

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	多元同時スパッタリング法によるアモルファス酸化物固体電解質のコンピナトリアル合成手法開発
Title(English)	
著者(和文)	佐々木俊介
Author(English)	Shunsuke Sasaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11815号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,荒井 創,北村 房男,脇 慶子,鈴木 耕太,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11815号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和3年度

多元同時スパッタリング法によるアモルファス酸化  
物固体電解質のコンビナトリアル合成手法開発

東京工業大学 物質理工学院

佐々木 俊介

(指導教員 菅野 了次、平山 雅章)

# 目次

## 第1章 緒言

- 1-1 研究背景 .....5
- 1-2 全固体薄膜リチウム二次電池で用いられる材料と構造 .....8
  - 1-2-1 基板 .....10
  - 1-2-2 集電体(正極、負極) .....12
  - 1-2-3 正極 .....13
  - 1-2-4 固体電解質 .....17
  - 1-2-5 負極 .....25
  - 1-2-6 封止材 .....27
- 1-3 コンビナトリアル合成手法の歴史と問題点 .....28
- 1-4 本研究の目的 .....30

## 第2章 実験手法

- 2-1 膜の解析方法 .....31
  - 2-1-1 交流インピーダンス測定法(EIS) .....32
  - 2-1-2 接触式段差計 .....33
  - 2-1-3 レーザーエリプソメータ .....33
  - 2-1-4 ラマン分光分析 .....34
  - 2-1-5 X線光電子分光法(XPS) .....34
  - 2-1-6 高周波誘導結合プラズマ発行分光分析法(ICP-AES) .....35
  - 2-1-7 走査型電子顕微鏡(SEM) .....35
  - 2-1-8 エネルギー分散型 X線分析(EDX) .....35

2-2	実験装置	.....36
2-2-1	真空ポンプについて	.....40
2-2-2	真空計について	.....42
2-2-3	スパッタリング法について	.....44
2-2-4	スパッタリングターゲットについて	.....46
2-2-5	膜のパターニング(マスクング)方法について	.....48
2-3	実験条件	.....49

### 第3章 固体電解質(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiAlO<sub>2</sub>)の3つの材料の コンビナトリアル合成と評価

3-1	LiPONの合成と伝導度評価	.....50
3-2	2つの材料の同時成膜によるコンビナトリアル合成と評価	.....52
3-3	3つの材料の同時成膜によるコンビナトリアル合成と評価	.....64
3-4	3つの材料のコンビナトリアル合成の結論	.....72

## 第4章 固体電解質への他種材料のコンビナトリアル合成と評価

4-1  $\text{Li}_2\text{O}$  との合成について .....74

4-2 その他の材料( $\text{LiF}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZnS}$ )のコンビナトリアル合成について.....78

4-3 材料添加による効果とコンビナトリアル合成の結論 .....84

## 第5章 総括 .....85

謝辞 .....89

# 第1章 緒言

## 1-1 研究背景

電池はその歴史は非常に古いものである。存在の不確かさはあるが、イラクのバクダットで出土された「バクダット電池」と言われる電池が起源とされている。土器製のツボに銅と鉄の棒、酢又はワイン等が入っていた非常に簡単な構造である。その後初めて科学として証明された電池が「ボルタ電池」であり、1800年近傍で発明された。これは亜鉛と銅の板を硫酸に入れた一次電池である。その後科学の発展に伴い様々な電池が発明された。一般的な缶電池や燃料電池が代表される化学的にエネルギーを変換する、蓄える化学電池、太陽電池やキャパシタが代表される物理的にエネルギーを変換する、蓄える物理電池に分類される。また化学電池においても一度の放電だけで機能がなくなる一次電池から、可逆的な反応による充電も行える二次電池等が開発され、様々な用途に実用化されている。現在実用化されている二次電池は鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池などが代表されるが、それぞれが独自の特徴を持つため、現在でも用途に応じて、適合する電池が選択されている。

その中でリチウムイオン二次電池は他の電池に比べエネルギー密度が高く、充放電による劣化が少ないことにより、情報携帯端末を主流に拡大し、今では幅広い電子・電気機器へと応用が急拡大されている。

近年ではHEV(Hybrid Electric Vehicle),EV(Electric Vehicle),PHEV(Plug in Hybrid Electric Vehicle)等の車載へ向けて実用化、改良開発が進んでおり、精力的に研究開発が行われている。それぞれの電池の種類と今回の全固体型薄膜リチウム二次電池をFig.1-1で示す。

リチウムイオン電池の基礎構造を設計、開発したStanley Whittingham,John Goodenough,吉野彰は2019年にノーベル物理学賞を受賞し、リチウムイオン電池は世界に影響を与えた電池であることが証明された。その特性としての特徴は高電位、高いサイクル特性であるが、構造的な特徴は電極活物質と電解液の設計にある。電極活物質は正極にリチウムを含有した層状の遷移金属酸化物を準備し、リチウムイオンが挿入、脱離することによって充放電反応が行われる(インターカレーション反応)ことが最大の特徴である。基本的にはリチウムイオンの挿入脱離に対して化合物の骨格構造は維持されるため、体積の膨張、収縮や電子の伝導、イオンの伝導が反応前後の状態に対して、差が少ないことから電池の劣化

が抑えられることができた。

電解液の特徴としては、溶媒を水から有機溶媒に変えることで、水の分解電圧である1.23Vよりもはるかに高い4V,5V級の電圧の電池を設計することが出来た。その一方で有機溶媒を用いた電解液はリチウムイオン伝導度がそれまでの電池のイオン伝導度に比べて、けた違いに低く、今までの材料を配置するだけの構造が保てなかった。正極、負極間の距離を縮めるために正極、セパレータ、負極をクルクルと巻く巻回型構造になっているのはそのためである。またこの電解液は溶媒の特徴から揮発性が高く、可燃性を持っている。電池はエネルギーをためておく、まさに「エネルギーの缶詰」であり、電極間の短絡による大電流放電などの、着火源があると容易に発煙、発火に至る。近年、液体電解質、電極活物質、セパレータに起因する液漏れ・発火の問題は近年飛躍的に改善されたが、安全性に対する問題は残っており、リチウムイオン二次電池のリコールや発火事故が後を絶たない状態である。この問題点に対しての解決策の一つとして、発火の主原因である電解質を揮発性の高い液体からの不燃性である固体に変えた固体電解質を用いた全固体型が提案、開発されている<sup>1-6</sup>。

全固体型の電池はEV等の大きい容量を持つ電池向けのバルク型と半導体レベルから数cm<sup>2</sup>程度の大きさの薄膜型に分かれている。それらの容量別の一般的な用途をFig.1-2に示す。この中で、全固体薄膜リチウム二次電池は全固体型の中でも薄膜堆積技術を用いて形成するものであり、全固体リチウム二次電池に「薄膜」という形状ファクタが加わる。安定な固体電解質を用いるため、本質的に安全であるだけでなく、薄型、軽量、フレキシブル、長寿命という特長を活かして、IoT(Internet of Things)に活用されるワイヤレスセンサ、ウェアラブルデバイスなどの小型電子機器、半導体基板との接合また、生体医療機器への適用、近い将来には環境発電デバイス（エネルギーハーベスタ）と融合させた持続的電源応用に期待されている。

# Types of Batteries

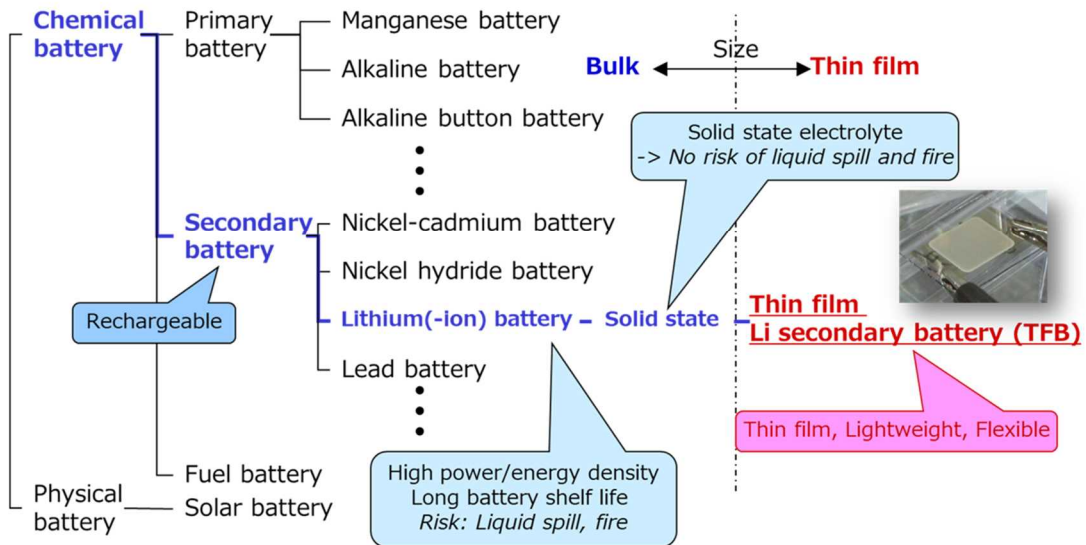


Fig.1-1 電池の種類と全固体型薄膜リチウム二次電池の分類

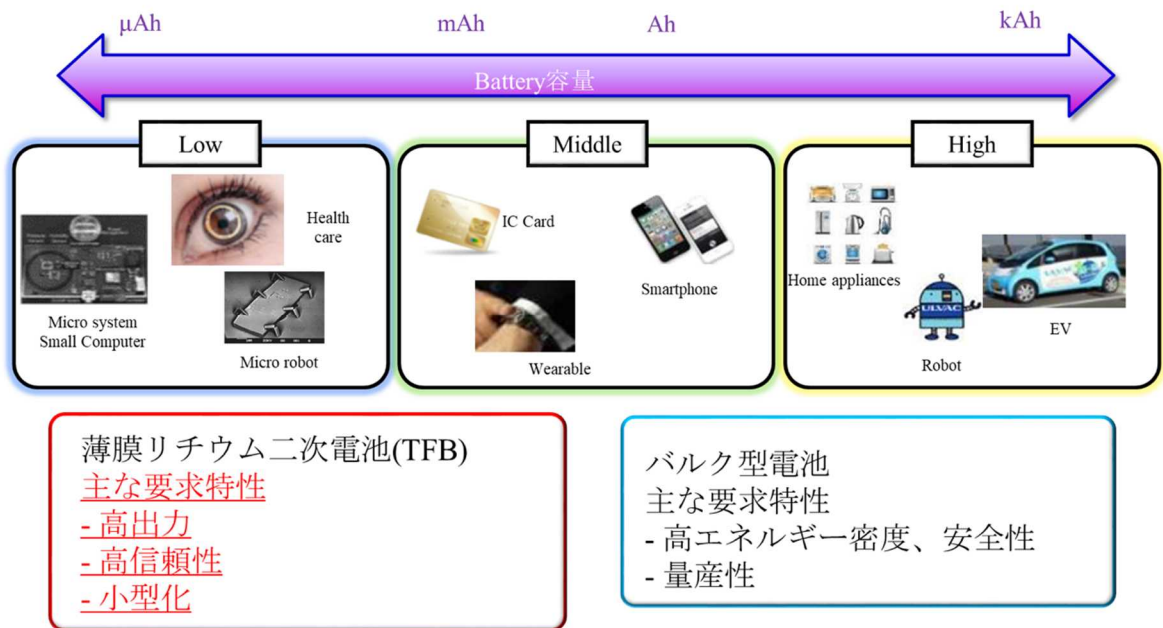


Fig.1-2 容量別リチウムイオン二次電池のアプリケーション



## 1-2 全固体薄膜リチウム二次電池で用いられる材料と構造

全固体薄膜リチウム二次電池は各種薄膜の積層構造となっており、ベースとなる基板材料の上に、正極活物質層及び負極活物質層、集電層、固体電解質層、封止層の5つの層により構成されている (Fig.1-3 参照)。これらの膜は全て、真空装置を用いて薄膜を作成する手法である PVD(Physical vapor deposition)法、CVD(Chemical vapor deposition)法が用いられる。標準的なリチウムイオン二次電池と構造を比較すると、正極、負極を構成する材料は共通であるが、液体電解質とセパレータが固体電解質に置き換えられた形となり、構成材料が全て固体となる。また全てを薄膜で作製しているため、全体の厚みは各層の合計となり、数十  $\mu\text{m}$  以下の電池が作製出来ることが特徴である。また、電解質に粒界のないアモルファス型の固体電解質を採用することによって、一般的に液体電解質では難しいとされる金属リチウム負極を用いてもデンドライト (樹枝状結晶) の形成が抑制されるため、負極に金属リチウムが採用できる。ただし、金属リチウム自体は非常に活性であり、大気との反応抑制のために強固な封止膜が必要となる。また金属リチウムが外気に触れないように負極集電層を用いて、全体をデザインする必要がある。

これらの構造にて作製した全固体薄膜リチウム二次電池を Fig.1-4 に示し、その断面 SEM 像を Fig.1-5 に示す。全固体薄膜リチウム二次電池で使用される構成材料については通常のリチウムイオン電池とは異なる選定の基準が必要となる。全固体薄膜リチウム二次電池の基板から集電体、正極、固体電解質、負極、封止材の各種材料選定の基準と例について以下に記述する。

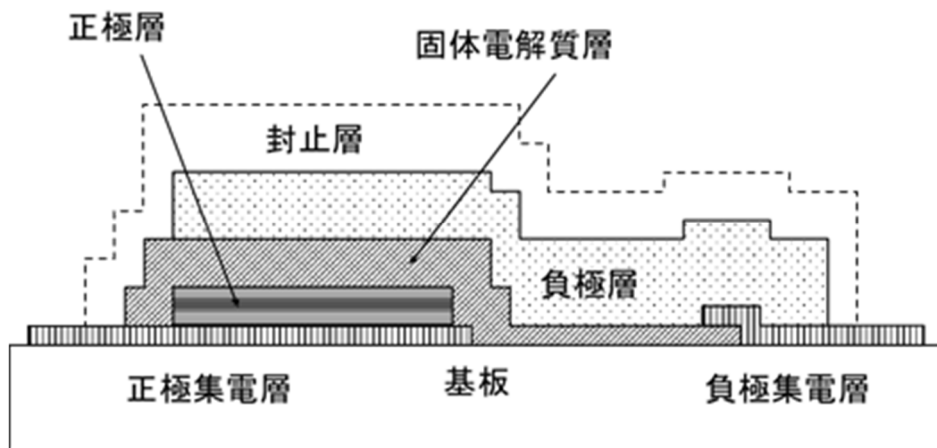


Fig.1-3 全固体型薄膜リチウム二次電池の構造

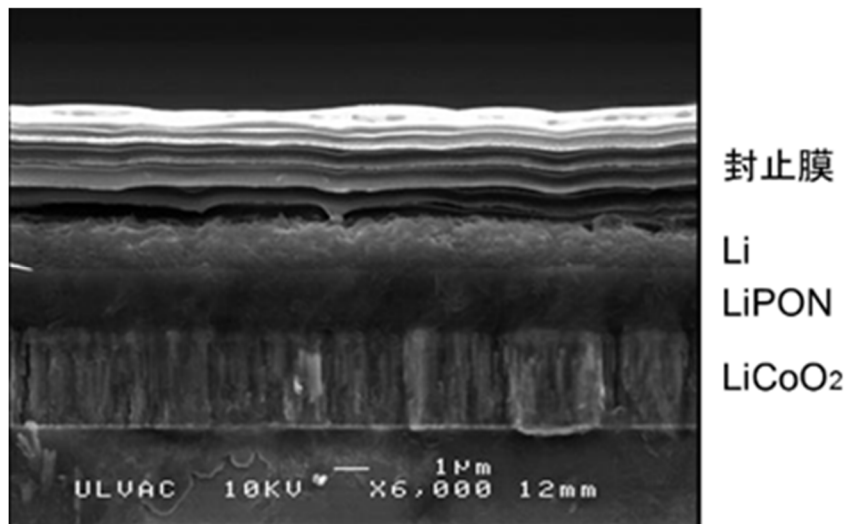


Fig.1-4 全固体型薄膜リチウム二次電池の断面 SEM 画像

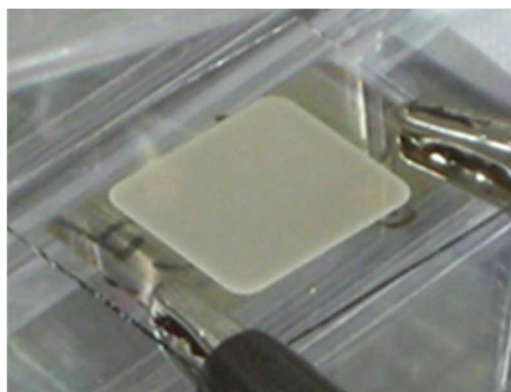


Fig.1-5 試作した全固体型薄膜リチウム二次電池の画像

## 1-2-1 基板

全固体薄膜リチウム二次電池は各層が全て真空装置を用いた手法で作成されるため、それらの膜の基礎となる基板が必要となる。全固体薄膜リチウム二次電池の基板として求められる機能は表面平滑性、耐熱性、耐酸化性の3つである。薄膜の積層で構成される全固体薄膜リチウム二次電池にとって表面平滑性は非常に重要である。特に集電体は数十 nm~数百 nm で作成されるため、表面平滑性が悪いと集電体自体の機能が損なわれかねない。このような観点から表面粗さは数 nm~数十 nm オーダーの基材を選定することが望ましい。Fig.1-6 に金属シートを基材としたときに正極活物質  $\text{LiCoO}_2$ (以下 LCO)を堆積させた後の表面 SEM 画像を示す。LCO の表面状態は基材の凹凸を引き継いでいることがわかり、場所によっては異常成長のようなものも観察できる。この結果からも基材の表面平滑性が重要である様子が容易に判断できる。

耐熱性、耐酸化性については正極の材料選定に左右される。一般的に全固体薄膜リチウム二次電池では電解質に室温で作製可能なアモルファス型の酸化物固体電解質、負極に室温で作製可能な金属リチウムを選択されるケースが多く、結晶性の材料は正極だけである可能性が多い。正極を結晶化させるためには加熱成膜、成膜後結晶化工程等の方法が挙げられるが、共に酸素が存在する雰囲気中で 500 °C 以上の高温にさらされるため、これらの雰囲気に耐えうる材料の選定が必要となる。また基板と膜では異種の材料になるため、当然、熱膨張率、ヤング率が異なる。加熱工程がある場合、出来るだけこれらの物性が近い材料を選定することも必要である。このような異種材料の積層の加熱という観点で発生する膜付き基材の曲率半径  $a$  は以下の(1)式で与えられる。

$$1/a = \frac{6(\alpha_2 - \alpha_1) \times (T_1 - T_0) \times (1+m)^2}{h \left[ 3(1+m)^2 + (1+mn) \left\{ m^2 + (mn)^{-1} \right\} \right]} \begin{array}{|c|} \hline \text{材質2} \\ \hline E_2, h_2, \alpha_2 \\ \hline \text{材質1} \\ \hline E_1, h_1, \alpha_1 \\ \hline \end{array} \updownarrow h \dots (1)$$

ここで  $\alpha$  は各材料の熱膨張率、 $T_1$  は加熱工程の温度、 $T_0$  は積層時の温度、 $m$  は各材料の厚みの比( $h_1/h_2$ )、 $n$  は各材料のヤング率の比( $E_1/E_2$ )である。材料の物性や形状の違いから膜への応力となり、膜の密着性次第では剥離等の現象が発現する。このような観点から材料と適合する基材の選定も必要となってくる。各種基材としている材料および集電体材料、正極活物質、固体電解質の物性を Table 1-1 にまとめた。

基板として用いることができる材料の一例としては、熱酸化膜付きの Si 基板、軟化点が高い無アルカリガラス、サファイヤ基板、Mica、SUS 等の耐酸化性金属箔が挙げられる。また基板は電池の反応には関係しないため、エネルギー密度の観点からするとより薄く設計することが望ましい。そのため機械的な強度としても高い方が望ましいが全てを兼ね備えた材料は見つけれられていない。

本研究においては全て軟化点の高い無アルカリガラスである Corning 社の Eagle XG の厚み 0.5 mm の基板を用いた。

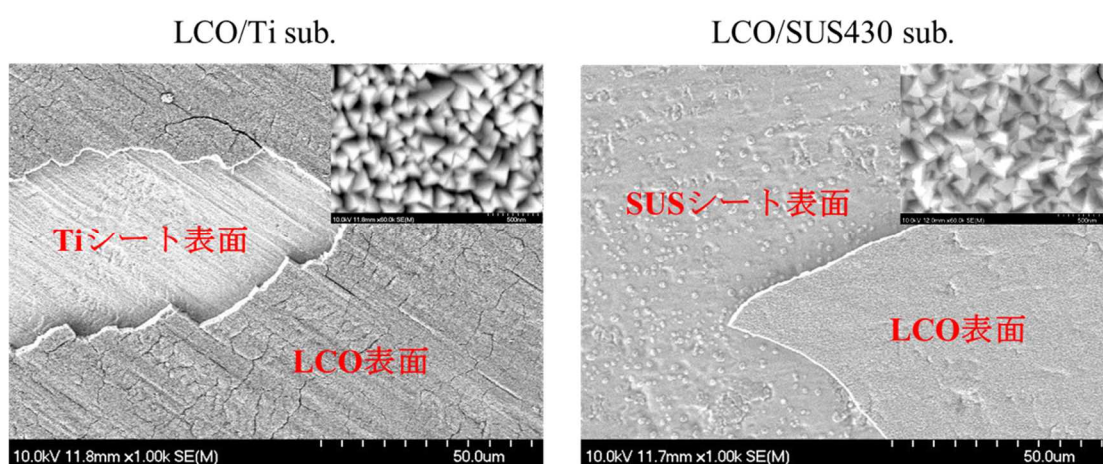


Fig.1-6 金属箔上への LCO 堆積後の表面 SEM 画像

Table 1-1 各種基材候補の物性と正極、固体電解質の物性

材料	熱膨張係数( $\times 10^{-6}$ )	ヤング率( $\times 10^4$ MPa)	備考
LiCoO <sub>2</sub>	11.7	13.2	バルク測定値
L <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	13.2	9.08	バルク測定値
Eagle 2000	3.18	7.1	Corning社Spec.
Mica(硬質/軟質)	(9~36)/(30~60)	(14~21)/(14~21)	(株)東西 H.P.
Ti	8~10	11.6	データブックetc.
Pt	9~11	14.7	データブックetc.
炭素鋼 (0.8%C,0.3%Mn)	11~15(Fe : 12)	-(Fe : 19.7)	データブックetc.
Ni鋼 (0.3%C,3.6%Ni,0.8%Mn)	11~14	? -	データブック
ステンレス鋼 (18%Cr)	10~12	20	データブックetc.

## 1-2-2 集電体(正極、負極)

バルク型電池と同様に全固体薄膜リチウム二次電池においても集電体が必要である。ただし全固体薄膜リチウム二次電池では正極側の集電体、負極側の集電体で機能が異なるため、機能を踏まえて、材料の選択、構造の設計を行う必要がある。正極集電体においては基板の項で述べた通り、耐熱性、耐酸化性が必須となる。これらの機能に加えて、高い電子伝導性、大気との安定性、基材との密着性が必要であり、材料の選択性は非常に限られている。バルク型の電池においては正極の集電体に主にアルミニウムが使用されるが、全固体薄膜リチウム二次電池では正極の結晶化に必要な耐熱性、耐酸化性は持ち合わせておらず、選択することが出来ない。

材料の一例としては金、白金が挙げられる。これらの材料であれば、耐熱性、耐酸化性、電子伝導性、大気との安定性は機能を満たせるが、反応性が非常に低い金属のため、今度は基板との密着性が問題となる。この場合、薄膜技術独自の方法となるが、基板と反応性の低い膜の間に反応性が高い膜を挿入することで密着性を上げる構造にすることで解決が出来る。密着性を上げる膜は一般的にチタン、クロム等が挙げられており、状況に応じて組み合わせることが可能である。本実験において、正極側の集電体は密着層としてチタン、集電体層として白金を選択しており、すべての結果はチタンと白金の積層で行った。

負極側の集電体は金属リチウム自体が高い電子伝導性を持っていること、後工程に熱を加える工程がないことのため、正極側の集電体で必要とされていた機能とは全く異なる。必要な機能としては、耐還元性、大気との安定性、金属リチウムとの反応安定性となる。蓄電池の場合、正極側が酸化性雰囲気、負極側が還元性雰囲気となることが一般的に知られており、特に金属リチウムの高い還元性に耐えうる材料の選定が必要となる。一般的に金属膜であれば耐還元性は確保できるが、今度は金属リチウムとの合金化反応の有無を考慮する必要がある。金属リチウムは様々な金属と合金化反応を示すため、材料の選択が限られる。

材料の一例としては銅、鉄、チタン、ニッケルが挙げられる。本実験においては全てニッケルを選択し、上記の密着力強化のために下部にクロムを堆積した。

### 1-2-3 正極

正極は基本的にバルク型電池で使用されている材料が全固体薄膜リチウム二次電池においても選択できるが、材料の選択基準や構造の作り方が異なるため、注意が必要である。それは主に製造工程が異なることが原因である。バルク型電池の場合、既に結晶化された粉末材料を導電助剤、バインダー(全固体型であれば固体電解質も)を含めて溶媒に混ぜる。その後金属箔上に塗工し、加熱乾燥することで作製する。結晶化工程は粉末材料として準備した時点で既に終わっているため、溶媒を揮発させる温度程度での作製が可能であり、集電体との反応はそこまで考えなくても良い。また電極活物質自体の電子伝導性が低くても、導電助剤の設計にて補填が可能となる。イオン伝導性についてはそれぞれの粒子の隙間に電解液が染み込むことで、イオン伝導性の補填が可能となる(全固体型リチウムイオン電池の場合固体電解質がその役割を担う)。その一方真空プロセス(PVD 法)で作製すると、結晶化されたソース(蒸発源、スパッタリングターゲット等)を用いても堆積した膜は結晶化していない又は不十分であることが多い。そのために、基板を加熱した状態で成膜する加熱成膜、成膜後に温度を上げることで結晶化させる後アニールが必要となる。また一般的に酸化物の材料を真空中で加熱すると微量ながら材料が分解し、酸素が脱離してしまう。プロセスガス又はアニールガスでは抜ける酸素を補填するために、酸素ガスの混合が必要となる。これらの原因により、基板や集電体には高い耐熱性、耐酸化性が必要となってしまう。

また真空プロセスにおいては前後に薄膜層を入れることは出来るが、基本的には一度に一種類の材料しか作製出来ない。そのためバルク型電池で行われている導電助剤混合による電子伝導性の補填、電解液又は固体電解質によるイオン伝導性の補填することが出来ない。そのため必要容量に合わせた厚みに対するこれらの機能を持ち合わせた材料の選択を行う必要がある。試験的に数 nm~数十 nm の非常に薄い厚みで行うのであれば、多くの材料が選択性できるが、電子デバイスとして機能させるためには数  $\mu\text{m}$  以上の厚みが必要となるため、材料の選択性は非常に限られる。その中でコバルト酸リチウム(LCO)は電子伝導性、イオン伝導性とも非常に優れた材料であり、これらの中で最も全固体薄膜リチウム二次電池に適していると言える。Fig.1-7 に LCO の結晶構造を示す<sup>7,8</sup>。

LCO の結晶構造は  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型と呼ばれる層状岩塩型構造であり、 $\text{CO}_6$  正八面体が連なる CO 層の間に Li が存在する構造となっている。Fig.1-7 からわかるようにリチウムイオンは二次元的な拡散により伝導される。

30  $\mu\text{m}$  の厚みまで著しい容量低下なく充放電でき、良好なサイクル特性が得られることが

と報告されている<sup>9</sup>。Fig.1-8 にその時の LCO の断面 SEM を、Fig.1-9 に作製した電池の LCO 厚みに伴う単位面積当たりの容量変化と LCO が 30  $\mu\text{m}$  の時の充放電サイクル特性の結果を示す。LCO を用いた場合の全固体型薄膜リチウム二次電池のサイクル特性には充放電に伴う正極の膨張収縮を考慮する必要がある。Fig.1-10 に LCO の充放電に伴う格子間隔の変化の様子を示す<sup>10</sup>。充放電にともない  $a$  軸はわずかな変化であるが、 $c$  軸が変化しており、全体として 2%弱の体積変化が報告されている。

良好なサイクル特性を得るためには材料選択のほかに、構造を形成、保持するために、成膜の際の入射方向の調整、圧力、温度の調整が必要となる。筆者らは LCO を室温で成膜しているが、スパッタリング法にて膜を作製した場合、その微構造は材料の融点に対する基板の温度と成膜時の圧力の関係により決められる<sup>11,12</sup>。Fig.1-11 に示すが、高い融点を持つ材料に対して基板温度が十分に低く、さらに 1.0 Pa 以上の圧力で成膜することで密度の低い柱状の構造の膜(領域 I)が得られる。LCO をこのような構造体(柱状構造)にすることで、集電体から電解質までは粒子自体がつながっているため、電子伝導、リチウムイオン伝導を確保しながら、柱同士の間隔、密度の低さから体積膨張収縮に伴う劣化を抑制することができる。

