

電解めっきによる 固体酸化物イオニクス・デバイスの製造技術

東北大学 大学院工学研究科 機械機能創成専攻
教授 小野 崇人

2023年7月11日

背景：マイクロデバイスの小型化にともなう ～オンチップ・バッテリーの要請～

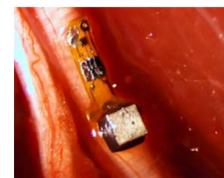
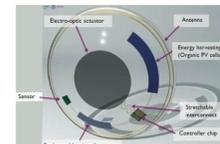
高性能のオンチップ・バッテリー、小型集積バッテリーの必要性

- マイクロデバイス（小型センサ、ウェアブル小型デバイス、小型ロボットなど）において、独立した電源供給が必要とされている。
- 外部電源に接続する必要がないため、デバイスをコンパクトに保つことができる。
- 集積化回路にて、電力管理（供給・充電）が可能になる。電力消費と充電のバランス管理が可。
- エナジーハーベスタとの組み合わせで、外部電源ソースへの依存をなくすることができる
- 安定的な電源供給により、デバイスの動作を安定させ、パフォーマンスを向上。

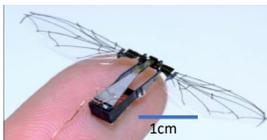
高効率化・低消費電力化



Ono, 2022
フレキシブル熱電素子・Cymbet Co. (2013 概念図)
自立センサシステム スマート・コンタクト



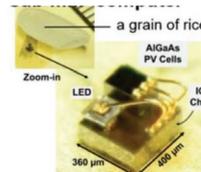
Leung, 2016
スマートダスト
(体内埋め込みセンサ)



Wood, 2013
小型ロボット(配線で電源供給)



超小型センサ (分光器)



Blaauw, 2018
ダストサイズ
コンピューター

小型化

課題：現在はマイクロバッテリーがないので常時動作困難
外部から配線などでエネルギーを供給する必要

Cymbet: <http://www.cymbet.com/design-center/embedded-energy/>

Sensors: <https://www.analytica-world.com/en/products/1129500/ultra-compact-ftir-spectrometer.html>

Robot: <https://physics.aps.org/articles/v13/60>

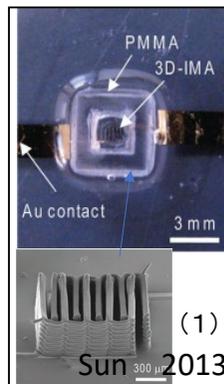
Dust sized Computer: <https://www.extremetech.com/science/274772-researchers-create-computer-the-size-of-dust>

Smart Dust: <https://news.berkeley.edu/2016/08/03/sprinkling-of-neural-dust-opens-door-to-electroceuticals/>

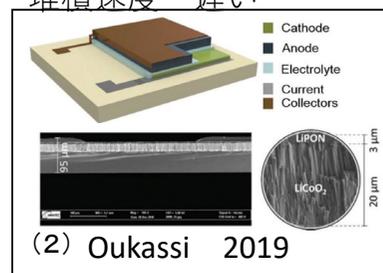
これまでのオンチップ・バッテリー技術の問題点

- ❑ 溶媒の封止・・・小型化困難、信頼性欠如
- ❑ スパッタ膜・・・厚膜化が困難、トータルの蓄電容量に限界、熱処理が必要
- ❑ レジストなどのポリマー・イオン電解質の利用・・・性能に限界
- ❑ ディスペンサーの利用・・・高温焼結が必要

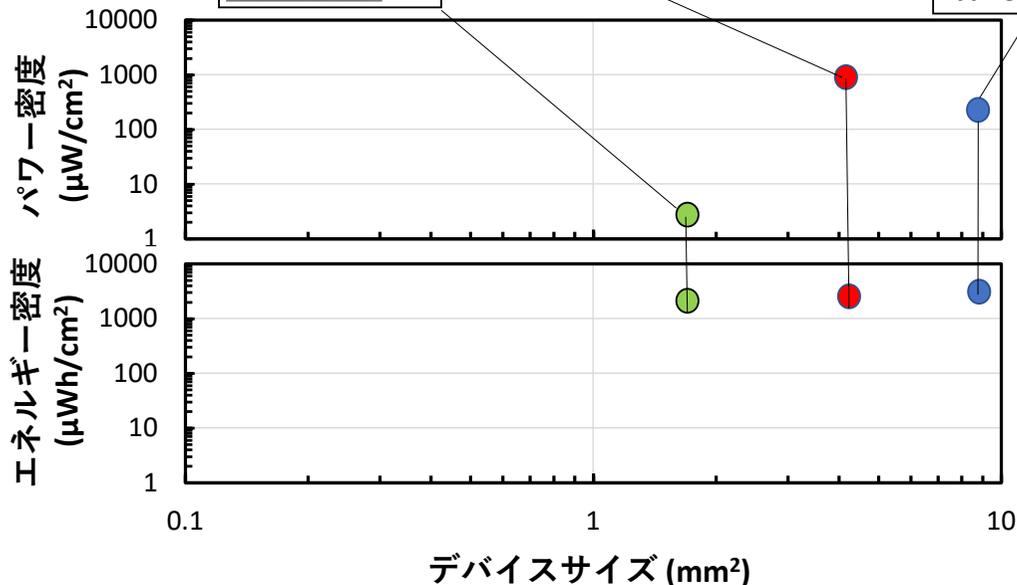
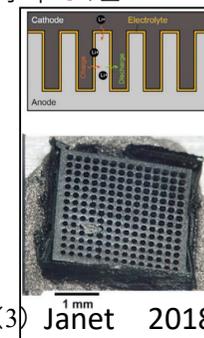
ディスペンサー&焼結
高温プロセス要
電解液封止⇒性能低い
短寿命



