

S-09

2014A5080, 2014B5080, 2015A5080
BL16XU

放射光マイクロビーム X 線による高効率 LED 発光層の評価

日亜化学工業株式会社 榊篤史, 宮野宗彦, 吉成篤史, 川村朋晃

はじめに: III-V 族窒化物の中で InGaN 系半導体を中心とする材料は, LED や LD, 太陽電池などのオプティカルデバイスのキー材料である[1]. 特に LED 光源について言えば, 今や照明や液晶バックライトを始めとする, 環境に優しいグリーンデバイスとして世の中に充分浸透している. また青色 LED の発明が, 産業界に貢献した成果として 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した事は記憶に新しく, その発光効率の高さには目を見張るものがある. 青色に限らず LED の発光原理は, 発光層に注入された電子(エレクトロン)と正孔(ホール)が結合する事によるが, 過去, 青色 LED の実現が困難であった背景には, 発光層である InGaN 層の作製自体が困難であった事が挙げられる[2]. 青色 LED の商用化から 20 年以上が経た現在も尚, 温度特性(ジャンクション温度が上昇した際の効率低下)や, ドロップ現象(高電流注入時の効率低下)などの課題が残されており, それらを解決した LED を実現する為には, InGaN 層の成長状態を詳細に把握する事が重要である. 我々は放射光マイクロビーム X 線による In の蛍光マッピング測定により, InGaN 発光層の状態を視覚的に評価する事に成功したので報告する.

実験: BL16XU に設置されたマイクロビーム形成装置を用いて, 以下の要領にて実験を行った.

試料はサファイヤ基板に n-GaN 層を数 μm 成長させ, その上に活性層の基本構造となる, InGaN/GaN 多重量子井戸を 9 ペア成長, 続いて p-GaN 層を成長させた物を用いた.

X 線の入射エネルギーは 9keV, KB ミラーにて, たて $\approx 0.6 \mu\text{m}$ / よこ $\approx 0.8 \mu\text{m}$ に集光した X 線を試料に直入射させ, 試料から出てくる In L 蛍光 X 線(In L α : 3287eV, In L β : 3487eV)を, 大口径 SDD 検出器(面積 80mm²)にて, 1 点あたり 5 秒積算にて収集した. この時, 空気中のアルゴン(Ar K α : 2958eV)による影響を排除するためチャンバを自作し, 試料と検出器先端を He 雰囲気を満たす事で測定の工夫を行った[3]. 試料は 2 μm ステップにて走査させ, 100 μm 以上のエリアについて 2 次元マッピング測定を実施した.

結果: 図 1 にマイクロビーム X 線による InGaN 層からの In L 線蛍光マップを示す. 特異的な模様を示しており, 面内で均一な分布を有していない事が即座に見て取れる. 直感的には, In の強度分布が存在する事から, 20~30 μm サイズの In 元素凝集を持つ事が推察される. この模様の要因として, InGaN 層成長時における下地の結晶性との関係性に着眼しており, 当日は LED の発光特性, PL や CL などの光学特性との関係性についても併せて報告する.

- [1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol,
Blue Laser Diode (Springer, Heidelberg, 2000) 2nd ed.
[2] S. Nakamura, T. Mukai,
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L1457-L1459
[3] 榊ほか,
サンビーム年報・成果集 Vol. 2 (2012) pp. 56-59

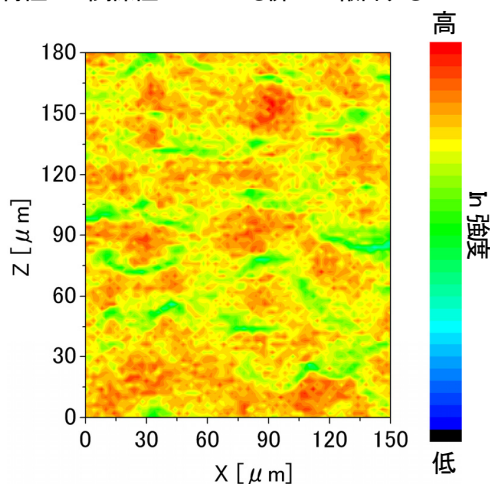
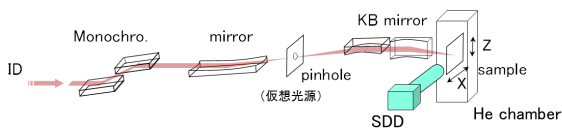


図 1

～実験概要～

SUNBEAM @BL16XU マイクロビーム形成装置



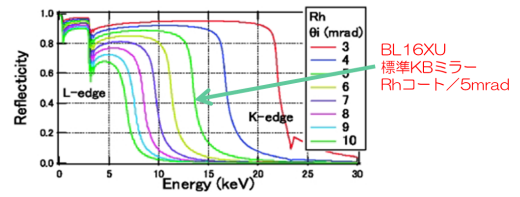
・ 試料2次元走査, 蛍光X線を検出

・ 実験条件

- ① 選択エネルギー (KBミラー反射率)
- ② Heチャンバの効果 (低エネルギー蛍光X線)
- ③ KBミラー集光 (ビームサイズ)

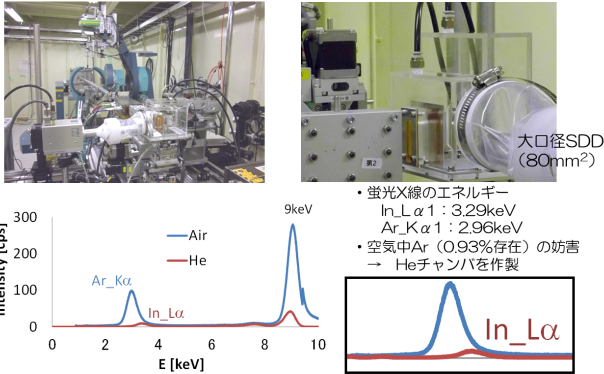
～実験詳細① (選択エネルギー)～

KBミラーを用いたマイクロビームX線の形成



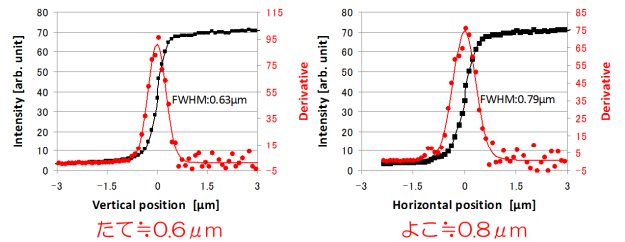
- ・ 蛍光X線のエネルギー
 In_Kα1 : 24.21keV
 In_Lα1 : 3.29keV
 Ga_Kα1 : 9.25keV
- ・ ミラー反射率より In_Kは不可
- ・ In_Lを利用
- ・ 入射X線 9keVを選択

～実験詳細② (Heチャンバの効果)～



～実験詳細③ (KBミラー集光)～

ナイフエッジ法によるビームサイズ評価

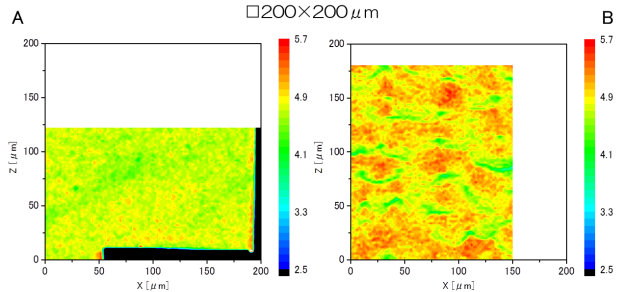


試料側 2μmステップにてX-Zの2次元走査
 蛍光X線 1点あたり5秒積算にて収集

～試料～

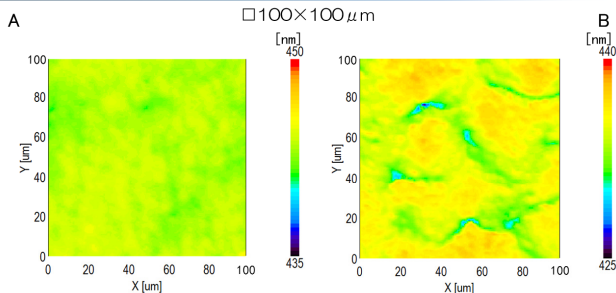
A	p-GaN ≒ 170nm	XRD結果	p-GaN ≒ 170nm	B
	InGaN/GaN ≒ 3nm/4nm 9QWs, Inx ≒ 0.13		InGaN/GaN ≒ 3nm/4nm 9QWs, Inx ≒ 0.11	
	n-GaN ≒ 5 μm		n-GaN ≒ 13 μm	
	Sapphire substrate		Sapphire substrate	
	ωRC半値幅		ωRC半値幅	
	(002) 250秒		(002) 50秒	
	(102) 250秒		(102) 140秒	

～結果 マイクロXRFマップ～



2μmステップにて測定, In_L蛍光X線強度範囲は揃えてある
 AB共にパターン(Δ)が出現, 様子が異なる

～結果 PLによる波長分布評価～



1μmステップにて測定, λ: 波長範囲幅を揃えてある
 空間分解能 ≒ 0.5 μm, 励起LD: 出力 ≒ 2mW, λ = 405nm, RT

～まとめと今後の課題/計画～

- ◆まとめ
 - ・ 放射光マイクロビームX線を用いた蛍光マップ測定を実施
 高効率LEDの要である, InGaN発光層の評価
 In_K線は不可, In_L線の蛍光を利用 (低エネルギー)
 HeチャンバによりArの影響を抑えた
 結果, InGaN発光層の状態を直接的に視覚的評価が可能に
 (μmレベル, 非破壊)
 - ・ In蛍光マップとPL波長マップの同一箇所を評価 (FIBマーキング)
 構造と波長との重ね合わせは, 従来行われていなかった (今回初)
 In強度と波長の関係から, 発光機構を明確にできる
 下地の結晶性違いによる, InGaN成長メカニズムの推察
- ◆課題/計画
 - ・ 駆動系がピエゾ素子に更新 (@BL16XU, ポスター発表 P-63)
 より高精度&高速のマッピングが期待される
 - ・ LED諸特性との相関, より小さいエリア (nmレベル) での調査

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

日亜化学工業株式会社 吉成 篤史, 宮野 宗彦, 榎 篤史, 川村 朋晃

はじめに: III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする発光デバイスは市場分野の拡大に伴い、多くの企業が更なる発光特性向上を目指して精力的に研究が行われている。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いる[1]。さらなる性能向上には InGaN の組成揺らぎと量子効率との相関の解明が必要不可欠であり、本課題では偏光 XAFS と FEFF を用いた手法により In 原子の局在化の可視化を行った。

