

デラフォサイト酸素発生触媒のスピ状態解析

パナソニック株式会社 宮田伸弘

はじめに: 酸素発生反応(OER)触媒活性において、遷移金属酸化物の d 電子占有度は最も重要な支配因子の一つである。化学式で ABO_2 と表されるデラフォサイト酸化物は、典型的には A は 1 価の金属、B は 3 価の遷移金属で構成される(図 1)。我々が行った電気化学測定では、B 原子が Co のときに高い触媒活性が得られた[1,2]。OER 触媒活性との相関を知るために、X 線吸収分光を用いて得られる局所的原子構造から、B 原子のスピ状態の解析を行った[3]。

実験: デラフォサイト酸化物の粉体は、金属酸化物もしくは金属オキシ水酸化物を前駆体として、固相反応もしくは水熱反応により合成された。粒子形状は電子顕微鏡により、結晶構造は X 線回折によりそれぞれ確認された。X 線吸収分光測定において、粉体試料は適度に BN と混ぜて希釈し、一軸プレスによりペレット形状にした。測定はすべて透過モードにて行った。B-K 端の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)に現れる振動部分をフーリエ変換して得られる動径構造関数を、第二近接の原子の範囲まで含めてフィッティング解析した。

結果・考察: 図 2 は、フィッティング解析により求めた各 B 原子における B-O 原子間距離である。図 2 には併せて、高スピ状態、低スピ状態それぞれの B 原子と O 原子の Shannon 径から算出した B-O 原子間距離も示されている。Mn 原子と Fe 原子における B-O 原子間距離は高スピ状態のそれとよい一致を示したのに対し、Co 原子のそれは低スピ状態のそれとよい一致を示した。この一致は、 $AgCoO_2$ および $CuCoO_2$ は低スピ状態であることを示唆している。これを確かめるために、光電子分光測定を行い、B 原子の内核電子スペクトルにおいて起こる core polarization 効果によるピーク分裂を調べた。もしも Co が低スピ状態にあるなら、内核電子のピーク分裂は起こらないはずである。実際、 $AgCoO_2$ 、 $CuCoO_2$ のどちらにおいても Co 3s ピークの分裂は見られなかった。これは EXAFS フィッティング解析の結果と一致する。 $AgCoO_2$ 、 $CuCoO_2$ において得られる高い OER 触媒活性は、Co 原子の低スピ状態と関連するものと考えられる。

参考文献:

- [1] R. Hinogami, K. Toyoda, M. Aizawa, S. Yoshii, T. Kawasaki, H. Gyoten, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 142-145.
- [2] K. Toyoda, R. Hinogami, N. Miyata, M. Aizawa, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 6495-6501.
- [3] N. Miyata, K. Toyoda, R. Hinogami, M. Katayama, Y. Inada, T. Ohta, *J. Solid. State. Chem.* 275 (2019) 83-87.

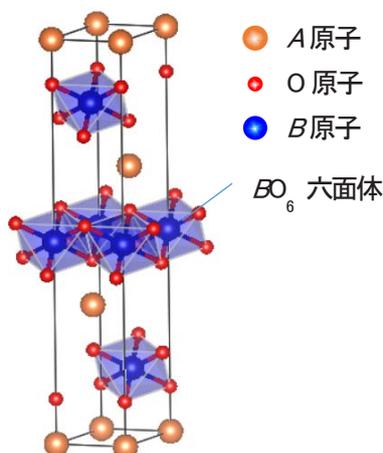


図 1

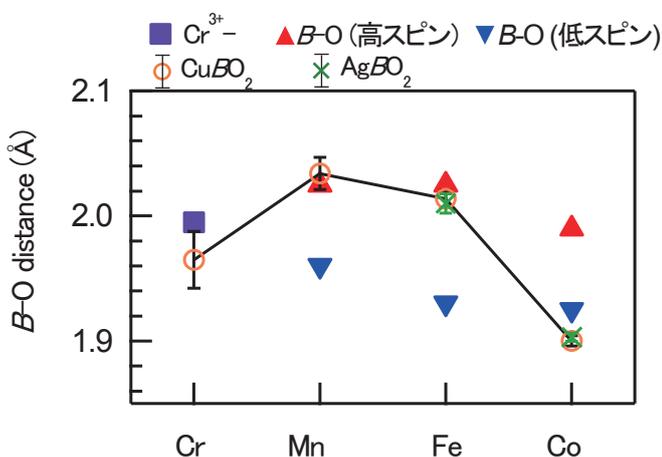


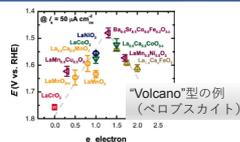
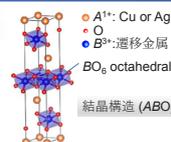
図 2

デラフォサイト酸素発生触媒のスピン状態解析

パナソニック株式会社 宮田 伸弘

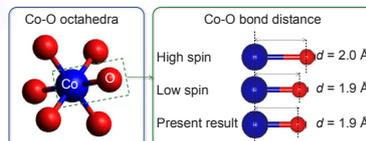
背景・目的

- 酸素発生反応(OER)触媒
- e_g 電子数に対して"Volcano"型の触媒活性
- e_g 電子数はd電子のスピン状態 (高スピン or 低スピン) に依存
- EXAFSによる原子間距離の解析によりスピン状態を議論



結論

- EXAFSを用いたデラフォサイト酸化物のB-O結合距離を測定
- Co-O結合距離の縮小はCo 3d軌道が低スピン状態であることを示唆
- XPSにおけるCo 3s内核準位スペクトルの非分裂も低スピン状態を支持
- 低スピン状態におけるCo-O原子間の強い共有結合性がCo系デラフォサイト酸化物の高い触媒活性に関連する可能性



実験条件

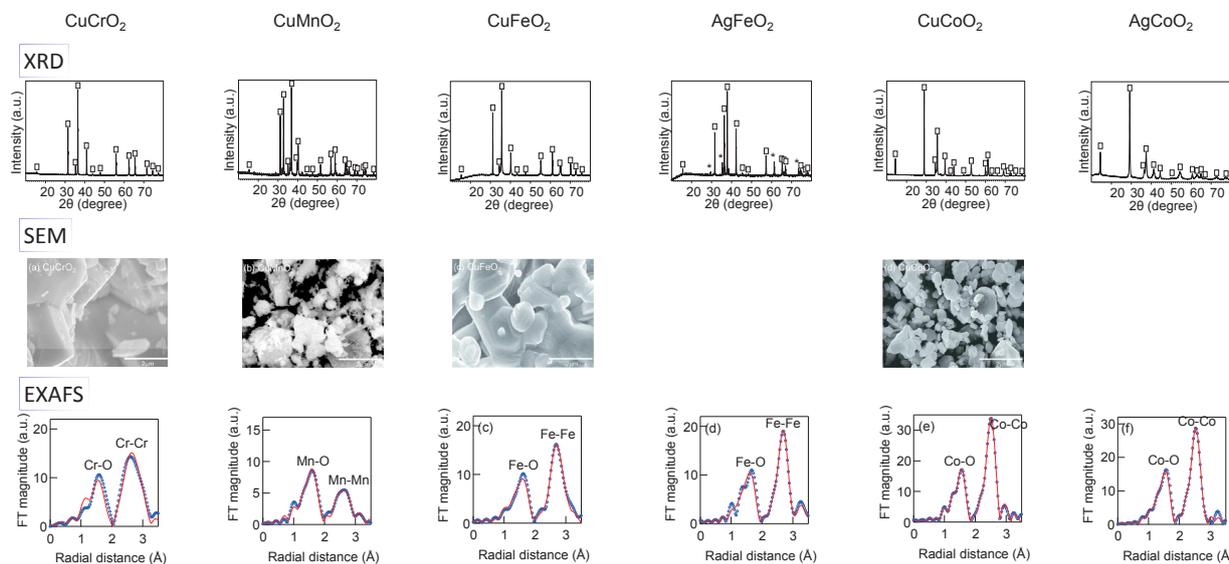
◇ 試薬

Cu₂O, Ag₂O (和光純薬工業), Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃ (高純度化学)
CoOOH (Co(OH)₂) (和光) を酸素雰囲気中で120 °C 24時間焼成

◇ 合成

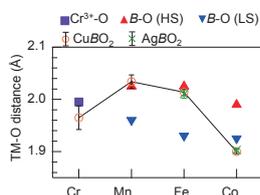
CuCrO₂, CuFeO₂: 固相反応
CuMnO₂, CuCoO₂, AgCoO₂, AgFeO₂: 水熱反応

実験結果



議論

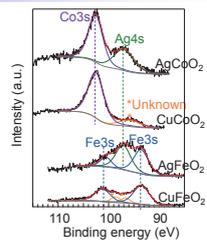
B-O bond length extracted from EXAFS



Shannon径との比較

Co³⁺: 低スピン状態
Mn³⁺, Fe³⁺: 高スピン状態を示唆

Core polarization in XPS

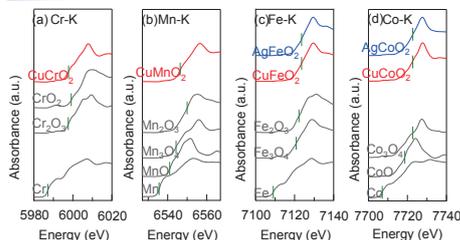


Core polarization効果を利用した価電子帯の開殻/閉殻の判定

Co 3s: スピン分裂なし = Co 3d軌道は閉殻
○ $e_g 6 t_{2g} 0$ (低スピン)
× $e_g 4 t_{2g} 2$ (高スピン) を支持

補足

XANES



BET analysis & Electrochemical test

材料系	CuAlO ₂	CuCrO ₂	CuMnO ₂	CuFeO ₂	CuCoO ₂	CuRhO ₂
BET比表面積 (m ² /g)	2.38	0.17	2.48	1.81	2.05	0.46
オンセットポテンシヤル @50 mA/cm ² (V)	1.82	1.65	1.80	1.66	1.56	1.59

材料系	AgAlO ₂	AgFeO ₂	AgCoO ₂	AgRhO ₂
BET比表面積 (m ² /g)	3.76	1.06	8.35	12.52
オンセットポテンシヤル @50 mA/cm ² (V)	2.00	1.78	1.70	1.56

Pd 系触媒の反応メカニズム解析(第2報)

日産アーク¹、東京工業大学²宋 哲昊¹、苑秋一¹、高尾直樹¹、荒尾正純¹、松本匡史¹、今井英人¹田巻 孝敬²、Anilkumar Gopinathan²、山口 猛央²

はじめに: 水素循環型社会のキーデバイスとして、直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池に注目し、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、第1報で報告したPdより高い活性を示すPdNiのナノ粒子触媒について、高活性要因を検討するため、放射光を用いたオペランド XAFSの測定を実施した。

実験: 水溶液中における触媒表面上におけるギ酸分解反応を観測するため、1 M KOH 溶液中において、0.05V から1.1Vの電位範囲で、ナノ粒子触媒のXAFS測定を実施した。Pd K吸収端、および、Ni K吸収端におけるXAFS測定はSPring-8 BL14B2, BL16B2において透過法により実施した。作用極はカーボンプレート基板にカーボン担持PdNi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 には、1 M KOH 溶液中において0.05 V から1.1 V vs. RHE で定電位測定した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及びPd-Ni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及びPd-Ni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($\text{Pd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-OH} + \text{e}^-$, $\text{Pd-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$)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。表面に形成されるOH種は、ギ酸の酸化を加速する役割を持っていると考えられ、Pd触媒よりも、有効に作用している可能性が考えられる。