スパッタ製膜
イオン導電性・・・低い
堆積速度 遅い



ディスペンサー&焼結
レジスト電解質
寿命が短い



文献

- (1) K. Sun, T. S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, J. A. Lewis, Adv. Mater. 2013, 25, 4539.
 (2) S. Oukassi, R. Salot, A. Bazin, C. Secouard, I. Chevalier, S. Poncet, S. Poulet, J.-M. Boissel, F. Geffraye, J. Brun, in 2019 IEEE Int. Electron Devices Meet, IEEE, Piscataway, NJ 2019, pp. 26.1.1–26.1.4.
 (3) Ji Hur, LC Smith, B Dunn - Joule, 2018 - Elsevier

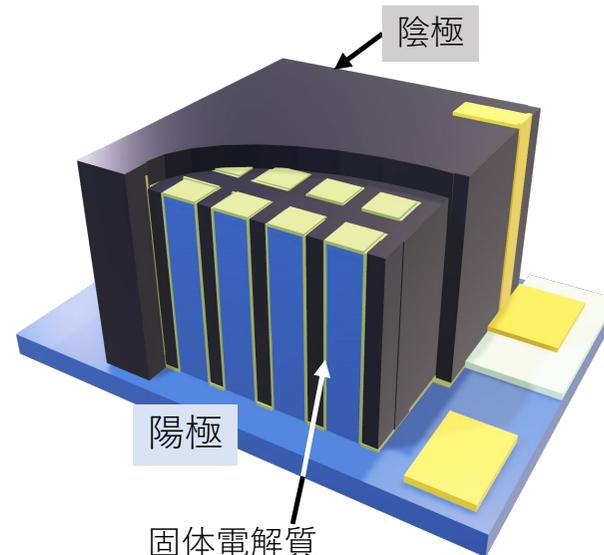
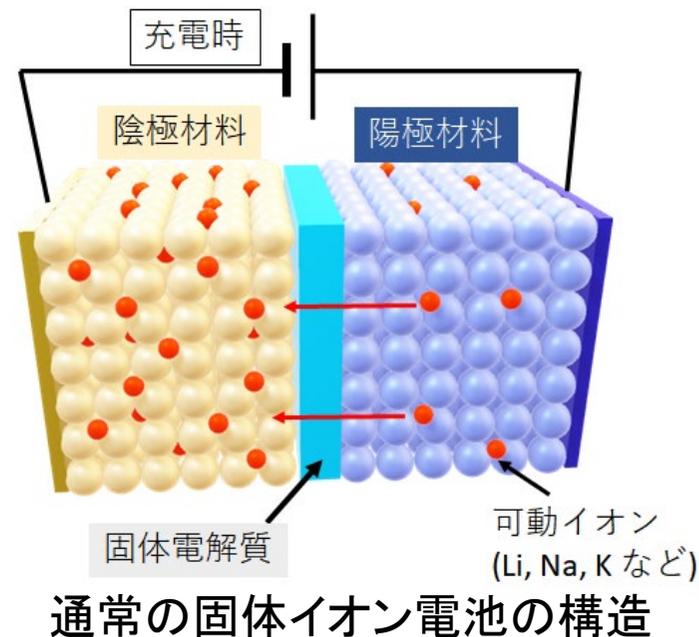
オンチップ固体イオンバッテリーを 実現するには？

固体イオン電池とは

- ❑ 固体電池では、液体電解質の代わりに**固体電解質**が使用される。固体電解質はイオンの通り道として機能。高いイオン伝導率を必要とする。
- ❑ カソードは正極として機能し、イオンの酸化反応により正の電荷を帯びる。
- ❑ アノードは負極として機能し、イオンの還元反応を行う

高性能のオンチップ固体イオンバッテリーを 実現するには？

- ❑ 厚膜の陽極の堆積・パターニング
- ❑ 陽極膜の低温形成
- ❑ 高性能の固体電解質のコンフォーマル堆積・パターニング
- ❑ 固体電解質の低温形成



小型・高エネルギー密度・固体イオンバッテリーのイメージ (3次元構造)

特徴

- 安全性・・・高い安全性、過充電時の安全性も高い
- 高いイオン導電性・・・酸化物固体電解質は、結晶構造をもち、イオン電導を通じて固体中を移動できる。高い電気伝導度をもつ酸化物固体電池材料が、各種報告されている。
- 高い化学安定性・・・酸化物材料は化学的に安定であり、酸やアルカリなどの外部環境に対して安定であり、長寿命が期待される。
- 高温動作・・・酸化物固体電池は高温でも動作できる
- 広い材料選択肢・・・多くの材料が報告されており、選択肢が広い。用途に応じた材料選択が可能。
- **課題**・・・熱応力による材料の剥離、機械的破損。電極－電解質界面でのイオン伝導効率。高温での合成プロセスが必要なため、コスト増。高いイオン導電性と化学安定性の両立のための研究がなされている。

1) Huigang Zhang et al., three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes, Nature Nanotechnology, 6, 277 (2011).

この論文では、Liイオン電池の電極を作るため、 MnO_2 を堆積し、その後Liを拡散させることで、 LiMnO 電極を得ている。しかし、この方法は手順が複雑であり、しかも後からLiを拡散させるため応力によるひび割れなどが発生し易い。

2) J. M. Mosby, et al. , Direct Electrodeposition of Cu_2Sb for Lithium-Ion Battery Anodes, J. Am. Chem. Soc., 130, 32, 10656–10661 (2008).

