

## InGaN/GaN 量子井戸における下地基板の影響評価

日亜化学工業株式会社 榊 篤史, 宮野宗彦, 吉成篤史

はじめに:

Ⅲ-V族窒化物半導体材料は、LED(Light Emitting Diode)やLD(Laser Diode)、太陽電池などのオプティカルデバイスにおけるキーマテリアルである[1]。特にLEDに関しては、青色LEDの開発以来、精力的に研究が進み、急速なスピードで発光効率の向上、高出力化がなされた。今や、環境に優しいグリーンデバイスとして世の中に広く浸透しており、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い。

しかしながら、青色LEDの商用化から20年以上が経た今も尚、図1に示すとおりグリーンギャップと呼ばれる問題が残されている[2]。これは、Ⅲ-V族窒化物半導体材料を用いたLEDにおいては、結晶欠陥密度が高いにも関わらず、青色LEDの外部量子効率が高い特性を示す一方、発光波長が長波長化するに従い、効率が低下していくという問題を指す。この問題を解決する為、発光層に数MV/cm程度の強いピエゾ電界が発生する(0001)C面基板上に作製した量子井戸構造に代わり、電界効果が非常に低い半極性、或いは無極性基板上への量子井戸構造の作製が検討されている。本課題では、そのような異種基板上に成長させたInGaN/GaN量子井戸の局所構造について評価した。

実験:

BL16B2に常設されたXAFS装置にて、19SSDを用いた蛍光XAFS測定を実施し、放射光の偏光性を利用した測定配置について検討した。モノクロSi(111)、エネルギー掃引範囲は27.5~28.6keV(In Kedge=27.94keV)、入射ビームはスリットにて、 $3 \times 1\text{mm}^2$ 程度に成形し、入射角は $0.5^\circ$ とした。回折線の影響を低減させるため、試料を $\pm 2^\circ$ で揺動し、BCLA(Bent Crystal Laue Analyzer)を利用した。また、統計誤差を小さくするよう、複数回の測定を加算する事でデータ質の改善を試みた。解析ソフトには、REX2000(リガク)を使用した。

試料は、(11-22)GaN基板上に下地としてGaNを $4\mu\text{m}$ 程度成膜し、その上にInGaN 3nm/GaN 10nmを3周期成長させたものを用い、InGaN層におけるInの局所構造について評価した。

結果:

図2に測定条件変更によるデータ質の変化を示す。試料揺動なし、BCLAなし、データの加算なし、のケースと、試料揺動あり、BCLAあり、データの加算あり、のケースについて結果を示す。動径分布関数において、後者の方が対象とするピークの半値幅が狭く、データ質が改善している事が伺える。

(11-22)GaN基板、その上に成長させたInGaN/GaN量子井戸構造などについては、数mm角程度の小片しか有しておらず、フットプリントが小さくなることから信号強度も小さくなる。また薄膜で組成が低い場合には、測定の難易度は高く、測定時間も長時間を要する。当日は、種々の組成や従来基板との比較などについて併せて報告する。

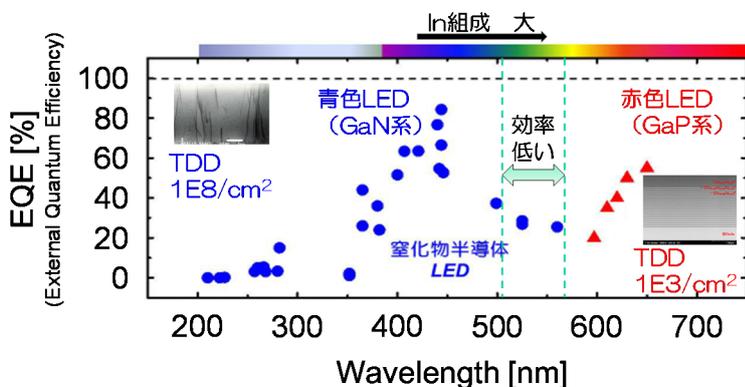


図1

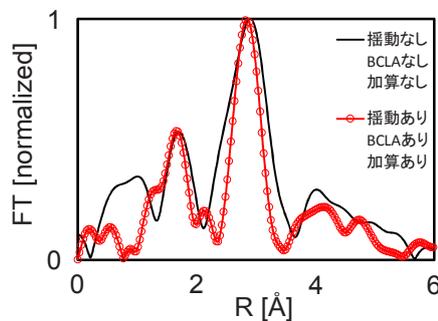
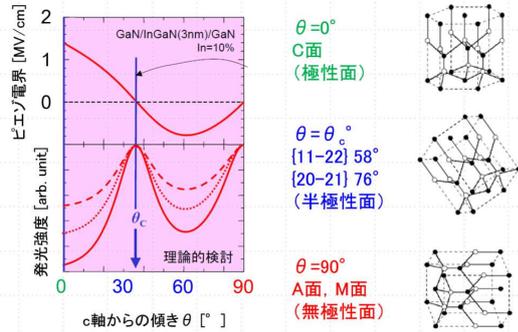


図2

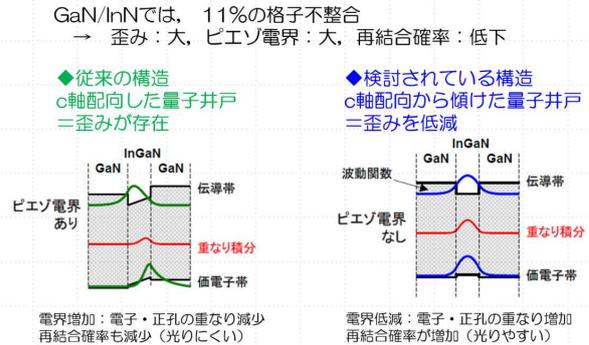
[1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *Blue Laser Diode* (Springer, Heidelberg, 2000) 2<sup>nd</sup> ed.[2] 京都大学川上研究室 HP より引用 <http://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp/research3.html>

# InGaN/GaN量子井戸における下地基板の影響評価

## ～ピエゾ電界の影響（理論）～



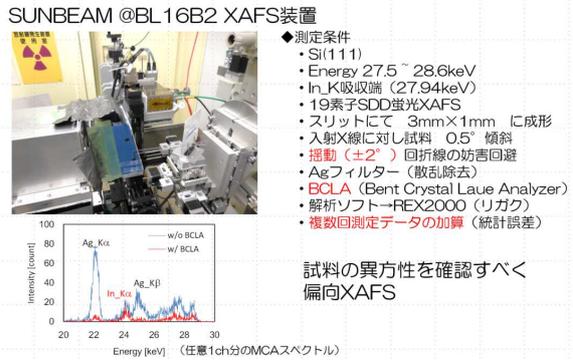
## ～ピエゾ電界の影響（構造）～



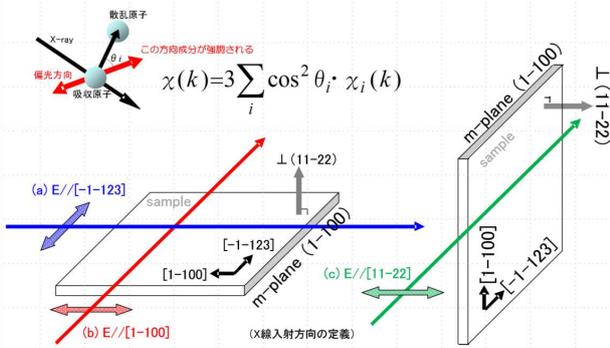
## ～試料～



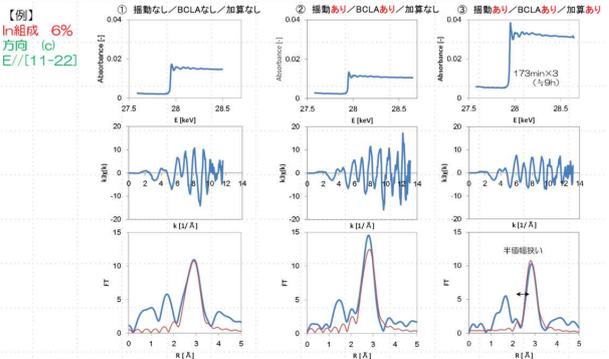
## ～実験概要～



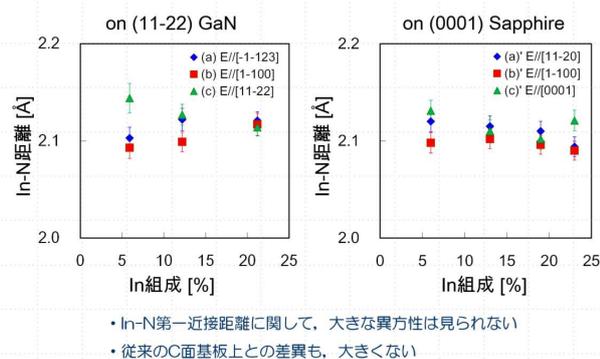
## ～実験配置（偏向XAFS）～



## ～結果～



## ～結果（異方性）～



## ～まとめ～

- ピエゾ電界の低減により発光特性向上が期待される、半極性(11-22)基板上的InGaN/GaN量子井戸構造において、In原子のXAFS解析を行った。
- 小片の試料しか有していない事から、揺動、BCLA、加算、等の測定上の工夫を行い、条件出しを行った。
- 試料へのX線入射方向を変更し、偏向XAFS測定を試みた。
- In-N第一近接距離に関しては、大きな異方性は確認されなかった。今後、In-In第二近接距離、In配位数等を評価する。
- 半極性基板における面内の異方性を理解し、グリーンギャップを埋める指針を得る事を旨とする。

## サファイア層に埋もれた界面の 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

### はじめに:

LED チップを基板に実装する方法の一つにフリップチップ実装がある。ハンパによってチップ表面と基板を接続する方法であり、熱源となる発光層が基板に近くなる事から放熱が行いやすく、光の取り出し効率が改善される等の利点がある。しかし、白色 LED におけるフリップチップ実装では、発光層が試料表面から埋もれた位置に存在する事となり、管球を用いたラボ XRD 装置では回折強度がサファイア層の吸収により著しく減少する。製品に近い形態にて結晶性や残留応力等を評価できるよう、大型放射光施設 SPring-8 を利用することで、サファイア層に埋もれた界面の XRD 測定を試みた。

### 実験:

BL16XUに設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射 X 線のエネルギーとして 20 keV を用い、ミラー 2 mrad にてビームを調整した。入射ビームとして上流側の 4 象限スリットを  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  に設定した。検出器に高速 2 次元検出器 PILATUS を用い、試料から約 1150mm の位置に設置した。試料はウエハを  $1\text{mm}$  にカットし、AlN 基板上にフリップチップ実装した試料を用いた。サファイア層の厚みは  $700 \mu\text{m}$  である。

### 結果:

Figure にラボ装置と SPring-8 で測定した(0004)Bragg 反射の逆格子マップを示す。SPring-8 での測定によって得られた逆格子マップはラボ装置と比較してスポットが多く確認され、形状が鋭い。これはサファイア層の透過率が放射光 (20 keV) では約 43 %、ラボ装置では約 0.00004 % であり、放射光の回折強度がラボ装置より強い事、ビームサイズがラボ装置より 1 オーダー小さい事が要因と考えられる。

以上、試料表面から埋もれた界面の XRD 測定において、高エネルギーの放射光光源がラボ装置に対して優位である事を明らかにした。当日は試料サイズと入射・出射角度による光路長、透過率の関係についても報告する予定である。

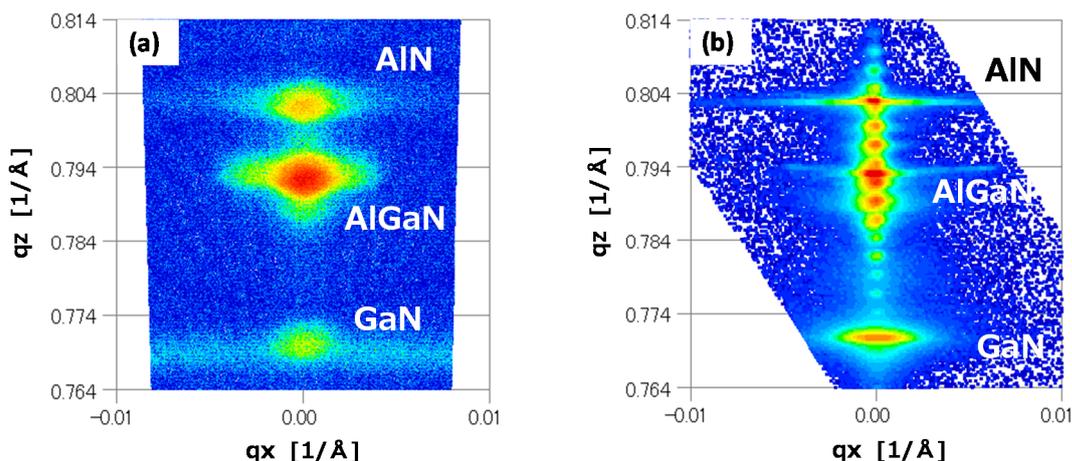


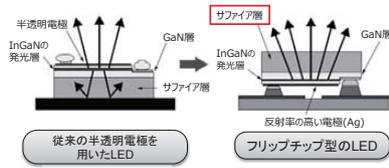
Figure (0004)Bragg 反射の逆格子マップ (a)ラボ装置、(b)SPring-8(エネルギー20 keV)

