

## 基板表面改質による LiBH<sub>4</sub> 薄膜の平坦性改善

### Improvement in flatness of LiBH<sub>4</sub> films by substrate surface modification

芝浦工大工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)磯 啓一朗<sup>1</sup>, (B)岩崎 慧<sup>1</sup>, (B)風間 敦夫<sup>1</sup>, 大口 裕之<sup>1</sup>,

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Keiichiro Iso<sup>1</sup>, Kei Iwasaki<sup>1</sup>, Atsuo Kazama<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: mc21004@shibaura-it.ac.jp

【緒言】  $10^{-3}$  S/cm 以上の高速 Li イオン伝導を示す LiBH<sub>4</sub> 薄膜は、薄膜型全固体電池の固体電解質としての応用が期待される材料である[1, 2]。ただし、これまで報告されている LiBH<sub>4</sub> 薄膜の表面には数  $\mu\text{m}$  程度の凹凸があり平坦性が低かった。そのため、電解質として使用した場合には、電極との界面において強固な接合が得られず電池性能を低下させたり、電界集中によりショートを引き起こしたりする可能性があった。この凹凸の原因は、基板との濡れ性が低いことによる膜の島状成長にあることが、最近我々が行った調査によって明らかになった。そこで本研究では、活性水素を用いて基板表面改質[3]を実施することにより、島状成長を抑制し、LiBH<sub>4</sub> 薄膜の平坦性を改善することを目指した。

【実験】 LiBH<sub>4</sub> 成膜は赤外レーザー蒸着法により真空チャンバー内(背圧  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr)で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に行った。基板表面改質は、550 °C に加熱した基板表面に活性水素( $1.0 \times 10^{-3}$  Torr)を 15 分間照射することで実施した。膜の結晶学的評価は XRD、平坦性評価は AFM と光学顕微鏡、Li イオン伝導率評価は交流インピーダンス測定にて行った。

【結果】 Fig. 1 には得られた膜の AFM 像を示す。膜表面は非常に平坦であり島が見られなかったことから、基板表面改質が有効であると確認された。領域全体の RMS 粗さは 41.2 nm であり、基板表面を改質せずに合成した膜の典型的な RMS 粗さ 約 200 nm と比較すると大幅に平坦性が向上したことが示された。なお、膜表面には六角形を基本とするパターンが表れており、LiBH<sub>4</sub> のエピタキシャル成長が示唆された。

Fig.2 には得られた LiBH<sub>4</sub> 薄膜の XRD  $2\theta/\theta$  回折パターンを示す。LiBH<sub>4</sub> の(002)および(004)面と、基板、Cu 保護層由来の回折ピークのみが確認されたことから、基板改質を行っても、従来報告されている膜と同じく c 軸配向性の単層 LiBH<sub>4</sub> 膜が得られると分かった。Fig.3 には得られた LiBH<sub>4</sub> 薄膜の伝導率を示す。LiBH<sub>4</sub> の特徴である 120 °C 付近における構造相転移由来の伝導率の急激な上昇や、高温相での  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> を超える高いイオン伝導率が確認されたことから、固体電解質としての応用に適した高品質な LiBH<sub>4</sub> 薄膜が合成されたと分かった。

[1] Motoaki Matsuo, et al., Appl. Phys. Lett. 91, 224103 (2007).

[2] H. Oguchi, et al., ACS Appl. Electron. Mater. 1, 1792 (2019).

[3] 岡本吉弘, 筑波大学博士論文, (2000)

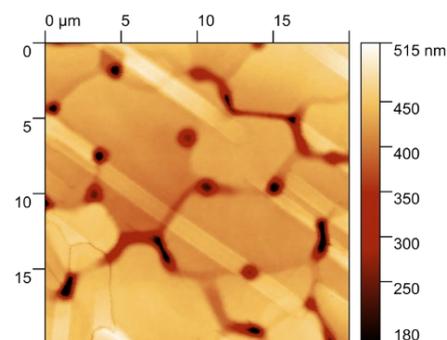


Fig. 1 An AFM image of a LiBH<sub>4</sub> film grown on a surface modified substrate.

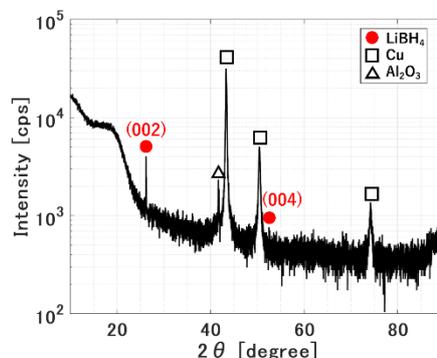


Fig. 2 The XRD  $2\theta/\theta$  diffraction pattern of a LiBH<sub>4</sub> film.

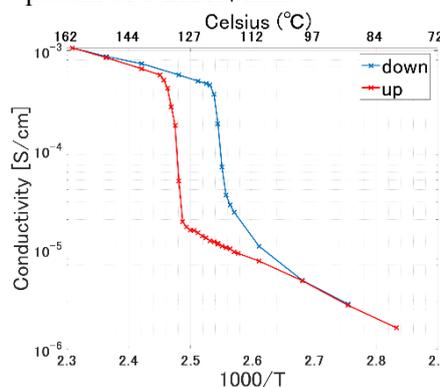


Fig.3 Arrhenius plot of a LiBH<sub>4</sub> film.