

## XAFS 法による MOCVD 成長 GeSn 薄膜の局所構造評価

(株)東芝 研究開発センター 臼田宏治、吉木昌彦、富田充裕

はじめに:

Si に代わる次世代 LSI 用材料候補として Ge 系、とりわけ GeSn 薄膜結晶が注目されている。例えば、GeSn 層を pMOSFET チャンネルとして適用すると Ge と比べて正孔移動度が 20%程度向上、Ge チャンネルへのひずみストレッサーとして適用すれば、その Ge チャンネルの移動度向上が可能である。更に、GeSn 中 Sn 組成が 10%を超えるとバンド構造変化による光学素子への応用が期待され、多様な電子・光学デバイス応用が見込まれる。しかしながら、Sn の固溶限界は 1 atomic%と低く[1]、一方、例えば Si とのミスマッチは 4%と大きいなど、良好な結晶性を有する GeSn 薄膜結晶の成長には困難が伴う。このような背景の元、近年、Sn 表面偏析抑制が期待できる低温成長が可能で、実用化の観点で安全な新原料ガスを採用した MOCVD 法による薄膜 GeSn 成長法が実現、良好な結晶性を示唆する結果[2]が得られ始めており、引き続き、Sn 偏析や Sn の周りの局所構造情報に関する議論が急務である。そこで今回、新 MOCVD 原料を用いて成長した GeSn 薄膜結晶に対し、エックス線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)を適用、GeSn 膜中の Sn 周りの局所構造解析を検討したので報告する。

**実験:** 薄膜中の%オーダーの Sn 原子周辺の局所構造解析を行うため、Sn-K 吸収端(29.2keV)における XAFS 測定を、検出立体角が大きく、かつ計数率が高い 19 素子 Ge-SSD を用いた蛍光収量法により実施した。GeSn 薄膜成長には、(001) Ge 基板の上に低温かつ低残留 C 濃度成長が可能な新原料(Ge 原料; $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{GeH}_3$ )と Sn 原料; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ )による有機金属化学気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD))を適用、薄膜中 Sn 組成が局所構造に及ぼす影響を検討するため異なる Sn 濃度(1~2%)の GeSn 膜試料を準備した。[2]

**結果:** 図1に、Sn 組成が2%の GeSn 薄膜試料の XAFS 解析後 Fourier 変換スペクトル(動径分布スペクトル)(赤線)を、比較の為の Sn 箔(厚さ:50  $\mu\text{m}$ )(黒線)と併せて示す。結果、GeSn 薄膜中の Sn の第 1 近接ピーク位置と Sn 箔のそれとが大きく異なる事、及び GeSn 薄膜中 Sn の第 1 配位までの距離:原子間距離が Sn 箔のそれ(図中黒矢印)と比べてより小さい事が確認され、GeSn 中の Sn 原子周囲は Ge 原子であると推測される。更に、図中のスペクトルでは、第 2 および第 3 配位位置(図中赤矢印)にも明瞭な Sn ピークが確認された。これらの結果から、Sn 原子は Ge 結晶中に固溶していると推測でき、一方、Sn 組成が高々2%程度である事から、本報告の GeSn 薄膜結晶の結晶構造は、bulk-Sn とは異なり、むしろ Ge のそれに近い事が示唆される。以上、新原料を採用した MOCVD 法形成 GeSn 薄

膜結晶の Sn 周りの局所構造評価を XAFS 法で実施した所、該薄膜が良好な結晶性を有する事を示唆する結果を得る事が出来た。放射光応用 EXAFS 解析法は、従来の実験室系評価法では得難い構造解析が可能で、良好な結晶性を有する GeSn 薄膜結晶の実現に資すると期待される。

**謝辞:** 本報告の一部は、明治大学理工学部電気電子生命学科(小椋厚志教授、須田耕平氏)との共同研究として行われた。

**References:** [1] C. D. Thurmond et al., J. Chem. Phys. 25, 799 (1956). [2] K.Suda et al., ECS J. Solid State Sci. Technol., 4, (5), 152 (2015).

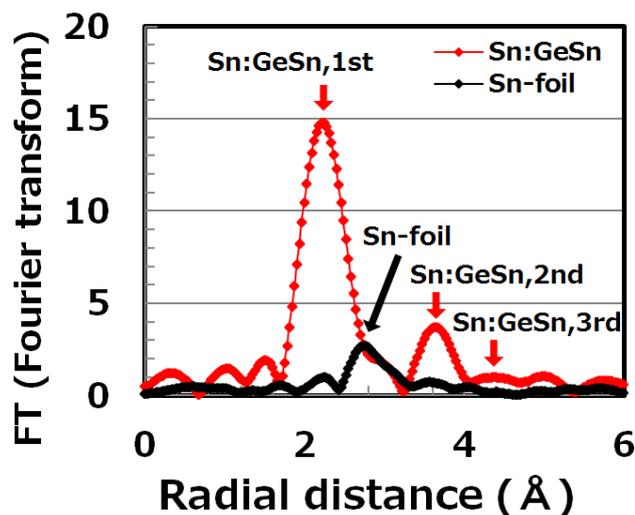


図1. GeSn 薄膜試料の XAFS 解析後 Fourier 変換スペクトル

# XAFS法によるMOCVD成長GeSn薄膜の局所構造評価

### Background

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%を超えると、間接遷移から直接遷移型半導体へと変化
- GeSn中Sn濃度が制御可能になれば、半導体デバイスに加え、光学素子応用も可能

### Applications

- 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、高性能デバイス

### Issues

- GeSn: Siに代わる次世代デバイス候補材料 > SiGe, Ge, III-Vなどと共に注目されている
- GeSn: 全率固溶体ではない (共晶型) > Sn組成によっては、複数の相から構成される
- Sn固溶限: 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

### Solutions and target

- LSI製造に適したMO-CVD法GeSn結晶成長に成功! (明治大小検研, 世界初, 2014年)
- 工業的に有利、安全、高純度工実現も、GeSn中Snに特有の格子情報 (格子間距離、配位数、...) が少ない。
- 薄膜GeSnのSn周り局所構造評価に、XAFSが有効!
- 高強度X線源: SPring-8設備による構造解析が有利!
- SUNBEAM, BL16B2設置の蛍光XAFS装置を用い、新MOCVD法成長GeSn薄膜結晶を対象に、Sn周りの構造評価を実施、高品質GeSn実現を狙う。

### X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)

EXAFS equation:  

$$\chi(k) = \sum_i (N_i R_i^3) \cdot f_i(k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2 + k^4 R_i^4) \cdot \sin(2kR_i + \phi_i(k))$$
*(R<sub>i</sub>: distance from center atom, N<sub>i</sub>: number of nearest neighbors, f<sub>i</sub>: backscattering amplitude, σ<sub>i</sub>: phase)*

- XANESから得られる情報: 原子の化学状態 (電子状態、価数)、配位の対称性
- EXAFSから得られる情報: 原子の局所構造 (配位数、結合距離)、元素種

### Samples

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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GeH<sub>3</sub>, Sn原料: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn  
 基板温度: 320-360 °C  
 成長圧力: 30 Torr  
 成長時間: 120分  
 GeおよびSn原料供給量: 3.5x10<sup>-6</sup> mol/min.  
 キャリアガス: N<sub>2</sub>

Sample	#1	#2	#3
Sn濃度	1.4%	2%	2.2%

試料構造: (001)Ge基板  
 試料膜厚: 17-110nm

### XAFS装置

ビームライン: SPring-8 BL16B2 (サニウムB線)  
 エネルギー領域: Sn-K edge: 29200 eV  
 モノクロメータ: Si(111)二結晶分光器 + MOSTAB  
 蛍光プローブ: 0 - 6.0 mrad  
 オートコンパ: L=17.7m, 対極又H<sub>2</sub>, HV=14kV  
 蛍光検出器: Canberra社製 19電子Ge-SDD\*  
 SDD: Solid State Detector (半導体検出器)

### Example of XAFS for Sn:GeSn (K-edge)

- 第1配位迄の距離が、Sn-foilより位置と異なり、Sn-Snより小さい。> Sn原子周囲はGe原子。
- 明瞭なSnピークが、第2(3)配位位置にも確認可能。  
> Sn原子はGe結晶中に固溶。

### XAFS simulation (Sn & Ge in bulk-Ge)

- Ge中孤立SnによるXAFSスペクトルのピーク位置変化は、小さい。

### XAFS simulation (Sn & Sn-foil(exp.))

- 第1第1近接ピークのピーク位置は一致。
- Sn箔の実測定スペクトルは、第2、3近接ピークの強度が計算に比べて弱いのが特徴。

### XAFS simulation (Sn in bulk-Ge & in GeSn(25%))

- GeSn中のSn組成増加(1原子 > 25%)で、Snピーク形状に変化。
- 今回の評価試料 (1-2%) では、Snピークの非対称は見られない。

### Coordination # of Sn in GeSn by XAFS

- 今回の評価したSn濃度1-2%GeSn試料では、配位数の組成依存性は見えない。
- 2%迄のGeSn/(001)Ge薄膜結晶成長は良好と示唆される。

### Conclusions

「概要」  
 SUNBEAM(BL16B2)の、X線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure : XAFS)解析設備を用い、Siに代わる次世代半導体材料として注目されるGeSn薄膜のSn周りの局所構造評価を実施。

「結果」  
 1. 新MOCVD法で形成したGeSn(Sn:1-2%組成狙い)薄膜で、明瞭なSnピークを観測を観測。  
 2. 今回の評価した組成:1-2%の試料では、動径分布、配位数ともに、Sn濃度依存性は小さい。

「結論」  
 新MOCVD法で形成した形成GeSn薄膜のSn周りXAFS局所構造評価を実施。  
 今回の評価した1-2%Sn濃度狙いのGeSn薄膜は、良好な結晶性を有することが示唆される。

### Acknowledgement

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。

163

## HAXPES による半導体薄膜の深さ方向分析

(株)東芝 研究開発センター 吉木昌彦、臼田宏治、高石理一郎

**はじめに:** 放射光を利用した HAXPES (硬 X 線光電子分光法) では、実験室 XPS に比べて数倍以上の検出深さが得られるため、厚さ数 nm 程度の薄膜を積層した半導体デバイス構造の解析に極めて有効である。また、X 線全反射を利用して検出深さを制限する全反射 HAXPES を併用することで、表面から数 10nm までの広い深さ範囲において、非破壊で元素、結合状態の変化を調べることができる[1]。一方、HAXPES の検出深さを越える膜構造の試料に対しては、あらかじめ傾斜エッチング加工した表面を位置分解で測定することにより、一括で深さ方向プロファイルを得ることができる[2]。この方法では、HAXPES 測定時に Ar スパッタによるエッチングを行う必要がないため、測定時間の短縮とビームタイムの有効活用が可能である。我々は、これらの HAXPES 深さ方向分析技術を利用し、半導体デバイスの深さ方向分析における有効性を調べた。

**実験:** HAXPES 測定には BL16XU の HAXPES 装置 (電子分光器は VG SCIENTA R4000 Lens1 10 keV) を用いた。この装置は、斜入射配置による高感度化を図るため、X 線の入射方向と電子分光器のレンズ軸および試料の傾斜軸が直交しており、X 線視射角 (XGA) と光電子検出角 (TOA) の和は常に 90 度となる。測定条件は励起エネルギーが 7944.05 eV、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、評価試料として、Si 酸化膜および半導体関連の積層膜を用いた。

**結果:** Fig.1 に SiO<sub>2</sub> (9.4 nm) / Si の Si1s スペクトル (規格化後) の XGA 依存性を示す。SiO<sub>2</sub> と Si 基板に由来する 2 本のピーク強度比が X 線全反射臨界面角 0.22° 付近で大きく変化しており、SiO<sub>2</sub> 表面での X 線全反射により検出深さが減少していることが分かる。Fig.2 は各ピーク面積とそれらの比の XGA 依存性で、XGA が小さい斜入射配置では X 線の侵入深さが小さく、表面近傍で励起される光電子の割合が増加するため、測定感度が急激に高くなることが分かる。また、ピーク面積比から全反射条件における検出深さは TOA=15° とほぼ同程度と考えられるが、測定感度は約 100 倍であり、表面が平坦な試料に対しては、光電子検出角依存性を利用した非破壊深さ方向分析よりも高感度である。その他の試料および傾斜エッチングを併用した深さ方向分析については、当日報告する。

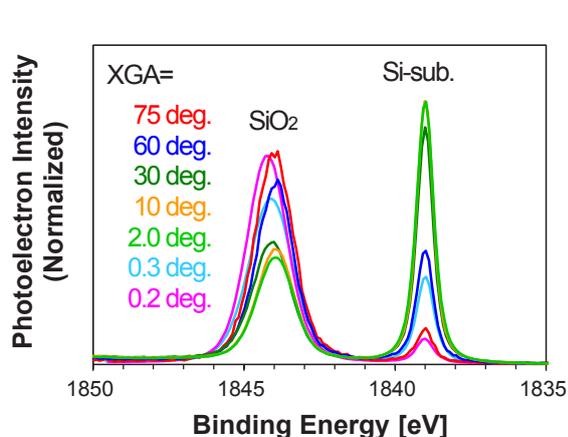


Fig.1. XGA dependence on Si1s spectra of SiO<sub>2</sub> (9.4 nm).

