サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.8 2018

SUNBEAM

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.8　2018

SUNBEAM

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　　平岡　俊郎

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（サンビーム ID） …… 6

1. 3　BL16B2（サンビーム BM） …… 9

1. 4　X 線・中性子線反射率解析ソフトウェア AXRef …… 13

1. 5　サンビーム多素子検出器の計数率評価 …… 17

Part 2　サンビーム成果集

2. 1　三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響 (2) …… 27
松田　千明　他　　川崎重工業株式会社

2. 2　HAXPES を用いた Al 合金上酸化皮膜の変質挙動評価 …… 31
北原　周　他　　株式会社コベルコ科研

2. 3　その場 X 線回折によるニッケル合金表面酸化挙動解析 …… 36
後藤　和宏　他　　住友電気工業株式会社

2. 4　酸化物半導体 In-W-Zn-O の化学状態分析 …… 40
徳田　一弥　他　　住友電気工業株式会社

2. 5　X 線吸収微細構造法を用いた GaInN 下地層による
GaN/GaInN　量子井戸層の In 凝集状態の影響評価 …… 44
稲葉　雄大　他　　ソニー株式会社

2. 6　硬 X 線光電子分光法を用いた $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ の表面化学分析 …… 47
橋上　聖　他　　関西電力株式会社

2. 7　XAFS 法を用いた水銀吸収剤中の銅の化学形態分析 …… 51
秋保　広幸　他　　一般財団法人電力中央研究所

2. 8　電圧印加 HAXPES による次世代メモリの深さ方向電位解析 …… 55
藤井　景子　他　　株式会社東芝

2. 9　リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析 …… 58
沖　充浩　他　　株式会社東芝

2. 10 溶液成長法により育成した高品質 SiC 単結晶中の
X 線トポグラフィーによる転位評価 …… 62
加渡 幹尚　他　　トヨタ自動車株式会社

2. 11 X 線回折による照明用 LED 実装時の応力評価 …… 66
宮野 宗彦　他　　日亜化学工業株式会社

2. 12 XAFS による照明用 LED 蛍光体の劣化評価 …… 70
小林 裕　他　　日亜化学工業株式会社

2. 13 放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析 … 73
高橋 伊久磨　他　　日産自動車株式会社

2. 14 In situ XAS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析 …… 77
松本 匡史　他　　株式会社日産アーク

2. 15 Li イオン電池用新規正極材料の XAFS 解析 …… 81
夏井 竜一　他　　パナソニック株式会社

2. 16 BL16XU における散漫散乱法を用いたフォノン分散評価の試み …… 84
南部 英　他　　株式会社日立製作所

2. 17 オペランド・トポグラフィー法を用いた SiC MOSFET 積層欠陥の
リアルタイム観察の試み …… 90
米山 明男　他　　株式会社日立製作所

2. 18 強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明 …… 94
野村 健二　他　　株式会社富士通研究所

2. 19 イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析 …… 99
土井 修一　他　　株式会社富士通研究所

2. 20 界面改質された SiO_2/Si 基板の界面準位の評価 ……103
清井 明　他　　三菱電機株式会社

2. 21 原子層堆積法による非晶質酸化アルミニウム薄膜の基板面方位依存性 ….107
本谷 宗　他　　三菱電機株式会社

Part 3　第 18 回サンビーム研究発表会

3. 1 XAFS によるアルカリ水電解用電極の表面解析 ……118
大石 彩加　他　　川崎重工業株式会社

3. 2 浸炭層の残留応力分布評価 ……120
今村 嘉秀　他　　川崎重工業株式会社

3. 3 HAXPES による金属－樹脂界面の劣化挙動分析 ……122
山本 慎太郎　他　　株式会社神戸製鋼所

3. 4 鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定 …… 124
北原 周　他　株式会社コベルコ科研

3. 5 XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価 (2) …… 126
横溝 臣智　他　株式会社コベルコ科研

3. 6 銅合金の加工と熱処理に伴う
添加元素状態変化の X 線吸収分光による解析 …… 128
後藤 和宏　他　住友電気工業株式会社

3. 7 レドックスフロー電池の電解液中の金属イオン状態の解析 …… 130
徳田 一弥　他　住友電気工業株式会社

3. 8 X 線吸収分光法による GaInN 活性層の配位数精密解析法の検討 …… 132
稲葉 雄大　他　ソニー株式会社

3. 9 ハイニッケル正極材料の化学結合状態分析 …… 134
橋上 聖　他　関西電力株式会社

3. 10 石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する熱分解温度の影響 …… 136
池田 敦　他　一般財団法人電力中央研究所

3. 11 リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析 …… 138
沖 充浩　他　株式会社東芝

3. 12 次世代メモリ向け試料の電圧印加 HAXPES 測定 …… 140
藤井 景子　他　株式会社東芝

3. 13 硬 X 線光電子分光法（HAXPES）による
強誘電体 HfSiO キャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析 …… 142
臼田 宏治　他　東芝メモリ株式会社

3. 14 EV 用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析 …… 144
高橋 直子　他　株式会社豊田中央研究所

3. 15 GaN 単結晶基板の X 線トポグラフィおよびダイオード評価 …… 146
兼近 将一　他　株式会社豊田中央研究所

3. 16 X 線回折による照明用 LED 実装時の応力評価 …… 148
宮野 宗彦　他　日亜化学工業株式会社

3. 17 XAFS による照明用 LED 蛍光体の劣化評価 …… 150
榊 篤史　他　日亜化学工業株式会社

3. 18 In situ XAFS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析 …… 152
松本 匡史　他　株式会社日産アーク

3. 19 放射光を用いた
高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析 …… 154
高橋 伊久磨　他　日産自動車株式会社

3. 20 $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$系蛍光体における Ce^{3+}近傍局所構造の解析 …… 156
長尾 宣明　他　　パナソニック株式会社

3. 21 散漫散乱を用いたフォノン評価の検討 …… 158
南部 英　他　　株式会社日立製作所

3. 22 オペランド・トポグラフィー法を用いた
SiC MOSFET の積層欠陥の動的な観察 …… 160
米山 明男　他　　株式会社日立製作所

3. 23 強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明 …… 162
野村 健二　他　　株式会社富士通研究所

3. 24 イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析 …… 164
土井 修一　他　　株式会社富士通研究所

3. 25 電圧印加硬 X 線光電子分光法による MOS 界面準位評価 …… 166
清井 明　他　　三菱電機株式会社

3. 26 長寿命高誘電率 Ta_2O_5 膜の開発 …… 168
今澤 貴史　他　　三菱電機株式会社

3. 27 BL16B2 の放射光イメージング機器整備 …… 170
本谷 宗　　三菱電機株式会社（イメージングサブグループ）

3. 28 HAXPES 装置 SG 活動報告 …… 172
横溝 臣智　　株式会社コベルコ科研（HAXPES 装置サブグループ）

3. 29 サンビーム（BL16XU・BL16B2）の現状 …… 174
吉木 昌彦　　株式会社東芝（サンビーム共同体）

Part 4　サンビーム成果発表一覧 …… 181

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
運営委員長　　平岡　俊郎
（株式会社東芝 研究開発センター　次長）

サンビーム年報・成果集 Vol.8 の刊行にあたり、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）を代表して一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、電機、機械、自動車、材料、電力など様々な分野の民間企業 13 社・グループが、放射光利用分析技術の産業利用を目的として結成したコンソーシアムです。1998 年に SPring-8 と専用ビームライン設置契約を締結し、1999 年 9 月より SPring-8 で 2 本の専用ビームライン BL16XU および BL16B2 を運用しています。各ビームラインでは建設以降も中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行い、最新の技術と装置を用いて共同体各社の先端技術開発に活用してきました。そして 20 年目を迎える 2018 年 4 月には、施設側と 3 回目の専用ビームライン設置契約を締結し、第Ⅲ期の利用を開始しました。ここまで到達できたのも、文部科学省、理化学研究所、高輝度光科学研究センターなど関係諸機関の皆様によるご指導、ご支援の賜物であり、心より御礼申し上げる次第です。

この間、共同体各社は分析・評価技術の開発や材料・デバイス開発への応用で数多くの成果を生み出し、産業分野における放射光利用の促進に努めてきました。このような成果を、産業界をはじめとした関係者に広く情報発信する手段として、サンビーム共同体では 2001 年からサンビーム研究発表会を開催するとともに、2011 年度からはこのサンビーム年報・成果集を発刊しています。サンビーム研究発表会は、2004 年から SPring-8 の産業関連 4 団体と合同で SPring-8 産業利用報告会として開催しており、放射光の産業利用に関する最大規模の報告会になっています。

サンビーム年報・成果集は、Part 1 の共同体の活動報告、Part 2 の各社による論文形式での成果報告、Part 3 のサンビーム研究発表会の抄録、Part 4 の成果発表一覧から構成され、SPring-8 成果非専有課題の公開技術報告書として認定されています。1 年間のサンビームの活動状況と産業分野の幅広い成果を分かり易くまとめたものとなっており、多くの方にご覧いただけるよう、冊子以外にサンビームホームページ上でも公開しています[1]。

サンビーム共同体は、高度化し続ける放射光利用分析技術と産業界における課題を結び付け、放射光でなければ得られない知見による解決を目指しています。本誌をご一読の上、そのアクティビティを感じていただくとともに、産業分野での放射光利用拡大につながる一助となれば幸いです。今後とも私たち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ホームページ https://sunbeam.spring8.or.jp/

Part 1　サンビーム活動報告

2017 年度下期～2018 年度上期

サンビーム共同体　活動トピックス

1. はじめに

民間 13 社･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（サンビーム共同体）は、1998 年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999 年 9 月より 2 本のビームライン、BL16XU（サンビーム ID）および BL16B2（サンビーム BM）を運用している。第Ⅱ期設置契約満了を控えた 2017 年度には、専用施設審査委員会による第Ⅱ期の利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018 年 4 月に再契約を行った。また各ビームラインでは、中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行って、最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入してきた。第Ⅲ期のスタートとなる 2018 年度も、新規技術の導入や現有装置の高性能化を目的とした大型設備導入を進めている。

本稿では、2017 年度後半から 2018 年度前半にかけての主な活動について報告し、各ビームラインの現状や研究事例については、次稿以降で報告する。

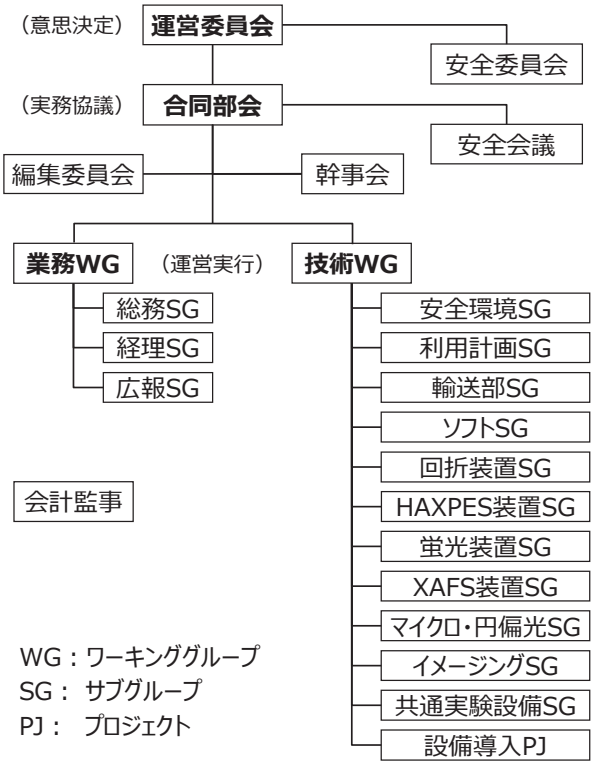


Fig. 1. 2018 年度 サンビーム共同体運営体制

2. 運営体制

Fig. 1 に 2018 年度のサンビーム共同体運営体制を示す。2017 年度からの変更点として、これまで 2018 年度の大型設備導入を含む第Ⅲ期利用計画の検討・立案を行ってきた中長期計画プロジェクトを解散し、設備導入プロジェクトを設置した。同プロジェクトでは、5 つの設備導入にともなう共同作業を効率的に進めるためのスケジュール調整等を行い、具体的な作業や業者との交渉等は各導入設備に関連する装置 SG が担当することとした。これにより各 SG メンバーの協力を広く仰ぐことができ、また設備立ち上げや調整作業を若手メンバーへの技術継承の場として活用することができる。

なお、ガス設備 SG については、同設備を利用する社が減少したことから解散し、共通実験設備 SG で管理、運用することとした。

3. 第Ⅱ期最終審査および第Ⅲ期契約締結

第Ⅱ期専用ビームライン設置契約満了を 2018 年度に控えたサンビーム共同体は、2017 年 4 月に第Ⅲ期契約の申し入れを行い、9 月に「専用施設利用状況等報告書及び次期計画書」を提出、10 月に専用施設審査委員会にてプレゼンテーションを行った。審査の結果、次期計画において「成果公開と情報発信の在り方、及び運用体制と中期的な計画については、懸念もある」とされ、再契約は承認するものの、これらの改善策や中期的な計画について再提示を求められた。

これを受けて共同体では様々な検討を重ね、

［注］ 川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニー（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（株）、（株）日立製作所、（株）富士通研究所、三菱電機（株）　（50 音順）

成果公開に関する数値目標やその実現に向けた具体的な改善策を含む再提出次期計画書を提出、2018 年 7 月の SPring-8 選定委員会にて正式に承認された。

なお、第Ⅲ期専用ビームライン設置契約は 4 月 1 日付けで締結され、契約期間は 2023 年度末までの 6 年間、次回の中間評価は 3 年後を目途に実施されることとなった。

4. 大型設備導入

2018 年度の大型設備導入計画については、中長期計画プロジェクトを中心に導入設備の提案、選定を行い、約 2 年をかけて詳細仕様や予算の検討を進めてきた。2018 年 3 月に開催されたサンビーム運営委員会にて Table 1 に示す 5 設備が最終承認され、4 月より各担当 SG が発注、立ち上げ調整等を開始している。2018A 期終了後の夏季運転停止期間までに納品された設備についてはオフラインでの調整作業が始まっており、2018B 期からはオンラインでの調整作業が本格化する。2018 年度内にはすべての設備導入を完了し、2019A 期から各社利用を開始する予定である。

5. 安全衛生活動

サンビーム共同体では日頃の安全な実験環境整備に加え、年に 1 回、各社の実験担当者および安全管理担当者が参加して現場の安全総点検を実施し、安全維持活動として指摘事項への対策を行っている。

2017 年度 2 回目の安全維持活動は 2018 年 3 月 2 日に実施し、同年度の安全総点検での指摘事項 153 件への対応を終えた。

2018 年度の安全総点検は 9 月 21 日に 46 名が参加して行われ、JASRI 安全管理室の花木室長から最近の事故事例を含めた安全講話をいただいたあと、5 班に分かれてビームライン周辺と各準備室および最寄りの避難場所 B の点検を行った。各社から回答いただいた指摘事項は、整理整頓や表示類見直し、物品固定、危険部保護など、重複を除いて 134 件で、早急な対応が必要な案件は 11 月に、その他は冬季停止期間中に安全維持活動で対策を行う。また、施設関連の 7 件の指摘については、要望として JASRI への申し入れを行う。

サンビーム共同体では無事故無災害を継続しており、今後も安全な実験環境および実験参加者の安全意識の維持、向上を図っていく。

Table 1. 2018 年度導入設備

設備名	仕様概要および導入の効果
共焦点 X 線顕微鏡	高エネルギー対応二次元検出器とスパイラルスリットにより、材料深部を空間分解能 100 μm で連続的に任意の方向から非破壊評価可能 ⇒ 材料深部の結晶構造や歪みを迅速、精密に評価することで高機能化に寄与。
分光・マイクロ X 線 CT 装置	空間分解能 100 nm、観察視野 100 μm の結像型 X 線顕微鏡システム ⇒ X 線 CT（空間 3 軸）＋エネルギーの 4 軸を駆使し、酸化還元状態、触媒反応、劣化反応など動的な変化を把握することで、材料・デバイスの高機能化に寄与。
ノイズフリーX 線イメージングシステム	現有システムに比べて観察視野を 2 倍以上（40 mm × 20 mm）、S/N 比を 1 桁向上させ、数 100 μm オーダーの空間的強度ムラは 10%以下に低減 ⇒ マイクロクラック、結晶欠陥、転位等を、現状の 10 倍高感度に検出できるとともに、大きな構造体の内部構造を可視化可能。
大気非曝露実験装置	ガス循環精製装置内蔵 Ar パージ式グローブボックス ⇒ 大気による試料の変質を抑制して電池・触媒反応を評価でき、実際の材料・デバイスの働きを解明して高性能化に寄与。
多素子検出器	25 ピクセル Ge アレイ検出器とデジタルアンプにより、エネルギー分解能および計数率を現有 19 素子 Ge 検出器より 10%以上向上 ⇒ 2007 年導入の現有設備の故障による XAFS 実験停止リスクの回避と、計数率、エネルギー分解能の向上による測定対象の拡大および測定時間短縮。

6. 対外発表

2017年度後半から2018年度前半において、サンビーム共同体として以下の発表を行った。

(1) サンビーム年報・成果集 Vol.7

2018 年 3 月に発刊。2017 年 9 月までの 1 年間のサンビームの活動と研究成果をまとめたもので、論文形式の各社成果 24 報を掲載。

(2) SPring-8/SACLA 施設公開

4月 29 日に開催された一般市民向けのイベントで、サンビーム共同体の概要と装置紹介のポスター展示およびBL16XU実験ハッチの見学を実施。

(3) SPring-8 シンポジウム 2018

8 月 25-26 日に姫路市市民会館で開催され、「サンビーム（BL16XU・BL16B2）の現状」と題してポスター発表を実施。

(4) 第 18 回サンビーム研究発表会

9 月 6-7 日に兵庫県民会館で開催された第 15 回 SPring-8 産業利用報告会内で、口頭 5 件、ポスター29 件を発表。

(5) SPring-8・SACLA 年報 2017 年度版

2018 年 12 月発刊予定の年報で、2017 年度の BL16XU および BL16B2 の活動状況を報告。

参考文献

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

サンビーム共同体 2018 年度合同部会長
株式会社東芝　吉木 昌彦

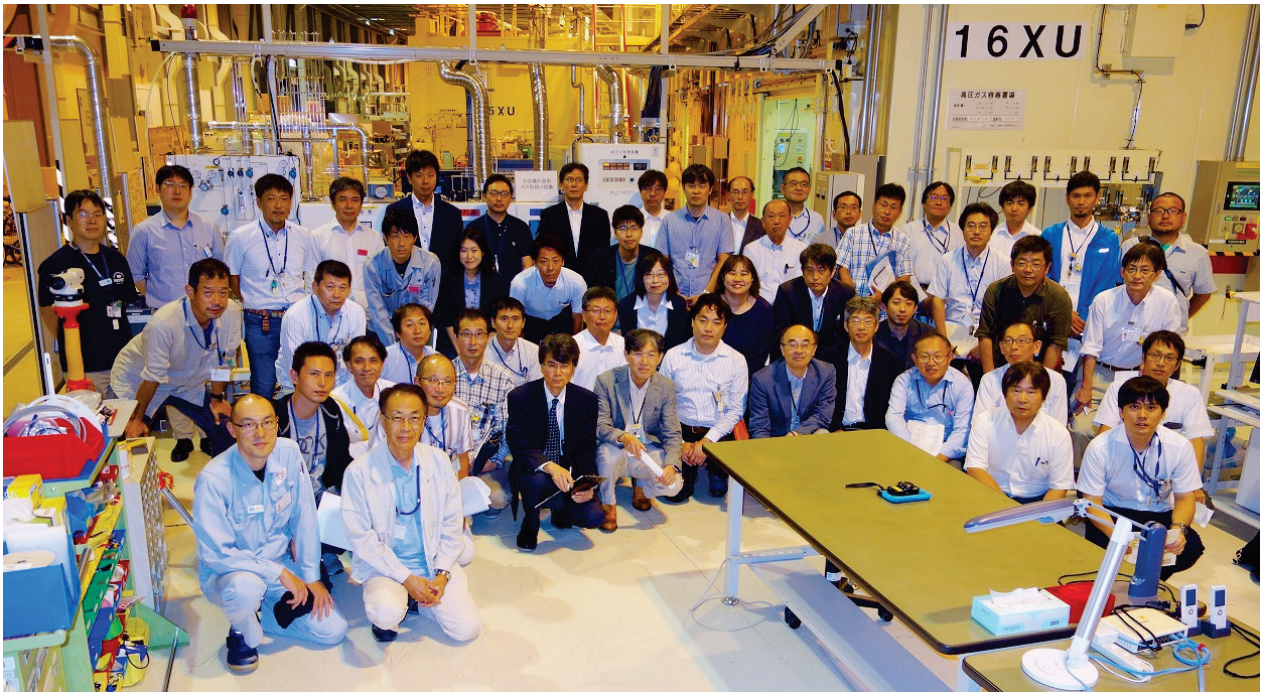


Fig. 2. 2018 年度安全総点検の参加者（2018 年 9 月 21 日撮影）

BL16XU（サンビーム ID）

1. はじめに

BL16XU（サンビーム ID）は、BL16B2 とともに、民間 13 社・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（サンビーム共同体）が管理、運営する専用ビームラインである。放射光分析技術の産業利用を目的として SPring-8 稼働前の 1996 年に発足したサンビーム共同体は、1998 年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999 年 9 月より 2 本のビームラインを運用している。各ビームラインは産業界の幅広いニーズに応えるため複数の実験手法に対応しており、利用開始以降も中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行って、最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入してきた。第Ⅲ期の再契約を行った 2018 年度は、サンビーム ID の設備として、共焦点 X 線顕微鏡および分光・マイクロ X 線 CT 装置の導入が進められている。

2. ビームライン概要

BL16XU の基本仕様を Table 1 に、BL16B2 を含めた機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は磁石周期長を SPring-8 標準型の 32 mm より長い 40 mm とした真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータで、標準型よりも低エネルギー側まで X 線を利用可能である。

Table 1. BL16XU の基本仕様

光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長 40 mm／周期数 112
エネルギー	4.5〜40 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 （マイクロ時）	〜10^{12} photons/s, 1.0 mm 角以下 （〜10^{10} photons/s, 0.5 μm 角以下）
実験装置	HAXPES 装置 8 軸 X 線回折計 マイクロビーム形成装置・マッピング機構（X 線回折／蛍光 X 線／XAFS／XMCD） 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

光学ハッチには液体窒素循環間接冷却方式の Si(111)二結晶単色器が設置され、ベントシリンドリカルミラーとの組み合わせにより、サイズ 1 mm 角以下で高いフラックスと位置安定性を持ったビームが得られる。このほか光学ハッチ内には、XMCD 実験用のダイヤモンド位相子と HAXPES 実験用のチャンネルカット結晶分光器が設置されている。

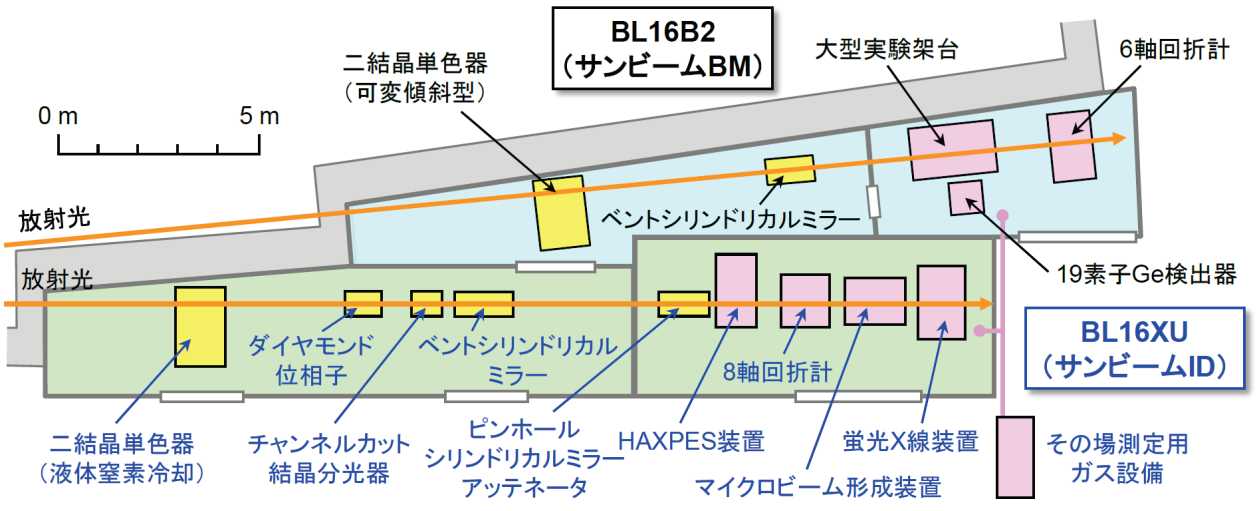


Fig. 1. BL16XU の機器配置（2018 年 10 月時点）

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム実験用のピンホール・スリットと HAXPES 実験用のシリンドリカルミラー、アッテネータを収容する He 雰囲気のチャンバーが設置されている。その下流には、HAXPES 装置、8 軸 X 線回折計、マイクロビーム形成装置および可搬式の蛍光 X 線分析装置が一列に設置されており、各装置を用いる実験を短時間で切り替えることができる。また、ガス雰囲気下や昇温過程のその場測定を行うための反応性ガス供給・排気装置および試料加熱ステージや、CdTe 検出器、ピクセル検出器（PILATUS 100K, MYTHEN 1K）など用途に合わせた X 線検出器が利用可能である。

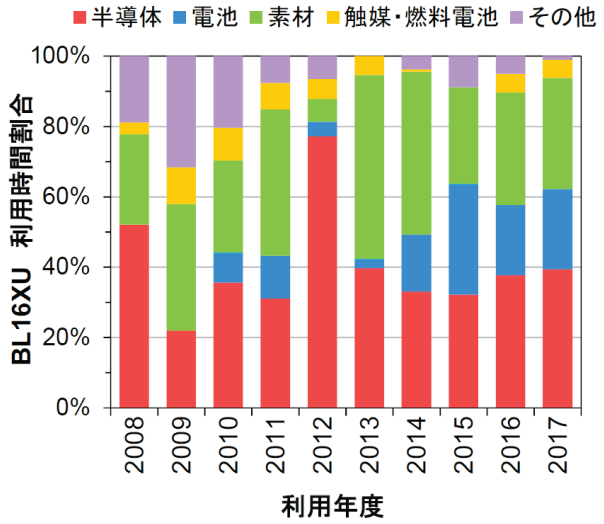


Fig. 2. 利用研究課題の適用分野の推移

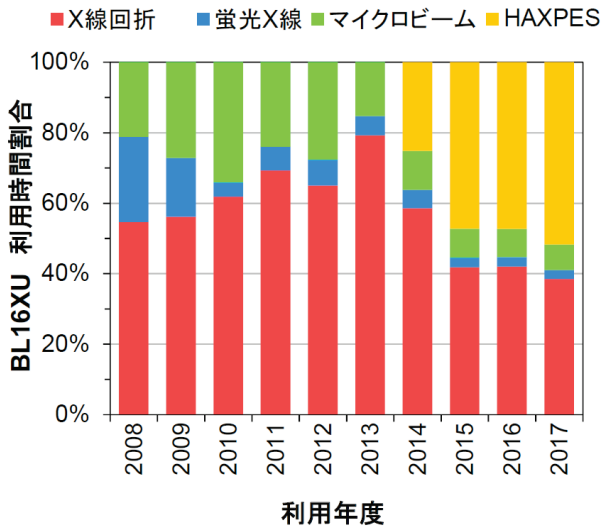


Fig. 3. 利用研究課題の測定手法の推移

3. 利用状況

BL16XU で実施された各社の利用研究課題の適用分野および測定手法について、2008 年度から 2017 年度までの推移を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。縦軸は各社利用に配分されたビームタイムに占める割合である。

直近 3 年間の主な適用分野は半導体、電池、および素材で、利用割合も 2016 年度と 2017 年度はほぼ同じとなっている。半導体では GaN や SiC などの化合物系半導体、電池では Li イオン二次電池、素材では金属部品や機能性ナノ粒子材料などへ適用されている。

測定手法も直近 3 年間はほぼ同じ割合で、2013 年にピクセル検出器や試料加熱ステージを導入して高度化した X 線回折と 2014 年に利用開始した HAXPES がそれぞれ 4 割以上を占め、ピエゾステージの導入で高速化されたマイクロビームがこれに続いている。X 線回折では試料加熱ステージを使った結晶化過程の観察、HAXPES では試料搬送ベッセルを利用した電池電極表面の分析が行われている。

4. 成果公開

サンビームで得られた共同体各社の成果は、適時、それぞれが関連する分野の学会や論文で公開されているが、技術開発などサンビーム共同体としての成果を含め、各社が連携して成果をアピールする場として、2001 年から開催している「サンビーム研究発表会」と、2011 年度から公開技術報告書として発刊している「サンビーム年報・成果集」がある。

2018 年度の第 18 回サンビーム研究発表会は第 15 回 SPring-8 産業利用報告会（9/6-9/7、兵庫県民会館）として合同開催され、サンビームからは口頭 5 件（以降、BL16XU と BL16B2 の合計件数）、ポスター29 件の発表を行った。このうち口頭 1 件が最優秀発表賞を、またポスター1 件が優秀発表賞を受賞している。

サンビーム年報・成果集は、2018 年 3 月に Vol. 7 が発刊された。共同体各社による 24 編の成果報告論文に加え、共同体の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、成果発表一覧が掲載されており、共同体関係者のほか SPring-8 産業利用報告会や施設公開などの場

で広く一般の方々にも配布している。サンビーム年報・成果集を含む共同体の成果は、サンビーム共同体のホームページでも公開している[1]。

5. 研究・技術検討事例

2017 年度は、HAXPES 装置を利用した技術開発として、チャンネルカット結晶分光器（CCM）を退避させ二結晶単色器の定位置出射ビームを利用するエネルギー掃引 HAXPES の検討を行った[2]。HAXPES において励起エネルギーを連続的に変えることができれば、共鳴励起あるいはオージェスペクトルの励起エネルギー依存を利用した電子状態の詳細な解析や、オージェ電子収量法による状態選別 XAFS 測定を、従来よりも大きな検出深さで行うことが可能となり、産業利用には極めて有効である。

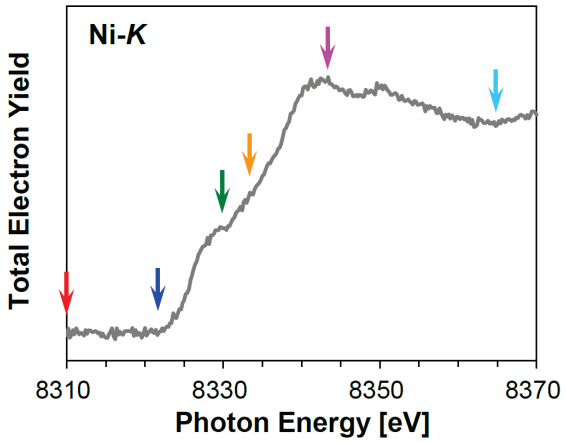


Fig. 4. Ni 板の Ni-*K* 吸収端 XANES スペクトル（矢印の励起エネルギーで Ni-*KLL* を測定）

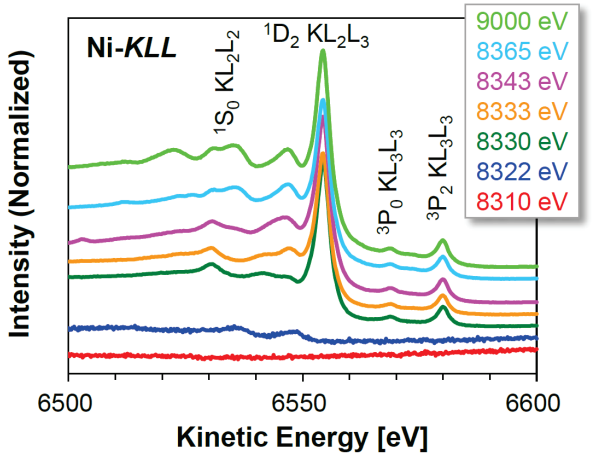


Fig. 5. Ni-*KLL* オージェスペクトルの励起エネルギー依存

通常の HAXPES 測定用の光学系から CCM を退避するとビーム高さが変化するが、電子分光器の高さを調整することで対応した。また、励起エネルギー8 keV におけるエネルギー分解能と測定感度を Au4$f_{7/2}$ ピークで評価した結果、半値幅は CCM 退避前の 0.4 eV から 1.2 eV に低下したものの、高さは約 30 倍に増大し、測定感度が大きく向上した。

Fig. 4 は HAXPES 装置内で試料電流法により測定した Ni 板の Ni-*K* 吸収端 XANES スペクトルである。スペクトル形状は金属 Ni の文献データに近く、表面の自然酸化膜の影響を受けていないことが分かる。このスペクトル中の各矢印の励起エネルギーで測定した Ni-*KLL* オージェスペクトルを Fig. 5 に示す。主ピークの左右に現れるサテライトピークの強度が、文献[3]と同様に励起エネルギーに依存して変化することを確認できた。

本検討により、CCM 退避と簡単な装置調整のみでエネルギー掃引 HAXPES 測定が行えることを確認できた。励起 X 線のエネルギー幅の拡がりによりエネルギー分解能は低下するものの、オージェスペクトルは原理的にこの影響を受けないため、特にオージェ電子収量法による高感度かつバルク敏感な状態分別 XAFS の実用化が期待される。今後は、二結晶単色器によるエネルギー掃引と電子分光器によるスペクトル測定を連動させる制御ソフトウェアの開発など、利用環境の整備、向上を進めていく。

参考文献

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

[2] 横溝 臣智:サンビーム年報・成果集, 7, pp.20-23 (2018).

[3] L. Kövér et al.: Phys. Rev. B. 73, 195101 (2006).

サンビーム共同体 2018 年度合同部会長
株式会社東芝　吉木 昌彦

BL16B2（サンビーム BM）

1. はじめに

BL16B2（サンビーム BM）は、BL16XU とともに、民間 13 社・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（サンビーム共同体）が管理、運営する専用ビームラインである。放射光分析技術の産業利用を目的として SPring-8 稼働前の 1996 年に発足したサンビーム共同体は、1998 年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999 年 9 月より 2 本のビームラインを運用している。各ビームラインは産業界の幅広いニーズに応えるため複数の実験手法に対応しており、利用開始以降も中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行って、最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入してきた。第Ⅲ期の再契約を行った 2018 年度は、サンビーム BM の設備として、ノイズフリーX 線イメージングシステム、多素子検出器および大気非曝露実験装置の導入が進められている。

2. ビームライン概要

BL16B2 の基本仕様を Table 1 に、BL16XU を含めた機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は偏向電磁石で、光学ハッチに設置した可変傾斜型 Si 二結晶単色器により、4.5～113 keV までの広いエネルギー範囲で単色 X 線を利用できる。また単色器の下流には、集光および高次光除去のためのベントシリンドリカルミラーが設置されており、最小でサイズ 0.1 mm 角程度のビームが得られる。

実験ハッチには、上流側に大型実験架台と可搬式の 19 素子 Ge 半導体検出器、下流側に 6 軸 X 線回折計が設置されている。大型実験架台はエアパッド浮上式ステージを採用しており、θ-2θ 型ゴニオメータや各種検出器を簡単かつ自由に配置できるため、XAFS や X 線トポグラフィ、X 線イメージングなどの実験を短時間で切り替えることができる。

Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石
エネルギー	4.5～113 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 ミラーなし：60 mm(H)×5 mm(V) ミラーあり：0.1 mm(H)×0.1 mm(V)
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 線回折計、 その場測定用ガス設備

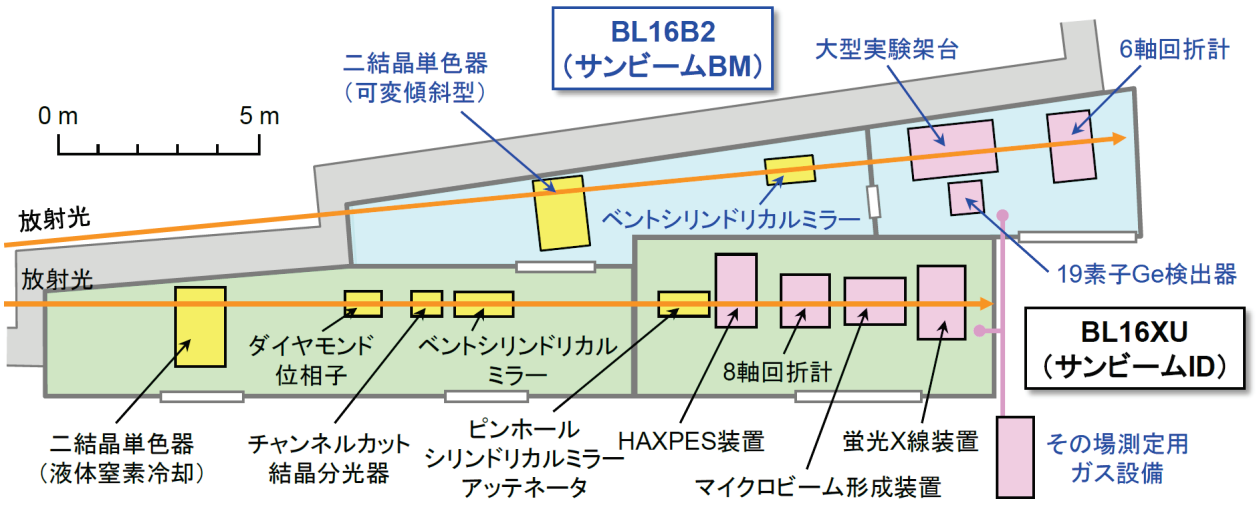


Fig. 1. BL16B2 の機器配置（2018 年 10 月時点）

XAFS 測定では、イオンチャンバー、ライトル検出器、転換電子収量検出器および 19 素子 Ge 半導体検出器を利用可能で、単色器の高速駆動によるクイックスキャン XAFS にも対応している。イメージング測定では、PILATUS 検出器、フラットパネル検出器、12 インチ X 線イメージインテンシファイアおよび CMOS カメラを利用可能で、X 線トポグラフィや X 線 CT、ラミノグラフィ、2 次元 XAFS など幅広い手法に対応する。6 軸 X 線回折計では、通常の X 線回折のほか、高エネルギー X 線回折および DAFS 測定が可能である。また BL16XU と共用で、その場測定用ガス設備や試料加熱ステージも利用可能である。

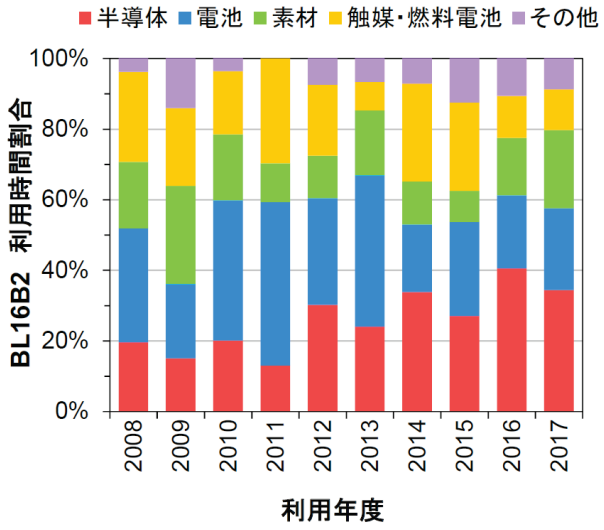


Fig. 2. 利用研究課題の適用分野の推移

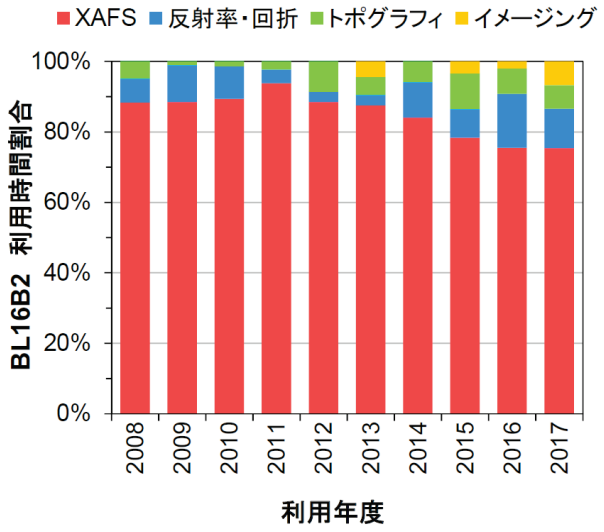


Fig. 3. 利用研究課題の測定手法の推移

3. 利用状況

BL16B2 で実施された各社の利用研究課題の適用分野および測定手法について、2008 年度から 2017 年度までの推移を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。縦軸は各社利用に配分されたビームタイムに占める割合である。

直近 3 年間の主な適用分野は半導体、電池、および素材だが、触媒・燃料電池やその他の分野でもある程度利用されている。これは測定対象の広い XAFS に加えて、X 線回折、トポグラフィ、イメージングなど多様な手法を短時間で切り替えて利用できるという BL16B2 の特長によるものと考えられ、GaN や SiC などの化合物系半導体、Li イオン二次電池、鋼材や蛍光体、排ガス浄化触媒など幅広い分野へ適用されている。

一方、測定手法は XAFS が 7 割以上を占めるが、2016 年度に比べると 2017 年度はイメージングの割合がやや増加した。これはイメージング測定のニーズの高まりと、これに対応した X 線 CT およびラミノグラフィ用高精度試料ステージの導入や測定、解析環境の整備の相乗効果によるものと考えられる。また XAFS については、透過法 XAFS とエネルギー走査 X 線回折を組み合わせた Li イオン二次電池電極のオペランド解析や、イメージング用検出器を用いた 2 次元 XAFS 解析など、他の手法と組み合わせた利用も行われており、今後もこのような複合的かつ高度な測定方法の開発、利用が期待される。

4. 研究・技術検討事例

2017 年度は、イメージング測定の機能向上を目的として、平板試料で X 線 CT 観察を行うためのラミノグラフィシステムの導入、立ち上げを行った[1]。これにより、これまで BL16B2 の X 線 CT では観察できなかった電子基板など平板試料の観察が可能となった。

ラミノグラフィシステムでは、平板試料が回転しても透過光量が大きく変化しないよう、X 線の透過軸に対して試料回転軸を傾斜させる必要がある。このため、試料重量等によらず傾斜回転軸の偏心がないよう、偏心精度 1 μm 以下の高精度回転ステージと、試料位置調整用の高精度自動並進ステージを導入した。

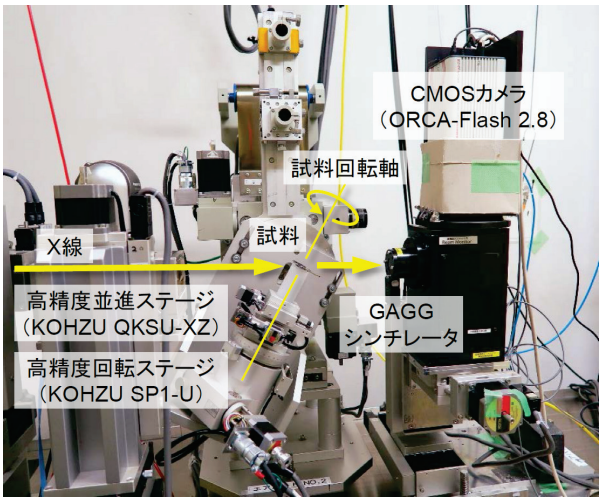


Fig. 4. ラミノグラフィ測定のセッティング

さらに装置の切り替えおよび調整の迅速化のため、これらを 3 次元観察専用ユニットとして構築した。また制御系についても、トリガーパルス出力が可能なステッピングモーターコントローラを導入することで、従来のステップスキャン測定よりも高速な連続スキャン測定に対応させた。なお、制御ソフトウェアについては兵庫県ビームラインから提供いただいたほか、再構成アルゴリズムは SPring-8 内で開発されたものを使用しており、他のビームラインで再構成したデータとの整合性を確保している。

導入されたラミノグラフィシステムの性能評価のため、IC チップを搭載した電子基板を観察した（Fig. 4）。X 線のエネルギー52 keV、試料回転軸の傾斜 30°、積算時間 1 秒で 0.1° ごとに 3600 枚の画像を取得し、測定時間は連続スキャンで 1 時間 30 分、ステップスキャンで 4 時間 30 分であった。再構成で得られた断層像の一部を、実験室の X 線 CT 装置（SMX-160LT）による結果を含めて Fig. 5 に示す。(a)新規導入した高精度ステージによる結果を、(b)従来の汎用ステージと比較すると、いずれもハンダ内で最小 10 μm 程度のボイドまで観察できるものの、前者の方がアーティファクトは少なく、微小なボイドの形状まで

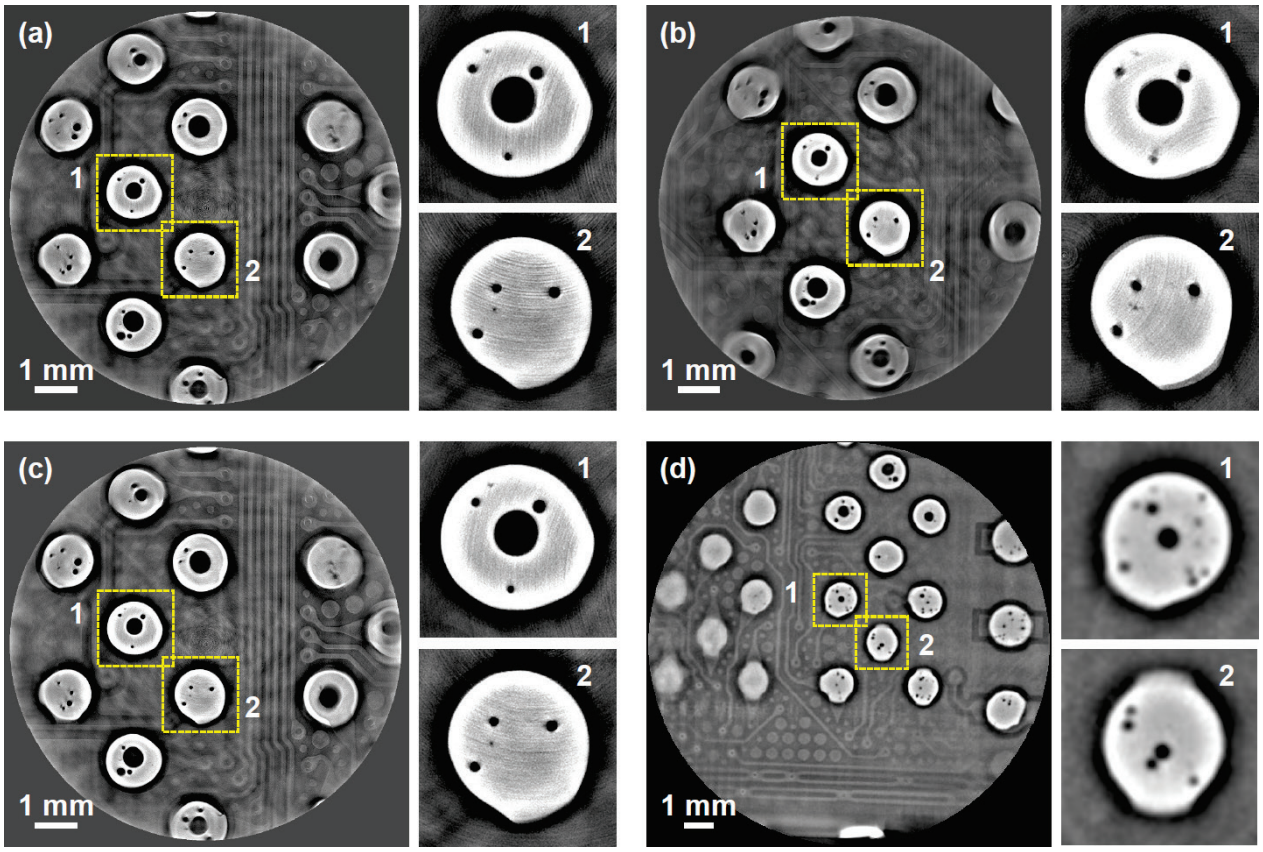


Fig. 5. 電子基板のラミノグラフィ再構成像
(a) 新規導入ステージ（連続スキャン）
(b) 従来の汎用ステージ（連続スキャン）
(c) 新規導入ステージ（ステップスキャン）
(d) マイクロフォーカス X 線 CT 装置

鮮明に観察できた。さらに(c)新規ステージによるステップスキャン測定と比較したところ、有意な画質の差は認められず、連続スキャンによる測定時間短縮で測定効率が大幅に向上することを確認できた。また、(d)実験室装置による結果と比較すると、特に小さなボイドでは BL16B2 の方が圧倒的に鮮明な画像が得られており、実効的な分解能が高いことを確認できた。

今回のラミノグラフィシステム導入により、X 線 CT・ラミノグラフィ測定の高精度化、高速化、高効率化を実現できた。2018 年度にはイメージング測定の大視野化、高分解能化を実現するノイズフリーX 線イメージングシステムの導入を予定しており、本システムとの組み合わせでさらなる成果創出が期待される。

参考文献

[1] 高尾 直樹:サンビーム年報・成果集, 7, pp.16-19 (2018).

サンビーム共同体 2018 年度合同部会長
株式会社東芝　吉木 昌彦

X 線・中性子線反射率解析ソフトウェア AXRef

1. はじめに

X線反射率法（X-Ray Reflectivity: XRR）及び中性子反射率法（Neutron Reflectivity: NR）は、平坦な基板上の薄膜・多層膜の深さ方向の膜質、具体的には各層の膜厚、膜密度、界面のラフネス等を非破壊的に求めることができる分析・解析技術である。現在、特にXRRは世界中の放射光施設や市販のX線回折装置に広く普及している。しかしながら、その普及状況と比べると、XRR及びNRのデータ解析方法や解析用ソフトウェアなどの技術的な情報は少ないと言わざるを得ない。そこで、サンビーム共同体ソフトSGにおいて、Windows PC上で簡単に利用できるXRR及びNR用の解析ソフトウェアAXRef（Analysis of X-ray Reflectivity）を新しく準備した。

AXRefは2017年8月にソフトSGが主催で開催したXRR解析ソフト講習会で初めて公開された。これまでに新機能の実装を含めて何回かのアップデートを重ねており、現在は2018.9.30バージョンが最新版となっている。AXRefは、サンビーム共同体のホームページ（https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html）より入手可能である。

2. AXRefの主要機能

Fig. 1にXRR及びNRの解析の一般的な流れとAXRefの主要機能を示す。AXRefは、測定データの解析を行うメインのプログラムとデータ解析に有用な3つのユーティリティソフトからなり、5つの機能、

① 測定データの数え落とし補正機能と分割測定データを連結する機能（Djoin）、
② フーリエ変換によって膜厚の予測計算を行う機能（AXRefのFourierメニュー）、
③ 各層を構成する物質のX線散乱因子、及び中性子散乱長を計算し保存する機能（Make_Materi_File）、
④ XRR及びNRの解析を行うためのモデルパラメータを作成する機能（AXRef_Param_Editor）、

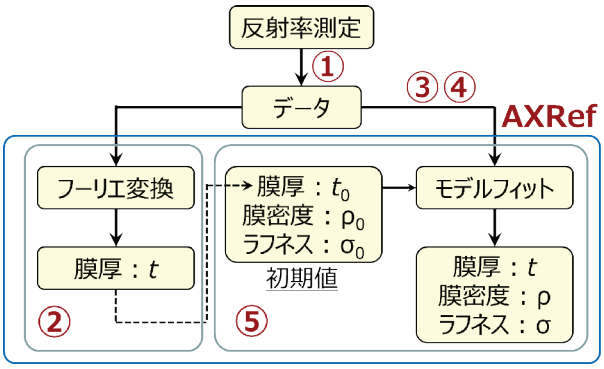


Fig. 1. XRR及びNRの解析の一般的な流れとユーティリティソフトを含むAXRefの主要機能（①～⑤：それぞれ本文中の番号に対応）

⑤ 多層膜モデルを用いてXRR及びNRのシミュレーション及びフィッティングを行う機能（AXRefのModel Fitメニュー）、

で構成されている。

Fig. 2に、Djoinによる測定データの数え落とし補正と連結機能を示す。通常XRR及びNRデータは、観測される反射強度に応じて測定時間やアテネータを調整し、一部オーバーラップ領域を設けて角度領域ごとに分割して測定される。Djoinは、このようにして測定した

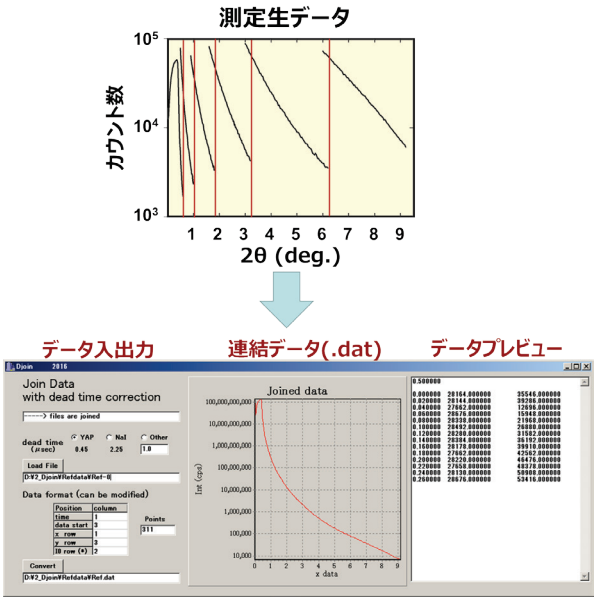


Fig. 2. Djoinによる測定データの数え落とし補正と連結

連番のデータを読み込み、連結データ（拡張子はdat）として出力するソフトである。測定データの読み込みには、計測時間の行番号、データがスタートする行番号、及びX値の列番号、計数値の列番号等を指定する必要がある。連結の際、シンチレーション検出器のタイプ（NaIもしくはYAP）を選択するか数え落とし時間（dead time）を直接入力することによって、観測強度が補正される。

XRR及びNRにおいて、測定した薄膜・多層膜試料の設計膜厚が不明な場合だけでなく、測定試料表面の酸化や汚染、多層膜界面での拡散や反応によって、観測されたデータの振動周期が測定者の予想と大きく異なることが往々にしてある。こういった場合、Fig. 3に示したAXRefのFourierタブメニューを利用して、測定データの振動成分のフーリエ変換を行うことで測定試料に含まれる膜厚成分を抽出すると便利である[1]。連結データを読み込み、フーリエ変換するデータ範囲、ウェイトの設定（基準となるフレネル反射率の使用の有無の選択）、フーリエ変換の方式等を指定することによって、測定データのフーリエ変換が可能となる。抽出した膜厚成分は、後述するAXRefのModel Fitメニューにおいて、解析パラメータの初期値として入力すると良い。Fig. 3では例としてSi基板上に存在する膜厚75 Å相当の振動成分を抽出した例を示す。

Fig. 4及びFig. 5は、AXRefのModel Fitメニューを利用してXRR及びNRのシミュレーションやデータ解析を行うために必要なパラメータファイル（拡張子はpar）を作成するユーティリティソフトである。AXRefでは、各層を構成する物質の原子散乱因子及び散乱長は物質固有の値を持ち、すなわちフィットパラ

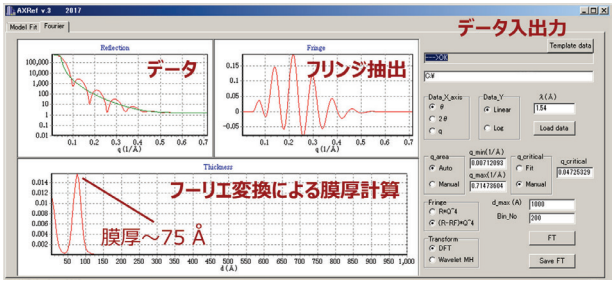


Fig. 3. フーリエ変換による膜厚予測計算（AXRefのFourierタブメニュー）

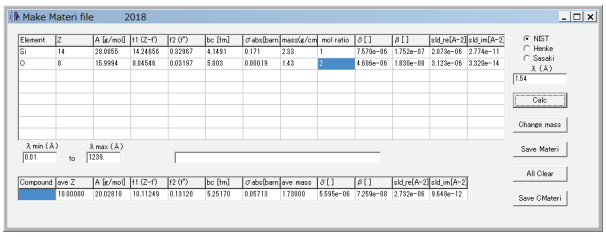


Fig. 4. 物質のX線散乱因子、及び中性子散乱長を計算するMake_Materi_fileソフトウェア

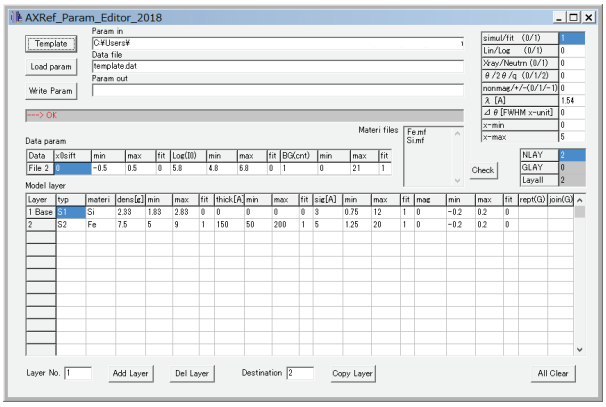


Fig. 5. AXRefのModel Fitメニューを使用してXRR及びNRの解析を行うためのモデルパラメータを作成するAXRef_Param_Editor

メータではなく、質量密度が材料の状態や作製方法に依存すると考え、これをフィットパラメータとして取り扱う。解析においては、原子散乱因子及び散乱長と質量密度の積が各層の反射率に寄与する。従って、AXRefでは物質に固有な原子散乱因子及び散乱長を予めマテリアルファイル（拡張子はmf）として連結データやパラメータファイルと同じフォルダに格納しておく必要がある。AXRefのModel Fitメニューでも膜厚や密度など各層のパラメータを直接入力・編集が可能であるが、AXRef_Param_Editorを使用することで、層の追加や削除、パラメータの複製などを容易に行える。Fig. 6にパラメータファイルの例を示す。Fig. 6はSi基板上のFe単層膜に対応したパラメータファイルを示している。パラメータファイルには、光源の種類、波長、バックグラウンドなどの光学系のパラメータの他に、マテリアルファイルを指定して基板及び薄膜・多層膜の構造パラメータを入力する。

上記の作業により、連結データ、マテリアルファイル及びパラメータファイルの準備が

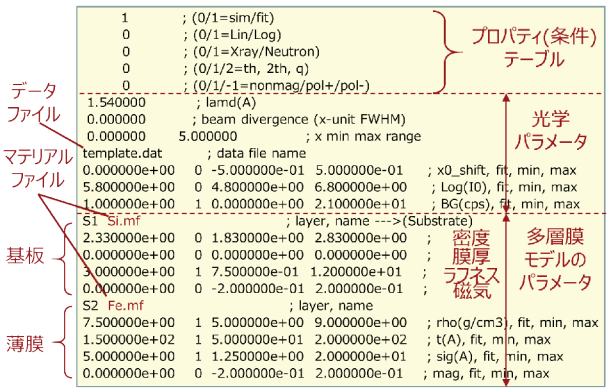


Fig. 6. AXRefのModel Fitに入力するパラメータファイルの例（Si基板上のFe単層膜）。各パラメータは、パラメータ値、fit flag、誤差を考慮したパラメータ範囲（min側とmax側)の4列で表示される。

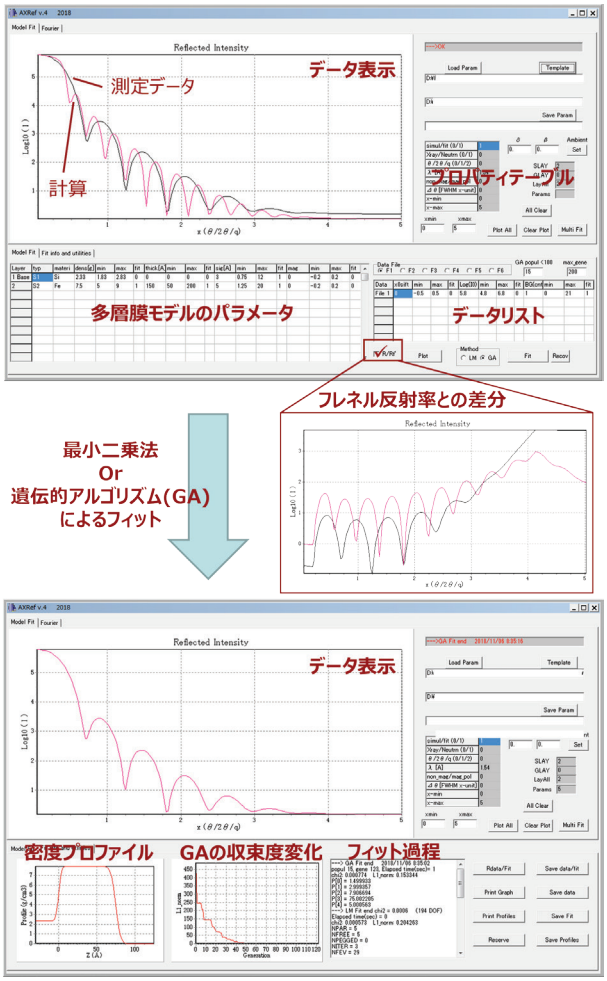


Fig. 7. AXRef の Model Fit メニューによるXRR・NR データのフィッティング

できたら、AXRefのModel Fitメニューにより XRR及びNRデータの解析を実行する。Fig. 7にAXRefによるXRRデータのフィッティング例を示す。Fig. 7はFig. 6に示したパラメータファイルに基づくフィッティングの様子を示しており、最初にパラメータファイルを読み込んで表示された測定データとパラメータファイルの数値（初期値）による計算結果にずれがあったものが、フィッティングの実行により計算結果が測定データとほぼ一致し、最適化されたパラメータと深さ方向の密度分布が得られたことを示している。

AXRefでは、フィッティングアルゴリズムとして最小二乗法（Levenberg-Marquardt法)、もしくは遺伝的アルゴリズム（Genetic Algorithm: GA）を選択することができる。また、GAにおいては、差分進化（Differential Evolution）法を採用している。一般に、最小二乗法によるフィッティングではパラメータの初期値が解に十分近い必要がある。一方、GAでは必ずしも初期値が最小二乗法ほど近い必要は無いが、フィッティングに要する時間が長くなる。

フィッティングにおいて、着目するパラメータを最適化するかどうかを0/1のフラグ（fit flag）で切り替えることができる。XRR及びNRの解析に限ったことではないが、フィッティングには解析者の注意と経験が必要である。最初から全てのパラメータを最適化するのではなく、XRR及びNRの計算値に大きな影響を与えるパラメータから順に最適化するのが通常である。また、例えば、プロファイルに敏感でないパラメータは固定したり、同種の層が複数存在する場合はパラメータを一致させたり、というような工夫も必要である。そのためには、予めマニュアルでのシミュレーションを実行することにより、パラメータとXRR及びNRの計算値との関係を把握しておくと良い。なお、パラメータに同一の値を利用するという拘束条件を加えるには、fit flagに同じ値にする層に対応した番号にマイナスをつけた値を指定する。

3. AXRef の高度な機能

ここでは、AXRef の Model Fit メニューを

利用した高度なXRR及びNRデータの解析例について紹介する。

AXRefは6個までのパラメータファイルを順次読み込むことが可能である。読み込んだパラメータファイルは、それぞれ独立に、もしくは同時に解析することができる。この機能を利用して、同じ測定試料に対して波長や光源の違いなど異なった条件で測定した複数の反射率を、同じモデル構造を用いて同時に解析することが出来る（マルチコントラスト法）。この機能は、AXRefの Model Fit メニューにおいて、複数のパラメータファイルを読み込んだ後、「multi fit」ボタンを押すことによって実行可能である。Fig. 8 に3種類の X 線波長で取得した XRR データをマルチコントラスト法で解析した例を示す。

AXRefでは、同じ層構造が周期的に繰り返される「超格子構造」を持った測定試料の解析が可能である。この場合、単位構造となる層を G#（#には番号を入力）で指定し、繰り返し回数をパラメータファイルに入力する。また、通常超格子膜は成膜中に界面ラフネスは徐々に増大することがあるため（ラフネスの伝播）、周期の最初と最後のラフネスに比例して界面ラフネスを変化させるオプション（sigjoin）も準備した。Fig. 9 に超格子膜の XRR データを解析した例を示す。

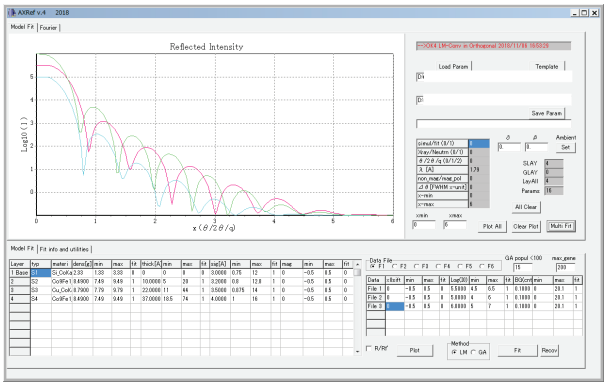


Fig. 8. AXRefを利用したマルチコントラスト法の解析例

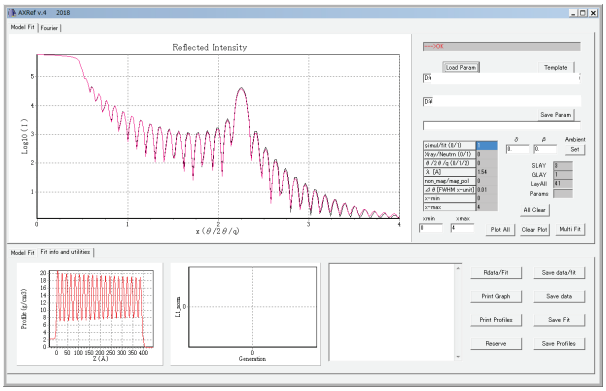


Fig. 9. AXRefを利用した超格子膜試料の法の解析例

4. まとめ

本稿では、サンビーム共同体ソフト SG において新しく準備した、XRR及びNR用の解析ソフトウェア AXRefの紹介を行った。測定データの連結機能から、実際に AXRefを用いてXRR及びNRデータのフィッティングを実行する過程、さらに AXRefの高度な機能について解説した。ただ、AXRefは XRR及び NR データを解析するための多種多様な機能を持っており、本稿では説明しきれなかった部分も多くある。その点に関しては、ソフトウェアに付属したマニュアルを参照されたい。

注意事項

［動作環境］AXRefは、現在サポートされている Windows OS 環境での動作を確認していますが、動作を保障するものではありません。ソフトの実行にインストールは不要です。

［免責事項］このソフトウェアは、利用者の責任において実行するものとし、このソフトウェアの実行により発生した、いかなる直接的・間接的被害についても、ソフト SG 及び作者は、その責任を負いませんのでご了承下さい。

参考文献

[1] K. Sakurai and A. Iida: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L113 (1992).

サンビーム共同体　ソフト SG 主査
株式会社富士通研究所　土井 修一

サンビーム多素子検出器の計数率評価

1. はじめに

BL16B2 のように偏向電磁石を光源とするビームラインは、BL16XU のようにアンジュレータを光源とするビームラインと比べて広いエネルギー領域を連続的にカバーする。このことは原理的に、X 線のエネルギー掃引が必須であるX線吸収測定（X 線吸収微細構造法，X-ray Absorption Fine Structure ; XAFS）[1]との相性が良い。実際、昨年の統計において、BL16B2 で行われた実験のうち、8 割近くが XAFS 実験として計上されている[2]。実験原理として XAFS は吸収分光法の 1 種であり、本来は試料を透過する前後のX線の強度を直接測ることが要求される（透過法）。しかし特に産業応用の場合は、工業製品をなるべくそのままで計測したいという要請から、試料の加工を最低限に抑えたいという要求もあり、試料を透過法に適した形状への加工が好まれず、透過法の適用が難しいことも多い。そこで、吸収量を測る代わりに X 線を吸収した試料から放出される電子あるいは X 線（蛍光）の強度がX線吸収量に比例するとの仮定の下、放出される電子あるいは X 線（蛍光）の強度を測定して吸収量を見積もる電子収量法（Electron Yields）や蛍光収量法（Fluorescence Yields ; FY）が用いられる。実際 BL16B2 では微量元素や薄膜試料、あるいは表面敏感計測のために蛍光収量法が多用されている。

以上のような背景から、FY-XAFS 実験に必要な高感度の蛍光検出器の導入は XAFS 装置 SG としては非常に重要な課題であり、2008 年に SPring-8 の他ビームラインでもよく用いられているキャンベラ社製の 19 素子半導体検出器（19 素子 SSD）を導入し、ビームラインの主要な実験設備として活用している。次年度以降に予定されているサンビームの第Ⅲ期計画においても、新たな多素子検出器と信号処理システム導入を計画している。XAFS 装置 SG では新多素子検出器導入の効果と 19 素子 SSD 検出器の経年劣化の定量的評価を目的として、19 素子 SSD の計数率評価を行っており、その結果を本稿で報告する。

2. 実験

計数率評価の実験は、BL16B2で行われた。試料として6 μm厚の銅箔を用い、9 keVに単色化したX線をこの試料に照射して行った。試料と検出器の位置関係は決まっており、アルミニウム製のアッテネーターの厚さを変えることで、試料に照射されるX線強度（IC）を制御し、試料前におかれたI0チャンバーの電流強度と銅箔から放出される蛍光X線強度を19素子SSDを用いて計測した。詳細は後述するが、SPring-8ではフィリングパターンによりX線の時間構造が変化する。半導体検出器の計数率は実はこのX線の時間構造にも影響を受けるため、各フィリングパターンでの計数率評価が必要となる。そのため、計数率評価実験はXAFS装置SG作業として単体の作業ではなく、サンビーム各社の利用枠における調整時間等を利用し、各実験担当者が行った。Table 1に2018A期のフィリングパターン（運転モード）一覧を示す。

Table 1. フィリングパターンとDeadtime

2018A フィリングパターン一覧	2018A (μs)			2009 年度 (μs)		
	τ_{ICR}	τ_{SCA}	τ_{total}	τ_{ICR}	τ_{SCA}	τ_{total}
A-mode： 203 bunches	0.32	1.32	1.63	0.31	1.27	1.58
B-mode： 4 bunch train×84	0.30	1.33	1.63			
C-mode： 11 bunch train×29	0.32	1.29	1.61	0.28	1.3	1.58
D-mode： 1/7-filling+5 bunches	1.17	2.07	3.24	0.86	2.33	3.19
E-mode： 2/29-filling+26 bunches	0.82	0.67	1.49			
H-mode： 11/29-filling+1 bunch	0.59	1.97	2.56			

3. 半導体検出器の動作原理

まず、半導体検出器の動作原理を簡単に説明する[3]。通常、半導体である検出素子（19素子SSDの場合はGe）にある一定以上のエネルギー（hv）を持つ光子（フォトン；X線）が照射されると、価電子帯にある電子がフォトンのエネルギーを受け取って伝導体に励起され電子 - 正孔対が生成される。この時検出素子に電圧がかかっていれば電子・正孔は電圧に従って移動して電流が流れる。１個のフォトンから生成される電子数nは次の式で計算できる。

$$n = hv/\varepsilon$$

ここでhvはフォトンのエネルギー、εは一つの電子を価電子帯から伝導帯に励起するのに必要なエネルギーになる。例えば、Geではεの値は2.96 eVとされている。よって、1個のフォトンにより1.602×10^{-19} C×nの電荷パルス電流が生じることとなり、このパルス電流を波高分析することで、入射したフォトンのエネルギーが求められる。しかし、このパルス電流の波高分析処理している間に別のフォトンが飛来してもそのフォトンによるパルス電流は検出することができず数え落としが生じる。一般的に、放射光で行われる実験は高計数率実験になることが多く、数え落としは常に気にしておく必要がある。

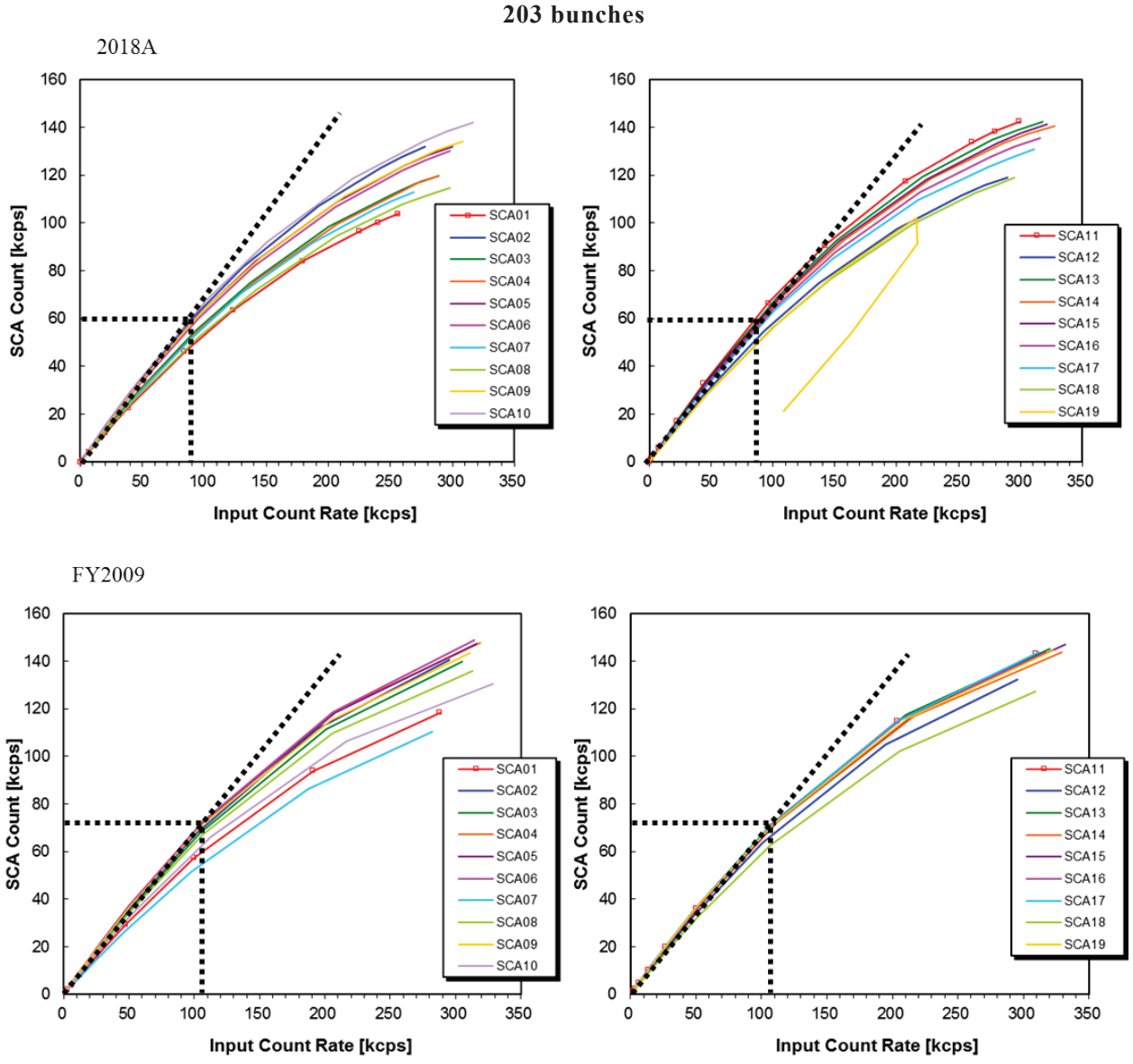


Fig. 1. 上 2 枚：2018A 期の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。
下 2 枚：2009 年度の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。

数え落としの評価は、I0チャンバーで計測するX線の強度（I0）に対して、19素子SSDよって計測されるすべての信号（ICR）と銅の蛍光線（K線）をウインドウを切って切り出した信号（SCA）の相関をプロットすることで行う。通常は、I0とICR、ICRとSCAの関係をプロットし、以下のような理論式にフィッティングすることで不感時間τを求める。

$$N_{obs} = A \cdot N_{true} \cdot (1 - N_{true} \cdot \tau)$$

I0とICRの関係からτ_{ICR}が、ICRとSCAの関係からτ_{SCA}が求められる。τ_{ICR}とτ_{SCA}の和を不感時間τ_{total}すると、この値が大きくなることは数え落としが多発していることを意味し、素子あるいは回路が劣化していることが疑われる。

また、SSDと検出系回路が1つのパルスを処理するのにかかる時間はμsのオーダーであるが、SPring-8のマルチバンチ運転（203 bunches mode）ではバンチの間隔は23.6 nsであり、あまり影響を受けない。しかし、他のフィリングパターンではバンチ長が1 μsを超えるものもあり、こういった条件ではX線の時間構造が計数率に影響を与える。よって、フィリングパターン毎の計数率の評価が必要になる。

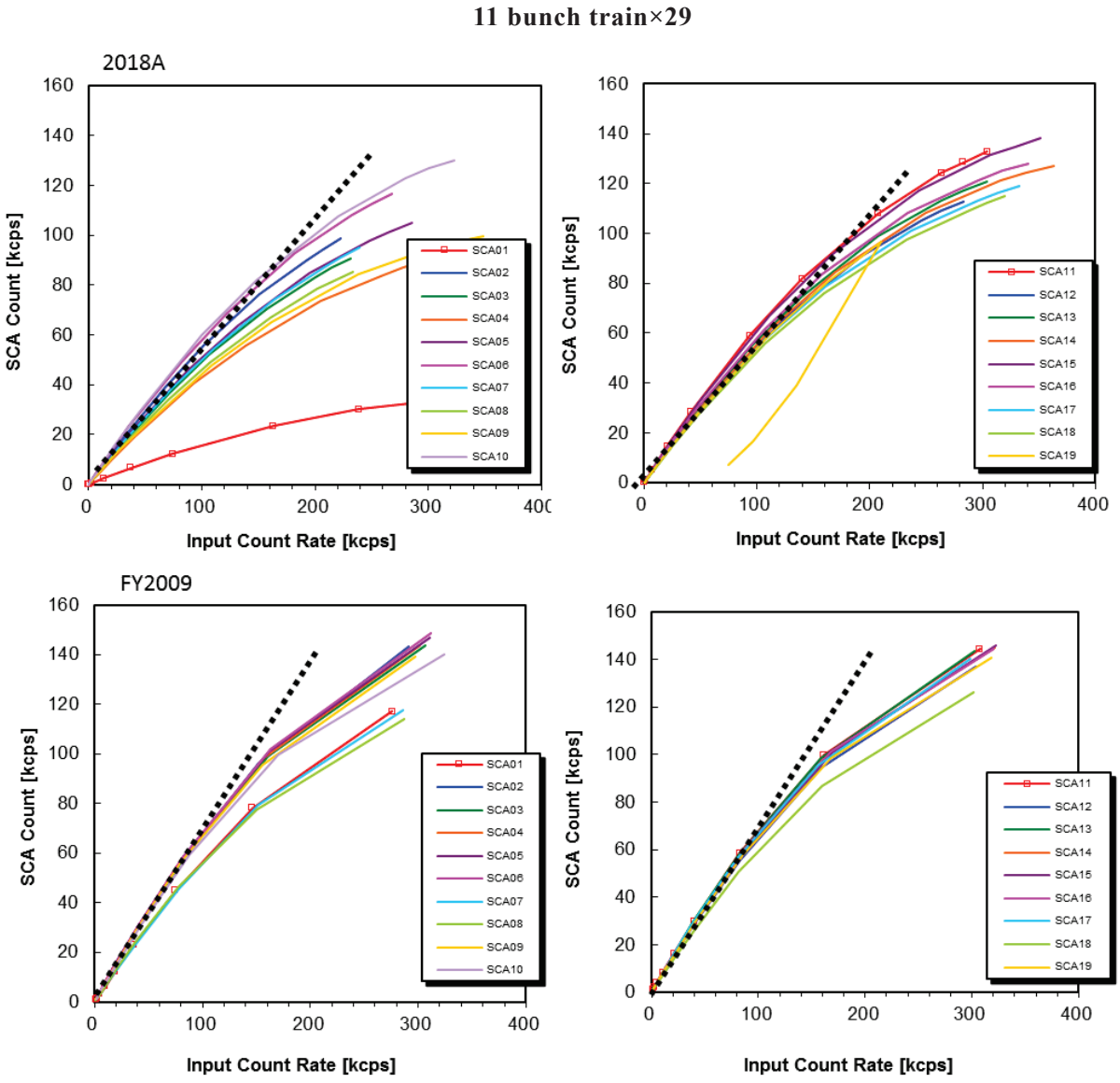


Fig. 2. 上 2 枚：2018A 期の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。
下 2 枚：2009 年度の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。

4. 結果の解析

XAFS装置SGとしては同様の調査を2009年度にも行っており、この2009年度の実験結果と比較することで検出器計数率の経年劣化の評価を行う。2018A期と2009年度の共通のフィリングパターンは203 bunches、11 bunch train×29、1/7-filling + 5 bunchesの3つのフィリングパターンであり、この3つのモードの比較を行う。

203 bunchesはいわゆるmulti bunch モードであり、蓄積リング全周において等間隔（23.6 ns毎）に203個のバンチに電子が入っている。11 bunch train×29は連続11バンチのかたまりが、全周において等間隔に29ある。バンチのかたまりは19.7 nsの長さがあり、かたまり同士は145.5 nsの間隔になっている。1/7-filling+5 bunchesは全周を7等分し、1/7には連続して85 mA相当の電子が入り、残りの部分は等間隔5カ所に各3.0 mA相当のバンチがある[4]。

Fig. 1に203 bunchesに対するICRとSCAの相関図をチャンネル（素子）毎に示す（SCAXXのXXが素子の番号）。上段の二つが2018A期、下段の二つが2009年の計測結果である。2018A期はSCAが60 kcps程度まで直線性が保たれているのに対し、2009年度の結果では70 kcpsを超える程度まで直線性が保たれており、10~15%ほど直線性が悪化しているような結果が得られている。また、ch19の素子に関しては明らかに挙動がおかしく、この素子そのものあるいは回路系に何らかの経年劣化が生

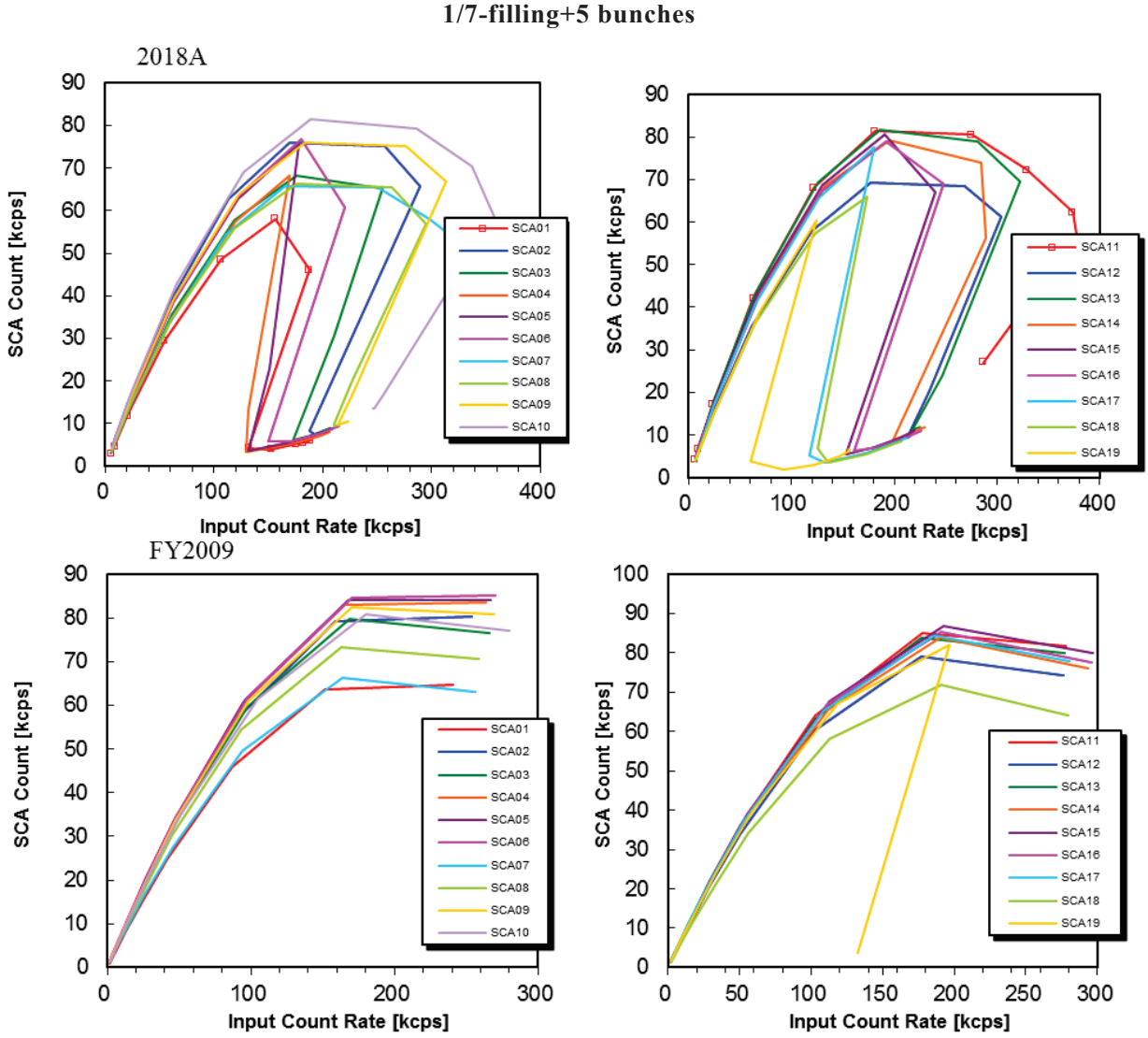


Fig. 3. 上 2 枚：2018A 期の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。
下 2 枚：2009 年度の測定結果。左側が ch1-10、右側が ch11-19 の結果。

じていると考えられる。

次にFig. 2に11 bunch train×29の結果を示す。2009年の結果ではこちらも同じく60 kcps程度まで直線性が保たれているように見えるが、2018A期の結果では30 kcps程度までしか直線性が保たれていない。また、203 bunchesで挙動のおかしかったch19に加えてch1の挙動もおかしくなっており、素子ごとに素子そのものあるいは回路系の劣化の程度が異なることが見て取れる。

最後にFig. 3に1/7-filling+5 bunchesの結果を示す。2009年度の測定結果でもch19の挙動が若干おかしいなど本質的にこのフィリングパターンと19素子SSDの相性が悪いことがわかる。2009年度の測定結果はch19を除くとICRの値150 kcps程度までは単調増加しており先に示した理論式での補正曲線作成可能と考えられるが、2018A 期の測定結果はほぼすべての素子の挙動がICRが150 kcpsを超えた程度から理論式から大きく外れており、補正曲線の作成も慎重に行う必要があることがわかる。

Table 1に先に示した理論式に従って求めたdeadtime τを示す。203 bunchesは2009年度に比べ2018Aでは値がわずかに悪化しており、経年劣化の効果が表れていると考えられる。11 bunch train×29は挙動のおかしいch1とch19を除いた結果でτを算出しているが、やはりdeadtimeの悪化は見られているが、τ_{SCA}に関しては若干値が良化しており、この結果についてはもう少し丁寧な解析が必要と考えられる。1/7-filling+5 bunchesでも2009年度度に比べてτ_{SCA}の値が2018A期のほうがよくなっているように見えるが、これは先にみたように理論式からかなり乖離した測定結果を無理やりにフィットした結果であり、取り扱いに注意が必要である。

5. まとめと今後の展望

2008年に導入した19素子SSDについて、導入直後の2009年と約10年後である2018年の計数率を半定量的に比較した。その結果、比較した3つのフィリングパターンいずれでも経年劣化と考えられる変化が見られたが、その程度は放射光X線の時間構造が平坦である203 bunchesと11 bunch train×29にくらべて時間構造が不均一で比較的長いパルス光が入るようなフィリングパターン（1/7-filling+5 bunches）で顕著になっている。

半導体検出器、特にGe素子半導体検出器の経年劣化の原因は、電極層形成のためにGeに薄くドープされたLiが、素子の冷却と加熱（室温まで）を繰り返す過程で拡散することが一つとされているが、その他信号処理回路系の劣化も原因と考えられる。サンビームでは今後新しい多素子検出器の導入と並行して、多素子検出器に対応したデジタル信号処理系の導入も進めており、今回の結果をデジタル信号処理系を用いた結果と比較することで、経年劣化の原因をさらに詳しく調べることができると考えている。

現在、放射光で行われる実験の光源として主流になっているのはアンジュレータなどの挿入光源であるが、得られるエネルギー帯域が狭くXAFSとは相性が良いとは言えない。Tapered Undulatorなどの新しい技術を使ったXAFS測定も検討されているが、当面は挿入光源に比べると2桁ほど暗いといわれる偏向磁石光源を用いた実験がXAFS測定の主流に位置づけられると考えられる。XAFSの一つの特徴は微量元素検出で、より微量な元素の検出、さらに構造解析をするためには光源を明るくするか、検出器の性能を上げるかの二つの方法が考えられるが、今のべたような事情から、XAFS実験においては光源を明るくすることは難しく、検出器の性能向上が有力になる。

今後、サンビーム・XAFS装置SGとしては高性能の多素子検出器の導入とともにデジタル信号処理系の整備などを進め、検出システム全体の性能向上をとおしてより優れた実験系を構築していく計画である。

参考文献

[1] 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).
[2] 本谷宗：サンビーム年報・成果集 **7**, 13 (2018).
[3] 伊藤真義, 谷田肇：放射光 21(4), 221 (2008).
[4] SPring-8 Web Site を参照 http://www.spring8.or.jp/ja/users/operation_status/schedule/bunch_mode

サンビーム共同体　XAFS 装置 SG 主査
株式会社日立製作所　南部 英

Part 2　サンビーム成果集

～2018 年度上期

SUNBEAM

2016B5310, 2017A5310
2017B5310, 2018A5311

BL16B2

三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響 (2)
Influence of Temperature and Gas Atmosphere Condition on Behavior of Precious Metals of Three Way Catalyst (2)

松田 千明[1]，中山 耕輔[1]，永井 良介[1]，濵田 明信[2]
Chiaki Matsuda[1], Kousuke Nakayama[1], Ryosuke Nagai[1], Akinobu Tsueda[2]

[1]川崎重工業株式会社, [2]川重テクノロジー株式会社,
[1]Kawasaki Heavy Industries, Ltd., [2]Kawasaki Technology Co. Ltd.

セリア（CeO_2）ジルコニア（ZrO_2）系酸化物に、ロジウム（Rh）と白金（Pt）またはパラジウム（Pd）を担持した排ガス浄化用触媒を調製し、高温下にて還元雰囲気と酸化雰囲気に交互に切り替えた際のPd・Pt の酸化状態を XAFS（X-ray Absorption Fine Structure）により観測した。その結果、貴金属種類・担持量によって価数変動が異なることが判明し、触媒劣化の傾向が異なる可能性が示された。

キーワード： 二輪車，三元触媒， in-situ XAFS，白金（Pt），ロジウム（Rh）

背景と研究目的

近年、環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。二輪車および四輪車では、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）などの貴金属をアルミナ（Al_2O_3）、セリア（CeO_2）、ジルコニア（ZrO_2）に担持した三元触媒を用いて、排ガス中の主な有害物質［一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NOx）］を無害な物質［二酸化炭素（CO_2）、水（H_2O）、窒素（N_2）］にそれぞれ酸化または還元している。

排ガスには酸素が含まれており、酸素過剰のときには NOx の還元が不完全となり、反対に酸素不足の時には CO、HC の酸化が不完全となる。したがって排ガスの HC、CO、NOx を同時除去するためには、空気と燃料の比率（A/F）を理想的な比率に制御しなければならない[1]。また、反応温度が浄化率に影響し、炭化水素の酸化などは温度が高いほど浄化率が高い。しかし、二輪車は四輪車に比べて加減速に伴う A/F の変動が大きいという問題がある[2]。

さらに、触媒の劣化にもガスと温度が影響する。例えばヨーロッパの法規では、一定距離を走行した後に排ガスを測定し、規制クリアの可否を判断するが、この一定距離の走行中に触媒性能は劣化する。触媒の劣化要因の一つに、貴金属の凝集が挙げられ、貴金属粒子径は温度、ガス雰囲気、時間の影響を受けることが知られている[3]。

また、Fig. 1に異なる2機種に搭載した触媒の、同じ走行モードを走行している間の温度頻度を示すが、排気量や触媒搭載位置などの影響で、車両ごとに触媒温度は大きく異なる。

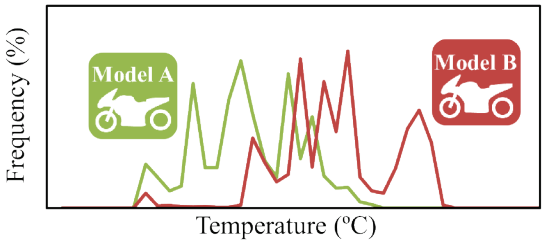


Fig. 1. Temperature of catalyst in Aging Cycle.

