

スパッタリング法による電気化学的に活性な 水和酸化物及び水酸化物薄膜の作製

課題番号 18560297

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書



00008672729

平成20年6月

研究代表者 阿 部 良 夫

(北見工業大学・工学部・教授)

北 見 工 業 大 学		
549	北 見 工 大 庁	7
A12		
	867272	

本 館

目次

第1章	はじめに	1
第2章	水素添加 Ta_2O_5 膜の作製とそのイオン伝導性	6
第3章	オキシ水酸化ニッケル薄膜の作製とその電気 化学的特性	26
第4章	反射型エレクトロクロミック素子の作製	44
第5章	まとめ	49

第1章

はじめに

<はしがき>

電池やキャパシタなどの電気化学デバイスの活性物質として、水和酸化物および水酸化物が用いられる。例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は、Ni-Cd電池やニッケル水素電池の電極材料として実用化されている。また、 $\text{RuO}_x(\text{OH})_y$ は、電極での電気化学反応（酸化還元反応）により、重量あたりの静電容量が700～800 F/gという非常に大きな擬似容量特性を示し、二次電池の不得意とする瞬時のピーク電流をサポートする補助エネルギー源として、電気自動車やハイブリッド自動車への適用が期待されている。また、水和した Ta_2O_5 （水素添加 Ta_2O_5 ）は、水素イオンによるイオン伝導性を示すことから、燃料電池やエレクトロクロミック（EC）現象を利用したスマートウインドウ用の固体電解質としての応用が検討されている。

自動車用の大容量エネルギー源としてだけでなく、デジタルカメラや携帯情報端末などのモバイル機器用の小型エネルギー源としても、これらの電気化学デバイスは必要不可欠である。さらに、マイクロ・エレクトロ・メカニカル・システム（MEMS）用電源として、Si基板上にオンチップで、燃料電池やスーパーキャパシタを形成する研究も進められている。しかし、電気化学的に活性な水和酸化物や水酸化物薄膜は、これまでゾル-ゲル法、電解析出法などの化学的あるいは電気化学的なウェットプロセスで作製されてきたため、Si基板上にオンチップ化したり、全固体の超小型デバイスを作製するには不向きであった。一方、ドライプロセスによる代表的な薄膜作製技術の一つであるスパッタリング法は、低温で、大面積に、再現性良く、酸化物や窒化物などの化合物薄膜を形成できることから、Si集積回路やフラットパネル・ディスプレイなどの薄膜電子デバイスの作製に広く利用されているが、水和酸化物や水酸化物薄膜の作製に応用された研究例は、ほとんどない。

そこで、本研究では、薄膜電子デバイスの作製プロセスとの整合性の良いスパッタリング法により、1) 水和酸化物および水酸化物薄膜を作製する、2) 作製した水和酸化物および水酸化物薄膜の電気化学的特性を検討し、電気化学デバイスへの適用性を明らかにすることを目的とした。このため、初年度の平成18年度は、基本的な作製技術の確立を図るため、水蒸気(H_2O)を反応ガスとして用いた反応性スパッタリング法により、固体電解質材料である水素添加 Ta_2O_5 薄膜を作製した。次に平成19年度は、 Ta_2O_5 薄膜試料のイオン伝導性や膜中水素量などの特性を評価し、薄膜作製条件の最適化を進めた。また、 Ta_2O_5 薄膜と同様に水蒸気(H_2O)を反応ガスとして用いた反応性スパッタリング法により、代表

的なEC材料のひとつであるオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)薄膜を作製し、その電気化学的特性および光学的特性を評価した。さらに、Ta₂O₅薄膜とNiOOH薄膜を組み合わせ、全固体の反射型EC素子を作製し、電気化学デバイスへの適用性についても検討した。

研究組織

研究代表者： 阿部良夫 （北見工業大学・工学部・教授）

研究分担者： 佐々木克孝（北見工業大学・工学部・教授）

研究分担者： 川村みどり（北見工業大学・工学部・准教授）

（研究協力者： 上田英明（北見工業大学・大学院工学研究科・博士前期課程））

（研究協力者： 彭 飞 （北見工業大学・大学院工学研究科・博士前期課程））

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2,100,000	0	2,100,000
平成19年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

研究発表

(1) 雑誌論文

1. Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: "Preparation of Hydrogen-Containing Ta₂O₅ Thin Films by Reactive Sputtering Using O₂+H₂O Mixed Gas", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 46, pp. 777-779 (2007).
2. Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: " Ion conducting Properties of Hydrogen-Containing Ta₂O₅ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering", Vacuum (印刷中) .
3. Y. Abe, F. Peng, Y. Takiguchi, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh, T. Suzuki: "Effects of Substrate Cooling on the Ion Conductivity of Hydrogen-Containing Ta₂O₅ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering in H₂O Atmosphere", (Japanese Journal of Applied Physics 誌に投稿中) .
4. H. Ueta, Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: "Ni Oxyhydroxide Thin Films Prepared by Reactive Sputtering Using O₂ + H₂O Mixed Gas", (Japanese Journal of Applied Physics 誌に投稿中) .

