

ミスト CVD 法によるリチウムイオン電池正極薄膜の成膜機構

日大生産工(院) ○陳 昱棟

日大生産工 山根 庸平 山田 康治 中釜 達朗

緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は高エネルギー密度, 高起電力, 良サイクル特性などの特長を持つため, 幅広く使用されている. しかし, 現在 LIB の電解質には有機溶媒が用いられており, 液漏れや発火など安全面に問題がある. そこで電解質を液体から固体に替え, すべての材料に固体を使った全固体電池が次世代の電池として注目されている.

固体材料は電位窓が広く化学的にも安定であり, また電池の高エネルギー密度化も可能となる. しかし, 現在検討されている全固体電池は固体粉末を使うため粒界抵抗が大きく電池の高速充放電が困難である. そこで, 固体材料を薄膜化して積層した薄膜型全固体電池が提案されている. 薄膜化により界面抵抗を低減でき, また材料の接触面積と利用率を増やすことが可能となる.

一般に成膜には真空プロセスである物理蒸着(PVD)法や化学蒸着(CVD)法が用いられる. これらの気相法は緻密な膜を作成可能だが, コスト面と生産性に問題があり, より簡素化したプロセスが求められる. 我々は大気圧プロセスであるミストCVD法に注目した. この方法は原料を含む溶液を微細なミストにして, ガスで流すことにより, 液相法と気相法両方のメリットを持つ成膜法である. 大気圧プロセスであるため, シンプルな装置で低コストに薄膜作成が可能であることから, 2元系金属酸化物の半導体材料の成膜で多くの成果が報告され, 実用化間近の技術である. 我々はこれまでミストCVD法を電池材料である3元化合物の LiCoO_2 (LCO)の薄膜化に適用することを目指してきたが, 過去の結果では, 作成した膜の均一性が満足できるものではなかった. そこで, 均一な膜を作成するために, 基板温度, 溶媒, 基板などの条件が膜の均一性に与える影響について検討し, 成膜機構を念頭に最適化することを目的とする.

実験方法

本研究では川原村らの報告¹⁾を参考に, フェインチャンネル式ミスト成膜装置を自作して使用した. 装置の概略図をFig.1に示す. 原料として酢酸リチウム二水和物($\text{Li}(\text{Ac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と酢酸コバルト四水和物($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を用い, 水もしくはエタノールを溶媒として前駆体溶液を作った. 超音波噴霧でミスト化した原料溶液をキャリアガスで反応部まで送り, 加熱した基板上にLCOを成膜させた. 今回検討した成膜条件をTable 1に示す. 作製した薄膜はX線回折(XRD)により相の同定を, 走査型電子顕微鏡(SEM)により膜の表面観察を行なった.

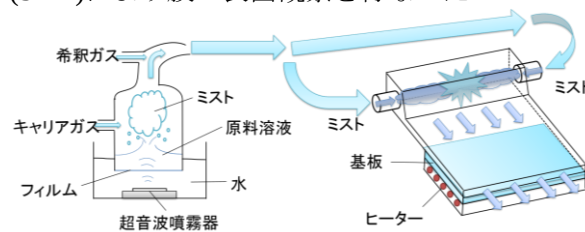


Fig.1 ミスト CVD 成膜装置の概略図

Table 1 LCOの成膜条件

溶媒	水, EtOH
溶液濃度[M]	Co:Li=0.1:0.2, 0.025:0.05
基板温度[°C]	400~600
キャリアガス	空気
基板	ガラス, Siウェハ

結果および考察

過去の典型的な成膜結果で, ミスト流路の入口から出口にかけて, 基板上的膜組成が段階的に変化することが観察された. 基板温度400~600°Cで作成した膜のXRD測定結果をFig.2に示す. 400°Cで作成した膜は Co_3O_4 が主成分であり目的物のLCOは検出されなかった. これは設定温度400°Cでは $\text{Li}(\text{Ac})$ の分解温度に達しておらず, Li成分が消費されなかったためだと考えられる. 500°Cの結果ではLCOピークが確認されたが, Co_3O_4 のピークも混在した.