そのため、規制強化に向け高耐久な触媒を開発するには、ガス雰囲気変動と反応温度が貴金属に与える影響を解明することが重要となる。そこで、前報では高温/ガス雰囲気変動下でのPdのXANES（X-ray Absorption Near Edge Structure）スペクトル変化を観察した。その結果、温度によってPdの価数変動が大き

く異なることが判明し、二輪車搭載触媒の貴金属の酸化/還元状態をコントロールする事が耐久性向上に繋がることが示唆された[4]。

本研究では、貴金属種・担持量の異なる触媒を調製し、高温/ガス雰囲気変動下におけるPdやPtの価数変動を観察した。貴金属仕様と貴金属状態の関係を探ることで、二輪車の排ガス浄化用触媒の耐久性向上につながる方策を見出し、環境対応に優れた車両提供につなげることを目的とする。

実験

セリア-ジルコニア混合物（以下CZ、$CeO_2$50wt% + $ZrO_2$50wt%、第一希元素）に、白金（Pt）またはパラジウム（Pd）、およびロジウム（Rh）を総重量に対して各0~3.0wt%を含浸法にて担持し、Table 1のとおり三元触媒を調製した。調整した触媒は所定量の窒化硼素（BN）と混合し、ϕ10 mmのペレットに成型して実験に用いた。

Table 1. The supported amount of the precious metals.

	Pt	Pd	Rh
3%Pt/Rh/CZ	3 wt%		3 wt%
1%Pd/Rh/CZ		1 wt%	3 wt%
3%Pd/Rh/CZ		3 wt%	3 wt%
10%Pd/Rh/CZ		10 wt%	3 wt%

標準試料にはPd箔、Pt箔およびペレットに成型した酸化パラジウム（PdO）粉末、酸化白金（PtO_2）粉末を使用した。in-situ XAFS測定は、SPring-8のBL16B2のXAFS設備を用いて行った。計測には透過法を用いてQuick XAFSを利用した。Fig. 2に装置の概要を示す。

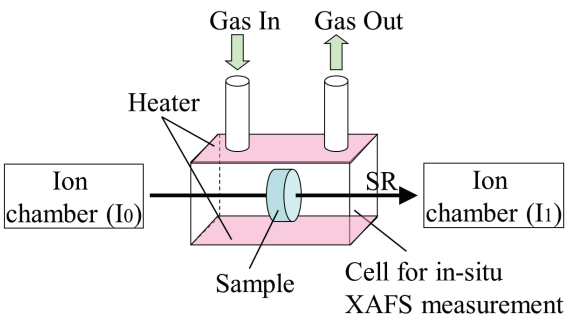


Fig. 2. Measurement system of in-situ XAFS.

触媒ペレットはXAFS測定用セルに設置し、加温および排ガス成分を模擬したガスを導入した条件下で測定を実施した。セルはヒーターを用いて室温～800°Cまで加温し、導入ガスは1800 ppm C_3H_6 + N_2バランス（リッチガス）と1.5% O_2 + 666 ppm C_3H_6 + N_2バランス（リーンガス）を30分間隔で切り替えた。照射X線はSi(111)面で単色化し、Pt-L_{III}吸収端（11.6 keV）またはPd-K吸収端（24.3 keV）を含むエネルギー範囲で13分のスキャン時間で15分ごとに測定した。

結果および考察

(1)貴金属種と価数変動

600°C、700°C および 800°C それぞれにおいて、ガス雰囲気をリッチおよびリーンに切り替えながら、3 時間以上連続で 3%Pt/Rh/CZ の Pt-L_{III}吸収端 XANES 計測を実施した。

Fig. 3 に代表として測定開始約 3 時間後のリッチガスまたはリーンガス中の 3%Pt/Rh/CZ の Pt-L_{III}吸収端 XANES スペクトルを示す。

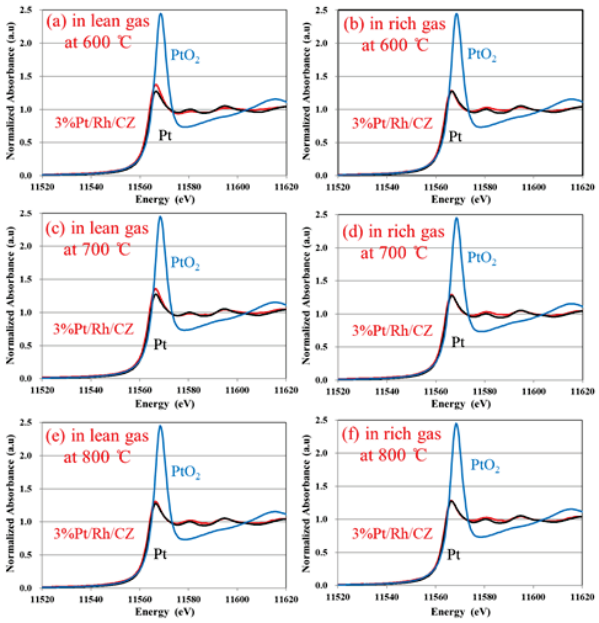


Fig. 3. Pt L_{III}-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Platinum Oxide(PtO_2) powder in room temperature, and 3%Pt/Rh/CZ at
(a)in lean gas at 600°C, (b)in rich gas at 600°C,
(c)in lean gas at 700°C, (d)in rich gas at 700°C,
(e)in lean gas at 800°C, (f)in rich gas at 800°C.

横軸は X 線のエネルギー（eV）、縦軸は規格化吸光度とした。また、比較のために室温、大気雰囲気下で測定した標準試料である Pt 箔と PtO_2 粉末の測定結果も示す。

3%Pt/Rh/CZ 中の Pt は 600～800°C のどの温度においてもガス変動中のスペクトルの変化は小さく、リッチガスとリーンガスのどちらの雰囲気下でもスペクトルは Pt 箔と近い形をしていた。

続いて、3%Pd/Rh/CZ でも 3%Pt/Rh/CZ と同様の計測を行った。Fig. 4 に代表として測定開始約 3 時間後の Pd-*K* 端スペクトルを示す。比較のために室温、大気雰囲気下で測定した標準試料である Pd 箔と PdO 粉末の測定結果も示す。

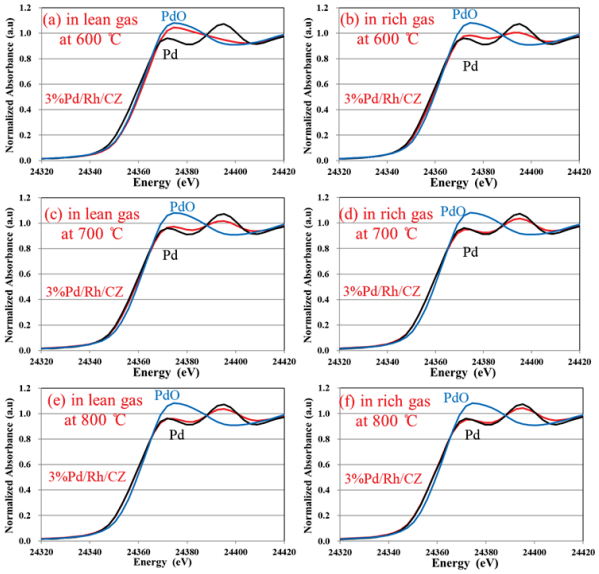


Fig. 4. Pd *K*-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide(PdO) powder in room temperature, and 3%Pd/Rh/CZ at
(a)in lean gas at 600°C, (b)in rich gas at 600°C,
(c)in lean gas at 700°C, (d)in rich gas at 700°C,
(e)in lean gas at 800°C, (f) in rich gas at 800°C.

3%Pd/Rh/CZ 中の Pd は、温度やガス雰囲気によってスペクトルの変化が見られ、600°C ではリーンガス中では PdO、リッチガス中では Pd に近いスペクトルと、大きく変動していたのに対し、800°C ではリッチガス中でもリーンガス中でも Pd に近いスペクトルであり変化が小さかった。

これらのことから、Pt と Pd では、ガス雰囲気・温度に対する価数変化の特徴が異なることが判明した。Pd は 600°C ではガス雰囲気変動に合わせて酸化・還元し価数が大きく変動するが、800°C では価数変動は小さかった。一方、Pt は 600～800°C のどの温度でも還元状態でガス雰囲気変動に対する価数変化は小さかった。

これらの Pt と Pd の価数変化の挙動の違いは、貴金属酸化物の安定性に起因していると考えられる。Pd の方が Pt よりも酸化物の安定性が高いため、600°C では酸化度が高い範囲で価数変動していたが、Pt は 600°C でも酸化度の低い状態で存在していた。

また、Pt の蒸気圧は金属状態よりも酸化物状態の方が高く、PtO_2 を経由して凝集すると考えられている[5]。一方、Pd の蒸気圧は酸化物状態よりも金属状態の方が高く、Pd の凝集は貴金属状態でより進行すると知られている。Pd は酸化物の状態で安定であり、Pd に解離して劣化が進むことも報告されている[6]。これらのことと、ガス雰囲気変動に対する価数変動が異なることより、二輪の使用条件でも Pt を担持した触媒と Pd を担持した触媒で劣化機構が異なることが示唆された。

(2)貴金属担持量と価数変動

Rh の含有量は一定で、Pd 担持量を 1、3、10wt%と変更した Pd/Rh/CZ を、それぞれ 600°C・800°C においてガス雰囲気を変動させながら XAFS 計測した。Fig. 5 に 600°C で、Fig. 6 に 800°C で計測した時の、計測開始約 3 時間後のスペクトルを示す。

600°C で、Pd 担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ ではリーン雰囲気下では PdO に、リッチ雰囲気下では Pd のスペクトルにほぼ一致していた。一方、Pd 担持量の多い 10%Pd/Rh/CZ では、リーン雰囲気下では PdO のスペクトルに一致しているものの、リッチ雰囲気下では Pd と PdO の間に位置しており、1%Pd/Rh/CZ と比較してガス雰囲気に対するスペクトルの変動が小さい。また、800°C では 1%、3%、10%のどの Pd 担持量でもガス雰囲気に対するスペクトルの変化は小さく、Pd に近い形であった。ただし、Pd 担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ

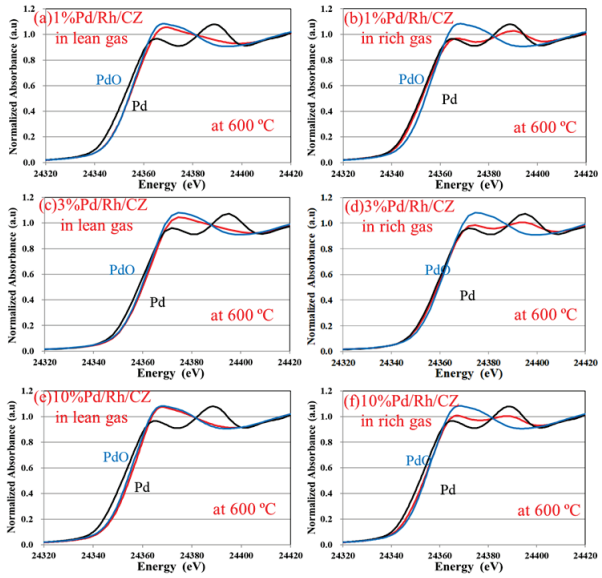


Fig. 5. Pd *K*-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide (PdO) powder in room temperature, and
(a) 1%Pd/Rh/CZ in lean gas, (b) in rich gas,
(c) 3%Pd/Rh/CZ in lean gas, (d) in rich gas,
(e) 10%Pd/Rh/CZ in lean gas, (f) in rich gas
at 600°C.

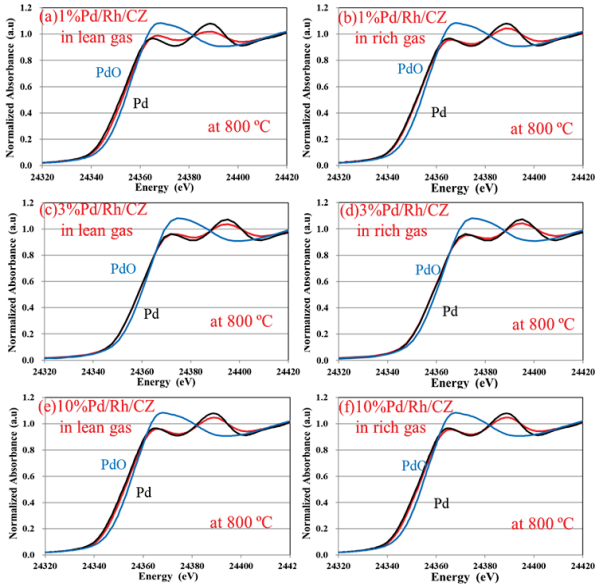


Fig. 6. Pd *K*-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide (PdO) powder in room temperature, and
(a) 1%Pd/Rh/CZ in lean gas, (b) in rich gas,
(c) 3%Pd/Rh/CZ in lean gas, (d) in rich gas,
(e) 10%Pd/Rh/CZ in lean gas, (f) in rich gas
at 800°C.

ではリーン雰囲気下では、スペクトルが Pd から PdO にわずかにシフトしていた。

このことから、Pd 担持量によってガス変動に対する酸化還元応答が異なっており、担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ では、価数が大きく変動していたのに対し、Pd 担持量の多い 10%Pd/Rh/CZ では、酸化・還元の変動幅が担持量の少ない試料と比べて小さいことが判明した。これは Pd 担持量が異なると表面原子の占める割合が異なり、ガスと接触する割合が変わるためと考えられる。これらのことにより Pd 担持量によって触媒劣化の傾向が異なる可能性が示された。

今後の課題

in-situ XAFS 測定によって、ガス雰囲気切替（リッチ / リーン）時の Pt および Pd の XANES スペクトルの変化を観測した結果、貴金属種類によって価数変動が大きく異なることが判明した。また、同じ貴金属でも触媒中の含有量によってその挙動は異なり、Pd 担持量が少ないほど、ガス変動に対する価数変動は大きいことが判明した。

そしてこの結果により、排ガス雰囲気変動下における二輪車搭載触媒の貴金属の価数変動は、その貴金属種や量によって異なり、触媒劣化の傾向が異なる可能性があることが示唆された。これらのことを考慮して最適な触媒仕様を選定し、環境性能と走行性能およびコストを両立するモーターサイクルの開発につなげたい。

参考文献

[1] 菊地英一，射水雄三，瀬川幸一，多田旭男,服部英：*新しい触媒化学*，131 (2014).
[2] 清瀧元，中元崇，岡田俊治：第 105 回触媒討論会予稿集 A, 2P78, 155 (2010).
[3] S. Matsunaga, K. Yokota et al.: SAE Paper 980664 (1998).
[4] 松田千明，中山耕輔，潰田明信：サンビーム年報・成果集 **6**, 123 (2017).
[5] 横田幸治，松永真一：*環境触媒ハンドブック* 第 4 章 第 3 節 (NTS, 2001).
[6] T. Kobayashi, S. Nagamoto, K. Ishikawa, T. Yamada: SAE Paper, **01**, 2927 (2000).

2015A5020, 2015B5020
2016A5020, 2016B5020

BL16XU

HAXPES を用いた Al 合金上酸化皮膜の変質挙動評価
HAXPES Analysis of Corrosion Behavior of Oxide Film on Aluminium Alloy

北原　周，横溝 臣智
Amane Kitahara, Mitsutoshi Yokomizo

株式会社コベルコ科研
KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

Al 合金上の表面処理皮膜の化学結合状態を硬 X 線光電子分光法（HAXPES）にて評価した。エージングおよびアニールの有無の条件より、ケイ酸ナトリウムで表面処理した皮膜は、酸エッチングのみで処理した皮膜よりも化学結合状態が安定であることが示された。非破壊で表面処理皮膜とアルミ合金界面の状態分析することで、酸化皮膜の変質挙動を評価することできた。

キーワード：硬 X 線光電子分光法，アルミニウム合金，表面処理膜，自然酸化膜

背景と研究目的

アルミニウム（Al）は電子部品、輸送機、容器、包装などに使用される最も身近な金属の 1 つである。Al は鉄に比べて比重が 1/3 程度と軽量であることに加え、鉄鋼製品の代替材料としても有用である。Al 製品として流通する際は、耐食性、化学的安定性や装飾性などを向上させるため、用途に合わせて様々な表面処理が施される[1]。このため、Al 表面や表面処理皮膜との界面の化学結合状態を理解し、表面処理皮膜を制御することが産業的に重要な課題である。

しかしながら、Al の化合物は、水酸化物に限っても多数の形態が存在する。例えば、安定なα-Al_2O_3 に遷移する過程には、準安定な酸化物を経由する多数の経路が知られている[2]。多様な Al の表面処理皮膜は非晶質である場合が多く、一般的な分析手法による構造解析は困難である。

Al 表面の状態分析手法については、赤外分光法を利用した事例が報告されている[3, 4]。しかし、ボイド等の影響によりスペクトル形状が変化するなど、定量的な状態分析には必ずしも十分ではない。実験室型の X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）による化学結合状態の解析は有用であるが、分析可能な深さが数 nm と浅く、Al の化合物はアルゴンイオンスパッタリングで変質しやすいため[5]、数 nm を超える皮膜の平均状態や皮膜界面の分析法としては不十分である。

照射 X 線エネルギーを高くした硬 X 線光電子分光法（Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES）は、数 10 nm 程度の分析深度を持ち、より高い束縛エネルギーの内殻電子軌道を観測できるため、Al 基板上の皮膜の分析に適した手法であると期待される。本研究では、HAXPES を用いて、Al 基板上の皮膜を非破壊で状態分析することを試みた。Al 合金上の 2 種類の表面処理皮膜の大気中エージングによる安定性を観察して、HAXPES にて表面処理皮膜分析の有用性を評価した。

実験

試料には 6000 系 Al 合金板（約 1mass% Si - 約 1mass% Mg 含有）を用いた。次の 2 種類の表面処理により、Al 合金上に皮膜を作成した。

1) 圧延後の表面の酸化皮膜を除去するため酸エッチング後、乾燥させて得た自然酸化膜（酸エッチング皮膜）。

2) 1)と同じ酸エッチング後、ケイ酸ナトリウム水溶液に浸した後、乾燥させて得た皮膜（ケイ酸処理皮膜）。

Table 1. Experimental setups of X-ray Photoelectron Spectroscopy

Method	HAXPES	XPS
Instrument	Scienta Omicron, Inc. R4000 analyzer in BL16XU hutch	ULVAC-PHI, Inc. Quantera SXM
Excitation energy	7947 eV	1486.6 eV (Al-$K\alpha$ monochromatic)
Take off angle	89° - 88°	45°
Core level	Al 1*s*, O 1*s*, Si 1*s*	Al 2*p*, O 1*s*, Si 2*p*, C 1*s*
Energy correction	Al alloy : Al 1*s* peak at 1559.5 eV Reference powder : non-correction	C 1*s* peak at 284.7 eV
Neutralizer	Off	On

2種類の表面処理皮膜の経時変化を評価するため、大気中にて2か月、4か月、8か月、10か月エージングした皮膜をHAXPES測定した。また、エージングによる状態変化と吸着水の影響を考察するため、エージング後の試料を180°Cで30分以上アニールして、吸着水を脱水させた試料も同時に測定した。

HAXPES測定はサンビームBL16XUに設置された装置[6]をTable 1の条件で用いた。化学結合状態を参照するための試料としてTable 2の粉末も同一条件でHAXPES測定した。なお、参照試料は、Table 1の条件でXPS評価も行った。参照試料は導電性の低い粉末であるため、HAXPESではInシートに粉末を埋め込み、XPSではカーボンテープ上に塗布して帯電対策を行った。

結果および考察

a) 参照試料による化学結合状態の評価

Al 合金上の表面処理皮膜の化学結合状態の基準とするため、まず参照試料の光電子スペクトルを評価した。HAXPES と XPS の結果を Fig. 1 に示す。HAXPES において、アルミナシリカと Kaolinite は帯電が強く、正常なスペクトルを得ることができなかった。

Table 2. Reference powder sample

Powder sample	Distributor
α-Al_2O_3	Kojundo Chemical Laboratory Co.,Ltd.
Boehmite, AlOOH	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
$Al(OH)_3$	KANTO CHEMICAL CO., INC.
Almina-silica, (Si:Al=7:3)	JGC Catalysts and Chemicals Ltd.
Kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Nichika, INC.

Fig. 1 (a) の HAXPES 測定における Al 1*s* ピーク位置を比較するとα-Al_2O_3 と $Al(OH)_3$ が同等で、AlOOH が高エネルギー側に観測された。一方、Fig. 1 (b)の XPS 測定における Al 2*p* ピーク位置は、α-Al_2O_3、$Al(OH)_3$、AlOOH の 3 種類はほとんど等しかった。AlOOH 粉末試料の極表面は深部と異なる状態である可能性がある。Si-O-Al 結合を持つアルミナシリカと Kaolinite の Al 2*p* は、前述の Al-O 系の 3 種類の粉末よりも、高エネルギー側にピークが観察された。

Fig. 1 (c) の HAXPES 測定における O 1*s* ピークの位置は、AlOOH と $Al(OH)_3$ が同等で、それらに比べα-Al_2O_3 は低エネルギー側に観測された。Fig. 1 (d) の XPS 測定における O 1*s* についても HAXPES と同様な傾向が得られた。しかし、AlOOH の XPS O 1*s* は、α-Al_2O_3 と $Al(OH)_3$ の 2 つのピークが合成されたようなスペクトル形状をしていた。AlOOH は深さ数 nm 未満の表面近傍とそれより深い場所で複数の状態が混在していると推察される。また、アルミナシリカと Kaolinite の XPS 測定における O 1*s* は前述の Al-O 系の 3 種類の粉末よりも、高エネルギー側に観測された。

Al 2*p* の束縛エネルギーの傾向も考慮に加え、Al 1*s* の束縛エネルギーは α-Al_2O_3 ≈ $Al(OH)_3$ < AlOOH < アルミナシリカ ≈ Kaolinite の順になると考えられる。

O 1*s* の束縛エネルギーは α-Al_2O_3 < $Al(OH)_3$ ≈ AlOOH < アルミナシリカ < Kaolinite の順

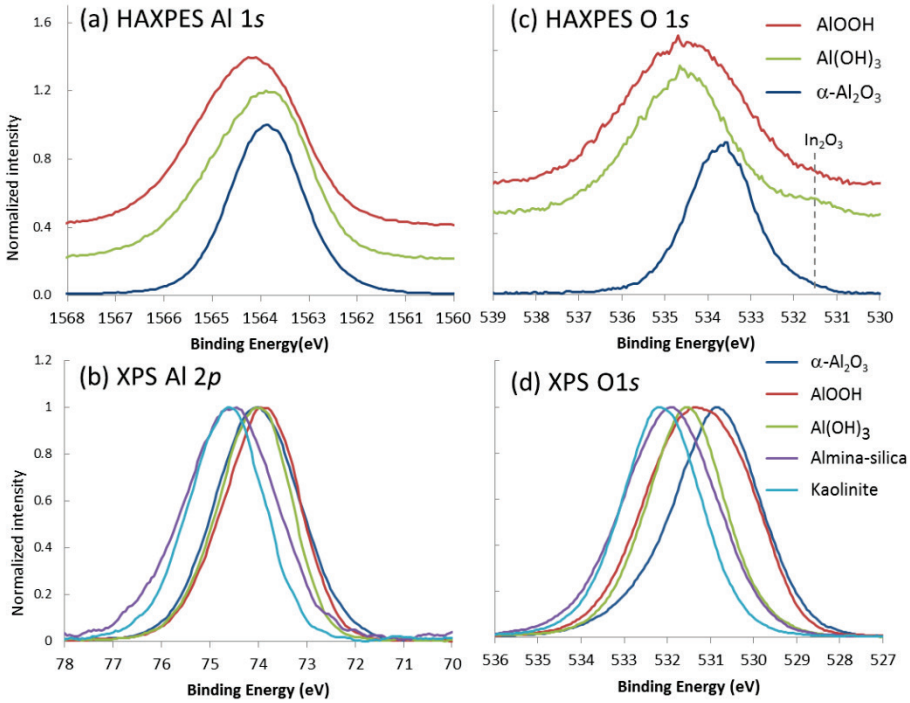


Fig. 1. HAXPES and XPS spectra of the reference powder samples.

になると考えられる。

α-Al_2O_3 とアルミナシリカの Al 2*p* と O 1*s* の傾向は菖蒲らの結果[7]と一致している。なお、菖蒲らは、シリカとアルミナの焼成体の XPS 分析により、Si/Al 比 0 から 2.3 程度までは、Si/Al 比の増加に従い Al 2*p*, O 1*s*, Si 2*p* いずれも束縛エネルギーが増加する傾向にあることを報告している。Al と Si の複合酸化物の挙動として、Al 合金皮膜における本研究の結果の参考とした。

b) Al 合金上皮膜の変質挙動の評価

Fig. 2にAl合金板上の表面処理膜のAl 1*s*スペクトルを示す。Al合金基材に由来するシャープなピークと、基材上の皮膜由来のブロードなピークが同時に観測された。2つのピークの相対関係に着目することで、帯電の影響を軽減した評価が可能になる。

基材のピーク強度で規格化すると、酸エッチング皮膜とケイ酸処理皮膜いずれも皮膜由来のピーク強度は約0.2で、膜厚は同程度であると推定される。基材由来のピークと皮膜由来のピークの束縛エネルギー差（ΔBE）は、表面処理後のエージング2カ月において、ケイ酸処理皮膜が酸エッチング皮膜より大きかった。ケイ酸ナトリウム水溶液による表面処理

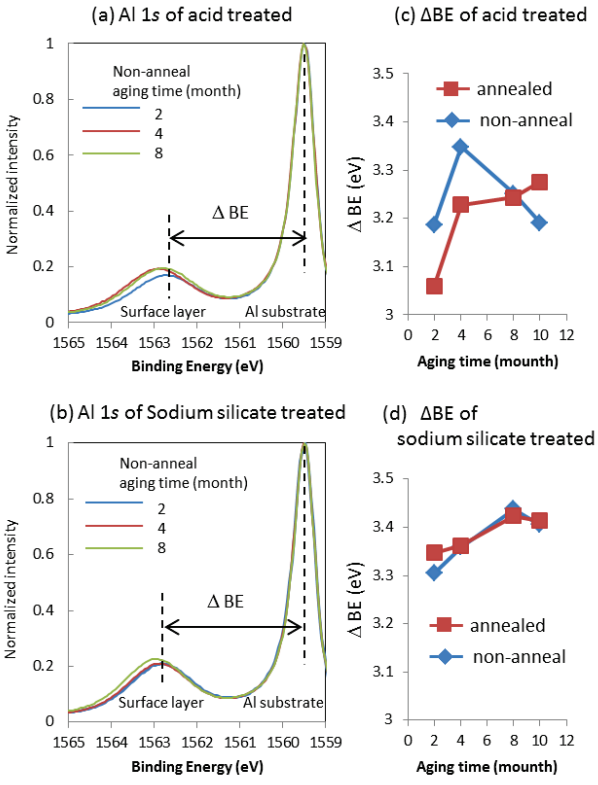


Fig. 2. HAXPES Al 1*s* spectra for (a) acid treated and (b) sodium silicate treated. The difference of Al 1*s* peak position between metal and oxide for (c) acid treated and (d) sodium silicate treated.

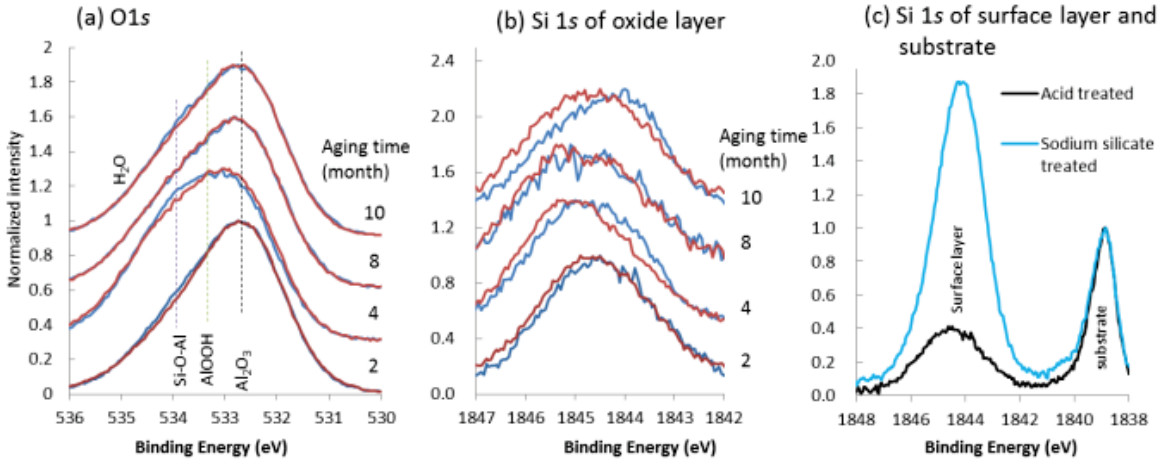


Fig. 3. HAXPES spectra for acid treated, (a) O 1*s*, (b) Si 1*s* of oxide layer, (c) whole area Si 1*s* of 2 month aging without anneal for acid treated and sodium silicate treated.

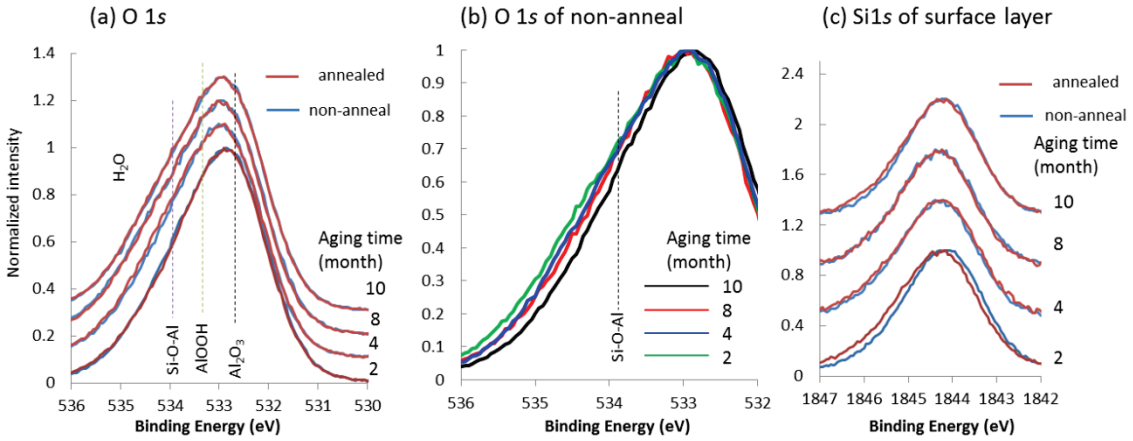


Fig. 4. HAXPES spectra for sodium silicate treated, (a) O1 s of aging, (b) O 1*s* of non-annealed, (c) Si 1*s* of aging and annealing.

では、シリケート皮膜が形成することが知られている [8]。参照試料のAl 1*s*の結果より、アルミノシリケート(Si-O-Al結合)は、Al酸化物よりも高エネルギー側に位置する。このため、ケイ酸処理皮膜はAl合金界面において、酸エッチング皮膜より高い被覆率でSi-O-Al結合を生成し、ΔBEが大きくなったと考えられる。

エージング時間およびアニールの有無によるAl 1*s*のΔBEの違いをFig. 2 (c)とFig. 2 (d)に示す。酸エッチング皮膜はアニールの有無でΔBEが大きく変化するのに対して、ケイ酸処理皮膜はアニールの有無でほとんど変化がなかった。また、ケイ酸処理皮膜はエージング時間に対しては、ΔBEは増加傾向にあった。

次に HAXPES の O 1*s* と Si 1*s* の酸エッチング皮膜の結果を Fig. 3 に、ケイ酸処理皮膜の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 (c) に示すように、酸エッチング皮膜とケイ酸処理皮膜いずれも Al 合金中の金属 Si に加えて、皮膜中の酸化物 Si が観察された。

光電子分光の測定手法とエネルギー軸補正法の違いによって束縛エネルギー絶対値が異なる。皮膜の状態を考察するため、Fig. 1 (d) の各参照試料のピークトップ相対位置を参考にして、HAXPES O 1*s* 状態の相対関係を Fig. 3 (a)と Fig. 4 (a)中に示した。酸エッチング皮膜中には α-Al_2O_3 が多いと仮定して、2 か月エージングした O 1*s* ピークトップ位置を α-Al_2O_3 の結合位置とした。なお、H_2O は NIST のデータベース[9]において、α-Al_2O_3 の O 1*s* よりも 2 から 4 eV ほど高いことを参考に Fig. 3 (a)と Fig. 4 (a)中に示した。

酸エッチング皮膜の皮膜中の Si 1*s* ピークは、Al 合金中の Si が表面で酸化したものに由来すると推定される。酸エッチング皮膜の

O 1*s* ピークと Si 1*s* ピークは、Al 1*s* と同様にエージング時間やアニール有無によって、複雑に変化した。ただし、酸エッチング皮膜の O 1*s* スペクトルの AlOOH や H_2O 位置の変化は小さく、アニールによる脱水の影響は少ないと考えられる。対して、エージング 8 か月以外では、酸エッチング皮膜の O 1*s* の Si-O-Al 結合付近の強度がアニール後にわずかに減少している。エージング 8 か月以外の酸エッチング皮膜では Al 1*s*、Si 1*s* も変化するため、化学結合状態が不安定なアルミノシリケートが酸エッチング皮膜中に微量存在すると推察される。

ケイ酸処理皮膜の O 1*s* のピーク形状は、酸エッチング皮膜より、高エネルギー側において強度が強い。Al 1*s* の結果と合せて、ケイ酸処理皮膜は、酸洗皮膜より、Si の比率が多いアルミノシリケートが形成していると推定される。また、4 か月以上のエージングでは、アニール有無による O 1*s* と Si 1*s* のピーク形状の変化はほとんどなかった。Fig. 2 (d) に示すケイ酸処理皮膜の Al 1*s* のΔBE は、エージング時間 2 か月から 8 か月の時間で増加がみられた。加えて、この期間では、Fig. 4 (b) 中のケイ酸処理皮膜の O 1*s* の Si-O-Al 結合位置付近の強度も同様に増えることが確認された。ケイ酸処理皮膜は、Si-O-Al 結合中の Si/Al 比が増加する、または、Si-O-Al 結合がさらに増えると推察される。

以上の結果より、酸エッチング皮膜では、Al 酸化物と基材中 Si が不安定な皮膜を生成して、エージングやアニールに対して化学結合状態の変化が大きいと推定される。一方、ケイ酸処理皮膜は、表面処理によって比較的安定なアルミノシリケートを多く含む膜を生成するため、エージングやアニールに対して化学結合状態の変化は小さいと推定される。

まとめと今後の課題

HAXPES によって、2 種類の表面処理皮膜の化学結合状態を評価した。10 nm を超える深い分析深さに加え、スパッタリングを用いない非破壊分析であるため、界面も含む皮膜の経時的な変質挙動を評価することが可能であった。他の分析手法では評価が困難な Al の表面処理皮膜の状態分析法として、HAXPES の優位性を示すことができた。

Al 合金の表面処理膜の耐候性は各種試験で確認することが可能である。しかしながら、皮膜およびその界面の化学結合状態に着目し、安定性のメカニズムを解明することは多大な労力が必要である。今後、HAXPES の表面処理膜の分析能力を Al 合金の表面処理技術の開発に活用したい。また、Al 以外の金属の表面処理皮膜へ応用することも容易であるため、材料開発において HAXPES 分析の利用価値は今後高まると期待される。

HAXPES は有益な分析である一方で、従来の XPS にあるようなデータベースはなく、基準となる試料の測定が必要である。また、分析深さが深いため、導電性の低い試料では帯電の影響を受けやすいという課題もある。BL16XU の HAXPES 装置は電子銃とイオン銃を備えており、適切な試料前処理と併用することで、状態分析が困難だった Al 合金上の表面処理皮膜および埋もれた界面の状態分析技術の拡充を進めたい。

参考文献

[1] 千葉和郎ら: 軽金属 **45**, 355 (1995).
[2] 田部浩三, 清山哲郎, 苗木和雄: *金属酸化物と複合酸化物*（講談社サイエンティフィック, 72-86, 1978）.
[3] J. B. Peri: J. Phys. Chem., **69**, 211 (1965).
[4] 大脇武史: 軽金属 **54**, 31 (2004).
[5] 橋本哲ら: 鉄と鋼 **78**, 149 (1992).
[6] 吉木昌彦: サンビーム年報・成果集 **4**, 14 (2014).
[7] 菖蒲 明己ら: 分析化学 **40**, 673 (1991).
[8] 小櫃 正道: 実務表面技術 **30**, 56 (1983).
[9] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx

2017B5031, 2018A5031 BL16XU

その場 X 線回折によるニッケル合金表面酸化挙動解析
In-situ XRD Observation of the Oxidation on the Surface of Ni Alloy

後藤　和宏，平井　慧，徳田　一弥，豊島　遼，斎藤　吉広
Kazuhiro Goto, Kei Hirai, Kazuya Tokuda, Ryo Toyoshima, Yoshihiro Saito

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

ニッケル（Ni）合金線は高温環境で使用される自動車エンジンのスパークプラグ電極用材料として期待されており、用途に応じて種々の元素を添加し、耐酸化性などを制御している。耐酸化性は製品寿命に直結する重要特性であり、添加元素の種類と量の組合せ次第で多様な特性変化がもたらされる。このため、添加元素を最適化して製品特性を高めるためには、昇温過程での酸化挙動の違いを把握することが必要である。そこで本研究では、Ni に低濃度のクロム（Cr）を添加した合金をベースとしてシリコン（Si）とアルミニウム（Al）を加え、製品使用環境を模擬した短時間の昇降温過程における酸化挙動の変化を調べた。酸化膜の変化をリアルタイムに捉えるため、30°C/分の速度で昇温しながら高温その場 X 線回折測定を実施した結果、添加元素の組合せにより異なる温度で酸化が開始され、低濃度の Cr と Si を添加した合金では 1100°C 到達時点で Cr_2O_3 が生成していることを明らかにした。

キーワード：in-situ XRD，ニッケル合金，高温酸化

背景と研究目的

当社では、主に自動車エンジンのスパークプラグに使用される電極用材料として多様な Ni 合金線を製造し、異なる元素を加えることで耐酸化性や熱伝導度などの特性を制御している。特に耐酸化性は製品寿命に直結する重要特性だが、添加元素の組合せは多様に存在するため、合金種ごとの高温での酸化挙動を把握することは重要である。

製品の使用環境では比較的短時間に大きな温度変化が生じるため、添加元素の機能を解明するには、昇降温の最中に酸化挙動を観測することが有効だが、そのような実験は容易ではない。そこで、高輝度の放射光 X 線を活用し、検出効率の高い 2 次元検出器と急速昇温が可能な加熱ステージを組み合わせて、製品環境を模擬した急速昇降温過程における酸化膜の生成を高い時間分解能で捉えるべく、測定条件の検討と複数の Ni 合金に対する高温その場測定を実施した。

実験

Niを母相として添加元素（Cr, Si, Al）を加えた合金片をアーク溶解鋳造により重量28～30 gで試作し、直径30 mmのコイン形状から5 mm×20 mm×厚み0.5 mmの薄板形状に切り出した後にロール圧延により厚み0.2 mmに加工した試験片を準備した。NiにCrのみを添加した合金については、鋳造後に直径1 mmまで線引き加工したものを長さ10 mmに切断して測定に利用した。Table 1に、それぞれの合金成分を示す。

Table 1. Composition of samples.

	mass % of components			
sample	Ni	Cr	Si	Al
Ni-1Cr	Bal.	0.99	-	-
Ni-25Cr	Bal.	25.00	-	-
NCS	Bal.	1.32	2.16	-
NCA	Bal.	1.33	-	1.30
NCSA	Bal.	1.37	2.30	1.38

その場XRD測定はSPring-8のBL16XU（サンビームID）で実施した。測定セットアップの概略をFig. 1に示す。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて18.0 keVに単色化し、Rhコートミラーを用いて集光および高次光除去を行った。試料に対する入射角(ω)は11°に設定し、入射側4象限スリットの開口幅は、試料以外へのX線照射を最小化するため、縦50 μm × 横500 μmとした。試料からの回折線の検出には、Huber製8軸回折計の2θアーム上に設置したDECTRIS製2次元検出器PILATUS 100Kを用い、検出器中央の角度(2θ)を22°に設定した。

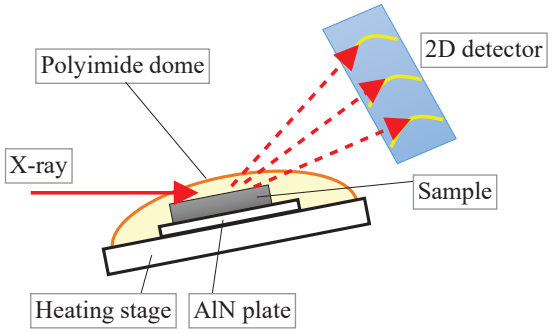


Fig. 1. Experimental setup for in-situ XRD.

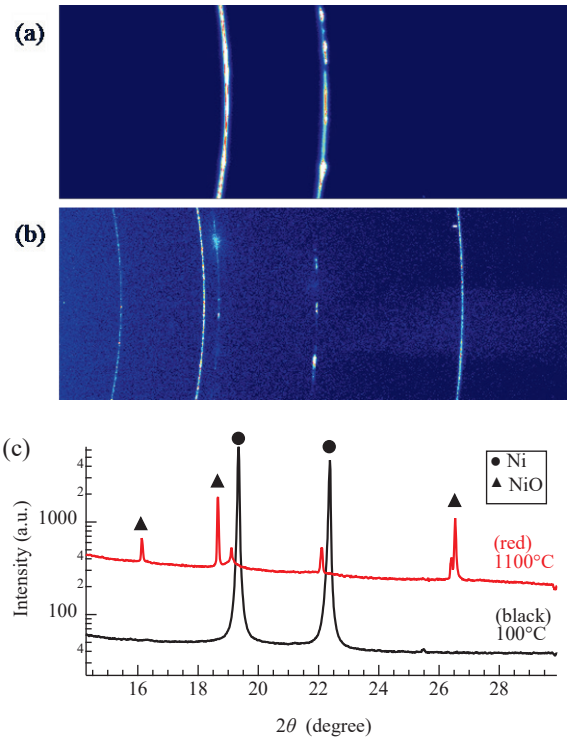


Fig. 2. 2D diffraction patterns obtained from Ni-1Cr at (a) 100°C and (b) 1100°C. (c) Converted 1D diffraction profiles.

試料表面に形成される酸化物からの回折線を広い角度範囲で捉えるため、検出面の長手方向を鉛直向きにしてアームに固定し、カメラ長を300 mmに設定した（X線取り込み範囲は15°<2θ<29°となる）。加熱ステージはAnton Paar製DHS 1100を用いた。ポリイミド製ドーム内に試料を設置し、大気下で室温から1100°Cまで30°C/分の速度で昇温し、1100°C到達後0分以上10分以下の等温保持をした後におよそ60°C/分の速度で100°Cまで降温するように設定した。但し外気温の影響等により1000°C以上では昇温が設定より遅くなり600℃以下では降温が設定より遅くなることがあった。2次元回折パターン1枚当たりの露光時間は回折強度に応じて1～10秒とした。

Fig. 2 には測定結果の一例として、Ni-1Crについて 100°C と 1100°C で得られた 2 次元回折パターンおよびそれらを変換して得られた 1 次元回折プロファイルを示す。 1 次元化については、パターンの全領域について周方向に沿って積分を行い、2θ角に対応するピクセル数で除した強度を2θで 0.032°毎にプロットした。

なお、加熱ステージの部材が熱膨張して試料高さが変化することが今回判明しており、温度変化に伴う回折角変化には格子定数変化と試料高さ変化の両方の影響が含まれる。

結果および考察

Figs. 3, 4 にNi-1Cr, Ni-25Crのそれぞれについて100°Cから1100°Cまで昇温しながら測定して得られた回折プロファイルを示す。Ni-1Crでは500°C以上からNiOの回折線が強く観測され始め、NiOが生成したと言える。

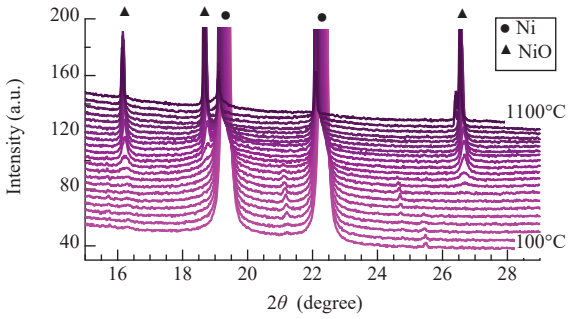


Fig. 3. In-situ XRD profiles of Ni-1Cr during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

Ni-25Crでは950°C以上からCr_2O_3の回折線が現れ、1100°Cに到達するとNiOよりも明瞭に回折線が観測されたため、Cr_2O_3の方がNiOよりも酸化膜の成長が速いことが示唆される。また、Ni-25Crは高温でスピネル型酸化物$NiCr_2O_4$に帰属される回折線（Fig. 4 矢印）が確認された。このようにCrの濃度によって優先的に成長する酸化膜の種類が変化する点は過去に研究例があり[1, 2]、特にCr濃度が13~25wt%の合金において1000°C以上でCr_2O_3が優先的に酸化膜を形成する点と今回得られた結果とは矛盾しない。

次に、Cr濃度が1.3~1.4wt%のNi合金をベースとしてSi, Alを両方もしくは片方のみ添加した試料（Table 1 に示す通りに以下、Si添加:NCS, Al添加:NCA, SiとAl同時添加:NCSAと表記）について得られた結果を述べる。

Fig. 5 に、NCS, NCA, NCSAの各試料について100°Cから1100°Cまで昇温しながら測定して得られた回折プロファイルを示す。これら3試料に共通して、Ni-1Crの場合と同様に500°C以上でNiOが生成している。Siを添加したNCSとNSCAでは、Ni-25Crと同様に950°C以上でCr_2O_3が生成することも明らかとなった。SiO_2 (α-cristobalite)やAl_2O_3の回折線は明瞭には観測されなかったため、SiとAlは単純酸化物を形成せずにNiOやCr_2O_3に固溶しているか非晶質として酸化膜中に存在しているとわかる。

また、Ni-1CrとNCSの違いとして、Cr濃度が同程度に低いにも関わらずNCSではCr_2O_3が形成されている点が挙げられる。これはSiを添加した効果だと推定できる。つまり、Cr_2O_3の回折線が鋭敏化し強まる950℃以上の温度域において、Crの酸化が促進されたと考えられる。類似の挙動として、Cr添加量が約20wt%のNi-Cr合金に関しては、Siを1wt%添加すればCr_2O_3からなる外部酸化膜とNi合金層の間に緻密なSiO_2の内部酸化膜が形成され、Cr_2O_3が安定形成するとされる断面観察等による研究報告がある[3]。一方、今回のNCSでは500°C付近からNiOがNi合金の表面に形成され始めるため、900°C以上から生成するCr_2O_3はNi合金とNiOの間に形成され始めることが今回の測定で示唆された。

Fig. 5 に示すNCS, NCA, NCSAの1100°Cでの回折プロファイルを比較すると、NCAではCr_2O_3の回折線が明瞭には観測されず、NCSAでは観測されている。このことから、Alには Crの酸化を促進させる効果がないが、AlとともにSiを添加すればCrの酸化が促進される効果があると確認できた。

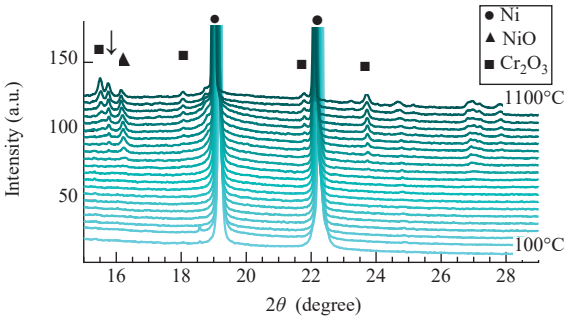


Fig. 4. In-situ XRD profiles of Ni-25Cr during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

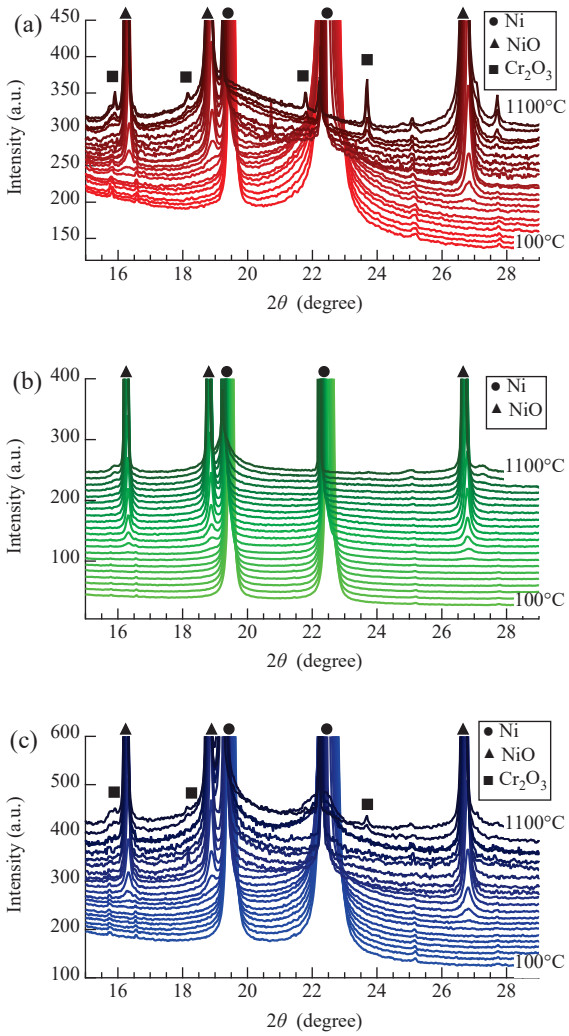


Fig. 5. In-situ XRD profiles of (a) NCS, (b) NCA, and (c) NCSA during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

最後に、NCS, NCA, NCSA について、1100℃から 100℃まで降温しながら得られた回折プロファイルをそれぞれ Fig. 6 (a), (b), (c) に示す。NCS については降温途中に大きな変化は認められなかった。NCA では Fig. 6 中に矢印で示す 2θが約 16°のピークが徐々に明瞭に観測されるようになった。これは NiO ではない酸化物の回折線だと考えられ、隣接する NiO の回折線との重畳が温度低下にともなって軽減されたためだと思われる。すなわち、温度変化に対する回折線のピークシフトが相対的に緩やかなため、NiO よりも線膨張係数が小さな酸化物だと言える。なお、NCA で 2θが約 22.2°において観測される Ni の回折線が 1100°C で非常に鋭敏かつ高強度になるのは粗大化した結晶粒による回折の影響であり、

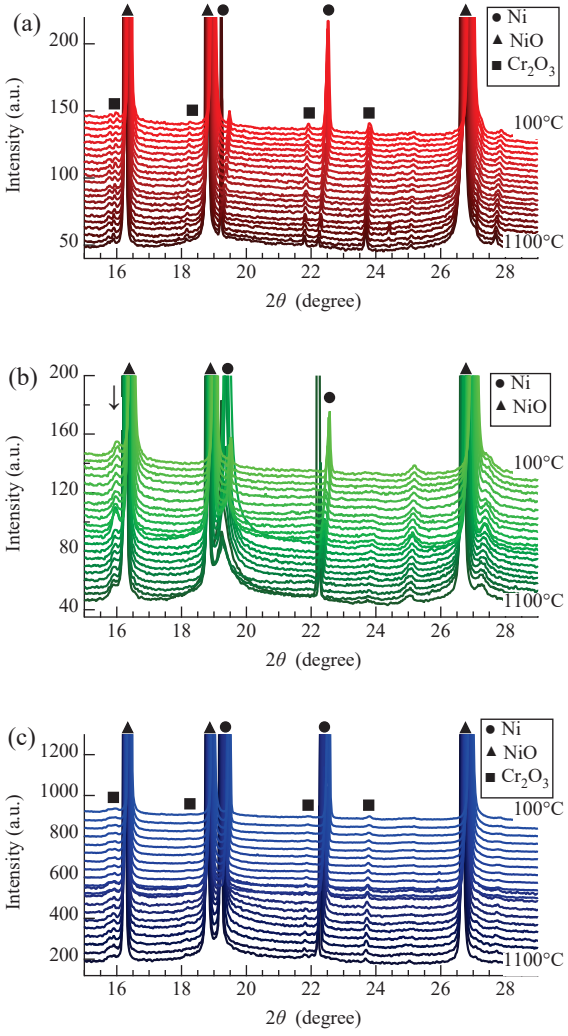


Fig. 6. In-situ XRD profiles of (a) NCS, (b) NCA, and (c) NCSA during cooling at every 50°C from 1100°C to 100°C.

1050℃以下では温度変化に伴う加熱ステージの高さ変化によって試料へのX線照射位置が変わり、異なる結晶粒からの回折線を観測していると思われる。そして NCSA では降温過程における新たな酸化物の回折線は明瞭には確認されなかった。また、2θが約 25°~25.5°, 27°~28°付近に弱い回折線が認められるが、これらは Cr_2O_3 と $NiCr_2O_4$ のいずれとも解釈できるため、今後、断面観察等の他手法を併用して同定を進める。

まとめと今後の課題

製品使用環境を模擬した急激な温度変化を与え、SPring-8 の高輝度 X 線を活用して XRD 測定を行うことで、高い時間分解能で Ni 合金の酸化挙動解析が可能となった。Cr の濃度や Si, Al の有無により酸化膜の種類と生成温度が変化することを明らかにした。その一方で、温度と同時に試料高さが変わるために分析箇所が変化すること、高温では合金粗大化等の影響で回折強度が変動することなどが影響して、酸化量の定量化までは困難であるという点も判明した。しかし酸化膜の種類と同時に酸化量を定量解析できれば、製品の使用環境における酸化消耗メカニズムをより精密に解明できると期待される。そのため、定量解析に向けた技術検討として例えば高さ変動を低減させる試料形状や加熱ステージ配置の工夫、分析深さを改善するために入射X線エネルギーを高めるとともに高エネルギー側の検出効率が高い 2 次元検出器を活用すること等を検討する。

Ni 合金の酸化挙動に関して今回得られた知見は、今後の材料設計指針に反映させる。そして製品の長寿命化に最適な合金成分の探索を進めていく。

参考文献

[1] 深瀬幸重, 西間勤, 遅沢浩一郎, 根本力男：日本金属学会誌, **32(1)**, P.33-38 (1968).
[2] 本間禎一：日本金属学会会報, **24(2)**, P.126-131 (1985).
[3] 天野忠昭, 矢島聖使, 木村孝, 斎藤安俊：防食技術, **24**, P.19-29 (1975).

2016A5330, 2016B5330 BL16B2

酸化物半導体 In-W-Zn-O の化学状態分析
Chemical State Analysis of In-W-Zn-O Oxide Semiconductor

徳田 一弥，富永 愛子，宮永 美紀
Kazuya Tokuda, Aiko Tominaga, Miki Miyanaga

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

In-W-Zn-O（以下、IWZO）は酸化物半導体の一種であり、現在ディスプレイ用の TFT として広く普及している In-Ga-Zn-O（以下、IGZO）よりも高い電子移動度を持つため、次世代の 8K-TV 用途などで有望視されている。本研究では、IWZO 膜の移動度や信頼性の更なる向上を目指す上での指針を得るため、各元素の X 線吸収微細構造（以下、XAFS）を測定し、IGZO と比較した。結果として、共通する元素の In と Zn については、IWZO と IGZO で化学状態や局所構造に大きな差は無いことが明らかになった。一方、IWZO 中の W は IGZO 中の Ga よりも価数が高いことが明らかとなった。この価数の違いが、IWZO と IGZO の特性の違いに関係すると考えられる。

キーワード：酸化物半導体，移動度，XAFS

背景と研究目的

非晶質 In-Ga-Zn-O（以下、IGZO）を始めとする酸化物半導体膜は透明性、高電子移動度、低リーク電流などの優れた特徴を有している。IGZO 膜の移動度は従来の非晶質 Si 膜と比べて 10～20 倍程度と高く、液晶ディスプレイ等の高解像度化と低消費電力化に寄与しているが、今後普及が進むと予想される 8K-TV への対応には更なる高移動度が必要である。また、量産では、高移動度に加えて、IGZO 並の信頼性を両立できる材料が求められている。更に、ディスプレイ製造では、酸化物焼結体をターゲットとするスパッタ法により薄膜形成するため、焼結性も重要な特性となる。

当社では、物質・材料研究機構から報告されている高移動度材料の In-W-O に着目し、スパッタリング用ターゲットの開発を進めてきた[1,2]。その中で、ZnO を添加した In-W-Zn-O（以下、IWZO）において、W の昇華を抑制することに成功した。得られた焼結体はスパッタリング用ターゲットとして好適な高密度と低電気抵抗を有し、これを用いて作製した TFT が IGZO よりも高い性能を示すことを明らかにした[3,4]。具体的には Table 1 に示す通り、移動度は IGZO の 3 倍以上、信頼性も IGZO と同等以上を実現できている。

本研究では、これら特性をさらに向上させることを目指して、それぞれの元素の役割を明らかにすべく、X 線吸収微細構造（以下、XAFS）を用いて各元素の化学状態と局所構造の分析を行った。

Table 1. Comparison of the TFT characteristics: IGZO and IWZO [4].

		IGZO	IWZO
Field-effect mobility (cm^2/Vs)		10	35
Threshold voltage, V_{th}(V)		≃1.0	0.8
Stability: ΔV_{th}(V)	Positive bias stress	2.00<	0.40
	Negative bias stress	0.10<	0.07

実験

試料には、スパッタ法によりSi基板上に室温堆積したIGZO膜とIWZO膜[4]を用いた。いずれも膜厚は50 nmであるが、IWZOでは酸化アルミ保護膜を200 nm堆積している。その後、両試料共にN_2雰囲気で350°C、1時間のアニー

ル処理を行った。

XAFS測定はBL16B2（サンビームBM）にて蛍光法で実施した。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて単色化し、Rhコートミラーを用いて高次光をカットし、約1°の入射角で試料に照射した。入射X線と蛍光X線の強度は、それぞれ17 cmイオンチャンバーとCanberra製19素子Ge-SSD検出器で測定した。

XAFS測定の対象は、IWZOとIGZOに共通のIn-*K*吸収端（27.9 keV）及びZn-*K*吸収端（9.7 keV）とした。また、IWZOではW-L_{III}吸収端（10.2 keV）、IGZOではGa-*K*吸収端（10.4 keV）についても測定し、標準試料との比較を行った。ここで、蛍光X線としてIn-*K*α（24.2 keV）、Zn-*K*α（8.6 keV）、W-*L*α（8.4 keV）、Ga-*K*α線（9.3 keV）を用いたが、Zn-*K*αとW-*L*αは近く、検出系のエネルギー分解能では分離困難であったため、共通のエネルギー範囲の蛍光X線を計数した。

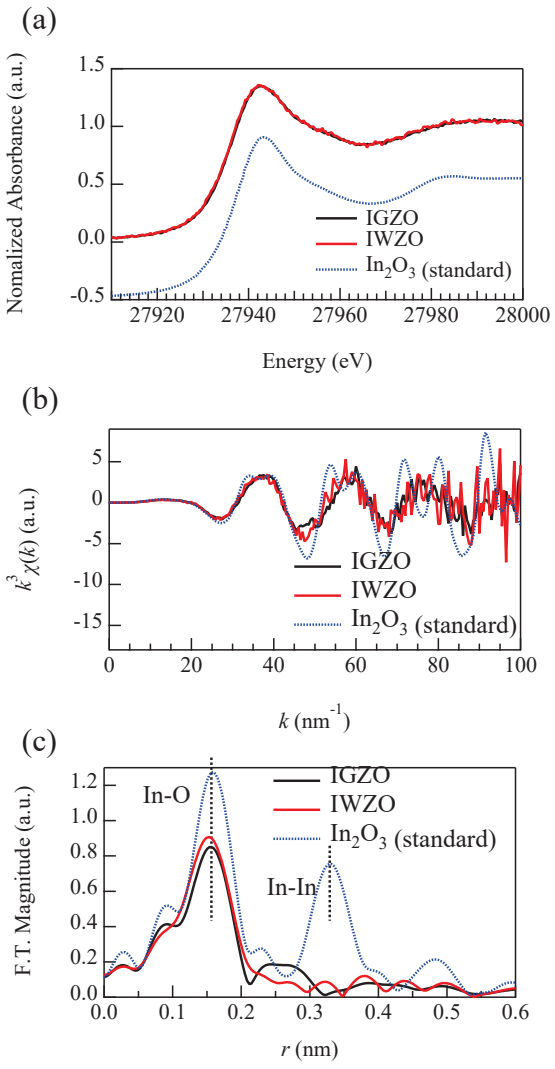


Fig. 1. In-*K* XAFS results of IGZO, IWZO and In_2O_3 (standard): (a) XANES spectra, (b) EXAFS oscillation (×k^3) and (c) Radial structure function.

結果

Fig. 1(a) に、In-*K*端におけるX線吸収端近傍構造（以下、XANES）スペクトルを示す。標準試料のIn_2O_3との比較から、IGZOとIWZO中のInは共に3価であり、非常に類似した状態であることが分かる。またFig. 1(b)に広域X線吸収微細構造（以下、EXAFS）振動(×k^3)、Fig. 1(c) にはこれを*k*範囲30 nm^{-1}～80 nm^{-1}でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。標準試料のIn_2O_3では第二近接にIn-Inや第三近接が観測されるのに対して、IWZOとIGZOは第一近接のIn-Oしか得られておらず、いずれも非晶質であることを示している。また第一近接強度より、IWZOとIGZOのIn周囲の酸素配位数は同程度であることも分かる。

次に Fig. 2(a) に Zn-*K* 端における XANES スペクトルを示す。ここで、IWZO と IGZO、標準試料の ZnO では、吸収端の位置は近いものの、形状の差が生じている。このため、IWZO や IGZO において、Zn は 2 価でありながら、少し異なる状態で存在すると考えられる。Fig. 2(b) に EXAFS 振動 (×k^3) 、Fig. 2(c) には *k* 範囲 30 nm^{-1}～ 110 nm^{-1} でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。In の場合と同様に、標準試料 ZnO では第二近接以降も見えているのに対して IWZO 及び IGZO では第一近接のみしか見られず、やはり非晶質の特徴を示している。また、Zn 周りの酸素配位数も IWZO と IGZO で同程度である。

続いて Fig. 3 に IGZO の Ga-*K* 吸収端 XANES を示す。標準試料である Ga_2O_3 と比較すると、IGZO 中の Ga の吸収端位置は近いものの僅かに低エネルギー側に存在し、3 価もしくは少し低い価数で存在していると考えられる。さらに Fig. 4 に IWZO 膜の W-L_{III} 吸収端 XANES を示す。W-L_{III} 端は Zn-*K* 端の直後に存在するため、Zn-*K* 端の EXAFS 振動が重複する。このため W-L_{III} 端の EXAFS の評

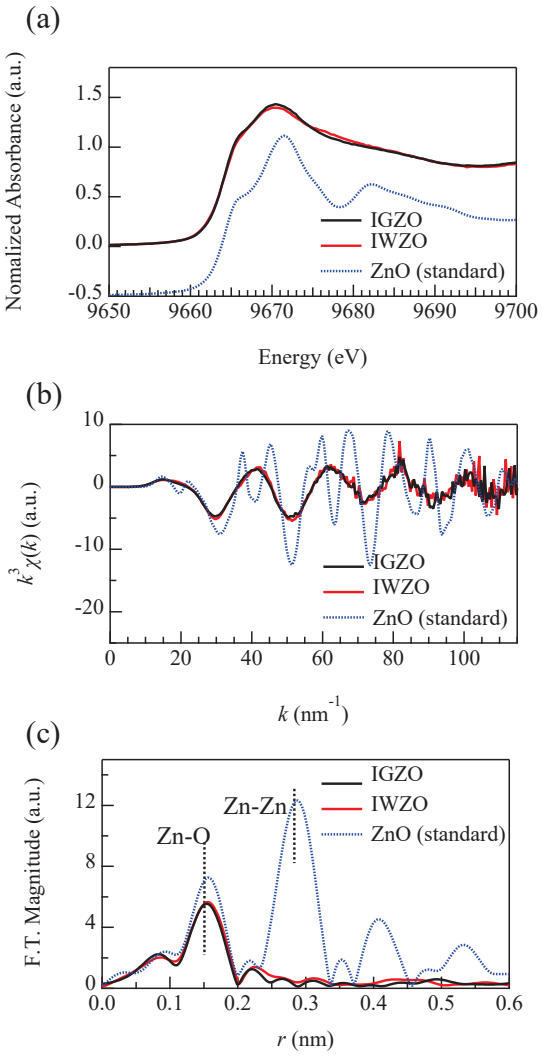


Fig. 2. Zn-*K* XAFS results of IGZO, IWZO and ZnO (standard): (a) XANES spectra, (b) EXAFS oscillation ($\times k^3$) and (c) Radial structure function.

価は不可であったが、XANES については標準試料 WO_2 と比較可能なスペクトルを得ることが出来た。IWZO 中の W の吸収端位置は WO_2 と近く、4 価に近い状態で存在していると考えられる。

考察

IGZO の各構成元素の役割として、In はキャリア伝導パス形成による移動度向上、Zn はアモルファス構造の維持（＝粒界の解消による電気特性の面内均一性向上）、Ga は酸素欠陥の生成を抑制、とされている[5]。XANES 分析の結果より、W は Ga よりも価数が高く、

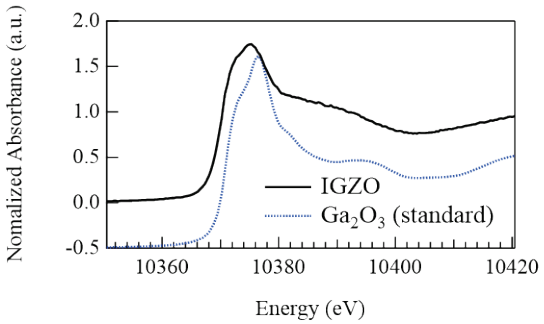


Fig. 3. Ga-*K* XANES spectra of IWZO and Ga_2O_3 (standard).

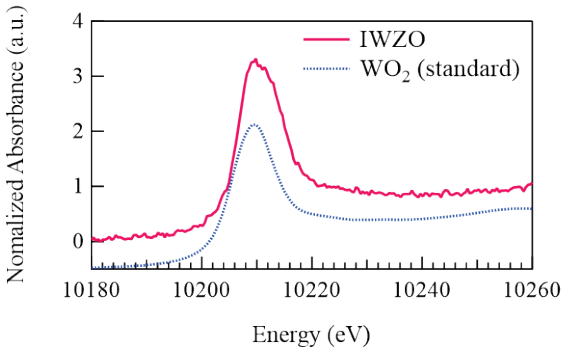


Fig. 4. W-L_{III} XANES spectra of IWZO and WO_2 (standard).

より強く酸素を引き付けると考えられる。このため、IWZO では Ga より少ない添加量でも酸素欠陥の生成を抑制できると考えられる。

まとめ

XAFS を用いて IWZO と IGZO の化学状態と局所構造を分析した結果、In と Zn については両者で大きな変化がないことが明らかになった。一方、W の価数は Ga よりも高いことも明らかになった。この価数の違いが、IWZO と IGZO の特性の違いに関係していると考えられ、XAFS 分析の有用性を示すものと言える。

今後の課題

組成や成膜条件によって移動度が異なる試料を測定して、上記仮説の検証を進めると共に、Znとの重複が無いW-*K*吸収端(69.5 keV)を用いてEXAFSを含めた評価を試みる。これを基に、IWZO膜の移動度や信頼性等の特性向上に向けた開発を進めていく。

参考文献

[1] S. Aikawa, P. Darmawan, K. Yanagisawa, T. Nabatame, Y. Abe and K. Tsukagoshi: App. Phys. Lett. **102**, 102101 (2013).

[2] S. Aikawa, T. Nabatame and K. Tsukagoshi: Appl. Phys. Lett. **103**, 172105 (2013).

[3] T. Kizu, N. Mitoma, M. Miyanaga, H. Awata, T. Nabatame and K. Tsukagoshi: J. Appl. Phys. **118**, 125702 (2015).

[4] 宮永美紀, 綿谷研一, 粟田英章: SEI テクニカルレビュー **191**, 38 (2017).

[5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M.Hirano and H. Hosono: Nature **432**, 488 (2004).

2017A5340, 2017B5340, 2018A5340 BL16B2

X 線吸収微細構造法を用いた GaInN 下地層による GaN/GaInN 量子井戸層の In 凝集状態の影響評価
XAFS Analysis of GaN/GaInN Quantum Wells with a GaInN Underlayer

稲葉 雄大，工藤 喜弘
Yuta Inaba, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

半導体レーザに用いられる GaN/GaInN 量子井戸では In の凝集による組成むらが生じており、凝集具合は様々な要因によって変化し、発光特性に影響を与える。井戸層の下に位置する下地層 GaN を、InN モル分率の低い GaInN 混晶にすると発光効率が向上することが知られており、In 凝集との関係が推測された。In-*K* 端 XAFS 測定で下地層における In の有無が量子井戸層の In 凝集に与える影響を評価した結果、In の有無によらず井戸層の In 凝集が同程度に認められ、発光特性に影響する別の要因の存在が示唆された。

キーワード：発光デバイス，半導体レーザ，窒化物半導体，組成ゆらぎ，XAFS

背景と研究目的

GaN/GaInN 量子井戸構造を持つ半導体レーザは、活性層の In 組成でバンドギャップを変えて発光波長を調整し、青色から緑色の発光を実現している。しかし、一般的に緑色の領域では青色に比べて発光効率が低いという課題がある。これは、GaN と InN が混晶になりにくく、In が量子井戸層において凝集し、In の組成むらが生じることが原因の一つであると考えられている。[1]

X 線吸収微細構造解析法(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)は、対象とする元素の周りの局所構造を解析できる手法であり、In 周りの配位数という観点で GaN/GaInN 量子井戸における In の凝集現象を捉えることができる。半導体レーザに用いる GaN は、Fig. 1 に示すようなウルツ鉱型構造を持つ結晶であり、Ga から見た第一近接は N であり、第二近接が Ga となる。GaN と InN の混晶である GaInN では、GaN の Ga サイトを In が置換する。これによって、Ga サイトを置換した In の第一近接は N、第二近接は Ga もしくは In となる。

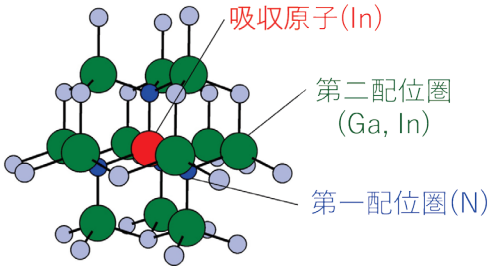


Fig. 1. Crystal structure of wurtzite GaN.

このとき、In を吸収原子とした In-In と In-Ga 原子対では、生じる広域 XAFS(Extended XAFS; EXAFS)振動の振幅と位相が異なるため、In の配位数によって EXAFS 解析で得られる動径構造関数の第二近接に相当するピーク強度が変化する。逆に実験結果に対してフィッティングを行うことで、第二近接における In 配位数を得ることが出来る。完全に相溶している場合は、In 組成を x とすれば、In:Ga 比は x:1-x となる。一方、In が凝集した状態の極限として完全に相分離した場合を考えると、第二近接における In の配位数は 12 になり、In:Ga 比の x:1-x において x→1 で

ある。凝集が起きている試料を測定した場合には、In:Ga 比はこれらの間の値を取り、その値が凝集具合の良い指標となる。

量子井戸層の In 凝集は、In 組成やプロセス条件等、様々な要因によって変化しうる。ここで、量子井戸層の直下に位置する下地層の GaN を、InN モル分率の低い GaInN 混晶にすると発光効率が向上することが分かっている。[2]この現象にも量子井戸層における In 凝集が関係していると思われるが、定かではない。そこで、今回は半導体レーザの発光特性向上に向けた指針を得ることを企図して、下地層における In の有無が量子井戸層の In 凝集に与える影響を定量的に評価した。

実験

In *K*吸収端XAFS測定をSPring-8 BL16B2で行った。X線の照射で試料から生じるIn-K α 蛍光X線を用いて、蛍光収量法にてXAFS測定を行った。検出器には19素子Ge SSD(Solid State Detector)検出器を用いた。量子井戸層は数nmと薄いため、そこに含まれるIn からの蛍光X線は微弱であり基板からの信号に埋もれやすい。そこで、試料に対するX線の視斜角を微小角に設定することで基板に対するX線の侵入を抑制した。 ただし、下地層までは十分にX線が侵入するようにした。また、In-K α 線に比べて強いGa-K α , β 線によって検出器が飽和することを防ぐために、検出器前にAl箔を貼り付けてアッテネータとした。さらに、妨害信号となる強力な回折X線の影響を低減するために、面内で±1° 程度の揺動をかけながら測定した。積算時間はいくつかのエネルギー範囲に区切って設定し、高エネルギー側ほど大きな値となるように設定した。測定時間は1水準あたり約12時間程度である。

試料は、サファイア基板に下地層を形成し、その上に多重量子井戸層(Multi Quantum Well; MQW)を成膜したものである。井戸層の膜厚は3nm、井戸層のInNモル分率は0.25であり、5周期繰り返されている。下地層は厚さ150nmで、GaN及びInNモル分率0.01のGaInN混晶の2種類とした。

結果および考察

まず、測定で得られた XAFS スペクトルを規格化したものを Fig. 2(a)に示す。検出器の素子のうち、回折 X 線が入ったものは除いた上で積算した。これによって、ゆがみの無いスペクトル形状となっていることが分かるだろう。XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動に光電子の波数 k の二乗をかけたものを Fig. 2(b)に示す。GaInN 混晶下地の試料の方が若干 S/N が良いが、これは下地層の In からの信号も含まれているためと推察される。この EXAFS 振動をフーリエ変換して導出した動径構造関数を Fig. 2(c)に示す。フーリエ変換の範囲は 3〜12Å であり、Hanning の窓関数(dk=1.0Å^{-1})を用いた。1〜2Å の範囲に存在するピークは第一近接の In-N に、2〜3.2Å の範囲に存在するピークは第二近接の In-In/Ga に対応する。In-N のピーク強度は変化せず、In-In/Ga の強度のみが変化しているが、これは井戸層の In の凝集状態が異なるか、あるいは井戸層よりも濃度が著しく低い下地層の In の影響によるものと考えられる。

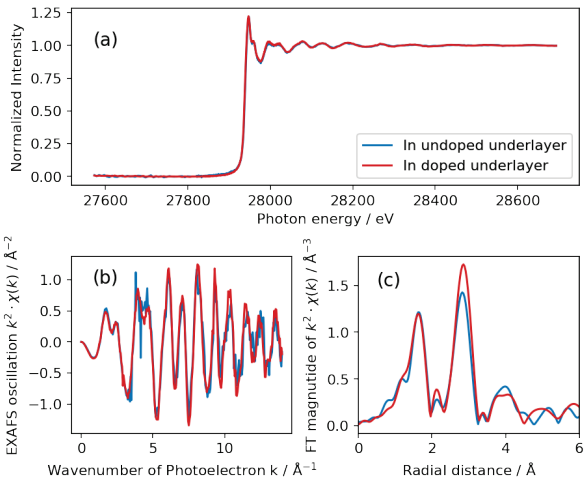


Fig. 2. XAFS spectra of GaN/GaInN MQW with In undoped and doped under layers. (a) normalized spectra, (b) EXAFS oscillations (c) Radial structure functions (RSF).

次に、動径構造関数に対して行った非線形最小二乗法フィッティングの結果を示す。散乱パスの計算には FEFF[3]を用いた。今回の解析では第二近接(In-Ga, In-In)の配位数比率(以下、In 比率)を求めたいが、これらの散乱

パスのみでフィッティングを行うと配位数とDebye-Waller(以下、DW)因子の相関が強いため、精密な解析が困難であった。そこで、第一近接(In-N)を加えた 3 つの散乱パスを含むモデルを作成した。更に、全散乱パスで DW 因子および吸収端位置が共通であり、In-Ga と In-In の配位距離が同一という制約条件をかけた。上記のような条件で得られたフィッティング結果のグラフを Fig. 3 および Table 1 に示す。

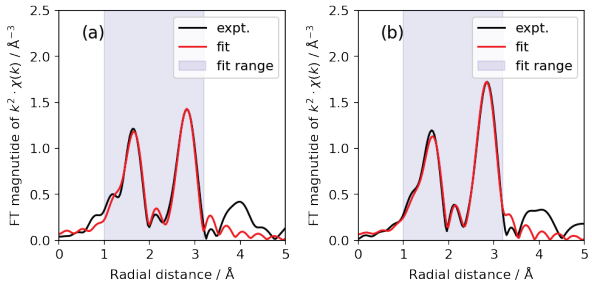


Fig. 3. Fitting result to the RSF of GaN/GaInN MQW with In (a)undoped and (b)doped under layers.

Table 1. Parameters obtained by fitting to the RSF. UL stands for “Under Layer”.

	In-undoped UL	In-doped UL
R-factor (%)	1.26	0.84
In ratio	0.32(2)	0.24(3)
DW^2 (Å^2)	0.0030(6)	0.0033(6)

双方で R-factor は 1%程度となっており、フィッティング結果は実験結果と良く一致した。また、配位数と相関の強い DW 因子は水準間でほぼ同程度であった。配位数から得られた第二近接の In 比率は、GaInN 混晶下地の方が有意に小さいが、下地層の In の影響を受けている可能性もあり、下地層の効果を取り除き、井戸層の In のみの In 比率を出して考察する必要がある。

ここで、In の蛍光 X 線強度は X 線の照射体積に比例して生じると考えれば、井戸層(MQW)と下地層(UL)の信号の比率は膜厚および組成より以下のように計算できる。

MQW:UL = 3×0.25×5:150×0.01 = 3.75:1.5

下地層の In 組成は十分低いので、その第二近接の In 配位数は組成比通りだと仮定すれば、GaInN 混晶下地試料の活性層のみの In 比率は以下のように求まる。

(0.24×(MQW+UL)-0.01×UL)/MQW = 0.33

得られた In 比率の値 0.33 は、GaN 下地層の試料の値 0.32 と同等であり、算出値にはここでは考慮していない膜厚や In 組成の誤差が伝搬することを考えれば、誤差の範囲で一致すると言える。すなわち、下地層への微量な In の混在によって活性層の In の凝集具合は、少なくとも XAFS で解析可能な感度の範囲では、ほぼ変化しないと言える。一方、下地層における In の有無にかかわらず、In 比率は井戸層の In 組成 0.25 よりも有意に大きく、In の凝集自体は発生していることを示唆している。

まとめ

GaN/GaInN 量子井戸において、下地層における In の有無が井戸層の In 凝集に与える影響を調査することを目的として In-*K* 端 XAFS 解析を行なった。その結果、下地層における In の有無にかかわらず井戸層での In 凝集は生じているものの、その具合に変化は見られなかった。このため、発光特性の変化は In 凝集以外の要因、すなわち結晶欠陥、格子歪み、モルフォロジー等によるものと推察される。

今後、特性向上への知見を得るべく、X 線回折や電子顕微鏡観察等の解析を行い、発光特性への影響の要因の切り分けを行う予定である。

参考文献

[1] I. Ho et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
[2] Y. Xia et al., IEEE Trans Electron Devices **57**, 2639 (2010)
[3] S.I. Zabinsky et. al., Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).

2017B5050, 2018A5050 BL16XU

硬 X 線光電子分光法を用いた $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ の表面化学分析
Surface Chemistry of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ Cathode Materials Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

橋上 聖，吉田 洋之，立松 正幹，出口 博史
Satoshi Hashigami, Hiroyuki Yoshida, Masamoto Tatematsu, Hiroshi Deguchi

関西電力株式会社
The Kansai Electric Power Company, Inc.

リチウム二次電池正極材料の充放電に伴う容量低下要因を明らかにするため、硬 X 線光電子分光法を用いて種々の充放電状態の $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 表面および電解液分解生成物構成成分の価数を測定した。ホウ酸リチウム表面修飾が正極粒子表面の電解液酸化分解を抑制することが明らかとなった。またホウ酸リチウム修飾 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ が活物質表面の還元相形成による構造変化に高い耐久性を有することが示唆された。

キーワード：硬 X 線光電子分光，リチウム二次電池，ハイニッケル正極

背景と研究目的

周波数や電圧の維持が困難な自然エネルギーを利用する発電の割合が増加すると電気事業に様々な問題を引き起こす。その出力変動を吸収するための方策としてリチウム二次電池に注目が集まっている。しかし、リチウム二次電池は時間の経過や充放電サイクルの繰り返しにより容量が低下するという問題があり、その抑制メカニズムは未だ十分解明されていない。電池の使用環境によってその劣化度合いが異なるため、電力貯蔵装置を導入する際に適切な電池容量を設計することが困難となる。この課題を解決するためにはリチウム二次電池の劣化を材料面から評価できる技術力が不可欠である。電気事業者としては、電池導入時のコストと信頼性の両立を実現するために、材料レベルにおけるリチウム二次電池の劣化要因とその抑制メカニズムを把握しておく必要がある。

至近で実用化が期待されるハイニッケル正極の課題として、活物質の粒子割れが報告されている。筆者らは $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM)正極材料表面を、貧溶媒を添加してケイ酸リチウムで修飾(Anti-solvent precipitation)することにより正極活物質の割れを抑制でき、充放電に伴う容量低下を抑制することができた[1]。また、正極材料の表面修飾は正極表面の還元相生成や電解液分解を抑制する効果もあると考えられる。しかし、通常の X 線光電子分光(XPS)では表面から数 nm までの情報しか得られないため、厚い被膜ができると活物質表面の状態がわからない。

そこで本研究では、BL16XU を用いて、種々の充放電状態で停止した正極について、表面から数十 nm の情報が得られる硬 X 線光電子分光（HAXPES）測定を行い、Ni, Mn, Co といった 3d 遷移金属や C, O, F などの化学結合状態を評価した。容量低下抑制要因の解明に取り組んだ。

実験

正極は噴霧熱分解で合成した粒径の小さい NCMを、リチウムイオン伝導性を有するホウ酸リチウム(LBO)で、Anti-solvent precipitation 法で表面修飾した。修飾量は活物質に対して5 wt%とした。対極にリチウム、バインダーにポリフッ化ビニリデン（PVDF）、電解液に $LiPF_6$を用いて1 C(200 mA g^{-1})で2.5-4.5 Vの範囲で充放電試験を実施した。

Ar雰囲気のグローブボックス内で充放電

試験後に各電圧まで充電させたセルを解体後、正極をジメチルカーボネート（DMC）で洗浄し、試料台に取り付けた。試料はトランスファーベッセルを用いて大気に触れさせずに装置に移し、HAXPES測定を行った。測定は7947 eVの励起エネルギーを用いた。エネルギー較正はAu $4f_{7/2}$ピーク位置を84 eVとして行った。検出器のパスエネルギーは200 eVとした。全てのスペクトルはC 1sピーク位置が284.6 eVになるよう補正した。ピーク強度は各測定における最大のピーク強度が1となるよう規格化した。

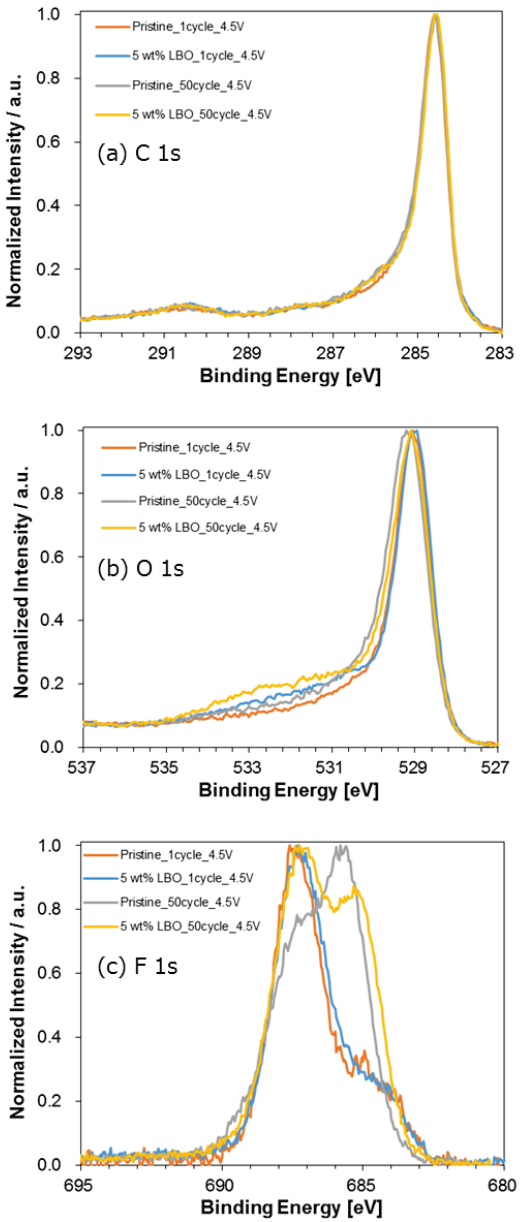


Fig. 1. HAXPES (a) C 1s, (b) O 1s and (c) F 1s spectra of uncoated NCM and 5 wt% LBO-NCM at the fully 4.5 V charged state after the 1st and 50th cycle.

結果および考察

Fig. 1に1, 50サイクル後に4.5 V充電した未修飾NCMとLBO修飾NCMのC 1s, O 1s, F 1s HAXPESスペクトルを示す。C 1sスペクトル(Fig. 1a)において284.6 eV付近は導電助剤、290.4 eV付近はPVDF由来と考えられる[2]。O 1sスペクトル(Fig. 1b)において529.1 eV付近は格子酸素、531.5-533.5 eV付近のブロードなピークは表面の吸着酸素と考えられる[3]。いずれも表面修飾による顕著な変化は見られなかった。F 1sスペクトル(Fig. 1c)において685.0 eV付近は主にLiF、687.5 eV付近は主にPVDFと$LiPF_6$由来と考えられる[3]。LBO修飾NCMと比較して未修飾NCMにおいてLiF由来のピーク強度が50サイクル後に大きく増加した。電解液分解によりLiFが生成することから、LBO修飾はサイクル経過に伴う電解液酸化分解の抑制に効果があると考えられる。

Fig. 2 に未修飾 NCM における 1C で 1 サイクル後の各電位での Ni $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$, Mn $2p_{3/2}$ HAXPES スペクトルを示す。充電に伴い、Ni の結合エネルギーが高エネルギー側にシフトすることを確認した(Fig. 2a)。これは電荷補償の考えと一致する。Co $2p_{3/2}$ の場合、充電に伴い低結合エネルギー側にシフトした(Fig. 2b)。Co $2p_{3/2}$ ピークは $NiCo_2O_4$ や $Ca_3Co_4O_9$ などの酸化物において高結合エネルギー側が低価数成分に帰属されると報告されている[4, 5]。この報告を踏まえると充電に伴う低結合エネルギー側へのシフトは Co の電荷補償を示すと考えられる。$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 内の Mn は充放電の際に電荷が変化しないと考えられるが、Mn $2p_{3/2}$ は充電に伴い低結合エネルギー側にシフトした(Fig. 2c)。ピークがブロードで分裂が見られるなど不明な点が見られた。最表面における Mn の低価数成分の溶出が影響している可能性が考えられる。

Fig. 3 に 1, 50 サイクル後に 4.5 V 充電した未修飾 NCM と LBO 修飾 NCM の Ni $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$ HAXPES スペクトルを示す。いずれのサンプルでもサイクル後に低価数側のショルダーが生成した。これは 4.5 V に充電したものであっても、サイクルに伴う過電圧の増加のため、活物質粒子表面において完全には充電

されていないことを示す。このことから、定電圧充電未実施での充電末における低価数成分のショルダーからは、還元相の生成を評価することは困難と考えられる。

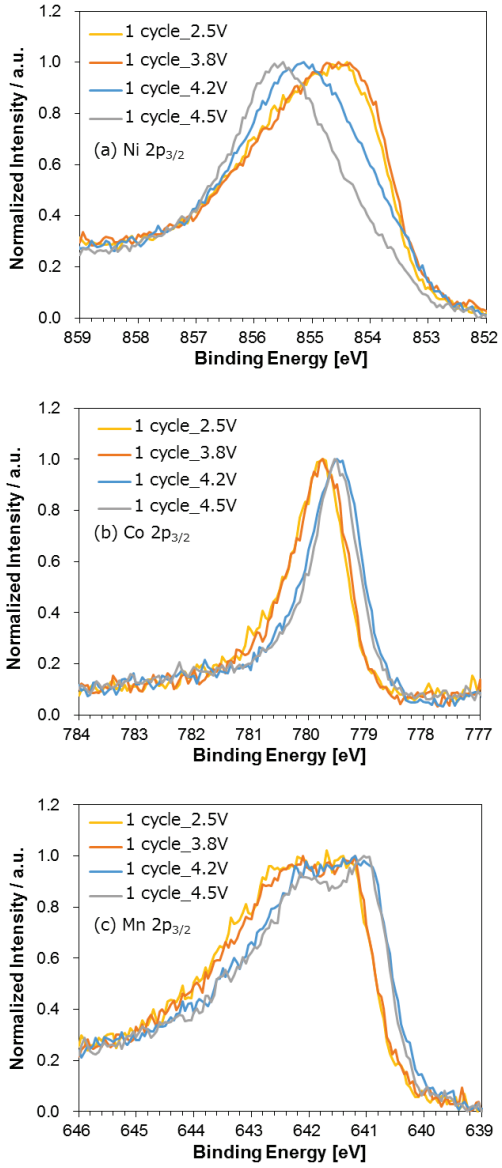


Fig. 2. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$, (c) Mn $2p_{3/2}$ spectra of uncoated NCM at 2.5, 3.8, 4.2, 4.5 V after the 1st cycle.

Fig. 4 に 1, 50 サイクル後に 2.5 V 放電した未修飾 NCM と LBO 修飾 NCM の Ni $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$ HAXPES スペクトルを示す。Ni $2p_{3/2}$ において、いずれの試料も 50 サイクル後に変化は見られなかった(Fig. 4a)。放電状態の NCM と還元相である岩塩構造の NiO はいずれも Ni^{2+}であり、表面の構造変化を判断することは難しいと考えられる。Co $2p_{3/2}$ に関しては未修飾 NCM において 50 サイクル後に高結合エネルギー側にショルダーが観察された(Fig. 4b)。一方で、LBO 修飾 NCM の 50 サイクル後にショルダーピークは見られなかった。放電状態の NCM 表面の還元相の形成を判定するために Co の酸化状態が用いられることが報告されている[6]。未修飾 NCM の Co の低価数成分はサイクルに伴う還元相の生成を示唆しており、サイクル特性の低下を導くと考えられる。

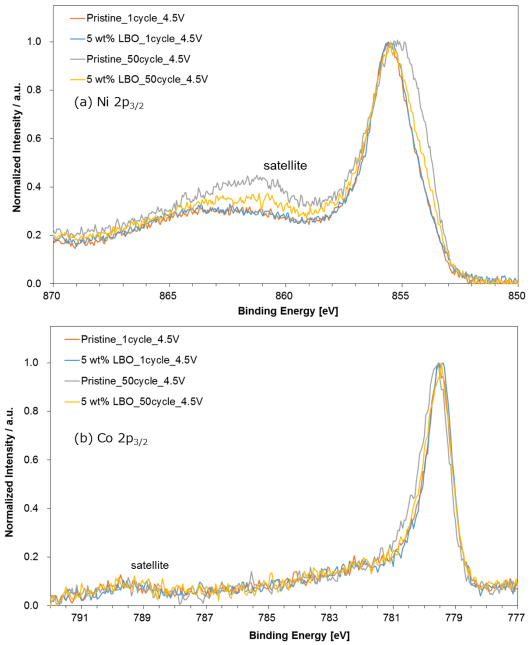


Fig. 3. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$ spectra of uncoated and LBO-coated NCM at 4.5 V charged state after the 1st and 50th cycle.

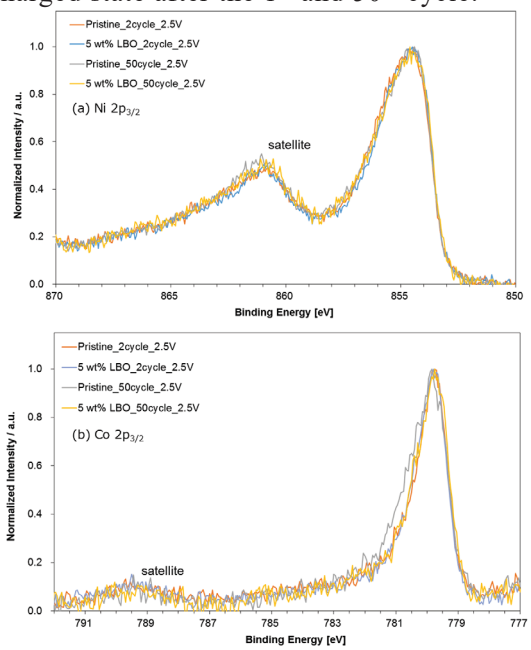


Fig. 4. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$ spectra of uncoated and LBO-coated NCM at 2.5 V discharged state after the 2nd and 50th cycle.

本測定から、サイクル後の正極材料表面における Co の還元相の生成が示唆された。また LBO 修飾 NCM がサイクルに伴う電解液酸化分解抑制および活物質表面の構造変化に対して高い耐久性を有することが示された。

今後の課題

過電圧増加による充電状態の違いを解消するため、充電後に定電圧充電を行い、不可逆な低価数成分の有無を評価したい。また、充放電後の測定電位を変更して、還元相の検出を試みる必要があると考えられる。引き続き材料レベルでのリチウムイオン電池の劣化要因の把握とその抑制方法の指針を得る取り組みを続ける。

謝辞

本実験は（株）電力テクノシステムズの野口真一氏に多くのご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

[1] S. Hashigami, Y. Kato, K. Yoshimi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Hashinokuchi, T. Doi, M. Inaba, Electrochim. Acta **291**, 304-310 (2018).

