

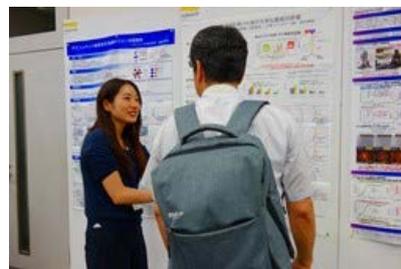
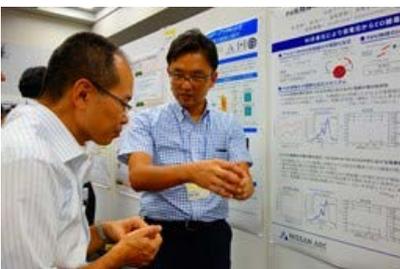
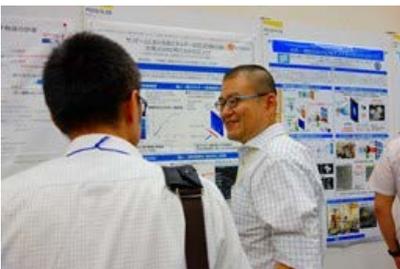
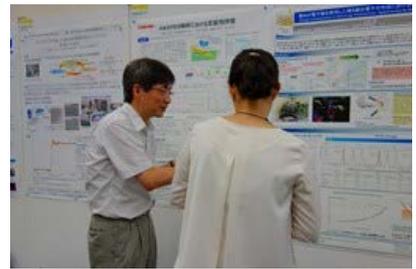
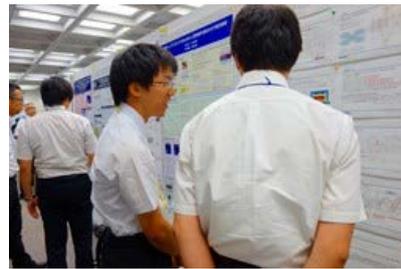
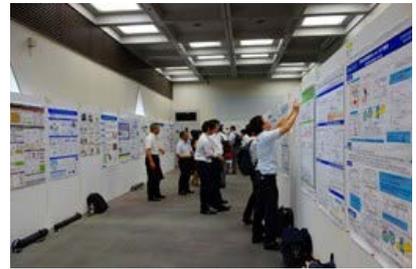
Part 3 第19回サンビーム研究発表会

(第16回 SPring-8 産業利用報告会)

場 所 神奈川県・川崎市
川崎市産業振興会館

開催日 2019/9/5, 6





S-01

2018B5130, 2018B5430
BL16XU, BL16B2

光デバイス用積層絶縁膜の界面解析

三菱電機(株) 今澤 貴史

メルコセミコンダクタエンジニアリング(株) 松岡 裕益

はじめに:

反射率の制御を目的とした光学薄膜は、絶縁体の積層膜で構成されるが、積層膜の界面で意図せぬ層が形成されると、光の散乱や吸収の原因となる。今回、非破壊で表面から十数 nm の深さにある界面の情報が得られる硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて、界面の原子の化学結合状態を分析することで、透過型電子顕微鏡を用いた断面観察や、Ar スパッタを併用した軟 X 線光電子分光では確認されなかった界面層の存在を明らかにした。また、積層膜に用いる材料の組み合わせや順序の違いが、界面層の形成に及ぼす影響を評価した。

実験:

表 1 に示す 4 種の積層絶縁膜を試料とした。いずれも p 型の Si 基板上にスパッタ法を用いて形成した。膜厚は、積層膜中の界面が HAXPES の情報深さに収まるように、上層を 15 nm、下層を 100 nm とした。分析前の導電処理としてプラズマ CVD 法を用いて 5 nm の O_s 膜を表面にコーティングした。HAXPES 実験では、BL16XU の HAXPES 装置を用いて、3.5 mrad に傾斜したベントシリンドリカルミラーで集光した約 8 keV の X 線を、光電子取り出し角度(TOA)が 88° または 50° となる配置で試料に入射し、 $Ta\ 3d_{5/2}$ 光電子ピークを取得した。

結果:

図 1 に TOA= 88° で取得した各試料の $Ta\ 3d_{5/2}$ 光電子ピークを示す。縦軸は最大強度と最小強度で規格化した。試料②~④においては、結合エネルギー=1736 eV 近傍の Ta_2O_5 結合由来のピークのみが検出された一方で、試料①では、1733 eV 近傍の TaO_x 結合由来の信号も検出された。図 2 に TOA を変えた場合の試料①の $Ta\ 3d_{5/2}$ 光電子ピークを示す。TOA が小さく情報深さが浅い方(TOA= 50°)が、 TaO_x 結合由来の信号強度が強い。これらの結果から、 Ta_2O_5 膜上に Al_2O_3 膜を形成した場合、意図せぬ界面層(Ta_2O_5 の還元層と推定)が形成されることが分かった。また、膜形成の順序を入れ替えた試料②や、 Al_2O_3 を SiO_2 に替えた試料③、④では、界面層の成分は検出されないことから、今回の試料群の範囲では、界面層の形成は試料①の組み合わせ・順序に限られる現象であることが分かった。

表 1. 試料構造

試料名	①	②	③	④
上層(15 nm)	Al_2O_3	Ta_2O_5	SiO_2	Ta_2O_5
下層(100 nm)	Ta_2O_5	Al_2O_3	Ta_2O_5	SiO_2
基板	Si	Si	Si	Si

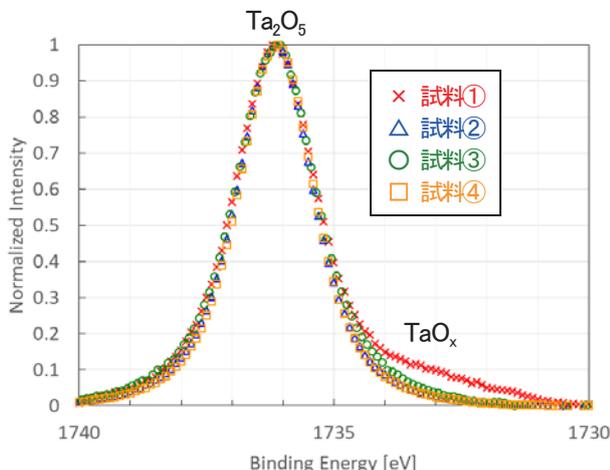


図 1. TOA= 88° での各試料の $Ta\ 3d_{5/2}$ 光電子ピーク

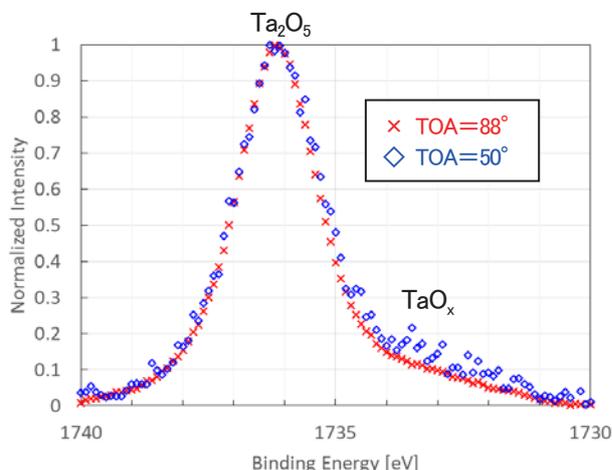


図 2. 試料①の $Ta\ 3d_{5/2}$ 光電子ピーク

P069/S-01

光デバイス用積層絶縁膜の界面解析



三菱電機(株) ○今澤 貴史
メルコセミコンダクタエンジニアリング(株) 松岡 裕益

2018B5130
2018B5430

序論

反射率の制御を目的とした光学薄膜は、絶縁体の積層膜で構成されるが、積層膜の界面で意図せぬ層が形成されると、光の散乱や吸収の原因となる。今回、透過型電子顕微鏡(TEM)観察やArスパッタを併用したX線光電子分光(XPS)の深さ方向分析では異常が見られなかった積層膜を対象として、薄膜化による状態の変化を避けるために、分析用の極薄膜ではなく、実際に光学薄膜として利用する際と同等の膜厚の積層絶縁膜を作製し、放射光を用いて、X線吸収微細構造(XAFS)分析で構成原子周りの局所構造を、硬X線光電子分光(HAXPES)で積層膜界面の化学結合状態を、X線反射率測定(XRR)で層構造を分析し、材料の組み合わせや順序の違いと、各種物性(特に界面層の有無)との関係を調査した。

試料

Si基板上にスパッタ法で形成した積層膜4種
(スパッタ時ターゲット: Al、Ta、SiO₂)

表1. 試料の構造

試料名	①	②	③	④
上層(15 nm)	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	Ta ₂ O ₅
下層(100 nm)	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	SiO ₂
基板	Si	Si	Si	Si

