

アカデミアシリーズ:第78回

微細化する配線技術から 次世代電池まで、 気相成長や電析を駆使して 機能性材料の創製に挑戦

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 材料プロセス工学グループでは、省エネルギー社会を目指した2次電池および太陽電池、キャパシタ材料や、微細配線、さらに機能性材料の製造プロセスの研究および実用化に取り組んでいる。

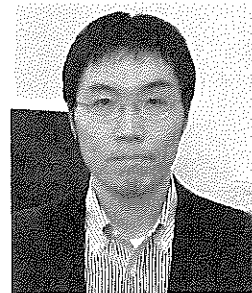
中でも現在、精力的に取り組む研究の一つが次世代2次電池材料である。とくにマグネシウムイオン電池はマグネシウムの資源が豊富であり、安全性も高い。一方で、負極に適した材料については、探索の余地がある。当研究グループでは、ピスマスを電析で作製し、負極としての性能評価を進めている。

また太陽電池や光触媒への応用が期待される硫化物についても着々と知見を見出している。安価で大量合成できる方法として電析を用い、バンドギャップを制御することで、より有用な材料をつくらうとしている。

今回は、これらの研究の詳細や今後の展開などについて、同研究グループの齊藤丈靖教授から話をうかがった。



大阪府立大学大学院
工学研究科
物質・化学系専攻
化学工学分野
材料プロセス工学グループ
教授 博士(工学)
齊藤 丈靖 氏
(Takeyasu Saito)



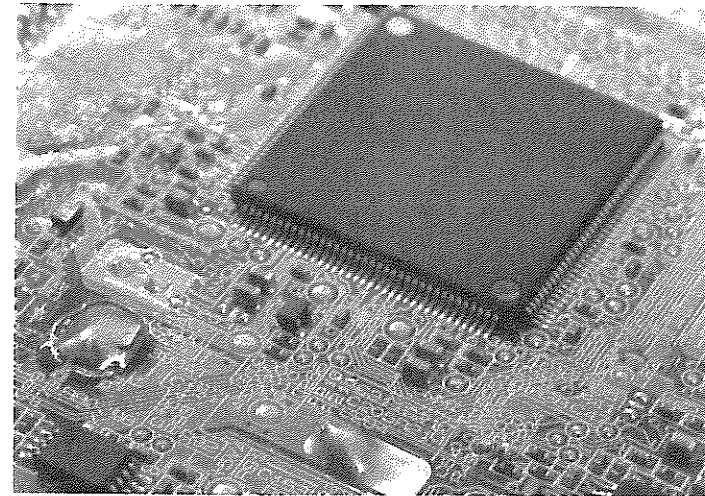
講師 博士(工学)
岡本 尚樹 氏
(Naoki Okamoto)

6桁のスケールにおよぶ 配線技術

齊藤氏は化学気相成長を中心とする様々な手法で、配線形成から電池電極まで多彩な研究に取り組んでいる。その中でも配線のスケールは、ミリメートルから

ナノメートルまで6桁の範囲におよぶ。キャパシタや抵抗器などの各種チップは0.5×1.0mmといったサイズになっている。またフレキシブル基板はより複雑に3次元積層されることが予想される。かつて部品が大きかった時には、

配線は「適当に」つないでも電気が流れた。だが小型化すると、ほんの小さな欠陥でもうまく電流が流れなくなり、故障を誘発しやすくなる。そこで、より信頼性の高い電気接点をつくらうと、材料とプロセスの両面から開発に取り



【図1】基板や素子の小型化に伴い、配線形成にも技術革新が求められている。

組んでいる。

またパワーデバイスも大電流、高温といった条件下で使用されるため特に高い信頼性が求められる分野である。それらの要求に応じた電気接点の形状や配線材料などの検討を行っている。

また素子形成技術についても数ナノメートルのレベルに達している。「パターン作成は今の学会発表レベルだと5nmや3nmといった具合だ。この技術を基にトランジスタなどの素子を作り、そこに配線を作るとなると、その太さは10nmや7nmというレベルになってくる」(齊藤氏)。

