

# マグネトロンスパッタ法により作製した リン酸リチウムオキシナイトライド固体電解質薄膜の イオン伝導性に及ぼす導入ガス中窒素濃度の影響

金子 信悟<sup>a,b</sup>, 横溝美衣子<sup>c</sup>, 望月 康正<sup>b</sup>, 嵐田 敏彦<sup>d</sup>,  
笹元 貴弘<sup>d</sup>, 田邊 豊和<sup>b,c</sup>, 松本 太<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup> 神奈川大学 工学研究所 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

<sup>b</sup> 神奈川大学 リチウム電池オープンラボ (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

<sup>c</sup> 神奈川大学 工学部 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

<sup>d</sup> (株)協同インターナショナル 川崎テクノセンター (〒 215-0005 神奈川県川崎市麻生区千代ヶ丘 8-5-1)

## Influence of N<sub>2</sub> Concentration in the Induction Gases on the Ionic Conductivity of Lithium Phosphorus Oxynitride Solid Electrolyte Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering

Shingo KANEKO<sup>a,b</sup>, Miiko YOKOMIZO<sup>c</sup>, Yasumasa MOCHIZUKI<sup>b</sup>,  
Toshihiko ARASHIDA<sup>d</sup>, Takahiro SASAMOTO<sup>d</sup>, Toyokazu TANABE<sup>b,c</sup>  
and Futoshi MATSUMOTO<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Research Institute for Engineering, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

<sup>b</sup> Lithium Battery Open-laboratory, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

<sup>c</sup> Faculty of Engineering, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

<sup>d</sup> Kawasaki Techno Center, Kyodo International Inc.(8-5-1, Chiyogaoka, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215-0005)

Amorphous lithium phosphorus oxynitride (LiPON) thin films were deposited on SUS plates from a Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> target using RF magnetron sputtering with induction gas having various N<sub>2</sub> concentrations. The ionic conductivity of the amorphous LiPON films was approximately  $7.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 75% N<sub>2</sub> concentration, at which both doubly and triply phosphorus-coordinated nitrogen units would be linked to the Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> structure.

**Keywords** : Lithium-ion Secondary Battery, Amorphous Solid Electrolyte, LiPON, Sputtering Pressure, Higher Order Structure

### 1. 緒 言

リチウムイオン二次電池 (LIBs) は、その高いエネルギー密度と起電力のため電気自動車や携帯電話など幅広い分野に用いられている。しかし LIBs の構成部材には、可燃性有機電解液、酸素を放出する可能性のある正極材料が存在することから、高電位・高レートでの充放電中の発熱や電極間の内部短絡、あるいは衝撃による液漏れの際に発火する危険性がある。このため、発火・引火の危険性が無い安全な LIBs 技術の開発が求められている。現在までに安全性を高める方法として様々な方法が検討されているが、その一つとして、可燃性有機電解液を使用せず、内部に液体成分を含まない全固体電池<sup>1),2)</sup>の開発がある。

有望な全固体電池の確立には良質な固体電解質の確立が急

務であり、その固体電解質には高いイオン伝導性、電気化学的安定性(電位窓が広い)、熱的・化学的な安定性などの性能が求められるが、これら全てを満たす材料は発見されていない。結晶性電解質として報告された Thio-LISICON (Lithium superionic conductor)<sup>3)</sup>は室温で  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上のイオン伝導度を示し、輸率もほぼ1である。さらに、最近報告された Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> は有機性電解液を超える  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  のイオン伝導度を誇る<sup>4)</sup>。しかし硫化物系は水分に対して不安定であり、人体に有害な H<sub>2</sub>S を生成する可能性があるため生産工程や安全性に問題がある。比較的安全な LISICON 型:  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 型骨格を基礎とする酸化物固溶体<sup>3)</sup>、ペロブスカイト型 La<sub>0.51</sub>Li<sub>0.34</sub>TiO<sub>2.94</sub>、NASICON 型 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、ガーネット型 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub><sup>5)</sup>などの酸化物系は安定性に優れるが、通常 1000℃ 以上で焼結しなければ高いイオン伝導度 ( $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度)を得ることはできず、現状、工業的に用途拡大は困難ともいえる。

