

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月10日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/065094 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/66 (2006.01) H01M 10/48 (2006.01)
G01R 31/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075012
- (22) 国際出願日: 2011年10月30日(30.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本マイクロニクス(Kabushiki Kaisha Nihon Micronics) [JP/JP]; 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6-8 Tokyo (JP). グエラテクノロジー株式会社(Guala Technology Corporation) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目1-1 横浜金沢ハイテクセンター・テクノコア4-D Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 出羽 晴匡(DEWA Harutada) [JP/JP]; 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6-8 株式会社日本マイクロニクス内 Tokyo (JP). 檜皮 清康(HIWADA Kiyoyasu) [JP/JP]; 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6-8 株式会社日本マイクロニクス内 Tokyo (JP). 中澤 明(NAKAZAWA Akira)

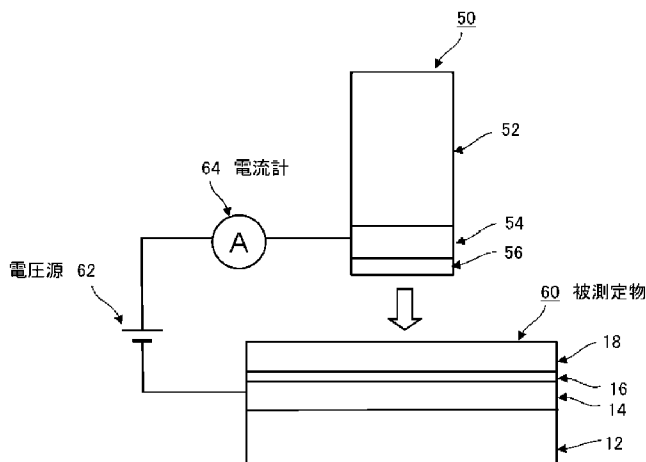
- [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目1-1 横浜金沢ハイテクセンター・テクノコア4-D グエラテクノロジー株式会社内 Kanagawa (JP). 寺門 信明(TERAKADO Nobuaki) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目1-1 横浜金沢ハイテクセンター・テクノコア4-D グエラテクノロジー株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 水野 恒雄(MIZUNO Tsuneo); 〒2520014 神奈川県座間市栗原中央1丁目19-8 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR TESTING OF QUANTUM CELL BY SEMICONDUCTOR PROBE

(54) 発明の名称: 半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法

[図7]



60 OBJECT TO BE MEASURED
62 SOURCE OF VOLTAGE
64 AMMETER

(57) Abstract: Provided are a device and method for testing of a quantum cell by a semiconductor probe, whereby the electrical characteristics of the charging layer can be evaluated during the quantum cell manufacturing process. The device is equipped with a semiconductor probe (50) constituted by a conductive electrode (54) and a metal oxide semiconductor layer (56) comprising a metal oxide semiconductor which are stacked on a support (52), a source of voltage (62) for applying voltage across an electrode (54) equipped to the semiconductor probe (50) and a base electrode (14) stacked on a secondary cell charging layer (18), and an ammeter (64) for measuring the current flowing between the electrode (54) equipped to the semiconductor probe (50) and the base electrode (14) stacked on the secondary cell charging layer (18), and measures the current-voltage characteristics of the charging layer (18).

(57) 要約: 量子電池の製作プロセス途中での充電層の電気的特性評価を行う事ができる半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法を提供する。導電性の電極54と金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層56とを支持体52に積層して構成された半導体プローブ50と、半導体プローブ50に備えられている電極54と充電層18が積層されているベース電極14との間に電圧を印加する電圧源62と、半導体プローブ50に備えられている電極54と充電層18の電流-電圧特性を測定する電流計64とを備え、充電層18の電流-電圧特性を測定する。

WO 2013/065094 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線照射により金属酸化物の光励起構造変化を利用し、バンドギャップ中にエネルギー準位を形成して電子を捕獲する新たな動作原理に基づく全固体電池の、試験装置及び試験方法に関する。

背景技術

[0002] 電気自動車やモバイル機器に使用されている二次電池は、ニッケル-水素二次電池が多く搭載されている。最近では、より高出力化、大容量化の可能な二次電池としてリチウムイオン電池が開発され、実用化が開始されている段階にある。

[0003] リチウムイオン電池は、正極にリチウムを含有する金属複酸化物、負極に炭素などリチウムを受容し、放出できる材料を使用して、イオン乖離可能なリチウム塩とそれを溶解可能な有機溶媒からなる電解液を含浸させる。（特許文献1等参照）。

[0004] 電解液は液体であるため、漏液の可能性があること、可燃物が使用されているため、誤使用時の電池の安全性を高める必要があることから、電解液の代わりに固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開示もある（特許文献2等参照）。

[0005] リチウムイオン電池は、レアメタルであるリチウムを使用するためコスト的にも高価となり、性能的な面からもさらなる高性能かつ大容量の二次電池が望まれている。

[0006] この様な状況において本願発明者は、簡単な構成により低コスト化及び安定な動作が可能な全固体型の半導体電池（以下量子電池と呼ぶ。）を提案している（PCT/JP2010-067643）。

- [0007] 量子電池は、基板と、導電性のベース電極と、絶縁性物質で覆われた n 型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー準位を形成して電子を捕獲する充電層と、P 型半導体層と、導電性の対向電極とを積層して構成されている。充電層へは、ベース電極と対向電極間に電源を接続して充電する。
- [0008] この様な量子電池は、その製作プロセスにおいて機能を確認するための電流－電圧特性及び充放電特性の評価がおこなわれている。
- [0009] 電流－電圧特性は、一般的に半導体の特性を評価する方法として知られているが、二次電池に対しても性能評価に適用されている。
- [0010] 例えば、ハイブリッド車両用電池の放電時と充電時の電圧と電流の測定値に基づいて内部抵抗を検出し、正確な電池の電流－電圧特性を推定してより正確な電池の内部抵抗を検出すること（特許文献 3 等参照）や、電池の出力範囲を複数の領域に分割し、領域毎に設定組数の電圧と電流を測定し、それらの測定値に基づいて電池の電流－電圧特性を特定し、その電流－電圧特性に基づいて電池の最大出力を演算する方法（特許文献 4 等参照）がある。
- [0011] また、量子電池の製作にあたっては、二次電池としての性能は充電層に依存するため、完成品となってから評価するより、製作プロセスに於いて、充電層が積層された途中段階で充電層の評価をすることにより、効率的な製作を行う事ができる。
- [0012] 製作プロセスの途中段階で機能評価をすることは半導体の分野では行われている手段であり、例えば、電界効果型薄膜トランジスタを実際に作成することなく、その活性層となる半導体の電気特性を直接測定することを目的として、絶縁膜で被われた測定用ゲート電極の両側に測定用ソース電極および測定用ドレイン電極がそれぞれ露出されて設けられた測定装置がある。
- [0013] 測定用ソース電極、測定用ドレイン電極およびその間の絶縁膜の各露出面を半導体の表面に接触させると、この接触部分によってコプラナ型の疑似電界効果型薄膜トランジスタが構成される。これにより、素子作成前に、素子作成後の通常のコプラナ型の電界効果型薄膜トランジスタの場合と同等の測

定を行うことができる（特許文献5等参照）。

- [0014] また、擬似MOSFETを用いて、SOI基板を評価するときに電流－電圧特性を精度良く測定し、経時変化による影響を最小限にして再現性の良い値を得る方法（特許文献6等参照）や、測定のための半導体プローブ（特許文献7等参照）の提案もある。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2002-141062号公報
特許文献2：特開2007-5279号公報
特許文献3：特開2000-21455号公報
特許文献4：特開2000-19233号公報
特許文献5：特開平06-275690号公報
特許文献6：特開2001-267384号公報
特許文献7：特開2005-524925号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] しかしながら、量子電池は新たな原理に基づく全固体型の二次電池であり、その製作プロセスの途中でチップの評価を行う事、そして電池特性としての充放電特性や電流－電圧特性を評価するためには、従来の方法をそのまま適用することはできず、量子電池特有の構造及び特徴を考慮しなければならない。
- [0017] 本発明は、量子電池の製作プロセス途中での充電層の電気的特性評価を行う事ができる半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0018] 本発明が被測定物として対象とするのは量子電池であり、基板に、導電性

のベース電極と、絶縁性物質で覆われた n 型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー準位を形成して電子を捕獲する充電層と、P 型半導体層と、導電性の対向電極とを積層して構成されている。さらに安定な動作を行わせるために、ベース電極と充電層の間に n 型金属酸化物半導体の層を設けてもよい。

[0019] 量子電池に充電層が積層された時点で充電層の電気的特性を評価するためには、充電層上にさらに積層される層を半導体プローブに形成して、この半導体プローブを充電層に接触させて電気的特性測定することにより、最終的な完成品における充電層の機能を評価することができる。