[2] Y. Li, F. Lian, L. Ma, C. Liu, L. Yang, X. Sun, K. Chou, Electrochim. Acta **168**, 261-270 (2015).

[3] J. Im, J. Lee, M.-H. Ryon, Y. M. Lee, K. Y. Cho, J. Electrochem. Soc. **164**(1), A6381-A6385 (2017).

[4] Y. Huang, B. Zhao, R. Ang, S. Lin, Z. Huang, S. Tan, J. Phys. Chem. C **117**, 11459-11470 (2013).

[5] J. Li, S. Xiong, Y. Liu, Z. Ju, Y. Qian, ACS Appl. Mater Interfaces **5**, 981-988 (2013).

[6] F. Lin, D. Nordlund, Y. Li, M. K. Quan, L. Cheng, T.-C. Weng, Y. Liu, H. L. Xin, M. M. Doeff, Nat. Energy **1**, 15004 (2016).

2017A5350, 2017B5350 BL16B2

XAFS 法を用いた水銀吸収剤中の銅の化学形態分析
XAFS Analysis of Copper Compounds in Mercury Removal Sorbent

秋保 広幸[1]，小林 誠[1]，山本 融[1]，野田 直希[1]，池田 敦[1]，野口 真一[2]，大野 泰孝[2]
Hiroyuki Akiho[1], Makoto Kobayashi[1], Tohru Yamamoto[1], Naoki Noda[1], Atsushi Ikeda[1], Shinichi Noguchi[2], Yasutaka Ohno[2]

[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
[1]CRIEPI, [2]DENTEC Co. Ltd.

石炭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、銅を主成分としており、使用後に微量の酸素共存下で加熱することで水銀除去性能が回復するため、再利用できるという特徴を有している。本研究では、新たに試作したハニカム型の吸収剤を用いて水銀除去実験を行い、反応前後における吸収剤中の銅を対象に透過法にて XAFS 測定を行った。吸収端近傍の XAFS スペクトル（XANES）を解析した結果、吸収剤の使用に伴って銅の化学形態が変化しており、水銀の除去性能や放出挙動に影響を与えていることが示唆された。

キーワード：石炭，ガス化，水銀，吸収剤，ハニカム，XAFS

背景と研究目的

近年、水銀による健康影響へのリスク削減を目的とした水俣条約が締結されるなど、世界的に水銀の排出削減や管理等の重要性が増している。石炭には、微量ながら水銀が含まれており、利用方法や処理工程によって、石炭中の水銀の化学形態が変化する。火力発電所をはじめとする石炭の燃焼プロセスでは、燃焼に伴って石炭中の水銀が揮発し、ガス状の 0 価水銀（Hg^0）、あるいは 2 価水銀（Hg^{2+}）となる。このうち、Hg^0 は活性炭等による吸着、水溶性の Hg^{2+}は一般的な湿式処理法で除去することができる。一方、石炭のガス化プロセスの場合、ガス化工程で発生するガスは H_2 や CO 等を主成分とする還元性のため、石炭から揮発した水銀は Hg^0 として存在することがわかっているが、ガス化ガスに含まれる Hg^0 を効率的に除去する方法は確立されていない。

電力中央研究所では、石炭ガス化ガス等の還元ガスに含まれる Hg^0 を除去するため、銅を主成分とする吸収剤（銅系吸収剤：Copper Based Sorbent, CBS）の開発を進めている[1]。これまでに、押出成形で製造したペレット型の吸収剤（φ 3 mm × 4 mm）を用いて基礎的な水銀除去性能評価を行い、①吸収剤中の銅の硫化によって水銀除去効果が発現すること、②使用済みの吸収剤を酸素共存下で加熱すると、吸収した水銀が放出され、水銀除去性能が回復することが明らかとなった[1]。また、X 線回折分析により、吸収剤中の銅は、使用履歴に応じて酸化銅（CuO）、硫化銅（Cu_xS_y）、硫酸銅（$CuSO_4$）等の化学形態をとり得るが、繰り返して使用すると最終的に硫化銅として安定化することが見出された[1]。

吸収剤を反応器に充填してガス処理を行う場合、ガス流通時の圧力損失の低減という観点から、吸収剤の形状はペレット型よりもハニカム型が好ましい。また、ハニカム型の吸収剤を製造する際、高強度の基材を利用することで、押出成型で製造する場合に比べて物理的強度の向上が期待できる。しかしながら、ハニカム基材の表面に反応成分をコーティングした場合、押出成形品とは化学形態や反応

機構が異なる可能性がある。

そこで本研究では、試作したハニカム型吸収剤を用いて水銀除去実験を行い、反応前後における吸収剤のXAFS測定により、銅の化学形態を分析した。また、その結果を元に、ハニカム吸収剤を用いた水銀除去の反応機構について考察した。

実験

(1)ハニカム吸収剤の調製

ハニカム型の銅系吸収剤の調製方法は、以下の通りである。ペレット吸収剤を調製する場合と同様に、各原料（硝酸銅、シリカゾル、水酸化ナトリウム水溶液）を混合し[1]、この混合溶液にシリカを主成分とするハニカム基材を浸漬した。その後、ハニカム基材を取り出し、乾燥、焼成することでハニカム型の銅系吸収剤（Honeycomb-shaped CBS）を得た。Fig. 1に、試作したハニカム吸収剤（78 mm×78 mm×600 mm）の外観を示す。なお、吸収剤中の銅濃度は2.8wt%である。

(2)水銀除去実験

銅系吸収剤を用いたHg^0の吸収は、「硫化（PS）」、「水銀除去（MR）」、「再生（RG）」の3工程を1サイクルとしている。本研究では、試作したハニカム吸収剤から一部を切り出し（18 mm×18 mm×200 mm）、固定床反応装置の反応器内に充填し、1サイクルの水銀除去実験を行った。各工程の条件をTable 1に示す。

(3)XAFS測定

XAFS測定は、ハニカム吸収剤の未使用品、および1サイクル目の硫化、水銀除去、再生の各工程終了後に吸収剤の上流側から一部採取し、試料とした。採取したハニカム吸収剤を粉砕、混合して均一化した後、φ10 mmのペレットに成型し、BL16B2にてXAFS測定を実施した。また、比較検討のため、化学形態が異なる7種類の銅化合物（Cu, Cu_2O, CuO, Cu_2S, CuS, Cu_3N, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$）を標準試料として用いた。このうち、Cuは市販の銅箔をそのまま使用し、Cu以外は市販の粉末試薬をそれぞれ窒化ホウ素（BN）と混合してφ10 mmのペレットに成型して、所定濃度の銅を含む標準試料とした。XAFS測定時の機器構成をFig. 2に示す。測定では、吸収剤試料と標準試料に

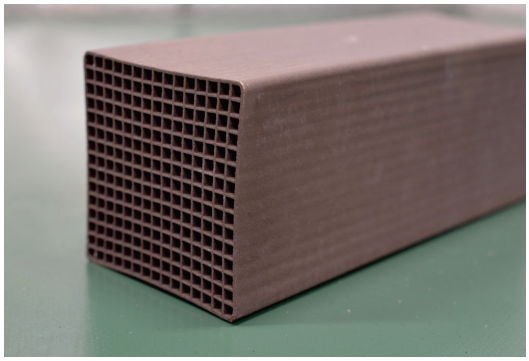


Fig. 1. Appearance of honeycomb-shaped CBS (78mm×78mm×600mm) [2].

Table 1. Test conditions.

Content		PS	MR	RG
Gas components	H_2O, %	2.0	3.2	-
	CO, %	-	66.4	-
	H_2, %	0.92	18.8	-
	CO_2, %	-	8.6	-
	CH_4, %	-	1.5	-
	N_2, %	96.98	1.5	98.0-99.0
	O_2, %	-	-	1.0-2.0
	H_2S, %	1000	-	-
	Hg^0, $\mu g/m^3_N$	-	75-250	-
Gas flow rate, cm^3/min		2000	2000	2000
Pressure, MPa abs.		0.9	0.9	0.1
Temperature, °C		120	140	140-280
Space velocity, h^{-1}		2667	2667	2667

PS: Pre-sulfurization, MR: Mercury removal, RG: Regeneration

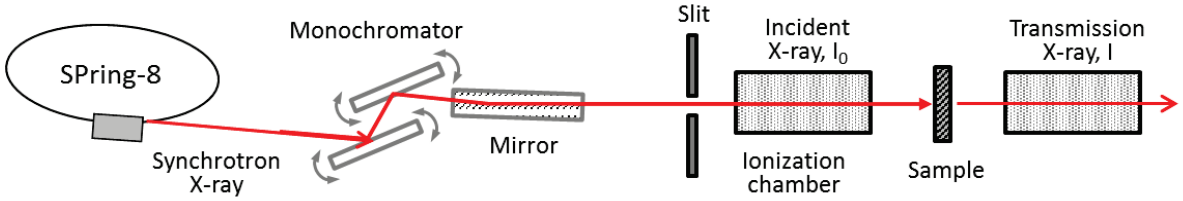


Fig. 2. Schematic diagram of XAFS analysis.

X線を照射し、照射X線（I_0）および透過X線（I）の強度をイオンチャンバーで計測した。なお、測定時のビームサイズは、4象限スリットにより縦1 mm、横2 mmに調整し、Cu-*K*吸収端を含むエネルギー範囲で変化させた。

(4)XAFSスペクトルの解析

解析ソフトAthena[3]を用いて、Cu-*K* 吸収端近傍のXANESスペクトルの抽出、バックグラウンドの除去、ならびに規格化等の一連の処理を行った。また、標準試料から選定した複数成分のフィッティング解析を行い、硫化、水銀除去、再生の各工程におけるハニカム吸収剤に含まれる銅の化学形態毎の割合を算出した。

結果および考察

(1)XANESスペクトルの比較

Fig. 3 に、3 種類の標準試料（CuO, CuS, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$）、ならびに未使用品（Fresh）と 1 サイクル目の各工程後（硫化後：PS1、水銀除去後：MR1、再生後：RG1）のハニカム吸収剤の XANES スペクトルを示す。なお、未記載の標準試料については、XANES スペクトルの形状を比較した結果、吸収剤中の銅の化学形態とほとんど関連がないと判断し、あらかじめ除外した。

未使用品（Fresh）と CuO の XANES スペクトルを比較すると、立ち上がり付近（8.985 keV）やピークトップ（8.997 keV）のエネルギー値を含め、両者の形状は良く一致した。このことから、未使用のハニカム吸収剤中の銅の化学形態は CuO であることが判明した。この結果は、押出成形品であるペレット吸収剤の結果[1]と一致しており、ハニカム基材の表面にペレット吸収剤と同じ反応成分がコーティングされていることを示している。

硫化後（PS1）の XANES スペクトルでは、未使用品（Fresh）の主成分である CuO のピーク強度（8.997 keV）が大きく減衰し、CuS に特徴的な一次ピークのエネルギー値（8.986 keV）に膨らみが確認された。ここで、別途実施した吸収剤の定量分析において、硫化の前後で硫黄濃度の増加が確認されている。これらの結果から、硫化によりハニカム吸収剤中の CuO の一部が H_2S と反応して CuS に転化し、水銀除去性能が発現したと推察される。また、硫化後（PS1）と水銀除去後（MR1）の XANES スペクトルの形状が類似していることから、水銀除去工程で Hg^0 を吸収する際に、ハニカム吸収剤中の銅の化学形態は大きく変化しないと考えられる。

再生後（RG1）の XANES スペクトルは、ピークトップのエネルギー値（8.995 keV）を含めて $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ と良く一致した。このことから、再生工程において、吸収した Hg^0 が気相に放出される一方で、CuS が再生ガス中の O_2 と反応して $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ に転化したことが示唆される。

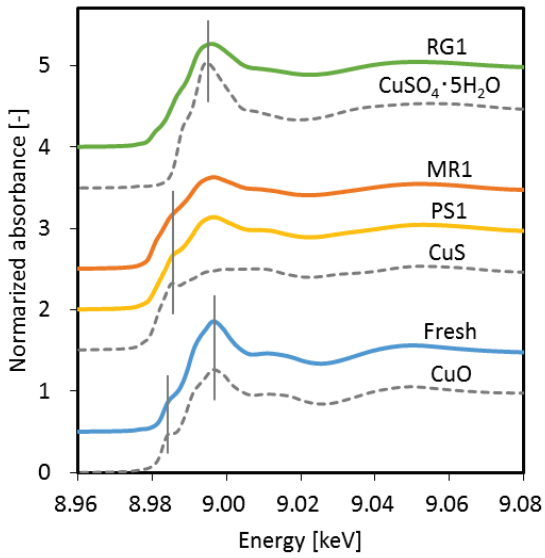


Fig. 3. Normalized Cu-*K* XANES spectra of honeycomb-shaped CBS samples after each step (solid line) and those of the Cu standard samples (broken line).

(2)フィッティング解析

未使用品と各工程後のハニカム吸収剤を対象に、Fig. 3 で示した 3 種類の標準試料（CuO, CuS, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$）を構成成分と仮定してフィッティング解析を行った。なお、フィッティングの誤差を示す R-factor 値は全試料を通じて 0.3%以下であり、良好なフィッティング結果が得られた。

Fig. 4 に、フィッティングで算出したハニカム吸収剤中の銅の形態別の割合を示す。Fig. 4 に示すとおり、ハニカム吸収剤中の銅の主成分として、未使用品は CuO（75.5%）、硫化

後と水銀除去後は CuS（56.4%, 69.0%）、再生後は $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（44.6%）であるとの結果が得られた。この結果は、Fig. 3 で示した XANES スペクトルの解析結果と概ね一致しており、ハニカム吸収剤中の銅の化学形態が CuO から CuS、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ へと変化していることが裏付けられた。

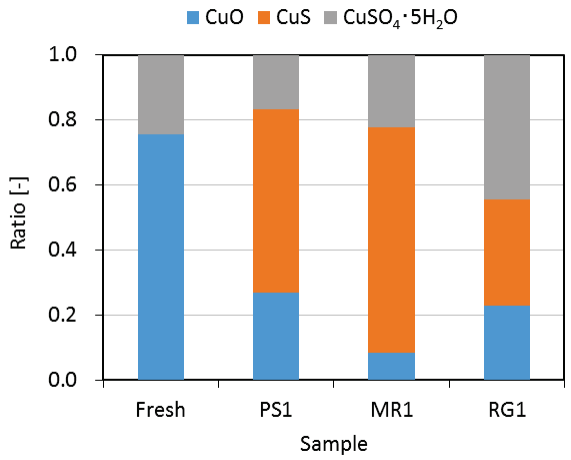


Fig. 4. Ratio of Cu form in honeycomb-shaped CBS samples after each step calculated by linear combination fitting.

今後の課題

今回の測定で、ハニカム基材を利用して試作した銅系吸収剤による 1 サイクル目の銅の化学形態変化に関する基礎的な知見が得られた。一連の結果は、押出成型によるペレット吸収剤の分析結果と概ね一致した。このことから、基材を利用したハニカム化により、水銀除去性能に低圧力損失と高物理強度という実用性を付加できることが明らかとなった。今後は、2 サイクル目以降の水銀除去実験を継続し、XAFS 測定により、硫化・水銀除去・再生の繰り返しサイクルが銅の化学形態に与える影響評価を行う。さらに、吸収された水銀を対象とする XAFS 測定を行い、ハニカム型銅系吸収剤による水銀除去メカニズムを解明する。

謝辞

この成果の一部は、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)の委託業務の結果得られたものです。また、本研究の XAFS 測定実験においては、電力グループとして産業 BL 建設利用共同体に参画する関西電力株式会社の立松正幹氏にご協力いただきました。ここに記して、感謝の意を表します。

参考文献

[1] 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).

[2] H. Akiho, M. Kobayashi: 9th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Poster-11 (2018).

[3] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Radiation **12**, 537 (2005).

2017B5060 BL16XU

電圧印加 HAXPES による次世代メモリの深さ方向電位解析
Electric Potential Analysis for Next-generation Memory by Bias Applied Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

藤井 景子，吉木 昌彦，加藤 侑志，ブヤンダライ アルタンサルガイ
Keiko Fujii, Masahiko Yoshiki, Yushi Kato, Buyandalai Altansargai

株式会社東芝
Toshiba Corporation

高速・省電力化が期待される次世代磁気抵抗メモリ VoCSM（電圧制御型スピントロニクスメモリ：Voltage-Control Spintronics Memory）では、電圧により磁気異方性が変化する VCMA（Voltage Control Magnetic Anisotropy）効果を書き込み手段に用いている。この VCMA 効果の発現メカニズムの解明に繋がる知見を得ることを目的に、デバイスを構成する各層の電圧分布を求めるため、電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加 HAXPES 測定を行った。

キーワード：硬 X 線光電子分光法，HAXPES，電圧印加，オペランド，深さ方向分析

背景と研究目的

電流駆動書込み方式の STT（スピントランスファートルク）-MRAM（磁気抵抗メモリ）は低消費電力にできる可能性がある不揮発性磁気メモリとして世界中で開発が進められているが、書込み電流によるジュール発熱が生じるなど、メモリ動作時における消費電力の低減には限界があることが課題となっている。これらの背景から、ポスト STT-MRAM として電圧駆動型の次世代磁気抵抗メモリ“VoCSM”（電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory）の開発が行われている[1]。VoCSM は複数ビットの一括および選択的な書込みが可能であることから、高速かつ省電力な不揮発性メモリとして期待されている。

VoCSM は書き込み手段として電圧によって磁気異方性が変化する VCMA（Voltage Control Magnetic Anisotropy）効果を用いており、これまでに MgO/CoFe/Ir の構成を持つ薄膜で高い VCMA 効果が観測されている[2]。この効果の発現メカニズムは確定しておらず、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の試料の各層の電位分布が得られれば、メカニズムの解明に繋がると期待される。そこで、我々は電圧印加が可能な試料を作製し、電圧を印加しながらの硬 X 線光電子分光法（HAXPES; Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy）による測定を開始し、電圧分布の評価を試みた。

実験

VoCSM 試料は Ta(3 nm)/MgO(3 nm)/CoFe(2 nm)/Ir(10 nm)/Cr(10 nm)/MgO(3 nm)/CoFeB(2 nm)/Ta(3 nm)/SiO_2/Si 基板という構造を持つ。サンビーム BL16XU にある HAXPES 装置で電圧印加 HAXPES を行う場合、電圧印加用の配線の許容電流値が 2 A という制約がある。VoCSM の実素子の素子抵抗は 1 kΩ/μm^2 程度であり、仮に Ta 電極を 1 mm 角のサイズに加工して電圧を印加した場合でも抵抗値は 10^{-3} Ω/mm^2、動作電圧±1 V 印加時に流れる電流は 1000 A となり、許容電流を大きく上回る。そこで、MgO バリア層を 3 nm から 10 nm に厚膜化して素子抵抗を高くすることで電流を抑制した試料を作製した。この試料に対し、上部の Ta 電極～CoFe 層までを HAXPES 分析領域に合わせて 0.1、0.2 mm 幅で長さを変えた計 5 種類の電極パターンに加工し、面積を小

さくしてライン状の電極にすることで測定感度の向上を図った。また、配線コンタクト用として Ta 電極と Ir 層に Au 電極を形成した。作製した試料断面の概要図を Fig. 1 に、上面図を Fig. 2 にそれぞれ示す。

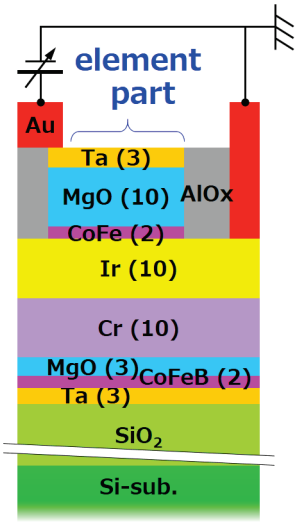


Fig. 1. Cross section drawing of the manufactured samples.

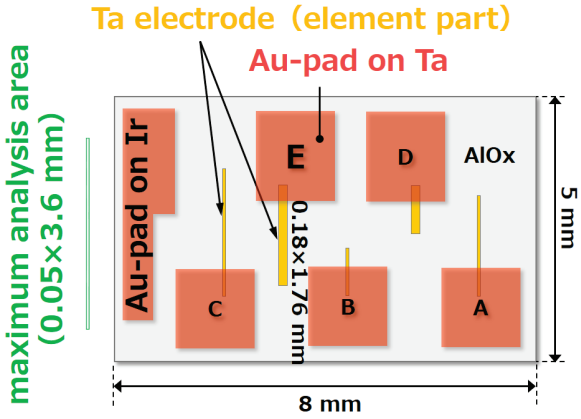


Fig. 2. The electrode patterns of the top surface of the sample.

この試料について、Ta 電極パターンが実測値で 0.18 × 1.76 mm であった素子について、Ir 層を GND として Ta 電極層に電圧を-1.0 V～+1.0 V の範囲で印加し、各層から放出される Au3$d_{5/2}$、Ta3$d_{5/2}$、Mg1s、Co2$p_{3/2}$、Ir3$d_{5/2}$ ピークについて測定を行った。電圧印加ホルダーに試料を設置した試料を Fig. 3 に示す。

HAXPES装置はBL16XUに設置された電子アナライザー、SCIENTA R4000 Lens1 10 keV を用いて行い、励起エネルギー 7947.42 eV（Au4$f_{7/2}$ピークで較正）、光電子検出角 89度、パスエネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mmで、全エネルギー分解能は0.3 eV以下、分析領域は最大0.05×3.6 mmのライン状である。また、測定時間は、Co2$p_{3/2}$が10分、その他は1分とした。

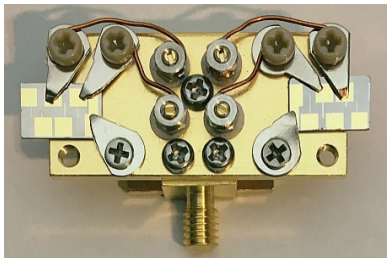


Fig. 3. The sample holder set with the manufactured samples for bias applied measurement.

結果および考察

電圧印加 HAXPES 実験で得られた光電子スペクトルについて、各々のピーク面積で規格化したものを Fig. 4 に示す。Ta3$d_{5/2}$ のピークは表面酸化による TaO_x 成分がメタル成分よりも多く、正確なピークシフトを求めるのが困難であったため割愛した。Fig. 4 より、いずれのスペクトルにおいても電圧印加に伴いピークがシフトしており、Mg1s と Co2$p_{3/2}$ は層内での電位勾配によりピーク形状も変化する結果が得られた。Mg1s では印加電圧値が＋側に大きくなるにつれて形状がブロードになり、やや高い束縛エネルギー側の成分が大きくなる傾向が見られた。これとは逆に、Co2$p_{3/2}$ では印加電圧値が＋側に大きくなるにつれてピークが高く、幅が狭くなる傾向が見られた。これらの変化から、MgO/CoFe 界面にダイポールが生成している可能性があり、現在モデルを考察中である。

次に、印加電圧に対する相対ピークシフト量（Ir3$d_{5/2}$ に対する値）を Fig. 5 に示す。この結果から、ピークシフト量は元素によって異なり、バリアである MgO 層と CoFe 層の間で電圧降下が大きいことが分かった。また、GND として用いた Ir のピークシフト量から、印加電圧を 1 V とした時の Ta 側の Au 電極と Ir 層の電位差が 0.3 V しかなく、素子の内外で電圧降下が生じていることが分かった。

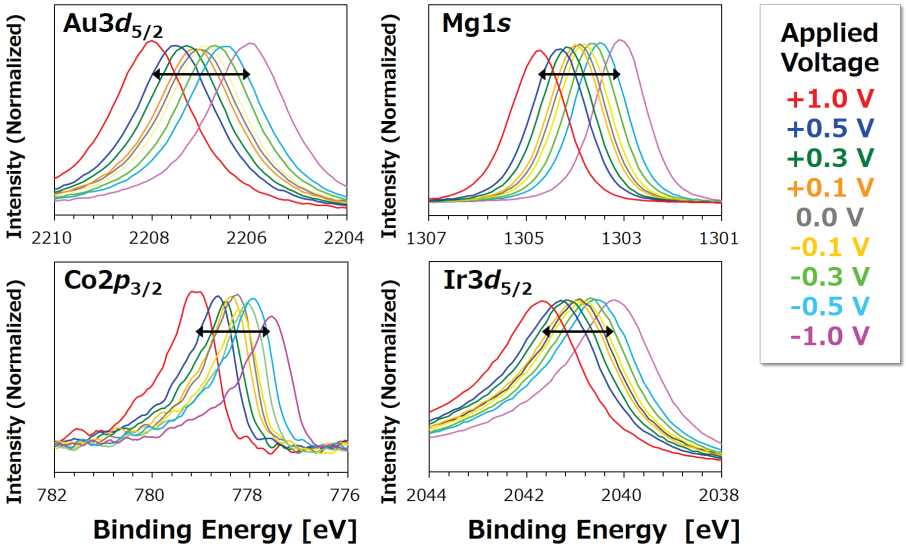


Fig. 4. Spectra with bias applied.

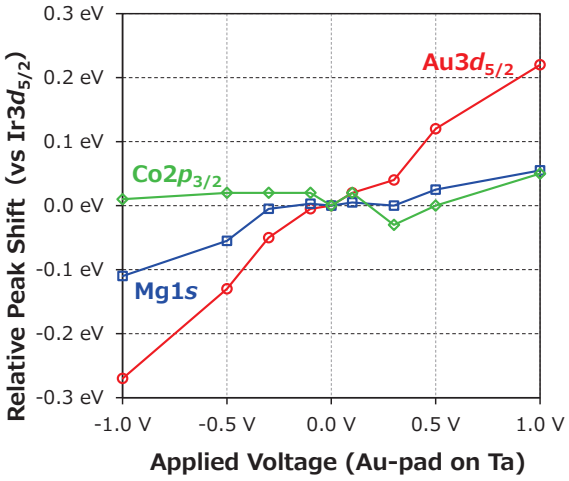


Fig. 5. Relative peak shifts between every spectra ($Au3d_{2/5}$, Mg1s, $Co2p_{3/2}$) and $Ir3d_{2/5}$.

まとめと今後の課題

次世代 MRAM として期待される VoCSM の VCMA 効果発現のメカニズムの解明に向けて、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の各層の電位分布を知ることを目的に、電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加しながらの HAXPES 測定を試みた。電圧印加にともなう光電子ピークのシフトおよび形状変化が確認され、実用的な測定感度で電圧印加測定が可能であることが分かった。今後、素子内外における電圧降下を抑制した測定系や試料を用いて、VoCSM 動作時である ±1 V の電圧印加時のデータを取得して詳細な解析を行い、VCMA 効果の発現のメカニズム解明やデバイス特性の向上を目指す。

なお、この研究の一部は、内閣府の革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）の支援を受けて行ったものである。

参考文献

[1] T. Inokuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 252404 (2017).

[2] Y. Kato *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 053007 (2018).

2017A5360, 2017B5360 BL16B2

リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析
XAFS Analysis of a New Anode Material for Lithium Ion Battery

沖 充浩[1]，盛本 さやか[1]，原田 康宏[1]，高見 則雄[1]，伊勢 一樹[2]
Mitsuhiro Oki[1], Sayaka Morimoto[1], Yasuhiro Harada[1], Norio Takami[1], Kazuki Ise[2]

[1]株式会社東芝，[2]東芝インフラシステムズ株式会社
[1]Toshiba Corporation, [2]Toshiba Infrastructure Systems & Solutions Corporation.

一般のリチウムイオン電池に使用される黒鉛負極と比べ、体積当たり 2 倍の容量をもつ新規負極材料であるチタンニオブ酸化物について、大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を使って、XAFS 測定を行った。合成法の異なる 2 種類の活物質を用いて電極を作製し、Li 挿入量を変えたときの Ti および Nb の構造変化を解析したところ、Ti および Nb ともに Li 挿入に伴い同時に価数変化することが確認され、遷移金属元素が電荷補償を担っていることが明らかとなった。

キーワード : XAFS，リチウムイオン電池，チタンニオブ酸化物

背景と研究目的

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在の電気自動車（EV）は、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げの 1 つになっている。そのため、航続距離の伸長を目指して電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりする EV 開発が進められている。しかし、実用上の利便性を向上させるには充電時間の短縮も必要である。

東芝は、負極にチタン酸リチウム（LTO）を用いた急速充電・安全性・寿命に優れた二次電池 SCiB™ を開発し製品化している。一方で、LTO は黒鉛よりも電位が約 1.5 V と高いため単セル電圧が低く、エネルギー密度がやや低いといった側面がある。そこで、チタン酸リチウムの特長を残しつつ、高容量化できる新規負極材料として、チタンニオブ酸化物（$TiNb_2O_7$: TNO）に着目し、開発を始めた。この材料の理論容量は 387 mAh/g であり、チタン酸リチウムに対して重量当たりで約 2 倍の高エネルギー密度化を図れる可能性があるため、EV に向けた応用が期待される[1, 2]。

今回、独自に開発した合成方法により、理論容量に近い実容量を実現することができた[3]。新規合成法により作製した TNO 活物質について、高容量化のメカニズム解析を行ったので、報告する。

実験

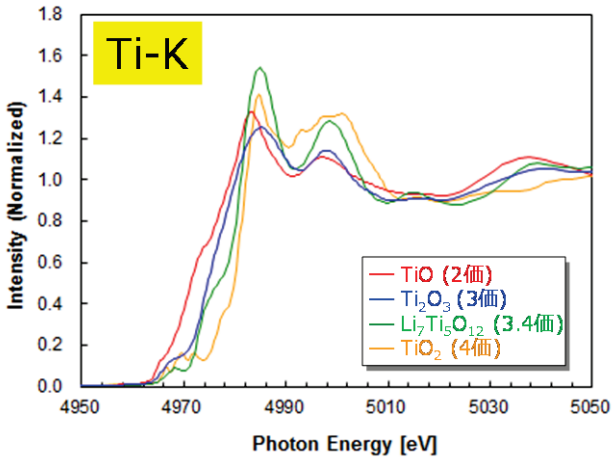
TNO活物質は、一般的な合成法である固相合成法と、新規に開発した水熱合成法により、それぞれ作製した。これらの活物質を用いて、電極を作製し、Arグローブボックス内で対極および参照極をLi金属とする三電極式ガラスセルを作製した。TNO電極のLi挿入量を変えた電極を用意し、Li挿入時の価数変化と結晶構造を調査するために、X線吸収微細構造（XAFS）、X線回折（XRD）などの測定を行った。

XAFS測定はSPring-8の専用ビームラインBL16B2（サンビームBM）において実施し、Ti-*K*, Nb-*K*吸収端スペクトルを取得した。TiはSi二結晶分光器のSi(111)面を利用して、入射エネルギーは4630～5770 eVの範囲で、NbはSi(311)面を利用し、入射エネルギーは18540～19790 eVの範囲で、Ti-*K*およびNb-*K*の吸収スペクトルを取得した。標準試料として、TiおよびNbの酸化物を準備して、価数を見積もるためのスペクトルを取得した。電極はポリエチレン製ラミネートフィルム内に封止し、

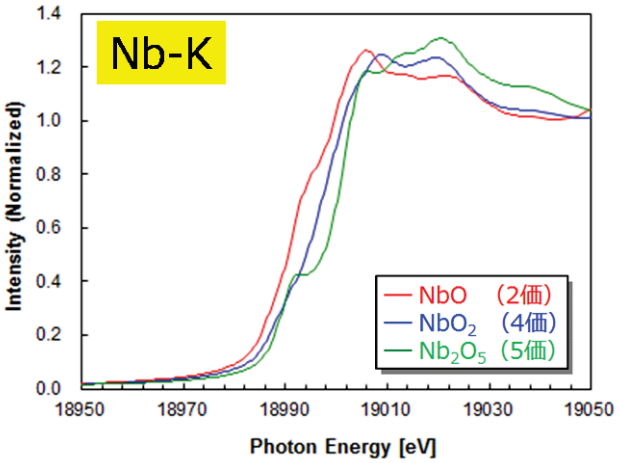
大気非暴露の状態で、透過法により測定を行った。

結果および考察

Fig. 1 に Ti および Nb の標準試料の XAFS 測定結果を示す。どちらの場合も、価数が大きくなるにつれ、吸収端のエネルギーが大きくなることが確認できた。これらの吸収端エネルギーをもとに、Ti および Nb の価数を見積もった。



（a）Ti-*K*

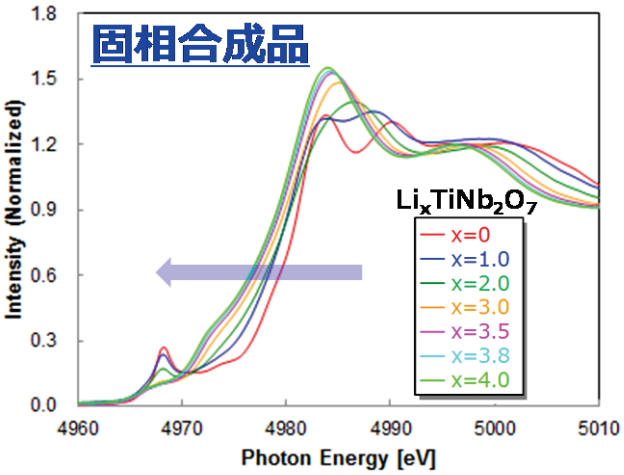


（b）Nb-*K*

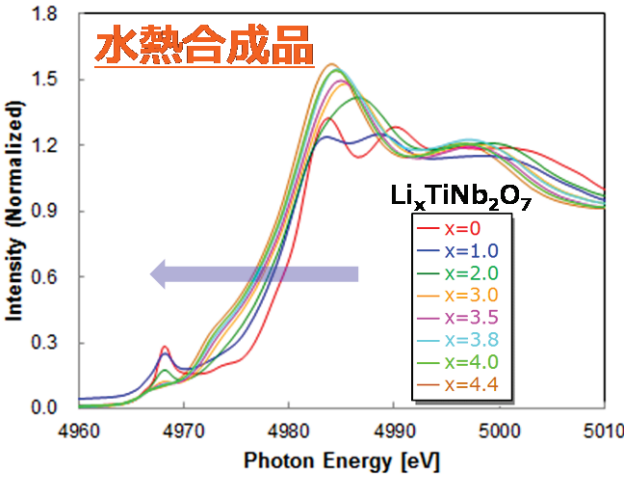
Fig. 1. XAFS spectra of reference materials for Ti and Nb.

次に、固相合成法および水熱合成法により作製した TNO 電極について、Li 挿入量を変えたものを準備して、Ti-*K* 吸収端および Nb-*K* 吸収端 XAFS スペクトルを取得した。その結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

XAFS 測定の結果より、合成手法によらず、



（a）Solid-state synthesized TNO

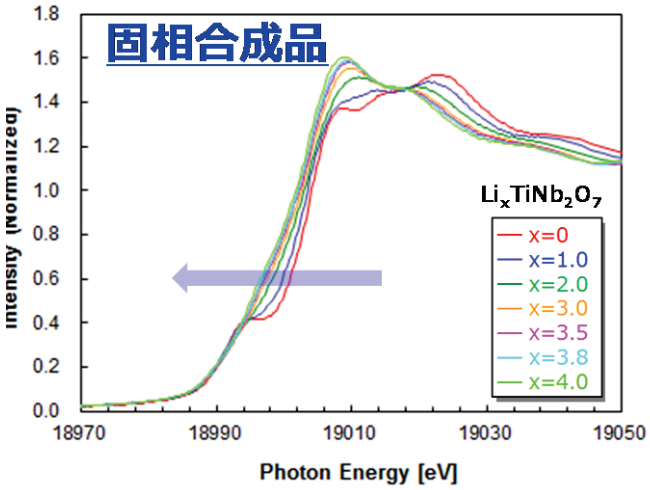


（b）Hydrothermally synthesized TNO

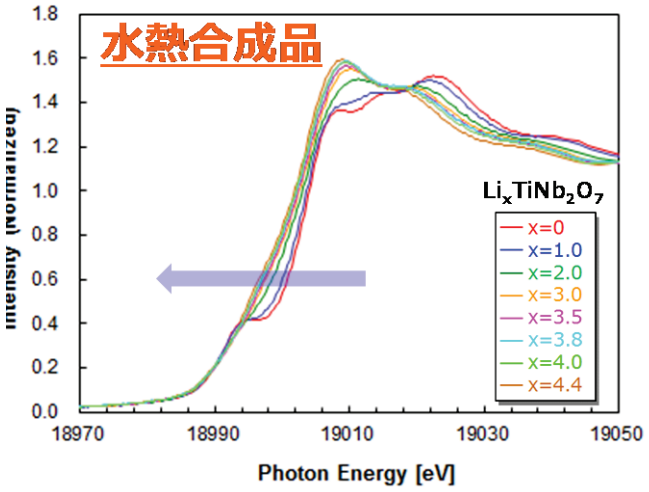
Fig. 2. Ti-*K*-edge XAFS spectra of lithium-inserted TNO at various x values in $Li_xTiNb_2O_7$.

Ti-*K*、Nb-*K* 共に、Li 挿入に伴い吸収端エネルギーは低エネルギー側へ連続的にシフトした。水熱合成で作製した電極では、x=4.0 以上でも低エネルギー側へのシフトが見られ、Ti、Nb 共に価数変化することが確認できた。

ある一定の強度におけるエネルギー値と Li 挿入量の関係をプロットすると、固相合成 TNO 電極と水熱合成 TNO 電極共に、吸収端のエネルギー値は Li 挿入量に対してほぼ線形に変化していく傾向が見られた（Fig. 4）。

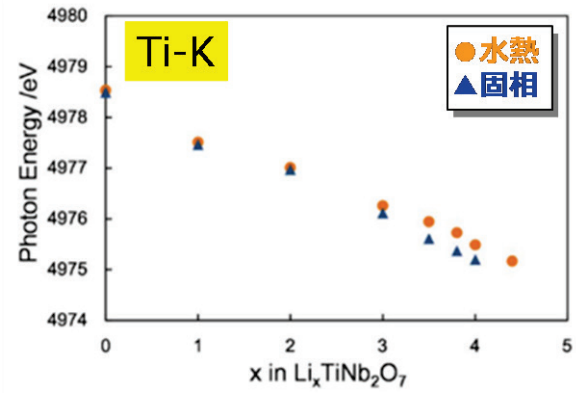


（a）Solid-state synthesized TNO

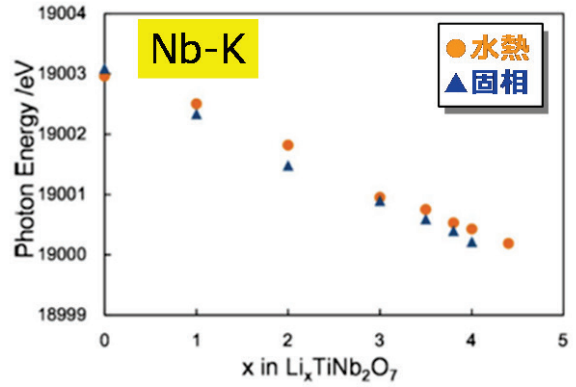


（b）Hydrothermally synthesized TNO

Fig. 3. Nb-*K*-edge XAFS spectra of lithium-inserted TNO at various x values in $Li_xTiNb_2O_7$.



（a）Ti *K*-edge



（b）Nb *K*-edge

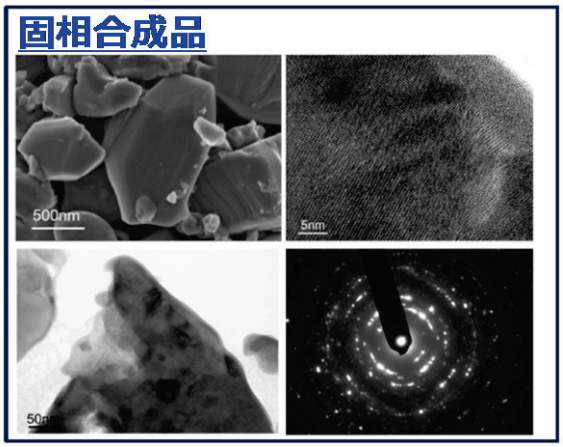
Fig. 4. Valence state variation of Ti and Nb during lithium insertion.

Fig. 4 より、Ti および Nb が Li 挿入過程において同時かつ連続的に価数変化が進行しており、Li 挿入に伴う電荷補償を担っていることが分かった。

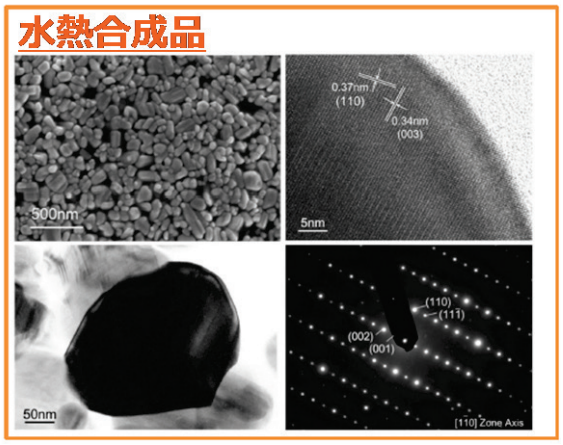
また、合成した TNO 粒子のモルフォロジーについて調べるために、走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）による観察を行った。Fig. 5 にその結果を示す。固相合成および水熱合成ともに、不定形か棒状に成長した粒子が観察された。固相法によって合成した活物質の一次粒子は約 1 μm であるのに対し、水熱合成法の場合は約 50-300 nm 程度の微粒子が合成されていることがわかった。TEM 像から、水熱合成 TNO においては、格子縞が同一方向を向いていることがわかり、格子縞として（003）面に帰属される 0.34 nm と、（110）面に帰属される 0.37 nm が観察された。

一方で、固相合成 TNO においては、格子縞の方向が、一次粒子内で同一方向を向いていないように見られた。制限視野電子回折（SAED）パターンより、回折スポットが回転していることがわかり、これは、一次粒子が多結晶であることを示唆している。

これらの結果より、水熱合成法により作製した TNO 粒子は、粒子径が小さく、一次粒子内で結晶方向が整っていることから、単結晶に近い構造を取っていると考えられる。



（a）Solid-state synthesized TNO



（b）Hydrothermally synthesized TNO

Fig. 5. Morphological characterizations of TNO particles by SEM and TEM images.

最後に、定電流間欠滴定（GITT）法により拡散係数を見積もった結果を Fig. 6 に示す。

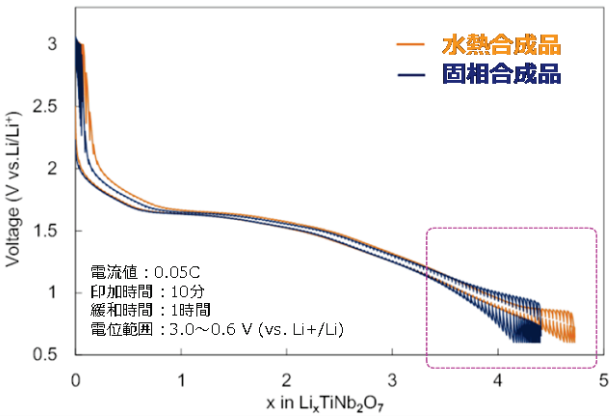


Fig. 6. GITT curves of TNO electrodes.

Fig. 6 より、固相合成 TNO と水熱合成 TNO の平衡電位はほぼ一致していることがわかる。これは、Li 挿入時のサイトや骨格構造の変化について、両者に違いがないことを示している。固相合成 TNO においても、十分に緩和時間をおいて評価している本結果においては、x=4 以上の容量が見られた。しかし、x=3.5 以上の領域においては、開放電圧との乖離が次第に大きくなる傾向が見られた。その一方で、水熱合成 TNO は過電圧が小さく、その分 Li 挿入量が増加している傾向が見られた。可逆容量は 366 mAh/g となり、理論容量に対して 94.3%という良好な結果が得られた。このような傾向から、水熱合成 TNO における新たな容量の出現は、微粒子化と結晶配向が一次粒子内で整えられたことによって、速度論的に改善したことによると考えられる。

今後の課題

新たに開発した TNO 負極を用いたリチウムイオン二次電池により、EV の航続距離の伸長などが期待される。TNO 負極は理論容量に近づく更なる高容量化も可能であると予想され、XAFS をはじめとした各種分析手法を駆使してそのメカニズムを明らかにして、材料の開発を進める。

参考文献

[1] N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi and K. Hoshina: J. Power Sources. **396**, 429 (2018).

[2] B. Guo, X. Yu, X. Sun, M. Chi, A. Qiao, J. Liu, Y. Hu, X. Yang, J. B. Goodenough and S. Dai: Energ. Environ. Sci. **7**, 2220 (2014).

[3] K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada and N. Takami: Solid State Ionics. **320**, 7 (2018).

2015A5371, 2015B5371, 2016A5370 BL16B2
2016B5370, 2017A5370

溶液成長法により育成した高品質 SiC 単結晶中の X 線トポグラフィーによる転位評価
Evaluation on Dislocations in SiC Single Crystals Obtained by Solution Growth Method Using X-ray Topography

加渡 幹尚[1]，秋田 光俊[1]，山口 聡[2]
Motohisa Kado[1], Mitsutoshi Akita[1], Satoshi Yamaguchi[2]

[1]トヨタ自動車株式会社，[2]株式会社豊田中央研究所
[1]Toyota Motor Corp., [2]Toyota Central R&D Labs., Inc.

溶液成長法を用いた高品質 SiC 単結晶の実現可能性確認を目的に、X 線トポグラフィーを用いた溶液成長結晶中の転位の評価を行った。その結果、バイポーラデバイスのキラー欠陥である基底面転位が、溶液成長結晶には全く含まれないことが確認された。他の手法で報告されているような結晶育成中の基底面転位発生が、溶液成長法では起こらないことを示す結果である。高品質 SiC 単結晶育成に対する溶液成長法の優位性が示された。

キーワード：X 線トポグラフィー，溶液成長法，炭化ケイ素

背景と研究目的

炭化ケイ素(SiC)は、高い絶縁破壊電界や高い熱伝導率などの優れた物性値を有することから、現状のシリコン(Si)パワーデバイスでは実現できない電力損失の大幅低減を可能にする次世代のパワーデバイス用半導体材料として、大きな期待を集めている。近年では鉄道車両用システムに搭載されるなど、SiC パワーデバイスの実用化は着実に進展している[1,2]。しかし、今後世の中に SiC パワーデバイスが広く普及するためには、克服すべき課題も残されている。その一つが、SiC 単結晶ウェーハの高品質化である。市販の SiC 単結晶ウェーハ中には転位などの結晶欠陥が存在しており、それらが様々な形でデバイス特性に悪影響を与えることが分かっている[3-7]。SiC パワーデバイスの信頼性を確保するには、ウェーハ中結晶欠陥の低減は必要不可欠である。

SiC 単結晶に含まれる種々の転位のうち、基底面転位(BPD: Basal Plane Dislocation) は低減すべき対象の一つである。BPD は、SiC 単結晶の基底面である(0001)面上に存在する転位で、バイポーラデバイスの順方向通電時にショックレー型の積層欠陥を形成しながら拡張して順方向特性を劣化させることが知られている[8,9]。そのため、同じバーガースベクトルを有する貫通刃状転位へ BPD を変換し積層欠陥への拡張が起こらないようにするなど、順方向特性劣化を回避するための技術開発が多くの機関で進められている[10, 11]。

現在市販されている SiC 単結晶ウェーハは、ほとんどが昇華再結晶法により育成されたバルク単結晶から製造されている。昇華再結晶法において、結晶欠陥の低減は長年取り組まれてきた課題であり、かつて 10^4 個/cm^2 以上の密度で単結晶中に存在していた BPD も、結晶育成プロセスの改良によって近年では 10^2 個/cm^2 台にまで低減が進んでいる。しかし一方で、BPD フリー化は容易ではなく、バルク結晶の大径化や高速成長との両立はさらに困難になると考えられる。そのため、別手法による高品質 SiC 単結晶育成技術の研究開発も行われている。その一つが、溶液成長法である。溶液成長法は、熱力学的な平衡に近い状態で単結晶を育成できる手法であり、結晶欠

陥の大幅な低減が期待される。また、基底面である (0001)面に平行なジャスト面ウェーハを種結晶に用いるため、BPD を含む種結晶を用いても種結晶から成長結晶へ BPD の伝播を回避することができる。つまり、結晶育成プロセス中の発生低減と種結晶からの伝播回避の両面から、SiC 単結晶ウェーハにおける BPD 密度の著しい低減が期待できる。

本研究では、溶液成長法による BPD フリーウェーハの可能性実証を目的に、SiC 単結晶中の欠陥をX線トポグラフィーにより評価した。

実験

本研究で行った溶液成長法による SiC 単結晶育成の模式図を Fig. 1 に示す。溶媒には Si-Cr 系合金を用いた[12-14]。溶媒原料を黒鉛坩堝内でヘリウム雰囲気下において約 2000°C に加熱し、坩堝から溶液内に炭素を溶解させた。その溶液表面に種結晶を接触させ、種結晶近傍が低温となるよう溶液に温度勾配を設けることで、種結晶上に SiC 単結晶を成長させた。種結晶には、昇華再結晶法製の 2 inch 径$(000\bar{1})$ジャスト面を使用した。評価用サンプルは、溶液成長法を用いた後のバルク結晶から種結晶と成長結晶が両方含まれるように 4 度オフウェーハを切り出し作製した（Fig. 2）。

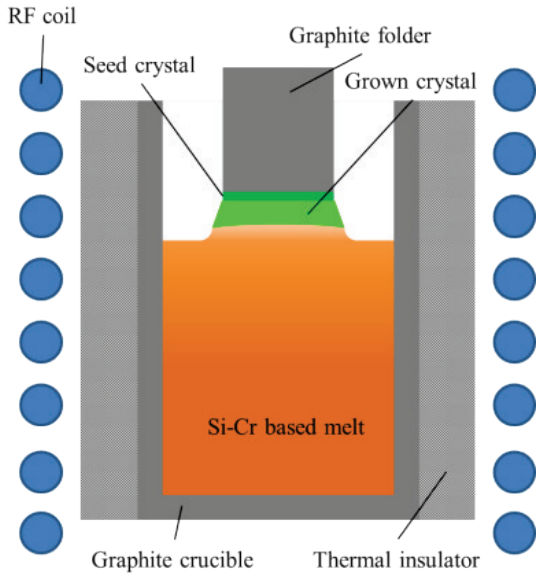


Fig. 1. Schematic illustration of growth system for SiC solution growth.

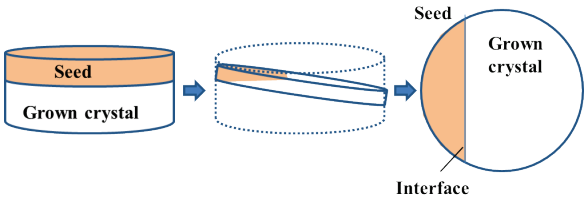


Fig. 2. Schematic illustration of the sample for evaluation on dislocation distribution by X-ray topography.

X 線トポグラフィー法による結晶欠陥の測定は、SPring-8 BL16B2 にて行った。Si 311 分光器で 9.5 keV に単色化した X 線を用い、$11\bar{2}8$ 回折の条件で、工業用 X 線フィルム上に撮像した。一度の撮像で大きな面積の情報を取得するため、入射角度を一定間隔で変えて多重露光するステップスキャントポグラフ法を用いた。

また、トポグラフとの比較のため、鏡面研磨した 4 度オフウェーハに対して溶融 KOH エッチング（550°C, 5 分）を合わせて行った。エッチピットの計測から結晶欠陥密度を評価した。

結果および考察

Fig. 3 に、種結晶部（昇華再結晶法製）および成長結晶部（溶液成長法製）の X 線トポグラフを示す。種結晶部では曲線状のコントラストとして BPD が多数観察されたのに対し、成長結晶部では BPD が全く観察されなかった。種結晶部分と成長結晶部分の境目で結晶欠陥の状況が大きく異なることがX線トポグラフィ観察で明らかになった。Fig. 4 には、溶融 KOH エッチングにより評価した BPD 密度のウェーハ内分布を示す。種結晶部には 1000 個/cm^2 程度存在する BPD が、成長結晶部では種結晶との界面からウェーハ端部まで 0 個/cm^2 であった。これはまさに、結晶成長の初期から終了まで、溶液成長法ではそのプロセスにおいて BPD の新規発生および増殖がないことを示す結果である。さらに、種結

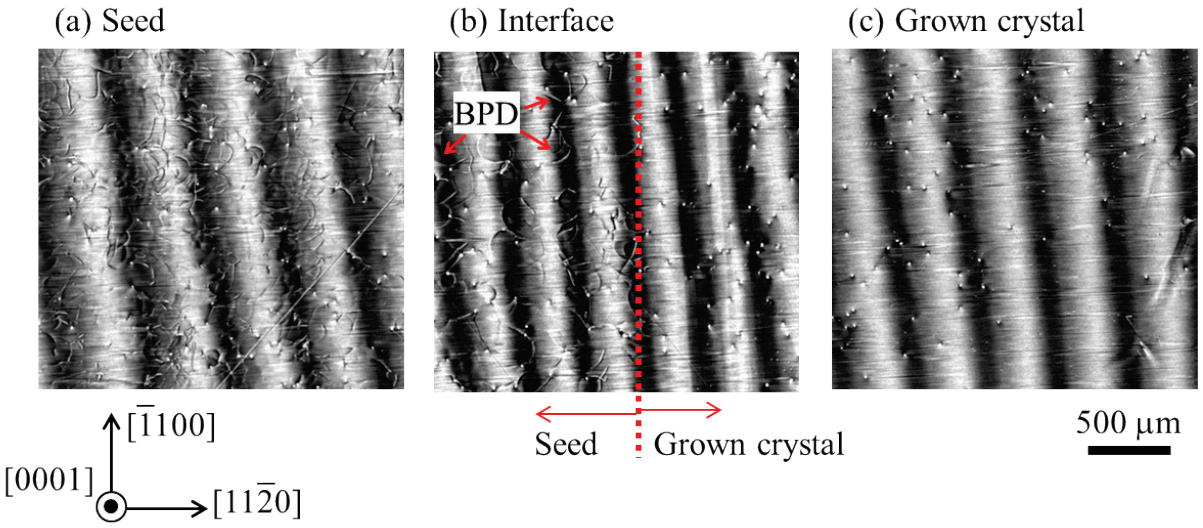


Fig. 3. X-ray topography images of (a) the seed, (b) the interface between the seed and the grown crystal and (c) the grown crystal. The seed and the grown crystal are obtained by physical vapor transport method and solution growth method, respectively.

晶／成長界面近傍ですぐに BPD 密度が 0 個 cm^2 になっていることから、種結晶からの伝播もないことが分かる。ジャスト面ウェーハを種結晶に用いたことで、想定通り BPD 伝播を回避できた効果が明確に表れている。当初の狙いである BPD フリーウェーハの実現可能性をここに実証することができた。

昇華再結晶法では起こる BPD の新規発生が、溶液成長法において見られない理由としては、先述の通り熱力学的平衡状態に近いことが理由だと推定される。言い換えると、結晶化に伴って発生する潜熱が昇華再結晶法に比べて溶液成長法では小さい。そのため、結晶成長界面形状がミクロに見ても安定で、わずかな結晶格子のずれや 2 次元核形成など、転位の発生要因となる現象が起こりにくいと考えられる。さらにもう一つ考えられる理由は、結晶育成時の温度である。一般に、昇華再結晶法は 2300°C 前後で行われるのに対し、溶液成長法は 2000°C 前後で行われる。育成される結晶の最外周部には温度勾配に起因する熱応力が集中することが報告されており、その値は高温になるほど大きくなる[15]。この熱応力は BPD の発生原因となるため、成長温度が高いほど BPD は生じやすい。このことから、相対的に低温のプロセスである溶液成長法が、BPD 抑制に有利であると考えられる。

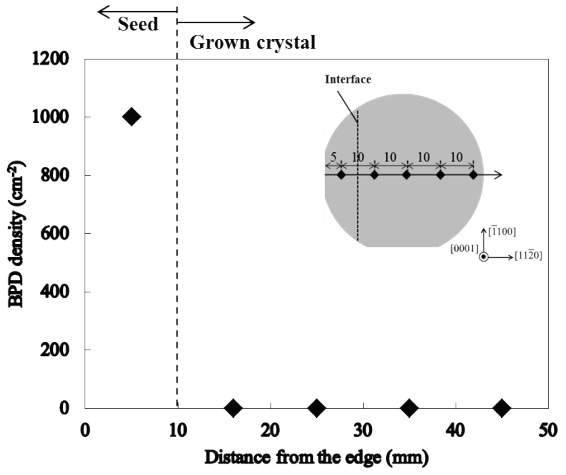


Fig. 4. Distribution of BPD density measured by molten KOH etching in our wafer. The BPD density was measured at the points in the inset.

まとめと今後の課題

溶液成長法によって育成した SiC 単結晶中の結晶欠陥について、X 線トポグラフィー法を用いて評価解析を行った。その結果、溶液成長法では BPD の新規発生および増殖がともに見られず、BPD フリーウェーハの実現可能性が示された。今後、BPD フリーの溶液成

長法ウェーハを用いたバイポーラデバイスを試作し、順方向特性劣化に対する優位性実証に取り組む。また、SiC 単結晶育成手法として世の中の主流である昇華再結晶法に比べると、ウェーハの大径化や長時間成長時の溶液組成制御など実用化に向けた課題は多く残されている。溶液成長法による SiC 単結晶ウェーハ製造を工業化するためには、低欠陥密度を維持したままこれらの課題を克服する必要があり、今後さらなる研究開発の進展が期待される。

謝辞

X 線トポグラフィ実験には豊田中研　吉田友幸 博士にご協力いただいた。

参考文献

[1]http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201706sic/index.html

[2] 福島隆文:「結晶成長の科学と技術 第 161 委員会」第 103 会研究会

[3] P. G. Neudeck, W. Huang and M. Dadley: IEEE Trans. Electron Devices **46**, 478 (1999).

[4] H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe and T. Endo: Appl. Phys. Lett., **101**, 042104 (2012).

[5] T. Aigo, W. Ito. H. Tsuge, H. Yashiro, M. Katsuno, T. Fujimoto and T. Yano: Mater. Sci. Forum **740-742**, 629 (2013).

[6] S. Ichikawa, K. Kawahara, J. Suda and T. Kimoto: Appl. Phys. Express **5**, 101301 (2012).

[7] H. Lendenmann, F. Dahlquist, N. Johansson, R. Soderholm, P. A. Nilsson, J. P. Bergman and P. Skytt: Mater. Sci. Forum **353-356**, 727 (2001).

[8] S. Ha, M. Skowronski and H. Lendenmann: J. Appl. Phys. **96**, 393 (2004).

[9] M. Skowronski and S. Ha: J. Appl. Phys. **99**, 011101 (2006).

[10] S. Ha, P. Mieszkowski, M. Skowronski, L. B. Rowland: J. Cryst. Growth **244**, 257 (2002).

[11] S. Ha, H. J. Chung, N. T. Nuhfer, and M. Skowronski:　J. Cryst. Growth **262**, 130 (2004).

[12] H. Daikoku, M. Kado, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi and K. Kamei: Cryst. Growth Des. **16**, 1256 (2016).

[13] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: Mater. Sci. Forum **740–742**, 73 (2013).

[14] K. Danno, S. Yamaguchi, H. Kimoto, K. Sato and T. Bessho: Mater. Sci. Forum **858**, 19 (2016).

[15] H. Tsuge, S. Ushio, S. Sato, M. Katsuno, T. Fujimoto and T. Yano: Mater. Sci. Forum **740-742**, 7 (2013).

2017A5080, 2017B5080 BL16XU

X 線回折による照明用 LED 実装時の応力評価
Stress Evaluation of Lighting LED by X-ray Diffraction

宮野　宗彦，岡﨑　俊幸，榊　篤史
Munehiko Miyano, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社
NICHIA Corporation

LED（Light Emitting Diode）実製品の性能は、構成材である窒化物半導体結晶や蛍光体の性能、LED 実装による残留応力等に影響される。特に残留応力は製品の安定性への影響が大きく、定量的な評価が重要である。残留応力は非破壊で測定する必要があり、ターゲットである窒化物半導体結晶が樹脂に埋もれているため、ラボの X 線回折装置では測定が難しい。そこで高輝度かつビームサイズが微小である放射光を利用し、ωスキャンマッピングによる応力評価を試みた。その結果、応力は二次実装の段階が最大であり、結晶面は四隅が反り上がった状態であることを明らかにした。

キーワード：白色 LED，実装，応力評価，X 線回折測定

背景と研究目的

LED 実製品の性能は、窒化物半導体結晶の品質のみではなく、その構成部材である蛍光体や樹脂のポテンシャル、或いは、LED チップの実装方式そのものによる残留応力や反りによっても大きく影響される。特に残留応力は、製品疲労による破壊や安定性に大きな影響を及ぼす事があり、その値を定量的に評価し把握することが重要である。LED チップ実装品における応力評価の際には、パッケージの構成材である樹脂や蛍光体によりチップが被覆された状態であるため、ターゲットである窒化物半導体と無関係の反射を検出することがある。また、LED チップが実装されている位置が、パッケージの外からは目視で確認できない等の課題もあり、測定の難易度は高い。勿論、管球を用いたラボ型の X 線回折（XRD）装置においては、微小な測定位置を狙う事が困難であること、またパッケージ材にて X 線強度が吸収されること、などから放射光を用いた評価が必要不可欠となる。本件では、高輝度かつビームサイズが微小である放射光を利用する事により、最終製品に近い試料形態での X 線回折測定を実施し、非破壊での応力評価を試みた。

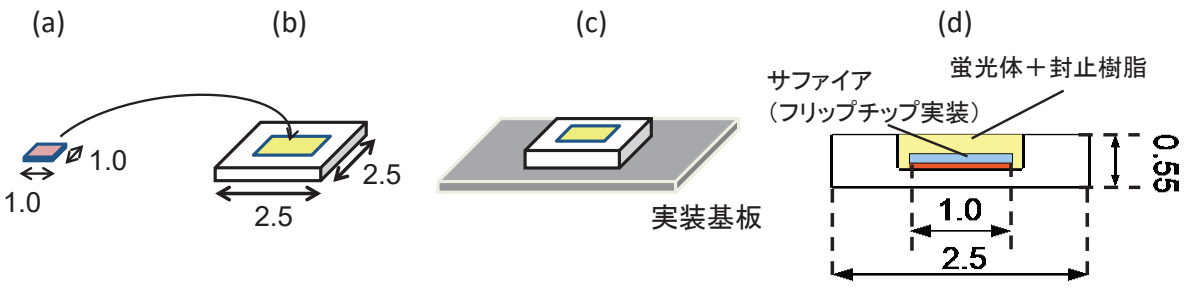


Fig. 1.　Schematic illustration of samples. (a)Chip, (b) First mounted sample, (c) Secondary mounted sample, (d) Cross-sectional view of First mounted sample.

実験

BL16XUに設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射X線のエネルギーとして20 keVを用い、ミラー2 mradにてビームを調整した。入射ビームとして上流側の4象限スリットを縦0.05 mm、横0.1 mmに設定した。検出器に高速2次元検出器PILATUSを用い、試料から約1150 mmの位置に設置した。各段階での応力を検討するため、チップ単独、一次実装、二次実装した試料を使用した（図1)。チップのサイズは□1 mm、一次実装のパッケージ樹脂のサイズは□2.5 mmである。チップはフリップチップ実装され、蛍光体及び樹脂で封入されている。Bragg面として(0008)面、(10-18)面を選択し、ωスキャンマッピング測定を実施した。チップ単独のマッピングステップは0.2 mm、他の実装品は0.1 mmとした。PILATUS画像の数値化は画像解析ソフトImageJ[1]を用いた。

マッピング測定で得られたピークトップの差分値から、以下の手順で結晶面の可視化を実施した。

1. 角度から高さの算出

(1)式を用いて、ピークトップの差分値から結晶面の傾きによって生じる高さZを計算する（図2参照)。

$$Z = L \times \tan\theta. \quad \cdots (1)$$

θは入射角及び入射方向に直交する方位角の差分値、Lはマッピングステップとした。測定時、マッピングステップはビームサイズ以下であることが望ましい。また、入射方向のビームサイズはフットプリントを考慮する。

2. Zの符号判別

試料位置とピーク差分値からZの符号を判別する。例えば、図2のAとBはθが同等であるが、試料位置が異なるため、Zの符号はAが正、Bが負となる。本実験の配置では、試料位置とピーク差分値の積が負の場合はZの符号が正、積が正の場合はZの符号が負となる。なお、マッピングの中心座標はX=0、Y=0とする。

3. 連続的な結晶面の作成

マッピングの中心座標から連続的に結晶面を足し合わせる（図2参照)。

4. 方位の異なる結晶面の合成

入射角及び方位角から得られる結晶面は傾きの方位が異なる。X,Y座標を揃え、Zの値を加算する。

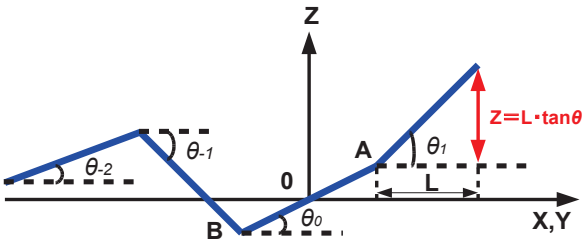


Fig. 2. Schematic diagram of making continuous crystal planes.

結果および考察

図3にダイレクトビームを用いたZスキャンプロファイルを示す。試料はチップ単体と実装品を使用した。ラボのXRD装置では両試料のプロファイルは直線的に強度が低下し、平坦部は確認できない。一方、放射光を利用した場合、平坦部が確認でき、設計値に近いプロファイルが得られている。以上のように、樹脂に覆われた試料でも、放射光の利用により、ターゲットである窒化物層を検出することが出来る。

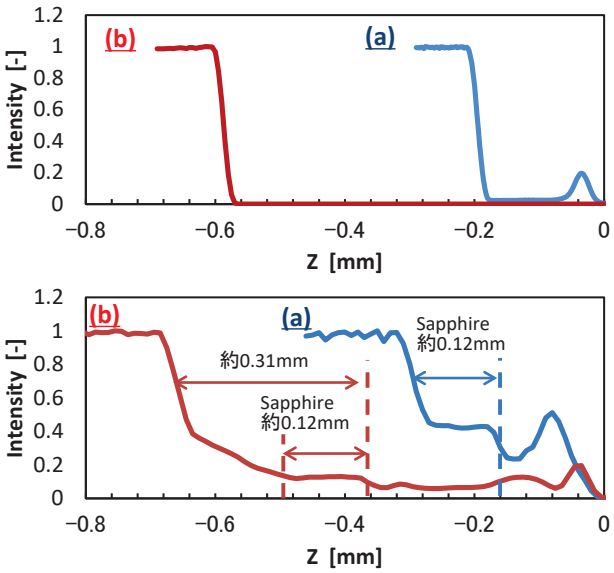


Fig. 3. Z scan profiles measured by (A) Laboratory-based equipment and (B) BL16XU. Measured samples are (a) Chip and (b) First mounted sample.

図 4 に実装品の(0002)面、(0008)面 Bragg 反射の逆格子マップを示す。(0002)面では蛍光体やパッケージ樹脂に由来するデバイリングが確認できる（図中矢印）。ただし、GaN と逆空間座標が異なるため、GaN 単体の情報を得ることが可能である。一方、(0008)面では窒化物半導体のみのスポットが得られており、蛍光体や樹脂のデバイリングは確認出来ない。これは、蛍光体が試料底部に多く存在し、高角ではビームの経路が底部から離れるためと考えられる。本件ではフットプリントが小さい(0008)面を選択しマッピング測定を実施した。

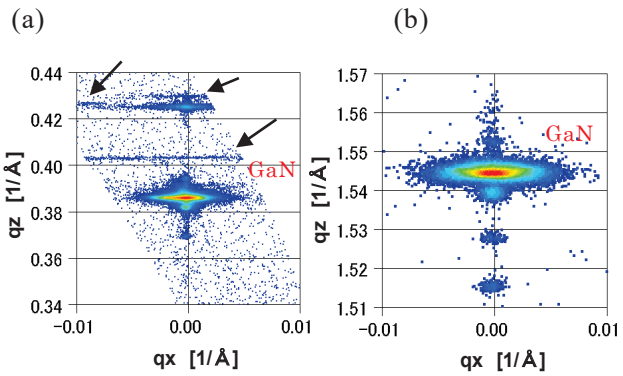


Fig. 4. Reciprocal space maps of First mounted sample. Bragg Reflections are (a) (0002), and (b) (0008).

図 5 に可視化した結晶面を示す。結晶面の傾きを強調するため、Z 方向の単位をμm とした。また、はんだの影響を検証するため、過負荷試験によってはんだが剥離した試料も測定した(d)。全試料の四隅は反り上がっており、変化量は二次実装の状態が最大である。この結果はチップを直接実装するより、パッケージを介して実装した二次実装の方が、GaN に及ぼす応力が大きいことを示唆している。過負荷試験前後である(c)と(d)では、結晶の反りは試験後が試験前より小さく、応力の緩和を検出出来たと考えられる。また、過負荷試験後の GaN の半値幅および標準偏差は一次実装品と同等であり、二次実装及び過負荷試験による、GaN の結晶性の劣化は少ないと考えられる（表 1 参照）。

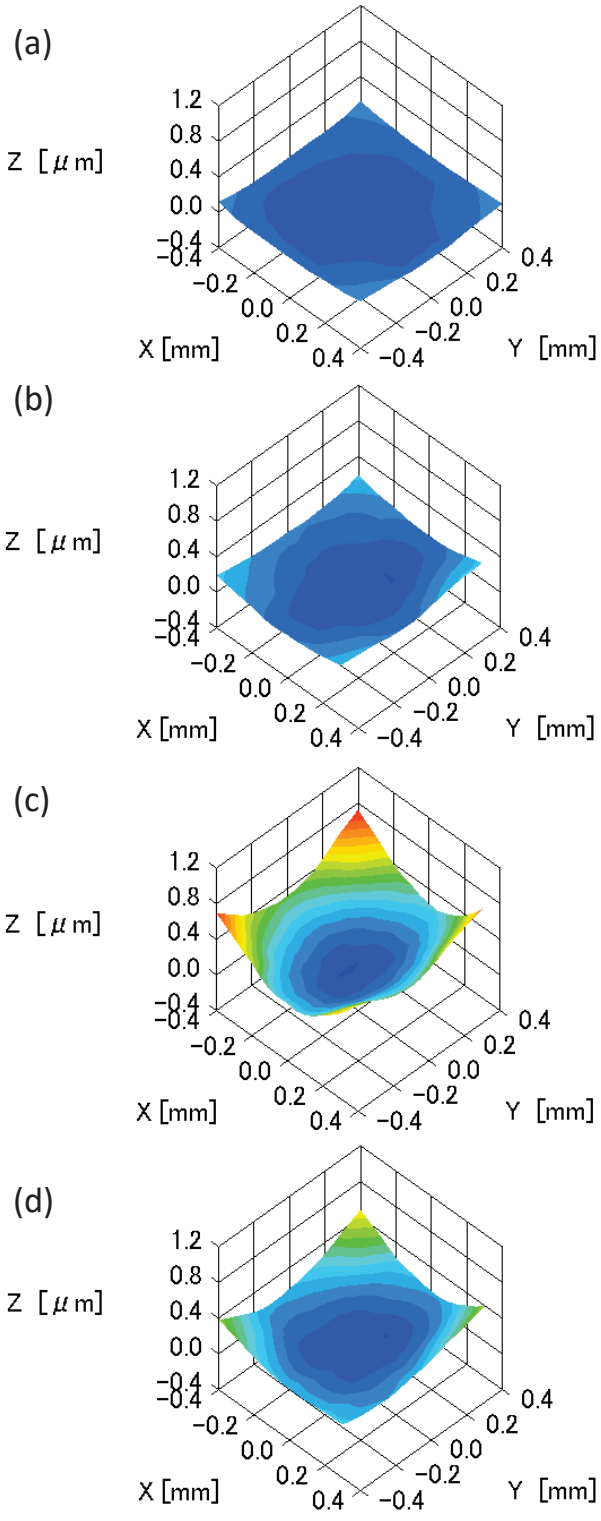


Fig. 5. Visualized crystal plane of GaN. (a)Chip, (b) First mounted sample, (c) Secondary mounted sample, and (d) Secondary mounted sample with overload test.

Table 1. Average and standard deviation of FWHM（full width at half maximum）.

試料名	平均値	標準偏差
一次実装	214	10
二次実装	221	31
過負荷試験	200	11

以上の結果から最終製品に近い試料形態での応力評価に成功したと考える。応力は非破壊で測定する必要があるため、ラボの XRD 装置では本測定は困難である。また、各段階の試料を測定し、応力は二次実装の段階が最大であることを明らかにした。今後の製品開発において、二次実装に改良の余地があることを示唆している。更に結晶面の可視化により、入射方向及び直交方向の反りの状態が容易に識別可能となり、結晶面の傾きと半値幅の分布から試料の状態把握が容易となった。

今後の課題

パッケージ形態や実装方法の異なる試料を測定し、製品の特性と応力の対応について検討する。また、twist を含む斜め配置のマッピングについても検討する予定である。

参考文献

[1] Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W.: Nature Methods **9**, 671-675 (2012).

2016B5380, 2017A5380, 2017B5380 BL16B2

XAFSによる照明用LED蛍光体の劣化評価
The Deterioration Evaluation of Phosphor for Illumination LED Using XAFS

小林 裕，宮野 宗彦，岡﨑 俊幸，榊 篤史
Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, 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、問題の要因となるメカニズムに関する知見を得る必要がある。本実験では劣化メカニズム解明のため、高速加速寿命試験前後のLED内の蛍光体について、X線吸収微細構造（XAFS）測定を行い、プロファイルを比較することで試験前後の価数変化を評価した。試験後の蛍光体は試験前と比較して、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、これが蛍光体の劣化の一要因であると明らかにした。

キーワード：照明用LED，蛍光体，XAFS

背景と研究目的

Ⅲ-Ⅴ族窒化物半導体を用いたLED（Light Emitting Diode）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。とりわけ青色LEDとその補色である黄色の蛍光体を組み合わせることにより実現した白色LEDは、照明用LEDとして一般家庭に広く普及し、全世界の省エネルギー化に寄与している。

しかしながら、この方式を用いた白色LEDにおいては、色温度（暖色系）の不十分さ、色再現性（演色性）の乏しさ、色変換時の発熱によりエネルギーロス、設置環境の温度・湿度による劣化などの問題が残されている。これらの問題に対する解決策の一つとして、蛍光体自身の改良が重要になってくるが、それには問題の要因となるメカニズムに関する知見を得ることが必要である。

蛍光体の劣化について、劣化前後の蛍光体の価数変化を評価することで、蛍光体の劣化メカニズムに関する知見を得ることができる。よって本実験では、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蛍光体について、蛍光体に含まれるMnのPCT前後の価数変化を評価した。ここで価数変化の評価はX線吸収微細構造（XAFS：X-ray Absorption Fine Structure）測定により行った。XAFS測定は、非破壊での測定が可能であることに加え、測定にX線を用いるため電子線を用いる電子エネルギー損失分光法よりも測定時の照射ダメージによる劣化を抑制することができるからである。

以上より本報告では、XAFS測定によって蛍光体内のMnのPCT前後の価数変化を評価し、劣化メカニズムの一要因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。

Mn-*K*吸収端エネルギー（≈ 6.54 keV）について、蛍光XAFSを実施した。エネルギーの掃引範囲は6000 ~ 6650 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1.2 × 1.2 mm^2程度に成形したものを用いた。検出器には19素子半導体検出器を用い、蛍光収率向上のために、入射X線と試料のなす角を45°とした。試料は樹脂で封止した状態のフッ化物蛍光体（$K_2SiF_6:Mn^{4+}$（KSF））を用い、PCTは温度121°C、湿度100%、気圧2 atm、印加電流1 mA、試験時間100時間で行った。

PCT前後の蛍光体について、それぞれ三回ずつ測定と解析を行った。解析ソフトにはREX2000（Rigaku）[1]を用いた。

結果および考察

Fig. 1 に PCT 前後の蛍光体の Mn-*K* 吸収端蛍光 XANES（X-ray Absorption Near Edge Structure）プロファイル、Fig. 2 に Mn を含む標準試料の XANES プロファイルを示す。

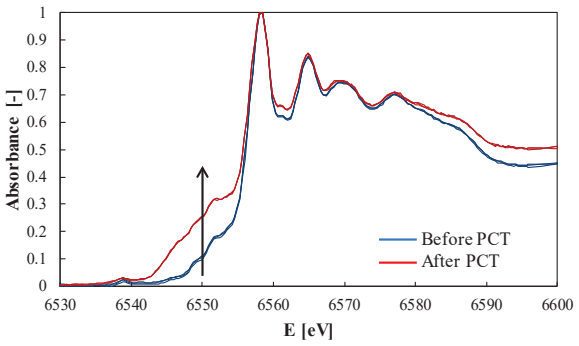


Fig. 1. XANES profile around Mn K-edge obtained from KSF phosphor before and after pressure cooker test.

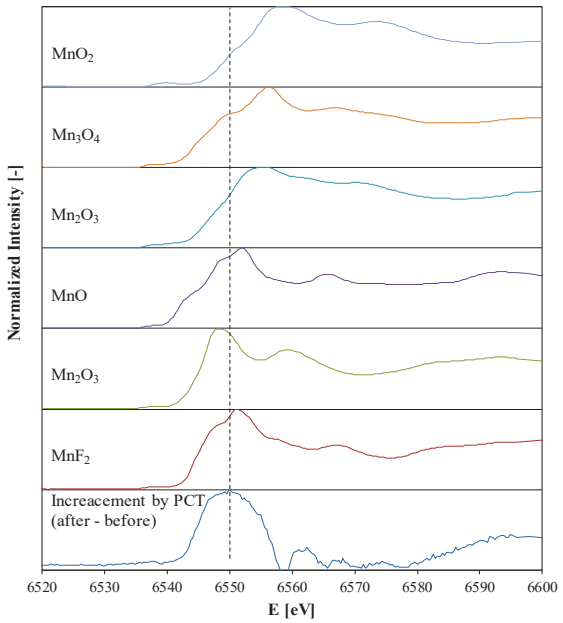


Fig. 2. XANES profiles obtained from standard samples containing Mn.

Fig. 1 のプロファイルはそれぞれ三回測定した結果を重ねてプロットしてあるが、プロファイルの重なりから、測定のばらつきは小さく、高精度で測定が行えていると判断できる。プロファイル形状差を比較すると、PCT後の蛍光体では 6550 eV 付近の成分が増加しており、これは Fig. 2 より Mn^{2+}の成分と推定される。

PCT 後の蛍光体で増加している成分を同定するために、PCT 前の蛍光体のプロファイルと標準試料のプロファイルを合成し、PCT 後の蛍光体のプロファイルと一致するかを検討した。Fig. 3 に PCT 後の蛍光体のプロファイルと、合成したプロファイルを示す。合成したプロファイルは PCT 後のものと形状がほぼ一致している。合成プロファイルの強度比より、価数変化は MnF_2 に起因するものであると考えられる。ただし合成プロファイルは偶然一致することがあるので、他手法による裏付けが必要である。

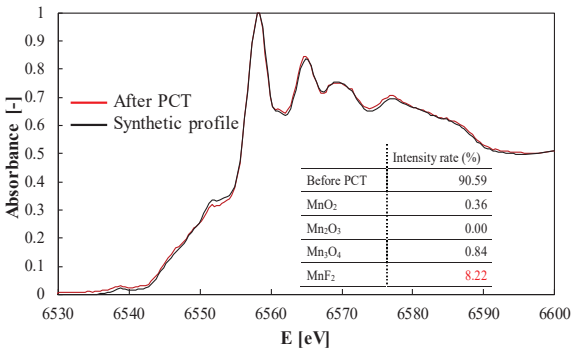


Fig. 3. XANES profile obtained from KSF phosphor after pressure cooker test and synthetic XANES profile. Synthetic profile was made of profiles obtained from MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnF_2, and KSF phosphor before pressure cooker test.

ここで、エネルギー分散型 X 線分析やフーリエ変換赤外分光法などより、蛍光体は水存在下で分解することが確認されている。具体的には水存在下で Mn 酸化物の析出が確認されており、析出物は酸化物のほかに水酸化物、炭酸塩の存在が示唆されている。一方で PCT 後の蛍光体も同様の分析を行った結果、K 炭酸塩、F による腐食物、Mn 酸化物などの生成物が検出され、PCT の過程で蛍光体が分解し

たと確認された。これをもとに、蛍光体分解時の主な反応としては以下の(1)~(4)式が考えられる。

$$K_2SiF_6 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2SiF_6 \quad (1)$$
$$H_2SiF_6 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 6HF \quad (2)$$
$$K_2MnF_6 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2MnF_6 \quad (3)$$
$$H_2MnF_6 + 2H_2O \rightarrow \underline{MnO_2} + 6HF \quad (4)$$
$$4HF + MnO_2 \rightarrow \underline{MnF_2} + 2H_2O + F_2 \quad (5)$$

今回の XAFS の結果より、PCT 後の蛍光体は主に Mn^{2+}の成分が増加していることから(5)式の段階まで反応が進行していると考えられる。

以上本報告をまとめると、本実験では放射光を用いた XAFS 測定により、LED 製品用の蛍光体について、PCT 前後の価数変化を確認した。PCT 前後の XANES プロファイルを比較すると、PCT 後の蛍光体は Mn^{2+}の成分が増加しており、これは蛍光体の分解反応に起因するものと考えらえる。これより、PCT 後の輝度低下、色度低下の一要因として、蛍光体の分解反応が起こっていると考えられる。本報告のように、XAFS 測定によって得られる価数情報は、反応機構の推定に有効であると考えられ、今後の製品改良に大いに活用できる。

今後の課題

今回は LED 製品から蛍光体を含む樹脂を取り出して測定したが、放射光を用いた測定では、素子を破壊せず測定を行うことが可能であると考えられる。また、例えば通電や加熱しながらのその場観察による、連続的な価数変化の観察も検討していく。

参考文献

[1] T. Taguchi, T. Ozawa1 and H. Yashiro: Phys Scr. **2005**, 205 (2005).

2014B5094, 2015A5391, 2015B5391 BL16XU, BL16B2

放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析
Synchrotron Radiation Analysis of Degradation Mechanism of Cathode Materials on High-energy Li Ion Battery

高橋　伊久磨[1]，大間　敦史[1]，高尾　直樹[2]，伊藤　孝憲[2]
Ikuma Takahashi[1], Atsushi Ohma[1], Naoki Takao[2], Takanori Itoh[2]

[1]日産自動車株式会社，[2]株式会社日産アーク
[1]Nissan Motor Co., Ltd., [2]NISSAN ARC, LTD.

高エネルギーLi イオン電池の電極材料である Ni-rich 正極に関して、充放電サイクルによる劣化メカニズム解明に向けた検討を行なっている。本検討では、Ni-rich 正極の充放電サイクルにおける SEI 形成とバルク構造変化について、HAXPES、放射光 XRD、および XAS を用いて分析を行なった。その結果、初回充放電により活物質界面では SEI が形成され、活物質バルクでは活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの現象と電気化学特性の関係から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことが明らかとなった。

キーワード：HAXPES，S-XRD，XAS，リチウムイオン電池，正極材料

背景と研究目的

Li 過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極は 250 mAh/g 以上、Ni 濃度を高めた層状酸化物 (Ni-rich) 正極は約 200 mAh/g の容量を可逆的に示すことから、高エネルギー化を目指した次世代 Li イオン電池の正極材料として注目されている。これらの正極材料の実用化に向けた課題の一つに、充放電サイクルにより、放電時の電位低下と容量低下を伴う劣化がある。Li-rich 正極の劣化状態分析・構造解析に関しては多くの研究報告があり、我々においても放射光による X-ray absorption spectroscopy (XAS) 測定と X-ray diffraction spectroscopy (XDS) 測定を用いて、充放電サイクル中の遷移金属における遷移金属サイトと Li サイト間の移動量を定量的に明らかにし、Li-rich 正極活物質の充放電サイクル中の劣化メカニズムについて報告している[1, 2]。このような放射光を用いた Li イオン電池電極活物質の劣化状態分析・構造解析には、上記手法のみならず、活物質界面状態分析として Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)、活物質バルク構造解析として Synchrotron X-ray diffraction (S-XRD)も有効な手法であることが示されている[3, 4]。

一方の Ni-rich 正極に関しても、充放電サイクルにおける劣化構造解析に関する研究は多くなされている。例えば、高電位作動による電解質の酸化分解物が活物質界面に被覆物 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) を形成し、インピーダンス上昇によって劣化することが報告されている[5-7]。また、充放電によって活物質表面の構造が層状型から岩塩型に変化し、その結果、電荷移動抵抗の上昇、活物質内の Li 拡散の低下が起こり、劣化が進行する劣化現象についても報告されている[8-11]。加えて、近年の研究では、活物質バルクに関係する劣化現象として、Ni-rich 正極においては充放電中の活物質体積の膨張収縮が大きく、局所的な応力歪みによって活物質が割れ、活物質内の Li 拡散ネットワークの低下や活物質と電解質との新生面上における SEI 形成による劣化現象も報告されている[12-14]。

以上のように、Ni-rich 正極には複数の劣化因子の存在が報告されている。しかしながら、各現象が劣化にどの程度寄与しているのかを明らかにするためには、さらなる検証が必要である。そこで本検討では、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の活物質界面上の SEI 形成とバルク構造変化が劣化に及ぼす影響について比較検討することを目的として、界面状態分析に有効な HAXPES とバルク構造解析に有効な S-XRD と XAS を用いて解析を行ない、これらの劣化因子が電気化学特性に与える影響について考察した。

実験

Ni-rich正極には$Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$を用いた。この正極を作用極、対極にLi金属、電解質に1.0 M $LiPF_6$ / ethylene carbonate : diethyl carbonate (3/7 volume ratio)で構成したコインセルを用いて、2.5 – 4.3 V vs. Li/Li^+の電位範囲で充放電サイクルを行なった。充放電前の電極、初回充放電後、100サイクル後 (以下、それぞれPristine、Initial、100 cycleと記す) の放電状態において解体したNi-rich正極に対し、放射光分析を下記条件で行なった。HAXPES測定は、SPring-8のBL28XUにおいて、入射エネルギーを8 keV、入射角度は1° (測定深さは約20 nm)、測定エリアは2 mm × 20 μm、サンプルは大気非曝露の環境下でC、O、Fの3元素に対して行なった。S-XRD測定は、あいちシンクロトロン光センターのBL5S2において、入射エネルギーを17.7 keV、入射X線サイズは0.35 mm × 0.5mm、検出器にPILATUS 100kを用いて、サンプルはキャピラリーに詰めて行なった。この時の結晶構造解析は、RIETAN–FPプログラムを用いたリートベルト解析により行なった。XAS測定は、SPring-8のBL-16B2において、入射エネルギーをNi、Co、Mnの*K*端の吸収端とし、検出器にはイオンチャンバーを用い、サンプルはペレット成型して透過法により行なった。

結果および考察

初回充放電後の 1 サイクル目と 100 サイクル目の 0.1 C における放電曲線を Fig. 1 に示す。100 サイクル後には、放電電位、放電容量ともに低下する。また、1 サイクル目と 100 サイクル目の放電曲線を比較すると、100 サイクル目は放電直後の電位低下分が大きくなっており、劣化時には抵抗が上昇する現象を示している。

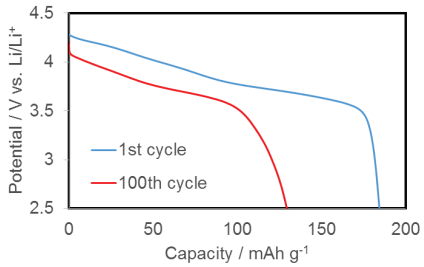


Fig. 1. 0.1 C discharge curves of Ni-rich at 1st and 100th cycle.

次に、HAXPES の C1s、O1s、F1s のスペクトルを Fig. 2 (a) - (c)にそれぞれ示す。C 1s、O 1s のスペクトルに関して、Initial で Li_2CO_3 やアルキルカーボネート由来のピークが観測され、100 cycle ではそれらのピーク強度が増加している。また、F 1s のスペクトルに関して、Initial で LiF 由来のピークが観測され、100 cycle ではそのピーク強度が増加している。ここで、電解質溶媒の分解に由来する C

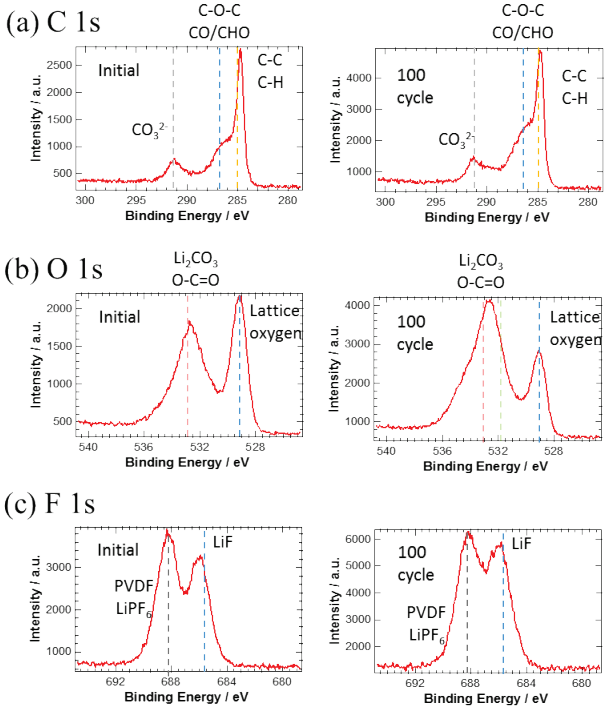


Fig. 2. HAXPES spectra of (a) C1s, (b) O1s, and (c) F1s at Initial and 100 cycle.

と O、電解質塩の分解に由来する F の 2 つに分類し、それぞれの HAXPES スペクトル変化から、充放電サイクルによる活物質界面で起こりうる現象について考察する。電解質溶媒は、初回充放電から分解が始まり、それによって Li_2CO_3 やアルキルカーボネートが生成し、100 サイクル後ではそれらの生成量は著しく増加する。また、電解質塩においても、初回充放電で LiF が生成し、100 サイクル後はその生成量が増加する。以上から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極活物質の界面では、初回充放電で電解質溶媒・塩ともに分解され、Li_2CO_3、アルキルカーボネート、LiF を主成分とする SEI を形成し、その後の充放電サイクルにより成長していると言える。

次に、S-XRD 測定によるリートベルト解析から得られた主な結晶構造パラメータとシェラー式から求めた結晶子径を Table 1 に示す。注目すべき点は、初回充放電により、結晶子径が約半分になっている。これは、充放電時の膨張収縮に伴った活物質の割れを示していると考えられる[15]。しかしながら、初回充放電後は結晶子径の変化はほぼ見られず、活物質の割れは進行しないことが推測される。

Table 1. Ni-rich crystal structure parameters of Pristine, Initial, and 100 cycle.

Parameter	Pristine	Initial	100 cycle
R_{wp}	5.755	5.241	4.932
R_e	3.838	3.603	3.433
S	2.771	2.407	2.314
R_B	1.371	0.871	1.047
R_F	0.721	0.439	0.546
a axis / Å	2.87838(6)	2.87864(6)	2.87505(6)
c axis / Å	14.2105(4)	14.2231(4)	14.2501(4)
M-O length / Å	1.972(2)	1.973(2)	1.965(2)
Crystalline diameter/nm	223(3)	125(2)	130(2)

また、Pristine と Initial においては、結晶構造パラメータはほぼ同値を示したが、100 cycle においては M-O 結合長が短くなり、c 軸長が長くなっていることから、遷移金属価数の増加を示す結果となっている。これは、100 サイクル後は抵抗上昇によって Li が活物質に戻りきっていない可能性が考えられる。ただし、1 サイクル目と 100 サイクル目における放電曲線の大きな変化と対応するような結晶構造パラメータの変化は見られていない。

続いて各状態の Ni、Co、Mn の *K* 端の XANES スペクトルと EXAFS から求めた動径構造関数を Fig. 3 (a) - (f)に各元素それぞれに示す。Ni-rich 活物質中で最も高濃度である Ni 元素に関して、XANES スペクトルのピークトップのエネルギーが、初回充電後にわずかに高エネルギー側にシフトしており、Ni の価数増加を示している可能性が考えられる。また、動径構造関数においては、Ni-O を表す最近接のピーク、Ni-M を表す第二近接のピークともにほとんど変化はない。いずれにしても、Ni の電子状態、Ni 周辺の局所構造ともに、S-XRD の結果同様に充放電サイクルによる放電曲線の大きな変化と対応するような変化は見られなかった。Mn、Co *K* 端の XANES、動径構造関数においても、充放電サイクルによるスペクトル変化はほとんど見られない。

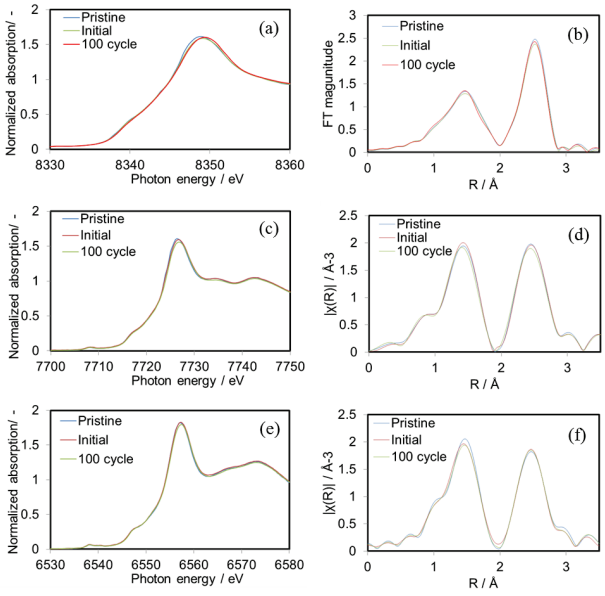


Fig. 3. XANES spectra of (a) Ni, (c) Co, and (e) Mn and the radical structure function spectra of (b) Ni, (d) Co and (f) Mn.

