

Poster presentation | 8 Plasma Electronics : 8.3 Plasma nanotechnology

📅 Sun. Mar 16, 2025 1:30 PM - 3:30 PM JST | Sun. Mar 16, 2025 4:30 AM - 6:30 AM UTC 🏛️ P03
(Gymnasium)

[16p-P03-1~2] 8.3 Plasma nanotechnology

[16p-P03-1]

Preparation of ultra-hydrophobic SiO:CH particule-deposited films by PECVD method

○Mayuki Nisio¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai² (1.Chiba Inst. Technol., 2.Kanto Gakuin Univ.)

[16p-P03-2]

Consideration from the SFE-standpoint for practical implementation of Si nanodispersed electrodes in next generation all-solid-state Li-ion storage

○MAKOTO KAMBARA¹, Sora Kyutoku¹, Tsubasa Hagiwara¹ (1.Osaka Univ.)

PECVD 法による超はっ水性 SiO:CH 微粒子堆積膜の作製

Preparation of ultra-hydrophobic SiO:CH particule-deposited films by PECVD method

千葉工大¹, 関東学院大² ○(M1)西尾 舞雪¹, 井上 泰志¹, 高井 治²

Chiba Inst. Technol.¹, Kanto Gakuin Univ.², °Mayuki Nisio¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai²

E-mail: s20a3095aw@s.chibakoudai.jp

1. 緒言

有機基含有シリカ(SiO:CH)薄膜は、低誘電性、疎水性、ガスバリア性等の機能を有しており、近年注目されている。先行研究では、プラズマ重合により生成した SiO:CH 微粒子を堆積させ、表面微細凹凸構造を有する SiO:CH 微粒子堆積膜を形成するプロセスが研究されてきた。一方で、SiO:CH 微粒子堆積膜の実用化には課題点が多く、表面の微粒子の形状や大きさによってはっ水性が低下すること、粒子間の結合が弱く微小な応力で膜が破壊されることなどがあげられる。そこで本研究では、水滴接触角 150°以上の超はっ水性を実現する SiO:CH 微粒子堆積膜の機械的特性の向上を最終目標に、RF 出力が膜質に及ぼす影響を調査することを目的とする。

2. 方法

容量結合型プラズマ CVD 装置を使用し、Si(100)単結晶板上に SiO:CH 微粒子堆積膜を成膜した。電極の上部側はアースに接続した接地電極とし、下部側は高周波を印加した駆動電極とした。原料としてトリメチルビニルシラン(TMVS)を用いた。TMVS:Ar:O₂ それぞれの分圧は 60 Pa:50 Pa:40 Pa とし、成膜時間は 1 min、電極間は 15 mm で一定とした。RF 出力は 50 W~200 W の間で変化させた。堆積膜の化学結合、微細構造、撥水性をそれぞれ赤外分光分析(IR)、走査型電子顕微鏡(SEM)、静的水滴接触角計により評価した。

3. 結果と考察

図 1 に、各 RF 出力における駆動電極側試料の IR スペクトルを示す。Si-X-Si の骨格構造と、メチル基及び水素の終端基を持つことから SiO:CH が成膜されていることが確認された。RF 出力が高くなるにつれて C-H バンドはブロード化し、Si-CH₃ バンド強度は減少した。これは、投入電力の増加によって原料分子の Si-CH₃ 結合の解離が促されたとともに、C-H 結合の一部が解離してダングリングボンドとなり、Si-X-Si の骨格構造の一部となったためだと考えられる。図 2 に、各 RF 出力における駆動電極側の試料の表面 SEM 画像を示す。全ての RF 出力において、微粒子が 3D 鎖状に結合して堆積する様子が確認された。また、RF 出力 100 W 以上では RF 出力が高くなるほど粒径が小さくなった。これは、投入電力の増加によってプラズマ密度およびラジカル密度が上昇し、プラズマ中で形成する微粒子の核生成速度が上昇したため、単位体積当たりの微粒子数が増加した結果、個別の微粒子サイズが小さくなったと考えることで説明できる。水滴接触角計によるはっ水特性評価の結果、RF 出力 150 W において、駆動電極・接地電極いずれにおいても、超はっ水性の発現が見られた。

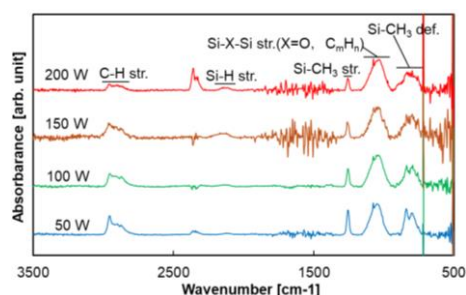


Fig. 1 IR absorption spectra of the films deposited at each RF power on the driving electrode.

