

Part 2 サンビーム成果集

～2018 年度上期



2016B5310, 2017A5310
2017B5310, 2018A5311

BL16B2

三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響 (2) Influence of Temperature and Gas Atmosphere Condition on Behavior of Precious Metals of Three Way Catalyst (2)

松田 千明¹, 中山 耕輔¹, 永井 良介¹, 潰田 明信²

Chiaki Matsuda¹, Kousuke Nakayama¹, Ryosuke Nagai¹, Akinobu Tsueda²

¹川崎重工業株式会社, ²川重テクノロジー株式会社,

¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd., ²Kawasaki Technology Co. Ltd.

セリア (CeO₂) ジルコニア (ZrO₂) 系酸化物に、ロジウム (Rh) と白金 (Pt) またはパラジウム (Pd) を担持した排ガス浄化用触媒を調製し、高温下にて還元雰囲気と酸化雰囲気に交互に切り替えた際の Pd・Pt の酸化状態を XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) により観測した。その結果、貴金属種類・担持量によって価数変動が異なることが判明し、触媒劣化の傾向が異なる可能性が示された。

キーワード： 二輪車, 三元触媒, in-situ XAFS, 白金 (Pt), ロジウム (Rh)

背景と研究目的

近年、環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。二輪車および四輪車では、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属をアルミナ (Al₂O₃)、セリア (CeO₂)、ジルコニア (ZrO₂) に担持した三元触媒を用いて、排ガス中の主な有害物質 [一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)] を無害な物質 [二酸化炭素 (CO₂)、水 (H₂O)、窒素 (N₂)] にそれぞれ酸化または還元している。

排ガスには酸素が含まれており、酸素過剰のときには NO_x の還元が不完全となり、反対に酸素不足の時には CO、HC の酸化が不完全となる。したがって排ガスの HC、CO、NO_x を同時除去するためには、空気と燃料の比率 (A/F) を理想的な比率に制御しなければならない[1]。また、反応温度が浄化率に影響し、炭化水素の酸化などは温度が高いほど浄化率が高い。しかし、二輪車は四輪車に比べて加減速に伴う A/F の変動が大きいためという問題がある[2]。

さらに、触媒の劣化にもガスと温度が影響する。例えばヨーロッパの法規では、一定距

離を走行した後に排ガスを測定し、規制クリアの可否を判断するが、この一定距離の走行中に触媒性能は劣化する。触媒の劣化要因の一つに、貴金属の凝集が挙げられ、貴金属粒子径は温度、ガス雰囲気、時間の影響を受けることが知られている[3]。

また、Fig. 1に異なる2機種に搭載した触媒の、同じ走行モードを走行している間の温度頻度を示すが、排気量や触媒搭載位置などの影響で、車両ごとに触媒温度は大きく異なる。

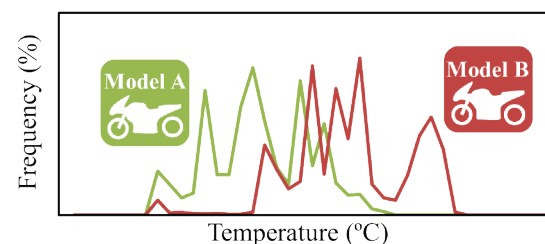


Fig. 1. Temperature of catalyst in Aging Cycle.

そのため、規制強化に向け高耐久な触媒を開発するには、ガス雰囲気変動と反応温度が貴金属に与える影響を解明することが重要となる。そこで、前報では高温/ガス雰囲気変動下でのPdのXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトル変化を観察した。その結果、温度によってPdの価数変動が大き

く異なることが判明し、二輪車搭載触媒の貴金属の酸化/還元状態をコントロールする事が耐久性向上に繋がる事が示唆された[4]。

本研究では、貴金属種・担持量の異なる触媒を調製し、高温/ガス雰囲気変動下におけるPdやPtの価数変動を観察した。貴金属仕様と貴金属状態の関係を探ることで、二輪車の排ガス浄化用触媒の耐久性向上につながる方策を見出し、環境対応に優れた車両提供につなげることを目的とする。

実験

セリア-ジルコニア混合物（以下CZ、CeO₂50wt% + ZrO₂50wt%、第一希元素）に、白金（Pt）またはパラジウム（Pd）、およびロジウム（Rh）を総重量に対して各0~3.0wt%を含浸法にて担持し、Table 1のとおり三元触媒を調製した。調整した触媒は所定量の窒化硼素（BN）と混合し、φ10 mmのペレットに成型して実験に用いた。

Table 1. The supported amount of the precious metals.

| | Pt | Pd | Rh |
|-------------|-------|--------|-------|
| 3%Pt/Rh/CZ | 3 wt% | | 3 wt% |
| 1%Pd/Rh/CZ | | 1 wt% | 3 wt% |
| 3%Pd/Rh/CZ | | 3 wt% | 3 wt% |
| 10%Pd/Rh/CZ | | 10 wt% | 3 wt% |

標準試料にはPd箔、Pt箔およびペレットに成型した酸化パラジウム（PdO）粉末、酸化白金（PtO₂）粉末を使用した。in-situ XAFS測定は、SPring-8のBL16B2のXAFS設備を用いて行った。計測には透過法を用いてQuick XAFSを利用した。Fig. 2に装置の概要を示す。

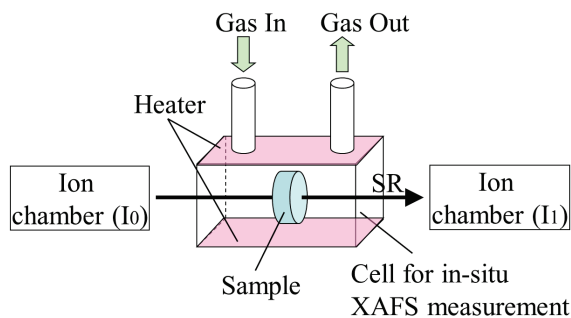


Fig. 2. Measurement system of in-situ XAFS.

触媒ペレットはXAFS測定用セルに設置し、加温および排ガス成分を模擬したガスを導入した条件下で測定を実施した。セルはヒーターを用いて室温~800°Cまで加温し、導入ガスは1800 ppm C₃H₆ + N₂バランス（リッチガス）と1.5% O₂ + 666 ppm C₃H₆ + N₂バランス（リーンガス）を30分間隔で切り替えた。照射X線はSi(111)面で単色化し、Pt-L_{III}吸収端（11.6 keV）またはPd-K吸収端（24.3 keV）を含むエネルギー範囲で13分のスキャン時間で15分ごとに測定した。

結果および考察

(1) 貴金属種と価数変動

600°C、700°C および 800°C それぞれにおいて、ガス雰囲気をリッチおよびリーンに切り替えながら、3時間以上連続で3%Pt/Rh/CZのPt-L_{III}吸収端 XANES 計測を実施した。

Fig. 3 に代表として測定開始約3時間後のリッチガスまたはリーンガス中の3%Pt/Rh/CZのPt-L_{III}吸収端 XANES スペクトルを示す。

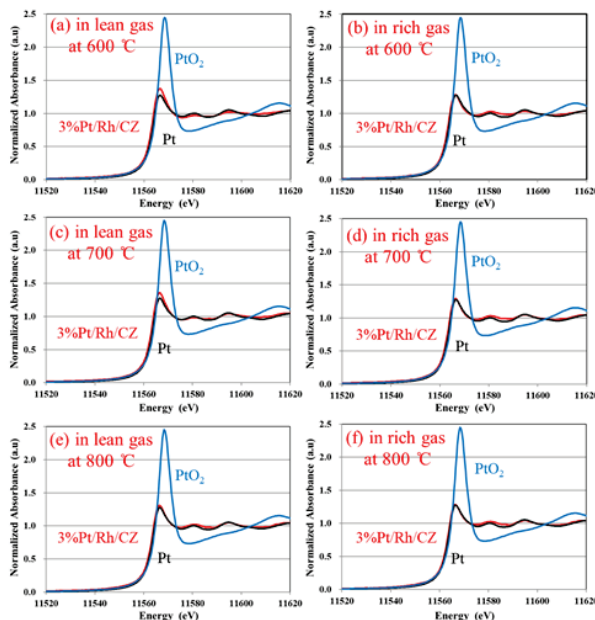


Fig. 3. Pt L_{III}-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Platinum Oxide(PtO₂) powder in room temperature, and 3%Pt/Rh/CZ at

(a)in lean gas at 600°C, (b)in rich gas at 600°C, (c)in lean gas at 700°C, (d)in rich gas at 700°C, (e)in lean gas at 800°C, (f)in rich gas at 800°C.

横軸は X 線のエネルギー (eV)、縦軸は規格化吸光度とした。また、比較のために室温、大気雰囲気下で測定した標準試料である Pt 箔と PtO₂ 粉末の測定結果も示す。

3%Pt/Rh/CZ 中の Pt は 600~800°C のどの温度においてもガス変動中のスペクトルの変化は小さく、リッチガスとリーンガスのどちらの雰囲気下でもスペクトルは Pt 箔と近い形をしていた。

続いて、3%Pd/Rh/CZ でも 3%Pt/Rh/CZ と同様の計測を行った。Fig. 4 に代表として測定開始約 3 時間後の Pd-K 端スペクトルを示す。比較のために室温、大気雰囲気下で測定した標準試料である Pd 箔と PdO 粉末の測定結果も示す。

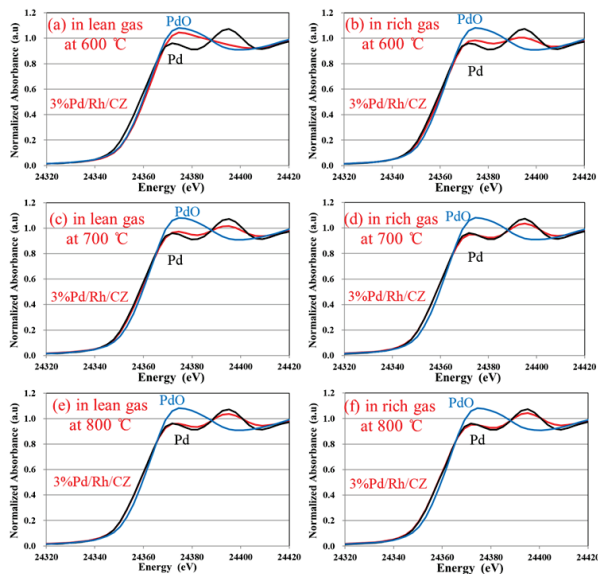


Fig. 4. Pd K-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide(PdO) powder in room temperature, and 3%Pd/Rh/CZ at

(a)in lean gas at 600°C, (b)in rich gas at 600°C, (c)in lean gas at 700°C, (d)in rich gas at 700°C, (e)in lean gas at 800°C, (f) in rich gas at 800°C.

3%Pd/Rh/CZ 中の Pd は、温度やガス雰囲気によってスペクトルの変化が見られ、600°C ではリーンガス中では PdO、リッチガス中では Pd に近いスペクトルと、大きく変動していたのに対し、800°C ではリッチガス中でもリーンガス中でも Pd に近いスペクトルであり変化が小さかった。

これらのことから、Pt と Pd では、ガス雰囲気・温度に対する価数変化の特徴が異なることが判明した。Pd は 600°C ではガス雰囲気変動に合わせて酸化・還元し価数が大きく変動するが、800°C では価数変動は小さかった。一方、Pt は 600~800°C のどの温度でも還元状態でガス雰囲気変動に対する価数変化は小さかった。

これらの Pt と Pd の価数変化の挙動の違いは、貴金属酸化物の安定性に起因していると考えられる。Pd の方が Pt よりも酸化物の安定性が高いため、600°C では酸化度が高い範囲で価数変動していたが、Pt は 600°C でも酸化度の低い状態で存在していた。

また、Pt の蒸気圧は金属状態よりも酸化物状態の方が高く、PtO₂ を経由して凝集すると考えられている[5]。一方、Pd の蒸気圧は酸化物状態よりも金属状態の方が高く、Pd の凝集は貴金属状態でより進行すると知られている。Pd は酸化物の状態安定であり、Pd に解離して劣化が進むことも報告されている[6]。これらのことと、ガス雰囲気変動に対する価数変動が異なることより、二輪の使用条件でも Pt を担持した触媒と Pd を担持した触媒で劣化機構が異なることが示唆された。

(2) 貴金属担持量と価数変動

Rh の含有量は一定で、Pd 担持量を 1、3、10wt% と変更した Pd/Rh/CZ を、それぞれ 600°C・800°C においてガス雰囲気を変動させながら XAFS 計測した。Fig. 5 に 600°C で、Fig. 6 に 800°C で計測した時の、計測開始約 3 時間後のスペクトルを示す。

600°C で、Pd 担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ ではリーン雰囲気下では PdO に、リッチ雰囲気下では Pd のスペクトルにほぼ一致していた。一方、Pd 担持量の多い 10%Pd/Rh/CZ では、リーン雰囲気下では PdO のスペクトルに一致しているものの、リッチ雰囲気下では Pd と PdO の間に位置しており、1%Pd/Rh/CZ と比較してガス雰囲気に対するスペクトルの変動が小さい。また、800°C では 1%、3%、10% のどの Pd 担持量でもガス雰囲気に対するスペクトルの変化は小さく、Pd に近い形であった。ただし、Pd 担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ

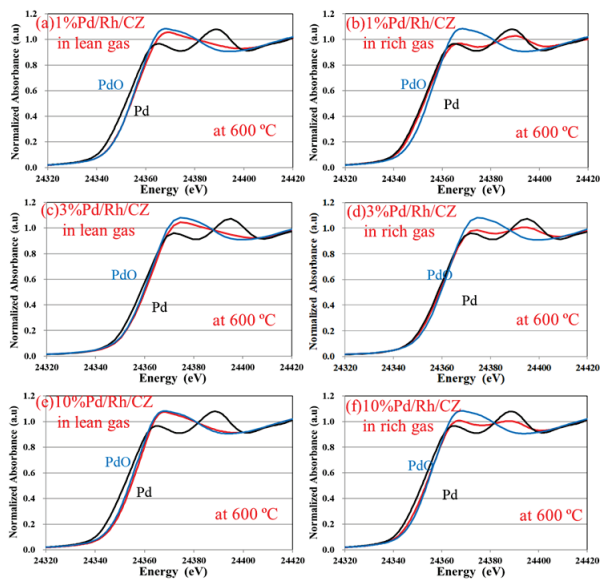


Fig. 5. Pd *K*-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide (PdO) powder in room temperature, and (a) 1%Pd/Rh/CZ in lean gas, (b) in rich gas, (c) 3%Pd/Rh/CZ in lean gas, (d) in rich gas, (e) 10%Pd/Rh/CZ in lean gas, (f) in rich gas at 600°C.

ではリーン雰囲気下では、スペクトルが Pd から PdO にわずかにシフトしていた。

このことから、Pd 担持量によってガス変動に対する酸化還元応答が異なっており、担持量の少ない 1%Pd/Rh/CZ では、価数が大きく変動していたのに対し、Pd 担持量の多い 10%Pd/Rh/CZ では、酸化・還元の変動幅が担持量の少ない試料と比べて小さいことが判明した。これは Pd 担持量が異なると表面原子の占める割合が異なり、ガスと接触する割合が変わるためと考えられる。これらのことにより Pd 担持量によって触媒劣化の傾向が異なる可能性が示された。

今後の課題

in-situ XAFS 測定によって、ガス雰囲気切替 (リッチ / リーン) 時の Pt および Pd の XANES スペクトルの変化を観測した結果、貴金属種類によって価数変動が大きく異なることが判明した。また、同じ貴金属でも触媒中の含有量によってその挙動は異なり、Pd 担持量が少ないほど、ガス変動に対する価数変動は大きいことが判明した。

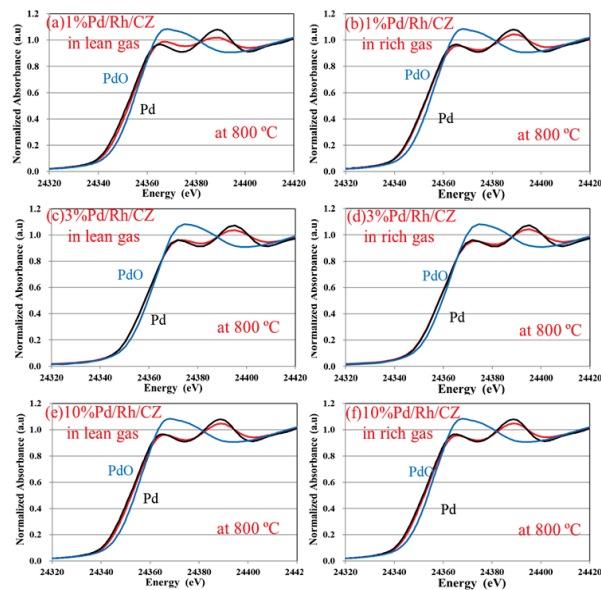


Fig. 6. Pd *K*-edge XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide (PdO) powder in room temperature, and (a) 1%Pd/Rh/CZ in lean gas, (b) in rich gas, (c) 3%Pd/Rh/CZ in lean gas, (d) in rich gas, (e) 10%Pd/Rh/CZ in lean gas, (f) in rich gas at 800°C.

そしてこの結果により、排ガス雰囲気変動下における二輪車搭載触媒の貴金属の価数変動は、その貴金属種や量によって異なり、触媒劣化の傾向が異なる可能性があることが示唆された。これらのことを考慮して最適な触媒仕様を選定し、環境性能と走行性能およびコストを両立するモーターサイクルの開発につなげたい。

参考文献

- [1] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英: *新しい触媒化学*, 131 (2014).
- [2] 清瀧元, 中元崇, 岡田俊治: 第 105 回触媒討論会予稿集 A, 2P78, 155 (2010).
- [3] S. Matsunaga, K. Yokota et al.: SAE Paper 980664 (1998).
- [4] 松田千明, 中山耕輔, 濱田明信: サンビーム年報・成果集 6, 123 (2017).
- [5] 横田幸治, 松永真一: *環境触媒ハンドブック* 第 4 章 第 3 節 (NTS, 2001).
- [6] T. Kobayashi, S. Nagamoto, K. Ishikawa, T. Yamada: SAE Paper, 01, 2927 (2000).

2015A5020, 2015B5020
2016A5020, 2016B5020

BL16XU

HAXPES を用いた Al 合金上酸化皮膜の変質挙動評価 HAXPES Analysis of Corrosion Behavior of Oxide Film on Aluminium Alloy

北原 周, 横溝 臣智

Amane Kitahara, Mitsutoshi Yokomizo

株式会社コベルコ科研

KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

Al 合金上の表面処理皮膜の化学結合状態を硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) にて評価した。エーゼンゲおよびアニールの有無の条件より、ケイ酸ナトリウムで表面処理した皮膜は、酸エッチングのみで処理した皮膜よりも化学結合状態が安定であることが示された。非破壊で表面処理皮膜とアルミ合金界面の状態分析することで、酸化皮膜の変質挙動を評価することができた。

キーワード: 硬 X 線光電子分光法, アルミニウム合金, 表面処理膜, 自然酸化膜

背景と研究目的

アルミニウム (Al) は電子部品、輸送機、容器、包装などに使用される最も身近な金属の 1 つである。Al は鉄に比べて比重が 1/3 程度と軽量であることに加え、鉄鋼製品の代替材料としても有用である。Al 製品として流通する際は、耐食性、化学的安定性や装飾性などを向上させるため、用途に合わせて様々な表面処理が施される[1]。このため、Al 表面や表面処理皮膜との界面の化学結合状態を理解し、表面処理皮膜を制御することが産業的に重要な課題である。

しかしながら、Al の化合物は、水酸化物に限っても多数の形態が存在する。例えば、安定な α -Al₂O₃ に遷移する過程には、準安定な酸化物を経由する多数の経路が知られている[2]。多様な Al の表面処理皮膜は非晶質である場合が多く、一般的な分析手法による構造解析は困難である。

Al 表面の状態分析手法については、赤外分光法を利用した事例が報告されている[3, 4]。しかし、ボイド等の影響によりスペクトル形状が変化するなど、定量的な状態分析には必ずしも十分ではない。実験室型の X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による化学結合状態の解析は有用であるが、

分析可能な深さが数 nm と浅く、Al の化合物はアルゴンイオンスパッタリングで変質しやすいため[5]、数 nm を超える皮膜の平均状態や皮膜界面の分析法としては不十分である。

照射 X 線エネルギーを高くした硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) は、数 10 nm 程度の分析深度を持ち、より高い束縛エネルギーの内殻電子軌道を観測できるため、Al 基板上の皮膜の分析に適した手法であると期待される。本研究では、HAXPES を用いて、Al 基板上の皮膜を非破壊で状態分析することを試みた。Al 合金上の 2 種類の表面処理皮膜の大気中エーゼンゲによる安定性を観察して、HAXPES にて表面処理皮膜分析の有用性を評価した。

実験

試料には 6000 系 Al 合金板 (約 1mass% Si - 約 1mass% Mg 含有) を用いた。次の 2 種類の表面処理により、Al 合金上に皮膜を作成した。

- 1) 圧延後の表面の酸化皮膜を除去するため酸エッチング後、乾燥させて得た自然酸化膜 (酸エッチング皮膜)。
- 2) 1) と同じ酸エッチング後、ケイ酸ナトリウム水溶液に浸した後、乾燥させて得た皮膜 (ケイ酸処理皮膜)。

Table 1. Experimental setups of X-ray Photoelectron Spectroscopy

| Method | HAXPES | XPS |
|-------------------|---|---|
| Instrument | Scienta Omicron, Inc. R4000 analyzer in BL16XU hutch | ULVAC-PHI, Inc. Quantera SXM |
| Excitation energy | 7947 eV | 1486.6 eV (Al-K α monochromatic) |
| Take off angle | 89° - 88° | 45° |
| Core level | Al 1s, O 1s, Si 1s | Al 2p, O 1s, Si 2p, C 1s |
| Energy correction | Al alloy : Al 1s peak at 1559.5 eV Reference powder : non-correction | C 1s peak at 284.7 eV |
| Neutralizer | Off | On |

2種類の表面処理皮膜の経時変化を評価するため、大気中にて2か月、4か月、8か月、10か月エージングした皮膜をHAXPES測定した。また、エージングによる状態変化と吸着水の影響を考察するため、エージング後の試料を180°Cで30分以上アニールして、吸着水を脱水させた試料も同時に測定した。

HAXPES測定はサンビームBL16XUに設置された装置[6]をTable 1の条件で用いた。化学結合状態を参照するための試料としてTable 2の粉末も同一条件でHAXPES測定した。なお、参照試料は、Table 1の条件でXPS評価も行った。参照試料は導電性の低い粉末であるため、HAXPESではInシートに粉末を埋め込み、XPSではカーボンテープ上に塗布して帯電対策を行った。

結果および考察

a) 参照試料による化学結合状態の評価

Al合金上の表面処理皮膜の化学結合状態の基準とするため、まず参照試料の光電子スペクトルを評価した。HAXPESとXPSの結果

Table 2. Reference powder sample

| Powder sample | Distributor |
|---|---|
| α -Al ₂ O ₃ | Kojundo Chemical Laboratory Co.,Ltd. |
| Boehmite, AlOOH | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation |
| Al(OH) ₃ | KANTO CHEMICAL CO., INC. |
| Almina-silica, (Si:Al=7:3) | JGC Catalysts and Chemicals Ltd. |
| Kaolinite, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | Nichika, INC. |

をFig. 1に示す。HAXPESにおいて、アルミナシリカとKaoliniteは帯電が強く、正常なスペクトルを得ることができなかった。

Fig. 1 (a) のHAXPES測定におけるAl 1sピーク位置を比較すると α -Al₂O₃とAl(OH)₃が同等で、AlOOHが高エネルギー側に観測された。一方、Fig. 1 (b)のXPS測定におけるAl 2pピーク位置は、 α -Al₂O₃、Al(OH)₃、AlOOHの3種類はほとんど等しかった。AlOOH粉末試料の極表面は深部と異なる状態である可能性がある。Si-O-Al結合を持つアルミナシリカとKaoliniteのAl 2pは、前述のAl-O系の3種類の粉末よりも、高エネルギー側にピークが観察された。

Fig. 1 (c) のHAXPES測定におけるO 1sピークの位置は、AlOOHとAl(OH)₃が同等で、それらに比べ α -Al₂O₃は低エネルギー側に観測された。Fig. 1 (d) のXPS測定におけるO 1sについてもHAXPESと同様な傾向が得られた。しかし、AlOOHのXPS O 1sは、 α -Al₂O₃とAl(OH)₃の2つのピークが合成されたようなスペクトル形状をしていた。AlOOHは深さ数nm未満の表面近傍とそれより深い場所で複数の状態が混在していると推察される。また、アルミナシリカとKaoliniteのXPS測定におけるO 1sは前述のAl-O系の3種類の粉末よりも、高エネルギー側に観測された。

Al 2pの束縛エネルギーの傾向も考慮に加え、Al 1sの束縛エネルギーは α -Al₂O₃ \approx Al(OH)₃ < AlOOH < アルミナシリカ \approx Kaoliniteの順になると考えられる。

O 1sの束縛エネルギーは α -Al₂O₃ < Al(OH)₃ \approx AlOOH < アルミナシリカ < Kaoliniteの順

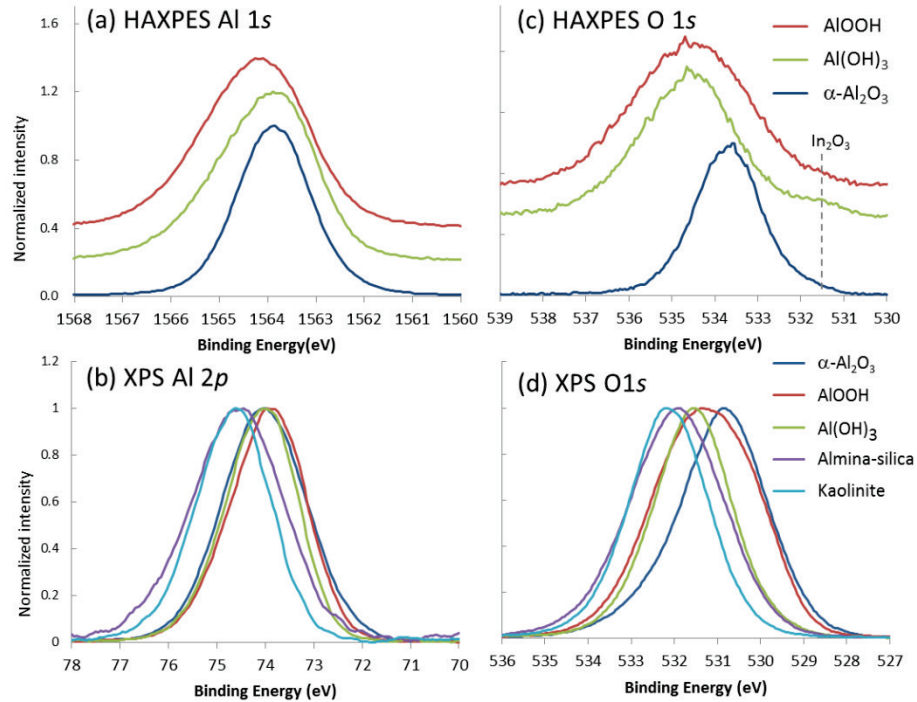


Fig. 1. HAXPES and XPS spectra of the reference powder samples.

になると考えられる。

α - Al_2O_3 とアルミナシリカの Al 2*p* と O 1*s* の傾向は菖蒲らの結果[7]と一致している。なお、菖蒲らは、シリカとアルミナの焼成体の XPS 分析により、Si/Al 比 0 から 2.3 程度までは、Si/Al 比の増加に従い Al 2*p*, O 1*s*, Si 2*p* いずれも束縛エネルギーが増加する傾向にあることを報告している。Al と Si の複合酸化物の挙動として、Al 合金皮膜における本研究の結果の参考とした。

b) Al 合金上皮膜の変質挙動の評価

Fig. 2にAl合金板上の表面処理膜の Al 1*s* スペクトルを示す。Al合金基材に由来するシャープなピークと、基材上の皮膜由来のブロードなピークが同時に観測された。2つのピークの相対関係に着目することで、帯電の影響を軽減した評価が可能になる。

基材のピーク強度で規格化すると、酸エッチング皮膜とケイ酸処理皮膜いずれも皮膜由来のピーク強度は約0.2で、膜厚は同程度であると推定される。基材由来のピークと皮膜由来のピークの束縛エネルギー差 (Δ BE)は、表面処理後のエイジング2カ月において、ケイ酸処理皮膜が酸エッチング皮膜より大きかった。ケイ酸ナトリウム水溶液による表面処理

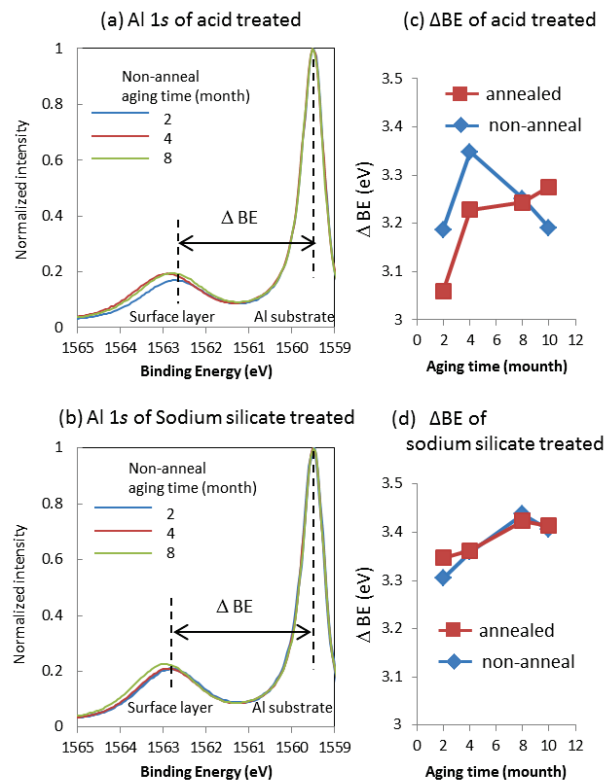


Fig. 2. HAXPES Al 1*s* spectra for (a) acid treated and (b) sodium silicate treated. The difference of Al 1*s* peak position between metal and oxide for (c) acid treated and (d) sodium silicate treated.

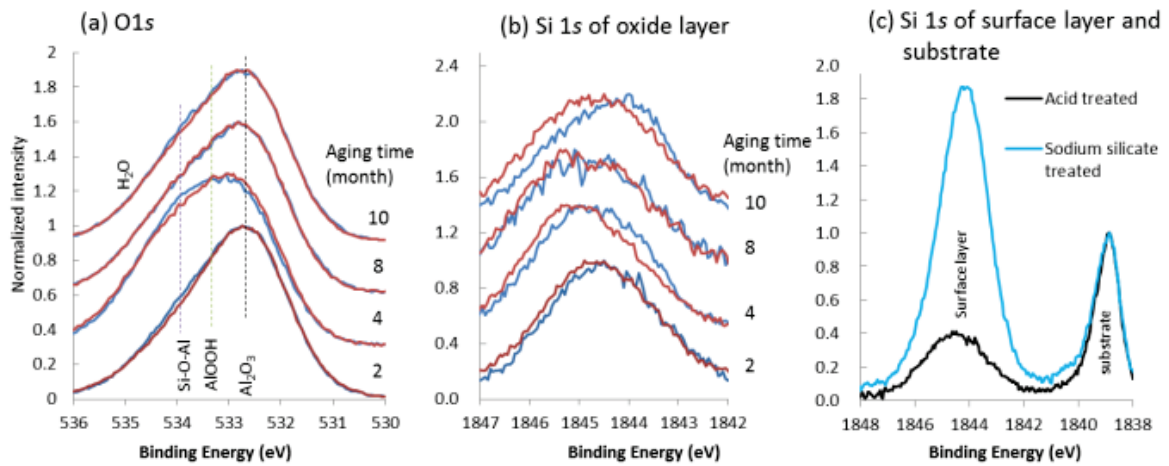


Fig. 3. HAXPES spectra for acid treated, (a) O 1s, (b) Si 1s of oxide layer, (c) whole area Si 1s of 2 month aging without anneal for acid treated and sodium silicate treated.

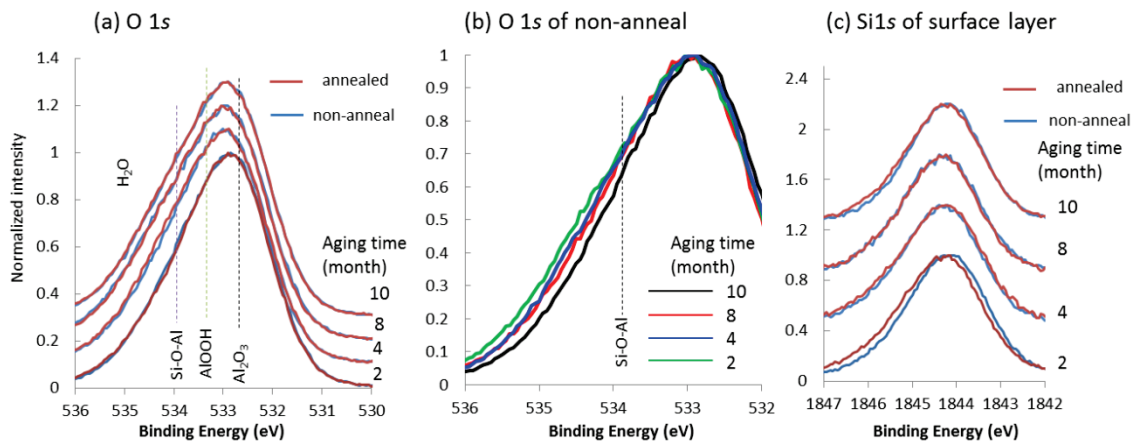


Fig. 4. HAXPES spectra for sodium silicate treated, (a) O 1s of aging, (b) O 1s of non-annealed, (c) Si 1s of aging and annealing.