実験方法

●XAFS

ビームライン: BL16B2
分光器: Si結晶(111)面
ミラー角度: 5 mrad
エネルギー校正: Cuプリエッジ
吸収端: Ta-L₃吸収端(9876 eV)
検出法: 蛍光収量法
検出器: 19素子SSD
解析ソフト: Athena

●HAXPES

ビームライン: BL16XU
入射X線エネルギー: 8 keV
ミラー角度: 3.5 mrad
エネルギー校正: Au 4f_{7/2}
帯電補償: Osコート(5 nm)

●XRR

ビームライン: BL16XU
入射X線エネルギー: 8 keV
ミラー角度: 5 mrad
エネルギー校正材料: CeO₂粉末
検出器: NaIシンチレーションカウンター
解析ソフト: AXRef

結果

【XAFS】

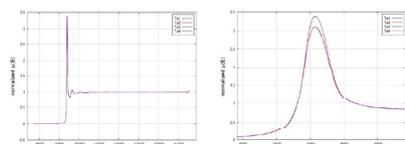


図1. Ta-L₃ XAFSスペクトル 図2. Ta-L₃ XANESスペクトル

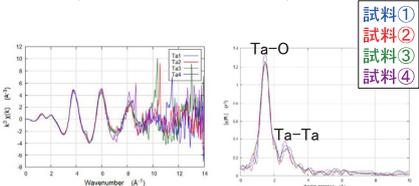


図3. EXAFS振動 図4. 動径構造関数(k=2~8)

試料間でTa原子周りの局所構造に差異は見られない。

【HAXPES】

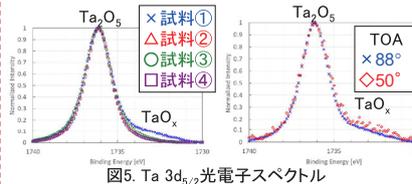


図5. Ta 3d_{5/2}光電子スペクトル

試料①のみサブピークを検出。
Take off angle (TOA) を小さくし検出深さを浅くするとサブピークの強度比が増加。
→サブピークは界面層からの信号。

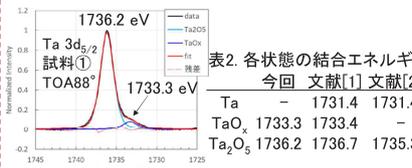


図6. Voigt関数によるピーク分離

Ta→Ta₂O₅の化学シフト量がTa価数と正比例すると仮定した場合、界面層はTaO。

表2. 各状態の結合エネルギー
今回 文献[1] 文献[2]

Ta	-	1731.4	1731.4
TaO	1733.3	1733.4	-
Ta ₂ O ₅	1736.2	1736.7	1735.3

【XRR】

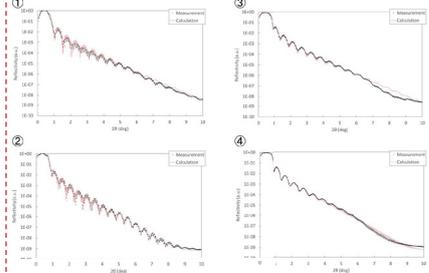


図7. XRRスペクトル

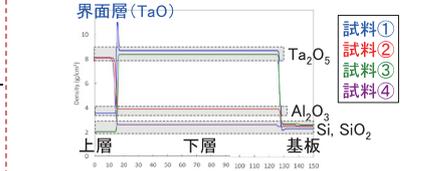


図8. XRRスペクトルから見積もった密度プロファイル

Ta₂O₅の上にAl₂O₃を形成した試料①でのみ高密度な界面層が存在。
界面層の厚みは1 nm程度と見積もられる。

考察

XAFSで試料間の差が見られなかった理由として、XAFSスペクトルでは膜全体の情報が反映されているため、界面の情報が埋もれていると推定している。試料①でのみ界面層(TaO)が生成する原因については、Alの酸化反応の方が、Taの酸化反応よりギブズの自由エネルギーが低いため[3]、付着したAl原子がTa₂O₅からOを奪った結果と推定している。他の組み合わせ・順序では、下層の金属原子の酸化反応の方が、付着原子の酸化反応よりギブズの自由エネルギーが低い[4]、あるいは酸化物の形で付着するため、Oの移動は生じない。

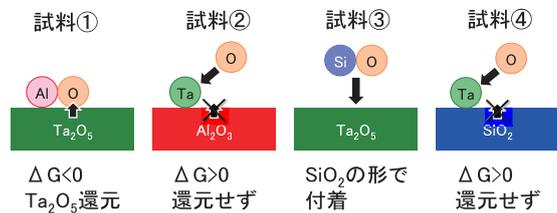


図9. 推定メカニズム概略図

まとめ

光学薄膜として利用する際と同等の膜厚の積層絶縁膜を作製し、放射光を用いてバルク・界面の分析を行った。その結果、スパッタ法では、特定の膜種の組み合わせでのみ、TEM観察やXPSの深さ方向分析では検出できない意図せぬ界面層(Ta₂O₅の還元層)が生じることが明らかとなった。

今後、今回得られた知見を光学薄膜の設計に反映し、製品開発の効率化につなげる。

参考文献

- [1] M. Kazar Mendes et al., Scientific reports, 8, 1 (2018). [2] Y. Wang et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 01AE01 (2017).
[3] Y. Hayashi et al., IEEE Trans. Electron Devices, 56, 8, 1579 (2009). [4] I. Kojima et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 30 (1997) 2143-2146.

半導体基板及び冷凍された食品の X 線イメージング

三菱電機(株) 川畑 直之 中村 勇 須藤 和幸

はじめに: 放射光を用いた X 線イメージングは、非破壊で内部構造を詳細に評価できるため幅広い材料に適用できる。我々はこれまで X 線イメージングを用いて、半導体デバイスと冷凍時の食品の評価を行ってきた[1, 2]。パワーデバイス材料として利用される SiC 基板には、デバイス特性に悪影響を与える結晶欠陥が存在している。これら結晶欠陥の影響を詳細に把握することは、デバイス製造の観点からも重要である。デバイス特性に影響を与える厚膜エピタキシャル層の結晶欠陥像取得を目的とし、反射法による SiC 基板の X 線イメージング評価を行った結果について報告する。また、冷凍による食品の食感劣化と氷核成長との相関解明のため、冷凍食品中の氷結晶の X 線 CT による三次元可視化実験を行った結果についても報告する。

実験 1: n 型 4H-SiC 基板上の膜厚 280 μm のエピタキシャル層を評価対象とした。X 線イメージング評価は SPring-8 BL16B2 でを行い、表面反射法にて X 線イメージ像を取得した。測定には Si(311)モノクロメーターにより単色化した X 線を用いた。X 線のエネルギーは 8, 16 keV として、それぞれ $-1-128$, $-2-2416$ の回折 X 線を検出した。

結果 1: 図 1(a), (b)にそれぞれの条件で撮像した同一箇所の X 線イメージ像を示す。両方のイメージ像で白点として観測されているのは、らせん転位(TSD)である。一方、図 1(a)で観察される基底面転位(BPD)は、画像から読み取れる BPD の転位線の長さから換算した結果、エピタキシャル層表面から深さ約 35 μm の領域を観察できている。これに対し、図 1(b)では BPD がエピタキシャル膜の表面から約 200 μm 以上の深さから伝搬している様子が観察できる。回折条件と X 線のエネルギーを選択することで、エピタキシャル層の深い位置から基板表面まで伝搬している BPD を観察できることがわかった。

実験 2: 魚肉及び骨組織を含む冷凍されたサバを CT 観察試料として用いた。小型デュワーピーカーに取り付けたアルミ製ヒートシンク上に試料マウントを形成した冷凍試料ステージと、X 線を照射するための窓を形成した試料カバーから構成される評価系を用いた[2]。上記の冷凍試料ステージを θ -2 θ ゴニオ上に固定し、 0.5° ステップで 180° 回転させながら冷凍サバの透過 CT 像を取得した。照射 X 線エネルギーは 12.4 keV、測定は BL16B2 にて行った。

結果 2: 図 2 に冷凍サバの CT 像を示す。最も白いコントラストが魚骨、暗いコントラストが氷結晶、氷結晶中のわずかに明るいコントラストが魚肉をそれぞれ示している。放射光を用いた X 線イメージングにより、軟質組織のみではなく、骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった。また、魚骨関節部分に存在しているコラーゲン質の形態も判別可能であることが明らかとなった。