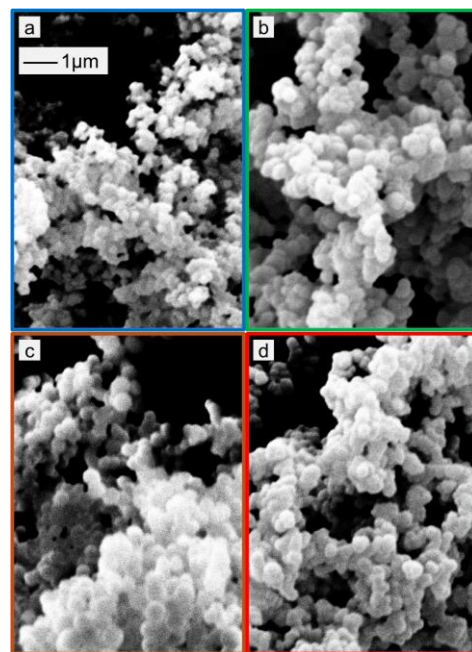


Fig. 2 Surface SEM images of the films deposited on the driving electrode prepared at the RF power of (a): 50 W, (b): 100 W, (c): 150 W, (d): 200 W.

次世代全固体 LiB 向け Si ナノ粒子粒状電極の実装要件の SFE 視座検討
Consideration from the SFE-standpoint for practical implementation of Si
nanodispersed electrodes in next generation all-solid-state Li-ion storage

大阪大院工¹

○神原 淳¹, 久徳 空¹, 萩原 翼¹

Osaka University¹

○Makoto Kambara¹ (E-mail: mkambara@mapse.eng.osaka-u.ac.jp), Sora Kyutoku¹,
Tsubasa Hagiwara¹

次世代の高密度バルク型全固体リチウムイオン電池(LiB)の実現に向けた、新たな電極・電解質の開発が進められている。負極に注目すれば、現行の C の約 10 倍の重量比・体積比容量を有する Si の活用が求められるが、繰り返し充放電反応に伴う Si の収縮膨張により活物質が破壊され急激な容量低下を招く材料学的な特徴のために、電極崩壊が抑制されやすい粒径 150nm 以下の Si ナノ粒子の利用が必須とされる。一方で、量産対応できる塗工電極を利用した電池化には、各種有機溶剤と結着剤と混合したスラリー形成が不可欠であり、特に全固体電池の場合には電極内のイオン伝導性を担保するための固体電解質も混合した異材混相体を準備する必要がある。粒状活物質サイズが 150nm 以下になるほど比表面積は著しく拡大して異相との界面の親和性の良否が顕著となり、構成粒子の均質分散したスラリーの形成が難しくなる。この電極構造の均質性が充放電時の電池反応の時空間的な不均質性に直結し、時空間的な電極構造変動、電極崩壊を誘引し電池のサイクル安定性の低下と電池容量の減少に繋がる。多種の有機溶媒を混合に際しての均質化には Hansen の溶解度パラメーター(HSP)が一般に利用される。しかし、多様な凝縮相を含む混相スラリーでは、HSP 基準は十分な設計指針にはなりにくいとの報告もある[1]。一方、固固界面エネルギーよりも強い固液界面エネルギー系に調整して濡れ性を高めることで 2 次元材料を薄片化する試みが報告されており[2,3]、各構成要素の表面(SFE)に着目し、混相スラリーの形成が異相間の親和性の観点からも重要な示唆を与えるものと想定した。特にナノ粒子の場合には大きな比表面積のために単位重量当たりの酸化量が高くなり、一般に極性の高い表面になると想定される。他方、硫化物系などの固体電解質は極性の無い表面構造をとることから、親和性の観点からも有機溶媒も非極性或いは低極性の溶媒が望まれる[4]。しかし、電池構成で利用される有機溶媒、ナノ粒子径の Si 粒子の SFE 値などは報告がない。そこで各種溶媒と、ナノ粒子生成時に多様に表面酸化状態を調整したナノ粒子及びサイズの異なるナノ粒子の SFE 値の実験的計測を行った。並行して、従来利用してきた極性バインダーと異なる表面に調整した Si 粒子を利用した電極と、同一 Si 粒子を異なる極性のバインダーを利用して形成した電極を作製し、電池特性への影響を評価した。その結果、粒子サイズ、表面酸化構造によりナノ粒子の SFE 値は変化しうることで、低酸化により電池特性の容量増加が確認された。一方で、低極性溶媒を利用した場合には、SFE 値並びに粒子間界面エネルギー値に有意な変化としては顕れなかった。しかし、特に注目すべき点は、20-40nm の小さなナノ粒子ほど電極内に空隙が少ない構造体が形成され、電池容量並びに電池サイクル安定性が極めて高い値が示された。ナノ粒子の表面酸素濃度、酸化度、並びに界面エネルギー値に対して電池特性が明確な傾向を示していない結果から、最適電極構成の設計には SFE 並びに界面エネルギー整合以外の、更なる他の構造因子要素の影響も考慮する必要があることが明らかになった。

参考文献

[1] Coleman, Adv. Func. Mater. 19 (2009) 3680. [2] Yu et al., J. Colloid Interface Sci. 546 (2019) 361. [3] Shen et al., Nano Lett. 15 (2015) 5449. [4] Lee, et al., Accounts Chem. Res., 54 (2021) 3390.