

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

新穎半導體薄膜及元件製程之研究

Study on novel thin-film semiconductor device and its process

計畫編號：1012001INER020

受委託機關(構)：逢甲大學

計畫主持人：邱國峰

聯絡電話：04-24517250 Ext.5336

E-mail address：kfchiu@fcu.edu.tw

核研所聯絡人員：詹德均

報告日期： 101 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研發背景.....	3
二、目的、重要性及國內外研究情況.....	4
(一) 固態電解質.....	6
(二) 鋰錳氧化物薄膜正極.....	7
(三) 氧化鈦薄膜負極.....	10
貳、研究方法與過程.....	12
一、研究方法及重要步驟.....	錯誤! 尚未定義書籤。
參、主要發現與結論.....	14
一、負極：.....	14
二、正極：.....	14
三、電解質：.....	14
四、全固態電池研究：.....	15
五、結論.....	18
六、研究成果與計畫指標.....	18
肆、參考文獻.....	25

圖目錄

圖 3-1、(A) SNO_2 (B) TIO_2 (C) LIMN_2O_4 薄膜的顯微結構影像。 ..	19
圖 3-2、(A) SNO_2 (B) TIO_2 (C) LIMN_2O_4 薄膜電極的充放電圖。 ..	20
圖 3-3、LIPON 固態電解質薄膜的 EIS 分析圖。	21
圖 3-4、(A) $\text{SNO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ (B) $\text{TIO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ 薄膜全電池的顯微結構影像。	21
圖 3-5、(A) $\text{SNO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ (B) $\text{TIO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ 全固態薄膜電池的充放電圖。	22
圖 3-6、不同 TIO_2 厚度的 $\text{TIO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ 全固態薄膜電池的(A) 體積電容量與面積電容量分析 (B) 循環電容量。	23
圖 3-7、不同 LIMN_2O_4 厚度的 $\text{TIO}_2/\text{LIPON}/\text{LIMN}_2\text{O}_4$ 全固態薄膜電池的(A) 充放電曲線；(B) 循環電容量。	24

中文摘要

目前商用鋰二次電池均是使用液態電解質，雖然液態電解液具有高導電性，但是其仍具有漏液的問題存在、封裝尺寸上的限制、安全性與污染性。使用固態電解質，將可克服上述問題，其優點為：(a) 大小形狀極有彈性、(b) 幾乎所有材料均為電化活性區、(c) 擁有極高循環性、(d) 使用物質少，對環境友善、(e) 電池中使用固態無機電解質，安全性較高、(f) 封裝較節省空間，無傳統電池死體積 (Dead Volume) 的情況。

過去，美國的 Oak Ridge 國家實驗室所開發的 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4\text{Nx}/\text{LiCoO}_2$ 或 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4\text{Nx}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 單元薄膜電池，皆以 Li_3PO_4 摻雜氮作為電解質。為了讓離子在氧化物電解質中有較大的擴散通道，J. B. Bates 等人所發表非晶型 LiPON 具有不錯的電化學性質。S. Zhao 等人更進一步地藉由控制 Li_3PO_4 中的氮含量多寡程度以控制離子導電度，可得最佳值為 $1.6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 。最近，本實驗室利用射頻磁控濺鍍成功製備出全固態鋰離子薄膜型電池 ($\text{SnO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$)，藉由臨場負偏壓與熱處理大幅降低電解質與電極介面電阻並增進固態電解質離子導電度。

本計畫將以射頻磁控濺鍍製作全固態薄膜電池元件 ($\text{SnO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{TiO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$)，將著重於薄膜介面阻抗之分析與改善、全元件電化學特性分析與全元件各組成的比例設計之研究。

Abstract

Currently, the most widely utilized electrolytes for lithium secondary batteries are liquid solutions of organic solvents and lithium salts. In spite of the high ionic conductivity of liquid electrolytes, there are still several drawbacks such as leakage, limited package size, safety and environmental hazards. Applying solid state electrolyte can address the above issues and provide the following advantages, including flexible sizes, use of all materials, high cycling stability, environmental friendliness, safety and small dead-volume.

In the past decade, Oak Ridge National Lab. (USA) has developed nitrogen doped Li_3PO_4 as electrolyte and successfully applied it on $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ and $\text{Li}/\text{LiPON}_x/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ thin film batteries. It was reported that the amorphous LiPON with proper nitrogen doping can improve the ionic conductivity and achieving the best value of $1.6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Recently, the MEED LAB. of Feng Chia university have successfully developed all solid state lithium ion battery ($\text{SnO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$), and applied in-situ bias and annealing to reduce the interface resistance and to increase the ionic conductivity.

In this project, all solid state thin film battery devices ($\text{SnO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$ or $\text{TiO}_2\text{-LiPON-LiMn}_2\text{O}_4$) are fabricated by using rf magnetron sputtering. The research topics are focused on analysis and improvement of interfaces between thin films, analysis and characterization of electrochemical devices, and design of components used in thin film batteries.

壹、計畫緣起與目的

一、研發背景

隨著全球電子化的趨勢，各種型式的高能量密度的可充式電池(二次電池)已發展出龐大的商機。特別是鋰及鋰離子二次電池，因為有本質上高電位及重量輕的優勢，已成為可攜式電子產品中重要的一環。然而，目前為止，鋰二次電池的微小化並無法跟上各種電子產品快速微小化的腳步。傳統的電池設計，如鈕扣型電池，已到微小化的極限，其材料製程及電池外包裝、容器等均限制了傳統電池進一步的微小化的發展。為了解決此一問題，二次薄膜電池可說是次一世代電池的最佳選擇。開發二次薄膜電池之基本需求與傳統電池並無二致，亦即朝向更高能量密度、更佳循環性、更小、更輕及更佳可靠度。而薄膜電池在本質上已有數項超越傳統電池的優點[1,2]：(a) 薄膜電池大小形狀極有彈性，可依不同需求製成從數百毫米至數米的尺寸。(b) 幾乎所用材料均為電化活性區、擁有極高循環性。(c) 使用物質少，對環境友善。(d) 全固態薄膜電池使用中無氣體產生，在短路時，也只會發熱，安全性較高。(e) 外層保護層可全部封住電池材料，無傳統電池死體積(dead volume)的情況。(f) 薄膜電池可在較寬的溫度區間內操作(唯一的限制是鋰的熔點為 180°C)。

由於薄膜電池之製程與目前之電子元件製程有高度相容性，因為厚度為微米級之薄膜電池同時亦可與微機電元件搭配，作到真正集全系統於一晶片(system on chip)的地步，或者，作為記憶體之備用電源，形成所謂非揮發性記憶體(nonvolatile random-access memories, NVRAM)。因此，薄膜電池可作為各種

微小元件電源儲存及其供應已成為廣受注意的應用如：太陽能電池之儲能、IC 智慧卡、植入式醫療元件、微機電系統、記憶體備用電源等。

目前為止，薄膜電池的研究主要是以現有鋰或鋰離子二次電池的基礎，將其薄膜化。研發的方向可分為以下幾大類：(1)材料研究—開發擁有優良的鋰離子嵌入/嵌出(intercalation)性質的正極材料，高離子導電度之固態電解質，及穩定的鋰金屬、鋰合金、或其他的負極材料；(2)製程開發—開發適當的薄膜製程，如物理濺鍍、蒸鍍、溶液凝膠(sol-gel)法、靜電噴塗法等；(3)理論研究—離子嵌入/嵌出機制、正極/固態電解質/負極的介面性質。

申請人於 2000 年開始參與國內清華大學材料中心及工研院工材所在薄膜電池方面之研究，對固態正極材料及電解質均有涉獵，過去十年在國科會的補助下，研究鋰金屬氧化物作為薄膜電池正極已有相當豐碩之成果[13-16]。同時，在薄膜製程及低溫離子輔助製程上已有多多年經驗及研究成果。因此針對目前國內薄膜電池技術發展所需之自我能力，選定以鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)正極薄膜材料、氧化鈦(TiO_2)與固態電解質(LiPON)組成全固態薄膜元件，作為本計畫之研究主題。

