

信州大学審査学位論文

パターンめつきーフラックスコーティング
複合技術に関する研究

2016年3月

依田稔久

信州大学審査学位論文

パターンめつき—フラックスコーティング複合技術に
関する研究

2016年3月

信州大学大学院総合工学系研究科
物質創成科学専攻

13ST310J

依田 稔久

目 次

第1章 緒論	1
1. 1 めっき技術	2
1. 1. 1 まえがき	2
1. 1. 2 電気めっきについて	4
1. 2 フラックス法	7
1. 2. 1 まえがき	7
1. 2. 2 フラックスコーティング法による結晶層の形成	8
1. 3 リチウムイオン二次電池	10
1. 3. 1 まえがき	10
1. 3. 2 リチウムイオン二次電池の原理	11
1. 4 本論文の目的	13
1. 5 各章の概要	14
参考文献	16
第2章 微細パターン形成に適する新規マンガンめっき浴の開発	18
2. 1 まえがき	19
2. 2 実験方法	21
2. 2. 1 めっき浴	21
2. 2. 2 ハルセルテスト	22
2. 2. 3 サイクリックボルタメトリー	22
2. 2. 4 パターンめっき試験	23
2. 3 結果と考察	25
2. 3. 1 めっき浴の pH と温度の効果	25
2. 3. 2 パターン形成における有機酸の効果	29
2. 4 まとめ	38
参考文献	39
第3章 KCl フラックスコーティング法によるパターン化 LiMn ₂ O ₄ 結晶層の形成	41
3. 1 まえがき	42
3. 2 実験方法	44

3. 2. 1 KCl, KOH および KNO_3 フラックス法による LiMn_2O_4 結晶層の形成	• • • 4 4
3. 2. 2 KCl フラックスコーティング法による LiMn_2O_4 結晶層の形成	• • • 4 5
3. 2. 3 フラックスコーティング形成した LiMn_2O_4 結晶層の LIB 性能評価	• • • 4 6
3. 3 結果と考察	• • • 4 7
3. 3. 1 KCl, KOH および KNO_3 フラックス法による LiMn_2O_4 結晶層の育成	• • • 4 7
3. 3. 2 KCl フラックスコーティング法による LiMn_2O_4 結晶層の形成	• • • 5 0
3. 3. 3 フラックスコーティング形成した LiMn_2O_4 結晶の LIB 性能評価	• • • 5 9
3. 4 まとめ	• • • 6 0
参考文献	• • • 6 2

第4章 LiNO_3 フラックスコーティング法によるパターン化 LiCoO_2 結晶層の形成	• • • 6 4
4. 1 まえがき	• • • 6 5
4. 2 実験方法	• • • 6 7
4. 2. 1 微細パターン形成に適するコバルトめっき浴	• • • 6 7
4. 2. 2 フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成	• • • 6 7
4. 2. 3 フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層の LIB 性能評価	• • • 6 8
4. 3 結果と考察	• • • 6 9
4. 3. 1 パターンコバルトめっき皮膜作製およびフラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成	• • • 6 9
4. 3. 2 フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層の LIB 性能評価	• • • 7 7
4. 4 まとめ	• • • 8 0
参考文献	• • • 8 1

第5章 結論	• • • 8 3
研究業績一覧	• • • 8 6
謝辞	• • • 8 8

第1章

緒論

第1章 緒論

1. 1 めっき技術

1. 1. 1 まえがき

めっき技術は、金属の表面処理方法の一つとして開発された。銅、銀あるいは金などの装飾めっきから、その後に鉄製品の防食を目的とした亜鉛、鉛あるいは錫などの防錆めっき、さらには装飾と防錆を兼ねた多層めっきへと発展を遂げている。

めっき技術では、めっき皮膜特性(表面結晶状態、硬度、純度)、あるいは素材とめっき皮膜の密着性を向上することが非常に重要である。十分に特性を向上しためっきの場合、それらの特徴を活かして、装飾用、耐食用から自動車、航空機、電気製品など非常に多くの製品に利用されている。近年、めっき浴の開発、設備の自動化、工程管理システムあるいは品質管理方法などが大幅に発展し、応用範囲も広がりを見せている。例えば、自動車に使用される代表的なめっき部品としては、表面を美しく見せる外装部用装飾めっき、耐摩耗性の硬質めっき、あるいはサビ止めのための防錆めっきなどがある。また、エレクトロニクス分野における半導体デバイスの製作やパッケージ基板にもめっき皮膜の特徴を活かした製品が数多くある。電磁波シールド用めっき、プリント基板用めっき、半導体および半導体パッケージ用めつきおよびハードディスクへのめつきなどが一例として挙げられる。

特に、半導体および半導体パッケージ用めつきに関しては、多くの種類のめっきや複合めつきが応用されている。IC 半導体上の金属回路では、その超高密度化に伴い、アルミニウムめっきよりも電導性に優れる銅めっきが採用されている。さらに、電子回路に接続するためのリード部分には、リードフレームが多用され、半導体チップを搭載するパッド部分には銀めっきが、リード部分にはハンダめつきやスズめつきが施されている。リードフレーム全体をパラジウムでめつきすることもある¹⁾。

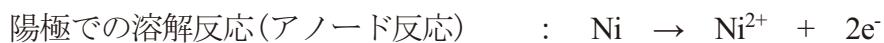
上述のように、身近なめつきの応用例として、自動車に用いられるめつき部品と

半導体および半導体パッケージ用電子部品を説明した。今では、めっき技術は最先端技術に使用され、さまざまな産業分野で非常に重要な役割を果たしている。

1. 1. 2 電気めっきについて

電気めっきは、陰極である被めっき物の表面で以下の反応が生じ、金属イオンが金属に変わる現象である。例えば、硫酸ニッケルを主成分とするめっき浴を用いたニッケルめっきでは、 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ となる電子の授受により、イオンが金属に変わる。また、電気めっきでは、整流器に代表される直流電源から電子が供給される。硫酸ニッケルを主成分とするめっき浴による電気ニッケルめっきの原理を図1.1に示す。ここで、整流器は実際の作業で行われる際の直流電源であり、交流を直流に変換する役割を果たす。ニッケルめっきの場合、陽極には金属ニッケル板または金属ニッケルボールが使用される。陽極ニッケル材料には、不純物を含まず、残渣を生成すること無く、完全に溶解することが望まれる。また、陰極は電導体の被めっき物である。

ニッケルめっき浴中では Ni^{2+} や H^+ などのカチオンは、陽極から陰極に向かって移動する。同時に、電源と電極をつなげる配線と陽極の金属ニッケルおよび電導体の被めっき物の中では、電子が電流とは逆方向に移動する。金属の内部では、原子核内にある陽子は移動せず、電圧印加により、金属原子表面に存在する自由電子 (e^-) が電流とは逆に移動する。したがって、電気めっきでは、陰極表面でニッケルイオンがマイナス端子から供給される電子を受け取って金属になる。また、陽極では金属がアノード溶解してイオンになるが、このとき放出される電子はアノードに残ってプラス端子に向かって移動する。したがって、陰極でのめっき反応と陽極での溶解反応は以下のように表現できる²⁾。



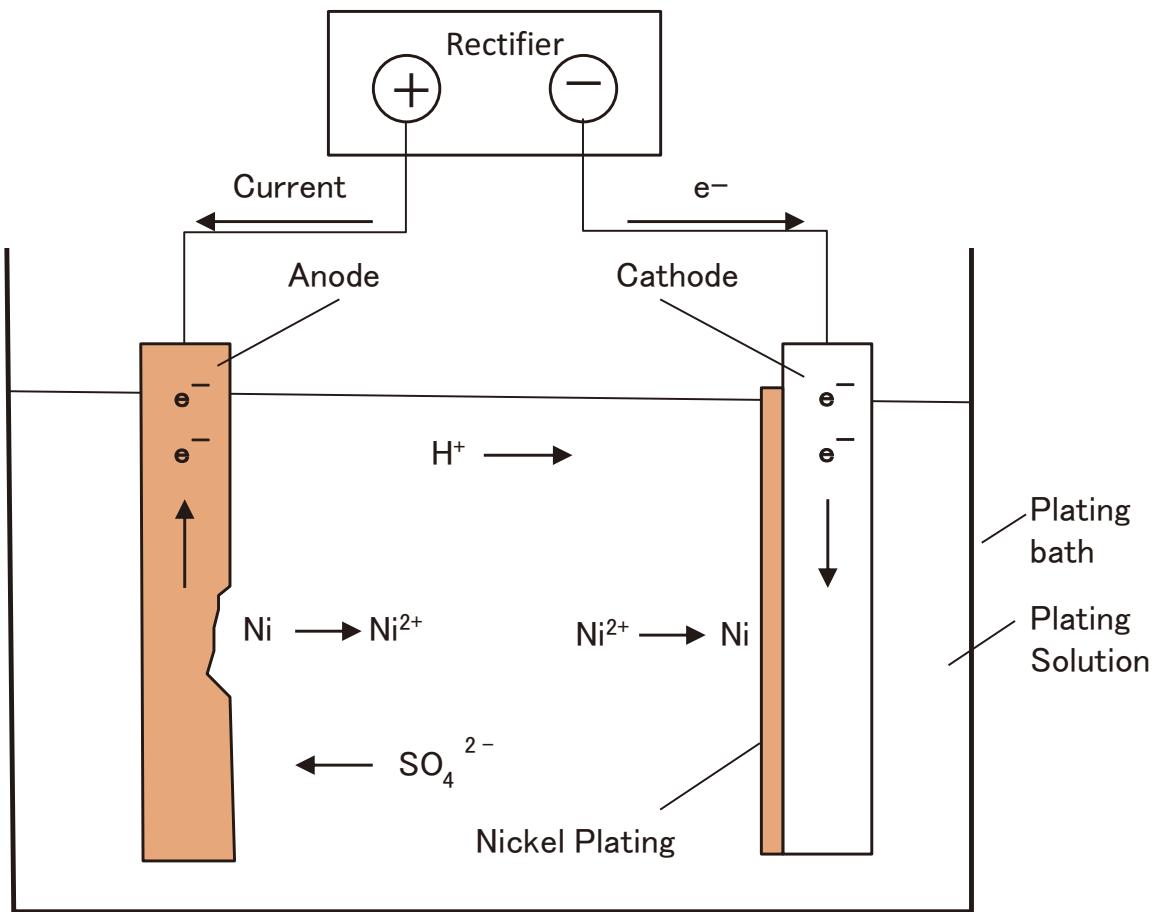


Fig.1.1 Electroplating mechanism.

めっき技術を使用したパターンデザインの製造方法には、サブトラティブ法、セミアディティブ法、あるいはフルアディティブ法などがある。微細パターンを形成するプリント基板やパッケージ基板を例にすると、図1.2に示すように、セミアディティブ法を使用する場合が一般的である。この方法では、積層工程終了後にドリルまたはレーザーでスルホールの孔をあけ、無電解銅めっきを施す。さらに、パターニングと銅電気めっきを施した後に、パターニングとエッチングを施す。ファインパターンを作るために、露光機の能力および露光方法も非常に重要になる。高アルカリに長時間耐えるめっきレジストや銅めっき液などの開発も重要である³⁾。

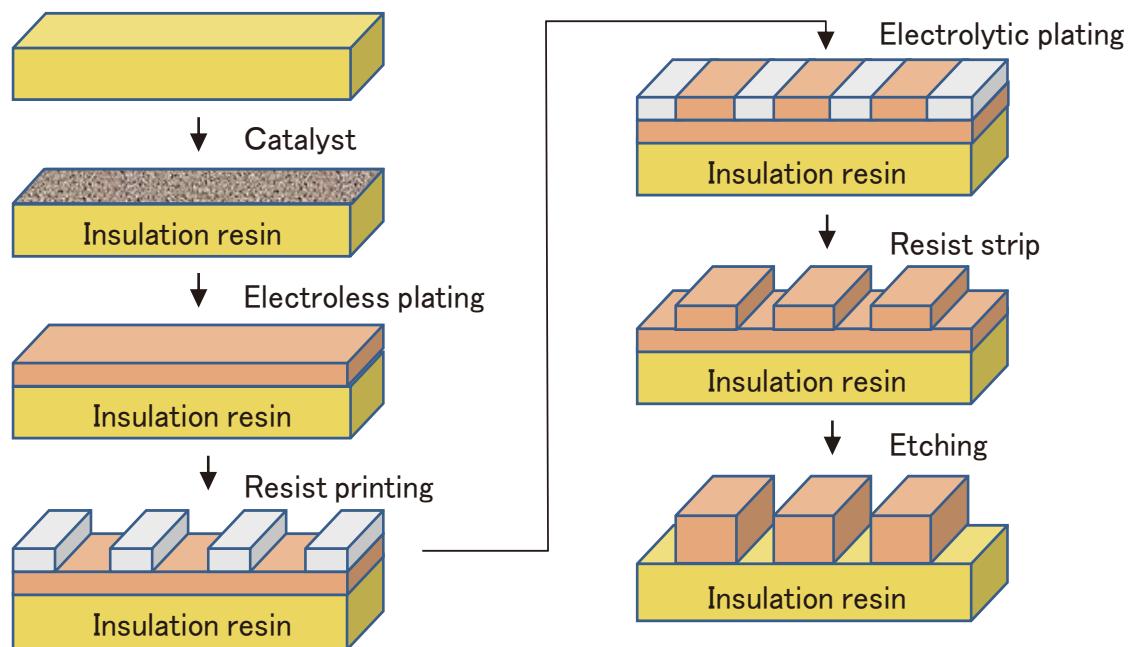


Fig.1.2 Patterning process.

1. 2 フラックス法

1. 2. 1 まえがき

フラックス法は、高温で溶融するフラックスに目的結晶の原料を溶解した後、過飽和を駆動力として結晶を育成する方法である。過飽和状態を作る方法によって、冷却法、蒸発法および温度差法に分類できる。冷却法では高温溶液の冷却を、蒸発法ではフラックスの蒸発をそれぞれ核形成や結晶成長の駆動力とする。

フラックス法には非常に多くの利点がある。まず、物質の融点よりもはるかに低い温度で目的結晶を育成できる⁴⁾⁻⁶⁾という点である。物質の融点以上で結晶を作製する場合、非常に大がかりな設備を必要とする。しかし、フラックス法では簡単な装置で結晶を育成できる。酸化物だけでなく、ホウ化物、ケイ化物あるいはフッ化物などの結晶も育成できる点や、高融点の物質や多形転移のある物質の結晶を育成できるという特長もある。ただし、フラックスの選択が難しい、あるいは結晶の成長過程が複雑であるといった課題もある。特に、フラックス選択においてはさまざまな性質が要求される⁷⁾。性能面では、溶質を十分に溶解することや結晶のみを安定相として析出させることが重要である。作業面では、融点が低いことや設定した温度条件で組成変動が無いという点が重要になる。安全面では、引火性や爆発性が無いという点は非常に大切である。さらにコスト面では、試薬が安価で、確実に購入できることが重要である。

1. 2. 2 フラックスコーティング法による結晶層の形成⁶⁾

フラックス法には、融点よりも低い温度で結晶を育成できるという利点がある。従来、るつぼに溶質とフラックスを混合し、結晶層を形成する方法が主であったが、近年では基材の表面で結晶を直接成長させる技術『フラックスコーティング法』が開発されている。

この方法では、はじめに、溶質とフラックスを基材の表面に塗布する。溶質とフラックスを溶液化して塗布する方法、あるいは気相法やめっき法などで溶質成分を成膜した後にフラックスを塗布する方法など、さまざまな塗布方法が活用できる。このように原料を塗布した基材を電気炉に設置し、適切な温度と時間で加熱・保持・冷却することで目的結晶層を成長させる。最終的には、残存するフラックスを溶解除去し、基材を乾燥する。このフラックスコーティング法の概要を図 1.3 に示す。工業的に製品の量産化に向けており、半導体部品や電池用部品などの製造分野での利用が期待される。

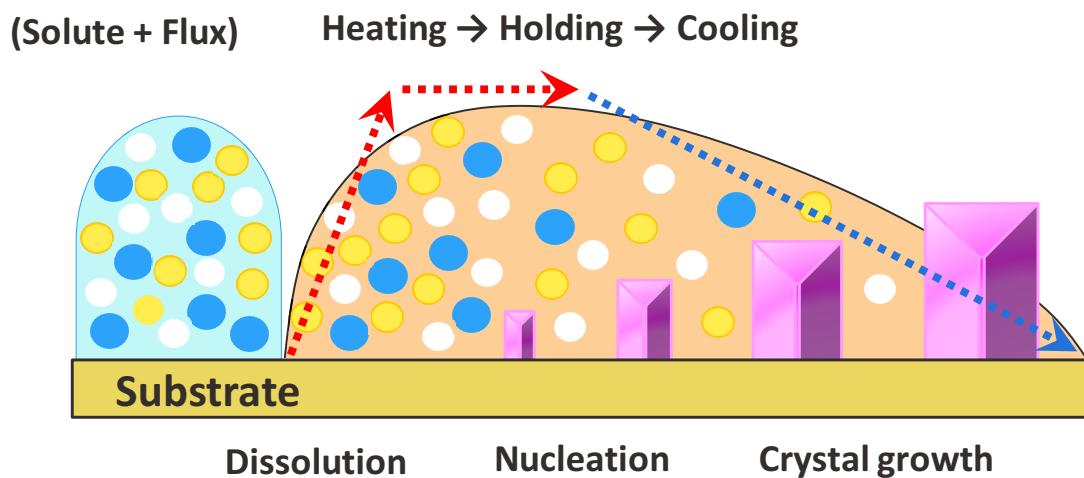


Fig.1.3 Crystal layer fabrication by flux coating method.

更に、この手法で基材にパターンめっきを施した皮膜を使用し、パターン化結晶層を作製する方法が『パターンめつきーフラックスコーティング複合法』(図 1.4)である。従来の単なる皮膜(結晶層)ではなく、パターン化した遷移金属や貴金属を原料に用い、その形状を維持したまま結晶層を形成する(パターン化結晶層を形成する)方法である。半導体部品の微細配線分野や電池の分野など、幅広い分野での応用が期待される。

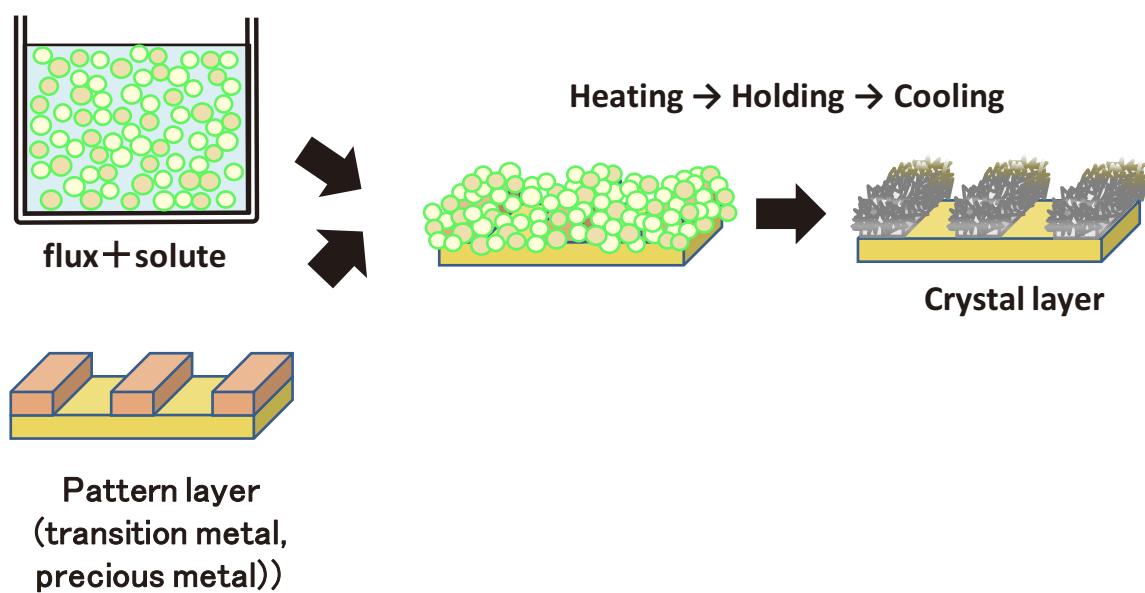


Fig.1.4 Patterned plating - flux coating complex technique.