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。

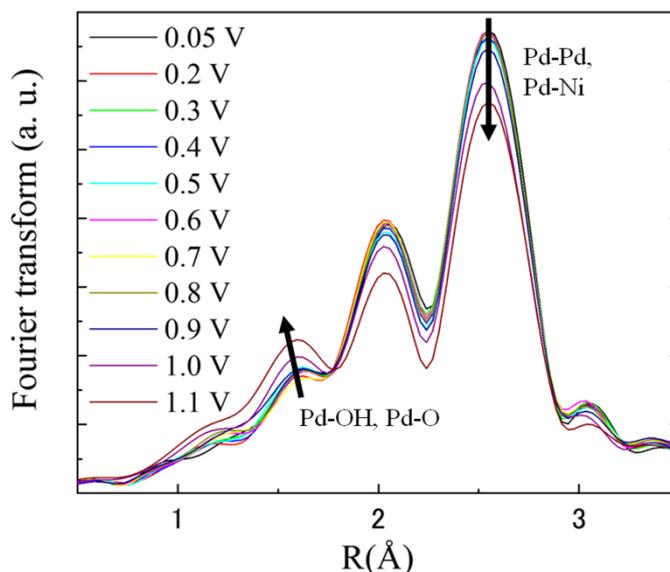


Fig. 1 1 M KOH 中におけるPdNi/C触媒の動径分布関数の電位依存性。

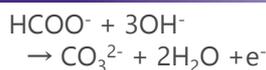
1) A. O Pereira and C. R Miranda, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** 175002 (2013)

Pd系触媒の反応メカニズム解析 (第2報)

日産アーク¹、東京工業大学²、
 宋 哲昊¹、苑秋一¹、高尾直樹¹、荒尾正純¹、松本匡史¹、今井英人¹
 田巻 孝敬²、Anilkumar Gopinathan²、山口 猛央²

Ni合金化により低電位からCO被毒を抑制

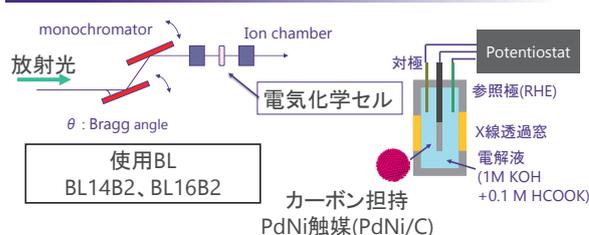
■ アルカリ中のPd系触媒のギ酸酸化反応



課題:
CO被毒による活性低下を改善する触媒設計



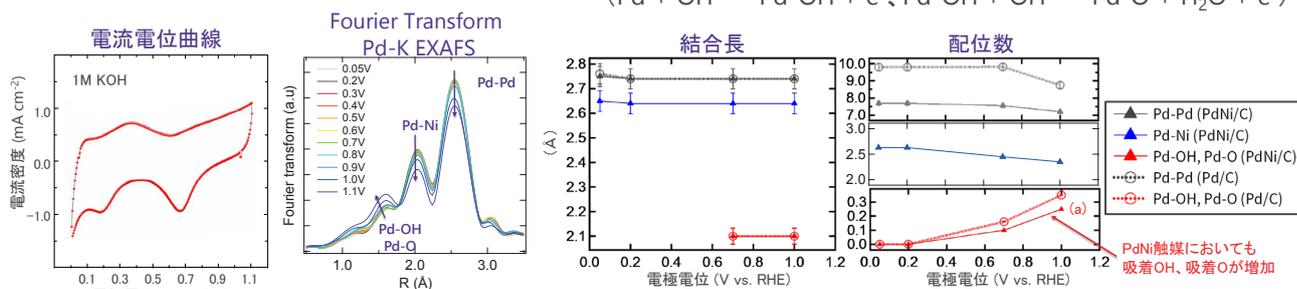
■ PdNi触媒のIn situ XAFS測定



■ PdNi触媒のギ酸酸化反応メカニズム

(a) PdNi触媒の酸化反応: 1M KOH中におけるOH吸着の電位依存性

- PdNi触媒(PdNi/C)においても、Pd触媒(Pd/C)同様に0.2V以上の電極電位でPd-OH、Pd-Oの配位数が増加
- Pd表面にOH⁻が吸着し、吸着OH、吸着Oの形成・増加していると考えられる

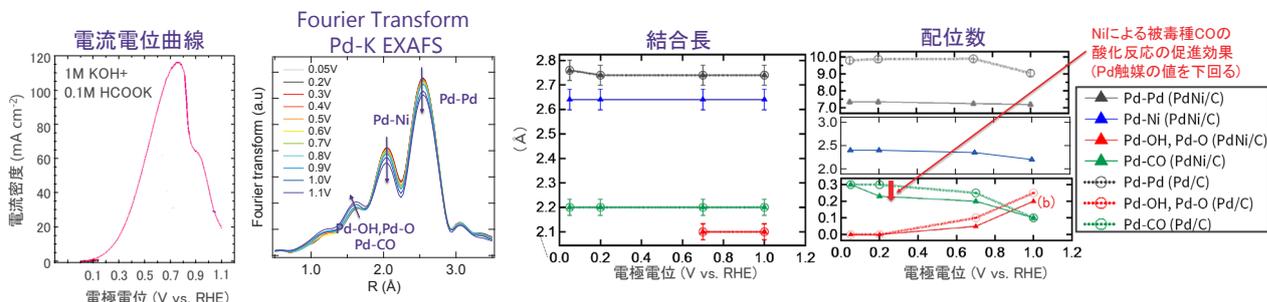


(b) PdNi触媒のギ酸の酸化反応: 1M KOH+0.1M HCOOK中における吸着構造の電位依存性

- PdNi触媒においてもPd触媒と同様にPd-CO結合が観測されCO被毒が発生するものの、0.2V以上の電極電位では配位数がPd触媒の値を下回る

→ Niの効果によりPd触媒に比べ低電位から被毒種COの酸化反応が開始される

- また、各電位におけるPd-OH、Pd-Oの配位数がギ酸を含まない溶液中より小さい ((a)と(b)の比較) ことから、被毒種COはPd表面の吸着OHと反応し、CO₃²⁻を生成していると考えられる



高エネルギーバッテリー開発における放射光利用解析技術

日産自動車(株) 秦野正治 高橋伊久磨 大間敦史

はじめに: 持続可能な社会を目指すためには、将来のエネルギー需要構造を見据えた、最適なエネルギーミックスを実現する技術開発が重要であり¹⁾、運輸部門においては車両の電動化とその普及がキーポイントである。電気自動車のさらなる普及のためには多くの課題があるが、その一つが、航続距離の伸長である²⁾。我々はこれまで、放射光を利用した解析技術を、航続距離を伸長する高エネルギーバッテリー開発に活用してきた。

本予稿ではリチウムイオン電池用高容量活物質の一つである、シリコン系負極の研究事例について述べる。我々の開発した Si-Ti-Sn 負極材料は、比較的良好な耐久性を示すものの、さらなる安定化のためには、活物質と電解液の副反応の抑制が課題であり、その対策を提案している³⁾。その対策を電池、電極設計に落とし込むために必要な情報を得る目的で、HAXPES による副反応の同定を試みた。

実験: シリコン系負極は、3 元スパッタ装置を用い、Si:Sn:Ti = 60::10::30 の組成比で製膜して(厚さ約 100nm)、HAXPES 測定に用いた。入射エネルギーを 8000 eV、測定エリアは 1.5 mm × 40 μm、光電子取り出し角度を 85°(測定深さは約 30 nm)の条件で行なった。対極に Li 金属を用いたセルを作成し、充放電を行いその変化を追った。

結果: 図に Si-Ti-Sn 中の Si の HAXPES スペクトルを示す。今回の実験では初期充放電効率は 80%以上あったが、表面の反応は不可逆の様相を呈している。放電後の Si は充電前の状態には戻らず、大きく分けて低結合エネルギー側と高結合エネルギー側の二つの状態で存在している。低結合エネルギー側は Li 化した Si が部分的に脱 Li 化できない不可逆成分として解釈

できる。高結合エネルギー側は電解液成分の分解物と Si が相互作用してきたシリケートのような化合物であると解釈できる。例えば Si 表面への含酸素有機分子の吸着により Si-O-C_nH_{2n+1} が生成することが知られており⁴⁾、類似の反応を起点とした Si のシリケート化が進行するのかもしれない。このシリケ-

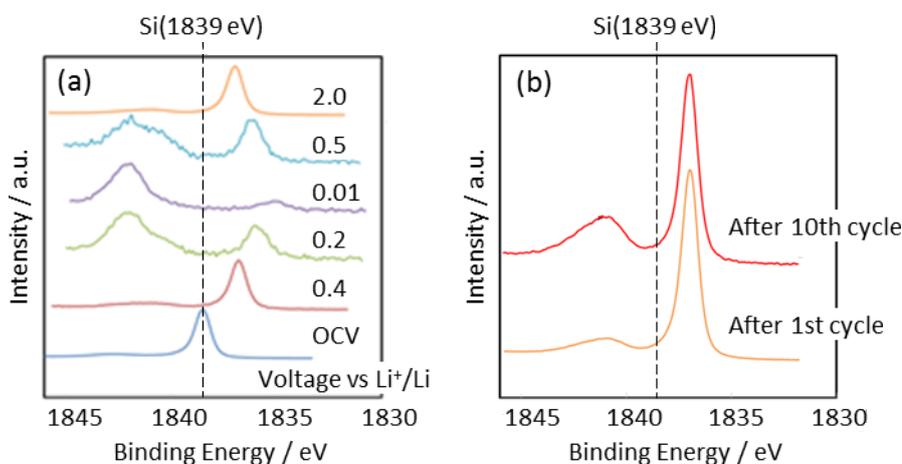


Figure HAXPES spectra of Si 1s (a) during 1st charge/discharge reaction (b) after 1st cycle and 10th cycle

ト様物質は放電後かなり少ないように見えるが(a)、完全には消失しておらず、しかもその残存量は充放電を繰り返すことによって増加傾向にある(b)。他の元素のスペクトルからも、充放電繰り返しによる表面堆積物(無機化合物、オリゴマーなど)の増加が示唆されている。以上のようにバッテリーの充放電反応の繰り返しによる物質の変化を、放射光を用いた HAXPES 解析により、つぶさに観察することができる。これらの情報から、バッテリーを長期間の使用した時の寿命予測が可能となり、製品開発への貢献が期待できる。なお、発表当日には、正極材料に関する研究成果についても報告する。

- 1) 内閣府、科学技術基本計画 -科学技術政策-、平成 28 年 1 月 22 日閣議決定。
- 2) みずほ銀行、自動車電動化の新時代、Mizuho Industry Focus Vol. 205 (2018)。
- 3) Y. Furuya et al., IMLB 2018, P086.
- 4) 水野 薫, 佐伯 正夫, 分析化学, **40**, 685(1991)。

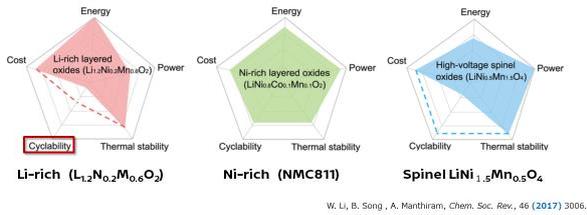
EVの一充電当たりの航続距離の変遷

■航続距離は伸びてきているが、さらなるポボルテチアがある。



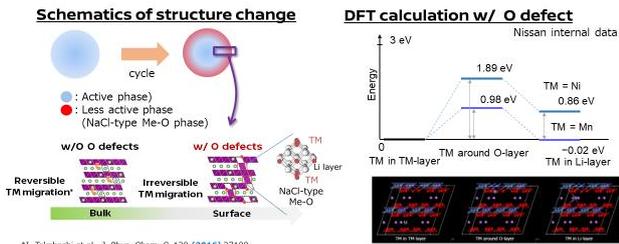
Li過剰系正極物質質

■高容量活物質として期待
■サイクル耐久性に難あり



劣化メカニズムの推定

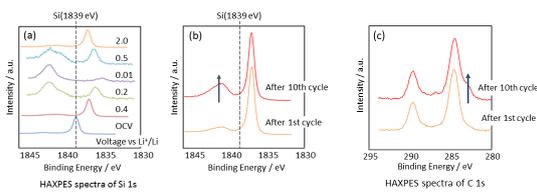
■カチオンミキシングと表面層の酸素欠陥によって、岩塩型構造を持つ不活性相が生成する
■表面処理によって、不活性相の生成を抑制できると考え



*I. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 27109.