では、シリケート皮膜が形成することが知られている [8]。参照試料の Al 1s の結果より、アルミノシリケート (Si-O-Al 結合) は、Al 酸化物よりも高エネルギー側に位置する。このため、ケイ酸処理皮膜は Al 合金界面において、酸エッチング皮膜より高い被覆率で Si-O-Al 結合を生成し、 ΔBE が大きくなったと考えられる。

エージング時間およびアニールの有無による Al 1s の ΔBE の違いを Fig. 2 (c) と Fig. 2 (d) に示す。酸エッチング皮膜はアニールの有無で ΔBE が大きく変化するのに対して、ケイ酸処理皮膜はアニールの有無でほとんど変化がなかった。また、ケイ酸処理皮膜はエージング時間に対しては、 ΔBE は増加傾向にあった。

次に HAXPES の O 1s と Si 1s の酸エッチング皮膜の結果を Fig. 3 に、ケイ酸処理皮膜の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 (c) に示すように、

酸エッチング皮膜とケイ酸処理皮膜いずれも Al 合金中の金属 Si に加えて、皮膜中の酸化物 Si が観察された。

光電子分光の測定手法とエネルギー軸補正法の違いによって束縛エネルギー絶対値が異なる。皮膜の状態を考察するため、Fig. 1 (d) の各参照試料のピークトップ相対位置を参考にして、HAXPES O 1s 状態の相対関係を Fig. 3 (a) と Fig. 4 (a) 中に示した。酸エッチング皮膜中には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が多いと仮定して、2 か月エージングした O 1s ピークトップ位置を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結合位置とした。なお、 H_2O は NIST のデータベース [9] において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の O 1s よりも 2 から 4 eV ほど高いことを参考に Fig. 3 (a) と Fig. 4 (a) 中に示した。

酸エッチング皮膜の皮膜中の Si 1s ピークは、Al 合金中の Si が表面で酸化したものに由来すると推定される。酸エッチング皮膜の

O 1s ピークと Si 1s ピークは、Al 1s と同様にエージング時間やアニール有無によって、複雑に変化した。ただし、酸エッチング皮膜の O 1s スペクトルの AlOOH や H₂O 位置の変化は小さく、アニールによる脱水の影響は少ないと考えられる。対して、エージング 8 か月以外では、酸エッチング皮膜の O 1s の Si-O-Al 結合付近の強度がアニール後にわずかに減少している。エージング 8 か月以外の酸エッチング皮膜では Al 1s、Si 1s も変化するため、化学結合状態が不安定なアルミノシリケートが酸エッチング皮膜中に微量存在すると推察される。

ケイ酸処理皮膜の O 1s のピーク形状は、酸エッチング皮膜より、高エネルギー側において強度が強い。Al 1s の結果と合せて、ケイ酸処理皮膜は、酸洗皮膜より、Si の比率が多いアルミノシリケートが形成していると推定される。また、4 か月以上のエージングでは、アニール有無による O 1s と Si 1s のピーク形状の変化はほとんどなかった。Fig. 2 (d) に示すケイ酸処理皮膜の Al 1s の ΔBE は、エージング時間 2 か月から 8 か月の時間で増加がみられた。加えて、この期間では、Fig. 4 (b) 中のケイ酸処理皮膜の O 1s の Si-O-Al 結合位置付近の強度も同様に増えることが確認された。ケイ酸処理皮膜は、Si-O-Al 結合中の Si/Al 比が増加する、または、Si-O-Al 結合がさらに増えると推察される。

以上の結果より、酸エッチング皮膜では、Al 酸化物と基材中 Si が不安定な皮膜を生成して、エージングやアニールに対して化学結合状態の変化が大きいと推定される。一方、ケイ酸処理皮膜は、表面処理によって比較的安定なアルミノシリケートを多く含む膜を生成するため、エージングやアニールに対して化学結合状態の変化は小さいと推定される。

まとめと今後の課題

HAXPES によって、2 種類の表面処理皮膜の化学結合状態を評価した。10 nm を超える深い分析深さに加え、スパッタリングを用いない非破壊分析であるため、界面も含む皮膜の経時的な変質挙動を評価することが可能であった。他の分析手法では評価が困難な Al

の表面処理皮膜の状態分析法として、HAXPES の優位性を示すことができた。

Al 合金の表面処理膜の耐候性は各種試験で確認することが可能である。しかしながら、皮膜およびその界面の化学結合状態に着目し、安定性のメカニズムを解明することは多大な労力が必要である。今後、HAXPES の表面処理膜の分析能力を Al 合金の表面処理技術の開発に活用したい。また、Al 以外の金属の表面処理皮膜へ応用することも容易であるため、材料開発において HAXPES 分析の利用価値は今後高まると期待される。

HAXPES は有益な分析である一方で、従来の XPS にあるようなデータベースはなく、基準となる試料の測定が必要である。また、分析深さが深いため、導電性の低い試料では帯電の影響を受けやすいという課題もある。BL16XU の HAXPES 装置は電子銃とイオン銃を備えており、適切な試料前処理と併用することで、状態分析が困難だった Al 合金上の表面処理皮膜および埋もれた界面の状態分析技術の拡充を進めたい。

参考文献

- [1] 千葉和郎ら: 軽金属 **45**, 355 (1995).
- [2] 田部浩三, 清山哲郎, 苗木和雄: 金属酸化物と複合酸化物 (講談社サイエンティフィック, 72-86, 1978) .
- [3] J. B. Peri: J. Phys. Chem., **69**, 211 (1965).
- [4] 大脇武史: 軽金属 **54**, 31 (2004).
- [5] 橋本哲ら: 鉄と鋼 **78**, 149 (1992).
- [6] 吉木昌彦: サンビーム年報・成果集 **4**, 14 (2014).
- [7] 菖蒲 明己ら: 分析化学 **40**, 673 (1991).
- [8] 小櫃 正道: 実務表面技術 **30**, 56 (1983).
- [9] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.

<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

その場 X 線回折によるニッケル合金表面酸化挙動解析 In-situ XRD Observation of the Oxidation on the Surface of Ni Alloy

後藤 和宏, 平井 慧, 徳田 一弥, 豊島 遼, 斎藤 吉広

Kazuhiro Goto, Kei Hirai, Kazuya Tokuda, Ryo Toyoshima, Yoshihiro Saito

住友電気工業株式会社

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

ニッケル (Ni) 合金線は高温環境で使用される自動車エンジンのスパークプラグ電極用材料として期待されており、用途に応じて種々の元素を添加し、耐酸化性を制御している。耐酸化性は製品寿命に直結する重要特性であり、添加元素の種類と量の組合せ次第で多様な特性変化がもたらされる。このため、添加元素を最適化して製品特性を高めるためには、昇温過程での酸化挙動の違いを把握することが必要である。そこで本研究では、Ni に低濃度のクロム (Cr) を添加した合金をベースとしてシリコン (Si) とアルミニウム (Al) を加え、製品使用環境を模擬した短時間の昇降温過程における酸化挙動の変化を調べた。酸化膜の変化をリアルタイムに捉えるため、30°C/分の速度で昇温しながら高温その場 X 線回折測定を実施した結果、添加元素の組合せにより異なる温度で酸化が開始され、低濃度の Cr と Si を添加した合金では 1100°C 到達時点で Cr_2O_3 が生成していることを明らかにした。

キーワード : in-situ XRD, ニッケル合金, 高温酸化

背景と研究目的

当社では、主に自動車エンジンのスパークプラグに使用される電極用材料として多様な Ni 合金線を製造し、異なる元素を加えることで耐酸化性や熱伝導度などの特性を制御している。特に耐酸化性は製品寿命に直結する重要特性だが、添加元素の組合せは多様に存在するため、合金種ごとの高温での酸化挙動を把握することは重要である。

製品の使用環境では比較的短時間に大きな温度変化が生じるため、添加元素の機能を解明するには、昇降温の最中に酸化挙動を観測することが有効だが、そのような実験は容易ではない。そこで、高輝度の放射光 X 線を活用し、検出効率の高い 2 次元検出器と急速昇温が可能な加熱ステージを組み合わせ、製品環境を模擬した急速昇降温過程における酸化膜の生成を高い時間分解能で捉えるべく、測定条件の検討と複数の Ni 合金に対する高温その場測定を実施した。

実験

Ni を母相として添加元素 (Cr, Si, Al) を加えた合金片をアーク溶解铸造により重量 28~30 g で試作し、直径 30 mm のコイン形状から 5 mm × 20 mm × 厚み 0.5 mm の薄板形状に切り出した後にロール圧延により厚み 0.2 mm に加工した試験片を準備した。Ni に Cr のみを添加した合金については、铸造後に直径 1 mm まで線引き加工したものを長さ 10 mm に切断して測定に利用した。Table 1 に、それぞれの合金成分を示す。

Table 1. Composition of samples.

| sample | mass % of components | | | |
|---------|----------------------|-------|------|------|
| | Ni | Cr | Si | Al |
| Ni-1Cr | Bal. | 0.99 | - | - |
| Ni-25Cr | Bal. | 25.00 | - | - |
| NCS | Bal. | 1.32 | 2.16 | - |
| NCA | Bal. | 1.33 | - | 1.30 |
| NCSA | Bal. | 1.37 | 2.30 | 1.38 |

その場XRD測定はSPring-8のBL16XU（サンビームID）で実施した。測定セットアップの概略をFig. 1に示す。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて18.0 keVに単色化し、Rhコートミラーを用いて集光および高次光除去を行った。試料に対する入射角(ω)は11°に設定し、入射側4象限スリットの開口幅は、試料以外へのX線照射を最小化するため、縦50 μm × 横500 μm とした。試料からの回折線の検出には、Huber製8軸回折計の2 θ アーム上に設置したDECTRIS製2次元検出器PILATUS 100Kを用い、検出器中央の角度(2 θ)を22°に設定した。

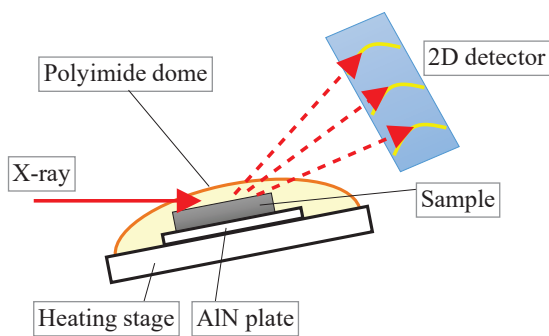


Fig. 1. Experimental setup for in-situ XRD.

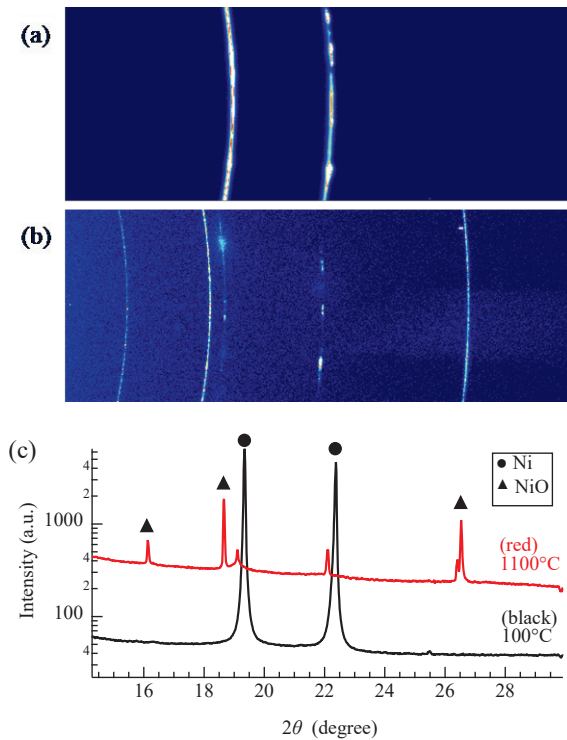


Fig. 2. 2D diffraction patterns obtained from Ni-1Cr at (a) 100°C and (b) 1100°C. (c) Converted 1D diffraction profiles.

試料表面に形成される酸化物からの回折線を広い角度範囲で捉えるため、検出面の長手方向を鉛直向きにしてアームに固定し、カメラ長を300 mmに設定した（X線取り込み範囲は $15^\circ < 2\theta < 29^\circ$ となる）。加熱ステージはAnton Paar製DHS 1100を用いた。ポリイミド製ドーム内に試料を設置し、大気下で室温から1100°Cまで30°C/分の速度で昇温し、1100°C到達後0分以上10分以下の等温保持をした後におよそ60°C/分の速度で100°Cまで降温するように設定した。但し外気温の影響等により1000°C以上では昇温が設定より遅くなり600°C以下では降温が設定より遅くなるがあった。2次元回折パターン1枚当たりの露光時間は回折強度に応じて1~10秒とした。

Fig. 2 には測定結果の一例として、Ni-1Crについて 100°C と 1100°C で得られた 2次元回折パターンおよびそれらを変換して得られた1次元回折プロファイルを示す。1次元化については、パターンの全領域について周方向に沿って積分を行い、2 θ 角に対応するピクセル数で除した強度を2 θ で0.032°毎にプロットした。

なお、加熱ステージの部材が熱膨張して試料高さが変化することが今回判明しており、温度変化に伴う回折角変化には格子定数変化と試料高さ変化の両方の影響が含まれる。

結果および考察

Figs. 3, 4 にNi-1Cr, Ni-25Crのそれぞれについて100°Cから1100°Cまで昇温しながら測定して得られた回折プロファイルを示す。Ni-1Crでは500°C以上からNiOの回折線が強く観測され始め、NiOが生成したと言える。

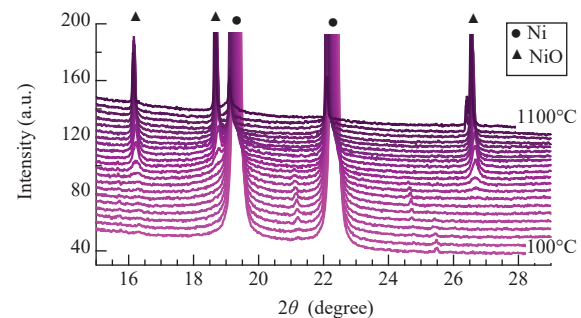


Fig. 3. In-situ XRD profiles of Ni-1Cr during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

Ni-25Crでは950°C以上からCr₂O₃の回折線が現れ、1100°Cに到達するとNiOよりも明瞭に回折線が観測されたため、Cr₂O₃の方がNiOよりも酸化膜の成長が速いことが示唆される。また、Ni-25Crは高温でスピネル型酸化物NiCr₂O₄に帰属される回折線 (Fig. 4 矢印) が確認された。このようにCrの濃度によって優先的に成長する酸化膜の種類が変化する点は過去に研究例があり [1, 2]、特にCr濃度が13~25wt%の合金において1000°C以上でCr₂O₃が優先的に酸化膜を形成する点と今回得られた結果とは矛盾しない。

次に、Cr濃度が1.3~1.4wt%のNi合金をベースとしてSi, Alを両方もしくは片方のみ添加した試料 (Table 1 に示す通りに以下、Si添加:NCS, Al添加:NCA, SiとAl同時添加:NCSAと表記) について得られた結果を述べる。

Fig. 5 に、NCS, NCA, NCSAの各試料について100°Cから1100°Cまで昇温しながら測定して得られた回折プロファイルを示す。これら3試料に共通して、Ni-1Crの場合と同様に500°C以上でNiOが生成している。Siを添加したNCSとNCSAでは、Ni-25Crと同様に950°C以上でCr₂O₃が生成することも明らかとなった。SiO₂ (α-cristobalite)やAl₂O₃の回折線は明瞭には観測されなかったため、SiとAlは単純酸化物を形成せずにNiOやCr₂O₃に固溶しているか非晶質として酸化膜中に存在しているとわかる。

また、Ni-1CrとNCSの違いとして、Cr濃度が同程度に低いにも関わらずNCSではCr₂O₃が形成されている点が挙げられる。これはSiを添加した効果だと推定できる。つまり、Cr₂O₃の回折線が鋭敏化し強まる950°C以上の温度域において、Crの酸化が促進されたと考

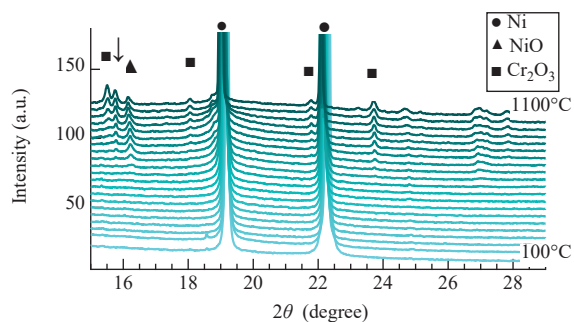


Fig. 4. In-situ XRD profiles of Ni-25Cr during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

えられる。類似の挙動として、Cr添加量が約20wt%のNi-Cr合金に関しては、Siを1wt%添加すればCr₂O₃からなる外部酸化膜とNi合金層の間に緻密なSiO₂の内部酸化膜が形成され、Cr₂O₃が安定形成するとされる断面観察等による研究報告がある[3]。一方、今回のNCSでは500°C付近からNiOがNi合金の表面に形成され始めるため、900°C以上から生成するCr₂O₃はNi合金とNiOの間に形成され始めることが今回の測定で示唆された。

Fig. 5 に示すNCS, NCA, NCSAの1100°Cでの回折プロファイルと比較すると、NCAではCr₂O₃の回折線が明瞭には観測されず、NCSAでは観測されている。このことから、AlにはCrの酸化を促進させる効果がないが、AlとともにSiを添加すればCrの酸化が促進される効果があると確認できた。

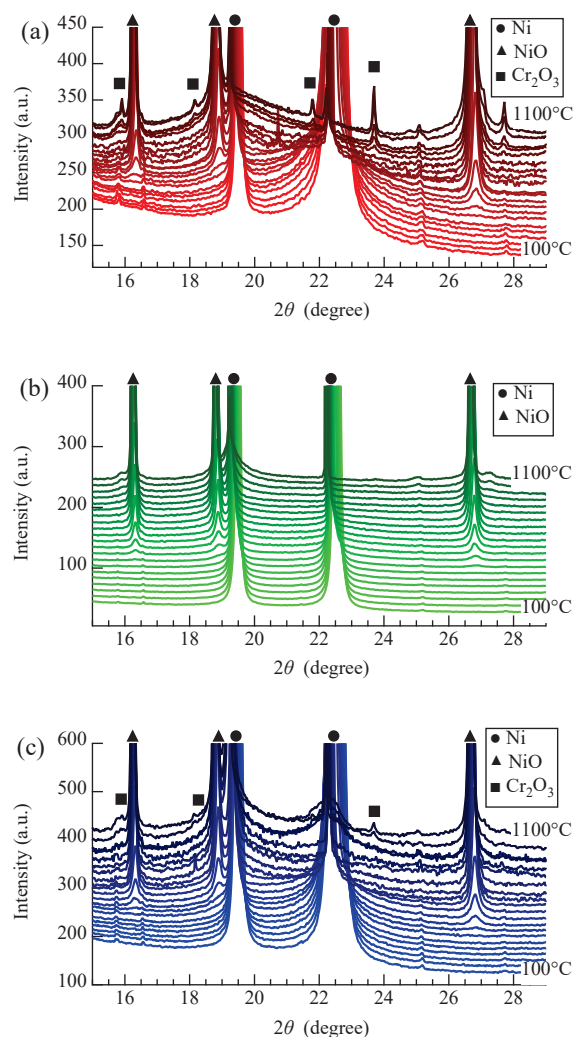


Fig. 5. In-situ XRD profiles of (a) NCS, (b) NCA, and (c) NCSA during heating at every 50°C from 100°C to 1100°C.

最後に、NCS, NCA, NCSA について、1100°C から 100°C まで降温しながら得られた回折プロファイルをそれぞれ Fig. 6 (a), (b), (c) に示す。NCS については降温途中に大きな変化は認められなかった。NCA では Fig. 6 中に矢印で示す 2θ が約 16° のピークが徐々に明瞭に観測されるようになった。これは NiO ではない酸化物の回折線だと考えられ、隣接する NiO の回折線との重畳が温度低下にともなって軽減されたためだと思われる。すなわち、温度変化に対する回折線のピークシフトが相対的に緩やかなため、NiO よりも線膨張係数が小さな酸化物だと言える。なお、NCA で 2θ が約 22.2° において観測される Ni の回折線が 1100°C で非常に鋭敏かつ高強度になるのは粗大化した結晶粒による回折の影響であり、

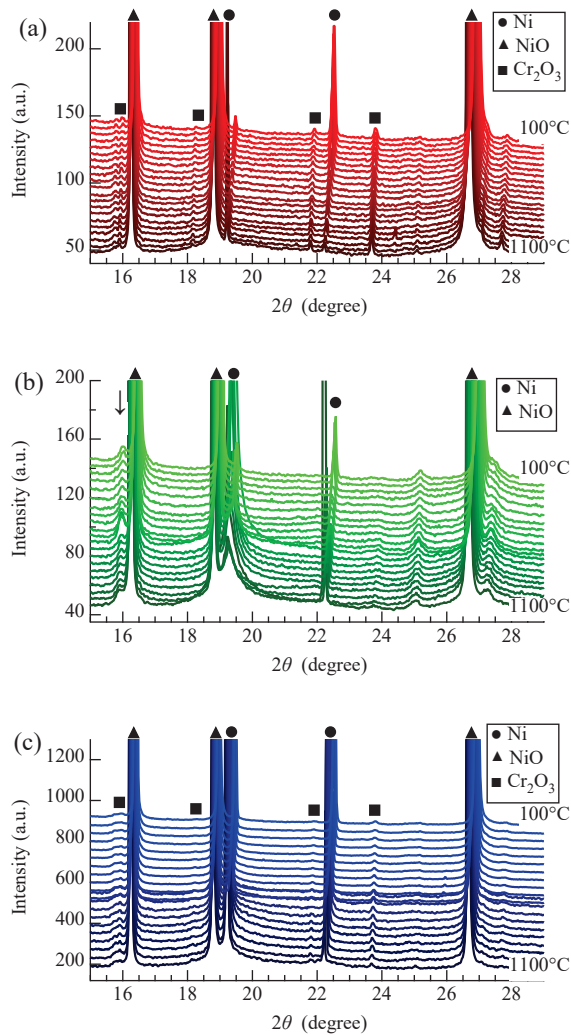


Fig. 6. In-situ XRD profiles of (a) NCS, (b) NCA, and (c) NCSA during cooling at every 50°C from 1100°C to 100°C.

1050°C 以下では温度変化に伴う加熱ステージの高さ変化によって試料への X 線照射位置が変わり、異なる結晶粒からの回折線を観測していると思われる。そして NCSA では降温過程における新たな酸化物の回折線は明瞭には確認されなかった。また、 2θ が約 25°~25.5°、27°~28° 付近に弱い回折線が認められるが、これらは Cr_2O_3 と NiCr_2O_4 のいずれとも解釈できるため、今後、断面観察等の他手法を併用して同定を進める。

まとめと今後の課題

製品使用環境を模擬した急激な温度変化を与え、SPring-8 の高輝度 X 線を活用して XRD 測定を行うことで、高い時間分解能で Ni 合金の酸化挙動解析が可能となった。Cr の濃度や Si, Al の有無により酸化膜の種類と生成温度が変化することを明らかにした。その一方で、温度と同時に試料高さが変わるために分析箇所が変化すること、高温では合金粗大化等の影響で回折強度が変動することなどが影響して、酸化量の定量化までは困難であるという点も判明した。しかし酸化膜の種類と同時に酸化量を定量化解析できれば、製品の使用環境における酸化消耗メカニズムをより精密に解明できると期待される。そのため、定量化解析に向けた技術検討として例えば高さ変動を低減させる試料形状や加熱ステージ配置の工夫、分析深さを改善するために入射 X 線エネルギーを高めるとともに高エネルギー側の検出効率が高い 2 次元検出器を活用すること等を検討する。

Ni 合金の酸化挙動に関して今回得られた知見は、今後の材料設計指針に反映させる。そして製品の長寿命化に最適な合金成分の探索を進めていく。

参考文献

- [1] 深瀬幸重, 西間勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, **32(1)**, P.33-38 (1968).
- [2] 本間禎一: 日本金属学会会報, **24(2)**, P.126-131 (1985).
- [3] 天野忠昭, 矢島聖使, 木村孝, 斎藤安俊: 防食技術, **24**, P.19-29 (1975).

酸化物半導体 In-W-Zn-O の化学状態分析 Chemical State Analysis of In-W-Zn-O Oxide Semiconductor

徳田 一弥, 富永 愛子, 宮永 美紀
Kazuya Tokuda, Aiko Tominaga, Miki Miyanaga

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

In-W-Zn-O (以下、IWZO) は酸化物半導体の一種であり、現在ディスプレイ用の TFT として広く普及している In-Ga-Zn-O (以下、IGZO) よりも高い電子移動度を持つため、次世代の 8K-TV 用途などで有望視されている。本研究では、IWZO 膜の移動度や信頼性の更なる向上を目指す上での指針を得るため、各元素の X 線吸収微細構造 (以下、XAFS) を測定し、IGZO と比較した。結果として、共通する元素の In と Zn については、IWZO と IGZO で化学状態や局所構造に大きな差は無いことが明らかになった。一方、IWZO 中の W は IGZO 中の Ga よりも価数が高いことが明らかとなった。この価数の違いが、IWZO と IGZO の特性の違いに関係すると考えられる。

キーワード：酸化物半導体, 移動度, XAFS

背景と研究目的

非晶質 In-Ga-Zn-O (以下、IGZO) を始めとする酸化物半導体膜は透明性、高電子移動度、低リーク電流などの優れた特徴を有している。IGZO 膜の移動度は従来の非晶質 Si 膜と比べて 10~20 倍程度と高く、液晶ディスプレイ等の高解像度化と低消費電力化に寄与しているが、今後普及が進むと予想される 8K-TV への対応には更なる高移動度が必要である。また、量産では、高移動度に加えて、IGZO 並の信頼性を両立できる材料が求められている。更に、ディスプレイ製造では、酸化物焼結体をターゲットとするスパッタ法により薄膜形成するため、焼結性も重要な特性となる。

当社では、物質・材料研究機構から報告さ

れている高移動度材料の In-W-O に着目し、スパッタリング用ターゲットの開発を進めてきた [1,2]。その中で、ZnO を添加した In-W-Zn-O (以下、IWZO) において、W の昇華を抑制することに成功した。得られた焼結体はスパッタリング用ターゲットとして好適な高密度と低電気抵抗を有し、これを用いて作製した TFT が IGZO よりも高い性能を示すことを明らかにした [3,4]。具体的には Table 1 に示す通り、移動度は IGZO の 3 倍以上、信頼性も IGZO と同等以上を実現できている。

本研究では、これら特性をさらに向上させることを目指して、それぞれの元素の役割を明らかにすべく、X 線吸収微細構造 (以下、XAFS) を用いて各元素の化学状態と局所構造の分析を行った。

Table 1. Comparison of the TFT characteristics: IGZO and IWZO [4].

| | IGZO | IWZO | |
|---|----------------------|-------|------|
| Field-effect mobility (cm ² /Vs) | 10 | 35 | |
| Threshold voltage, V _{th} (V) | ≈1.0 | 0.8 | |
| Stability: ΔV _{th} (V) | Positive bias stress | 2.00< | 0.40 |
| | Negative bias stress | 0.10< | 0.07 |

実験

試料には、スパッタ法により Si 基板上に室温堆積した IGZO 膜と IWZO 膜 [4] を用いた。いずれも膜厚は 50 nm であるが、IWZO では酸化アルミ保護膜を 200 nm 堆積している。その後、両試料共に N₂ 雰囲気中で 350°C、1 時間のアニー

ル処理を行った。

XAFS測定はBL16B2 (サンビームBM) にて蛍光法で実施した。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて単色化し、Rhコートミラーを用いて高次光をカットし、約1°の入射角で試料に照射した。入射X線と蛍光X線の強度は、それぞれ17 cmイオンチャンバーとCanberra製19素子Ge-SSD検出器で測定した。

XAFS測定の対象は、IWZOとIGZOに共通のIn-K吸収端 (27.9 keV) 及びZn-K吸収端 (9.7 keV) とした。また、IWZOではW-L_{III}吸収端 (10.2 keV)、IGZOではGa-K吸収端 (10.4 keV) についても測定し、標準試料との比較を行っ

た。ここで、蛍光X線としてIn-K α (24.2 keV)、Zn-K α (8.6 keV)、W-L α (8.4 keV)、Ga-K α 線 (9.3 keV) を用いたが、Zn-K α とW-L α は近く、検出系のエネルギー分解能では分離困難であったため、共通のエネルギー範囲の蛍光X線を計数した。

結果

Fig. 1(a) に、In-K端におけるX線吸収端近傍構造 (以下、XANES) スペクトルを示す。標準試料のIn₂O₃との比較から、IGZOとIWZO中のInは共に3価であり、非常に類似した状態であることが分かる。またFig. 1(b)に広域X線吸収微細構造 (以下、EXAFS) 振動 ($\times k^3$)、Fig. 1(c) にはこれを k 範囲30 nm⁻¹~80 nm⁻¹でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。標準試料のIn₂O₃では第二近接にIn-Inや第三近接が観測されるのに対して、IWZOとIGZOは第一近接のIn-Oしか得られておらず、いずれも非晶質であることを示している。また第一近接強度より、IWZOとIGZOのIn周囲の酸素配位数は同程度であることも分かる。

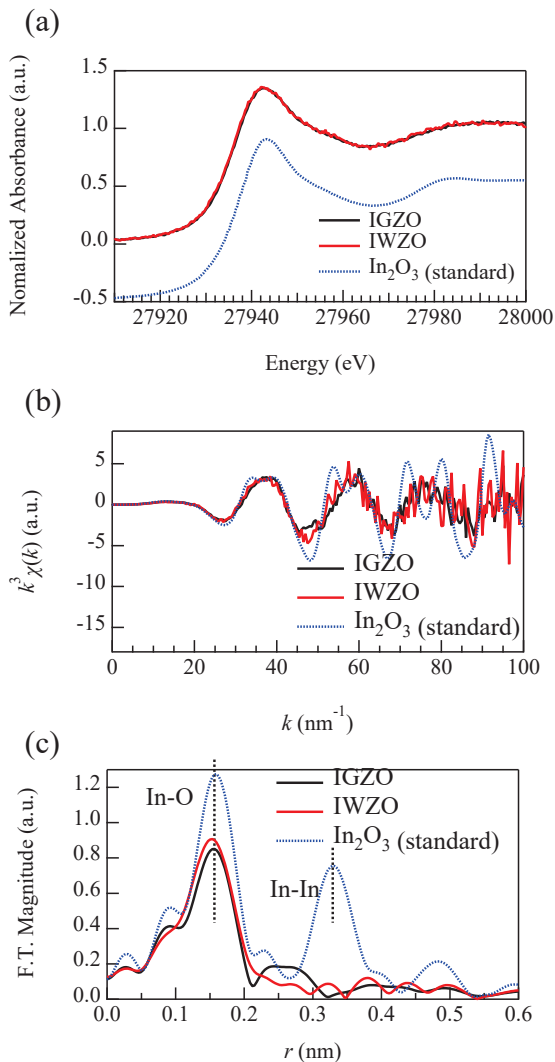


Fig. 1. In-K XAFS results of IGZO, IWZO and In₂O₃ (standard): (a) XANES spectra, (b) EXAFS oscillation ($\times k^3$) and (c) Radial structure function.

次に Fig. 2(a) に Zn-K 端における XANES スペクトルを示す。ここで、IWZO と IGZO、標準試料の ZnO では、吸収端の位置は近いものの、形状の差が生じている。このため、IWZO や IGZO において、Zn は 2 価でありながら、少し異なる状態で存在すると考えられる。Fig. 2(b) に EXAFS 振動 ($\times k^3$)、Fig. 2(c) には k 範囲 30 nm⁻¹~110 nm⁻¹ でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。In の場合と同様に、標準試料 ZnO では第二近接以降も見えているのに対して IWZO 及び IGZO では第一近接のみしか見られず、やはり非晶質の特徴を示している。また、Zn 周りの酸素配位数も IWZO と IGZO で同程度である。

続いて Fig. 3 に IGZO の Ga-K 吸収端 XANES を示す。標準試料である Ga₂O₃ と比較すると、IGZO 中の Ga の吸収端位置は近いものの僅かに低エネルギー側に存在し、3 価もしくは少し低い価数で存在していると考えられる。さらに Fig. 4 に IWZO 膜の W-L_{III} 吸収端 XANES を示す。W-L_{III} 端は Zn-K 端の直後に存在するため、Zn-K 端の EXAFS 振動が重複する。このため W-L_{III} 端の EXAFS の評

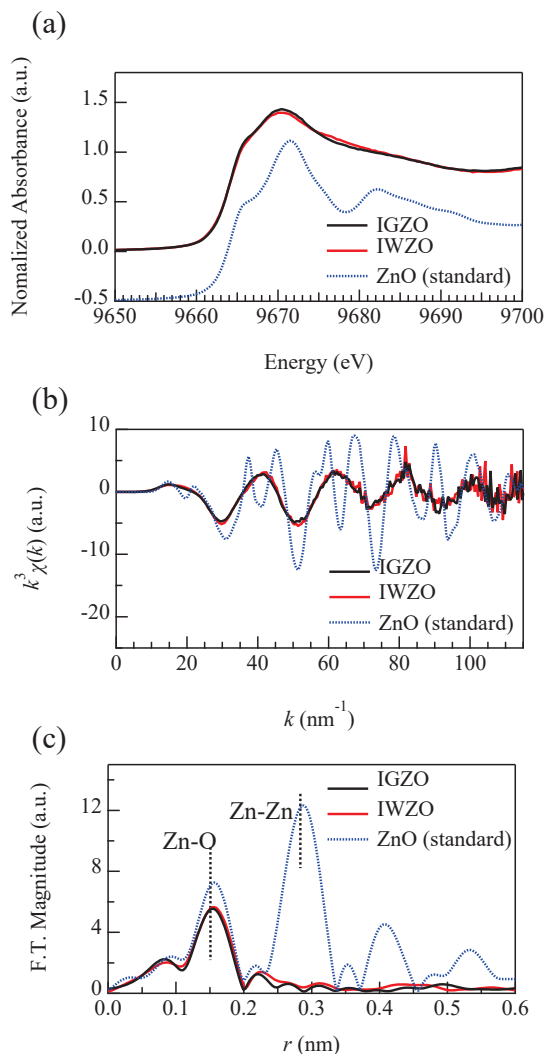


Fig. 2. Zn-K XAFS results of IGZO, IWZO and ZnO (standard): (a) XANES spectra, (b) EXAFS oscillation ($\times k^3$) and (c) Radial structure function.