[0020] 従って、半導体プローブは、導電性の電極と、金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層とを支持体に積層して構成される。

[0021] 製作途中の測定対象が、導電性のベース電極と充電層、あるいは、導電性のベース電極上に n 型金属酸化物半導体層と充電層が設けられている場合は、半導体プローブの金属酸化物半導体は、p 型半導体であり、例えば酸化ニッケル又は銅アルミ酸化物である。

[0022] また、製作途中の測定対象が、導電性の対向電極上に p 型金属酸化物半導体層と充電層が設けられている場合は、半導体プローブの導電性層上に、n 型金属酸化物半導体層を設けてもよい。n 型金属酸化物半導体は、例えば二酸化チタンである。

[0023] 充電層は、電子を捕獲するために、絶縁性物質で覆われた n 型金属酸化物半導体に紫外線を照射して、光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー準位を形成している。

[0024] 半導体プローブの支持体を、弾性体あるいは一部に弾性体部を備えた構成とすることで、充電層へ垂直に押し当てた場合の接触圧を制御し、適正な圧力で接触させることができる。さらに、本発明の半導体プローブを接触させる充電層の表面は微細な粒子の面であり、この面にプローブの面を密着して接触させるためには、圧力だけでなく、プローブ面が柔軟性を持つことも必要となる。弾性体は、材料として例えばエラストマを用いることができる。

[0025] 半導体プローブの先端部の電極及び金属酸化物半導体層は、半導体プローブの先端部より広い面積を持つ充電層面に対して、領域毎に充電特性を評価しながら充電層面全体の電気的特性を評価する。これにより、充電層面の特性の分布やバラツキを評価することができ、各領域間の差分測定も可能である。

[0026] 半導体プローブの支持体を、充電層面を全面的にカバーする大きさとして、独立した電極及び金属酸化物半導体層で構成される層を複数個備える構成とすることで、独立した電極及び金属酸化物半導体層で形成される層を、半導体プローブをコンタクトした状態で、充電層の電気的特性の分布やバラツキが同時に評価できる。

上述した半導体プローブを用いた充電層の電流－電圧特性を評価する電気特性試験装置は、

[0027] 導電性の電極と、金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層とを支持体に積層して構成された半導体プローブと、半導体プローブに備えられている電極と二次電池用充電層を積層したベース電極との間に電圧を印加する電圧源と、半導体プローブに備えられている電極と充電層が積層されているベース電極間に流れる電流を測定する電流計とを備え、充電層の電流－電圧特性を測定することを特徴としている。

[0028] 上述した半導体プローブを用いた充電層の電流－電圧特性を評価する電気特性試験方法は、導電性の電極と、金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層とを支持体に積層して構成された半導体プローブと、半導体プローブに備えられている電極と二次電池用充電層を積層したベース電極との間に電圧を印加する電圧源と、半導体プローブに備えられている電極と充電層が積層されているベース電極間に流れる電流を測定する電流計とを使用して、充電層の電流－電圧特性を測定することを特徴としている。

上述した半導体プローブを用いた充電層の充放電特性を評価する充放電特性試験装置は、

[0029] 導電性の電極と、金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層とを支持

体に積層して構成された半導体プローブと、半導体プローブに備えられている電極と二次電池用充電層を積層したベース電極との間に電圧を印加して充電層を充電する電圧源と、電圧源と平行に接続された負荷抵抗と、負荷抵抗での電圧を測定する電圧計とを備えており、充電層に充電し、その後電圧源を遮断して充電層からの電流を負荷抵抗に流して、負荷抵抗での電圧測定により、電池特性としての充電層における充放電特性を測定することを特徴としている。

[0030] 上述した半導体プローブを用いた充電層の充放電特性を評価する充放電特性試験方法は、導電性の電極と、金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層とを支持体に積層して構成された半導体プローブと、半導体プローブに備えられている電極と二次電池用充電層を積層したベース電極との間に電圧を印加して充電層を充電する電圧源と、電圧源と平行に接続された負荷抵抗と、負荷抵抗での電圧を測定する電圧計とを使用して、充電層に充電し、その後電圧源を遮断して前記充電層からの電流を前記負荷抵抗に流して、負荷抵抗での電圧測定により、電池特性としての充電層における充放電特性を測定することを特徴としている。

[0031] 充電層の局所的な複数の領域の電流－電圧特性を同時に測定することができれば、特性の分布を把握でき、また、異常箇所や不良箇所の特定と修復が容易となる。このためには、以下の試験装置及び方法を適用する。

[0032] 半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験装置において、電極と金属酸化物半導体層を支持体に複数形成することにより、充電層の局所的な複数の領域の電流－電圧特性を同時に測定することができる。

[0033] 半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験方法において、電極と金属酸化物半導体層を支持体に複数形成した半導体プローブを使用することにより、充電層の局所的な複数の領域の電流－電圧特性を同時に測定することができる。

[0034] 半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験装置において、電極と金属酸化物半導体層を支持体に複数形成することで、充電層の局所的な複数の

領域の充放電特性を測定することができる。

- [0035] 半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験方法において、電極と金属酸化物半導体層を支持体に複数形成した半導体プローブを用いることで、充電層の局所的な複数の領域の充放電特性を測定することができる。

発明の効果

- [0036] 本発明によれば、基板と、導電性のベース電極と、絶縁性物質で覆われたn型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー準位を形成して電子を捕獲する充電層と、P型半導体層と、導電性の対向電極とを積層して構成されている量子電池において、電極と金属酸化物半導体層を備えた半導体プローブにより、充電層が積層された製作プロセス途中で充電層の電気的な特性、即ち電流－電圧特性及び充放電特性を評価することができる。
- [0037] 半導体プローブの支持体に弾性体を使用することで、半導体プローブ面と充電層面とが密着した均一な接触を可能として、且つ、接触圧が適正に制御できる。
- [0038] また、半導体プローブの支持体を、充電層面を全面的にカバーする大きさとして、独立した電極及び金属酸化物半導体層で構成される層を複数個備える構成とすることで、充電層領域の特性の分布やバラツキ、及び差分測定等が同時に測定可能となり、効率的な特性の把握及び異常個所や不良個所の特定と修復が容易となる。

図面の簡単な説明

- [0039] [図1]本発明による半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法を適用する量子電池の構成を示す図。
- [図2]量子電池の充電層を説明する図。
- [図3]光励起構造変化を説明するバンド図。
- [図4]光励起構造変化により形成された新しいエネルギー準位を説明するバン

ド図。

[図5]本発明による半導体プローブを説明する図。

[図6]支持体に、電極及び金属酸化物半導体の積層部を複数設けた半導体プローブの一実施例の先端正面図。

[図7]本発明による半導体プローブを用いて、充電層の電流－電圧特性を評価する電気特性試験装置の概略図。

[図8]本発明による半導体プローブを用いて、充電層の充放電特性を評価する充放電特性試験装置の概略図。

[図9]半導体プローブを用いて充電層の電流－電圧特性を測定する実施例。

[図10]充電層の電流－電圧特性を測定した結果を示す図。

[図11]半導体プローブを用いて充電層の充放電特性を測定する実施例。

[図12]充電層の充放電特性を測定した結果を示す図。

発明を実施するための形態

[0040] 本発明は、充電層に光励起構造変化技術を採用した新たな充電原理に基づく二次電池である量子電池に適用する半導体プローブによる量子電池の試験装置及び試験方法であり、発明をより明確に理解し説明するために、最初に適用対象となる量子電池の構造と原理について説明し、その後、本発明を実施するための形態を説明する。

[0041] 図1は、本発明を適用する量子電池の断面構造を示す図である。図1において、量子電池10は、基板12に、導電性のベース電極14が形成され、さらに、n型金属酸化物半導体層16、エネルギーを充電する充電層18、p型金属酸化物半導体層20と対向電極22が積層されている。

[0042] 基板12は、絶縁性の物質でも導電性の物質でもよく、例えば、ガラス基板や高分子フィルムの樹脂シート、あるいは金属箔シートが使用可能である。

[0043] ベース電極14と対向電極22は、導電膜が形成されればよく、例えば金属材料として、アルミニウムAlを含む銀Ag合金膜等がある。その形成方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、真

空蒸着、化学蒸着等の気相成膜法を挙げることができる。また、ベース電極 14 と対向電極 22 は、電解メッキ法、無電解メッキ法等により形成することができる。メッキに使用される金属としては、一般に銅、銅合金、ニッケル、アルミ、銀、金、亜鉛又はスズ等を使用することが可能である。

[0044] n型金属酸化物半導体層 16 は、二酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2) 又は酸化亜鉛 (ZnO) を材料として用いる。

