

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.12 2022



サンビーム年報・成果集

**SUNBEAM Annual Report
with Research Results**

Vol.12 2022



Table of Contents

巻頭言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 一原 主税

Part 1 サンビーム活動報告

- 1.1 サンビーム共同体活動トピックス 3
- 1.2 BL16XU 6
- 1.3 BL16B2 9
- 1.4 硬 X 線光電子分光における X 線シャッターの帯電緩和効果 13
- 1.5 高熱伝導性材料を用いた分光結晶の熱歪み評価 18

Part 2 サンビーム成果集

- 2.1 温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用電極の
X 線 CT による構造評価 29
林 和志 他 株式会社神戸製鋼所
- 2.2 マイクロビーム X 線吸収微細構造マッピングを用いた
鋼材表面水蒸気酸化皮膜断面方向の価数分布解析 36
前川 修也 他 株式会社神戸製鋼所
- 2.3 XAFS 測定による耐候性鋼表面腐食過程の検討 45
横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研
- 2.4 鉄鋼の酸化皮膜内応力の高温その場測定法の改善 53
北原 周 他 株式会社神戸製鋼所
- 2.5 XAFS を用いた銅合金中に固溶した鉄の解析 57
後藤 和宏 住友電気工業株式会社
- 2.6 硬 X 線光電子分光法による GaInN/GaN 量子井戸のピエゾ電界評価 61
水島 啓貴 他 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社
- 2.7 XAFS 測定による銅系吸収剤のガス状微量金属除去特性の評価 66
秋保 広幸 他 一般財団法人電力中央研究所
- 2.8 Al₂(SO₄)₃ 含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動 70
出口 博史 他 関西電力株式会社

2.9	環境規制に対応したアンチモン価数評価技術の開発	74
	沖 充浩 他 株式会社東芝	
2.10	XAFS による蛍光体の劣化評価	78
	小林 裕 他 日亜化学工業株式会社	
2.11	LC-MS、XAFS を用いたエンジンオイル添加剤 (MoDTC、ZnDTP) の 劣化による化学状態変化の観察	81
	伊藤 孝憲 他 株式会社日産アーク	
2.12	放射光 X 線を用いたリチウムイオン電池内の 電気化学反応分布の観察手法に関する検討	86
	伊藤 孝憲 他 株式会社日産アーク	
2.13	リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析	95
	川田 浩史 他 パナソニック株式会社	
2.14	XAFS による固体電解質の還元挙動解析	99
	境田 真志 他 パナソニック ホールディングス株式会社	
2.15	Ni メッキ表面における UV 照射効果の解析	102
	佐藤 隆信 他 パナソニック株式会社	
2.16	スペクトラル・マイクロ CT 法による元素及び化学状態の可視化の試み ...	105
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
2.17	X 線反射率による Si 基板上イオン注入層の評価	109
	土井 修一 富士通株式会社	
2.18	Ni シリサイド及び Zn 拡散 InGaP の XAFS 解析	112
	今澤 貴史 他 三菱電機株式会社	

Part 3 第 22 回サンビーム研究発表会

3.1	ハイブリッドナノシート自己修復触媒における 電気化学的触媒層形成プロセスの検討	124
	谷口 達也 他 川崎重工業株式会社	
3.2	オーステナイト系ステンレス鋼の溶接残留応力評価	126
	水間 秀一 他 川崎重工業株式会社	
3.3	マイクロスリットパターンを介した XRD 分析による皮膜の深さ方向応力分析評価の検討	128
	日野 綾 他 株式会社神戸製鋼所	

3.4	先進鋼材開発に向けた鋼材表面の高温皮膜反応挙動の in-situ 解析	130
	大友 亮介 他 株式会社神戸製鋼所	
3.5	温水間等方圧処理された 全固体リチウムイオン電池用正極の X 線 CT による評価	132
	林 和志 他 株式会社神戸製鋼所	
3.6	放射光を用いた無電解銅めっき析出挙動解析	134
	高橋 美郷 他 住友電気工業株式会社	
3.7	化合物半導体デバイス開発における放射光分析の活用	136
	斎藤 吉広 他 住友電気工業株式会社	
3.8	硬 X 線光電子分光法による InP のイオン注入ダメージの評価	138
	新井 龍志 他 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社	
3.9	逆格子マップ法を用いた Si 基板上トレンチ構造の解析	140
	稲葉 雄大 他 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社	
3.10	XAFS を用いた銅系吸収剤によるガス状微量金属の除去特性評価	142
	秋保 広幸 他 一般財団法人電力中央研究所	
3.11	Al ₂ (SO ₄) ₃ 含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動	144
	出口 博史 他 関西電力株式会社	
3.12	環境規制に対応したアンチモン価数評価技術の開発.....	146
	沖 充浩 株式会社東芝	
3.13	硬 X 線光電子分光法による 高容量リチウムイオン電池正極の劣化原因の解明	148
	吉木 昌彦 他 株式会社東芝	
3.14	エネルギー損失オージェ電子検出による深さ分解 XAFS 法	150
	磯村 典武 他 株式会社豊田中央研究所	
3.15	月面ローバトランスミッションオイル被膜の HAXPES 分析	152
	高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所	
3.16	反射 X 線トポグラフを用いた GaN 基板の評価	154
	兼近 将一 名古屋大学 (共同研究: 株式会社豊田中央研究所)	
3.17	日亜化学工業におけるサンビームの活用事例	156
	小林 裕 他 日亜化学工業株式会社	
3.18	日産自動車グループにおけるサンビーム活用事例	158
	稲葉 雅之 株式会社日産アーク	

3.19	パナソニック HD のサンビーム活用事例の紹介	160
	黒岡 和巳 他 パナソニック HD 株式会社	
3.20	HAXPES による Ni メッキ表面における UV 照射効果の解析	162
	山田 周吾 他 パナソニック ホールディングス株式会社	
3.21	リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析	164
	川田 浩史 他 パナソニック エナジー株式会社	
3.22	マイクロ CT を用いた各種材料の非破壊観察	166
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
3.23	インフォマティクスを活用した放射光データの解析 (2)	168
	土井 修一 他 富士通株式会社	
3.24	SiC パワーデバイス電極用 Ni シリサイド膜の XAFS 解析	170
	今澤 貴史 他 三菱電機株式会社	
3.25	サンビーム共同体趣旨説明	172
	林 和志 株式会社神戸製鋼所 (サンビーム共同体)	

Part 4	サンビーム成果発表一覧	179
--------	-------------	-----

編集後記

巻頭言



産業用専用ビームライン建設利用共同体
代表 運営委員長 一原 主税
(株式会社神戸製鋼所 応用物理研究所長)

産業用専用ビームライン建設利用共同体（サンビーム共同体）を代表して、サンビーム年報・成果集 Vol. 12 の刊行にあたり、概要をご説明いたします。

サンビーム共同体は、高輝度光科学研究センターと SPring-8 利用推進協議会の呼びかけに応じ、放射光施設の産業利用を目的として、電機、機械、自動車、材料、電力などの 12 社・1 グループで 1996 年に発足しました。その後 1998 年に理化学研究所および高輝度光科学研究センターと専用施設に関する契約を締結し、1999 年より利用を開始しました。2022 年度は、2018 年度に契約更新した第Ⅲ期計画の 5 年目となります。これまでの活動は、文部科学省、理化学研究所、および高輝度光科学研究センターなどの関係諸機関の皆様のご指導、ご支援により成し得たものであり、深く感謝いたします。

SPring-8 での成果を広く情報発信する手段の一つとして、2001 年より「サンビーム研究発表会」を毎年開催しています。本発表会は、2004 年からは SPring-8 の産業利用を推進する 4 団体で毎年開催する「SPring-8 産業利用報告会」の 1 つのセッションとして継続しております。また、2011 年度からは、本誌「サンビーム年報・成果集」を発刊しております。

本誌は、サンビーム共同体の活動報告(Part1)、論文形式の各社成果報告(Part2)、2022 年度開催の第 22 回サンビーム研究発表会の抄録(Part3)および 2021 年度下期～2022 年度上期の成果発表一覧(Part4)で構成されています。Part2 は、1 年間の活動と成果を分かり易くまとめた成果非専有課題の公開技術報告書として認定されており、公開サイト[1]からも閲覧できるようになっております。

カーボンニュートラルに向けた取組み、DX の加速など、産業界を取り巻く情勢が大きく変化し、評価対象・課題も変化を見せている中、放射光を活用した分析・解析技術の重要性は増えています。一方、東北の次世代放射光施設 NanoTerasu（ナノテラス）の建設開始や、SPring-8-II 計画とそれに伴うビームラインの再編等、国内外の放射光利用環境も変化しつつあり、サンビームとしても 2023 年度に終了する第Ⅲ期以降の共同体の在り方について方向性の議論を進めております。共同体としましては、他では得難い高輝度放射光と、長年にわたり蓄積してきた分析・解析技術を有効に活用し、さまざまな社会課題を解決するとともに、持続可能な開発目標(SDGs)の達成に向けた製品開発・研究開発に取り組んでいく所存です。

本誌をご一読いただき、我々の活動を知っていただくとともに、産業界での放射光の利用拡大の一助となれば幸いです。今後とも、サンビーム共同体へのご指導ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 公開サイト <https://sunbeam.spring8.or.jp/>

Part 1 サンビーム活動報告

2021 年度下期～2022 年度上期



サンビーム共同体活動トピックス

1. はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体（以下、サンビーム共同体）[1]は、SPring-8の高輝度放射光を産業界で活用するため、12社・1グループにより、1996年12月に発足した。サンビーム共同体では、BL16XU（サンビームID）とBL16B2（サンビームBM）の2本のビームラインを建設し、1999年10月より各社の利用を開始している。

第Ⅰ期契約期間（1998年8月～2008年8月）、第Ⅱ期契約期間（2008年8月～2018年8月）を経て、2018年4月1日に第Ⅲ期契約（契約期間2018年4月～2024年3月）を締結した。2021年度に行われた専用施設審査委員会の中間評価で、『継続』の評価を得て、2022年度は第Ⅲ期として5年目となる。

サンビーム共同体では、再契約や中間評価等の節目に大型の設備投資を実施しており、第Ⅲ期計画においても期間前半に設備の改造等を行った。第Ⅲ期契約期間と固定資産の償却の関係で、2020年度からは設備投資をいったん終了し、その後は導入した設備の安定稼働のための保守点検を中心とした活動を実施している。

本稿では、2021年度後半から2022年度前半にかけて実施された主な活動内容、および各ビームラインの利用状況や研究事例について報告する。

2. 運営体制

Fig. 1 に2022年度のサンビーム共同体の運営体制を示す。昨年度に引続き合同部会の下に設置した「中長期プロジェクト」において、第Ⅲ期満了後のあり方の検討を行った。

3. 設備導入

サンビーム保有の2本のビームラインでは、これまで再契約や中間評価等の節目に大型設

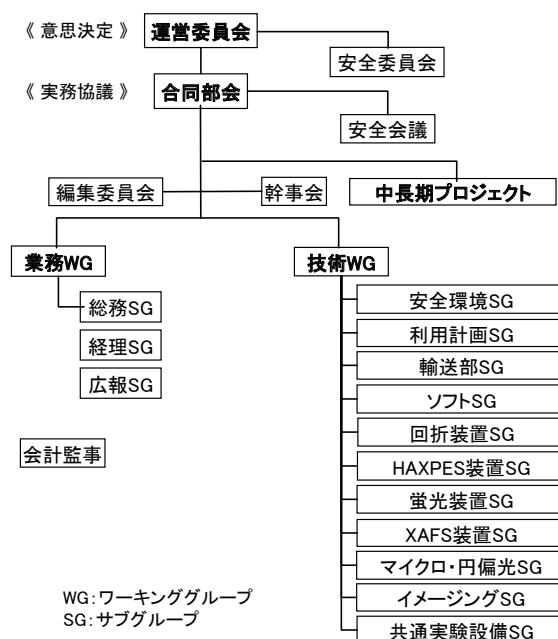


Fig. 1. 2022年度サンビームの運営体制

備を導入してきた。第Ⅲ期計画においても、新機能実現、高性能化、老朽化対応を主目的に導入設備を選定し、2019A期までに計画した設備導入を完了した。固定資産の償却の関係で2020年度以降の設備導入はなく、今後の利用に耐えうる経年劣化対応や従来設備の効率化に対応した改善を進めている。

4. 安全衛生活動

サンビーム共同体では、安全を最優先としてビームラインの運用を行っている。日常の整理整頓等の活動に加え、以下の活動を毎年実施している。

年に一度「安全総点検」と称する巡視・点検を実施している。安全総点検では、日ごろ実験で施設に立ち入るメンバーではない、各社の安全担当者などを招いて、ビームライン及び避難場所等の周辺的安全衛生面での指摘を頂いている。

注：川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニーグループ（株）、電力グループ [関西電力（株）、（一財）電力中央研究所]、（株）東芝、（株）豊田中央研究所、日亜化学工業（株）、日産自動車（株）、パナソニックHD（株）、（株）日立製作所、富士通（株）、三菱電機（株） 五十音順



Fig. 2. 2022 年度安全総点検の参加者（2022 年 8 月 4 日 撮影）

安全総点検でなされた指摘事項は、その後の安全維持活動において、対策を実施している。指摘事項のうち、準備に時間を要するもの以外は可能な限り速やかに対応し、準備に時間を要するものは後日、二回目として実施している。なお、共同体だけでは対応できない案件については、高輝度光科学研究センター(JASRI)にその対応を依頼している。

2021 年度の安全総点検は、2021 年 8 月 2 日に現地参加者 25 名で実施し、88 件の指摘事項があった。これに対し、安全維持活動を 9 月 21 日および 2022 年 3 月 4 日に実施し、全項目の対応を完了している。

2022 年度も 2021 年度に引き続き新型コロナウイルス感染症対策のため、各社参加人数を制限した上で、8 月 4 日に現地参加 24 名で実施し (Fig. 2)、同じく 88 件の指摘があった。安全総点検での指摘事項に対する一回目の安全維持活動を 11 月 14 日実施し、2023 年 2 月に予定している第二回目の安全維持活動により全件の対応を完了させる計画である。

サンビーム共同体はその発足以来、無事故無災害を継続しており、今後も諸活動を通じてハード面での安全な環境の維持・向上とともに、利用者の意識の啓発を行い、無事故無災害を継続していく。

5. 成果の創出と広報

サンビームの各社利用で得られた成果は、各社の責任の下、論文投稿や学会発表等で公

表している。今期（2021 年度後半から 2022 年度前半）の各社成果を本誌 Part 4 に一覧として掲載する。

各社成果とは別にサンビーム共同体として成果をアピールしている。

今期、サンビーム共同体として実施した対外発表は以下のとおりである。

(1) サンビーム年報・成果集

「サンビーム年報・成果集」は 2011 年に Vol. 1 が刊行された。例年、公開技術報告書として、20 編程度の報告を掲載するとともに、サンビーム共同体の 1 年間の活動の報告、サンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一覧を掲載している。冊子発刊後は、共同体関係者に配布するとともに、SPring-8 産業利用報告会や施設一般公開等の場で広く一般の方への配布を行なっている。更に共同体の Website にも公開している。

2022 年 3 月には、14 件の公開技術報告書（うち 6 件は SPring-8/SACLA 利用研究成果集からの転載）を含む Vol. 11 を発刊した。

(2) SPring-8/SACLA 施設公開

例年開催の SPring-8 一般公開にあわせ、サンビームおよびその活動の紹介を行っている。今年度も新型コロナウイルス感染症対策のためオンライン開催となった。

サンビーム共同体の概要等のポスターをオンライン掲示した。

(3) SPring-8 シンポジウム

毎年のシンポジウムにおいて、専用ビームラインの現状紹介の一つとしてサンビームの現状を紹介している。

2022年9月25日～26日にハイブリッドで開催された SPring-8 シンポジウム 2022 において、「サンビーム (BL16XU/B2) の現状」と題したポスター発表を実施した。

(4) サンビーム研究発表会

サンビームの成果の報告と外部との交流を目的として、2001年から毎年開催しており、2004年の第4回からは、JASRI、兵庫県、豊田ビームラインとの共催である SPring-8 産業利用報告会内で継続している。

2022年度の第22回サンビーム研究発表会は、2022年8月31日～9月1日に神戸国際会

議場にて開催された第19回 SPring-8 産業利用報告会内で実施し、口頭6件、ポスター25件の報告を行った。

(5) SPring-8/SACLA 年報 2021

毎年発刊される SPring-8/SACLA 年報に2021年度のBL16XUおよびBL16B2の活動内容を報告した。

参考文献

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 : <https://sunbeam.spring8.or.jp/>

サンビーム共同体 2022年度 合同部会長
株式会社神戸製鋼所 林 和志

BL16XU (サンビーム ID) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16XU (サンビーム ID) は「活動トピックス」で紹介したように、サンビーム共同体が運営する2本のビームラインの一つである。光源として、挿入光源の一つであるアンジュレータを採用し、その特徴である高輝度を活かして各社のニーズに対応するべく、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 装置、X 線回折装置、マイクロビーム形成装置、蛍光 X 線分析装置などの機器を整備している。

2. ビームライン概要

BL16XU の基本仕様を Table 1 に、機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は、真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータを用いており、磁石周期長を SPring-8 標準の 32 mm より長い 40 mm で、低エネルギー X 線の利用が可能である。分光器には、液体窒素循環間接冷却方式の Si(111) 二結晶分光器を用い、ベンドシリンドリカルミラー (集光鏡) との組合せにより、測定試料位置で 1 mm 角以下のビームサイズで高いフラックスと安定性を得ている。この他、光学ハッチ内には、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定のためのダイヤモンド移相子、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定時にエネルギー分解能を上げるためのチャンネルカット結晶分光器が備えられている。

Table 1. BL16XU の基本仕様

光源	真空封止アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112
エネルギー	4.5 keV ~ 40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却式二結晶 Si(111)
光子数・ビームサイズ	~10 ¹² photons/s ・ 1.0 mm 角以下 マイクロビーム ~10 ¹⁰ photons/s ・ 0.5 μm 角以下
実験装置	HAXPES 装置 8 軸 X 線回折装置 マイクロビーム装置 走査型: X 線回折 / 蛍光 X 線 / XAFS / XMCD 結像型: XAFS / CT 蛍光 X 線装置 波長分散型 / エネルギー分散型 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム装置の仮想光源に用いるピンホール・スリット、HAXPES 用の球面ミラーやアッテネータ、X 線シャッターが He チャンバー内に設置されている。

測定装置としては、上流から、常設の HAXPES 装置、X 線回折計、マイクロビーム装置と可搬式蛍光 X 線装置を備えており、各

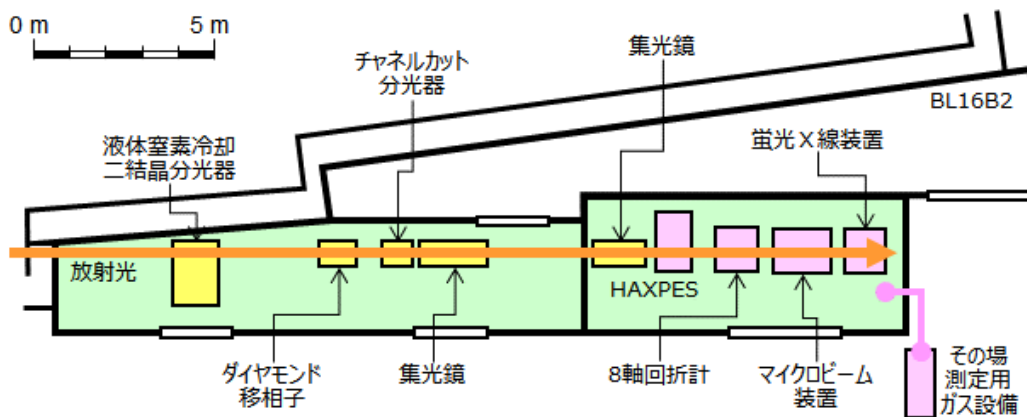


Fig. 1. BL16XU の機器配置図 (2022 年 10 月時点)

装置の切替が短時間で実施できるようになっている。また、BL16B2 との共用設備として、反応性や毒性を持つガスの供給排気設備があり、様々な雰囲気下でのその場測定が可能である。

3. 利用状況

BL16XU で実施された各社利用研究課題の適用分野および測定手法の過去 10 年間の推移を Fig. 2、Fig. 3 に示す。縦軸は各年の各社に配分された利用時間の合計に対する割合であり、調整時間やスタディの時間は含まれていない。

適用分野別では、過去 5 年の状況に大きな変動はなく、半導体、素材、電池の 3 分野が主要な適用分野である。

測定手法をみると、2013 年度までは X 線回折とマイクロビームの利用が多かったが、HAXPES の導入後、HAXPES 利用が急増し、以後、HAXPES と X 線回折で大半を占めている。2019 年度のマイクロビーム測定環境の整

備に伴い、マイクロビーム利用が増えてきている。

4. 研究・技術検討

第 III 期計画における大型設備の導入は 2019A 期までに完了し、2021 年度も設備投資は凍結しているが、導入した設備を利用した SG スタディや各社利用の実験等が実施された。SG スタディでは、各 SG による既導入装置の機能向上の取り組みが進められてきたが、ここでは、HAXPES における帯電緩和を目指した X 線シャッターの設置とその機能評価について述べる[1]。

光電子分光では、光電子放出により試料が正に帯電し、観測される光電子スペクトルの高束縛エネルギーシフトやピークのブロードニングが発生することがある。この現象は測定対象の材料種に大きく依存し、材料の導電性が低下することでより顕著に現れる。したがって、材料の電子状態を正しく測定するには、帯電現象を緩和する対策が非常に重要となる。ここでは、新たな帯電緩和の方法として、X 線シャッターに着目した。シャッターの開閉により断続的に X 線を照射することで帯電の緩和が期待される。

Fig. 4 に導入した装置の構成を示す。アッテネータの上流側に X 線シャッター (Vincent Associates 社 Uniblitz XRS6) を設置した。シャッター開/閉の Duty 比は 50 % で、1 秒間に開/閉を 10 回繰り返す。HAXPES の測定時間はシャッターの開閉周期よりも十分に長いいため、試料に照射される X 線の時間平均強度は通常の半分となる。HAXPES 測定は単色化されたエネルギー 7948 eV の X 線を試料表面から 5° の角度で入射し、発生する光電子を 85° の角度で電子エネルギー分析器 (VG Scienta 社 R4000) に取り込んでいる。

SiO₂/Si 基板および SnO₂ 粉体で検証した結果を Fig. 5、Fig. 6 にそれぞれ示す。

Fig. 5 に示す、Si 基板および SiO₂ のピーク位置の X 線強度 (X 線シャッター使用時は時間平均 X 線強度) 依存性から、Si 基板ピークは X 線強度比が小さくなるにしたがって、低束縛エネルギー側に最大 0.3 eV シフトした。同様に、SiO₂ ピークは最大 0.4 eV シフトした。

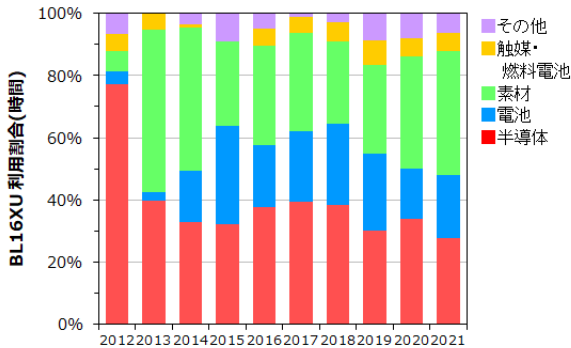


Fig. 2. BL16XU での利用分野別推移



Fig. 3. BL16XU での測定手法推移

このシフトは入射 X 線強度の低下に伴う帯電の緩和によるものである。

SnO₂ 粉体では、X 線強度の低下に伴い、ピークが低束縛エネルギー側に大きくシフトした。強度比 0.01 におけるシフト量は約 2.8 eV で、SiO₂ の 0.4 eV と比べても非常に大きい。これは、酸化物粉体は導電性カーボンテープからの電子補償が十分に行われないために帯電が顕著に大きく、そのため、X 線強度の低下による帯電緩和の効果が強く現れるためと考えられる。

以上のように、帯電緩和効果を SiO₂/Si 基板および SnO₂ 粉体で検証した結果、帯電緩和効果が確認された。特に、SnO₂ 粉体の帯

電緩和効果が大きく、アッテネータよりも帯電シフトを最大 0.5 eV 抑制できた

今後、各社利用において、様々な産業用材料への適用が期待出来る。

詳しくは、Part 1 サンビーム活動報告の 1.4 の『硬 X 線光電子分光における X 線シャッターの帯電緩和効果』を参照されたい。

[1] 新井：SPring-8/SACLA 利用研究成果集, Vol. 10, No. 3, p. 324 (2022).

サンビーム共同体 2022 年度 合同部会長
株式会社神戸製鋼所 林 和志



Fig. 4. 検証を実施した BL16XU の HAXPES 装置の構成

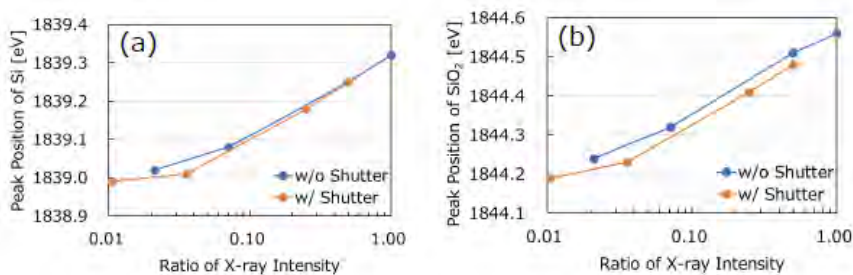


Fig. 5. (a) Si 基板および(b) SiO₂ のピーク位置の X 線強度依存性

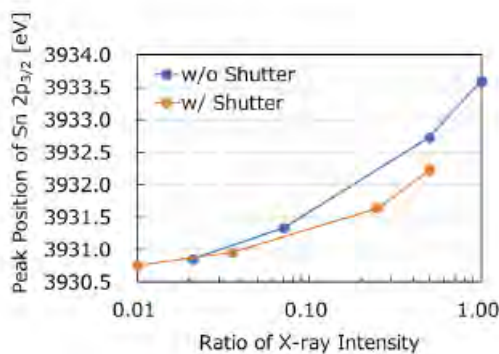


Fig.6. Sn 2p_{3/2} のピーク位置の X 線強度依存性

BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、サンビーム共同体が運営する 2 本のビームラインの一つである。光源として、偏向電磁石を用いたビームラインであり、XAFS、X 線トポグラフィ、X 線イメージング、X 線回折が可能であり、各社のニーズに対応するべく、種々の機器を整備している。

2. ビームライン概要

BL16B2 の基本仕様を Table 1 に、機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は、偏向電磁石を用いており、分光器には可変傾斜型分光器を用い、Si(111)、Si(311)、Si(511)の利用により、広帯域の X 線の利用を可能としている。光学ハッチ内の集光鏡を用いることで、XAFS や回折測定時のフラックスを稼ぎ、イメージングで幅の広いビームが必要な場合、これを退避させている。また、2020A 下期より、分光結晶に付着するカーボン等の汚れを抑制するため、分光器上部より He ガスを流入し、使用している。

測定装置は、実験ハッチ上流の大型実験架台に様々な機器を配置し、XAFS 測定やイメージング・トポグラフィ測定を実施している。下流側には 6 軸回折計を設置し、高エネルギー

Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石
エネルギー	4.5 keV ~ 113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 Si(111)、Si(311)、Si(511)
光子数・ ビームサイズ	~10 ¹⁰ photons/s 60 mm ^(H) ×5 mm ^(V) : 集光鏡なし 0.1 mm ^(H) ×0.1 mm ^(V) : 集光鏡あり
実験装置	大型実験架台 XAFS / X 線トポグラフィ / X 線イメージング 6 軸 X 線回折装置 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置

ーを用いた回折測定等を実施している。

3. 利用状況

BL16B2 で実施された各社利用研究課題の適用分野および測定手法の過去 10 年間の推移を Fig. 2、Fig. 3 に示す。縦軸は各年の各社に配分された利用時間の合計に対する割合であり、調整時間やスタディの時間は含まれ

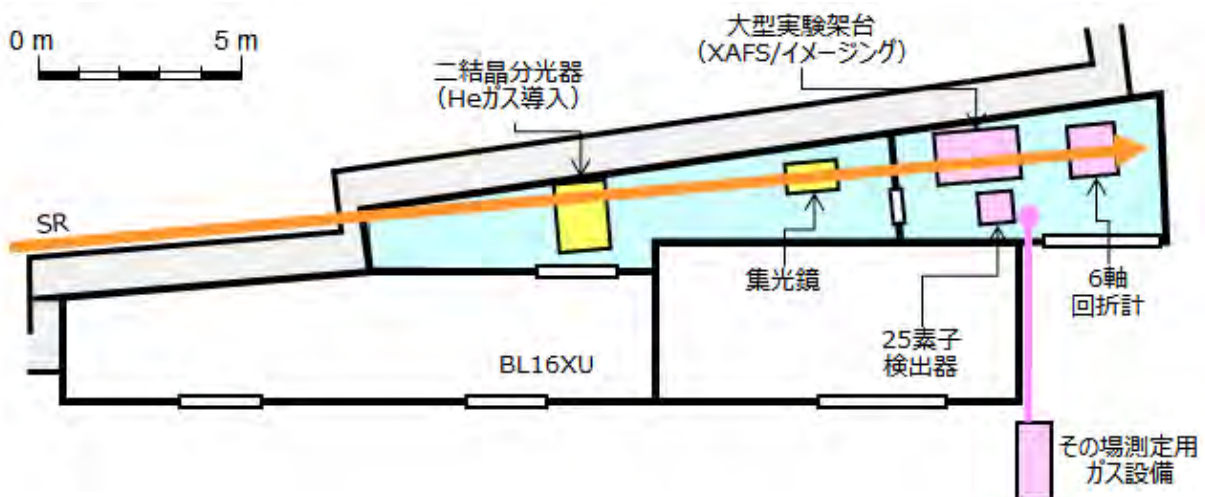


Fig. 1. BL16B2 の機器配置図 (2022 年 10 月時点)

ていない。

適用分野別では、第 III 期前半の 3 年間と比較し、電池、素材が若干増加、半導体の利用が減少傾向であるが、触媒・燃料電池を含めて広く利用されている。

測定手法では、XAFS の利用が通年 70%以上を占めており、XAFS が幅広い分野で活用されていることがわかる。2021 年度も BL16B2 利用の中心であることは変わっていない。分野別利用状況と併せて考えると、第 III 期後半も XAFS が様々な分野の産業利用で大きな役割を果たしていくものとする。なお、2019 年度からイメージングが大きく増加している。これは 2018 年度のノイズフリー X 線イメージングシステム導入により共同体内での活用が高まったものと考えられる。

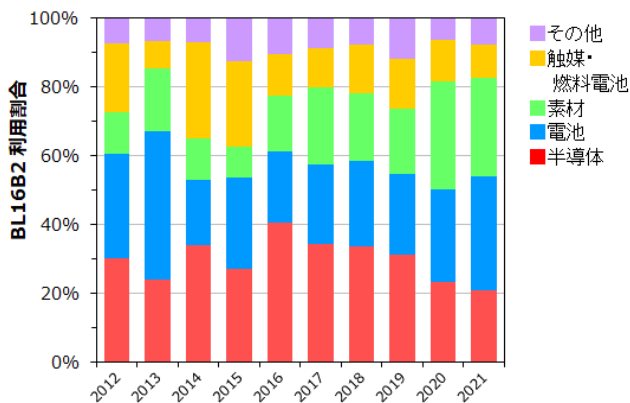


Fig. 2. BL16B2 での利用分野別推移

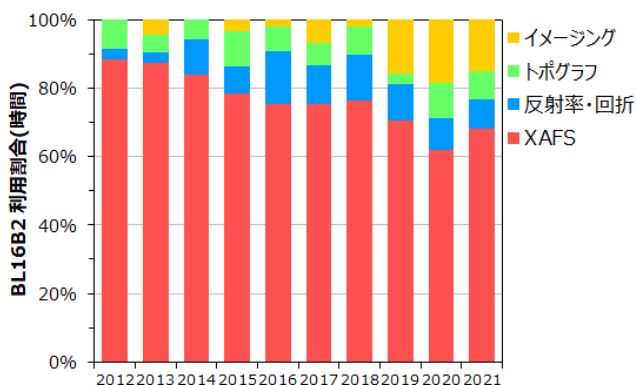


Fig. 3. BL16B2 での測定手法推移

4. 研究・技術検討

第 III 期計画における大型設備の導入は 2019A 期までに完了し、2021 年度も設備投資は凍結しているが、導入した設備を利用した SG スタディや各社利用の実験等が実施された。

ここでは、輸送部 SG 活動で実施した入射ビーム品質向上のために活動内容について紹介する[1]。

X 線トポグラフや有機材料の単色 X 線イメージング実験には大面積ビームが必要となるが、そのためには熱負荷に伴う分光結晶の熱歪みを低減する必要がある。従来は分光結晶と水冷結晶ホルダーの間に In シートを挿入して分光結晶の冷却を行ってきたが、In シートの密着性が良くないことから必ずしも冷却効果が十分とは言えなかった。これまで輸送部 SG では、種々の分光結晶の固定方法が BL16B2 分光器の熱歪みに与える影響についての評価を進めてきた。今回取り扱いが簡便である InGaSn 系液体金属 (Galinstan) および耐放射線特性を持つ真空用熱伝導樹脂 (HeatAway 樹脂) を用い、結晶の取付け歪みおよび入射 X 線のビームイメージの評価を行った。

Fig. 4 に歪み評価用測定系の概略を示す。左側から Si(111) 結晶を搭載した 2 台のスイベルステージ、分光結晶の歪み評価用回転ステージ、およびビームイメージ観察用二次元検出器より構成される。まず Fig. 4 の左側から入射した X 線ビーム (ビームサイズ 1 mm (Z 軸) × 20 mm (X 軸)) を対称 Si (111) 結晶および非対称 Si (111) 結晶 (表面と (111) 面の成す角が 5.5°) を用いて角度発散が小さい高平行 X 線ビームに変換する。次に回転ステージに搭載した分光結晶の Bragg 反射を最下流に設置したフラットパネル検出器 (浜松ホトニクス、C9728DK-10、ピクセルサイズ=50 μm) で観察し、Bragg 反射イメージから分光結晶の歪み評価を行う。

組込んだ分光結晶の熱歪みの評価の際は、分光器の第一結晶ステージに評価用分光結晶を組み込んで真空排気後、白色 X 線を照射しながら第一結晶への入射角、分光器上流のスリット(TC1)の高さ(Z 軸)および幅(X 軸)を変

えながらビームイメージを観察する。ビームイメージの観察には X 線 CMOS カメラ(本体: 浜松ホトニクス ORCA Flash 2.8、シンチレータ: GAGG ($\text{Ce} : \text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$)、ピクセルサイズ=3.6 μm)を用いた。なお今回用いた X 線 CMOS カメラの視野は約 5 mm (Z 軸)×7 mm (X 軸)であり TC1 (X 軸) の開口幅が大きなビームを一度に観察することができない。そこで幅が大きいビームの観察は X 軸方向に X 線 CMOS カメラを移動しながら各点でビームイメージを取得し、得られたビームイメージを合成することによりビームの全体像を求めている。

Fig. 5(a)は Si (111) 分光結晶 (厚さ 10 mm) と結晶ホルダーの間に In シート (In シート厚 500 μm) を挟み分光結晶を結晶ホルダーに固定(以下 In シート固定方式)、Fig. 5(b)は結晶ホルダー上に塗布した Galinstan により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定 (以下 Galinstan 固定方式)、Fig. 5(c)は結晶ホルダーに塗布した HeatAway 樹脂により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定(以下 HeatAay 固定方式)した分光結晶の Si333 反射イメージを示す。いずれの方式でも結晶表面に存在するゴミによる微小なコントラストは観察されたが歪みに起因する不均一なコントラストは観察されず、分光結晶の固定方法に問題がないことを確認した。

次に、分光器の第一結晶に組み込んだ分光結晶に白色 X 線を照射し、ビームイメージを観察した。比較的熱負荷が小さい条件である TC1 の X 軸の開口幅 4.5 mm においては、いずれの固定方式でも Z 軸方向のビームの上下部分で若干の強度低下が見られたが、おおよそ照射領域に対応した Bragg 反射イメージが得

られ、白色光照射に伴い生じる分光結晶の熱歪みが小さいことを確認した。

さらに、TC1 スリットの X 軸方向の開口幅を変えながら、入射 X 線が最大となるように分光器の Bragg 角を調整後に各開口幅に対応するビームイメージを観察した。いずれの方式でも TC1 の X 軸方向の開口幅を大きくすると Z 軸方向の有効ビーム領域が減少することがわかった。分光結晶の熱歪みが Bragg 反射に与える影響として (1) 照射領域内の結晶中に生じる歪み、および (2) 熱歪みによる分光結晶の反りが考えられる。このうち前者は Bragg 反射の半値幅の増加および強度の減少、後者は入射ビーム照射部分中の Bragg 反射可能な領域の減少を引き起こす。今回用いたエネルギーにおける Si111 反射の Darwin 幅は 2.8 秒程度であるのに対し、光源からの距離と Z 軸方向の TC1 スリット開口幅から計算した発散角は 20 秒程度であり、後者が前者よりも 6 倍程度大きい。このことから垂直方向のビーム強度の減少は熱負荷に伴う第一結晶の反りの影響が大きいと思われる。

詳しくは、Part 1 サンビーム活動報告の 1.5 の『高熱伝導性材料を用いた分光結晶の熱歪み評価』を参照されたい。

参考文献

[1] 川村他：サンビーム年報・成果集, Vol.12, (2022).

サンビーム共同体 2021 年度 合同部会長
株式会社神戸製鋼所 林 和志

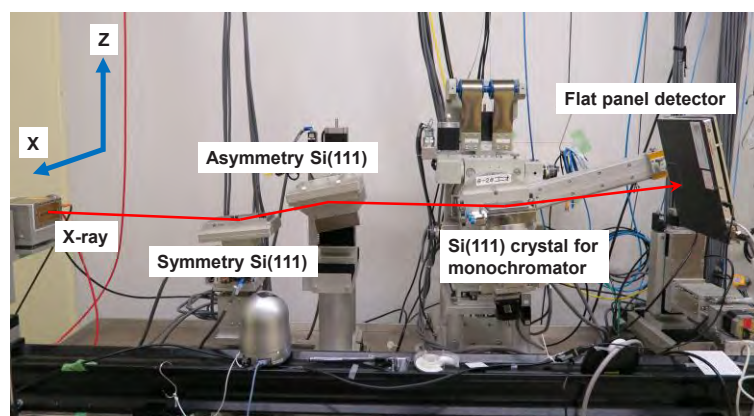


Fig.4. 歪み評価用測定系の概略

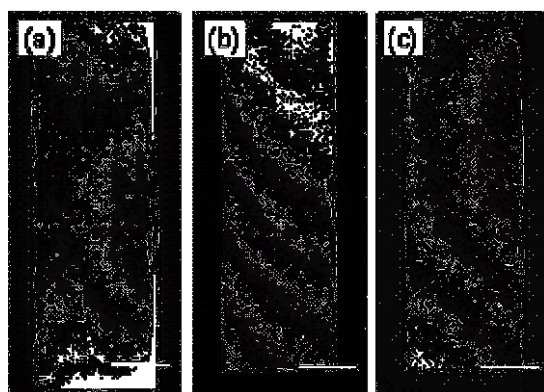


Fig.5 分光結晶の Si333 反射イメージ。(a)Si (111) 分光結晶 (厚さ 10 mm) と結晶ホルダーの間に In シート (In シート厚 500 μm) を挟み分光結晶を結晶ホルダーに固定、(b)結晶ホルダー上に塗布した Galinstan により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定、(c)結晶ホルダーに塗布した HeatAway 樹脂により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定した結果。

2021B5530

BL16XU

硬 X 線光電子分光における X 線シャッターの帯電緩和効果 The Charge Suppression Effects of X-ray Shutter in Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

新井 龍志
Ryoji Arai

ソニーグループ株式会社*
Sony Group Corporation*

硬 X 線光電子分光法 (HArD X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HAXPES)では、光電子放出に伴う材料表面の帯電により、光電子スペクトルのピークシフトやブロードニングが発生し、測定精度が低下する課題がある。帯電の緩和には、試料の接地や低エネルギーの電子線照射による電子の補償または入射 X 線強度の低減による光電子放出量の抑制などの対策が必要である。今回、帯電緩和を目的として、BL16XU の HAXPES 装置に X 線シャッターを設置した。SiO₂/Si 基板および SnO₂ 粉体で検証した結果、帯電緩和効果があることを明らかにした。特に、SnO₂ 粉体ではアッテネータよりも帯電緩和効果が大きかった。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、HAXPES、帯電、チャージアップ

背景と研究目的：

硬 X 線を励起源とする硬 X 線光電子分光法 (HArD X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HAXPES) は、軟 X 線を用いた X 線光電子分光法の数倍以上の検出深さを持つことから、材料の表面のみならず、バルクの化学結合状態やエネルギー準位を評価することができる分析手法である。近年、産業分野で HAXPES 利用が幅広く普及するようになり、金属や無機半導体のみならず、有機半導体、ハイブリッド材料、ソフトマテリアルなど対象とする材料が多種多様になってきた。したがって、エネルギー分解能や感度など装置性能の向上だけではなく、どのような材料に対しても正しく測定できる汎用性が求められている。光電子分光では、光電子放出により試料が正に帯電し、観測される光電子スペクトルの高束縛エネルギーシフトやピークのブロードニングが発生することがある。この現象は、材料種に大きく依存し、材料の導電性が低下することでより顕著に現れる。したがって、材料の電子状態を正しく測定するには、帯電現象を緩和する対策が非常に重要となる。帯電の緩和には、導電性テープによる試料の接地や低エネルギーの電子線照射による電子の補償または入射 X 線強度の低減による光電子放出量の抑制などの対策が効果的である。後者では、HAXPES の場合は、光軸上にアッテネータ挿入し、X 線を減衰させる方法が有効である[1]。

本研究では、新たな帯電緩和の方法として、X 線シャッターに着目した。シャッターの開閉により断続的に X 線を照射することで帯電の緩和が期待される。そこで、帯電の度合いが強いとされる酸化物系材料に対して、X 線シャッターの帯電緩和効果を検証した。

実験：

図 1 に検証を実施した BL16XU の HAXPES 装置の構成を示す。アッテネータの上流側に X 線シャッター (Vincent Associates 社 Uniblitz XRS6) を設置した。シャッター開/閉の Duty 比は 50 % で、1 秒間に開/閉を 10 回繰り返す。HAXPES の測定時間はシャッターの開閉周期よりも十分に長いので、試料に照射される X 線の時間平均強度は通常の半分となる。HAXPES 測定は単色化されたエネルギー 7948 eV の X 線を試料表面から 5° の角度で入射し、発生する光電子を 85° の角度で電子エネルギー分析器 (VG Scienta 社 R4000) に取り込んだ[2]。分析器のパスエネルギーは 200 eV、一点の積算時間は 57、100、200、400、1000 msec で、全エネルギー分解能は約 250 meV であった。比較として、Al 製アッテネータを挿入した測定も実施した。アッテネータ挿入時の入射 X 線強度は未挿入時に対して 50 %、7 %、2 % であった。試料として、Au めっき膜、非ドープ Si 基板上の熱酸化 SiO₂ 膜 (膜厚 30 nm)、SnO₂ 粉体を用いた。SiO₂/Si 基板は導電性カーボンテープで

サンプルホルダーに固定した。また、 SnO_2 粉体は SnO_2 タブレット（高純度化学研究所製）をメノウ乳鉢にて粉碎して作製し、導電性カーボンテープに塗布した。この中では、 SnO_2 粉体の帯電現象が特に強いとされている。

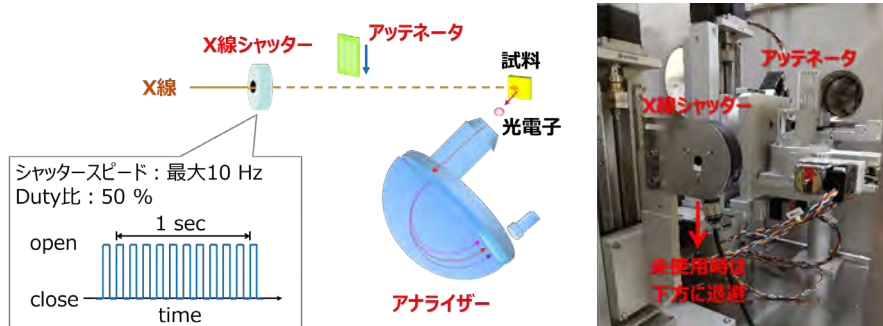


図 1. 装置構成

結果および考察：

図 2 に Au 膜の Au 4f の生スペクトル(a)とピークトップの規格化スペクトル(b)を示す。X 線シャッター未使用時の積算時間は 200 msec のみ、X 線シャッター使用時の積算時間は 57、100、200、400、1000 msec の 5 水準で測定した。X 線シャッター使用時の生スペクトル強度は未使用時の半分となっており、X 線シャッターの Duty 比と一致した。また、X 線シャッター使用時と未使用時の規格化スペクトルのピークの形状や幅、位置はすべて一致した。したがって、X 線シャッターは基本的な HAXPES 測定に悪影響しないことを確認できた。

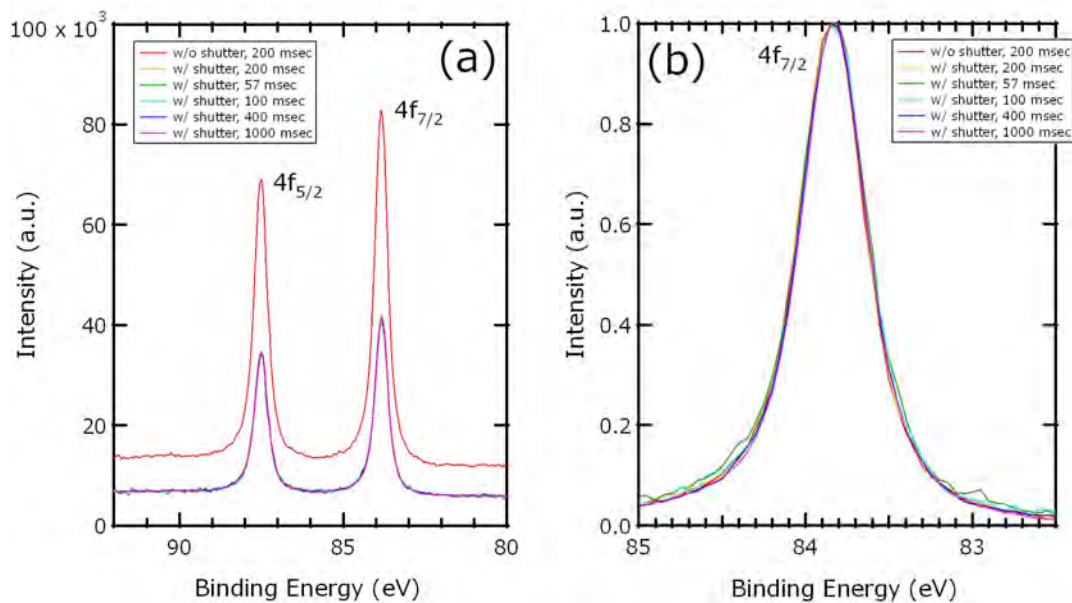


図 2. Au 膜の Au 4f スペクトルの(a)生データおよび(b)規格化データ

図 3 に SiO_2/Si 基板の Si 1s スペクトルを示す。X 線シャッター使用時と未使用時のそれぞれについて、アッテネータを挿入して測定した。積算時間はすべて 200 msec であった。約 1839 eV に位置するピークは Si 基板由来、1844~1845 eV に位置するピークは SiO_2 由来である。両ピークともにアッテネータの挿入により、ピーク位置が低束縛エネルギー側にシフトした。図 4 に Si 基板および SiO_2 のピーク位置の X 線強度 (X 線シャッター使用時は時間平均 X 線強度) 依存性を示す。横軸は X 線シャッター未使用かつアッテネータ未挿入の場合の入射 X 線強度を 1 とした強度比である。例えば、X 線シャッター使用かつアッテネータ 2 % を挿入した場合、強度比は 0.01 となる。Si 基板ピークは X 線強度比が小さくなるにしたがって、低束縛エネルギー側に最大 0.3 eV

シフトした。同様に、 SiO_2 ピークは最大 0.4 eV シフトした。このシフトは入射 X 線強度の低下に伴う帯電の緩和によるものである。両者を比較すると、Si 基板ピークは X 線シャッターの有無で差異はないが、 SiO_2 ピークは X 線シャッターを使用した場合のピーク位置が全体的に低束縛エネルギー側にシフトした (0.05 eV 未満)。この Si 基板ピークと SiO_2 ピークの異なる振舞いは、後述するように、X 線を照射してから帯電が飽和するまでの時間が異なるためと推定しているが、その詳細なメカニズムは今後調査する。

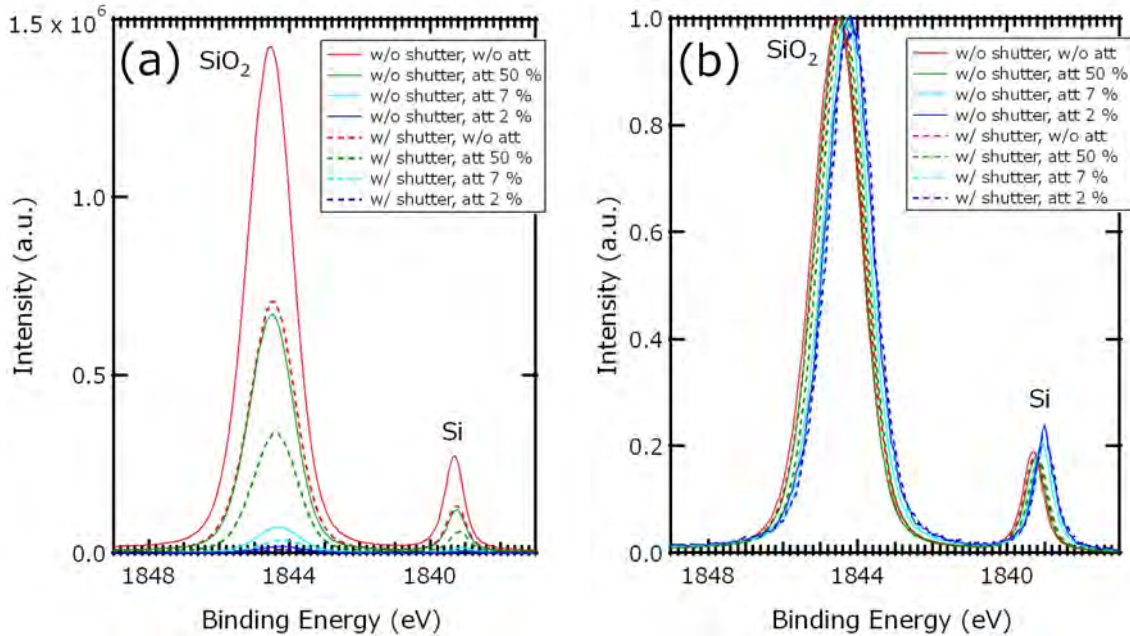


図 3. SiO_2/Si 基板の Si 1s スペクトルの(a)生データおよび(b)規格化データ

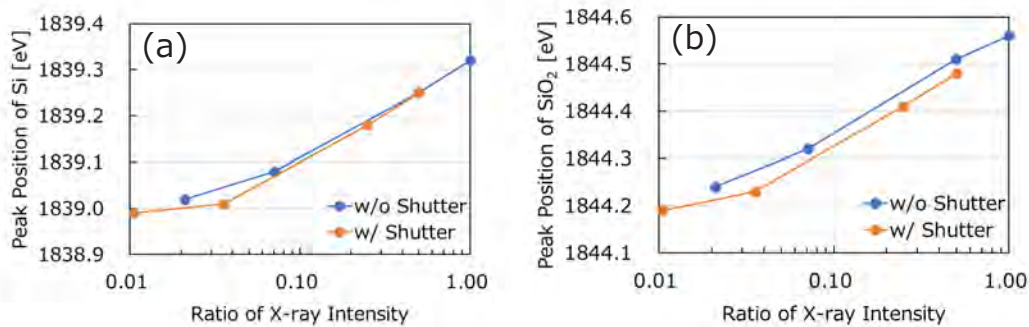


図 4. (a)Si 基板および(b) SiO_2 のピーク位置の X 線強度依存性

(X 線シャッター使用時は時間平均 X 線強度)

図 5 に SnO_2 粉体の Sn $2p_{3/2}$ スペクトル、図 6 に Sn $2p_{3/2}$ ピーク位置の X 線強度 (X 線シャッター使用時は時間平均 X 線強度) 依存性を示す。 SiO_2/Si 基板と同様に、X 線シャッターとアッテネータを併用し、積算時間 200 msec で測定した。X 線強度の低下に伴い、ピークが低束縛エネルギー側に大きくシフトした。強度比 0.01 のシフト量は約 2.8 eV で、 SiO_2 の 0.4 eV と比べても非常に大きい。これは、酸化物粉体は導電性カーボンテープからの電子補償が十分に行われないために帯電が顕著に大きく、そのため、X 線強度の低下による帯電緩和の効果が強く現れるためと考えられる。X 線シャッター使用かつアッテネータ未挿入および X 線シャッター未使用かつアッテネータ 50% を挿入した場合、いずれも X 線強度比は 0.5 となるが、前者のピーク位置は 3932.23 eV 、後者のピーク位置 3932.73 eV であった。したがって、X 線シャッターはアッテネータよりも帯電抑制効果が最大 0.5 eV 大きいと考えられる。ただし、X 線強度比が 0.1 未満では、X 線シャッター

の有無の差異は小さくなった。

以上、SiO₂/Si 基板および SnO₂ 粉体に対して X 線シャッターの帯電緩和を検証した結果、緩和効果が確認された。X 線強度比が同じ場合でも、アッテネータのみよりも X 線シャッターとアッテネータの併用は帯電緩和効果が大きかった。今回の酸化物系材料では、X 線を照射してから帯電が飽和するまでの時間がシャッターの開閉周期よりも長いため、帯電が飽和する前に X 線照射が中断し、帯電が緩和されていると推定している。

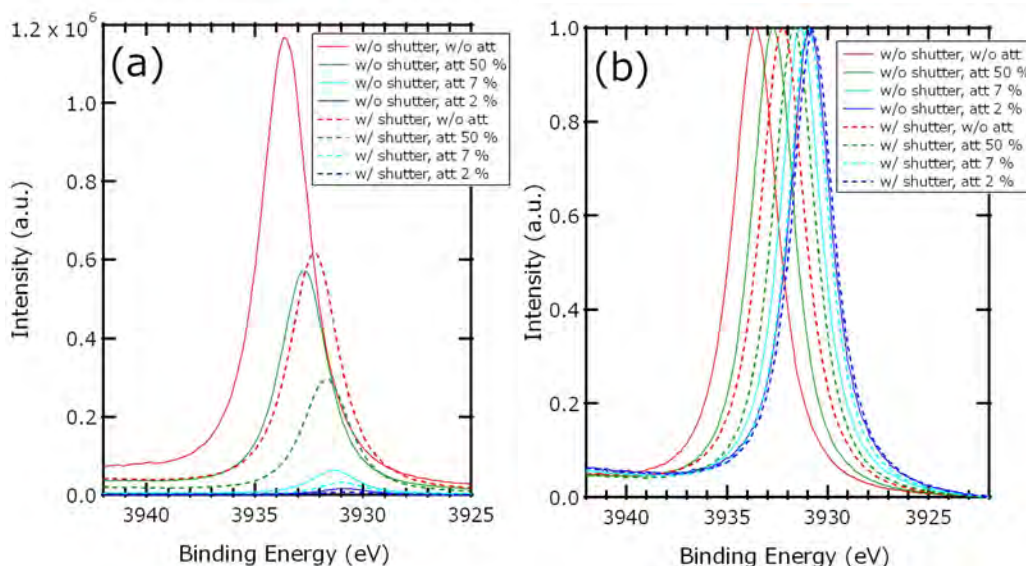


図 5. SnO₂ 粉体の Sn 2p_{3/2} スペクトルの(a)生データおよび(b)規格化データ

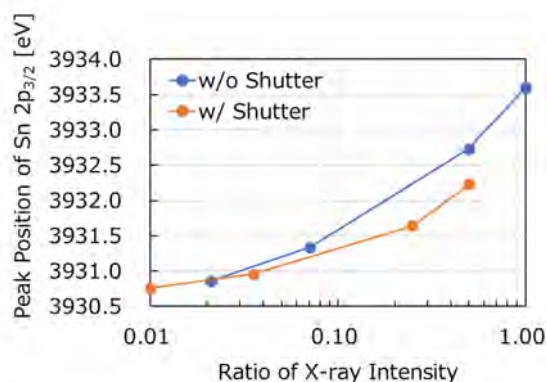


図 6. Sn 2p_{3/2} のピーク位置の X 線強度依存性
(X 線シャッター使用時は時間平均 X 線強度)

まとめ：

HAXPES 測定における X 線シャッターの帯電緩和効果を検証した。SiO₂/Si 基板および SnO₂ 粉体で検証した結果、帯電緩和効果が確認された。特に、SnO₂ 粉体の帯電緩和効果が大きく、アッテネータよりも帯電シフトを最大 0.5 eV 抑制できた。今後、X 線シャッターによる帯電緩和のメカニズムや材料依存性の調査を行う。

謝辞：

本研究を実施するにあたり、(株)コベルコ科研の横溝臣智氏、(株)東芝の吉木昌彦氏、藤井景子氏には、X 線シャッターの設置や測定にご協力頂きました。厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] 新井龍志、稲葉雄大、水島啓貴、工藤喜弘、サンビーム年報・成果集、**9**, 74 (2019).
- [2] 吉木昌彦、サンビーム年報・成果集、**4**, 14 (2014).

(Received: January 14, 2022; Accepted: : April 1, 2022; Published: June 30, 2022)

*現所属：ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社

*Current affiliation: Sony Semiconductor Solutions Corporation

新井、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 10(3), 324(2022) より転載

高熱伝導性材料を用いた分光結晶の熱歪み評価 Thermal strain of monochromator crystals with using high thermal-conductivity adhesives at BL16B2 beamline

川村 朋晃^a、山口 聡^b、後藤 和宏^c、野口 真一^d、尾角 英毅^e、稲葉 雅之^f、安田 祐介^g
Tomoaki Kawamura^a, Satoshi Yamaguchi^b, Kazuhiro Goto^c, Shinichi Noguchi^d, Hideki Okado^e,
Masayuki Inaba^f, Yusuke Yasuda^g

^a日亜化学工業、^b豊田中央研究所、^c住友電気工業、^d電力中央研究所、^e川崎重工業、^f日産アーク、
^gスプリングエイトサービス

^aNichia Corporation, ^bToyota Central R&D Labs., ^cSumitomo Electric Industries Ltd., ^dCentral Research Institute of Electric Power Industry, ^eKawasaki Heavy Industries, ^fNissan ARC, ^gSpring-8 Services Co., Ltd.

SPring-8 での X 線トポグラフや有機材料の単色 X 線イメージング実験には大面積ビームが必要となるが、そのためには熱負荷に伴う分光結晶の熱歪みを低減する必要がある。従来は分光結晶と水冷結晶ホルダーの間に In シートを挿入して分光結晶の冷却を行ってきたが、In シートの密着性が良くないことから必ずしも冷却効果が十分とは言えなかった。分光結晶の熱歪みの影響は使用する分光結晶の種類、エネルギー領域によって異なり、SUNBEAM 共同体・輸送部グループではこれまで種々の分光結晶の固定方法が BL16B2 分光器の熱歪みに与える影響評価を進めてきた。本報告では本課題でと併せてこれまでの検討結果について述べる。

キーワード： X 線イメージング、熱負荷、歪み、分光結晶、In シート、InGaSn 合金、熱伝導樹脂

背景と研究目的

近年の SiC 基板や GaN 基板の高品質化に伴う転位・欠陥の評価手法としての X 線トポグラフ[1]、食品、発泡樹脂などの有機物材料および金属材料などの内部構造評価としての単色 X 線 CT[2]が注目を浴びており、産業用専用ビームライン建設利用共同体(SUNBEAM)の BL16B2 でも利用が増加している。これらの材料は比較的試料サイズが大きいため大面積 X 線ビームを用いる必要があり、偏向磁石ビームラインを利用することが多い。大面積 X 線ビームを取り出すためには分光器前のスリットの開口幅を広げる必要があるが、開口幅を拡大すると分光結晶の熱歪みも増大することが知られており[3]、X 線イメージング実験を行う上での障害であった。

これまで SPring-8 では分光結晶を水冷ホルダーに固定するために In シートを挿入方式および熱抵抗が小さい InGa ハンダにより分光結晶を直接結晶ホルダーに固定する方式が利用されてきた。InGa ハンダを用いる方式は In シートと比較すると熱接触抵抗が小さく冷却効率が高いというメリットがあるが、取付け歪みを誘起させずに分光結晶を結晶ホルダ

ーに取り付けることは容易ではない。そこで今回取り扱いが簡便である InGaSn 系液体金属および耐放射線特性を持つ真空用熱伝導樹脂を用い、結晶の取付け歪みおよび入射 X 線のビームイメージの評価を行った。また JASRI・ビームライン技術推進室光学系チームが検討している側面冷却方式分光結晶ホルダー[4] (以下 Side Cooling 方式)についても同様の評価を行ったので併せて報告する。

実験

熱歪み評価にはサイズが 80 mm x 70 mm、厚さ 4 mm および 10 mm、表面が(111)面である Si 単結晶を用いた。熱伝導が良い厚さ 4 mm の結晶は液体金属および熱伝導樹脂により分光結晶を結晶ホルダーに取付けるために用いた。一方厚さ 10 mm の結晶はこれまでと同様に結晶ホルダーと結晶の間に 0.5 mm 厚の In シートを挟み分光結晶を機械的に固定するために用いた。いずれの結晶も分光器組み込み前に取付け歪み評価を行い問題がないことを確認後、分光器に組み込み熱歪み評価を行った。

以下に高熱伝導材料である液体金属および熱伝導樹脂の特性、取付け歪み評価系および熱歪み評価系の概略を示す。

(1) 分光結晶固定用高熱伝導材料の特性

今回分光結晶の固定には常温で液状である液体金属(以下 Galinstan)および弗素系樹脂に Ag 粒子を分散した真空用熱伝導樹脂 (AREMCO 社 HeatAway、以下 HeatAway 樹脂)を用いた。また熱伝導特性向上のため分光結晶には厚さ 4 mm の薄型 Si(111)結晶を用い、Galinstan および HeatAway 樹脂を介して結晶ホルダーに取り付ける。Table 1 に今回用いた Galinstan および HeatAway 樹脂の特性を示す。何れも蒸気圧が低いため真空中での使用が可能であり、また柔軟性が高いことから分光結晶との熱接触抵抗の低減が見込まれる。

Table 1. Physical properties of adhesives.

名称	液体金属 (Galinstan)	弗素系樹脂 (HeatAway)
組成 (重量比)	68.5%Ga 21.5%In 10.0%Sn	Ag粒子(65-75 vol%) 弗素系樹脂 (25-35 vol%)
熱伝導率 (W/mK)	16.5	5.6
蒸気圧(Pa)	10^{-6} 以下 (500°C)	10^{-12} (100°C) 10^{-7} (100°C)
比重(g/cc)	6.44	1.25
粘度(Pa・s)	0.0024	N/A

(2) 分光結晶の取付け歪み評価系

分光結晶の取付け歪みを高感度で検出するためには高エネルギーX線を用いる必要がある。そこで Si111 反射の三次光である Si333 反射を非対称配置で用いて取り付け歪みの評価を行った。

Fig. 1 に歪み評価用測定系の概略を示す。左側から示すように Si(111) 結晶を搭載した 2 台のスイベルステージ、分光結晶の歪み評価用回転ステージ、およびビームイメージ観察用二次元検出器より構成される。歪み評価にはまず Fig. 1 の左側から入射した X 線ビーム (ビームサイズ 1 mm (Z 軸) × 20 mm (X 軸)) を対称 Si (111) 結晶および非対称 Si (111) 結晶 (表面と (111) 面の成す角が 5.5°) を用いて角度発散が小さい高平行 X 線ビームに変換する。次に回転ステージに搭載した分光結晶の Bragg 反射を最下流に設置したフラットパネル検出器 (浜松ホトニクス、

C9728DK-10、ピクセルサイズ=50 μm) で観察し、Bragg 反射イメージから分光結晶の歪み評価を行う。

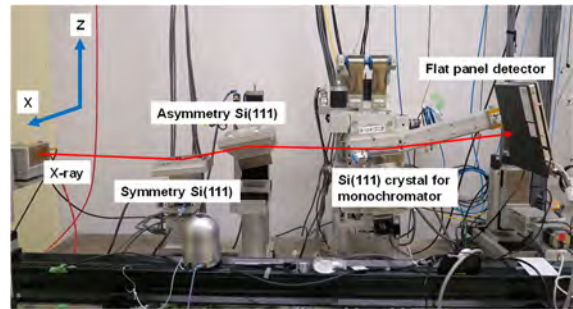


Fig. 1. Schematics of strain evaluation system for monochromator crystals.

(3) 組み込み用分光結晶の熱歪み評価系

分光器の第一結晶ステージに評価用分光結晶を組み込んで真空排気実施後、白色 X 線を照射しながら第一結晶への入射角、分光器上流のスリット(TC1)の高さ(Z 軸)および幅(X 軸)を変えながらビームイメージを観察する。ビームイメージの観察には X 線 CMOS カメラ(本体: 浜松ホトニクス ORCA Flash 2.8、シンチレータ: GAGG (Ce : Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂)、ピクセルサイズ=3.6 μm)を用いた。なお今回用いた X 線 CMOS カメラの視野は約 5 mm (Z 軸)×7 mm (X 軸)であり TC1 (X 軸) の開口幅が大きなビームを一度に観察することができない。そこで幅が大きいビームの観察は X 軸方向に X 線 CMOS カメラを移動しながら各点でビームイメージを取得し、得られたビームイメージを合成することによりビームの全体像を求めた。Fig. 2 にビームイメージの観察装置の外観および X 軸および Z 軸の方向を示す。

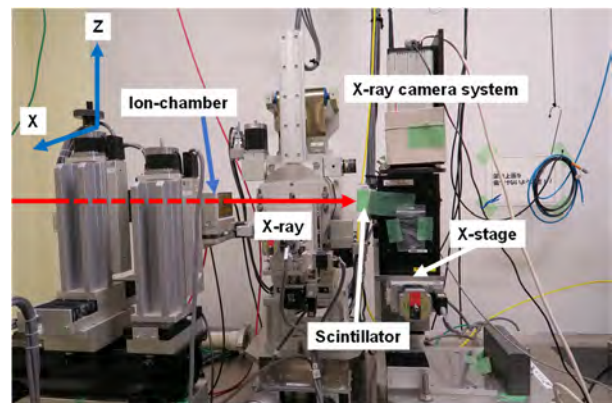


Fig. 2. Schematics of X-ray beam observation system.

結果および考察：

(1) 分光結晶の取付け歪み評価結果

今回の測定では $E=18.92$ keV の X 線 (Si111 反射の Bragg 角 6.0°) を用い Si111 反射にて光学調整を行った後、Si333 反射 ($E=56.75$ keV) のみで分光結晶の取付け歪みを評価した。なお Si111 反射はビームイメージ観察前にイオンチャンバー前面に厚さ 0.2 mm の Cu 板により除去した。また Si333 反射の Darwin 幅は 0.93 arcsec、高平行 Si333 反射の角度発散 (Darwin 幅) は非対称因子を考慮すると 0.04 arcsec であり歪み評価に十分な分解能を持つ。

Fig. 3(a) は Si (111) 分光結晶 (厚さ 10 mm) と結晶ホルダーの間に In シート (In シート厚 500 μm) を挟み分光結晶を結晶ホルダーに固定 (以下 In シート固定方式)、(b) は結晶ホルダー上に塗布した Galinstan により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定 (以下 Galinstan 固定方式)、(c) は結晶ホルダーに塗布した HeatAway 樹脂により厚さ 4 mm の Si (111) 分光結晶を固定 (以下 HeatWay 固定方式) した分光結晶の Si333 反射イメージを示す。いずれの方式でも結晶表面に存在するゴミによる微小なコントラストは観察されたが歪みに起因する不均一なコントラストは観察されず、分光結晶の固定方法に問題がないことを確認した。

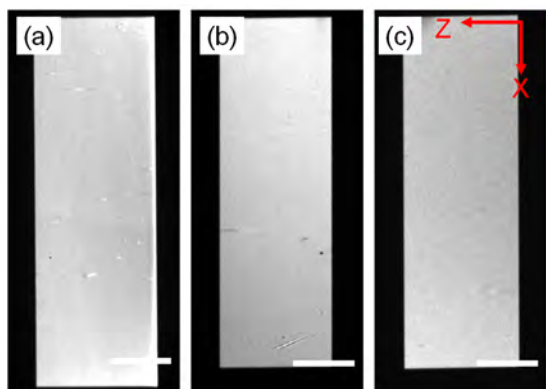


Fig. 3. Images of Si333 diffractions of Si (111) crystals, corresponding to (a) mechanically fixed with an In sheet, (b) attached by liquid Galinstan, and (c) bonded by HeatAway resin. 5-mm scale bars are shown as white lines in Figs. (a)-(c).

分光結晶の取り付け歪みが十分小さいことを確認後、分光器の第一結晶に組み込んだ分光結晶に白色 X 線を照射し、ビームイメージを観察した。観察に際しては光源から約 28.5 m の位置に設置された分光器上流のスリ

ット (以下 TC1) の Z 軸の開口幅を 2.5 mm とし、TC1 の X 軸の開口幅を変えながら X 線 CMOS カメラにてビームイメージを観察した。また分光結晶への入射角は 5° 、 10° 、 15° とし、各入射角に対応するビームイメージの観察を行ったが、今回は紙面の都合により入射角が 5° 、X 線のエネルギーが 22.7 keV における結果を示す。

Fig. 4(a)-(c) に比較的熱負荷が小さい条件である TC1 の X 軸の開口幅 4.5 mm におけるビームイメージを示す。ここで (a), (b), (c) はそれぞれ In シート固定方式、Galinstan 固定方式および HeatAway 固定方式に対応するビームイメージであり、図中の白線は 2 mm を示す。

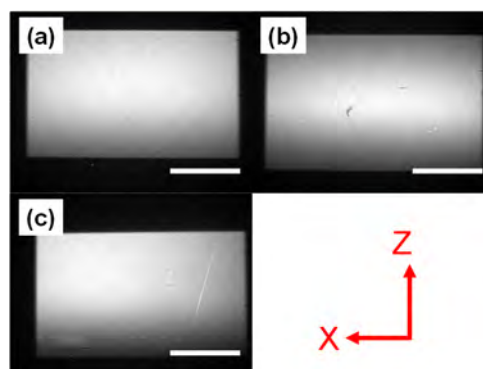


Fig. 4. X-ray beam images observed by the X-ray CMOS camera with 2.5 mm height and 4.5 mm width of the TC1-slit. Figs. 4 (a)-(c) correspond to crystal images fixed by In-sheet, Galinstan, and HeatAway resin, respectively.

いずれの固定方式でも Z 軸方向のビームの上下部分で若干の強度低下が見られたが、おおよそ照射領域に対応した Bragg 反射イメージが得られ、白色光照射に伴い生じる分光結晶の熱歪みが小さいことを確認した。

次に TC1 スリットの X 軸方向の開口幅を変えながら、入射 X 線が最大となるように分光器の Bragg 角を調整後に各開口幅に対応するビームイメージを観察した。Fig. 5 (a)-(d) に得られた結果を示す。ここで (a) は In シート固定方式、(b) は Galinstan 固定方式、(c) は HeatAway 固定方式で取り付けられた分光結晶の Bragg 反射ビームイメージ、(d) は Side Cooling 固定方式における Bragg 反射ビームイメージを示す。また Fig. 5 (a)-(d) 中の 4 種類のビームイメージはそれぞれ TC1 スリットの X 軸の開口幅が 4.5 mm、 18.0 mm、 27.0 mm、および 36.0 mm で観察したビームイメージに対応する。

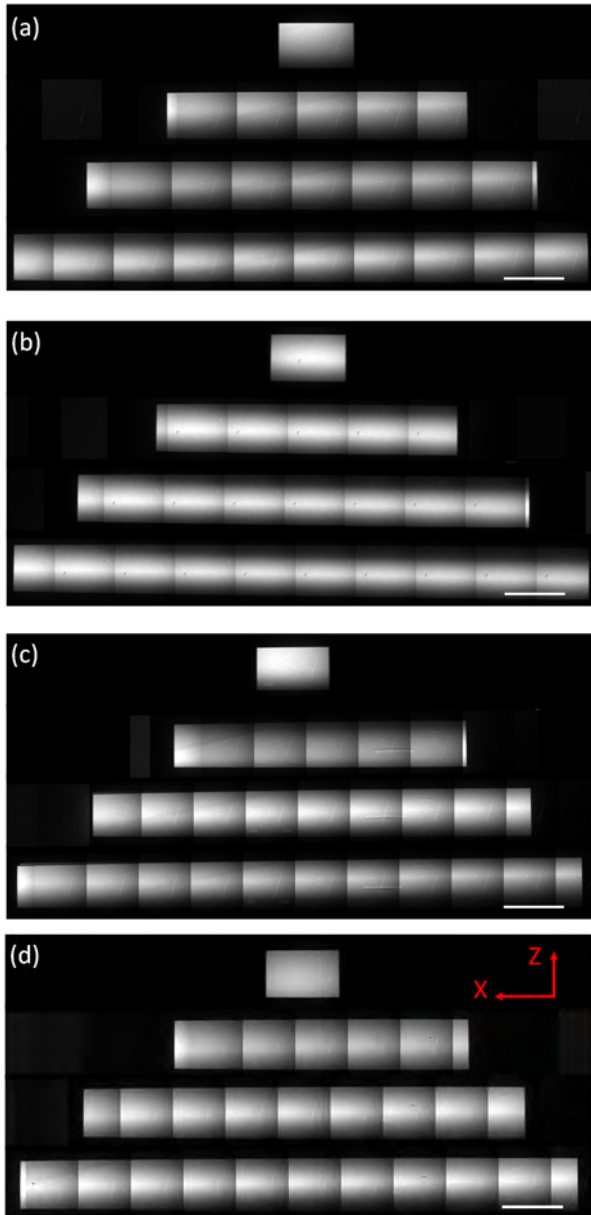


Fig. 5. Beam Images with various widths of the TC1 slit. Figs. (a)-(d) represent beam images fixed by In-sheet, Galinstan, HeatAway resin, and side-cooled-crystal, respectively. Four images in Figs. 5 (a)-(d) show beam images obtained with TC1-slit-width of 4.5 mm, 18.0 mm, 27.0 mm, and 36.0 mm. The 5-mm scale bars are shown as white lines at lower right corner.

いずれの方式でもTC1のX軸方向の開口幅を大きくするとZ軸方向の有効ビーム領域が減少することが判る。なおビームイメージ中に見られるZ軸方向の境界線は複数のビームイメージを合成した際に生じるartifactであり実際のビームイメージ中には存在しない。ま

たGalinstan固定方式ではTC1スリットのX軸の開口幅を増加させるとビームイメージが斜めになっていたが、Z軸方向の有効ビーム領域が大きく変化しないこと、他の固定方式では見られないことを考慮すると本結果は熱歪み以外の要因による可能性を示唆している。

分光結晶の熱歪みがBragg反射に与える影響として (1) 照射領域内の結晶中に生じる歪み、および (2) 熱歪みによる分光結晶の反りが考えられる。このうち前者はBragg反射の半値幅の増加および強度の減少、後者は入射ビーム照射部分中のBragg反射可能な領域の減少を引き起こす。今回用いたエネルギーにおけるSi111反射のDarwin幅は2.8秒程度であるのに対し、光源からの距離とZ軸方向のTC1スリット開口幅から計算した発散角は20秒程度であり、後者が前者よりも6倍程度大きい。このことからFig. 5 (a)-(d)で見られた垂直方向のビーム強度の減少は熱負荷に伴う第一結晶の反りの影響が大きいと思われる。

今回のビームイメージ観察結果から分光結晶の熱負荷を増大させると定性的ではあるがいずれの方式でも垂直方向のBragg反射領域が減少することが確認できたので、観察したビームイメージから各種固定方式に対するZ軸方向のビーム強度分布を求めた。ビーム強度分布を求めるにあたっては画像合成によるartifactの影響を避けるため、Fig. 6の黒点線で示したビームイメージの中心部分 (赤枠)のみを用い、観察したビームイメージをX軸方向に積分し、Z軸方向のみの強度分布を求めた。

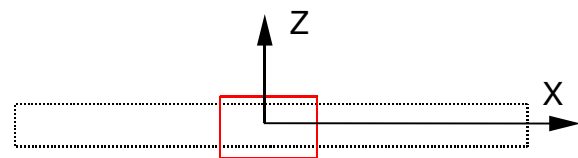


Fig. 6. Schematics of beam image (dotted black box) and camera field-of-view (solid red box). Intensity profiles along z-axis were plotted after pixel integration along x-axis.

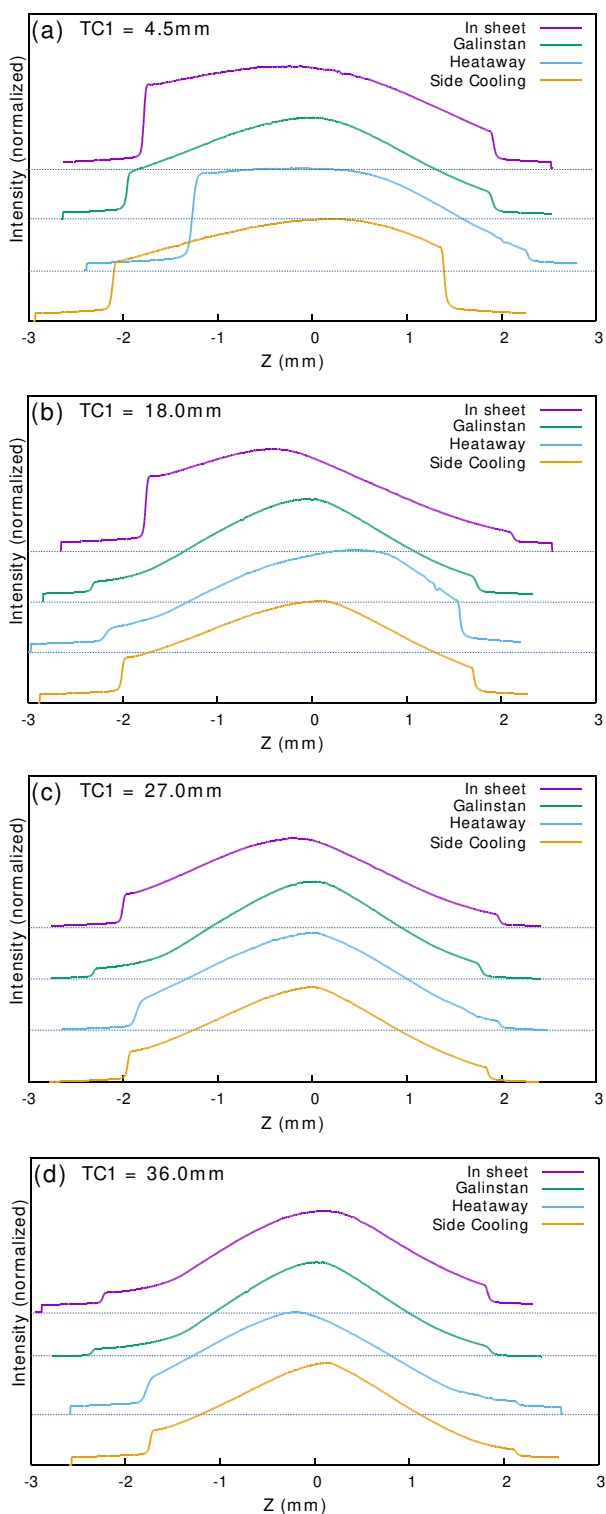


Fig. 7. Intensity profiles along z-axis with various widths of TC1-slit. Figs. 7 (a)-(d) show profiles of (a) 4.5 mm, (b) 18.0 mm, (c) 27.0 mm, and (d) 36.0 mm widths.

Fig. 7 (a)-(d) に $\theta=5.0^\circ$ 、TC1スリットのX軸方向の開口幅を4.5 mm、18.0 mm、27.0 mm、36.0 mmとしたときのZ軸方向のビーム強度

分布を示す。なお今回分光器の第一結晶のBragg角度を調整したところ、TC1の開口幅により最大強度位置でのZ軸方向のビーム中心位置が異なっていたため、Fig. 7ではビーム強度が最大となる位置がおおよそ中心となるようにZの値を変えている。

Fig. 7 (a) に熱負荷が最も小さい条件 (TC1 = 4.5 mm) で測定したZ方向のビーム強度分布を示す。Galinstan固定方式以外はZ軸方向に対して比較的強度変化が少なく、特にHeatAway固定方式の分光結晶では強度が一定である領域が存在していることから、結晶内の熱歪みが小さいことを示唆している。一方熱伝導係数が一番大きいGalinstan固定方式ではZ軸方向の強度変化が大きく変化していることが判る。

またX軸方向のTC1の開口幅を広げて分光結晶の熱負荷を増加させるといずれの方式でもZ軸方向に対して両端のビーム強度が減少しており、分光結晶内の熱歪みに起因する結晶の反りが大きくなっていることを示唆している。特にBL16B2で比較的利用頻度が高い開口幅に近いTC1=18.0 mmではInシート固定方式とHeatAway固定方式では強度変化が小さいのに対し、Galinstan固定方式およびSide Cooling固定方式は比較的強度変化が大きい。開口幅が27.0 mm以上ではどの方式でもZ軸方向の強度変化が大きくなっており、熱歪みにより利用可能なビーム領域が減少していることを示している。なお今回比較した種々の固定方式はInシート固定方式のみ10 mm厚の分光結晶を用い結晶の側面からネジによる機械的な方法で固定しており、厚さ4 mmの薄型Si結晶を用いた他方式よりも元々熱歪みによる結晶の反りが小さいことに注意する必要がある。

熱伝導効率が最も高いはずのGalinstan固定方式で熱歪みの影響が大きい原因を確認するため、熱歪み評価後に分光結晶を取り出して実験ハッチにて歪み評価を行った。歪み評価は結晶の取り付け歪み評価と同様にFig. 1の測定系を用いて行った。Fig. 8にGalinstan固定方式の分光結晶を熱歪み評価後に分光器から取り出し、歪み評価を行った結果を示す。

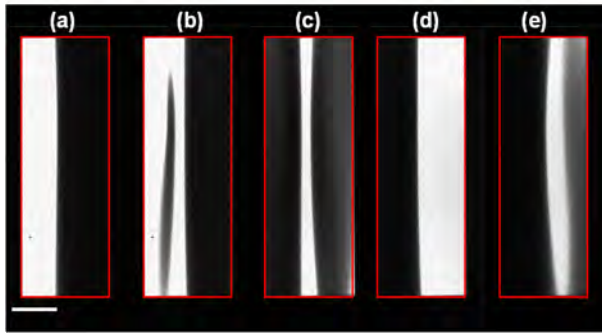


Fig. 8. Diffraction images of Si333 fixed by Galinstan, observed after thermal stress evaluation. Figs. 8 (a)-(d) correspond Si333 diffraction images rotated 0.18 arcsec steps. The white line in Fig. 8(a) and red boxes in (a)-(d) mean 5-mm scale bar and irradiated area of Si (111) crystals, respectively.

Fig. 3 (b)に示されるように分光器に組み込む前は分光結晶全体でSi333反射が得られたのに対し、熱歪み評価後の分光結晶ではFigs. 8 (a)-(d) に示されるように分光結晶の一部でのみBragg反射が生じていることが判る。また熱歪み評価時点でTC1スリットのX軸方向の開口幅に関わらずZ軸方向に強度分布が生じていることを考慮するとGalinstan固定方式による分光結晶は分光器に組み込んだ時点で既に結晶内に不均一な歪みが存在していることを示唆している。この原因は明確ではないが、実験ハッチでの歪み評価後に分光結晶を結晶ホルダーから外したところ、分光結晶裏面に白色の固形物が観察されたことから、Galinstan表面に形成されたGaまたはInの酸化物により分光結晶の一部が結晶ホルダーと固着し不均一な歪みが発生した可能性が考えられる。

まとめと今後の課題

今回液体金属(Galinstan)および真空用熱伝導樹脂(HeatAway)を用いて厚さ 4 mm の薄型分光結晶を結晶ホルダーに固定し、第一分光結晶として使用した場合の熱歪み評価を行ったところ、従来の In シート固定方式の分光結晶に対して HeatAway 固定方式では熱歪み低減の可能性があることが確認できた。しかし

増大しており、熱歪み低減にはさらなる検討が必要である。また併せて JASRI・ビームライン技術推進室光学系チームで検討中の側面冷却方式の分光結晶を評価した結果、今回評価を行った条件に限定されるが大面積X線イメージング実験用として用いるためにはビームの均一性のさらなる向上が期待された。

謝辞

今回の分光結晶固定方式の違いにおけるビームイメージの評価に際して側面冷却方式の分光結晶および結晶ホルダーについて検討させていただいた JASRI・ビームライン技術推進室光学系チームの方々、測定結果に関して有益なアドバイスを頂いた JASRI・ビームライン技術推進室の大橋治彦様、山崎裕史様に感謝致します。

参考文献：

- [1] S. Yamaguchi、N. Naganawa and K. M. Nakamura, *JJAP*, **58**, 060901 (2019).
- [2] 広田 孝司、平井 秀憲、佐藤 有二、*SPring-8/SACLA 利用研究成果集*、2、118 (2014).
- [3] 川村 朋晃他、*SPring-8/SACLA 利用研究成果集*、9、115 (2021).
- [4] 大橋他、private communication.

Part 2 サンビーム成果集

～2022 年度上期



2021A5320, 2021B5320

BL16B2

温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用電極の X線CTによる構造評価

Structural Evaluation of Composite Electrodes in All-Solid-State Lithium Ion Battery with Warm Isostatic Pressing by X-ray Computed Tomography

林 和志^a, 森 拓弥^b, 福田 一徳^bKazushi Hayashi^a, Takuya Mori^b, Kazunori Fukuda^b^a株式会社神戸製鋼所, ^b株式会社コベルコ科研^aKobe Steel, Ltd., ^bKobelco Research Institute, Inc.