## 動機

結晶性評価をウエハのX線回折(XRD)測定で実施しているが  
 実際の製品と状態が異なる  
 ⇒ 製品に近いチップのXRD測定を試みた

### フリップチップ実装

- ・実装面積を小さくできる
- ・光取り出し効率の改善
- ・放熱が行いやすい
- ・電気的特性が良い (配線が短い)



### デメリット

- ・サファイア層が表面層
- ⇒ 界面が不明瞭、サファイア層での吸収が大きい

日経電子版/online HPより  
<http://techn.nikkeibp.co.jp/article/WORLD/20110722/184393/>

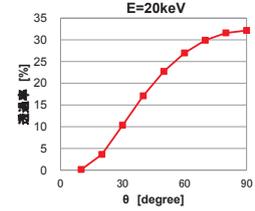
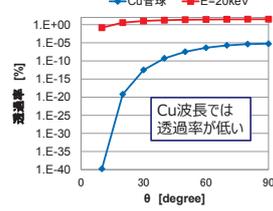
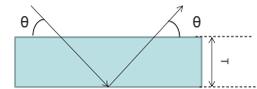
## サファイア層の透過率

厚さ700μmのサファイア層に  
 角度θで入射・出射したとする

透過率を下式から求める

$$I/I_0 = \exp(-2\mu \cdot T / \sin\theta)$$

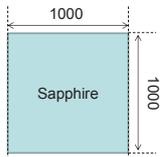
μ : 吸収係数、T : 厚み



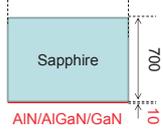
## 試料詳細とラボでの測定結果

<試料サイズ> 単位: μm

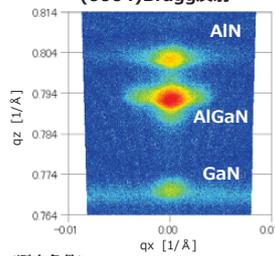
(上面)



(断面)



### (0004)Bragg反射



<測定条件>

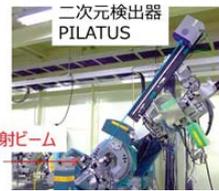
- ・Energy : 8.045 keV (Cu\_Kα)
- ・光学系 : CBOfocus
- ・ビームサイズ : φ0.5 (500 μm)
- ・検出器 : HiPix3000 (ODEモード)

## 測定結果 (放射光)

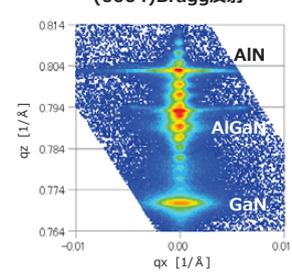
<条件>

BL16XUの6軸回折計を使用

- ・測定手法 : ωスキャン
- ・スリットサイズ : 10 μm×10 μm
- ・Energy : 20 keV
- ・検出器 : 二次元検出器PILATUS



### (0004)Bragg反射



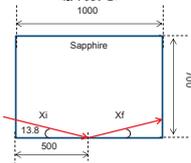
ラボよりスポットが多く、鋭い

放射光が有効

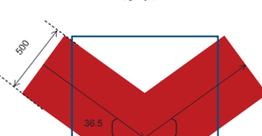
## 放射光とラボの透過率

(0004)Bragg反射を想定 Sapphire中の経路を入射時はXi, 出射時はXfとする

<放射光>



<ラボ>



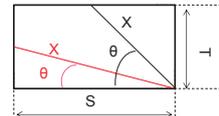
項目	放射光	ラボ
ビームサイズ [μm]	□10	φ500
エネルギー [keV]	20	8.045
全経路(Xi+Xf) [μm]	1030	1244
吸収係数μ(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	8.1	119.3
透過率 [%]	4.3E+01	3.6E-05

## 壁面入射・出射

壁面から入射・出射⇒鉛直方向より横方向の影響が大きい

<透過率の計算>

入射・出射 距離X	
試料表面 X=T/sinθ	
試料壁面 X=S/cosθ	

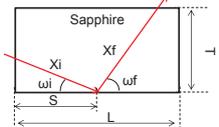


右下図の場合は

$$X = S / \cos\omega + T / \sin\omega f$$

$$\text{透過率} = I/I_0 = \exp(-\mu X)$$

μ : 吸収係数

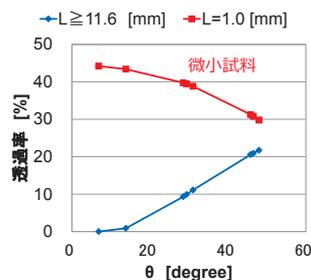
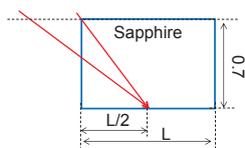


角度、照射位置Sから  
 入射・出射面を判断する必要有り

## Bragg角度と透過率

全長をLとし、試料の中央に  
 照射したとする  
 (20keV、対称反射を想定)

L=1.0 mm、L≧11.6 mmで  
 Bragg角度と透過率を検証



L=1.0 mmの条件では強度的に低角度が有利  
 L≧11.6 mmの条件と反対の挙動を示す

## まとめ

- ・サファイア層に埋もれた界面のXRD測定において高エネルギーかつビームサイズの小さい放射光が有効であることを明らかにした
- ・微小試料では試料壁面から入射・出射する場合があり横方向に制限があるため、角度が小さくなると透過率が高くなることを明らかにした(特有の挙動)
- ・より複雑な材料でも、具材の構成から透過率を計算する事で強度の推定が可能になると考えられる  
 ただし、反射強度が既知である必要有り

【今後の展望】

- ・チップのマッピング測定
- ・樹脂や蛍光体を含んだチップのXRD測定

## SR-XRF による極微量貴金属の分析

(株)豊田中央研究所 小坂悟、高橋直子、野崎洋

**はじめに:** 米国や欧州の自動車排ガス規制の強化に伴い、ハイブリッド車を代表とするエコカーの開発が行われている。並行して、内燃機関においても、低燃費化や排ガス浄化性能の向上が求められている。ガソリン車に搭載されている三元触媒は、貴金属(Pt, Pd, Rh など)と助触媒( $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体など)で構成されている。これらを耐熱性の高いコーゼライト( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ )のモノリス担体に塗布した状態で使用する。これにより、排気ガス中の有害物質である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を酸化・還元して、無害化する。触媒の開発では、触媒設計や性能評価との相関を得るために、浄化反応の活性点である貴金属の担持量を正確に求める必要がある。これに対して触媒を酸やアルカリにより溶体化し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)で貴金属の定量を行ってきた。しかし近年では、触媒の高性能化により貴金属の担持量が大きく低減し、ICP-OES では感度が不足する。一方、微量元素を高感度に検出することが可能な誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)では、助触媒や担体などの高濃度成分が、定量精度の低下などを引き起こすため、触媒の分析には適さない。

本報告では、微量元素に対して高感度で、且つ定量が可能な、放射光を用いた蛍光 X 線分析(SR-XRF)で、Pd, Rh の検出下限と助触媒や担体成分の影響を調査した。

**実験:** ICP-OES で貴金属の担持量を求めた触媒 A(Pd:0.02 mass%, Rh:0.01 mass%)と触媒 B(Pd:0.08 mass%, Rh:0.05 mass%) およびコーゼライト担体の各粉末を加圧成形用アルミリング(外径 13mm、内径 10mm、高さ 5mm)に充填し、試料成形機を用いて、10MPa で 15 秒加圧することで成形試料を作製し、SR-XRF 分析に用いた。

SR-XRF 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25~27 keV、0.1 mm × 0.2 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 30 秒/点とした。

**結果:** 触媒 A と B から Pd K $\alpha$  Rh K $\alpha$  の蛍光 X 線スペクトルが検出され、含有量とピーク強度の間に相関が認められた(図 1)。Pd, Rh の担持量が少ない触媒 A(Pd:0.02 mass%, Rh:0.01 mass%)においても、S/N 比の高いスペクトルが得られたことから、Pd, Rh の検出下限は、数 mass ppm 程度と見積もられた。しかし、試料間でベースラインが大きく異なることから、入射エネルギーを変更して分析を行った(図 2)。入射エネルギー25keV に比べて、27keV では、わずかに蛍光 X 線の信号強度が低下するが、コーゼライト担体の影響が低減し、試料間でほぼ同じベースラインが得られた。このことから、助触媒や担体 3 成分の影響は認められず、正確な定量分析が可能であることが示唆された。

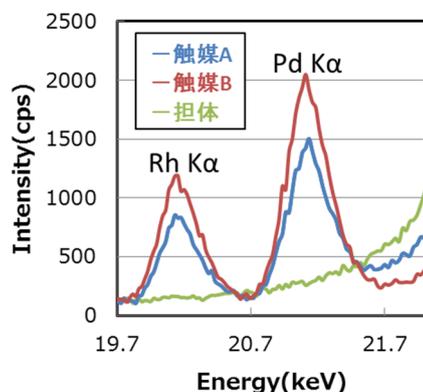


図1 Pd K $\alpha$  Rh K $\alpha$  蛍光 X 線スペクトル  
(入射エネルギー: 25keV)

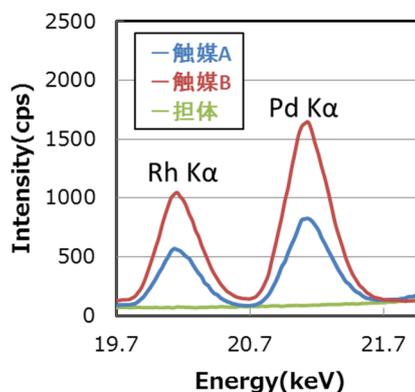


図2 Pd K $\alpha$  Rh K $\alpha$  蛍光 X 線スペクトル  
(入射エネルギー: 27keV)

# SR-XRFによる極微量貴金属の分析

(株)豊田中央研究所 ○小坂悟 高橋直子 野崎洋

## 背景

**世界の環境規制**  
CO<sub>2</sub>/燃費規制・排ガス規制 **強化**

自動車排ガス浄化触媒 (三元触媒)

エンジンからの排気 (触媒コンバータ)

窒素酸化物 (NOx) CO 一酸化炭素 炭化水素 (HC) 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 水 (H<sub>2</sub>O) 窒素 (N<sub>2</sub>)

自動車排ガス浄化触媒 (三元触媒)

主要構成元素

助触媒 (CrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)  
貴金属 (Pt, Pd, Rh)  
コーセライト (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>)

高感度  
定量が可能  
溶液化不要

**SR-XRF**



工コカー (HV・PHV・FCV・EV) 開発

内燃機関 → 低燃費化・排ガス浄化性能向上

触媒性能の向上  
貴金属使用量の大幅削減

触媒設計・性能評価 → 正確な貴金属量が必要

ICP-OES : 複雑な前処理が必要、感度不足  
ICP-MS : 高マトリクス材料には適さない

## 実験

**試料**

触媒粉末 (粉砕後)

プレス機で加圧成形 (10MPa, 15s)

プレス後

SR-XRF分析

**SR-XRF分析**

光源: SPring-8 BL16XU  
X線入射エネルギー: 25~27keV  
スリットサイズ: 縦0.1mm×横0.2mm  
積算時間: 10~60秒/点  
※波長分散法により測定

分析条件の最適化  
→ 分光結晶・入射エネルギーの選択  
検出下限とマトリクスの影響

定量分析: テルル共沈分離  
→ ICP-OES  
[mass ppm]

試料名	Pd	Rh
触媒A	230	140
触媒B	790	470
担体	<50	<50

## 結果

**分光結晶**

分光結晶	判定	分光結晶	判定
LiF(200)	○	PET	×
LiF(220)	○	TAP	×

Intensity(cps) vs Energy(keV)