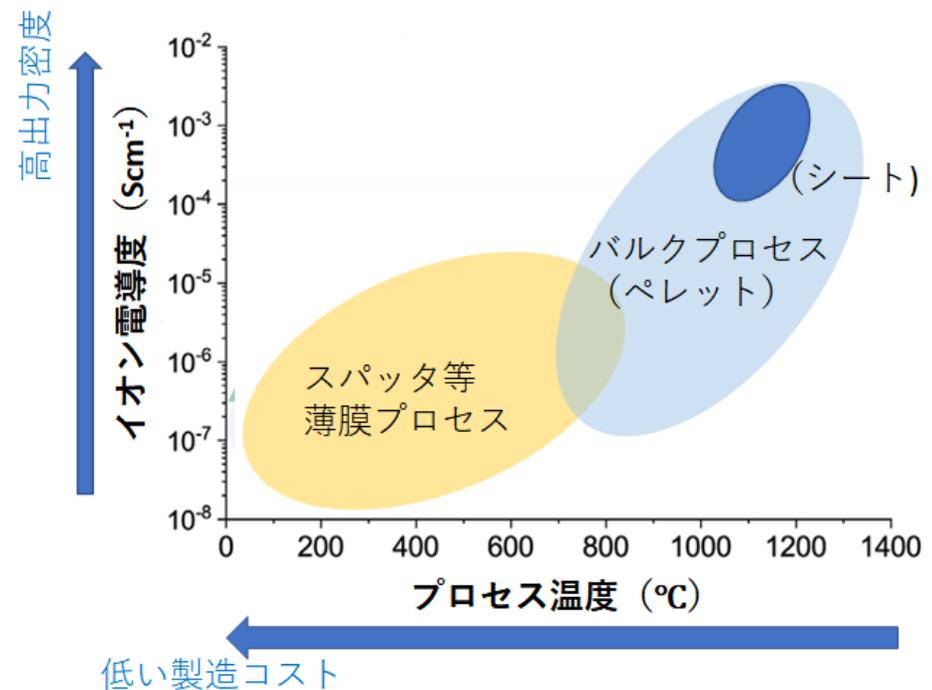
この論文では、Liイオン電池の陽極として、 Cu_2Sb を電解めっきで堆積しているが、Liを含んでいないため、Liを含ませるためにはその後の処理が必要である。

3) H. Zhang et al., Electroplating lithium transition metal oxide, Science Advances, 3, e1602427 (2017).

LiOH 、 KOH 、 CoO の混合物を 260°C において溶融させ、溶融塩電着法により LiCoO_2 を堆積している。溶融塩電着法は、比較的高いプロセス温度を必要とし、レジストなどのマスク材が使えないことから、微細加工には向いていない。コスト高。

4) L. Li, S. Liu, H. Zhou, Q. Lei, K. Quan, All solid-state thin-film lithium-ion battery with Ti/ZnO/LiPON/LiMn₂O₄/Ti structure fabricated by magnetron sputtering, Materials Letters, 216, 135-138 (2018).

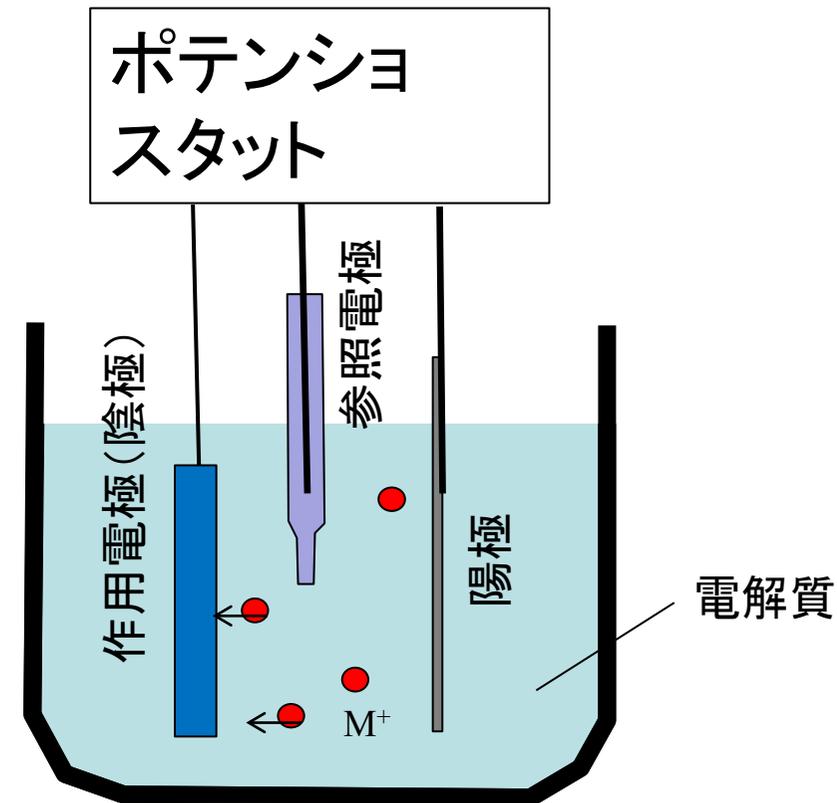
この論文では、陽極材料 LiMn₂O₄、固体電解質材料LIPON(リン酸リチウムオキシナイトライド)、負極材料ZnOをマグネトロンスパッタで形成している。しかし、マグネトロンスパッタの成膜速度が遅く、スパッタで形成したLIPONはイオン電導度が低い。



参考：固体電解質のプロセス温度とイオン電導度の関係

発明の要点

- ❑ 電池の酸化物イオニクス材料の堆積は高温プロセスが必要で通常めっきプロセスでは困難と考えられてきた。
- ❑ 本発明では、溶剤、イオン種、めっき原料を適切に選び、堆積条件を適切に調整することで、イオニクス酸化物膜が堆積できることを見出した。
- ❑ 電解めっきは、簡易、安価、厚膜堆積が可
- ❑ 微細加工技術に応用可
- ❑ スケーラブル技術、大面積も可
- ❑ 良好な界面が形成できる。



電解めっき装置
の模式図

(パルスめっきを利用)