[0045] 図 2 に示すように、充電層 18 には、絶縁性の被膜に覆われた微粒子の n 型金属酸化物半導体が充填され、紫外線照射により光励起構造変化して、充電機能を備えた層となっている。n 型金属酸化物半導体は、シリコンの絶縁性被膜で覆われている。充電層 18 で使用可能な n 型金属酸化物半導体材料としては、二酸化チタン、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) が好適であり、二酸化チタンと酸化スズと酸化亜鉛を組み合わせた材料としてもよい。

[0046] 充電層 18 上に形成した p 型金属酸化物半導体は、上部の対向電極 22 からの電子の注入を防止するために設けられている。p 型金属酸化物半導体層 20 の材料としては、酸化ニッケル (NiO)、銅アルミ酸化物 ($CuAlO_2$) 等が使用可能である。

[0047] 充電層 18 の二酸化チタンはシリコンにより絶縁被膜が形成されているが、均一な皮膜となるとは限らずバラツキが生じ、著しい場合は皮膜が形成されずに電極に直接接する場合も生ずる。このような場合は、再結合により電子が二酸化チタンに注入されてしまい、バンドギャップ中にエネルギー準位が形成されず、充電容量が低下する。従って、充電容量の低下を抑え、より高性能な二次電池とするために、図 1 に示したようにベース電極 14 と充電層 18 の間に、n 型金属酸化物半導体層 16 を形成している。

[0048] 図 3 (A)、(B) は、紫外線照射された充電層が光励起構造変化によって新たなエネルギー準位が形成される基本的な現象を説明するためモデル構造のバンド図を示している。

[0049] 図 3 (A) のバンド図は、電極 30 と中間結晶層 32 と n 型金属酸化物半

導体層 34 からなっている。伝導帯 36 と価電子帯 38 の間にはフェルミレベル 40 が存在し、電極 30 のフェルミレベル 40 は伝導帯 36 に近く、n 型金属酸化物半導体層 34 のフェルミレベル 40 は、伝導帯 36 と価電子帯 38 の中間に存在する。紫外線 42 が照射されると、中間結晶層 32 にある価電子帯 38 の電子 44 は伝導帯 36 に励起される。

[0050] 図 3 (B) に示した紫外線照射中の状態では、紫外線 42 の照射によって、中間結晶層 32 の領域における価電子帯 38 の電子 44 が伝導帯 36 に励起され、励起された電子 44 は伝導帯 36 の傾斜により電極 30 の伝導帯 36 に收容される。一方、価電子帯 38 には電子 44 の抜けた正孔 46 が溜まっている。中間結晶層 32 においては、紫外線励起と再結合の間に時間差が発生し、この時間差があることにより原子の再配列が行われる。このため、中間結晶層 32 の価電子帯 38 に残留している正孔 46 が、バンドギャップ中に移動し、新たなエネルギー準位 48 を形成する。

[0051] 図 4 は、紫外線 42 の照射により、中間結晶層 32 のバンドギャップ中に新たなエネルギー準位 48 が形成された再結合後の状態を示している。電極 30 と n 型金属酸化物半導体層 34 の界面にのみバンドギャップ中の電子密度の増加、内殻電子のケミカルシフトも観測されており、原子間隔が変化したと考えられる。

[0052] このように、n 型金属酸化物半導体層 34 に紫外線 42 を照射することでバンドギャップ内に新たなエネルギー準位 48 が形成できることを説明したが、二次電池としては、この新たに形成されたエネルギー準位 48 を利用することになり、電極と n 型金属酸化物半導体との間に絶縁層により障壁を形成し、電子をコントロールすることで充電機能を持たせることができる。

[0053] 図 1 に示した充電層 18 は、図 1 及び図 2 で説明したように、シリコンによる絶縁被膜 28 が形成された二酸化チタンを材料とした n 型金属酸化物半導体 26 である。この場合に二酸化チタンとベース電極の間に絶縁層による障壁を持つことになる。

[0054] 量子電池は、バンドギャップに形成されたエネルギー準位に、外部から電

圧を印加することにより電界を形成して電子を充満させ、電極に負荷を接続することで、電子を放出してエネルギーを取り出し、電池としての機能を果たす。この現象を繰り返し行うことで、二次電池としての使用が可能である。

- [0055] 量子電池の製作プロセスは、基板に機能層を順次積層するプロセスとなるが、充電層の機能は最も重要であり、量子電池としての完成を待たずに充電層が積層された時点で評価できれば、不良品をカットでき効率的な量産プロセスを確立できるばかりでなく、異常個所、不良の特定による原因究明が行え、生産設備の修理、管理も容易となる。
- [0056] 図5は、量子電池の製作プロセスに於いて充電層積層後に機能評価を行う、本発明による半導体プローブを示している。なお、充電層積層後とは、充電層が積層され、紫外線を照射して充電層内のn型金属酸化物半導体に光励起構造変化を励起した状態をいう。
- [0057] 図5において、半導体プローブ50は、絶縁物である支持体52に導電性金属からなる電極54と金属酸化物半導体56を積層している。図1に示した量子電池10での充電層18積層後の機能層を半導体プローブ50に設け、充電層18が積層された制作途中の量子電池10に対して、充電層18上に垂直に半導体プローブ50を密着させる。これにより、量子電池としての動作を行わせることができ、充電層を評価することができる。
- [0058] 評価試験用の半導体プローブ50の電極54は導電性が得られればよく、必ずしも目的とする量子電池10と同じ材料や層厚とする必要はなく、金属板やメッキ板あるいは導電性樹脂等が使用できる。
- [0059] これに対して金属酸化物半導体56は、限定されるものではないが、目的とする量子電池10と同じ材料で同じ層厚とすることが好ましい。充電層18に対して電気的特性の評価精度をより向上させるためである。
- [0060] 金属酸化物半導体56の材料は、被測定物である量子電池10の機能層積層順によってことなる。図1に示した量子電池10を、基板12にn型金属酸化物半導体層16と充電層18を積層している状態では、その上にp型金

属酸化物半導体層 20 と対向電極 22 が積層されるため、半導体プローブ 50 の金属酸化物半導体 56 は、p 型金属酸化物半導体であり、目的とする量子電池 10 の材料及び層厚と同じものとしている。

[0061] 量子電池 10 は、図 1 に示したような機能層の積層順である必要はなく、基板 12 の上に、対向電極 22、p 型金属酸化物半導体層 20、充電層 18、n 型金属酸化物半導体層 16 とベース電極 14 を順に積層した構造としてもよい。この場合、充電層 18 が積層された後の評価に使用する半導体プローブ 50 は、金属酸化物半導体 56 を n 型金属酸化物半導体とする。

[0062] 支持体 52 は、半導体プローブ 50 をハンドリングするために都合のよい形状でよく、また、絶縁性の材料とすることが望ましい。また、支持体 52 に、半導体プローブ 50 の先端部を充電層に密着させるための機能を持たせることもでき、この場合、支持体 52 を弾性体として半導体プローブ 50 を加圧する。弾性体を通して半導体プローブ 50 の充電層と 18 とのコンタクト圧を制御して、適正な圧力で加圧することにより密着性を向上させている。具体的な弾性体材料は、例えばエラストマがあり、各種エラストマが使用可能である。

[0063] 支持体 52 を弾性体とする目的は、微細な粒子からなる充電層 18 の凹凸面に沿って適正なコンタクト圧で半導体プローブ 50 と充電層 18 の密着性を良好にするためであり、目的からして支持体 52 の一部を弾性体とし、固体と弾性体の積層構造としてもよい。

[0064] 半導体プローブ 50 の先端形状、より詳しくは電極 54 と金属酸化物半導体 56 の積層部分の形状は、一例として 4 角形であっても良い。正方形でも長方形でもよく、これは量子電池 10 が平面的には 4 角形である場合、充電層 18 を局所的に電気特性の評価を行い、複数個所の測定により充電層面を全面的にカバーすることができるようにするためである。これにより、異常個所や不良箇所の特定を行う事が容易になる。このため、高精度に異常箇所や不良箇所を特定するには、より小さな面積の先端形状とすればよい。

[0065] なお、先端形状は四角形に限定されるものではなく、丸や楕円型または三

角形であってもよく、被測定物である量子電池の形状に合わせて効率よく測定できる形状とすることが出来る。

[0066] 複数個所の充電層 18 を同時に測定するためには、支持体 52 に、複数の電極 54 と金属酸化物半導体 56 の積層部を設けることができる。

[0067] 図 6 は、半導体プローブ 50 の一実施例の先端部を正面から見た図であり、支持体 52 の縦方向と横方向それぞれに、電極 54 と金属酸化物半導体 56 の積層部を 5 個ずつ配列している。図 6 の破線は、充電層 18 の充電対応領域 58 を示している。このように、図 6 に示した半導体プローブ 50 を使用することにより、充電層 18 を部分的に分割した領域について電気的特性を同時に測定できる。このため、電気的特性の分布やバラツキを測定でき、さらに分割された各領域の差分測定を同時に行うことも可能である。

