

Oral presentation | 8 Plasma Electronics : 8.3 Plasma nanotechnology

 Thu. Sep 19, 2024 9:00 AM - 11:00 AM JST | Thu. Sep 19, 2024 12:00 AM - 2:00 AM UTC  A36 (TOKI MESSE 3F)**[19a-A36-1~7] 8.3 Plasma nanotechnology**

Kenji Ishikawa(Nagoya Univ.), Giichiro Uchida(Meijo Univ)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[19a-A36-1]

Low-temperature growth at 225 °C and characterization of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition

Quang Minh Ngo¹, Van Nong Ngo², Osamu Oda², ○Kenji Ishikawa², Masaru Hori² (1.Nagoya Univ., 2.Nagoya Plasma) Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[19a-A36-2]

Contribution of deposition characteristics of carbon nanoparticles to stress reduction by inserting carbon nanoparticles into amorphous carbon films

○(D)Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹, Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[19a-A36-3]

Machine Learning Prediction of SiO₂ Film Property from Optical Emission Spectroscopy in TEOS /O₂/Ar Plasma CVD○KUNIHIO KAMATAKI¹, Sukma Fitriani², Yushi Sato¹, Yuma Yamamoto¹, Yousei Kurosaki¹, Daisuke Yamashita¹, Naoto Yamashita¹, Takamasa Okumura¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ. ISEE., 2.Kyushu Univ. IML.) Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[19a-A36-4]

Effect of post-annealing treatment on silicon nanocone structure induced by hydrogen plasma

○Ken Sakamoto¹, Hiroaki Kakiuchi¹, Hiromasa Ohmi¹ (1.Osaka Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[19a-A36-5]

Stabilization of SEI layer by Ge/LiAlGePO composites and improvement of anode performance in Li-ion batteries

○Tomoki Omae¹, Daiki Fujikake¹, Masayuki Ishihara¹, Tomohisa Nakada¹, Ryoto Niwa¹, Reon Yokoi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[19a-A36-6]

Ge addition to Si nanowires in the co-sputtering process and application to Li-ion battery anode

○Tatsuo Ueda¹, Tomoki Omae¹, Daiki Fujikake¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Ryosuke Yamazaki¹, Ryuta Murase¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[19a-A36-7]

Particle Size Control of Ni, Fe-Doped Si Nanoparticle Films and
Their Application to High-Capacity Li Ion Battery Anodes

○Ryosuke Yamazaki¹, Ueda Tatsuo¹, Terada Keigo¹, Hasegawa Yoshiyuki¹, Fujikake Daiki¹,
Murase Ryuta¹, Yokoi Reon¹, Uchida Giichiro¹ (1.Meijo Univ.)

カーボンナノウォール成長時の構造制御と基板温度効果

Low-temperature growth at 225 °C and characterization of carbon nanowalls

synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition

名大工¹, 名大プラズマ² ゴクアンミン¹, ノヴァンノン², 小田 修², °石川 健治², 堀 勝²

Nagoya Univ.^{1,2} Ngo Quang Minh¹, Ngo Van Nong², Osamu Oda², °Kenji Ishikawa², Masaru Hori²

E-mail: ishikawa.kenji@nagoya-u.jp

序 グラフェンシートが垂直に立ち並んだ構造をもつカーボンナノウォール (CNW) はプラズマ支援化学気相成長法で作製できる特異なナノカーボン材料である[1]. ラジカル注入型プラズマ化学気相成長法 (RI-PECVD) では平均壁間隔が 100~200nm で垂直性の高いウォールを形成する. 一方で, 容量結合型プラズマ化学気相成長法 (CCP-CVD) では平均壁間隔が約 20 nm で, ウォール密度が約 74 個/ μm^2 と高密度なウォールを形成する. これら二種の手法を組み合わせた場合に, RI-PECVD 法から CCP-CVD 法に 2 段階で成長させたカーボンナノウォール (CNW) に興味深い構造が作製された [1]. これまで, 基板温度を 600°C 以上にすることで CNW 構造が形成されていたが今回, 成長プロセスにおける温度の影響を調べるために, 200°C から 700°C までのさまざまな温度で CNW を合成し, 低温成長時の結果について考察する[2].