室温での電解めっきによるイオニクス膜の堆積 他の技術との比較

	膜質・性能	小型化	量産性	熱処理	3次元化	特徴
粉末焼結法	◎	×	○	必要	×	性能は良いが小型化は困難
ゾルゲル法 (ディスペンサーなども含む)	○	○	○	必要	△	高温熱処理が必要。 応力による剥離などがあり、小型化プロセスに限界
スパッタ法	△	◎	△	必要	×	欠陥が多く、膜質が悪い。堆積速度が遅く、厚膜化が困難のため、性能が低い。
パルスレーザー堆積	○	◎	△	必要	×	様々な材料系に適用可。堆積速度は遅く、厚膜化は困難。
CVD法	○	◎	×	条件による	○	限られた材料のみに適用。量産性が悪い。
原子層堆積法	○	◎	×	条件による	○	堆積速度が極めて遅く、実用化は困難。
(本発明) 電解めっき法	◎	◎	◎	不要 もしくは 条件による	◎	室温で堆積が可 フォトリソグラフィ技術との組み合わせが可 厚膜化が可 性能は堆積条件による

固体イオニクス膜の堆積

- 電気化学堆積（ポテンシヨスタット法、3電極、もしくは2電極）
- 堆積は窒素雰囲気、あるいは乾燥空気下で行う
- 電圧印加 -4~-5 Vのパルス電圧
- 堆積温度 室温~70°C程度
- 溶媒・・・有機溶剤、可動イオンの原料、その他原材料を含む
- 必要に応じて、溶解補助剤、堆積促進剤を利用
- 必要に応じて、酸素やリンの供給源を導入

(1) イオン伝導膜

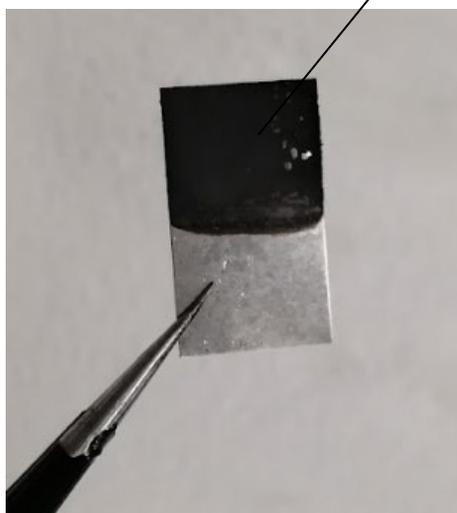
- Li、Na、Kイオンを可動イオンとする酸化膜 (以下の元素A)
- Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Sn, などを含む酸化膜 (以下の元素B, C, D)
- (例) 以下の組成に近いイオン導電膜
(ただし室温堆積では、大部分はアモルファスになる)
 - a. ガーネット型リチウムイオン型導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{AxByCzOm})$
 - b. ペロブスカイト型結晶 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ (AxByCzOm)
 - c. NASICON型結晶構造をもつ $\text{LiB}_2(\text{PO}_4)_3$ $(\text{AxByCz}(\text{PO}_4)_m)$
 - d. 同様にNASICON型の $\text{Na}_3\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ AxByCzDmPO_{12}
 - e. アルミナ型 $(\text{LiLa})\text{TiO}_3$

(2) 陽極膜

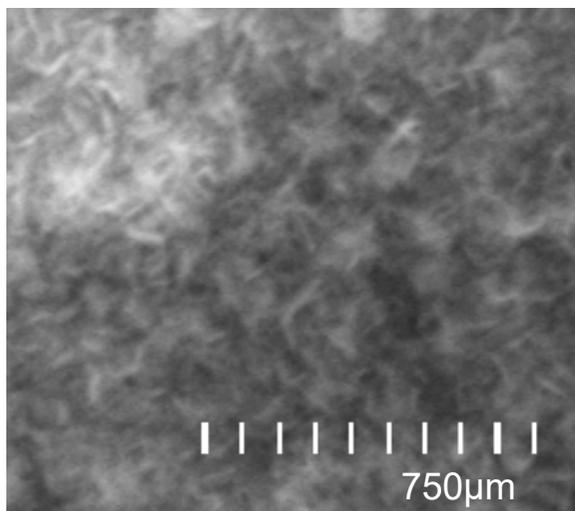
- Li、Na、Kイオンを含むイオン活物質・酸化膜
- 遷移金属化合物 A_xBO_2 ($A=Li, Na, K$; $B=Ni, Co, Mn, Fe\cdots$) などの組成に近い酸化膜
- (例) 以下の組成に近いイオン活物質膜
 - ・ コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$), マンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$), ニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($LiNiMnCoO_2$), マンガンニッケル酸リチウム ($LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$), コバルト酸ナトリウム ($NaCoO_2$), マンガン酸ナトリウム ($NaMn_2O_4$), ニッケル酸ナトリウム ($NaNiO_2$), ニッケルマンガン酸ナトリウム ($NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_4$), マンガン酸カリウム (K_2MnO_4), コバルト酸カリウム (K_xCoO_2) など
 - ・ リン酸化合物、例えば、リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$), リン酸鉄マンガンリチウム ($LiFeMnPO_4$), リン酸バナジウムナトリウム ($Na_3V_2(PO_4)_3$) など
 - ・ 酸化物とリン酸化合物が混じった物質、例えば、($LiFePO_4-LiFeO_2$) など

陽極膜(リチウムイオン電池の正極活物質:Li-Co-O)