これほど小さくなると、新たな課題が生じる。今まで使用されていた配線材料の銅では抵抗値が上がってしまうのだ。「20nmくらいになると、銅の抵抗値は急激に増大し、10nmでは他の導電材料とそれほど変わらなくなってしまう。銅は長年、配線材料の主役だったが、もはや最先端の素子には

適用できなくなりつつある」(齊藤氏)。これを受けて、世界では新たな配線材料の研究がなされており、現在の候補としてコバルト、ルテニウム、銅とマンガンの合金などが挙げられている。

共同研究開発で実用化も多数

齊藤氏は、これらの配線技術をはじめ、さまざまな研究開発を企業と共同で積極的に進めており、それらを基に実用化に至った技術も数多くある。

株式会社駒形亜鉛鍍金所は、耐食性が高く鉛やカドミウムの含有量を極限まで減らした溶融亜鉛めっきを開発した。その亜鉛めっき膜に今回新たにアルミニウム-マグネシウムを合金化させることで、耐食性を劇的に改善できる、新乾式合金めっきを開発した。今回の開発は、従来よりも簡便化された非常に安価な製造工程で耐食性を大きく改善したことに特徴がある。

GLOBAL TRUST HEATERS BRAND — 設計改革 — 新世代商品

「実用型」

ミニ槽に! ミニでも耐薬性抜群!

ヒーターいろいろ

(E (安全) マーク認証)

キャップレス防水	1年間防水保証付
投込式	潜水式

谷口ヒーターズのミニヒーターは、実験用から始まりましたが、近年の生産ラインの小型化に合わせてミニも一般処理槽と同様の性能と新世代化“ANZEN”レベルの「実用型」に向上しました。

石英 (不透明石英) ステンレス (SUS316)

投込式 投込式

OSKL-K

OXCKY OSK-K

タニフロン (テフロン) セラミックス/ステンレス (高純度・高真空)

投込式 投込式

WR-K 潜水式

XWB 投込式

ODK-K ODKLF-K

UU・フロン (テフロン)

投込式 潜水式

UFRT

UFL UFW UFR

GLOBAL TRUST HEATERS BRAND — SINCE 1947

谷口ヒーターズ株式会社

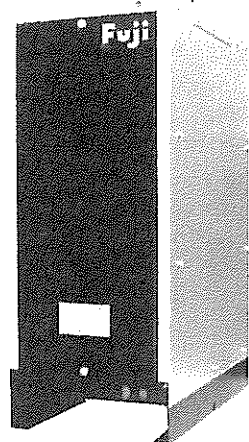
お求めは協約販売店へ

■千葉事業所
TEL:050-3532-8424 FAX:0438-63-6931
URL: http://www.taniguchi-heaters.com

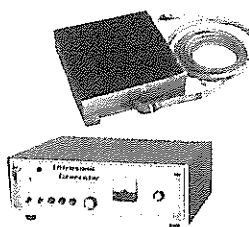
▶カタログで進呈◀

■多機能SCR整流器 FCRシリーズ

- ① 環境を考慮した耐久性のある新設計により軽量、小型化。
- ② 新型ダイオード採用により省エネタイプ。
- ③ 安定化のある電圧電流調整。
- ④ 風量の効率を考慮して性能アップ。
- ⑤ シーケンサ、コンピュータ等による自動制御が可能。
- ⑥ 使い易いスタンド型コントロールBOX。
- ⑦ 多彩なオプションでユーザーに喜ばれる整流器。



