



全固体電池高容量化のための 負極・固体電解質界面層解析法の構築

中尾 愛子¹、市丸 智²、印田 靖³、稲葉 雅之⁴、
大園 洋史⁴、福田 一徳⁴

1) 理化学研究所、2) NTT-AT (株)、3) (株) オハラ、4) (株) コベルコ科研

1. 測定実施日

2016年8月30日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S1
2016年11月8日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL6N1
2016年12月22日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL6N1

2. 概要

固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電サイクルの長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されている。しかし、高エネルギー密度を達成する上で種々の課題があり、その一つが負極-電解質界面に大きな抵抗成分が生じるために起こるサイクル特性の悪化である。その解決策の一つとして、活物質-電解質界面に界面層 (SE 層) を導入し、固体電解質と活物質間の反応を抑制することが考えられている。負極 SE 層は負極活物質でもある Si が注目されており、その機能について XPS で評価し、現象や化学状態変化を捉え、原子レベルでの材料設計の指針を得ることを本研究の目的とする。延いては、全固体電池の高エネルギー密度化に繋げる。

3. 背景と研究目的

硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電サイクルの長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されているが、高エネルギー密度を達成する上で種々の課題があり、電池材料開発において、ブレークスルーが期待されている。我々は、ラボ XPS を用いた表面構造の結果と電池特性との相関関係を見出しているが、ラボ XPS の分析深さは表面数 nm に過ぎない。固体電解質と活物質の界面反応を抑制するために導入する界面 SE 層の厚さは 20 nm であり、さらに深い情報を得る必要が

ある。このためにはX線の励起エネルギーが高くエネルギー可変（1.75～4 keV）のシンクロトロン放射光 XPS を用いる解析が必要であり、これにより固体電解質と負極の表面/界面構造や電極 SE 層の導入効果について、詳細な解析が可能となる。一方、励起エネルギーを変えることにより、光電子の平均自由行程が変わるため、分析深さの評価が困難である。よって、厚みの異なる標準試料を用意し、かつ、X線反射率測定でその厚みの校正を行い、分析深さ精度の精密化を狙う。

4. 実験内容

- 測定試料

試料は、シリコン基板上に、SiO₂をスパッタリングで 5, 10, 20, 150 nm の膜厚に成膜したものをを用いた。

- X線反射率測定

試料のX線反射率は、BL8S1 において、リガク製ゴニオメータ：SmartLab（SR仕様）を用いて測定した。入射X線の波長は 1.346 Å である。

- X線光電子分光法測定

X線光電子分光測定は、BL6N1 において、静電半球型光電子分光アナライザ（SPECS PHOIBOS 150）を用いて測定した。励起エネルギーは 3 keV および 4 keV、光電子の検出角度を変える角度分解法測定を行い、検出角度を 30, 45, 90 度に変えて、異なる深さを測定した。

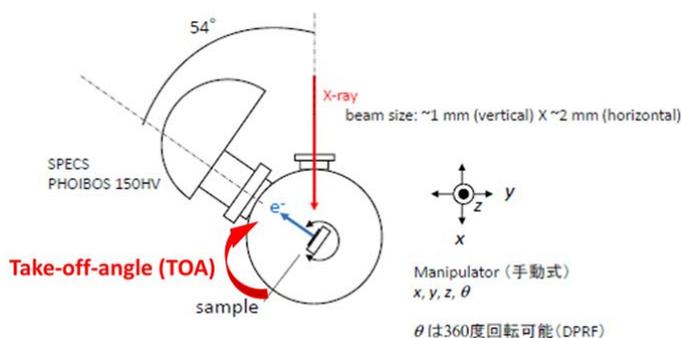


図1 角度分解 XPS 測定

5. 結果および考察

- X線反射率測定

図2に成膜時のSiO₂層の設計膜厚が20 nmである試料のX線反射率を示す（黒線）。X線反射率測定ではX線の試料に対する視斜角が非常に小さいため、入射X線を試料表面で受けきれない場合、見かけ上、試料のX線反射率が低下する。図2は、このようなX線反射率の低下を、ナイフエッジ法による入射X線の強度プロファイルと試料の表面幅より補正した結果である。このようにし