\* E-mail : fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

これまで我々のグループでは、発火の危険性がある有機電解液を用いない全固体薄膜型 LIBs の開発に向けて、アモルファス状態でも優れたイオン伝導性を示すことが報告されているリン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)<sup>6,7)</sup>に着目し、マグネトロンスパッタ法を用いた LiPON 薄膜の作製方法について検討している。本稿では、特に、既報の室温付近での LiPON のイオン伝導度( $2.0 \sim 4.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>7)~12)</sup>のさらなる向上を図るべく、マグネトロンスパッタ時の導入ガス中の有効窒素濃度の検討ならびにイオン伝導性の優劣を左右する LiPON 構造の解析を行った結果について報告する。

## 2. 実験操作

### 2.1 LiPON 薄膜の作製とイオン伝導度測定

基板には SUS コイン(タクミ技研製φ16 mm スペーサー SUS316L)を採用し、電極層の形成前に機械研磨を施すことにより、走査型プローブ顕微鏡(日本電子製, JSPM-4200)観察に基づく算術平均粗さ 50 nm 程度まで表面を平滑化して用いた。この基板に RF マグネトロン式スパッタリング装置(神港精機製 4300 型)により図 1a に示すような形で電極層を成膜した。LiPON 層の成膜には、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をターゲットとして用い、スパッタ時に導入する Ar を  $\text{N}_2$  で一部置換( $\text{N}_2$ : 10, 25, 50, 75, 100 vol%)したガス雰囲気中(ガス流量 50 sccm), 真空度:  $2 \times 10^{-1}$  Pa, チャンバー内温度  $20 \sim 30$  °C, 出力 150 W で 10 時間のスパッタを実施した。イオン伝導度の測定には交流インピーダンス法を用いた。固体電解質の場合、通常の電気化学測定とは異なり、参照電極のない二極式の対称セルで測定を行うことが一般的である。本研究では、SUS コイン上に Pt 電極と電解質を積層した電極試験片 Pt/LiPON/Pt/Ti/SUS (図 1b)を測定セル(HS セル 宝泉製)にセットし、周波数応答解析装置(Bio-Logic 製 VMP3)を用いて、周波数範囲: 10 mHz ~ 500 kHz, 印可電圧: 2 mV で交流インピーダンスを測定し、得られた結果を EC-LAB (Bio-Logic)で解

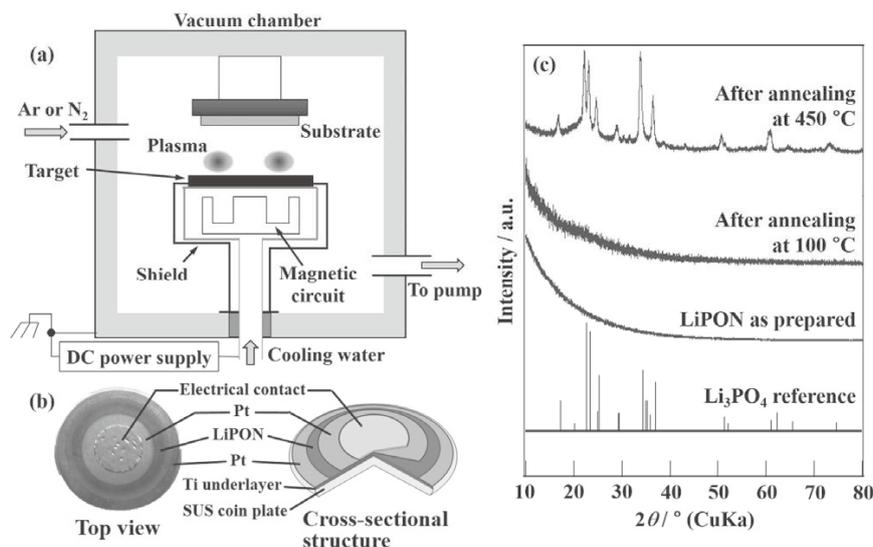
析することによりイオン伝導度を算出した。なお、本稿に登場する全ての電極試験片は、2.2 で述べる膜厚評価に基づき、SUS コイン上に形成した Pt (表層側), LiPON, Pt, Ti 層(SUS コイン側)の膜厚が、それぞれほぼ 100, 1000, 300, 50 nm となるように規定して用いた。