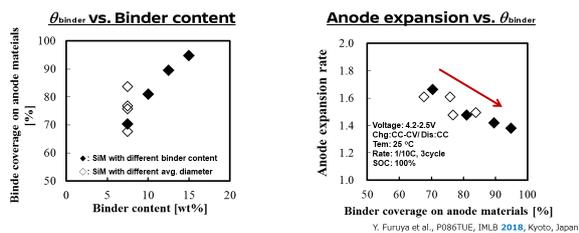
放射光による表面状態の分析

■シリケート様の化合物が不可逆に生成している
■有機物がオリゴマー化した生成物が観測される



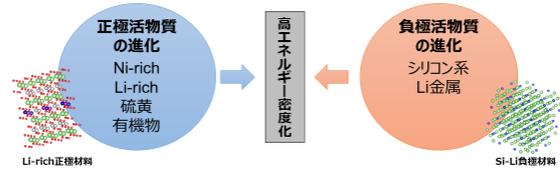
バインダー被覆率の制御と耐久性-実験結果-

■バインダー被覆率の増大で電極の膨張を抑制することができる



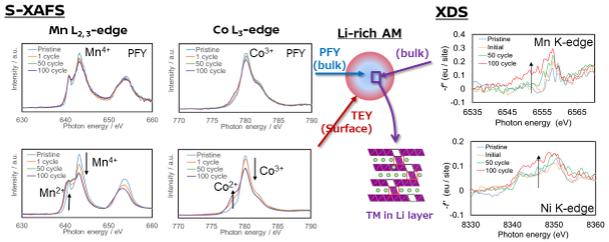
電池の活物質材料の革新による高エネルギー密度化

■実験室レベルでは多くの有望な材料が提案されている
■実用化に向けた課題は多く、高度な材料設計が必要である



放射光による劣化サンプルの解析

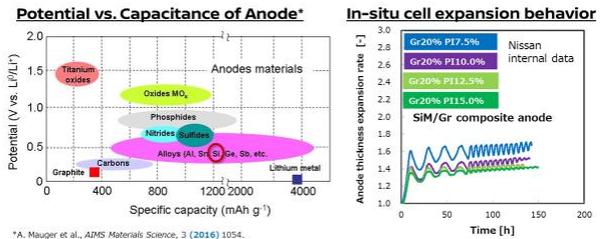
■表面に2種の遷移金属種が多観測される
■Li層へのMn、Niの移動が観測される



I. Takahashi et al., 69th Annual ISE Meeting in Bologna, Italy (2018).

シリコン系負極活物質

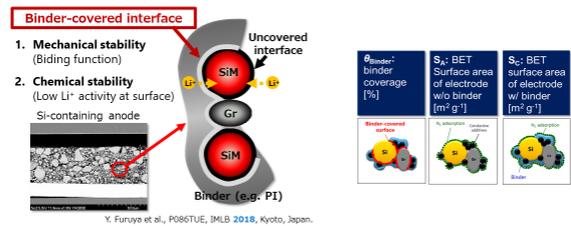
■大きな容量が魅力的であるが、電池反応中の体積変化が課題となる



*A. Mauger et al., *ACS Materials Science*, 3 (2016) 1054.

バインダー被覆率の制御と耐久性

■電極材料表面をバインダーで覆うことで、強度の増大のみならず副反応を抑制できる
■簡単な計測で評価することができる



環境問題に資する材料技術と高度解析技術

■材料技術の革新が求められており、高度解析技術をベースとした材料設計技術がキーとなる
■バッテリーの研究において、非解体での直接観測ができる放射光利用解析技術は必須
■補充する解析技術、計算機科学によりアウトプットの質を向上させる



X線回折による照明用LED実装時の応力評価(2)

日亜化学工業株式会社 宮野宗彦、岡崎俊幸、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チップ実装品は、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、窒化物半導体からの反射と無関係の反射を検出することがあり、測定の難易度は高い。また、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、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、結晶面の反りや半値幅の分布から、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。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。また、過負荷試験によってはんだが剥離した試料も測定した。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。測定手法として、(0008)面、(10-18)面の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:

図1に過負荷試験前後の結晶面の反り、図2にマッピングで得られた(0008)面の半値幅をX方向に対してプロットした結果を示す。過負荷試験後は結晶面の反りや試料中央の半値幅が小さくなっており、はんだの剥離によって応力が緩和されたと考えられる。以上の結果は、結晶面の反りや半値幅による応力評価が妥当であることを示唆しており、当日は(10-18)面の結果も報告する予定である。

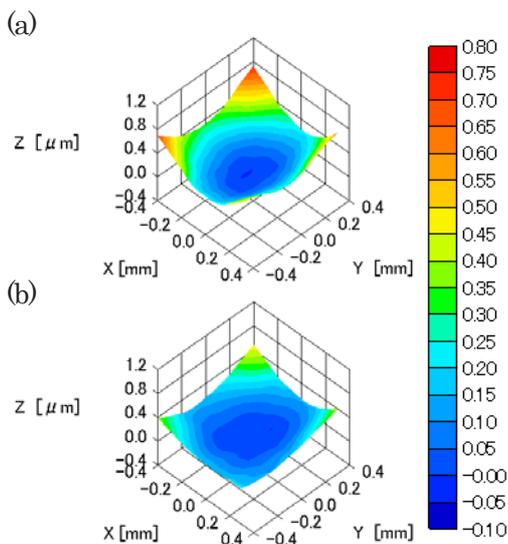


図1 過負荷試験前後での結晶面の反り。
(a)過負荷試験前、(b)過負荷試験後。

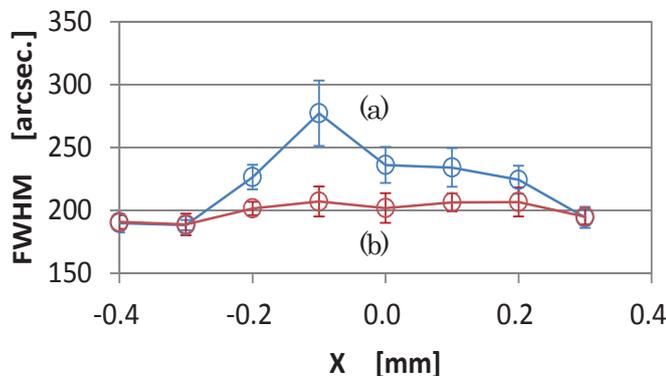


図2 測定位置Xに対する(0008)面の半値幅。エラーバーはY方向の標準偏差。(a)過負荷試験前、(b)過負荷試験後。

P070/S-11

X線回折による照明用LED実装時の応力評価(2)

日亜化学工業株式会社 ○宮野宗彦, 小林裕, 後野秀幸, 岡崎俊幸, 榊鷹史

<白色LEDの基本構造>

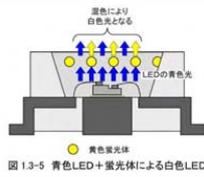


図 1.3-5 青色LED+蛍光体による白色LED

青色LED+蛍光体によって白色を実現

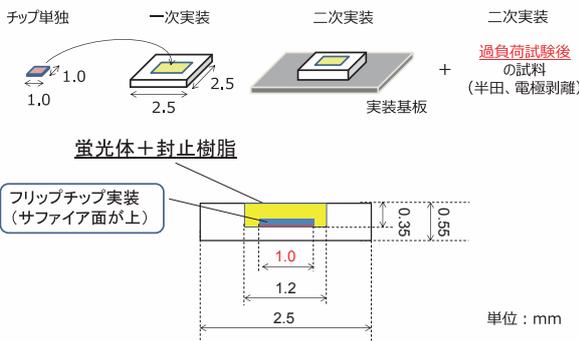
→複数の要因が特性に影響
窒化物半導体結晶
蛍光体、樹脂等
+
実装方式(応力)
駆動時の熱履歴

応力の評価は製品に近い状態で測定する必要有り

LED照明推進協議会資料より抜粋
http://www.led.or.jp/publication/handbook/pdf/ledHandbook_01_Kiso.pdf

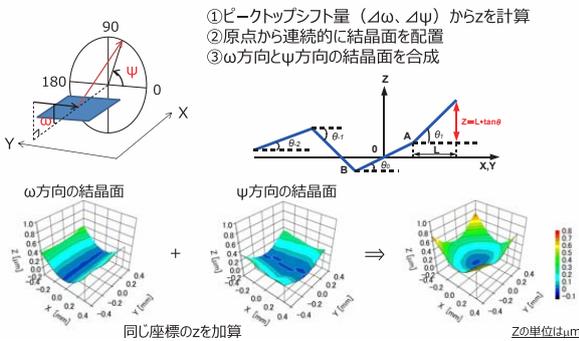


試料詳細

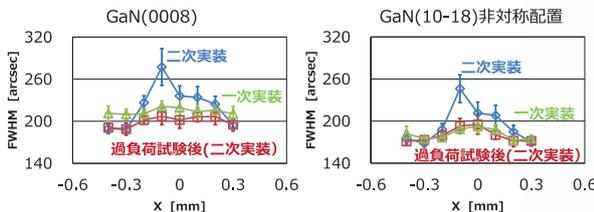


ピークトップシフト量から結晶面の可視化

反りの状態を把握するため、結晶面の可視化を実施



GaN(0008)、(10-18)の半値幅



エラーバーはY方向の標準偏差

- 二次実装の状態が最も半値幅の値が大きい
- 過負荷試験後の半値幅の値は、二次実装より小さくなる
⇒半田剥離による応力緩和を確認
- 過負荷試験後の半値幅は、一次実装と同等
⇒過負荷試験による窒化物半導体の損傷は小さいと考えられる

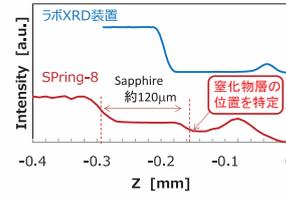


対策：放射光・二次元検出器

- 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

<試料位置の特定>

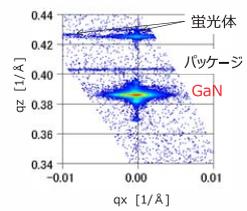
例：サファイア層/窒化物層 (サファイア層が表面)