[0068] なお、製作途中の測定対象が、導電性のベース電極上に n 型金属酸化物半導体層と充電層が設けられている場合は、半導体プローブの金属酸化物半導体は p 型半導体であり、充電層が形成される前に、n 型金属酸化物半導体層にコンタクトして、ダイオード特性としての PN 接合を評価し、n 型金属酸化物半導体層の試験も行うことができる。

[0069] 同様に、製作途中の測定対象が、導電性の対向電極上に p 型金属酸化物半導体層と充電層が設けられている場合は、n 型金属酸化物半導体層を設けた半導体プローブを p 型金属酸化物半導体層にコンタクトして、ダイオード特性としての PN 接合を評価し、p 型金属酸化物半導体層の試験も行うことができる。

[0070] 次に、本発明による半導体プローブを用いた電気的な特性を測定する試験装置を説明する。

[0071] 図 7 は、本発明による半導体プローブを用いて電流-電圧特性を測定する電気特性試験装置の概略を示した図である。図 7 において、被測定物 60 は、製作プロセス中間段階で充電層 18 が積層された制作途中の量子電池 10 であり、基板 12、ベース電極 14、n 型金属酸化物半導体層 16 及び充電層 18 が積層され、充電層 18 は紫外線照射による光励起構造変化が生じて

いる。

[0072] この被測定物60に、半導体プローブ50を垂直方向から接触させ、適正な圧力で密着性を保つ。これにより、量子電池としての機能層がすべて積層された状態となる。

[0073] 電流－電圧特性を測定するためには、半導体プローブ50の電極54と被測定物60のベース電極14との間に、電圧源62と電流計64を直列に接続する。電圧源62は、電圧値が制御でき、電圧源62からの電圧値に対する電流計64での電流値を測定することにより、電流－電圧特性が得られる。

[0074] 図8は、本発明による半導体プローブを用いて充放電特性を測定する充放電特性試験装置の概略を示した図である。図8において、被測定物60は、製作プロセス中間段階で充電層18が積層された制作途中の量子電池10であり、基板12、ベース電極14、n型金属酸化物半導体層16及び充電層18が積層され、充電層18は紫外線照射による光励起構造変化が生じている。

[0075] この被測定物60に、半導体プローブ50を垂直方向から接触させ適正な圧力で密着性を保つ。これにより、量子電池としての機能層がすべて積層された状態となる。

[0076] 充放電特性を測定するためには、半導体プローブ50の電極54と被測定物60のベース電極14との間に、電圧源62、電圧計66と負荷抵抗68を並列に接続する。電圧源62は電圧値が制御でき、一定の電圧で充電層18を充電した後、電圧源62を遮断して、負荷抵抗68にかかる電圧を電圧計66で測定し、時間経過に対する電圧値により充放電特性が得られる。

(実施例1)

[0077] 図9は、実際の試作した被測定物60を、本発明の半導体プローブ50を用いた電気特性試験装置で測定する場合の実施例を示している。被測定物60は、基板12にポリイミドフィルム、ベース電極14に銅合金を使用し、n型金属酸化物層16には二酸化チタンを使用した。また、充電層18は、

シリコンで被覆された二酸化チタン微粒子である。

[0078] 半導体プローブ50の支持体にはエラストマ74を使用し、対向電極54は銅合金、金属酸化物半導体56は酸化ニッケルを使用した。エラストマ74の使用により、半導体プローブ50と充電層18の面との密着性を向上させている。この対向電極54と金属酸化物56の積層領域が測定できる測定領域76となる。さらに測定領域76対応する被測定物60の充電層測定領域78の電気特性を測定することになる。測定領域は、8mm×25mmの大きさとしている。

[0079] 電圧源62と電圧計66、さらに電流測定用の電流計64を、エラストマ74に設けられている電極（図示せず。）と被測定物60のベース電極14に接続する。ベース電極14は、図9に示したように、配線接続のため、基板面12に充電層18より広い領域で形成されている。電圧源62は可変電圧であり、一定の電圧範囲が出力できる。この電気特性試験機により被測定物60を測定することで電圧に対する電流の関係が得られる。

[0080] 図10は、電圧源62の電圧値を電圧計66でモニタしながら、電流計64の値を取得したデータを示した電流-電圧特性特定結果である。電圧値は-2V~6Vまで変化させている。X軸は電圧値(V)であり、Y軸は電流値(μ A)である。0V~1V近辺での等価抵抗は約10Mオームであり、ダイオード特性として動作していることが確認できた。なお、半導体プローブ50の測定領域76を、被測定物60の電極14に直接接触させ、電流-電圧特性を測定した場合もダイオード特性が得られており、半導体プローブ50の機能を果たしていることも確認できている。

(実施例2)

[0081] 図11は、実際に試作した被測定物60を、本発明の半導体プローブ50を用いた充放電特性試験装置で測定する場合の実施例を示している。被測定物60は、基板12にポリイミドフィルム、ベース電極14に銅合金を使用し、n型金属酸化物層には二酸化チタンを使用した。また、充電層18は、シリコンで被覆された二酸化チタン微粒子である。

- [0082] 半導体プローブ50の支持体にはエラストマ74を使用し、対向電極54は銅合金、金属酸化物半導体56は酸化ニッケルを使用した。エラストマ74の使用により、半導体プローブ50と充電層18の面との密着性を向上させている。この対向電極54と金属酸化物56の積層領域が測定できる測定領域76となる。さらに測定領域76対応する被測定物60の充電層測定領域78の充放電特性を測定することになる。
- [0083] 電圧源62と電圧計66、負荷抵抗68を、エラストマ74に設けられている電極（図示せず。）と被測定物60のベース電極14に並列に接続する。さらに、充電層18の充電後に電圧源62を遮断するために、スイッチ80が電圧源62と直列に設けられている。
- [0084] ベース電極14は、図11に示したように、配線接続のため、基板面に充電層18より広い領域で形成されている。電圧源62から充電層18の充電層測定領域78を充電し、その後スイッチ80をオフとして、負荷抵抗68の電圧を電圧計で経過時間共に測定する。この充放電特性試験機により被測定物60を測定することで負荷抵抗66に対する放電電圧と経過時間の関係が得られる。
- [0085] 図12は、電圧源62で充電層18を1.5Vに充電し、その後スイッチ80をオフとして、負荷抵抗RLを、オープン（10GΩ以上）、10MΩ、0.9MΩとした場合に対して、電圧計66でモニタしながら時間経過とともに変化する電圧の値を得た結果である。X軸は経過時間（sec）、Y軸は電圧値（V）である。結果から、二次電池としての放電特性を示していることが確認できた。
- [0086] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明はその目的と利点を損なうことのない適宜の変形を含み、更に、上記の実施形態よる限定は受けない。

符号の説明

- [0087] 10 量子電池
12 基板

- 1 4 ベース電極
- 1 6 n型金属酸化物半導体層
- 1 8 充電層
- 2 0 p型金属酸化物半導体層
- 2 2 対向電極
- 2 6 n型金属酸化物半導体
- 2 8 絶縁被膜
- 3 0 電極
- 3 2 中間結晶層
- 3 4 n型金属酸化物半導体層
- 3 6 伝導帯
- 3 8 価電子帯
- 4 0 フェルミレベル
- 4 2 紫外線
- 4 4 電子
- 4 6 正孔
- 4 8 エネルギー準位
- 5 0 半導体プローブ
- 5 2 支持体
- 5 4 電極
- 5 6 金属酸化物半導体
- 5 8 充電対応領域
- 6 0 被測定物
- 6 2 電圧源
- 6 4 電流計
- 6 6 電圧計
- 6 8 負荷抵抗
- 7 4 エラストマ

- 76 測定領域
- 78 充電層測定領域
- 80 スイッチ
- 82 PETフィルム

請求の範囲

- [請求項1] 導電性の電極と、
金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層と、
を支持体に積層して構成され、
二次電池用充電層に接触させて特性評価を行うこと、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項2] 請求項1に記載の半導体プローブにおいて、
前記金属酸化物半導体は、p型半導体であること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項3] 請求項2に記載の半導体プローブにおいて、
前記P型半導体は、酸化ニッケル又は銅アルミ酸化物であること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項4] 請求項1に記載の半導体プローブにおいて、
前記金属酸化物半導体は、n型半導体であること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項5] 請求項4に記載の半導体プローブにおいて、
特性評価の対象となる二次電池用充電層は、p型半導体を介して電
極に積層されていること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項6] 請求項4に記載の半導体プローブにおいて、
n型金属酸化物半導体は、二酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛のう
ち何れか1種であること、
を特徴とする半導体プローブ。