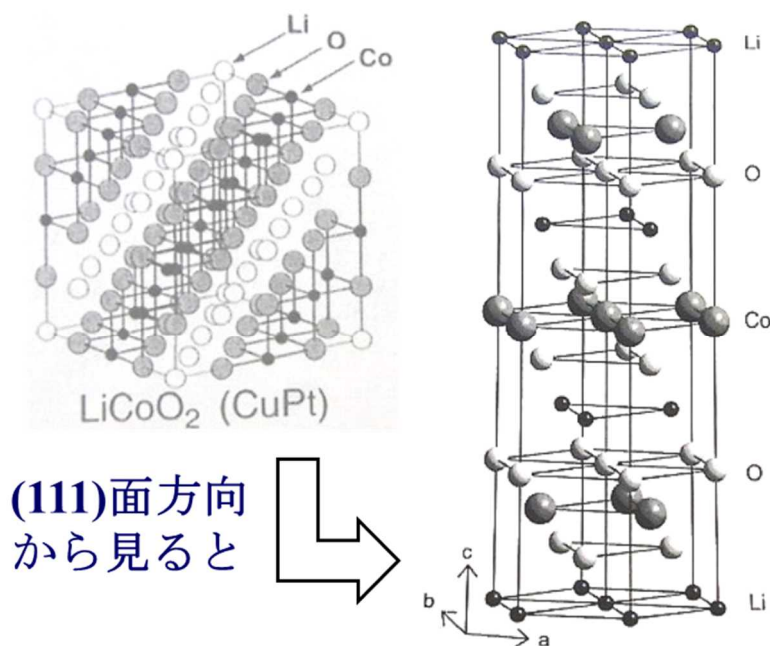


Fig.1-7 LCO の結晶構造

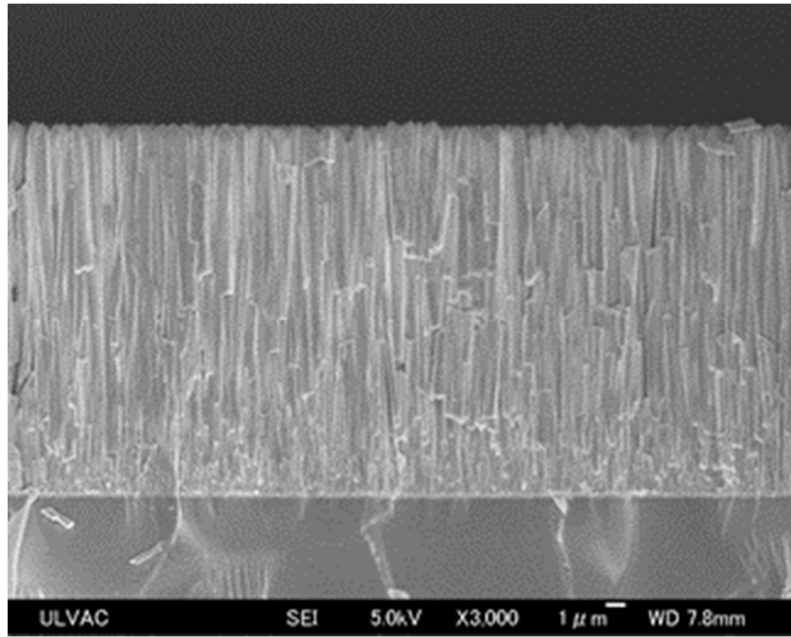


Fig.1-8 厚膜 LCO の断面 SEM 画像

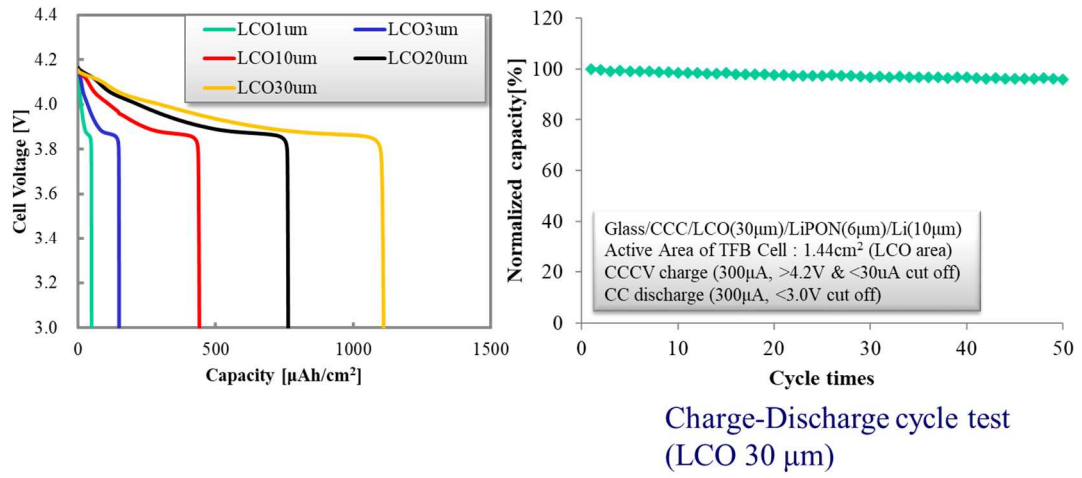


Fig.1-9 LCO の厚みによる単位面積当たりの容量変化と LCO30 μm の時のサイクル特性



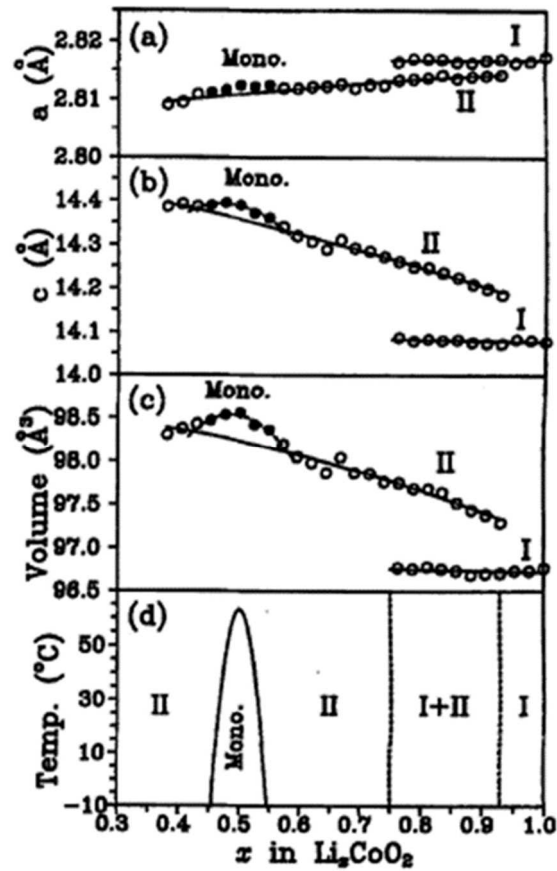


Fig.1-10 リチウム挿入脱離量に対する LCO の格子間隔、体積変化

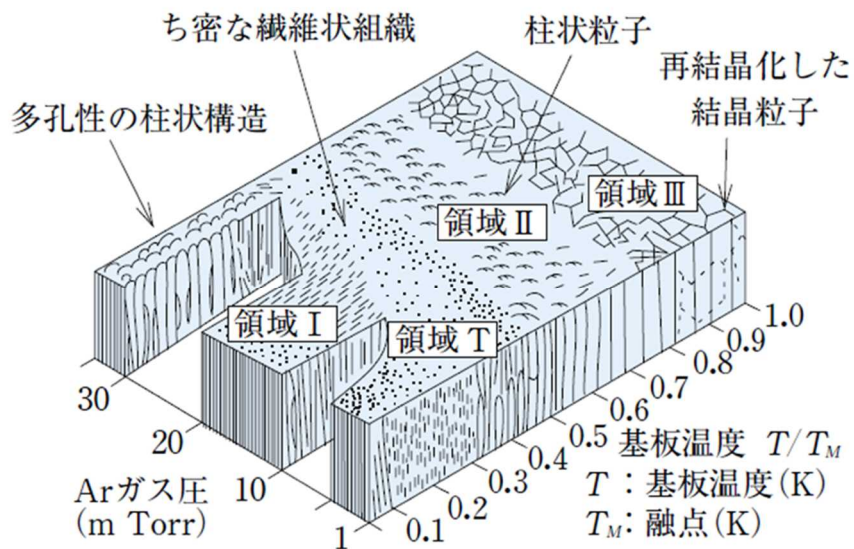


Fig.1-11 融点に対する基板温度と圧力による膜微構造変化

#### 1-2-4 固体電解質

固体電解質は一般的に硫化物系と酸化物系に分類されて議論されることが多い。それらの特徴が対照的であるためである。酸化物固体電解質は大気に比較的安定で耐久性が高いが、リチウムイオン伝導度としては現在発見されている最もイオン伝導度の高い材料においても液系の電解質と比較して2桁程度低い。またほとんどが非常に硬い材料であるため、強くプレスしたとしても粒子間が点接触となり、粒子間に大きい抵抗が発生することが問題となっている。一方硫化物固体電解質は液系の電解液と同等以上のリチウムイオン伝導度が得られる材料が発見されており<sup>13,14</sup>、常温でプレスするだけで粒子間の抵抗も下げられるほど柔らかい材料である。既に多くの研究開発拠点で実用化に向けた生産技術の開発が行われており、近い未来に硫化物系固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池が実用化されると思われる。

全固体薄膜リチウム二次電池では酸化物固体電解質が用いられるが、アモルファス型の酸化物固体電解質である  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-N}_x$ (以下 LiPON)が用いられるケースが多い。この LiPON は1990年代に米国のオークリッジ国立研究所で J.B.Bates らにより開発された材料<sup>15,16</sup>で、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )のターゲットを用いて、窒素雰囲気下で反応性 RF スパッタリング法を使うこと酸素の一部が窒素に置換されることで作製することが可能である。一般的に PVD 法は非常に冷却速度が速いため( $\sim 10^7$  K/sec)、室温で成膜するだけでガラス状態のアモルファス酸化物固体電解質が作製可能である。この LiPON という材料は室温雰囲気下でイオン伝導度は  $10^{-6}$  S/cm と低いものの化学的安定性や金属リチウムや高電位正極にも耐える電位窓の広さなどの電気化学的な安定性、アモルファスなので、粒子が無く、粒子界面での抵抗が存在しないこと、粒界を通じて発生するリチウム金属の析出が発生しないことなどの非常に優れた特性が挙げられる。5V 級の正極を用いた場合にも 10,000 回を超える超長寿命の充放電サイクルが可能であることが証明されている<sup>17</sup>。全固体型薄膜リチウム二次電池の固体電解質はそれ以外にも PLD 法(Pulse laser deposition)により作製された  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  や  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ <sup>18-20</sup> なども使われている

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  と LiPON の構造を Fig.1-12 に示す<sup>21</sup>。PO 自体が結合しあうことで網目構造になっており、リチウムイオンはその中を伝導していく。結晶の固体電解質とは異なり、リチウムイオンの決められた安定位置は存在しないが、周辺の静電的な相互作用により安定な位置は存在している。リチウムイオンがその安定な位置をジャンプして移動していくことが LiPON 内のイオン伝導と言える。そのイオン伝導度  $\sigma$  は一般的に以下の(2),(3)式で示される

22,23。

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$\sigma = I/\rho = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \cdot \cdot \cdot (3)$$

ここで  $n$  はキャリア濃度、 $e$  はキャリアの電荷、 $\mu$  は移動度を示す。また  $\sigma_0$  はガラスに固有の定数、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。これらの式からキャリア濃度と移動度を上げ、活性化エネルギー  $E_a$  を下げることがイオン伝導度の向上のキーポイントであることがわかる。

ガラスにおいてキャリアの移動度を向上させるためには S のような分極率の高い元素を用いることや非架橋酸素を増やし開放的な構造にすることが有効であると述べられている。この非架橋酸素を増やす手段としては複数の元素の混合によるガラス転移点  $T_g$  を上げることが重要と言われている<sup>24,25</sup>。

ガラスの性質はその化学組成のみによって決定せず、熱履歴によっても著しく変化する。ガラス状態への変化は Fig.1-13 のように液体、又は気体の状態から急速冷却することにより、融点  $T_m$  となっても凝固せず、過冷却液体となる。そのままガラス転移点以下の温度となると流動性が失われ、ガラスとして安定状態となる。この時の冷却速度、およびガラス転移点の温度により、作られたガラスの密度、自由体積が変化する。冷却速度が遅いほど、密度が大きく、自由体積が少なくなりやすい。冷却速度を上げる、およびガラス転移点の温度を上げることで、密度を下げて自由体積を上げるような構造体となり、開放的な構造である非架橋酸素を増やし、キャリア移動度が増加すると言われている。

Fig.1-14 に示すように  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のターゲットを用いて、アルゴン雰囲気下及び窒素雰囲気下でスパッタリングした際のイオン伝導度とラマン分光分析の結果が報告されているが<sup>26</sup>、ラマン分光分析の結果、アルゴン雰囲気下にてスパッタリング法で作製した膜に対して、窒素雰囲気下にてスパッタリング法で作製した膜は N の結合に起因されるピークが新たに観測されている。またメインピークである  $\text{PO}_4$  のピーク強度が下がり、ブロードとなっていた一方、イオン伝導度は窒素ガスにてスパッタリング法で作製した膜の方が高いとのことである。LiPON においては窒素化による  $T_g$  の変化が起因した結合状態の崩れがイオン伝導度の向上に寄与したと予想される。

またアモルファス酸化物固体電解質は過去の研究では LiPON に他の酸化物のリチウム化合物 ( $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2, \text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  等)<sup>27-35</sup> を混ぜることによりイオン伝導度が向上した報告がされている。構造としては  $\text{MO}_x$  ( $M$  = カチオン) にて網目構造を形成しているが、様々なカチオン元素を含有させることでイオン伝導度が向上する。このようなカチオ

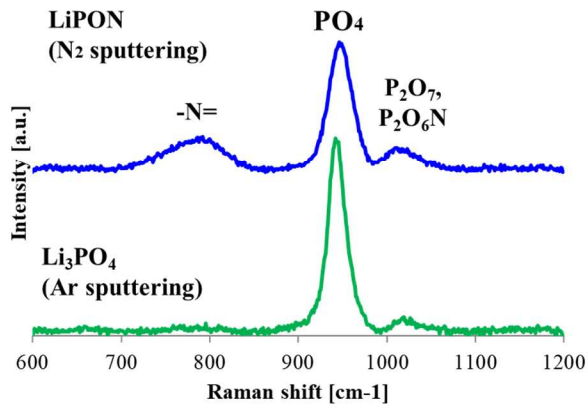
ン混合による特性の変化させる効果を利用してイオン伝導度を向上した研究は数々報告されているが、複数の研究機関の結果であるため、単発の結果がほとんどで系統的な評価が出来ないことが現状である。これらの混合カチオンの効果による状態の変化とイオン伝導度の変化を系統的に確認し、本研究で確かめる。

また良質なアモルファス酸化物固体電解質の作製のためには様々なノウハウが必要である。結晶性の膜と比較して、密度が低く柔らかいため真空装置での成膜におけるプラズマからのダメージにより膜質が顕著に変化してしまう。Fig.1-15 にプラズマからのダメージを受けて不良な膜とそれらの改善による良質な膜の SEM 画像を示す。特に注意すべき点は成膜圧力、基板のポテンシャル(自己バイアス)、装置構造である。これらの状況によるイオンの衝突が LiPON 膜にダメージを与えると考えている。これらを最適化することで良質な LiPON 膜が 15 nm/min 以上の高い成膜速度を実現することが出来る。

生産性を上げるために成膜速度をあげると今度は成膜速度からの熱により、LiPON による正極 LCO の還元が発生し、LCO-LiPON 界面に抵抗が発生する。Fig.1-16 に LCO が無い場合の構造(ここでは Half cell と呼ぶ)と LCO が有る場合の構造(ここでは Full cell と呼ぶ)の交流インピーダンス測定によるナイキストプロットを示す<sup>36</sup>。Fig.1-17 に Full cell の構造を XPS、Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)、Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy (LEIPS)<sup>37</sup>で分析した LiPON と LCO のバンド構造図を示す<sup>38,39</sup>。この結果から LCO と LiPON が接合された場合、LiPON から LCO への電子の移動による還元が発生し、LCO が分解することで界面抵抗が発生することがわかっている。界面抵抗を発生させないためには LiPON 成膜時に基板温度を上げないように成膜することが重要であることがわかっている。また界面に反応を起こしにくい材料をコーティングすることも有効な方法である<sup>40</sup>。Fig.1-18 で示すように表面に  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (以下 LCAO)スパッタリングターゲットを準備し LCO の表面に 50 nm 以下でコーティングすることで界面抵抗を低減し、出力特性を向上させることが出来たと報告されている。(100 nm コーティングの場合はリチウムイオンの拡散速度律速のため出力特性は低下した。)



### Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とLiPONのRaman spectroscopy



### Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とLiPONのEISから 求めたイオン伝導度

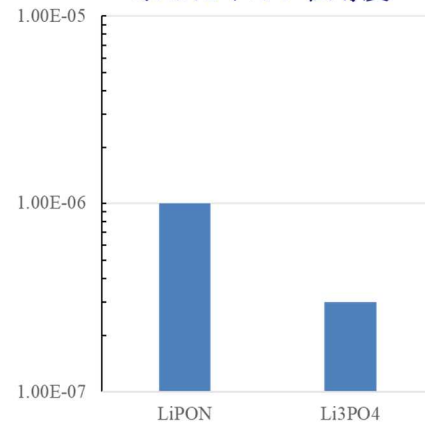


Fig.1-14 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>膜とLiPON膜のラマン分光分析プロファイルとイオン伝導度

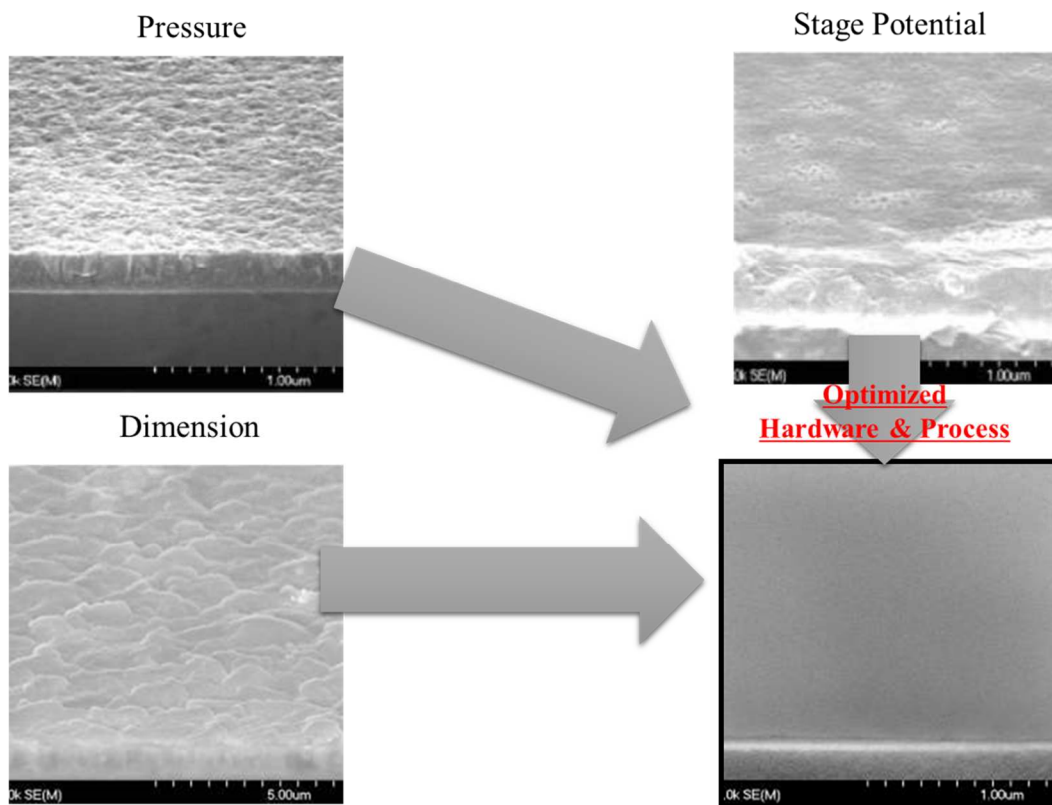
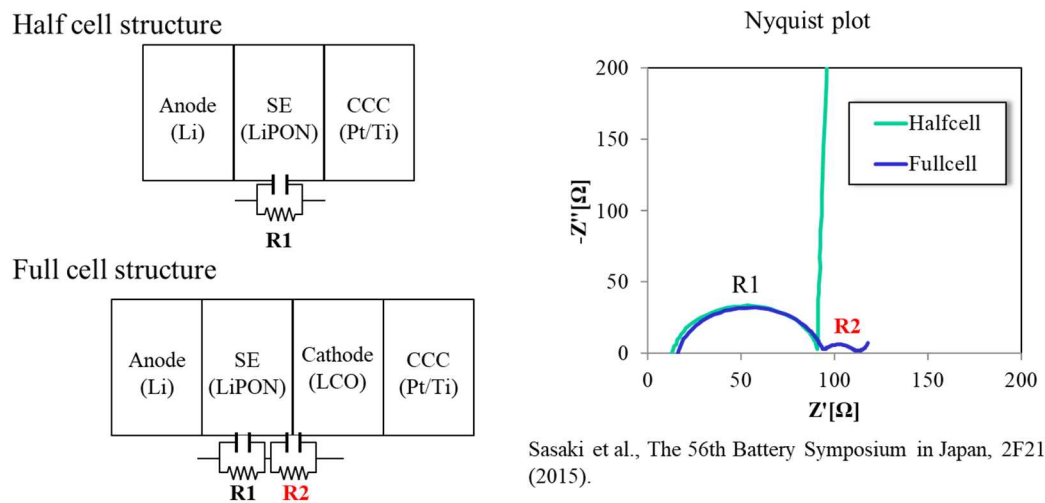


Fig.1-15 成膜状況、条件による LiPON 膜品質変化を示す SEM 画像



Sasaki et al., The 56th Battery Symposium in Japan, 2F21 (2015).

Fig. 1-16 Half cell, Full cell 構造による内部抵抗変化

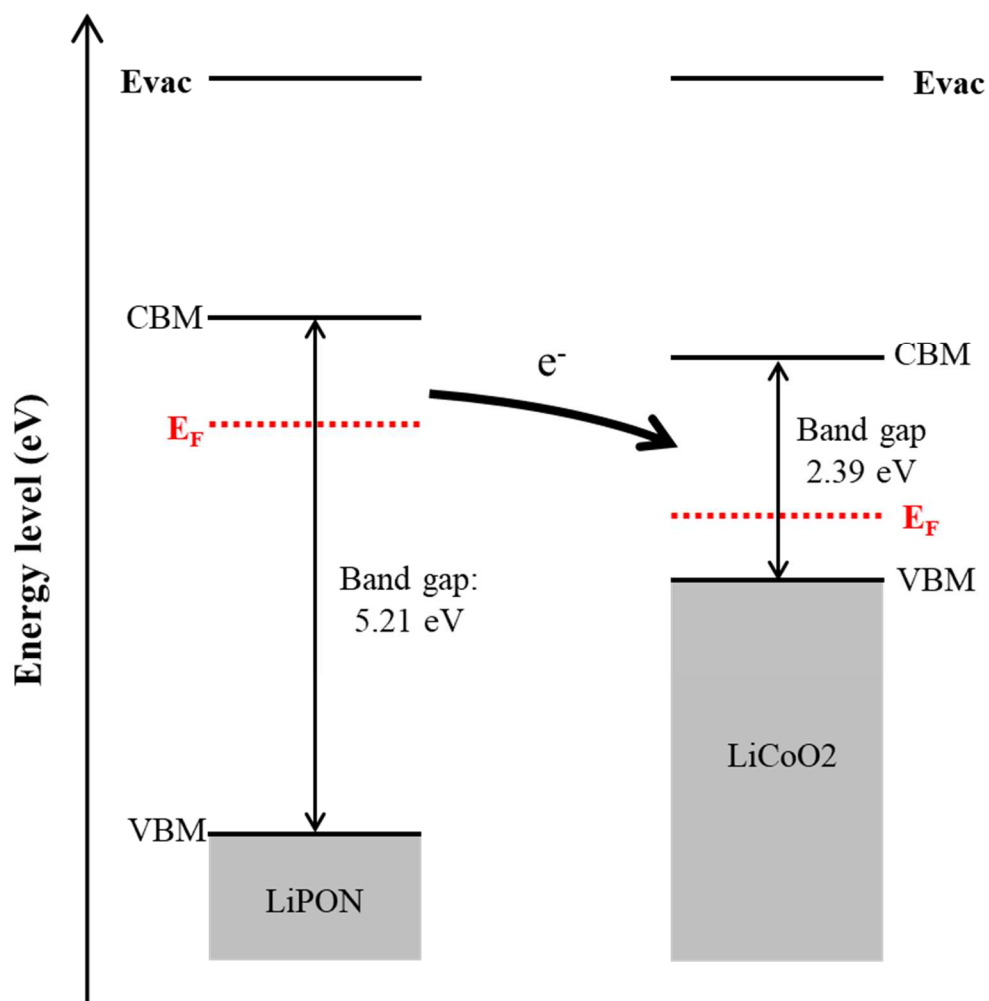


Fig.1-17 XPS,UPS,LEIPS から測定した LiPON,LCO のバンド構造図



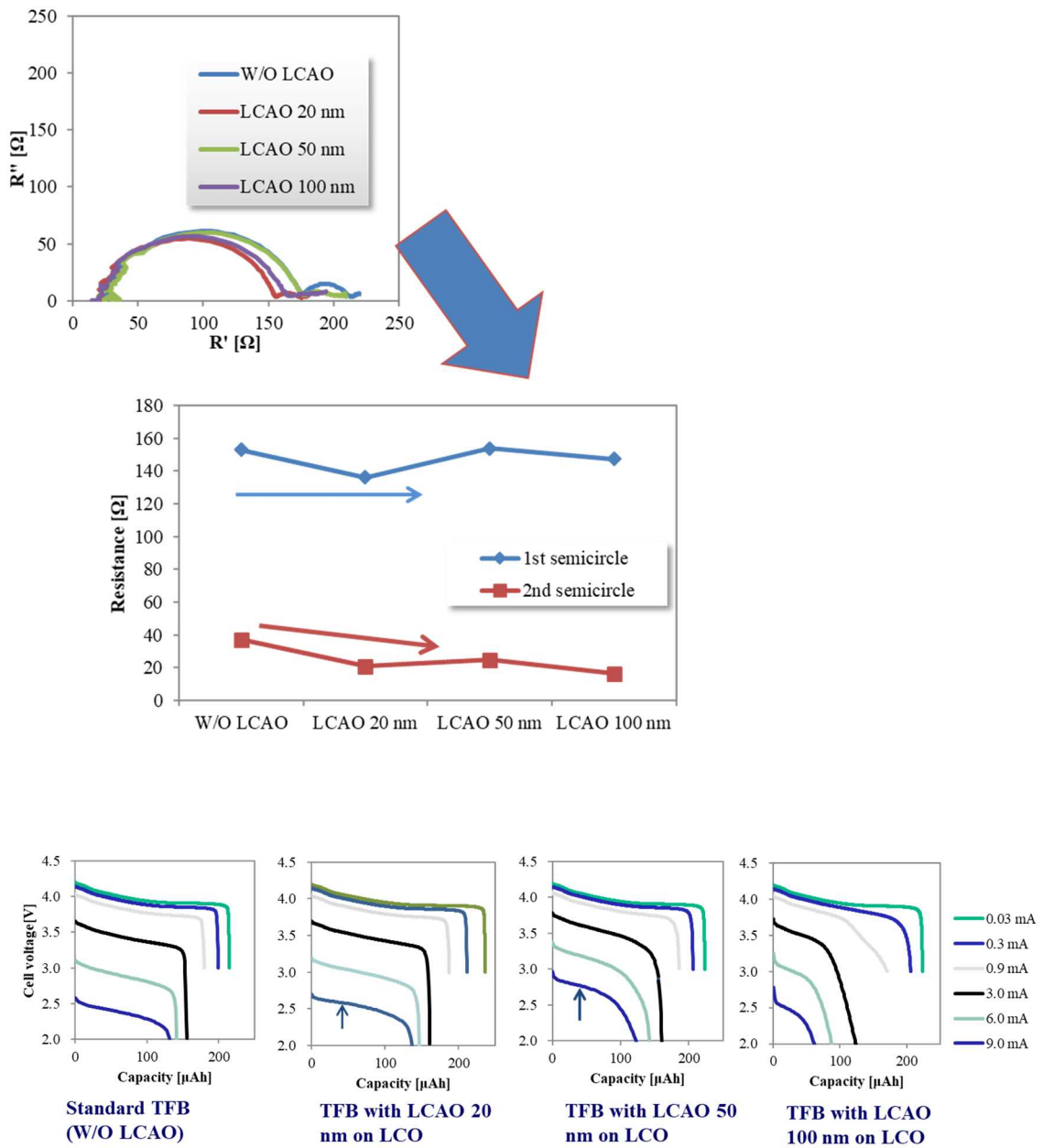


Fig.1-18 界面コーティング層 LCAO の厚みによる内部抵抗の変化及び出力特性

## 1-2-5 負極

負極においても、基本的にバルク型電池で適用されている材料が使用できる。全固体薄膜リチウム二次電池ではさらに材料選択性が広い。グラファイト等の現在バルク型電池でも標準に使用されている負極に加えて、電極電位が最も低く、理論容量が 3,860 mAh/g で「究極の負極」と呼ばれる金属リチウムも負極として設計することができる。電解質が液系バルク電池の場合、充電の際のリチウムの析出物がデンドライト状に成長することで<sup>41,42</sup> 正極へ到達、短絡してしまうため、液系のバルク電池で金属リチウムを負極とするのは様々な工夫が必要である。固体電解質の場合、還元に強い酸化物アモルファス酸化物固体電解質を用いており、固体電解質に粒界が無いことから正極側に発生するデンドライト状の析出が発生しなくなる。その代わりに、空間的に空いている正極の対極側に析出物が発生する。その析出物は上部に抑えられる物質の有無、材料により形態がことなり、その厚みやヤング率などのより Li の析出形態がことなる<sup>43,44</sup>。上部にどのような材料を設計するかにおいても金属リチウムを負極に適用するためには必要と思われる。