■洗浄力に差をつける 新型超音波洗浄機



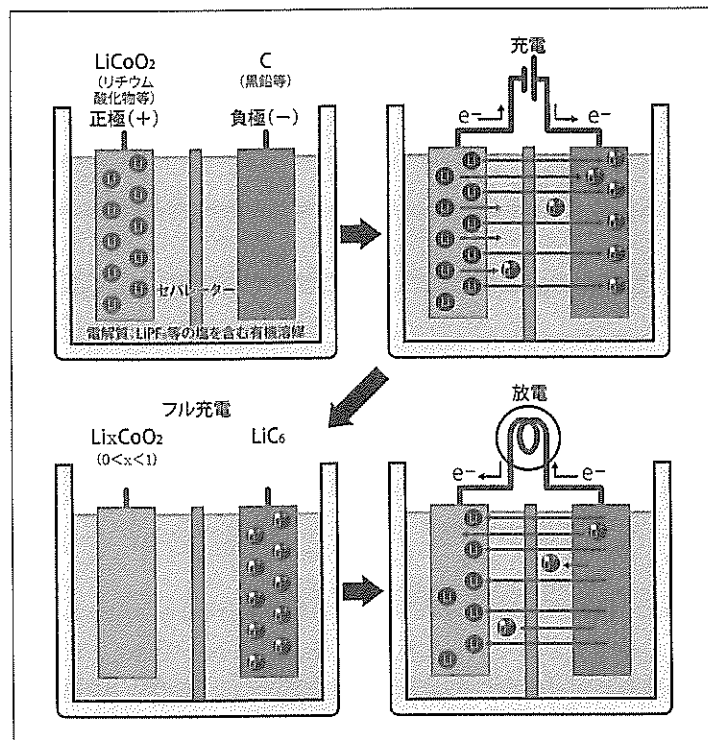
- ① 強力洗浄で時間の短縮ができます。
- ② 有機溶剤に比べ薬品コスト(アルカリ液使用)格安です。
- ③ 毒性がなく排水処理も容易です。

富士電機工業株式会社

本社
〒169-0073 東京都新宿区百人町 1-21-22
TEL03-5925-0512 FAX03-5925-0513

工場
〒189-0002 東京都東村山市青葉町2-40-7
TEL042-393-7411 FAX042-396-1731

高品質、高性能にチャレンジする



【図2】リチウムイオン電池の構造 (参照：電池 BOOK、神野将志、総合科学出版)

2次電池の負極材に ビスマスを検討

齊藤氏は電析による機能性材料の創製にも取り組んでいる。その一つが2次電池の負極材である。

現在、実用化されている2次電池はリチウムイオン電池が主流だ。リチウムイオン電池の開発は、ノーベル化学賞を受賞した吉野彰氏をはじめ、日本人が主導してきた。初の製品化は1991年にソニーによってなされている。小型軽量で高出力といった特徴から、現在はスマートフォンやノートPC、ドローンといった小型軽量の電子機器から高出力を要求される電気自動車まで、ありとあらゆる製品に使用されている。

リチウムイオン電池の構造は図2のようになっている。実用

化されているものには、一般に負極にグラファイト、正極にリチウムを含む酸化物が使用されている。電解液は有機溶媒、支持塩、添加剤からなる。サイクル寿命や容量の改善のため、電極や電解液、セパレータなどについて常に新たな材料が研究されている。

一方、次世代2次電池の研究も進められている。リチウムイオン電池の電解質を無機固体電解質に置き換え安全性を高めた全固体電池は、次世代電池の本命といわれる。またリチウムほど小型軽量かつ高性能でなくても、低コストで安全性の高い電池の研究も盛んだ。

ナトリウムイオン電池は、リチウムと同じアルカリ金属で、かつ資源が豊富にある。また1価のリチウムやナトリウムに対

して、2価の金属は2倍の電子が反応に寄与するため、電気容量が2倍となる。マグネシウムイオン電池は2価であり、マグネシウムが資源として豊富であることから注目されている。

とくに齊藤氏は、マグネシウムやナトリウムイオン電池の電極材料などの研究に取り組んでいる。ナトリウムについては、電析により微細構造を制御しながら、スズや銅、銀などの合金を作り、電池としての充放電容量やサイクル特性を調べている。

一方マグネシウムは理論容量が3830mAh/cm³と大きく、リチウムよりも反応性が低いため安全である。課題は、電極材や電解液の候補の研究があまり進んでいないことだ。とくに負極材の候補が少ない。一般的に負極材には金属マグネシウムが用いられる。ただマグネシウムは、有機電解液中で表面が不働態化してしまう。そのため充放電のサイクルを繰り返すにしたがって容量が大幅に低下する。また動作電圧が限定的で、腐食耐性も低いといった課題もある。