LiF(220) を選択

**入射エネルギー**

25keV

27keV

感度  
←  
S/N  
→  
ベースライン  
→

27keV を選択

分析条件 (分光結晶・入射エネルギー) の最適化  
→ Pd, Rh の検出下限は「数mass ppm」

## まとめ



SR-XRFにより、数mass ppm程度のPd, Rh分析が可能

→ 検量線を作製し、実試料の定量を実施

→ 蛍光XAFSにより、極微量貴金属の状態分析を試みる

## HAXPES によるトライボ表面の分析

(株)豊田中央研究所 高橋直子、奥山勝、磯村典武、小坂悟、大森俊英、遠山護、木本康司

### はじめに:

自動車の燃費向上に寄与する機械損失を低減させる上で、摩擦特性解析は重要であり、トライボ表面のキャラクタリゼーションが必要となる。その分析手法として XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) などが挙げられ、両者は分析深さ 1~2nm という極最表面を高感度に分析することができる。例えば、Mo-DTC (Molybdenum - Dithiocarbamate) を添加したオイルで摺動した面を XPS や TOF-SIMS で分析すると、MoS<sub>2</sub> や MoO<sub>3</sub> 等の Mo 化合物が検出され、MoS<sub>2</sub> の生成によって低摩擦を発現する<sup>1-3)</sup>とのメカニズム提示の拠り所となっている。しかし、XPS や TOF-SIMS の分析深さは浅く、摺動生成物全体の情報を得ていない場合がある。また、表面に吸着したオイルの残渣などによって、摺動生成物の感度が低下する問題もしばしば起こる。

そこで XPS、TOF-SIMS に対して、分析深さが 1 桁程度大きい HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) で摩擦面に存在する摺動生成物の分析を試みた。本実験では、Mo-DTC を添加したオイルを用いて異なる条件で摺動した鋼製の摺動試験片を HAXPES により分析し、生成した摺動生成物の化学状態と摩擦係数との相関について考察した。

### 実験:

リングオンブロック型試験機にて 5 分、または 60 分の摺動試験を行った SUS440C の平板状試験片を分析に供した。いずれも荷重は 289N、摺動速度は 0.3m/s、オイルにはベースオイル (YUBASE) に添加剤として Mo-DTC (サクラルーブ S-165) を 1.1wt% の他、Zn-DTP、Ca スルフォネート、コハク酸イミドを添加したモデルオイルを用い、80°C の油温で試験を行った。摩擦係数は、試験時間 5 分で 0.065、60 分で 0.006 を示した。なお、摺動試験後の試験片は n-ヘキサンですすぎ洗いし、試験油を脱脂した上で分析した。

HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU にて実施した。入射 X 線のエネルギーは 7942eV、TOA (Take Off Angle) は 12° または 80°、分析領域は約 20 × 115 μm の条件で測定した。

### 結果:

TOA12° では、5 分から明確な Mo の信号が認められなかったのに対し、60 分からは MoS<sub>2</sub> と推察されるピークが検出された。さらに、TOA80° では、5 分から金属 Mo が検出されたのに対し、60 分からは MoS<sub>2</sub> と推察されるピークが検出された (図1)。TOA が 12° と 80° とでは、80° のほうが分析深さが大きい。従って 5 分の MoS<sub>2</sub> 層は薄く、80° の測定では分析深さが基材に達しており、検出された金属 Mo は基材に由来すると推察された。一方、60 分は MoS<sub>2</sub> 層が厚いため、80° の測定においても MoS<sub>2</sub> が検出されたと考えられた。

以上の結果から、60 分の試験片の摩擦面には、比較的厚く、基材の被覆率が高い MoS<sub>2</sub> の被膜が存在し、低摩擦を発現していると推察された。

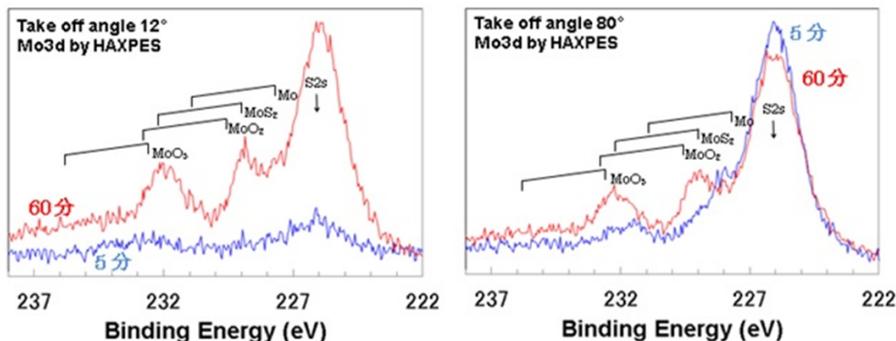


図1 HAXPES による TOA12° (左) と TOA80° (右) の Mo3d スペクトル

- 1) I. Feng, W. L. Perilstein and M. A. Adams, ASLE Trans., 6, (1963) 60
- 2) H. Isoyama, T. Sakurai, Tribology Intern., 7, (1974) 151
- 3) 山本雄二, 権藤誠吾, トライボロジスト, 36, (1991) 235

# HAXPESによるトライボ表面の分析

○高橋直子 奥山勝 磯村典武 小坂悟 大森俊英 遠山護 木本康司  
株式会社 豊田中央研究所

## 背景

**低燃費** ex)機械損失低減 → **摩擦特性解析が重要**

摩擦面のキャラクタリゼーション

XPS

😊

極表面(1~2nm)において高感度  
摺動生成物の組成・化学状態分析可能

TOF-SIMS

😞

表面吸着物により感度低下  
摺動生成物の一部のみを分析

HAXPESで摺動生成物全体の詳細情報を得る



XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy  
TOF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

## 実験

HAXPES

**Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (硬X線光電子分光)**

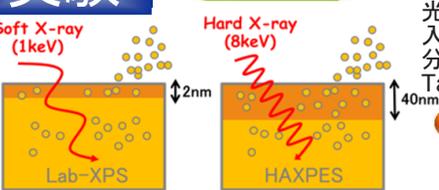
光源: SPring-8 BL16XU  
入射エネルギー: 7942eV  
分析領域: 20 × 115μm  
Take off angle: 12°, 80°

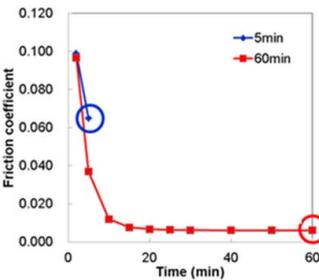
摩擦試験

試験: リングオンブロック摩擦試験  
時間: 5分, 60分  
オイル: エンジンオイル(モデル油)

供試試料

標準物質: Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>  
摩擦面: 5分(μ=0.065), 60分(μ=0.006)





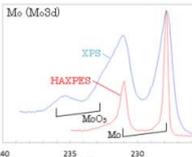
**摩擦試験結果**

## 結果

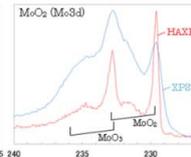
標準物質

摩擦面

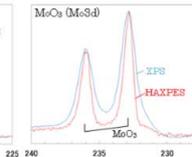
Mo



MoO<sub>2</sub>



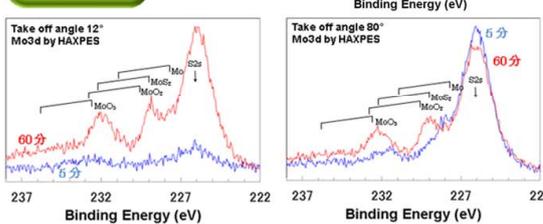
MoO<sub>3</sub>



XPS

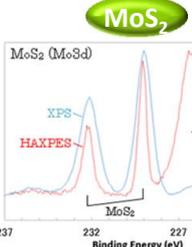
両者から MoS<sub>2</sub> 検出

HAXPES



(TOA12deg) 60分のみ MoS<sub>2</sub> 検出  
 (TOA80deg) 5分から Mo(基材) 検出  
 60分から MoS<sub>2</sub> 検出  
 → 60分(低摩擦)は MoS<sub>2</sub> 層厚い

MoS<sub>2</sub>



(HAXPES)ピーク細い  
 高感度・高分解能1s励起可能

## 課題

試料ダメージ

チャージアップ

帰属

摩擦面における有機吸着分子等の損傷・脱離 → **測定条件最適化**

非導電性摺動生成物の帯電 → **導電処理検討**

不明ピークの帰属 → **分子シミュレーションによる計算との整合**

→ **測定条件最適化**

→ **導電処理検討**

→ **分子シミュレーションによる計算との整合**

## サーファクタント効果利用 MOCVD 成長 GeSn 薄膜の HAXPES 解析

株式会社東芝<sup>1)</sup>、明治大<sup>2)</sup> 臼田宏治<sup>1)</sup>、吉木昌彦<sup>1)</sup>、須田耕平<sup>2)</sup>、小椋厚志<sup>2)</sup>、富田充裕<sup>1)</sup>

はじめに: GeSn 結晶は、Si に代わる高移動度チャネル、ひずみストレッサー、或いはバンド構造変調による光学素子材料として多様な応用が期待される。しかしながら Sn の固溶限界は 1 atomic% オーダとされ[1]、表面偏析を抑えた高品質 GeSn 結晶薄膜の実現には、Sn 濃度を % オーダで制御可能な結晶成長技術の確立が重要である。我々は、工業的に有利な有機金属化学気相成長(MOCVD)法による GeSn 薄膜成長に初めて成功[2]し、その成長機構を検討しているが、薄膜中 Sn 濃度は必ずしも高くなく、加えて材料起因の顕著な偏析による結晶膜質劣化も予測されるため、薄膜の深さ方向状態解析技術の適用と膜質把握が不可欠である。そこで本報告では、サーファクタント効果を利用した GeSn 薄膜成長で Sn 濃度の改善を試み、さらにその薄膜の深さ方向化学結合状態解析を実施したので報告する。

実験: GeSn 薄膜は、(001) Ge 基板上に低温かつ低残留 C 濃度での成長を可能とする MOCVD 成長法[2]で形成した。その際、サーファクタント効果を期待して(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Sb を追加適用した[3]。成長温度は 320°C。薄膜の化学結合状態の解析には、薄膜の最表面と薄膜中の bulk の化学結合状態を一括かつ詳細に評価可能な HAXPES 測定(SPring-8、BL16XU、励起エネルギー: 7943.95 eV、ビーム径: H0.05 × W0.03(mm<sup>2</sup>)、電子アナライザー: SCIENTA R4000)を適用した[4]。また、薄膜の深さ方向組成分布を把握する為に、RBS と SIMS 解析も実施した。

結果: Fig.1 に、今回作成した GeSn 薄膜の RBS(黒線)と SIMS(赤線)による深さ方向 Sn 及び Sb 組成分布を示す。ここに RBS 測定では Sn と Sb の合計濃度が得られる。そこで SIMS で取得した Sb 濃度を RBS 結果から差し引く事で Sn 組成の定量を行った。結果、Sn 組成は深さ方向に均一で、表面から 10nm 深さ程度の中央領域の平均 Sn 及び Sb 組成はそれぞれ 6.6 at.% 及び 0.5 at.% となった(最表面は酸化などの影響を考慮して定量から除外)。次に Fig.2 に、Fig.1 の試料の HAXPES (Sn3d<sub>5/2</sub>)スペクトルを示す。メインピーク形状は、強い表面偏析に由来するピーク分裂が観測されない single ピークであり、半値幅も狭い事から、深さ方向の膜質劣化が抑制された良質な結晶が成長できたと解析できる。更に、メインピークの高結合エネルギー側に観測される酸化由来のサブピーク強度も弱いことが注目される。ここに、ドーピングした Sb 原子には、薄膜成長中の表面自由エネルギーを低下させて析出を抑制する効果があるとされる[5]。従って、Sb 添加によるサーファクタント効果は、GeSn 薄膜成長時の Sn 析出抑制においても有効で、結果、薄膜表面への Sn 析出抑制と薄膜中 Sn 組成の均一化が両立した上、析出起因の表面酸化も抑制されたと考えられる。結果、従来に比べて Sn 組成が約 2 倍の 6.6 at.% と高 Sn 組成で、高品質な GeSn 薄膜の成長が実現したと考えられる。

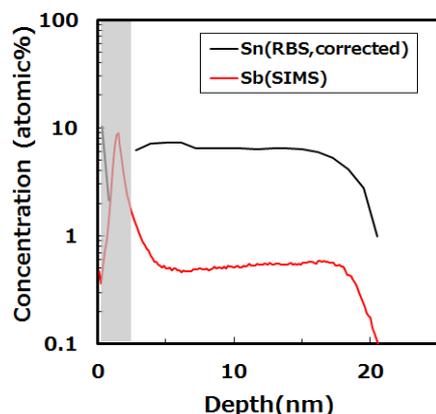


Fig. 1 RBS and SIMS spectra of thin GeSn film concentration.

