

| | | | |
|------|------------|-------|------|
| 整理番号 | 2023-J-039 | 報告者氏名 | 土屋敬志 |
|------|------------|-------|------|

研究課題名

全固体電池の界面抵抗低減に資する革新的界面解析法の開発

<代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：グループリーダー 氏名：土屋敬志

<共同研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：研究員 氏名：並木航

機関名：物質・材料研究機構 職名：グループリーダー 氏名：寺部一弥

機関名：物質・材料研究機構 職名：ICYS フェロー 氏名：西岡大貴

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

報告者らが発明した電界トランジスタ構造を利用する電気二重層解析法は固体電解質の電気二重層およびそれに関連する界面抵抗の挙動を調査するための非常に有効なプローブとなる可能性を秘めている。しかしながら、固体電池や固体キャパシタに用いられる幅広い材料系の解析に応用するためには、致命的な欠点が存在する。それは、トランジスタの半導体チャネルに用いるダイヤモンドの終端水素が化学的に不安定であることである。無機酸化物型リチウム固体電解質との接触には十分安定であるものの、固体電池の主要な固体電解質である硫化物系材料との接触によって反応してしまうため、これらの材料の電気二重層の解析に用いることができない。さらに、この終端水素は高温での熱処理によってもダメージを受けるため、酸化物・硫化物を問わず結晶性材料にも適用できない。その上、プラズマへの暴露にも弱いことから薄膜電池に用いられるスパッタ成膜された固体電解質薄膜にも適用することができない。この様に、ダイヤモンド表面の終端水素の不安定性が、本手法の適用範囲を著しく限定しているのである。もし、水素終端ダイヤモンドと同様の機能を化学的に安定な他の材料で置き換えることができれば、硫化物や結晶性材料をはじめ、ありとあらゆる固体電解質材料の界面を調査することが可能となる。そこで本研究では、様々な物理化学的環境への暴露に対して高い安定性を持つ半導体材料を探索し、これを用いて固体蓄電デバイスに利用される固体電解質の電気二重層の定量評価を可能とする高性能トランジスタの開発を目指した。

本研究では固体電解質界面の電気二重層効果の新規かつ高精度な定量評価手法の確立を目指して、単層グラフェンをチャネル材料として、リチウム伝導性 Li-Nb-O 薄膜を電解質として用いる電界効果トランジスタを作成して電気特性を調査した。グラフェンのディラックコーン型の電子構造に由来する V 字型のドレイン電流・ゲート電圧特性が得られ、本手法によって固体電解質界面近傍の電気二重層効果を高感度に検出できる可能性を見出した。一方で、お互いに幾何学形状の異なる複数のチャネル間で電気特性を比較することにより、現状では固体電解質の成膜時のグラフェンチャネルのダメージ、および電気特性への影響が無視できないことが判明した。成膜条件の精密制御によってこの問題を解決することによって、本手法による固体電気二重層の定量評価方法が確立できるものと考えられるため、こうした調査を継続し電気二重層の定量評価による全固体電池の高性能化への貢献を目指す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【背景および研究目的】

液体電解質を利用する二次電池やスーパーキャパシタは低エネルギー密度や燃焼・爆発リスクの問題があることから、近年これらを固体電解質で置き換える全固体化が精力的に進められている。液体電解質よりも高いイオン伝導度を示す硫化物系リチウム固体電解質や、イオン伝導度では及ばないもののより高い化学的安定性を有する酸化物系リチウム固体電解質などを用いた固体電池や固体キャパシタの検討が進んでおり、これらが応用されれば飛躍的な高性能、すなわち高エネルギー密度の次世代技術につながる可能性がある。しかし、電極界面での電気二重層形成に伴う分極(濃度変調に伴う静電的な帯電)については全くわかっていない。特にリチウム系全固体電池では、電気二重層形成による界面分極が電極と電解質の間のイオン輸送に対して電位障壁となり電池の充放電特性に重大な影響を与えると推定されているものの(図1(a)を参照)、直接的な根拠は何ら示されていない。他方、固体電解質界面における電気二重層の存在そのものを疑う意見も提出されており、固体蓄電デバイスの界面分極に関する議論を複雑なものとしている。