偏光 XAFS とは偏光した X 線を用いて単結晶のように結晶性の高い材料を測定した場合、X 線の吸収確率は結合方向と偏光ベクトルのなす角 θ_i の関数となり、有効配位数 N^* は次のように定義される。

$$N^* = 3 \sum_i \cos^2 \theta_i$$

したがって、試料に対して様々な角度で入射することで、XAFS の振幅依存性を測定することができ、結合方向に関する情報を得ることが可能となる[2]。さらに得られた解析値を基に FEFF を用いて XAFS スペクトルシミュレーションを実施することで、LED デバイス中の InGaN 結晶の In 分布の可視化を試みた。

実験/シミュレーション: 試料としてサファイア基板上に MOCVD 法によって成膜された InGaN/GaN を用い、ビームライン BL16B2 にて In K 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。偏光方向は GaN 結晶の m 面垂直かつ c 面平行偏光、m 面平行かつ c 面平行偏光、m 面平行かつ c 面垂直偏光となるようにサンプルを設置した(図 1)。スペクトル解析結果を基に InGaN クラスターの座標を最小二乗法、標準偏差等の関数を用いて算出し、In 配位数・置換場所の異なる種々の InGaN クラスターを作成し、多重散乱計算コードである FEFF を使用し、偏光方向を考慮したスペクトルシミュレーションを行った。

結果: 偏光 XAFS 測定によって得られた EXAFS 振動スペクトルを図 2 に図示した。偏光方向の違いによりスペクトルが異なり、各面の情報が強調されていることがわかる。さらに得られた In-In 配位数と In-N、In-In、In-Ga 間距離を用いて設計した In 分布の影響により歪をもった InGaN クラスターが図 3 である。当日は詳細な可視化の流れ、活性層膜厚に対応させた大きな InGaN クラスターなどについて紹介する。

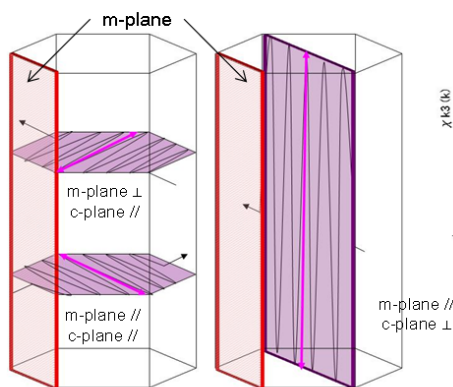


Fig.1 Direction of polarization.

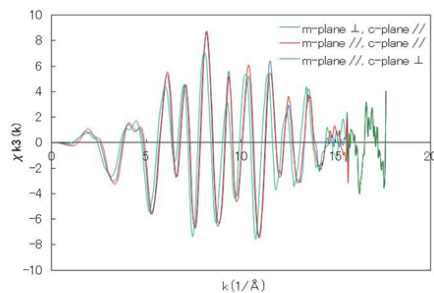


Fig.2 Spectrum of polarization XAFS.

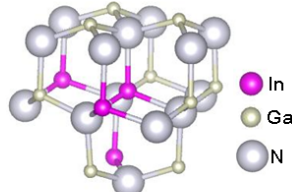


Fig.3 InGaN crystal with strain.

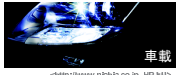
[1] H. Jeong, H. J. Jeong, H. M. Oh, C. H. Hong, E. K. Suh, G. Lerondel & M. S. Jeong, Scientific Report. (2015)

[2] 宇田川康夫 編著, “X 線吸収微細構造”, 学会出版センター, 1993, p. 152

背景・目的

➢ III-V族窒化物半導体LED: InGaN

- 格子不整合(GaN/AlN 2%, GaN/InN 11%)
 - 高密度貫通転位(約 $10^{10}/\text{cm}^2$)
 - 歪によるピエゾ電界
 - 再結合確率の低下



車載
©2015/WWW.AZBIL.CO.JP HPより

➢ In局在化が発光特性に大きく関与

**偏光XAFS法とFEFFを用いて
InGaN結晶中のIn局在化を可視化**

偏光XAFS実験

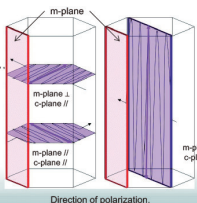
➢ 偏光XAFS法: 偏光したX線を様々な方向からサンプルに照射することでX線吸収確率を制御し、結合方向の情報を得る

$$N^* = 3 \sum_i \cos^2 \theta_i$$

N*: 有効配位数
θ: 結合方向と偏光ベクトルのなす角

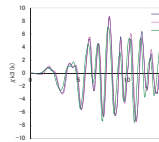
➢ SUNBEAM [BL16B2]

- 蛍光XAFS(In-Kα)
- 19素子Ge半導体検出器(キ)
- 偏光方向(InGaN: P63mc)
 - m面垂直c面平行偏光
 - m面平行c面平行偏光
 - m面平行c面垂直偏光

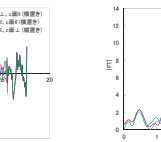


XAFS解析結果

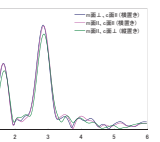
m面垂直c面平行偏光



m面平行c面平行偏光



m面平行c面垂直偏光



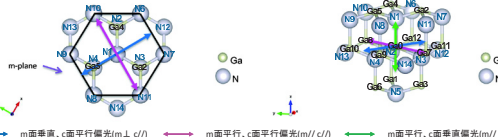
In-N		In-Ga		In-In	
距離(Å)	R-factor	距離(Å)	R-factor	距離(Å)	R-factor
m- 4.000	2.050	2.525	3.45	3.21	3.000
m- 4.000	2.079	1.021	3.30	3.24	2.70
m- 4.000	2.111	0.122	3.30	3.31	2.200

※ N配位数をc面上に固定して解析

InGaNモデルの作成 -1-

➢ 各偏光方向の有効配位数の導出

- 第2近接原子までのGaNモデルをFEFFシミュレーション(初期値は文献値)

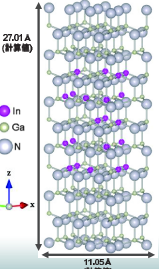


原子種	r-1近接原子数	r-2近接原子数	有効配位数
In	207	2000	2000
Ga	207	2000	2000
N	207	2000	2000
In-Ga	188	2000	2000
In-N	188	2000	2000
Ga-N	188	2000	2000
In-Ga-N	188	2000	2000
In-N-Ga	188	2000	2000
Ga-N-In	188	2000	2000
N-Ga-In	188	2000	2000

InGaNモデルの作成 -2-

➢ 導出した有効配位数から測定結果を再現

- ランダムにInを配置し、有効配位数を計算
- 解析値に近いモデルを決定

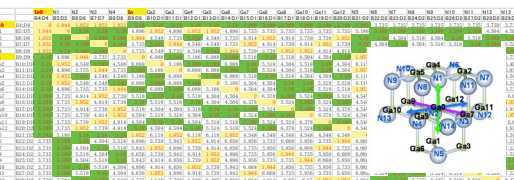


27.01 Å (計算値)
11.05 Å (計算値)

- ✓ In原子数 21個
- ✓ Ga原子数 96個
- ✓ N原子数 130個
- ✓ クラスター組成 $\text{In}_{0.175}\text{Ga}_{0.825}\text{N}$
- ✓ 構成モデル
 - 6配位モデル 0個
 - 5配位モデル 0個
 - 4配位モデル 0個
 - 3配位モデル 16個
 - 2配位モデル 5個
 - 1配位モデル 0個
- ✓ 各偏光方向の配位数(解析値)
 - m面垂直c面平行 2,596(2,600)
 - m面平行c面平行 2,843(2,700)
 - m面平行c面垂直 3,048(3,000)

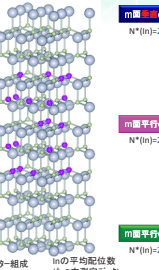
InGaNモデルへの原子間距離反映

➢ 各構成モデルへXAFS解析結果から得られた原子間距離を反映



- m面垂直c面平行 ⇒ In-N-w, In-n-w, In-Ga-w
- m面平行c面平行 ⇒ In-N-w, In-n-w, In-Ga-w
- m面平行c面垂直 ⇒ In-N-t, In-n-t, In-Ga-t

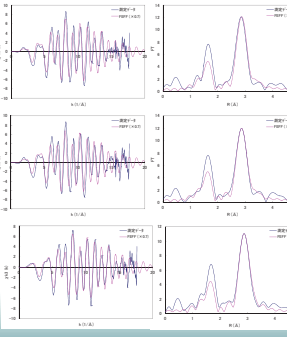
偏光XAFS, FEFFによる可視化



クラスター組成 $\text{In}_{0.175}\text{Ga}_{0.825}\text{N}$

Inの平均配位数 (kα内測定子-N)

In原子の数: 21 座標最適化前
Ga原子の数: 98 m // c // : 2.596 (2,600)
N原子の数: 130 m // c // : 2.643 (2,700)
m // c // : 3.048 (3,000)



m面垂直c面平行偏光
 $N^*(m) = 2.571(0.029)$

m面平行c面平行偏光
 $N^*(m) = 2.667(0.033)$

m面平行c面垂直偏光
 $N^*(m) = 2.926(0.074)$

まとめと今後

➢ まとめ

- 偏光XAFS測定データとFEFFを用いてInGaN結晶中のIn分布の可視化に成功
- In局在化の情報を視覚的に得ることができる

➢ 今後

- 他の単結晶材料や様々な膜厚に対応させる
- モデル拡張による組成の選択制向上

薄膜中微量不純物の蛍光 X 線分析

(株)豊田中央研究所 小坂悟、高橋直子、野崎洋

はじめに: 自動車材料にはさまざまな薄膜が用いられる。例えば、電子デバイス部品には微細化・高集積化などを達成するための機能性薄膜が使用され、摺動部品には耐摩耗性、潤滑性、耐食性などを向上させるための表面改質薄膜が使用されている。薄膜は主に CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学気相法) や PVD (Physical Vapor Deposition : 物理蒸着法) により成膜されるが、いずれの方法を用いた場合でも、成膜中に膜内へ不純物が混入すると、機能低下や耐久性の低下などが起こることが懸念される。また、基板表面に不純物が付着していても、膜の均質性が損なわれたり、剥離等の問題が生じるため、薄膜内部や薄膜基板表面における不純物の管理を目的とした定量分析が重要である。そこで、不純物に対して高感度で、且つ定量が可能な、放射光を用いた全反射蛍光 X 線分析 (SR-TXRF) の感度と定量精度を調査した。本実験では、希ガスを除く B から Ca までの軽元素の定量下限の調査を試みた。

実験: 実験には、高純度の窒化ホウ素粉末またはアルミナ粉末に各軽元素を含有する高純度試薬を混合し、10、100、1000 mass ppm になるよう調整したペレットを供した。SR-TXRF 分析は SPring-8 の BL16XU にて実施した。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 12keV、入射角 1.5°、ビームサイズ縦 0.1mm × 横 12mm 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) により分析した。なお、積算時間は最大 100 秒/点とした。