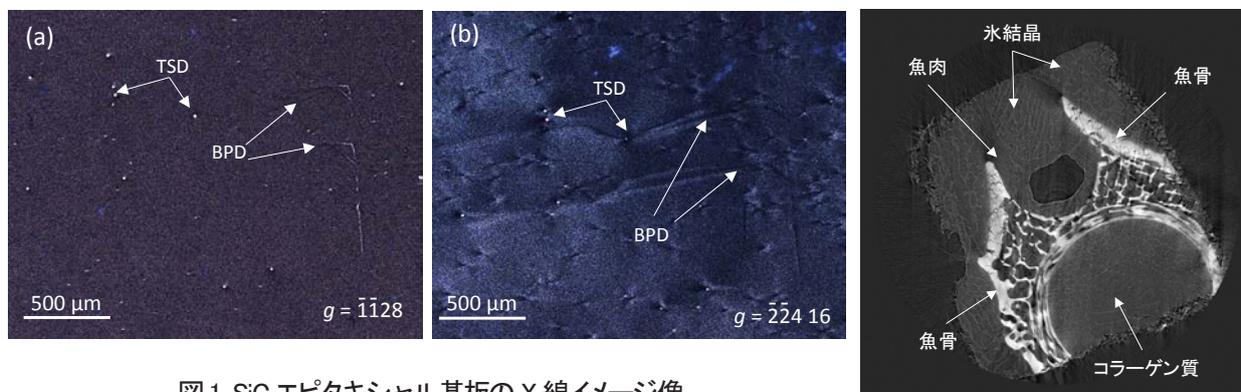


図 1. SiC エピタキシャル基板の X 線イメージ像

(a) $g = -1-128$ (8 keV) (b) $g = -2-2416$ (16 keV)

図 2. 冷凍サバの X 線 CT 像

[1] 中村勇, 今澤貴史, 本谷宗, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, Vol. 7 p.130 (2017).

[2] 須藤和幸, 本谷宗, 上原康, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, Vol. 6 p.132 (2016).

半導体基板及び冷凍された食品のX線イメージング

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 ○川畑 直之、中村 勇、須藤 和幸

2016A5431, 2016B5431, 2017A5430

概要

我々は、これまで非破壊で内部構造を詳細に評価できるX線イメージングを用いて、半導体デバイスと冷凍時の食品の評価を行ってきた[1,2]。厚膜SiCエピタキシャル基板において、回折条件とX線のエネルギーを選択することで、エピタキシャル層の深い位置から基板表面まで伝搬する基底面転位を観察できることがわかった。冷凍による食品の食感劣化と氷核成長との相関解明のため、冷凍食品中の氷結晶のX線CTによる三次元可視化実験を行い、軟質組織だけではなく骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった。

実験1. 厚膜SiCエピタキシャルウエハのX線トポグラフ

背景



図1-1. SiCデバイスと結晶欠陥

- 電力損失低減が可能なSiCパワーデバイスは様々な分野への応用が期待されている
 - 更なる高耐圧化にはエピタキシャル層の厚膜化が必要
 - デバイスに悪影響を与える結晶欠陥(基底面転位:BPD)の捕捉
 - エピタキシャル層領域のみの欠陥情報を抽出できる反射X線トポグラフ法が好適
- 深い分析範囲を持つ回折条件によるX線トポグラフ評価

目的 X線トポグラフィの反射法による厚膜SiCエピタキシャル層の基底面転位(BPD)の評価

実験方法

測定条件	ビームライン: BL16B2	測定試料
回折ベクトル	入射X線エネルギー [keV]	4°オフ4H-SiCエピタキシャル基板
$\bar{1}\bar{1}28$	8	エピタキシャル成長面: (0001)面
$\bar{2}24\ 16$	16	エピタキシャル膜厚: 280 μm
		モノクロメータ: Si(311)

結果

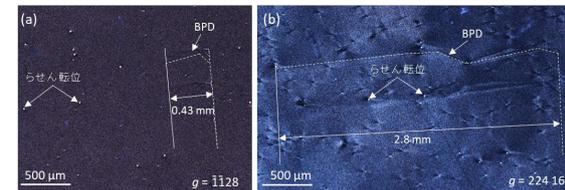


図1-2. (a) $g = -1-128$ 及び(b) $g = -2-24\ 16$ の放射光トポ像

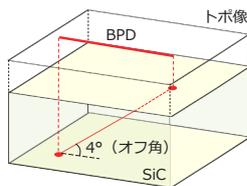


図1-3. 基底面転位の深さ換算

深さ算出式 $x = l * \tan\theta$

x : 表面からの深さ
 l : トポ像でのBPD長さ
 θ : オフ角

- ① $g = -1-128 \dots x = 30 \mu\text{m}$
- ② $g = -2-24\ 16 \dots x = 200 \mu\text{m}$

⇒ 観察されたBPDはエピ層の深い位置から伝搬していることが判明・200 μmより深い位置からBPDが伝搬していると推測

試料表面から少なくとも200 μm以上の深い位置からBPDが伝搬していることが判明

実験2. 硬質組織を含む冷凍食品のX線CT

背景

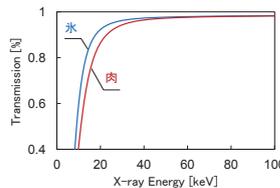


図2-1. X線透過率のエネルギー依存性

- 食品冷凍時の品質劣化は氷結晶の成長にともなう冷凍食品の細胞破壊に由来する
- これまで冷凍食品性状評価は官能評価が中心 ⇒ 定量的評価手法の確立が求められている ⇒ 非破壊解析手法としてX線CTは有力
- ラボ装置では水とタンパク質といったX線吸収率の違いが小さな物質の区別は困難

氷結晶とタンパク質を分離可能な放射光によるX線CT評価

目的 骨等の硬質組織を含む冷凍試料内部の氷結晶の三次元可視化

実験方法

測定条件
照射X線エネルギー: 12.4 keV, 撮像条件: 0.5°ステップごとに撮像
ビームライン: BL16B2
評価試料: 冷凍牛肉、骨組織付きの冷凍サバ

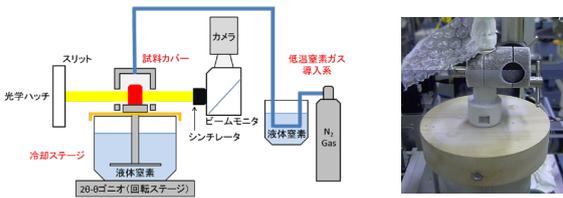


図2-2. X線CT評価系



図2-3. 試料ステージ写真

結果

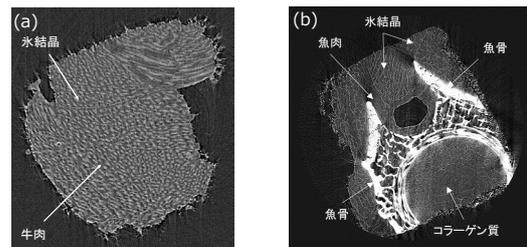


図2-4. (a) 冷凍牛肉及び(b) 骨組織を含む冷凍サバのX線CT像

⇒ 氷結晶とその他の構成物質がコントラストにより判別可能

軟質組織のみではなく骨等の硬質組織を含む試料でも氷結晶を可視化できることが判明

まとめ

X線イメージングを用いて、厚膜SiCエピタキシャル基板の結晶欠陥評価及び硬質組織を含む冷凍サバ内部の氷結晶評価を行った。【実験1】X線トポグラフィの反射法により(回折条件 $g = -2-24\ 16$, 入射X線エネルギー16 keV), 少なくともエピタキシャル層200 μm以上の深さから試料表面まで基底面転位が伝搬していることがわかった。【実験2】X線CTにより、牛肉のような軟質組織試料だけではなく、冷凍サバの骨組織及び魚肉部と氷結晶を可視化できることがわかった。

[1] 中村勇, 今澤貴史, 本谷宗, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, Vol. 7 p.130 (2017). [2] 須藤和幸, 本谷宗, 上原康, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, Vol. 6 p.132 (2016).