全固体リチウムイオン電池に用いられる電極は、機械的性質の異なる固体電解質や活物質などの粒子を混合して作製されるため、良好な界面の形成には加圧処理が必要となる。本研究では、近年、加圧手段として注目されている温水間等方圧処理（WIP：Warm Isotropic Pressing）を用い、各種条件で処理された電極の構造変化を X-ray computed tomography（X線CT）で評価した。加圧による変形の指標として電極中に存在する活物質の比率を定量化し、処理圧力や処理温度が電極構造に与える影響について考察した。

キーワード： 全固体リチウムイオン電池、温水間等方圧処理（WIP）、X線CT

背景と研究目的：

2050年のカーボンニュートラル達成[1]に向けて、産業界では様々な取り組みが進められている。自動車分野においても、二次電池式電気自動車（Battery Electric Vehicles: BEVs）やプラグインハイブリッド電気自動車（Plugin Hybrid Electric Vehicles: PHEVs）が注目されている。これらの電気自動車は、走行中に二酸化炭素を排出しないため、充電の際の電気の起源に配慮することで、全体としての二酸化炭素排出量を大幅に削減することが可能となる。

多くの場合、モーターを駆動するための電源として、リチウムイオン二次電池が用いられるが、航続距離延長の課題があり、さらなる高エネルギー密度を実現する革新型蓄電池の研究開発が盛んに行われている[2]。その中でも、硫化物系全固体リチウムイオン電池は、従来の有機溶媒にリチウム塩を溶かした電解液に代わり硫化物系固体電解質（SE：Solid Electrolyte）を用いることで、発火の可能性を小さくし安全性を高めるとともに、高エネルギー密度、高速充放電、広い作動温度範囲を得ることができると期待されている[3]。

これまでに、硫化物系SEとして、ガラスセラミックス型の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、LGPS型の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、アルジロダイト型の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ および $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ などが報告されている[4–6]。これらの固体電解質は、従来のリチウムイオン二次電池用電解液に匹敵するほどのリチウムイオン伝導度を有しているため、リチウムイオン二次電池と同等の性能を見込むことができる。しかしながら、全固体リチウムイオン電池は、電極内のすべてが固体材料で構成されるため、優れた電池特性を得るためには、材料面の最適化とともに、活物質/SE界面の制御に課題がある。固体/固体界面に求められる特性として、界面が整合しておりリチウムイオンの伝導の妨げになるような反応層が形成しないこと、リチウムイオンが通過する界面の実効的な面積が大きいことなどがある。また、電極構造の観点では、電子伝導、イオン伝導のためのパスまでを考慮した構造最適化が重要となる[7–9]。さらに、実際の電極では、SEや活物質に加え、導電助剤や結着剤などの機械的性質の異なる粒子を混合して作製されるため、様々な界面において、各粒子同士が密着した良好な界面層の形成が必要である。このような電極内の界面の密着性向上のために、電極作製のプロセスでは、加圧処理がなされており、全固体リチウムイオン電池においては電極特性を向上させるための重要なプロセスとなると考えられる。

一般に、リチウムイオン二次電池では、電極材料をスラリー化し湿式塗工する、いわゆる塗工型の電極が用いられており、この工程では、活物質の充填密度を高めるためロールプレスを行うこ

とが通例であるが、全固体リチウムイオン電池の電極作製工程における最適な加圧手法・条件はまさに検討中の段階である。温水間等方圧処理（WIP : Warm Isotropic Pressing）は、ロールプレスに比べ、材料を高い圧力で、温度を上げた状態で等方圧的に加圧することが可能である[10]。加圧中の加熱は、電解質の流動性を高め、良好な界面形成に有効であることが報告されている[11]。しかしながら、このような処理が全固体電池用電極の構造に与える影響についての評価はあまりなされていない。

これまでに、電極構造評価には、収束イオンビームにより逐次加工された走査型電子顕微鏡像を3次元再構築する FIB-SEM（Scanning electron microscopy equipped with a focused ion beam）や、放射光を利用した X-ray computed tomography（X線 CT）などが報告されている[12-14]。本研究では、試料を非破壊でかつ、広範な領域を評価可能な X線 CT を採用し、各種条件で WIP 処理された正極の構造変化に着目した。加圧による変形の指標として電極中に存在する活物質の比率を定量化し、処理圧力や処理温度が電極構造に与える影響について考察した。

実験：

正極活物質には LiNbO_3 を表面コートした $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ （NMC）を用い、導電助剤としてアセチレンブラック、SE として $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を使用した。活物質と SE、導電助剤の重量比が 57.1 : 38.1 : 4.8wt% となるようにバインダーと溶剤を加えて混合しスラリー化させた後、それぞれを集電箔に塗工・乾燥させることで塗工型電極を作製した[12]。作製した電極は、1.5 mm のアルミ板に挟み、アルミニウムのラミネートにより封止を行うことで、大気非暴露での WIP 処理を可能とした。

WIP 処理にはピストン直圧式縦型高圧処理装置（神戸製鋼所製）を用いた。処理条件は、300、600、980 MPa の 3 条件とし、処理時間は 1 分とした。各試料は、除荷された状態で圧力溶媒に投入し、増圧を開始、所定の圧力に達したのち 1 分保持し、直ちに除荷を行っている。処理温度は室温、100、190°C である。加熱は、圧力溶媒を加熱することで行った。圧力溶媒が所定の温度に達したのち試料を投入し、上述の手順で加圧した。図 1 に WIP 処理後の試料外観の一例を示す。

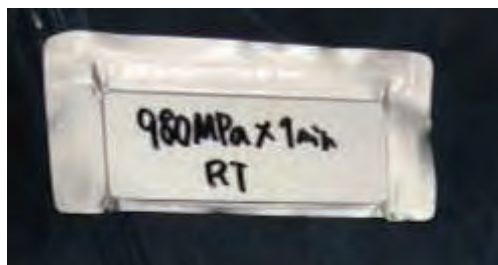


図 1. WIP 処理後の試料外観の一例

X線 CT 測定は、SPring-8 BL16B2（課題番号 2021A5320, 2021B5320）で行った。入射 X 線のエネルギーは 20 keV である。試料回転範囲は 180°であり、0.2°毎に X 線透過像を取得している。X 線透過像の取得には Xsight Micron LC（Rigaku Innovative Technologies Europe 社製）を用い、露光時間を 0.5 sec. とした。X 線透過像の実効ピクセルサイズ、および X 線 CT データのボクセルサイズは 1.3 μm である。試料は、大気非暴露状態で X 線 CT 測定を行うため、Ar 雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリーへ密閉した。用いたガラスキャピラリーの内径は 1.5 mm、肉厚は 0.01 mm である。カメラ検出器は、屈折によるコントラストの影響を抑制するため、試料に可能な限り近づけた状態で配置した。

内部構造を明らかにするため、各構成要素の CT 値をもとにしきい値を決定した。各構成要素それぞれの CT 値のヒストグラムを図 2 に示す。導電助剤・結着剤・空隙に相当する箇所は 0.15 以下、SE に相当する箇所は 0.15 以上 0.3 以下、活物質に相当する箇所は 0.3 以上と仮定した。これにもとづき、電極内部のみを取り出して 3 値化した。なお、各データにおける解析上のしきい値はすべて同じ値で行っている。得られた再構成像の一例と対応する分類結果を図 3(a)、(b) に示す。また、全体の CT スライス像を図 3(c) に示す。このように、CT の再構成像から、各部材の状況を

明確に判別することが可能であることを確認した。なお、空隙は、吸収係数の小さいカーボンベースの導電助剤、結着剤の可能性も含んでいるが、あとで議論するように、吸収係数の小さいカーボンベースの導電助剤、結着剤が主であり、空隙はほとんどないか、または、CT 測定の分解能以下で判別ができていない可能性が考えられる。

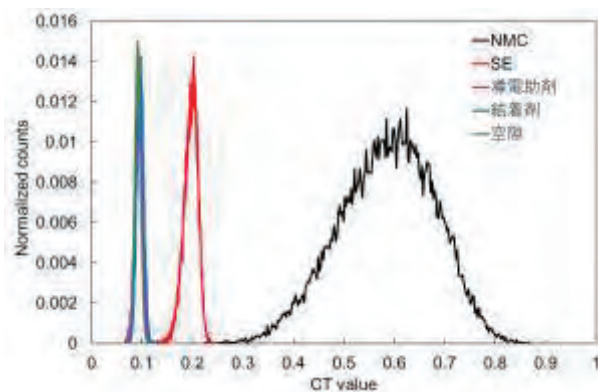


図 2. 各構成部材単体が示す CT 値の分布

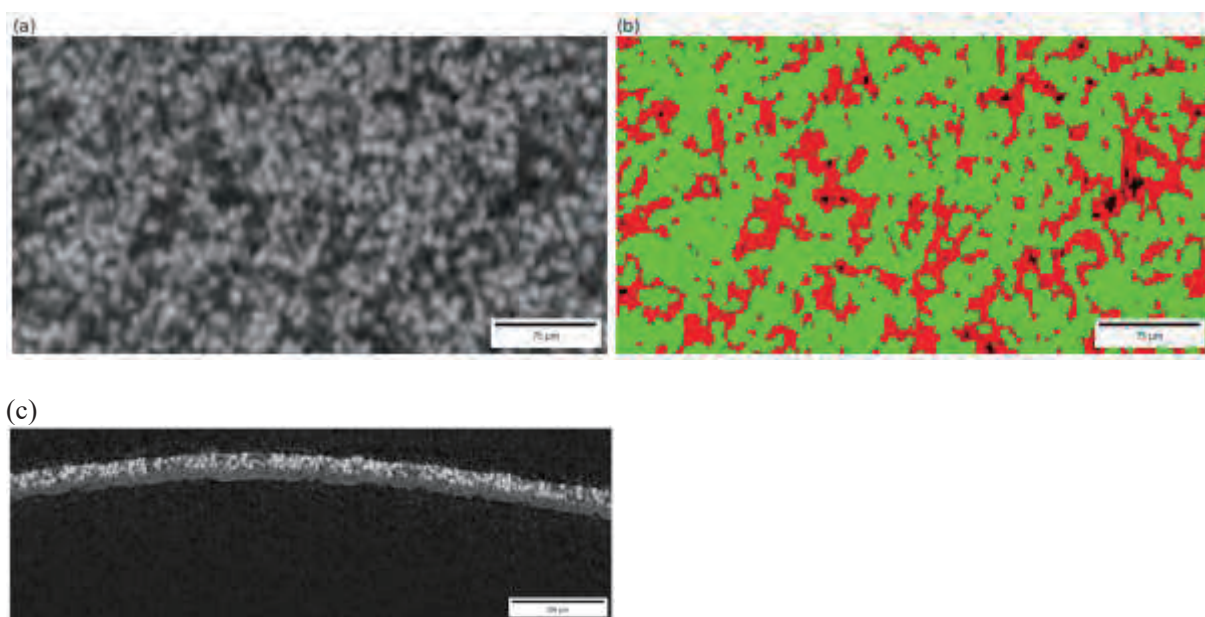


図 3. (a) 再構成像の一例、(b) 対応する分類結果（黒：導電助剤、結着剤、空隙、赤：SE、緑：活物質）、(c) 全体の CT スライス像

結果および考察：

図 4(a)~(d)に、室温で処理圧力を変化させた試料の CT 像を示す。図 4(a) は処理前、図 4(b)、(c)、(d)は、それぞれ 300、600、980 MPa で加圧した試料の CT 像に対応する。処理前に見られた Al 箔と合剤電極層間の隙間が高圧程減少しており、加圧処理により活物質粒子と集電体との密着性が向上していることがわかる。また、WIP 処理後には膜厚が 1/3~1/2 程度減少していることがわかる。

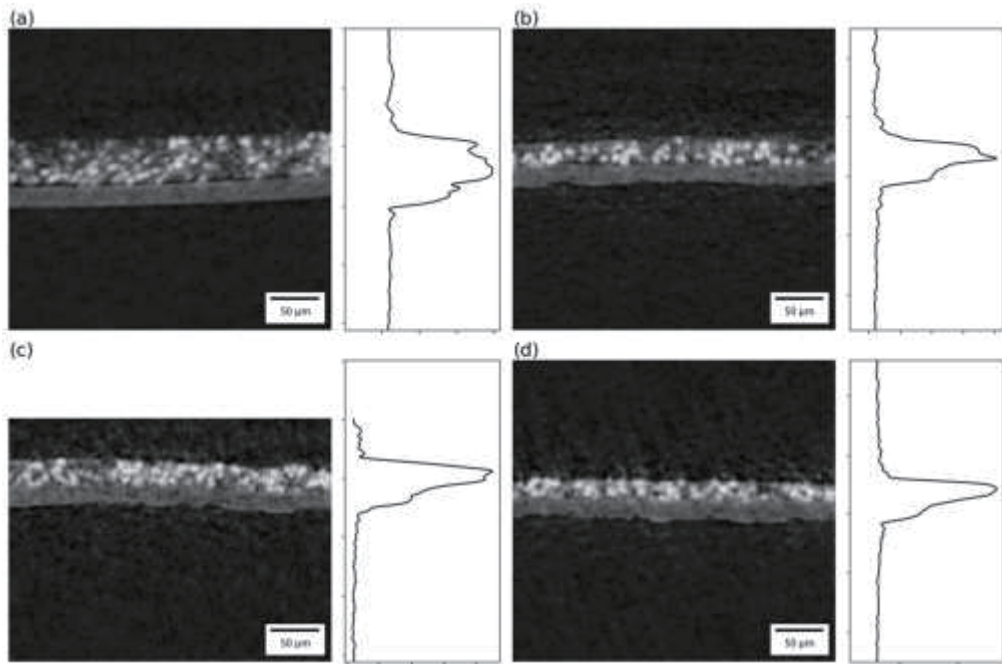


図 4. 室温で WIP 処理により得られた CT 像。加圧条件(a)処理前、(b) 300 MPa、(c) 600 MPa、(d) 980MPa.

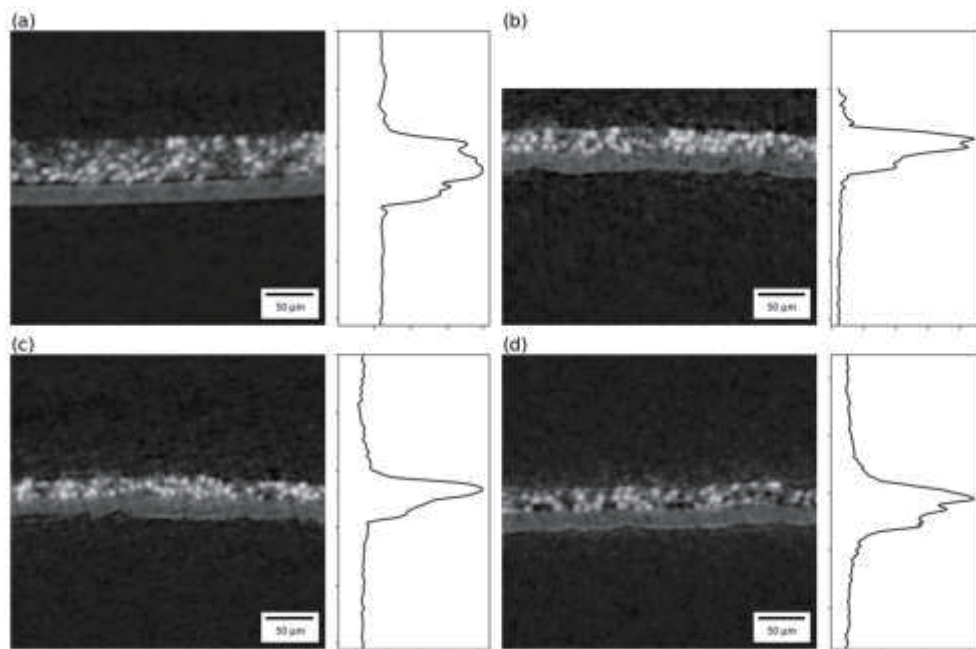


図 5. WIP の処理温度依存性。加圧条件 600MPa、(a)未処理、(b) 室温、(c) 100°C、(d) 190°C.

図 5(a)~(d)に処理圧力 600MPa での WIP の処理温度違いでの CT 像を示す。図 5(a) は処理前、図 5(b)、(c)、(d)はそれぞれ、室温、100、190°C で WIP 処理を行った試料の CT 像である。処理温度の違いにより得られた膜厚は顕著な差が見られないが、190°C で処理した試料の CT 像からは、黒く観察される空隙、炭素系材料が集積している様子が観察された。

これらの CT 像を、voxel ごとに分類分けを行い、「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」のそれぞれの voxel 数と解析した総 voxel 数 (185760~1340469 voxel) との比をプロットした。結果を図 6 に示す。図 6 より、室温処理では、「空隙/炭素系材料」の比率を比較すると、300 MPa で処理前と比べて増加する傾向が見られるなど圧力変化に対して一定の傾向を読み取ることはできない。一方、「活物質」の比率においては、圧力変化との対応が見られ、処理圧力が 600 MPa までは、処理圧力の増加とともに増加し、それに対応して「SE」の比率が減少していることがわかる。600 MPa、100°C の WIP 処理で「活物質」の比率は約 0.7 と最大になったことから、活物質と SE の比率が圧力あるいは処理温度に対して相関性があると考えられた。これについては、図 7 に処理前後の断面 SEM 観察結果を示しており、図 7(a)は未処理、図 7(b)は室温、600 MPa 処理後の結果であるが、CT の分解能に比べて小さな空隙が多く存在すること、また、処理後にそれが消失していることから、SE 部分に含まれる微細な空隙の減少による結果を反映しているため上述の依存性が確認されたと考えられる。しかしながら、600 MPa、190°C での処理、および 980 MPa、室温での処理では、「活物質」の比率が逆に下がり、「空隙/炭素系材料」の比率が増加するものの同図右軸に示す処理後の膜厚は、処理圧力上昇とともに減少傾向を示すことがわかる。圧力上昇に伴う膜厚の減少は、上述のように SE 部分に含まれる微小な空隙の減少に対応すると考えられるため、この「活物質」の比率の低下は、空隙の増加ではなく、炭素系材料として判別される voxel 数の増加を示していると考えられる。炭素系材料の出現の原因については、190°C の処理温度においては、結着剤の融点を超えており、その溶出・集積、再固化した可能性が考えられる。980 MPa については、現状原因不明であるが、高圧環境下での材料の変性などが考えられる。

図 8 に、CT 像から作成した 3D ボリュームレンダリング像の比較を示す。これより厚みが減少するとともに、活物質の割合が増加していることが明瞭に観察される。以上の結果から、WIP 処理は、SE 内に存在する空隙を埋め、密度向上に大きな効果があると結論される。これまで、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物系固体電解質では、密度やイオン伝導度を増加させるために 300 MPa 程度の加圧が必要であることが報告されている[10,16]が、界面の密着性を向上させ、良好な界面を形成するためには、600 MPa 以上の加圧が必要であることが明らかとなった。加温についても、100°C での WIP 処理で、「活物質」の比率が最大となり、密度を向上する有効な手法であることが示唆されたが、190°C での処理で観察されるように用いる材料によっては十分な効果が得られない可能性があることもわかった。高温、高圧での処理に耐える材料の選択によりさらなる特性向上が可能であると思われる。

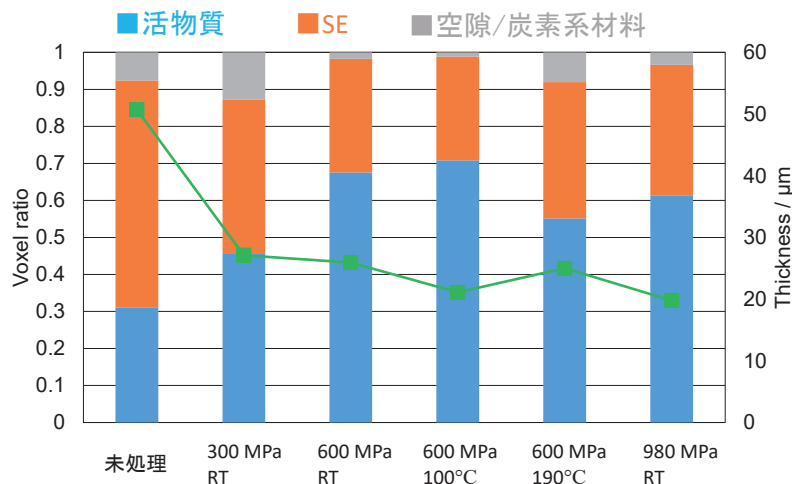


図 6. 各構成要素の比率の処理条件依存性。右軸は膜厚

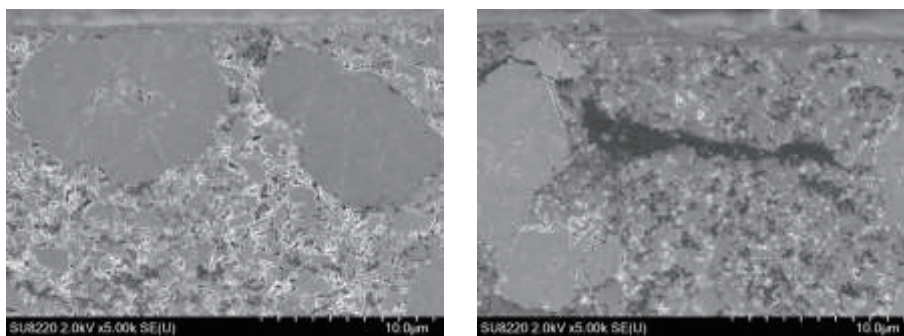


図 7. 処理前後の断面 SEM 観察結果、(a)は未処理、(b)は 600 MPa、室温処理後

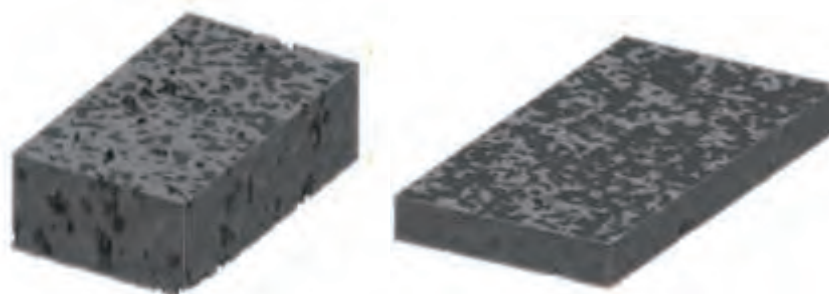


図 8. CT 像から作成した 3D ボリュームレンダリング像
(左：未処理、右 600MPa、室温処理後)

まとめ：

本研究では、全固体リチウムイオン電池に用いられる電極中の活物質/SE 界面の特性向上のための加圧手段として有力視されている WIP より処理された電極の構造変化を非破壊での分析が可能な X 線 CT で評価した結果について述べた。加圧による変形指標として、電極中に存在する各構成要素を CT 値に基づくしきい値を設定することで「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」の 3 つに分類し、その比を用いることを提案し、活物質の比率から処理圧力や処理温度が構造に与える影響について考察した。

得られた結果は以下の通り。

- 1) 600 MPa までの処理で、圧力の増加とともに「活物質」の比率が増加し、それに対応して「SE」の比率が減少した。SEM 観察結果から、CT の分解能に比べて小さな空隙が多く存在すること、また、処理後にそれが消失していることが確認されており、SE 部分に含まれる微細な空隙の減少がこの依存性の主要因であることが示された。この結果は、これまで、硫化物系 SE では、密度やイオン伝導度を増加させるために 300 MPa 程度の加圧が必要であることが報告されてきたが、電極内空隙の減少には 600 MPa 以上での加圧が必要であることが示唆された。
- 2) WIP の特徴である加温効果については、600 MPa、100°C の WIP 処理で「活物質」の比率は約 0.7 と最大になり、100°C にて処理することで、電極内空隙の減少が確認された。これに対して、190°C での WIP 処理、980 MPa の処理では膜厚が減少しているにもかかわらず活物質の割合は減少した。
- 3) この変化は用いた結着剤の溶出によるものと推定されたことから、全固体電池の電極構造と処理条件の最適化には、材料の選択も大きな要素であることが示唆された。

今後、最適処理温度範囲の決定のための実験を進める。また、実際の全固体電池の充放電特性は、電極の構造面からの最適化だけではなく、充放電に多くの活物質が寄与すること、界面が急峻で、リチウムイオンの伝導を妨げる反応層がないこと、など考慮すべき点が多くある。引き続き、構造の最適化とその評価を行うとともに、条件の探索、試料加工条件の検討を進め、電極の圧力違

いによる反応分布の XAFS による評価などにより、実際に充放電に寄与する活物質の特定を行う。また、インピーダンス測定や充放電試験により、価数変化に寄与する実効的な活物質の充填量の評価などを行い、特性向上に必要な要素について明確化を行っていく。

謝辞

本研究で用いた全固体電池用正極は、株式会社コベルコ科研技術本部 EV・電池プロジェクト室から提供されたものです。ご協力いただいた同室、阿知波 敬博士、坪田 隆之博士に感謝します。

参考文献：

- [1] 菅義偉内閣総理大臣所信表明演説（第 203 回臨時国会、2020 年 10 月）。
- [2] 次世代電池 2019、日経エレクトロニクス/日経×TECH 編、日経 BP 社、東京、(2018).
- [3] T. Tatsumisago *et al.*, *J. Asian Ceramic Soc.*, **1**, 17 (2013).
- [4] Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014).
- [5] N. Kamaya *et al.*, *Nature Mater.*, **10**, 682 (2011).
- [6] S. Boulinau *et al.*, *Solid State Ionics*, **221**, 1 (2012).
- [7] A. Hayashi *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **5**, 111 (2003).
- [8] N. Ohta *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006).
- [9] L. Froboese *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A318 (2019).
- [10] 溝上 忠孝、神鋼テクノ技報, **28**(44), 16 (2016).
- [11] A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013).
- [12] 阿知波 敬ほか、こべるにくす, **51**, 21 (2020).
- [13] M. Kodama *et al.*, *J. Power Sources*, **462**, 228160 (2020).
- [14] M. Kroll *et al.*, *J. Power Sources*, **505**, 230064 (2021).
- [15] M. Agostini *et al.*, *Solid State Ionics*, **244**, 48 (2013).

(Received: June 1, 2022; Accepted: August 18, 2022; Published: October 31, 2022)

林他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 10(5), 471(2022) より転載

マイクロビーム X 線吸収微細構造マッピングを用いた
鋼材表面水蒸気酸化皮膜断面方向の価数分布解析
**Analysis of the Covalence Distributions of the Cross-section of Steam
Oxidation Film on the Steel by Micro-beam X-ray Absorption Fine
Structure**

前川 修也^a, 大友 亮介^a, 北原 周^b, 森 拓弥^b
Shuya Maekawa^a, Ryosuke Otomo^a, Amane Kitahara^b, Takuya Mori^b

^a株式会社神戸製鋼所, ^b株式会社コベルコ科研
^aKobe Steel, Ltd., ^bKobelco Research Institute, Inc.

マイクロビームの 2 次元走査とエネルギー走査して得られるイメージング X 線吸収微細構造 (XAFS) によって、鋼板上に形成した熱酸化皮膜を測定した。高張力鋼板をはじめとする Si 添加鋼にて生じる、水蒸気含有雰囲気中の高温酸化皮膜の加速成長機構について、その過程で生成する酸化皮膜の構造を明らかにするため XAFS マッピングによってポイド周辺の酸化状態の解析を試みた。水蒸気含有雰囲気中で酸化処理した試料では、酸化皮膜にみられる表面側の Fe 酸化数の増加に加え、酸化皮膜内のポイド周辺が高次の酸化物となった。また、水蒸気含有雰囲気中で生成した酸化皮膜では FeO の存在比率が高くなった。

キーワード：水蒸気酸化、鋼材、マイクロビーム走査イメージング、イメージング XAFS

背景と研究目的：

自動車分野を中心に使用される高張力鋼板には、鋼板の強度と加工性を両立するために Si が添加される。鋼板の製造工程では、熱間圧延前の加熱炉や材料組織の作りこみのための焼鈍炉内において、水蒸気を含む雰囲気における高温酸化皮膜の生成を伴うが、Si 添加鋼は水蒸気含有雰囲気中にて、水蒸気を含むしない雰囲気中と比べ、酸化皮膜の成長が促進されることが知られている[1]。

水蒸気含有雰囲気中における加速酸化機構は、様々な研究者により検討され、Si 添加鋼の表面酸化皮膜中への空隙 (ポイド) の生成と、ポイド中の酸素原子の気相拡散 (H₂O や O₂ の形態での拡散) により説明がなされている[2]。しかしながら、その機構については、酸化時の試料全体の重量変化または酸化膜厚変化から議論される場合が多く、酸化皮膜内の状態変化を詳細に確認した例は少ない。

高張力めっき鋼板の適正製造指針を得るためには、めっき前酸化皮膜の性状解明と反応挙動解明が重要となる。本研究では水蒸気含有雰囲気中における Si 添加鋼の加速酸化機構を考察するため、酸化皮膜中に形成するポイド周辺部の価数に着目した。Si 添加鋼の水蒸気酸化皮膜に対して、 μm スケールの局所的な情報が得られる X 線吸収微細構造 (XAFS) のマッピング測定によって、ポイド周辺部の酸化状態の分布の評価を試みた。

実験：

Si 添加鋼 (0.1C-1.0Si (mass%)-Fe) の酸化皮膜を試料とした。酸化皮膜の作製は、非酸化雰囲気 (He) 中にて 5°C/s で昇温し、均熱温度は 950°C と 1000°C の 2 条件、均熱中の酸化雰囲気は N₂-20 vol.%O₂ または N₂-20 vol.%O₂-20 vol.%H₂O の 2 条件で 60 s 保持した。均熱保持時間終了後、He 中にて冷却を行った。試料作製後、Co-K α 線 ($E = 6926 \text{ eV}$) を用いた実験室の X 線回折 (XRD) 測定を行い、酸化皮膜組成の確認を行った。図 1 に測定により得た XRD プロファイルと、表 1 に試料の作製条件と酸化皮膜組成を示す。N₂-20 vol.%O₂-20 vol.%H₂O にて酸化された試料 (No. 3, 4) では、N₂-20 vol.%O₂ にて酸化された試料に対し、酸化皮膜中の FeO の存在比率が高い。Co 線源の場合、鉄に対して約 20 μm が侵入長であり、鉄酸化皮膜の表面側が強調された結果になることが推定される。実験室の XRD の結果は、4 試料とも Fe 基材の信号が検出されているが、No. 3 と No.

4は酸化皮膜が厚いためFeの強度が低く、酸化皮膜の定量精度は低下していると推測される。

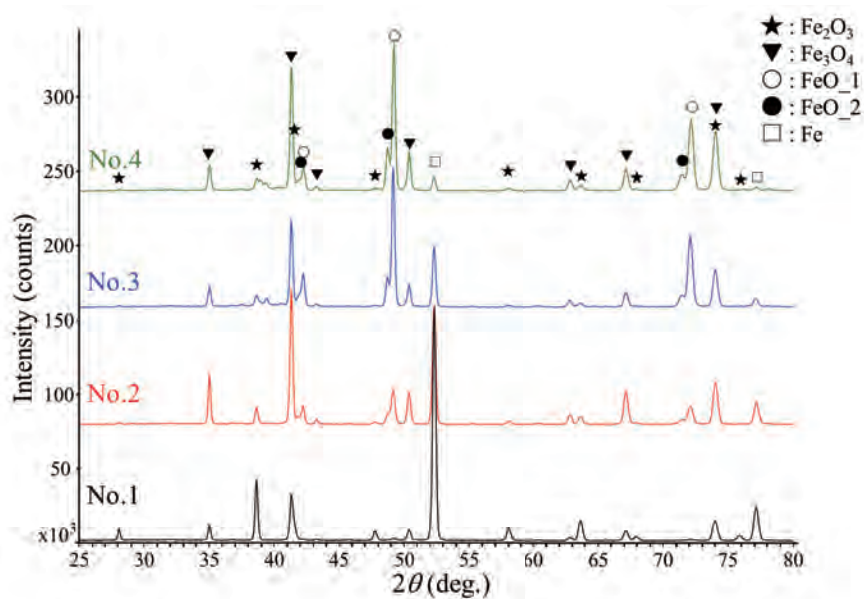


図 1. 実験室の XRD より得られた各試料酸化皮膜のプロファイル

表 1. 各試料の酸化条件と実験室の XRD より得られた酸化皮膜組成

specimen	Oxidizing conditions	fraction vol.%		
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO
No. 1	950 °C N ₂ -20 vol.%O ₂	60.4	36.3	3.3
No. 2	1000 °C N ₂ -20 vol.%O ₂	12.0	64.0	24.0
No. 3	950 °C N ₂ -20 vol.%O ₂ -20 vol.%H ₂ O	8.5	35.7	55.8
No. 4	1000 °C N ₂ -20 vol.%O ₂ -20 vol.%H ₂ O	8.1	41.0	51.0

酸化皮膜の状態を2次元で観測するために、BL16XUのX線走査型顕微鏡装置を利用したマイクロビーム走査によるマッピングによる分析法を検討した[3,4]。酸化皮膜の状態解析手法としてXRDとXAFSが考えられる。マイクロビームを利用したXRDでは酸化皮膜中の各組織の結晶子サイズに対してビームサイズが小さいため、装置に搭載可能な小型の2次元検出器では回折信号がほとんど得られなかった。したがって、XAFSのマッピング測定を採用した。XAFS測定用試料としてNo.1からNo.4の4試料を、酸化皮膜と鉄基材を含む約1 μm厚さに集束イオンビーム加工観察装置(FIB)にて薄片化加工した。

X線はSi(111)面の2結晶分光器を用いて分光後、Rhコートミラー1枚を用いて高次光除去と仮想光源であるピンホールへの集光を行った。図2に実験セットアップを示す。ピンホールを通過した光は4象限スリットにてサイズを調整後、入射光強度測定用のイオンチェンバーの下流に配置したKirkpatrick-Baez型の反射鏡(KBミラー)にて、試料位置でおよそ縦0.6 μm×横0.7 μmサイズに集光した。試料は入射X線に対して垂直面内の2軸を走査可能なピエゾステージ上に設置し、X線照射位置からの透過強度および蛍光X線強度を計測できるように検出器を配置させた。He雰囲気チェンバー内に試料を置いて、X線強度の減衰を低減させた。ピエゾステージを用いた2軸位置走査によって得られる透過強度と蛍光X線強度の計測により、酸化皮膜を含む試料からの2次元イメージング観察を行った。さらに、アンジュレーターギャップと分光器の角度を変えて、エネルギーを酸化鉄の吸収端7120 eV近傍で約1 eV間隔で約70点変化させることに加えて、各エネルギー水準において2次元イメージング観察を繰り返して、2次元イメージングXAFS結果を得た。2次元イメージングXAFSは入射光用イオンチェンバーと透過光用イオンチェンバーで測定した強度を用いた透過XAFSで得た結果である。

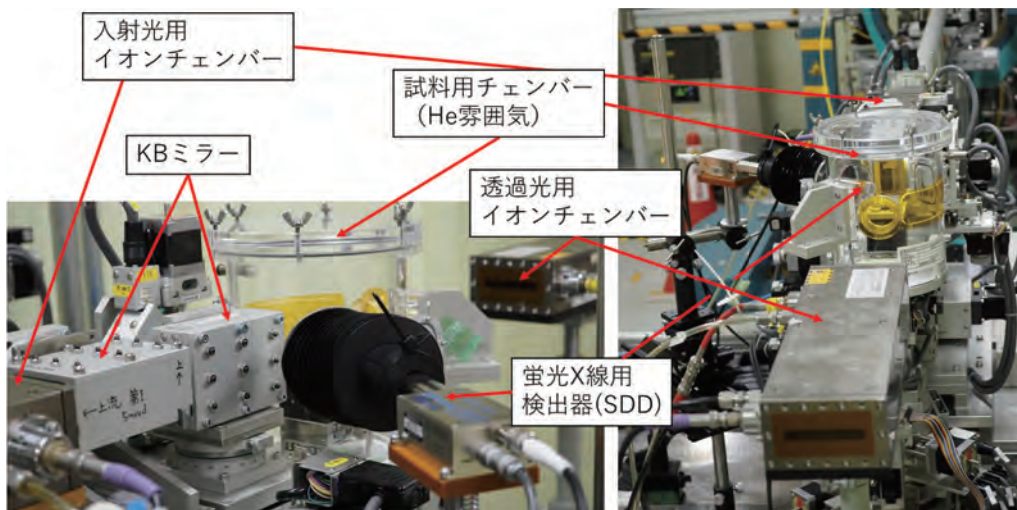
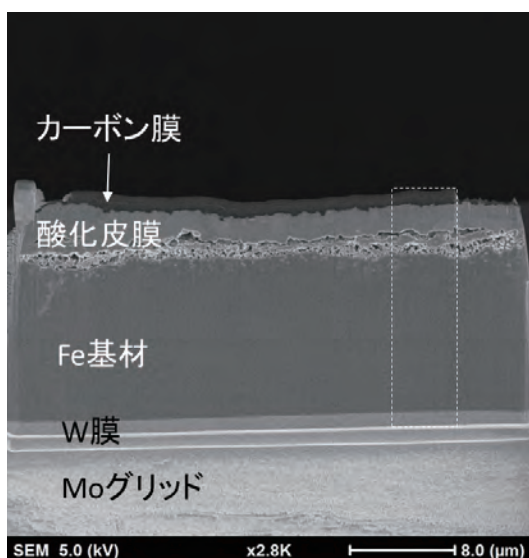


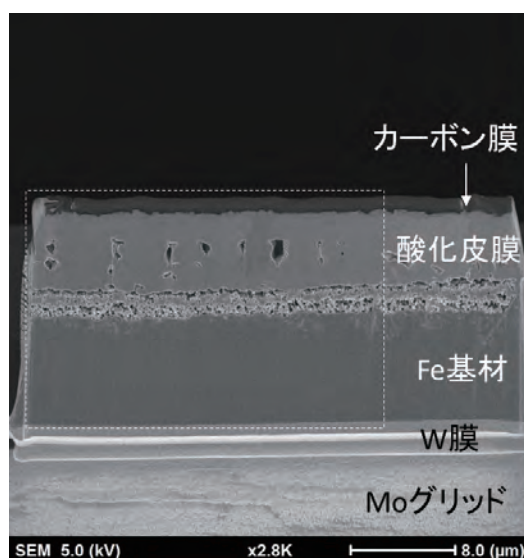
図2. 位置走査型マイクロビーム XAFS 計測の実験セットアップ

結果および考察：

図3に、酸化処理ののち、FIB加工を実施した試料断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察結果を示す。FIB装置内で試料に対して傾斜して配置する都合のため、SEM画像縦方向のサイズはスケールバーよりも大きくなる。N₂-20 vol.%O₂-20 vol.%H₂Oにて酸化した試料（No. 3, 4）では、N₂-20 vol.%O₂にて酸化した試料に対し、酸化皮膜の厚さが2.7～3.3倍となった。形態としては、いずれの試料も酸化皮膜-鉄基材界面にボイドの生成が見られた。またNo. 2～4の試料の酸化皮膜中には、酸化皮膜成長方向に伸びるボイドも同時に見られた。図4に示す通り、蛍光X線マッピングによりFe基材-酸化皮膜界面にわずかであるがSiの濃化がみられることから、これらのボイドはカーケンダールボイドの凝集により生成したものと考えられる[5]。



(a) No. 1 950 °C N₂-20 vol.%O₂



(b) No. 2 1000 °C N₂-20 vol.%O₂

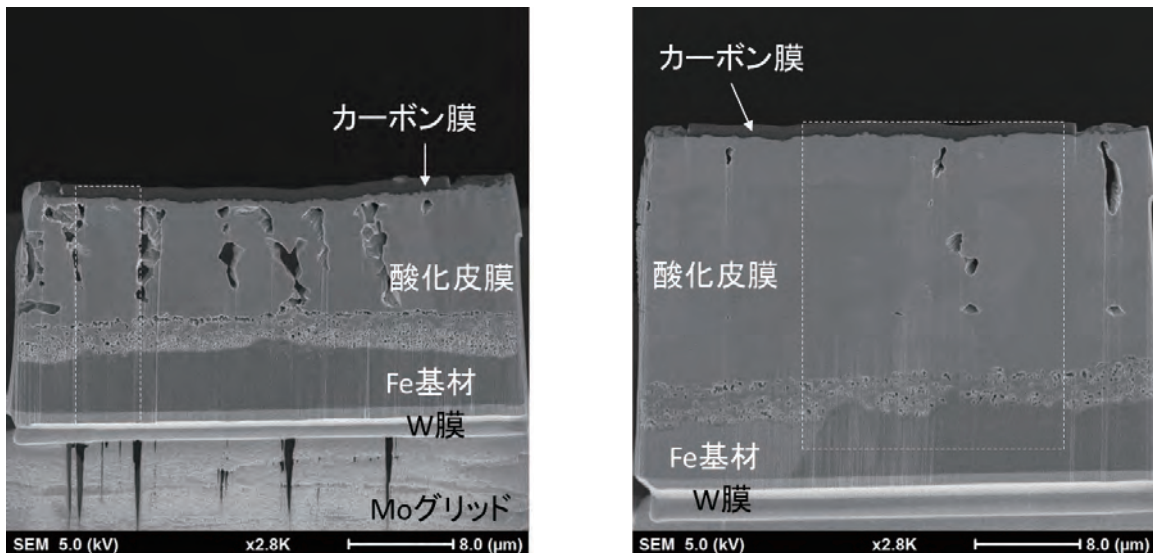
(c) No. 3 950 °C N₂-20 vol.%O₂-20 vol.%H₂O(d) No. 4 1000 °C N₂-20 vol.%O₂-20 vol.%H₂O

図3. 各試料の断面SEM像。白い破線囲った範囲内を2次元イメージングXAFS測定した。SEM観察は試料に対して上方斜めから行っており、画像縦方向は実際のスケールを反映していない。

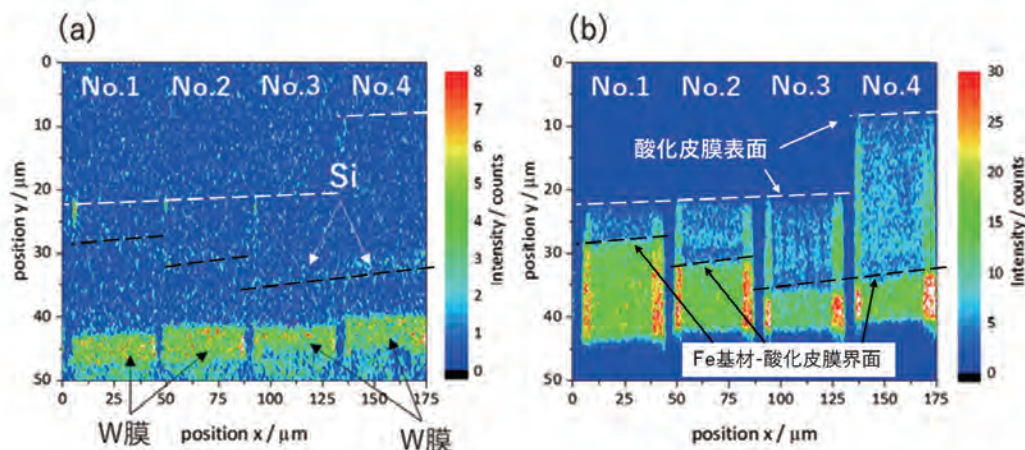


図4. 励起エネルギー7110 eVを用いた4試料全域の蛍光強度マッピング、SiおよびWの蛍光強度(a)、Feの蛍光強度(b)

各ピクセルのXAFS測定結果は、Larchライブラリ[6]を利用しバックグラウンド除去および規格化処理を行った。標準試料より得たXAFSプロファイルを図5に示す。標準試料の各吸収において、規格化強度0.25付近のエネルギー位置は試料に含まれるFeの価数の上昇に応じて高エネルギー側へシフトしていることから、価数との関係がわかる。2次元イメージングXAFSより取得された試料の各位置のスペクトルにおいても吸収の生じるエネルギー値に違いが認められることから、規格化強度0.25付近のエネルギー値を抽出しその色強度として2次元で表示することで、酸化状態の差異を評価した。各測定試料におけるエネルギーはFe基材のスペクトルを基準に補正した。

各試料のFeの蛍光X線強度マッピング、エネルギー値の2次元マッピング結果を図6から図9に示す。カラーとエネルギー表示に標準試料より得た各酸化物の規格化強度0.25の位置を示した。XAFSスペクトルの代表値としてNo.4の表面、界面、基材、ボイド付近の各位置から得られた測定結果を図9(c)に示す。今回、ボイドやカーボン膜、試料の範囲外など値を探索できなかった場所や、XAFSスペクトルが存在しない、あるいはスペクトルのS/N比が悪く適切に処理できず値が抽出できない場所は、値無しとして白抜きで示している。

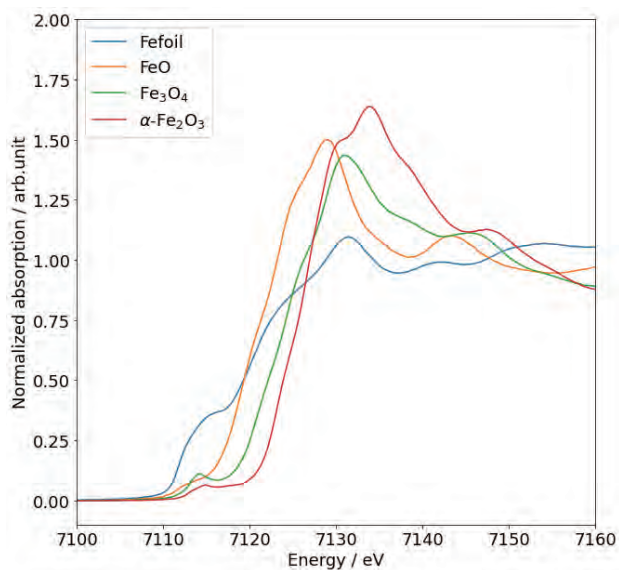


図 5. 標準試料の XAFS スペクトル。エネルギー値は Fe foil で補正した。

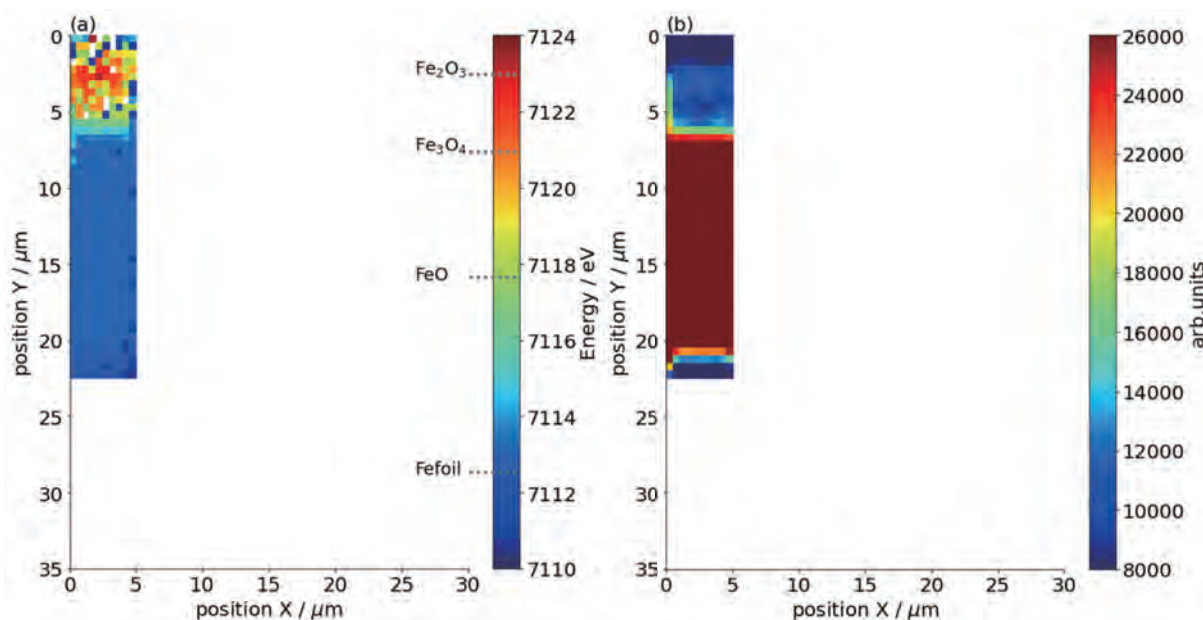


図 6. No. 1 の規格化強度 0.25 におけるエネルギー値のマッピング結果(a)および Fe の蛍光強度マッピング結果(b)

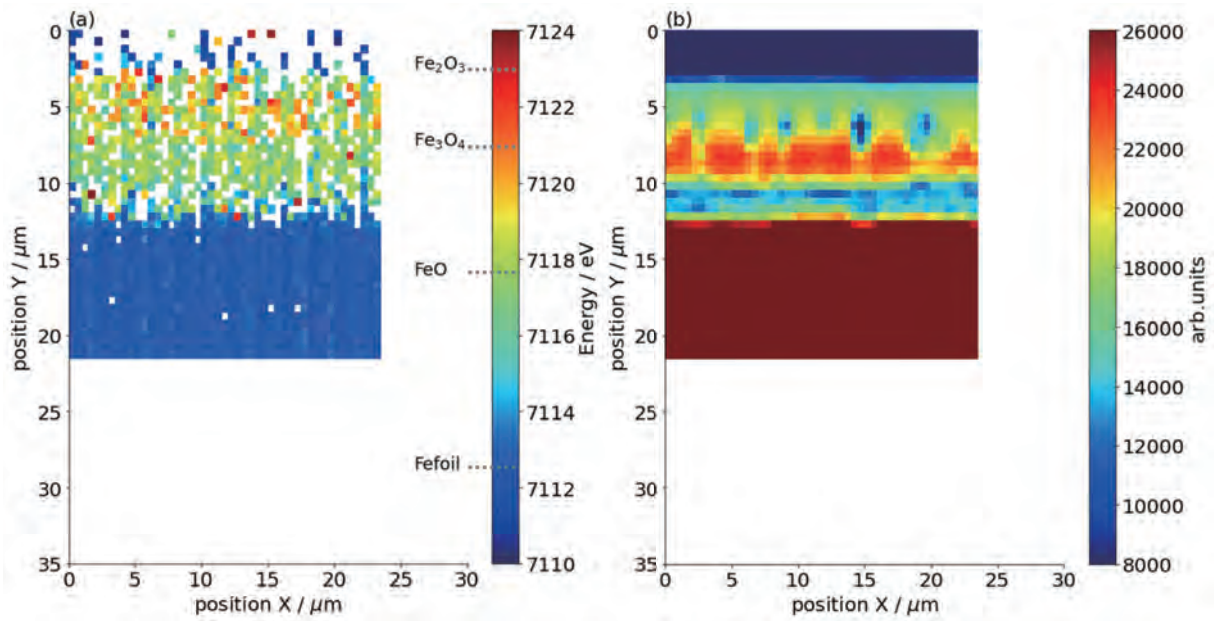


図 7. No. 2 の規格化強度 0.25 におけるエネルギー値のマッピング結果(a)および Fe の蛍光強度マッピング結果(b)

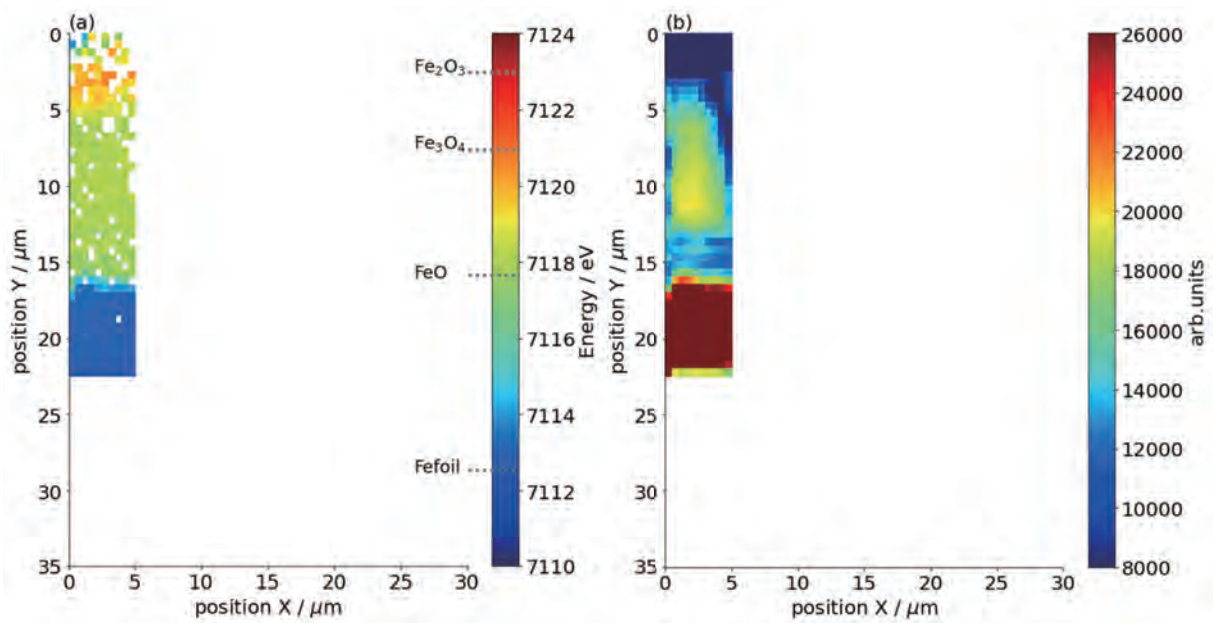


図 8. No. 3 の規格化強度 0.25 におけるエネルギー値のマッピング結果(a)および Fe の蛍光強度マッピング結果(b)

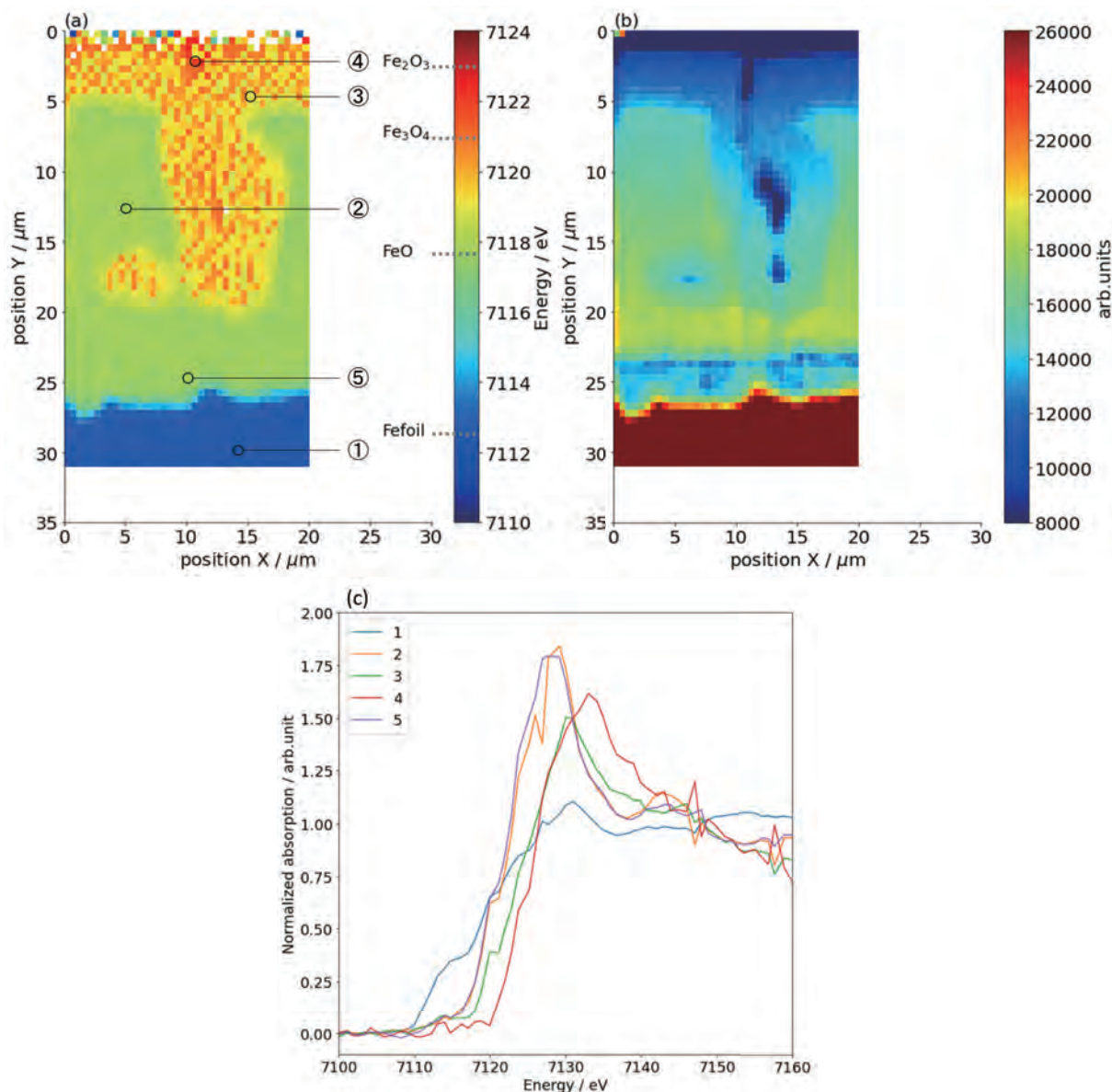


図9. No. 4 の規格化強度 0.25 におけるエネルギー値のマッピング結果(a)、Fe の蛍光強度マッピング結果(b)、および(a)から抽出した XAFS スペクトル(c)。 (a)中に示す場所と数字はそれぞれ(c)の XAFS スペクトルの測定位置に対応する。1：鋼板部分 (Fe 基材)、2：酸化皮膜中央部、3：酸化皮膜表層、4：酸化皮膜表層(ボイド部) 、5：Fe 基材・酸化皮膜界面直上

No. 1~3 では、ボイドの位置によらず、鉄基材側に低次酸化物が、酸化皮膜表面側に高次酸化物が生成している。No. 1,2 ではNo. 3 と比べ、7121 eV 近傍 (Fe₃O₄ 相当の酸化数) と 7123 eV 近傍 (Fe₂O₃ 相当の酸化数) の高価数な状態を示す箇所割合が多い。No. 4 ではNo. 3 と同じく、7117 eV 付近 (FeO 相当の酸化数) の箇所が多く存在するが、加えて、Fe の蛍光 X 線より確認された、ボイドとみられる Fe 存在量の少ない箇所では酸化数が大きい傾向がある。各試料における価数毎の面積は定性的には表 1 の XRD 結果と相関がある結果が得られた。

酸化皮膜中の酸化物組成分布について、N₂-20 vol.%O₂ にて酸化した No. 2 では鉄基材方向から順に、FeO、Fe₃O₄・Fe₂O₃ が生成した。また No. 4 においては、ボイドのない定常部は同様の挙動を示すが、ボイド形成部ではボイド周辺に酸化数の大きい Fe₃O₄・Fe₂O₃ が生成した。

今回確認された No. 4 のボイド周辺の酸化物組成変化について考察を行う。Si 添加鋼では Si 濃化層の存在による酸化皮膜-鉄基材界面でのカーケンダーボイド凝集によりボイドが生成し、さらに水蒸気含有雰囲気中では、酸化時の Fe+H₂O→FeO+2H₂ の反応にて発生した H 原子が酸化皮膜

内に侵入し、ポイド内で H_2O となることで O 原子キャリアとして働くことが可能となり、これが加速酸化機構として作用する[2]。しかしその場合も、熱力学的平衡よりポイド内の酸素分圧は FeO/Fe の平衡酸素分圧に保たれることから、No. 4 のようにポイド周辺の酸化物の価数が高くなる現象は説明ができない。この現象を説明し得る要素として、 H_2O によるポイド閉塞の遅延（もしくはポイド形成の促進）が挙げられる。水蒸気含有雰囲気中にて形成された酸化皮膜は割れや空隙を多く含むことが報告されており[7]、その理由として酸化皮膜の成長過程で粒界に H_2O 分子が吸着し、酸化物粒間の結合を弱める、あるいは、酸化皮膜中にクラックが生じた時、クラック面に H_2O が吸着して閉塞を阻害することが考えられると述べられている。このことから、No. 4 では H_2O によるポイド閉塞の遅延により酸化皮膜表面までポイドが進展し、ポイドを通じ酸化性雰囲気ガスが侵入したことで、ポイド周辺の酸化数が高くなった可能性がある。以上より、今回の結果は、ポイド内の O 原子キャリアによる加速酸化に加えて、生じるポイドを通じた酸化性雰囲気ガス侵入による加速酸化挙動を支持する結果を得たものと考えられる。

また、表 1 に示したように、水蒸気含有雰囲気中の酸化では酸化皮膜全体の平均組成として FeO の存在比率が高くなったことに関して、水蒸気を含むしない雰囲気中での Si 添加鋼の酸化では酸化皮膜-鉄基材界面に $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の濃化層（保護層）が形成され鉄基材からの Fe 拡散が抑制されることで Fe_3O_4 や Fe_2O_3 といった高次の酸化物が生成するのに対し、水蒸気含有雰囲気中では $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{FeO}$ となることで表面方向への Fe 拡散が促進されるとの報告[8]がある。これより、今回の結果に関して、水蒸気含有雰囲気により水蒸気を含むしない場合と比べ Si 濃化層の性状が変化し、皮膜表面方向への Fe 拡散が促進され、酸化皮膜組成が FeO 主体となった可能性が考えられるが、鉄酸化物の価数評価を主眼とした測定であったため Si 濃化層の性状の変化に関する情報をとらえることはできなかった。

今後の課題：

酸化膜-鉄基材界面に存在すると考えられる Si 濃化層について、蛍光 X 線マッピング・透過光強度の測定を実施し、 Si 濃化層の状態確認も試みた。しかしながら、鉄基材中の Si の存在量が少ないことや試料厚み方向の情報が重なって検出されることから、 Si 元素分布の確認にとどまり、 Si 濃化層の状態の特定には至らなかった。 Fe と Si の複合酸化物 Fe_2SiO_4 は 2 価鉄であり、吸収端近傍の XAFS スペクトルでは FeO との分離が困難であることも一因と考えられる。

結晶性や結晶子サイズに影響されない 2 次元イメージング XAFS は鉄の酸化皮膜中の状態分布を分析するのに有用な分析手段であることが分かった。一方で、大きな面積を分析した No. 2 や No. 4 の測定には 10 時間以上かかっており、スループットの改善は必要である。今後は、局所でのラマン分光法によるラマンスペクトルの取得など、他の分析方法を併用した界面酸化物種の解析を進める予定である。

まとめ：

マイクロスケールの状態分析が可能なイメージング XAFS によって、鉄鋼上酸化皮膜の酸化状態を解析した。水蒸気含有雰囲気中で作製した酸化皮膜中のポイド周辺の酸化状態を解析して、 Si 添加鋼の加速酸化機構の考察を行った。

最も厚く酸化皮膜が生成した、水蒸気含有雰囲気かつ均熱 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ にて酸化をおこなった試料 (No. 4) では、酸化皮膜にみられる表面側の Fe 酸化数の増加に加え、酸化皮膜内のポイド周辺が高次の酸化物となった。この現象は、水蒸気によってポイド形成が促進され、さらにそのポイドが酸化皮膜表面に達し、雰囲気中からポイド内に流入した酸化性ガスにより酸化が進行したと推測された。

また XRD を用いた酸化皮膜の組成分析より、水蒸気含有雰囲気中にて酸化された試料は、大気雰囲気中で酸化された試料と比べ、 FeO の存在比率の高い酸化皮膜を有することを確認した。この結果には、水蒸気含有雰囲気中での酸化による酸化皮膜-鉄基材界面 Si 濃化層の性状変化が関与している可能性があり、 Si 濃化層の状態の特定は今後の課題である。

参考文献：

- [1] A. Rahmel, J. Tobolski, *Werkst. Korros.*, **16**, 662 (1965).
- [2] Y. Ikeda *et al.*, 金属材料の高温酸化と高温腐食, 社団法人腐食防食協会, 丸善, 1982, p.145.
- [3] 米山明男 他, サンビーム年報・成果集, **6**, 17 (2016).

- [4] A. Sakaki *et al.*, *Scientific Reports*, **9**, 3733 (2019).
- [5] M. Fukumoto *et al.*, *J. Japan Inst. Metals*, **2**, 115 (2001).
- [6] M. Newville, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **430**, 012007 (2013).
- [7] Y. Ikeda, K. Nii, *Boshoku Gijutsu*, **31**, 156 (1982).
- [8] M. Fukumoto *et al.*, *Tetsu-to-Hagané*, **86**, 526, (2000).

(Received: December 24, 2021; Accepted: April 1, 2022; Published: June 30, 2022)

前川他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 10(3), 315(2022) より転載

2016B5320, 2017A5320, 2017B5320, 2018A5320

BL16B2

XAFS 測定による耐候性鋼表面腐食過程の検討 Examination of Surface Corrosion Process for Weathering Steel by Using XAFS

横溝 臣智^a, 若林 琢巳^a, 中山 武典^bMitsutoshi Yokomizo^a, Takumi Wakabayashi^a, Takenori Nakayama^b^a株式会社コベルコ科研, ^b(元) 株式会社神戸製鋼所^aKobelco Research Institute, Inc., ^bKobe Steel, Ltd. (Former)

耐候性鋼の保護性さび層の生成・保護過程における状態変化を追跡するため、湿潤状態からの乾燥過程についてX線吸収微細構造法(XAFS)を用いて評価を行った。その結果、湿潤状態ではFeの平均価数が低下している可能性が示唆された。

キーワード：XAFS、耐候性鋼、さび、雰囲気制御

1. 背景と目的

金属材料の表面状態は材料の機能、特性を決定する重要な因子の一つであり、表面状態とその反応メカニズムを解明することは、材料開発において非常に重要である。

鉄鋼の表面に生じる酸化皮膜(さび層)は一般的に α -FeOOH(ゲーサイト)、 β -FeOOH(アカガネイト)、 γ -FeOOH(レピドクロサイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト)などの結晶性の成分とX線的に非晶質な成分を含む複雑な構造であり、マイクロメートルからナノメートルに渡る様々なサイズの粒子を混在したさび層を形成することが知られている。さび層に含まれる粒子の表面構造、形態、凝集状態などもそのさび層の構造と機能に密接に関係すると考えられる。

さび層を構成するこうした鉄酸化物微粒子は水溶液中における鉄の腐食反応により生じたイオン化した鉄が加水分解の後重合して数nmの一次粒子を生成した後、それらがさらに凝集して大きな二次粒子となり、熟成(乾燥)により結晶化する過程を経て生成していると推定されている[1]。この粒子生成過程はpH、温度、塩化物イオン濃度等の種々の環境因子によって異なる組成、構造を取ると考えられる。鋼材表面でも、適度な水分が供給される環境では表面あるいはさび層内に水の保持層が形成され、類似の生成過程を経ていると考えられる[2]。ここで、乾湿が繰り返されることを特徴とする大気腐食環境では、湿潤条件でFeOOHさびが酸化剤として働き(FeOOHさびがカソード反応を担い、 Fe_3O_4 さびに還元)、一方で、乾燥条件で還元さびが再酸化され、これが繰り返されて大気腐食が促進されることが知られており、鉄さびの乾湿繰り返しに伴う構造変化が腐食過程を大きく支配するものと考えられる[3]。

鉄鋼材料の中で、表面状態に機能性を持つ材料として、耐食性向上のためCu, Cr, Ni等の金属元素を添加した耐候性鋼は橋梁など大気に曝される環境において無塗装(裸状態)で用いられており、構造物のライフサイクルコスト低減に寄与している[4],[5]。添加元素はこのさび層を緻密化し、保護性さび層を形成してさびの進展を抑制することが知られている[6]。

添加元素のうちCuはさび粒子を微細化してさび層の保護性作用を高める効果があることが報告されている[7]。またCu, Cr, Pの添加によりさび層の下層(地鉄寄り)にX線的に非晶質なスピネル型酸化鉄が緻密な層を形成し、腐食の進行を防いでいると考えられている[5]。Niを添加するとCl⁻共存環境下での耐食性が向上し[8]、Ti添加ではCl⁻環境で形成する不安定な β -FeOOHの生成を抑制し更に良好な耐食性が得られている[9]。しかしこれらの耐食性を担う合金元素によって生成する緻密な保護性さび層の状態の挙動、添加元素との関係については未だ十分明らかになっていない。

耐候性鋼のさびはイオン透過抵抗法、X線回折(XRD)によって体系的に分類されており、保護性さび層は主に α -FeOOHであると推定されている[10]。また大気暴露材において γ -FeOOHが生成した後長期熟成によって α -FeOOHへと変化すること、Cl⁻による β -FeOOHが増加する

と相対的に α -FeOOHが減少し保護性が低下することが確認されている[11]。Cr添加は α -FeOOHのFeサイトをCrが置換した構造を形成して保護性さび層の α -FeOOH微小粒の生成を促進していることがXRD、ラマン分析、メスバウアー分光等の結果から推定されている[12], [13]。

一方、腐食初期に生じるさびの一次粒子についても、放射光X線吸収微細構造法(XAFS)を用いたナノスケール解析から γ -FeOOHが生成した後熟成によって α -FeOOHへと変化することが推定されているが、一次粒子の段階では添加したCrはFeOOHのFeサイトに置換されるのではなく別の構造を持つこと、Niも Fe_2NiO_4 を形成し、Cl⁻を地鉄との界面から遠ざける効果があることなどが明らかになっている[14]。これらは熟成後の試料と仮想的な界面を模擬的に形成したモデル試料を用いた評価結果から得られた知見であるが、保護性さび層と地鉄との界面で生じている反応を直接追跡できれば、形成機構についてより深い理解が得られると考えられる。例えば、通常の高純度鉄について塩水を用いた乾湿繰り返し過程におけるさび層の変化を評価した時分割XRD測定では、前述の腐食過程における構造変化モデル[3]を支持する結果(湿潤状態で Fe_3O_4 が増加し、乾燥に伴いFeOOHへと変化する)が確認されている[15],[16]。このため、耐候性鋼が環境に曝される状態(湿潤と乾燥が繰り返される状態)において保護性さび層の構造、化学状態がどのように変化しているかを捉えるために、その場時分割測定は非常に重要であると考えられる。

本研究では、乾湿環境下での保護性さび層の化学状態の変化を追跡するために、湿潤状態からの乾燥過程におけるXAFSその場時分割測定を行った。また、表面のさび層と地鉄との界面を評価するため、検出方法として蛍光法と転換電子収量法の両方を検討した。

2. 試料と実験

2. 1. 試料作製

JIS耐候性鋼と比較用の普通鋼を15 mm 角、厚さ0.5 mm に切り出し、3.5% NaCl水溶液に1 時間浸漬した後23 時間大気乾燥させる大気中腐食の模擬過程を30 回繰り返して表面にさび層を生成したものを測定試料とした。さび層の厚さはマイクロメータによる計測で片面あたり約70 μm であった。耐候性鋼のさび層の状態を確認するため、試料そのままの表面とさび層を剥離・回収したさび粉末についてXRD測定を行った。さび粉末はメスバウアー分光測定を行い、Feの酸化状態の推定を行った。

2. 2. 測定

さび層について、乾燥状態(Dry)、純水で濡らした状態(Wet)、Wetからの乾燥過程(Wet→Dry)における変化を追跡した。検出方法毎に、図1(a),(b)の試料雰囲気制御機構を検討・作成した。

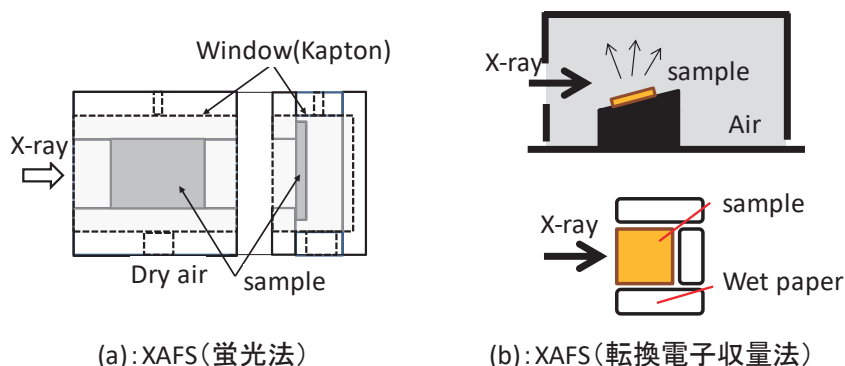


図1 試料雰囲気制御機構の模式図

2. 2. 1. XAFS (蛍光法)

SPring-8 の産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2において、Fe- K 吸収端のXAFSスペクトルを測定した。試料雰囲気制御する実験レイアウトを図1(a)に示す。蛍光X線の検出器には19素子SSDを用い、X線の入射方向を試料面に対して45度、検出器を入射X線に対して直角方向に配置した。

供試料について、Dry、試料表面を純水で濡らした後乾燥空気をフローし、Wetからの乾燥過程 (Wet→Dry, 6 時間) の測定を行った。測定結果は1 時間毎に区切って処理を行った。

2. 2. 2. XAFS (転換電子収量法)

SPring-8の産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2において、Fe- K 吸収端のXAFSスペクトルを測定した。試料雰囲気制御する実験レイアウトを図1(b)に示す。試料を転換電子収量法の検出器内にカーボンテープを介して固定し、Dry、試料表面を純水で濡らした後検出器を封じ、Wetからの乾燥過程 (Wet→Dry, 8 時間) の測定を行った。転換電子収量法は通常He雰囲気下で測定を行うが、Wetからの乾燥過程における反応には空気 (酸素) が必要であり、手法上試料表面の水膜が厚いと試料から出てくる電子が検出出来なくなるため、試料表面の水膜を出来るだけ薄くし、検出器内の雰囲気は大気の封じ切りとした。更に乾燥速度を遅らせるため、試料の周囲に試料と直接接触しない範囲で濡らしたベンコットを配した。測定中に不均一な乾燥によるとみられるノイズが観測されたため、それらのデータを除外する目的で測定結果は15分毎に区切って処理を行った。

3. 実験結果

3. 1. XRDによる試料同定

DryとWetの測定試料について、リガク製SmartLabでCu- $K\alpha$ 線源を用いて測定した結果を図2(a)に示す。さび層を生成させるためにNaCl水溶液を用いているためDryでのさび層は β -FeOOHを含み、Wetでは Fe^{2+} と Fe^{3+} の混在であるGreenRustが生成していると同定された。また、Wetでは20-40度にかけてブロードなピークが見られているため、Dryに比べてX線回折的に非晶質な成分が増加していると推定された。表面のさび層のみを剥離・回収したさび粉末につ

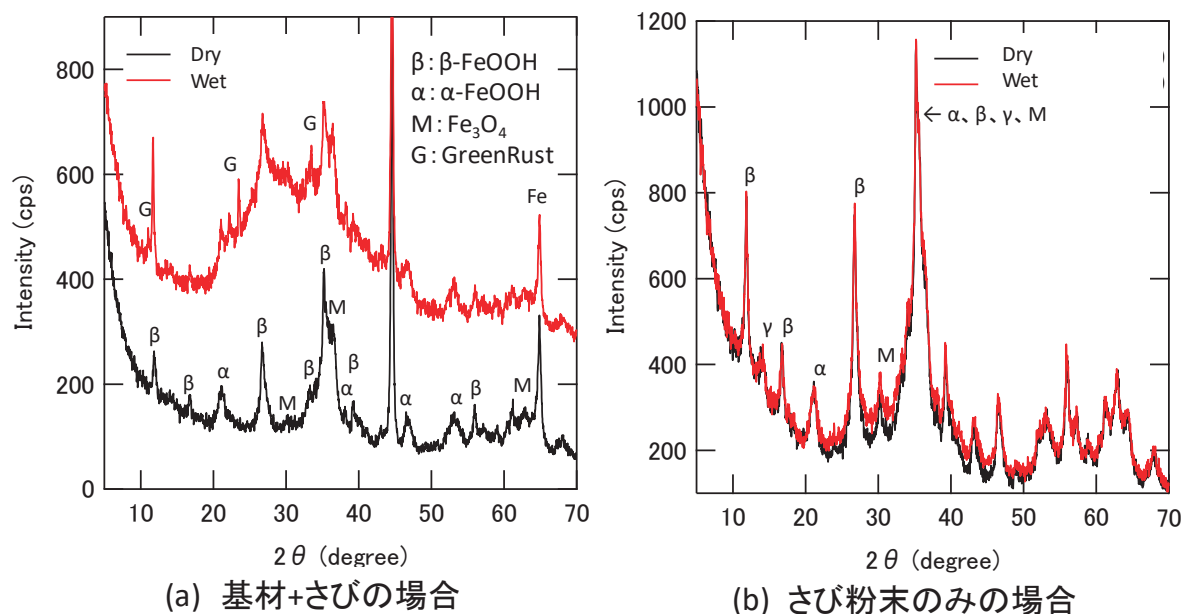


図2 耐候性鋼さびのXRD測定結果

いて同様の条件で測定を行った結果を図2(b)に示す。さび粉末のDryは剥離前とほぼ同じ状態であるが、WetでもDryとの明確な違いは見られなかった。このため、測定試料のWetで見られた変化は地鉄が存在する場合にのみ生じ、地鉄との酸化還元反応が起きていることを裏付けるものであると考えられた。

3. 2. メスバウアー分光によるさびの評価

XRD測定を行ったDryの表面のさび層のみを剥離・回収したさび粉末についてメスバウアー分光測定を行った結果を図3に示す。図中の黒点が測定値、実線が解析結果である。室温(RT)では常磁性のdoublet、低温(4K)ではsextetのみが観測され、77Kではブロードな磁気分裂sextet(赤実線)とdoublet(青実線)が共存すると解釈できるスペクトルが観測された。常温のアイソマーシフト(IS)、超微細相互作用(HF)の値からFeはFe³⁺で存在していると考えられた[21]。またXRD測定結果(図2)から、さび粉末は α 、 β 、 γ -FeOOHの混在状態であると推定された。図3の4Kのスペクトル形状は単純な β -FeOOHとは異なっており[22]、内部磁場が492 Oeと γ -FeOOHの一般的な値よりも大きい[23]ことから、 α -FeOOHが主成分の一つとして存在していると推定された。しかし室温ではdoubletで観測されていることから、nmレベルの微粒子で存在し超常磁性を示していると考えた。

以上の結果から、このさび層はCl⁻が多い条件下で生成される β -FeOOHを含むが、 α -FeOOHを主成分として含むnmレベルの微細な粒子が存在し、地鉄との界面に緻密な保護性さび層が形成されている可能性が高いと推定された。

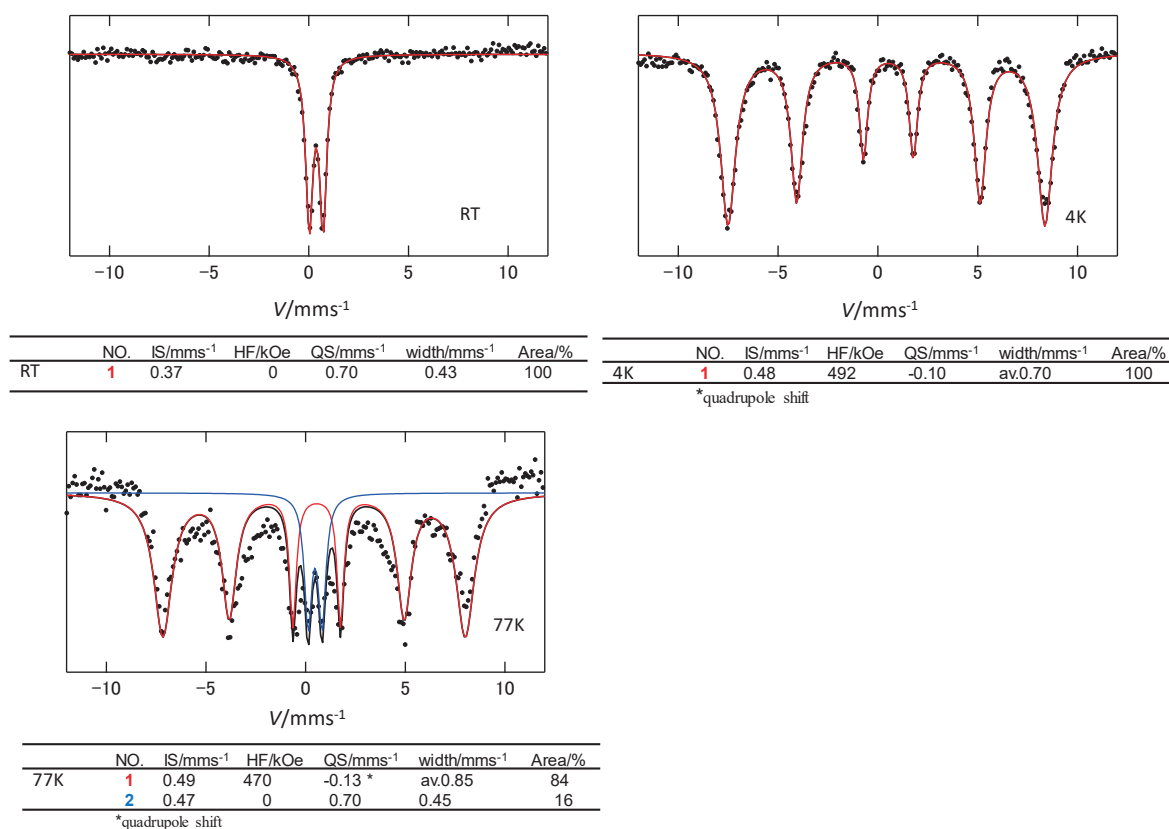


図3 耐候性鋼さび粉末のメスバウアー分光測定結果

3. 3. XAFS (蛍光法)

○吸収端近傍 XANES スペクトルによる化学結合状態

耐候性鋼の Dry と Wet→Dry の経過時間 0–6 時間の Fe-K 吸収端の XAFS スペクトルの吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルについて、吸収端の高エネルギー側の高さで強度を規格化したものを図 6 に示す。横軸は X 線のエネルギー (eV)、縦軸は規格化強度とした。また、比較として標準的な鉄酸化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを図 7 に示す。XRD とメスバウアー分光の結果から主成分が Fe³⁺ の化合物であると考えて図 6 の 7130 eV 近傍のピークトップが標準的な鉄酸化物のうち Fe³⁺ の化合物 (FeOOH もしくは Fe₂O₃) のピークトップと対応すると仮定すると、それらのいずれにも 7110–7115 eV 付近に高いプリエッジが存在しないことから、このプリエッジは 3 価より低い価数の Fe に対応する可能性があるかと推定された[25],[26]。

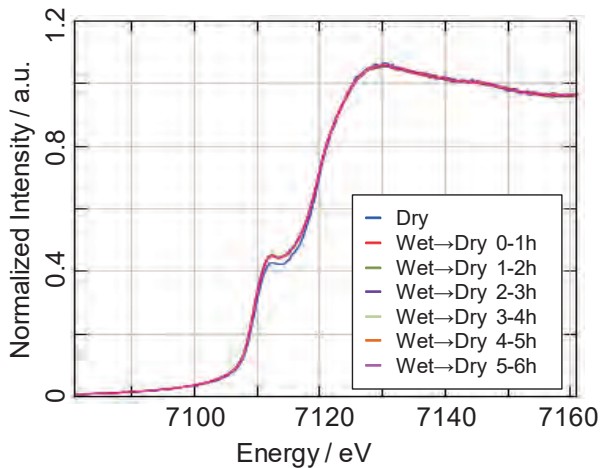


図 6 耐候性鋼の Fe-K XANES スペクトル (蛍光法)

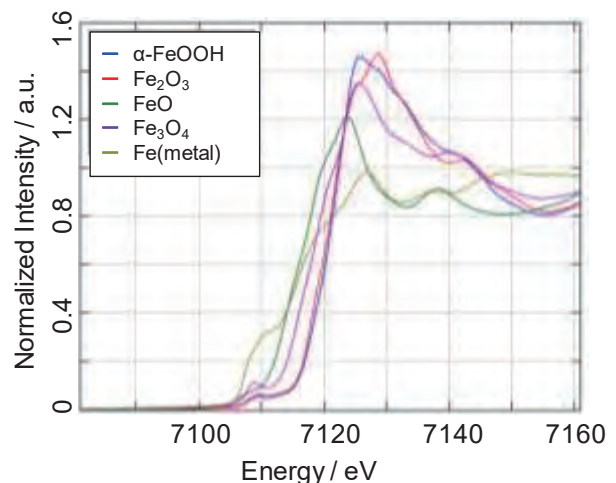


図 7 鉄酸化物の Fe-K XANES スペクトル

なお Wet→Dry は Dry に比べこのプリエッジの高さが若干高くなっている他はほぼ同じ形状を示しており、蛍光法での検出深度 (約数十 μm) において、Dry と Wet→Dry で化学結合状態の明確な変化は確認できなかった。

○EXAFS 解析による構造解析

XANES スペクトルの評価で抽出した各経過時間の XAFS スペクトルについて、バックグラウンドを除去して EXAFS 振動関数を抽出し、Fourier 変換して得られた動径構造関数を図 8 に示す。横軸は動径距離 (\AA)、縦軸は Fourier 変換による強度とした。なお Fourier 変換に用いた振動関数の範囲は $k = 3 - 8 \text{\AA}^{-1}$ で、動径距離の補正は行っていない。

1.5 \AA 近傍の隣接原子によるピークは Fe-O 結合に帰属され、2–3 \AA 近傍のブロードなピークは第二配位圏の Fe-O および Fe-M (隣接金属元素) 結合に帰属される [14],[26]。両ピークとも Wet→Dry 初期でピーク高さが若干高くなり、その後減少して 3 時間以降は Dry とほぼ一致した。このため、試料表面が濡れている状態では一部が乾燥状態とは異なった構造となっていると推定されるが、3 時間以降の平均状態は

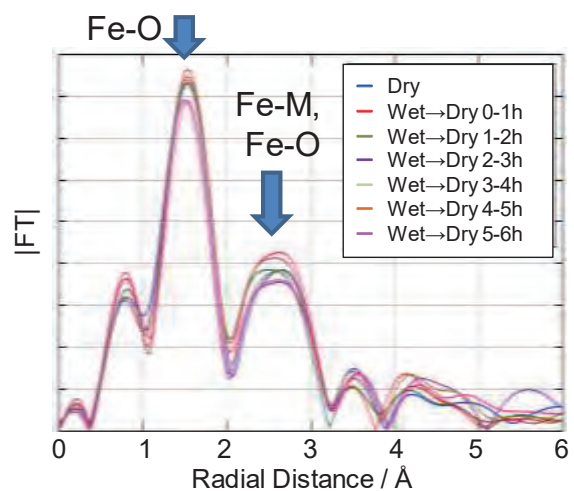


図 8 耐候性鋼の Fe-K 吸収端の Fe 周りの動径構造関数 (蛍光法)

Dryとほぼ一致すると推定された。

3. 4. XAFS (転換電子収量法)

○吸収端近傍 XANES スペクトルによる化学結合状態

耐候性鋼の Dry と Wet→Dry の経過時間 2 – 7.75 時間の Fe-K 吸収端の XANES スペクトルについて、吸収端の高エネルギー側の高さが強度を規格化したものを図 9 に示す。横軸はX線のエネルギー (eV)、縦軸は規格化強度とした。測定間隔は 15 分毎としたが、試料表面が濡れた状態での転換電子収量法測定は表面状態が電氣的に不安定でノイズが生じやすく、スパイク状のノイズが生じた測定を除外したため、時間間隔が不均等となっている。

経過時間 2 時間では Dry に比べ 7110 – 7115 eV 付近のプリエッジピークが高くなって 7130 eV 付近のピークトップが低くなっている。時間経過とともにプリエッジピークは低く、ピークトップは高くなり、7.25 時間以降では Dry に近い形状まで戻っている。

先に示した図 7 の鉄酸化物の XANES スペクトルから、FeOOH, Fe₂O₃ の様な本系で想定される Fe³⁺ の化合物ではこの 7110 – 7115 eV 付近に高いプリエッジは生じないと考えられ、湿潤状態では Fe の一部が還元されると考えられる[3],[15],[16]ことから、この部分は低価数 (< 3+) の Fe の存在割合と対応していると推定された。このプリエッジピークについて、スペクトルを一次微分して変曲点を抽出したものを図 10 に示す。図 10 において変曲点の位置に変化が見られないため、Fe の価数の変化は不連続 (連続的な中間価数は存在しない) と考えられた。

○EXAFS 解析による構造解析

XANES スペクトルの評価で抽出した経過時間の XAFS スペクトルについて、バックグラウンドを除去して EXAFS 振動関数を抽出し、Fourier 変換して得られた動径構造関数を図 11 に示す。横軸は動径距離 (Å)、縦軸は Fourier 変換による強度とした。なお Fourier 変換に用いた振動関数の範囲は $k = 3 - 8 \text{ \AA}^{-1}$ で、動径距離の補正は行っていない。

1.5 Å 近傍の隣接原子によるピークは Fe-O 結合に帰属されるが[26]、経過時間 2 時間では Dry に比べピークトップが遠距離側に見られ高さも低くなっている。時間経過とともに近距離側へシフトして高さが増加し、7.75 時間では Dry に近い形状へ戻っている。図 12 に、図 7 で示した鉄酸化物の一部について同条件で変換して得られた動径構造関数を示す。Dry はピーク位置から主に Fe³⁺ の化合物 (FeOOH もしくは Fe₂O₃) に近いと考えられ、Wet→Dry 過程における 1.5 Å 近傍のピークの変化は XANES スペクトルと同様に低価数 (< 3+、図 12 では FeO もしくは Fe₃O₄) 成分の増加に対応していると推定された。

Wet→Dry 過程における XANES スペクトルと動径構造関数から推定される傾向が一致しており、価数の変化は不連続であると考えられることから、Wet では Fe³⁺ の一部が還元されて Fe²⁺ となり、乾燥過程で再酸化されて Fe³⁺ に戻るモデルを仮定した。動径構造関数の 1.5 Å 近傍の Fe-O 結合に帰属されるピークについて、FeO と FeOOH の FEFF シミュレーションで得られた

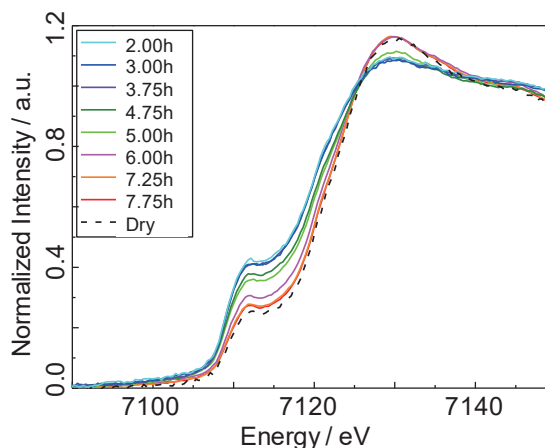


図 9 耐候性鋼の Fe-K XANES スペクトル (転換電子収量法)

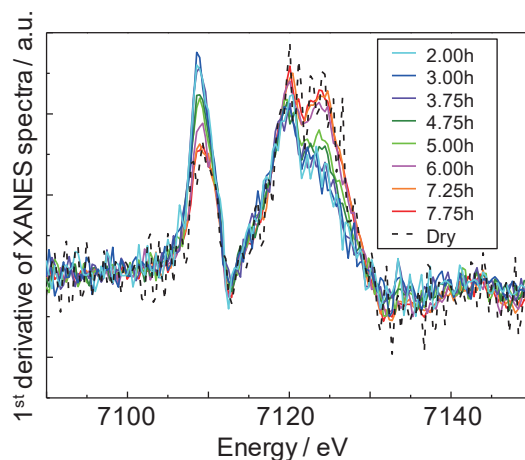


図 10 耐候性鋼の Fe-K XANES スペクトル (転換電子収量法) の一次微分

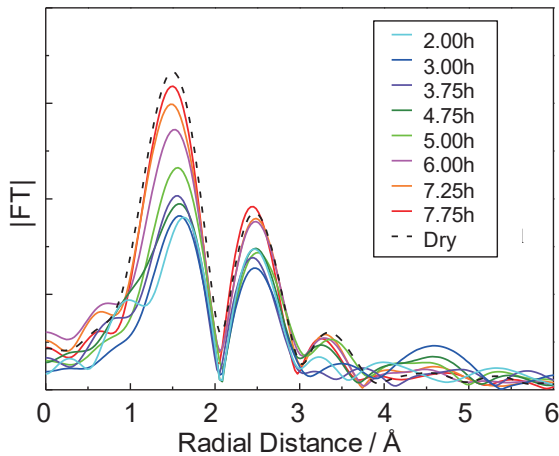


図 11 耐候性鋼の Fe-K 吸収端の Fe 周りの動径構造関数 (転換電子収量法)

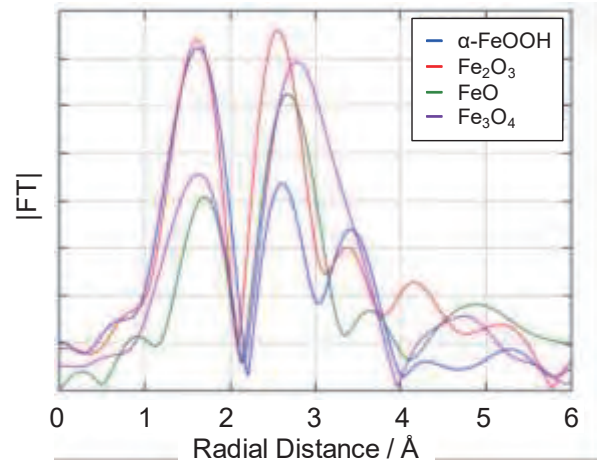


図 12 鉄酸化物の Fe-K 吸収端の Fe 周りの動径構造関数

Fe-Oピークがそれぞれ Fe^{2+} と Fe^{3+} に対応すると仮定して成分分離を行った結果を図13 に示す。図12 の横軸は乾燥過程の経過時間 (hour)、縦軸は相対割合とした。

経過時間 3 時間までは $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 7:3$ で、その後 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 8:2$ まで上昇した後、徐々に Fe^{3+} の割合が増加して 7 時間を過ぎた時点で Dry とほぼ同じ比率となっている。Wet の状態では Fe が一部溶出し、その後一旦 Fe^{2+} を含むさび微粒子が生成した後、その微粒子が徐々に再酸化されていると推定された。

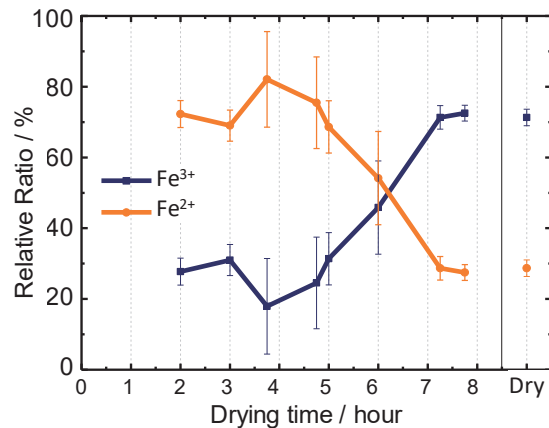


図 13 動径構造関数の第一近接ピークを FEFF シミュレーションで分離した結果

4. 結果の検討

耐候性鋼表面に生成したさび層において、転換電子収量法による XAFS 測定から湿潤状態では Fe の一部が溶出し、乾燥初期において Fe^{2+} を含む微粒子が生成した後、数時間かけてその粒に含まれる Fe が再酸化する過程が生じていると推定された。蛍光法では顕著な差異が見られなかったことからこの変化は試料の表面近傍で生じていると考えられるが、XRD の結果を考慮するとさび層そのものの表面ではなく、さび層と地鉄との界面で生じている可能性がある。

今回の検討において、XAFS スペクトルのプリエッジ形状および Fe-O の距離から Fe の低酸化数成分は FeO 中の Fe^{2+} を用いて見積もっているが、実際には添加元素の影響により一次粒子の単位から歪んだ構造、欠陥を持った構造となっている可能性がある[14]。また転換電子収量法は分析深度が相対的に浅く、今回得られた変化がさび層の深部である界面近傍で生じているものとは限らない。しかし湿潤状態ではさび層と地鉄との相互作用により Fe の価数変化が生じていることを示唆している可能性は高いと考えられる。

5. まとめ

表面にさび層を生成させた耐候性鋼の表面では、表面が濡れることで地鉄とさび層の界面付近に Fe^{2+} が生じ、大気中で乾燥することで Fe^{3+} へ再酸化している可能性が示唆された。

本結果は鉄鋼表面のさび層と地鉄との界面に生じている酸化還元による腐食反応を直接観察しており、鉄鋼材料の添加元素による耐食性改善メカニズムの一部を示していると考えられる。この検討は、より高機能な耐食性鋼材の開発に大きく寄与できると考えられる。

参考文献

- [1] 石川 達雄, 材料と環境, **46**, 411, (1997).
- [2] T. Ishikawa *et al.*, *Corrosion*, **57**, 346, (2001).
- [3] U. R. Evans, *Nature*, **206**, 813, (1965).
- [4] 中山 武典, 藤井 康盛, 福本 博光, ふえらむ, **10**, 932, (2005).
- [5] 岡田 秀弥 他, 鉄と鋼, **55**, 355, (1969).
- [6] 石川 達雄, 中山武典, 材料と環境, **52**, 140, (2003).
- [7] 増子 昇, 久松敬弘, 防蝕技術, **17**, 465, (1968).
- [8] 山本 正弘 他, 鉄と鋼, **84**, 36, (1998).
- [9] 中山 武典 他, 神戸製鋼技報, **51**, 29, (2001).
- [10] 紀平 寛 他, 土木学会論文集, **745**, 77, (2003).
- [11] 山下 正人 他, 日本金属学会誌, **6**(11), 967, (2001).
- [12] 三沢 俊平, 山下 正人, 長野 博夫, まてりあ, **35**, 783, (1996).
- [13] 上村 隆之 他, 材料, **56**, 1035, (2007).
- [14] 木村 正雄, 紀平 寛, 新日鉄技報, **381**, 77, (2004).
- [15] 安永 龍哉 他, 第 49 回材料と環境討論会, A-104, 11, (2002).
- [16] 中山 武典 他, 神戸製鋼技報, **65**, 2, (2015).
- [17] 中山 武典 他, 材料と環境討論会講演集, **58**, 91, (2011).
- [18] 太田 俊明編, X線吸収分光法—XAFSとその応用—, アイピーシー, 2002.
- [19] 横溝 臣智 他, サンビーム年報・成果集, **6**, 38, (2016).
- [20] 高橋 昌男 他, 材料, **48**, 559, (1999).
- [21] 那須 三郎, 材料と環境, **54**, 45, (2005).
- [22] Karen Edilma Garcia, *et al.*, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, **49**, 185, (2009).
- [23] Y. Guyodo *et al.*, *Front. Earth Sci.*, **4**, 28 (2016).
- [24] Jan Ilavsky and Peter R. Jemian, *J. Appl. Cryst.*, **42**, 347 (2009).
- [25] Y. L. Wei, K. W. Chen, H. P. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 1385, (2009).
- [26] 木村 正雄, 放射光, **16**, 12, (2003).