スリットサイズ
ラボXRD装置 : h=0.03 mm, w=0.5 mm
SPring-8(20keV) : h=0.02 mm, w=0.1 mm

<ピークの判別>

例：(0002)逆格子マップ



測定条件

条件：
ビームライン：SPring-8 BL16XU
エネルギー：20 keV (波長：0.62 Å)
前置ミラー角度：2 mrad
※ビーム強度UPのためミラーを使用
分解能は約17秒 (右下図)

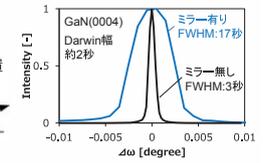
スリット：縦0.05mm横0.1mm

検出器：二次元検出器PILATUS

測定面：
(0008)



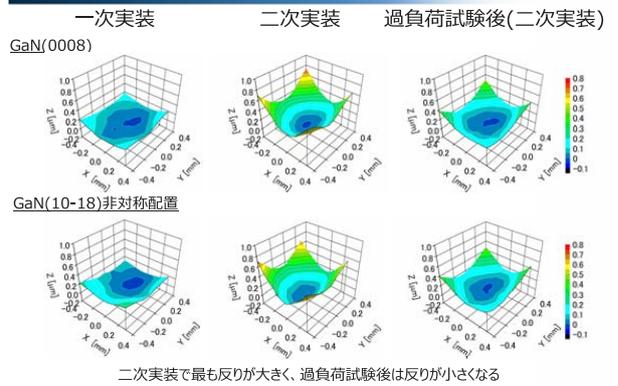
ωスキャンマッピング測定を実施し
ピークトップシフト量、半値幅を検証



高結晶性GaNの測定結果
@20keV



GaN(0008)、(10-18)の結晶面



二次実装で最も反りが大きく、過負荷試験後は反りが小さくなる



まとめ

- 結晶面の反り、半値幅の挙動から各実装段階での歪みを確認
- 過負荷試験後は反り及び半値幅の値が減少しており
半田剥離による応力緩和を確認出来たと考えられる
- 過負荷試験による窒化物半導体の損傷は小さいと考えられる

<今後の予定>

- 実装方式の異なる試料の検討
- 歪みと実装試料の安定性との対応検証
- ε-sin²ψプロットの検討 (応力の算出)
直線であれば、c軸繊維配向し、面内等方である可能性有り



偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3)

日亜化学工業株式会社 小林 裕 榊 篤史 宮野 宗彦 吉成 篤史

はじめに: III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは近年の電力事情、エネルギー問題への関心の高まり、安価な製品の投入により普及率が上昇し、各メーカーの技術開発競争が激化している。この InGaN 系発光デバイスは転位密度が他材料と比べて高いにも関わらず、高い量子効率を得られる。その理由として In 原子の局在化が関係していると考えられており[1]、更なる LED 性能向上には In の配位環境と量子効率の相関の解明が必要不可欠となっている。そこで本課題では偏光 XAFS と FEFF を用いた手法により InGaN 結晶の In 原子分布可視化を行った。

第 12 回、第 13 回 SPring-8 産業利用報告会において、偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶モデル構築方法について紹介した[2, 3]。本会では異なる In 組成の InGaN について、モデルから得られた情報を比較し報告する。

実験/シミュレーション: サファイア基板上に成膜された InGaN/GaN を用い、BL16B2 にて InK α 蛍光 X 線を 19 素子 SSD により検出し偏光 XAFS 測定を実施した。測定では偏光方向が E//[1-100](m 面直交かつ c 面平行偏光)、E//[11-20](m 面平行かつ c 面平行偏光)、E//[0001](m 面平行かつ c 面垂直偏光)となるよう試料を配置した(Fig. 1)。スペクトル解析をもとに InGaN クラスターの座標を最小二乗法、標準偏差等により算出した。さらに In 配位数・配位位置の異なる種々の InGaN クラスターを作成し、多重散乱計算コードである FEFF により偏光方向を考慮したスペクトルシミュレーションを実施した。シミュレーション結果と実測スペクトルデータが一致するように InGaN クラスターを組み上げ結晶モデルを構築した。

結果: シミュレーションにより組み上げられた InGaN 結晶モデルとクラスターの一部を Fig. 2 に示す。組み上げられた結晶モデルにより In の分布が可視化でき、結晶内の In の局在化が確認できる。当日は結晶モデルから得られるモデルの安定性、In 分散度、In 分散の多重性などの詳細情報を含めた、In 組成が異なる試料間の差異を紹介する。

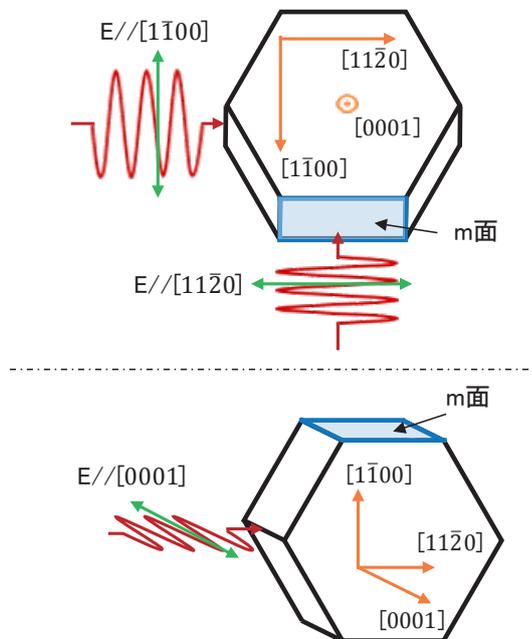


Fig. 1 Polarization direction.

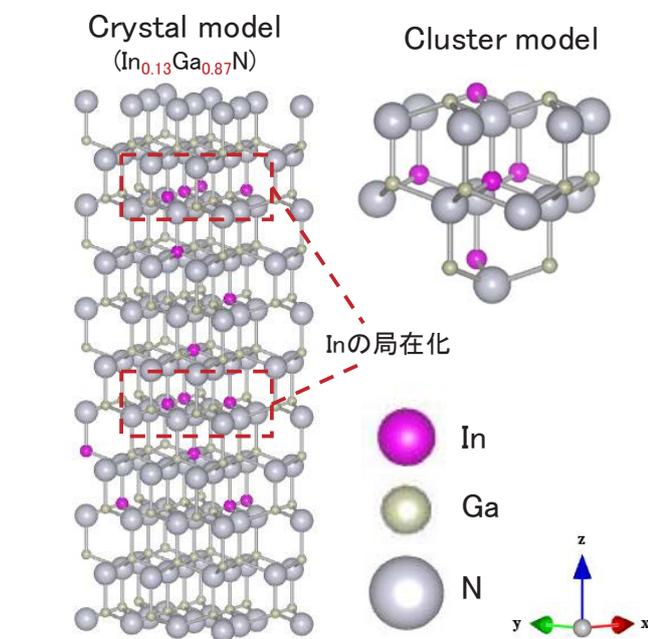


Fig. 2 Crystal and cluster models of InGaN.

[1] H. Jeong, et al., Scientific Report 5, 9373 (2015)

[2] 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集 S10/P13 (2015)

[3] 第 13 回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集 S17/P29 (2016)

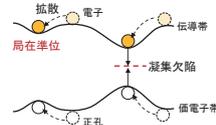
背景

III-V族窒化物半導体LED: InGaN



InGaN系LEDの課題: 格子不整合 (GaN/InN 11%)

- 高濃度貫通転位 (約 10^8 cm^{-2})
- 歪によるピエゾ電界
- In組成の揺らぎによる局在準位の形成
→ 一部キャリアは局在準位へ拡散

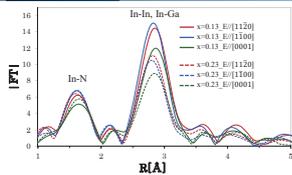


低In組成: 拡散が非発光再結合中心への補足を抑制→発光効率の向上
高In組成: 局在準位で非発光再結合を招くIn凝集欠陥が形成→発光効率の低下

InGaN発光効率向上にはIn配位環境の情報が必要

NICHIA

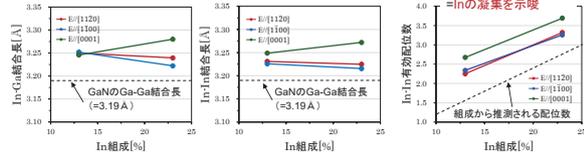
実験



解析条件

- 解析にはREX2000 (Rigaku) を使用
- EXAFS振動を $k=2.75\sim 12.9 [1/\text{\AA}]$ の範囲でフーリエ変換し動径構造関数を算出
- 第二近接の配位数合計は12固定

解析結果 (第二近接原子)

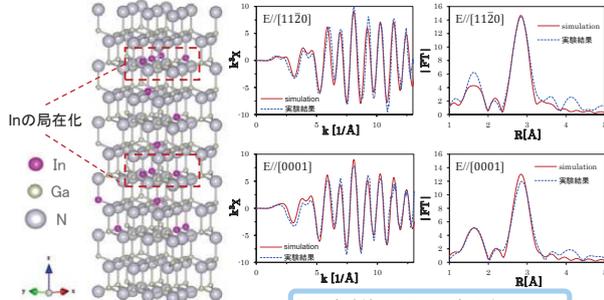


InGaN結晶内のIn凝集可視化のため、In配位環境のシミュレーションを実施

NICHIA

シミュレーション結果 (x=0.13)

In_{0.13}Ga_{0.87}Nについてのシミュレーション結果と実験結果との比較



実験結果のEXAFS振動を再現

NICHIA

シミュレーション結果の数値化

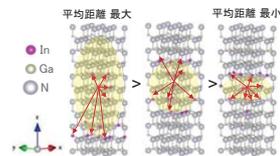
組み上げたモデルの有効配位数と、目標値との差の最頻値を系の組み上げやすさ=安定性として評価

sample	目標値との差の最頻値*
In _{0.13} Ga _{0.87} N	0.103
In _{0.23} Ga _{0.77} N	0.136

*最頻値が大きい=モデルが組みあがりやすく不安定であることを示す

組み上げたモデルの中心から各Inまでの、平均距離の最大値と最小値の差を配位の自由度=凝集の程度として評価

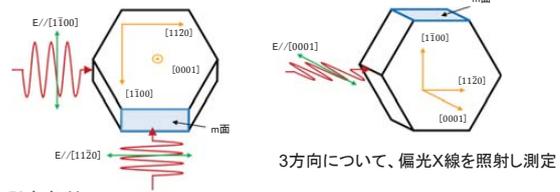
sample	平均距離の範囲
In _{0.13} Ga _{0.87} N	3.968
In _{0.23} Ga _{0.77} N	1.521



NICHIA

実験

- 測定試料 サファイア基板上に成膜したIn組成の異なるIn_xGa_{1-x}N/GaN (x=0.13, 0.23)
- 測定時配置



- 測定条件
ビームライン BL16B2
検出器に19元素Ge SSDを用い、In_K端 (約27.9 keV) 近傍を蛍光法で測定 (回折光の混入回避のため、測定中試料の揺動を実施)