1. 3 リチウムイオン二次電池

1. 3. 1 まえがき

二次電池は、蓄電池または充電式電池とも呼ばれる。正極および負極をそれぞれ酸化反応および還元反応によって放電前の状態に戻すことのできる電池である⁸⁾。さらに、繰り返し使用することができる電池でもある。実用的な二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、リチウムイオン二次電池(Lithium-ion rechargeable batteries, LIBs)、ニッケルイオンポリマー二次電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、あるいは酸化銀・亜鉛蓄電池などが発明されている⁹⁾。それらの特長として、放電容量、重量エネルギー、充電効率、サイクル寿命および保存寿命などが優れる点が挙げられる。

なかでも特に、リチウムイオン二次電池は、実用二次電池として非常にエネルギー密度が高いため¹⁰⁾、幅広い分野で利用され、改善も進められている。1990年代に実用化され¹¹⁾、以降、さまざまな構造やセル形状が開発され、正極、負極および電解質などとして多岐にわたる物質が活用されている。また、この電池はリチウム二次電池の一種ではあるが、どちらの極にもリチウムを吸蔵・放出する機能があり、充電時にはリチウムイオンは負極に、放電時には正極に移動する。金属の析出が無いという特長があるため、金属リチウムを用いる二次電池とは区別して「リチウムイオン二次電池」¹²⁾⁻¹⁴⁾と呼ばれる。リチウムイオン二次電池は、保存寿命が長い、放電容量が大きい、充電効率が良いあるいはサイクル寿命が長いなどの特長がある。安価で、従来よりも発火が減少したといった点も長所として挙げられる。しかし、エネルギー密度が非常に高いことや電解液に有機溶媒を使用するため、異常反応を引き起こす可能性を秘める¹⁵⁾。そこで、安全対策や更なる高性能化を目指した研究が続けられている。

1. 3. 2 リチウムイオン二次電池の原理

リチウムイオン二次電池の正・負極は、リチウムイオンを脱挿入できる材料から成る。代表的な正・負極活物質の LiCoO_2 と黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池の電極反応の模式図を図 1.5 に示す¹⁶⁾。正極の LiCoO_2 は層状の結晶構造をもち、その層間にリチウムイオンが存在する。また、代表的な負極材料は層状炭素である。負極においても、リチウムイオンは層内部に吸蔵される。充電や放電の際には、リチウムイオンが脱挿入される。このように、層状構造の物質の層間にイオンが入る反応をインターラーション反応と呼ぶ。充放電時にリチウム金属が析出せず、リチウムイオンとして存在するため、リチウムイオン二次電池と呼ばれる。

正極と負極の間でリチウムイオンを輸送する役割を電解質が担う。現在は、エーテル系の有機溶媒にリチウム塩を溶かした材料が用いられる。最近では安全面から、新しい電解質の開発が注目されている¹⁵⁾。また、電池の高エネルギー密度化において、電極材料の高密度充填が不可欠となっている。そこで、楕形電極など、電池の新しい構造の提案も期待されている。

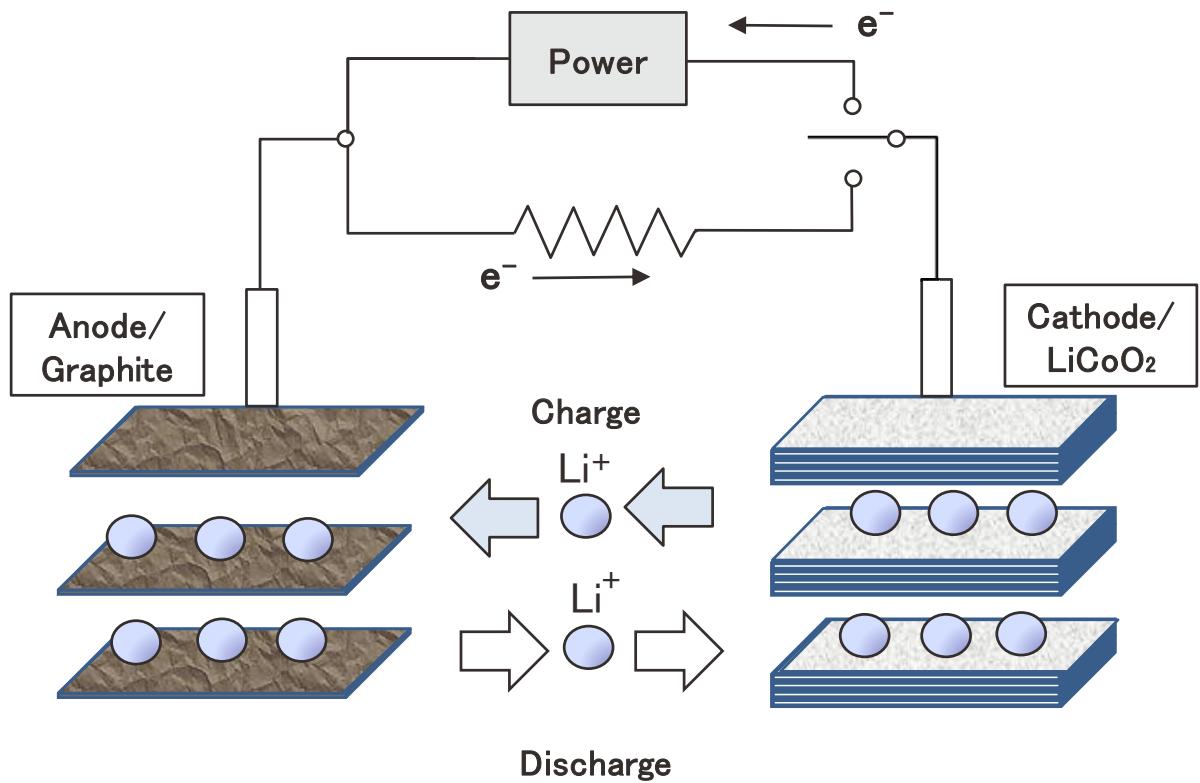


Fig.1.5 Schematic illustration of LIB structure.

1. 4 本論文の目的

本論文では、パターン形成(デザイン化)可能なめっき浴を開発し、デザイン化金属皮膜をめっきプロセスで創成すること、さらにはデザイン化金属皮膜をフラックス変換することで高品質なパターン化結晶層を創成することを目的とした。特に、出口デバイスの一つとしてリチウムイオン二次電池(LIB)を選択した。LIB用正極活物質層の出発原料としてめっき形成した金属皮膜を用い、それらをフラックスプロセスにて LIB 用正極活物質結晶層に変換することに傾注し、めっきおよびフラックスプロセスにて金属皮膜や結晶層が成長する様子を詳細に研究した。

本研究で注目しためっきプロセスは、大面積・工業的に金属皮膜を作製でき、ドライフィルムレジストを活用することで金属皮膜パターンを自由設計できることを特長とする。また、フラックス法は溶液からの結晶育成の一種であり、高品質な結晶粒子を低環境負荷のもと育成できることを特長とする。

はじめに、微細パターンを形成するための新規めっき浴を研究した。まず、マンガンめっき浴の開発に注力し、パターン化皮膜の形成を試みた。金属皮膜の性能には、めっき組成が重大な影響を及ぼすため、めっき浴組成の最適化を目指した。

つぎに、めっき法で作製したマンガン皮膜パターンを LiMn_2O_4 結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。

さらに、コバルトめっき浴の開発とめっき法で作製したコバルト皮膜パターンをフラックス法にて LiCoO_2 結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。

このようなめっきプロセスとフラックスプロセスのそれぞれの特長を活かし、金属皮膜や結晶層が成長する過程の理解と制御に努め、新たなデザイン化金属皮膜や結晶層を創成するプロセスの構築を期待した。

1. 5 各章の概要

各章の概要を以下にまとめる。

第1章では、電気めっき浴やパターンめっき法についてまとめた。フラックス法の原理を説明し、フラックスコーティング法による結晶層の形成を説明した。最後に、本研究の目的を明記し、各章の概要をまとめた。

第2章では、微細パターンを形成するための新規めっき浴を研究した。マンガンめっき浴開発に注力し、それらのパターン化皮膜の形成を試みた。金属皮膜の性能には、めっき浴組成が重大な影響を及ぼすため、特にめっき浴組成の最適化を試みた。具体的には、金属マンガン皮膜の源となる水溶性マンガン塩と電気めっき浴の導電性を増大する導電性塩を含有し、ナトリウムやカリウムイオンを含有せずに、さらにカルボキシル基をもつ有機酸が必要となる。これらを満たす条件として、硫酸マンガン 200 g/L と硫酸アンモニウム 100 g/L を基本としたマンガンめっき浴を用い、めっき浴の最適な pH 条件と温度をハルセル試験にて求めたところ、pH2、温度 30°C でマンガンめっき皮膜を作製できることを見出した。さらに、有機酸として CyDTA 20 g/L をめっき浴に添加すると、銅めっきした樹脂基板表面に微細パターン化(20 μm ピッチ、膜厚 1 μm)したマンガンめっき皮膜を再現良く形成できた。

第3章では、めっき法で作製したマンガン皮膜パターンを LiMn₂O₄ 結晶層にフラックス変換するとともに、その形成モデルを考察した。カーケンドール効果により中空構造をもつ LiMn₂O₄ 結晶層を作製できることがわかった。具体的には、硫酸マンガン 200 g/L、硫酸アンモニウム 100 g/L および CyDTA 20 g/L から成るめっき浴がマンガン皮膜の微細パターン形成に適した。このマンガン皮膜パターンをマンガン源に用い、KCl をフラックスとした変換法を活用することで、中空構造の LiMn₂O₄ 結晶層が得られた。この LiMn₂O₄ 結晶層の LIB 特性をコイン電池で評価したところ、LiMn₂O₄ に特有の充放電特性が得られた。

第4章では、めっき法で作製したコバルト皮膜パターンをフラックス法によってLiCoO₂結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。特に、カーケンドール効果により、中空構造をもつLiCoO₂結晶層が生成することがわかった。具体的には、めっき浴に硫酸コバルト350 g/L、塩化コバルト30 g/L、ホウ酸30 g/Lおよび微量のマロン酸を用いると、コバルト皮膜の微細パターン形成に適することがわかった。引き続き、このコバルト皮膜パターンを用い、LiNO₃をフラックスとした変換法で、LiCoO₂結晶層を作製できた。めっき皮膜をフラックス変換した場合、リチウム、コバルトおよび酸素の拡散速度の違いにより中空構造が形成されることがわかった。なお、このLiCoO₂結晶層をLIB正極活物質に用いてコイン電池を作製し、そのLIB特性を評価したところ、典型的なLiCoO₂の充放電特性を示した。2および3サイクル目のクーロン効率は約98%であり、大きな容量損失も見られなかった。

我々が提案するパターンめっき—フラックスコーティング複合技術は、工業的優位性を備えたさまざまな化合物に応用できるデザイン化結晶層作製技術であり、学術的にも新しい知見を含む研究成果である。

第5章では、本研究で得られた成果を要約し、結びとした。

参考文献

- 1) 斎藤団, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎, “入門 新めっき技術”, 工業調査会, (2011), pp.11-15.
- 2) 斎藤団, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎, “入門 新めっき技術”, 工業調査会, (2011), pp.22-24.
- 3) 斎藤団, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎, “入門 新めっき技術”, 工業調査会, (2011), pp.282-285.
- 4) 大石修治, 宮戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.22-24.
- 5) 大石修治, 宮戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.3-6.
- 6) 大石修治, 宮戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.111-127.
- 7) 大石修治, 宮戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.15-22.
- 8) 小久見善八, 辰巳国昭, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.56-60.
- 9) 太田璋, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.2-6.
- 10) 小久見善八監著, “リチウム二次電池”, オーム社, (2011), pp.15-16.
- 11) 京極一樹, “電池が一番わかる”, 技術評論社, (2010), p.113.
- 12) K. Mizushima, P. C. Jonnes, P. J. Wiseman, J. B. Goodnough, Mat.Res. Bull., **15**, 783-789 (1980).
- 13) 池田宏之助, 生川訓, 中島仁志, 特開 62-23433.
- 14) 西尾晃治, “革新的蓄電池のすべて”, 小久見善八監著, オーム社, (2011),

pp.15-16.

15) 西尾晃治, “革新的蓄電池のすべて”, 小久見善八監著, オーム社, (2011),

pp.16-17.

16) 上田篤司, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社,

(2010), pp. 428-431.

第2章

微細パターン形成に適する新規マンガンめっき浴の

開発

第2章 微細パターン形成に適する新規マンガンめっき浴の開発

2. 1 まえがき

金属マンガンあるいはその化合物は、それらがもつ特徴的な性能を活かし、さまざまな分野で応用されている。例えば、二酸化マンガンは、マンガン乾電池やアルカリ乾電池の正極活物質として使用されている¹⁾。最近では、リチウムイオン二次電池の正極活物質としても研究されている。マンガン、亜鉛および鉄を含む金属酸化物の MnZn フェライトは、インダクタやトランスのコア材料として用いられている。金属マンガンが単体で使用されることは少なく、ほとんどの場合は合金や化合物として使用されている。一方で特殊な用途として、鉄鋼の耐摩耗性、耐食性あるいは韌性を付与するために金属マンガンを数%添加することや、強力な酸素吸着作用を活用した脱酸素剤として使用されることがある。以上のように、マンガン単体としての用途は限定されているが、合金や化合物は産業界でも広範囲にわたって使用されている。

そこで、金属マンガンパターンめっき皮膜が実現できれば、これを正極材料に用いることで、リチウムイオン二次電池の小型化や集積回路への組み込みなど、幅広い応用が期待できる。従来、金属マンガン皮膜はスパッタリング法や蒸着法で作製されている。真空プロセスで成膜するため、高純度な皮膜が得られる。しかし、成膜速度が遅く、厚膜化が難しい。また、大面積を一度に成膜するためには、大掛かりな真空装置が必要となる^{2),3)}。

本研究では、これらの課題を解決するための手段の一つとして、めっき技術を活用した金属マンガン皮膜形成方法を提案する。めっき技術はハイスループット・低成本プロセスとして良く知られ、工業的にさまざまな分野で利用されている。大面積化に柔軟に対応できることも特長である。加えて、ドライフィルムレジスト (DFR) を活用することで、回路形成に必要な金属皮膜配線を自由に設計できる。めっき技術による金属マンガン皮膜の形成は原理的に可能である。電解製錬による金

属マンガン皮膜の作製例はいくつかあり、マンガンの析出性などの基礎的知見は既に報告されている⁴⁾⁻⁷⁾。しかし、イオン化傾向が亜鉛よりも大きく、一般にはめつき析出が困難な金属に分類される。めつきにより作製される金属マンガン皮膜の外観や特性などは、他の金属めつき皮膜よりも劣るとも言われる。以上の理由により、マンガンめつき浴の開発は十分には検討されていない⁸⁾⁻¹³⁾。

金属マンガンめつき皮膜の微細パターン化を実現するためには、DFRとの反応性や相性を深慮しなければならない。微細パターンの形成には、光反応による極性変化や架橋、あるいは主鎖の分解に伴う DFR の現像液に対する溶解性の変化を利用する。溶解性の変化するポリマーを主成分とし、光架橋性モノマー、光開始剤、染料あるいは重合禁止剤で DFR は構成される。パターンめつきの作製には、密着性や各種耐性に優れた DFR 材料が望まれる。めつきの種類や条件によっては、基板から DFR が剥離することがある。基板との化学的あるいは物理的相互作用の弱さが剥離の主な原因として挙げられる。前述の通り、マンガンはイオン化傾向が大きいため、めつき皮膜が析出する際に水素発生を伴い、めつき表面近傍の pH が大きく上昇するため、DFR の膨潤や加水分解を引き起こしやすい。

本研究では、pH 上昇を抑制することで DFR の剥離に及ぼす影響を最小限に留め、良好な金属マンガン皮膜パターンめつきを得ることを目的として、めつき皮膜の光沢範囲・平滑化能力・不純物の有無などに着目し、めつき浴組成とめつき条件を系統的に変化させ、最適な金属マンガンめつき皮膜を作製する条件を探索した。さらに、pH 緩衝能をもつ数種類の有機酸を用い、パターン形成可能なめつき浴を検討した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 めっき浴

本研究では、マンガン塩と電導度塩で構成されためっき浴を基本とした。マンガン塩には硫酸マンガン 200 g/L[和光純薬(株)製]を、電導度塩には硫酸アンモニウム 100 g/L[和光純薬(株)製]をそれぞれ用いた。pH の調整には 10 wt%の硫酸および 14 wt%のアンモニア水を用いた。さらに、レジストの剥離防止を目的として、緩衝能の異なる 4 種類の有機酸を選択し、先述のめっき浴に加えた。有機酸として CyDTA、クエン酸、コハク酸および酢酸を用いた。添加した有機酸のモル濃度および化学式を表 2.1 に示す。有機酸の緩衝能評価には電位差滴定法を用いた¹⁴⁾。ここでは、めっき液 1 mL を純水で 100 mL に希釈した溶液をテスト浴とし、10 mol/L 水酸化ナトリウムを用いて滴定した。

Table 2.1 Chemical formula of organic acids.

Organic acid	Concentration	Structural formula
CyDTA	20 g/L (0.06 mol/L)	
Citric acid	12 g/L (0.06 mol/L)	
Succinic acid	7 g/L (0.06 mol/L)	
Acetic acid	3.6 g/L (0.06 mol/L)	

2. 2. 2 ハルセルテスト

めっき皮膜の評価にはハルセルテストを活用した。広範囲な電流密度において、めっき表面やめっき浴の変化を簡単・迅速に評価できるハルセルテストは、めっき浴開発や添加剤の評価にしばしば利用される^{15),16)}。

本研究では(株)山本鍍金試験器製のハルセルキットを用い、ハルセル板とアノードにはそれぞれ真鍮板(65Cu:35Zn)と白金被覆チタン板を使用した。定電流电解には(株)三社電機製作所製の HKE-1510AT を使用した。このとき、マグネットスターを用い、めっき浴を 500 rpm で攪拌した。めっき浴組成を一定とし、めっき浴の pH を 1~4、温度を 20~40°C の間で変化させた。ハルセルテスト条件として、液量を 250 mL、全電流を 3 A およびめっき時間を 5 min とした。

真鍮板の前処理として、エタノール浸漬(78 wt%)と脱脂を実施した。また、めっき皮膜作製後には、酸化膜除去と酸化防止の試作液[上村工業(株)製]を使用した。ハルセルテスト終了後の金属マンガンめっき皮膜の外観を目視で観察した。

2. 2. 3 サイクリックボルタメトリー

マンガン塩と電導度塩で構成された基本めっき浴および緩衝能の異なる 4 種類の有機酸を添加したマンガンめっき浴の析出挙動を把握するために、サイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。電解セルにはパイレックスガラス製容器を用い、作用極にハルセル板と同様の組成の真鍮板(65Cu:35Zn)と、対極に Pt 板を、参照極には飽和カルメロ電極(Hg/Hg₂Cl₂/飽和 KCl, SCE)を使用した。作用極の真鍮板と対極の Pt 板は前処理として、エタノール浸漬(78 wt%)と脱脂[上村工業(株)製 C-4000]を実施した。これらの電極をポテンショスタット[HZ-3000, 北斗電工(株)製]に接続し、自然浸漬電位から-2 V の範囲を 0.1 V/s で掃引した。

2. 2. 4 パターンめつき試験

パターンめつき用の基板には、化学銅めつきを施した樹脂基板(5×5 cm)を用いた。DFRには日本合成化学工業(株)製 NIT240を使用した。パターン形成時には面内に2種類の異なるパターン(デザインAとB)をもつフォトマスクを用いた。デザインAは基板中央部1×1 cmの領域に形成した直径60 μm, ピッチ145 μmのドットパターンであり、デザインBは4×2 cmの領域に形成した縦横それぞれ10 μm, ピッチ20 μmの正方形パターンである。

本研究で使用した金属マンガンめつき皮膜作製工程およびその条件を表2.2にまとめる。樹脂基板の前処理として、エタノール浸漬(78 wt%), 脱気水洗および脱脂を実施した。めつき皮膜作製後には、酸化膜除去ならびに酸化防止処理を実施した。めつきテストでは、粉碎した金属マンガンをチタンケースに充填して作製した電極をアノードに用いた。

光学顕微鏡を用いたDFR剥離前のパターン観察により、パターン形成に適する有機酸を判定した。パターン観察には走査型電子顕微鏡[FE-SEM, (株)日立ハイテクノロジーズ製, S4300-SE]を使用した(倍率: 5000倍, 傾斜: 40°)。皮膜の応力測定にはスパイラル応力計[(株)山本鍍金試験器製]を用い、このとき、市販の内面テフロンコーティングされたステンレス製スパイラル試験片(厚さ: 0.2mm)を使用した。

そのほか、X線回折[XRD, (株)リガク製, SmartLab 9KW]測定から電析物の相を同定した。

Table 2.2 Plating process and plating conditions for manganese electrodeposition.

Process	Temperature	Time
Ethanol immersion	R.T.	1 min
Vacuum Degassing	R.T.	20 min
Degreasing	R.T.	1 min
Manganese plating (10A/dm ² , pH=2)	30 °C	1 min
Removal of the oxide film	R.T.	1 min
Antioxidant	R.T.	1 min

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 めっき浴の pH と温度の効果

めっき浴の温度を 20°C に固定し, pH の異なるめっき浴を用いてハルセルテストを実施した(図 2.1)。pH が 1 のめっき浴からは, めっき皮膜の析出は観測されなかった。水素イオン濃度が高く, めっき析出よりも水素発生が優先したためと考える。pH が 2 から 4 のめっき浴からは, 金属マンガンめっき皮膜の析出が観察された。広範囲な電流密度において, 皮膜が正常に析出するめっき浴が望まれ, めっき浴の酸性度が高いほど DFR のめっき液耐性が高いことから¹⁷⁾, 本研究では pH を 2 に調整しためっき浴が適すると判断した。

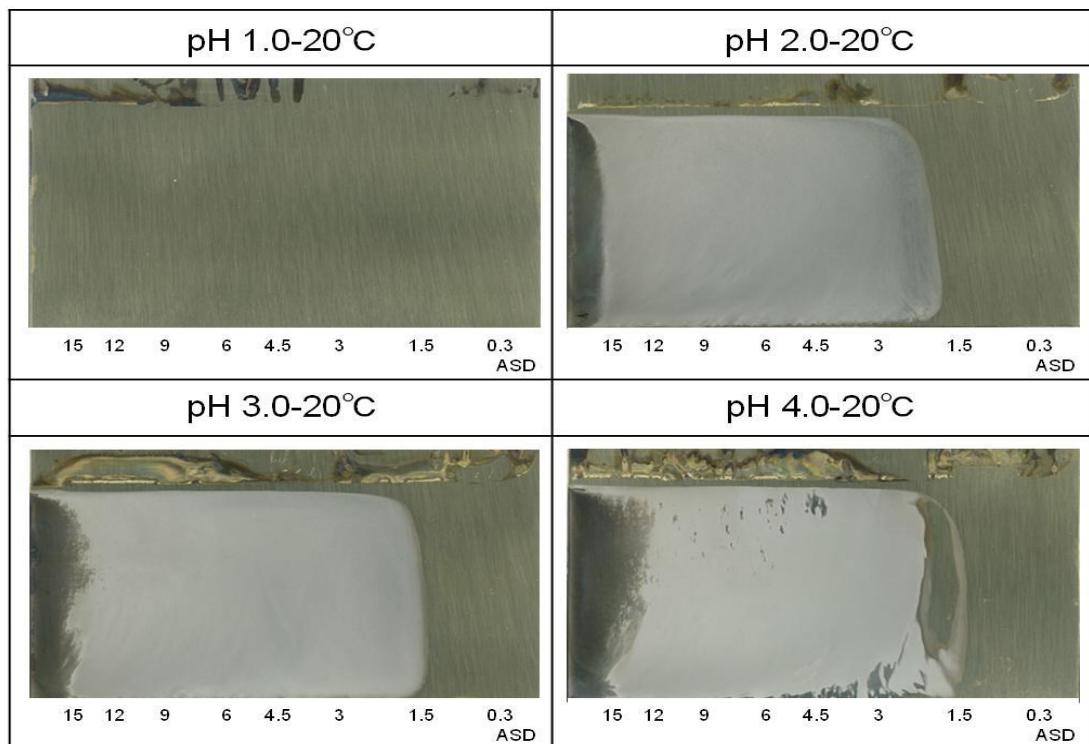


Fig.2.1 Effect of the pH of plating baths on the appearance of hull cell test panels at 20 °C:
pH=1.0, 2.0, 3.0 and 4.0.