結果: 図 1 に Ca 含有試料における Ca K α の蛍光 X 線スペクトルを示す。Ca を 10ppm 含有する試料で、4cps の Ca K α 蛍光 X 線が検出されたことから、Ca の検出下限は、1 mass ppm 程度と見積もられた。また、Na から K までの軽元素については、1~10 mass ppm 程度の検出下限であることが分かった。なお、B から F までの軽元素については、S/N が低く蛍光 X 線の信号が得られなかったり、コンタミネーションとの識別が困難であった理由から、今回の実験においては定量限界が不明であった。今後、測定条件や試料の作製方法を検討する必要がある。

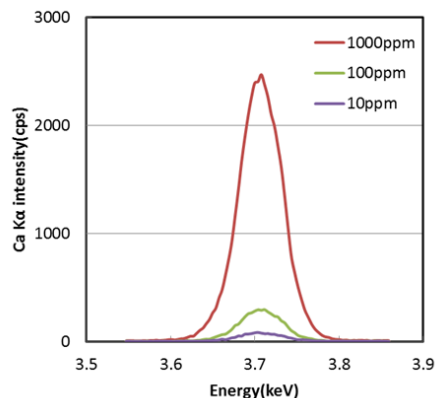


図1 Ca含有試料におけるCa K α の蛍光 X線スペクトル

背景

自動車材料には、様々な**薄膜材料**が用いられている

機能性薄膜 → 電子デバイス部品の微細化・高集積化を達成
 表面改質薄膜 → 摺動部品の耐摩耗性、潤滑性、耐食性の向上



課題：
不純物

膜内への混入 → 機能性・耐久性低下
 基板表面への付着 → 膜の均質性低下や剥離

薄膜内部や基板表面の
不純物管理が必須

- XPS** 表面敏感・定量性高いが、感度不足
- ToF-SIMS** 表面敏感・高感度だが定量性低い
- EPMA** 定量性高いが、分析深度深く試料損傷有り
- XRF** 定量性高いが、分析深度深い

薄膜や基材表面の不純物管理に適さない場合が多い

分析技術
を確立



品質確保

SR-XRF

高感度
斜入射で表面敏感
定量が可能

実験

SR-XRFの実力把握
 標準試料を用いて、
 軽元素(B~Ca)の検出下限を調査

試料

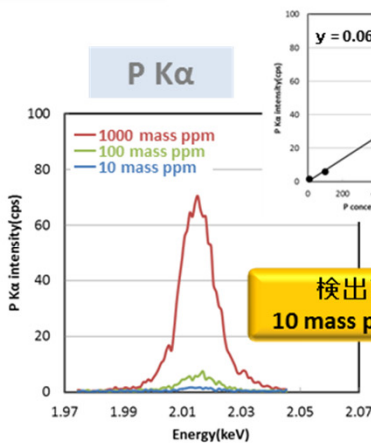
高純度の窒化ホウ素粉末またはアルミナ粉末に
 各軽元素を含有する高純度試薬を混合し、3水準
 (10、100、1000 mass ppm) のペレットを作製

SR-XRF分析

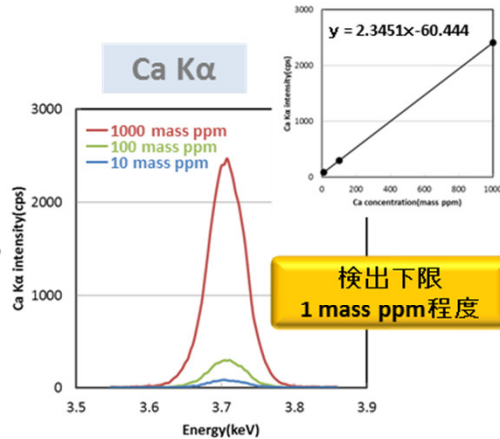
光源：SPring-8 BL16XU
 X線入射エネルギー：12keV
 X線角度：入射1.5°
 ビームサイズ：縦0.1mm×横12mm
 積算時間：100秒/点(最大)
 ※波長分散法により測定

結果

Na~K



Ca Kα



B~F

・S/Nが低い
→ 未検出
 ・コンタミ
→ 識別困難
 ↓
 検出下限不明

薄膜試料中Na~Kの検出下限は、1~10 mass ppm程度

課題

分析条件の最適化

軽元素の高感度分析を目指して、分析条件の最適化を実施
 コンタミネーションの少ない、標準試料の作製方法を検討



S-12

2011B5370, 2012A5370, 2012B5370, 2013A5370
BL16B2

GaN 単結晶の転位の熱処理挙動解析

(株)豊田中央研究所 山口聡、朽木克博、広瀬美治、堀淵嘉代、加地徹、西川恒一

【背景】

GaNはLEDの基板材料として広く実用化されており、その特性からLEDだけでなくパワーデバイス材料としても期待されている。パワーデバイスの電気特性の向上にはGaN結晶中の低転位化が必須であり、そのためには高品質な単結晶が必要である。また高品質なGaN基板においても、デバイス作製プロセス中で信頼性を低下させるような変化が発生する可能性も考えられ、プロセス中の変化を把握することは信頼性向上に向け極めて重要な情報となる。今回、エピタキシャル成長のプロセスの影響を把握するため、アモナーマル法で作製されたバルクGaN基板およびその上に成膜したGaNエピタキシャル膜についてX線トポグラフィ観察および透過電子顕微鏡観察を行った。

【実験】

試料はアモナーマル法で作製された GaN 基板を用いた。エピタキシャル成長の影響を観察するため、同一基板にMOVPE法で5 μm 程度のエピタキシャル成長前後の観察を行った。

X線トポグラフィ実験はSPring-8 BL16B2で行った。表面反射法を用いて表面付近の結晶欠陥を観察した。入射X線エネルギーは9.02keV、回折面は11-24を用いた。観察された転位について、詳細な観察を行うためにTEM観察を行った。

【結果】

得られたトポグラフィを図1に示す。GaN基板のトポグラフィには白い丸状の欠陥像が確認され、大きめのもの(10-30 μm)は貫通らせん転位、小さめのもの(10 μm)は貫通刃状転位に対応すると考えられる。エピタキシャル成長後の同じ場所のトポグラフィでは、貫通らせん転位の白丸は30-70 μm に巨大化し、貫通刃状転位は黒く面内に張り出したコントラストへと変化した。この変化は少なくとも歪み場が空間的に広がったためと考えられる。エピタキシャル成長を行わず、そのプロセスと同様の熱処理を行った GaN 基板でもこの転位像の変化は確認され、熱処理によって転位が変化したことが示唆された。

上記で確認された転位について、TEM観察を行った(図2)。エピタキシャル膜の貫通転位は真っ直ぐであるが、基板中では複雑に湾曲していた。TEM内で傾斜させて観察したところ、湾曲した転位はつるまき状であり、低転位密度の金属やSiで報告されている加熱時に転位と空孔の相互作用で形成される「つるまきパネ状転位」と推測された。また、空孔の生成も認められた。今回の結果から、エピ膜成長後に発生したつるまき転位や空孔は低転位・高品質な単結晶の特徴であり、GaNの結晶品質が飛躍的に向上した証拠と考えられる。

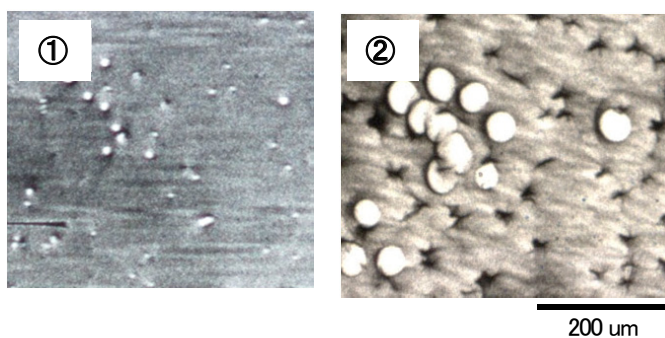


図1 GaN 基板の X 線トポグラフィ拡大像(同一の場所)

① エピ成長前、②エピ成長後

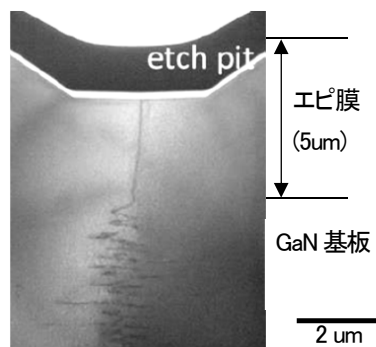


図2 エピ成長後の断面 TEM 像

目的

窒化ガリウム

- ・光デバイス：実用化済み（2014年ノベル賞）
- ・パワーデバイス：**高品質結晶**でないとNG

↓ 結晶欠陥の**低減や無害化**が必須

アモ/サーマル法による**高品質単結晶**

GaN基板に存在する欠陥の把握

【最終目標】欠陥とデバイス特性の相関を調査し、必要な結晶品質の明確化

	IC-FET モークアップ (μV)	結晶成長 速度 (μm/min)	モークアップ 厚さ (nm ² /V/μs)	電子移動 度 (×10 ⁴ cm ² /s)	熱伝導率 (W/cm ² /K)
Si	1.1	0.3	1350	1	1.5
4H-SiC	3.26	2	650-720	2	4.5
GaN	3.39	3.3	900	2.5	2.1

TOYOTA CRDL, INC.

実験方法

試料

アモ/サーマル法で作製したGaN基板

- ・試験A[エビ成長] ①基板 → ②エビ成長後(5μm)
- ・試験B[熱処理のみ] ①基板 → ②熱処理後

測定方法

①放射光トポグラフィ

Spring-8 BL16B2
表面反射法 11-24回折 or 0008回折

②断面の透過型電子顕微鏡観察
エッチング後にFIBマイクロサンプリング

TOYOTA CRDL, INC.

結果 [試験Aのトポ観察]

エビ膜
基板

①基板 → ②エビ成長後

エビ成長 (同一箇所)

再通らせん転位 (TSD)

貫通刃状転位 (TED)

TSD: 5×10^3 個/cm²
TED: 1×10^5 個/cm²

- ・欠陥像が巨大化 (TSD: ①約20μm → ②約50~100μm)
- ・TED位置に線状欠陥像の出現

TOYOTA CRDL, INC.

結果 [試験Aの断面TEM観察]

エビ膜
基板

エビ成長後のサンプルを断面TEM観察

トポ像

エッチヒット像

g=0008

TSD

TED

Edge dislocation

g=11-20

g=0002

Mix dislocation

Mix dislocation

Mix dislocation

- ・基板中は貫通転位が蛇行【つる巻きバネ状転位】
→歪み場が空間的に広がり転位像巨大化
- ・エビ膜中は直線

TOYOTA CRDL, INC.

結果 [試験Bのトポ観察]

基板

熱処理のみでの変化 (エビ成膜なし)

熱処理パターン1

①基板 → ②熱処理後

アニール内容: 950°C 10min

熱処理パターン2

①基板 → ②熱処理後

アニール内容: 950°C 10min + 990°C 60min

高温処理後と顕在化

エビ成膜なしでも、熱処理によって巨大化、線状欠陥像出現
→ つる巻きバネ状転位は熱処理によって出現

TOYOTA CRDL, INC.