二、目的、重要性及國內外研究情況

一個鋰薄膜電池由三層薄膜，薄膜正極/固態電解質/薄膜負極，所組成。放電時，負極釋出鋰離子及電子。因濃度梯度的關係，電子及鋰離子分別經由外部線路及電解質到達正極。當正極材料之結構無法容納更多鋰離子時，放電停止。充電時，則以反

向運作。以薄膜鋰離子電池為構想(圖 1-1)，正、負極材料之結構必須能夠承受鋰離子嵌入嵌出(intercalation/de-intercalation)，此電池方有可充放電性。電池之最高電壓，在正、負極材料選擇時即已確定。因此，電池之設計須考慮材料之特性，及各電極材料、電解質間之物性、化性，才能有效掌握整個元件特性。

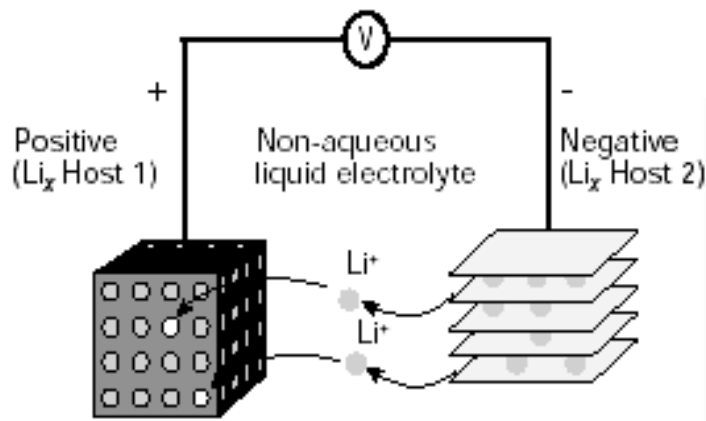


圖 1-1、鋰離子電池之原理 [21]。

薄膜電池的正極及負極均可薄於數微米(μm)，甚至小於 1 微米，其有效活化區佔總體積之比例因此比傳統電池高出許多。近年來日本 Hitachi 公司、法國 CNRS 及美國 Oak Ridge 實驗室均投入薄膜電池之研發。目前，在固態電解質方面，以美國 Oak Ridge 實驗室開發出 lithium phosphorous oxynitrite (LiPON) 電解質[17-21]在穩定性及離子導電度最能達到需求，且與鋰金屬有穩定的接觸面性質且在高循環偏壓下不會產生電化分解。目前已開發數種原型薄膜電池，包括實驗用小面積(1 cm^2)及大面積(75 cm^2)薄膜電池，顯示薄膜電池元件之可行性。

一個全固態薄膜鋰離子電池主要可分為，固態電解質、正極與負極，下列將針對這些材料作簡介與文獻探討：

(一) 固態電解質

電解質的主要功用是提供離子在正負極間傳導的介質，必須是具有高離子導電度、低電子導電度，也就是僅導離子的電絕緣體，且不會和電極反應，故在日常生活中常見的電池的電解質皆為液態，溶液內的傳導離子具有較高的擴散係數，使得電池可提供較高的電流密度，但在全固態薄膜電池內，所使用的電解質為一固態形式薄膜，其典型特徵是僅具有導電離子，而其它組成離子必須維持其晶格結構，此外，其傳輸離子在主體結構內之擴散活化能小，甚至於適當溫度下，離子傳輸性質與液態電解質相當，往往稱此種材料為超離子導體(Superionic conductor)或快速離子導體(Fast-ionic conductor) [22]。

常見之固態電解質之選用，須要顧慮及(1)離子與電子的電荷傳導特性；(2)其化學穩定性；與(3)其尺寸穩定性等性質方能有效地進行反應，而為了達到這些目標，建立起『組成-結構-性質』其相關之關聯特性，是材料設計時之首要目標。

可知藉由上述的考量，限制了電解質材料的選擇，尤其是在晶質材料層面上限制更為嚴苛。目前只有非晶態(Glassy)的電解質可以滿足這些嚴苛要求。而使用非晶質電解質的優點包括：(1)比起晶質材料的組成上有更多的變異性；(2)非晶質材料之晶體結構與特性是等向性的，因而其離子擴散路徑亦是等向性的。因此，對於跨越晶界的擴散上，其於不同擴散路徑彼此間的關係，非晶質材料比晶質材料更容易產生關聯[23]。另一些使用非晶質材料的優點是，它在晶界上的阻抗較小；並且對於沈積的薄膜不需要額外的退火步驟[24]。

近年來美國的 Oak Ridge 國家實驗室所開發出的 Li/Li₃PO₄N_x/LiCoO₂ 或 Li/Li₃PO₄N_x/LiMn₂O₄ 單元薄膜電池 [25,26]，皆是以 Li₃PO₄ 摻雜氮作為電解質，10μm 厚的電池其能量密度可達 0.1 mAh/cm²，約為傳統電池的 2~3 倍。

在為了讓鋰離子在氧化物電解質中有較大的擴散通道，1993 年開始，J. B. Bates et al [27]所發表非晶形 LiPON 具有不錯的電化學性質外，且圖五則是在 2002 年，S. Zhao et al.等人研究中[28]，利用脈衝雷射沉積技術(PLD)在不同氮氣分壓下沉積 LiPON 薄膜，藉由氮原子含量置入至 Li₃PO₄ 多寡程度改善其離子導電度，且在 25°C 時，其最佳之離子導電度可達 1.6 ×10⁻⁶ Scm⁻¹。

上述結果顯示以製程開發可以相當程度改善薄膜固態電解質，也是促成本計畫之研究動機。上述 PLD 製程之結果，應與製程 PLD 製程中，其薄膜沈積時表面原子之動能為各種物理沈積法中最高有關。為此製程昂貴、耗能且不易自動化、大型化，與上下游製程整合性低，因此不適工業應用。因此本計畫將以製程價格低廉、節能、易自動化之磁控濺鍍開發磷酸鹽系列之薄膜固態電解質材料。

(二) 鋰錳氧化物薄膜正極

鋰薄膜電池正極材料的選擇上有以下幾個原則：(1)有良好鋰離子嵌入/嵌出性質，可提供大量鋰離子進出；(2)嵌入/嵌出過程中，正極材料仍能維持良好之晶格結構；(3)同時為離子、電子之導體；(4)相對於鋰離子有較低的化學位能；(5)成本低廉。

鋰錳氧化物因其高能量密度(562 Wh kg^{-1}) [29]、廉價、低毒性而受矚目。鋰錳氧化物 LiMn_2O_4 為尖晶石結構(spinel)之為三維之鋰離子嵌入/嵌出材料,過度充電時其結構轉為穩定的二氧化錳(MnO_2)結構,無充電時安全性之顧慮。以 LiMn_2O_4 為薄膜正極之研究也陸續被發表[30-32],然而因薄膜製程對其性質影響極大,被發表之性質仍有許多差異。近來、單斜晶(m- LiMnO_2)及長方晶(o- LiMnO_2)之鋰錳氧化物因具有高電容量及穩定性也開始受到重視[33]。尖晶石結構之鋰錳氧化物早在 1980 年代即被廣泛研究[34-36]。以 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 的放電過程而言,當鋰離子進入尖晶石結構中的四面體位置,造成 4V 附近的放電平台,更進一步的放電使鋰離子位移到八面體空缺,此時電位能降至 3V 附近。此時 Jahn-Teller 形變(allotropic transformation)發生,亦即原本立方對稱($c/a = 1$)的相,轉變為正方(tetragonal)四角對稱($c/a = 1.16$),隨著其電容量明顯降低(capacity fading)。Jahn-Teller 效應被認為是 3V 電容量降低的原因[37-40]。