次に、めっき浴の pH を 2 に固定し、pH の異なるめっき浴のハルセルテスト結果を図 2.2 に示す。温度が低いほど、幅広い電流密度で金属色の正常な析出が観察された。30°C のとき、高電流密度部分に不良(焦げ)析出が観察されなかつたため、めっき浴の温度は 30°C が好ましいと判断した。これらの結果から、本研究における金属マンガンめっき皮膜作製の最適 pH を 2、めっき浴温度を 30°C とした。

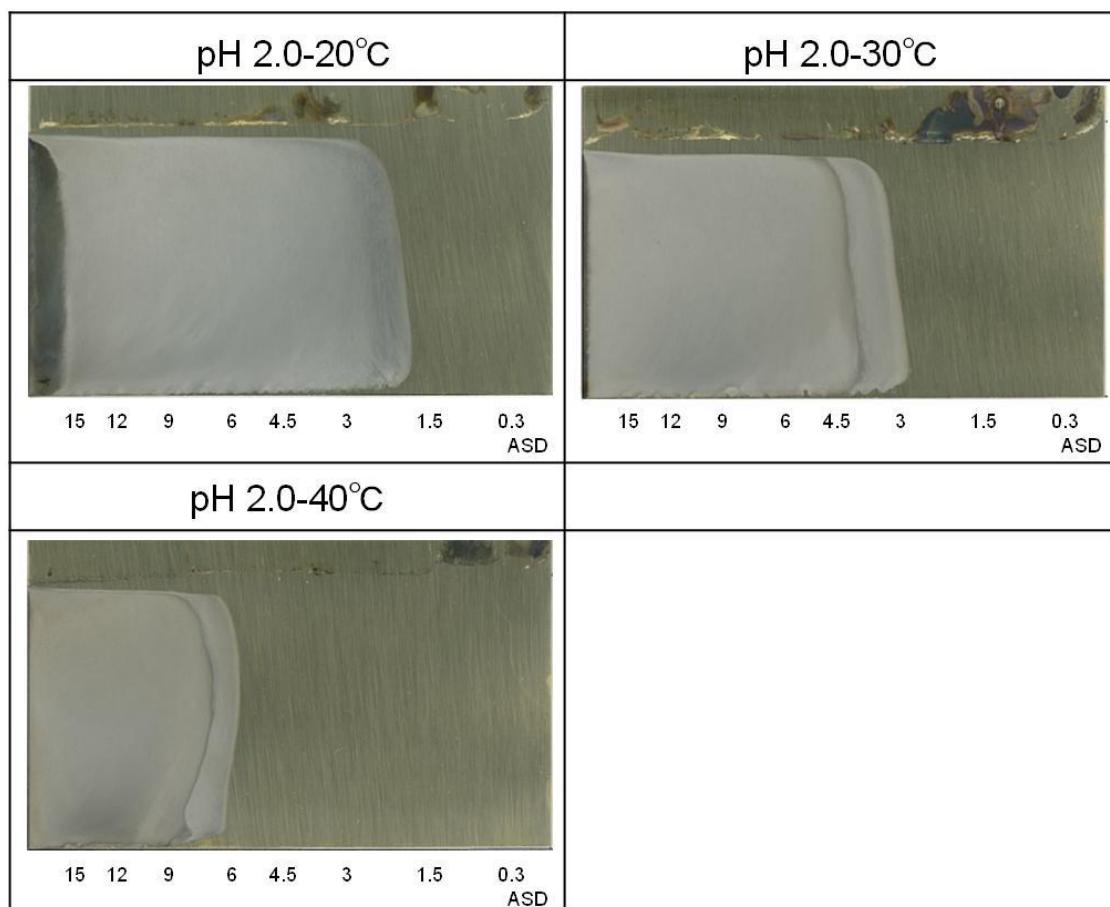


Fig.2.2 Effect of the temperature of plating baths with the pH of 2.0 on the appearance of hull cell test panels under various temperature of 20 °C, 30 °C and 40 °C.

図 2.3 に、マンガン塩と電導度塩で構成された基本めっき浴の CV 測定結果を示す。pH が 2 の場合、自然浸漬電位から電位を卑な方向へ掃引すると、-0.8 V 付近からカソード電流が生じて、-1.2 V 付近にカソード電流ピークが生じ、-1.6 V 付近からカソード電流が大きく増加した。その後、-2.0 V から電位を掃引すると、-1.5 V 付近からアノード電流が観測された。pH が 1 の場合では、pH が 2 の場合と同様であったが、-1.5 V 付近のアノード電流は小さくなつた。

また、マンガン塩を含まない電導度塩のみで、pH を 2 に調整した浴の場合においても、-1.3 V 付近からカソード電流が観察された後、-1.4 V 付近から大きく増加した。-2.0 V において電位を掃引した場合、まったくピークは観測されなかつた。

これらの結果から、-1.2 V 付近から-1.4 V 付近のカソード電流は真鍮板の酸化皮膜の還元によると思われる。加えて、-1.6 V 付近で検出されたカソード電流の大幅な増加は、水素の発生とマンガンの析出が同時に起きたためと考える。

pH が 1 と 2 の場合に生じた-1.5 V 付近から-1.2 V 付近のアノード電流は、析出したマンガンの酸化に起因すると考える。pH が 1 の場合でも、マンガンの析出が推測されるが、pH が 2 のときよりも析出量が少ない、あるいはマンガンが強酸性溶液中で溶解している可能性も考えられる。

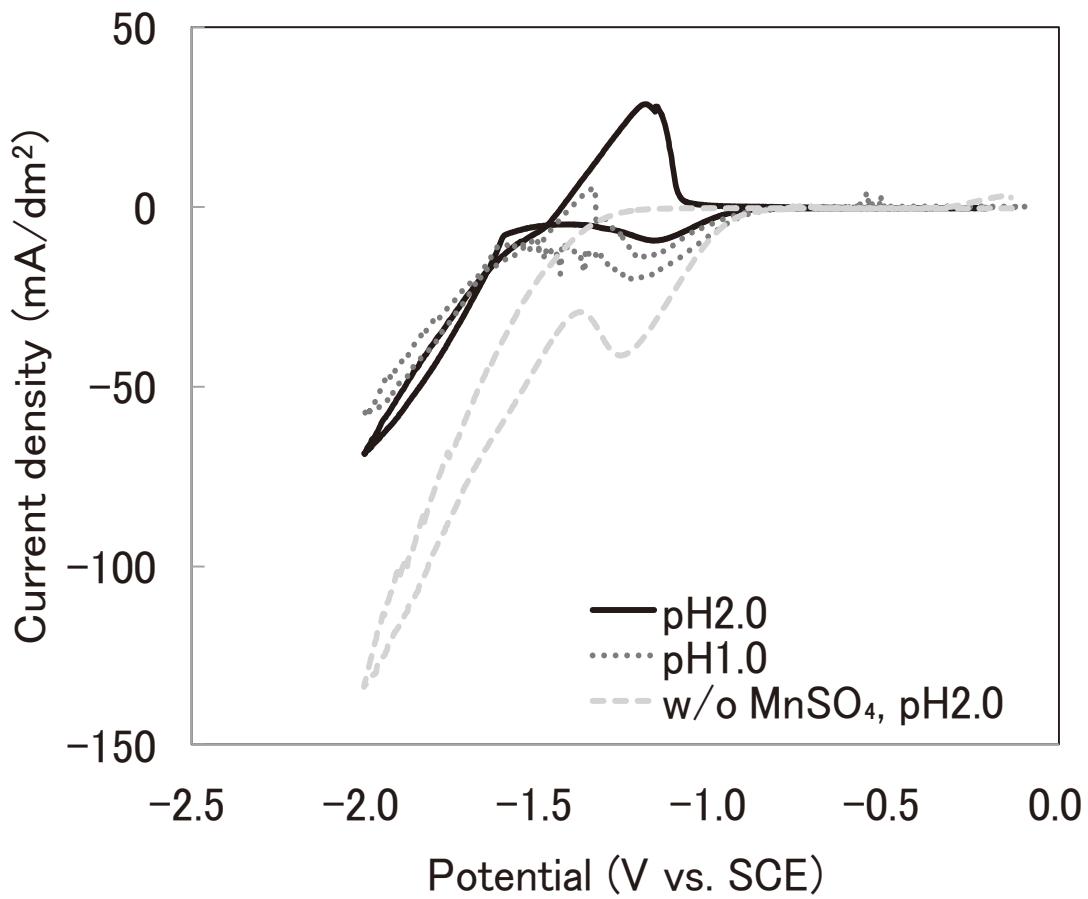


Fig.2.3 Cyclic voltammogram of the manganese plating baths at 30 °C with the scan rate of 0.1 V/s under various pH conditions of pH 2.0, pH 1.0, and pH 2.0 without MnSO₄.

2. 3. 2 パターン形成における有機酸の効果

パターンめっきを行う場合、めっき表面近傍の pH 上昇を抑制する必要があり、一般には pH 緩衝剤を添加する。ただし、アルカリ金属などの無機塩を含む pH 緩衝剤の添加はレジストの膨潤とそれに伴う剥離を促進する可能性があるため、有機酸を用いた。有機酸の緩衝能を調べるために、各有機酸のモル濃度(0.06 mol/L)を合わせ、pH を 2、浴温度を 30°C としためっき浴 100 mL に対して 10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、その pH 変化を測定した(図 2.4)。pH が 8.5 付近のときに見られる平坦部は、水酸化マンガンの沈殿形成に起因すると考える。実際に、沈殿物の生成を目視で観察した。この沈殿物は水酸化マンガンであると推察する。有機酸無添加の基本浴と有機酸を添加しためっき浴を比較した結果、有機酸を添加したすべてのめっき浴において pH 緩衝性が確認された。このときの緩衝能は、CyDTA > クエン酸 > 酢酸 > コハク酸の順になった。

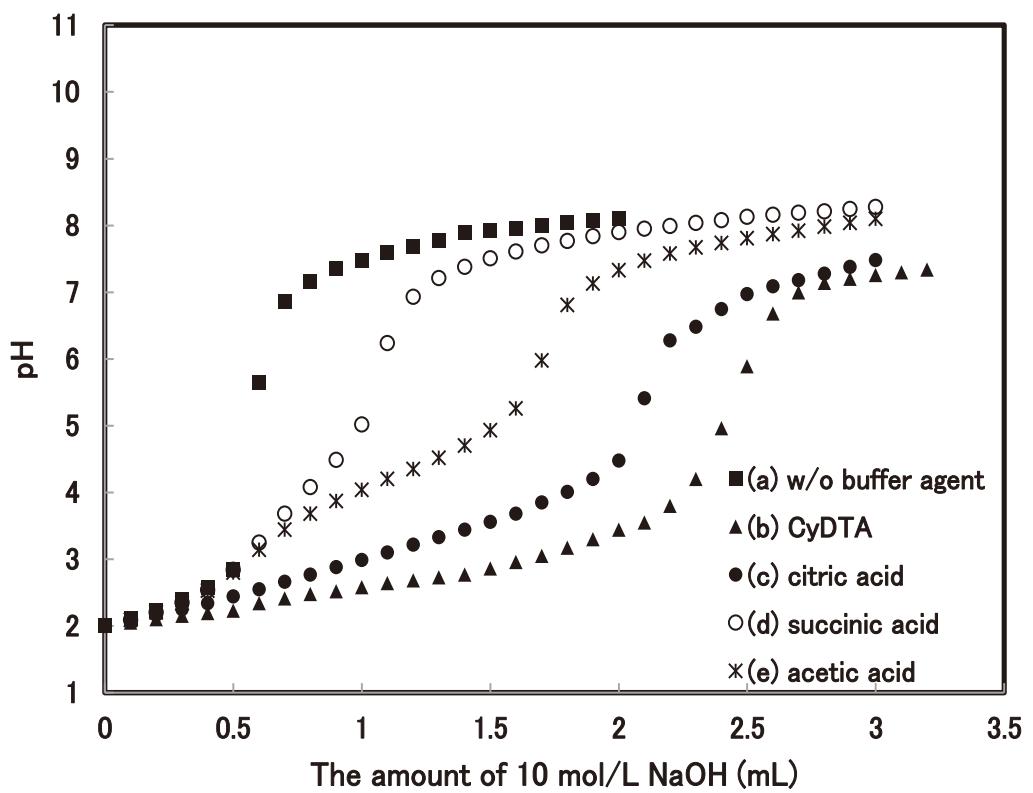


Fig.2.4 Titration curves of manganese plating baths at 30 °C with the pH of 2.0 with addition of CyDTA, citric acid, succinic acid and no buffers, as a control sample.

図 2.5 に、各種有機酸を変化させた Mn めっき浴の CV 測定結果を示す。CyDTA やコハク酸を添加しためっき浴の場合、図 2.3 と比較すると、マンガン塩と電導度塩で構成された基本めっき浴で pH が 2 の場合と同様の CV 測定結果を示した。自然浸漬電位から電位を卑な方向へ掃引すると、-0.8V 付近からカソード電流が生じて、-1.2 V 付近にカソード電流ピークが生じ、-1.6 V 付近からカソード電流が大きく増加した。その後、-2.0 Vにおいて、電位の掃引を折り返すと-1.2 V付近にアノード電流ピークが観測された。-1.2 V付近のアノード電流のピークは析出した Mn の酸化溶解に起因していると考える。これらの結果を統合すると、pH 緩衝能の面からは CyDTA を添加しためっき浴が最もカソード近傍の pH が小さく、マンガンが析出しやすいのも CyDTA を添加しためっき浴であった。

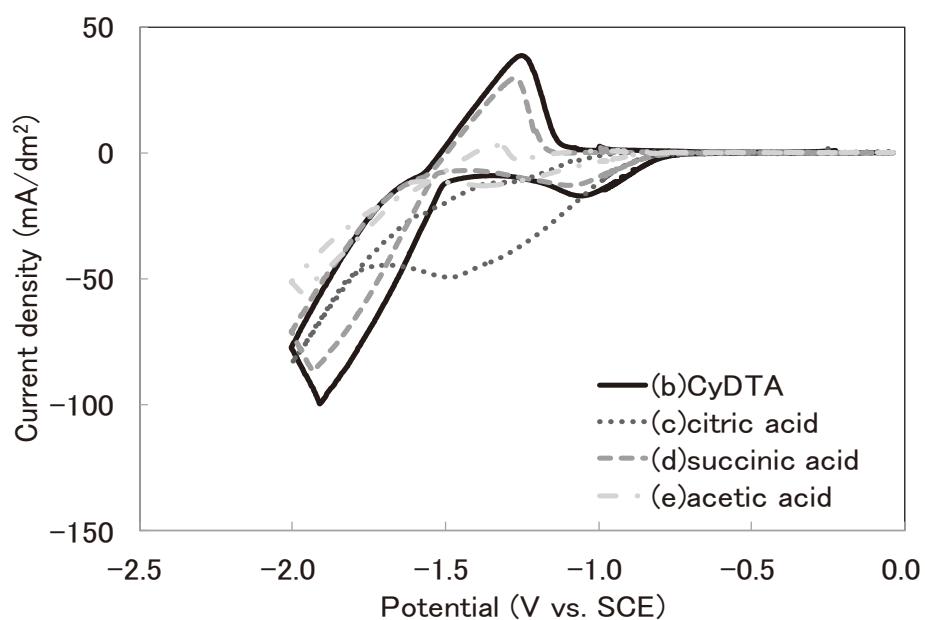


Fig.2.5 Cyclic voltammogram of the manganese plating baths at 30 °C with the pH of 2.0 and the scan rate of 0.1 V/s with addition of various organic acid-based buffers of CyDTA, citric acid, succinic acid and acetic acid.

それぞれのめっき浴から作製した金属マンガンめっき皮膜の表面 SEM 像を図 2.6 に示す。有機酸無添加(図 2.6a)および CyDTA 添加(図 2.6b)浴から作製した被膜において、約 50 μm 径まで粒成長した緻密な被膜の形成が見られた。さらに CyDTA 添加は、結晶粒径を均一化する傾向にあった。核形成や粒成長の速度が適度に制御されていることが示唆される。一方、クエン酸やコハク酸、酢酸を添加しためっき浴からは、粗密なめっき皮膜や粒成長の乏しいめっき皮膜が形成された(図 2.6c-d)。これらの結果は、CV や電位差滴定の結果を反映しており、先述の考察の妥当性を支持している。

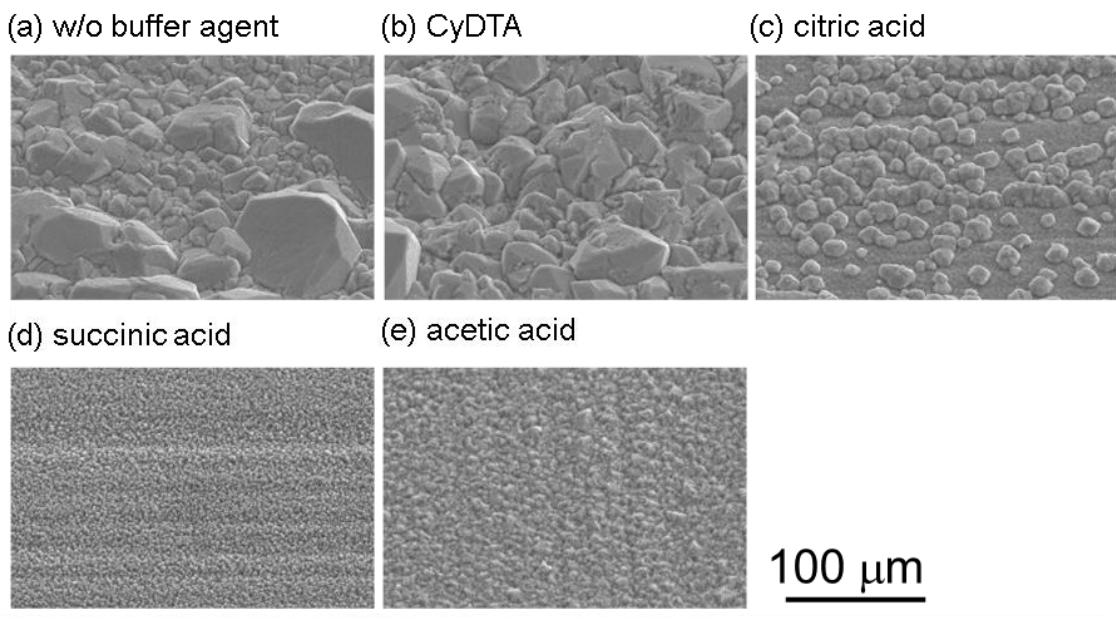


Fig.2.6 Surface SEM images of the plated substrate surfaces prepared from the various plating baths with different organic acids-based buffers: (a) no addition, as a control sample (b) CyDTA, (c) citric acid, (d) succinic acid and (e) acetic acid.

また、スパイラル応力計にて、それらの皮膜の応力測定した結果を図2.7に示す。全てのめっき皮膜の応力は60-80MPaの範囲に入った。クエン酸を添加した浴から析出した皮膜の応力が80MPaと高いが、めっき時に真鍮が還元された可能性もあり、めっき皮膜の硬質化も考えられる。

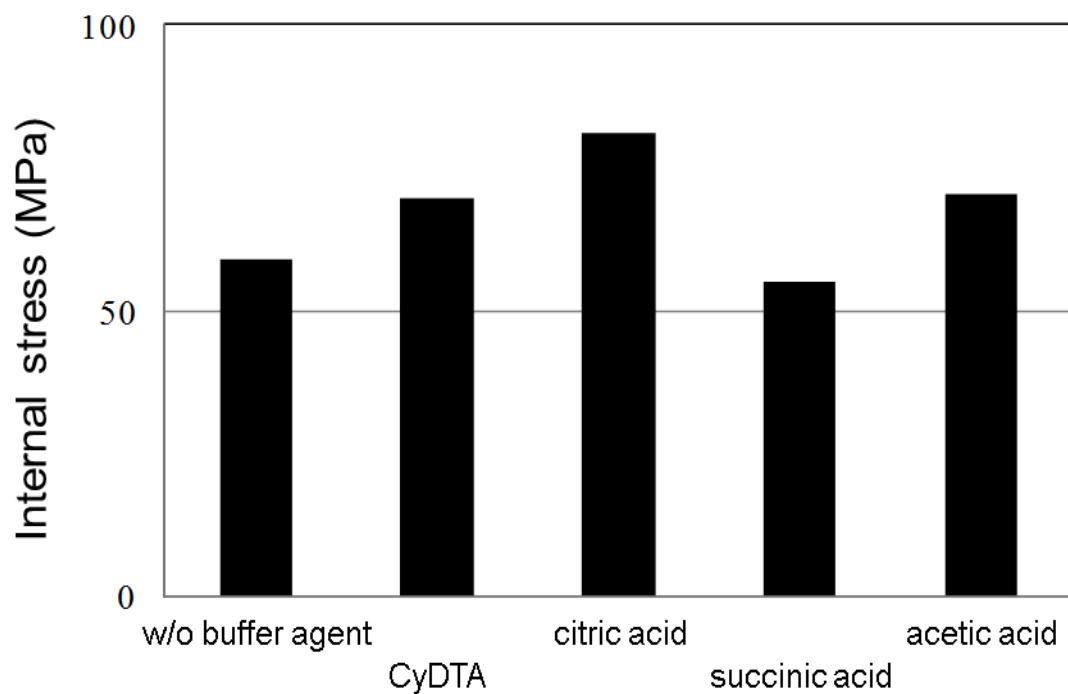


Fig.2.7 Internal stress measurement of the plated substrates prepared from the manganese plating baths with addition of various organic acid-based buffers of CyDTA, citric acid, succinic acid, acetic acid, and no buffers, as a control sample.

