

Al 基板上における LiCoO₂ の低温成膜

Low-temperature growth of LiCoO₂ thin films on Al substrates

京大院エネ科¹, 産総研電池技術²

°太田 和希¹, 川山 巖¹, 片岡 理樹², 前田 泰², 土井 俊哉¹

Kyoto Univ.¹, AIST²

°K. Ohta¹, I. Kawayama¹, R. Kataoka¹, Y. Maeda², T. Doi¹

E-mail: ohta.kazuki.44w@st.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

薄膜型全固体リチウムイオン電池は、高い安全性を有する小型軽量の電池であり、生体用デバイスや IC チップ等への応用が期待され研究されている。その代表的な正極材料である LiCoO₂ (LCO) は、合成温度の違いにより、高温相 (Hi-Temperature; HT-LCO) と低温相 (Low-Temperature; LT-LCO) がある [1]。正極材料として適するのは HT-LCO である。LCO の成膜にはこれまでパルスレーザー蒸着法 (PLD 法) [2]、RF スパッタ法 [3] などが用いられてきたが、HT-LCO の結晶化のために 600°C 程度の基板加熱が必要であった。このような高温での成膜プロセスは Si 電子デバイス等への組み込みなどの障害となるほか、基板、負極、および固体電解質の材質・構造を制限する。

高温プロセスを必要とせず、結晶化した薄膜を得る手法として、我々はイオンビームアシスト成膜法 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) に着目した。IBAD 法は、基板にイオンビームを照射しながら成膜を行う手法である。IBAD 法によって Nb 薄膜を作製することで、低温で 2 軸配向した Nb 薄膜が得られたと報告されている [4]。そこで本研究では、イオンビームアシストを用いた PLD 法 (IBAPLD 法) による HT-LCO の低温成長を試みた。

2. 実験方法

LCO 薄膜の作製には IBAPLD 法を用いた。背圧を 5.0×10^{-4} Pa とし、イオン源およびニュートライザーに Ar ガスをそれぞれ 3.0 sccm および 2.5 sccm 流した。基板加熱は行わず、レーザーの繰り返し周波数は 20 Hz、ターゲットとして Li_{1.1}CoO₂ 焼結体を用い、30 分間成膜を行った。基板としては、集電体としても機能する Al 板を用いた。

生成相の同定には X 線回折 (XRD) 法を用いた。また、電気化学的特性の測定では、測定用のコインセルを用いて、定電流 (Constant Current; CC) による充放電試験を行った。コインセルは、LCO 薄膜を正極、1M LiPF₆/EC-DEC を電解液、金属 Li を負極として組んだ。

3. 結果と考察

Fig. 1 に XRD θ - 2θ 測定の結果を示す。HT-LCO(012)面の回折角とほぼ一致する $2\theta = 37.3^\circ$ の位置にピークが観測された。この結果は基板加熱無しで HT-LCO が結晶化したことを強く示唆している。さらに、極点図測定の結果より、薄膜中の結晶は 2 軸配向していることが分かった。

また、コインセルを用いた充放電試験の結果、HT-LCO の Li 挿入脱離時に見られる 3.6~3.8 V の電位プラトーが観測された。このことから、作製した LCO 薄膜は HT-LCO であり正極活物質として機能することが確認された。

当日はさらに、XRD 測定結果の詳細、イオンビーム入射方向と LCO 結晶の方位関係についても考察する。

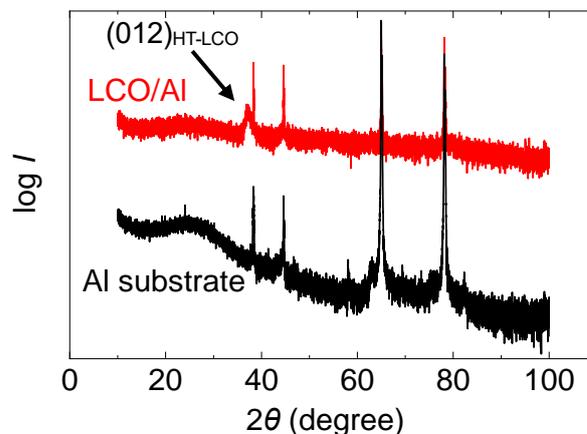


Fig. 1 XRD θ - 2θ measurements for LiCoO₂ thin film on Al substrate.

4. 参考文献

- [1] E. Rossen, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, *Solid State Ionics*, **62** (1993) 53-60
- [2] T. Ohnishi and K. Takada, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 055502
- [3] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, H. Liu, *Surface & Coatings Technology*, **204** (2010) 1710-1714
- [4] L.S. Yu, J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, and D.A. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 932