実験 RI-PECVD 法と CCP-CVD 法の装置を使用した [2,3]. また, 基板加熱のヒーター温度を変更して, CNW の成長を試みた. 成長した CNW は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, ラマン分析および高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 分析をおこなった.

結果 最初に基板上に RI-PECVD 法で CNW を成長した後, 試料を別の装置に移し, CCP-CVD 法で成長を続けると, RI-PECVD 法で成膜された垂直に立ち並んだウォール構造のウォール面に微細なウォール構造が成長し, そのウォール密度が 5 倍以上となり, 大小二種のウォールが混在し, ウォールエッジが多方向に分岐する特異な形態を示した. RI-PECVD 法後の CCP-CVD 段階の成長の時間依存性を調べ, この分岐型 CNW の成長メカニズムは, ウォール上への成長核の形成を示している. 更に, この多分岐した CNW をラマン分光で観察し, D バンドと G バンドのピーク強度比 (I_D/I_G) は 2.35 と, 十分な結晶性を示しており, 多層グラフェン構造が確認された.

基板加熱の効果でも, 低温化するほどウォール密度が増加を示し, ラマン分光の分析からも 700°C で成長する CNW に較べて低温で成長させた CNW は I_D/I_G が 2.44 と欠陥密度が高いものの, HRTEM の観察結果から低温成長させた CNW にも複数のグラフェン層が観察できた. したがって, CNW 成長では, 初期成長核の形成と, その核から持続的にウォール構造を成長させるメカニズムを考慮する必要があるが, CNW の構造制御に関する基板温度の効果などの知見が得られた.

参考文献

[1] M. Hiramatsu, M. Hori, Carbon Nanowalls (Springer, 2010).

[2] N Q Minh et al., Vacuum 213, 112118 (2023).

[3] N. Q. Minh et al., Vacuum 224, 113180 (2024).

アモルファスカーボン膜へのカーボンナノ粒子挿入による 応力低減に対するカーボンナノ粒子堆積特性の寄与

Contribution of deposition characteristics of carbon nanoparticles to stress reduction by inserting carbon nanoparticles into amorphous carbon films

九州大学¹, [○](D1)小野 晋次郎¹, (M1)恵利 真人¹, 奥村 賢直¹, 山下 尚人¹,
鎌滝 晋礼¹, 木山 治樹¹, 板垣 奈穂¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, [○]Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹,

Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, and Masaharu Shiratani¹

E-mail: s.ono@plasma.ed.kyushu-u.ac.jp

ドライエッチング用保護膜の膜応力低減は、半導体エッチングにおける重要な研究課題である。水素化アモルファスカーボン (a-C:H) 膜は、高い機械的強度、化学的安定性、アッシングによる除去の容易さから有用であるが、高密度の厚膜は膜応力の増加を伴い膜剥がれなどを起こす。これまでに著者らは、a-C:H/カーボンナノ粒子 (CNP) /a-C:H サンドイッチ膜が応力低減を示すことを明らかにした[1]。本研究では、a-C:H 膜の応力低減に対する CNP の堆積特性の寄与について議論する。

サンドイッチ膜堆積にはAr+CH₄容量結合プラズマ CVD 法を用いた。サンドイッチ膜の作製過程を Fig.1 に示す。1 層目 (154 nm) と 2 層目 (t_s ; nm) の a-C:H 膜の堆積には 13.56 MHz の高周波電圧 (280 V_{pp}) を使い、CNP の堆積には 28 MHz の高周波電圧 (280 V_{pp}) を用いた。 C_p は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像より導出した CNP の表面被覆率を表す。膜応力は、触針式段差計で膜の曲率を測定することにより、Stoney の式から導出した。表面粗さ形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。