価は不可であったが、XANES については標準試料 WO_2 と比較可能なスペクトルを得ることが出来た。IWZO 中の W の吸収端位置は WO_2 と近く、4 価に近い状態で存在していると考えられる。

考察

IGZO の各構成元素の役割として、In はキャリア伝導パス形成による移動度向上、Zn はアモルファス構造の維持 (=粒界の解消による電気特性の面内均一性向上)、Ga は酸素欠陥の生成を抑制、とされている[5]。XANES 分析の結果より、W は Ga よりも価数が高く、

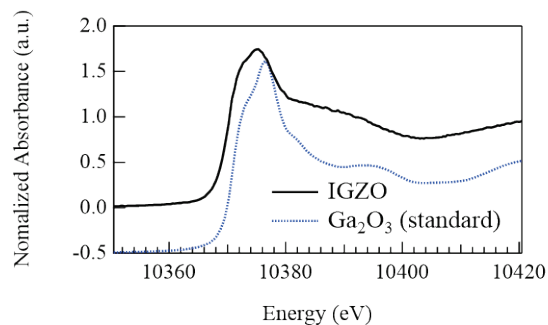


Fig. 3. Ga-K XANES spectra of IWZO and Ga_2O_3 (standard).

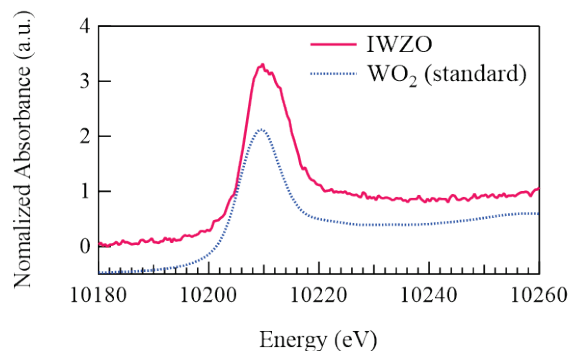


Fig. 4. W- L_{III} XANES spectra of IWZO and WO_2 (standard).

より強く酸素を引き付けると考えられる。このため、IWZO では Ga より少ない添加量でも酸素欠陥の生成を抑制できると考えられる。

まとめ

XAFS を用いて IWZO と IGZO の化学状態と局所構造を分析した結果、In と Zn については両者で大きな変化がないことが明らかになった。一方、W の価数は Ga よりも高いことも明らかになった。この価数の違いが、IWZO と IGZO の特性の違いに関係していると考えられ、XAFS 分析の有用性を示すものと言える。

今後の課題

組成や成膜条件によって移動度が異なる試料を測定して、上記仮説の検証を進めると共に、Zn との重複が無い W-K 吸収端 (69.5 keV) を用いて EXAFS を含めた評価を試みる。これを基に、IWZO 膜の移動度や信頼性等の特性向上に向けた開発を進めていく。

参考文献

- [1] S. Aikawa, P. Darmawan, K. Yanagisawa, T. Nabatame, Y. Abe and K. Tsukagoshi: *App. Phys. Lett.* **102**, 102101 (2013).
- [2] S. Aikawa, T. Nabatame and K. Tsukagoshi: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 172105 (2013).
- [3] T. Kizu, N. Mitoma, M. Miyanaga, H. Awata, T. Nabatame and K. Tsukagoshi: *J. Appl. Phys.* **118**, 125702 (2015).
- [4] 宮永美紀, 綿谷研一, 栗田英章: *SEI テクニカルレビュー* **191**, 38 (2017).
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: *Nature* **432**, 488 (2004).

X線吸収微細構造法を用いた GaInN 下地層による GaN/GaInN 量子井戸層の In 凝集状態の影響評価 XAFS Analysis of GaN/GaInN Quantum Wells with a GaInN Underlayer

稲葉 雄大, 工藤 喜弘
Yuta Inaba, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

半導体レーザに用いられる GaN/GaInN 量子井戸では In の凝集による組成むらが生じており、凝集具合は様々な要因によって変化し、発光特性に影響を与える。井戸層の下に位置する下地層 GaN を、InN モル分率の低い GaInN 混晶にすると発光効率が向上することが知られており、In 凝集との関係が推測された。In-K 端 XAFS 測定で下地層における In の有無が量子井戸層の In 凝集に与える影響を評価した結果、In の有無によらず井戸層の In 凝集が同程度に認められ、発光特性に影響する別の要因の存在が示唆された。

キーワード：発光デバイス，半導体レーザ，窒化物半導体，組成ゆらぎ，XAFS

背景と研究目的

GaN/GaInN 量子井戸構造を持つ半導体レーザは、活性層の In 組成でバンドギャップを変えて発光波長を調整し、青色から緑色の発光を実現している。しかし、一般的に緑色の領域では青色に比べて発光効率が低いという課題がある。これは、GaN と InN が混晶になりやすく、In が量子井戸層において凝集し、In の組成むらが生じることが原因の一つであると考えられている。[1]

X線吸収微細構造解析法(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)は、対象とする元素の周りの局所構造を解析できる手法であり、In 周りの配位数という観点で GaN/GaInN 量子井戸における In の凝集現象を捉えることができる。半導体レーザに用いる GaN は、Fig. 1 に示すようなウルツ鉱型構造を持つ結晶であり、Ga から見た第一近接は N であり、第二近接が Ga となる。GaN と InN の混晶である GaInN では、GaN の Ga サイトを In が置換する。これによって、Ga サイトを置換した In の第一近接は N、第二近接は Ga もしくは In となる。

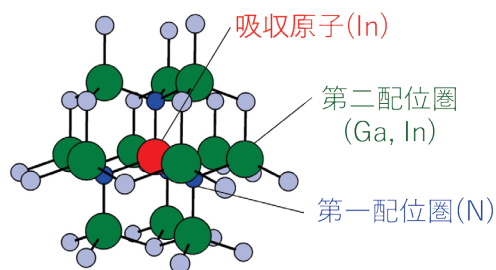


Fig. 1. Crystal structure of wurtzite GaN.

このとき、In を吸収原子とした In-In と In-Ga 原子対では、生じる広域 XAFS(Extended XAFS; EXAFS)振動の振幅と位相が異なるため、In の配位数によって EXAFS 解析で得られる動径構造関数の第二近接に相当するピーク強度が変化する。逆に実験結果に対してフィッティングを行うことで、第二近接における In 配位数を得ることが出来る。完全に相溶している場合は、In 組成を x とすれば、In:Ga 比は $x:1-x$ となる。一方、In が凝集した状態の極限として完全に相分離した場合を考えると、第二近接における In の配位数は 12 になり、In:Ga 比の $x:1-x$ において $x \rightarrow 1$ で

ある。凝集が起きている試料を測定した場合には、In:Ga 比はこれらの間の値を取り、その値が凝集具合の良い指標となる。

量子井戸層の In 凝集は、In 組成やプロセス条件等、様々な要因によって変化しうる。ここで、量子井戸層の直下に位置する下地層の GaN を、InN モル分率の低い GaInN 混晶にすると発光効率が向上することが分かっている。[2]この現象にも量子井戸層における In 凝集が関係していると思われるが、定かではない。そこで、今回は半導体レーザの発光特性向上に向けた指針を得ることを企図して、下地層における In の有無が量子井戸層の In 凝集に与える影響を定量的に評価した。

実験

In K 吸収端 XAFS 測定を SPring-8 BL16B2 で行った。X 線の照射で試料から生じる In-K α 蛍光 X 線を用いて、蛍光収量法にて XAFS 測定を行った。検出器には 19 素子 Ge SSD (Solid State Detector) 検出器を用いた。量子井戸層は数 nm と薄いため、そこに含まれる In からの蛍光 X 線は微弱であり基板からの信号に埋もれやすい。そこで、試料に対する X 線の視斜角を微小角に設定することで基板に対する X 線の侵入を抑制した。ただし、下地層までは十分に X 線が侵入するようにした。また、In-K α 線に比べて強い Ga-K α, β 線によって検出器が飽和することを防ぐために、検出器前に Al 箔を貼り付けてアッテネータとした。さらに、妨害信号となる強力な回折 X 線の影響を低減するために、面内で $\pm 1^\circ$ 程度の揺動をかけながら測定した。積算時間はいくつかのエネルギー範囲に区切って設定し、高エネルギー側ほど大きな値となるように設定した。測定時間は 1 水準あたり約 12 時間程度である。

試料は、サファイア基板に下地層を形成し、その上に多重量子井戸層 (Multi Quantum Well; MQW) を成膜したものである。井戸層の膜厚は 3 nm、井戸層の InN モル分率は 0.25 であり、5 周期繰り返されている。下地層は厚さ 150 nm で、GaN 及び InN モル分率 0.01 の GaInN 混晶の 2 種類とした。

結果および考察

まず、測定で得られた XAFS スペクトルを規格化したものを Fig. 2(a) に示す。検出器の素子のうち、回折 X 線が入ったものは除いた上で積算した。これによって、ゆがみの無いスペクトル形状となっていることが分かるだろう。XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動に光電子の波数 k の二乗をかけたものを Fig. 2(b) に示す。GaInN 混晶下地の試料の方が若干 S/N が良いが、これは下地層の In からの信号も含まれているためと推察される。この EXAFS 振動をフーリエ変換して導出した動径構造関数を Fig. 2(c) に示す。フーリエ変換の範囲は 3~12 Å であり、Hanning の窓関数 ($dk=1.0 \text{ \AA}^{-1}$) を用いた。1~2 Å の範囲に存在するピークは第一近接の In-N に、2~3.2 Å の範囲に存在するピークは第二近接の In-In/Ga に対応する。In-N のピーク強度は変化せず、In-In/Ga の強度のみが変化しているが、これは井戸層の In の凝集状態が異なるか、あるいは井戸層よりも濃度が著しく低い下地層の In の影響によるものと考えられる。

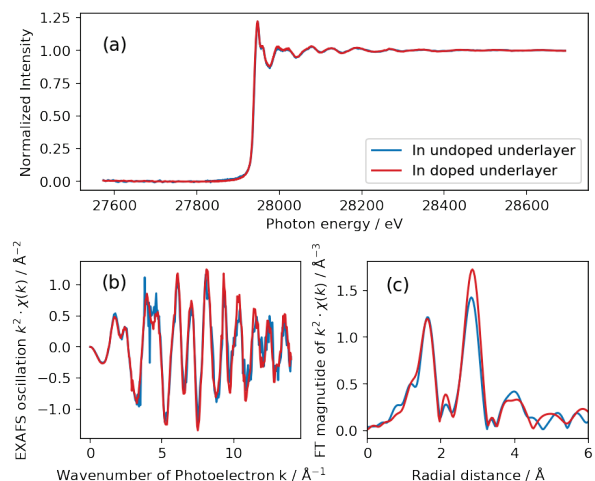


Fig. 2. XAFS spectra of GaN/GaInN MQW with In undoped and doped under layers. (a) normalized spectra, (b) EXAFS oscillations (c) Radial structure functions (RSF).

次に、動径構造関数に対して行った非線形最小二乗法フィッティングの結果を示す。散乱パスの計算には FEFF[3]を用いた。今回の解析では第二近接(In-Ga, In-In)の配位数比率(以下、In 比率)を求めたいが、これらの散乱

パスのみでフィッティングを行うと配位数と Debye-Waller(以下、DW)因子の相関が強いため、精密な解析が困難であった。そこで、第一近接(In-N)を加えた 3 つの散乱パスを含むモデルを作成した。更に、全散乱パスで DW 因子および吸収端位置が共通であり、In-Ga と In-In の配位距離が同一という制約条件をかけた。上記のような条件で得られたフィッティング結果のグラフを Fig. 3 および Table 1 に示す。

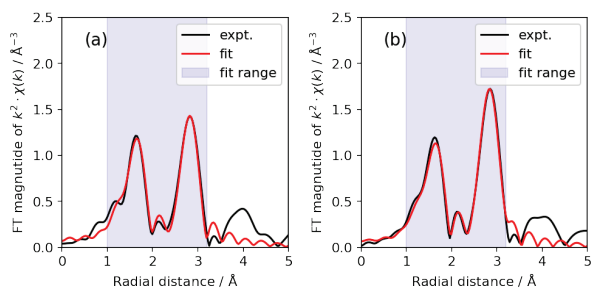


Fig. 3. Fitting result to the RSF of GaN/GaInN MQW with In (a)undoped and (b)doped under layers.

Table 1. Parameters obtained by fitting to the RSF. UL stands for “Under Layer”.

| | In-undoped UL | In-doped UL |
|-----------------------------------|---------------|-------------|
| R-factor (%) | 1.26 | 0.84 |
| In ratio | 0.32(2) | 0.24(3) |
| DW ² (Å ²) | 0.0030(6) | 0.0033(6) |

両方で R-factor は 1%程度となっており、フィッティング結果は実験結果と良く一致した。また、配位数と相関の強い DW 因子は水準間でほぼ同程度であった。配位数から得られた第二近接の In 比率は、GaInN 混晶下地の方が有意に小さいが、下地層の In の影響を受けている可能性もあり、下地層の効果を取り除き、井戸層の In のみの In 比率を出して考察する必要がある。

ここで、In の蛍光 X 線強度は X 線の照射体積に比例して生じると考えれば、井戸層 (MQW) と下地層 (UL) の信号の比率は膜厚および組成より以下のように計算できる。

$$MQW:UL = 3 \times 0.25 \times 5:150 \times 0.01 = 3.75:1.5$$

下地層の In 組成は十分低いので、その第二近接の In 配位数は組成比通りだと仮定すれば、GaInN 混晶下地試料の活性層のみの In 比率は以下のように求まる。

$$(0.24 \times (MQW+UL)-0.01 \times UL)/MQW = 0.33$$

得られた In 比率の値 0.33 は、GaN 下地層の試料の値 0.32 と同等であり、算出値にはここでは考慮していない膜厚や In 組成の誤差が伝搬することを考えれば、誤差の範囲で一致すると言える。すなわち、下地層への微量な In の混在によって活性層の In の凝集具合は、少なくとも XAFS で解析可能な感度の範囲では、ほぼ変化しないと言える。一方、下地層における In の有無にかかわらず、In 比率は井戸層の In 組成 0.25 よりも有意に大きく、In の凝集自体は発生していることを示唆している。

まとめ

GaN/GaInN 量子井戸において、下地層における In の有無が井戸層の In 凝集に与える影響を調査することを目的として In-K 端 XAFS 解析を行なった。その結果、下地層における In の有無にかかわらず井戸層での In 凝集は生じているものの、その具合に変化は見られなかった。このため、発光特性の変化は In 凝集以外の要因、すなわち結晶欠陥、格子歪み、モルフォロジー等によるものと推察される。

今後、特性向上への知見を得るべく、X 線回折や電子顕微鏡観察等の解析を行い、発光特性への影響の要因の切り分けを行う予定である。

参考文献

[1] I. Ho et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
 [2] Y. Xia et al., IEEE Trans Electron Devices **57**, 2639 (2010)
 [3] S.I. Zabinsky et. al., Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).

2017B5050, 2018A5050

BL16XU

硬 X 線光電子分光法を用いた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ の表面化学分析 Surface Chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Materials Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

橋上 聖, 吉田 洋之, 立松 正幹, 出口 博史

Satoshi Hashigami, Hiroyuki Yoshida, Masamoto Tatematsu, Hiroshi Deguchi

関西電力株式会社

The Kansai Electric Power Company, Inc.

リチウム二次電池正極材料の充放電に伴う容量低下要因を明らかにするため、硬 X 線光電子分光法を用いて種々の充放電状態の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面および電解液分解生成物構成成分の価数を測定した。ホウ酸リチウム表面修飾が正極粒子表面の電解液酸化分解を抑制することが明らかとなった。またホウ酸リチウム修飾 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が活物質表面の還元相形成による構造変化に高い耐久性を有することが示唆された。

キーワード：硬 X 線光電子分光, リチウム二次電池, ハイニッケル正極

背景と研究目的

周波数や電圧の維持が困難な自然エネルギーを利用する発電の割合が増加すると電気事業に様々な問題を引き起こす。その出力変動を吸収するための方策としてリチウム二次電池に注目が集まっている。しかし、リチウム二次電池は時間の経過や充放電サイクルの繰り返しにより容量が低下するという問題があり、その抑制メカニズムは未だ十分解明されていない。電池の使用環境によってその劣化度合いが異なるため、電力貯蔵装置を導入する際に適切な電池容量を設計することが困難となる。この課題を解決するためにはリチウム二次電池の劣化を材料面から評価できる技術力が不可欠である。電気事業者としては、電池導入時のコストと信頼性の両立を実現するために、材料レベルにおけるリチウム二次電池の劣化要因とその抑制メカニズムを把握しておく必要がある。

至近で実用化が期待されるハイニッケル正極の課題として、活物質の粒子割れが報告されている。筆者らは $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM) 正極材料表面を、貧溶媒を添加してケイ酸リチウムで修飾 (Anti-solvent precipitation) することにより正極活物質の割れを抑制でき、充

放電に伴う容量低下を抑制することができた [1]。また、正極材料の表面修飾は正極表面の還元相生成や電解液分解を抑制する効果もあると考えられる。しかし、通常の X 線光電子分光 (XPS) では表面から数 nm までの情報しか得られないため、厚い被膜ができると活物質表面の状態がわからない。

そこで本研究では、BL16XU を用いて、種々の充放電状態で停止した正極について、表面から数十 nm の情報が得られる硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行い、Ni, Mn, Co といった 3d 遷移金属や C, O, F などの化学結合状態を評価した。容量低下抑制要因の解明に取り組んだ。

実験

正極は噴霧熱分解で合成した粒径の小さい NCM を、リチウムイオン伝導性を有するホウ酸リチウム (LBO) で、Anti-solvent precipitation 法で表面修飾した。修飾量は活物質に対して 5 wt% とした。対極にリチウム、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVDF)、電解液に LiPF_6 を用いて 1 C (200 mA g^{-1}) で 2.5-4.5 V の範囲で充放電試験を実施した。

Ar 雰囲気グローブボックス内で充放電

試験後に各電圧まで充電させたセルを解体後、正極をジメチルカーボネート (DMC) で洗浄し、試料台に取り付けた。試料はトランスファーベッセルを用いて大気に触れさせずに装置に移し、HAXPES測定を行った。測定は7947 eVの励起エネルギーを用いた。エネルギー較正はAu 4f_{7/2}ピーク位置を84 eVとして行った。検出器のパスエネルギーは200 eVとした。全てのスペクトルはC 1sピーク位置が284.6 eVになるよう補正した。ピーク強度は各測定における最大のピーク強度が1となるよう規格化した。

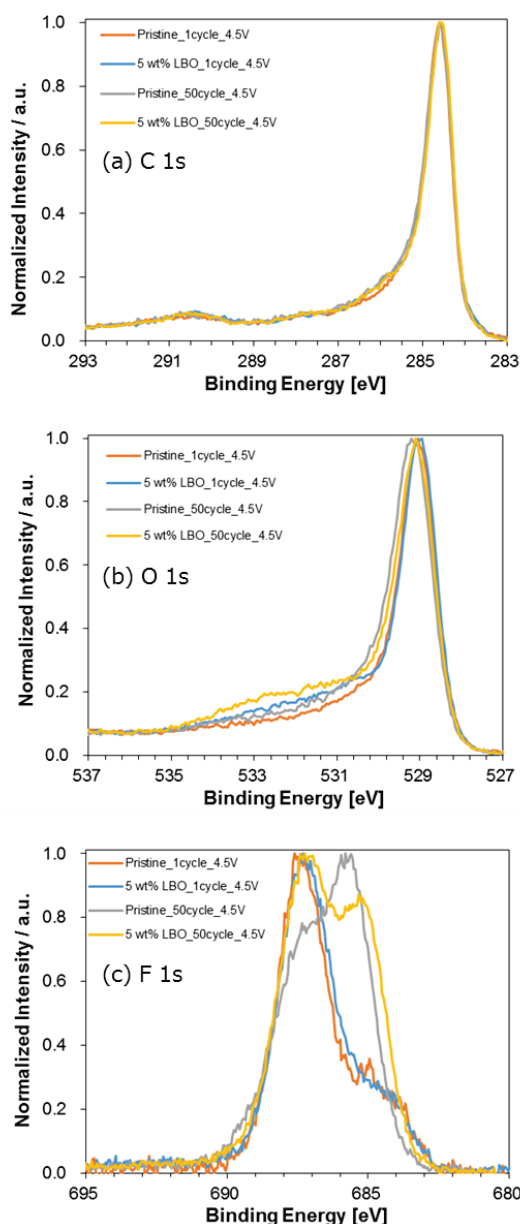


Fig. 1. HAXPES (a) C 1s, (b) O 1s and (c) F 1s spectra of uncoated NCM and 5 wt% LBO-NCM at the fully 4.5 V charged state after the 1st and 50th cycle.

結果および考察

Fig. 1に1, 50サイクル後に4.5 V充電した未修飾NCMとLBO修飾NCMのC 1s, O 1s, F 1s HAXPESスペクトルを示す。C 1sスペクトル (Fig. 1a)において284.6 eV付近は導電助剤、290.4 eV付近はPVDF由来と考えられる[2]。O 1sスペクトル (Fig. 1b)において529.1 eV付近は格子酸素、531.5-533.5 eV付近のブロードなピークは表面の吸着酸素と考えられる[3]。いずれも表面修飾による顕著な変化は見られなかった。F 1sスペクトル (Fig. 1c)において685.0 eV付近は主にLiF、687.5 eV付近は主にPVDFとLiPF₆由来と考えられる[3]。LBO修飾NCMと比較して未修飾NCMにおいてLiF由来のピーク強度が50サイクル後に大きく増加した。電解液分解によりLiFが生成することから、LBO修飾はサイクル経過に伴う電解液酸化分解の抑制に効果があると考えられる。

Fig. 2に未修飾NCMにおける1Cで1サイクル後の各電位でのNi 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, Mn 2p_{3/2} HAXPESスペクトルを示す。充電に伴い、Niの結合エネルギーが高エネルギー側にシフトすることを確認した (Fig. 2a)。これは電荷補償の考えと一致する。Co 2p_{3/2}の場合、充電に伴い低結合エネルギー側にシフトした (Fig. 2b)。Co 2p_{3/2}ピークはNiCo₂O₄やCa₃Co₄O₉などの酸化物において高結合エネルギー側が低価数成分に帰属されると報告されている[4, 5]。この報告を踏まえると充電に伴う低結合エネルギー側へのシフトはCoの電荷補償を示すと考えられる。LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂内のMnは充放電の際に電荷が変化しないと考えられるが、Mn 2p_{3/2}は充電に伴い低結合エネルギー側にシフトした (Fig. 2c)。ピークがブロードで分裂が見られるなど不明な点が見られた。最表面におけるMnの低価数成分の溶出が影響している可能性が考えられる。

Fig. 3に1, 50サイクル後に4.5 V充電した未修飾NCMとLBO修飾NCMのNi 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} HAXPESスペクトルを示す。いずれのサンプルでもサイクル後に低価数側のショルダーが生成した。これは4.5 Vに充電したものであっても、サイクルに伴う過電圧の増加のため、活物質粒子表面において完全には充電

されていないことを示す。このことから、定電圧充電未実施での充電末における低価数成分のショルダーからは、還元相の生成を評価することは困難と考えられる。

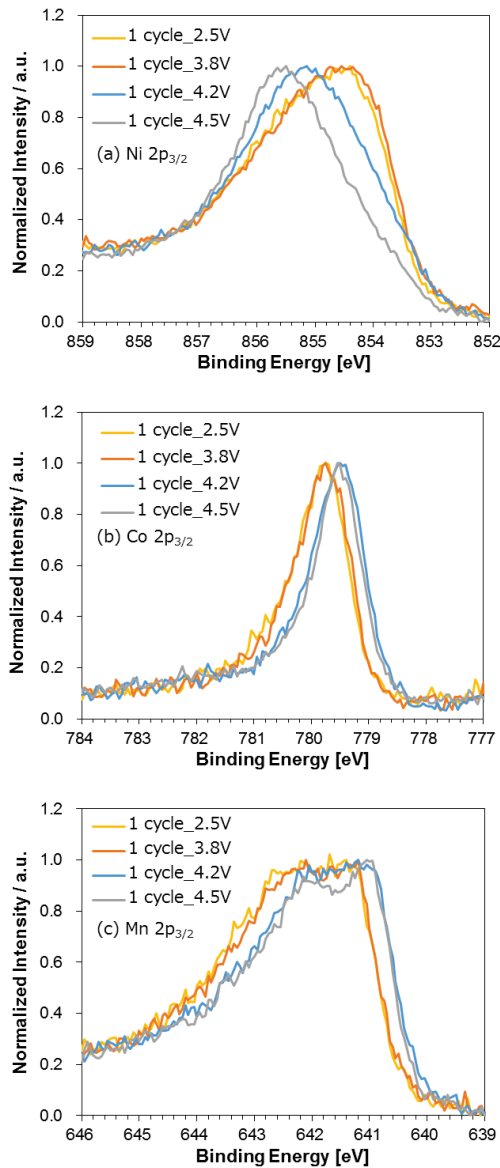


Fig. 2. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$, (c) Mn $2p_{3/2}$ spectra of uncoated NCM at 2.5, 3.8, 4.2, 4.5 V after the 1st cycle.

Fig. 4 に 1, 50 サイクル後に 2.5 V 放電した未修飾 NCM と LBO 修飾 NCM の Ni $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$ HAXPES スペクトルを示す。Ni $2p_{3/2}$ において、いずれの試料も 50 サイクル後に変化は見られなかった(Fig. 4a)。放電状態の NCM と還元相である岩塩構造の NiO はいずれも Ni²⁺であり、表面の構造変化を判断することは難しいと考えられる。Co $2p_{3/2}$ に関しては未修飾 NCM において 50 サイクル後に高結合エ

ネルギー側にショルダーが観察された(Fig. 4b)。一方で、LBO 修飾 NCM の 50 サイクル後にショルダーピークは見られなかった。放電状態の NCM 表面の還元相の形成を判定するために Co の酸化状態が用いられることが報告されている[6]。未修飾 NCM の Co の低価数成分はサイクルに伴う還元相の生成を示唆しており、サイクル特性の低下を導くと考えられる。

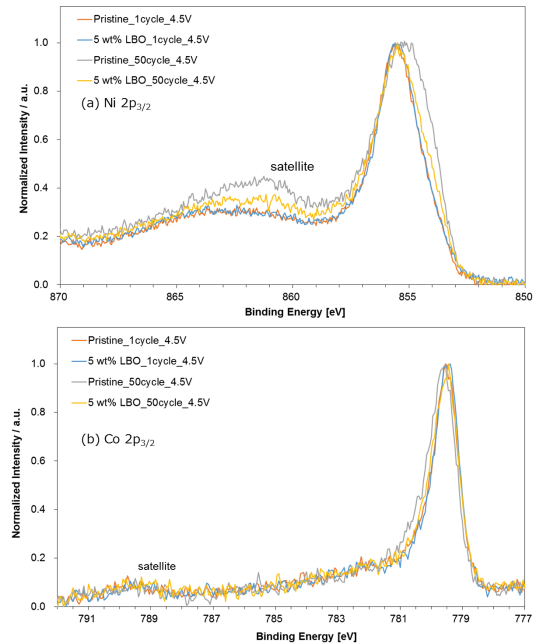


Fig. 3. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$ spectra of uncoated and LBO-coated NCM at 4.5 V charged state after the 1st and 50th cycle.

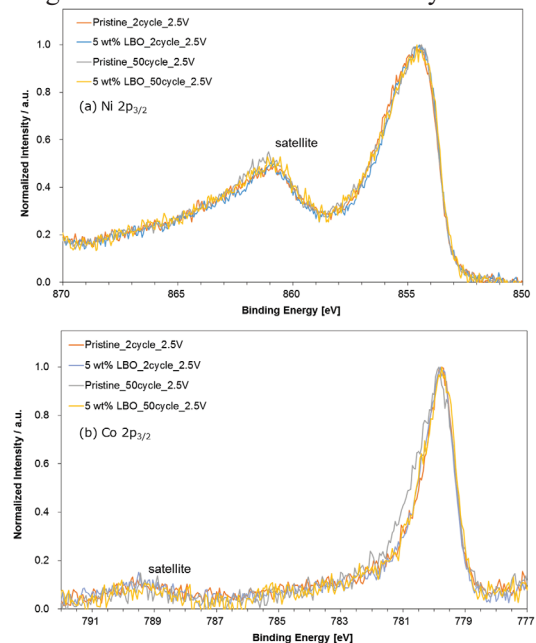


Fig. 4. HAXPES (a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Co $2p_{3/2}$ spectra of uncoated and LBO-coated NCM at 2.5 V discharged state after the 2nd and 50th cycle.

本測定から、サイクル後の正極材料表面における Co の還元相の生成が示唆された。また LBO 修飾 NCM がサイクルに伴う電解液酸化分解抑制および活物質表面の構造変化に対して高い耐久性を有することが示された。

今後の課題

過電圧増加による充電状態の違いを解消するため、充電後に定電圧充電を行い、不可逆な低価数成分の有無を評価したい。また、充放電後の測定電位を変更して、還元相の検出を試みる必要があると考えられる。引き続き材料レベルでのリチウムイオン電池の劣化要因の把握とその抑制方法の指針を得る取り組みを続ける。

謝辞

本実験は（株）電力テクノシステムズの野口真一氏に多くのご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Hashigami, Y. Kato, K. Yoshimi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Hashinokuchi, T. Doi, M. Inaba, *Electrochim. Acta* **291**, 304-310 (2018).
- [2] Y. Li, F. Lian, L. Ma, C. Liu, L. Yang, X. Sun, K. Chou, *Electrochim. Acta* **168**, 261-270 (2015).
- [3] J. Im, J. Lee, M.-H. Ryon, Y. M. Lee, K. Y. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **164**(1), A6381-A6385 (2017).
- [4] Y. Huang, B. Zhao, R. Ang, S. Lin, Z. Huang, S. Tan, *J. Phys. Chem. C* **117**, 11459-11470 (2013).
- [5] J. Li, S. Xiong, Y. Liu, Z. Ju, Y. Qian, *ACS Appl. Mater Interfaces* **5**, 981-988 (2013).
- [6] F. Lin, D. Nordlund, Y. Li, M. K. Quan, L. Cheng, T.-C. Weng, Y. Liu, H. L. Xin, M. M. Doeff, *Nat. Energy* **1**, 15004 (2016).

2017A5350, 2017B5350

BL16B2

XAFS 法を用いた水銀吸収剤中の銅の化学形態分析 XAFS Analysis of Copper Compounds in Mercury Removal Sorbent

秋保 広幸¹, 小林 誠¹, 山本 融¹, 野田 直希¹, 池田 敦¹, 野口 真一², 大野 泰孝²
Hiroyuki Akiho¹, Makoto Kobayashi¹, Tohru Yamamoto¹, Naoki Noda¹, Atsushi Ikeda¹,
Shinichi Noguchi², Yasutaka Ohno²

¹一般財団法人電力中央研究所, ²株式会社電力テクノシステムズ

¹CRIEPI, ²DENTEC Co. Ltd.

石炭のガス化プロセスにおけるガス状水銀の除去技術開発の一環として、SPring-8 の BL16B2 において、独自開発した水銀吸収剤の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。この水銀吸収剤は、銅を主成分としており、使用後に微量の酸素共存下で加熱することで水銀除去性能が回復するため、再利用できるという特徴を有している。本研究では、新たに試作したハニカム型の吸収剤を用いて水銀除去実験を行い、反応前後における吸収剤中の銅を対象に透過法にて XAFS 測定を行った。吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES) を解析した結果、吸収剤の使用に伴って銅の化学形態が変化しており、水銀の除去性能や放出挙動に影響を与えていることが示唆された。

キーワード：石炭，ガス化，水銀，吸収剤，ハニカム，XAFS

背景と研究目的

近年、水銀による健康影響へのリスク削減を目的とした水俣条約が締結されるなど、世界的に水銀の排出削減や管理等の重要性が増している。石炭には、微量ながら水銀が含まれており、利用方法や処理工程によって、石炭中の水銀の化学形態が変化する。火力発電所をはじめとする石炭の燃焼プロセスでは、燃焼に伴って石炭中の水銀が揮発し、ガス状の 0 価水銀 (Hg^0)、あるいは 2 価水銀 (Hg^{2+}) となる。このうち、 Hg^0 は活性炭等による吸着、水溶性の Hg^{2+} は一般的な湿式処理法で除去することができる。一方、石炭のガス化プロセスの場合、ガス化工程で発生するガスは H_2 や CO 等を主成分とする還元性のため、石炭から揮発した水銀は Hg^0 として存在することがわかっているが、ガス化ガスに含まれる Hg^0 を効率的に除去する方法は確立されていない。

電力中央研究所では、石炭ガス化ガス等の還元ガスに含まれる Hg^0 を除去するため、銅を主成分とする吸収剤 (銅系吸収剤: Copper

Based Sorbent, CBS) の開発を進めている [1]。これまでに、押出成形で製造したペレット型の吸収剤 ($\phi 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) を用いて基礎的な水銀除去性能評価を行い、①吸収剤中の銅の硫化によって水銀除去効果が発現すること、②使用済みの吸収剤を酸素共存下で加熱すると、吸収した水銀が放出され、水銀除去性能が回復することが明らかとなった [1]。また、X 線回折分析により、吸収剤中の銅は、使用履歴に応じて酸化銅 (CuO)、硫化銅 (Cu_xS_y)、硫酸銅 (CuSO_4) 等の化学形態をとり得るが、繰り返して使用すると最終的に硫化銅として安定化することが見出された [1]。

吸収剤を反応器に充填してガス処理を行う場合、ガス流通時の圧力損失の低減という観点から、吸収剤の形状はペレット型よりもハニカム型が好ましい。また、ハニカム型の吸収剤を製造する際、高強度の基材を利用することで、押出成型で製造する場合に比べて物理的強度の向上が期待できる。しかしながら、ハニカム基材の表面に反応成分をコーティングした場合、押出成形品とは化学形態や反応

機構が異なる可能性がある。

そこで本研究では、試作したハニカム型吸収剤を用いて水銀除去実験を行い、反応前後における吸収剤の XAFS 測定により、銅の化学形態を分析した。また、その結果を元に、ハニカム吸収剤を用いた水銀除去の反応機構について考察した。

実験

(1)ハニカム吸収剤の調製

ハニカム型の銅系吸収剤の調製方法は、以下の通りである。ペレット吸収剤を調製する場合と同様に、各原料（硝酸銅、シリカゾル、水酸化ナトリウム水溶液）を混合し[1]、この混合溶液にシリカを主成分とするハニカム基材を浸漬した。その後、ハニカム基材を取り出し、乾燥、焼成することでハニカム型の銅系吸収剤（Honeycomb-shaped CBS）を得た。Fig. 1に、試作したハニカム吸収剤（78 mm×78 mm×600 mm）の外観を示す。なお、吸収剤中の銅濃度は2.8wt%である。

(2)水銀除去実験

銅系吸収剤を用いたHg⁰の吸収は、「硫化（PS）」、「水銀除去（MR）」、「再生（RG）」の3工程を1サイクルとしている。本研究では、試作したハニカム吸収剤から一部を切り出し（18 mm×18 mm×200 mm）、固定床反応装置の反応器内に充填し、1サイクルの水銀除去実験を行った。各工程の条件をTable 1に示す。

(3)XAFS測定

XAFS測定は、ハニカム吸収剤の未使用品、および1サイクル目の硫化、水銀除去、再生の各工程終了後に吸収剤の上流側から一部採取し、試料とした。採取したハニカム吸収剤を粉砕、混合して均一化した後、φ10 mmのペレットに成型し、BL16B2にてXAFS測定を実施

した。また、比較検討のため、化学形態が異なる7種類の銅化合物（Cu, Cu₂O, CuO, Cu₂S, CuS, Cu₃N, CuSO₄·5H₂O）を標準試料として用いた。このうち、Cuは市販の銅箔をそのまま使用し、Cu以外は市販の粉末試薬をそれぞれ窒化ホウ素（BN）と混合してφ10 mmのペレットに成型して、所定濃度の銅を含む標準試料とした。XAFS測定時の機器構成をFig. 2に示す。測定では、吸収剤試料と標準試料に

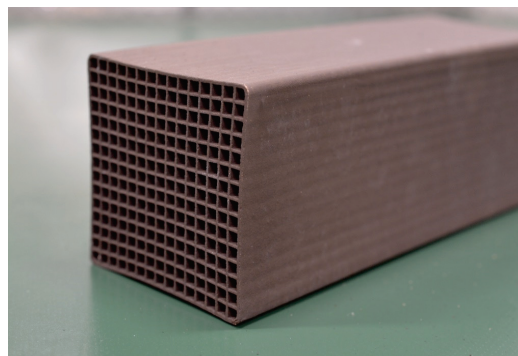


Fig. 1. Appearance of honeycomb-shaped CBS (78mm×78mm×600mm) [2].