S-03

2015B5410, 2016A5110, 2016A5410

2017A5110, 2017A5410

BL16XU, BL16B2

ニッケル水素電池正極用高次 Co 化合物の放射光分析

株式会社富士通研究所¹、FDK株式会社²土井修一¹、谷本雄哉²、井本雄三²、山根哲哉²、伊藤武²、木原勝²、矢野尊之²、安岡茂和²

はじめに: 近年、ニッケル水素(Ni-MH)電池は、乾電池互換用途に加えて、車載用途や蓄電用途等、屋内外に利用範囲を拡大しており、従来よりも高温放置や過放電状態に強いことが要求されている。一般に、Ni-MH電池正極の主要材料である水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)は導電性が低いので、導電材としてCo化合物が使用される。我々が開発した低自己放電タイプのNi-MH電池では、独自の導電性付与技術として「高次Co化合物被膜Ni(OH)₂」が採用されており、従来よりも活物質の利用率が向上している[1]。我々はこれまで、放射光を用いた分析技術により高次Co化合物層を直接分析することに成功し、高次Co化合物層のCo原子の価数は3価よりも大きく、Co化合物層の導電性が增大していることを実証した[2]。現在、高温及び過放電状態での耐久性に優れたNi-MH電池が必要とされる中で、表面Co化合物層の耐久性は非常に大きな役割を持っている。元来、高次Co化合物被覆Ni(OH)₂は、過放電に強い特性を有する材料であったが、今回、これまでの高次Co化合物被膜形成処理に加えて、新規に開発した処理を加えて表面Co化合物層の改質を施すことにより、従来よりも高温環境での放置や過放電状態に強い正極の開発に成功した。本研究では、高温環境・過放電状態下における高次Co化合物被膜の状態変化と従来の処理と新処理による違いについて、放射光を利用して調査を行った。

試料: (A)従来の高次Co化合物被膜Ni(OH)₂、及び(B)新規高次Co化合物被膜Ni(OH)₂を用いたAAサイズのNi-MH電池を作製し、1.0It充電(ΔV=-10 mV)/0.2It放電(E.V.=1.0 V)で3回充放電を行い電池の初期容量を評価した後の電池(初期状態)と、2Ωの抵抗を接続し80°Cで所定の日数放置した後、回復容量を評価するため上記同条件で3回充放電を繰り返した後の電池(抵抗接続放置試験後)を解体して、分析用の正極活物質試料を得た。

実験及び結果: BL16B2において、Co K吸収端及びNi K吸収端のXAFS測定を実施した。Ni(OH)₂粒子表面のCo化合物層からの吸収シグナルを感度良く測定するため、転換電子収量法を採用した。試料Aについて得られた規格化前のXAFSスペクトルを図1に示す。被膜層に含まれるCo原子のXAFSシグナルだけでなく、被膜層内部のNi(OH)₂中のNi原子のXAFSシグナルが観測されるとともに、抵抗接続放置前後で、CoとNiのK吸収端前後の吸収のジャンプ量に変化することが分かった。抵抗接続放置日数に伴う両試料のCoとNiのK吸収端のジャンプ量の比(Ni/Co)の変化を図2に示す。ジャンプ量比の増加は、Co化合物被膜層が平均的もしくは部分的に薄くなることを意味している。新規に開発した試料(B)は、試料(A)よりも変化が小さいことから、Co化合物被膜の高温環境・過放電状態下の物理的な耐久性が高く、抵抗接続放置試験の電池容量特性を裏付ける結果を得た。

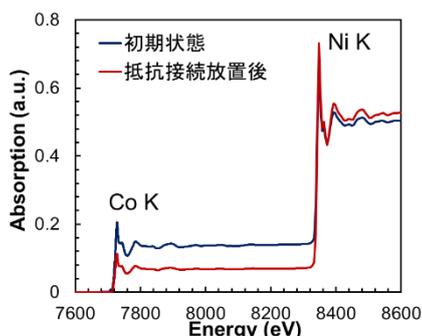


図1. 試料AのXAFSスペクトル

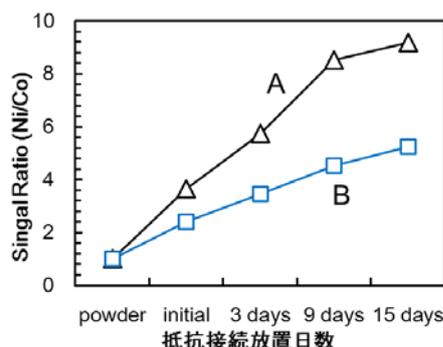


図2. 抵抗接続に伴うNi/Coジャンプ比の変化

[1] T. Ogasawara, M. Yano, Y. Baba, M. Tadokoro and S. Nakahori, SANYO Technical Review 34, 94 (2002).

[2] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions 66 (8) 19 (2015).

ニッケル水素電池正極用高次Co化合物の放射光分析

株式会社 富士通研究所¹、F D K株式会社²
 土井修一¹、谷本雄哉²、井本雄三²、山根哲哉²、伊藤武²、木原勝²、矢野尊之²、安岡茂和²

1. Introduction

富士通(FDK製)ニッケル水素電池の特長と独自技術

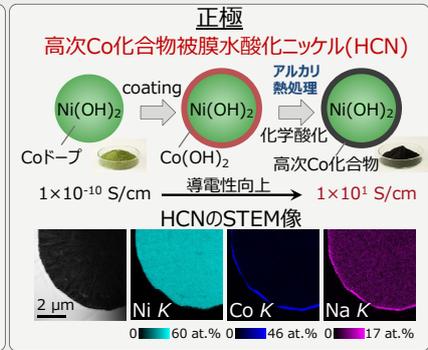
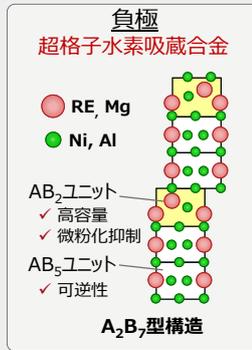
RECHARGEABLE Made in Japan

Standard Capacity Up to 2,100 times

Premium High Capacity AA Min. 2,450 mAh

http://www.fdk.com/denchi-e/index.html

- ✓ High capacity
- ✓ Lower self-discharge
- ✓ Longer cycle life
- ✓ High charge retention



2. Objective

高温放置・過放電に強い電池の開発

- Higher reliability
- Higher durability

← 車載用途や蓄電用途など、屋内外での使用範囲の拡大に伴って、高温環境での放置や過放電に晒される機会が増加

ニッケル水素電池使用領域 ← -40 ~ 60°C → 開発中

【負極側支配】 【正極側支配】

車載アクセサリ バックアップ向け組電池 基地局

3. Experimental

新規開発HCN*と従来のHCNの電池特性の違いの原因を調査

*従来のアルカリ熱処理条件を改良した新たな酸化処理条件

抵抗接続試験

放射光分析

XAFS測定(BL16B2)

- Co & Ni K edge
- 転換電子取量法
- 抵抗接続試験前後

高次Co化合物のXAFSスペクトル

7736 eV近傍に特徴

高次Co化合物 > +3価

7736 eV近傍に特徴

7710 7720 7730 7740 Energy (eV)

Normalized Absorption

CoOOH(β) HCN

高次Co化合物 > +3価

7736 eV近傍に特徴

7710 7720 7730 7740 Energy (eV)

充電: 1C (-ΔV=10mV)
 放電: 0.2C (E.V.=1.0V)

抵抗: 2Ω
 期間: 3日
 温度: 80°C

回復率(%) = 回復容量/初期容量

抵抗接続時の電圧挙動

過放電状態を保持

温度: 80°C

時間 (min.)

4. Results & Discussion

HCNのXAFSスペクトル

初期状態 抵抗接続放置後

Co K Ni K

7600 7800 8000 8200 8400 8600 Energy (eV)

Ni/Co比の変化

従来HCN 新規HCN

粉末 初期 3日 9日 15日 抵抗接続放置日数(累計日数)

新規HCNの方が変化が小さい

容量回復率の変化

新規HCN 従来HCN

98% 80%

0 2 4 6 8 10 12 抵抗接続放置日数(累計日数)

新規HCNで大幅な特性向上

高次Co化合物層の劣化モデル

初期状態 Ni(OH)₂ 不均一化 Ni(OH)₂ 薄膜化 Ni(OH)₂

過放電状態

新規開発HCNは、従来に比べて、過放電状態での高次Co化合物層の劣化が生じにくい

Co XANES領域の拡大

従来HCN 新規HCN

初期状態 抵抗接続放置後9日

7725 7735 7745 Energy (eV)

従来HCNでは、CoOOH(β)ライクな構造が出現

5. Summary

- 高温環境下で過放電状態に晒された高次Co化合物被膜水酸化ニッケルに生じる状態変化と、従来の処理と新処理による違いについて放射光XAFS分析を用いて調査した。
- 従来処理の高次Co化合物被膜は、高温環境・過放電状態で、被膜層が平均的もしくは部分的に薄くなるとともに、一部の高次Co化合物が低価数のCoOOH(β)の状態に変化することにより、電池特性が劣化すると考えられる。
- 新規に開発した高次Co化合物被膜は、高温環境・過放電状態下においても、従来の高次Co化合物被膜に比べて、高次Co化合物特有の化学結合状態を有し、物理的にも被膜構造を維持していることが分かった。

Acknowledgement

本実験は、Spring-8 BL16B2において、課題番号2015B5410, 2016A5410, 2017A5410により行いました。関係各位に感謝致します。



shaping tomorrow with you

Fujitsu Laboratories Ltd.