各条件下で得られた析出物の X 線回折パターンを図 2.8 に示す。めっき皮膜回線は γ -Mn の回折パターン (ICDD PDF 17-0910) と一致した。有機酸無添加のめっき浴から形成しためっき皮膜の回折線の線幅が最も狭く、鋭かった。一方、有機酸を加えることで、各回折線はブロード化した。特に、コハク酸を添加しためっき浴から形成しためっき皮膜の回折線は弱く、結晶性が著しく低いことがわかる。さらに、酢酸を添加しためっき浴から形成しためっき皮膜の回折線には、 γ -Mn に加え、 α -Mn や β Mn に帰属する回折線を含んだ。これらの結果から、有機酸の添加により、めっき皮膜の結晶構造や結晶性が変化することがわかった。

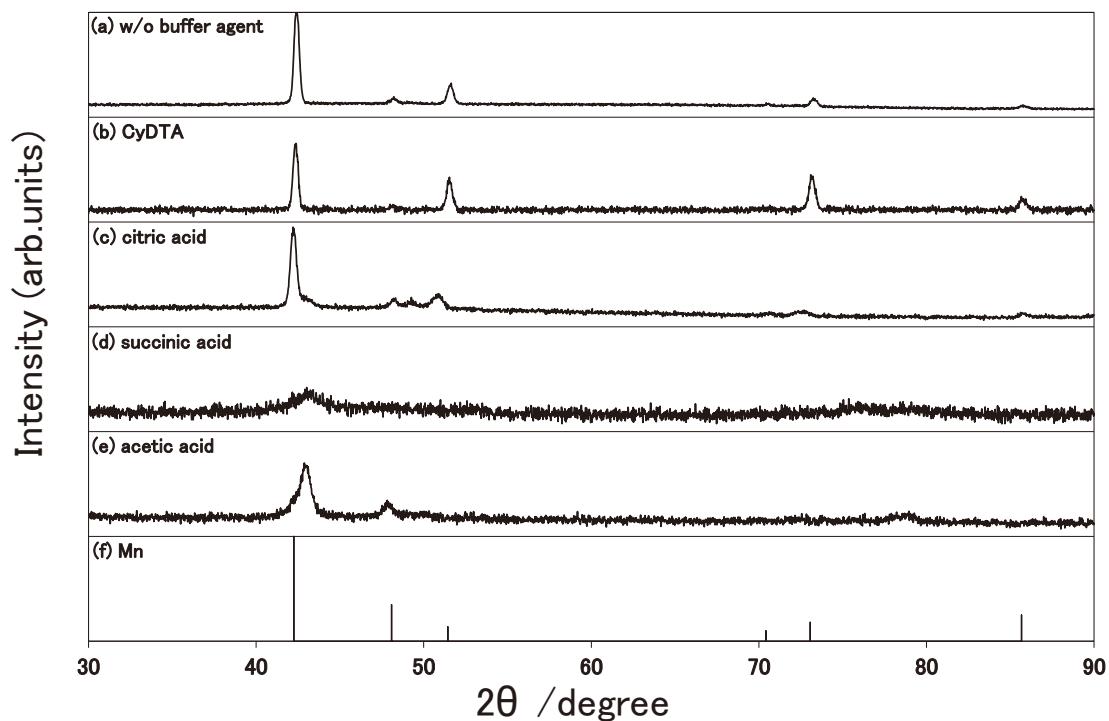


Fig.2.8 XRD profiles of the plated substrates prepared from the various plating baths with different organic acid-based buffers of CyDTA, citric acid, succinic acid, acetic acid, and no buffers, as a control sample.

図 2.9 に、これらのめっき浴を用いて作製した金属マンガンめっき皮膜パターン（デザイン A）を示す。有機酸無添加、クエン酸添加およびコハク酸添加のめっき浴から作製した金属マンガンめっき皮膜では、異常析出、めっき剥がれおよびレジスト剥離の 3 種類の不良状態が観察された。酢酸を添加した浴からはめっき剥がれの不良状態が観察された。図 2.4 の滴定曲線の結果から、異常析出は水酸化マンガンの沈殿が金属マンガンめっき皮膜に取り込まれたためと考える。異常析出とめっき剥がれが共存する不良状態は、一旦析出した金属マンガンめっき皮膜が水素ガス発生により脱落したと考える。加えて、レジスト剥離に関しても、水素発生時のレジストの際に働く力の影響で剥離が発生したと考える。CyDTA を添加しためっき浴から形成した金属マンガンめっき皮膜では、これらの不良は観察されなかった。

DFR 剥離後の光学顕微鏡観察でも、パターン通りにバンプが形成されることがわかった。CyDTA を添加しためっき浴では、高い pH 緩衝能により、水素発生による OH⁻の供給を低減し、カソード付近の pH 上昇を抑制できたと考える。さらに、デザイン B のマスクを用い、小径や狭ピッチでのパターン形成能を評価した。図 2.10 と 2.11 に、デザイン B のマスクを用いて作製した金属マンガンパターンめっき皮膜を示す。ここでは、デザイン A で良好なパターン形成能を発現した CyDTA 添加浴を用いた。図 2.10 と図 2.11 からも明らかのように、DFR 剥離後のバンプ形成状態やその断面状態も良好であった。以上の結果を踏まえ、pH 緩衝能と金属マンガン析出性を考慮した有機酸として、CyDTA を Mn めっき浴に加えることで、金属マンガンの微細パターンめっき皮膜を形成できることがわかった。

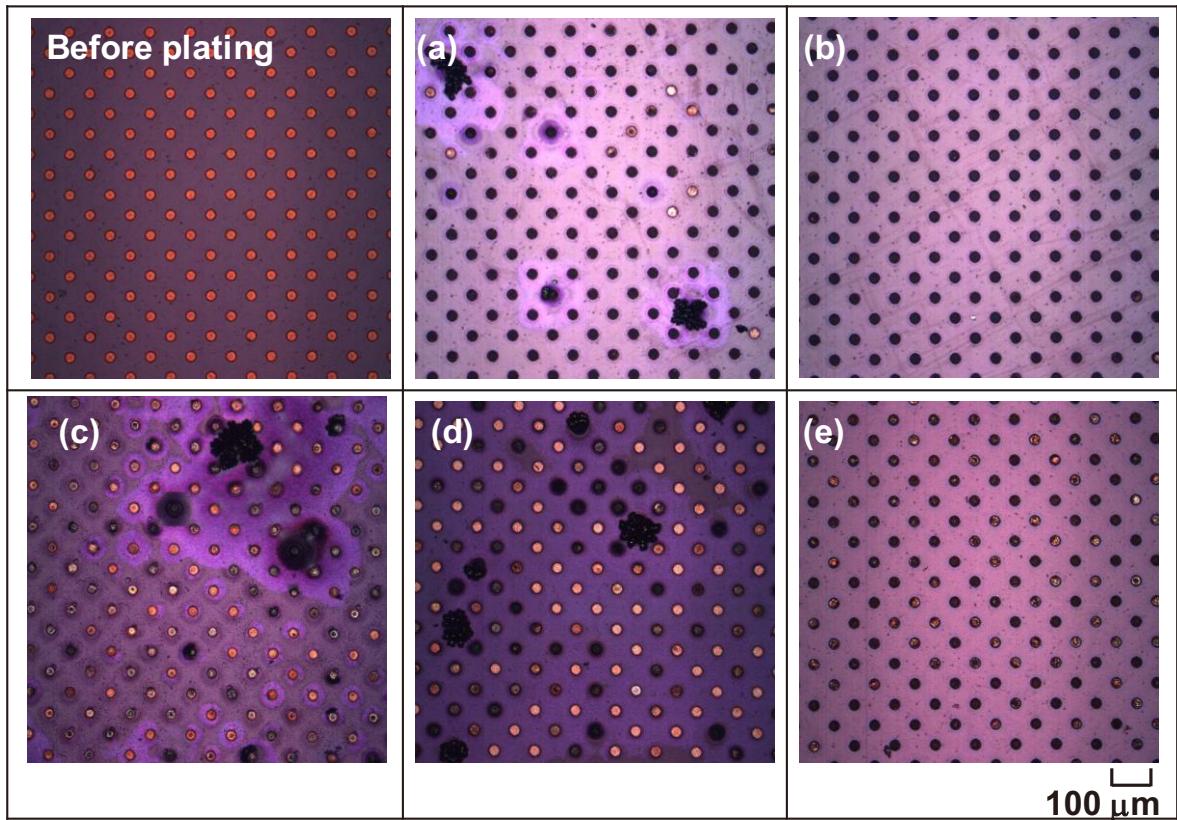


Fig. 2. 9 Optical image of electrodeposited manganese layer on DFR film patterned substrates from the various plating baths with different organic acid-based buffers : (a) original substrate before plating, (b) no addition, (c) CyDTA, (d) citric acid, (e) succinic acid and (f) acetic acid.

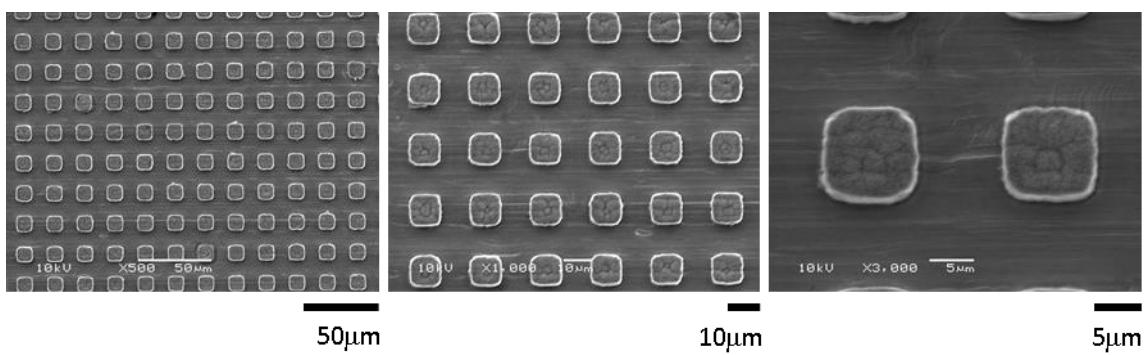


Fig.2.10 Surface SEM images of the Mn bump patterns deposited from CyDTA containing plating bath after DFR development.

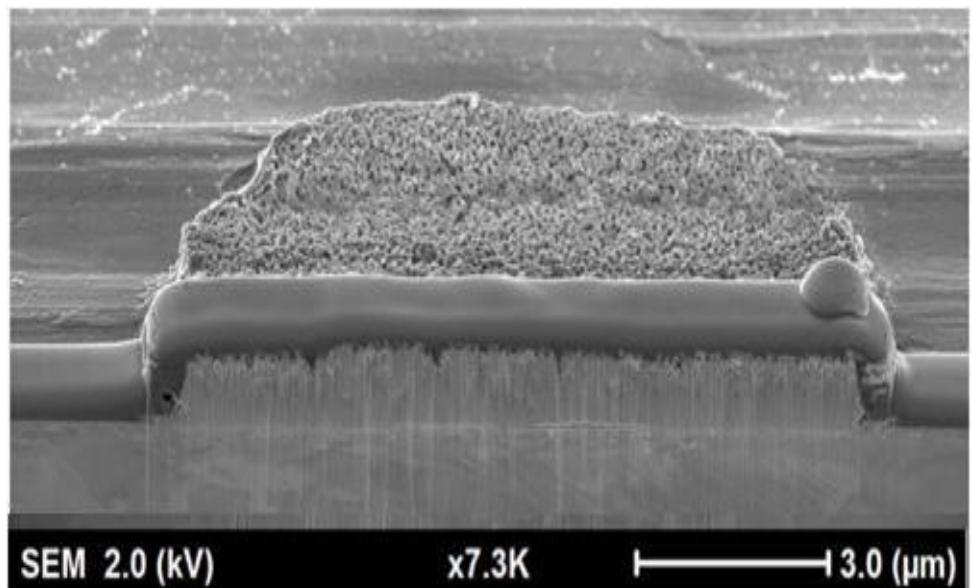


Fig.2.11 Cross-sectional SEM image of the bump patterns deposited from CyDTA containing plating bath after DFR development.

2. 4 まとめ

めっき技術を活用した金属マンガン皮膜形成を実現するために、マンガンめっき浴の開発に取り組んだ。硫酸マンガン 200 g/L と硫酸アンモニウム 100 g/L を基本とするマンガンめっき浴を用い、めっき浴に添加した pH 緩衝剤が皮膜形成に及ぼす影響を調査した。pH=2 およびめっき浴温度=30°C のときに、金属マンガンめっき皮膜を均一に形成できることを見い出した。さらに、有機酸として CyDTA を基本めっき浴に 20 g/L 添加することで、再現良く金属マンガンめっき皮膜のファインパターンを形成できた。本研究の成果は、半導体製造分野(あるいは半導体部品の微細配線分野)への展開などに貢献できると信じている。

参考文献

- 1) 菅野了次, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2013), p.425.
- 2) K. Ishibashi, Shinku, **50**, 9 (2007).
- 3) K. Nakamura, Shinku, **53**, 480 (2010).
- 4) 石渡正治, 鹿野喜雄, 特開 2007-119854 (2007).
- 5) 片岡龍男, 明石芳一, 井口裕, 栗原宏明, 安井直哉, 特開 2009-10398 (2009).
- 6) 平松雅人, 特開 2009-224705 (2009).
- 7) 山田敬祐, 船木直登, 特開 2013-76109 (2013).
- 8) 楠いほえ, 土居正, “東京都立工業技術センター研究報告”, **10**, 111 (1981).
- 9) 大熊貞雄, 大塚和夫, 篠崎開, “金属表面技術第 75 回講演大会要旨集”, 金属表面技術協会, (1987), p.2.
- 10) 深沢正人, 篠崎開, 大熊貞雄, “金属表面技術第 76 回講演大会要旨集”, 金属表面技術協会, (1987), p.208.
- 11) 大熊貞雄, 小暮勝之, 篠崎開, “金属表面技術第 78 回講演大会要旨集”, 金属表面技術協会, (1988), p.56.
- 12) T. Agladze, M. Gabrichidze, M. Mdivani, *proc AESF SURFIN Annu Int Tech Conf.*, 2000, 527 (2000).
- 13) J. Gong, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, (4), 209 (2002).
- 14) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中真一, 東京都立産業技術研究所研究報告, **3**, 15 (2000).
- 15) W. Yamamoto, T. Imabayashi, T. Oukawado, T. Yasuzawa, I. Saito, K. Tamura, *Hyomen Gijutu*, 50, 473 (1999).
- 16) K. Koiwa, W. Yamamoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 489 (2012).
- 17) 雀部俊樹, 石井正人, 秋山正憲, 加藤凡典, “プリント配線板のエッチング技

術”，日刊工業新聞社，(2009)，pp.21-24.

第3章

KCl フラックスコーティング法によるパターン化

LiMn₂O₄ 結晶層の形成

第3章 KCl フラックスコーティング法によるパターン化 LiMn₂O₄ 結晶層の形成

3. 1 まえがき

LiMn₂O₄ は、リチウムイオン二次電池(LIB)の正極活物質に使用されるリチウムイオン伝導体である¹⁾⁻³⁾。立方晶系(*Fd-3m*)に属し、その格子定数は $a = 8.248 \text{ \AA}$ である。スピネル型構造をもち、Li, Mn および O は、それぞれ 8a, 16d および 32e サイトを占有し、16c サイトが空孔となる⁴⁾。このような結晶構造に起因し、LiMn₂O₄ は 8a-16c で連結された三次元的な Li⁺拡散経路をもつ。4 V 領域では LiMn₂O₄ の結晶構造を保持したまま Li⁺が挿入および脱離されるため、繰り返し充放電することが可能である。一方、3 V 領域まで充電すると、Mn³⁺の増大による Jahn-Teller の歪みにより正方晶に相転移するため、良好なサイクル特性が得られなくなる⁵⁾。そのため、LiMn₂O₄ の長所として、既存の LiCoO₂ に比べて理論容量は小さいが、中心金属の Mn が極めて安価であり、埋蔵量が豊富なことが挙げられる。LIB は、電気自動車や定置電源用などの大型な蓄電池への展開が期待されており、コスト削減もまた性能向上と同様に、非常に重要な課題となっている。

大面積処理に有効な手段として、金属めっき方法がある。Mn めっきを中心金属として、大面積で LiMn₂O₄ が製造できれば、コストが安い LIB を達成できる可能性を秘めている。めっき法は厚膜制御のコントロールが容易である。また、電極助剤を用いないため、高出力の電極製造が期待できる。著者らは以前に、亜鉛よりもイオン化傾向が大きく、一般的にはめっき析出が困難な Mn めっき浴の開発に成功した。この Mn めっき浴を利用して、正極活物質の出発原料に応用することを検討した。正極活物質 LiMn₂O₄ は、固相法、液相法および気相法を問わず、様々な合成方法が報告されている⁶⁾⁻¹⁵⁾。フラックス法による結晶育成の報告も存在する¹⁶⁾。しかし、いずれも Mn 粉末を出発原料とする。Mn めっき皮膜を出発原料としたフラックスコーティング法による結晶育成の報告は見当たらない。

本報告では、Mn めっきを出発原料としためっき皮膜より LiMn₂O₄ 結晶をフラッ

クス育成することを目的とした。最初に、Mn 金属粉末を出発原料として、最適な フラックスを選定した。次に、最適なフラックスを用いて、Mn めっき皮膜を出発 原料として LiMn₂O₄ 結晶を育成した。さらに表面積を大きくしてイオンパス容量 を増やすために、デザインした Mn めっき皮膜からの結晶育成を試みた。併せて、 LIB 性能を評価した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 KCl, KOH および KNO_3 フラックス法による LiMn_2O_4 結晶層の形成

出発原料にマンガン粉末(Mn, 特級, 和光純薬工業), 水酸化リチウム(LiOH, 特級, 和光純薬工業), 塩化カリウム(KCl, 特級, 和光純薬工業), 水酸化カリウム(KOH, 特級, 和光純薬工業)および硝酸カリウム(KNO_3 , 特級, 和光純薬工業)の市販試薬を使用した。Mn および LiOH を溶質とし, モル比 2:1 の化学量論組成で使用した。フラックスには KCl, KOH および KNO_3 を単体で用い, その濃度(溶質濃度)を 50 mol%とした。溶質およびフラックスを所定の割合で約 15 min 乾式混合して白金るつぼ(容積 30 cc)に充填し, 電気炉に設置した。 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で 900°C まで加熱して, その温度で 1 h 保持した後, $200^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で 500°C まで冷却した。以降, 電気炉内で室温付近まで冷却した後, 電気炉からるつぼを取り出した。るつぼを温水に漬けてフラックスを溶解除去した。その後, 得られた結晶層を 100°C の恒温槽で乾燥した。

育成した結晶を粉末 X 線回線(XRD, mini FlexII, リガク)法により同定した。X 線源には $\text{CuK}\alpha (\lambda = 1.54518 \text{ \AA})$ を用いた。結晶相データベースには, International Centre for Diffraction Data Power Diffraction File(ICDD PDF)を使用した。生成結晶を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL, JSM-7600F)にて観察した。結晶育成過程を熱重量・示差熱分析(TG-DTA)法にて測定した。

3. 2. 2 KCl フラックスコーティング法による LiMn₂O₄ 結晶層の形成

結晶層を形成する基板に Pt(φ14 mm × t 0.1 mm) を使用した。この Pt 基板に硫酸マンガン 200 g/L, 硫酸アンモニウム 100 g/L および CyDTA 20 g/L からなるめっき浴を用いて、電流密度 100 mA/cm² にてめっきを試みた。定電流電解には三社電機製作所製の HKE-1510AT を使用した。めっき時間で膜厚を制御した。

パターンめっき用のテスト基板も同様の Pt を用いた。日立化成製のドライフィルムを用いて、ラインやドットなどのさまざまなデザインをもつフォトマスクでパターンを形成した。Mn パターンめっきの場合も電流密度を 100 mA/cm² で固定し、狙いの膜厚になるように時間を調整した。Ni ストライクめっきを行う場合は上村工業製のめっき液を用い、10 mA/cm² で約 0.2 μm 析出するように処理した。三菱ガス化学製のアミンを含有した処理液にて、ドライフィルムを剥離した。

フラックス変換に十分な等容量の LiOH-KCl 水溶液を Mn めっき表面に塗布し、電気炉に設置した。15°C · min⁻¹ で 900°C まで加熱し、その温度で 1 h 保持した後、200°C · h⁻¹ で 500°C まで冷却した。以降、電気炉内で室温付近まで冷却し、電気炉から Pt 基材を取り出した。残存するフラックスを温水で溶解除去し、得られた結晶層を 100°C の恒温槽で乾燥した。

得られた結晶(層)を粉末 X 線回線(XRD, mini FlexII, リガク)法により同定した。X 線源には CuKα(λ = 1.54518 Å) を用いた。結晶相データベースには、International Centre for Diffraction Data Power Diffraction File(ICDD PDF) を使用した。生成結晶を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL, JSM-7600F)にて観察した。なお、加速電圧は 15 kV とした。断面 SEM 観察用の試料は、Ga イオン源をもつ集束イオノビームミリング(FIB, JEOL, JIB-4601F)で作製した。FIB ミリングは、30 kV で実施した。試料表面上の保護膜としてタンゲステンを被覆した。

3. 2. 3 フラックスコーティング形成した LiMn₂O₄結晶層の LIB 性能評価

作製した LiMn₂O₄結晶層／Pt 基板を 120°C で 24 h 真空乾燥した後、添加剤フリー正極として使用した。ヘキサフルオロリン酸濃度 1 M を含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート (1 M LiPF₆ in EC/DMC/EMC, キシダ化学) の混合溶液を電解液として使用した。負極として金属リチウム(純度 99.9%以上, 本城金属)を使用した。ポリプロピレンのセパレータ(Celgard separator #2400)は、各電極の直接接触を抑制するために使用した。H₂O および O₂ を 1 ppm 以下に制御した Ar 雰囲気のグローブ・ボックス内で、コイン型 LIB を組み立てた。