TEM 像の結果から、CNP サイズは 5 nm 以下の小さな CNP と 5~20 nm の大きな CNP の 2 つの分布に分かれていた。第 1 および第 2 a-C:H 層の厚さが同じ 154 nm の場合、 C_p を増

加させると、応力は $C_p = 0\%$ における 1.59 GPa から $C_p = 8.9\%$ における 1.02 GPa まで減少した。 $C_p = 0\%$ の場合、RMS 表面粗さは t_s によらず 0.2 nm で一定であった。CNP 有の場合、 $t_s = 15.4$ nm のとき、第 2 層の RMS 表面粗さは 0.6 nm であった。さらに $t_s = 154$ nm の場合、第 2 層の RMS 表面粗さは 0.4 nm に減少した。この結果は、CNP の存在が 2 層目の a-C:H 膜成長に影響することを示唆している。また、応力低減の効果が膜厚と CNP のサイズ、 C_p の式で表されることを明らかにした。詳細は講演にて説明する。

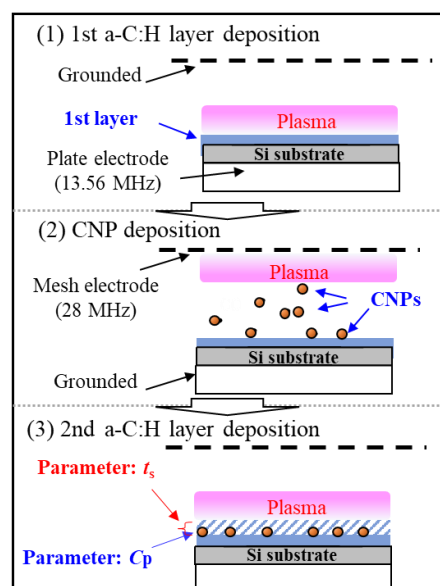


Fig.1. Fabrication procedure of a-C:H/CNP/a-C:H sandwich film. The 1st a-C:H layer is 154 nm in thickness.

[1] S.H. Hwang et al., Diam. Relat. Mater. 109, 108050 (2020).

TEOS/O₂/Ar プラズマ CVD 発光分光分析を用いた SiO₂ 薄膜特性の機械学習予測Machine Learning Prediction of SiO₂ Film Propertyfrom Optical Emission Spectroscopy in TEOS /O₂/Ar Plasma CVD

九大シス情¹,九大マスフォア研² ○鎌滝晋礼¹, (P)S.W. Fitriani², (M1)佐藤優志¹, (M2)山本祐馬¹,
(B4)黒崎陽晴¹, 山下大輔¹, 山下尚人¹, 奥村賢直¹, 板垣奈穂¹, 古閑一憲¹, 白谷正治¹
Kyushu Univ. ISEE.¹, Kyushu Univ. IMI.² ○K. Kamataki¹, S. W. Fitriani², Y. Sato¹, Y. Yamamoto¹, Y.
Kurosaki¹, D. Yamashita¹, N. Yamashita¹, T. Okumura¹, N. Itagaki¹, K. Koga¹, M. Shiratani¹

E-mail: kamataki@ed.kyushu-u.ac.jp

多様なナノ構造形成や半導体デバイスの 3 次元超高層集積化・複雑化に伴い、プラズマプロセスの深い理解に基づいた高精度ナノプロセスの創成が求められている。非線形・非平衡であるプラズマプロセスにおける最適なプロセス条件を見出すことに膨大なコストが必要であり、機械学習の活用は有用な手段の一つとなっている[1]。プラズマ発光分光スペクトルは、プラズマ中の活性種の密度や電子温度などの情報が含まれており取り扱いが難しい側面、非侵襲的に比較的簡単に計測できるため、有用に活用できる方法が求められている。そこで本研究では、TEOS+O₂+Ar プラズマの発光分光分析(OES)結果を用いた SiO₂ 薄膜形成における成膜速度の機械学習による予測を試みた。