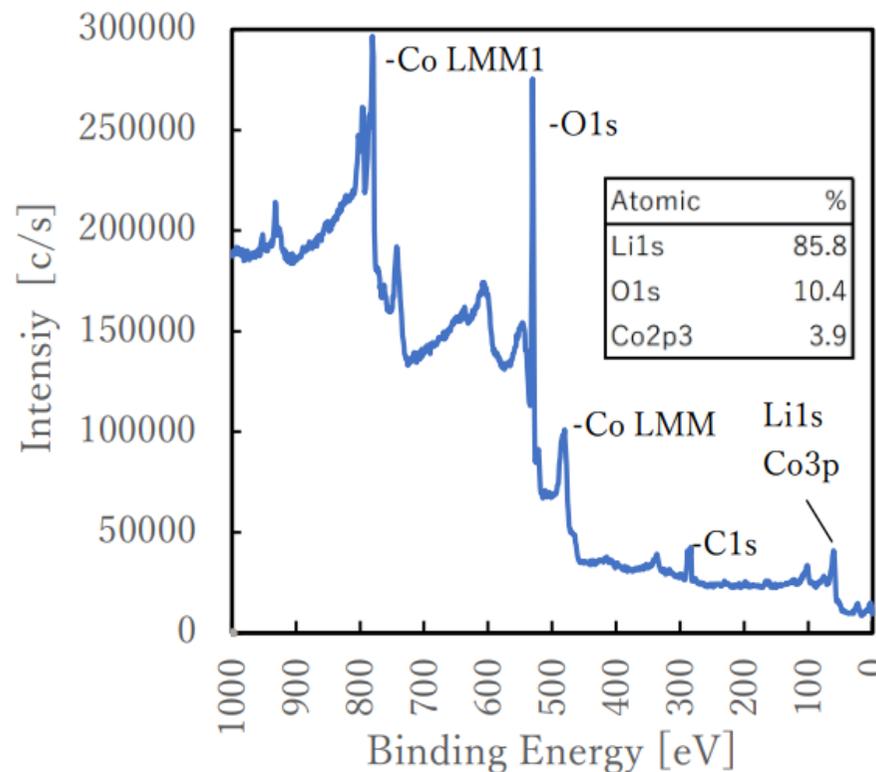
Li-Co-O膜



堆積膜



SEM写真

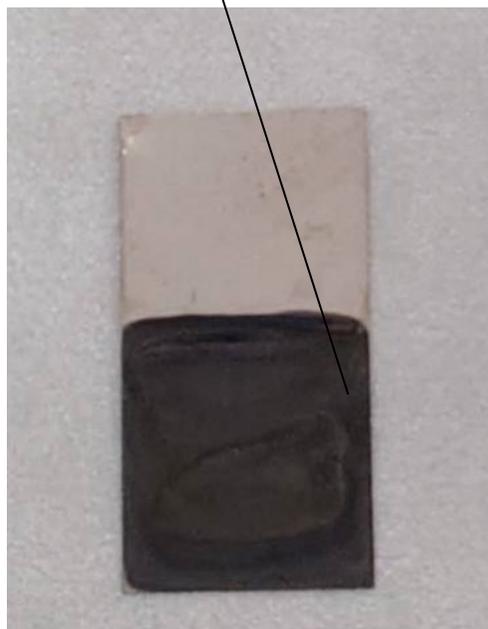


XPS分析結果

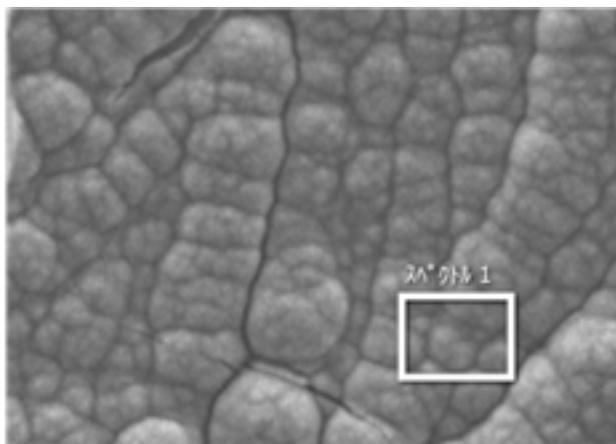
- 40μmの厚さを確認
- Li-Co-Oからなる膜であることを確認

陽極膜(ナトリウムイオン電池の正極活物質: Na-Fe-O膜)