(Received: April 14, 2020; Accepted: February 16, 2022; Published: April 28, 2022)

横溝他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 10(2), 186(2022) より転載

2019B5020, 2020A5021

BL16XU

鉄鋼の酸化皮膜内応力の高温その場測定法の改善 Improvement of *In situ* X-ray Residual Stress Analysis for High-temperature Oxide Film on Steel

北原 周¹, 福田 一徳¹, 山田 遥平², 大友 亮介²Amane Kitahara¹, Kazunori Fukuda¹, Youhei Yamada², Ryosuke Otomo²¹株式会社コベルコ科研, ²株式会社神戸製鋼所¹Kobelco Research Institute, Inc., ²Kobe Steel, Ltd.

高温酸化によって純鉄基板上に生成した酸化皮膜(スケール)の残留応力を高温その場で測定した。高温で純鉄上に生成するスケールの結晶粒は粗大で、回折パターンはスポット状になり、統計精度の高い応力測定は困難であった。残留応力測定する際に、試料を角度揺動することに加えて位置揺動することによって、より多くの結晶粒からの回折が得られ、スポット状の回折パターンの数が増えて統計精度が向上した。実験ごとにばらつきが大きく、再現性の乏しかった高温におけるスケールの残留応力の解析に、試料揺動が有効であると期待される。

キーワード： 高温その場残留応力測定, 鉄鋼スケール, 試料揺動

背景と研究目的

鋼材の製造において、熱間圧延プロセスでは表面に酸化皮膜(スケール)が生成し、製品の表面品質に大きく影響する。スケール剥離が発生すると鋼材の表面外観を劣化させるため、密着性を制御することが必要である。スケールの剥離挙動については、冷却中の熱応力蓄積が影響すると考えられ、温度変化中のスケールの応力挙動を高温環境下で評価することは、製品の品質改善の制御因子を解明するため重要と考えている。

高温で成長するスケールはしばしば数 μm 超のサイズに粗大化して、大きな結晶粒となる。この場合 X 線回折パターンは、多結晶に由来するリングパターンではなく、離散的なスポット状となる。結晶粒の粗大化は、X 線回折パターンから解析する残留応力の精度低下の原因となる。したがって、本研究では、酸化皮膜の高温その場応力測定の精度向上を目的とし、粗大化した結晶粒の対策として入射角度揺動と試料位置揺動を検討した。

実験

株式会社ニラコより購入した99.99%純鉄を供試料とし、15 mm×15 mm×1.0 mmに加工後、表面を鏡面研磨して用いた。高温装置にAnton Paar製DHS1100を用い、試料板を平坦なセラミック試料台の上に固定して、温度変化中に極力反らないようにした。スケール皮膜は、昇温中はAr雰囲気中に保ち、高温装置に付属の熱電対温度で900°Cに達した後に乾燥空気ガスを流して15秒間酸化させて得た。乾燥空気ガスからAr雰囲気中に置換後、酸化温度の900°Cから室温まで100°C毎に温度を保持して、残留応力を測定した。残留応力は、 $E = 20 \text{ keV}$ 、入射スリットサイズ0.3 mm×0.3 mmで、Huber 8軸回折計上に2次元検出器PILATUS 100Kを設置して、側傾法にて測定した。検出器は散乱角 $2\theta = 26^\circ$ に固定して、 2θ の 23° から 29° の範囲で、複数の回折が同時観察できるカメラ長(約800 mm)にした。ゼロ応力の参照試料としてCeO₂粉末(NIST SRM674b)を測定した。測定時のX線入射角 ω を $13^\circ \pm 2.5^\circ$ の角度揺動(以下、 ω 揺動)すること、X線照射方向に対して垂直方向1軸を

±1 mmで試料位置揺動（以下、位置揺動）することを検討した。 ω 揺動のみと ω 揺動+位置揺動を比較するため、別々の試料を用いて応力測定をした。放射光の上流より撮影した写真と試料（高温装置）および検出器の位置関係をFig. 1に示す。

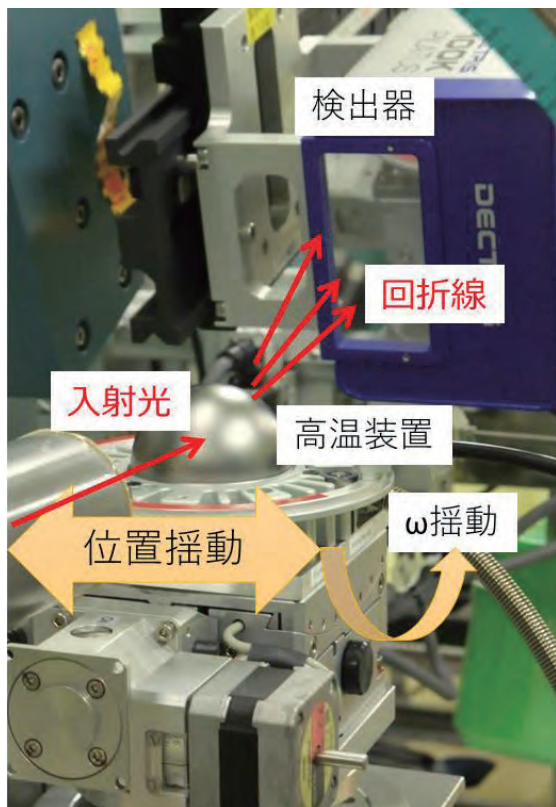


Fig. 1. Schematic view of high temperature *in situ* x-ray residual stress experiment.

結果および考察

今回のセットアップで測定可能な CeO_2 の 400 および 311 回折について、 $2\theta\text{-sin}^2\psi$ を測定した際の標準偏差を Fig. 2 に示す。本実験条件における 2次元検出器の角度分解能は $0.013^\circ/\text{pixel}$ であるが、回折ピークをカーブフィッティングすることで検出器の角度分解能未満の値を評価している。 ω 揺動や位置揺動の条件を付与することに対して、側傾法による応力測定精度の悪化は無視できると考えられる。むしろ、Fig. 2 に示す2つの回折の標準偏差を平均するとわずかに改善する結果であった。

Fig. 3 に 300°C 、 $\text{sin}^2\psi = 0$ にて測定した2次元回折パターンを示す。回折パターンは揺動なし、 ω 揺動、 ω 揺動+位置揺動の条件を比較

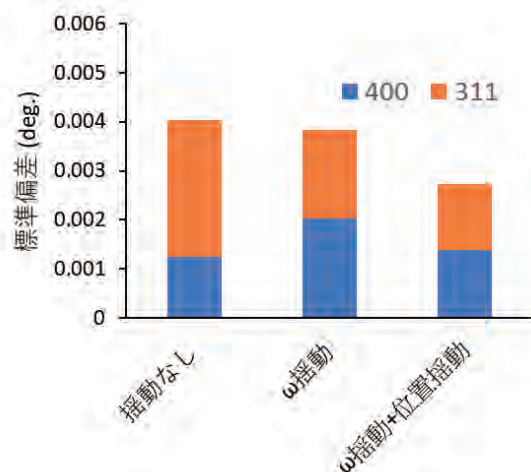


Fig. 2. Standard deviation for slope of $2\theta\text{-sin}^2\psi$ diagram of CeO_2 311 and 400.

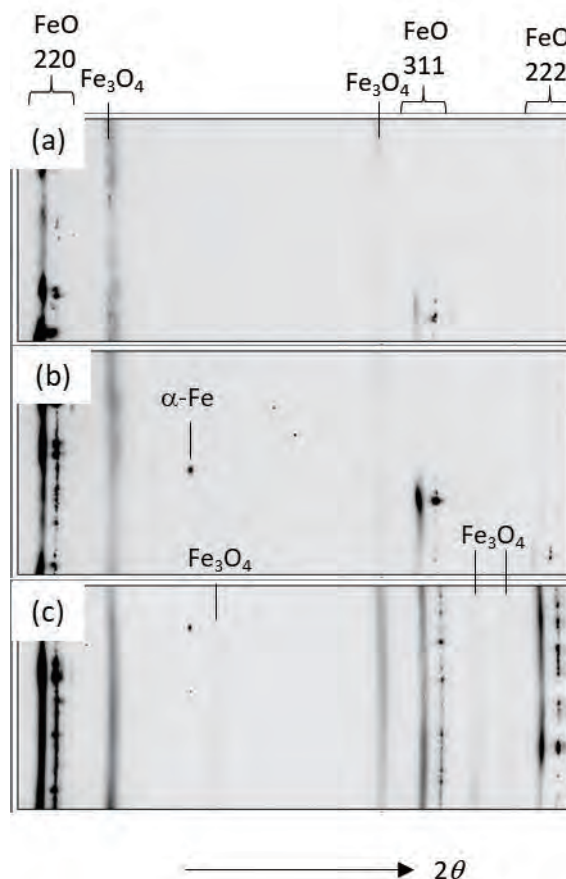


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 300°C , $\text{sin}^2\psi = 0$: (a) without oscillations, (b) oscillations of omega axis, (c) oscillations of omega axis and linear axis.

している。純鉄上に生成したスケール成分は、 Fe_3O_4 に加えてFeOの2相が検出されている。揺動なし、 ω 揺動、 ω 揺動+位置揺動の順に FeO 311、FeO 222 の回折パターンがリング形状に

近くなり、スポット状ではあるが多く検出されている。 ω 揺動に加えて位置揺動することによって統計的に多くの結晶粒からの回折信号が得られていると考えられる。これら2次元の回折パターンを 2θ 対強度のパターンに変換してFeOの高温相である高角側の回折を評価した。

位置揺動の有無による 2θ と回折強度を比較するため、FeOの311回折の400°Cと300°Cの相対散乱角度の 2θ - $\sin^2\psi$ 線図、および、積分強度と $\sin^2\psi$ の関係を Fig. 4 に示す。 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の傾きは400°Cと300°Cともに位置揺動の有無で違いはほとんどみられなかった。各 $\sin^2\psi$ における 2θ と線図のフィット直線の差は ω 揺動のみの方が大きかった。積分強度と $\sin^2\psi$ の関係において、 ω 揺動のみの強度はばらつきが大きく、Fig. 3 に示した粗大粒や配向の影響を受けて各 $\sin^2\psi$ における強度差が大きくなっていると考えられる。

高温その場測定より評価したFeOの回折3指数の ω 揺動と ω 揺動+位置揺動の応力測定結

果をそれぞれ Fig. 5 (a)と Fig. 5 (b)に示す。FeOのヤング率は、共振法によって得られた各温度での焼結体の値を用いた。ポアソン比は0.3とした。 ω 揺動のみは、位置揺動がある場合に比べ、回折指数間の応力差が大きく、標準偏差に由来するエラーバーも大きい。 ω 揺動に位置揺動を加えることによって、統計精度が上がり、粗大粒や配向の影響が軽減したと考えられる。

鉄は高温で再結晶化に伴い大きな結晶組織に成長すると考えられる。スケールは高温で成長した鉄の結晶粒上に柱状に成長すると考えられる。今回の純鉄の条件では、スケールの厚さは20 μm 程度になる[1]。酸化鉄の結晶粒径は数 μm から10 μm 程度になると考えられ、0.3 mm \times 0.3 mm サイズの照射ビームにおいては、Fig. 3 (a)のように回折のリングパターンはスポット状で離散的である。高温で酸化鉄が成長して大きな結晶粒となった場合、 ω 揺動および位置揺動によって、回折に寄与する結晶粒の数が増え、残留応力の測定精度

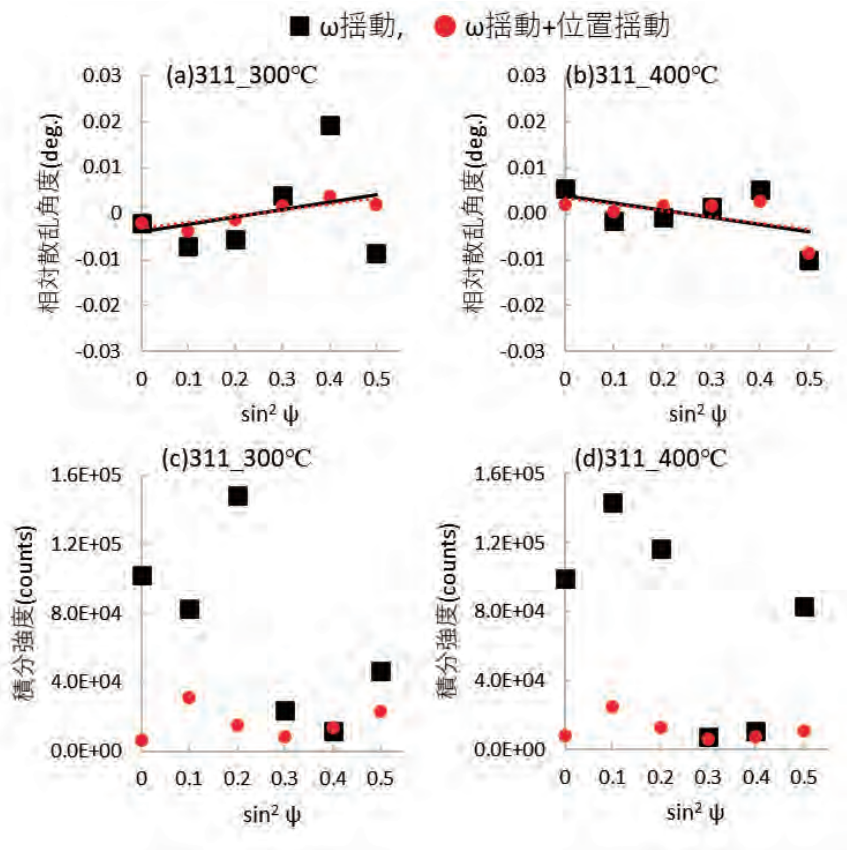


Fig. 4. 2θ - $\sin^2\psi$ diagram of FeO 311 at (a) 300°C and (b) 400°C. FeO 311 integrated intensity vs. $\sin^2\psi$ at (c) 300°C and (d) 400°C.

の向上に有効であることが示された。

鉄鋼の熱間圧延中に生成するスケールは添加される成分によって生成する結晶相や膜質が異なる。Si 添加鋼は鉄基板との界面に Fe_2SiO_4 が生成することが知られ、本研究と同一条件で酸化させた場合においても、スケール膜厚は数 μm 程度である[1,2]。また、酸化鉄は結晶相ごとに熱膨張係数が異なるため、層状に形成したスケールの残留応力に影響することが示唆されている[2]。鉄鋼製品には Si の他にも様々な元素が添加されており、スケール密着制御のためには、それぞれの影響を明確化することが重要である。本研究で用いた純鉄は添加成分の影響がないため、各種鉄鋼の基準となる。熱間圧延のプロセスにおけ

るスケール応力を検討する際の参照条件として重要であると期待される。

今後の課題

試料を揺動することで、高温の残留応力測定の測定精度の向上が期待できることが示された。昨今は高強度鋼板の拡大に伴い、種々の成分元素が添加されており、表面品質確保のための技術的難度は高まっている。本手法を活用することで、高温で発生するスケールの残留応力の挙動とスケール密着性メカニズムを理解し、製品特性も考慮して高温での製造プロセスへと応用することで、鋼板表面の品質向上や生産性の向上へと活用することを目指していきたい。

参考文献

[1] 大友 亮介, 山田 遥平, 北原 周 : R&D 神戸製鋼技報 71(1), 64 (2021).
 [2] K. Sasaki, *et al.*: Materials Transactions 61, 136 (2020).

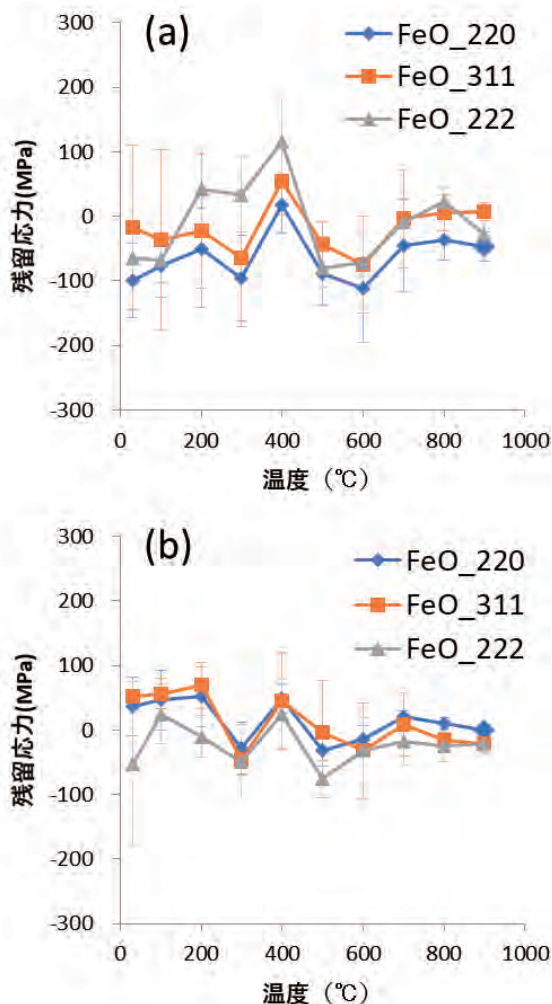


Fig. 5. Residual stress distribution of FeO phase in the cooling process: (a) oscillations of omega axis, (b) oscillations of omega axis and linear axis.

2018A5330

BL16B2

XAFS を用いた銅合金中に固溶した鉄の解析 Analysis on Solid Solution Iron in Copper by XAFS Measurement

後藤 和宏
Kazuhiro Goto

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

BL16B2 で XAFS 測定を行い、銅(Cu)に鉄(Fe)を添加した二元系合金において Cu 中に固溶した状態の Fe から得られる XAFS スペクトルを評価した。Fe 濃度が異なる合金を高温から急冷により過飽和に固溶させた場合を比較し、濃度によらず同様のスペクトル形状となることを確認した。得られた実験結果はシミュレーション結果と比較し、スペクトル形状の特徴が一致することを確認した。

キーワード： 銅合金、XANES、シミュレーション

背景と研究目的：

銅(Cu)はコストと導電率のバランスに優れた金属であり、電気接点や電線用導体として工業的に最も重要な材料の一つである。また、合金添加元素や加工プロセスを最適化することで様々な電気特性や機械強度を付与できる。近年高まる環境負荷低減ニーズに従い、当社で製造する移動体やモバイル機器向けの電線には細さと切れにくさの両立が求められるため、高導電性高強度材料の開発は重要である。しかし、Cu 合金の強度と導電率は一般にトレードオフの関係にあり、例えば添加元素を増やすと加工硬化による強度改善が見込める一方で導電率は低下するため、両特性を同時に向上させることは容易ではない。

筆者らは Cu-Fe 二元系合金に着目して、導電率変化と Fe の XANES スペクトル変化に相関があることを報告した[1]。先の報告では純 Fe と固溶 Fe のスペクトルを足し合わせた比率により状態比を算出したが、用いられた固溶 Fe は 0.6 wt% の Fe を含有しており固溶限よりも多く含まれているという問題があった。そこで本研究では、より希薄な合金を用い、XANES スペクトルの測定を行うことであらためて固溶 Fe のスペクトルを得た。また、このような合金のスペクトルには標準的なデータが存在しないため、スペクトルシミュレーションによって実測と計算結果との一致を確認することを本実験の目的とした。

実験および計算：

(1) 合金試料準備と XANES 測定

測定試料の合金は、Cu に Fe を所定量添加し溶解鑄造で得た。添加量は 0.05 wt%、0.6 wt% とし、それぞれ試料 A、B とする。なお試料 B は先の筆者らの報告[1]で用いたものと同じである。試料 A、B について ICP 分析により得られた Fe 含有量はそれぞれ 0.05 wt%、0.6 wt% となり、ほぼ仕込み量の通りであった。なお、試料 A は鑄造後に 600°C で 24 時間の均質化熱処理を施してから水冷した。600°C の固溶限(0.3 wt%[2])よりも低濃度の試料 A に含まれる Fe は固溶状態であると考えられる。また、安定な Fe 材料として市販の Fe 箔(純度 5N、厚み 0.005 mm)を用意し、試料 C とする。

XANES 測定は BL16B2 にて実施した。入射 X 線は Si 111 二結晶分光器で単色化し、Fe K 端近傍における高次光を Rh コートミラー(5.0 mrad)でカットした。箔の試料 C は透過法で測定し、試料 A、B は蛍光法で測定した。

(2) XANES 計算条件

XANES スペクトルのシミュレーションには市販の計算パッケージ WIEN2k[3, 4]、無償の計算パッケージ FDMNES[5]を利用した。これら以外の有名なソフトウェアとして FEFF を用いた結果はいくつかの合金系で報告があり、本研究の Fe 添加 Cu 合金と類似の Fe 合金に対して適用され実測

を再現できるとする報告[6]があるため、本研究では計算結果の検証を行っていない。WIEN2k では様々な系で XANES シミュレーションの報告例[7, 8]があるが有償である。その一方で、FDMNES には今回のような系でのスペクトルを計算した報告があまり認められないが無償であることなどから利用へのハードルが低いメリットがあるため、今回比較として計算を実施した。構造モデルを2種類用意し、bcc 構造の Fe(図 1(a) bcc-Fe モデル)、fcc 構造の Cu を a、b、c 軸方向に2倍ずつ拡張したスーパーセルにおいて Cu 原子の1つを Fe に置換した単純なモデル(図 1(b) 固溶 Fe モデル)、それぞれについて計算スペクトルを得た。表 1 に、各モデルの結晶構造を示す。WIEN2k では、各原子のマフィンティン半径は 2.31 Bohr、k 点メッシュ数は $10 \times 10 \times 10$ とし、その他交換相関ポテンシャルには GGA-PBE[9]を用いた点を含めてソフトウェアの初期設定条件にて計算を行った。FDMNES においては吸収原子を中心にしたクラスター半径を初期設定条件(3.0Å)より大きくし、7.0 Å に設定して計算を行った。構造モデル毎には計算条件を変えていない。図 1 の結晶モデル描画には VESTA[10]を用いた。

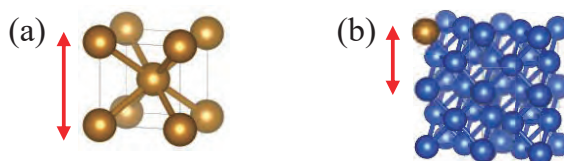


図 1. 計算に用いた構造モデル (a)bcc-Fe モデル、(b)固溶 Fe モデル。

(図中の矢印はそれぞれ bcc-Fe と fcc-Cu における単位胞一辺の長さ)

表 1. 計算に用いた構造モデルのパラメータおよび対応する実験値を得た試料。

	bcc-Fe モデル	固溶 Fe モデル
格子定数	$a = 2.8436 \text{ \AA}$	$a = 7.2716 \text{ \AA}$
空間群	$Im\bar{3}m$	$P1$
対応する実験試料	試料 C	試料 B

結果および考察：

(1) 合金試料の XANES 測定結果

図 2 に、試料 A と試料 B から得られたデータを示す。図 2 では見やすさのために試料 A の縦軸に 0.1 を加算した。次に図 3 に縦軸を加算せずに重ねて表示させたグラフを示す。図 2、3 より試料 A と B には有意な差が認められなかった。試料 B は試料 A よりも Fe を多く含むので室温で過飽和に固溶している量は多いが、XANES スペクトルには違いが表れていない。この結果からは、Cu-Fe 二元系合金において固溶 Fe のスペクトルを得たい場合に、固溶限以下の希薄合金を準備するだけでなく、高温で固溶限以下とした状態から室温へ急冷して室温で過飽和に固溶させた試料を準備することで代用することも可能であると示唆された。

(2) XANES 計算結果

図 4 に、XANES スペクトルのシミュレーション結果を示す。図 4(a)には試料 C の実験データ(exp.)と bcc-Fe モデルでの計算スペクトル(calc.)を比較しており、計算スペクトルは WIEN2k と FDMNES とともに図中 a~d のピーク位置が実験とよく一致する結果を得た。図 4(b)には試料 B の実験データ(exp.)と固溶 Fe モデルでの計算スペクトル(calc.)を比較しており、計算スペクトルは特に WIEN2k の結果において図中 e~g のピーク位置が実験とよく一致した。今回計算で仮定したモデルは 32 個の Cu 原子のうち 1 個を Fe 原子に置換したモデルであり、約 3 wt%相当の Fe 濃度となる。このようなやや高濃度の構造モデルにおいても、Cu-Fe 二元系合金において 0.05 wt%から 0.6 wt%という低濃度で試作した固溶 Fe の XANES スペクトルの特徴を計算で再現できた。

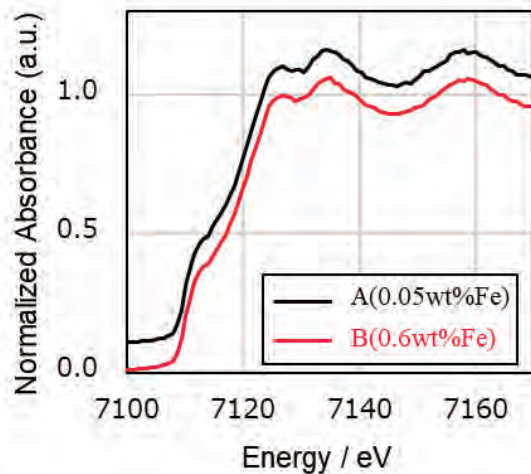


図 2. FeK 端 XANES の比較
(試料 A は縦軸に+0.1 のオフセット)

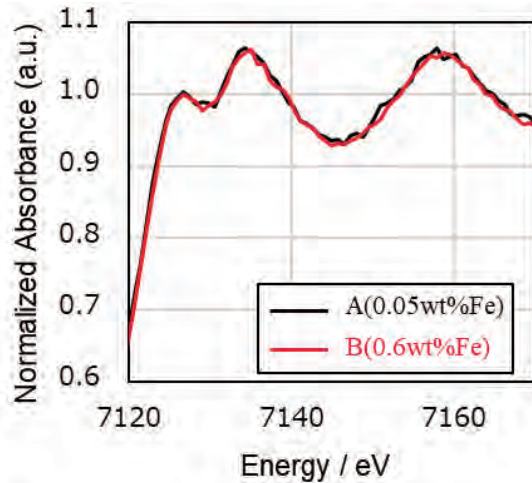


図 3. FeK 端 XANES の比較
(試料 A,B を重ね描き)

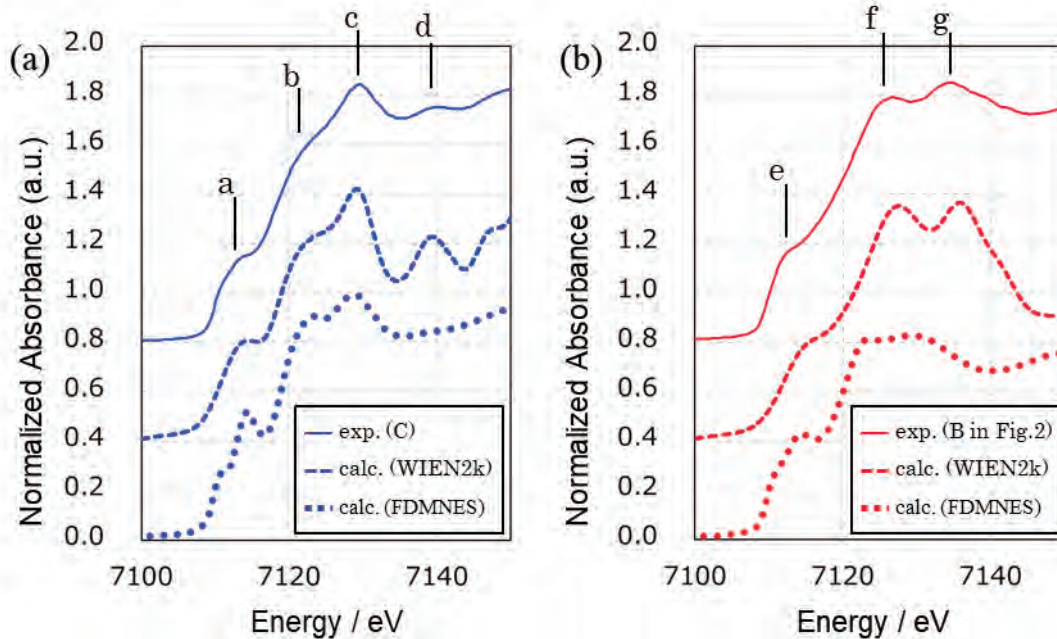


図 4. FeK 端 XANES の実測値と計算値の比較
(a) 実験(試料 C)と計算(bcc-Fe モデル) (b) 実験(図 2 の試料 B)と計算(固溶 Fe モデル)

まとめおよび今後の課題：

Cu-Fe 合金に着目して、母相の Cu 中に固溶した状態の Fe を XANES により評価することを試みた。Fe 濃度 0.05 wt%と 0.6 wt%の比較を行い、室温で過飽和に固溶させた度合いの異なる比較をした結果、今回の固溶 Fe については固溶度合いの違いによるスペクトル変化はほとんどないと考えられる。そのため、室温の固溶限よりも多くの Fe を含む 0.6 wt%の合金であっても、高温からの急冷により固溶させた材料であれば固溶 Fe の参照試料として利用できることが示唆された。また、純 Cu の一部を Fe 原子で置換した構造モデルを仮定して計算機シミュレーションを行い、実測で得られた Fe 箔と固溶 Fe とのスペクトルの差異は、計算結果でもスペクトル変化の特徴が

類似していることを確認した。特に WIEN2k では実験値を計算で再現することが容易であり、今後は他の系への適用も検討していく。また FDMNES において固溶 Fe モデルの計算スペクトルが実測と必ずしも一致しなかった点はモデルのサイズを再検討するなどして改善できる可能性があり、今後の課題である。

今回は Cu-Fe の単純な二元系合金を対象としたが、実用合金の多くは複数の添加元素を含んでいるため、三元系などの今回よりも複雑な合金系において同様の解析が可能かどうか検証することは重要である。しかし合金中の添加元素を XAFS により解析した報告事例[6, 11]は必ずしも多くはない。そのため、検証に際して実験データのみではなくシミュレーションによるスペクトル予測を組み合わせることも有用である。今回の系に限らずより多様な元素の組み合わせに対して実験データと計算結果を蓄積することは今後の課題である。

参考文献：

- [1] 後藤和宏 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **9**(6), 471 (2021).
- [2] A. G. H. Andersen, *Trans. AIME*, **152**, 38 (1943).
- [3] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] P. Blaha *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **152**, 074101 (2020).
- [5] O. Bunau, Y. Joly, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 34 (2009).
- [6] 家口浩, 野村正裕, 渡部孝, 鉄と鋼, **94**(3), 14 (2008).
- [7] M. Nogi *et al.*, *Mater. Trans.*, **45**(7), 2031 (2004).
- [8] S. Nakashima *et al.*, *Phys. Rev. B*, **75**(17), 174443 (2007).
- [9] J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [10] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [11] 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨, JFE 技報, **13**, 25 (2006).

(Received: September 6, 2021; Accepted: November 16, 2021; Published: December 27, 2021)

後藤他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 9(7), 546(2021) より転載

2019B5040, 2019B5340, 2020A5040, 2020A5340

BL16B2, BL16XU

硬 X 線光電子分光法による GaInN/GaN 量子井戸のピエゾ電界評価 Analysis of Piezoelectric Field of GaInN/GaN Quantum Well by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、蟹谷 裕也、工藤 喜弘
Hiroataka Mizushima, Ryoji Arai, Yuta Inaba, Yuya Kanitani, Yoshihiro Kudo

ソニーグループ株式会社*
Sony Group Corporation*

GaInN/GaN 量子井戸構造のピエゾ電界を評価するため、硬 X 線光電子分光とスペクトルシミュレーションを組み合わせた評価手法を構築した。また、X 線回折による結晶構造解析を用いて GaInN 層の In 組成を見積もり、構築した解析手法により見積もられるピエゾ電界との相関を調査した。緑～橙帯発光の試料では、GaInN 層の In 組成が増加するにつれてピエゾ電界が増加する傾向が確認された。一方で、赤帯発光の試料では橙試料と比べてピエゾ電界が低下することがわかった。これは GaInN 層の格子歪の緩和の影響が大きくなることに由来すると考えられる。

キーワード：ピエゾ電界、格子歪、量子井戸、硬 X 線光電子分光、X 線回折

背景と研究目的：

GaInN/GaN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは、活性層 GaInN の In 組成が増すほど発光波長が長波長化するが、それに従って発光効率が低下するといった課題がある[1, 2]。この原因の一つには、GaN と InN の格子不整合に伴って導入される格子歪に起因したピエゾ電界による影響が挙げられる。ピエゾ電界が発生することで、量子井戸層の電子とホールは空間的に離れてしまうため、波動関数の重なりは小さくなり、発光再結合の確率が低下すると考えられる[3, 4]。

これまでピエゾ電界や自発分極電界を含む内部電界の評価手法としては、フォトルミネッセンス(Photoluminescence; PL)のバイアス電圧依存性や入射強度依存性による評価[3, 4]、カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence; CL)の電子線照射時間依存性による評価[5]、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)を用いた電子線ホログラフィー[6, 7]や微分位相コントラスト法による評価[8]等が報告されている。PL や CL による評価はピエゾ電界に由来するエネルギーバンドの変調を発光波長の変化として間接的に評価するものである。また、TEM による評価は、局所領域に限定されるため、デバイス特性との対応付けが難しいという課題がある。

以上の理由から、デバイスに近い(量子井戸層を表面に露出しない)構造において、量子井戸層のピエゾ電界に起因するバンド構造を正確に抽出することを目的として、硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy; HAXPES)とスペクトルシミュレーションを組み合わせた評価手法の構築を行った。

実験：

試料は c 面 GaN 基板上的 GaN/GaIn_{0.01}N/GaN の上に Ga_{1-x}In_xN/GaN 多重量子井戸(Multi Quantum Well; MQW)があり、その上にキャップ GaN 層が形成された構造である。キャップ GaN 層の膜厚は 6 nm である。MQW は 5 周期の Ga_{1-x}In_xN/GaN 層で構成されており、Ga_{1-x}In_xN と GaN の設計膜厚はそれぞれ 2.7 nm, 15.1 nm である。また、Ga_{1-x}In_xN の In 組成 x を増加させることで発光色を緑から赤まで変化させた 3 種類を用意した。PL 測定で得られた発光波長は、それぞれ試料 1 は 536 nm (緑)、試料 2 は 584 nm (橙)、試料 3 は 610 nm (赤)である。

これらの試料の QW 層の Ga_{1-x}In_xN の格子歪や In 組成 x を見積もるために、GaN の 0004 対称反射および 11 $\bar{2}$ 6 非対称反射の近傍について、X 線回折(X-ray Diffraction; XRD)による逆格子マップの測定を実施した。XRD 測定は、サンビーム BL16B2 で実施し、ビームサイズ 300 μ m \times 300 μ m、エネルギー 12.4 keV の X 線を用いて行った。また、HUBER 製多軸回折計を使用し、回折 X 線の検出には Dectris 社の 2 次元検出器 Pilatus 100K を用いた。検出器は、カメラ長が 906.24 mm とな

るようにゴニオメータの散乱角 2θ 軸に設置した。逆格子マップ測定時の 2θ は GaN の反射位置に設定し、試料回転角 ω 軸を 0.002° 間隔で走査しながら、1 点当たり 1 秒の積算時間で測定を行った。測定した逆格子マップ ($\omega, 2\theta$ に対する強度マップ) は、以下の(1)式を用いて、 q_x と q_z を軸とするマップへと変換した。

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(2\theta - \omega) - \cos\omega), \quad q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(2\theta - \omega) - \sin\omega) \quad (1)$$

ここで、 λ は X 線の波長 ($= 1 \text{ \AA} (= 12.4 \text{ keV})$) である。今回の測定では、対称反射の指数が 0004、非対称反射の指数が $11\bar{2}6$ であり、 q_x 軸が $[11\bar{2}0]$ 方向と、 q_z 軸が $[0001]$ 方向と一致する。

HAXPES 測定は、サンビーム BL16XU で実施し、ビームサイズ $40 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$ 、エネルギー 7948.1 eV の X 線を用いて行った。X 線の視射角は 2° 、光電子脱出角は試料面に対して 88° となるように設定し、光電子アナライザーは Scienta Omicron 社の R4000 を用いた。測定エネルギー分解能は Au のフェルミ端を用いて見積もり、 300 meV であった。また、試料のチャージアップ抑制のために、最上層のキャップ GaN 層の上に Os を 4 nm 程度蒸着した膜を用いた。測定エネルギー軸は Os のフェルミエッジ、または In $2s$ 準位のピーク位置を基準に校正した。

ピエゾ電界の見積もりには、QW 層の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ にのみ含まれる In $3d_{5/2}$ 準位のスペクトルを用いた。図 1 に MQW の表面側の試料構造と表面から QW 層近傍までのバンド構造の模式図を示す。今回評価に用いた試料構造の場合、TPP-2M の式に基づいた In の光電子強度の計算によると、5 つの QW 層のうち表面側から数えて 2 層目の QW 層で発生した光電子の寄与率は 5% 程度となる [9]。よって、HAXPES で観測されるスペクトルにおいて、2 層目以降の QW 層の寄与は小さくなり、1 層目の QW 層の寄与が大部分を占めると考えることができる。また、HAXPES で観測される範囲では In は活性層以外には含まれないため、In $3d_{5/2}$ 準位のスペクトルには QW 層のピエゾ電界に由来したバンド構造の情報が含まれていると考えることができる。

GaN と InN の自発分極の大きさは、それぞれ 0.029 C/cm^2 と 0.032 C/cm^2 と報告されており [10]、これを電界に換算するとそれぞれ 2.5 MV/cm と 3.1 MV/cm となる。そのため、QW 層の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ と GaN の自発分極の差に由来する電界 ($< 0.6 \text{ MV/cm}$) は、今回対象とする試料におけるピエゾ電界 (\sim 数 MV/cm) と比べて 1 桁程度小さいことから、解析ではその影響を無視した。

HAXPES のスペクトル解析方法の概略を次に示す。はじめに、ピエゾ電界に由来するエネルギーシフトを反映したバンド構造モデルを作成した。今回はピエゾ電界が QW 層で一定、すなわち深さ z に対して(2)式に示すような 1 次関数でエネルギーシフトが生じていると仮定した。

$$E_{piezo}(z) = qV_{piezo} \cdot z + E_0 \quad (2)$$

ここで、 q は電荷素量、 V_{piezo} は QW 層の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ に生じるピエゾ電界、 E_0 は $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 表面側界面の In $3d_{5/2}$ 準位のエネルギーである。続いて、(3)式を用いて HAXPES で得られる光電子スペクトルをシミュレーションした。

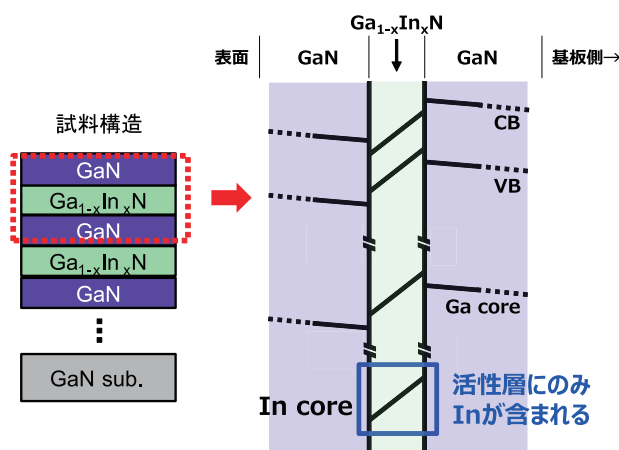


図 1. MQW の試料構造と QW 層近傍までのバンド構造の模式図

$$S(E) = \int_0^{\infty} I(z, \lambda_{IMFP}, \theta) \cdot s(E_{piezo}, z) dz = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{IMFP} \cos \theta}\right) \cdot s(E_{piezo}, z) dz \quad (3)$$

ここで、観測されるスペクトル $S(E)$ は、深さ z におけるスペクトル $s(E_{piezo}, z)$ と z に応じて減衰する光電子強度 $I(z, \lambda_{IMFP}, \theta)$ が畳み込まれたスペクトルとなる。 E は電子の束縛エネルギーであり、 λ_{IMFP} はQW層の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の $\text{In } 3d_{5/2}$ 準位から放出される光電子の非弾性平均自由行程である。最後に、HAXPESの実験スペクトルとフィッティングからパラメータの最適化を行うことで、バンド構造を抽出した。

本解析では、測定装置や条件に起因するスペクトル幅とピエゾ電界に由来するスペクトル幅を区別する必要がある。測定起因のスペクトル幅の見積もりには、MQW試料のQW層の膜厚に比べて十分に厚いGaInN層(= 50 nm)を持ち、相対的に格子歪の影響が緩和されると想定される試料(これをref. GaInN試料と呼ぶ)を使用した。HAXPESにより測定されたref. GaInN試料の $\text{In } 3d_{5/2}$ 準位のスペクトルについて、擬Voigt関数によるフィッティングを行い、そのパラメータを用いて $s(E_{piezo}, z)$ を定義した。 $s(E_{piezo}, z)$ よりも大きなスペクトル幅についてはピエゾ電界に起因するとして、実験スペクトルとのフィッティングにより最適化された $S(E)$ をデコンボリューションすることで、ピエゾ電界由来のバンド構造 $E_{piezo}(z)$ を求めた。

結果および考察：

図2(a)にはGaN $11\bar{2}6$ 非対称反射の近傍の逆格子マップを示す。 $q_z = 7.269 \text{ \AA}^{-1}$ のスポットがGaN層、 $q_z = 7.253 \text{ \AA}^{-1}$ のスポットが下地 $\text{GaIn}_{0.01}\text{N}$ 層、そしてMQW由来の回折点(サテライトピーク)が確認された。図2(a)には、運動学的回折理論のもとMQWの平均格子定数に相当する0次の回折点(MQW 0次)を示すが[11]、発光波長の増加によって、0次のピーク位置が低 q_z 側にシフトしていることが確認できる。これは同程度の膜厚を持つ試料の場合、In組成の変化を示すものである。また、MQWのサテライトピークの q_x はGaNと同程度であることから、MQW層の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ とGaNの基板面内方向の格子がほぼ整合していることがわかった。よって、全3試料において、格子歪に起因するピエゾ電界が発生していることが示唆される。

次に、MQW 0次の回折点の広がりに着目すると、In組成の増加に伴って広がりが大きくなることが確認され、特に試料3(赤)では、回折点が q_x の減少方向かつ q_z の増加方向に広がっていることがわかった。試料3の結果に対して、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の基板面内方向の格子がGaNの格子に対して完全に緩和した場合と完全に整合した場合において理論的に求められる回折点(赤点)、及びそれらを結ぶ直線(赤点線)を重ねて示した。その結果、MQW 0次の回折点は緩和方向に広がっていることがわかった。これは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の基板面内方向の格子の大部分はGaNに整合しているものの、部分的に格子緩和した領域が存在することを示唆すると考えられる。一般的に、In組成が20–30%程度の場合、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の格子が拡大することによって積層欠陥やトレンチ欠陥等が発生し、それに付随して格子歪が緩和することが報告されている[12, 13]。今回の試料3においても、同様に格子歪の緩和が発生していると考えられる。

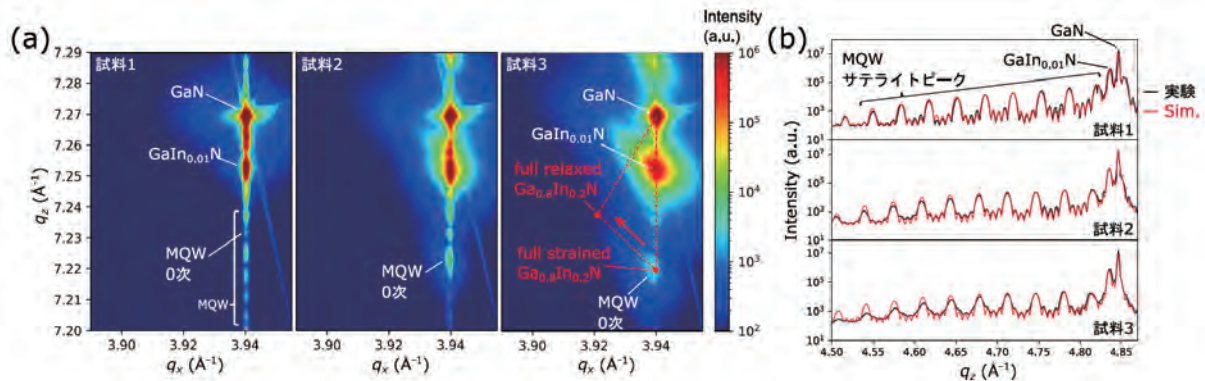


図2. (a) $11\bar{2}6$ 非対称反射近傍の逆格子マップ (b) 0004対称反射近傍の

逆格子マップの $q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ における q_z 方向の強度プロファイル

図 2(b)には、GaN 0004 対称反射近傍の逆格子マップから、 $q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ における q_z 方向の強度プロファイルを抽出した結果を示す。 $q_z = 4.846 \text{ \AA}^{-1}$ のスポットが GaN 層、 $q_z = 4.836 \text{ \AA}^{-1}$ のスポットが下地 GaIn_{0.01}N 層、低 q_z 側には MQW のサテライトピークが確認できる。また、図 2(b)には、Ga_{1-x}In_xN と GaN の基板面内方向の格子が整合することを仮定した場合のシミュレーションによるフィッティング結果を示す。フィッティングは MQW を構成する Ga_{1-x}In_xN 層の In 組成と膜厚、および最表面の GaN 層の膜厚をパラメータとした。フィッティングにより決定した MQW の膜厚と In 組成を表 1 に示す。表 1 より、MQW の平均膜厚は試料間でわずかにばらつきはあるものの同程度であることがわかった。また、In 組成は試料の発光波長の増加と対応して増加していることが確認された。よって、piezo電界もこれらと対応した結果であることが予想される。

表 1. q_z 方向の強度プロファイルのフィッティング結果

試料	MQW 膜厚 (nm)	In 組成 x
1	3.00	0.212
2	3.05	0.248
3	3.08	0.250

図 3(a)に HAXPES による In 3d_{5/2} 準位の測定結果を示す。比較のために ref. GaInN 試料(In 組成 x = 0.104)のスペクトルも示す。各データはピークトップの強度で規格化して表示している。図 3(a)より、ref. GaInN 試料の In 3d_{5/2} 準位のスペクトルはほぼ左右対称のピーク形状であることがわかった。よって、piezo電界によるバンドベンディングの影響はほとんど含まれないと考えられる。また、全 3 試料において、ref. GaInN 試料のスペクトルよりもスペクトル幅が大きく、piezo電界に起因するエネルギーシフトが反映された結果であると考えられる。スペクトル幅は 3 試料の中で試料 1 が最小で、続いて試料 3、試料 2 の順に大きくなることがわかった。

図 3(b)には、図 3(a)の試料 1 についての In 3d_{5/2} 準位のスペクトルと上記スペクトルシミュレーションの結果を示しており、図 3(c)には XRD と HAXPES で見積もった In 組成に対する piezo電界の結果を示す。シミュレーション結果はエネルギーシフト量を変えた時の結果を示しているが、フィッティングにより最適化された結果(0.61 eV)は実験結果とよく一致していることがわかる。また、表 2 にはフィッティング解析により決定した QW 層 Ga_{1-x}In_xN で生じるエネルギーシフトと piezo電界の大きさを示す。表 2 より、QW 層 Ga_{1-x}In_xN で生じるエネルギーシフトは、図 3(a)で確認されたスペクトル幅と同様に、試料 1 < 試料 3 < 試料 2 の順であることがわかった。これは XRD から見積られた In 組成から想定される piezo電界の大きさの順とは異なっている。

図 3(c)と表 2 より、試料 1 (緑)から試料 2 (橙)へは In 組成の増加に対応して piezo電界が大きくなる結果となった。Ga_{1-x}In_xN の弾性定数や圧電定数が In 組成に対して GaN と InN の値の線形関係で表現できると仮定した場合、GaN 上にコヒーレントに成長させた Ga_{1-x}In_xN に生じる piezo電界の理論値は、In 組成 x = 0.2–0.3 の範囲で 1.5–2.5 MV/cm と見積もられる[4]。よって、今回の評価結果は理論値と比べて大きいことがわかった。これは、QW 層 Ga_{1-x}In_xN で生じる自発分極や不純物等に由来するエネルギーシフトを考慮していないことが原因の一つであると考えられる。

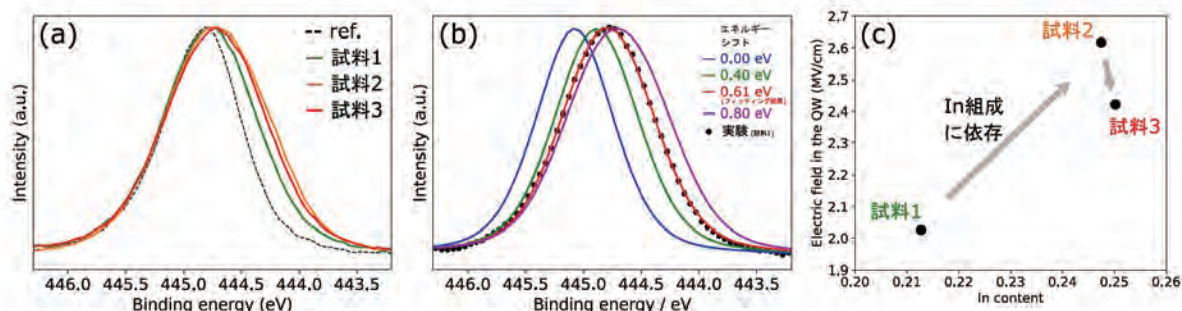


図 3. (a) Ga_{1-x}In_xN 層の In 3d_{5/2} 準位の HAXPES スペクトル (b) スペクトルシミュレーションと実験スペクトル (c) In 組成に対する piezo電界の大きさ

表 2. スペクトル解析により決定されたエネルギーシフトとピエゾ電界

試料	エネルギーシフト (eV)	ピエゾ電界 (MV/cm)
1	0.61	2.03
2	0.80	2.62
3	0.75	2.42

試料 2 (橙)から試料 3 (赤)では、In 組成がわずかに増加するのに対してピエゾ電界は低下する結果となった。これは HAXPES が μm ~ mm スケールの面内平均の評価であることと関係している。図 2(a)に示した XRD の結果からも示唆される通り、高 In 組成の場合には積層欠陥やそれに伴う $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 層の格子歪の緩和領域が増加すると考えられ、その領域ではピエゾ電界は小さくなると考えられる。そのため、HAXPES ではそれらの領域におけるピエゾ電界も含めた平均的なピエゾ電界が得られたと考えられる。

まとめ：

本研究では、GaInN 層のピエゾ電界評価を目的として、HAXPES による電子状態評価とスペクトルシミュレーションを組み合わせた評価手法の構築を行った。また、XRD による結晶構造解析を用いて GaInN 層の In 組成を見積もり、構築した解析手法により見積もられるピエゾ電界との相関を調査した。緑~橙帯発光の試料では、MQW 層の GaInN の In 組成が増加するにつれてピエゾ電界が増加する傾向が確認された。一方で、赤帯発光の試料では橙試料と比べてピエゾ電界が低下することがわかった。これは GaInN 層の格子歪の緩和の影響が大きくなることに由来すると考えられる。今後、GaInN 層の In 組成を系統的に変化させた試料に対する評価を実施し、ピエゾ電界と In 組成の相関についてさらに調査を進めることで、結晶構造とピエゾ電界の相関や、ピエゾ電界に由来するバンド構造が発光特性に与える影響について明らかにすることを目指す。

参考文献：

- [1] Y. Narukawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1084 (2006).
- [2] Y. Narukawa *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **205**, 1081 (2008).
- [3] H. S. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3426 (1998).
- [4] T. Takeuchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1691 (1998).
- [5] M. Thomsen *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **248**, 627 (2011).
- [6] Z. H. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 041915 (2007).
- [7] L. Zhou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 121909 (2009).
- [8] M. Lohr *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **253**, 140 (2016).
- [9] S. Tanuma *et al.*, *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 165 (1994).
- [10] O. Ambacher *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **216**, 381 (1999).
- [11] A. Segmüller and A. E. Blakeslee, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 19 (1973).
- [12] F. C.-P. Massabuau *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 212107 (2012).
- [13] H. K. Cho *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **231**, 466 (2001).

(Received: February 1, 2021; Accepted: June 16, 2021; Published: August 26, 2021)

*現所属：ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社

*Current affiliation: Sony Semiconductor Solutions Corporation

水島他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(5), 351(2021) より転載

XAFS 測定による銅系吸収剤のガス状微量金属除去特性の評価 Evaluation of removal performance of gaseous trace metal element by copper-based sorbent using XAFS

秋保 広幸¹, 岳田 彩花¹, 野口 真一², 武間 伊佐久²
Hiroyuki Akiho¹, Ayaka Takeda¹, Shinichi Noguchi², Isaku Buma²

¹一般財団法人電力中央研究所, ²株式会社電力テクノシステムズ
¹CRIEPI, ²DENTEC. Co. Ltd.

炭素資源のガス化プロセスにおけるガス状水銀の除去技術開発の一環として、SPring-8 の BL16B2 において、独自開発した水銀吸収剤の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。この水銀吸収剤は、銅を反応成分としており、使用後に微量の酸素共存下で加熱することで水銀吸収性能を回復する特徴を有している。本研究では、吸収剤へのセレンの付着による水銀吸収性能低下の要因解明に向け、石炭ガス化ガスの流通および酸素共存下での加熱再生を交互に繰り返した吸収剤を対象に、蛍光法にて XAFS 測定を行った。測定結果の解析により、石炭ガス化ガスの流通により吸収剤に付着したセレンの化学形態や、加熱再生に伴いセレンの化学形態が変化することが分かった。

キーワード：石炭，ガス化，水銀，セレン，吸収剤，XAFS

背景と研究目的

石炭等の炭素資源には、微量ながら水銀等の重金属が含まれる場合があり、利用方法によって水銀の存在形態が大きく異なる。焼却施設などの燃焼排ガス中において、水銀は主に水溶性の塩化第二水銀 (HgCl_2) として存在し、スクラバーでの湿式吸収や活性炭吸着等で除去できる^[1]。一方、炭素資源をガス化利用する場合、ガス化ガスの組成が H_2 や CO 等を含む還元性であり、水銀は非水溶性で反応性に乏しい金属水銀蒸気 (Hg^0) として存在するため、活性炭吸着等の方法が利用できない。そのため電力中央研究所では、還元性のガス化ガスに含まれる Hg^0 を吸収可能な、銅を反応成分とする吸収剤 (以下、銅系吸収剤) の開発を進めている。

銅系吸収剤の主な特徴として、事前の硫化処理によって生じる硫化銅が水銀吸収性能を持つこと、使用済みの吸収剤を酸素共存下で加熱再生することで吸収した水銀を放出し、水銀吸収性能が回復することの 2 点が挙げられる。なお、加熱再生時に放出した水銀は、

添着活性炭を用いて濃縮回収することができる^[2]。

最近の検討において、銅系吸収剤にセレンが付着すると水銀吸収性能が低下する可能性があることがわかってきた。しかしながら、銅系吸収剤へのセレンの付着機構や化学形態に関しては不明な点が多い。そこで本研究では、XAFS 測定により銅系吸収剤に付着したセレンの化学形態について検討した。

実験

銅系吸収剤を用いたセレンの付着試験および吸収剤の再生試験は、2021年度に電力中央研究所において実施し、XAFS測定は産業用専用ビームラインのBL16B2にて実施した。

Fig.1に、シリカ製のハニカム基材に銅を担持させて試作した銅系吸収剤の外観を示す。本研究では、ハニカム型の銅系吸収剤を所定の大きさ (18 mm×18 mm×200 mm) に切り出し、石炭ガス化炉に併設した試験装置内の反応器Aに充填し、セレンを含む石炭のガス化ガス (主な組成: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2S ,

COS, NH₃, Hg⁰, N₂) を約140°C、0.9 MPaにて約4時間流通させた。ガス流通後、反応器Aから銅系吸収剤を取り出して最上流部から分析用に試験片(18 mm×18 mm×25 mm)を一部採取した。その後、銅系吸収剤本体を装置内の反応器Bに充填して酸素共存下(O₂: 1%、N₂ベース)、280°Cにて加熱再生した。再生後に銅系吸収剤本体を反応器Bから取り出し、その最上流部からさらに試験片を一部採取して、残りの銅系吸収剤本体を反応器Aに再度充填した。上記のガス流通工程と加熱再生工程を交互に3回繰り返し、各工程後に採取した計6つの試験片をXAFS測定に供した。Fig.2に、試料ホルダーに固定した銅系吸収剤の試験片の外観を示す。

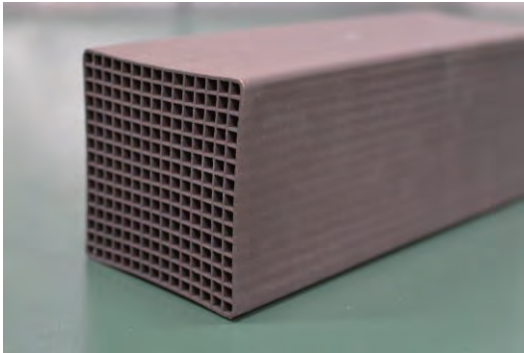


Fig. 1. Appearance of the honeycomb-shaped copper-based sorbent (CBS) (78 mm×78 mm×600 mm) [3].

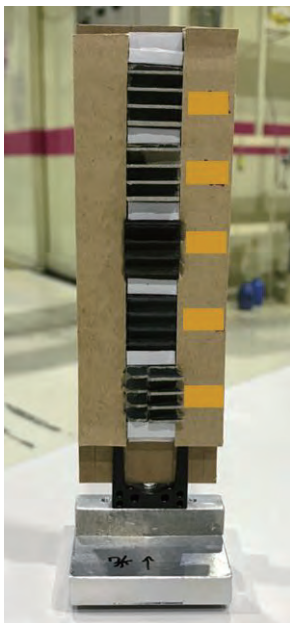


Fig. 2. Honeycomb-shaped CBS samples fixed on the sample holder for XAFS measurement.

比較のため、5種類のセレン化合物(Se, SeO₂, Na₂SeO₃, Na₂SeO₄, SeS₂)を窒化ホウ素(BN)とそれぞれ混合してΦ10 mmのペレットに成型し、標準試料とした。BL16B2において、銅系吸収剤試料およびセレン標準試料にX線を照射し、入射X線および蛍光X線の強度をイオンチャンバーおよび25素子SSD検出器を用いてそれぞれ計測した。入射X線のビームサイズは、4象限スリットを用いて縦0.5 mm×横2 mmに調整した。

また、水銀吸収容量とセレン付着量との関係を調べるため、銅系吸収剤に含まれる水銀およびセレンの定量分析を行った。各試験片を粉砕し、硝酸およびフッ酸を用いて酸分解した後、水銀については加熱気化冷原子吸光法、セレンについてはICP質量分析法を用いて分析した。

結果および考察

(1)水銀吸収性能に対するセレンの影響

Fig.3に、3回のガス流通および加熱再生後の銅系吸収剤試料に含まれる水銀およびセレンの含有量を示す。石炭ガス化ガスの流通は約4時間と限定的であったが、最上流部から試験片を採取したことから、Fig.3に示した単位重量当たりの水銀含有量は、銅系吸収剤の水銀吸収性能に相当するものとして解析を行った。

模擬ガス雰囲気での検討において、繰り返しの伴い銅の硫化が進行するにつれて銅系吸収剤の水銀吸収容量が増加し、約5回目以降で安定する初期特性が得られている^[2,3]。しかしながら、本試験におけるガス流通後の水銀含有量を比較すると、1回目から2回目に掛けての濃度増加はわずかであり、3回目には大きく減少した。また、1回目のガス流通後の銅系吸収剤にセレンが含まれており、繰り返しの伴い含有量が増加した。一方、加熱再生では水銀濃度が大きく減少したが、セレンについては一定程度の濃度減少にとどまり、蓄積する傾向があった。

以上より、石炭のガス化ガスに含まれるセレンの付着とその蓄積により、銅系吸収剤の水銀吸収性能が低下することが明らかとなった。

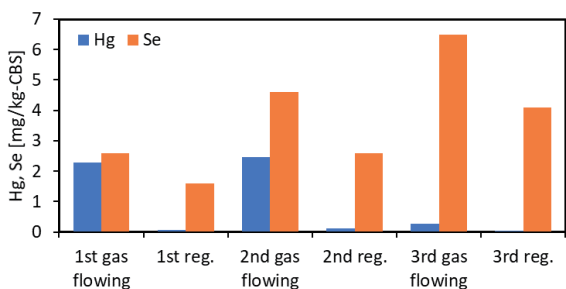


Fig. 3. Amounts of mercury and selenium in the honeycomb-shaped CBS samples.

(2)銅系吸収剤に付着したセレンの化学形態

Fig.4 に、ガス流通後および加熱再生後の銅系吸収剤試料とセレン標準試料の XANES スペクトルを示す。標準試料の XANES スペクトルでは、ピークトップのエネルギー値がセレンの価数とともに上昇し、0 価の Se では 12.654 keV、4 価の SeO₂ および Na₂SeO₃ では 12.658 keV、6 価の Na₂SeO₄ では 12.662 keV であった。同族元素同士の化合物である SeS₂ は Se と同じ値でピークをとったことから、SeS₂ 中のセレンは 0 価と考えられる。

加熱再生後の銅系吸収剤試料の XANES スペクトルをセレン標準試料と比較すると、3 試料とも 4 価のセレン標準試料と同じ 12.658

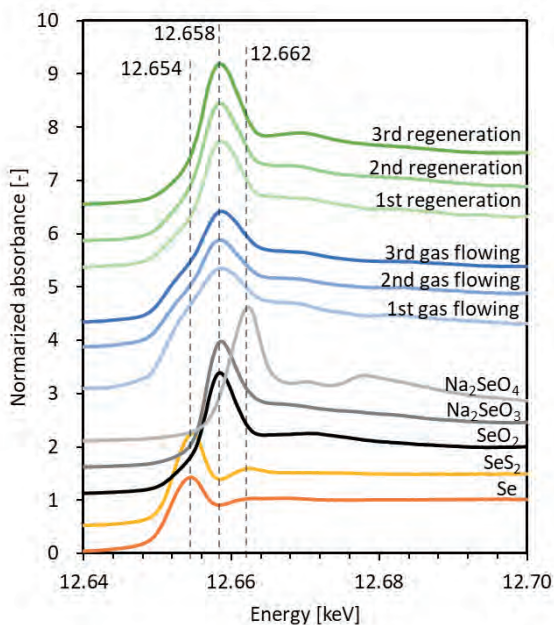


Fig. 4. Normalized Se-K XANES spectra of CBS samples after gas flowing step and regeneration step and those of the Se standard samples.

keV でピークをとり、スペクトルの形状は SeO₂ とほぼ一致していた。一方、ガス流通後の銅系吸収剤試料は、4 価のセレン標準試料と同じエネルギー値でピークをとったものの、より低エネルギー側で緩やかな吸収率の上昇が確認された。このことから、ガス流通後の銅系吸収剤には、4 価および 4 価より低い価数のセレン化合物が混在していることが分かった。

Fig.5 に、3 回目のガス流通後および加熱再生後の銅系吸収剤試料とセレン標準試料の EXAFS スペクトルから導出した動径分布関数を示す。標準試料のうち、セレン酸化物である SeO₂、Na₂SeO₃、Na₂SeO₄ では Se 原子の中心から約 1.2~1.3 Å の距離で Se-O 結合のピークが見られ、O 原子の配位数が多いほど強度が増大した。単体金属である Se では約 2.1~2.2 Å に Se-Se 結合のピーク、SeS₂ では約 2.0 Å に Se-S 結合のピークが確認された。

銅系吸収剤試料では、セレン酸化物および SeS₂ と同程度の原子間距離でピークが見られた。そのため、銅系吸収剤に付着したセレン化合物は、Se-O 結合および Se-S 結合を有すると推定される。また、ガス流通後に比べて

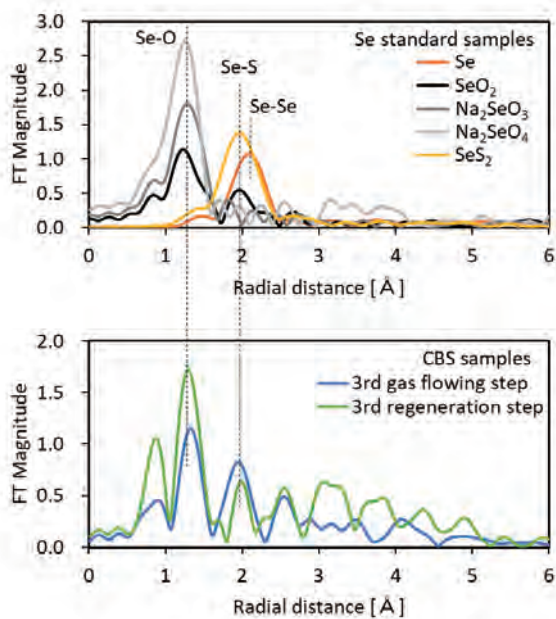


Fig. 5. Fourier transform (FT) of k³-weight Se K-edge EXAFS spectra for Se standard samples (upper) and CBS samples (lower).

加熱再生後の Se-O 結合の強度が増大しており、その変化量は SeO_2 と Na_2SeO_3 の差と同程度であった。

これらの結果から、石炭ガス化ガスを流通させた際に銅系吸収剤に付着したセレンは、4 価の SeO_2 および Se-S 結合を有するセレン化合物であり、酸素共存下での加熱再生によって SeO_2 の Se 原子に O 原子がさらに配位して安定な亜セレン酸化合物を形成することが示唆された。

以上、本研究により、セレンの付着や蓄積による銅系吸収剤の水銀吸収性能の低下が明らかとなり、吸収剤中のセレンの化学形態や加熱再生によってその化学形態が変化することが分かった。

今後の課題

銅系吸収剤へのセレンの付着や蓄積による水銀吸収性能の低下の対策として、ガス流通時のセレン付着の防止、あるいは加熱再生時のセレン放出の 2 点が考えられる。今後は、銅系吸収剤の水銀除去性能に対するセレン付着の影響解明と対策検討に向け、引き続き実験や XAFS 測定を行う計画である。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP16002）の結果、得られたものです。

参考文献

- [1] 高岡昌輝: 廃棄物学会誌, Vol.16, No.4, 213 (2005)
- [2] 秋保広幸, 小林誠, 布川信, 栃原義久, 山口哲正, 伊藤茂男: 電力中央研究所報告 M07017 (2007).
- [3] H. Akiho, M. Kobayashi: Fuel **253**, 1385 (2019).

2019A5050, 2019B5050
2019A5351, 2019B5351BL16XU
BL16B2

Al₂(SO₄)₃ 含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動 Structure and Reduction Behavior of Iron Rust of Carbon Steel Covered with Al₂(SO₄)₃-added Resin Coating

出口 博史^a, 林田 将汰^{b,*}, 土谷 博昭^b, 花木 宏修^{b,c}, 山下 正人^{b,c}, 藤本 慎司^b
Hiroshi Deguchi^a, Shota Hayashida^{b,*}, Hiroaki Tsuchiya^b, Koushu Hanaki^{b,c},
Masato Yamashita^{b,c}, Shinji Fujimoto^b

^a関西電力株式会社, ^b大阪大学, ^c株式会社京都マテリアルズ

^aKansai Electric Power Co., Inc., ^bOsaka University, ^cKyoto Materials Co., Ltd.

*現所属 日本製鉄株式会社 *Current affiliation: NIPPON STEEL CORPORATION

金属カチオンを鉄さび中に導入すると、さびの種類や構造を制御できることが報告されている。本研究では、Al カチオンがさびの種類と還元反応に及ぼす影響を調査するため、Al₂(SO₄)₃ を含有した樹脂で被覆した炭素鋼と被覆しない炭素鋼の腐食試験と還元実験を行い、生成したさびを X 線回折法と XAFS 法により解析した。その結果、Al カチオンは鉄さびの還元によるカソード反応を抑制することがわかった。

キーワード：鉄さび、カソード反応、X 線回折、XAFS

背景と研究目的：

鉄鋼材料は強度、靱性、加工性に優れているため、構造物、プラント、機器類に広く用いられている。その一方で、O₂ や H₂O と反応し、比較的大きい速度で腐食することが知られており、耐食性の向上が重要な課題となっている。特に硫酸などによる酸性環境や塩分が存在する環境では鋼材は腐食が進行しやすく[1]、一層の対策が求められる。

鉄鋼材料が腐食するには、Fe が水溶液中に溶出するアノード反応と、アノード反応により生じた電子を消費するカソード反応が同時に進行する必要がある。一般的な腐食環境の場合、水溶液に存在する O₂ の還元反応がカソード反応を担うことで腐食が進行する。これを抑制する防食方法の1つとして、鋼表面への防食塗料の塗布がある。塗料を塗布すると、塗膜により鋼表面への O₂ の拡散が抑制されるため、O₂ 還元によるカソード反応速度は低下し、結果として鋼の腐食反応が抑制される。しかしながら、塗膜のマイクロクラックや劣化などにより水溶液が鋼材表面にまで浸透し、さび層が形成されると、さび層中の FeOOH (オキシ水酸化鉄) が Fe₃O₄ (マグネタイト) へ還元される反応がカソード反応の役割を担うため、O₂ 濃度が低くても腐食が進む[2]。さらに塗膜の劣化等により十分な O₂ が Fe₃O₄ まで拡散すると、Fe₃O₄ は FeOOH に再酸化され、再びカソード反応の場を提供する。このようなさびの酸化・還元サイクルが形成されると、加速的に腐食が進行する。

一方、金属カチオンをさび層中に導入することで、生成するさびの種類や構造を制御できることが指摘されている。たとえば、Al₂(SO₄)₃ (硫酸アルミニウム) を含有する樹脂を炭素鋼に塗布し中性環境で腐食試験を行うと、防食性の高い α-FeOOH (ゲーサイト) 主体のさび層が形成されることが報告されている[3]。また、NiSO₄ (硫酸ニッケル) を含有する樹脂を炭素鋼に塗布し酸性環境で腐食試験を行うと、β-FeOOH (アカガネアイト) の生成量が増加するとともに、Ni²⁺ を含むことで β-FeOOH の結晶構造が変化することが報告されている[4]。これらのことから、金属カチオン導入によりさびの性質が変化し、FeOOH の還元反応を抑制できる可能性がある。

本研究では、硫酸と塩分が存在する酸性環境において、生成するさびの種類とさびの還元反応に及ぼす Al カチオンの影響を調査するため、Al₂(SO₄)₃ を含有した樹脂で被覆した炭素鋼と被覆しない炭素鋼の腐食試験と還元実験を行い、生成したさびを X 線回折法 (XRD) と XAFS 法により解析した。

実験：

表面を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含有した樹脂で被覆した炭素鋼と被覆しない炭素鋼の腐食試験を行った。試験片は $30 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ の SPCC-SB 磨き鋼板で、樹脂被覆試験片は溶剤を含むブチラール樹脂と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末を質量比で 5 : 1 で混合し約 0.1 mm の厚さで塗布して作製した。腐食試験は温度 65°C 、湿度 70%RH に保った恒温・恒湿庫内に試験片を静置し、試験片表面に約 1 mL の試験液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ g/L NaCl}$, pH 3) を 1 日 2 回、約 7 時間の間隔をあけて噴霧することにより行った。腐食試験期間として、無被覆試験片では 2、4、6、10 週間、樹脂被覆試験片では 6 週間の試験を行った。

次に、カソード分極による還元実験を行った。腐食試験後の試験片を $5.0 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ g/L NaCl}$ 水溶液に浸漬し、自然電位から $-1100 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ まで 0.5 mV/s で電位を掃引した。還元実験は、無被覆試験片では腐食試験期間 2 週間後、樹脂被覆試験片では 6 週間後の試験片を対象とした。なお、いずれの試験片においても多くのさびが生成しており、樹脂被覆試験片では樹脂による環境遮断性はほぼ喪失された状態であった。このため、還元実験に及ぼす樹脂被覆の影響は無視できると考えられる。無被覆試験片で樹脂被覆試験片と異なる 2 週間後の試験片を対象としたのは、樹脂被覆試験片と同じ 6 週間後の試験片ではさび層が極めて厚く剥離する危険があったためである。

腐食試験後と還元実験後のさびを分析するため、XRD 測定と XAFS 測定を実施した。金属カチオンを含むさびは微細な結晶から構成されている場合が多いため[5-8]、測定には高輝度放射光を用いた。

腐食試験後と還元実験後のさびを採取し、BL16XU で XRD 測定を行い、さびの組成を分析した。二結晶分光器により単色化された X 線を縦 0.1 mm × 横 1.5 mm に設定した入射側 4 象限スリットで整形し、ガラス試料板に充填したさび試料に照射した。さび試料は乳鉢、乳棒でよく粉砕してから測定に供した。Fe からの蛍光 X 線によるバックグラウンド上昇を抑制するため、X 線エネルギーは Fe の K 吸収端より十分高い 15 keV (波長 0.827 Å) とした。回折 X 線を、縦 0.1 mm × 幅 1.5 mm と縦 0.2 mm × 幅 2.0 mm に設定した 2 つの受光スリットを通して、YAP シンチレーション検出器により 2θ 角 $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲で測定した。

また、採取したさびの Fe K 吸収端の XAFS 測定を BL16B2 で行った。適度な X 線吸収度が得られるよう、粉砕したさびと窒化ホウ素をよく混合して錠剤成型したものを試料とし、標準的な透過法で測定した。標準試料として $\alpha\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 も測定した。得られた吸収スペクトルから解析ソフトウェア ATHENA [9]を用いて、XANES スペクトルを抽出し Fe の価数を求めた。

結果および考察：

図 1 に XRD 測定結果を示す。図 1 では、 $2\theta = 18.8 \text{ deg}$ の Fe_3O_4 のピーク高さで規格化してプロットした。腐食試験後の無被覆試験片では、腐食試験初期には α -、 β -、 γ -FeOOH (レピドクロサイト) と Fe_3O_4 からなるさびが生成されたが、試験期間が長くなるにつれて徐々に β -、 γ -FeOOH が減少し、腐食試験期間 10 週間では α -FeOOH と Fe_3O_4 とからなるさびに変化した。一方、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片では、同じ腐食試験期間 (6 週間) の無被覆試験片と比較すると、 α -FeOOH と γ -FeOOH ($2\theta = 19.2 \text{ deg}$) は同様に存在したが、 β -FeOOH が消失していない点で無被覆試験片と異なっていた。還元実験による変化に着目すると、無被覆試験片では還元前 (腐食試験期間 2 週間) に存在していた β -、 γ -FeOOH は還元後には消失し、 α -FeOOH も大幅に減少した。一方、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片では、還元前 (腐食試験期間 6 週間) に見られた α -、 β -FeOOH は還元後も減少しておらず、 γ -FeOOH のピーク ($2\theta = 7.6 \text{ deg}$) も観察された。これらのことから、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片に生成した α -、 β -、 γ -FeOOH は還元されにくい性質を有していると言える。

カソード反応の進行をより詳細に解析するため、XANES スペクトルから Fe の価数を評価した。図 2 に Fe K 吸収端 XANES スペクトルを、図 3 に XANES スペクトルから求めた Fe の吸収端エネルギーを示す。吸収端エネルギーは XANES スペクトルで吸光度が 0.5 となるエネルギーとした。図 3 で α -FeOOH の吸収端エネルギーは Fe^{3+} に、 Fe_3O_4 の吸収端エネルギーは $\text{Fe}^{2.67+}$ に相当する。腐食試験後の無被覆試験片では、腐食試験期間が長くなると Fe 価数が単調に低価数側にシフトし、試験期間 10 週間ではほぼ Fe_3O_4 の価数にまで低下したが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片では

試験期間 6 週間であっても無被覆の試験期間 2 週間とほぼ等しい価数を維持していた。還元実験を行うと、無被覆試験片（腐食試験期間 2 週間）の価数は Fe_3O_4 の価数近くまで大きく低下したが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片（腐食試験期間 6 週間）では価数の低下はわずかであった。これらの結果は XRD の結果とも矛盾しない。

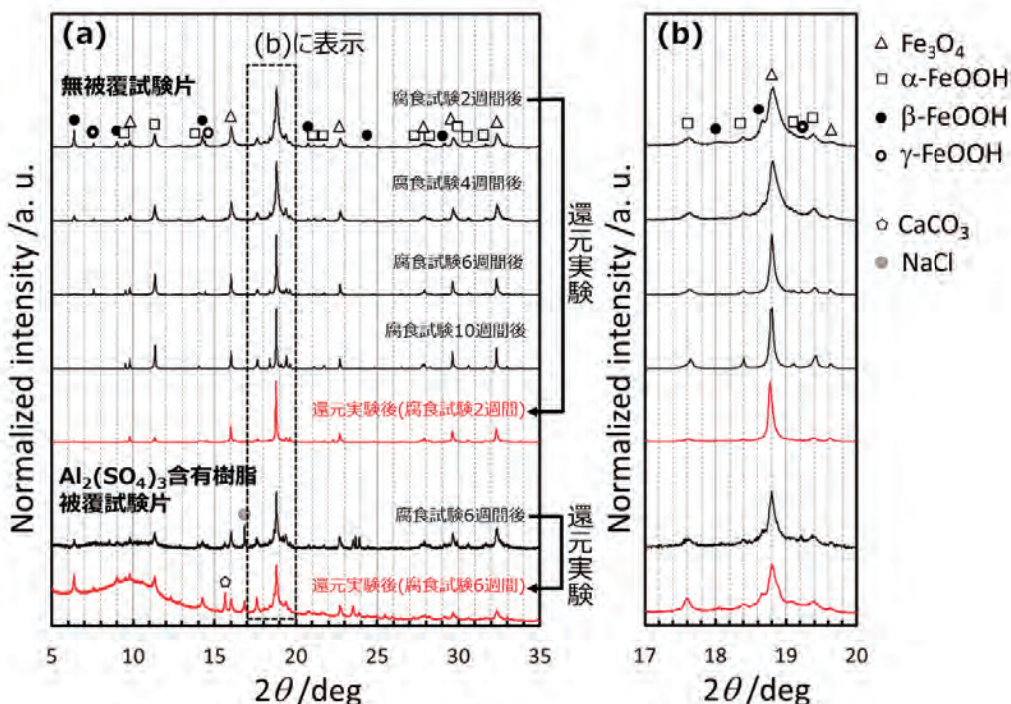


図 1. 腐食試験後および還元後さびの XRD 測定結果 ((b)は(a)の $2\theta=17\sim 20$ deg の拡大図)

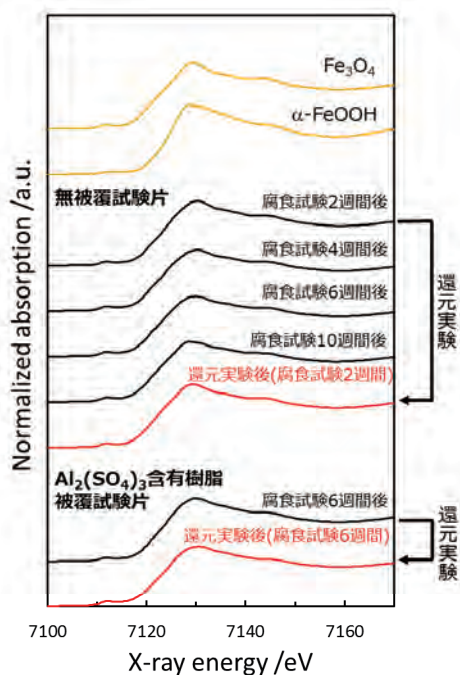


図 2. Fe K 吸収端 XANES スペクトル

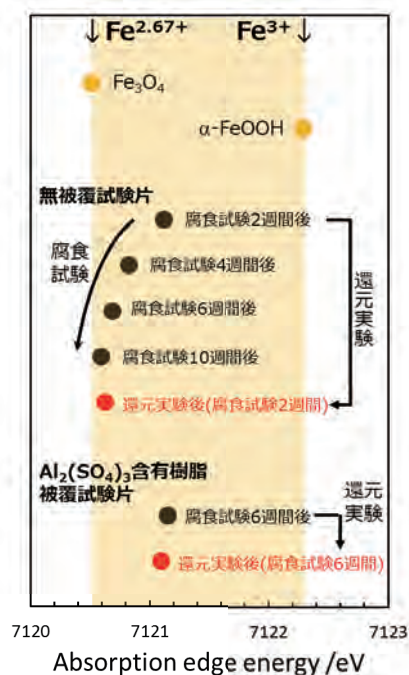


図 3. XANES スペクトルから求めた吸収端エネルギー

以上のことから、Al カチオンを作用させた場合の腐食のプロセスは次のように考察できる。無被覆試験片では、生成した α -、 β -、 γ -FeOOHのうち主に β -、 γ -FeOOHが Fe_3O_4 に還元され、これが酸素還元によるカソード反応とあわせてカソード反応の役割を担うことで腐食が進行する。一方、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した試験片では、 β -、 γ -FeOOHに還元に対する耐性が発現するため、それらのカソード反応に伴う腐食は抑制され、さらに α -FeOOHの還元耐性も増加している。ただし、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が試験液に十分溶出していない腐食初期に生成された β -、 γ -FeOOHは無被覆試験片と同様に Fe_3O_4 へと還元されると考えられる。図1で試験期間6週間の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂被覆試験片に見られた Fe_3O_4 はそうにして生成したと考えられる。腐食試験時間が長くなると、樹脂に添加した $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の多くは水溶液中に溶出し、これ以降生成される α -、 β -、 γ -FeOOHに還元に対する耐性を与える。試験期間6週間の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂被覆試験片に存在したさびの還元実験によるFe価数の変化はわずかであったことから、試験期間6週間ではほぼすべてのFeOOHは還元に対する耐性を有していると考えられる。

以上のことから、Al カチオンはさびの還元によるカソード反応を抑制することで、腐食を低減する効果を有すると考えられる。

林田らは、 NiSO_4 含有樹脂で被覆した炭素鋼について本稿と同様の条件で腐食試験を行った結果、生成した β -FeOOHは Ni^{2+} を含み、結晶構造が変化したと報告した[4]。本研究のように $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した場合においても、生成される α -、 β -、 γ -FeOOHはAlカチオンを含み、その結果結晶構造が安定し、還元耐性を発現した可能性がある。

まとめ：

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆した炭素鋼と被覆しない炭素鋼に対して、硫酸と塩分を含む酸性環境での腐食試験と腐食試験後の還元実験を行い、生成したさびを分析した。その結果、被覆しない炭素鋼では腐食試験中に β -FeOOHと γ -FeOOHの Fe_3O_4 への還元反応が進行するが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有樹脂で被覆するとそれらの還元反応が抑制されることがわかった。このことは、Alカチオンがさびの還元によるカソード反応の進行を抑制することを示しており、Alカチオンは腐食を低減する効果を有することが期待できる。

謝辞：

本研究の一部はJSPS 科研費基盤研究 (B) JP19H02479 の助成を受けて実施した。

参考文献：

- [1] Y. He *et al.*, *Mater. Charact.*, **142**, 540 (2018).
- [2] U. R. Evans and C. A. Taylor, *Corros. Sci.*, **12**, 227 (1972).
- [3] M. Yamashita *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, **66**, 93 (2017).
- [4] S. Hayashida *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, **69**, 148 (2020).
- [5] M. Yamashita *et al.*, *Corros. Sci.*, **36**, 283 (1994).
- [6] M. Yamashita *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 26 (1994).
- [7] M. Yamashita *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 82 (2000).
- [8] T. Ishikawa *et al.*, *Corros. Sci.*, **45**, 1037 (2003).
- [9] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).