### 2.2 LiPON 薄膜評価法

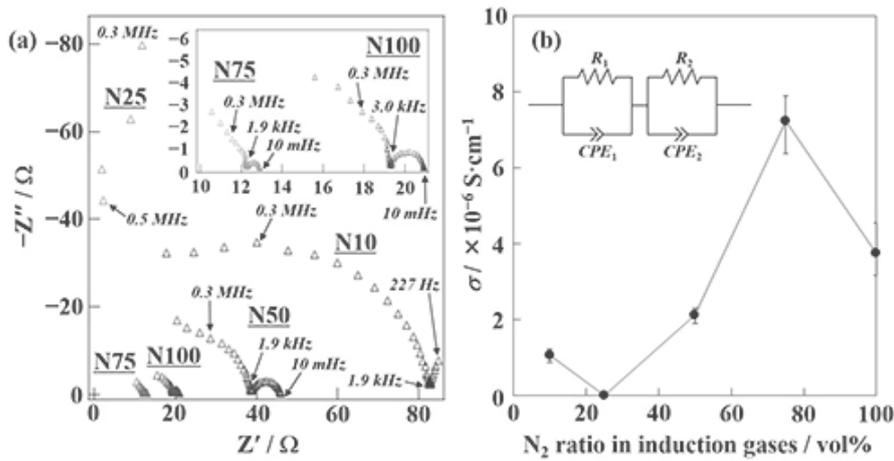
作製した電極片の各層の膜厚は、クロスセクションポリリッシャーを用いてサンプルを加工し、その断面を切り出すことによって評価した。装置には電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM: 日立製 SU-8010)を用いた。LiPON の結晶構造は、薄膜アタッチメント付き X 線回折装置(薄膜 XRD: リガク製 UltimaIII)を用いて平行ビーム法により評価した。また、X 線光電子分光法(XPS)により成膜した固体電解質を測定し、検出した各スペクトルについて数値解析ソフト Igor を用いてフィッティングすることにより構成元素の化学状態を分析した。この結果をイオン伝導度の結果と照合し、イオン伝導発現の機構についても考察した。XRD, XPS の評価には、Si<100> ウェハ上にて 2.1 と同条件で成膜した LiPON 薄膜を用いた。

## 3. 実験結果及び考察

図 1c にスパッタリング時の導入ガス中の窒素濃度 50 vol% でスパッタリングにより成膜した薄膜層の X 線回折図形を示す。成膜後無処理のサンプルでは特にピークは検出されず、 $10 \sim 30$  度付近にアモルファス状の生成物の存在を示唆する勾配が見られた。このサンプルの交流インピーダンス測定結果から算出したイオン伝導度は約  $2.2 \times 10^{-6} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  であり、これまでに報告されている室温付近での LiPON 層のイオン伝導度( $2.0 \sim 4.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>7)~12)</sup>と同程度の値となることがわかった。このサンプルを大気雰囲気下で加熱したところ、図 1c に示すように、 $450$  °C で 5 時間熱処理した場合にターゲットに用いた  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に対応する回折パターンが見られた。