充放電装置(HJ1001SD8, 北斗電工)を使用して、このコイン型 LIB を充放電し、その性能を評価した。なお、充放電モードを定電流(cc モード)、電圧を 2.5 から 4.2 V および測定温度を 25°C とした。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 KCl, KOH および KNO_3 フラックス法による LiMn_2O_4 結晶層の育成

KCl, KOH および KNO_3 のフラックスから LiMn_2O_4 結晶の育成を試みた。KCl フラックスを用い、溶質濃度を 50 mol%としたとき、高品質な LiMn_2O_4 結晶が得られた。フラックス無し(溶質濃度 100 mol%) および溶質濃度 50 mol%で育成した結晶の XRD パターンを図 3.1 に示す。KCl フラックスから得られた結晶の XRD パターンが LiMn_2O_4 の ICDD PDF と一致したため、単一組成の LiMn_2O_4 結晶を育成できることがわかった。KOH や KNO_3 フラックスからは、 $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_{0.48}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_{5.18}$ および $\text{K}_{0.296}\text{Mn}_{0.926}\text{O}_2$ などの副産物(カリウム化合物)も得られた。

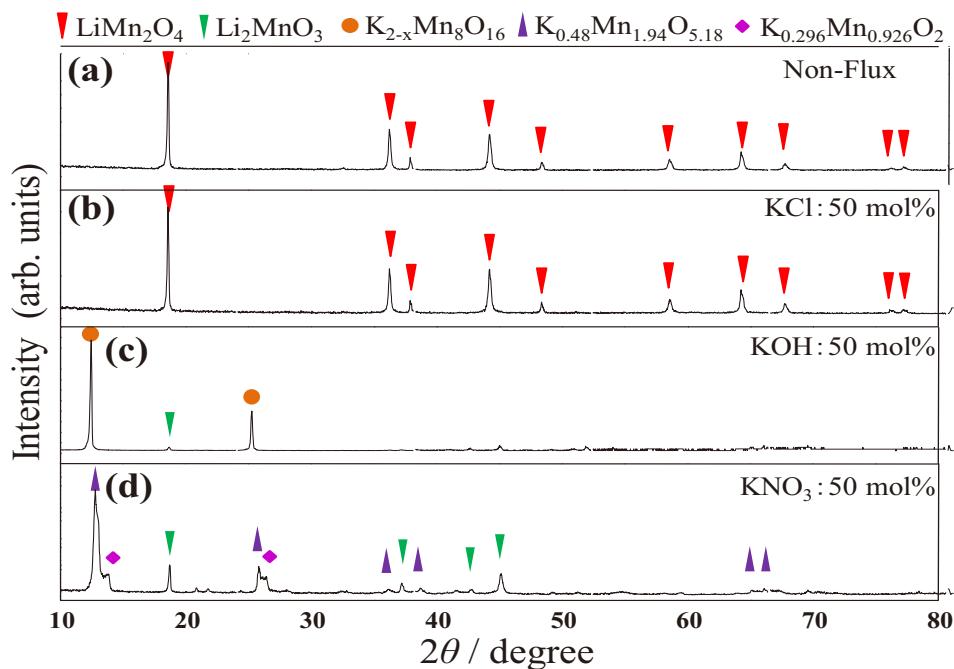


Fig.3.1 XRD profiles of Mn powders after heating at 900°C for 1 h with (a) No flux , (b) KCl flux, (c) KOH flux, and (d) KNO_3 flux.

フラックス無しの場合と KCl フラックスから育成した LiMn₂O₄ 結晶の SEM 像を図 3.2 に示す。フラックス無しの場合、自形の発達した結晶は得られなかつたが、KCl フラックス、50 mol% の場合、八面体を基本形状とする自形の発達したスピネル結晶が生成した。自形の発達した結晶が得られた育成条件 (LiOH · H₂O, Mn 粉末, KCl, 溶質濃度 50 mol%) の TG-DTA を図 3.3 に示す。80°C 付近, 400°C 付近および 600°C 付近に変化が見られた。80°C 付近は LiOH · H₂O の脱水反応, 400°C 付近は LiOH の融解の開始および Mn との固相反応の開始であると考える。600°C 以降で、固相 (Li 源の固溶) 一液相反応により、フラックスへの溶解により自形の発達した結晶が得られたと考える。KOH および KNO₃ の融点は、それぞれ約 360°C および約 334°C である。KOH や KNO₃ の融点が低いため、600°C 以下で LiOH や Mn と固溶体を形成し、その結果、自形の発達した結晶が成長しなかつたと推測する。融点が 770°C と他のフラックスよりも高い KCl の場合、Li 源の固溶後に溶質の溶解が始まるため、自形の発達した結晶が得られたと考える。以上の結果から、LiMn₂O₄ 結晶の育成には、自形の発達した結晶が得られた KCl フラックスが最適であると判断した。

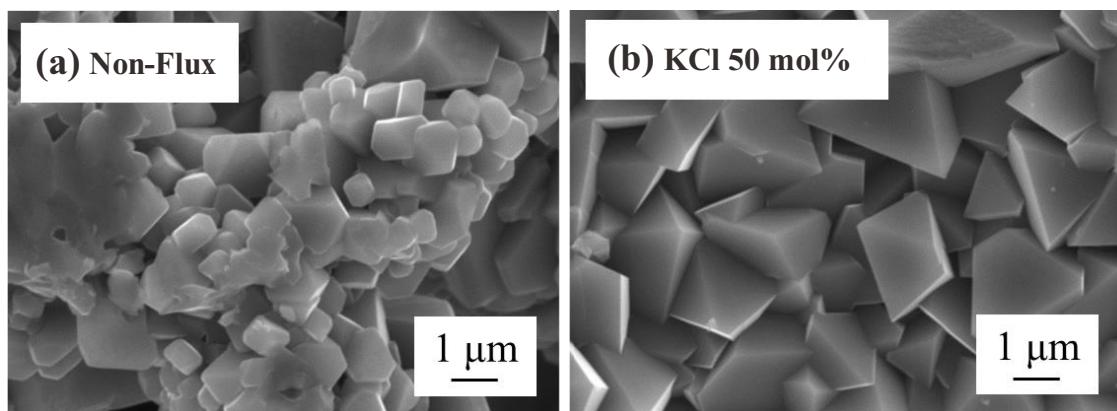


Fig.3.2 SEM images of crystals grown from (a) no flux, (b) KCl flux: 50 mol% at 900°C for 1 h.

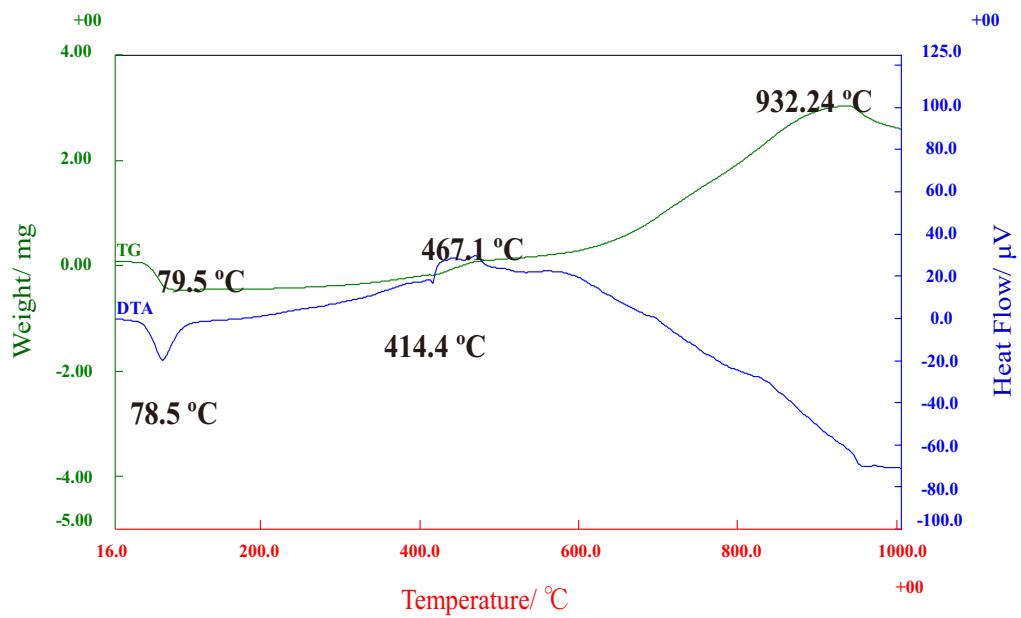


Fig.3.3 TG-DTA profiles of mixed powers of Mn, LiOH·H₂O, and KCl fluxes under heating rate 15°C/min.

3. 3. 2 KCl フラックスコーティング法による LiMn₂O₄ 結晶層の形成

Mn めっきを 3 μm 狹いで処理した基板に LiOH (Li 源) と KCl (フラックス) を混合した水溶液 (溶質濃度 50 mol% 換算) を塗布し、所定の時間 900°C で保持し、結晶層を作製した。育成後の外観を観察すると、黒い部分と赤みがかった部分が見られた (図 3.4)。SEM 観察したところ、黒い部分では自形の発達した八面体スピネル結晶が見られ、赤い部分ではやや小さな結晶が見られた。黒い部分と赤い部分の XRD パターンを図 3.5 に示す。いずれも主として、LiMn₂O₄ の ICDD PDF パターンと一致した。Mn めっき皮膜-KCl フラックスコーティング法により、LiMn₂O₄ 結晶を育成することに成功した。

主成分の LiMn₂O₄ のほかに、副産物として、黒い部分では Mn₃O₄ が、赤い部分では Li₂MnO₃ が微量検出された。黒い部分では、Mn めっきが完全には溶解できず、酸化した Mn が残存したと考える。赤い部分では、Mn 金属が十分溶解され、LiOH が過剰になったと考察した。めっきもしくはフラックスコーティングによる原料のむらが要因であると考える。赤い部分の FIB 断面像を図 3.6 に示す。ここでは、LiMn₂O₄ 結晶の中央部に亀裂 (ボイド) が見られた。この亀裂は、得られた LiMn₂O₄ 結晶と Mn めっきもしくは酸化 Mn の界面で発生したと推測される。そこで、結晶育成時の均一性を保つために、溶質の Mn 金属をデザイン化して三次元的にフラックスが Mn を溶解できる方法を考えた。第 2 章で報告したように、微細パターン形成に適する Mn めっき浴を開発し、Mn 金属のデザイン化に成功している。パターン化により櫛形化された電極ができれば、従来の連続膜構造をもつ電極よりも高い出力特性が得られる。これは、出力密度とエネルギー密度を満足する次世代リチウムイオン二次電池用電極として期待できる。

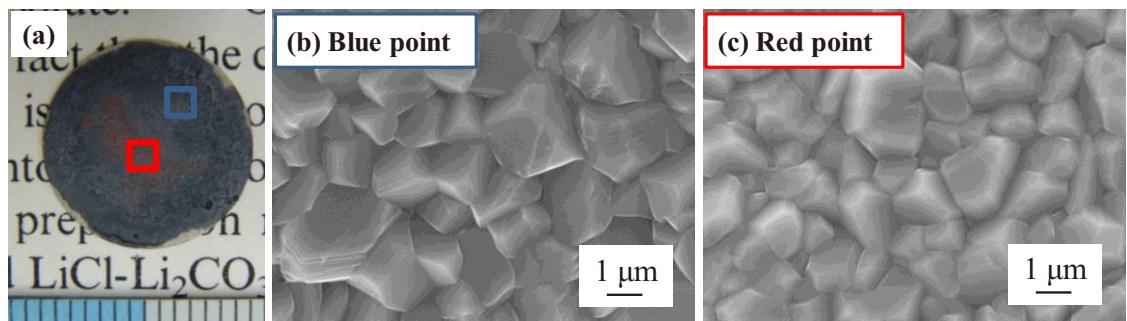


Fig.3.4 SEM image of Mn microstructures grown on the Pt substrate. (a) Mn microstructures, (b) blue point, and (c) red point.

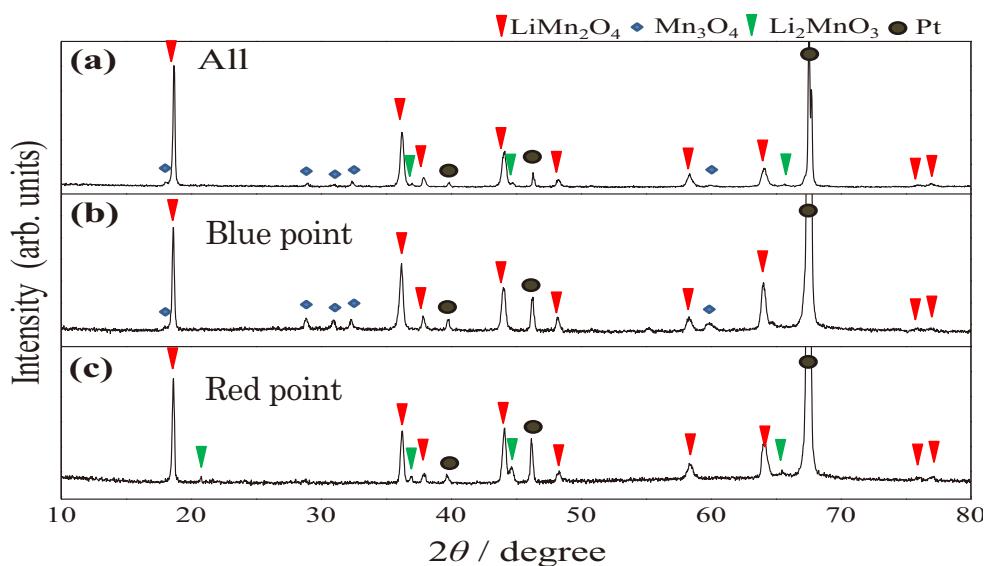


Fig.3.5 XRD profiles of Mn microstructures grown on the Pt substrate.

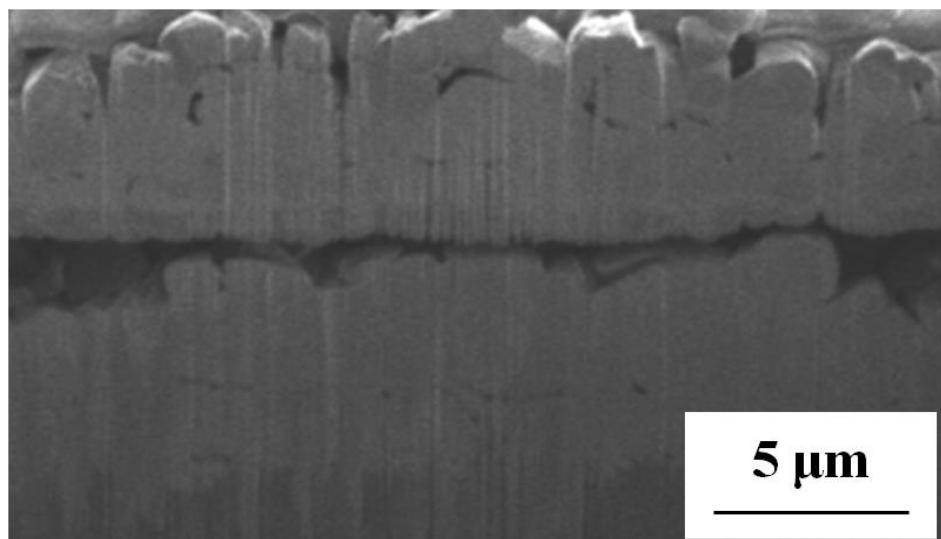


Fig. 3. 6 Cross-sectional FIB image of Mn microstructures grown on the Pt substrates.

次に、Pt 基板上に形成した Mn パターンめっきからの結晶育成を試みた。パターンのデザインはライン(L)／スペース(S)=12／8 μm (めっき厚 7 μm 狹い)とした(図 3.7)。この基板に出発原料 LiOH と KCl をそれぞれ添加し、保持温度 900°C、保持時間 1 h および冷却速度 200°C・h⁻¹で育成したときに、パターン化した LiMn₂O₄ 結晶を得ることができた。生成結晶の XRD パターンを図 3.8 に示す。得られた XRD パターンが LiMn₂O₄ の ICDD PDF(89-8325) と一致したため、主相が LiMn₂O₄ であることを確認した。ただし、副産物として Mn₃O₄ や Li₂MnO₃ も確認され、単一相の LiMn₂O₄ は得られなかった。Mn 過剰の Mn₃O₄ と Mn 不足の Li₂MnO₃ が混在した。すなわち、結晶層の上部ではフラックスがスペース部分に流出し、Li 不足な状態が形成され、その結果、Mn リッチな Mn₃O₄ が生成したと考える。一方、スペース部分では流入したフラックスにより、Li リッチな Li₂MnO₃ が生成したと考える。

生成した LiMn₂O₄ 結晶の SEM 像を図 3.9 に示す。SEM 像にて、自形の発達した小型 LiMn₂O₄ 結晶の生成が観察された。めっき後は配線間のスペースが 8 μm 程度であったものの、フラックス変換後は Mn めっき皮膜とフラックスが反応し、配線部分が結晶化することで増大したことがわかる。

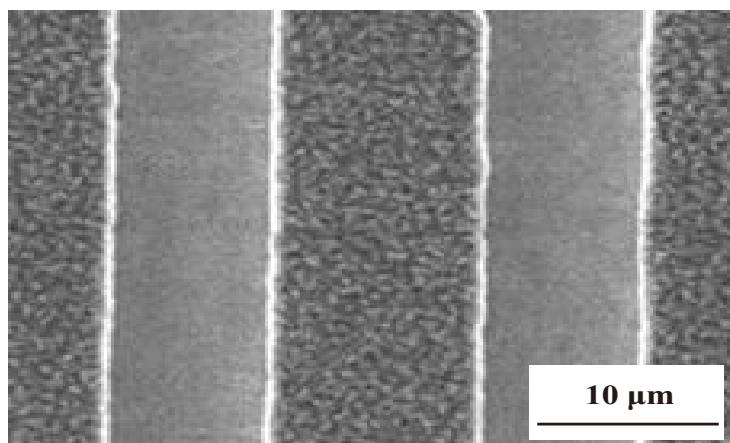


Fig.3.7 SEM image of Mn deposited on Pt substrates with Line / Space=12 / 8 μm pattern.

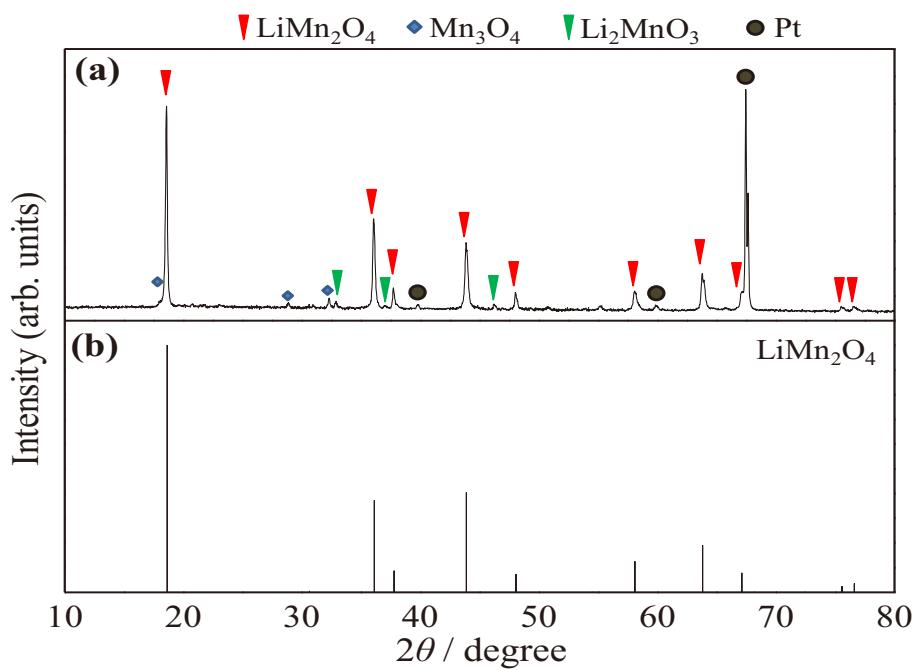


Fig.3.8 XRD image of Mn microstructures grown on the Pt substrate: (a) after heating at 900°C for 1 h in molten KCl, (b) ICDD data of LiMn_2O_4 (PDF 89-8325).

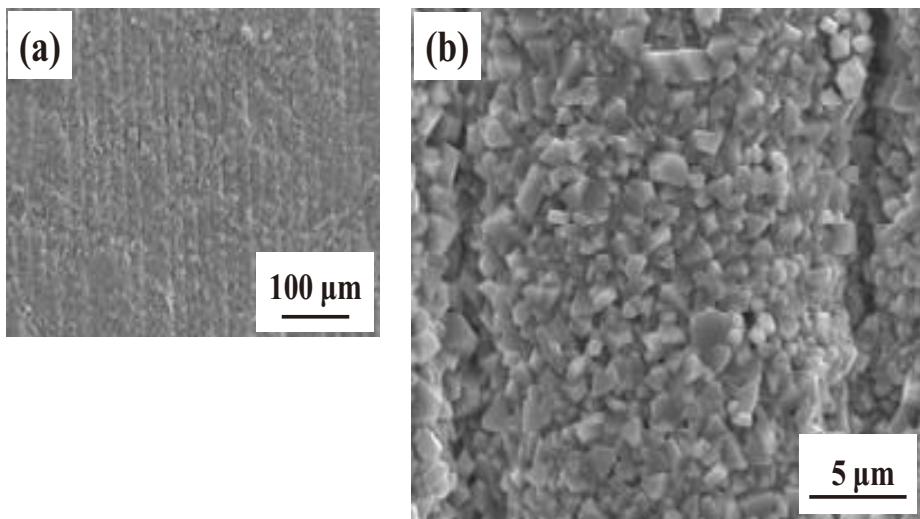


Fig.3.9 SEM images of Mn microstructures grown on the Pt substrate: (a) after heating at 900°C for 1 h in molten KCl, (b) higher magnified surface SEM image of (a).