ここで、本検討の放射光を用いた分析結果から、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の構造・状態変化についてまとめる。初回充放電により活物質界面では電解質塩、溶媒の酸化分解により SEI が形成し、活物質バルクでは

活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの構造・状態変化と電気化学特性の変化から総合的に考察すると、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、活物質バルクの構造変化と比較して、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことを示す結果が得られた。

今後の課題

本検討により、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の劣化に対し、SEI 形成とバルク構造変化と電気化学特性の関係について議論可能となった。今後は、もう一つの劣化要因である活物質表層構造変化と電気化学特性の関係について明らかにし、劣化主要因の特定、劣化メカニズム解明に向けた検討を行なう。

謝辞

この成果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）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)の結果得られたものです。

参考文献

[1] 高橋ら，第 58 回電池討論会 1A26 (2017)
[2] I. Takahashi et al., J. Phys. Chem. C **120**, 27109 (2016)
[3] B. Philippe et al., J. Electrochem. Soc. **163** (2), A178 (2016)
[4] J. McBreen, J. Sol. State Electrochem. **13** (7), 1051 (2009)
[5] D. Aurbach et al., J. Power Sources **165**, 491 (2007)
[6] N. Dupre et al., J. Electrochem. Soc. **156**, C180 (2009)
[7] W. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 4440 (2015)
[8] K. Kang et al., Phys. Rev. B **74,** 094105 (2006)
[9] K.W. Nam et al., Adv. Funct. Mater. **23**, 1047 (2013)
[10] F. Lin et al., Nat. Commun. **5**, 3529 (2014)
[11] A. Manthiram et al., Adv. Energy Mater. **6**, 1501010 (2016)
[12] E.J. Lee et al., Nano Lett. **14**, 4873 (2014)
[13] H. Kim et al., Nano Lett. **15**, 2111 (2015)
[14] B. Song et al., J. Mater. Chem. A **3**, 18171 (2015)
[15] Y.K. Sun et al., J. Am. Chem. Soc. **127**, 13411 (2005)

2017B3381, 2018A5390 BL08B2, BL16B2

In situ XAS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析
In-situ X-ray Absorption Spectroscopic Analysis of Formate Oxidation of Pd Nanoparticle Catalysts in an Alkaline Solution

松本匡史[1]，高尾直樹[1]，今井英人[1]
田巻 孝敬[2]，Anil Kumar Gopinathan[2]，山口 猛央[2]
Masashi Matsuoto[1], Naoki Takao[1], Hideto Imai[1],
Takanori Tamaki[2], Anil Kumar Gopinathan[2], and Takeo Yamaguchi[2]

株式会社日産アーク[1]，東京工業大学[2]
[1] NISSAN ARC, LTD., [2]Tokyo Institute of Technology

アルカリ溶液中、電位制御下の In-situ XAS により、アルカリ溶液中における Pd ナノ粒子上のギ酸アニオンの酸化反応メカニズムについて解析した。CO および O 種（O または OH）の被覆率を電極電位に対する関数として求めたところ、 低電位側では、Pd 表面においてギ酸アニオンの分解で生成した CO が被毒種として吸着する一方で、高電位側では、CO と共吸着した O 種が CO の酸化を促進する傾向が見出された。

キーワード：燃料電池，ギ酸酸化反応，Pd 触媒，CO 吸着，in-situ XAS

背景と研究目的

再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の開発が行われている。

ギ酸（およびギ酸塩）は、キャリア生成、キャリアからの電気エネルギーの取り出しのエネルギーサイクルの効率性において、水素に次ぐ潜在的優位性がある。この優位性を活かすためには、エネルギーキャリアから電力を取りだすパートでは、水素型燃料電池に匹敵する高性能な直接ギ酸燃料電池の開発が必要である。本研究では、ギ酸直接型燃料電池のひとつとして、Pd 系アノード触媒を用いたアルカリ型燃料電池を想定し、Pd 系アノード触媒の開発課題と高性能化を目指す指針を得ることを目的として、アルカリ溶液中における、Pd 触媒上のギ酸アニオン（HCOOK）の酸化反応の解析を行った。

ギ酸の酸化反応については、これまで酸性溶液中における研究が主流であり、Pt や Pd 上においては、ギ酸の分解によって生じた CO が被毒種となり、反応効率を低下させることが報告されている[1-4]。一方で、アルカリ溶液中では、CO 被毒が少なく燃料電池反応としては、有利な傾向であることが報告されているが、研究例が少なく、不明な点が多い[5-7]。そこで、溶液中での触媒反応を直接的に観測することが可能な、放射光を用いたその場 X 線吸収分光法 (in-situ X-ray absorption spectroscopy, in-situ XAS)を用いて、Pd 上、アルカリ溶液中における、ギ酸塩の分解反応の解析を行った。反応種である CO や O 種の被覆率を電位の関数として求めて、触媒被毒の有無、および、その酸化促進メカニズムなどを検討した。

実験

１）触媒

Fig. 1に測定に用いたカーボン担持Pd触媒

（Pd/C）の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターンを示す。面心立方格子構造を持った3-4 nm程度で粒径の揃ったPdナノ粒子がカーボン担体に分散している様子が確認された。

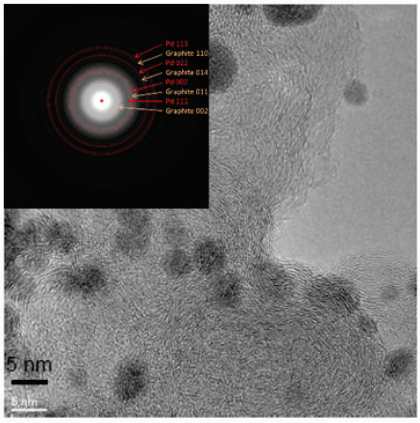


Fig. 1. TEM image and electron diffraction pattern of Pd/C.

２）XAS測定

電位制御下で XAS 測定が可能な in-situ XAS セル（Fig. 2）を用いて、測定を行った。N_2 を飽和した 1M KOH および 0.1M HCOOK を混合した 1M KOH 溶液中で、Pd/C 電極の電位を制御した。

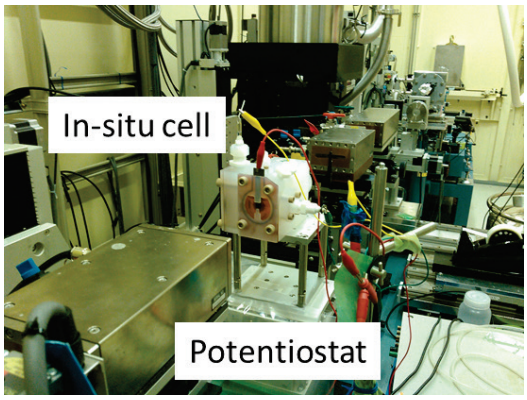


Fig. 2. In-situ XAFS cell.

まず、ギ酸アニオンを含まない KOH 溶液中で Pd/C 触媒の電気化学的表面酸化挙動を解析した。電極電位を可逆水素電極基準（RHE)で 0.05V から 1.1V の所定電位で保持し、XAS 測定を実施した。次にギ酸アニオンを混合した溶液中において同電位で XAS 測定を実施し、ギ酸アニオン酸化反応に伴う吸着状態・触媒表面状態の変化を調べた。

Pd *K* 吸収端の XAS 測定は、透過法で、SPring-8 産業用専用ビームライン（SUNBEAM) BL16B2 において測定した。X 線光源は Si 311 二結晶分光器によりミラー角度 1.7 mrad で単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm×横 3 mm 角に調整した。入射光強度の計測には 50% Ar 及び 50% N_2 ガスで満たした 17 cm のイオンチャンバー、透過光強度の計測には 100% Ar ガスで満たした 31 cm のイオンチャンバーを用いて行った。得られた XAFS スペクトルの解析は Athena および Artemis を用いて行った[8]。

結果および考察

まず、ギ酸アニオンを含まない 1 M KOH 溶液中で測定した In-situ XAS より求めた動径分布関数を Fig. 3 に示す。2.5Å付近に観測されるピークは Pd 粒子の Pd-Pd 結合、2.1Å付近に観測される小さいピークは Pd 粒子の Pd-Pd 結合のサテライトピーク、1.5Å付近のピークは Pd 表面へ吸着した OH や O 等の酸化吸着種に相当する[9-12]。電位の上昇に伴い、Pd-O 種の結合が増えていることを示唆している。

EXAFS フィッティングにより、配位数を求め、さらに酸化物吸着種 O_{ad} の被覆率を算出した結果を Fig. 4 に示す。水溶液中における Pd 表面上の水の電気化学酸化反応

$Pd + OH^- \rightarrow Pd\text{-}OH + e^-$、

$Pd\text{-}OH + OH^- \rightarrow Pd\text{-}O + H_2O + e^-$

により、0.4 V より高電位で OH が吸着、O 吸着を経て、表面酸化物(PdO)が形成されていると考えられる。

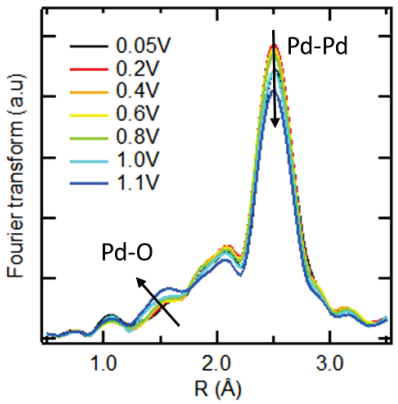


Fig. 3. Potential variations in Fourier transforms of Pd-*K* EXAFS for Pd/C in 1M KOH.

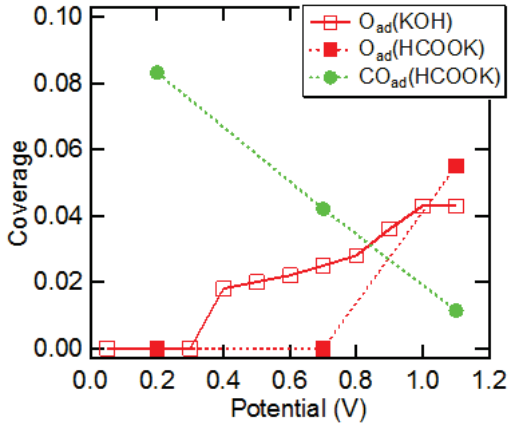


Fig. 4. Potential variations in the coverage for OH_{ad}, O_{ad} and CO_{ad} for Pd/C in 1M KOH and 1M KOH + 0.1M HCOOK.

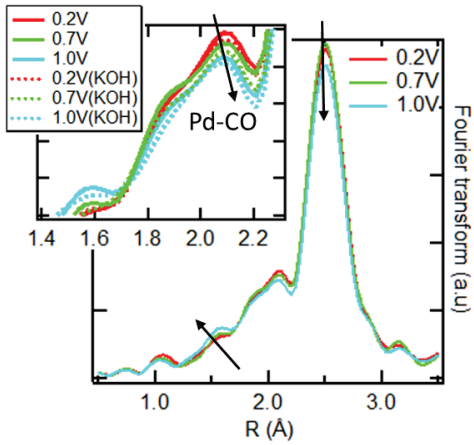


Fig. 5. Potential variations in Fourier transforms of Pd-*K* EXAFS for Pd/C in 1M KOH + 0.1M HCOOK.

次にギ酸アニオンを含む 1 M KOH＋0.1M HCOOK 中における Pd-K XAS から求めた動径分布関数を Fig. 5 に示す。ギ酸アニオンを含まない場合とよく似た形状であるが、1.5 Å付近の変化は小さくなり、2.1 Å付近（Pd-Pd のサテライト）の変化も小さくなっている。ギ酸アニオンの分解により CO が発生すると Pd-CO 結合が生じる。この結合長は、おおよそ 2.1 Åであり[13]、Pd-Pd 結合のサテライトピークと同じ位置にできるが、EXAFS フィッティングを行うことで分離できる。Fig.4 にその結果を示す。

ギ酸アニオンを含まない場合とは、明らかに異なり、0.7V 以下で、CO の存在が認められ、逆に O 種の吸着は著しく減少している。ギ酸アニオンが分解して生じた CO の吸着が起こり、これが、水の酸化によって生じた O 種により酸化される反応 $OH_{ad} + CO_{ad} + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + e^-$が起こっていると考えられる。この一連の反応は、基本的に、酸性水溶液中のギ酸酸化反応と同じものであり、アルカリ溶液中においても、CO 被毒の高効率な低減がアノード触媒に求められる高活性要因であると考えられる。

まとめ

ギ酸エネルギーキャリアシステムに用いられるアルカリ型高効率燃料電池を想定し、Pd 触媒上のアルカリ溶液中におけるギ酸アニオン酸化反応を、In-situ XAS により解析した。これまでアルカリ溶液中では CO 吸着の影響が少ないと報告されていたが、今回の測定でアルカリ溶液中においても、ギ酸アニオンの分解により生じた CO が、Pd 触媒表面に吸着する事が確認された。触媒被毒種となる吸着 CO の酸化反応を効率的に進行させることが触媒活性の増大に有効な手段と考えられる。

今後の課題

基本的なメカニズムが理解できたので、CO 被毒を低減する触媒設計を進めていく。その際には、本研究で開発した In-situ XAS 法の活用が有効である。

謝辞

本研究は JST-CREST、JPMJCR1543 の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝します。

参考文献

[1] A. Capon, R. Parsons: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **45**, 205 (1973).
[2] S. G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **240**, 147 (1988).
[3] G.-qiang Lu, A. Crown, A. Wieckowski: J. Phys. Chem. B **103**, 9700 (1999).
[4] P. A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares -Moya: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11739 (2011).

[5] T. Takamura, F. Mochimaru: Electrochim. Acta **14**, 111 (1969).
[6] O. Yepeza, B.R. Scharifker: Int. J. Hydrogen Energ. **27**, 99 (2002).
[7] J. John, H. Wang, E. D. Rus, H. D. Abruña: J. Phys. Chem. C **116**, 5810 (2012).
[8] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
[9] J. S. Filhol, M. Neurock: Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 402 (2006).
[10] Y. Cao, Z.-X. Chen: Surf. Sci. **600**, 4572 (2006).
[11] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler: J. Phys. Chem. B **108**, 14477 (2004).
[12] J. Zhang, H. Jin, M. B. Sullivan, F. C. H. Lim, P. Wu: Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1441 (2009)
[13] A. O. Pereira, C. R. Miranda: Appl. Surf. Sci. **288**, 564 (2014)

2017B5420, 2018A5420 BL16B2

Li イオン電池用新規正極材料の XAFS 解析
XAFS Analysis of Novel Cathode Material for Lithium Ion Batteries

夏井 竜一，名倉 健祐
Ryuichi Natsui, Kensuke Nakura

パナソニック株式会社
Panasonic Corporation

理論的には高容量材料として知られている Li 過剰酸化物（Li_2MnO_3）に対し、酸素の一部を F に置換した Li_2MnO_2F は優れた電気化学特性を示すことを見出した。F ドープによる特性改善メカニズムを明らかにし、今後の材料設計指針を得るために、Li_2MnO_2F と Li_2MnO_3 の充放電過程における Mn の電子状態の比較を行った。結果、F をドープすることで、高容量と構造安定化の両立を実現できることがわかった。

キーワード：Li イオン電池，正極，XAFS

背景と研究目的

今後到来する本格的な電気自動車社会に向け、より高容量なリチウムイオン電池が求められている。現行の正極材料である $LiMeO_2$（Me=Mn, Ni, Co etc.）は、構造中に Li を一つしか含有していないため、理論的にさらなる高容量化は困難である。近年、構造中に Li をより多く含有させた Li 過剰系酸化物正極材料が次世代高容量正極材料として期待されている[1]。従来の材料系では Li の脱挿入に伴う電荷補償は遷移金属のみ担うことができるのに対し、Li 過剰系酸化物正極材料は遷移金属だけではなく酸素も電荷補償を担うことで、従来系よりも多くの Li を利用することができ高い容量が得られる。すなわち、正極材料のさらなる高容量化の鍵は“Li 過剰化”と“酸素の酸化還元反応利用”と言える。一方、さらに Li を含有させた Li_2MnO_3 では、予想に反して容量が減少する。これは、Li_2MnO_3 の Mn の価数が 4 価であるため、初回充電時に Mn が電荷補償を担うことができず、酸素が全ての電荷補償を担うため、酸素が脱離しやすくなり構造が不安定化することに起因すると考えられる。このように、正極材料の高容量化と構造安定化はある種の背反課題であり、このトレードオフを解決可能な新規正極材料の開発が必要であった。

そこで当グループでは、“高容量化”と“構造安定化”とを両立するため、Li_2MnO_3 の酸素の一部をフッ素で置換した新たな正極材料である Li_2MnO_2F を合成するに至った。Li_2MnO_2F は Li_2MnO_3 と同等の Li 量を含有するため理論的に高容量である（447.4 mAh/g）。さらに、O^{2-}の一部を F^-で置換したことで Mn の価数は 3 価となり、Li 脱挿入時に Mn3+/4+ の酸化還元反応を利用することができ、Li_2MnO_3 と比較して酸素の酸化還元反応量を低減することで構造安定化も期待できる。

本研究では、Li_2MnO_2F と Li_2MnO_3 の電池特性を比較し、XAFS（X 線吸収微細構造）スペクトルを用いた Mn の価数を比較することで、フッ素ドープによる特性改善効果メカニズムを明確にすることが目的である。国際的な競争の激しいリチウムイオン電池開発にお

いて、これらの知見は大変重要である。

実験

【正極材料の合成】

・Li_2MnO_2F

原料にLiFおよび$LiMnO_2$を用い、組成式Li_2MnO_2Fとなるように秤量し、ジルコニア製ボールミル容器（Fritsch製 PLP-7専用容器 45 cc）に投入した。Φ 5 mmのジルコニア製ボールを適量いれた後、Arグローブボックス内で密閉し、Arグローブボックスの外に持ち出し、所定の回転数で数十時間メカノケミカル反応させることで、Li_2MnO_2Fを得た。

・Li_2MnO_3

原料にLi_2OおよびMnO_2を用い、組成式Li_2MnO_3となるように秤量した。それ以降は、Li_2MnO_2Fと同じ条件でメカノケミカル反応させることで、Li_2MnO_3を得た。

【電池作製】

合成した活物質と導電助剤であるアセチレンブラック、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを7：2：1の重量比で秤量した後、よく混合し、シート状電極を作製した。得られたシート状電極をさらに150 μm程度まで圧延し、真空乾燥させた後 ϕ 13 mmで打ち抜いた。

打ち抜いた正極電極とLi金属とを用いてコイン電池を作製した。セパレータにはCellgard2320、電解液には当社独自の耐高電圧向け電解液を用いた。

【電池評価】

電池の充放電評価は、定電流とし、電圧カット電圧は充電4.9～5.2 V、放電2.0～1.5 V、電流レートは1/40 C（1 C=400 mAh/g）で行った。

【XAFS】

XAFS測定は以下の条件で行った。

・実施ビームライン　：SPring-8 BL16B2
・対象元素　：Mn-*K* 吸収端
・ミラー角度（Tx）　：4.5 mrad
・測定手法　：透過法
・ビームサイズ　：1.5×4.0 mm

結果および考察

Fig. 1 に、Li_2MnO_2F および Li_2MnO_3 の初回充放電曲線を示す。

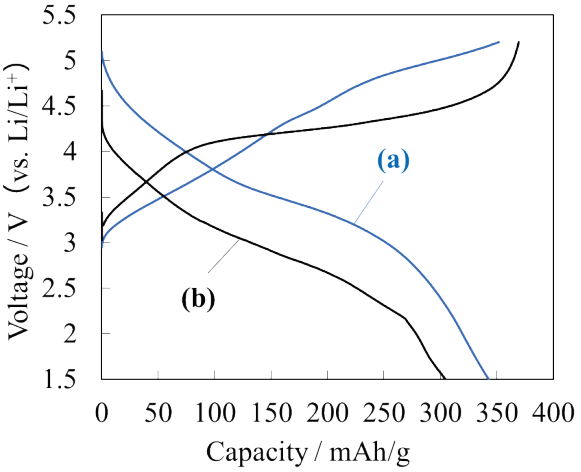


Fig. 1. Charge and discharge curves of (a) Li_2MnO_2F and (b) Li_2MnO_3.

同じ充放電電圧範囲であるにも関わらず、Li_2MnO_2F の初回放電容量は 342 mAh/g（1159 Wh/kg）と Li_2MnO_3 の 304 mAh/g（884 Wh/kg）を大きく上回る容量を示した。

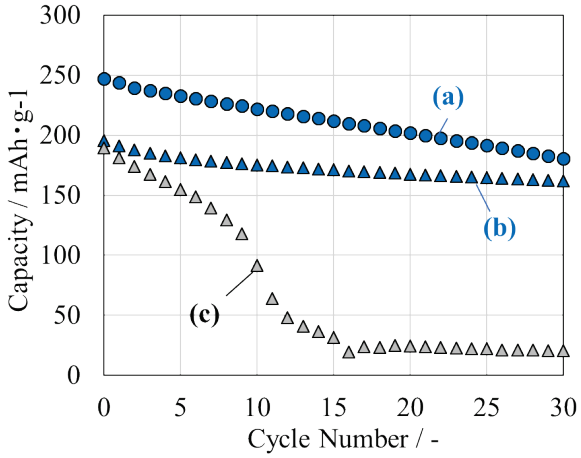


Fig. 2. Discharge capacity as a function of cycle number at C/5 (a)Li_2MnO_2F 5.2-1.5 V (b) Li_2MnO_2F 4.9-2.0 V (c) Li_2MnO_3 4.9-2.0 V.

Fig. 2 に Li_2MnO_2F および Li_2MnO_3 のサイクル試験の結果を示す。Li_2MnO_2F は Li_2MnO_3 と比較して同等以上の初回放電容量を示したにもかかわらず、良好なサイクル特性を示した。この結果は、F ドープにより“高容量化”

と“構造安定化”とを両立できたことを示す結果と言える。

これら電気化学特性の違いを比較するため、各充電状態における Mn の価数を XANES スペクトルから求めた。Fig. 3 (a)に Li_2MnO_2F の各充電状態における Mn-*K* 吸収端 XANES スペクトルを、Fig. 3 (b)に Li_2MnO_3 の各充電状態における Mn-*K* 吸収端 XANES スペクトルを示す。各充電状態は、電流レート 1/40 C で所定の状態まで定電流充放電を行うことで調整した。充電に伴い Mn-*K* 吸収端スペクトルは複雑に変化するため、メインピークから価数を議論することは難しいため、本報告では 1s から 3d への遷移に起因する pre-edge ピーク位置から Mn の価数を求めた。その結果を Fig. 3 (c)に示す。Li_2MnO_2F の Mn 価数は、初期状態ではおおよそ 3 価であり、その後充電に伴い 4 価となった（～200 mAh/g)。4 価となった後は充電が完了するまで 4 価のままであったことがわかる。一方、Li_2MnO_3 に関しては、全ての充電範囲において Mn の価数は 4 価であった。

4 価で維持された範囲においては、酸素が電荷補償に関与していると推定される。実際、House らによる酸素-*K* 吸収端 XAS スペクトルの変化から酸素が電荷補償に関与していることを報告しており[2]、当グループでも同様の結果を確認している。すなわち、Li_2MnO_3 は全範囲で酸素が電荷補償を担うのに対し、Li_2MnO_2F は遷移金属と酸素とで電荷補償を担うことができる。これにより、同じ Li 量を引き抜いた場合でも構造が安定化され、電気化学特性を改善することができる。

F ドープは従来背反課題とされていた正極材料の“高容量化”と“構造安定化”の両立に効果的である可能性が示唆されたと言える。

今後の課題

本報告によって、高容量と長寿命とを両立可能な新たな正極材料の材料設計指針が示された。今後は、長期サイクルに伴う Mn 周辺の配位環境の変化や酸素自身の電子状態を解析することで、さらなる特性改善に向けた方向性を明らかにし、今後の材料開発に活用していく予定である。

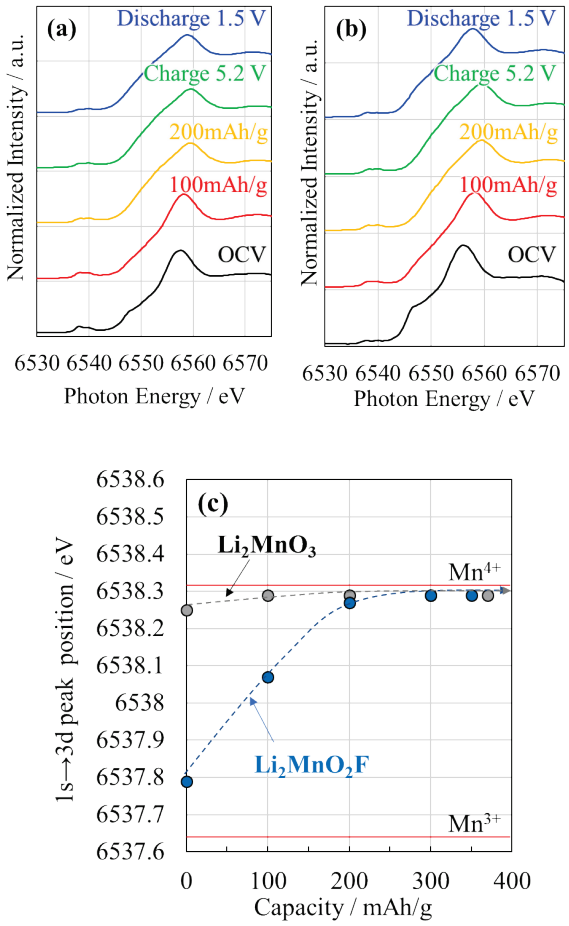


Fig. 3. (a) Mn-K edge XANES spectrum at initial cycle of Li_2MnO_2F (b) Mn-*K* edge XANES spectrum at initial cycle of Li_2MnO_3 and (c) Mn valence shift during charge/discharge of Li_2MnO_2F and Li_2MnO_3.

参考文献

[1] Christopher S. Johnson, Naichao Li, Christina Lefief, John T. Vaughey, and Michael M. Thackeray, Chem. Mater. **20**,6095(2008)

[2] Robert A. House, Liyu Jin, Urmimala Maitra, Kazuki Tsuruta, James W. Somerville, Dominic P. Förstermann, Felix Massel, Laurent Duda, Matthew R. Roberts and Peter G. Bruce, Energy Environ. Sci., **11**, 926 (2018)

2016A5100, 2016B5100, 2017A5100
2017B5100 BL16XU

BL16XU における散漫散乱法を用いたフォノン分散評価の試み
Feasibility Study of Phonon Dispersion by Thermal Diffusion at BL16XU

南部　英，米山 明男，籔内　真
Akira Nambu, Akio Yoneyama, Shin Yabuuchi

株式会社　日立製作所
Hitachi Co. Ltd.

熱電変換材料などの熱マネージメント材料の高機能化に向けた熱制御技術の確立をめざし、熱伝導を支配するフォノンのエネルギー分散について放射光を用いた評価法の検討を行い、以下の結論を得た。（1）非弾性散乱（IXS）法と散漫散乱（TDS）法の理論的比較から IXS は高エネルギー分解能の専用ビームラインを必要とする一方、TDS は比較的低分解能のビームラインで実験可能なことがわかった。（2）SPring-8 ビームライン BL16XU での TDS 実験により、Si(111)と Si(100)から其々の結晶対称性を反映した TDS パターンを観測し、計算機シミュレーションによりそのパターンの再現に成功した。今後は、高度化したシミュレーション解析をより高度化し、フォノン物性値の定量抽出を行い、熱伝導率設計への応用を目指す。

キーワード：X 線散漫散乱，フォノン分散

背景と研究目的

近年の社会課題であるエネルギーの大量消費及び廃棄、資源枯渇、 環境汚染の解決をめざし、エネルギーの有効活用に関する研究開発が盛んになっている。中でも石炭、石油の化石燃料を中心とする一次エネルギーは産業、民生、運輸部門で最終消費される過程で約 65%が熱（未利用熱）として廃棄され、この未利用熱を電力として有効活用することが一つの課題となっている。これを実現する技術の一つに、温度差により発電するゼーベック効果を利用する熱電変換システムが期待されている[1、2]。熱電変換システムは、スケーラブルかつタービンレスで使用可能なため高い汎用性が期待される。例えば、自動車メーカの多くは 2017 年から始まった CO_2 排出規制に対応するために、エンジン排熱回収による燃費改善を目的に熱電変換システムの開発を進めている。しかし、現在の熱電変換システムは、変換効率が十分でなく、コストが高いことが課題となっている。熱電変換システムの変換効率を向上するには、熱電変換材料の高性能化が重要であり、車載応用には、中高温域にある 300-600°C 領域で性能指数 $ZT = 2$（熱変換効率 3%に相当）をもつ安価な高性能熱電変換材料の開発が必要となる。

熱電変換材料の性能指数である Z は、

$$ZT = S^2T/\rho\kappa \quad = S^2T/\rho\ (\kappa_e + \kappa_{ph}) \qquad (1)$$

で定義される。ここで、S はゼーベック係数、T は絶対温度、ρ は比抵抗、κ は熱伝導率、κ_e はキャリア熱伝導率、κ_{ph} は格子熱伝導率である。

性能指数 ZT を改善するためには上式からわかるように比抵抗値を下げる、あるいは熱伝導率を下げることが有効になる。熱伝導率に注目した場合、熱伝導の機構は二つあることが知られており、一方が伝導電子によるエネルギーの拡散、もう一方が結晶間振動（フォノン）によるエネルギーの伝播である。一般に電気の良導体である金属は熱に対しても良導体であり、電気と熱の双方の伝播の担い手が電子になる。他方、半導体や絶縁体は金

属に比べて熱伝導性が悪く、このことは高性能な熱電素子としては半導体や絶縁体が有力な候補になることを意味する。これら熱電素子として有力である半導体や絶縁体ではフォノンが熱伝導の主要な担い手になるため、高性能な熱電素子開発のためには物質中フォノンの正しい評価が必要になる。

たとえば、電子の場合、結合エネルギーやバンド構造(分散関係)等が物性と結びつく。それに対し、フォノンの場合振動数と波数の分散関係が物性に関わる。この物質中のフォノンの分散関係の評価法としては中性子非弾性散乱（Inelastic Neutron Scattering;INS）を用いた方法がよく知られているが、X 線を用いた評価も可能である。特に放射光から得られる高輝度の X 線を使った散漫散乱（Diffuse Scattering または Thermal Diffuse Scattering ; TDS）[3]、あるいは X 線非弾性散乱（Inelastic X-ray Scattering ; IXS）[4]による手法が近年注目を集めている。

そこで我々は、TDS と IXS の放射光(X 線)を用いた測定手法を比較検討を行った。まず、理論的考察から IXS と TDS を比較し実験の可能性について俯瞰的に検討した結果、比較的準備が簡単である TDS を BL16XU で行った。さらに、実験結果を定性的に理解するため TDS 実験結果を再現するシミュレーション環境構築を目指した。

理論的検討と実験

実験を行うに先立ち、X 線回折としてよく知られているブラッグ反射を出発点として、TDS 及び IXS の理論的な比較検討を行った。

詳細な式の導出[5][6]はここでは避けるが、通常の結晶での X 線回折を考える場合、逆格子点 $\boldsymbol{K}_h$ における X 線散乱強度は以下の 2 式で与えられる。

$$\mathrm{I}(\boldsymbol{K}_h) = I_e N^2 |F(\boldsymbol{K}_h)|^2 \qquad (2)$$

$$\mathrm{F}(\boldsymbol{K}_h) = \sum_j f_j e^{i\boldsymbol{K}_h \cdot \boldsymbol{r}_j} \qquad (3)$$

これらの式では結晶中の原子は静止している、言い換えるとフォノンの存在しない状態が仮定されている。

X 線（フォトン）とフォノンの散乱を考える場合、j 原子の位置ベクトル $\boldsymbol{r}_j$ は単位格子によって少しずつ異なることに注意しなければならない。つまり、j 原子の位置ベクトルはフォノンによる原子変位 $\boldsymbol{u}_j$ を用いて（$\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_j$）となる。

また、フォトンがフォノンによって散乱される場合もエネルギー保存則と運動量保存則は成立するが、TDS の場合、この散乱を弾性散乱として扱う。つまり散乱前後のフォトンの振動数と波動ベクトルをそれぞれ ω_0、ω_1 と k_0, k_1 として以下の式であらわされる。

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 \qquad (4)$$

$$\hbar k_0 = \hbar k_1 \qquad (5)$$

結晶位置の変位と上記の保存則などを考慮して、式（1）等の変形を行い、結局散乱強度を表す式の第二項として、

$$\mathrm{I}_D(\boldsymbol{K}) = \mathrm{I}_e N k_B T \sum_s \frac{|F_{qs}(\boldsymbol{K})|^2}{{\omega_{qs}}^2}, \quad \boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}_h \pm \boldsymbol{q} \qquad (6)$$

$$\mathrm{F}_{qs}(\boldsymbol{K}) = \sum_{qs} \frac{\boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{e}_{jqs}}{\sqrt{m_j}} f_j e^{i\boldsymbol{K}r_j} \qquad (7)$$

の 2 式を得る。$\pm\boldsymbol{q}$ はこの散乱にフォノンの吸収（+）または放出（-）が関与している事を表す。(6) 式は逆格子点 $\boldsymbol{K}_h$ からフォノンの波動ベクトル q だけずれた散乱ベクトル $\boldsymbol{K}$ のところでのエックス線散乱強度式で、このような広がりを持つ散乱を散漫散乱（Diffuse Scattering）または熱散漫散乱（Temperature Diffuse Scattering ; TDS）と呼ぶ。

(6) 式はある $\boldsymbol{q}$ の位置での散漫散乱の強度がフォノンの振動数 ω_{qs} の 2 乗に反比例することを示している。つまり、比較的振動数の低いフォノン（しばしば音響フォノン）の分散関係を、散漫散乱の強度の（半）定量的評価により導くことができる。

(6) 式では散漫散乱の強度は温度に比例するとなるが、低温では$\langle Q_{qs} Q^*_{qs} \rangle = k_B T / \omega^2_{qs}$の近

似はよくなく、$\langle Q_{qs}Q_{qs}^{*}\rangle = \langle n_{qs}\rangle \hbar\omega_{qs}T/\omega_{qs}^{2}$、$\langle n_{qs}\rangle$ は（qs）フォノンの平均の数で $\langle n_{qs}\rangle = \left[e^{\hbar\omega_{qs}/k_BT}-1\right]^{-1}$ を用いて、式（6）は以下のようになる。

$$I_D(\mathrm{K}) = I_e N\hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs}\rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(K)|^2 \delta(K - K_h \pm q) \quad (8)$$

次にフォノンとフォトンの散乱を非弾性散乱（Inelastic X-ray Scattering; IXS）として扱う場合のエネルギーと運動量の保存則式は以下になる。

$$\hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{qs} = \hbar\omega_1 \quad (9)$$
$$\hbar k_0 \pm \hbar q = \hbar k_1 \quad (10)$$

フォトンのフォノンによる非弾性散乱を考えると、この（9）式を変形して以下を得る。

$$\hbar\omega_0 - \hbar\omega_1 = \pm\hbar\omega_{qs} \quad (11)$$

これは、散乱の前後でフォトンが 1 個のフォノンを吸収（＋）するか生成（－）するかによってエネルギーが変化する事を表す。つまり、非弾性散乱の強度は（8）式に $\delta(\omega \pm \omega_{qs})$ を付加した次の式になる。

$$I_D(\mathrm{K},\ \omega) = I_e N\hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs}\rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(K)|^2 \delta(K - K_h \pm q)\delta(\omega \pm \omega_{qs}) \quad (12)$$

以上で式の導出を終わるが、TDS については式（6）か式（8）を、IXS については式（12）を使えばよい。TDS は散乱ベクトル $\boldsymbol{K}$ にのみ散乱強度が依存することを示しているのに対し、IXS（式（16））は散乱強度が散乱ベクトル $\boldsymbol{K}$ に加えてフォトン（X 線）エネルギーにも依存している。

この IXS に必要な X 線のエネルギー分解能を見積もる。式（12）に付加された **δ** 関数が意味する事は入射フォトン（X 線）のエネルギーに対してフォノンのエネルギー 1 個分のずれでフォノン散乱強度が 0 になる。つまり、フォノン 1 個分のエネルギー分解能でフォトン（X 線）のエネルギーを制御しないと、非弾性散乱の観測はできないことを意味する。

フォノンの典型的な振動数はおよそ 1～5×10^{13} s^{-1} であるのでフォノン一つのエネルギーは $\omega = 3\times10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$ 程度として

$$\hbar\omega = 6.58\times10^{-16}\ [\mathrm{eVs}] \times 3\times10^{13}[\mathrm{s}^{-1}]$$

となり、19.74×10^{-3} eV ≅ 0.02 eVとなる。X線回折実験に用いられるX線の波長は結晶格子間隔に近い必要があり0.5～2 Å程度になるが、これは6～25 keVに相当する。結論としてIXSを行うには10 keV相当のX線を20 meV程度以下の分解能で制御する必要があることを意味する（分解能ΔE/E=~10^{-6}以下）。BL16XUまたはBL16B2 で用いられているSi2結晶分光器から得られるX線の分解能は~10^{-4}程度であり、IXSに対しては分解能が不足する[7]。それに対してTDSはIXSほどの分解能は必要とせず、BL16XUまたはBL16B2等の一般的な分解能のX線が得られるビームラインであれば比較的簡単な準備だけで実験可能と考えられる。

以上、理論的考察により、BL16XUにおいて、TDSによるフォノンの分散評価実験が可能であることが示され、実際に実験を行った。試料は比較的評価が容易に行えると考えられる、Si（111）及びSi(100)結晶を用いた。Fig. 1に実験配置図を示す。シンクロトロン光源から放出されたX線をSi2結晶分光器で単色化し、光軸にほぼ垂直になるように配置された単結晶基板にX線を照射した。試料の直後に2次元検出器Pilatusを配置し、散漫散乱によって得られる散乱X線パターンをワンショットで測定した。この透過配置では、試料を透過したX線が検出器に直接入射する可能性があるが、この透過X線は非常に明るく、検出器を破壊することもあるので、円筒状のタングステンをビームストップとして試料と検出器の間に配置した。

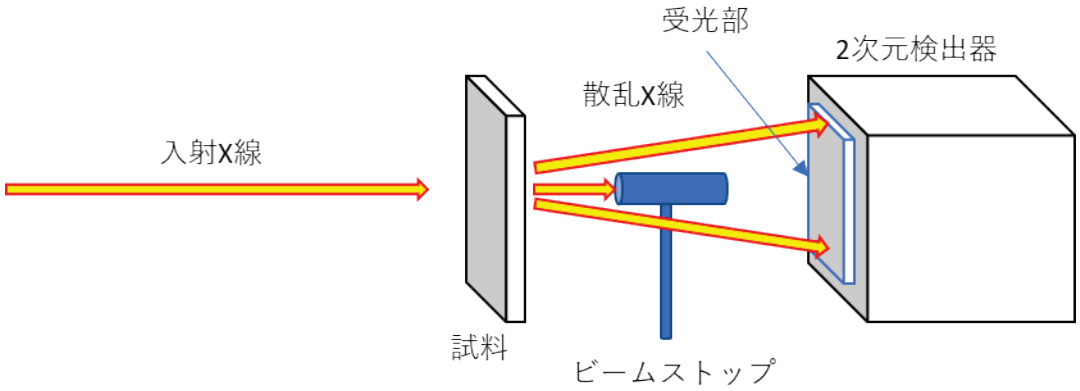


Fig. 1. Schematic view of TDS experiments at SPring-8

散漫散乱の強度はブラッグ条件を満たしたときに生じる回折線に比べると、著しく弱いため、通常は回折条件を満たさないエネルギーが選ばれる。ただし、式（6）（8）からわかるように散漫散乱の強度は散乱ベクトルの大きさに比例して強くなるので、なるべく高次の回折線の周辺での測定が好ましい。以上を加味して、今回の実験では X 線エネルギーは 21 keV を使用して実験を行った。

実験結果とシミュレーション結果

実験によって得られた散漫散乱パターンを Fig. 2 に示す。Fig. 2 （a）が Si（111）単結晶試料から、Fig. 2 （b）が Si（100）単結晶試料から得られたパターンである。パターンの中央部にみられる丸い影と、その下に伸びる影はビームストップとそれを支える支柱によるものである。

TDS は 1940 年代から報告があり[8-10]、実験室光源と 0 次元検出器スキャンで散漫散乱の分布を得ており、数日を要する実験であった。本実験では放射光源で 2 次元検出器を用いており、Fig. 2 に示した 2 次元の TDS パターンの測定時間は 10 秒であり、0 次元検出器を使う実験に比べ、3〜4 桁の測定時間が短縮された。また、結果は示していないが、露光時間 1 秒以下でも良好なパターンを得ることが確認できている。

（a）の Si（111）結晶から得られたパターンは中央に 6 つの足を持つ星型形状を有することが特徴であり、その周りを比較的明るい輝点を頂点に持つ 3 つの三角形が囲んでおり、3 回対称性を持っていると考えられる。これは、Si（111）面の六角形の対象性に対応していると考えられる。それに対し、(b) の Si(100) から得られたパターンは中央に正方形の 4 つの頂点を切り落としたようなパターンが現れており、2 回対称性を示していると考えられ、この結果も Si（100）面の 2 回対象性に対応している。

通常の X 回折実験は主に結晶格子間隔を調べるために行われ、入射 X 線と回折 X 線のなす角と結晶格子間隔はブラッグ式（$2d\sin\theta=n\lambda$；式（1）（2）の変形で求められる。）で明確に関係づけられる。それに対して、TDS では、一般的に明確な反射線は観測されず、散漫散乱の名前の通りピーク位置のはっきりとしない不明瞭な散乱線が広い空間にわたって観測されることがこの結果からよくわかる。フォノンについて必要な情報は波数空間上の分散関係とモード（光学フォノン、音響フォノン、それぞれの縦波、横波）であるが、特に熱伝導率と結びつける場合は低振動数の音響フォノンの分散が重要になる。実験的に得られたパターンの形状や強度から直接的にそれらの情報を得ることは難しく、フォノンの分散を仮定したシミュレーションと比較してそれらの情報を求めることが必要となる。次に、シミュレーション結果について述べる。

シミュレーションプログラムは Python を用いて作成し、Phonopy[11]と呼ばれるフォノン計算ライブラリーを用いている。シミュレーションではダイアモンド構造 Si を仮定し、先に導出した式をプログラムに合うように一部変形して用いた。Fig. 3 に、作成したシミュ

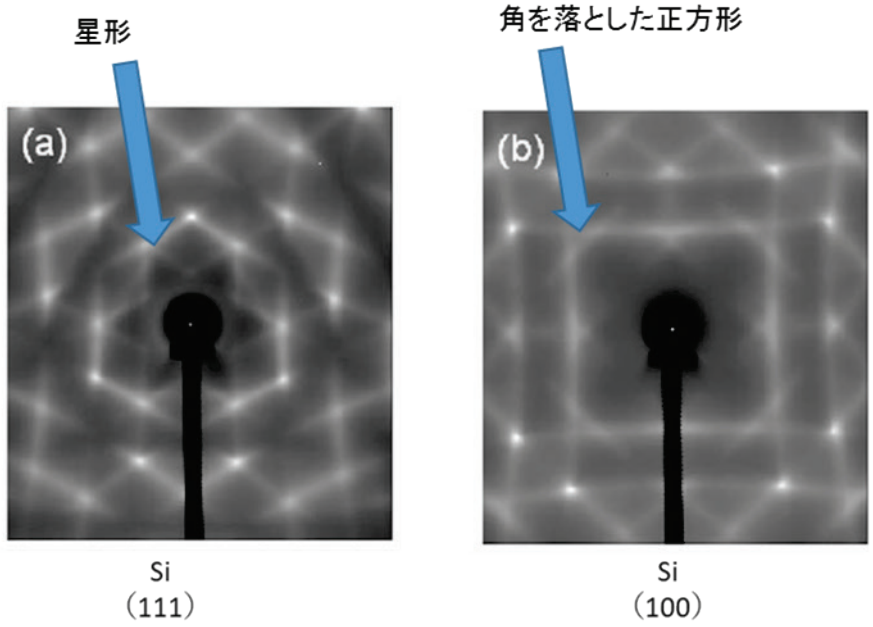


Fig. 2. Results of 2D TDS experiments (a)Si(111) and (b)Si(100)

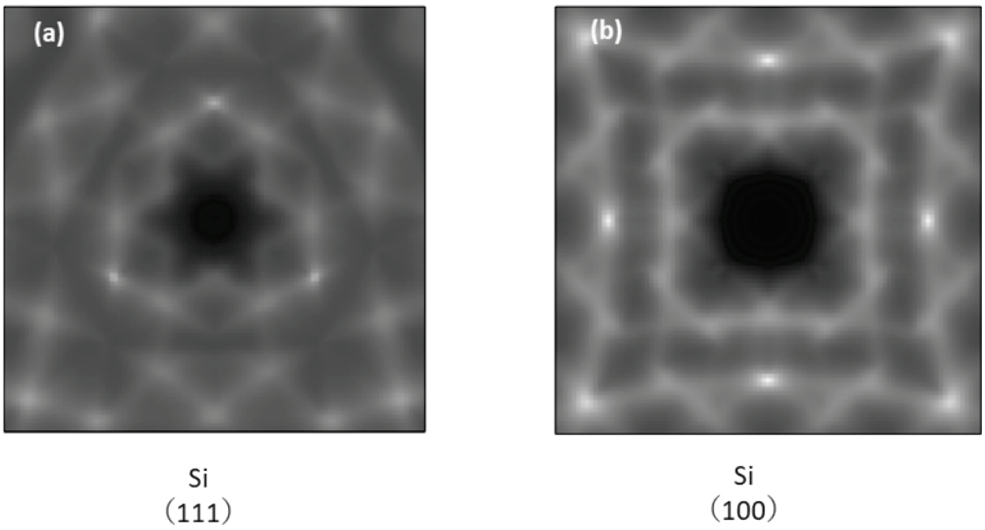


Fig. 3. Results of TDS simulaton for (a)Si(111) and (b)Si(100).

レーションプログラムによって得られた散漫散乱パターンを示す。この場合も、実験と同様にモデルを変えることにより Si（111）と Si（100）のそれぞれから得られるパターンを求めている。

Fig. 2 に示した TDS の実験結果と Fig. 3 に示したシミュレーションの結果を比較すると、Si（111）でも Si（100）の場合も実験結果をよく再現していることが確認でき、散漫散乱により十分にフォノン分散評価可能であることが示された。

シミュレーションでは温度を変えた場合の散漫散乱パターンも検討可能であり、その挙動を調べた。その結果を、Fig. 4 に示す。通常の X 線回折（XRD）では温度を上げると回折線が弱くなり、下げると強くなることが一般的に知られている。TDS シミュレーション結果では XRD とは逆に、温度を上げた場合は散漫散乱パターンが強くなり、温度を下げた場合は得られる散漫散乱パターンが弱くなることが確認できる。これは、XRD では格子点上にある原子による散乱を見ている

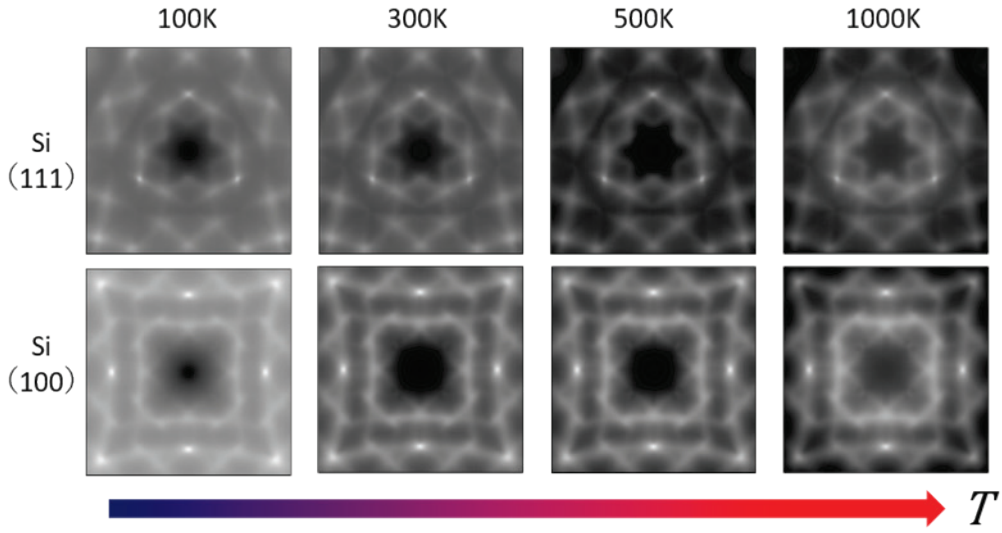


Fig. 4. Temperature dependence of TDS simulation. Upper; Si(111), Lower; Si(100).

が、温度を上げることは格子が振動することであり、原子の位置が定まらなくなるためにXRD のピーク強度はブロードになる。一方、温度を下げると、格子振動は小さくなり、原子の位置が一定に近づくためピークはシャープになる。これに対して、TDS では振動そのものを量子化したフォノンによる散乱を観測しているため、温度を上げることはフォノンによる散乱が増えることに相当して、信号が強くなり、逆に温度を下げることはフォノンによる散乱が減ることに対応するため、信号が弱くなる。

以上､本研究により､BL16XU における TDS 実験とシミュレーションの組み合わせにより、ごく簡単な系のフォノン分散状態評価が可能であることが示された。

今後の課題

現状は原理検証であり、今後、本格的に実試料評価を行うためには①実験結果とシミュレーション結果の高精度フィッティングによるフォノン分散状態の抽出、②薄膜試料への適用が可能な反射配置での TDS 評価系の適用、③本研究で示した単一元素物質（Si）から 2 元、3 元系化合物への適用などの技術開発が必要であり､今後実験･研究計画を立案･遂行していく考えである。

参考文献

[1] 河合素直 監修、*工場の低温排熱発電と排熱利用技術 ～100 度以下の排熱有効利用：バイナリー発電技術～* サイエンス&テクノロジー社 2011.

[2] 梶川武信 監修、*熱電変換技術ハンドブック* NTS 社 2008.

[3] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 83, 3317 (1999).

[4] M. Schwoerer-Bohning, A. T. Macrander、and D. A. Arms, Phys. Rev. Lett. 80, 5572 (1998).

[5] 寺内暉 *物質の構造と揺らぎ 微視的マテリアルサイエンス入門* 丸善 1987.

[6] カリティ 松村源太郎訳 *新版 X 線回折要論* アグネ承風社 1980.

[7] 例えば SPring-8 BL35XU などで実験は可能; H. Uchiyama et al, Phys. Rev. Lett. 120, 235901 (2018)

[8] P. Olmer, Acta Cryst. 1, 57 (1948).

[9] H. Curien, Acta Cryst. 5, 393 (1952).

[10] R. E. Joynson, Phys. Rev. 94, 851 (1954).

[11] https://atztogo.github.io/phonopy/

2016A5400, 2016B5400, 2017A5400
2017B5400, 2018A5400 BL16B2

オペランド・トポグラフィー法を用いた SiC MOSFET 積層欠陥のリアルタイム観察の試み
Real-time Observation of Stacking Faults in SiC MOSFET Using Operando X-ray Topography

米山 明男，小西 くみこ，藤田 隆誠，島 明生
Akio Yoneyama, Kumiko Konishi, Ryusei Fujita, Akio Shima

株式会社日立製作所
Hitachi Co. Ltd.

オペランド・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥のリアルタイム観察を試みた。オペランド・トポグラフィー法は、従来の X 線フィルムや原子核乾板に替えて高精細かつ高速なX線カメラを用いることで連続的にトポグラフィー像を取得する方法で、結晶欠陥や転位をリアルタイムで観察することができる。本研究では、積層欠陥をコントラスト良く観察可能な SiC(0-2210)面の回折を対象として、デバイス動作に伴う変化の可視化を試みた。BL16B2 にて 10 keV の放射光を用いて試用観察した結果、デバイスの動作に伴い拡張する積層欠陥の様子を時間分解能 1 秒で初めて画像化することに成功した。

キーワード：トポグラフィー，SiC，デバイス，オペランド，リアルタイム観察

背景と研究目的

炭化ケイ素（以下 SiC）はその優れた電気特性から、パワーデバイスの次世代材料として注目されている。しかし、らせん転位や基底面転位など多くの結晶欠陥が残存し、デバイスの性能に大きな影響を及ぼしている。このうち、基底面転位から発生する積層欠陥はデバイスの動作に伴って徐々に拡張し、最終的には性能低下を引き起こす。このため、信頼性確保の観点から、その抑制は極めて重要である。

トポグラフィー法は結晶による X 線の回折現象を利用して、結晶の転位や欠陥などを高い感度で検出する方法であり、SiC やシリコンだけでなくダイヤモンドや窒化ガリウムなどの結晶評価に広く利用されている。一般的な転位のサイズは数μm 程度と非常に微小である一方で、検査対象となるウェハーやデバイスの大きさは数 mm 角から数インチになるため、高空間分解能かつ大視野の撮像が必要で、通常は X 線フィルムや原子核乾板が利用されている。このため、静的な観察に限定されていた。

エピタキシャル層の厚さに依存するが、積層欠陥のサイズ（横幅）は通常サブ mm 程度であり、初期状態の詳細な観察を除けば、X 線画像検出器でも十分に観察することができる。そこで、本研究ではファイバーカップリング型の高感度・高精細な画像検出器を用いて、デバイスの動作に伴い拡張する積層欠陥のリアルタイム観察を試みた。以下、オペランド・トポグラフィー観察系、各計測結果、及び拡張速度などを数値解析した結果について報告する。

オペランド・トポグラフィー観察系

BL16B2におけるオペランド・トポグラフィー系の装置構成をFig. 1に示す。本装置は試料位置決め機構、X線画像検出器、試料冷却機構、デバイス動作電源から主に構成されてい

る。本装置では二結晶分光器により単色化したX線を、Qスリットにより試料サイズ程度に成形し、試料に入射している。そして、試料で回折されたX線は２θアームに取り付けられたX線画像検出器で検出している。

X線画像検出器(Andor製Zyla HF)は、蛍光体（厚さ100 μmのCsI）、オプティカル・ファイバー、及び可視光用sCMOSから構成されており、入射したX線を蛍光体により可視光に変換し、ファイバーによりsCMOSに伝送して検出している。オプティカル・ファイバーのテーパー比は1:1、sCMOSの画素サイズは6.5 μm、画素数2560x2160であり、観察視野は16.6 mmx13.5 mmとなる。また、デバイス動作時の温度上昇を抑え、安定した計測を実現するために、デバイスは水冷した金属ブロックに固定した。

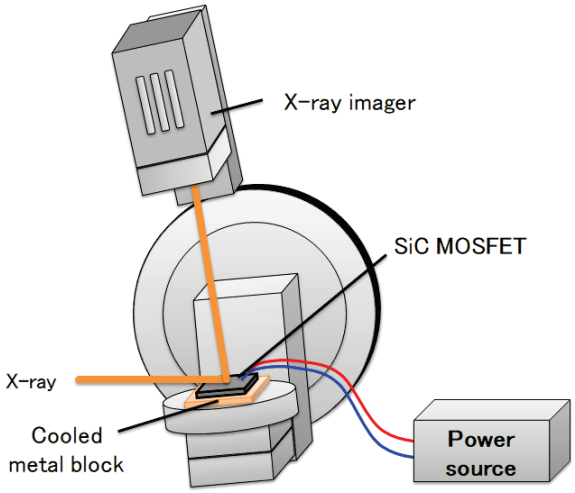


Fig. 1. Schematic view of operand topography system using X-ray imager.

測定条件及び観察

本研究の観察対象である積層欠陥は、従来から一般に利用されている SiC(11-28)面の回折では、線状になって現れる。このために、ノイズに弱く、識別が非常に難しいという問題があった（Fig. 2 左図）。そこで、積層欠陥が面となって現れる SiC(0-2210)面を新たに採用した（Fig. 2 右図）[1]。両者を比較すると SiC(0-2210)面では積層欠陥が帯になってはっきりと現れていることがわかる。なお、入射 X 線のエネルギーが 10 keV の場合、Si(0-2210)の入射角は 17.4 度、反射角は 83.6 度（いずれも計算値）となる。

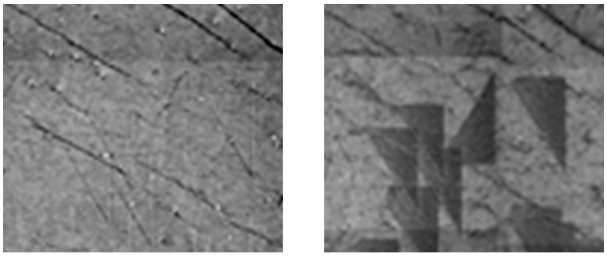


Fig. 2. Topographic image of SiC(11-28) (left) and SiC(0-2210) (right).

デバイスの動作前後に露光時間 10 秒で取得したトポグラフィー像を Fig. 3 に示す。(a)が動作前、(b)が動作後であり、帯となって現れる積層欠陥を(b)では多数検出できている。これにより、X 線画像検出器を用いた本計測系でも積層欠陥を高精細に検出可能であることがわかる。

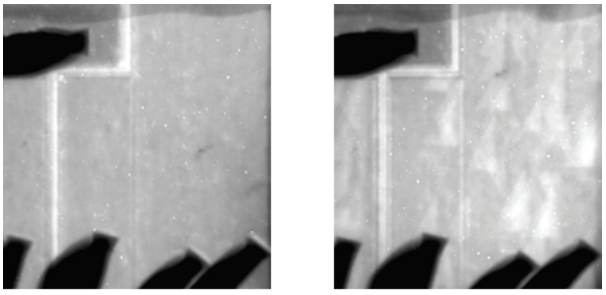


Fig. 3. Topographic images obtained before (a) and after (b) operation of SiC MOSFET.

Fig. 4 にはデバイス動作中のリアルタイム観察結果を示す[2]。なお、各画像の計測時間は 1 枚/秒であるが、表示の関係上 80 秒毎の画像を表示している。また、各像の下の時間はデバイス動作後の経過時間を示している。この結果から、動作に伴い積層欠陥が徐々に拡張する様子を初めて可視化することに成功したことがわかる。

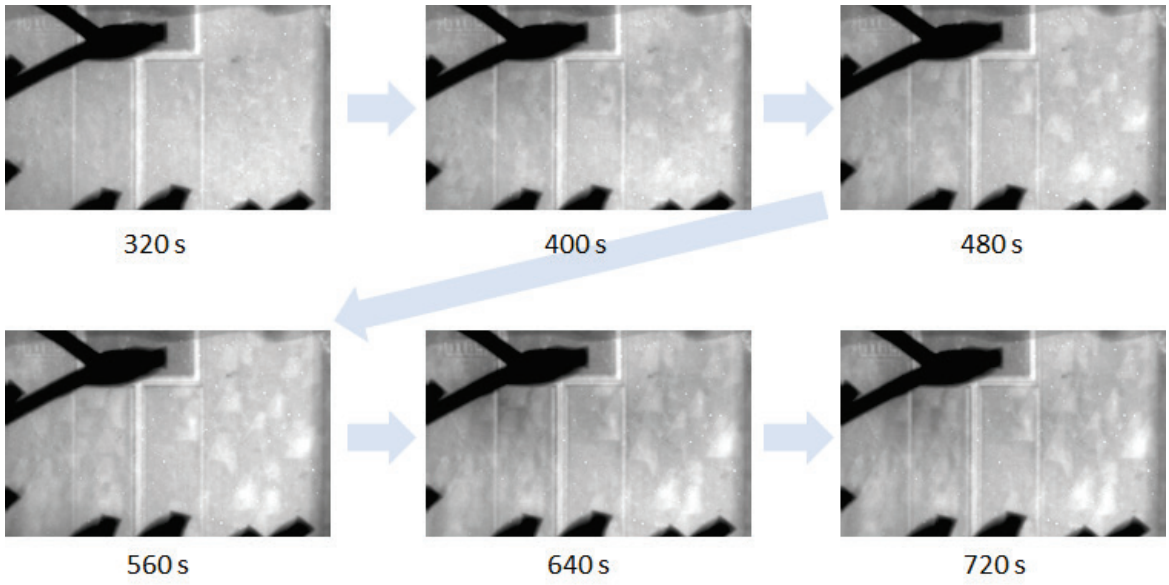


Fig. 4. Time-resolved topographic images of operating SiC MOSFET.

Fig. 5 にはトポグラフィー像内に示した赤、青、及び緑色の領域における回折 X 線強度の時間的な変化を解析した結果を示す。横軸が時間（秒）、縦軸が相対的な X 線強度である。この結果から領域毎にその振る舞いが大きく異なり、赤色の領域では一気に拡張するのに対して、青色の領域では 1 時間近い長時間に渡って少しづつ拡張していくことがわかる。また、緑色の領域では一時的に拡張が停止した後に、再度拡張が生じており 2 段階になっていることもわかる。

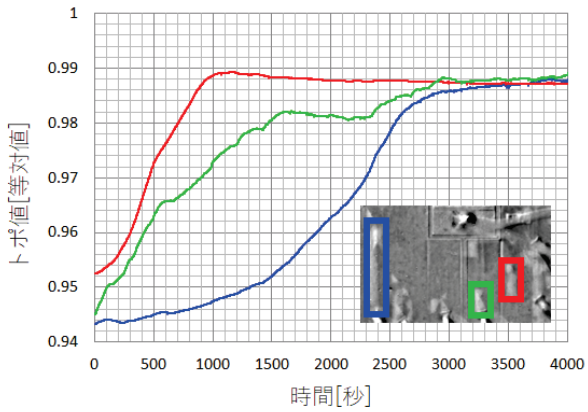


Fig. 5. Time chart of X-ray intensities of each region shown in topographic image.

Fig. 6 (a)に示すように、連続的に取得した各トポグラフィー像のある特定位置において、縦方向のラインプロファイルを抽出して横方向に経時的に並べた像（トポチャート）を Fig. 6 (b)に示す。横軸が時間、縦軸が回折 X 線の強度であり、白は積層欠陥が発生している領域で、黒は正常な領域である。時間の経過に伴って欠陥が少しずつ広がるために、三角形となって現れており、斜辺の傾きが急なほど欠陥の拡張速度が速いことを意味している。また、Fig. 5 と異なり、本チャートでは拡張する方向も確認することができる。

Fig. 6 (b)からは、本計測ではデバイス動作を開始後約 500 秒まではいろいろな欠陥が発生して広がるが、その後は安定して新たな欠陥は発生しないこと、また、動作開始後 100~200 秒してから発生する欠陥も多数存在すること、さらに多重に発生している領域（おそらく深さは異なる）もあることなどがわかる。

まとめと今後の課題

新たに開発したオペランド・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥をリアルタイムで初めて観察することに成功した。時間分解能は約 1 秒であり、欠陥の観察には十分であった。また、トポチャートにより、拡張速度等を定量的に解析可能なことがわかった。

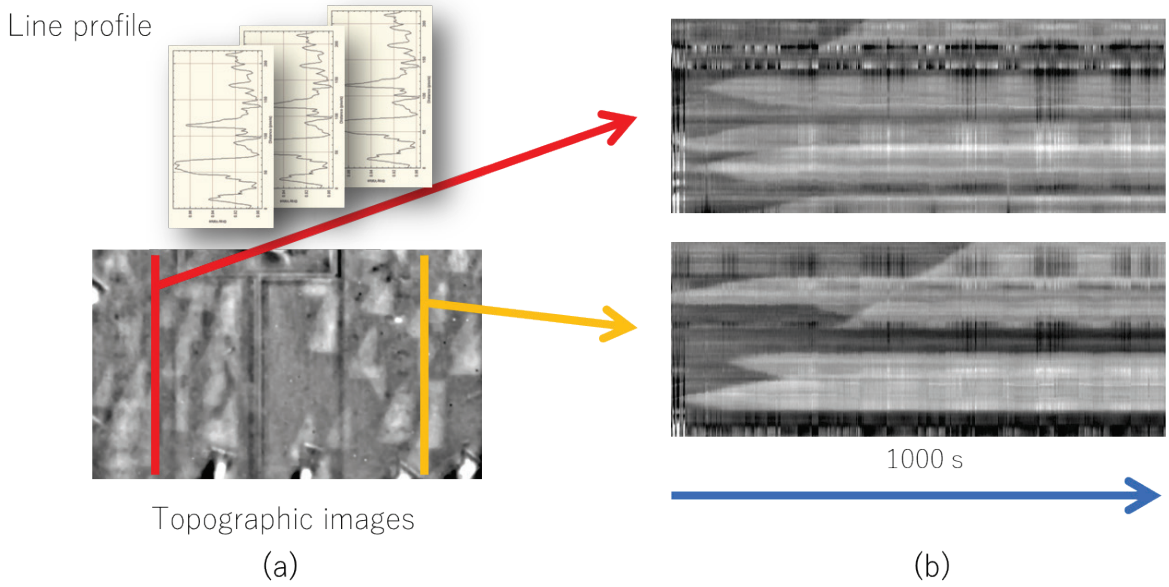


Fig. 6. Topographic chart (Topo-chart; stacked line profile) of operating SiC MOSFET.

今後は各種のパワーデバイスを対象として、電圧や電流と、拡張速度との関係評価を進めると同時に、積層欠陥の起点となる基底面転位との関連について、通常の高空間分解能なトポグラフィーによる転位観察や、X 線顕微鏡を用いた元素マッピング[3]などと併用して進める予定である。

参考文献

[1] 小西くみ子、米山明男、藤田隆誠、島明生、第 17 回サンビーム研究発表会、S-05
[2] K. Konishi, R. Fujita, A. Yoneyama, and A. Shima, 12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2018), TU.P.ED5.
[3] 米山明男、横山夏樹、山田廉一、第 17 回サンビーム研究発表会、S-06

2017B5110, 2018A5110 BL16XU

強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明
Improvement of Mass Productivity by Improvement of Bottom Electrode for Ferroelectric Random Access Memory

野村 健二[1]，王 文生[2]，山口 秀史[1]，中村 亘[2]，恵下 隆[2,3]，小澤 聡一郎[2]、
高井 一章[2]，三原 智[2]，彦坂 幸信[2]，濱田 誠[2]，児島 学[2]，片岡 祐治[1]
Kenji Nomura[1], Wensheng Wang[2], Hideshi Yamaguchi[1], Ko Nakamura[2], Takashi Eshita[2,3], Soichiro Ozawa[2], Kazuaki Takai[2], Satoru Mihara[2], Yukinobu Hikosaka[2], Makoto Hamada[2], Manabu Kojima[2] and Yuji Kataoka[1]

[1]株式会社富士通研究所，[2]富士通セミコンダクター株式会社，[3]和歌山大学
[1]Fujitsu Laboratories Ltd., [2]Fujitsu Semiconductor Ltd., [3]Wakayama University

強誘電体メモリの開発において、下部電極を業界標準 Pt/Ti から Pt/AlO_x に改良することで、結晶化アニール時のプロセスマージンが狭い課題を解決し量産性を向上することに成功した。さらに、メカニズム解明を試みた結果、「下部電極 Pt/AlO_x の PbO_x 拡散防止機能により、結晶成長の初期段階において Pt 表面近傍に十分な PbO_x が保持され、ペロブスカイト相が安定化されることで準安定パイロクロア相から安定ペロブスカイト相への相転移が促進され、下部電極近傍からの配向 PLZT の結晶成長速度が向上したことにより膜表面のランダム PLZT の形成が阻害され、結果として、結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性が向上した」ことが明らかになった。

キーワード：強誘電体メモリ，FRAM，PLZT，下部電極，X 線回折

背景と研究目的

低消費電力、高速書き換え、多書き換え回数といった優れた特徴を備えた強誘電体メモリ（FRAM: Ferroelectric Random Access Memory）[1]は、スマートカードや認証デバイスに加えて、近年注目されているモノのインターネット（IoT: Internet of Things）市場向けへの利用拡大が進んでいる。富士通グループでは 1999 年に世界に先駆けて FRAM の量産を開始し、設計寸法 0.18 μm、動作電圧 1.8 V、集積度 8 Mb の製品化に成功している[2]。

これまでに我々は、強誘電体ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛（PLZT: La-doped $Pb(Zr,Ti)O_3$）の結晶化アニール時の Ar/O_2 雰囲気を最適な O_2; 2%にすることで、分極特性の向上を通じて製造歩留りが大きく向上することを見出している[3]。しかし、高い製造歩留りとなる O_2 濃度は O_2; 2%近傍のみであり、狭いプロセスマージンが量産における課題となっていた。

そこで今回、FRAM 製造時のプロセスマージンを拡大して量産性を向上すること、さらに、そのメカニズムを解明することを試みた。その結果、下部電極を業界標準 Pt/Ti から Pt/AlO_x に改良することで、プロセスマージンが大きく拡大することを見出した[4]。さらに、X 線回折法（XRD: X-ray Diffraction）を用いて結晶成長過程を観測し、硬 X 線光電子分光法（HAXPES: Hard X-ray Photoemission Spectroscopy）及び二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）を用いて原子拡散を調べた結果、プロセスマージン拡大のメカニズム解明に至った[4]。

実験

本実験で使用したサンプルの膜構造を Fig. 1に示す。SiO_2/Si基板上に、下部電極として Pt/TiあるいはPt/AlO_xを成膜した。さらに、高

周波スパッタリング法でPLZTを成膜した。PLZTの組成は、Zr/Ti比が0.4/0.6で、La添加量は2.0mol%である。

Fig. 1. Schematic drawing of the deposited layer sequence.

アモルファスPLZT膜を結晶化するために、Table 1に示したAr/O_2雰囲気において600℃でアニールを行った。また、PLZTや下部電極等の拡散の影響を調べるために、一部のサンプルでは、下部電極Pt成膜後にTable 2に示した雰囲気において650℃でアニールを行った。

Table 1. Bottom electrode and O_2 content in PLZT-post deposition annealing (PDA) for each specimen.

Specimen	Bottom electrode	O_2 content (%)
1	Pt/Ti	0
2		0.25
3		2
4		50
5		100
6	Pt/AlO_x	0
7		0.25
8		2
9		50
10		100

Table 2. Bottom electrode and atmosphere in Pt-PDA for each specimen.

Specimen	Bottom electrode	Pt-PDA atmosphere
A	Pt/Ti	–
B		Ar
C	Pt/AlO_x	–
D		Ar
E		O_2

放射光測定（XRD及びHAXPES測定）は、SPring-8のビームラインBL16XUで実施した。XRD測定では、Huber社製8軸X線回折装置を使用した。X線のエネルギーは20 keVを選択し、検出器には2次元検出器PILATUS 100kを用いた。カメラ長は約1150 mmである。HAXPES測定では、Scienta Omicron社製のR4000光電子アナライザを使用した。X線のエネルギーは約8 keVを選択し、光電子取り出し角は85°（入射角は5°）で測定を実施した。SIMS測定には、CAMECA 4550を利用した。1次イオンには5 keV（Cs^+）を用いた。

結果および考察

製造歩留りと相関するPLZT表面に形成されるランダム成分について、PLZT{110}回折ピークを用いて測定し、下部電極Pt/TiとPt/AlO_xで比較した結果をFig. 2に示す。業界標準Pt/Tiにおいては、O_2; 2%近傍の僅かな領域のみにおいて、PLZT表面のランダム成分が抑制されている。一方、Pt/AlO_xにおいては、O_2; 2～50%の広い領域において、ランダム成分が抑制されている。本結果は、下部電極Pt/AlO_xを用いることで結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性を向上させることが可能なことを示している。

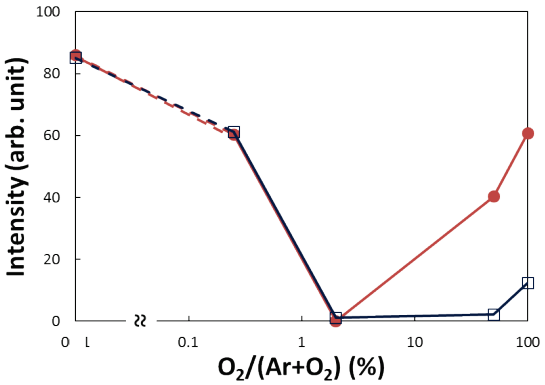


Fig. 2. XRD intensities of PLZT {110} from PLZT film on Pt/Ti (specimens 1-5 in Table 1, red circles) and Pt/AlO_x (specimens 6-10 in Table 1, blue squares) bottom electrodes as a function of O_2 content in PLZT-PDA.

下部電極Pt/AlO_xを用いることでプロセスマージンが拡大する理由を明らかにするために、下部電極Pt/TiとPt/AlO_xでランダム成分量に違いが観測されているO_2; 50%において、PLZTの結晶成長過程の観測を行った。Fig. 3(a)は準安定パイロクロア相の{222}回折ピークの結果、Fig. 3(b)は安定ペロブスカイト相のランダム成分をPLZT{110}回折ピークで測定した結果、Fig. 3(c)は安定ペロブスカイ

ト相の配向成分を PLZT{111}回折ピークで測定した結果を示す。パイロクロア相の減少に伴いペロブスカイト相が増加していることから、パイロクロアからペロブスカイトへと相転移していることが分かる。配向成分に着目すると（Fig. 3(c)）、下部電極 Pt/Ti では 10 秒時点において、ペロブスカイト化は観測されていない。それに対して、下部電極 Pt/AlO_x では、既にペロブスカイト化が進んでいる。本結果は、下部電極 Pt/Ti よりも Pt/AlO_x の方が、PLZT 配向成分のペロブスカイト化が速いことを示している。一方、PLZT 表面のランダム成分に着目すると（Fig. 3(b)）、どちらの下部電極上の PLZT においても 10～30 秒でペロブスカイト化が進んでおり、ペロブスカイト化の速度に下部電極依存は見られない。即ち、下部電極 Pt/AlO_x では、下部電極から成長する配向成分のペロブスカイト化が速くなった結果として、PLZT 表面のランダム成分の形成が抑制されていることが分かる。

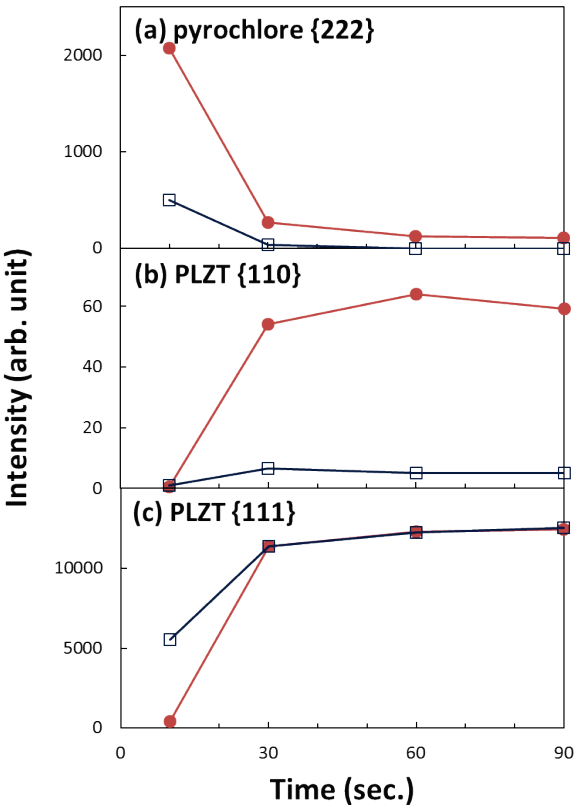


Fig. 3. Temporal changes in XRD intensity during PLZT-PDA of (a) pyrochlore {222}, (b) PLZT {110}, and (c) PLZT {111} from specimens 4 (PLZT on Pt/Ti, red circles) and 9 (PLZT on Pt/AlO_x, blue squares).

下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x では、どちらも同じ Pt 上から PLZT が結晶成長しているにも係らず、Pt/AlO_x 上の PLZT のペロブスカイト化の方が速い。その理由として、Pt 表面の核の影響が考えられる。パイロクロアからペロブスカイトの相転移における活性化エネルギーは、核形成では 441 kJ/mol、核成長では 112 kJ/mol であることが知られている[5]。即ち、下部電極 Pt/AlO_x では、Pt 表面に拡散した原子が結晶成長の核として機能している可能性が考えられる。そこで、HAXPES を用いて、Pt 表面に拡散した原子を調べた。まず、拡散原子を検出し易くするために、Pt 成膜後にアニールすることで拡散を促進させたサンプルを準備し、Pt 表面にどのような原子が拡散し得るかについて調べた。Table 2 に示した 5 サンプルを調査し、代表的な 2 つのサンプル（D, E）の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)は Al 1s、Fig. 4(b)は Si 1s の結果である。下地層 AlO_x からの Al の拡散は観測されない。一方、基板 SiO_2/Si からの Si については、Ar 雰囲気では拡散しないが O_2 雰囲気では拡散する。従って、下部電極 Pt/AlO_x において、Pt 表面に拡散して結晶成長の核として機能し得る原子は、Si のみであることが分かった。

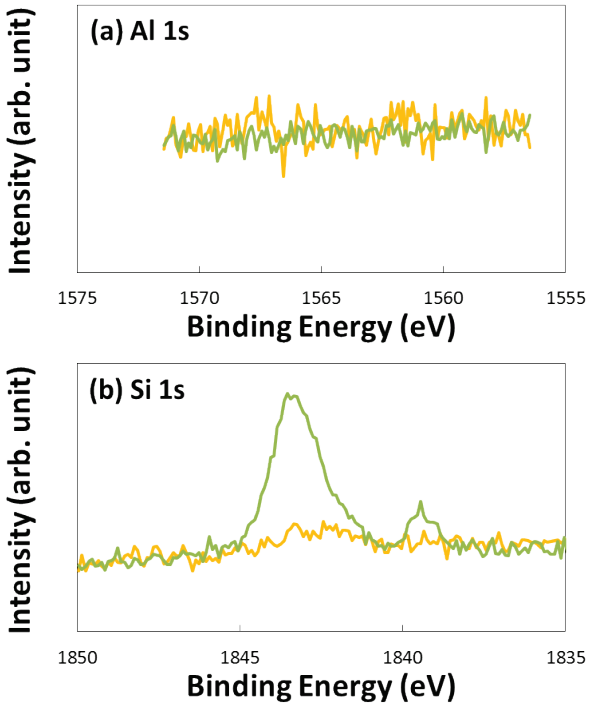


Fig. 4. HAXPES spectra of (a) Al 1s and (b) Si 1s from specimens D (Pt-PDA; Ar, yellow line) and E (Pt-PDA; O_2, green line) without PLZT.

Si の核としての効果を調べるために、Fig. 4 で使用した 2 サンプル（Pt 表面に Si が拡散したサンプルと拡散していないサンプル）に PLZT を成膜し、Fig. 3 と同様の方法で結晶成長過程の観測を行った。結果を Fig. 5 に示す。Si の有無により結晶成長速度に違いは見られないことから、Si は結晶成長の核として機能しないことが分かった。即ち、Fig. 3 で示した下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x における配向成分のペロブスカイト化の速度の違いは、Pt 表面の核に起因しないと考えられる。

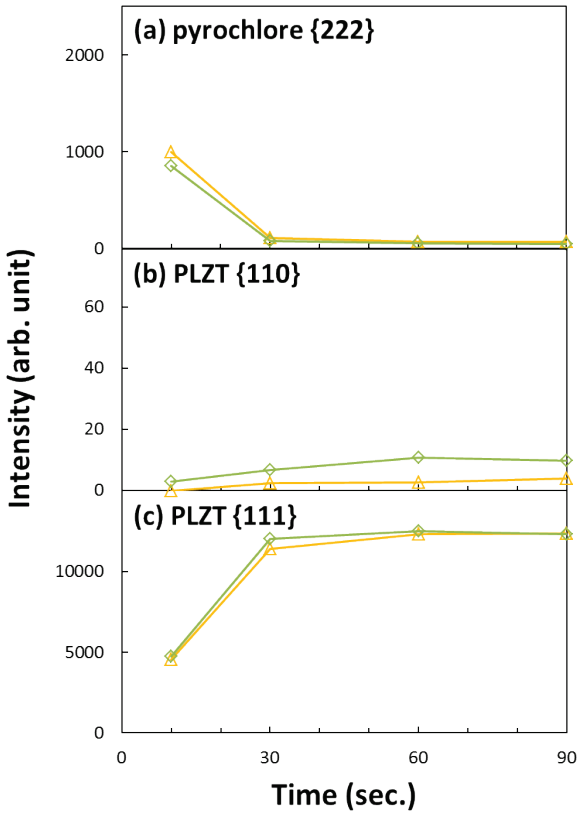


Fig. 5. Temporal changes in XRD intensity during PLZT-PDA of (a) pyrochlore {222}, (b) PLZT {110}, and (c) PLZT {111} from specimens D (Pt-PDA; Ar, yellow triangles) and E (Pt-PDA; O_2, green diamonds).

そこで我々は、下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x におけるペロブスカイト化の速度差の原因として、結晶成長過程の初期段階における PLZT から下層への原子拡散を疑った。Fig. 6 は、下部電極 Pt/Ti（Fig. 6(a)）と Pt/AlO_x（Fig. 6(b)）における原子拡散を SIMS で比較した結果である。下部電極 Pt/Ti では、PLZT から PbO_x が拡散しているのに対して、下部電極 Pt/AlO_x では、PbO_x の拡散が抑制されている。即ち、下部電極 Pt/AlO_x の AlO_x 層は PbO_x の拡散防止層として機能していることが分かる。

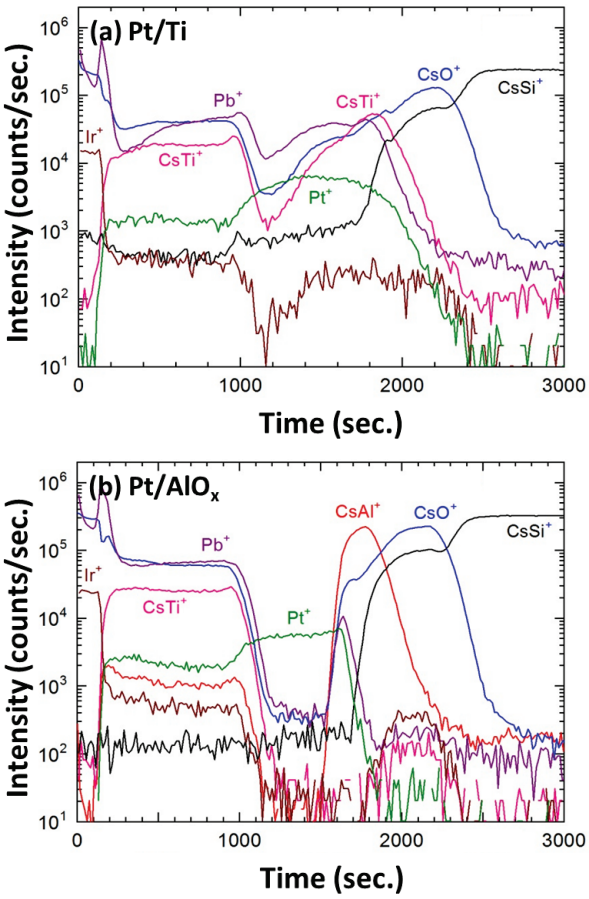


Fig. 6. SIMS depth profiles in positive mode for specimens (a) A (Pt/Ti) and (b) C (Pt/AlOx) with the 50-nm-thick IrO_2 top electrode / PLZT.

強誘電体 PLZT では、PbO_x が不足するとパイロクロア相が析出し易いことが知られている[6,7]。本事実は、Fig. 7 に示したように、PbO_x はパイロクロアからペロブスカイトへの相転移の障壁を低下させ、ペロブスカイト化の促進に寄与することを示唆する。下部電極 Pt/Ti では、結晶成長の初期段階において、PbO_x が PLZT から下層へと拡散することで PbO_x が不足し、障壁を超えるためにより多くの時間を必要としていると考えられる。それに対して、下部電極 Pt/AlO_x では、結晶成長の初期段階において、下地層 AlO_x 層の PbO_x 拡散防止効果により、Pt 表面近傍に十分な PbO_x が保持され、配向成分のペロブスカイト化が促進されることで、PLZT 表面のランダム成分の形成が抑制され、その結果として、

プロセスマージンの大幅な拡大に繋がったと考えられる[4]。

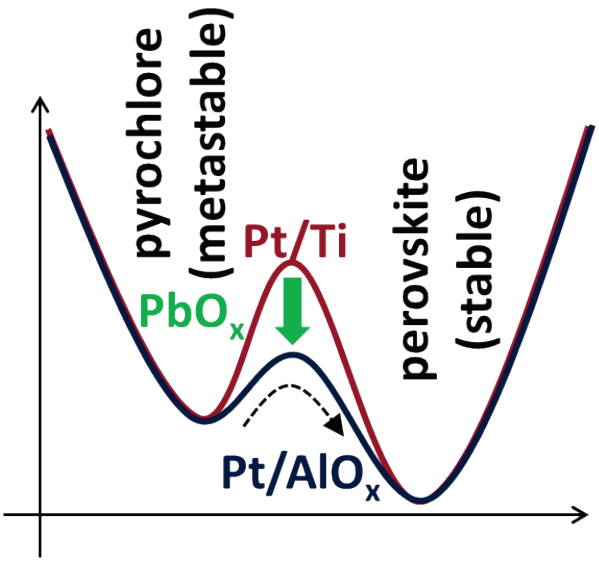


Fig. 7. Schematic drawing of the phase transition from the metastable pyrochlore phase to the perovskite phase in PLZT on Pt/Ti (purple line) and Pt/AlO_x (blue line) bottom electrodes.

下地層 AlO_x が PbO_x の拡散防止効果を有する理由としては、PLZT の結晶化温度（～600℃）程度では結晶化せずにアモルファスを維持していることが考えられる。これによって、PbO_x の粒界拡散を抑制出来ていると推察される。さらに、Fig. 4 に示したように、AlO_x の Al は拡散せず安定的な膜であることから、Pt や PLZT との相互拡散が抑制されていることも一因として考えられる。

参考文献

[1] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer, Heidelberg, 2000) Springer Series in Advanced Microelectronics, Vol. 3, Chap. 2.

[2] T. Eshita, W. Wang, K. Nakamura, S. Ozawa, Y. Okita, S. Mihara, Y. Hikosaka, H. Saito, J. Watanabe, K. Inoue, H. Yamaguchi, and K. Nomura: J. Phys. Sci. Appl. **5**, 29 (2015).

[3] W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 10PF14 (2017).

[4] K. Nomura, W. Wang, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, M. Kojima, and Y. Kataoka: Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 11UF01 (2018).

[5] C. K. Kwok and S. B. Desu, Ceram. Trans. **25**, 73 (1992).

[6] H. Fujita, S. Goto, M. Sakashita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, and Y. Yasuda, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 7035 (2000).

[7] S. B. Desu and C. K. Kwok, U.S. Patent 5817170 (1998).

2017A5110 BL16XU

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析
Crystal Truncation Rod Analysis of the Silicon Interface Structure Induced by Low-energy Oxygen Ion Beam Bombardment

土井 修一，片岡 祐治
Shuuichi Doi, Yuji Kataoka

株式会社富士通研究所
Fujitsu Laboratories Ltd.

イオンビーム照射で誘起される表面のリップル構造形成に与える非晶質/結晶界面構造の影響を Crystal Truncation Rod（CTR）散乱を利用して調査した。O_2^+ビームを Si(001)単結晶表面に照射した試料の Si(11*L*) CTR 散乱の強度分布を解析した結果、リップル形成条件で照射した場合、形成条件でない場合に比べて、Si 界面に緩和量の大きい格子緩和層と厚い歪み Si 層が存在することが分かった。この特異な界面構造がリップル形成を促すような界面構造の再配置を発生させる可能性がある。

キーワード：イオンビーム照射，リップル構造，非晶質/結晶界面，界面構造，CTR 散乱

背景と研究目的

イオンビーム照射は、固体表面の物理的及び化学的状態を制御する確立された技術である。例えば、高フルエンスでの酸素イオンの照射によって、ターゲット表面を酸化物層に変化させることが可能である。二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）ではこの技術を利用して、照射表面から放出される正電荷イオンの割合を高め検出下限を下げる。しかしながら、通常この技術はほぼ垂直な照射条件に限定される。一方、斜入射条件の場合、照射表面において表面ラフニングが発生し、Fig.1 に示すように自己組織化的に“リップル”が形成されることが知られている[1]。このリップルの形成メカニズムに関しては、走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）や原子間力顕微鏡（AFM: Atomic Force Microscope）による表面形状の観察[2]から、Sigmund のモデル[3]をベースに様々な理論が提案されているが、現在でも完全には解明されていない。近年、パターンダイナミクスの枠組みにおいて非晶質(a-Si)/結晶(c-Si)界面がリップル形成に関連しているというモデルが提案され[4]、最表面のリップルの形成は非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れによって誘起された a-Si/c-Si 界面の再配置の結果であることが示唆されている。本研究では、結晶界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod（CTR）散乱を利用し、イオンビーム照射に伴う a-Si/c-Si 界面の構造変化がリップルの形成とどのように関連しているか調査した。

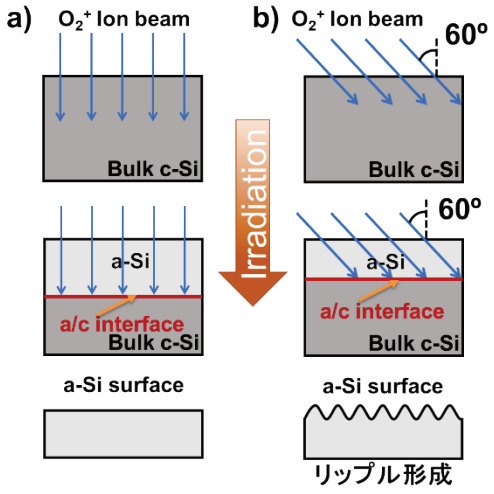


Fig. 1. Schematic view of ion beam-induced surface ripples. a) Surface normal incidence condition, b) oblique incidence condition.

試料

イオンビーム照射試料は、単結晶の Si(001)表面に 5 keV の O_2^+イオンビームを Fig.1 の幾何学的条件に示した通り、表面垂直方向に対して 0°（表面垂直入射条件: 5 keV O_2^+@0°）及び 60°（斜入射条件: 5 keV O_2^+@60°）の入射角度で照射してそれぞれ作製した。その際、O_2^+ビームをビーム軸に垂直な面内の 1000×1000 μm^2 の領域でラスタースキャンするとともに、ビームカレントが 1 μA となるように制御した。さらに、$_{30}Si^+$のシグナルを照射時の変化を検出するためにモニタリングし、表面ラフニングが発生して実際にリップルが形成されることによって $_{30}Si^+$シグナルが変化する前に O_2^+ビームの照射を止めた。また比較用として、Si(001)自然酸化膜付き試料(native oxide)、及び自然酸化膜を除去後 1 nm の厚さの熱酸化膜を製膜した試料(thermal oxide)を準備した。

実験

X 線ビームを 200×200 μm^2 サイズにスリット整形した後、試料の O_2^+ビーム照射領域に選択的に放射光 X 線を照射し、Si(111)ブラッグ反射から Si(001)表面垂直方向に伸びる Si(11L) CTR 散乱を測定した。CTR 散乱の測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波長を 1.16 Å とした。また測定時、Si(111)結晶アナライザを用いて複数の L 値に対して Si(11L)ロッドを横切るようにロッキングスキャンを行い、ピークプロファイルの積分強度を評価することによって CTR 散乱の強度を計測した。

結果

Fig. 2 に各試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布を示す。今回、SPring-8 BL16XU の高輝度 X 線を利用することにより、6〜7 桁の幅広い強度レンジの測定データを取得できた。L>1 領域と L<1 領域における CTR 散乱強度の減衰の速さの比較から、表面の平坦化処理を施す熱酸化膜試料のみが Si 結晶界面の凹凸が著しく小さく、イオンビーム照射試料は自然酸化膜の凹凸と大きな違いがないことが分かった。

Fig. 3 に L>1 領域と L<1 領域の CTR 散乱強度変化の違いを見やすくするために、Fig. 2 の L=1+ΔL と L=1-ΔL の強度比を用いてプロットした CTR 散乱強度の非対称性カーブを示す。CTR 散乱強度の非対称性カーブは、結晶界面の格子緩和層、格子歪み層及び格子整合した異結晶相の存在に敏感である。Fig. 3 から、イオンビーム照射試料の非対称性カーブにおいて大きなうねり構造が確認され、イオンビーム照射に伴って発生する a-Si/c-Si 界面領域に、バルク Si 結晶相の構造から変化した格子緩和層や格子歪み層が存在することが分かった。

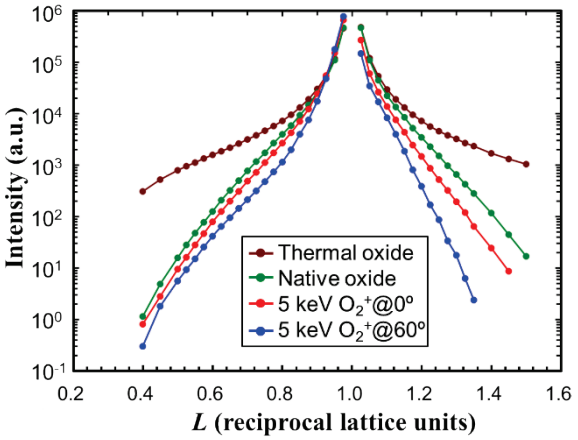


Fig. 2. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering.

