



Title	Development of Silicon Thick Film Formation Technology Using Atmospheric-Pressure Very High-Frequency Plasma for High Capacity Lithium-ion Batteries Anodes
Author(s)	Hamzens, Afif
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/103209
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (AFIF HAMZENS)	
Title	Development of Silicon Thick Film Formation Technology Using Atmospheric-Pressure Very High-Frequency Plasma for High Capacity Lithium-ion Batteries Anodes (超高周波励起大気圧プラズマを用いた高容量リチウムイオン二次電池負極のためのシリコン厚膜形成技術の開発)
<p>Lithium-ion batteries (LIBs) are the most prominent rechargeable battery technology due to their long cycle life, cost-effectiveness, and relatively low environmental impact. In recent years, several studies have been conducted to improve the capacity of LIBs to answer the ever-increasing energy demand. The application of silicon (Si) as the anode material for LIBs offers significant superiorities such as much higher specific and volumetric capacity values than conventional graphite, making it a strong candidate for meeting future large-scale energy storage demands. However, Si anodes face critical challenges, primarily their substantial volume expansion during cycling and poor structural stability, which compromise long-term performance. While various modification strategies have been proposed to address these issues, including nano-structuring, binder integration, and elemental doping, many suffer from complex fabrication processes and limited scalability.</p> <p>To overcome these limitations, this study focuses on developing a Si film formation technology through plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) as a practical and industry-compatible approach toward the application to LIBs anode. Specifically, atmospheric-pressure (AP) PECVD driven by very-high-frequency (VHF) electric fields is employed, offering high deposition rates suitable for dense active materials and enabling low-temperature processing due to the high-collision nature of AP plasmas. These conditions also promote the formation of Si films with unique microstructural properties beneficial for anode applications.</p> <p>This study investigates the formation of highly defective heterostructured Si films from monosilane (SiH_4) gas and carbon-containing Si films from an organosilicon precursor as a safer gas source alternative. Subsequently, the characteristic of gas-phase interaction and surface reaction of Si nanoparticles in AP plasma is observed to develop a columnar heterostructured Si films consisting of a thick, defective microcrystalline Si ($\mu\text{c-Si}$) layer with abundant void densities on a thinner, uniform amorphous Si ($\alpha\text{-Si}$) layer. By the end of this study, the microstructure and electrochemical properties of heterostructured Si films as LIB anodes is evaluated. The findings of this study demonstrate the potential of AP-VHF PECVD as a scalable and effective method for fabricating high-capacity Si anodes.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (AFIF HAMZENS)	
	氏名 (職)
	主査 准教授 垣内 弘章
論文審査担当者	副査 教授 山村 和也
	副査 教授 佐野 泰久
	副査 准教授 大参 宏昌

論文審査の結果の要旨

本論文は、超高周波 (Very High Frequency: VHF) 励起大気圧プラズマを用いた高容量リチウムイオン二次電池 (lithium-ion battery: LIB) 負極のためのシリコン (Si) 厚膜形成技術の開発に関する研究成果をまとめたもので、全6章で構成される。

第1章では、まずLIB開発の背景や重要性について述べ、LIBの構成や動作原理を説明している。そして、現行のグラファイト負極に対するSi負極の優位性、および特徴や課題をまとめている。現行のLIB用負極は、グラファイト活性物質/導電助剤/バインダーの構造のコンポジット型電極が一般的である。しかし、グラファイトの理論容量は約370 mAh/gと限られているため、過去10年以上にわたり、大容量、高エネルギー密度、サイクル特性改善に向けた種々の負極材料に関する多数の研究が報告されてきた。それらの中でSiは、理論容量が非常に大きく(4200 mAh/g)、比較的低い作動電位を有するため、大きな注目を集めている。しかし、SiはフルにLi化すると $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 結晶相の形成によって300%以上の体積膨張が生じるため、充放電に伴う構造の劣化や集電体からの剥離が生じ、サイクル回数を伸ばせないという致命的な課題があることを示している。次に、近年のSi負極開発に関する研究動向を概観し、問題点を述べている。近年のSi負極の研究は、体積膨張の影響を緩和するためにSiナノ粒子を用いたものが主流である。しかし、やはり導電助剤やバインダーが不可欠なコンポジット型負極となるためSi含有率が低下し、充電容量が制限されやすい。また、作製プロセスも複雑になることを指摘している。これらの背景の下、非コンポジット型の厚膜Si負極開発が重要であることを示し、大気圧VHFプラズマがSi厚膜の作製に非常に有用であることを述べるとともに、本論文の構成をまとめている。

第2章では、まずSi成膜に用いられてきたRF励起による一般的な減圧プラズマ、およびそれを用いたプラズマ援用化学気相成長 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法について、原理や特徴、プラズマ中および基板表面での反応プロセスについて述べている。次に、それと比較する形で、本研究で用いたVHF励起による大気圧下での安定・均一なプラズマ生成について、理論的側面から解説している。大気圧下では、ガス粒子の平均自由行程が極めて短いため、一般に放電が不安定なストリーマ放電になりやすい。しかし、電極-基板間ギャップを1 mm以下に小さくするとともに、150 MHzのVHF電力を用いてその狭ギャップ間に電子を補足することにより、大気圧下においても減圧下と同様の安定・均一なグロー放電を生成可能であることを述べている。最後に、本研究で用いた2台の大気圧PECVD装置の構成をまとめている。なお、本研究においては、プラズマの安定性を確保しやすいという観点から、プラズマのベースガスとしてヘリウムを用いている。

