

## 論 文

### 多角バレルスパッタリング装置を用いた オキシ窒化リン酸リチウム (LiPON) 電解質の調製

西澤 秀基, 井上 光浩, 阿部 孝之

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Preparation of Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON) Electrolytes Using the Polygonal Barrel-Sputtering System

Hideki Nishizawa, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, Organization for promotion of research,  
University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received January 18, 2016; accepted March 29, 2016)

#### Abstract

Lithium phosphorous oxynitride (LiPON) electrolytes for solid-state lithium batteries were prepared using the polygonal barrel-sputtering system. When sputtering was carried out at an  $N_2$  gas pressure of 4 Pa and an AC power of 100 W for 120 min using a  $Li_3PO_4$  target plate, a worm-like deposition was formed on the planer silicon substrate. An N1s peak was observed at around 400 eV in the X-ray photoelectron spectroscopy survey spectrum of the sputtered sample. This N1s peak was deconvoluted into two peaks: one at 397.4 eV ascribed to P–N<P bond formation and the other at 399.0 eV reflecting P–N=P bond formation. Based on these data, the formed deposit was assigned to LiPON. The ion conductivity of the prepared LiPON was evaluated by impedance measurements. A semicircle was obtained in the Cole-Cole plot, from which the ion conductivity was determined to be  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$ , close to those of typical LiPON films in the literature ( $1.7 \times 10^{-6}$ – $6.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$ ). Thus, LiPON films can be prepared by the polygonal barrel-sputtering system.

## 1. 緒言

出力密度が高く、軽量の「リチウムイオン二次電池」は、現在、携帯機器を初め多くの分野で利用されており、もはや我々の生活に欠かせない電源となっている。また、最近では電気自動車や航空機といった移動媒体に利用されているだけでなく、再生可能エネルギーにおける電力のレベリング用にも適用が期待されている。しかし、有機電解液を使用している現状のリチウムイオン二次電池は液漏れや発火、電解液の分解による爆発の危険性（内圧上昇、暴走反応）を有し[1]、実際、この二次電池を搭載したジェット機が発火事故により運行停止措置が取られた例もある。また、有機電解液は分解しやすく、それ故、充電電圧が制限されるだけでなく、電池寿命にも影響を与える[2]。

このような背景から、近年、有機電解液の代わりに固体電解質を使用した「全固体リチウム電池」が注目されている[3]。その中でも電極材料と電解質薄膜を積層させた「薄膜型全固体リチウム電池[3-5]」が活発に研究されており、既に実用化レベルに達している。しかし、このシステムは電極材料量が少ないため充放電容量が低く、さらに振動により膜が剥離する問題も有する。そのため、薄膜型全固体リチウム電池を移動媒体や再生可能エネルギーへ実用することは困難である。これに対し、電極、および電解質微粒子から構成される「バルク型全固体リチウム電池[3,6-9]」は振動に強く、高容量化も可能であることから、特に電気自動車用駆動源としての利用が期待されている。

バルク型全固体リチウム電池には、2つのシステムが提案されている[3,6-8]。このうち、硫化物系電解質微粒子を用いたシステムは比較的高い電池特性を示すが[3,6]、水分による有害ガス（硫化水素）の発生[9]が懸念され、安全性の観点から問題が指摘されている。これに対し、酸化物系電解質微粒子を用いたシステム[3,7,8]は有害ガスの発生がなく、高い安全性を有する。しかし、酸化物系電解質微粒子は硫化物系に比べ硬いため、良好な粒子間接触の形成が難しい。それ故、現状ではリチウムイオンの伝導性が乏しく、充放電容量も低い。

上記した酸化物系バルク型全固体リチウム電池の問題を解決するには、電極層内に良好なイオン伝導パスを構築することが不可欠である。この点に関し、電極微粒子表面への電解質修飾は有効な手法の一つである。そこで、我々は薄膜型システムで良好なイオン伝導特性を発揮しているオキシ窒化リン酸リチウム（LiPON）[3-5]による電極微粒子材料の表面修飾に注目した。LiPONは一般的に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をターゲットに用いた窒素雰囲気下における反応性スパッタリングで調製できる[4,5]。しかし、従来のスパッタリング装置は平板材料の表面修飾には優れているものの、微粒子材料の均一修飾は極めて難しい。一方、富山大学水素同位体科学研究センターでは微粒子表面を均一修飾できる「多角バレルスパッタリング法[10-23]」を開発している。つまり、この手法を用いれば、電極微粒子材料へのLiPON修飾が可能となる。上記に従い、本研究では多角バレルスパッタリング法によるLiPON修飾の基礎的知見を得るために、平板基板を用いてLiPON調製を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