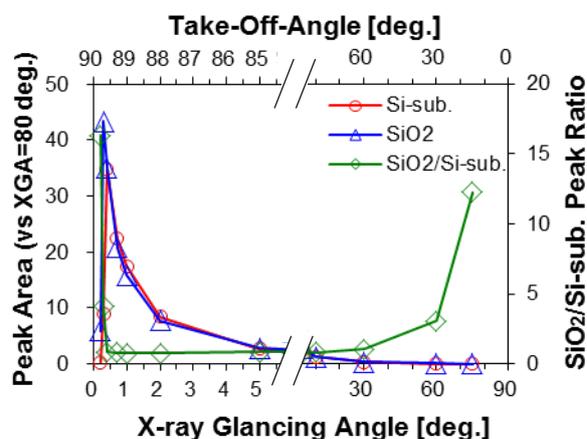


Fig.2. XGA dependence on Si1s peak intensity.

[1] 吉木他、第 70 回応用物理学会学術講演会、10a-TB-7 (2009).

[2] 吉木他、放射光 **22**(1), 20 (2009).

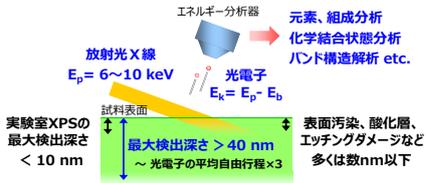
# HAXPESによる半導体薄膜の深さ方向分析

(株) 東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、臼田 宏治、高石 理一郎

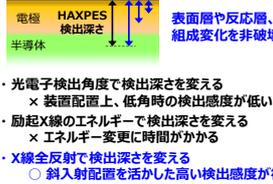
## 背景

HAXPES (硬X線光電子分光法) は、表面の元素分析や化学結合状態分析に広く利用されているXPS (X線光電子分光法) の1種で、励起光としてエネルギーが数keV以上の硬X線を用いることにより、実験室XPS (1.5 keV以下) の数倍以上の検出深さが得られる。この大きな検出深さを活かし、半導体デバイスの積層構造における広範囲の深さ方向分析に適用した。

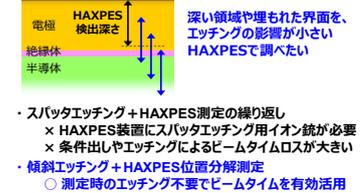
### HAXPESで得られる情報



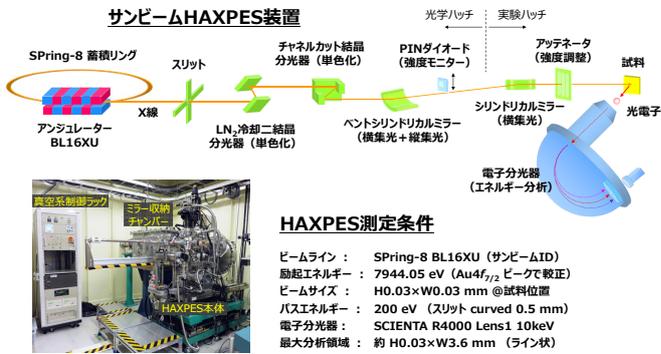
### 検出深さ以内の非破壊深さ方向分析



### 検出深さ以上の深い領域の深さ方向分析



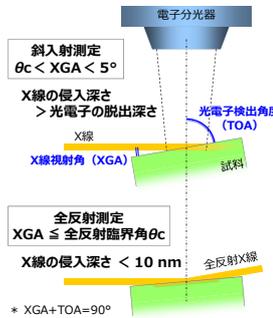
## 実験



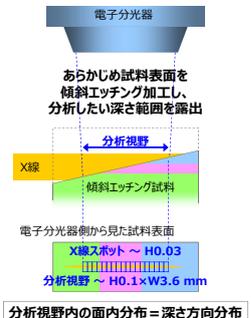
### HAXPES測定条件

ビームライン: SPring-8 BL16XU (サンビームID)  
励起エネルギー: 7944.05 eV (Au $4f_{7/2}$ ピークで校正)  
ビームサイズ: H0.03×W0.03 mm @試料位置  
パルスエネルギー: 200 eV (スリット curved 0.5 mm)  
電子分光器: SCIENTIA R4000 Lens1 10keV  
最大分析領域: 約 H0.03×W3.6 mm (ライン状)

### 斜入射測定 + 全反射測定



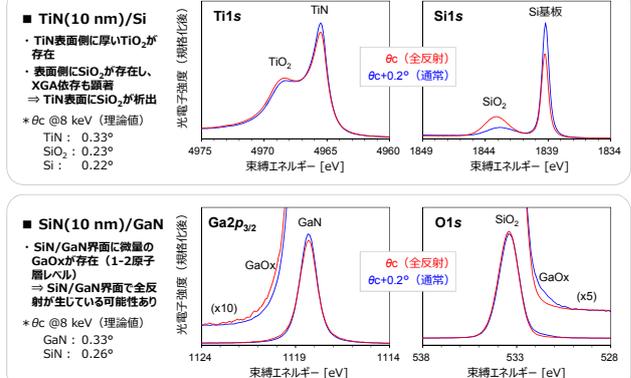
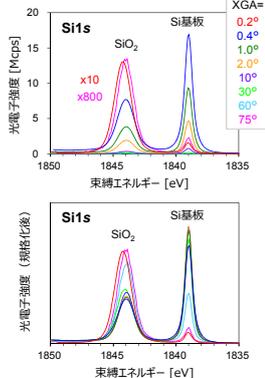
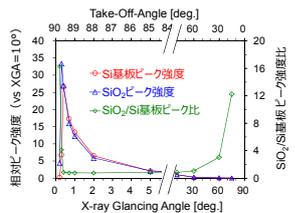
### 傾斜エッチング + 位置分解測定



## 結果

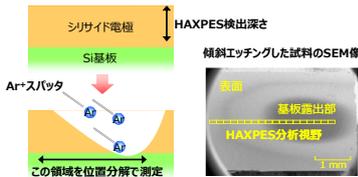
### X線全反射を利用した深さ方向分析

- SiO<sub>2</sub> (9.4 nm) / Si における XGA 依存
  - ・ SiO<sub>2</sub> / Si 比から、全反射時の検出深さは通常の 1/4 程度で 7 nm 程度と推定 (ビーム集光角等の影響が含まれる)
  - ・ 全反射条件ではビームのみ出しにより光電子強度が急減するが、検出深さが同程度の TOA = 15° に比べると、数 10 倍以上の検出感度が得られる



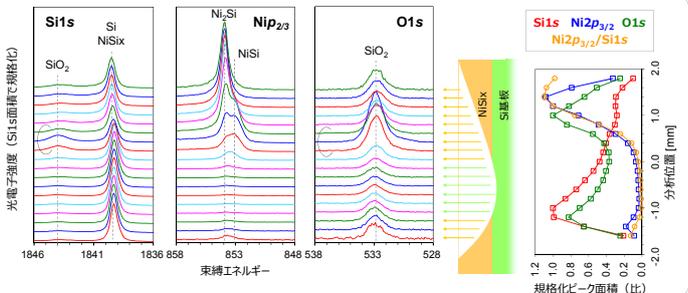
### 傾斜エッチングを利用した深さ方向分析

- オージェ電子分光装置 (AES) を用いた傾斜エッチング
  - ・ フォーカスした Ar<sup>+</sup> イオンビームでスパッタエッチングすることにより 1/10000 以下の傾斜加工を実施
  - ・ エッチングの終点および露出した深さ分布の確認には、AES の元素分析や走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を利用



### NiSix(50 nm) / Si

- NiSix(50 nm) / Si
  - ・ NiSix の組成は深さ方向で異なり、表面付近は Niリッチ
  - ・ NiSix 膜の途中で SiO<sub>2</sub> が増加 ⇒ シリサイド化前の表面酸化に由来と推定
  - ・ スパッタエッチングの時間や間隔を確認するためのテスト測定が不要
  - ・ 広範囲を測定するには、斜入射配置が有効
  - ・ X線強度や検出感度の面内ムラは、規格化処理でキャンセル



## まとめ

### ■ X線全反射を利用した非破壊深さ方向分析

- ・ 全反射条件で検出深さの減少を確認 (SiO<sub>2</sub> 膜の Si 1s ピークで約 1/4)
- ・ 全反射条件での検出感度は、ほぼ同じ深さの低検出角度測定に比べて数 10 倍以上 (斜入射配置のサンビーム HAXPES 装置の場合)
- ・ 試料構造によっては、全反射界面を選択して検出深さを調整可能

### ■ 傾斜エッチングと位置分解測定を利用した広範囲深さ方向分析

- ・ あらかじめ傾斜エッチングした領域を位置分解測定することで、ビームタイムロスなく、検出深さ以上の深さ範囲を一括測定可能

## HAXPES によるリチウム二次電池被膜の分析

(株)豊田中央研究所 高橋直子、近藤康仁、菅沼義勇、岡秀亮、磯村典武、小坂悟、川浦宏之、水谷守、木本康司

### はじめに:

クリーンエネルギー自動車の普及が拡大する現在、高エネルギー密度で小型化が可能なリチウム二次電池の性能向上は必須の課題であり、当所でも性能に大きく影響すると考えられている被膜(以下SEIと記す)の分析を試みている。分析には数十 nm の情報を得ることが可能なHAXPES(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: 硬 X 線光電子分光)を用いている。負極上に形成されるSEIの厚みは数~数十 nm で、HAXPES ではSEI全体の情報が得られる。また、HAXPES は有機物と無機物を同時に検出でき、化学状態や元素組成比を求めることができるため、SEIを詳細に調査するのに適する。これまでの実電極におけるHAXPES分析で、充電により生成した負極のSEIの厚みが放電によって薄くなることが明らかになった。そこで本研究では、黒鉛のリチウム脱挿入経路となるエッジ面と不活性なベール面(ベール面)に形成されるSEIがどのように異なるか調査し、充放電に関与する物質の特定を試みた。

### 実験:

黒鉛はエッジ面とベール面から成り、リチウムの脱挿入は主にエッジ面で起こる<sup>1)</sup>。そこで、エッジ面とベール面を識別して評価できるHOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)をモデル負極として、両者に生成した充電時と放電時のSEIを比較した。電解液に1M-LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC/EMCを、対極に金属リチウムを用いた2極式セルを作製し、0Vに電位走査したものを充電状態、その後に3Vとしたものを放電状態の負極とした。これらをArグローブボックス内で取り出して、DMCで洗浄した後、乾燥させ、大気非解放輸送し、HAXPES分析に供した。