Table 1. Test conditions.

| Content | | PS | MR | RG |
|-------------------------------------|--|-------|--------|-----------|
| Gas components | H ₂ O, % | 2.0 | 3.2 | - |
| | CO, % | - | 66.4 | - |
| | H ₂ , % | 0.92 | 18.8 | - |
| | CO ₂ , % | - | 8.6 | - |
| | CH ₄ , % | - | 1.5 | - |
| | N ₂ , % | 96.98 | 1.5 | 98.0-99.0 |
| | O ₂ , % | - | - | 1.0-2.0 |
| | H ₂ S, % | 1000 | - | - |
| | Hg ⁰ , μg/m ³ _N | - | 75-250 | - |
| Gas flow rate, cm ³ /min | | 2000 | 2000 | 2000 |
| Pressure, MPa abs. | | 0.9 | 0.9 | 0.1 |
| Temperature, °C | | 120 | 140 | 140-280 |
| Space velocity, h ⁻¹ | | 2667 | 2667 | 2667 |

PS: Pre-sulfurization, MR: Mercury removal, RG: Regeneration

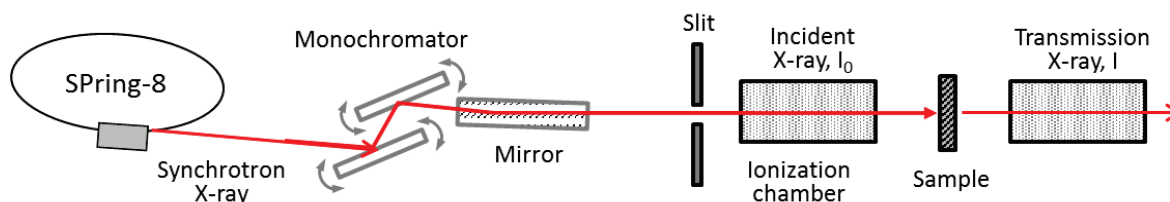


Fig. 2. Schematic diagram of XAFS analysis.

X線を照射し、照射X線 (I_0) および透過X線 (I) の強度をイオンチャンバーで計測した。なお、測定時のビームサイズは、4象限スリットにより縦1 mm、横2 mmに調整し、Cu-K吸収端を含むエネルギー範囲で変化させた。

(4)XAFSスペクトルの解析

解析ソフトAthena[3]を用いて、Cu-K 吸収端近傍のXANES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。また、標準試料から選定した複数成分のフィッティング解析を行い、硫化、水銀除去、再生の各工程におけるハニカム吸収剤に含まれる銅の化学形態毎の割合を算出した。

結果および考察

(1)XANESスペクトルの比較

Fig. 3 に、3 種類の標準試料 (CuO, CuS, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、ならびに未使用品 (Fresh) と1 サイクル目の各工程後 (硫化後: PS1、水銀除去後: MR1、再生後: RG1) のハニカム吸収剤の XANES スペクトルを示す。なお、未記載の標準試料については、XANES スペクトルの形状を比較した結果、吸収剤中の銅の化学形態とほとんど関連がないと判断し、あらかじめ除外した。

未使用品 (Fresh) と CuO の XANES スペクトルを比較すると、立ち上がり付近 (8.985 keV) やピークトップ (8.997 keV) のエネルギー値を含め、両者の形状は良く一致した。このことから、未使用のハニカム吸収剤中の銅の化学形態は CuO であることが判明した。この結果は、押出成形品であるペレット吸収剤の結果[1]と一致しており、ハニカム基材の表面にペレット吸収剤と同じ反応成分がコーティングされていることを示している。

硫化後 (PS1) の XANES スペクトルでは、未使用品 (Fresh) の主成分である CuO のピーク強度 (8.997 keV) が大きく減衰し、CuS に特徴的な一次ピークのエネルギー値 (8.986 keV) に膨らみが確認された。ここで、別途実施した吸収剤の定量分析において、硫化の前後で硫黄濃度の増加が確認されている。これらの結果から、硫化によりハニカム吸収剤中の CuO の一部が H_2S と反応して CuS に転

化し、水銀除去性能が発現したと推察される。また、硫化後 (PS1) と水銀除去後 (MR1) の XANES スペクトルの形状が類似していることから、水銀除去工程で Hg^0 を吸収する際に、ハニカム吸収剤中の銅の化学形態は大きく変化しないと考えられる。

再生後 (RG1) の XANES スペクトルは、ピークトップのエネルギー値 (8.995 keV) を含めて $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と良く一致した。このことから、再生工程において、吸収した Hg^0 が気相に放出される一方で、CuS が再生ガス中の O_2 と反応して $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に転化したことが示唆される。

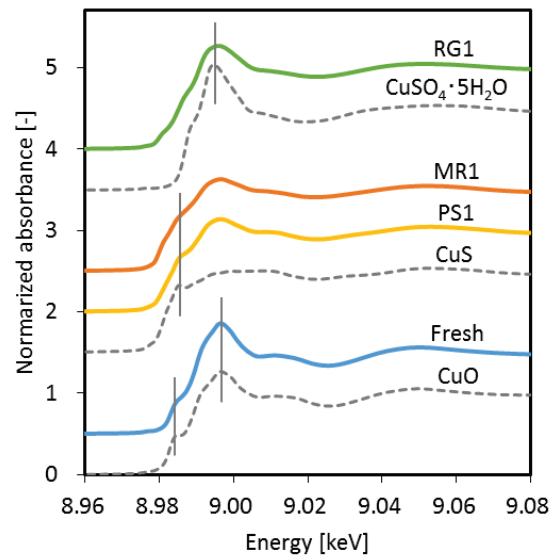


Fig. 3. Normalized Cu-K XANES spectra of honeycomb-shaped CBS samples after each step (solid line) and those of the Cu standard samples (broken line).

(2)フィッティング解析

未使用品と各工程後のハニカム吸収剤を対象に、Fig. 3 で示した3種類の標準試料 (CuO, CuS, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を構成成分と仮定してフィッティング解析を行った。なお、フィッティングの誤差を示す R-factor 値は全試料を通じて 0.3%以下であり、良好なフィッティング結果が得られた。

Fig. 4 に、フィッティングで算出したハニカム吸収剤中の銅の形態別の割合を示す。Fig. 4 に示すとおり、ハニカム吸収剤中の銅の主成分として、未使用品は CuO (75.5%)、硫化

後と水銀除去後は CuS (56.4%, 69.0%)、再生後は CuSO₄·5H₂O (44.6%) であるとの結果が得られた。この結果は、Fig. 3 で示した XANES スペクトルの解析結果と概ね一致しており、ハニカム吸収剤中の銅の化学形態が CuO から CuS、CuSO₄·5H₂O へと変化していることが裏付けられた。

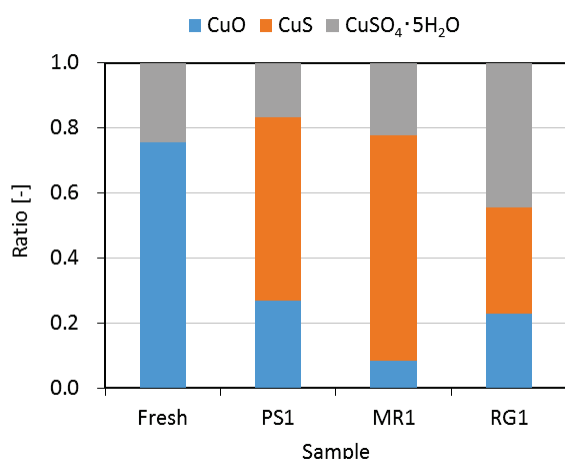


Fig. 4. Ratio of Cu form in honeycomb-shaped CBS samples after each step calculated by linear combination fitting.

今後の課題

今回の測定で、ハニカム基材を利用して試作した銅系吸収剤による1サイクル目の銅の化学形態変化に関する基礎的な知見が得られた。一連の結果は、押出成型によるペレット吸収剤の分析結果と概ね一致した。このことから、基材を利用したハニカム化により、水銀除去性能に低圧力損失と高物理強度という実用性を付加できることが明らかとなった。今後は、2サイクル目以降の水銀除去実験を継続し、XAFS測定により、硫化・水銀除去・再生の繰り返しサイクルが銅の化学形態に与える影響評価を行う。さらに、吸収された水銀を対象とするXAFS測定を行い、ハニカム型銅系吸収剤による水銀除去メカニズムを解明する。

謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。また、本研

究のXAFS測定実験においては、電力グループとして産業BL建設利用共同体に参画する関西電力株式会社の立松正幹氏にご協力いただきました。ここに記して、感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 秋保広幸, 小林誠, 布川信, 栃原義久, 山口哲正, 伊藤茂男: 電力中央研究所報告 M07017 (2007).
- [2] H. Akiho, M. Kobayashi: 9th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Poster-11 (2018).
- [3] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Radiation **12**, 537 (2005).

2017B5060

BL16XU

電圧印加 HAXPES による次世代メモリの深さ方向電位解析 Electric Potential Analysis for Next-generation Memory by Bias Applied Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

藤井 景子, 吉木 昌彦, 加藤 侑志, プヤンダライ アルタンサルガイ
Keiko Fujii, Masahiko Yoshiki, Yushi Kato, Buyandalai Altansargai

株式会社東芝
Toshiba Corporation

高速・省電力化が期待される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) では、電圧により磁気異方性が変化する VCMA (Voltage Control Magnetic Anisotropy) 効果を書き込み手段に用いている。この VCMA 効果の発現メカニズムの解明に繋がる知見を得ることを目的に、デバイスを構成する各層の電圧分布を求めるため、電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加 HAXPES 測定を行った。

キーワード: 硬 X 線光電子分光法, HAXPES, 電圧印加, オペランド, 深さ方向分析

背景と研究目的

電流駆動書き込み方式の STT (スピントランスファートルク) -MRAM (磁気抵抗メモリ) は低消費電力にできる可能性がある不揮発性磁気メモリとして世界中で開発が進められているが、書き込み電流によるジュール発熱が生じるなど、メモリ動作時における消費電力の低減には限界があることが課題となっている。これらの背景から、ポスト STT-MRAM として電圧駆動型の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[1]。VoCSM は複数ビットの一括および選択的な書き込みが可能であることから、高速かつ省電力な不揮発性メモリとして期待されている。

VoCSM は書き込み手段として電圧によって磁気異方性が変化する VCMA (Voltage Control Magnetic Anisotropy) 効果を用いており、これまでに MgO/CoFe/Ir の構成を持つ薄膜で高い VCMA 効果が観測されている[2]。この効果の発現メカニズムは確定しておらず、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の試料の各層の電位分布が得られれば、メカニズ

ムの解明に繋がると期待される。そこで、我々は電圧印加が可能な試料を作製し、電圧を印加しながらの硬 X 線光電子分光法 (HAXPES; Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy) による測定を開始し、電圧分布の評価を試みた。

実験

VoCSM 試料は Ta(3 nm)/MgO(3 nm)/CoFe(2 nm)/Ir(10 nm)/Cr(10 nm)/MgO(3 nm)/CoFeB(2 nm)/Ta(3 nm)/SiO₂/Si 基板という構造を持つ。サンビーム BL16XU にある HAXPES 装置で電圧印加 HAXPES を行う場合、電圧印加用の配線の許容電流値が 2 A という制約がある。VoCSM の実素子の素子抵抗は 1 kΩ/μm² 程度であり、仮に Ta 電極を 1 mm 角のサイズに加工して電圧を印加した場合でも抵抗値は 10⁻³ Ω/mm²、動作電圧±1 V 印加時に流れる電流は 1000 A となり、許容電流を大きく上回る。そこで、MgO バリア層を 3 nm から 10 nm に厚膜化して素子抵抗を高くすることで電流を抑制した試料を作製した。この試料に対し、上部の Ta 電極～CoFe 層までを HAXPES 分析領域に合わせて 0.1、0.2 mm 幅で長さを変えた計 5 種類の電極パターンに加工し、面積を小

さくしてライン状の電極にすることで測定感度の向上を図った。また、配線コンタクト用として Ta 電極と Ir 層に Au 電極を形成した。作製した試料断面の概要図を Fig. 1 に、上面図を Fig. 2 にそれぞれ示す。

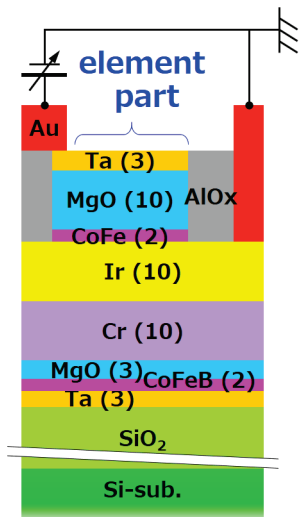


Fig. 1. Cross section drawing of the manufactured samples.

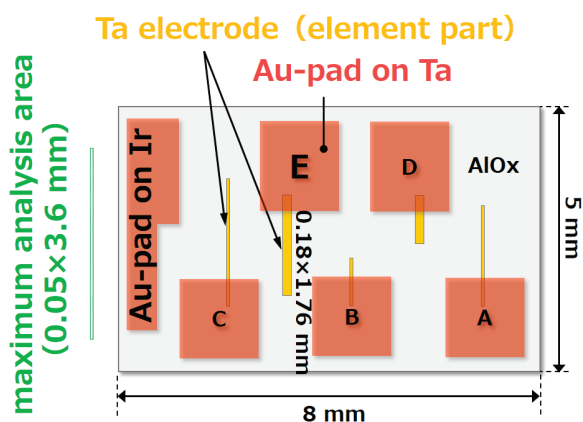


Fig. 2. The electrode patterns of the top surface of the sample.

この試料について、Ta 電極パターンが実測値で 0.18 × 1.76 mm であった素子について、Ir 層を GND として Ta 電極層に電圧を -1.0 V ~ +1.0 V の範囲で印加し、各層から放出される Au3d_{5/2}、Ta3d_{5/2}、Mg1s、Co2p_{3/2}、Ir3d_{5/2} ピークについて測定を行った。電圧印加ホルダーに試料を設置した試料を Fig. 3 に示す。

HAXPES装置はBL16XUに設置された電子アナライザー、SCIENTA R4000 Lens1 10 keV を用いて行い、励起エネルギー 7947.42 eV

(Au4f_{7/2}ピークで較正)、光電子検出角 89度、パスイネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mmで、全エネルギー分解能は0.3 eV以下、分析領域は最大0.05×3.6 mmのライン状である。また、測定時間は、Co2p_{3/2}が10分、その他は1分とした。

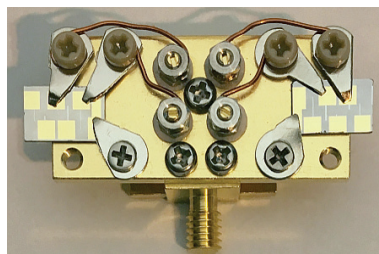


Fig. 3. The sample holder set with the manufactured samples for bias applied measurement.

結果および考察

電圧印加 HAXPES 実験で得られた光電子スペクトルについて、各々のピーク面積で規格化したものを Fig. 4 に示す。Ta3d_{5/2} のピークは表面酸化による TaO_x 成分がメタル成分よりも多く、正確なピークシフトを求めるのが困難であったため割愛した。Fig. 4 より、いずれのスペクトルにおいても電圧印加に伴いピークがシフトしており、Mg1s と Co2p_{3/2} は層内での電位勾配によりピーク形状も変化する結果が得られた。Mg1s では印加電圧値が+側に大きくなるにつれて形状がブロードになり、やや高い束縛エネルギー側の成分が大きくなる傾向が見られた。これとは逆に、Co2p_{3/2} では印加電圧値が+側に大きくなるにつれてピークが高く、幅が狭くなる傾向が見られた。これらの変化から、MgO/CoFe 界面にダイポールが生成している可能性があり、現在モデルを考察中である。

次に、印加電圧に対する相対ピークシフト量 (Ir3d_{5/2} に対する値) を Fig. 5 に示す。この結果から、ピークシフト量は元素によって異なり、バリアである MgO 層と CoFe 層の間で電圧降下が大きかったことが分かった。また、GND として用いた Ir のピークシフト量から、印加電圧を 1 V とした時の Ta 側の Au 電極と Ir 層の電位差が 0.3 V しかなく、素子の内外で電圧降下が生じていることが分かった。

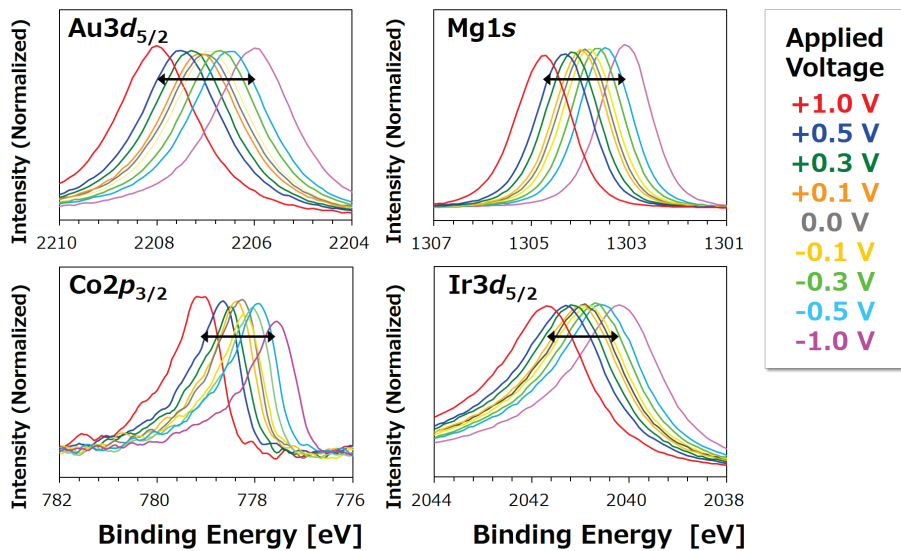
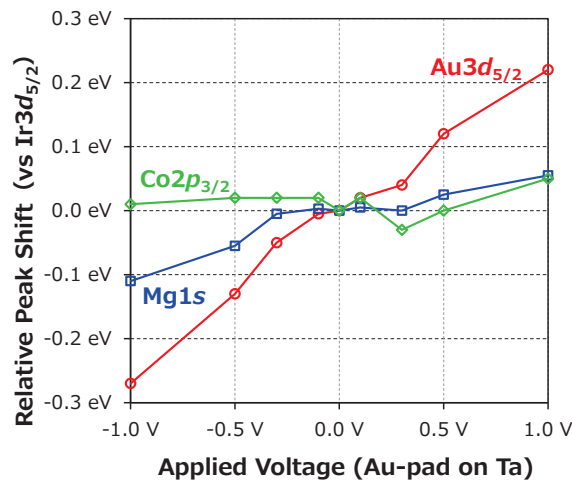


Fig. 4. Spectra with bias applied.

Fig. 5. Relative peak shifts between every spectra (Au3d_{5/2}, Mg1s, Co2p_{3/2}) and Ir3d_{5/2}.

まとめと今後の課題

次世代 MRAM として期待される VoCSM の VCMA 効果発現のメカニズムの解明に向けて、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の各層の電位分布を知ることを目的に、電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加しながらの HAXPES 測定を試みた。電圧印加にともなう光電子ピークのシフトおよび形状変化が確認され、実用的な測定感度で電圧印加測定が可能であることが分かった。今後、素子内外における電圧降下を抑制した測定系や試料を用いて、VoCSM 動作時である ± 1 V の電圧印加時のデータを取得して詳細な解析を行い、

VCMA 効果の発現のメカニズム解明やデバイス特性の向上を目指す。

なお、この研究の一部は、内閣府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.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 252404 (2017).
- [2] Y. Kato *et al.*, *Appl. Phys. Express* **11**, 053007 (2018).

リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析 XAFS Analysis of a New Anode Material for Lithium Ion Battery

沖 充浩¹, 盛本 さやか¹, 原田 康宏¹, 高見 則雄¹, 伊勢 一樹²

Mitsuhiro Oki¹, Sayaka Morimoto¹, Yasuhiro Harada¹, Norio Takami¹, Kazuki Ise²

¹株式会社東芝, ²東芝インフラシステムズ株式会社

¹Toshiba Corporation, ²Toshiba Infrastructure Systems & Solutions Corporation.

一般のリチウムイオン電池に使用される黒鉛負極と比べ、体積当たり 2 倍の容量をもつ新規負極材料であるチタンニオブ酸化物について、大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を使って、XAFS 測定を行った。合成法の異なる 2 種類の活物質を用いて電極を作製し、Li 挿入量を変えたときの Ti および Nb の構造変化を解析したところ、Ti および Nb とともに Li 挿入に伴い同時に価数変化することが確認され、遷移金属元素が電荷補償を担っていることが明らかとなった。

キーワード: XAFS, リチウムイオン電池, チタンニオブ酸化物

背景と研究目的

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在の電気自動車 (EV) は、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げの 1 つになっている。そのため、航続距離の伸長を目指して電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりする EV 開発が進められている。しかし、実用上の利便性を向上させるには充電時間の短縮も必要である。

東芝は、負極にチタン酸リチウム (LTO) を用いた急速充電・安全性・寿命に優れた二次電池 SCiB™ を開発し製品化している。一方で、LTO は黒鉛よりも電位が約 1.5 V と高いため単セル電圧が低く、エネルギー密度がやや低いといった側面がある。そこで、チタン酸リチウムの特長を残しつつ、高容量化できる新規負極材料として、チタンニオブ酸化物 (TiNb₂O₇: TNO) に着目し、開発を始めた。この材料の理論容量は 387 mAh/g であり、チタン酸リチウムに対して重量当たりで約 2 倍の高エネルギー密度化を図れる可能性があるため、EV に向けた応用が期待される[1, 2]。

今回、独自に開発した合成方法により、理論容量に近い実容量を実現することができた

[3]。新規合成法により作製した TNO 活物質について、高容量化のメカニズム解析を行ったので、報告する。

実験

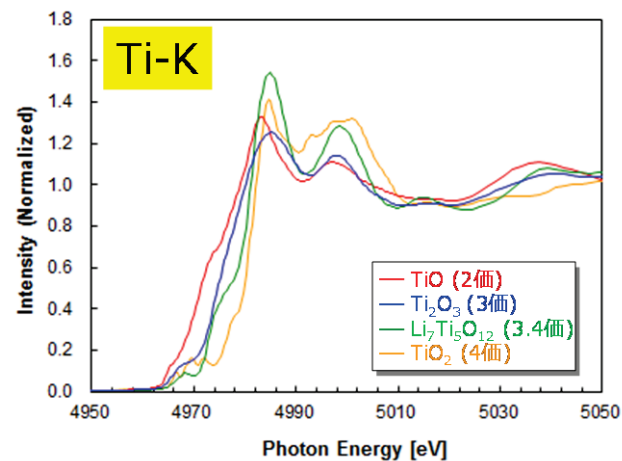
TNO 活物質は、一般的な合成法である固相合成法と、新規に開発した水熱合成法により、それぞれ作製した。これらの活物質を用いて、電極を作製し、Ar グローブボックス内で対極および参照極を Li 金属とする三電極式ガラスセルを作製した。TNO 電極の Li 挿入量を変えた電極を用意し、Li 挿入時の価数変化と結晶構造を調査するために、X 線吸収微細構造 (XAFS)、X 線回折 (XRD) などの測定を行った。

XAFS 測定は SPring-8 の専用ビームライン BL16B2 (サンビーム BM) において実施し、Ti-K, Nb-K 吸収端スペクトルを取得した。Ti は Si 二結晶分光器の Si(111) 面を利用して、入射エネルギーは 4630~5770 eV の範囲で、Nb は Si(311) 面を利用し、入射エネルギーは 18540~19790 eV の範囲で、Ti-K および Nb-K の吸収スペクトルを取得した。標準試料として、Ti および Nb の酸化物を準備して、価数を見積もるためのスペクトルを取得した。電極はポリエチレン製ラミネートフィルム内に封止し、

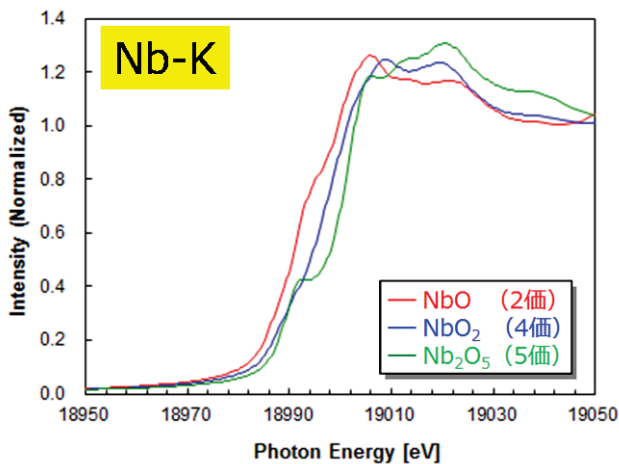
大気非暴露の状態、透過法により測定を行った。

結果および考察

Fig. 1 に Ti および Nb の標準試料の XAFS 測定結果を示す。どちらの場合も、価数が大きくなるにつれ、吸収端のエネルギーが大きくなることを確認できた。これらの吸収端エネルギーをもとに、Ti および Nb の価数を見積もった。



(a) Ti-K

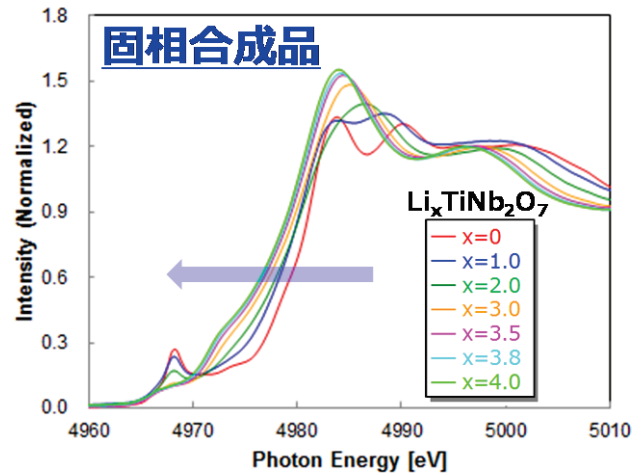


(b) Nb-K

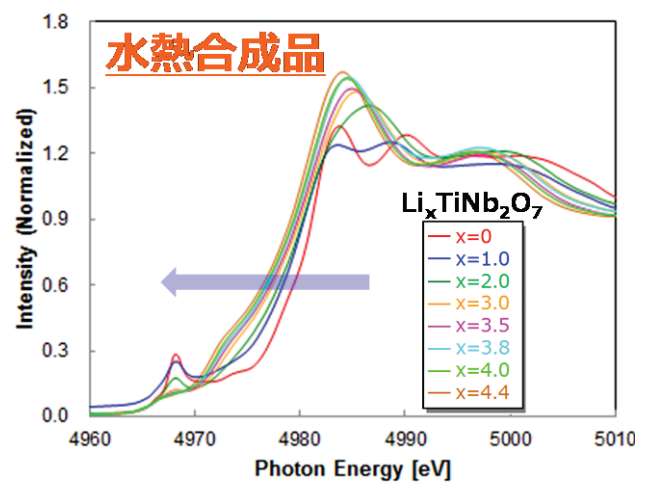
Fig. 1. XAFS spectra of reference materials for Ti and Nb.

次に、固相合成法および水熱合成法により作製した TNO 電極について、Li 挿入量を変えたものを準備して、Ti-K 吸収端および Nb-K 吸収端 XAFS スペクトルを取得した。その結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

XAFS 測定の結果より、合成手法によらず、



(a) Solid-state synthesized TNO

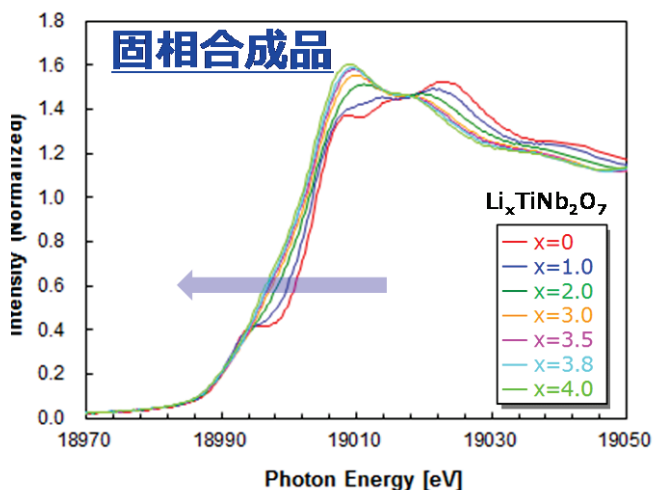


(b) Hydrothermally synthesized TNO

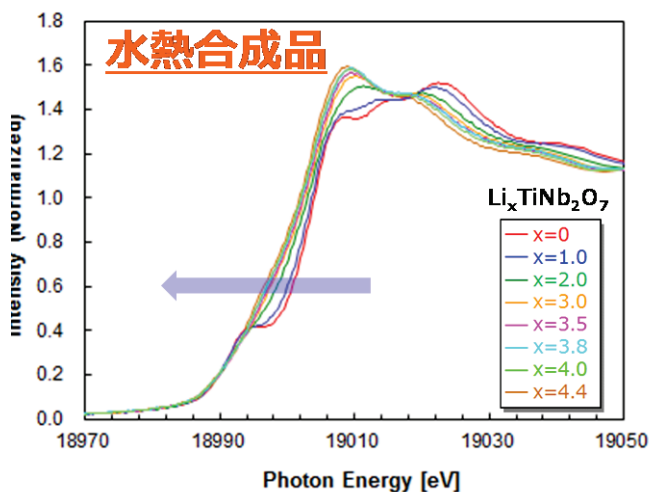
Fig. 2. Ti-K-edge XAFS spectra of lithium-inserted TNO at various x values in $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$.

Ti-K、Nb-K 共に、Li 挿入に伴い吸収端エネルギーは低エネルギー側へ連続的にシフトした。水熱合成で作製した電極では、 $x=4.0$ 以上でも低エネルギー側へのシフトが見られ、Ti、Nb 共に価数変化することが確認できた。

ある一定の強度におけるエネルギー値と Li 挿入量の関係をプロットすると、固相合成 TNO 電極と水熱合成 TNO 電極共に、吸収端のエネルギー値は Li 挿入量に対してほぼ線形に変化していく傾向が見られた (Fig. 4)。



(a) Solid-state synthesized TNO

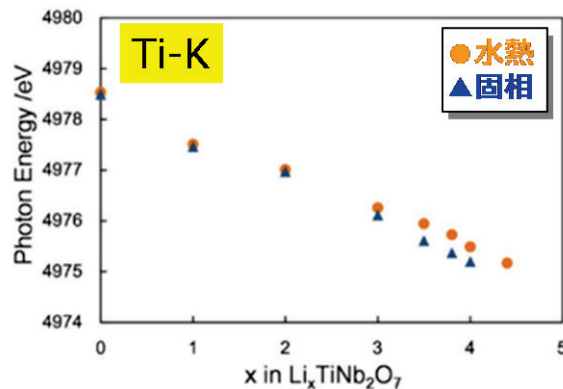


(b) Hydrothermally synthesized TNO

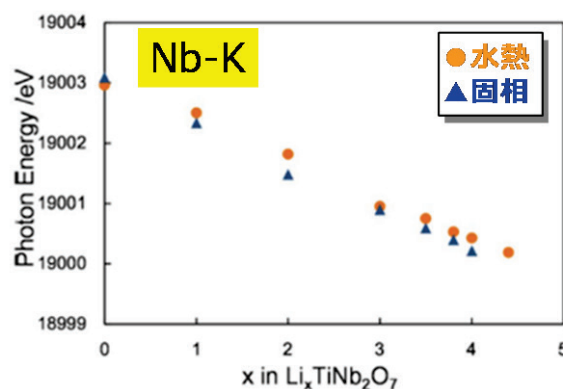
Fig. 3. Nb-K-edge XAFS spectra of lithium-inserted TNO at various x values in $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$.

Fig. 4 より、Ti および Nb が Li 挿入過程において同時かつ連続的に価数変化が進行しており、Li 挿入に伴う電荷補償を担っていることが分かった。

また、合成した TNO 粒子のモルフォロジーについて調べるために、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。Fig. 5 にその結果を示す。固相合成および水熱合成ともに、不定形か棒状に成長した粒子が観察された。固相法によって合成した活物質の一次粒子は約 1 μm であるのに対し、水熱合成法の場合は約 50-300



(a) Ti *K*-edge



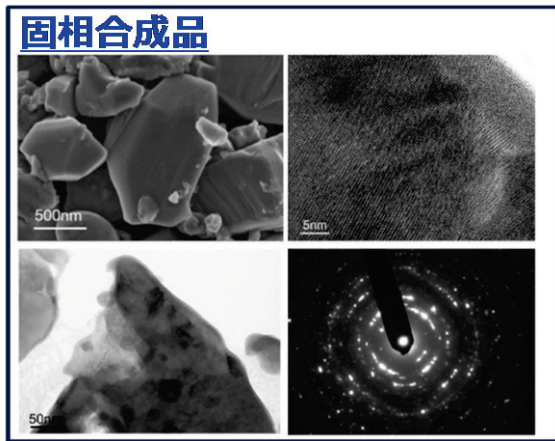
(b) Nb *K*-edge

Fig. 4. Valence state variation of Ti and Nb during lithium insertion.