試料は  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ターゲット (50 × 100 cm) を用いて、以下のように調製した。担体に使用した Si 基板 (0.5 × 15 × 15 mm, 日鉄住金ファインテック) を多角バレルに投入し、真空チャンバー内に導入した[24]。この時、ターゲットは基板と平行になるように設置した。続いて、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いてチャンバー内を真空排気した。圧力が  $8.0 \times 10^{-4}$  以下に達した後、 $\text{N}_2$  ガス (純度 : 99.99995%) をチャンバー内に供給し、 $\text{N}_2$  ガス圧 : 4 Pa, 高周波出力 : 100 W の条件で 120 分間スパッタリングした (バレル : 固定, 加熱なし)。スパッタリング後、 $\text{N}_2$  ガス (純度 : 99.99 %) を真空チャンバーに導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

### 2.2 物性評価

得られた試料は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JSM-7000F, JOEL) により表面を観察した。堆積物内の元素の化学結合状態は X 線光電子分光法 (XPS: ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific) で評価し (Al K $\alpha$  線), 得られたスペクトルは C1s ピーク (285 eV) で規格化した。

### 2.3 イオン伝導性評価

試料のイオン伝導性は、インピーダンス測定 (3532-80, 日置電機) で評価した。試験体は、多角バレルスパッタリング装置を用いて、ステンレス板上に Ti, 試料, Ti の順にスパッタリングすることで調製し[24,25], In により集電体である Ti 上に銅箔を固定後, 測定装置に接続した 4 端子プローブを銅箔に繋いだ。測定は 5 Hz ~ 1 MHz の交流周波数で行い, 得られた Cole-Cole プロットから見積もった抵抗値 ( $R$ ,  $\Omega$ ) を用いて, 以下の式によりイオン電導度 ( $\delta$ ,  $\text{S cm}^{-2}$ ) を求めた。

$$\delta = l/AR \quad (1)$$

ここで,  $l$  は断面 FE-SEM 観察で測定した試料の厚み (cm),  $A$  は試料面積 ( $2.2 \text{ cm}^2$ ) を表す。

## 3. 結果

### 3.1 調製試料の物性評価

Fig. 1 はスパッタリング前後の Si 基板の FE-SEM 像を示す。平滑であった試料表面には、スパッタリング後, worm-like 構造の堆積物 (厚さ : 750 nm) が観測された。この堆積物の素性を明らかにするために, XPS 測定を行った。得られた結果を Fig. 2 に示す。調製試料のサーベイスpektrum (Fig. 2 (I-A)) には Li1s (ピーク位置 : 58 eV), P2p (134 eV), P2s (189 eV), O1s (532 eV) が認められた[26,27]。285 eV の C1s ピーク[26,27]は試料の固定に使用したカーボンテープや装置内の残存するカーボン不純物に由

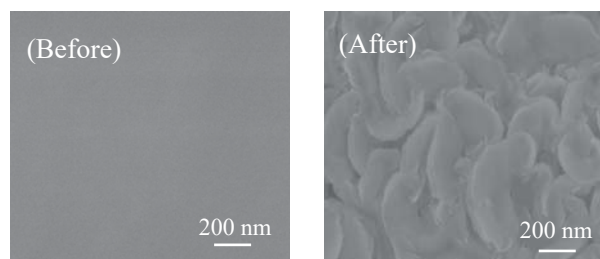


Fig. 1 FE-SEM images of Si substrates before and after sputtering.