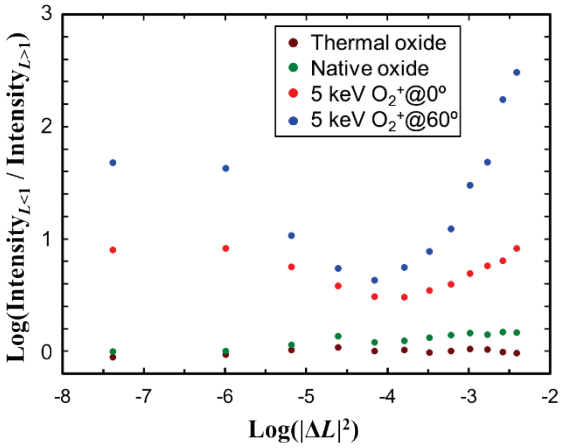


Fig. 3. Intensity asymmetry curve plot of Si(11L) CTR scattering.

結果および考察

Fig. 2 及び Fig. 3 で得た知見に基づき、観測された Si(11L) CTR 散乱の強度分布に対して以下の構造因子の式、

$$F_{\mathrm{total}}(1,1,L) \propto f_{\mathrm{c-Si}}(1,1,L) \cdot\left\{\frac{1}{1-\exp(2\pi iL)}+\exp[-2\pi i(1+U)L]\right\} \cdot\exp(-2\pi^2\Delta {p_i}^2|1-L|^2) + nf_{\mathrm{strained}}(1,1,kL) \cdot\exp(-2\pi^2\Delta {p_s}^2|1-kL|^2). \quad (1)$$

で表される界面構造を仮定し、解析を行った。上式(1)に対応する界面構造のモデルを Fig. 4 に示す。(1)式において、$f_{\mathrm{c-Si}}$はバルクの c-Si 相の結晶構造因子を表し、a-Si/c-Si 界面における最表面の c-Si 相は格子緩和量 U を含む項による格子緩和層（relaxed layer）を持つ。また、f_{strained}は、格子緩和層の上に c-Si 結晶と整合性を保って存在する歪み Si 層（strained layer）の厚みを考慮した結晶構造因子を表し、c-Si 相に対する歪み k を含む。一方、Δp_i及びΔp_sはそれぞれ界面/表面の凹凸を現し、L=1 及び kL=1 となる L から数値が離れると速やかに強度が減衰する効果を表す。

Fig. 5 に解析の結果得られた CTR 散乱強度の非対称性カーブの計算値を示す。また、Table 1 に解析の結果得られた各パラメータの数値をまとめた。自然酸化膜試料と熱酸化膜試料に関しては、歪み Si 層は不要であり、格子緩和層を考慮するだけで実験結果を再現

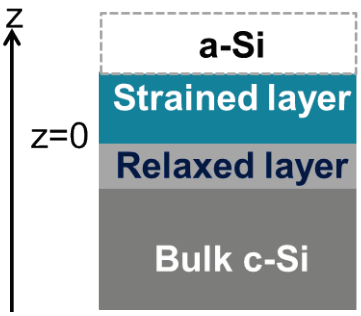


Fig. 4. Structure model of a-Si/c-Si interface for an analysis of CTR scattering.

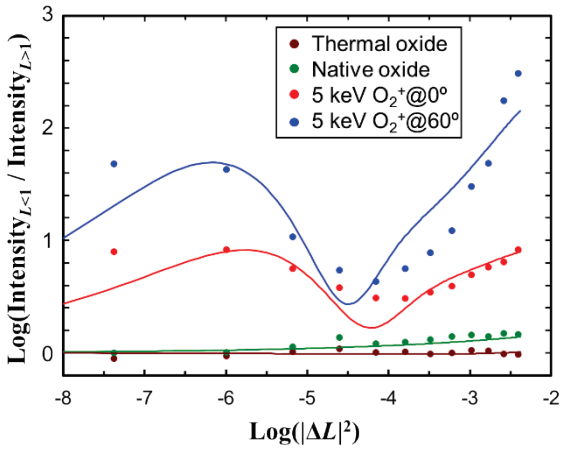


Fig. 5. Analysis result of intensity asymmetry curve of Si(11L) CTR scattering. Solid lines represent calculation curves for each sample.

することができた。一方、イオンビーム照射試料に関しては、実験結果を再現するために格子緩和層だけでなく、数格子層の厚みを持った歪み Si 層を考慮する必要があった。具体的には、表面垂直入射条件試料では a-Si/c-Si 界面に+4%程度の歪みを持った歪み Si 層が 4 格子層程度存在し、一方斜入照射条件試料では、a-Si/c-Si 界面に+3%程度の歪みを持った歪み Si 層が 6 格子層程度存在する可能性が高いことが分かった。格子緩和層においてもイオンビーム照射試料は酸化膜試料と異なっており、0°照射条件試料では+2.5%程度、60°照射条件試料では+5.0%程度という酸化膜試料に比べて大きな格子緩和が発生していることが分かった。

イオンビーム照射試料は、照射条件に関わらず a-Si/c-Si 界面に歪み Si 層が存在するが、照射条件によって歪み Si 層の厚みと歪みが異なる。このことは、今回の測定試料のイオン照射量では実際にリップル形成に至る前の

Table 1. Structural parameters obtained by analysis of Si(11L) CTR scattering.

sample	U(%)	Δp_i(Å)	k(%)	Δp_s(Å)	Thickness (layer)
Thermal oxide	-0.5	0.11	---	---	---
Native oxide	0	3.37	---	---	---
5 keV O2+@0°	2.5	2.7	4	15	4
5 keV O2+@60°	5	3.5	3	15	6

状態であるが、リップルが形成される斜入射条件とリップルが形成されない表面垂直入射条件において、すでに a-Si/c-Si 界面の結晶構造が異なっていることを意味する。Fig. 6 に今回 CTR 散乱の強度分布の解析から推測される a-Si/c-Si 界面構造の模式図を示す。歪み Si 層は O_2^+イオンビーム照射に伴って Si 格子中に O 原子を取り込むことにより、歪んでかつ結晶性が低下した（結晶秩序が残留した）Si 結晶と考えられる。継続したイオンビームの照射により、このような歪み Si 結晶層は表面側から徐々に非晶質化するため表面垂直入射条件のような場合には厚く成長しない。一方、今回の解析結果から、リップル形成条件の斜入射条件では歪み Si 結晶相は表面垂直入射条件に比べて厚く形成される可能性がある。従って、このような歪み Si 結晶相の非晶質化を巻き込んだ a-Si/c-Si 界面での構造の再配置がイオンビーム照射表面でのリップル形成の起点になる可能性がある。

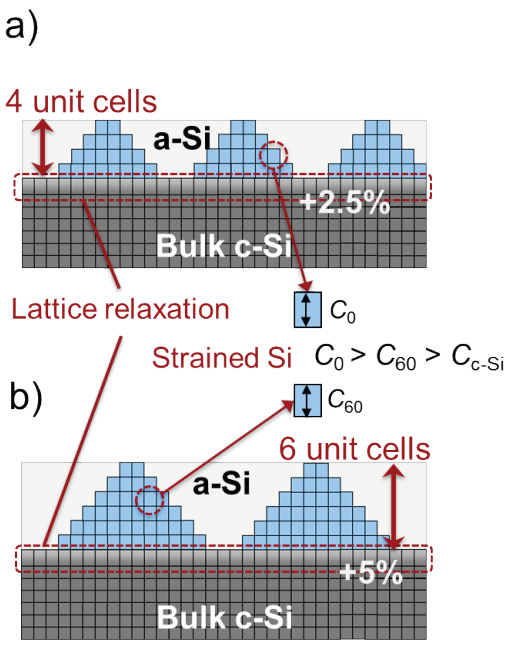


Fig. 6. Schematic view of a-Si/c-Si interface induced by O_2^+ ion beam bombardment. a) Surface normal incidence condition, b) oblique incidence condition.

今後の課題

本報告書では O_2^+イオンビームを照射した試料での測定を行った。今後は Ar+イオンビームを照射した試料でも同様の解析を行い、今回の観測結果がイオン種に因らない現象であることを検証するとともに、リップル形成のメカニズムの調査を行う。

参考文献

[1] T. Yamazaki, Y. Kotaka, T. Itani, K. Yamazaki, and Y. Kataoka, Phys. Rev. B **86**, 085438 (2012).

[2] P. M. Bradley and J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2390 (1988).

[3] P. Sigmund, J. Mater. Sci. **8**, 1545 (1973).

[4] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal, Nanoscale Res. Lett. **8**, 336 (2013).

2017A5130, 2017B5130, 2018A5130 BL16XU

界面改質された SiO_2/Si 基板の界面準位の評価
Investigation on Interfacial States between Interface Modificated SiO_2 Layer and Si Substrate

清井　明[1]，田中　政幸[1]，河瀬　和雅[1]，諏訪　智之[2]，寺本　章伸[2]
Akira Kiyoi[1], Masayuki Tanaka[1], Kazumasa Kawase[1], Tomoyuki Suwa[2], Akinobu Teramoto[2]
[1]三菱電機株式会社，[2]東北大学
[1]Mitsubishi Electric Corporation, [2]Tohoku University

MOS 構造の界面準位を、SPring-8 の BL16XU の硬 X 線光電子分光を用いて評価した。試料は n 型 Si 基板上に CVD 法で SiO_2 膜を成膜したもの、成膜後に N_2 アニール、または Ar/O_2 プラズマ処理を行い、界面を改質したものを用いた。これら 3 種の試料に電圧を印加した状態で、Si 1s スペクトルの束縛エネルギーのシフトを測定した。伝導帯下端から 0.4 eV の範囲で界面準位の密度を定量した結果、N_2 アニールや Ar/O_2 プラズマ処理をした試料では、処理していない試料よりも界面準位が減少していることが分かった。このように、電圧印加光電子分光法を用いて、N_2 アニール等の改質処理による酸化膜/Si 基板界面の準位の低減効果を実証することができた。

キーワード：光電子分光，半導体，MOSFET，界面準位

背景と研究目的

メモリやインバータなど様々な分野で利用される MOSFET（Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor）は、我々の生活に不可欠な半導体デバイスであり、性能を向上させるための研究開発が継続的に進められている。

MOSFET の性能向上のためには、酸化膜や酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の制御が重要であり、長年の課題となっている。

この課題を解決するために、我々は CVD（化学気相成長）法で成膜した SiO_2 膜を、窒素プラズマやアルゴン(Ar)プラズマで改質する方法を提案し、プラズマ改質をすると MOSFET の TDDB（酸化膜経時破壊特性）が向上することや、その原因が SiO_2 膜の密度の向上にあることを明らかにしている[1,2]。

さらなる MOSFET の性能向上には、酸化膜の膜質に着目した解析のみならず、酸化膜と Si 基板の界面の評価も必要と考えられる。

界面を評価する方法の一つに光電子分光を用いる方法がある。これは、小林ら[3]により提案された方法で、電圧を印加しながら光電子分光を測定することで界面準位が測定される。近年では分析深さが大きい硬 X 線を用いることで、界面準位の評価がより容易に行えるようになったとの報告もある[4]。

本報告では、電圧印加光電子分光法を用いた CVD-SiO_2/Si 基板の評価に基づき、N_2 アニール処理や Ar プラズマ処理により、酸化膜/Si 基板界面の界面準位密度が減少することを示す。

実験

用いた基板は実効ドナー濃度が約 $1\times10^{15}cm^{-3}$ の n 型 Si である。この基板を洗浄した後、CVD 法で膜厚 10 nm の SiO_2 膜を形成した試料（as-deposited）、SiO_2 膜を形成した後に水素雰囲気でアニール処理した試料（N_2 anneal）、SiO_2 膜を形成した後に Ar と酸素を混合したガスでプラズマ処理した試料（Ar/O_2 plasma）を、それぞれ準備した。

これらの試料に膜厚 10 nm のオスミウム膜で表面電極を、銀ペーストで裏面電極を形成した。次に、試料の裏面電極側に電圧を印加した状態で光電子分光測定が行えるように、試料を電圧印加用ステージに固定した。Fig. 1 に試料と配線の関係を示す。

光電子分光には BL16XU の硬 X 線光電子分光装置を用いた。励起 X 線のエネルギーを 8 keV、光電子取り出し角を 85 度に設定して、

Si 1s スペクトルを測定し、以下の手順で解析した。

界面準位の計算方法について説明する。Fig. 2 に n 型半導体のバンド図を示す。Fig. 2(a)に示すように、電圧がゼロの状態では、金属の Fermi 準位と半導体の Fermi フェルミ準位は平衡にある。Fermi 準位以下の界面準位のみ、電子で占有されている。この状態から半導体に負の電圧 V を印加すると、Fig. 2(b)に示すように、半導体の Fermi 準位が、-eV [eV]だけもちあがる。これにより新たに界面準位が電子で占有される。新たに界面準位が占有されることで、界面に蓄積された電荷量 ΔQ_{it} は SiO_2 膜をはさんだコンデンサーの電荷量 式(1)で表される。ここで、C_{ox} は酸化膜容量、ΔVox は酸化膜の厚み方向の電位差を示す。ドナー濃度が小さい Si 基板では、半導体中の電荷量は界面準位の電荷量と比べて十分に小さいため、無視して考える。

また、界面準位に蓄積できる電荷量 ΔQ_{it} は、半導体の基本式を用いて、式(2)でも表される。ここで、$D_{it}(E)$は界面準位密度を、E_F^f、E_F^0 は電圧を印加した時、電圧がゼロの時の半導体の Fermi 準位を、それぞれ示す。

電圧 V は理想的には、半導体基板と SiO_2 膜に印加されるから、Si 基板に印加される電圧 ΔV_S は式(3)で表される。なお、印加電圧 V に対して、界面での半導体の Fermi 準位は印加電圧から酸化膜中の電位差を除した分だけ変化する。この関係は式(4)で示される。

半導体のバンドと内殻準位のエネルギー差は常に一定のため、酸化膜の厚み方向の電位差 ΔVox と同量だけ内殻準位もシフトする。

したがって、内殻準位のシフトを光電子分光で測定し、内殻準位のシフトと印加電圧との関係を求めて、式(1)-(4)を解析することで、界面準位のエネルギー分布 $D_{it}(E)$を求めることができる。なお、酸化膜容量 C_{ox} は C-V 測定から求めた。

$$\Delta V_{\mathrm{ox}} = \frac{(\Delta Q_{\mathrm{it}} + \Delta Q_{\mathrm{s}})}{C_{\mathrm{ox}}} \qquad (1)$$

$$\Delta Q_{\mathrm{it}} = -e \int_{E_F^0}^{E_F^{\mathrm{f}}} \frac{D_{\mathrm{it}}(E)dE}{\left(1+\exp\{(E-E_F^{\mathrm{f}})/kT\}\right)} \qquad (2)$$

$$V = \Delta V_{\mathrm{ox}} + \Delta V_{\mathrm{s}} \qquad (3)$$

$$E_F^{\mathrm{f}} = E_F^0 - e(V - \Delta V_{\mathrm{ox}}) \qquad (4)$$

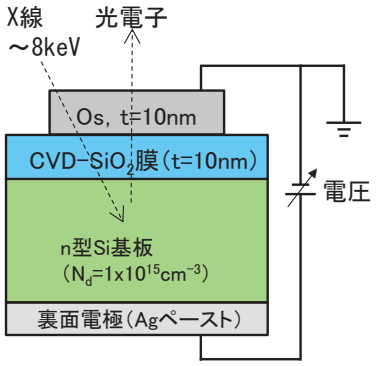


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup for Os/CVD-SiO_2/n-type Si/Ag paste structure.

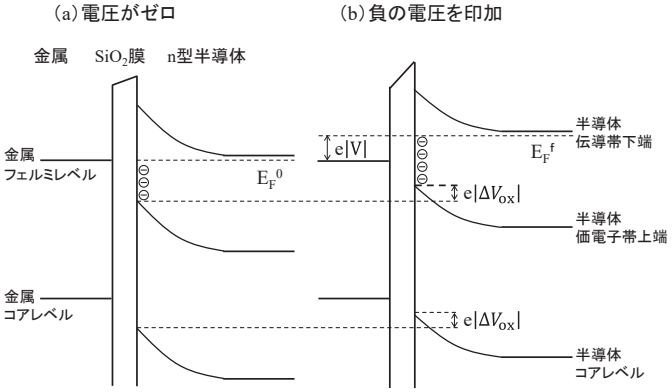


Fig. 2. Band diagram of n-type semiconductor based MOS structure. (a) under zero bias condition, (b) under negative bias condition with respect to the metal layer.

結果および考察

Fig. 3 に Si 1s 軌道の電圧依存性を示す。低束縛エネルギー側のピークは Si 基板に由来するもの、高束縛エネルギー側のピークは SiO_2 膜に由来するものである。Si 基板側に負の電圧を印加すると Si ピークは低束縛エネルギー側にシフトした。一方、正の電圧を印加すると、Si ピークは高束縛エネルギー側にシフトした。

この電圧によるピークシフトは可逆的であることが確認できたため、デバイス内部でのバンドの変化に起因したものと考えられる。

また、C-V 測定から判断される Si 基板の空乏層は 1 μm 程度の幅であるのに対して、光電子の脱出深さは数十 nm である。すなわち光電子分光の検出深さは、空乏層幅よりもず

っと短い。したがって、光電子分光で得られる基板由来の信号は、空乏層全体の信号ではなく、酸化膜と基板の界面のバンドを反映している。

Fig. 4 に電圧印加状態で測定した Si 基板に由来するピークの、電圧がゼロの状態に対するエネルギーシフトを示す。この値は先の説明の通り、酸化膜の厚み方向の電位差 ΔVox に相当する。

また、Fig. 5 に電圧印加状態で測定したリーク電流を示す。今回の試料では電圧を大きくすると、数μA の比較的大きなリーク電流が流れた。このようなリーク電流があると、電極面内の電圧降下が大きくなり、酸化膜や Si 基板に有効な電圧が印加されない。このため、Fig. 4 のデータの内、電極面内の電圧効果が、印加電圧に対して十分小さいデータのみを用いて、界面準位の解析を行った。

なお、X 線照射の有無でリーク電流を比較した結果、リーク電流の発生原因は光励起ではなく、試料に起因するものと考えられる。

Fig. 6 に界面準位の密度を求めた結果を示す。縦軸は界面準位密度 $D_{it}(E)$を、横軸は価電子帯上端を基準にしたエネルギーを示す。横軸 0.6 eV 以下にデータがないのは、先の通り、リーク電流の影響が大きい非信頼データを除外したためである。

Fig. 6 より、界面準位密度の分布は、ミッドギャップから伝導帯下端へ向け減少していく傾向があった。また、その密度は、伝導帯近傍で as-deposited が 1.2×10^{12} $V^{-1}cm^{-2}$、N_2 anneal が 8.2×10^{11} $V^{-1}cm^{-2}$、Ar/O_2 プラズマが 7.4×10^{11} $V^{-1}cm^{-2}$ であった。

N_2 アニールや Ar/O_2 プラズマによる処理をすることで、界面準位の分布は変化しないが、その密度は低減されていた。今回の試料では、界面準位密度を低減する効果は、N_2 アニールよりも Ar/O_2 プラズマの方が大きかった。処理条件の最適化が今後の課題である。

界面準位が低下したメカニズムについては、N_2 アニールでは、界面に窒化層が形成されることで界面準位が減少することが報告されている[5,6]。Ar/O_2 プラズマについては、酸素の拡散により界面が更に酸化されて、Si の末端不飽和結合を除去するモデルを考えているが、同様の報告が無いため、モデルの実証が今後の課題である。

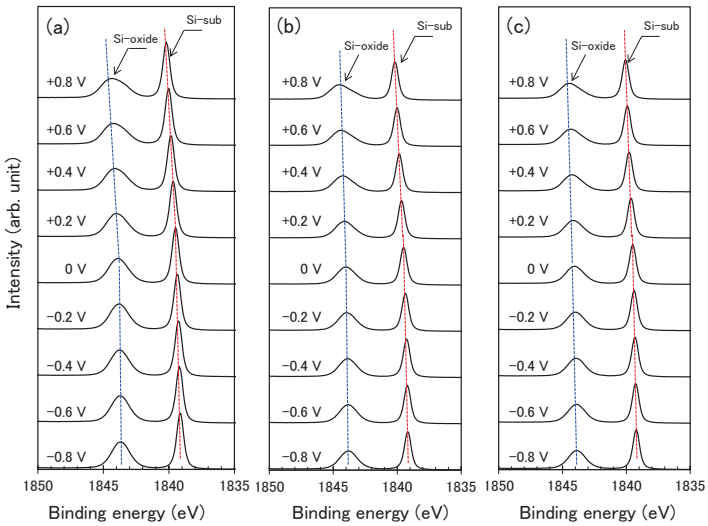


Fig. 3. Bias voltage dependence of Si 1s spectra for (a) as-deposited, (b) N_2 anneal, (c) Ar/O_2 plasma sample.

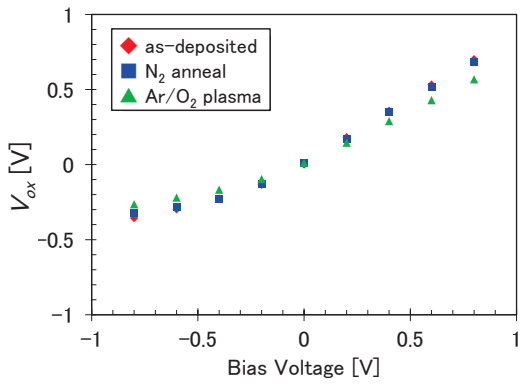


Fig. 4. Bias voltage dependence of voltage across the SiO_2 layer derived from the energy shifts of Si 1s peaks.

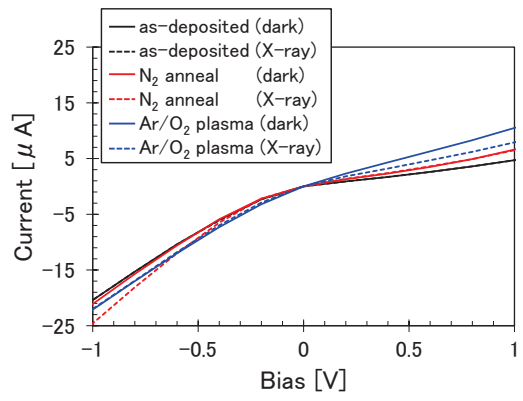


Fig. 5. Current-Voltage characteristic measured with or without X-ray irradiation.

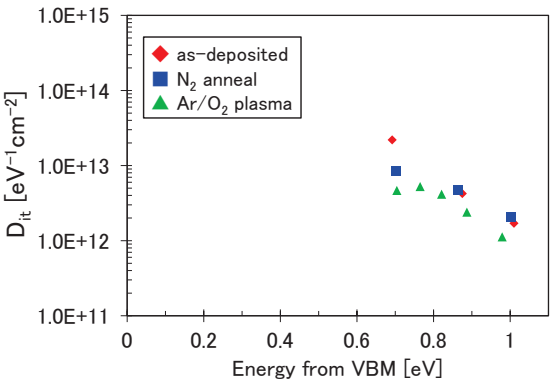


Fig. 6. Energy distribution of the interface state densities. Valence band maximum is set to energy origin.

まとめと今後の課題

本研究では、電圧印加光電子分光法を用いた CVD-SiO_2/Si 基板の評価に基づき、N_2 アニール処理や Ar プラズマ処理により、界面準位密度が減少することを示した。

また、界面準位密度の分布を得るには試料のリーク電流の低減が課題であることが分かった。今後はこの課題を解決し、界面改質処理の研究に本分析技術を活用していく。

参考文献

[1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi: J. Appl. Phys. **111**, 034101 (2012).

[2] 河瀬和雅,梅田浩司,井上真雄,諏訪 智之, 寺本章伸,服部健雄,大見忠弘 : J. Vac. Soc. Jpn. **50 (11)**, 26 (2007).

[3] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro: J. Appl. Phys. **83**, 2098 (1998).

[4] 山下良之,蓮沼隆,長田貴弘,知京豊祐: J. Vac. Soc. Jpn. **38 (7)**, 347 (2017).

[5] R. I. Hegde, P. J. Tobin, K. G. Reid, B. Maiti and S. A. Ajuria: Appl. Phys. Lett. **66**, 2882 (1995).

[6] A. Ermolieff, S. Deleonibus, S. Marthon and B. Blachard, J. Piaguet: J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **67 (3)**, 409 (1994).

2016B5131, 2017A5131 BL16XU

原子層堆積法による非晶質酸化アルミニウム薄膜の基板面方位依存性
Substrate Plane Orientation Dependences of the Physical Properties of Amorphous Aluminum Oxide Thin Film Formed by Atomic Layer Deposition

本谷　宗，今井　章文，南條　拓真
Tsukasa Motoya, Imai Akifumi, Nanjo Takuma

三菱電機株式会社
Mitsubishi Electric Corporation

原子層堆積法により形成した酸化アルミニウム薄膜について、基板結晶面方位やその製膜基板温度が膜の質量密度や膜組成に与える影響を調査した。大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU の多軸回折計を用いた X 線反射率測定による膜密度構造解析と 2013 年度に導入された硬 X 線光電子分光装置を用いた薄膜の平均組成分析を行った結果、結晶方位の異なる基板では製膜基板温度に対する質量密度や膜組成の変化率が反転することがあることを明らかにした。薄膜の形成条件決定には、実際の形成状態をできる限り再現して評価することが重要である。

キーワード：X 線反射率，硬 X 線光電子分光

背景と研究目的

非晶質薄膜は、半導体デバイスにおいて必要不可欠な構成要素の一つである。その用途は半導体結晶表面や結晶端面の欠陥準位の修飾（不動態化）や、外部環境からの影響を防止（封止膜）、または光反射防止膜や多層構造化によるミラーなどとして機能している。

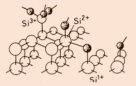
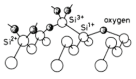
これらの非晶質薄膜は、基材（基板）に何らかの薄膜形成法（各種化学気相成長法、スパッタリング法、蒸着法など）によって形成されることが一般的である。その形成条件は、単純化した評価試料を用いた基礎実験の結果から導出されることが多い。その一方で、これらの非晶質薄膜が半導体デバイスに組み込まれるとき、必ずしも基礎実験と同等の環境で形成されるわけではない。

ここでは、基板表面への原料ガスの化学吸着を積極的に利用することで、製膜損傷が小さく、被覆性にも優れた薄膜を形成可能な原子層堆積（Atomic Layer Deposition：ALD）法 [1-3] における基板面方位の影響度を放射光利用分析により評価した結果を報告する。

実験

n-typeのシリコン（Si）単結晶基板を、Si(100)基板とSi(111)基板の2種類準備し、原子層堆積法により、基板上に酸化アルミニウム薄膜を10 nm厚設定で形成した。原料ガスはトリメチルアルミニウム（Tri-Methyl-Aluminum：TMA）を用い、酸化種には励起条件を固定した酸素プラズマを用いた。また基板毎に、製膜時基板温度を300ºC、350ºC及び400ºCに設定した試料を作製した（Table 1）。

Table 1. List of amorphous thin film samples

Sample	Substrate	Sub. Temp.[°C]
#1	Si(111) 	300
#2		350
#3		400
#4	Si(100) 	300
#5		350
#6		400

薄膜の質量密度プロファイル解析のために、X 線反射率（X-ray Reflectivity：XRR）測定を、BL16XU の実験ハッチに設置された Huber 社製の多軸回折計を用いて実施した。検出器に NaI シンチレーション検出器を用い、2θ走査

範囲を 0～15º として測定した。光学ハッチ内の Si（111）二結晶分光器により、X 線エネルギーを 8.053 keV(Cu Kα相当)に調整し、後段のベンドシリンドリカルミラーを 4.5 mrad（回折計試料位置に集光）に設定した。X 線反射率プロファイルの解析には、サンビーム共同体ホームページで配布されている解析ソフト AXRef[4]を用いた。

薄膜の組成等評価のために実施した硬 X 線光電子分光（Hard X-ray Photo- Electron Spectroscopy：HAXPES）測定には、BL16XU の実験ハッチに設置された HAXPES 装置を用いた。アナライザは VG-SCIENTA 社製の R4000-10keV である。入射 X 線の単色化には前述の Si(111)二結晶分光器と後段の Si(444)チャンネルカット結晶分光器による 2 段単色化を用いて、入射エネルギー7944 eV において、ピーク半値幅約 0.5 eV を確認している。ビーム集光は、前述のベンドシリンドリカルミラーに加えて後段でシリンドリカルミラーによる横集光により、集光径約 50 μmϕを達成した。膜厚方向全域の情報を得るため、光電子の脱出角（Take off Angle：TOA）を 88º に設定した。基板成分としてシリコンの Si 1s 軌道、薄膜成分として、酸化アルミニウム（AlOx）の Al 1s 軌道と O 1s 軌道を測定した。また、束縛エネルギーを-10~15 eV 範囲を測定し、価電子状態密度分布領域を測定した。

結果および考察

Fig. 1 に評価試料の X 線反射率プロファイルの測定結果を示す。試料間と基板種に応じて縦軸のオフセットを設けている。測定されたプロファイルはいずれも単調振幅ではなく 6～8º 付近に括れをもっていたため、多層構造を持っていることが推定される。また、試料#2 については他の試料よりも、2θ 低角領域における反射率減衰が大きいため、#2 試料片の反りが他よりも大きいことが予想される。

Fig. 2 に AXRef を用いた解析で導出した AlOx 薄膜の質量密度と基板温度との関係を示す。解析に用いた層構造モデルは Si 基板表面に酸化膜（SiOx）層を設けて AlOx/SiOx/Si 基板とした 2 層構造モデルであり、フィッティングでよい一致を示した。なお、#2 試料は前述の理由で解析対象から除外した。解析結果から、製膜基板温度と AlOx 薄膜の質量密度との相関が、基板の結晶面方位によって逆になっていることが分かった。

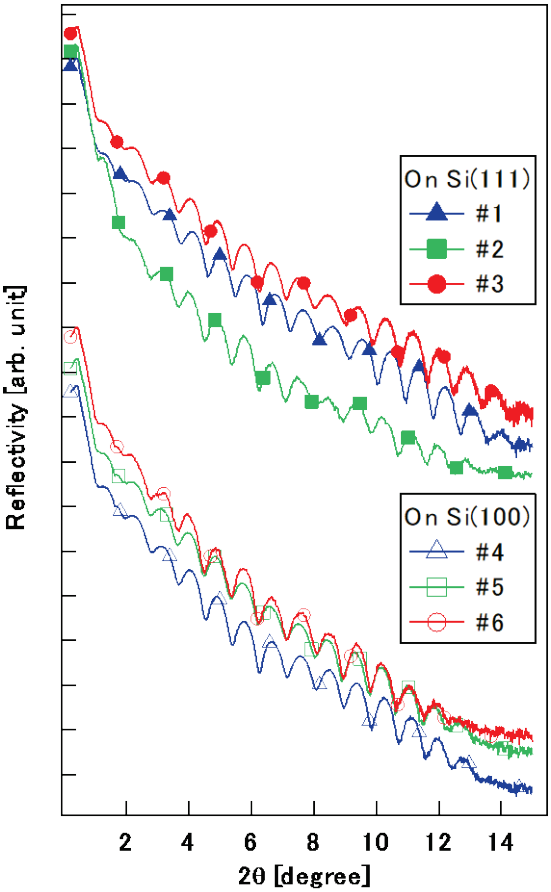


Fig. 1. Reflectivity profiles of amorphous thin film samples.

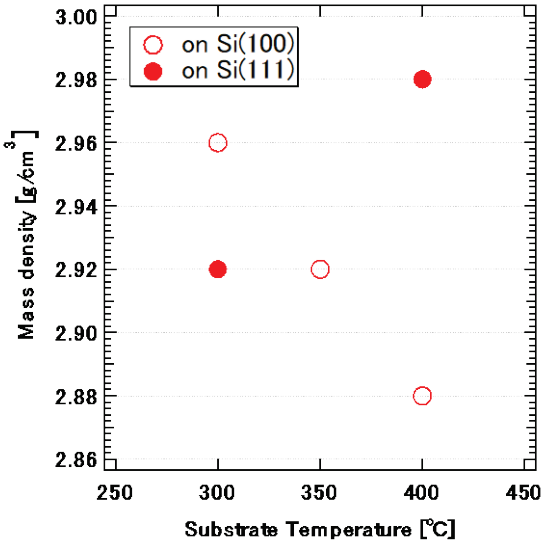


Fig. 2. Substrate temperature dependence of AlOx films mass densities.

次に、HAXPES 測定結果を示す。Fig.3 に、内殻電子励起領域（Si 1s, Al 1s 及び O 1s）の測定結果を示す。Si(111)上試料（上段）と、Si(100)上試料（下段）の結果を視認のためオフセットして示す。凡例は(a)~(c)で共通である。

基板面方位に依らず、製膜基板温度が相対的に高い試料の Si 1s, Al 1s 及び O 1s ピーク強度が小さいことが分かった。また、Si(111)基板上試料の方が、この変化が顕著であった。各ピークのエリア強度を求め、基板上の Al 堆積量（Al 1s/Si 1s）と酸化アルミニウム薄膜の酸化の程度（O 1s/Al 1s）を評価した結果を Fig. 4 に示す。Al 1s/Si 1s 比について、Si(100)基板上試料では単調減少する一方で、Si(111)基板上では増加することが分かった。Fig. 2 に示した膜の質量密度の振る舞いとも整合していると考えられる。O 1s/Al 1s 比については、基板面方位によらず、基板の高温化に伴って小さくなる傾向を認めた。

次に、Fig. 5 に価電子励起領域の測定結果を Fig. 3 と同様のオフセットを設けて示す。Si(111)基板上試料（上段）、Si(100)基板上試料（下段）である。内殻準位の結果と同様、基板温度の相対的に高い試料で光電子スペクトルの強度が小さい傾向にあった。スペクトル形状とそのエネルギー位置から、少なくとも 3 成分（結晶 Si 成分（基板）、非晶質酸化アルミニウム成分[5-6]、非晶質酸化シリコン（基板表面酸化膜）成分）の存在が認められた。スペクトルを各成分に分離するため、カーブフィッテングを行ったが、いずれの成分に対しても、低エネルギー側で乖離が大きいことが分かった。そのため、3 成分の低エネ

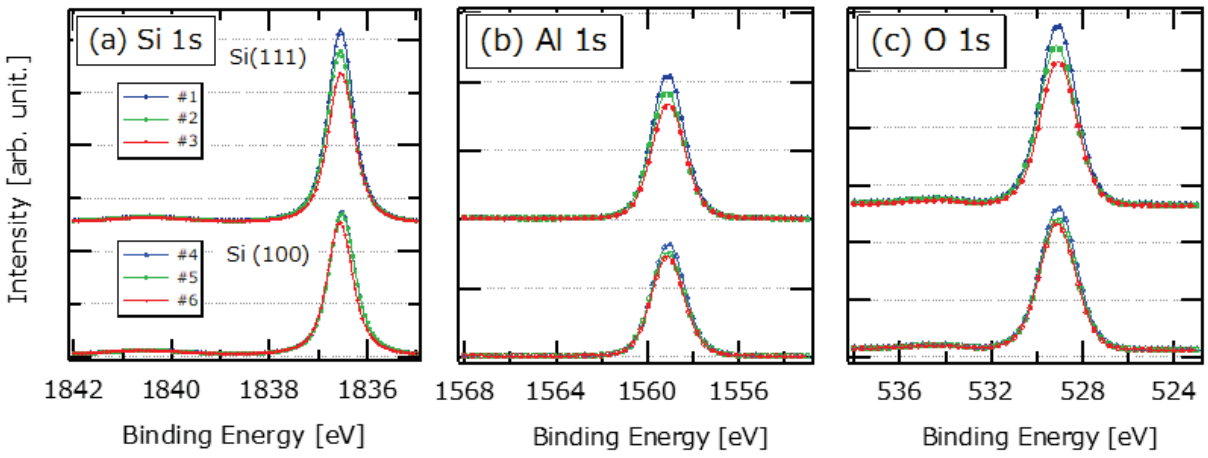


Fig. 3. HAXPES core level spectra of ALD-AlOx films.

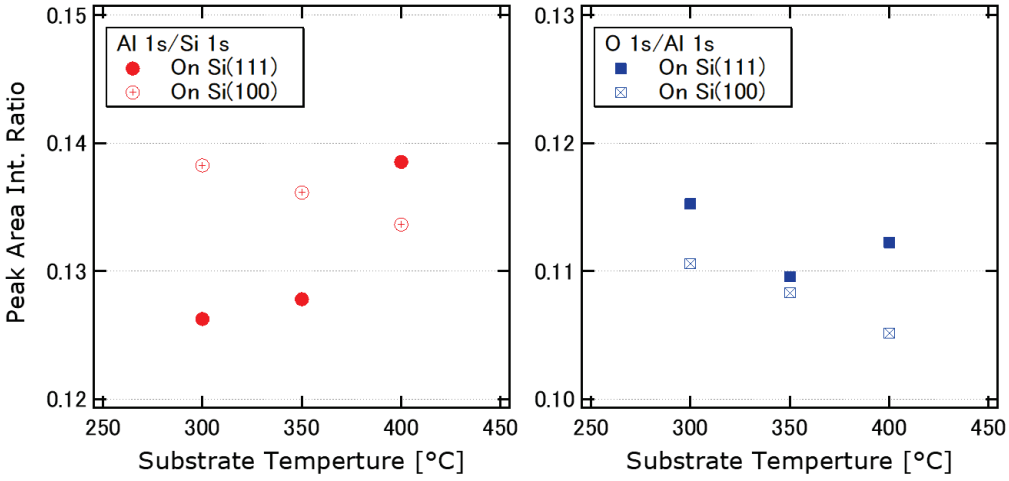


Fig. 4. Substrate temperature dependence of core level photoelectron peak area intensity ratio.

ルギー側にピークを割り当て、Fig. 5 右に示すように 6 つの Voigt 関数でピーク分離した。その分離結果及び得られた全ピーク強度に対する AlOx（a-AlOx' + a-AlOx）強度比を Fig.6 に示す。価電子帯スペクトル解析による製膜基板温度と AlOx 成分比との相関は、基板面方位の違いによって反転しており、これまでに示した結果と矛盾はない。

Si（100）基板上試料（#4～6）において、製膜基板温度に対する質量密度、Al 堆積量及び酸化アルミニウムの酸化度は、概ね線形に応答していた。一方、Si(111)基板上試料（#1～3）の各解析結果は、非線形で Si(100)基板上試料の結果と反転しているパラメータもあった。したがって、半導体デバイスに組み込まれる非晶質薄膜の形成条件を決定する実験

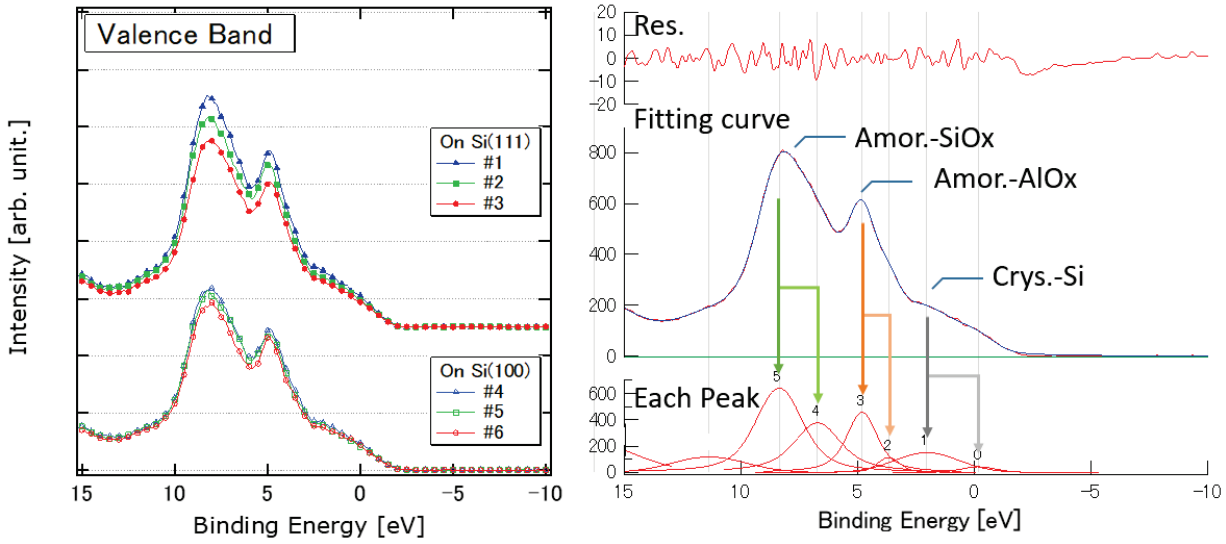


Fig. 5. HAXPES valence band spectra of AlOx films and curve fitting model.

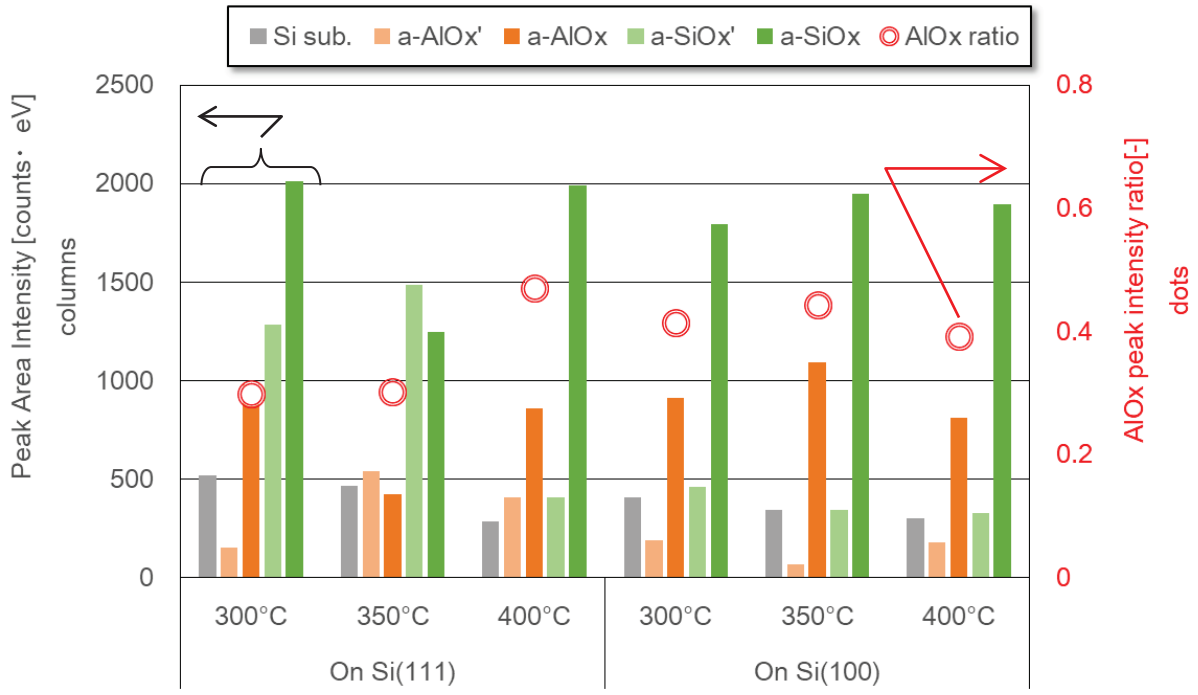


Fig. 6. Peak separation of valence band spectra results and substrate temperature dependence of AlOx peak intensity ratio.

は、できる限り実態を反映した条件を採用すべきであると考える。

本実験では、解析の結果、Si 基板表面に酸化シリコン層が形成されていると考えられるため、下地の結晶面方位依存性は本来よりも弱くなっていると推定される。しかし、このような条件においても、質量密度の温度依存性が反転する場合があることが示された。これは、非晶質薄膜の形成条件決定において、形成基材の結晶面方位を考慮する必要性を示すものである。

今後の課題

放射光利用分析技術は、評価試料の平均構造を高精度に評価できることが最大のメリットである。今回の実験で、基板面方位が上部に形成される非晶質薄膜に与える差異を明らかにすることができた。今後は、今回の結果も参照しながら、実際の微細領域に組み込まれた非晶質薄膜そのもののキャラクタリゼーションを進めることで、非晶質薄膜の性状を制御したデバイスの開発に貢献できると考えている。

参考文献

[1] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume: Physica Status Solidi C **9**, 1356 (2012).

[2] M. Akazawa and T. Nakano: e-J. Surf. Sci. and Nanotech, **12**, 83 (2014).

[3] V. Naumann, M. Otto, R.B. Wehrspohn, M. Werner, C. Hagendorf: Energy Procedia, **27**, 312 (2012).

[4] S. Doi, N. Awaji, T. Nonaka: SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, **7**, 182 (2017).

[5] H. Momida *et al.,* : Phys. Rev. B **73** 054108 (2006).

[6] H. Momida *et al*., : Phys. Rev. B **75** 195105 (2007).

Part 3　第 18 回サンビーム研究発表会

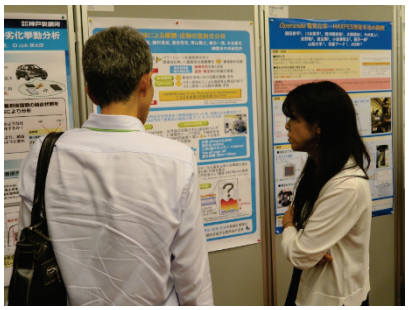
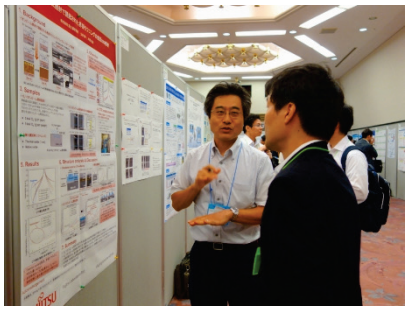
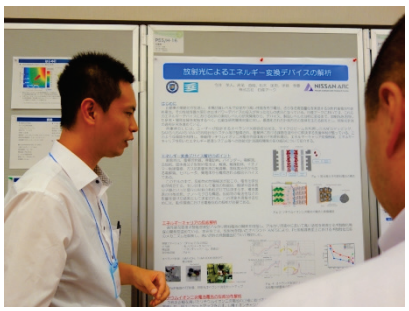
（第 15 回　SPring-8 産業利用報告会）

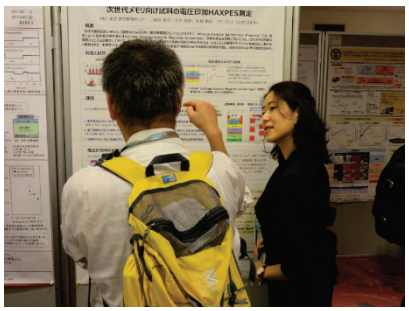
場　所　　兵庫県・神戸市
　　兵庫県民会館

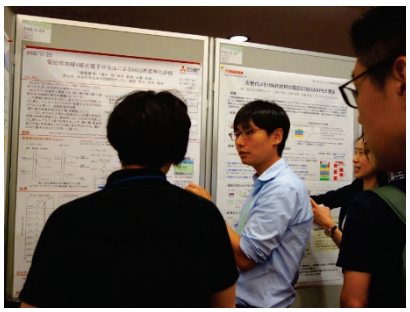
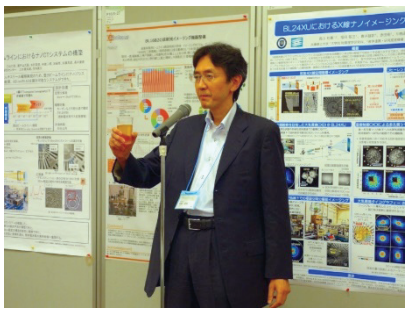
開催日　**2018/9/6,7**

SUNBEAM

X線ラマン散乱分光による
Liイオン電池黒鉛負極の
その場状態解析




放射光によるエネルギー変換デバイスの解析
NISSAN ARC



S-01

2017B5310, 2018A5311
BL16B2

XAFS によるアルカリ水電解用電極の表面解析

川崎重工業株式会社　大石彩加, 谷口達也, 永島郁夫, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅
川重テクノロジー株式会社　濱田明信
デノラペルメレック株式会社　辻井文哉, 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　黒田義之, 光島重徳

背景: 低炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの導入が進められている。しかし、再生可能エネルギーは天候や地域によって発電量が変動するため、再生可能エネルギーを水素に変換し、貯蔵・輸送を行うことで電力需給のバランスをとるシステムが考えられている。エネルギー変換技術のひとつである水電解は、電気によって水を分解し、水素を生成する反応を利用した技術である。当社が技術開発を進めているアルカリ水電解は、低コスト材料が使用可能であり、商用規模に大型化した際のコストメリットを有している。アルカリ水電解の電極材料には、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケルやコバルトなどが使用され、安定電力下では長期寿命を有することが知られている。しかし、再生可能エネルギーによる変動電力下では、激しい起動停止や負荷変動が予想され、過酷な運用条件による電極の性能劣化が危惧されている。

本研究では、変動電力に対する高耐久電極の開発を目的に、転換電子収量法による XAFS 測定にて耐久試験前後の電極表面状態を解析し、負荷変動耐性の向上に対する開発電極の有効性を評価した。

実験: 試料として、従来電極(基材にニッケル系触媒を塗布した電極)、開発電極(基材とニッケル系触媒層の間に中間層を導入した電極)を準備した。基材にはメッシュ状ニッケル板を使用した。中間層はリチウムをドープしたニッケル酸化物であり、熱分解法により作製した。上記の電極をゼロギャップ型電解槽の陽極側に設置し、風力発電の起動停止を模擬した電気化学測定による耐久試験を行った。まず、電流値を一定の速度で実用電流密度まで増加させた後、定電流電解を行い、一定時間後に電流を停止して電解槽を静置した。定電流電解および起動停止の一連の操作を 1 サイクルとして、16 サイクル実施した。耐久試験前後の電極を、SPring-8 の BL16B2 にて、転換電子収量法による XAFS 測定を行い、Ni-K の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。試料の表記は従来電極、開発電極とし、before または after にて試験前後を示した。

結果: Fig.1 に電極表面の Ni の XANES スペクトルを示す。従来電極は、耐久試験後にピーク位置が低エネルギー側へシフトし、表面状態が還元方向へ変化した。一方、中間層を導入した開発電極は、試験前後でのピークシフトはほぼ見られず、耐久試験による表面状態の変化が小さかった。以上の結果から、中間層の導入によって、耐久試験による電極表面状態の変化を抑制できることがわかった。当日は、XAFS 測定結果に加え、電気化学測定による電極性能評価結果についても報告する。

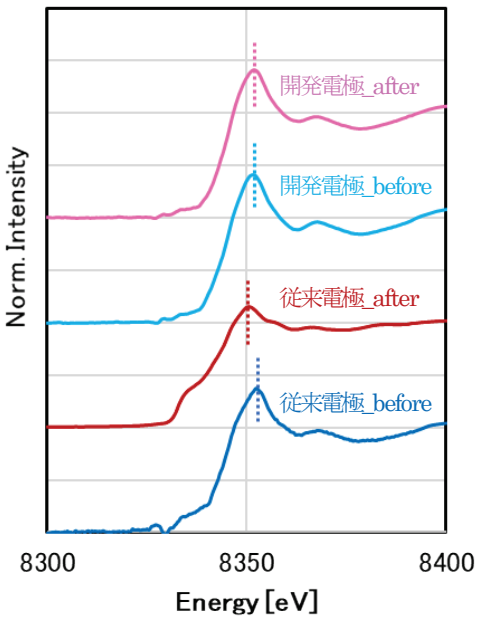


Fig.1 表面 Ni の XANES スペクトル

S-01
BL16B2

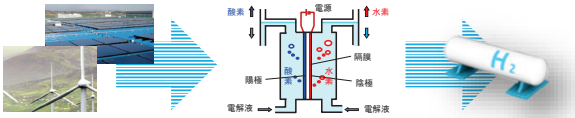
XAFSによるアルカリ水電解用電極の表面解析

川崎重工業株式会社　大石彩加, 谷口達也, 永島郁夫, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅
川重テクノロジー株式会社　濱田明信
デノラペルメレック株式会社　辻井文哉, 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　黒田義之, 光島重徳

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

再生可能エネルギー　アルカリ水電解　水素エネルギー



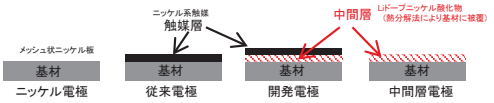
負荷変動や起動停止が激しい運転環境下での電極性能低下が課題

変動電力に対して高耐久性を有する電極が必要
→電極構造に中間層を導入し、耐久性を評価

2. 実験方法

(1) 電極の準備

- ニッケル電極：触媒塗布のない基材そのもの
- 従来電極：基材にニッケル系触媒を塗布した電極
- 開発電極：基材とニッケル系触媒層の間に中間層を導入した電極
- 中間層電極：基材上に中間層を形成した電極



(2) 耐久試験

＜シャットダウン試験＞

- ゼロギャップ型水電解槽の陽極側に各種電極を設置し、下記の操作を1サイクルとして、サイクル数とセル電圧の関係を評価
  - ① 電流値を一定の速度で実用電流密度まで増加
  - ② 定電流電解を一定時間継続
  - ③ 電流を停止（シャットダウン）して電解槽を静置

＜寿命加速試験＞

- 三電極式セルの作用極に各種電極を設置し、所定の電位範囲の三角波を投入して、連続的に電位をスイープ
- 電位スイープ1往復を1サイクルとして、約5000サイクルごとに、各電位での電流値を評価

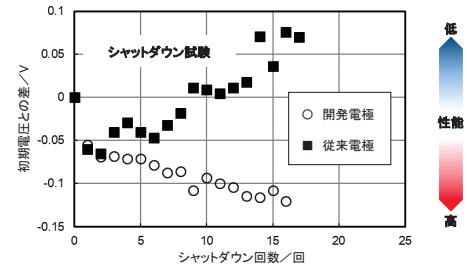
(3) XAFS測定

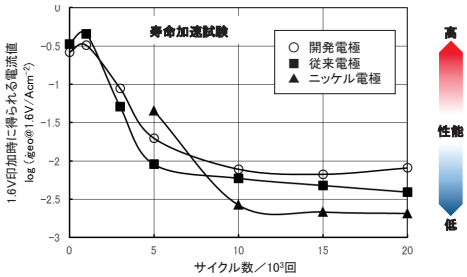
- 測定方法：転換電子収量法
- 対象元素：Ni-K
- 解析ソフト：Athena(バックグラウンド補正及び規格化)

3. 試験結果

■ 電気化学測定

※特願2018-040569より

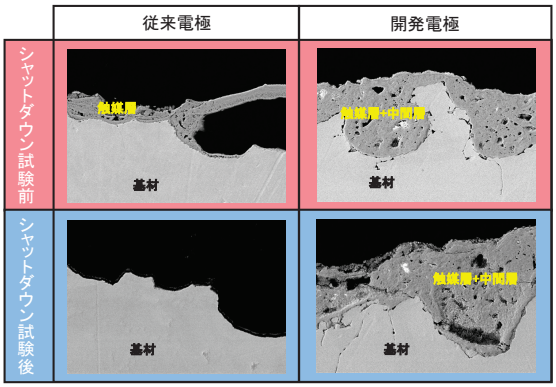




- 開発電極はシャットダウンを繰り返しても性能低下せず
- 開発電極は電位変動を繰り返しても従来電極以上の性能を維持

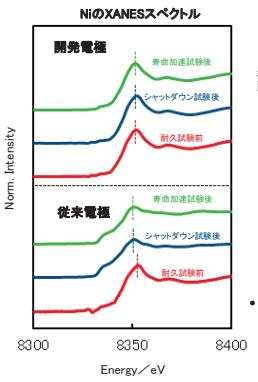
→ 中間層の導入で負荷変動やシャットダウン耐性が向上

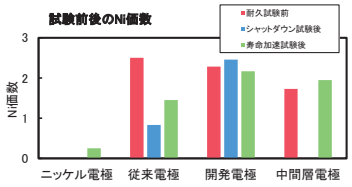
■ 断面観察



- 試験後の従来電極は触媒層の剥離などにより基材が露出
- 開発電極は中間層によって触媒層の脱離を抑制し、試験後も基材を被覆

■ XAFSによる表面状態評価





	耐久試験前	シャットダウン試験後	寿命加速試験後
ニッケル電極	0.02		0.25
従来電極	2.5	0.83	1.45
開発電極	2.28	2.46	2.17
中間層電極	1.73		1.95

- 従来電極は試験後に低エネルギー側へピークシフト
  - → 触媒の脱離による基材の露出
  - → 見かけ表面価数が低下し、ピークシフトに寄与した可能性有
- 開発電極は試験後のピークシフト小
  - → 中間層によって電極の表面状態が安定化

4. まとめ

- 開発電極は耐久試験後でも電極性能が低下せず
  - → 中間層によって変動電力に対する耐久性が向上
- 従来電極と比較して、開発電極は耐久試験前後で価数変化小
  - → 中間層によって電極の表面状態が安定化
- 開発電極は中間層によって触媒層の脱離を抑制

中間層の導入は変動電力に対する耐久性の向上に有効
再生可能エネルギー利用に適した電極開発が可能

© 2018 Kawasaki Heavy Industries, Ltd. All Rights Reserved

S-02

2016B5010, 2016B5311, 2017A5010
BL16XU, BL16B2

浸炭層の残留応力分布評価

川崎重工業株式会社　今村嘉秀　根上将大　日比野真也　水間秀一　尾角英毅
川重テクノロジー株式会社　黒松博之

はじめに:　輸送機器の効率向上や輸送スペース拡大のために、動力伝達機構である減速装置にはさらなる高強度化、小型・軽量化が求められている。浸炭焼入れ処理は、表面硬度を向上させるとともに表層に圧縮残留応力を付与できるため、歯車部材に広く使用されている。浸炭焼入れ歯車のさらなる高強度化のためには、浸炭層の圧縮残留応力分布を定量的に考慮した設計を行う必要がある。そこで、本研究では、大強度陽子加速器施設 J-PARC BL19 匠における ND（中性子線回折）と大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU、BL16B2 での XRD（X 線回折）のハイブリッド測定による、浸炭層の残留応力分布の評価を試みた。

実験:　有効硬化層深さ約 5mm の低合金鋼製の歯形試験体浸炭焼入れ焼戻し処理品を作製した。炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定用サンプルとして、歯形試験体の歯部より、□1～□5mm × 15mm の棒状サンプル、□4 × t0.2mm の薄片サンプルを切り出した。J-PARC BL19 匠にて中性子線回折を用いて、飛行時間法により格子定数測定を実施した。薄片サンプル及び□1～□5mm の棒状サンプルを対象に、SPring-8 BL16XU にて XRD 測定を実施した。薄片サンプルは、10keV の X 線を用い、ω-2θ スキャンで測定した。棒状サンプルは、側面を薄片サンプルと同条件で測定することに加え、BL16 B2 にて、70keV の X 線を用いたひずみスキャニング法による測定も実施した。

結果:　図 1 に各種サンプルの炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定結果を示す。J-PARC と SPring-8 の格子定数測定結果の絶対値に差異が認められた。また、棒状サンプルのひずみスキャニングの測定（図 1 中 stick core のデータ）では、いずれの測定においても、格子定数は、炭素濃度が高くなるにつれて小さくなっているため、無ひずみ状態の格子定数測定を行うには、さらに小片化する必要があることがわかった。薄片サンプルおよび棒状サンプルの側面で測定したサンプルの格子定数は、炭素濃度に対する変化が少ないが、これは焼戻し処理を行っていることが影響していると推測される。

図 2 に中性子線回折による格子定数測定結果をもとに算出した歯形試験体の残留応力分布を示す。上述の測定精度上の課題はあるものの鉄鋼材料の浸炭処理材に対して、表層から深さ 12mm 程度の位置まで非破壊で残留応力が測定できる目途が得られた。以上の結果から、浸炭層の残留応力分布を精度良く測定するためには、放射光を用いて、浸炭層における無ひずみ状態の炭素濃度依存の格子定数を正確に測定することと、中性子を用いた構造物の非破壊格子定数測定とを組み合わせることが効果的であると言える。一方、両施設で測定した格子定数の絶対値には差異が認められたため、両者の測定精度の検証が今後の課題として挙げられる。

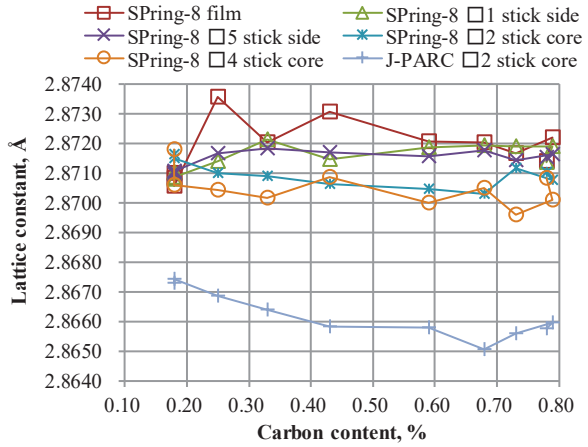


図 1　炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定結果

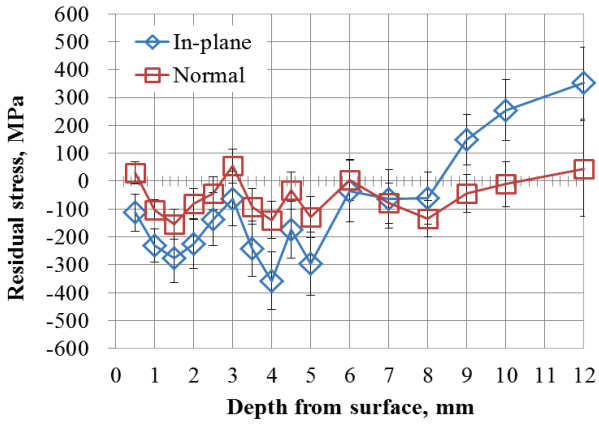


図 2　中性子線回折による残留応力分布測定結果

2018/9/7　第15回SPring-8産業利用報告会　　課題番号：2016B5010, 2016B5311, 2017A5010

P-41/S-02 浸炭層の残留応力分布評価

川崎重工業㈱　今村嘉秀、根上将大、日比野真也、水間秀一、尾角英毅
川重テクノロジー㈱　黒松博之

1. 背景

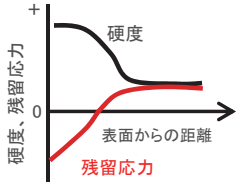
◆輸送機器用減速機歯車へのニーズ

燃費向上、積載スペース拡大　⇒　**小型・軽量化(高負荷化)**

船舶　減速装置　減速機歯車

◆浸炭歯車の特徴

表層に炭素濃度分布を有する
表層の高硬度化、圧縮残留応力付与
⇒　歯車の寿命向上、小型化に寄与



◆高負荷化に向けた課題

歯車かみ合い時に内部にも高いせん断応力が生じる
残留応力分布によっては、**内部起点型の損傷**が生じる可能性あり

⇒　浸炭歯車の残留応力分布を定量的に評価する必要がある

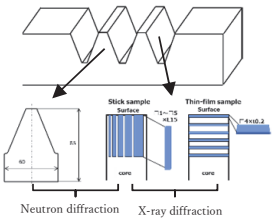
◆本研究の目的

放射光、中性子の相補利用により、浸炭処理された歯車の深さ方向残留応力分布を調査する

2. 実験手法

◆サンプル

材質：低合金鋼（SNCM系）
熱処理：浸炭焼入れ焼戻し
（有効硬化層深さ約5mm）
形状：歯形模擬試験体



◆格子定数測定方法

・SPring-8での測定（X線回折）

薄片サンプル：BL16XU、10keV、ω-2θスキャン
棒状サンプル：BL16B2、70keV、ひずみスキャニング
回折面はいずれもFe-α（211）

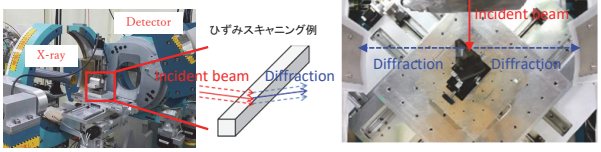
・J-PARCでの測定(中性子回折)

棒状サンプル、歯形試験体をTOF(Time of Flight)法で測定
歯形試験体は、歯丈・歯幅方向、法線方向を測定

◆残留応力の算出

薄片、棒状サンプルと歯形試験体の格子定数測定結果から
ひずみを算出　→　等2軸応力状態を仮定して残留応力を算出
ヤング率206GPa、ポアソン比0.28を使用

SPring-8での測定　　J-PARCでの測定

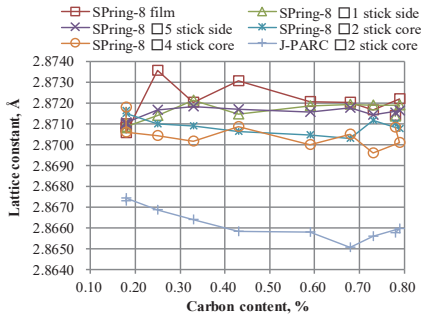


Kawasaki
Powering your potential

3. 結果

①無ひずみ状態の格子定数測定結果

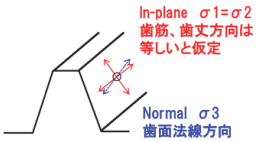
薄片、棒状サンプルの測定結果



- 炭素濃度に対して格子定数の変化が小さい
  ⇒　焼戻しの影響が考えられる
- 鉄鋼材料に対して、放射光で□5mm程度のサンプルの測定が可能
- SPring-8とJ-PARCで測定値の絶対値に差あり
  (J-PARC測定値は一部純鉄の値を下回る)

② 残留応力分布

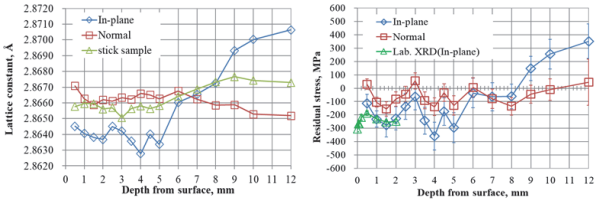
J-PARC測定値を使用
等二軸応力状態を仮定し、
以下の式より応力値を算出



等二軸応力状態における応力算出式

面内方向：$\sigma_{In-plane}=\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\left[(1-\nu)\varepsilon_{In-plane}+\nu\left(\varepsilon_{In-plane}+\varepsilon_{Normal}\right)\right]$

法線方向：$\sigma_{Normal}=\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\left[(1-\nu)\varepsilon_{Normal}+2\nu\varepsilon_{In-plane}\right]$



- 法線方向の圧縮残留応力は小さい
- 面内方向は表層で圧縮、深さ6mm付近で引張へ転じる
  ⇔　概ね有効硬化層深さに対応
- 中性子線を用いることで、鉄鋼材料に対して、深さ12mmまでの残留応力分布測定が可能

⇒　浸炭歯車の残留応力分布を定性的に把握できた
無ひずみ状態の格子定数測定精度には課題あり

◆ 今後の課題

- 無ひずみ状態の格子定数の高精度な測定技術の確立
- 測定施設における測定精度の確認

⇒残留応力分布の定量的把握、浸炭熱処理の最適化
材質、熱処理状態と無ひずみ状態の格子定数のデータベース化

S-03

2017A5020, 2017B5020, 2018A5020
BL16XU

HAXPES による金属－樹脂界面の劣化挙動分析

株式会社神戸製鋼所　山本慎太郎　高橋佑輔

緒言

自動車の軽量化、マルチマテリアル化、高剛性化を可能にする次世代接合技術として、接着剤による接合技術が注目されている。しかし、金属材料と接着剤の接合は水分等の影響により剥離し、接合強度が低下することが知られている。このような劣化現象を防ぎ、接着接合を安定化するためには金属-接着剤界面の状態を分析できる手法が求められている。しかし XPS や FT-IR 等従来の分析手法では試料の最表面の状態に敏感であるため、金属-接着剤接合面のような「埋もれた」界面の分析は困難であった。高エネルギーX 線光電子分光法（HAXPES）は表面からの染み込み深さが数十 nm 程度あることから、金属表面と接着剤との界面を分析することのできる強力な手法となると期待できる（図 1）。本課題では金属表面に塗布する接着剤層厚さを調整することで、アルミ－接着剤界面の結合状態の分析に成功し、また水分による劣化挙動に由来すると思われる状態変化をとらえることに成功した。

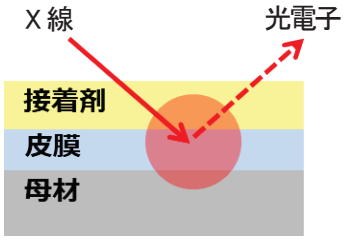


図 1

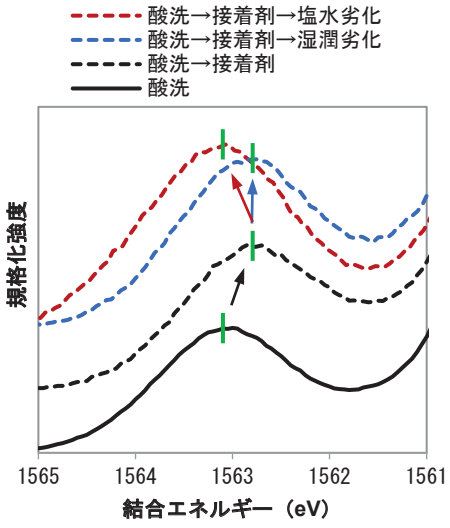
実験

Si 基板に純 Al を蒸着した後、酸エッチングで表面状態を調整した試験片（酸洗材）に接着剤をスピンコートで塗布し、分析試料を調製した。接着剤を塗布した試料を湿潤環境、もしくは塩水浸漬後に湿潤環境に晒すことで劣化させた試料についても測定を行った。

BL16XU に設置した VG Scienta 製 R4000 アナライザーを搭載した HAXPES 装置にて、Al 1s 光電子ピークを測定した。励起エネルギーは 7945eV、光電子検出角度（TOA）は約 89° で、界面近傍の Al 化合物と母材の金属 Al が同時に検出できる条件とした。

結果

Al1s 光電子ピークは、母材の金属 Al のピーク位置を 1560 eV に揃えることで校正した。Al 化合物に帰属されるピーク付近を試料間で比較したものを図 2 に示す。酸洗材に接着剤を塗布した試料では 1562.7 eV にピークトップが見られた。塗布する前の酸洗材のピークトップは 1563.2 eV であり、接着剤の塗布により生じた界面では酸洗材の表面とは異なる結合状態となっていると推定された。湿潤劣化の試料のピークトップ位置は未劣化に対して明確な差は見られなかったが、塩水浸漬＋湿潤劣化の試料ではピークトップ位置が高エネルギー側にシフトする傾向が見られた。



アルミニウム合金と、今回使用したものと同じ接着剤を用いて接合試験片を作成し、上記劣化環境下に晒した後に引張試験を行ったところ、塩水浸漬＋湿潤劣化の試料で接合強度の大きな低下が見られた。以上の結果から、金属-接着剤間の界面の劣化挙動を HAXPES で分析することができる可能性が示唆された。本手法は金属-接着剤間の劣化メカニズムを解明し、劣化を防止する表面処理技術の開発へと繋がると期待される。

KOBELCO　株式会社神戸製鋼所

HAXPESによる金属-樹脂界面の劣化挙動分析

技術開発本部 材料研究所 表面制御研究室　/　高橋 祐輔、　○ 山本 慎太郎

【背景】接着接合の現状と課題

- 自動車の軽量化・マルチマテリアル化に際し、**接着剤**を用いた接合法が注目されている。
- 接着剤は水分等の影響により接合劣化することが知られており、適用拡大のためには詳細な劣化メカニズムの解明が必要。
- 金属と接着樹脂の接合部という「埋もれた」界面は、従来のXPSやFT-IRといった手法では分析が困難であるため、**HAXPESによる分析に着目。**

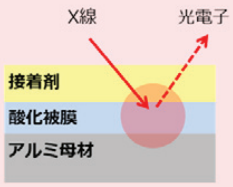
HAXPES（硬X線光電子分光）の特徴

- H、Heを除く元素を対象とした非破壊の定性・定量分析
- 1keV 以上の高結合エネルギー部を解析可能
- 高エネルギーのX線を使用し、**数十nmの試料深さ** まで検出可能

装置スペック
設置場所：BL16XU
アナライザー：シエンタオミクロンR4000
ビームサイズ：<□50 μm (pass energy：200eV)
分解能：< 0.25eV
検出器取出し角(TOA)：約89°

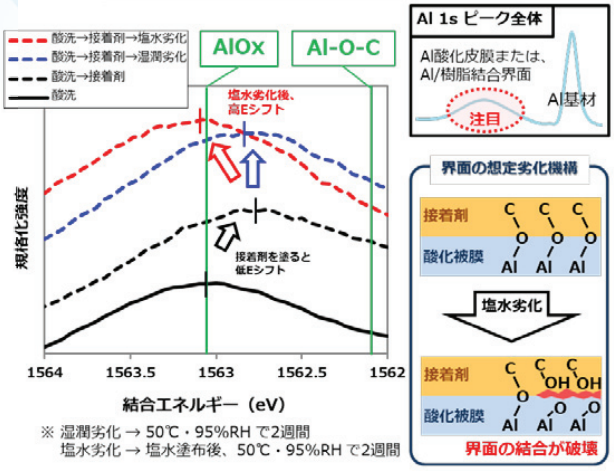
金属と接着剤樹脂間の結合状態をHAXPESにより分析

- 接合部にどのような化学結合が存在するか？
- 浸水劣化により、結合状態がどのように変化するか？



【結果】金属-樹脂界面の結合状態とその強度

金属-樹脂界面の結合解析

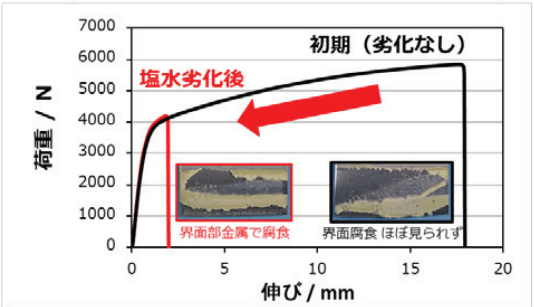


※ 湿潤劣化 → 50℃・95%RH で2週間
塩水劣化 → 塩水塗布後、50℃・95%RH で2週間

✓ **塩分を含む高湿環境下では、アルミ-樹脂界面が劣化し、結合状態に変化有。**

接着接合部のせん断強度

試験片　：100mm × 25mm × 1mm　6000系Al板
接着剤　：1液エポキシ接着剤
劣化試験：塩水塗布後、50℃・95%RH で2週間
引張条件：50 mm/min



✓ **塩分を含む高湿環境過下では、接合部が劣化し、強度・伸びが大幅に低下。**

S-04

2017A5020, 2017B5020, 2018A5020
BL16XU

鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定

㈱コベルコ科研　北原　周、和田　理誠、（株)神戸製鋼所　中久保　昌平、武田　実佳子

背景: 熱間圧延中に鋼板表面に形成するスケール（酸化皮膜）は高圧水デスケーラにより除去される。残留するスケールは鋼板の品質に影響するため、密着性の因子と考えられる残留応力の理解が重要になる。スケールは地鉄側から順に FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3 の積層構造を形成する。高温環境において、各スケール相の残留応力が理解できれば、製造工程最適化によるコストダウンや品質向上が期待できる。本課題では、高温その場における、各スケール相の残留応力評価を試みた。

実験: 試料は Fe－0.1 mass% C－1.0 mass% Si の鋼板を 15 mm×15 mm×0.5mm 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、鋼板を平坦なセラミック試料台に固定して、温度変化中に極力反らないようにした。スケール皮膜は、昇温および冷却中は Ar 雰囲気に保ち、700℃に達した後に空気ガスを流して 750 秒間酸化させて得た。スケール成長温度の 700℃から室温まで、100℃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 keV で、Huber 8 軸回折計上に 2 次元検出器 PILATUS 100K を設置して、$Sin^2\psi$ 法（側傾法）にて測定した。検出器は固定して、2θ = 18.5° ～24.5° の範囲で、複数の回折が同時観察できるカメラ長(354 mm)にした。ゼロ応力の参照試料として CeO_2 粉末（NIST SRM674b）を測定して、回折計の偏芯を補正した。

結果: X 線回折パターンから Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相の酸化物が検出された。Fe と O の状態図では FeO も形成される温度であるが、FeO は検出下限値以下であった。図 1 に Fe_3O_4 511 回折、図 2 に Fe_2O_3 116 回折の 700℃、400℃、室温(RT)の 2θ－$Sin^2\psi$ 線図を示す。図 1 と図 2 の線図で得られる傾き（＋；圧縮、－；引張）に、参照試料のわずかにプラスの傾きを補正して、スケール 2 相の残留応力が算出される。2 つの線図からは、各温度における格子定数の変化に加え、スケール 2 相の熱膨張率の差も観察されている。$Sin^2\psi$ 法は、2θ が大きな角度である方が残留応力の感度が高い。一方、本実験条件の 2θ は低角度であるが、線図のプロットはきれいな直線であるため、残留応力は精度よく測定できていると期待される。

スケールの残留応力は Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相とも成長温度の 700℃ではゼロに近い圧縮であった。冷却にしたがって、Fe_3O_4 は引張応力に転じる傾向にあり、Fe_2O_3 は圧縮応力が増加した。この変化は、Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相に加え、地鉄の熱膨張率の差にともなう熱応力が支配的であると考えられる。

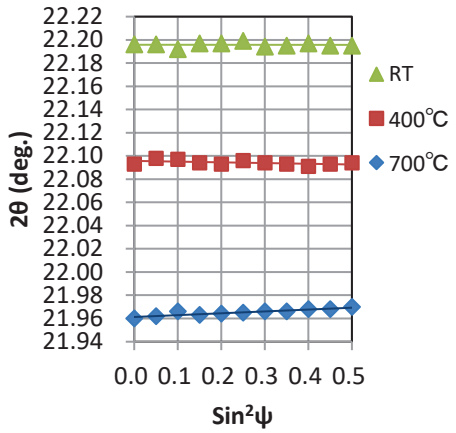


図 1　Fe_3O_4 511 回折の 2θ－$Sin^2\psi$ 線図

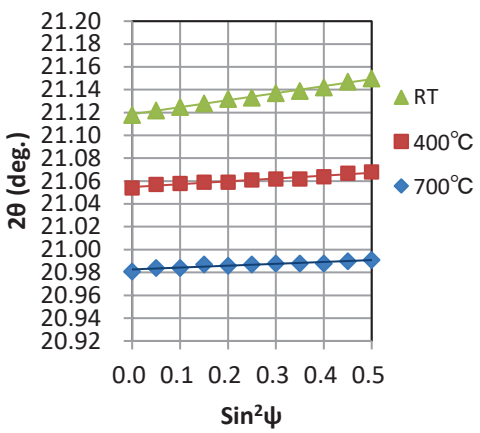


図 2　Fe_2O_3 116 回折の 2θ－$Sin^2\psi$ 線図

鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定

(株)コベルコ科研　北原　周、和田　理誠、(株)神戸製鋼所　中久保　昌平、武田　実佳子

背景

高温 → 皮膜応力変化 → 室温

線膨張係数

一般的な熱応力：酸化膜／基材

皮膜>基材：凹：引張応力

皮膜<基材：凸：圧縮応力

鉄酸化膜の残留応力を高温その場評価したい

評価試材：鉄鋼の酸化膜 ⇒多層膜

Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / 鉄基材 / 欠陥 / 組織

応力??

★高温酸化膜その場測定の課題★
1. 多層構造　⇒　2D検出器同時測定
2. 結晶粒の粗大化　⇒　揺動、ψ多数測定
3. 状態非平衡　⇒　放射光で速い測定

実験

2D-XRDパターン

組織 → 微粒子~数μm → ⇒滑らかなリングパターン → CeO_2

組織 → 高温で粗大粒~10μm → $18.4^\circ < 2\theta < 24.4^\circ$, $\Delta\psi \sim 2.6^\circ$ → ⇒スポット状のパターン → FeO（ピークが割れる）

エネルギー	20keV
装置	HUBER回折計@BL16XU
検出器	PILATUS100K (カメラ長803mm)
ビームサイズ	0.1～0.2mm角
残留応力評価	側傾法(sin2ψ法)
2θ	21.4°　±約3°
Sin2ψ測定点数 : 測定時間/1水準	6点(ω揺動有):10分 11点(ω揺動無):2分

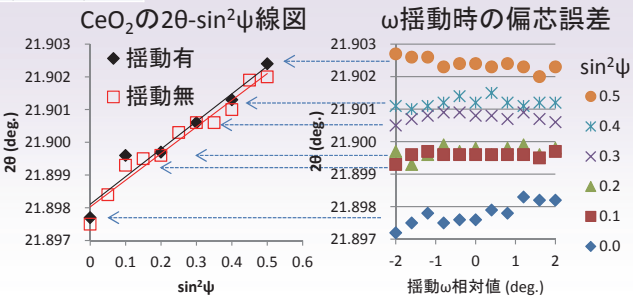
試材	Fe-0.1C-1.0Si
酸化膜成長条件	700℃空気で750秒酸化 昇温・冷却測定中Ar
温度	700℃⇒室温まで

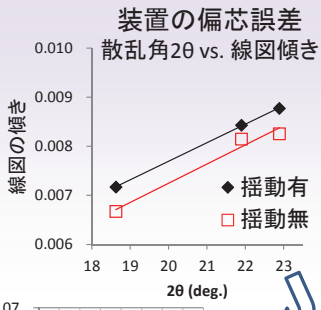
課題1＆3：複数相の回折を2D検出器で同時観察

課題2：・ω揺動して平均化　・ψ点を増やし平均化

参照試料 (NIST SRM674b CeO_2) ～装置関数

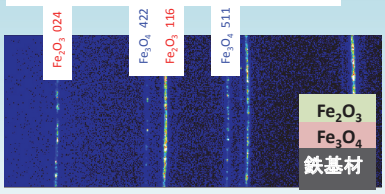
ゼロ応力による装置関数の評価 ⇒測定値の補正

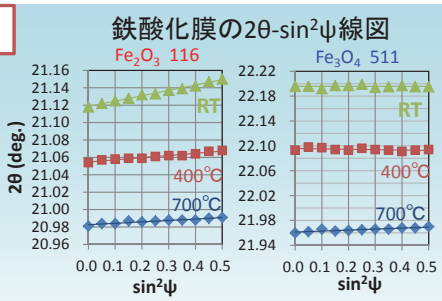


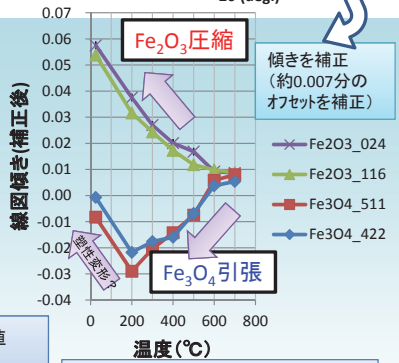


酸化膜、高温その場応力測定

700℃の酸化膜2D-XRDパターン







線膨張係数(x10⁻⁶/K)：Fe_3O_4(16.6)>Fe(14.4)>Fe_2O_3(12.5)～文献値

- Fe_3O_4膜/Fe基材 ⇒ 引張応力
- Fe_2O_3膜/Fe基材、または、Fe_2O_3膜/Fe_3O_4膜⇒圧縮応力

・微妙な傾き差(応力)が評価できた
・2つの指数でほぼ同じ傾き

まとめ

・鋼板上酸化膜の残留応力を“高温その場”で精度よく測定できる見通し
・700℃生成酸化膜の応力挙動は、熱応力が支配的な傾向

S-05

2017A5320, 2017B5320, 2018A5320
BL16B2

XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価（2）

株式会社コベルコ科研　横溝　臣智、森　拓弥
株式会社神戸製鋼所　中山　武典

はじめに:

耐候性鋼は大気耐食性向上のためNi, Cr, Cu等他の金属元素を添加したものであり、その表面に緻密な保護性さびを形成することから、橋梁など屋外環境において裸（無塗装）で用いられている。耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境でさび層が生成、成長するが、この過程を解析するためには、非破壊・雰囲気制御・時分割の測定が必要である。またこの生成、成長過程は主にさび層と地鉄との界面で起きていると考えられるため、特に界面近傍に着目した評価が必要である[1)]。耐候性鋼表面の湿状態からの乾燥過程における、さび粒子の粒径の経時変化を中性子小角散乱法（SANS）で追跡した結果、nm オーダの微粒子の生成が確認された[2)]。また転換電子収量法を用いたX線吸収微細構造法（XAFS）測定により、湿状態からの乾燥過程で低価数のFeを含む構造が増加していると推定された[3)]。本研究では乾燥過程での価数・構造変化がさび層、地鉄、界面のどの部分で生じているかを検討するため、2次元検出器を用いたイメージングXAFS測定を行った。

実験:

耐候性鋼をミクロトームで厚さ約 1 μm に薄片化し、カプトンフィルム上に展開して固定した後 3.0 mass% NaCl 水溶液を塗布して大気乾燥させる過程を3回繰り返し、さびを進展させたものを測定試料とした。初期状態（乾燥状態）と、表面を濡らした後乾燥を防ぐために上面をカプトンフィルムで封じた状態（湿状態）について CCD カメラを用いてイメージング XAFS 測定を行った。測定は SPring-8 の産業用専用ビームライン（SUNBEAM）BL16B2 で行った。

結果:

耐候性鋼の乾燥状態のイメージング XAFS 測定結果をクラスタ解析で4成分に分離した結果を図1に、それぞれの成分の Fe-*K*XANES スペクトルを図2に示す。分布とスペクトル形状から①, ②は地鉄、③は界面に近い状態、④はさび層と推定された。湿状態では主に③の分布が変化しており、現在推定している保護性さび層の生成過程のうち、濡れによる界面近傍の溶出過程と関連していると推定された。

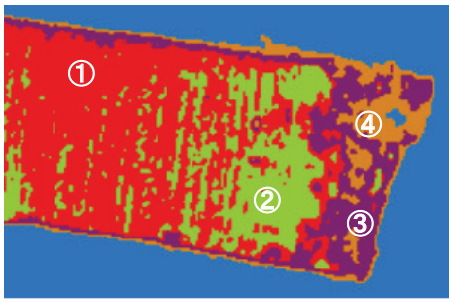


図1　成分分離結果（乾燥状態）

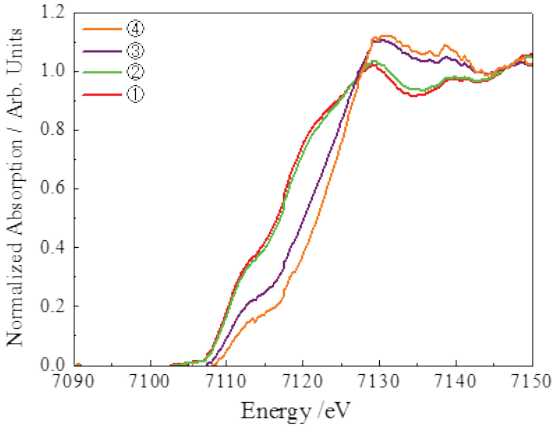


図2 Fe-*K*XANESスペクトル

参考文献

1）中山武典ほか、材料と環境討論会、2011, B102, p.91.
2）サンビーム年報・成果集、2015、Vol.5., p.115.
3）サンビーム年報・成果集、2017、Vol.7., p.114.