Technology creating a better future

S-04

2016B1609, 2017A5110, 2017A1612
2017B5410, 2018A5410, 2018A1710
BL16XU, BL16B2, BL19B2, BL46XU水素/空気二次電池用 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒の放射光分析株式会社富士通研究所¹、FDK株式会社²滋野真弓¹、土井修一¹、外野木昇平²、梶原剛史²、遠藤賢大²、安岡茂和²

はじめに: 水素吸蔵合金を負極活物質に、空気(酸素)を正極活物質に用いる水素/空気二次電池は、大気中の酸素を利用するため正極容量は無限大であり、高エネルギー密度化が期待できる新しい二次電池である(図1)。また、充放電時に溶解析出反応を伴わないため、金属デンドライト成長による内部短絡がなく、安定した電池特性が期待できる。水素/空気二次電池の正極(空気極)には、放電時に酸素を取り込み還元し、充電時にアルカリ電解液中の水酸化物イオンを酸化し酸素を発生させる機能を向上させるため、触媒を付与したガス拡散電極が使用されている。我々が現在開発中の水素/空気二次電池では、酸素の還元・発生反応の二元活性を持つとともにアルカリ水溶液中で安定な新規触媒であるパイロクロア型酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (BRO)微粒子[1]、導電剤のNi粉末、及び結着剤のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混練してシート状に整形した空気極を用いている。今回、実用化に向けて課題となっている放電時の過電圧やサイクル寿命の改善のため、空気極の内部構造や触媒粒子を分析する放射光分析技術の検討・開発を行った。

実験: 本研究では、(1)空気極の内部構造の可視化を目的として放射光X線CT(BL46XU)、(2)BRO微粒子の化学結合状態の分析を目的としてHAXPES分析(BL16XU)及びXAFS分析(BL16B2)、そして(3)BRO微粒子の結晶状態及び不純物・析出物の評価を目的としてXRD分析(BL16XU及びBL19B2)、を実施するアプローチを採用した。

結果: 放射光X線CTでは、 $E=35\sim 37$ keVの高エネルギーX線を利用することで得た断層像から、空気極内部にはBRO触媒粒子の凝集体や比較的大きな空隙が存在することが分かった(図2)。加えて、水素/空気二次電池の電解液について、実際に使用するKOH水溶液と類似のCsOH水溶液を測定用に用いてCsのK吸収端($E=36$ keV)を利用することで、空気極内部のアルカリ電解液の分布を可視化することに成功した。アルカリ電解液の浸透速度は、空気極に含まれるPTFEの比率と密接な関係があり、また水素/空気二次電池の放電電圧とも相関があることが分かった。一方、放射光XRDによるBROの結晶構造評価、HAXPES及びXAFS分析によるBROの化学結合状態の分析から、BRO触媒に含まれる不純物やBRO触媒自体の格子定数は、BRO触媒の製造プロセス条件に依存するものの、充放電サイクルに伴ってBRO触媒の結晶構造及び化学結合状態はほとんど変化せず、強い耐久性を示すことが分かった。

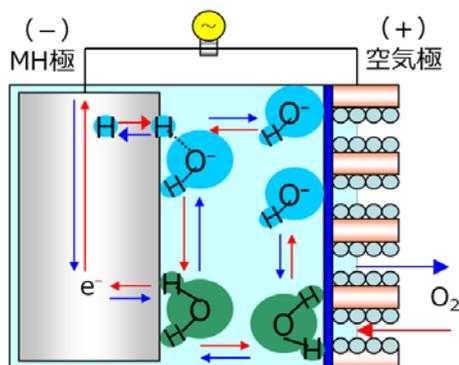


図1. 水素/空気二次電池の模式図

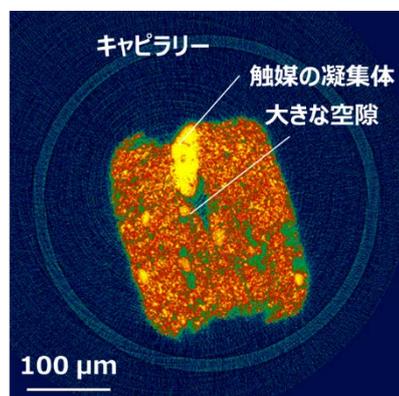


図2. 空気極のCT像

[1] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, *Electrochemistry*, 78(5), 493 (2010).

水素/空気二次電池用Bi₂Ru₂O₇触媒の放射光分析

株式会社 富士通研究所¹、F D K株式会社²
 滋野真弓¹、土井修一¹、外野木昇平²、梶原剛史²、遠藤賢大²、安岡茂和²

◆ 水素/空気二次電池

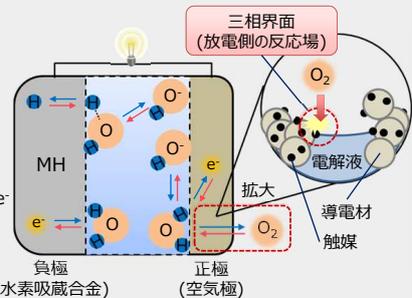
水素/空気二次電池は、正極活物質に酸素、負極活物質に水素吸蔵合金、電解液にアルカリ水溶液を用いた二次電池。

→ニッケル水素電池の水酸化ニッケル正極を空気極に置き換えた電池

水素/空気二次電池の特徴

- ✓ 正極活物質は大気中の酸素
 ⇒ 正極に容量制限がなくなり、高容量化が期待できる。 **放電：→ 充電：←**
 - ✓ 負極活物質は水素吸蔵合金(MH)
 ⇒ 金属の溶解析出なし。
 (金属のデンドライト成長なし=長期安定)
 - ✓ 電解液はアルカリ水溶液
 ⇒ 高出力と安全性を両立。
- 正極反応： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$
 負極反応： $4MH + 4OH^- \rightleftharpoons 4M + 4H_2O + 4e^-$
 全反応： $O_2 + 4MH \rightleftharpoons 4M + 2H_2O$
- 放電時に酸素を取り込んで水を生成し、
 充電時に水を分解し酸素を発生させる。

水素/空気二次電池の模式図



◆ 放射光分析のねらいと結果

実用化に向けての課題：放電時の過電圧とサイクル寿命の改善 ⇒ 触媒活性の劣化や空気極構造の変化

開発中の空気極

導電材：Ni粉末

触媒：Bi₂Ru₂O₇₋₂(BRO)
 <バイロクロア型酸化物>

PTFEディスパージョン

混練物

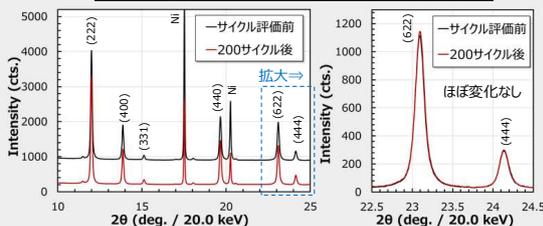
ロールプレスしてシート状に成形

Niメッシュに圧着

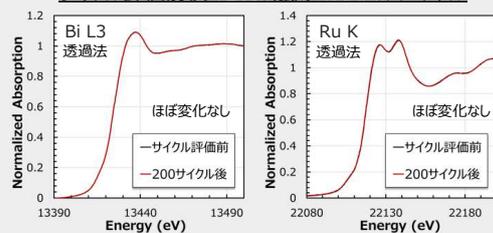
窒素雰囲気下で焼成



サイクル評価前後のBRO触媒のXRDスペクトル



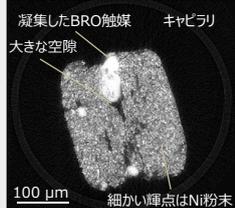
サイクル評価前後のBRO触媒のXAFSスペクトル



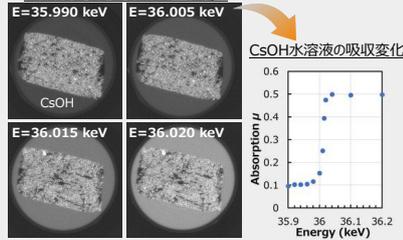
放射光X線CTによる空気極の内部構造観察(BL46XU)

- 放射光CT観察条件
 - エネルギー：30 ~ 37 keV
 - カメラ長：15 mm
 - 蛍光体：LSO(=0.01 mm)
 - 厚さ~250 μmの空気極を短冊状にカットし、ガラスキャピラリで支持。
- 放射光CTによる電解液分布の可視化
 - アルカリ水溶液として、CsOH水溶液を使用。Cs K吸収端(~36 keV)を利用。
 - PTFE量の異なる空気極に対するアルカリ水溶液の浸透速度の違いを確認 ⇒ 放電電圧とも相関あり

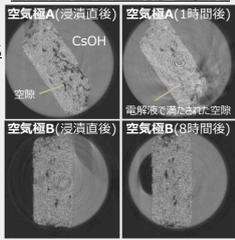
空気極のCT像



アルカリ水溶液中の空気極



アルカリ水溶液の浸透の様子



◆ まとめ

- サイクル評価前後のBRO触媒の結晶状態及び化学状態を分析した結果、BRO触媒はほとんど変化を示さず、強い耐久性を示すことが分かった。
- 放射光X線CTによる空気極の内部構造の観察により、BRO触媒の凝集物を観測した。これにより、空気極の製造方法の改良につながった。
- CsOHアルカリ水溶液のCsの吸収端を利用することで、空気極中にアルカリ水溶液が浸透していく様子を観察することに成功した。アルカリ水溶液の浸透速度の違いは、空気極のPTFE量に依存しており、水素/空気二次電池の放電電圧とも相関があることが分かった。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)・戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われました。また、本研究の実験は、SPring-8 BL16XU, BL16B2, BL19B2及びBL46XUにおいて、課題番号2016B1609, 2017A5110, 2017A1612, 2017B5410, 2018A5410及び2018A1710によりそれぞれ行いました。関係各位に感謝致します。



shaping tomorrow with you

Fujitsu Laboratories Ltd.