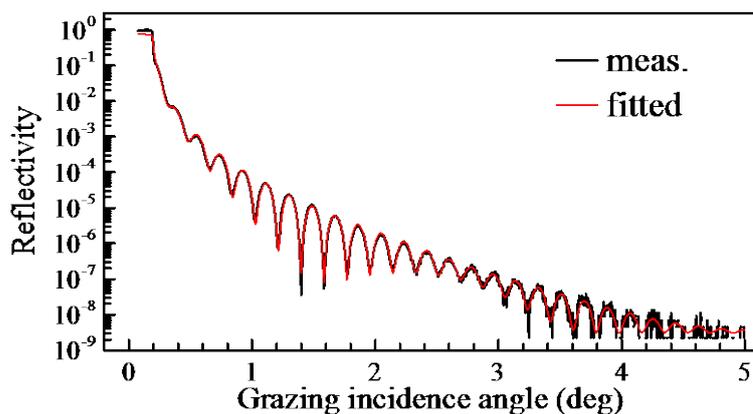


図2 X線反射率の測定結果

て得たX線反射率を、リガク製X線反射率解析ソフト：GlobalFitを用いて解析した。解析では多層膜モデルを用いてX線反射率を計算し、測定値に対するフィッティングを行うが、基

板 Si 層以外の膜組成は SiO₂としている。図 2 には、フィッティング結果（赤線）も示している。またこのフィッティング結果を与える膜構造を表 1 に示す。この表では、表面および各層間の界面ラフネスを二乗平均平方根で示している。また同表の一番上のラフネスが表面ラフネスであり、以下、基板 Si 層に向かって各層間の界面ラフネスを示している。この表より表面・界面ラフネスは非常に小さく、基板の Si ウエハ程度であることが分かる。また各層の膜厚を足した総膜厚は 20.9 nm であり、設計値と良く一致することも分かった。本課題では、膜厚の設計値が 5, 10, 150 nm である試料の測定も行っており、それぞれの膜厚は

表 1 X線反射率の解析結果

Layer material	Thickness (nm)	Density (g/cm ³)	Roughness (nm)
SiO ₂	1.30	1.96	0.32
SiO ₂	18.24	2.41	0.35
SiO ₂	1.34	1.75	0.37
Si substrate	---	2.33[fix]	0.22

上述のように解析したところ、7.3, 11.8, 153.6 nm であった。またいずれの試料についても、表 1 に示すように、基板 Si 層と SiO₂ 層との界面には、密度の若干小さな SiO₂ 層が形成されていることが分かった。

このように解析上密度が低くなる層について、実際に電子密度の低いような膜が界面近傍にあると思われる。ただし、今回の解析結果のようにその密度が低いのか、化学組成が変化しているのかは判別できない。このような界面近傍の膜の描像については、角度分解 HAXPES を用いることで詳細に明らかにしていきたい。