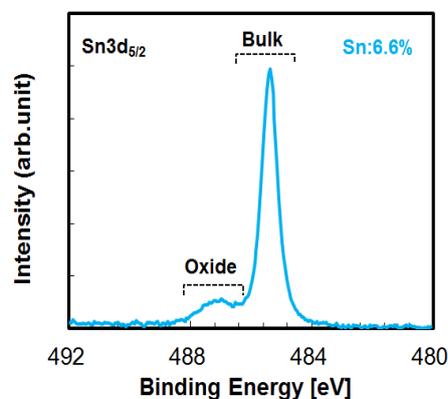
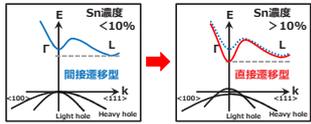


Fig. 2 HAXPES spectrum of newly grown GeSn film of 6.6% Sn concentration.

References: [1] C. D. Thurmond et al., J.Chem.Phys. 25,(1956)799, [2] K.Suda et al., ECS J.Solid State Sci.Technol, 4 (2015) 152, [3] 須田ら、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 16a-D61-7, [4] 臼田ら、第 12 回 Spring-8 産業利用報告会, [5] X. Yang et al., IEEE Photon. Tech. Lett. 12, (2000) 128.

# サーファクタント効果利用MOCVD成長GeSn薄膜のHAXPES解析 ～従来比2倍のSn濃度を実現！～

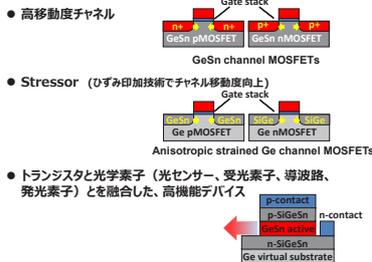
## Background



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5-10%を超えると、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、高機能デバイス

## Issues

- 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: 全半導体ではない (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) に有利な薄膜製法方法が重要

● 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の開発

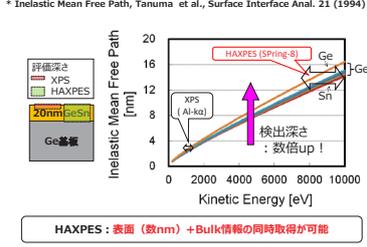
## Solutions and target

- HAXPESをSpring-8のSUNBEAM (BL16XU) に設置
- 偏析(最表面)情報と埋もれた薄膜bulk情報の同時評価実現  
K.Usuda et al., 2016 MRS Spring Meeting, EP11.6.10
- 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、高純度エピ (Sn ~ 3%) 実現  
K.Suda et al., ECS Trans. 64 (6), (2014) 697
- GeSn薄膜成長方法を工夫し、Ge濃度向上を検討。  
> 成長条件の見直し: 低温成長によるSn析出抑制の検討  
> Surfactant effectによる成長機構の改善: Sb原料追加

## HAXPES

装置 : 2014/July 稼働開始  
ビームライン : Spring-8 BL16XU (サンビームID)  
自動エネルギー : 7943.95 eV  
ビームサイズ : HD0.5 x WD0.3 mm @ 試料位置  
光電子検出角 : ~ 89.5° (X線照射角 ~ 0.5°)  
ハスエネルギー : 200 eV  
電子アプライザー : SCIENTA A400 Lens1.10kV  
分析領域 : 約 HD0.5 x W4 mm (ライン状)

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



## Samples

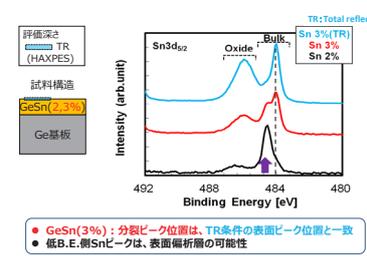
**成長方法** 有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法\*  
\*K.Suda et al., ECS Solid State Sci. Technol. 4 (2015) 152.  
Ge and Sn sources:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$   
Sn pre-cursor:  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sb}$   
Substrate temp.: (#1)360 °C (#2, #3)320 °C  
Pressure: 30 Torr  
Growth time: 120 min.  
Injection rate (Ge, Sn):  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/min.  
Carrier gas:  $\text{N}_2$

**試料構造**

Sample	#1	#2	#3	#4
Sn濃度	2%	3%	2.2%	6.6%
Sb	NA	NA	NA	○

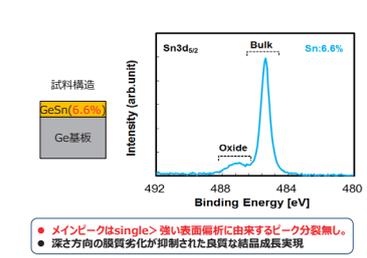
試料厚: 2%試料 (50-100nm), 3%試料 (20nm)

## HAXPES (Sn<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>)



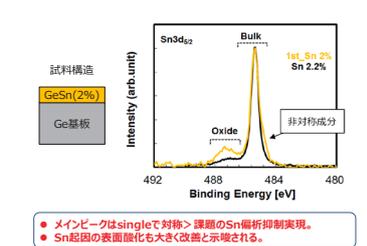
- GeSn (3%): 分裂ピーク位置は、TR条件の表面ピーク位置と一致
- 低B.E.側Snピークは、表面偏析の可能性

## HAXPES (Sn<sub>3d<sub>3/2</sub></sub>)



- メインピークはsingle> 深い表面層析に由来するピーク分裂無し。
- 深さ方向の異質劣化が抑制された良質な結晶成長実現

## HAXPES (Sn<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>)



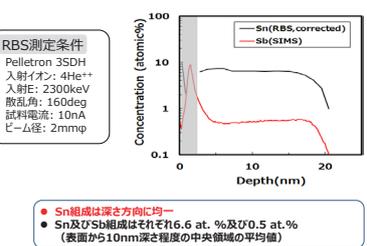
- メインピークはsingleで対称> 課題のSn偏析抑制実現。
- Sn起因の表面酸化も大きく改善と示唆される。

## Cross-sectional TEM images

GeSn (19.5nm)  
Ge-sub.  
Sn: 6.6 at. %

- 平坦な表面、欠陥などの観察されない良好な薄膜と、急峻なエピ/基板界面が実現。
- Ge基板とGeSn薄膜の電子線回折の入ポート位置は一致 > GeSn薄膜がエピタキシャル成長していることを確認。

## Concentration distribution of Sn & Sb (RBS,SIMS)



- Sn組成は深さ方向に均一
- Sn及びSb組成はそれぞれ6.6 at. %及び0.5 at. % (表面から10nm深さ程度の中央領域の平均値)

## Use of Sb as a surfactant

[Sb surfactantを使用した薄膜成長例] (Ge/Si)  
M.Copel et al.: Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 632  
M.Hoegen et al.: Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 1130 (InGaAsN/GaAs)  
X.Yang et al., IEEE Photon. Tech. Lett. 12 (2000) 128

[Growth mode]  
層状成長 (Frank-van der Merve (FM) モード)  
島状成長 (Volmer-Weber (VW) モード)  
層状成長+島状成長 (Stranski-Krastanov (S-K) モード)

[成長のパラメータ]  
基板, 膜表面, 界面自由エネルギー, 格子定数差, etc.

[Surfactant effect]  
表面自由エネルギーがより低いSbにより、表面安定化が促進され、結果、薄膜表面へのSn析出抑制と薄膜中Sn組成の均一化を両立 = 層状成長が実現。

## Conclusions

- 「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. 成長温度、雰囲気の変更によるSn析出抑制を検討。Surfactant effectによる成長機構の改善を実施。
  2. 改善されたGeSn薄膜のHAXPES測定で、表面偏析や表面酸化が抑制された、高品質なGeSn薄膜成長が実現を確認。
  3. Sn濃度が従来比約2倍: 6.6at.%, かつ深さ方向にSn組成が均一な高品質GeSn薄膜成長が実現。
- 「結論」 薄膜中の表面情報とBulk情報とを同時かつ非破壊で分析可能なHAXPES解析技術と、新しいGeSn薄膜成長技術の組合せて、従来より高Sn濃度かつ均一な組成のGeSn薄膜を実現できた。

## 課題番号

2014A5060, 2014B5060, 2015A5060, 2015B5060, 2016A5060, 2016B5060

## 次世代磁気抵抗メモリ向けタングステン薄膜の局所構造解析

株式会社東芝 藤井 景子、吉木 昌彦、大沢 裕一、加藤 侑志

**はじめに:** 高速・省電力化が期待される SOT(スピン軌道トルク)を書き込み手段に用いた次世代磁気抵抗メモリ、VoCSM(電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory)の開発が行なわれている[1]。VoCSM では、記憶素子下部の電極層に流れる電流によって記憶層に書き込み作用を与えるため、電極の書き込み能力を左右する結晶構造を適切に制御する必要がある。W(タングステン)はこの電極材料の候補の1つであり、結晶構造として体心立方構造で低抵抗の  $\alpha$ 相と、A15型構造で高抵抗の  $\beta$ 相をとることが知られている。これらの割合はスパッタリング成膜時のパワー等に依存すると考えられており、各々の相を作製できる条件が分かれば抵抗制御への応用が可能になる。

薄膜試料の結晶性を調べる方法としては XRD(X 線回折法)があるが、W 薄膜ではバックグラウンドの影響や各相のピーク干渉により、結晶構造の正確な帰属が困難であった。そのため W の XAFS(X 線吸収微細構造)解析を行い、W 原子周りの局所構造から結晶相の帰属を試みた。

**実験:** 試料は、Si 基板上に SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を介して W(膜厚 15 nm) を成膜したもので、スパッタリング時のパワーを 300 W、600 W と変えた 2 種類を作製した。なお、W 薄膜の表面側は MgO 膜でキャップした。

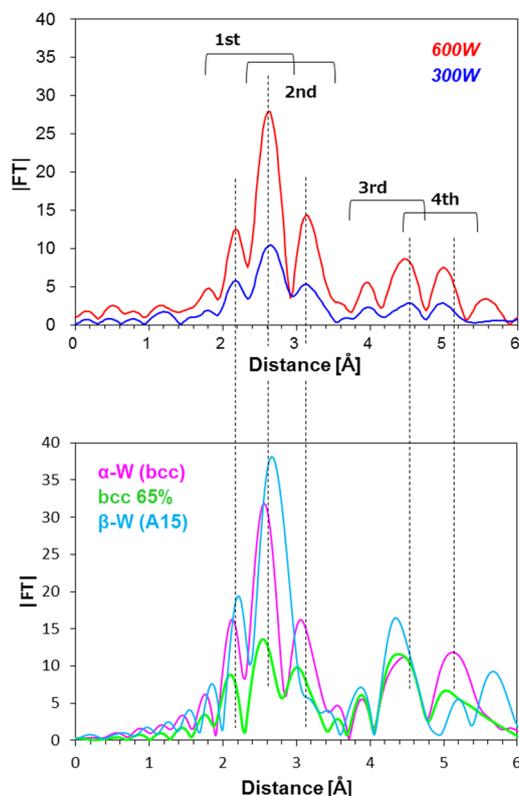
XAFS 測定は、W-L<sub>3</sub> 吸収端について、19 素子 Ge-SSD を用いた蛍光収量法により行った。X 線視射角は 1.0 度、1 スペクトルの測定時間は 20 分とした。なお、XRD 測定は Philips 社 X'Pert を用いて out of plane 配置で行った。

**結果:** Fig.1に、W-L<sub>3</sub> XAFSのEXAFS領域を解析して得られたW原子周りの動径分布と、 $\alpha$ 相と  $\beta$ 相の割合を変えた動径分布のシミュレーションを示す。解析結果とシミュレーションとの比較から、300 Wの試料は  $\alpha$ 相(bcc 構造)に  $\beta$ 相が3割程度混在し、600 Wの試料はすべて  $\alpha$ 相であると考えられる。一方、XRD 測定で得られた回折パターンからは、パワーが300 Wの試料は主に  $\beta$ 相、600 Wの試料は主に  $\alpha$ 相と考察される結果が得られた。

よって、600 Wの試料では、XAFSとXRDのいずれからでも  $\alpha$ 相という結果が得られた。一方300 Wの試料については、XRDでは  $\beta$ 相という結果に対し、XAFSでは  $\alpha$ 相に  $\beta$ 相が混在しているという異なる結果が得られた。この違いについて、XRDでは試料中の短周期の構造が反映されにくいいため、粒径が小さい  $\alpha$ 相を検出できなかった可能性が考えられる。以上より、XRDでは検出困難な粒径の小さい構造を評価できるXAFSの有効性が示された。

**謝辞:** この研究の一部は、内閣府と国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の支援を受けて行ったものである。

**参考文献:** [1] T. Inokuchi et al., "Improved read disturb and write error rates in voltage-control spintronics memory (VoCSM) by controlling energy barrier height", Applied Physics Letters 110 (25), 252404, 2017.