Technology creating a better future

S-05

2017A5100, 2017B5100, 2018A5100, 2018B5100

BL16XU

X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測

(株)日立製作所 高松大郊、米山明男、久田明子

はじめに: 生体にとって、鉄、亜鉛、銅、マンガンなどの微量元素は、欠乏しても過剰でも疾患の原因につながるため、これらの微量金属元素の細胞内における増減・分布を解析することは、生体代謝の理解や生命機能の解明に重要である。例えば、鉄は、生体において赤血球のヘモグロビン合成、各種細胞内の酸化還元反応、細胞の増殖・アポトーシス(細胞死)などに関与する重要な金属である。鉄イオンは2価と3価を行き来するが、その過程で活性酸素を産生する。特に、細胞内の2価の自由鉄が過剰に存在すると極めて毒性が強く細胞障害の原因になるため、細胞内における鉄イオン濃度は、細胞鉄代謝の恒常性(ホメオスタシス)の規定に重要である。細胞1個内の元素マッピングには、サブミクロンという高い空間分解能で微量元素を検出できる高感度・高分解能な計測手法が必要であり、走査型蛍光X線顕微鏡は有力な手法である。本研究では、肝細胞における鉄代謝の様子を細胞レベルで計測することを目指して、細胞培養と試料作製、ならびに走査型蛍光X線顕微鏡による液中 in vitro での細胞内元素・イオン濃度分布の高精細な可視化を検討した。

実験: 実験は、SPring-8 BL16XUに構築したマイクロビーム走査型蛍光X線顕微鏡システムにて行った[1]。X線エネルギー:11 keVの入射光を、KBミラーにてサブミクロン(縦:0.7 μm 、横:0.8 μm)に集光した。試料には、鉄代謝を活性化するためにトランスフェリンを添加した培地で培養したラット肝細胞を用いた。まずは、固定・染色後に水を満たした細胞培養ディッシュ内の肝細胞からの蛍光X線計測を試みた。試料からの蛍光X線検出には、最大8元素の同時検出が可能なSDD(Vortex社製 Amptek)を用いた。試料とSDD先端をHeフローさせたアクリル製の密閉チャンバー内に設置し、大気による蛍光X線の吸収を低減した。高速駆動可能なピエゾスキャナステージ上に設置した試料を二次元走査させ、各位置での蛍光X線(鉄Fe、リンP、カルシウムCa、硫黄Sなど)を計測した。

結果: 細胞1個からの蛍光X線計測を実現するために、以下の三点を考慮して試料を作成した。1) 細胞が重なりあって凝集しないように、個々に分散した単層細胞膜となるような培養条件にする、2) 細胞を乾燥させずに細胞形態を維持できるように液体で満たした細胞培養ディッシュの状態でのX線計測する、3) 光学顕微鏡で観察した細胞と同じ細胞を蛍光X線計測できるようにする。図1に、培養条件を最適化し、単層培養したラット肝細胞の光学顕微鏡像と、同一領域の走査型蛍光X線顕微鏡による鉄(Fe)とリン(P)の各元素マッピングを示す。この結果から、液体を満たした培養ディッシュ内の細胞に対して、光学顕微鏡と同じ場所での走査型X線顕微鏡計測が実現できていることが分かる。Pのコントラストは光学顕微鏡の細胞位置で強く、これは細胞膜の主構成成分であるリン脂質を可視化したためと考えられる。一方、FeはPとは異なり、細胞と細胞の接触界面にコントラストが強く出ている(赤矢印)。これは、Feが細胞内部よりも細胞と細胞の隙間に偏在化していることを示唆している。

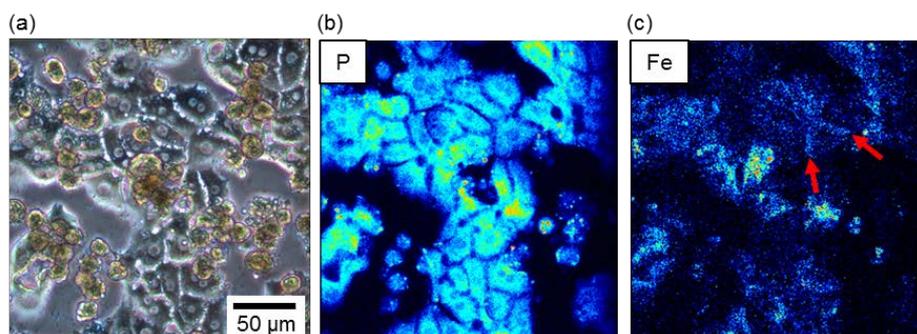


図1. ラット肝細胞の(a) 光学顕微鏡像(倍率 $\times 20$ 倍)、(b)(c) 走査型蛍光X線顕微鏡像(P-K α 、Fe-K α)。

[1] 米山明男他、サンビーム年報・成果集 vol.2、Part3、p 138 (2012).

オペランドトポグラフィーを用いた SiC MOSFET の 積層欠陥成長の電流密度依存性評価

(株)日立製作所 研究開発グループ 藤田隆誠、小西くみこ、米山明男、島明生

はじめに: SiC-MOSFET を用いたパワーモジュールは、SiC-MOSFET の内蔵 PN ダイオードを還流ダイオードとして活用することで小型かつ低コストなダイオードレス化が実現できる。しかし、内蔵 PN ダイオードの動作中に、SiC 中の結晶欠陥である基底面転位(basal plane dislocation, BPD)が積層欠陥(stacking faults, SF)へ拡張し、電気的特性が劣化することが知られている。積層欠陥の検査方法としては PL イメージング法が知られているが、デバイス構造を除去する破壊検査であるため、追加の通電試験ができない。そこで本研究では、オペランド X 線トポグラフィー法を用いて内蔵 PN ダイオード動作中における SiC-MOSFET の積層欠陥拡張の動的観察を行った。

実験: Si 面、4 度オフの 4H-SiC 基板上に n-エピタキシャル層 30 μm を成膜した SiC ウエハを使用し、プレーナ型の二重拡散構造 MOSFET を形成した。表面の電極材料は Al で厚さは 5 μm である。内蔵 PN ダイオードへの通電を可能とするため、DBC(direct bond copper)基板へ実装した。

図 1 に評価系の構成を示す。X 線トポグラフィーは Si(111)単色器で 10 keV に単色化した X 線を用い、回折面は SiC(0-2210)とした。また、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た。X 線トポグラフィー観察は内蔵 PN ダイオードの順方向に電流を流した状態で行い、通電電流の増加も観察を止めずに行った。過熱によるサンプル故障を防ぐため、電流増加の際はパルスデューティを引き下げた。

結果: 図 2 に内蔵 PN ダイオード通電中の X 線トポグラフィー像を示す。各写真の左上に経過時間を示している。図 2 から、積層欠陥が拡張する様子が鮮明に観察された。また、電流密度を増加させた後の新たな積層欠陥の成長も観測された。オペランド X 線トポグラフィー評価技術は、動作中の内蔵 PN ダイオードにおける積層欠陥拡張を非破壊で動的に観察可能であるため、今後は実動作条件下での欠陥拡張のメカニズムを解明し、パワーモジュールの高信頼化への貢献が見込まれる。

