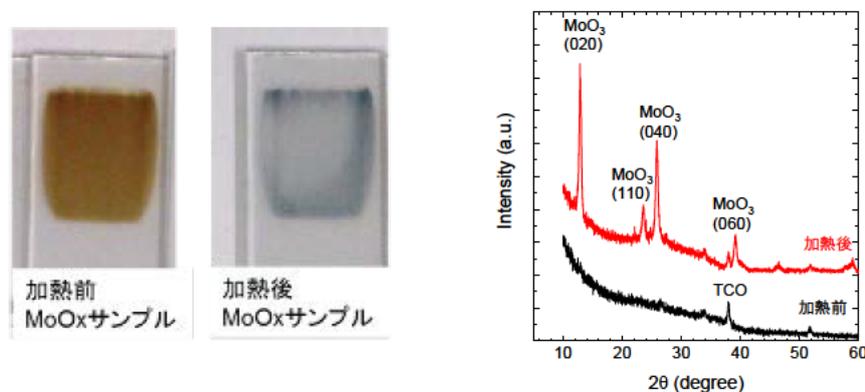


図20. 電解析出法で成膜した MoO₃ の外観写真 (左) と XRD パターン (右)

2-3 酸化物半導体電極の充電層への密着確認および二次電池としての特性評価

①比較試料としてスパッタ酸化ニッケル膜の物性調査を行い、次に②透明電極上に成膜した湿式水酸化ニッケル膜をスパッタ膜の物性値に近づけるための後処理法の検討を行い、最後に③電池（充電層）上に湿式水酸化ニッケルを成膜し、後処理による充放電特性を確認することを行った。また、繰り返し充放電後の断面の電子顕微鏡観察により酸化ニッケル層の充電層への密着確認を行った。

(1) スパッタ酸化ニッケル膜の形状、分光特性、電気特性及び結晶構造

ガラス基板にスパッタ条件を変えて酸化ニッケルを成膜し、膜質と充放電特性の関係を調べた。物性値は、SEM、DFM、分光光度計、

ホール係数測定器の測定結果を解析して求めた。

図21は酸化ニッケル膜表面のDFM 3次元像である。スパッタ条件による表面形状と表面形状が充放電に与える影響を知ることができた。

また、断面の電子顕微鏡（SEM）像により結晶状態も調べた。

さらに分光光度計を使用し、酸化ニッケル膜の波長 200~800nm における透過率を調べ、得られた吸光係数（ α ）より光学バンドギャップを求めた。

また、ホール係数測定器により酸化ニッケル膜の物性値を求めた(表1)。

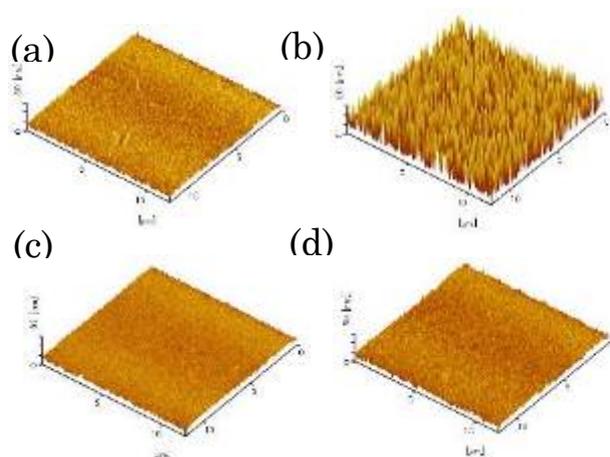


図 21 スパッタ NiO の DFM 形状(3D)像
(走査エリア: 12000 × 12000 nm)
(a) 条件 A, (b) 条件 B, (c) 条件 C, (d) 条件 D

表 1 スパッタ NiO の物性値

比抵抗値 (Ω cm)	ホール起電圧 (V)	ホール係数 (cm^3/C)	キャリア濃度 ($1/\text{cm}^3$)	移動度 (cm^2/VS)	キャリア タイプ	光学バンド ギャップ (eV)
7190	1.07×10^{-2}	6650000	9.38×10^{11}	925	P	3.2