平行平板容量結合型プラズマ装置[2]($f_r=13.56\text{MHz}$ 、電極間距 10 mm、基板温度 400 度)において TEOS(Si(OC₂H₅)₄), O₂, Ar ガスを導入することでプラズマ CVD によって SiO₂ 膜を成膜した。RF パワー、圧力、流量比などを変更した 31 サンプルを準備した。また、高分解能発光分光器(Avantes)を設置し、プラズマ発光情報を計測した。TEOS 解離機構を検討し、ここから 59 個の主要な発光スペクトルを選定した。機械学習モデルは、少ないサンプル数でも高い精度が出やすいアンサンブル学習の一つである勾配ブースティング決定木(Gradient Boosting Regression Tree: GBRT)[3]モデルを採用した。モデルのハイパーパラメータ最適化は、ガウス過程によるベイズ最適化によって行われた。さらに機械学習モデルの予測結果を理解しやすく説明するための手法として Shapley Additive exPlanations (SHAP)[4]を用いた。モデルの性能は決定係数(R²)と二乗平均平方根誤差(RMSE)により評価した。

プラズマ発光分光を用いた本モデルによる SiO₂ 薄膜の成膜速度の予測は、R² が 0.8、RMSE が 8.5% と非常に良いスコアを示した。SHAP の結果、SiO₂ 薄膜の成膜速度は、発光種である CO(オングストローム系)、OI(844.1nm)、Ha(656.5nm)、ArI などに大きく影響されることがわかった。発光種 CO 強度は成膜速度と正の相関を示唆した。これは気相中の酸素(発光種 OI と関連)が TEOS の酸化反応に用いられ、CO がその生成物として生じることが示唆される [5]。詳細は講演にて行う。本研究は JSPS 科研費(JP24H00205, JP23K03368)の助成を受けている。

[1] K. Kamataki *et al.*, J. Appl. Phys. **134**, 163301 (2023). [2] K. Kamataki *et al.*, AIP Advances **12**, 085220 (2022). [3] J. Friedman, The Annals of Statistics, **29**, 5, 1189 (2001). [4] S. M. Lundberg, *et al.*, Nat. Mach. Intell. **2**, 56 (2020). [5] J. Chang, *et al.*, Plasma Processes and Polymers, **20**, 7, 1-23 (2023).

水素プラズマ誘起シリコンナノコーン構造に ポストアニール処理が及ぼす影響

Effect of post-annealing treatment on silicon nanocone structure induced by hydrogen plasma

阪大院工 ○(M2) 坂本健, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Ken Sakamoto, Hiroaki Kakiuchi, and Hiromasa Ohmi

E-mail: sakamoto@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 結 言

シリコン (Si) 表面に形成された光の波長スケールの円錐構造 (ナノコーン構造) は、Si と周囲媒体の界面に生成される擬似的な傾斜屈折率により、Si 表面の絶対光反射率を大幅に低減させることができるため、高効率太陽電池への応用が期待されている。これまで我々は、中圧域 (3.3–27 kPa) で生成される水素プラズマを用いることで Si 表面にナノコーン構造を形成できること[1]、さらには水素中に微量添加する窒素ならびに酸素がその形成に重要なことを報告してきた[2]。今回は、作製したナノコーン構造に対するポストアニールの効果を、Si ナノコーンの光反射率、表面・断面形態、ならびに結晶性の観点で評価したので報告する。

2. 実験方法

試料作製には、p 型(100)Si 基板を用い、基板をステージ上に固定した。ステージ温度を調整し、チャンバ内圧力が 6.7 kPa となるまで水素を導入した後、プラズマ電極に 2.45GHz のマイクロ波を 150 W 投入することで、電極基板間の放電ギャップにプラズマを生成した。ここで、マイクロマスクの形成のため、水素中に微量の空気を混入している。加工後の各試料を、赤外線炉にて所定の温度で窒素中、超高真空中で 30 分間加熱し、表面形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、積分球を搭載した分光光度計を用いて各試料の積分球反射率を評価した。また、透過電子顕微鏡(TEM)で試料の結晶性評価を行った。