FIB にて加工したデザイン化 LiMn₂O₄ 結晶断面を図 3.10 に示す。FIB 断面にて、非常に大きな空洞を観察した。拡散速度の違いから空洞が生じるカーケンダルボイド現象で発生したと考える。

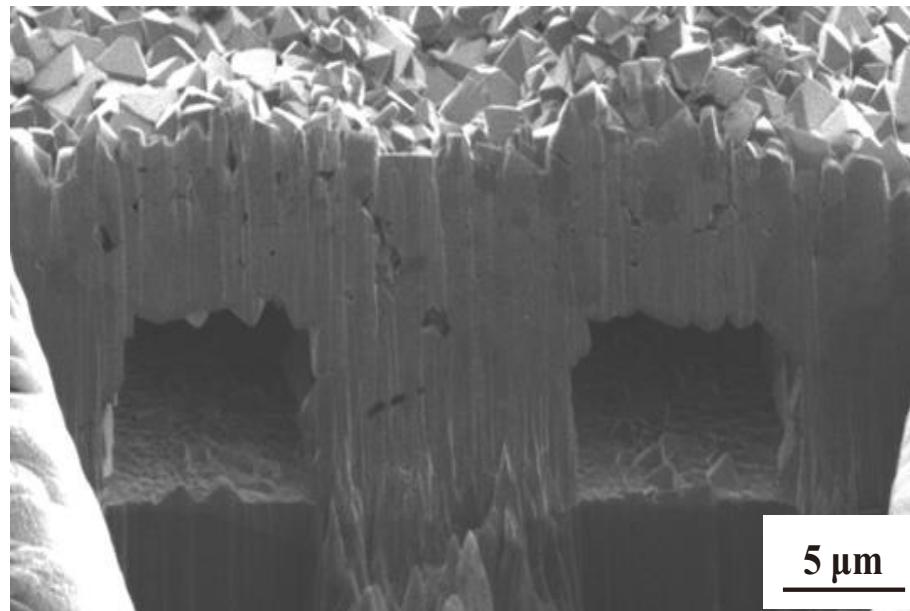


Fig.3.10 Cross-section SEM image of Mn microstructures grown on the Pt substrate after heating at 900°C for 1h in molton KCl.

KCl フラックスから育成したパターン化 LiMn₂O₄ 結晶の中空構造を考察するため、Pt 基板に 10 μm ドットデザインの Mn パターンめつき 3 μm 厚(ストライク Ni めつき 0.2 μm 厚)を施した基板を 500 °C で 20 h 加熱処理した(冷却速度 200 °C·h⁻¹)。めつき後および加熱後の XRD パターンを図 3.11 に示す。XRD パターンには、マンガン酸化物の Mn₃O₄ や Mn₂O₃ の他に、Pt と Mn の化合物である Mn_{0.38}Pt_{0.62} が確認された。単純加熱により形成された結晶層を断面観察(図 3.12)したところ、マンガンパターンめつきを 500°C で加熱するだけで中空構造が形成されることがわかつた。

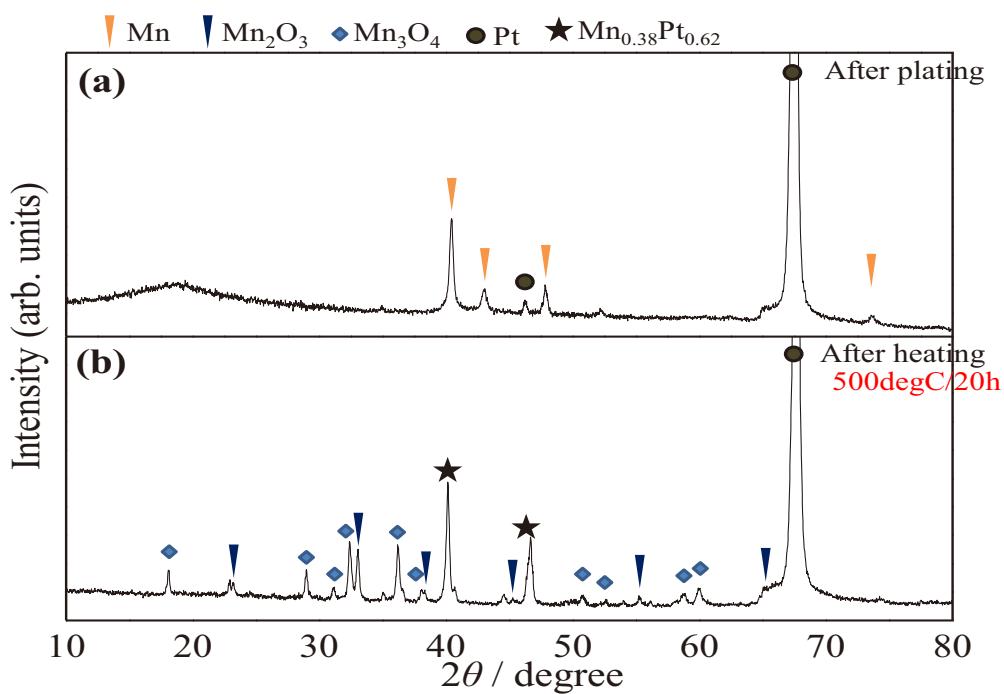


Fig.3.11 XRD profiles of after Mn microstructures deposit on the Pt substrates: (a) as prepared and (b) after heating at 500 °C for 20 h.

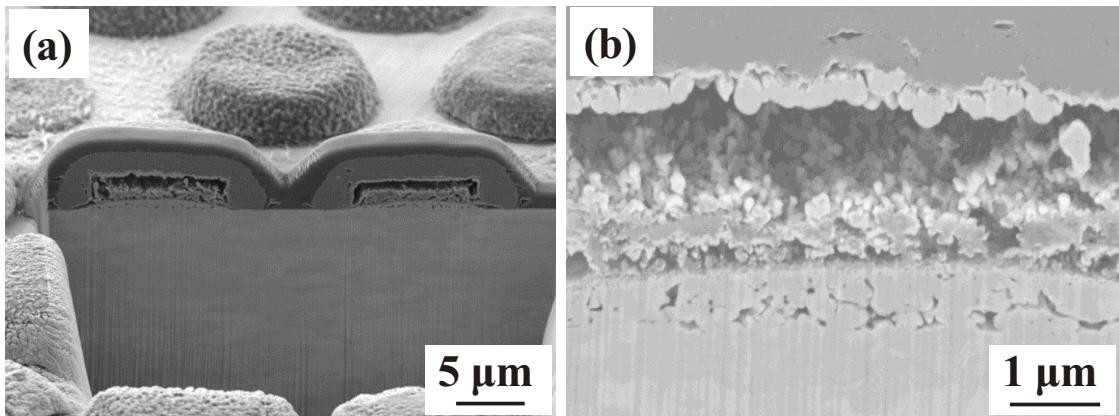


Fig.3.12 Cross-section FIB images of Mn microstructures directly deposited on the Pt substrates (a) after heating at 500°C for 20h, and (b) higher magnified FIB image of (a).

以上の結果から、パターン化された LiMn_2O_4 結晶の中空構造形成のメカニズムを考察した。温度が上昇すると Mn 金属の表面が酸化され、Mn 表面に Mn_3O_4 が形成される。これらの金属の酸化過程では、内部の金属原子が表面酸化物を通じて外向きに移動する拡散が、酸化物表面から内部へ侵入していく酸化物イオンの拡散よりも圧倒的に速い。その結果、酸化物内部に中空構造が形成されると考える。また、900°C まで上昇すると、 $\text{LiOH}-\text{KCl}$ フラックスと表面酸化物 Mn_3O_4 との反応が開始され、 LiMn_2O_4 が形成されると考える。

次に、中空構造を制御するためには、Mn 金属の拡散を制御することが重要となると気づく。これらのメカニズムを実証するために、パターン化 LiMn_2O_4 結晶の中空構造改善の実験を試みた。中空構造の抑制には、酸化物表面から内部へ侵入する酸化物イオンの拡散速度を上げることが重要であるため、酸素分圧を上げた実験を実施した。10 μm ドットデザインの Mn パターンめっき 3 μm 厚(ストライク Ni めっき 0.2 μm 厚)を施した Pt 基板に、出発原料 LiOH と KCl をそれぞれ塗布し、保持温度 900°C、保持時間 1 h および冷却速度 $200^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で LiMn_2O_4 結晶を育成した。このときの育成雰囲気を大気と酸素(流量 0.5 L/min)とした。酸素雰囲気で育

成した結晶は、大気雰囲気に比べ、自形の発達した結晶は得られていないものの、中空構造を制御できることがわかった(図 3.13)。

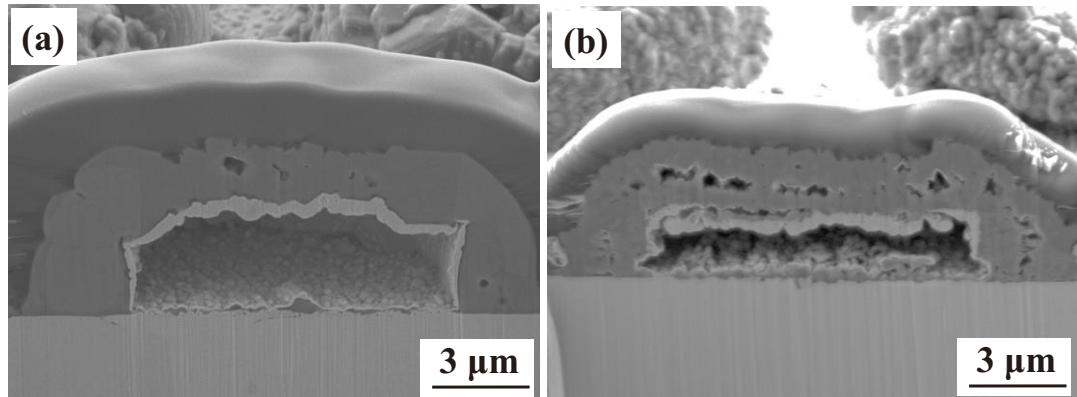


Fig.3.13 Cross-sectional SEM images of Mn microstructures grown on the Pt substrate after heating at 900°C for 1h in molton KCl: (a) in air, and (b) under O₂ flow.

3. 3. 3 フラックスコーティング形成した LiMn₂O₄結晶の LIB 性能評価

作製した LiMn₂O₄結晶層／Pt 基板を 120°C で 24 h 真空乾燥した後、育成結晶を用いて作製したコイン型 LIB の 0.2 C レートにおける初期充放電曲線を測定した(図 3.14)。得られた初期充電容量は 100mAh·g⁻¹ 以下であり、理論上の充電容量(148 mAh · g⁻¹)の 70% 以下となった¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。結晶内部に存在する中空構造と Pt 集電体との接触不良により、理論上の充電容量に対して満足する初期充電容量が得られなかつたと推測する。今後の中空構造の改善が初期充電容量の改善につながると考える。

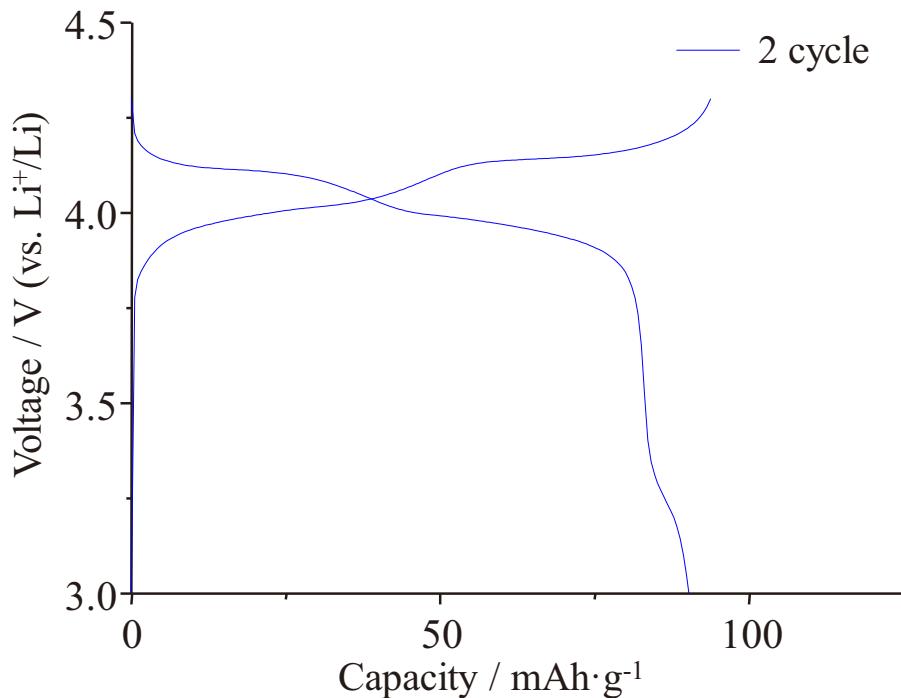


Fig.3.14 Voltage-capacity profiles of LIB using flux grown LiMn₂O₄ crystal layers measured at 0.2 C.

3. 4 まとめ

KCl, KOH および KNO_3 のフラックスから, LiMn_2O_4 結晶の育成を試みた。KCl フラックス, 溶質濃度 50 mol% のとき, 高品質な LiMn_2O_4 結晶を得ることができた。KOH や KNO_3 フラックスからは, $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_{0.48}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_{5.18}$ および $\text{K}_{0.296}\text{Mn}_{0.926}\text{O}_2$ などのカリウム化合物が副産物として多く得られ, 高品質な LiMn_2O_4 結晶を得ることができなかつた。KCl フラックスから育成した LiMn_2O_4 結晶は, 自形の発達した八面体を基本形状とした。TG-DTA 解析から, フラックスの融点が高いときに自形の発達した結晶が得られるとわかつた(溶質との反応温度の関係)。

次に, Mn めつき皮膜-KCl フラックスコーティング法により, LiMn_2O_4 結晶の育成を試みた。Mn めつきを 3 μm 厚で処理した Pt 基板に, Li 源として LiOH を, フラックスとして KCl を使用したところ, 自形(八面体)の発達したスピネル結晶を育成できた。ただし, 結晶層の目視では, 黒い部分と赤みがかつた部分が見られた。また, FIB を活用した断面観察では, LiMn_2O_4 結晶の中央部に亀裂(ボイド)が見られた。これは生成した LiMn_2O_4 結晶と Mn めつきもしくは酸化 Mn の界面で発生したと推測する。これらを改善するために, Mn 金属をデザイン化し, 三次元的にフラックスが溶解できる方法を検討した。具体的には, Pt 基板上に形成した Mn パターンめつきからの結晶育成を試みた。形成したライン(L)／スペース(S)=12／8 μm (めつき厚 7 μm 狹い)の Mn めつき基板から, パターン化 LiMn_2O_4 結晶層を得ることができた。ただし, Mn_3O_4 や Li_2MnO_3 が確認され, 単一相では LiMn_2O_4 を得ることができなかつた。また, デザイン化した LiMn_2O_4 結晶には非常に大きな空洞が存在することがわかつた。

更に, KCl フラックスから育成したパターン化 LiMn_2O_4 結晶の中空構造を考察するため, 10 μm ドットデザインの Mn パターンめつきを 500°C で 20 h 加熱処理をした。すると, Mn パターンめつきを 500°C で単純加熱するだけでも中空構造が形成されることがわかつた。このメカニズムを解明するために, Mn めつき金属の加

熱処理雰囲気を制御した。Mn パターンめつきを酸素雰囲気(流量 0.5 L / min)で加熱処理したところ、大気雰囲気での加熱に比べて自形の発達は見られないものの、中空構造を抑制できた。

最後に、フラックスコーティング形成した LiMn₂O₄ 結晶層の LIB 性能を評価した。育成した結晶を用いて作製したコイン型 LIB の 0.2 C レートでの初期充放電容量は 100 mAh · g⁻¹ 以下であった[理論値(148 mAh · g⁻¹)の 70%以下]。容量低下の要因は、結晶内部の中空構造と Pt 集電体との接触面積減少に起因すると考える。

参考文献

- 1) 井手本康, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.458-459.
- 2) 熊谷直昭, “自動車用大容量二次電池の開発”, 佐藤登, 境哲男監修, シーエムシ一出版, (2003), pp.87-88.
- 3) 桑原将孝, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八監修, シーエムシ一出版, (2009), pp.31-34.
- 4) 井手本康, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.458-459.
- 5) 井手本康, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.459-460.
- 6) C. Wan, Y. Nuli. J. Zhuang, Z. Jiang, *Mater. Lett.*, **56** (3), 357-363 (2002).
- 7) Y. K. Sum, I. H. Oh, K. Y. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4839-4846 (1997).
- 8) D. K. Kim, P. Muralidharan, H. W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C. K. Chan, H. Peng, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.*, **8**(11), 3948-3952 (2008).
- 9) J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matumura, A. Hitano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **180**, 576-581 (2008).
- 10) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochim. commun.*, **5** (6), 502-505 (2003).
- 11) X. Yang, W. Tang, H. Kaoha, K. Ooi, *J. Matter. Chem.*, **9** (10), 2683-2690 (1999).
- 12) X. Yang, H. Kanoh, W. Tang, Z. Liu, K. Ooi, *Chem. Lett.*, **10**, 1192-1193 (2000).
- 13) W. Tang, X. Yang, H. Kanoh, Z. Liu, K. Ooi, *Chem. Lett.*, **6**, 524-525 (2001).
- 14) M. Helan, L. J. Berchmans, A. Z. Hussain, *Ionics*, **16** (3), 227-231 (2010).
- 15) M. Helan, L. J. Berchmans, T. P. Jose, A. Visuvasam, S. Angappan, *Mater. Chem. phys.*, **124**(1), 439-442 (2010).

- 16) Y. Mizuno, N. Zettsu, H. Inagaki, S. Komine, K. Kami, K. Yubuta, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *CrystEngComm*, **16**, 1156 (2014)
- 17) Y. Mizuno, N. Zettsu, H. Inagaki, S. Komine, K. Kami, K. Yubuta, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *CrystEngComm*, **16**, 1156 (2014)
- 18) J. Kim, K. S. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, J. W. Choi, *Nano Letters*, **12**, 6358-6365 (2012)
- 19) M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, T. Kasuga, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 27245 (2014)

第4章

LiNO₃ フラックスコーティング法によるパターン化
LiCoO₂ 結晶層の形成

第4章 LiNO₃ フラックスコーティング法によるパターン化LiCoO₂結晶層の形成

4. 1 まえがき

LiCoO₂ はその特長を活かして、小型ノートパソコンや携帯電話用の電源供給用バッテリー材料として普及している¹⁾。LiCoO₂は2種類のカチオンをもつ3元系金属酸化物(AMO)である。LiCoO₂が属するAMO型岩塩構造はさらに細分化され、A⁺とM³⁺のカチオン半径比によってほぼ結晶構造が決定される。LiCoO₂の層状岩塩構造(a-NaFeO₂型)は空間群R3mに属し、中心遷移金属とリチウムがそれぞれ酸素層間の3aと3bの2種類の八面体サイトに単独層を形成して交互に積層している。

LiCoO₂の一般的な製造では、リチウムの原料として炭酸リチウムを使用する。コバルトの原料には酸化コバルトあるいは水酸化コバルトを用いる。これらを大気雰囲気、800～1000°Cの温度で焼成することで合成される。現在、使用されているLiCoO₂は、用途別に粉体(および粒子)が設計されている。つまり、容量を向上したい場合は粒子の充填性を向上できる材料設計に、高速で電流を流す場合は比表面積を増大させる粒子設計が実施されている²⁾。リチウムイオン二次電池の正極活性質としてLiCoO₂を使用する場合、パターン化および小型化することで、短時間でのLi⁺の挿入・脱離が可能な状態となる。また、高品質で規則正しく配列した結晶にすれば、理論値に近い充放電特性が得られる。

次に、パターンめっきとフラックスコーティングによる複合技術を考える場合、めっき法およびフラックス法が重要な要素となる。Co金属を出発原料とする場合、スパッタリング法、蒸着法あるいはめっき法などによる供給が考えられる。これらの方法の中で、大面積で安価に数μmの厚さでCo金属層を作製するには、めっき法が最も有効な手段であると考える。また、ドライフィルムなどを使用したセミアディティブ法を使用することで、パターンの形成も容易になる可能を秘める³⁾。さらに、フラックス法によって、Co金属粉末および金属膜からLiCoO₂を作製する方法も報告されている⁴⁾。特に、LiCl、NaCl、KCl、NaCl-KClあるいはLiCl-KCl混

合物などをフラックスとして使用することで、LiCoO₂結晶層を作製できる^{5),6)}。

これらのパターンめっき法とフラックス法を組み合わせ、パターン化電極を作製できれば、高いエネルギー伝達を実現できるとともに、比表面積も増大できるため、電解質との界面においてリチウムイオンの移動を促進できると期待する⁷⁾⁻⁹⁾。本研究では、めっき法により作製したCoパターンめっき皮膜をもとに、LiNO₃フラックスコーティング法によりパターン化LiCoO₂結晶層を作製することを目的とした。最初に、表面積を増大するために、デザイン化Coめっき皮膜からの結晶層形成を試みた。また、その結晶層形成過程をXRDやSEMなどを用いて検討した。さらに、得られた結晶層を助剤フリー正極として使用してコイン電池を作製し、そのLIB性能を評価した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 微細パターン形成に適するコバルトめっき浴

結晶層を形成する基板として Pt($\varphi 14\text{ mm} \times t 0.1\text{ mm}$)を使用した。日立化成製のドライフィルムレジストとフォトマスクを使用して, $\varphi 7\text{ }\mu\text{m}$ のドットパターンを作製した。UV光を照射した後, 炭酸塩水溶液を使用して未反応のレジスト膜を除去(現像)した。Coめっき浴には, 硫酸コバルト 350 g/L(和光純薬工業), 塩化コバルト 30 g/L(和光純薬工業)をホウ酸(和光純薬工業)を用い, さらに, カルボキシル基をもつ有機酸の一種のマロン酸(和光純薬工業)を微量添加した。Coめっき浴の pH を 4 とし, 温度を 50°C で使用した。なお, pH 調整には 14 wt% のアンモニウム溶液および 10 wt% の硫酸を用いた。Coめっき皮膜の厚さは 7 μm に設定した。