また Si 等の合金系の負極の適用にも全固体薄膜リチウム二次電池は適している。前項でも述べたとおり、スパッタリング法は冷却速度が非常に速く、Si 膜等においても容易にアモルファス状態の膜を作製することができる。合金化での充放電の可逆反応において結晶性は必要構造として不要のため、結晶と比較して、自由体積の多いアモルファス状態の膜は充放電に伴う体積膨張に有利に働く。全固体薄膜リチウム二次電池における高温耐性については問題となるのはリチウムの融点(約 180 °C)である。負極を Si にすることで高温耐性を持った全固体薄膜リチウム二次電池を作製することが可能である。Fig.1-19 に示すように Si を負極としてアモルファス状態で作製するだけでなく、Ar ガスの成膜圧力による低密度化させることによって、Si 膜厚が 800 nm において、充放電を 150 サイクルしても容量がほぼ劣化しない Si 負極が報告されている<sup>45</sup>。

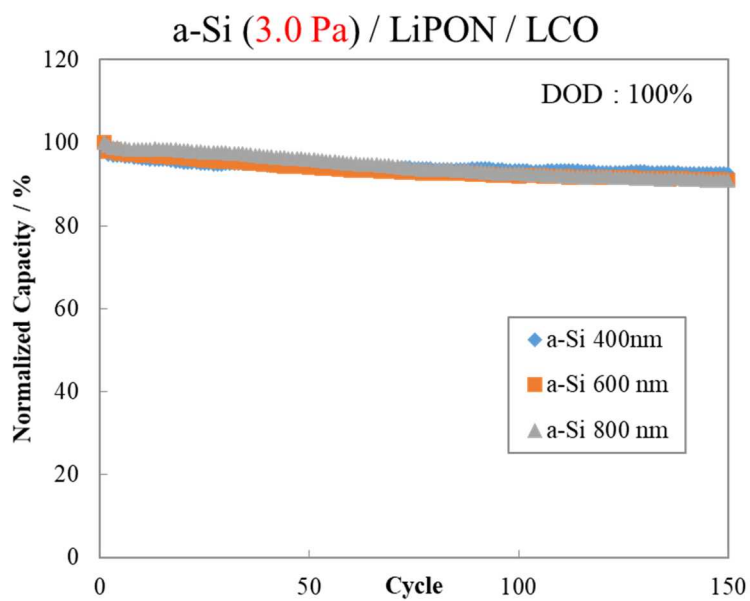
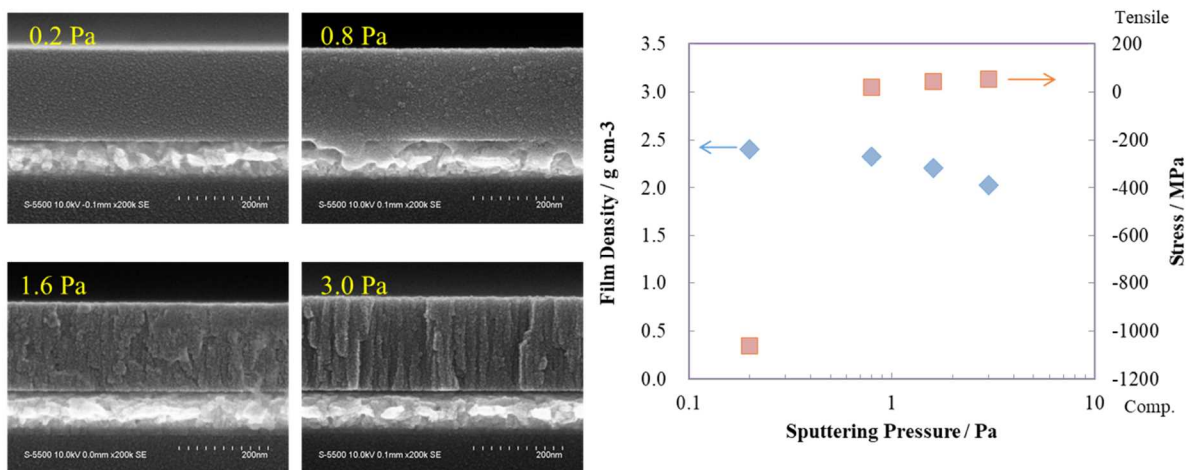


Fig.1-19 成膜圧力別断面 SEM 画像と膜密度の関係、および 3.0Pa 下で作製した Si 薄膜のサイクル特性

## 1-2-6 封止材

負極に金属リチウムを適用した場合、全固体型薄膜リチウム二次電池においても最も不安定な材料は金属リチウムである。大気にある水を触媒とすることで容易に酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウムとなってしまう。そのため封止材として最も必要な機能は水分透過性をどれだけ下げ、維持されるかにある。水分透過性のみをフォーカスした場合、酸化物膜により水分透過性を下げることが出来るが、電池の場合、充放電に伴う体積変化が発生する。酸化物の膜は柔軟性に乏しく、膨張収縮により容易に割れが発生し、その割れから水分が透過してしまう。その問題を解決するために、薄膜を用いた封止の場合、有機物膜と無機物膜の積層が有効である。Fig.1-20 に凹凸のある基板への蒸着重合法による有機膜の断面 SEM 画像を示すが、非常につきまわりの良い膜が作製できる。

有機物膜は柔軟性、つきまわりの良さを兼ねるが水分透過性は高い、その一方、無機物膜については水分透過性が低い柔軟性を持たない。これらの膜を何度も積層することで、柔軟性をもった水分透過性が低い封止膜が得られる。この技術は有機 EL の封止材としても使用されている。本研究ではポリ尿素と酸化アルミニウムを積層することで封止材とした。水分透過率を有機、無機膜 3 ペアの計 6 層で評価しているが (4 ペア以上では測定限界以下のため評価困難)、平均して  $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であり、金属リチウムを負極として用いたとしても大気換算で 3 年以上の封止性能を持つことを確認している。

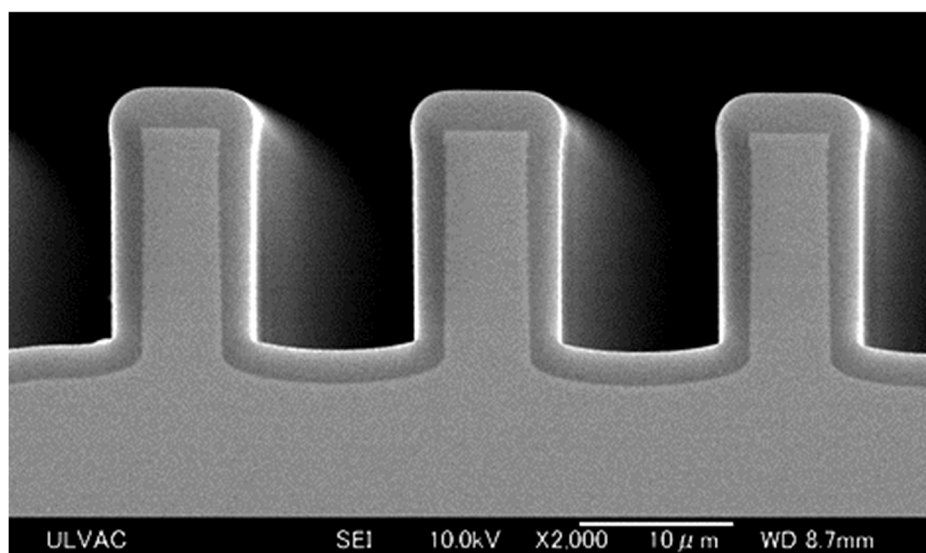


Fig.1-20 凹凸のある基板上への蒸着重合膜の断面 SEM 画像

### 1-3 コンビナトリアル合成手法の歴史と問題点

コンビナトリアル合成は効率的な材料探索を行う手法技術のことを示す。Fig.1-21 で示すように通常の合成は一つの方法と一つの方法を合成することで、一つの結果が得られるが、コンビナトリアル合成については多種類の化合物群の組み合わせを系統的な合成方法により効率的に材料探索を行う方法で、得られた結果から目的の材料を見つけ出す手法である。

コンビナトリアル合成は 1984 年にノーベル化学賞を受賞した Robert Bruce Merrifield が 1960 年代に行った固相ペプチドの合成が起源とされる<sup>46</sup>。その後、1990 年代に具体的な応用技術として適用された<sup>47</sup>。特に製薬業界において大きな影響を与え<sup>48</sup>、その結果、製薬企業は毎年数百万を超える新規サンプル合成を可能にした。

非常に優れた合成法である一方問題点も指摘されている。内容としては合成経路が複雑な場合や多段階になる場合において、各工程での不純物生成による混入からノイズが増えてしまい、信頼性のある結果が得られない点や、分子量の大きい有機物の場合、元素の種類からの組み合わせは非常に膨大な数であり、範囲の狭い限られた化合物群の組み合わせでは全体を網羅することが出来ないことから、結局は類似の化合物をたくさん合成するコンビナトリアル合成よりも、多様性に富む合成が求められている点などがある。

電池業界におけるコンビナトリアル合成については Beal らにより電子ビーム蒸着およびクヌーセンセルを用いた成膜によりペロプスカイト型の酸化物固体電解質( $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ,  $x=0.11$ )の適用事例がある<sup>49</sup>。

本研究においてはそもそも RF スパッタリング法によるコンビナトリアル合成は今まで前例がない。PVD 法の場合、スパッタリング法の他に真空蒸着法が考えられるが、真空蒸着法の場合、原子による蒸気圧差の関係上、化合物を成膜することは難しく、調整が困難になりやすい。スパッタリング法であれば基本的には印加するパワーと時間により調整が容易に可能である。気体との衝突による拡散のために、若干の組成変動は発生するが、化合物の成膜も容易である。特に RF スパッタリング法であれば、材料の電子伝導性も関係なく成膜することが可能である。

本研究では室温でスパッタリング法にて成膜するだけで、固体電解質を作る非常にシンプルな合成経路であること、材料としても分子量が少ない無機物のため、コンビナトリアル合成においても十分網羅した範囲で探索が出来ることが予想されることから、コンビナトリアル合成手法を確立させれば、同分野において新しい非常に効率的な材料探索手法を開発出来る可能性がある。

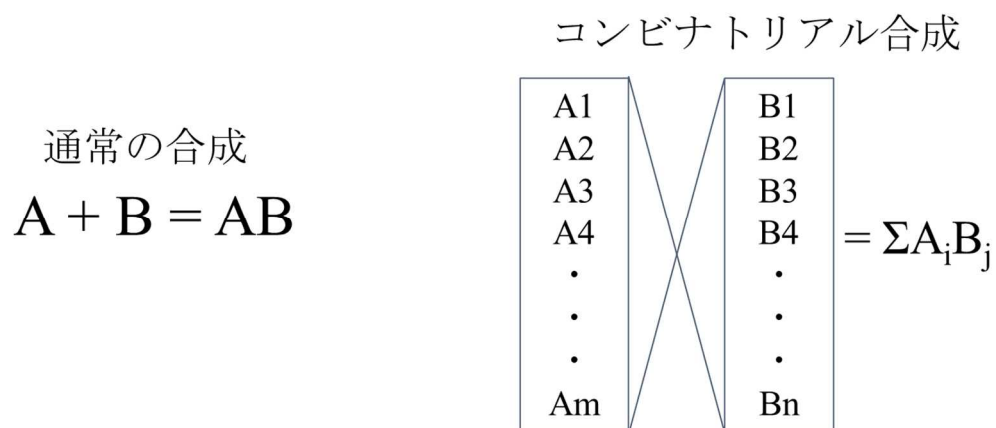


Fig.1-21 コンビナトリアル合成の概念図

## 1-4 本研究の目的

本研究の目的は既存の装置を用いて、RF スパッタリング法によるコンビナトリアル合成手法を確立し、新規のアモルファス酸化物固体電解質を見つけ出すことである。またさらにそのコンビナトリアル合成手法の結果を基に、装置の改善、最適化を行い、スパッタリングを用いたコンビナトリアル合成に適した装置を開発、設計することである。

第2章の実験手法では真空装置の基礎から本手法の根幹となる同一空間内の複数RF スパッタリング法のための技術、今回の成膜装置の詳細、条件をまとめた。またコンビナトリアル合成、評価をするための構造や作成方法、評価方法などをまとめた。

第3章では13族、14族、15族の元素を含んだ固体電解質( $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiAlO}_2$ )の3つの材料を用いて2つのターゲットを用いた同時スパッタリングにて2成分の合成を行った結果と3つのターゲットを用いた同時スパッタリングにて3成分の合成を行った結果をまとめた。

第4章では固体電解質としてLiPON又は第3章で求めた組成の電解質を基本組成として、他の材料を添加することでのイオン伝導度の変化を確認した結果をまとめた。第3章で得られた以上のイオン伝導度の向上は見られなかったが、材料によってはスパッタリング法による成膜速度が他の材料と比べ大きな違いが見られることが判明した。この結果により現状の装置構成の問題点を明確にすることができた。

第5章ではこれまでの得られた結果を基により優れたコンビナトリアル合成装置の構想をまとめた。3成分の同時成膜については装置内部のユニットの配置(カソード位置、カソード角度、ターゲット-基板間(T/S)距離、間欠スパッタリングシステム)により1度の成膜において、さらに広い範囲の探索が可能なことも想定でき、新規の装置の標準設計を記述した。

## 第2章 実験手法

### 2-1 膜の解析方法

固体電解質膜の評価で最も重要な測定手法は電気化学的な測定である。本研究では内部インピーダンスの測定に交流インピーダンス測定法(EIS)を用いた。また膜の厚みの測定に接触式段差計、結合状態の測定にラマン分光分析法及びX線光電子分光法(XPS)、膜の微構造解析に走査型電子顕微鏡(SEM)、膜の元素の組成分布状態観察にエネルギー分散型X線分析(EDX)、膜の組成分析に高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES),XPSを用いた。一般的に材料の解析にはX線回折法(XRD)が用いられるが、アモルファスの材料は定まった結合状態を持たないため、XRDでの測定は有効でない。そのため、結合状態を観察するラマン分光分析法,XPSから結合状態の変化を観察することが有効である。

リチウムは非常に軽い元素であるため、検出方法が限られてしまう。そのためEDXではリチウムは検出できず、その他の元素の分布状態の確認として測定した。一般にリチウムを測定できる組成分析方法はICP-AES,オージェ電子分光法(AES),XPS等が使用される。各測定手法により特徴が異なるが、本研究においては、リチウムの検出感度の高いICP-AESと結合状態も含めて測定が可能なXPSにて測定した。

これらについて以下に詳しく説明する。



### 2-1-1 交流インピーダンス測定法(EIS)<sup>50</sup>

EIS は非定常測定法の一つである。電極に微小な電位(または電流)の交流信号を印加したときの応答電流(または電位)を調べることにより、測定対象のインピーダンスやアドミタンスが求められる。この時の交流周波数を走査させることで、周波数に対する応答が得られる。非常に高い周波数においては電子の応答になるが、周波数を下げていくと電極/電解質界面の電荷の移動、電解質内の電荷の移動がその電荷移動の時定数に伴い応答される。このことから、全体的なインピーダンス、アドミタンスのみならず、時定数が異なっているインピーダンス、アドミタンス成分を分けて検知することが可能であり、視覚的にもわかりやすいことから非常に汎用性のある測定手法である。インピーダンススペクトルの解析は一般的に電気化学反応系を電気回路に置き換えた等価回路を仮定してフィッティングを行うことで行う。インピーダンススペクトルの表示は複素平面の横軸にインピーダンスの実数成分  $Z'$ 、縦軸にインピーダンスの虚数成分  $Z''$  を示すナイキストプロットと横軸に周波数  $f$  の対数、縦軸にインピーダンスの絶対値  $|Z|$  と位相差  $\theta$  を示すボードプロットの 2 つが良く用いられる。ナイキストプロットはスペクトルの全体の特徴をとらえやすい長所があり、一方ボードプロットは横軸に周波数が含まれるため、周波数依存性を捉えやすい長所がある。電池の品質管理にも使用することが可能で、電池作製後に EIS を測定することで、不良を検知することが可能である。また充放電に伴う内部インピーダンス、アドミタンス変化により、材料の反応や分解による劣化を捉えることも可能である。

本研究では Zahner 社の IM6 を用いて測定を行った。印加電圧は 10mV で 1MHz から 0.1Hz まで周波数を走査させて測定を行った。

## 2-1-2 接触式段差計

接触式段差計は作製した膜厚の測定に対して非常にシンプルながら分解能(数 nm の測定も可能)が高いため、膜厚の測定に広く用いられている手法である。スタイラスと言われる接触する針が接触した状態で膜がある場所から膜がない場所まで移動しその段差を測定することで膜厚を測定する。最大の特徴としては直接膜の段差を測定するため、どのような膜でも測定できる汎用性の高さにある。基本的に PVD 法などで成膜すると、全面に成膜されるため、段差計で膜厚を測定するためには、段差を作製するための準備を行う必要がある。比較的真空においてもガス発生のにくいポリイミドテープ等をあらかじめ成膜前に測定したい部分に貼っておき、成膜後に剥がし、段差を付ける方法が一般的である。本研究においても全てその方法にて段差を設けた。測定は Bruker 社の DEKTAK-XT で行った。

## 2-1-3 レーザーエリプソメータ

エリプソメトリーは試料に対する入射光と反射光の偏光状態の変化を測定する分析手法である。入射面に対し、電場が平行及び垂直に振動する変更成分は p 偏光、s 偏光と呼ばれる。ある角度でレーザーを膜付きの資料へ入射させると膜表面での反射した光と膜の内部まで侵入し膜と基板の界面で反射した光が干渉する。この時、p 偏光と s 偏光の膜を通る光の速度(屈折率)でことなるため、反射光の偏光状態は入射光と異なるため、反射光の偏光状態は楕円型の偏光となる。この反射光の楕円偏光に対し、p 偏光と s 偏光の振幅比、位相差を測定することで、膜厚や屈折率を求めることが可能である。

また近年では単波長での測定から波長を変化させて解析する分光エリプソメータが開発されており、多変量解析により多層膜の解析も可能となっているなど性能は著しく向上している。本研究では ULVAC 社の ESM-1AT を用いて測定を行った。

#### 2-1-4 ラマン分光分析

物質に光を通すと原子核が電場によりわずかに振動したときに発生する光で、入射光と同じ周波数の弾性散乱(レイリー散乱)光と入射光の周波数からわずかにシフトした非常に弱い非弾性散乱光とが散乱されてくる。そのシフトした周波数は周波数から足される側にシフトするストークス散乱と周波数から引かれる側にシフトするアンチストークス散乱に分かれ、これらの非弾性散乱光がラマン散乱と言われる。そのラマン散乱光のシフト量は照射した物質の結合状態に依存するため、そのピークにより結合の状態が判別できる。その結合の状態により、ピークの形状が変化する。結合状態の乱雑さはそのピークの半値幅によって示されることが可能である。

LiPON の膜をラマン分光分析で行うと、約  $800\text{cm}^{-1}$  に  $\text{P-N=P}$ 、約  $960\text{cm}^{-1}$  に  $\text{PO}_4^{3-}$ 、約  $1020\text{cm}^{-1}$  に  $\text{P}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$  のラマンシフトが観測される<sup>51</sup>。測定からのピークの変化から作製した膜の状態の変化を予想した。本研究では RENISHAW 社の inVia を用いて測定を行った。

#### 2-1-5 X線光電子分光法(XPS)

XPS は固体表面にエネルギーの整えた X 線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより表面に存在する元素の存在量と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れたエネルギー分析器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることができる。そのために ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも呼ばれることがある。X 線は電子線ほど細くは絞れないため、局所領域の解析は難しいが、最近では装置の改良により比較的マイクロな領域の分析や、面分析も可能となった。X 線は固体に与える損傷が少ないため、絶縁材料や有機材料の解析に多用される。特にリチウムのような軽元素の測定も可能であるため、リチウムイオン電池の業界では非常に有用な測定方法と言える。本研究では ULVAC-phi 社製の VersaProbe III を用いて測定を用いて元素の組成分析と結合状態の測定を行った。

行った。XPS にて  $\text{Li1s}$ 、 $\text{P2p}$ 、 $\text{Si2p}$ 、 $\text{O1s}$ 、 $\text{N1s}$  を測定した。X 線源は  $\text{AlK}\alpha$  ( $1486.6\text{eV}$ )、ビーム径は  $100\ \mu\text{m}$  ( $100\text{W}$ 、 $20\text{kV}$ ) で測定を行った。

### 2-1-6 高周波誘導結合プラズマ発行分光分析法(ICP-AES)

ICP は Inductively Coupled Plasma の頭文字をとったものである。分析するサンプルに外部からエネルギーを与えることでサンプルの成分元素(原子)を励起し、励起された原子が基底状態に戻るときに放出される発光を分析する方法である。発光の波長から成分元素の種類を特定し、強度から各元素の含有量を示す方法である。特徴としては他元素を同時に分析が可能、高感度(検出下限は大半の元素で 10 ppb 以下)であるなど組成分析として非常に優れている一方、水に溶かす工程や大気を通しての分析となるため、酸素や窒素が測定できないという難点もある。本研究ではサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の iCAP PRO XP Duo を用いて測定を行った。

### 2-1-7 走査型電子顕微鏡(SEM)

SEM は真空装置内で行われる測定である。分析サンプルを十分真空排気されたチャンバーの中で、集束した電子線を試料表面上に走査させる。入射した電子の一部は試料中の原子と衝突し、原子中の電子を励起し、一部の電子は放出される。放出された二次電子を検出し、その二次電子の量を画像化する顕微鏡である。本研究では作製した膜の表面や断面を観察することで、膜の微構造の状態を観測した。本研究では Hitachi High-tech 社の SU8220 を用いて測定を行った。

### 2-1-8 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)

真空中の試料の表面に電子線を照射したとき、試料からは特性 X 線が発生する。この特性 X 線分析装置はその発生する特性 X 線のエネルギーを分析することで試料を構成する元素の種類や含有量を調べることができる。波長分散型 X 線分析(WDX)に比べて波長分解能は劣るが、非破壊で多数の元素を同時に分析することができ、短時間での定性分析が可能である。また SEM で得られた範囲で同時に測定することが出来、各元素の分布の状態を観測することが出来る。本研究では元素の分布を測定するために本手法を用いた。本研究では Bruker 社の Xflash5060FQ を用いた。

## 2-2 実験装置

本研究では複数の RF カソードを一つのプロセス室に備えた装置(ULVAC 製 QAM-4ST)を用いて成膜を行った。実際に作製した装置の画像を Fig.2-1 に示す。装置にはグローブボックス(UNICO 社製 UL-1300A-SZAL)が接続されている。このグローブボックスの露点は $-80^{\circ}\text{C}$ 以下をキープしている。またこのグローブボックスには電気特性測定用のプローブを接続されている。そのため、基板を設置するところから、取り出し、測定まで大気に触れずに行うことが出来る。グローブボックス内にて基板、マスクを設置後、搬送チャンバーで真空中に排気されたのちに、真空搬送ロボットによって RF スパッタリングカソードを 4 つ備えたプロセスチャンバーへ搬送される。搬送チャンバー及びプロセスチャンバーにはそれぞれメインポンプとしてターボ分子ポンプ(以下 TMP)、補助ポンプとしてロータリーポンプ(以下 RP)が接続されており、チャンバー内を  $10^{-5}\text{Pa}$  以下の真空にすることが可能である。また真空の測定器としてはピラニ真空計(PG)と電離真空計(IG)、隔膜真空計(DG)が備えられている。あらかじめ低い圧力まで排気、保持しておくことにより、なるべくチャンバー内を不純なガスがない状況を作り出すことが可能である。プロセスチャンバーの内部構造図を Fig.2-2 に示す。各スパッタリングカソードは基板に対して外側に 4 つ配置されており、中心に向かって  $30^{\circ}$  の角度を持っている。チャンバー内は全て防着板で覆われており、チャンバーへの着膜を防いでいる。スパッタリングカソードの中心は基板の外側に向いており、基本的には基板は回転させることで 4 inch の基板全面に膜厚分布 $\pm 5\%$ 以下の均一な膜を作ることが出来る装置となっている。今回は基板を回転させて成膜することに加えて、基板を固定して成膜を行った。1 つ及び 2 つのスパッタリングカソードを用いて成膜した場合、測定箇所は Fig.2-3 に示すように 15 点で行いそれぞれカソード 1 から Position1 から Position15 とした。測定した Position は  $\phi 5\text{ mm}$  で 6.25 mm 間隔にて設計した。下部電極及び固体電解質膜は全面に成膜し、上部電極をこの Position の形で成膜を行った。下部電極の露出している箇所と上部電極にプローブを当てて測定を行った。また膜の測定においてはこれらの Position の位置にて測定を行った。また 3 つのスパッタリングカソードを用いて成膜した場合、測定箇所は Fig.2-4 で示すように、内側から外側まで 127 点での測定を行い、それぞれを Position1 から Position127 とした。

膜厚の傾向においては当然スパッタリングカソードに近い基板の位置では膜厚が厚くなり、遠い基板の位置では膜厚が薄くなる傾向が見られた。この時の最も近い位置は 150mm で最も遠い位置は 215 mm となっていた。基板を固定したまま複数のスパッタリングカソー

ドで同時に成膜するとその場所による各スパッタリングカソードからの成膜速度にともない含有率が変化する。またその時の投入 Power を変えることにより含有率を調整することも可能である。

同一空間内に同時に複数の RF スパッタリングを行うことは容易ではない。単純に RF 電源、マッチングボックス、ターゲットの組み合わせにて同一空間内での複数の RF スパッタリングを行おうとすると、カソードと対極となるアノードはチャンバー壁及び防着板壁であり、すべてのスパッタリングカソードと共通することになる。その場合、他のカソードとの干渉が起こり、スパッタリングカソードに制御している RF のマッチングをとることが出来ず、入射波に対する反射波が収まらずに、プラズマが非常に不安定な状態となる。一般的に各 RF 電源の周波数をずらすことで干渉を抑える技術が使用されるが、その場合、完全にカソード間の干渉を抑えることは難しく、反射波を 0W に抑えることが出来ない。スパッタリングカソードへの印加されるパワーは入射波のパワーと反射波のパワーの引き算であるため、均一のパワーの印加が難しくなる。

本研究では筆者らが開発した RF の位相の制御を用いて各 RF スパッタリングカソードのパワーバランスを調整する手法を用いた<sup>58</sup>。複数のスパッタリングカソードにおいてマッチングボックスからの設計(配線長さ、形状)をすべてそろえることにより、位相差を 0° または 180° にすることで、複数のスパッタリングカソードの干渉を防ぐことが出来る。この手法により反射波を完全に 0W にすることが可能で、各カソードのパワーバランスを保つことが可能である。今回はこの機構を 4 つのすべてのスパッタリングカソードに適用し、研究を行った。

また本研究において下部電極(Pt/Ti)及び上部電極(Pt)は ULVAC 社製 SME-200J にて成膜を行った。



Fig.2-1 本研究での成膜装置(QAM-4ST)画像(ULVAC 社製)

