

(技術資料)

薄膜二次電池用低比抵抗コバルト酸リチウムターゲット

Low Resistance LiCoO₂ Target for Thin Film Batteries



武富雄一*¹
Yuichi TAKETOMI



吉田慎太郎*¹
Shintaro YOSHIDA



金丸守賀*¹ (理博)
Dr. rer. nat. Moriyoshi KANAMARU



坂本尚敏*² (博士(工学))
Dr. Hisatoshi SAKAMOTO

A thin film battery is a rechargeable solid-state battery. Recently cathode material and a manufacturing process for thin film batteries have been developed to improve the battery capacity. In this study, a LiCoO₂ target with low resistivity under 20 Ω·cm was developed. This low resistivity was achieved by controlling the microstructure of the LiCoO₂ target. This target could be sputtered by DC and pulse DC. Sputtering stability was good, and there was a correlation between LiCoO₂ thin film properties and thin film battery performance.

まえがき = 有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比べ、安全性が高く長寿命な全固体型二次電池が脚光を浴びている。薄膜二次電池は全固体型電池の一つとして研究開発が行われており、近年、薄型・軽量な特徴を最大限に生かしたRFID (Radio frequency identification) タグやスマートカード、IOT (Internet of Things)、エナジーハーベスト素子、生体モニタリング機器、ウェアラブル端末などの幅広い分野への広がりを見せている^{1), 2)}。こうした薄膜二次電池の正極材にはコバルト酸リチウムターゲットが、そして電解質にはリン酸リチウムターゲットが広く用いられている。こうした市場の立ち上がりに合わせて、(株)コベルコ科研 (以下、当社という) は薄膜二次電池用スパッタリングターゲットの製造開発に取り組んできた。

薄膜二次電池においても高容量化のニーズがあり、正極材の膜厚の増加が求められている³⁾。厚いコバルト酸リチウム薄膜の成膜を安定して行うには、高速で成膜できる低比抵抗ターゲットが不可欠となる。本稿では、当社が開発した低比抵抗コバルト酸リチウムターゲットについて報告する。

1. コバルト酸リチウムターゲットの製法と特性

コバルト酸リチウムターゲットの電気抵抗は、高い成膜速度を実現するための重要な指標となる。本章では、当社の開発した低抵抗コバルト酸リチウムターゲットとその製法について報告する。

1.1 低抵抗化プロセス

当社が開発した低抵抗コバルト酸リチウムターゲット製造プロセスを図1に示す。コバルト酸リチウムの焼結工程の後に低抵抗化プロセスを追加することで、極めて低い比抵抗を有するターゲットタイル (分割ターゲッ

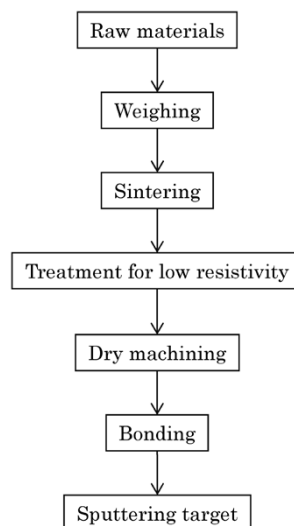


図1 低抵抗コバルト酸リチウムターゲットの製造プロセス
Fig. 1 Manufacturing process of low resistivity LiCoO₂ target

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
SEM			
Resistivity	1.5 × 10 ¹ Ω·cm	1.4 × 10 ³ Ω·cm	4.5 × 10 ⁶ Ω·cm

図2 コバルト酸リチウム焼結体の組織形態と比抵抗の関係
Fig. 2 Relationship between microstructure and resistivity of LiCoO₂

トを構成するもの) の製造を可能にした。

1.2 焼結体組織と比抵抗

コバルト酸リチウム焼結体の微細組織と比抵抗を図2に示す。図2からわかるように、組織の粗大化に伴って比抵抗が上昇する。こうした組織形態と比抵抗の関係は、低抵抗化プロセスで作られたコバルト酸リチウム焼結体に特有の現象である。