HAXPES分析はSPring-8のBL16XUで実施した。入射X線のエネルギーは7937eV、光電子の取出し角は80°で、この時の分析面積は約40×200μmである。なお、X線照射によるSEIへのダメージ対策として、試料手前に100μm厚のAl製減衰板を設置し、X線の強度を落とした上で分析を行った。

### 結果:

エッジ面では、充電後の負極表面にPEO(Poly ethylene oxide)またはカルボン酸と推察されるピークと、リチウムアルキルカーボネートまたは炭酸リチウムと推察されるピークが検出された。しかし、放電後は両者のピークが消失し、炭化水素と、基材に由来するC-C結合の微弱なピークが認められた。一方、ベール面では、充電後の負極表面にPEOまたはカルボン酸と推察されるピークと、高強度のC-C結合のピークが検出され、放電後ではC-C結合のピークがさらに支配的となった(図1)。

これらの結果から、ベール面よりもエッジ面の方がSEIが厚いことが明らかになった。また、いずれの面においても、充電ではPEOまたはカルボン酸と推察される有機被膜が生成し、放電に伴い減少することが分かった。さらに、リチウムの脱挿入が激しいエッジ面では充電時、上述の有機被膜に加えて、リチウムを含む被膜が生成していることが推察され、これらの物質が充放電に関与していると考えられた。

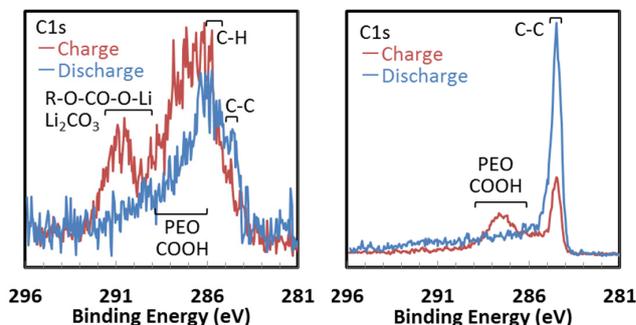


図1 HOPGのエッジ面(左)とベール面(右)における充放電後のカーボンのHAXPESスペクトル

1) Inaba et al., *Langmuir*, **12**, 1535 (1996)

\*SEI: Solid Electrolyte Interface

## 背景と目的

**背景** HV・EV・PHV等の普及→Li二次電池の性能向上必須の課題

**長寿命化** → SEIの分析がキー  
\*Solid Electrolyte Interface

**SEIの制御**  
 (充放電初期) 電解液の過剰分解を抑制  
 (繰返し充放電) 抵抗上昇・容量低下の要因 → **重要!**

**従来手法での分析困難**  
 厚み: 数nm~数十nm  
 成分: LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, ポリオレフィン等

薄い・黒い・軽元素で構成・有機物と無機物が混在・電子線等に弱い  
**正極より未解明の部分が多い**

**これまでに実施**  
 XPS・ToF-SIMS 組成、化学状態解析および深さ方向分析  
 →膜の表面のみを分析、深さ分析では物質モデル電極による被膜生成反応解析  
 →実電極では分解能が低く分析が困難  
 被膜成分の定量分析  
 →被膜成分の同定にノウハウが必要

Page: 3/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## ②ダメージ対策

ラボのXPSでもX線による試料ダメージあり → 最適化条件で測定  
 SPring-8のX線は輝度が高く、試料に与えるダメージ大きい

**ダメージ軽減**  
 主にPVdFに由来  
 主にLiFに由来  
 経時

アッテネーター(減衰板)の設置  
 アンジュレーターギャップの変更  
 ギャップ変化→焦点スレー光の強度低下  
 光の強度を落としてダメージを軽減

ダメージを回避できた。X線ダメージ=PVDfがLiFに変化する現象

Page: 6/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## 充放電した負極SEIのHAXPES分析

**試料** 小型セル 充放電負極

**電解液** EC\*/DMC\*/EMC+1M LiPF<sub>6</sub>  
 \*EC:ethylene carbonate  
 \*DMC:dimethyl carbonate  
 \*EMC:ethyl methyl carbonate

**電極** Cu集電極 / 対極: 金属Li

**充放電曲線**  
 ①SOC0% 電解液に浸漬したのみのもの(未充電)  
 ②SOC0% 1.5Vで止めたもの  
 ③SOC100% 100%充電状態  
 ④SOC50% 100%充電状態→放電→50%充電状態  
 ⑤SOC25% 100%充電状態→放電→25%充電状態  
 ⑥SOC0% 100%充電状態→放電→0%充電状態

**実験** グローブボックス内で取り出し 電解液と同じDMCで洗浄・乾燥 → HAXPES / Lab-XPS

Page: 8/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## エッジ面とベーサル面のSEIの違い

負極SEIとは何か? 充放電で電極表面に何が起きているのか?  
 → エッジ面とベーサル面で生成されるSEIの違いを調査

**SEIの詳細を明らかにする** HOPG\*モデル負極 (エッジ面とベーサル面を有する) 両者に生成した充電時と放電時のSEIを比較

**ベーサル面** (不活性)  
**エッジ面** (Li脱挿入経路)

\*Highly Oriented Pyrolytic Graphite

**CV法 (Cyclic Voltammetry)**  
 充電負極 3V→0.05Vまで電位走査  
 放電負極 充電状態から3Vまで電位走査

対極: 金属Li  
 電解液: EC/DMC/EMC+1M LiPF<sub>6</sub>

充電負極 放電負極 → グローブボックス内で取り出し 電解液と同じDMCで洗浄・乾燥 → HAXPES / Lab-XPS

Page: 11/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## 予備実験

### ①大気非解放分析

Li電池の電極は大気中のガス成分や水分で変質しやすい  
 → グローブボックス内で電極を解体・大気非解放輸送が必要

**重量測定** 大気解放では重量増加  
**イオンクロマト** 大気解放では炭酸イオン増加

**XPS** 大気解放後にはP2p, Li1s, O1sのピークが検出される  
 被膜由来のPほとんど検出されず  
 Li-Oの信号強度高くなっている

大気解放で負極の被膜の表面が炭酸リチウムに変質  
 → トランスファーベッセルで変質を抑制

Page: 5/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

### ③チャージアップ対策

Spring-8での測定はLabよりチャージアップが強く出る  
 → とりわけ電極はチャージアップを避けるのが困難

**対策**  
 電極は充放電後に集電箔から剥離 → テフロンシートで電極を挟み被膜の転写・変質を抑制  
 表面に非導電性の被膜が存在 → Agペースト・カーボンペースト等 表面からホルダに導通をとりチャージをグラウンドにおとす

対策前に対し、対策後のスペクトルのエネルギー値や波形正確な情報 → 当対策は効果アリ

Page: 7/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## HAXPES vs Lab-XPS

**C1s** ①Soak ②1.5V ③SOC100% ④SOC50% ⑤SOC25% ⑥SOC0%

**放電に伴ってピーク強度が徐々に高くなる**  
**満充電状態最も低い**

**放電行ってもC-C結合ピーク検出されない**

充電時にできた被膜により下地のカーボンが見えなくなった (HAXPES)膜全体を捉えることができる → 放電により膜薄くなる (XPS)一旦膜ができしてしまうと、膜全体の変化は捉えられない?

(HAXPES)エネルギー分解能が高くピークが細い → 解析有利

Page: 9/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## エッジ面 vs ベーサル面

**C1s** Charge / Discharge  
 R-O-CO-O-Li, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PEO, COOH

**エッジ面** C-H, C-C  
**ベーサル面** C-C結合ピーク支配的, PEO, COOH  
 高強度C-C結合ピーク

①エッジ面のC-C(HOPG)ピーク強度低い → エッジ面の方がSEI厚い  
 ②充電ではPEO or カルボン酸等の有機被膜が生成 → 放電で減少  
 ③エッジ面では↑に加えてLiを含む被膜が生成 → 充放電に関与

SEIの詳細把握+被膜抵抗との相関 → よい被膜とは何か?が分かる  
 耐久性向上に向けた負極材料・電解液添加剤開発に役立つ

Page: 12/13 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

## SR-XRF によるパワーコントロールユニット用半導体素子の分析

(株)豊田中央研究所 小坂悟、高橋直子、野崎洋

**はじめに:** ハイブリット車の普及が拡大する中、弊社ではハイブリッド車におけるインバータの高効率化を目指して、低損失なパワースイッチングデバイスの開発を行っている<sup>12)</sup>。現在は Si を材料としたパワーデバイスが採用されているが、さらなる高効率化に対しては理論的に Si より 2 桁近い低損失化が可能な GaN がポスト Si 材料の 1 つとして検討されている。パワースイッチングデバイスの開発にあたってはいくつかの課題が存在するが、中でも半導体中のドーパントの濃度や結晶格子位置は性能に大きく影響し、これらを分析、評価することは重要である。これまでに、微量元素に対して高感度で、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) で、希ガスを除く B から Ga までの定量下限の調査を行った。その結果、B から F までの軽元素では、S/N 比が低く、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。一方、Na よりも原子番号が大きい元素では、pg~fg の量を検出することができ、SR-TXRF で極微量元素の分析が可能であることが分かった<sup>34)</sup>。本報告では、パワーデバイスに用いられる Si 基板や GaN 基板に注入されたドーパント元素を SR-TXRF で分析し、検出限界やドーパント種による感度依存性を調査した。

**実験:** 実験に用いた試料は、いずれも n 型半導体で、Sb をドーパした Si 基板 2 点と、Si をドーパした GaN 基板 3 点である。Sb のドーパ量は  $1 \times 10^{14}$  個/cm<sup>3</sup> であり、一方はドーパ量が不明の実試料を分析に供した。また、Si のドーパ量はそれぞれ  $1 \times 10^{17}$ 、 $10^{18}$ 、 $10^{19}$  個/cm<sup>3</sup> である。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 10 keV、入射角 1°、スリットサイズ縦 0.1 mm × 横 0.1 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) により分析した。なお、積算時間は 100~300 秒/点とした。

**結果:** 図 1 に Sb L $\alpha$  の蛍光 X 線スペクトルを示す。Sb を  $1 \times 10^{14}$  個/cm<sup>3</sup> 注入した試料から 55 cps の強度のスペクトルが検出された。この結果から、Si 基板における Sb ドーパントの検出下限は、 $1 \times 10^{12}$ ~ $10^{13}$  個/cm<sup>3</sup> と見積もられた。また、実試料から 75 cps の強度の明確なスペクトルが得られ、当手法で実試料の Sb ドーパントが分析できることが確認された。なお、検量線を用いれば、さらに正確なドーパント量の定量が可能と考えられる。また、Si をドーパした GaN の場合、いずれのドーパ量の試料からも Si K $\alpha$  蛍光 X 線スペクトルが検出された (図 2)。しかし、S/N 比が低く、ドーパ量と信号強度との相関が得られなかった。ただし、測定条件の再検討により、感度や定量性の向上が期待される。

### 参考文献:

- 1) M. Kanechika et al, Jpn. J Appl. Phys. Vol.1, 46, No.21, L503 (2007)
- 2) M. Kodama et al, Appl. Phys. Express 1, 021104 (2008)
- 3) 小坂悟, 高橋直子, 野崎洋, SPring-8 User Experiment report 2014B5070(2014)
- 4) 小坂悟, 高橋直子, 野崎洋, SPring-8 User Experiment report 2015A5070(2015)