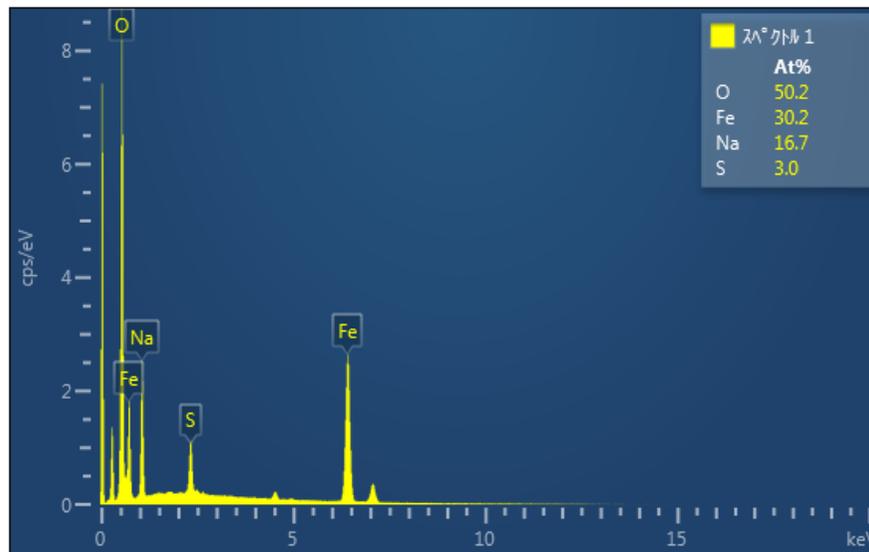
Na-Fe-O膜



堆積膜

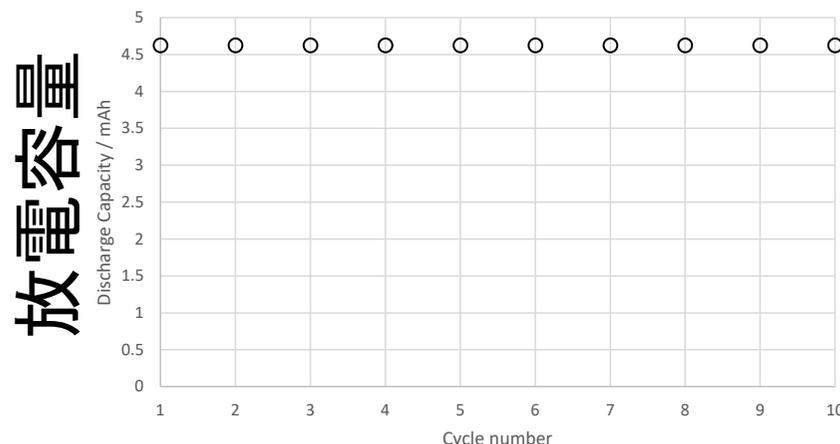


SEM写真



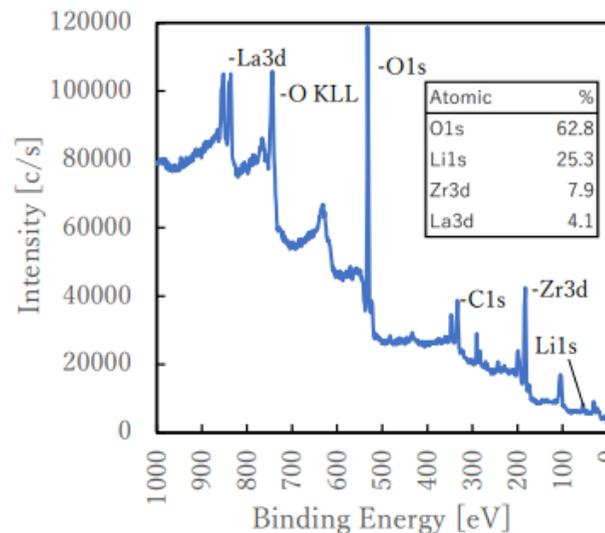
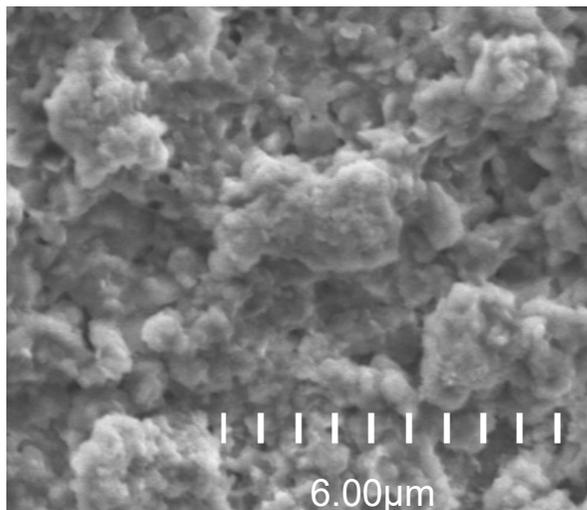
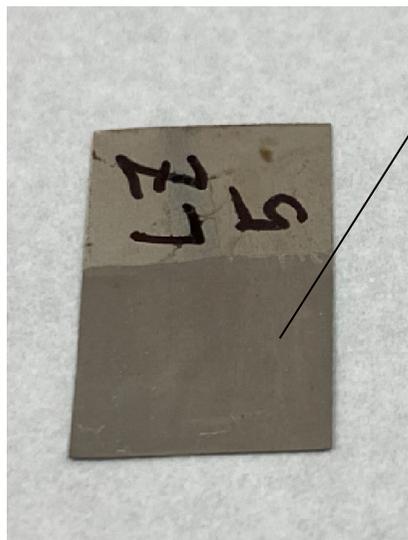
EDX分析結果