そのため研究グループでは、新しい負極材料として、ビスマス純金属の検討を行い、マグネシウムイオン電池の充放電容量とサイクル特性を改善しようとしている。

吸蔵に耐えられる材料が必要

充放電では金属はリチウムを吸蔵して放出するため、そのたびに膨張と収縮を繰り返す。そのため金属は通常すぐ劣化してしまう。水素輸送の用途で盛んに研

究されている水素吸蔵合金にも同じ課題があり、ランタンやニッケルなどの金属に水素を吸蔵させると、ぼろぼろになり最後は砕けてしまう。これを抑制するために、合金化や微細な結晶にするといった研究が行われている。

結晶を微細化すると、界面が増え、熱的に格子の自由度が上がる。すると活物質が入り出しても、そのたびに無理な力が掛からず元の構造を維持できるようになる。ナトリウムやマグネシウムはリチウムよりも原子番号が大きいため、これらを吸蔵する母材金属には、より大きな自由度を与える必要がある。

ビスマスは原子番号が大きく、3755mAh/cm³と高い理論電気容量をもち、また電解液中での不働態化に耐性があると報告されている。そこで、めっき時間やめっきの浴組成などの成膜条件を変更して膜の結晶構造を制御し、高容量となるビスマス負極材の作製に取り組んだ。

電析でビスマス結晶膜を作製

ビスマスを電析する電解浴は2種類用意した。1種類目は硫酸浴として、金属源に硫酸ビスマス、電解支持塩に硫酸ナトリウム、添加剤にPEG6000を用いた。2種類目はグルコン酸浴として、硫酸浴の電解支持塩をグルコン酸ナトリウムに置き換えたものを用意した。

カソードは銅(Cu)箔をCu板に貼り付けたもの、アノードは炭素板とし、浴温25℃、pH1.2、電流密度は50mA/cm²、電析面積は2×2cm²の条件で定電流電析

を行った。電析時間を調整して、硫酸浴で膜厚が1.5、2.0、3.0μmとなる薄膜、グルコン酸浴で1.5μmとなる薄膜を作製した。

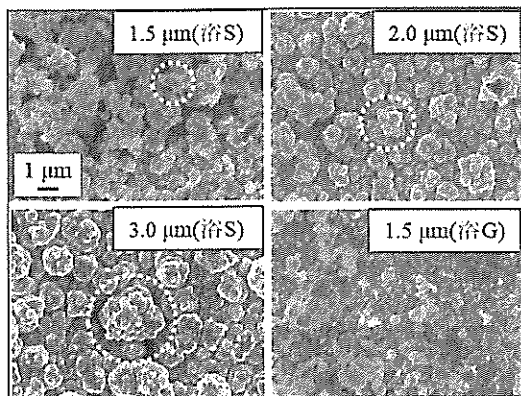
表面の形態をSEM(Scanning Electron Microscope)で観察した画像が図3である。硫酸浴では膜厚が大きくなるほど、微小粒子が集まってできる粒子塊が大きくなる傾向がみられた。またグルコン酸浴の膜では粒子塊の形成はみられなかった。

作製したビスマスを正極、マグネシウム金属を負極に用いて2次電池を作製した。続いて充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。

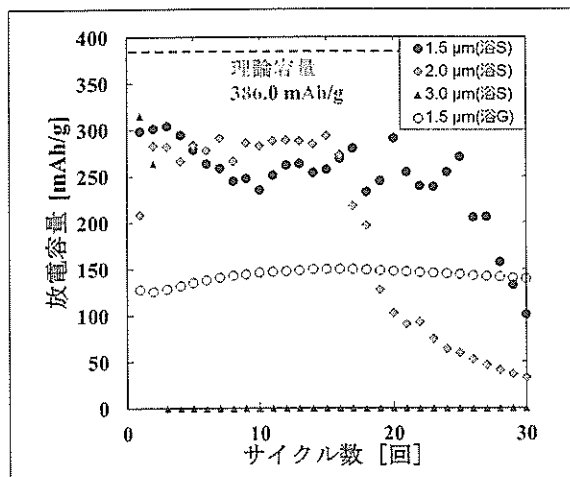
4種類の薄膜についての理論容量と実際の容量を示したのが図4である。硫酸浴については、理論容量に対する実際の最大放電容量で定義した容量達成率はいずれも80%前後であった。一方で、初期放電容量に対する30サイクル目の放電容量については、膜厚が厚くなるほど小さくなった。これは、基板である銅とビスマス膜との密着性が低下して、充放電時に膜がはがれることにより、サイクルを経るごとに容量が低下したと考えられるという。

