

Application News

No. **K69**

薄膜 Li イオン電池材料物質の表面および 界面の解析

■概要

スマートフォンやタブレットなどの携帯型電子機器の普 及に伴い、より小さく、より高効率のエネルギー貯蔵材料の 開発の必要性が高まっています。リチウム陽イオンが電荷を 運ぶ役割を担い、電池使用時には陽極へと移動し、充電時に はその方向を転換するリチウムイオン電池の使用は、1973 年に初めて提唱されました。本技術は1991年に商品化され、 以来、家電用途の電池材料としてニッケル水素電池からその 座を奪ってきました。さらに最近では、リチウムイオン電池 は大型自動車や航空宇宙の用途においても、鉛酸蓄電池に取 って代わっています。

X 線光電子分光法

従来のリチウムイオン電池は液体電解質に依存していま すが、多くの開発が行われ、液体電解質が固体の薄膜に置き 換えられてきました。薄膜Liイオン電池は、一般的な液体電 解質の電池と比べてより高い平均出力電圧、その軽量性によ るより高いエネルギー密度、より長寿命のサイクル寿命を実 現し、向上した性能を提供しています。薄膜電池の組み立て には、陽極、固体電解質、陰極、および電流リードのすべて の電池部品を多層薄膜の中に作らなければなりません。リン 酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)はその電子伝導率 の低さ、より高いサイクル耐久性、準備のしやすさから固体 の超小型電池に広く用いられています。しかしながら、 LiPONの普及にも関わらず、窒素結合とリチウムの可動性に ついてはまだよく解明されていません。

今回、従来からの表面分析技術である X 線光電子分光法 (XPS) およびスパッタデプスプロファイリングを使用して、 原子層堆積法 (ALD) によって形成された LiPON 膜の表面お よびバルクの化学的特性を確認しました。XPS により、10 nm 未満の深さまでの表面に近い領域の元素組成についての定量 情報を得ました。深さに応じた元素組成を探査し、従来のモノ アトミックデプスプロファイリングとクラスターデプスプロ ファイリングから得られた結果を比較しました。

Kratos Analytical Ltd.

■ 実験の概要

すべての実験における測定は、ガスクラスターイオン源 (GCIS)を装備した Kratos 製 X 線光電子分光装置を用いて 実施しました。測定では、GCIS は高エネルギーのクラスタ ーモードにて 20 kV Ar1000⁺を用いて作動させました。高エネ ルギークラスターイオンを使い、デプスプロファイリングが 現実的な時間内で実行できるようにしました。試料回転をプ ロファイリングの間に絶えず実行し、スパッタリングによる 表面粗さの増加および層のミキシングの影響を低減させま した。LiPON 薄膜は、ALD によりリチウムの前駆体と窒素分 子のプラズマを使って製作しました¹⁾。また LiPON 薄膜は、 あらかじめエリプソメータを使用し、厚さが約 50 nm であ ることを確認しました。

■結果および考察

試料を分析チャンバーの中に入れた後、受領時のままの試 料からサーベイスペクトルを取得しました。サーベイスペク トルの分析により、構成元素としてリチウム、リン、酸素、 窒素、ならびに大気曝露により吸着した可能性のある大量の 炭素も存在することが示されました。薄膜全体にわたるリチ ウムの分布を調査するためにデプスプロファイリングを行 いました。図1に、5kV Ar+イオンを用いて行った従来のモ ノアトミックデプスプロファイリングと、同じ試料に対して 20 kV Ar1000+イオンを用いて行ったデプスプロファイリング との比較を示しています。クラスターモードのエッチングレ ートを4 nm/分未満として、双方のデプスプロファイリング を一晩かけて行いました。



図1 厚さ 50 nm の LiPON 薄膜のデプスプロファイル、 (a) 5 kV Ar⁺ 使用時、(b) 20 kV Ar₁₀₀⁺ 使用時

双方のプロファイルには明確な差異が認められました。モ ノアトミック照射下では、リチウム濃度は1回目のエッチン グサイクルの後、すなわち表面の汚れを除去した結果、最初 上昇し、その後薄膜のバルク内部に進むにつれリチウム濃度 が低下し、定常状態の約 25.5 at%に達しました。LiPON とシ リコン基板との界面付近ではリチウム濃度は著しく上昇し、 最高値の 44%に達しました。これとは対照的に、20 kV Ar1000+ イオンを用いてプロファイリングを行った場合にはリチウ ムに異なる分布がみられました。リチウム濃度は1回目のエ ッチングサイクル後に最初上昇しましたが、その後低下せず 31% 超で定常状態に達しました。20 kV Ar1000⁺イオンを用い たプロファイリングでは、モノアトミックプロファイリング と比較して、リチウム濃度が薄膜の厚さ全体を通じ 22%上 昇しました。興味深いことに、シリコン基板との界面でリチ ウムの蓄積は確認されませんでした。2つの異なるイオンを 用いたプロファイリングによるリチウム濃度の比較を図 2 に示します。





これまで、ガラスへのモノアトミック Ar+照射では、ナト リウムなどの軽量な元素について推測より低値の濃度が示 されてきました²⁾。この現象は、表面近くの領域では注入さ れた Artイオンから正電荷が蓄積されることを原因とします。 電荷の蓄積が、表面にある小さい可動陽イオンをさらにバル クの中へと反発させ、表面における定量値が低く見積もられ る結果となります。これと同じリチウムイオンの反発および バルク内の原子移動のメカニズムが、今回分析した LiPON 薄 膜に起こっていると考えられます。モノアトミックプロファ イリング下では、リチウムの移動が生じるため、リチウム濃 度が低く見積もられています。反発によるバルク内の原子移 動は、シリコン基板との界面でのリチウム濃度上昇の原因に もなっています。軽量のイオンはシリコンの自然酸化膜に潜 り込むことができず、代わりに界面に蓄積します。この系は、 特にこのようなプロセスからの影響を受けやすいことに留 意しなければならず、影響を受けやすい理由には、このよう な設計の LiPON 薄膜のリチウム陽イオンは、電荷移動のプ ロセスにおいて可動性が高いことが挙げられます。



図3 軽元素に対する外部からのイオンの影響

■まとめ

XPS とデプスプロファイリング手法とを組み合わせて使 用することで、ALD によって製造された LiPON 薄膜の組成 について定量情報が得られることが示されました。モノアト ミック Ar+イオンの使用は、正電荷の蓄積が原子移動を引き 起こし誤った化学量論比に導く可能性があるため、可動性が 高い軽元素を含む材料のプロファイリングには適さないこ とが示唆されました。高エネルギーの Arn+クラスターをこの 種類の材料に対するデプスプロファイリングに用いること がきわめて重要であり、これによってイオンの移動の影響は 軽減され、試験結果の妥当性に対する信頼が高まると結論付 けられます。

<謝辞>

メリーランド大学 Gary Rubloff 教授の研究グループ、特に Alex Pearse 氏 に感謝いたします。

参考文献

- A. Kozen, A. Pearse, G. Rubloff, C-F Lin, M. Noked, Chem. Mater., 2015, 27, 5324–5331
- 2) Y. Yamamoto, K. Yamamoto, J. Non. Cry. Sol., 2015, 356, 14

株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センタ

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。 改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。 会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。 https://solutions.shimadzu.co.jp/ 会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

初版発行:2019年2月

島津コールセンター

000120-131691

(075) 813-1691

https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm