

# 固体電解質二次電池の膜形成の低温化に関する研究

電子デバイス技術課 角田龍則、坂井雄一

## 1. 緒言

現在リチウムイオン二次電池は、高出力電源として様々な電気機器に採用されており、今後ますます需要増加が期待されるデバイスである。特に固体電解質電池は、電解液を使用しないリチウム単一イオン伝導の電池であり、有機溶媒を使用しないため電解液の分解副生成物による特性劣化が起きないという利点がある。代表的な固体電解質材料には、硫化物系と酸化物系があり、硫化物系は取り扱いが難しい反面、低温での加圧焼成で固体界面を形成できるという利点がある。酸化物系は比較的安定であるが、その作製条件は高温での加工が必要であり、現状の生産ラインの活用が難しい。本研究では酸化物系固体電解質の課題である高温での加工について、低温で成膜可能な気相法による二次電池作製を検討した。

## 2. 気相法による薄膜二次電池の作製

### 2.1 薄膜二次電池の構造

まず、100°C以下の温度で作製できる真空成膜法(スパッタリング法)によりガラス基板に正極、固体電解質、集電電極をそれぞれ成膜し薄膜二次電池を作製した。昨年度の研究<sup>1)</sup>でSi負極の剥離が発生したことから、負極は充電によって形成する構造とした。

現在使用しているスパッタリング装置は、大気解放せず3層を成膜できるため、ガラス基板に正極側の集電電極を形成した後、短絡防止のため絶縁層を形成し、その後3層を連続して成膜した。図1は、その多層膜構造を示し、図2は、オージェ電子分光分析により測定した薄膜深さ方向の元素分布を示す。ガラス基板には、集電電極を成膜する前にTiを成膜している。



Fig. 1 Multilayer film structure

電解質以外の各層の膜厚はSiO<sub>2</sub>換算で以下のとおりであった。なお電解質層は、イオンミーリングにより断面加工後SEM画像より測長した。

- ・集電電極 Pt: 約 100nm
- ・正極コバルト酸リチウム LCO: 約 100nm

- ・電解質窒化リン酸リチウム LiPON: 約 400nm
- ・集電電極 Pt: 約 100nm

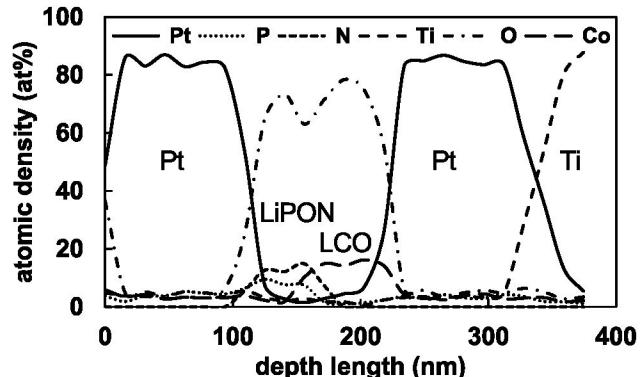


Fig. 2 Depth profile of multilayer film by auger electron spectroscopy

デプスプロファイルの測定結果から、それぞれ数百nmの厚み(SiO<sub>2</sub>換算)で、膜形成されていることを確認した。しかし、図1の構造では、電解質膜表面に凹凸が発生し、短絡してしまうことがわかった。そこで、絶縁層を形成しない図3の構造を作製したところ、平滑な膜が形成できた。まずはこの構造で充放電特性評価をおこなうこととした。なお、本試作の固体電解質のイオン伝導度は、交流インピーダンス法による測定で、約4.0×10<sup>-6</sup>S/cmであることを確認している。

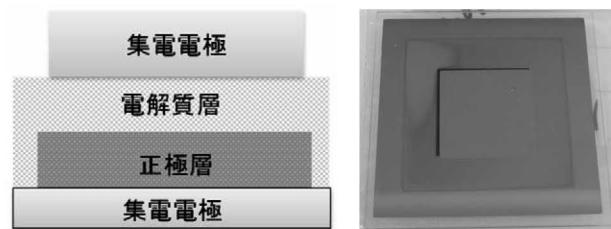


Fig. 3 Multilayer film battery

### 2.2 電池特性評価結果と考察

得られた多層膜の充放電特性をレート3Cで測定した。図4に、その充放電曲線とサイクル特性を示す。充電により負極層を形成するため、Si負極と比較して放電電圧は低くなり<sup>1)</sup>、プラトー領域もはっきりしない。しかし、サイクル特性は、Si負極を使用した場合と比較してかなり改善され、90サイクルで短絡するまで容量を維持した。短絡の原因是、電解質層に穴形状が発生しており、その部分にLi化合物が形成されたことであった。図5は、短絡した膜の表面SEM画像を示す。