まとめ

アモ/サーマル法のGaN基板のX線トポグラフィ観察とTEM観察を行った。

- ・トポ観察：熱処理によって転位像が変化する現象 (TSD: 巨大化、TED: 線状欠陥出現) を捉えた。
- ・TEM観察：基板内でする巻きバネ状転位が確認された。転位と空孔の相互作用で形成したと考えられる。
- ・エビタキシャル成長なしでも同様の結果であった。

より鮮明に観察するために

- ・入射X線の強度均一化
- ・BL16B2では各コンポーネントの汚れによりビーム強度不均一
- ・記録媒体の改善

TOYOTA CRDL, INC.

S-13

2013B5070, 2014A5072, 2014B5072
BL16XU

微小角 X 線散乱(GIXS)による DLC 膜の構造解析

株式会社豊田中央研究所 伊関 崇、山口 聡、小澤康弘、宇山 健

はじめに:

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は非晶質構造を有する薄膜であることから、動径分布関数が得られる GIXS 測定は有用な手法と考えられる。今回、成膜条件の異なる DLC 膜を合成し、GIXS によりこれらの構造解析を実施した。

実験:

〔試料〕メタンを原料とするプラズマ CVD において、高周波投入電力(500~1500W)を変化させ、Si 基板上に3種類の DLC 膜を被覆した。

〔測定〕SPRing-8 BL16XU で out-of-plane の微小角 X 線散乱(GIXS)測定を実施した。試料の全反射条件を把握し、全反射状態で $2\theta = 5 \sim 125^\circ$ の範囲で走査した。入射 X 線エネルギーは 12keV、受光系はソーラースリットを使用し、試料周辺は空気による散乱光低減のため、カプトン製チャンバーで覆い He 雰囲気を保持した。検出器は YAP を使用した。

結果:

測定で得られた各 DLC 膜の X 線散乱スペクトル(図1)、スペクトルから導出した動径分布関数(図2)を示す。なお、500W の試料では散乱スペクトルに Si 基板の起因のピークが認められたため、動径分布関数にはそのピークデータは採用せず計算を実施した。

1. スペクトルは 500W で基板に由来するピークが認められるものの、いずれのスペクトルも結晶起因の鋭いピークは認められず、非晶質特有の散乱スペクトルを示した。
2. 動径分布関数においては、すべての試料で 1.5 Å、2.5 Å にダイヤモンドまたはグラファイト構造に由来する第1、第2隣接ピークが認められた。4 Å 以降は 1500W 条件の炭素膜でもいくつかの明確なピークが認められ、中距離秩序性が他の試料より増していることが分かった。ネットワーク構造を取りやすい 3 配位のグラファイト構造が関与していると推察される。

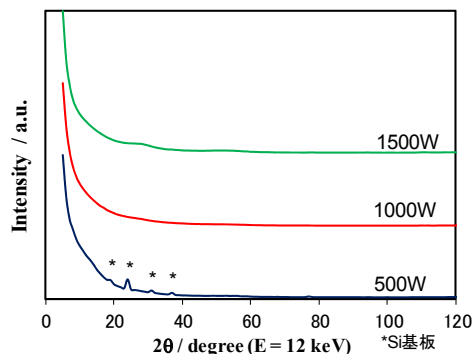


図1 各DLC膜のX線散乱スペクトル

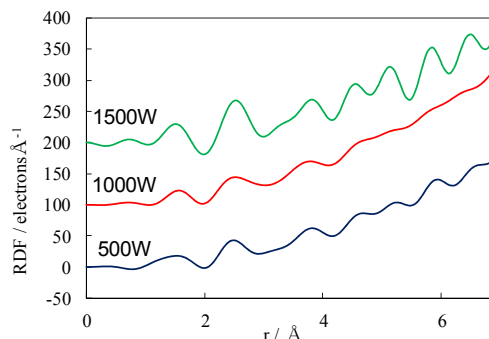


図2 各DLC膜の動径分布関数

【謝辞】

GIXS 解析用の IGOR マクロをご提供いただきました JASRI 佐藤真直博士に感謝いたします。

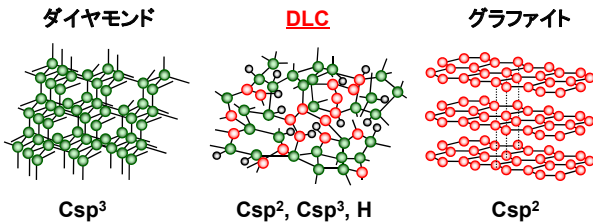
微小角X線散乱(GIXS)によるDLC膜の構造解析

(株)豊田中央研究所 伊関 崇

背景と目的

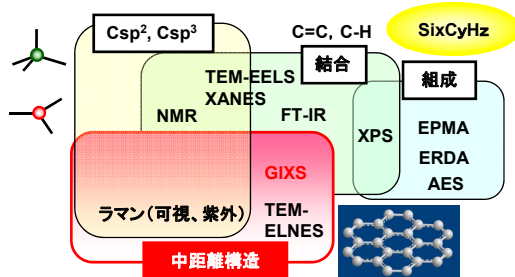
ODLC (Diamond-Like Carbon)

- ・主にCsp², Csp³, Hからなる共有結合性の非晶質炭素薄膜
- ・ダイヤモンドの耐摩耗性とグラファイトの潤滑性を兼備



- 【主な用途】**
- ・自動車・機械部品
 - ・工具・金型
 - ・ハードディスク
 - ・ペットボトルのガスバリア

ODLC の分析手法



中距離構造の解析における課題:
可視光ラマンではCsp²のみの定性的な秩序性に限定
目的: 全原子を考慮した定量的な構造解析を行う

○微小角入射X線散乱法 (GIXS*) *Grazing Incidence X-ray Scattering

◎基材に堆積した膜のみのX線散乱スペクトルが得られる

・強力かつ平行性の高い放射X線を基材に対して微小角(約0.1°)で入射

◎広範囲の動径分布関数が得られる

・X線散乱スペクトルから振動成分を抽出し、フーリエ変換

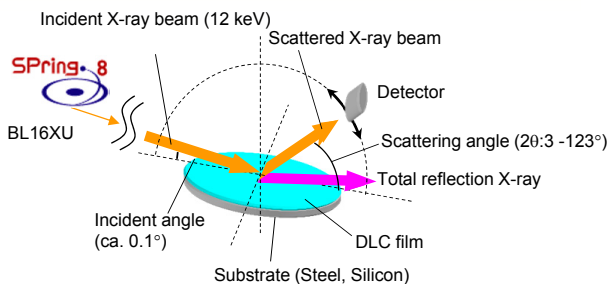


Fig. 1 Configuration of GIXS measurement.

結果と考察

【DLC膜のGIXS】

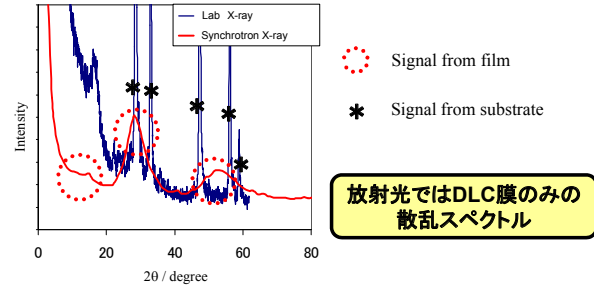


Fig. 2 X-ray scattering patterns of DLC (lab. vs synchrotron).

【Si含有DLC膜のRDF】

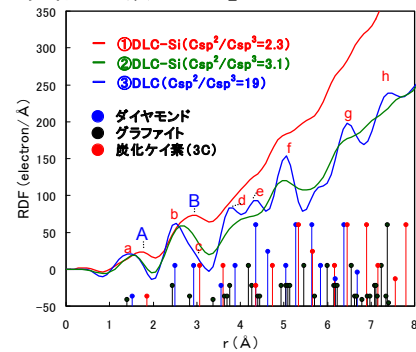
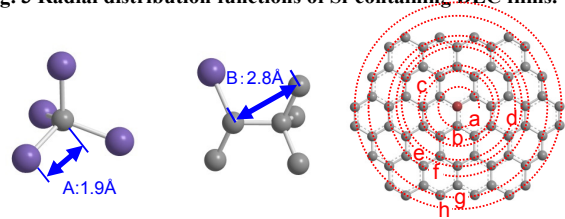


Fig. 3 Radial distribution functions of Si-containing DLC films.



Siにsp²のクラスター化を抑制し、非晶質性を高める効果

【DLC膜のRDF: 成膜時のRF出力の影響】

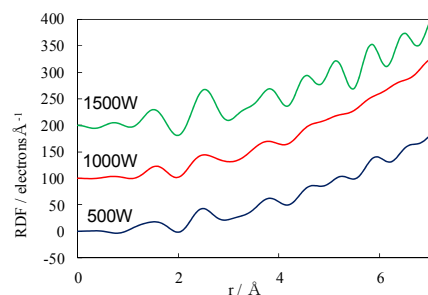


Fig. 4 Radial distribution functions of DLC films.

RF出力の増大によりsp²のクラスター化が促進

硬 X 線光電子分光法による ゲルマニウムスズ薄膜の深さ方向結合状態評価

(株)東芝研究開発センター 臼田宏治、高石理一郎、吉木昌彦

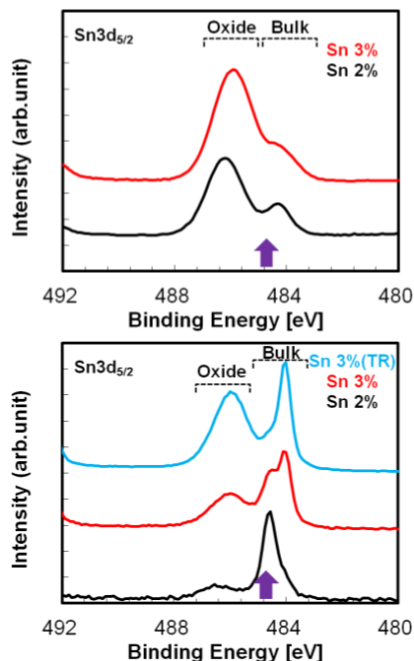
はじめに: GeSn 結晶薄膜は、Si に代わる高移動度チャネルやひずみストレッサーとして高性能トランジスタへの応用や、約 10atomic%を超える Sn 組成で生じるバンド構造変調を利用した光学素子の実現など、従来にない電子デバイスへの適用が期待されている。しかしながら、GeSn 中 Sn の固溶限界は1atomic%オーダとされ[1]、上記デバイス実現には、表面偏析を抑えた高品質薄膜の開発が必要である。即ち、%オーダで Sn 濃度を制御可能な結晶成長技術と、その僅かな Sn 濃度変化に応じた GeSn 薄膜中深さ方向構造変化を評価する手法の確立が不可欠である。ここに、放射光を用いた硬 X 線光電子分光法(HAXPES)[2]は、高励起 X 線エネルギー(8keV 程度以上)による大きな非弾性平均自由行程:IMFP(Inelastic mean Free Path)が特徴であり、XPS と比べてより深い検出深度が得られる為、偏析に関わる表面情報とその表面直下の薄膜中 bulk 情報とを、非破壊かつ一括で評価できると期待される。そこで本報告では、HAXPES による異なる Sn 濃度の GeSn 薄膜結晶の化学結合状態評価を試みたので報告する。