NICHIA

シミュレーション

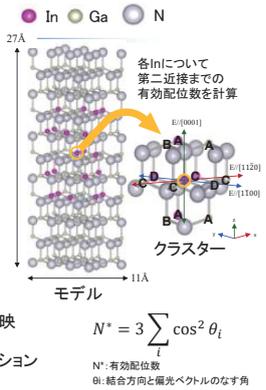
モデルをクラスターに分割し、シミュレーションを簡略化

InGaN結晶のモデル構築

- InGaN結晶内にランダムにInを配置
- 第二近接原子までの有効配位数を計算
- 望む有効配位数となるモデルを抽出

FEFFによるシミュレーション

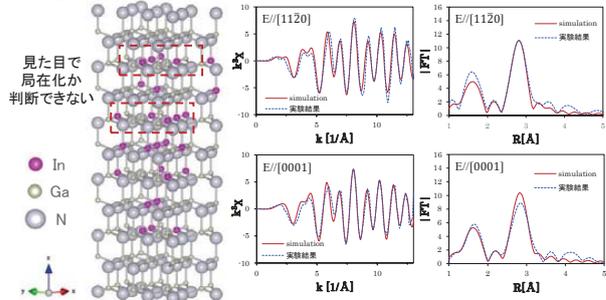
- 解析より算出した結合長をクラスターに反映
- FEFFによるXAFSスペクトルのシミュレーション
- 実験結果と比較→信頼性の確認



NICHIA

シミュレーション結果 (x=0.23)

In_{0.23}Ga_{0.77}Nについてのシミュレーション結果と実験結果との比較



系の安定性、凝集の程度についての客観的評価の指標が必要

NICHIA

まとめ

- 偏光XAFSの測定結果をもとに、InGaN結晶内のInの分布を可視化
- シミュレーション結果から系の安定性・凝集の程度の数値指標を抽出
→ 試料間での客観的な比較が可能

今後の課題

- XAFS測定データ解析の精度向上
- シミュレーションの高速化
→ モデルの拡大・シミュレーションの精度向上の見込

NICHIA

GaN 基板上 PN ダイオードの電極下の転位可視化

(株)豊田中央研究所(名古屋大学) 兼近将一*

(株)豊田中央研究所 山口聡

大阪大学 今西正幸、森勇介

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($\geq 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)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が、未だに転位が多く存在する($\sim 10^6/\text{cm}^2$)。この転位は、パワーデバイスのリーク電流の発生要因として考えられている。そこで今回、転位とリーク電流との相関を明確にするため、放射光を用いた反射X線トポグラフにより、PNダイオードの電極下に存在する転位可視化を試みた。

実験: Fig. 1に反射法の単色X線トポグラフの測定系を示す。測定条件として、入射X線エネルギーは9.16 keV、反射面は(11-24)として、入射角 θ_n を約 3° 、 $2\theta_B \sim 84.6^\circ$ で、表面 $4 \mu\text{m}$ 程度の結晶性を観察することができる。GaN基板上に形成したPNダイオードの断面構造をFig. 2に示す。今回、電極下のトポ像鮮明化のため、測定条件(入射角、露光時間)を調整した。

結果: Fig. 3に、X線トポグラフ像の結果を示す。電極下であっても、鮮明な転位像を取得することができた。小さい点は刃状転位、大きい点は混合転位またはらせん転位に対応する。Fig.4に、このダイオードのリーク電流特性結果を示す。これより、電極下に転位が20個程度含まれていてもリーク電流は1kVで 10^{-10}A 程度と低かった。転位が含まれていても必ずしも大きなリーク電流が発生しないことを示すことができた。今後は、本技術を活用して、リーク電流が発生するキラ欠陥の明確化を行う予定である。

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。また、エピタキシャル成長は豊田中研 成田哲生氏と富田一義氏に、X線トポグラフ測定は豊田中研 吉田友幸、北住幸介、岸田佳大の各氏に協力を頂いた。

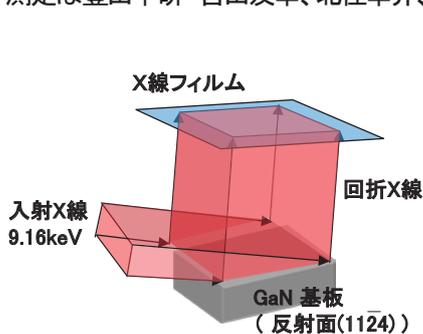


Fig.1 X線トポグラフ測定系の概略図

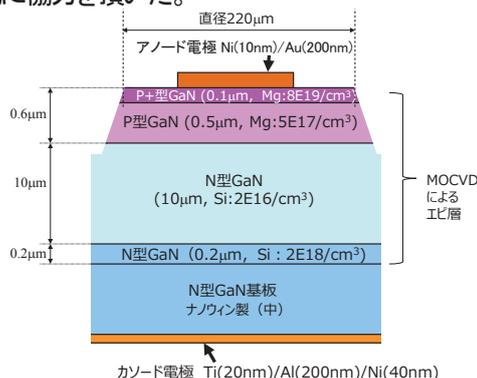


Fig.2 PNダイオード

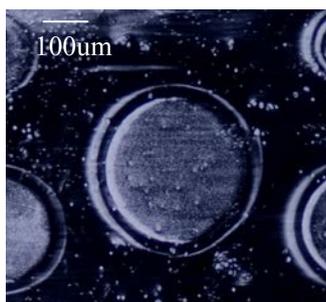


Fig.3 トポグラフ像

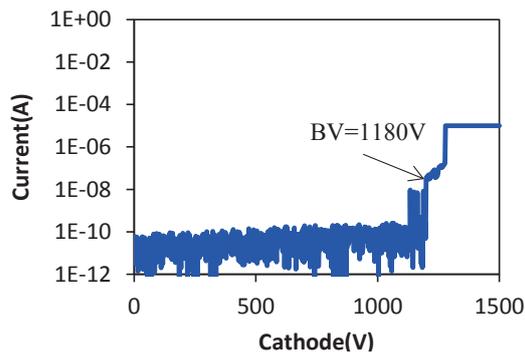


Fig.4 ダイオード逆方向特性

2017B5370, 2018A5370, 2018B1023
BL16B2, BL20B2

GaN基板上PNダイオードの電極下の転位可視化

Visualization of the dislocations under the electrodes of GaN pn diodes by X-ray topography

(株) 豊田中央研究所 兼近将一*, 山口聡

大阪大学 今西正幸、森勇介

Masakazu Kanechika*, Satoshi Yamaguchi, Toyota Central R&D Labs., Inc.

Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Osaka University

* His current affiliation is Nagoya University (現所属: 名古屋大学)

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

- ($\sim 10^6/\text{cm}^2$, 1個/10 μm^2 に相当)
- ・転位は漏れ電流の発生要因として議論中 (図1)
- ・転位の低減の成長技術も進展 (Naフラックス法など)
- ・その他課題も有り (MOS界面, ドライ加工ダメージ など)

貫通転位→漏れ電流可能性あり

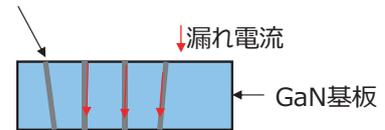


図1. GaN基板中の貫通転位

実験

- ・ Naフラックス法の低転位GaN基板 ($10^3 \sim 10^4/\text{cm}^2$) 上にエピ形成し, PNダイオード試作 (図2)
- ・ 反射X線トポ@BL16B2により電極下の転位を評価 (図3)。フラットパネル検出器で調整後、X線フィルムで記録。

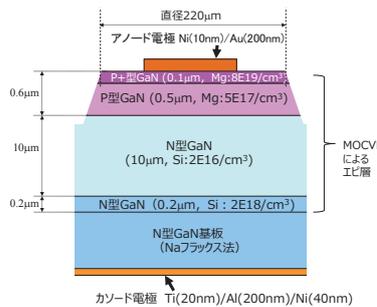


図2. GaN PNダイオードの断面

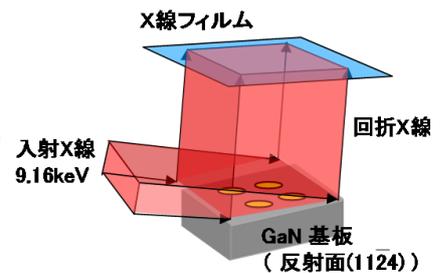


図3. X線トポグラフィの測定系

結果

- ・ X線トポグラフィより, **電極下の転位可視化**に成功。(露光条件などを調整)
- ・ 転位が電極下に22個存在しているが, リーク電流は1kVで $\leq 1\text{E}-10\text{A}$ と低い。
→ **ここでの転位は大きな漏れ電流を発生させない。**

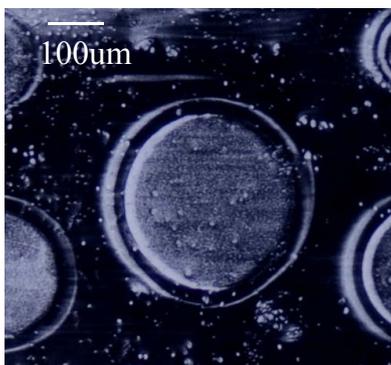


図4.放射光トポグラフィ像

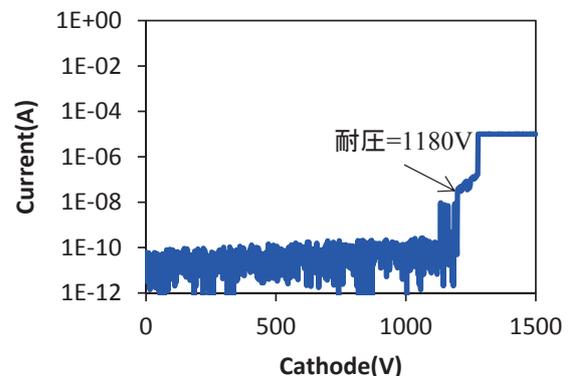


図5. PNダイオードの逆方向特性

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。

Reference M. Kanechika et al., Jpn. J. App. Phys. 58, SCCD22 (2019).