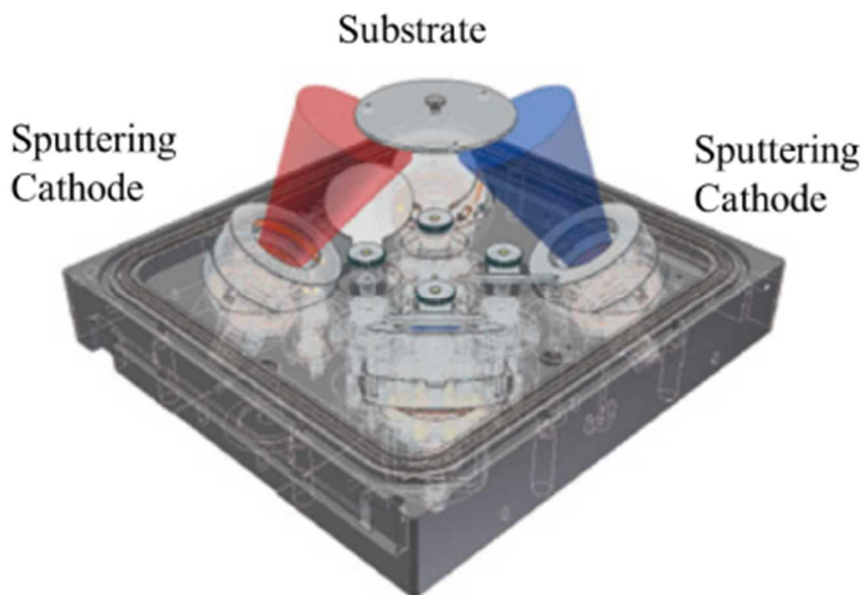


Fig.2-2 プロセスチャンバー内部構造図

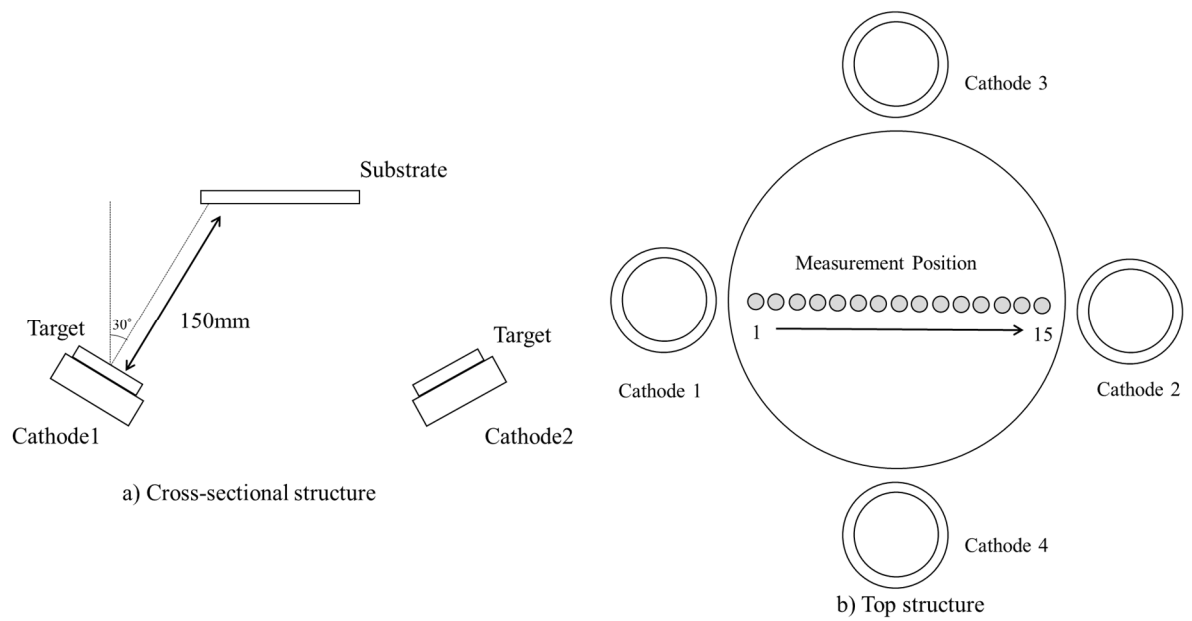


Fig.2-3 カソードと基板の位置関係断面図と上面図及び2つの成分合成時の測定点

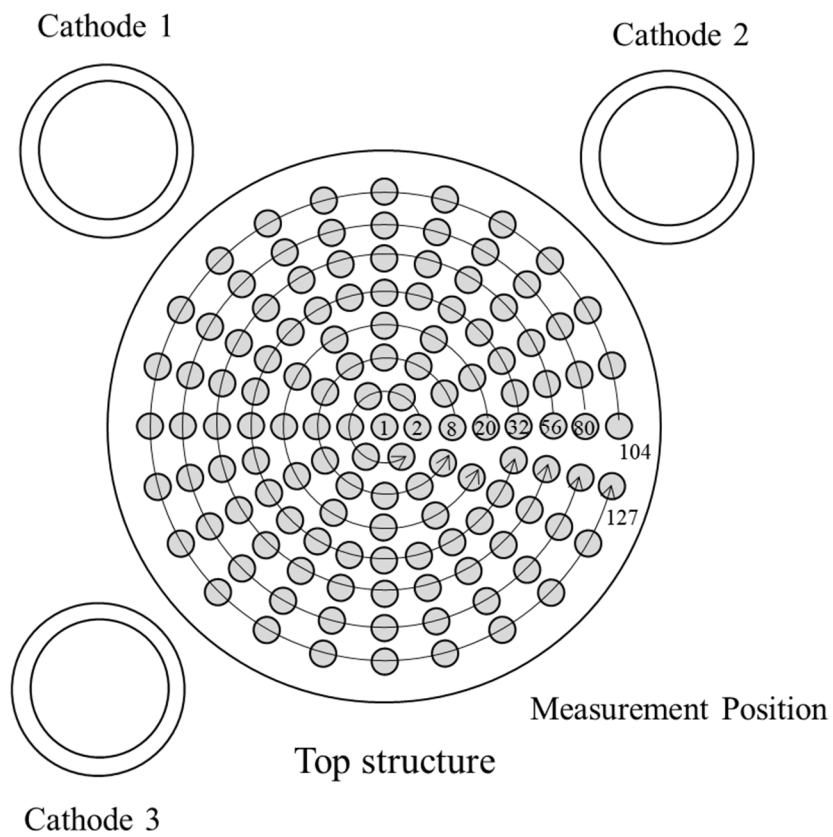


Fig.2-4 カソードと基板の位置関係上面図及び3つの成分合成時の測定点



## 2-2-1 真空ポンプについて<sup>53</sup>

一般的に真空を用いた成膜方法である PVD 法において真空状態にするための真空ポンプは非常に重要なユニットであり、それらの排気機構の違いから真空の中の状態も変化する。そのため、目的となる膜の作製に必要な状態を作り出すために、ポンプを選択することは非常に重要になる。一般的に真空ポンプは気体輸送式の真空ポンプと気体ため込み式の真空ポンプに分かれる。その名前のおり、気体輸送式の真空ポンプはチャンバーから気体を外部へと輸送するポンプで、気体ため込み式の真空ポンプは真空ポンプ内に気体を固体または吸着によって保持し、チャンバー内の気体の量を減らすポンプである。当然、ため込む量には限界があるため、定期的のため込んだ気体を放出するリジェネレーションが必要となる。チャンバーを真空にした場合、大気成分である窒素、酸素がどれだけ排気できるかと思われるが、実際はチャンバー内の物質表面に吸着されている水の量が支配的で真空空間においてはチャンバー内の気体はほぼ水で構成される。この水をどれだけ減らせるかが膜の品質に大きく関わるため、成膜前の到達圧力をなるべく低くすることが重要となる。

圧力  $P$ 、気体の放出流量  $Q$ 、排気速度  $S$  とするとどのような気体においても以下の(4)式で示すことが出来る。

$$P = Q/S \cdot \cdot \cdot (4)$$

つまり、水の圧力を下げるためには水の放出流量を下げるか水の排気速度を上げることが必要となる。

水を排気するうえで、問題となるのが吸着している水の放出流量である。真空状態においても吸着している水の放出する速度は遅く、長時間水が出る状態が続いてしまう。放出する速度を上げるためにはチャンバー自体を加熱するベーキングと呼ばれる処理が有効で、チャンバー自体を 100 °C 以上にすることで水の放出速度の促進とベーキング後の室温状態において、水の放出速度の低下が報告されている<sup>54-56</sup>。

また水の排気に有効な真空ポンプとして前に述べた気体ため込み式の真空ポンプの代表例であるクライオポンプがある。これはクライオパネルと呼ばれる表面積の多い板を冷やすだけのポンプであるが、液体 He を内部に循環させることで極低温まで温度を下げる事が出来る。クライオパネルに接触した気体が固体として保持されるポンプとなっている。先に真空状態は水が支配的と記述したが、このクライオポンプは他のガスに比べて、沸点、融点が高い水の排気速度が非常に大きい。

前記のようにロータリーポンプ及びターボ分子ポンプは気体輸送式の真空ポンプである。

常に、チャンバーから排気側へ気体を輸送する。ロータリーポンプは別名油回転ポンプと呼ばれ、油が充満された内部で、偏芯して取り付けられたローターがモーターによりぐるぐる回ること真空排気される。油が潤滑剤とシール剤の両方の機能を備えており、気体の漏れがなく排気することが出来る。このポンプの特徴としては非常にシンプルな排気機構となっているため、比較的値段も安く、また大気圧の状態から真空排気が可能である。到達圧力は  $10^{-2}$  Pa 程度であり、一般的な PVD 法を行うための到達圧力に対しては十分達していないため、このポンプを補助ポンプとして、別にメインポンプを準備されることが多い。またこのポンプは油を使用しているため、非常に少量であるが油の逆流は避けられない。半導体製造などの非常に清浄度の高い真空空間を作るためには避けられることが多い。

一方、ターボ分子ポンプは超精密かつ超高性能な扇風機というイメージが容易であると思われる。アルミニウム製の静翼と動翼が交互に備え付けられており、動かない静翼と逆向きの動翼が 1 秒で数万回の高速回転をすることで真空排気を行うポンプである。このポンプは基本的にはどのような気体にも高い排気速度を備えている一方、圧力の高い場合には翼への負担が大きいため、基本的に前記のロータリーポンプ等の補助ポンプである程度真空排気された後に用いられる。内部に油などを使っていないため清浄度の高い真空空間を作り出すことが出来る。そのため非常に広い分野で使用されているポンプである。唯一の欠点としては軽く小さい分子の場合、翼と接触する確率が低いため、排気速度が遅くなる点である。水素やヘリウム等は排気速度が遅くなることに加えて同系統の別のチャンバーでこれらのガスが使用されているとチャンバーまで逆流して入ってくることも見られる。

## 2-2-2 真空計について<sup>53</sup>

真空状態の真空度の測定は真空計で行う。真空計は絶対圧真空計と相対圧真空計に分かれており、絶対圧真空計とはあるエリアにかかる力(圧力)自体を測定する手法である。絶対圧真空計は圧力そのものを測定するため、測定する気体の種類等には関係せず、信頼度の高い圧力の測定が可能であるが、圧力が低くなると測定するエリアに入射する気体の量は指数関数的に減るため、低圧力の測定が不可能となってくる。一方相対圧真空計は圧力そのものを測定はしておらず、気体物質の熱伝導や気体をイオン化して集めたときの電流などから、圧力を計算する真空計である。気体の種類によって表示される圧力が変化すること( $N_2$ を基準としていることが多い)や測定圧力範囲は限られるが、比較的低压まで測定が可能となっている。

本研究で使用した隔膜真空計は絶対圧真空計でピラニ真空計と電離真空計は相対圧真空計に分類される。上記の理由から真空排気始めから到達真空までの圧力はピラニ真空計と電離真空計で評価し、成膜プロセスの圧力は隔膜真空計で評価している。

隔膜真空計(DG)は隔膜で分離された 2 つの空間の圧力差による隔膜の変位量を測定する真空計である。チャンバーとつながっている空間と遮られている空間の圧力の状態により真空計ごとに測定できる圧力範囲が異なる。上記のとおり、信頼性が高いので相対圧真空計の校正に使われることも多い。PVD 法による成膜等のプロセスの場合、スパッタリングガスであるアルゴンの他に、ターゲットから分解して生成する酸素、防着板などから放出される水などの様々な気体が存在するため、プロセスでの圧力測定にたいして DG は非常に優れていると言える。PVD 法による成膜装置のみならず、CVD 法による成膜装置、エッチング装置等の様々な真空装置にも適している。大気圧から  $10^{-2}$  Pa 程度までが測定範囲となっている。

ピラニ真空計(PG)はあまり低くない圧力範囲において最も一般的に使用されている真空計である。加熱された金属線が気体による熱伝導で温度が変化し、電気抵抗が変化する様子から圧力が計算される真空計である。非常にシンプルな測定機構から価格が安いことも特徴である。気体の金属線への衝突確率以外にも気体自体の熱容量によっても変化するため、測定する気体の種類がわかっていないと正しい測定は出来ない。また金属線が切れることもよくあり、測定子は消耗品として使用される。測定できる圧力範囲としては  $10^4$  Pa から  $10^{-2}$  Pa 程度となっている。

電離真空計(IG)は気体を熱フィラメントにより電離させ、生成されたイオンを集めたときのイオン電流の測定から圧力を求める真空計である。感度が大きいため超高真空領域までの測定が可能であるが、ピラニ真空計同様、気体の種類によって感度が増減するため、基材の種類を知っておく必要がある。また高圧力の状態だとすぐに熱フィラメントが切れてしまうため、使用する圧力に十分注意する必要がある。測定できる圧力範囲としては  $10^{-2}$  Pa から種類によっては  $10^{-10}$  Pa まで測定が可能である。

その他、測定される圧力帯、用途により適した真空計が存在するため、本研究のように一つの装置においても複数の真空計を用いられることが多い。

### 2-2-3 スパッタリング法について

スパッタリング法とは物理的な真空成膜法の一つである。真空排気されたチャンバーにスパッタリングガス(通常はアルゴンガス)を導入し、0.1~1.0 Pa に圧力を調整したのちにスパッタリングターゲットと対極に電圧を印加することで、チャンバー内のガスを励起、解離させて、イオンと電子の混在した電離気体(プラズマ)を作製する。プラズマは励起、解離されたイオン、電子が基底状態の分子に衝突し、失活と励起を繰り返しながら維持される。イオンの数と電子の数は同量で、電気的には中性が保たれている。圧力は低すぎると気体分子同士の衝突回数が減ることでプラズマが維持されなくなり、逆に高すぎると衝突回数が増えることで失活するイオンの量が増えるため、維持されなくなる。そのためスパッタリング法で調整できる圧力帯は非常に限られている。

スパッタリングターゲット側は負に帯電することでイオンを引き込み衝突させる。このときの入射イオンの運動エネルギーが周りの電子により形成されているポテンシャル障壁を超えると格子点からはじき出される。そのはじき出された原子が順次衝突を重ね、表面に達したとき、表面近傍の運動エネルギーが表面結合エネルギーを超えたときに空間に放出される。これがスパッタリング現象と呼ばれている。基本的にはこの電圧の印加の際に直流を印加する DC スパッタリング法と高周波を印加する RF スパッタリング法が存在する。DC スパッタリング法は、負極をターゲットに、正極をチャンバー内に配置する(基本的にはチャンバー壁などのアースを対極とすることが多い)ことで、放電が開始され、スパッタリングされる(ターゲット及び負極に印加されスパッタリングを放出するシステムはカソードと呼ばれ、対極側はアノードと呼ばれる)。特徴としてはシステムとして非常にシンプルに構築でき、成膜速度も速いが直流のため、当然不導体のスパッタリングは不可能である。RF スパッタリング法は 13.56 MHz またはその近傍の周波数の電圧をターゲットに印加することで放電が開始される。(RF スパッタリング法においてもチャンバー壁などのアースを対極とすることが多い) 導体、不導体等、すべての材料をスパッタリング法で成膜することが出来る反面、ターゲットへの入射波と反射波を揃えることで、定在波とするマッチングを行うための回路(マッチングボックス)を必要とする点や基本的にはプラズマ電位からターゲットもその対極も負側に帯電することから、対極の面積次第では対極もスパッタリングされてしまう点などの複雑な機構が必要となる<sup>57</sup>。

上記のとおり、RF スパッタリング法の場合、基本的にはターゲット及びその対極はイオンと電子の大きな質量差からの大きな速度差が発生することで、どちらも負に帯電し、プラ

ズマ-固体間は電氣的な中性が保たれないことからプラズマが維持できず、強い電場が生じる(シース電圧)。ターゲット(カソード)及びその対極(アノード)に印加されるシース電圧は以下の(5)式で表される。

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \cdots (5)$$

ここで  $C_1$  はターゲット側の静電容量、 $V_1$  はターゲットに印加される電圧、 $C_2$  は対極側の静電容量、 $V_2$  は対極に印加される電圧となる。つまりターゲット材料だけをスパッタリングし、不純物含有量を減らすためには、 $C_1 \ll C_2$  である必要がある。通常アノードはチャンバ一壁で設計されることが多く、チャンバ一壁の表面積はターゲットの表面積と比べて十分大きいことから、基本的には  $C_1 \ll C_2$  が成り立っている。しかし、チャンバ一壁に不導体膜が堆積すると堆積されたチャンバ一壁はアノードとして機能しなくなり、アノード有効面積が減少される。アノード有効面積が減少されることで、 $C_2$  が下がり  $C_1 \ll C_2$  が成り立たなくなるとアノードのスパッタリングやプラズマの不安定な状態が発生し、不純物混入などによる膜の品質が下がってしまうことが問題となる。

アノード有効面積減少現象については、あらかじめスパッタリングが堆積し難く、プラズマが近傍にあるアノード(ヒデウンアノード)を準備することで、最低限のアノードを準備することが必要である。また LiPON の成膜に限ってはアノード表面にアルミ溶射膜を堆積させておくことで、LiPON と Al 溶射膜が反応、低抵抗化することでアノード有効面積減少現象を防ぐことも可能である。

#### 2-2-4 スパッタリングターゲットについて<sup>47</sup>

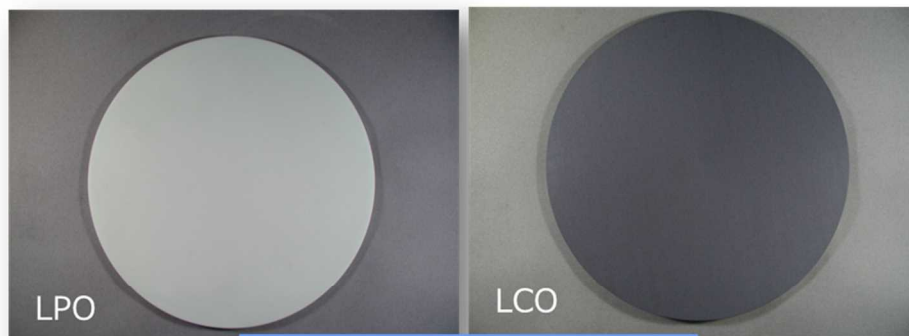
スパッタリングで成膜する場合スパッタリングターゲットの品質は非常に重要である。必要な要素は主に密度、純度、組成の3つで挙げられる。通常金属や合金等のターゲットは溶解法で作製され、密度、純度が高いターゲットを作ることが可能であるが、酸化物等の化合物材料は溶解法で作製することが出来ず、焼結法で作製される。焼結法は原料粉末にバインダー等を含めた後、成型、加熱することで焼き固める技法であるが、密度、純度を上げるためには条件調整が必要となる。

密度が低いターゲットを用いてスパッタリングを行うと、ターゲット内部での粒子間の熱伝達が十分でなく高温となる若しくは粒子間での温度差からターゲット割れが発生し、スパッタリングターゲットの機能を果たさなくなってしまう。Fig.2-5には正極材料のLiCoO<sub>2</sub>および固体電解質材料Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のターゲット例を示すが、条件調整さえ行えば1mを超えるサイズのターゲット作製も可能となる。

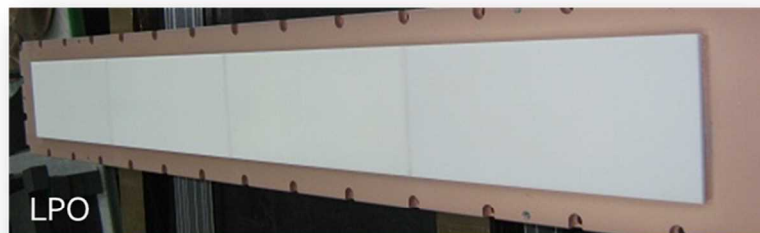
またターゲットの組成も非常に重要な要素である。ターゲットと作製された膜の組成は往々にして異なるためである。膜の組成変動は気体分子との衝突による散乱が原因の一つであると言われている。ある圧力、温度下で気体粒子が次の粒子にぶつかるまでの距離は平均自由行程 $\lambda$ と言われ、以下の(6)式で示される。

$$\lambda = 3.11 \times 10^{-24} (T/P A^2) \cdots (6)$$

この時Tは温度、Pは圧力、Aは粒子半径である。チャンバー内のガスをアルゴンとすると一般的にスパッタリングで使われる圧力帯0.1~1 Paの場合、約0.7~7 cmに一度気体分子と衝突することになる。気体分子と衝突したときの散乱については運動量保存則( $mv=mv$ )により説明でき、より軽い粒子ほど散乱されやすくなる。リチウム電池用の材料はリチウムが非常に軽い元素のため、作製された膜は基本的にはリチウムが欠損しやすい。目的の膜を作るためには目的の膜を作るためのターゲットの組成の準備が重要となる。



Disk (f300mm x t5mm)



Large Square (110mm x 1040mm x t6mm [4divded])



Disk (f440mm x t12mm)

Fig.2-5 LCO 及び  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の大口径ターゲット例



## 2-2-5 膜のパターニング(マスクング)方法について

コンビナトリアル合成で膜を評価するためには膜のパターニングが必要である。基本的には下部電極エリアと上部電極エリアの重なり合うエリアが評価エリアとなる。2-2 項で述べたように今回は固体電解質膜の下部電極の取り出し部分、および上部電極エリアを SUS304 製の金属マスクを用いて作製した。マスクの材料の選定についてはマスクの膜応力による変形を防ぐための剛性とこの金属マスク材料との反応性が重要となる。固体電解質膜は成膜の時にプラズマに晒されることにより、周囲部分との電位差が生まれやすく、リチウムリッチな析出物がマイグレーションしやすい傾向にある。リチウム金属と安定性が高いものが望ましく、その点では SUS は最も優れた材料の一つであると言える。電位差から生じるリチウムリッチな析出物を抑制するためには、マスクの基板側を絶縁物でコーティングすること、マスクの基板側に座繰りを作り、成膜後においてもマスクが膜と接触しない構造にすることなどが有効であることがわかっている<sup>59,60</sup>。

またマスクの厚みも重要な要素である。マスクの厚みが薄いとマスクの使用時間によって堆積された膜の応力によって変形してしまう。その一方マスクが厚いとそのマスクがシャドウ効果により端の膜厚が極端に薄くなってしまう現象が発生する。そのため本研究では小型基板へのマスクとしては厚い 1.5 mm のマスクを採用し、表面にはターゲットの入射角からにはシャドウ効果とならない、45°のテーパでマスクをカットすることで、マスクのシャドウ効果を抑制した。

## 2-3 実験条件

基板には 4 inch のガラス基板を用いた。プロセスを行うチャンバーは基板設置後あらかじめ  $10^{-5}$  Pa 以下まで真空排気する。そこにプロセスガスである Ar または  $N_2$  を導入し、0.3 Pa に調整した。スパッタリングターゲットは全て株式会社豊島製作所にて製造していただいた。基板は固定または回転の場合 6 rpm に設定し、目的の膜を作製するための RF スパッタリングカソードに RF を目的のパワーで印加する。RF のマッチングについてはマッチングボックスにおいて自動に行われ、入射波に対して、反射波が 0 W に調整される。この時、スパッタリングカソードの状態が著しく変わっている場合(装置不良、全く違うターゲット、成膜条件)、マッチングが取れない場合がある。その場合はマッチングボックス内部の設計を変更する必要がある。無事マッチングが取れた場合、ある程度シャッターを閉じたまま放電を行い、安定した時点でシャッターを開け、RF を印加する時間の設定により目的の膜厚の膜が得られる。これらの条件は装置のプログラムから設定が可能で、何度でも再現性良く、作業を繰り返すことが出来る。

各材料の Position における膜厚の測定についてはポリイミドテープにてマスキングしたのちに成膜を行い、その後ポリイミドテープを剥がして段差を作り、その段差を接触式段差計にて測定した。その膜厚結果を基に、Position8 が 200 nm になるように成膜時間を調整し、成膜した。作製後下部電極と各 Position の上部電極にプローブをあてて EIS を測定した。その他の測定については上部電極のすぐ近くを測定することで、その Position を測定とした。

## 第3章 固体電解質(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiAlO<sub>2</sub>)の3つの材料の

### コンビナトリアル合成と評価

#### 3-1 LiPONの合成と伝導度評価

予備実験として LiPON 膜を合成した。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ターゲットを RF スパッタリングカソード 1 に設置し、RF パワー100 W、プロセスガス窒素、圧力 0.3 Pa、成膜時間 300 min.、基板回転速度 6 rpm で合成した位置に対する膜厚分布を Fig.3-1 に示す。基板中心を原点に設定し、回転前初期位置がカソード 1 に近い測定点の位置を負、遠い測定点の位置を正とした。

膜厚は 185nm~192 nm 程度となっており、中心が若干薄い様子が見られるが膜厚分布としては非常に均一で、測定範囲において±2.05%となっていた。さらに同様の条件で平均の膜厚を 200 nm に合うように成膜時間を調整し、作製した LiPON 膜の EIS 測定によるナイキストプロットを Fig.3-2 に、結果から計算されたイオン伝導度 Fig.3-3 に示す。Position 2,3,8,14 は短絡していたため除外した。どの Position においてもイオン伝導性を示唆する半円形状が観測された。上記の膜厚分布から各 Position のイオン伝導度を計算すると  $4.3 \times 10^{-7}$  Pa から  $5.7 \times 10^{-7}$  Pa となり位置におけるイオン伝導度の分布は±13.0%となっていた。この結果から今回コンビナトリアル合成を行った 4inch の範囲では膜厚、膜質の分布はおおよそ揃っているという認識の上、実験を行った。

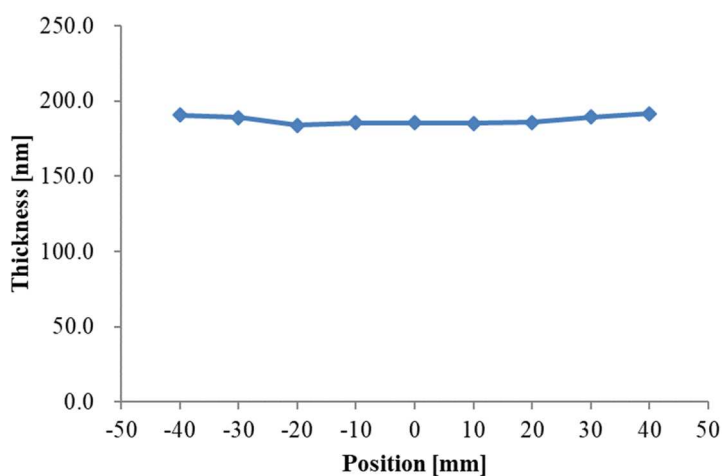


Fig.3-1 LiPON を回転成膜したときの膜厚分布

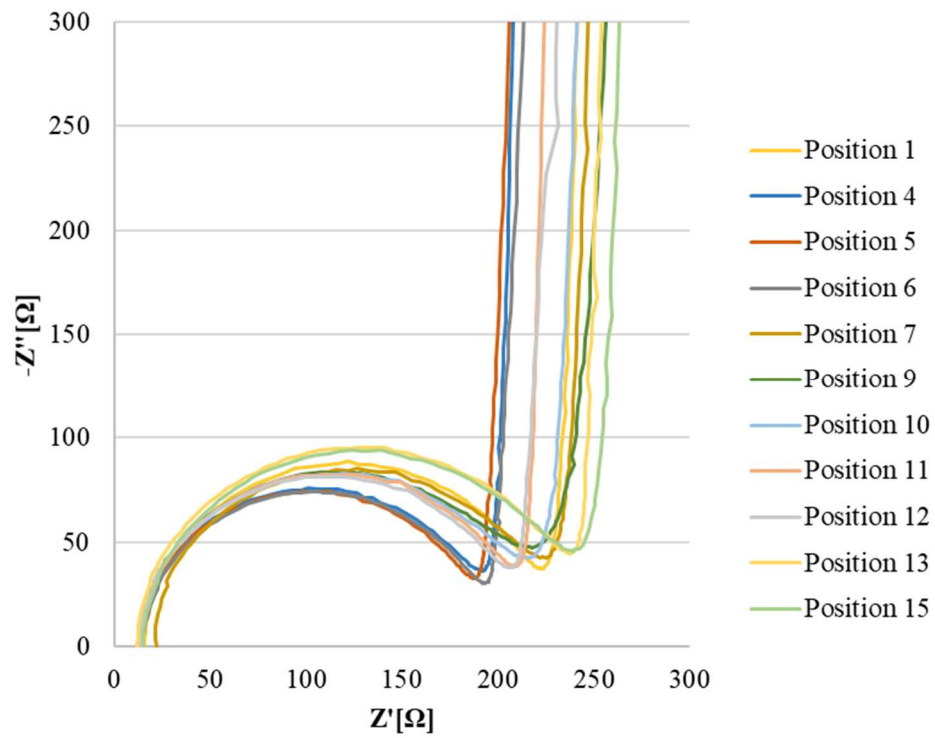


Fig.3-2 測定位置における EIS 測定結果

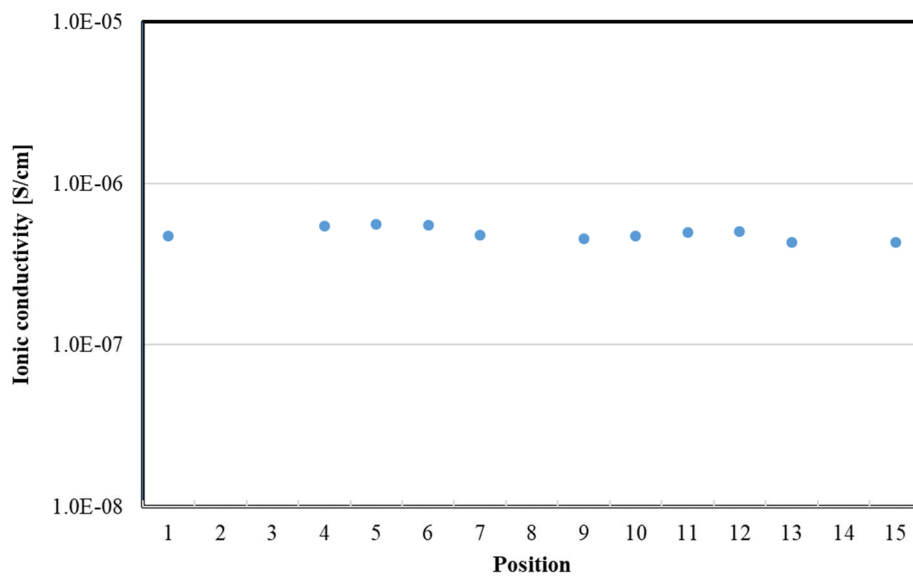


Fig.3-3 測定位置におけるイオン伝導度変化

### 3-2 2つの材料の同時成膜によるコンビナトリアル合成と評価

RF スパッタリングカソード1に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をカソード2に  $\text{LiAlO}_2$  を設置し、カソード1には200 W、カソード2には100 Wを印加し、窒素雰囲気下で基板を固定して120 min成膜したときの基板画像を Fig.3-4 に、膜厚の位置依存性及び成膜速度から推定された LiPON-LiAlON 膜の組成比を Fig.3-5 に示す。基板画像から膜の色は光の干渉と思われるグラデーションのように見られた。基本的に LiPON も LiAlON の無色の膜であるため、膜厚による光の干渉で色がついているように見えると思われる。白い丸形状のものが上部電極である。カソード1, カソード2のどちらにおいても堆積された膜は、スパッタリングカソードに最も近い位置で最大の厚さを有していた。LiPON の成膜においては Position 1 の LiPON 膜の厚さは341 nm であり、成膜速度は  $2.8 \text{ nm min}^{-1}$  となった。ターゲットからの距離が遠ざかるにつれて、膜の厚さは徐々に低下し、Position15 で46 nm となった。LiAlON の成膜については Position 1 の LiAlON 膜の厚さは34 nm であったが、ターゲットからの距離が短くなるにつれて、徐々に増加し、Position 15 では100 nm に増加した。LiAlON 膜の成膜速度は Position 15 で  $0.8 \text{ nm min}^{-1}$  であり、LiPON 膜の成膜速度よりも低かった。これは各カソードの出力を変えることにより、各材料の比率を変えたことに起因される。各 Position で観察された LiPON および LiAlON 膜の厚さから、複数のカソードを使用した同時堆積によって製造された LiPON-LiAlON 膜における LiPON と LiAlON の組成比を推定した。LiPON と LiAlON の比は、Position 1 から Position 15 においてそれぞれ LiPON の比率は91.0%から31.6%であった。組成比率は Position 1 から15 に連続的に変化する様子が確認され、連続的な組成を変化させた LiPON-LiAlON 膜の形成をすることが出来た。このような工程にて連続的な組成分布を持つ LiPON-LiAlON 膜のコンビナトリアル合成を行った。またこのように合成した膜のことを LiPAION とする。