*¹ (株)コベルコ科研 ターゲット事業本部 技術部 *² 技術開発本部 電子技術研究所

1.3 大型ターゲットタイルの特性

薄膜二次電池の製造プロセスにおいても基板サイズの大型化が進んでおり、それに合わせてターゲットの大型化ニーズも顕在化してきている。大型のターゲットタイル全面にわたって低抵抗化するためには、焼結体組織の均一化が重要である。

図3に150×350mmの大型ターゲットタイルの微細組織と比抵抗の分布を示す。当社で開発した焼結体は、面内で均一な組織を有することから、比抵抗も $0.9\sim 1.2\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ と安定して低い値を実現している。

1.4 ボンディング後ターゲットの電気抵抗

ボンディング後のターゲットの電気抵抗の測定方法を図4に示す。測定は2端子法による。この方法で測定することにより、ボンディング部も含めた電気抵抗の面内均一性を評価できる。測定されたターゲットの電気抵抗は約10kΩであり、ターゲット面内の標準偏差は4kΩであった。

1.5 ターゲット素材の曲げ強度

セラミックターゲットは脆（もろ）く割れやすい材料であるため、ボンディング工程での熱履歴や放電中の急激な温度変化などにより、割れや欠けなどの不具合が生じることがある。

今回開発したコバルト酸リチウムターゲットの曲げ強度を測定した。その結果、当社材の曲げ強度は74MPaという高い値を示し、放電中の割れや欠けに耐える強度を有していることがわかった。

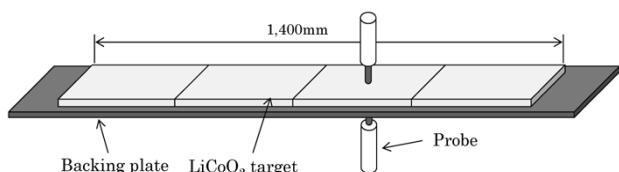


図4 電気抵抗の測定方法
Fig. 4 Measurement method of resistance

2. 放電特性

本章では、当社の低比抵抗コバルト酸リチウムターゲットの放電特性を報告する。

2.1 成膜速度

直径4インチのターゲットをボンディングした後の比抵抗を図5に示す。比抵抗はターゲット面内で $1.1\sim 1.8\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

このターゲットを用いて放電した時の成膜速度を図6に示す。当社のコバルト酸リチウムターゲットはDCスパッタリングが可能であり、パルスDCスパッタリングの成膜速度と比べて2倍以上の高い成膜速度を実現することができた。

2.2 放電安定性

DCスパッタリングにより、ターゲットライフエンドまで連続放電した結果を図7に示す。高パワーを投入し続けることによるターゲットの割れや連続放電中の放電異常、成膜された薄膜表面の異常などが懸念されたが、そのような不具合はライフエンドまで見られなかった。これにより、当社の低比抵抗コバルト酸リチウムターゲットの優れた放電安定性が確認された。

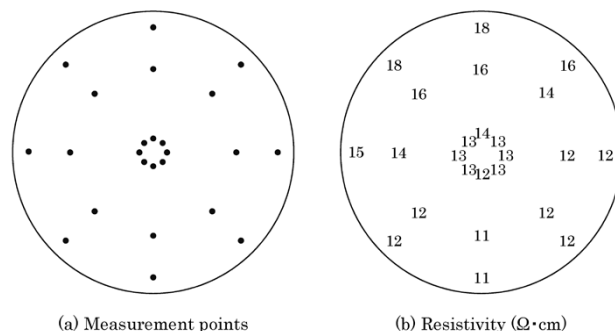
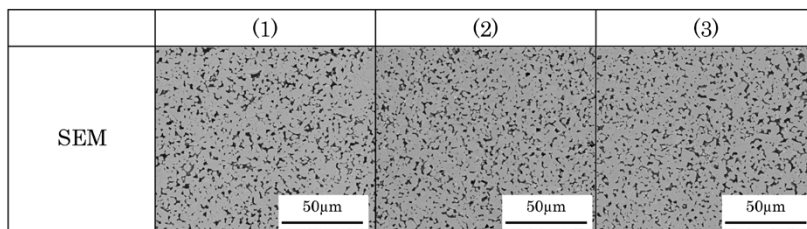
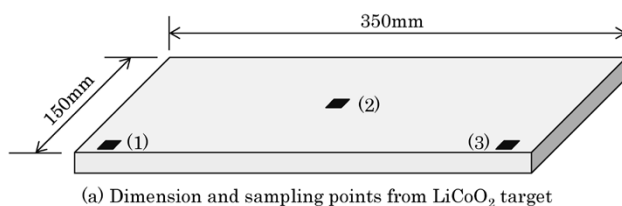
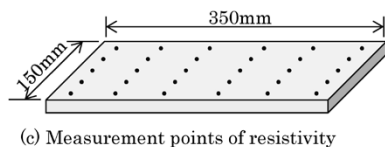