勿論よく知られているように、液体電解質を利用する電気化学セルでは電気二重層を簡便かつ精密に評価することが出来る。では、なぜ固体電解質における電気二重層の根拠を捉えるのは困難なのか?それは、固体電解質はイオンと電子の対合(中性化)による化学容量を生じやすく、電解質中を流れる電流には(i)静電的な分極由来の電流に加えて(ii)化学容量由来の電流の寄与があるため区別がつかず、これに基づく従来の電気測定で評価するのが不可能だからである(図1(b))。ゆえに、界面での電気二重層形成と充放電特性の低下との相関は従来推定の域を出なかった。

そこで我々は、従来の固体電気化学に新たに半導体科学の技術を取り入れ、電界効果トランジスタの原理、すなわち半導体材料中の電子キャリア濃度変調を利用して電気二重層の定量評価を行う新手法を考案した[1]。本手法で用いるトランジスタの模式図を図1(c)に示す。この方式では電解質中を流れる電流を一切利用しないため先述の(ii)電解質の化学容量には全く影響を受けず、(i)電気二重層により水素終端ダイヤモンド表面に二次元ホールガスとして誘起される電荷のみを評価することが可能である。本手法はこれまでにない全く新しいものであり、無機酸化物型リチウム固体電解質の界面に電気二重層が存在することを初めて明らかにするのみならず、充放電速度が固体電解質の種類によって桁違いに異なることや、電気二重層効果が現れない固体電解質が存在することなどを報告してきた[2]。

以上の様に、電界トランジスタ構造を利用する本手法は固体電解質の電気二重層を解析するための非常に有効なプローブとなる可能性を秘めている。しかしながら、固体電池や固体キャパシタに用いられる幅広い材料系の解析に応用するためには、致命的な欠点が存在する。それは、トランジスタの半導体チャネルに用いるダイヤモンドの終端水素が化学的に不安定であることである。無機酸化物型リチウム固体電解質との接触には十分安定であるものの、固体電池の主要な固体電解質である硫化物系材料との接触によって反応してしまうため、これらの材料の電気二重層の解析に用いることができない。さらに、この終端水素は高温での熱処理によってもダメージを受けるため、酸化物・硫化物を問わず結晶性材料にも適用できない。その上、プラズマへの暴露にも弱いことから薄膜電池に用いられるスパッタ成膜された固体電解質薄膜にも適用することができない。この様に、ダイヤモンド表面の終端水素の不安定性が、本手法の適用範囲を著しく限定しているのである。もし、水素終端ダイヤモンドと同様の機能を化学的に安定な他の材料で置き換えることができれば、硫化物や結晶性材料をはじめ、ありとあらゆる固体電解質材料の界面を調査することが可能となる。そこで本研究では、様々な物理化学的環境への暴露に対して高い安定性を持つ半導体材料を探索し、これを用いて固体蓄電デバイスに利用される固体電解質の電気二重層の定量評価を可能とする高性能トランジスタを開発する。このトランジスタによって固体電解質ごとの電気二重層の特性と、固体電池の界面抵抗との相関について調査し、飛躍的に高い出力特性を有する固体蓄電デバイスの創成に貢献する。