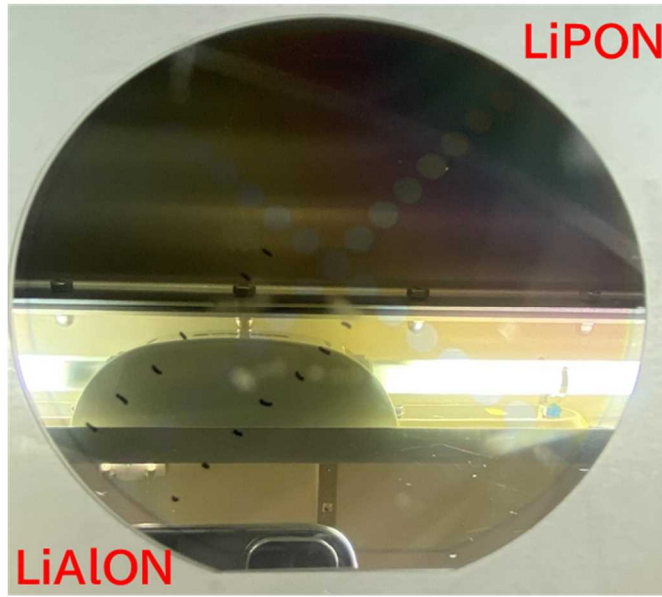


Fig.3-4 2成分でコンビナトリアル合成したときの基板画像

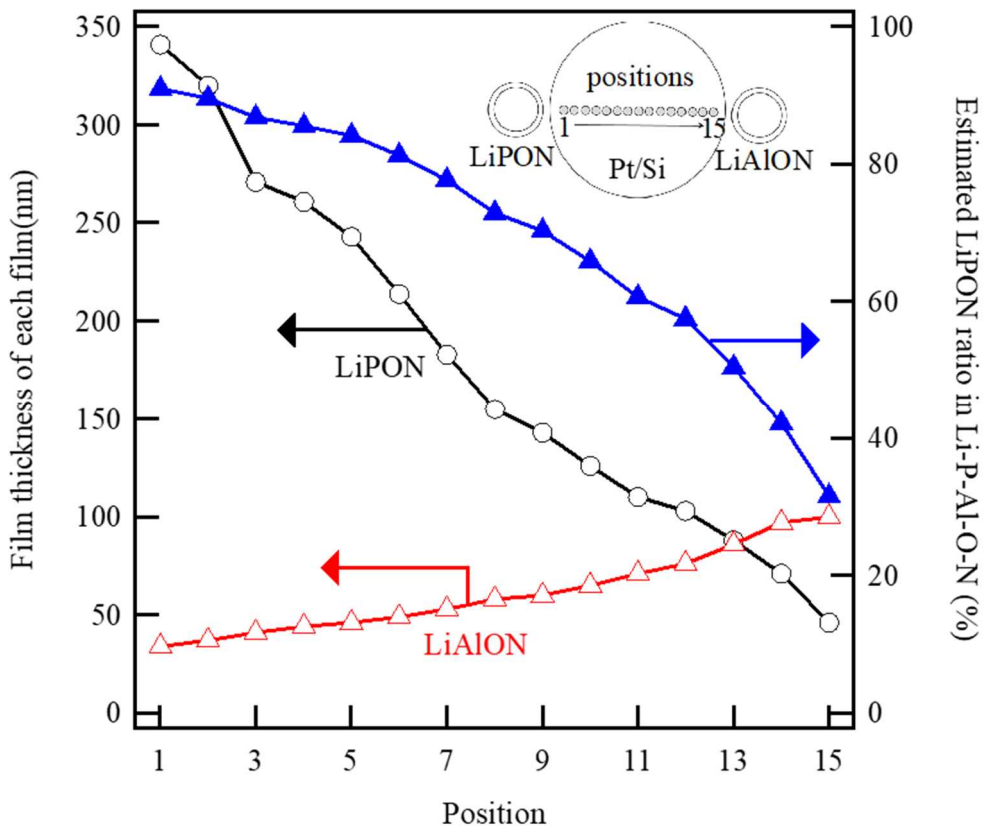


Fig.3-5 LiPON-LiAlON でコンビナトリアル合成したときの膜厚分布及び組成比率

合成した LiAlION 膜の電気特性測定 Position を Raman 分光分析にて測定した結果を Fig.3-6 で示す。800  $\text{cm}^{-1}$  付近に P-N=P に帰属されるピークを、960  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{PO}_4^{3-}$  に帰属されるピークを、1020  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{P}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x^{n-}$  に帰属されるピークが確認された。LiPON に由来する 3 つのピークが観測された一方で、LiAlION に由来するピークは確認できなかった。どの組成比においても LiPON に由来するピークは観測されたが、そのピーク強度は組成によって変化していた。LiPON の比率が Position6 の位置(81.3%)が最も強度が弱く、LiAlION の含有により、P と O の化学結合が変化したことを示唆していると思われる。

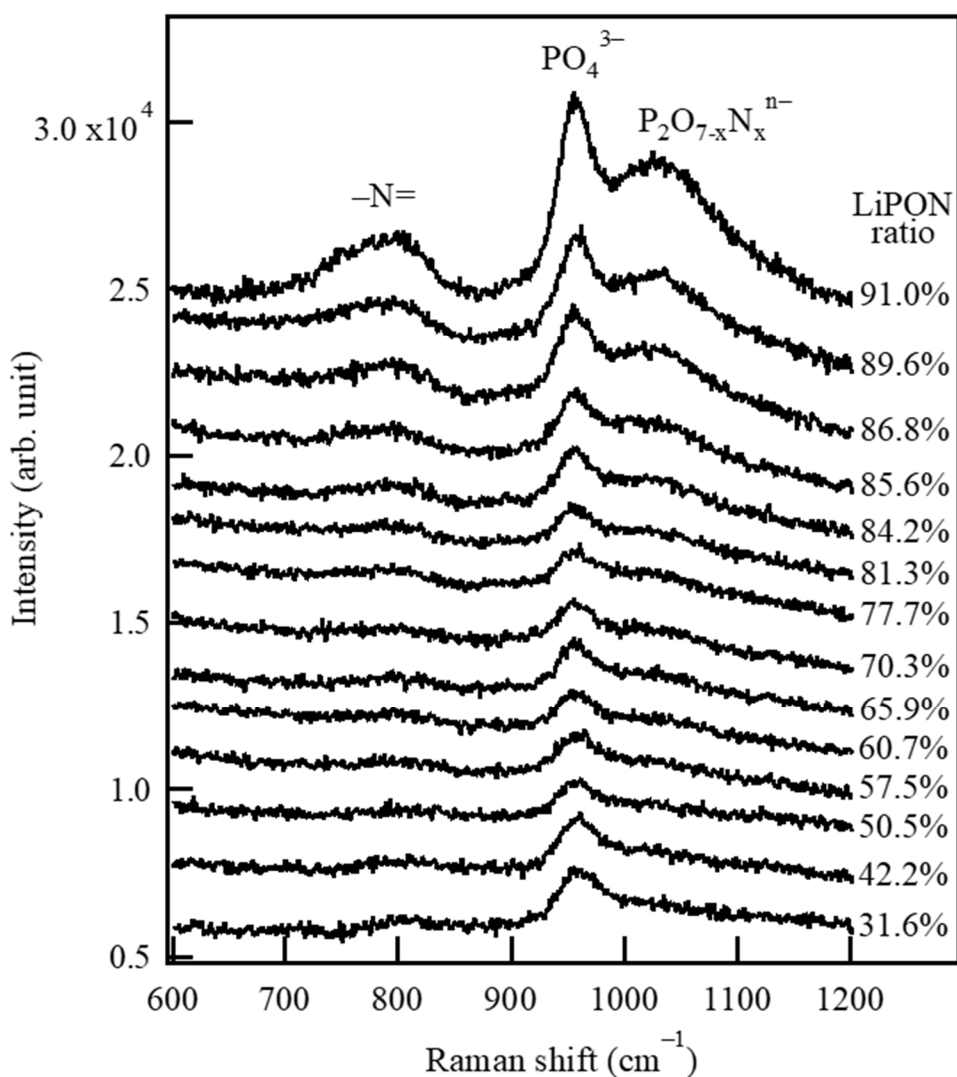


Fig.3-6 LiPON-LiAlION の Position におけるラマン分光分析測定結果

Fig.3-7 に Position8 と 9 の間にて SEM 及び EDX を表面から測定した結果を示す。SEM 画像の結果、表面は非常に均一で粒子等はみられなかった。アモルファス化合物の特徴的な表面状態であることが観察された。また EDX においては O,P,Al の分布について測定を行ったが、偏析などは見られず、すべての元素において均一な分布が示されていた。狙い通り、全体に均一に混合された LiPAION の膜が作製できたことを示していた。

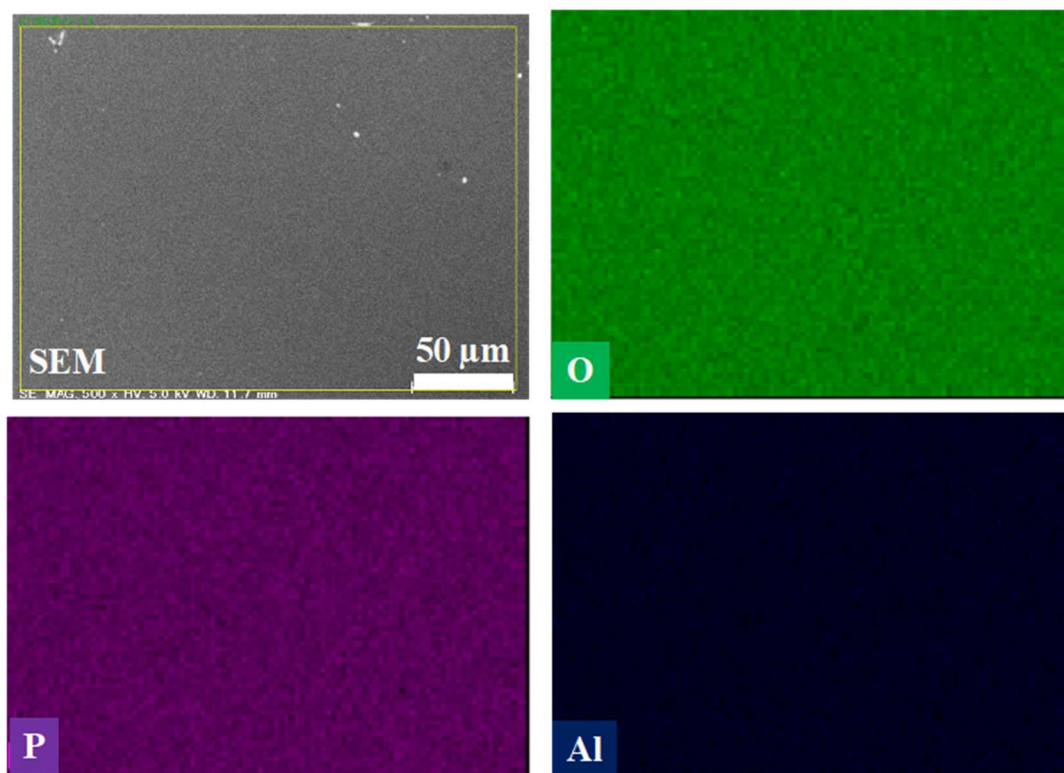


Fig.3-7 SEM と EDX マッピング結果による元素の分散



Fig.3-8 に室温で LiPAION の組成の変化に伴うイオン伝導度の変化と代表的な位置でのナイキストプロットを示す。ちなみに LiAION に対して LiPON は成膜速度が速いため Position1 に近づくほど膜厚が厚くなっている。Position1 の内部インピーダンスが高くなっているのもそのためである。LiPON 及び LiAION の単体の膜はそれぞれイオン伝導度  $5.0 \times 10^{-7}$  S/cm 及び  $1.0 \times 10^{-9}$  S/cm であるが、どちらにおいても 2 成分の材料が混合することでイオン伝導度が向上する様子が見られた。含有率に対するイオン伝導度の変化は非常に連続的で、Position6(LiPON が 81.3%)の時に最も高いイオン伝導度  $7.3 \times 10^{-7}$  S/cm が得られた。Position1 から 6 におけるナイキストプロットは内部インピーダンスの半円は 1 つのように見えるが、Position15 においては 2 つの時定数の異なる内部インピーダンスに分離されていることが分かった。そのため Position 1 から 6 においてはベースとなる LiPON の PO 網目構造が維持されていたまま、P が Al に置換される可能性があるが、Position6 から 15 においては内部インピーダンスが分離されていることから網目構造が PO を中心とする場所と AlO を中心とする場所とで分離されている可能性がある。Fig.3-6 のラマン分光分析の結果からも最もイオン伝導度が高かった場所が結合状態として崩れている様子が見られており、AlO と PO が混在している網目構造となっている可能性がある。

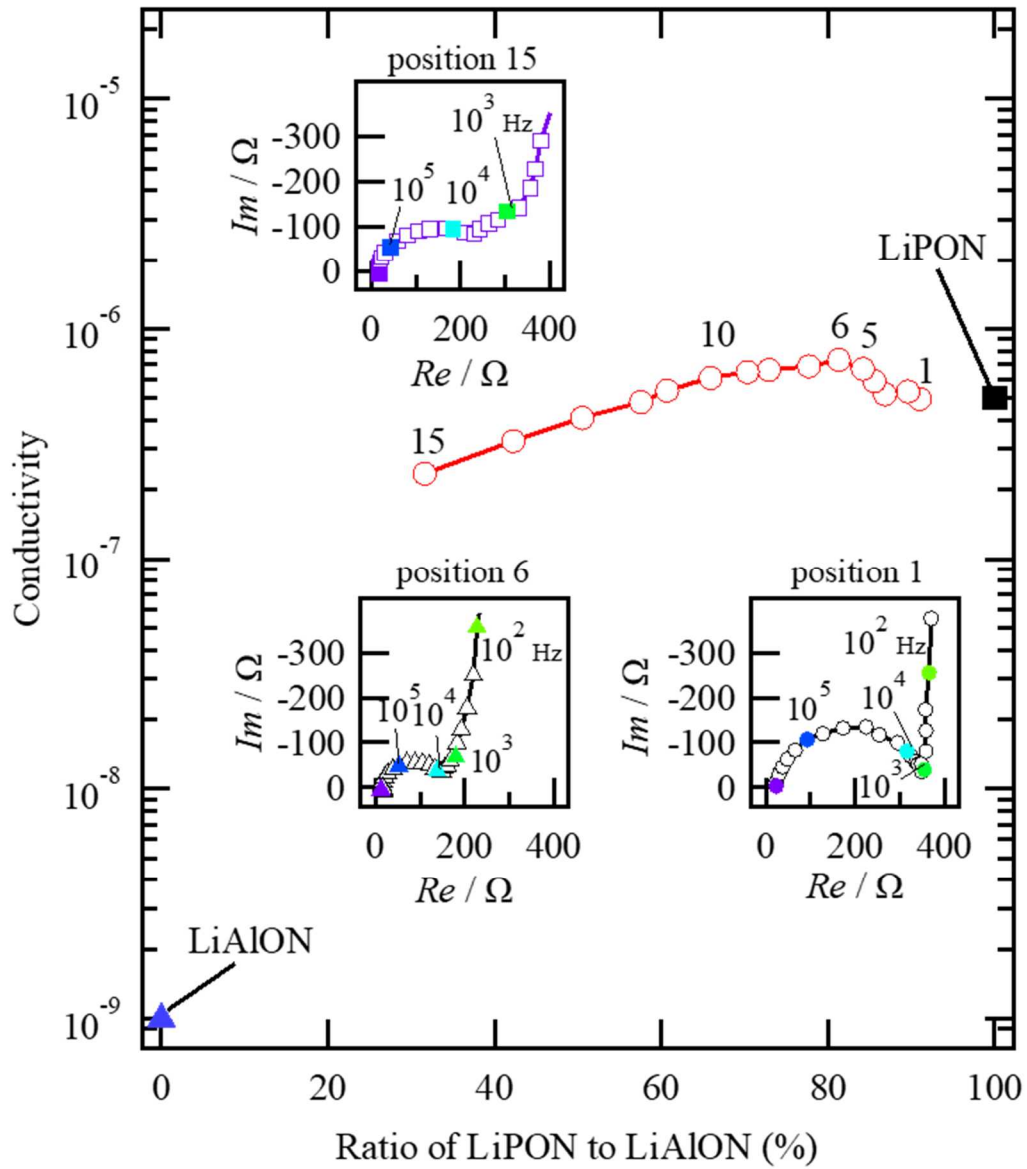


Fig.3-8 LiPAION の組成におけるイオン伝導度変化

LiPAION と同様に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のターゲットを用いて窒素雰囲気下で反応性スパッタリング法にて作製した LiPON-LiSiON 膜(以下 LiPSiON)及び  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{LiAlO}_2$  のターゲットを用いて窒素で反応性スパッタリングを行い作製した LiSiON-LiAlON 膜(以下 LiSiAlON)のコンビナトリアル合成においても同様に作製し評価を行った。(カソードは全て 1 と 2 を使用、全て RF パワーを 100 W に固定) Fig.3-9 に LiPSiON と LiSiAlON の Position における組成の変化を示す。Fig.3-5 の結果と同様、ターゲット材料により成膜速度に違いが見られたため、材料によって組成の範囲が異なっている。LiPSiON については LiPON の組成が 20.9%から 92.9 %の範囲で、LiSiAlON については LiSiON の組成が 11.2%から 73.0%の範囲で作製されていた。

Fig.3-10 に LiPSiON と LiSiAlON の膜の組成におけるイオン伝導度の変化を示す。LiPSiON, LiSiAlON のどの結果においても、組成によるイオン伝導度の変化は連続的であった。また混合する材料によってもイオン伝導度の傾向は大きく異なり、LiPSiON は材料混合によってイオン伝導度は向上するが、全体的に緩やかな向上となっており、すべての組成において単体より高いイオン伝導度は見られたものの、目立った極大値は見られなかった。最もイオン伝導度が高かった組成は LiPON の比率が 62.7%で、イオン伝導度は  $1.9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  となっていた。その一方 LiSiAlON については LiSiON に LiAlON を混合しても極大値は見られず、LiSiON 単体( $6.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ )が最もイオン伝導度が高い結果が得られた。

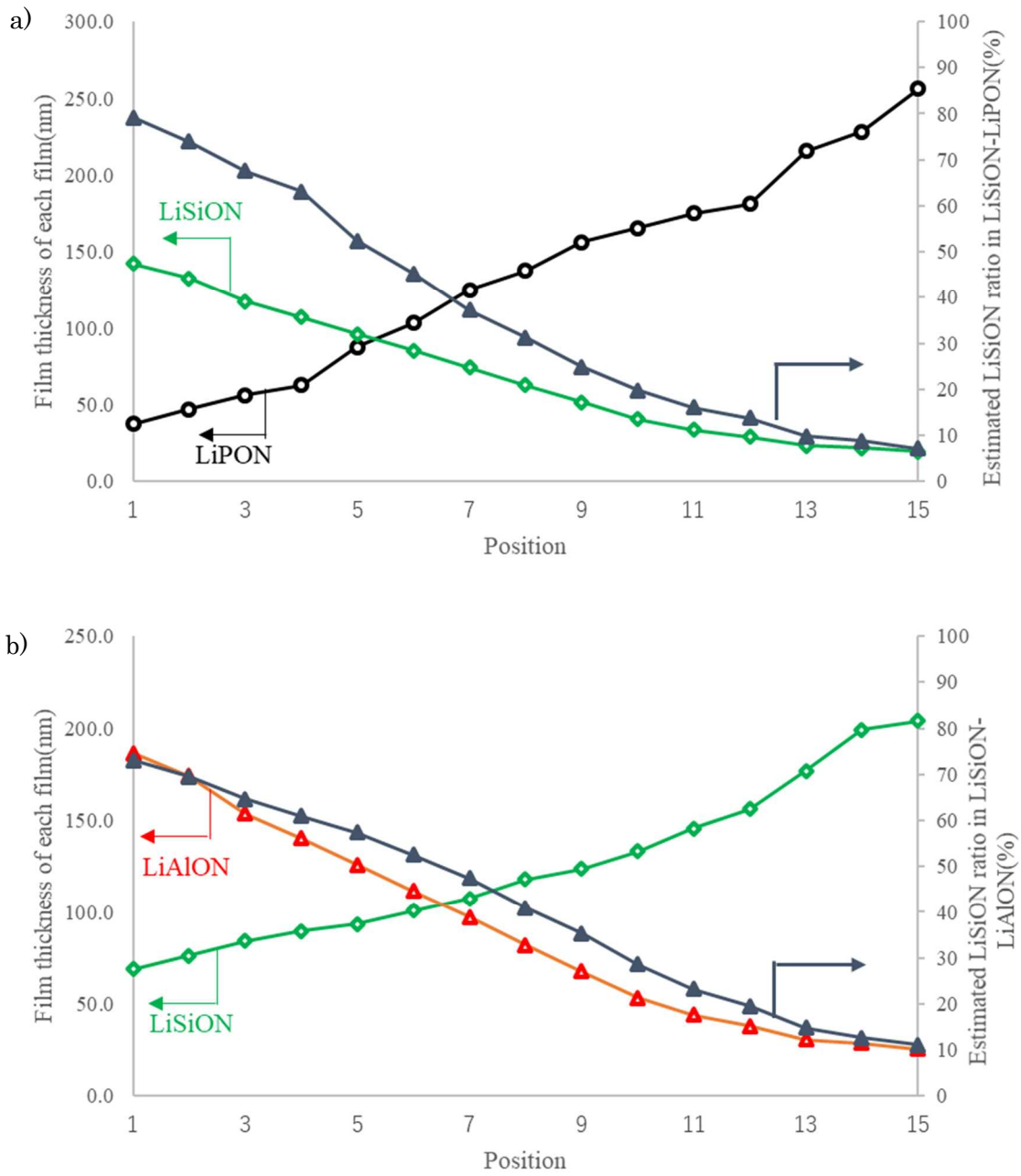


Fig.3-9 a) LiPSiON の各 Position における組成の変化  
 b) LiSiAlON の各 Position における組成の変化

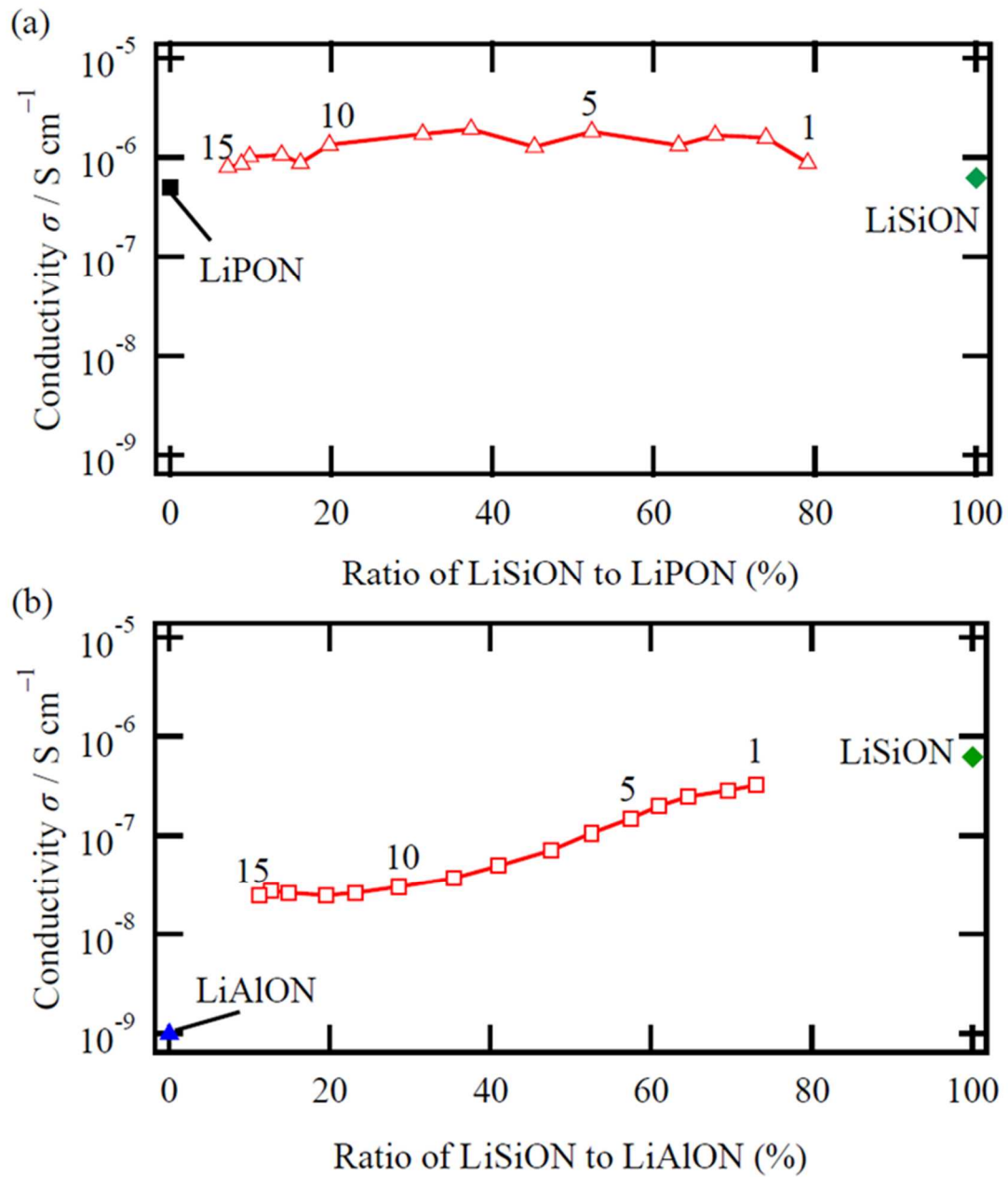


Fig.3-10 a) LiPSiON の組成におけるイオン伝導度変化  
 b) LiSiAlON の組成におけるイオン伝導度変化

続けて LiPAION の結果において最もイオン伝導度が高かった混合比率に近い組成の ( $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{LiAlO}_2=8:2$ )ターゲットを準備し、このスパッタリングターゲットをカソード 1 に、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のターゲットをカソード 2 に設置し、目的である LiPON-LiAlON-LiSiON(以下 LiPSiAlON)の膜の作製を試みた。LiPSiAlON の Position における組成の変化を Fig.3-11 に示す。

今回の合成においては LiSiON の比率が 11.5 %から 71.3 %の範囲で測定が可能であった。また組成を変えたときのイオン伝導度の変化を Fig.3-12 に示す。Position6(43.4 %)の時に最も高いイオン伝導度が観測でき、そのイオン伝導度は  $2.1 \times 10^{-6}$  S/cm であった。この時の組成は LiPON:LiSiON:LiAlON は 44.6:42.7:12.7 となっていた。Fig.3-13 に Position1 から Position15 までの EIS 測定のナイキストプロットを示す。ナイキストプロットの形状変化からも連続的なイオン伝導度の変化の様子が見て取れた。Position15 から Position6 までの変化としては一つの半円が小さくなっていく様子が見られるが、Position6 から Position1 までは複数の半円が重なっている形状へと変化しており、LiPAION の結果と同様、時定数の異なる複数のインピーダンスへと変化している様子が確認された。