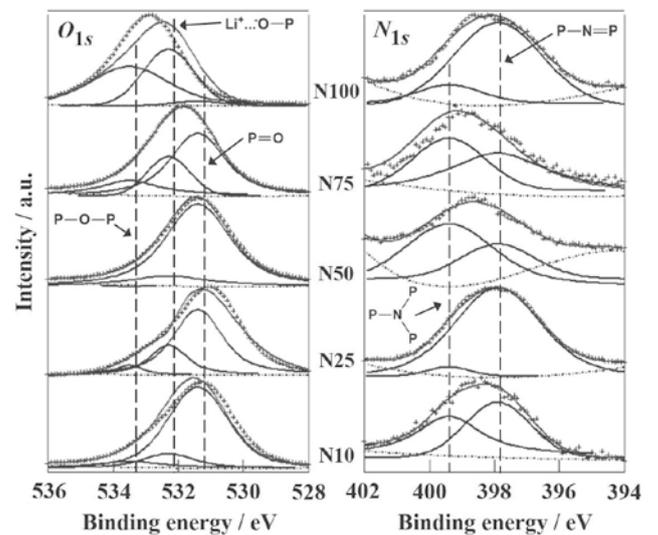
**Fig. 1** Fabrication of the thin film of LiPON solid electrolyte and its crystallographic data. a) Schematic illustration of RF magnetron sputtering system, b) photograph (top view) and cross-sectional structure of a tested electrode with a LiPON layer, c) XRD pattern of a LiPON thin film synthesized on a Si wafer before and after annealing at 100 and 450 °C for 5 h.



**Fig. 2** AC impedance data of LiPON thin films prepared using N<sub>2</sub> concentration from 10 vol% to 100 vol% as a ratio to Ar in the induction gases. Cole-Cole plot a) and ionic conductivity plot b) of LiPON thin films obtained by changing N<sub>2</sub> ratio in the induction gases. The inset in Fig. 2b represents the electrical equivalent circuit fitted to the spectra in Fig. 2a.

また 450℃での熱処理後のサンプルのイオン伝導度は、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>に典型的なレベルである 10<sup>-8</sup> S·cm<sup>-1</sup> 以下 (5.6 × 10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup>) までの急激な低下を示した<sup>7)</sup>。これは、熱処理中に LiPON 構造中の N が O で置換されたことにより、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の結晶化が進行したためであると考えられる。以上のことから、スパッタリングによって得られたサンプルはアモルファス状の LiPON であることを確認した。

図 2a に、スパッタリング時の導入ガス中の窒素濃度を 10, 25, 50, 75, 100 vol% (図中、N10 ~ N100 と表記) と変化させ成膜した、LiPON 層を Pt 層で挟んだ積層電極片の交流インピーダンス測定結果としての Cole-Cole プロットを示す。なお、以後登場する全ての LiPON 層については、熱処理を行わず、スパッタ後のアモルファス状のまま評価に供している。測定点が高周波数側で散逸し解析不能と判断した導入ガス中の窒素濃度 25 vol% の系を除き、いずれの系のスペクトルも高周波数側の比較的大きい不完全な円弧と低周波数側の小さな円弧のセットを描き、低周波数側の円弧の末端が実数軸上に収束する共通点をもつ (10 vol% の系も 120 Ω 付近で収束する) ことがわかった。本研究の電極のスペクトルは導入ガス中の窒素割合が高くなるにつれて高周波数側に縮む傾向を示し、特に、全体として抵抗値が小さい系であるほど、高周波数側の円弧は半分以上が欠けたような不明確な形状になった。これは、導入ガス中の窒素濃度が高くなるにつれて LiPON バルク中のイオン伝導が複雑な素過程を経るようになり、複数の緩和時間を持つためであると考えられる。さらに高周波数域からの測定を行えば明確なプロットを観測できる可能性があるが、現状ではこれが限界である。他方、低周波数側の円弧はスペクトルが全体として高周波数寄りにあるほど直径の小さい半円となる傾向を示した。本研究では、高周波数側の円弧が不完全でも実数軸に収束した位置までを固体電解質 LiPON のバルク抵抗値とみなし、この値と仮定した等価回路を用いてフィッティングすることによってイオン伝導度を算出した (図 2b)。図 2b の等価回路において、R<sub>1</sub> および CPE<sub>1</sub> は、バルク応答の抵抗ならびに定位相成分 (Constant



**Fig. 3** O<sub>1s</sub> and N<sub>1s</sub> XPS spectra of LiPON thin films deposited at N<sub>2</sub> concentration from 10% to 100% as a ratio to Ar in the induction gases.