3. 実験結果および考察

得られたナノコーン構造を N₂ 雰囲気中にて所定の温度でアニールした後の断面 SEM 像を図 1 に示す。図 1 より、いずれのアニール温度においてもナノコーンの形態、ナノコーン高さに変化はなく、1000°Cの加熱によってもナノ構造が消失することは無いことが分かった。

また、アニール前のナノコーン試料、および 1000°Cのアニール後試料の断面 TEM 像を図 2 に示す。図より、アニール前の Si ナノコーン結晶中には、歪みや欠陥が多く確認される。一方、1000°C、30 分の熱処理後の試料では、アニール前試料に観察された欠陥や歪み起因の細かな白黒のコントラストが大幅に減少し、ナノコーンの等厚干渉縞が確認される。

4. 結 言

ナノコーン構造へのポストアニールの効果を評価した結果、1000°Cにおいても外観に変化はなく、加えてナノコーン内欠陥の減少を示唆する結果が得られた。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(20H02049, 24K00778)の支援をうけて行われた。ここに謝意を示す。

参考文献

- [1] T. Nomura et al., J. Vac. Sci. & Technol. B 40, (2022) 032801.
- [2] T. Nomura et al., Phys. Scr. 98, (2023) 115609.

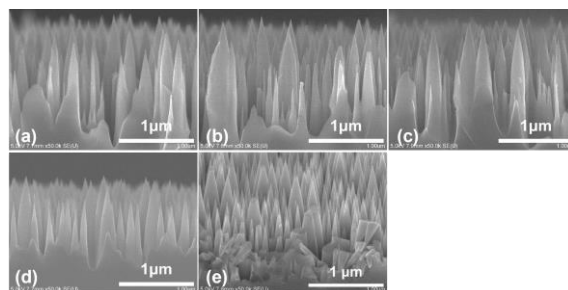


図 1 加工後の各試料の断面 SEM 像. (a)アニール前、(b)400°C、(c)600°C、(d)800°C、(e)1000°C

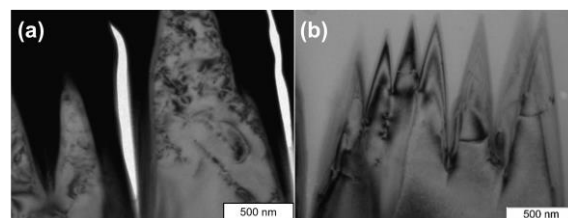


図 2 加工後各試料の断面 TEM 像
(a)アニール前、(b)1000°C

Ge/LiAlGePO 複合材料による SEI 層の安定化と Li イオン電池負極性能の改善

Stabilization of SEI layer by Ge/LiAlGePO composites and improvement of anode performance in Li-ion batteries

名城大理工¹ ○大前 知輝¹, 藤掛 大貴¹, 石原 雅之¹, 中田 智久¹,
丹羽 亮斗¹, 横井 玲音¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ¹ ○T. Omae¹, D. Fujikake¹, M. Ishihara¹, T. Nakada¹,
R. Niwa¹, R. Yokoi¹, G. Uchida¹

E-mail: 233427007@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在 Li イオン電池(LIB)はスマートフォンや PC などの用途拡大により、更なる高容量化・長寿命化が求められている。従来のグラファイト負極の理論容量 372 mAh/g を超える、高容量 Li イオン電池の実現には新規負極材料の開発が必要不可欠である。本研究では、従来のグラファイト負極の 4 倍以上の高い理論容量を持つ Ge 材料(理論容量 : 1,600 mAh/g)と、酸化物系固体電解質である LiAlGePO(LAGP)材料を複合化(積層、混合)させた負極膜を RF マグネトロン 2 元スパッタリングで作製し、負極と電解液の界面層(SEI 膜)を制御することで、高容量かつ長寿命の LIB を実証した。