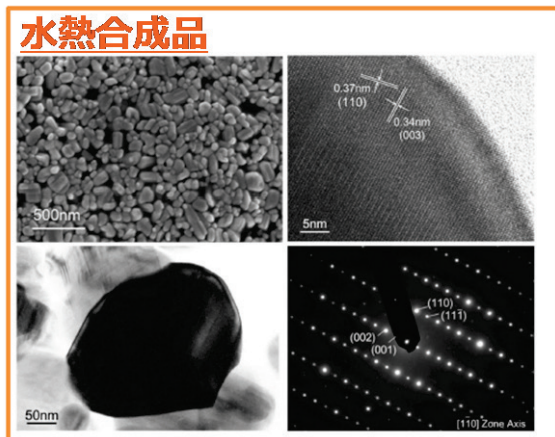
nm 程度の微粒子が合成されていることがわかった。TEM 像から、水熱合成 TNO においては、格子縞が同一方向を向いていることがわかり、格子縞として (003) 面に帰属される 0.34 nm と、(110) 面に帰属される 0.37 nm が観察された。

一方で、固相合成 TNO においては、格子縞の方向が、一次粒子内で同一方向を向いていないように見られた。制限視野電子回折 (SAED) パターンより、回折スポットが回転していることがわかり、これは、一次粒子が多結晶であることを示唆している。

これらの結果より、水熱合成法により作製した TNO 粒子は、粒子径が小さく、一次粒子内で結晶方向が整っていることから、単結晶に近い構造を取っていると考えられる。



(a) Solid-state synthesized TNO



(b) Hydrothermally synthesized TNO

Fig. 5. Morphological characterizations of TNO particles by SEM and TEM images.

最後に、定電流間欠滴定（GITT）法により拡散係数を見積もった結果を Fig. 6 に示す。

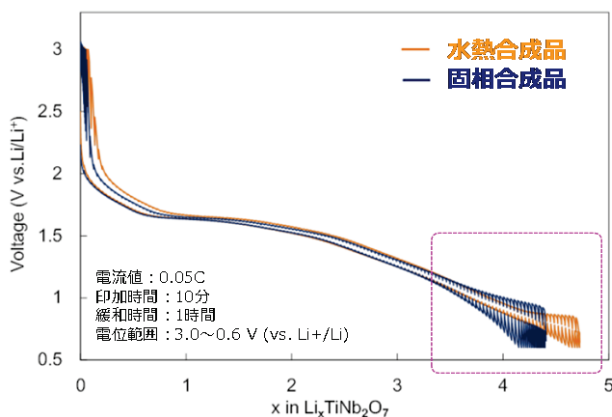


Fig. 6. GITT curves of TNO electrodes.

Fig. 6 より、固相合成 TNO と水熱合成 TNO の平衡電位はほぼ一致していることがわかる。

これは、Li 挿入時のサイトや骨格構造の変化について、両者に違いがないことを示している。固相合成 TNO においても、十分に緩和時間をおいて評価している本結果においては、 $x=4$ 以上の容量が見られた。しかし、 $x=3.5$ 以上の領域においては、開放電圧との乖離が次第に大きくなる傾向が見られた。その一方で、水熱合成 TNO は過電圧が小さく、その分 Li 挿入量が増加している傾向が見られた。可逆容量は 366 mAh/g となり、理論容量に対して 94.3% という良好な結果が得られた。このような傾向から、水熱合成 TNO における新たな容量の出現は、微粒子化と結晶配向が一次粒子内で整えられたことによって、速度論的に改善したことによると考えられる。

今後の課題

新たに開発した TNO 負極を用いたリチウムイオン二次電池により、EV の航続距離の伸長などが期待される。TNO 負極は理論容量に近づく更なる高容量化も可能であると予想され、XAFS をはじめとした各種分析手法を駆使してそのメカニズムを明らかにして、材料の開発を進める。

参考文献

- [1] N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi and K. Hoshina: *J. Power Sources*. **396**, 429 (2018).
- [2] B. Guo, X. Yu, X. Sun, M. Chi, A. Qiao, J. Liu, Y. Hu, X. Yang, J. B. Goodenough and S. Dai: *Energ. Environ. Sci.* **7**, 2220 (2014).
- [3] K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada and N. Takami: *Solid State Ionics*. **320**, 7 (2018).

2015A5371, 2015B5371, 2016A5370
2016B5370, 2017A5370

BL16B2

溶液成長法により育成した高品質 SiC 単結晶中の X線トポグラフィーによる転位評価 Evaluation on Dislocations in SiC Single Crystals Obtained by Solution Growth Method Using X-ray Topography

加渡 幹尚¹, 秋田 光俊¹, 山口 聡²

Motohisa Kado¹, Mitsutoshi Akita¹, Satoshi Yamaguchi²

¹トヨタ自動車株式会社, ²株式会社豊田中央研究所

¹Toyota Motor Corp., ²Toyota Central R&D Labs., Inc.

溶液成長法を用いた高品質 SiC 単結晶の実現可能性確認を目的に、X線トポグラフィーを用いた溶液成長結晶中の転位の評価を行った。その結果、バイポーラデバイスのキラー欠陥である基底面転位が、溶液成長結晶には全く含まれないことが確認された。他の手法で報告されているような結晶育成中の基底面転位発生が、溶液成長法では起こらないことを示す結果である。高品質 SiC 単結晶育成に対する溶液成長法の優位性が示された。

キーワード : X線トポグラフィー, 溶液成長法, 炭化ケイ素

背景と研究目的

炭化ケイ素(SiC)は、高い絶縁破壊電界や高い熱伝導率などの優れた物性値を有することから、現状のシリコン(Si)パワーデバイスでは実現できない電力損失の大幅低減を可能にする次世代のパワーデバイス用半導体材料として、大きな期待を集めている。近年では鉄道車両用システムに搭載されるなど、SiC パワーデバイスの実用化は着実に進展している[1,2]。しかし、今後世の中に SiC パワーデバイスが広く普及するためには、克服すべき課題も残されている。その一つが、SiC 単結晶ウェーハの高品質化である。市販の SiC 単結晶ウェーハ中には転位などの結晶欠陥が存在しており、それらが様々な形でデバイス特性に悪影響を与えることが分かっている[3-7]。SiC パワーデバイスの信頼性を確保するには、ウェーハ中結晶欠陥の低減は必要不可欠である。

SiC 単結晶に含まれる種々の転位のうち、基底面転位(BPD: Basal Plane Dislocation)は低減すべき対象の一つである。BPD は、SiC 単結晶の基底面である(0001)面上に存在する

転位で、バイポーラデバイスの順方向通電時にショックレー型の積層欠陥を形成しながら拡張して順方向特性を劣化させることが知られている[8,9]。そのため、同じバーガースベクトルを有する貫通刃状転位へ BPD を変換し積層欠陥への拡張が起こらないようにするなど、順方向特性劣化を回避するための技術開発が多く機関で進められている[10, 11]。

現在市販されている SiC 単結晶ウェーハは、ほとんどが昇華再結晶法により育成されたバルク単結晶から製造されている。昇華再結晶法において、結晶欠陥の低減は長年取り組まれてきた課題であり、かつて 10^4 個/cm² 以上の密度で単結晶中に存在していた BPD も、結晶育成プロセスの改良によって近年では 10^2 個/cm² 台にまで低減が進んでいる。しかし一方で、BPD フリー化は容易ではなく、バルク結晶の大径化や高速成長との両立はさらに困難になると考えられる。そのため、別手法による高品質 SiC 単結晶育成技術の研究開発も行われている。その一つが、溶液成長法である。溶液成長法は、熱力学的な平衡に近い状態で単結晶を育成できる手法であり、結晶欠

陥の大幅な低減が期待される。また、基底面である (0001)面に平行なジャスト面ウェーハを種結晶に用いるため、BPD を含む種結晶を用いても種結晶から成長結晶へ BPD の伝播を回避することができる。つまり、結晶育成プロセス中の発生低減と種結晶からの伝播回避の両面から、SiC 単結晶ウェーハにおける BPD 密度の著しい低減が期待できる。

本研究では、溶液成長法による BPD フリーウェーハの可能性実証を目的に、SiC 単結晶中の欠陥を X線トポグラフィーにより評価した。

実験

本研究で行った溶液成長法による SiC 単結晶育成の模式図を Fig. 1 に示す。溶媒には Si-Cr 系合金を用いた[12-14]。溶媒原料を黒鉛坩堝内でヘリウム雰囲気下において約 2000°C に加熱し、坩堝から溶液内に炭素を溶解させた。その溶液表面に種結晶を接触させ、種結晶近傍が低温となるよう溶液に温度勾配を設けることで、種結晶上に SiC 単結晶を成長させた。種結晶には、昇華再結晶法製の 2 inch 径(000 $\bar{1}$)ジャスト面を使用した。評価用サンプルは、溶液成長法を用いた後のバルク結晶から種結晶と成長結晶が両方含まれるよ

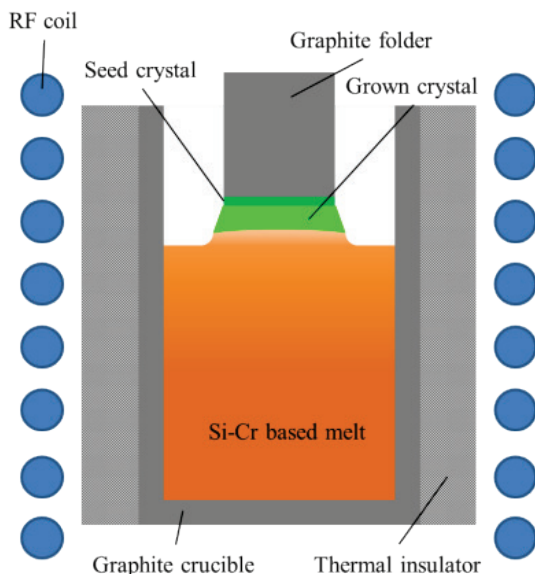


Fig. 1. Schematic illustration of growth system for SiC solution growth.

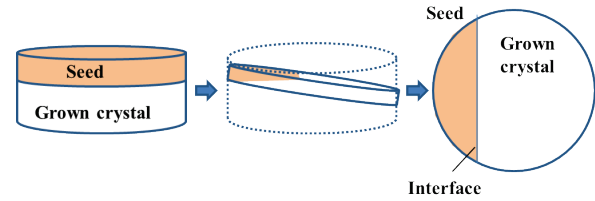


Fig. 2. Schematic illustration of the sample for evaluation on dislocation distribution by X-ray topography.

うに 4 度オフウェーハを切り出し作製した (Fig. 2)。

X線トポグラフィー法による結晶欠陥の測定は、SPring-8 BL16B2にて行った。Si 311 分光器で 9.5 keV に単色化した X線を用い、11 $\bar{2}$ 8 回折の条件で、工業用 X線フィルム上に撮像した。一度の撮像で大きな面積の情報を取得するため、入射角度を一定間隔で変えて多重露光するステップスキャントポグラフ法を用いた。

また、トポグラフとの比較のため、鏡面研磨した 4 度オフウェーハに対して熔融 KOH エッチング (550°C, 5 分) を合わせて行った。エッチピットの計測から結晶欠陥密度を評価した。

結果および考察

Fig. 3 に、種結晶部 (昇華再結晶法製) および成長結晶部 (溶液成長法製) の X線トポグラフを示す。種結晶部では曲線状のコントラストとして BPD が多数観察されたのに対し、成長結晶部では BPD が全く観察されなかった。種結晶部分と成長結晶部分の境目で結晶欠陥の状況が大きく異なることが X線トポグラフィ観察で明らかになった。Fig. 4 には、熔融 KOH エッチングにより評価した BPD 密度のウェーハ内分布を示す。種結晶部には 1000 個/cm² 程度存在する BPD が、成長結晶部では種結晶との界面からウェーハ端部まで 0 個/cm² であった。これはまさに、結晶成長の初期から終了まで、溶液成長法ではそのプロセスにおいて BPD の新規発生および増殖がないことを示す結果である。さらに、種結

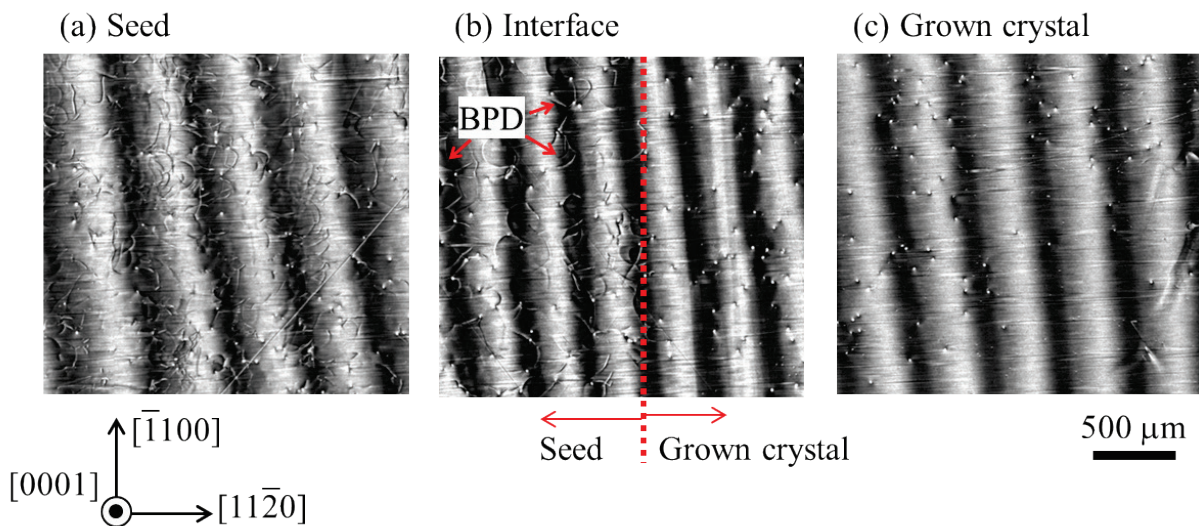


Fig. 3. X-ray topography images of (a) the seed, (b) the interface between the seed and the grown crystal and (c) the grown crystal. The seed and the grown crystal are obtained by physical vapor transport method and solution growth method, respectively.

晶／成長界面近傍ですぐに BPD 密度が 0 個 cm^2 になっていることから、種結晶からの伝播もないことが分かる。ジャスト面ウェーハを種結晶に用いたことで、想定通り BPD 伝播を回避できた効果が明確に表れている。当初の狙いである BPD フリーウェーハの実現可能性をここに実証することができた。

昇華再結晶法では起こる BPD の新規発生

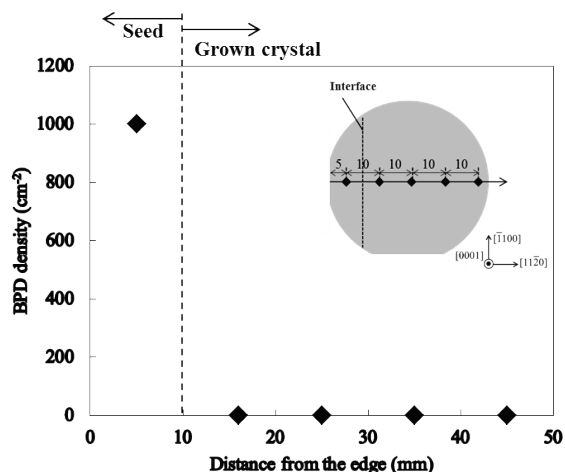


Fig. 4. Distribution of BPD density measured by molten KOH etching in our wafer. The BPD density was measured at the points in the inset.

が、溶液成長法において見られない理由としては、先述の通り熱力学的平衡状態に近いことが理由だと推定される。言い換えると、結晶化に伴って発生する潜熱が昇華再結晶法に比べて溶液成長法では小さい。そのため、結晶成長界面形状がミクロに見ても安定で、わずかな結晶格子のずれや2次元核形成など、転位の発生要因となる現象が起こりにくいと考えられる。さらにもう一つ考えられる理由は、結晶育成時の温度である。一般に、昇華再結晶法は 2300°C 前後で行われるのに対し、溶液成長法は 2000°C 前後で行われる。育成される結晶の最外周部には温度勾配に起因する熱応力が集中することが報告されており、その値は高温になるほど大きくなる[15]。この熱応力は BPD の発生原因となるため、成長温度が高いほど BPD は生じやすい。このことから、相対的に低温のプロセスである溶液成長法が、BPD 抑制に有利であると考えられる。

まとめと今後の課題

溶液成長法によって育成した SiC 単結晶中の結晶欠陥について、X 線トポグラフィー法を用いて評価解析を行った。その結果、溶液成長法では BPD の新規発生および増殖がともに見られず、BPD フリーウェーハの実現可能性が示された。今後、BPD フリーの溶液成

長法ウェーハを用いたバイポーラデバイスを試作し、順方向特性劣化に対する優位性実証に取り組む。また、SiC 単結晶育成手法として世の中の主流である昇華再結晶法に比べると、ウェーハの大径化や長時間成長時の溶液組成制御など実用化に向けた課題は多く残されている。溶液成長法による SiC 単結晶ウェーハ製造を工業化するためには、低欠陥密度を維持したままこれらの課題を克服する必要があり、今後さらなる研究開発の進展が期待される。

謝辞

X 線トポグラフィ実験には豊田中研 吉田友幸 博士にご協力いただいた。

参考文献

- [1] <http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201706sic/index.html>
- [2] 福島隆文:「結晶成長の科学と技術 第 161 委員会」第 103 会研究会
- [3] P. G. Neudeck, W. Huang and M. Dadley: IEEE Trans. Electron Devices **46**, 478 (1999).
- [4] H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe and T. Endo: Appl. Phys. Lett., **101**, 042104 (2012).
- [5] T. Aigo, W. Ito, H. Tsuge, H. Yashiro, M. Katsuno, T. Fujimoto and T. Yano: Mater. Sci. Forum **740-742**, 629 (2013).
- [6] S. Ichikawa, K. Kawahara, J. Suda and T. Kimoto: Appl. Phys. Express **5**, 101301 (2012).
- [7] H. Lendenmann, F. Dahlquist, N. Johansson, R. Soderholm, P. A. Nilsson, J. P. Bergman and P. Skytt: Mater. Sci. Forum **353-356**, 727 (2001).
- [8] S. Ha, M. Skowronski and H. Lendenmann: J. Appl. Phys. **96**, 393 (2004).
- [9] M. Skowronski and S. Ha: J. Appl. Phys. **99**, 011101 (2006).
- [10] S. Ha, P. Mieszkowski, M. Skowronski, L. B. Rowland: J. Cryst. Growth **244**, 257 (2002).
- [11] S. Ha, H. J. Chung, N. T. Nuhfer, and M. Skowronski: J. Cryst. Growth **262**, 130 (2004).
- [12] H. Daikoku, M. Kado, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi and K. Kamei: Cryst. Growth Des. **16**, 1256 (2016).
- [13] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: Mater. Sci. Forum **740-742**, 73 (2013).
- [14] K. Danno, S. Yamaguchi, H. Kimoto, K. Sato and T. Bessho: Mater. Sci. Forum **858**, 19 (2016).
- [15] H. Tsuge, S. Ushio, S. Sato, M. Katsuno, T. Fujimoto and T. Yano: Mater. Sci. Forum **740-742**, 7 (2013).

X線回折による照明用LED実装時の応力評価 Stress Evaluation of Lighting LED by X-ray Diffraction

宮野 宗彦, 岡崎 俊幸, 榊 篤史

Munehiko Miyano, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation

LED (Light Emitting Diode) 実製品の性能は、構成材である窒化物半導体結晶や蛍光体の性能、LED実装による残留応力等に影響される。特に残留応力は製品の安定性への影響が大きく、定量的な評価が重要である。残留応力は非破壊で測定する必要があるが、ターゲットである窒化物半導体結晶が樹脂に埋もれているため、ラボのX線回折装置では測定が難しい。そこで高輝度かつビームサイズが微小である放射光を利用し、 ω スキャンマッピングによる応力評価を試みた。その結果、応力は二次実装の段階が最大であり、結晶面は四隅が反り上がった状態であることを明らかにした。

キーワード：白色LED, 実装, 応力評価, X線回折測定

背景と研究目的

LED実製品の性能は、窒化物半導体結晶の品質のみではなく、その構成部材である蛍光体や樹脂のポテンシャル、或いは、LEDチップの実装方式そのものによる残留応力や反りによっても大きく影響される。特に残留応力は、製品疲労による破壊や安定性に大きな影響を及ぼす事があり、その値を定量的に評価し把握することが重要である。LEDチップ実装品における応力評価の際には、パッケージの構成材である樹脂や蛍光体によりチップが被覆された状態であるため、ターゲットである窒化物半導体と無関係の反射を検出するこ

とがある。また、LEDチップが実装されている位置が、パッケージの外からは目視で確認できない等の課題もあり、測定の難易度は高い。勿論、管球を用いたラボ型のX線回折(XRD)装置においては、微小な測定位置を狙う事が困難であること、またパッケージ材にてX線強度が吸収されること、などから放射光を用いた評価が必要不可欠となる。本件では、高輝度かつビームサイズが微小である放射光を利用する事により、最終製品に近い試料形態でのX線回折測定を実施し、非破壊での応力評価を試みた。

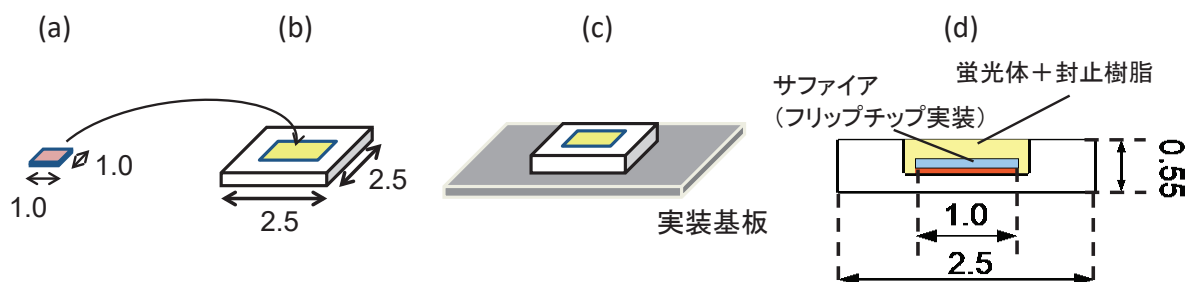


Fig. 1. Schematic illustration of samples. (a) Chip, (b) First mounted sample, (c) Secondary mounted sample, (d) Cross-sectional view of First mounted sample.

実験

BL16XUに設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射X線のエネルギーとして20 keVを用い、ミラー2 mradにてビームを調整した。入射ビームとして上流側の4象限スリットを縦0.05 mm、横0.1 mm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1150 mmの位置に設置した。各段階での応力を検討するため、チップ単独、一次実装、二次実装した試料を使用した(図1)。チップのサイズは□1 mm、一次実装のパッケージ樹脂のサイズは□2.5 mmである。チップはフリップチップ実装され、蛍光体及び樹脂で封入されている。Bragg面として(0008)面、(10-18)面を選択し、 ω スキャンマッピング測定を実施した。チップ単独のマッピングステップは0.2 mm、他の実装品は0.1 mmとした。PILATUS画像の数値化は画像解析ソフトImageJ[1]を用いた。

マッピング測定で得られたピークトップの差分値から、以下の手順で結晶面の可視化を実施した。

1. 角度から高さの算出

(1)式を用いて、ピークトップの差分値から結晶面の傾きによって生じる高さZを計算する(図2参照)。

$$Z=L \times \tan \theta. \quad \dots (1)$$

θ は入射角及び入射方向に直交する方位角の差分値、Lはマッピングステップとした。測定時、マッピングステップはビームサイズ以下であることが望ましい。また、入射方向のビームサイズはフットプリントを考慮する。

2. Zの符号判別

試料位置とピーク差分値からZの符号を判別する。例えば、図2のAとBは θ が同等であるが、試料位置が異なるため、Zの符号はAが正、Bが負となる。本実験の配置では、試料位置とピーク差分値の積が負の場合はZの符号が正、積が正の場合はZの符号が負となる。なお、マッピングの中心座標はX=0、Y=0とする。

3. 連続的な結晶面の作成

マッピングの中心座標から連続的に結晶面を足し合わせる(図2参照)。

4. 方位の異なる結晶面の合成

入射角及び方位角から得られる結晶面は傾きの方位が異なる。X,Y座標を揃え、Zの値を加算する。

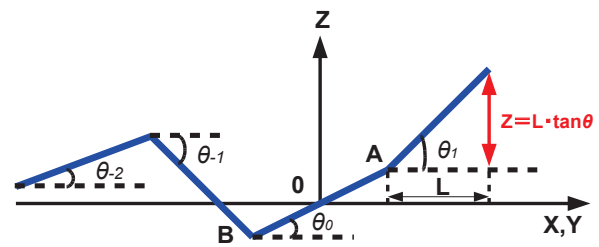


Fig. 2. Schematic diagram of making continuous crystal planes.

結果および考察

図3にダイレクトビームを用いたZスキャンプロファイルを示す。試料はチップ単体と実装品を使用した。ラボのXRD装置では両試料のプロファイルは直線的に強度が低下し、平坦部は確認できない。一方、放射光を利用した場合、平坦部が確認でき、設計値に近いプロファイルが得られている。以上のように、樹脂に覆われた試料でも、放射光の利用により、ターゲットである窒化物層を検出することが出来る。

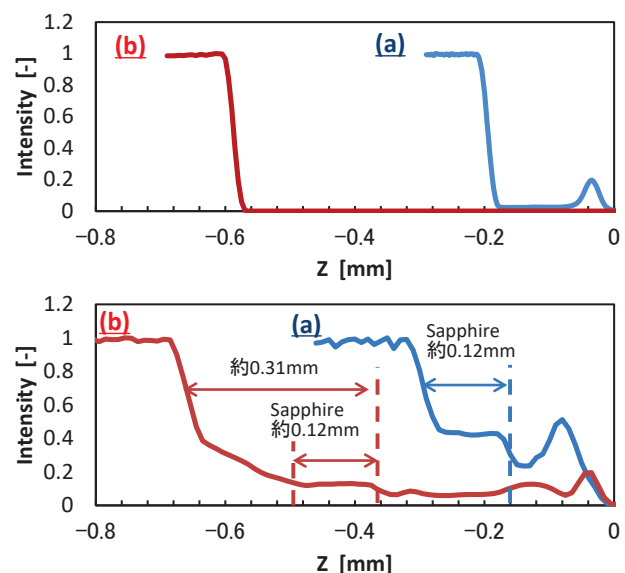


Fig. 3. Z scan profiles measured by (A) Laboratory-based equipment and (B) BL16XU. Measured samples are (a) Chip and (b) First mounted sample.

図4に実装品の(0002)面、(0008)面 Bragg 反射の逆格子マップを示す。(0002)面では蛍光体やパッケージ樹脂に由来するデバイリングが確認できる(図中矢印)。ただし、GaN と逆空間座標が異なるため、GaN 単体の情報を得ることが可能である。一方、(0008)面では窒化物半導体みのスポットが得られており、蛍光体や樹脂のデバイリングは確認出来ない。これは、蛍光体が試料底部に多く存在し、高角ではビームの経路が底部から離れるためと考えられる。本件ではフットプリントが小さい(0008)面を選択しマッピング測定を実施した。

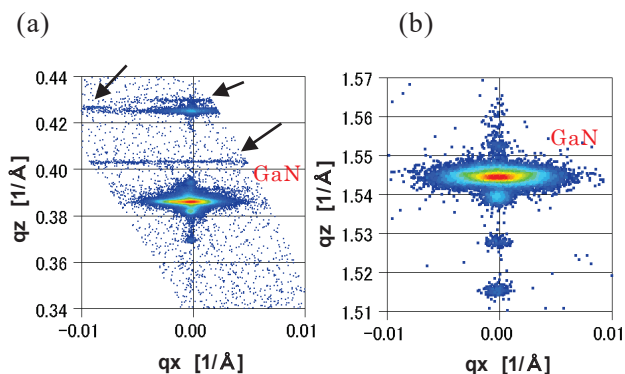


Fig. 4. Reciprocal space maps of First mounted sample. Bragg Reflections are (a) (0002), and (b) (0008).

図5に可視化した結晶面を示す。結晶面の傾きを強調するため、Z方向の単位を μm とした。また、はんだの影響を検証するため、過負荷試験によってはんだが剥離した試料も測定した(d)。全試料の四隅は反り上がっており、変化量は二次実装の状態が最大である。この結果はチップを直接実装するより、パッケージを介して実装した二次実装の方が、GaN に及ぼす応力が大きいことを示唆している。過負荷試験前後である(c)と(d)では、結晶の反りは試験後が試験前より小さく、応力の緩和を検出出来たと考えられる。また、過負荷試験後の GaN の半値幅および標準偏差は一次実装品と同等であり、二次実装及び過負荷試験による、GaN の結晶性の劣化は少ないと考えられる(表1参照)。

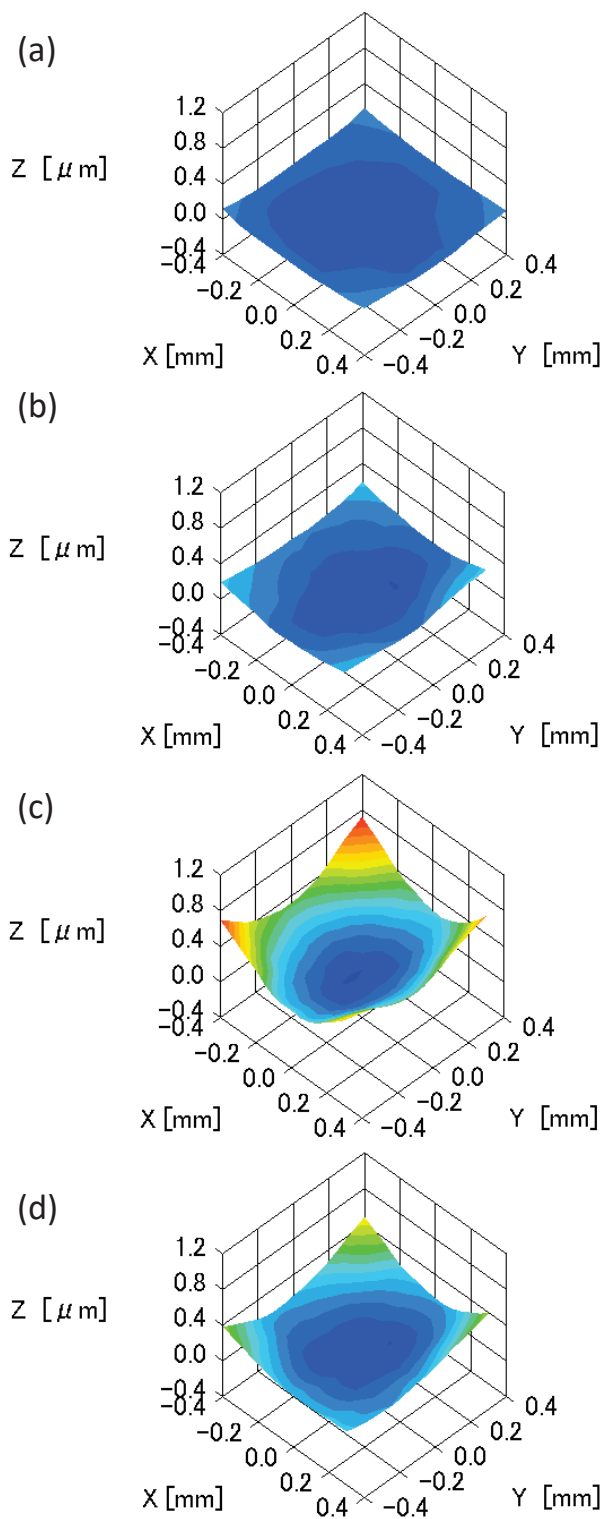


Fig. 5. Visualized crystal plane of GaN. (a)Chip, (b) First mounted sample, (c) Secondary mounted sample, and (d) Secondary mounted sample with overload test.

Table 1. Average and standard deviation of FWHM (full width at half maximum) .

| 試料名 | 平均値 | 標準偏差 |
|-------|-----|------|
| 一次実装 | 214 | 10 |
| 二次実装 | 221 | 31 |
| 過負荷試験 | 200 | 11 |

以上の結果から最終製品に近い試料形態での応力評価に成功したと考える。応力は非破壊で測定する必要があるため、ラボの XRD 装置では本測定は困難である。また、各段階の試料を測定し、応力は二次実装の段階が最大であることを明らかにした。今後の製品開発において、二次実装に改良の余地があることを示唆している。更に結晶面の可視化により、入射方向及び直交方向の反りの状態が容易に識別可能となり、結晶面の傾きと半値幅の分布から試料の状態把握が容易となった。

今後の課題

パッケージ形態や実装方法の異なる試料を測定し、製品の特性と応力の対応について検討する。また、twist を含む斜め配置のマッピングについても検討する予定である。

参考文献

- [1] Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W.: Nature Methods **9**, 671-675 (2012).