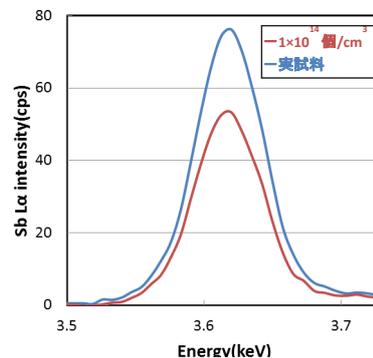


図1 Sb L $\alpha$  の蛍光 X 線スペクトル

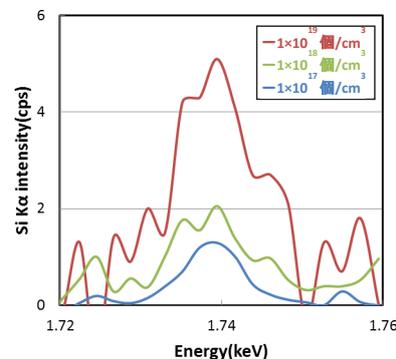


図2 Si K $\alpha$  の蛍光 X 線スペクトル

P-17 / S-14

(株)豊田中央研究所 小坂 悟 高橋 直子 野崎 洋

## 背景



**PRIUS**

### ハイブリッド車の普及拡大

パワーコントロールユニット (PCU)



**インバータの高効率化**  
→ 低損失なパワースイッチングデバイスの開発

**分析・評価が重要**

**課題**

ドーパント  
濃度 → 性能に大きく影響  
結晶格子位置

→

**これまでの検討**

標準試料を用いたSR-XRFの検出下限を調査  
B~F: S/N比が低く、感度不足  
Na~: pg( $10^{-12}$ g)~fg( $10^{-16}$ g)を検出  
→ 極微量元素分析が可能

→

質量分析 (SIMS, ICP-MS)  
 ・質量の重なり  
 ・破壊分析

SR-XRF

FXAFS

## 実験

実試料を用いて

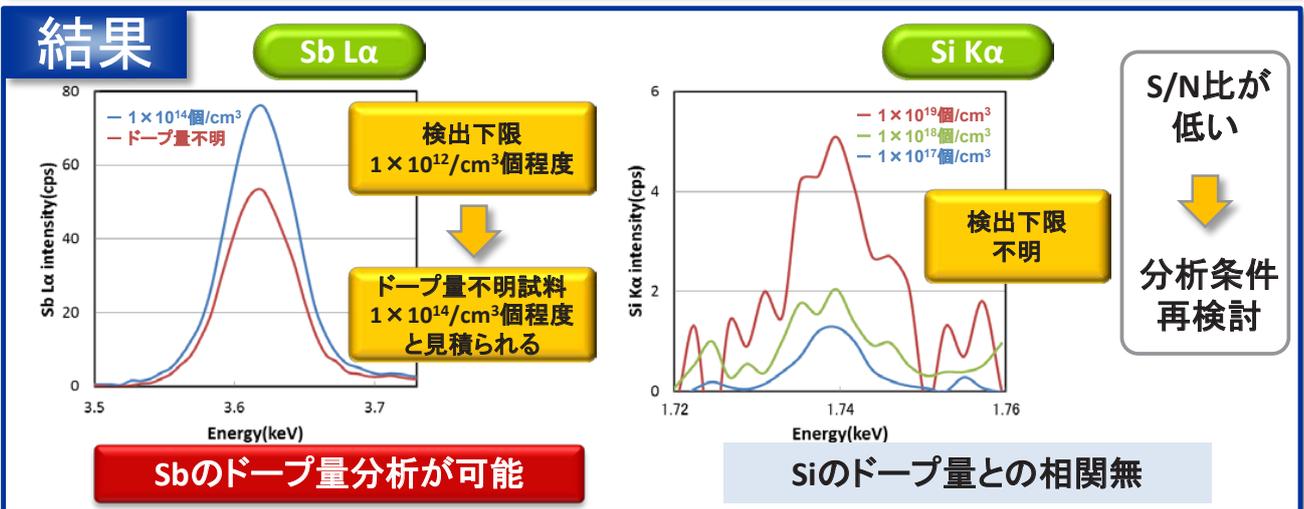
- ・Sb, Siの検出下限を調査
- ・ドーパ量不明試料の分析

SR-XRF分析

試料

- ・SbをドーパしたSi基板(n型半導体)  
ドーパ量:  $1 \times 10^{14}$ 個/cm<sup>3</sup>, 不明
- ・SiをドーパしたGaN基板(n型半導体)  
ドーパ量:  $1 \times 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}$ 個/cm<sup>3</sup>

光源: SPring-8 BL16XU  
X線入射エネルギー: 10keV  
X線角度: 入射1°  
スリットサイズ: 縦0.1mm × 横0.1mm  
積算時間: 100~300秒/点  
※波長分散法により測定



## 課題

分析条件の最適化

蛍光X線強度が比較的小さい軽元素(Si, Pなど)の高感度分析を目指して、分析条件の最適化を実施



## 溶液法 SiC 単結晶の X 線トポグラフィ観察

(株)豊田中央研究所 山口聡、トヨタ自動車(株) 旦野克典、木本博行

### はじめに:

SiC はその優れた物性から、次世代パワーデバイスの基板材料として期待されている。現状、SiC 単結晶には転位などの結晶欠陥が存在しており、それらがデバイスのエラーを引き起こすことがある。そのため、信頼性の高いデバイスの作製には高品質な SiC 基板が必要である。

一般に、SiC バルク単結晶の成長方法には、昇華法、溶液法、ガス法がある。昇華法は SiC 粉末を 2200°C 以上で昇華させ種結晶上に成長させる方法であり、SiC 基板メーカーが多く採用している。昇華法の SiC 基板は研究が進み、6 インチを超える大口径化が実現できている。大口径化と合わせて結晶欠陥の減少も進んでいるが、さらなる高品質化が必要とされている。それに対し溶液法は、Si の融液に C を溶解させ、液相状態から結晶を引き上げる成長方法である。溶液法は、昇華法よりも比較的低温、熱平衡に近い環境での結晶成長であるため、一般的に高品質な結晶成長が可能であるとされている。

今回、高品質な SiC バルク単結晶の作製を狙い、溶液法による SiC 単結晶成長を行った。その単結晶基板を X 線トポグラフィ観察し、結晶性評価を行った。

### 実験:

#### [サンプル]

溶液法で得られた 2 種類の SiC 基板を用いた。

- ① 昇華法 SiC 基板を種結晶とした、Si のチョクラルスキー法のように口径が拡大した溶液法 SiC 基板
- ② 貫通転位が少ない m 面成長結晶を種結晶とした、溶液法 SiC 基板

#### [測定]

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。

### 結果:

観察によって以下のことが分かり、溶液法のポテンシャルが実証された。

- ・サンプル①では、種結晶が下にある領域では貫通転位が多数確認されたのに対し、口径拡大部では欠陥像が観察されない領域が確認された。
- ・サンプル②では、得られた直径 8mm の結晶のうち 1/3 程度の領域で、欠陥像が観察されない無転位の領域が確認できた。(図 1)

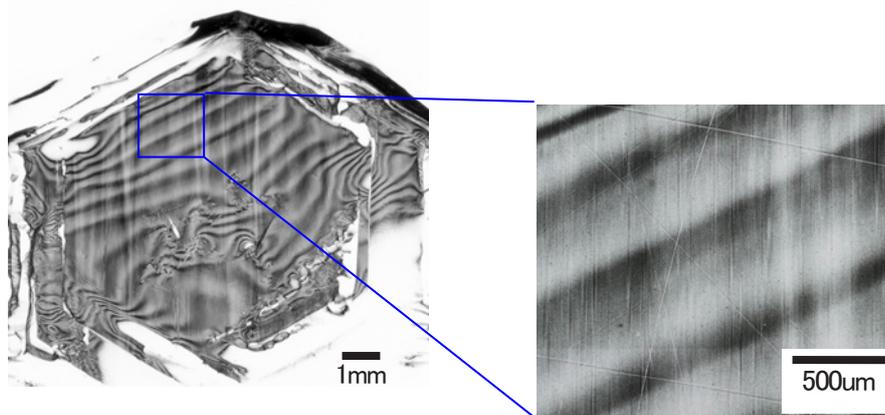


図1 溶液法 SiC 基板の X 線トポグラフィ(サンプル②、無転位領域が確認された)

S-15 / P-22

# 溶液法SiC単結晶のX線トポグラフィ観察

○山口聡<sup>1</sup>、旦野克典<sup>2</sup>、木本博行<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>(株)豊田中央研究所、<sup>2</sup>トヨタ自動車(株)

**【概要】**溶液法で作製したSiC単結晶基板をX線トポグラフィで評価した。作製方法によって無転位の領域が得られて、溶液法のポテンシャルが実証された。

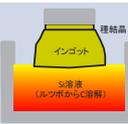
## 目的

SiC: 次世代パワーデバイスの基板材料として期待

結晶欠陥: デバイス信頼性を低下

高品質なSiC単結晶基板が必要

→ 溶液法での高品質化を検討し、結晶性をX線トポグラフィで観察

	溶液法	昇華法	気相法
メリット	 <ul style="list-style-type: none"> <li>SiのCZ法に類似 → 大型結晶が可能</li> <li>熱平衡に近い → 高品質化が可能</li> <li>比較的低温</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>各メーカー量産状態 → 現状6インチ</li> <li>長尺成長可能</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>原料の連続供給が可能</li> </ul>
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> <li>金属不純物の混入</li> <li>炭素の溶解速度低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>成長速度が遅い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>成長速度が遅い</li> <li>連続成長の安定性</li> </ul>

高品質/大型の両立が課題

## 実験

### サンプル

① 口径拡大した溶液法SiC基板



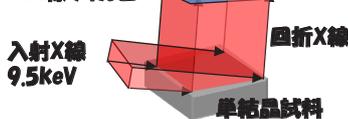
② 貫通転位が少ない1m面成長結晶を種結晶とした、溶液法SiC基板 (RAF法※)



### 評価方法

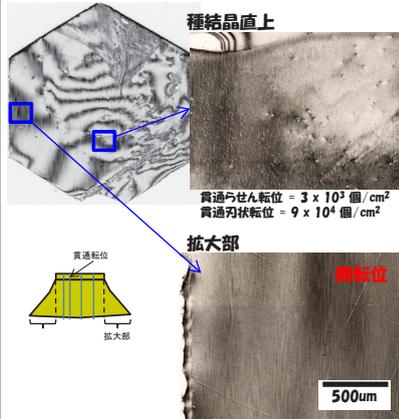
放射光トポグラフィ  
 SPring-8 BL16B2  
 表面反射法 11-28回折

### X線フィルム



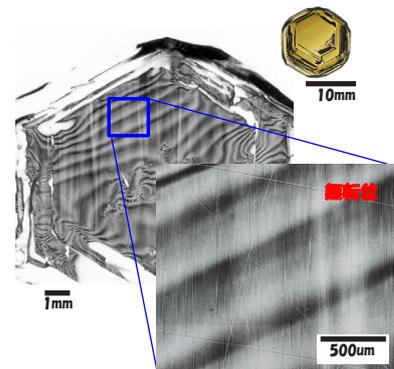
## 結果

### ① 口径拡大



口径拡大部で無転位の領域を確認

### ② RAF法



種結晶直上であっても、部分的に無転位の領域を確認

(斜めの黒い線や縦方向の筋状の模様は、結晶欠陥ではない)

## まとめ

溶液法SiC基板を放射光トポグラフィで評価した。  
 ・作製方法によって部分的に無転位の領域が得られた。  
 ・溶液法を用いて高品質化の可能性が示された。

## より高品質なイメージングのために

- 入射X線の強度分布均一化 (模様原因の追究と対策)
  - ・ グラファイトフィルタ → 撤去で低減
  - ・ Be窓汚れ → 真空ポンプ増設で低減、汚れ発生源の対策
  - ・ モ/クローカーボン汚れ → 定期洗浄で低減、汚れ発生源の対策
- 二次元検出器の発展
  - ・ 大面積 (cmオーダー) かつ高分解能 (ミクロン~サブミクロン) な二次元検出器