(2) 透明電極上に電解析出した水酸化ニッケル膜の改質処理

処理は、①真空乾燥、②加熱乾燥（低温）、③UV 処理、④UV+オゾン処理、⑤熱処理（高温）の検討を行った。

図 22 は透明電極上の電解析出水酸化ニッケル膜面に④UV+オゾン処理時間を変えて照射した場合の光の透過率(%)を示す。

処理前は透過率がほぼ 100%近く無色透明な膜であるが、④UV+オゾン処理 40 分で透過率は大きく低下し、色は無色透明から濃い茶色(あるいは黒色)に変化した。図 23 は UV+オゾン処理時間とバンドギャップ変化の関係を示したグラフである。スパッタ酸化ニッケル膜のバンドギャップ値 3.2eV と比較すると、電解析出水酸化ニッケル膜の場合は UV+オゾン処理 40 分程度でスパッタ酸化ニッケルと同じバンド

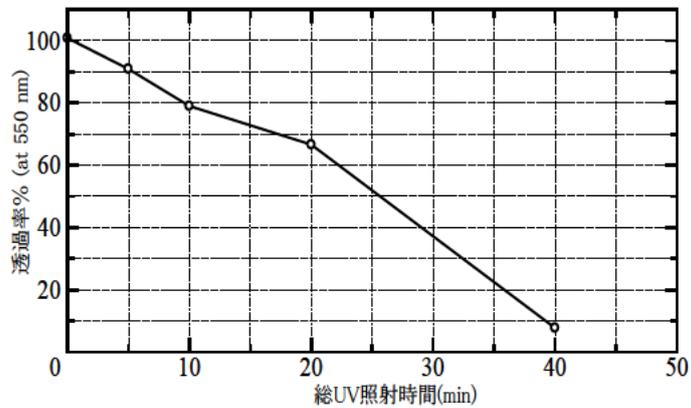


図 22. UV(+オゾン処理)処理前後の Ni(OH)₂ 膜透過率変化

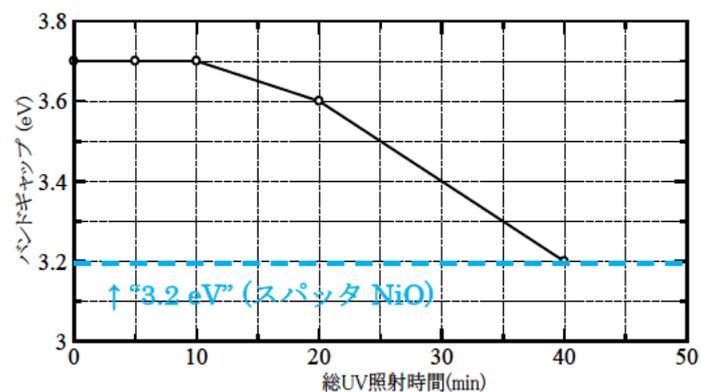


図 23. UV(+オゾン)処理前後のバンドギャップ値の変化

ギャップが得られた。また写真 1 に⑤熱処理(高温)後の断面 SEM 画像を示す。

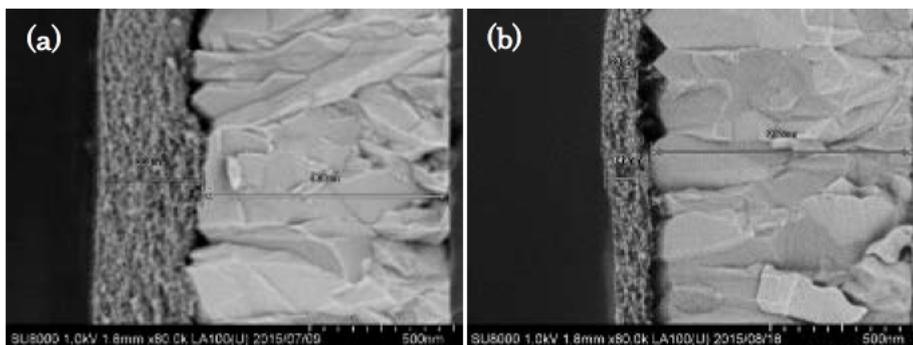


写真 1. 加熱処理後の Ni(OH)₂ 膜断面 SEM 画像(倍率 80k)

