

# Application News

## No. K69

### X線光電子分光法

## 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。

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索し、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 Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup> 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、デブ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<sup>1)</sup>。また LiPON 薄膜は、あらかじめエリブソメータを使用し、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ブスプロファイリングを行いました。図 1 に、5 kV Ar<sup>+</sup> 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 Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup> イオンを用いて行ったデブ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、双方のデブスプロファイリングを一晩かけて行いました。

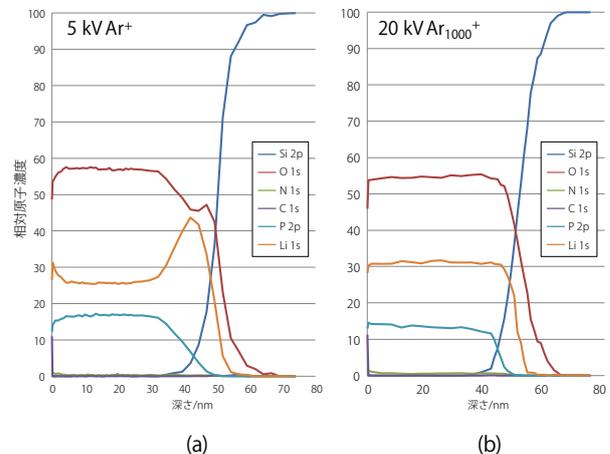


図 1 厚さ 50 nm の LiPON 薄膜のデプスプロファイリング、(a) 5 kV Ar<sup>+</sup> 使用時、(b) 20 kV Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup> 使用時

双方のプロファイルには明確な差異が認められました。モノアトム照射下では、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 Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>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 Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>イオンを用いたプロファイリングでは、モノアトム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。

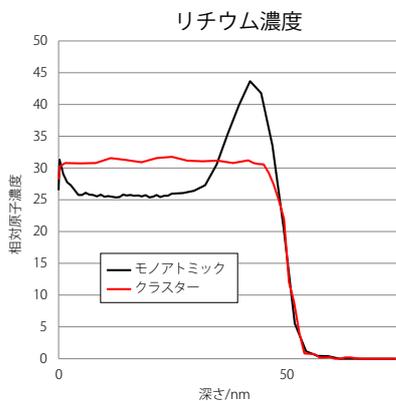


図2 リチウムイオン濃度の比較、モノアトムプロファイル(黒)とクラスタープロファイル(赤)

これまで、ガラスへのモノアトム Ar<sup>+</sup>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<sup>2)</sup>。この現象は、表面近くの領域では注入された Ar<sup>+</sup>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。モノアトム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。

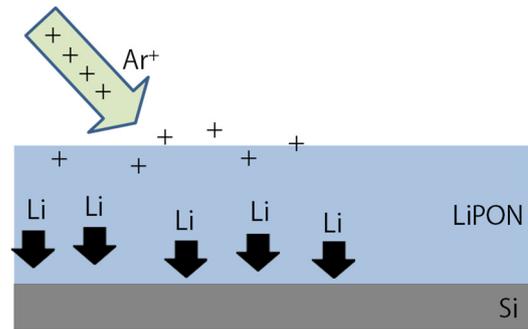


図3 軽元素に対する外部からのイオンの影響

## ■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。モノアトム Ar<sup>+</sup>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 Ar<sub>n</sub><sup>+</sup>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 Pearce 氏に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) A. Kozen, A. Pearce, 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