放射光トポグラフィ実験はSPring-8 BL16B2で課題番号2012A5371, 2013A5370, 2014A5370, 2014B5371で行った。

## 完全結晶に近い高結晶性試料の X 線回折測定

日亜化学工業株式会社 宮野宗彦, 吉成篤史, 榊篤史, 川村朋晃

### はじめに:

InGaIn 層を発光層とする III-V 族窒化物半導体を利用した発光デバイスは青色 LED の開発以来、急速なスピードで発光効率の向上、高出力化がなされてきた。方針の一つとして高結晶化(転位密度の低減)が進められており、近年、完全結晶に近い高結晶性試料が得られるようになった。一方、それに伴い実験室系 X 線回折装置の分解能に対して試料の半値幅が小さくなり、正確な結晶性を評価出来ない事態が生じている。そこで大型放射光施設(SPring-8)にて X 線回折測定を実施し、完全結晶に近い高結晶性試料の結晶性評価を試みた。

### 実験:

BL16XU に設置された回折装置を用い、シリンドリカルミラーを退避させた条件で測定を実施した。入射エネルギーとして 20keV を用い、上流側の 4 象限スリットを  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  に設定した。検出器は二次元検出器 PILATUS を使用し、GaIn(0004)Bragg 反射の  $\omega$  スキャン測定を実施した。比較としてミラーを用いた条件でも測定を実施した(ミラー 2mrad にてビームを調整)。

試料は完全結晶に近い GaIn を用いた(トポグラフから求めた試料の転位密度は約  $4 \times 10^4\ \text{cm}^{-2}$ )。半値幅の目安として動力的回折理論を用い、全反射の角度幅を算出した(Darwin 曲線を想定。吸収は無視)[1]。

### 結果:

Figure に GaIn(0004)Bragg 反射の  $\omega$  スキャンプロファイルを示す。(a)ミラーを用いた条件での半値幅は約 17 秒、(b)ミラー無し条件では約 3 秒となった。算出した全反射の角度幅は約 2 秒であり、ミラー無し条件で理論に近い半値幅が得られている。同じ試料を測定しているため半値幅の違いは光学系の分解能の違いを表しており、シリンドリカルミラーを使用すると強度は増加するが、分解能は悪化する。以上の結果から、本件の目的である完全結晶に近い試料の結晶性評価には、ミラー無しの条件が適していることが明らかになった。当日は半値幅と転位密度の対応についても報告する予定である。

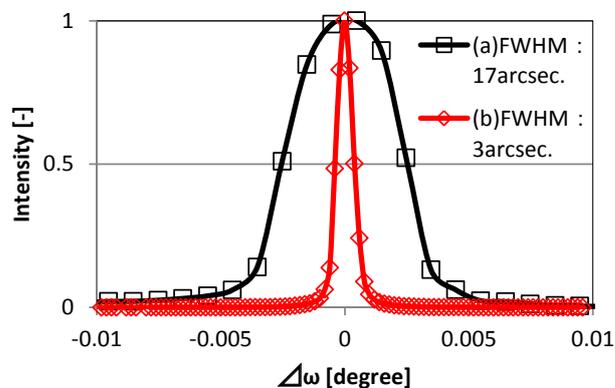


Figure 0 0 0 4 Rocking Curves of GaIn (a) with the Cylindrical Mirror and (b) without the Mirror.

### 参考文献:

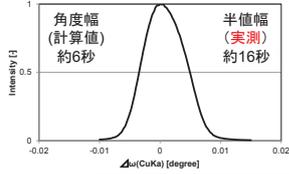
[1] 菊田惺志著:『X 線散乱と放射光科学 基礎編』, 東京大学出版社(2011).

## 高結晶性試料



GaN単層 サイズ:1インチ  
 転位密度:約 $4 \times 10^4$  [cm<sup>-2</sup>]  
 (BL16B2で測定したトポグラフから算出)

<ラボX線回折装置~Ge(220)4結晶光学系~>  
 GaN(0004) $\omega$ スキャンプロファイル



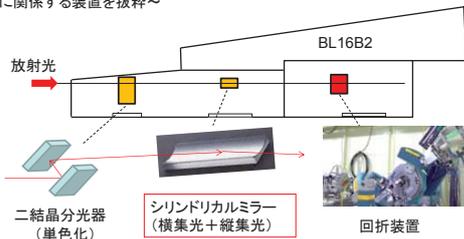
全反射領域の角度幅  
 (計算値@Cu K $\alpha$ )  
 GaN(0004):約6秒  
 Ge(220):約12秒

Ge(220)の光学系では分解能が不足

NICHIA

## BL16XU光学系

~回折に関する装置を抜粋~



二結晶分光器Si(111)の角度幅(計算値)は約3秒  
 →シリンドリカルミラーで分解能が悪化?

NICHIA

## 半値幅から転位密度(文献)

<Assuming a mosaic structure>

dislocations are located at grain boundaries

$$(1) D_b \approx \frac{\beta}{3bt} \quad (\text{Gay et al.})$$

$$(2) D_b = \frac{\beta}{2.1b_0 d_0} \quad (\text{Metzger et al.})$$

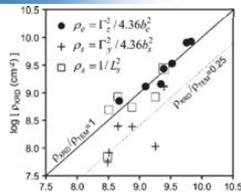
b: the length of the Burgers vector  
 $\beta$ : the  $\omega$ -FWHM t: the mean grain size

<Assuming a random distribution of dislocations>

$$(3) D_b = \frac{\beta^2}{9b^2} \quad (\text{Gay et al.})$$

$$(4) D_b = \frac{\beta^2}{4.35b^2} \quad (\text{Dunn and Koch})$$

M. A. Moram and M. E. Vickers, Rep. Prog. Phys. 72, 036502(2009)



Lee et al, Appl. Phys. Lett. 86, 241904 (2005)

検証されている転位密度の  
 下限は $10^4$  [cm<sup>-2</sup>]

(3)式を使用し  
 転位密度が $10^4$  [cm<sup>-2</sup>]以下でも  
 式が成立するか検討する

NICHIA

## まとめ

- ◆高結晶性試料の結晶性評価では  
シリンドリカルミラー無しの条件が適している  
 →目的によって光学系を設定する必要有り  
 (シリンドリカルミラーの分解能は約17秒)
- ◆変換式を用いて半値幅から転位密度を算出  
 → $10^4$  [cm<sup>-2</sup>]のオーダーでも成立(ばらつきは1オーダー)  
 転位密度の下限は分解能に依存する  
 →転位密度の指標として期待できる

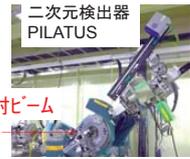
【今後の展望】

- ・SPRING-8の微小ビームを用いたマッピング測定
- ・二次元検出器を用いた1点の測定データからtilt, twist抽出⇒転位密度の算出

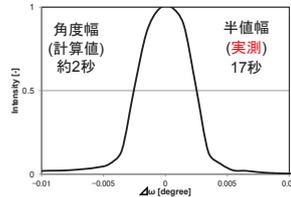
NICHIA

## $\omega$ スキャンプロファイル(SPring-8)

BL16XUの多軸X線回折装置を使用  
 ○4象限スリット:  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$   
 ○波長:  $0.67 \text{ \AA}$  (エネルギー:  $20 \text{ keV}$ )  
 ○検出器: 二次元検出器PILATUS



<GaN(0004) $\omega$ スキャンプロファイル>

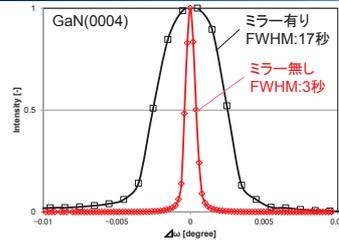


全反射領域の角度幅  
 (計算値@20keV)  
 GaN(0004):約2秒  
 Si(111):約3秒

半値幅は計算値の約8倍!  
 結晶性を評価できていない

NICHIA

## $\omega$ スキャンプロファイル(SPring-8)



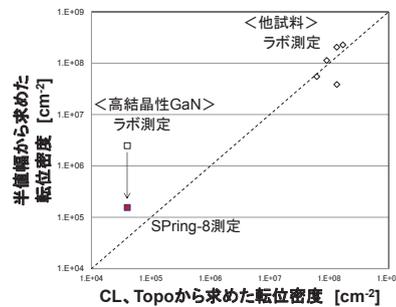
全反射領域の角度幅  
 (計算値@20keV)  
 GaN(0004):約2秒  
 Si(111):約3秒  
 Si(333):約0.6秒  
 Si(555):約0.2秒  
 Si(311):約1秒  
 Si(511):約0.6秒

シリンドリカルミラー無しの条件で理論値と同等の半値幅  
 ⇓  
 高結晶性試料の結晶性評価に成功

次のステップとして半値幅から転位密度を求める

NICHIA

## 半値幅から転位密度

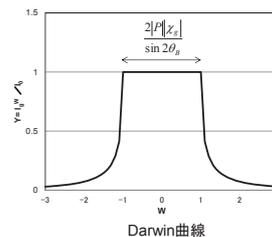
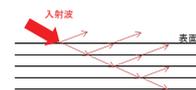


転位密度が $10^4$  [cm<sup>-2</sup>]でも変換式が成立(ばらつき1オーダー)  
 → 転位密度の指標として期待できる

NICHIA

## 補足: 半値幅の目安

結晶が完全に近い場合  
 多数の格子面で  
 多重散乱が起こる  
 (動力学的回折理論)



全反射領域の角度幅 $\omega$

$$\omega = \frac{2|F| \chi_g}{\sin 2\theta_B} = \frac{2}{\pi} \frac{r_e}{v_c} |F_s|^2 \frac{|P|}{\sin 2\theta_B}$$

半値幅の目安として  
 全反射領域の  
 角度幅を使用

菊田徳志著:『X線散乱と放射光科学 基礎編』, 東京大学出版社(2011).

NICHIA

## 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(2)

日亜化学工業株式会社 吉成 篤史 榊 篤史 宮野 宗彦

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、各メーカーのコストダウン競争、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。更なる LED 性能向上には InGaN 発光メカニズム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 InGaN 結晶の可視化を行った。

第 12 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[1]。本会ではモデルから得られる結晶構造の詳細情報について報告する。

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 $\alpha$  磁光 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測定を実施した(図 1)。スペクトル解析を基に 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 InGaN クラスターの一部を図 2 に図示した。偏光 XAFS 解析からは In 配位環境情報(In-N 距離、In-In(Ga)配位数、In-In(Ga)間距離)が得られ、その結果を用いてのシミュレーションにより組み上げられた結晶モデルからは、①結晶モデル内での配位数の分布、②結晶モデルの理論的安定性、③In 分散度、④In 分散の多重性などの情報が得られる。当日は各情報の詳細などについて紹介する。

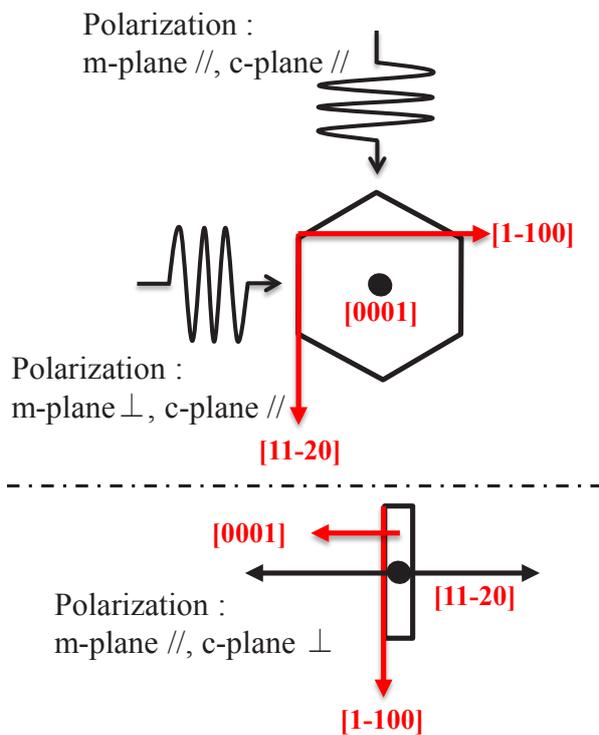


Fig.1 Direction of polarization.

