

MOCVD 法で作製した Garnet 型リチウムイオン導電体 LLZ 膜

Garnet-type Lithium-Ion Conductor LLZ film manufactured by MOCVD method

アルバック未来研 °浮島 禎之、塚原 尚希

ULVAC, °Sadayuki Ukishima, Naoki Tsukahara

E-mail: sadayuki_ukishima@ulvac.com

【はじめに】 Garnet 型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、室温で $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のバルク導電率を示し、リチウム金属に対して安定で酸化物系全固体リチウム二次電池の固体電解質として最も有望な化合物である。有機金属化学気相成長(MOCVD)法は高速成膜、段差被覆性に優れる等の優位性を持ち、固体電解質膜の作製法として期待されている。LLZ の出発材料(前駆体)は常温常圧では固体状態で高融点($\geq 250^\circ\text{C}$)である。このため蒸気圧が低く、安定して蒸発させることが難しい。本研究では Li、La、Zr それぞれの前駆体の安定供給方法を検討し、MOCVD 法での LLZ 膜の作製プロセスを検討した。

【実験方法】我々は蒸着重合法で固体材料を安定蒸発させる手法を保有しており、この技術に応用した MOCVD 装置を試作した。Li 前駆体 (Lithium dipivaloymethanate : Li(DPM)) と La 前駆体($\text{La}(\text{DPM})_3$)と Zr 前駆体($\text{Zr}(\text{DPM})_4$)が反応室に安定導入できる装置構成にした(図 1)。図 2 に各出発材料の蒸気圧特性を示す。3 源の前駆体の蒸発源・配管温度、 N_2 キャリアガス流量を振って各前駆体の蒸発条件を確立した。3 源の前駆体蒸気と O_2 ガスを同時に反応室に供給して、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の基板温度範囲で LLZ 膜の成膜を行った。また RTA 装置での追加アニール処理を行った。基板は Si を用い、膜厚、膜組成、結晶性の評価を行った。

【結果】基板温度 600°C 以上で CVD 薄膜が形成された。堆積速度は基板温度が上昇するに従い上昇し、 680°C 以上で飽和する傾向になった(680°C での堆積速度は 11.2 nm/min)。各前駆体の蒸発源温度を調節することにより La:Zr 比が 3:2 と目的とする組成の膜が得られた。MOCVD 直後に形成された薄膜は膜中に炭素を多く含み、アモルファスまたは微結晶状態であった。この薄膜をさらに 900°C でアニールすることにより炭素が抜けて結晶化された薄膜が得られた。

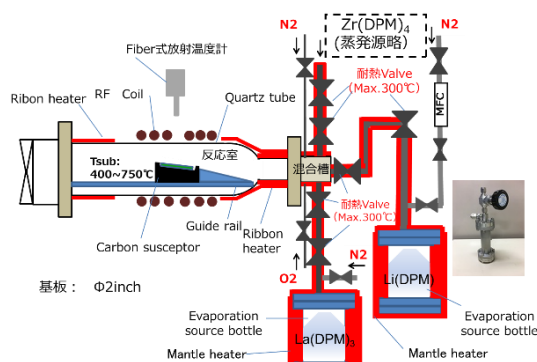


図1 MOCVD装置(実験機)の概略図

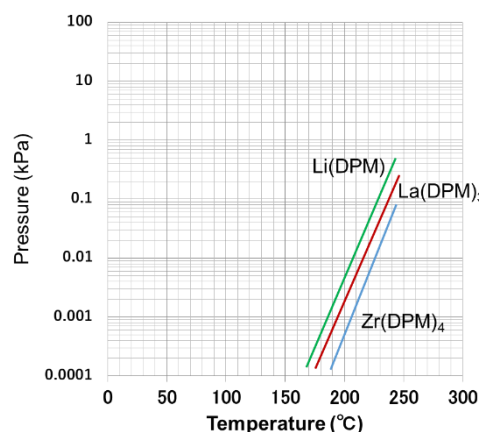


図2 Li,La,Zr有機金属材料の蒸気圧特性