LiMn_2O_4 電容量衰退現象的機制目前尚無定論。針對傳統電池元件而言,其機制可能有以下幾點:

1. 錳溶解現象:錳在充放電過程中發生自發氧化還原產生 Mn^{2+} 溶解於電解質液中,導致電容量損失[41-45]。
2. 電解質液的分解:鋰鹽與水氣作用,導至電解質分解,影響電池性能[46,47]。
3. LiMn_2O_4 在充電狀態下的二相變化: LiMn_2O_4 在較高溫下充電,在 4.15V 左右的充放電平台區易出現 LiMn_2O_4 與

λ - MnO_2 二相變化的情形，導致電容量衰退[40,41]。

4. Jahn-Teller 效應：前述的 Jahn-Teller 型變導致電容量降低，在高溫時可能更為明顯[48]。

此一高溫充放電衰退現象目前尚無被廣泛接受的解決方法[49]。

然而針對(1),(2)點而言，將 LiMn_2O_4 製成薄膜電極，再配合全固態的薄膜電解質如 LiPON，在理論上提供了一個改善途徑。其原因在於，全固態的薄膜電極與電解質形成固/固介面，其活化性質與使用液態電解質的傳統電池固/液介面大不相同。同時，固態電解質之使用消除了水氣與鋰鹽作用之因素。所以，上述之(1)錳溶解及(2)電解質液分解之不良效應因此消失，改善了 LiMn_2O_4 正極高溫電容量衰退現象。

上述(3)、(4)二項主要與薄膜之晶格結構有關。其對應之道為進一步調控晶格結構：

晶格結構調控－Dudney 與 Bates 等人[50]研究微晶之 LiMn_2O_4 正極薄膜，發現濺鍍製成之 LiMn_2O_4 薄膜可能形成變形而造成有缺陷的尖晶石構造(defect spinel)。這種不完美的結構，如微孔(micro-pores)、空隙(vacancies)，提供晶格伸縮循環的空間，使得離子嵌入/嵌出時晶格得以保持原來的尖晶石結構，而增加對不均勻區及 Jahn-Teller 型變的容忍度[51–53]。此一理論稱為應力舒緩模型，如圖 1-2 所示[54]。

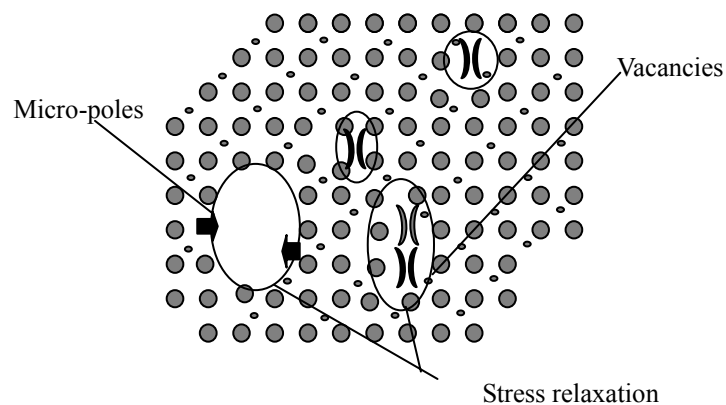


圖 1-2、晶體中透過微孔、空隙造成應力舒緩提供晶格伸縮循環的空間[44]。

應力舒緩與薄膜內應力有關，在薄膜製程即是所謂的本質應力(intrinsic stress)，與濺鍍時薄膜受外力轟擊有密切關係。此一製程參數對 LiMn_2O_4 正極薄膜的影響至今尚未被系統化的研究。本計畫即希望開發離子輔助製程，以離子轟擊調控薄膜之微孔、空隙及本質應力，以改善濺鍍之 LiMn_2O_4 正極薄膜的性質。

(三) 氧化鈦薄膜負極

碳材料負極為常見的鋰離子電池負極，但是，碳材負極在使用上仍有兩個極需解決的問題：(1) 降低不可逆電容量 (2) 降低遲緩現象發生，再加上電子商品對高能量密度的需求與日俱增，使得碳材於能量提供上已漸趨不足。近年來，許多學者在努力改善碳材負極的同時，亦提出許多替換碳材負極的金屬氧化物材料，如 Al_2O_3 [55]、 MgO [56]和 TiO_2 [57, 58]。其中又以 TiO_2 更受注目，因為 TiO_2 具有良好的化學穩定性、低的製造成本、高的操作電壓($\sim 1.7 \text{ V vs Li}^+ (1\text{M})/\text{Li}$)[59]和安全性。然而愈來愈多的研究學者將研究重心置於嵌入嵌出型的奈米

結構氧化物，有別於一般合金型負極之反應型態，發現可改善其電化學特性。由 Tarascon 和他的研究團隊也曾報導過一些奈米相的過渡金屬氧化物(如：CoO、MnO₂、Fe₂O₃、CuO...)[60]，這些過渡金屬氧化物被使用在鋰離子電池負極材料，也證明了能有效的改善電化學特性。有鑑於此，開發過渡金屬氧化物(TiO₂)之負極材料仍是研究目標的主題。因此，申請人將使用本實驗室的射頻磁控濺鍍系統設備，不需經過熱處理製程成功製備多晶型二氧化鈦薄膜負極，藉由沉積時臨場調控(in-situ modification)薄膜的性質，以瞭解薄膜成長條件並對表面微結構及結晶特性而影響後續之電化學行為進行深入探討。

貳、研究方法與過程

本計畫將以磁控濺鍍製備 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{TiO}_2$ or SnO_2 全固態薄膜電池元件。利用電漿臨場處理或後電漿處理增加濺鍍後表面原子之動能，或使用熱處理法，改善各組成薄膜特性與界面特性，進而達到各組成材料與堆疊成全電池元件後的最佳電性。

薄膜特性分析－將透過掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM) 觀察 LiMn_2O_4 表面、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}$ 界面與 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{TiO}_2$ 薄膜橫截面之顯微結構影像，並與其電化學分析作比較。

半電池特性分析－半電池測試主要為交流阻抗測試、充放電及循環伏安測試。

交流阻抗頻譜 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 分析，此為電池之反應動力及界面特性之重要方法。利用交流阻抗法分析電化學系統，乃對系統施以一小振幅(≤ 10 mV)、變頻率之交流訊號，系統針對此輸入訊號會有一穩態電流響應(response)。一般常用的圖譜為不同頻率下，虛部及實部阻抗相對應圖 (Nyquist plot)。使用電阻、電感、電容經串聯/並聯得到等效電路圖，以模擬電化學系統之真實阻抗行為，可以得到電極材料、電解質之性質，及電化學界面之資訊，包括擴散、吸附、裂解、電荷轉移、電結晶等性質。本實驗的測試是將 LiPON 濺鍍在不銹鋼片並且封裝成鈕扣型半電池 (SS/LiPON/SS)，在此系統中，以 20 mV 振幅之訊號，掃描頻率範圍 0.01 Hz~1M Hz 進行，借此方法量測 LiPON 的離子導

電度與未來量測全電池各組成之界面阻抗。

在電化學分析方面，首先將 TiO_2 (或 SnO_2)及 LiMn_2O_4 薄膜電極分別沉積於不銹鋼片上，並且與鋰金屬箔封裝成鈕扣半電池 (Li metal// LiPF_6 +EC/EMC// LiMn_2O_4 /SS 和 Li metal// LiPF_6 +EC/EMC// TiO_2 /SS)的充放電量測，以分別量測 LiMn_2O_4 正極與 TiO_2 (或 SnO_2)負極材料的電容量。在取得最佳電性的正負極之後，將 LiPON 分別沉積於正負電極之上，其中，透過電漿界面處理與熱處理使各組成界面得到修飾，將以電化學分析或交流阻抗分析的變化為依據，反饋作參數的調配，以期達最佳化電化學性能。最後，將在不鏽鋼基板上濺鍍全電池元件 TiO_2 /LiPON/ LiMn_2O_4 ，並使用封裝治具，量測其功率密度。本計畫將著重於薄膜介面阻抗之分析與改善、全元件電化學特性分析與全元件各組成的比例設計之研究。