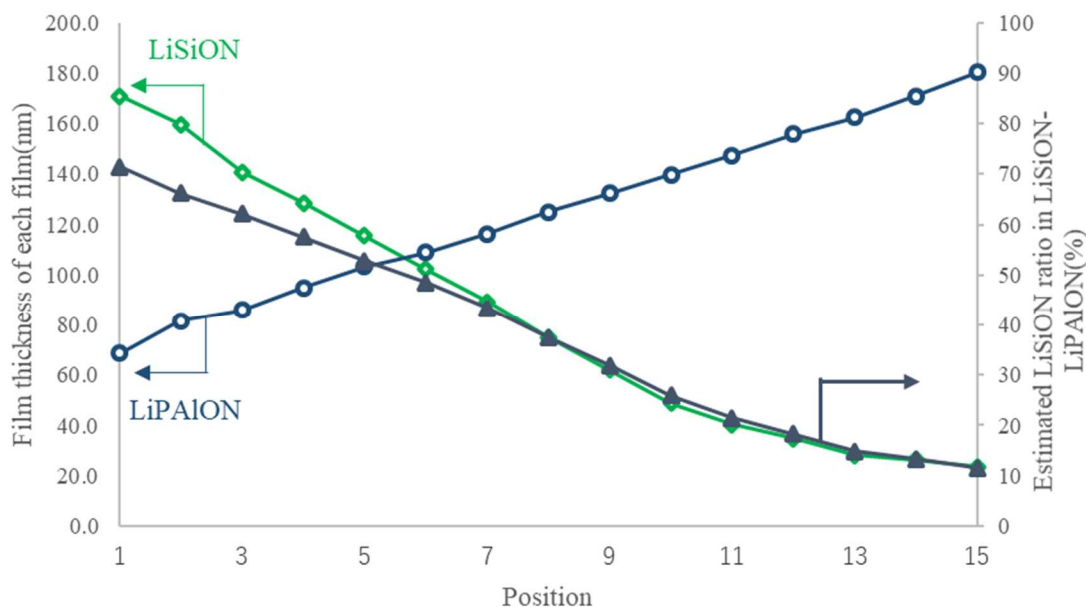


Fig.3-11 LiPSiAlON の各 Position における組成変化

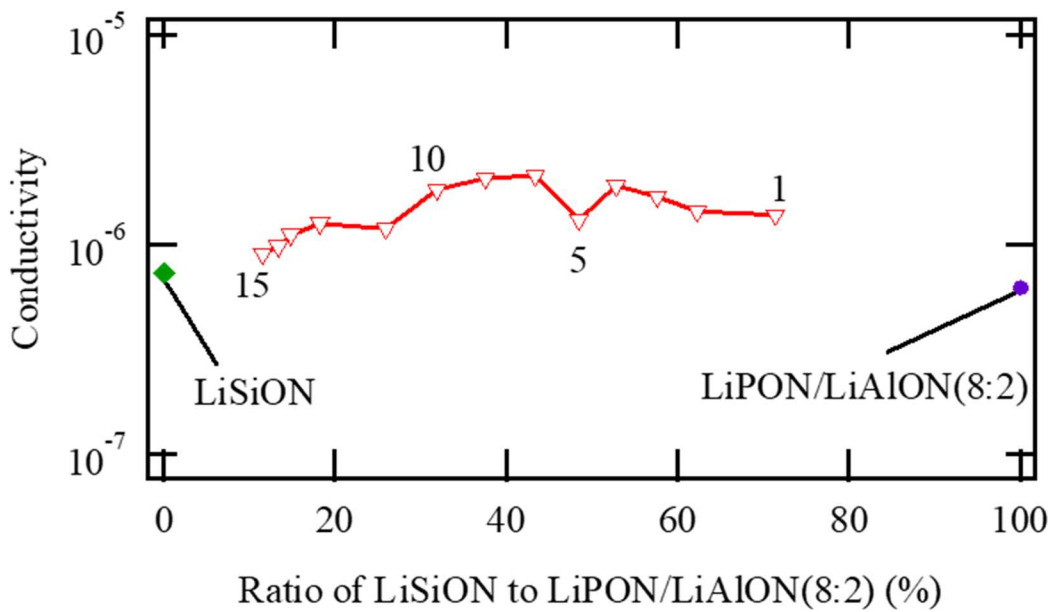


Fig.3-12 LiPSiAlON の組成によるイオン伝導度変化

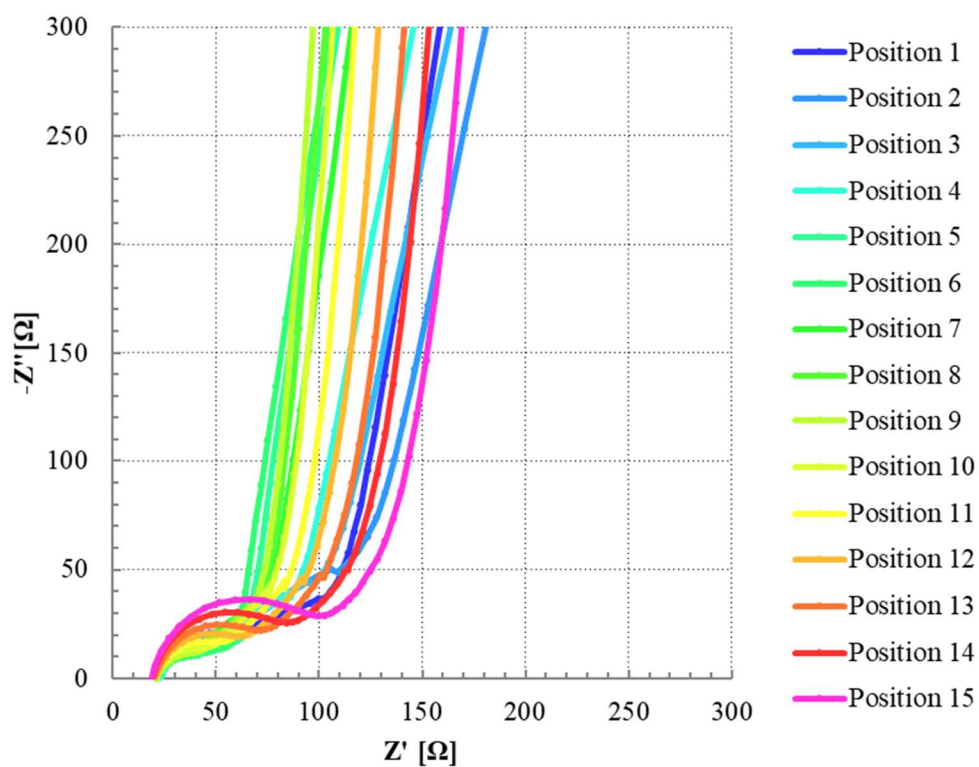


Fig.3-13 各測定位置における EIS 測定結果

これらのイオン伝導度の変化は複数の元素が混ざることにより相互作用により形成される網目構造を崩すことによる可能性が示唆される。複数の元素の混合によって、ガラス転移点  $T_g$  が変化し、熱履歴により密度が低く、自由体積の多い崩れた構造が作られていた可能性がある。構造が崩れているということは様々な結合状態を持った場所があることで、リチウムイオンの伝導経路の自由度が大幅に高くなることを示している。したがって、単一の元素酸化物によって形成される構造よりも複数の元素酸化物によって形成される構造の方が高いイオン伝導性を示す可能性が高いとのことである。その一方、元素の組成比率により含有量が多すぎるとナイキストプロットでの半円が複数になり、全体的なイオン伝導度が下がってしまう。イオン伝導度が低い伝導経路も同時に形成されてしまうことを示唆していると考えられるため、最も良い伝導経路を作るためには適切な含有量が重要であり、そのために極大値を持つと思われる。



### 3-3 3つの材料の同時成膜によるコンビナトリアル合成と評価

RF スパッタリングカソード1に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をカソード2に  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  をカソード3に  $\text{LiAlO}_2$  を設置し、各カソードを単独で印加パワーを 100 W に固定し、LiPON は 180 min, LiSiON は 240 min, LiAlON は 360 min で成膜したときの膜厚をエリプソメーターでの測定した結果を Fig.3-14 に示す。どの材料もカソードに近い位置が最も膜が厚く、遠ざかると膜が薄くなっていく様子が見られた。単独膜の各 Position での成膜速度から各 Position の組成を決定した。その組成の散布状態をまとめたものを Fig.3-15 にしめす。4 inch の基板に合計 127 点の測定 Position を設定したが、3つの材料を同時に成膜した場合、LiPON の比率が 28.8% から 57.5%、LiSiON の比率が 14.7% から 49.2%、LiAlON の比率が 17.0% から 48.7% の範囲となっており、各材料 30% 程度の範囲の組成変化であった。2つの同時成膜の場合 60~70% の範囲で組成変化できたため、網羅できる範囲が半分程度に下がってしまったことがわかった。

またすべての成膜速度、分布が同じであれば、この散布の中心が中央に来るはずであるが、LiPON に寄っていることがわかる。これは LiPON の成膜速度とカソード位置の関係が起因している。等方配置の必要性を伺うことができた。目的の散布位置を得るためには各カソードへの印加パワーを変えることで、調整が可能であるが、パワーによる膜質への影響が懸念として残る。

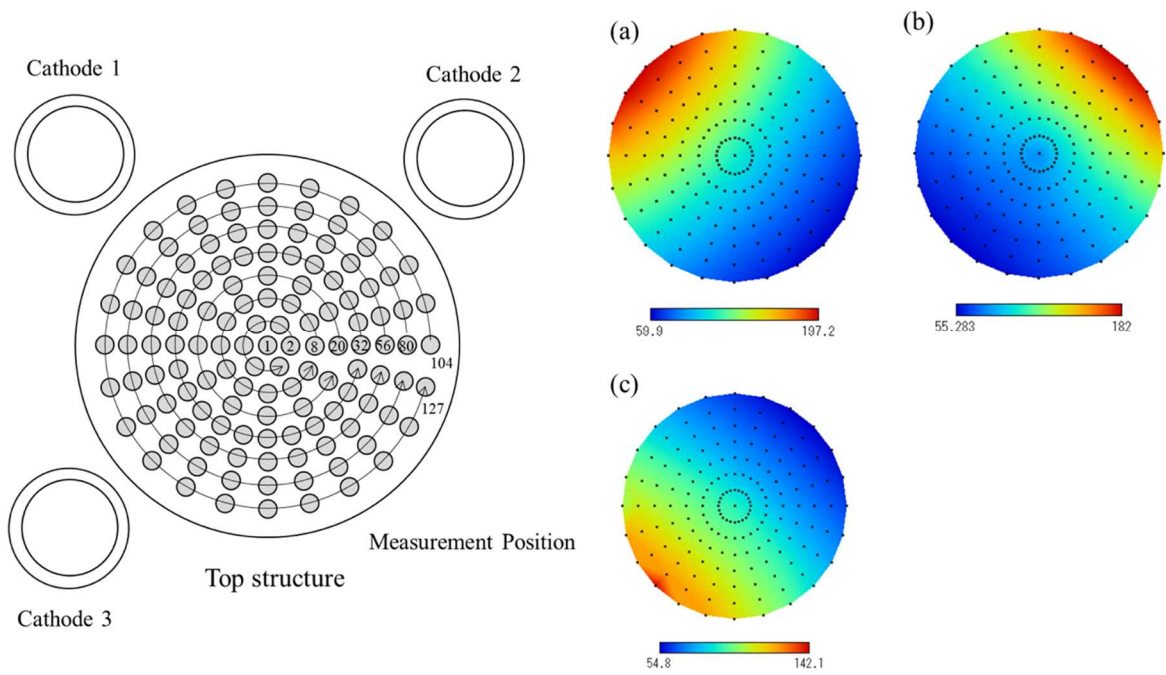


Fig.3-14 単独成膜での基板上的での各膜厚分布 (a)LiPON, (b)LiSiON, (c)LiAlON

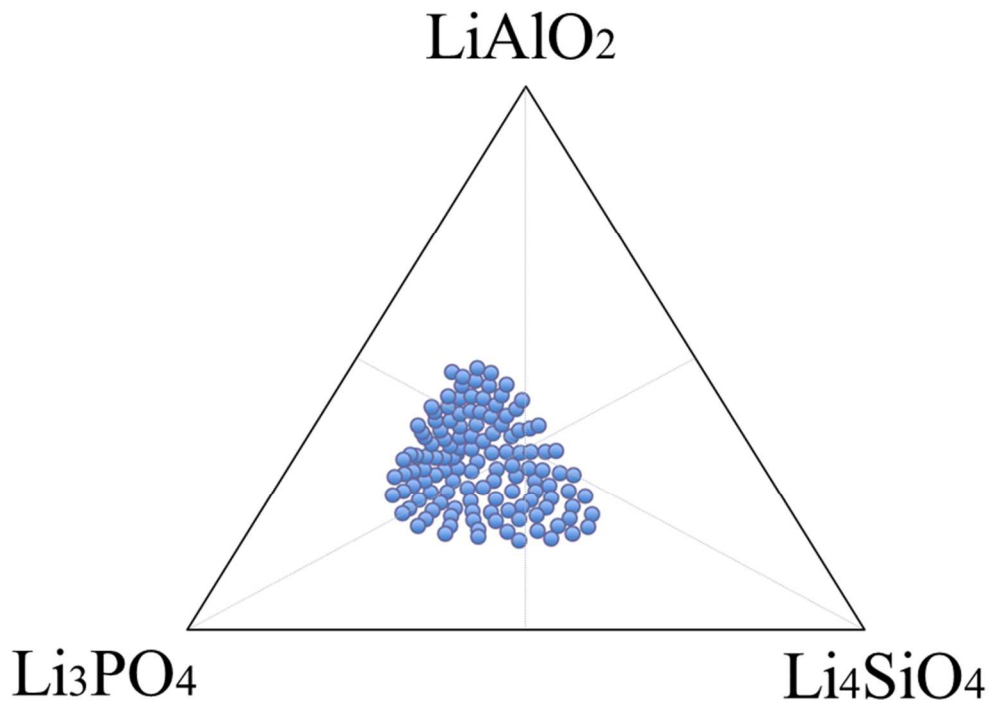


Fig.3-15 各カソード 100 W での組成散布分布

RF 印加パワーを 100 W に固定し、3 つのカソードを同時成膜したときのサンプル画像を Fig.3-16 に示す。2 つの材料の同時合成と同様に膜厚による光の干渉を思われる色のグラデーションの様子がみられた。LiPSiAlON 膜の Position に対する膜厚及び組成比は Table 3-1 にまとめた。また組成変化に対するイオン伝導度の変化を Fig.3-17 に示す。短絡していた箇所については除いてある。イオン伝導度の範囲を色分けしてプロットすると、組成変化に対してイオン伝導度の変化が非常に連続的であることが確認された。最もイオン伝導度が高い場所は Position111 で  $3.1 \times 10^{-6}$  S/cm が得られた。その時の LiPON:LiSiON:LiAlON の組成比は 48.5:33.9:17.6 であった。2 つの材料合成よりも高いイオン伝導度を得られた。2 成分の材料合成の場合、組成は 2 成分のため 3 成分表で見たときの探索範囲は線での探索となる。Fig.3-17 のように 3 成分の材料合成の場合、面での探索ができるため、効率的に良い組成を見つけやすくなることがわかった。ただし 3 成分の材料の合成の場合、成膜自体は 1 日もかからずに作製できるが、測定は 127 点の測定であるため、非常に労力、測定時間がかかる。コンビナトリアル合成システムの構築に合わせて、測定システムの構築も非常に重要であることが分かった。

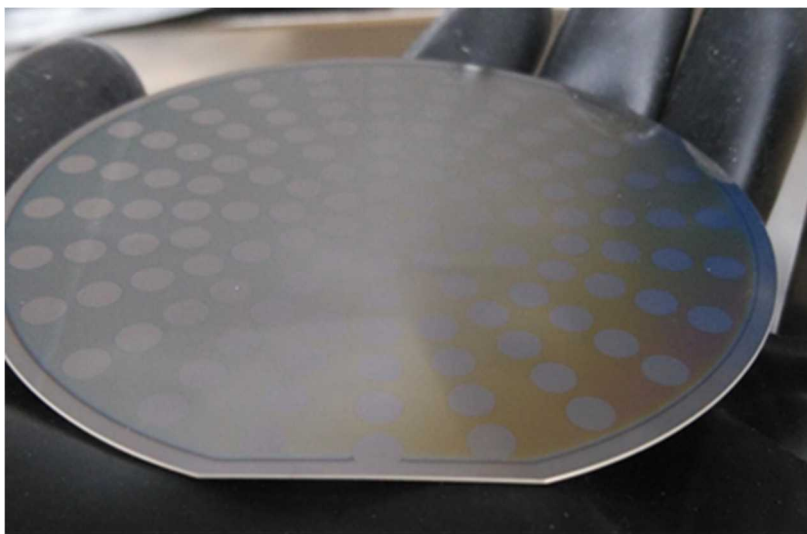


Fig.3-16 3 成分コンビナトリアル合成したときの基板画像

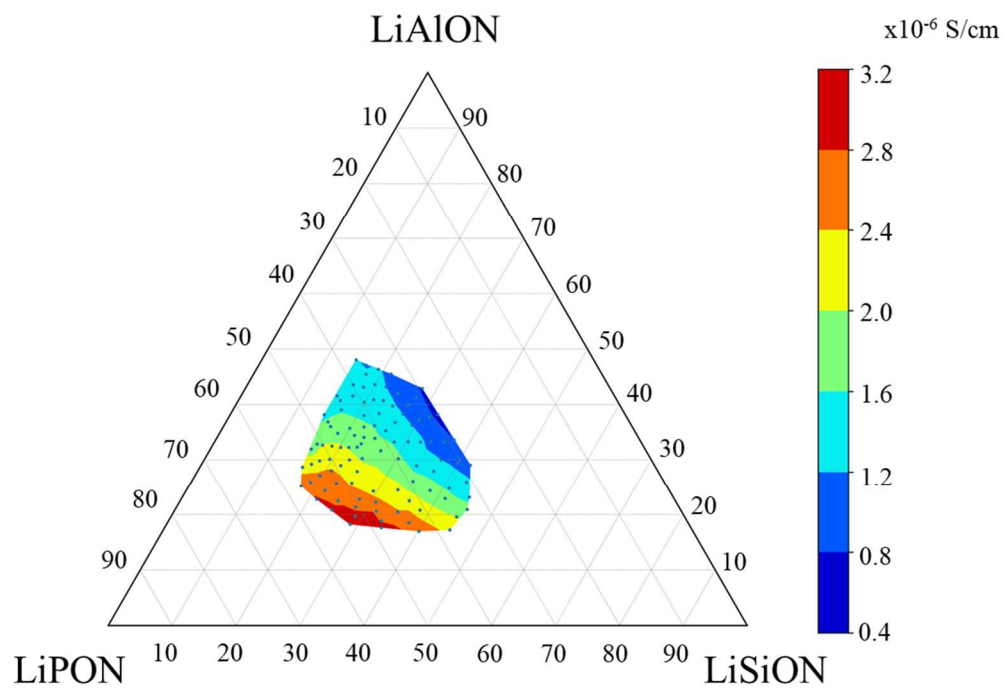


Fig.3-17 LiPSiAlON の組成比率に対するイオン伝導度変化

Table 3-1 LiPSiAlON の各 Position における膜厚と組成変化

Position	Film thickness [nm]			atomic [%]		
	LiPON	LiSiON	LiAlON	LiPON	LiSiON	LiAlON
1	112.7	60.0	45.0	44.0	23.1	32.9
2	105.4	68.8	42.8	41.6	26.8	31.7
3	113.5	71.3	41.5	43.4	26.9	29.7
4	122.1	67.4	43.6	45.2	24.6	30.2
5	120.5	62.0	46.3	44.9	22.8	32.3
6	111.0	60.1	47.0	43.0	22.9	34.1
7	104.1	63.2	45.6	41.3	24.8	33.9
8	98.2	76.5	40.1	39.5	30.3	30.2
9	105.5	80.9	38.3	41.0	31.0	27.9
10	115.2	81.5	38.1	43.1	30.1	26.8
11	126.2	78.0	39.3	45.6	27.8	26.6
12	133.5	71.8	42.2	47.1	25.0	27.9
13	134.5	65.5	45.6	47.3	22.7	30.0
14	128.7	60.7	47.9	46.3	21.5	32.2
15	118.5	57.8	49.2	44.3	21.3	34.5
16	108.1	57.4	49.4	42.0	22.0	36.0
17	100.1	59.5	48.2	40.2	23.6	36.2
18	95.4	63.9	46.2	38.9	25.7	35.3
19	94.7	69.8	43.4	38.7	28.1	33.2
20	91.2	83.7	37.8	37.3	33.7	29.0
21	101.6	90.9	36.0	39.3	34.6	26.1
22	116.2	91.7	35.8	42.5	33.0	24.5
23	133.3	85.5	37.2	46.4	29.3	24.3
24	144.8	75.6	40.6	49.0	25.2	25.8
25	146.1	65.8	46.0	49.2	21.8	29.0
26	136.3	58.7	49.4	47.5	20.2	32.3
27	120.5	54.8	51.7	44.4	19.9	35.7
28	104.9	54.3	51.9	41.0	20.9	38.0
29	93.6	57.2	49.9	38.4	23.2	38.4
30	87.3	63.8	46.6	36.8	26.5	36.8
31	86.6	72.9	42.2	36.4	30.3	33.3
32	84.7	90.4	36.0	35.1	36.9	28.0
33	90.2	96.9	34.7	36.0	38.1	25.9
34	97.5	100.8	33.9	37.4	38.2	24.4
35	106.1	102.8	33.5	39.3	37.5	23.2
36	116.7	101.9	33.7	41.6	35.9	22.5
37	128.8	98.4	34.3	44.4	33.4	22.2
38	140.2	92.8	35.4	47.0	30.7	22.3
39	150.2	86.1	37.1	49.3	27.9	22.8
40	156.3	78.6	39.3	50.9	25.2	23.9
41	159.3	71.5	42.6	51.4	22.8	25.8
42	158.0	65.3	46.3	51.1	20.8	28.1
43	152.6	60.2	48.8	50.3	19.6	30.1
44	143.8	56.1	51.1	48.8	18.7	32.5
45	133.5	53.5	53.2	46.7	18.5	34.9
46	121.8	51.6	54.7	44.3	18.5	37.2
47	110.8	50.9	55.3	41.9	19.0	39.2
48	101.3	51.1	54.9	39.8	19.8	40.4
49	93.3	52.4	53.6	38.0	21.0	40.9
50	86.9	54.6	51.6	36.6	22.7	40.7
51	83.0	58.2	49.4	35.6	24.6	39.7
52	80.0	62.9	47.0	34.8	26.9	38.3
53	78.9	68.4	44.4	34.4	29.4	36.3
54	79.3	75.3	40.8	34.5	32.3	33.2
55	81.2	83.1	37.8	34.7	35.0	30.3
56	78.9	95.2	34.4	33.3	39.6	27.2
57	85.0	103.1	32.9	34.2	41.0	24.8
58	93.4	109.1	31.9	35.8	41.3	22.9
59	103.7	112.5	31.4	37.9	40.6	21.5
60	116.5	110.9	31.6	40.9	38.4	20.8
61	131.7	105.3	32.4	44.5	35.1	20.5
62	146.5	98.4	33.7	47.8	31.6	20.6
63	158.7	89.0	35.7	50.7	28.0	21.3
64	167.9	79.6	38.2	52.8	24.7	22.5
65	173.1	70.7	41.8	53.9	21.7	24.4
66	170.7	63.4	46.4	53.3	19.5	27.2
67	162.0	57.3	49.6	52.0	18.1	29.9
68	151.4	52.6	52.8	50.1	17.2	32.7
69	136.9	49.3	55.8	47.2	16.8	36.0
70	122.5	47.8	58.0	44.0	16.9	39.1
71	108.8	47.0	58.9	41.0	17.4	41.6
72	97.5	47.2	58.3	38.5	18.4	43.1

73	88.2	48.7	56.3	36.5	19.9	43.6
74	81.0	51.3	53.4	35.0	21.8	43.2
75	75.9	55.2	50.4	33.8	24.2	42.0
76	73.6	60.7	47.4	33.1	26.9	39.9
77	72.3	67.4	43.9	32.7	30.1	37.2
78	72.7	75.7	39.4	32.9	33.8	33.4
79	75.0	85.6	36.5	32.9	37.0	30.0
80	73.2	103.2	32.8	31.0	43.0	26.0
81	79.8	114.0	31.0	31.9	44.9	23.2
82	89.0	123.7	29.8	33.4	45.7	20.9
83	100.5	127.5	29.4	35.7	44.7	19.6
84	115.6	126.0	29.6	39.2	42.1	18.8
85	134.0	117.5	30.4	43.7	37.7	18.6
86	152.1	107.2	32.0	47.9	33.3	18.9
87	168.1	95.2	34.2	51.6	28.8	19.7
88	182.4	82.9	37.2	54.7	24.5	20.9
89	188.0	72.1	40.9	56.0	21.2	22.8
90	185.8	63.4	46.5	55.4	18.6	26.0
91	173.2	56.2	50.5	53.6	17.1	29.3
92	158.1	51.1	54.5	50.9	16.2	32.9
93	140.3	47.9	58.6	47.2	15.9	36.9
94	122.2	45.6	61.3	43.3	15.9	40.7
95	106.3	44.7	61.9	39.9	16.5	43.6
96	93.5	45.0	61.5	36.9	17.5	45.5
97	82.9	46.5	59.3	34.6	19.1	46.3
98	75.3	49.6	55.3	33.0	21.5	45.5
99	70.7	54.1	51.3	32.1	24.2	43.7
100	67.3	60.4	47.6	31.2	27.5	41.3
101	65.9	68.2	43.0	30.8	31.4	37.7
102	66.4	78.4	38.3	30.8	35.9	33.3
103	68.5	90.9	35.3	30.6	40.0	29.5
104	67.3	107.5	31.1	29.1	45.8	25.1
105	74.6	123.6	29.1	29.7	48.5	21.7
106	84.4	134.1	27.9	31.4	49.2	19.4
107	97.1	136.5	27.4	34.3	47.5	18.1
108	113.8	136.4	27.6	37.9	44.8	17.2
109	134.8	128.0	28.5	42.9	40.1	17.0
110	155.3	110.2	30.2	48.5	33.9	17.6
111	178.5	97.9	32.7	53.1	28.7	18.2
112	193.8	83.8	36.0	56.3	24.0	19.6
113	197.2	71.4	40.1	57.5	20.5	21.9
114	197.1	61.3	46.4	57.2	17.5	25.3
115	184.9	54.3	51.1	55.3	16.0	28.7
116	159.2	48.7	52.0	52.3	15.8	32.0
117	141.4	44.7	61.1	47.1	14.7	38.2
118	121.1	42.4	61.8	43.4	15.0	41.6
119	103.2	41.5	71.1	37.2	14.7	48.0
120	88.5	41.8	61.6	36.1	16.8	47.1
121	78.4	43.5	61.5	33.1	18.1	48.7
122	70.3	46.6	56.8	31.6	20.6	47.8
123	64.6	51.6	52.0	30.3	23.9	45.8
124	61.3	58.4	47.7	29.4	27.7	42.9
125	59.9	67.2	41.6	29.3	32.5	38.2
126	60.4	78.8	37.3	29.1	37.4	33.6
127	62.9	93.3	33.9	28.8	42.1	29.1

Fig.3-18 に最もイオン伝導度が高い組成の LiPSiAlON と LiPON, LiSiON の XPS 測定結果を示す。Li 1s 軌道の結合エネルギーが 55.3 eV 付近に観察された。どの材料においてもピークのシフトは見られなかったため、Li の結合はどの材料においても同様であることがわかった。また 133.1 eV に P 2p 軌道のピークが見られた。LiPSiAlON と LiPON のみで観測された。P は O 及び N と結合しているため、PO(+N)の網目構造には他種の材料を合成することによる変化が見られなかったことを示唆している。Si 2p 軌道のピークは LiSiON の場合 102.5 eV に LiPSiAlON の場合は 101.7 eV に観測された。Si は P と同様 O 及び N と結合して、網目構造を成しているため、SiO(+N)の網目構造に他種材料の合成が変化を及ぼしていることを示唆している。Al 2p 軌道のピークは LiPSiAlON のみに 74.1 eV で観測された。また O 1s 軌道のピークはどの材料においても観測され、LiPON の場合 531.2 eV に、LiSiON の場合 531.8 eV に LiPSiAlON の場合 531.4 eV に観測された。LiPSiAlON のピークは LiPON, LiSiON のピークにくらべて様々な元素と結合しているためかブロードであった。ただし、明らかに半分程度結合している Si との結合位置からはシフトしているため、Si 2p 軌道のピークシフト同様、SiO(+N)の網目構造に他種材料の合成が変化を及ぼしていることを示唆している可能性がある。N 1s 軌道のピークもどの材料においても見られているが、LiPON の場合 397.1 eV と 398.2 eV の二か所に分かれ、LiSiON の場合 398.2 eV に LiPSiAlON の場合、397.1 eV と 398.2 eV が混合したような非常にブロードなピークが観測された。以上の結果より、今回の系においては LiSiON における他種の材料の混合にて Si と O の結合に変化を与えたと考える。前項より結合の崩れによるイオン伝導度の向上を推定していたが、この XPS の結果と照らし合わせると O と N の結合がブロードになっていることから示されると考えられる。また P のピーク位置は変わらず、Si のピーク位置は変化していることから、PO がベースとなる支配的な結合で、そこに SiO, AlO が添加されていることが考えられる。これらの結合状態の変化によりイオン伝導度が向上した可能性がある。

また XPS の測定結果から LiPON, LiSiON, LiPSiAlON の組成比を求めると  $\text{Li}_{1.90}\text{PO}_{3.01}\text{N}_{0.61}$ ,  $\text{Li}_{2.12}\text{SiO}_{4.34}\text{N}_{0.13}$ , and  $\text{Li}_{1.88}\text{P}_{0.51}\text{Si}_{0.42}\text{Al}_{0.07}\text{O}_{3.46}\text{N}_{0.36}$  となっていた。全ての材料において、作製した膜はリチウム組成比が下がっている結果となっており、リチウムの組成をあげることが出来ればさらなるイオン伝導度の向上が見込める可能性がある。