リチウムイオン二次電池電極被膜の HAXPES 分析

(株)豊田中央研究所 高橋直子、近藤康仁、小坂悟、磯村典武

ハイブリッド車、電気自動車等に代表される電動化車両の普及が拡大する現在、エネルギー密度が高く、小型化が可能なリチウムイオン二次電池の性能向上は必須の課題である。性能には充放電により電極に生成する被膜が大きく影響すると考えられており、筆者らは硬X線光電子分光(HAXPES; Hard X-ray Photo-electron Spectroscopy)を用いて、被膜の元素組成比や化学状態などの詳細を明らかにすることを試みてきた。しかし、HAXPESの元素組成比はあくまで相対比であり、絶対的な定量値とは異なる。そこで、本研究ではHAXPES分析に電気化学水晶振動子マイクロバランス測定(EQCM; Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)を組み合わせることで、被膜中における元素ごとの重量測定を可能にし、充放電における被膜形成過程の定量的な評価を試みた。

実験では、作用極にEQCM測定用の炭素蒸着電極を、対極と参照極に金属リチウムを用いたセルで電位を3.0V→1.0V(#1)、3.0V→0.05V(#2)、3.0V→0.05V→3.0V(#3)の条件で掃引し、被膜を形成させながらEQCMにより重量変化を求めた。なお、#1は被膜形成初期、#2は充電状態、#3は放電状態である。電解液にはエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、LiPF₆に電解液添加剤を添加したものと無添加のものを用いた。HAXPES分析はSPring-8のBL16XUで実施した。アルゴン雰囲気中で置換したグローブボックス内でEQCM測定に用いた炭素蒸着電極をHAXPES用ホルダに導電性テープで貼り付け、銀ペーストで電極-ホルダ間に導通を取り、トランスファーベッセルにて大気非開放でHAXPES装置のロードロック室へ導入した。測定時の入射X線のエネルギーは7945eV、Take off angleは80°で、この時の分析領域は約40×460μmである。なお、X線照射による被膜へのダメージを軽減するため、試料手前に厚さ100μmのアルミ減衰板を設置し、X線の強度を落とした上で分析を行った。この条件で炭素、酸素、フッ素、リン、リチウムのスペクトルを取得し、各ピーク面積を光イオン化断面積で除して各元素の原子数比を求めた。さらに、この値を重量比に換算し、換算値をEQCM測定から得られた重量で除した。

図1にEQCMによる重量とHAXPESによる元素比から求めた被膜成分の定量値を示す。電解液添加剤無添加の場合、被膜形成初期にリチウムを主体とした被膜が形成し、その量は放電状態にかけて著しく増加している。これに対し電解液添加剤を添加した場合は、被膜形成初期にリチウムとフッ素を主体とした被膜が比較的多く形成し、放電状態までの増加量は無添加よりも少ない。これらの結果から、EC/DMC/EMC/LiPF₆に電解液添加剤を添加した場合のリチウムイオン二次電池では、リチウム塩を主体としたフッ素化合物から成る被膜が形成され、この被膜は、電解液の過剰な分解を抑制している可能性があるかと推察された。

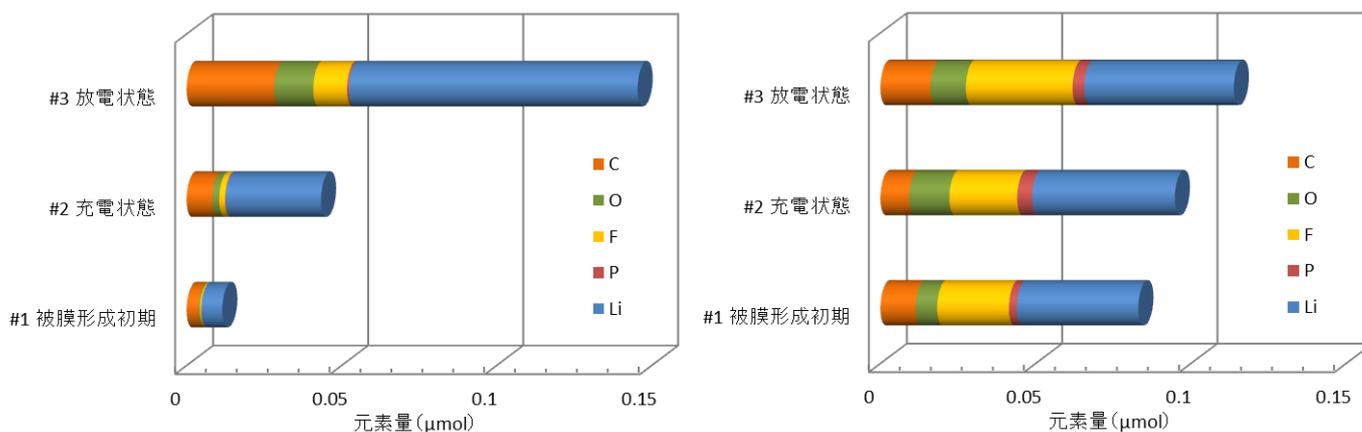


図1 HAXPES-EQCM測定による被膜成分の定量値

(左;電解液添加剤無添加 右;電解液添加剤添加)

リチウムイオン二次電池電極被膜のHAXPES分析

○高橋直子, 近藤康仁, 小坂悟, 磯村典武
(株)豊田中央研究所

背景

電動化車両 (HV, FC, PHV, EV) 普及拡大

HV Hybrid vehicle
FCV Fuel cell vehicle
PHV Plug-in hybrid vehicle
EV Electric vehicle

電池性能向上

安全性 長寿命化 → 充放電で生成した被膜が影響
被膜の組成・化学状態の明確化

- ☹️ XPS: 電解液残渣を分析・最表面のみを定量
- ☺️ HAXPES+EQCM: 組成・化学状態・バルク定量

XPS X-ray photoelectron spectroscopy
HAXPES Hard X-ray photoelectron spectroscopy
EQCM Electrochemical quartz crystal microbalance



実験

CV
Cyclic voltammetry

EQCM

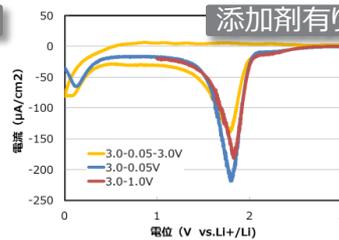
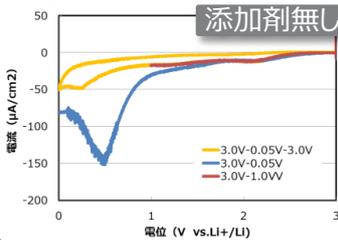
- 作用極: 炭素蒸着電極
- 対極・参照極: Li
- 電解液: 添加剤無し・有り

HAXPES

C・O・F・P・Liスペクトル取得

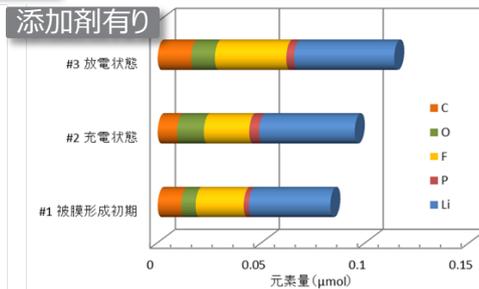
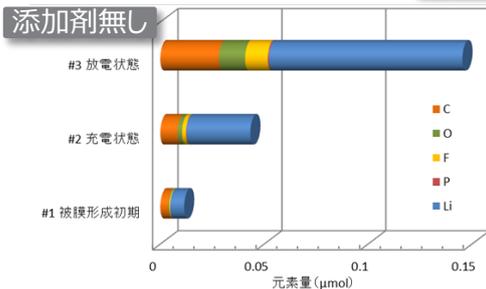
↓
ピーク面積を8keVの
光イオン化断面積で除し定量

光源: SPring-8 BL16XU
入射X線エネルギー: 7.945 keV
Take off angle: 80°
測定面積: 約40×460μm



結果・考察

添加剤無し Li主体の被膜充放電で著しく増加
添加剤有り Li・F主体の被膜形成, 増加量より小さい



添加剤によるリチウム塩主体フッ素化合物から成る被膜 → 電解液過剰分解抑制

今後

被膜の化学状態・膜厚等の詳細を明確化
高機能被膜を生成する添加剤の探索 → 二次電池の劣化抑制

Cu ナノ粒子の電子状態解析

(株)豊田中央研究所 小坂悟、高橋直子、鈴木登美子、磯村典武、森川健志

はじめに: 太陽光エネルギー利用による水を電子源とした常温常圧での人工光合成(CO_2 還元反応)は、将来のエネルギー問題の解決策となり得る技術の一つと期待されている。人工光合成の実現のためには、 CO_2 還元反応を担う高活性な還元触媒が必要不可欠である。我々は、Cu ナノ粒子の電気化学的な CO_2 還元触媒としての可能性を検討してきた。その結果、触媒の活性化により、優れた触媒活性を発現することを見出している。本研究では、Cu 触媒を用いた電極触媒の CO_2 還元活性発現のメカニズムを解明するため、本触媒の Cu の化学状態・局所構造と触媒活性の相関を解明することを目的として、XAFS 測定を実施した。

実験: 試料は、平均粒子径が約 10 nm の Cu ナノ粒子をカーボンペーパーに担持した電極触媒で、電解反応時間(0,2,9h)の異なるものを作製した。また、標準試料として Cu 化合物(Cu , Cu_2O , CuO)を測定に供した。Cu-K 吸収端(8982eV)の XAFS 測定は、SPring-8 産業界専用ビームライン BL16XU において、蛍光法により行った。実験ハッチ内に設置された蛍光 X 線チャンバーに試料を導入し、チャンバー内を真空にした後、入射エネルギー8.65~10.5 keV の範囲で、0.2 mm × 0.3 mm の X 線を試料に照射して、そこから放出される蛍光 X 線を波長分散型検出器(WDX)により検出した。

結果: 図 1 に Cu-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。また、表 1 に各スペクトルを元にした各成分のフィッティング結果を示す。Cu-K 吸収端スペクトルは、3 成分系(Cu , Cu_2O , CuO)でフィッティングすることができた。未反応の場合は、Cu 酸化物の割合が高く、 Cu_2O および CuO の合計で 75%を占めた。電解反応の進行に伴い、酸化物の割合は低下し、金属 Cu の割合が高くなる傾向が認められた。特に、電解反応時間9時間後では、金属 Cu の割合が 75%と高い値を示した。これは、初期の大部分の酸化物が還元され、メタル化したものと考えられる。

以上の結果、電解反応により Cu ナノ粒子中の Cu 成分が還元され、それらの金属成分の割合が高くなることから、 CO_2 還元活性発現のメカニズムの一つとして、電解による Cu 酸化物のメタル化であることが分かった。

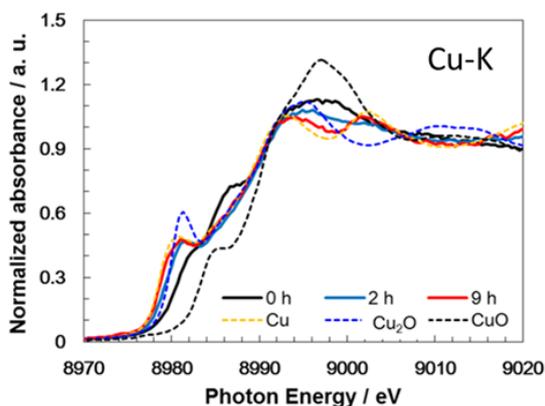


図1. Cu-K 吸収端の XANES スペクトル

表1. 各成分のフィッティング結果

Electrolysis time	Cu components		
	Cu	Cu_2O	CuO
0 h	0.25	0.39	0.36
2 h	0.41	0.45	0.14
9 h	0.75	0.19	0.06

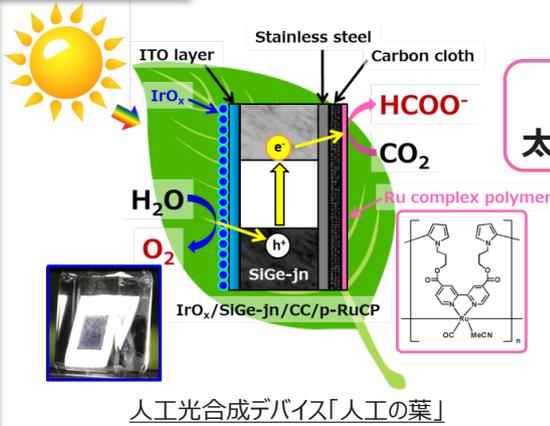


Cuナノ粒子の電子状態解析

(株)豊田中央研究所 ○小坂悟 高橋直子 鈴木登美子 磯村典武 森川健志

背景

低炭素社会の実現 → CO₂の資源化(リサイクル)が有効



人工光合成デバイス「人工の葉」

解決策

世界初実証(2011)
太陽光変換効率:4.6%(2014)