実験: HAXPES 測定は、励起エネルギー:7943.95 eV、光電子検出角度(TOA):~89.5 度、電子アナライザー:SCIENTA R4000、一方、比較用 XPS 測定は、Kratos AXIS ULTRA、線源:モノクロ Al K α (1486.7 eV)、TOA:90 度、で行った。GeSn 薄膜試料は、近年開発された(001)Ge 基板上に、低温かつ低残留 C 濃度成長が可能な原料[3]による MOCVD 成長(仕込み Sn 濃度:2 及び 3 atomic%狙い)で作製した。

結果: 上図に、Sn 濃度 2%狙い(黒線)と 3%狙い(赤線)の GeSn 薄膜試料の XPS(Sn3d_{5/2})スペクトルを示す。XPS は表面敏感な測定手法である為、高束縛エネルギー側に高強度の Sn 酸化ピークと低束縛エネルギー側に低強度の Sn-bulk ピーク(484.9eV、紫色矢印)とが観測された。両試料間のピーク形状差は小さく、明瞭な組成依存性は確認されなかった。次に下図に、同試料の HAXPES スペクトル(Sn3d_{5/2})を示す。上図とは異なり、Sn-bulk ピーク(紫色矢印)強度は、高束縛エネルギー側の Sn 酸化ピークより強く、表面直下の bulk 情報をより高感度に捉えている事が確認できる。更に、Sn 濃度 3%狙い GeSn 試料の Sn-bulk ピーク(赤線)にのみ、ピーク分裂が明瞭に確認された。そこで、モノクロ化された高平行度放射光の特徴を生かして、XPS よりも更に表面感度が高い全反射(Total Reflection: TR)測定を行ったところ(青線)、低束縛エネルギー側にのみピークが出現し、結果、Sn 濃度 3%狙い GeSn 試料(赤線)の分裂した高/低束縛エネルギー側ピークがそれぞれ GeSn 層/表面析出 Sn 層起因ピークであると帰結できた。即ち、HAXPES 評価の実施で、僅か%オーダの仕込み Sn 濃度変化に起因する GeSn 薄膜中深さ方向化学状態変化を、非破壊かつ詳細に評価可能と期待できる。

謝辞: GeSn 薄膜は、明治大学小椋研究室の須田さまに御提供頂いた。

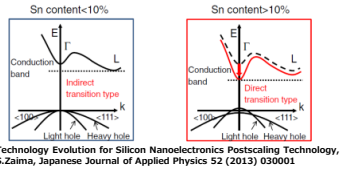
文献: [1] C. D. Thurmond et al., J. Chem. Phys. 25, 799 (1956). [2] M. Yoshiki et al., SPring-8 User Exp. Report, 2008B1852 (2009). [3] K.Suda et al., ECS J. Solid State Sci. Technol., 4 (5) (2015) 152.



GeSn 薄膜試料の XPS(上図)、及び HAXPES(下図) Sn3d_{5/2} スペクトル

硬X線光電子分光(HAXPES)法による、(株)東芝 研究開発センター、○臼田宏治、高石理一郎、吉木昌彦 ゲルマニウムスズ(GeSn)薄膜の深さ方向組成評価

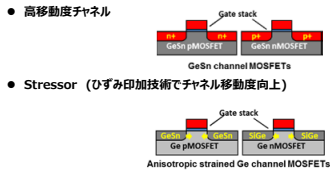
背景



Technology Evolution for Silicon Nanoelectronics Postscaling Technology, S.Zaima, Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 030001

- GeSnは、Sn濃度が凡そ10%を超える、間接遷移から直接遷移型半導体へと変化する。
- GeSn中Sn濃度が制御可能になれば、半導体デバイスや光学素子へ応用が可能。

デバイス候補



- 高移動度チャネル
- Stressor (ひずみ印加技術でチャネル移動度向上)
- トランジスタと光学素子 (光センサー、受光素子、導波路、発光素子) とを融合した、高機能デバイス

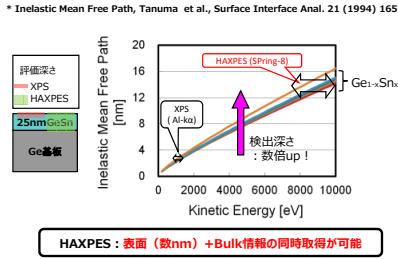
課題

- GeSnデバイス: Siに代わる次世代デバイス候補 > SiGe, Ge, III-Vなどと共に注目されている
- GeSn: 全導体ではない(共晶型) > Sn組成によっては、複数の相から構成される
- Sn固溶率: 低く、正確な値が不明(1.2, 或いは3%?) > GeSn中Snの構造情報は、材料設計に非常に重要
- 従来のGeSn成長: MBEが主流 > 産業利用(製造プロセス)には不利
- 実用化に向けた2つの課題
- LSI製造に適したGeSn結晶成長法と構造解析手法が必須

解決方法と狙い

- SUNBEAM, BL16XUにて、HAXPES装置が稼働開始！(2014年7月)
- LSI製造に適した新結晶成長が実現！(2014年) 新MO-CVD法でGeSn薄膜成長に成功: 明治大、小椋研 > 工業的に有利、安全、高精度エビが実現
- Sn濃度を煮えたGeSn薄膜試料を入手し、その物理的・化学的構造(結合状態)を、光電子分光法(HAXPES & XPS)で検討。

IMFP* for GeSn (Sn:0-100%)



試料

成長方法 有機金属化学気相成長(MOCVD) 法*
* K. Suda et al., ECS Trans. 64 (6), (2014) 697.
Ge原料: t-C₂H₅GeH₃, Sn原料: (C₂H₅)₂Sn
基板温度: 320℃
成膜圧力: 30 Torr
成膜時間: 120分
GeおよびSn原料供給量: 1.4E-04 mol/min.
キャリアガス: N₂

試料構造

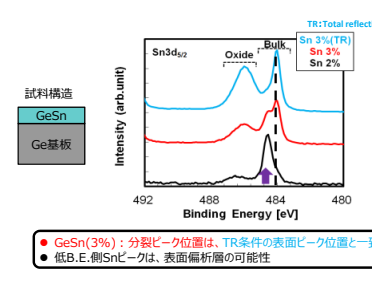
Sample	#1	#2	#3
GeSn	2%	3%	層析

試料厚: 2%試料(50-100nm), 3%試料(25nm)

HAXPES装置

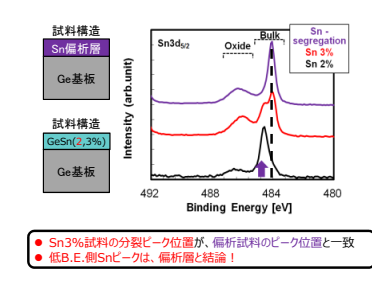
BL16XU (サンビームID)
励起エネルギー: 7943.95 eV
ビームサイズ: $\sim 0.05 \times 0.03$ mm @ 試料位置
光電子検出角: $\sim 89.5^\circ$ (X線視射角 $\sim 0.5^\circ$)
パルスエネルギー: 200 eV (スリット curved 0.5 mm)
電子アナライザー: SCIENTA RA4000 Lens1 10keV
分析領域: 約 0.05×0.04 mm (ライン状)

HAXPES (Sn3d_{5/2})



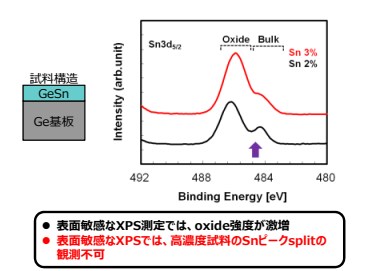
- GeSn(3%): 分裂ピーク位置は、TR条件の表面ピーク位置と一致
- 低B.E.側Snピークは、表面偏析の可能性

HAXPES (Sn3d_{3/2})



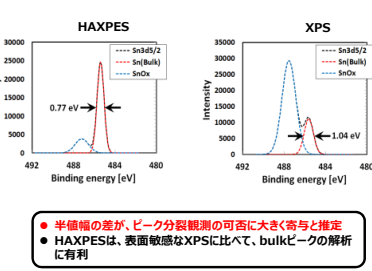
- Sn3%試料の分裂ピーク位置が、偏析試料のピーク位置と一致
- 低B.E.側Snピークは、偏析層と結論!

XPS (Sn3d_{5/2})



- 表面敏感なXPS測定では、oxide強度が増増
- 表面敏感なXPSでは、高濃度試料のSnピークsplitの観測不可

Sn3d_{5/2} FWHM 比較 (HAXPES vs XPS)



- 半値幅の差が、ピーク分裂観測の可否に大きく寄与と推定
- HAXPESは、表面敏感なXPSに比べて、bulkピークの解析に有利

RBS分析(Sn濃度3%GeSn試料)と構造モデル

RBS測定条件
Pelletron 3SDH
入射イオン: 4He⁺⁺
入射エネルギー: 2300keV
散乱角: 160deg
試料電流: 10nA
ビーム径: 2mmφ

● 表面に~40%のSn偏析

構造モデル Sn層 ~25nm Ge基板

- 3%GeSn薄膜は、表面側(最表面~数nm)にSn偏析を生じ、その下方の膜中は、GeSn混晶が形成されていると推定可能

まとめ

「概要」
SUNBEAM, BL16XUに設置の硬X線光電子分光装置(HAXPES)を用い、Siに代わる次世代半導体材料として注目のGeSn薄膜の構造評価を実施

「結果」
1. 深さ方向に組成分布があるGeSn薄膜で、Sn3d_{5/2}ピークの分裂: 化学結合状態変化を初めて観測
2. HAXPES測定に、表面敏感な全反射測定を追加適用することで、Sn3d_{5/2}ピークのピーク分裂が薄膜表面で生じたSn偏析由来であると帰結

「結論」
HAXPESは、薄膜中の表面情報とバルク情報とを、同時かつ非破壊で分析可能で、実験室系評価法では得難い深さ方向化学状態(組成分布)解析に有効である

謝辞

本研究の試料は、明治大学、小椋研究室の須田さまより提供を受けた。

ガラス中アンチモンの価数評価手法の開発

株式会社 東芝 盛本さやか、沖充浩

【背景】 欧州連合において、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する RoHS 指令や、化学物質に関する安全性評価を企業に義務づける新化学品規制である REACH 規則が発効している。このような環境規制により、化学物質の管理が重要となっている。元素によっては、その化学形態や価数により毒性が異なるものも多く、含有量だけでなくその化学形態も管理する必要がある。本研究では対象元素として、アンチモンに着目した。アンチモンはガラス作製時の清澄剤として使用されており、且つ価数によって毒性が異なる。しかし、ガラス作製時の熔融過程や冷却過程で容易に価数が変化することが予想され、ガラス中でどのような状態で存在しているか分かっていない。そこで、非破壊で価数の評価が可能な XAFS 分析による評価手法を確立し、その結果と比較しながら ICP 質量分析による価数別分析手法を構築した。