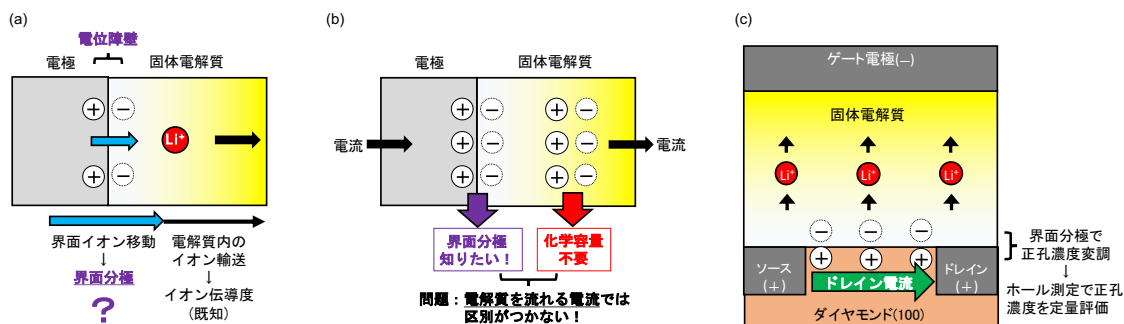


図 1. (a)電極/固体電解質界面での界面分極による電位障壁発生. (b)固体電解質を流れる電流への界面分極, および化学容量の寄与. (c)本研究で提案する界面分極量の定量評価用電界効果トランジスタ.

【グラフェンをチャネル材料に用いたトランジスタによる電気二重層効果の調査】

当初計画では炭化ケイ素単結晶を半導体チャネルとして用いるトランジスタによる固体電解質の電気二重層効果の定量評価を計画していた。しかしながら、炭化ケイ素を用いた予備実験を実施したところ、炭化ケイ素と固体電解質界面における仕事関数の相対関係に由来して電気二重層効果によるキャリア密度変化が非常に小さく、十分な精度で検出できないことが判明した。そこで、別の半導体材料によるトランジスタの作成を検討したところ、単層グラフェンが比較的良好な特性を示すことが判明した。そこで、この結果について述べる。単層グラフェンは炭素原子1個分の厚さからなるハニカム格子状に配置された2次元材料である。また、グラフェンはディラックコーン型の電子構造を持つ半金属であり、そのためフェルミ準位を制御することでn型とp型の両極性輸送を示す。ディラックコーンとは、線形のエネルギー分散を持ったバンドが点接触する領域で形成される電子状態のことである。誘電体の分極によって単層グラフェンのフェルミエネルギー(E_F)を制御してキャリア密度を制御する誘電体型トランジスタについては先行研究がある。この誘電体型トランジスタでは単層グラフェンをチャネル部分に用いており、ゲート電極と単層グラフェンの間に誘電体を挟んだ構造になっている。この誘電体部分を固体電解質に置換することで、固体電解質の電気二重層効果を検出するトランジスタの作成を試みた。

本研究で作成したトランジスタの模式図を図2に示す。チャネル材料としてサファイア基板の上の単層グラフェンを、固体電解質としてリチウム伝導性のアモルファス Li-Nb-O 薄膜を用いた。この単層グラフェンは Cu 薄膜を触媒金属として化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)させ、サファイア基板(1 cm×1 cm)上に一様に転写したものである。基板の上の単層グラフェンから6本のチャネルを形成するためフォトリソグラフィを用いた。感光剤であるフォトレジスト(ZPN1150)をスピコーターによって(条件:回転数 5000 rpm, 30 秒)基板上に均等に塗布したあと、110 °Cのホットプレートで2分ベークした。次にCADで設計したチャネルパターンはマスクレス露光装置を用いて描画され、再度110 °Cのホットプレートで2分ベークした。その後、基板をTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)に60秒間漬け、純水で30秒洗浄して現像を行った。次にレジストから露出しているグラフェンを削るため、水蒸気プラズマ洗浄装置を用いて H_2O ガス(条件: 10 Pa, 100 W, 1 分)でドライエッチングを行った。最後にアセトンに12時間ほど漬けてリフトオフしたあと、IPA(イソプロピルアルコール)によって洗浄した。

ソース電極、およびドレイン電極に対してもチャネル形成手順と同様に行った。まずCADで設計をし、フォトレジスト(ZPN1150)を用いて描画した。その後、チャネル形成と同じ条件で現像した。接触電極は電子ビーム蒸着装置(EB蒸着)を用いて Cr/Au (それぞれ厚さ 10 nm および 50 nm)がグラフェンチャネルに重なるように成膜された。次に電解質の成膜にはパルスレーザー堆積法(PLD法: Pulsed Laser Deposition)を用いて Li-Nb-O 薄膜(厚さ 400 nm)と LiCoO_2 (厚さ 100 nm)を成膜した。そして、共通ゲート電極($\text{Pt} = 50 \text{ nm}$)をEB蒸着によって成膜した。