全電池 LiMn_2O_4 正極與 TiO_2 負極材料電容量不同，易造成電極活性物電容量未完全利用的情況，將利用正極與負極的厚度比例去控制，已達到最佳的電池負極/正極電容量比 (Anode/Cathode ratio, A/C ratio)。

參、主要發現與結論

計畫執行初期，針對 SnO_2 、 TiO_2 與 LiMn_2O_4 薄膜電極半電池做電化學特性最佳化研究(這裡半電池定義為以鋰金屬箔片同時作為輔助電極與參考電極，在鋰離子來源充足的情況，針對工作電極活性物本身的特性作研究探討)。

一、負極：

SnO_2 薄膜半電池，如圖 3-1(a)所示。 SnO_2 薄膜沉積於不鏽鋼基板上，將其封裝成鈕扣型半電池，其充放電曲線如圖 3-2(a)所示，以 0.2 C 的電流密度下充放電，操作電壓在 3.0-0 V(vs. Li/Li^+)範圍內，經過 5 次充放電循環後，其面積電容量為 76 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ，體積電容量達 509 $\mu\text{Ah}/\mu\text{m}-\text{cm}^2$ 。

TiO_2 薄膜半電池，如圖 3-1(b)所示。 TiO_2 薄膜沉積於不鏽鋼基板上，將其封裝成鈕扣型半電池，其充放電曲線如圖 3-2(b)所示，以 0.2C 的電流密度下充放電，操作電壓在 3.0-0 V(vs. Li/Li^+)範圍內，經過三次循環後，其面積電容量為 40 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ，體積電容量達 235 $\mu\text{Ah}/\mu\text{m}-\text{cm}^2$ 。

二、正極：

LiMn_2O_4 薄膜半電池，如圖 3-1(c)所示。 LiMn_2O_4 薄膜沉積於不鏽鋼基板上，將其封裝成鈕扣型半電池，其充放電情形如圖 3-2(c)所示，以 0.2 C 的電流密度下充放電，操作電壓在 4.3-3.0 V(vs. Li/Li)範圍內，其面積電容量為 61 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ，其體積電容量達 52 $\mu\text{Ah}/\mu\text{m}-\text{cm}^2$ 。

三、電解質：

LiPON 固態電解質薄膜，以本實驗室早期研究之最佳參

數，，沉積厚度約 1000 nm 的 LiPON 薄膜。經過交流電阻抗分析過後，如圖 3-3 所示，此 EIS 圖經計算得到其電解質的鋰子導電度為 $6 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ，與前期實驗結果相同。

四、全固態電池研究：

在正極、負極與電解質薄膜電性最佳化完成後，進行全固態電池的製備，首先將正極 LiMn_2O_4 以遮罩模具固定面積沉積於不銹鋼基板與 Si 基材上，之後除去遮罩，再將 LiPON 電解質鍍在 LiMn_2O_4 上，並使其完全覆蓋正極薄膜，隨後再分別以 SnO_2 與 TiO_2 為負極沉積在 LiPON 之上(同樣以遮罩固定面積 1.33 cm^2)，最後在負極表層沉積 Au 薄膜作為集電極。

圖 3-4(a)為 $\text{SnO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全固態電池截面影像。將此全固態薄膜電池同樣地進行鈕扣型電池封裝，以 0.2 C 的充放電速率在 3.9-1.5 V 的電位操作視窗下進行充放電，其充放電曲線如圖 3-5(a)所示，電池之初始體積電容量為 $3.3 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}^2$ ，其第一次充電與放電之間的不可逆電容量為 $13.7 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}^2$ ，經 5 次循環後，電容量下降為原來的 50 %，推測此低的電容量是因為 SnO_2 自身的阻抗與 LiPON 之間的界面阻抗均較大，因為在此非液態的薄膜電池環境中，電子與鋰離子的電荷傳遞均很困難。另一方面， SnO_2 再經過充放電循環後，組成內的 O 與 Sn 易與鋰離子化合形成 LiO 與 Li_xSn 鋰化結構析出，LiO 為無電化學活性的不可逆生成物，是造成電容量逐漸衰退的主要原因之一，而 Li_xSn 中 Li_4Sn 與 $\text{Li}_{3.5}\text{Sn}$ 等化合物在合金與去合金過程中具有極大的體積變化量，在數次循環後，易因為應力造成 LiPON 與 SnO_2 之間產生缺陷與孔隙，造成界面阻抗上升，嚴重的情況

可能會使試片剝落。

圖 3-4(b)是以 TiO_2 為負極的多層膜($\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$)截面影像。電池以 0.2 C 的充放電速率在 3.3-0.5 V 的電位操作視窗下進行充放電，此充放電曲線呈現於圖 3-5(b)，第一次體積電容量達到 $46 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$ ，經數次充放電循環之後，電容量維持率可達 96 %。相較於使用 SnO_2 薄膜作負極， $\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜電池明顯具有較高的電容量與循環穩定性。

我們後續針對 $\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 固態全電池作配比改善實驗與分析。因為正極與負極的比電容量不同，為了能使全電池正負兩極均達最高利用效率，我們固定 LiMn_2O_4 正極的厚度為 650 nm，並且對應不同厚度的 TiO_2 ，期望能找到一適當的電池負極與正極的電容量比(A/C ratio)。 TiO_2 厚度由薄到厚分別為 5、35、53、75 與 150 nm。

根據理想的情況 650 nm 的 LiMn_2O_4 所含的面積電容量應為 $30 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ，假設 A/C ratio 為 1(正負極所能儲存的電量相同)，可換算得到負極 TiO_2 薄膜的厚度約為 150 nm，然而，此比例的固態薄膜全電池無法充電(無法操作)，如圖 3-6(a) 所示。推測是由於 TiO_2 的低電子導電度(10^{-9} to 10^{-7} Scm^{-1})、低鋰離子擴散速率(10^{-15} to $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)以及多層膜的各個界面所造成的接觸阻抗太大，因此，透過降低 TiO_2 的厚度以減少電子與離子傳輸的距離是必須的。如圖 3-6(a)與 3-6(b)所示，當 TiO_2 被奈米化(5 nm)時，其體積電容量約為 $222 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$ ，此數值接近 TiO_2 在半電池分析(液態電解液)時的電容量，可能是因為電子與離子導電性明顯地提升，亦或是電子與鋰離子的傳輸路徑減短，使 TiO_2

活性物得到完全的利用，但是，5 nm 的活性物太少，面積電容量僅 $1.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ，而且可能是由於薄膜太薄或不完整，此電池的循環性不佳，兩次循環之後即失效。隨著 TiO_2 薄膜厚度的增加， TiO_2 的體積電容量逐漸下降，當厚度超過 100 nm 時，電池因為阻抗太大而無法進行充電，因此電容量為 0。另外，可從面積電容量觀察出，當 TiO_2 厚度為 53 nm 時，此元件的循環穩定性最好且電容量可達相對較佳值：克電容量為 116 mAh/g；面積電容量為 $2.4 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ；體積電容量為 $45.3 \mu\text{Ah}/\mu\text{mcm}^2$ ，如圖一(右圖)所示。(上述電容量均是相對於 TiO_2 負極)