**Fig. 1.** Experimental (top) and simulation (bottom) for radial distribution function around the W.

# 次世代磁気抵抗メモリ向けタングステン薄膜の局所構造解析

(株) 東芝 研究開発センター ○藤井 景子、吉木 昌彦、大沢 裕一、加藤 侑志

## 概要

SOT (スピン軌道トルク) を書き込み手段に用いた次世代磁気抵抗メモリ、VoCSM (電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory) の開発が行われている。VoCSMは複数ビットを一括で書き込めるなど、高速および省電力化が期待される。

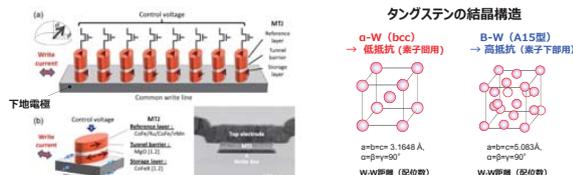
VoCSMの記憶層への書き込み作用は記憶素子下部の電極層に流れる電流によって行われ、電極の書き込み能力を左右する結晶構造を適切に制御する必要がある。タングステン(W)はこの電極材料の候補の一つであり、結晶構造として体心立方構造で低抵抗のα相と、A15型構造で高抵抗のβ相があることが知られている。これらの割合はスパッタリング成膜時のパワー等に依存すると考えられており、各々の相を作製できる条件が分かれば抵抗制御への応用が可能になる。

我々はまずラボXRD測定によって成膜条件が異なる試料の結晶構造を調べたが、同定が困難な試料があったため、XAFS実験を行なって結晶構造を求めた。

## 背景

VoCSM

### ◆ VoCSM (電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory)



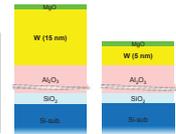
引用: T. Inokuchi et al., "Improved read disturb and write error rates in voltage-control spintronics memory (VoCSM) by controlling energy barrier height", Applied Physics Letters 110 (25), 252404, 2017.

- VoCSM下部の電極層に用いる材料の結晶構造を利用して抵抗を制御
- α相とβ相の割合は、スパッタリングのパワーや下地に用いる基板の材料等に依存  
⇒ 各々の相を作製できる条件が分かれば、抵抗制御に応用できる

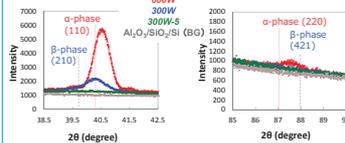
## 目的

### ◆ 測定試料

試料名	構造	スパッタリングのパワー条件
600W	MgO/W(15 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si-sub.	600W
300W	MgO/W(15 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si-sub.	300W
300W-5	MgO/W(5 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si-sub.	300W



Philips社製の X' Pert を用いて、out of plane によるXRD測定を行い、2領域からピークを選んで各試料の相構造を調べたが、相構造の同定が困難なものがあった。



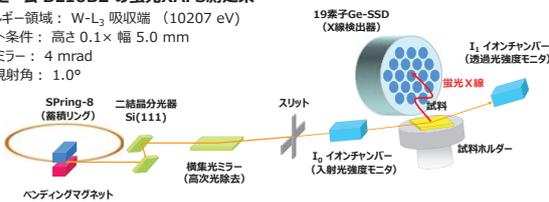
ラボXRD測定の結果では、600W は2領域の強度比からα相、300Wはβ相という予想だが強度比からは確認できず、300W-5 は同定が困難。

ラボXRDでは同定が困難であった、Wを堆積するための高周波スパッタのパワー条件、およびW膜厚を変えた場合の相構造の違いがあるかについて、XAFS実験により調べる。

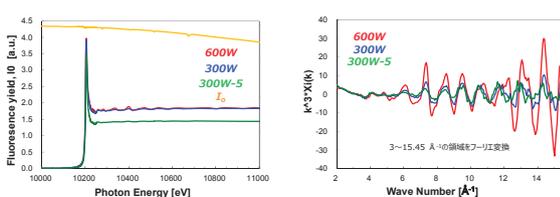
## XAFS実験

### ◆ サンプル BL16B2 の蛍光XAFS測定系

- エネルギー領域: W-L<sub>3</sub> 吸収端 (10207 eV)
- スリット条件: 高さ 0.1 × 幅 5.0 mm
- 集光ミラー: 4 mrad
- X線視射角: 1.0°

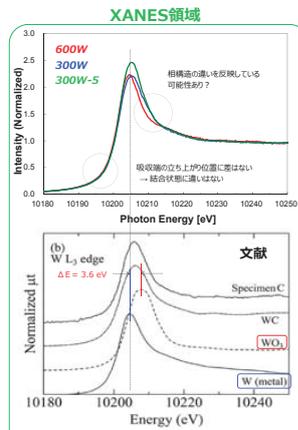


### ◆ 取得したXAFSスペクトルおよび抽出したEXAFS振動

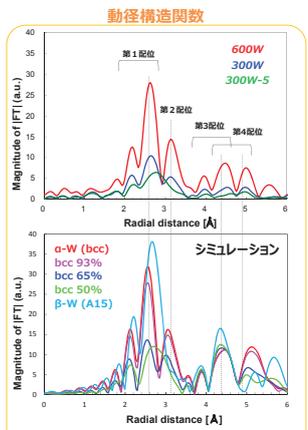


EXAFS領域の振動の振幅に差があり、振幅が小さいものは結晶構造にばらつきがある可能性がある。

### ◆ XANES領域およびEXAFS解析



文献との比較から、測定試料はいずれもWメタルと同じピーク位置  
→ 酸化の可能性は低く、いずれの試料もWメタルと考察



シミュレーションとの比較から、600W はほぼα相、300W は3割程度β相、300W-5 は5割程度β相が混在と考察

## 結果および考察

- XAFSの結果から、スパッタパワーが低いとβ相が混在し、W膜厚が薄いほどその割合が大きくなる結果を得た
- ラボXRD測定の結果ではβ相と推定された試料が、XAFS測定ではα相にβ相が混在しているという結果が得られた  
→ XRDではβ相と予想したピークは、β相が混在したα相であった可能性がある (XRDでは試料中の長周期の構造を反映しやすいため、粒径が小さい場合や結晶性が低い場合に、その構造を検出できないことがある)
- ラボXRDでは検出できなかった、W膜厚が薄い 300W-5 についても予想される構造を検出でき、XAFS測定が高感度であることを示す結果が得られた

試料名	ラボXRD	XAFS
600W	α相	α相
300W	β相 ?	α相中に3割程度 β相 が混在
300W-5	未検出	α相中に5割程度 β相 が混在

## まとめ

高速および省電力化が期待される次世代磁気抵抗メモリ VoCSM の電極層の候補材料であるタングステン(W)について、成膜条件が異なる3つの試料の結晶構造をXAFS実験により調べた。得られた動径構造関数から結晶構造を求めた結果、スパッタのパワーが低い場合にβ相が混在し、W膜厚が薄い方がβ相の混在する割合が大きくなる結果が得られた。ラボXRDでは特定できなかった相構造を検出し、XAFSの有効性が示された。

今後は、スパッタリングのパワーを低い条件に固定してW膜厚の条件を振り、結晶構造の膜厚依存性を見ることで、β相がMgO界面部に層の状態では存在しているのか、微結晶として一様に存在しているのかを調べ、電極層の抵抗制御に対する信頼性の向上を目指す。

謝辞: この研究の一部は、内閣府と国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の革新的研究開発推進プログラム(IMPACT)の支援を受けて行ったものである

## リチウムイオン二次電池負極上の正極溶出物質の XAFS 解析

株式会社東芝 盛本 さやか、沖 充浩

## 【背景】

リチウムイオン二次電池(LIB)は、モバイル機器や電気自動車、ハイブリッド電気自動車、定置用蓄電システムなどの電源として広く用いられている。LIBは高いエネルギー密度と長寿命といった特性を持っているが、時間の経過や繰り返し充放電することで性能が劣化する。そのため、劣化機構を把握することも重要となる。

今回、広く普及しているLIBの一つであるマンガン酸リチウム(LMO)正極/黒鉛負極系LIBについて着目した。この系のセルの劣化要因の一つとして、LMO正極からMnが溶出し、負極上に堆積することが挙げられる。正極からMnが溶出することで、正極容量が低下することと、負極上に堆積することで抵抗上昇などの劣化を生じる。また、負極上にMnが金属の状態では短絡の原因にもなってしまうので、負極上での存在形態を把握することは重要である。そこで今回、負極上のMnの存在形態についてXAFSにより調べることにした。負極表面に堆積しているので、表面敏感な測定法である転換電子収量法により測定を行った。また、LIBの電極は大気中ですぐ酸化されてしまうため、正確な状態を知るためには、大気非暴露での測定が必要である。そこで、ステンレス製T字管を加工して、大気非暴露で転換電子収量法XAFS測定が可能なチャンバーを作製し、測定を行った。

## 【実験】

市販のLMO/黒鉛系LIBについて、充電深度(SOC; State of Charge)25、50、75、100%、温度35、45、55°Cでそれぞれ貯蔵試験を行った。貯蔵後のセルをArグローブボックス内で解体し、取り出した負極を大気非暴露型の転換電子収量法用のチャンバー内のサンプルホルダーにカーボンテープで貼りつけた。チャンバー内をArガスで満たした状態で封止し、測定まで大気非暴露の状態を保持した。チャンバーに付属したガスポートからHeガスを導入し、チャンバー内をAr雰囲気からHe雰囲気に置換した後、対向電極に-500Vを印加して転換電子収量法によるXAFS測定を行った。また、参照試料としてMnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnOの粉末試薬を透過法により測定した。なお、透過法及び転換電子収量法によるXAFS測定はSPRING-8の専用ビームラインBL16B2(サンビームBM)において実施した。Si二結晶分光器のSi(111)面を利用して、入射X線のエネルギーはおおよそ6140~7340 eVの範囲で、連続的に分光器の角度を変化させるクイックスキャン(QXAFS)によりMn-K吸収端の吸収スペクトルを取得した。また、スリット開口量はH0.2×W3.0 mmで測定を行った。得られたスペクトルはバックグラウンドを補正し、規格化を行った。

## 【結果と考察】

参照試料及び、貯蔵試験により劣化した負極について得られたXAFSスペクトルをFig.1に示す。Fig.1より、参照試料のスペクトルの吸収端のエネルギーはMnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>の順で高エネルギー側にシフトしていることが分かる。つまり、価数が大きくなるにつれて吸収端のエネルギーは高エネルギー側にシフトしていた。一方、負極上のMnのスペクトルにおいて、吸収端のエネルギーはMnOのものに近く、大部分はMn(II)化合物で存在していると推察できる。負極上に金属の状態では短絡の原因となり危険であるが、LMO正極の場合、Mnは金属ではなく化合物として存在しているので、劣化により正極からMnの溶出が進行しても短絡の危険性が低いことが分かった。

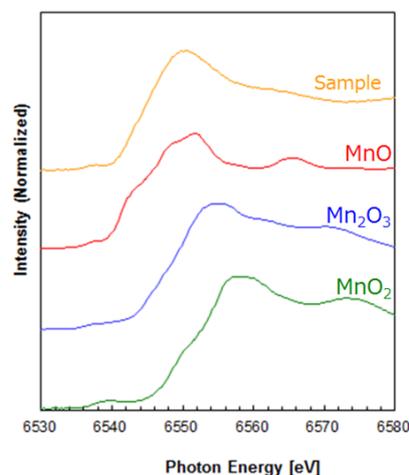


Fig.1 Mn-K XAFS スペクトル

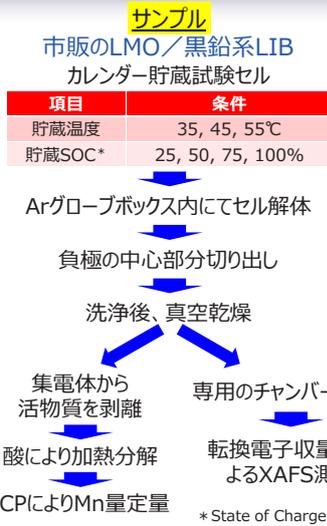
# リチウムイオン二次電池負極上の正極溶出物質のXAFS解析

株式会社 東芝 研究開発センター 盛本さやか, 沖 充浩

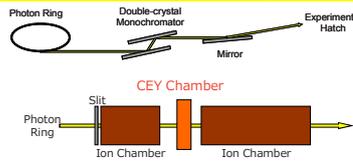
## 背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、モバイル機器や電気自動車、ハイブリッド車、定置用蓄電システムなどの電源として広く用いられている。LIBは高いエネルギー密度と長寿命といった特性を持っているが、時間の経過や繰り返し充放電することで性能が劣化するため、劣化機構を把握することも重要となる。今回、世の中に広く普及しているLIBの一つであるマンガン酸リチウム (LMO) 正極/黒鉛負極LIBに着目した。この系のセルの劣化要因の一つとして、LMO正極からMnが溶出し、負極上に堆積することが挙げられる。正極からMnが溶出することで、正極容量が低下すること、負極上に堆積することで抵抗上昇などの劣化が生じる。また、負極上にMnが金属で堆積すると短絡の原因にもなってしまうので、負極上での存在形態を把握することは重要である。そこで今回、負極上のMnの存在形態についてXAFSにより調べることにした。負極表面に堆積しているので、表面敏感な測定法である転換電子収量法により測定を行うため、大気非暴露で転換電子収量法XAFS測定が可能なチャンバーを製作し、測定を行った。