(a) 未処理部分, (b) 加熱処理(350°C10m)部分

これらの条件調査により電解析出水酸化ニッケルをスパッタ酸化ニッケル膜の物性値に近づける改質処理として④UV+オゾン処理と⑤熱処理(高温)の組み合わせが有効であることが分かった。

(3) 酸化物半導体二次電池の試作と特性評価

高温加熱が電析膜には必須であるが、熱処理により充電層の結晶状態を変えてしまう。このため、電析膜熱処理後に UV 処理を行うことを検討した。UV の波長も考慮した。また、スパッタ酸化ニッケル膜でも成膜後に熱処理+UV を行い、比較実験を行った。

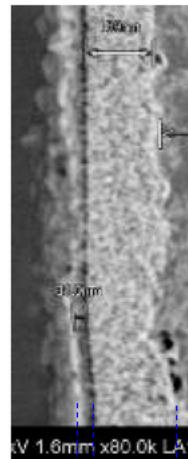
この結果、電析酸化ニッケルは、スパッタ酸化ニッケルの 81%の電流容量を示した。熱処理温度の条件見直しおよび紫外線処理の条件最適化により性能向上の可能性はある。

試作用酸化物半導体二次電池の充電層上に、大阪市立工業研究所にて電解析出水酸化ニッケル膜を成膜後、グエラテクノロジー社にて上記の結果を基に表面改質処理を実施した。その後、金属電極を成膜し、充放電測定による電池特性評価を行った(表 2)。

充放電測定	社内処理																						スパッタNiO
	処理1	処理2	処理3	処理4	処理5	処理6	処理7	処理8	処理9	処理10	処理11	処理12	処理13	処理14	処理15	処理16	処理17	処理18	処理19	処理20	処理21	処理22	
電流容量mA・s (30mm口換算)	3	4	19	8	61	41	19	13	24	1	55	0	4	150	0	33	104	189	80	158	0	81	233
単位面積当たりの電流容量 (スパッタNiOとの比較)	1%	2%	8%	3%	26%	18%	8%	6%	10%	0%	24%	0%	2%	64%	0%	14%	44%	81%	34%	68%	0%	35%	100%

表 2 電析膜の改質処理を変えて作製したバッテリーの特性

写真 2 に繰り返し充放電を 1440 回行った後の断面の電子顕微鏡画像である。繰り返し充放電後も充電層と電析酸化ニッケル膜界面の剥離やクラックは無く、密着性に問題が無いことを確認できた。



Al 電極 ← → 電析 NiO 膜

写真 2. 試作電池(処理 8)の断面形状

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

「新技術酸化物半導体二次電池における半導体電極の湿式成膜技術の研究開発」を平成26年10月から2年6月に渡り、地方独立行政法人大阪市立工業研究所とグエラテクノロジー株式会社が取り組んだ結果、以下の目標を達成した。

- (1) 電析液、電析条件、後処理を詳細に検討したことにより、酸化物二次電池の充電層上に任意の膜厚で緻密な酸化ニッケル膜を形成することができた。また、酸化ニッケル膜の電気特性の制御技術を開発した。
- (2) 高速加熱処理技術の検討、および加熱処理温度を230℃に低減できる添加剤の開発により、充電層へのダメージを抑制可能な成膜プロセスを開発した。
- (3) 酸化ニッケル以外の材料として、性能面（電子ブロック効果、ワイドバンドギャップ、ホール注入効果、p型伝導性、など）とコスト面を考慮して5つの候補材料を選定し、候補材料の湿式成膜プロセスの検討を行った。
- (4) 充電層の上に電解析出法で成膜した酸化ニッケルは、後処理として、脱水、加熱、UV処理を行うことにより、真空プロセスにより成膜した酸化ニッケルに比べ、十分な密着強度を示し、かつ81%の充電特性（放電容量）を示した。さらに詳細な検討を行うことにより真空プロセスと同等の充放電特性が得られる可能性を見出すことができた。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

湿式酸化ニッケル膜については、酸化物二次電池の充電特性改善のために、成膜プロセスのさらなる最適化を進める必要がある。同時に、量産のための製造技術および製造装置の検討が課題になる。これらの検討を計画的に進めて事業化につなげたい。また、酸化ニッケル以外の材料についても候補が上がっているので、検討を進めたい。