人工光合成

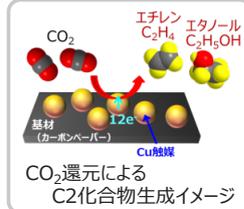
太陽光と水で、CO₂から有機物(ギ酸)を生成

課題

化学工業的に有用な化合物への変換
多電子還元反応が可能な触媒開発

Cuナノ粒子に着目し、
優れた触媒活性の発見を見出した

CO₂還元活性発現のメカニズム解明
C2化合物の選択性向上を目指す



CO₂還元による
C2化合物生成イメージ

実験

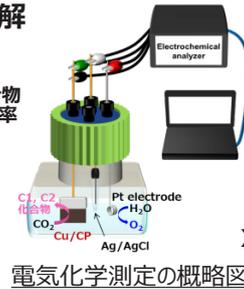
試料

XAFS分析

・Cuナノ粒子(平均約10nm)をCP※に担持した電極触媒を電解

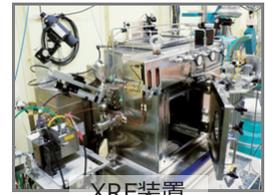
反応前(0h)
不活性型(2h)
活性型(9h)
C2化合物生成効率 ↑

・Cu化合物
Cu, Cu₂O, CuO
※CP:カーボンペーパー



電気化学測定の大略図

光源:SPring-8 BL16XU
入射X線エネルギー:
8.65~10.5keV
吸収端:Cu-K
ビームサイズ:縦0.2mm×横0.3mm
解析ソフト:Athena



XRF装置

XAFS分析

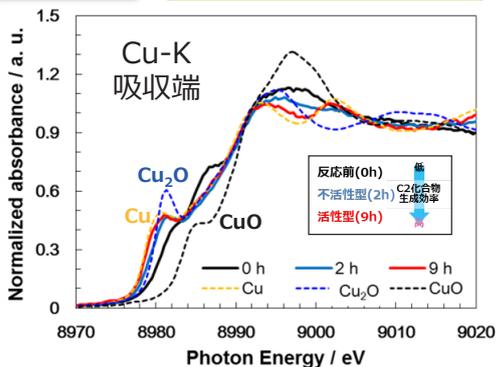
電解反応に伴う
Cuの化学状態の変化を調査



結果

XANESスペクトル

Cu成分のフィッティング



電解反応時間	Cu成分		
	Cu	Cu ₂ O	CuO
0 h (反応前)	0.25	0.39	0.36
2 h (不活性型)	0.41	0.45	0.14
9 h (活性型)	0.75	0.19	0.06

電解反応の進行に伴い
酸化物の割合は低下し、金属の割合が増加

まとめ

CO₂還元活性発現のメカニズムの一つとして、
電解反応によるCu酸化物のメタル化の可能性が示唆された
今後は、詳細な状態解析およびC2化合物選択性向上の検討を進める

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 伊勢 一樹 原田 康宏 高見 則雄

【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、チタニオブ酸化物 (TiNb_2O_7 : TNO) に着目し、開発を進めている。この材料の理論容量は 387 mAh/g であり、LTO 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、TNO 活物質について、高容量化の詳細なメカニズムの解析を行うため、充放電に伴う活物質の価数変化について調査した結果について報告する。

【実験】試験用のセルは、負極に TNO 活物質を用い、正極には三元系と呼ばれる $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 活物質を用いた。透過法による XAFS 測定を可能にするため、正極を 2 枚、負極を 1 枚使用してラミネートタイプのセルを作製した。可搬型の小型充放電装置を用いて、実際に充放電を行いながら XAFS 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、Nb-K 吸収端のスペクトルを取得した。二結晶分光器の Si(311)面を利用し、入射エネルギーはおよそ 18540~19790 eV の範囲で、連続的に分光器の角度を変化させるクイックスキャン (QXAFS) により測定した。価数を評価するための標準試料として、3 種類の Nb 酸化物 (NbO , NbO_2 , Nb_2O_5) を準備して、BN に希釈して錠剤成型し、測定に供した。

【結果と考察】標準試料のスペクトルにおいて、吸収量が 0.5 となるエネルギー位置を価数に対してプロットしたところ、直線性の高い関係式が得られ (Fig. 1)、この関係式を用いることで充放電中の Nb の価数変化を評価することが可能となった。次に、充電過程における Nb-K 吸収端 XAFS スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。充電過程では吸収端が低エネルギー側へシフトして価数が小さくなり、放電過程ではその逆の変化が見られた。標準試料のスペクトルと同様に、吸収量が 0.5 となるエネルギーを求め、Li 挿入量 ($\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$ における x) に対して、各充電状態における Nb の価数を求めた。詳細な解析結果は当日報告する。

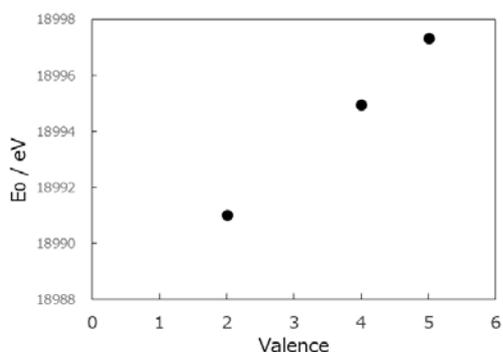


Fig. 1. The relation between Nb valence and absorption edge energy

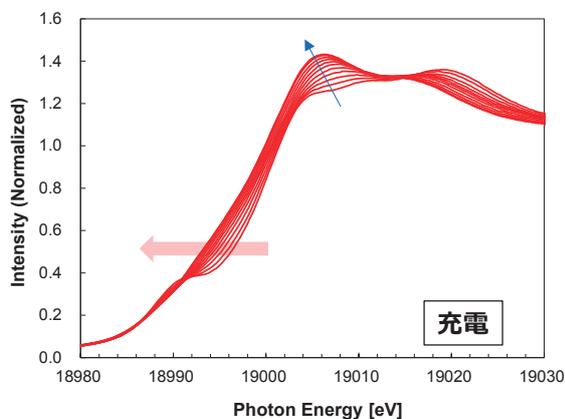


Fig. 2. Nb-K edge XAFS spectra in charging process

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



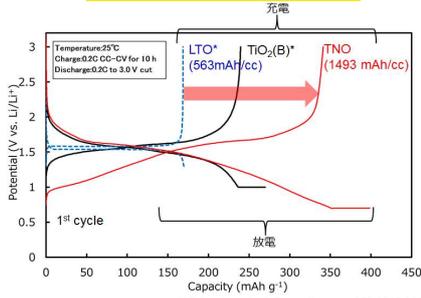
負極にチタン酸リチウム(LTO)を使用

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 ₂ O 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/cm ³)	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/cm ³)	580	1250	1680	837
電極電位 (V vs. Li ^{+/2})	1.55	1.6	1.6	0.2

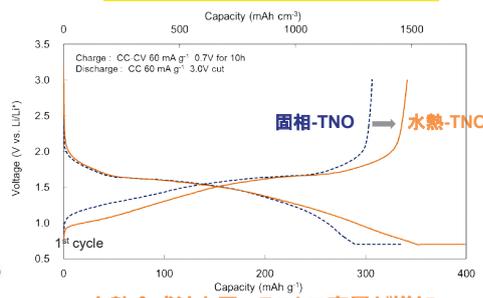
*1: 単位格子当たりの理論値
*2: 金属電極の平衡電位を0V基準にした電位

負極の充放電曲線の比較



TNOは体積当たりの容量がLTOの3倍

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

ラミネートセルを用いたoperando測定



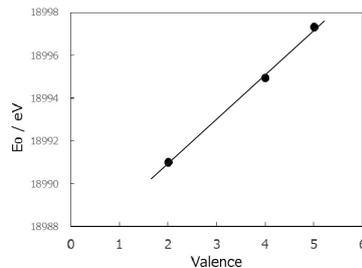
負極1層のラミネートセルを準備して
充放電しながらXAFSスペクトルを取得

結果および考察

標準試料を用いた価数の確認

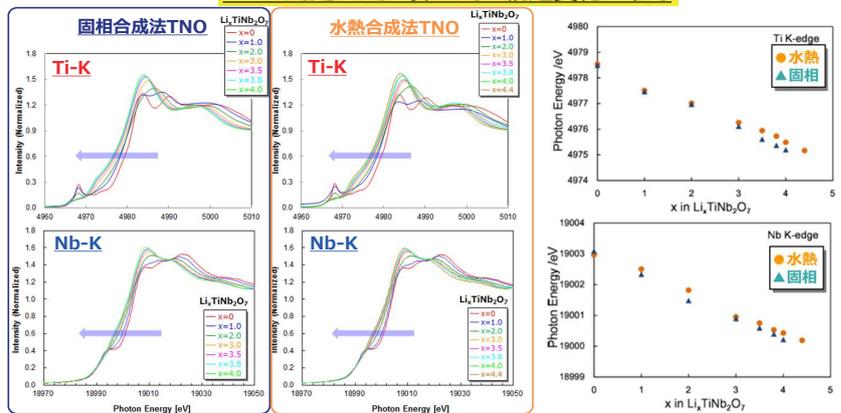
価数の標準試料として3種を準備

化合物名	価数
酸化ニオブ (NbO)	2価
二酸化ニオブ (NbO ₂)	4価
五酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅)	5価



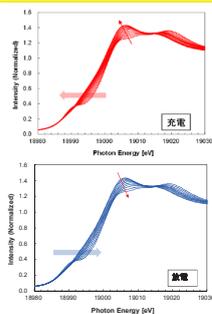
吸収量が0.5となるエネルギー位置を価数に対してプロットすると直線関係が得られた

XAFS測定によるLi挿入時の構造変化の確認

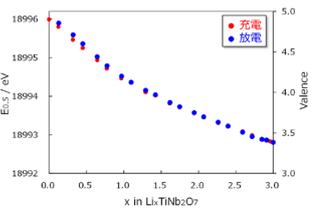


- ・固相/水熱合成品ともに 吸収端エネルギーはLi挿入量に対してほぼ線形に変化
⇒Ti, Nb元素において同時に価数が変化
- ・水熱合成品では x=4.0以上の領域においても線形変化が継続
⇒TNOにおいて4個以上のLi挿入が行われていることを示唆
(固相合成品ではx=4.0以上の挿入が困難)

operando XAFS測定による充放電時のNbの価数変化の確認



ラミネートセルを準備して充放電しながらXAFSスペクトルを取得



operando測定により
高精度な価数評価が可能に
⇒Nbは3段階で価数が変化

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
- ・operando測定: Li挿入量を変えた電極を準備して測定するよりも 高精度な価数評価が可能

今後はTiについてもoperando測定を行い
詳細な充放電メカニズムを明らかにする予定

HAXPES 解析における定量性評価

(株)東芝 研究開発センター 吉木昌彦

はじめに: 放射光を利用したHAXPES(硬X線光電子分光法)は、表面分析手法として普及している実験室XPS(X線光電子分光法)に比べて数倍以上の検出深さが得られるなどの特長を持ち、測定や解析方法ではXPSと共通する点が多いことから、産業界においてXPS以上に幅広い分野での応用が期待される。しかし、数10年にわたるデータや理論の蓄積があるXPSに比べると、標準スペクトルやケミカルシフト、相対感度係数などの基礎データが十分にそろっておらず、詳細な解析を行うのは容易ではない。特に原子数比や組成を求める定量解析は困難で、ピーク面積比を用いた定性的な解析にとどまる場合が多く、化学結合状態の解析もケミカルシフトに頼った帰属になりがちである。本研究では、Si系化合物をモデル試料としてHAXPESの定量解析を行い、その定量性を評価した。