- [請求項7] 請求項1に記載の半導体プローブにおいて、
前記充電層は、電子を捕獲するために、絶縁性物質で覆われたn型金属酸化物半導体に紫外線を照射して、光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー準位を形成していること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項8] 請求項1に記載の半導体プローブにおいて、
前記支持体は、弾性体であること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項9] 請求項1に記載の半導体プローブにおいて、
前記支持体は、一部に弾性体を備えたこと、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項10] 請求項8又は9のいずれかに記載の半導体プローブにおいて、
前記弾性体は、エラストマであること、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項11] 請求項10に記載の半導体プローブにおいて、
前記支持体に、独立した前記電極及び前記金属酸化物半導体層を複数個備えたこと、
を特徴とする半導体プローブ。
- [請求項12] 導電性の電極と、
金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層と、
を支持体に積層して構成された半導体プローブと、
前記半導体プローブに備えられている前記電極と二次電池用充電層を

積層したベース電極との間に電圧を印加する電圧源と、

前記半導体プローブに備えられている前記電極と前記充電層が積層されている前記ベース電極間に流れる電流を測定する電流計と、
を備え、

前記充電層の電流－電圧特性を測定すること、
を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験装置。

[請求項13]

導電性の電極と、

金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層と、
を支持体に積層して構成された半導体プローブと、
前記半導体プローブに備えられている前記電極と二次電池用充電層を
積層したベース電極との間に電圧を印加する電圧源と、

前記半導体プローブに備えられている前記電極と前記充電層が積層されている前記ベース電極間に流れる電流を測定する電流計と、
を使用して、

前記充電層の電流－電圧特性を測定すること、
を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験方法。

[請求項14]

導電性の電極と、

金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層と、
を支持体に積層して構成された半導体プローブと、
前記半導体プローブに備えられている前記電極と二次電池用充電層を
積層したベース電極との間に電圧を印加して充電層を充電する電圧源
と、

前記電圧源と平行に接続された負荷抵抗と、
前記負荷抵抗での電圧を測定する電圧計と、
を備え、

前記充電層に充電し、その後電圧源を遮断して前記充電層からの電

流を前記負荷抵抗に流して、前記負荷抵抗での電圧測定により、電池特性としての前記充電層における充放電特性を測定すること、
を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験装置。

[請求項15]

導電性の電極と、
金属酸化物半導体からなる金属酸化物半導体層と、
を支持体に積層して構成された半導体プローブと、
前記半導体プローブに備えられている前記電極と二次電池用充電層を積層したベース電極との間に電圧を印加して充電層を充電する電圧源と、
前記電圧源と平行に接続された負荷抵抗と、
前記負荷抵抗での電圧を測定する電圧計と、
を使用して、
前記充電層に充電し、その後電圧源を遮断して前記充電層からの電流を前記負荷抵抗に流して、前記負荷抵抗での電圧測定により、電池特性としての前記充電層における充放電特性を測定すること、
を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験方法。

[請求項16]

請求項12に記載の半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験装置において、
前記電極と前記金属酸化物半導体層を前記支持体に複数形成し、
前記充電層の局所的な複数の領域の電流-電圧特性を測定すること、
を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験装置。

[請求項17]

請求項13に記載の半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験方法において、
前記電極と前記金属酸化物半導体層を前記支持体に複数形成した半

導体プローブを用いて、

前記充電層の局所的な複数の領域の電流－電圧特性を測定すること

、

を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の電気特性試験方法。

[請求項18] 請求項14に記載の半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験装置において、

前記電極と前記金属酸化物半導体層を前記支持体に複数形成し、

前記充電層の局所的な複数の領域の充放電特性を測定すること、

を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験装置。

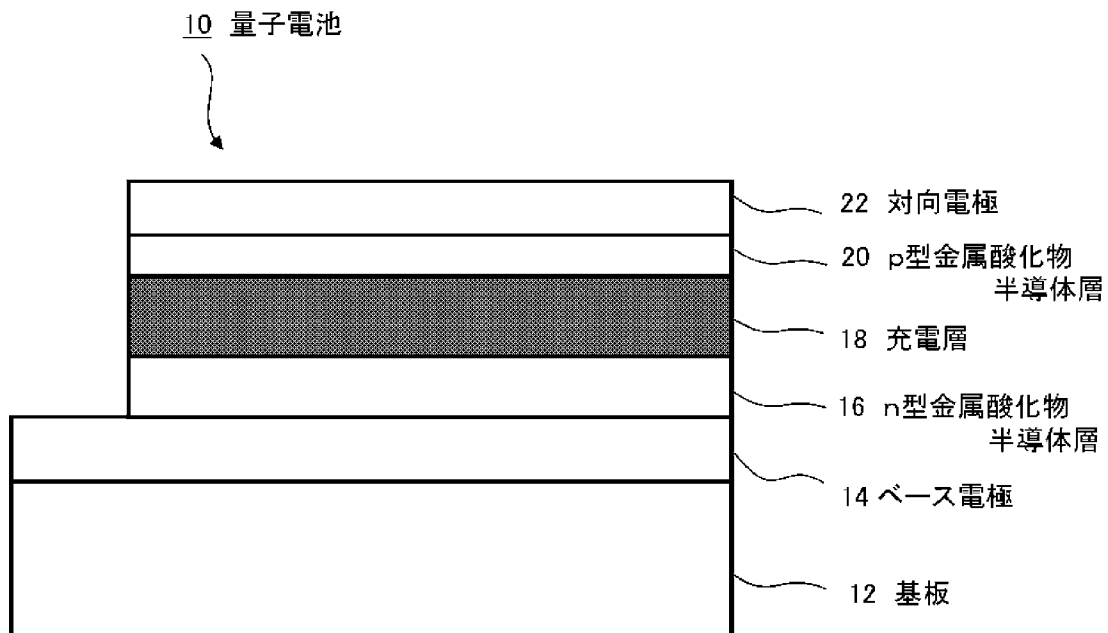
[請求項19] 請求項15に記載の半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験装置において、

前記電極と前記金属酸化物半導体層を前記支持体に複数形成した半導体プローブを用いて、

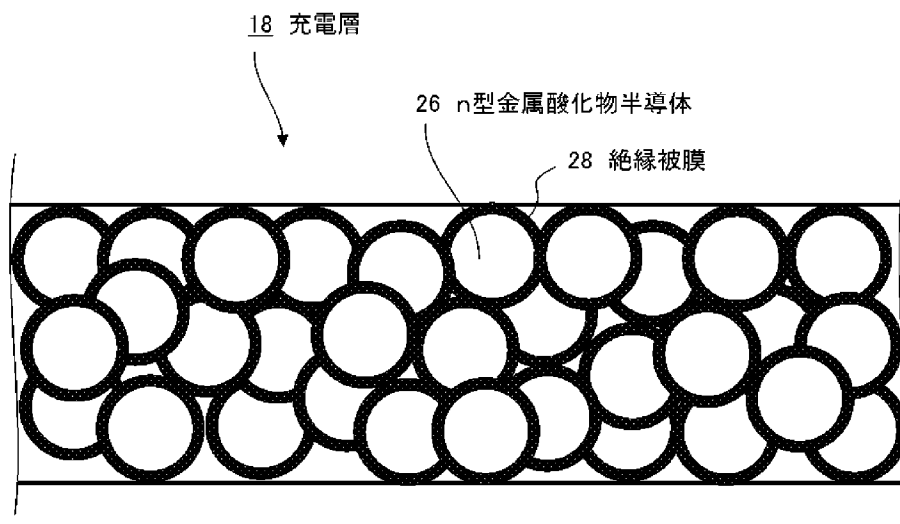
前記充電層の局所的な複数の領域の充放電特性を測定すること、

を特徴とする半導体プローブを用いた充電層の充放電特性試験方法。

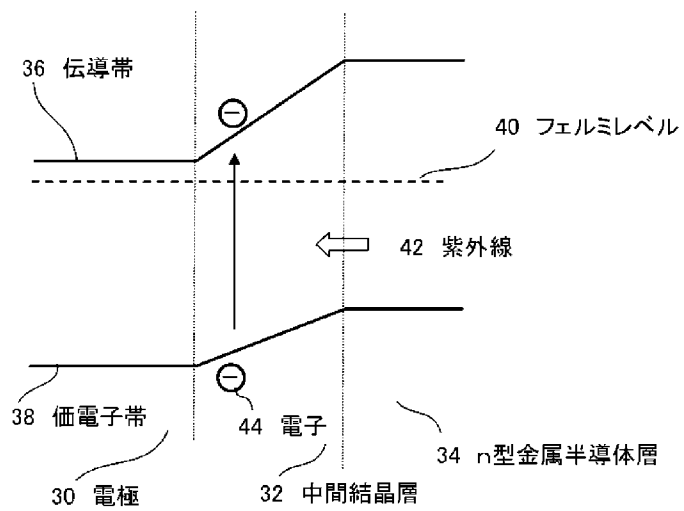
[図1]