同樣地，實驗改設計成固定 TiO_2 負極的薄膜厚度在 50 nm，調整 LiMn_2O_4 正極薄膜的厚度並比較電化學性能，如圖 3-7(a)與 3-7(b)所示。首先，實驗將 LiMn_2O_4 的厚度增加為原來的兩倍，即 1200 nm，目的是為了使鋰離子來源增加，然而，電容量卻沒有得到提升，反而減少一些，表示對 50 nm 的 TiO_2 來說，鋰離子的量已足夠，沒有必要再增加 LiMn_2O_4 薄膜厚度。因此，接下來設計元件朝向降低元件整體的阻抗，即減少整體元件厚度，使 LiMn_2O_4 的厚度減少為原本的一半(300 nm)，雖然循環穩定性不變，但是電容量卻明顯地下降。透過以上各種正負極比例調整與電化學分析，可釐清問題並不是在於元件設計的問題。重頭檢視全固態電池的 SEM 截面影像，可看出 LiMn_2O_4 薄膜的結構鬆散且與 LiPON 的接面具有許多空孔，而 TiO_2 與 LiPON 沿著此鬆散結構的薄膜堆疊成長，可發現 LiMn_2O_4 薄膜裡的孔隙也因此延伸到 LiPON 薄膜中，此現象會產生很大的阻抗，尤其是使用無法接觸到正極薄膜孔隙內的固態電解質時，將會明顯地影響鋰離子

的傳遞。推測可能是本實驗所添購的 LiMn_2O_4 靶材燒結得不夠致密，因此影響了鍍膜的品質。

五、結論

本研究至期末為止，已成功地完成全固態薄膜電池的製作，其研究成果均已達成計畫指標。全電池 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{TiO}_2$ 在最佳厚度時，有較穩定電化學表現且具有相對較佳的電容量 ($45.3 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$)。根據 C/A ratio 的調整實驗與 SEM 分析的結果，發現由於 LiMn_2O_4 靶材的燒結密度不佳，造成薄膜結構鬆散，影響全電池元件的結構與電性，使其面積電容量僅為理論值的 1/5，面對此現象即使調整薄膜製程參數效果仍有限，需購買高燒結密度、高純度之靶材，未來將尋求致密度高、阻抗低的正極來解決此問題。

六、研究成果與計畫指標

1. SnO_2 負極電容量： $76 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ (符合預定指標 $30 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)。
2. TiO_2 負極電容量： $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ (符合預定指標 $30 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)。
3. LiMn_2O_4 正極電容量： $61 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ (符合預定指標 $25 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)。
4. LiPON 電解質薄膜具離子導電度： $6\times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (符合預定指標 $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 數量級)。
5. $\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 固態薄膜全電池效能：
 - 體積電容量： $45.3 \mu\text{Ah}\cdot\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (vs. TiO_2)
 - 面積電容量： $2.4 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ (全電池 1.33 cm^2 的總電量)
 - 克電容量： $116 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (vs. TiO_2)
 - 功率密度： $380.9 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (於最大能量密度下： $92.9 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ vs.

TiO₂) ; 28.3 W·kg⁻¹ (於最大能量密度下 : 6.9 Wh·kg⁻¹ vs. LiMn₂O₄)

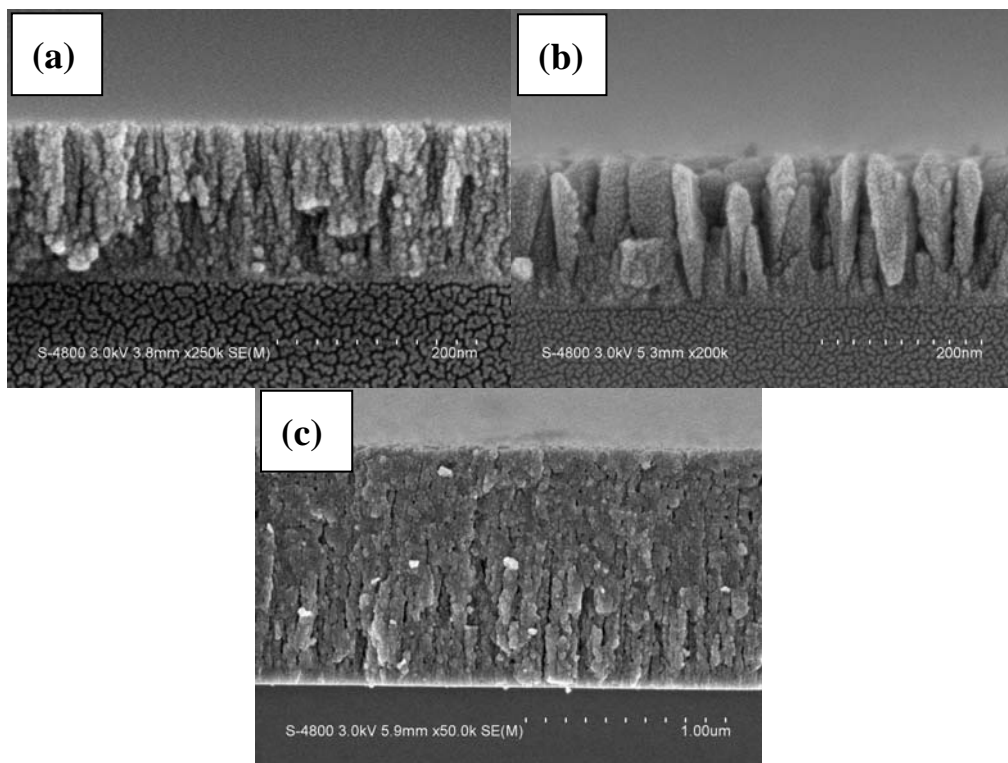
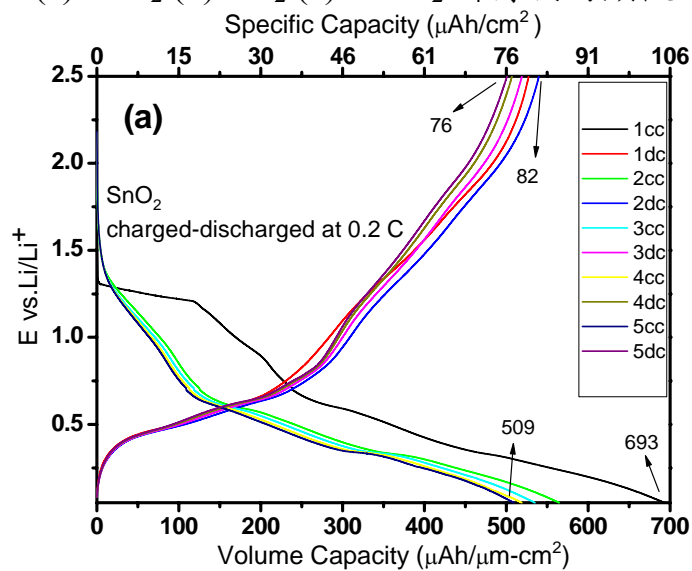