図5 φ4インチコバルト酸リチウムターゲット材の比抵抗
Fig. 5 Resistivity of LiCoO₂ target of 4 inches in diameter



(b) Cross-sectional SEM images



(c) Measurement points of resistivity

12	11	11	10	9	9
9	11	11	11	10	9
9	11	11	11	10	9
9	10	11	11	10	9
11	10	11	11	10	9

(d) Resistivity (Ω·cm)

図3 大型サイズLiCoO₂ターゲットの微細組織と比抵抗の分布
Fig. 3 Distribution of fine structure and resistivity of large size LiCoO₂ target

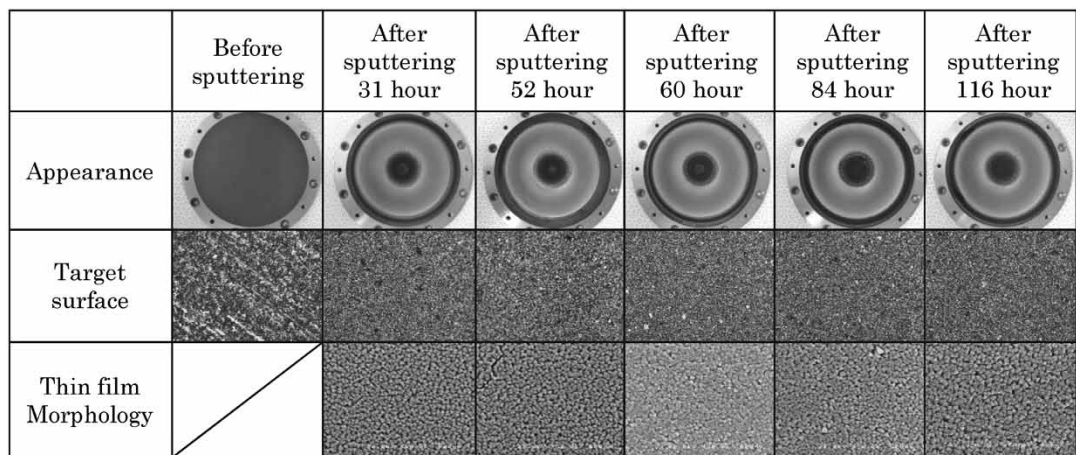


図7 DCスパッタリング後のターゲット表面の光顕写真と膜のSEM
Fig. 7 SEM images of target surface and film morphology by SEM after DC sputtering