グルコン酸浴については、容量達成率は33.1%にとどまった。一方で放電容量はサイクル数が増えてもおよそ一定の値であった。SEM画像でみたように粒子塊を形成しておらず、膜上の粒子が微粒化して密になり、膜中に電解液が浸透しにくくなったことから、容量達成率が低下したと考えられるという。

これらの試料についてX線回折(X-ray Diffraction:XRD)によ



【図3】電析で作製したビスマス膜のSEM像。浴Sは硫酸浴、浴Gはグルコン酸浴。
(大阪府立大学工学域 物質化学系学類 化学工学課程 卒業論文、成本夏輝より)



【図4】異なる膜厚および浴組成におけるサイクル特性
(化学工学会第84年会 要旨集、成本夏輝・岡本尚樹・齊藤文靖より)

り充放電前後の結晶構造を評価した。充放電前に対する充放電後のピーク強度は、膜厚1.5μmのものが最も大きかった。1.5μmでは充放電によるビスマスの結晶構造の変化が最も少ないと考えられる。

これらの結果から、硫酸浴で作製した膜厚1.5μmのビスマス負極材において、高容量および良好なサイクル特性を示すことを確認した。今後は合金化やナノチューブ化、ナノファイバ化などにも取り組んでいきたいという。

硫化物のバンドギャップ制御で機能を開拓

研究グループでは、太陽電池や光触媒に使用するための硫化物薄膜の形成にも取り組んでいる。硫化物を選んだのは、組成やドーピングによって様々な特性を与えることができるためだという。「可視光周辺の波長にバンドギャップがあるため、銅をドーピングすることによりその周辺でバンドギャップを制御できることがわかってきた」(齊藤氏)。硫化亜鉛、硫化スズや硫化鉄などへの

銅のドーピングなどを行い、光触媒や半導体型対応電池の吸収層、増感型太陽電池の増感剤へ適用することを見据えているという。

中でも齊藤氏は増感型太陽電池の増感材に硫化物が使えないか検討している。電析では溶液の工夫と電流波形の制御によって成膜条件を変更する。すでに検討されている増感剤だと水熱合成法やマイクロ波照射法といった高温高压下における合成が多く、安価に大量合成することは難しい。だが電気化学的な方法であれば、安価な大量合成が期待できるという。

一方、光触媒の主原料にもこの硫化物を検討している。現在実用化されている光触媒の主原料は酸化チタン(TiO₂)だが、TiO₂は光の吸収領域が紫外光に限られる。また光触媒活性を示す反応の種類が少ないのも課題だ。これを解決するためにはTiO₂とは異なるバンド構造を持つ材料が必要になる。