第3章では、原料ガスとしてテトラメチルシリラン (Tetramethylsilane: TMS) を用いたカーボン含有Siの成膜研究を行った結果をまとめている。これは、安全性の高い有機Si原料であるTMSを用いながら脱真空中高性能なSi薄膜を形成することを目的として実施してきた研究である。しかし、先行研究により、カーボンを一定割合含んだカーボン含有SiがLIBの負極材料として有効に機能し得ることが分かっていることから、本研究の一環として取り組んできたものである。プラズマに投入する比エネルギー(反応ガスの単位体積あたりの投入電力)に着目し、TMSモノマーのもつSi-C結合の結合エネルギー以上の電力投入によってTMSを分解した上で、大気圧VHFプラズマならではの反応活性

を活かせば、成膜中の含有カーボンの除去を著しく促進できるのではないか、との考察の下で研究を実施した。その結果、TMSモノマーのもつSi-C結合の結合エネルギー以上の比エネルギー投入により、膜中のカーボン含有量が低下し始める傾向が確認されたことを示している。ただし、現段階では、多量の水素混入によって膜中のSi組成が低く、LIBの負極材料としての評価も未達であるため、今後のさらなる検討が必要であることを述べている。

第4章では、モノシラン(SiH_4)を原料ガスとして用い、大気圧PECVDによるSi厚膜の成膜特性(熱酸化膜付Siウエハを基板として使用)に関する検討結果をまとめている。SiのLi化に伴う300%以上の体積変化の影響を緩和するため、先行研究においてはSiのナノチューブやナノワイヤーといったナノ構造を用い、それらを導電助剤やバインダーとともに成型したコンポジット型負極が一般的である。しかし、Si単体(非コンポジット型)の負極であっても、高密度のボイドを有する柱状のSiであれば、 Li^+ イオンがボイド部を通じて膜内部に速やかに侵入しやすい上に、充放電に伴う体積変化も吸収しやすいと考えられる。このような考察の下、複雑な工程を必要とせず、大気圧VHFプラズマ中での反応制御(投入電力、水素・ SiH_4 ガス濃度、トータルガス流量など)のみにより、実際に高密度のボイド(粒界部)を有する低密度の微結晶Si($\mu\text{c-Si}$)厚膜を形成可能であることを示している。同時に、そのような低密度かつ柱状の膜構造形成において、大気圧VHFプラズマ中で生成するナノパーティクルが重要な役割を果たしていることを考察している。因みに、減圧プラズマを用いた一般的なPECVD法では、成膜速度が遅い上に、十分な充電容量の確保に必要な厚さ5 μm 以上のSi厚膜作製そのものが困難(内部応力の影響により膜が基板から剥離)であることが良く知られていることから、ここで得られた結果は本研究ならではの独創的な成果であるといえる。

第5章では、第4章で示した $\mu\text{c-Si}$ 厚膜がLIBの負極として実際に機能し得るかどうかについて、基礎的な検証を行った結果をまとめている。プラズマへの投入電力が高い方が大気圧VHFプラズマ中でナノパーティクルが生成しやすい、との考えの下、最終的に2種類の高電力条件(70および90W/cm²)を選択し、それぞれの条件で形成したSi厚膜について、膜構造の評価とともに、実際に試作したLIBハーフセルの特性評価・考察を行っている。まず、LIBハーフセルの試作にはCu基板(集電体)を用いる必要があることから、熱酸化膜付Si基板とCu基板(厚さ100 μm)とで成膜特性に違いがあるかどうかを確認した。その結果、Cu基板を用いた方が膜厚が厚くなる(成膜速度が速くなる)とともに、 $\mu\text{c-Si}$ 層の粒界密度が高くなることが明らかになった。これは、導電性のCu基板の方が、2次電子放出の効果によって大気圧VHFプラズマの電子密度が高まり、結果としてナノパーティクル生成が促進されたためであると考察している。次に、70W/cm²の電力条件でCu基板上に作製したSi厚膜を用いてLIBハーフセルを試作した結果、満充電によって3775mAh/gというSi負極ならではの非常に高い初期充電容量が得られた。ただし、放電容量は2639mAh/gにとどまり、クーロン効率は69.9%であった。ハーフセル解体後のSEM観察より、1サイクル目のこの低いクーロン効率は、界面層(SEI)の形成にLiが消費されたこと、および元々の低密度の $\mu\text{c-Si}$ 層の構造が大きく変化し、粒界部のボイドが消滅しかかっていることに起因していると考察している。ただし、柱状の構造は残っており、充放電に伴う体積膨張も約55%に止まっていることが確認され、本研究で作製した低密度の $\mu\text{c-Si}$ 厚膜が高容量LIBのSi負極開発に向けて非常に有用である可能性を示した。実際、同条件で試作した別サンプルを3サイクル目まで測定したところ、2サイクル目および3サイクル目のクーロン効率はそれぞれ97.6%および97.3%であり、Siナノ構造を用いた先行研究と遜色のない高効率が確認された。この結果を受け、Si成膜時の電力を90W/cm²に高めて作製した、粒界部のボイド密度がより高く膜厚がより厚いSi負極を用いたLIBハーフセルの特性を評価したところ、1サイクル目におけるクーロン効率が89.3%へと大幅に高まることが確認されることを示した。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめ、現状の課題と今後の展望を述べ、本論文を締めくくっている。

以上のように、本論文はVHF励起大気圧プラズマ中の反応制御によって形成した高密度のボイドを有する柱状のSi厚膜が、Li化/脱Li化に伴う体積変化を抑え、高容量リチウムイオン二次電池の負極として有望であることを提案し、実験的に実証している。これらの成果は、従来の減圧プラズマや一般的な大気圧プラズマ源(誘電体バリア放電等)では達成困難な卓越した成果といえ、高い学術的意義が認められる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。