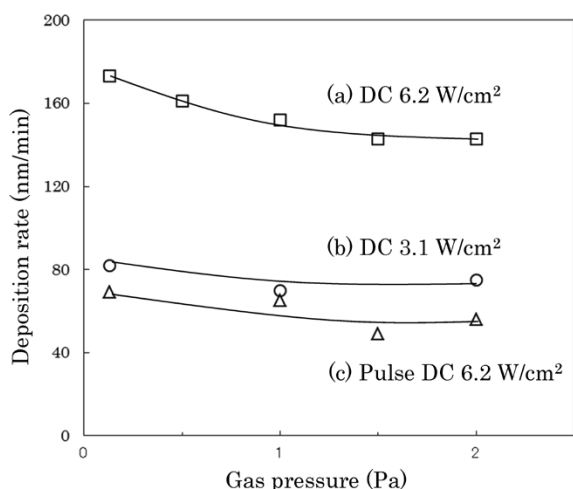


図6 コバルト酸リチウムターゲット材の成膜レート
Fig. 6 Deposition rate of LiCoO₂ target

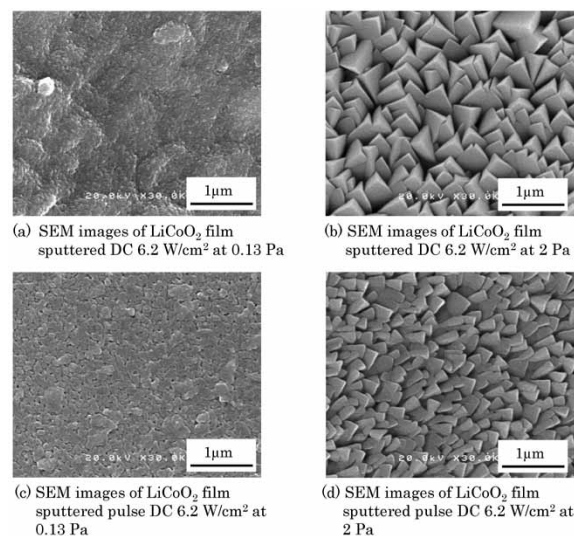


図8 LiCoO₂薄膜の表面形態
Fig. 8 Surface morphology of LiCoO₂ film

3. 薄膜特性

コバルト酸リチウム薄膜の特性は成膜条件で変化する。本章では、成膜中のガス圧がコバルト酸リチウムの膜質に与える影響を報告する。

3.1 薄膜の表面形態

コバルト酸リチウム薄膜の表面形態を図8に示す。パルスDCスパッタリングおよびDCスパッタリングともに、2 Paの高ガス圧条件において明確な三角ファセット状の表面形態が確認されたが、0.13 Paの低ガス圧条件では三角ファセットは見られなかった。