XAFS による照明用 LED 蛍光体の劣化評価 The Deterioration Evaluation of Phosphor for Illumination LED Using XAFS

小林 裕, 宮野 宗彦, 岡崎 俊幸, 榊 篤史

Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社
NICHIA Corporation

青色 LED (Light Emitting Diode) と蛍光体を組み合わせた白色 LED は広く普及しているが、蛍光体の改良により解決すべき問題もいまだ多く存在する。蛍光体の改良のためには、問題の要因となるメカニズムに関する知見を得る必要がある。本実験では劣化メカニズム解明のため、高速加速寿命試験前後の LED 内の蛍光体について、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、プロファイルを比較することで試験前後の価数変化を評価した。試験後の蛍光体は試験前と比較して、水存在下での分解反応に起因すると考えられる成分が増加しており、これが蛍光体の劣化の一要因であると明らかにした。

キーワード：照明用 LED, 蛍光体, XAFS

背景と研究目的

III-V 族窒化物半導体を用いた LED (Light Emitting Diode) 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。現在では、環境にやさしいグリーンデバイスとして、照明、車載、ディスプレイ用バックライトなどに用いられ、世の中に広く浸透している。とりわけ青色 LED とその補色である黄色の蛍光体を組み合わせることにより実現した白色 LED は、照明用 LED として一般家庭に広く普及し、全世界の省エネルギー化に寄与している。

しかしながら、この方式を用いた白色 LED においては、色温度 (暖色系) の不十分さ、色再現性 (演色性) の乏しさ、色変換時の発熱によりエネルギーロス、設置環境の温度・湿度による劣化などの問題が残されている。これらの問題に対する解決策の一つとして、蛍光体自身の改良が重要になってくるが、それには問題の要因となるメカニズムに関する知見を得ることが必要である。

蛍光体の劣化について、劣化前後の蛍光体の価数変化を評価することで、蛍光体の劣化

メカニズムに関する知見を得ることができる。よって本実験では、プレッシャークッカー試験 (PCT) により強制的に劣化させた蛍光体について、蛍光体に含まれる Mn の PCT 前後の価数変化を評価した。ここで価数変化の評価は X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 測定により行った。XAFS 測定は、非破壊での測定が可能であることに加え、測定に X 線を用いるため電子線を用いる電子エネルギー損失分光法よりも測定時の照射ダメージによる劣化を抑制することができるからである。

以上より本報告では、XAFS 測定によって蛍光体内の Mn の PCT 前後の価数変化を評価し、劣化メカニズムの一要因を明らかにしたので、これを報告する。

実験

実験は BL16B2 に常設された XAFS 装置を用いて、以下の要領で行った。

Mn-K 吸収端エネルギー (≈ 6.54 keV) について、蛍光 XAFS を実施した。エネルギーの掃引範囲は 6000 ~ 6650 eV とした。モノクロ結晶は Si (111) を選択し、入射ビームはスリット

にて $1.2 \times 1.2 \text{ mm}^2$ 程度に成形したものを用いた。検出器には19素子半導体検出器を用い、蛍光収率向上のために、入射X線と試料のなす角を 45° とした。試料は樹脂で封止した状態のフッ化物蛍光体 ($\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF)) を用い、PCTは温度 121°C 、湿度 100% 、気圧 2 atm 、印加電流 1 mA 、試験時間 100 時間で行った。

PCT前後の蛍光体について、それぞれ三回ずつ測定と解析を行った。解析ソフトには REX2000 (Rigaku) [1]を用いた。

結果および考察

Fig. 1 に PCT 前後の蛍光体の Mn-K 吸収端蛍光 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) プロファイル、Fig. 2 に Mn を含む標準試料の XANES プロファイルを示す。

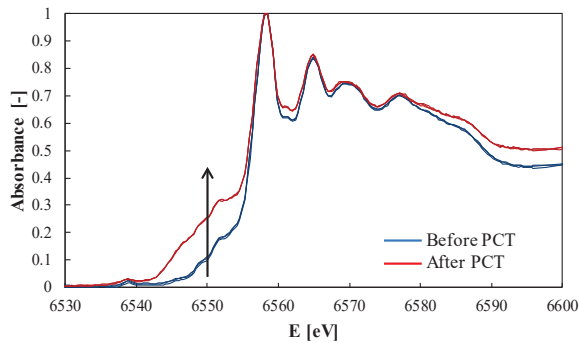


Fig. 1. XANES profile around Mn K-edge obtained from KSF phosphor before and after pressure cooker test.

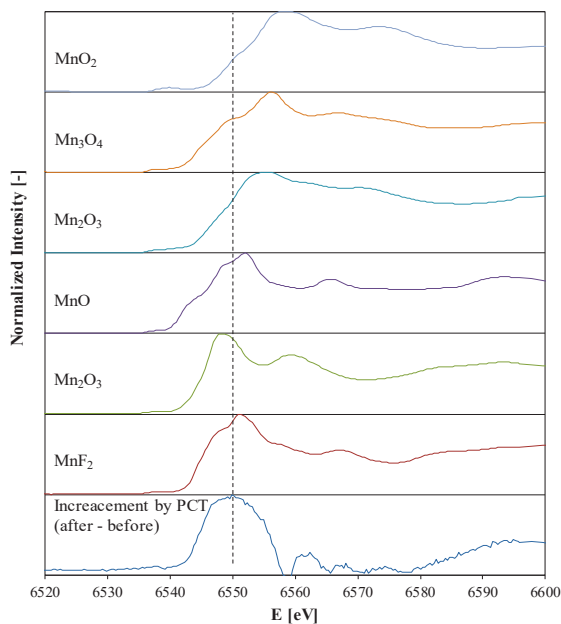


Fig. 2. XANES profiles obtained from standard samples containing Mn.

Fig. 1 のプロファイルはそれぞれ三回測定した結果を重ねてプロットしてあるが、プロファイルの重なりから、測定のばらつきは小さく、高精度で測定が行えていると判断できる。プロファイル形状差を比較すると、PCT後の蛍光体では 6550 eV 付近の成分が増加しており、これは Fig. 2 より Mn^{2+} の成分と推定される。

PCT後の蛍光体で増加している成分を同定するために、PCT前の蛍光体のプロファイルと標準試料のプロファイルを合成し、PCT後の蛍光体のプロファイルと一致するかを検討した。Fig. 3 に PCT後の蛍光体のプロファイルと、合成したプロファイルを示す。合成したプロファイルは PCT後のものと形状がほぼ一致している。合成プロファイルの強度比より、価数変化は MnF_2 に起因するものであると考えられる。ただし合成プロファイルは偶然一致することがあるので、他手法による裏付けが必要である。

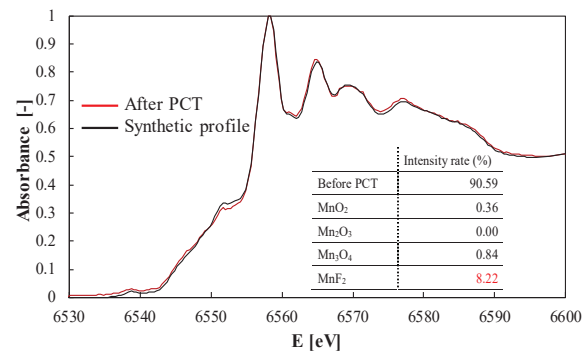
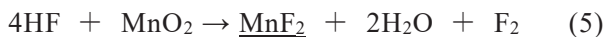
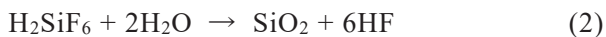


Fig. 3. XANES profile obtained from KSF phosphor after pressure cooker test and synthetic XANES profile. Synthetic profile was made of profiles obtained from MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnF_2 , and KSF phosphor before pressure cooker test.

ここで、エネルギー分散型 X 線分析やフーリエ変換赤外分光法などより、蛍光体は水存在下で分解することが確認されている。具体的には水存在下で Mn 酸化物の析出が確認されており、析出物は酸化物のほかに水酸化物、炭酸塩の存在が示唆されている。一方で PCT後の蛍光体も同様の分析を行った結果、K 炭酸塩、F による腐食物、Mn 酸化物などの生成物が検出され、PCTの過程で蛍光体が分解し

たと確認された。これをもとに、蛍光体分解時の主な反応としては以下の(1)~(4)式が考えられる。



今回の XAFS の結果より、PCT 後の蛍光体は主に Mn^{2+} の成分が増加していることから (5) 式の段階まで反応が進行していると考えられる。

以上本報告をまとめると、本実験では放射光を用いた XAFS 測定により、LED 製品用の蛍光体について、PCT 前後の価数変化を確認した。PCT 前後の XANES プロファイルを比較すると、PCT 後の蛍光体は Mn^{2+} の成分が増加しており、これは蛍光体の分解反応に起因

するものと考えられる。これより、PCT 後の輝度低下、色度低下の一要因として、蛍光体の分解反応が起こっていると考えられる。本報告のように、XAFS 測定によって得られる価数情報は、反応機構の推定に有効であると考えられ、今後の製品改良に大いに活用できる。

今後の課題

今回は LED 製品から蛍光体を含む樹脂を取り出して測定したが、放射光を用いた測定では、素子を破壊せず測定を行うことが可能であると考えられる。また、例えば通電や加熱しながらのその場観察による、連続的な価数変化の観察も検討していく。

参考文献

- [1] T. Taguchi, T. Ozawa and H. Yashiro: Phys Scr. **2005**, 205 (2005).

2014B5094, 2015A5391, 2015B5391

BL16XU, BL16B2

放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析 Synchrotron Radiation Analysis of Degradation Mechanism of Cathode Materials on High-energy Li Ion Battery

高橋 伊久磨¹, 大間 敦史¹, 高尾 直樹², 伊藤 孝憲²Ikuma Takahashi¹, Atsushi Ohma¹, Naoki Takao², Takanori Itoh²¹日産自動車株式会社, ²株式会社日産アーク¹Nissan Motor Co., Ltd., ²NISSAN ARC, LTD.

高エネルギーLi イオン電池の電極材料である Ni-rich 正極に関して、充放電サイクルによる劣化メカニズム解明に向けた検討を行なっている。本検討では、Ni-rich 正極の充放電サイクルにおける SEI 形成とバルク構造変化について、HAXPES、放射光 XRD、および XAS を用いて分析を行なった。その結果、初回充放電により活物質界面では SEI が形成され、活物質バルクでは活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの現象と電気化学特性の関係から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことが明らかとなった。

キーワード : HAXPES, S-XRD, XAS, リチウムイオン電池, 正極材料

背景と研究目的

Li 過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極は 250 mAh/g 以上、Ni 濃度を高めた層状酸化物 (Ni-rich) 正極は約 200 mAh/g の容量を可逆的に示すことから、高エネルギー化を目指した次世代 Li イオン電池の正極材料として注目されている。これらの正極材料の実用化に向けた課題の一つに、充放電サイクルにより、放電時の電位低下と容量低下を伴う劣化がある。Li-rich 正極の劣化状態分析・構造解析に関しては多くの研究報告があり、我々においても放射光による X-ray absorption spectroscopy (XAS) 測定と X-ray diffraction spectroscopy (XDS) 測定を用いて、充放電サイクル中の遷移金属における遷移金属サイトと Li サイト間の移動量を定量的に明らかにし、Li-rich 正極活物質の充放電サイクル中の劣化メカニズムについて報告している[1, 2]。このような放射光を用いた Li イオン電池電極活物質の劣化状態分析・構造解析には、上記手法のみならず、活物質界面状態分析として Hard X-ray photoelectron spectroscopy

(HAXPES)、活物質バルク構造解析として Synchrotron X-ray diffraction (S-XRD) も有効な手法であることが示されている[3, 4]。

一方の Ni-rich 正極に関しても、充放電サイクルにおける劣化構造解析に関する研究は多くなされている。例えば、高電位作動による電解質の酸化分解物が活物質界面に被覆物 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) を形成し、インピーダンス上昇によって劣化することが報告されている[5-7]。また、充放電によって活物質表面の構造が層状型から岩塩型に変化し、その結果、電荷移動抵抗の上昇、活物質内の Li 拡散の低下が起り、劣化が進行する劣化現象についても報告されている[8-11]。加えて、近年の研究では、活物質バルクに関係する劣化現象として、Ni-rich 正極においては充放電中の活物質体積の膨張収縮が大きく、局所的な応力歪みによって活物質が割れ、活物質内の Li 拡散ネットワークの低下や活物質と電解質との新生面上における SEI 形成による劣化現象も報告されている[12-14]。

以上のように、Ni-rich 正極には複数の劣化因子の存在が報告されている。しかしながら、各現象が劣化にどの程度寄与しているのかを明らかにするためには、さらなる検証が必要である。そこで本検討では、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の活物質界面上の SEI 形成とバルク構造変化が劣化に及ぼす影響について比較検討することを目的として、界面状態分析に有効な HAXPES とバルク構造解析に有効な S-XRD と XAS を用いて解析を行ない、これらの劣化因子が電気化学特性に与える影響について考察した。

実験

Ni-rich 正極には $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を用いた。この正極を作用極、対極に Li 金属、電解質に 1.0 M LiPF_6 / ethylene carbonate : diethyl carbonate (3/7 volume ratio) で構成したコインセルを用いて、2.5 – 4.3 V vs. Li/Li^+ の電位範囲で充放電サイクルを行なった。充放電前の電極、初回充放電後、100 サイクル後 (以下、それぞれ Pristine、Initial、100 cycle と記す) の放電状態において解体した Ni-rich 正極に対し、放射光分析を下記条件で行なった。HAXPES 測定は、SPring-8 の BL28XU において、入射エネルギーを 8 keV、入射角度は 1° (測定深さは約 20 nm)、測定エリアは $2 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$ 、サンプルは大気非曝露の環境下で C、O、F の 3 元素に対して行なった。S-XRD 測定は、あいしシンクロトロン光センターの BL5S2 において、入射エネルギーを 17.7 keV、入射 X 線サイズは $0.35 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 、検出器に PILATUS 100k を用いて、サンプルはキャピラリーに詰めて行なった。この時の結晶構造解析は、RIETAN-FP プログラムを用いたリートベルト解析により行なった。XAS 測定は、SPring-8 の BL-16B2 において、入射エネルギーを Ni、Co、Mn の K 端の吸収端とし、検出器にはイオンチャンバーを用い、サンプルはペレット成型して透過法により行なった。

結果および考察

初回充放電後の 1 サイクル目と 100 サイクル目の 0.1 C における放電曲線を Fig. 1 に示す。100 サイクル後には、放電電位、放電容

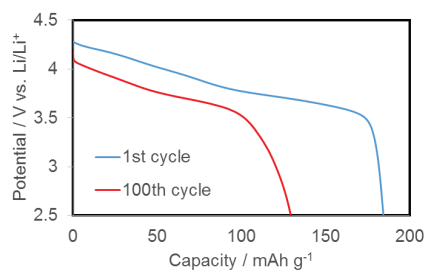


Fig. 1. 0.1 C discharge curves of Ni-rich at 1st and 100th cycle.

量ともに低下する。また、1 サイクル目と 100 サイクル目の放電曲線を比較すると、100 サイクル目は放電直後の電位低下分が大きくなっており、劣化時には抵抗が上昇する現象を示している。

次に、HAXPES の C1s、O1s、F1s のスペクトルを Fig. 2 (a) - (c) にそれぞれ示す。C 1s、O 1s のスペクトルに関して、Initial で Li_2CO_3 やアルキルカーボネート由来のピークが観測され、100 cycle ではそれらのピーク強度が増加している。また、F 1s のスペクトルに関して、Initial で LiF 由来のピークが観測され、100 cycle ではそのピーク強度が増加している。ここで、電解質溶媒の分解に由来する C

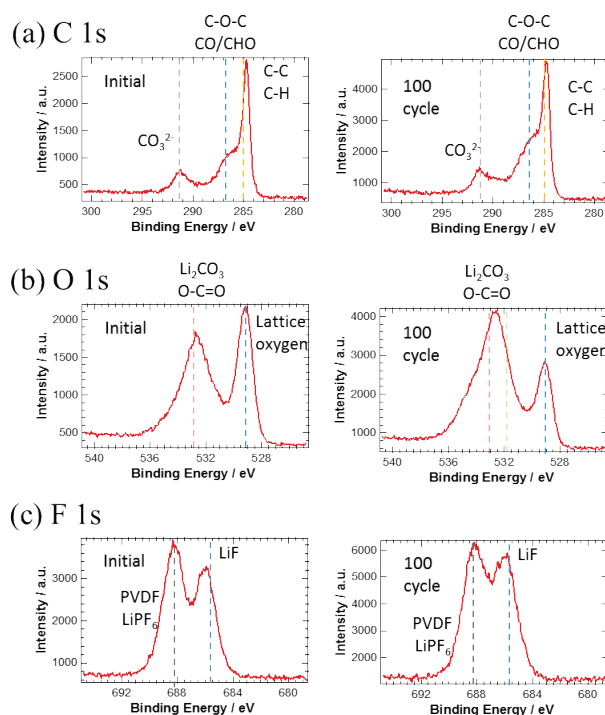


Fig. 2. HAXPES spectra of (a) C1s, (b) O1s, and (c) F1s at Initial and 100 cycle.

と O、電解質塩の分解に由来する F の 2 つに分類し、それぞれの HAXPES スペクトル変化から、充放電サイクルによる活物質界面で起こりうる現象について考察する。電解質溶媒は、初回充放電から分解が始まり、それによって Li_2CO_3 やアルキルカーボネートが生成し、100 サイクル後ではそれらの生成量は著しく増加する。また、電解質塩においても、初回充放電で LiF が生成し、100 サイクル後はその生成量が増加する。以上から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極活物質の界面では、初回充放電で電解質溶媒・塩ともに分解され、 Li_2CO_3 、アルキルカーボネート、 LiF を主成分とする SEI を形成し、その後の充放電サイクルにより成長していると言える。

次に、S-XRD 測定によるリートベルト解析から得られた主な結晶構造パラメータとシェラー式から求めた結晶子径を Table 1 に示す。注目すべき点は、初回充放電により、結晶子径が約半分になっている。これは、充放電時の膨張収縮に伴った活物質の割れを示していると考えられる[15]。しかしながら、初回充放電後は結晶子径の変化はほぼ見られず、活物質の割れは進行しないことが推測される。

Table 1. Ni-rich crystal structure parameters of Pristine, Initial, and 100 cycle.

| Parameter | Pristine | Initial | 100 cycle |
|-------------------------|------------|------------|------------|
| R_{wp} | 5.755 | 5.241 | 4.932 |
| R_e | 3.838 | 3.603 | 3.433 |
| S | 2.771 | 2.407 | 2.314 |
| R_B | 1.371 | 0.871 | 1.047 |
| R_F | 0.721 | 0.439 | 0.546 |
| a axis / Å | 2.87838(6) | 2.87864(6) | 2.87505(6) |
| c axis / Å | 14.2105(4) | 14.2231(4) | 14.2501(4) |
| M-O length / Å | 1.972(2) | 1.973(2) | 1.965(2) |
| Crystalline diameter/nm | 223(3) | 125(2) | 130(2) |

また、Pristine と Initial においては、結晶構造パラメータはほぼ同値を示したが、100 cycle においては M-O 結合長が短くなり、c 軸長が長くなっていることから、遷移金属価数の増加を示す結果となっている。これは、100 サイクル後は抵抗上昇によって Li が活物質に

戻りきっていない可能性が考えられる。ただし、1 サイクル目と 100 サイクル目における放電曲線の大きな変化と対応するような結晶構造パラメータの変化は見られていない。

続いて各状態の Ni、Co、Mn の K 端の XANES スペクトルと EXAFS から求めた動径構造関数を Fig. 3 (a) - (f) に各元素それぞれに示す。Ni-rich 活物質中で最も高濃度である Ni 元素に関して、XANES スペクトルのピークトップのエネルギーが、初回充電後にわずかに高エネルギー側にシフトしており、Ni の価数増加を示している可能性が考えられる。また、動径構造関数においては、Ni-O を表す最近接のピーク、Ni-M を表す第二近接のピークともにほとんど変化はない。いずれにしても、Ni の電子状態、Ni 周辺の局所構造ともに、S-XRD の結果同様に充放電サイクルによる放電曲線の大きな変化と対応するような変化は見られなかった。Mn、Co K 端の XANES、動径構造関数においても、充放電サイクルによるスペクトル変化はほとんど見られない。

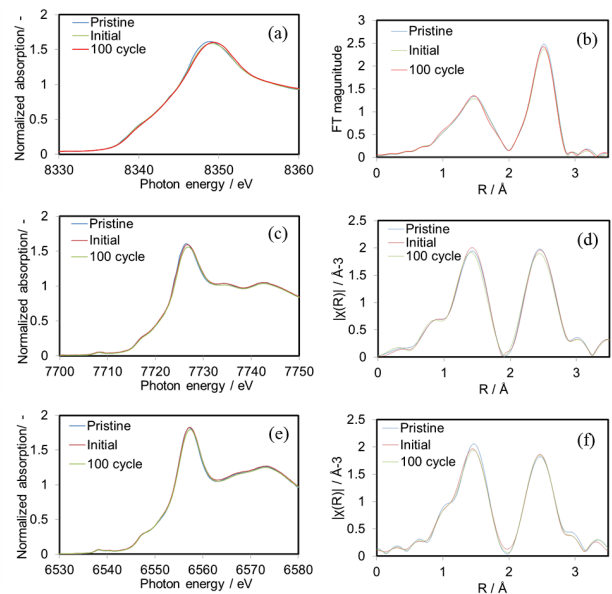


Fig. 3. XANES spectra of (a) Ni, (c) Co, and (e) Mn and the radical structure function spectra of (b) Ni, (d) Co and (f) Mn.

ここで、本検討の放射光を用いた分析結果から、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の構造・状態変化についてまとめる。初回充放電により活物質界面では電解質塩、溶媒の酸化分解により SEI が形成し、活物質バルクでは

活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの構造・状態変化と電気化学特性の変化から総合的に考察すると、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、活物質バルクの構造変化と比較して、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことを示す結果が得られた。

今後の課題

本検討により、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の劣化に対し、SEI 形成とバルク構造変化と電気化学特性の関係について議論可能となった。今後は、もう一つの劣化要因である活物質表面構造変化と電気化学特性の関係について明らかにし、劣化主要因の特定、劣化メカニズム解明に向けた検討を行なう。

謝辞

この成果の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の結果得られたものです。

参考文献

- [1] 高橋ら, 第 58 回電池討論会 1A26 (2017)
- [2] I. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 27109 (2016)
- [3] B. Philippe et al., *J. Electrochem. Soc.* **163** (2), A178 (2016)
- [4] J. McBreen, *J. Sol. State Electrochem.* **13** (7), 1051 (2009)
- [5] D. Aurbach et al., *J. Power Sources* **165**, 491 (2007)
- [6] N. Dupre et al., *J. Electrochem. Soc.* **156**, C180 (2009)
- [7] W. Liu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4440 (2015)
- [8] K. Kang et al., *Phys. Rev. B* **74**, 094105 (2006)
- [9] K.W. Nam et al., *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1047 (2013)
- [10] F. Lin et al., *Nat. Commun.* **5**, 3529 (2014)

- [11] A. Manthiram et al., *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501010 (2016)
- [12] E.J. Lee et al., *Nano Lett.* **14**, 4873 (2014)
- [13] H. Kim et al., *Nano Lett.* **15**, 2111 (2015)
- [14] B. Song et al., *J. Mater. Chem. A* **3**, 18171 (2015)
- [15] Y.K. Sun et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13411 (2005)

2017B3381, 2018A5390

BL08B2, BL16B2

In situ XAS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析 In-situ X-ray Absorption Spectroscopic Analysis of Formate Oxidation of Pd Nanoparticle Catalysts in an Alkaline Solution

松本匡史¹, 高尾直樹¹, 今井英人¹
田巻 孝敬², Anil Kumar Gopinathan², 山口 猛央²
Masashi Matsuoto¹, Naoki Takao¹, Hideto Imai¹,
Takanori Tamaki², Anil Kumar Gopinathan², and Takeo Yamaguchi²

株式会社日産アーク¹, 東京工業大学²

¹ NISSAN ARC, LTD., ² Tokyo Institute of Technology

アルカリ溶液中、電位制御下の In-situ XAS により、アルカリ溶液中における Pd ナノ粒子上のギ酸アニオンの酸化反応メカニズムについて解析した。CO および O 種 (O または OH) の被覆率を電極電位に対する関数として求めたところ、低電位側では、Pd 表面においてギ酸アニオンの分解で生成した CO が被毒種として吸着する一方で、高電位側では、CO と共吸着した O 種が CO の酸化を促進する傾向が見出された。

キーワード：燃料電池, ギ酸酸化反応, Pd 触媒, CO 吸着, in-situ XAS

背景と研究目的

再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の開発が行われている。

ギ酸 (およびギ酸塩) は、キャリア生成、キャリアからの電気エネルギーの取り出しのエネルギーサイクルの効率性において、水素に次ぐ潜在的優位性がある。この優位性を活かすためには、エネルギーキャリアから電力を取り出すパートでは、水素型燃料電池に匹敵する高性能な直接ギ酸燃料電池の開発が必要である。本研究では、ギ酸直接型燃料電池のひとつとして、Pd 系アノード触媒を用いたアルカリ型燃料電池を想定し、Pd 系アノード触媒の開発課題と高性能化を目指す指針を得ることを目的として、アルカリ溶液中における、Pd 触媒上のギ酸アニオン (HCOO⁻) の

酸化反応の解析を行った。

ギ酸の酸化反応については、これまで酸性溶液中における研究が主流であり、Pt や Pd 上においては、ギ酸の分解によって生じた CO が被毒種となり、反応効率を低下させることが報告されている [1-4]。一方で、アルカリ溶液中では、CO 被毒が少なく燃料電池反応としては、有利な傾向であることが報告されているが、研究例が少なく、不明な点が多い [5-7]。そこで、溶液中での触媒反応を直接的に観測することが可能な、放射光を用いたその場 X 線吸収分光法 (in-situ X-ray absorption spectroscopy, in-situ XAS) を用いて、Pd 上、アルカリ溶液中における、ギ酸塩の分解反応の解析を行った。反応種である CO や O 種の被覆率を電位の関数として求めて、触媒被毒の有無、および、その酸化促進メカニズムなどを検討した。

実験

1) 触媒

Fig. 1 に測定に用いたカーボン担持 Pd 触媒

(Pd/C) の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターンを示す。面心立方格子構造を持った3-4 nm程度で粒径の揃ったPdナノ粒子がカーボン担体に分散している様子が確認された。

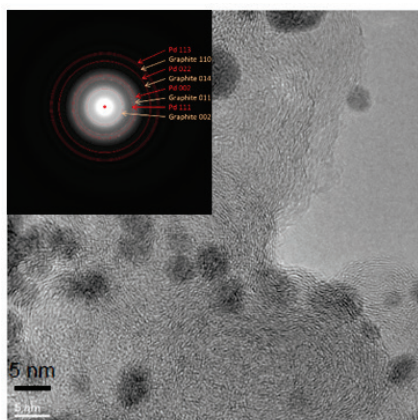


Fig. 1. TEM image and electron diffraction pattern of Pd/C.

2) XAS測定

電位制御下で XAS 測定が可能な in-situ XAS セル (Fig. 2) を用いて、測定を行った。N₂ を飽和した 1M KOH および 0.1M HCOOK を混合した 1M KOH 溶液中で、Pd/C 電極の電位を制御した。

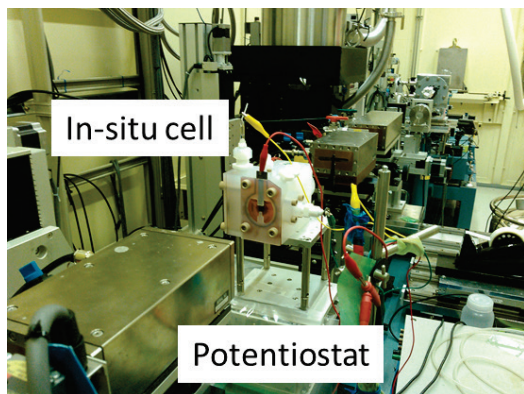


Fig. 2. In-situ XAFS cell.

まず、ギ酸アニオンを含まない KOH 溶液中で Pd/C 触媒の電気化学的表面酸化挙動を解析した。電極電位を可逆水素電極基準 (RHE) で 0.05V から 1.1V の所定電位で保持し、XAS 測定を実施した。次にギ酸アニオンを混合した溶液中において同電位で XAS 測定を実施し、ギ酸アニオン酸化反応に伴う吸着状態・触媒表面状態の変化を調べた。

Pd K 吸収端の XAS 測定は、透過法で、SPring-8 産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2 において測定した。X

線光源は Si 311 二結晶分光器によりミラー角度 1.7 mrad で単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm×横 3 mm 角に調整した。入射光強度の計測には 50% Ar 及び 50% N₂ ガスで満たした 17 cm のイオンチャンバー、透過光強度の計測には 100% Ar ガスで満たした 31 cm のイオンチャンバーを用いて行った。得られた XAFS スペクトルの解析は Athena および Artemis を用いて行った[8]。

結果および考察

まず、ギ酸アニオンを含まない 1 M KOH 溶液中で測定した In-situ XAS より求めた動径分布関数を Fig. 3 に示す。2.5 Å 付近に観測されるピークは Pd 粒子の Pd-Pd 結合、2.1 Å 付近に観測される小さいピークは Pd 粒子の Pd-Pd 結合のサテライトピーク、1.5 Å 付近のピークは Pd 表面へ吸着した OH や O 等の酸化吸着種に相当する[9-12]。電位の上昇に伴い、Pd-O 種の結合が増えていることを示唆している。

EXAFS フィッティングにより、配位数を求

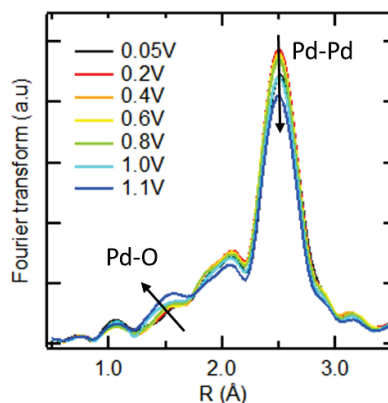
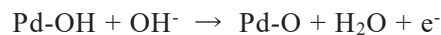
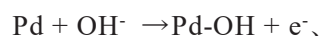


Fig. 3. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for Pd/C in 1M KOH.

め、さらに酸化吸着種 O_{ad} の被覆率を算出した結果を Fig. 4 に示す。水溶液中における Pd 表面上の水の電気化学酸化反応



により、0.4 V より高電位で OH が吸着、O 吸着を経て、表面酸化物(PdO)が形成されていると考えられる。

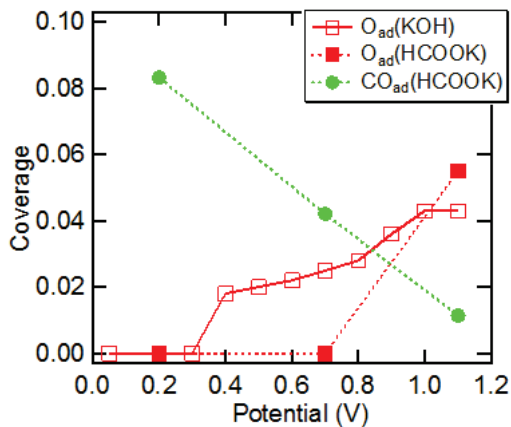


Fig. 4. Potential variations in the coverage for OH_{ad} , O_{ad} and CO_{ad} for Pd/C in 1M KOH and 1M KOH + 0.1M HCOOK.

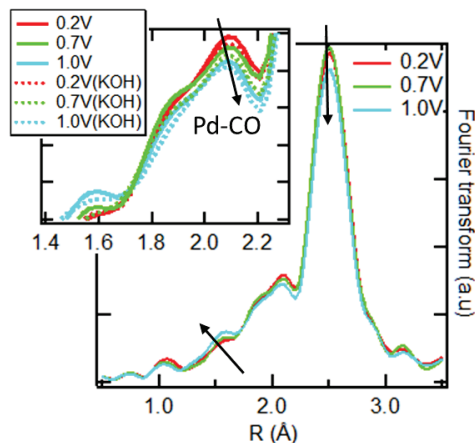


Fig. 5. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for Pd/C in 1M KOH + 0.1M HCOOK.

次にギ酸アニオンを含む 1 M KOH + 0.1M HCOOK 中における Pd-K XAS から求めた動径分布関数を Fig. 5 に示す。ギ酸アニオンを含まない場合とよく似た形状であるが、1.5 Å 付近の変化は小さくなり、2.1 Å 付近 (Pd-Pd のサテライト) の変化も小さくなっている。ギ酸アニオンの分解により CO が発生すると Pd-CO 結合が生じる。この結合長は、おおよそ 2.1 Å であり [13]、Pd-Pd 結合のサテライトピークと同じ位置にできるが、EXAFS フィッティングを行うことで分離できる。Fig. 4 にその結果を示す。

ギ酸アニオンを含まない場合とは、明らかに異なり、0.7V 以下で、CO の存在が認められ、逆に O 種の吸着は著しく減少している。ギ酸アニオンが分解して生じた CO の吸着が起こり、これが、水の酸化によって生じた O

種により酸化される反応 $\text{OH}_{\text{ad}} + \text{CO}_{\text{ad}} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ が起こっていると考えられる。この一連の反応は、基本的に、酸性水溶液中のギ酸酸化反応と同じものであり、アルカリ溶液中においても、CO 被毒の高効率な低減がアノード触媒に求められる高活性要因であると考えられる。

まとめ

ギ酸エネルギーキャリアシステムに用いられるアルカリ型高効率燃料電池を想定し、Pd 触媒上のアルカリ溶液中におけるギ酸アニオン酸化反応を、In-situ XAS により解析した。これまでアルカリ溶液中では CO 吸着の影響が少ないと報告されていたが、今回の測定でアルカリ溶液中においても、ギ酸アニオンの分解により生じた CO が、Pd 触媒表面に吸着する事が確認された。触媒被毒種となる吸着 CO の酸化反応を効率的に進行させることが触媒活性の増大に有効な手段と考えられる。

今後の課題

基本的なメカニズムが理解できたので、CO 被毒を低減する触媒設計を進めていく。その際には、本研究で開発した In-situ XAS 法の活用が有効である。

謝辞

本研究は JST-CREST、JPMJCR1543 の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝します。

参考文献

- [1] A. Capon, R. Parsons: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **45**, 205 (1973).
- [2] S. G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **240**, 147 (1988).
- [3] G.-qiang Lu, A. Crown, A. Wieckowski: J. Phys. Chem. B **103**, 9700 (1999).
- [4] P. A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares-Moya: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11739 (2011).