(Received: September 22, 2021; Accepted: November 16, 2021; Published: December 27, 2021)

出口他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(7), 550(2021) より転載

環境規制に対応したアンチモン価数評価技術の開発 Investigation of Antimony Valence Analysis Method for Environmental Regulations

沖 充浩¹, 盛本 さやか¹, 佐藤 友香¹
Mitsuhiro Oki¹, Sayaka Morimoto¹, Yuka Sato¹

¹株式会社東芝
¹Toshiba Corporation

環境規制候補物質であるアンチモンについて、高価な分析装置を必要としない簡便な価数別分析手法を検討した。JIS 法では試料溶液調製工程において三価から五価への価数変化が起こるが、硝酸を用いないことで価数変化を抑制可能であることを XAFS 分析により明らかにして、吸光光度法によりアンチモンを価数別に分析できる手法を確立した。

キーワード：X 線吸収微細構造, アンチモン, 価数分析, 環境規制

背景と研究目的

世界的な環境問題に対する意識の高まりとともに、化学物質に関わる規制は非常に厳しくなっている。2006 年 7 月に欧州連合 (EU) において施行された、電気電子機器における特定有害物質の使用を制限する RoHS 指令 (Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) においては、電気電子製品に用いる構成材料から鉛 (Pb)、水銀 (Hg)、カドミウム (Cd)、六価クロム (Cr⁶⁺)、ポリ臭化ビフェニル (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) の有害 6 物質の使用が禁止された [1]。その後、2019 年に規制対象物質として、4 種のフタル酸エステル類が追加され、今後増えることが予想される。また、2007 年 6 月には、化学物質の登録、評価、認可、および制限に関する規制である REACH 規則 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) が発効した。REACH 規則では、年間 1 トン以上市場に導入される化学物質について、欧州化学品庁 (ECHA : European Chemicals Agency) への登録が義務付けられ、発がん性や残留・蓄積性などの安全面で非常に高い懸念がある高懸念物質

(SVHC : Substances of very high concern) を中心とした化学物質管理が必要となる。このように、近年化学物質の規制が厳しくなっているのが現状であり、これらの物質を製品から排除し、含有の有無を見極め、さらに物質の代替化を進めるべく、測定法を構築するなどの対応を進める必要がある。

我々は、対象物質としてアンチモンに着目した。アンチモンは工業材料として、ガラスの清澄剤や樹脂の難燃助剤として使用されることが多いが、価数により毒性が異なることから、元素としての含有量だけでなくその価数も管理する必要がある [2]。アンチモンの価数別分析手法としては、水素化物発生 ICP-MS 法などがあるが [3, 4]、操作が煩雑であり高価な分析装置を要するといった課題があり、製品含有化学物質管理のためのスクリーニング手法として適用できる簡易分析手法が求められている。

高価な分析装置を使わずアンチモン濃度を定量する方法として、吸光光度法による分析法があり、公定法として JIS K 0102: 2016 (工業排水試験方法) に定められている。本研究では、この手法を参考にアンチモンの価数別分析手法を確立することを目的とした。

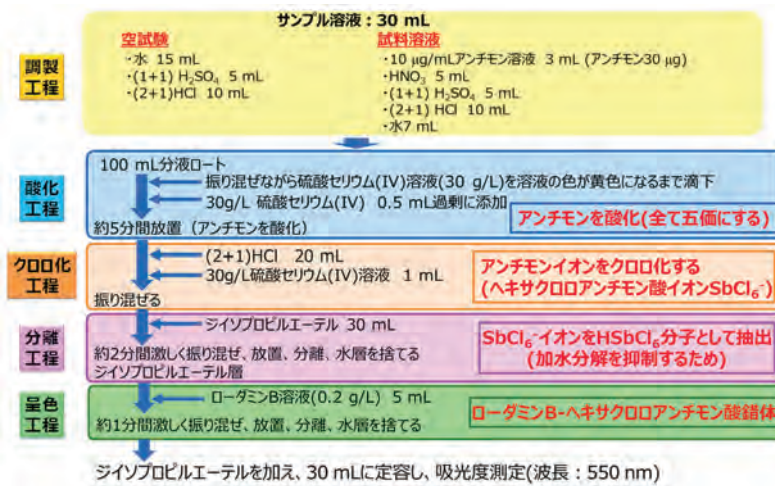


Fig. 1. Determination of antimony by spectrometric detection (JIS K 0102).

実験

吸光光度法によりアンチモンを分析する際のフローをFig. 1に示す。JIS法は大きく分けて、溶液調製工程、酸化工程、クロロ化工程、有機層への抽出工程および呈色工程で構成されており、総アンチモン量を定量するために、全てのアンチモンを五価に酸化し、クロロ化した後にローダミンBと錯体を形成することで呈色させている。この手法を利用し、三価のアンチモンを各工程において酸化させることなく、五価のアンチモンのみを呈色させることができれば、価数別の分析が可能となる。つまり、前処理工程において三価から五価への価数変化を起こさないようにすることができれば、価数別分析が可能であると考えた。三価および五価の標準溶液(アンチモン濃度：1000 μg/mL)を準備して、JIS法に従って溶液調製を行い、前処理工程を変更して呈色試験を実施した。また、それらの各溶液をXAFS法により測定し、アンチモンの価数を評価した。XAFS測定は、SPring-8のBL16B2において実施し、分光器のSi(311)結晶面を用いて透過法によりSb-K吸収端のスペクトルを取得した。

結果および考察

三価と五価およびそれらを1:1で混合したアンチモン溶液について、Table 1(左)に示す調整方法で前処理を行い、ローダミンBによる呈色試験を行った。各前処理条件における呈色試験結果をTable 1(右)に示す。Table 1の結果からわかるように、酸化工程を省略

Table 1. Sample preparation conditions and results of colorimetric test.

調整方法	試料溶液の呈色		
	三価	五価	三価+五価
①酸化工程なし	あり	あり	あり
②酸化工程なし+クロロ化工程での塩酸添加なし	あり	あり	あり
③酸化工程なし+クロロ化工程なし	あり	あり	あり
④硝酸添加なし+酸化工程なし+クロロ化工程なし	なし	なし	なし

した場合においても、三価アンチモンの溶液に呈色が確認され、調製工程において三価から五価への価数変化が起こっていることが示唆された。三価アンチモン溶液に対して、調製工程での前処理を行った溶液について、XAFS測定を行った結果をFig. 2に示す。Fig. 2からわかるように、調製工程において酸を添加した溶液のスペクトルは、吸収端が高エネルギー側へシフトしており、一部が三価か

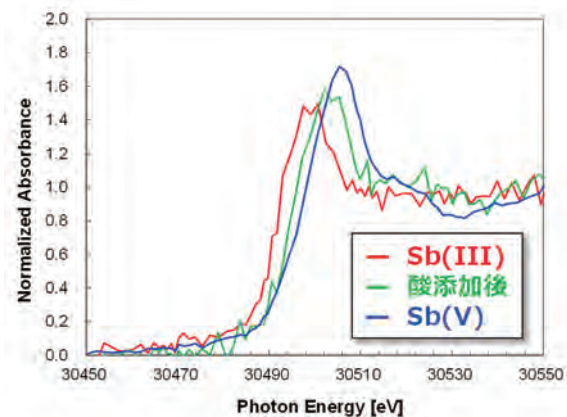


Fig. 2. Sb-K XAFS spectra of antimony solutions.

Table 2. Sample preparation conditions.

種類	A (コントロール)	B (硝酸なし)	C (硫酸なし)	D (塩酸なし)
試料溶液	0.6	0.6	0.6	0.6
硝酸	1.0	—	1.0	1.0
硫酸 (1+1)	1.0	1.0	—	1.0
塩酸 (2+1)	2.0	2.0	2.0	—
純水	1.4	2.4	2.4	3.4
合計量 (mL)	6.0	6.0	6.0	6.0

ら五価へ価数変化してしまったと考えられる。つまり JIS 法により試料溶液を調製した場合には、酸化工程以前において価数変化が生じていることがわかった。

次に、調製工程で用いる酸の種類を変更することで価数変化を抑制できないか検討を行った。Table 2 に示す 4 種類の酸溶液を準備し

て、アンチモン溶液と混合した場合の価数変化挙動を確認した。

三価および五価のアンチモン溶液について、4 種類の酸溶液と混合した場合の Sb-K 吸収端 XAFS スペクトルを Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より、三価アンチモンの溶液について、酸溶液 B を除く 3 種類の酸溶液と混合した場合には、Sb-K 吸収端 XAFS スペクトルは高エネルギー側へシフトしており、三価から五価への価数変化が確認された。一方、五価アンチモンの溶液については、全ての種類の酸溶液に対して五価からの価数変化は見られなかった。以上のことから、酸溶液 B つまり溶液調製工程で硝酸を添加しない場合のみ、アンチモンの価数変化が起こらず、価数別の分析が可能であることが示唆された。そこで、JIS 法において溶液調製工程で添加する酸の種類を変更（硝酸添加なし）し、以降は同様の操作を行って、実際にこの溶液にジイソプロピルエーテルを添加して有機層への抽出操作を行い、ローダミン B を加えて呈色させた。その結果を Fig. 4 に示す。

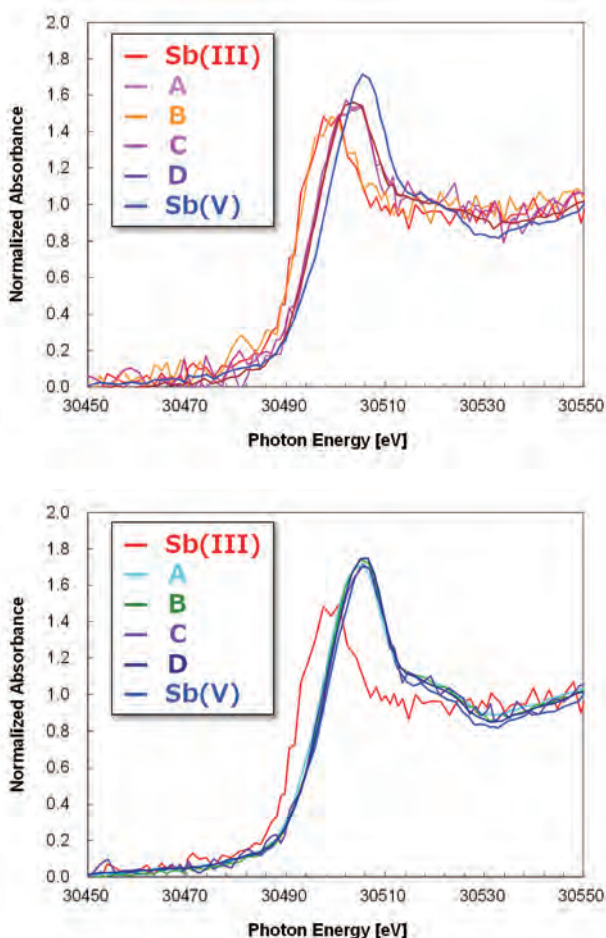


Fig. 3. Sb-K XAFS spectra of Sb(III) solutions (upper) and Sb(V) solutions (lower).



Fig. 4. Results of colorimetric test.

Fig. 4 からわかるように、調製工程において硝酸を用いないことで、三価のアンチモン溶液を呈色させず、五価のアンチモン溶液のみ呈色させることが可能であった。

まとめ

JIS 法における溶液調製工程の酸の種類を変更することで、比色法によりアンチモンを価数別に分析可能であることがわかった。つまり、本手法により五価アンチモン濃度を求め、JIS 法により求めた総アンチモン濃度から五価アンチモン濃度を減算することで、三価アンチモン濃度を求めることができ、高価な分析装置を使用することなく、吸光光度法によりアンチモンの価数別分析が可能となった。本手法を用いることで、製品や各種材料に含まれるアンチモンの濃度と価数を簡便に求めることができる。これを製品含有化学物質管理のためのスクリーニング法として活用し、有害物質を含まない製品づくりに貢献する。

参考文献

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official J. European Union, 2003. 37: 19–23.
- [2] A. K. Jaiswal, N. G. Giri, M. Gupta, A. Jha, R. K. Ojha: *J. Pharm. Asv. Res.* **2**, 452 (2019).
- [3] 谷崎定二, 馬場謙三, 門上希和夫, 篠原亮太: *分析化学* **46** (11), 849 (1997).
- [4] M. Krachler and H. Emons: *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 20 (2001).

XAFS による蛍光体の劣化評価 The Deterioration Evaluation of Phosphor with Using XAFS.

小林 裕, 岡崎 俊幸, 榎 篤史
Yutaka Kobayashi, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社
NICHIA Corporation

青色 LED (Light Emitting Diode) と蛍光体を組み合わせた白色 LED は広く普及しているが、蛍光体の改良により解決すべき問題もいまだ多く存在する。蛍光体の改良のためには、劣化メカニズムの知見を得ることが重要である。本実験では駆動試験により色調のシフトが確認されている β 型サイアロン蛍光体について、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定を行い、駆動前後の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを比較した。駆動前後で蛍光体内の Eu 価数が増加し、駆動中のその場観察の結果から連続的な変化が起こっていると確認された。ただし同時にスペクトルの S/N 比の改善、Eu 析出物の洗浄の必要性といった測定上の課題が浮き彫りとなった。

キーワード : X 線吸収微細構造、蛍光体、 β 型サイアロン蛍光体

背景と研究目的

III-V 族窒化物半導体を用いた LED は、青色 LED の開発以来、精力的に研究が進み、急速なスピードで発光効率の向上、高出力化がなされた。現在では、環境にやさしいグリーンデバイスとして、照明、車載、ディスプレイ用バックライトなどに用いられ、世の中に広く浸透している。

開発初期の白色 LED の多くは、青色 LED チップとその補色である黄色蛍光体 YAG (Yttrium Aluminum Garnet) の組み合わせにより実現されていたが、この方式を用いた白色 LED の発光は疑似白色と呼ばれ、そのスペクトルには色再現性 (演色性) の乏しさや色温度の不十分さといった大きな問題が残されている。この問題を解決する一つの策として、青色 LED 励起により緑や赤に発光する蛍光体を併用することが提案される。

蛍光体に求められる特性としては、水分や酸素を含む大気中での長時間連続駆動安定性や、青色 LED チップからの高温発熱に対する耐性などがある。前述の黄色蛍光体 YAG は、それらに対し十分な安定性を持っている一方、緑や赤の蛍光体では未だ改良の余地が多く残

されているのが現状である。これらの問題に対する解決策の一つとして、蛍光体の劣化メカニズムを解明することによる、蛍光体の高性能・高寿命化への改良が重要になってくる。

我々はこれまでに、蛍光体の XAFS 測定による劣化メカニズムの調査を行ってきた。例えば、赤色蛍光体であるフッ化物蛍光体 ($\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF:Mn)) について、プレッシャークッカー試験 (PCT) により強制的に劣化させた試験前後の蛍光体の XAFS 測定を実施した。試験前後のプロファイルの比較から PCT 後の蛍光体は水存在下での分解反応に起因すると考えられる成分が増加しており、これが蛍光体劣化の要因であると確認している [1]。

本実験では、緑発光蛍光体として用いられることがある β 型サイアロン蛍光体についての評価を行った。 β 型サイアロン蛍光体を含む発光素子で、駆動中の色調のシフトが確認されている。 β 型サイアロン蛍光体は、賦活した Eu の価数により、発光波長域が異なる (Eu^{2+} : ピーク波長 380 ~ 660 nm, Eu^{3+} : 580 ~ 700 nm) ことが知られている。そのため色調のシフトが Eu 価数の変化に起因すると考え、

発光駆動時の β 型サイアロン蛍光体のEu価数をもその場観察することを試み、その変化を明らかにしたので、これを報告する。

実験

実験はBL16B2に常設されたXAFS装置を用いて、以下の要領で行った。

Eu- L_{III} 吸収端 (~6.98 keV) 近傍でエネルギーを掃引し、蛍光法にてXAFSスペクトルを測定した。エネルギーの掃引範囲は6650 ~ 7115 eVとした。モノクロ結晶はSi (111)を選択し、入射ビームはスリットにて縦0.5 mm×横3.0 mmに成形したものを用いた。検出器には25素子半導体検出器を用いた。試料は蛍光体を包埋したシリコン樹脂で青色LEDチップを覆う一般的な構造のものを用いた。発光部は直径14.6 mmの円形であった。測定時はFig. 1に示すように試料をステージ上に全反射条件に近い角度で配置した。駆動前と駆動後の1点あたり6秒のstep scanでの測定と併せ、駆動中は1点あたり0.136秒のQXAFSでの測定を繰り返し実施した。駆動は1 Aを通電する条件で、累計1時間行った。

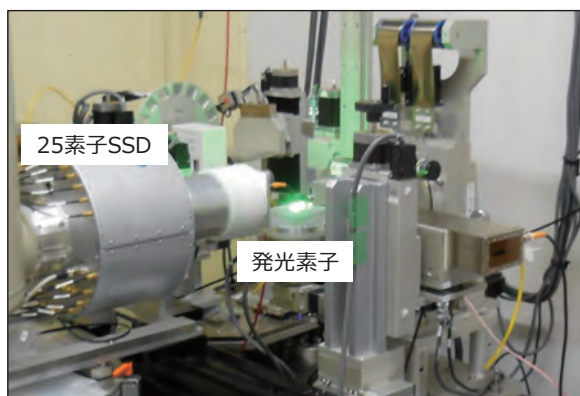


Fig. 1. Experimental layout.

得られたXANESスペクトルはホワイトラインピークより高エネルギー側のバックグラウンド強度が1になるよう規格化した。規格化したスペクトルの連続帯への遷移に対応する部分をarctangent関数で、Eu²⁺とEu³⁺に対応するピークをそれぞれPseudo-Voigt関数でモデル化し、モデルの最適化を行い、各価数のEuのピーク面積比を算出した。最適化はソフトウェアImfit[2]を用い、Levenberg-Marquardt法

[3, 4]により実施した。

結果および考察

Fig. 2 に駆動試験前後の蛍光体のEu- L_{III} 吸収端 XANES スペクトルを示す。また、Fig. 3 に駆動中のその場観察で得られた XANES スペクトルより算出したEu²⁺割合の時間変化を示す。駆動前後の XANES スペクトルより、Eu²⁺とEu³⁺に帰属されるピークが確認され、駆動後にEu²⁺の割合が増加していた。またその場観察の結果より、Eu²⁺割合の増加は駆動中連続的に生じていることが確認された。今回確認されている価数の変化は、色調のシフトに影響を与えらる。

Eu 価数変化の駆動力は未だ特定できていないが、LEDチップからの高温発熱が原因と予想している。今後、放熱対策もしくは印加電流の変更により、蛍光体にかかる熱を変化させた条件で価数変化の再評価を行い、熱履歴と価数変化の関係調査を検討している。

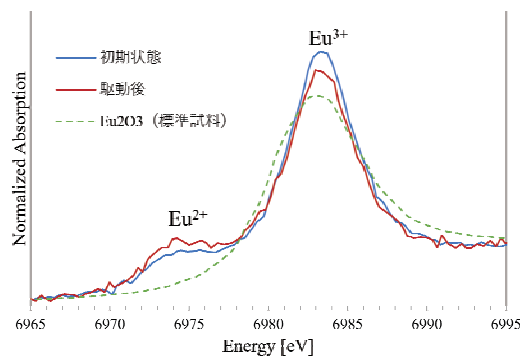


Fig. 2. Eu- L_{III} edge XANES spectra of phosphors before and after driving.

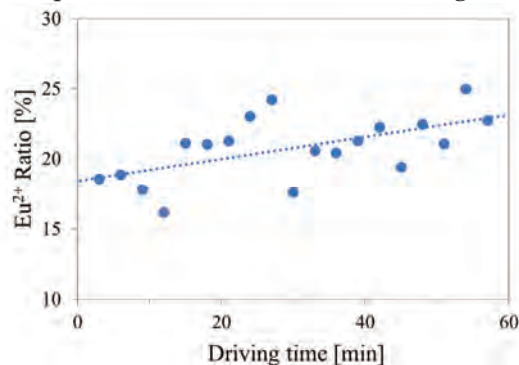


Fig. 3. Change in Eu²⁺ fraction calculated from Eu- L_{III} edge XANES spectra obtained by in-situ observation during driving.

Eu 価数の変化と併せて、実験の課題も明らかになった。今回得られている Eu^{3+} の割合は、蛍光体単体の測定結果と比較して、高く算出されていた。これは、蛍光体を包埋した樹脂表面に Eu^{3+} を含む析出物が局在化した影響と考えている。今回用いた β 型サイアロン蛍光体は、 Eu^{3+} を主成分とする析出物が混在していた (Fig. 4)。蛍光体内の Eu 濃度は 0.014 mol% であり、析出物と比較すると大幅に薄い。高濃度の Eu^{3+} を含む析出物が樹脂表面に局在化した結果、 Eu^{3+} の蛍光 X 線がより強く計測され、実際よりも Eu^{3+} の割合が高く見積もられたと考えている。正しく価数を見積もるため、洗浄により析出物を除去した蛍光体を使用しての再測定を行う予定である。

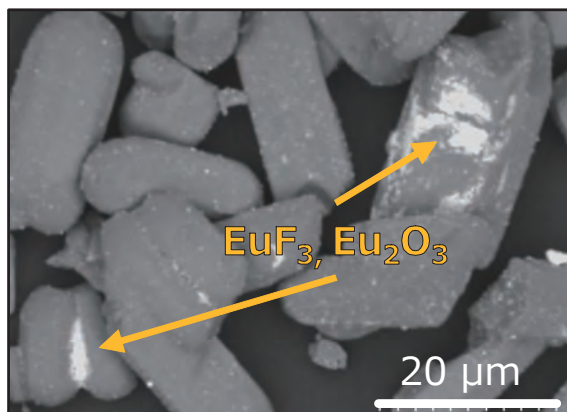


Fig. 4. SEM image of phosphor.

まとめと今後の課題

β 型サイアロン蛍光体を含む発光素子の駆動中のその場観察により、駆動の時間経過につれて Eu^{2+} 割合が連続的に増加することが確認された。ただし、蛍光体に含まれる不純物の影響で価数割合に不確かさが生じていると考えられ、洗浄操作の追加等による精度向上が課題として挙げられる。

また、今回 Eu 原子周囲の配位環境の評価を目的に EXAFS 測定を試みたが、得られるスペクトルの S/N 比は悪く、解析に堪えるスペクトルの取得には 1 試料あたり数 10 時間を要すると予想されたため、実験を中断した。チップ内の蛍光体の増量、または樹脂の減量により、発生する蛍光 X 線強度を増加させ、S/N 比の改善を試みる。

XAFS 測定によって得られる価数情報は、劣化メカニズムの推定に有効である。今後測定条件を精査し、得られた結果を耐久性の向上・製品改良に大いに活用する。

参考文献

- [1] 小林裕, 宮野宗彦, 吉成篤史, 岡崎俊幸, 榎篤史, SUNBEAM 年報・成果集, 8, 70 (2018).
- [2] M. Newville, T. Stensitzki, D. Allen, B. Daniel B, and A. Ingargiola, doi:10.5281/zenodo.11813 (2014).
- [3] K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2 164 (1944).
- [4] D. W. Marquardt, SIAM J. 11, 431 (1963).

LC-MS、XAFS を用いたエンジンオイル添加剤 (MoDTC、ZnDTP) の劣化による化学状態変化の観察 Study for Chemical State Change due to Deterioration of Engine Oil Additives (MoDTC, ZnDTP) using LC-MS and XAFS

伊藤 孝憲, 宋 哲昊, 苑 秋一, 稲葉 雅之, 中村 清隆, 沼田 俊充, 今井 英人

Takanori Itoh, Chulho Song, Qiuyi Yuan, Masayuki Inaba,

Kiyotaka Nakamura, Toshimitsu Numata, Hideto Imai

株式会社日産アーク

NISSAN ARC, LTD.

モリブデンジチオカーバメート (MoDTC)、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) が添加されたエンジンオイルを酸化安定度試験によって加速劣化させ、成分の定性、定量を液体クロマトグラフィー-質量分析計 (LC-MS)、添加物の Mo 及び Zn の化学状態、局所構造に関して X 線吸収微細構造 (XAFS) を用いて評価し、劣化前のエンジンオイルと比較した。新油と劣化油の LC-MS の結果から、新油中ではほぼ MoDTC、ZnDTP の形態で存在し、劣化油中では MoDTC、ZnDTP の状態では存在しないことが分かった。一方、XAFS では劣化油中においても MoDTC、ZnDTP の状態が確認された。この結果の差は LC-MS では添加剤全体の質量、XAFS は局所構造を観測していることに起因すると考えられ、劣化油中での添加剤は Mo、Zn の局所構造は一部保たれているが、アルキル基などが分解しているものと解釈できる。劣化油中の添加剤の状態分析には LC-MS、XAFS を相補的に利用することが有効であり、添加剤の劣化メカニズムを解明し、更に境界摩擦抵抗が低く耐久性が高い添加物が開発可能となる。

キーワード : X 線吸収微細構造, XAFS, クロマトグラフ-質量分析計, LC-MS, 潤滑油, 添加剤

背景と研究目的

近年、HEV 化等により輸送機器で主に用いられてきたエンジンの役割が大きく変わってきており、その中でもエンジンオイルの低粘度化が進み、耐久性にも多くの課題を抱えている。このような状況下でエンジンオイルを開発していくには、エンジンオイルの劣化メカニズムを把握していくことが重要である。特に境界摩擦低減のために添加剤として加えられているモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) は、摩擦境界面で分解し二硫化モリブデン (MoS_2) となり、低摩擦に関係していると考えられている [1-4]。

ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) は MoDTC の酸化防止剤として、酸素を取り入れ、S を放出することで MoS_2 を増加させると報告されている [5]。このように添加剤は摩擦

境界面で摩擦摩耗特性に深く関わっている。現在、トライボフィルム分析に関しては、XPS [6]、ラマン分光 [7]、透過電子顕微鏡 (TEM) [8] など様々な手法で MoS_2 の状態観察が報告されている。一方、摩擦摩耗に大きく関与するエンジンオイルの添加剤の劣化に関して、添加剤の構造が複雑であること、また、各成分の分離検出が難しいことから、添加剤の劣化メカニズムを説明している研究は少ない。また、劣化前後の MoDTC、ZnDTP の化学状態や構造に関してもほぼ議論されていない。

本研究では酸化安定度試験によって、MoDTC、ZnDTP が添加されているエンジンオイルを劣化させ、摩擦振動 (SRV: Schwingungs Reihung und Verschleiss) 試験によって劣化前後の摩擦係数を評価するとともに、

オイル中の添加剤を液体クロマトグラフ-質量分析計 (LC-MS) を用いて成分を単離し定性的な議論を行う。また、今まで議論が困難であった Mo、Zn の化学状態、局所構造を放射光 X 線吸収微細構造 (XAFS) によって調べる。この様に LC-MS と XAFS を相補的に利用することで、添加剤の劣化メカニズム、摩擦係数との関係を議論する。

実験

本研究では市販のエンジンオイル (0W-20) を使用した。オイルの劣化試験としてはFig. 1 に示すような酸化安定度試験 (JIS K2514) を採用した。金属 (銅、鋼) をオイルに入れ 165.5°C、168時間、1,300rpmで加熱攪拌を行った。摩擦特性評価はFig. 2に示すようなSRV試験で実施した。評価条件をTable 1に示す。

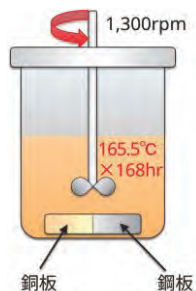


Fig. 1. Oxidation stability test (JIS K2514) .

Table 1. Condition of SRV test.

方法	摩擦振動試験
周波数	50Hz
ストローク	2.0 mm
荷重	400 N
試験時間	30分
温度	80°C
潤滑油量	100 μL

オイルの元素分析として誘導結合プラズマ (ICP-AES)、成分分析としてLC-MS、添加剤の化学状態、局所構造分析としてXAFS (SPring-8、BL16B2) を用いた。XAFSに関しては液体をビニール袋に入れ厚さを5 mmとして、透過法にて測定を実施した。X線吸収端近傍スペクトル (XANES) の解析、線形結合にはIFEFFIT、Athena [9]を用いた。

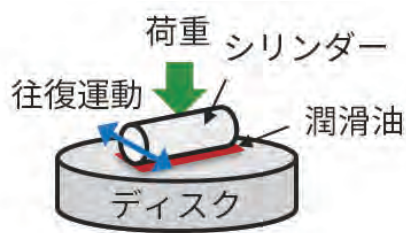


Fig. 2. SRV test.

結果および考察

ICP-AES の結果から Mo : 730ppm、Zn : 910ppm 含まれていることが分かった。Fig. 3 に SRV 試験による摩擦係数 (μ) の時間変化を示す。新油は 15 分まで μ が低下し、それ以降安定し、約 0.04 と低い値を示した。一方、劣化油は 15 分まで若干上昇し、 μ は約 0.14 となり、新油の約 3 倍の値を示した。

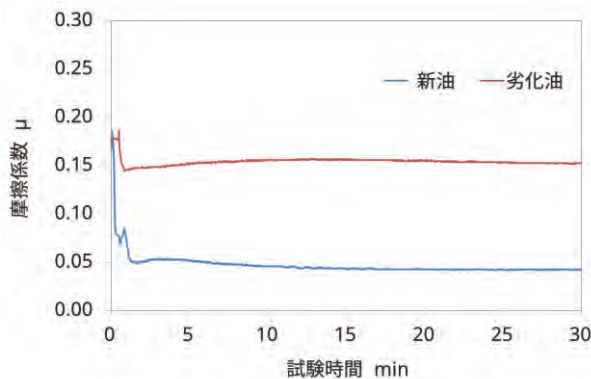


Fig. 3. Time dependence of friction coefficient.

新油、劣化油の LC-MS 測定により、添加物に関して劣化前後の比率分析を行った。Fig. 4 に新油中での各添加剤成分を 100%とし、劣化油での各添加剤成分の減少率を示した。新油では MoDTC が観測されているが、ZnDTP は新油、標準物質の ZnDTP でも Zn が離脱した形態 ($C_{32}H_{69}O_4P_2S_4^+$) で検出され、本成分を ZnDTP の量とした。

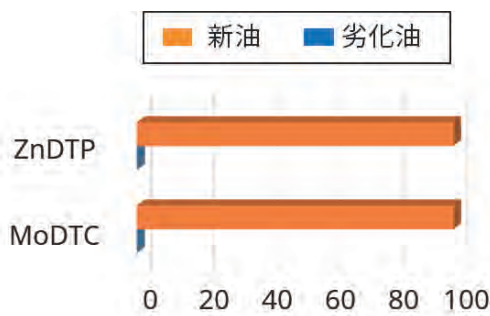


Fig. 4. Content of additives by LC-MS.

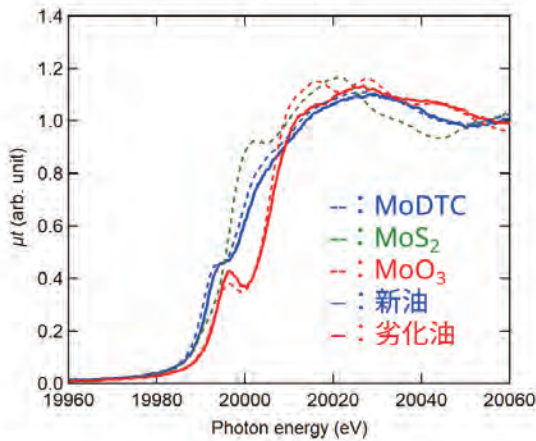


Fig. 5. XANES of Mo K-edge.

Fig. 5 に新油、劣化油、MoDTC (粉末) 及び参考試料 (MoO₃ 粉末、MoS₂ 粉末) の Mo K-edge の XAFS 測定による XANES を示す。新油は MoDTC の XANES とほぼ一致し、劣化油は MoO₃ の XANES に類似し、MoS₂ とは異なる形状となった。MoDTC (粉末) と MoO₃ を標準試料として線形結合によって新油、劣化油を半定量的に評価した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2. Content of MoDTC and MoO₃ by linear combine XANES.

	MoDTC (溶液)	MoO ₃
新油	98wt%	2wt%
劣化油	36wt%	64wt%

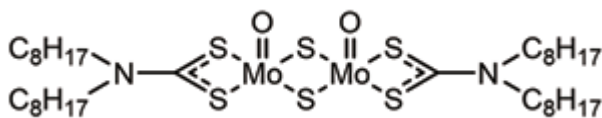


Fig. 6. MoDTC structure.

新油は Mo 化合物の約 98wt% が MoDTC であり、若干 MoO₃ が含まれることが分かった。一方、劣化油では MoDTC は約 36wt% まで低下、MoO₃ が約 64wt% に増加していることが確認された。MoDTC の量に関して LC-MS と比較すると、LC-MS では劣化油にはほぼ MoDTC が存在していない結果となっている。XAFS と LC-MS の結果の差は観測している対象の違いにあると考えられる。XAFS では Mo の局所構造が反映され、一方 LC-MS では質

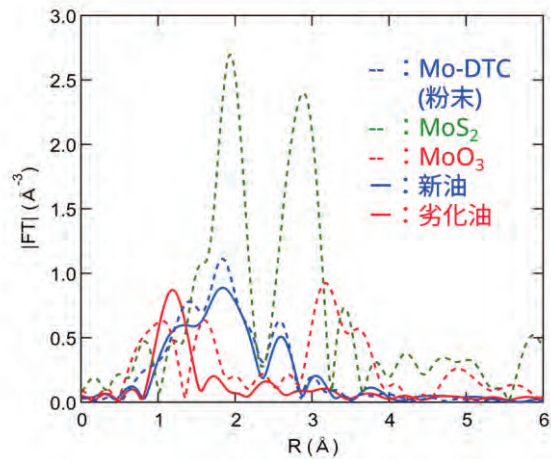


Fig. 7. RDF at Mo K-edge.

量を検出している。

Fig. 6 に MoDTC 構造を示す。観察された LC-MS と XAFS の結果の差異は、劣化により MoDTC からアルキル基等が分解し質量が変化し LC-MS では MoDTC が検出されないが、XAFS の結果から MoS₄ 局所構造は維持されると理解できる。Fig. 7 に Mo K-edge の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析による動径分布 (RDF: Radial distribution function) を示す。新油、MoDTC、MoS₂ は共に 1.9 Å 付近に Mo-S 結合のピークが確認され、MoDTC 中の MoS₄ 局所構造が維持され、MoS₂ に変化、トライボフィルム上に生成されると考えられる [1-4]。劣化油の XANES はほぼ MoO₃ に類似しているが、MoDTC、MoO₃ の線形結合から MoDTC の構造は 36wt% 存在していることが分かる。また、動径分布の第一近接ピークは MoO₃ 中の Mo-O 結合 (1 Å) より長く、一部、結合距離の長い Mo-S 結合が含まれている可能性がある。劣化油中にも MoS₄ 局所構造が残存し、境界摩擦を低減させる MoS₂ を生成すると考えられる。しかし、新油と劣化油を比べた場合、MoS₄ 局所構造が劣化油では新油の半分以下となり、MoO₃ が急激に増加していることが分かった。酸化安定度試験によって MoDTC が MoO₃ に変化、MoS₄ 局所構造が減少することで、境界摩擦低減に有効な MoS₂ の供給が減少し、摩擦係数が上昇すると考えられる。

Fig. 8 に新油、劣化油、ZnDTP (溶液)、参照試料 (Zn₂P₂O₇ 粉末、Zn₃PO₄ 粉末) の Zn K-edge の XANES を示す。新油、劣化油ともに XANES は ZnDTP (溶液) とは一致せず、

他の Zn 化合物が含まれていることが分かる。新油は ZnDTP (溶液)、劣化油は Zn_3PO_4 粉末の XANES に近い。そこで新油、劣化油の XANES を ZnDTP (溶液) と標準試料 (2 種類のリン酸 Zn) によって線形結合し、半定量的な解析を行った。その結果を Table 3 に示す。

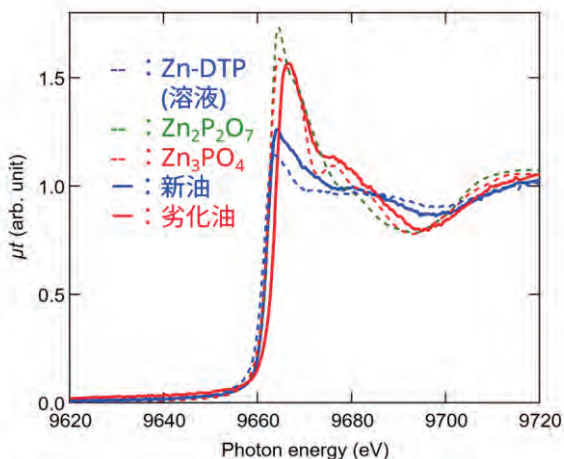


Fig. 8. XANES of Zn K-edge.

Table 3. Content of ZnDTP and Zn compounds by linear combine XANES.

	ZnDTP (溶液)	$Zn_2P_2O_7$	Zn_3PO_4
新油	68wt%	3wt%	29wt%
劣化油	12wt%	26wt%	62wt%

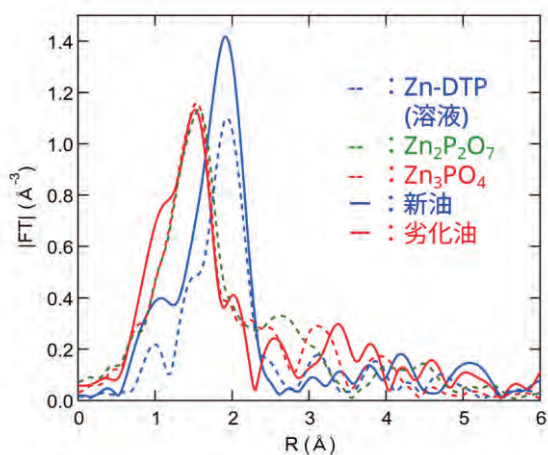


Fig. 9. RDF at Zn K-edge.

新油においてもリン酸 Zn が約 32wt%含まれており、劣化油では約 88wt%になる。Fig. 9 に Zn K-edge の動径分布を示す。動径分布においても新油は約 1.9 \AA の Zn-S 結合が主であり、約 1.5 \AA に Zn-P 結合が確認される。一方、

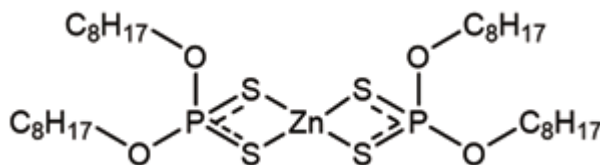


Fig. 10. ZnDTP structure.

劣化油は Zn-P 結合が主となりリン酸 Zn のピークと一致する。また、Zn-S 結合のピークは小さくなることが確認され、XANES の結果と一致する。LC-MS の結果と比較した場合、MoDTC と同様、劣化油では ZnDTP はほぼ確認されていない。一方、XAFS 測定では約 12wt%ほど確認されている。この差の原因は MoDTC で説明した考察と同様と考えられる。よって劣化油の ZnDTP の約 12wt%の ZnS_4 局所構造を観測しており、LC-MS の結果から $-C_8H_{17}$ 、 $-OC_8H_{17}$ が欠損している可能性が高い (Fig. 10 参照)。LC-MS、XAFS の両方の結果から劣化油中で ZnDTP が減少していることは明確である。それによってトライボフィルムへの S の供給が減少し、劣化油中の酸素を取り入れることが困難になり、Mo を酸化状態にし、 MoO_3 を生成させ、摩擦係数を増加させることも原因の一つとして考えられる。

このように XAFS と LC-MS を相補的に解釈することで、詳細な潤滑油の劣化メカニズムを考察することが可能となる。これらの劣化メカニズムを理解することによって、低摩擦摩擦で耐久性が高い潤滑油の添加物開発が可能となる。

今後の課題

今回は潤滑油中の状態を LC-MS と XAFS を用いて考察したが、今後、LC-MS で観測したように添加剤は完全な状態である必要があるか、XAFS での結果のように局所構造が存在すれば摩擦係数を抑えられるのかを他の分析手法 (その場観察、ラマン分光、赤外分光など) によって相補的に考察する必要がある。また、新油、劣化油を用いた SRV 試験によって作成したトライボフィルム表面の表面及び深さ方向の Mo、Zn の状態を XPS、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)、軟 X 線 XAFS などを用いて調査し、摩擦係数との関係を明らかにし、高性能潤滑油添加剤の開発に活かす。

参考文献

- [1] Y. Yamamoto and S. Gondo, *Tribology Transactions*, **32**, 251, (1989).
- [2] J. Graham and H. Spikes, *Tribology Transactions*, **44**, 626, (2001).
- [3] J. Graham and H. Spikes, *Tribology Transactions*, **44**, 637, (2001).
- [4] C. Grossiord, K. Varlot, J. M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf, and K. Inoue, *Tribology International* **31**, 737, (1998).
- [5] K. Yagishita and J. Igarashi, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**, 374, (1995).
- [6] A. Morina, A. Neville, M. Priest, and J. H. Green, *Tribology Letters*, **24**, 243, (2006).
- [7] H. Li, Q. Zhang, C. C. Ray Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, *Advanced Functional Materials*, **22**, 1385, (2012).
- [8] Y. Rai, A. Neville, and A. Morina, *Lubrication Science*, **28**, 449, (2016).
- [9] B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537, (2005).

2018B5090, 2019A5090, 2019A5091, 2019A5390
2019B5091, 2019B5390, 2021B5090

BL16XU, BL16B2

放射光 X 線を用いたリチウムイオン電池内の 電気化学反応分布の観察手法に関する検討 Study on Electrochemical Reaction Distribution in Lithium-Ion Batteries using Synchrotron X-rays

伊藤 孝憲, 馬場 輝久, 宋 哲昊, 苑 秋一, 稲葉 雅之, 今井 英人

Takanori Itoh, Teruhisa Baba, Chulho Song, Qiuyi Yuan, Masayuki Inaba, Hideto Imai

株式会社日産アーケ
NISSAN ARC, LTD.

リチウムイオン電池について、充放電や保存に伴う容量、出力低下の要因となる電気化学反応解明のために多くの研究がなされている。一方で電池内部では電気化学反応に分布があり、電池性能低下の要因であることも知られているが、これらに関する報告は少ない。本研究では、不均一に分散する電気化学反応について、各種分析手法を相補的に活用することの有効性を検証した。円筒型 18650 リチウムイオン電池とラミネート電池について、非破壊 *in situ* 共焦点 XRD によって内部状態を観察し、また、大気非暴露にて電池を分解し X 線光電子分光、硬 X 線光電子分光、XRD、X 線吸収微細構造、SEM、導電性-AFM によって、Li イオンの分布変化を観察した。円筒型電池では容量低下は外周部で起こっており、Li イオンの拡散が低下していること、Li イオンが正極に戻らないこと、正極粒子が割れたことが原因であることが分かった。ラミネート電池では、電極タブからの距離によって Li イオン拡散挙動が異なることを確認した。これらの結果から不均一劣化を低減させるセル形状、部材構成の設計の最適化などを提案することが可能となる。

キーワード：リチウムイオン電池、劣化、不均一、共焦点、HAXPES、XRD、XAFS

背景と研究目的

今後の低炭素社会を実現するために蓄電システムの継続的な改良が重要である。これに深く関わるのが輸送機器であり、電気自動車 (Electric vehicle: EV) やプラグインハイブリット自動車 (Plug-in Hybrid Electrical Vehicle: PHEV) が普及することで低炭素社会達成に近づく [1]。車載用電池としては高エネルギー密度、高出力、長寿命が求められ従来の鉛蓄電池、ニッケル水素電池よりもリチウムイオン電池 (LIB) が適しており、様々な研究開発が行われている。LIB の最も重要な課題の一つとして長寿命化があり、LIB の容量低下、抵抗上昇のメカニズムに関して数多くの研究がなされている。負極材料においては LIB の

負極活物質/電解液の界面に形成される固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interface: SEI) が劣化因子の一つであることが報告されており、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 等を用いた議論がなされている [2-5]。LIB における直流抵抗増加の主要因としてはナイキストプロットから正極活物質/電解液界面での Li イオン脱挿入に伴う反応抵抗であると報告されている [6]。

一方、正極における反応抵抗は正極表面構造に影響され [7]、Li イオン、酸素欠損による立方晶岩塩型構造の形成 [8-12]、また充放電の膨張収縮で粒子の割れが生じ正極活物質の孤立などが直流抵抗上昇の原因であると言われている [13]。

このように容量低下、抵抗増加の原因調査に関しては様々な研究がなされているものの、これらの研究はコインセルや小容量ラミネート電池であることがほとんどであり、実際の円筒型 18650 電池や車載用大型ラミネート電池の利用環境とは全く異なっている。コインセルや小容量ラミネート電池は大電流充放電することは困難であり、電気化学反応も均一で、恒温槽内で充放電試験をすれば、ほぼ電極内での温度は一定であると考えられる。

一方、実際の LIB、例えば円筒型 18650 リチウムイオン電池は電極を巻回して円筒管に設置するが、巻回した電極の内周部と外周部で圧力が異なり、電極間距離が違っている可能性がある。また、18650 電池の中心部は熱がこもりやすく、劣化が促進される可能性もある。また、車載型ラミネート電池は放熱性に優れるが、平板状であることが多く、面内での電極間距離に差がある可能性や電極タブの設置の仕方によって電極中での電流の不均一化が生じ、場所によって劣化度合いが異なる可能性が考えられる。しかし、現状、実セルを用いた劣化の不均一に関する研究は数少ない。理由としては実際利用されている LIB を非破壊で分析しようとした場合、通常の方法では測定することが困難な場合が多く、高エネルギー大強度である放射光 X 線等の量子ビームの利用が必要となる。

本研究では円筒型 18650 電池および車載用ラミネート型リチウムイオン電池を用いて充放電を行いながら XRD 測定することで、LIB 内の位置 (18650 電池では共焦点 XRD によって巻回電極の内周部と外周部、ラミネート電池では時間分解 XRD によって電極付近と電池の中心) による Li イオンの拡散挙動や劣化メカニズムの違いを議論する。また、18650 電池に関しては初期、充放電サイクル後の電池から電極を大気非暴露で取り出し、負極材料の SEI を XPS、硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) を用いて分析し、正極材料の格子定数を XRD、Ni、Co、Mn の電子状態を X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) を用いて、正極粒子の割れ、導電性を SEM、導電性-原子間力顕微鏡 (Conductive-Atomic Force

Microscopy: C-AFM) によって評価した。これらの結果から電池内の位置違いによる不均一劣化に関して考察することで、最終的にはセル形状、集電形状、セル部材等の設計項目へと落とし込むことが可能になると考えられる。

実験

実験に用いた円筒型 18650 リチウムイオン電池 (円筒管直径 18 mm ϕ 、高さ 65 mm) は、グラフアイト負極、正極として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を組み合わせたもので、電解質に LiPF_6 、電解液に EC、PC、EMC、DMC の混合物、セパレータに PE を用いたものであり、初期容量は 2.1 Ah となっている。

劣化試験は、充放電条件を 25°C、1C で、充電は定電流一定電圧 (Constant Current-Constant Voltage: CC-CV) 2.1 A、4.2 V カットオフ、放電は CC: 2.6 V カットオフで 500 サイクルまで実施した。

劣化試験前後の 18650 電池の全体としてのインピーダンス測定は放電深度 (Depth Of Discharge: DOD) 50%、25°C で実施した。非破壊のまま 18650 電池の巻回電極の位置の違いによる劣化状況を論議できるように *in situ* 共焦点 XRD にて内周部 (外側から 15 周目の電極)、中間部 (外側から 8 周目の電極)、外周部

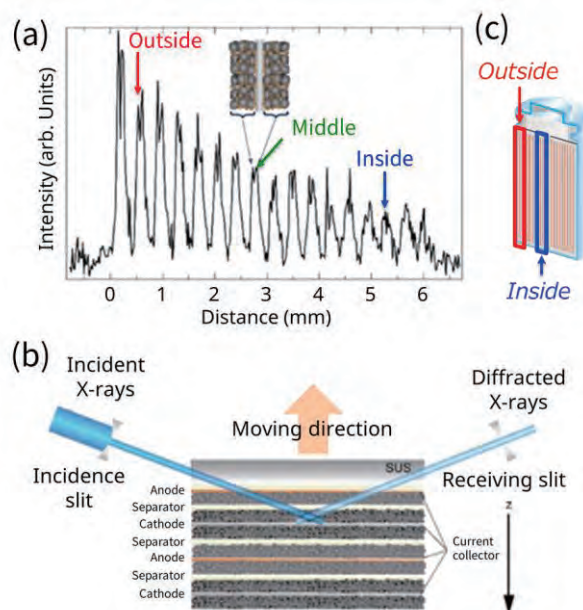


Fig. 1. (a) Position dependence of NMC (003) diffraction peak. (b) Schematic image of set-up for confocal XRD. (c) Outside and inside parts of 18650 cell.

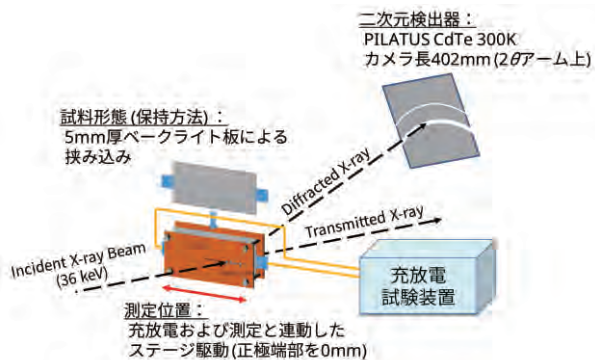


Fig. 2. Setting of *in situ* XRD measurement during charge/discharge for laminated cell.

(外側から2周目の電極)の測定をBL16XUにて実施した。測定は図1に示すように充放電装置に接続した18650電池を水平にセットし上下移動させることで、スリットで40 μmに絞った高エネルギーX線 (72 keV) を観察したい電極に当て、回折X線を40 μmのスリットを通し、シンチレーションカウンターを検出器として用いた [14]。空間分解能は60 μm程度である。電極位置の違いによる充放電特性を評価するため、巻回電極の各部位から電極を採取しインピーダンス測定を実施した。初期、100サイクル、200サイクル、500サイクル後の18650電池をグローブボックス内、大気非暴露下で解体し、図1(c)に示すように巻回電極の内周部と外周部から電極を採取しコインセルを作製、0.1Cで容量を確認するとともに、DOD : 50%、25°Cでインピーダンス測定を実施した。

18650電池の正極材料の格子定数をBL16XUにてXRDで評価した。巻回電極の外側から2周目(外周部)と15周目(内周部)の正極をグローブボックス内でラミネートパックに封止し、反射法によって測定した。X線エネルギーは18 keV、検出器はシンチレーションを用い2θ: 5~90°まで測定を行った。格子定数はRIETAN-FPを用いてLe Bail解析によって算出した[15]。

また、正極内のNi、Co、Mnの電子状態の不均一性を確認するため、グローブボックス内で電極をサンプリング、ラミネートパックに封止し、透過法XAFSにてNi、Co、Mn K-edgeの測定を実施した。測定にはBL16B2を用いた。不均一性を確認するために電極内1 mm間隔

で8点測定を実施した。スペクトルの解析にはAthena[16]、結晶構造にはVESTAを用いた[17]。

SEM、C-AFMを用いて正極粒子の割れ、導電性の観察も実施した。いずれもグローブボックスで電極をサンプリングし、トランスファーベッセルで各チャンバー、グローブボックスへ移動させ観察した。また、負極材のSEIの状態をXPS、HAXPESにて測定した。XPS、HAXPESともにグローブボックス内で電極をトランスファーベッセルに移し、それぞれチャンバー内に移動し測定を実施した。XPSでは、励起光源としてAg-L_α (3 keV) を用い、炭素 (C) について深さ10 nm程度の情報を得た。HAXPESは、BL16XUとBL46XUにて実施し、励起光源に8 keV (BL16XU)、14 keV (BL46XU) の硬X線を用い、それぞれ表面から30 nm、50 nmの情報を得た。測定元素としてはCについて実施した。

車載用ラミネートリチウムイオン電池について、*in situ* XRD測定をBL16XUにて実施した。供試した車載用ラミネート電池は電極の大きさが横300 mm×縦120 mmであり、正極、負極の電極は横方向から取り出されている。Cu箔両面に負極材料を塗布した電極をAl箔

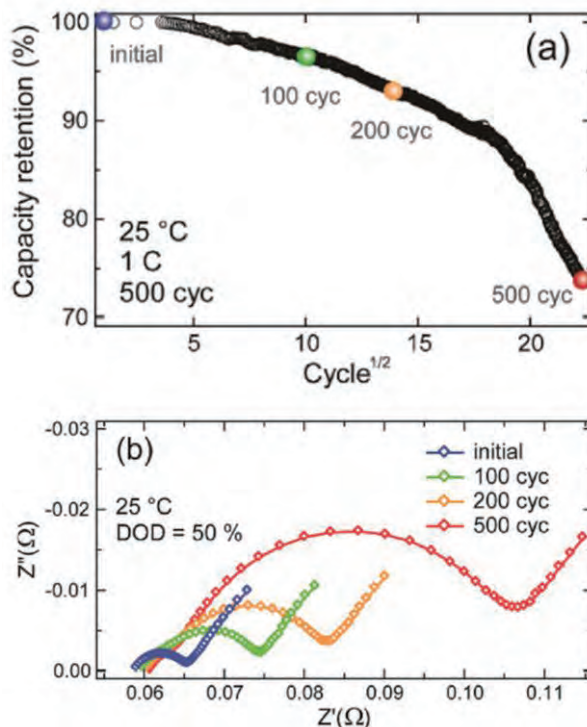


Fig. 3. (a) Charge/discharge cycle dependence of capacity retention. (b) Electrochemical impedance spectra.

片側に正極材料を塗布した電極で挟む構造で、セパレータはPEである。車載用ラミネート電池の *in situ* XRD測定を図2に示す。ラミネート電池をベークライトで挟み込み透過法、6秒/1点で測定を行った。充放電装置に接続し、充放電を行いながら、時間分解能を有するPILATUS300K 2次元検出器を利用し測定した。X線エネルギーは36 keVとし、正極タブから5 mm部分と150 mm部分の測定を実施した。

結果および考察

図 3(a)にサイクル数と容量維持率の関係、図 3(b)に各サイクルのナイキストプロットを示す。図 3(a)より 200 サイクルと 500 サイクルの間で容量維持率は変曲点を有し、500 サイクル後の容量維持率は 75%程度になることが分かった。図 3(b)の各サイクルにおけるナイキストプロットからは低周波数側の円弧がサイクル数に伴って大きくなること分かる。この円弧は正極活物質/電解液界面での Li イオン脱挿入に伴う反応抵抗であることが報告されている[7, 18]。特に 500 サイクル後で急

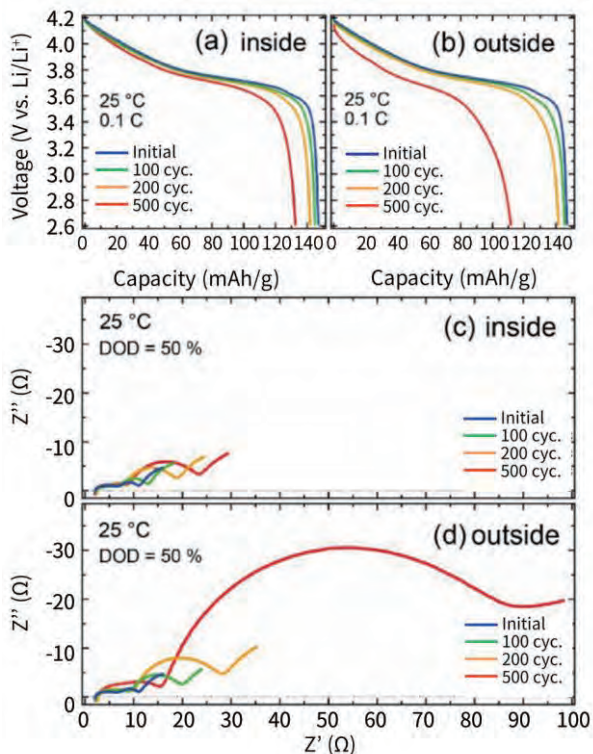


Fig. 4. (a) and (b) Discharge curve of reassembled coin-type cells made from NMC cathodes from deteriorated cells in inside and outside, respectively. (c) and (d) EIS spectra in inside and outside, respectively.

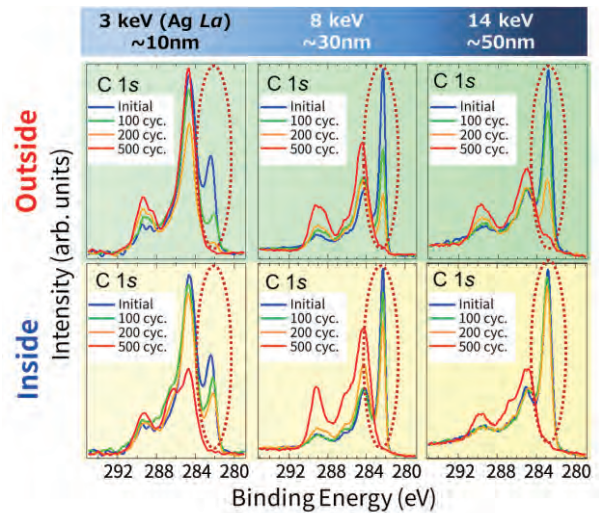


Fig. 5. Depth analysis using XPS and HAXPES for C in SEI on anode material at inside and outside of initial, 100, 200, and 500 cycled cells.

激に反応抵抗が大きくなっている。容量低下、抵抗増加には負極材料上の SEI[2-5]、正極材料の表面構造変化[8-12]、正極材料粒子の割れ[13]などが原因であるとの報告がある。以下では、電池内での劣化の不均一性を含め、一連の結果を論議する。

初期、100 サイクル後、200 サイクル後、500 サイクル後の 18650 電池の巻回電極の内周部、外周部から電極をサンプリングし作製したコインセルを 0.1C にて容量測定、インピーダンス測定を行った結果を図 4 に示す。図 4(a)、(c)から巻回電極の内周部の容量は 500 サイクル後でも初期容量の約 90%は維持されており、ナイキストプロットにおいても正極表面の反応抵抗は初期の 4 倍程度であることが分かる。一方、図 4(b)、(d)の外周部に関しては、容量維持率は約 75%まで減少し、反応抵抗は初期の約 15 倍にまで達している。この結果から巻回電極の場所によって、劣化、反応抵抗上昇の度合いが異なることが確認できる。

次に負極の SEI 成長に関して、18650 電池の部位による差異を XPS、HAXPES によって測定した結果を図 5 に示す。283 eV が負極材料グラファイトのピーク位置であり、内周部では 200 サイクル後まで XPS、HAXPES (8 keV) でグラファイトのピーク強度がサイクル数に伴って減少していることが確認できる。一方、HAXPES (14 keV) は 200 サイクル後までは変化がない。つまり、200 サイクル

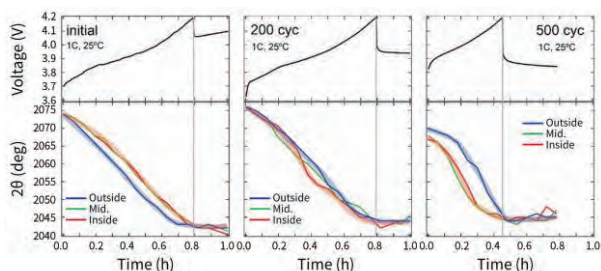


Fig. 6. Time variation of diffraction angle during charging for initial, 200-cycled and 500-cycled cells. Blue line: outside, green line: middle, and red line: inside.

後までは SEI は 30 nm 程度まで成長するが 50 nm には達しないことが分かる。しかし、500 サイクル後では XPS、HAXPES (8 keV、14 keV) のいずれからもグラファイトのピークが確認されないことから、SEI が 50 nm 以上に成長したことが示唆される。一方、外周部では XPS、HAXPES (8 keV)、HAXPES (14 keV) の全てにおいて 200 サイクル後まで 283 eV のグラファイトピーク強度の減少が確認され、内周部より厚い SEI が形成されたと考えられる。500 サイクル後では HAXPES (14 keV) でもグラファイトのピークが確認されず、SEI が 50 nm 以上の厚さになったと考えられる。ナイキストプロットから今回の容量低下、抵抗増加要因は正極側であると考えられるが、負極 SEI の厚さと相関があり、負極の SEI についても容量維持率低下、抵抗増大の要因になっていると考えられる。

図 6 に初期、200 サイクル後、500 サイクル後の 18650 電池を充電しながら *in situ* 共焦点 XRD で電池の内周部、中間部、外周部の正極材料 (003) ピークを観測した結果と容量の関係を示す。初期状態では内周部、中間部よりも外周部の方が (003) ピークが早くシフトし、

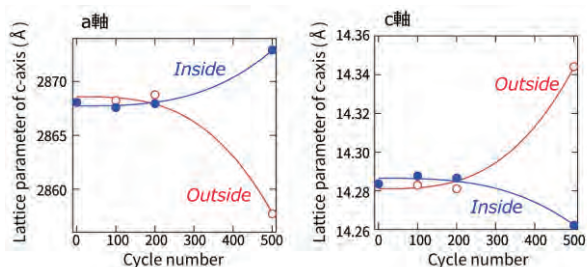


Fig. 7. Cycle number dependence of lattice parameter for inside and outside of initial, 200-cycled and 500-cycled cells.

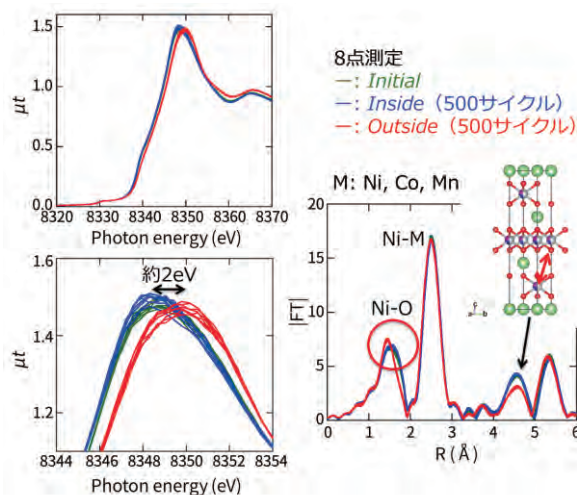


Fig. 8. XANES and RDF at Ni K-edge for inside and outside of initial and 500-cycled cells.

外周部の正極の方が Li イオンは動き易いと考えられる。200 サイクルでは内周部、中間部、外周部ほぼ同等であるが、500 サイクル後では外周部のピークシフトが内周部、中間部よりかなり遅いことが分かる。つまり、外周部では Li イオンの動きが内周部、中間部より遅いことが分かる。これらの結果はナイキストプロットの結果とも一致する。また、500 サイクル後の内周部、中間部、外周部の放電状態の角度 (2θ) が初期、200 サイクル後と比べ小さいことから、500 サイクル後の正極の c 軸長が初期、200 サイクル後より大きくなっており、Li イオンが負極から正極に戻っていないことが示唆される [19]。

次に XRD からの格子定数を議論する。図 7 に初期、100 サイクル後、200 サイクル後、500 サイクル後の放電状態の XRD データから Le Bail 解析によって格子定数を求めた結果を示す。外周部において 500 サイクル後で a 軸が短くなり、c 軸が長くなることが確認された。紺谷らによるとこの結果は正極が充電状態、つまり負極から Li イオンが戻ってきていない状態であることが分かる [19]。更にこの結果は共焦点 XRD の結果と一致する。一方、内周部は 500 サイクル後で外周部と逆の傾向を示し、初期状態よりも Li イオンが正極に含まれる可能性などが考えられるが、他の分析、電気化学測定等によってさらに検討する必要がある。

Ni、Co、Mn の電子状態と局所構造について

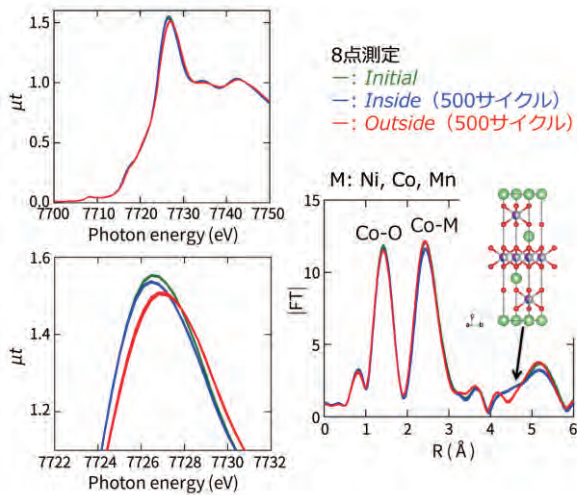


Fig. 9. XANES and RDF at Co K -edge for inside and outside of initial and 500-cycled cells.

て XAFS による XANES、EXAFS によって検討した。図 8 に初期と 500 サイクル後の放電状態の Ni K -edge の XAFS の結果を示す。巻回電極の内周部では初期と 500 サイクルの XANES はほぼ重なるが、外周部では高エネルギー側に約 2 eV シフトすることが分かった。これは Ni の価数が高くなっていることを意味する。電極中の不均一性を確認するために 1 mm 毎に XAFS 測定を行った。XANES ピークトップのばらつきは測定によるもので、XANES、EXAFS の結果では Ni 状態の不均一は確認されなかった。EXAFS 解析した動径分布に関しては Ni-O ピークが短くなり、Ni の価数が高くなっていることが示唆され、XANES の結果に一致する。また、4.5 Å 付近

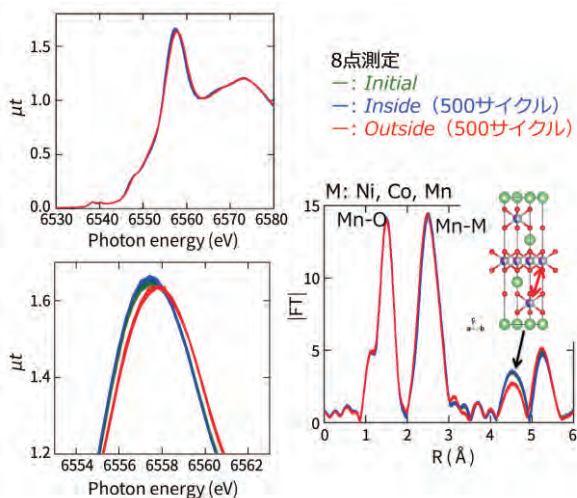


Fig. 10. XANES and RDF at Mn K -edge for inside and outside of initial and 500-cycled cells.

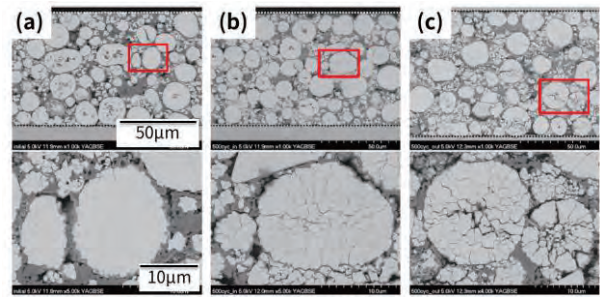


Fig. 11. Cross-sectional SEM image of cathode materials. (a) Initial electrodes, (b) 500-cycled electrodes in inside, and (c) 500-cycled electrodes in outside.

は M (Ni, Co, Mn) -O 層間距離であり、500 サイクル後、外周部のピーク強度が初期、内周部のピークより小さいことが分かる。これは 500 サイクル後、外周部の正極に Li イオンが戻らず、M (Ni, Co, Mn) -O 層間距離のばらつき、つまりデバイ-ワラー因子が大きくなることを意味していると捉えられる。

図 9、10 に Co、Mn K -edge の XAFS の結果を示す。XANES は 500 サイクル後で Ni と同様に Co、Mn も高エネルギー側にシフトするが、シフト量は 0.5 eV 程度である。また、動径分布も Co-O、Mn-O 結合長の変化はなく、これらの結果から 500 サイクル後、外周部で Co、Mn よりも Ni の方が価数変化していることが示唆される。永見らは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に充放電サイクル試験を実施し、軟 X 線 XAFS によって Ni、Co、Mn の価数を議論しているが、Ni の価数は変化せず、Co、Mn が変化すると報告している。永見らと本結果は異なるが、正極材料中の Ni 量、充放電サイクルのカットオフ電圧の条件が異なること等が影響していると思われる[20]。Co、Mn の動径分布においても 4.5 Å 付近でピークの減少が確認され、Li イオンが負極から戻らず M-O 層間距離のばらつきが大きくなり、デバイ-ワラー因子が大きくなったことが影響していると考えられる。

正極材料の抵抗増加の原因として、粒子の割れによる粒子間の導通不良が報告されている[13, 20]。本研究でも電極の位置違いによる正極粒子の形態変化、またそれによる導電性の変化を SEM、C-AFM によって検討した。図 11 に初期、500 サイクル後の巻回の内周部、

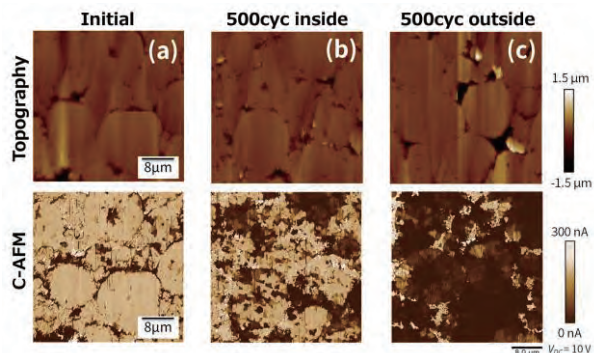


Fig. 12. Cross-sectional Topography and C-AFM images of cathode materials. (a) Initial electrodes, (b) 500-cycled electrodes in inner-part, and (c) 500-cycled electrodes in outer-part.

外周部の電極断面 SEM 像を示す。初期の正極粒子内には割れなどは確認できないが、500 サイクル後の内周部では、2 次粒子の形を保っているものの、割れが確認できる。一方、外周部は粒子が割れ、一次粒子が孤立し、導電不良が懸念される。図 12 は C-AFM によって観測した電流値の像を示す。図中の明るい部分は電流が流れた部分であり、暗い部分は電流が流れない部分である。初期状態は正極粒子全体に電流が流れているものの、500 サイクル後の内周部では、正極粒子内で一部電流が流れない部分があり、外周部では正極粒子内でほぼ電流が流れてないことが分かった。C-AFM の結果は SEM の結果と一致し、500 サイクル後の外周部の正極 1 次粒子の孤立によって導電性が低下し、内部抵抗が上昇したことが示唆される。

これらの結果から今回用いた 18650 電池の劣化原因について考察する。巻回電極の外周部が内周部より劣化した原因としては、外周部の負極の SEI が内周部より成長していることから、SEI 成長に電解液が利用され、電解液の量が少なくなり、正極の抵抗が上昇し、電極に熱が溜まることで、正極表面が構造変化、粒子が割れたりしたと想定される。しかし、この劣化原因は今回利用した 18650 電池特有であると思われ、あくまで劣化メカニズムの一つのケースであると考えられる。

軽量、高エネルギー密度、高出力を有するラミネート電池は車載用として期待されている。ラミネート電池と円筒型 18650 電池では

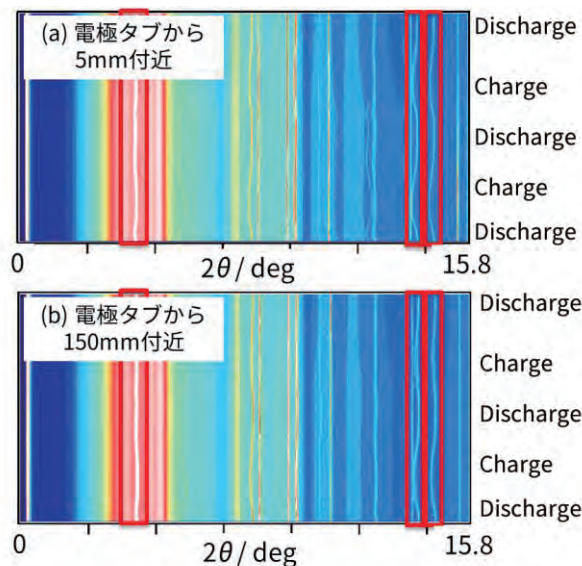


Fig. 13. XRD patterns during charge/discharge at (a) near electrode tab, and (b) 150 mm from electrode tab for laminated lithium-ion battery.

形状が異なり、動作時環境も異なることから不均一劣化状況が違ふことが予想される。そこで本研究では時間分解の *in situ* XRD によって電極面内の不均一性に関して検討した。

図 13 に正極タブ 5 mm 付近、正極タブ 150 mm 付近の XRD パターンの時間変化を示す。図中赤で囲った部分のパターンが充放電と連動して動いている部分で低角側から正極材料の(003)、(110)、(113)ピークであり、シフトの時間依存性から電極タブ付近、セルの中心部分の相対的な Li イオンの拡散係数を比較することが可能である。ここでは 1C 放電における(003)ピークのシフトから動的挙動を議論する。(003)ピークをガウス関数によってピーク位置を求め、時間変化を調べ、ピークシフトを減衰関数によってフィッティングし緩和時間 (τ_1 , τ_2) を議論した[21]。式(1)に減衰 1 項目を含む関数、式(2)に減衰 2 項目を含む関数、図 14[式(1)]、表 1 にこれらの式を使ってフィッティングした結果を示す。

$$\Delta\theta = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1). \tag{1}$$

$$\Delta\theta = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \tag{2}$$

t : 時間 (s)

y_0, A_1, A_2 : 係数

τ_1, τ_2 : 緩和時間 (s)

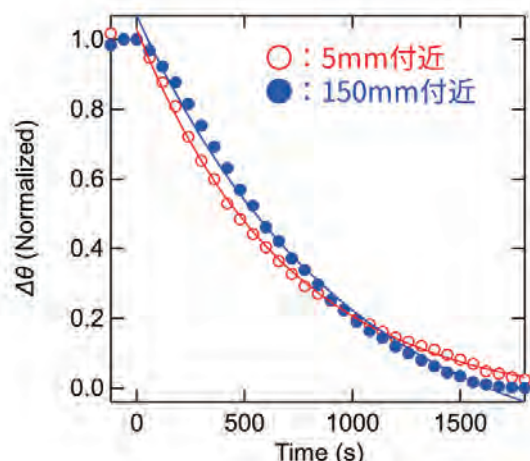


Fig. 14. Time dependence of normalized $\Delta\theta$ of (003) peak of cathode material during discharging.

電極タブから 5 mm の場合、式(1)でフィッティングすると、 χ^2 は十分小さく、 y_0 は約 0、 A_1 は約 1 となり適切にフィッティングできたと判断できる。一方、ラミネート電池の中心に近い電極タブから 150 mm の部分は、式(1)でフィッティングした場合、電極タブから 5 mm 部分と比べ χ^2 は約 5 倍となっており、 $y_0=0$ 、 $A_1=1$ から離れた値となる。よって 150 mm の部分は式(1)ではフィッティングが困難であると判断できる。減衰 2 項目 (τ_1 、 τ_2) を含む式(2)でもフィッティングを行ったが改善は見られなかった。本結果から電極タブの近くでは、Li イオン拡散、電流も式(1)の減衰モデルで理解できるが、電極タブから離れることで、多くの正極材料、電解液との界面、集電体との界面などを Li イオン、電流が流れる必要があり、式(2)でも説明が困難であり複雑な導電機構であることが推測される。

Table 1. Results of fitting time dependence of $\Delta\theta$ by exponential decay function.

Distance from tab	5 mm (τ_1)	150 mm (τ_1)	150 mm (τ_1, τ_2)
y_0	-0.0505	-0.246	-0.256
A_1	1.080	1.314	0.678
τ_1 (s)	699	972	967
A_2	-	-	0.636
τ_2 (s)	-	-	976
χ^2	0.00293	0.0164	0.0164

例えば米田らはシミュレーションにより、様々な抵抗、各材料の Li イオン拡散係数、熱伝導率等を用いてラミネート電池の放電シミュレーションを実施し、ラミネート電池内で電流、発熱の不均一が存在することを示している[22]。放射光での充放電 *in situ* 実験を行うことで、Li イオンの拡散等、動的なパラメータの不均一性を実験的に評価でき、電池の設計項目へ落とし込むことが可能となる。

今後の課題

今回の結果から *in situ* XRD にて電池の電気化学反応分布に関して考察できることが確認できた。今後はラミネート電池に関して、*in situ* 実験、大気非暴露での解体実験を行い、ラミネート電池における電気化学反応分布に関して検討し、不均一な劣化に関して議論を深める。また、本測定技術は、解体検査がより困難な全固体電池への適用も期待でき、車載用全固体電池の設計、開発を促進させてくれると考えている。

参考文献

- [1] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書 技術開発編, “蓄電池システム(Vol.6)ーリチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題ー”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2019年2月
- [2] M. Lu, H. Cheng, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, **53**, 3539 (2008).
- [3] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, and A. Jossena, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1872 (2016).
- [4] M. B. Pinson and M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A243 (2013).
- [5] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, *J. Power Sources*, **195**, 3655 (2010).
- [6] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, and K. Vuorilehto, *Appl. Energy*, **154**, 160 (2015)
- [7] M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, and T. Kasuga, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 27245 (2014).

- [9] S. K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K. Y. Park, D. H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, and K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300787 (2014).
- [10] A. Yano, S. Aoyama, M. Shikano, H. Sakaebe, K. Tatsumi, and Z. Ogumib, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A3137 (2015).
- [11] D.P. Abraham, R.D. Twesten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **4**, 620 (2002).
- [12] L. Mu, R. Lin, R. Xu, L. Han, S. Xia, D. Sokaras, J. D. Steiner, T. C. Weng, D. Nordlund, M. M. Doeff, Y. Liu, K. Zhao, H. L. Xin, T. C. Weng, and F. Li, *ACS Nano Lett.*, **18**, 3241 (2018).
- [13] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, *J. Power Sources*, **127**, 58 (2004).
- [14] T. Baba, N. Takao, Y. Honda, M. Arao, M. Matsumoto, T. Itoh, and H. Imai. *Electrochem.* **88**, 63 (2020).
- [15] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [16] B. Ravel, C. Scorzato, D. P. Siddons, S. D. Kelly, and S. R. Bare, *J. Synchrotron Radiat.*, **17**, 380 (2010).
- [17] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [18] Y. Tao, M. Masuda, T. Yamafuku, S. Mori, T. Sasaki, T. Inamasu, and H. Yoshida, *GS Yuasa Technical Report*, **11**, 17 (2014).
- [19] T. Konya, Y. Shiramata, and R. Nakamura, *BUNSEKI KAGAKU*, **68**, 793 (2019).
- [20] T. Nagami, T. Nomoto, H. Sugiyama, S. Tachiki, R. Sakamoto, and T. Ohta, *Electrochem.*, **89**, 363 (2021).
- [21] T. Itoh and H. Imai, *Physica B*, **532**, 54 (2018).
- [22] 茂木春樹、仮屋夏樹、高山務、米田雅一、みずほ情報総研技報、**8**, 1 (2016).

2020A5420, 2021A5420

BL16B2

リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析 XAFS Analysis of Cathode Material for Lithium-Ion Battery

川田 浩史, 黒田 孝亮, 李 柔信, 池内 一成, 夏井 竜一, 日比野 光宏, 名倉 健祐
黒岡 和巳, 吉川 住和
Hiroshi Kawada, Kosuke Kuroda, Youshin Lee, Issei Ikeuchi, Ryuichi Natsui, Mitsuhiro Hibino,
Kensuke Nakura, Kazumi Kurooka, Sumikazu Yoshikawa

パナソニック (株)
Panasonic Corporation

リチウムイオン電池正極材料として期待される Mn、Co、Ni 含有 O₂ 構造材料をモデル物質として、ヨウ化リチウム (LiI) を用いて空孔サイトへの化学的 Li インターカレーションを実施した。K 吸収端エネルギーの変化から、遷移金属のうち Co のみが電荷補償のために還元されることがわかった。また組成分析から酸素が取り込まれる反応の進行も示唆された。充放電試験から、LiI 処理による容量増大の一方で、*ex situ* XAFS 測定から容量増大に相当する遷移金属価数変化の差は認められなかった。

キーワード： リチウムイオン電池、Li 過剰正極、O₂ 構造体、化学的インターカレーション

背景と研究目的：

次世代の高エネルギーリチウムイオン電池正極材料の担い手として Li 過剰組成 (Li/Me > ~1.3、Me : 金属) の酸化物材料が期待され世界中で研究されている。これら Li 過剰系材料の中で一群をなす層状岩塩構造とは酸素のスタック秩序が異なる O₂ 構造材料[1]は、現状では直接合成ができず含 Na 層状化合物を前駆体とした Li イオン交換によって合成されている[2]。この前駆体中での金属の等価サイト数に由来して、単なる Na/Li イオン交換では O₂ 構造中の Li 等価サイトの占有率は 1 に満たず空孔が残る。充放電の際に Li 対極と組み合わせると、初回放電時に空孔への Li 補填が起こりクーロン効率は 100%を超え[3]、この補填分だけ材料合成時に含まれる Li よりも多くの Li を使った充放電ができる。しかし黒鉛を使ったリチウムイオン二次電池 (LIB : Lithium Ion Battery) では、この補填ができないので初回充電容量を超えることはない。O₂ 構造材料ではあらかじめ空孔に Li を入れることで通常 LIB での容量増が期待される。

本研究では、O₂ 構造材料を、空きサイトを持った酸化物のモデル材料として捉え、化学的インターカレーションによる Li 充填の可不可、また充填された際の充放電反応に特徴があればそれを把握することを目的として、O₂ 構造材料へのヨウ化リチウム (LiI) を用いた化学的インターカレーションを実施した。

実験：

試料である O₂ 構造材料は、まず Na がプリズム (三角柱) サイトに入った (P2 構造と呼ばれる) 層状複合酸化物を合成し、続くイオン交換処理にて酸素のスタック秩序も同時に変化させた Li 体を得た[3]。Na 含有酸化物前駆体 (上記 P2 構造酸化物) は、共沈法で調製した (Mn、Co、Ni) 水酸化物と、Na₂CO₃、LiOH・H₂O を原料とした固相焼成 (空气中、900 °C、10 h、炉冷) にて合成した。イオン交換は、アルミナ坩堝を用いて、熔融塩 (LiNO₃ : LiCl = 88 : 12、融点 244 °C) 内で実施した (280 °C、3 h 保持後、水洗)。LiI 処理をする場合は、イオン交換時に LiI を投入した。LiI 処理の有無いずれの場合も、O₂ 構造試料は単相であることを X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) にて確認した。

充放電試験は、得られた試料を活物質としてアセチレンブラック (導電助剤) とポリビニリデンフルオライド (結着剤) を 92 : 5 : 3 で混合して合剤電極を用いて実施した。

硬 X 線吸収から K 吸収端エネルギー (E_{edge}) を積分法[4]によって算出し、参照物質との比較か

ら遷移金属の酸化数を求めた。規格化された吸収スペクトルから積分法で求めた E_{edge} は、プロファイル形状の影響を受けにくく遷移金属 (TM : Transition Metal) の酸化数とよい直線性を示すとの報告[5]があり、我々も単純酸化物および電気化学的に調製した Li_xTMO_2 を用いて吸収端付近の積分 ($\frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \int_{\mu_1}^{\mu_2} E d\mu$) から算出したところ、Ni、Mn では2+~4+までの範囲で E_{edge} と酸化数による直線性を確認した。一方 Co については、算出した吸収端エネルギーの酸化数に対する変化率が CoO と $LiCoO_2$ からの2+~3+の範囲と、 $LiCoO_2$ と $Li_{0.26}CoO_2$ からの3+~3.74+の範囲とで異なっていたことから、それぞれの領域ごとで酸化数を推定した。

結果と考察：

LiI 処理としては、反応 (1) として次式に示したように、遷移金属が還元されながら固体内の空サイト (V) に化学的インターカレーションが進むことを想定している。反応式では Kröger-Vink の表式[6]を用いた。

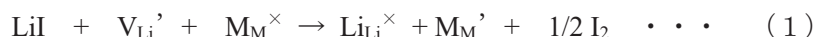


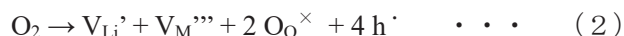
表 1 に ICP 発光分光分析と不活性ガス融解法による酸素定量を組み合わせて実施した組成分析結果を示した (求められた各元素含有率から酸素数を 2 として示した。LiI 処理試料では、後の反応 (2) についての議論のために、LiI 処理なしの試料と遷移金属数の変化が最も小さくなるように表した場合を LiI 処理あり試料の 2 行目に記載した)。LiI 処理によって Li 組成は増大しており、Li が挿入されたこと、および遷移金属の還元 (平均価数 3.58→3.53 価に低下) が示唆された。

表 1 合成試料の組成分析結果

N_{tm} は分析結果に基づく化学式から算出した遷移金属 1 個当たりの価数 (組成中のカッコ内数値は末尾ケタで示した標準偏差)

	Li	Mn	Co	Ni	O	N_{tm}
LiI 処理なし	0.865(5)	0.632(5)	0.120(1)	0.122(1)	2.00(5)	3.58
LiI 処理あり	0.983(5)	0.618(5)	0.118(1)	0.120(1)	2.00(5)	3.53
	1.006(5)	0.632(6)	0.120(1)	0.123(1)	2.05(6)	//

一方で、LiI 処理によって酸素に対する遷移金属組成の割合が下がっていた。このことから、気相酸素を取り込む次の反応 (2) が示唆された (酸素原子を取り込むと金属サイトが生成する)。



この反応は組成ズレの原因となるが、表 1 に示したように、LiI 処理の有無で遷移金属数がほぼ不変となるような表記を用いると、増加酸素数から反応 (2) の進行度合いを見積もることができる。Li 増分から求めた反応 (1) の進行度と併せて、LiI 処理時の反応寄与率を推定すると、本条件では反応 (1) : 反応 (2) = 0.85 : 0.15 の割合で進んだと推定される。

LiI 処理による遷移金属の還元を調べるため、合成後 (充電前) の試料について K 吸収端の XANES スペクトルの比較を行った (図 1)。Ni、Mn ではプロファイルがほぼ重なった一方で、Co は吸収

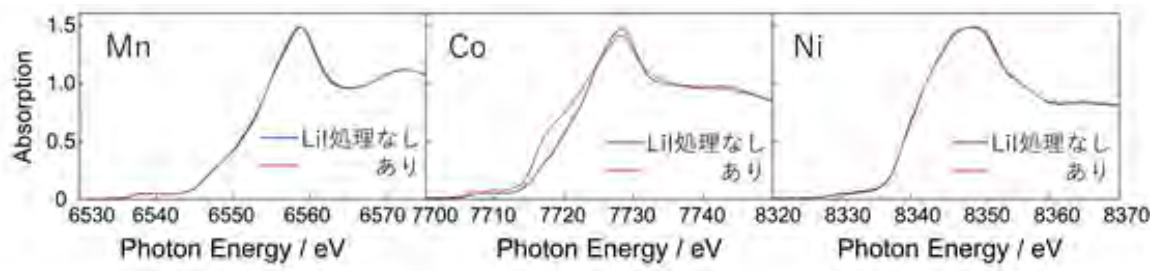


図 1 LiI 処理の有無による XANES スペクトルの違い

端が低エネルギー側にシフトした。すなわち Co のみが還元されたことが示唆された。積分法で算出した E_{edge} をもとに見積もった Co の酸化数は LiI 処理なしで 3+, 処理した場合には 2.6+であった (Mn は 4+, Ni は 2+と推定。図 3 も参照)。

これらの試料の充放電を行うと図 2 のような電圧プロファイルとなり、LiI 処理によって充放電容量が増大し、また充電容量と放電容量との差が小さくなった。これは空きサイトに Li が補填された結果と推定できる。プロファイルを見ると、LiI 処理による容量増大の効果は、充電時は初期に、放電時は 3V 付近の部分に、それぞれ現れている。

ex situ にて実施した XAFS 測定から算出した E_{edge} を電気量に対してプロットした (図 3)。 E_{edge} の変化から、LiI 処理の有無にかかわらず Mn は初回充電には寄与せず、Co と Ni が充電の中期まで関与することが判明した。また LiI 処理で還元された Co が充電初期の容量増に寄与したこと、放電時は初期に Ni、後期に Co と Mn も寄与することが明らかとなった。放電時の各金属の価数変化は LiI 処理によりそれほど変化がないことから、3V 付近での容量増大は酸化状態にあった酸素の還元によると推定できる。これら金属、および酸素レドックスの振る舞いは既報とおおよそ一致する結果となった[7]。

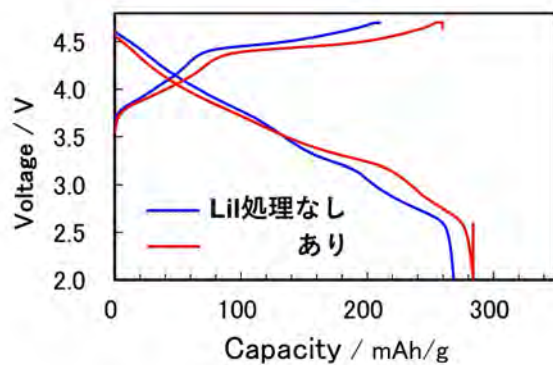


図 2 表 1 に示した試料の初回充放電プロファイル

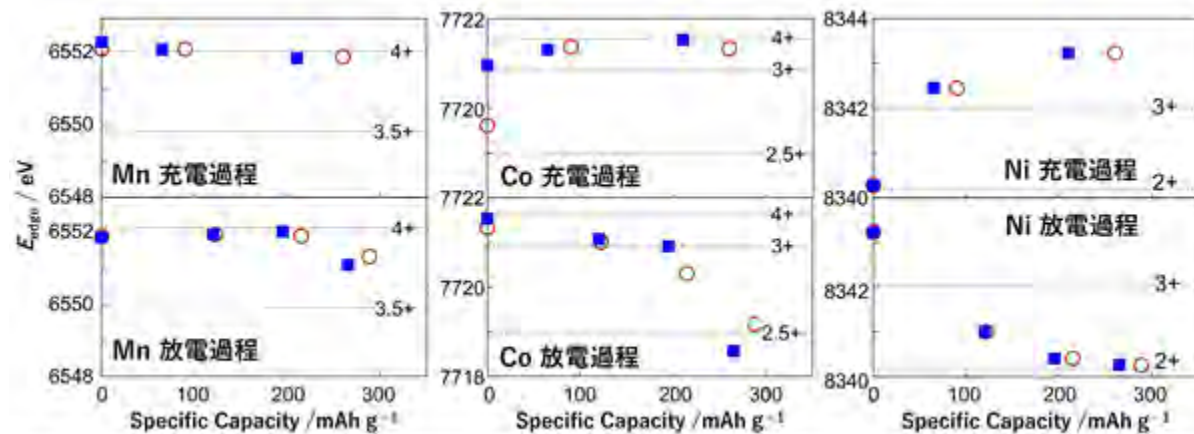


図 3 各金属における充放電過程での電気量と吸収端エネルギーの関係 LiI 処理なし (■)、あり (○)

まとめ：

O2 構造材料を空孔サイト含有のモデル物質として、空孔サイトへの Li 挿入に向け LiI 処理を実施した。当初の想定通り遷移金属の還元を伴う化学的インターカレーションが進行し、充放電反応の機構に大きく影響を与えることなく初回充電時の容量を大きくすることができた。一方で、LiI 処理は、気相中の酸素を取り込む反応も示唆された。今回の結果を受けて、後者の反応による組成ズレ等の影響、反応条件による両反応の寄与の変化などの把握が今後の課題となると考えている。

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301453 (2014).
- [2] X. Cao *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003972 (2021).
- [3] B. M. de Boisse *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A3630 (2018).
- [4] H. Dau, P. Liebisch, M. Haumann, *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 562 (2003).