Phase Element, CPE) を表し、一方、Pt 電極 - LiPON 電解質界面 (表層側ならびに SUS 基板側) 間の抵抗ならびに定位相成分が、それぞれ R<sub>2</sub> および CPE<sub>2</sub> として並列で表される。図 2b に示されるように、インピーダンス測定から求めた LiPON のイオン伝導度は、導入ガス中の窒素濃度の変化に応じて変動し、窒素濃度 50 vol% までは既報<sup>7)~12)</sup>と同程度かそれ以下、50 vol% より高濃度では既報を超える値に大別された。特に導入ガス中の窒素濃度が 75 vol% まで及ぶと、50 vol% までのイオン伝導度と比べて標準偏差が大きくなるものの、本研究で最大となる約 7.6 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup> のイオン伝導度を示し、既報の値を上回ることがわかった。

図 3 に、導入ガス中の窒素濃度を変えて作製された LiPON 薄膜の XPS 測定結果を示す。10 vol% (N10) の窒素濃度で作製されたサンプルの O<sub>1s</sub> スペクトルでは、1つの非対称なピークが 531 eV 付近に観察され、導入ガス中に占める窒素量が増加するにつれて高エネルギー側へのシフトを示した。このピー

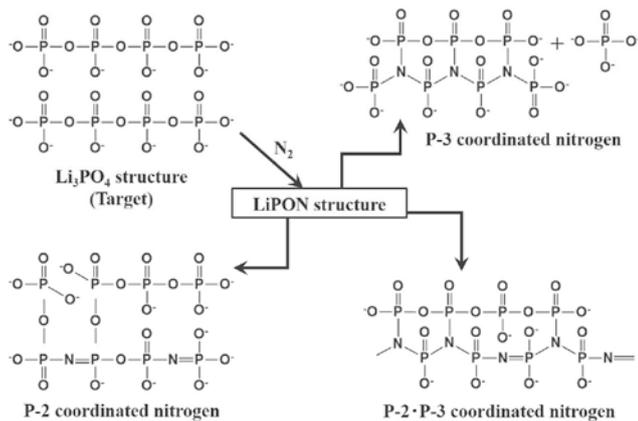


Fig. 4 Expected structural models of nitrated  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  main structure incorporating P-N=P and P-N<(P)<sub>2</sub> units resulting from the reaction of ambient phosphate chains with N.

はフィッティングにより P-O-P (533.5 eV),  $\text{Li}^+ \dots \text{O}^-$  P (532.3 eV), P=O (531.4 eV) の3つの化学状態に帰属することができ<sup>13)</sup>, 窒素濃度の変化に応じてOの化学状態が明確に異なることがわかった。また  $\text{N}_{1s}$  でも1つの非対称なピークが見られ, 各濃度ともにN元素のドーピングを示す P-N<(P)<sub>2</sub> (399.9 eV), P-N=P (397.9 eV) の2つの状態をもつことが明らかになった。このような種々の結合様態を持つ LiPON のイオン伝導は, 図2bで示されるように導入ガス中の窒素濃度に依存して顕著に変化する。そこで, XPS スペクトルの各化学状態に対応するピークの積分値から各結合の存在比を算出し, この比を基に構造とイオン伝導の関係について考察を行った。

図4には, 本研究で提案される  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  中にNがドーピングされた場合に形成しうる主要構造を示す。N元素が  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  構造中にドーピングされた場合, P-O-P結合のO元素と置換される。もし LiPON 中に P-N=P 構造単位が生成した場合,  $\text{N}^{3-}$  の有効イオン半径 (1.32 Å) は  $\text{O}^{2-}$  (1.24 Å) よりも大きいため P=O は P-O<sup>-</sup>へと転換し, 構造内にひずみを生じる。このとき2つの P-N=P 部位が生成すると1つの P-O 結合が構造から切断される(以下, P-2 配位型と呼ぶ)<sup>11),12),14)~16)</sup>。P-2 配位型では単結合と二重結合が共役的に配置されることになるため, 電子は非局在化し,  $\text{Li}^+$  は一次ないし二次元的に移動しやすくなるものと思われる。これに対し, P-N<(P)<sub>2</sub> 構造単位が形成される場合には, Nが構造上近接する他の主鎖構造中のPとも結合して高次構造を形成するため, P-2 配位型に比べて著しい構造ひずみを生じる。このとき2つの P-N<(P)<sub>2</sub> 単位が生成すると2つ以上の P-O 結合が失われることになる(以下, P-3 配位型と呼ぶ)。それゆえ, P-3 配位型による静電的エネルギーの低下に対する寄与は P-2 配位型に比べて大きくなり,  $\text{Li}^+$  の移動度を高めることにつながると考えられる。本研究の LiPON 薄膜のイオン伝導度は, 10 vol% から 25 vol% まで導入ガス中の窒素濃度を増やすと一度解析不能なレベルまで低下し, それ以後は増加傾向を示し, 75 vol% で極大域値となる(図2b)。この挙動は, 図3の異なる窒素濃度で製膜された LiPON 層の  $\text{N}_{1s}$  スペクトルで示される P-3 配位型構造の形成度合いと