## 実験



## XAFS分析装置概略図(SPring-8 BL16B2)



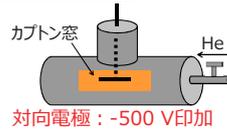
項目	条件
エネルギー領域	6140~7340 eV
モノクロメータ	Si(111)二結晶分光器
集光ミラー	5 mrad
イオンチャンバー(I <sub>0</sub> )	L=17 cm, 70%He-30%N <sub>2</sub>
イオンチャンバー(I <sub>1</sub> )	L=31 cm, N <sub>2</sub>
スリット開口量	H0.2×W3.0 mm

## ICP-AES測定条件

日立ハイテックス社製  
SPS 3520 UVDD

項目	条件
RF Power	1.2 kW
Observation Height	12 mm
Carrier Gas	1.0 L/min
Nebulizer Gas	0.5 L/min
Plasma Gas	16.0 L/min
Integration Time	1.0 s
Number of Repetitions	3 times
Chamber Gas	OFF
Wavelength	257.61 nm

## 転換電子収量法



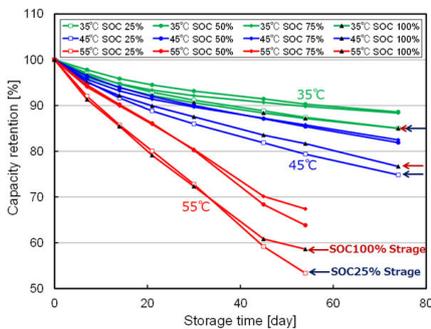
ステンレス製T字管を加工し、チャンバー作製  
大気非暴露で転換電子収量法によるXAFS測定を可能に

## Mnの標準試料

- ・二酸化マンガン : MnO<sub>2</sub>
- ・酸化マンガン(III) : Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ・酸化マンガン(II) : MnO

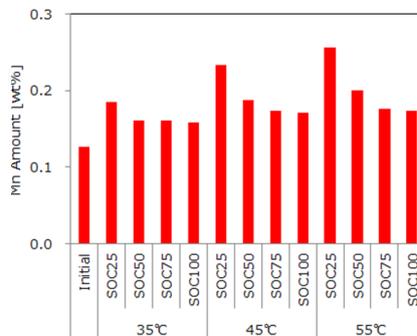
## 結果および考察

### 0.1C放電容量維持率



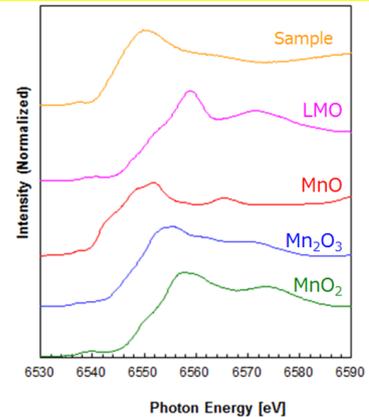
- ・貯蔵温度が高いほど、容量低下が大きかった。
- ・SOC25%貯蔵とSOC100%貯蔵で容量低下が大きく、劣化が進行。

### 負極上のMn量



- ・各貯蔵温度において低SOC貯蔵ほど負極上のMn量は多かった。
- ・貯蔵温度が高くなるほど、負極上のMn量は多かった。

### 負極上堆積物のMn-K XAFSスペクトル



- ・作製したチャンバーを用いて転換電子収量法により測定することで、極微量な負極上堆積物のスペクトルを取得することが出来た。
- ・サンプルの吸収端エネルギーはMnOに近い。⇒負極上では大部分はMn(II)化合物で存在

- ・SOC25%での容量低下の要因は正極からのMnの溶出が多いため
- ・SOC100%での容量低下は正極からのMn溶出以外の要因が支配的

## まとめ

市販のLMO正極/黒鉛負極LIBにおいて、劣化要因の一つである正極からのMn溶出について調べた。

- ・Mn溶出は低SOCになるほど、また貯蔵温度が高くなるほど進行
- ・表面敏感な測定手法である転換電子収量法を用いることで、感度良く負極上に堆積した微量なMnを測定可能
- ・負極上に堆積したMnの形態について、大気非暴露で転換電子収量法により分析  
→Mnは金属ではなく、Mn(II)化合物の状態であると推察され、短絡の危険性が低いことを確認
- ・今後はMnの溶出機構を明確にし、溶出を抑制する手法を考えていく

## Ni 基超合金の変形挙動に及ぼす $\gamma/\gamma'$ 微視組織の影響

関西電力株式会社 技術研究所 向井 康博、立松 正幹、林 利彦、出口 博史

### はじめに

ガスタービン動翼などに適用される Ni 基超合金は母相である  $\gamma$  相に対して  $\gamma'$  相を体積率で 50~70%程度整合析出させた複雑なマイクロ組織を有しているため、その力学特性はマクロ的に作用する応力やひずみだけでは評価できない場合がある。また、結晶すべり面に依存した強度の異方性も有する。本研究では Ni 基超合金の変形特性の詳細な理解を目的として、室温と 800°C において塑性変形を与えた Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施し、 $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の変形挙動の評価を試みた。

### 実験方法

Ni 基超合金を供試材とし、平行部の板幅 3.2mm、板厚 1.5mm、負荷軸方向が[001]方位となる平板状引張試験片を加工した。室温および 800°C において引張試験を実施し、0.2%から 5.0%までの全ひずみを付与した試験片を作成し、X 線回折測定に供した。用いた X 線のエネルギーは約 20keV であり、(001)面から(008)面までの回折 X 線ピークプロフィールを測定した。なお、回折 X 線ピーク測定の際には、回折ピーク強度が最大となるように、あらかじめ  $\omega$  軸スキャンおよび  $\chi$  軸スキャンを実施し、それらの軸のピーク角度に回折系の軸をあらかじめ移動させた。

### 実験結果

X 線回折測定結果の一例として室温および 800°C での引張試験片の(007)面と(008)面の回折 X 線ピークプロフィールを図 1 に示す。図 1 より、負荷ひずみの増大とともに顕著な回折ピークの広がりを示したことがわかる。また、図 1 の室温引張試験片の(007)面ではピークのシフトは認められなかったのに対して、800°C 引張試験片ではピークが低角度側にシフトした。また、(008)面では一部のデータにおいてピークの裾の位置における非対称な幅広がりが認められた。(008)面では  $\gamma'$  相と  $\gamma$  相の両相からの回折情報を含んだデータが得られるため、これらの挙動は  $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の間でのミスフィットが引張変形に伴い変化したことを表していると考えられる。

今後、超合金のマイクロ組織をモデル化した結晶塑性 FEM 解析などを通じて、本実験で得られた結果の詳細な評価を進めたい。

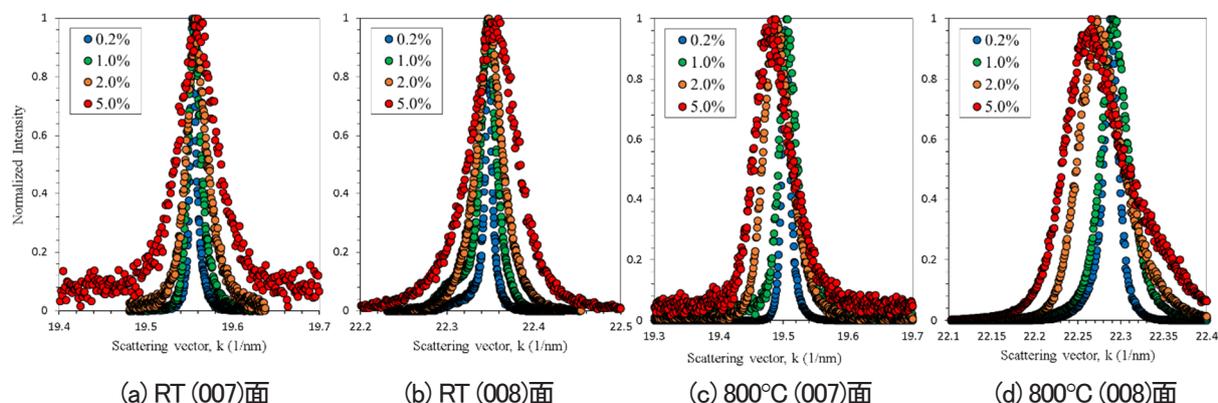
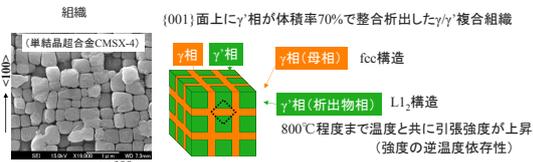


図 1 回折 X 線ピークプロフィール

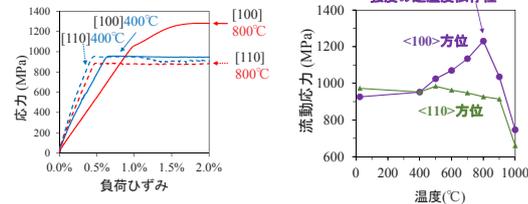
# Ni基超合金の変形挙動に及ぼす $\gamma/\gamma'$ 微視組織の影響

関西電力 向井康博, 立松正幹, 林利彦, 出口博史, 電力中央研究所 野口真一

## 背景

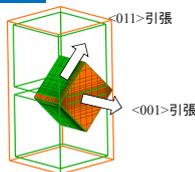


引張試験での流動応力の温度・方位依存性



評価内容  $\gamma/\gamma'$  複合組織をモデル化したユニットセルによるFEM結晶塑性解析を実施  
 ・  $\gamma/\gamma'$  組織内の塑性変形挙動の把握  
 ・ 実験で得られた巨視的な塑性変形特性から $\gamma/\gamma'$  各相の降伏応力の逆推定  
 X線回折測定を実施し、 $\gamma/\gamma'$  両相に生じたひずみ挙動について実験的検討を行う。

## ユニットセルFEMモデル



$\gamma$ 相 ミーゼスの降伏条件(比較的交差すべりが容易に生じる)

$\gamma'$ 相 結晶塑性条件( {111}<110>すべり系のみ考慮)

$$C^e = \frac{1}{H} \sum P^e \otimes P^e \quad P^e = 0.5(b^e \otimes n^e + n^e \otimes b^e)$$

サブルーチンHypela2を使用

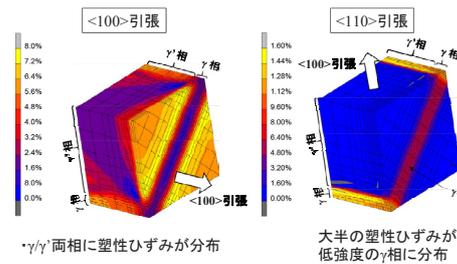
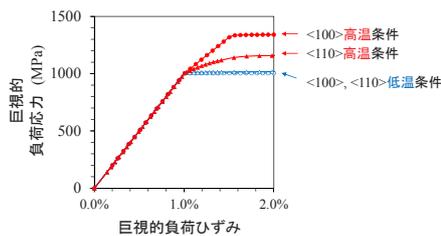
・解析ソフト: MSC. Marc

・両相とも  $E=100\text{GPa}$ ,  $\nu=0.4$ の弾性等方条件

$$\Delta\sigma_i = D_{ij}\Delta\varepsilon_j$$

## FEM解析結果

低温条件:  $\gamma$ 相強度 =  $\gamma$ 相強度 ( $\gamma$ 相の降伏応力1000MPa)  
 高温条件:  $\gamma$ 相強度 =  $1.5 \times \gamma$ 相強度