来する。これらのピークは Fig. 2 (I-B) に示す  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  粉末 (豊島製作所) でも観測された。しかし、調製試料には 400 eV あたりに N1s ピークも現れている [26,27]。

Fig. 2 (II) は調製試料の N1s ナROWSPECTRUM を示した。このスペクトルにはショルダーを持つブロードなピークが 397.3 eV 付近に認められた。このピークは 2 つのピークに分離でき、それぞれのピークは LiPON に含まれる P-N<P 結合 (ピーク位置: 397.4 eV) と P-N=P 結合 (399.0 eV) に帰属できた [5,26,28,29]。この結果から、スパッタリングにより Si 基板上に生成した堆積物は LiPON とみなすことができる。

続いて、調製した LiPON のイオン伝導性をインピーダンス測定で評価した。得られた結果を Fig. 3 に示す。Cole-Cole プロットには半円弧が現れた。しかし、形状は非対称であり、これはバルク LiPON のイオン伝導 (高周波数領域) と LiPON 表面と Ti 電極間のイオン伝導 (低周波数領域) に起因する [30]。そこで、Fig. 3 の挿入図に示す等価回路を用いて Cole-Cole プロットをフィッティングした [30]。その結果、バルク抵抗値 ( $R_{\text{bulk}}$ ) は  $19.48 \Omega$  と求まり、式 (1) から、調製試料のイオン電導度 ( $\delta$ ) は  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 8.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-2}$  [31,32]) より 2 桁大きい  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  と見積もられた [30]。この高いイオン電導度は、主に Fig. 2 で示した P-N<P 結合の形成に由来し [33,34]、得られた  $\delta$  値は LiPON の文献値 ( $1.7 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  [4,24,35]) にも匹敵する。今後、本研究で得られた知見を基に、高性能な酸化物系バルク型リチウム電池システムを開発すべく、電極微粒子材料 (例えば、 $\text{LiCoO}_2$  正極微粒子) への LiPON 修飾を検討する予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法を用いて LiPON 電解質の調製を検討した。その結果、調製試料の N1s スペクトルには LiPON 形成を明示する

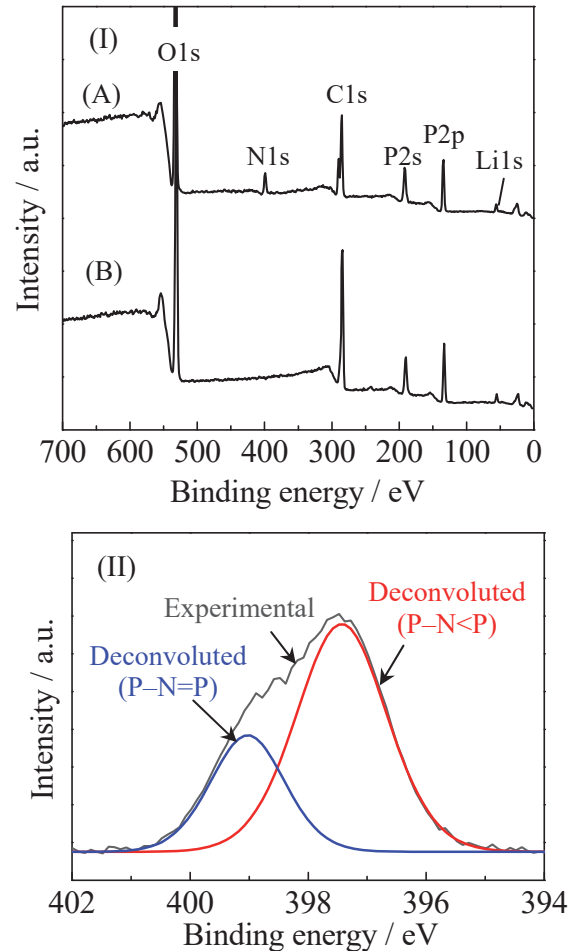


Fig. 2 (I) Survey spectra of (A) sputtered Si plate and (B)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder and (II) narrow N1s spectrum of the sputtered sample.