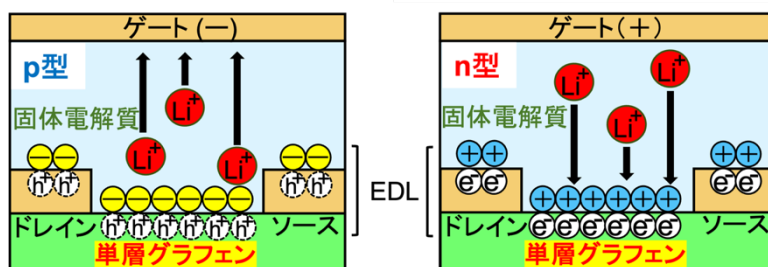


図2. 本研究で作成した単層グラフェン・Li-Nb-O 薄膜型電気二重層トランジスタの模式図.

【長さの異なる各チャネルで測定したドレイン電流-ゲート電圧特性】

作成したグラフェン型トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性を評価するために、半導体パラメータアナライザ (Keithley-4200) を用いて真空中にて電気測定を行った。ゲート電極にゲート電圧 (V_G) を $-0.5 \sim 1.5$ V の範囲で印加したときのドレイン電流 (I_D) を掃引速度 0.6 V/s で測定した。ドレイン電極にドレイン電圧 (V_D) を $+0.1$ V 印加してグラフェンチャネルを流れるドレイン電流を測定し、グラフェンチャネル/Li-Nb-O 薄膜界面における電気二重層効果の有無や多寡を調べた。各チャネルで測定された I_D - V_G 曲線、チャネル長およびチャネル幅を図 3 (a)-(f) に示す。いずれのグラフェンチャネルについても約 1 V 程度のゲート電圧範囲で V 字型のドレイン電流変化が観察された。より大きな負のゲート電圧を印加した領域では、リチウムイオンが Li-Nb-O 薄膜中をゲート電極方向に移動することで Li-Nb-O 薄膜グラフェンチャネル界面近傍に酸素イオンが有する負電荷が蓄積され、これと逆電荷を有する正孔がグラフェンチャネルに注入され正孔伝導が強化される振舞いに対応している。一方、より正側のゲート電圧が印加される条件では逆に電子がグラフェンチャネルに注入され電子伝導が強化される様子が観察された。これらの挙動は図 2 の模式図によく一致しており、単層グラフェンを用いたトランジスタによって Li-Nb-O 薄膜界面の電気二重層の挙動を調査可能であることを示唆している。しかしながら、各チャネルの電気抵抗率を比較すると、チャネル長、およびチャネル幅から想定される相対関係から逸脱していることに加え、V 字型の底点に対応するディラック点もバラついていることがわかる。これは、グラフェンチャネル表面への Li-Nb-O 薄膜の成膜過程においてグラフェンに不均一なダメージが生じていることを示唆している。電気二重層効果の精密な評価には、成膜条件のより詳細な検討によって、さらなるダメージの低減が必要である。そこで、現在 PLD 成膜時の成膜雰囲気 (圧力) 等の条件を様々に変化させながらグラフェンチャネルへのダメージの系統的な調査を実施している。ダメージを限界まで低減可能な条件が判明次第、当該条件で作成したトランジスタで電気二重層効果の詳細な定量評価を実施する予定である。