【実験】 XAFS 分析ではアンチモンの K 吸収端のスペクトルを BL16B2 にて取得した。Si(311) 二結晶分光器を用い、エネルギー分解能を上げるためスリット高さを 0.1 mm 以下にし、三価と五価の標準試料およびこれらを混合したものの、実サンプルを透過法により測定した。ICP 質量分析では、塩酸とフッ酸の混合溶液でガラス試料を溶解し、水素化物発生法を用いて価数別に定量を行った。

【結果】 XAFS により標準試料を測定すると、五価の比率が大きくなるにつれて、エッジジャンプが高エネルギー側にシフトした (Fig. 1)。Sb₂O₃ のエッジジャンプの変曲点のエネルギーを算出し、このエネルギーにおける他の標準試料のスペクトルの吸収強度を Sb(V) 比率に対してプロットして、検量線を作成した (Fig. 2)。この方法を用いることで、直線性のよい検量線を得ることができ、XAFS 測定において、定量的にアンチモンの価数比率の算出が可能となった。

ICP 質量分析では、まずガラスを酸分解する必要がある。この前処理時に価数変化が生じないか、XAFS を用いて確認を行った。溶解時を模擬するため、三価および五価アンチモン溶液を塩酸とフッ酸混合溶液中に添加し、加熱分解を行った。その前後の溶液を XAFS 測定した結果、価数変化は生じておらずガラス溶解時に、価数変化が生じないことが分かった。そこで、Sb₂O₃、Sb₂O₅ をそれぞれ 20% 添加したガラスについて、XAFS 分析および ICP 質量分析を行い Sb(V) 比率を求めた。その結果、XAFS 分析と ICP 質量分析結果はほぼ一致し、ICP 質量分析においても価数変化なく分析可能な手法を確立することができた。また、ガラス中では添加時の価数に関係なく、三価と五価が混在していることが分かった。

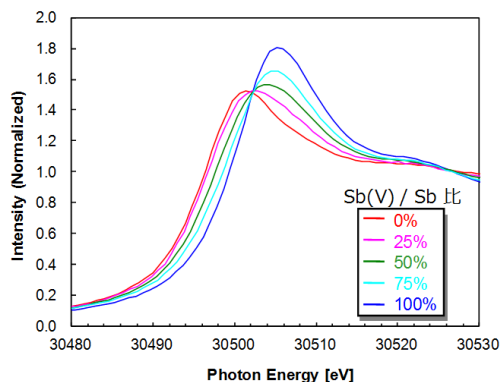


Fig. 1 Sb-K XAFS スペクトル

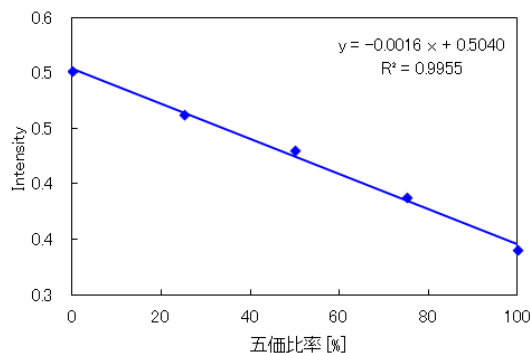


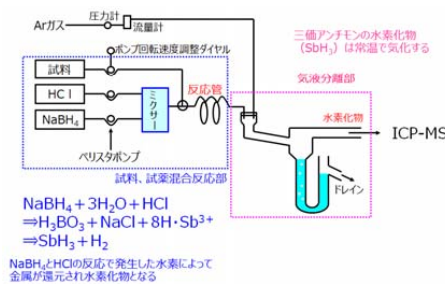
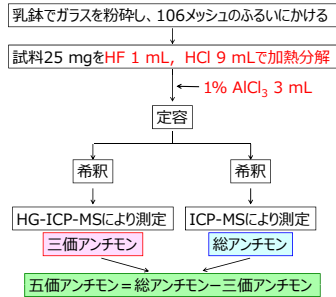
Fig. 2 XAFS 分析における検量線

背景

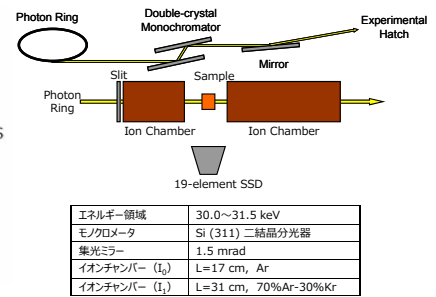
欧州連合において、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関するRoHS 指令や、化学物質について安全性評価を企業に義務づける新化学品規制であるREACH 規則が発効している。このような環境規制により、化学物質の管理が益々重要となっている。元素によっては、その化学形態や価数により毒性が異なるものも多く、含有量だけではなくその化学形態も管理する必要がある。本研究では対象元素として、アンチモンに着目した。アンチモンはガラス作製時の清澄剤として使用されており、且つ価数によって毒性が異なる。しかし、ガラス作製時の熔融過程や冷却過程で容易に価数変化が予想され、ガラス中でのような状態で存在しているのかわかっていない。そこで、非破壊で価数評価が可能なXAFS分析を元に、化学分析手法である水素化物発生ICP質量分析（HG-ICP-MS法）による評価手法を確立した。HG-ICP-MS法では、ガラスをフッ酸により加熱溶解する必要があり、その際に価数変化が生じる可能性が懸念される。また、フッ酸加熱溶解後は水素化物が発生しにくいため、フッ酸をマスクングする必要があったことが分かった。各前処理時の価数変化についてXAFSにより確認を行うことで、価数変化が生じない化学分析手法を確立した。

実験

水素化物発生ICP質量分析法によるSbの価数別分析方法



XAFS分析装置概略図(SPring-8 BL16B2)



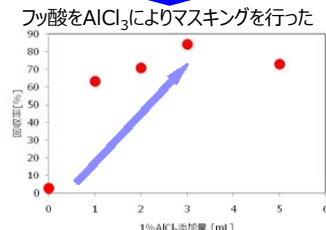
結果および考察

フッ酸溶液サンプルのHG-ICP-MS測定

三価標準溶液を水溶液、フッ酸溶液中で測定

三価標準溶液	水溶液	フッ酸溶液
回収率	100.2%	2.4%

フッ酸溶液中では回収率が大幅に低下
⇒フッ酸が水素化物の発生を妨害

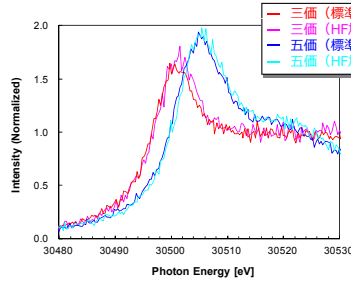


AlCl₃によりフッ酸をマスクングすることで
回収率が大幅に向上

XAFSによる各前処理時の価数変化確認

フッ酸加熱時の価数変化の確認

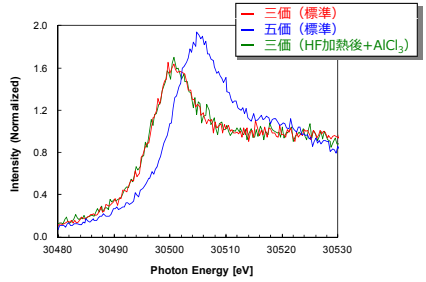
500 μg/mL三価・五価標準溶液を
HF(1 mL)+HCl(9 mL)で加熱



フッ酸加熱溶解時にアンチモンの
価数変化は生じないことを確認

AlCl₃添加時の価数変化の確認

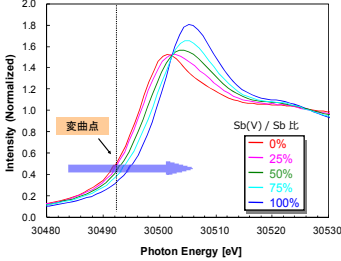
500 μg/mL三価標準溶液をフッ酸加熱後
1%AlCl₃(3 mL)添加



AlCl₃を大量に添加しても、アンチモンの
価数変化は生じないことを確認

アンチモン標準試料の測定

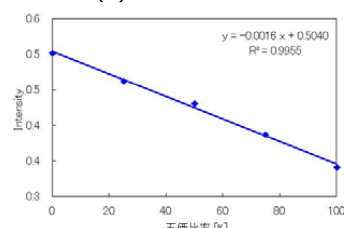
Sb₂O₃とSb₂O₅の価数比率を変えた
粉末試料を準備して透過法により測定



五価比率の増加に伴い高エネルギー側へシフト
四象限スリット高さを0.1mm以下にすることで
エネルギー分解能が高いスペクトルを取得可能

価数比率定量のための検量線

Sb(III)のスペクトルの変曲点である30493 eV
での強度とSb(V)比率との関係をプロット



直線性の高い検量線を取得
⇒XAFSにおいて定量的に価数比率を
算出可能となった

ガラスサンプルの測定

20%の酸化アンチモンをそれぞれ添加したガラスを製
母ガラス組成 (wt%)

SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	溶融温度: 1350℃
65	20	2.5	12.5	溶融時間: 4時間

ガラス試料をXAFS(透過法)とHG-ICP-MSにより測定
HG-ICP-MSによる化学分析とXAFS結果との比較

添加したアンチモン	Sb(V)比率	
	HG-ICP-MS	XAFS
20wt% Sb ₂ O ₃	18%	17%
20wt% Sb ₂ O ₅	24%	23%
10wt% Sb ₂ O ₃ + 10wt% Sb ₂ O ₅	22%	21%

・XAFSとHG-ICP-MSによる分析結果はほぼ一致
⇒ICP-MS分析においても価数変化なく
分析可能な手法を確立
・ガラス中では三価と五価が混在

まとめ

ガラス中のアンチモンについてHG-ICP-MSとXAFSによる価数評価手法を検討した

- ・フッ酸溶液サンプルはフッ酸が水素化物の発生を妨害するため、三価アンチモンの水素化物の回収率が低いが、AlCl₃によりフッ酸をマスクングすることで、回収率が大幅に向上。
→各前処理時にアンチモンの価数変化がないことをXAFSにより確認
- ・実サンプル評価において HG-ICP-MSにより求めた価数比率と XAFSにより得られた値はほぼ一致
→ガラス中のアンチモンの価数評価手法として有効であることを確認

