

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用科学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	佐々木 俊介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、全固体薄膜リチウム二次電池で使用されるアモルファス酸化物固体電解質の材料探索を目的として、カソードと基板の距離により基板上に異なった堆積量の膜を作ることができる高周波 (RF) カソードを複数備えた成膜装置を用い、スパッタリング法により 1 つの基板上に 1 度の成膜過程で様々な組成を持つ膜を作製し、作製した膜の各部位を詳細に同定することで、組成に対する特性評価を非常に効率的に行えるコンビナトリアル合成手法を開発した内容をまとめたものであり、日本語で記述され第 6 章から構成される。

第 1 章の緒言では、アモルファス酸化物固体電解質が使用される全固体薄膜リチウム二次電池の応用用途の紹介と構造、基板から各材料までの詳細な内容と求められる機能をまとめた。またコンビナトリアル合成の歴史や特徴をまとめた。

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、2 つのターゲットを用いた同時スパッタリングにて 2 成分系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 成分系の合成を行った結果をまとめた。窒素を用いて反応性スパッタリングで作製した膜を以下の通りである。 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:LiPON}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:LiSiON}$ 、 $\text{LiAlO}_2\text{:LiAlON}$ )  $\text{LiPON-LiAlON}$ —2 成分系の合成試料の SEM 観察の結果、膜の微構造には粒界が見られず、アモルファスの膜特有の平滑な表面構造が見られた。また EDX の結果、P と Al 元素は偏析することなく均一に分布し、目的の膜を作製することができた。交流インピーダンス測定の結果、 $\text{LiPON-LiAlON}$  系の組成変化に伴いイオン伝導度が連続的に変化した。 $\text{LiAlON}$  は単体では非常に低いイオン伝導性である ( $1 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) が、 $\text{LiPON}$  に  $\text{LiAlON}$  を微量添加すると  $\text{LiPON}$  単体よりもイオン伝導度は高くなることから、多元素の混合によりイオン伝導度が向上したと考えられる。 $\text{LiPON}:\text{LiAlON}$  が 81.3:18.7 の比率で最も高いイオン伝導度が得られた。ラマン分光分析測定によると、 $\text{LiPON}$  の結合による  $\text{PO}_4$  と  $\text{P}_2\text{O}_7$  のピークのみが確認され、イオン伝導度の高い組成では、これらのピーク強度が低くブロードであった。このことから、 $\text{LiAlON}$  の添加によって  $\text{LiPON}$  を形成している  $\text{PO}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_7$  からなる網目構造を崩すことでリチウムイオン伝導経路が新たに発現し、イオン伝導度向上につながった可能性がある。 $\text{LiPON-LiAlON}$  系において、最もイオン伝導度の高い比率と近い比率である  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-LiAlO}_2$  を 8:2 で混合したターゲットを作製し、対向するカソードに  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  を設置し、同時スパッタリングを行った。その結果、 $\text{LiPON-LiSiON-LiAlON}$  が 44.6:42.7:12.7 の比率にて室温で最も高いイオン伝導率、 $2.1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  が得られた。また  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiAlO}_2$  の 3 つのターゲットを設置し、同時にスパッタリングすることで 3 成分を合成した結果、この 3 成分系の同時成膜においても各組成におけるイオン伝導度の変化は連続的で、1 度の成膜実験による作成した膜の評価で極大値を求めることができた。 $\text{LiPON-LiSiON-LiAlON}$  が 48.5:33.9:17.6 の比率で最も高いイオン伝導率、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  が得られた。2 成分系の同時成膜の場合と比較し、3 成分系にすることで広い範囲を網羅的に測定することができるため、全体の傾向が捉えやすいことが分かった。

第 4 章では、固体電解質として  $\text{LiPON}$  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。添加材料は  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZnS}$  を用いた。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、特に  $\text{ZnS}$  におい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 10 倍近い速度であった。成膜速度に大きな違いが見られたことで、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 成分系の同時成膜について、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—基板距離、間欠スパッタリングシステム) を検討し、1 度の成膜実験において、さらに広い範囲の探索が可能なることも想定できる新規の装置の標準設計を記述した。

第 6 章では本論文を総括した。固体電解質合成装置を基にしたコンビナトリアル合成手法を開発し、

その合成結果から得られた知見をもとにして、より効率的な装置にするための構想をまとめて報告した。今後の固体電解質材料合成と探索の分野において指針となるべき本手法開発で得られた知見を、総合的に記述した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用科学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	佐々木 俊介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

A combinatorial synthesis system consisting of co-sputtering multiple radio frequency (RF) cathodes was developed to investigate the materials search of new amorphous solid electrolytes in the pseudo-ternary  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiAlO}_2$  system. Oxynitride solid-electrolyte films were synthesized under an  $\text{N}_2$  atmosphere by reactive RF sputtering with cathodes made of different materials, such as  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , and  $\text{LiAlO}_2$  installed at different positions in the chamber. The formation of amorphous films with no grain boundary and homogeneous atomic distribution was confirmed based on the observation by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The highest Li-ion conductivity of  $3.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  was obtained for the LiPSiAlON film with a composition ratio of  $\text{LiPON}:\text{LiSiON}:\text{LiAlON} = 48.5:33.9:17.6$ . X-ray photoemission spectroscopy revealed the changes in bonding state of O and N by the P, Si, and Al doping in the films. Among the films synthesized in this study, higher ionic conductivity was observed for the pseudo-ternary systems than for the pseudo-binary systems. The combinatorial synthesis enables the optimization of chemical compositions and facilitates the development of highly conductive amorphous solid electrolytes.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).