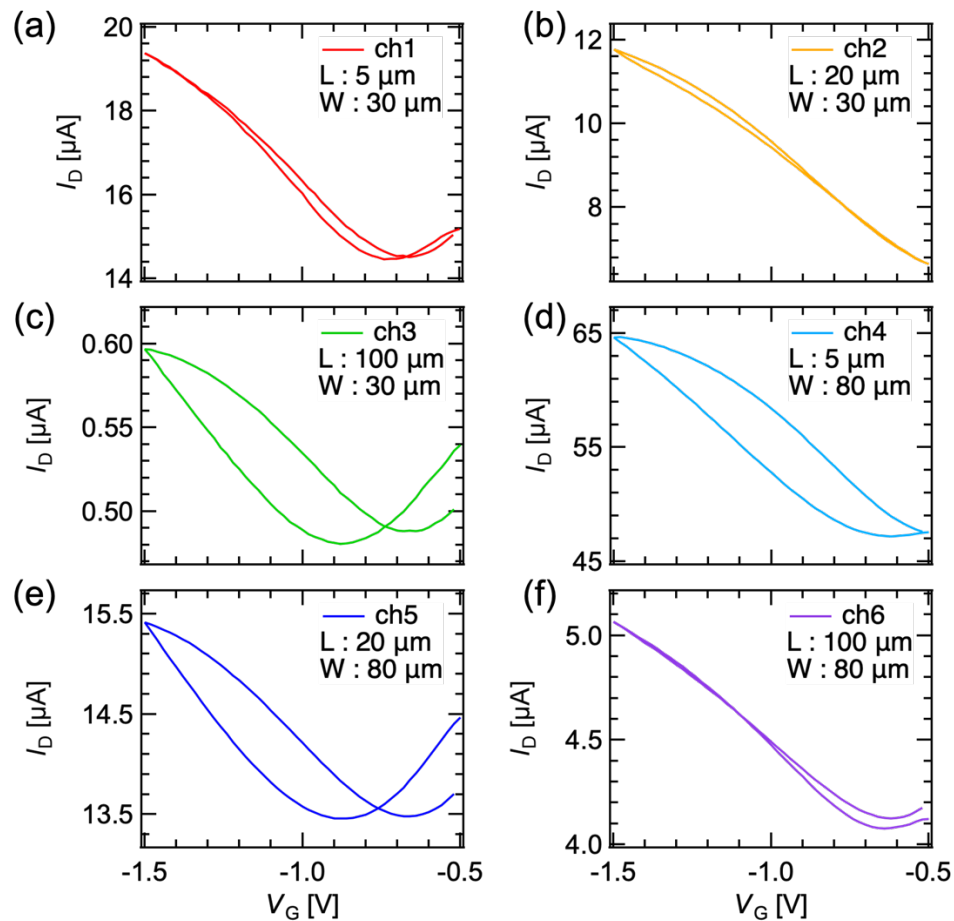


図3. 互いに長さの異なるグラフェンチャンネルの $I_d - V_G$ 特性 (a) ch1, (b) ch2, (c) ch3, (d) ch4, (e) ch5, (f) ch6.

【まとめと今後の方針】

固体電解質界面の電気二重層効果の新規かつ高精度な定量評価手法の確立を目指して、単層グラフェンをチャンネル材料として、リチウム伝導性 Li-Nb-O 薄膜を電解質として用いる電界効果トランジスタを作成して電気特性を調査した。グラフェンのディラックコーン型の電子構造に由来する V 字型のドレイン電流・ゲート電圧特性が得られ、本手法によって固体電解質界面近傍の電気二重層効果を高感度に検出できる可能性を見出した。一方で、お互いに幾何学形状の異なる複数のチャンネル間で電気特性を比較することにより、現状では固体電解質の成膜時のグラフェンチャンネルのダメージ、および電気特性への影響が無視できないことが判明した。成膜条件の精密制御によってこの問題を解決することによって、本手法による固体電気二重層の定量評価方法が確立できるものと考えられるため、こうした調査を継続し電気二重層の定量評価による全固体電池の高性能化への貢献を目指す。

【参考文献】

- [1] T. Tsuchiya et al., Communications Chemistry. 4 [1] (2021) 117.
- [2] M. Takayanagi et al., Materials Today Physics. 31 (2023) 101006.