- [5] X. Cao *et al.*, *Energy Storage Materials*, **38**, 1 (2021).
[6] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, **3**, 307 (1956).
[7] C. Cui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8918 (2020).

(Received: October 20, 2021; Accepted: February 16, 2022; Published: April 28, 2022)

川田他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 10(2), 225(2022) より転載

2019B5420

BL16B2

XAFS による固体電解質の還元挙動解析 Analysis of Solid Electrolytes Reduction Reaction by X-ray Absorption Fine Structure

境田 真志, 酒井 章裕, 黒岡 和巳, 吉川 住和

Masashi Sakaida, Akihiro Sakai, Kazumi Kurooka, Sumikazu Yoshikawa

パナソニック ホールディングス株式会社

Panasonic Holdings Corporation

次世代二次電池として注目されている全固体電池において、固体電解質は電池特性や生産プロセスなど様々な領域に影響を与える重要な材料である。我々は高いリチウムイオン伝導度を示すハロゲン化物固体電解質として $\text{Li}_3\text{YCl}_6 \cdot \text{Li}_3\text{YBr}_6$ (LYX) を近年報告したが、グラファイトなどの低電位で動作する負極中で使用できない還元耐性の低さが課題だった。LYX 還元の原因がイットリウムにあると考へ、イットリウムの安定性向上を目指し材料開発を行った結果、0 V vs. Li/Li^+ までの還元耐性と 0.1 mS/cm の高いリチウムイオン伝導度を有する材料の開発に成功した。充電に伴うイットリウムの価数変化を観測するために、 Li_3YCl_6 と開発した材料それぞれをグラファイト電極中の固体電解質として用いた全固体電池を作製し、0 V vs. Li/Li^+ までの充電前後の Y-K 吸収端近傍における X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) 測定を行った。その結果、 Li_3YCl_6 中のイットリウムは充電に伴い還元する一方、開発した材料中のイットリウムは還元せず、グラファイト電極中でも安定であることが分かった。本実験を通して、フッ素によるカチオンの還元耐性の向上など、還元耐性の高いハロゲン化物固体電解質の開発のための重要な知見が得られた。

キーワード：固体電解質，ハロゲン化物，還元，XAFS

背景と研究目的

電気自動車をはじめ様々な分野で見込まれている二次電池の需要拡大に対して、現行リチウムイオン電池の性能を超える二次電池の実現が強く望まれている。次世代二次電池の最有力候補の一つとして考えられているのが、現行のリチウムイオン電池の有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池である。全固体電池実現に向けた重要な技術課題の一つが、電池特性・生産プロセスに大きな影響を与える固体電解質の開発である。硫化物系 [1]・酸化物系 [2] の研究開発が盛んに行われている中、我々は新たな固体電解質の材料系としてハロゲン化物に着目し、LYX がイオン伝導度や電池特性などにおいて優れた特性を発揮する有望な候補材料であることを示した [3]。しかし、我々が報告した LYX は Fig. 1 に示すように還元電位が約 0.3 V vs. Li/Li^+ で

あり、グラファイトなどの低い電位で動作する負極中で使用するには還元耐性が不足していた。電池の高電圧化・高エネルギー密度化には負極電位の低電位化が重要になるため、我々は LYX の還元耐性向上に取り組んできた。

単電荷・大きなイオン半径などのハロゲン化物イオンの性質から考えると、ハロゲン化物固体電解質中のリチウムイオンの拘束力は弱いと推測できる。つまり、高いリチウムイオン伝導度が期待できる。一方、ハロゲン化物イオンと他カチオンとの結合力も同様に弱いため、ハロゲン化物固体電解質の還元耐性は低い傾向がある。そのため我々は LYX の還元耐性向上のためにはイットリウムの安定性向上が重要と考えた。そこで我々は結合力の強いフッ素に注目した。フッ素は全元素中最も電気陰性度が高く、電子を引き付ける力が

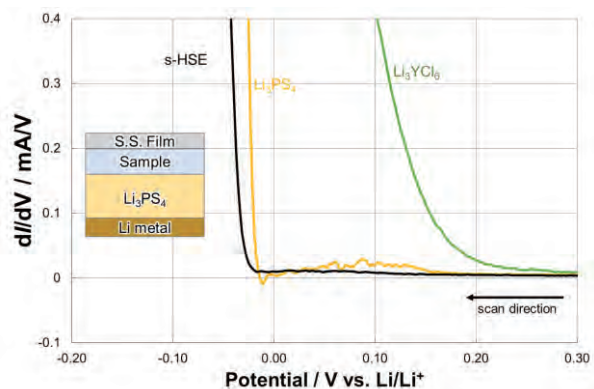


Fig. 1. dI/dV plots obtained from first derivative of cyclic voltammograms of s-HSE, Li_3YCl_6 and Li_3PS_4 .

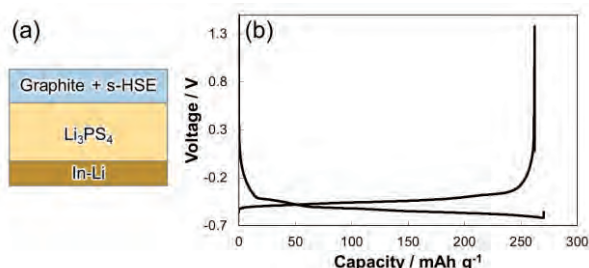


Fig. 2. (a) Cell configuration and (b) result of charge-discharge test.

強いと言われている。そのためフッ素の導入により、リチウムイオンの拘束力強化に起因するリチウムイオン伝導度低下が予想されるものの、イットリウムとアニオンの結合力強化によるイットリウムの安定性向上が期待できると考えた。我々はフッ素によるイットリウムの安定化効果を最大限に活かせる材料の実現を目指し、検討を進めてきた。

種々の検討の結果、我々は 0 V vs. Li/Li^+ までの還元耐性と 0.1 mS/cm の高いリチウムイオン伝導度を両立した $\text{Li}_{2.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.8}\text{Br}_2\text{I}_2\text{F}_2$ (s-HSE)を開発した。s-HSEは Fig. 1 に示すように 0 V vs. Li/Li^+ まで還元電流が確認されず、Fig. 2(a)に示す構成の全固体電池において、Fig. 2(b)に示す良好な充放電特性を示し、グラファイト電極中でも使用可能であることが分かった。

一般に還元耐性が低いと考えられるハロゲン化物でもグラファイトなどの低い電位で動作する負極中での使用が不可能ではないと証明できたが、実用化のためには s-HSE ではリチウムイオン伝導度が不足している。還元耐性と伝導度の両立のための知見が不十分な

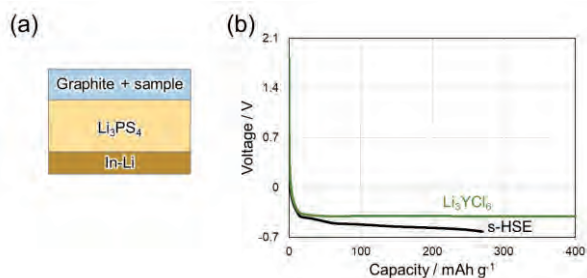


Fig. 3. (a) Cell configuration and (b) results of charge tests for XAFS measurements.

のが現状だが、s-HSE を詳細に解析することで多くの知見が得られると期待できる。解析の一つとして、 Li_3YCl_6 や s-HSE のグラファイト電極中での充放電過程におけるイットリウムの価数・配位環境の変化の解析が挙げられる。そこで我々はイットリウムの価数変化の観測を目的として X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) 測定を行った。

実験

所定の組成比になるように原料を秤量し、遊星ボールミルを用いたメカニカルミリング法により Li_3YCl_6 と s-HSE を合成した。合成した試料を用いて一軸プレス成型により Fig. 3(a)に示す構成の全固体電池を作製し、 25°C において 0.05 C 相当の電流値 (20時間で満充電になる電流値) で 0 V vs. Li/Li^+ ($= -0.62\text{ V vs. In-Li}$) まで充電した。その時の充電曲線を Fig. 3(b)に示す。 Li_3YCl_6 を用いた電池では約 -0.4 V vs. In-Li で電位平坦部が現れ、グラファイトの理論容量以上に電気量が流れたため、グラファイト基準で 400 mAh/g の電気量が流れた時点で充電を終了した。充電後の電池を解体しペレット状の全固体電池を取り出し、ラミネートに封止したものを充電後の測定試料とした。また、同様の構成の全固体電池を作製した後解体し、ラミネートに封止したものを充電前の試料とした。

XAFS測定はBL16B2で行った。Y-K吸収端を基準とし、 $-300\text{ eV} \sim +1000\text{ eV}$ までの入射光エネルギー範囲で蛍光XAFS法により XAFS スペクトルを取得した。

結果および考察

取得した XAFS スペクトルのうち Y-K 吸収端近傍の領域を Fig. 4 に示す。 Li_3YCl_6 は充電

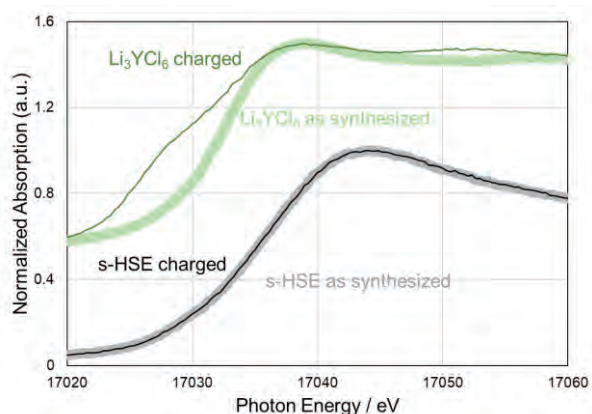


Fig. 4. XAFS spectra around Y-K absorption edge. Lower two spectra are s-HSE, and upper two spectra are Li_3YCl_6 . Bold lines represent as synthesized samples, and thin lines represent samples at charge state.

に伴うエッジの低エネルギー側へのシフト、すなわちリチウムの還元がみられる。このことから、当初推測していた通りリチウムの還元が Li_3YCl_6 の還元耐性の低さの原因であると実験的に確認された。対して、s-HSE は充電を経てもスペクトルに全く変化がなく、 Li_3YCl_6 に比べ還元耐性が大きく向上していることが分かった。この結果から、フッ素はハロゲン化物固体電解質の還元耐性向上に非常に有用であることが分かった。加えて、アニオンすべてをフッ素に置換しなくても 0 V vs. Li/Li^+ までの還元耐性を実現できるという重要な知見が得られた。効率的なフッ素の配置によりフッ素量を抑制可能と推測できる。フッ素量が増える程安定性向上が期待できるが、前述の通りリチウムイオン伝導度の低下も予想されるため、高いリチウムイオン伝導度を実現するためにはフッ素量を必要最小限に抑えることが重要である。効率的にフッ素を配置する結晶構造を実現することが、還元耐性と高いイオン伝導度を両立した固体電解質材料の開発のための材料設計方針の一つといえる。

まとめ

0 V vs. Li/Li^+ までの還元耐性と高いリチウムイオン伝導度を両立した s-HSE と、 Li_3YCl_6 に対して XAFS 測定を行った。その結果から、リチウムの還元が Li_3YCl_6 の還元の原因であることと、フッ素の導入で s-HSE 中のイ

ットリウムが安定化していることが分かった。このことから、フッ素がカチオンの還元耐性向上に有用であるという、還元耐性の高いハロゲン化物固体電解質の開発のための重要な知見が得られた。

今後の課題

今回の実験でリチウムの価数変化は観測できたが、吸収端より高エネルギーの領域での測定精度を確保できず、 Li_3YCl_6 の還元に伴う配位環境の変化などは解析できなかった。こちらも重要な知見と思われるため、測定精度を確保できるように試料準備方法・測定系を構築したいと考えている。また、s-HSE の結晶構造中の各イオンの詳細な配置など、s-HSE の解析によりまだまだ多くの知見が得られると考えられるので、継続して各種解析を実施していく予定である。

参考文献

- [1] J. C. Bachman *et al.*, Chem. Rev., **116**, 140 (2016).
- [2] Kato *et al.*, Nat. Energy, **1**, 16030 (2016).
- [3] T. Asano. *et al.*, Adv. Mater., **30**, 1803075 (2018).

2021A5120

BL16XU

Ni メッキ表面における UV 照射効果の解析 Analysis of UV Irradiation Effect on Ni-plated Surface

佐藤 隆信, 山田 周吾, 黒岡 和巳, 塚本 義朗
Takanobu Sato, Shugo Yamada, Kazumi Kurooka, Yoshiaki Tsukamoto

パナソニック(株)
Panasonic Co., Ltd.

ノイズフィルタデバイスの製造工程にて使用される Ni メッキにおける紫外線 (UV) 照射効果について、硬 X 線光電子分光および X 線光電子分光によって解析を行った。その結果、UV 照射によって、カーボン系のコンタミが除去される一方、最表面において Ni(OH)₂ の成長を促進することが明らかになった。Ni(OH)₂ の成長は後工程に有害であるため、コンタミ除去の効果と合わせて UV 照射条件を設定する必要があることが明確となった。

キーワード： Ni メッキ、UV 照射

背景と研究目的：

コロナ禍においてテレワークスタイルの急速な普及に加え、5G による大容量伝送による動画視聴など、インターネット環境を用いたデータの送受信のニーズが高まっている。これらのニーズに対応するためには高速大容量の通信が不可欠であり、情報処理の高周波化への対応が必須となっている。それに伴い、通信を担う基地局や端末で使用される部品の選定においても、高周波に対応することはもとより、ノイズ処理特性の向上や高温環境下でも安定に動作する信頼性が求められており、ノイズ除去を目的としたノイズフィルタデバイスの製造、販売が進められている。

こうしたノイズフィルタデバイスの製造工程において、Ni メッキが使用されている。この Ni メッキでは、後工程の都合上、メッキ表面の清浄性が必要とされるため、有機皮膜塗布時に付着するカーボン系のコンタミの除去を目的とした紫外線 (UV) 照射が実施されている。一方、UV 照射時に発生するオゾンによって、酸化物や水酸化物の形成が懸念される[1]。酸化物、水酸化物の存在は、後工程に悪影響を与えると考えられている。しかしながら、Ni メッキ表面への UV 照射効果、および UV 照射条件を変更した場合の Ni メッキ表面への影響、酸化物、水酸化物の形成過程は不明確であり、UV 照射条件の最適化が困難であった。

そのため、本検討では、大型放射光施設 SPring-8 の硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 評価および X 線光電子分光 (XPS) 評価を実施し、UV 照射による Ni メッキ表面の変化を捉えることで、UV 照射条件の最適化に向けた指針を得ることを目的とした。

実験：

サンプルは、ノイズフィルタデバイスの製造工程で使用している Ni メッキである。UV 照射条件として、UV 照射前、標準時間、標準時間×2、標準時間×3 と UV 照射時間を変えた 4 種のサンプルを評価した。UV 照射は、室温、大気中にて実施した。なお、この Ni メッキには有機皮膜が塗布されているが、所々に 100 μm 角程度の開口部が存在しており、その開口部では Ni メッキ表面がむき出しになっている。そのため、後述する HAXPES 評価および XPS 評価の実施にあたっては、X 線のスポットを 100 μm 角以下のサイズに絞り、開口部を狙って X 線を照射した。

HAXPES 評価は、SPring-8 の BL16XU ビームラインにて実施した。Ni 2p および O1s のスペクトルを取得した。入射光エネルギーは 7.948 keV を使用した。X 線のスポットは、30 μm 角とした。開口部への照射位置調整は、Ni2p の光電子強度を計測しながらステージを調整し、光電子量が最大になる位置を探索することで実施した。X 線入射角度は 20°、光電子取出し角度は、70°とした。アナライザには、Scienta Omicron 社の R4000 を使用した。また、帯電抑制のため、中和銃およびイオン銃を使用した。中和銃は、バイアス 1.0 V、加速電圧 30 V、ビーム電流 20 μA で使用した。イオン銃は、加速電圧 25 eV 以下、ガス圧 10 MPa で使用した。

XPS 評価は、アルバック・ファイ社製 Quantera SXM にて実施した。Ni 2p_{3/2}、O 1s および C 1s

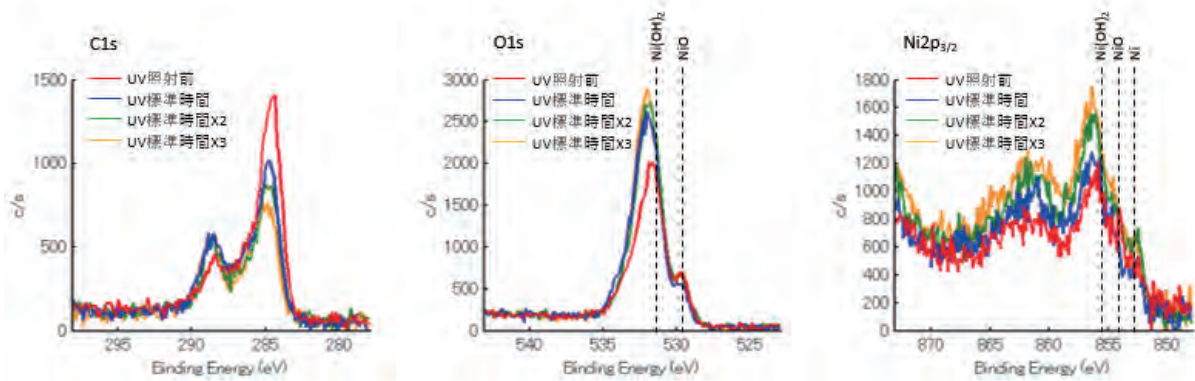


図 1. UV 照射前および UV 照射時間を変更した Ni メッキにおける XPS 評価結果

のスペクトルを取得した。X 線源には、単色化した $\text{AlK}\alpha$ 線（出力 12.5 W）を使用した。X 線のスポットは $20\ \mu\text{m}$ ϕ 、光電子取出し角度は、装置の標準条件である 45° とした。また、帯電抑制のため、中和銃およびイオン銃を使用した。

結果および考察：

図 1 に UV 照射時間を変更した Ni メッキにおける XPS 評価結果を示す。なお、いずれのスペクトルもエネルギーシフト補正、強度補正は実施せずに表示している。C 1s のピーク強度は、UV 照射時間の増加とともに単調に減少する傾向を示している。そのため、UV 照射の目的であるカーボン系コンタミ除去のためには、UV 照射時間を延ばした方が良いことが解る。一方、O 1s のピークとしては、いずれの UV 照射条件においても、主に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に起因すると推測されるピークが確認され、その低エネルギー側にわずかに NiO に起因するピークが確認される[2]。UV 照射時間の増加とともに、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に由来するピーク強度が増加しているため、UV 照射によって最表面において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が形成されている可能性が高い。また、Ni 2p_{3/2} のピークにおいては、主に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に由来するピークが確認される[2]。一方、NiO や金属状態の Ni に由来するピークはわずかに検出されるのみある[2,3]。そのため、XPS で評価可能な深さ数 nm 程度の最表面には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が偏在していると考えられる。

XPS 評価で得られた知見をさらに詳細に検証するために、XPS よりも深い十数 nm 程度の領域の情報を得ることが出来る HAXPES 評価を実施した。その結果を図 2 に示す。なお、いずれのスペクトルもエネルギーシフト補正を実施せず、強度はピークトップでノーマライズして表示している。また、今回の評価では、X 線照射位置として Ni メッキ開口部を狙いきれず、C のスペクトルに開口部周辺の有機皮膜の情報がノイズとして現れていた。そのため、C スペクトルの解析を断念した。Ni 2p のピークは主に金属状態の Ni に由来すると考えられる位置に検出されており、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および NiO に由来するピークはほとんど確認できない。そのため、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ や NiO はごく最表面にしか存在しておらず、HAXPES 評価では Ni 2p ピークによる表面酸化層の評価が困難であることがわかった。一方、O 1s のスペクトルでは、ピーク形状の変化から、UV 照射時間の増加

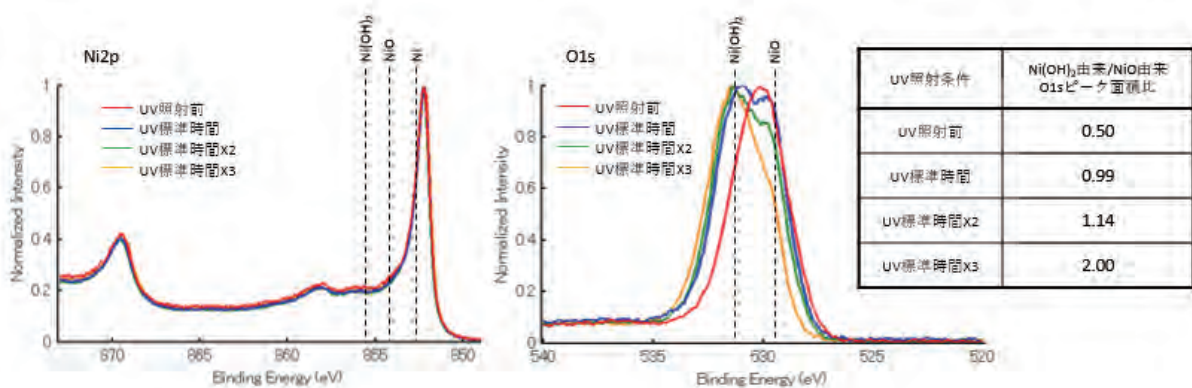


図 2. UV 照射前および UV 照射時間を変更した Ni メッキにおける HAXPES 評価

とともに、NiO 由来のピークの割合が減少し、Ni(OH)₂ 由来のピークの割合が増加していると推測される。また、HAXPES 評価では、XPS 評価と比較して、NiO 由来のピークが相対的に強く検出されていることから、XPS 評価にて推測されたとおり、最表面には Ni(OH)₂ が偏在しており、NiO はやや深い領域に存在していると考えられる。Ni(OH)₂ と NiO との検出比率を明確化するために、ピークフィッティングを実施した。ピークフィッティングにおいて、Ni(OH)₂ と NiO に由来するピーク位置は文献値 (Ni(OH)₂: 531.3 eV, NiO: 529.6 eV) に固定した[2]。また、上記 2 本のピークによるフィッティングにて得られた残差から、XPS で検出されているカーボン系コンタミの持つ C-O や C=O の影響が想定されたため、文献値を参考としつつ、532.5 eV の位置にコンタミ由来のピークを設定し、計 3 本のピークにてフィッティングを実施した[4]。図 2 内に、ピークフィッティングによって求めた Ni(OH)₂ 由来のピークと NiO 由来のピークの面積比を掲載している。ピーク形状から推測されたとおり、UV 照射時間が延びるに従って、Ni(OH)₂ 由来のピーク面積比が単調に増加していることが確認できる。このことから、XPS 評価にて示唆されたとおり、UV 照射時間を延ばすことで、主に最表面において Ni(OH)₂ 層が成長していることが裏付けられた。

以上の評価結果から、UV 照射によるカーボン系コンタミ除去の有効性と最表面における Ni(OH)₂ 成長の有害性を考慮し、最適な UV 照射時間を設定する必要があることを明確化することができた。

まとめ：

ノイズフィルタデバイスの製造工程において使用される Ni メッキにおいて、HAXPES 評価および XPS 評価を実施することで、UV 照射の効果および副作用を明確化することができた。UV 照射によって、その狙い通りにカーボン系コンタミが除去されており、UV 照射時間を延ばすほど除去効果が高いことが解った。一方、UV 照射時間を延ばすことによって、後工程に有害な Ni(OH)₂ が最表面で成長することが判明した。UV 照射条件は、以上の 2 種の効果、副作用の影響を考慮し、バランスを取る必要があることが明確となった。

参考文献：

- [1] 王 栄光、徳山貴路、木戸光夫、日本金属学会誌, **72**(11), 856 (2008).
- [2] P. Lorenz *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **16**, 267 (1979).
- [3] R. B. Shalvoy *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 567 (1979).
- [4] T. Ohta *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1158 (1974).

(Received: October 13, 2021; Accepted: January 19, 2022; Published: February 28, 2022)

佐藤他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 10(1), 92(2022) より転載

スペクトラル・マイクロCT法による
元素及び化学状態の可視化の試み
**Feasibility study of elemental and chemical mapping
using spectral-micro-X-ray computed tomography**

米山 明男¹, 高松 大郊¹
Akio Yoneyama¹, Daiko Takamatsu¹

¹ (株) 日立製作所 研究開発グループ
¹Research and Development Group, Hitachi Ltd.

概要

スペクトラルCT法は、吸収端を含む複数のエネルギーで取得したCT像内の各領域をスペクトル解析することにより、従来の密度分布に加えて注目する元素の濃度や化学状態の分布も同時に取得・可視化する方法である。本研究では、固体高分子系の燃料電池 (PEFC) や水電解 (PEMWE) で用いられる触媒層付き膜 (CCM: Catalyst Coated Membrane) を対象として、BL16B2の単色放射光マイクロCTに本法を適用することにより、ミクロンオーダーの高い分解能でCCM内のIrおよびPt触媒の解析を試みた。

キーワード：スペクトラルCT、マイクロCT、触媒層付き膜、Catalyst Coated Membrane

1.背景と研究目的

X線CTは物体内部を非破壊で3次元的に観察する方法として、バイオメディカルから材料開発に至る幅広い分野で活用されている。しかし、得られる像は物質の線吸収係数（多くの場合、密度に対応）を画像化しており、元素の種類など他の物理量は検出することができないという問題があった。

上記問題を解決する手法として、線吸収係数のエネルギー依存性が元素毎に異なることを利用して、異なる複数のエネルギーで取得した像から、元素に関する情報を計算により引き出す「スペクトラルCT(SPCT)」が開発されている。（2エネルギーの場合は、Dual energy CT(DECT)と喚ばれる。）

本研究では、SPCTの有用性確認を目的として、固体高分子系の燃料電池 (PEFC) や水電解 (PEMWE) で用いられる触媒層付き膜 (CCM: Catalyst Coated Membrane) を対象として、BL16B2の単色放射光マイクロCTに本法を適用することで、ミクロンオーダーの

高い空間分解能でCCM内のIrおよびPt触媒の元素情報及び化学状態を計測できるか試みた。以下、SPCTの原理、計測系、及び得られた各状態像について報告する。

2.スペクトラルCT法の原理

各元素は内殻電子状態に対応して吸収端と呼ばれる固有のエネルギーにおいてFig. 1. (a)のように急激に線吸収係数が増加する特性を有している。このため、元素Aの吸収端前後のエネルギーで取得した2枚のCT画像について、差分を計算することによってFig. 1. (b)のように元素Aの空間的な分布を可視化することができる（デュアルエネルギーCT法）。さらに、複数のエネルギーで取得したCT像について、XAFS同様にスペクトル解析を行うことにより、化学状態も取得することができる。以上がスペクトラルCT法の原理である。

なお、医療用CTでは吸収端の利用に加えて、吸収係数のエネルギー依存性を利用すること

により、任意の仮想エネルギーにおける断面像の算出、金属アーチファクトやビームハードニングの低減、及び実効原子番号の推定なども行われている。

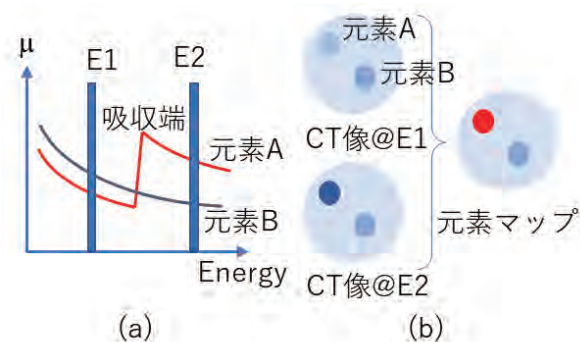


Fig. 1. Principles of dual-energy CT (a) and Schematic diagram of elemental maps (b)

3.計測装置と計測条件

計測はBL16B2のXAFS用定盤上にてFig. 2. に示す平行ビーム配置にて行った[1]。画像検出器にはサンビーム共同体で整備した間接検出型の高分解能X線画像検出器（ラドデバイス社製XSight, 詳細仕様Table 1）を利用した。屈折による空間分解能の劣化を抑えるために、サンプルと検出器の距離（カメラ長）は10 mm以下に設定した。サンプルの回転には、芯ぶれ精度が1ミクロン以下の神津製の高精度な回転ステージ（SPU-1）を用いた。また、CTの制御は九州シンクロトロン光研究センターで開発されているSAKAS（SAGA Light Source data Karte System）[2]を用いて行った。

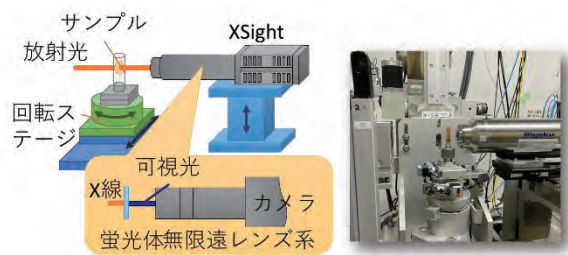


Fig. 2. Schematic (left) and photograph (right) of the experimental setup at BL16B2. The camera length was set to less than 10 mm to minimize spatial resolution.

Table 1 Main specifications of XSight

項目	仕様
画素サイズ	1.3ミクロン（5倍レンズ） 0.65ミクロン（10倍レンズ）
画素数	2048×2048画素
インターフェイス	USB 3.0
転送レート	100 fps（フルフレーム）
実効空間分解能	3ミクロン（5倍レンズ） 2ミクロン（10倍レンズ）

計測はTable 2に示す条件で、新品及び劣化したCCMを対象として計測を行った。サンプルはCT計測中の変形及び位置シフトを避けるために、筒状に巻いたカプトンテープ（粘着テープ付き）の内側に貼り付けた。そして、カプトンテープはSUS製の中心軸に差し込んで固定した（直径10 mm）。三次元像の再構成像計算には、SAKAS-CT（フィタードバックプロジェクション（FBP法）、フィルターはShepp-Logan）を用いた。この際、同ソフトのアーチファクト除去機能[3]を使用して、単色器の長時間ドリフトに起因する背景画像のドリフト及び強度変化によるリングアーチファクトを除去した。

Table 2 Main measurement conditions

エネルギー	イメージングXAFS : 11.0~11.4 keV, ステップ 0.001 keV (Ir L3吸収端) CT : 11, 11.22, 11.4, 11.6 keV
露光時間	2秒/投影像
CT投影数	1000投影/360度

4.計測結果

4.1 イメージング XAFS

Fig. 3.上図に50 eV毎の投影像（劣化品、一部拡大）を示す。吸収端エネルギー（Ir L3: 11.2 keV）の前後で透過率が大きく変化している

ことが判る。なお、分光器やBe窓による強度の不均一性を取り除くために、サンプルを光路から取り除いて同じ条件で計測した背景画像で除算している。Fig.3.下図には、赤い四角で示した領域の平均的な吸収率 ($\mu t = -\ln(I/I_0)$) のエネルギー依存性 (XAFSスペクトル) を示す。IrのL3吸収端を僅かに超えた11.22 keV (Img No. 202) に、ホワイトラインと呼ばれる酸化状態に対応した鋭いピークが現れており、本領域は酸化傾向 (IrO₂) にあると予想される。

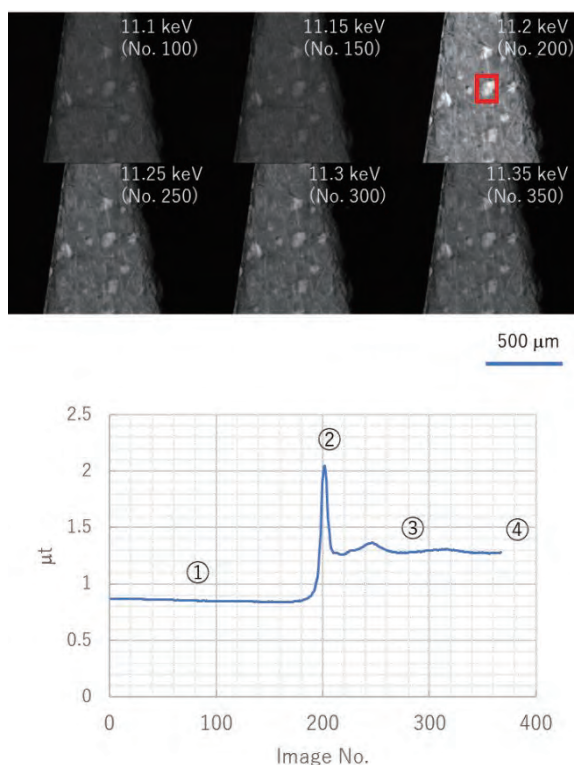


Fig. 3. Results of imaging XAFS. Projection image at every 50 eV (top) and the XAFS spectrum in the red region (bottom).

4.2 マイクロCTによる三次元観察

エネルギー11.0 keVで取得した新品及び劣化品CCMの3次元ボリュームレンダリング像 (Ir側が表面) をFig. 4.に示す。表面の状態が両者で大きく異なっていることが判る。なお、裏面のPt側も同様の状態であった。

4.3 スペクトラルCTによる濃度及び化学状態観察

新品CCMの全体断面像、Fig. 3下図の①～④のエネルギーで取得した一部拡大断面像、及

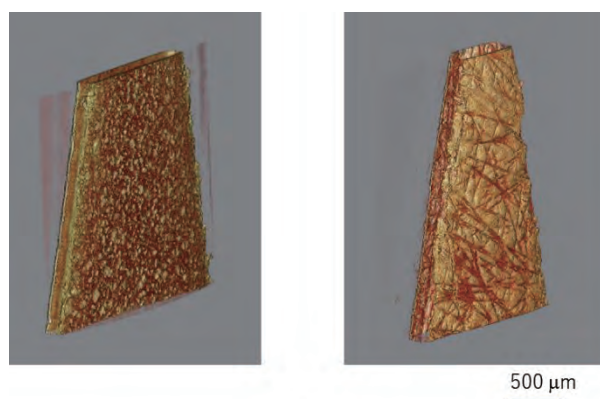


Fig. 4. Three-dimensional rendering images of new (left) and deteriorated (right) samples (both on the Ir side, E=11.0 keV).

びスペクトラル情報を利用して、③-①及び②-③から算出したIr及びPtの濃度分布像、②-③から算出したIrの酸化状態分布像 (白色ほど酸化) をFig. 5.(a)に示す。また、劣化品についても同様に算出した像をFig. 5.(b)に示す。

この結果から、何れの試料についてもIr及びPtの吸収端を超えたエネルギーで各CT値が大きく変化していることが判る。また、各濃度分布像では各電極内の濃度が可視化できており、新品ではIr膜が薄いこと、劣化品では溶出によりIr膜が厚くなっていることが判る。さらに、酸化状態もある程度評価することが可能で、劣化品では表面の酸化がより進んでいること (青丸) などが判る。

5.まとめ

BL16B2のマイクロCTを利用して、スペクトラル法により、CCMのIr及びPtの濃度、Irの酸化状態の分布を非破壊かつミクロンオーダーの空間分解能で可視化することに成功した。今後は、複数元素への適用を試みると同時に、密度の定量化等についても検討を進める予定である。

参考文献

- [1] A. Yoneyama, et. al., J. Synchro. Rad. 28, 1966 (2021).
- [2]<https://www.saga-ls.jp/main.php/3092.html#gsc.tab=0>
- [3] A. Yoneyama, et al, ECR 2022 C-13289 (2022).

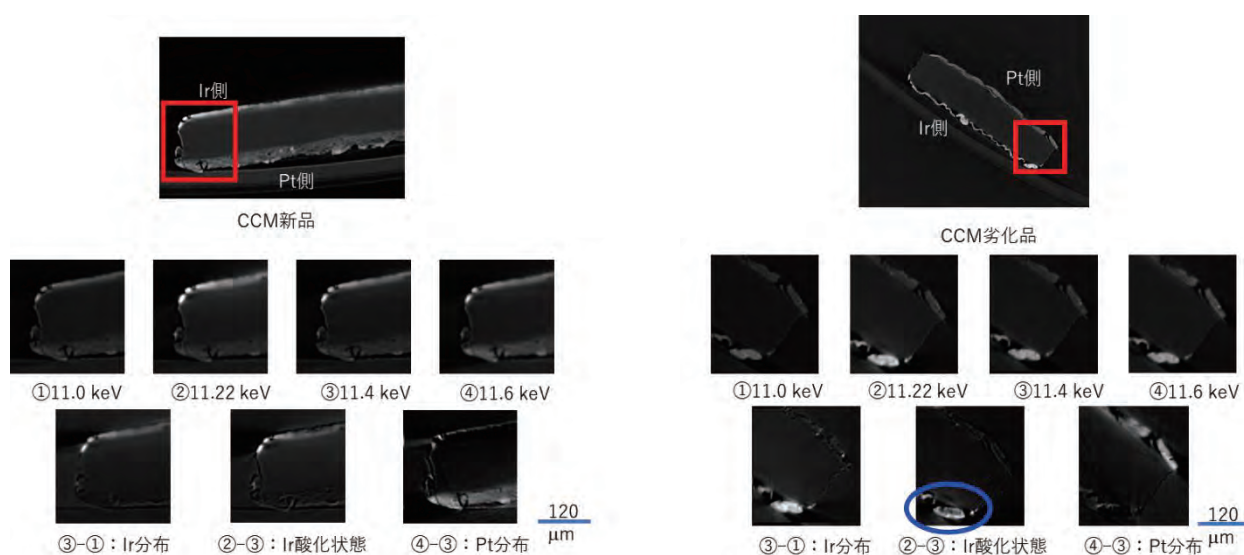


Fig. 5. Whole image of new and deteriorated CCMs (upper), cross-sectional images at each energy (middle), and distribution maps of Ir and Pt, and Ir oxidation status map calculated from spectral information (lower). Ir film has thickened and surface oxidation has progressed due to leaching in degraded product (blue circles).

2017A5410

BL16B2

X線反射率による Si 基板上イオン注入層の評価 X-ray Reflectivity Study of ion-implanted layer on Si substrate

土井 修一
Shuuichi Doi

株式会社 富士通研究所*
Fujitsu Laboratories Ltd.*

Si 基板上の熱酸化膜及び B⁺イオン注入膜について、X 線反射率法による膜評価測定を実施した。膜構造モデルによるパラメータフィッティングの結果、熱酸化膜試料については、従来通り Si 基板よりもやや高密度な界面遷移層と酸化膜層を仮定したモデルで解釈できることが分かった。一方、酸化膜越しに B⁺イオンを注入した試料については、基板界面の凹凸が大きく、酸化膜が低密度化するとともに膜厚が増加し、膜質が大きく変化することが分かった。

キーワード： X 線反射率、熱酸化膜、イオン注入膜、界面遷移層、膜密度、膜厚

背景と研究目的：

半導体デバイスは、これまでの微細化・集積化に加えて、新機能を持つ素子を融合させることにより、現在でも積極的に高性能化が進んでいる。イオンビームの注入は、固体表面の物理的性質や化学的狀態を制御する確立された技術であり、半導体デバイスの製造技術における鍵となる技術である。現在、半導体デバイスへのイオン注入において、注入方法及びイオン種ともに様々な技術が提案されているが、イオン注入によって生じる変化とそのメカニズムを詳細に調べることが求められている。一方、X 線反射率法 (X-Ray Reflectivity: XRR) は平坦な基板上の薄膜・多層膜の深さ方向の膜厚、密度及び凹凸等を非破壊的に定量評価することができる有力な分析手法である。本研究では、Si 基板中の注入イオンの分布制御に関連して Si 基板と酸化膜に与える注入イオンの影響を調査するため、XRR を用いて、Si 基板上の各種熱酸化膜及び B⁺イオン注入膜の評価を行った。

実験：

本課題の実験のために、下表 I に示すように膜厚の異なる Dry 酸化による熱酸化膜 4 種類 (#1～#4)、B⁺イオン注入 ($2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) 試料 3 種類 (#5～#7) を準備した。表 I に記載の膜厚は分光エリプソメトリーで評価した膜厚である。また、B⁺イオン注入試料の成膜時膜厚は、注入前の酸化膜の膜厚を表す。本研究では、B⁺イオン注入に伴う熱酸化膜の変化を分かりやすくするため、熱酸化膜試料が B⁺イオン注入試料のリファレンスとなるように、酸化膜厚を極力揃えた。

XRR 測定は、ビームライン BL16B2 の Huber 製 4 軸回折計を用いて実施した。ビームサイズを縦 0.1 mm×横 1.0 mm とし、ダブル受光スリット光学系、及び YAP シンチレーション検出器を用いて $2\theta - \theta$ 走査で X 線強度を計測した。X 線波長は 1.35 Å とした。

表 I. 測定試料一覧

試料名	試料種類	成膜時膜厚 (注入前膜厚)(Å)
#1		10
#2	熱酸化膜	20
#3		30
#4		50
#5		14
#6	B ⁺ イオン注入膜	20
#7		30

結果および考察：

図1に、各試料のXRRの測定結果を示す。図1中の黒の細い実線は、Si基板表面の凹凸を考慮したSi基板のXRR(表IIに記載した最表面層の凹凸を用いた計算値)を表す。今回、XRRデータの解析にはサンビーム共同ソフトウェアグループで準備した解析ソフトウェアAXRef[1]を使用した。各試料の観測XRRは、基準となるSi基板のXRRに対して周期的に強弱を繰り返す振動構造を持つことから、Si基板と異なる密度の層が存在することが分かる。そこで、図1のデータとSi基板のX線反射率の差分を取って各試料の振動構造を見やすく示したのが図2である。特に、B⁺イオン注入膜でもこの振動構造を確認できることから、B⁺イオン注入後も酸化膜は残っているものと考えられる。しかし、 $2\theta \sim 1^\circ$ の角度領域において、熱酸化膜試料は上に凸の振動構造であるのに対して、B⁺イオン注入試料は下に凸の振動構造であり、振動振幅が正負逆になっている。

上記の熱酸化膜試料とB⁺イオン注入試料のXRRの違いを踏まえ、膜構造モデルによるパラメータフィッティングを実施した。表IIに各試料のXRRデータの解析結果を示す。なお、熱酸化膜試料のSi基板の凹凸は1.0 Åに固定して解析した。解析結果の典型的な例として図3に成膜時膜厚が同じ30 Åの熱酸化膜試料#3とB⁺イオン注入試料#7の表IIのパラメータで得られたXRRのフィッティング結果を一例として示す。解析の結果、XRRの振動振幅の違いを反映して、B⁺イオン注入試料の酸化膜の密度は熱酸化膜の密度よりも低下していることが分かった。一方で、膜厚は注入前に比べて20%程度増加しており、B⁺イオン注入による酸化膜の膜厚増加(膨張)が密度低下を引き起こしたものと推測される。また、熱酸化膜試料の膜構造に関しては、従来の知見通り、Si基板よりもやや高密度な界面遷移層が存在することが分かった[2]。B⁺イオン注入試料では界面遷移層の有無を確認することができず、界面凹凸が増大することが分かった。この現象は、B⁺イオンが酸化膜を突き抜けてSi基板に達することでSi基板界面領域が荒れること、及び熱酸化膜中に多くのB⁺イオンが入ることで元々のSi-Oネットワークが切れることにより、熱酸化膜が膨張する構造変化が生じたためと考える。また、熱酸化膜試料で確認された界面遷移層もこの構造変化に影響を受けた可能性が高いと考えられる。一般に熱酸化膜に窒素をプラズマ処理した際に、基板界面を中心に窒素がトラップされ、界面の凹凸や界面領域の密度に影響を与えることが良く知られているが、本現象はこれがよりドラスティックに生じた現象に近いかもしれない。

また、本実験では図1で示したように8.5~9桁の強度レンジのXRRデータを取得したが、解析の結果、B⁺イオン注入前後での酸化膜の密度及び膜厚変化を評価するには十分なデータであった。一方、もう少し強度レンジがあると、B⁺イオン注入試料の界面領域をより詳細に解析できる可能性があると考えられる。

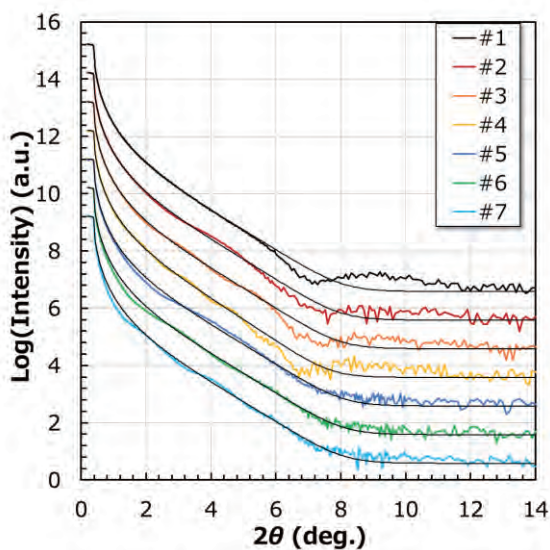


図1. 各試料のXRR測定結果

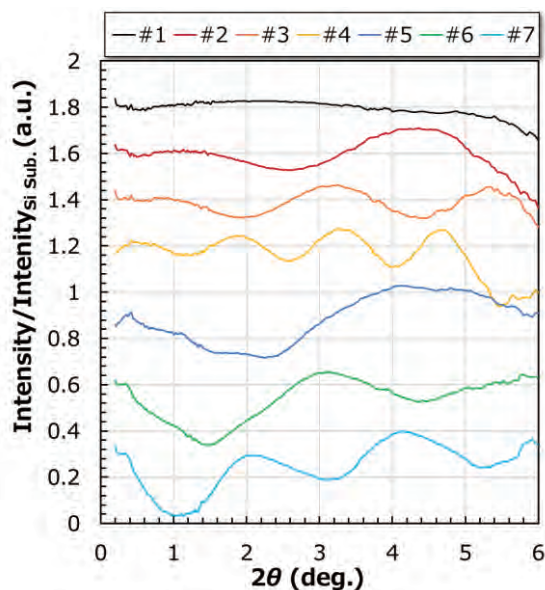


図2. 各試料のSi基板のXRR(計算値)との差分

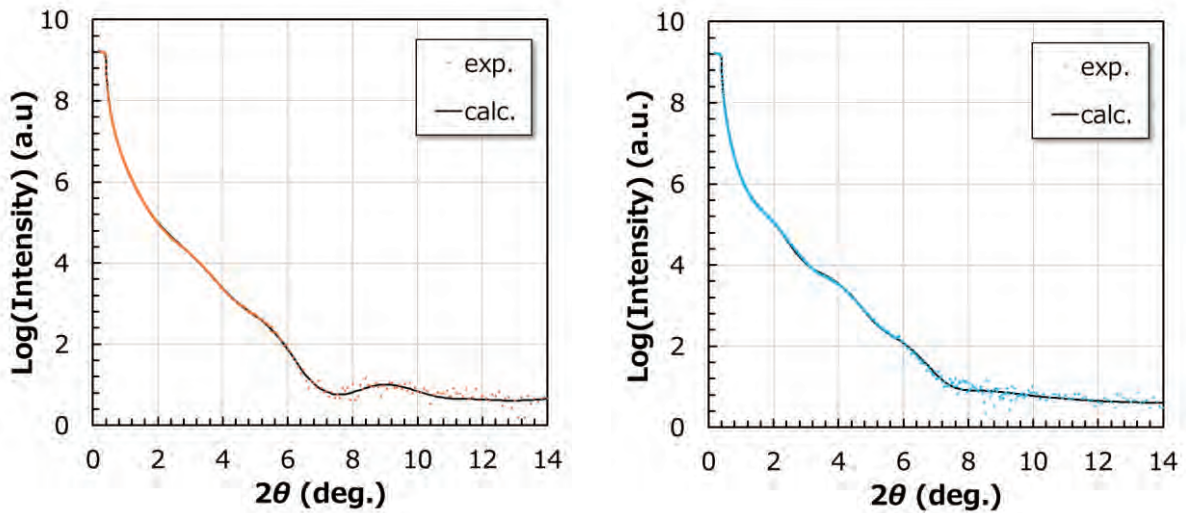


図 3. XRR のフィッティング結果例
左. 試料#3, 右. 試料#7

表 II. 各試料の XRR の解析結果

試料	Si基板		界面遷移層				酸化膜層					
	凹凸 (Å)	σ	膜厚 (Å)	σ	密度 (g/cm ³)	σ	膜厚 (Å)	σ	密度 (g/cm ³)	σ	凹凸 (Å)	σ
#1	1.0	固定	4.2	1.8	2.38	0.04	7.2	0.2	2.33	0.02	3.47	0.03
#2	1.0	固定	4.9	1.2	2.38	0.03	19.4	0.3	2.33	0.02	3.51	0.06
#3	1.0	固定	5.2	1.5	2.38	0.02	27.9	0.2	2.33	0.02	3.72	0.05
#4	1.0	固定	5.4	0.9	2.38	0.01	50.6	0.2	2.33	0.01	4.02	0.03
#5	4.5	0.6	無し				17.7	0.2	2.06	0.02	3.3	0.1
#6	4.8	0.5					26.3	0.3	2.07	0.02	3.5	0.1
#7	4.8	0.7					37.6	0.3	2.08	0.02	3.5	0.1

今後の課題：

現在、Si 基板へのイオン注入現象に関しては、O₂⁺イオン及び Ar⁺イオンを照射した試料系に着目している。イオンを射入射条件で照射した場合には、Si 表面で特異なリップルパターンが形成されることが知られており、現在でもメカニズムに関しては良く分かっていない。本研究やこれらの試料系での XRR 測定や表面 X 線回折測定を通じて、固体内部でのイオンの拡散と原子の再配置に関して学術的な知見を得る。また応用面では、本実験のような膜構造がある系でのイオン注入試料における、二次イオン質量分析(SIMS)の分析技術の確立、及びイオンの分布制御に役立つ。

参考文献：

- [1] S. Doi, サンビーム年報・成果集 2018, **8**, 13 (2019).
[2] N. Awaji *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 971 (1996).

(Received: September 30, 2020; Accepted: October 18, 2021; Published: December 27, 2021)

*現所属：富士通株式会社

*Current affiliation：Fujitsu Ltd.

土井他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(7), 535(2021) より転載

2018A5430

BL16B2

Ni シリサイド及び Zn 拡散 InGaP の XAFS 解析 XAFS Analysis of Ni Silicide and Zn Diffused InGaP

今澤 貴史, 岡部 博明, 阿部 真司
Takashi Imazawa, Hiroaki Okabe, Shinji Abe

三菱電機株式会社
Mitsubishi Electric Co., Ltd.

SiC パワーデバイス電極用 Ni シリサイド膜、及びレーザーダイオード用の GaAs 基板上 InGaP 膜の XAFS 解析を行い、それぞれ、アニール用レーザーパワー変化時の Ni 原子、及び Zn 拡散用加熱条件変化時の Ga 原子周りの局所構造変化を調査した。その結果、Ni シリサイド膜ではレーザーパワーを高くするにつれて、膜組成が特異な傾向なく Si リッチになっていくことを示す結果が得られ、レーザーパワー条件最適化は密着性等のマクロな特性にのみ着目して進めれば良いことが分かった。GaAs 基板上 InGaP 膜については、今回の実験条件では GaAs 基板からの信号が支配的であり、InGaP 膜中の Ga 原子周りの局所構造変化は捉えられないため、検出方法や着目元素の再考が必要であることが分かった。

キーワード： パワーデバイス、シリサイド、レーザーダイオード、窓構造、XAFS

背景と研究目的：

(1) 高耐圧パワーデバイス材料として期待される SiC では、Ni 等の金属とシリサイドを形成した際に、密着性が低くなるというデバイス利用時の課題がある。ここでは、SiC パワーデバイスのシリサイド電極形成条件最適化に活用できる知見を得るために、シリサイド形成のためにウエハに照射するレーザーのパワーを変化させた際の、Ni 周りの構造変化を調査した。

(2) 当社製品の光源用レーザーダイオードでは、端面の光学的損傷への対策として、端面に Zn を熱拡散させ量子井戸構造を無秩序化させた端面窓構造を形成している[1,2]。ここでは、Zn の拡散条件最適化に活用できる知見を得るために、Zn 拡散時の GaAs 基板上 InGaP 膜の Ga 周りの構造変化を調査した。

なお、本課題 (2018A5430) の当初の計画では、上記の他に InP ウエハ及び酸化ガリウムの X 線回折も検討していたが、本報の実験に時間を費やしたため実施を見送った。

実験：

(1) Ni シリサイド膜の解析では、SiC ウエハ上にスパッタ法にて厚さ 100 nm の Ni 膜を成膜した後に、波長 355 nm のパルスレーザーをガルバノミラーで走査しながら照射し加熱することで形成した Ni シリサイド膜を試料とした。レーザーパワーは、1.4~2.0 J/cm² の範囲で振り分けた。

(2) InGaP 膜の解析では、GaAs 基板上に厚さ 2 μm の InGaP エピタキシャル膜を形成した後に、固相拡散により Zn を InGaP~GaAs 基板に拡散させた。固相拡散の加熱条件には、高温×短時間、高温×中時間、低温×長時間の 3 条件を用いた。ここで、高温、低温は 500~700°C の範囲の特定の温度であり、短時間、中時間、長時間は 60~240 分の範囲の特定の時間である。固相拡散を実施した 3 試料に Zn 拡散を行っていない 1 試料を加えた計 4 試料を XAFS 分析に供した。Zn 拡散を行った 3 試料の Zn 深さ方向分布を二次イオン質量分析(SIMS)で確認したところ、InGaP 中 Zn 濃度は 3 試料とも数百 ppm であり、格子定数には影響しない程度の濃度であった。試料間での濃度の大小関係は、高温×短時間と高温×中時間で同等で、低温×長時間では低濃度になっていた。また、GaAs 基板への拡散長は、高温×中時間が最も長く、高温×短時間が中間、低温×長時間が最も短くなっていた。

XAFS 実験は、SPring-8 BL16B2 の XAFS 装置を用いて、蛍光収量法により Ni-K 及び Ga-K 吸収端の X 線吸収スペクトルを取得した。検出器には CANBERRA 社 19 素子ゲルマニウム半導体検出器を用いた。得られたスペクトルに対し、ATHENA[3]で規格化、フーリエ変換の各処理を行った。

吸収端位置は変曲点とし、高 k 領域での $\chi(k)$ の減衰を補うため $\chi(k)$ に k^3 を乗じた上で、Ni シリサイド膜の解析では加熱前試料は k が 3~13、加熱後試料は k が 3~10 の範囲で、InGaP 膜の解析では k が 4~12 の範囲でフーリエ変換を行った。ARTEMIS[3]を用いた FEFF による動径構造関数の計算は、Ni シリサイド膜の加熱前試料では空間群 $Fm\bar{3}m$ の金属 Ni の結晶構造を用いて R 範囲を 1.5~5 Å として行った。Ni シリサイド膜の加熱後試料では種々の Ni シリサイド化合物及び結晶構造での計算を検討した結果、空間群 $P6_3/mmc$ の $SiNi_2$ での計算結果で実験とのよい一致が得られたので、これを用いることとした。計算時の R 範囲は、1~3 Å とした。InGaP 膜の解析では当初、動径構造関数上で検出されたピークが、InGaP 結晶中で Ga の最近接原子である P での 1 回散乱ピークと考え、ARTEMIS[3]の Quick First Shell fit を用いたフィッティングを試みた。しかし、多体効果や Debye-Waller 因子が負の値となるなどして正常にフィッティングできなかった。そこで、GaAs 基板からの信号が支配的で InGaP 膜からの信号の寄与が小さいと考え、閃亜鉛鉱型の GaAs の結晶構造を用いて計算した。計算時の R 範囲は、1.5~3 Å とした。なおいずれの解析でも、標準試料のデータが取得できておらず多体効果の大きさが不明であったため、配位数は固定し、各 Path (表 1、表 2) において、多体効果、Debye-Waller 因子、吸収端位置の補正項、Path の長さの初期値からのずれの 4 つをパラメータとして解析を行った。解析時の制約条件は、Ni シリサイド膜の加熱後試料でのみ用い、吸収端位置の補正項の絶対値が 10 以下となるように設定した。

結果および考察：

(1) Ni シリサイド膜から得られた XAFS スペクトルの全体図を図 1(a)に、XANES 部拡大図を図 1(b)に示す。XANES では、as-depo.試料を除いたレーザー加熱後の 4 つの試料間で 8339 eV、8350 eV、8367 eV に等吸収点が見られた。このことから、加熱した試料には 2 つの化学状態があり、レーザーパワーの変化に伴って、化学状態の存在比が変化していることが分かる。このスペクトルから求めた EXAFS 振動を図 2(a)、EXAFS 振動をフーリエ変換することで得られた動径構造関数 (RSF) を図 2(b)に示す。動径構造関数上で、レーザーアニール未実施の試料では複数のピークが検出された。この動径構造関数は、図 3 に示す通り、空間群 $Fm\bar{3}m$ 、格子定数 $a = 3.50580$ Å の Ni 単体の結晶構造から算出した第 4 近接までの Ni 原子による 1 回散乱ピークの和とよく一致した。一方、レーザーアニールを行った試料では、動径構造関数上で 2 Å 付近のピークのみ検出された。このピークの詳細比較のために、FEFF による計算を行った。フィッティング結果の一例を図 4 に示す。動径構造関数は、空間群 $P6_3/mmc$ 、格子定数 $a = b = 3.90430$ Å、 $c = 4.97687$ Å の $SiNi_2$ の結晶構造から算出した最近接原子の Si での散乱ピーク (Ni-Si ピーク) と、次近接原子の Ni での散乱ピーク (Ni-Ni ピーク) の和で再現された。加熱前後の試料のフィッティングパラメータを表 1 にまとめた。加熱後試料について、レーザーパワーを変えた際に、各 Path の結合距離に明確な差異は見られなかった一方で、多体効果の大きさには差が見られた。加熱後試料はいずれもシリサイド化した Ni で類似の物質であるため、本来、多体効果の大きさはほぼ変化しないと考えられる。したがって、解析結果での多体効果の大きさの差は、配位数の変化を反映したものと考えられる。そこで、レーザーパワーに対する Ni-Si ピーク及び Ni-Ni ピークの配位数 N と多体効果による減衰因子 S_0^2 の積を図 5 にまとめた。レーザーパワーが高くなるにつれて、Ni-Ni ピークでは積が減少し、Ni-Si ピークでは積が増加している。すなわち、Ni シリサイドの組成が線形的に Si リッチになっていくことが示唆される。この結果から、今回のレーザーパワー範囲では特異な傾向はなく、レーザーパワーに応じて Ni のシリサイド化反応が進むことが明らかとなった。

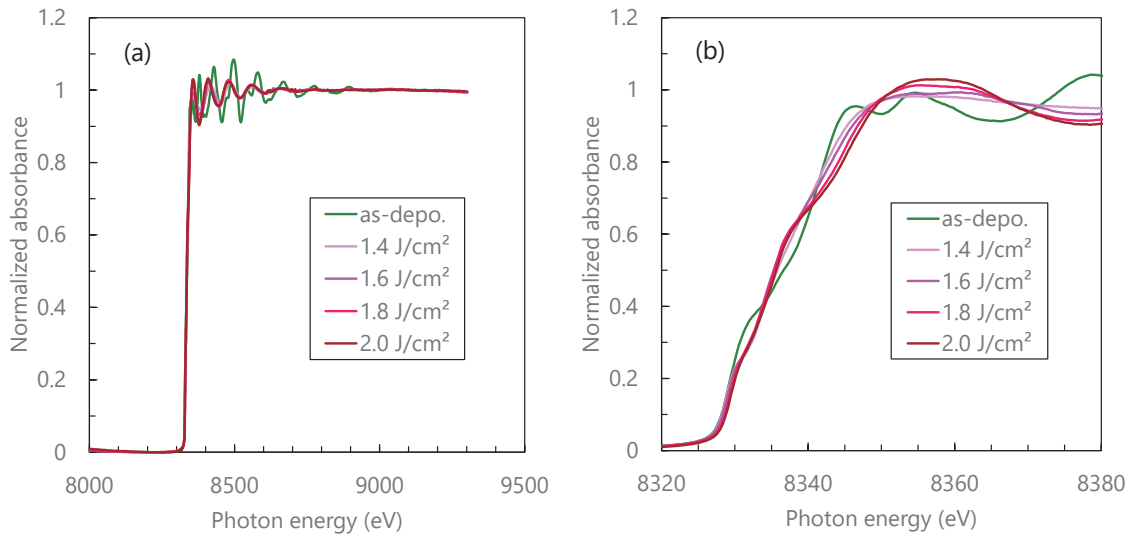


図 1. Ni シリサイド膜の Ni-K 吸収端 X 線吸収スペクトル (a) スペクトル全体図、(b) XANES 部拡大図

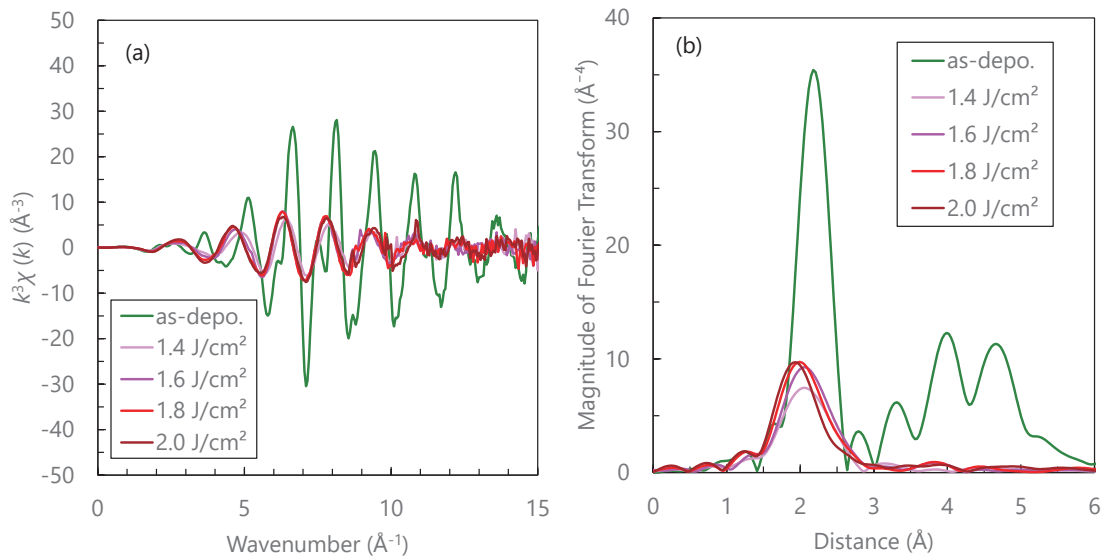


図 2. (a) Ni シリサイド膜の EXAFS 振動、(b) EXAFS 振動から求めた動径構造関数

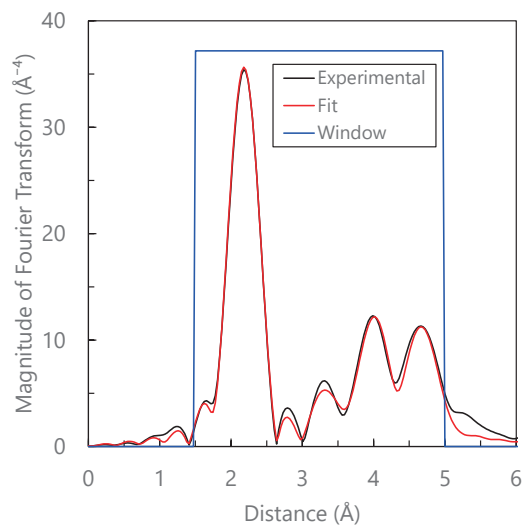


図 3. as-depo 試料の FEFF 計算結果と実験の比較

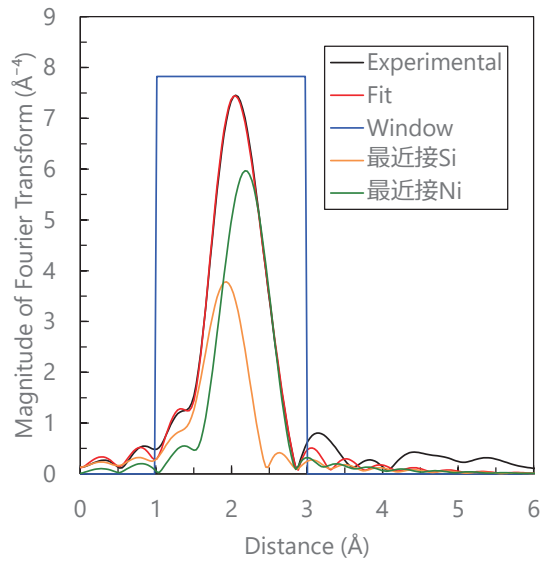


図 4. レーザーアニール実施試料 (1.4 J/cm²) の FEFF 計算結果と実験の比較

表 1. Ni シリサイド膜の FEFF 計算結果

レーザーパワー	Path	配位数 N	多体効果 S_0^2	Debye-Waller因子 σ^2	吸収端位置の補正項 ΔE_0	結合距離 R
as-depo.	最近接Ni	12	0.665	0.00537	6.552	2.47911
	第2近接Ni	6	1.004	0.01239	11.157	3.53267
	第3近接Ni	24	1.018	0.01125	5.622	4.32210
	第4近接Ni	12	1.021	0.00352	-4.935	5.05856
1.4 J/cm ²	最近接Si	3	0.851	0.01135	7.193	2.35875
	最近接Ni	6	0.877	0.01483	7.510	2.51550
1.6 J/cm ²	最近接Si	3	1.001	0.00876	6.236	2.35022
	最近接Ni	6	0.684	0.01226	10.000	2.57654
1.8 J/cm ²	最近接Si	3	1.194	0.00762	4.125	2.34031
	最近接Ni	6	0.503	0.01132	10.000	2.57466
2.0 J/cm ²	最近接Si	3	1.298	0.00681	3.198	2.32892
	最近接Ni	6	0.451	0.01485	10.000	2.55837

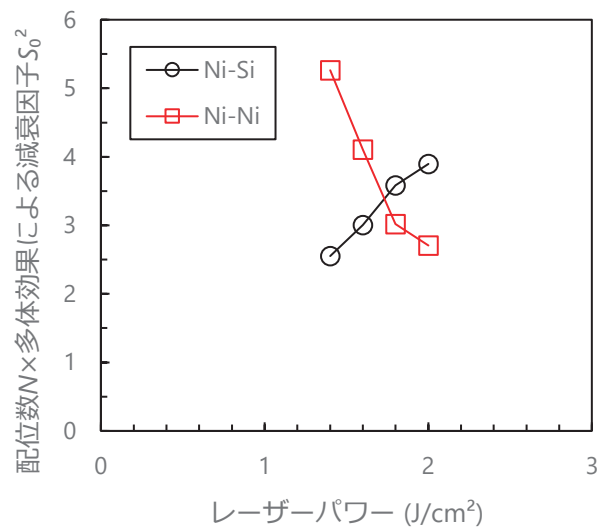


図 5. Ni-Si ピーク、Ni-Ni ピーク強度のレーザーパワー依存性

(2) GaAs 基板上 InGaP 膜から得られた XAFS スペクトルの全体図を図 6(a)に、XANES 部拡大図を図 6(b)に示す。XANES では、試料間で差異は見られなかった。このスペクトルから求めた EXAFS 振動を図 7(a)に、EXAFS 振動をフーリエ変換することで得られた動径構造関数を図 7(b)に示す。動径構造関数では、いずれの試料でも最近接原子によるピーク 1 本のみが検出された。FEFF による計算結果と実験結果の比較の一例を図 8 に、その他の試料も含めた FEFF 計算パラメータを表 2 に示す。GaAs の結晶構造を用いた計算で良い再現が得られたことから、実験の節で述べた通り、今回の Ga-K 吸収端スペクトルは GaAs 基板からの信号が支配的で、InGaP 膜からの信号は埋もれてしまっていると考えられる。このことから、今回用いた Ga-K 吸収端スペクトルを蛍光収量法で取得する方法は、今回試料には不相当であり、表面敏感な転換電子収量法を用いた実験や、GaAs 基板の影響を受けない In や Zn の吸収端スペクトルからの解析が必要であることが分かった。

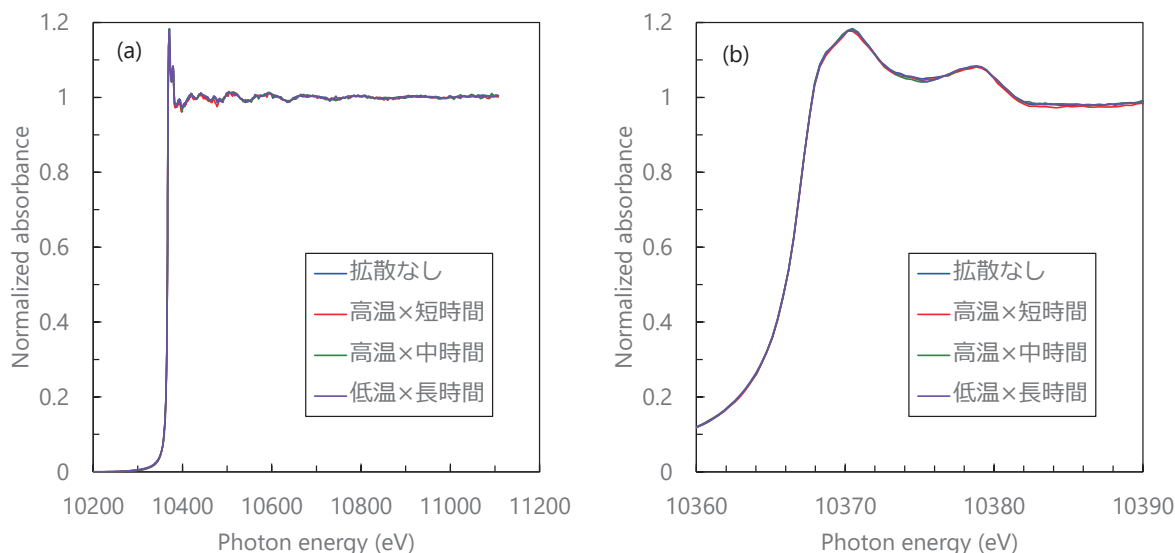


図 6. InGaP 膜の Ga-K 吸収端 X 線吸収スペクトル (a) スペクトル全体図、(b) XANES 部拡大図

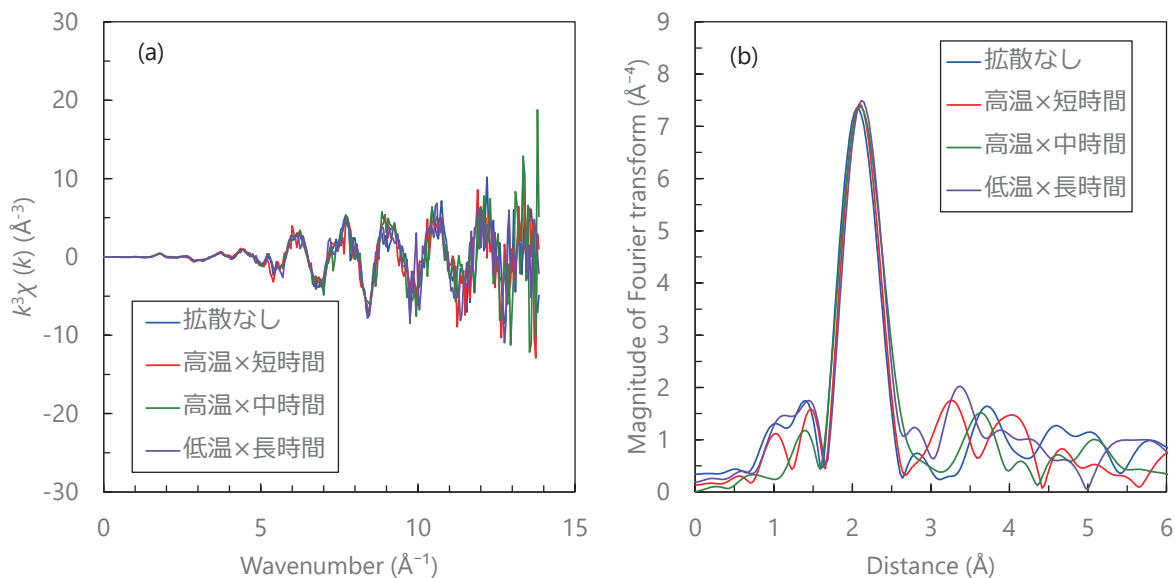


図 7. (a) InGaP 膜の EXAFS 振動、(b) EXAFS 振動から求めた動径構造関数

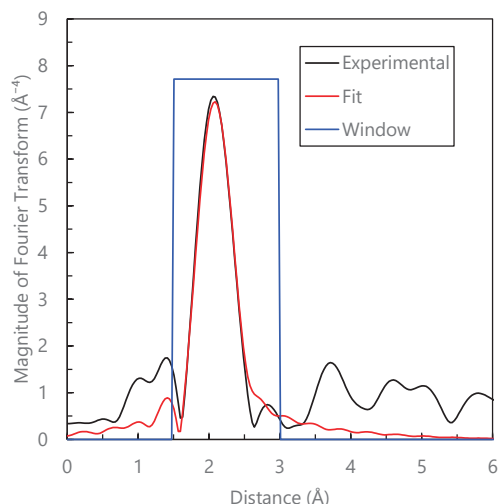


図 8. InGaP 膜（拡散なし）の FEFF 計算結果と実験の比較

表 2. GaAs 基板上 InGaP 膜の FEFF 計算結果

Zn拡散条件	Path	配位数 N	多体効果 $S\sigma^2$	Debye-Waller因子 σ^2	吸収端位置の補正項 ΔE_0	結合距離 R
拡散なし	最近接As	4	0.366	0.00428	-3.874	2.42197
高温×短時間	最近接As	4	0.354	0.00415	-1.983	2.43481
高温×中時間	最近接As	4	0.394	0.00440	1.831	2.44731
低温×長時間	最近接As	4	0.259	0.00212	0.525	2.44258

まとめ：

XAFS 解析の結果、Ni シリサイド膜については、レーザーパワーが高くなるにつれて、Ni 原子周りの最近接 Ni の配位数が減少し、最近接 Si の配位数が増加していくことが分かった。この結果は、レーザーパワーが高いほど、Si リッチな組成の膜となっていることを示唆しており、いずれの配位数の変化も線形的であったことから、今回のレーザーパワー範囲では、特異な傾向なくレーザーパワーに応じて Ni のシリサイド化が進むと考えられる。そのため、意図しない化合物生成への配慮は不要で、密着性やシート抵抗等のマクロな特性のみに着目して条件最適化を進めれば良いことが分かった。

GaAs 基板上 InGaP 膜については、今回の実験条件で取得した Ga-K 吸収端スペクトルでは GaAs 基板からの信号が支配的であり、InGaP 膜中の局所構造変化は不明であった。

今後は、Ni シリサイド膜の解析については、シリサイド化合物の組成の詳細調査のため、組成既知の複数の Ni シリサイド標準試料を用意し、XAFS データを取得し、今回データと比較する。GaAs 基板上 InGaP 膜の解析については、表面敏感な転換電子収量法を用いた実験や、GaAs 基板の影響を受けない In や Zn の吸収端スペクトルからの解析を検討する。

参考文献：

- [1] Hitoshi Tada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2666 (1997).
- [2] 蔵本, 阿部, 三菱電機技報, **91**, 277 (2017).
- [3] B. Ravel, and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).