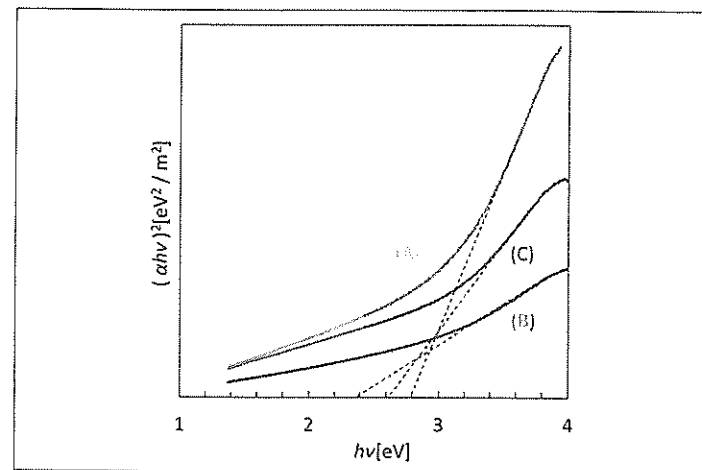
そこで研究グループでは、その候補として、銅をドーピングした

ZnSの研究に取り組んでいる。ZnSは多くの酸化還元反応に対して光触媒活性を示す。だがバンドギャップが3.6eVであるため、単独では可視光を吸収できない。そのため不純物として銅をさまざまな濃度でドーピングして、バンドギャップの狭小化に取り組んだ。

電析浴は、亜鉛源に硫酸亜鉛、硫黄源にチオ硫酸ナトリウム、pH緩衝材としてホウ酸、電解支持塩に硫酸アンモニウム、錯形成剤にエチレンジアミン四酢酸を用いた。この基本浴に、銅源の硫酸銅(II)を、亜鉛源に対して1、5、10mol%の3種類の濃度で用意した。

電析は定電流で行い、電流密度は1000mA/cm²、電析時間は2400sとした。基板には1×1cmの銅箔、正極には炭素板を使用し、ZnSの成膜を行った。

作製したZnS膜について、紫外可視分光法(UV-vis)の測定結果より作成したKubelka-Munk曲線が図5である。これにより、Cu濃度が1molで作成した試料のバンドギャップは2.8eV、5molでは2.4eV、10molでは2.6eVで、ZnS



【図5】Cu濃度が(a)1mol、(b)5mol、(c)10molにおけるKubelka-Munk曲線
(2019 マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2019) 論文集、松田直大・岡本尚樹・齊藤文靖より)

の3.6eVと比較して小さくなり、吸収端は光波長500nm以上の可視光領域に達することができた。

また他の測定結果とも併せて、ZnSのバンドギャップ間に、CuSや金属Cu、CuO、Cu₂S、Cu₂OといったCu系化合物により、不純物電位が形成されたと考えられる。

課題としては、溶液中で作製すると、一部が酸化してしまうことがあげられるという。今後は詳細に触媒特性を調べて行くとともに、太陽電池の吸収層としても容量や電圧などを調べていければという。

キャパシタ用電極材料の物性を詳細に分析

齊藤氏が表面の研究の一つとして取り組んでいるのが、電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor: EDLC)の電極材料の研究だ。EDLCは、活性炭電極と電解質の界面に生じる電気二重層を利用してエネルギーを貯蔵する。

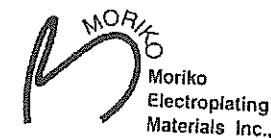
EDLCの静電容量は、活性炭電極の比表面積、細孔構造、表面化学構造などの因子に影響されると考えられる。だがそれらの詳細は十分に理解されていない。その原因には、活性炭の多くが植物由来原料であり、原料組成や粒度、形状が不均一であるといったことが考えられる。

そこで、3種のモノマー由来の熱硬化性樹脂を前駆体とした活性炭をさまざまな条件で作製し、その比表面積や細孔構造、表面化学構造を評価した。さらにその活性炭について、水系・有機系の電解液との親和性や、キャパシタ性能を評価し、EDLCの静電容量の高容量化を目指した。