Williamson Hall 法によるガスタービン動翼用 Ni 基超合金のクリープ損傷評価

関西電力株式会社 技術研究所 向井 康博, 林 利彦, 出口 博史

はじめに: ガスタービンの動翼や静翼などは供用中に燃焼ガスに直接曝されるため、信頼性確保の観点から高精度な部品の損傷・余寿命評価手法が求められている。これら部品に生ずる主要な損傷形態の一つとしてクリープ損傷がある。材料にクリープ変形が生じると転位密度が変化すること、結晶材料中に転位などの欠陥が存在すると欠陥周囲において格子間距離の微視的な乱れ(微視的ひずみと呼ばれる)が生じることを利用すると、回折X線の幅広がり情報からクリープ損傷に伴い材料中に蓄積された微視的ひずみを直接的に評価できる可能性がある。そこで、本実験では種々のクリープ損傷を付与したガスタービン用 Ni 基超合金を対象とした X 線回折測定を実施し、クリープ損傷と回折 X 線幅広がりとの関係性について検討した。

実験方法: ガスタービン動翼用 Ni 基超合金を供試材とし、900°C・400MPa でクリープ試験を実施し、50 時間、100 時間、300 時間で試験を中断することでクリープ損傷を段階的に付与した試験片と、破断 (687 時間) まで試験を実施した試験片を作成し、X 線測定用試料とした。X 線回折測定は BL16XU で実施した。約 0.154nm の波長の X 線を用い、(001), (002), (003), (004)面の測定を実施した。

実験結果: 測定結果の一例として(003)面の回折 X 線ピークプロファイルを図 1 に示す。図 1 の縦軸は最大強度で規格化した回折 X 線強度を、横軸は散乱ベクトル k の、ブラッグ角 θ_B における値 k_B からのずれを表している。図 1 より、クリープ損傷に伴い回折 X 線ピーク幅が増大していることがわかる。回折 X 線ピークの幅は、結晶子サイズが小さいほど、また、微視的ひずみ(ϵ)が大きいほど増大することが知られており、両者の影響を分離する手法として Williamson-Hall 法がある。Williamson-Hall 法に従うと、図 2 に示すように、横軸に散乱ベクトル k 、縦軸に回折 X 線ピーク幅 $\Delta 2\theta$ に相当する値をプロットした際のグラフの勾配より微視的ひずみ(ϵ)を求めることができる。図 2 は、本実験で測定した(001)面から(004)面までの測定データを上述の方法によりプロットしたものである。図 2 より、回折 X 線ピーク幅に相当する値と散乱ベクトルに良好な線形関係があることがわかる。図 3 は、図 2 の勾配より計算された微視的ひずみをクリープ損傷率に対してプロットしたものである。図 3 より、微視的ひずみはクリープ損傷初期に急激に増大することがわかる。ガスタービン動翼を含め、高温構造物の信頼性評価の観点からは、構造物中の弾性領域とクリープ変形領域の分布を把握することが重要であるが、本結果に従うと、数百ミクロンサイズに絞った X 線による回折測定を試料座標を変化させながら行い、微視的ひずみの分布を計算することにより、部材中のクリープ損傷領域を評価することができると思われる。

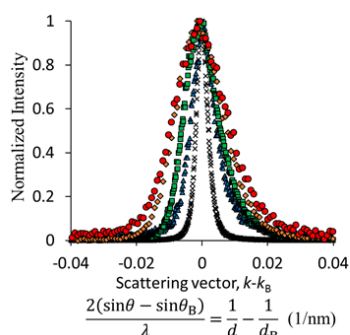


Fig.1 (003) diffraction peak profile

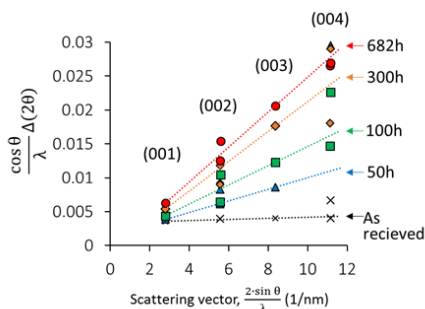


Fig.2 Williamson-Hall plot

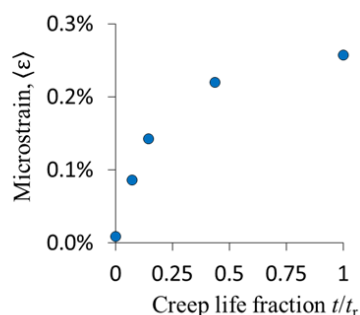



Fig.3 Relation between creep life fraction and microstrain.

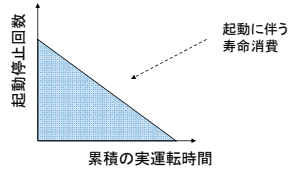
回折X線の幅広がりに着目した ガスタービン動翼用Ni基超合金の損傷評価

 **KANSAI 関西電力** 向井康博, 林利彦, 出口博史

背景

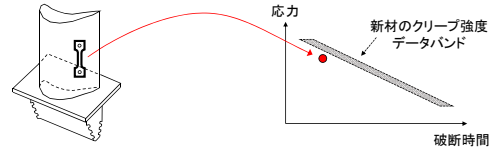
ガスタービン高温部品の取替寿命

- 高温の燃焼ガスに直接曝されるガスタービン高温部品では、部品ごとに**取替寿命**が設定
- 取替寿命はガスタービンの累積の実運転時間と起動停止回数により規定



- 高温部品は非常に高価であるにもかかわらず、短時間で部品の取替
- 損傷・余寿命の高精度評価技術が必要

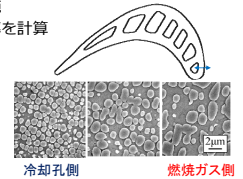
従来のガスタービン高温部品の寿命評価



- 実機廃却材から試験片を切り出し、各種機械試験を実施
- 新材のクリープ破断寿命と比較することで、寿命消費率を計算

- 短所**
- 試験片平行部の**平均的な特性**しか把握できない。
 - 寿命低下の原因を明らかにできない

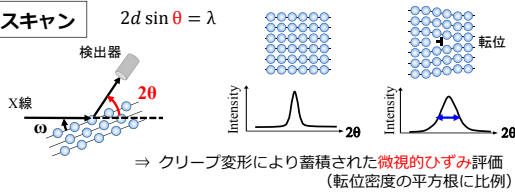
- クリープ損傷の蓄積による破断寿命低下
- or
- 高温化での**単純時効**による**γ相粗大化**



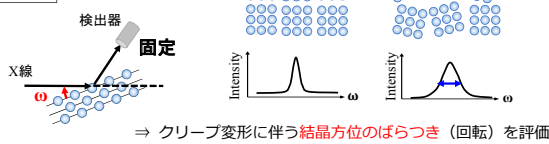
目的： X線回折法の結晶情報からクリープ損傷を直接評価する手法の構築

測定原理

ω-2θスキャン



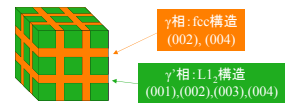
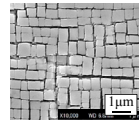
ωスキャン



実験方法

供試材

Ni基単結晶超合金 NKH-304, CMSX-4

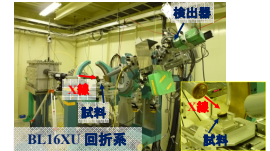


- 900°C, 400MPaの条件でクリープ損傷を付与
- 0h, 50h, 100h, 300h, 687h (破断) の計5体作成

X線回折測定

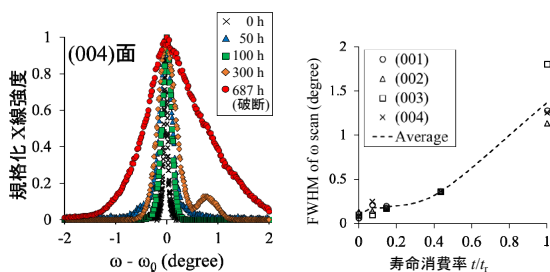
- X線波長: 0.154nm
- X線サイズ: 0.5mm×0.5mm程度
- 測定面: (001), (002), (003), (004)面

- ωスキャンによる**結晶配向性**の評価
- ω-2θスキャンによる**微視的ひずみ**の評価



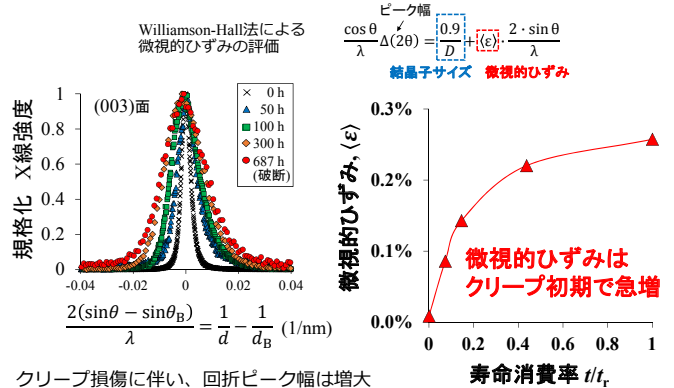
実験結果

ωスキャン



- クリープ損傷に伴い、結晶方位のばらつきは増大
- ばらつきは、クリープ後半で急速に増大

ω-2θ スキャン



まとめ

- 微視的ひずみを測定することにより、実機損傷評価において最も重要となる、「部材に非弾性変形が生じたかどうか」ということを判断でき、かつ、数百ミクロンサイズに絞ったX線を用いれば非弾性ひずみの板厚方向の分布も把握できる可能性がある。

リチウムイオン電池の層状酸化物正極の 吸収端定量解析による劣化挙動の解明

(一財)電力中央研究所 小林剛、大野泰孝、吉田洋之、野口真一、小林陽、山本融

はじめに: リチウムイオン電池の充放電を行うと、正極の 3d 金属元素がそれに応じて酸化・還元される。その酸化・還元反応は、3d 金属元素の X 線吸収端近傍構造(XANES)測定から評価されている。その吸収端による評価方法として、参照試料との比較^[1]や吸収端の特定の位置に着目した解析^[2]が報告されている。本発表では、充電末、放電末の同じ正極材料を参照試料として用い、各充放電の吸収端をフィティングにより定量的に解析した^[3]。また充放電の繰り返しにより電池を劣化させ、その正極の劣化過程を同様な解析手法により評価したので、その結果について発表する。

実験: 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (523)、導電助材としてカーボン、接着材としてポリフッ化ビニリデンを用いて正極を作製した。この電極と金属リチウム、セパレータ、電解液を用い、アルゴン雰囲気グローブボックスにてアルミラミネートセルを作製した。充放電を 800 回繰り返して容量が 20%低下した劣化セルを用意した。未劣化および劣化セルを用い、硬 X 線を用いた *in situ* XANES 測定を SPring-8 の BL16B2、および軟 X 線を用いた *ex situ* XANES 測定を BL27SU にて個々に行った。前者の測定を透過法、後者の測定を部分蛍光収量法(PFY)と全電子収量法(TEY)により行った。

結果: 充電状態(SOC)100%から約23%ずつ放電し電圧が一定になった後、*in situ* XANES 測定を行い、幾つかの SOC にてデータを取得した。Figure 1には未劣化の Ni-K 端 XANES スペクトルを示す。放電するごとに Ni-K 端は単純に低エネルギー側へシフトし、Ni が還元されていた。未劣化 523 の満充電を SOC100%、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を SOC0%とし、これらの SOC における Ni-K 端の XANES スペクトルを参照データとして、開回路電圧(OCV)3.68 V における未劣化 523 の Ni-K 端 XANES スペクトルを計算した(Fig. 2)。参照試料を用いて計算した 3.68 V での Ni-K 端 XANES スペクトルは実測スペクトルとよく一致した。そこで、他の OCV および劣化セルにおいて Ni-K 吸収端スペクトルを解析し、SOC0%と 100%の割合を Fig. 3 に示す。放電した量に応じて SOC0%の割合が増加し、吸収端で求めた SOC 低下量は放電による電量と高い相関があることがわかった。また 523 が劣化すると同じ OCV にもかかわらず Ni の低価数化が進行していることを見出した。発表当日には、Co についても解析を行い、軟 X 線 XANES データも含めて 523 の劣化機構について詳細に考察する予定である。

参考文献: [1] T. Nedoseykina *et al.*, *Electrochim. Acta*, **52**, 1467 (2006), [2] P. Liao *et al.*, *J. Power Sources*, **189**, 9 (2009), [3] 小林ら, 第 55 回電池討論会講演要旨集, 1A22, (2014).

