

イオンビームアシスト成膜法による LiCoO_2 薄膜の低温成長

○川山 巖^{1*}, 太田 和希¹, 片岡 理樹², 前田 泰², 土井 俊哉¹

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科, ² 産業技術総合研究所

Low temperature growth of LiCoO_2 thin films by ion beam assisted deposition

○Iwao Kawayama^{1*}, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda² and Toshiya Doi¹

¹ Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

Li イオン電池は、モバイル機器から電気自動車まですでに多くの機器で用いられているが、薄膜型 Li イオン電池は超小型 IoT デバイス組み込み電源としてさらなる展開が期待できると我々は考えている。Li イオン電池の代表的な正極材料である LiCoO_2 (LCO) は、合成温度の違いにより、高温相 (HT-LCO) と低温相 (LT-LCO) が存在する [1]。正極材料として適するのは HT-LCO であるが、結晶化のためには 600°C 程度の加熱が必要である [2, 3]。しかし、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集積の障害となるほか、基板、負極、および固体電解質などの材質・構造を制限する。

本研究では、イオンビームアシスト成膜法 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) を用い室温での LCO 薄膜の結晶化を試み、結晶構造および電池正極としての特性を評価した。

2. 実験方法

LCO 薄膜は IBAD を利用したパルスレーザー蒸着法 (PLD) 法を用い、基板加熱は行わず室温で成膜した。レーザーの繰り返し周波数は 20 Hz、ターゲットとして $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 焼結体、基板として石英ガラス板もしくは Al 板を用い 30 分間成膜を行った。成膜前の背圧は約 5.0×10^{-4} Pa で、成膜中に IBAD 用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。Ar イオン照射の加速電圧は 100~400V の範囲で行い、イオン照射の影響で基板温度が 20~60°C 程度上昇した。結晶構造の同定には X 線回折 (XRD) 法を用いた。また、充放電特性は、LCO 薄膜を正極、1M LiPF₆/EC-DEC を電解液、金属 Li を負極とするコインセルを組み、0.1C の C レートで評価した。

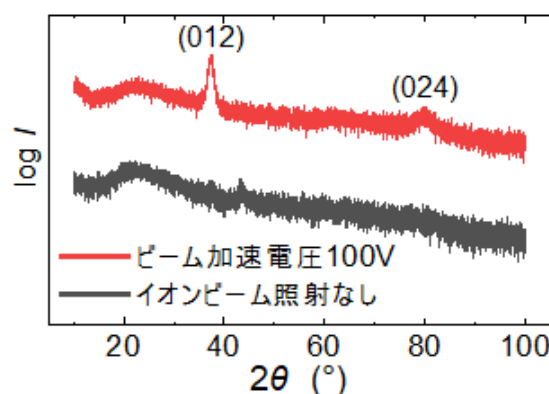


Fig. 1. 石英ガラス基板上に成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定結果

3. 結果と考察

Fig. 1 に石英ガラス基板上にイオンビーム照射ありとなしで成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定の結果を示す。照射ありの薄膜にのみ 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 IBAD により基板加熱なしで 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、イオンビーム照射方向に (014) 面が向いていることが確認された。Al 基板上で成膜した LCO 薄膜においても同様に結晶化し 2 軸配向していることを確認した。また Al 基板上で作製した LCO を正極として充放電試験を行った結果、Li イオン電池特有の 3.6~3.8 V の電位プラトーが観測され、作製した LCO 薄膜が正極活物質として機能することが確認された。

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

*E-mail: kawayama.iwao.3a@kyoto-u.ac.jp