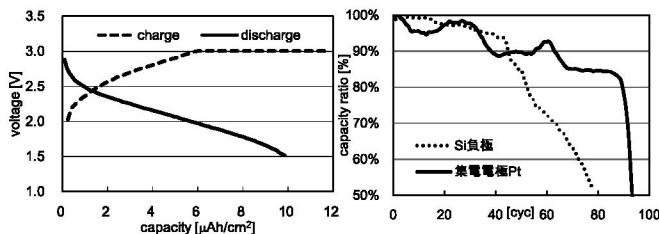


Fig. 4 Charge/discharge characteristics of thin film battery

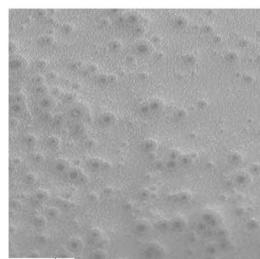


Fig. 5 SEM image of short circuit film battery

Li 化合物の発生原因として、大気暴露による表面への付着物、各層の厚さや配置等の構造があげられる。そこで、まずは正極層と電解質層および集電電極の界面を大気に曝さず成膜し、サイクル特性が改善できないか確認した。最初に集電電極を成膜し、いったん取り出してマスクを変更した後、正極層、電解質層、集電電極を順に成膜した。なお、電極パターンの形成は、装置内のシャッターに正方形の穴を加工して簡易マスクとした。また、多層膜構造は電解質層厚を 2 倍とし、集電電極を Pt から Ti と Cu にそれぞれ変更した。それ以外は、図 3 と同じ構造とした。オージェ電子分光分析により測定した薄膜深さ方向の元素分布(図 6)から、各層の膜厚は以下のとおりであることがわかった。

- ・集電電極 Ti : 200nm
- ・正極コバルト酸リチウム LCO : 200nm
- ・電解質窒化リン酸リチウム LiPON : 800nm (SEM 観察)
- ・集電電極 Cu:150nm

得られた多層膜をレート 3C で充放電測定した。図 7 に、その充放電曲線とサイクル特性を示す。

容量は約  $10 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 、2.5V 付近でやや平坦な領域を示す放電曲線が得られた。サイクル特性は約 80 サイクルで

初期の 8 割まで減少し、その後徐々に減少し約 260 サイクルで半分まで低下した。充放電を繰り返すと徐々に Cu 膜の表面が粗になり、何らかの化合物が生成されている様子が確認できた。この不可逆な化合物が特性劣化の原因と考えられるので、この物質の特定と発生原因を除くことで、さらに特性は改善できることが推察できた。

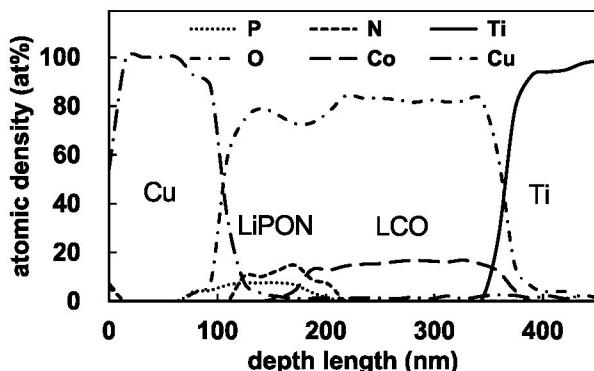


Fig. 6 Depth profile of multilayer film by auger electron spectroscopy

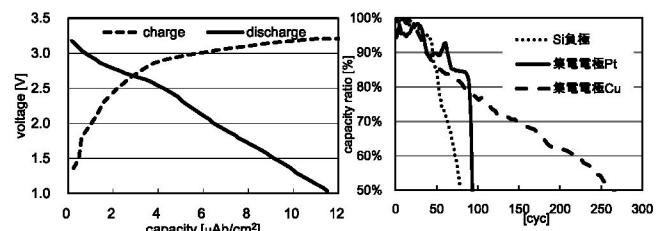


Fig. 7 Charge/discharge characteristics of thin film battery

### 3. 結言

本研究では、気相法により正極、電解質および集電電極を成膜し充放電可能な二次電池を試作した。多層膜を大気暴露せず成膜すること、負極の劣化を抑える構造を採用したことなどにより、Si 負極の電池と比較して充放電サイクル特性を向上させることができた。

### 参考文献

- 1) 角田龍則他, 富山県産業技術研究開発センター研究報告, 35, (2021) 80-81

キーワード：窒化リン酸リチウム固体電解質、薄膜リチウムイオン二次電池

### Development of Thick Film Secondary Battery Using Oxide-based Solid Electrolyte at the Lower Temperature

Electronics and Device Technology Section; Tatsunori KAKUDA and Yuuichi SAKAI

In this study, we improved the lithium ion secondary battery using a solid electrolyte experimentally. Specifically, we improved solid electrolyte LiPON by vapor-phase method at the lower temperature, and evaluated the electric characteristic of the thick film secondary battery.