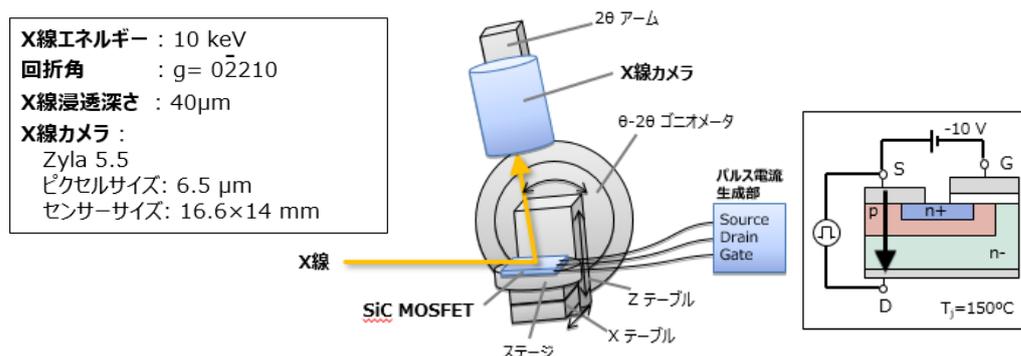


図 1 評価系の構成

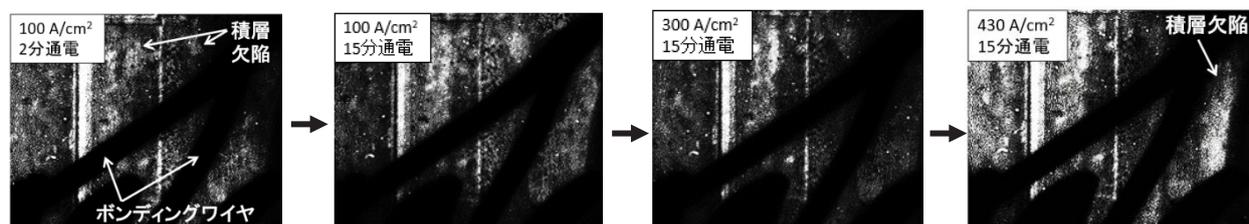


図 2 内蔵 PN ダイオード通電中の X 線トポグラフィー像

オペランドトポグラフィーを用いたSiC MOSFETの積層欠陥成長の電流密度依存性評価 HITACHI Inspire the Next

Operando X-ray topography method in 4H-SiC MOSFETs to investigate current density dependence of stacking fault expansion

藤田隆誠、小西くみこ、米山明男、島明生
株式会社 日立製作所 研究開発グループ

概要 SiC MOSFETの動作中に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X線トポグラフィー法を開発した。検出系にX線カメラを採用することで連続撮像を可能とし、SiC(0-2210)面の回折を利用することで鮮明に積層欠陥を検出した。サンプルとして3.3 kV / 30 A のDMOSを試作し、この内蔵PNダイオードに電流ストレスを印加した状態で観察した。オペランド観察の結果、SiC MOSFET内部で拡張する積層欠陥の連続的なトポグラフィー像を時間分解能1秒で取得することができた。

デバイス構造とオペランドX線トポグラフィー評価系

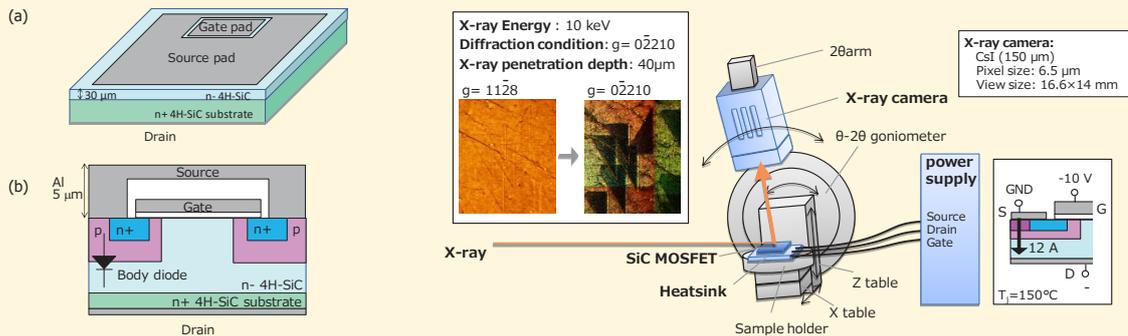


図1 試作した3.3 kV / 30 A MOSFETの(a)鳥瞰図と(b)断面図。電流ストレスを印加するため、電気特性が評価可能なDBC(direct bond copper)基板へ実装済みの状態で評価した。

図2 オペランドX線トポグラフィー評価系。X線画像検出器、サンプル冷却機構、電流ストレス印可用電源、位置調整機構から構成されている。評価はSPring-8とSaga Light Sourceで実施した。検出系にX線カメラを採用することで連続撮像を可能とし、SiC(0-2210)面の回折を利用することで鮮明に積層欠陥を検出した。

オペランドX線トポグラフィー評価結果

X線トポグラフィー評価はSiC MOSFETの内蔵PNダイオードの順方向に電流を流した状態でおこなった。内蔵PNダイオードのゲート電圧、接合温度はそれぞれ -10 V、150 °Cとした。図3に内蔵PNダイオード動作中のSiC MOSFETの時間分解X線トポグラフィー像を示す。積層欠陥が拡張する様子が鮮明に観察され、拡張開始のタイミングは場所によって異なることが分かった。また、実験では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。電流密度を増加させた後の新たな積層欠陥の成長も観測された。

開発したオペランドX線トポグラフィー評価技術は、動作中の内蔵PNダイオードにおける積層欠陥の拡張を動的に観察可能であるため、今後は実動作条件下での欠陥拡張のメカニズムを解明し、パワーモジュールの高信頼化に貢献していく。

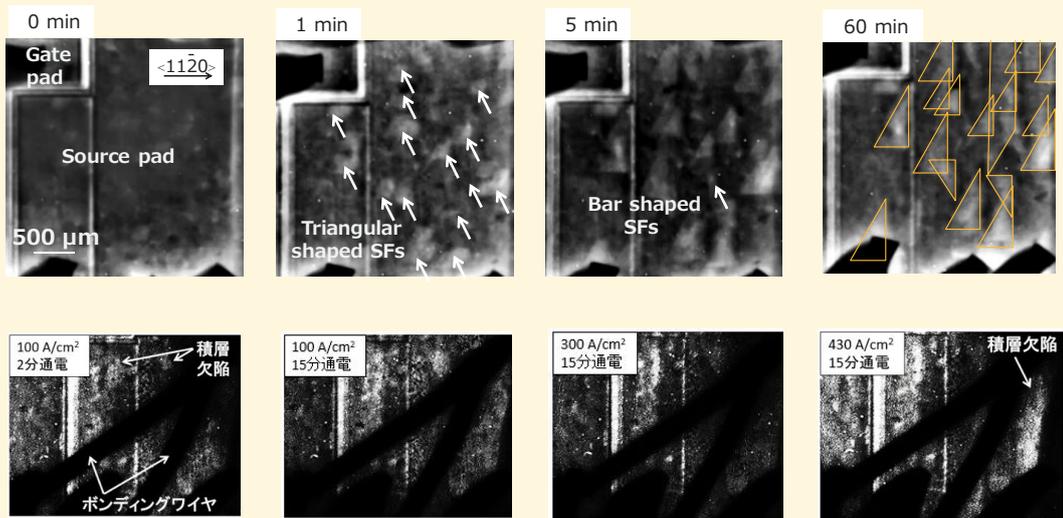


図3 内蔵PNダイオード動作中のSiC MOSFETの時間分解X線トポグラフィー像 (通電時間依存性、電流密度依存性)

HAXPES による有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の接合界面解析

パナソニック株式会社 関本 健之、松井 太佑、西原 孝史、内田 隆介、根上 卓之、金子 幸広、
吉川 住和、黒岡 和巳

はじめに: 有機-無機ハイブリッドペロブスカイト(OIHP)材料は、近年太陽電池としての応用が精力的に研究されており[1]、現在では 23%を超える変換効率が報告されている。鉛系OIHP材料の実用化の上では、光耐久性の向上が課題であり、様々な光誘起現象や光劣化への対策が報告されている[2]。我々は、これまで $203 \times 203 \text{mm}^2$ サイズでモジュール効率 12.6%[3]、 1cm^2 サイズで IEC61215 の高温高湿試験 ($85^\circ\text{C}/85\%$ 、1000 h) において、試験前効率 20.8% (維持率 92%) [4] を達成している。今回、HAXPES によりOIHP太陽電池の接合界面の解析を行い、鉛系ペロブスカイト太陽電池の光劣化要因を特定したので報告する。

実験: 電子輸送層(ETL)/OIHP層及び、OIHP層/正孔輸送層(HTL)構造を作製した。硬 X 線光電子分光法(HAXPES)の測定は、BL16XUに設置された装置を用いた。接合界面の情報が得られるように、OIHP、HTL層の膜厚を調整し、光照射試験(1 Sun、6 h)前後の不可逆な変化を調べた。

結果: 鉛系OIHPを用いた場合、光照射後にOIHP層/HTL界面近傍でヨウ素(I^0)が蓄積し、ETL/OIHP層界面近傍で金属鉛(Pb^0)が析出していることが明らかとなった(図1)。特に、光劣化の激しいセル構造に関しては、HTL側のヨウ素蓄積量が多いことが分かった。別途インピーダンス解析より、ヨウ素イオン(I^-)の拡散や界面腐食による信号が得られていることから、光照射によって HTL 側へ拡散した光生成正孔(h^+)と I^- が光電気化学反応(アノード反応: $2\text{I}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{I}_2$)を起こし、 I_2 状態で界面に蓄積され、ETL側でそのペア反応(カソード反応: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$)が生じているものと考えられる。当日は、実験データと上述の光電気化学反応を伴う光劣化モデルの詳細を報告する。