熱硬化性樹脂の活性炭で実験

熱硬化性樹脂は高純度、高強度で、形状の設計自由度が高い。そのため、熱硬化性樹脂から作製した活性炭はEDLCの特性を検討するのに適してい

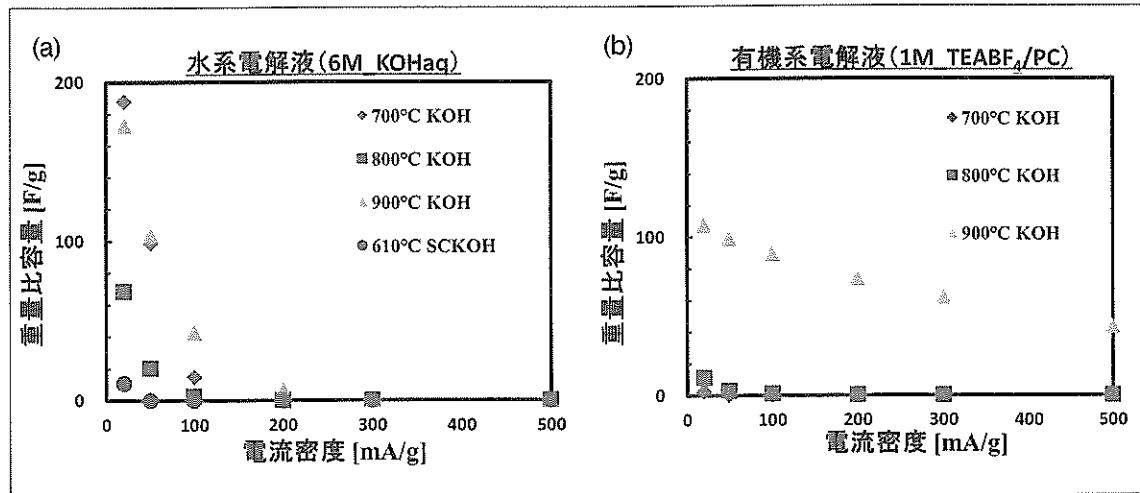
モリコーは、
全ての表面処理業を
支援できるサーブिस業です。



森幸鍍金材料株式会社

事業本部
〒143-0003 東京都大田区京浜島2-2-3
TEL. 03-3790-1081
FAX. 03-3790-8556
E-mail: info@morikou.com

ISO14001:2015、ISO9001:2015
を中央鍍金工業協同組合員として
認証取得いたしました。



【図6】 フラン樹脂由来の活性炭を用いて構成したキャパシタの電気容量の比較。活性炭はさまざまな賦活方法および賦活温度で作製した。(a)は水系電解液、(b)は有機系電解液の場合。(2019年 電気化学秋季大会 要旨集、帆刈奏・鈴木伸一郎・岡本尚樹・齊藤文晴・井出勇・西川昌信・大西慶和より)

る。実験では、フラン、フェノール、メラミンの3種類の熱硬化性樹脂を用意した。続いてKOH賦活および超臨界CO₂を用いたSCKOH賦活により、それぞれの樹脂由来の活性炭を作製した。

比表面積を窒素吸脱着法によって調べたところ、すべての樹脂において、賦活温度が900°Cで最も大きな値となった。また窒素吸脱着法により細孔構造を調べたところ、すべての樹脂において、賦活温度が900°Cで最も大きな値となった。

700°CのKOH賦活は、酸性の官能基量が4つの条件の中で最も大きく、またメソ孔率は中程度であった。900°CのKOH賦活は、メソ孔率が最大で、酸性の官能基量は低かった。これは、高速充放電時にはKOH賦活により増大する酸性の官能基が、電解質の急速な吸脱着を阻害するという以前の研究報告と一致する。またSCKOH賦活の重量比容量が非常に小さかった。これは比表面積が大幅に低かったことによる

と考えられる。

図6が、さまざまな賦活条件のフラン樹脂において、電流密度に対する容量を調べたものだ。図6(a)は、水系電解液のKOH aqを用いた場合の容量である。電流密度が20mA/gと低い時は、700°CのKOHで賦活化したものが最も容量が高いが、50mA/gより大きくなると、900°CのKOHで賦活化したものの容量のほうが大きくなった。

図6(b)は、有機系電解液としてTEABF₄/PC溶液を用いた場合の電流密度に対する容量は右図のようになった。20mA/gの電流密度の時で見ると、900°C KOHが高容量、800°C KOHで最低の値となった。900°C KOHは、酸性の官能基量が少なく、メソ孔率が高いため、疎水性が向上して有機電解質の細孔内外へのスムーズな輸送が促進されると考えられる。