XAFSを用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価(2)

株式会社コベルコ科研　○横溝　臣智、若林 琢巳、森　拓弥
株式会社神戸製鋼所　中山　武典

①背景

Cu, Cr, Ni等を含む**耐候性鋼**は乾湿繰り返しの大気腐食環境下で地鉄との界面に**緻密な保護性さび層**を形成することによって、さびの進行を防いでいると考えられている。

緻密な保護性さび層の形成メカニズムについて、
XAFS, SANSを用いて検討。
○X線吸収微細構造法(**XAFS**)⇒元素の結合状態(XANES)、局所構造(EXAFS)
○中性子回折(**SANS**)⇒構造(粒径)

②2D-XAFSを用いた濡れ状態の評価

<目的>
濡れ状態における地鉄／さび層界面近傍の**腐食過程**を明らかにする。
2D-XAFS測定を行うことで、界面近傍を「面」方向から評価する。

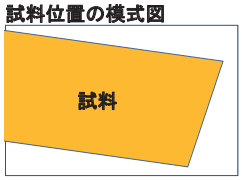
<試料>
約1μmに薄片化した耐候性鋼を3wt%NaClで1時間濡らした後
2時間乾燥させる過程を3回繰り返し、表面に初期さびを発生させたもの。

<測定>
測定施設:SPring-8 BL16B2(SUNBEAM)
測定吸収端:Fe-*K*(単色器:Si(111)、ミラー:5mrad)
測定手法:2D-XAFS法(カメラ:Olca-flash2.8)
⇒**乾燥状態**(初期状態)と、**濡れ状態**(水中保持)について、透過法で2D-XAFS測定を行った。

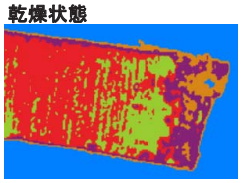
③測定結果

測定により得られたイメージングデータを、k平均法によるクラスタ解析(類似のデータをグループ化する多変量解析)で分類し、マップ化した。
クラスタ数は同データの主成分分析による解析からk=5(試料がない部分を含む)とした。

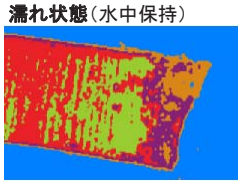
試料位置の模式図



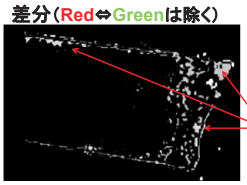
乾燥状態



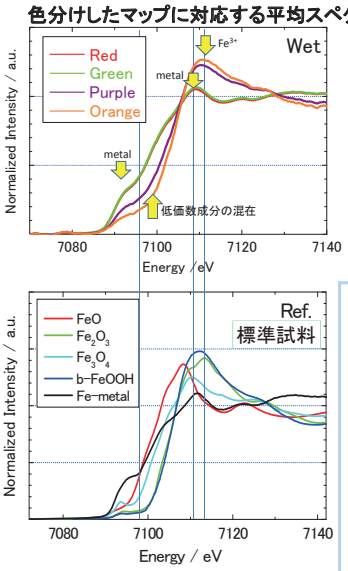
濡れ状態(水中保持)



差分(Red⇔Greenは除く)



色分けしたマップに対応する平均スペクトル



スペクトル形状から、主状態は
Red Green:金属状態(地鉄)
Purple:混合状態(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{0}?)
Orange:Fe^{3+}(さび層)
と同定された。

⇒地鉄とさび層の間に存在する、**Purple**の部分が**界面に近い状態**と推定。

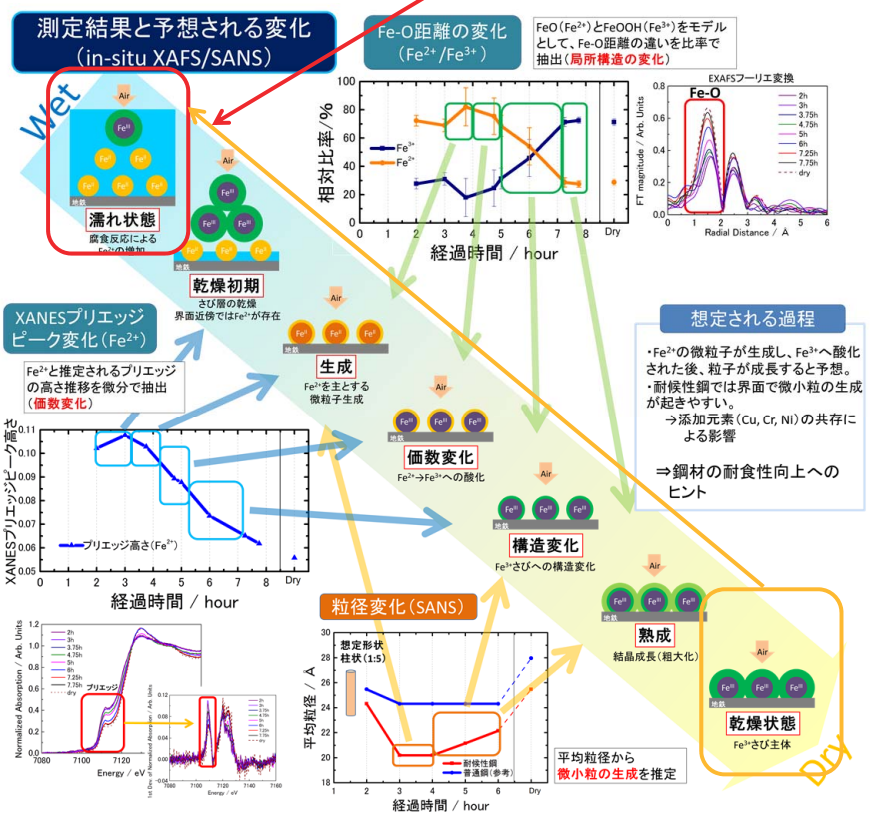
乾燥状態と濡れ状態の差分を取ると、主に**Purple**で示される部分(混合状態)の減少が確認された。

⇒濡れることにより、成分の溶出が起きている可能性を示唆。

※本来は溶出成分もさび層近傍に留まり乾燥過程で再結晶すると予想されるが、本試料は薄く、かつ水中に保持しているため留まらずに流れ出したと考えられる。

④これまでの検討結果との対応

今回の結果　**濡れ状態において、地鉄もしくは界面に存在する中間的な状態のFeが溶出する腐食反応が起きていることを示唆**



⑤課題

○薄片試料とバルク試料の挙動は異なる可能性がある。
⇒バルク試料の断面からの評価
(さび層が剥離しやすいので難しい)

○現状の2D-XAFSでは乾燥過程を時分割で追うことが困難
⇒測定範囲を絞った高速化
(エッジ近辺のみに狙いを絞る)

○普通鋼と耐候性鋼の差異の明確化
⇒近い条件の試料を用意
(さびやすさが異なる)

S-06

2017B5330
BL16B2

銅合金の加工と熱処理に伴う
添加元素状態変化の X 線吸収分光による解析

住友電気工業(株)　後藤 和宏, 豊島 遼, 斎藤 吉広

はじめに

銅は電気配線用の導体材料として最も重要な金属の一つであり、実用的には元素を少量添加した銅合金が幅広い分野の工業製品に用いられている。当社で製造する銅合金製品には、板材や線材など多様な形状があり、必要な電気抵抗や機械的強度などの特性を実現するため、用途に応じて添加元素量や加工プロセスを最適化している。銅合金の強度と導電率は、一般にトレードオフの関係にあるため、両特性を同時に向上させることは容易ではないが、特性を支配するとされる添加元素の存在状態(形状・化合物形成・相分離など)を精密に制御すれば実現可能となる。このような材料設計を実現するには、元素の状態を正確に識別できる分析技術が必要不可欠となる。今回、放射光を用いた X 線吸収分光(XAFS)により銅合金中の添加元素の状態を調べ、固溶と析出の各状態を識別し定量化する解析技術の検討を行った。この技術を用いて、鉄を添加した銅合金の加工と熱処理に伴う添加元素の状態変化を明らかにし、高強度かつ高導電率実現への指針を得たので、その内容を報告する。

実験方法

銅合金の添加元素として 0.6～9 wt%の鉄を含むよう鋳造し、鋳造径を基準として断面積減少率が 75 %以上となる線径まで伸線加工後に種々の条件で熱処理を施し、熱処理後にさらに伸線加工を施すことで測定試料を準備した。試料の特性は引張試験と電気抵抗測定で調べ、試料中の鉄の状態を XAFS で調べた。XAFS は SPring-8 の BL16B2、および佐賀 LS の BL16(住友電工ビームライン)を用いて実施した。

結果および考察

図 1 に、鉄量が 0.6 wt%の試料における Fe-*K*端の XANES スペクトルを示す。標準試料における銅合金中に固溶した鉄の XANES スペクトルと比較すると、熱処理前および 500 度で熱処理後の鉄は固溶状態に近いことがわかる。600 度で熱処理後は XANES スペクトルが大きく変化しており、固溶から析出への状態変化に対応すると考えられる。このスペクトルを固溶状態の鉄と析出状態の鉄と重ね描くと図 2 に示すように等吸収点を通るため、それらの足し合わせで再現でき、足し合わせの比率から固溶と析出の量比を見積もることができた。当日は、伸線加工後の線径ごとに状態変化を解析した結果についても議論する。本実験の結果からは伸線加工により鉄の固溶が増える事を示唆する結果が得られており、鉄を添加した銅合金で報告されている加工に伴う大きな導電率低下[1]と同様の挙動を捉えられたと考えられる。

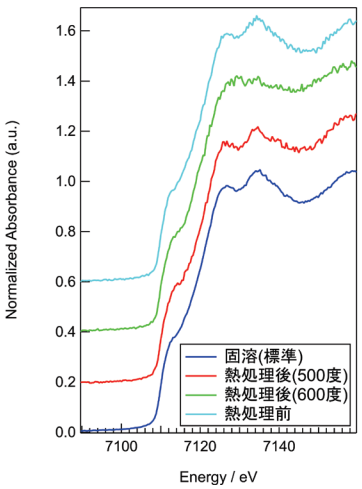


図 1.　熱処理前後における
銅合金中の鉄の XANES スペクトル

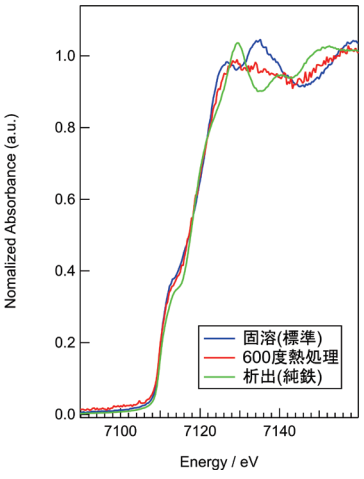


図 2.　熱処理後の試料と
固溶/析出鉄の XANES スペクトル比較

参考文献

[1] A. Boltax, Trans AIME, 224(1962)

第15回 SPring-8 産業利用報告会 (2018/9/7) -1-

銅合金の加工と熱処理に伴う 添加元素状態変化のX線吸収分光による解析

住友電気工業(株)　後藤和宏、豊島遼、徳田一弥、斎藤吉広

概要

[銅合金の特徴]
- **電線用導体**として製造コストと特性のバランスが良い
- **添加元素とプロセスの最適化**→高い強度と電気伝導性を両立できる

[技術課題]
- **安価な鉄のみ添加**→加工による顕著な電気抵抗増大 (メカニズム未解明)
- (本研究) **鉄の状態**を**X線吸収分光**により解析
  →**プロセス・特性との関係解明**&**特性向上**を目指す

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

背景・課題 -2-

※IACS：International Annealed Copper Standard 軟銅を100%とした電気伝導度の相対値

Cu合金の主用途

板材：端子など接点材料
線材：電線用の導体
- 機器の小型/高度化
- 環境負荷低減

電線の基本構造: 絶縁 (樹脂等) / 導体 (Cu, Al等)

材料の高度化：強度, 加工性など

車内配線 / イヤフォン 小型スピーカー

ワイヤーハーネス　ボイスコイル用極細巻線

合金特性マップ[1,2,3,4]

特性例[4a,4b,4c]
a：Cu-15%Fe
b：Cu-15%Fe
c：Cu- 8%Fe

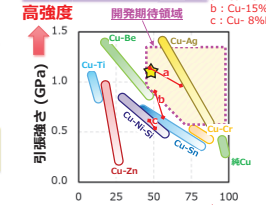


図. 代表的な銅合金の特性

既存合金の特徴
- 導電率と強度のトレードオフ関係
- 高特性を与える添加元素の特殊性
  ex. 原料コスト(Ag), 有害性(Be) など

合金開発の狙い

汎用元素を活用した高性能化
- ✓ Cu-Fe二元合金 (豊富な先行研究)
- ✓ 安価な高強度高導電材料を実現

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

Cu-Fe二元合金線の特性確認 -3-

加工と熱処理に伴う特性変化

原料成分

元素	量 (wt%)
Fe	0.6
P, S, C	<0.01
Cu	Bal.

試作工程

評価項目
- 強度 (引張試験)
  - 標点間距離 250 mm
  - 歪速度 50 mm/分
  - 温度 25 ℃
- 導電率
  - ダブルブリッジ
  - 測定長 500 mm
  - 温度 25 ℃

試作品特性

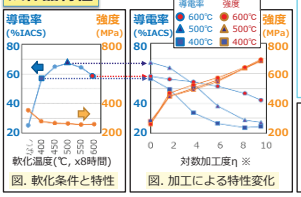
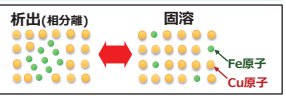


図. 軟化条件と特性

図. 加工による特性変化

- ✓ 軟化→強度DOWN, 導電率UP
- ✓ **加工→導電率が大幅に低下**
  要因[1,5,6,7]：ひずみ, Fe破砕, 固溶増
- ✓ **加工に伴うFe状態変化の影響度不明**
  (Cu-Ag, Fe-C系で研究例あり[8])



※ 対数加工度 $\eta = \ln(A_0/A_1)$
A_0=加工前の断面積(≒26.4 mm²) , A_1=加工後の断面積

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

研究目的・実験試料 -4-

目的：X線吸収分光(XAFS)によりFeの状態を調べ特性制御の指針を得る

類似の先行研究(Fe中のCu)

Cu-*K*端XAFSの解析[9,10]
→状態(固溶/析出), 結晶構造を識別

本研究のアプローチ(Cu中のFe)

Fe-*K*端XAFSの解析
→状態識別, 特性変化と対応取り

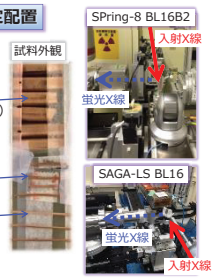
XAFS測定試料

透過法で測定
蛍光収量法で測定 ※竹内金属加工業殿製

標準試料	形状	備考
Fe (BCC)	箔 10 μmt	市販(※)圧延品
Invar Alloy (FCC-Fe)	箔 10 μmt	市販(※)圧延品 36Fe-64Ni組成
Cu-0.6%Fe (固溶Fe)	棒状	鋳造試作品 表面は研磨

測定試料	線径 (対数加工度)	軟化条件
Cu-0.6%Fe	Φ5.8 mm (η=0.0)	なし
	Φ2.6 mm (η=1.6)	400 ℃, 8 h
	Φ0.9 mm (η=3.7)	500 ℃, 8 h
	Φ0.3 mm (η=5.8)	600 ℃, 8 h
	Φ0.1 mm (η=8.1)	
	Φ0.05 mm (η=9.5)	

測定配置



住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

XAFS測定条件・標準データ -5-

測定条件・ビームライン	SPring-8 BL16B2 (サンビームBM)	SAGA-LS BL16 (住友電工ビームライン)
X線単色化	Si111 二結晶分光器	Si111 二結晶分光器
集光ミラー	Rhコート (入射角 5.0 mrad)	Ptコート (2.5 mrad)
高次光除去ミラー		Rhコート (5.0 mrad)
入射, 透過強度モニタ	イオンチャンバー	イオンチャンバー
蛍光X線モニタ (蛍光収量法)	Ge 19素子SSD (CANBERRA社)	4素子SDD (TechnoAP社)

標準XAFSデータ取得

- ✓ 固溶Fe, 析出Fe(BCC, FCC) → XANES変化あり
- ✓ RSFはBCC/FCC構造による変化あり

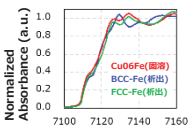


図. Fe-*K*端 XANES

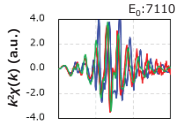


図. EXAFS振動(x k^2)

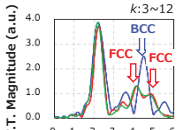


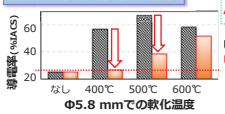
図. 動径構造関数(RSF)

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

導電率, XANES, RSF の比較 -6-

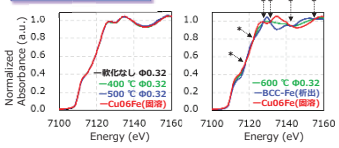
加工による導電率低下

600 ℃ならば低下し難い



加工後のXANES

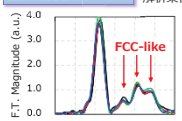
*等吸収点⇔2相共存



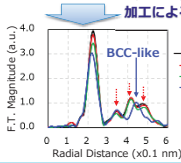
- ✓ 軟化なし~500 ℃では主に固溶状態
- ✓ 600 ℃で析出(BCC)と固溶が2相共存
  LCF解析(※) → 析出:固溶=51:49

加工前後のRSF

解析条件はP.5同様



加工によるRSF変化



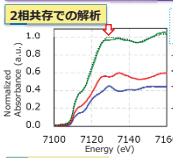
- ✓ Φ5.8では固溶 &(or) FCC-Fe
- ✓ 600 ℃では加工によりBCC増加
  → 加工誘起のFCC/BCC変態[11,12]か

住友電工 ※LCF:*Linear Combination Fitting* SUMITOMO ELECTRIC GROUP

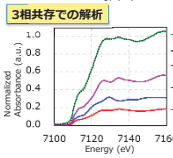
多相解析・加工による状態変化 -7-

加工前の状態推定(600 ℃軟化)

2相共存での解析

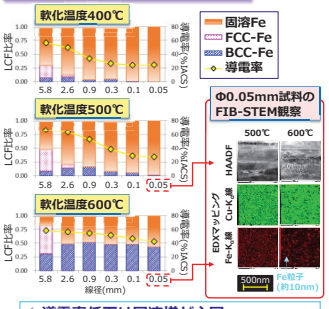


3相共存での解析



固溶&析出(FCC-Fe, BCC-Fe)の3相共存で良好なLCF結果 → プロセス毎に解析実施

全試料のLCF解析結果と導電率



Φ0.05mm試料のFIB-STEM観察

- ✓ 導電率低下は固溶増が主因
- ✓ 600℃軟化後の低下は加工歪が主因か
- ✓ Φ0.05 mmへの加工後にFe粒子確認

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

解析結果・まとめと今後 -8-

成分濃度変更による特性向上

成分	線径 (加工度η)	軟化条件 (軟化線径)	強度 (MPa)	導電率 (%IACS)
Cu-0.6 %Fe	0.10 mm (η=8.1)	600 ℃ (5.8 mm)	642	47
Cu-2.7 %Fe	0.05 mm (η=7.9)	600 ℃ (2.6 mm)	686	56
Cu-8.9 %Fe	**0.05 mm (η=7.2)**	600 ℃ (1.8 mm)	**1150**	**48**

P.2☆印

まとめと今後

- ✓ 希薄なCu-Fe合金を試作, XAFSによりCu中のFe状態を解析
  - ✓ 軟化プロセスでの析出形態は2通り；BCC構造(α-Fe)とFCC構造(γ-Fe)
  - ✓ Fe箔/Invar合金箔/固溶の標準試料 により α-Fe/γ-Fe/固溶Fe を簡易定量
  - ✓ 軟化温度 ≦ 500 ℃：加工でγ-Feが分解&固溶Feが増加 → 導電率が大幅に低下
  - ✓ 軟化温度 = 600 ℃：加工でγ-Feがα-Feに一部変態&固溶し難い → 高導電性を維持
- ✓ 軟化条件を最適化し成分変更試作 → 高強度・高導電性を確認
- ✓ 製品展開に向けて 更なる高導電率化 を図る

引用元

[1] A. Boltax, Trans. AIME, 224, p281(1962)
[2] W. hodge et. al., Trans. TMS-AIME, 180, p15(1949)
[3] J. D. Verhoeven et. al., J. TMS, 38, p1748(1986)
[4a] G. A. Jerman et. al, Metall. Trans., 24A, p35(1993)
[4b] L. Qu et. al., J. Appl. Phys.113(17), p17370B(2013)
[4c] Z. Xie et al., Mater. Trans., 54(11), p2075(2013)
[5] 和泉修, 日本金属学会会報, 4(2), p101(1965)
[6] 村上陽太郎 河野修, 日本金属学会誌, 21(12), p724(1957)
[7] 鈴木清夫 三原邦照, まてりあ, 38(9), p714(1999)
[8] 大時雅, 博士課程論文(2006)
[9] 家口浩ら, 鉄と鋼, 94(3), p86(2008)
[10] 清水雅弘, あいちSR実験装置年2016P1002 実験報告書
[11] J. B. Newkirk, Trans. AIME, 209, p1214(1957)
[12] 加藤雅治ら, 日本金属学会誌, 56(8), p865(1992)

住友電工 SUMITOMO ELECTRIC GROUP

S-07

2017A5330, 2015B1963
BL16B2, BL19B2

レドックスフロー電池の電解液中の金属イオン状態の解析

住友電気工業(株)　徳田　一弥, 加來　宏一, 飯原　順次, 斎藤　吉広

はじめに

レドックスフロー電池は、電解液に含まれる金属イオンが活物質として動作する二次電池である。同じ二次電池であるリチウムイオン電池と比較して、単位体積当たりのエネルギー密度は小さいものの、大容量化が容易で、サイクル寿命が長く、不燃性であるなどの特徴があり、出力変動が激しい風力や太陽光等の再生可能エネルギーの安定化用の大容量二次電池として期待されている。

レドックスフロー電池の性能は、活物質である金属イオンに大きく依存する。当社ではこれまで、バナジウムを用いた電池システムを世界に先駆けて実用化してきた[1]。更に、資源的に豊富かつ安価なチタン(Ti)とマンガン(Mn)を活物質とする電解液も開発中である[2]。この系では、負極ではTi、正極ではMnが反応するが、正極側電解液では充電によって生成する Mn^{3+}が不安定なため不均化と呼ばれる反応が生じ、MnO_2 が析出するという問題があった。これに対し、当社では正極液にもTiを混合させることで MnO_2 析出が大きく抑制されることを独自に見出し、さらなる高容量化・長寿命化に向けて開発を進めている。この際に活物質である金属イオンの状態解析が必要となるが、液体サンプルであるため、固体を活物質とした電池と比較して解析が困難という課題があった。そこで本研究では、放射光分析とシミュレーションを組み合わせた解析技術の確立と開発への応用を目指し、Ti-Mn混合液中の金属イオンの状態解析を試みた。

実験方法

測定試料には、Tiのみ(Ti 1M/硫酸 4M)、Mnのみ(Mn1M/硫酸 4M)、Ti-Mn混合電解液の3種(Ti 1M/Mn 1M/硫酸5M)を用意した。放射光実験としては、SPring-8のBL16B2でXAFS、同BL19B2でX線散乱の測定を実施し、それぞれTi及びMnの価数と短距離構造、及び、全元素の短～中距離に渡る平均構造の解析を行った。

結果および考察

図1に、各試料のTi-K端のXANESスペクトルを示す。Tiのみ電解液中の吸収端位置は、標準サンプルである TiO_2(ルチル型)とほぼ同一であり、TiO_2 同様の4価であることが分かった。また、Ti-Mn混合電解液はTiのみ電解液と同一のスペクトル形状であり、Tiの電子状態はMnの存在には影響されないことが分かった。さらに、プリエッジには、周囲の酸素配位数と強い相関を持つとされるピークが表れている。Ti-Mn混合電解液及びTiのみ電解液のプリエッジ位置をFargesらの報告[3]と比較すると、TiO_2(ルチル)同様に酸素は6配位となっていることが明らかになった。また図2のとおり、EXAFS動径構造関数ではどちらの液も第一近接Ti-Oのピークしか見られず、TiとMnが直接相互作用をしていないことも明らかになった。当日は、X線散乱や分子動力学シミュレーションの結果も併せて、液中金属イオンの配位状態について、より詳細な議論を行う予定である。

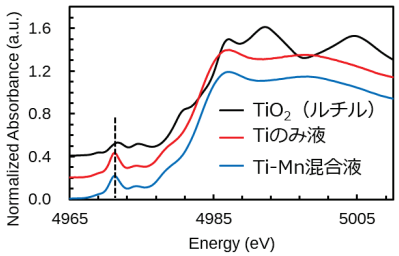


図1. TiO_2(ルチル、標準試料)とTiのみ液、Ti-Mn混合液のXANESスペクトル

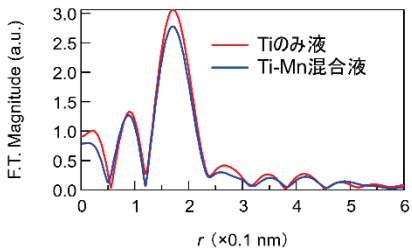


図2. Tiのみ液、Ti-Mn混合液の動径構造関数($k^3\chi(k)$を30~90 nm^{-1}の範囲でフーリエ変換)

参考文献

[1] 矢野　他、SEIテクニカルレビュー　第190号　p.15
[2] 董　他、SEIテクニカルレビュー　第190号　p.27
[3] F. Farges et al., Phys. Rev. B 56, 1809 (1997).

住友電工

第15回SPring-8産業利用報告会(2018/9/7)

「レドックスフロー」型電池電解液の金属イオン状態解析

住友電気工業（株）　徳田 一弥,加来 宏一, 飯原 順次, 斎藤 吉広

古典MDは東京大学の井上博之先生、
第一原理MDは産総研の崔隆基先生、土田英二先生
との共同研究で実施したものです

背景：レドックスフロー電池の用途

電力会社の送電ネットワーク

充電/放電　発電

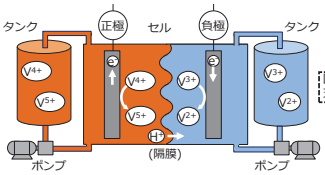
レドックスフロー電池　太陽光発電

北海道電力（株）内の実証システム[1]（住友電工製）	
－検証期間：2015／12～現在	
建屋サイズ	全長120m×幅35m×高さ20m（小学校の体育館の4倍程度）
出力	15 MW
容量	60 MWh（6,000世帯の家庭の1日分の電気量に相当）

用途:電力系統の安定化
(太陽光や風力など再生可能エネルギー由来の電力変動を調整)

[1]矢野 他, SEIテクニカルレビュー 190,15(2015).

背景：レドックスフロー電池の原理と特徴



[動作原理]活物質は液中金属イオン。
金属イオンの酸化還元（レドックス）反応を
溶液のポンプ循環（フロー）によって進行させて充放電
[特徴] 活物質の劣化が無いため長寿命。水溶液のため発火性なし
→大容量2次電池として有望

背景：電解液の開発課題

開発課題：電解液（活物質）の低コスト化

活物質	ベース	起電力	コスト	備考
(正極) V^{4+}/V^{5+} (負極) V^{2+}/V^{3+}	硫酸 水溶液	○ (~1.4V)	△	・実用レベル[2]、製品展開中
(正極) Mn^{2+}/Mn^{3+} (負極) Ti^{3+}/Ti^{4+}	硫酸 水溶液	○ (~1.4V)	○	・[問題]充電時のMnO_2析出

Ti-Mn系の問題点：MnO_2の析出現象

・正極反応:　$Mn^{2+} \xrightarrow{\text{充電}} Mn^{3+}$

・Mn^{3+}不均化反応:　$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+$

Mn^{3+}は水溶液中で不安定 → MnO_2(4価)が析出

[2]重松 他、SEIテクニカルレビュー 179,15(2011).

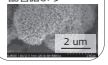
Ti-Mn系電解液でのMnO_2析出対策

2液系：負極Ti,正極Mn

負極 $Ti^{3+} \xrightarrow{\text{充電}} Ti^{4+}$　正極 $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{充電}} Mn^{3+} \rightleftarrows MnO_2\downarrow$

MnO_2大粒子

粒子径～数μm
充放電不可
配管詰まり

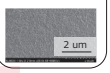


1液系：両極共Ti-Mn混合

負極 Mn^{2+}共存 $Ti^{3+} \xrightarrow{\text{充電}} Ti^{4+}$　正極 Ti^{4+}共存 $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{充電}} Mn^{3+} \rightleftarrows MnO_2\downarrow$

MnO_2微粒子

粒子径～数nm
充放電可



Ti-Mn混合により析出抑制・微粒化
→実用レベルで連続動作可[3][4]も、原理不明

[3] Y. R. Dong et al., 228th ECS meeting (2015).
[4]廉 他, SEIテクニカルレビュー 190,27(2017).

開発目標と本日の報告内容

開発目標

- Ti-Mn系レドックスフロー電池の高性能化（高容量化、長寿命化..etc）
  →長寿命化の肝であるTi-Mn混合によるMnO_2析出抑制原理が不明で指針無し
  実験室手法（可視分光、顕微鏡観察）では限界

本日の報告内容

- 放射光とシミュレーションを活用した
  レドックスフロー電池のイオン配位構造解析技術を確立
- 析出抑制原理を考察

測定対象　*M=mol/dm³

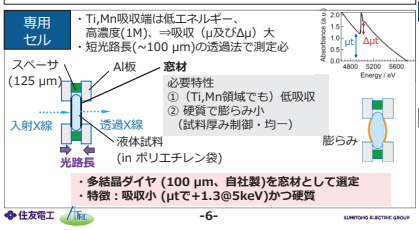
- 未充電水溶液

試料名	Ti	Mn	SO_4
Tiのみ	1M		4M
Mnのみ		1M	4M
Ti-Mn混合	1M	1M	5M

XAFS測定概要

測定条件
・BL:SPring-8 BL16B2
・吸収端:Ti-K (5 keV),Mn-K(6.5 keV)
・光学系:Si (111)二結晶で単色化、Rhコートミラーで集光・高次光除去

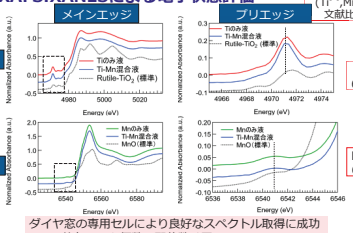
専用セル
・Ti,Mn吸収端は低エネルギー、高濃度(1M)、⇒吸収（μ及びΔμ）大
・短光路長(~100 μm)の透過法で測定必



・多結晶ダイヤ (100 μm、自社製)を窓材として選定
・特徴：吸収小 (μt@5keV)かつ硬質

XAFS:XANESによる電子状態評価

推定配位数 ($Ti^{[5]}$,$Mn^{[6]}$の文献比較)

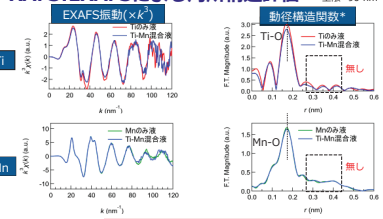


ダイヤ窓の専用セルにより良好なスペクトル取得に成功
Ti-Mn共存しても価数・配位数は同一

[5]F. Farges et al., Phys. Rev. B 56, 1809 (1997).
[6]F. Farges et al., Phys. Rev. B 71, 155109 (2005).

XAFS:EXAFSによる局所構造評価

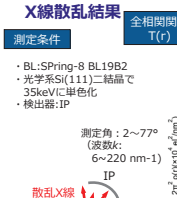
*フーリエ変換上限~90 nm^{-1}



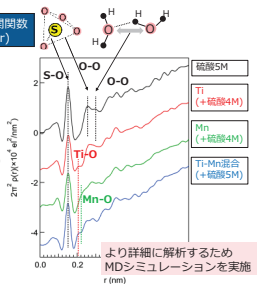
Ti-Mn共存しても局所構造は同一
→Ti-Mnの直接的な相互作用は無し

X線散乱結果

測定条件
・BL:SPring-8 BL19B2
・光学系Si(111)二結晶で35keVに単色化
・検出器:IP



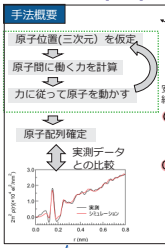
全相関関数 T(r)



より詳細に解析するため
MDシミュレーションを実施

分子動力学(MD)シミュレーションの概要

手法概要



解析の手順

(1)古典MD
・経験的パラメータ使用
・ラフなモデル構築
・詳細は下記文献参照
[7]斎藤 他, セラミックス 52,365(2017).

(2)第一原理MD
・経験的パラメータ不使用
・水素結合含め高精度に解析
・計算ソフト:
FEMTECK[8]及びCP2K[9]

[8]E. Tsuchida et al., Phys. Chem. Chem.Phys. 47, 31444 (2015).
[9]J. Hutter et al., Comput. Mol. Sci. 4,15 (2014).

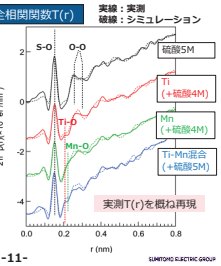
MD解析の結果(1) X線散乱によるT(r)の比較

各モデルの原子数

試料名	原子数 S	O	H	Ti	Mn	合計
硫酸5M	30	384	588			1002
Ti (+硫酸4M)	24	384	500	6		1014
Mn (+硫酸4M)	24	378	500		6	1008
Ti-Mn混合 (+硫酸5M)	30	396	576	6	6	1014

(cf) 計算時間:1~2か月/組成

全相関関数T(r)　実線：実測　破線：シミュレーション

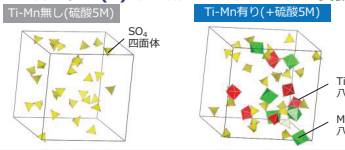


実測T(r)を概ね再現

MD解析の結果(2) 原子配列の評価

*H_2Oは省略して表示

Ti-Mn無し(硫酸5M)　Ti-Mn有り(+硫酸5M)



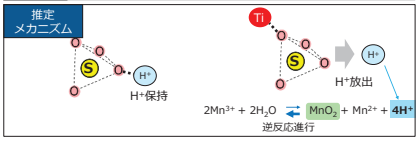
	Ti-Mn無し(硫酸5M)	Ti-Mn有り(+硫酸5M)
分子の配位数、形状	・SO_4は四面体形成、均一に分散	・Ti,Mnは酸素6配位(八面体形成)、均一に分散⇒XAFSと合致
硫酸イオン	・ほぼ全てHSO_4^-（一段階電離、平衡定数的に妥当）	・Ti,Mnに平均1つ配位 ・Tiに配位しているのは全てSO_4^{2-}(二段階電離)

実験結果と比較して妥当な配列である点確認。硫酸イオンの存在形態が判明

考察:Ti-Mn混合によるMnO₂析出抑制効果

	Ti無し	Ti有り
実験・シミュレーション結果	・硫酸イオンはHSO_4^-	・Ti-Mnに直接の相互作用無し ・Ti（1M）周囲には硫酸イオンが一つ配位 ・配位した硫酸イオンはSO_4^{2-}

推定メカニズム



「Ti-硫酸の相互作用より液中H^+増で逆反応進行し、MnO_2析出抑制」と推定

まとめと今後の展望

まとめ

- Ti-Mn系レドックスフロー電池の高性能化に向け、高濃度電解液のイオン配位構造解析技術を確立
- 解析技術を未充電液に適用
  ⇒Ti-Mn混合によるMnO_2析出抑制原理を解明

今後の展開

- 今回確立した技術をさらに高度化して製品開発に展開し、Ti-Mn系電解液の実用化に貢献する
  - 解析技術の高度化
    - 別手法(SAXS、中性子散乱、etc..）の併用
    - その場測定化
  - 開発への活用
    - 充電状態の測定/劣化進行度評価

S-08

2017A5340, 2017B5340, 2018A5340
BL16B2

X 線吸収分光法による GaInN 活性層の配位数精密解析法の検討

ソニー株式会社　稲葉雄大、工藤喜弘

はじめに: GaN/GaInN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは、活性層の In 組成でバンドギャップを変えて波長を調整し、青色から緑色の発光を実現している。しかし、一般的に緑色の領域では青色に比べて発光効率が低いという課題がある。これは、GaN と InN が熱力学的に混晶になりにくく、In が量子井戸層において凝集し、In の組成むらの生じることが原因の一つであると考えられている。X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS) は対象とする元素の周りの局所構造を解析できる手法であり、GaN/GaInN 量子井戸における In の凝集現象を捉えることができる。ウルツ鉱型構造を取る GaN では、Ga から見た第一近接は N であり、第二近接が Ga となる。GaN と InN の混晶である GaInN では、この Ga サイトを In が置換する。よって、Ga および In の配位数を求め、理想的な混晶状態の理論値と比較することで、凝集状態を議論することができる。しかしながら、一般に、XAS 解析では、スペクトルに影響する試料の構造パラメータ間に強い相関が存在することから、配位数のみを単独で決定するのは困難である。そこで、GaInN 活性層の In の凝集具合を議論することを目的に、In-K 端 X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) 測定を行い、その結果から精度良く配位数を算出する方法を検討した。

実験: c 面 GaN 基板上に形成した GaInN 単層膜(3nm 厚) に対して X 線を照射し、試料から生じる In Kα 蛍光 X 線の強度を 19 素子 Ge SSD(Solid State Detector) で計測することで XAFS スペクトルを取得した。このとき、視斜角が微小角となるように試料に対して X 線を入射させ、入射 X 線に対してほぼ直交する方向に検出器を配することで、In Kα 蛍光 X 線強度の増大と、試料からの余計な弾性・非弾性散乱の低減を図った。さらに、蛍光 X 線の検出の妨害信号となりうる試料からの強い回折 X 線を低減するために、面内で±1° の揺動を試料にかけながら測定した。

結果: 図 1 に得られた XAFS スペクトルから導出した In の周りの動径構造関数と、その第一近接配位圏(In-N) に対して FEFF[1] に基づいてフィッティングした計算結果を示す。また、この時に精度良く求めるために、配位数及び、配位数に特に強い相関を示す Debye-Waller 因子を、それぞれ取り得る範囲で系統的に変化させ、それら以外の構造パラメータ(原子間距離など)をフィッティングパラメータとして、実験と計算の残差二乗和を最小にするようにした。図 2 にフィッティングで得られた残差の大きさを示す信頼度因子(R 因子) の等高線図を示すが、谷が一つになっており、R 因子の最小値の点で配位数が精度良く求まることが示唆されている。当日は、第二配位圏までのフィッティング結果を示し、In の凝集性について議論する予定である。

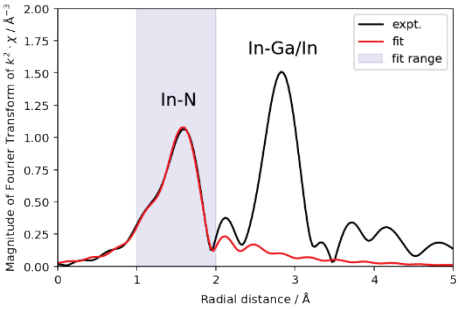


図 1. In 周りの動径構造関数(expt.) とそれに対するフィッティング結果(fit)。網掛けはフィッティング範囲を示す。

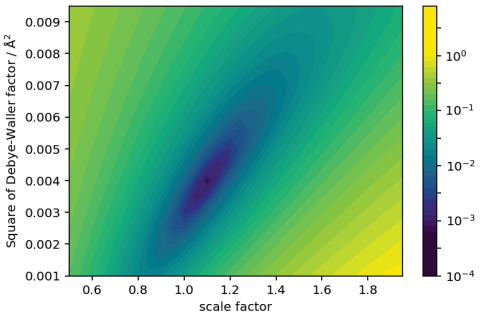


図 2. 配位数に相当するスケール因子(横軸)、Debye-Waller 因子(縦軸)に対するフィッティング結果の R 因子の等高線図。

参考文献:

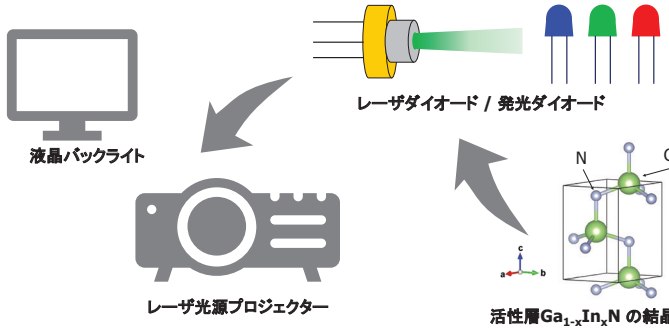
[1] S.I. Zabinsky et. al., *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).

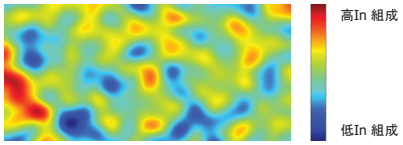
X線吸収分光法によるGaInN活性層の配位数精密解析法の検討

ソニー株式会社　稲葉 雄大, 工藤 喜弘

背景と目的

◆ GaN 系発光デバイスの高効率化に向けて、GaInN 活性層中のIn の凝集状態を正確に把握することが必要





$Ga_{1-x}In_xN$ 活性層でのIn 凝集のイメージ図

・In 凝集により発光特性が低下
・In 配位数により凝集を指標化可能

→ X線吸収微細構造(XAFS)による配位数の精密解析を検討

実験条件

◆ サンビームBL16B2@SPring-8 でXAFS 測定を実施

試料	:	c 面GaN 基板上に形成した$Ga_{1-x}In_xN$ 単層膜 (3nm) x = 0.25 程度（発光波長 緑帯）
吸収端	:	In-K 吸収端 (27.9 keV)
測定法	:	蛍光収量法
検出器	:	19 素子Ge SSD
測定時間	:	約12 時間 / 1 試料
測定範囲	:	光電子の波数k ~ 15 $Å^{-1}$ 程度まで
測定配置	:	微小角入射配置
その他	:	数え落とし低減のため、検出器前にAl アッテネータを設置 回折X 線の影響低減のため、測定中は±1° で面内に揺動

解析方法

◆ パラメータ間の相関を詳細に解析

1. FEFF[1]で散乱パスを計算
2. Larch[2] + Python で散乱パスの読み込み
3. 相関の強い2つのパラメータを、系統的に変化させ、全ての組み合わせを生成
4. 3. で生成したパラメータの組を固定し、他のパラメータを可変としてフィッティング

[1] Zabinsky et al., Phys. Rev. B 52, 2995 (1995).
[2] http://xraypy.github.io/xraylarch/

結果と考察

◆ 測定・解析結果

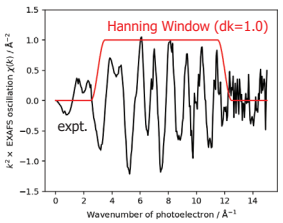


Fig1. EXAFS 振動測定結果

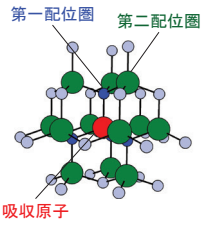


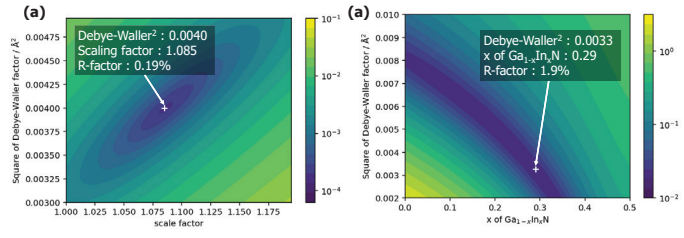
Fig2. フィッティングモデル

●フィッティング条件

・第一配位圏
散乱パス　：In-N (4 配位)
生成パラメータ組：Debye-Waller 因子, Scaling factor
可変パラメータ　：配位距離, 吸収端エネルギー

・第二配位圏：
散乱パス　：(1-x) In-Ga + x In-In (12 配位)
生成パラメータ組：Debye-Waller 因子, In の比率x
固定パラメータ　：Scaling factor (第一配位圏の結果)
可変パラメータ　：配位距離, 吸収端エネルギー

※フィッティングにおける配位距離、吸収端エネルギーの初期値は、可変パラメータと生成パラメータ組を上記と入れ替えて同様の等高線図解析を行うことで推定した。



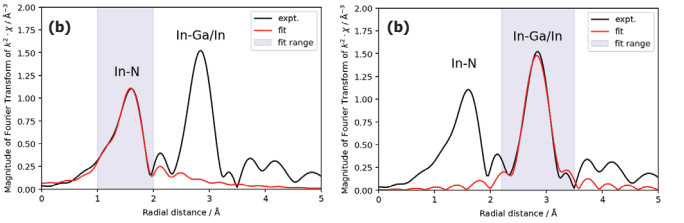


Fig3. 第一配位圏に対するフィッティング結果
(a) R因子の等高線図 (白十字が最小値の点)
(b)最もR因子が低い点のフィッティング結果

Fig4. 第二配位圏に対するフィッティング結果
(a) R因子の等高線図(白十字が最小値の点)
(b) 最もR因子が低い点のフィッティング結果

◆ 考察

・パラメータ組を生成し、等高線図を描く方法によってIn 周りの配位数中のIn 比率が0.29 と求まった。これは、想定しているIn 組成 x=0.25 程度よりも大きい。
→ In の凝集を示唆している。
・ただし、第二配位圏の等高線図では、第一配位圏に比べてR因子が同程度の領域が広く、値が一意に決まりにくい。
→ ・今年度導入予定の25素子SSD を利用することで、より高波数領域まで、S/N 良くデータを取得する。
・Debye-Waller 因子の影響を低減するために、10K 程度での冷却測定の実施を検討する。

S-09

2017B5050
BL16XU

ハイニッケル正極材料の化学結合状態分析

関西電力株式会社　橋上 聖

はじめに: リチウムイオン電池正極の課題として充放電に伴う容量低下が挙げられ、その要因として電解液分解および結晶構造変化などが報告されている。これらの抑制に向けて正極材料の表面修飾が検討されており、実際に良好な電気化学特性が報告されている。筆者らは噴霧熱分解で合成した $LiNi_{0.5}Co_{02}Mn_{03}O_2$ 正極材料表面に、貧溶媒を添加してリチウムイオン伝導性を有するメタホウ酸リチウムを修飾(Anti-solvent precipitation)することにより、充放電に伴う容量の低下を抑制した。その要因として電極/電解液間の界面抵抗減少や構成成分溶出の抑制を確認している。本検討では、種々の充放電状態で停止した正極の HAXPES 測定を行い、Ni, Mn, Co といった 3d 遷移金属や C, O, F などの化学結合状態を評価することで、さらなる要因の解明に取り組んだ。

実験: グローブボックス内のアルゴン雰囲気下でセルを解体後、正極をジメチルカーボネートで洗浄し、トランスファーベッセル内に取り付けて HAXPES 測定に用いた。測定は 7947 eV の励起エネルギーを用いた。エネルギー較正は Au $4f_{7/2}$ ピーク位置を 84 eV として行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV とした。全てのスペクトルは C 1s ピーク位置が 284.6 eV になるよう補正した。ピーク強度は各測定における最大のピーク強度が 1 となるよう規格化した。

結果: 1 サイクル後と 50 サイクル後に 4.5 V 充電状態とした未修飾電極、100 サイクル後の 4.5V 充電後に 1 μA となるまで定電圧充電した未修飾電極および、2 サイクル後と 50 サイクル後の 2.5V 放電状態における未修飾電極の Ni 2p, Co 2p ,Mn 2p HAXPES スペクトルを Fig. 1 に示す。Ni 2p について、1 サイクル後と比較して 50 サイクル後の 4.5V 充電電極では低結合エネルギー側に明瞭なショルダーが観察された。これは過電圧の上昇による放電状態の残存および表面における還元種の形成を示している。過電圧の影響を排除するため 100 サイクル後において 4.5V まで充電後に定電圧充電を行ったところショルダーが消失した。NiO 分解の可能性があるため、測定条件を検討中である。放電状態ではサイクル前後において大きな違いは見られなかった。Co 2p については、Ni 2p と比較すると僅かであるが、50 サイクル後の 4.5V 充電電極の高結合エネルギー側にショルダーが見られ、放電状態の残存および還元種の形成が示された。一方、放電状態では 50 サイクル後に高結合エネルギー側にショルダーが見られ、これが還元種の形成を示していると考えられる。Mn 2p については充電状態と比較して放電状態では高結合エネルギー側にシフトしている傾向があるが系統的な変化は見られなかった。当日は他元素および表面修飾電極の HAXPES スペクトルについても報告する。

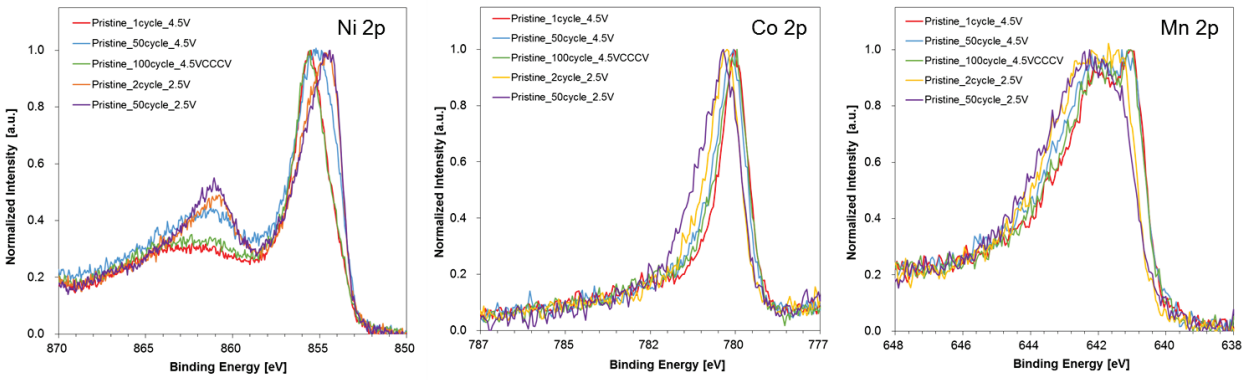


Fig. 1 Ni 2p, Co 2p and Mn 2p HAXPES spectra of the pristine samples at various charged states.

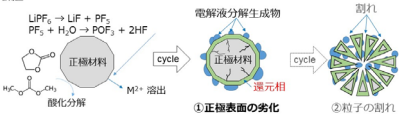
2018.9.6-9.7
第15回SPring-8産業利用報告会

ハイニッケル正極材料の化学結合状態分析

関西電力株式会社　○橋上　聖，吉田　洋之，立松　正幹，出口　博史
株式会社電力テクノシステムズ　野口　真一

研究の背景

実用化されている層状リチウム遷移金属酸化物系の高エネルギー密度化に向けて、ハイニッケル化と高電位充電が試みられているが、充放電サイクルに伴う容量低下が課題



①正極表面の劣化　②粒子の割れ

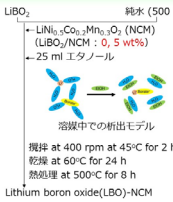
①正極表面の劣化
- 結晶構造変化による還元相生成
- 電解液分解による生成物析出

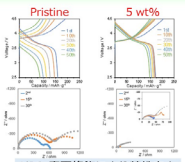
←表面修飾で抑制

②粒子の割れ
- 粒界割れで反応面積が増加して①が加速
- 微粒子化により粒子間の伝導パスが阻害

←添加物で抑制

研究の目的





$LiBO_2$表面修飾により特性向上

表面修飾の効果を確認するため
硬X線光電子分光を用いて
サイクル後の正極材料表面における
遷移金属の還元種の検出を試みた

実験条件

電気化学測定

Synthesized Cathode Particles (80 wt%)
+
Acetylene Black (10 wt%)
+
Polyvinylidene Fluoride (10 wt%)
↓
Slurry
↓
Coated on an Al Foil
↓
Dried at 120°C for 24 h under Vacuum
↓
Cathode

W.E. : Synthesized Cathode
C.E. : Li Metal
Separator : Celgard ®2400
Electrolyte : 1M $LiPF_6$ (EC:DMC = 1:2 vol.)

Fig. Coin-type Cell

Constant Current
1C(200 mAg^{-1})
2.5-4.5 V
30°C
50 or 100 cycle

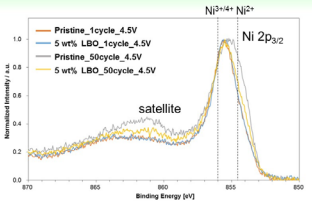
Constant Voltage(CV)
1 μA
4.5 V
30°C

硬X線光電子分光（HAXPES）測定

・GB内のAr雰囲気下で、充放電試験後のセルを解体後、正極をジメチルカーボネートで洗浄し、トランスファーベッセル内に取り付けた。
・全てのスペクトルはC 1sピークが284.6 eVになるように較正した。
・ピーク強度は各測定における最大のピーク強度が1となるよう規格化した。
（測定は7947 eVの励起エネルギーを用い、エネルギー較正はAu $4f_{7/2}$ピーク位置を84 eVとして行い、検出器のパスエネルギーは200 eVとした）

Pristineと5 wt%の充電状態

Ni

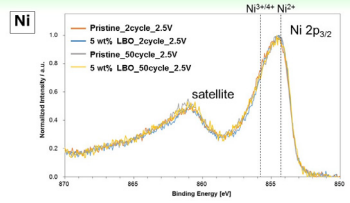


ショルダーは過電圧による放電状態残存（還元種と区別不可）と考えられる

R. Gottschall, Inorg. Chem. 37 (1998) 1513-1518.

Pristineと5 wt%の放電状態

Ni



表面修飾やサイクルによりピーク形状が変化しないことが確認された

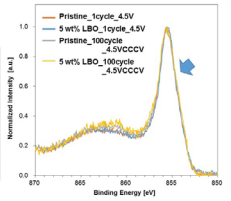
Pristineと5 wt%の100cycle後4.5VCCCV

Ni

過電圧の影響を除去するため、
100サイクル後に4.5Vまで充電後、
定電圧充電を実施した

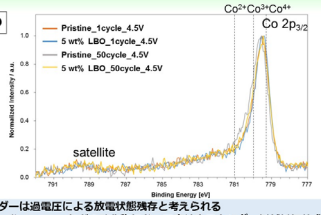
未修飾電極と5wt%電極の
いずれもショルダーが消失する
結果が得られた

充放電の際に還元種の生成・溶解が
生じる可能性が示唆された



Pristineと5 wt%の充電状態

Co

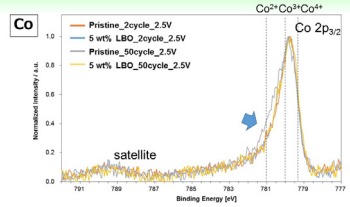


ショルダーは過電圧による放電状態残存と考えられる
($NiCo_2O_4$や$Ca_3Co_4O_9$などの酸化物において高結合エネルギー側が低価数成分に帰属)

Y. Huang, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 11459-11470.　J. Li, S. Xiong, Y. Liu, Z. Ju, Y. Qian, ACS Appl. Mater Interfaces 5, 981-988 (2013).

Pristineと5 wt%の放電状態

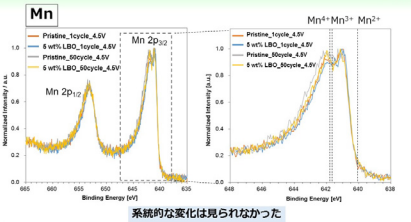
Co



未修飾電極のサイクル後で還元種が示唆された

Pristineと5 wt%の充電状態

Mn

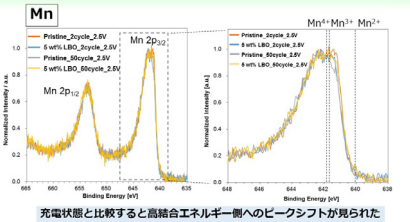


系統的な変化は見られなかった

K. Shimoda, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 5909-5916.

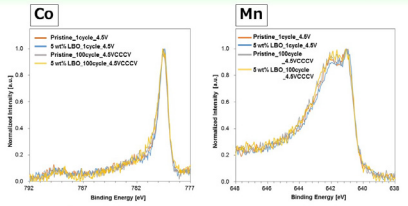
Pristineと5 wt%の放電状態

Mn



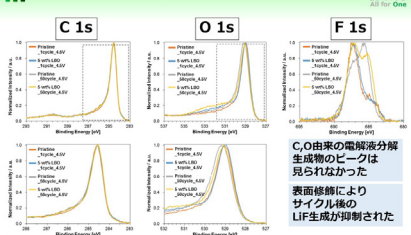
充電状態と比較すると高結合エネルギー側へのピークシフトが見られた

Pristineと5 wt%の100cycle後4.5VCCCV



サイクル後にショルダーが見られたが、差は小さかった

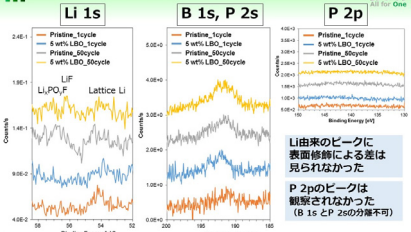
Pristineと5 wt%の充電状態



C, O由来の電解液分解生成物のピークは見られなかった

表面修飾によりサイクル後のLiF生成が抑制された

Pristineと5 wt%の充電状態



Li由来のピークに表面修飾による差は見られなかった

P 2pのピークは観察されなかった
（B 1s と P 2sの分離不可）

まとめ

ハイニッケル正極材料（$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$）の表面修飾を行い、充放電に伴う容量低下抑制メカニズムの解明に取り組んだ

Ni
- 定電流充電後の充電末では過電圧により放電状態が残存するため還元種が検出できない
- 100サイクル後に4.5VでCVをかけることで低価数側のショルダーが消失した
- 充放電サイクルによるNiOの生成や電位によるNiO溶解を調べる必要がある

Co
- 未修飾サイクル後の放電状態において活物質表面の還元種(CoO)の形成が示唆された

Mn
- 充電状態と放電状態でピーク位置が変化しており、その要因は調査中

C, O, F, Li, B, P
- LiF生成抑制以外に大きな変化は見られなかった

今後、CV時の電位を変化させた正極材料やハイニッケル正極材料の放電状態に対して測定を行い、還元種の検出を試みる

S-10

2016A5350, 2016B5350, 2017A5350, 2017B5350
BL16B2

石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する熱分解温度の影響

一般財団法人 電力中央研究所　池田 敦、梶谷 史朗、梅本 賢、山本 融、秋保 広幸
株式会社 電力テクノシステムズ　野口 真一

はじめに: 石炭ガス化プロセスは、主に揮発分が放出する熱分解反応と、チャー（残存する未燃粒子）のガス化反応に大別される。石炭ガス化プロセスの律速段階であるチャーガス化反応においては、チャー中に含まれるミネラル分が触媒として作用することが知られている。熱分解温度とチャーガス化反応性との関連を検討する目的で、熱分解温度の異なるチャーを調製し、それらのガス化反応性を解析したところ、チャーに含まれる鉄が反応性に大きく寄与している可能性を示す石炭が見受けられた。しかし鉄に関しては、触媒作用のメカニズムが明らかになっておらず、基礎的な知見の蓄積が求められる。鉄の化学形態が触媒作用のメカニズム解明において重要な項目の一つであると考えられるため、本報告では、チャーに含まれる鉄の化学形態を明らかにし、熱分解温度が鉄の化学形態に与える影響を検討することを目的に、放射光による X 線吸収微細構造（XAFS）分析技術を適用した結果を報告する。

実 験: 鉄（Fe-K）の X 線吸収端スペクトルの測定は、SPring-8 の産業用専用ビームライン BL16B2 において透過 XAFS 法により行った。透過 XAFS 法では、試料の前後に配置したイオンチャンバーにより照射 X 線強度および透過 X 線強度を計測した。XAFS スペクトルの解析は、解析ソフト Athena を用いて行い、X 線吸収端スペクトルの抽出、バックグラウンドの除去、規格化等の一連の処理を行った。

結 果: チャーには、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄が灰分の主要成分として含まれており、そのうちカルシウムや鉄はチャーのガス化反応速度を上昇させる触媒作用を有する。カルシウムについては、イオン交換性カルシウムが触媒として作用するが、鉄については、触媒作用のメカニズムが明らかでない。そこで、熱分解温度が 1100℃、1400℃で調製したチャー（それぞれ 1100℃チャー、1400℃チャーと表記）および標準物質に含まれる鉄の XAFS スペクトルをそれぞれ取得し、チャーに含まれる鉄の化学形態について検討を行った。

得られた鉄の吸収端近傍の XAFS スペクトルを図 1 に示す。それぞれのチャーに含まれる鉄の XAFS スペクトルをフィッティングにより解析した結果、複数の標準物質の総和で表現できる見込みを得た。その結果から、チャーに含まれる鉄の化学形態およびその構成比が熱分解温度によって異なることが明らかになった。XAFS 分析技術を適用することで、鉄の触媒作用のメカニズムを解明するための重要な知見が得られた。

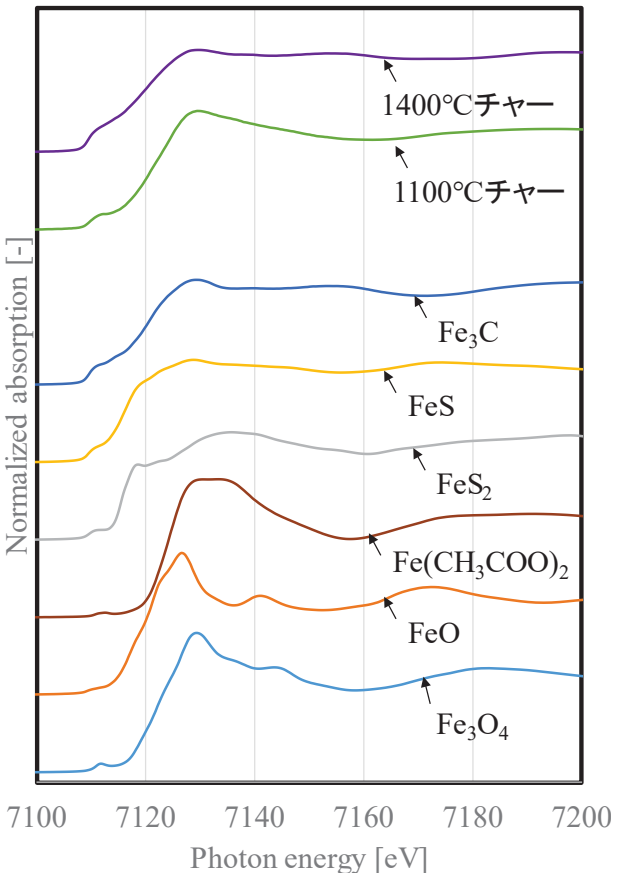


図 1　鉄の吸収端近傍の XAFS スペクトル

謝 辞: この成果の一部は、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)の委託業務の結果得られたものです。

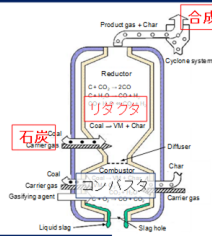
石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する熱分解温度の影響

S-10

池田　敦[1*]，梶谷　史朗[1]，梅本　賢[1]，山本　融[1]，秋保　広幸[1]，野口　真一[2]
[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
[*]E-Mail : a-ikeda@criepi.denken.or.jp

背景・目的

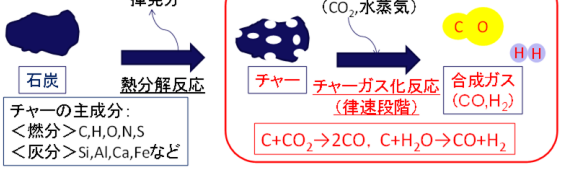
石炭ガス化複合発電（IGCC）で利用されるガス化炉



リダクタ内で
石炭の熱分解反応・チャーのガス化反応
が進行

適切なガス化炉の設計・運用のため、
チャーのガス化反応性を把握することが重要

石炭ガス化プロセス



チャーの主成分：
＜燃分＞C,H,O,N,S
＜灰分＞Si,Al,Ca,Feなど

チャーガス化反応に寄与する影響因子

・炭素の活性点の数（炭素構造・表面積）
・細孔構造
・ミネラル分の触媒作用

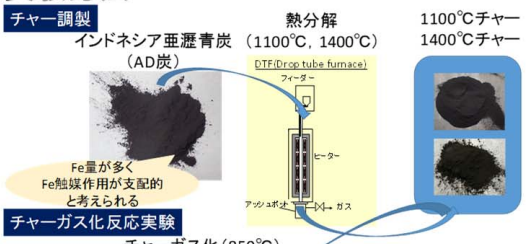
Na,Kなどのアルカリ金属
Caなどのアルカリ土類金属　→ 石炭中に高分散したイオン交換性カチオン
Feなどの遷移金属　→ 触媒作用を示す鉄の存在形態が明らかでない

目的

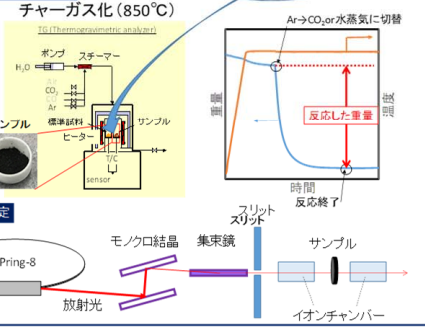
チャー中のFeに関する触媒作用のメカニズムを解明するために、XAFS分析技術を用いてFeの化学形態を把握する。

実験方法

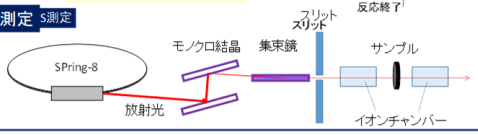
チャー調製



チャーガス化反応実験



XAFS測定 S測定



＜測定サンプル＞AD炭，1100℃チャー，1400℃チャー
＜鉄標準試料＞Fe_3O_4，FeO，FeS_2，FeS，$Fe(CH_3COO)_2$，炭化鉄（主成分：Fe_3C）

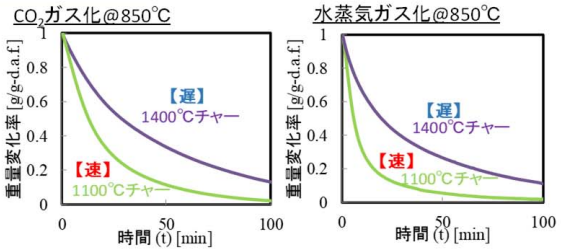
サンプルのXANESスペクトルに対して、標準試料のスペクトルおよびデータベース[1]を用いてフィッティングを実施

1) Hephaestus software, https://bruceravel.github.io/demeter/

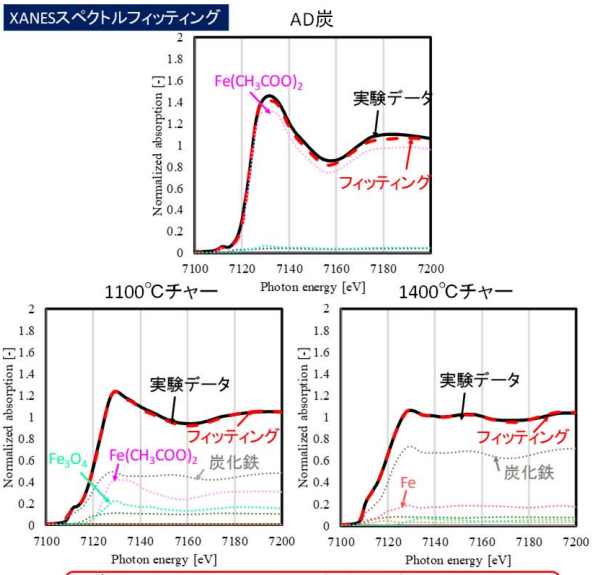
CRIEPI Central Research Institute of Electric Power Industry

実験結果

チャーガス化反応性

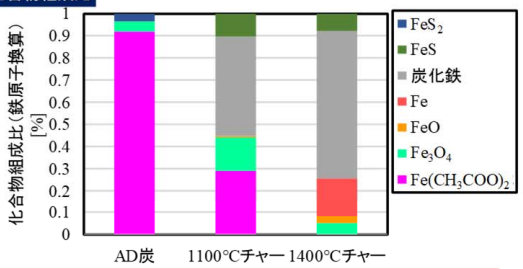


XANESスペクトルフィッティング



いずれのXANESスペクトルにおいても、標準試料のスペクトルの和で表現することができた

鉄化合物組成比



AD炭に含まれる鉄の90%以上はカルボキシル基と結合した鉄として存在
低温チャーほどカルボキシル基との結合（高分散）が残存しており、
高い触媒作用を示す

まとめ

・チャーのガス化反応性：1100℃チャー＞1400℃チャー
・AD炭に含まれる鉄の化合物：90%以上がカルボキシル基と結合した鉄として存在
・カルボキシル基と結合した鉄の含有量：1100℃チャー＞1400℃チャー

→ 低温チャーほど高分散の鉄が残存し、高い触媒作用を示す

謝辞

この成果の一部は、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）の委託業務の結果得られたものです。

S-11

2017A5360, 2017B5360
BL16B2

リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析

(株)東芝　沖 充浩　盛本 さやか　原田 康宏　高見 則雄
東芝インフラシステムズ(株)　伊勢 一樹

【諸言】

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在のEVは、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げになっている。そのため、航続距離の伸長を目指して電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりする EV 開発が進められている。しかし、実用上の利便性を向上させるには充電時間の短縮も必要である。東芝は、負極にチタン酸リチウム(LTO)を用いた急速充電・安全性・寿命に優れた二次電池 SCiB™ を開発し製品化している。一方で、LTO は黒鉛よりも電位が約 1.5 V と高いため単セル電圧が低く、エネルギー密度がやや低いといった側面がある。そこで、チタン酸リチウムの特長を残しつつ、高容量化できる新規負極材料として、チタンニオブ酸化物($TiNb_2O_7$:TNO)に着目し、開発を始めた。この材料の理論容量は 387 mAh/g であり、チタン酸リチウムに対して重量当たりで約 2 倍の高エネルギー密度化を図れる可能性があるため、EV に向けた応用が期待される。今回、独自に開発した合成方法により、理論容量に近い実容量を実現することができた。新規合成法により作製した TNO 活物質について、高容量化のメカニズム解析を行ったので、報告する。

【実験】

従来の合成法である固相合成法と、新規に開発を行った水熱合成法により、それぞれ TNO 活物質を作製した。これらの活物質を用いて、電極を作製し、Ar ボックス内で対極および参照極を Li 金属とする三電極式ガラスセルを作製した。TNO 電極の Li 挿入量を変えた電極を用意し、Li 挿入時の価数変化と結晶構造を調査するために、XAFS、XRD などの測定を行った。XAFS 測定は SPring-8 の専用ビームライン BL16B2(サンビーム BM)において実施し、Ti-K, Nb-K の吸収スペクトルを取得した。電極は PE 製ラミネートフィルム内に封止し、大気非暴露の状態で、透過法により測定を行った。

【結果】

XAFS 測定の結果より、TNO電極の Li 挿入量が増加するにしたがって、Ti-K 及び Nb-K の XAFS スペクトルは低エネルギー側にシフトした。ある一定の強度におけるエネルギー値とLi挿入量の関係をプロットすると、固相合成TNO電極と水熱合成TNO電極共に、ピーク位置のエネルギー値は Li 挿入量に対してほぼ線形に変化していく傾向が見られた。よって、Ti、Nb 元素において同時多発的に価数変化が行われていく挙動であった。また、XRD 測定による格子定数の算出結果より、格子定数膨張・収縮の傾向に差が現れることを確認した。これらの測定の他に、電気化学測定の結果などを踏まえ、新規合成法TNO活物質における高容量化のメカニズムを明らかにすることが出来た。詳細は当日報告する。

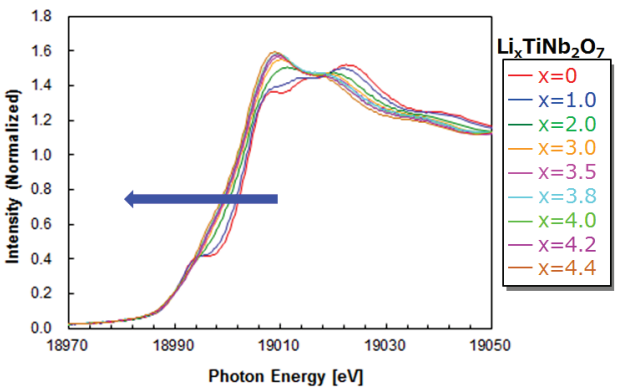


Fig. 1. 水熱合成 TNO 電極の Nb-K 吸収端 XAFS スペクトル

リチウムイオン電池用新規負極材料のXAFS解析

株式会社 東芝　沖 充浩, 盛本 さやか, 伊勢 一樹, 原田 康宏, 高見 則雄

背景

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在のＥＶは、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げになっている。そのため、航続距離の伸長を目指し、電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりするEV開発が進められている。

- 走行距離の伸長を目指した**高エネルギー密度化**
- リユースや中古車市場へ向けた　**長寿命化**
- 数分で可能な**急速充電**
- **安全性**
- **低コスト化**

東芝のリチウムイオン二次電池 SCiB™ とは

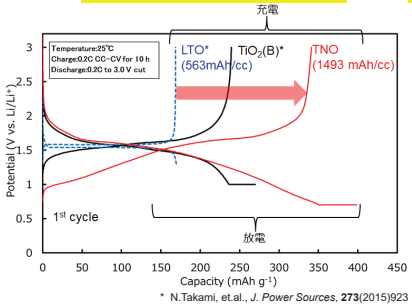
負極にチタン酸リチウム(LTO)を使用

従来の黒鉛負極とチタン酸化物系負極との比較

負極材料	LTO	TiO_2 (B)	$TiNb_2O_7$ (TNO)	黒鉛
結晶構造	スピネル型	単斜晶系（C 2/m）	単斜晶系	六方晶系
酸化還元対	Ti^{4+}/Ti^{3+}	Ti^{4+}/Ti^{3+}	Ti^{4+}/Ti^{3+} Nb^{5+}/Nb^{3+}	C_6/C_6
真密度(g/cm³)	3.41	3.73	4.34	2.25
質量当たりの容量*1 (mAh/g)	170	335	**387**	372
体積当たりの容量*1 (mAh/cm³)	580	1250	**1680**	**837**
電極電位（V vs. Li *2）	1.55	1.6	1.6	0.2

*1：単位格子当たりの理論値
*2：金属電極Liの平衡電位を0V基準にした電位

負極の充放電曲線の比較



* N.Takami, et.al., *J. Power Sources*, **273**(2015)923

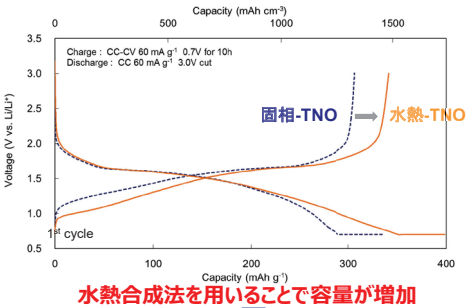
TNOは体積当たりの容量がLTOの3倍

水熱合成によるTNO活物質の作製

溶液混合・撹拌 → pH調整 → 水熱合成 → 純水洗浄 → 凍結乾燥 → 大気焼成 → スクロース混合 → Ar雰囲気による炭化 → 粗粒解砕（湿式遊星ボールミル） → Cコート水熱合成 TNO活物質

（従来法：固相合成法）

水熱合成によるTNOの高容量化

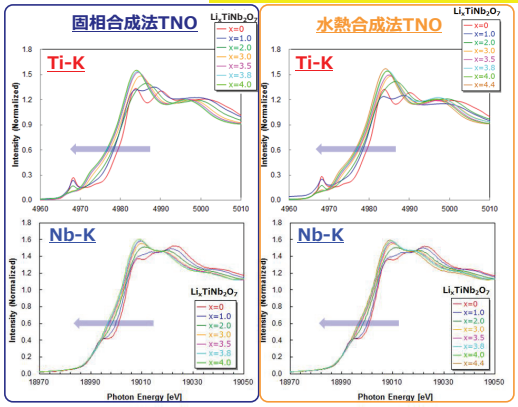


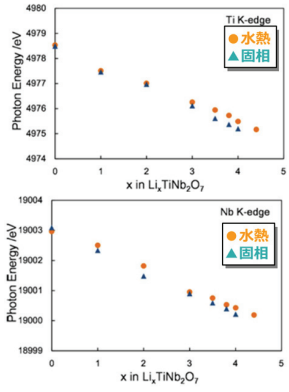
水熱合成法を用いることで容量が増加

容量が増加したメカニズムを調査

結果および考察

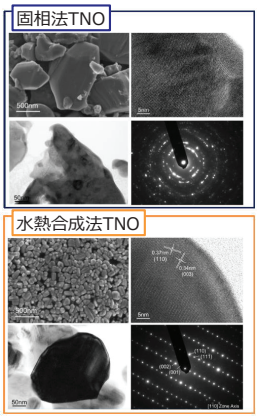
XAFS測定によるLi挿入時の構造変化の確認





- **固相/水熱合成品ともに 吸収端エネルギーはLi挿入量に対してほぼ線形に変化**
  ⇒Ti, Nb元素において同時に価数が変化
- **水熱合成品では x=4.0以上の領域においても線形変化が継続**
  ⇒TNOにおいて4個以上のLi挿入が行われていることを示唆

活物質粒子のSEM/TEM観察結果

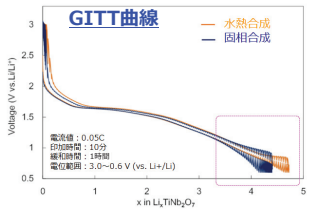


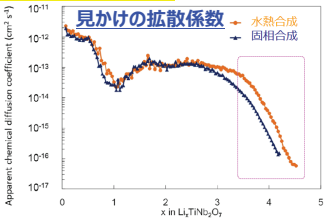
固相法TNO
- 活物質の一次粒子：約1μm
- 格子縞：一次粒子内で同一方向を向いていない
- SAEDパターン：一次粒子が多結晶

水熱合成法TNO
- 活物質の一次粒子：約50-300nm
- 格子縞(003)面: 0.34nm (001)面：0.37nm
- SAEDパターン：[110]入射方向 規則的な回折スポット

水熱合成TNOは粒子径が小さく
一次粒子内で結晶方向が整っており
単結晶に近い構造

GITT*解析による拡散係数の算出





- 固相合成においても十分に緩和時間をおいて評価するとx=4以上の容量が見られる
- 水熱合成品は過電圧が小さくLi挿入量が増加する傾向

X=3.5以上で見かけの拡散係数が1桁向上

b軸方向の拡散チャンネルが一次粒子内で整ったためバルク内へ円滑にLiが挿入可能に

＊GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)：電気化学的測定手法の一種で、電流を制御し、電圧の過渡応答を解析

まとめ

高速充電、長寿命、安全性を備えた高容量負極材料としてTNOに着目した。TNOは従来の作製法である固相合成法よりも、新たな水熱合成法により作製したものを用いることで容量が増加したため、そのメカニズムについて調査を実施した。

- **XAFS解析**：バルクへのLi挿入において遷移金属元素が電荷補償していることを確認
- **SEM/TEM観察**：水熱合成品は{001}面配向を有し単結晶に近い微粒子構造
- **GITT解析**：Li挿入量が3.5個以上において見かけの拡散係数が1桁向上することを確認

水熱合成法により結晶性の高い微粒子を作製可能であり
拡散性の向上による速度論的な改善により
高容量化できることを明らかにした

TOSHIBA

S-12

2017B5060
BL16XU

次世代メモリ向け試料の電圧印加 HAXPES 測定

(株)東芝 研究開発センター 藤井 景子、 吉木 昌彦、 加藤 侑志、 ブヤンダライ アルタンサルガイ

はじめに: スピン軌道トルク効果および磁気異方性を電圧制御する VCMA(Voltage Control Magnetic Anisotropy)効果を書き込み手段に用いた次世代磁気抵抗メモリ、VoCSM(電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory)の開発が行なわれている[1]。VoCSM は選択書込みをしたい MTJ(Magnetic Tunnel Junction)素子に電圧を印加して素子下部の電極層に電流が流れることで、複数ビットの一括および選択的な書き込みが可能で、高速かつ省電力な不揮発性メモリとして期待されている。これまでに X 線吸収微細構造解析(XAFS; X-Ray Absorption Fine Structure)により、試料の下地層に Ir を適用した場合に磁性層の結晶性が良く bcc 構造を持ち、巨大 VCMA 効果が期待できることが分かっている[2]。この Ir 下地試料の VCMA 効果発現のメカニズムの解明に向け、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の試料を構成する各層の電位分布を知る目的で、外部から電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加条件下での硬 X 線光電子分光法(HAXPES; Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy)測定を開始した。

実験: 試料は、Ta(3 nm)/MgO(10 nm)/CoFe(2 nm)/Ir(10 nm)/Cr(10 nm)/MgO(3 nm)/CoFeB(2 nm)/Ta(3 nm)/SiO_2/Si 基板の構造を持ち、Ta が電極層にあたる。素子抵抗が低く大電流を流せないため、Ta 電極サイズをサブミリ角以下の面積で残して加工し、外部から電圧印加が可能なコンタクト部として Au パッドを設けた試料を作製した。これを電圧印加用の試料ホルダーに設置し、電圧を−1.0 V〜+1.0 V の範囲で印加した HAXPES 測定を行った。光学系の測定条件は、励起エネルギー:7947.42 eV、光電子検出角度:89 度、パスエネルギー:200 eV とした。

結果: 電圧印加HAXPES実験によって得られた光電子スペクトルについて、Mg1sを例に、Mg1sスペクトルの強度(バックグラウンドを差し引いた後の信号の面積)で規格化したものをFig1に、測定した各元素の光電子スペクトルについて、測定時にグランドとして用いたIrを基準にした相対ピークシフトをFig2に示す。Fig2から、絶縁層であるMgO層内で電圧降下が大きいことが分かった。他の元素を含む光電子スペクトルやスペクトル形状については、当日報告する。

謝辞: この研究の一部は、内閣府と国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST) の革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の支援を受けて行ったものである。

References : [1] T. Inokuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 252404 (2017). [2] Y. Kato *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 053007 (2018).

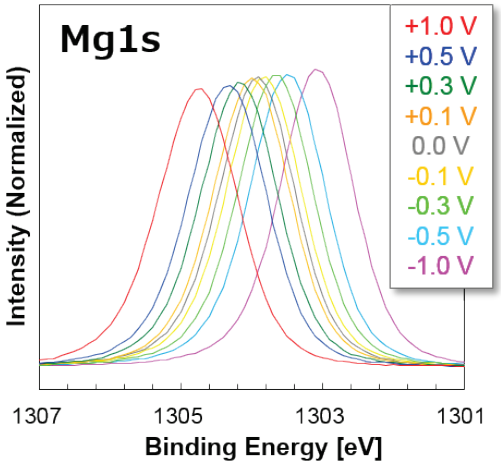


Fig.1. Mg1s spectra with bias applied (−1.0V〜+1.0 V).

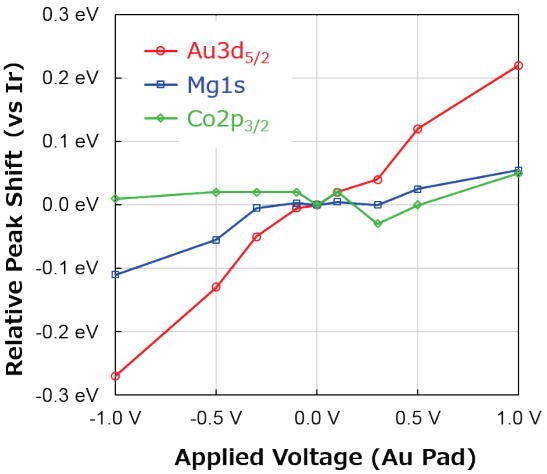


Fig.2. Relative peak shifts between every spectra ($Au3d_{2/5}$, Mg1s, $Co2p_{3/2}$) and $Ir3d_{2/5}$.

TOSHIBA

第15回 SPring-8 産業利用報告会 (2018)

次世代メモリ向け試料の電圧印加HAXPES測定

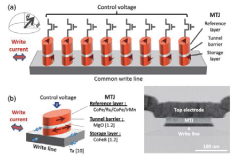
（株）東芝 研究開発センター　○藤井 景子、吉木 昌彦、加藤 侑志、ブヤンダライ アルタンサルガイ

概要

次世代磁気抵抗メモリとして開発中のVoCSM（電圧制御型スピントロニクスメモリ：Voltage-Control Spintronics Memory）では、電圧によって磁気異方性が変化するVCMA（Voltage Control Magnetic Anisotropy）効果を書込み手段に用いている．このVCMA効果の発現メカニズムは確定しておらず、電圧印加時にデバイスを構成する各層の電圧分布が分かれば、メカニズムの解明やデバイスの性能向上に繋がると期待される．本研究では、HAXPES装置内で電圧印加しながら測定が可能なVoCSM構造の試料を作製し、電圧印加HAXPES測定を試みた．

背景と目的

VoCSM（Voltage-Control Spintronics Memory）



引用：T. Inokuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 252404 (2017).

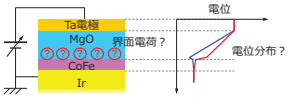
SOT（スピン軌道トルク）とVCMA効果により書込みを行う次世代磁気抵抗メモリ．

- 書込みしたいセルにのみ電圧を印加することで選択書込み（＝低電流書込み）が可能
- 複数ビットを一括で書き込み可能

⇒ **高速および省電力なメモリとして期待**

電圧印加HAXPES実験

VoCSM動作時の電位分布は？



VoCSM構造をもつ試料の積層方向に電圧を印加した状態でHAXPESを測定．

- 各層の構成元素に由来する内殻ピークのシフト量や形状を測定
- 深さ方向の電位分布を非破壊で評価

⇒ **VCMA（Voltage Control Magnetic Anisotropy）効果の発現メカニズム解明とデバイス性能向上**

課題

VoCSM構造試料の電圧印加HAXPES測定における課題

① **素子抵抗が小さいため、電流が流れすぎる**
実素子では1 kΩ/μm² 程度 ⇒ 1 Vで1 mA/μm²

② **素子面積を大きくできないため、測定感度が低い**
素子面積は最大 0.002 mm² 程度（許容電流 2 Aと仮定）

③ **電極が小さいため、配線とのコンタクトをとりにくい**

作製試料

電圧印加HAXPES用 VoCSM構造［単位：nm］

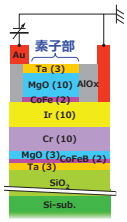
Ta(3)/MgO(10)/CoFe(2)/Ir(10)/Cr(10)/MgO(3)/CoFeB(2)/Ta(3)/熱酸化Si基板

① **MgOバリア層を実素子よりも厚膜化**
膜厚を3 nm ⇒ 10 nmにして高抵抗化

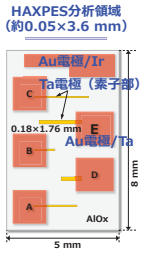
② **分析領域の形状に合わせた電極を検討**
位置合わせと測定感度を考慮した5種類の電極パターン

③ **配線コンタクト用のAu電極を形成**

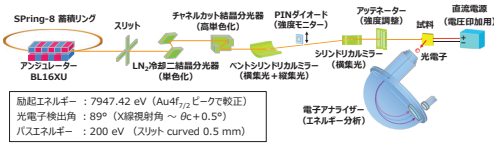
試料構造（断面）



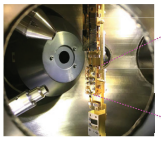
電極パターン(上面)



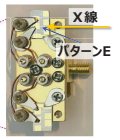
電圧印加HAXPES実験



サンビーム BL16XUでのHAXPES測定



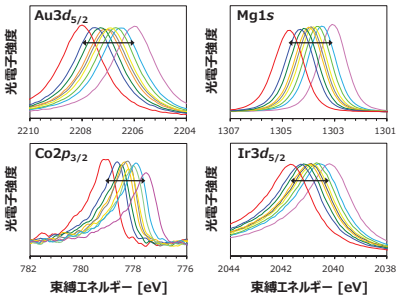
HAXPES試料ステージ

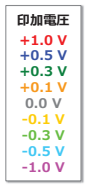


電圧印加ホルダー

- パターンE（約0.31 mm²）の素子で測定
- Ir層をGNDとして、Ta電極層に電圧を印加
- 印加電圧を0 V～±1.0 Vの範囲で変えて、Ir層より表面側の層から放出される Au3$d_{5/2}$、Mg1s、Co2$p_{3/2}$、Ir3$d_{5/2}$ ピークを測定

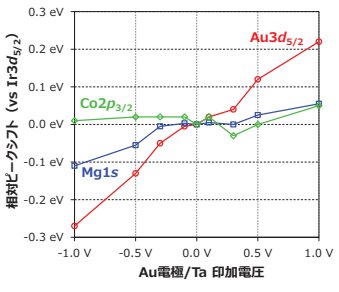
結果および考察





各元素の電圧印加時の光電子スペクトル

電圧印加によってピークがシフトするほか、Mg1sとCo2$p_{3/2}$は層内での電位勾配によりピーク形状も変化．



電圧印加に伴うピークシフト量

ピークシフト量は元素（深さ）によって異なり、電圧印加の極性でシフト量が非対称．

- 電圧印加にともなう相対ピークシフト量は、元素によって異なる
  ⇒ **バリアであるMgO層とCoFe層の間で電圧降下が大きい**
- 電圧印加にともないMg1sとCo2$p_{3/2}$のピーク形状が変化する
  ⇒ **MgO/CoFe界面にダイポール生成？**（モデルを考察中）
- 印加電圧が1 Vでも、Au電極/TaとIr層の電位差は0.3 V以下しかない
  ⇒ **素子外部の測定系で電圧降下が発生**（GND用コネクタの終端抵抗が原因）

まとめ

- **次世代磁気抵抗メモリVoCSMについて、VoCSM構造をもつ試料で電圧印加HAXPES測定を行い、非破壊での電圧分布評価を試みた．**
- **低抵抗のVoCSM構造において、測定感度を上げるため、膜厚および電極形状を工夫した試料を作製した．**
- **電圧印加にともなう光電子ピークのシフトおよび形状変化が確認され、実用的な測定感度で電圧印加測定が可能であることが分かった．**
- **今後、本手法を用いて詳細な解析を行ない、VCMA効果の発現のメカニズム解明やデバイス特性の向上を目指す．**

謝辞：この研究の一部は、内閣府と国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST) の革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の支援を受けて行ったものである．

S-13

2015B5060, 2016A5060, 2016B5060, 2017A5060
BL16XU

硬 X 線光電子分光法(HAXPES)による 強誘電体 HfSiO キャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析

東芝メモリ、東芝研究開発センター[2)] 臼田宏治、上牟田雄一、株柳翔一、吉木昌彦[2)]、富田充裕、斎藤真澄

はじめに: HfO_2を代表とするHf系絶縁膜は、MOSFETの高性能化に不可欠の高誘電率ゲート絶縁膜として注目される一方で、強誘電性が発現する[1]事が報告されて以降、強誘電性トンネル接合(Ferroelectric Tunnel Junction:FTJ)型メモリ向け材料としても期待されるようになった[2,3]。既に検討が進んでいるペロブスカイト構造酸化物と比べて結晶構造が単純で 10nm 程度と薄いにも関わらず強誘電性が発現する点が特徴である。ここに実素子構造での強誘電体層の状態解析はデバイス特性向上に向けて重要であるが、厚い電極越しに非破壊で状態解析を行う手法には検討の余地がある。そこで今回、HAXPES による埋もれた強誘電体層の化学結合状態の解析法を検討した。

実験: 試料は、Si 基板上に TiN 膜を堆積した後、HfSiO 膜を ALD 法で堆積した。さらに上部 TiN 膜を 10nm 堆積した後に強誘電性発現のための結晶化アニールを行った。薄膜の化学結合状態解析には、上部 TiN 薄膜越しに強誘電性薄膜の化学結合状態を直接評価可能な HAXPES 測定(SPring-8、BL16XU、励起エネルギー:7943.95 eV、ビーム径:H0.05×W0.03(mm^2)、電子アナライザー:SCIENTA R4000)と、比較のため XPS 測定(Kratos、AXIS-ULTRA、線源:モノクロ Al-Kα (1486.7 eV)、分析領域:約 0.6×0.9(mm^2)、TOA:90 度、パスエネルギー:40eV(narrow)、測定条件:Hybrid(磁場併用)モードを並行して実施した。

結果: HAXPESの適用メリットは、1) 励起X線エネルギーが約8keVと高く、より大きな検出深度が実現でき、2) XPSでは不可能な深い内殻準位の励起が可能である点にある。前者に関し、実デバイス構造と同等の10nmと厚いTiN電極直下の埋もれた強誘電体層の化学結合状態をHf3dスペクトルで測定した所、明確なピークが確認できた(Fig.1)。熱処理によってHfの低エネルギー側の化学状態が消失する事から、TiN膜成膜時の成膜法由来の強誘電体層のN化が関与していると示唆される。他方、ラボ装置で測定が不可能なTi1sスペクトルを、ラボXPS装置で汎用的なTi2pスペクトルに代えて取得した所、熱処理前後の僅かなTiの化学結合状態変化を明瞭に解析可能である事も確認できた(Fig.2)。Ti2pスペクトル構造が複雑でフィッティングによる解析が容易でない点で、ピーク分裂の無いTi1s測定を行えば、より精度の高い化学結合状態変化解析が可能と期待される。以上、実素子と同等構造の厚い上部電極越しに埋もれた強誘電体層の化学結合状態解析を実施した所、非破壊で明瞭なスペクトル解析が実施可能である事を確認した。更に、Hf3dおよびTi1sスペクトルの測定を実施すれば、強誘電体層のより正確な化学結合状態評価が期待できる事も示された。即ち、HAXPES評価は、実素子の埋もれた強誘電体層の詳細な化学結合状態解析に有効である。

References: [1] T.S. Boske et al., Appl. Phys. Lett., 99, (2011) 102903. [2] Y. Kamimuta et al., SISC., (2015) 6.10. [3] S. Fujii et al., Symp. of VLSI tech., (2016) T14.3.

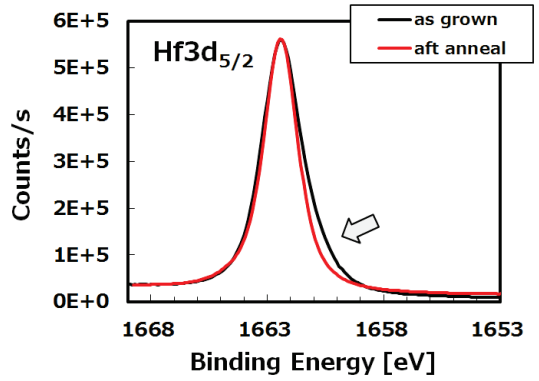


Fig. 1 HAXPES (Hf3d5/2) spectra for 10nmTiN/HfSiO/TiN MIM capacitor before (black) and after (red) heat treatment for crystallization.

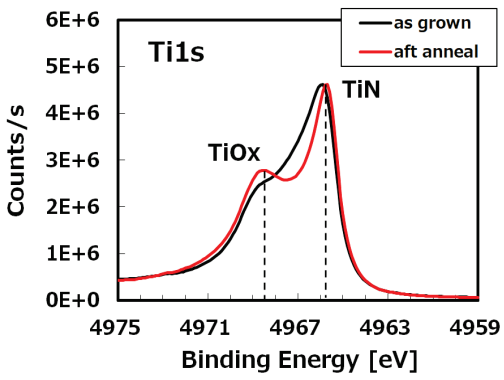


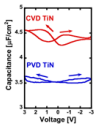
Fig. 2 HAXPES (Ti1s) spectra for the MIM capacitor before (black) and after (red) heat treatment for crystallization.

硬X線光電子分光法（HAXPES）による 強誘電体HfSiOキャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析

東芝メモリ（株）　メモリ技術研究所　デバイス技術研究開発センター、（株）東芝 研究開発センター[2)]
臼田宏治、上牟田雄一、株柳翔一、吉木昌彦[2)]、富田充裕、齋藤真澄

Background

- Ferroelectricity in doped HfSiO has attracted much attention [1], since the HfSiO FTJ device has achieved nA-range operation current, and reduction of operation voltage while maintaining high on/off ratio [2].
- The effects of process, such as doping material, film thickness, and annealing temperature [3] on electrical properties have been eagerly investigated.



[1] T.S. Boske et al., Appl. Phys. Lett., 99, 2011
[2] S. Fujii et al., Symp. of VLSI tech., 2016, T14.3.
[3] Y. Kamimuta et al., SISC., 2015, 6.10.

Issues

- Here, precise control of the MIM structure including HfSiO film is essential, since the characteristics of the HfSiO may depend on the process condition, such as thermal annealing of forming thin HfSiO [3].
- In the structural analysis of the thin film after the heat treatment so far, evaluation of the thin film by crystal diffraction was mainstream.
- In order to investigate the structure of film in detail, newly developed analyze method is required.

Solutions and target

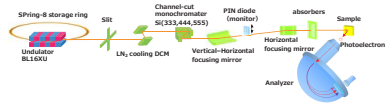
- As is well known, photoelectron spectroscopy is regarded as a key technique for surface characterization and provides elemental and chemical bonding information.
- The inelastic mean free path (IMFP) for conventional X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Al-Ka) is limited to a few nm.
- Analysis of chemical bonding state of thin ferroelectric film buried within MIM structure is necessary to optimize the HfSiO ferroelectricity after the annealing process.

Benefits of HAXPES measurement

	XPS	HAXPES*
● Detection depth	○～few nm	◎～20nm
● Fitting (ex. Si2p⇒Si1s)	△	◎ easier
● Energy resolution	○	◎
● Signal intensity	○	○or◎

*) Hard X-ray photo emission spectroscopy (HAXPES)

HAXPES @ SUNBEAM, Spring-8



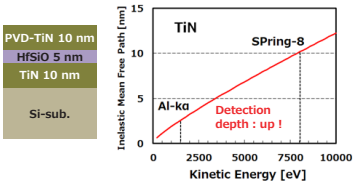
Beamline	: SPring-8 BL16XU (SUNBEAM ID)
Excitation x-ray	: 7943.95 eV
Beam size	: H0.05 X W0.03 mm
TOA *	: ～89.5° (Incident angle～0.5°)
Path energy	: 200 eV
Analyzer	: SCIENTA R4000 Lens1 10keV
Analyzed area	: H0.05 X W4 mm (line shape)

*Take off angle (TOA)

[X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)] Kratos. AXIS-ULTRA,Al-Kα（1486.7eV）

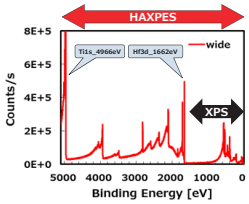
IMFP* for TiN

* Inelastic Mean Free Path, Tanuma et al., Surface Interface Anal. 21 (1994) 165



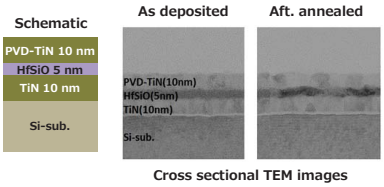
- IMFP of TiN for HAXPES is several times deeper than that for conventional XPS (Al-Kα).

Example of HAXPES spectrum (wide scan)



- Since the Hf3d and Ti1s spectra are single peak unlike the Hf4f and Ti2p, spectral analysis by subsequent fitting is much easier.

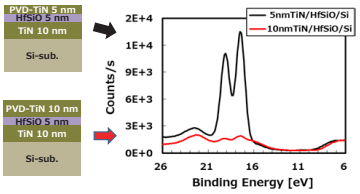
Samples



Cross sectional TEM images

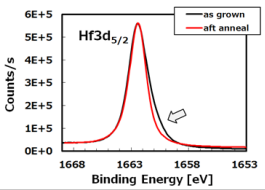
- The HfSiO layer before the thermal annealing (left) was a uniform amorphous whereas the layer after thermal annealing for crystallization (right) formed some domains within the layer.