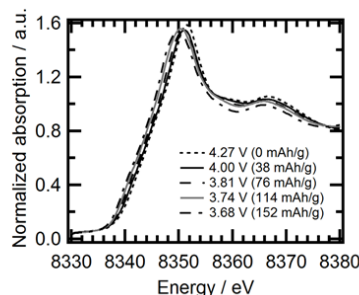


Fig. 1 XANES spectra of Ni K-edge at several OCVs in the non-degraded 523.

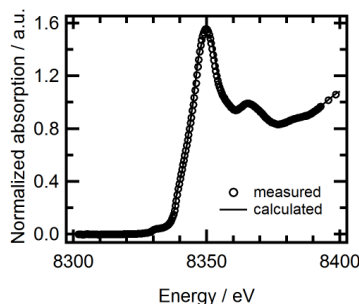


Fig. 2 Measured and calculated XANES spectra of Ni K-edge at 3.68 V in the non-degraded 523.

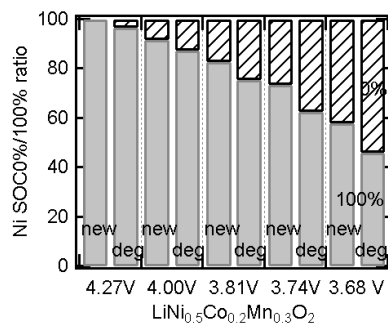
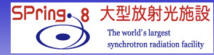


Fig. 3 Ratios of SOC 0% and SOC 100% of Ni in the non-degraded and degraded 523.



リチウムイオン電池の層状酸化物正極の吸収端定量解析による劣化挙動の解明



(一財) 電力中央研究所 ○小林剛、大野泰孝、吉田洋之、野口真一、小林陽、山本融

P-53

研究背景

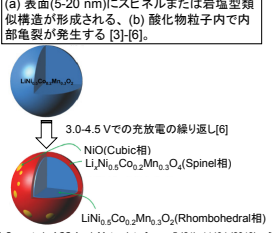
- リチウムイオン電池の電極材料の劣化機構の解明
- 電力系統用蓄電池には長い電池寿命が要求されるため、高精度の電池特性の評価が重要である。
- 高精度な寿命予測のために正確な劣化挙動を評価する必要がある。本発表では正極材料に着目した。
- リチウムイオン電池の正極である層状酸化物正極はXANES測定からよく評価されているが、着目する吸収端は一義で決まらずに定性評価が多い。
- 本発表では参照試料を用いたXANESスペクトル解析から、含有元素の価数と劣化率との相関を調べた。



層状酸化物正極LiNi_{0.5}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₂の特徴

- NiとMnの含有比によって熱安定性、充放電の繰り返しによる容量維持率、放電容量が左右される。
- Co比が増加すると電気伝導度が向上する一方、材料コストも上昇する[1], [2]。

LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂の劣化挙動

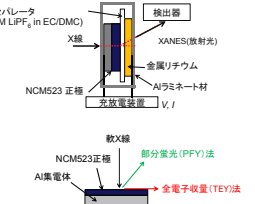


研究目的

- 層状酸化物正極のNi、Co-K端スペクトルと参照試料を比較し、NiとCoの価数を評価している場合が多い
- 参照試料を用いて線形フィットングによる解析
- LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O₂ (NCM523) における、充放電に最も直結するNiとMnの価数を定量的に評価し、劣化との相関を調べた。
- 部分蛍光法と全電子収量法により材料内部と表面の反応を評価して、劣化挙動の解明を目指した。

実験

- ◆充放電の繰り返し試験
3.0-4.3 V, 25°C, 2時間間の充放電(C/2), 800サイクル充放電を繰り返した。
- ◆*in situ* 硬X線によるXANES測定
約4時間率で1h放電し、休止時間2h経過後、開回路電圧で測定を実施した。透過法によりNiとCoのK端XANESスペクトルを取得した(Spring-8 BL16B2)。
- ◆*Ex-situ* 軟X線によるXANES測定
未劣化および劣化した電池を3.6 Vおよび4.3 VでAr雰囲気中で解体、洗浄、乾燥後に測定した。部分蛍光(PFY)法、全電子収量(TEY)法によりNi-L端、Co-L端、O-K端XANESスペクトルを取得した(Spring-8 BL27SU)。



結論

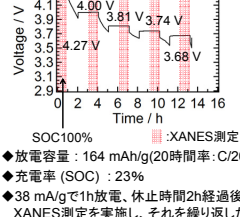
- ◆層状酸化物正極LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O₂ (NCM523) を劣化させ、NiとCoの価数を評価するためNiとCo-K端XANESスペクトルを測定した。
- ◆組成の異なる層状酸化物、充電状態が異なるNCM523を参照試料として線形フィットングを行い、精度よくNiとCoの価数を評価することができた。
- ◆充放電の繰り返しによる劣化により、Ni、Coともに低価数化が起き、特にCoの顕著な低価数化が示唆された。
- ◆軟X線によるXANES測定から、表面から劣化反応が進行し、従来報告されている岩塩型構造への変化が説明できた。
- ◆硬X線と軟X線の測定・解析結果は、ともにCoとNiの低価数化を示唆した。

硬X線XANES測定結果

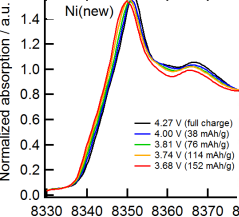
未劣化NCM523のXANES測定

- ◆充電状態SOC100%からXANES測定を実施し、多段階にSOCを下げてXANES測定を繰り返した。
- ◆SOCが低下するにつれ、NiのK端は低エネルギー側へ単調にシフトした。
- ◆CoのK端はSOCが低下するにつれて、低エネルギー側へシフトしていたが、Niと異なり、単調なシフトではなかった。

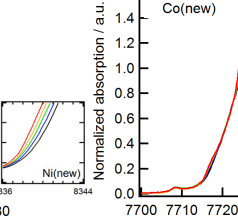
未劣化NCM523の電圧曲線



未劣化NCM523のNi-K端XANESスペクトル



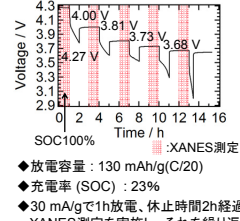
未劣化NCM523のCo-K端XANESスペクトル



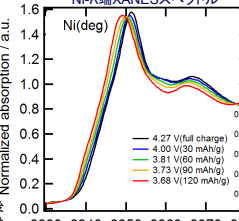
劣化NCM523のXANES測定

- ◆未劣化に比べて劣化したNCM523の容量維持率は約80%(C/2)であった。
- ◆未劣化と同じ電圧においてXANES測定を実施した。
- ◆SOCが低下するにつれ、NiとCoのK端シフト傾向は未劣化と同様であったが、電圧間でのシフト量は未劣化に比べて大きかった。

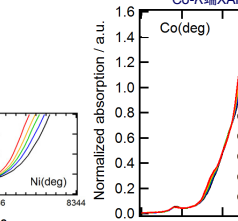
劣化NCM523の電圧曲線



劣化NCM523のNi-K端XANESスペクトル



劣化NCM523のCo-K端XANESスペクトル

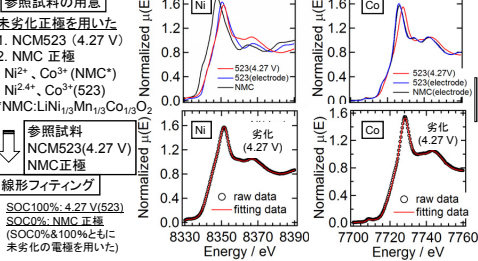


軟X線XANES解析結果

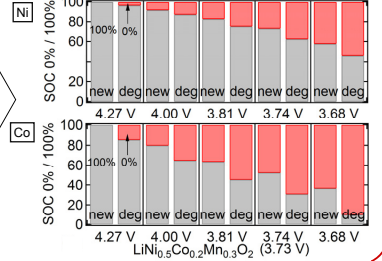
NiとCo-K端XANESスペクトル解析

- ◆NCM523の充電状態100%と類似の正極LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂を用いて、劣化したNCM523を精度よく解析することができた。
- ◆SOCが低下するにつれ、Niの価数は低下し、劣化によりその価数はより低くなった。
- ◆Coの価数は、従来言われている充電領域より広く変化し、全充放電領域において、充放電に寄与していると推察された。
- ◆劣化によりNiよりもCoの低価数化が顕著に進行していると考えられる。

劣化NCM523のXANESスペクトルの解析の一例(4.27 V)



劣化NCM523のNiおよびCoの定量評価

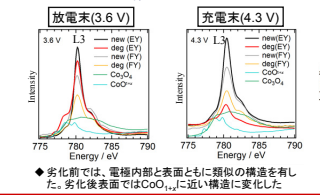


軟X線XANES測定結果

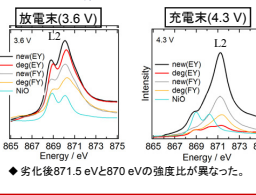
劣化による表面構造の変化

- ◆NCM523の表面構造を全電子収量法、内部構造を部分蛍光法により評価した。
- ◆劣化したNCM523では、表面構造が電極内部の構造と異なることが示唆された。
- ◆Ni、Co、Oともに表面での構造は劣化により変化し、K端で解析したNi、Coの低価数化と相関があると思われる。

Co-L端XANESスペクトル



Ni-L端XANESスペクトル



O-K端XANESスペクトル