(Received: May 28, 2021; Accepted: January 19, 2022; Published: February 28, 2022)

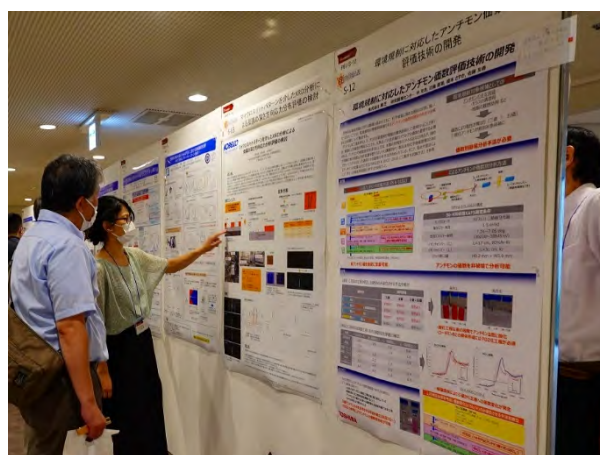
今澤他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 10(1), 86(2022) より転載

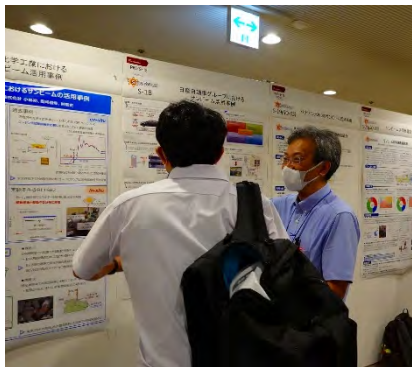
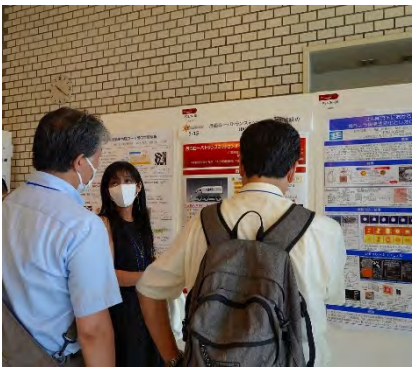
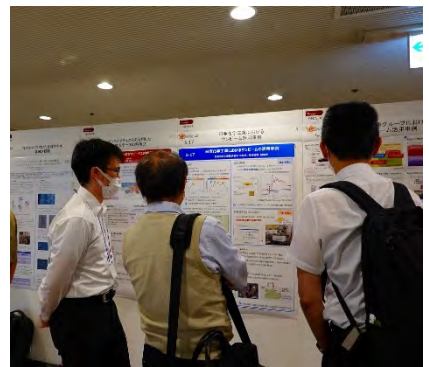
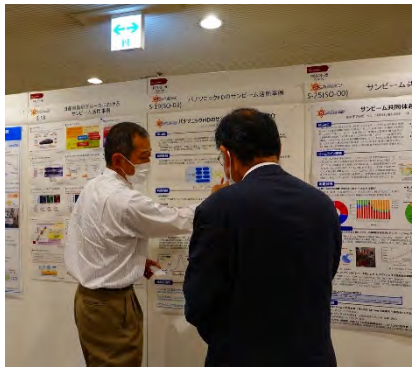
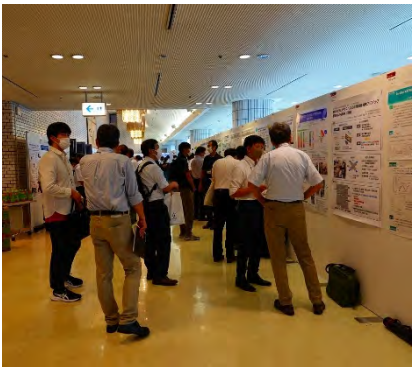
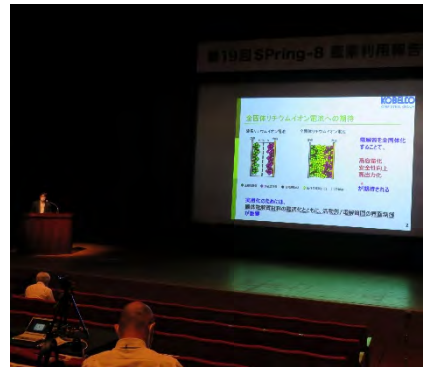
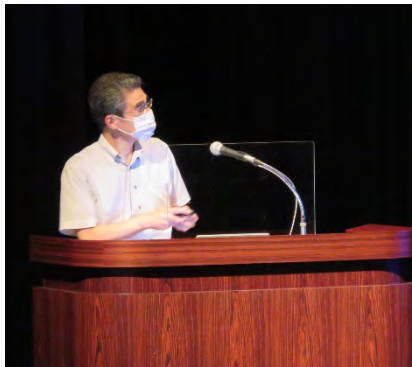
Part 3 2022 年度活動報告

第 22 回サンビーム研究発表会 (第 19 回 SPring-8 産業利用報告会)

場 所 兵庫県・神戸市
神戸国際会議場

開催日 2022 / 8 / 31 – 9 / 1





ハイブリッドナノシート自己修復触媒における 電気化学的触媒層形成プロセスの検討

川崎重工業株式会社 谷口達也, 佐々木雄太

デノラ・ペルメック株式会社 中井貴章, ザエナル・アワルディン, 加藤昭博, 錦善則

横浜国立大学大学院理工学府 中嶋律起, 光島重徳, 黒田義之

はじめに: 再生可能エネルギーなどの変動の大きい電源を用いたアルカリ水電解の運転では、電極の劣化が懸念される。これに対して、我々はハイブリッド水酸化コバルトナノシート(Co-ns)を分散させた電解液を用い、自己修復可能なアノード触媒を開発した。しかしながら、触媒層の形成や自己修復プロセスのメカニズムは未解明な部分が多い。触媒層の作製・修復の適正条件を把握し、高性能な触媒を開発するためには、これらの動的挙動の理解が不可欠である。そこで今回、ハイブリッドナノシート自己修復触媒に関して、触媒層形成方法として定電流電解(連続法)と電位掃引を含むサイクリックな電解(サイクル法)の2つ手法について比較検討を行った。電気化学的評価および X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)を用いて、定電流電解と電位掃引操作が触媒層の形成に与える影響について評価した。

実験: Co-ns 分散液は参考文献[1]に従い合成した。電気化学測定は PFA(perfluoro alkoxy alkane)製の三電極セルを用い、作用極に沸騰塩酸でエッチングした Ni 板、参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に Ni コイル、電解液に 30 ± 1°C, 1.0 M の KOH 水溶液 250 mL を用いた。前処理として定電位電解(-0.5 V vs. RHE, 3 min)を繰り返し、その後、電解液に Co-ns 分散液を 40 ppm 相当添加した。Co-ns を基材 Ni 上に堆積させる方法としては2パターン検討した。一つ目の方法はサイクル法と呼称し、以下の①~④の操作を所定の回数(~30回)繰り返す。①定電流電解(Chronopotentiometry(CP), 800 mAcm⁻², 30 min)、②電位掃引(Cyclic voltammetry(CV), 0.5-1.8 V vs. RHE, 5.0 mVs⁻¹)、③CV (0.5-1.6 V vs. RHE, 50 mVs⁻¹)、④交流インピーダンス測定(Electrochemical impedance spectroscopy(EIS), 1.6 V vs. RHE, 10⁻¹-10⁵ Hz)。ここで、①は触媒を Ni 基材上に堆積させる操作であり、②~④については電気化学的な計測を実施するための操作である。また、もう一方の方法は、CP(800 mAcm⁻²)を4時間または15時間連続で行い、その後、②~④の電気化学測定を実施するものであり、これを連続法と呼称する。

上記の2手法にて製作した電極サンプルについて、SPring-8のBL16B2にて、転換電子収量法を用いた XAFS による測定を行い、Co-K 吸収スペクトル、および Ni-K 吸収スペクトルを取得した。得られたスペクトルは Athena で解析し、バックグラウンド補正及び規格化を行った。また、標準試料を用いてフィッティングを行い、各サンプル中の Co および Ni の平均価数を求めた。

結果: 図1に Co の XANES スペクトルを示す。サイクル法と連続法で Co のスペクトルには大きな違いは見られず、いずれの電極においても、触媒中の Co の平均価数は触媒活性の高い3価付近であり、Co の酸化数には違いがないことが分かった。また、電気化学評価と Ni 基材の XAFS 測定結果より、サイクル法では途中で実施する電位掃引操作(CV)によって、触媒層が溶解または剥離し、また、Ni 基材の腐食が進むために、電極性能が途中で低下することが示されたため、本系においては、連続法が適していることが分かった。

当日は、XAFS 測定結果に加え、電気化学測定結果についても詳細を報告する。

参考文献: [1] Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Eur. J.* **23**, 5023(2017)

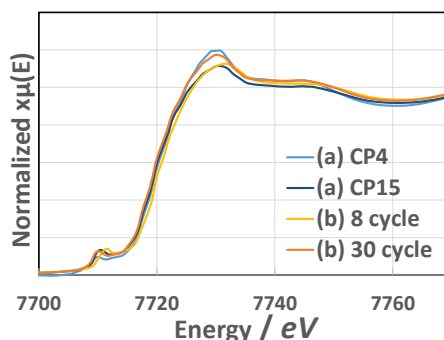


図1. Co K-edge XANES spectra:
(a)連続法 (b)サイクル法

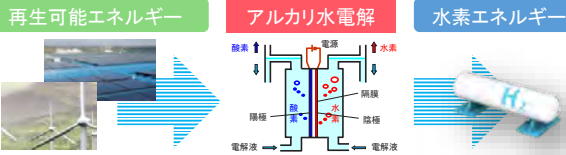
P31/S-01
BL16B2

ハイブリッドナノシート自己修復触媒における 電気化学的触媒層形成プロセスの検討

川崎重工業(株) 谷口達也, 佐々木雄太
デノラ・ペルメレック(株) 中井貴章, ザエナル・アワルディン, 加藤昭博, 錦善則
横浜国立大学大学院理工学部 中嶋律起, 光島重徳, 黒田義之

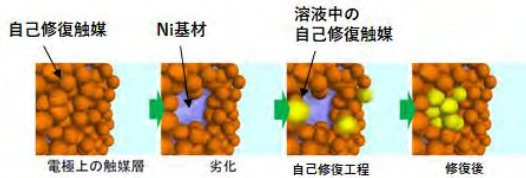
1. 背景および目的

再生可能エネルギーを利用したCO2フリー水素製造



負荷変動や起動停止が激しい運転環境下での電極性能低下が課題

アルカリ水電解の陽極向け自己修復触媒を開発

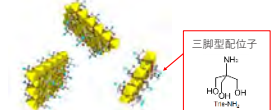


触媒層形成方法として定電流電解(連続法)と電位掃引を含むサイクリックな電解(サイクル法)の2つ方法を比較し、触媒層の構造及び電極性能との関係を調査

2. 実験

(1) 電極サンプルの作製、電気化学評価

- ハイブリッド水酸化物コバルトナノシート (Co-ns)を参考文献[1]に従い調製
- 三電極セルを使用し、作用極にNi板、参照極に可逆水素電極、対極にNiコイル、電解液に1.0M KOH水溶液を用いて、Co-nsを40 ppm添加



<サイクル法>

- 下記の操作を1サイクルとして、30サイクルまで実施
- ①定電流電解 (800 mAcm⁻², 30 min)
- ②電位掃引 (Cyclic voltammetry 0.5-1.8 V vs. RHE, 5.0 mVs⁻¹)
- ③電位掃引 (0.5-1.6 V vs. RHE, 50 mVs⁻¹)
- ④交流インピーダンス測定 (1.6 V vs. RHE, 10⁻¹-10⁵ Hz)

<連続法>

- ①の定電流電解を4時間、または15時間連続で実施し、その後、②~④を実施

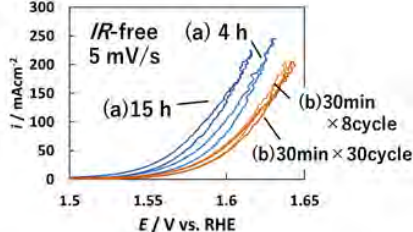
(2) XAFS測定

- 測定方法: 転換電子収量法
- 対象元素: Co-K, Ni-K
- 解析ソフト: Athena (バックグラウンド補正及び規格化)

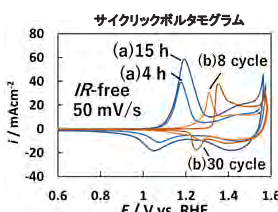
3. 試験結果

■ 電気化学測定

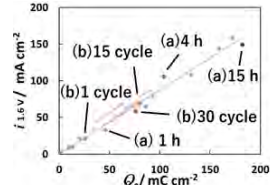
サイクル法および連続法によって作製した電極の分極曲線



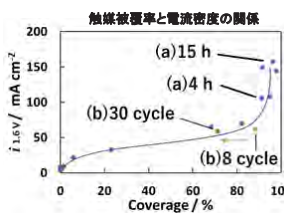
- 連続法の電極の方がサイクル法よりも、同じ電位における電流密度が高く、**電極性能が高い**



アノードピーク面積 (Qa) と電流密度の関係

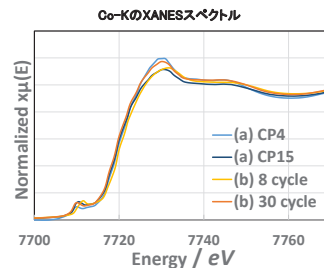


- 作製方法によってCo^{2+/3+}のレドックスピーク電位に違い ⇒ 触媒層の組成、または構造の違いを示唆
- 活性点の量に起因するアノードピーク面積 (Qa) 連続法では正の相関、サイクル法では15cycle以降にQaが減少

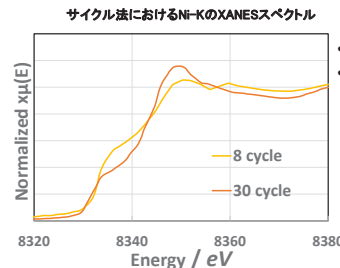


- 触媒被覆率と $i_{1.6V}$ に相関関係
- 連続法では触媒層が完全に被覆した後も、電解時間の増加とともに $i_{1.6V}$ も増加 ⇒ 触媒層厚みが増え、層全体が活性点として機能
- サイクル法では8→30cycleで被覆率が低下 ⇒ 触媒層の溶解・剥離の可能性

■ XAFSによる表面状態評価



- 作製法による、Coのスペクトルには違いは見られず。
- いずれの電極においても、触媒層中の平均価数は**触媒活性の高い3価**近辺で存在



- 基材に由来するNi
- Niの吸収端が高エネルギー側にシフト ⇒ **基材Niの腐食進行**を示唆

4. まとめ、考察

- 2つの手法にて作製した電極サンプルを、電気化学的評価、およびXAFSにて解析を実施した。
- サイクル法では途中の電位掃引操作によって触媒層が溶解または剥離している可能性が示唆された。また、Ni基材の腐食が進行している可能性も示唆された。
- 本系では**連続法による電極作製が適している**ことが分かった。

参考文献

[1] Y. Kuroda et al., Chem. Eur. J. **23**, 5023 (2017)

S-02

2019A5010, 2019B5010, 2020A5010
BL16XU

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接残留応力評価

川崎重工業株式会社 水間 秀一、日比野 真也、根上 将大、尾角 英毅
川重テクノロジー株式会社 黒松 博之

はじめに: オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性に優れることから幅広い分野で使用されているが、溶接部で応力腐食割れや疲労破壊を起こす事例が報告されているため、溶接部の残留応力を把握することは重要である。そこで本研究では、鉄道車両の車両構体で使用される SUS304 および SUS301L を対象に、レーザー溶接とスポット溶接の残留応力を評価した。

実験: オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS301L-MT を対象に、それぞれの鋼材についてレーザー溶接およびスポット溶接の溶接重ね継手試験片を製作した。試験片の板材は t1.5mm、板材のラップ長は 50mm、レーザー溶接の幅は 0.7mm、スポット溶接のナゲット径は φ 5.6mm である。X 線による残留応力評価は、SPring-8 のビームライン BL16XU で実施し、実験で使用した X 線のエネルギーは 10keV(λ =0.124nm)、検出器は 0 次元検出器(YAP シンチレーション検出器)である。応力評価方法では、sin²ψ 法の側傾法を採用し、γ Fe(311)面を対象に溶接継手と直角方向の残留応力を評価した。

結果: 残留応力評価結果を図 1 に示す。SUS304 の残留応力が高い部位は、レーザー溶接で溶接中心から 2mm 離れた位置、スポット溶接では溶接端部であり、これらの残留応力分布の傾向は一般的に報告されているもの^{1),2)}と一致した。一方、SUS301L-MT の溶接部の残留応力は、板材の表裏面において、レーザー溶接およびスポット溶接ともに、冷間圧延時の引張残留応力が圧縮側へ変化する結果であった。

SUS301L-MT は、溶接残留応力に関する報告例が少なく、SUS304 などの一般的なオーステナイト系ステンレス鋼と比べて、板材の冷間圧延で大きな引張残留応力が導入される材料である。本実験で評価した残留応力は板材の表裏面であり、今後、板厚方向の残留応力などについても、より詳細な分析評価が必要と考えられる。

1)栗村隆之、Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.58, No.10, 873-878, Oct.2009

2)B-W. Cha and S-J. Na, Journal of Manufacturing Systems, Vol.22/No.3(2003)

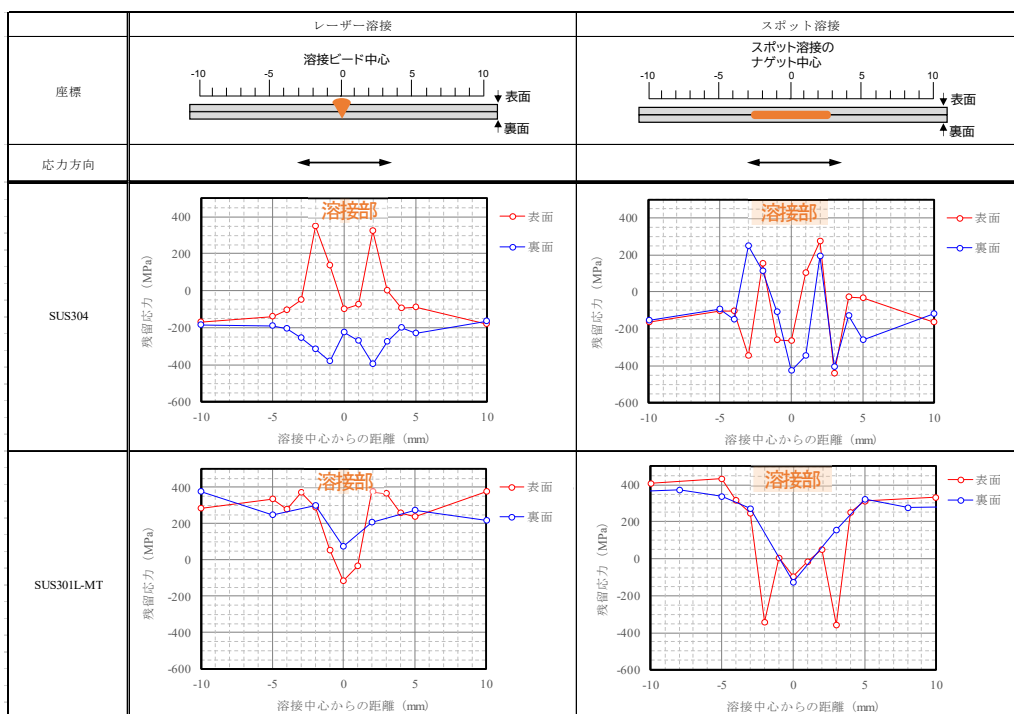


図 1 SUS304 および SUS301L-MT の残留応力結果

S-02 オーステナイト系ステンレス鋼の溶接残留応力評価

川崎重工業(株) 水間秀一, 日比野真也, 根上将大, 尾角英毅
 川重テクノロジー(株) 黒松博之
 課題番号: 2019A5010, 2019B5010, 2020A5010

背景

◆ オーステナイト系ステンレス鋼

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接構造物では、溶接残留応力による応力腐食割れや疲労破壊などの事例が報告されている。

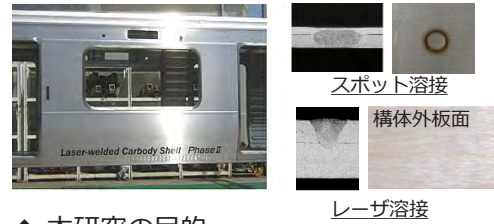
⇒溶接の種類や溶接条件の残留応力に及ぼす影響を把握することは設計・製造において重要



ステンレス鋼の腐食事例(水環境)
 参照元: 損傷事例で学ぶ腐食・防食から編集
 (財)大阪科学技術センター附属
 ニューマテリアルセンター

◆ 鉄道車両向けステンレス構体の溶接

ステンレス構体の溶接は、構体の美観や接合強度の向上などを目的とし、スポット溶接からレーザー溶接への実用化が進んでいる。



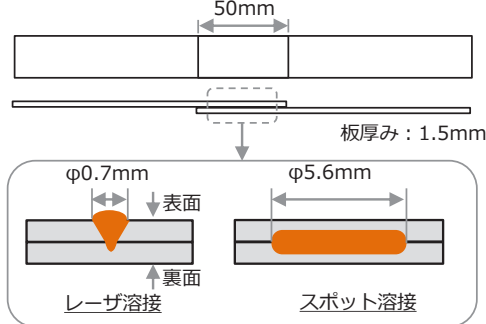
◆ 本研究の目的

ステンレス構体で使用されるSUS304およびSUS301L-MTを対象に、レーザー溶接およびスポット溶接の残留応力に及ぼす影響を評価する。

実験方法

◆ 試験片

SUS304およびSUS301L-MTのそれぞれをレーザー溶接、スポット溶接した溶接重ね継手試験片を製作

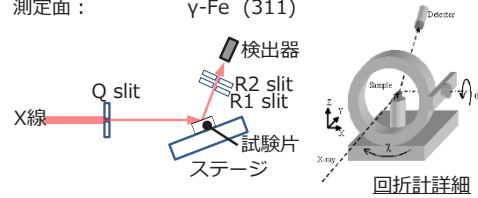


◆ 応力評価

sin²ψ法(側傾法)により溶接継手と直角方向の残留応力を評価

◆ X線回折測定条件

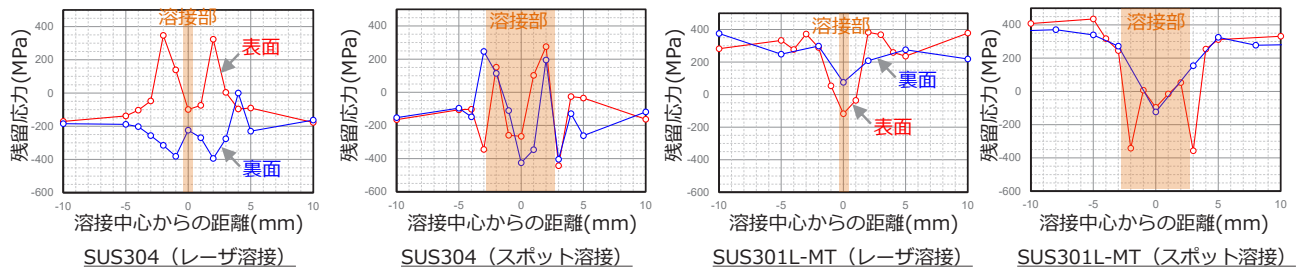
BL16XU 8軸回折装置
 X線エネルギー: 10 keV
 入射スリット: 0.5×0.5mm²
 受光スリット: ダブルスリット(0.5×0.5mm²)
 測定面: γ-Fe (311)



応力評価における試験片と回折系の構成

結果

◆ 応力評価結果



まとめ:

● SUS304

溶接部およびその近傍の残留応力分布は、レーザー溶接とスポット溶接で異なった。引張残留応力が高い部位は、レーザー溶接では溶接中心から2mm離れた位置、スポット溶接では溶接端部であった。

● SUS301L-MT

溶接部の残留応力は、板材の表裏面において、レーザー溶接とスポット溶接ともに、冷間圧延時の引張残留応力が圧縮側へ変化する結果であった。また、レーザー溶接面側の残留応力分布はSUS304と同じ傾向で、溶接中心から2mm~3mm離れた位置で応力が高くなった。

今後の課題:

● 残留応力評価

SUS301Lは、溶接残留応力に関する報告例が少なく、板材の冷間圧延時に大きな引張残留応力が導入されることがSUS304と異なる。今後、板厚方向の残留応力など、より詳細な分析評価が必要と考えられる。

● 溶接部の耐力腐食割れ性

応力腐食割れに影響する因子は、残留応力以外に、接合面での隙間腐食や、溶接熱影響部での金属組織変化による耐食性の低下が挙げられるため、これらの材料分析についても検討することが重要と考えられる。

マイクロスリットパターンを介した XRD 分析による

皮膜の深さ方向応力分析評価の検討

株式会社神戸製鋼所 日野 綾、林 和志

株式会社コベルコ科研 北原 周

1. はじめに

切削工具は耐摩耗性や切削性の向上のために TiN や (Ti, Al)N、(Ti, Cr, Al)N などの硬質皮膜でコーティングされている。¹⁾ 高硬度皮膜の場合、しばしば皮膜剥離の問題が起こる。これは異種材料界面に生じる応力が原因と考えられており、皮膜の応力評価は非常に重要とされている。従来法の XRD (X-ray diffraction) 法では局所的な応力分布が評価できない。Hayashi ら はマイクロビーム XRD と白金ワイヤの組み合わせにより膜中の深さ範囲を制限した XRD パターンを取得し応力分布を評価する手法を提案しているが、特定の深さを抜き出した評価はできていない。²⁾

本研究では試料表面に X 線を透過させるためのスリットパターンを形成し、異なる膜中深さに限定した XRD パターンを取得することで、信号差分を求めることなく応力分布を評価する手法の検討を試みた。

2. 実験

分析試料は超硬基材上の AlCrN 膜とし、AIP (Arc Ion Plating) 法により成膜した。その後、X 線の遮蔽膜 (Cu/Ti) をスパッタ法で形成し、FIB (Focused Ion Beam) 法で入射・回折 X 線を通すためのマイクロスリットを形成した。スリット間の距離は 4 種設定 (Slit 1, 2, 3, 4) し、入射 X 線用スリットと回折 X 線用スリットの間隔をそれぞれ 20, 34, 47, 61 μm とした。

XRD は BL16XU にて行い、スリットパターン近傍に KB ミラーにより成型した μ ビーム ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) X 線を照射しマッピング測定を行った。入射 X 線エネルギーは 10 keV とした。入射 X 線は 17.5° 、回折 X 線は PILATUS 100K の中心位置 2θ を 35° とし、スリットを通過した XRD パターンを取得した。

3. 結果

図1にスリット間の幅の異なる条件で得られた回折線の 2 次元検出器像を示す。Slit 1 から順にスリット間の幅を広げたパターンとしているため、Slit 1 から順に膜中の深い箇所の XRD パターンが得られている。図から膜の浅い箇所では図中赤点線で示す AlCrN 立方晶を示す回折パターンが見られるが、深い箇所ではこの回折パターンがごく薄くなっていることが分かる。当日はこれらの回折パターン差異について議論する。

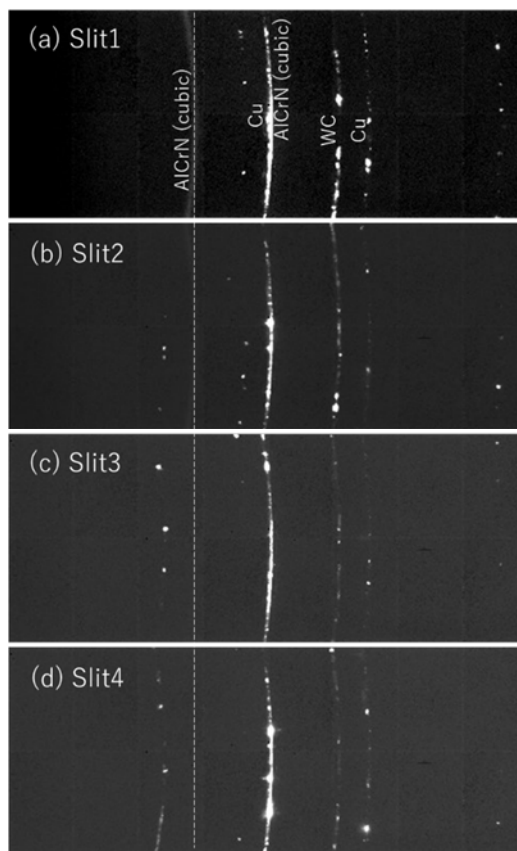


図 1. Slit 1~4 各条件で得られた XRD パターン (2次元検出器画像)

1) 山本ら, R&D 神戸製鋼技報 vol. 55, No. 1, 2-5 (2005).

2) Y. Hayashi *et al.*, Extended Abstracts of the 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials, VIRTUAL conference, 2021, pp562-563.

マイクロスリットパターンを介したXRD分析による皮膜の深さ方向応力分析評価の検討

日野 綾*, 北原 周**, 林 和志*

* 株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 応用物理研究所

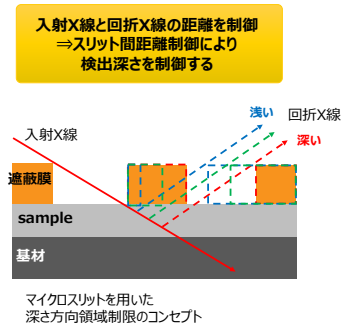
** 株式会社コベルコ科研

はじめに

切削工具は耐摩耗性や切削性の向上のためにTiNや(Ti, Al)N、(Ti, Cr, Al)Nなどの硬質皮膜によるコーティングを行ってきた。¹⁾ 高硬度皮膜を用いると、しばしば硬質膜が剥離する問題が起こる。これは異種材料界面に生じる応力が原因と考えられており、皮膜の応力評価は非常に重要とされている。従来法のXRD (X-ray diffraction) 法では局所的な応力分布が評価できない。また、膜断面からのマイクロビームXRDという方法もあるが、断面部分で応力開放されている可能性もあり、膜中の応力分布を保ったまま評価できているとは言えない。HayashiらはマイクロビームXRDと白金ワイヤの組み合わせにより膜中の深さ範囲を制限したXRDを取得し応力分布を評価する手法を提案しているが、特定の深さを抜き出した評価はできない。²⁾

本研究では試料表面にX線を透過させるためのスリットパターンを形成し、異なる膜中深さに限定したXRDパターンを取得することで、信号差分を求めることなく応力分布を評価する手法の検討を試みた。

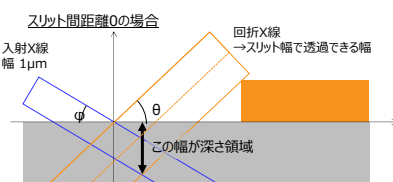
測定コンセプト



試料条件選定のための前準備

回折角度の推定
事前のラボXRD測定 & エネルギー換算
⇒回折角度を算出。

スリット間距離選定
サンプル膜厚・入射・回折X線角度から選定



試料作製

試料膜(AICrN)形成 →ラボXRD・膜厚測定

Arc Ion plating法

遮蔽膜(Cu/Ti) →膜厚測定

Sputtering法

スリット形成

Focused Ion Beam 加工

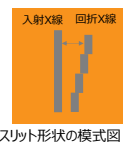
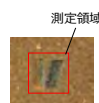
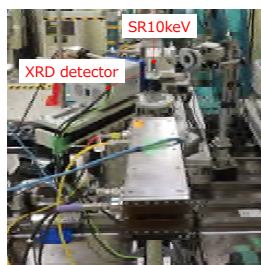


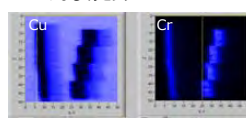
表 スリット間距離と狙い深さ

Slit 番号	スリット間距離 (μm)	分析深さ (μm) @ θ=10°	分析深さ (μm) @ θ=25°
1	20	2.3	3.8
2	34	3.8	6.4
3	47	5.3	8.8
4	61	6.9	11.5

測定

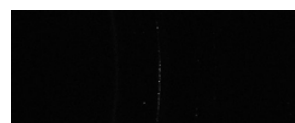


XRFによるマッピング

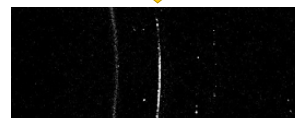


Cu信号強度が一定以下かつ、Cr信号強度が一定以上の箇所をスリット位置としスリットに含まれる画素部分の回折パターンを取得

Slit1の画素1点分のXRDパターン

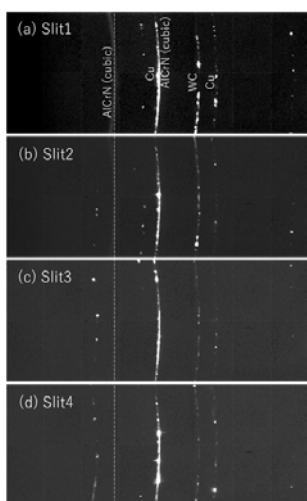


コントラスト調整

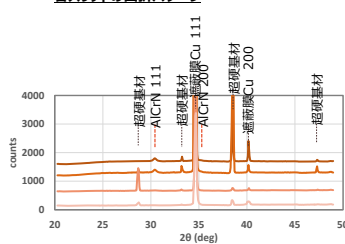


2次元検出器上での回折パターンはスポット的。→スリット内の測定点を積分して評価を実施。

結果

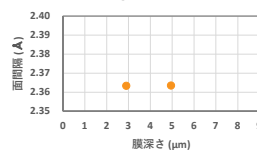


各スリットの回折パターン

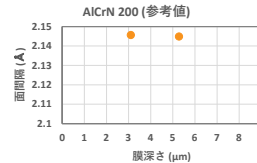


浅い箇所: AlCrN 111が認められる
深い箇所: 明確なAlCrN膜由来の回折ピークは認められない。

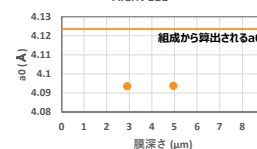
AlCrN 111



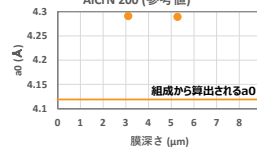
AlCrN 200は遮蔽膜Cu 111と重複Cu 111フティング分の差分からピーク位置算出した(参考)



AlCrN 111



AlCrN 200 (参考値)



まとめ

膜の深さ方向の応力分布評価に向けて、深さ領域を制限したXRDパターンの取得を検討した。

膜の深さ領域制限のために入射X線と回折X線の距離を制限することとし、試料表面にX線(入射X線、回折X線)を通すためのスリットを設けた遮蔽膜を形成し、スリットを含む領域のマイクロビーム集光X線のXRDとXRFのマッピング分析を行った。XRF組成マッピングの結果をもとにスリット位置座標を特定し、スリットを通過したXRDパターンを抽出した。抽出したパターンは異なるスリット間隔(狙い深さ)毎の信号に分離・積分でき、試料膜(AICrN)由来の回折ピークを検出することができた。

今後はスリットを使った深さ方向応力評価方法の選定に向けて、測定条件試料-検出器間距離を延ばすなど、応力評価に焦点を当てた測定条件選定を進める。

図 各スリット内画素の回折パターンの加算像(2次元検出器像)

Reference
1) 山本ら, R&D 神戸製鋼技報 vol. 55, No. 1, 2-5 (2005).
2) Y. Hayashi et al., Extended Abstracts of the 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials, VIRTUAL conference, 2021, pp562-563.

S-04 (SO-02)

2016A5020, 2016A5320, 2019B5020, 2020A5020

BL16XU, BL16B2

先進鋼材開発に向けた鋼材表面の高温皮膜反応挙動の in-situ 解析

株式会社 神戸製鋼所 大友 亮介、前川修也、山田遥平

はじめに:

鉄鋼材料の性能向上のために鋼材中には種々の化学成分が添加され、また意図せず不純物が混入する場合もある。鋼中の元素はその適正な製造プロセス条件や表面品質に影響を及ぼす場合があるが、特に高温プロセスにおいて鋼材表面の反応速度が速く、時々刻々と変化する挙動はブラックボックスである。材料表面の薄膜領域における短時間の反応挙動を解明するには、高輝度 X 線を用いたその場観察が有効であり、本稿では、鋼材製造下工程における高温プロセスである熱間圧延、焼鈍熱処理、溶融めつきに関わる表面挙動解明を目的として当社が実施した特に Si 添加鋼に関する高温 in-situ 解析の取組みを紹介する。

実験:

- ① 高温酸化皮膜の微細構造解析: Si 添加鋼(0.1 wt%C-1.0 wt%Si-Fe)に 900°C および 1000°C で生成させた酸化皮膜試料について、X 線走査型顕微鏡装置を利用したマイクロビーム走査による X 線吸収微細構造(XAFS)解析を実施し、酸化皮膜内の結合状態マッピングを取得することで微細構造を調査した。
- ② 熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析: 純鉄、および Si 添加鋼(1.0 wt%Si-Fe)に 900°C で生成した酸化皮膜について、その後の冷却工程における相変態・応力変化を XRD その場測定により調査した。
- ③ 亜鉛めつき層/地鉄界面の合金化反応解析: 純鉄、および 1.0 wt%Si-Fe の鋼片に電気亜鉛めつき処理で同一膜厚の亜鉛めつき層を付与した試験片を作製、Ar ガス中 450°C の加熱処理中のめつき組成を高温 XRD で測定した。合金相(ζ 、 δ 1k、 Γ)に対応するピーク強度の時間変化から各相の発生・成長挙動を解析した。

結果:

- ① 高温酸化皮膜の微細構造解析: 水蒸気含有雰囲気中で生成した酸化皮膜内のポイド周辺で酸化数の大きい FeO 相が存在することを把握(図1の赤色部)。水蒸気によるポイドの安定化と酸素進入が皮膜成長を加速させる機構が示唆された。
- ② 熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析: 生成した FeO 皮膜が冷却に伴って Fe₃O₄ に変態するとともに内部応力が発生、変化する挙動を把握した(図2)。
- ③ 亜鉛めつき層/地鉄界面の合金化反応解析: 合金相(ζ 、 δ 1k、 Γ)に対応するピーク挙動の変化から素地鋼板中の Si の存在とその状態(固溶/酸化)による影響を解析し、固溶 Si による遅延が生じる素過程を明らかにした(図3)。

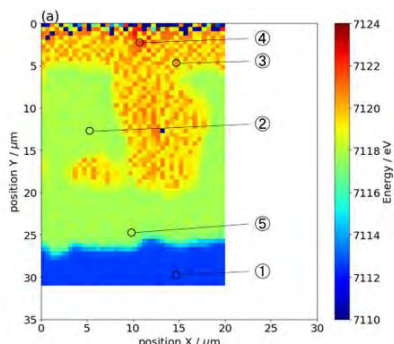


図1. FeO 皮膜の状態マッピングの例 (純鉄①、および酸化状態②～⑤に分離)

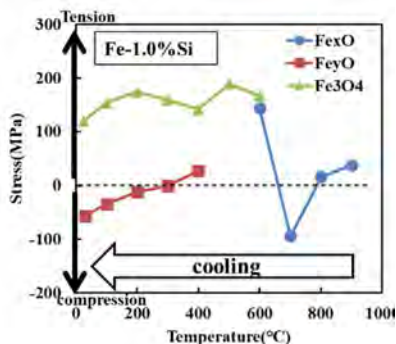


図2. 酸化皮膜の冷却中の相変態と皮膜内応力の温度変化の例

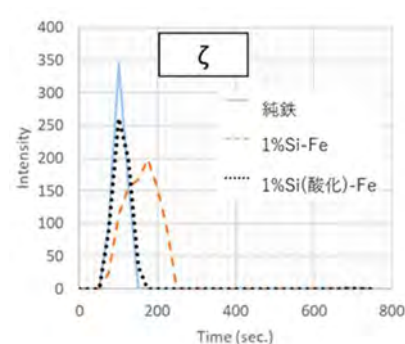


図3. 亜鉛めつき/地鉄界面における合金相のピーク強度変化の例

先進鋼材開発に向けた 鋼材表面の高温皮膜反応挙動のin-situ解析

株式会社 神戸製鋼所 大友 亮介、前川 修也、山田 遥平



背景 ～先進鉄鋼材料の開発～ P1

鉄鋼材料への用途に応じた種々の性能向上の期待に応えるため、種々の化学成分が追加される。
鋼中元素は鋼材表面品質（外観・色・耐食性・塗装性など）に影響する材料開発では、ノリク特性の実現に加え、高温での材料表面の挙動に基づいたプロセス開発を行う。

背景 ～先進鉄鋼材料の開発～ P2

材料表面の薄層領域におけるエッジ構造や反応挙動を解析するために、数値電圧線を用いた高分解能解析やその観視は有効。
皮膜生成・反応・破壊挙動??
本報告では、鋼材製造工程の代表的な高温プロセスである「熱間圧延」「焼鈍熱処理」「溶融めっき」に関わるSi添加鋼の表面挙動解析事例を紹介する。
① 高温酸化皮膜の微細構造解析 (μビームXAFS)
② 熱間プロセスのスケール皮膜内応力挙動の解析 (XRD)
③ 溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応過程の解析 (XRD)

高温酸化皮膜の微細構造解析 P4

●背景
溶融めっき・熱間圧延において、鋼材がバーナー燃焼排ガス雰囲気(H₂O含有)にさらされる。
Si添加鋼は水蒸気含有雰囲気中で酸化皮膜の成長が促進される[1]。[メカニズム] Si添加鋼の表面酸化皮膜中の空隙(ポイド)の生成と、ポイド中の酸素原子の気相酸素(H₂OやO₂)の形態での拡散。[2]。しかし、酸化皮膜内の状態変化を詳細に確認した例は少ない。
●本研究の目的
水蒸気含有雰囲気中におけるSi添加鋼の加速酸化挙動を考察するため、μビームを用いたX線吸収微細構造(XAFS)のマッピング測定によって、酸化皮膜中のポイド周辺部の酸化状態の分布の詳細を試みた。

高温酸化皮膜の微細構造解析 P5

●背景
溶融めっき・熱間圧延において、鋼材がバーナー燃焼排ガス雰囲気(H₂O含有)にさらされる。
Si添加鋼は水蒸気含有雰囲気中で酸化皮膜の成長が促進される[1]。[メカニズム] Si添加鋼の表面酸化皮膜中の空隙(ポイド)の生成と、ポイド中の酸素原子の気相酸素(H₂OやO₂)の形態での拡散。[2]。しかし、酸化皮膜内の状態変化を詳細に確認した例は少ない。
●本研究の目的
水蒸気含有雰囲気中におけるSi添加鋼の加速酸化挙動を考察するため、μビームを用いたX線吸収微細構造(XAFS)のマッピング測定によって、酸化皮膜中のポイド周辺部の酸化状態の分布の詳細を試みた。

高温酸化皮膜の微細構造解析 P6

●結果と考察
表1: 試料の作成条件と酸化皮膜組成
図8: XAFS解析結果の例
図9: XAFS解析結果の例

高温酸化皮膜の微細構造解析 P7

●結果と考察
図10: 各合金種のピーク強度変化
図11: 各合金種のピーク強度変化

高温酸化皮膜の微細構造解析 P8

●結果と考察
～状態マッピング～
図12: 状態マッピング結果

熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析 P10

●背景
鋼材の熱間製造プロセスにおいて表面に生成する酸化皮膜(スケール)は、鋼表面の非スケールや押し疵などの表面品質不良の原因となる。適切に除去/密着させなければならない。
スケール密着性には組成成分や製造条件などが影響を及ぼす。特にSiが添加されている場合は、スケール/鋼界面に合金化層が形成されて密着性が向上する[1]など、顕著な影響が発生する。
●本研究の目的
部温XRDによって、スケール内部に蓄積する応力のその場測定を行い、スケール中の応力の冷却中における変化と、鋼中へSiが添加された場合の影響を解析した。

熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析 P11

●背景
鋼材の熱間製造プロセスにおいて表面に生成する酸化皮膜(スケール)は、鋼表面の非スケールや押し疵などの表面品質不良の原因となる。適切に除去/密着させなければならない。
スケール密着性には組成成分や製造条件などが影響を及ぼす。特にSiが添加されている場合は、スケール/鋼界面に合金化層が形成されて密着性が向上する[1]など、顕著な影響が発生する。
●本研究の目的
部温XRDによって、スケール内部に蓄積する応力のその場測定を行い、スケール中の応力の冷却中における変化と、鋼中へSiが添加された場合の影響を解析した。

熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析 P12

●結果と考察
実験後(冷却後)のスケール形態
図13: スケールの微細構造解析
図14: スケールの微細構造解析

熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析 P13

●結果と考察
図15: 冷却中の相変態と皮膜内応力の温度変化
図16: 冷却中の相変態と皮膜内応力の温度変化

熱間プロセスにおけるスケール皮膜内応力挙動の解析 P14

●結果と考察
図17: Fe-O状態図
図18: Fe-O状態図

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P15

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P16

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P17

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P18

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P19

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応解析 P20

●背景
自動車向けの合金化溶融めっき鋼板は、プレス成型時のめっき加工特性(割パワダリング、割フレッキング)や組み立て時の溶接性を確保するために溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化熱処理がなされる。合金化のためにSiが添加されると歪みのつき、地鉄鋼板の側での合金化反応が不足する可能性がある。
溶融めっき層と地鉄鋼板の合金化反応へのSiの影響メカニズムについては様々な研究が行われているが、Siは容易に酸化される元素であり、十分に注意して実験を行うと、溶融めっき層の熱処理で少なからず酸化されるため、Siの存在状態(固溶/析出)を明確に切り分けた解析例はほとんどない。
●本研究の目的
予め熱処理前と鋼中Si状態を変えた試料に対し、電気溶融めっき層を付与し、その合金化挙動を測定することで、Siの影響を調査した。

まとめ P21

鋼材製造工程の代表的な高温プロセスである「熱間圧延」「焼鈍熱処理」「溶融めっき」に関わるSi添加鋼の表面挙動解析を実施
① 高温酸化皮膜の微細構造解析 (μビームXAFS)
② 熱間プロセスのスケール皮膜内応力挙動の解析 (XRD)
③ 溶融めっき層/地鉄界面の合金化反応過程の解析 (XRD)

S-05 (SO-06)

2021A5320, 2021B5320

BL16B2

温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用正極の

X線CTによる評価

(株)神戸製鋼所 林 和志

(株)コベルコ科研 森 拓弥、福田 一徳

はじめに:

2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、自動車分野においても、電動化の取り組みが進められており、全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体リチウムイオン電池は、電極内すべてが固体材料で構成されるため、材料面の最適化とともに、活物質/電解質界面の制御に課題がある。温水間等方圧処理(WIP: Warm Isotropic Pressing)は、ロールプレスに比べ、材料を高圧かつ高温状態で等方圧的に加圧することが可能である。加圧中の加熱は、電解質の流動性を高め、良好な界面形成に有効であることが報告されている[1]が、WIP処理が全固体電池用電極の構造に与える影響についての報告は多くない[2]。本発表では、X線CTを用いてWIP時の処理圧力・温度が電極構造に与える影響について考察した。

実験:

正極活物質にはLiNbO₃を表面コートしたLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂、導電助剤としてアセチレンブラック、固体電解質(SE)としてLi₆PS₅Clを使用した。活物質とSE、導電助剤は57.1:38.1:4.8(wt%)となるように混合し、バインダーと溶剤を加えスラリー化させた後、Al集電箔に塗工・乾燥させ電極を作製した[3]。WIP処理にはピストン直圧式縦型高圧処理装置(神戸製鋼所製)を用いた。X線CT測定は、SPring-8 BL16B2で行った。入射X線のエネルギーは20 keVである。X線透過像の取得にはXsight Micron LCを用いた。X線透過像の実効ピクセルサイズ、およびX線CTデータのボクセルサイズは1.3 μmである。試料は、Ar雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリーへ密閉した。得られたCT像を各構成要素のCT値をもとにしきい値を決定し、3値化(活物質、SE、空隙・導電助剤・バインダー)することで構造の差異を評価した。

結果:

図1に、WIP処理前後のCT像を3値化した結果から作成した3Dボリュームレンダリング像の比較を示す。処理条件は、室温、600 MPaである。これよりWIP処理により、厚みが減少するとともに、活物質の体積比率が増加していることが明瞭に観察される。SEMを用いた評価から、CT像のボクセルサイズに比べて小さな空隙が多く存在すること、また、処理後にそれが消失していることが観察されており、SE部分に含まれる微細な空隙の減少を活物質の体積比率の変化によって評価できることが確認された。

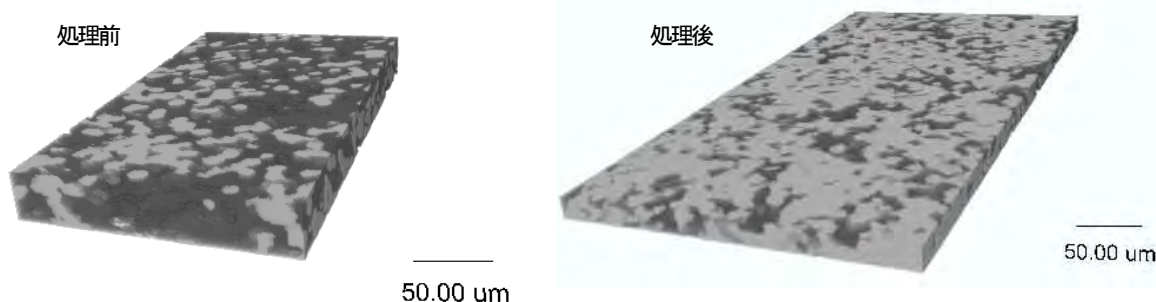


図1. CT像から作成した3Dボリュームレンダリング像[1] (白:活物質、灰色:SEをそれぞれ示す)

参考文献:

[1] A. Sakuda et al., Sci. Rep., 3, 2261 (2013).

[2] 林 和志、他、Spring-8/SACLA 利用研究成果集、掲載決定。 [3] 阿知波 敬、他、こべるにくす、51、23 (2020).

研究分野: エネルギー・資源

技術分野: X線イメージング

温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用正極のX線CTによる評価

KOBELCO
KOBELCO STEEL GROUP

株式会社神戸製鋼所 林 和志
株式会社コベルコ科研 森 拓弥、福田 一徳
hayashi.kazushi@kobelco.com

課題番号：2021A5320, 2021B5320
BL：BL16B2

Introduction

2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、自動車分野では電動化の取り組みが進められており、全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体リチウムイオン電池は、電極内すべてが固体材料で構成されるため、材料面の最適化とともに、活物質/電解質間の界面制御に課題がある。温水間等方圧処理（WIP：Warm Isotropic Pressing）は、ロールプレスに比べ、材料を高圧かつ高温状態で等方圧的に加圧することが可能である。加圧中の加熱は、電解質の流動性を高め、良好な界面形成に有効であることが報告されている[1]が、WIP処理が全固体電池用電極の構造に与える影響についての報告は多くない[2]。本発表では、X線CTを用いてWIP時の処理圧力・温度が電極構造に与える影響について考察した。

Experiments

■ 正極サンプル[3]

正極活物質：Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC) (LiNbO₃コート)
固体電解質 (SE)：Li₆PS₅Cl
導電助剤：アセチレンブラック
集電箔：Al箔

✓重量比が57.1：38.1：4.8wt%となるようにバインダーと溶剤を加えて混合しスラリー化させた後、集電箔に塗工・乾燥させることで塗工型電極を作製[3]。

✓作製電極は、1.5 mmのアルミ板に挟み、アルミニウムのラミネートにより封止（大気非暴露でのWIP処理）

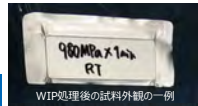
■ WIP処理

ピストン直圧式縦型高圧処理装置（神戸製鋼所製）

処理圧力：300、600、980 MPa

処理温度：室温、100、190°C

処理時間：1分



WIP処理後の試料外観の一例

■ X線CT測定

入射X線エネルギー：20 keV（単色）

検出器：Xsight Micron LC

試料回転範囲：180°（0.2°毎にX線透過像を取得）

露光時間：0.5 sec.

実効ピクセルサイズ：1.3 μm

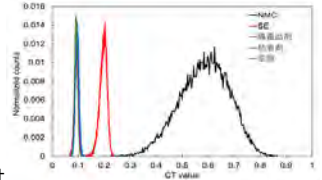
屈折コントラストのCT再構成への影響を抑制するため、試料に可能な限り近づけた状態でカメラを配置

✓Ar雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリ（内径1.5mm、肉厚0.01 mm）へ密閉

✓内部構造を明らかにするため、構成要素ごとにCT値を取得（右図）

それをもとにしきい値を決定し、電極内部を取り出して3値化。

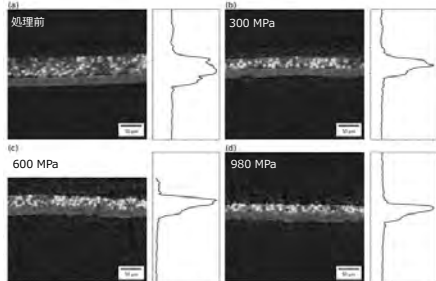
✓各データにおける解析上のしきい値はすべて同じ値で行っている。



各構成部材単体が示すCT値の分布

Results & Discussion

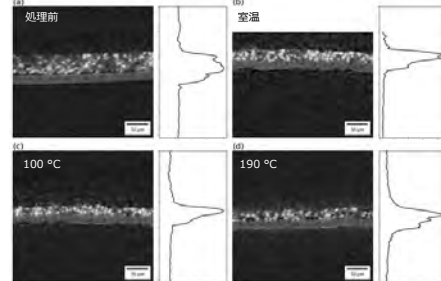
■ WIP処理（圧力依存性）



室温でWIP処理により得られたCT像。

- ✓ 処理前に見られたAl箔と電極層間の隙間が処理圧力の増加とともに減少
- ✓ 加圧処理により活物質粒子と集電体との密着性が向上
- ✓ WIP処理後は膜厚が1/3~1/2程度に減少

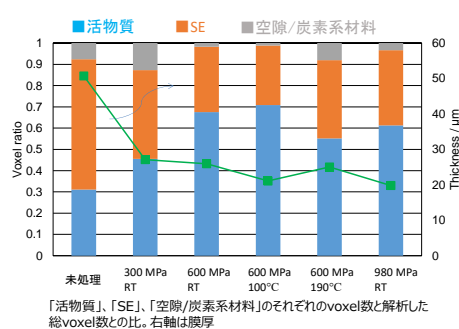
■ WIP処理（温度依存性）



処理温度の異なるWIP処理により得られたCT像

- ✓ 処理温度の違いにより得られた膜厚は顕著な差が見られない
- ✓ 190°Cで処理した試料のCT像からは、黒く観察される空隙、炭素系材料が集積している様子が観察

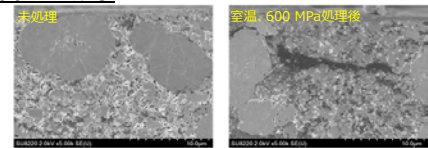
■ 各構成要素の比率の処理条件依存性



「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」のそれぞれのvoxel数と解析した総voxel数との比。右軸は膜厚

- ✓ CT像を、voxelごとに分類分けを行い、「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」のそれぞれのvoxel数と解析した総voxel数との比をプロット（左図）
- ✓ 室温処理での「空隙/炭素系材料」の比率を比較すると、300 MPaで処理前と比べて増加する傾向が見られるなど圧力変化に対して一定の傾向を読み取ることができない。
- ✓ 「活物質」の比率では圧力変化との対応が見られ、処理圧力が600 MPaまでは、処理圧力の増加とともに増加し、それに対応して「SE」の比率が減少している。
- ✓ 600 MPa、100°CのWIP処理で「活物質」の比率は約0.7と最大になったことから、「活物質とSEの比率」が、圧力あるいは処理温度に対して相関性があると考えられる。

■ 断面SEM観察



処理前後の断面SEM観察結果

- ✓ 処理前に、CTの分解能に比べて小さな空隙が多く存在すること、また、処理後にそれが消失していることから、SE部分に含まれる微細な空隙が減少→「活物質」とSEの比率の圧力依存性の起源であることを示唆
- ✓ 600 MPa、190°Cでの処理、および室温980 MPaでの処理では、「活物質」の比率が逆に下がり、「空隙/炭素系材料」の比率が増加する一方で、右軸に示す処理後の膜厚は、処理圧力上昇とともに減少傾向を示す→圧力上昇に伴う膜厚の減少は、SE部分に含まれる微小な空隙の減少に対応すると考えられるため、この「活物質」の比率の低下は、空隙の増加ではなく、炭素系材料として判別されるvoxel数の増加を示していると考えられる。
- ✓ 炭素系材料の出現は、溶出・集積、再固化した可能性が考えられる。

Conclusions

✓ WIPより処理された電極の構造変化を、非破壊での分析が可能なX線CTで評価した。CT値に基づきしきい値を設定することで電極中に存在する各構成要素を「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」の3つに分類し、加圧による変形指標としてそれらの比を用いることを試みた。さらに、得られた活物質の比率から処理圧力や処理温度が構造に与える影響について考察した。

✓ 今後、最適処理条件の決定のための実験を進める。引き続き構造の最適化とその評価を行うとともに、測定条件の探索、試料加工条件の検討を行い、処理条件の違いによる電極の反応分布の変化をXAFSなどにより評価し、実際に充放電に寄与する活物質の特定を行う。また、インピーダンス測定や充放電試験により、充放電に寄与する実効的な活物質の充填量の評価などを行い、特性向上に必要な要素について明確化を行っていく。

[1] A. Sakuda et. al., Sci. Rep., 3, 2261 (2013).

[2] 林 和志、他、Spring-8/SACL利用研究成果集、掲載決定。 [3] 阿知波 敬、他、こべるくす、51, 21 (2020).

放射光を用いた無電解銅めっき析出挙動解析

住友電気工業(株) 高橋 美郷 後藤 和宏

はじめに: 無電解銅めっきは、プラスチックへのめっきやプリント回路基板など工業的に広く利用されている。液中の銅イオン(Cu^{2+})が触媒表面付近で還元されて金属銅へと価数変化することで銅膜が形成されるが、めっき液の構成成分が多いことや反応機構が複雑なため、いまだ未知な部分が多く、メカニズムは完全には解明されていない。材料特性向上につながる設計や製造プロセス最適化の指針を得るためには、めっき反応過程における化学状態の理解が必要である。そこで XAFS その場測定により、めっき反応の主反応で起こる銅価数変化のリアルタイム観測を試みた。放射光によるめっき反応の分析は取り組みがなされつつあるが[1]前例が少なく、分析手法が確立していないため、分析手法の開発も本課題の目的とした。

実験: 標準的な組成の無電解めっき浴[2]と触媒である Pd の箔(厚さ 8 μm)を基材として用い、X 線を基材に対して垂直に透過させるようにポリスチレン製の容器内に固定した。反応が進行して金属銅が析出することによるめっき液中の銅イオン濃度の低下を防ぐため、想定されるイオンの消費量に対して十分な量のめっき液をチュービングポンプで循環させて基材付近へ銅イオンを供給した。XAFS 測定は BL16B2 で実施し、入射 X 線は Si 111 二結晶分光器により単色化し、Rh コートミラー(5 mrad)を用いて高次光を除去した。測定はすべて透過法にて実施し、検出器にはイオンチャンバーを使用した。約 40 秒刻みで合計 20 分間繰り返し測定を実施した。解析ソフトは Athena[3]を用いた。

結果と考察: めっき反応の進行で Pd 箔の両面に金属銅が成膜されることを確認した。Cu-K 端の XAFS を測定すると、めっき液中銅イオンと Pd 箔上に成膜された金属銅の足し合わせのスペクトルが観測され、反応が進行することにより、スペクトルの経時変化が見られた(Fig.1a)。それぞれのスペクトルをめっき液中 Cu^{2+} と金属銅のスペクトルで線形結合フィッティングし、 Cu^{2+} と金属銅の存在比を見積もった(Fig.1b)。さらに、透過率を用いて金属銅膜厚とめっき液中の Cu^{2+} 濃度に換算した(Fig.2)。本課題のめっき液条件において、成膜速度は反応開始直後からほぼ一定で 0.035 $\mu\text{m}/\text{min}$ であることがわかった。この成膜速度は、別途ビーカー実験で得た値と同等であり、今回作製したその場測定治具で実際のめっき反応を再現できていると考えられる。

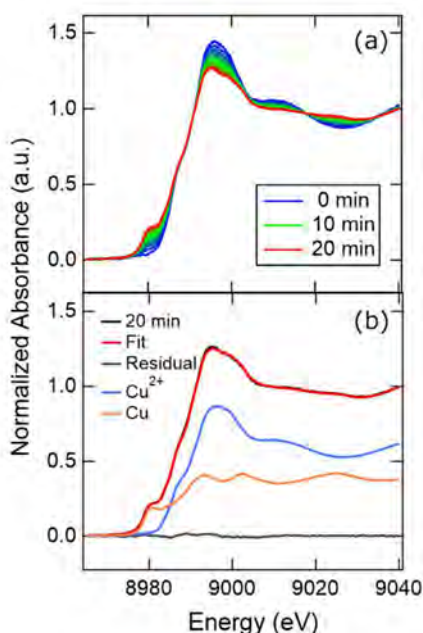


Fig. 1 (a) XAFS スペクトルの経時変化、
(b) 反応開始から 20 分後の XAFS スペクトルとフィッティング結果

研究分野: 電気化学

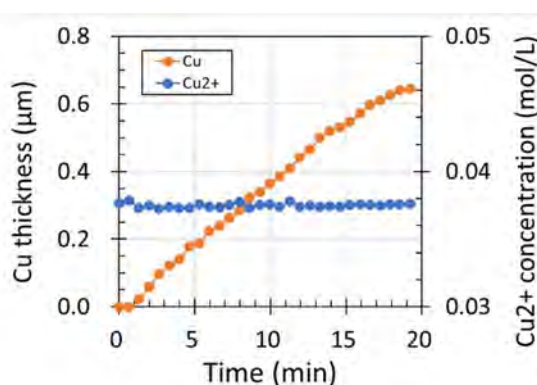


Fig. 2 めっき膜厚とめっき液中銅イオン濃度の経時変化

[1] A. Fujiwara, *SPring-8/SACLA Information*, **27** (2022) No.2.[2] Farid Hanna, *et.al, Materials Letters*, **58** (2003) 104.[3] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12** (2005) 537.

技術分野: X 線・軟X線吸収分光

放射光を用いた無電解銅めっき析出挙動解析

住友電気工業(株) 高橋 美郷, 後藤 和宏

1.背景

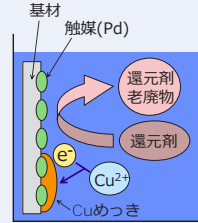
無電解銅めっき

銅イオンの還元(触媒反応)で金属銅が析出

酸化反応: 還元剤 → 還元剤老廃物 + e⁻
還元反応: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu

特徴

- ①電源を必要としない
- ②複雑な形状へも均一な厚みで析出
- ③絶縁物の表面にも金属を析出



無電解銅めっきの反応模式図

課題

- 構成成分が多く、反応機構が複雑なためまだ未知な部分が多い
- 添加剤、pH、攪拌速度などと成膜速度の関係性を明らかにしたいが、時分割で価数を分析する手法が確立していない

無電解銅めっきの用途



https://sumitomelectric.com/jp/electronics

製品: フレキシブルプリント基板など

- プラスチック表面
- スルーホール
- 電気めっきの下地用の導電処理
- 電磁波シールド用の導電性皮膜など[1]

本研究の目的

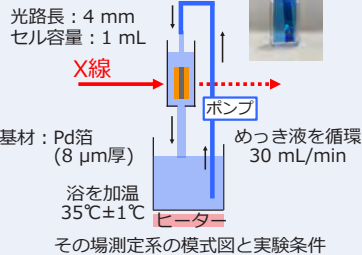
- 製品特性向上や製造プロセス最適化への応用を可能とする分析手法の開発
- 反応過程における化学状態の理解のため反応途中の時分割分析
- 放射光によるめっき反応の測定系の立上げ
- 銅の価数変化に敏感なXAFSに着目して、適用可能性の検討

2.実験

XAFSその場測定(透過法)

測定条件

SPring-8 BL16B2
Si 111 二結晶分光器
Rhコートミラー 5.0 mrad
4象限スリット 1 mm×1 mm
測定時間 40秒
解析ソフト Athena[2]

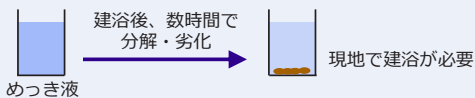


めっき液成分[3]

成分	濃度
硫酸銅	7.0 g/L
酒石酸	13 g/L
ホルマリン (ホルムアルデヒド*28%)	36 mL/L
水酸化カリウム	5.0 g/L
水酸化ナトリウム	8.6 g/L

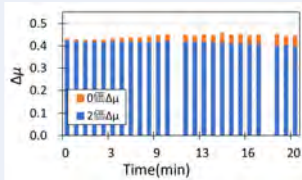
水酸化ナトリウムで pH12.5に調整

その場測定系検討



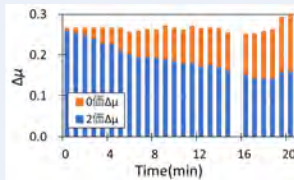
XAFSスペクトルから価数別存在量に換算

めっき反応遅い



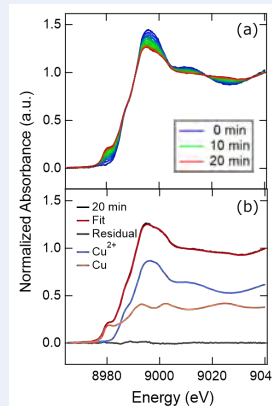
めっき液加熱機構なし

Cu²⁺が消費されて濃度薄まる

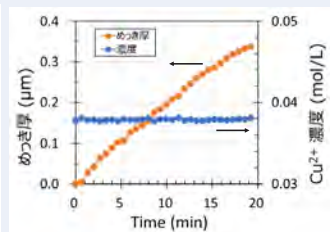


めっき液循環機構なし

3.結果



(a)経時変化
(b)20分後のスペクトルのフィッティング結果



めっき厚さとめっき液中Cu²⁺濃度の経時変化

成膜速度 0.018 μm/min

時分割でめっき厚さを観測可能

検討結果

攪拌しているめっき浴に30分浸漬させて、重量法にて析出量を評価

社内プロセスとその場測定の比較

めっき時間	30 分間
めっき厚さ	0.38 μm
平均成膜速度	0.013 μm/min

同様の値が得られたことから、その場測定は社内プロセスを再現している。

4.まとめ

- その場XAFS測定で反応中のめっき厚さの観測に成功
- その場測定系は社内プロセスのめっき速度を再現
→BL16B2で40秒刻みで観測可能な測定系を確立
- 今後、種々の条件がめっき速度に及ぼす影響を調査予定

参考文献

- [1] 片山直樹, 藤田寿雄, 内野広治, 貝吹忠拓, 姜俊行, マクロ分子の構造解析に関する論文集 **16** (2006) 63.
[2] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12** (2005) 537.
[3] Farid Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, *Materials Letters*, **58** (2003) 104.

S-07 (SO-01)

2019B5030
BL16XU

化合物半導体デバイス開発における放射光分析の活用

住友電気工業(株) 齋藤 吉広

緒言:

窒化ガリウム(GaN)やリン化インジウム(InP)などの化合物半導体は、Si にはない材料的な特長を有しており、無線通信や光通信のデバイスとして広く用いられている。一方、表面の組成ずれなど化合物特有の難しさも抱えており、表面あるいは界面の状態を定量的に把握できる分析技術が重要となる。本件では、軟X線及び硬X線の光電子分光(XPS)を活用し、各種の化合物半導体デバイスの製造プロセス条件の最適化を図った事例を報告する。

実験と結果:

無線通信用の高出力 GaN 高電子移動度トランジスタ(GaN-HEMT)では、プラズマ加工プロセスでチャンネル領域にダメージが生じると、トランジスタの性能が低下すると言われている⁽¹⁾。本研究では O₂ プラズマの影響に着目し、GaN 表面を XPS で分析した (cf. X線エネルギー=600 eV を使用し、N1s 分析深さを約 2 nm に限定)。その結果、N1s/Ga3d ピーク強度比(=N 抜けの指標)と Ga3d ピーク半値幅(=酸化量の指標)がフォトルミネッセンス(PL)分析で得られた欠陥量と高い相関にあることを見出し、低ダメージプロセスの条件探索に有用であることなどを確認した(図 1)。

また、光通信の受光素子に用いられる InP 系フォトダイオード(InP-PD)では、受光感度劣化をもたらす絶縁膜/InP 界面のリーク電流をできるだけ低減する必要がある。そこで絶縁膜に被覆された InP 表面電位のシフトを硬 X 線光電子分光(HAXPES)で分析し、リーク電流低減できる製膜条件の探索に成功した(図 2)。メカニズムとしては、今回の試料のうち製膜レートが大きい条件では、InP 表面の欠陥が増大し、リーク電流増加につながったと考えられる。

(1) 館野他: 第 8 回 SPring-8 産業利用報告会

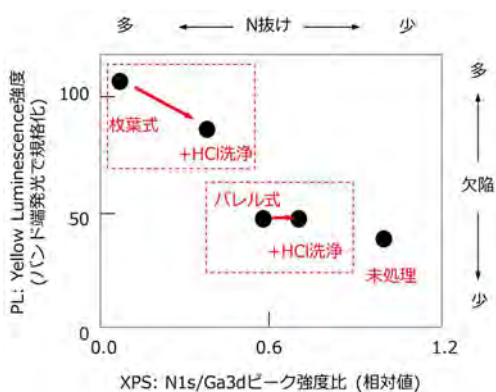


図1 O₂プラズマ処理によるGaN表面状態の変化

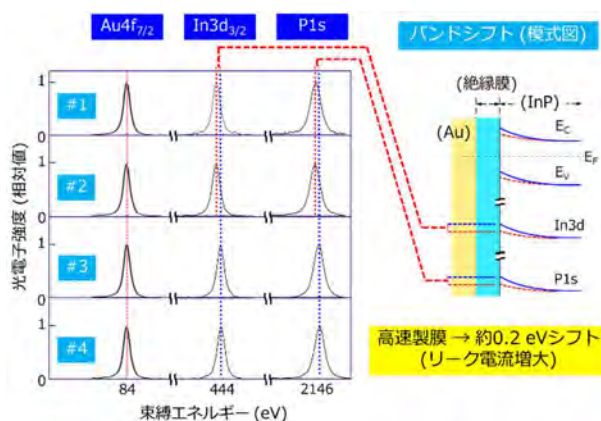


図2 絶縁膜界面でのInP表面電位シフト(製膜レート: #1>#2 >> #3, #4)

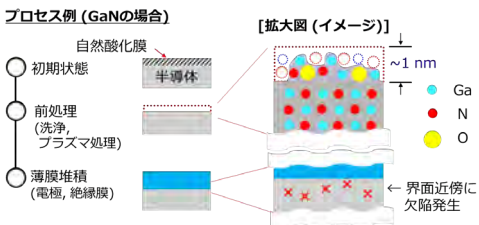
化合物半導体デバイス開発における放射光分析の活用

住友電気工業（株） 斎藤 吉広

2019B5030

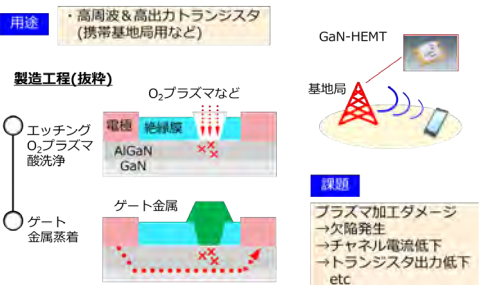
GaN, InPなど化合物半導体デバイスの特徴と課題

- 特徴**
- ・材料的な特徴：ワイドギャップ、高移動度、格子定数、etc
 - ・Siでは困難な機能を実現（高出力&高周波用トランジスタなど）
- 課題**
- ・半導体の表面状態の制御（酸化&V族元素抜け→組成ずれ発生）
 - ・半導体/保護膜の界面状態制御（不適切な製膜条件→欠陥発生）

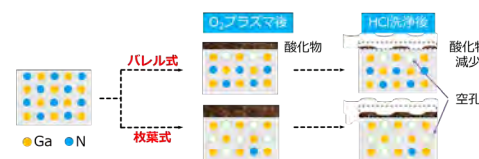
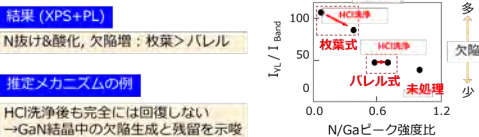


事例(1) GaN-HEMT*

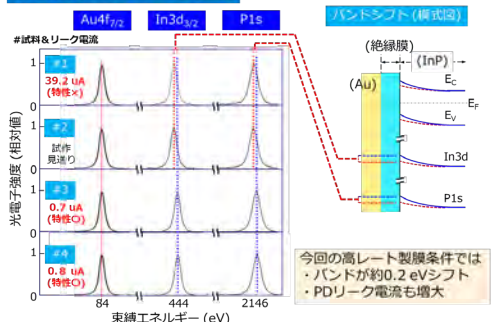
(* GaN - High Electron Mobility Transistor 窒化ガリウム系高電子移動度トランジスタ)



分析結果 & 考察

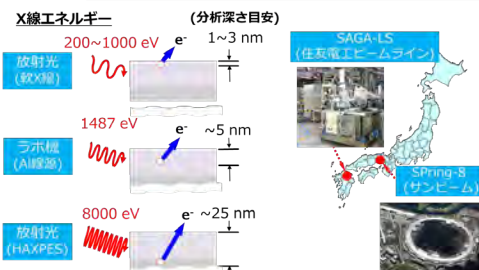


分析結果 & PDリーク電流 (cf. 製膜レート: #1>#2 >> #3, #4)

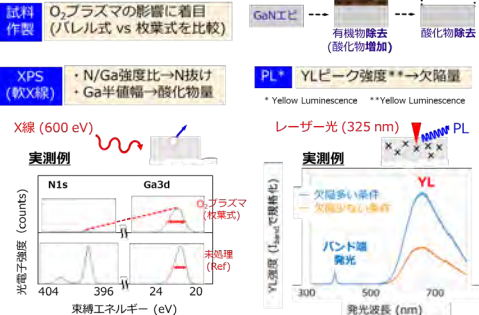


放射光分析(光電子分光)の活用

- 放射光のメリット**
- ・分析したい深さに応じてX線エネルギーを変更可
 - ・3つの手法を使い分けできる体制構築 (社内装置⇔放射光)

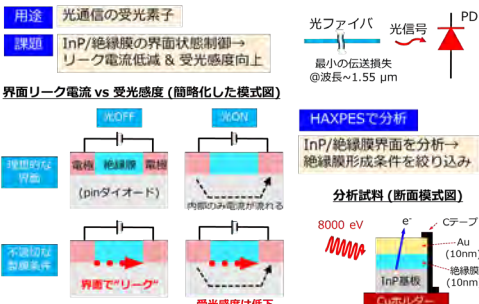


GaN表面分析



事例(2) InP-PD*

(* Photo Diode (フォトダイオード): 波長1.55μm帯の発光・受光には、InP基板にエピ成長させたInGaAs系混晶を使用)



まとめ: 化合物半導体デバイス開発に放射光分析を活用中

- **GaN-HEMT: 加工ダメージ評価 (XPS, PL)**
 - ・低欠陥の加工プロセスを開発、欠陥発生メカニズムを推定
- **InP-PD: 絶縁膜界面の状態分析 (HAXPES)**
 - ・低リーク電流を実現できる製膜条件を確立
- **放射光活用の効果 (専用ビームラインで利用時間確保)**
 - ・開発サイクル短縮: [試作] 数か月 → [分析] 1週間
 - ・表面状態の定量的把握 → 新設備立上げに威力発揮

謝辞: ご協力頂いた関係各位に謝意を表します

- **実験課題番号**
 - ・ HAXPES (Spring-8, BL16XU): 2019B5030
 - ・ XPS (SAGA-LS, BL17): SEI2020B-006, SEI2021B-006
- **共同研究者**
 - 井上和孝*, 宮崎富仁*, 藤本和徳*, 上村重明**, 米村卓巳**, 古川将人**
 - (*住友電気デバイスイノベーション株式会社, **住友電気工業(株))

硬 X 線光電子分光法による InP のイオン注入ダメージの評価

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 新井龍志、水島啓貴、蟹谷裕也、工藤喜弘

背景・目的: 半導体デバイスの製造プロセスでは、不純物ドーピングによる半導体層の電気特性の制御が非常に重要である。半導体層中に高エネルギーのドーパントイオンを注入するプロセスは熱などによるドーパントの拡散プロセスよりもドーパント分布を正確かつ再現性良く制御することが可能である。しかしながら、高エネルギーのイオン注入により半導体結晶に導入されるダメージが電気的特性を低下させるため、イオン注入ダメージの電気的な影響やメカニズムの解明が必要である。硬 X 線光電子分光法(HARd X-ray PhotoElectron Spectroscopy; HAXPES)は半導体結晶のダメージに起因するエネルギー状態の変化を定量的に評価することが可能である。そこで今回、HAXPESを用いて高移動度材料であるⅢ-V 族化合物半導体リン化インジウム(InP)のイオン注入ダメージの評価を試みた。

実験: 評価試料は不純物として硫黄を 3×10^{18} [cm^{-3}]添加した n 型 InP(100)基板を用いた。注入イオン種は水素、注入エネルギーは 172 keV、ドーズは 3×10^{15} [cm^{-2}]であった。イオン注入シミュレーションソフト TRIM(Transport of Ions in Matter)で見積もった水素の注入深さは約 1400 nm であった。イオン注入後、ダメージを除去する目的で窒素雰囲気下 400°C、5 分の熱処理を行った。イオン注入領域におけるダメージの深さ方向変化を評価するために、段階的にウェットエッチングした試料(エッチング量 10, 200, 500, 1000, 1400 nm)を作製した。HAXPES 測定は SPring-8 の産業専用ビームライン(サンビーム)BL16XU で実施した。Si 二結晶分光器と Si チャンネルカット分光器で単色化したエネルギー7948 eV、サイズ $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の放射光 X 線を試料に照射し、P 1s 軌道からの光電子を電子エネルギー分析器(VG Scienta 社 R4000)に取り込んだ。試料の裏面を銀ペーストで試料ホルダーに固定し、さらにカーボンテープで試料表面と試料ホルダーを接地させて、測定した。

結果: 図 1 に未熱処理品(w/o ANL)、熱処理品(w/ ANL)および未イオン注入品(as-grown)の表面(ウェットエッチングなし)の P 1s 軌道のスペクトルを示す。未熱処理品のピーク位置は未イオン注入品に対して低束縛エネルギー側に約 0.3 eV シフトしたが、熱処理品のピーク位置は未イオン注入品とおおよそ一致した。このピーク位置の変化はフェルミ準位のシフトによるもので、イオン注入によるキャリア濃度の低下(失活)およびアニールによるキャリア濃度の回復を示唆していると考えられる。図 2 にウェットエッチングした試料の P 1s ピーク位置を示す。すべての深さにおいて、熱処理によりピークが高束縛エネルギー側にシフトし、キャリア濃度の回復が確認された。発表の当日では、ピーク位置から見積もったキャリア濃度についても議論する。

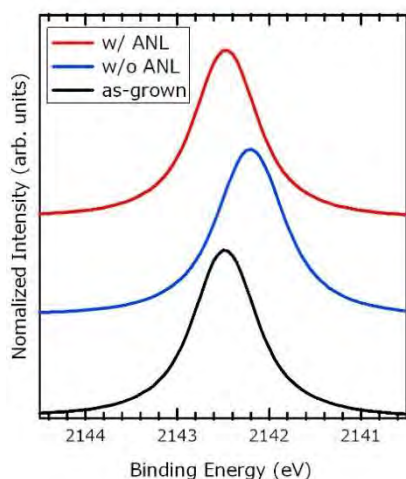


図 1 表面の P 1s スペクトル

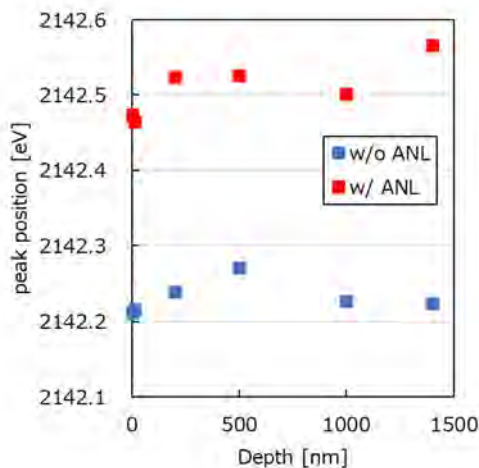


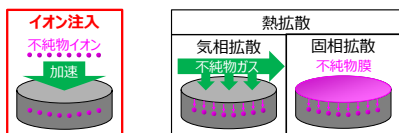
図 2 P 1s ピーク位置の深さ依存性

硬X線光電子分光法によるInPのイオン注入ダメージの評価

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 新井龍志、水島啓貴、蟹谷裕也、工藤喜弘

背景

○半導体プロセスにおける不純物ドーピング



○イオン注入

- ✓熱拡散よりも不純物分布を正確かつ再現性良く制御可能
- ✓高エネルギーのイオン注入により、半導体結晶にダメージが導入（電気的特性が低下）
- ✓イオン注入プロセスの最適化には、ダメージの電気的な影響やメカニズムの解明が必要

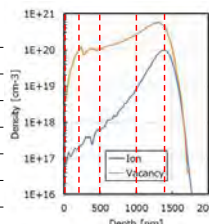
硬X線光電子分光法を用いて、高移動度材料であるIII-V族化合物半導体リン化インジウム(InP)のイオン注入ダメージ（エネルギー状態）の評価を試みた。

試料・実験条件

測定試料

基板	n型InP(100)基板
材料	不純物 硫黄
キャリア濃度	$3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
イオン注入	イオン種 水素
	注入エネルギー 172 keV
	注入量 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
熱処理	400 °C / 5 min / 窒素雰囲気
ウェットエッチング	10,200,500,1000,1400,4000* nm

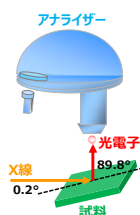
* 非イオン注入領域



イオン注入シミュレーション TRIM(Transport of Ions in Matter)

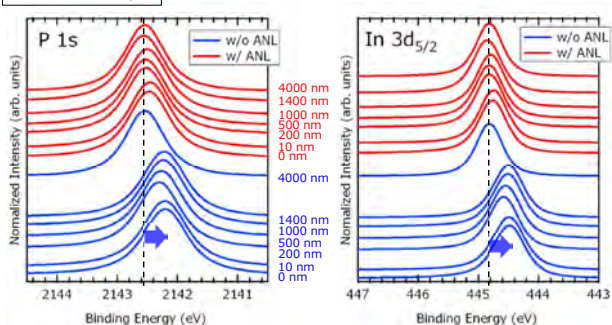
測定条件

ビームライン	SPring-8 BL16XU
励起光エネルギー	7948 eV
ビームサイズ	40 μm × 40 μm
ビーム入射角度	試料面から0.2°
光電子アナライザ	Scienta Omicron社 R4000
光電子の検出角度	試料面から89.8°
測定温度	室温
エネルギー分解能	240 meV@Au Fermi edge
エネルギー校正	Au Fermi edge

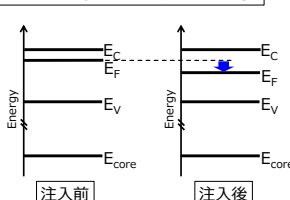


実験結果

内殻軌道スペクトル



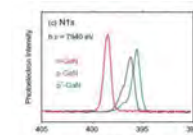
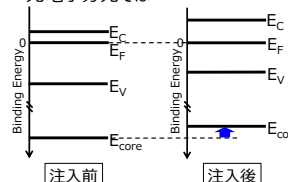
イオン注入によるフェルミレベルシフト



$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

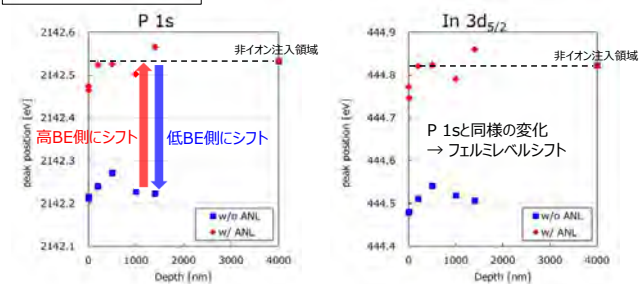
- n: キャリア濃度
- N_C : 伝導帯の有効状態密度
- E_C : 伝導帯下端準位
- E_F : フェルミ準位
- k: ボルツマン定数
- T: 絶対温度

光電子分光では



吉木晶彦 ほか. 放射光 22(1), 20 (2009).

ピーク位置の深さ依存性



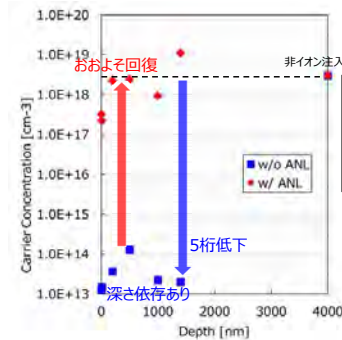
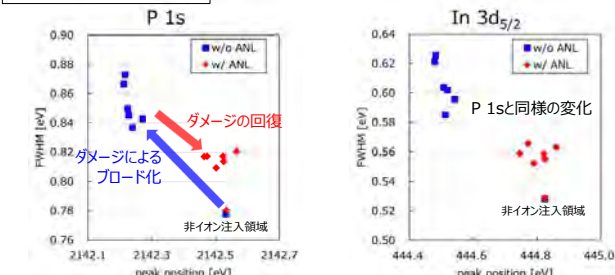
ピーク位置からキャリア濃度を算出

非イオン注入領域の深さ4000 nmのキャリア濃度($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)とP 1sピーク位置を基準として、下式より各深さのキャリア濃度を算出した。

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_{C,ref} - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$E_{C,ref}$: 非イオン注入領域の伝導帯下端準位
 ΔE : P 1sピークのシフト量

ピーク位置とピーク半値幅



- ・イオン注入によりキャリア濃度が5桁低下
→ 点欠陥によるキャリア失活と推定
- ・熱処理によりキャリア濃度がおおそ回復
→ 点欠陥の除去によるキャリア再活性化
- ・深さ依存性あり (500 nmで極大)

まとめ・今後の展望

- まとめ
- ・硬X線光電子分光 + ウェットエッチングにより、イオン注入ダメージによるエネルギー変化（キャリア濃度変化）の深さ依存性を評価することができた。
- ・水素イオン注入によりキャリア濃度は最大5桁程度低下し、熱処理により回復することが確認された。点欠陥に由来するキャリアの失活および再活性化と推定している。
- 今後の展望
- ①キャリア濃度の定量性を検証する。②イオン注入ダメージのメカニズムを解明する。

逆格子マップ法を用いた Si 基板上トレンチ構造の解析

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 稲葉雄大、水島啓貴、蟹谷裕也、工藤喜弘

背景・目的: 半導体デバイスの作製プロセスにおいて、Si 基板上に反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)加工等でトレンチ構造を作り込むことがある。このような構造は一般的にその後のプロセスによって異種材料によって埋め込まれ、その際にひずみが生じることが多い。この時、ひずみ量が大きい場合には基板やトレンチ構造が破壊に至る可能性もあるため、トレンチ構造のひずみを把握しておくことは半導体デバイス開発において重要である。トレンチ構造のひずみ解析としては透過電子顕微鏡や顕微ラマン分光を用いた方法があるが、双方とも断面からの観察であり、破壊分析である。ウェハそのまま表面から行える非破壊分析としては X 線回折(X-ray Diffraction; XRD)の一種である逆格子マップ法を用いた報告[1, 2]があるが、測定時間が非常に長くなるという課題があった。そこで今回我々は、シンクロトン放射光と多軸回折計、1 次元検出器を組み合わせた逆格子マップ法を検討し、トレンチ構造のひずみを非破壊で高速に捉えることを試みた。

実験: Si 基板上に RIE 加工で作製したトレンチ構造に、多結晶 Si および非晶質 SiO₂ を埋め込んだ構造を作製し、逆格子マップ測定に供した。トレンチ構造は幅 250 nm、深さ 3 μm、長さ 3 mm で、試料面上に 0.8 mm にわたって周期 750 nm で形成されている。入射 X 線の波長は 1 Å であり、HUBER 社製 6 軸回折計を使用し、回折 X 線の検出には Dectris 社の 1 次元検出器 Mythen を用いた。検出器は、試料からの距離が約 1 m となるようにゴニオメータの 2θ 軸に設置した。測定対象は、400 対称反射および 511 非対称反射である。逆格子マップ測定時の 2θ 軸は Si の反射位置に設定し、試料回転角 ω 軸を 0.001° 間隔で走査しながら、1 点当たり 10 秒の積算時間で測定を行った。

結果: 図 1 に、トレンチを異種材料で埋めていない試料の逆格子マップ測定結果を示す。ただし、q_x 軸は[011]方向と、q_z 軸は[100]方向と一致するように測定結果の角度軸を逆格子軸に変換してある。今回検討したのは 0 次元検出器とアナライザ結晶を用いた光学系に比べると分解能が悪くなりやすい 1 次元検出器を用いた測定であるが、0.65 μm のトレンチに由来する縦筋である Grating Rod(GTR)が十分観測できる分解能を達成している。異種材料による埋め込みのないこの水準では、強い基板ピーク位置以外に明確なピークは確認されないことから、トレンチ構造付近にひずみはほぼ存在しないことが分かった。発表当日は、多結晶 Si および非晶質 SiO₂ で埋め込んだ試料の測定結果と、それぞれのトレンチ構造のひずみの定量値についても議論する。

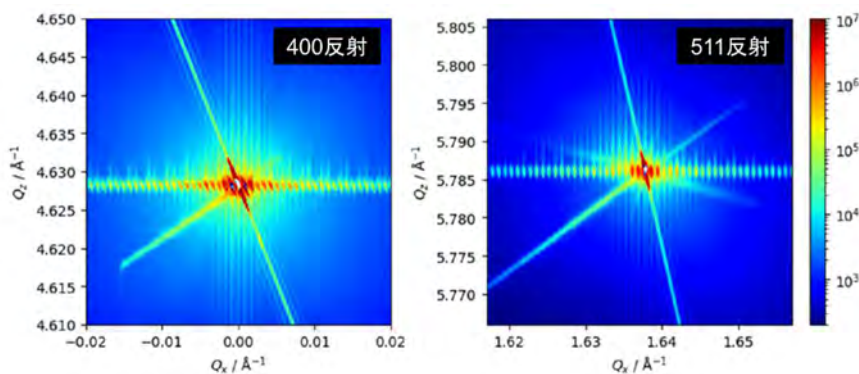


図 1. 異種材料による埋め込みの無いトレンチ構造の逆格子マップ測定結果(400 対称反射、511 非対称反射)

[1] M. Eberlein et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 913, 151–156(2006)

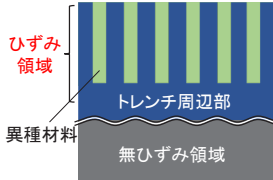
[2] M. Eberlein et al., Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 8, 2542–2547(2007)

逆格子マップ法を用いたSi基板上トレンチ構造の解析

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 稲葉 雄大, 水島 啓貴, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘

背景

◆単結晶基板上に作製したトレンチ構造に異種材料を埋め込むとひずみが発生する。側壁や基板への影響を把握する上で、ひずみの定量評価が求められる。



トレンチ構造のひずみ解析手法

手法名	ひずみ感度	空間分解能	非破壊分析
電子線回折 (透過電子顕微鏡)	0.1%	1 nm	×
ラマン分光法	0.01%	1 μm	×
X線回折	0.001%	1 mm	○

課題: XRDは非破壊かつ、ひずみ感度が良いが従来法*だと測定に1水準あたり~1日が必要



放射光の高輝度ビーム、1次元検出器と大型回折計により分解能を担保した上で高速測定ができないかを検討

*M. Eberlein et al., Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 8, 2542-2547(2007)等、0次元検出器とアナライザ結晶を用いた測定系

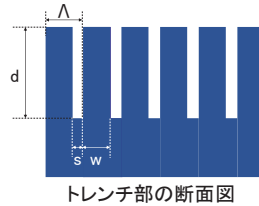
試料・実験条件

◆試料

Si(100)基板上に作製した周期的なトレンチ構造にSiO₂およびPoly-Siを埋め込んだ水準を測定した。

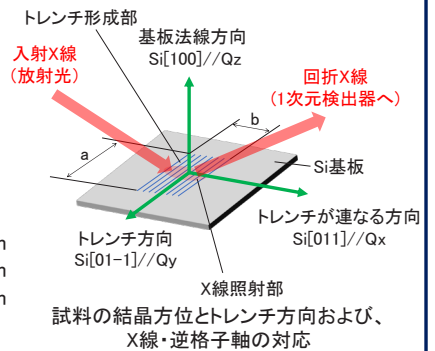
◆測定条件

- ビームライン : SPring-8 BL16B2
- 回折計 : HUBER社製6軸回折計
- 検出器 : 半導体1次元検出器MYTHEN (ストリップ幅50 μm)
- 検出器距離 : 1 m
- X線の波長 : 1 Å
- ビームサイズ : 0.05 × 0.3 mm (入射スリットの値)
- ωステップ : 0.001°
- ω走査範囲 : ±0.5° (対基板相対値)
- 測定反射 : 400 (対称), 511 (非対称, +配置)
- 積算時間 : 1点あたり10秒, 1測定3時間程度
- アッテネータ : なし

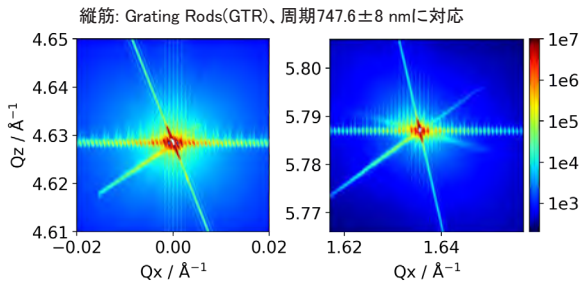


◆トレンチ部寸法

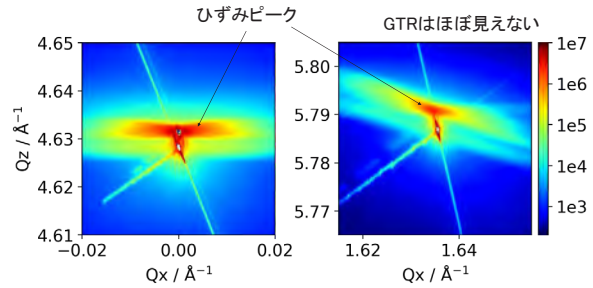
- トレンチ周期Λ : 750 nm
- トレンチ幅s : 250 nm
- トレンチ側壁幅w : 500 nm
- トレンチ深さd : 3 μm
- トレンチ長さa : 3 mm
- 形成部の長さb : 0.8 mm



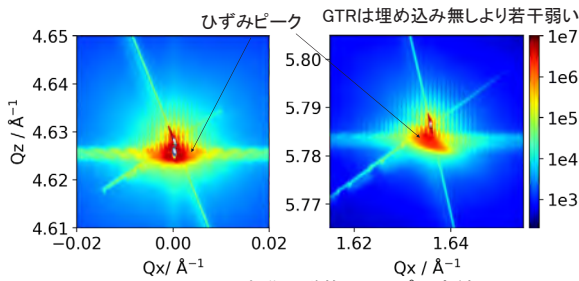
測定・解析結果



トレンチ埋め込み無し水準の逆格子マップ測定結果



SiO₂埋め込み水準の逆格子マップ測定結果



Poly-Si埋め込み水準の逆格子マップ測定結果

逆格子マップのピーク位置から算出した平均ひずみ

手法名	面内ひずみ	面直ひずみ
埋め込みなし	-	-
Poly-Si埋め込み	0.009%	0.045%
SiO ₂ 埋め込み	0.044%	-0.071%

- 埋め込みありの水準でピーク位置からひずみ値の算出に成功
- GTRから、トレンチごとのひずみの均一性が推測可能
- 基板と同種材料であるPoly-Si埋め込みでもひずみが発生しており、かつひずみの方向が異種材料であるSiO₂とは逆であることが判明

まとめ・今後の展望

◆まとめ

大型多軸回折計と1次元検出器による測定系を立ち上げ、SiO₂およびPoly-Siで埋めたSi基板上トレンチ構造のひずみが検出できた。

◆今後の展望

1露光あたりの時間を減らす・測定範囲を限定することで1水準あたり数分まで高速化できる。この高速性を活かしてin-situ加熱測定を行うことで、プロセス設計で重要となる加熱過程でのひずみ変化を捉えることを試みたい。

XAFS を用いた銅系吸収剤によるガス状微量金属の除去特性評価

(一財)電力中央研究所 秋保広幸、岳田彩花 (株)電力テクノシステムズ 野口真一、武間伊佐久

はじめに: 石炭には、微量ながら水銀等の重金属が含まれており、利用方法や処理工程によって挙動が大きく異なる。石炭をガス化利用する場合、ガス化ガスの組成が H_2 や CO 等を含む還元性であるため、燃焼排ガスからの水銀除去で用いられる活性炭吸着等の方法が利用できない。そのため電力中央研究所では、還元ガス中の水銀を吸収可能な銅を反応成分とする吸収剤(以下、銅系吸収剤)の開発を進めている。銅系吸収剤の主な特徴として、事前の硫化処理によって生じる硫化銅が水銀吸収能を持つこと、使用済みの吸収剤を酸素共存下で加熱再生することで水銀吸収能が回復することの 2 点が挙げられる。最近の検討において、銅系吸収剤にセレンが付着して水銀の除去性能が低下する可能性があることがわかってきた。しかしながら、銅系吸収剤へのセレン付着に関しては不明が多い。そこで本研究では、XAFS 測定により、銅系吸収剤に付着したセレンの化学形態について検討した。

実験: 銅系吸収剤を用いたセレンの付着試験および吸収剤の再生試験は電力中央研究所にて実施し、XAFS 測定は産業用専用ビームラインの BL16B2 にて実施した。まず、ハニカム型の銅系吸収剤を反応器 A に充填し、セレンを含む実際の石炭ガス化ガスを数時間流通させた。次に、反応器 A から吸収剤を取り出して最上流部から分析用の試験片を採取し、反応器 B に充填して酸素共存下(O_2 :1%)で加熱再生させた。再生後に吸収剤を反応器 B から取り出し、最上流部から試験片を採取した。上記を 3 回繰り返す。各工程後の試験片を XAFS 測定試料とした。また、比較のため 5 種のセレン化合物を窒化ホウ素(BN)とそれぞれ混合して $\Phi 10\text{mm}$ のペレットに成型し、標準試料とした。銅系吸収剤試料およびセレン標準試料に X 線を照射し、入射 X 線および蛍光 X 線の強度をイオンチャンバーおよび 25 素子 SSD 検出器を用いてそれぞれ計測した。

結果: 銅系吸収剤試料およびセレン標準試料の XANES スペクトルを図 1 に示す。標準試料の XANES スペクトルでは、ピークトップをとるエネルギー値がセレンの価数とともに上昇し。同族元素同士の化合物である SeS_2 のピークトップ位置は Se と同一であることから、 SeS_2 に含まれるセレンの価数は 0 価と考えられる。加熱再生後の銅系吸収剤試料(再生①~③)の XANES スペクトルをセレン標準試料と比較すると、3 試料とも 4 価のセレン標準試料と同じ 12.658 keV でピークトップをとり、スペクトルの形状は SeO_2 とほぼ一致していた。一方、セレン付着後の銅系吸収剤試料(除去①~③)については、加熱再生後と同様に 4 価の標準試料と同じエネルギー値でピークトップをとるものの、より低エネルギーで緩やかな吸収率の上昇が確認された。これらの結果から、石炭ガス化ガスを流通させた場合に銅系吸収剤に付着するセレンは 4 価ならびにより低い価数の