XPS ($Hf4f_{7/2}$ +$Hf4f_{5/2}$)



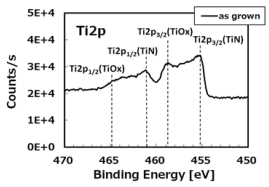
- For the sample with 5 nm TiN film (black line), the Hf4f spectrum composed of two peaks derived from the HfSiO layer was observed, whereas for the sample with 10 nm TiN film (red line) the Hf4f spectrum was not observed.

HAXPES ($Hf3d_{5/2}$)



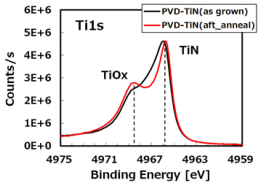
- Hf spectrum from the buried HfSiO layer can be observed through the thick top TiN of 10 nm.
- Asymmetric shoulder derived from Hf-N bond disappeared after thermal process for crystallization of ferroelectric HfSiO film.

XPS ($Ti2p_{1/2}$+$Ti2p_{3/2}$)



- Ti2p is separated into two spectra of $Ti2p_{1/2}$ and $Ti2p_{3/2}$., and TiN and TiOx is superimposed.
- Peak fitting is difficult and it is not easy to analyze the chemical bonding state.

HAXPES (Ti1s)



- The shape of the obtained spectrum was simple.
- Spectrum consists of components of TiN and TiOx, and the shape changed after the annealing.

Conclusions

「Objective」
Hard X-ray photo emission spectroscopy (HAXPES) analysis was employed to achieve depth characterization of the chemical bonding state within buried ferroelectric HfSiO layer beneath thick TiN top electrode of MIM capacitor stack.
「Results」
1. Compared with XPS, HAXPES, which can measure the spectrum of higher binding energy with several times larger inelastic mean free path, can clearly show the variation of the chemical state of buried HfSiO layer after the thermal annealing.
2. Ti1s spectrum that cannot be measured by the conventional XPS method can be acquired by the HAXPES. Since the shape of the obtained spectrum was simple, it was confirmed that the chemical bonding state analysis of Ti in the TiN layer can also achieve greater clarity.
「Conclusion」
HAXPES is a powerful tool for such process optimization or reliability evaluation for the actual structure of FTJ devices.

S-14

2017B5071, 2018A5070, 2018A5071, 2018A5371
BL16XU

EV用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析

㈱豊田中央研究所　高橋直子、小坂悟、磯村典武、森谷浩司、青山隆之、樽谷一郎、木本康司

はじめに:

EV（Electric Vehicle）の電費向上には、パワートレーンの伝達効率の向上が必須であり、潤滑油を用いた駆動系の低摩擦化は、機械損失低減に対して効果がある。潤滑油使用環境下での摩擦特性は、配合された添加剤によって生成する摩擦生成物の組成や分子構造に強く支配される。例えば、リン化合物を添加剤とする潤滑油は低摩擦を発現するが、この理由として、添加剤に由来する含リン摩擦生成物が摩擦部を隔てることで摩擦を下げると考えられており[1, 2]、摩擦特性を理解するためには、摩擦生成物の組成や構造、厚みなどの詳細を把握する必要がある。

膜厚を求める場合、断面を作製し電子顕微鏡で観察する方法が一般的である。しかし、摩擦生成物は薄いもので数 nm の厚みであることから、断面作製時の膜の破壊、消失や観察時の空間分解能不足が懸念される。一方、イオンスパッタを併用したAES（Auger Electron Spectroscopy）、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）分析等では nm オーダーの膜の厚みを求めることができる。しかし、摩擦面は表面粗さが大きいことから、摩擦生成物の均一なイオンスパッタが難しく、正しい膜厚を算出することは困難である。さらにイオンの照射による損傷で、摩擦生成物の組成や構造が変化することが懸念される。

そこで、HAXPES（Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy）で摩擦生成物の膜厚の算出を試みる。HAXPES は入射X線エネルギーが 8keV の場合、分析深さは数十 nm と見積もられるため、摩擦生成物の厚みを分析するのに適する。また、表面粗さの影響や膜の損傷も小さいことが期待される。

実験:

ピンオンリング型試験機にて 4.6×10^{-5}～8.7×10^{1} mm/s と速度を変化させながら摩擦試験を行った S45C の平板状試験片を分析に供した。オイルには粘度グレード VG68 のミネラルオイルに OLAP（Oleyl acid phosphate：オレイル酸性リン酸エステル）を 1wt%添加したモデルオイルを用い、荷重は 93.4N、20～25℃の油温で摩擦試験を行った。摩擦係数は 0.008 と非常に低い摩擦特性を示した。なお、摩擦試験後は n-ヘキサンとアセトンが 1:1 の溶剤に試験片を約 1 秒間浸漬することで試験油を脱脂し、分析を行った。

HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU にて実施した。入射 X 線のエネルギーは 7948eV、TOA（Take Off Angle）は 80°、分析領域は約 50×200 μm の条件で測定した。

結果:

摩擦試験片を HAXPES で分析した結果、鉄とリンに由来するスペクトルが得られた（図 1）。リンのピークがリン酸鉄のエネルギーに位置したことから、鉄の化学状態は金属、酸化物、リン酸鉄が混在した状態と推察された。金属鉄は基材に、酸化鉄とリン酸鉄は摩擦生成物に由来すると考えられる。本実験における HAXPES の分析深さを考慮すると、摩擦生成物の厚みは数 10nm と予想された。今後、入射エネルギーを変化させた測定を行うことで、より詳細な膜構成と膜厚を求める。

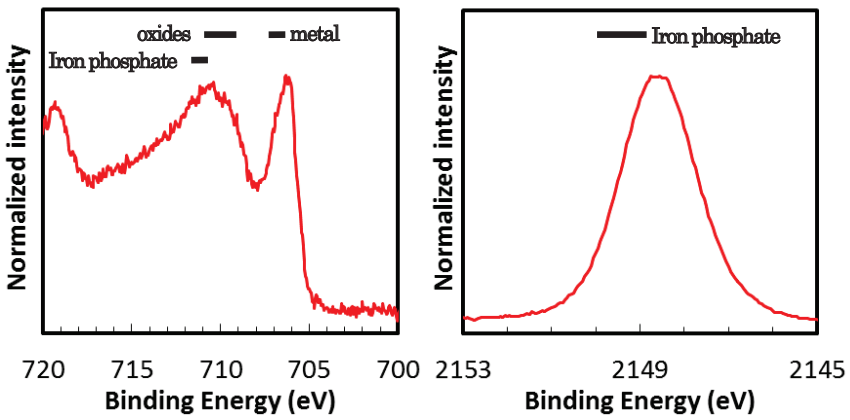


図 1　$Fe2p_{3/2}$（左）と P1s（右）の HAXPES スペクトル

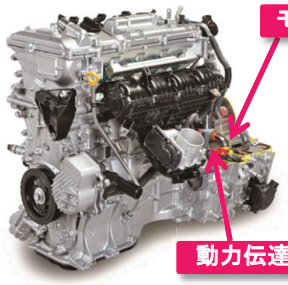
[1] 則久、糸魚川、中村; トライボロジスト 53, 10 (2008) 682.
[2] 大森、北村、団野、川村; トライボロジスト, 36, 10 (1991) 799.

EV用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析

○高橋直子, 小坂悟, 磯村典武, 森谷浩司, 青山隆之, 樽谷一郎, 木本康司
㈱豊田中央研究所

背景

電動化車両 電費向上 ← パワートレーン伝達効率の向上
潤滑油を用いた駆動系の低摩擦化 → 機械損失低減



境界潤滑膜（添加剤由来）
摩擦特性を強く支配
膜厚・構造等の把握が重要

断面観察 ☹ 断面作成時における膜の損傷・消失
XPS・AES ☹ イオン照射むらによる膜厚算出精度の低下
イオン照射による膜の損傷・消失

HAXPES（Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy）による非破壊での膜厚算出にトライ

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
AES : Auger electron spectroscopy

実験

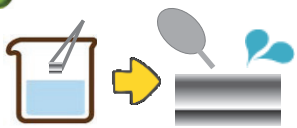
含リン添加剤配合の潤滑油で摩擦試験を行った後、試験片を有機溶剤にて洗浄し、HAXPESで摩擦面の被膜元素（P, C, O, Fe）を分析

摩擦試験

- 試験油：Oleyl acid phosphate を添加したベースオイル
- 試験油温度：室温
- 荷重：93N

試験片洗浄

n-ヘキサン：アセトン=1:1の有機溶剤に試験片を1秒間浸漬することで脱脂し、ブロアーで溶剤を吹き飛ばし、乾燥



HAXPES分析

洗浄後の試験片をCu製試料ホルダに導電性テープで固定、予備排気後HAXPES装置へ導入 → 以下の条件にて測定を実施

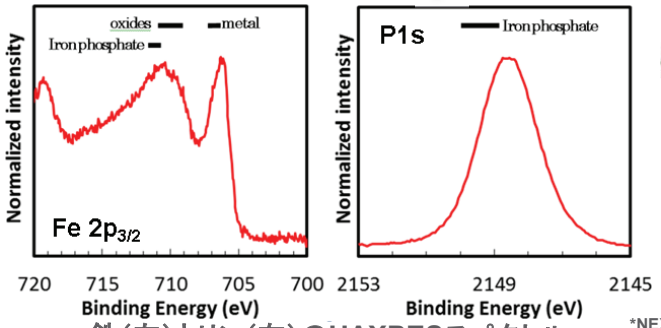
SPring-8・SACLA年報2013

光源：SPring-8 BL16XU
測定法：HAXPES
入射X線エネルギー：7.948 keV
Take off angle：80°
測定面積：約50 × 200μm

結果・考察

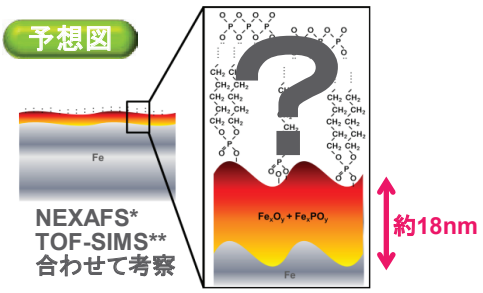
$Fe2p_{3/2}$より境界潤滑膜成分に加え基材由来の金属鉄を検出
→ 金属と酸化物（リン酸化物）の割合算出
→ Mean free pathと原子密度から[1]膜厚は約18nmと推察

[1] B.R. Storhmeier, *Surf. Interface Anal.* 15, 51 (1990)



鉄（左）とリン（右）のHAXPESスペクトル

予想図



NEXAFS*
TOF-SIMS**
合わせて考察

*NEXAFS : Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
**TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

今後

エネルギー分解HAXPES 非破壊で膜構成・膜厚・密度の詳細を明確化
→ 低摩擦要因の解明・超低摩擦境界潤滑膜を生成する潤滑油の提案

S-15

2017B5370
BL16B2

GaN 単結晶基板の X 線トポグラフィおよびダイオード評価

(株)豊田中央研究所　兼近将一、 山口聡

はじめに:　窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界が高く(3.3 MV/cm)、移動度が高い(≧1000 cm2/Vs)ため次世代パワーデバイス用半導体として期待されている。性能向上には、高品質な GaN 単結晶基板が求められている。最近、ナノウィン社(中国)から GaN 基板がリリースされた。今回、この GaN 基板の転位分布および PN ダイオード特性を評価し、転位との相関を検討した。

実験:　反射法の単色 X 線トポグラフを用い転位分布を調べた。X 線トポグラフィの測定条件として、入射角 θ_{in} を約 3°、反射面は(11-24) として $2\theta_B$～84.6°を用いることで、表面 4 μm 程度の結晶性を観察することができる。続いて、基板上に Fig.1 に示すエピタキシャル層を行い PN ダイオードを試作しリーク電流を評価した。

結果:　Fig. 2 に、エピ前の GaN 結晶の X 線トポグラフ像の結果を示す。Fig. 2(a) はサンプル全体の像を、Fig. 2(b) は拡大図を示す。白い点が1つの転位に相当する。Fig. 2(b) より転位密度は 3～5×10^5 /cm^2 であることがわかった。PN ダイオード特性(直径:220μm)の結果を Fig.3 に示す。転位密度から、PN ダイオードには転位が 114～190 個は含まれていると予想されるが、リーク電流は 600V で 3nA 程度と低い値であった。

謝辞:　本実験は、 JST の「ALCA(先端的低炭素化技術開発) 研究領域:高品位大口径GaN基板の開発」の一環として実施した。議論をしていただきました大阪大学大学院工学研究科　森勇介教授、今西正幸助教に感謝いたします。また、エピタキシャル成長には豊田中研　成田哲生氏と冨田一義氏に、X 線トポグラフ測定には豊田中研　吉田友幸氏に協力を頂いた。

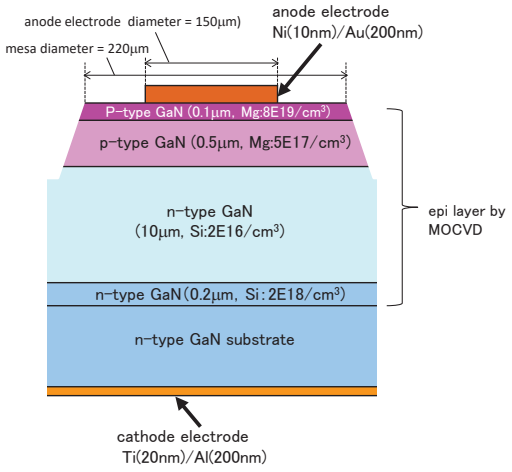


Fig.1　GaN 単結晶基板上の PN ダイオード

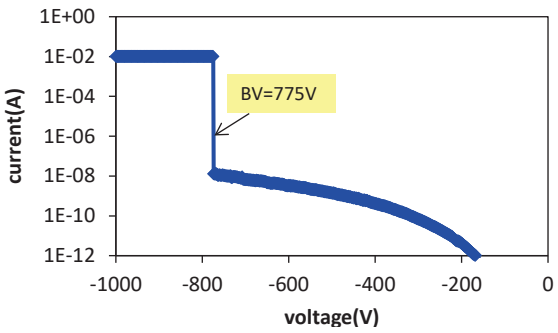


Fig.3　PN ダイオードの逆方向特性

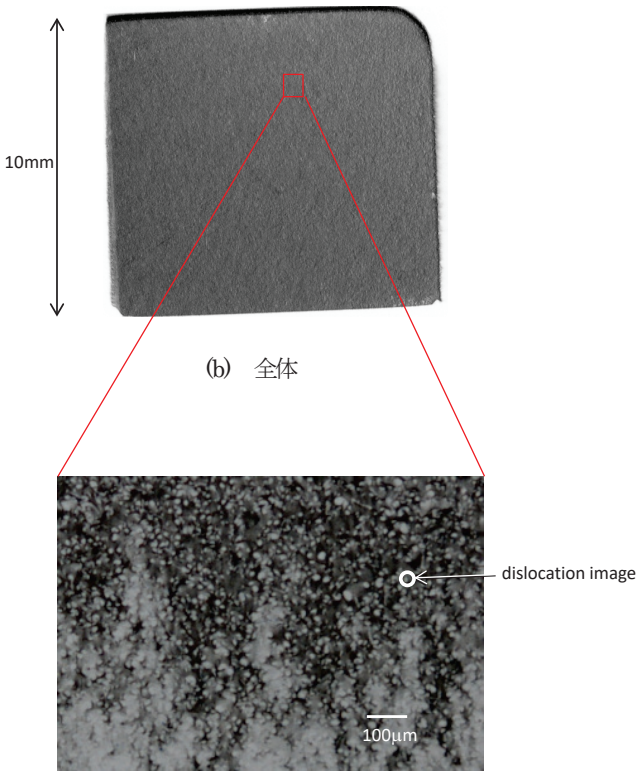


Fig.2　X 線トポグラフ像

2014A5370, 2014B5371, 2015A5371, 2015B5370,
2016A5370, 2016B5370, 2017A5370

GaN単結晶基板のX線トポグラフィおよびダイオード評価

Evaluation of a commercial GaN substrate by X-ray topography and pn diode fabrication

（株）豊田中央研究所　兼近将一，山口聡
Masakazu Kanechika, Satoshi Yamaguchi, Toyota Central R&D Labs., Inc.

背景・課題

【背景】・窒化ガリウム(GaN)は次世代パワーとして有望
①絶縁破壊電界が高い（Siの約10倍）
②チャネル移動度が高い（Siの約2倍）
【課題】・GaN基板中は未だ転位が多い
（～10^6/cm^2，1個/10um□に相当）
・転位は漏れ電流の発生要因として，議論中（図1）
・その他課題も有り（MOS界面，ドライ加工ダメージ）

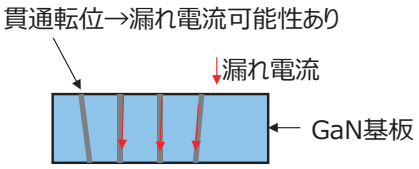


図1. GaN基板中の貫通転位

実験

・X線トポ@BL16B2により
GaN基板の転位分布評価
（図2）

・GaN基板上にエピ形成し，
PNダイオード試作・評価
（図3）

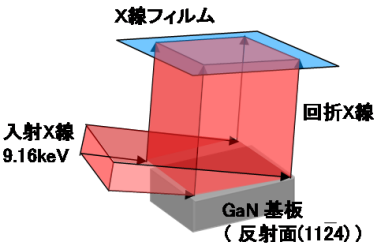


図2. X線トポグラフの測定系

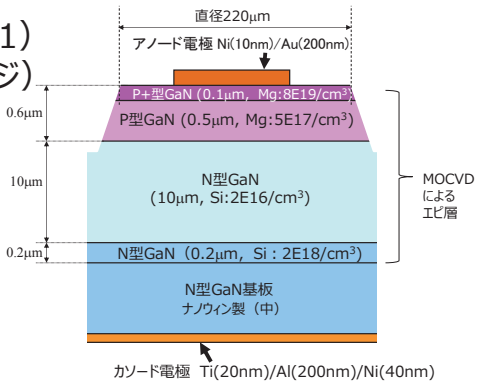


図3. GaN PNダイオードの断面
（耐圧設計：約750V）

結果

・X線トポグラフより，転位は一様に分布し，密度は3~5×10^5/cm^2（1個/14~18μm□）
・耐圧は775Vで設計どおり，漏れ電流は3nAと低い
・PNダイオード中に転位は114~190個存在し，転位1個当たり平均15~26pAの漏れ電流

→転位は必ずしも大きな漏れ電流を発生させない。
今後は，漏れ電流発生要因（不純物，含有物など）を他の手法も含めて特定

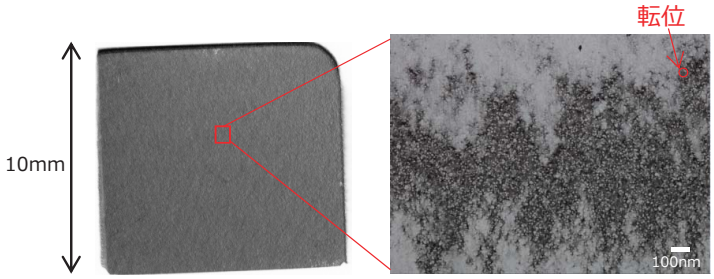


図4.放射光トポグラフ像

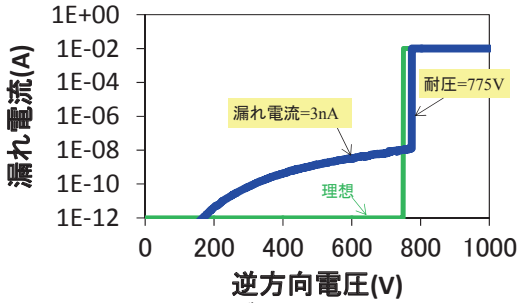


図5.PNダイオードの逆方向特性

謝辞

本実験は、JSTの「ALCA（先端的低炭素化技術開発） 研究領域：高品位大口径GaN基板の開発（JPMJAL1201）」の一環として実施した。議論をしていただきました大阪大学大学院工学研究科 森勇介教授、今西正幸助教に感謝いたします。

S-16

2017A5080, 2017B5080
BL16XU

X 線回折による照明用 LED 実装時の応力評価

日亜化学工業株式会社　宮野宗彦、榊篤史

はじめに:

LED 実製品の性能は、窒化物半導体結晶の品質のみではなく、その構成部材である蛍光体や樹脂のポテンシャル、或いは、LED チップの実装方式そのものによる残留応力や反りによっても大きく影響される。特に残留応力は、製品疲労による破壊や安定性に大きな影響を及ぼす事があり、その値を定量的に評価し把握することは重要である。LED チップ実装品における応力評価の際には、パッケージの構成材である樹脂や蛍光体によりチップが被覆された状態であるため、本来モニターを行いたい窒化物半導体からの反射とは無関係の反射を検出することがある。また、LED チップが実装されている位置が、パッケージの外からは目視で確認できない等の課題もあり、測定の難易度は高い。勿論、管球を用いたラボ型の X 線回折装置においては、微小な測定位置を狙う事が困難であること、またパッケージ材にて X 線強度が吸収されること、などから放射光を用いた評価が必要不可欠となる。本件では、高輝度かつ微小サイズである放射光を利用する事により、最終製品に近い試料形態での X 線回折測定を実施し、非破壊での応力評価を試みた。

実験:

BL16XU に設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射 X 線のエネルギーとして 20 keV を用い、ミラー2 mrad にてビームを調整した。入射ビームとして上流側の 4 象限スリットを縦 50 μm、横 100 μm に設定した。検出器に高速 2 次元検出器 PILATUS を用い、試料から約 1150 mm の位置に設置した。各段階での応力を検討するため、チップ単独、一次実装、二次実装した試料を使用した。チップのサイズは□1mm、一次実装のパッケージ樹脂のサイズは□2.5mm である。チップはフリップチップ実装され、蛍光体及び樹脂で封入されている。Bragg 面として(0008)面、(10-18)面を選択し、ωスキャンマッピング測定を実施した。PILATUS 画像の数値化は画像解析ソフト ImageJ を用いた。

結果:

Figure にマッピング位置での GaN(0008)Bragg 反射のピークトップ差分値を示す。差分値はマッピング範囲での平均値を基準とした。差分値の標準偏差はチップ単独と一次実装は同等だが、二次実装は 3 倍以上大きい。半値幅や入射方向に対して直交する方位角についても、二次実装は標準偏差が大きい。以上の結果から二次実装の段階で最も応力が掛かっていると考えられ、この手法は非破壊での応力評価に有用であると考えられる。

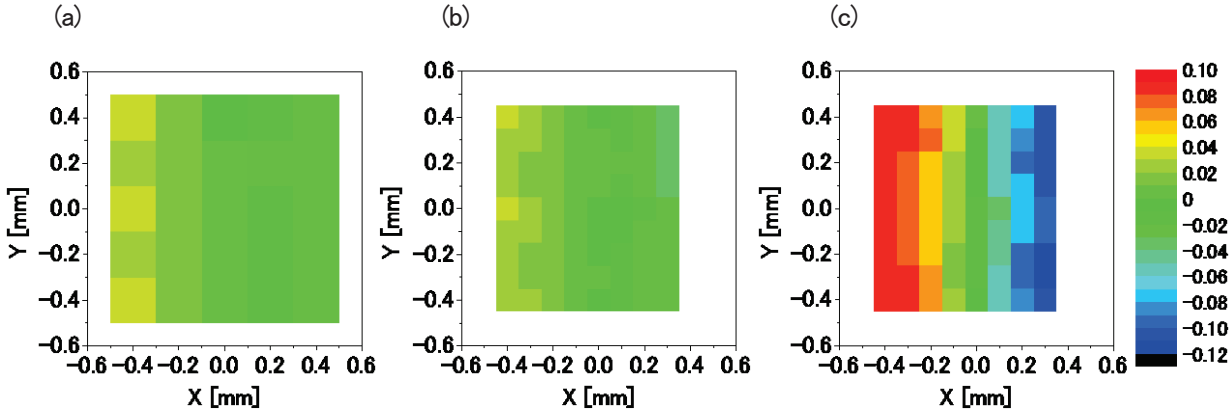


Figure　マッピング位置での GaN(0008)Bragg 反射のピークトップ差分値。(a)チップ単独、(b)一次実装、(c)二次実装。基準は平均値。標準偏差は(a) 0.02、(b) 0.02、(c) 0.07。

P74/S-16 (SO-02)

X線回折による照明用LED実装時の応力評価

日亜化学工業株式会社　○宮野宗彦，岡﨑俊幸，榊篤史

残留応力は製品の安定性に影響
定量的な評価が望ましい
⇒XRD測定による製品に近い状態での応力評価を試みた

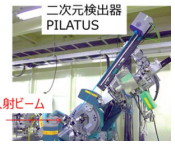
製品に近い⇒窒化物半導体結晶以外に
樹脂や蛍光体、金属を含む

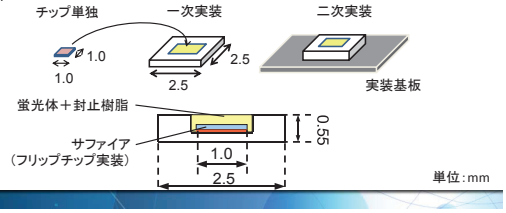
課題　○パッケージ等での吸収により回折強度が低減
（ラボでは顕著）
○チップの位置がわかりにくい（試料位置調整に影響）
●目的以外の信号を検出しやすい

対策：放射光・二次元検出器

対策：
○高輝度である放射光の利用
●二次元検出器によるピーク形状の判別

条件：
ビームライン：SPring-8　BL16XU
エネルギー：20 keV（波長：0.62 Å）
検出器：二次元検出器PILATUS
試料：

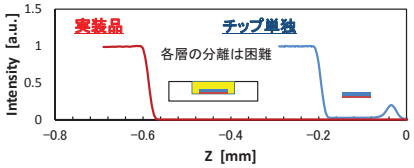




試料位置調整：Zscanプロファイル

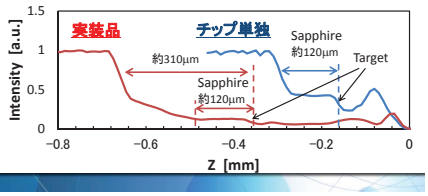
ラボXRD装置

スリットサイズ：
h＝0.03 mm
w＝0.5 mm



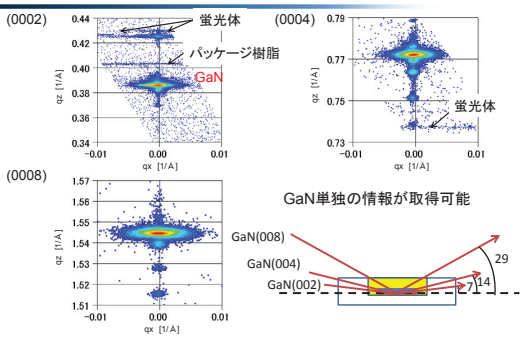
BL16XU

スリットサイズ：
h＝0.02 mm
w＝0.1 mm



窒化物半導体の
位置が特定可能

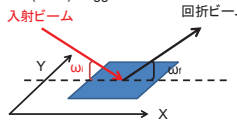
一次実装品の逆格子マップ



⇒GaN(0008)でωスキャンマッピング測定を実施

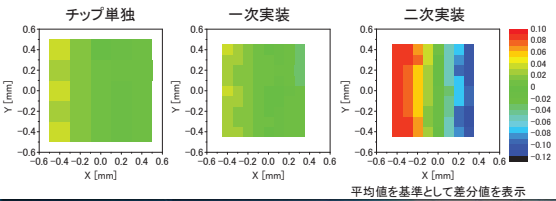
ωスキャンマッピング結果（入射角⊿ωi）

<GaN(0008)Bragg>



平均値と標準偏差

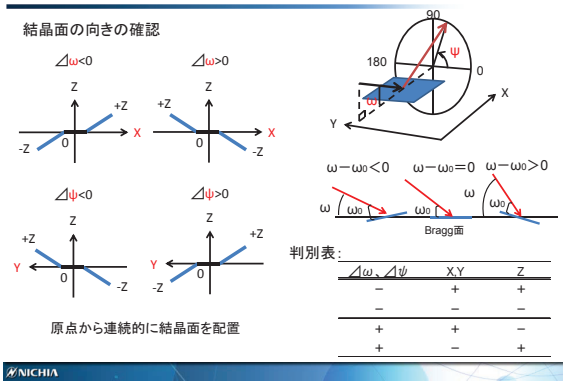
Sample	Ave.	σ
チップ単独	28.60	0.02
一次実装	28.63	0.02
二次実装	28.63	0.07



平均値を基準として差分値を表示

結晶面の可視化

結晶面の向きの確認

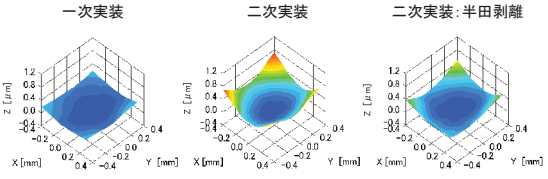


判別表：

⊿ω、⊿ψ	X,Y	Z
−	+	+
−	−	−
+	+	−
+	−	+

原点から連続的に結晶面を配置

結晶面の可視化



過負荷試験により半田や
電極が剥離した試料

- 両端が反った状態を示唆
- 変化量は二次実装品が最も大きい
- 半田等の剥離による応力緩和を確認

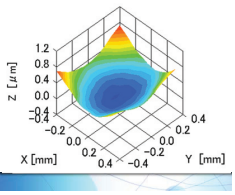
X, Yの単位はmm、Zの単位はμm

まとめ

・マッピング位置でのピークトップの分布から
応力は二次実装の段階が最大と考えられる
⇒製品に近い状態での応力評価に成功

・結晶面の可視化により
本試料は両端が反った状態であることを示唆
・半田剥離による応力緩和を確認

<今後の予定>
・実装方式の異なる試料の検証
・駆動状態での測定



S-17

2017A5380, 2017B5380
BL16B2

XAFS による照明用 LED 蛍光体の劣化評価

日亜化学工業株式会社　榊 篤史, 宮野宗彦, 吉成篤史

はじめに:

Ⅲ−Ⅴ族窒化物半導体材料を用いた LED(Light Emitting Diode)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, 環境に優しいグリーンデバイスとして世の中に広く浸透している. とりわけ, 青色 LED とその補色である黄色の蛍光体を組み合わせる事により実現した白色 LED は, 照明用 LED として一般家庭にまで広く普及し, 全世界の省エネルギー化に寄与している. しかしながら, この方式を用いた白色 LED においては, 色温度(暖色系)の不十分さ, 色再現性(演色性)の乏しさ, 色変換時(発熱)によるエネルギーロス, 設置環境(湿度・温度)による劣化, などの問題が残されており, これらの問題に対する解決策の一つとして, 蛍光体自体の改良が重要となってくる. 本稿では, 蛍光体が劣化するメカニズムのうち一要因を XAFS 測定により明らかにしたので報告する.

実験:

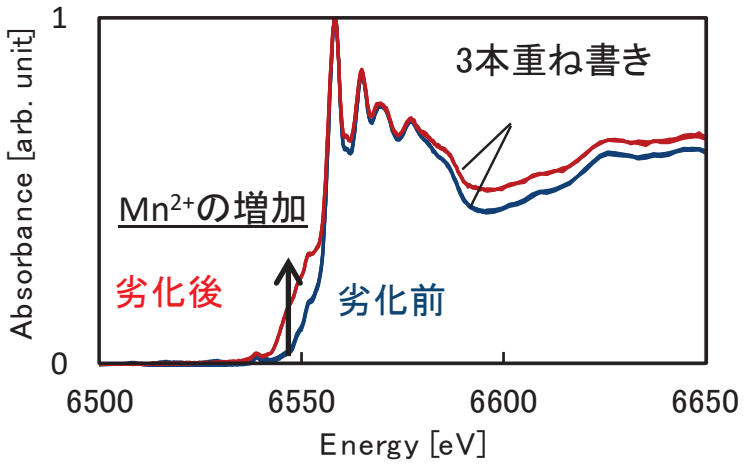
対象蛍光体中に含まれる Mn の局所構造について, BL16B2 に常設された XAFS 装置を用い, 以下の要領で実験を実施した. Mn_K 吸収端エネルギー(～6.54 keV)について, 蛍光 XAFS 測定を実施した. エネルギーの掃引範囲は, 6500～6650 eV とした. モノクロ結晶は Si(111)を選択し, 入射ビームはスリットにて 1.2×1.2 mm^2 程度に成形した. 検出器は 19 素子 SSD を用い, 入射 X 線と試料のなす角を 45° とした. 解析ソフトには REX2000(リガク)を用いた. なお, 試料は, 樹脂に包埋された状態の蛍光体を用い, 蛍光体が劣化する前後について, それぞれ実験と解析を行った.

結果

下図に, 蛍光体劣化前後の Mn_K 端蛍光 XANES プロファイルを示す.

図中には, 蛍光体劣化前, 後, それぞれ, 3 回ずつ測定したプロファイルを重ね書きしてあり, プロファイルの重なりから, 測定のバラツキは小さいと判断できる.

劣化後は, 6550 eV の成分が増加しており, Mn^{2+}の増加が推定される. また, 別途 SEM−EDS 測定, FT−IR 分析などから, 本蛍光体は水存在下で分解することを確認しており, 蛍光体が劣化する駆動環境と価数変化の関係についても評価した. ポスター発表では, 蛍光体の劣化メカニズムと, より定量的な議論について併せて報告する.



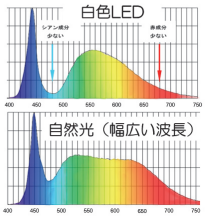
XAFSによる照明用LED蛍光体の劣化評価

～照明用LED蛍光体～

『物体色』は『光源色』に強く依存

白色LEDに搭載される蛍光体（従来）
イットリウム・アルミニウム・ガーネット結晶に
セリウムを添加した　YAG：Ce

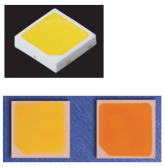
青色光を吸収し，青色の補色である黄色光を発する．
青＋黄で白色光を実現（疑似白色＝青みがかった）

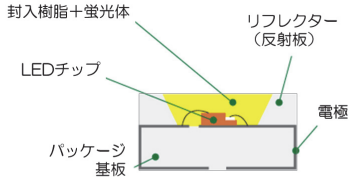


一方，自然光は幅広い波長の光を発する
- 蛍光体の種類
- 蛍光体の混載
- 蛍光体の改良　　が課題

～試料～

白色LEDの例

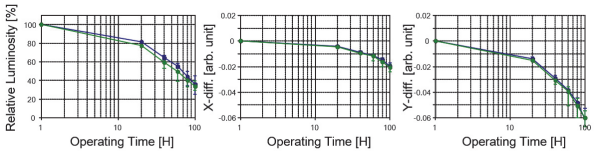




◆試料
パッケージから取り出した
封入樹脂＋蛍光体

～蛍光体の劣化～

加速試験（温度121℃，湿度100%，気圧2atm，印加1mA）



光束低下　　色度低下（短波シフト）

SEM/FTIR 分析等により
- 高温/水蒸気下でKSFが分解　（Mn酸化物，K炭酸塩の析出）
- 劣化時にハロゲン元素検出　（ハロゲン少ないと劣化遅れる）

XAFSにより蛍光体劣化メカニズムを明らかにする

～実験条件～

SUNBEAM @BL16B2 XAFS装置

◆測定条件
- Si(111)
- Energy：6500 ~ 6650 eV
- Mn_K吸収端（6540 eV）
- 19素子SSD蛍光XAFS
- スリットにて　1.2mm×1.2mm　に成形
- 入射X線に対し試料　45°傾斜
- 解析ソフト：REX2000（リガク）

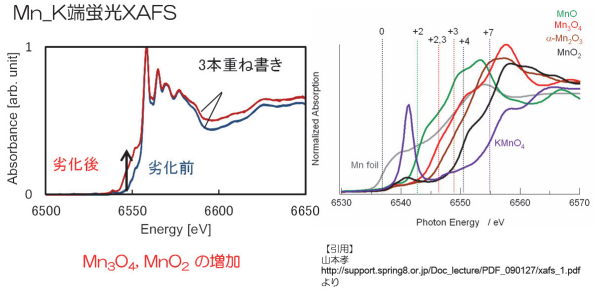
◆試料
パッケージから取り出した
封入樹脂＋蛍光体

蛍光体KSFに含まれる Mn の
蛍光XAFS測定を実施

※TEM-EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy）
電子エネルギー損失分光法による価数評価は，
破壊測定である上に，電子線照射により蛍光体がダメージを受けるという問題がある

～結果（定性的に）～

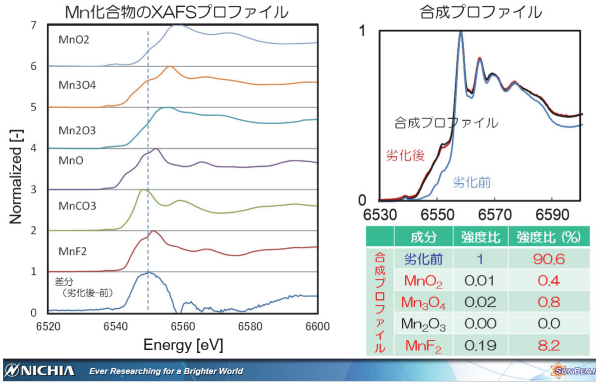
Mn_K端蛍光XAFS



Mn_3O_4, MnO_2 の増加

【引用】
山本孝
http://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/PDF_090127/xafs_1.pdf
より

～結果（半定量的に）～



	成分	強度比	強度比 (%)
合成プロファイル	劣化前	1	90.6
	MnO_2	0.01	0.4
	Mn_3O_4	0.02	0.8
	Mn_2O_3	0.00	0.0
	MnF_2	0.19	8.2

～蛍光体劣化メカニズム～

◆蛍光体が分解劣化する際の考えられる反応

$K_2SiF_6 \rightarrow 2K^+ + SiF_6^{2-}$　(1)

$2K^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF + 2KF$　(2)

$K_2MnF_6 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4HF + 2KF$　(3)

$4HF + MnO_2 \rightarrow MnF_2 + 2H_2O + F_2$　(4)

水分が存在する事により，(2)(3)の反応が進行
XAFS結果から，MnO_2 の増加を確認
合成プロファイル解析から，MnF_2 の増加も確認

～まとめ～

- 照明用白色LEDに用いられる蛍光体について，
  遷移金属XANESスペクトルの半経験的価数評価　と
  プロファイル合成による半定量　を実施した．
- これにより，
  蛍光体劣化メカニズムの一要因を明らかにした．
- 白色光の“赤み成分”を補うKSF:Mn蛍光体は，
  水分が存在する環境下において，Mn酸化物が析出する．
  更に，ハロゲン（F）が，蛍光体腐食分解を促進させる．
- 設置環境に耐えうる製品造りが求められる．

S-18

2017B3381, 2018A5390
BL08B2, BL16B2

In situ XAFS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析

日産アーク[1]、東京工業大学[2]、神奈川県立産業技術総合研究所[3]
松本匡史[1]、Chauhan Shipra[1]、高尾直樹[1]、岩井良樹[1]、今井英人[1]
田巻 孝敬[2,3]、Anil Kumar Gopinathan[2]、山口 猛央[2,3]

はじめに: 高性能な直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池の開発を目指し、アルカリ溶液中において高い活性を発現するギ酸酸化触媒の開発を進めている。本研究では、放射光を用いたオペランド XAFS により、Pd 系触媒表面上におけるギ酸酸化反応のメカニズムを解析し、高い活性の発現要因について検討した。

実験: In-situ XAS セルを用いて、1 M KOH 溶液中で電位制御した状態で XAFS 測定を実施した。Pd K 吸収端 XAFS 測定は透過法で、SPring-8 BL08B2、BL16B2 において実施した。作用極はカーボンプレート基板にカーボン担持 Pd ナノ粒子触媒を固定化したもの、参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に Pt 黒を用いた。

結果: Fig.1 に 1 M KOH 溶液中において 0.05 V から 1.1 V vs. RHE の電位で保持し測定した EXAFS スペクトルより導出した動径分布関数を示す。2.5 Å 付近に観測されるピークは Pd-Pd 結合に、1.5 Å 付近のピークは Pd-O 及び Pd-OH 結合に相当する[1]。0.5 V より高電位につれて Pd-Pd 結合のピークが減少し、Pd-O や Pd-OH 結合のピーク強度が増加する様子が観測された。0.5 V より高電位では水の電気化学酸化反応($Pd + OH^- \rightarrow Pd\text{-}OH + e^-$、$Pd\text{-}OH + OH^- \rightarrow Pd\text{-}O + H_2O + e^-$)が進行し、Pd 表面は OH 吸着、O 吸着を経て、表面酸化物(PdO)が形成される。この時に、Pd-Pd 結合の配位数は減少し、Pd-O や Pd-OH 結合の配位数は増加するためと考えられる

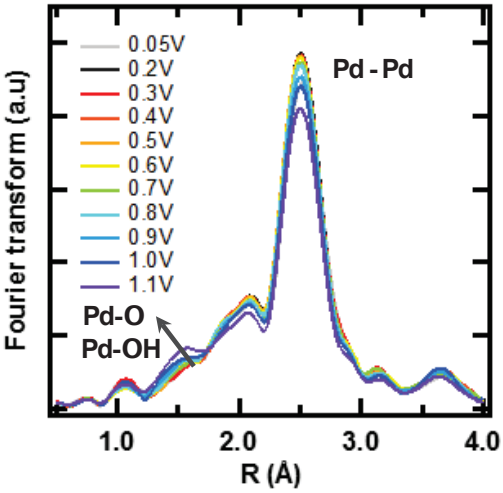


Fig. 1 1M KOH 中における Pd/C 触媒の動径分布関数の電位依存性。

謝辞: 本研究は JST-CREST の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

1) A. O Pereira and C. R Miranda, *J. Phys.: Condens. Matter,* **25** 175002 (2013)

In situ XAFSによるPd系触媒のギ酸反応メカニズム解析

日産アーク[1]、東京工業大学[2]、神奈川県立産業技術総合研究所[3]
松本匡史[1]、高尾直樹[1]、岩井良樹[1]、今井英人[1]
田巻 孝敬[2,3]、Anil Kumar Gopinathan[2]、山口 猛央[2,3]

吸着COと吸着OHのbifunctional mechanism反応を観測

■ アルカリ溶液中のギ酸酸化反応

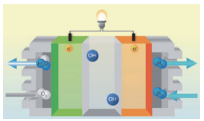
ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池

$HCOO^- + OH^- + 1/2O_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

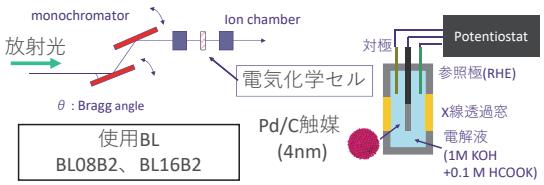
→高活性アノード触媒開発

$HCOO^- + 3OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O + e^-$

Pd触媒のギ酸酸化反応メカニズムを解析



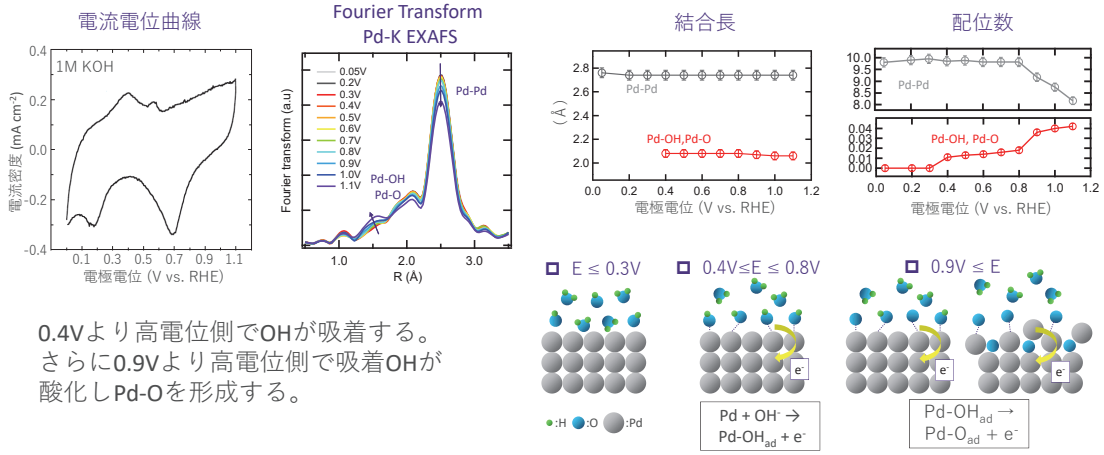
■ Pd触媒ギ酸酸化反応のIn situ XAFS



使用BL
BL08B2、BL16B2

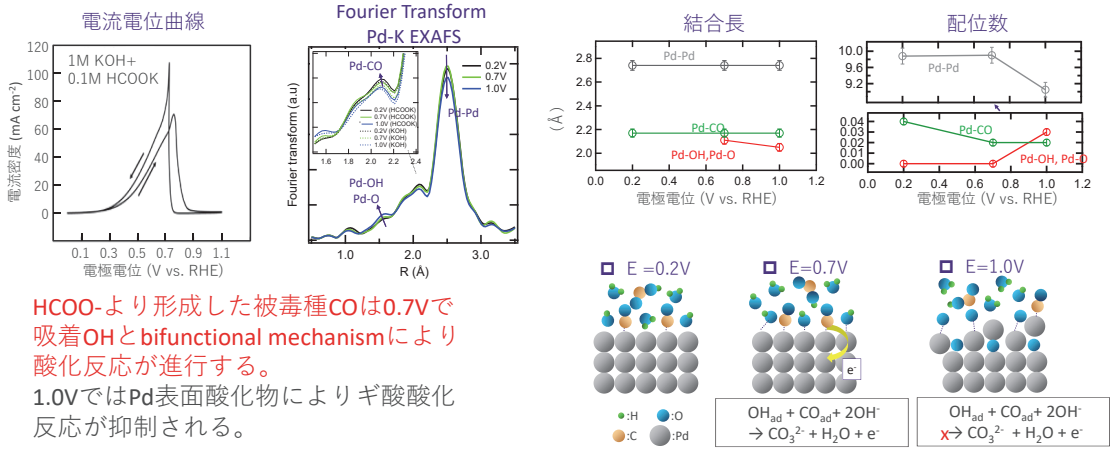
■ Pd触媒のギ酸酸化反応メカニズム

● 1M KOH中におけるPd触媒の吸着構造の電位依存性（水の酸化反応）



0.4Vより高電位側でOHが吸着する。
さらに0.9Vより高電位側で吸着OHが酸化しPd-Oを形成する。

● 1M KOH+0.1M HCOOK中におけるPd触媒の吸着構造の電位依存性（ギ酸の酸化反応）



HCOO-より形成した被毒種COは0.7Vで吸着OHとbifunctional mechanismにより酸化反応が進行する。
1.0VではPd表面酸化物によりギ酸酸化反応が抑制される。

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

株式会社 日産アーク

ⓒ 2018 NISSAN ARC, LTD.

S-19

2014B5094, 2015A5391, 2015B5391
BL16XU, BL16B2

放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析

1 日産自動車(株)、2 (株)日産アーク　高橋伊久磨[1]、大間敦史[1]、高尾直樹[2]、伊藤孝憲[2]

はじめに: Li 過剰層状酸化物(Li-rich)正極は 250 mAh/g 以上、Ni 濃度を高めた層状酸化物(Ni-rich)正極は約 200 mAh/g の容量を可逆的に示すことから、高エネルギー密度化を目指したリチウムイオン電池の正極材料として実用化に向けた研究開発がなされている。これらの正極材料の実用化に向けた課題の一つに、充放電サイクルによって、放電時の電圧低下と容量低下を伴う劣化がある。私たちは、これまでに Li-rich 正極に関する劣化メカニズムについて明らかにし、報告している[1]。一方、Ni-rich 正極においては、劣化要因として活物質バルクの構造変化[2,3]や表面被膜生成[4,5]などが報告されているが、劣化主要因、劣化メカニズムについては未だ不明な点が多い。そこで、私たちは放射光を用いた劣化前後の活物質構造・状態解析により、Ni-rich 正極の劣化メカニズム解明に向けた取り組みを行なっている。ここでは、その取り組みの中の X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)測定による劣化前後の構造解析を行なった内容について報告する。

実験: 本実験では、Ni-rich 正極として $Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ を用いた。この Ni-rich 正極と Li 金属負極で構成されたコインセルにおいて、活性化処理として電流値 0.1C の条件で初回充放電を行ない、その後電流値 1.0 C の条件で充放電サイクルを行なった。充放電の電位範囲は 2.5 – 4.3 V (vs. Li/Li^+)とした。XAS 測定サンプルは、コインセルに組む前の電極(Pristine)と初回充放電後(Initial)、および 100 サイクル後(Cycled)の 3 サンプルとした。XAS 測定は、入射エネルギーを Ni、Co、Mn の K 端の吸収端とし、検出器にはイオンチャンバーを用いて透過法により測定した。

結果: Figure 1 に、1、50、100 サイクル目の放電曲線を示す。サイクル数の増加に伴い、放電電圧、容量が低下しており、Ni-rich 正極に典型的な劣化挙動を示している。この Ni-rich 活物質中で最も高濃度である Ni 元素に対して、Ni K 端の XANES スペクトルと EXAFS から求めた動径構造関数を Figure 2 (a)、(b)にそれぞれ示す。XANES スペクトルのピークトップのエネルギーが、初回充電後にわずかに高エネルギー側にシフトしており、Ni の価数増加を示している可能性が考えられる。動径構造関数においては、Ni-O を表す最近接のピーク、Ni-M を表す第二近接のピークともにほとんど変化はない。いずれにしても、Ni の電子状態、Ni 周辺の局所構造ともに、充放電サイクルによる放電曲線の大きな変化と対応するような変化は見られなかった。同様に、Mn、Co K 端の XANES、動径構造関数においても、充放電サイクルによるスペクトル変化はほとんど見られなかった。以上の結果から、Ni-rich 正極の充放電サイクルの劣化に対して、活物質バルクの構造変化の影響は小さいと推察できる。当日は他の放射光を用いた分析による結果を含めて、Ni-rich 正極の劣化メカニズムについて議論した内容を報告する。

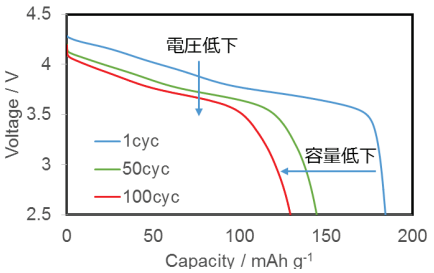


Figure 1 充放電サイクルにおける放電特性

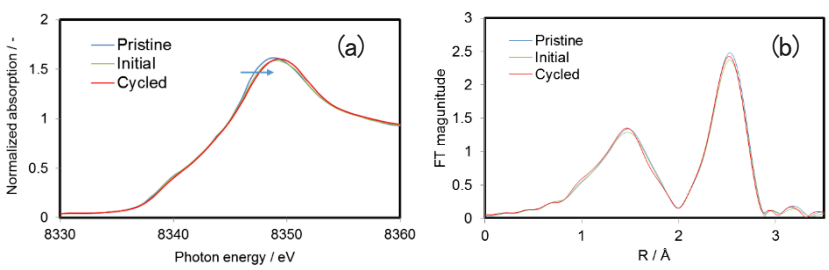


Figure 2 Ni K 端における(a)XANES スペクトル、(b)動径構造関数

References:

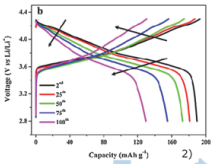
[1] 高橋ほか、第 58 回電池討論会 1A26、[2] Y.K. Sun et al., Nat. Mater. (11) (2012) 942–947. [3] Y. Cho et al., Nano Lett. 13 (2013) 1145–1152. [4] S.M. Bak et al., Chem. Mater. 25 (2013) 337–351. [5] S W. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 4440–4457.

放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析

高橋伊久磨[1]，大間敦史[1]，高尾直樹[2]，伊藤孝憲[2]
1）日産自動車株式会社　2）株式会社日産アーク

本研究の目的

■ Ni-rich正極における課題



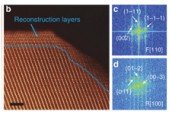
➢ Ni-richにおいて、実用化に向けては寿命が課題である。

2) Jun Yang et al., Electrochimica Acta 189 (2016) 101–110

劣化要因に、活物質バルクの構造変化、活物質表面の被膜生成が考えられているが、主要因は特定できていない。

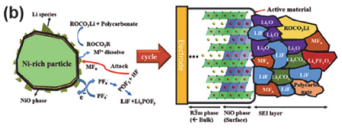
➢ 本研究では、バルクの構造変化と表面の被膜生成の視点から、充放電サイクルによるNi-rich正極の劣化主要因を特定することを目的とした。

劣化要因



① 活物質表層おいて構造変化する。
-> バルクの構造変化

3) F. Lin et al., Nat. Commun. 5, 3529 (2014)



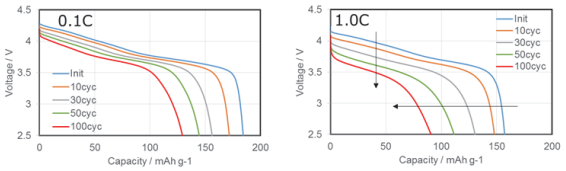
② 活物質表面において被膜を生成し劣化する。

4) W. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 4440–4457.

1

実験結果と考察：電気化学特性

■ Ni-richの放電サイクル特性



✓ 100サイクル後では、0.1C放電において容量維持率が75%に低下する。
✓ 高レートにすることで、1.0C放電では容量・電圧の低下が大きくなっており、高い抵抗が劣化要因と考えられる。

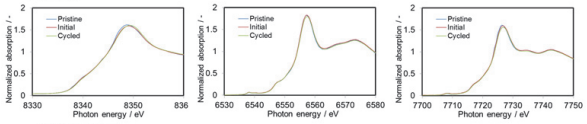
➢ 充放電サイクルにおける初期（Pristine）、初回充放電後（Initial）、100サイクル後の活物質バルク構造の解析（XRD、XAFS）と表面分析（HAXPES）を行なった。

2

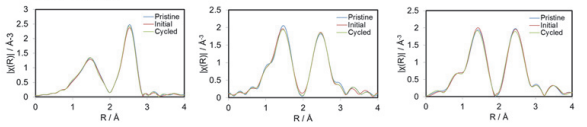
活物質バルク2: 電子状態と局所構造の変化

■ Ni, Mn, CoにおけるXANESと動径構造関数

XANES



動径構造関数



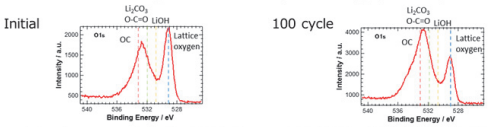
Ni K-edge　Mn K-edge　Co L-edge

✓ 全ての元素において、XANES、動径構造関数ともにほとんど変化がない。
➢ 活物質の構造変化はほとんどなく、劣化時の電池特性への影響は小さいと考えられる。

3

活物質表面：HAXPES分析、EIS測定

■ O1sにおけるHard X-ray Photoelectron spectroscopy (HAXPES)スペクトル



✓ Lattice oxygen由来のピークを基準として、100サイクル後の被膜に関係するピークはInitialと比較して高くなる。-> 被膜生成を示唆

■ 電気化学インピーダンス（EIS）測定

✓ サイクル数増加に伴い、Rctが増加する。
✓ 高周波側（R_{high}）の円弧が発現・増加する。
-> 被膜に対応した抵抗成分の可能性

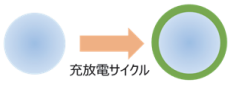
➢ Ni-richの充放電サイクル劣化主要因は、被膜生成による抵抗上昇が考えられる。

4

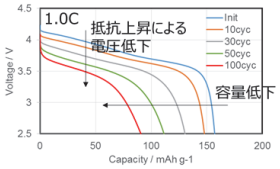
考察：Ni-richの劣化メカニズム

■ Ni-rich正極の劣化メカニズムと主要因

想定劣化メカニズム



●：活物質
●：高抵抗となる被膜成分



✓ 充放電サイクルによる劣化主要因は、被膜生成による抵抗上昇であることが考えられる。
➢ Ni-rich正極は、充放電サイクルにより活物質表面に被膜が生成されやすい可能性がある。
➢ 被膜成分の詳細な分析により、Ni-rich特有の被膜生成メカニズム解明に向けた検討を進める。

5

まとめ

- 高エネルギーLIB正極の一つであるNi-richにおいて、充放電サイクルによる劣化の主要因を特定することを目的として、放射光を用いた分析（S-XRD, XAS, HAXPES)による検討を行なった。

✓ Ni-rich正極は、充放電サイクルにより、放電容量・電圧の低下が起こる。また、その要因は、抵抗の上昇であることが示唆された。

✓ S-XRD、XAS結果から、劣化後の活物質のバルク構造変化は小さいことが分かった。

✓ HAXPES結果から、劣化後は活物質表面に被膜成分が観測された。

➢ Ni-rich正極の充放電による劣化の主要因は、活物質表面の被膜生成による抵抗上昇と考えている。

➢ 今後は、詳しい被膜成分の分析により、Ni-rich特有の被膜生成メカニズム解明に向けた検討を進める。

6

S-20

2016B5420, 2017A5420
BL16B2

$La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$系蛍光体におけるCe^{3+}近傍局所構造の解析

パナソニック株式会社　長尾宣明、新田充

近年、白色LED（Light Emitting Diode）は、小型・低消費電力の特徴を生かしてディスプレイのバックライトへの搭載を皮切りに一般照明にも広く普及しつつある。特に照明分野では高演色性の白色光が必須であり、青、黄色成分に加えて赤色成分を補うための赤色蛍光体が必要である。しかしながら、現在使用されている赤色蛍光体は高光出力時に発光効率が低下するという課題を有しており新たな赤色蛍光体の開発が望まれている。そこで我々は、励起寿命の短い発光中心を用いて励起状態からの非輻射遷移を抑制することで高発光が実現可能であると考え、励起寿命が短いCe^{3+}賦活蛍光体に着目しCe^{3+}近傍の局所的な配位構造を明らかにすることによって、蛍光体材料の設計指針を得ることを目的としてEXAFS測定並びに局所構造解析を行った。

一般に蛍光体材料の発光中心元素のドープ量は数%程度と少ないため、X線の吸収が弱くスペクトルのS/N比が低い。このため本研究ではCe濃度9 mol%の試料を作製し、更に積算時間を約8時間とすることで吸収スペクトルのノイズを低減した。次に得られた動径構造関数(Radial Structure Function : RSF)を解析するため、第一原理計算を用いて$La_3Si_6N_{11}$のLa(2a)サイトをCeで置換した結晶構造の構造最適化を行った。Figure 1に$La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$(2a)の結晶構造を、Figure 2に動径構造関数（RSF）並びに、Figure 1の結晶構造でフィッティングしたフィッティングカーブを示す。

次にRSFのフィッティングから得られた、各配位子の配位数N、構造最適化後の配位距離r及びRSFフィッティング後の配位距離rの一覧をTable 1に示す。フィッティングの結果、Ceの第一近接殻は、配位距離が2.61 ÅのN原子4個と配位距離が2.64 ÅのN原子4個の計8個のN原子が配位した比較的対称性が高い8配位構造であることが判明した。また、フィッティング後の配位距離は、第一原理計算による構造最適化後の配位距離と10^{-2} Å程度の精度で一致しており、$La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$蛍光体における発光中心であるCe^{3+}は、母体結晶である$La_3Si_6N_{11}$結晶のLa(2a)サイトを置換していることが判明した。今回判明した$La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$蛍光体における発光中心サイトの決定方法を応用することで、蛍光体結晶内における発光中心近傍の局所的な配位構造と発光波長との系統的な相関関係を解析することが可能となり、今後、新規な高効率蛍光体材料を開発する際の設計指針に活用する予定である。

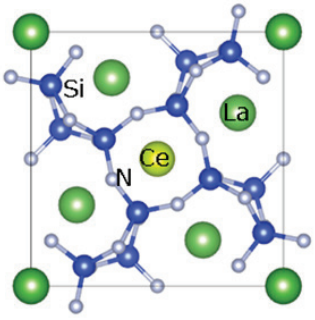


Figure 1: Crystal structure of $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$(2a).

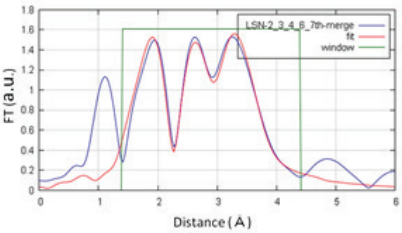


Figure 2: Result of curve fitting for radial structure function (RSF) of $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$(2a).

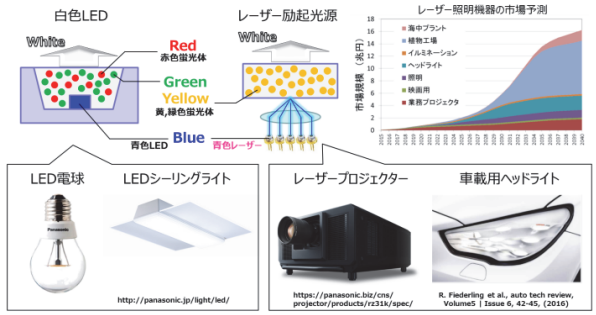
Table 1: Coordination number, coordination distance from structural optimization, and coordination distance from RSF fitting for $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$(2a).

原子名	配位数 N	配位距離r（構造最適化後）[Å]	配位距離r（フィッティング後）[Å]
N23	4.0	2.62290	2.61017
N55	4.0	2.65580	2.64308
Si13	4.0	3.17970	3.16842
Si53	4.0	3.43300	3.48071
La67	4.0	3.78740	3.74611

固体光源の市場動向

1 / 35

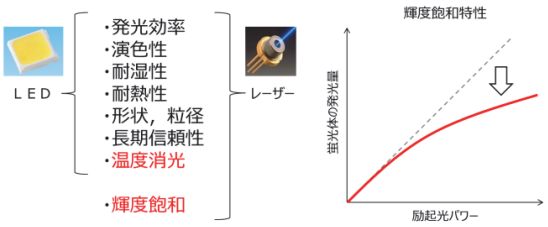
白色ＬＥＤが広く普及、更なる高輝度化が可能なレーザー励起白色光源が登場



レーザー照明用の蛍光体として必要な性能

2 / 35

レーザー励起光源では、強励起時での蛍光体の発光特性が重要

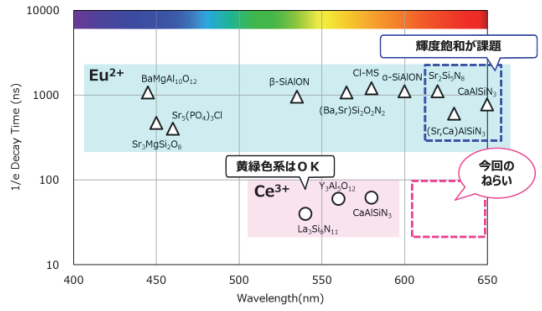


高温時の特性劣化（温度消光）、励起強度依存性（輝度飽和 ） の２点が重要

レーザー照明に必要な蛍光体

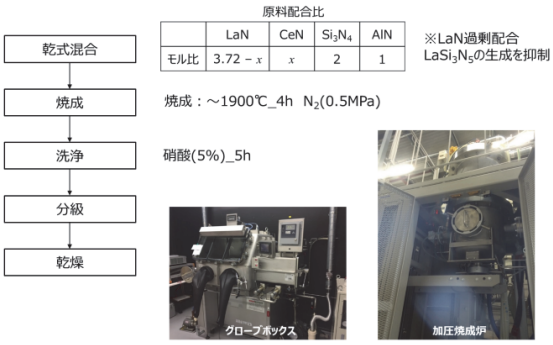
3 / 35

高輝度化が期待できる Ce^{3+}賦活で、赤色発光する蛍光体が必要



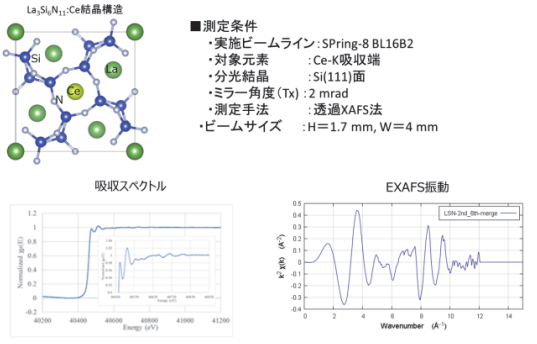
ＬＳＡ赤色蛍光体の合成方法

4 / 35



◆ $La_3Si_6N_{11}$:CeのXAFS解析

5 / 35

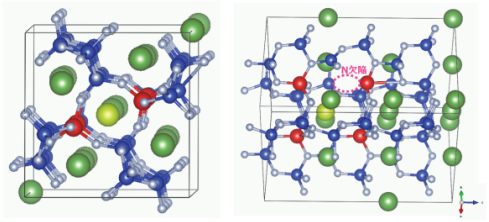


◆新規赤色蛍光体のXAFS解析

6 / 35

$La_3(Si_{6-x}Al_x)N_{11-1/3x}:Ce^{3+}$ 2aサイト置換+N欠陥モデル

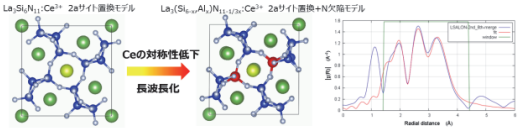
第一原理計算(CASTEP)により構造最適化
（1x1x3SuperCell GGA-PBE Cutoff E=750eV）



構造最適化後の本モデルをXAFS解析へ

◆新規赤色蛍光体のXAFS解析

7 / 35



原子名	配位数 N	距離r（フィティング前）［Å］	距離r（フィティング後）［Å］
N14	2.0	2.37110	2.49275
N20	2.0	2.42470	2.54635
N17	1.0	2.53850	2.62030
N60	1.0	2.57230	2.65410
N63	1.0	2.73540	2.81720
Si19	1.0	3.01210	3.11531
Al13	1.0	3.03170	3.13491
Si22	1.0	3.10480	3.20801
Al16	1.0	3.17530	3.27851
Al53	2.0	3.49220	3.56591
Si58	1.0	3.56510	3.63881
Si74	1.0	3.96650	3.78002
La64	1.0	3.59770	3.41123
La67	1.0	3.84250	3.65603
La65	2.0	3.96290	3.78002

第１近接殻＝N:7配位

N欠陥によって配位構造対称性低下⇒長波長化

第２近接殻＝Si:2配位 +Al:2配位

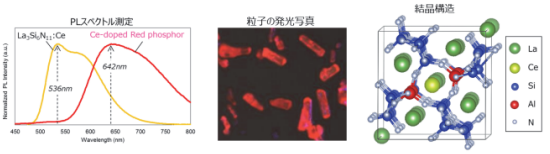
第3近接殻＝Si:2配位 +Al:2配位+La:4配位

まとめ

8 / 35

- Ce^{3+}賦活による新規赤色蛍光体を発見
- 発光ピーク波長642nm
- 平均構造は$La_3Si_6N_{11}$構造と同じ
- Cek近傍の配位構造の対称性が低下したことで長波長化

$La_3(Si_{6-x}Al_x)N_{11-1/3x}:Ce$ 2aサイト置換 N7配位



S-21

2017A5100, 2017B5100
BL16XU/B2

散漫散乱を用いたフォノン評価の検討

日立製作所　研究開発グループ　基礎研究センタ　　南部　英、米山明男、籔内　真

はじめに:　熱電変換材料などの熱マネージメント材料の高機能化に向けた熱制御技術の確立をめざし、熱伝導を支配するフォノンのエネルギー分散について放射光を用いた評価の検討を行っている。理論的考察から、非弾性散乱（IXS）法と散漫散乱（TDS）法を比較し、IXS は高エネルギー分解能の専用ビームラインを必要とする一方、TDS は比較的低分解能のビームラインで実験可能なことがわかった。そこで、まずは Feasibility Study として BL16XU/B2 で、Si 単結晶を用いた TDS 法による実験を試みた。

実　験:　実験は厚さ 2 mm の単結晶 Si（111）および Si（100）基板を用い、BL16XU および BL16B2 で行った。試料を光軸にほぼ垂直になるように配置し、試料の直後におかれた 2 次元検出器 Pilatus により散漫散乱 X 線パターンをワンショットで測定した。検出器にダイレクト X 線が照射されることを防ぐため、試料と検出器の間にはビームストップ（タングステン棒）を配置した。

結　果:　図 1 に Si(100)で得られた散漫散乱パターンを示す。正方形を中心に 2 回対称の図形が得られており、Si(100)の対称性を反映していると考えられる。中央に見える黒い影は、ビームストップとそれを支える足によるものである。このパターンから直接的にフォノンの情報を得るのは難しく、計算機によるシュミレーションの結果と比較する必要がある。そのため、Python でシュミレーションプログラムを作成し、散漫散乱パターンの再現を試みた。その結果を図 2 に示す。図 2 は図 1 の実験結果をよく再現できており、シュミレーションが成功していることを示している。今後、このシュミレーション結果と実験結果を数値的にフィッティングし、定量的なフォノン分散評価を行うことを予定している。

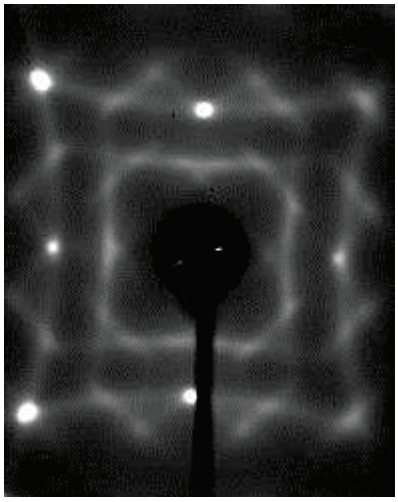


図 1　散漫散乱実験結果

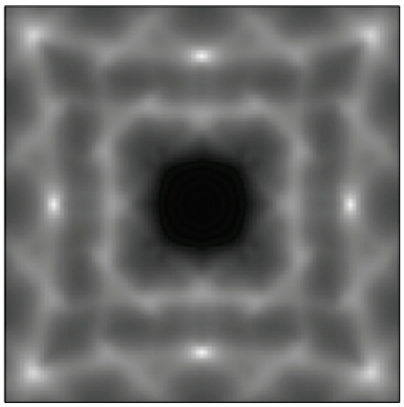


図 2　シミュレーションによる散漫散乱結果の再現

HITACHI Inspire the Next

X線散漫散乱法によるフォノン分散評価の試み

株式会社　日立製作所
研究開発グループ　基礎研究センタ

南部　英

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　1

バックグラウンド

HITACHI Inspire the Next

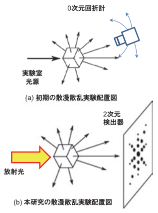
☆熱電材料などのエネルギー材料の評価、性能向上に向けてフォノン状態評価の必要性

放射光(X線)によるフォノン状態評価法
- 散漫散乱(Thermal Diffuse Scattering;TDS)
- 非弾性散乱(Inelastic X-ray Scatterig;IXS)

〇IXSとTDSの比較

	IXS	TDS
必要なエネルギー分解能	0.02eV@10keV	~0.1eV程度
ビームライン	専用ビームライン (特殊な分光器)	汎用ビームライン (2結晶分光器)
解析難度	△	△
測定時間	長い	短い＊

＊1940年代から散漫散乱実験の報告はあるが、当時は実験室光源と0次元検出器を用い、測定時間も相当かかった。
現在、放射光と2次元検出器を用いることで、測定時間秒以下にまで短縮が可能になっている。



© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　2

TDSとIXS

HITACHI Inspire the Next

$I(\boldsymbol{K}_h) = I_e N^2 |F(\boldsymbol{K}_h)|^2$

$F(\boldsymbol{K}_h) = \sum_j f_j e^{i\boldsymbol{K}_h \cdot \boldsymbol{r}_j}$

通常の結晶でのX線回折の表式

X線とフォノンの散乱を考える場合：j原子の位置ベクトル$\boldsymbol{r}_j$がフォノンによる原子変位$\boldsymbol{u}_{nj}$を用いて($\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_{nj}$)になるなどして、以下になる。

$$F(\boldsymbol{K}_h) = \sum_j f_j e^{i\boldsymbol{K}_h(\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_{ij})} \cong \sum_j f_j e^{i\boldsymbol{K}_h \cdot \boldsymbol{r}_j} \boldsymbol{r}_j (1 + i\boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{u}_{nj})$$

ここで、散乱によるエネルギー保存則と運動量保存則が以下のようになる

$\hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{qs} = \hbar\omega_1$　(エネルギー保存則)　ω_0、ω_1：散乱前後のフォトンの振動数、ω_{qs}：フォノンの振動数
$\hbar\boldsymbol{k}_0 \pm \hbar\boldsymbol{q} = \hbar\boldsymbol{k}_1$　(運動量保存則)　$\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{k}_1$：入射X線と散乱X線の波動ベクトル　$\boldsymbol{q}$：フォノンの波動ベクトル

ここで、フォトン(X線)の振動数がフォノンに比べてかなり大きいことを使えば、エネルギー保存則と運動量保存則が以下になる。

$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1$　(エネルギー保存則)
$\hbar\boldsymbol{k}_0 = \hbar\boldsymbol{k}_1$　(運動量保存則)

これを用いて式の変形を行って、結局TDS(弾性散乱)の以下の表式を得る。

$$I_D(K) = I_e N\hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs} \rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(K)|^2 \delta(K - K_h \pm q)$$

また、この式に再度エネルギー保存則を変形した($\hbar\omega_0 - \hbar\omega_1 = \pm\hbar\omega_{qs}$)を適用することで、IXSの表式が得られる。

$$I_D(K、\omega) = I_e N\hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs} \rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(K)|^2 \delta(K - K_h \pm q)\delta(\omega \pm \omega_{qs})$$

式上はフォノンによる光子の散乱を弾性散乱と捕らえるとTDSになり、非弾性散乱と捕らえるとIXSになる

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　3

実験

HITACHI Inspire the Next

先に述べたようにIXSは専用ビームラインで実験を行う必要がある。
TDSは汎用ビームライン(BL16B2/XU)と2次元検出器(Pilatus)があれば実験が可能

項目	
エネルギー	28 keV
露光時間	1~60秒程度
カメラ長	15㎜

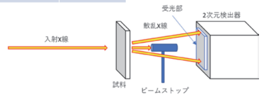


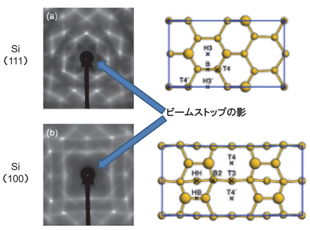
Fig. 1　Schematic view of TDS experiments at Spring-8

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　4

実験結果

HITACHI Inspire the Next

実験結果



Si(111)とSi(100)のそれぞれの対称性を反映した散漫散乱パターンを短時間で獲得に成功

Fig. 4　Results of TDS simulaton for (a)Si(111) and (b)Si(100).

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　5

シュミレーション

HITACHI Inspire the Next

解析にはシュミレーションによる散漫散乱パターンの再現が必要：
先行研究を参考に、下記のような式を用いてパターンの再現を試みた。

$$I_1(\mathbf{q}) = \frac{\hbar N I_e}{2} \sum_j \frac{1}{\omega_{\mathbf{q},j}} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},j}}{2k_B T}\right) |F_j(\mathbf{q})|^2$$

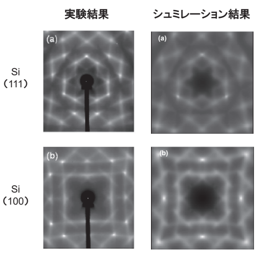
$$F_j(\mathbf{q}) = \sum_s \frac{f_s}{\sqrt{\mu_s}} \exp(-M_s)(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},j,s})$$

PythonとPhonopy Libraryを用いて再現プログラムを作成

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　6

シュミレーション結果1

HITACHI Inspire the Next



シュミレーションによる実験結果の再現に成功

Fig. 4　Results of TDS simulaton for (a)Si(111) and (b)Si(100).

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　7

シュミレーション結果2

HITACHI Inspire the Next

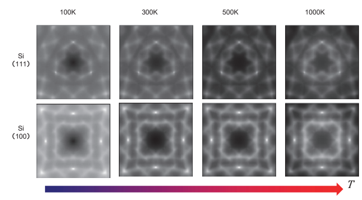


Fig. 5　Temperature dependence of TDS simulation.
Upper; Si(111), Lower; Si(100).

シュミレーションでは温度をパラメータとして変更可能
→温度を上げるとフォノンが増えるため、コントラストが増す
→温度を下げるとフォノンが減るため、コントラストも減る

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　8

まとめと今後

HITACHI Inspire the Next

結果とまとめ
- 放射光によるフォノン分散状態評価を目指してIXSとTDSを検討
- 特殊な装置を必要としないTDS法によるSi結晶のフォノン分散評価を試行
- シュミレーションによるTDS実験結果再現まで成功

今後の課題
- 実験結果とシュミレーションのフィッティングによる実験結果の検討が必要
- 試料が単結晶に限られるが、2元素系、3元素系へ拡張可能性の検討が必要
- 現状TDSの利点は測定時間が短くできること。この利点を生かした研究計画の検討

© Hitachi, Ltd. 2018. All rights reserved.　9

S-22

2016B5400, 2017A5400, 2017B5400
BL16B2

オペランド・トポグラフィー法を用いた SiC MOSFET の積層欠陥の動的な観察

米山明男、小西くみこ、藤田隆誠、島明生
(株)日立製作所研究開発グループ

SiC はその優れた電気特性から、パワーデバイスの次世代材料として注目されている。しかし、らせん転位や基底面転位など多くの結晶欠陥が残存し、デバイスの性能に大きな影響を及ぼしている。このうち、積層欠陥はデバイスの動作に伴い徐々に拡張し性能低下を引き起こすため、信頼性を確保する上でその抑制は極めて重要である。本研究では、積層欠陥がどのようなタイミングでどのような速度で拡張するか定量的に評価するために、オペランド・トポグラフィー法を新たに開発し、デバイス動作に伴う拡張の経時的な観察を試みた。

図 1 に BL16B2 における装置の配置を示す。エネルギー10 keV の X 線を試料(SiC チップ)に照射し、SiC(0-2210)面で回折された X 線(トポグラフィー像、以下トポ像)を 2θ アームに取り付けたファイバーカップリング型 X 線画像検出器(画素サイズ 6.5 ミクロン、視野 16 x 12 mm 転送速度 100 fps)で検出した。通常のトポ像を始めに取得した後に、徐々に電流を流して計 30 分にわたって、1 枚/秒の間隔で連続トポ像を取得した。図 2 に計測終了時のトポ像と、赤ラインにおけるトポチャート(横軸:時間、縦軸:回折強度)を示す。積層欠陥が時間と供に広がる様子を初めて捉えることに成功した。

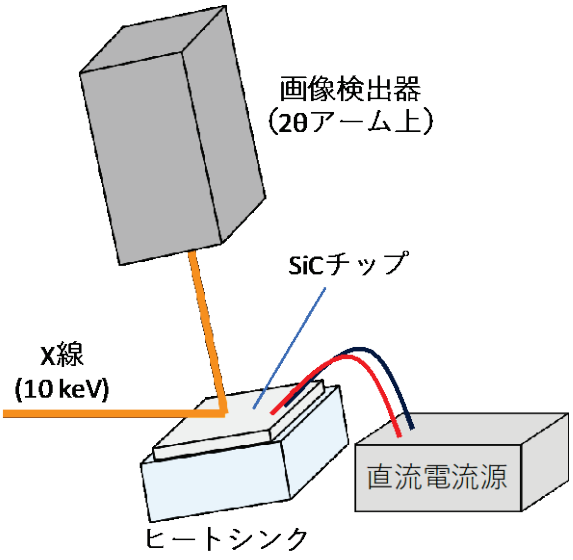


図1　オペランド・トポグラフィーの配置

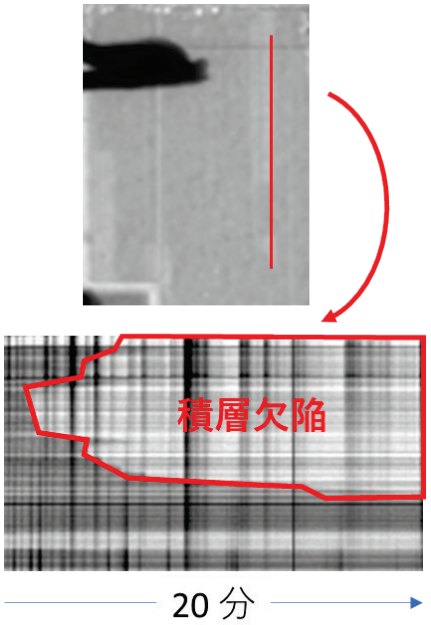


図2　SiC デバイスの観察結果
(上：トポ像、下：トポチャート)

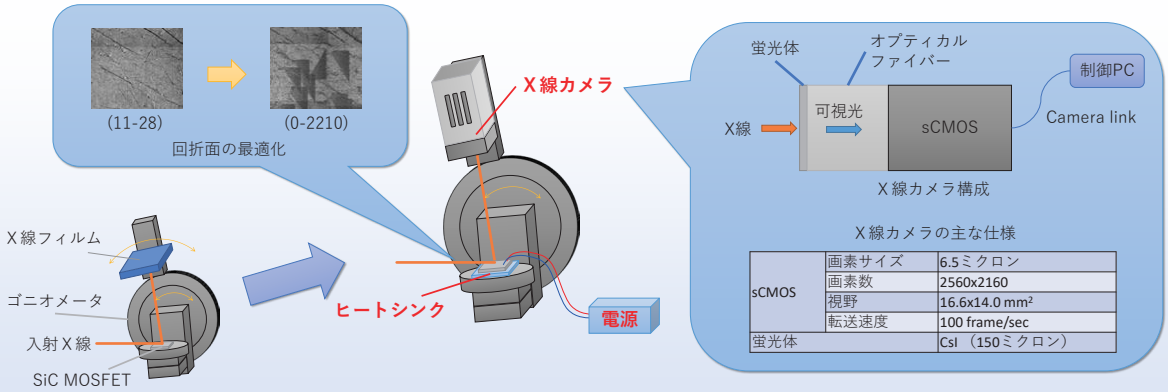
オペランド・トポグラフィー法を用いたSiC MOSFETの積層欠陥の動的な観察

○米山明男、小西くみこ、藤田隆誠、島明生
（株）日立製作所研究開発グループ

• **概要**

SiC MOSFETの動作に伴って拡張する積層欠陥の動的な観察を目的として、オペランド・トポグラフィー法を開発した。従来のフィルムに替えて高精細かつ高速なX線カメラを採用することで連続撮像を可能とし、SiC(-2210)面の回折を利用することで、鮮明な積層欠陥の可視化を実現した（図1）。SPring8 BL16B2にて10 keVの放射光を用いてオペランド試用観察を行った結果、1時間以上に渡り、時間分解能1秒で連続的なトポグラフィー像を取得することができた。さらに、取得した画像を解析した結果、デバイスの動作とともに拡張する積層欠陥の挙動を初めて画像化（トポチャート）することに成功した。本チャートでは拡張の速度やタイミングなどを定量的に解析することが可能であった。

オペランド・トポグラフィー装置



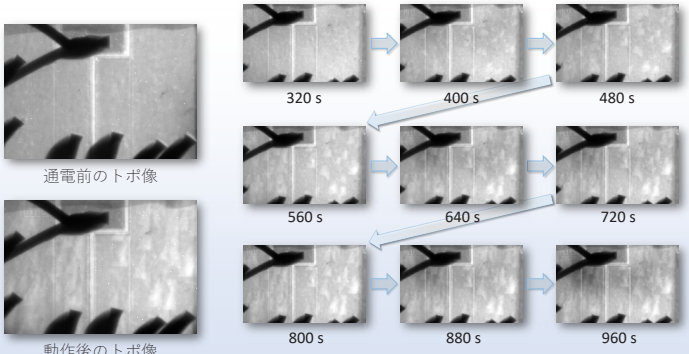
従来のトポ装置

図 1. オペランド・トポグラフィーに向けた開発
（X線カメラやヒートシンクの導入、回折面の選択など）

オペランド・トポグラフィー像の観察結果

主な測定条件

ビームライン	SPring8 BL16B2
X線のエネルギー	10 keV
露光時間	1 秒
計測時間	～1時間
回折面	SiC (0-2210)
デバイス電流	直流及びパルス（両モードに対応）

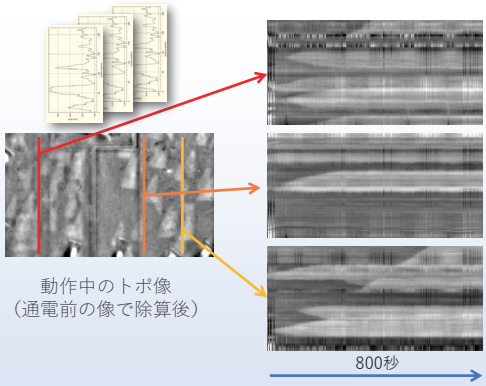


通電前のトポ像

動作後のトポ像

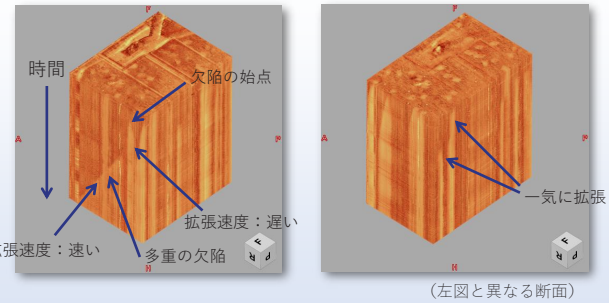
動作中のトポ像（80秒毎）

オペランド・トポグラフィー像の解析結果



動作中のトポ像
（通電前の像で除算後）

トポ・チャート
（ラインプロファイルの経時的な変化像）



（左図と異なる断面）

3Dトポグラフィー（空間二次元＋時間）

S-23

2017B5110, 2018A5110
BL16XU

強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明

富士通研究所[1], 富士通セミコンダクター[2], 和歌山大[3]　野村 健二[1]、王 文生[2]、山口 秀史[1]、中村 亘[2]、恵下 隆[2,3]、小澤 聡一郎[2]、高井 一章[2]、三原 智[2]、彦坂 幸信[2]、濱田 誠[2]、児島 学[2]、片岡 祐治[1]

背景と課題: 低消費電力、高速書換え、多書換え回数等の優れた特徴を備えた強誘電体メモリ(FRAM)は、近年注目されている IoT 市場向けに利用拡大が進んでいる。我々は、強誘電体 PLZT($PbLa(Zr,Ti)O_3$)の結晶化アニール時の Ar/O_2 雰囲気を最適な O_2; 2%にすることで、分極特性の向上を通じて製造歩留りが大きく向上することを見出した[1]。しかし、高い製造歩留りとなる O_2 濃度は 2%近傍のみであり、狭いプロセスマージンが量産における課題となっていた。

試料と実験: SiO_2/Si 基板上に 2 種類の下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x を準備し、その下部電極上に高周波スパッタリング法で PLZT を成膜した。PLZT の結晶化アニール時の Ar/O_2 雰囲気が異なる 5 種類のサンプルを、2 種類の下部電極上で準備した。測定は、X 線回折に加えて硬 X 線光電子分光(HAXPES)及び二次イオン質量分析(SIMS)を併用した。

結果と考察: 図 1 は、製造歩留りに相関するランダム配向 PLZT の結晶化アニール時の Ar/O_2 雰囲気依存性を、下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x において比較した結果である。プロセスマージンは、業界標準 Pt/Ti では O_2; 2%近傍のみと狭いが、Pt/AlO_x を用いることで O_2; 2～50%へと大きく拡大し、量産性の課題を解決するに至った(図 1)。その理由を解明するために、下部電極による違いが明瞭に現れている O_2; 50%において、下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x における PLZT の結晶成長過程を比較した。Pt/AlO_x では下部電極から成長する配向 PLZT の結晶成長速度が向上し、結果として、膜表面のランダム PLZT の形成が抑制されていることが明らかになった(図 2)。さらに、下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x において、同じ Pt 表面から結晶成長しているにも拘らず、成長速度が異なる理由を解明するために、HAXPES を用いて Pt 表面を詳細に観測した。その結果、基板あるいは下地層から Pt 表面に這い上がり、結晶成長の核として機能する可能性のある原子は Si だけであること、しかし Si は核として結晶成長を促進させる機能は有していないことが明らかになった。さらに、SIMS により原子拡散を調べた結果、下部電極 Pt/AlO_x は、PLZT 中の PbO_x が下層へと拡散することを防止する機能を有していることが明らかになった。以上の結果は、「下部電極 Pt/AlO_x の PbO_x 拡散防止機能により、結晶成長の初期段階において Pt 表面に十分な PbO_x が保持され、ペロブスカイト相が安定化されることで準安定パイロクロア相から安定ペロブスカイト相への相転移が促進され、下部電極近傍からの配向 PLZT の結晶成長速度が向上したことにより膜表面のランダム PLZT の形成が阻害され、結果として、結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性が向上した」ことを示唆する[2]。

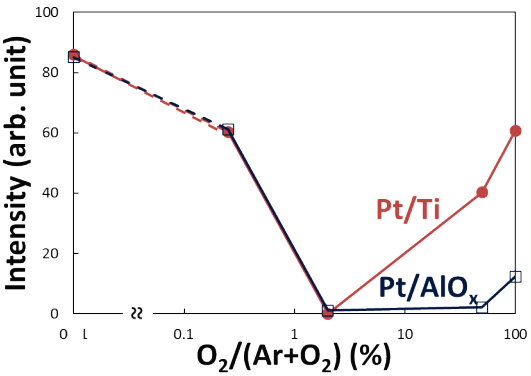


図1. 製造歩留りに相関するランダム PLZT の結晶化アニール雰囲気依存。下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x の比較。

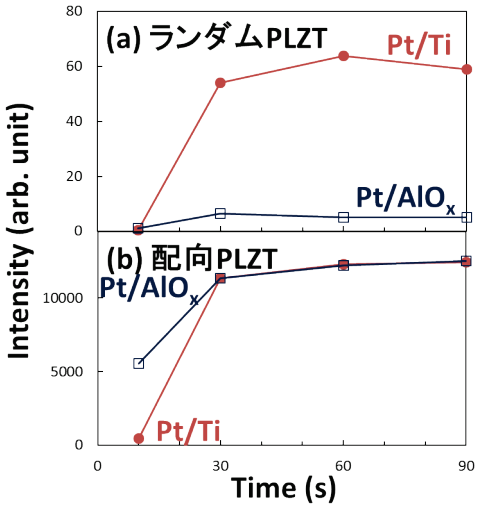


図2. O_2; 50%における(a)ランダム PLZT と(b)配向 PLZT の結晶成長過程。下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x の比較。

1) W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 10PF14.
2) K. Nomura, W. Wang, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, M. Kojima, and Y. Kataoka, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.