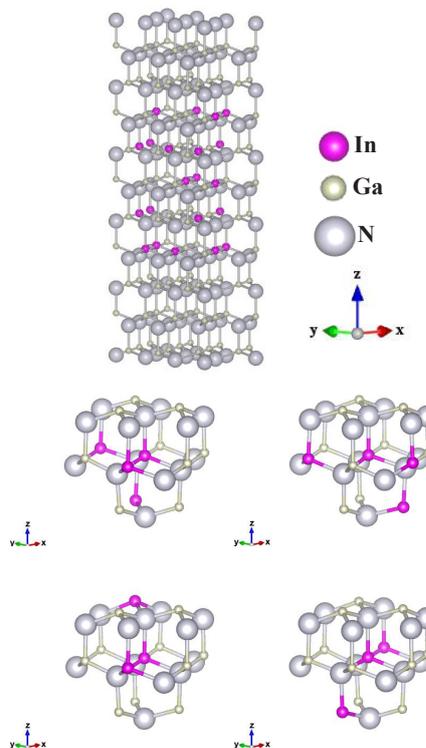


Fig.2 InGaN crystal model and InGaN cluster.

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

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### -背景-

- III-V族窒化物半導体LED : InGaN

一般照明 車載 LCDバックライト  
<http://www.nichia.co.jp>

- InGaN系LEDの特徴
  - 格子不整合(GaN/AlN 2%, GaN/InN 11%)
  - 高密度貫通転位(約 $10^8\text{cm}^{-2}$ )
  - 歪によるピエゾ電界
  - 再結合確率の低下  
In配位環境に起因するとされている

**InGaN発光メカニズムの解明にはIn配位環境情報が必要不可欠**

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化

- In配位環境の観察方法
  - TEM
    - メリット In配位情報を直接的に得られる
    - デメリット 観察範囲が狭く局所エリアの情報しか得られない  
面内情報しか得られない
  - マイクロビームを用いた蛍光X線マッピング(XRF)
    - メリット サンプル加工が必要なく観察エリアが広い
    - デメリット サブミクロンまでのIn配位情報しか得られない  
深さ方向の分解能がない
  - XAFS
    - メリット 原子スケールでの配位情報が得られる
    - デメリット 解析に任意性がある

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化

- In配位環境の観察方法
  - XAFS
    - メリット 原子スケールでの配位情報が得られる
    - デメリット 解析に任意性がある
  - 第一原理計算によるシミュレーション
    - メリット 3次元でのIn配位環境が視覚的に得られる
    - デメリット PC環境によりモデルの大きさが制限

**-偏光XAFS及びFEFFを用いたモデル構築-**

- メリット In配位の3次元情報が視覚的に得られる

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化 (2)

- 配位数の分布
  - モデルはクラスターの集合体であるため、クラスターのIn配位構成数比較することにより極小エリア(第2近接原子)でのIn配位環境情報が得られる

Sample	In濃度 XRD	中心6配位 /層	中心5配位 /層	中心4配位 /層	中心3配位 /層	中心2配位 /層	総数 /層
A	0.176	2730	2139	1226	49	0	6144

- In原子数: 21個
- Ga原子数: 98個
- N原子数: 130個
- モデル組成:  $\text{In}_{0.176}\text{Ga}_{0.824}\text{N}$

- 6配位クラスター: 0個
- 5配位クラスター: 0個
- 4配位クラスター: 0個
- 3配位クラスター: 16個
- 2配位クラスター: 5個
- 1配位クラスター: 0個

- 6配位クラスター: 2個
- 5配位クラスター: 3個
- 4配位クラスター: 2個
- 3配位クラスター: 3個
- 2配位クラスター: 3個
- 1配位クラスター: 8個

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化 (2)

- 系の安定性
  - 有効配位数を用いて組み上げられたモデルの配位数と実測値の差の平均、最小値を比較することで系が安定かを判断できる

Sample	In濃度 XRD	収束条件 最小値	収束値 平均
A	0.176	0.048	0.148
B	0.176	0.067	0.143
C	0.193	0.061	0.142

値が大きくなると文献値から選んだ有効配位数では組み上げにくい、不安定であることを示している

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化 (2)

- Inの分散度
  - モデルの中心位置にあるInから各Inまでの距離平均は数十ÅのInの配位環境情報として扱える

Sample	In濃度 XRD	分散度 平均
A	0.176	5.309
B	0.176	5.630
C	0.193	6.055

最大第6近接原子(約10Å)までの配位情報が得られる

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化 (2)

- 多重度
  - 組み上げられた各モデルのIn分散度最大値と最小値の差は、Inの配位環境の自由度を示しており、値が大きいことは様々なInの配位状態があることを示している

Sample	In濃度 XRD	多重度
A	0.176	2.482

分散度	4.974	4.876	5.411	4.732	6.024	4.572	6.661	5.241
モデル								

NICHIA 第13回SPRING-8産業利用報告会

### まとめ

- 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化することにより、InGaN結晶の
  - 配位数の分布
  - 系の安定性
  - Inの分散度
  - 多重度
 などのTEMやXAFSのみでは得られない領域のIn配位環境が観察でき、光学特性のメカニズム解明に関連する情報を得ることができる

### 今後の展望

- 他の単結晶材料への応用
- 解析の簡略化

## オペランド共焦点XRDによるリチウムイオン二次電池の反応分布解析

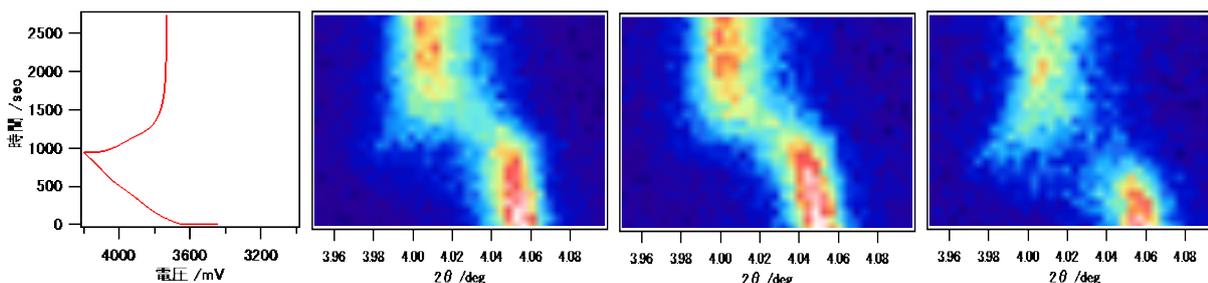
(株)日産アーク 高尾 直樹

はじめに： 次世代電気自動車に搭載される蓄電池には、現行のリチウムイオン二次電池よりも、高い容量、高い出力を持つものが必要であるが、材料開発のみならず、電極としての性能最適化も重要なファクターであり、電極反応の不均一性評価が重要になっている。これまで、電極を解体して不均分布を観測する試みは、各種分析やXAFSを用いて行われているが、電極材料の緩和現象や望まない表面反応の進行などの課題もあり、オペランド状態での反応分布評価法の開発が望まれている。今回の実験では、リチウムイオン二次電池の充放電中の反応分布解析を行うことを目的として、オペランドでの共焦点XRD測定を行った。

実験： Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>/正極 - Graphite/負極を試料とし、ラミネート型フルセルの電池の状態で充電と緩和状態の両電極の回折測定を行った。充電はレート0.5C、1C、2Cの条件で行い、充電完了後に緩和させた。0.5C充電では正極密度3.5g/cm<sup>3</sup>、負極密度1.7g/cm<sup>3</sup>を用い、1Cと2Cではそれに加えて正極密度3.2g/cm<sup>3</sup>、負極密度1.55g/cm<sup>3</sup>の試料を用いた。測定にはSPring-8 BL16XUの回折計を使用し、正極は003面、負極は002面の回折線を測定した。入射スリットのサイズを20μm、検出器前の2段のスリットもサイズを20μmとして、試料位置に共焦領域を作り、回折線の検出サイズを制限することにより、電極深さ方向の位置分解測定を行った。試料の厚みは正極、負極とも80μmであり、集電箔側、中間、対極側の3点を測定した。深さ方向の共焦領域サイズを確認したところ、40μmであった。

結果： 結果の一例として、得られた2C充電時の正極回折ピークの動きを図に示す。集電箔側、中間、負極側で挙動の違いが観測された。また、密度の違いによる、充電を止めた際の緩和挙動の違いが見られ、集電箔側、中間、負極側ともに低密度の方の緩和が早く、リチウムの戻りが早いであろうことが示唆された。

### 密度 3.2



### 密度 3.5

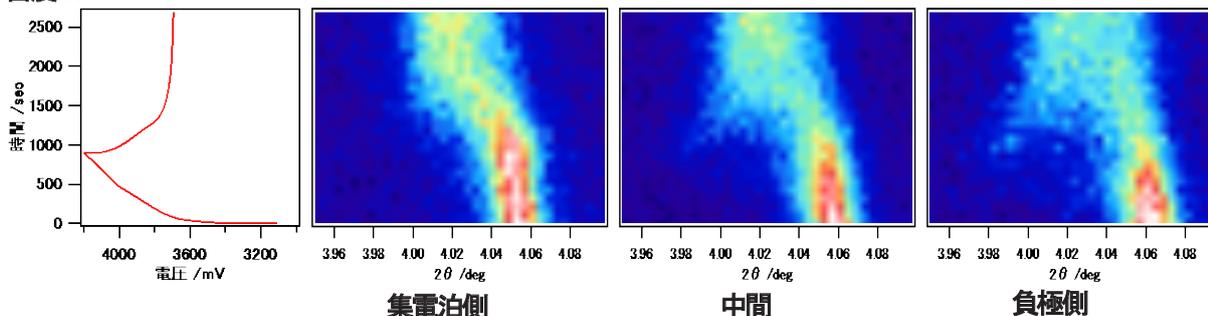


図 2C 充電時の正極回折ピーク位置の変化

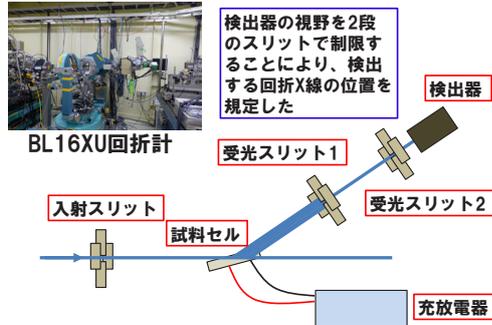
# オペランド共焦点XRDによるリチウムイオン二次電池の反応分布解析

○高尾 直樹<sup>1</sup>、前田 壮宏<sup>2</sup>、新田 芳明<sup>2</sup>、今井 英人<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>株式会社日産アーク、<sup>2</sup>日産自動車株式会社

## ねらい

オペランドでのリチウムイオン二次電池の反応分布評価として、充放電中の反応分布解析を行う。

## 測定装置



## 実験条件

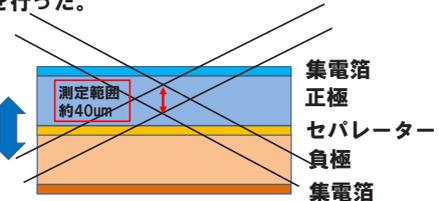
測定試料：リチウムイオン二次電池のラミネート型フルセル  
 下記の仕様で本試験用に電極を準備した

	正極		負極	
	Li(Ni, Co, Mn)O <sub>2</sub>	Graphite	膜厚[μm]	密度[g/cm <sup>3</sup> ]
低密度試料	80	3.2	81.2	1.55
高密度試料	↑	3.5	↑	1.7