- [5] T. Takamura, F. Mochimaru: *Electrochim. Acta* **14**, 111 (1969).
- [6] O. Yepeza, B.R. Scharifker: *Int. J. Hydrogen Energ.* **27**, 99 (2002).
- [7] J. John, H. Wang, E. D. Rus, H. D. Abruña: *J. Phys. Chem. C* **116**, 5810 (2012).
- [8] B. Ravel, M. Newville: *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [9] J. S. Filho, M. Neurock: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 402 (2006).
- [10] Y. Cao, Z.-X. Chen: *Surf. Sci.* **600**, 4572 (2006).
- [11] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler: *J. Phys. Chem. B* **108**, 14477 (2004).
- [12] J. Zhang, H. Jin, M. B. Sullivan, F. C. H. Lim, P. Wu: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1441 (2009)
- [13] A. O. Pereira, C. R. Miranda: *Appl. Surf. Sci.* **288**, 564 (2014)

2017B5420, 2018A5420

BL16B2

Li イオン電池用新規正極材料の XAFS 解析 XAFS Analysis of Novel Cathode Material for Lithium Ion Batteries

夏井 竜一, 名倉 健祐
Ryuichi Natsui, Kensuke Nakura

パナソニック株式会社
Panasonic Corporation

理論的には高容量材料として知られている Li 過剰酸化物 (Li_2MnO_3) に対し、酸素の一部を F に置換した $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ は優れた電気化学特性を示すことを見出した。F ドープによる特性改善メカニズムを明らかにし、今後の材料設計指針を得るために、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ と Li_2MnO_3 の充放電過程における Mn の電子状態の比較を行った。結果、F をドープすることで、高容量と構造安定化の両立を実現できることがわかった。

キーワード : Li イオン電池, 正極, XAFS

背景と研究目的

今後到来する本格的な電気自動車社会に向け、より高容量なリチウムイオン電池が求められている。現行の正極材料である LiMeO_2 (Me=Mn, Ni, Co etc.) は、構造中に Li を一つしか含有していないため、理論的にさらなる高容量化は困難である。近年、構造中に Li をより多く含有させた Li 過剰系酸化物正極材料が次世代高容量正極材料として期待されている[1]。従来の材料系では Li の脱挿入に伴う電荷補償は遷移金属のみ担うことができるのに対し、Li 過剰系酸化物正極材料は遷移金属だけではなく酸素も電荷補償を担うことで、従来系よりも多くの Li を利用することができ高い容量が得られる。すなわち、正極材料のさらなる高容量化の鍵は“Li 過剰化”と“酸素の酸化還元反応利用”と言える。一方、さらに Li を含有させた Li_2MnO_3 では、予想に反して容量が減少する。これは、 Li_2MnO_3 の Mn の価数が 4 価であるため、初回充電時に Mn が電荷補償を担うことができず、酸素が全ての電荷補償を担うため、酸素が脱離しや

すくなり構造が不安定化することに起因すると考えられる。このように、正極材料の高容量化と構造安定化はある種の背反課題であり、このトレードオフを解決可能な新規正極材料の開発が必要であった。

そこで当グループでは、“高容量化”と“構造安定化”とを両立するため、 Li_2MnO_3 の酸素の一部をフッ素で置換した新たな正極材料である $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ を合成するに至った。 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ は Li_2MnO_3 と同等の Li 量含有するため理論的に高容量である (447.4 mAh/g)。さらに、 O^{2-} の一部を F で置換したことで Mn の価数は 3 価となり、Li 脱挿入時に $\text{Mn}^{3+/4+}$ の酸化還元反応を利用することができ、 Li_2MnO_3 と比較して酸素の酸化還元反応量を低減することで構造安定化も期待できる。

本研究では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ と Li_2MnO_3 の電池特性を比較し、XAFS (X 線吸収微細構造) スペクトルを用いた Mn の価数を比較することで、フッ素ドープによる特性改善効果メカニズムを明確にすることが目的である。国際的な競争の激しいリチウムイオン電池開発にお

いて、これらの知見は大変重要である。

実験

【正極材料の合成】

• $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$

原料に LiF および LiMnO_2 を用い、組成式 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ となるように秤量し、ジルコニア製ボールミル容器 (Fritsch製 PLP-7専用容器 45 cc) に投入した。Φ 5 mm のジルコニア製ボールを適量入れた後、Arグローブボックス内で密閉し、Arグローブボックスの外に持ち出し、所定の回転数で数十時間メカノケミカル反応させることで、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ を得た。

• Li_2MnO_3

原料に Li_2O および MnO_2 を用い、組成式 Li_2MnO_3 となるように秤量した。それ以降は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ と同じ条件でメカノケミカル反応させることで、 Li_2MnO_3 を得た。

【電池作製】

合成した活物質と導電助剤であるアセチレンブラック、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを 7 : 2 : 1 の重量比で秤量した後、よく混合し、シート状電極を作製した。得られたシート状電極をさらに 150 μm 程度まで圧延し、真空乾燥させた後 φ 13 mm で打ち抜いた。

打ち抜いた正極電極と Li 金属とを用いてコイン電池を作製した。セパレータには Cellgard2320、電解液には当社独自の耐高電圧向け電解液を用いた。

【電池評価】

電池の充放電評価は、定電流とし、電圧カット電圧は充電 4.9 ~ 5.2 V、放電 2.0 ~ 1.5 V、電流レートは 1/40 C (1 C = 400 mAh/g) で行った。

【XAFS】

XAFS測定は以下の条件で行った。

- 実施ビームライン : SPring-8 BL16B2
- 対象元素 : Mn-K 吸収端
- ミラー角度 (Tx) : 4.5 mrad
- 測定手法 : 透過法
- ビームサイズ : 1.5 × 4.0 mm

結果および考察

Fig. 1 に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ および Li_2MnO_3 の初回充放電曲線を示す。

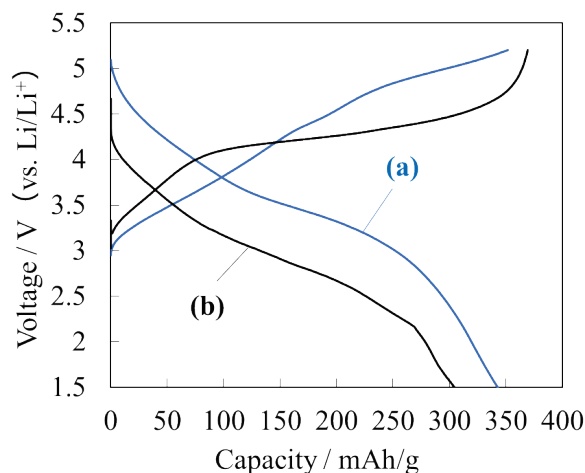


Fig. 1. Charge and discharge curves of (a) $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ and (b) Li_2MnO_3 .

同じ充放電電圧範囲であるにも関わらず、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の初回放電容量は 342 mAh/g (1159 Wh/kg) と Li_2MnO_3 の 304 mAh/g (884 Wh/kg) を大きく上回る容量を示した。

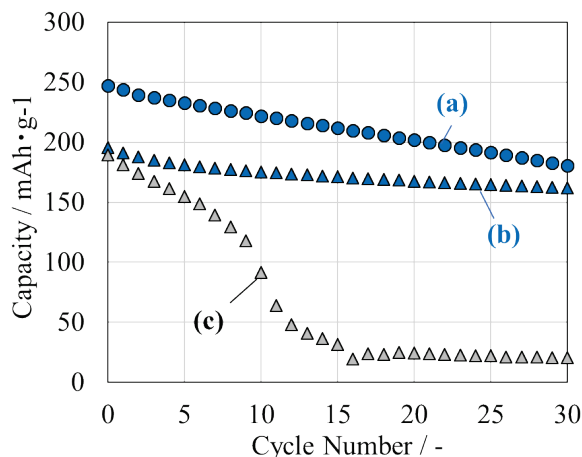


Fig. 2. Discharge capacity as a function of cycle number at C/5 (a) $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 5.2-1.5 V (b) $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 4.9-2.0 V (c) Li_2MnO_3 4.9-2.0 V.

Fig. 2 に $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ および Li_2MnO_3 のサイクル試験の結果を示す。 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ は Li_2MnO_3 と比較して同等以上の初回放電容量を示したにもかかわらず、良好なサイクル特性を示した。この結果は、F ドープにより “高容量化”

と“構造安定化”とを両立できたことを示す結果と言える。

これら電気化学特性の違いを比較するため、各充電状態における Mn の価数を XANES スペクトルから求めた。Fig. 3 (a)に $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の各充電状態における Mn-K 吸収端 XANES スペクトルを、Fig. 3 (b)に Li_2MnO_3 の各充電状態における Mn-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。各充電状態は、電流レート 1/40 C で所定の状態まで定電流充放電を行うことで調整した。充電に伴い Mn-K 吸収端スペクトルは複雑に変化するため、メインピークから価数を議論することは難しいため、本報告では 1s から 3d への遷移に起因する pre-edge ピーク位置から Mn の価数を求めた。その結果を Fig. 3 (c)に示す。 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の Mn 価数は、初期状態ではおおよそ 3 価であり、その後充電に伴い 4 価となった (~200 mAh/g)。4 価となった後は充電が完了するまで 4 価のままであったことがわかる。一方、 Li_2MnO_3 に関しては、全ての充電範囲において Mn の価数は 4 価であった。

4 価で維持された範囲においては、酸素が電荷補償に関与していると推定される。実際、House らによる酸素-K 吸収端 XAS スペクトルの変化から酸素が電荷補償に関与していることを報告しており[2]、当グループでも同様の結果を確認している。すなわち、 Li_2MnO_3 は全範囲で酸素が電荷補償を担うのに対し、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ は遷移金属と酸素とで電荷補償を担うことができる。これにより、同じ Li 量を引き抜いた場合でも構造が安定化され、電気化学特性を改善することができる。

F ドープは従来背反課題とされていた正極材料の“高容量化”と“構造安定化”の両立に効果的である可能性が示唆されたと言える。

今後の課題

本報告によって、高容量と長寿命とを両立可能な新たな正極材料の材料設計指針が示された。今後は、長期サイクルに伴う Mn 周辺の配位環境の変化や酸素自身の電子状態を解析することで、さらなる特性改善に向けた方向性を明らかにし、今後の材料開発に活用していく予定である。

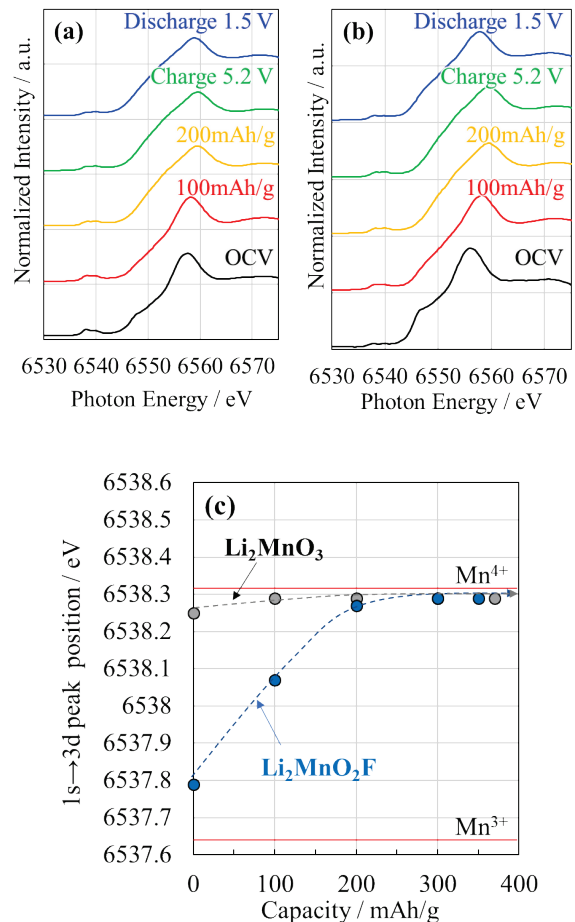


Fig. 3. (a) Mn-K edge XANES spectrum at initial cycle of $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ (b) Mn-K edge XANES spectrum at initial cycle of Li_2MnO_3 and (c) Mn valence shift during charge/discharge of $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ and Li_2MnO_3 .

参考文献

- [1] Christopher S. Johnson, Naichao Li, Christina Lefief, John T. Vaughey, and Michael M. Thackeray, *Chem. Mater.* **20**, 6095 (2008)
- [2] Robert A. House, Liyu Jin, Urmimala Maitra, Kazuki Tsuruta, James W. Somerville, Dominic P. Förstermann, Felix Massel, Laurent Duda, Matthew R. Roberts and Peter G. Bruce, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 926 (2018)

2016A5100, 2016B5100, 2017A5100
2017B5100

BL16XU

BL16XUにおける散漫散乱法を用いたフォノン分散評価の試み Feasibility Study of Phonon Dispersion by Thermal Diffusion at BL16XU

南部 英, 米山 明男, 藪内 真
Akira Nambu, Akio Yoneyama, Shin Yabuuchi

株式会社 日立製作所
Hitachi Co. Ltd.

熱電変換材料などの熱マネージメント材料の高機能化に向けた熱制御技術の確立をめざし、熱伝導を支配するフォノンのエネルギー分散について放射光を用いた評価法の検討を行い、以下の結論を得た。(1) 非弾性散乱 (IXS) 法と散漫散乱 (TDS) 法の理論的比較から IXS は高エネルギー分解能の専用ビームラインを必要とする一方、TDS は比較的分解能のビームラインで実験可能なことがわかった。(2) SPring-8 ビームライン BL16XU での TDS 実験により、Si(111)と Si(100)から其々の結晶対称性を反映した TDS パターンを観測し、計算機シミュレーションによりそのパターンの再現に成功した。今後は、高度化したシミュレーション解析をより高度化し、フォノン物性値の定量抽出を行い、熱伝導率設計への応用を目指す。

キーワード : X 線散漫散乱, フォノン分散

背景と研究目的

近年の社会課題であるエネルギーの大量消費及び廃棄、資源枯渇、環境汚染の解決をめざし、エネルギーの有効活用に関する研究開発が盛んになっている。中でも石炭、石油の化石燃料を中心とする一次エネルギーは産業、民生、運輸部門で最終消費される過程で約 65%が熱(未利用熱)として廃棄され、この未利用熱を電力として有効活用することが一つの課題となっている。これを実現する技術の一つに、温度差により発電するゼーベック効果を利用する熱電変換システムが期待されている[1, 2]。熱電変換システムは、スケラブルかつタービンレスで使用可能なため高い汎用性が期待される。例えば、自動車メーカーの多くは 2017 年から始まった CO₂ 排出規制に対応するために、エンジン排熱回収による燃費改善を目的に熱電変換システムの開発を進めている。しかし、現在の熱電変換システムは、変換効率が十分でなく、コストが高いことが課題となっている。熱電変換システムの交換効率を向上するには、熱電変換材料の高

性能化が重要であり、車載応用には、中高温度域にある 300-600°C 領域で性能指数 $ZT=2$ (熱変換効率 3%に相当)をもつ安価な高性能熱電変換材料の開発が必要となる。

熱電変換材料の性能指数である Z は、

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa = S^2 T / \rho (\kappa_e + \kappa_{ph}) \quad (1)$$

で定義される。ここで、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 ρ は比抵抗、 κ は熱伝導率、 κ_e はキャリア熱伝導率、 κ_{ph} は格子熱伝導率である。

性能指数 ZT を改善するためには上式からわかるように比抵抗値を下げる、あるいは熱伝導率を下げるのが有効になる。熱伝導率に注目した場合、熱伝導の機構は二つあることが知られており、一方が伝導電子によるエネルギーの拡散、もう一方が結晶間振動(フォノン)によるエネルギーの伝播である。一般に電気の良導体である金属は熱に対しても良導体であり、電気と熱の双方の伝播の担い手が電子になる。他方、半導体や絶縁体は金

属に比べて熱伝導性が悪く、このことは高性能な熱電素子としては半導体や絶縁体が有力な候補になることを意味する。これら熱電素子として有力である半導体や絶縁体ではフォノンが熱伝導の主要な担い手になるため、高性能な熱電素子開発のためには物質中フォノンの正しい評価が必要になる。

たとえば、電子の場合、結合エネルギーやバンド構造(分散関係)等が物性と結びつく。それに対し、フォノンの場合振動数と波数の分散関係が物性に関わる。この物質中のフォノンの分散関係の評価法としては中性子非弾性散乱 (Inelastic Neutron Scattering; INS) を用いた方法がよく知られているが、X線を用いた評価も可能である。特に放射光から得られる高輝度の X 線を使った散漫散乱 (Diffuse Scattering または Thermal Diffuse Scattering ; TDS) [3]、あるいは X 線非弾性散乱 (Inelastic X-ray Scattering ; IXS) [4] による手法が近年注目を集めている。

そこで我々は、TDS と IXS の放射光(X線)を用いた測定手法を比較検討を行った。まず、理論的考察から IXS と TDS を比較し実験の可能性について俯瞰的に検討した結果、比較的準備が簡単である TDS を BL16XU で行った。さらに、実験結果を定性的に理解するため TDS 実験結果を再現するシミュレーション環境構築を目指した。

理論的検討と実験

実験を行うに先立ち、X線回折としてよく知られているブラッグ反射を出発点として、TDS 及び IXS の理論的な比較検討を行った。

詳細な式の導出[5][6]はここでは避けるが、通常の結晶での X 線回折を考える場合、逆格子点 \mathbf{K}_h における X 線散乱強度は以下の 2 式で与えられる。

$$I(\mathbf{K}_h) = I_e N^2 |F(\mathbf{K}_h)|^2 \quad (2)$$

$$F(\mathbf{K}_h) = \sum_j f_j e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3)$$

これらの式では結晶中の原子は静止している、言い換えるとフォノンの存在しない状態

が仮定されている。

X 線 (フォトン) とフォノンの散乱を考える場合、j 原子の位置ベクトル \mathbf{r}_j は単位格子によって少しずつ異なることに注意しなければならない。つまり、j 原子の位置ベクトルはフォノンによる原子変位 \mathbf{u}_j を用いて $(\mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)$ となる。

また、フォトンがフォノンによって散乱される場合もエネルギー保存則と運動量保存則は成立するが、TDS の場合、この散乱を弾性散乱として扱う。つまり散乱前後のフォトンの振動数と波動ベクトルをそれぞれ ω_0, ω_1 と k_0, k_1 として以下の式であらわされる。

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 \quad (4)$$

$$\hbar k_0 = \hbar k_1 \quad (5)$$

結晶位置の変位と上記の保存則などを考慮して、式 (1) 等の変形を行い、結局散乱強度を表す式の第二項として、

$$I_D(\mathbf{K}) = I_e N k_B T \sum_s \frac{|F_{qs}(\mathbf{K})|^2}{\omega_{qs}^2}, \quad \mathbf{K} = \mathbf{K}_h \pm \mathbf{q} \quad (6)$$

$$F_{qs}(\mathbf{K}) = \sum_j \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{jq}}{\sqrt{m_j}} f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (7)$$

の 2 式を得る。 $\pm \mathbf{q}$ はこの散乱にフォノンの吸収 (+) または放出 (-) が関与している事を表す。(6) 式は逆格子点 \mathbf{K}_h からフォノンの波動ベクトル \mathbf{q} だけずれた散乱ベクトル \mathbf{K} のところでのエックス線散乱強度式で、このような広がりを持つ散乱を散漫散乱 (Diffuse Scattering) または熱散漫散乱 (Temperature Diffuse Scattering ; TDS) と呼ぶ。

(6) 式はある \mathbf{q} の位置での散漫散乱の強度がフォノンの振動数 ω_{qs} の 2 乗に反比例することを示している。つまり、比較的振動数の低いフォノン (しばしば音響フォノン) の分散関係を、散漫散乱の強度の (半) 定量的評価により導くことができる。

(6) 式では散漫散乱の強度は温度に比例するとなるが、低温では $\langle Q_{qs} Q_{qs}^* \rangle = k_B T / \omega_{qs}^2$ の近

似はよくなく、 $\langle Q_{qs} Q_{qs}^* \rangle = \langle n_{qs} \rangle \hbar \omega_{qs} T / \omega_{qs}^2$ 、 $\langle n_{qs} \rangle$ は (qs) フォノンの平均の数で $\langle n_{qs} \rangle = [e^{\hbar \omega_{qs} / k_B T} - 1]^{-1}$ を用いて、式 (6) は以下のようなになる。

$$I_D(\mathbf{K}) = I_e N \hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs} \rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(\mathbf{K})|^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_h \pm \mathbf{q}) \quad (8)$$

次にフォノンと光子の散乱を非弾性散乱 (Inelastic X-ray Scattering; IXS) として扱う場合のエネルギーと運動量の保存則式は以下になる。

$$\hbar \omega_0 \pm \hbar \omega_{qs} = \hbar \omega_1 \quad (9)$$

$$\hbar \mathbf{k}_0 \pm \hbar \mathbf{q} = \hbar \mathbf{k}_1 \quad (10)$$

光子のフォノンによる非弾性散乱を考えると、この (9) 式を変形して以下を得る。

$$\hbar \omega_0 - \hbar \omega_1 = \pm \hbar \omega_{qs} \quad (11)$$

これは、散乱の前後で光子が1個のフォノンを吸収 (+) するか生成 (-) するかによってエネルギーが変化する事を表す。つまり、非弾性散乱の強度は (8) 式に $\delta(\omega \pm \omega_{qs})$ を付加した次の式になる。

$$I_D(\mathbf{K}, \omega) = I_e N \hbar \sum_s \frac{\langle n_{qs} \rangle}{\omega_{qs}} |F_{qs}(\mathbf{K})|^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_h \pm \mathbf{q}) \delta(\omega \pm \omega_{qs}) \quad (12)$$

以上で式の導出を終わるが、TDS については式 (6) か式 (8) を、IXS については式 (12) を使えばよい。TDS は散乱ベクトル \mathbf{K} にのみ散乱強度が依存することを示しているのに対し、IXS (式 (16)) は散乱強度が散乱ベクトル \mathbf{K} に加えて光子 (X 線) エネルギーにも依存している。

この IXS に必要な X 線のエネルギー分解能を見積もる。式 (12) に付加された δ 関数が意味する事は入射光子 (X 線) のエネルギーに対してフォノンのエネルギー1個分

のずれでフォノン散乱強度が0になる。つまり、フォノン1個分のエネルギー分解能で光子 (X 線) のエネルギーを制御しないと、非弾性散乱の観測はできないことを意味する。

フォノンの典型的な振動数はおよそ $1 \sim 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ であるのでフォノン一つのエネルギーは $\omega = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 程度として

$$\hbar \omega = 6.58 \times 10^{-16} [\text{eVs}] \times 3 \times 10^{13} [\text{s}^{-1}]$$

となり、 $19.74 \times 10^{-3} \text{ eV} \approx 0.02 \text{ eV}$ となる。X線回折実験に用いられるX線の波長は結晶格子間隔に近い必要があり $0.5 \sim 2 \text{ \AA}$ 程度になるが、これは $6 \sim 25 \text{ keV}$ に相当する。結論としてIXSを行うには 10 keV 相当のX線を 20 meV 程度以下の分解能で制御する必要があることを意味する (分解能 $\Delta E/E \approx 10^{-6}$ 以下)。BL16XU または BL16B2 で用いられている Si2 結晶分光器から得られるX線の分解能は $\sim 10^{-4}$ 程度であり、IXS に対しては分解能が不足する [7]。それに対して TDS は IXS ほどの分解能は必要とせず、BL16XU または BL16B2 等の一般的な分解能のX線が得られるビームラインであれば比較的簡単な準備だけで実験可能と考えられる。

以上、理論的考察により、BL16XU において、TDS によるフォノンの分散評価実験が可能であることが示され、実際に実験を行った。試料は比較的評価が容易に行えると考えられる、Si (111) 及び Si(100) 結晶を用いた。Fig. 1 に実験配置図を示す。シンクロトロン光源から放出されたX線を Si2 結晶分光器で単色化し、光軸にほぼ垂直になるように配置された単結晶基板にX線を照射した。試料の直後に2次元検出器 Pilatus を配置し、散漫散乱によって得られる散乱X線パターンをワンショットで測定した。この透過配置では、試料を透過したX線が検出器に直接入射する可能性があるが、この透過X線は非常に明るく、検出器を破壊することもあるので、円筒状のタングステンビームストップとして試料と検出器の間に配置した。

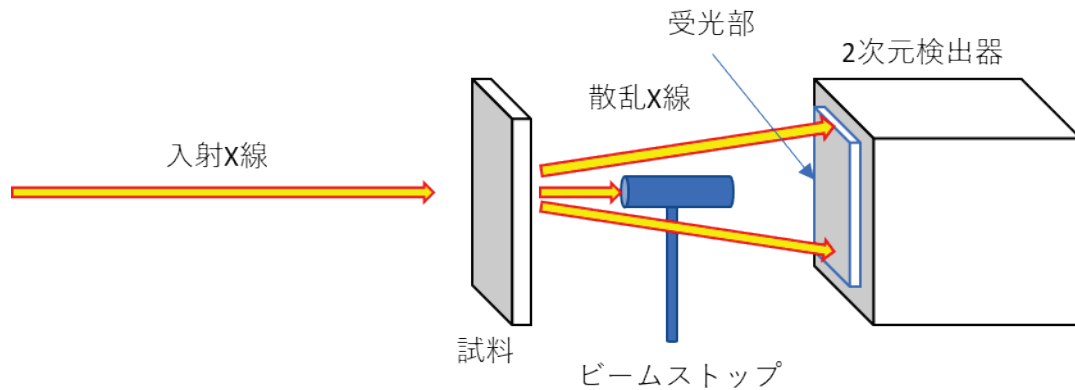


Fig. 1. Schematic view of TDS experiments at SPring-8

散漫散乱の強度はブラッグ条件を満たしたときに生じる回折線に比べると、著しく弱い。そのため、通常は回折条件を満たさないエネルギーが選ばれる。ただし、式 (6) (8) からわかるように散漫散乱の強度は散乱ベクトルの大きさに比例して強くなるので、なるべく高次の回折線の周辺での測定が好ましい。以上を加味して、今回の実験では X 線エネルギーは 21 keV を使用して実験を行った。

実験結果とシミュレーション結果

実験によって得られた散漫散乱パターンを Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) が Si (111) 単結晶試料から、Fig. 2 (b) が Si (100) 単結晶試料から得られたパターンである。パターンの中央部にみられる丸い影と、その下に伸びる影はビームストップとそれを支える支柱によるものである。

TDS は 1940 年代から報告があり [8-10]、実験室光源と 0 次元検出器スキャンで散漫散乱の分布を得ており、数日を要する実験であった。本実験では放射光源で 2 次元検出器を用いており、Fig. 2 に示した 2 次元の TDS パターンの測定時間は 10 秒であり、0 次元検出器を使う実験に比べ、3~4 桁の測定時間が短縮された。また、結果は示していないが、露光時間 1 秒以下でも良好なパターンを得ることが確認できている。

(a) の Si (111) 結晶から得られたパターンは中央に 6 つの足を持つ星型形状を有することが特徴であり、その周りを比較的明るい輝点を頂点に持つ 3 つの三角形が囲んでおり、3 回対称性を持っていると考えられる。これ

は、Si (111) 面の六角形の対称性に対応していると考えられる。それに対し、(b) の Si (100) から得られたパターンは中央に正方形の 4 つの頂点を切り落としたようなパターンが現れており、2 回対称性を示していると考えられ、この結果も Si (100) 面の 2 回対称性に対応している。

通常の X 回折実験は主に結晶格子間隔を調べるために行われ、入射 X 線と回折 X 線のなす角と結晶格子間隔はブラッグ式

($2d\sin\theta=n\lambda$; 式 (1) (2) の変形で求められる。) で明確に関係づけられる。それに対して、TDS では、一般的に明確な反射線は観測されず、散漫散乱の名前の通りピーク位置のはっきりとしない不明瞭な散乱線が広い空間にわたって観測されることがこの結果からよくわかる。フォノンについて必要な情報は波数空間上の分散関係とモード（光学フォノン、音響フォノン、それぞれの縦波、横波）であるが、特に熱伝導率と結びつける場合は低振動数の音響フォノンの分散が重要になる。実験的に得られたパターンの形状や強度から直接的にそれらの情報を得ることは難しく、フォノンの分散を仮定したシミュレーションと比較してそれらの情報を求めることが必要となる。次に、シミュレーション結果について述べる。

シミュレーションプログラムは Python を用いて作成し、Phonopy[11]と呼ばれるフォノン計算ライブラリーを用いている。シミュレーションではダイヤモンド構造 Si を仮定し、先に導出した式をプログラムに合うように一部変形して用いた。Fig. 3 に、作成したシミュ

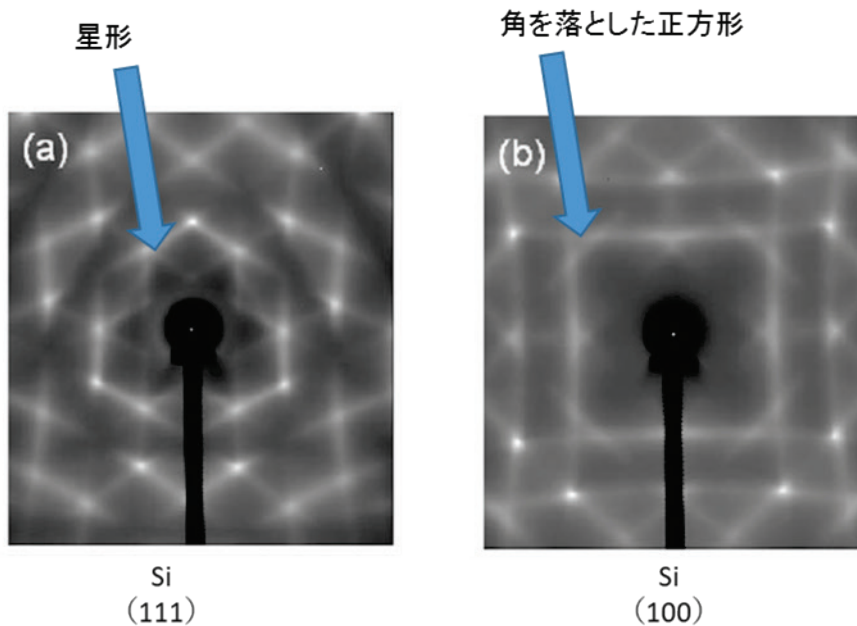


Fig. 2. Results of 2D TDS experiments (a)Si(111) and (b)Si(100)

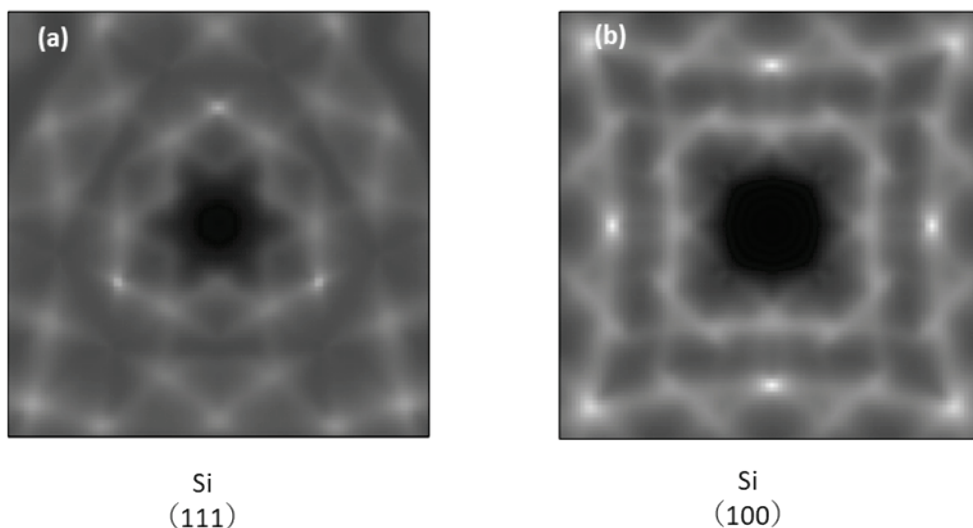


Fig. 3. Results of TDS simulation for (a)Si(111) and (b)Si(100).

レーションプログラムによって得られた散漫散乱パターンを示す。この場合も、実験と同様にモデルを変えることにより Si (111) と Si (100) のそれぞれから得られるパターンを求めている。

Fig. 2 に示した TDS の実験結果と Fig. 3 に示したシミュレーションの結果を比較すると、Si (111) でも Si (100) の場合も実験結果をよく再現していることが確認でき、散漫散乱により十分にフォノン分散評価可能であることが示された。

シミュレーションでは温度を変えた場合の散漫散乱パターンも検討可能であり、その挙動を調べた。その結果を、Fig. 4 に示す。通常の X 線回折 (XRD) では温度を上げると回折線が弱くなり、下げると強くなるのが一般的に知られている。TDS シミュレーション結果では XRD とは逆に、温度を上げた場合は散漫散乱パターンが強くなり、温度を下げた場合は得られる散漫散乱パターンが弱くなることを確認できる。これは、XRD では格子点上にある原子による散乱を見ている

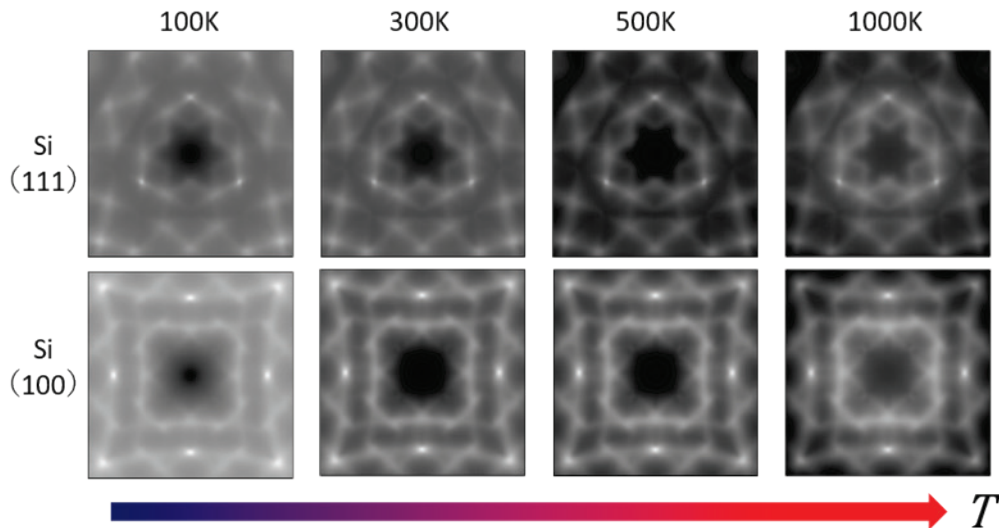


Fig. 4. Temperature dependence of TDS simulation.
Upper; Si(111), Lower; Si(100).