圖 3-1、(a) SnO₂ (b)TiO₂ (c) LiMn₂O₄ 薄膜的顯微結構影像。



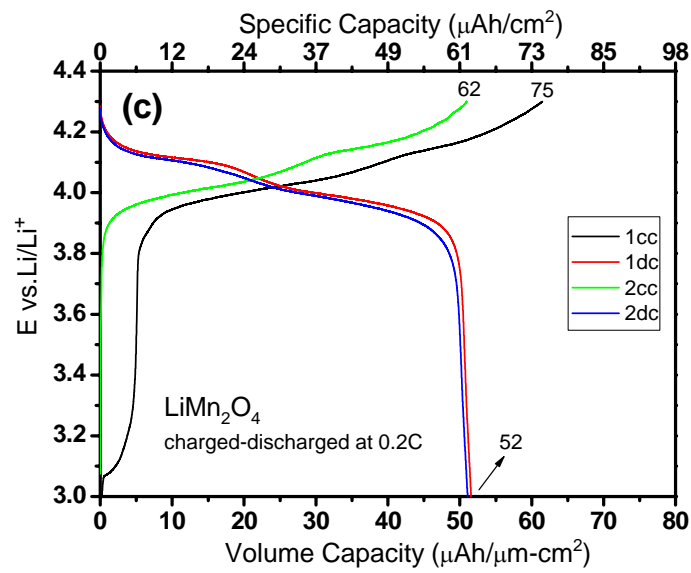
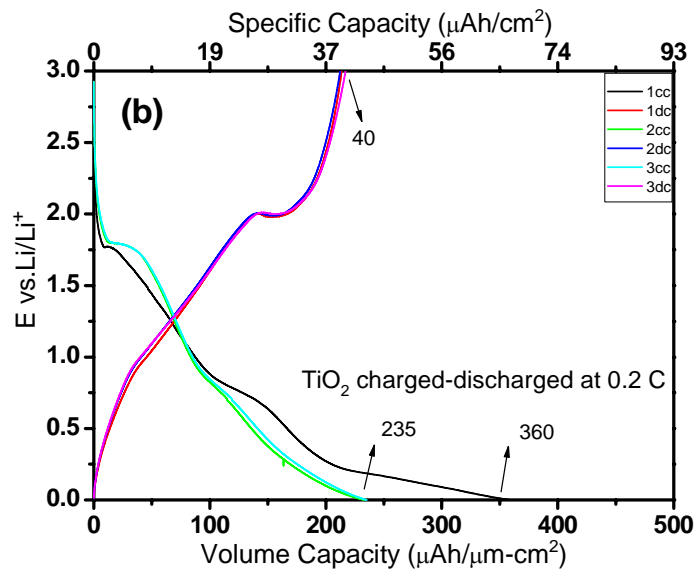


圖 3-2、(a) SnO₂ (b)TiO₂ (c) LiMn₂O₄ 薄膜電極的充放電圖。

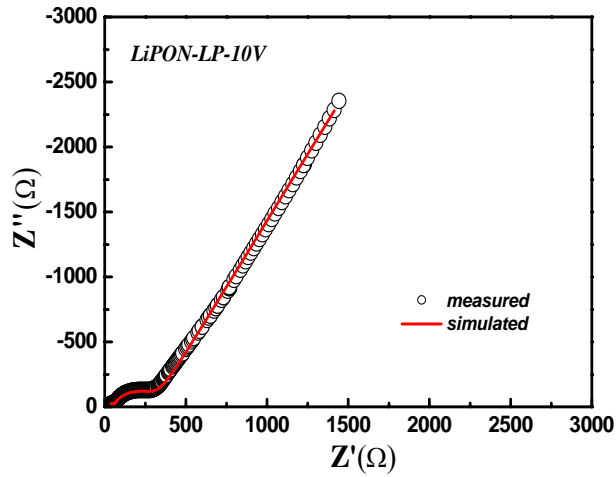


圖 3-3、LiPON 固態電解質薄膜的 EIS 分析圖。

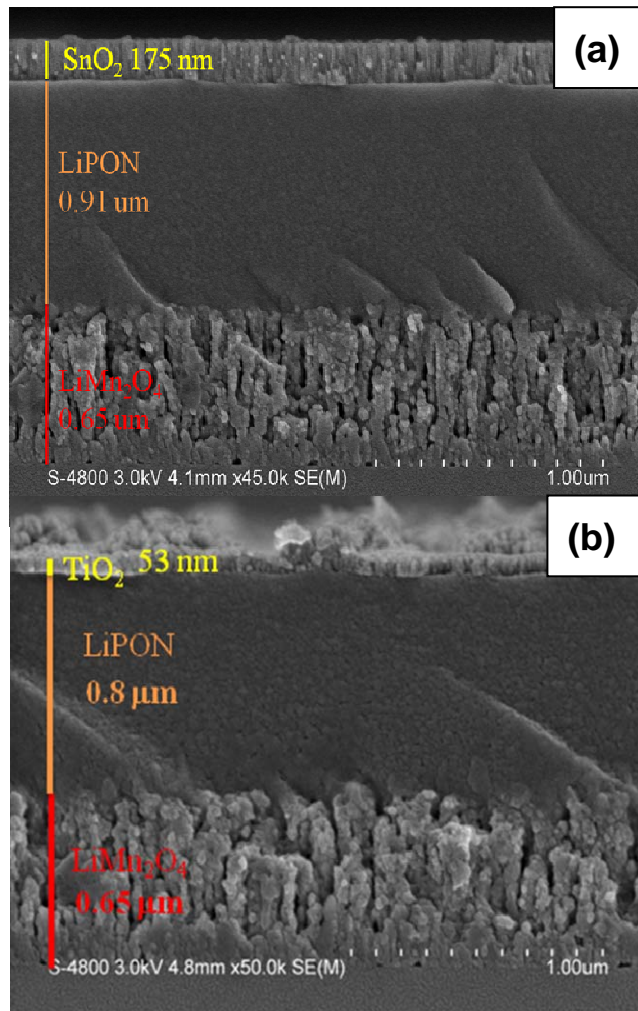


圖 3-4、(a) $\text{SnO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (b) $\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜全電池的顯微結構影像。

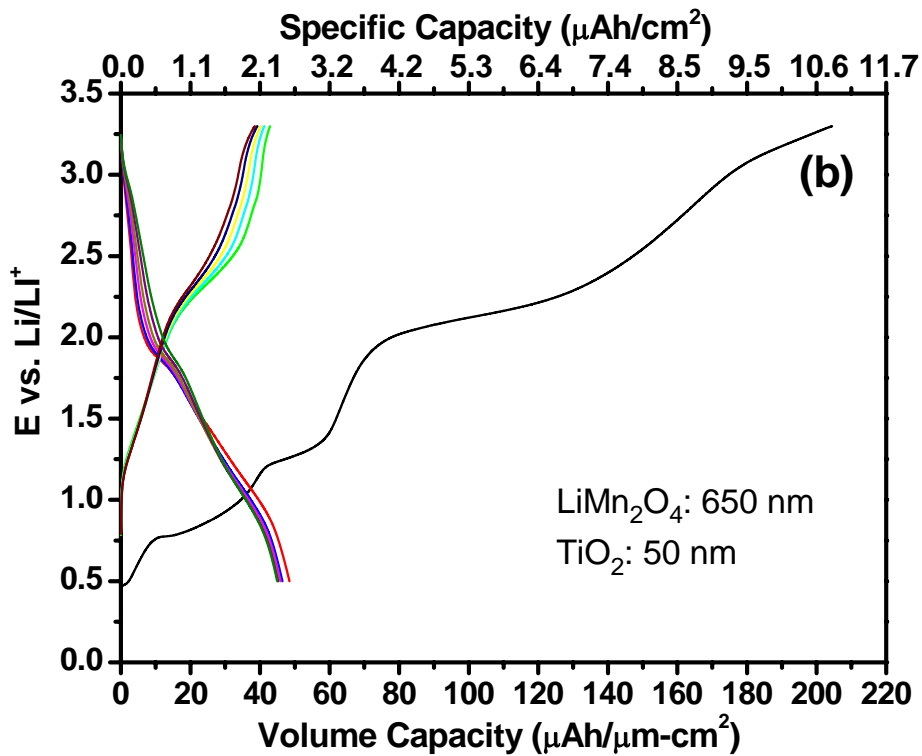
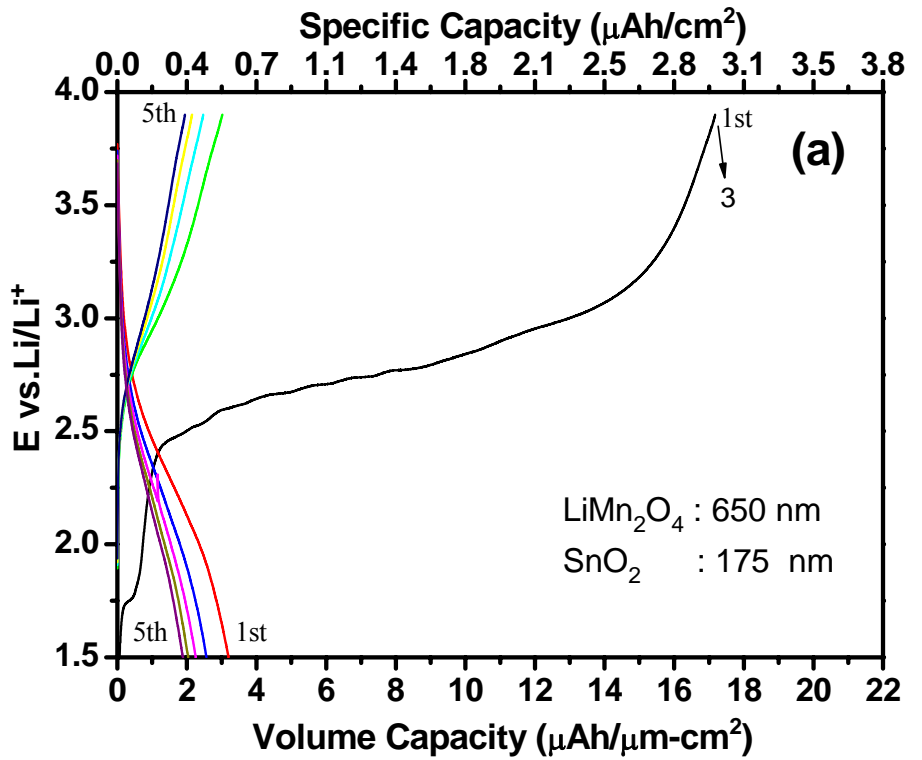