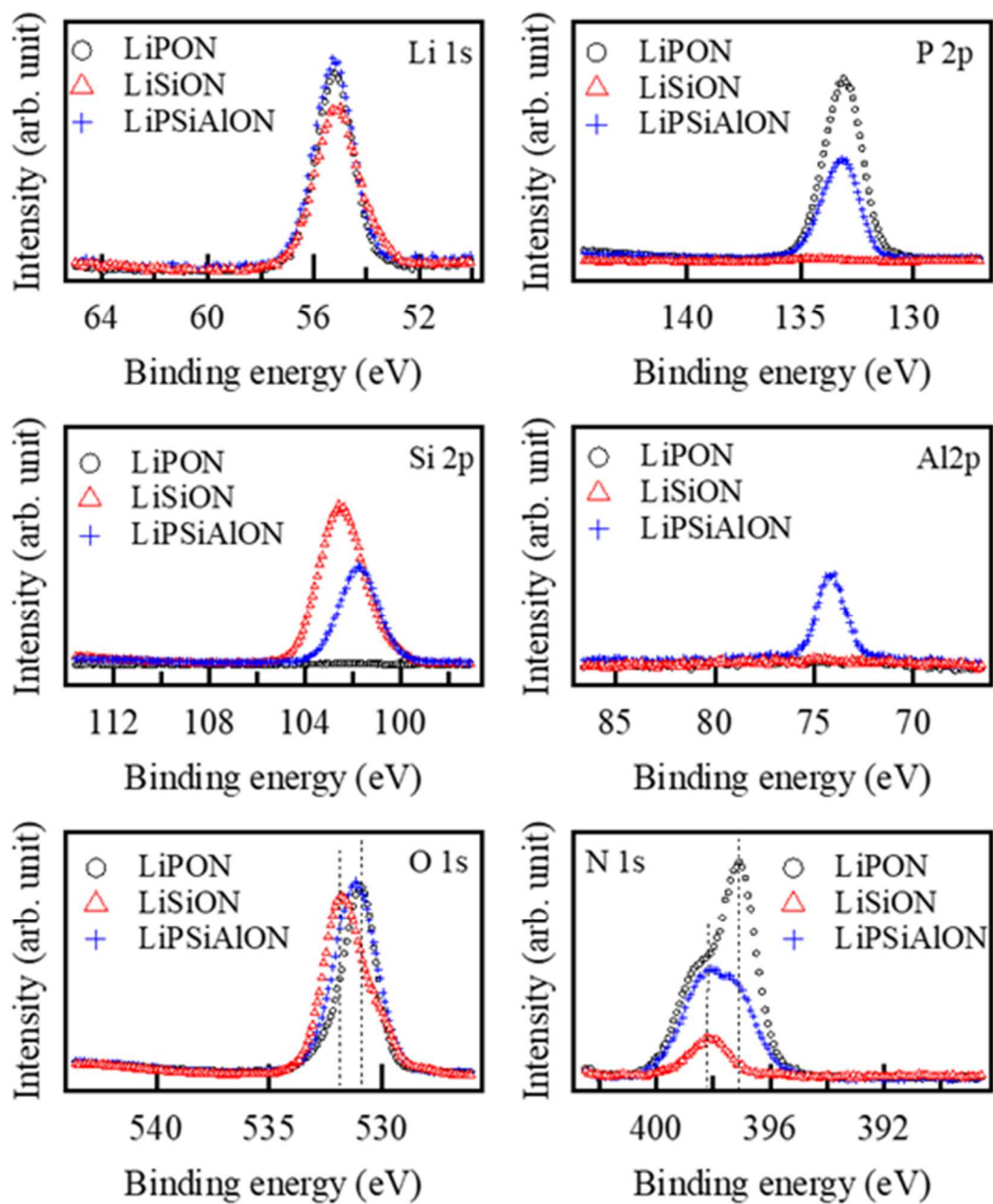


Fig.3-18 LiPON, LiSiON 及び LiPSiAlON の XPS 測定結果



### 3-4 3つの材料のコンビナトリアル合成の結論

3-2 項,3-3 項では 2 成分または 3 成分の同時成膜におけるコンビナトリアル合成を行ったがどちらにおいても特性が連続的な変化となっており、同時に RF スパッタリング法を行うことでのコンビナトリアル合成は組成探索手法として非常に効率的な方法であり、手段を確立することができた。その一方更なる効率化にむけての複数の問題点も判明した。

第 3 章で得られた知見と問題点を以下に記す。

得られた知見

- ・基板を回転しながら成膜することで 4 inch の範囲内で特性としても均一な膜ができている。(膜質は維持されていると思われる)
- ・基板を固定し、複数のスパッタリングカソードにより同時に成膜することで、場所により組成が変化した膜を作製することが可能である。アモルファス酸化物固体電解質の膜の合成において膜の特性も組成により連続的な変化が得られたため、コンビナトリアル合成による材料探索が有用であることが示せた。
- ・2 つの成分の合成においては 1 度の合成で各材料が 60 %～70 %の組成範囲を探索することが出来た。
- ・3 つの成分の合成においては 1 度の合成で各材料が 30 %～40 %の組成範囲を探索することが出来た。
- ・組成範囲は基本的にスパッタリングカソードに印加するパワーで制御できるが、材料により成膜速度が異なる。
- ・スパッタリングカソードの配置によって探索組成範囲が変化する。

その一方問題点、懸念点としては以下である。

- ・4等配の場合、2つの成分の合成ではスパッタリングカソードを対向の位置に配置できるため、かなりの探索範囲があるが、3つの成分の場合3成分目は $90^\circ$ の位置となってしまう、探索範囲が狭くなってしまう。3つの成分の合成の場合は $120^\circ$ で3等配の方が良いと思われる。

- ・スパッタリングカソードと基板との距離が150 mmでスパッタリングカソードも中心の方に向いているため、著しい膜厚分布を作りにくい構造となっている。

- ・スパッタリングカソードに印加するパワーを変えることで膜質による変化がある可能性がある。

これらの知見、問題点、懸念点を基にコンビナトリアル合成手法を更に改善していく必要があることがわかった。

## 第4章 固体電解質への他種材料のコンビナトリアル合成と評価

第3章では13族、14族、15族に分類されるP、Si、Alの酸化物固体電解質の混合試験を行ったが、4章ではその条件によらず多種の材料を混合させたことによる効果を確認した。添加材料の目的と種類は以下である。

- ・第3章のXPSの結果からリチウム組成が欠損していることがわかっているため、リチウムキャリアを増やす目的として $\text{Li}_2\text{O}$ 。
- ・極性を高めるために電気陰性度の高い元素を入れる目的として $\text{LiF}$ 。
- ・窒素の含有量を増やすための目的として $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。
- ・分極率の高いSを入れる目的として $\text{ZnS}$ 。

またこれらの材料はその選択基準として、スパッタリング法では当然スパッタリングターゲットを作製する必要があるため、化合物として安定であることを考慮した。

### 4-1 $\text{Li}_2\text{O}$ との合成について

カソード1に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をカソード2に $\text{Li}_2\text{O}$ 設置し、2つの材料のコンビナトリアル合成を行った。この時は3章と同様窒素ガスにて0.3Paの圧力条件で行った。 $\text{Li}_2\text{O}$ ターゲットを用いて反応性スパッタリングした膜を以下 $\text{LiON}$ とする。共に成膜時のRFパワーは100Wで成膜した。Fig.4-1にPositionとその組成比の関係を示す。 $\text{LiPON}$ の比率として34.8%から94.3%の組成比率となった。Fig.4-2に作製した膜の画像と組成によるイオン伝導度の変化を示す。 $\text{LiPON}$ から $\text{LiON}$ を混合することによりイオン伝導度の向上がみられ、Position 10 (72.1%)とPosition 11 (63.6%)のときが最もイオン伝導度が高い状態であった。この時のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ となっていた。このPosition 10及びPosition 11をICP-AES法にてLi/Pを測定した結果、Position 10が2.94、Position 11が3.13となり、出発材料である $\text{Li}_3\text{PO}_4$ のLi/Pがストイキオメトリーに近い組成の場合、イオン伝導度が高くなることがわかった。

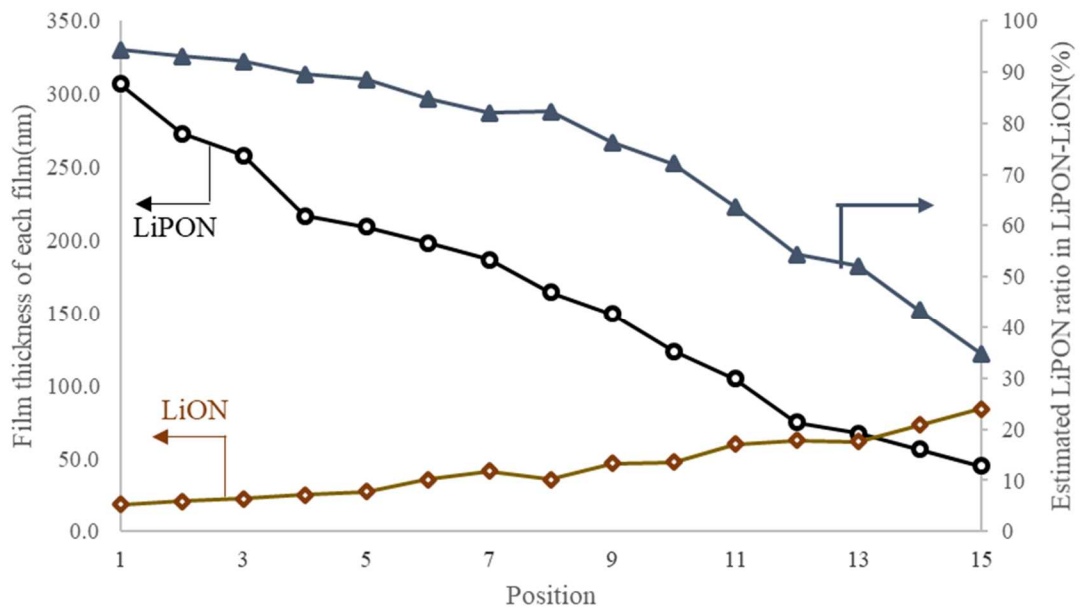


Fig.4-1 LiPON-LiON の各 Position における組成変化

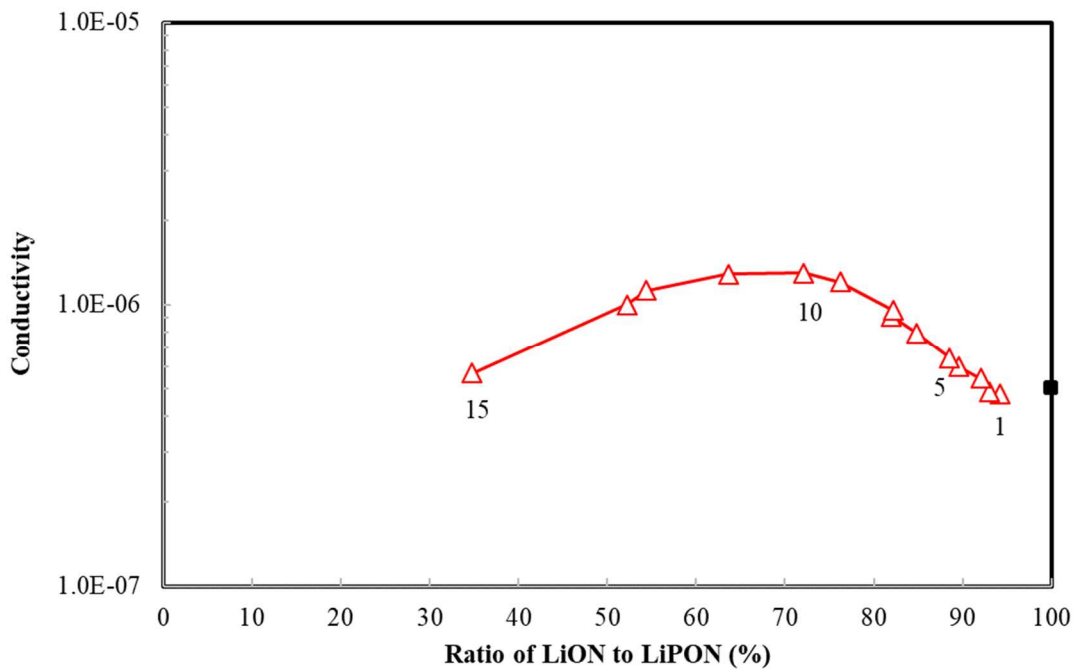


Fig.4-2 LiPON-LiON の組成に対するイオン伝導度変化

またカソード1を $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ではなく第3章にて最もイオン伝導度が高い組成と近い比率で作製した $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiAlO}_2(45:45:10)$ のターゲットを設置し、 $\text{Li}_2\text{O}$ と窒素雰囲気中で成膜したときの Position による組成の変化を Fig.4-3 に示す。LiPSiAlON の組成としては27.4%から90.8%の組成となっていた。またその組成比によるイオン伝導度の変化を Fig.4-4 に示す。

その結果 Position 4 (85.4%)でもっともイオン伝導度が高い得られており、そのイオン伝導度は $2.9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

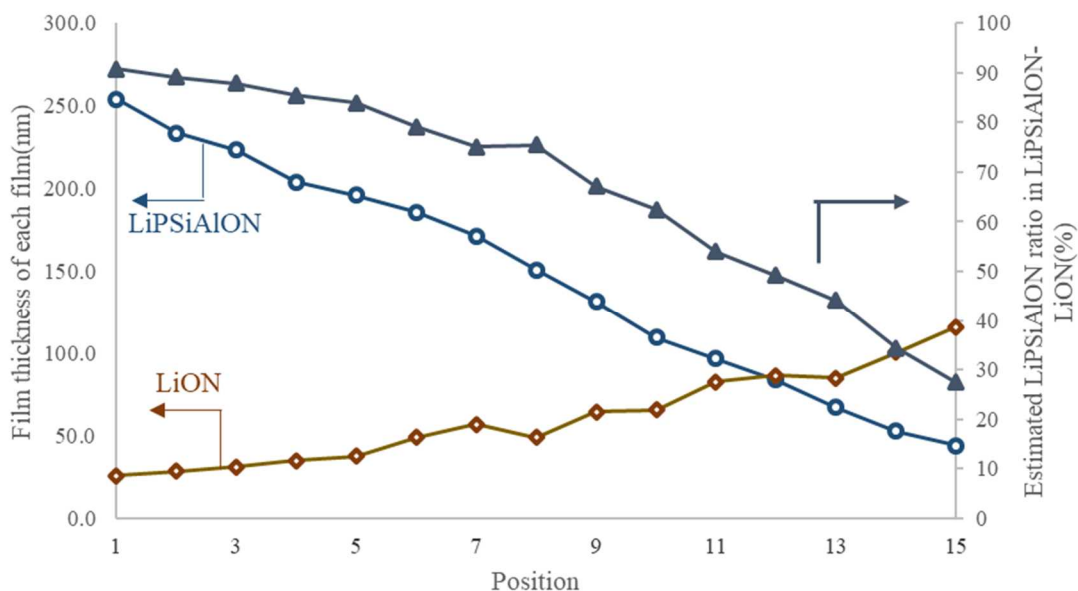


Fig.4-3 LiPSiAlON-LiON の各 Position における組成変化

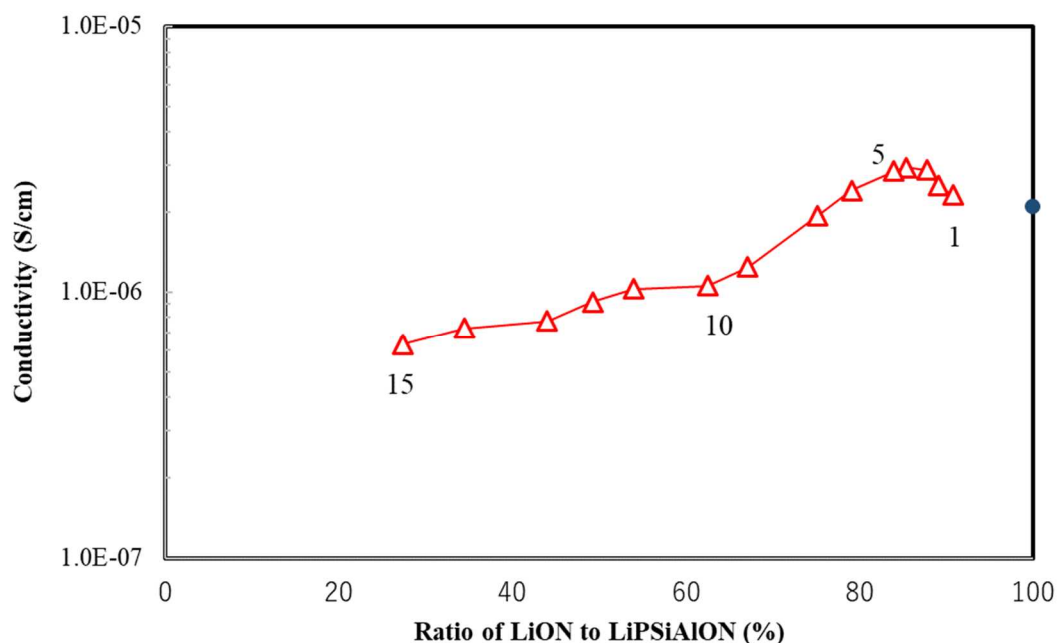


Fig.4-4 LiPSiAlON-LiON の組成に対するイオン伝導度変化

以上の結果より、 $\text{Li}_2\text{O}$  ターゲットを用いたキャリアの追加効果によりイオン伝導度の向上が行えることが分かったが、過剰量の  $\text{LiON}$  の混合はキャリアを増やすことが出来ず、逆にイオン伝導度を下げてしまうことが分かった。 $\text{Li}_2\text{O}$  はイオン結合によりリチウムと酸素が強固に結びついている。過剰の  $\text{LiON}$  はキャリアとして働かず、 $\text{LiON}$  として残り、逆にイオン伝導度の低下につながった可能性が高い。

## 4-2 その他の材料(LiF,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,ZnS)のコンビナトリアル合成について

カソード 1 に Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiAlO<sub>2</sub>(45:45:10)のターゲットを設置し、カソード 2 に LiF ターゲットを設置し、RF パワーは 100 W にて窒素雰囲気下で同時成膜を行った。窒素雰囲気下で成膜した LiF を LiFN とする。この時の Position と組成の変化を Fig.4-5 に示す。LiPSiAlON の比率として 20.3 %から 73.2 %であった。また組成によるイオン伝導度の変化を Fig.4-6 に示す。LiPSiAlON と LiFN の混合成膜では LiPSiAlON の組成が低い時に著しく短絡の確率が上がり、Position 8,10,11,13,14,15 ではイオン伝導度の測定ができなかった。LiFN の混合によるイオン伝導度の向上は見られず LiPSiAlON 単体が最も高いイオン伝導度となっていた。

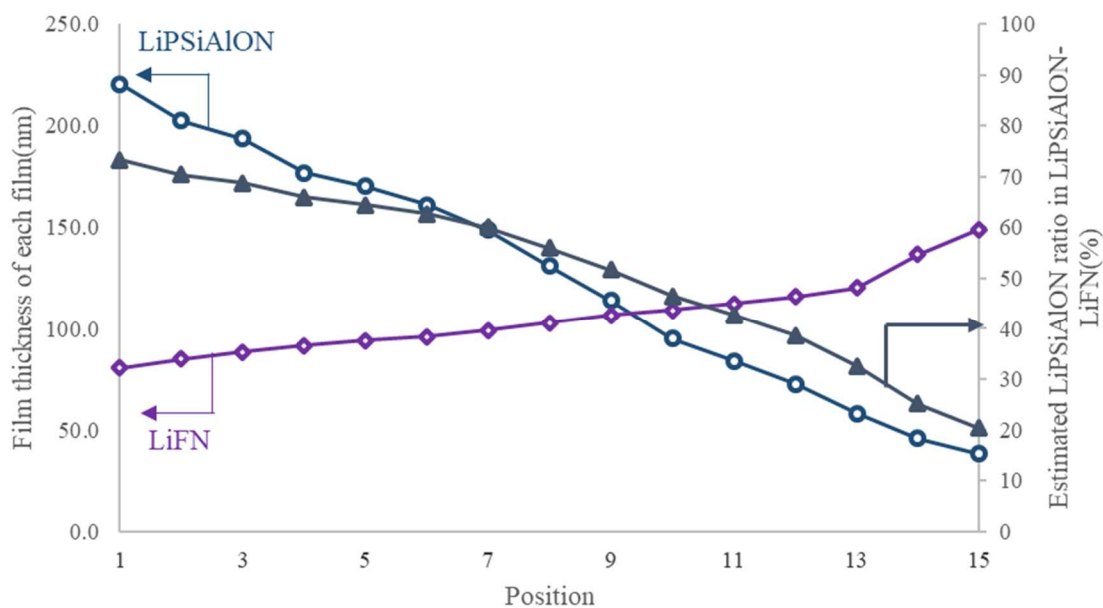


Fig.4-5 LiPSiAlON-LiFN の各 Position における組成変化

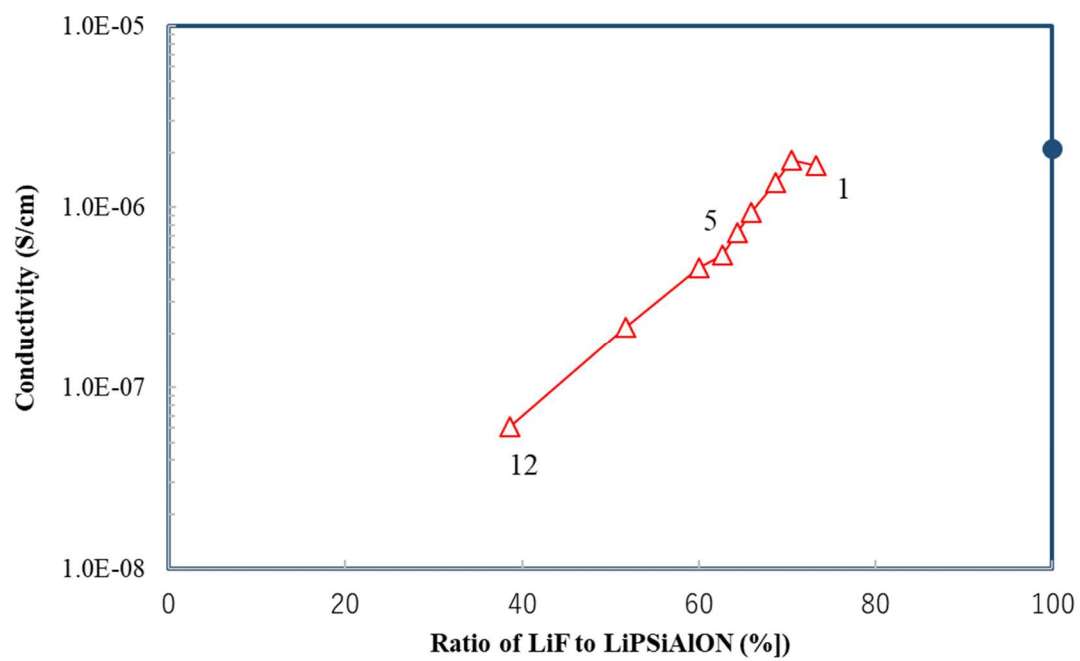


Fig.4-6 LiPSiAlON-LiFN の組成によるイオン伝導度変化



続けて LiPSiAlON と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を窒素雰囲気中で RF パワー100W にて成膜した混合成膜結果を行った。Position における組成の変化を Fig.4-7 に示す。LiPSiAlON の比率としては 39.8 % から 96.4 % まで得られた。組成によるイオン伝導度の変化を Fig.4-8 に示す。結果としては少しでも混入することでイオン伝導度の低下が見られた。インピーダンスの値が非常に高く、結果自体にもあまり連続性は見られなかった。イオン伝導度が向上しなかった原因としてはもともと LiPSiAlON においてもリチウムの組成は不足であったため、キャリアが少なかった影響が考えられる。

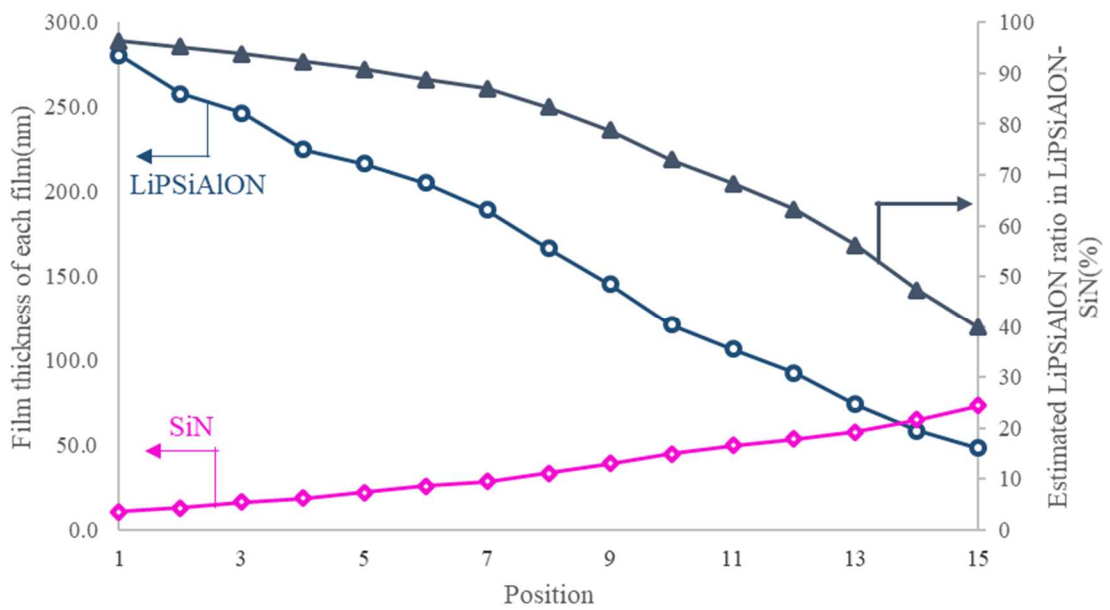


Fig.4-7 LiPSiAlON- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の各 Position における組成変化

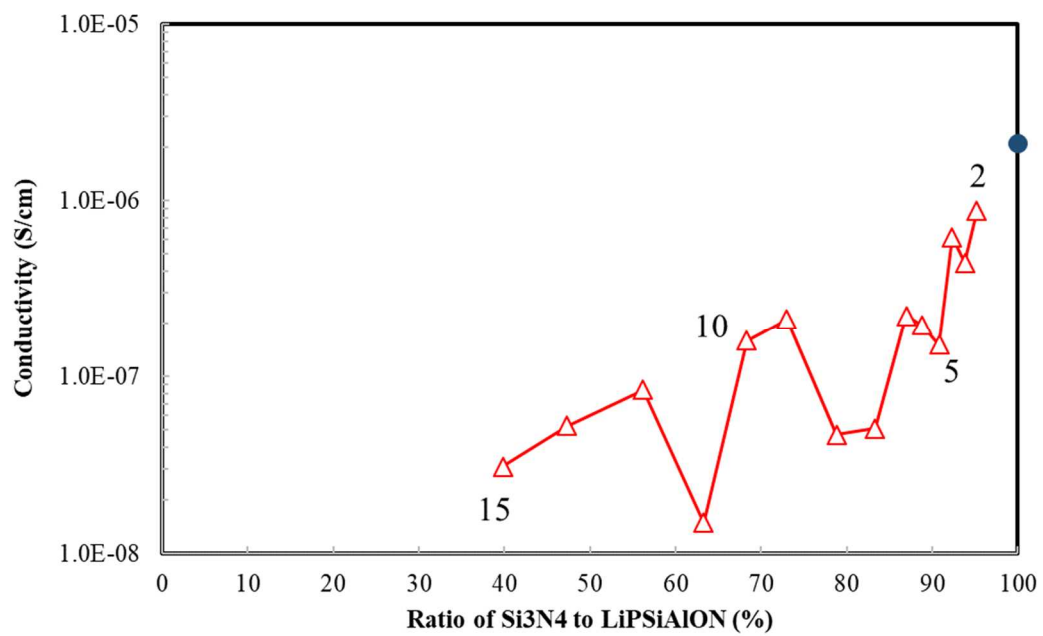


Fig.4-8 LiPSiAlON-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成によるイオン伝導度変化

LiPSiAlON と ZnS を窒素雰囲気中で LiPSiAlON は RF パワー100 W にて ZnS は RF パワー 50 W にて成膜を行った。Fig.4-9 に各 Position における組成の変化を示す。LiPSiAlON の比率としては 4.7 %から 42. 0%まで得られた。ZnS は LiPSiAlON と比較して成膜速度が著しく早く、半分のパワー(50 W)にもかかわらず、3.5 倍以上の成膜速度となってしまった。また放電維持下限のパワーも 50 W 未満ではプラズマを維持し、スパッタリングすることが出来なかったため、下限として 50 W を設定した。この結果から、著しく成膜速度が違う材料のコンビナトリアル合成においては印加するパワーでの調整では不十分であることが分かった。

また Fig.4-10 に組成によるイオン伝導度変化を示す。LiPSiAlON の組成が低い膜においてはイオン伝導度が著しく下がり Position 9 から 15 までは全てイオン伝導性を示す半円は確認できなかった。イオン伝導度の結果としては LiPSiAlON 単体よりも高いイオン伝導度は得られなかったが、組成が ZnS に偏った結果となり、LiPSiAlON の含有率が高い位置での測定ができず、極大値がある可能性のある範囲の探索を行うことが出来なかった。