3.2 薄膜の結晶性

コバルト酸リチウム薄膜のラマン分光スペクトルには、E_g(485cm⁻¹)とA_{1g}(595cm⁻¹)の2本のピークが現れ、結晶性の指標となる。

各条件で成膜された薄膜のE_gピーク半値幅を図9に示す。2 Paの高ガス圧条件で成膜された薄膜のE_gピーク半値幅は10~11cm⁻¹であり、0.13 Paの

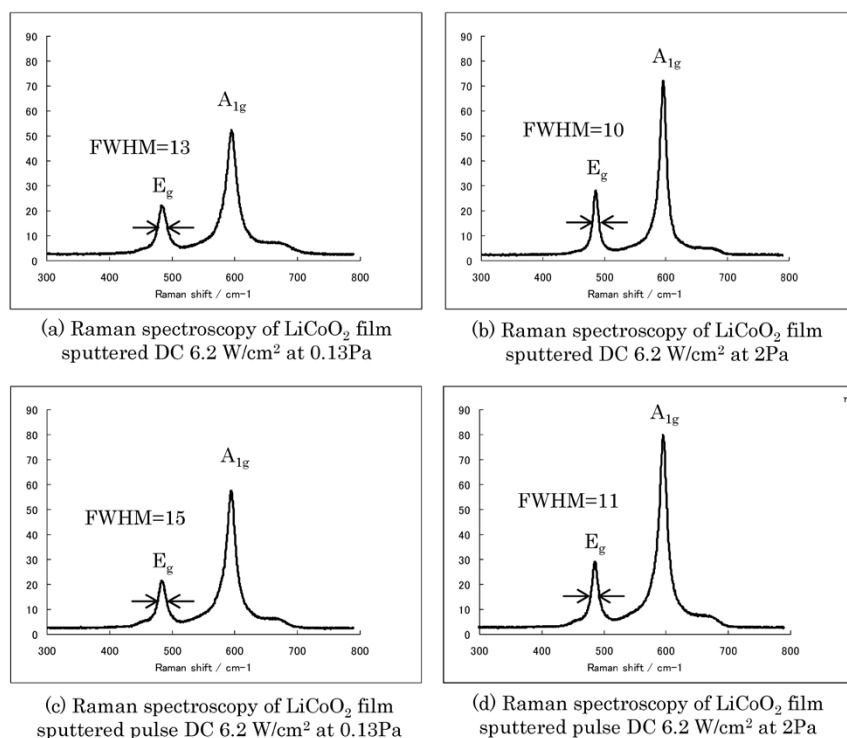


図9 LiCoO₂薄膜のラマン分光スペクトル
Fig. 9 Raman spectroscopy of LiCoO₂ film

低ガス圧条件の薄膜の $13\sim 15\text{cm}^{-1}$ に比べ小さい値であった。これは高ガス圧条件の薄膜は低ガス圧条件の薄膜と比べ、良好な結晶性を有していることを示している。

4. 薄膜二次電池特性

前章に示した4条件の薄膜を使って試作した薄膜二次電池の特性を図10に示す。0.13Paの低ガス圧条件の薄膜と比較して、2Paの高ガス圧条件の薄膜を用いた薄膜二次電池は高い容量を示した。これは、前章に示した薄膜の表面性状や結晶性と関連付けられる。

むすび=本稿では、薄膜二次電池の正極用コバルト酸リチウムターゲットの特性、放電特性、薄膜特性、薄膜二次電池の特性にわたって紹介した。当社の開発したコバルト酸リチウムターゲットはDC放電を可能とする低比抵抗を特徴とし、正極材形成のタクトタイム短縮が期待される。薄膜二次電池のニーズに応じたターゲット開発を進めることにより、薄膜二次電池業界の発展に今後も貢献していきたい。

参考文献

- 1) J.B. Bates et al. J. Electrochem. Soc. 2000, Vol.147, p.59.
- 2) J.B. Bates et al. Solid State Ion. 2000, Vol.35, p.33.
- 3) Nancy J. Dudney et al. Journal of Powder Sources. 2003, Vol.119-121, p.300-304.

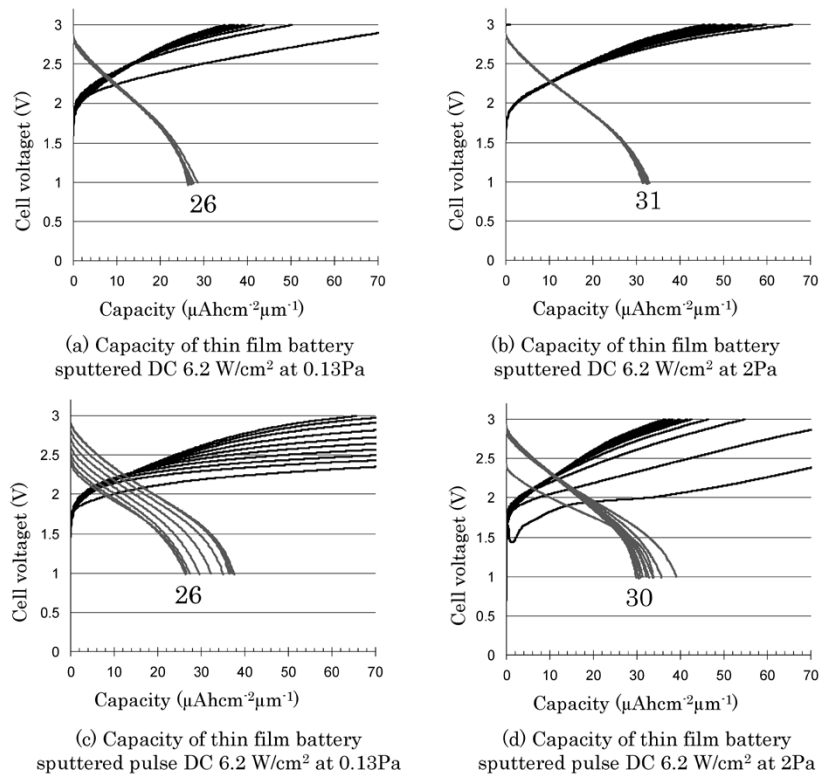


図10 薄膜二次電池の特性
Fig.10 Characteristic of thin film battery