圖 3-5、(a) SnO₂/ LiPON/ LiMn₂O₄ (b)TiO₂/ LiPON/ LiMn₂O₄全固態薄膜電池的充放電圖。

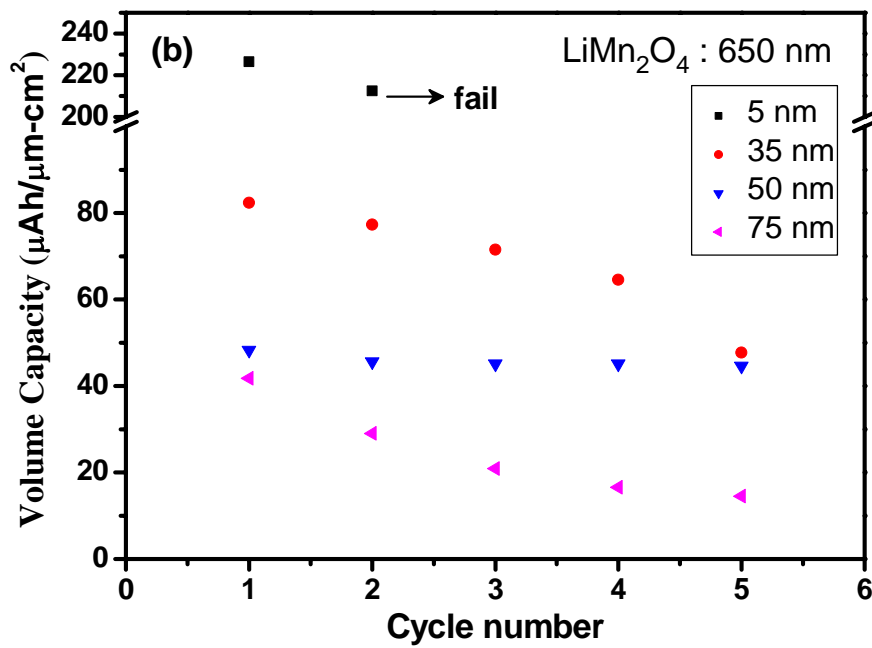
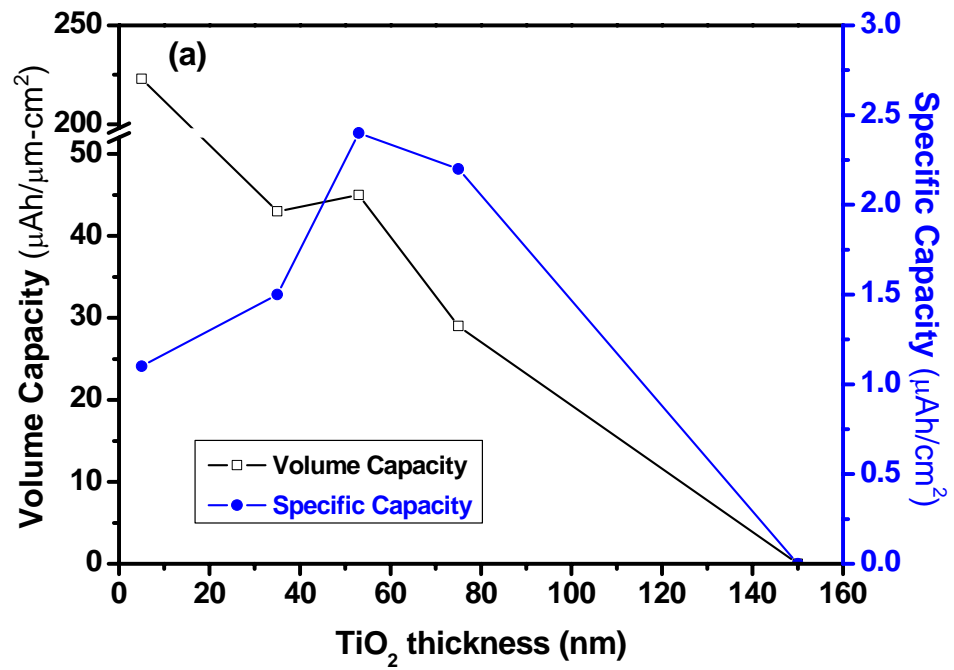