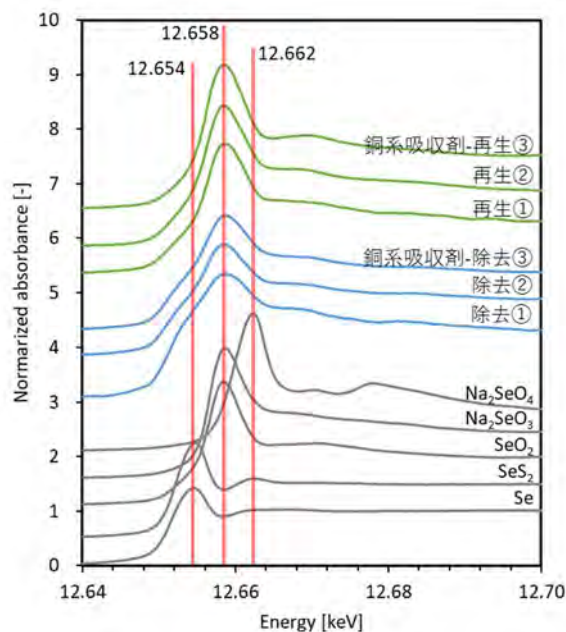


図 1 銅系吸収剤および標準試料の XANES スペクトル

形態が混在しており、水銀吸収能を回復するための加熱再生工程でほぼ 4 価のみとなることがわかった。今後は、銅系吸収剤を用いた水銀除去に対するセレンの影響評価や対策について、継続的に検討する予定である。

謝辞: この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP16002)の結果、得られたものです。

XAFSを用いた銅系吸収剤によるガス状微量金属の除去特性評価

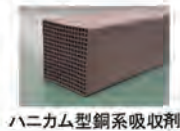
一般財団法人 電力中央研究所 秋保 広幸、岳田 彩花
株式会社 電力テクノシステムズ 野口 真一、武間 伊佐久

はじめに

石炭には、微量ながら水銀等の重金属が含まれている。石炭をガス化利用する場合、ガス化ガスの組成が H_2 や CO 等を含む還元性のため、燃焼排ガスからの水銀除去で用いられる活性炭吸着等の方法が利用できない。そのため、電力中央研究所では還元ガス中の水銀(金属水銀蒸気: Hg^0)を吸収可能な銅を反応成分とする吸収剤(銅系吸収剤)の開発を進めている。

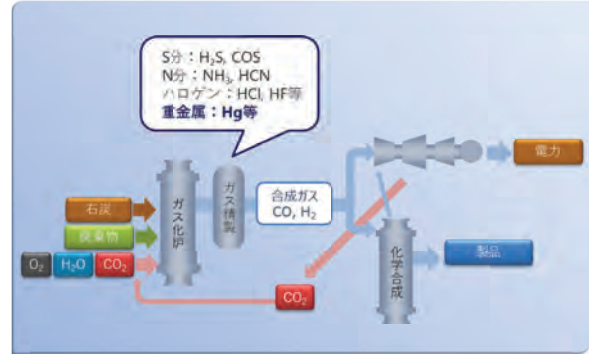
【銅系吸収剤の主な特徴】

- 事前の硫化処理により水銀吸収能が発現
⇒ 硫化銅が水銀除去に寄与
- 使用済みの吸収剤を酸素共存下で加熱再生することで水銀吸収能が回復
⇒ 繰り返し使用可能



ハニカム型銅系吸収剤

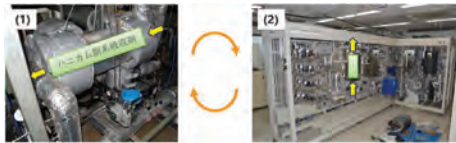
最近の検討において、銅系吸収剤にセレン(Se)が付着すると水銀の吸収性能が低下する可能性があることがわかったが、銅系吸収剤へのセレン付着については不明点が多い。そこで本研究では、XAFS測定により、銅系吸収剤に付着したセレンの化学形態の解明を試みた。



石炭のガス化利用の一例(CO_2 回収型ポリジェネレーションシステム)

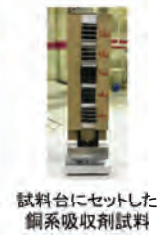
実験

- (1)ハニカム型銅系吸収剤にセレンを含む実際の石炭ガス化ガスを流通
- (2)ガス流通後の吸収剤を酸素共存下で加熱再生
- 上記(1)(2)を3回繰り返し、各工程後にサンプルを採取 ⇒ 銅系吸収剤試料
- 比較として5種のセレン試薬のペレットを作製 ⇒ 標準試料
- 蛍光XAFS測定を実施(右表)
- XAFSスペクトルの解析により、銅系吸収剤のセレンの化学形態を分析



蛍光XAFS測定条件

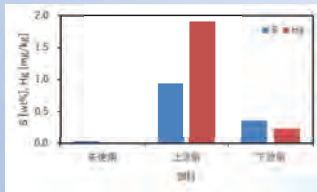
項目	内容
ビームライン	BL16B2
入射X線	12.3~14.0 keV (Se-K吸収端: 12.6 keV)
検出器	25素子Ge-SSD
銅系吸収剤中のセレン濃度	1.6~6.5 mg/kg



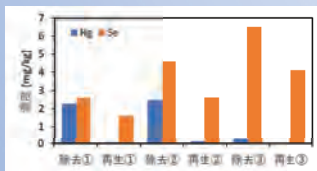
試料台上にセットした銅系吸収剤試料

結果

一銅系吸収剤の水銀吸収性能に対するセレンの影響一



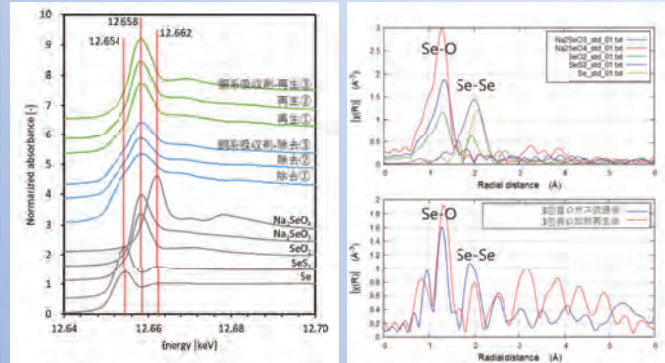
- 石炭ガス化ガスに含まれる硫化水素(H_2S)によって吸収剤中の銅が硫化され、水銀吸収性能が発現



- 石炭ガス化ガス中のセレンが吸収剤に付着し、加熱再生でも除去されずに残存して蓄積
- セレンの蓄積に伴い、水銀吸収性能(吸収量)が低下

銅系吸収剤中の硫黄、水銀、およびセレンの濃度

一XAFSによる銅系吸収剤中セレンの化学形態の検討一



- 標準試料のXANESスペクトルとの比較から、加熱再生後の銅系吸収剤中のセレンは4価と推定
- 一方、石炭ガス化ガス流通後の銅系吸収剤中のセレンは4価と0価が混在
- EXAFSスペクトルより導出した動径分布関数から、銅系吸収剤中のセレンではSe-O結合とSe-Se結合が混在
- 加熱再生によって、Se-Se結合が減少し、Se-O結合が増加する傾向

銅系吸収剤中セレンのXANESスペクトル(左)および動径分布関数(右)

まとめ

- 銅系吸収剤の水銀除去性能に対するセレンの影響について検討した。
- セレンが付着・蓄積することにより、銅系吸収剤の水銀除去性能(吸収量)が低下した。
- 銅系吸収剤中のセレンは4価あるいは0価の化学形態であり、Se-O結合とSe-Se結合が混在していた。
- ガス化ガス中のセレンが銅系吸収剤に付着し、加熱再生工程で安定なセレン酸化物となり、蓄積していくと考えられた。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP16002)の結果、得られたものです。



Al₂(SO₄)₃ 含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動

*関西電力株式会社、**大阪大学 大学院工学研究科、***株式会社京都マテリアルズ

出口 博史*, 林田 将汰**, a, 土谷 博昭**, 花木 宏修***, 山下 正人***, 藤本 慎司**

a 現所属 日本製鉄株式会社

はじめに: 鉄鋼材料は構造物、プラント、機器類に広く用いられているが、O₂ や H₂O と反応し比較的大きい速度で腐食するため、耐食性の向上が重要な課題となっている。鉄鋼材料が腐食するには、Fe が腐食液中に溶出するアノード反応と同時に、アノード反応により生じた電子を消費するカソード反応が進行する必要がある。カソード反応として、腐食液中の溶存酸素が還元される反応以外に、オキシ水酸化鉄(FeOOH)からなるさび層がマグネタイト(Fe₃O₄)に還元される反応が知られている。さび層の還元により生成した Fe₃O₄ は乾燥過程において FeOOH に再酸化され、再度カソード反応の担い手となる。このようなさびの酸化還元サイクルにより腐食が加速することから、さびによるカソード反応を抑制することは重要である。本研究では、硫酸と塩分が存在する酸性環境において、Al カチオンが腐食生成物のカソード反応挙動に及ぼす影響を調査した。

実験: Al₂(SO₄)₃ を含有した樹脂で表面を被覆した炭素鋼と被覆しない炭素鋼の腐食試験を行った。試験片は 30 × 25 × 2 mm³ の SPCC-SB 磨き鋼板で、溶剤を含むブチラル樹脂と Al₂(SO₄)₃ 粉末を質量比で 5 : 1 で混合し約 0.1 mm の厚さで塗布することにより樹脂被覆試験片を製作した。腐食試験は温度 65°C、湿度 70%RH で、試験片表面に約 1 mL の試験液(H₂SO₄+10g/L NaCl, pH 3)を 1 日 2 回、約 7 時間の間隔をあけて噴霧することにより行った。腐食試験期間は無被覆試験片で 2~10 週間、樹脂被覆試験片で 6 週間とした。次に腐食試験後試験片に対しカソード分極によりさびの還元実験を行った。腐食試験後の試験片を 5.0 × 10⁻⁴ M Na₂SO₄ + 10 g/L NaCl 水溶液に浸漬し、自然電位から -1100 mV vs. Ag/AgCl まで 0.5 mV/s で電位を掃引した。無被覆試験片で腐食試験期間 2 週間後、樹脂被覆試験片で 6 週間後の試験片を還元実験の対象とした。無被覆試験片で樹脂被覆試験片と異なる 2 週間後の試験片を対象としたのは、樹脂被覆試験片と同じ 6 週間後の試験片ではさび層が極めて厚く剥離する危険があったためである。腐食試験後と還元実験後のさびを採取し、XRD による組成分析と Fe K 吸収端 XAFS による Fe の価数解析を行った。

結果: 例として、図に XRD 測定結果を示す。腐食試験後の無被覆試験片では、初期にはα-, β-, γ-FeOOH と Fe₃O₄ からなるさびが生成されたが、試験期間が長くなるにつれて徐々にβ-, γ-FeOOH が減少した。一方、Al₂(SO₄)₃ 含有樹脂で被覆した試験片では、腐食試験期間 6 週間においてもβ-FeOOH は消失していなかった。還元実験後に着目すると、無被覆試験片では還元前に存在していたβ-, γ-FeOOH は還元後には消失し、α-FeOOH も大幅に減少したが、樹脂被覆試験片では還元後もα-, β-FeOOH は減少せず、γ-FeOOH も消失しなかった。これらのことから、Al₂(SO₄)₃ 含有樹脂で被覆した試験片に生成した FeOOH は還元されにくい性質を有していると言える。発表では XAFS による Fe の価数解析結果についても紹介する。

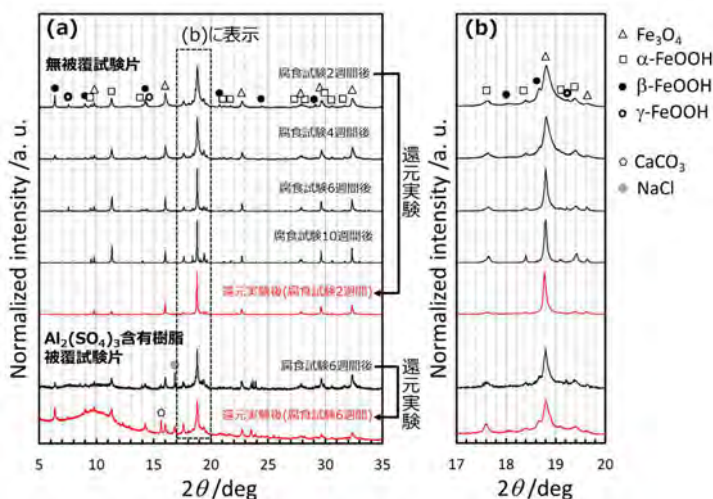


図 腐食試験後および還元後さびの XRD 測定結果((b)は (a)の 2θ=17~20 deg を拡大した図)



2019A5050, 2019B5050, 2019A5351, 2019B5351

Al₂(SO₄)₃含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動

出口 博史*, 林田 将汰**, a, 土谷 博昭**, 花木 宏修**, ***, 山下 正人**, ***, 藤本 慎司**

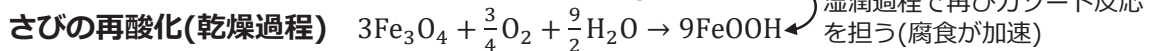
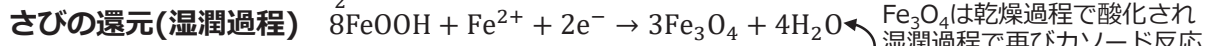
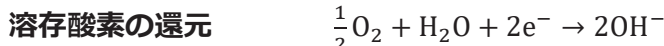
*関西電力(株)、**大阪大学 大学院工学研究科、*** (株)京都マテリアルズ
a 現所属 日本製鉄(株)

背景と目的

鉄鋼材料は広い分野で利用されているが、H₂OやO₂の存在下で比較的容易に腐食するため、耐食性向上が求められている



- アノード反応とカソード反応が同じ速度で進むことで腐食が進行
- さび(FeOOH)の還元反応は酸素還元反応より速く進行



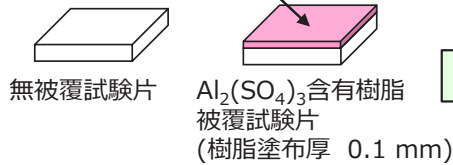
Fe₃O₄は乾燥過程で酸化され湿潤過程で再びカソード反応を担う(腐食が加速)

さびに金属カチオンを導入することにより、さびの種類や構造を制御できることが報告

→ **【本研究の目的】 Alカチオンがさびの還元反応に及ぼす影響を調査**

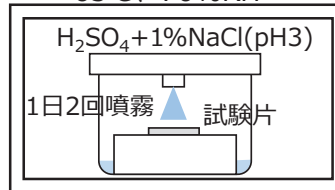
試験片

材質 炭素鋼
サイズ 30×25×2 (mm³)
Al₂(SO₄)₃含有樹脂
(^γ-フェーラル樹脂: Al₂(SO₄)₃粉末 = 5 : 1 (質量比))



腐食試験

65℃、70%RH



還元実験

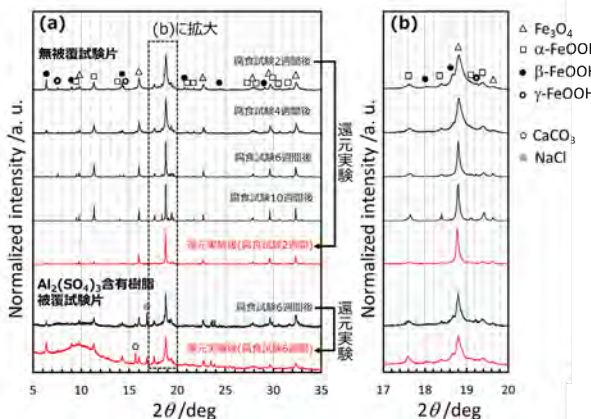
溶液 5.0×10⁻⁴ M Na₂SO₄ + 10 g/L NaCl水溶液
電位条件 自然電位から-1100 mV vs. Ag/AgClまで0.5 mV/sで電位を掃引

さびの分析

- X線回折測定による組成分析 (X線エネルギー 15 keV)
- Fe K吸収端XANESによるFeの価数解析

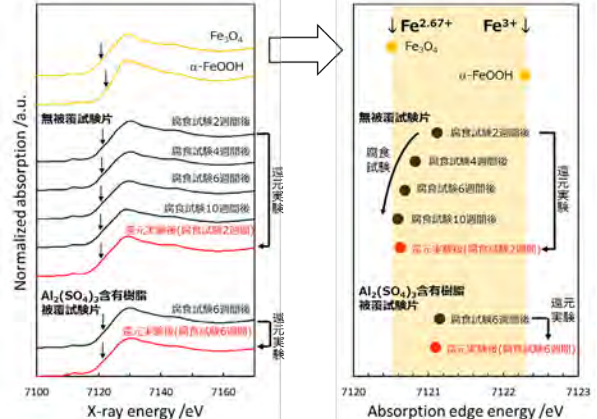
さびの組成(XRD)

2θ=18.8 degのFe₃O₄のピーク高さで規格化



Feの価数(Fe K吸収端XANES)

μt=0.5とするエネルギーをプロット



無被覆試験片では腐食試験が長くなると徐々にβ-, γ-FeOOHが減少し6週間でβ-FeOOHは消失。還元実験ではわずかなα-FeOOH以外消失。Al₂(SO₄)₃含有樹脂被覆試験片では試験期間6週間でβ-FeOOHは消失せず、還元実験による変化も少ない。Fe価数もこれらを矛盾なく再現。

結論

Alカチオンを付与するとさびの還元反応が抑制されることが示された
→ **Alカチオンは腐食を低減する効果を有することが期待される**

環境規制に対応したアンチモン価数評価技術の開発

株式会社東芝 沖 充浩

はじめに 世界的な環境問題に対する意識の高まりとともに、化学物質に関わる規制は非常に厳しくなっている。2006年7月に欧州連合(EU)において施行された、電気電子機器における特定有害物質の使用を制限するRoHS指令(Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment)においては、電気電子製品に用いる構成材料から鉛(Pb)、水銀(Hg)、カドミウム(Cd)、六価クロム(Cr6+)、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の有害6物質の使用が禁止された。さらに、2007年6月には、化学物質の登録、評価、認可、および制限に関する規制であるREACH規則(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)が発効した。REACH規則では、年間1トン以上市場に導入される化学物質について、欧州化学品庁(ECHA:European Chemicals Agency)への登録が義務付けられ、発がん性や残留・蓄積性などの安全面で非常に高い懸念がある高懸念物質(SVHC:Substances of very high concern)を中心とした化学物質管理が必要となる。

我々は新たな環境規制候補物質としてアンチモンに着目した。アンチモンは工業材料として、ガラスの清澄剤や樹脂の難燃助剤として使用されることが多いが、価数により毒性が異なることから、元素としての含有量だけでなくその価数も管理する必要がある。アンチモンの価数別分析手法としては、水素化物発生ICP-MS法などがあるが、操作が煩雑であり高価な分析装置を要するといった課題があり、製品含有化学物質管理のためのスクリーニング手法として適用できる簡易分析手法が求められている。そこで、吸光光度法によるアンチモンの定量法の公定法であるJIS K 0102:2016(工業排水試験方法)を参考にアンチモンの価数別分析手法を検討した。

実験 JIS法では総アンチモン量を定量するために、全てのアンチモンを五価に酸化し、クロロ化した後にローダミンBと錯体を形成することで呈色させている。つまり、三価のアンチモンを各工程において酸化させることなく、五価のアンチモンのみを呈色させることができれば、価数別の分析が可能となる。JIS法のどの工程で三価から五価への酸化反応が起こっているか調べるために、各溶液をXAFS法により測定した。XAFS測定は、SPring-8のBL16B2において実施し、透過法を用いてSb-K吸収端のスペクトルを取得した。

結果 三価および五価のアンチモン標準溶液をそれぞれ準備して、JIS法の各工程においてどのように価数変化が起こっているかXAFS分析により評価したところ、硝酸、硫酸および塩酸を加える最初の工程で三価から五価へ酸化されていることがわかった(図1)。しかし、酸の種類を工夫することで、三価アンチモンを価数変化させることなく、五価アンチモンのみを呈色させることができる条件を見出した。図2に示すように、三価では呈色せず五価の場合のみローダミンBと錯体を形成していることがわかる。本手法により試料溶液中の五価アンチモン濃度を求め、通常のJIS法により求めた総アンチモン濃度との差分から、三価アンチモン濃度を算出できる。このように、スクリーニング手法として適用可能な、吸光光度法によるアンチモンの価数別分析手法を確立することができた。

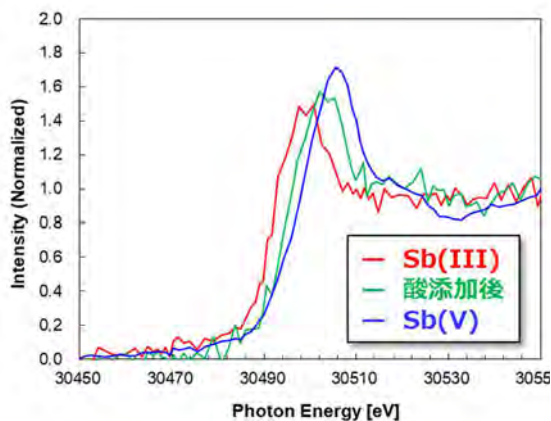


図1. Sb-K XAFS スペクトル



図2. 確立した手法での呈色試験結果

環境規制に対応したアンチモン価数評価技術の開発

株式会社 東芝 研究開発センター 沖 充浩, 近藤 亜里, 盛本 さやか, 佐藤 友香

はじめに

世界的な環境問題に対する意識の高まりとともに、化学物質に関わる規制は非常に厳しくなっており、ここでは、環境規制対象物質候補であるアンチモンの価数別簡易分析手法を検討した結果について報告する。

アンチモンは工業材料として、ガラスの清澄剤や樹脂の難燃助剤として使用されることが多いが、価数により毒性が異なることから、元素としての含有量だけでなくその価数も管理する必要がある。アンチモンの価数別分析手法としては、水素化物発生ICP-MS法などがあるが、操作が煩雑であり高価な分析装置を要するといった課題があり、製品含有化学物質管理のためのスクリーニング手法として適用できる簡易分析手法が求められている。そこで、吸光度法によるアンチモンの定量法の公定法であるJIS K 0102: 2016 (工業排水試験方法) を参考にアンチモンの価数別簡易分析手法を検討した。

環境規制対象候補としてのアンチモン

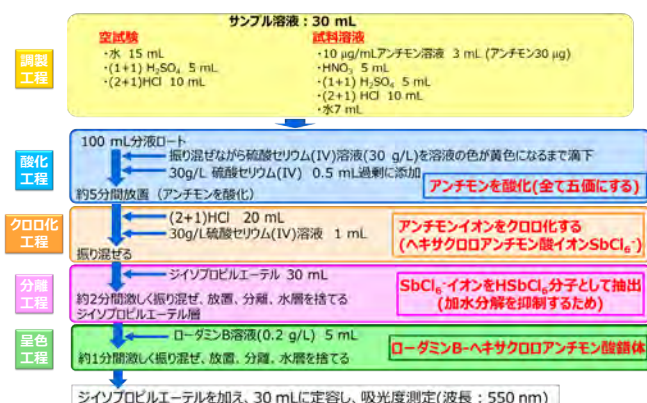
アンチモンの主な用途
 ・ガラスの清澄剤
 ・樹脂の難燃助剤 など

価数により毒性が異なり (三価 > 五価)
 三酸化アンチモンが規制対象候補に

価数別簡易分析手法が必要

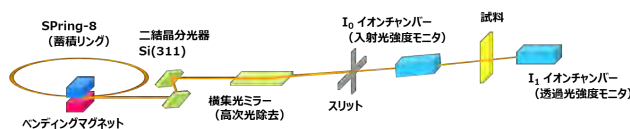
実験

吸光度法によるアンチモンの定量方法 (JIS K 0102)



総アンチモン量を簡便に定量可能

XAFS法によるアンチモンの価数別分析方法



Spring-8 BL16B2の構成

Sb-K吸収端XAFS測定条件

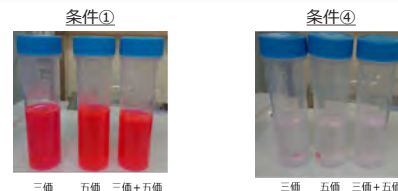
モノクロメータ	Si(311) 二結晶分光器
集光ミラー角度	1.5 mrad
走査エネルギー範囲	7.20~7.05 deg. (30210~30845 eV)
イオンチャンバー (I ₀)	L=17 cm, 80%Ar-Kr
イオンチャンバー (I ₁)	L=31 cm, Kr
スリット開口量	H0.2 mm × W5.0 mm

アンチモンの価数を非破壊で分析可能

結果

【検証1】JIS法の工程を修正し五価Sbのみ呈色させる手法を検討

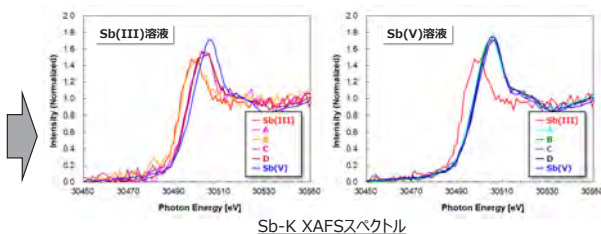
調製方法	試料溶液		
	三価	五価	三価+五価
①酸化工程なし	呈色あり	呈色あり	呈色あり
②酸化工程なし+クロロ化工程での硫酸添加なし	呈色あり	呈色あり	呈色あり
③酸化工程なし+クロロ化工程なし	呈色あり	呈色あり	呈色あり
④硝酸添加なし+酸化工程なし+クロロ化工程なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし



・酸化工程以前の段階でアンチモンは既に酸化
 ・ローダミンBとの錯体形成にはクロロ化工程が必要

【検証2】試料溶液調製工程における価数変化挙動の確認

種類	A (コントロール)	B (硝酸なし)	C (硫酸なし)	D (塩酸なし)
試料溶液	0.6	0.6	0.6	0.6
硝酸	1.0	-	1.0	1.0
硫酸 (1+1)	1.0	1.0	-	1.0
塩酸 (2+1)	2.0	2.0	2.0	-
純水	1.4	2.4	2.4	3.4
合計量(mL)	6.0	6.0	6.0	6.0



・硝酸添加により三価から五価への価数変化が発生

おわりに

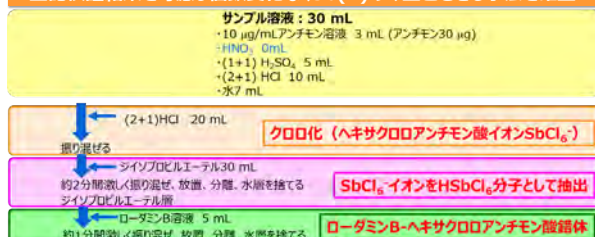
吸光度法によるアンチモンの価数別簡易分析手法を検討し以下の結果が得られた

- ・JIS法ではアンチモンは酸化工程以前に既に酸化していた
- ・硝酸を用いずに試料溶液を調製することでアンチモンの三価から五価への価数変化を抑制可能であることをXAFS分析により明らかにした

五価アンチモンのみを呈色させる手法を確立(右記フロー) JIS法との併用によりアンチモンの価数別分析が可能



上記検証結果を考慮し価数変化なくSb(V)のみ呈色させる手法を確立



硬 X 線光電子分光法による 高容量リチウムイオン電池正極の劣化原因の解明

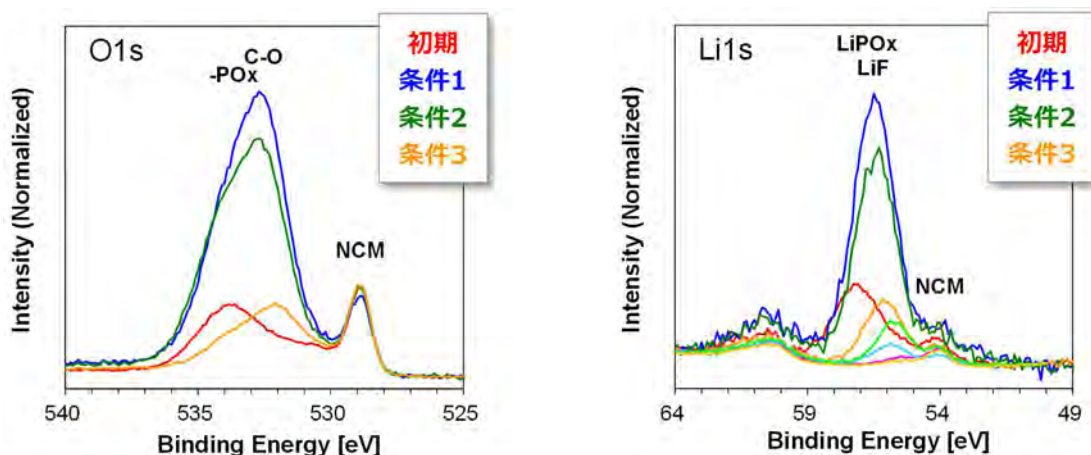
株式会社東芝 吉木 昌彦、盛本 さやか、沖 充浩

はじめに 世界的に自動車の電動化が強く推し進められるなか、航続距離の伸長に必要な電池の高性能化が望まれている。東芝では、負極にチタン酸リチウム(LTO)を用い、急速充電特性、安全性、寿命に優れたリチウムイオン二次電池を製品化しており[1]、さらなる高容量化に向けた材料開発や充放電制御の最適化による劣化抑制などの技術開発を進めている。リチウムイオン二次電池の性能を左右する要因の1つが、充放電により電極表面、すなわち電解液と電極活物質の界面に形成される被膜(Solid Electrolyte Interphase; SEI)で、活物質や電解液の組成、充放電条件、保管条件等による膜厚や組成、結合状態の違いを解析し、電池性能との相関を明らかにする必要がある。SEIは厚さが数nm程度と薄いため、実験室での分析にはXPS(X線光電子分光法)が用いられるが、充放電条件によっては10nm以上の厚さとなり、SEIの深い領域や活物質本体の情報が得られない。また、Ni、Co、Mnなどを含む正極では、これらの光電子ピークとオージェ電子ピークが干渉し、詳細な結合状態解析は困難である。これに対して、放射光を利用したHAXPES(硬X線光電子分光法)は検出深さがXPSの10倍以上と大きく、適切な励起エネルギーを選択することでピークの干渉を回避することも可能である。本研究では、高容量化が期待できるNCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)を活物質に用いた正極について、その劣化原因を解明するため、充放電サイクル試験後のSEIの結合状態や活物質の価数変化をHAXPESにより解析した。

実験 試料は、充放電の電圧範囲を変えてサイクル試験を行った電池のNCM正極で、負極の活物質はLTOである。Arグローブボックス中で解体した電池からNCM正極を約3mm×8mmに切り出したのち、試料ホルダーに固定して搬送ベッセルに封入、SPring-8に搬送し、大気非暴露のままHAXPES装置の真空チャンバーに導入した。HAXPES測定はBL16XUに設置した電子分光器SCIENTA R4000 Lens 10 keVを使用し、励起エネルギー6 keV、光電子検出角度88°、パスエネルギー200 eV、スリットcurved 0.5 mmで行った。全エネルギー分解能は0.3 eV以下、分析領域は最大0.05 mm×3.6 mmのライン状である。

結果 下図は充放電条件によるO1s、Li1sスペクトルの違いを示したもので、各スペクトルはNi2p_{3/2}ピーク面積で規格化してある。O1s、Li1sともNCMに帰属したピークの高エネルギー側に現れるピークがSEIに由来するもので、充放電条件によりSEIの厚さが大きく異なること、またSEIはC-O等の有機成分とLiF等の無機塩を含む化合物で、これらの割合も異なることが分かる。発表では解析結果から考察した劣化メカニズムも含めて報告する。

[1] 東芝の二次電池ホームページ <https://www.global.toshiba/jp/products-solutions/battery/scib.html>



TOSHIBA

硬X線光電子分光法による 高容量リチウムイオン電池正極の劣化原因の解明

(株) 東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、盛本 さやか、沖 充浩

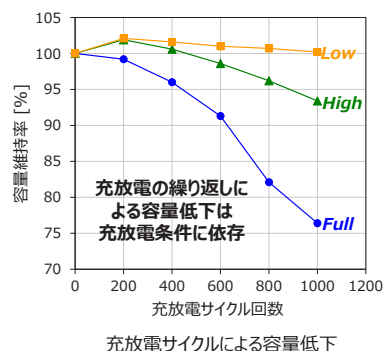
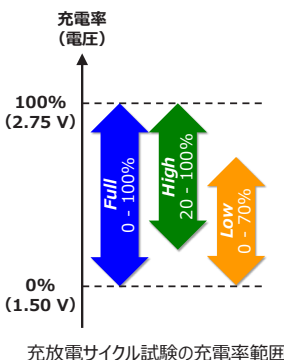
はじめに

東芝では、負極にチタン酸リチウム (LTO) を用い、急速充電特性、安全性、寿命に優れたリチウムイオン二次電池を製品化しており¹⁾、さらなる高容量化に向けた材料開発や充放電制御の最適化による劣化抑制技術の開発を進めている。リチウムイオン二次電池の性能を左右する要因の1つが、充放電により電極表面、すなわち電解液と電極活性物質の界面に形成される被膜 (Solid Electrolyte Interphase; SEI) であり、その組成や結合状態を解析し、電池性能との相関を明らかにする必要がある。

放射光を利用したHAXPES (硬X線光電子分光法) は、実験室XPS (X線光電子分光法) よりも検出深さが10倍以上と大きいため、SEIの深い領域や活性物質本体の情報を得ることができ、解析の妨げとなる光電子ピークとオージェ電子ピークの干渉も、適切な励起エネルギーを選択して回避できる。

本研究では、高容量化が期待できるNCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を活性物質に用いた正極について、劣化メカニズム解明のため、充放電時の充電率範囲を変えたサイクル試験後のSEIをHAXPESにより解析した。

1) 東芝の二次電池 <https://www.global.toshiba/jp/products-solutions/battery/scib.html>



実験

■ 試料

ラミネート電池正極: NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) + 導電材 + バインダ

初充放電後 (initial) および1000サイクル試験後 (Full, High, Low)

* 充放電条件: 充電率 0-100%/20-100%/0-70%、温度 65°C、充放電レート 3C

■ HAXPES測定条件

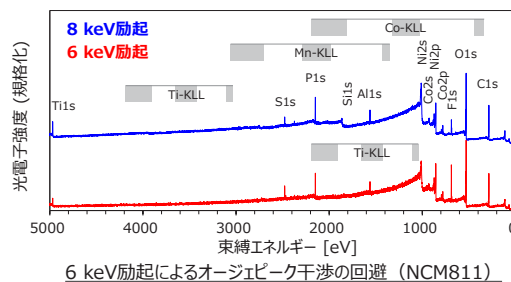
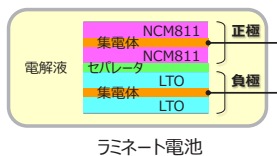
ビームライン: Spring-8 BL16XU (サンベームID)

励起エネルギー: 5960.44 eV (Au4f_{7/2}で校正)

光電子検出角: 88° (X線視角 2°)

バスエネルギー: 200 eV (スリット curved 0.5 mm)

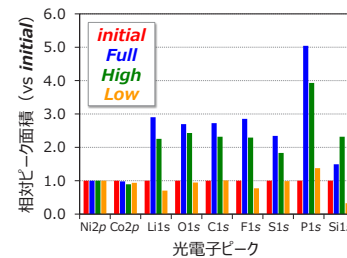
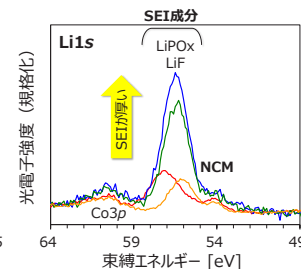
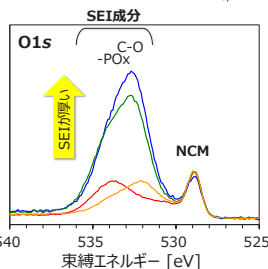
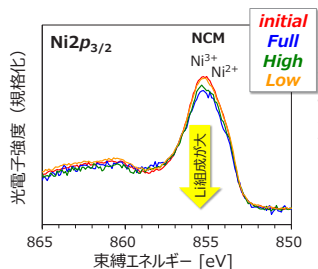
最大分析領域: 約 H0.04×W3.6 mm



結果と考察

■ HAXPESによる結合状態解析・定量解析

* スペクトルはNi2p_{3/2}ピーク面積で規格化、エネルギー補正なし



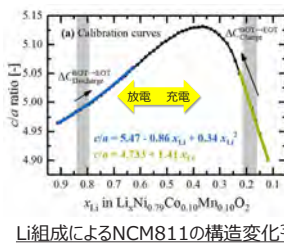
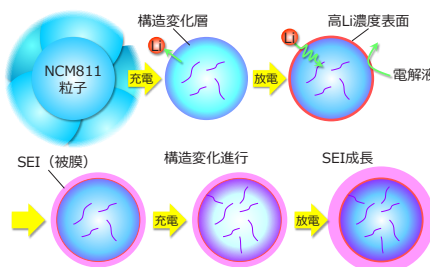
FullとHighでは高価数成分が少ない
→ NCM粒子表面近傍のLi組成が大

NCM由来のピークに対し、FullとHighではLiF、LiPOx、C-Oなどが増加
→ 電解液が分解し、SEIが成長 (厚さは40 nm程度と推定)

FullとHighでLi、O、C、F、S、Pが増加
→ SEIは有機成分とLi塩を含み、Liが固定化

■ 正極劣化メカニズムの推定²⁾ * 他の分析結果、文献も含めた推定

- 高充電率時にLi放出によりNCM811の結晶構造が歪み³⁾、粒子表面の結晶構造が変化 (Li拡散抵抗が増加)
- 放電時に構造変化層がLi拡散を阻害し、**表面でLiが増加**
- 高Li濃度の表面で**電解液が分解してLiを含むSEIが成長**、SEIが厚くなることで電気抵抗が増加
- 粒内のLiが減少し、高充電率時に高電圧にさらされることで、Step 1の結晶構造変化がさらに進行、SEIも成長
⇒ **メカニズムを踏まえて容量維持率の予測式を作成、充放電条件ごとの寿命を予測**



2) S. Morimoto et al., 241st ECS meeting, A02-0382, Vancouver, 2022-05.

3) F. Friedrich et al., J. Electrochem. Soc., **166** (15) A3760 (2019).

まとめ

- 正極に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた高容量リチウムイオン二次電池における劣化原因の解明のため、充放電の充電率範囲を変えたサイクル試験後の正極をHAXPESにより分析
- 高充電率状態を経た正極表面では、LiF、LiPOx、C-Oなど電解液分解物を含むSEI (被膜) が厚いことを確認
- 高充電率時の結晶構造変化を起点としてLiを含むSEIが成長、さらに構造変化が進行する劣化メカニズムを元に、容量維持率の予測式を作成して充放電条件ごとの寿命予測を確立

エネルギー損失オージェ電子検出による深さ分解 XAFS 法

(株)豊田中央研究所 磯村 典武、大石 敬一郎、高橋 直子、小坂 悟

はじめに: X線吸収微細構造(XAFS)分析は、目的とする元素の化学状態だけでなく原子構造に関する情報も得られる。我々は、電子分光器を用いてエネルギー損失オージェ電子を検出することにより、深さに応じた XAFS スペクトルが得られる測定手法を開発した[1]。ところが、原子番号の比較的小さい元素(Si など)の場合、検出エネルギー付近に酸素などの光電子ピークが存在することが多いため、この拡張 X線微細構造(EXAFS)スペクトルへの影響が避けられず、吸収端付近に見られる X線吸収端近傍構造(XANES)領域の測定に留まった。一方、原子番号が比較的大きい元素(Cu など)であれば、光電子ピークの影響がなく EXAFS スペクトルを取得することができ、原子構造情報を得られる可能性がある。本研究では、酸化膜厚が規定された熱酸化 Cu 板をモデル試料として、EXAFS 領域まで測定できることを確認し、深さに応じた原子構造情報が得られることと分析深さを明らかにした[2]。

実験: SPring-8 のアンジュレータ型ビームライン BL16XU(サンビーム)にて実験を行った。硬 X線光電子分光(HAXPES)のアナライザを検出器として用いることにより、電子収量 XAFS スペクトルを取得した。試料には、熱酸化 Cu 板(酸化膜厚: 39 nm)を用いた。

結果: HAXPES スペクトルを図1に示す。7018 eV に見られるピークは、Cu KLL オージェ電子による。このピークの低エネルギー側に広く見られるバックグラウンドは、深部で発生した Cu KLL オージェ電子が非弾性散乱によりエネルギーを失うことにより形成される。図1中に矢印で示す運動エネルギーでの強度を信号とし、照射 X線のエネルギーを掃引することにより Cu K-edge XAFS スペクトルを得た。XANES スペクトルを、標準試料(Cu, Cu₂O, CuO)のスペクトルで線形結合フィッティング(LCF)することにより成分ごとに分離した(図2)。今回の測定条件では、分析深さ(1/e 減衰深さ)を 7 nm から全電子収量法の約2倍となる 120 nm 程度まで変えられたと見積られる。また、EXAFS スペクトルから、深さに応じた動径構造関数も得られた。

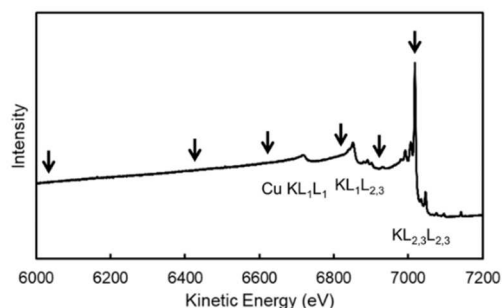


図1. 9 keV の X線励起による HAXPES スペクトル Ref. 2.
(図中の矢印は、XAFS 測定時の検出エネルギー)

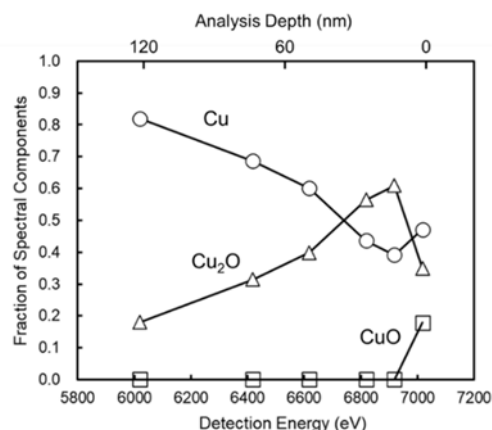


図2. XANES スペクトルの LCF により得た、
検出エネルギーごとのスペクトル成分 Ref. 2.

[1] N. Isomura, N. Soejima, S. Iwasaki, T. Nomoto, T. Murai, and Y. Kimoto, Appl. Surf. Sci. 355, 268 (2015).

[2] N. Isomura, K. Oh-ishi, N. Takahashi, and S. Kosaka, Appl. Surf. Sci. 575, 151610 (2022).



エネルギー損失オージェ電子検出による深さ分解XAFS法

(株)豊田中央研究所 磯村 典武, 大石 敬一郎, 高橋 直子, 小坂 悟

TOYOTA CRDL, INC.

背景・目的

X線吸収微細構造(XAFS)分析は、目的とする元素の化学状態だけでなく原子構造に関する情報も得られる。我々は、電子分光器を用いてエネルギー損失オージェ電子を検出することにより、深さに応じたXAFSスペクトルが得られる測定手法を開発した[1]。

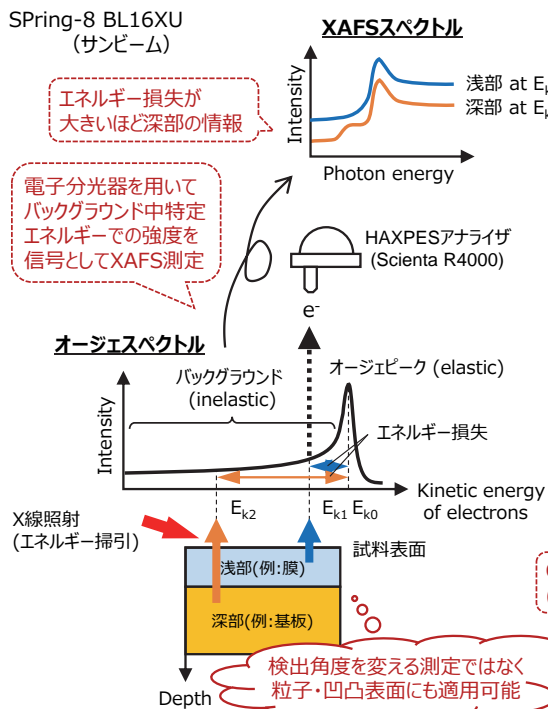
ところが、原子番号の比較的小さい元素(Siなど)の場合、検出エネルギー付近に酸素などの光電子ピークが存在することが多いため、この拡張X線微細構造(EXAFS)スペクトルへの影響が避けられず、吸収端付近に見られるX線吸収端近傍構造(XANES)領域の測定に留まった。

一方、原子番号が比較的大きい元素(Cuなど)であれば、光電子ピークの影響がなくEXAFSスペクトルを取得することができ、原子構造情報を得られる可能性がある。

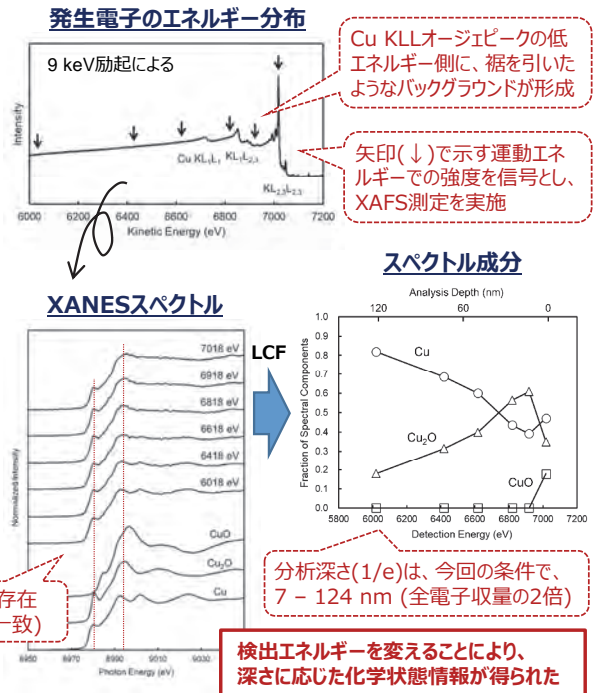
本研究では、酸化膜厚が規定された熱酸化Cu板をモデル試料として、EXAFS領域まで測定できることを確認し、深さに応じた原子構造情報が得られることと分析深さを明らかにする[2]。

[1] Appl. Surf. Sci. 355, 268 (2015). [2] Appl. Surf. Sci. 575, 151610 (2022).

測定原理



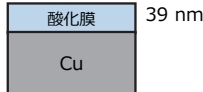
結果と考察 (1) - XANES -



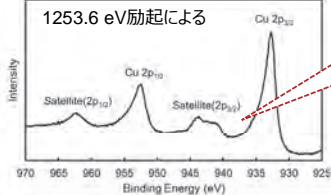
試料

熱酸化Cu板 (酸化膜厚さ: 39 nm)

【酸化条件】
・酸素雰囲気中
・230°C×10分



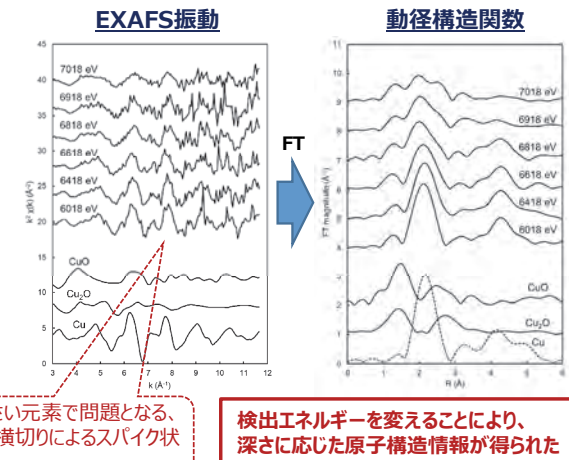
ラボXPS分析結果



CuO特有のサテライト
→ 最表面(1.5 nm)は CuO (既報と一致)

原子番号の小さい元素で問題となる、光電子ピークの横切りによるスパイク状のノイズはない

結果と考察 (2) - EXAFS -



結論

- ・原子番号が比較的大きい元素(Cu)において、エネルギー損失オージェ電子検出による深さ分解XAFS法の原理が検証された。
- ・EXAFS領域まで問題なく測定でき、分析深さ(1/e)は今回の条件で 7 - 124 nm (全電子収量の2倍)であった。

2022.9.1 産業利用報告会

月面ローバトランスミッションオイル被膜の HAXPES 分析

高橋直子¹⁾、小坂悟¹⁾、磯村典武¹⁾、佐野敏成²⁾、横山崇³⁾、松本康司³⁾、劔持伸朗³⁾、小原新吾³⁾、多田亜喜良⁴⁾

¹⁾株豊田中央研究所、²⁾トヨタ自動車株、³⁾(国研)宇宙航空研究開発機構(JAXA)、⁴⁾ENEOS株

月面有人と圧ローバ開発では、地球環境とは異なる月面環境特有の課題が多く存在する。例えば、月面は温度が -238°C から $+120^{\circ}\text{C}$ 、圧力が 10^{-12} から 10^{-15} 気圧、宇宙放射線量が地球周回比の2から3倍と過酷な環境である。重力も地球の $1/6$ であるため、潤滑用ポンプ機能への影響が大きい。また、宇宙レゴリスと呼ばれる磁気を帯びた細かく、尖鋭な月面砂の部品への噛み込み等も懸念される。ローバのトランスミッション開発では、真空および極低温下での潤滑が課題となり、ギヤや軸受摺動部における耐焼き付き性向上、使用条件下で凝固しにくいオイル、密閉性の高いオイルシールの開発等が必要である。中でも、オイルに関しては粘度を下げることで凝固が回避できるが、油膜形成性の低下により金属同士の接触が増加し、焼き付きや疲労損傷が起こりやすくなる。さらに、これまでの宇宙探査機にはない10年、10000 km以上の長距離探査においてもトランスミッションを正常に機能させ続けなければならない。

そこで、トランスミッションの摺動摩擦面にオイル添加剤由来の被膜を生成させ、保護機能を持たせることで耐焼き付き性および耐疲労性の向上を試みている。被膜を機能させるためには、膜厚、組成、化学状態、基材の疲労(変質)などの詳細を分析し、把握する必要がある。

10^{-4} Pa 台の真空および 80°C の高温環境下で、2種のオイル(Oil A および Oil B)にてピンオンディスク摩擦試験を行った後の鋼のディスク試験片の摺動部を Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) で分析した。なお、試験条件は摩擦速度 0.5 m/s 、摺動距離 10.8 km 、荷重 5 N 、最大面圧 1.3 GPa とした。HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU (サンビーム)にて実施した。入射 X 線エネルギーは 7.948 keV 、Take off angle は 85° であった。

HAXPES 分析により取得したリン 1s スペクトルを図 1 に示す。Oil A、B いずれからもリン酸と帰属されるピークが検出されたが、Oil A ではリン化鉄と推察されるピークが認められた。リン酸はオイルの添加剤に由来する被膜成分と推察されるが、真空高温環境下での摺動によりディスク試験片の表面温度が上昇し、Oil A ではリン酸と基材の鋼が反応することでリン化鉄が生成したと考えられた。一方、添加剤処方異なる Oil B はリン化鉄の生成を抑制していると推察された。

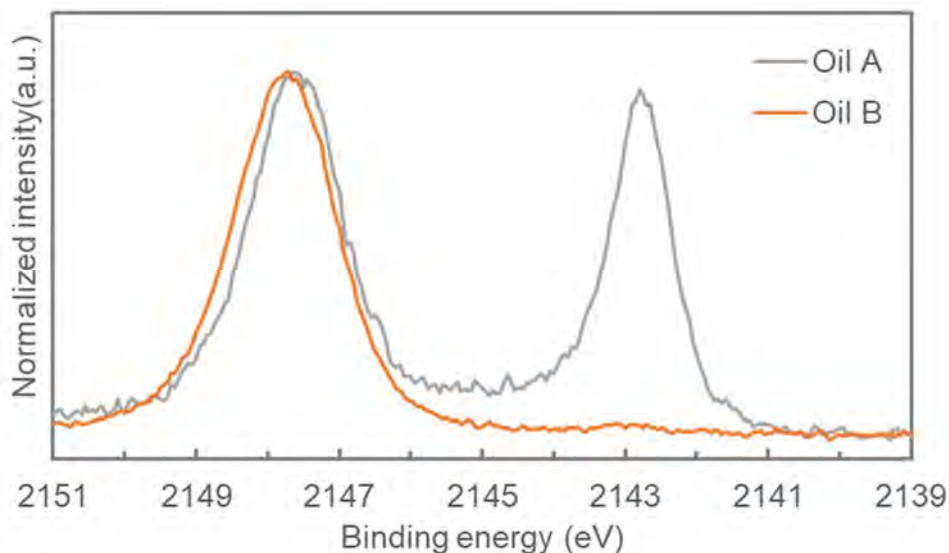


図1 ディスク試験片摺動部におけるリン 1s HAXPES スペクトル

月面ローバトランスミッションオイル被膜のHAXPES分析

○高橋直子¹⁾, 小坂悟¹⁾, 磯村典武¹⁾, 佐野敏成²⁾, 横山崇³⁾
松本康司³⁾, 劔持伸朗³⁾, 小原新吾³⁾, 多田亜喜良⁴⁾

¹⁾(株)豊田中央研究所, ²⁾トヨタ自動車(株), ³⁾(国研)宇宙航空研究開発機構(JAXA), ⁴⁾ENEOS(株)

背景



月面有人と圧ローバ「ルナ・クルーザー」

- 月南極の水探索・月面地質調査
- ➡ 将来的な月基地構築の基礎調査
- 有人ミッション
- 走行距離10000 km以上

⚠️ 月面環境

- 温度 -238~+120℃
- 放射線 地球周回比2~3倍
- 重力 地球×1/6
- 真空 10^{-12} ~ 10^{-15} 気圧
- ロボリス 微細・尖鋭・磁化

トランスミッション開発

オイルの凝固防止
低粘度化
↓
金属接触増大による
焼付き・疲労損傷

オイル添加剤被膜による
保護機能



耐焼き付き・耐疲労向上



実験

ピンオンディスク摩擦試験

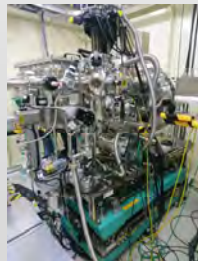
添加剤処方が異なるOil AとOil Bで摩擦ディスク試験片(鋼)摺動部の被膜を分析



環境: 10^{-4} Pa 距離: 10.8 km
温度: 80 °C 荷重: 5 N
速度: 0.5 m/s 面圧: 1.3 GPa

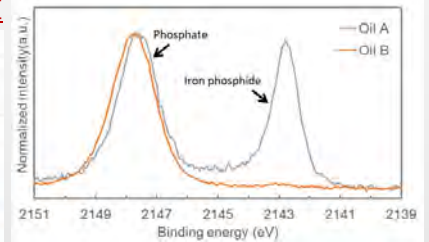
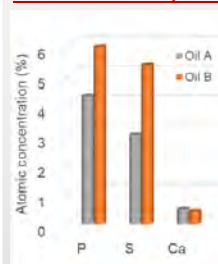
HAXPES分析

光源: SPring-8 BL16XU
アナライザー: Scienta R4000
入射X線エネルギー: 7.948 keV
Take off angle: 85°



結果

添加剤元素量



リン1s HAXPESスペクトル

Oil Aはカルシウムが多く、Oil Bはリン、硫黄が多い
Oil Aからリン酸とリン化鉄、Oil Bからリン酸検出

- リン酸: 添加剤由来の被膜成分
- リン化鉄: 真空高温による基材との反応物

添加剤処方によりリン化鉄の生成抑制

今後の予定

- オイル添加剤被膜における放射線被曝の影響調査
- オイル添加剤処方改善による耐焼き付き性・耐疲労性向上



被膜組成・化学状態・構造調査

HAXPES: Hard X-ray photoelectron spectroscopy

S-16 (SO-05)

2021A5370, 2021B5370, 2020B5370
BL16B2,

反射 X 線トポグラフを用いた GaN 基板の評価

名古屋大学 兼近将一

(株)豊田中央研究所 山口聡、北住幸介 岸田佳大 木本康司

はじめに: 窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界がSiよりも1桁高く(3.3MV/cm)、電子移動度が高い($\geq 1000\text{cm}^2/\text{Vs}$)のため、カーボンニュートラル社会を支える次世代パワーデバイス用半導体として期待されている。現在、世の中では高耐圧・低損失・大電流用に GaN 基板を用いた縦型デバイスが研究されている。

縦型デバイスの特性向上には、低転位密度の GaN 基板が必要である。市販基板の転位密度は $\sim 10^6/\text{cm}^2$ と高く、刃状転位、らせん転位、混合転位が多数含まれている。転位種ごとにデバイス特性への影響は異なるため、非破壊で分類する方法が求められている。そこで今回、転位種の分類技術の確立を目指して、表面反射法の X 線トポグラフで2つの反射面を用いて、転位観察を行った。

実験: 観察した試料は中国 nanowin 社製の市販の GaN 基板である。本基板は HVPE 法(Hydride Vapor Phase Epitaxy)により成長されている。使用ビームラインはBL16B2である。高い空間分解能を得るため、入射 X 線は Si(111)モノクロメータで単色化した。反射面は(11-24)と(0008)を用いた。(11-24)では X 線エネルギー9.16keV で入射角 $\theta_{in} \sim 3^\circ$ 、 $2\theta_B=84.6^\circ$ の条件で、(0008)では X 線エネルギー10.55keV で入射角 $\theta_{in} \sim 65^\circ$ 、 $2\theta_B=130^\circ$ で評価した(Fig.1)。解像度の高い像を得るため、トポグラフ像は工業用高分解能 X 線フィルムに記録した。

結果: Fig.2 に、11-24 反射のトポグラフ像(全体)を示す。mm オーダーで現れるような大きな結晶欠陥はなかった。Fig.3 には、2つの反射面のトポグラフ像の拡大を示す。白点1つが転位1つに対応している。11-24 反射のほうが白点の数が多く、11-24 反射面でのみ観測される白点は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 関係則 (回折ベクトルと転位バーガスベクトルの内積)から、白点1~5は刃状転位と考えられる。さらに転位種の分類を行うには、空間分解能の向上が必要である。

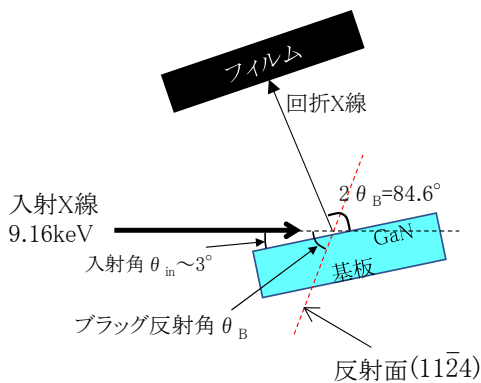


Fig.2 トポグラフ像 (連続スキャン)
10mmx10.5mm

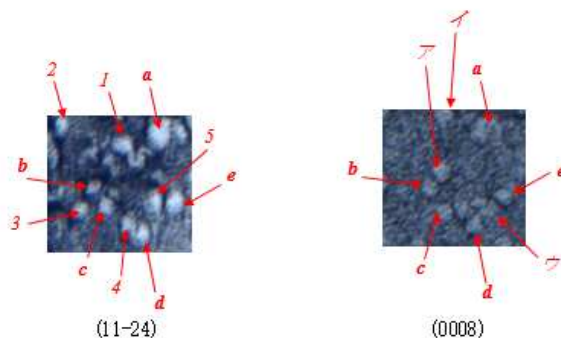
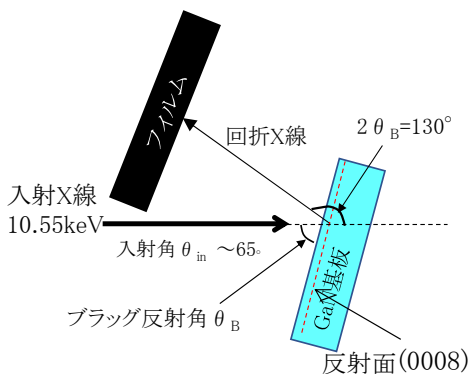
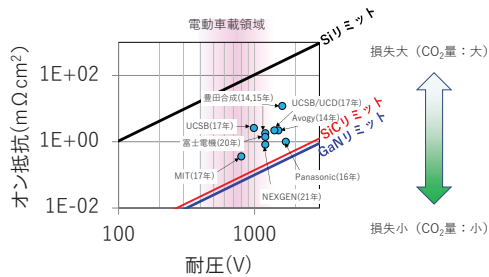


Fig.3 トポグラフ像 (拡大)

Fig.1 反射 X 線トポグラフの測定系の概略図

縦型GaNデバイス・貫通転位

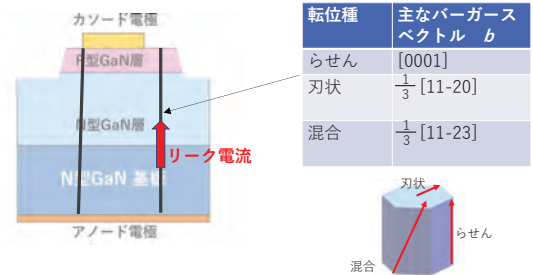
2/9



- ・ GaNはSiCより低損失の可能性あり
- ・ 最近の研究報告値は、GaN リミットに近づいている。

縦型GaNデバイス・貫通転位

3/9



GaN基板中には、貫通転位が多く含まれている(10um□に1個程度)。

貫通転位評価法・本研究の目的

4/9

貫通転位の評価法			
評価法	非破壊/破壊	評価時間	転位分類
1 エッチピット法	×(破壊)	×(長い)	○
2 カソード・ルミネッセンス法	○(非破壊)	×(長い)	×
3 多光子ミネッセンス法 ¹⁾	○(非破壊)	×(長い)	×
4 TEM	×(破壊)	×(長い)	○
5 X線トポグラフ	○(非破壊)	○(短い)	△
6 顕微ラマン ²⁾	○(非破壊)	×(長い)	△

【目的】
転位種の分類の検討

1) T. Tanikawa et al, Appl. Phys. Exp. 11 031004 (2018).
2) N. Kubo et al, Jpn. J. Appl. Phys. 58 SCCB06 (2019).

方法：反射X線トポ測定(2つの反射面)

5/9

測定条件A

工業用高分解能X線フィルム

入射X線 9.16keV

回折X線

GaN結晶

入射角~3°

反射面(11-24)

2θ_B=84.6°

4μm

測定条件B

工業用高分解能X線フィルム

入射X線 10.55keV

回折X線

GaN結晶

入射角~65°

反射面(0008)

2θ_B=130°

3.5μm

g・b=0 コントラスト消失		
	b	像
らせん	↑	有
刃状	→	有
混合	↗	有

g・b=0 コントラスト消失		
	b	像
らせん	↑	有
刃状	→	消
混合	↗	有

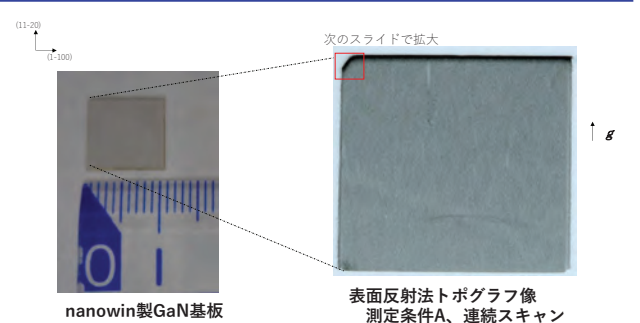
評価サンプル (市販GaN基板)

6/9

製法	メーカー	国	サイズ
HVPE法 (気相)	サイオクス	Japan	2in
	三菱ケミカル	Japan	2in
	住友電工	Japan	2in 4in
	nanowin	China	2in
	Goetsu	China	2in
アモノサーマル (液相)	Unipress	ポーランド	2in
	SixPoint	USA	2in
	三菱ケミカル	Japan	2in 4in (2022年)

評価した結晶

7/9



反射X線トポグラフ像

8/9

測定条件A (11-24)

測定条件B (0008)

測定条件A (11-24)

測定条件B (0008)

	測定条件A (11-24)	測定条件B (0008)
らせん	有	有
混合	有	有
刃状	有	なし

ア-ウ 混合転位と推定
シミュレーション結果より、白点が小さいトポの解像度向上が必要

まとめ

9/9

反射X線トポグラフによる転位種分類を目指して、nanowin (中国) 製のGaN結晶に反射面(11-24)と(0008)の2条件で、X線トポグラフ法によるGaN結晶中の転位評価を実施。

- ・ 両方の条件でコントラストが有るものは、らせん または混合転位
- ・ (0008)のほうでコントラストが弱い (消える) ものは、刃状転位
- ・ (11-24)のほうでコントラストが弱い (消える) ものは、特定のbの混合転位と推定

今後は、解像度向上、像の鮮明化が必要であり、他の回折面も含めて、転位種同定技術の確立を目指す。

日亜化学工業におけるサンビームの活用事例

日亜化学工業株式会社 小林裕、岡崎俊幸、榊篤史

はじめに:

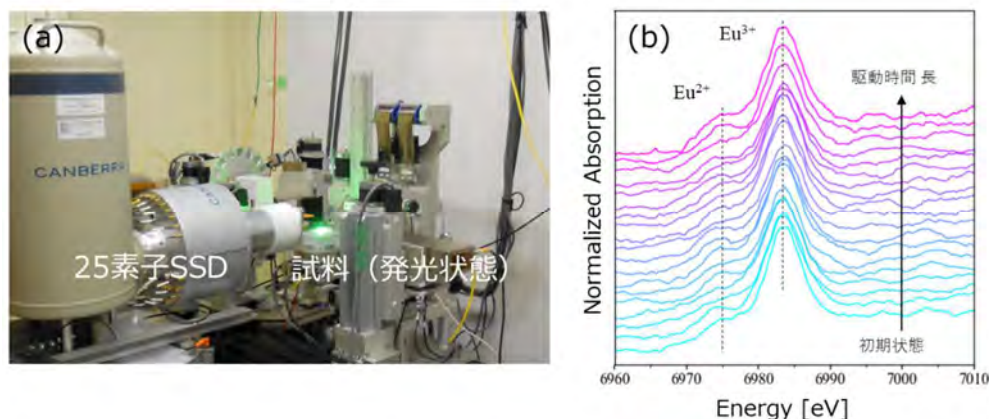
照明用白色 LED (Light Emitting Diode) は、青色 LED の開発以来、精力的に研究と開発が進み、環境にやさしいグリーンデバイスとして、急速に世の中に広く普及している。開発初期の白色 LED の多くは、青色 LED チップとその補色である黄色蛍光体 YAG (Yttrium Aluminum Garnet) の組み合わせにより実現されていたが、この方式を用いた白色 LED の発光は疑似白色と呼ばれ、そのスペクトルには演色性や色温度の不十分さといった大きな問題が残されている。この問題を解決する一つの策として、青色 LED 励起により緑や赤に発光する蛍光体を併用することが提案され、蛍光体に求められる特性としては、水分や酸素を含む大気中での長時間連続駆動安定性や、青色 LED チップからの高温発熱に対する耐性などがある。前述の黄色蛍光体 YAG は、それらに対し十分な安定性を持っている一方、緑や赤の蛍光体では未だ改良の余地が多く残されているのが現状である。緑発光蛍光体の一種として、発光中心に Eu を含有する β 型サイアロン蛍光体を使用されることがあるが、本報告では、発光駆動時の β 型サイアロン蛍光体の Eu 価数をその場観察することを試み、その変化を明らかにすることで当該蛍光体の安定性改良に繋がるメカニズム知見を得ることを目的とした。

実験:

実験は、BL16B2 に常設された XAFS 測定装置において以下の要領で実施した。測定時の配置を図(a)に示す。分光結晶に Si(111)を用い、Eu L_{III} 吸収端近傍でエネルギーを掃引し、蛍光法にて XANES スペクトルを測定した。検出器には 25 素子 SSD を用いた。試料は蛍光体を包埋した樹脂で青色 LED チップを覆う一般的な構造を用いた。発光素子を電流 1 A にて駆動させた状態で、1 回あたり 3 分の XANES 測定を繰り返し実施した。

結果:

得られた XANES スペクトルを図(b)に示す。Eu²⁺ と Eu³⁺ に由来するホワイトラインピークが確認され、駆動時間に応じてその割合が変化している傾向が確認された。ピーク分離によりそれぞれの価数の混合比を算出することが可能であり、蛍光体の劣化等に対する考察が進むことが期待される。但し今回の結果から得られた課題として、樹脂中に包埋された蛍光体を測定することに対する精度向上が挙げられる。



図(a) 測定時の様子, (b) 駆動時に得られた XANES スペクトル

S-17

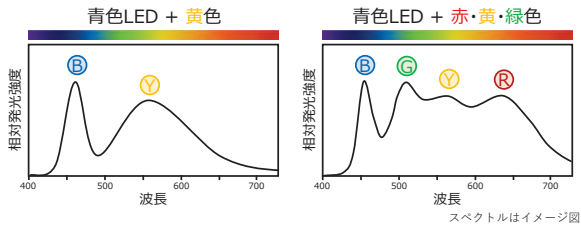
日亜化学工業におけるサンビームの活用事例

日亜化学工業株式会社 小林裕、岡崎俊幸、榊篤史

背景と目的：

○ 白色LEDの実現方法

- ・ 青色LED + 黄色蛍光体 → 疑似白色(演色性や色温度が不十分)
- ・ 青色LED + 赤・黄・緑蛍光体 → より自然な“色”の再現期待



赤・緑蛍光体は黄色蛍光体(YAG※)に比べ、
 駆動安定性、熱的安定性に課題がある

▶ 劣化要因に関する知見を得ることが重要

※YAG (Yttrium Aluminum Garnet)

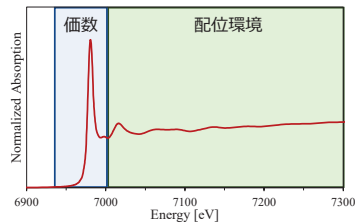
○ 緑色蛍光体 β 型SiAlON:Eu (Eu:0.8wt%), $\lambda = 418$ nm
 エージング試験後に光束低下と色調変化が確認された

要因として

発光中心元素Euの

- ・ 価数
- ・ 配位環境

の変化が考えられる



▶ 駆動中の蛍光体について **その場観察XAFS測定**により
 駆動に伴うEuの価数変化・Euの配位環境変化を調査

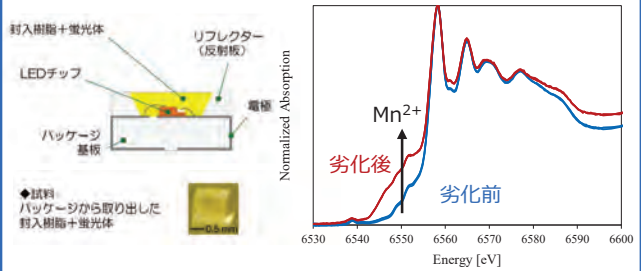
過去事例：

ex-situ

赤色発光を示す蛍光体としてよく知られる KSF:Mn について

エージング試験前後を比較し劣化メカニズムの要因を調査

(2018年度産業利用報告会報告済)



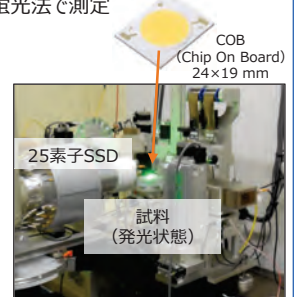
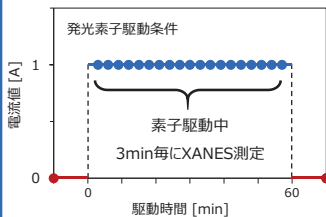
試験後にMn酸化物とMnF₂の増加を確認

▶ 水分存在下でMn酸化物の析出 + ハロゲンが蛍光体腐食分解を促進

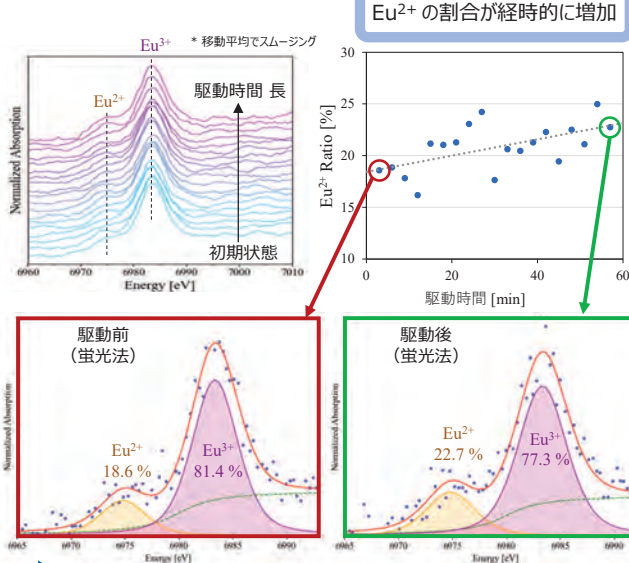
実験条件@BL16B2：

in-situ

- ・ Eu L_{III}端近傍でエネルギーを掃引し蛍光法で測定
- ・ **駆動前後と駆動中3分毎に測定**



結果：



▶ 駆動による価数変化を確認, EXAFS領域ではS/N悪く評価不可

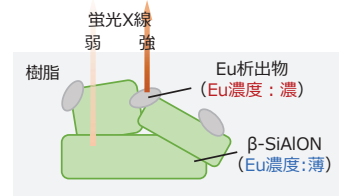
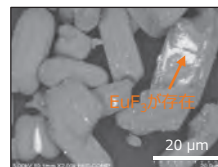
■課題①

1時間測定でも認識できる振動が精々 $k = 5 \text{ \AA}^{-1}$ 程度
 → EXAFS評価のためには蛍光X線のカウント数増加が必須

▶ Eu K端の選択で蛍光X線の減衰を低減 + 蛍光体の増量で高S/N比の吸収スペクトルの取得を狙う

■課題②

蛍光体単体での測定結果と比較して Eu³⁺ 割合が高い
 → 樹脂との反応 または 析出物局在化の疑いあり



▶ 洗浄プロセス追加し析出物を除外した試料での測定を試みる

日産自動車グループにおけるサンビーム活用事例

株式会社日産アーク 稲葉 雅之

「産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)」は SPring-8 を活用し豊かな社会を実現することを目的として、2本のビームライン(BL16B2/XU)の建設・運営を共同で行ってきた。日産自動車グループは 2010 年より共同体に参画し、SPring-8 の高輝度ビームを産業用材料の開発に役立てる取り組みを行ってきた。その流れを振り返り、企業の技術開発を支える放射光利活用のあり方的一端について述べる。

持続可能な社会を目指すためには、将来のエネルギー需要構造を見据えた最適なエネルギーミックスを実現する技術開発が重要であり、運輸部門においては車両の電動化とその普及がキーポイントである。弊グループでは共同体参画初期にはリチウムイオン電池材料[1]、近年は燃料電池触媒材料を対象とした研究開発[2]をサンビームにおいて進めてきた。企業においては自社技術・製品へのフィードバックが強く求められることから、研究開発の初期段階においても実用組成や実際の動作環境下まで見通した評価が非常に重要となる。そのためサンビームにおいても、その場 in-situ/operando 評価の実現に向けた取り組みを実施してきた。以下に代表的な事例を示す。

①operando 共焦点 XRD: 円筒型電池における非破壊での充電バツキ診断を実現すべく、高輝度高エネルギーの入射 X 線と多軸回折計による高精度空間分解計測を組み合わせた operando 共焦点 XRD 測定を実施した。回折ピーク位置から部位による充電状態の差異を捉えることが可能となった[3]。

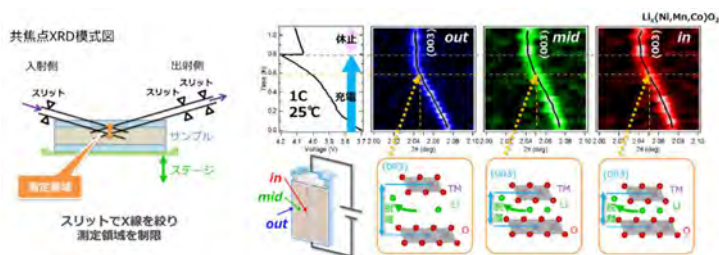


図1 円筒形電池の operando 共焦点 XRD 測定

②in-situ XAFS 解析: 元素選択性、測定対象および雰囲気における自由度の高さを生かし、触媒材料を対象に in-situ セルを用いた動作環境下での XAFS 評価を実施した。セルや計測方法を最適化することで、ガス雰囲気中の自動車用三元系触媒から電気化学試験を伴う燃料電池触媒まで評価対象を拡大することが可能となった。

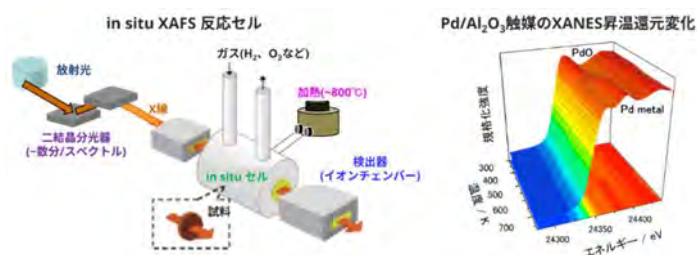


図2 触媒材料の in-situ XAFS 測定

③HAXPES 解析: 触媒材料や電池材料では非曝露非破壊で変質を避けた解析を求められることが多い。高エネルギー励起での HAXPES 測定は材料深部観測、深さ分解計測、内殻準位評価などの利点があり、実験室型 XPS による分析結果だけでは到達し難い解釈を行うことが可能となった。

いずれの事例においても実験室型装置だけでは解決が難しい技術課題に対して、放射光の特徴を活かすとともに実験室型装置との相補的な検討が重要となっている。

[1] 高橋伊久磨ら: サンビーム年報・成果集, 9, 51 (2019)

[2] 松本匡史ら: サンビーム年報・成果集, 10, 38 (2020)

[3] T. Baba, et al.: Electrochemistry, 88 (2), 63 (2020)



日産自動車グループにおけるサンビーム活用事例

企業における課題

- 製品に関するあらゆる材料・プロセスにおいて、様々な特性・現象を正しく捉え、複雑な問題でも解決に導かねばならない



- 特に新しい要素に関しては既存技術で解決困難な場合が多い

1 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



放射光測定でできること

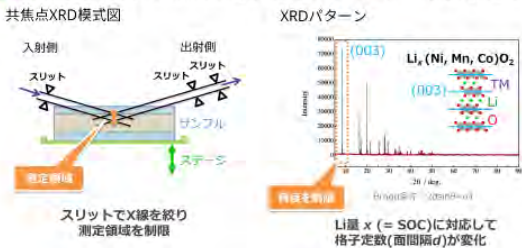


2 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



共焦点XRDを用いた局所結晶構造の取得 (位置分解計測)

- 共焦点領域のブラッグピークを限定的に観測：空間的に分解されたXRD取得
- Li挿入脱離で変化する活物質の格子定数をXRDでモニター：充放電状態可視化

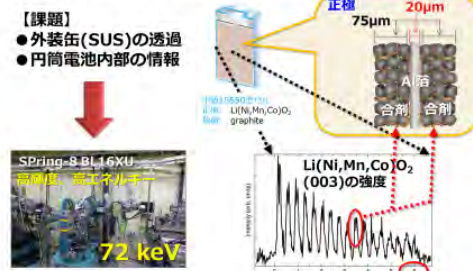


6 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



実用円筒型電池への適用

- 電極1枚の表裏を区別できる空間分解能が実現されている。

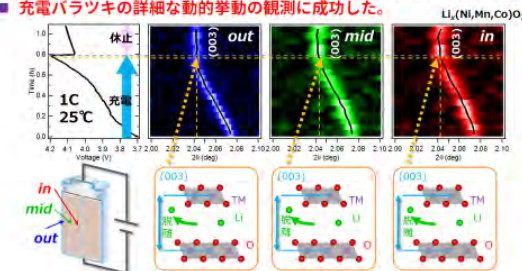


7 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



Operand共焦点XRDによる充電バラツキの直接観測

- 円筒セル動径方向にd₀₀₃(...Li量)の違いが観測されている。
- 充電バラツキの詳細な動的挙動の観測に成功した。



9 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



触媒材料のin-situ XAFS評価

- 目的：自動車用三元触媒の浄化性能向上 ⇒ 実環境下での構成元素の解析が必要
- 試料：アルミナ上にパラジウムを担持した触媒、助触媒としてセリア
- 試料環境：In-situセルを用いて排気ガスにより繰り返される酸化還元雰囲気および温度変化を再現
- XAFS：Pd-K吸収端を測定し、パラジウムの化学状態と局所構造を評価

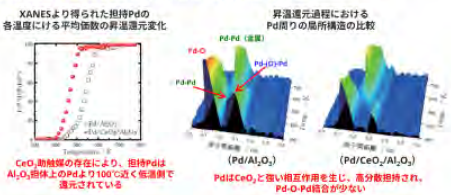


11 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



触媒材料のin-situ XAFS評価

- 目的：自動車用三元触媒の浄化性能向上 ⇒ 実環境下での構成元素の解析が必要
- モデルケース：アルミナ上にパラジウムを担持した触媒、助触媒としてセリア
- In-situセルを用いて排気ガスにより繰り返される酸化還元雰囲気変化を再現
- XAFSによりパラジウムの化学状態と局所構造を評価



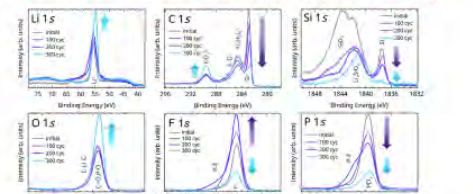
- 高度化：時間分解能向上、位置分解計測、他元素対応、検出下限改善

12 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



電池材料のHAXPES評価

- 目的：先進LIB用混合電極 (Si系/Gr) の劣化要因解析
- 試料：サイクル劣化試験を行った混合電極 (被膜形成) ⇒ 非曝露非破壊および深さ分解での評価が必要
- 試料環境：グローブボックスと移送ベッセルを用いた大気非曝露 (測定時真空)
- HAXPES：高エネルギー励起により被膜とSi活物質を区別して解析可能に



- 高度化：定量精度、検出下限、湿式プロセス評価

15 | © 2021 NISSAN ARC LTD.