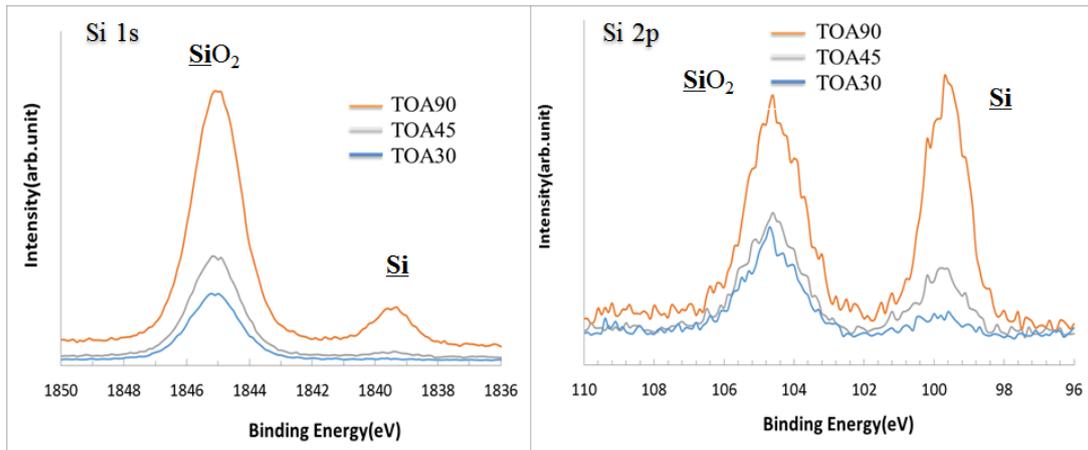


図3 SiO₂膜(5 nm)の3 keVにおける角度分解測定

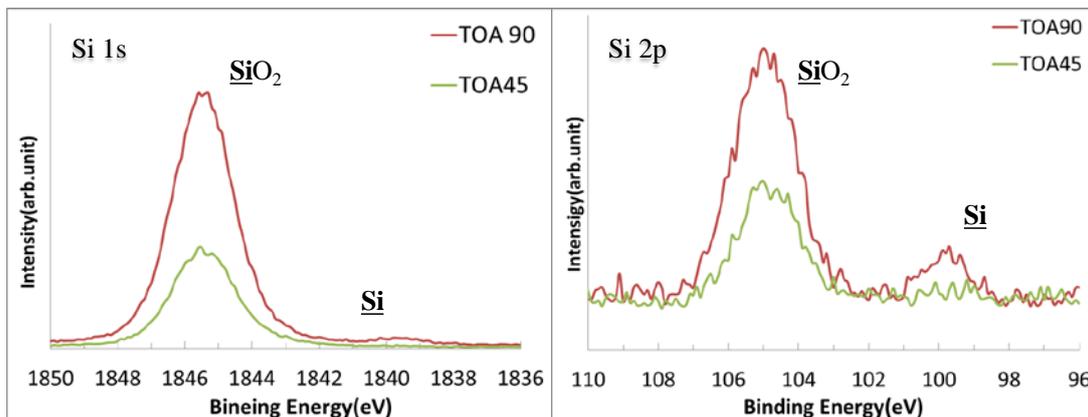


図4 SiO₂膜(10 nm)の4 keVにおける角度分解測定

・ X線光電子分光測定

図3に励起エネルギー3 keVにおける、Si基板上に成膜したSiO₂ 5 nmの角度分解XPS測定の結果、図4に励起エネルギー4 keVにおける、Si基板上に成膜したSiO₂ 10 nmの角度分解XPS測定の結果を示す。SiO₂/Siピーク比より同時測定でSi_{1s}とSi_{2p}の両方のピークでそれぞれ異なる深さの情報が得られていることがわかる。また、励起エネルギーが3 keVの場合は、膜厚5 nm（反射率測定より7 nm）において、基板と酸化膜の界面の情報が得られる事が明らかとなり、4 keVの場合は、10 nm（膜厚反射率測定より7 nm）において、主に、酸化膜の情報であり、界面の情報については、検出角度が90度の場合、得られる事が明らかとなった。

Siに関して、HAXPES (X-ray: 6~14 keV) で得られる情報は、Si_{1s}のみの

情報のみであり、ラボ XPS (Al K α : 1486.6 eV) では Si_{2p} のみ検出可能である。BL6N1 の励起エネルギーはその中間であり、HAXPES およびラボ XPS との結果を繋ぐ測定手法としての位置づけが期待される。

6. 今後の課題

全固体二次電池モデル負極材料の測定を視野に置き、BL6N1 の XPS 測定における角度分解測定及び BL8S1 の反射率測定による Si 基板上の SiO₂ 薄膜の基礎的なデータの取得により、表面・界面解析における基礎的な知見（測定条件）が得られた。

現在、BL6N1 において、測定スペクトルの経時的なドリフトの問題が発生している。このドリフトを抑える対策として、モノクロメータへ導入する放射光量を低減させた結果、試料への入射 X 線強度が非常に弱くなっている。このため、スペクトル測定においてシグナル強度が弱く、分解能の良いスペクトルを取得するには測定に時間を要し、かつ、ドリフト問題も解決していなく、化学結合状態の議論ができない。今後の利用に障害となる問題を抱えている。そのため、反射率測定との相補的な解釈もできなかつた。早急な対応を望む。