実験結果

RF(13.56 MHz)マグネトロン 2 元スパッタリングを用いて Ge 薄膜および LiAlGePO (LAGP)薄膜を成膜した。装置内に Ge、LAGP それぞれのスパッタ用カソード電極を設置し、Ge と LAGP を同時、または交互に成膜することで LAGP(上)/Ge(下)積層薄膜、LAGP・Ge 混合薄膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成ガスとして Ar ガスを使用し、真空容器内の圧力を 5 mTorr、ガス流量を 20 sccm とした。RF 電力を LAGP 薄膜では 3.95 W/cm²、Ge 薄膜では 11.84 W/cm²、ターゲット-基板間距離を LAGP 側で 40 mm、Ge 側で 50 mm とした。Fig. 1 に LAGP/Ge 積層薄膜の断面 SEM 像を示す。LAGP および Ge どちらの層も緻密であり、それぞれの膜厚は 100 nm と 300 nm であった。Fig. 2 に LAGP/Ge 積層膜を負極とした LIB(ハーフセル)の電圧-容量曲線(1-5 サイクル)を示す。32 mA/g の電流条件で(約 C/50 レート)、887 mAh/g の高い放電容量が得られた。また 4 サイクル以降、容量劣化のない優れた電池特性となった。

講演では、LAGP 薄膜の物性評価、Ge と LAGP の積層薄膜および混合薄膜電極における LIB 充放電特性についても議論する予定である。

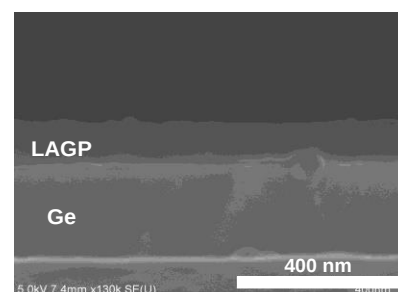


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of LAGP/Ge thin film

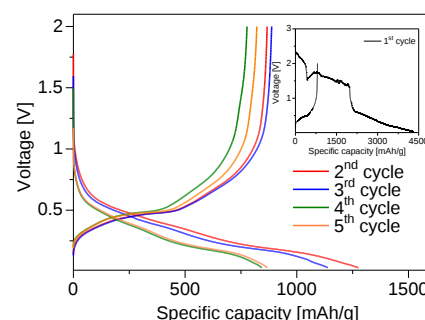


Fig. 2 LAGP/Ge anode charge/discharge curve

2 元スパッタリングによる Si ナノワイヤーへの Ge 添加と Li イオン電池負極への応用

Ge addition to Si nanowires in the co-sputtering process and application to Li-ion battery anode

名城大理工¹ ○上田 竜雄¹, 大前 知輝¹, 藤掛 大貴¹, 寺田 圭吾¹,
長谷川 祥之¹, 山崎 稜介¹, 村瀬 瑠汰¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, °T. Ueda¹, T. Omae¹, D. Fujikake¹, K. Terada¹,

Y. Hasegawa¹, R. Yamazaki¹, R. Murase¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427006@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、リチウムイオン電池(LIBs)はスマートフォンなど様々なデバイスに搭載されており、今後は電気自動車等の発展により、更なる高容量化が求められている。本研究では LIBs の負極材料として従来のグラファイト(C)負極の理論容量(372 mAh/g)より 2 ~ 11 倍高い理論容量を有する Si 材料(4,200 mAh/g)と Sn 材料(994 mAh/g)、Ge 材料(1600 mAh/g)の IV 族半導体に注目した。RF マグネトロンスパッタリング法にて多孔質な半導体ナノ構造膜を作製することで、充放電時の大きな体積変化の影響を抑制し、高耐久かつ高容量な Li イオン電池負極へと応用した。