良く一致した。しかし LiPON 構造中には P-2 型配位も混在するため, 窒素濃度 75 vol% でのスパッタリングの場合などでは P-2 および P-3 型の両者が調和したネットワーク (P-2・P-3 配位混成型) 構造を形成しうる。以上のことから, LiPON の  $\text{Li}^+$  の伝導機構においては, 一次ないし二次移動として P-2 型を利用した移動, そして高次移動として他の主鎖構造との間での架橋を介する三次元的な移動によってイオン伝導性の優劣が支配されていると考察した。

#### 4. 結 言

スパッタリング中の導入ガス中の窒素濃度を変化させて LiPON 薄膜を作製し, そのイオン伝導度と XPS 構造解析から以下の点が明らかとなった。

- (1) 得られた LiPON 薄膜はアモルファス構造を有しており, その状態で  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  レベルのイオン伝導度を発揮した。
- (2) LiPON 薄膜のイオン伝導度は, 窒素濃度を 10 vol% から 25 vol% まで上げると一度低下するが, 75 vol% まで増加させると本研究で検討した限り最大レベルとなる約  $7.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  にまで達した。
- (3) P-3 配位型からのイオン伝導性の改善は P-2 配位型からの影響に比べて顕著であり, 高いイオン伝導性は P-2, P-3 配位型の調和の結果として発現した。

(Received May 13, 2015 ; Accepted August 17, 2015)

#### 文 献

- 1) R. Kanno ; GS Yuasa Tech. Rep., 3, 1 (2006).
- 2) J. B. Bates ; *Electron. Eng.*, 69, 63 (1997).
- 3) 工藤徹一, 日比野光宏, 本間 格 ; リチウムイオン電池の科学, p. 192 (内田老鶴圃, 2010).
- 4) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui ; *Nat. Mater.*, 10, 682 (2011).
- 5) 金村聖志ら ; 高性能リチウムイオン電池開発最前線, p. 260 (NTS, 2013).
- 6) T. Lapp, S. Skaarup, R. A. Hooper ; *Solid State Ionics*, 11, 97 (1983).
- 7) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck ; *J. Power Sources*, 43-44, 103 (1993).
- 8) B. Kim, Y. S. Cho, J.-G. Lee, K.-H. Joo, K.-O. Jung, J. Oh, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, J. Cho, Y.-S. Park, J. Y. Oh ; *J. Power Sources*, 109, 214 (2002).
- 9) J. Schwenzel, V. Thangadurai, W. Weppner ; *J. Power Sources*, 154, 232 (2006).
- 10) Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur ; *Solid State Ionics*, 177, 257 (2006).
- 11) Z. Hu, D. Li, K. Xie ; *Bull. Mater. Sci.*, 31, 681 (2008).
- 12) N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, T. Shiga ; *Solid State Ionics*, 191, 49 (2011).
- 13) N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz ; *Solid State Ionics*, 233, 73 (2013).
- 14) B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. A. Luck, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, M. R. Reidmeyer ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 675 (1987).
- 15) Y. G. Kim, H. N. G. Wadley ; *J. Vac. Sci. Technol.*, A26, 174 (2008).
- 16) Z. Hu, K. Xie, D. Wei, N. Ullah ; *J. Mater. Sci.*, 46, 7588 (2011).