強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明

株式会社富士通研究所[1]，富士通セミコンダクター株式会社[2]，和歌山大学[3]
野村 健二[1]、王 文生[2]、山口 秀史[1]、中村 亘[2]、恵下 隆[2,3]、小澤 聡一郎[2]、
高井 一章[2]、三原 智[2]、彦坂 幸信[2]、濱田 誠[2]、児島 学[2]、片岡 祐治[1]

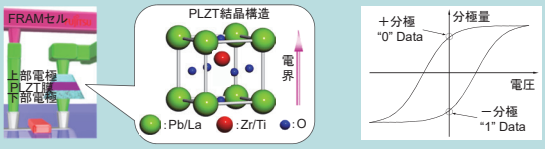
はじめに

強誘電体メモリ(Ferroelectric Random Access Memory)とは

・強誘電体の自発分極を利用した不揮発性メモリ
・特徴： 低消費電力、多書き換え回数、高速書き換え
・強誘電体材料： PZT ($Pb(Zr,Ti)O_3$)、PLZT ($(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$)など

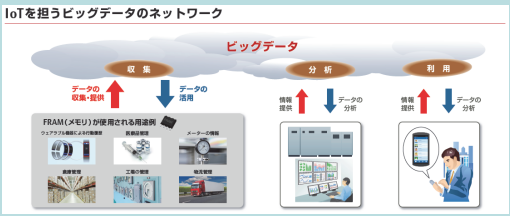
強誘電体PLZTを使用したFRAMの動作原理

・Zr/Tiイオンのシフトにより発生した分極を「0」「1」データとして記憶



FRAMの利用

IoT(Internet of Things)の基盤となるビッグデータ
その膨大なデータの収集・提供を担うエッジデバイスに利用

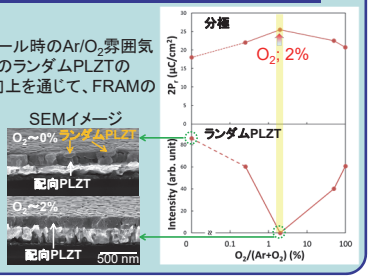


本研究の背景と目的

強誘電体PLZTの結晶化アニール時のAr/O_2雰囲気をO_2; 2%にすることで、膜表面のランダムPLZTの形成が抑制され、分極特性の向上を通じて、FRAMの製造歩留りが大きく向上[1]。

しかし、高い製造歩留りとなるO_2濃度は2%近傍のみであり、狭いプロセスマージンが量産における課題。

⇒ 量産性の課題を解決し、そのメカニズムを解明。



サンプル及び測定方法

サンプル

サンプルの基本構造
PLZT膜 / Pt膜 / Ti膜 or AlO_x膜 / SiO_2 / Si基板

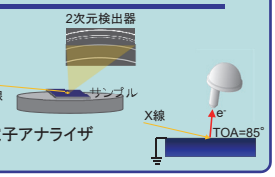
PLZTの成膜及び結晶化アニール
・成膜： 高周波スパッタリング法
・結晶化アニール： Ar/O_2雰囲気で600℃

Specimen	Bottom electrode	O_2 content (%)
1	Pt/Ti	0
2		0.25
3		2
4		50
5		100
6	Pt/AlO_x	0
7		0.25
8		2
9		50
10		100

測定方法

X線回折(XRD)測定
・検出器： DECTRIS社製PILATUS100k
・X線： 20 keV (CuKαに換算して表示)

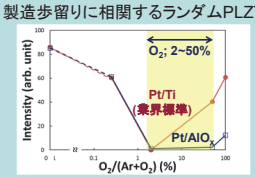
硬X線光電子分光(HAXPES)測定
・検出器： Scienta Omicron社製R4000光電子アナライザ
・X線： 8 keV



量産化技術の確立

プロセスマージン拡大による量産性の向上

製造歩留りに相関するランダムPLZT

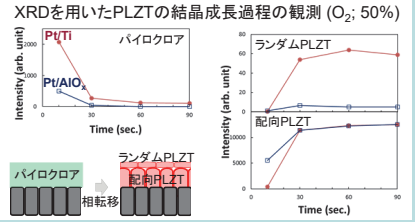


下部電極にPt/AlO_xを採用することで、プロセスマージンがO_2; 2～50%へと大きく拡大し、量産の課題を解決

確立した量産化技術のメカニズム解明

下部電極Pt/AlO_x採用によるプロセスマージン拡大理由

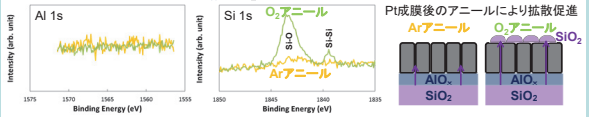
XRDを用いたPLZTの結晶成長過程の観測 (O_2; 50%)



下部電極Pt/AlO_xでは、配向PLZTの結晶成長が速くなることにより、膜表面のランダムPLZTの形成を抑制

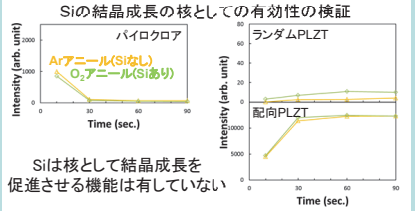
下部電極Pt/AlO_x採用による配向PLZTの成長高速化の理由

HAXPESを用いた$Pt/AlO_x/SiO_2/Si$構造における結晶成長の核の観測



Pt表面に這い上がり、結晶成長の核として機能する可能性のある原子はSiのみ

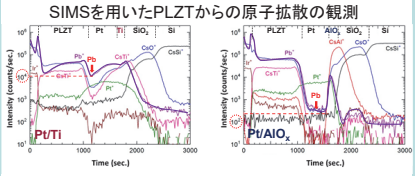
Siの結晶成長の核としての有効性の検証



Siは核として結晶成長を促進させる機能は有していない

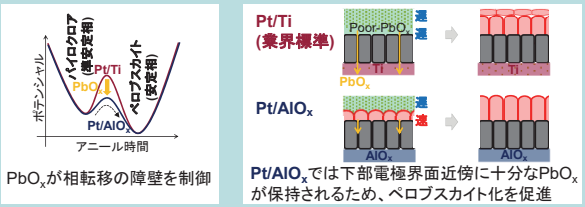
核による結晶成長促進モデルは誤り

SIMSを用いたPLZTからの原子拡散の観測



AlO_xはPbO_xの拡散防止層として機能

確立した量産化技術のメカニズム



PbO_xが相転移の障壁を制御

Pt/AlO_xでは下部電極界面近傍に十分なPbO_xが保持されるため、ペロブスカイト化を促進

下部電極Pt/AlO_xのPLZTからのPbO_x拡散防止機能により、Pt表面に十分なPbO_xが保持され、ペロブスカイト相が安定化されることでパイロクロア準安定相からペロブスカイト安定相への相転移が促進され、下部電極近傍からの配向PLZTの成長速度が向上したことにより膜表面のランダムPLZTの形成が阻害され、結果として、結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性が向上する[2]。

まとめ

- 下部電極Pt/AlO_xの採用により、強誘電体PLZTの結晶化の制御に成功し、IoTエッジデバイス用メモリの量産化技術を確立
- SPring-8の高輝度X線の活用により、FRAM用PLZTの結晶化アニール時のプロセスマージンが向上する理由及び、PLZT結晶成長メカニズムを解明

文献

1) W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 10PF14.
2) K. Nomura, W. Wang, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, M. Kojima, and Y. Kataoka, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.

S-24

2017A5110
BL16XU

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析

株式会社 富士通研究所　土井 修一、片岡 祐治

はじめに: イオンビーム照射は、固体表面の物理的及び化学的状態を制御する確立された技術である。例えば、高フルエンスでの酸素イオンの照射によって、ターゲット表面を酸化物層に変化させることが可能である。二次イオン質量分析法(SIMS)ではこの酸化技術を利用して、照射表面から放出される正電荷イオンの割合を高め検出下限を下げる。しかしながら、通常この技術はほぼ垂直な照射条件に限定されている。一方、斜入射条件の場合、表面ラフニングが発生するとともに、自己組織化的に"リップル"パターンが形成されることが知られている[1]。このリップルの形成メカニズムに関しては、主に走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)による表面形状の観察[2]から、Sigmund のモデル[3]をベースに様々な理論が提案されているが、現在でも完全には解明されていない。近年、パターンダイナミクスの枠組みにおいて非晶質/結晶界面がリップル形成に関連しているというモデルが提案され[4]、最表面のリップルの形成は非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れ(flow)によって誘起された非晶質/結晶界面の再配置の結果であることが示唆されている。本研究では、結晶表面・界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod(CTR)散乱を利用し、イオンビーム照射にともなう非晶質/結晶界面の構造変化がリップルの形成とどのように関連しているか調査した。

試料: イオンビーム照射試料は、単結晶の Si(001)表面に 5 keV の O_2^+を表面垂直方向に対して 0° から 60° の入射角度で照射して作製した。その際、O_2^+ビームをビーム軸に垂直な面内の 1000×1000 μm^2 の領域でラスタースキャンするとともに、ビームカレントが 1 μA となるように制御した。$^{30}Si^+$のシグナルを照射時の変化を検出するためにモニタリングし、表面ラフニングによって $^{30}Si^+$シグナルが変化する前に O_2^+照射を止めた。

実験: O_2^+ビーム照射領域に選択的に放射光 X 線を照射し、Si(111)ブラッグ反射から Si(001)表面垂直方向に伸びる Si(11L) CTR 散乱を測定した。測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波長を 1.16 Å とした。また測定時、Si(111)アナライザを用いて複数の L 値に対して Si(11L)ロッドを横切るようにロッキングスキャンを行うことによって CTR 散乱の強度を計測した。

結果: Fig. 1 に O_2^+ビーム照射なし(Ref)、入射角度 0°(00D)及び 60°(60D)のそれぞれで O_2^+ビームを照射した各試料について得られた Si(11L) CTR 散乱の強度分布を示す。今回、Si(001)表面近傍は O_2^+ビームの照射によって非晶質化するため、ビーム照射試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布は SiO_x非晶質/Si(001)界面の構造を反映している。解析の結果、ビーム照射条件により SiO_x 非晶質/Si(001)界面の構造が変化し、特にリップルが形成される試料 60D では、表面ラフニングにつながる特異な界面構造が形成されることが分かった。

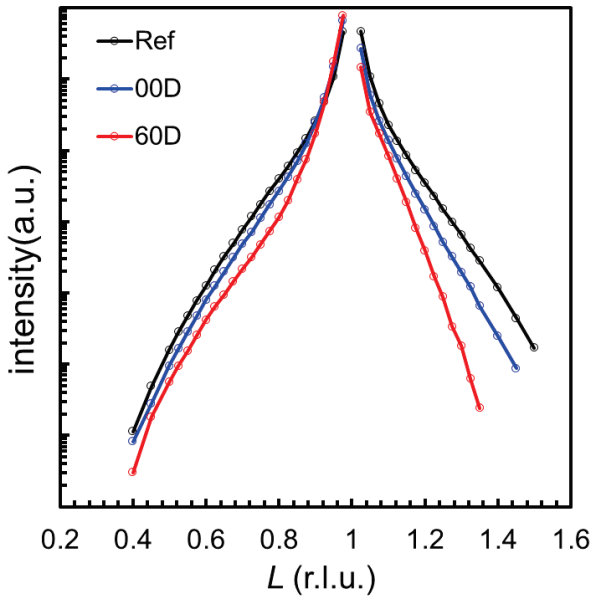


Fig. 1 Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering.

[1] T. Yamazaki, Y. Kotaka, T. Itani, K. Yamazaki, and Y. Kataoka, Phys. Rev. B 86, 085438 (2012).

[2] P. M. Bradley and J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 2390 (1988).

[3] P. Sigmund, J. Mater. Sci. 8, 1545 (1973).

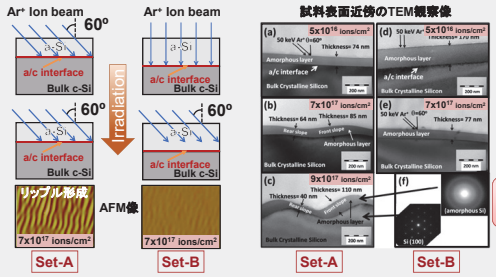
[4] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal, Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013).

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面XRD解析

株式会社 富士通研究所　土井 修一、片岡 祐治

1. Background

イオンビーム照射で誘起される表面ラフニングと"リップル"パターンの形成



50 keVのAr+イオンビームの照射条件(Set-A,B)と照射された試料の表面形状

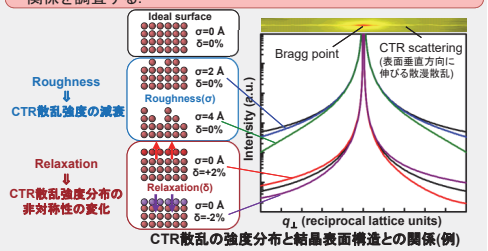
非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れ(flow)によって誘起された非晶質(a-Si)/結晶(c-Si)界面の再配置によるリップル形成を示唆

イオンビーム照射に伴う界面構造の変化が重要

T. Kumar *et al.*, Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013)

2. Objective

- ✓ 結晶表面・界面の構造に敏感な**Crystal Truncation Rod (CTR)散乱**を利用し、イオンビーム照射後のa-Si/c-Si界面を解析する.
- ✓ イオンビーム照射の条件、界面構造の変化及びリップル形成との関係を調査する.



CTR散乱の強度分布と結晶表面構造との関係(例)

3. Samples

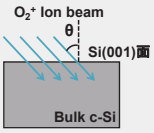
➢ O_2^+イオンビーム照射試料

単結晶Si(001)表面に、5 keVのO_2^+ビームをビーム軸に垂直な1000×1000 μm²の領域でラスタースキャンして作製.
$^{30}Si^+$のシグナルをモニタし、表面ラフニングによってシグナルが変化する前にO_2^+ビーム照射を止めた.

- 5 keV O_2^+ @ 0° (θ=0°)
- 5 keV O_2^+ @ 60° (θ=60°)

➢ Si酸化膜試料(リファレンス)

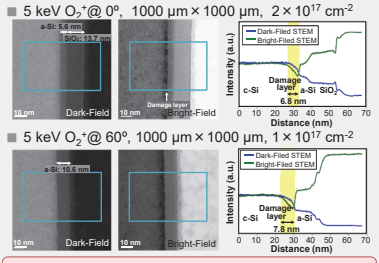
- Thermal oxide (1 nm)
- Native oxide



5 keV O_2^+イオンビーム照射試料

➢ O_2^+イオンビーム照射試料のSTEM観察結果

- 5 keV O_2^+@ 0°, 1000 μm×1000 μm, 2×10¹⁷ cm⁻²
- 5 keV O_2^+@ 60°, 1000 μm×1000 μm, 1×10¹⁷ cm⁻²

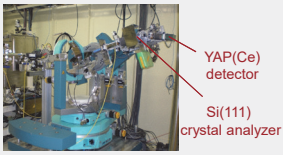


a-Si/c-Si界面領域に結晶性の乱れた領域を確認

4. CTR measurements

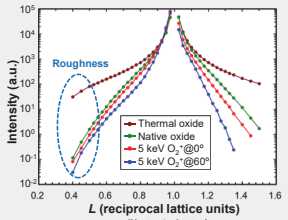
CTR散乱の強度は、ブラッグ回折に比べて弱いため、放射光の利用が必須.

- ビームライン : BL16XU
- 波長 : 1.16 Å
- ビームサイズ : 200 μm□ (スリット整形)
- 測定したCTR散乱 : Si(11L)
- Si(111)アナライザ結晶、YAP検出器を使用

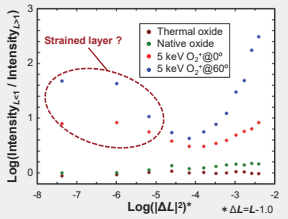


BL16XUの多軸X線回折計

5. Results



CTR散乱強度分布

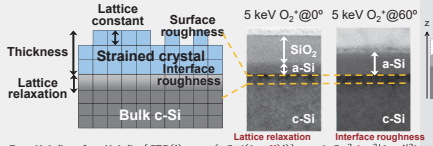


CTR散乱強度の非対称性カーブ

- ✓ Thermal oxideを除き、界面ラフネスに大きな違いはない.
- ✓ 非対称性カーブの結果から、O_2^+イオン照射試料に歪み層の存在が示唆される.

6. Structure analysis & Discussion

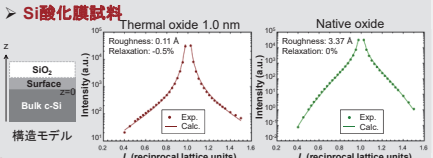
➢ Structural model for CTR scattering



$$F_{total}(1,1,l) \propto f_{c-Si}(1,1,l)\cdot\{CTR(l)+\exp(-2\pi i(1+U)l)\}\cdot\exp(-2\pi^2\,\Delta p_i^2|1-l|^2)$$
$$+n f_{strained}(1,1,l)\cdot\exp(-2\pi^2\Delta p_z^2|1-kl|^2)$$

Strained crystalの構造因子　Surface roughness

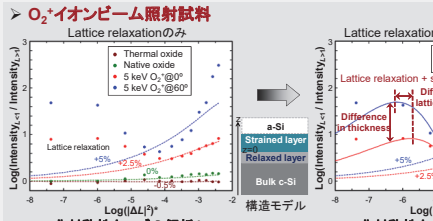
➢ Si酸化膜試料



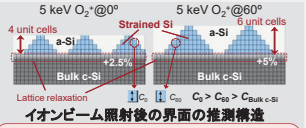
CTR散乱強度分布の解析結果

- ✓ 酸化膜試料は、表面層(緩和層)のみで再現可能.

➢ O_2^+イオンビーム照射試料



非対称性カーブの解析1　非対称性カーブの解析2



イオンビーム照射後の界面の推測構造

- ✓ O_2^+イオンビーム照射後のa-Si/c-Si界面に、歪みSi層と格子緩和層が存在.
- ✓ 60°照射では、歪み層が厚く緩和量が大きい. この特異な界面で生じる応力がリップル形成と関連する可能性がある.

7. Summary

- O_2^+イオンビーム照射で形成された非晶質Si/結晶界面の構造をCTR散乱によって調査した.
- O_2^+イオンビーム照射後の界面には、数格子厚の歪みSi層と酸化膜試料よりも緩和量が大きい格子緩和層が存在する.
- 0°照射条件では、歪み層は4格子厚、緩和は+2.5%に対し、60°照射ではそれぞれ6格子厚及び+5.0%である.
- 60°照射で形成される特異な界面構造に由来する応力が、界面構造の再配置とリップル形成を促すような、固体の流れを発生させる可能性がある.

Acknowledgement

本実験は、SPring-8 BL16XUにおいて、課題番号2017A5110により行いました。関係各位に感謝致します。

FUJITSU | Fujitsu Laboratories Ltd.

shaping tomorrow with you

S-25

2017B5130, 2018A5130
BL16XU

電圧印加硬 X 線光電子分光法による MOS 界面準位評価

三菱電機 (株)　清井　明、田中　政幸、河瀬　和雅
東北大学　未来科学技術共同研究センター　諏訪　智之、寺本　章伸

はじめに: メモリやインバータなど様々な分野で利用される MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) は、我々の生活に不可欠な半導体デバイスであり、継続的な性能向上が図られている。MOSFET の性能向上のためには、酸化膜や酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の制御が重要であり、長年の課題となっている。これまでに、我々は CVD 法で成膜した SiO_2 膜を、アルゴン(Ar)プラズマで改質する方法を提案し、SPring-8 を活用して、膜密度の向上等の効果[1]を確認しているが、さらなる MOSFET の性能向上には、膜質に着目した解析に加えて、酸化膜/Si 基板界面の評価も必要である。そこで、小林ら[2]により提案されている電圧印加光電子分光法を用いて、酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の密度を評価した。

実験: 実効アクセプタ濃度が約 $1x10^{15}$ cm^{-3} の p 型 Si 基板上に、CVD 法で SiO_2 膜(10 nm)を形成したサンプル(as-deposited)、および SiO_2 膜を形成した後に水素雰囲気でアニール処理したサンプル(H_2 anneal)、SiO_2 膜を形成した後に Ar と酸素を混合したガスでプラズマ処理したサンプル(Ar/O_2 plasma)を準備した。これらのサンプルにオスミウム(膜厚10 nm)で表面電極を、銀ペーストで裏面電極を形成した。次に、バイアス印加用のステージに対して、サンプルの裏面電極側にバイアス電圧を印加した状態で、光電子分光測定が行えるように固定した。光電子分光は、BL16XU の硬 X 線光電子分光装置を用い、励起 X 線のエネルギーを 8 keV、光電子取り出し角を 85 度に設定して、Si 1s スペクトルを取得し、小林らの解析式を用いて酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の密度を求めた。

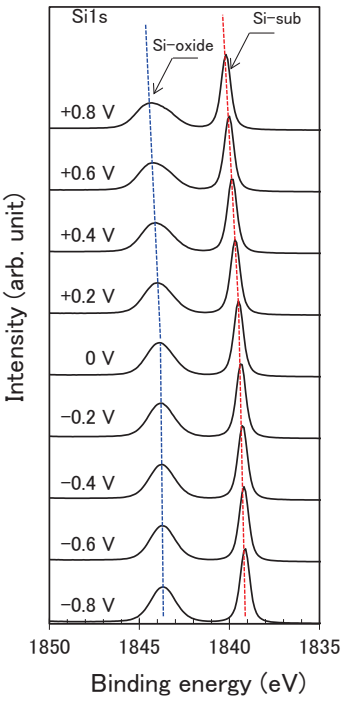


図 1. Si 1s スペクトルのバイアス電圧依存性

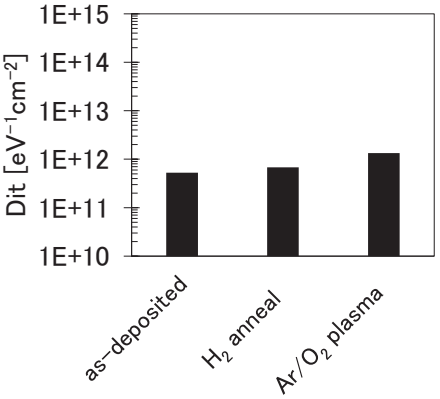


図 2. CVD-SiO_2/Si 基板界面の欠陥密度(Dit)の解析結果

結果: 図 1 に Si 1s スペクトルのバイアス電圧依存性を示す。低束縛エネルギー側のピークは基板 Si に、高束縛エネルギー側のピークは SiO_2 に由来するものである。基板に正バイアスを印加すると、基板 Si のピークは高束縛エネルギー側にシフトした。一方、基板に負のバイアス電圧を印加すると、基板 Si のピークは、わずかに低束縛エネルギー側にシフトした。これらのシフトは可逆的であり、酸化膜/Si 基板界面の電荷分布の変化を反映していると考えられる。図 2 にフラットバンド電圧付近の欠陥準位密度(Dit)を求めた結果を示す。いずれのサンプルも酸化膜/Si 基板界面の欠陥密度は $1x10^{12}$ $eV^{-1}cm^{-2}$ 程度であった。また、サンプル間の差異は小さく、今回検討した処理条件では、界面準位を低減する効果が小さかった。このように、電圧印加硬 X 線光電子分光法を用いることで、酸化膜/Si 基板界面を評価できることを確認した。

参考文献:

[1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi : J. Appl. Phys. **111** (2012) 034101.
[2] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2098.

P88/S-25

電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価

三菱電機(株) ○清井　明、田中　政幸、河瀬　和雅
東北大　未来科学技術共同研究センター　諏訪　智之、寺本　章伸

2017B5130
2018A5130
B16XU

はじめに

MOSFETはメモリーやインバータ等に利用されており、我々の生活に不可欠な半導体デバイスである。

MOSFETの性能向上開発では、酸化膜や酸化膜/Si基板界面の制御が長年の課題となっている。

この課題を解決するために、我々はCVD法で成膜したSiO_2膜を、アルゴン(Ar)プラズマで改質する方法を提案しSPring-8活用して、改質処理の効果(酸化膜の質量密度の向上等)を確認した[1]。

ここでは、MOSFETの更なる性能向上に必要な界面の改質と評価を実施する。具体的には、CVD法で成膜したSiO_2膜をArプラズマ等で処理することで、酸化膜/基板界面の欠陥(界面準位)がどの様に変化するのかを、電圧印加光電子分光法[2]を用いて調べた。

MOSFETデバイスの課題
- 微細化
- 酸化膜の絶縁性向上
- リーク電流低減・・・

性能を阻害する物理要因
- 膜内の欠陥
- 界面の欠陥(界面準位)
- 不純物、ラフネス・・・

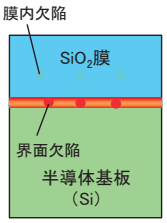


図1. SiO_2膜/半導体基板界面(MOS界面)の模式図

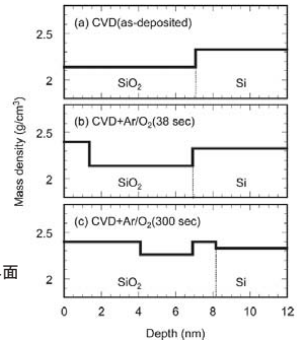


図2. CVD-SiO_2膜の質量密度の解析結果[1]

MOSFET:Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor

実験

界面準位密度の解析方法[2]

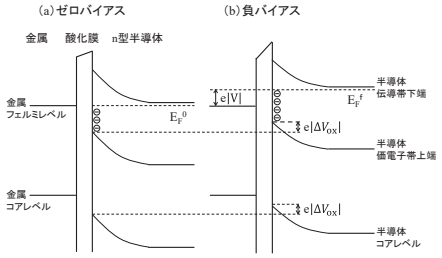


図3. n型半導体のMOS構造のバンド図
(a)ゼロバイアス下、(b)半導体側に負バイアス印加下

コアレベルのシフト(Δ Vox)のバイアス電圧依存性を、(3)(4)式に代入することで、界面準位密度(D_{it})が導出される。

$$V = \Delta V_{ox} + \Delta V_s \quad \cdots(1)$$

$$E_F^f = E_F^0 - e(V - \Delta V_{ox}) \quad \cdots(2)$$

$$\Delta V_{ox} = \frac{(\Delta Q_{it} + \Delta Q_s)}{C_{ox}} \quad \cdots(3)$$

$$\Delta Q_{it} = -e\int_{E_F^0}^{E_F^f} \frac{D_{it}(E)dE}{(1+\exp\{(E-E_F^f)/kT\})} \quad \cdots(4)$$

V : バイアス電圧
ΔV_{ox}、ΔV_s : 酸化膜、半導体表面の電位の変化量
E_F^f : バイアス電圧下の半導体のフェルミ準位
E_F^0 : ゼロバイアス下の半導体のフェルミ準位
ΔQ_{it}、ΔQ_s : 界面準位、空乏層の電荷の変化量
C_{ox} : 酸化膜の静電容量
D_{it} : 界面準位密度

試料の作製、評価フロー

CVD-SiO_2膜/Si基板の界面改質処理として、N_2アニール、Ar/O_2プラズマ処理を検討した。

- ウエハ洗浄
- 常圧CVD (400℃)
- 基板カット
- 界面改質処理
  - ①処理なし: as-deposited(ref.)
  - ②N_2アニール: N_2 anneal
  - ③Ar/O_2プラズマ: Ar/O_2 plasma
- 表面電極(Os(CVD))
- 裏面電極(Agペースト(塗布))
- 光電子分光@SPring-8 BL16

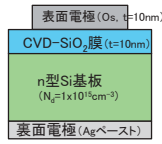


図4. 試料の断面図

【光電子分光測定条件】
入射X線　8k eV
テイクオフ角　88度
検出器　VG Scienta社R4000

結果

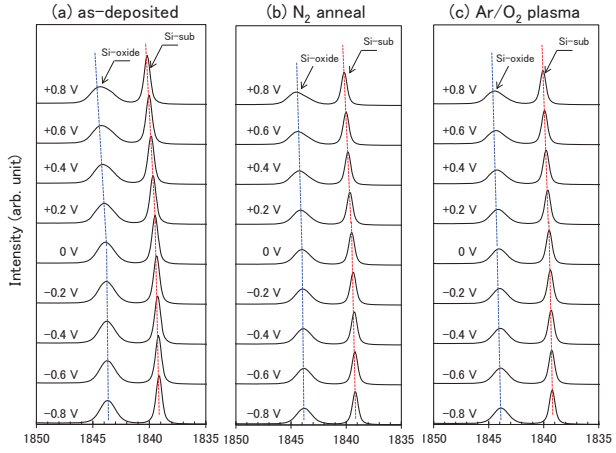


図5. Si 1sスペクトルのバイアス電圧依存性
バイアス電圧の極性は半導体側に印加される電圧で定義した。

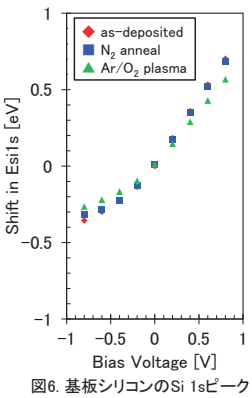


図6. 基板シリコンのSi 1sピークのバイアス電圧依存性

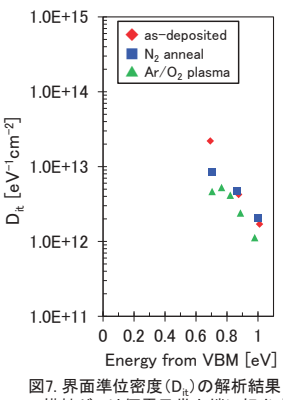


図7. 界面準位密度(D_{it})の解析結果
横軸ゼロは価電子帯上端に相当する。

界面準位密度は、伝導帯下端からミッドギャップへ向けて増加する分布であった。
界面改質処理により、界面準位が減少(とくにバンド中央部で減少が顕著)。
界面欠陥を減少させる効果は、Ar/O_2プラズマ処理＞N_2アニール処理であった。

まとめと今後

(今回) 電圧印加硬X線光電子分光法を用いて、CVD-SiO_2膜/Si基板に対する界面改質処理の効果を調べた。
その結果、N_2アニール処理、Ar/O_2プラズマ処理によって、界面準位を減少させる効果があることを確認した。
(今後) さらに界面準位を減少させる処理条件の検討や、他材料系(酸化膜/SiC基板界面)の評価を検討する。

参考文献

[1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi : J. Appl. Phys. **111** (2012) 034101.
[2] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2098.

S-26

2017B5430, 2018A5430
BL16B2

長寿命高誘電率 Ta_2O_5 膜の開発

三菱電機(株)　今澤 貴史、佐々木 肇、戸塚 正裕

はじめに: モノリシックマイクロ波集積回路(MMIC)で用いられるキャパシタの 1 つに、MIM(metal-insulator-metal)キャパシタがある。MIM キャパシタの絶縁膜に高誘電率膜である Ta_2O_5 を適用することで、チップ面積の縮小が期待できる。Ta_2O_5 適用における課題の一つに絶縁破壊寿命の向上が挙げられる。ここでは、長寿命 Ta_2O_5 膜の形成条件確立に向け、XAFS 法を用いて、絶縁破壊寿命への影響因子の 1 つと考えられる微細構造[1]を、異なる成膜方法で形成した非晶質 Ta_2O_5 膜間で比較した。

実験: GaAs 基板上に ALD 法、スパッタ法、および蒸着法により形成した厚さ 100～300 nm の非晶質 Ta_2O_5 膜 3 種を試料とした。標準試料として、Ta_2O_5 粉末の測定も行った。XAFS 測定時の分光器には Si 結晶の(111)面を用いた。19 素子 SSD を用いた蛍光収量法により Ta-L_3 吸収端(9876 eV)の XAFS スペクトルを取得した。EXAFS 領域の解析については、k^3 の重み付けを行い、k が 2～9 の範囲をフーリエ変換することで、動径構造関数を得た。

結果: バックグラウンド除去・規格化後の XAFS スペクトルを図 1 に、XANES 領域の拡大図を図 2 に示す。XANES 形状は、いずれも標準試料の Ta_2O_5 粉末と同様で、試料間で化学結合状態の差異は見られなかった。図 3 に EXAFS 振動を、図 4 にフーリエ変換により得られた動径構造関数を示す。第 1 近接原子(O)までの距離は、ALD＜スパッタ＜蒸着＜粉末となっており、成膜手法によって異なることが明らかになった。

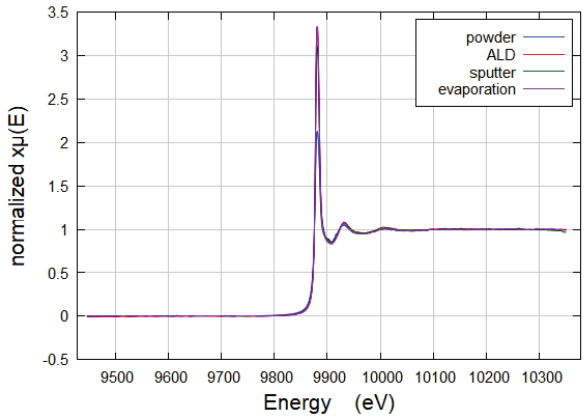


図 1. Ta-L_3 XAFS スペクトル

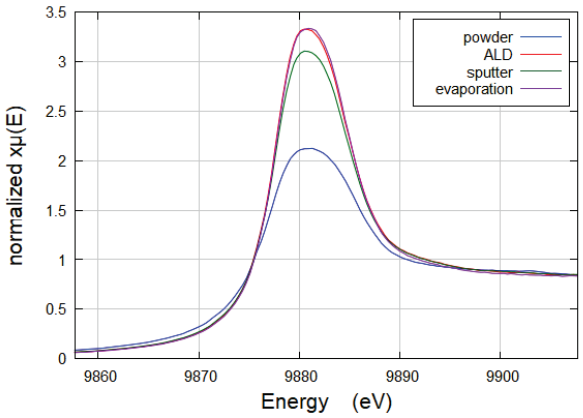


図 2. Ta-L_3 XANES スペクトル

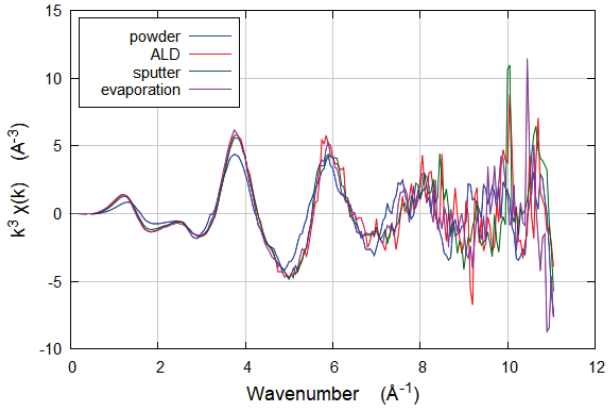


図 3. EXAFS 振動

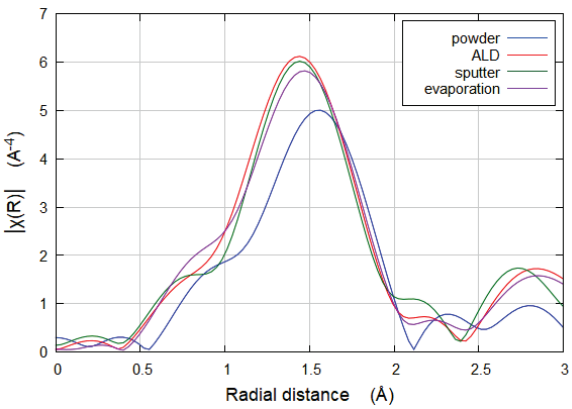


図 4. 動径構造関数 (k=2-9)

[1] 神力博, 電子情報通信学会論文誌 C, J100-C(10), 448-456 (2017).

P82/S-26

長寿命高誘電率Ta_2O_5膜の開発

三菱電機(株) ○今澤　貴史、佐々木　肇、戸塚　正裕

2017B5430
2018A5430

背景

モノリシックマイクロ波集積回路(MMIC)で用いられるキャパシタの1つに、MIM(metal-insulator-metal)キャパシタがある。
MIMキャパシタの絶縁膜に高誘電率膜であるTa_2O_5を適用することで、チップ面積の縮小が期待できる。
Ta_2O_5適用における課題の一つに絶縁破壊寿命の向上が挙げられる。
絶縁破壊寿命は、微細構造、膜密度、及び膜組成によって変化すると考えられている[1,2]。
ここでは、長寿命Ta_2O_5膜の形成条件確立に向け、成膜方法が異なる非晶質Ta_2O_5膜に対し、
XAFS, XRR、HAXPESの各手法を用いて微細構造、膜密度、及び膜組成を比較することで、長寿命化に有利な成膜方法を見極める。

実験

【試料】GaAs基板上Ta_2O_5膜3種

表1. 各試料の膜厚

成膜法	膜厚[nm]
ALD	100
スパッタ	300
蒸着	100

【実験条件】

●XAFS
ビームライン:BL16B2
分光器:Si結晶(111)面、視射角5 mrad
エネルギー校正:Cuプリエッジ
吸収端:Ta-L_3吸収端(9876 eV)
検出法:蛍光収量法
検出器:19素子SSD

●XRR
ビームライン:BL16XU
入射X線エネルギー:8 keV
分光器視射角:3.5 mrad
エネルギー校正材料:CeO_2粉末
検出器:NaIシンチレーションカウンター

●HAXPES
ビームライン:BL16XU
入射X線エネルギー:8 keV
分光器視射角:3.5 mrad
エネルギー校正:Au $4f_{7/2}$
帯電補償:Osコート(5 nm)

結果

【XAFS】

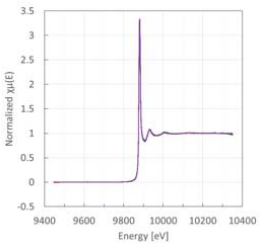


図1. Ta-L_3 XAFSスペクトル

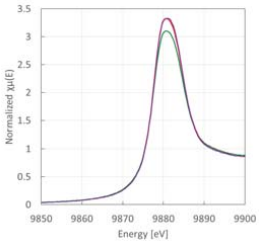


図2. Ta-L_3 XANESスペクトル

ALD
スパッタ
蒸着

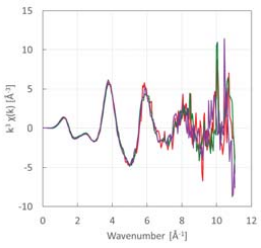


図3. EXAFS振動

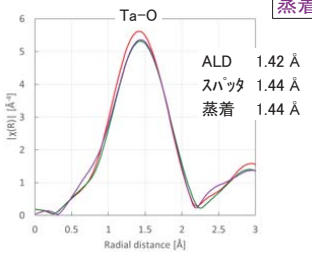


図4. 動径構造関数(k = 2～8)

- XANESピーク形状に有意な差異は見られないことから、
  Taの価数に大きな違いはない
- 動径構造関数上では、最近接原子の酸素のみが検出され、
  Ta原子からの距離は、ALD＜スパッタ≒蒸着
  の順であったことから、ALD法で形成した膜が最も緻密と推定される

【XRR】

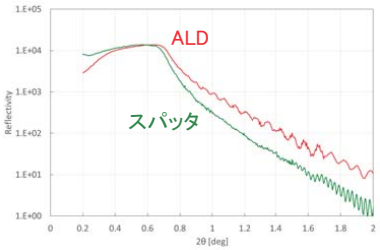


図5. Ta_2O_5のXRRスペクトル

臨界角が、ALD法で形成した膜の方が高いことから、
膜密度はALD＞スパッタと考えられる

【HAXPES】

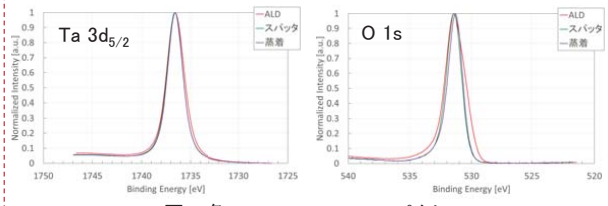
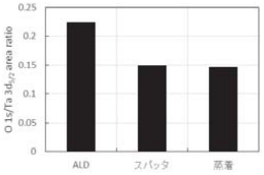


図6. 各Ta_2O_5のHAXPESスペクトル



- ケミカルシフトは認められない
- ALD法で形成した膜では
  酸素濃度が高いと見られる

図7. Ta $3d_{5/2}$に対するO 1sの面積強度比

まとめと今後の課題

サンビームのXAFS及びXRR装置を利用して、異なる成膜法で形成した非晶質Ta_2O_5膜の微細構造、膜密度、及び膜組成を比較した。
試料間でTaの価数に違いは確認されなかったものの、ALD法で形成した膜が、①Taの最近接原子である酸素までの距離が近い、
②膜密度が高い、③O/Ta組成比が高い結果が得られた。
これらから、ALD法で形成した膜は緻密で化学量論的組成に近いと見られ、長寿命化に有利であると考えられる。
今後は、主にALD法にて成膜条件を振り分けた場合の微細構造、膜密度、及び膜組成を評価すると共に、
絶縁破壊寿命との相関を明らかにする。

参考文献

[1] 神力: 電子情報通信学会論文誌C, J100-C (10), (2017) 448.
[2] 藤川, 野田, 多賀: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 30 (4), (1995) 13.

S-27

BL16B2

BL16B2 の放射光イメージング機器整備

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）
三菱電機株式会社　本谷宗

1. はじめに

幅広い（最大 60 mm(H)×5 mm(V)）平行ビームが得られる BL16B2 の特徴を活かした分析技術に、放射光イメージング技術が挙げられる。これまでに、SiC エピタキシャル成長層や GaN 基板の X 線トポグラフ評価や、半導体モジュール封止樹脂や冷凍食品の X 線 CT 評価についての適用事例を報告してきた[1-4]。このようにサンビーム共同体の放射光イメージング技術は、半導体デバイスの電力損失低減や食品のロスコスト低減などを通じて地球環境負荷低減にも貢献している。

これらの活動を推進するため、サンビーム共同体は、組織内・外との連携を通じて①検出器などの測定系の改善、②ビームの質（強度ムラ）の改善及び③共同体外先進技術の活用及び技術共有[5-8]を進めてきた。ここでは 2017 年度に整備したラミノグラフィシステムを中心に BL16B2 の放射光イメージング機器の整備状況を報告する。

2. ラミノグラフィシステムの導入・検証

放射光による単色 X 線 CT 評価は、材料内部の非破壊ボイド観察に有効な手法である。しかし、試料サイズの制約が厳しく、測定中の試料回転時にビーム幅からはみ出しやすい平板試料は、再構成断層像を得にくい問題がある。一方、電子基板などの板状試料の内部観察は、産業応用の観点で適用が切望されている。

そこで、これに応えるラミノグラフィシステム[9]の導入に着手した。ラミノグラフィに必要とされる回転軸傾斜時の計測精度を保証するため、精密回転ステージ（神津精機製 SPU-1（偏心<1 μm））を導入し、従来の回転ステージ（偏心<5 μm）と比較した。ある半導体素子内の同一の半田ボール部の断層像を取得した結果を図示する。

回転（ステージ）軸の偏心量を低減することが、半田ボールの輪郭のアーティファクト改善等に繋がり、従来ステージでは評価できなかった約 20 μmϕのボイドの評価が可能となることが確認された。

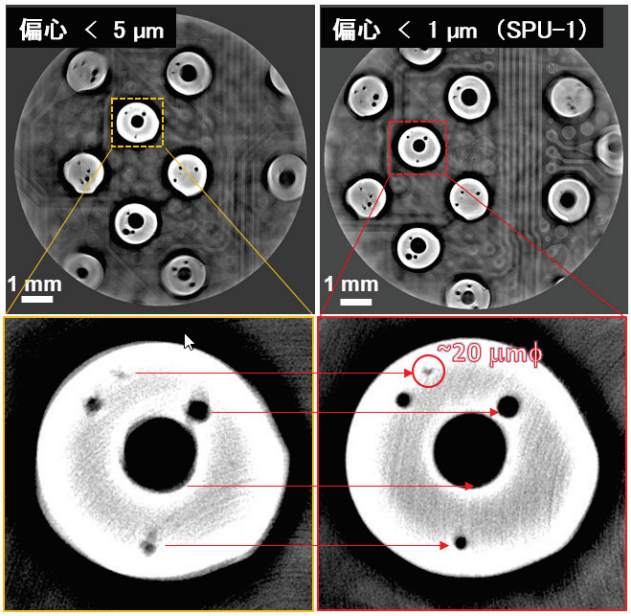


図. ステージ偏心量の改善効果

【謝辞】
多くのご助言を賜りました兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの漆原良昌博士に、厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

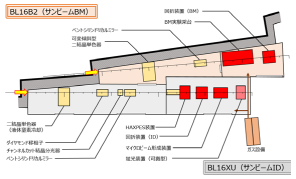
[1] I. Kamata, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **1**, p.74 (2011).
[2] M. Kanechika, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.80 (2017).
[3] T. Asada, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.52 (2012).
[4] K. Sudo, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.132 (2016).
[5] M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.14 (2012).
[6] N. Takao, M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **5**, p.22 (2015).
[7] T. Kawamura, N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.13 (2016).
[8] N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.16 (2017).
[9] M. Hoshino et al., AIP Conf. Proc. **1365**, p.250 (2011).

BL16B2の放射光イメージング機器整備

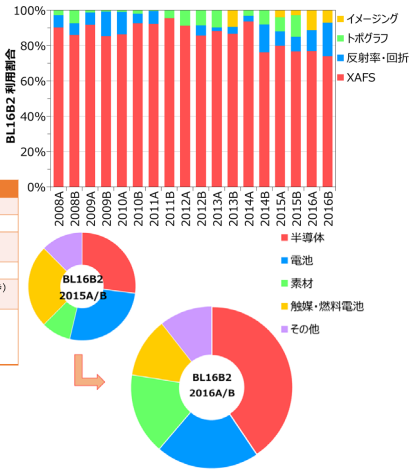
P16/S-27

産業用専用ビームライン建設利用共同体　イメージングサブグループ
◎本谷宗(三菱電機),○高尾直樹(日産自動車G),○川村朋晃(日亜化学)
福田一徳,稲葉雅之(神戸製鋼),上村重明(住友電工),立松正幹,野口真一(電力G),山口聡(豊田中研)
米山明男,高松大郎(日立),野村健二(富士通研),今澤貴史(三菱電機),梅本慎太郎,安田祐介(SES)

【Introduction】

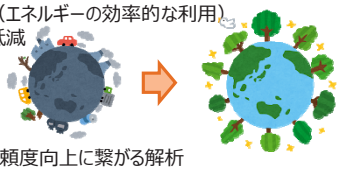


項　目	事　項
光源	偏光電磁石
光子エネルギー	4.5～113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si(111)、Si(311)、Si(511))
光子数	～10^{10} photons/s
ビームサイズ	0.1 mm(H) × 0.1 mm (V) (ミラー集光時) 60 mm(H) × 5 mm (V) (Si(311)配置)
実験装置	大型実験架台 (各種XAFS測定、X線イメージング) 6軸回折計 雰囲気制御用ガス設備



評価事例

ワイドバンドギャップ半導体材料の結晶品質向上に繋がる解析
⇒　電力損失低減（エネルギーの効率的な利用）
⇒　地球環境負荷低減

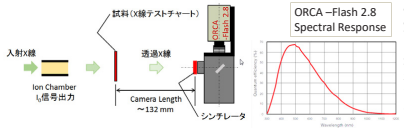


半導体モジュールの信頼度向上に繋がる解析
⇒製品の信頼度向上
⇒安全・安心な社会インフラの構築

企業活動を通じて、環境・社会に貢献
社会ニーズに対応した機器整備を推進

【Experiments】

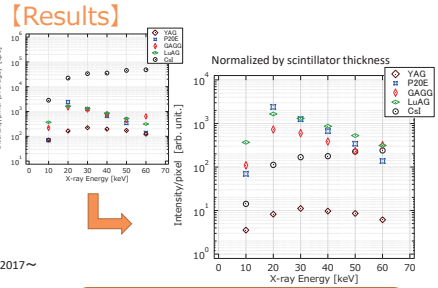
- CMOSカメラ用シンチレータの特性把握



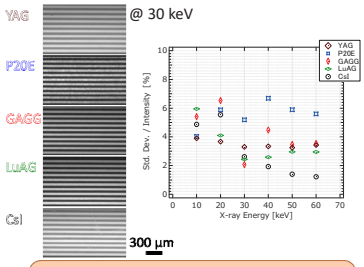
サンビーム共同体内シンチレータラインナップ

材料・名称	購入元	型名	厚み[micron]	表面コート 仕様	
YAG	CRISMATEC	unknown	200		
P20E	浜松ホトニクス	20D2T 10UM	10		
GAGG	応用光研	unknown	20	glassy carbon 2mm	FY2017～
LuAG	浜松ホトニクス	LUAG-10SQ	10		
CsI	応用光研	unknown	2000	Al 150 nm	FY2018～

【Results】

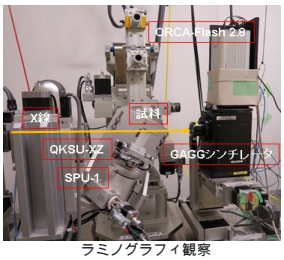


サンビームのシンチレータラインナップの中では
CsIが最も明るい観察像を得ることができる。
（シンチレータ厚は他の10倍超）



各シンチレータによる観察像明部の標準偏差を比較
粉末からなるP20Eが相対的に大きい結果。
GAGG及びLuAGが有用（@30 keV）
各エネルギー・各シンチレータの標準観察像を整理

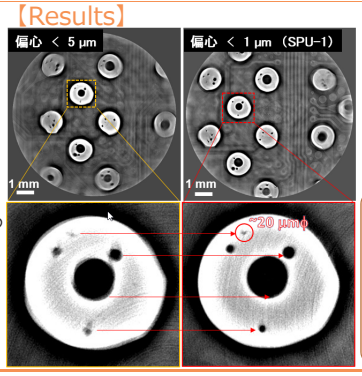
- X線ラミノグラフィシステムの構築



ラミノグラフィ観察
実験レイアウト

・X線エネルギー：　52 keV,　（GAGGシンチレータ）
・X線単色器の結晶面　Si(311)水平配置
・I_0チャンバの雰囲気　窒素　100%（導入ガス流量比）
・測定試料：汎用的な電子基板上CPUチップの半田ボール部
・カメラ：浜松ホトニクス製　ORCA-Flash 2.8
・カメラレンズ：等倍
・カメラ設定：露光1秒　ゲイン5
・試料傾斜角度設定：　30度
・撮像枚数：　0.1°毎に1枚、合計3600枚
・再構成PC：サンビーム共同体イメージングSG管理PC
・再構成S/W：兵庫県立大　漆原博士より提供いただいたもの

【Results】



はんだボールの
輪郭や内包ボイドは
ステージ偏心の改善で
再構成ノイズが低減

レンズ倍率を上げることで
より微小なボイド評価も
達成できる。

【Conclusion】

共同体各社が、SRイメージングを円滑に遂行できるよう、イメージング実験環境整備を推進している。
産業的ニーズが求める幅広いエネルギーに対応可能なシンチレータをラインナップし、これらの特性データを展開することで参画各社の実験条件決定を円滑化した。
高偏心精度の回転軸ステージ（SPU-1）及び、これに伴うステージ周りの整備によって、X線ラミノグラフィの３D再構成ノイズを低減し、従来よりも微小なボイド（約20 μmφ）の評価を達成した。

BL16B2のSRイメージング技術の実態調査結果を、各社に展開することで各社利用実験の効率化に貢献している。
今後も第Ⅲ期研究計画に沿った実験環境整備活動を展開することで、参画各社の研究開発活動に貢献していく。

【Acknowledgement】

多くのご助言を賜りました兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの漆原良昌博士に、
厚く御礼申し上げます。

【Reference】

[1] I. Kamata, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **1**, p.74 (2011).
[2] M. Kanechika, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.80 (2017).
[3] T. Asada, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.52 (2012).
[4] K. Sudo, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.132 (2016).
[5] M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.14 (2012).
[6] N. Takao, M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **5**, p.22 (2015).
[7] T. Kawamura, N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.13 (2016).
[8] N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.16 (2017).
[9] M. Hoshino et al., AIP Conf. Proc. **1385**, p.250 (2011).

S-28

BL16XU

HAXPES 装置 SG 活動報告

株式会社コベルコ科研　横溝　臣智

はじめに:

サンビーム共同体ではサンビーム ID（BL16XU）に高エネルギー光電子分光（HAXPES）装置を導入し、2014 年 B 期より各社利用を開始している。現在ではサンビーム ID の各社利用時間の 40～50 %を HAXPES 利用が占めており、HAXPES 測定が産業ニーズに合致した有用な放射光利用分析技術である事が伺える。

放射光光源を用いる HAXPES 装置の多くは放射光の単色化のための標準分光器の後段に2次単色化用のチャンネルカット結晶分光器（CC 分光器）を用いており、入射X線は特定のエネルギー（8 keV 等）で固定して測定を行っている。もちろんこの状態でも多くの有益なデータが得られているが、放射光光源の特徴である連続的なエネルギーを利用することができれば、分析深さの自由度が増し、内殻軌道エネルギーに合わせた共鳴励起による非占有軌道の選択的解析が可能となり、その利用方法によっては元素選択性に加え、化学状態選択性を備えた構造評価が可能となる。サンビーム ID の HAXPES 装置は CC 分光器の有無にかかわらず HAXPES 測定を行うことができる設計になっているため、CC 分光器を用いない HAXPES 測定と、エネルギー掃引の検討を行った結果を報告する。

検討結果:

まず CC 分光器の有無によるエネルギー分解能の差異を確認するため、入射 X 線エネルギー8 keV の条件で Au $4f_{7/2}$ 光電子スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。半価幅は CC 分光器有で約 0.4 eV、CC 分光器無で約 1.2 eV と相対的に3倍程度大きくなることが分かった。しかし、汎用的に用いられている実験室型の非単色化線源を用いた XPS 装置と同等の分解能であり、光電子分光測定として実用可能な水準を担保していると考えられる。

次に入射 X 線エネルギーを掃引し、XAFS 測定と同時にオージェスペクトルを測定した。試料にニラコ製の Ti 板を用いて試料電流法で得られた Ti *K* 吸収端のX線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルと、Ti *KLL* オージェスペクトルの最も高運動エネルギー側のピークトップ（運動エネルギーで 4010 eV）の強度をプロットしたものを図 2 に示す。オージェスペクトルから XANES スペクトルを導出することが出来ており、適切なピークが選択できれば状態別の XANES スペクトルを抽出可能であると考えられる。

まとめ:

サンビーム ID でX線のエネルギーを任意に選択して HAXPES 測定が可能であることを確認した。またオージェスペクトルから XAFS スペクトルを得ることが出来、化学状態選択制を持った測定が行える可能性を見出した。今後は吸収端近傍に特異な状態の HAXPES 測定[1)]や、オージェスペクトルのデータベース化による状態選別測定への応用を検討している。

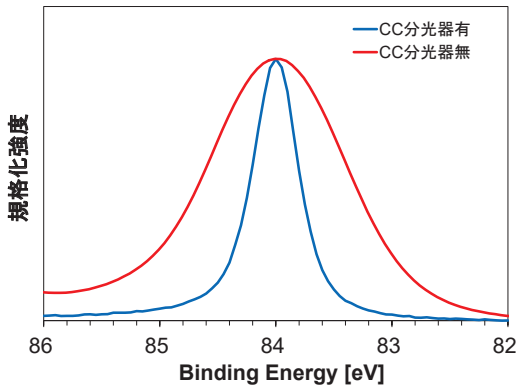


図1 CC分光器有無でのAu $4f_{7/2}$ ピークの比較

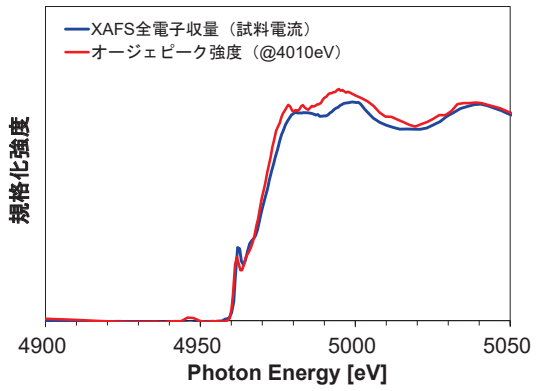


図2 Ti *K* 吸収端XANESスペクトル（試料電流とオージェ強度

参考文献:[1] L. Kövér., et. al.: Phys. Rev. B. **73**, 195101

HAXPES装置SG活動報告

○株式会社コベルコ科研　横溝　臣智
（サンビーム　HAXPES装置サブグループ主査）

概要

サンビームID（BL16XU）のHAXPES装置
○2014年B期より各社利用開始
○現在IDビームラインの各社利用時間の40～50 %をHAXPES利用が占めている。

→

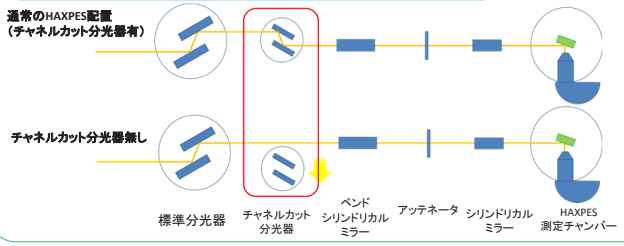
一方
○他のBLのHAXPES装置
○ラボHAXPES装置
も増えてきている。

→

本SG活動の目的
○サンビームのHAXPES装置の特色
○活用範囲の拡大
を探索

検討概要

○チャネルカット分光器を抜いた状態でのHAXPES測定を検討



2次単色化用のチャネルカット結晶を取り払って標準分光器のみで単色化

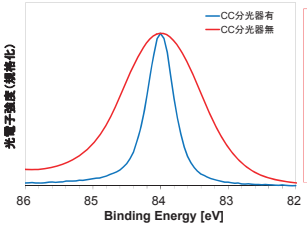
※期待されるメリット
・**試料へ入射するエネルギーを自由に選択可能**
　⇒深さ分析の自由度
　⇒オージェ電子収量XAFS
・強度の増大

※予想されるデメリット
・分解能の低下

チャネルカット分光器無しでのHAXPES

○分解能、強度の確認

試料：Au



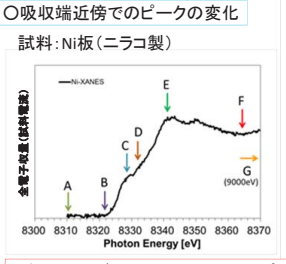
・**Au 4*f*$_{7/2}$ ピークのFWHM**
CC分光器有で約0.4 eV
CC分光器無で約1.2 eV
⇒3倍程度悪化するが、
ラボXPS程度の性能はあり

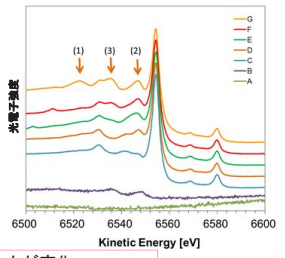
・信号強度は30倍
⇒微量元素の測定に有利？

エネルギー掃引オージェ測定

○吸収端近傍でのピークの変化

試料：Ni板（ニラコ製）





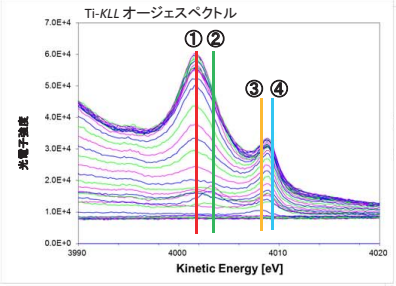
励起エネルギーによってサテライトピークが変化
⇒特定の励起を強調した、状態判別の可能性[1)]

1) L. Kövér., et. al.: Phys. Rev. B. **73**, 195101

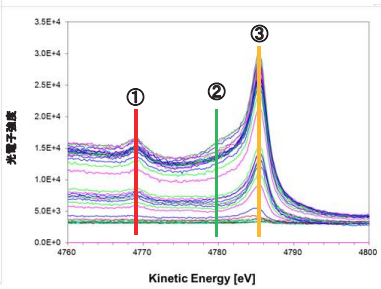
オージェ電子によるXAFS測定

○エネルギーを掃引しながら測定したオージェスペクトルから、XANESスペクトルを抽出

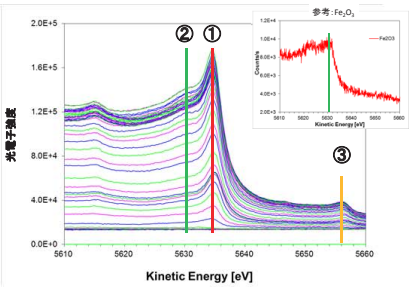
試料：Ti板（ニラコ製）



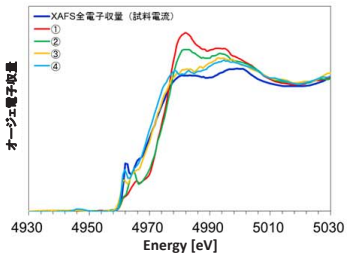
試料：Cr板（ニラコ製）



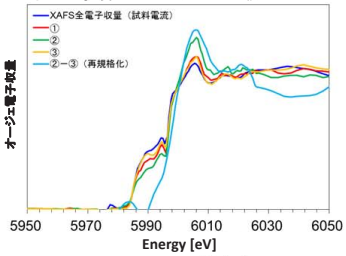
試料：高純度Fe板（電解研磨後）



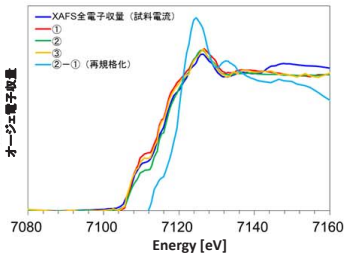
オージェ強度とXAFSスペクトルの比較



オージェ強度とXAFSスペクトルの比較



オージェ強度とXAFSスペクトルの比較



○いずれの試料においてもオージェスペクトル強度からXANESスペクトルを導出することが出来た。
・自然酸化皮膜が比較的厚いTi板はピークによって金属状態、酸化物それぞれのピークが得られた。
・酸化皮膜が薄いCr板、Fe板は金属状態に近いピークとなっているが、酸化物に帰属されると考えられる②のピークを差分処理することで、酸化物に近いピークが得られた。

⇒第一遷移金属ではオージェスペクトルの運動エネルギーが高いため、薄膜よりはある程度厚みのある試料が測定に適していると考えられる。

まとめ

○サンビームIDでX線のエネルギーを任意に選択してHAXPES測定が可能であることを確認した。
○オージェスペクトルからXAFSスペクトルを得ることが出来、化学状態選択制を持った測定が行える可能性を見出した。

⇒今後は、吸収端近傍に特異な状態のHAXPES測定や、オージェスペクトルのデータベース化による状態選別測定への応用を検討している。

S-29

BL16XU, BL16B2

サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体（株式会社東芝）　吉木 昌彦

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 グループからなり、放射光分析技術の産業利用を目的として 2 本の専用ビームライン、BL16XU および BL16B2 を建設、運用している。 SPring-8 稼働前の 1996 年に発足した共同体は、本年 4 月に 2 回目の専用 BL 設置契約更新を行い、第Ⅲ期利用を開始した。

サンビームの各 BL は産業界の幅広いニーズに応えるため複数の実験手法に対応しており、BL 建設以降も中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行って、最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入してきた。 図 1 は現在の装置構成で、今年度は新たに 25 ピクセル Ge-SSD や共焦点 X 線顕微鏡を含む設備導入を進めている。

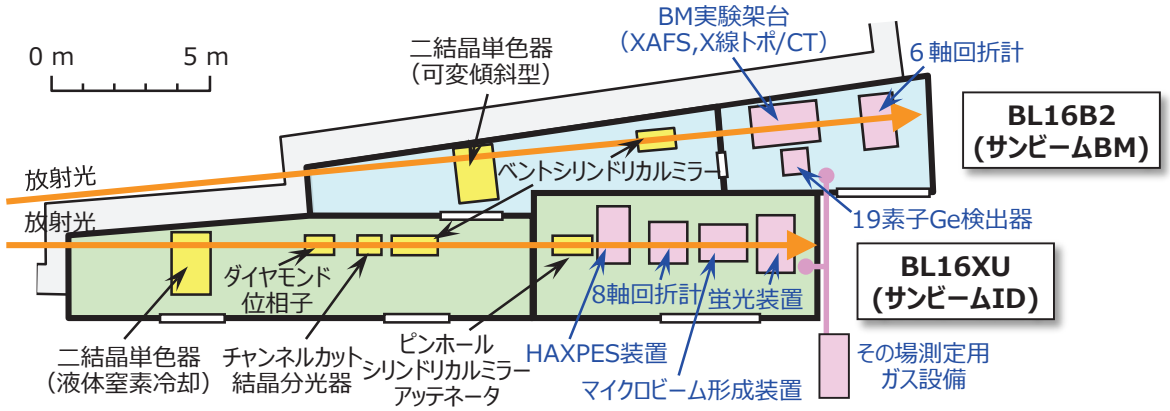


図 1.　BL16XU および BL16B2 の装置構成.

図2はBL16XUにおける測定対象別の利用割合(時間)で、共同体が様々な業種の企業で構成されていることから、半導体、電池、素材を中心に幅広い分野で利用されている。 また、図 3 に示す通り、実験手法別の利用割合は各社のニーズに応じて年々変化しており、HAXPES など新たに導入された設備の活用も進んでいる。

共同体における設備の導入、管理では、実験装置ごとにサブグループを設置し、導入時の仕様検討から立ち上げ、技術開発まで共同で行うことで、メンバー間の技術継承やレベルアップを図っている。 2017 年度は、二結晶分光器のみを利用したエネルギー掃引 HAXPES 測定の検討や、平板試料で X 線 CT 観察を行うためのラミノグラフィシステムの導入・立ち上げ等を実施しており、詳細については各サブグループから報告する。

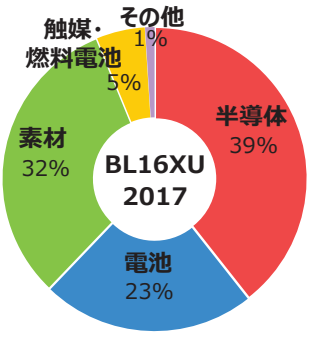


図 2.　2017 年度の測定対象別の利用割合(BL16XU).

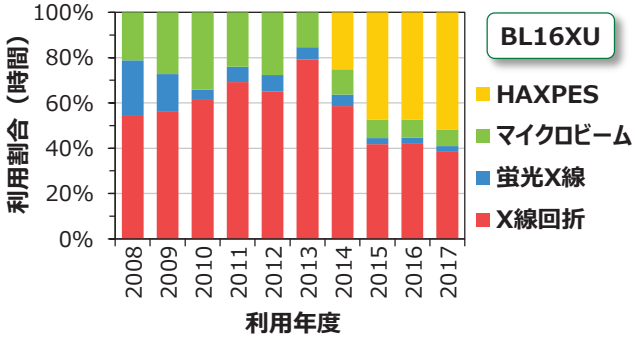


図 3.　実験手法別の利用割合の推移(BL16XU).

＊サンビーム共同体参加企業(50 音順)：　川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニー(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(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究所、三菱電機(株)

サンビーム（BL16XU・BL16B2）の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体　吉木 昌彦（株式会社東芝）

はじめに

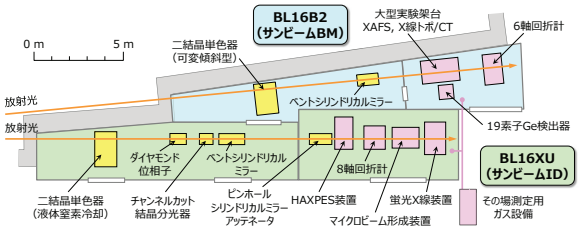
BL16XUおよびBL16B2は、民間12社と1グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体（愛称：サンビーム共同体）が運用する専用ビームラインである。サンビーム共同体は放射光の産業利用を目的として1996年に発足した任意団体で、1998年に専用ビームライン設置契約を締結、2017年には第Ⅱ期契約期間に対する利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018年からの第Ⅲ期設置契約が認められた。これにより本年4月に再契約を締結、第Ⅲ期をスタートした。

■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、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、日立製作所、富士通研究所、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

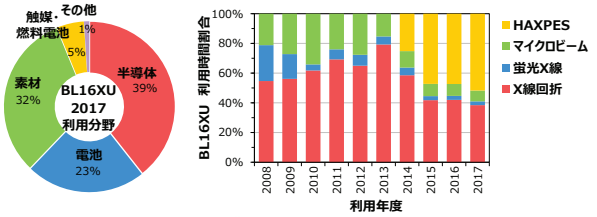
サンビームの2本のビームラインは、産業界の幅広いニーズに応えるため、X線回折、蛍光X線、XAFS/XMCD、HAXPES、X線トポグラフィ/CT、マイクロビーム実験など様々な実験手法に対応しており、さらにこれらをできるだけ短時間で切り替えられるよう考慮されている。また、中間評価や設置契約更新などの節目には、大型設備投資を行って最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入しており、2018年度は25ピクセルGe-SSDやPILATUS 300K、共焦点X線顕微鏡などの導入を進めている。



利用状況

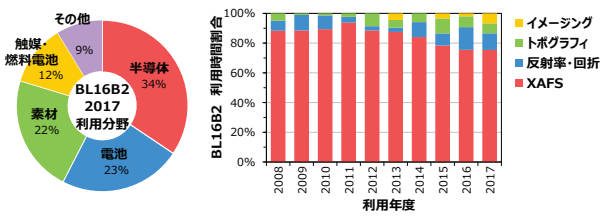
■BL16XUの利用分野および測定手法の推移

・分野は半導体、電池、素材が中心。手法は2013年にPILATUS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割以上を占める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ペランド測定や2次元XAFSなど多様に活用。



技術開発・共同実験

■二結晶単色器によるエネルギー掃引HAXPESの検討

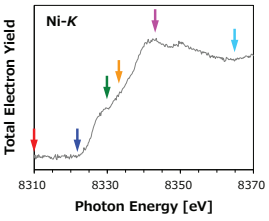
詳細はポスター P09で！

・チャンネルカット分光器を退避し、二結晶単色器の定位置出射ビームでHAXPES測定が可能なことを確認。
8 keV励起のAu4$f_{7/2}$ピークで、半値幅0.4 eV→1.2 eV、高さ約30倍

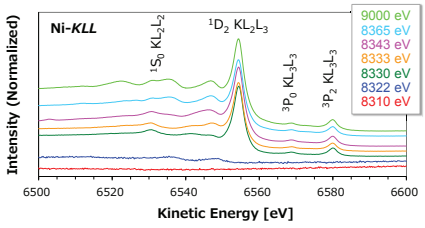
・Ni板のNi-*K* XANESとNi-*KLL*オージェスペクトルの励起エネルギー依存を測定し、文献データとの一致を確認。

・オージェ電子収量法を利用した高感度かつバルク敏感な状態分別XAFSの産業利用に期待。

ref.）横溝 臣智：サンビーム年報・成果集, 7, p.p. 20-23, (2018).



Ni板のNi-*K*吸収端XANES
HAXPES装置内で試料電流法により測定



Ni-*KLL*オージェスペクトルの励起エネルギー依存
帰属は、L. Kövér et al.: Phys. Rev. B. 73, 195101 (2006).

■平板試料向けラミノグラフィシステムの導入・立ち上げ

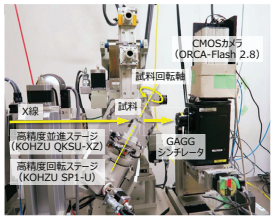
詳細はポスター P16で！

・試料重量等による傾斜回転軸の偏心を抑制するため、偏心精度1 μm以下の高精度回転ステージを導入。

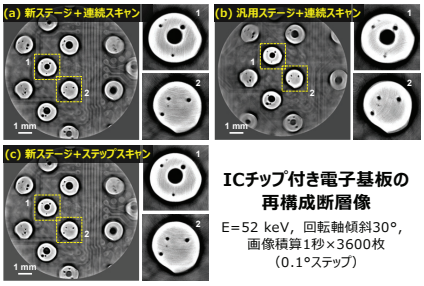
・試料回転を止めない連続スキャン測定に対応するため、トリガーパルス出力が可能なモーターコントローラを導入。

・ICチップ付き電子基板のラミノグラフィ観察を行い、回転精度向上による分解能の向上と連続スキャンによる測定の高速化（4.5時間→1.5時間）を確認。

ref.）高尾 直樹:サンビーム年報・成果集, 7, p.p. 16-19, (2018).



ラミノグラフィ測定のセッティング



ICチップ付き電子基板の再構成断層像
E=52 keV，回転軸傾斜30°，画像積算1秒×3600枚（0.1°ステップ）

成果公開

■第17回サンビーム研究発表会（SPring-8産業利用報告会として合同開催）：2017/8/31-9/1@川崎市産業振興会館
各社成果、共同成果から口頭5件、ポスター28件を発表。このうち口頭3件とポスター1件が、同報告会の優秀発表賞を受賞。

■サンビーム年報・成果集 Vol.7（公開技術報告書）：2018年3月発刊
24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。サンビームホームページで閲覧可。
（https://sunbeam.spring8.or.jp/）

Part 4　サンビーム成果発表一覧

2017 年度下期～2018 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 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
11	1044	35998	2016B5010, 2016B5311 2017A5010	浸炭歯車の残留応力測定技術の開発 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.119-122 [2018/3]	今村 嘉秀 川崎重工業(株)
11	1045	35999	2016B5310, 2017A5310	三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.123-126 [2018/3]	松田 千明 川崎重工業(株)
11	1092	36527	2016B5320, 2017A5320	XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.114-118 [2018/3]	横溝 臣智 (株)コベルコ科研
11	1051	36344	2016A5030, 2016B5031 2017A5031	その場X線回折によるSiGe薄膜中ナノ結晶成長過程の観測 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.110-113 [2018/3]	豊島 遼 住友電気工業(株)
11	1052	35878	2015B5030, 2016A5031 2016B5030, 2017A5030	硬X線光電子分光を用いたCr/ポリイミド界面の化学状態解析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.104-109 [2018/3]	久保 優吾 住友電気工業(株)
1	1061	36478	2014B1950, 2015A1999 2015B1942, 2015B1963 2017A5330	Structural analysis of sulfuric acid solutions containing Ti and Mn using x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and molecular dynamics simulation The Journal of Chemical Physics 149,014503 (2018).	徳田 一弥 住友電気工業(株)
11	1062	36483	2015B5040, 2016A5040 2016B5040	黒鉛上負極電解液分解過程のHAXPES解析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.97-99 [2018/3]	西 寿朗 ソニー(株)
11	1063	36484	2015B5340, 2016A5340 2016B5340	in-situ XAFS 自動解析プログラムの開発およびリチウムイオン二次電池正極活物質の解析への応用 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.100-103 [2018/3]	稲葉 雄大 ソニー(株)
11	1055	36370	2017A5351	リチウム二次電池正極材料の局所構造解析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.94-96 [2018/3]	橋上 聖 関西電力(株)
11	1080	35783	2016A5350, 2016B5350 2017A5350	透過法XAFSを用いた石炭およびチャーに含まれる鉄の形態分析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.90-93 [2018/3]	池田 敦 (一財)電力中央研究所
1	1065	36379	2016A5360	Large lithium storage in highly crystalline TiNb2O7 nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries Solid State Ionics, 320,p7-15 (2018)	伊勢 一樹 (株)東芝
1	1066	36486	2017B5360	Giant voltage-controlled magnetic anisotropy effect in a crystallographically strained CoFe system Y. Kato et al., Appl. Phys. Express 11, 053007 (2018).	加藤 侑志 (株)東芝
11	1067	36528	2016A5360, 2016B5360	次世代磁気抵抗メモリ向けタングステン薄膜の局所構造解析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.87-89 [2018/3]	藤井 景子 (株)東芝
11	1068	36530	2016A5060, 2016B5060 2017A5060	アモルファスシリコンの固相結晶化現象のその場観察 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.83-86 [2018/3]	河井 友也 (株)東芝
1	1140	37053	2016A5060, 2016B5060 2017A5060, 2017B5060	(Invited) High-Sn Concentration MOCVD-Grown Strained GeSn Thin Films Evaluated Using HAXPES and XRD Base on Synchrotron Technique ECS Transactions, 86,p411-418 (2018)	臼田 宏治 東芝メモリ(株)

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
1	1097	35701	2016B7032, 2017A7034 2016A5070, 2017A5070	Highly Enhanced Electrochemical Water Oxidation Reaction over Hyperfine β-FeOOH(Cl):Ni Nanorod Electrode by Modification with Amorphous Ni(OH)2 Bulletin of the Chemical Society of Japan 91巻 5号 p778-786 (2018)	鈴木 登美子 (株)豊田中央研究所
11	1106	35972	2014A5370, 2014B5371 2015A5371, 2015B5370 2016A5370, 2016B5370 2017A5370	GaN単結晶基板のX線トポグラフィおよびダイオード評価 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.80-82 [2018/3]	兼近 将一 (株)豊田中央研究所
11	1058	36450	2015B5080, 2016A5080 2016B5080	蛍光X線ホログラフィー法を用いたMQW (InGaN/GaN)の解析 (1) サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.76-79 [2018/3]	川村 朋晃 日亜化学工業(株)
11	1059	36446	2016A5080, 2016B5080	サファイア層に埋もれた界面のX線回折測定 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.72-75 [2018/3]	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
1	1060	35331	2007B1738, 2008A1679 2008B1795, 2013A5080 2013B5080	Synchrotron radiation microbeam X-ray diffraction for nondestructive assessments of local structural properties of faceted InGaN/GaN quantum wells Applied Physics Express Vol.11 No.3,p031001-1 - 031001-4 (2018)	榊 篤史 日亜化学工業(株)
1	1075	35211	2015B3388, 2016A1805 2016A5390, 2016B5390	Weakened CO adsorption and enhanced structural integrity of a stabilized Pt skin/PtCo hydrogen oxidation catalyst analysed by in situ X-ray absorption spectroscopy RSC. Issue 24, 2017 Catalysis Science & Technology, 7,p6124-6131 (2017) DOI: 10.1039/C7CY01700F	Guoyu Shi 山梨大学 ((株)日産アーク)
11	1076	36343	2015B3388, 2016A1805 2016A5390, 2016B5390	燃料電池用新規アノード触媒のXAFSによるCO吸着解析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.64-66 [2018/3]	矢野 啓 山梨大学 ((株)日産アーク)
11	1077	36341	2014B5091, 2015B5091 2015A5390, 2016A5091	Hard X-ray photoelectron spectroscopyを用いたLiイオン電池におけるSi系負極の表面分析 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.67-71 [2018/3]	高橋 伊久磨 日産自動車(株)
11	1056	36411	2016B5420, 2017A5420	La3Si6N11:Ce3+系蛍光体におけるCe3+近傍局所構造の解析 Analysis on Local Structure Near Ce3+ for La3Si6N11:Ce3+ Phospho サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p60-63 [2018/3]	長尾 宣明 パナソニック(株)
11	1057	36412	2016B5120, 2017A5120 2016B5420, 2017A5420	リチウムイオン電池正極活物質における化学状態解析 Analysis on Chemical States of Cathode Material for Lithium Ion Battery サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.54-59 [2018/3]	名嘉真 好政 パナソニック(株)
1	1118	37027	2017A5120, 2017B5120 2018A5120	Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries, Adv. Mater. 2018, DOI: 10.1002/adma.201803075.	浅野 哲也 パナソニック(株)
11	1107	36998	2016B5100	X 線反射率によるリチウムイオン電池電極／電解液界面のその場計測 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.46-49 [2018/3]	高松 大郊 (株)日立製作所
11	1108	36999	2016B5400	XAFS によるフルホイスラ合金 Fe2(TiV)Si 薄膜の微細構造評価 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.50-53 [2018/3]	西出 聡悟 (株)日立製作所
11	1046	36338	2016A5110, 2016A5410 2016B5110, 2016B5410	強誘電体メモリ用PLZT薄膜の結晶化メカニズム サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.41-45 [2018/3]	野村 健二 (株)富士通研究所

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
1	1079	36649	2017B5110, 2018A5110	Improvement of ferroelectric random access memory manufacturing margin by employing Pt/AlOx bottom electrode for the La-doped Pb(Zr,Ti)O3 ferroelectric capacitor Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 11UF01	野村 健二 (株)富士通研究所
1	1085	36843	2017B5110, 2018A5110	Development of highly reliable ferroelectric random access memory and its Internet of Things applications Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 11UA01	恵下 隆 富士通セミコンダクター(株)
1	1115	37009	2017B5110, 2018A5110	Ag添加InSn合金における凝固過程の変化と組織への影響 スマートプロセス学会誌 Vol.7,p154 (2018)	上村 泰紀 (株)富士通研究所
1	1070	35434	2014B5130, 2015A5130 2015B5130	Correlation between electronic structure of SiN/AlGaN interface and gate leakage current J. Soc. Elect. Mat. Eng. 26(1) pp.5-12 (2017)	倉橋 健一郎 三菱電機(株)
1	1071	35576	2012B5131, 2013A5131 2013A5430, 2013B5131 2014A5131	Structural Analysis in the Surface of Nitride Semiconductor by Grazing Incidence X-ray Diffraction Journal of Surface Analysis **24**(1) pp. 56 – 60 (2017)	本谷 宗 三菱電機(株)
11	1072	35685	2016B5130	金属/AlGaN界面Schottky障壁の硬X線光電子分光評価 サンビーム年報・成果集 Vol.7, 2017, p.29-31 [2018/3]	清井 明 三菱電機(株)
11	1073	35732	2016B5430, 2017A5430	放射光X線トポグラフィによるSiCエピタキシャル層の評価 サンビーム年報・成果集 Vol.6, 2016, p.132-134 [2017/3]	中村 勇 三菱電機(株)

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 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
9	1042	35880	2015A5010, 2015B5010 2016A5010	酸化物層の成長抑制による遮熱コーティングの長寿命化 日本材料学会腐食防食部門委員会 第320回例会 [2018/01/24]	根上 将大 川崎重工業(株)
9	1043	35908	2015A5010, 2015B5010 2016A5010	酸化物層の成長制御による遮熱コーティングの長寿命化 日本溶射学会関東支部 平成29年度第3回支部講演会 [2018/03/20]	根上 将大 川崎重工業(株)
9	1083	36839	2017B5310, 2018A5311	XAFSによるアルカリ水電解用電極の表面解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-01 [2018/9/6-9/7]	大石 彩加 川崎重工業(株)
9	1084	36840	2016B5010, 2016B5311 2017A5010	浸炭層の残留応力分布評価 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-02 [2018/9/6-9/7]	今村 嘉秀 川崎重工業(株)
9	1088	36778	2017A5020, 2017B5020 2018A5020	HAXPESによる金属ー樹脂界面の劣化挙動分析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-03 [2018/9/6-9/7]	山本 慎太郎 (株)神戸製鋼所
9	1089	36780	2017A5020, 2017B5020 2018A5020	鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-04 [2018/9/6-9/7]	北原 周 (株)コベルコ科研
9	1090	36875	2017A5320, 2017B5320 2018A5320	XAFSを用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価（2） 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-05 [2018/9/6-9/7]	横溝 臣智 (株)コベルコ科研
5	1091	34774	2015A5020, 2015B5020 2016A5020, 2016B5020	HAXPESを用いたAl合金表面の改質と変質挙動の評価 第17回サンビーム研究発表会（第14回SPring-8産業利用報告会） S-22 [2017/8/31-9/1] ※ポスター賞	北原 周 (株)コベルコ科研
5	1050	36351	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B5030	硬X線光電子分光による金属/高分子界面の密着機構の調査 第17回 サンビーム研究発表会（第14回SPring-8産業利用報告会）優秀発表賞 [2017/8/31-9/1]	久保 優吾 住友電気工業(株)
9	1053	36348	2016B1663, 2016B1845 2017A1638, 2016B5030 2017A5030	硬X線光電子分光を用いた金属/ポリイミド界面の密着機構の探究 第53回X線分析討論会 [2017.10.26-2017.10.28]	久保 優吾 住友電気工業(株)
9	1054	36347	2017A5330, 2014B1950 2015A1999, 2015B1942 2015B1963	X線散乱と分子動力学シミュレーションによる硫酸系水溶液の構造解析 平成29年度液体・非晶質研究会 (2018.03.01)	斎藤 吉広 住友電気工業(株)
9	1126	36997	2017B5330	銅合金の加工と熱処理に伴う添加元素状態変化のX線吸収分光による解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-06 [2018/9/6-9/7]	後藤 和宏 住友電気工業(株)
9	1127	37002	2017A5330, 2015B1963	レドックスフロー電池の電解液中の金属イオン状態の解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-07 [2018/9/6-9/7]	徳田 一弥 住友電気工業(株)
9	1116	37012	2017A5340, 2017B5340 2018A53400	X線吸収分光法によるGaInN活性層の配位数精密解析法の検討 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-08 [2018/9/6-9/7]	稲葉 雄大 ソニー(株)
9	1096	36983	2017B5050, 2018A5050	Enhanced Cyclic Performance of High-Ni LiNixCoyMn(1-x-y)O2 by Lithium Boron Oxide Glass Coating at High Voltage Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018 (2018/9/30-10/4, Mexico)	橋上 聖 関西電力(株)
9	1132	37062	2017B5050	ハイニッケル正極材料の化学結合状態分析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-09 [2018/9/6-9/7]	橋上 聖 関西電力(株)

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
9	1081	35784	2017A5350	Relationship between Gasification Reactivity and Characteristics of Coal Char Prepared at Different Pyrolysis Temperatures 2017 International Conference on Coal Science & Technology and 2017 Australia-China Symposium on Energy [2017.09.26-09.28] Beijing, China	池田 敦 (一財)電力中央研究所
9	1082	35785	2017A5350	熱分解温度がチャーのガス化反応性および性状に与える影響の炭種間比較 第54回 石炭科学会議 [2017.10.18-10.19] Akita, Japan	池田 敦 (一財)電力中央研究所
9	1124	37013	2017A5350	Study on the dominant factors of catalysis of inherent iron in coal for char gasification 9th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies [2018.06.03-06.08] Berlin, Germany	池田 敦 (一財)電力中央研究所
9	1125	37014	2016A5350, 2016B5350 2017A5350, 2017B5350	石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する熱分解温度の影響 第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用報告会) S-10 [2018/9/6-9/7]	池田 敦 (一財)電力中央研究所
9	1064	34708	2016A5360	Large Lithium Storage of Hydrothermally Synthesized TiNb2O7 Particles 232nd ECS MEETING [2017.10.01-10.05]	伊勢 一樹 (株)東芝
9	1069	36531	2017A5060, 2017B5060	Voltage-control spintronics memory (VoCSM) with Low Write Current Using Highly Selective Patterning Process Digests of IcAUMS 2018 [2018.6.03-6.07]	清水 真理子 (株)東芝
9	1133	37052	2016A5060, 2016B5060 2017A5060, 2017B5060	Sb添加高Sn濃度MOCVD-GeSn薄膜の硬X線光電子分光法(HAXPES)による化学結合状態解析 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第23回) [2018.1.18-1.20]	臼田 宏治 東芝メモリ(株)
9	1134	37046		サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状 SPring-8シンポジウム2018 [2018.8.25-8.26]	吉木 昌彦 (株)東芝
9	1135	37048		サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状 第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用報告会) S-29 [2018/9/6-9/7]	吉木 昌彦 (株)東芝
9	1136	37059	2017A5360, 2017B5360	リチウムイオン電池用新規負極材料のXAFS解析 第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用報告会) S-11 [2018/9/6-9/7]	沖 充浩 (株)東芝
9	1137	37040	2017B5060	次世代メモリ向け試料の電圧印加HAXPES測定 第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用報告会) S-12 [2018/9/6-9/7]	藤井 景子 (株)東芝
9	1138	37041	2015B5060, 2016A5060 2016B5060, 2017A5060	硬X線光電子分光法(HAXPES)による強誘電体HfSiOキャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析 第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用報告会) S-13 [2018/9/6-9/7]	臼田 宏治 東芝メモリ(株)
9	1139	37056	2016B5060, 2017A5060 2017B5060, 2018A5060	硬X線光電子分光法(HAXPES)による強誘電体HfSiO MIM構造積層膜の化学結合状態解析 秋季 応用物理学会学術講演会 [2018.9.18-9.21]	臼田 宏治 東芝メモリ(株)
8	1098	36745	2016A5071, 2017A5071 2017B5071	放射光を用いた表面分析によるトライボ現象解析 第50回 表面分析研究会講演会 [2018.02.26-02.27]	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
8	1099	36757	2016A5071, 2017A5071 2017B5071	共同研究が導いたタブーへの挑戦 第2回 ISYSE研究会 [2018.09.16-09.17]	高橋 直子 (株)豊田中央研究所

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目 発表先 [日付]	筆頭者氏名 会社名
9	1100	35503	2011B5370, 2012A5370 2013B5370, 2014A5370 2014B5371, 2015A5371 2015B5370	X線トポグラフィ用原子核乾板の開発 画像関連学会連合会 第4回秋季大会 写真学会 [2017.11.30-12.02]	長縄 直崇 名古屋大学 ((株)豊田中央研究所)
9	1101	36655	2016B5071, 2017A5071	オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面における被膜形成過程の解析 2017年度 量子ビームサイエンスフェスタ [2018.03.02-03.04]	川浦 宏之 (株)豊田中央研究所
9	1102	36656	2016B5071, 2017A5071	オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面における被膜形成過程の解析 J-PARC MLF産業利用報告会 [2018.07.23-07.24]	川浦 宏之 (株)豊田中央研究所
9	1103	36744	2016A5071, 2017A5071 2017B5071	Operando NEXAFSによる摩擦面の分析 X線分析討論会 [2017.10.26-10.27]	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
9	1104	36654	2016B5071, 2017A5071	オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面における被膜形成過程の解析 第58回 電池討論会 [2017.11.14-11.16]	川浦 宏之 (株)豊田中央研究所
9	1105	36746	2016A5071, 2017A5071 2017B5071	EV用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-14 [2018/9/6-9/7]	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
9	1093	36893	2017A5380, 2017B5380	XAFSによる照明用LED蛍光体の劣化評価 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-17 [2018/9/6-9/7]	榊 篤史 日亜化学工業(株)
9	1094	36894	2017A5080, 2017B5080	X線回折による照明用LED実装時の応力評価 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-16 [2018/9/6-9/7]	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
8	1078	35859	2016A5390, 2016B3273 2017B1625, 他	量子ビームを用いた材料構造解析 愛知県「基盤産業支援セミナー」 招待講演 開催日 2017.12.05 開催都市 名古屋	伊藤 孝憲 (株)日産アーク
8	1128	37044	2016A5390, 2016B3273 2017B1625, 他	先端電池開発における放射光粉末結晶解析の威力 日本化学会 第98春季年会 招待講演 開催日2018.3.20開催都市 船橋	伊藤 孝憲 (株)日産アーク
8	1129	37045	2016A5390, 2016B3273 2017B1625, 他	産業界における中性子, 放射光の相補的利用 第1回 （国研）産総研 量子ビーム計測クラブ研究会招待講演 開催日2018.7.27開催都市 つくば	伊藤 孝憲 (株)日産アーク
8	1130	37042	2017B3381, 2018A5390	In situ XAFSによるPd系触媒のギ酸反応メカニズム解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-18 [2018/9/6-9/7]	松本 匡史 (株)日産アーク
9	1131	37043	2014B5094, 2015A5391 2015B5391	放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-19 [2018/9/6-9/7]	高橋 伊久磨 日産自動車(株)
9	1095	36979	2015A5420, 2018A5420	Disordered Rocksalt Type Li-Rich Manganese Oxyfluoride as High-Capacity Cathode Material for Rechargeable Lithium Ion Batteries AiMES 2018（Americans International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018）	夏井 竜一 パナソニック(株)
9	1117	37023	2017A5120, 2017B5120 2018A5120	Highly Ion-Conducting New Lithium Halide Solid Electrolytes for Bulk-Type All-Solid-State Batteries, 233rd ECS Meeting, Seattle, WA, U. S. A., May 13-17, 2018.	浅野 哲也 パナソニック(株)
9	1120	37028	2016B5420, 2017A5420	La3Si6N11:Ce3+系蛍光体におけるCe3+近傍局所構造の解析 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-20 [2018/9/6-9/7]	長尾 宣明 パナソニック(株)

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目 発表先［日付］	筆頭者氏名 会社名
9	1109	37005	2016B5400, 2017A5400 2017B5400, 2018A5400	オペランドトポグラフィーを用いたSiC MOSFETの積層欠陥の動的な観察 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-22 [2018/9/6-9/7]	米山 明男 (株)日立製作所
9	1110	37006	2017A5100, 2017B5100	散漫散乱を用いたフォノン評価の検討 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-21 [2018/9/6-9/7]	南部 英 (株)日立製作所
9	1111	37007	2016B5400, 2017A5400 2017B5400, 2018A5400	Operando X-ray topography of 4H-SiC MOSFETs to investigate stacking fault expansion 12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Birmingham, UK	小西 くみこ (株)日立製作所
9	1047	36339	2017B5110, 2018A5110	Effect of Pt/AlOx bottom electrode on the manufacturing process margin improvement of La-doped Pb(Zr,Ti)O3 thin films ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference [2018.05.27-06.01]	野村 健二 (株)富士通研究所
9	1048	36340	2017B5110	AlOx,TiOx,PtOxバッファ層のPbLa(Zr,Ti)O3薄膜結晶性への影響 応用物理学会学術講演会 [2018.03.17-03.20]	王 文生 富士通セミコンダクター(株)
7	1049	36342	2016A5110, 2016A5410 2016B5110, 2016B5410	IoT市場向け強誘電体メモリにおけるPLZT薄膜の結晶化メカニズム SPring-8/SACLA利用者情報 23 (2018) 2	野村 健二 (株)富士通研究所
9	1086	36844	2018A5110	IrOx/PLZT/Pt強誘電体キャパシタ における熱処理及びIrOx酸化度の 最適化による分極特性向上と 結晶化メカニズム解析 応用物理学会学術講演会 [2018.09.18-09.21]	野村 健二 (株)富士通研究所
9	1087	36845	2017B5110, 2018A5110	強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-23 [2018/9/6-9/7]	野村 健二 (株)富士通研究所
9	1074	36634	2016B5131, 2017A5131	Surface dependences of the physical properties of amorphous aluminum oxide thin film formed by atomic layer deposition The 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy[2018/06]	本谷 宗 三菱電機(株)
9	1112	36689	2017B5130, 2018A5130	電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-25 [2018/9/6-9/7]	清井 明 三菱電機(株)
9	1113	36694	2017B5430, 2018A5430	長寿命高誘電率Ta2O5膜の開発 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-26 [2018/9/6-9/7]	今澤 貴史 三菱電機(株)
9	1114	36734		BL16B2の放射光イメージング機器整備 第18回サンビーム研究発表会（第15回SPring-8産業利用報告会） S-27 [2018/9/6-9/7]	本谷 宗 三菱電機(株)

編集後記

平成最後の「サンビーム年報・成果集」となる Vol.8 を発刊いたしました。本誌はサンビームで実施される成果非専有課題の「成果公開の媒体」として公開技術報告書の認定を受けており、それにふさわしい内容とするべく、とりまとめを担当いただいた共同体各社メンバーの方々、そして清水様をはじめ編集委員の皆様に大変なご尽力をいただきました。この場をかりて心から感謝いたします。

Part 1 の活動トピックスでも紹介した通り、サンビーム共同体は 2018 年 4 月に専用ビームライン設置契約を更新し、第Ⅲ期の利用をスタートしました。第Ⅲ期の目標は、放射光を活用して研究から生産に至るまでの様々な課題を解決し、各社の事業、さらにはゆとりある豊かな社会の実現に貢献することです。しかし同時に、それらの成果を査読論文、また価値を成果専有利用という形で、これまで以上に広く世の中に示すことが求められており、共同体としても様々な施策を進めています。今後は各分野の論文誌や SPring-8 利用研究成果集での成果公開が増え、本誌の役割や体裁も変化していくかもしれませんが、サンビーム共同体の「成果発信の媒体」として、その在り方を検討していきたいと考えています。ご一読いただき、忌憚のないご意見、ご鞭撻を賜れればたいへん幸いです。

サンビーム共同体 2018 年度合同部会長・編集委員長
株式会社東芝　吉木 昌彦

サンビーム年報・成果集　Vol.8　2018

2019 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	吉木　昌彦	（株）東芝
副編集委員長	山口　浩司	住友電気工業（株）
	清水　紀智	パナソニック（株）
編集委員	黒岡　和巳	パナソニック（株）
	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