実験結果

1 インチサイズの SiSn(Si : Sn = 94 : 6 at%)ターゲットと Ge ターゲットを設置した RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、集電体である Cu 基板上に SiSnGe 混合薄膜を作製した。成膜条件はプラズマ生成ガスとして He ガスを用い、真空チャンバー内の圧力を 300 mTorr、SiSn 側カソードの基板間距離を 20 mm、RF 電力を 80 W とした。Ge 側カソードの基板間距離を 40 mm とし、RF 電力を 10 ~ 60 W(1.97 W/cm² ~ 11.8 W/cm²)の間で変化させた。成膜基板の回転速度を 0 と 3 rpm で実験を行った。Fig. 1 に作製した膜の SEM 像を示す。Ge 側の RF 電力を変化させることで(a)ナノワイヤー膜(20 W)、(b)ナノ粒子凝集体膜(30 W)、(c)ナノワイヤー/ナノ粒子凝集体混在膜(40 W)の3種類の形態が観察された。Fig. 2 に Ge カソード RF 電力と膜中 Ge 組成比の関係を示す。RF 電力を大きくすると膜形態に加え、Ge 含有量も増大し、Ge の組成比を 0.3 at% から 9.2 at% まで制御できた。

講演では薄膜の結晶性や、組成比と Li イオン電池特性との相関について議論する予定である。

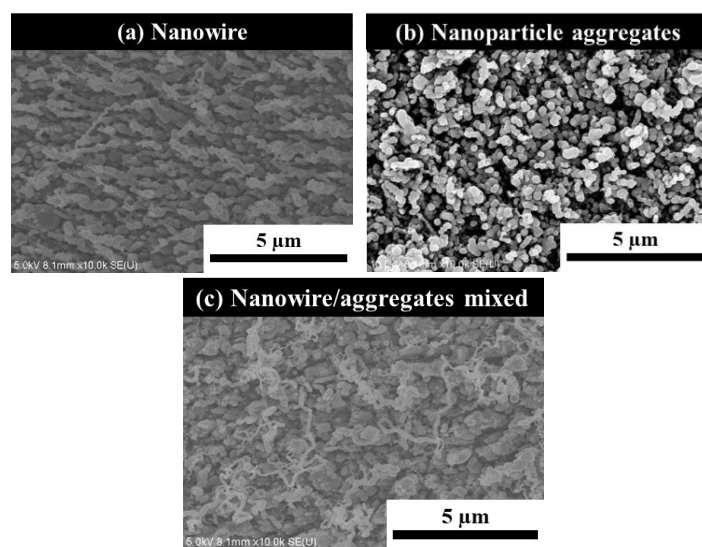


Fig. 1 SEM image of 3 type film morphology

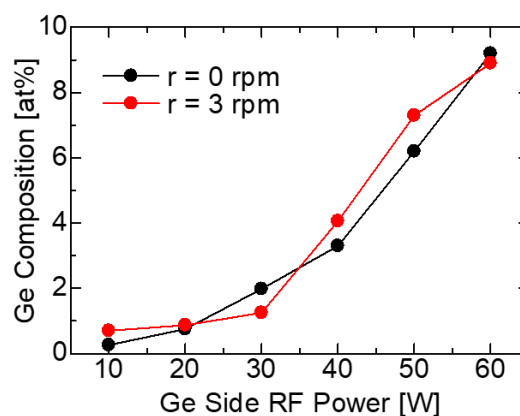


Fig. 2 Ge Composition ratio of thin film

Ni,Fe 添加 Si 膜の粒径制御と高容量 Li イオン電池負極への応用

Particle Size Control of Ni, Fe-Doped Si Nanoparticle Films and

Their Application to High-Capacity Li Ion Battery Anodes

名城大理工 ○山崎 稜介, 上田 竜雄, 寺田 圭吾, 長谷川 祥之, 藤掛 大貴, 村瀬 瑠汰,

横井 玲音, 内田 儀一郎

Meijo Univ ○R. Yamazaki, T. Ueda, K. Terada, Y. Hasegawa, D. Fujikake, R. Murase,