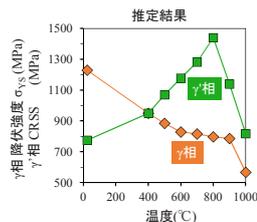
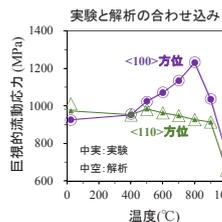


$\gamma/\gamma'$  両相に塑性ひずみが分布

大半の塑性ひずみが、低強度の $\gamma$ 相に分布

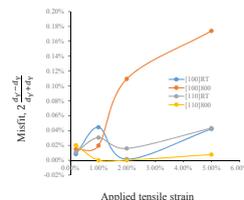
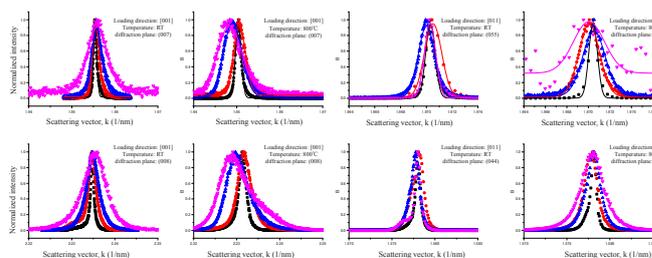
低温条件では、両方位で等しい降伏挙動  
 高温条件では、<100>引張において、降伏強度が顕著に上昇

単結晶超合金の塑性異方性は、シュミット則に従う方位依存性だけでなく、負荷方向と $\gamma/\gamma'$ 複合組織の配列方向にも依存する



実験で得られた巨視的流動応力に対して、ユニットセルFEM解析による流動応力の計算結果が一致するように、解析の入力条件である $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の降伏強度を合わせ込み、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の強度を推定

## X線回折測定



・ 負荷ひずみの増大とともに顕著な回折ピークの位がりが生じた。  
 ・  $\gamma$ 相からの回折データを比較すると、[001]方位800°C引張試験片のみ負荷と共にピークが低角度側に明確にシフトした。  
 ・  $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の両相からの回折情報を含む(008)面や(044)面のピークプロファイルを2つのGauss関数でフィッティングすることで、 $\gamma/\gamma'$ ミスフィットを計算した。

## まとめ

$\gamma$ 相が $\gamma'$ 相に比べ相対的に高強度を示す場合、<011>方向から負荷を与えた際の塑性ひずみの大半は $\gamma$ 相内で生じる一方で、<001>方位から負荷を与えた際は $\gamma/\gamma'$ 両相において塑性ひずみが発生した。Ni基超合金の変形挙動は $\gamma/\gamma'$ 複合組織の影響を大きく受けているといえる。  
 X線回折測定の結果、回折ピーク幅は負荷ひずみと共に増大する傾向が認められた。 $\gamma/\gamma'$ ミスフィットは[001]方位800°C引張試験片でのみ明瞭な増大を示した。

## XAFS による微量元素の化学形態分析

一般財団法人 電力中央研究所 山本 融、秋保 広幸、野田 直希  
株式会社 電力テクノシステムズ 野口 真一

**はじめに:** 石炭の燃焼に伴い副生成物として排出される微量元素については、環境への影響を未然に防止するため、分析方法の確立ならびに工業的な処理技術の開発が望まれる。本報告では、電気化学的な酸化還元反応を伴う溶液中でのセレンの化学形態変化や、揮発性や溶解性に関わる水銀の化学形態の解明に、放射光による X 線吸収微細構造(XAFS)分析技術を適用した結果を報告する。

**実験:** セレン(Se-K)ならびに水銀(Hg-L<sub>III</sub>)等の X 線吸収端スペクトルの測定は、SPring-8 の産業用専用ビームライン BL16B2 において蛍光 XAFS 法により行い、蛍光 X 線の分離検出には湾曲分光結晶(BCLA)および 19 素子の Ge-半導体検出器(19 素子 Ge-SSD)を使用した。XAFS スペクトルの解析は、解析ソフト Athena-Artemis を用いて行い、X 線吸収端のスペクトルの抽出、バックグラウンドの除去、ならびに規格化等の一連の処理を行った。

**結果:** 石炭中のセレンや水銀等の微量元素の一部は、燃焼や排ガス処理の過程を経て、石炭灰や脱硫石膏、排水に含まれて排出される。これらの金属は極めて濃度が低いうえ、複雑に化合・混合していることから化学形態の把握が困難であり、十分な挙動解明には至っていない。

脱硫排水中のセレンのうち、一般的に4価のセレン(Se<sup>IV</sup>)は凝集沈殿やイオン交換法などにより容易に処理できる。このため、4 価から難処理性の 6 価のセレン(Se<sup>VI</sup>)への酸化抑制や、Se<sup>VI</sup>から Se<sup>IV</sup>への効率的な還元が重要である。当所では、放射光 XAFS 分析の適用により、Se-K 吸収端近傍の XAFS スペクトル変化から、溶液中でのセレンの化学形態や酸化過程をその場観察できる分析技術を開発した。また、これらの技術をセレンの形態別分析法の開発、排水中でのセレンの酸化抑制メカニズム解明などに適用した。

石炭灰中の水銀は、通常殆ど環境中に溶出することはないが、適切に管理するためには、水溶性などの特性に影響を及ぼす化学形態を把握することが望ましい。石炭灰中の水銀は、極めて濃度が低いことから、上述のセレンと同様に、Hg-L<sub>III</sub> 吸収端近傍の僅かな XAFS スペクトルの違いから、化学形態を推定する必要がある。当所では、Hg-L<sub>III</sub> 吸収端近傍の XAFS スペクトルの僅かな傾きの変化から、水銀の化学形態を推定する方法を提案した。また、この手法を石炭灰認証標準物質(JSAC0521, Hg 濃度:0.14mg/kg)に適用することで、微量な水銀の化学形態の推定に適用できる見込みを得た。

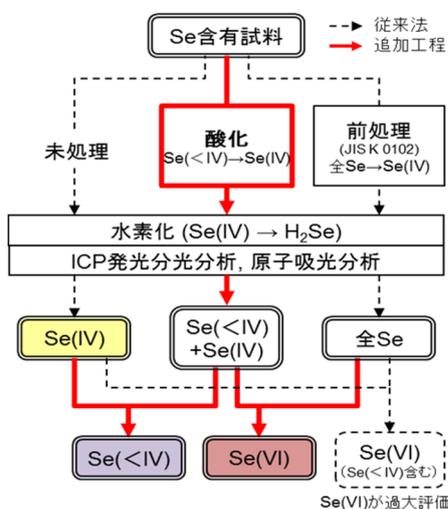


図1. セレンの形態別分析法の概要

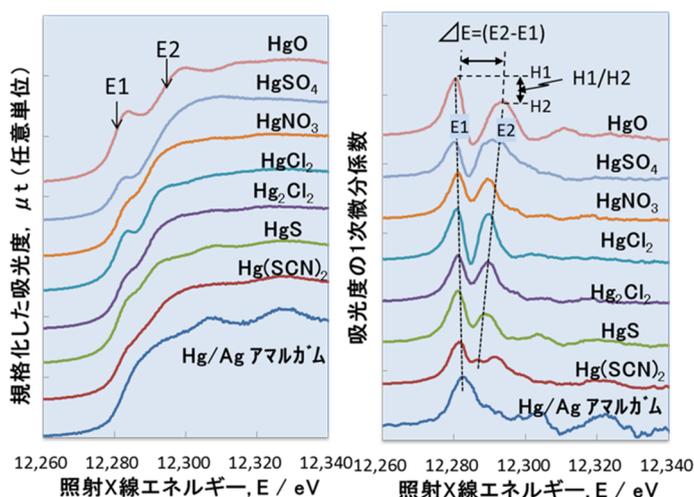


図2. 水銀の Hg-L<sub>III</sub> 吸収端近傍のスペクトル変化

# XAFSによる微量元素の化学形態分析

一般財団法人 電力中央研究所 山本 融、秋保 広幸、野田 直希  
株式会社 電力テクノシステムズ 野口 真一



## 1. Background

To prevent the environmental impact of chemical substances, emission controls and regulations has been strengthened worldwide. In this study, X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy was applied to determine the chemical form of trace elements in powder by-product of coal combustion plant, to develop the quick identification technique of selenium, arsenic and mercury.



Fig.1 Coal combustion plants & by-products

## 2. Experimental

XAFS measurements were performed at SUNBEAM BL16B2 in Spring-8. Se-K and Hg-L edge spectra were collected by using a 19-channels solid state X-ray detector (19Ge-SSD).



Fig.2 XAFS measurement apparatus and liquid sample holder

## 3. Speciation of selenium in FGD liquor

- Speciation and oxidation reaction analysis of selenium in aqueous solution.
  - Realized in-situ measurement of the oxidation reaction from selenite [Se(IV)O<sub>3</sub><sup>2-</sup>] to selenate [Se(VI)O<sub>4</sub><sup>2-</sup>].
  - Specified valence state and content of Se by using XANES analysis.
  - Selenite was easily oxidized to selenate by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, which is the dominant oxidizing agent in FGD liquor.
  - Addition of Mn<sup>2+</sup> may be a useful countermeasure to prevent selenite oxidation in FGD plants.

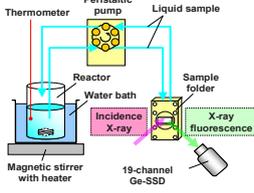
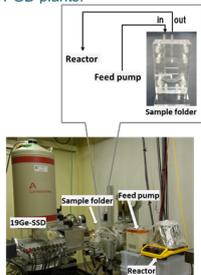


Fig.3-1 Apparatus of the in situ XAFS measurement

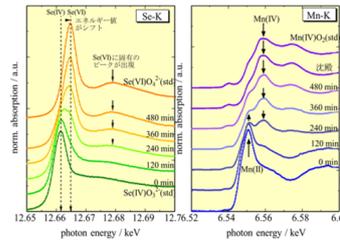


Fig.3-2 (a)Se K-edge and (b) Mn K-edge XANES spectra obtained by in situ XAS analysis for a liquid sample containing selenite, Mn<sup>2+</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> at 50°C.

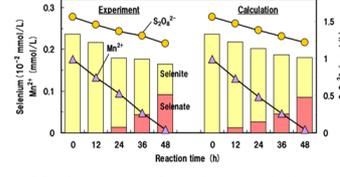


Fig.3-3 Comparison between the concentrations of selenite, selenate, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and Mn<sup>2+</sup> calculated by numerical method and the experimental result.

- Development of new speciation method for selenium in wastewater by using ICP-AES.
  - Confirmed the existence of the lower valent selenium (Se<IV) in flue gas desulfurization (FGD) wastewater by using XANES analysis.
  - A new speciation method to determine Se<IV) separately from Se(VI) was developed by incorporating into the conventional method an oxidation process from Se<IV) to Se(IV) by heating with HNO<sub>3</sub>.

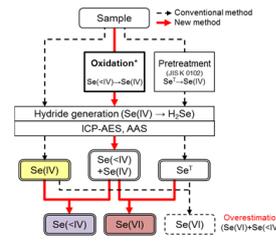


Fig.3-4 Flow diagram of the new speciation method for selenium

Table.3-1 Samples preparation

Sample Name	Chemical Form of Se	Valence of Se	Conc. of Se (mg/L)	Preparation procedure
STD-1	SeSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-II	1	Dissolution of metallic Se and Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> reagents in ion-exchanged water at 70°C.
STD-2	SeCN	0	1	Dissolution of KCN reagent in ion-exchanged water.
STD-3	SeO <sub>2</sub>	+IV	1	Dissolution of Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> reagent in ion-exchanged water.
FGD-1	Unknown	+VI	1	Dissolution of Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> slurry in ion-exchanged water.
FGD-2	Unknown	Unknown	0.291	Filtering of FGD slurry by 0.45µm membrane filter.
FGD-3	Unknown	Unknown	0.054	Filtering of FGD slurry by 0.45µm membrane filter.

\*Oxidation conditions  
HNO<sub>3</sub> concentration: 17%  
Temperature: 160°C  
Heating time: 30min.

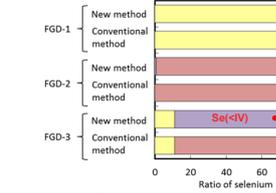


Fig.3-5 Comparison of the new method with the conventional method using FGD filtrates

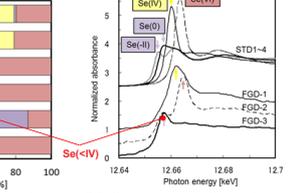


Fig.3-6 Se-K edge XAFS spectra for standard samples and FGD filtrates

## 4. Speciation of mercury and spectroscopic analysis by using BCLA

- Chemical form speciation of mercury in by-products from coal combustion plant.
  - Developed the quick identification technique from XAFS spectrum around Hg L<sub>III</sub>-edge. (see ISBN978-4-7983-1224-8).
  - The first and second edge inflection points, E1 and E2, were effective in the determination of their chemical forms.
  - To need a high resolution XAFS measurement for lower concentration of Hg, Se and so on.