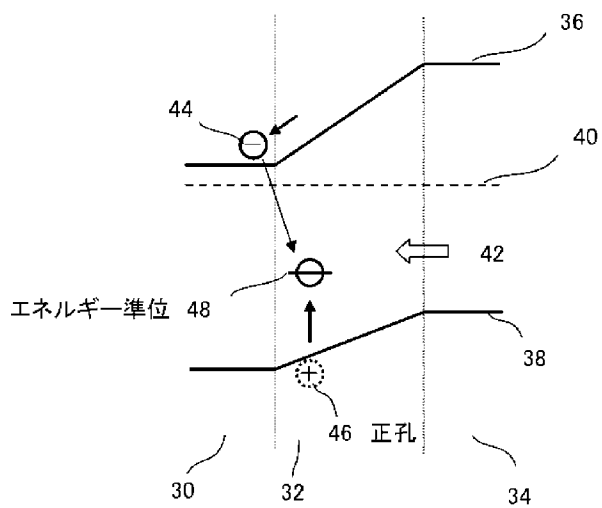
[図2]



[図3]

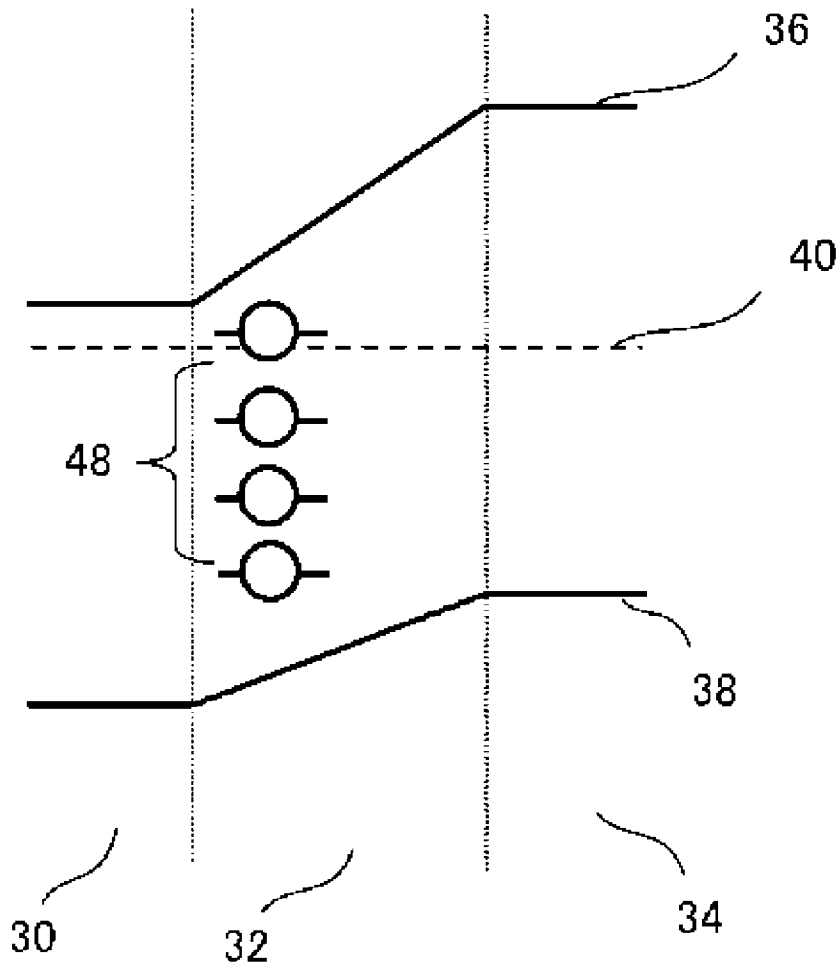


(A)



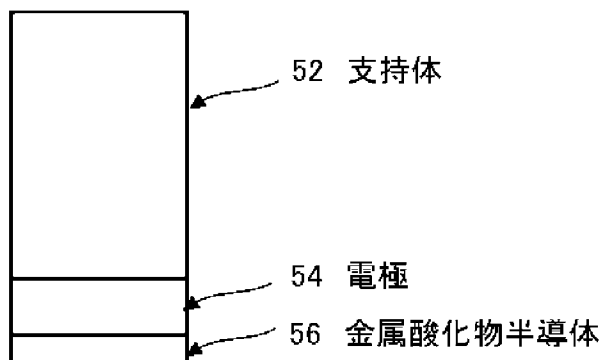
(B)

[図4]

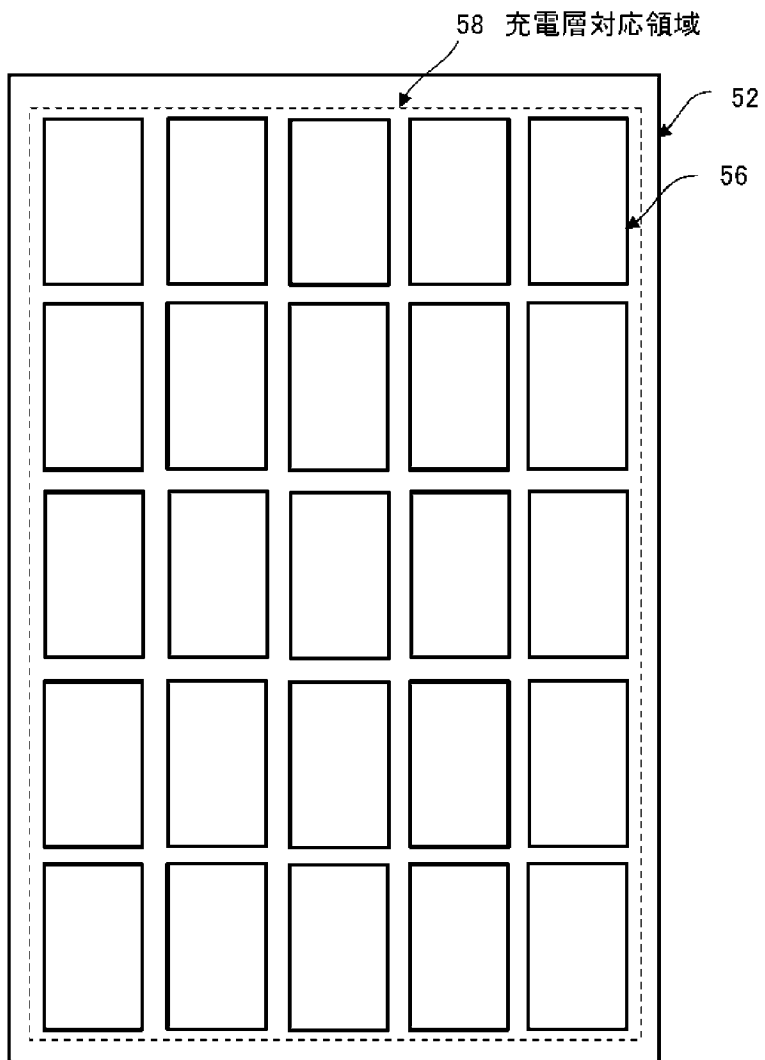


[図5]