Formation mechanism of cathode thin films for lithium ion battery
by mist CVD method

Yudong CHEN, Yohei YAMANE, Koji YAMADA and Tatsuro NAKAGAMA

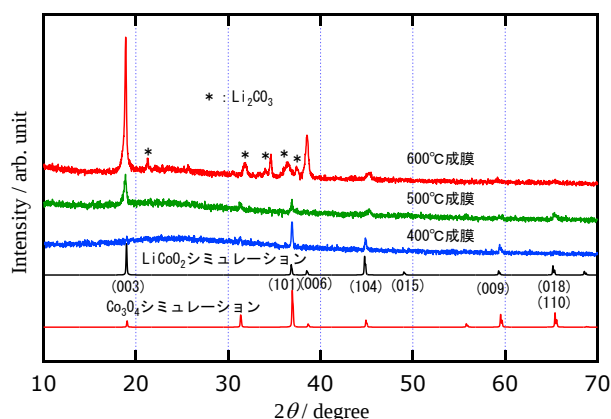


Fig.2 各温度でガラス基板上に作成した膜のXRDパターン

さらに高温の600°Cの結果では膜の結晶性が向上し Co_3O_4 のピークもなくなったが、副生成物として膜の表面に Li_2CO_3 粉末が生じた。これは高温で原料の酢酸部分が分解したためと考えられる。これらの結果からヒーターの設定温度だけでは基板表面の温度を安定に維持できないため、それ以外の条件についても検討を行った。

溶媒の蒸発は基板表面温度分布に大きく影響すると考えられるため、蒸発熱がより小さいEtOHを溶媒として用いることを検討した。実際EtOHを溶媒に用いた結果、EtOHの濃度が高くとると溶媒の燃焼が起こり、膜の均一性が下がった。また今回考慮した蒸発熱以外、ミストの発生量も溶媒の表面張力の違いによって変化したため、単純に比較はできなかった。蒸発熱以外さらにミスト量の影響を含めて再検討する必要がある。

次に基板をSiウェハー(100配向)に替えて、ガラスの場合との比較を行った。Siの熱伝導率はガラスの100倍以上あり、基板表面温度の安定化が期待できる。また単結晶であるSiウェハーは完全な配向面を持つため成膜物質にその影響が現れると考えられる。

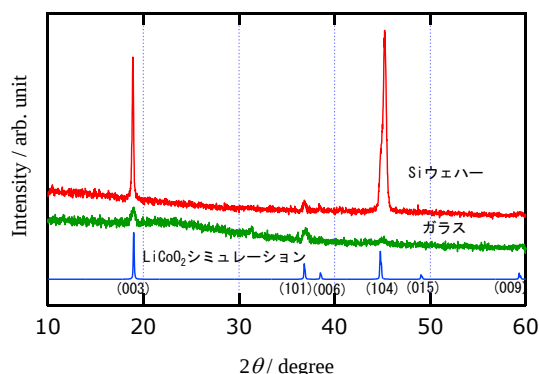


Fig.3 各基板上作成した膜のXRD測定結果

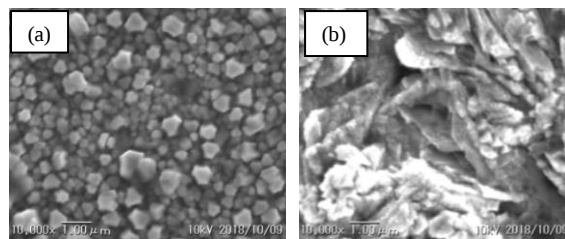


Fig.4 600°Cガラス基板成膜のSEM像。

(a)入口側, (b)出口側

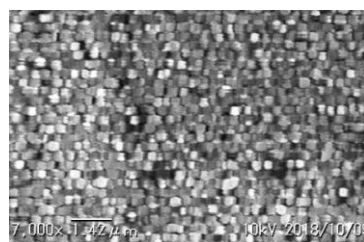


Fig.5 500°C Siウェハーに作成した膜のSEM像

各基板に500°Cで作成した膜のXRD測定結果はFig.3に示す。Siウェハーはピークが鋭く結晶性が高いことが確認されたが、これはSiウェハーの熱伝導性がより高く、基板温度が高く保たれているためと考えられる。またSi基板のXRDではFig.2のガラス基板の場合と比べて特異的に104ピークが強調されており、これは基板の配向性が影響していると考えられる。

成膜面の状態を確認するために、SEMで観察結果をFig.4, 5に示す。ガラス基板600°Cでは基板の位置によって結晶形状がかなり変化していることが明らかになった。流路入口側では形が整った六角形の単結晶(a)が、後ろ側には層状の大きな結晶(b)が観察された。一方、Si基板ではより小さな立方体の結晶がきれいに揃っており、より広い範囲で均一であった。これらの違いは基板温度とその均一性の違いで説明できる。また、それぞれの膜のSEM観察結果はXRDパターンの配向性を概ね矛盾なく説明できる。

まとめ

ミストCVD法において成膜条件が膜の均一性にどのように影響を与えるか検討を行った。基板表面温度は生成する膜の組成や形態に最も影響を与えることが確認できた。基板温度の安定化と均一化には基板の熱伝導の向上が有効であり、今後加熱方法や温度制御法の改善によってさらなる向上が見込まれる。

参考文献

1)川原村幸敏,「ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究」,京都大学博士論文, p.21-63 (2008)