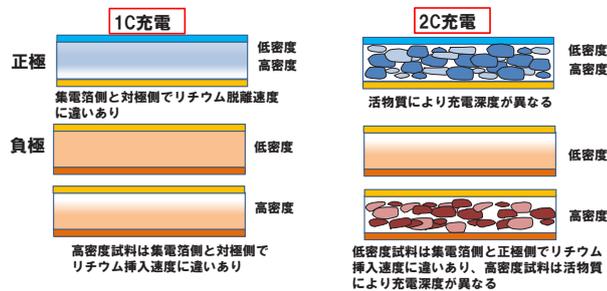
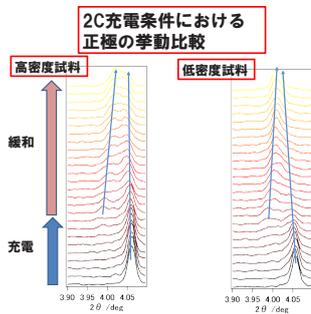
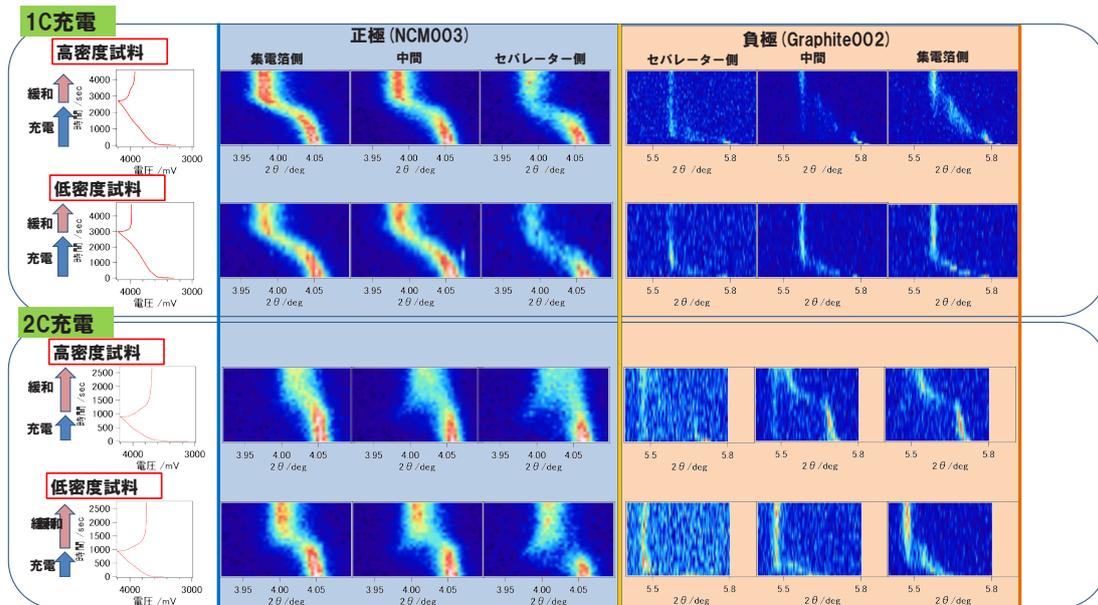
充電後に緩和、充電レート1C、2C

充電中と緩和中の試料に対し、集電箔側、中間、対極側の3点で深さ分解のXRD測定を行った。

自動ステージを用いて試料を上下させることで測定箇所を移動



## 測定結果



## まとめ

充電中、緩和中のリチウムイオン電池の深さ分解XRD測定をラミネートセルの状態で行い、密度違い、充電速度違いでのリチウムの移動・拡散の挙動を捉えた。

この実験結果は日産自動車株式会社との共同研究の成果です。

## 精密合成された新規燃料電池用触媒の構造及び電子状態計測

山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター 青木誠、犬飼潤治、矢野啓、柿沼克良、内田誠、内田裕之、飯山明裕  
日産アーク 高尾直樹、谷田肇、与儀千尋、松本匡史、今井英人

**はじめに:** 家庭用燃料電池の累計販売台数が20万台に迫り、燃料電池車の一般販売も開始された。今後の「水素社会」の実現に向けた取り組みの加速には、燃料電池のコスト低減と同時に、耐久性や性能のさらなる向上が必要である。燃料電池材料の革新的なコンセプトの創出が産業界から強く要望されており、サイエンスに立ち戻った研究開発を行うことが必要となっている。

山梨大学は燃料電池の本格・大規模普及を可能にする高耐久・高性能・低コストの電極触媒をめざし、新規触媒の合成を行っている。山梨大学と日産アークとでXAFSおよびHAXPESの測定を行い、耐久性・性能と構造・電子状態の関係性を明らかにすることで、電極触媒の新規コンセプトの創出を目指した。

**実験:** 山梨大学で開発されたナノカプセル法を用い<sup>1)</sup>、カーボン担体上にPtおよびPtCoナノ粒子を担持した。また、化学炎法を用いて<sup>2)</sup>、NbなどをドーパントとしたSnO<sub>2</sub>担体を合成し、この担体上にコロイド法<sup>3)</sup>によりPtを担持した。これらの触媒について、酸素還元反応などの電極反応速度測定を行った。合成過程における触媒の構造および電子状態を理解するために、合成の各段階でXAFS(BL16B2)およびHAXPES(BL16XU)を測定した。

**結果:** ナノカプセル法により、Pt粒径および粒子間距離が非常によくそろったPt/CおよびPtCo/C触媒を合成することに成功した(図1)。Pt粒子はカーボン担体上で球形を取った。さらに、連珠構造を持つSnO<sub>2</sub>担体を合成することにも成功した(図2)。本担体は、カーボン担体に匹敵する高い電気伝導性を示した。コロイド法によりSnO<sub>2</sub>担体上に担持されたPt粒子は半球状であり、ナノ粒子-担体間の強い相互作用を示した。これらの触媒は、市販触媒に比べて高い酸素還元活性および耐久性を示した。Pt、Co、SnおよびNbについて、透過法と蛍光法を併用することで触媒合成中のin-situ XAFSスペクトルを得ることに成功した。また、密封型チャンバーを利用することにより、大気非暴露で合成過程におけるHAXPES取得にも成功している。原子レベルでの合成過程の理解とともに、高活性・高耐久性の由来を明らかにする計画である。

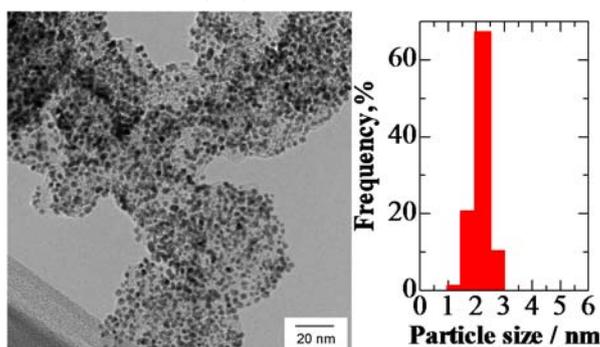


図1 ナノカプセル法によって合成されたPt/C触媒のTEM像と粒径分布。

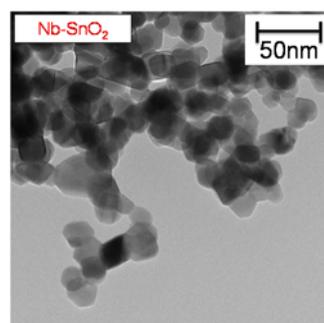


図2 連珠構造を持つSnO<sub>2</sub>担体のTEM像。

謝辞 本研究の一部は、NEDO SPer-FCプロジェクトにおいて行われた。

- 1) H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *Nano Energy*, in press. doi:10.1016/j.nanoen.2016.02.016
- 2) K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 56, 2881 (2011).
- 3) M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 229, 395 (1987).

# Structures and electronic states of novel catalysts for PEFCs synthesized with atomic precision

S-19/P-77

Makoto Aoki, Hiroshi Yano, Katsuyoshi Kakinuma, Makoto Uchida, Hiroyuki Uchida, Junji Inukai, Akihiro Iiyama  
Naoki Takao, Hajime Tanida, Chihiro Yogi, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

(精密合成された新規燃料電池用触媒の構造及び電子状態計測)

University of Yamanashi  
NISSAN ARC

## Introduction

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have been developed as attractive power generation sources for vehicles and residential co-generation systems. Pt nanoparticles dispersed on carbon supports (Pt/C) with high surface areas are typically utilized for FC catalysts. However, Pt/C undergoes degradation under the operating conditions.

➔ We developed new catalysts and metal oxide supports.

Pt-M (M = Fe, Co, Ni) alloys with stabilized Pt-skin layers

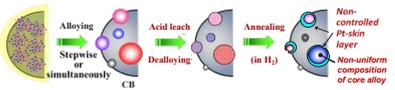
Ceramic materials (Ta-SnO<sub>2</sub>, Nb-SnO<sub>2</sub>)

## Catalyst Synthesis

### Facile Preparation Method of Pt<sub>2</sub>AL-Pt-M/C

M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163, F455 (2016).

Conventional method for Pt-M/C: Acid leach (Dealloying) - Annealing



Novel facile method for Pt<sub>2</sub>AL-Pt-M/C

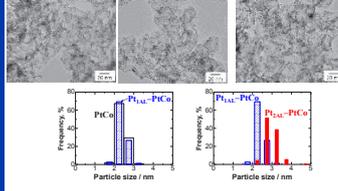


## Catalyst Structures

TEM of PtCo/GCB and Pt<sub>x</sub>AL-PtCo/GCB (x = 1, 2)

Heat treatment(400°C) in H<sub>2</sub> Pt<sub>1.1</sub>AL deposition Pt<sub>1.1</sub>AL deposition Pt<sub>2.1</sub>AL deposition

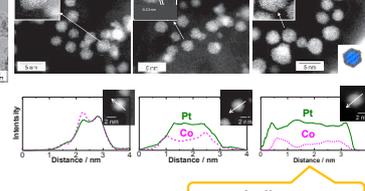
PtCo/GCB → Pt<sub>1.1</sub>AL-PtCo/GCB → Pt<sub>2.1</sub>AL-PtCo/GCB



HAADF-STEM Images of Our Catalysts

Heat treatment(400°C) in H<sub>2</sub> Pt<sub>1.1</sub>AL deposition Pt<sub>1.1</sub>AL deposition Pt<sub>2.1</sub>AL deposition

PtCo/GCB → Pt<sub>1.1</sub>AL-PtCo/GCB → Pt<sub>2.1</sub>AL-PtCo/GCB



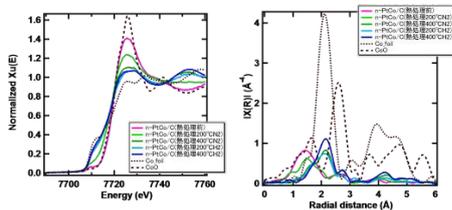
Core-shell structure

## Electronic States of Catalysts

Co-K of PtCo/CB

• XANES

• EXAFS

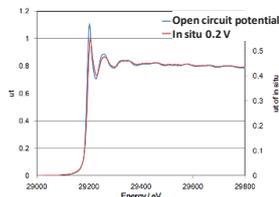
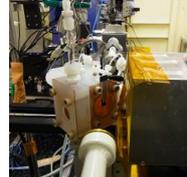


Before heat treatment: Oxides was observed.  
After heat treatment: Ratio of oxide clearly decreased.