圖 3-6、不同 TiO₂ 厚度的 TiO₂/ LiPON/ LiMn₂O₄ 全固態薄膜電池的(a) 體積電容量與面積電容量分析 (b) 循環電容量。

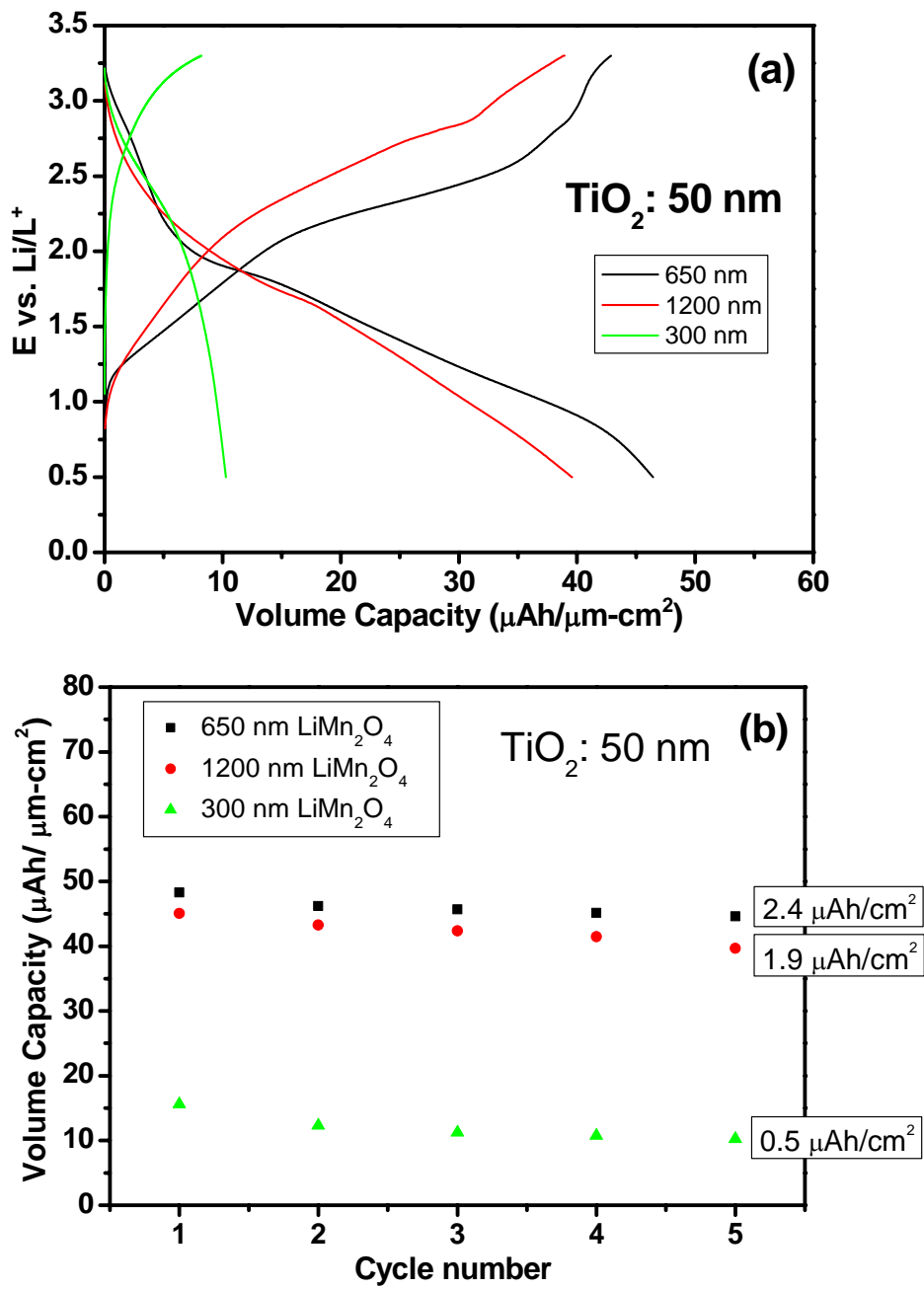


圖 3-7、不同 LiMn_2O_4 厚度的 $\text{TiO}_2/\text{LiPON}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全固態薄膜電池的(a) 充放電曲線；(b) 循環電容量。

肆、參考文獻

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dundney, C. F. Luck, and X.-H. Yu, *Solid State Technol.*, p. 59 (1993).
2. J. B. Bates, N. J. Dundney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, Xiaohua Yu, and R. A. Zuhr, *J. Power Sources*, 54, p. 58 (1995).
3. K.-F. Chiu, F. C. Hsu, G. S. Chen, M. K. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A503 (2003).
4. K.-F. Chiu, H. H. Hsiao, G. S. Chen, H. L. Liu, J. L. Her, and H. C. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 3, (2004).
5. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin and C. H. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, 152(10), A2058 (2005).
6. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, C. C. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 153(10), A1992 (2006).
7. F. Xu, Y. C. Liao, M. J. Wang, C. T. Wu, K.-F. Chiu, and M. K. Wu, *Journal of Low Temperature Physics*, 131, 3/4, 569 (2003).
8. K.-F. Chiu, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (11), A1869, (2004).
9. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, T. Y. Lin, and D. T. Shieh, *J. Electrochem. Soc.*, 153(5), A920, (2006).
10. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, T. Y. Lin, and D. T. Shieh, *J. Electrochem. Soc.*, 153(6), A1038, (2006).
11. K.-F. Chiu, C. Y. Chang, and C. M. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 152(6), A1188 (2005).
12. K.-F. Chiu, *Thin Solid Films*, 515, 4614 (2007).
13. K.-F. Chiu, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2), 129 (2007).
14. K.-F. Chiu, H.-Y. Tang, and B.-S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 154(4), 364 (2007).
15. K.-F. Chiu and M. Y. Hsieh, *Journal of fuel cell science and*

- technology, 3, 322 (2006).
16. K.-F. Chiu and K.W. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 1231 (2007).
 17. A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto, *Solid State Ionics*, 1439 (1983).
 18. S. Hamdoune, D. Tran Qui, *Solid State Ionics*, 587 (1986).
 19. H. Ohtsuka, S. Okada, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 964 (1990).
 20. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, 53-56, 647 (1992).
 21. J-M. Tarascon and M. Armand, *Nature* 414, 359 (2001).
 22. <http://www.ornl.gov/sci/cmsd/main/Programs/BatteryWeb/CrossSection.html>.
 23. M. Wakihara and O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance.*, Wiley-Vch (1998).
 24. R. A. Huggins, *Electrochim. Acta*, 22, 773 (1977).
 25. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr and C. F. Luck, *J. Power Sources*, 43-44, 103 (1993).
 26. N. J. Dudney, *J. Power Sources*, 89, 176 (2000).
 27. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr. and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 524 (1997).
 28. S. Zhao, Z. Fu, Q. Qin, *Thin Solid Films*, 415, 108 (2002).
 29. A. G. Ritchie, C. O. Giwa, J. C. Lee, P. Bowles, A. Gilmour, J. Allan, D. A. Rice, F. Brady, and S.C. E. Tsang, *J. Power Sources*, 80, p. 98 (1999).
 30. K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, p. 818 (1986).
 31. A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto, *Solid State Ionics*, p. 1439 (1983).
 32. S. Hamdoune and D. Tran Qui, *Solid State Ionics*, p. 587 (1986).

33. H. Ohtsuka, S. Okada, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, p. 964 (1990).
34. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15, p. 783 (1980).
35. M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 18, p. 461 (1984).
36. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 19, p. 179 (1984).
37. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 139, p. 937 (1992).
38. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 69, p. 222 (1994).
39. A. D. Robertson, S-H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Howard Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3500 (1997).
40. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, 142, p. 2149 (1995).
41. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 143, p. 2204 (1996).
42. G. G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse, and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 104, p. 1 (1997).
43. D. H. Jang and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 144, p. 129 (1997).
44. G. G. Amatucci, C. N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Godzd, D. Larcher, and J. M. Tarascon, *J. Power Sources*, 69, p. 11 (1997).
45. A. Blyr, C. Sigala, G. G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 145, p. 194 (1998).
46. G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, and D. Zane, *Electrochem. Acta*, 41, p. 2683 (1996).
47. A. Antonini, C. Bellitti, M. Pasquali, and G. Pistoia, *J. Electrochem.*

- Soc., 142, p. 2726 (1998).
48. R. J. Gummow, AdeKock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69, p. 59 (1994).
 49. H. Yamane, T. Inoue, M. Fujita, and M. Sano, *J. Power Sources*, 99, p. 60 (2001).
 50. N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, 147, p. 2455 (1999).
 51. J. Chen and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 67, p. 17 (1994).
 52. C. Maszuelier and M. Tabuchi, *J. Solid State Chem.*, 123, p. 255 (1996).
 53. T. Ohzuku and M. Kitagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137, p. 769 (1990).
 54. Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. G. Kim, H. T. Chung, and Y. Park, *J. Power Sources*, 87, p69 (2000).
 55. J. H. Ahn, G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources*, 45, 119 (2003).
 56. J. S. Gnanaraj, V. G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, *Electrochemistry Communications*, 5, 940 (2003).
 57. Z.Y. Peng, Z. Shi, M. L. Liu, *Chem. Commun*, 21, 2125 (2000).
 58. Z. R. Zhang, H. S. Liu, Z. L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, 129, 101 (2004).
 59. F. O. Gregorio, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Knauth, *Chem. Mater*, 21, 63–67 (2009).
 60. V. Subramanian, A. Karki, K. I. Gnanasekar, F. P. Eddy, B. Rambabu, *J. Power Sources*, 159, 186 (2006).