4. 2. 2 フラックスコーティング法による LiCoO₂結晶の形成

Pt基板上にパターン化した Coめっき皮膜は, 500 °C の溶融 LiNO₃ 中で LiCoO₂ に変換した。まず, リチウム源とフラックスの両方の役割を果たす目的で LiNO₃ を使用した。30 wt% の LiNO₃ 水溶液を調整し, この LiNO₃ 水溶液 10 ml を Pt 基板上の 10 × 10 mm のコバルト皮膜領域に滴下した。次に, 原料を塗布した Pt 基板を電気炉に設置し, 1000°C · h⁻¹ で 500°C まで加熱し, その温度で 50 h 保持した。その後, 200°C · h⁻¹ で 100°C まで冷却した。以降, 炉内で室温まで自然冷却した。得られた結晶層を 80°C の温水に 30 min 浸漬し, 残存するフラックスを溶解除去した。最終的に, 大気中, 100°C でその結晶層を乾燥した。

生成した結晶層を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL, JSM-7600F)を用いて観察した。なお, 加速電圧を 15 kV とした。断面 SEM 観察の際には, 集束イオンビームミリング(FIB, JEOL,JIB-4601F)を活用した。ここで, FIB ミリングを 30 kV で実施した。試料表面の保護膜には, タングステンを用いた。育成した結晶層を X 線回折(XRD, リガク, Mini FlexII)法で同定した。X 線源には CuK α ($\lambda = 1.54518$

Å)を用いた。 $2\theta = 10\text{~}80^\circ$ で、30 kV および 20 mA で測定した。

4. 2. 3 フラックスコーティング形成した LiCoO₂結晶層の LIB 性能評価

LiCoO₂ 結晶層／Pt 基板を添加剤フリー正極活物質に使用してコイン型 LIB (R2032 型)を作製し、その充放電特性を調べた。なお、充放電試験には充放電装置(北斗電工、HJ1001SD8)を用いた。充放電試験では、定電流(cc モード)、電圧を 2.5～4.2 V および測定温度を 25°C とした。Pt 基板上の LiCoO₂結晶層は、その結晶化を促進するために大気中、700°C で 1 h アニールした。ヘキサフルオロリソ酸(濃度 1 M)を含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート(1 M LiPF₆ in EC／ DMC／EMC, キシダ化学)混合溶液を電解液として使用した。負極として、金属リチウム(純度 99.9%以上、本城金属)を使用した。電極の直接接触を防ぐために、ポリプロピレンのセパレータ (Celgard separator #2400)を用いた。これらを使用したコイン型 LIB を、H₂O および O₂ の含有量が 1 ppm 以下の Ar が充填されたグローブボックス (MIWA MFG CO 製) で組み立てた。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 パターンコバルトめっき皮膜作製およびフラックスコーティング法による LiCoO₂結晶層の形成

開発しためっき浴からパターンコバルト皮膜の作製を試みた。パターンはドット径を $\varphi 7 \mu\text{m}$, めっき厚を $7 \mu\text{m}$ とした。パターンコバルトめっき皮膜の SEM 像を図 4.1(a) および(b)に示す。この基板に LiNO₃ を塗布して, 500°C で 50 h 保持した。その後, 200°C・h⁻¹ で 100°C まで冷却し, 結晶層を得た。作製したパターン化 LiCoO₂ 結晶層の SEM 像を図 4.2(c)および(d)に示す。 $\varphi 7 \mu\text{m}$ のコバルトドットが, そのデザインを均一に維持しながら, 半球状の結晶に変換する様子を確認した。また, 個々の結晶ドットにおいて, その表面で板状結晶が垂直配向する傾向も見られた。

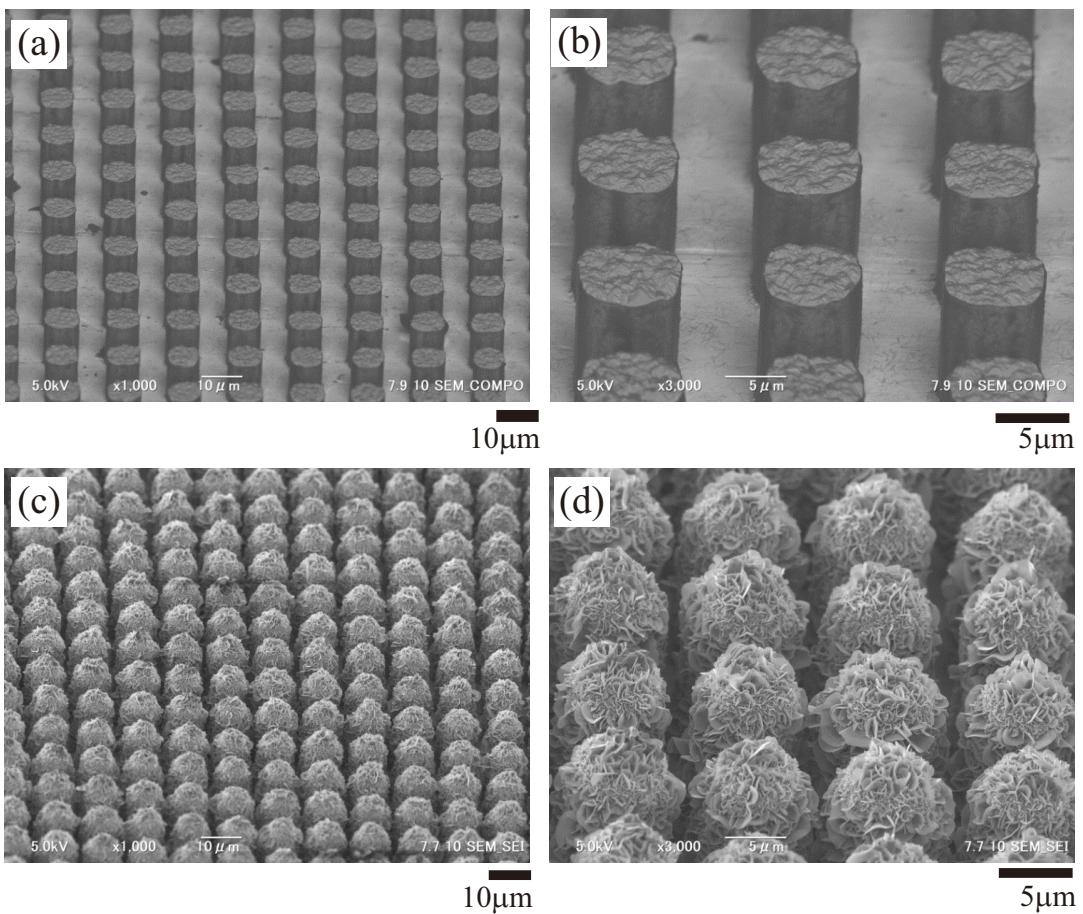


Fig.4.1 Changes in the 45° -tilted FE-SEM images of the Co dot arrays directly deposited on the Pt substrate: (a,b) as prepared Co dot with average diameter of $7 \mu\text{m}$, and (c,d) after heating at 500°C for 50 h in a molten LiNO_3 .

Pt 基板上に形成した Co パターンめっきからの、 500°C での溶融 LiNO₃ フラックス中での結晶成長過程を反応時間とともに考察した。関連する結晶成長過程の XRD パターンを図4.2 に示す。1 h 加熱後の XRD パターン [図4.2(c)] に示すように、金属 Co, Li_{0.6}Co_{0.94}O 相および Co₃O₄ 相と共に存しながら、主相として成長することがわかった。図4.2(d) に示すように、金属 Co に起因する回折パターンは 10 h の加熱により消失したが、Li_{0.6}Co_{0.94}O 相と Co₃O₄ 相の回折パターン強度は増大した。加熱時間を 50 h に延ばすと [図4.2(e)], LiCoO₂ の ICDD PDF (75-0532) と良く一致し、LiCoO₂ が主相となることを確認した。XRD パターンから算出した格子定数は $a = 2.819 \text{ \AA}$ と $c = 14.063 \text{ \AA}$ であり、文献値 ($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{\AA}$) と良く一致した¹⁰⁾⁻¹²⁾。また、ICDD PDF と比べ、003_{LiCoO₂} と 104_{LiCoO₂} の強度変化も確認された。LiCoO₂ 結晶の {104} 面が他の結晶に比べて大きく発達することがわかる。なお、結晶層形成過程において、CoO 相の生成は見られなかった。これは、LiNO₃ が Co を Co₃O₄ に酸化させることを示唆し、次式で示すことができると考える。



その後、Co₃O₄ のリチウム化によって LiCoO₂ 結晶層に変換されると考察する。また、溶融 LiNO₃ 中での LiCoO₂ 形成時には、バルク Co への O₂ の拡散が遅く、Co から Co₃O₄ への酸化も遅れるために、制限されながら結晶化される可能性がある。

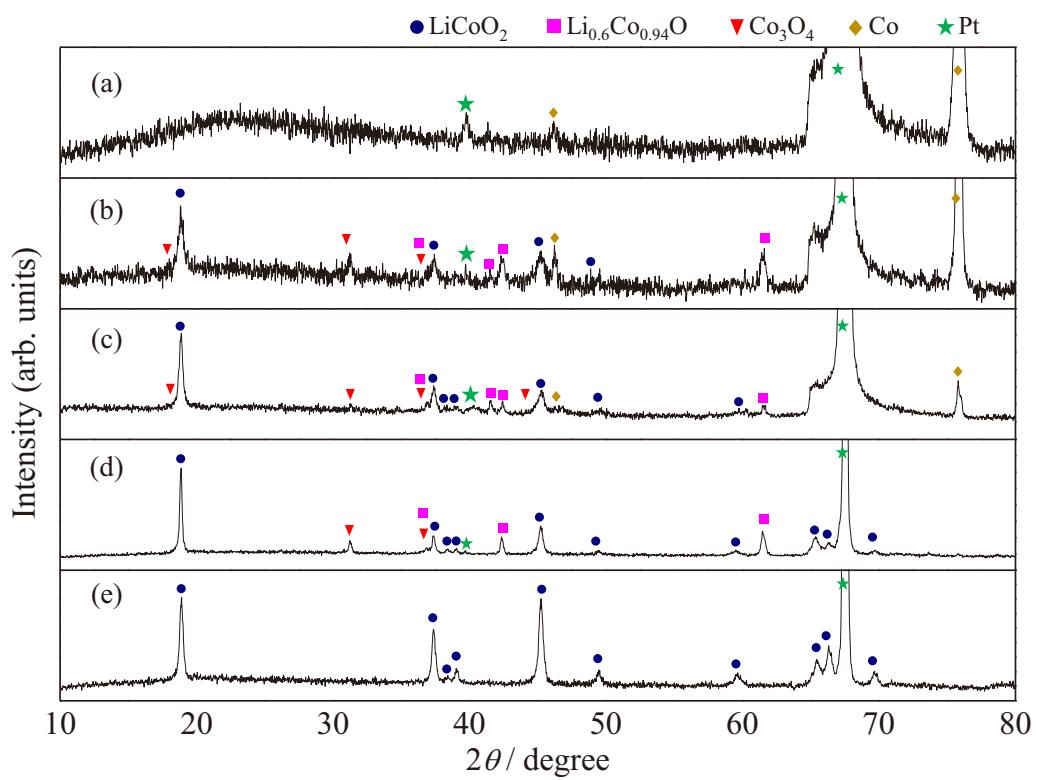


Fig.4.2 Changes in the XRD profiles of the Co dot directly deposited on the Pt substrate

(a) as prepared, (b) 500°C, (c) 500°C for 1 h, (d) 500°C for 10 h, and (e) 500°C for 50 h.

次に、 LiCoO_2 結晶層の変換過程を理解するために、経時変化を SEM 観察した。図 4.3 および図 4.4 は、それぞれ成長中の表面の変化および 7 μm サイズの Co ドットの断面の変化である。図 4.4 の断面 SEM 観察では、Co 表面に安定化のため、FIB 処理の前にタンゲステン層で保護した。図 4.3 に示すように、500°C で 1 h から 50 h 加熱しても、Co ドット形状は維持されることがわかった。ただし、表面に形成される板状結晶が成長する様子を確認できた。図 4.4(b)～(e)に示すように、対応する断面 SEM 像では、個々の板状結晶が Co ドット表面で放射状に成長し、側面が上を向く状態も観察できた。個々の結晶のサイズは長さ約 1 μm で、幅約 200 nm であった。

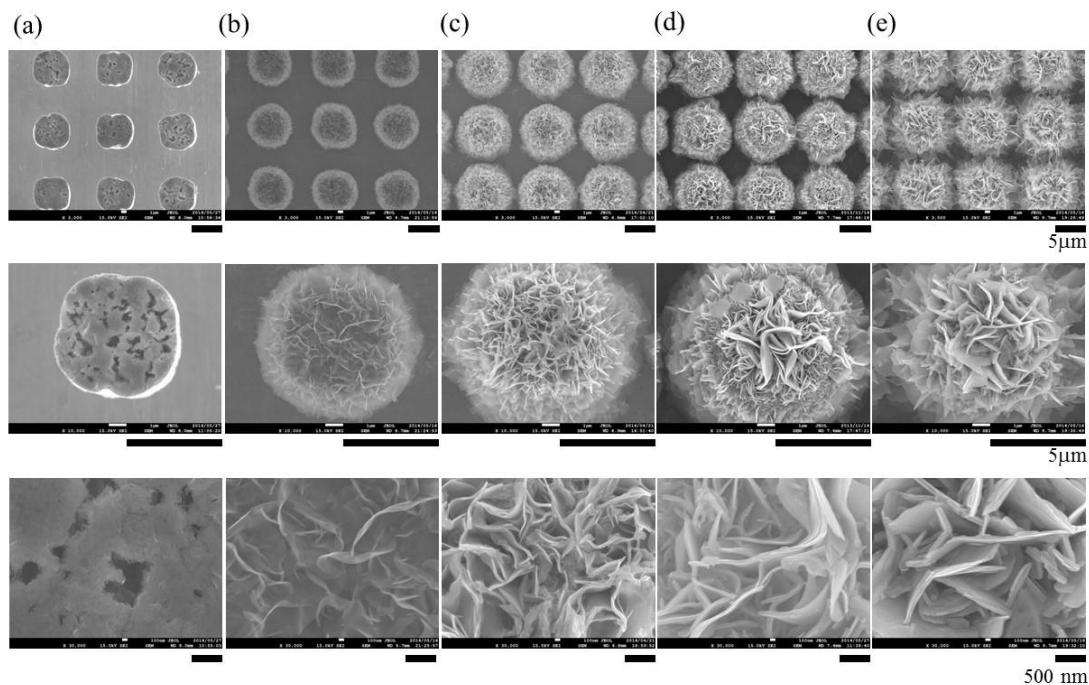


Fig.4.3 Changes in the SEM images of the Co dot directly deposited on the Pt substrate
 (a) as prepared, (b) 500°C, (c) 500°C for 1h, (d) 500°C for 10h, and (e) 500°C for 50h.

また, 500°C, 10 h 加熱後の Co ドットの断面を SEM-EDS 観察した(図 4.5)。O₂と Co の元素分析結果から, Co ドットまたは Co₃O₄結晶のまわりに, LiCoO₂結晶と Li_{0.6}Co_{0.94}O 結晶の外殻層が半球状に形成されることがわかった。さらに, 図 4.4 に示されるように, ナノメートルスケールのボイドがコアと外殻の中間面に沿って形成され, それが加熱時間の増大とともに拡大した。また, 板状 LiCoO₂結晶の成長と外殻層の厚さも増大した。Co₃O₄を経由して LiCoO₂結晶層が形成される現象は, 拡散速度の違いから生じるカーケンドール効果により中空構造が形成されることに関連する¹³⁾⁻¹⁶⁾。この現象は, コア材料の Co の固相拡散速度と O₂の拡散速度違いに起因すると考える¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。

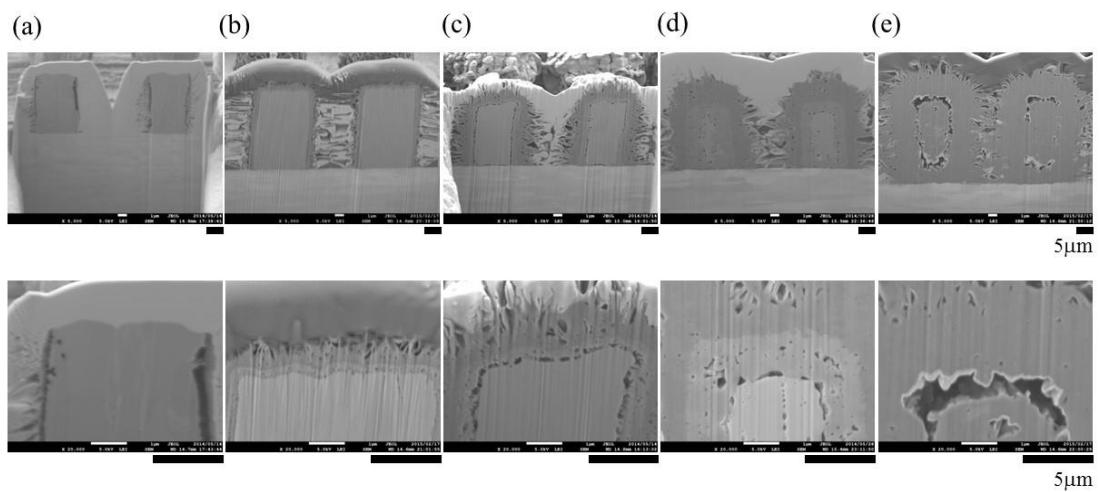


Fig.4.4 Changes in the cross-sectional SEM images of the Co dot directly deposited on the Pt substrate (a) as prepared, (b) 500°C, (c) 500°C for 1 h, (d) 500°C for 10 h, and (e) 500°C for 50 h.

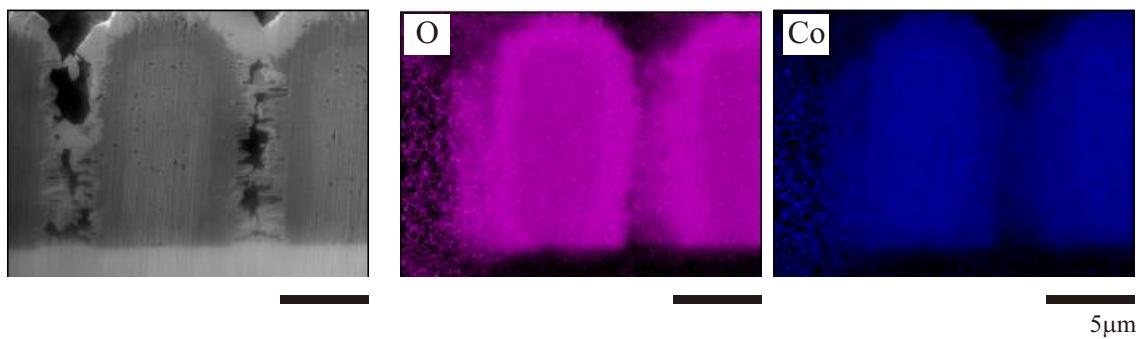


Fig.4.5 SEM-DES image with elemental mapping of O and Co in the Co dot array directly deposited on Pt substrate after heating at 500°C for 10h in a molton LiNO₃.

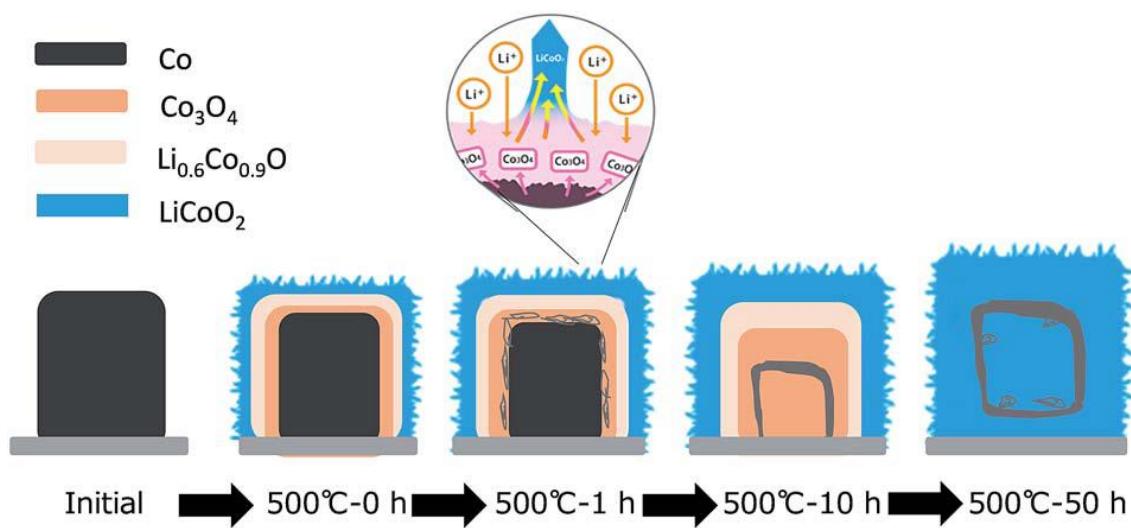


Fig. 4. 6 Schematic illustration of the plausible mechanism of the LiCoO₂ dot array formation.