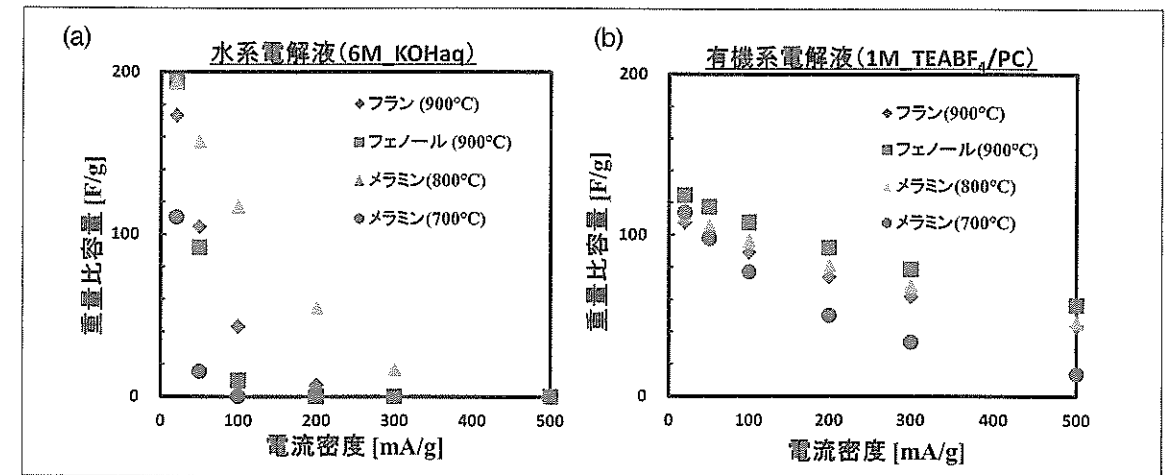
次に、それぞれの樹脂をKOH賦活したものにおいて電流密度に対する容量を比較したのが図7

である。図7(a)の水系水溶液(KOH aq)では、20mA/g時の容量は、メラミン700°C賦活が最も小さくなった。これは他の試料と比較して比表面積がほぼ半分であったからだと考えられる。

50mA/g以上の高速充放電時は、メラミン800°Cは容量の減りは大きくなかったが、フェノール900°Cとフラン900°Cは容量が半減した。メラミン800°Cはメソ孔容積が他の約2倍と最大であり、メソ孔が電解質の急速な輸送に寄与したと考えられる。

図7(b)の有機系電解液(TEABF₄/PC)の場合は、すべての試料で高速充放電時の容量は維持された。これは有機系の電解質が疎水性部分をもつため、電解質輸送を阻害する酸性官能基の効果が少なかった可能性がある。

齊藤氏はCVD (Chemical Vapor Deposition) 装置などを用いた気相成長に取り組んできた。気相成長は薄膜の形成であり、いわゆる「ドライ」な環境での成膜といわれ



【図7】 KOH 賦活した各樹脂由来の活性炭を用いて、電気容量を比較した。(なお、本粒子はリグナイト株式会社に作成していただいた。)(a)は水系電解液、(b)は有機系電解液の場合。(2019年 電気化学秋季大会 要旨集、帆刈奏・鈴木伸一郎・岡本尚樹・齊藤文晴・井出勇・西川昌信・大西慶和より)

る。その成膜から発展して「ウェット」の電気めっきなどへと研究を進展させてきた。「気相成長は薄膜の析出になる。膜を作ることとはざとること、デポジショ

ンとエッチングは表裏一体であり、その中間に表面処理や表面改質があるといえる」と齊藤氏は語る。ニーズに応じて様々な手法を駆使し、さらには分野を自在に横

断する取り組みは、企業との共同研究の成果として実を結んできた。これからも環境に配慮し、社会に役立つ多くの技術がこの研究室から生み出されるだろう。

NYS
NISHIMURA CHEMITECH

クロム酸溶液
CR500M
濃度：500g/L

[ラインナップ]
25kgポリ容器・250kgドラム
900Lコンテナ(要相談)

販売元
株式会社西村ケミテック
品質・価格・納期お問い合わせ下さい
本社 〒543-0033 大阪市天王寺区堂ヶ芝1丁目5番21号 TEL：06-6773-2211(大代表)

ホームページ <http://www.nishimura-ct.co.jp>