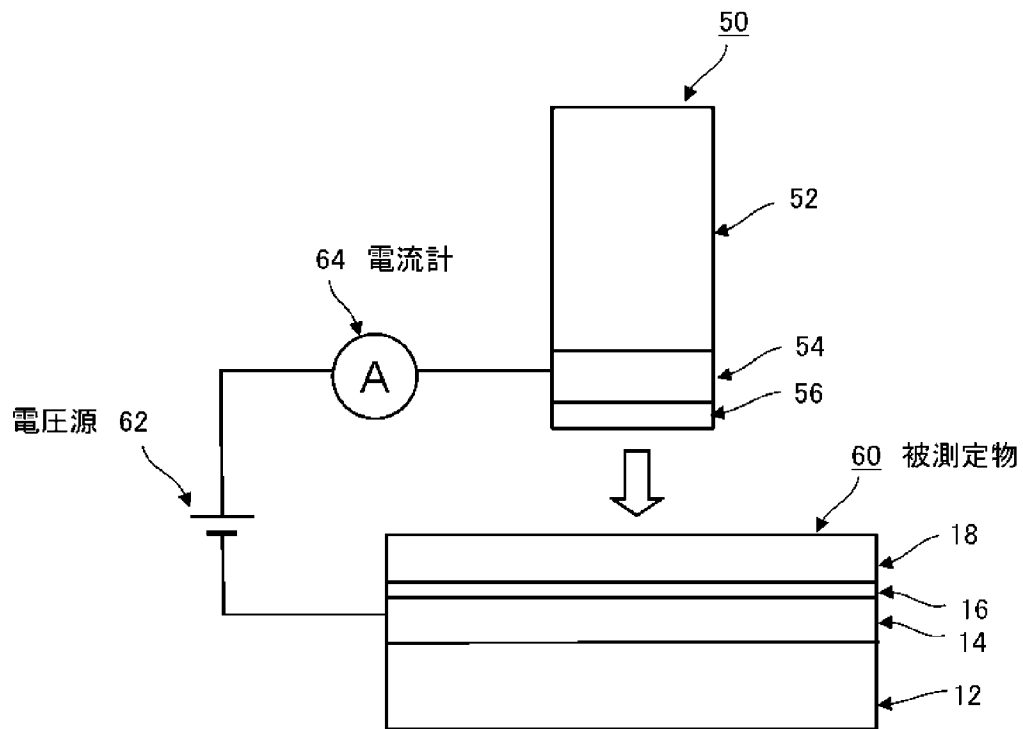
50 半導体プローブ



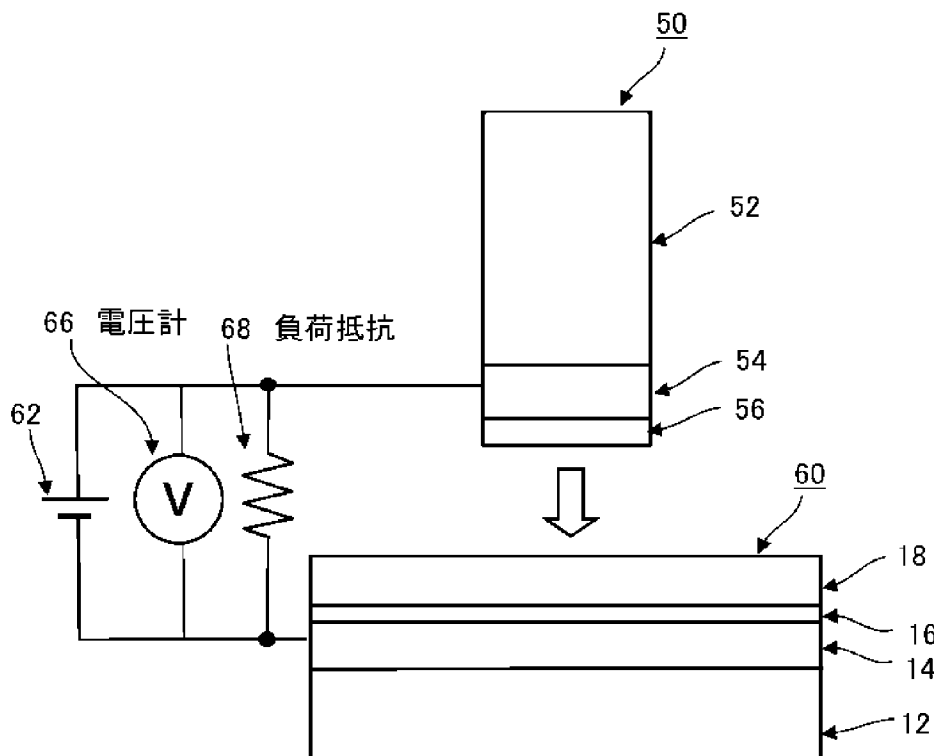
[図6]



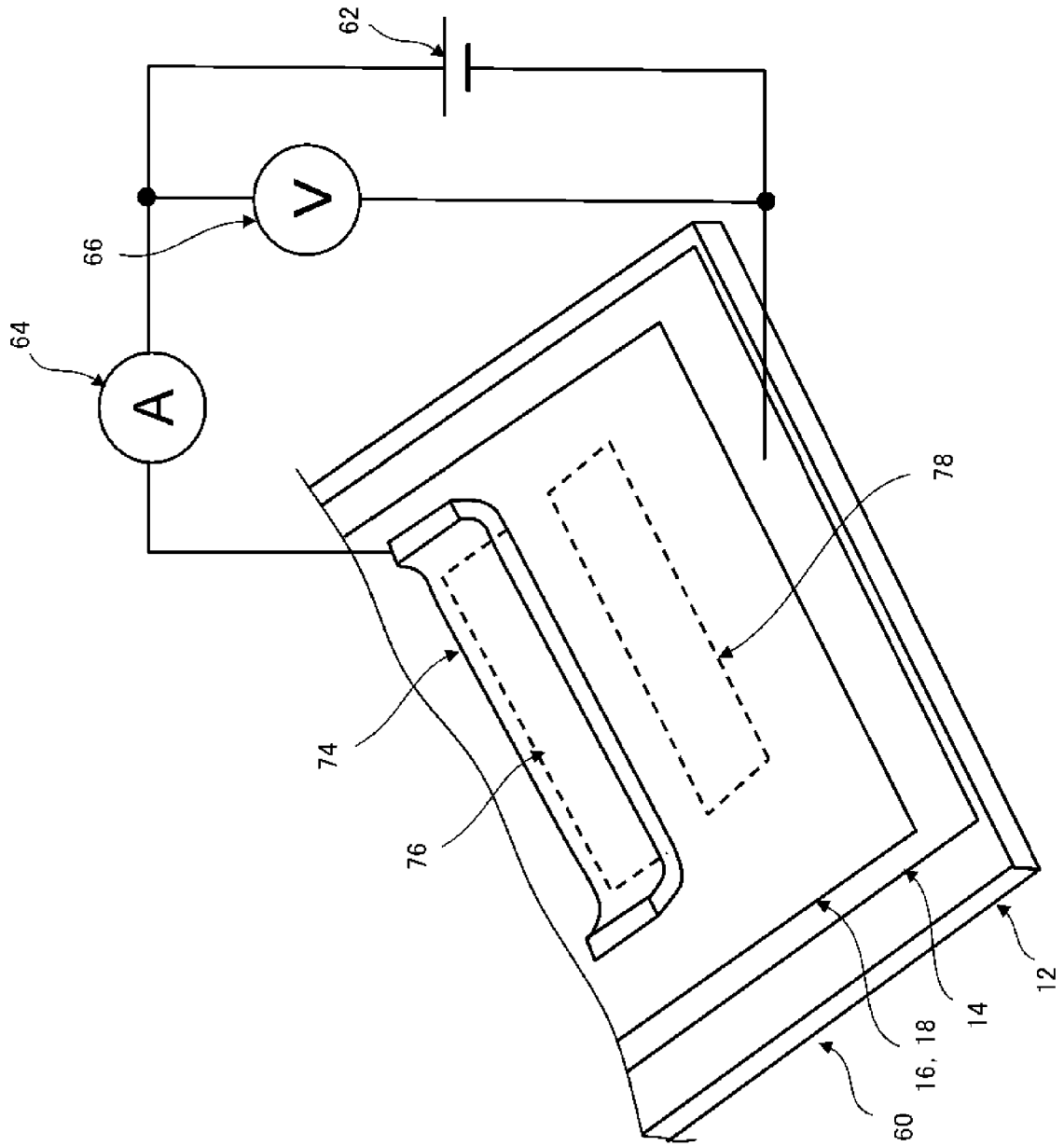
[図7]



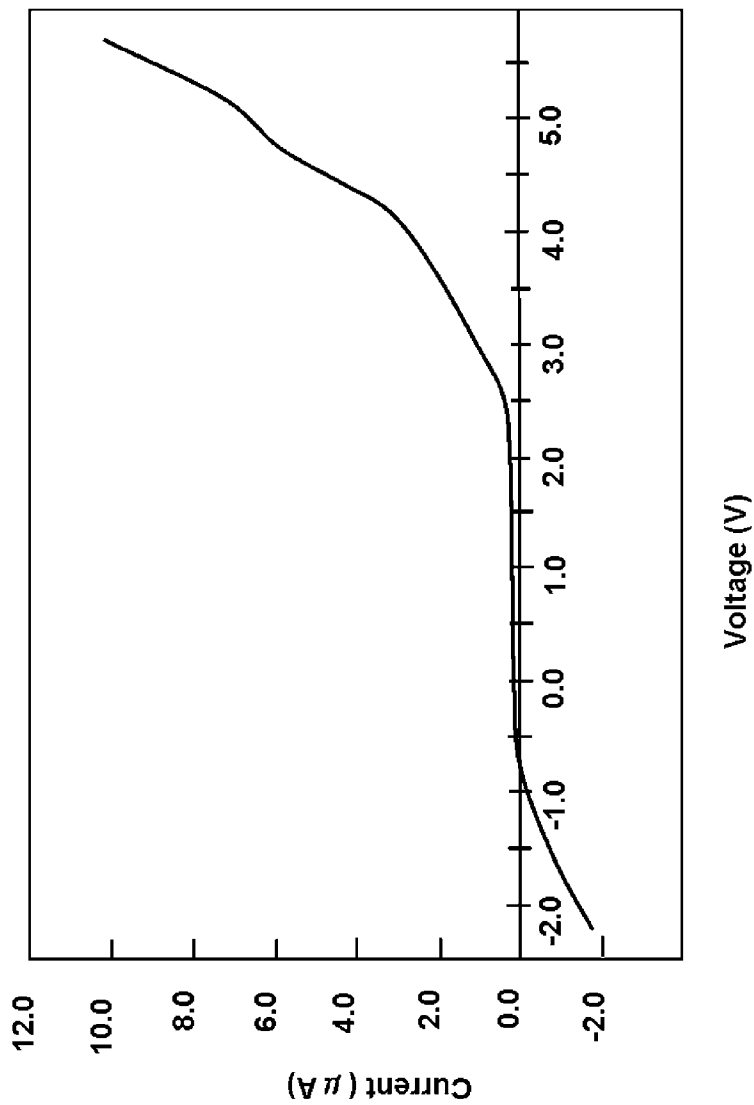
[図8]