- Na-Fe-Oからなる膜であることを確認
- Naの充放電を確認

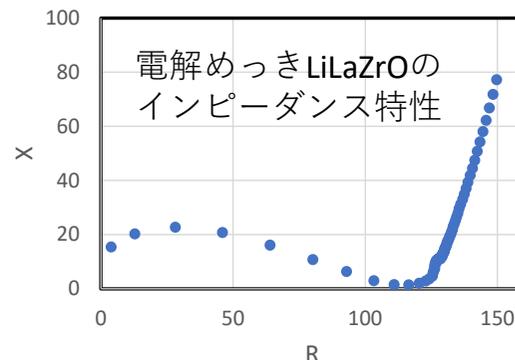


充放電サイクル

電解質材料(リチウムイオン電池の電解質材料:Li-La-Zr-O) Li-Co-O膜



XPS分析結果



インピーダンス特性

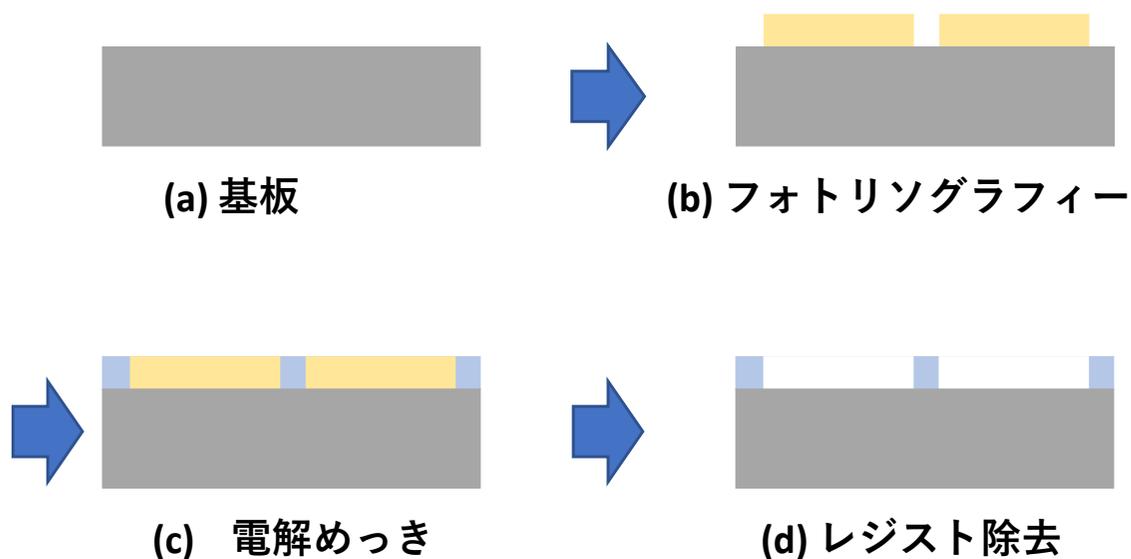
堆積膜

SEM写真

□ Li-La-Zr-Oからなる膜であることを確認

固体イオニクス膜の成膜 & 微細加工

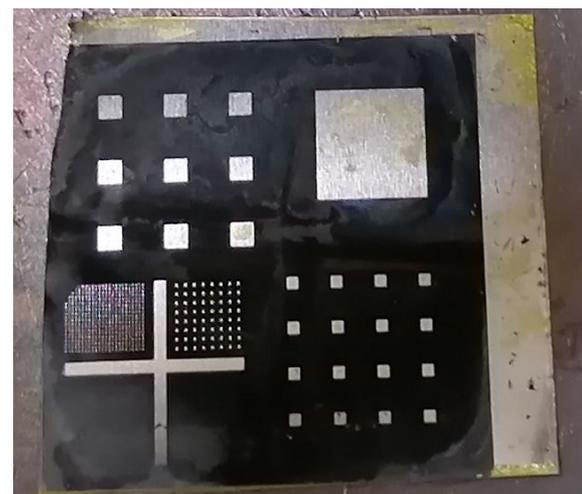
正極活物質 (Li-Co-O)のパターニング



- 40 μm の膜厚
- フォトリソグラフィによるパターニング
- フォトレジストを用いたLi-Co-O膜の微細エレクトロモールドニング



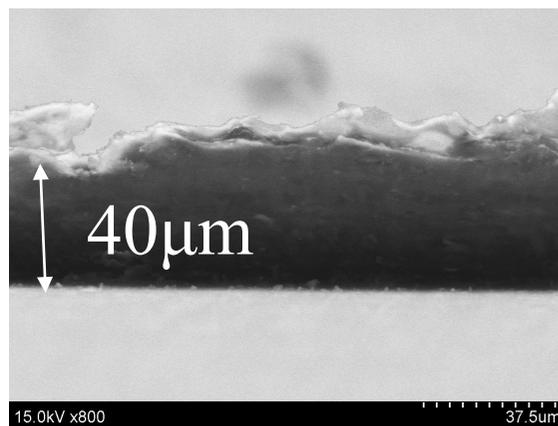
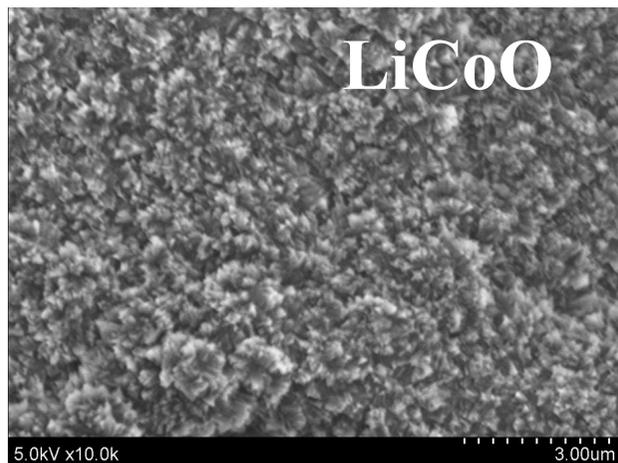
(b) フォトリソグラフィ後



1.0[cm]

(d) 電解めっき & レジスト除去後

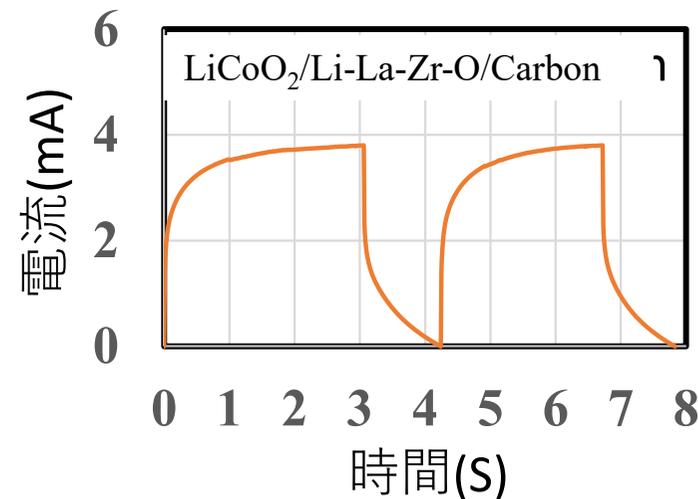
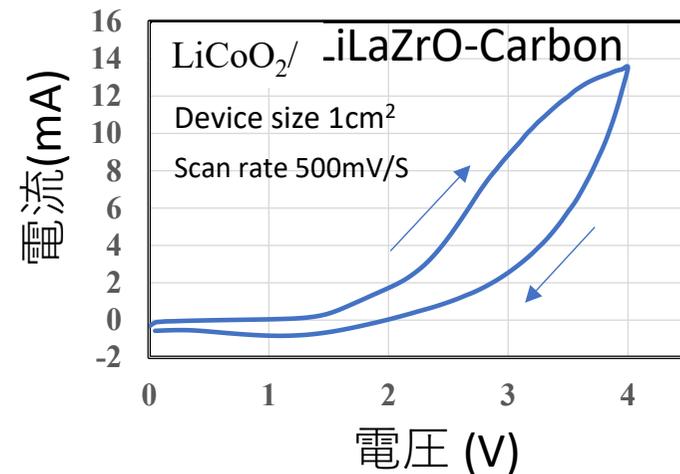
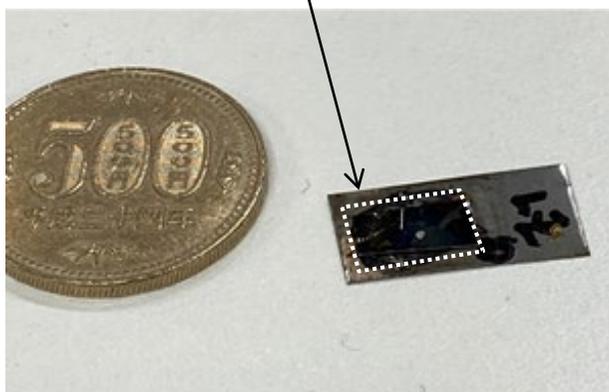
固体電池構造の試作