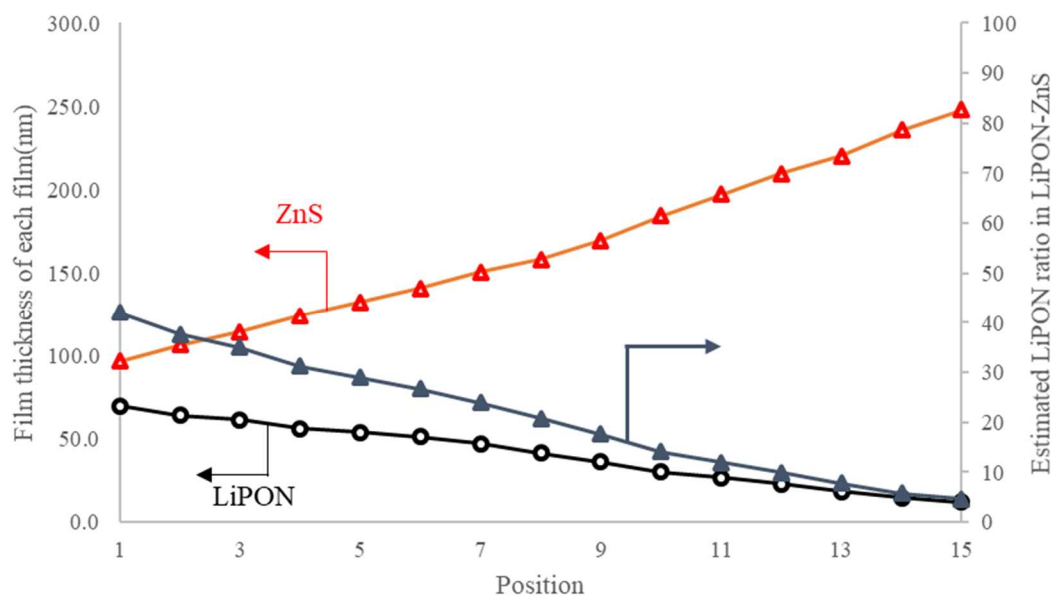


Fig.4-9 LiPSiAlON-ZnS の各 Position における組成変化

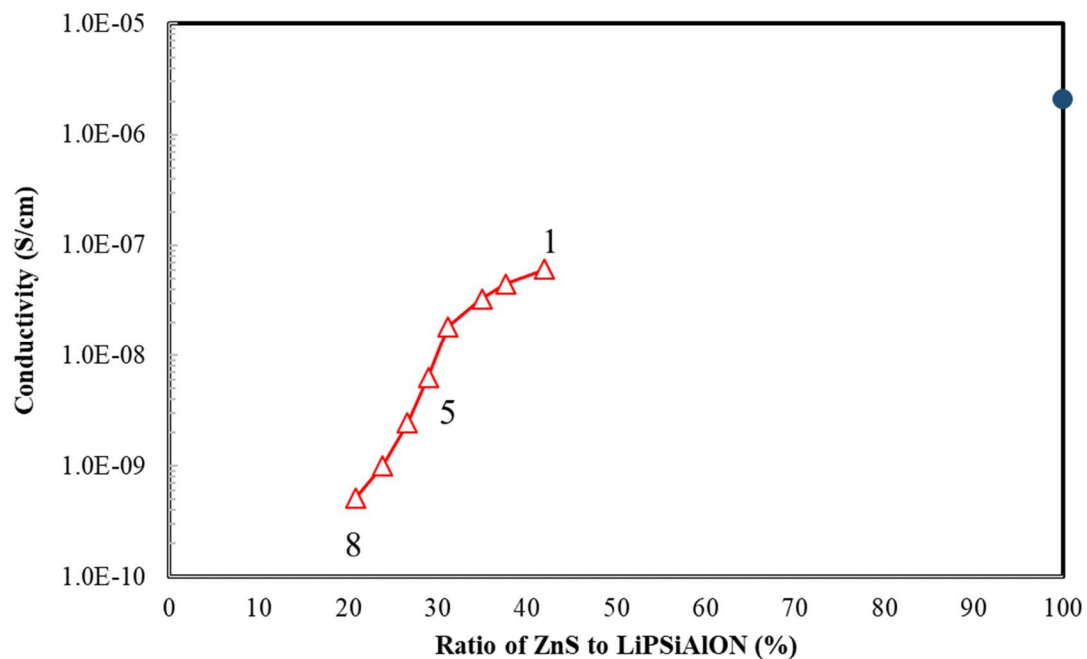


Fig.4-10 LiPSiAlON-ZnS 組成によるイオン伝導度変化

以上の結果より、基本的にはリチウムを含有する材料でないかぎり混合によるイオン伝導度の向上は見込めないことが判明した。材料の選定においてはキャリアであるリチウムが十分存在する系で行うことが必要である。また ZnS の成膜においては材料による著しい成膜速度の変化が確認され、コンビナトリアル合成を行う上で印加パワーによる調整だけでは不十分であることが分かった。

### 4-3 材料添加による効果とコンビナトリアル合成の結論

今回の目的に対する評価結果としては以下である

- ・第3章の XPS の結果からリチウム組成が欠損していることがわかっているため、リチウムキャリアを増やす目的として  $\text{Li}_2\text{O}$ 。

⇒ $\text{Li}_2\text{O}$  を同時成膜することでキャリアイオン増加と思われるイオン伝導度が向上した。ただし、ベースとなる固体電解質のストイキオメトリー以上の混合については逆にイオン伝導度は低下してしまった。

- ・極性を高めるために電気陰性度の高い元素を入れる目的として  $\text{LiF}$ 。

⇒イオン伝導度の著しい低下は見られなかったが、 $\text{LiPOSiAlON}$  単体以上のイオン伝導度は観測されなかった。

- ・窒素の含有量を増やすための目的として  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

⇒少しでも混入するとイオン伝導度は著しく低下した。キャリアイオンの低下による影響を思われる。

- ・分極率の高い S を入れる目的として  $\text{ZnS}$ 。

⇒ $\text{ZnS}$  の成膜速度が著しく速く、狙いの組成の成膜を行うことができなかった。目的に対する結果は不明となってしまった。

$\text{ZnS}$  との同時成膜を行ったことでコンビナトリアル合成手法としての問題点を発見することができた。

- ・スパッタリング法の特徴として、物質により成膜速度が変化するが、著しい成膜速度の違いがあった場合、印加パワーだけの調整では不十分

3-4 項、4-3 項で得られた知見、問題点、懸念点を基に、新たな装置設計指針を決定した。

## 第5章 総括

本研究では前例にない同一空間内の複数同時 RF スパッタリング成膜法によるアモルファス酸化物固体電解質のコンビナトリアル合成手法開発という目的で研究を行った。既存の装置は傾きを持ったスパッタリングカソードからの成膜により、基板を回転 4 inch の基板内に均一に成膜されることを目的としていた装置である(本研究においても膜厚分布、膜質分布が均等であることを確認済)が、基板を回転させないことで基板内部での厚みの分布を作り、同時に複数のスパッタリングカソードからの成膜により、1 つの基板内に 1 度で様々な組成を作製する手段を見出した。実際にアモルファス酸化物固体電解質を作製し、イオン伝導度を評価することで、狙い通り組成による連続的な特性の変化が見られ、アモルファス酸化物固体電解質の材料探索に有用であることを証明した。組成探索範囲はスパッタリングカソードの配置と印加パワー、材料の飛びやすさにより決定される。カソードの配置については 2 成分、3 成分において最適な配置がことなる。印加パワーについては倍、半分程度の変化量となるため、著しく速い又は遅い材料には適さない。またパワーを上げすぎるとターゲット割れの危険性が上がり、下げ過ぎるとそもそも放電の維持が出来なくなってしまふ。材料の飛びやすさは材料次第ではあるが、一般的には酸化物は成膜速度が遅い。今回 ZnS は酸化物に比べて著しく速かったことから硫化物は材料がより飛びやすい可能性がある。キャリアイオンの増加を狙った  $\text{Li}_2\text{O}$  との混合についてはベースとなる材料のストイキオメトリーまでの混合についてはイオン伝導度の向上が見られたが、それ以上の  $\text{Li}_2\text{O}$  の混合は逆にイオン伝導度をさげてしまうことが判明した。これはストイキオメトリーまでは  $\text{Li}_2\text{O}$  内の Li をキャリアとすることが出来たことを示唆しているが過剰量は  $\text{Li}_2\text{O}$  が残ってしまい、逆にイオン伝導度を阻害する不純物となってしまったことが挙げられる。

本研究では既存の装置でのコンビナトリアル合成の結果を基にコンビナトリアル合成に適した新規装置設計のコンセプトを決めることが目的としている。

これらの結果より、より効率的な新規装置設計コンセプトを以下に述べる。

コンビナトリアル合成に適した新規装置における要求機能(Functional Requirement)は以下である。今回は公理的な設計指針<sup>61</sup>を基に設計解(Design Parameter)を導き出す。

## 要求機能

- 1) 3成分合成の探索範囲の均一化
- 2) 広い探索範囲を持ったコンビナトリアル合成
- 3) 探索範囲のフレキシビリティ

## 既存設計からの状態

- 1) 4等配の位置のカソードのうち3つで3成分の合成を行った。⇒均一化は不満足。
- 2) 2つの成分の組成探索範囲は60%~70%。3つの成分の組成探索範囲は30%~40%。  
⇒更に広げられる構成を検討。
- 3) 印加パワーによる調整。  
⇒成膜速度に近いものであれば可能。成膜速度が著しく変わるものは不満足。

## 新規設計への設計方針、設計解

- 1) 3等配で3成分のカソード位置。
- 2) 斜入射カソードから水平カソードに。更にT/S(Target-Substrate)可変機構を設ける。
- 3) 各成膜速度に合わせたカソードシャッターの開閉時間、回数による調整。

上記の設計解より Fig.6-1 に新たに設計したコンセプトの断面図と上面図、Fig.6-2 に 3D CAD 画像を示す。

スパッタリングカソードの配置を4等配から3等配にすることで3つの成分のコンビナトリアル合成に適した装置とした。

スパッタリングカソードを基板と平行に配置し、各カソード防着板を含めたカソードは機械的に基板に近づけられる T/S 可変機構を備えている。これにより近づけるほど、カソードの近くでは成膜速度が速くなり、遠いほど成膜速度が遅くなることで、合成探索範囲の大きさを決められるようになると思われる。T/S 距離については基板の搬送の際にあまり近づけすぎるとスパッタリングカソードと干渉してしまうが、これも T/S 可変機構で搬送の際にだけ T/S 距離を離すことで回避可能である。

またこれらのスパッタリングカソードには全て個別にシャッター機構を備えている。シャッター開閉の時間はプログラムで決められた時間、回数の開閉が可能となっている。この機構によりカソードに印加するパワーを変えなくても成膜速度の調整が可能となり、パワ

一で調整できない成膜速度差がある場合や、印加するパワーでの品質の変化の懸念が払拭でき、目的の組成が得られることが可能となる。

本研究は前例のない材料探索手法(複数同時 RF スパッタリングによるコンビナトリアル合成手法)を同一空間内での複数の安定的な RF スパッタリング放電手法の発明を基に構想から実現までを開発し、固体電解質の材料探索に有効な方法であることを見出した。この手法は RF スパッタリング法をベースにしているため、金属のみならず、酸化物やその他のすべての化合物の材料探索が行える手法である。固体電解質の探索のみならず、全ての無機化合物の材料探索に適用することができる手法であると思われる。電池を始めとする電子デバイスの機能性無機材料はまだまだ探索できてない材料が数多く存在する。そのような機能性の材料探索手法として本研究の手法は非常に優れた材料探索手法であると思われる。今回の結果を基にこの手法が電池業界を含めて全ての無機材料探索の基本的な手法として広まることを願っている。

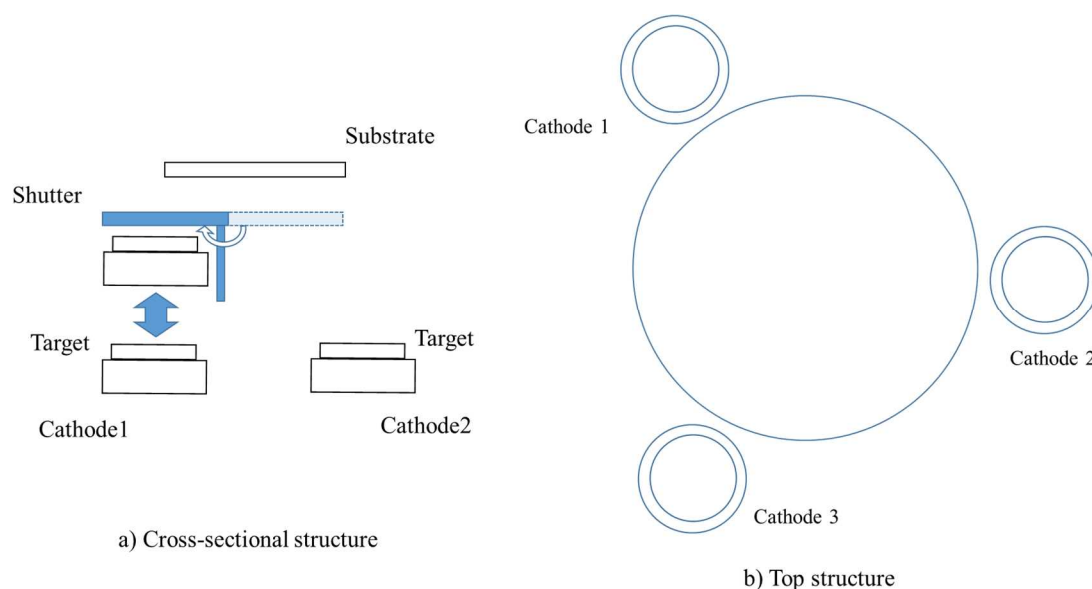


Fig.6-1 新規構想の装置断面模式図と上面模式図



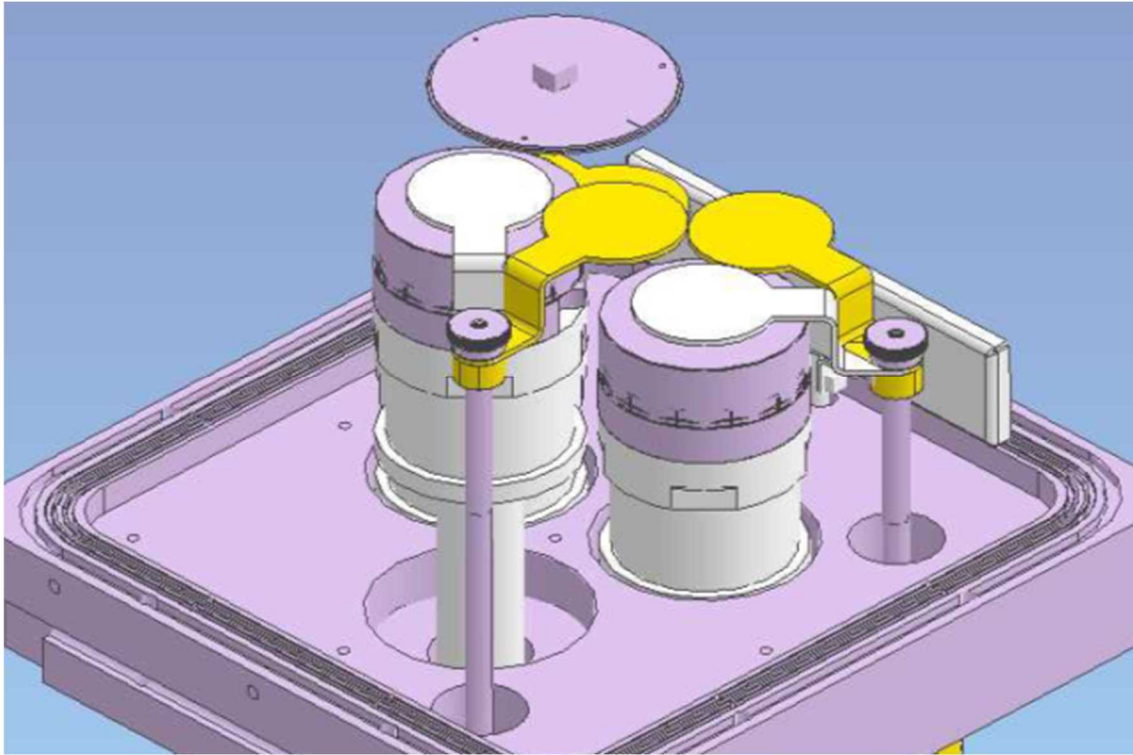


Fig.6-2 新規構想の 3D CAD 画像

## 謝辞

本研究を進めていくにあたり、多大なるご助言を賜りました菅野了次特命教授、平山雅章教授、荒井創教授、池松正樹特任教授、鈴木耕太准教授、松井直樹助教、清水啓佑特任助教に深く感謝いたします。

また社会人ドクターとして参加させて頂いた私に対して、気兼ねなく対話させて頂きました菅野・平山研究室の皆様には大変お世話になりました。新型コロナウイルス感染症蔓延など未曾有の状態で研究室に来ることが出来る日数も限られた中で、会うたびに議論や対話をさせて頂きました。特に藤田英昇様、伊藤耕太郎様、吉本将隆様には装置の立ち上げから改造、修理までご助力頂き深く感謝いたします。

また業務の中で、私の研究にご助言、ご協力、さらに研究に伴い不足した会社の業務のご助力を頂きました株式会社アルバックの武井応樹室長、倉内利春様、佐藤昌敏様、杉村道成様、鈴木亮由様、福田義朗様、宜保学様、小野敦央様、木本孝仁様、真野淳様、田澤健一様、服部大樹様、堀田路一様には深く感謝いたします。XPS の測定にご協力頂いた飯田真一課長、間宮一敏様、寺島雅弘様にも深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1 小谷「トヨタの環境技術開発と革新型蓄電池への期待と挑戦」最先端電池技術 (2013 年)
- 2 金村「セラミックス全固体電池」JST 説明会 (2012 年)
- 3 (独) 物質・材料研究機構ウェブサイト(<http://www.nims.go.jp/softionics/jpn/topics-jpn.html>)
- 4 東京工業大学プレスリリース「世界最高のリチウムイオン伝導率を示す超イオン伝導体の開発」(2011 年)
- 5 T. Jimbo, P. Kim, K. Suu, Production Technology for Thin-film Lithium Secondary Battery, Energy Procedia. 14 (2012) 1574–1579.
- 6 J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, Thin-film lithium and lithium ion batteries, Solid State Ion. 135 (2000) 33–45.
- 7 C. Wolverton, A. Zunger, Prediction of Li Intercalation and Battery Voltages in Layered vs. Cubic  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , J. Electrochem. Soc., 145, 2424 (1998)
- 8 Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto, S. Mizuta, T. Watanabe, Anisotropic Electrical Conductivity in  $\text{LiCoO}_2$  Single Crystal, J. Solid State Chem., 164, 1 (2002)
- 9 第 55 回電池討論会 1G16 Improvement of discharge properties of thin-film lithium rechargeable battery with thicker cathode film for higher capacity, 佐々木、鈴木、木村、神保
- 10 J.N. Reimers R. Dahn, Electrochemical and In Situ X - Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , J. Electrochem. Soc., 139, 2091 (1992)
- 11 T. Abe and T. Yamashina: The deposition rate of metallic thin films in the reactive sputtering process, Thin Solid Films 30, 1, 19-27, (1975)
- 12 J.A. Thornton : HIGH RATE THICK FILM GROWTH, Rev. Mater. Sci. 7, 239 (1977)
- 13 Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, Nature Energy volume 1, Article number: 16030 (2016)
- 14 Y. Sun, K. Suzuk, S. Hori, M. Hirayama, R. Kanno, Superionic Conductors:  $\text{Li}_{10+\delta}[\text{SnySi}_{1-y}]_{1+\delta}\text{P}_2-\delta\text{S}_{12}$  with a  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Structure in the  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ – $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ – $\text{Li}_4\text{SiS}_4$  Quasi-ternary System, Chem. Mater. 2017, 29, 14, 5858–5864
- 15 J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck, X. Yu, Rechargeable thin-film lithium batteries, J. Power Sources 43-44, 103 (1993)

- 16 X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison Jr., F.X. Hart, A Stable Thin - Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 524.
- 17 J.C.Li, C.Ma, M.Chi, C.Liang, and N.J.Dudney, “Solid Electrolyte: The Key for High-Voltage Lithium Batteries,” *Advanced Energy Materials* 5[4] Article 1401408 (2015).
- 18 N. Kuwata, N. Iwagami, J. Kawamura, Y. Tanji, Y. Matsuda, J. Kawamura, Characterization of Thin-Film Lithium Batteries with Stable Thin-Film Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solid Electrolytes Fabricated by ArF Excimer Laser Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (4) (2010) A521.
- 19 A. Nakagawa, N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura, Characterization of Stable Solid Electrolyte Lithium Silicate for Thin Film Lithium Battery, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 98–101.
- 20 Y. Ito, K. Miyauchi, T. Oi, Ionic conductivity of Li<sub>2</sub>O B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 389–400.
- 21 表面技術 Vol. 66, No.11, 2015 マグネトロンスパッタ法により作製したリン酸リチウムオキシナイトライド固体電解質薄膜のイオン伝導性に及ぼす導入ガス中窒素濃度の影響、金子信吾、横溝美衣子、望月康正、嵐田敏彦、笹元貴弘、田邊豊和、松本太
- 22 ガラスハンドブック 1975年 作花濟夫、境野照雄、高橋克明、
- 23 NEW GLASS Vol.23 No. 22008 辰巳砂 昌弘
- 24 窯業協会誌 95 [2] 1987 197 辰巳砂昌弘・町田信也・南努
- 25 T. Minami, Fast ion conducting glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 73 (1985) 273 - 284. 24 H. Ohtsuka, J. Yamaki, Preparation and Electrical Conductivity of Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Appl. Phys.*, 28 (1989) 2264–2267.
- 26 第45回固体イオニクス討論会 2A04 Amorphous 酸化物固体電解質のイオン伝導度の向上 佐々木俊介、小野敦央、神保武人、鈴木亮由、平山雅章、菅野了次
- 27 Y. Sakurai, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Preparation of amorphous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ion.* 182 (2011) 59–63.
- 28 S. Lee, J. Kim, D. Shin, Modification of network structure induced by glass former composition and its correlation to the conductivity in lithium borophosphate glass for solid state electrolyte, *Solid State Ion.* 178 (2007) 375–379.
- 29 M. Tatsumisago, T. Minami, Lithium ion conducting glasses prepared by rapid quenching, *Mater. Chem. Phys.* 18 (1987) 1–17.

- 30 N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, N. Sata, Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition, *Electrochem. commun.* 6 (2004) 417–421.
- 31 Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, Characterization of lithium borophosphate glass thin film electrolytes deposited by RF-magnetron sputtering for micro-batteries, *Solid State Ion.* 225 (2012) 636–640.
- 32 F. Wu, Y.L. Zheng, L. Li, G. Tan, R. Chen, S. Chen, Novel Micronano Thin Film Based on Li–B–P–O Target Incorporating Nitrogen as Electrolyte: How Does Local Structure Influence Chemical and Electrochemical Performances? *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 19280–19287.
- 33 T. Famprikis, J. Galipaud, O. Clernens, B. Pecquenard, F. Le Cras, Composition Dependence of Ionic Conductivity in LiSiPO(N) Thin-Film Electrolytes for Solid-State Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4782–4791.
- 34 Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiß, M. Geiß, C. Lupó, A. Polity, S. Zhou, J. Obel, D. Schlettwein, J. Janek, B.K. Meyer, Electrochemical properties and optical transmission of high Li<sup>+</sup> conducting LiSiPON electrolyte films, *Phys. Status Solidi B* 254 (2) (2017) 1600088.
- 35 S.H. Jee, J.Y. Oh, H.S. Ahn, D.-J. Kim, H.C. Wickle III, S.H. Kim, Y.S. Yoon, Amorphous Li–B–W–O solid-state electrolyte thin film for a solid-state ionic power sources, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1709–1714.
- 36 第 56 回電池討論会 2F21 Improvement of power characteristics of all-solid-state thin-film rechargeable lithium batteries 佐々木俊介、鈴木亮由、神保武人
- 37 H. Yoshida, Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons, *Chem. Phys. Lett.* 539–540 (2012) 180-185.
- 38 S.Iida, M.Terashima, K.Mamiya, H.Y.Chang, S.Sasaki, A.Ono, T.Kimoto, T.Miyayama, Characterization of cathode-electrolyte interface in all-solid-state batteries using TOF-SIMS, XPS, and UPS/LEIPS *J.Vac.Sci.Technol.B*\_39(2021)044001
- 39 第 61 回電池討論会 3E10 XPS, TOF-SIMS, UPS/LEIPS による LiPON/LiCoO<sub>2</sub> 界面の解析 飯田、寺島、間宮、佐々木、小野、木本、宮山
- 40 229<sup>th</sup> ECS meeting 125, Improvement of Internal Resistance of All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries, S.Sasaki, A.Suzuki, T.Jimbo

- 41 C. Fang, J.Li, M.Zhang, F.Yang, J.Z.Lee, M.H.Lee, J.Alvarado, M.A.Schroeder, Y.Yang, B.Lu, N.Williams, M.Ceja, L.Yang, M.Cai, J.Gu, K.Xu, X.Wang, Y.S.Meng, Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries, *Nature* 572, 511-515 (2019)
- 42 O. Mashtalir, M.Nguyen, E.Bodoin, L.Swonger, S.P. O'Brien, High-Purity Lithium Metal Films from Aqueous Mineral Solutions, *ACS Omega* 3, 181-187 (2018)
- 43 M. Motoyama, M.Hirota, T.Yamamoto, Y.Iriyama, Temperature Effects on Li Nucleation at Cu/LiPON Interfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 34, 38045-38053
- 44 M. Motoyama, M. Ejiri, T. Yamamoto, and Y. Iriyama, In situ scanning electron microscope observations of Li plating/stripping reactions with Pt current collectors on LiPON electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 165, A1338-A1347 (2018).
- 45 Transducers 2017, Kaohsiung, TAIWAN, June 18-22, 2017, MANUFACTURING TECHNOLOGY OF ALL-SOLID-STATE THIN-FILM BATTERY FOR STAND-ALONE MEMS/SENSOR APPLICATION, A. Suzuki, S. Sasaki, T. Murayama, I. Kimura, Y. Morikawa, T. Jimbo, K. Suu
- 46 R.B. Merrifield, Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149-2154
- 47 X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W.G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P.G. Schultz, A Combinatorial Approach to Materials Discovery, *Science*. 268 (1995) 1738-1740
- 48 M.J. Plunkett, J.A. Ellman, Combinatorial Chemistry and New Drugs, *Scientific American*. 276 (4) (1997) 68-73.
- 49 M.S. Beal, B.E. Hayden, T. Le Gall, C.E. Lee, X. Lu, M. Misaneh, C.Mormiche, D. Pasero, D.C.A. Smith, A. Weld, C. Yada, S. Yokoishi, High Throughput Methodology for Synthesis, Screening, and Optimization of Solid State Lithium Ion Electrolytes, *ACS Comb. Sci.* 13 (2011) 375-381.
- 50 電池ハンドブック 2010年 電気化学会 電池技術委員会 編 (オーム社)
- 51 B.Wang, B.S.Kwak, B.C.Sales, J.B.Bates, Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995) 297-306
- 52 特開 2013-144840 スパッタリング装置、絶縁膜の形成方法 橋本、廣瀬、佐々木、浅川、神保
- 53 新版真空ハンドブック 2002年 株式会社アルバック編 (オーム社)

- 54 F. Watanabe, Y.Koyatsu, K.Fujimori, H.Miki, A.Kasai, Electroless nickel plated aluminum alloy ConFlat flange and chamber, J Vac. Sci. Technol. A13. 140 (1995)
- 55 Y.Koyatsu, H.Miki, F.Watanabe, Measurements of outgassing rate from copper and copper alloy chambers, Vacuum 47, 709 (1996)
- 56 K.Odaka, S.Ueda, Outgassing reduction of type 304 stainless steel by surface oxidation in air, J Vac. Sci. Technol. A13. 520 (1995)
- 57 <http://akita-nct.coop-edu.jp/assets/uploads/2014/12/a2d7b07e07af58e14c07ecaa9e7c6c59.pdf>  
スパッタ技術の基礎、2014年 株式会社アルバック 久保昌司
- 58 特開 2019-052359 スパッタリング装置及び薄膜製造方法 佐々木、鈴木、神保
- 59 特開 2014-019891 誘電体膜の形成方法、薄膜二次電池の製造方法、及び、誘電体膜の形成装置 佐々木、廣瀬、浅川、神保、鄒
- 60 特開 2014-049205 薄膜リチウム二次電池製造方法、マスク、薄膜リチウム二次電池製造装置 佐々木、鈴木、浅川、神保、鄒
- 61 公理的設計 2016年 Nam Pyo Suh (原著) 東京大学大学院教授 博(工) 中尾政之 (共訳)  
SYDROSE LP 代表 Ph.D. 飯野 謙次 (共訳) 工学院大学教授 工博 畑村 洋太郎 (共訳)

## Appendix

### 第2章 2-2-3 スパッタリング法の補足

スパッタリング法は 2-2-3 で述べたように印加する電源の種類(DC、RF)にてそれぞれの機能が分類される。RF スパッタリング法は基本どのような材料でも成膜できるため、非常に優れた方法である一方 DC スパッタリング法に比べ、様々な問題が発生する。本研究で行った同一空間内の同時 RF スパッタリング法も特殊な方法である。

Fig.A に今回用いた装置の前身となる装置の内部構造を記す<sup>58</sup>。この装置は同一空間内に3つの RF スパッタリングカソードを搭載されている。装置はカソードの部分のみ描かれているが、アノードはチャンバー壁、防着板表面となっており、全ての RF カソードで共通している。通常であれば、RF 電源は独立しているため、発信の時の位相、位相差はその RF 電源ごとに異なるが、この装置の場合、全ての RF 電源を位相シフターにつなげることで、発信する RF の位相、位相差を調整することができる。実証結果、RF カソード導入の同一の箇所での位相差と各カソードに印加されるパワーに相関性があることがわかり、導入部での位相差検知から位相シフターにフィードバックを行うことで、すべてのカソードにおけるパワーバランスの調整を行う技術を確認した。本研究ではこの技術を用いて行った。

### 多元同時RFスパッタリング手法

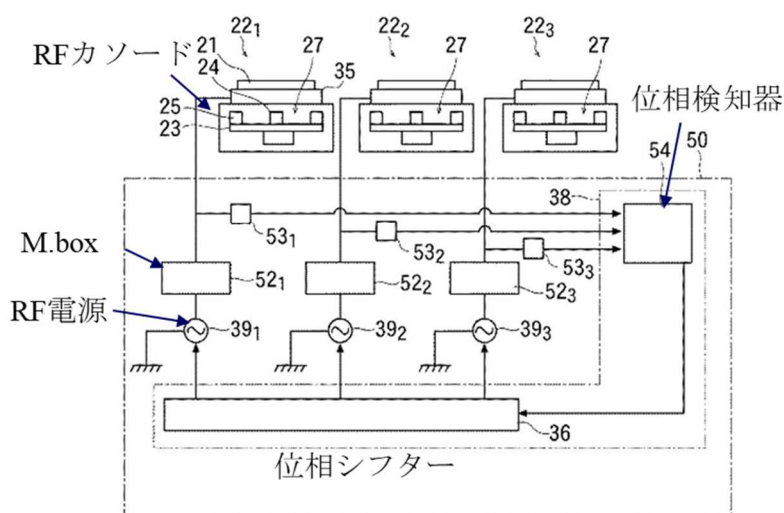


Fig.A 多元同時 RF スパッタリング法の内部構造図