

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	佐々木 俊介	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	菅野 了次	特命教授	脇 慶子	准教授
	審査員	平山 雅章	教授	鈴木 耕太	准教授
		荒井 創	教授	中村 二朗	特任教授
		北村 房男	准教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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を高効率で探索するコンビナトリアル合成手法の開発がなされている。高周波 (RF) カソードを複数備えたスパッタリング成膜装置を用いて、同一基板上の位置により化学組成の異なる電解質膜を作製し、構造解析および電気化学測定から、一度の合成で得られる化学組成を明らかにし、イオン導電率との関連を調べた内容がまとめられている。論文は日本語で記述され、以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、緒言として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が紹介され、基板および構成材料の現状と求められる機能が説明されている。そのうえでコンビナトリアル合成の利点と課題に基づき、本研究の目的が述べられている。

第 2 章では、実験手法として真空合成装置の原理、同一空間内の複数 RF スパッタリング法のための技術が説明されたうえで、本研究のために開発された 3 種カソード RF スパッタリング成膜装置の構成、合成条件が示されている。さらに、コンビナトリアル合成で得られた薄膜の構造および電気化学特性手法が述べられている。

第 3 章では、3 種の固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ) のうち 2 種類および 3 種類のターゲットを用いて、窒素雰囲気下における反応性スパッタリングで同時蒸着することで、固体電解質膜  $\text{LiPON}$  ( $M = \text{P, Si, Al}$ ) を作製し、構造とイオン導電性を調べた結果が述べられている。LiPON-LiAlON の疑似 2 成分系試料から、本手法で得られる電解質膜は粒界がなく元素は偏析なく分布したアモルファス膜であり、単一膜合成時の蒸着レートから膜内の組成分布を求められることが示されている。交流インピーダンス測定から組成によりイオン伝導度が連続的に変化することを明らかにし、LiPON:LiAlON が 81.3 : 18.7 の比率で最も高いイオン伝導度  $7.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  を示した。ラマン分光分析法から、LiAlON の添加で LiPON の  $\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7$  からなる網目構造が乱されることで、リチウムイオン伝導経路が新たに発現するモデルを提唱している。 $8\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{LiAlO}_2$  ターゲットを作製し、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ターゲットと同時にスパッタリングすることで、疑似 3 元系 LiPON-LiSiON-LiAlON 電解質膜を合成すると、44.6LiPON:42.7LiSiON:12.7LiAlON で室温イオン伝導率  $2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  を示し、カチオンの多元化でさらに導電性が向上することを明らかにした。さらに、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  の 3 つのターゲットを用いた同時スパッタリングすることで、一回の合成で疑似 3 成分系相図内の広い組成領域を連続的に合成することで、48.5LiPON-33.9LiSiON-17.6LiAlON で最も高いイオン伝導率  $3.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  が得られている。

第 4 章では、固体電解質として LiPON および 48.5LiPON-33.9LiSiON-17.6LiAlON を基本組成として、他のターゲット材料を  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZnS}$  と組み合わせたコンビナトリアル合成について記述されている。イオン伝導度の向上は見られなかったものの、ターゲット間におけるスパッタリング成膜速度の違いが大きい場合に、一度に合成できる組成領域が狭くなったことが原因と述べられ、解決すべき多元スパッタリング装置構成上の課題が考察されている。

第 5 章では、得られた結果からを基にコンビナトリアル合成装置の構想が述べられている。3 成分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) を変えることで、1 回成膜でさらに広い組成範囲を探索するための装置設計が記述されている。

第 6 章では、本論文が総括されている。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、LiPON-LiSiON-LiAlON 系において混合カチオン効果によるイオン伝導性の向上を見いだすとともに、複数のカチオン種を含む電解質を高効率で開発することに有用であることを実証された。そのうえで、より効率的な材料開発を進めるための新規装置設計について提案するとともに、膨大な試料データを取得するために必要となる電気化学測定手法、データ解析手法など、今後の研究開発に向けた総合的な提言がなされている。

これを要するに本論文は、全固体薄膜リチウム二次電池の高性能化に向けた固体電解質材料の合成手法を開発し、有用性を実験的に実証した成果を記述したものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は、博士 (工学) の学位論文として、十分な価値があると認められる。