S-19 (SO-03)

BL16XU, BL16B2

パナソニック HD のサンビーム活用事例の紹介

パナソニックHD(株) 黒岡 和巳

【概要】

パナソニックは、産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)に、発足当時から参画し、1999 年より BL16XU および BL16B2 の利用を開始し、パナソニックグループ内の多種にわたる測定ニーズの調整のため、サンビームユーザー委員会を設置して、スケジュール調整などを行っている。

測定対象物は、太陽電池、リチウムイオン電池などエネルギー材料などがその利用の大半を占めている。活用事例として、第3期に実施した事例について紹介する。

【体制の紹介】

社内組織のサンビームユーザー委員会が、パナソニックグループ内の放射光分析の測定ニーズの技術的相談、スケジュール調整、放射線作業従事者の教育訓練、現地での測定支援、などを行い、サンビーム利用の円滑化と成果の最大化を目指している。

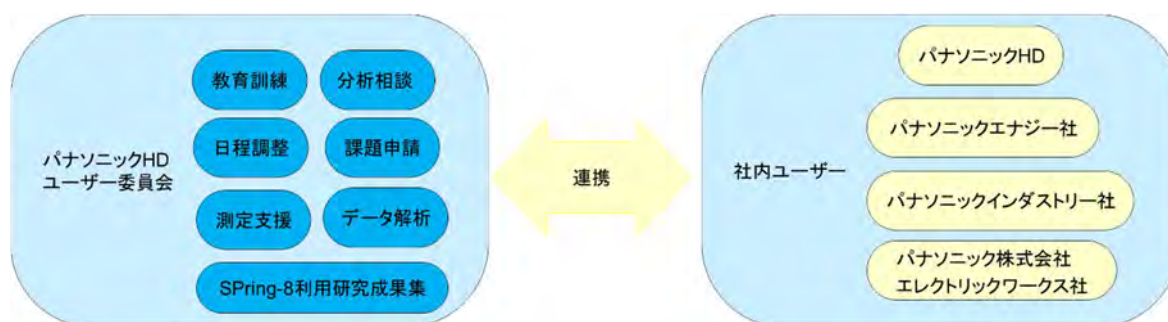


図1 パナソニックグループ HD のサンビーム活動体制イメージ

【活用事例の紹介】

ペロブスカイト太陽電池の光劣化メカニズムの解析

ペロブスカイト太陽電池は、シリコン太陽電池とは異なり安価な塗布工程で作製できるというメリットがある一方、光照射により劣化が進むため、光耐久性を確保することが実用化への課題となっていた。

HAXPES 法を用いて、光照射前後のペロブスカイト太陽電池の接合界面の解析を行い劣化メカニズムを調べた。

長時間の光照射により、電子輸送層(ETL)、正孔輸送層(HTL)とペロブスカイト層(pvsk)の界面近傍に反応生成物が増加していることを明らかにした。このような界面反応を抑制することが、“光劣化の改善”につながるという重要な指針を得ることができた。

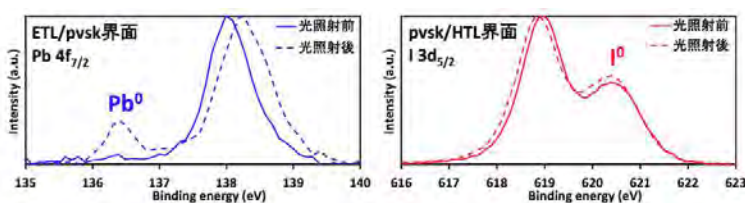


図2 HAXPES 測定の結果

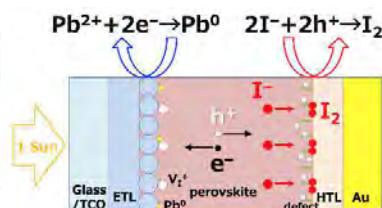


図3 光劣化メカニズム

SPring-8 での産業利用成果(<http://www.jasri.jp/business/gjutsusienn/Industrial/>)に掲載

(本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO の委託を受け実施したものである)
 研究分野: (産業利用)その他
 技術分野: その他



パナソニックHDのサンビーム活用事例の紹介

パナソニックHD 株式会社 黒岡 和巳

はじめに

パナソニックHDは、産業用専用ビームライン建設利用共同体（略称：サンビーム共同体）に、発足当時から参画し、1999年よりBL16XU およびBL16B2の利用を開始し、パナソニックグループ内の多種にわたる測定ニーズの調整のため、サンビームユーザー委員会を設置して、スケジュール調整などを行っている。

測定対象物は、太陽電池、リチウムイオン電池などエネルギー材料などがその利用の大半を占めている。活用事例として、第3期に実施した事例について紹介する。

活用体制

社内組織のサンビームユーザー委員会が、パナソニックグループ内の放射光分析の測定ニーズの技術的相談、スケジュール調整、放射線作業従事者の教育訓練、現地での測定支援、などを行い、サンビーム利用の円滑化と成果の最大化を目指している。

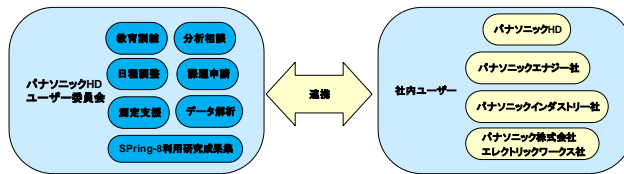


図1 パナソニックグループのサンビーム活動体制イメージ

利用内容

■ 利用分野

・分野は、太陽電池、リチウムイオン電池などエネルギー関連材料が大半

■ 測定手法



■ 成果専有・非専有の推移



活用事例

ペロブスカイト太陽電池の光劣化メカニズムの解析

ペロブスカイト太陽電池は、シリコン太陽電池とは異なり安価な塗布工程で作製できるというメリットがある一方、光照射により劣化が進むため、光耐久性を確保することが実用化への課題となっていた。

HAXPES法を用いて、光照射前後のペロブスカイト太陽電池の接合界面の解析を行い劣化メカニズムを調べた。

長時間の光照射により、電子輸送層（ETL）、正孔輸送層（HTL）とペロブスカイト層（pvsk）の界面近傍に反応生成物が増加していることを明らかにした。このような界面反応を抑制することが、“光劣化の改善”につながるという重要な指針を得ることが出来た。

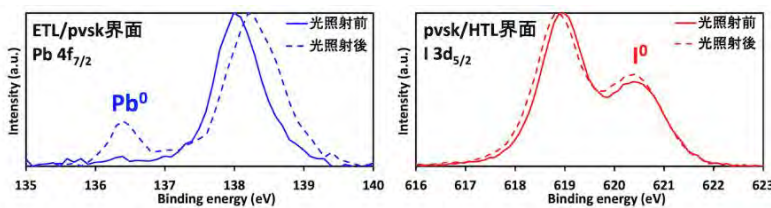


図2 HAXPES測定の結果

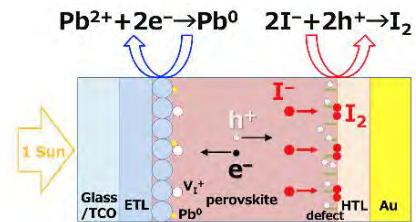


図3 光劣化メカニズム

成果公開先

ペロブスカイト太陽電池の光劣化メカニズムの解析 | JASRI 公益財団法人 高輝度光科学研究センター
<http://www.jasri.jp/business/gijutsusien/Industrial/in039.html>

Ni メッキ表面における UV 照射効果の解析 (jst.go.jp) (ポスター発表: P42/S-20)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/springresrep/10/1/10_92/_article/-char/ja

リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析 (jst.go.jp) (ポスター発表: P20/S-21)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/springresrep/10/2/10_225/_article/-char/ja

HAXPES による Ni メッキ表面における UV 照射効果の解析

パナソニック ホールディングス(株) 山田 周吾

【研究の背景と目的】 テレワークスタイルの急速な普及や大容量動画 5G 伝送など、インターネット環境を用いた高速大容量通信の進展に伴い、通信を担う基地局や端末で使用される部品の高周波対応、ノイズ処理特性向上、高温環境下動作安定性が求められており、それらの要求にこたえるノイズフィルタデバイスの製造、販売が進められている。こうしたノイズフィルタデバイスの製造工程において使用される Ni メッキでは、メッキ表面清浄化のため、カーボン系コンタミの除去を目的とした紫外線(UV)照射が実施されているが、その際に発生するオゾンによって酸化物や水酸化物が形成され、それが後工程に悪影響を与えられとされる。しかしその形成過程は不明確であり、UV 照射条件の最適化が困難であった。そこで、SPring-8 の硬 X 線光電子分光(HAXPES)およびラボの X 線光電子分光(XPS)により UV 照射した Ni メッキ表面の変化を捉えることで、処理条件最適化に向けた指針を得ることを目的とした。

【実験】 サンプル: ノイズフィルタデバイス製造工程で使用している Ni メッキ(UV 照射時間 4 水準、室温大気下)

HAXPES: 入射光エネルギー 7.948 keV X 線スポット 30 μm 角 X 線入射角度 20° 光電子取出し角度 70°

アナライザ Scienta Omicron 社 R4000 中和銃、イオン銃使用 Ni 2p、O1s スペクトル取得

XPS : X 線源 AlKα 線(出力 12.5 W) X 線のスポット 20 μmφ 光電子取出し角度 45°

アルバック・ファイ社 Quantera SXM 中和銃、イオン銃使用 Ni2p_{3/2}、O1s、C1s スペクトル取得

【結果と考察】 XPS 評価結果(図 1)から、C 1s ピーク強度は、照射時間の増加とともに単調に減少する傾向を示すものの、O1s ピークを見ると、照射時間とともに Ni(OH)₂ 由来ピーク強度が増加している。一方、XPS よりも深い十数 nm 領域情報が得られる HAXPES 評価(図 2)から、Ni 2p ピークは主に金属 Ni 由来であることから、Ni(OH)₂ や NiO は XPS 領域のみに存在すると考えられる。一方 O1s スペクトルのピーク面積比から、照射時間の増加とともに NiO 割合が減少し Ni(OH)₂ 割合が増加する傾向が見られた。また XPS 評価と比較して NiO 由来ピークが相対的に強く検出されていることから、最表面には Ni(OH)₂ が偏在しており、NiO はやや深い領域に存在していると考えられる。

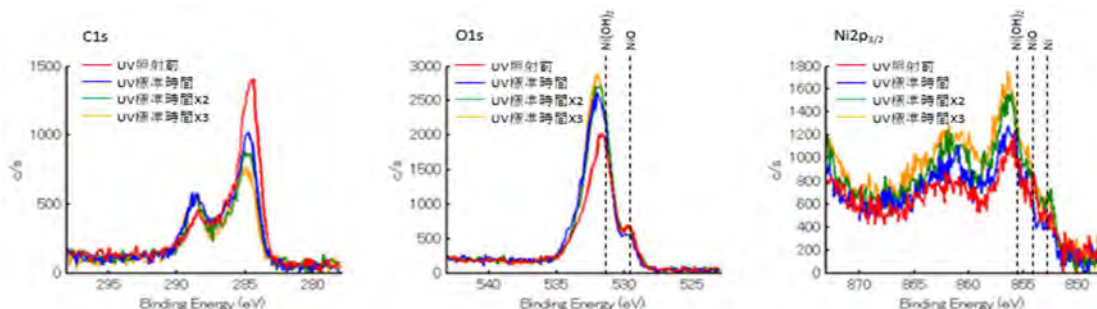


図 1 UV 照射前および UV 照射時間を変更した Ni メッキにおける XPS 評価結果

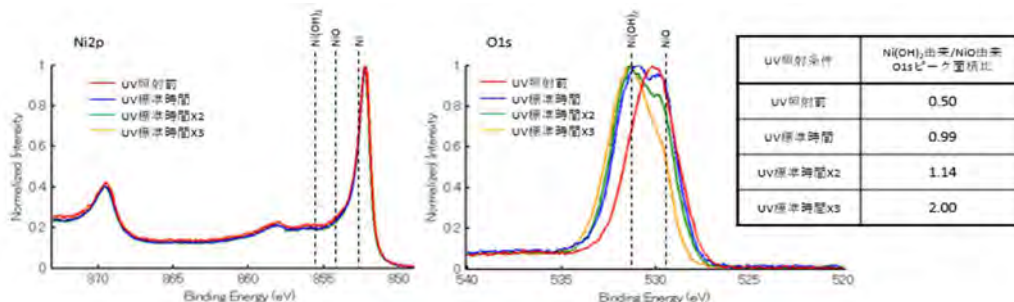


図 2 UV 照射前および UV 照射時間を変更した Ni メッキにおける HAXPES 評価

HAXPESによるNiメッキ表面におけるUV照射効果の解析

パナソニックホールディングス株式会社 山田周吾

背景・目的

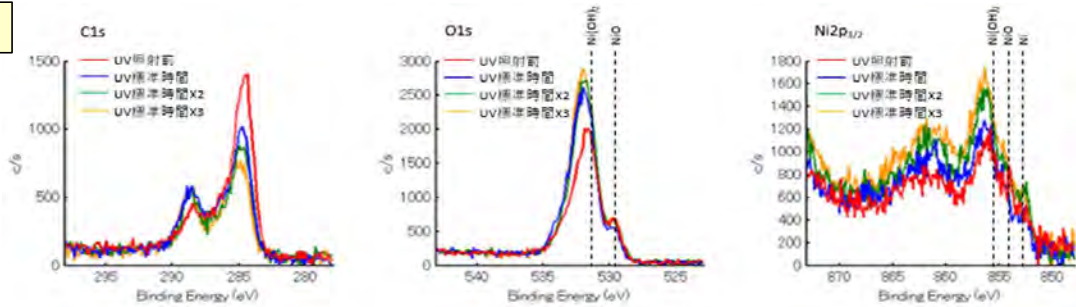
インターネット環境を用いた高速大容量通信を担う基地局や端末で使用される部品の高周波対応、ノイズ処理特性向上、高温環境下動作安定性を満たすノイズフィルタデバイスの製造、販売が進められている。こうしたノイズフィルタデバイスの製造工程において使用されるNiメッキでは、メッキ表面清浄化のため、カーボン系コンタミの除去を目的とした紫外線(UV)照射が実施されているが、その際に発生するオゾンによって酸化物や水酸化物が形成され、それが後工程に悪影響を与えると考えられる。しかしその形成過程は不明確であり、UV照射条件の最適化が困難であった。そこで、SPring-8の硬X線光電子分光(HAXPES)およびラボのX線光電子分光(XPS)によりUV照射したNiメッキ表面の変化を捉えることで、処理条件最適化に向けた指針を得ることを目的とした。

アプローチ・結果

サンプル: 有機被膜を施したNiメッキ膜に設けた100 μm角の開口部

評価方法	入射光	スポット	TOA	アナライザー	中和・イオン銃
XPS	AlK α線(12.5 W)	20 μmφ	45°	ULVAC-PHI Quantera SXM	使用
HAXPES	E: 7.948 keV	30 μm角	70°	Scienta Omicron R4000	使用

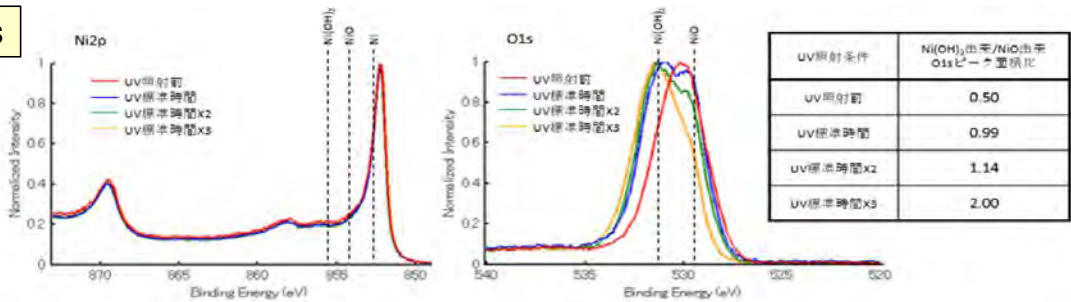
XPS



UV照射時間とともにC1s強度減少
⇒ UVによるカーボン除去効果

UV照射時間とともにNi(OH)₂強度増加
⇒ 数nm表層のNi(OH)₂が増大

HAXPES



Ni(OH)₂, NiOは微小 Ni が大部分
⇒ Ni(OH)₂は極表層にのみ存在

XPSよりNiO/Ni(OH)₂が大 ⇒ NiOはNi(OH)₂より深層に存在
UV照射でNiO/Ni(OH)₂増大 ⇒ 最表面でNi(OH)₂層が成長

UV照射によりカーボン系コンタミが除去されるものの、後工程に影響を及ぼすNi(OH)₂が最表面で成長

結論

【成果】 ノイズフィルタデバイス製造工程NiメッキにおけるUV照射時間の効果や副作用の影響を把握し最適な製造条件の導出に有効活用

【今後の課題】 有機被膜開口部に対する HAXPESによるカーボン解析や角度分解測定の容易化

リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析

パナソニック エナジー(株) 川田 浩史, 黒田 孝亮, 池内 一成, 日比野 光宏, 名倉 健祐

パナソニック ホールディングス(株) 黒岡 和巳, 吉川 住和

緒言: 次世代の高エネルギーリチウムイオン電池正極材料の担い手として Li 過剰組成(Li/M>~1.3)の酸化物材料が期待されている。Li 過剰系材料の中で1群をなす層状岩塩構造とは酸素のスタック秩序が異なる O2 構造材料[1]は、含 Na 層状化合物(Na₂MO₂, M = Mn, Co, Ni)を前駆体として Na/Li イオン交換で合成され、Li サイトには前駆体由来した空孔を有している[2]。本研究は O2 構造材料を空きサイトを持ったモデル材料と捉え、ヨウ化リチウム(LiI)を用いた化学的インターカレーションによる Li 充填、およびその際の充放電反応の把握を目的として実施した。

結果と考察: O2 構造体を得るためのイオン交換は溶融塩(LiNO₃:LiCl = 88:12, 融点 244°C)を用いて実施し、LiI 処理はイオン交換時の LiI 投入にて実施した。XRD にていずれの試料も O2 構造の単相と確認した。ICP 発光分光分析と不活性ガス融解法による酸素定量から組成を決定し、LiI 処理なしでは Li_{0.87}Mn_{0.63}Co_{0.12}Ni_{0.12}O₂, LiI 処理では Li_{0.98}Mn_{0.62}Co_{0.12}Ni_{0.12}O₂ となっており Li 量増大が認められた。XAFS にて求めた K 吸収端エネルギー(E_{edge})から見積もられた Ni, Mn の酸化数は LiI 処理にて変化せずそれぞれ 2+, 4+であった。一方、Co は LiI 処理により 3+→2.6+へと還元されていた。

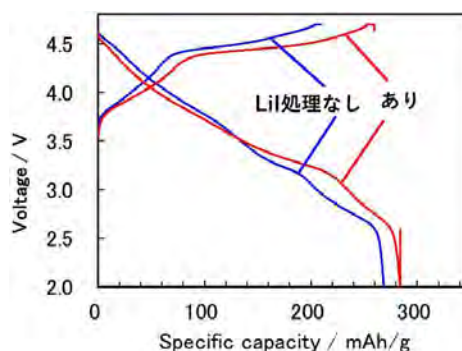


図1 各試料の初回充放電プロファイル

図1に充放電試験で得た電圧プロファイルを示した。LiI 処理によって充放電とも容量が増大した。プロファイル形状から容量増大は充電では初期(<~80mAh/g)に、放電では 3 V(200 mAh/g)付近の変化によることがわかる。

図2に充放電途中の ex situ XAFS 測定によって調べた Mn, Co, Ni それぞれの E_{edge} の変化を示した。充電過程では中期まで Co と Ni の E_{edge} が増大しており Co と Ni の酸化が充電に関与すること、また LiI 処理による容量増大は LiI 処理により還元された Co の酸化が初期に進むためと判明した。充電後期はいずれの金属とも E_{edge} に変化は見られず酸化物イオンの酸化が充電に寄与すると推察された。放電過程においては、初期に Ni, 後期に Co と Mn の E_{edge} が低下しており、それぞれの還元が放電に寄与することが示唆された。図1にて LiI 処理による容量増大が見られた放電時の 200 mAh/g 付近では、Ni, Mn は LiI 処理の有無による差は見られず、Co のみ LiI 処理試料での E_{edge} 低下が見られた。

しかし価数変化は僅かであったことから、容量増大は酸化状態にあった酸素の還元が主であると推定された。これら金属および酸素レドックスの振舞いは Cui らの報告[3]と概ね一致する結果であった。

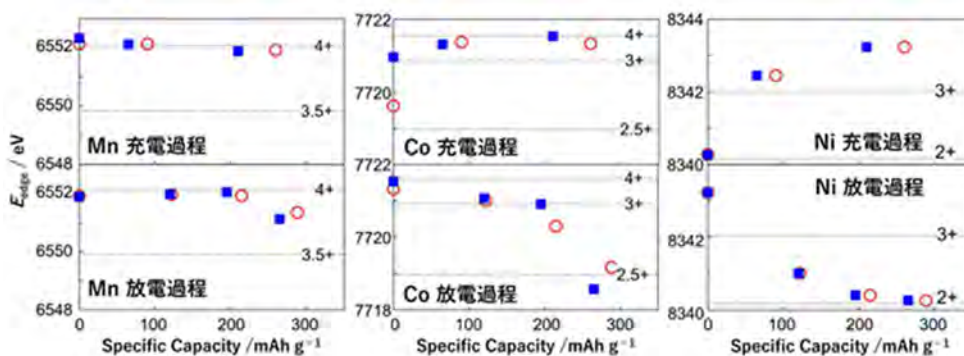


図2 各金属における充放電過程での吸収端エネルギーの変化。LiI 処理なし(■), あり(○)

参考文献:

- [1] N. Yabuuchi, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301453, (2014).
 [2] X. Cao, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003972 (2021).
 [3] C. Cui, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8918–8927 (2020).

研究分野: 電気化学

技術分野: X線・軟X線吸収分光

リチウムイオン電池用正極材料のXAFS解析

パナソニック エナジー(株) 川田 浩史, 黒田 孝亮, 池内 一成, 日比野 光宏, 名倉 健祐
パナソニック ホールディングス(株) 黒岡 和巳, 吉川 住和

概要 Liイオン電池の正極材料であるO2構造材料をLi空孔サイトを有するモデル物質として調査した。ヨウ化リチウム(LiI)処理することで空孔サイトにLiが化学的にインターカレートすることが示唆され、また充放電容量の増大も認められた。LiI処理時および充放電時の遷移金属の価数変化を明らかにするためにXAFS測定を実施した。

背景と目的

次世代の高エネルギーリチウムイオン電池正極材料の担い手としてLi過剰組成(Li/M>1.3)の酸化物質材料が期待され世界中で研究されている。これらLi過剰系材料の中で1群をなす層状岩塩構造(O3構造、層間カチオンがOctahedralサイトに入りスタック3層で1ユニット)とスタック秩序が異なるO2構造材料[1]も知られている(図1)。

O2構造材料は通常Na層状化合物を前駆体としてLiイオン交換によって合成されている[2]。この前駆体結晶でNaが占める等価サイト数が遷移金属サイト数の3分の2であることに由来して単なるNa/Liイオン交換ではO2構造中のLi等価サイトの占有率は1に満たず空孔が残る。

本研究では、O2構造材料を、空きサイトを持った酸化物のモデル材料として捉え、化学的インターカレーションによるLi充填の可否、また充填された際の充放電反応に特徴があればそれを把握することを目的として、O2構造材料へのヨウ化リチウム(LiI)を用いた化学的インターカレーションを実施した。

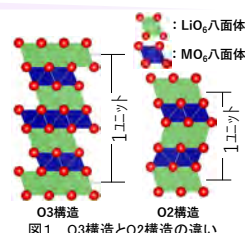


図1. O3構造とO2構造の違い

結果と考察

1. ヨウ化リチウム(LiI)処理時の反応

＜組成分析＞

表1に組成分析結果を示した。LiI処理によりLi組成が増大しており、Li挿入が確認できた。一方で、LiI処理によって酸素に対する遷移金属組成の割合が下がっており、LiI処理時の遷移金属の溶出あるいは気相酸素を取り込む反応(酸素原子を取り込むと金属サイトが生成する)も並行して進むことが示唆された。

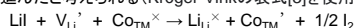
表1 合成試料の組成分析結果

	Li	Mn	Co	Ni	O
LiI処理なし	0.865(5)	0.632(5)	0.120(1)	0.122(1)	2.00(5)
あり	0.983(5)	0.618(5)	0.118(1)	0.120(1)	2.00(5)

※組成中のカッコ内数値は末尾ケタで示した標準偏差

＜K端XANESスペクトル変化＞

図2に示したようにMn, NiではLiI処理の有無でK端XANESスペクトルに差が見られなかった。一方でCoでは吸収端が低エネルギー側にシフト、すなわちLiI処理によって還元されたことが示唆された。したがって、LiI処理によって次の化学的インターカレーション反応が進んだと考えられる(Kröger-Vinkの表式[3]を使用)。



積分法で求めた E_{edge} から見積もったCoの酸化数はLiI処理なしで+3、ありでは+2.6であった(Mnは+4、Niは+2のまま)。

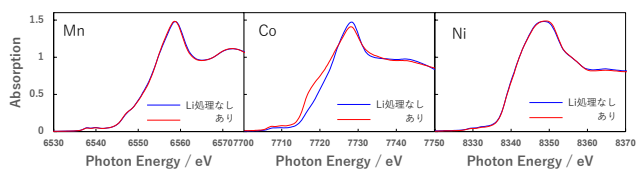


図2. LiI処理有無試料それぞれのXANESスペクトル

2. 充放電時の反応

＜充放電電圧プロファイル＞

LiI処理試料では充放電とも容量の増大が認められた。空きサイトにLiが補填された結果と推定できる。充電および放電プロファイルから、LiI処理による容量増大は充電時は初期(≦80 mAh/g)に、放電時は3V(200 mAh/g)付近の部分に現れていることがわかる。

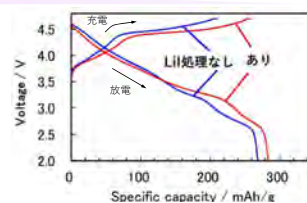


図3. LiI処理有無試料それぞれの充放電電圧プロファイル

＜充放電時の遷移金属の価数変化＞

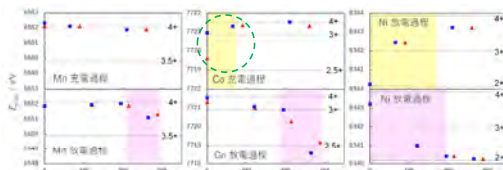


図4. 各金属における充放電過程での吸収端エネルギーの変化。LiI処理なし(■)、あり(▲)。

充放電電量とex situ XAFSで求めた E_{edge} の関係(図4)から次のことが判明。

- 充電: 1. LiI処理における充電初期の容量増大は化学的インターカレーション時に還元されたCoの酸化が初期に進む(図4中緑円部分)ことに起因。
2. LiI処理の有無によらず、CoとNiは充電初期から中期までに E_{edge} の増大が見られる領域で酸化が進行する(図中黄色領域)。
3. 後期はどの金属も E_{edge} に変化が無く酸化物イオンの酸化が寄与することを示唆。
放電: 1. 初期から中期にかけてNi、後期にCoとMnの E_{edge} が低下しており、放電に寄与(図中ピンク色領域)。
2. 図3でLiI処理による容量増大をもたらした200 mAh/g付近の領域では、いずれの金属ともLiI処理有無による E_{edge} の差は小さく容量への寄与はほぼなかった。したがって容量増大は酸化状態にあった酸素の還元が主であると推定。
上記充放電時の金属および酸素レドックスはCuiらの報告[4]と概ね一致する結果であった。

まとめ

リチウムイオン電池正極材料として期待されるMn, Co, Ni含有O2構造材料をLi空孔を有するモデル物質として調べた。LiIを用いた空孔サイトへの化学的インターカレーションが可能であり、このときCoの還元(NiとMnは還元されず)が進行することを明らかにした。充放電試験にてLiI処理による容量増大が認められた。またex situ XAFS測定を基に各遷移金属がレドックスする充放電領域を確認した。

手法

合成: 試料は次の2段階で合成した: ①(Mn, Co, Ni)水酸化物と、 Na_2CO_3 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を原料とした固相法(空气中、900°C、10h、炉冷)にてNaがプリズム(三角柱)サイトに入った(P2構造と呼ばれる)層状複合酸化物を合成。②溶融塩(LiNO_3 : LiCl =88:12、融点244°C)を用いてイオン交換処理(280°C 3h保持後、水洗)しLi体化[5]。ヨウ化リチウム(LiI)処理はイオン交換時にLiIを投入。LiI処理の有無いずれの場合もO2構造試料単相であることをXRDにて確認。組成分析はICP発光分光分析と不活性ガス融解法による酸素定量を実施。充放電: 活物質試料、アセチレンブラック(導電助剤)、フッ化ポリビニリデン(結着剤)を92:5:3で混合した合剤電極を用いて定電流法にて実施。

K吸収端エネルギー(E_{edge})算出: 硬X線XANESスペクトルから積分($E_{\text{edge}} = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \int_{\mu_1}^{\mu_2} E d\mu$)を用いて算出。参照物質との比較から遷移金属の酸化数を求めた。積分で求めた E_{edge} はXANESプロファイル形状の影響を受けにくく遷移金属(TM)の酸化数とよい直線性を示すとの報告[6]があり、我々も単純酸化物および電気化学的に調製した Li_xTMO_2 を用いて調べたところ、NiおよびMnでは+2~+4までの範囲で E_{edge} と酸化数のよい直線性を確認した。一方Coでは CoO と LiCoO_2 から求めた+2~+3と、 LiCoO_2 と $\text{Li}_{0.26}\text{CoO}_2$ からの+3~+3.74で酸化数に対する E_{edge} の変化率が異なっていたことからそれぞれの領域に分けて酸化数を推定した。

参考文献:

- [1] N. Yabuuchi, R. Hara, M. Kajiyama, K. Kubota, T. Ishigaki, A. Hoshikawa, S. Komaba, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301453, (2014).
- [2] X. Cao, Y. Qiao, M. Jia, P. He, H-S. Zhou, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003972 (2021).
- [3] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, **3**, 307-435 (1956). 下付き文字は結晶内のサイト, 右上文字はサイトでの相対価数(・: マイナス1価, ×: 中性, ·: プラス1価.)
- [4] C. Cui, X. Fan, X. Zhou, J. Chen, Q. Wang, L. Ma, C. Yang, E. Hu, X-Q. Yang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8918-8927 (2020).
- [5] B. M. de Boisse, J. Jang, M. Okubo, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A3630-A3633, (2018).
- [6] X. Cao, H. Li, Y. Qiao, M. Jia, P. He, J. Cabana, H-S. Zhou, *Energy Storage Materials*, **38**, 1-8, (2021).

マイクロ CT を用いた各種材料の非破壊観察

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、高松大郊

はじめに

単色放射光を用いたマイクロX線CT(Computed tomography)では、吸収端前後で取得したCT像から注目元素の3次元的な分布を取得するデュアルエネルギーX線CT[1]と組み合わせることで、従来の密度分布に加えて元素に関する情報も取得することができる。本研究では、固体高分子形の燃料電池(PEFC)や水電解(PEMWE)で用いられる触媒層付き膜(CCM: Catalyst Coated Membrane)を対象として、本 CT 法による CCM 内の Ir および Pt 触媒の可視化を試みた。

実験

計測には、サンビーム共同体で整備した高精度サンプル回転系と、高分解能の XSight 画像検出器(画素サイズ 1.3 ミクロン、画素数 2048x2048、視野 2.6 mm 角)を用いた。この際、屈折による空間分解能の劣化を避けるためにサンプルと画像検出器の距離は 2 mm まで近づけた。観察対象の元素は CCM の触媒層に含まれる Ir 酸化物とし、LIII 吸収端(11.22 keV)の前後 4 エネルギー(11, 11.22, 11.4, 11.6 keV)でCT計測を行った。露光時間は2秒、投影数は 1000 投影/360 度とした。なお、装置の制御や画像処理には九州シンクロトロン光研究センターで開発しているデータ・カルテシシステム SAKAS のソフトウェア群[2]を使用した。

結果

図1に各エネルギーで取得した CCM の一部拡大断面像(0.5 mm 角)を示す。この結果から、吸収端前後(11.0 と 11.4 keV)の像を比較することで、高い空間分解能(~3 ミクロン)かつ非破壊で Ir 酸化物が CCM 内でどのように分布しているか、可視化することができる。また、吸収端(11.22 keV)とその前後の像におけるCT値の比較から、価数等に関する情報も取得できると期待される。なお、11.6 keV の像で Ir に加えて Pt 側の電極も CT 値も大きくなっているのは、Pt の LIII 吸収端(11.56 keV)を超えたためである。以上からマイクロX線CTとデュアルエネルギーCTの組合せが、CCM 内の特定元素の可視化に極めて有効なことが判った。

[1] A. Yoneyama, et. al., ECR 2019, C-1218, <https://dx.doi.org/10.26044/ecr2019/C-1218>

[2] <https://www.saga-ls.jp/main/3092.html#gsc.tab=0>

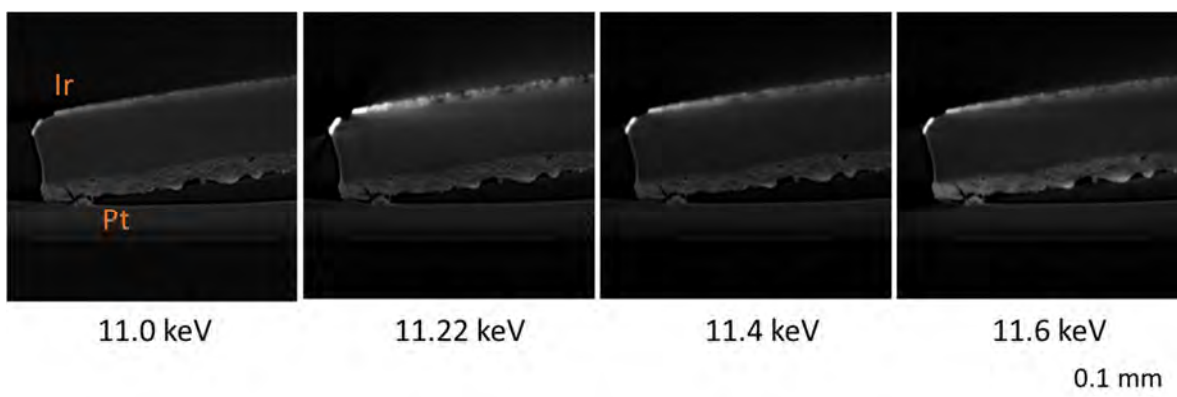


図1 Ir LIII 吸収端前後の各エネルギーにおける CCM の断面像

マイクロCTを用いた各種材料の非破壊観察 —スペクトラルCT法による元素及び化学状態の可視化—



(株) 日立製作所 研究開発グループ
米山明男、高松大郊

スペクトラルCT法は、吸収端を含む複数のエネルギーで取得したCT像内の各領域をスペクトル解析することにより、従来の密度分布に加えて注目する元素の濃度や化学状態の分布も同時に取得・可視化する方法である。本研究では、固体高分子系の燃料電池(PEFC)や水電解(PEMWE)で用いられる触媒層付き膜(CCM: Catalyst Coated Membrane)を対象として、BL16B2の単色放射光マイクロCTに本法を適用することにより、ミクロンオーダーの高い分解能でCCM内のIrおよびPt触媒の解析を試みた。

1. スペクトラルCT法の原理

各元素は内殻電子状態に対応して吸収端と呼ばれる固有のエネルギーにおいて図1(a)のように急激に線吸収係数が増加する特性を有している。このため、元素Aの吸収端前後のエネルギーで取得した2枚のCT画像について、差分を計算することによって図1(b)のように元素Aの空間的な分布を可視化することができる(デュアルエネルギーCT法)。さらに、複数のエネルギーで取得したCT像について、XAFS同様にスペクトル解析を行うことにより、化学状態も取得することができる。以上がスペクトラルCT法の原理である。

なお、医療用CTでは吸収端の利用に加えて、吸収係数のエネルギー依存性を利用することにより、任意の仮想エネルギーにおける断面像の算出、金属アーチファクトやビームハードニングの低減、及び実効原番号の推定なども行われている。

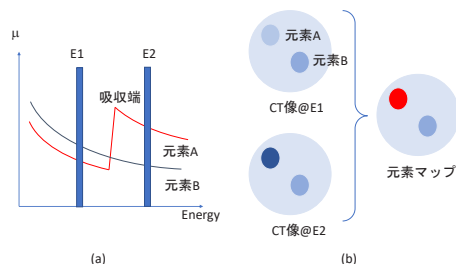


図1 デュアルエネルギーCTの原理。(a)吸収係数のエネルギー依存性。(b)元素マップの算出方法模式図。

2. 実験装置と条件

計測はBL16B2のXAFS用定盤上にて図2に示す平行ビーム配置にて行った[1]。画像検出器にはサンビーム共同体で整備した間接検出型の高分解能X線画像検出器を利用した(詳細な仕様は表1)。屈折による空間分解能の劣化を抑えるために、サンプルと検出器の距離(カメラ長)は10 mm以下に設定した。サンプルの回転には、芯ぶれ精度が1ミクロン以下の神津製の高精度な回転ステージ(SPU-1)を用いた。また、CTの制御は九州シンクロトロン光研究センターで開発されているSAKAS(SAGA Light Source data Karte System) [2]を用いて行った。

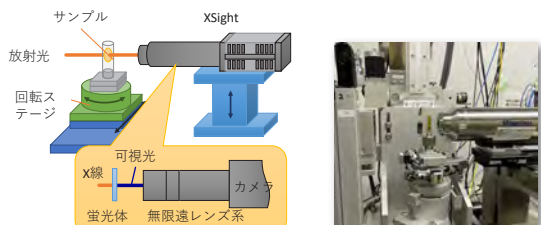


図2 サンビームBL16B2における実験装置の模式図(左)と写真(右)。屈折効果による空間分解能劣化を抑えるために、カメラ長を10mm以下に設定した。

表1 高分解能X線画像検出器カメラ(ラドデバイス製XSight)の仕様

項目	仕様	その他
画素サイズ	1.3ミクロン(5倍レンズ) 0.65ミクロン(10倍レンズ)	対物レンズの交換により倍率を変更可
画素数	2048×2048画素	
インターフェイス	USB 3.0	
転送レート	100 fps (フルフレーム)	Binning時はより高速
実効空間分解能	~3ミクロン(5倍レンズ) ~2ミクロン(10倍レンズ)	(CTで評価)

計測は表2に示す条件で、新品及び劣化したCCMを対象として計測を行った。サンプルはCT計測中の変形及び位置シフトを避けるために、筒状に巻いたカプトンテープ(粘着テープ付き)の内側に貼り付けた。そして、カプトンテープはSUS製の中心軸に差し込んで固定した(直径10 mm)。三次元像の再構成計算には、SAKAS-CT(フィタードバックプロジェクション(FBP法)、フィルターはShepp-Logan)を用いた。この際、同ソフトのアーチファクト除去機能を使用して、単色器の長時間ドリフトに起因する背景画像のドリフト及び強度変化によるリングアーチファクトを除去した。

表2 主な計測条件

エネルギー	イメージングXAFS: 11.0~11.4 keV, ステップ 0.001 keV (Ir L3吸収端) CT: 11, 11.22, 11.4, 11.6 keV
露光時間	2秒/投影像
CT投影数	1000投影/360度

3. 実験結果

3.1 イメージングXAFS

図3左に50 eV毎の投影像(劣化品、一部拡大)を示す。吸収端エネルギー(Ir L3: 11.2 keV)の前後で透過率が大きく変化していることが判る。なお、分光器やBe窓による強度の不均一性を取り除くために、サンプルを光路から取り除いて同じ条件で計測した背景画像で除算している。図3右には、赤い四角で示した領域の平均的な吸収率($\mu = -\ln(I/I_0)$)のエネルギー依存性を示す。IrのL3吸収端を僅かに超えた11.22 keV(Img No. 202)に、ホワイトラインと呼ばれる酸化状態に対応した鋭いピークが現れており、本領域は酸化傾向(IrO₂)にあると予想される。

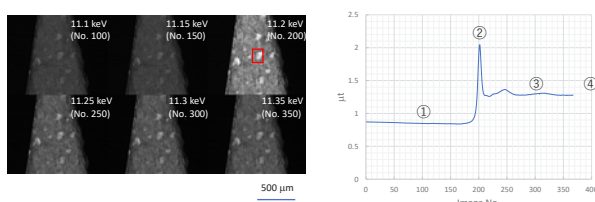


図3 Imaging XAFSの計測結果。50 eV毎の投影像(左)と赤領域のスペクトル(右)。

3.2 マイクロCTによる三次元観察

エネルギー11.0 keVで取得した新品及び劣化品のCCMの3次元像(Ir側)を図4に示す。表面の状態が大きく異なっていることが判る。なお、Pt側も同様であった。



図4 新品(左)と劣化品(右)の三次元像(いずれもIr側、E=11.0 keV)。Pt側も同様な傾向を示していた。

3.3 スペクトラルCTによる濃度及び化学状態観察

図3右の①~④のエネルギーで取得した新品及び劣化品CCMの断面像を図5の上段に示す。Ir及びPtの吸収端を超えたエネルギーで各CT値が大きくなっている。また、各下段にはスペクトル情報を利用して、③-①及び②-③から算出したIr及びPtの濃度分布像と、②-③から算出したIrの酸化状態分布像(白色ほど酸化)を示す。各電極内の濃度や酸化状態を可視化できており、新品ではIr膜が薄いこと、劣化品では溶出によりIr膜が厚くなり、かつ表面の酸化が進んでいること(青丸)が判る。

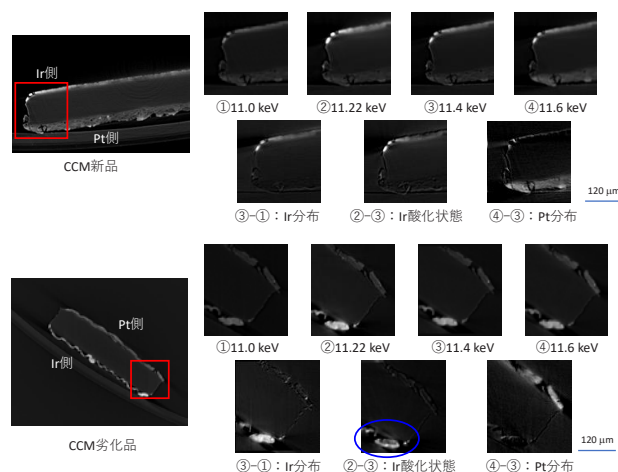


図5 新品と劣化品CCMの各エネルギーにおける断面像(上段)と、スペクトル情報から算出したIrとPtの濃度、及びIr酸化状態の分布(下段)。劣化品で溶出によりIr膜が厚くなり、表面の酸化が進んでいることが判る(青丸)。

4. まとめ

マイクロ・スペクトラルCT法により、CCMのIr及びPtの濃度、Irの酸化状態の分布を非破壊かつミクロンオーダーの空間分解能で可視化することに成功した。今後は、多元素への適用を試みると同時に、定量化についても検討を進める予定である。

[1] A. Yoneyama, et. Al., J. Synchro. Rad. 28, 1966 (2021)

[2] <https://www.saga-ls.jp/main.php/3092.html#gsc.tab=0>

インフォマティクスを活用した放射光データの解析(2)

富士通株式会社¹、FDK株式会社²、
土井修一¹、安岡茂和²

はじめに:

SPring-8 の高輝度 X 線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫る分析データを取得することが可能である。一方で、近年、材料科学分野において、材料に関する種々の情報をデータベース化し、データマイニングや機械学習などのデータ科学手法を駆使して、新規の材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクス(MI)が推進されている。MI の本質は、研究者の先入観にとらわれず客観的にデータを取り扱うことで、従来手法では得ることが困難であった材料情報をデータから効率的に引き出す。我々の研究グループでは、スパースモデリングの技術に着目し、観測したスペクトル・画像といった分析データそのものから、データ科学手法を活用して材料開発に有効な情報を抽出するための技術の開発を進めてきた。

取り組み:

我々は、富士通が開発した量子現象に着想を得た計算機アーキテクチャであり、組合せ最適化問題に能力を発揮するデジタルアニーラを活用し、従来の計算機では計算困難な L0 正則化を適用することによって、分析データから材料・デバイス特性や物性値を説明可能なデータ領域を抽出する技術を開発した。本技術を開発中のニッケル水素電池用の正極材料のスペクトル群に適用し、有効性を確認した。図 1 及び図 2 は、それぞれ BL16B2 において取得した正極材料の Co K 吸収端近傍の XAFS スペクトルと電池特性に関するデータ領域を本技術により抽出した結果、及び抽出したデータ領域で作成された特性予測モデルの性能を示している。適用結果により、電池特性は XAFS スペクトルのわずかな要素で説明可能であるだけでなく、吸収端の立ち上がりや XAFS スペクトルの微細構造などの抽出領域を分析・解釈することにより、材料特性のメカニズムを推測することが可能であることがわかった。

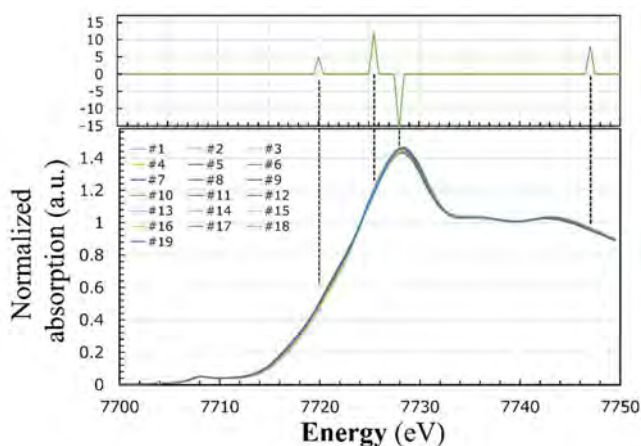


図 1. ニッケル水素電池用の各種正極試料の Co K 吸収端の XAFS スペクトル(下)と L0 正則化による抽出結果(上)

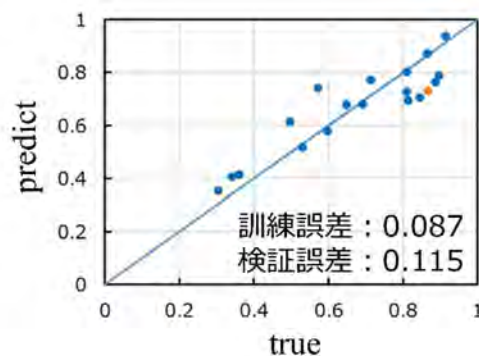


図 2. 図 1 の抽出データ領域で作成した電池特性予測モデルの性能

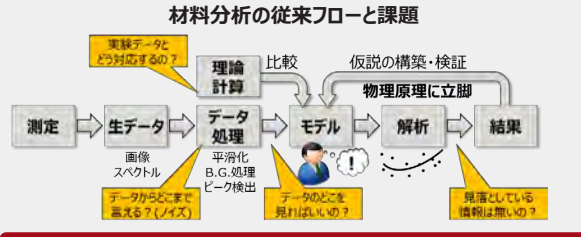
インフォマティクスを活用した放射光データの解析[2]

富士通株式会社 土井 修一
FDK株式会社 安岡 茂和

1. Motivation

材料分析へのインフォマティクスの導入

- データ起点で客観的なデータ解釈・解析方法の確立
- 新しい視点でのデータの可視化 ⇒ 新たな気づき(埋もれた情報)
- 専門家の経験・ノウハウを、サービスに落とし込む



インフォマティクスにより、分析データ解釈・解析のボトルネックを解消

2. Digital Annealer

- 量子現象に着想を得たデジタル回路で「組合せ最適化問題」を高速に解く新アーキテクチャ
- 富士通ではデジタルアニーラの材料分野への応用技術を開発中

3. L0 Normalization

組合せ最適化問題

- ① あらかじめ **選択肢** が決まっている
 - ② 選択肢から **複数を選んで** 組合わせる
 - ③ 組み合わせ方には **制約条件** がある
 - ④ 組み合わせた結果は **評価** できる
 - ⑤ 評価値が **最適な組合せ** を求めたい
- 多数の選択肢 → 膨大な組合せ

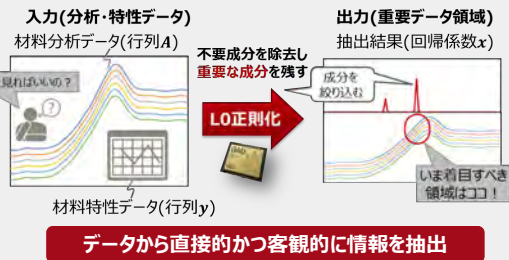
L0正則化

$$\text{評価関数 } \min_x \left\{ \frac{1}{2} \|y - Ax\|_2^2 + \lambda \|x\|_0 \right\}$$

ハイパーパラメータ

- L0ノルム(非ゼロの成分の個数)に制約条件
- 優れた成分選択により、解釈しやすい解が得られる
- 回帰係数の過度の収縮を防ぐことが可能
- 組合せ最適化問題となるため、従来の計算機では計算困難

L0正則化を活用したスペクトル解析のスキーム

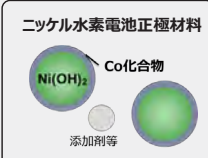


データから直接的かつ客観的に情報を抽出

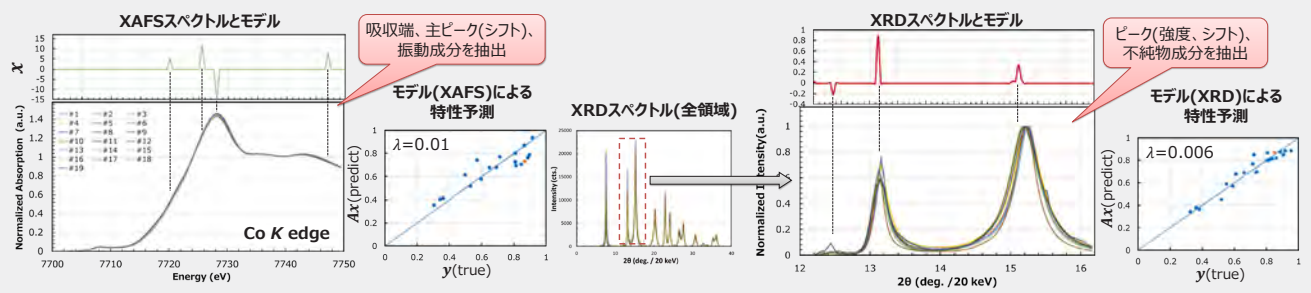
4. Results

ニッケル水素電池用正極材料の劣化試験時の各種スペクトルに適用

- 行列A: 各試料のXANES領域のXAFSスペクトル及びXRDスペクトル
- 行列y: 劣化試験後の電池容量(0~1の値)
- 機械学習の要領で、データを訓練データと検証データに分割し、1個抜き交差検証によりハイパーパラメータλをチューニングしてモデル(回帰係数)xを決定



放射光(SPring-8)で取得した各種スペクトルデータに対し、L0正則化によるスペクトル解析のスキームの有効性を確認



5. Summary

- デジタルアニーラを用いたL0正則化により、材料特性に直結するデータ領域を、材料分析データ(スペクトル・画像)から素早く抽出できることを放射光データで実証
- 複数手法の分析データへの適用により、特性変動のメカニズムを総合的に考察したり、手法選択に活用したりすることが可能

Acknowledgement

本研究を進めるために実施した実験は、SPring-8 BL16B2及びBL16XUにおいて、課題番号2020A5410、2021B5410、2020A5110、及び2021B5110により行いました。関係各位に感謝致します。

SiC パワーデバイス電極用 Ni シリサイド膜の XAFS 解析

三菱電機株式会社 今澤 貴史、岡部 博明

はじめに: 当社ではカーボンニュートラル実現に向けた取組みの一つとして、SiC パワーデバイスの研究・開発を行っている。SiC には、Ni 等の金属とシリサイドを形成した際に密着性が低くなる等のデバイス利用時の課題がある。ここでは、SiC パワーデバイスのシリサイド電極形成条件最適化に活用できる知見を得るために、シリサイド形成のためにウエハに照射するレーザーのパワーを変化させた際の、Ni 周りの構造変化を調査した[1]。

実験: 試料には、SiC ウエハ上にスパッタ法にて厚さ 100 nm の Ni 膜を成膜した後に、波長 355 nm のパルスレーザーをガルバノミラーで走査しながら照射し加熱することで形成した Ni シリサイド膜を用いた。レーザーパワーは、1.4~2.0 J/cm² の範囲で振り分けた。Ni-K 吸収端の XAFS スペクトルを、SPRing-8 BL16B2 の XAFS 装置を用いて、蛍光収量法により取得した。検出器には CANBERRA 社製 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた。FEFF を用いたスペクトル計算では、空間群 $P6_3/mmc$ 、格子定数 $a = b = 3.90430 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.97687 \text{ \AA}$ の SiNi₂ の結晶構造を用いた。計算時の R 範囲は 1~3 \AA とし、多体効果の大きさが不明であったため、配位数を固定して計算を行った。

結果と考察: Ni シリサイド膜から得られた XANES を図 1 に示す。XANES では、as-depo. 試料を除いたレーザー加熱後の 4 つの試料間で 8339 eV、8350 eV、8367 eV に等吸収点が見られた。このことから、レーザーパワーの変化に伴って 2 つの化学状態の存在比が変化していることが分かる。XAFS スペクトルから求めた EXAFS 振動を図 2 に、EXAFS 振動から算出した動径構造関数を図 3 に示す。レーザーアニールを行った試料では、動径構造関数上で 2 \AA 付近のピークのみが検出された。図 4 に FEFF を用いた動径構造関数のフィッティング結果の一例を示す。動径構造関数は、前記 SiNi₂ の結晶構造から算出した最近接の Si 原子と、次近接の Ni 原子での散乱ピークの和で再現された。フィッティングの結果、多体効果による減衰因子の大きさに差が見られた。加熱後試料同士は類似物質であり、本来、多体効果の大きさはほぼ変化しないと考えられるので、解析結果における配位数と多体効果による減衰因子の積の変化は、配位数変化を反映したものと考えられる。この積をレーザーパワーに対してプロットした図を図 5 に示す。レーザーパワーが高くなるにつれて、線形的に Si リッチになっていくことが示唆された。この結果から、今回のレーザーパワー範囲では特異な傾向はなく、レーザーパワーに応じてシリサイド化反応が進むことが明らかとなった。

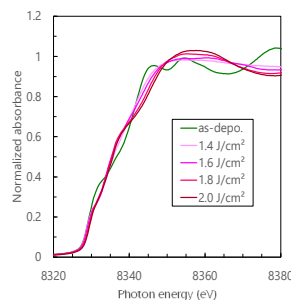


図 1. Ni-K 端 XANES

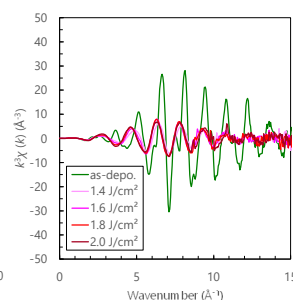


図 2. EXAFS 振動

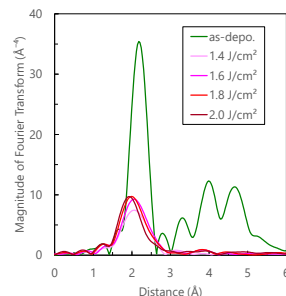
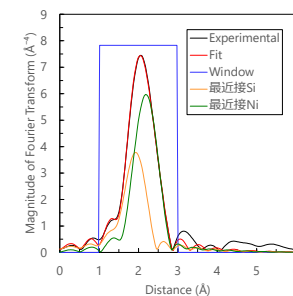
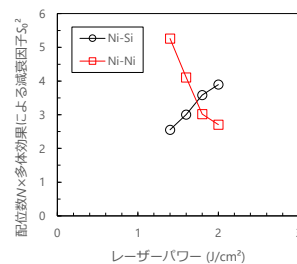


図 3. 動径構造関数

図 4. フィッティング結果例
(試料: 1.4 J/cm² 加熱試料)図 5. 配位数のレーザー
パワー依存性

[1] 今澤, 岡部, 阿部, SPRing-8/SACLA利用研究成果集, 10巻, 1号, p86 (2022).

P47/S-24(SO-04)

SiCパワーデバイス電極用Niシリサイド膜のXAFS解析

三菱電機株式会社 ○今澤 貴史、岡部 博明



2018A5430
BL16B2

1. はじめに

当社ではカーボンニュートラル実現に向けた取組みの一つとして、SiCパワーデバイスの研究・開発を行っている。

高耐圧パワーデバイス材料として期待されるSiCには、裏面電極形成時、Ni等の金属とシリサイドを形成した際に、密着性が低くなる等のデバイス利用時の課題がある。

ここでは、SiCパワーデバイスのシリサイド電極形成条件最適化に活用できる知見を得るために、シリサイド形成のためにウエハに照射するレーザーのパワーを変化させた際の、Ni原子周りの構造変化を調査した[1]。

3. 結果

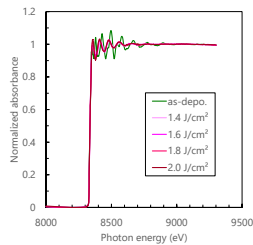


図2. Ni-K吸収端XAFSスペクトル

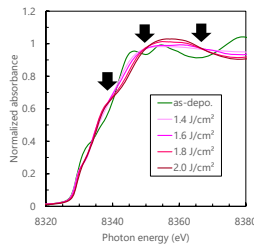


図3. XANESスペクトル

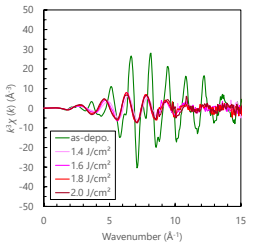


図4. EXAFS振動

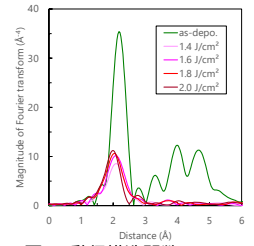


図5. 動径構造関数(k : 3~13(as depo.試料), 3~10(加熱後試料))

2. 実験

◆試料

スパッタ法で堆積したSiCウエハ上Ni膜と、レーザーアニールで形成したNiシリサイド膜計5種

- as-depo.
- レーザーパワー1.4 J/cm²
- 1.6 J/cm²
- 1.8 J/cm²
- 2.0 J/cm²

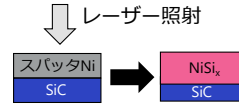


図1. 試料作製フロー

◆解析方法

- SPring-8 BL16B2にてXAFS実験実施。Ni-K吸収端スペクトルを蛍光収量法で取得(CANBERRA製19素子Ge半導体検出器を使用)
- ARTEMIS[2]を用いたFEFF計算で動径構造関数をフィッティング

- XANESでは、as-depo.試料を除いたレーザーアニール後の4つの試料間で8339 eV、8350 eV、8367 eVに等吸収点が見られた(図3)。このことから、加熱した試料には2つの化学状態があり、レーザーパワーの変化に伴って、化学状態の存在比が変化していることが分かる。

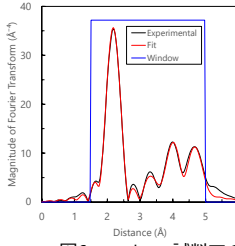


図6. as depo.試料でのフィッティング結果

- 動径構造関数上で、レーザーアニール未実施の試料では複数のピークが検出された(図5)。この動径構造関数は、空間群Fm $\bar{3}$ m、格子定数 $a = 3.50580 \text{ \AA}$ のNi単体の結晶構造から算出した第4近接までの各Ni原子による1回散乱ピークの和とよく一致した(図6)。



図7. FEFF計算で使った結晶構造(空間群P6₃/mmc、格子定数 $a = b = 3.90430 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.97687 \text{ \AA}$ のSiNi₂)

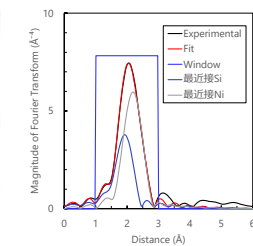


図8. フィッティング一例(最近接原子のSiでの散乱ピーク(Ni-Siピーク)と、次近接原子のNiでの散乱ピーク(Ni-Niピーク)の和で再現)

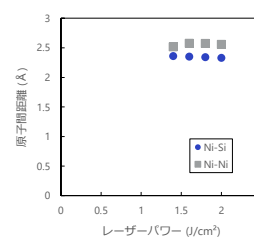


図9. 原子間距離のレーザーパワー依存性

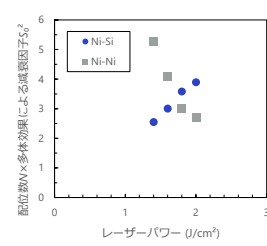


図10. 配位数N×多体効果による減衰因子S_n²(≠配位数)のレーザーパワー依存性

- レーザーアニールを行った試料では、動径構造関数上で2 Å付近のピークのみ検出され(図5)、SiNi₂の結晶構造(図7)を用いたFEFF計算で再現された(図8)。
- レーザーパワーを変えた際に、各Pathの結合距離に明確な差異は見られなかった(図9)一方で、配位数と多体効果の積は変化(図10)。多体効果がほぼ同一とすると、レーザーパワーが高くなるにつれて、Ni原子周りのNi配位数が減少し、Si配位数が増加。すなわち、Niシリサイドの組成が線形的にSiリッチになっていくことが示唆される。この結果から、今回のレーザーパワー範囲では特異な傾向はなく、レーザーパワーに応じてNiのシリサイド化反応が進むことが明らかとなった。

参考文献

[1] 今澤, 岡部, 阿部, SPring-8/SACLA利用研究成果集, 10巻, 1号, p86 (2022). [2] B. Ravel, and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 12, 537 (2005).

4. まとめ

SiCパワーデバイスのシリサイド電極形成条件最適化に活用できる知見を得るために、XAFSによりNiシリサイド膜形成時の照射レーザーパワーを変化させた場合のNi原子周りの局所構造を解析した。その結果、レーザーパワーを高くするにつれて、線形的にSiリッチになっていくことが分かり、今回のレーザーパワー範囲では、特異な傾向なくレーザーパワーに応じてNiのシリサイド化が進むと考えられる。そのため、意図しない化合物生成等への配慮は不要で、密着性やシート抵抗等のマクロな特性にのみ着目して条件最適化を進めれば良いことが分かった。

S-25 (SO-00)

BL16XU、BL16B2

サンビーム共同体趣旨説明

産業用専用ビームライン建設利用共同体 林 和志(株式会社神戸製鋼所)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、企業12社と1グループからなる共同体で、放射光分析技術の産業利用を目的として1996年に発足した。1998年には、専用ビームラインBL16XUおよびBL16B2の設置契約を締結し、1999年より運用を開始した。2018年4月に第三期(6年)の契約更新を行って、現在各社利用を行うとともに、第三期終了後の取り組みについて共同体内で議論を進めている。

両BLとも、参加企業の幅広いニーズに応えるため、複数の実験装置を配置している。ビームライン建設以降も、中間評価や再契約などの節目に大型設備投資を行って、ニーズの変化に対応したあらたな技術と設備を導入している。2019年度以降は大型設備の導入はなく、既設装置の機能向上や老朽化装置の更新・整備を実施しており、現在では、図1に示すBL装置構成となっている。

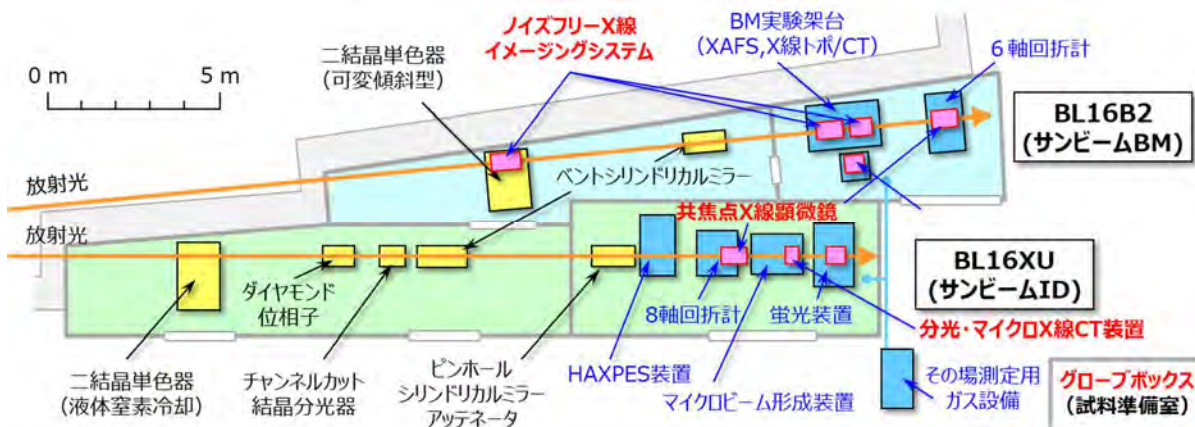


図1. サンビーム(BL16XUおよびBL16B2)の装置構成

2021年度における測定対象別利用割合を図2に示す。BL16XUの測定対象としては素材が多く、半導体となっている。BL16B2では、電池に加え触媒・燃料電池も多くなっている。これは、BL16XUの分析手法として2014年導のHAXPESとX線回折が多くを占めている一方で、BL16B2ではXAFS利用がメインであることに起因している。2020年からはイメージングの利用が増えており、成果が出始めている。

2019年度以降は大型設備の投資を行っていないが、これまでに導入した装置を最大限有効活用するとともに、各社のニーズ変化に応じた装置の機能向上や装置更新等をタイムリーに実施しながら、各社利用に活用していく。

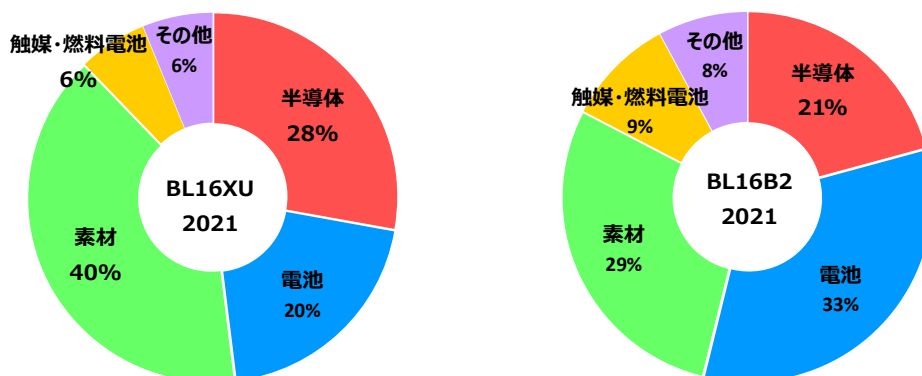


図2. 2021年度における測定対象別利用割合



サンビーム共同体趣旨説明

産業用専用ビームライン建設利用共同体 林 和志 (株式会社神戸製鋼所)

はじめに

BL16XUおよびBL16B2は、民間12社と1グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体（愛称：サンビーム共同体）が運用する専用ビームラインである。サンビーム共同体は、放射光の産業利用を目的として1996年に発足した任意団体で、1998年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999年10月より各社利用に開始した。2017年には第Ⅱ期契約期間に対する利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018年4月に再契約を締結、2021年度は第Ⅲ期前半の中間評価を終え、現在、後半の2年目を迎えている。

■サンビーム共同体 参加企業・グループ (50音順)

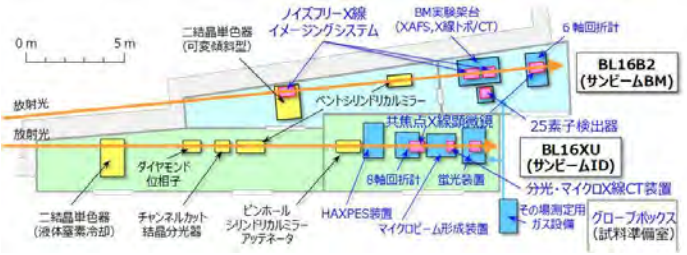
川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニーグループ、電力グループ [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニックホールディングス、日立製作所、富士通、三菱電機

■サンビーム共同体の特徴

- 民間12社と1グループからなる任意団体（相互に協定書を締結）
- 2本の専用ビームラインBL16XU/BL16B2（サンビームID/BM）を運用
- 設備投資や現地作業を含む保守・管理等は13社で分担、役職も輪番制

ビームライン概要

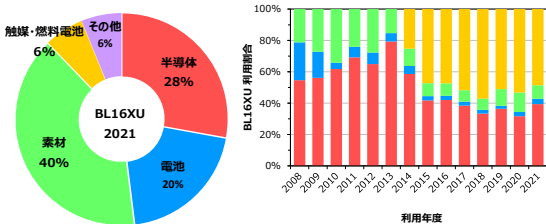
サンビームが保有する2本のビームラインでは、産業界の幅広いニーズに応えるため、様々な実験手法を効率的に切り替えられるよう考慮している。さらに、設置契約の更新などの節目には、大型設備投資を行わない、変化するニーズに対応している。2018年度には、25素子Geピクセルアレイ検出器、PILATUS 300K(CdTe)、共焦点X線顕微鏡等を導入するとともに、既設置の性能向上、老朽化設備の更新等を図りながら、各社ニーズにあわせ、既設設備を最大限有効活用している。



利用状況

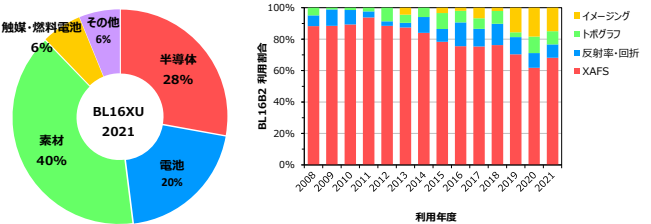
■BL16XUの利用分野および測定手法の年度推移

・分野は、素材、半導体を中心。手法は2018年にPILATUS300K等で高機能化したX線回折と2014年稼働のHAXPESに利用が集中。



■BL16B2の利用分野および測定手法の推移

・手法の7割を占めるXAFSは、透過XAFSとエネルギー走査X線回折を組み合わせたオブランド測定や2次元XAFSなど多様に活用。2019年からはイメージングの利用が増加。



技術開発

■硬X線光電子分光におけるX線シャッターの帯電緩和効果 (新井他, SPring-8/SACLA利用研究成果集, 2022, 10巻, 3号, pp. 324-328.)

硬X線光電子分光法 (HARD X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)では、光電子放出に伴う材料表面の帯電により、光電子スペクトルのピークシフトやブロードニングが発生し、測定精度が低下する課題がある。今回、帯電緩和を目的として、BL16XUのHAXPES装置にX線シャッターを設置した。SiO₂/Si基板およびSnO₂粉体で検証した結果、帯電緩和効果があることを明らかにした。特に、SnO₂粉体ではアッテネータよりも帯電緩和効果が大きかった。



図1. 装置構成

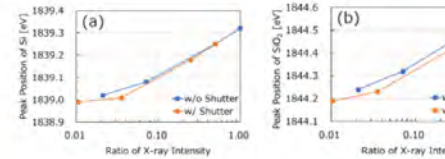


図4. (a)Si基板および(b)SiO₂のピーク位置のX線強度依存性 (X線シャッター使用時は時間平均X線強度)

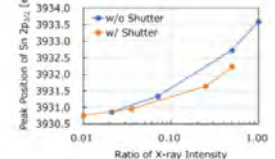


図6. Sn 2p_{3/2}のピーク位置のX線強度依存性 (X線シャッター使用時は時間平均X線強度)

■高精度なX線セクション・トポグラフィーを用いたパワーデバイスの3次元結晶性観察 (米山他, サンビーム年報・成果集 Vol.11, 2021, pp. 34-37.)

高空間分解能のX線セクション・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) デバイス内に存在する結晶欠陥や転位のミクロンオーダーでの3次元可視化を試みた。この結果、エピタキシャル層内の積層欠陥などを約15ミクロンの深さ分解能で可視化することに成功した。

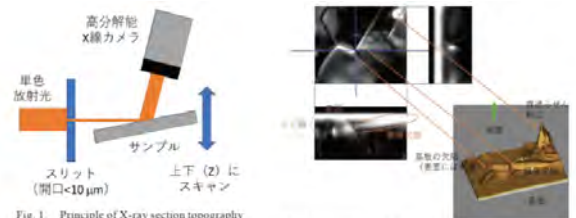


Fig. 1 Principle of X-ray section topography method.

Fig. 5. Expanded image (left) and 3D volume rendering image (right)

本年度第20回ひょうごSPring-8賞受賞

株式会社日立製作所 小西 くみこ 氏
「SiCパワーデバイス実用化に向けた動作中デバイスにおける結晶欠陥可視化技術の開発」

成果公開

■第21回サンビーム研究発表会 (第18回 SPring-8産業利用報告会として合同開催) : 2021/9/01-02 @神戸国際会議場

口頭5件、ポスター25件を発表。

■SPring-8シンポジウム2021 : 2021/09/17-18 @オンライン

サンビームの現状についてポスター発表

■サンビーム年報・成果集 Vol.11 (公開技術報告書) : 2022年3月発刊 (サンビームホームページで閲覧可<https://sunbeam.spring8.or.jp/>) SPring-8/SACLA利用研究成果集からの転載を含む14編の各社成果報告論文のほか共同体の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、成果発表一覧を掲載。

Part 4 サンビーム成果発表一覧

2021 年度下期～2022 年度上期

発表形式

- 1 : 原著論文／博士論文／査読付きプロシーディングス
- 2 : 総説
- 3 : 査読なしプロシーディングス
- 4 : 単行本
- 5 : 賞
- 7 : その他の出版物
- 8 : 招待講演
- 9 : 口頭／ポスター発表(サンビーム研究発表会を含む)
- 10 : SPring-8 利用研究成果集
- 11 : 公開技術報告書
- 12 : プレス発表／取材(新聞、テレビ、雑誌等々マスコミ関係取材)

SB No. : サンビーム成果登録番号

JASRI No. : JASRI 研究成果番号



サンビーム成果発表一覧 発表形式 1, 10, 11

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目		筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]		
11	1420	43201	2018B5311, 2019A5311 2019B5311, 2020A5311	ハイブリッドナノシート自己修復触媒における電気化学的触媒層形成プロセスの検討	谷口 達也	
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.80-83		川崎重工業(株)
10	1405	42814	2019B5141	サンビームにおける共焦点X線回折用スパイラルスリットの性能評価	北原 周	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 7 発行年 2021 頁 554-559		(株)コベルコ科研
1	1416	43073	2020A5320	Direct Visualization of Structures of Atmospheric Corrosion Products on the Steel Surfaces by Two-dimensionally X-ray Absorption Fine Structure	森 拓弥	
				ISIJ International, Online published Feb. 5, 2022		(株)コベルコ科研
10	1428	43487	2016B5320, 2017A5320 2017B5320, 2018A5320	XAFS 測定による耐候性鋼表面腐食過程の検討	横溝 臣智	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 2 発行年 2022 頁 186-193		(株)コベルコ科研
10	1437	43838	2019B5020, 2020A5020	マイクロビームX線吸収微細構造マッピングを用いた鋼材表面水蒸気酸化皮膜断面方向の価数分布解析	前川 修也	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 3 発行年 2022 頁 315-323		(株)神戸製鋼所
11	1449	44246	2016A5020, 2016A5320	XRDによる亜鉛めっき/地鉄合金化反応の高温その場測定	大友 亮介	
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.128-129		(株)神戸製鋼所
1	1451	44266	2020A5020, 2020A5320 2019A3409, 2019A3051 2019B3409	炭素鋼に生成したさび層における電気化学機構の放射光XRD及びXAFS解析	小澤 敬祐	
				電気化学 巻 90 号 1 発行年 2022 頁 21-25		(株)神戸製鋼所
10	1464	44407	2021A5320, 2021B5320	温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用電極のX線CTによる構造評価	林 和志	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 5 発行年 2022 頁 471-477		(株)神戸製鋼所
10	1393	42591	2017B5330	銅合金中の添加元素状態解析	後藤 和宏	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 6 発行年 2021 頁 471-475		住友電気工業(株)
10	1403	42812	2018A5330	XAFSを用いた銅合金中に固溶した鉄の解析	後藤 和宏	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 7 発行年 2021 頁 546-549		住友電気工業(株)
1	1411	43024	2019A5030, 2019B5030	XPS and HAXPES Analyses for Pre-sputtered InP Surface and InP/Pt Interface	斎藤 吉広	
				Japanese Journal of Applied Physics, Online published 16 Feb. 2022		住友電気工業(株)
1	1418	43108	2021A5032	Non-destructive Depth Profile Evaluation of Multi-layer Thin Film Stack using Simultaneous Analysis of Data from Multiple X-ray Photoelectron Spectroscopy Instruments	星名 豊	
				Japanese Journal of Applied Physics, Online published 11 Jan. 2022		住友電気工業(株)
11	1427	43447	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B5030	金属/コーティング樹脂界面の化学結合状態解析技術の開発	久保 優吾	
				放射光 (Journal of the Japanese Society for Synchrotron Radiation Research) 巻 35 号 2 発行年 2022 頁 63-68		住友電気工業(株)
10	1429	43493	2019B5441	サンビームにおける高エネルギー対応二次元検出器の性能評価	徳田 一弥	
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 2 発行年 2022 頁 220-224		住友電気工業(株)

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目	筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]	
1	1431	43545	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B5030 2019A5030, 2019B5030	High-Energy Electron-Irradiated Fluorinated Ethylene Polypropylene Copolymer Coatings on Al Substrates for Enhanced Metal Adhesion and Protection.	久保 優吾
				ACS Applied Nano Materials Online published [May 2, 2022]	住友電気工業(株)
10	1438	43839	2021B5530	硬X線光電子分光におけるX線シャッターの帯電緩和効果	新井 龍志
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 3 発行年 2022 頁 324-328	ソニーグループ(株)
1	1399	42714	2019A5351, 2019A5050 2020A5351, 2020A5050	硫酸アルミニウムと酸化バリウムを添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の乾湿繰り返し環境における腐食挙動	山下 正人
				材料と環境 70 号 10 発行年 2021 頁 327-333	大阪大学 (電力G(関電))
10	1404	42813	2019A5050, 2019B5050 2019A5351, 2019B5351	Al ₂ (SO ₄) ₃ 含有樹脂被覆炭素鋼における鉄さびの構造と還元挙動	出口 博史
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 7 発行年 2021 頁 550-553	電力G(関電)
1	1436	43786	2021A5050, 2020A5351 2020A5050, 2019B5050 2019A5050	金属化合物を添加した塗膜を有する鋼材の大気腐食挙動に関する研究	高橋 正充
				博士学位論文(大阪大学)2022	大阪大学 (電力G(関電))
11	1433	43590	2019B5051	蛍光X線装置を用いた灰中重金属類の成分分析	野田 直希
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.62-64	(一財)電力中央研究所
11	1423	43294	2019A5060, 2019B5060 2020A5060	硬X線光電子分光法を用いたタンデム型太陽電池pn接合界面のバンドオフセット解析	吉木 昌彦
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.50-53	(株)東芝
11	1424	43295	2019A5360, 2019B5360 2020A5360	深層学習による放射光X線CT画像中の構成要素の自動検出	藤井 景子
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.54-57	(株)東芝
1	1396	42624	2021A5070, 2021A5371	A Practical Method for Determining Film Thickness using X-ray Absorption Spectroscopy in Total Electron Yield Mode	磯村 典武
				Journal of Synchrotron Radiation 28 号 6 発行年 2021 頁 1820-1824	(株)豊田中央研究所
1	1397	42637	2020A5071, 2021A5070	Depth-resolved Analysis of Local Atomic Structures via X-ray Absorption Spectroscopy through the Detection of Energy-loss Auger Electrons	磯村 典武
				Applied Surface Science 575 号 発行年 2021 頁 151610	(株)豊田中央研究所
1	1408	42997	2019A5370, 2019B5370 2020A5370, 2019B1042 2020A1039	Analysis of Intrinsic Reverse Leakage Current Resulting from Band-to-Band Tunneling in Dislocation-Free GaN p-n Junctions	庄司 智幸
				Applied Physics Express, 巻 14 号 11 発行年 2021 頁 114001	(株)豊田中央研究所
1	1409	42998	2018B5370, 2019A5370 2019B5370, 2020A5370 2019B1042, 2020A1039	Identification of Type of Threading Dislocation Causing Reverse Leakage in GaN p-n Junctions after Continuous forward Current Stress	成田 哲生
				Scientific Reports, 巻 12 号 発行年 2022 頁 1458	(株)豊田中央研究所
10	1412	43050	2016A4801, 2017A5071	Si-MOSの電圧印加硬X線光電子分光測定におけるX線照射の影響	片岡 恵太
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 1 発行年 2022 頁 71-75	(株)豊田中央研究所
1	1417	43099	2021A5371, 2021A5070	Synthesis of Carbon-Supported Intermetallic Pt ₅ Ce Compound Nanoparticles via a Water-Based Impregnation Route	板原 浩
				Chemistry of Materials, 巻 34 号 1 発行年 2022 頁 422-429	(株)豊田中央研究所

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目	筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]	
1	1422	43290	2021A5371	Distinguishing Sb-containing Sites in SnO ₂ using Spectrum Simulation of X-ray Absorption Spectroscopy	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				Japanese Journal of Applied Physics 巻 61 号 4 発行年 2022 頁 048001	
1	1441	44018	2012B5370	Progress in Near-Equilibrium Ammonothermal (NEAT) Growth of GaN Substrates for GaN-on-GaN Semiconductor Devices	橋本 忠朗 SixPoint Materials, Inc. (株)豊田中央研究所
				Crystals, 巻 12 号 8 発行年 2022 頁 1085	
1	1442	44019	2017A5071,2017B5071 2018A5071,2018B5071	硬X線光電子分光による酸性リン酸エステル境界膜の非破壊深さ分析	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
				Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing 巻 16 号 3 発行年 2022 頁 JAMDSM0024	
1	1454	44317	2021B5070, 2021A5070	X-ray Absorption Spectroscopy without the Self-absorption Effect by Detecting L-line Fluorescence at the K-edge	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				Applied Surface Science 巻 608 号 発行年 2022 頁 155198	
1	1463	44406	2021A5070, 2021B5070	Nanometer-scale Depth-resolved Hard X-ray Absorption Spectroscopy Based on the Detection of Energy-loss Auger Electrons with Low Energies	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				Journal of Vacuum Science & Technology A 巻 40 号 6 発行年 2022 頁 063204	
10	1406	42816	2021A5521	Heガス導入による分光結晶表面のカーボン堆積量の低減	川村 朋晃 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 7 発行年 2021 頁 567-571	
1	1407	42967	2018A5380, 2018B5380	Hydrothermally Synthesized Poorly-crystalline Binary Oxides with ZrW ₂ O ₈ Composition: Preparation, Structural Analysis, and Catalytic Activity for the Alkylation of Anisole with Benzyl Alcohol	山本 孝 徳島大学 (日亜化学工業(株))
				RSC Advances, 巻 12 号 6 発行年 2022 頁 3774-3782	
11	1415	43063	2019B5080, 2020A5081 2020A5083, 2021A5080	DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価 (2)	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2022, pp.45-49	
11	1425	43371	2020A5090, 2020A5091	HAXPESによるセラミック担体Pt触媒の界面相互作用解析	松本 匡史 (株)日産アーク
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.38-40	
1	1432	43547	2019A5120, 2019B5120 2020A5120	Investigation of the Acceleration and Suppression of the Light-Induced Degradation of a Lead Halide Perovskite Solar Cell Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	関本 健之 パナソニック(株)
				ACS Applied Energy Materials 巻 5 号 4 発行年 2022 頁 4125-4137	
10	1414	43054	2021A5120	Niメッキ表面におけるUV照射効果の解析	佐藤 隆信 パナソニック(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 1 発行年 2022 頁 92-94	
10	1430	43494	2020A5420, 2021A5420	リチウムイオン電池用正極材料の XAFS 解析	川田 浩史 パナソニック(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 2 発行年 2022 頁 225-228	
11	1390	42489	2017A5100, 2017B5100 2018A5100, 2018B5100 2019A5100, 2019B5100 2019A5400, 2019B5400	熱散漫散乱 (Thermal diffuse scattering) を用いた各種結晶性材料評価の検討	米山 明男 (株)日立製作所
				サンビーム年報・成果集 Vol.10 2020, pp.71-74	
11	1391	42490	2017A5400, 2017B5400 2018B2083, 2018A5400 2019A5400, 2012B1720 2012B1761, 2013A1801	低融点V ₂ O ₅ 系ガラスにおけるVの配位環境と耐水性	青柳 拓也 (株)日立製作所
				サンビーム年報・成果集 Vol.10 2020, pp.67-70	

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目	筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]	
1	1394	42614	2019A5400, 2019B5400	Advanced X-ray Imaging at Beamline 07 of the SAGA Light Source	米山 明男 (株)日立製作所
				Journal of Synchrotron Radiation 28 号 6 発行年 2021 頁 1966-1977	
1	1395	42615	2018A5400, 2018B5400 2019A5400, 2019B5400 2020A5400	In-operando X-ray Topography Analysis of SiC Metal-Oxide-Semiconductor Field-effect Transistors to Visualize Stacking Fault Expansion Motions Dynamically during Operations	小西 くみこ (株)日立製作所
				Journal of Applied Physics 130 号 14 発行年 2021 頁 145703	
1	1419	43109	2019A5400, 2019B5400 2020A5400, 2021A5400	Nucleation Sites of Expanded Stacking Faults Detected by in operando X-ray Topography Analysis to Design Epitaxial Layers for Bipolar-degradation-free SiC MOSFETs	小西 くみこ (株)日立製作所
				AIP Advances, 巻 12 号 3 発行年 2022 頁 035310	
1	1439	43859	2021A5100, 2021A5400 2021A5100	Quantitative Visualization of Ion and Thermal Distributions in Electrolytes during Operation of Electrochemical Devices by Operando Phase-contrast X-ray Imaging	高松 大郊 (株)日立製作所
				Journal of Materials Research 巻 37 号 9 発行年 2022 頁 1576-1590	
1	1440	43860	2019A5400, 2019B5400 2012B1720, 2013A1801	Effect of Adding Ag ₂ O to Vanadium-containing Low-melting Glass for Low-temperature Sealing	青柳 拓也 (株)日立製作所
				Journal of the Ceramic Society of Japan 巻 130 号 7 発行年 2022 頁 504-508	
11	1398	42680	2018B5410, 2019A5110 2019A5410, 2019B5110 2019B5410	放射光によるLi ₂ CoP ₂ O ₇ を用いた焼結型全固体電池の分析	土井 修一 (株)富士通研究所
				サンビーム年報・成果集 Vol.10 2020, pp.75-77	
10	1402	42809	2017A5410	X線反射率によるSi基板上イオン注入層の評価	土井 修一 (株)富士通研究所
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 9 号 7 発行年 2021 頁 535-537	
11	1421	43260	2018B3399, 2020A5410	インフォマティクスを活用した放射光データの解析	土井 修一 富士通(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.31-33	
1	1410	42999	2019B5130, 2020A5131 2021A5130	Design and Demonstration of EID MOS-HEMTs on Si Substrate with Normally Depleted AlGa _N /Ga _N Epitaxial Layer	南條 拓真 三菱電機(株)
				Japanese Journal of Applied Physics, 巻 61 号 SC 発行年 2022 頁 SC1015	
10	1413	43053	2018A5430	Niシリサイド及びZn拡散InGaPのXAFS解析	今澤 貴史 三菱電機(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 巻 10 号 1 発行年 2022 頁 86-91	
11	1426	43389	2020A5430	β -Ga ₂ O ₃ 単結晶中の結晶欠陥のX線トポグラフィ観察	中村 勇 三菱電機(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021, pp.27-30	
1	1434	43740	2020A5130, 2021B5131 2021B5132	Effects of Carbon Impurity in ALD-Al ₂ O ₃ Film on HAXPES Spectrum and Electrical Properties of Al ₂ O ₃ /AlGa _N /Ga _N MIS Structure	柴田 匠哉 奈良先端科学技術大学院大学 (三菱電機(株))
				Japanese Journal of Applied Physics 61 号 6 発行年 2022 頁 065502	

サンビーム成果発表一覧 発表形式 2～9, 12

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目		筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]		
9	1446	44243	2021A5510	アルミ合金の引張その場放射光単色X線CT	(株)コベルコ科研	福田 一徳
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8 産業利用報告会)S-22 SO-5 [2021/9/1-2]		
9	1447	44244	2021A5320, 2021B5320	温水間等方圧処理された全固体リチウムイオン電池用正極のX線CTによる評価	(株)神戸製鋼所	林 和志
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-05 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1448	44245	2021A5320, 2021B5320	WIP処理された全固体リチウムイオン電池用合材電極のX線CT評価	(株)神戸製鋼所	林 和志
				第63回 電池討論会 [2022/11/8-10]		
9	1449	44265	2022A5020, 2021B5020	マイクロスリットパターンを介したXRD分析による皮膜の深さ方向応力分析評価の検討	(株)神戸製鋼所	日野 綾
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-03 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1452	44267	2016A5020, 2016B5320 2019B5020, 2020A5020	先進鋼材開発に向けた鋼材表面の高温皮膜反応挙動のin-situ 解析	(株)神戸製鋼所	大友 亮介
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-04 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1455	44334	2021B5330	放射光を用いた無電解銅めっき析出挙動解析	住友電気工業(株)	高橋 美郷
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-06 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1456	44354	2021B5030	化合物半導体デバイス開発における放射光分析の活用	住友電気工業(株)	斎藤 吉広
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-07 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1460	44376	2021A5032	独自データ解析技術を活用した表面分析	住友電気工業(株)	星名 豊
				アルバック・ファイ ユーザーズミーティング online [2022/2/18]		
9	1461	44379	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B5030 2019A5030, 2019B5030	電子線照射下のフッ素樹脂と酸化アルミニウムの界面化学反応	住友電気工業(株)	久保 優吾
				X線分析討論会 online [2021/11/5-6]		
9	1462	44380	2017A5030, 2017B1801 2017B1928, 2017B5030 2018A5030	Revealing Interfacial Chemistry at Metal and Polyimide by Cutting-Edge Analytical Methods	住友電気工業(株)	久保 優吾
				第39回 国際フォトポリマーコンファレンス online [2022/6/28-30]		
9	1401	42755	2021A5351	ハニカム型吸収剤を用いた石炭ガス化ガスからの水銀除去	(一財)電力中央研究所	秋保 広幸
				第58回 石炭科学会議 Online [2021.10.26-10.27]		
9	1445	44197	2021A5351, 2021B5351 2022A5351	XAFSを用いた銅系旧取材によるガス状微量金属の除去特性評価	(一財)電力中央研究所	秋保 広幸
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-10 [2022/8/31-2022/9/1]		
9	1387	42447	2019B5351, 2019B5050 2020A5351, 2020A5050	金属カチオン含有水溶液中における発錆炭素鋼のカソード分極挙動とさびの構造	大阪大学 (電力G(関電))	大本 篤
				日本金属学会 秋期大会 Online [2021.09.14-09.17]		
9	1400	42715	2019A5351, 2019A5050 2020A5351, 2020A5050	硫酸アルミニウムと酸化バリウムを添加したジンクリッチペイント塗布炭素鋼の腐食生成物の放射光解析	大阪大学 (電力G(関電))	山下 正人
				第68回 材料と環境討論会 Online [2021/10/26-28]		

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目	筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]	
9	1435	43785	2021A5050, 2021A5350 2021B5050, 2020B5350	損傷部を有する溶融亜鉛めっき鋼材の乾湿繰り返し環境における腐食挙動に及ぼす金属塩の影響	和氣家 翔太 大阪大学 (電力G(関電))
				材料と環境2022 Online [2022.05.25-05.27]	
9	1388	42450	2019B5060, 2020A5060	タンデム型太陽電池向けpn接合界面のバンドオフセット解析	吉木 昌彦 (株)東芝
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8 産業利用報告会)S-12 SO-1 [2021/9/1-2]	
9	1389	42457	-	サンビームにおけるXAFS測定の高度化	沖 充浩 (株)東芝
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8 産業利用報告会)S-24 [2021/9/1-2]	
9	1457	44358	2020A5060, 2021A5060 2021B5060	Accelerated Degradation Mechanism of Ni-Rich Ncm Cathode Materials at High and Low Voltage Range Combined Cycling for Li-Ion Batteries	盛本 さやか (株)東芝
				Electrochemical Society Meeting (ECS Meeting) [2022/5/29-6/2]	
9	1458	44359	2020A5060, 2021A5060 2021B5060	硬X線光電子分光法による高容量リチウムイオン電池正極の劣化原因の解明	吉木 昌彦 (株)東芝
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-13 [2022/8/31-2022/9/1]	
9	1444	44116	2020A5071,2021A5070	エネルギー損失オージェ電子検出による深さ分解XAFS法	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-14 [2022/8/31-2022/9/1]	
9	1459	44360	2020A5370, 2021A5370 2021B5370	反射X線トポグラフを用いたGaN基板の評価	兼近 将一 名古屋大学 (株)豊田中央研究所
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-16 [2022/8/31-2022/9/1]	
9	1453	44279	2021A5081, 2021A5380	日垂化学工業におけるサンビームの活用事例	小林 裕 日垂化学工業(株)
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-17 [2022/8/31-2022/9/1]	
9	1392	42513	2020A5090, 2020A5091	HAXPESによるセラミック担体Pt触媒の界面相互作用解析	松本 匡史 (株)日産アーク
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8 産業利用報告会)S-07 [2021/9/1-2]	
9	1466	44498	-	パナソニック HD のサンビーム活用事例	黒岡 和巳 パナソニックHD(株)
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-19 SO-3 [2022/8/31-9/1]	
9	1467	44501	2021A5120	HAXPESによるNiメッキ表面におけるUV照射効果の解析	山田 周吾 パナソニックHD(株)
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-20 [2022/8/31-9/1]	
9	1468	44503	2020A5420	リチウムイオン電池用正極材料のXAFS解析	吉川 住和 パナソニックHD(株)
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-21 [2022/8/31-9/1]	
9	1443	44114	2018A5430	SiCパワーデバイス電極用Niシリサイド膜のXAFS解析	今澤 貴史 三菱電機(株)
				第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8 産業利用報告会)S-24 [2022/8/31-2022/9/1]	

編集後記

2022年度は、第Ⅲ期終了の一年前に当たり、2023年3月に予定される施設側への申し入れに向けて、次期サンビームの在り方を決定する重要な年になります。本年は、徐々に状況は改善してはいるものの、依然コロナ禍の影響が抜けきらず、コロナ以前のアクティビティに戻るにはもう少し時間がかかることを実感させられる一年でした。その中、9月には、3年ぶりに SPring-8 産業利用報告会/サンビーム研究発表会を完全現地開催で行うことができ、対面での議論の重要性を再認識いたしました。研究発表会では、参加社のサンビーム活用事例と事業へのかかわりについて報告させていただき、皆様に活動をご理解いただく一助となったと思います。

サンビーム研究発表会での発表を含め、この1年のまとめとして「サンビーム年報・成果集」Vol.12を発刊いたします。原稿作成にご協力いただいた共同体各社メンバーの方々、添田様はじめ編集委員の方々、本当にお疲れ様でした。本誌は、サンビーム共同体の1年間の活動報告書としてだけでなく、サンビームで実施された成果非専有課題の活動報告の媒体として公開技術報告書に認定されています。SPring-8/SACLA 利用研究成果集からの転載された原稿に勝るとも劣らない優れた内容が網羅されておりますので、ぜひご覧ください。

引き続き、第Ⅲ期計画書で掲げた目標達成し、各社事業への貢献、ゆとりある豊かな社会の実現に貢献する産業利用成果を広く社会に発信して参りたいと思います。また、サンビーム共同体をはじめ産業界での放射光活用の在り方について、関係機関と密に協議を進めながら考えていきたいと思っています。

引き続きご指導、ご鞭撻の程、よろしくお願い申し上げます。

産業用専用ビームライン建設利用共同体 2022年度合同部会長・編集委員長
株式会社神戸製鋼所 応用物理研究所 林 和志

サンビーム年報・成果集 Vol.12 2022

2023年3月発行

発行 産業用専用ビームライン建設利用共同体

編集 サンビーム共同体編集委員会

編集委員長	林 和志	(株)神戸製鋼所
副編集委員長	川村 朋晃	日亜化学工業(株)
	添田 武志	富士通(株)
編集委員	小森 和彦	サンビーム共同体事務局

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1

公益財団法人高輝度光科学研究センター内

産業用専用ビームライン建設利用共同体事務局

TEL : 0791-58-1839 FAX : 0791-58-1830

URL : <https://sunbeam.spring8.or.jp>

印刷 (株)佐藤印刷所

著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転載も、
当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。



産業用専用ビームライン建設利用共同体

SUNBEAM Consortium