実験: HAXPES測定にはBL16XUのHAXPES装置(電子分光器はVG SCIENTA R4000 Lens1 10 keV、検出器カメラは70 fps)を用いた。測定条件は、励起エネルギーが約7948 eV(測定回ごとにAu4f_{7/2}ピークで校正)、パスエネルギーが200 eV、スリットがcurved 0.5 mmで、全エネルギー分解能は約0.25 eVである。また、斜入射配置による高感度測定のため、X線入射角は全反射臨界角+0.5度、光電子検出角度は約89度とした。

結果: Fig. 1に、膜厚1~700 nmのSi基板上的SiO₂についてOとSiの原子数比を求めた結果を示す。原子数比はSiO₂由来のSi1sおよびO1sの各ピーク面積と、SiO₂(100 nm)/SiをO/Si=2の標準試料として実験的に得られた相対感度係数(RSF; Relative Sensitivity Factors)から算出した。膜厚50 nm以上の試料についてはO/Si~2であるのに対し、少なくとも10 nm以下では2よりも小さくなっており、膜厚がO1sの検出深さよりも小さくなるためと考えられる。実測RSFではピークによる検出深さの違いが考慮されており、対象の膜厚が検出深さ以下になると原子数比は本来の値からずれるため、検出深さが大きいHAXPESでは特に注意が必要である。一方、検出深さ以下の膜厚ではピーク強度が変化するため、検出器のリニアリティ(入力光電子数に対する線形性)も定量結果に影響を与えている可能性がある。そこで、SiO₂(9.4 nm)/SiについてX線強度依存を測定した結果、Fig. 2に示すようにO/Si比はX線強度に対して一定ではなく、30%以下で大きくなった。一般的な検出器の飽和が起こる場合、ピーク強度が大きいSi1sが先に飽和するため、X線強度が大きいほどO/Si比も大きくなるはずであり、飽和とは異なる原因で検出器のリニアリティが低下していると考えられる。当日はこのリニアリティ低下の原因について検討した結果も報告する。

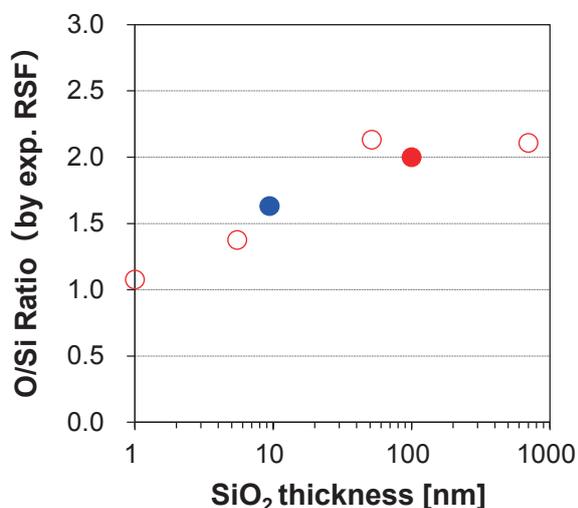


Fig. 1. O/Si ratios measured by HAXPES for SiO₂ films with thickness of 1-700 nm.

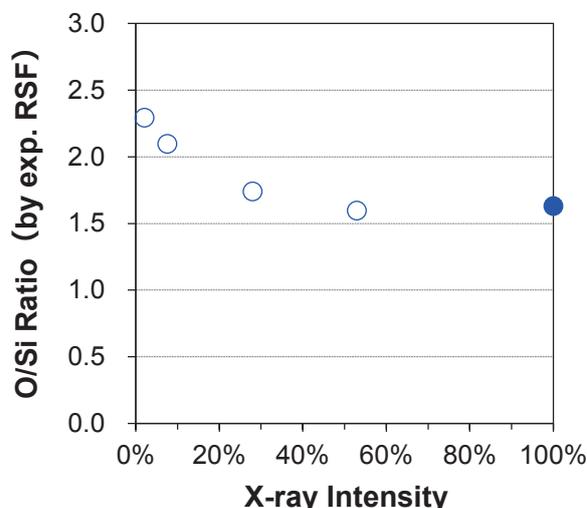


Fig. 2. X-ray intensity dependence of O/Si ratio for SiO₂(9.4 nm)/Si.

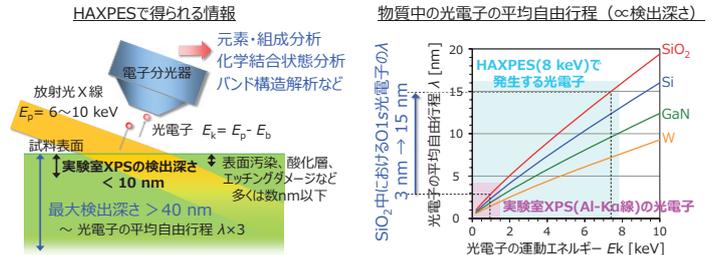
TOSHIBA

HAXPES解析における定量性評価

(株) 東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、藤井 景子、沖 充浩

はじめに

放射光を利用したHAXPES（硬X線光電子分光法）は、表面分析手法として普及している実験室XPS（X線光電子分光法）に対して数倍以上の検出深さが得られるなどの特長を持つ。しかし、数10年にわたるデータや理論の蓄積があるXPSに比べると標準スペクトルやケミカルシフト、相対感度係数などの基礎データが十分にそろっておらず、特に原子数比や組成を求める定量解析は困難である。本研究では、シリコン酸化膜をモデルとしてHAXPESの定量性を評価した。



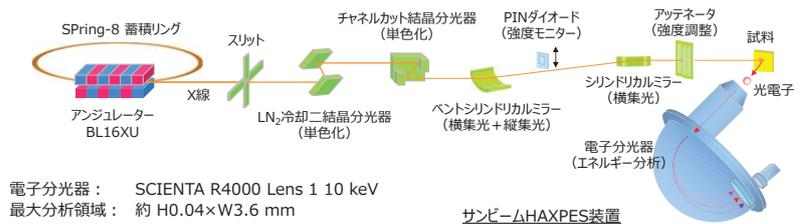
実験

■ 試料

シリコン熱酸化膜: SiO₂/Si基板
 酸化膜厚 t=1.0, 5.5, 9.4, 51.6, 100, 700 nm

■ HAXPES測定条件

ビームライン: Spring-8 BL16XU (サンビームID)
 励起エネルギー: 7947.40 eV (Au4f_{7/2} ピークで較正)
 ビームサイズ: H0.04×W0.04 mm @試料位置
 バスエネルギー: 200 eV (スリット curved 0.5 mm)



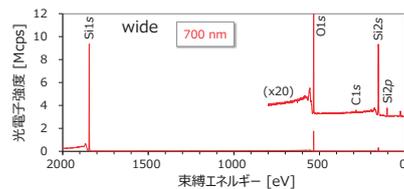
結果と考察

■ HAXPESスペクトル

・wide
 エネルギー補正、強度規格化なし

・Si1s, O1s
 エネルギー補正: O1s=533.0 eV
 強度規格化: 各ピーク面積

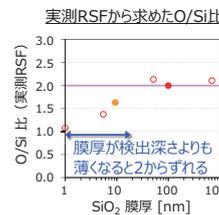
* Multiple Counting Factor : 25



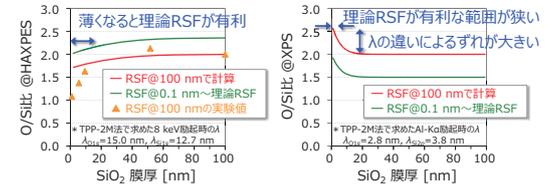
■ 相対感度係数 (RSF) による組成定量

・t100 nmから求めたO1sとSi1sの実測RSFを用いてO/Si比を算出
 ⇒ 膜厚10 nm以下の試料では、O/Si比が2より小さい
 ⇒ 実測RSFはSi1sとO1sのλの違いによる効果を含むため、検出深さより薄くなるほど、見かけのO/Si比のずれが拡大

・膜厚による見かけのO/Si比の変化をシミュレーション
 ⇒ λの違いを含まない理論RSFが有利な範囲はXPSよりも大きく、λの違いに由来するずれはXPSよりも小さい (但しピークに依存)
 ⇒ 10 nm以下ではO/Si比の実験値がシミュレーションより小さい



膜厚による見かけのO/Si比の変化 (シミュレーション)

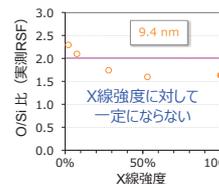


■ X線強度による定量値の変動

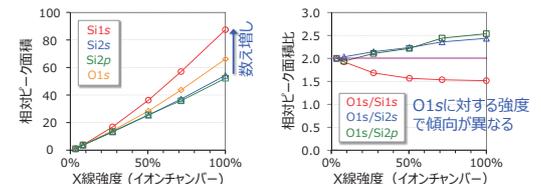
・t9.4 nmでO/Si比のX線強度依存
 ⇒ O/Si比はX線強度によって変動し、強度が弱くなると2に近づく
 ⇒ 実測RSFがX線強度に対して一定ではない

・t700 nmにおける光電子強度のX線強度依存
 ⇒ RSFが大きい光電子ピークではピーク面積が非線形に増大し、検出器の飽和による数え落としとは逆の「数え増し」の傾向
 ⇒ O1sとSi1s, Si2s, Si2pの各ピーク面積比もX線強度により変動し、O1sに対する強度 = RSFの大小により傾向が異なる

X線強度によるO/Si比の変動



t700 nmにおける光電子強度のX線強度依存



■ X線強度依存による定量精度低下の原因

・Si1sピーク両側のすその強度が、光電子強度が大きいかほど増大
 ⇒ 電子分光器内の2次元検出器のリニアリティがハレーションによって低下し、定量精度が低下したものと推定

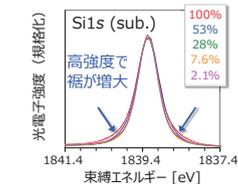
検出器カメラ上の光電子スポット

隣接するスポットの重なりで光電子と認識される

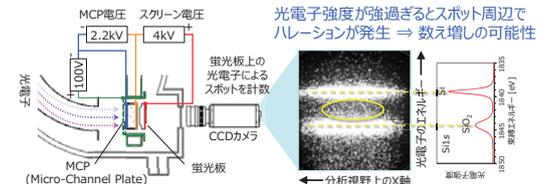
X線強度: 小 光電子: 少
 輝度が低く、光電子と認識されない画素

X線強度: 大 光電子: 多
 光電子と認識される画素

X線強度によるSi1sピーク形状の変化



電子分光器の2次元検出器に由来するリニアリティ低下の可能性



まとめ

■ シリコン酸化膜をモデルとしたHAXPESの定量性評価

・厚膜で求めた実測RSFを用いて、1~700 nmのSiO₂の組成を定量した。
 ・光電子ピークの検出深さ以下の膜厚では組成がずれ、定量精度が低下するため、検出深さの違いを考慮しない理論RSFの方が有利である。
 ・XPSに比べて理論RSFが有利な膜厚範囲は大きく、λによるずれも小さい。

■ 測定時のX線強度依存による定量精度の低下

・光電子検出強度が実際より非線形に増大する「数え増し」を確認した。
 ・光電子ピークの比はX線強度によって変動し、定量精度が低下する。
 ・「数え増し」の原因として、電子分光器内の2次元検出器におけるハレーションの影響が考えられる。