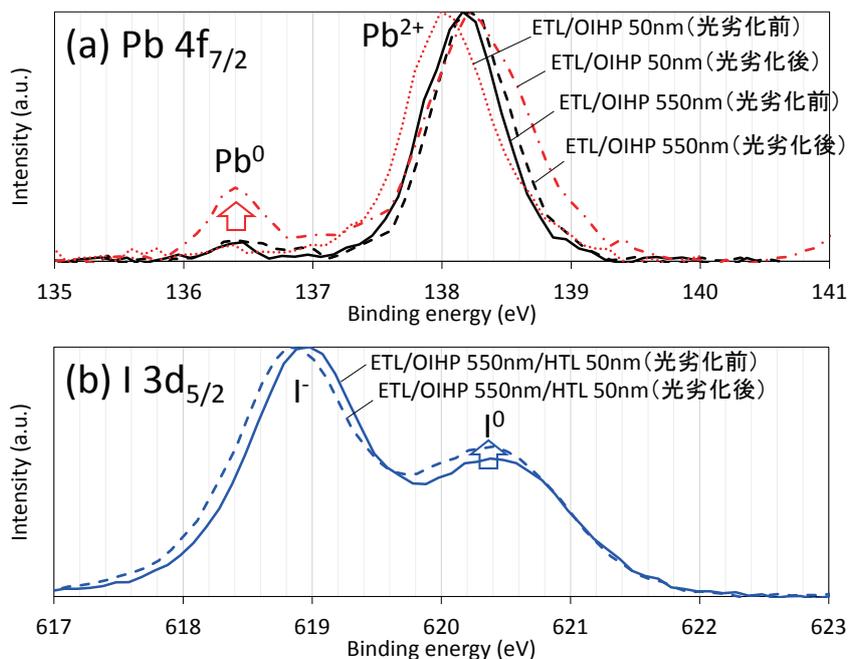


図1: XPS スペクトル (a) Pb 4f_{7/2}、(b) I 3d_{5/2}.

参考文献: [1] A. K. Jena *et al.*, Chem. Rev. **119**, 3036 (2019). [2] C. C. Boyd *et al.*, Chem. Rev. **119**, 3418 (2019). [3] H. Higuchi and T. Negami, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 08RE11 (2019). [4] T. Matsui *et al.*, Adv. Mater., 1806823 (2019).

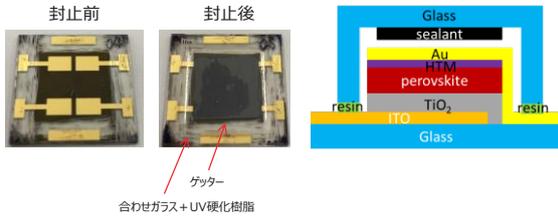
HAXPESによる有機-無機ハライドペロブスカイト太陽電池の接合界面解析

パナソニック株式会社 関本 健之

実験方法

試料作製

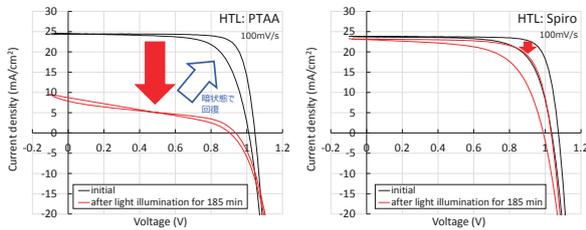
- ペロブスカイト(pvsk): (Rb,Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃
- セル構造: glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk/HTL/Au
- 電子輸送層 (ETL): TiO₂
- 正孔輸送層 (HTL): PTAA or Spiro-OMeTAD (Li-TFSI, tBP添加)



Panasonic

Technology Innovation Division

I-V曲線



HTL	光照射	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
PTAA	前	1.046	24.48	0.804	20.58
	後	0.937	7.84	0.397	2.92
Spiro	前	1.074	23.76	0.812	20.72
	後	1.033	23.16	0.737	17.63

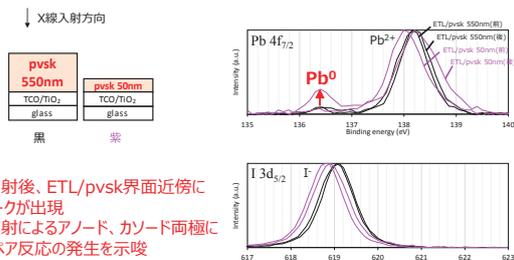
- 正孔輸送層の違いにより、光劣化の程度が異なる。
 - PTAA使用の方が、Spiro使用よりも光劣化が大きい。
- ⇒ HAXPES, インピーダンス解析による調査を実施

Panasonic

Technology Innovation Division

HAXPES

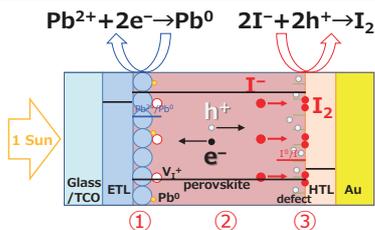
ETL/pvsk界面の結合状態の変化



Panasonic

Technology Innovation Division

光劣化モデル



① ETL/pvsk界面: HAXPES測定より、1Sun照射6h後に0価のPbの形成を確認。I⁻源説あり(I⁻とV_i⁺形成, S.A. Weber et al., Energy Environ. Sci. 11 (2018) 2404.)

② pvskバルク内: 粒界を通してI⁻がマイグレーション

③ pvsk/HTL界面: 界面欠陥へのI⁻移動、腐食反応によるI₂状態での蓄積

Panasonic

Technology Innovation Division

実験方法

HAXPES...光照射前後の接合界面近傍のPb, Iの結合状態を調査

- サンプル構造 (5種類):
glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk 550 nm
glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk 50 nm
glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk 550 nm/PTAA 50 nm
glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk 550 nm/Spiro 50 nm
glass/TCO/c-TiO₂/mp-TiO₂/pvsk 550 nm/PTAA 10 nm/Au 10 nm
- 測定条件: Spring-8(ビームラインBL16XU), 6 keV, 85°入射(侵入長~50 nm), サンプルへの光照射(1Sun 6h. ガラス面側から入射)前後を比較

インピーダンス解析...光照射に伴う応答を調査

- 測定条件: ModuLab XM (AMETEK), AC電圧50~100 mV, 周波数1 MHz ~ 1 or 0.1Hz, 光照射前(初期)の暗状態、光照射下(1Sun, 0~185 min, open)、光照射後の暗状態、バイアス電圧V_{dc}=0.4, 0.6, 0.8, 1.0 V

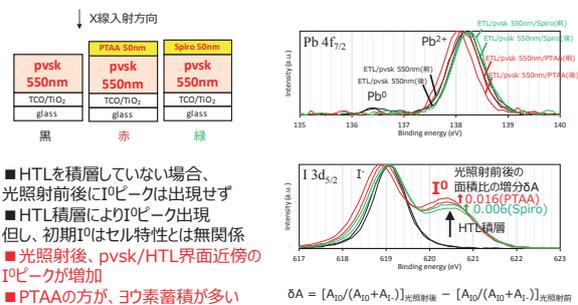
T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 5039.

Panasonic

Technology Innovation Division

HAXPES

pvsk/HTL界面の結合状態の変化

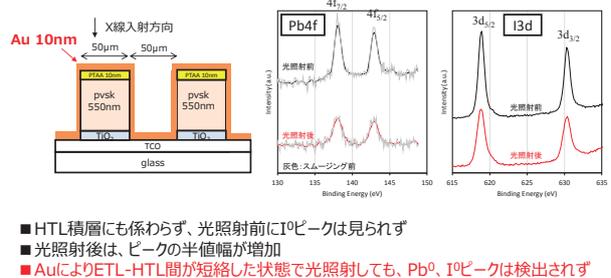


Panasonic

Technology Innovation Division

HAXPES

ETL-HTL間を短絡させた場合のpvsk/HTL界面の結合状態の変化



Panasonic

Technology Innovation Division

まとめ

- 正孔輸送層により光劣化が異なり、PTAAの方がSpiro使用よりも光劣化が大きいことを確認した。

- HAXPESより、長時間の光照射により電子輸送層、正孔輸送層との界面にそれぞれPb⁰、I⁰が蓄積されることが明らかとなった。また、短絡状態で光照射した場合には、I⁰の蓄積は生じないことが分かった。

- インピーダンス解析より、PTAAのみ光劣化に伴う挙動(負性容量、中間周波数領域の新たな円弧)を観測した。

- 光電気化学反応による光劣化モデルを新たに提案した。特に、正孔輸送層側では、劣化界面における正孔トラップと界面へのヨウ素拡散及び蓄積が、腐食反応に関わる。

Panasonic

Technology Innovation Division