(2) 国際会議プロシーディング

1. Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: " Preparation of Hydrogen-Containing Ta₂O₅ Thin Films by Reactive Sputtering Using O₂+H₂O Mixed Gas", Proceedings of the 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2007), pp. 261-264.
2. H. Ueta, Y. Abe, F. Peng, K. Kata, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: "Electrochromic Devices Based on Nickel Oxyhydroxide Thin Film", Proceedings of the 14th International Display Workshops (IDW '07), pp. 359-362.

(3) 学会発表

1. Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: " Ion conducting Properties of Hydrogen-Containing Ta₂O₅ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering", The 9th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, Kanazawa (2007 年 6 月 7 日)
2. F. Peng Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh, T. Suzuki: " Effects of Substrate Temperature on Hydrogen Content of Ta₂O₅ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering in an Atmosphere of Water Vapor", 第 68 回応用物理学会学術講演会, 札幌市 (2007 年 9 月 7 日)
3. 上田英明、阿部良夫、川村みどり、加藤清彦、佐々木克孝: "水蒸気を用いた反応性スパッタリングによるオキシ水酸化ニッケル薄膜の作製",第 68 回応用物理学会学術講演会, 札幌市 (2007 年 9 月 7 日)
4. H. Ueta, Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: " Nickel Oxyhydroxide Thin Films Prepared by Reactive Sputtering Using O₂+H₂O Mixed Gas", The 212th Meeting of the Electrochemical Society, Washington (2007 年 10 月 8 日)
5. H. Ueta, Y. Abe, F. Peng, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh: "Electrochromic Devices Based on Nickel Oxyhydroxide Thin Film", The 14th International Display Workshops, Sapporo (2007 年 12 月 5 日)
6. 滝口康弘、彭飞、阿部良夫、佐々木克孝、川村みどり、伊藤英信、鈴木勉: "水素添加 Ta₂O₅ スパッタ薄膜のイオン伝導性に及ぼす基板温度の影響",三学協会北海道支部会, 札幌市 (2008 年 1 月 30 日)
7. 彭飞、滝口康弘、阿部良夫、川村みどり、佐々木克孝、伊藤英信、鈴木勉: "水素添加 Ta₂O₅ スパッタ薄膜のイオン伝導性に対する膜中水素量の影響",第 55 回応用物理学関係連合講演会、船橋市 (2008 年 3 月 29 日)
8. Y. Abe, F. Peng, Y. Takiguchi, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh, T. Suzuki: "Effects of Substrate Cooling on the Ionic Conductivity of Ta₂O₅ Solid-Electrolyte Thin Films Prepared by Reactive Sputtering Using H₂O Gas", The 213th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2008 年 5 月 20 日)

第5章

まとめ

本研究のまとめ

代表的なドライプロセス技術のひとつである反応性スパッタリング法を用いて水素添加 Ta_2O_5 薄膜、およびオキシ水酸化ニッケル薄膜を作製、以下の結論を得た。

- 1) $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスのプラズマ中では H_2O 分子が解離することで、原子状水素及びOHラジカルが生成する。これらの活性種が酸化膜中に取り込まれることにより、水酸化物および水和酸化物が形成されることが考えられる。
- 2) イオン伝導性の高い水素添加 Ta_2O_5 薄膜を作製するには、RFパワーの低減と基板温度の低温化が有効であることがわかった。特に基板温度の低温化は、スパッタ成膜中に膜表面から H_2O 分子が脱離することを防ぐ効果があるものと考えられ、基板温度を -20°C まで冷却した場合、 H/Ta 原子比が2.2まで増加することがわかった。また、基板温度の低下とともに、膜密度も低下することを確認した。膜中水素量の増加、および膜密度の低下とともに、イオン伝導率が増加し、最高 $4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を得た。
- 3) Ni金属ターゲットを $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中で反応性スパッタした場合、 H_2O ガス流量比が5%以上で、 NiOOH 薄膜が形成されることを確認した。また、EC特性を KOH 水溶液中で測定し、約 $30 \text{ cm}^2/\text{C}$ の着色効率を得た。
- 4) Ta_2O_5 固体電解質薄膜と NiOOH 薄膜とを組み合わせることで全固体の反射型EC素子を試作し、約5:1の反射率変化を得た。