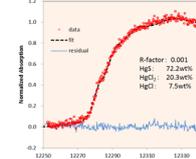


Fig.4-3 Fitting result of trace amount of Hg in experimental coal combustion ash.

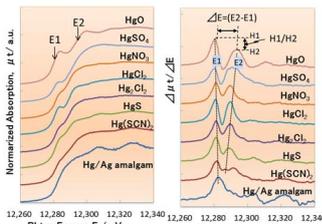


Fig.4-1 Hg-L<sub>III</sub> near edge XAFS spectra and first derivatives of reference mercury compounds

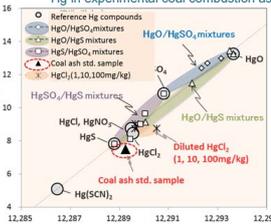


Fig.4-2 Inflection point energy, ΔE=E2-E1 vs. the BCLA.

- Application of the Bent Crystal Laue Analyzer (BCLA)
  - For the removal of the influence of coexistence element and scattering X-ray, we applied commercially available BCLA to the XAFS measurement.
  - Confirmed the removal effects of BCLA.
  - To need a high counting for XAFS measurement of lower of Hg, Se and so on

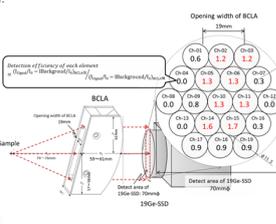
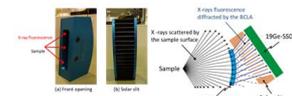


Fig.4-4 XAFS measurement apparatus using the BCLA.

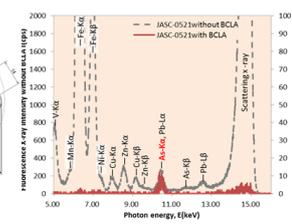


Fig.4-5 Effectiveness of BCLA for trace amount of Arsenic in the standard coal ash sample (JASC-0521, Japan Bunseki kagaku 59(2) 137-150).

リチウムイオン二次電池  $\text{LiCoO}_2$  正極の XAFS 解析

ソニー株式会社 稲葉雄大、後藤習志、工藤喜弘

はじめに: リチウムイオン二次電池(LIB)の充放電挙動は、電極活物質の電気化学反応に伴う構造変化及び電子状態変化が反映されたものであり、これらの変化が可逆的であることが良好な充放電サイクルに求められる。LIB の充放電反応では遷移金属酸化物からなる正極活物質と負極活物質の間をLiイオンが移動するが、それに伴って遷移金属酸化物の構造や、そこに含まれる遷移金属元素の価数が変化することが知られており、X線吸収微細構造(XAFS)測定による解析が行われている。その際に、充放電後のLIBを解体して *ex situ* で測定されることも多いが、充放電過程は本質的に非平衡であり、充放電しながら *in situ* での XAFS 測定が望ましい。従来我々は、低内部抵抗かつ三極式であり、かつ EXAFS 領域の解析に十分な S/N 比が確保できるような X線透過経路を有する *in situ* XAFS 測定用の電気化学セルを開発し、充放電反応時の  $\text{LiCoO}_2$  正極活物質の解析を行ってきた。[1] しかしながら、一回あたりの測定で得られるデータが膨大な量となるため、従来の処理方法では多大な工数を要した。そこで、大量の XAFS スペクトルに対して、バックグラウンド除去・規格化・EXAFS 振動の抽出・動径構造関数の導出・EXAFS のフィッティングを一括で行うプログラムを、プログラミング言語 Python によって作成した。XAFS データ処理の部分には Larch ライブラリ[2] を利用した。このプログラムによって、実験データから吸収端エネルギーの変化や結合距離の変化を十分に連続的かつ効率的に明らかにすることができた。ここでは、上記のプログラムを適用して求められた  $\text{LiCoO}_2$  の構造変化の描像を報告する。

実験: *in situ* 測定用の電気化学セルに対し、 $\text{LiCoO}_2$  の試料極、金属 Li の対極及び参照極を組み込み、更に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート(1:1vol%)の混合溶媒に 1M  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを電解液として注入して *in situ* 測定に用いた。*in situ* 測定においては、実用的なレートでの定電流-所定定電圧(CCCV) 充電およびその後の定電流放電中の  $\text{LiCoO}_2$  試料極の電位変化を追跡することを電気化学装置で行い、それと同時に、セル筐体に設けられたポリイミド膜製の窓から入射させた放射光 X線を  $\text{LiCoO}_2$  試料極に透過させる *in situ* XAFS 測定を行うことで Co K 吸収端 XAFS スペクトルの変化を追跡した。ここで、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  を  $x=0.5$  相当となるまで Li を引き抜いた充電過程とその後の放電過程の初回の充放電挙動を評価した。

結果: 自動処理プログラムを適用し導出した EXAFS 振動、動径構造関数、EXAFS に対する一回散乱理論計算フィッティングにより得られた Co-O 結合距離、フィッティングの R-factor をそれぞれ図 1 に示す。図 1 (c) より、Co-O 結合距離が Co の価数変化に対応して連続的かつ可逆的に収縮、伸張する様子が問題なく捉えられている。報告会では、 $\text{LiCoO}_2$  の構造相転移が生じる電位までの充電とその後の放電過程の挙動を詳細に解析した結果を示す予定である。

## 参考文献:

- [1] 後藤習志ら, サンビーム年報・成果集 vol6, p59, 2016.  
[2] <http://xraypy.github.io/xraylarch/>

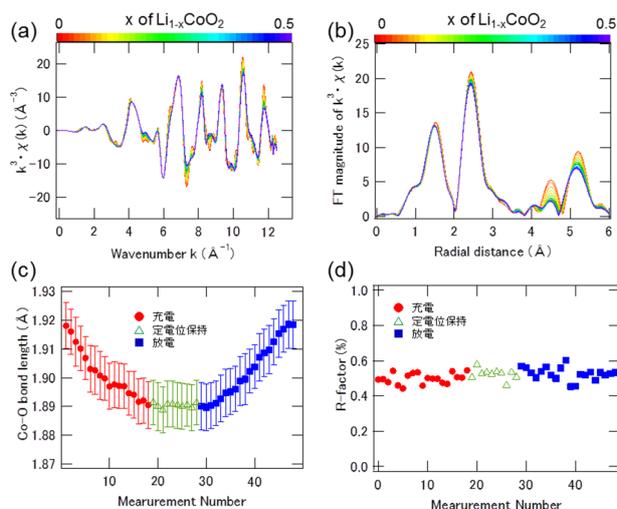


図 1. (a) 充電中の EXAFS 振動、(b) 充電中の Co 周りの動径構造関数、(c) Co-O 結合距離、(d) (c) のフィッティングの際の R-factor

# リチウムイオン二次電池LiCoO<sub>2</sub> 正極のXAFS 解析

ソニー株式会社 稲葉 雄大, 後藤 習志, 工藤 喜弘

## 背景と目的

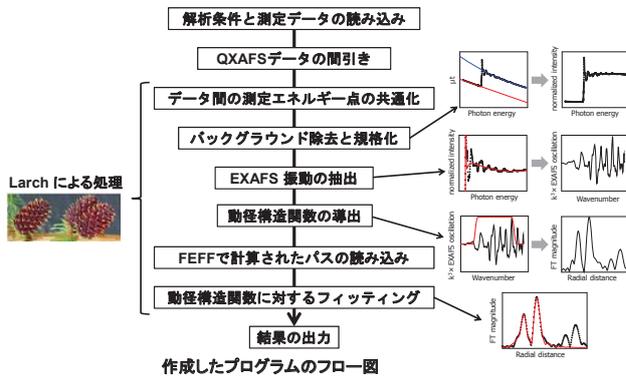
◆ より高容量・長寿命のLIB に向けてin-situ XAFS[1]による正極活物質の解析を行っているが、データ量が多く解析に多大な工数を要するという課題がある。



[1] 後藤習志ら, サンビーム年報・成果集 vol6, p59, 2016

## XAFS データ自動処理プログラム

◆ Larch ライブラリ[3]を用いて、プログラミング原語Python(v2.7)により作成



数百個のXAFS データを数分で処理することが可能に

[2] <http://xrayppy.github.io/xraylarch/>

## in-situ XAFS測定

◆ 低内部抵抗の専用セルにより、in-situ XAFS測定を実施

電気化学装置による専用セルの充電は中断せずに行い、XAFS測定は測定中の変化が無視出来る程度の短時間でを行った。

### in-situ セル

試料極 : LiCoO<sub>2</sub> (豊島製作所製)  
対極および参照極 : 金属 Li  
電解液 : EC:PC=1:1 + 1M LiPF<sub>6</sub>

### 充電条件

目標電位 : 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7V  
モード : CCCV充電 → CC放電 (3.2Vカット)  
充電レート : 1/3 C  
放電レート : 1/3 C

### XAFS 測定条件

吸収端 : Co-K 吸収端 (7709 keV)  
測定法 : 透過法 (Quick XAFS)  
測定時間 : 54 sec / scan  
測定範囲 : 光電子の波数 k ~ 14 Å<sup>-1</sup> まで  
測定間隔 : 9分おきに測定 (1セルあたり約50~80スペクトル)

## 解析結果 — 高電位充電過程のLiCoO<sub>2</sub> の電子状態・構造変化 —

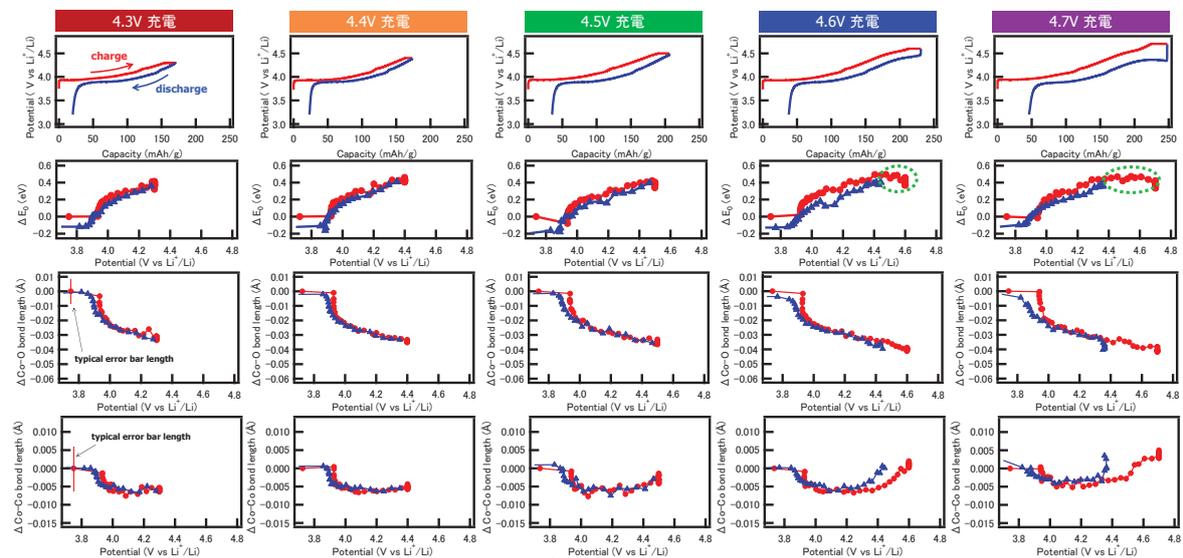


Fig.3 in-situ XAFS 解析結果の一覧。各電位について上から、充電放電プロファイル、初期状態に対する吸収端エネルギー、Co-O間距離、Co-Co間距離の変化

### 考察

- ◆ 4.6V以上の電位では、吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトしなくなる。  
→ Co 3d からO 2p へのホール移動[3]に対応すると推察される。
- ◆ 吸収端がシフトしなくても構造変化は進行するが、充電から放電への切り替わり時の電位のドロップが大きくなる。  
→ 上記のホール移動が生じても構造変化は進行するが、不可逆性が増すと推察される。

本技術を活用し、充電に伴う活物質の構造可逆性をin situで詳細に究明することで、二次電池の高容量化への指針につなげていく。

[3] Ensling et al., *Chem. Mater.* 26, 3948 (2014)