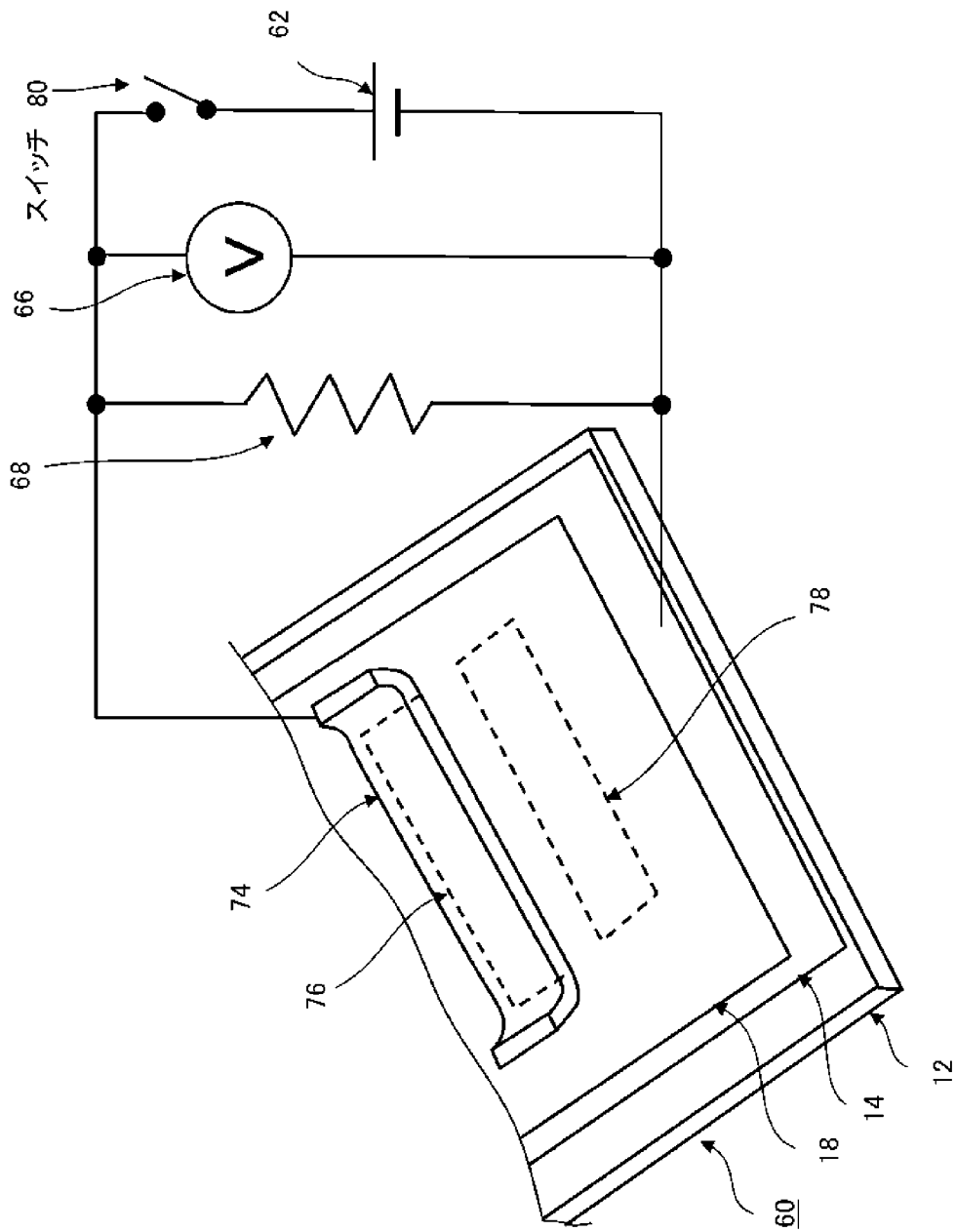
[図9]



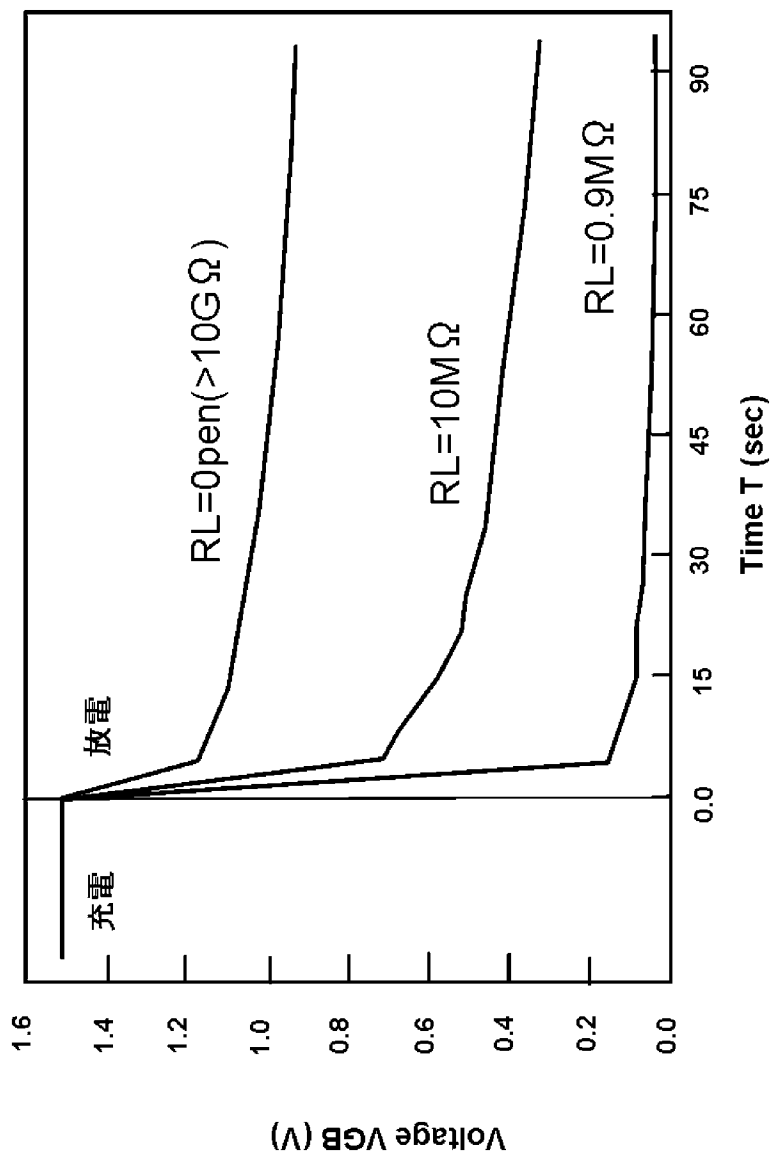
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/66(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/66, G01R31/36, H01M10/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hiroshi KAJIYAMA, "Handotai Niji Denchi (Guera Battery) no Shinki Kaihatsu", [online], 29 November 2010 (29.11.2010), [retrieval date 28 October 2011 (28.10.2011)], Internet <URL:http://133.41.4.55/upload/83/riezon/2010/hp/a-2kajiyama>	1-19
A	JP 6-275690 A (Casio Computer Co., Ltd.), 30 September 1994 (30.09.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 2001-267384 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 28 September 2001 (28.09.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2012 (10.01.12)Date of mailing of the international search report
24 January, 2012 (24.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/66(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/66, G01R31/36, H01M10/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	梶山博司, 半導体二次電池 (グエラバッテリー) の新規開発, [online], 2010.11.29, [検索日 2011.10.28], インターネット<U R L : http://133.41.4.55/upload/83/riezon/2010/hp/a-2kajiyama >	1-19
A	JP 6-275690 A (カシオ計算機株式会社) 1994.09.30, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.01.2012	国際調査報告の発送日 24.01.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 滝谷 亮一 電話番号 03-3581-1101 内線 3586

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-267384 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2001.09.28, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 19