R. Yokoi, G. Uchida

E-mail: 243427042@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、電気自動車(EV)の需要増大に伴い、リチウムイオン電池(LIBs)には EV の航続距離を伸ばすための高容量化が求められている。本研究では、この課題を解決するために従来のカーボン(C)負極の理論容量 372 mAh/g を超える約 11 倍の容量を持つ Si(4,200 mAh/g)に着目した。Si の課題である低い導電率(4.4×10^{-4} S/m)を改善するため、Fe(10.4×10^6 S/m)または Ni(14.4×10^6 S/m)金属を Si に添加して LIBs の性能向上を試みた。

実験結果

1 インチサイズの SiFe(Si : Fe = 94 : 6 at%)と SiNi(Si : Ni = 94 : 6 at%)ターゲットを用いた RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法により、集電体となるφ15 の銅基板上に SiFe や SiNi 薄膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成ガスとして He ガスを用いて、真空容器内のガス圧力を 100 mTorr、300 mTorr、500 mTorr と変化させた。RF 電力を 80 W(15.8 W/cm^2)、ターゲット-基板間距離を 10 mm または 20 mm、基板加熱温度を 0、300、400、500 °C と変化させた。Fig. 1(a) にガス圧力を 300 mTorr、z = 20 mm の条件で成膜した SiNi と SiFe 薄膜の表面 SEM 像を示す。大きな凹凸が観測され、SiFe は粒径 33.7 nm SiNi は粒径 15.2 nm のナノ粒子で構成された膜であった。Fig. 1(b)に Li イオン電池のサイクル特性を示す。

SiNi 負極電池(●) は 7 サイクル目で最大放電容量 2,436 mAh/g、SiFe 負極電池 (▲) は 3 サイクル目で最大放電容量 2,287 mAh/g を観測した。

講演では、粒径や元素組成比と Li イオン電池特性との相関について議論する予定である。

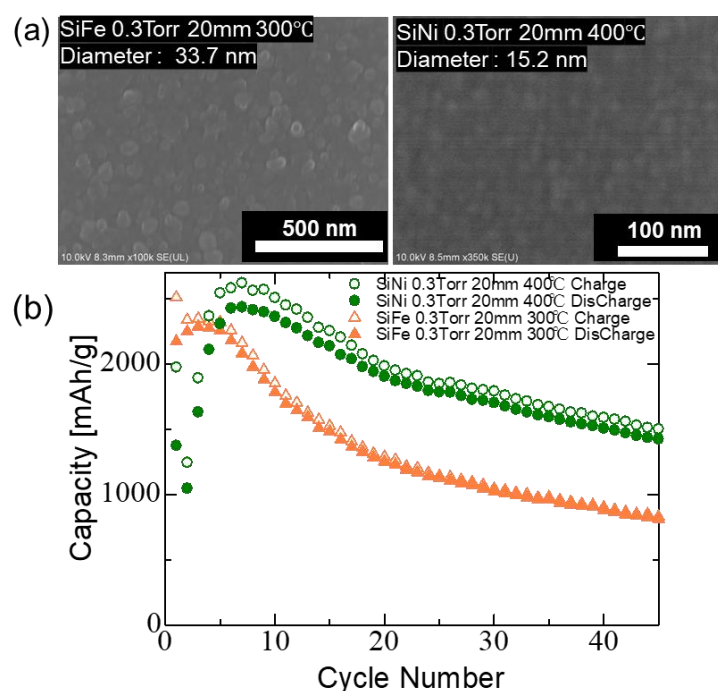


Fig. 1 (a) SEM surface images of SiFe and SiNi thin films (b) Cycle performance of Li-ion batteries with SiNi, SiFe films as anode