ここで、これまでのデータに基づいた LiCoO₂ 結晶層形成機構の模式図を図 4.6 に示す。まず、Co から Co_3O_4 の酸化反応が O_2 の拡散によって生じる。続いて、固相 Co_3O_4 と液相 LiNO₃ の固相・液相反応によって、Co ドット表面から LiCoO₂ 結晶層が直ちに形成される。溶融 LiNO₃ 中の LiCoO₂ の溶解度が低いため、固体と液

体の界面付近でのみ、溶融 LiNO₃に溶解すると考える。Co から Co₃O₄経由で LiCoO₂ 結晶形成する過程では、強い酸化雰囲気、高温下での拡散速度の違いで生じるカーケンドール効果によって、中空構造が形成される可能性を秘めることがわかつた。

4. 3. 2 フラックスコーティング形成した LiCoO₂結晶層の LIB 性能評価

500°C, 10 h 加熱で得られた LiCoO₂結晶層の LIB 性能を評価した。まず、パターン化 LiCoO₂結晶層の結晶化を促進するために、大気中、700°C で 1 h アニーリング処理を実施した。アニーリング処理前の結晶層の表面と断面 SEM 像を図 4.7(a)と(c)に示す。また、大気中、700°C で 1 h アニーリング処理した結晶層の表面と断面 SEM 像を図 4.7(b)と(d)に示す。アニール処理前の結晶層は板状で、断面 SEM 像では 3 つ以上のコントラストを確認した。一方、アニーリング処理後では結晶層の板状の幅が厚くなり、中空構造も観察できた。アニーリング処理により、LiCoO₂ 結晶の成長が進行する様子を確認できた。

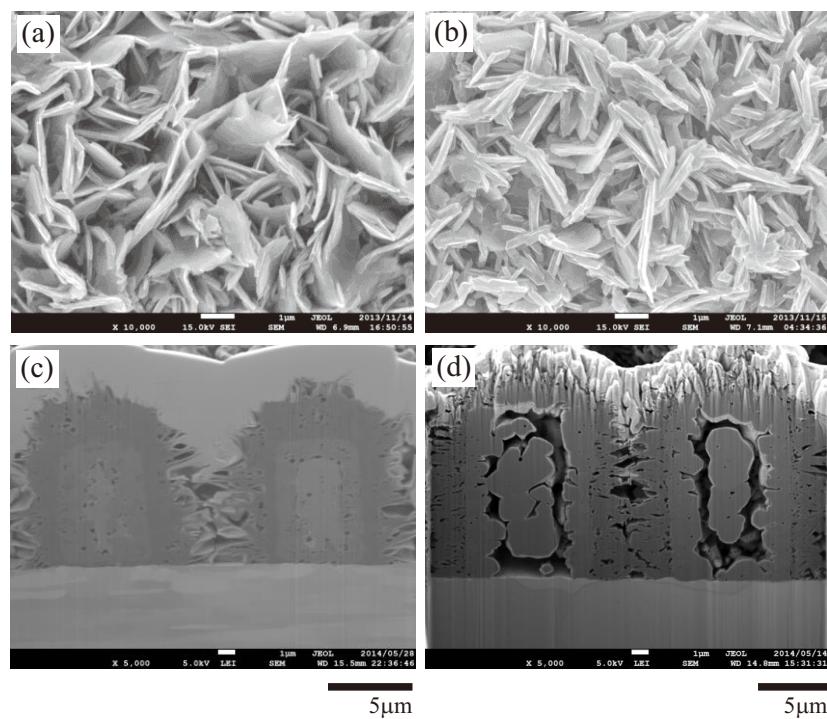


Fig.4.7 Changes in the surface and cross-sectional SEM images of the LiCoO₂ dot arrays on the Co dot array directly deposited on Pt substrate: (a,c) as prepared arrays at 500°C for 10h in a molton LiNO₃, and (b,d) after annealing at 700°C for 1h.

アニーリング処理後の LiCoO₂結晶層基板を正極に用い、LIB 性能を評価した。R2032 コイン型セルを用いたものの、通常使用する電子伝導性を向上するための添加剤は使用しなかった。今回は、2.0~4.2 V の範囲において、0.1 C に相当する 50 μA/cm² の電流密度で測定を実施した。得られた充放電曲線を図 4.8 に示す。容量-電圧プロファイルの最初の 3 サイクルを示す。実際には、2 サイクル目以降でクロン効率が約 98% に回復した。したがって、今回の初期充放電試験では、添加剤を含まない典型的な容量-電圧プロファイルが得られることを確認した。

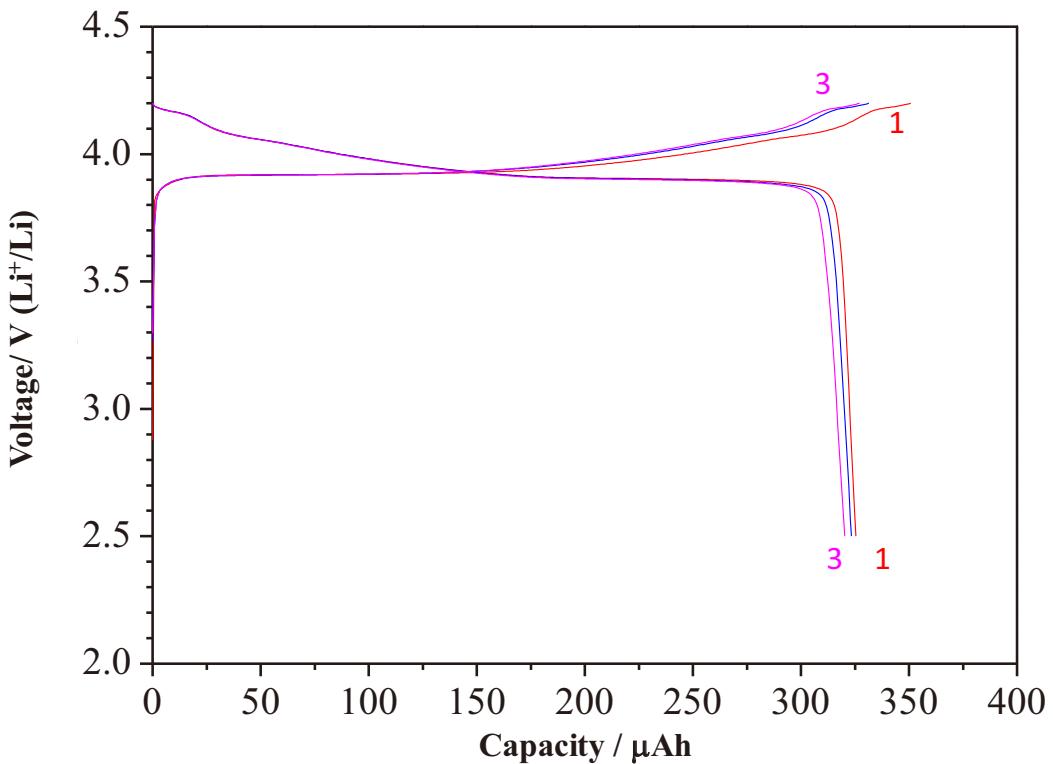


Fig.4.8 First 3 charge and discharge curves of the 7 μm- LiCoO₂ dot array electrode.

次に、パターン化めっき皮膜の表面積の違いによる充電容量の変化を確認した。結晶層を形成する基板には Pt($\varphi 14\text{ mm} \times t 0.1\text{ mm}$)を使用した。ドライフィルムレジストとフォトマスクを使用して、 $\varphi 9\text{ }\mu\text{m}$ ドットパターンを作製した。その後、溶融 LiNO₃ フラックス中にて、500°C, 10 h 加熱して得られた LiCoO₂ 結晶層の LIB 性能を評価した。パターン化 LiCoO₂ 結晶層は、その結晶化を促進するために、大気中 700°C で 1 h アニーリング処理した。このようにして作製したセルの充放電曲線を図 4.9 に示す。充放電容量は、 $\varphi 7\text{ }\mu\text{m}$ ドットパターンのときに約 330 μAh であったが、 $\varphi 9\text{ }\mu\text{m}$ ドットパターンでは 200 μAh に減少した。これはドットの表面積が同一面積当たり 60% 減少したためと考える。この結果から、正極の表面積が充放電容量と関係することを見出した。

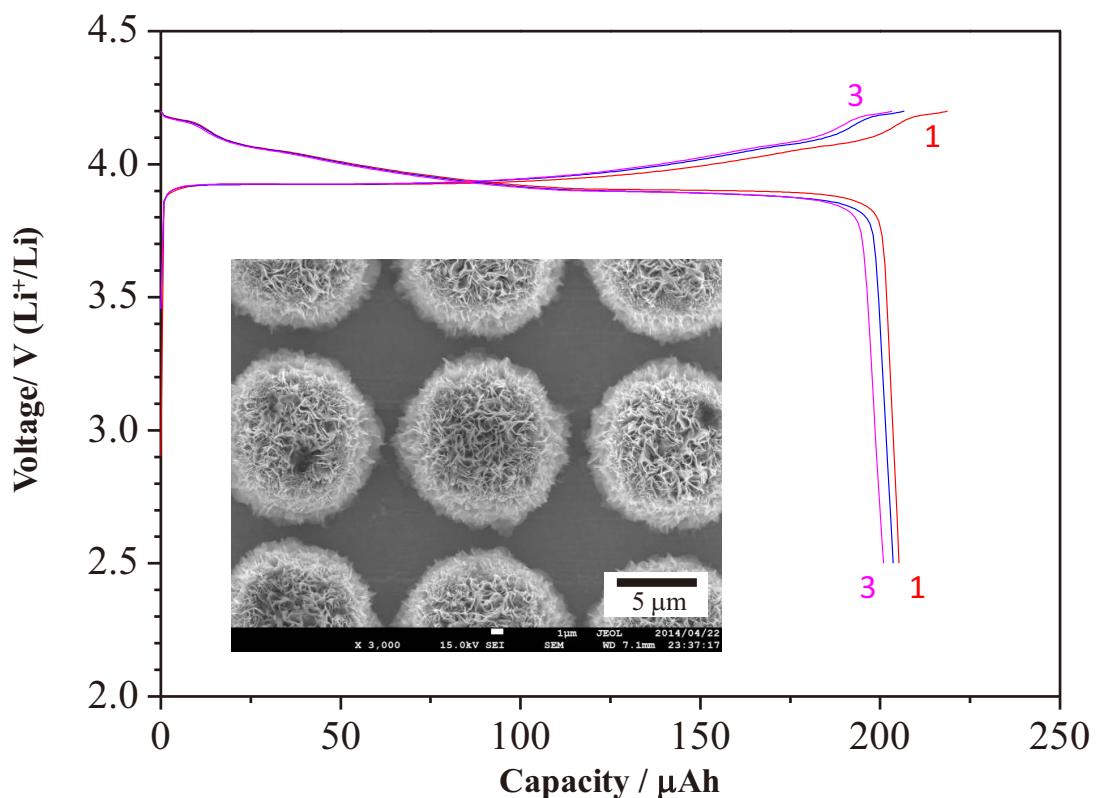


Fig.4.9 First 3 charge and discharge curves of the 9 μm- LiCoO₂ dot array electrode.

4. 4 まとめ

めっき法で作製したパターンコバルト皮膜をフラックス法によって LiCoO₂ 結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。

具体的には、めっき浴に硫酸コバルト 350 g/L, 塩化コバルト 30 g/L, ホウ酸 30 g/L および微量のマロン酸を用いると、コバルト皮膜の微細パターン形成に適することがわかった。

次に、このコバルト皮膜パターンを用い、LiNO₃ をフラックスとした変換法で、LiCoO₂ 結晶層を得ることができた。めっき皮膜をフラックス変換した場合、リチウム、コバルトおよび酸素の拡散速度の違いにより、カーケンドール効果によって中空構造が形成されることがわかった。この LiCoO₂ 結晶層を LIB 正極活物質に用いてコイン電池を作製し、その LIB 特性を評価した結果、典型的な LiCoO₂ の充放電特性を示した。2 および 3 サイクル目のクーロン効率は約 98% であり、大きな容量損失は見られなかった。また、パターンドット径を $\phi 7 \mu\text{m}$ と $\phi 9 \mu\text{m}$ で比較した結果、正極の表面積の違いが充放電特性に大いに影響することがわかった。今後さらに、電気化学的特性の評価を継続する予定である。

参考文献

- 1) Y.G.Guo, Y.S.Hu, W.Sigle, J. Maier, *Adv. Mater.*, **19(16)**, 2087-2091 (2007).
- 2) 上田篤志, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社, (2010), pp.428-431.
- 3) 斎藤圓, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎, “入門 新めつき技術” 工業調査会, (2011), pp.282-285.
- 4) S. Oishi, K. Teshima and H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4768 (2004).
- 5) K. Teshima, S. Lee, Y. Mizuno, H. Inagaki, M. Hozumi, K. Kohama, K. Yubuta, T. Shishido and S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4471 (2010).
- 6) N. Zettsu, K. Nishikawa, K. Yubuta, K. Sakurai, Y. Yamamoto, Y. Mizuno, S. Oishi, K. Teshima, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 17016 (2015).
- 7) Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. S. Eric, A. Stach, R. S. Ruoff, *Science*, **332**, 1537 (2011).
- 8) D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, *Nature Nanotech.*, **5**, 651 (2010).
- 9) J. H. Pikul, H. G. Zhang, J. Cho, P. V. Braun, W. P. King, *Nature Comm.*, **4**, 1732 (2013).
- 10) C.-H. Han, Y.-S. Hong, Y.-S. Park, K. Kim, *J. Power Sources*, **92**, 95 (2001).
- 11) H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, *J. Electrochem.Soc.* **146**, 473-480 (1999).
- 12) J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091 (1992).
- 13) J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **189**, 365 (2009).
- 14) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**, 130 (1947).

- 15) C. E. Birchenall, J. Electrochem. Soc., **103**, 619 (1956).
- 16) J. C. Colson, M. Lambertin and P. Barret, in Proc. 7th Int.Symp. Reactivity of Solids, E. J. S. Anderson, F. S. Stoneand M. W. Roberts, Chapman & Hall, London, pp.283–293 (1972).
- 17) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes,G. A. Somorjai and A. P. Alivisatos, Science, 2004, 30, 711; S. Mrowec, M. Danielewski and A. Wojtowicz, J. Mater. Sci., **33**, 2617 (1998).
- 18) J. G. Railsback, A. C. Johnston-Peck, J. Wang and J. B. Tracy, ACS Nano, **4**, 1913 (2010).
- 19) J. B. Tracy, D. N. Weiss, D. P. Dinega and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **72**, 064404 (2005).

第5章

結論

第5章 結論

本研究では、フラックス結晶育成技術を活用して高品質なパターン化結晶を作製し、高結晶性 LIB 材料として優れた LIB 性能を発現できることを示した。以下に、各章の概要をまとめ、本論文の結論とする。

第 1 章では、電気めっき浴およびパターンめっき法をまとめるとともに、フラックスコーティング法による結晶育成について説明した。最後に、本研究の目的を明記し、各章の概要をまとめた。

第 2 章では、微細パターンを形成するための新規めっき浴を研究した。ここでは、マンガンめっき浴の開発に注力し、そのパターン化皮膜の形成を試みた。金属皮膜の性能にはめっき浴組成が重大な影響を及ぼすため、特にめっき浴組成の最適化を目指した。具体的には、新たなマンガンめっき浴を開発する場合、金属マンガン皮膜の源となる水溶性マンガン塩と電気めっき浴の導電性を増大する導電性塩を含有し、ナトリウムやカリウムイオンを含有せずに、さらにカルボキシル基をもつ有機酸が必要となる。これらを満たす条件として、硫酸マンガン 200 g/L と硫酸アンモニウム 100 g/L を基本としたマンガンめっき浴を用い、最適な pH 条件とめっき浴温度をハルセル試験にて求めた。その結果、pH=2、めっき浴温度 30°C でマンガンめっき皮膜を作製できることを見出した。さらに、有機酸として 20 g/L の CyDTA をめっき浴に添加すると、銅めっきした樹脂基板表面にパターン化(20 μm ピッチ、膜厚 1 μm) したマンガンめっき皮膜を再現良く形成できた。

第 3 章では、めっき法で作製したマンガン皮膜パターンを LiMn₂O₄ 結晶層にフラックス変換するとともに、その形成モデルを考察した。カーケンドール効果により中空構造をもつ LiMn₂O₄ 結晶層を作製できることがわかった。具体的には、硫酸マンガン 200 g/L、硫酸アンモニウム 100 g/L および CyDTA 20 g/L から成るめっき浴がマンガン皮膜の微細パターン形成に適した。このパターン化マンガン皮膜をマンガン源に用い、KCl をフラックスとした変換法を活用することで、中空構造の

LiMn_2O_4 結晶層が得られた。この LiMn_2O_4 結晶層の LIB 特性をコイン電池で評価したところ、 LiMn_2O_4 に特有の充放電特性が得られた。

第 4 章では、めっき法で作製したパターン化コバルト皮膜をフラックス法にて LiCoO_2 結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。特に、カーテール効果により、中空構造をもつ LiCoO_2 結晶層が生成することがわかった。具体的には、めっき浴に硫酸コバルト 350 g/L、塩化コバルト 30 g/L、ホウ酸 30 g/L および微量のマロン酸を用いると、コバルト皮膜の微細パターン形成に適することがわかった。引き続き、このパターン化コバルト皮膜を用い、 LiNO_3 をフラックスとした変換法で LiCoO_2 結晶層を作製できた。めっき皮膜をフラックス変換した場合、リチウム、コバルトおよび酸素の拡散速度の違いにより、中空構造が形成されることがわかった。なお、この LiCoO_2 結晶層を LIB 正極活物質に用いてコイン電池を作製し、その LIB 特性を評価したところ、典型的な LiCoO_2 の充放電特性を示した。2 および 3 サイクル目のクーロン効率は約 98% であり、大きな容量損失は見られなかった。

これらのパターンめっき—フラックスコーティング複合技術は、工業的優位性を備えたさまざまな化合物に応用できるデザイン化結晶層作製技術であり、学術的にも新しい知見を含む研究成果と考えられる。

第 5 章では、本研究で得られた成果を要約し、結びとした。

研究業績一覧

学位論文のテーマに関する審査付発表論文

- 1) 依田稔久, 近藤人資, 是津信行, 手嶋勝弥: 微細パターン形成に適する新規マシンガンめつき浴の開発; 表面技術, 掲載予定, 第 67 卷, 第 4 号, (2016).
- 2) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Hitoshi Onodera, Yusuke Mizuno, Hitoshi Kondo, Katsuya Teshima: Flux Growth of Patterned LiCoO₂ Crystal Array Directly on Pt Substrate in Molten LiNO₃; *RSC Advances*, Vol.5, pp.96002-96007 (2015).
- 3) Nobuyuki Zettsu, Toshihisa Yoda, Hitoshi Onodera, Noriyuki Handa, Hitoshi Kondo, Katsuya Teshima: Growth of Hollow-structured LiMn₂O₄ Crystals Starting from Mn Metal in Molten KCl through the Microscale Kirkendall Effect. Accepted, *CrystEngComm* (2016).

学位論文のテーマに直接関係しない審査付発表論文

- 1) 我田元, 是津信行, 小島大輝, 依田稔久, 大石修治, 手嶋勝弥: アンモニアガス気流下における LiCl-KCl フラックスからの窒素置換 Li₄Ti₅O₁₂結晶の育成; *Journal of Flux Growth*, Vol.10, No.2, pp.50-54 (2015).

審査なし発表論文

- 1) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: A New Fabrication Route to Hierarchically-Ordered LiCoO₂ Crystal Arrays by Flux Conversion; The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), PIII-65 (P.567), 2013 年 11 月 20 日.
- 2) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hitoshi Onodera, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux-Conversion of Two-Dimensionally Patterned

LiCoO₂ Crystal Layers and Their Li-ion Rechargeable Battery Characteristics; The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014), D3-P28-088 (P.195), 2014 年 8 月 28 日.

- 3) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Hitoshi Onodera, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Route for Growth and Design of LiCoO₂ Crystal Assemblies on the Substrate through the Conversion of Electroplate Co Layers; 7th International Symposium on Advanced Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlama2015/ IC-PLANTS2015), 2015 年 3 月 26 日.
- 4) 依田稔久 : 半導体パッケージにおけるめっき技術の展開 ; 表面技術協会第 132 回講演大会, 10D 依頼講演(8), 2015 年 9 月 10 日.

特許出願

- 1) 依田稔久, 近藤人資, 関谷 勉, 能津雅浩, 電気めっき浴及び電気めっき法, 特願 2014-037440, 2014 年 2 月 27 日, 特開 2015-161000, 2015 年 9 月 7 日.
- 2) 依田稔久, 近藤人資, 関谷 勉, 能津雅浩, 電気めっき浴及び電気めっき法, 特願 2014-037441, 2014 年 2 月 27 日, 特開 2015-161001, 2015 年 9 月 7 日.
- 3) 依田稔久, 近藤人資, 手嶋勝弥, 是津信行, 坂口琢哉, 斎藤俊哉, 電極体および電極体の製造, 特願 2014-102523, 2014 年 5 月 16 日.
- 4) 依田稔久, 近藤人資, 手嶋勝弥, 是津信行, 電極体および電極体の製造, 特願 2015-029831, 2015 年 2 月 1 日.

謝辞

本研究を遂行するにあたりその機会と多大なるご指導を賜りました、指導教員である信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 手嶋勝弥教授(研究所長、学長補佐)に深く感謝申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり多大なるご指導を賜りました、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 是津信行准教授に深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 手嶋勝弥教授(研究所長、学長補佐)に審査委員長を、工学部物質工学科 樽田誠一教授、工学部環境機能工学科 錦織広昌教授、環境・エネルギー材料科学研究所 是津信行准教授に学内審査委員を、関東学院大学 高井治教授に学外審査委員をご担当いただきました。厚く御礼申し上げます。

新規マンガンめっき浴の開発につきましては、上村工業株式会社殿、長野県工業技術総合センター材料技術部門殿にご協力とご助言をいただきました。

パターン化 LiMn₂O₄結晶の育成に関する研究では、新光電気工業株式会社 近藤人資様と信州大学工学部 小野寺仁志研究員にご協力とご助言をいただきました。

パターン化 LiCoO₂結晶の育成に関する研究では、信州大学大学院総合工学系研究科 物質創成科学専攻 水野祐介様(現株式会社 GS ュアサ)にご協力とご助言をいただきました。

深く感謝申し上げます。

2016年3月

依田 稔久