正極電極を堆積

ナノカーボン電極を堆積

LiCoO₂/Li-La-Zr-O/Carbon



動作確認
(充放電を確認)

イオン電極型 イオンセンサ

- イオン電極の電極電位 E は
(価数+1、25°Cで)

$$E = E_0 + 59.16 \times \log(a)$$

E_0 : 基準電位、 a : イオンの活量

- Naイオンセンサ

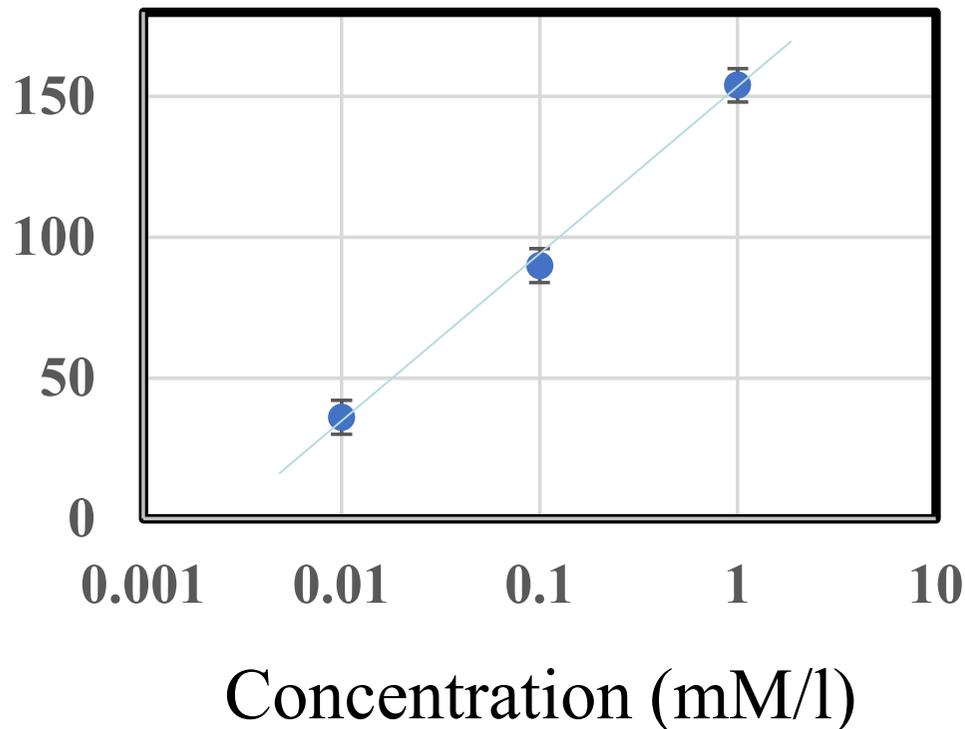
電解めっきで堆積したNa-Zr-Si-O膜のポテンシャルがNaイオン濃度によって変化することを確認。

Naイオンセンサとして動作。

- 各種イオニクスセンサへの応用

Potential (mV) VS Ag/AgCl

Na-Zr-Si-O electrode



実用化に向けた課題

- 現在、LiやNaイオンを可動イオンとする小型固体電池が動作するところまで開発済み。しかし、組成の精密制御については今後の課題である。
- 開発する材料に応じて、条件を詰める必要あり。
- 固体電池としての特性は、今後より詳細を調べる必要がある。
- 実用化に向けて、動作特性・耐久性などを評価し、課題を抽出する必要がある。

企業への期待

- 様々な、酸化物固体イオニクス膜（陽極膜、固体電解質）への展開が可能と考えている。
- 酸化物固体イオニクス膜を利用したい企業との共同研究。
- 酸化物固体イオニクス膜を応用した各種デバイス応用に関する共同研究

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :
固体イオニクス膜の電解めっき用電解液、固体イオニクスデバイスの製造方法
- 出願番号 : 国際特許出願
PCT/JP2022/041647
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 小野崇人

産学連携の経歴

- 2013年-2017年 先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム「マイクロシステム融合研究開発拠点」の代表を務め、複数社と共同研究を実施
(赤外センサ、光変調器などを共同開発)
- 2017年-2019年 A社とヘルスケアデバイスを開発
- 2019年-2022年 B社と音響デバイスを共同開発
- 2018年-2022年 戦略的イノベーション創造プログラム、NEDO「IoT社会に対応したサイバー・フィジカル・セキュリティ」において代表を務め、共同研究により、IoTセンサや熱電発電を開発する。

その他複数の産学連携の実績あり。

お問い合わせ先

東北大学
産学連携機構 ワンストップ窓口

問い合わせフォーム

<https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/aboutus/form>

TEL 022-795-5275

FAX 022-795-5286