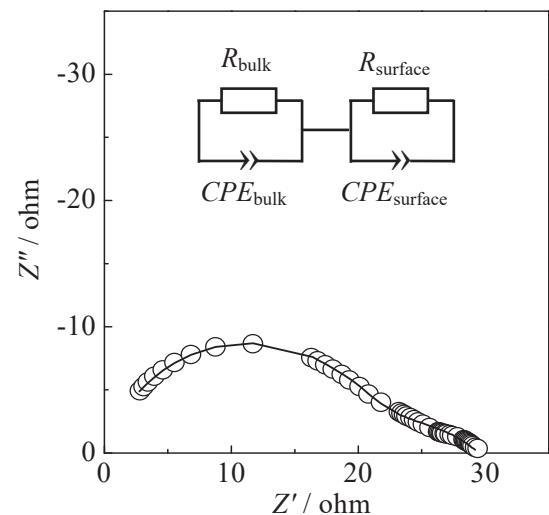


Fig. 3 Cole-Cole plot with a fitting curve (solid line) obtained for LiPON prepared by the polygonal barrel-sputtering method (frequency range: 5 Hz–1 MHz). Inset shows the equivalent circuit used for data fitting ( $R_{\text{bulk}}$ ,  $R_{\text{surface}}$ : ohmic resistances,  $CPE_{\text{bulk}}$ ,  $CPE_{\text{surface}}$ : constant phase elements).

P-N<P 結合と P-N=P 結合に由来するピークが認められた。また、調製した LiPON 試料のイオン電導度は文献値と同等の  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  と見積もられた。これらの結果から、多角バレルスパッタリング法で LiPON 電解質を調製できることがわかった。

## References

- [1] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach and M. Schmidt, *J. Power Sources* **119–121** (2003) 794.
- [2] J. Yang, P. Zhao, Y. Shang, L. Wang, X. He, M. Fang and J. Wang, *Electrochim. Acta* **121** (2014) 264.
- [3] K. Takada, *Acta Mater.* **61** (2013) 759–770.
- [4] N. Suzuki, T. Inaba and T. Shiga, *Thin Solid Films* **520** (2012) 1821–1825.
- [5] D. Li, Z. Ma, J. Xu, Y. Li, and K. Xie, *Mater. Lett.* **134** (2014) 237.
- [6] A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, *J. Alloys Compd.* **591** (2014) 247.
- [7] S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani and T. Asaoka, *J. Power Sources* **265** (2014) 40.
- [8] T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama and Y. Iriyama, *J. Power Sources* **260** (2014) 292.
- [9] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago and K. Kawamoto, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 4137.
- [10] 阿部孝之, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **32** (2012) 1.
- [11] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [12] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [13] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 162.
- [14] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [15] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [16] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 575.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [18] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.
- [19] S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 065201.
- [20] A. Aoki, M. Naruse and T. Abe, *ChemPhysChem* **14** (2013) 2317.
- [21] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [22] J. Sun, G. Yang, Q. Ma, I. Ooki, A. Taguchi, T. Abe, Q. Xie, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 8637.
- [23] P. Lu, J. Sun, P. Zhu, T. Abe, R. Yang, A. Taguchi, T. Vitidsant and N. Tsubaki, *J. Eng. Chem.* **24** (2015) 637.
- [24] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba and T. Shiga, *Solid State Ionics* **191** (2011) 49.

- [25] L.L. Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary and I. Chevalier, *Solid State Ionics* **253** (2013) 151.
- [26] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont and P. A. Rolland, *Mater. Chem. Phys.* **123** (2010) 231.
- [27] C. S. Nimisha, K. Yellaeswar Rao, G. Venkatesh, G. Mohan Rao and N. Munichandraiah, *Thin Solid Films* **519** (2011) 3401.
- [28] B. Wang, B.S. Kwak, B. C. Sales and J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 297.
- [29] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2371.
- [30] S. Nowak, F. Berkemeier and G. Schmitz, *J. Power Sources* **275** (2015) 144.
- [31] W.-J. Cui, J. Yi, L. Chen, C.-X. Wang and Y.-Y. Xia, *J. Power Sources* **217** (2012) 77.
- [32] M. C. López, G. F. Ortiz, J. R. González, R. Alcántara and J. L. Tirado, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 5669.
- [33] Z. Hu, D. Li and K. Xie, *Bull. Mater. Sci.* **31** (2008) 681.
- [34] B. Fleutot, B. Pecquenard H. Martinez, M. Letellier and A. Levasseur, *Solid State Ionics* **186** (2011) 29.
- [35] C. S. Nimisha, G. Mohan Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan and D. C. Cameron, *Solid State Ionics* **185** (2011) 47.