## Characterization of Pt on Ceramics Supports

Electronic states and local structures of Pt/Ta(or Nb)-SnO<sub>2</sub> were analyzed by in situ XAFS

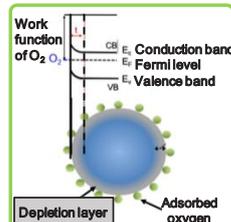
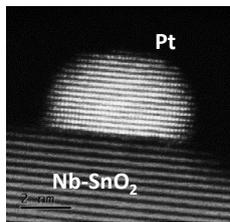
In situ XAFS cell



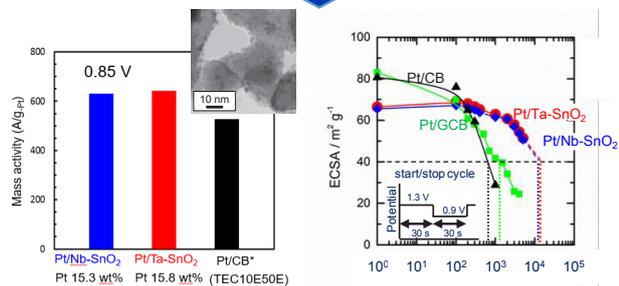
Pt-support interaction was clearly seen in 0.1 M HClO<sub>4</sub> solution when the electrode potential was applied.

⇒ enhanced catalytic activity

## Pt on ceramics support



Strong interaction between Pt and ceramics support ⇒ Supported Pt catalysts are well oriented.



K. Kakinuma et al. *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2881; K. Kakinuma et al. *Electrochim. Acta*, 110 (2013) 316; Y. Senoo et al. *RSC Adv.* 4 (2014) 32180; K. Kakinuma et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 22138; Y. Senoo et al. *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 37; Y. Chino et al. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F736; Y. Chino et al. *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F97; M. Chiwata et al. *Electrochemistry*, 84 (2016) 133. M. Watanabe et al. *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) F455.

The synchrotron radiation experiments were performed at BL14B2 and BL16B2 of SPring-8 (Proposal No. 2015B1851, 2015B1852, 2015B3388, 2015B5390, 2016A5390). This study was supported by NEDO, Japan.

# Pt / Y:BaZrO<sub>3</sub> 界面における高プロトン濃度空間電荷層の 自発的形成: ナノイオニクス効果

パナソニック(株) 先端研究本部  
浅野 哲也、銭谷 勇磁、藤井 映志

## 1. 緒言

近年、固体イオン伝導体の界面現象が注目を集めている。異種イオン伝導体間、又はイオン伝導体 / 電極間におけるヘテロ接合界面近傍において、イオン伝導度がバルク部分とは大きく変化する現象が見られ、ナノイオニクス効果と言われ、注目されている。又、イオン伝導体と機能材料との界面に形成された電気二重層による巨大なキャリア誘起により、新規物性の発現や変調を引き起こす、イオントロニクスと呼ばれる分野が確立されつつある。しかし、固体電解質界面近傍におけるイオンの分布を直接観測した例は少なく、その界面現象には未解明の部分が多い。

そこで、我々は、エピタキシャル薄膜技術を用いて、清浄で平坦な電極 / 固体電解質界面 (Pt/Y:BaZrO<sub>3</sub>プロトン伝導体) を形成し、その界面におけるイオンの分布挙動を、放射光光源を利用した硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) と、電気化学インピーダンス測定 (EIS) とを用いて分析し、Pt電極直下に、高濃度なプロトンの空間電荷層が 1-5nm 程度の厚みで自発的に形成されていることを明らかにした。

## 2. 実験方法

導電性 La:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に、BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.1-0.5) のエピタキシャル薄膜を形成し、水蒸気雰囲気アニールによる水和反応によりプロトンを導入した。その後、500 μm 口の Pt 電極を形成し、膜厚方向の交流インピーダンス測定を行った。

## 3. 結果と考察

EIS 測定を行ったところ、Pt/BZY 界面において ~10 μF/cm<sup>2</sup> という高いキャパシタンスの値を示したことから、全固体の電気二重層の形成を確認した。キャパシタンスの値は、Pt 電極側に印加した電圧を負の方向に変化させるに従い、微分容量が単調減少した。このキャパシタンス挙動より、Pt 電極直下に正の電荷を持つ空間電荷層を形成していることがわかり、正電荷の濃度は ~10<sup>21</sup> /cm<sup>3</sup> オーダーで、厚みは 1-5 nm 程度であった。この電荷濃度は、BZY 中のプロトン濃度と同等であり、空間電荷の起源はプロトンが Pt 電極直下に堆積しているためであることを示唆している。空間電荷の起源を明らかにするために、Pt 電極直下の HAXPES スペクトルを測定したところ、Pt 直下では O-H ピークの強度が増加しており、電極直下の空間電荷はプロトンであると結論付けることができる (Figure)。これらの結果は、ナノイオニクス効果で推測されている電解質界面における伝導イオンによる空間電荷層の形成を実証している。更に、全固体電気二重層におけるイオン濃度分布が、溶液系のそれとは異なり、ショットキー接合下の半導体における空間電荷層と類似していることを示している。

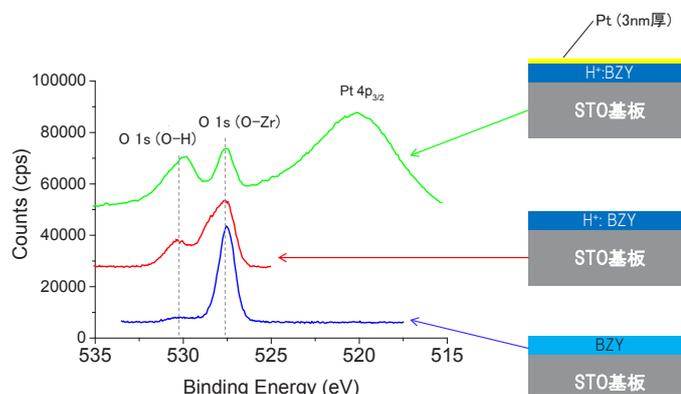


Figure Pt/BZY:H<sup>+</sup> (上), BZY:H<sup>+</sup> (中), BZY (下) の HAXPES O 1s スペクトル



# Pt / Y:BaZrO3 界面における高プロトン濃度空間電荷層の自発的形成：ナノイオニクス効果

Tetsuya Asano, Eiji Fujii, Yuji Zenitani

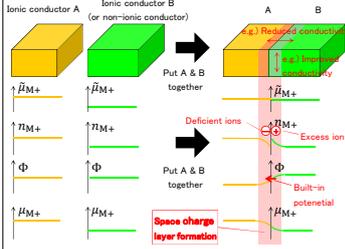
Advanced Research Division, Panasonic Corporation, Osaka, Japan

課題番号: 2015A5120  
 実施BL: BL16XU  
 研究分野: 電気化学  
 技術分野: 光電子分光

## Introduction: Nanoionics — Unique ionic conductivity near solid electrolyte interfaces

- Increasing studies have shown that the ionic conductivity at the solid electrolyte interfaces show unique behavior (dubbed *Nanoionics*). This leads to the possibility to create new functional / high conductivity materials utilizing the interface.
- Although the mechanism of nanoionics has been explained by **space charge layer (SCL) formation**, it has hardly been directly observed.

### Presumed mechanism for nanoionics effect: formation of space charge layer (SCL)



However, very little direct evidences reported so far.

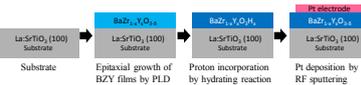
## Objective of this Study

- To identify the presence of space charge layer at the solid electrolyte interface, if any;
  - Is there really space charge layer formed?
  - What kind of charges do the space charge consists of?
  - How thick is the space charge layer?
  - What is the charge density?

## Experimental Methods

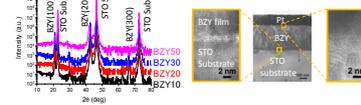
### Samples:

- In order to obtain a pristine interface, samples were prepared utilizing thin film epitaxial techniques
- Electrolyte: Proton conductor  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  (BZY)
- Electrode: Pt



### Structural characterizations:

- XRD pattern confirms the epitaxial growth of BZY films
- TEM images confirms the pristine interfaces



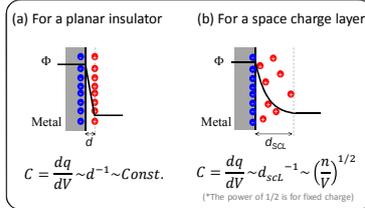
### Characterizations of the Pt / BZY interfaces:

- Differential capacitance analysis: Well established technique for the semiconductor heterojunction analysis.
- Chemical: We detected protons by **Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)** using synchrotron radiation X-ray source (SPring-8 in Japan)

## Identification and characterization of space charge layer formation by capacitance measurements

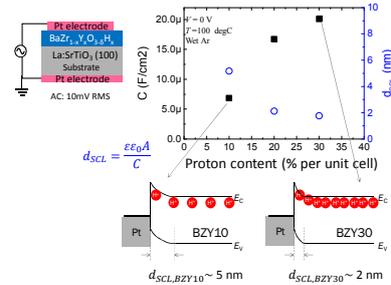
### How can capacitance measurements reveal the interfacial layer characteristics?

→ Space charge layer capacitance depends on charge density and applied bias, but a planar insulator does not.



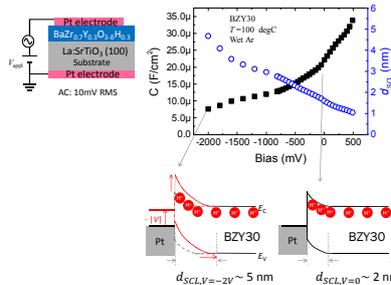
### Proton density-dependent capacitance:

- Capacitance sub-linearly increased with proton density → Indication of space charge layer formation.



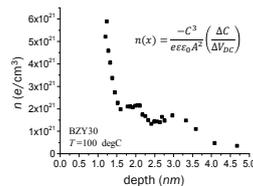
### DC-bias-dependent capacitance:

- Capacitance increased with increasing DC bias → Space charges are positive, presumably protons.



### Estimation of space charge density:

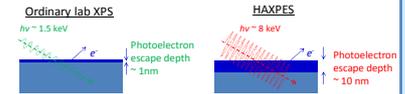
- Space charge density was as high as  $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$  which is comparable to proton density ( $3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ). → This verifies that space charges consist of protons accumulating beneath the platinum electrode!!



## Direct observation of proton accumulation beneath Pt electrode

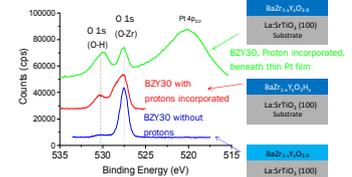
### HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)

→ XPS with high energy X-ray source enables to detect the near-surface photoelectrons up to  $\sim 10$  nm depth



### HAXPES measurements on BZY with and without thin Pt electrode

- Protons are observed as the chemical shift of O 1s peak due to O-H bond formation.
- O-H signal increases with the presence of platinum thin layer. → Protons accumulated beneath Pt electrode

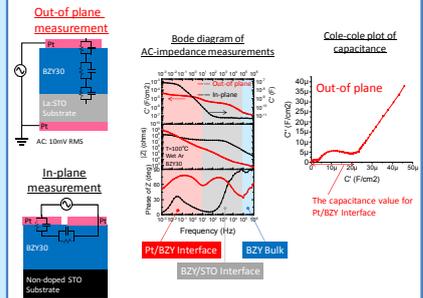


## Conclusions

- Our detailed capacitance analysis and HAXPES studies identified that the space charge layer was indeed formed at the Pt/BZY interface.
- The characteristics of the space charge layer were revealed as  $\sim 1 - 5$  nm thick and  $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$  charge density.

## Appendix: Identification of interfacial capacitance from AC impedance spectrum

- Comparison between out-of plane and in-plane measurement unambiguously enabled us to distinguish the AC-impedance components.
- The AC-impedance component below 10 Hz is attributed to the Pt/BZY interface.
- Capacitance values can be obtained from the Cole-Cole plot of capacitance.



## Acknowledgements

- We acknowledge Mr. Kurooka, Mr. Yamada, and Mr. Kozaki at Panasonic Corporation and Mr. Umemoto at SPring-8 Service Co., Ltd. for their support on HAXPES measurements at SPring-8 BL16XU.

Contact: Tetsuya Asano, Ph.D. e-mail: asano.tetsuya001@jp.panasonic.com Ph: +81-6-6900-9046