が、温度を上げることは格子が振動することであり、原子の位置が定まらなくなるためにXRDのピーク強度はブロードになる。一方、温度を下げると、格子振動は小さくなり、原子の位置が一定に近づくためピークはシャープになる。これに対して、TDSでは振動そのものを量子化したフォノンによる散乱を観測しているため、温度を上げることはフォノンによる散乱が増えることに相当して、信号が強くなり、逆に温度を下げることはフォノンによる散乱が減ることに対応するため、信号が弱くなる。

以上、本研究により、BL16XUにおけるTDS実験とシミュレーションの組み合わせにより、ごく簡単な系のフォノン分散状態評価が可能であることが示された。

今後の課題

現状は原理検証であり、今後、本格的に実試料評価を行うためには①実験結果とシミュレーション結果の高精度フィッティングによるフォノン分散状態の抽出、②薄膜試料への適用が可能な反射配置でのTDS評価系の適用、③本研究で示した単一元素物質(Si)から2元、3元系化合物への適用などの技術開発が必要であり、今後実験・研究計画を立案・遂行していく考えである。

参考文献

- [1] 河合素直 監修、工場の低温排熱発電と排熱利用技術 ～100度以下の排熱有効利用：バイナリー発電技術～サイエンス&テクノロジー社 2011.
- [2] 梶川武信 監修、熱電変換技術ハンドブック NTS社 2008.
- [3] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 83, 3317 (1999).
- [4] M. Schwoerer-Bohning, A. T. Macrander, and D. A. Arms, Phys. Rev. Lett. 80, 5572 (1998).
- [5] 寺内暉 物質の構造と揺らぎ 微視的マテリアルサイエンス入門 丸善 1987.
- [6] カリティ 松村源太郎訳 新版X線回折要論 アグネ承風社 1980.
- [7] 例えば SPring-8 BL35XUなどで実験は可能; H. Uchiyama et al, Phys. Rev. Lett. 120, 235901 (2018)
- [8] P. Olmer, Acta Cryst. 1, 57 (1948).
- [9] H. Curien, Acta Cryst. 5, 393 (1952).
- [10] R. E. Joynson, Phys. Rev. 94, 851 (1954).
- [11] <https://atztogo.github.io/phonopy/>

2016A5400, 2016B5400, 2017A5400
2017B5400, 2018A5400

BL16B2

オペランド・トポグラフィー法を用いた SiC MOSFET 積層欠陥の リアルタイム観察の試み Real-time Observation of Stacking Faults in SiC MOSFET Using Operando X-ray Topography

米山 明男, 小西 くみこ, 藤田 隆誠, 島 明生
Akio Yoneyama, Kumiko Konishi, Ryusei Fujita, Akio Shima

株式会社日立製作所
Hitachi Co. Ltd.

オペランド・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥のリアルタイム観察を試みた。オペランド・トポグラフィー法は、従来の X 線フィルムや原子核乾板に替えて高精細かつ高速な X 線カメラを用いることで連続的にトポグラフィー像を取得する方法で、結晶欠陥や転位をリアルタイムで観察することができる。本研究では、積層欠陥をコントラスト良く観察可能な SiC(0-2210)面の回折を対象として、デバイス動作に伴う変化の可視化を試みた。BL16B2にて 10 keV の放射光を用いて試用観察した結果、デバイスの動作に伴い拡張する積層欠陥の様子を時間分解能 1 秒で初めて画像化することに成功した。

キーワード：トポグラフィー, SiC, デバイス, オペランド, リアルタイム観察

背景と研究目的

炭化ケイ素（以下 SiC）はその優れた電気特性から、パワーデバイスの次世代材料として注目されている。しかし、らせん転位や基底面転位など多くの結晶欠陥が残存し、デバイスの性能に大きな影響を及ぼしている。このうち、基底面転位から発生する積層欠陥はデバイスの動作に伴って徐々に拡張し、最終的には性能低下を引き起こす。このため、信頼性確保の観点から、その抑制は極めて重要である。

トポグラフィー法は結晶による X 線の回折現象を利用して、結晶の転位や欠陥などを高い感度で検出する方法であり、SiC やシリコンだけでなくダイヤモンドや窒化ガリウムなどの結晶評価に広く利用されている。一般的な転位のサイズは数 μm 程度と非常に微小である一方で、検査対象となるウェハーやデバイスの大きさは数 mm 角から数インチになるため、高空間分解能かつ大視野の撮像が必要

で、通常は X 線フィルムや原子核乾板が利用されている。このため、静的な観察に限定されていた。

エピタキシャル層の厚さに依存するが、積層欠陥のサイズ（横幅）は通常サブ mm 程度であり、初期状態の詳細な観察を除けば、X 線画像検出器でも十分に観察することができる。そこで、本研究ではファイバーカップリング型の高感度・高精細な画像検出器を用いて、デバイスの動作に伴い拡張する積層欠陥のリアルタイム観察を試みた。以下、オペランド・トポグラフィー観察系、各計測結果、及び拡張速度などを数値解析した結果について報告する。

オペランド・トポグラフィー観察系

BL16B2におけるオペランド・トポグラフィー系の装置構成をFig. 1に示す。本装置は試料位置決め機構、X線画像検出器、試料冷却機構、デバイス動作電源から主に構成されてい

る。本装置では二結晶分光器により単色化したX線を、Qスリットにより試料サイズ程度に成形し、試料に入射している。そして、試料で回折されたX線は2θアームに取り付けられたX線画像検出器で検出している。

X線画像検出器(Andor製Zyla HF)は、蛍光体(厚さ100 μmのCsI)、オプティカル・ファイバー、及び可視光用sCMOSから構成されており、入射したX線を蛍光体により可視光に変換し、ファイバーによりsCMOSに伝送して検出している。オプティカル・ファイバーのテーパー比は1:1、sCMOSの画素サイズは6.5 μm、画素数2560x2160であり、観察視野は16.6 mmx13.5 mmとなる。また、デバイス動作時の温度上昇を抑え、安定した計測を実現するために、デバイスは水冷した金属ブロックに固定した。

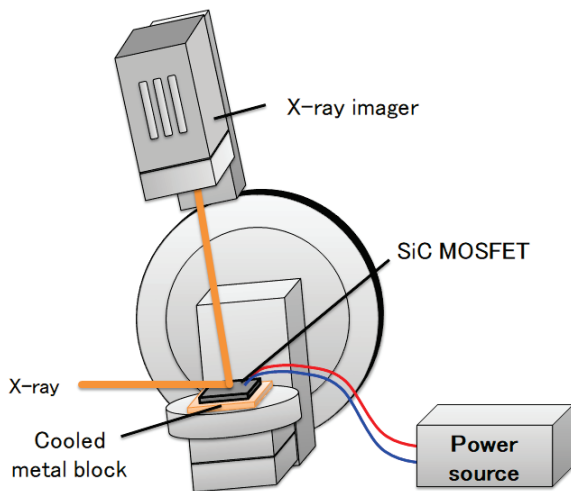


Fig. 1. Schematic view of operand topography system using X-ray imager.

測定条件及び観察

本研究の観察対象である積層欠陥は、従来から一般に利用されている SiC(11-28)面の回折では、線状になって現れる。このために、ノイズに弱く、識別が非常に難しいという問題があった (Fig. 2 左図)。そこで、積層欠陥が面となって現れる SiC(0-2210)面を新たに採用した (Fig. 2 右図) [1]。両者を比較すると SiC(0-2210)面では積層欠陥が帯になってはっきりと現れていることがわかる。なお、入射 X 線のエネルギーが 10 keV の場合、

Si(0-2210)の入射角は 17.4 度、反射角は 83.6 度 (いずれも計算値) となる。

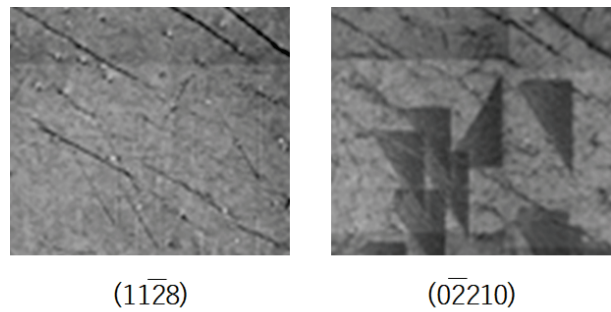


Fig. 2. Topographic image of SiC(11-28) (left) and SiC(0-2210) (right).

デバイスの動作前後に露光時間 10 秒で取得したトポグラフィ像を Fig. 3 に示す。(a) が動作前、(b) が動作後であり、帯となって現れる積層欠陥を (b) では多数検出できている。これにより、X 線画像検出器を用いた本計測系でも積層欠陥を高精細に検出可能であることがわかる。

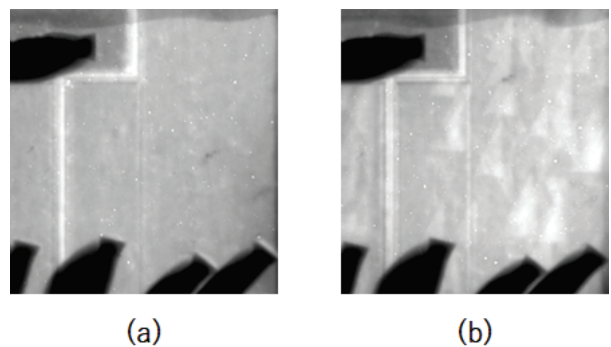


Fig. 3. Topographic images obtained before (a) and after (b) operation of SiC MOSFET.

Fig. 4 にはデバイス動作中のリアルタイム観察結果を示す[2]。なお、各画像の計測時間は 1 枚/秒であるが、表示の関係上 80 秒毎の画像を表示している。また、各像の下の時間はデバイス動作後の経過時間を示している。この結果から、動作に伴い積層欠陥が徐々に拡張する様子を初めて可視化することに成功したことがわかる。

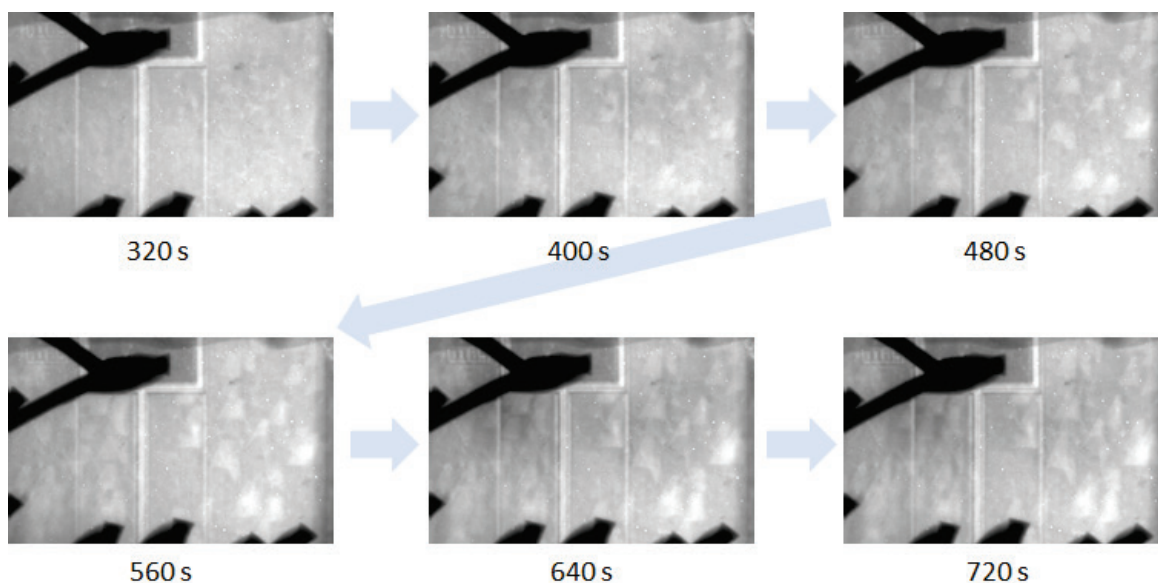


Fig. 4. Time-resolved topographic images of operating SiC MOSFET.

Fig. 5にはトポグラフィー像内に示した赤、青、及び緑色の領域における回折 X 線強度の時間的な変化を解析した結果を示す。横軸が時間(秒)、縦軸が相対的な X 線強度である。この結果から領域毎にその振る舞いが大きく異なり、赤色の領域では一気に拡張するのに対して、青色の領域では1時間近い長時間に渡って少しずつ拡張していくことがわかる。また、緑色の領域では一時的に拡張が停止した後、再度拡張が生じており2段階になっていることもわかる。

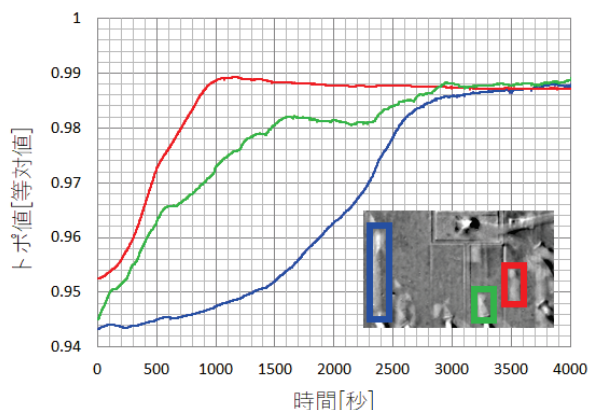


Fig. 5. Time chart of X-ray intensities of each region shown in topographic image.

Fig. 6 (a)に示すように、連続的に取得した各トポグラフィー像のある特定位置において、

縦方向のラインプロファイルを抽出して横方向に経時的に並べた像(トポチャート)を Fig. 6 (b)に示す。横軸が時間、縦軸が回折 X 線の強度であり、白は積層欠陥が発生している領域で、黒は正常な領域である。時間の経過に伴って欠陥が少しずつ広がるために、三角形となって現れており、斜辺の傾きが急なほど欠陥の拡張速度が速いことを意味している。また、Fig. 5 と異なり、本チャートでは拡張する方向も確認することができる。

Fig. 6 (b)からは、本計測ではデバイス動作を開始後約 500 秒まではいろいろな欠陥が発生して広がるが、その後は安定して新たな欠陥は発生しないこと、また、動作開始後 100~200 秒してから発生する欠陥も多数存在すること、さらに多重に発生している領域(おそらく深さは異なる)もあることなどがわかる。

まとめと今後の課題

新たに開発したオペランド・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥をリアルタイムで初めて観察することに成功した。時間分解能は約 1 秒であり、欠陥の観察には十分であった。また、トポチャートにより、拡張速度等を定量的に解析可能なことがわかった。

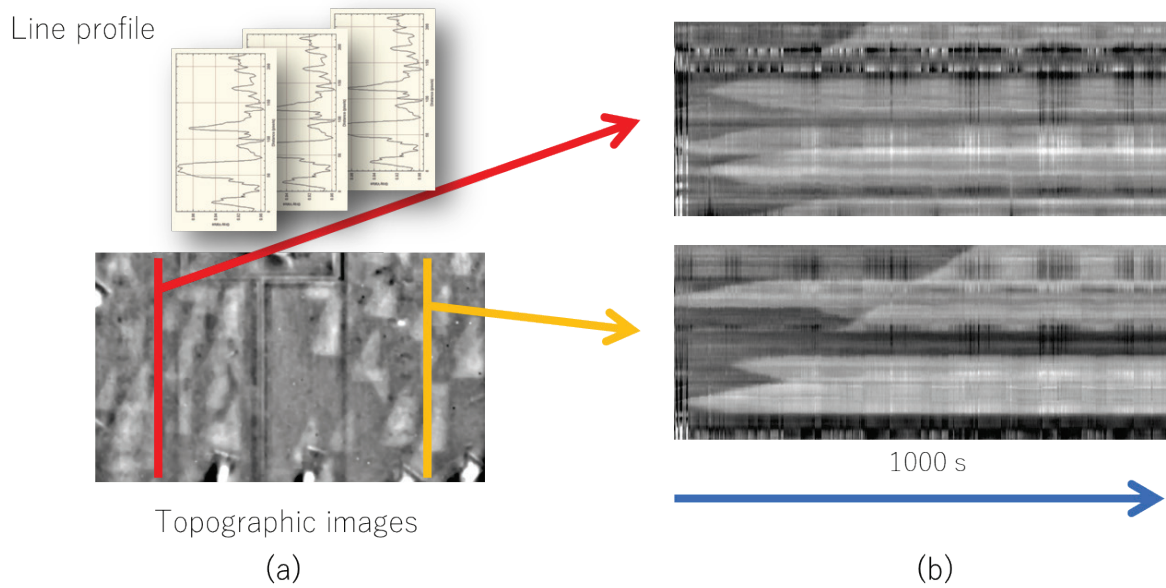


Fig. 6. Topographic chart (Topo-chart; stacked line profile) of operating SiC MOSFET.

今後は各種のパワーデバイスを対象として、電圧や電流と、拡張速度との関係評価を進めると同時に、積層欠陥の起点となる基底面転位との関連について、通常の高空間分解能なトポグラフィーによる転位観察や、X線顕微鏡を用いた元素マッピング[3]などと併用して進める予定である。

参考文献

- [1] 小西くみ子、米山明男、藤田隆誠、島明生、第17回サンビーム研究発表会、S-05
- [2] K. Konishi, R. Fujita, A. Yoneyama, and A. Shima, 12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2018), TU.P.ED5.
- [3] 米山明男、横山夏樹、山田廉一、第17回サンビーム研究発表会、S-06

強誘電体メモリの下部電極改良による量産性向上とメカニズム解明 Improvement of Mass Productivity by Improvement of Bottom Electrode for Ferroelectric Random Access Memory

野村 健二¹, 王文生², 山口 秀史¹, 中村 亘², 恵下 隆^{2,3}, 小澤 聡一郎²,
高井 一章², 三原 智², 彦坂 幸信², 濱田 誠², 児島 学², 片岡 祐治¹
Kenji Nomura¹, Wensheng Wang², Hideshi Yamaguchi¹, Ko Nakamura², Takashi Eshita^{2,3},
Soichiro Ozawa², Kazuaki Takai², Satoru Mihara², Yukinobu Hikosaka², Makoto Hamada²,
Manabu Kojima² and Yuji Kataoka¹

¹株式会社富士通研究所, ²富士通セミコンダクター株式会社, ³和歌山大学
¹Fujitsu Laboratories Ltd., ²Fujitsu Semiconductor Ltd., ³Wakayama University

強誘電体メモリの開発において、下部電極を業界標準 Pt/Ti から Pt/AlO_x に改良することで、結晶化アニール時のプロセスマージンが狭い課題を解決し量産性を向上することに成功した。さらに、メカニズム解明を試みた結果、「下部電極 Pt/AlO_x の PbO_x 拡散防止機能により、結晶成長の初期段階において Pt 表面近傍に十分な PbO_x が保持され、ペロブスカイト相が安定化されることで準安定パイロクロア相から安定ペロブスカイト相への相転移が促進され、下部電極近傍からの配向 PLZT の結晶成長速度が向上したことにより膜表面のランダム PLZT の形成が阻害され、結果として、結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性が向上した」ことが明らかになった。

キーワード：強誘電体メモリ，FRAM，PLZT，下部電極，X線回折

背景と研究目的

低消費電力、高速書き換え、多書き換え回数といった優れた特徴を備えた強誘電体メモリ（FRAM: Ferroelectric Random Access Memory）[1]は、スマートカードや認証デバイスに加えて、近年注目されているモノのインターネット（IoT: Internet of Things）市場向けへの利用拡大が進んでいる。富士通グループでは1999年に世界に先駆けてFRAMの量産を開始し、設計寸法0.18 μm、動作電圧1.8 V、集積度8 Mbの製品化に成功している[2]。

これまでに我々は、強誘電体ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛（PLZT: La-doped Pb(Zr,Ti)O₃）の結晶化アニール時の Ar/O₂ 雰囲気をもっと最適な O₂; 2%にすることで、分極特性の向上を通じて製造歩留りが大きく向上することを見出している[3]。しかし、高い製造歩留りとなる O₂ 濃度は O₂; 2%近傍のみであり、狭いプロセスマージンが量産における課題と

なっていた。

そこで今回、FRAM製造時のプロセスマージンを拡大して量産性を向上すること、さらに、そのメカニズムを解明することを試みた。その結果、下部電極を業界標準 Pt/Ti から Pt/AlO_x に改良することで、プロセスマージンが大きく拡大することを見出した[4]。さらに、X線回折法（XRD: X-ray Diffraction）を用いて結晶成長過程を観測し、硬 X線光電子分光法（HAXPES: Hard X-ray Photoemission Spectroscopy）及び二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）を用いて原子拡散を調べた結果、プロセスマージン拡大のメカニズム解明に至った[4]。

実験

本実験で使用したサンプルの膜構造をFig. 1に示す。SiO₂/Si基板上に、下部電極としてPt/TiあるいはPt/AlO_xを成膜した。さらに、高

周波スパッタリング法でPLZTを成膜した。PLZTの組成は、Zr/Ti比が0.4/0.6で、La添加量は2.0mol%である。



Fig. 1. Schematic drawing of the deposited layer sequence.

アモルファスPLZT膜を結晶化するために、Table 1に示したAr/O₂雰囲気において600°Cでアニールを行った。また、PLZTや下部電極等の拡散の影響を調べるために、一部のサンプルでは、下部電極Pt成膜後にTable 2に示した雰囲気において650°Cでアニールを行った。

Table 1. Bottom electrode and O₂ content in PLZT-post deposition annealing (PDA) for each specimen.

| Specimen | Bottom electrode | O ₂ content (%) |
|----------|---------------------|----------------------------|
| 1 | Pt/Ti | 0 |
| 2 | | 0.25 |
| 3 | | 2 |
| 4 | | 50 |
| 5 | | 100 |
| 6 | Pt/AlO _x | 0 |
| 7 | | 0.25 |
| 8 | | 2 |
| 9 | | 50 |
| 10 | | 100 |

Table 2. Bottom electrode and atmosphere in Pt-PDA for each specimen.

| Specimen | Bottom electrode | Pt-PDA atmosphere |
|----------|---------------------|-------------------|
| A | Pt/Ti | — |
| B | | Ar |
| C | Pt/AlO _x | — |
| D | | Ar |
| E | | O ₂ |

放射光測定（XRD及びHAXPES測定）は、Spring-8のビームラインBL16XUで実施した。XRD測定では、Huber社製8軸X線回折装置を使用した。X線のエネルギーは20 keVを選択し、検出器には2次元検出器PILATUS 100kを

用いた。カメラ長は約1150 mmである。HAXPES測定では、Scienta Omicron社製のR4000光電子アナライザを使用した。X線のエネルギーは約8 keVを選択し、光電子取り出し角は85°（入射角は5°）で測定を実施した。SIMS測定には、CAMECA 4550を利用した。1次イオンには5 keV（Cs⁺）を用いた。

結果および考察

製造歩留りと関連するPLZT表面に形成されるランダム成分について、PLZT{110}回折ピークを用いて測定し、下部電極Pt/TiとPt/AlO_xで比較した結果をFig. 2に示す。業界標準Pt/Tiにおいては、O₂; 2%近傍の僅かな領域のみにおいて、PLZT表面のランダム成分が抑制されている。一方、Pt/AlO_xにおいては、O₂; 2~50%の広い領域において、ランダム成分が抑制されている。本結果は、下部電極Pt/AlO_xを用いることで結晶化アニール時のプロセスマージンが拡大し、量産性を向上させることが可能なことを示している。

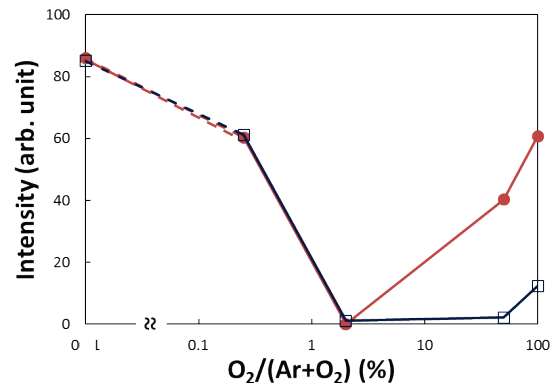


Fig. 2. XRD intensities of PLZT {110} from PLZT film on Pt/Ti (specimens 1-5 in Table 1, red circles) and Pt/AlO_x (specimens 6-10 in Table 1, blue squares) bottom electrodes as a function of O₂ content in PLZT-PDA.

下部電極Pt/AlO_xを用いることでプロセスマージンが拡大する理由を明らかにするために、下部電極Pt/TiとPt/AlO_xでランダム成分量に違いが観測されているO₂; 50%において、PLZTの結晶成長過程の観測を行った。Fig. 3(a)は準安定パイロクロア相の{222}回折ピークの結果、Fig. 3(b)は安定ペロブスカイト相のランダム成分をPLZT{110}回折ピークで測定した結果、Fig. 3(c)は安定ペロブスカイ

ト相の配向成分を PLZT {111} 回折ピークで測定した結果を示す。パイロクロア相の減少に伴いペロブスカイト相が増加していることから、パイロクロアからペロブスカイトへと相転移していることが分かる。配向成分に着目すると (Fig. 3(c))、下部電極 Pt/Ti では 10 秒時点において、ペロブスカイト化は観測されていない。それに対して、下部電極 Pt/AlO_x では、既にペロブスカイト化が進んでいる。本結果は、下部電極 Pt/Ti よりも Pt/AlO_x の方が、PLZT 配向成分のペロブスカイト化が速いことを示している。一方、PLZT 表面のランダム成分に着目すると (Fig. 3(b))、どちらの下部電極上の PLZT においても 10~30 秒でペロブスカイト化が進んでおり、ペロブスカイト化の速度に下部電極依存は見られない。即ち、下部電極 Pt/AlO_x では、下部電極から成長する配向成分のペロブスカイト化が速くなった結果として、PLZT 表面のランダム成分の形成が抑制されていることが分かる。

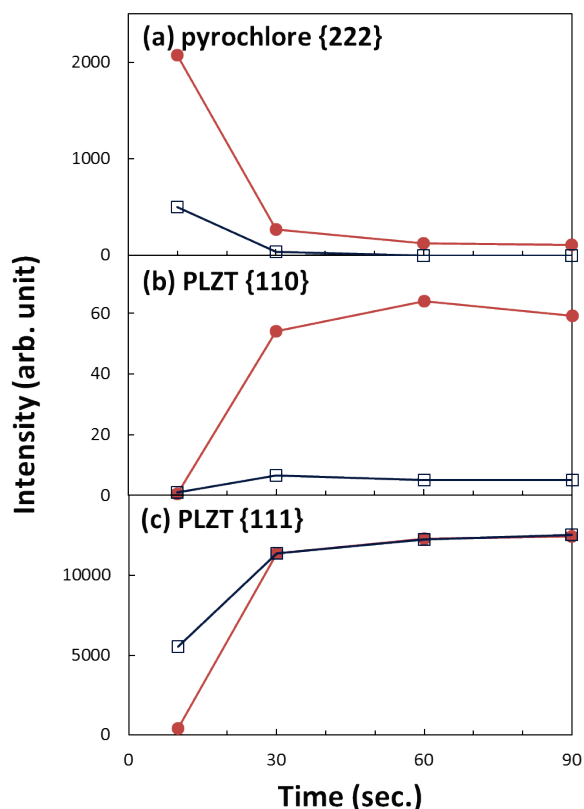


Fig. 3. Temporal changes in XRD intensity during PLZT-PDA of (a) pyrochlore {222}, (b) PLZT {110}, and (c) PLZT {111} from specimens 4 (PLZT on Pt/Ti, red circles) and 9 (PLZT on Pt/AlO_x, blue squares).

下部電極 Pt/Ti と Pt/AlO_x では、どちらも同じ Pt 上から PLZT が結晶成長しているにも係らず、Pt/AlO_x 上の PLZT のペロブスカイト化の方が速い。その理由として、Pt 表面の核の影響が考えられる。パイロクロアからペロブスカイトの相転移における活性化エネルギーは、核形成では 441 kJ/mol、核成長では 112 kJ/mol であることが知られている[5]。即ち、下部電極 Pt/AlO_x では、Pt 表面に拡散した原子が結晶成長の核として機能している可能性が考えられる。そこで、HAXPES を用いて、Pt 表面に拡散した原子を調べた。まず、拡散原子を検出し易くするために、Pt 成膜後にアニールすることで拡散を促進させたサンプルを準備し、Pt 表面にどのような原子が拡散し得るかについて調べた。Table 2 に示した 5 サンプルを調査し、代表的な 2 つのサンプル(D, E) の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)は Al 1s、Fig. 4(b)は Si 1s の結果である。下地層 AlO_x からの Al の拡散は観測されない。一方、基板 SiO₂/Si からの Si については、Ar 雰囲気では拡散しないが O₂ 雰囲気では拡散する。従って、下部電極 Pt/AlO_x において、Pt 表面に拡散して結晶成長の核として機能し得る原子は、Si のみであることが分かった。

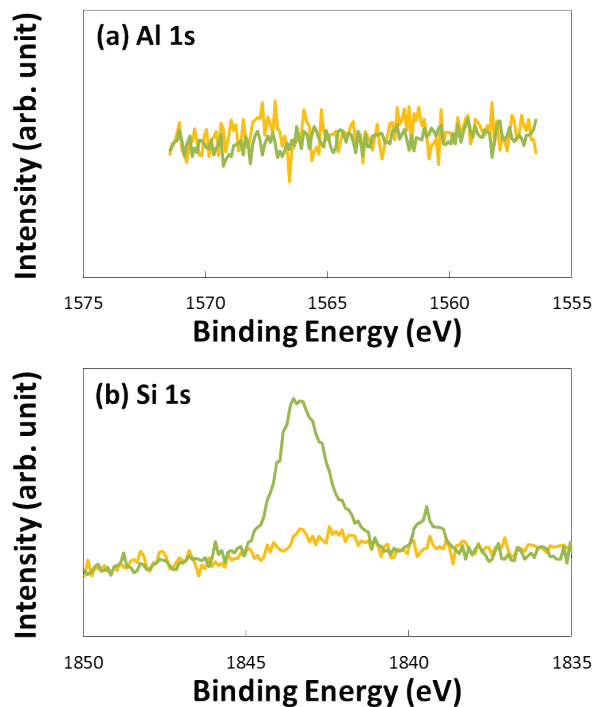


Fig. 4. HAXPES spectra of (a) Al 1s and (b) Si 1s from specimens D (Pt-PDA; Ar, yellow line) and E (Pt-PDA; O₂, green line) without PLZT.

Siの核としての効果を調べるために、Fig. 4で使用した2サンプル(Pt表面にSiが拡散したサンプルと拡散していないサンプル)にPLZTを成膜し、Fig. 3と同様の方法で結晶成長過程の観測を行った。結果をFig. 5に示す。Siの有無により結晶成長速度に違いは見られないことから、Siは結晶成長の核として機能しないことが分かった。即ち、Fig. 3で示した下部電極Pt/TiとPt/AlO_xにおける配向成分のペロブスカイト化の速度の違いは、Pt表面の核に起因しないと考えられる。

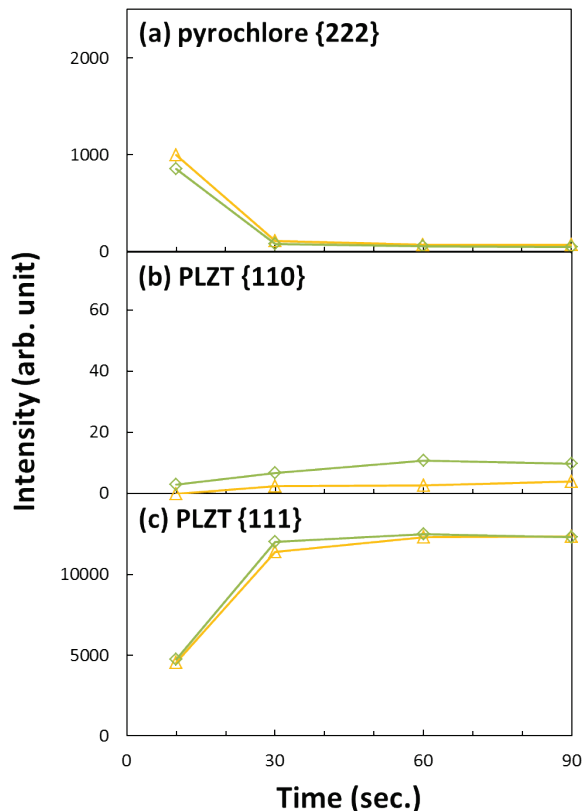


Fig. 5. Temporal changes in XRD intensity during PLZT-PDA of (a) pyrochlore {222}, (b) PLZT {110}, and (c) PLZT {111} from specimens D (Pt-PDA; Ar, yellow triangles) and E (Pt-PDA; O₂, green diamonds).

そこで我々は、下部電極Pt/TiとPt/AlO_xにおけるペロブスカイト化の速度差の原因として、結晶成長過程の初期段階におけるPLZTから下層への原子拡散を疑った。Fig. 6は、下部電極Pt/Ti (Fig. 6(a))とPt/AlO_x (Fig. 6(b))における原子拡散をSIMSで比較した結果である。下部電極Pt/Tiでは、PLZTからPbO_xが拡散しているのに対して、下部電極Pt/AlO_x

では、PbO_xの拡散が抑制されている。即ち、下部電極Pt/AlO_xのAlO_x層はPbO_xの拡散防止層として機能していることが分かる。

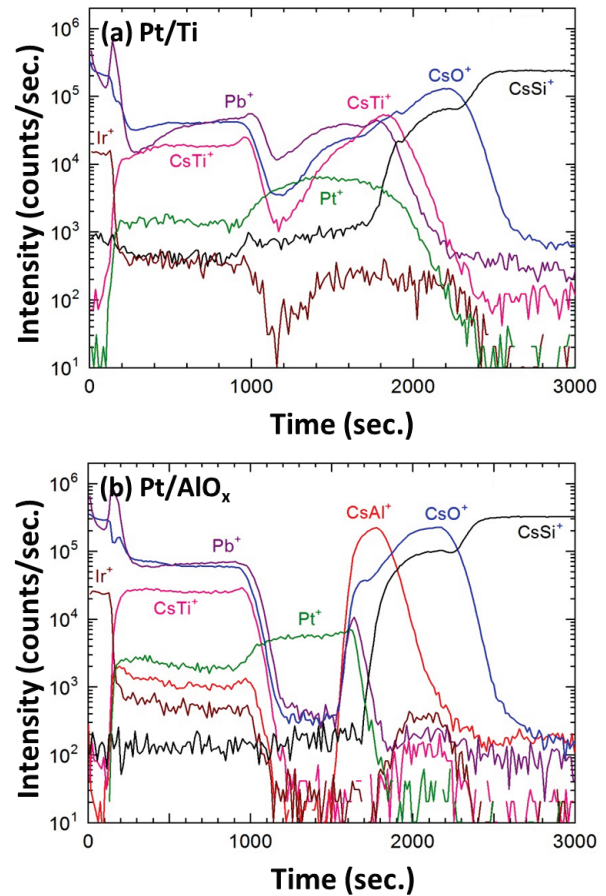


Fig. 6. SIMS depth profiles in positive mode for specimens (a) A (Pt/Ti) and (b) C (Pt/AlO_x) with the 50-nm-thick IrO₂ top electrode / PLZT.

強誘電体PLZTでは、PbO_xが不足するとパイロクロア相が析出し易いことが知られている[6,7]。本事実、Fig. 7に示したように、PbO_xはパイロクロアからペロブスカイトへの相転移の障壁を低下させ、ペロブスカイト化の促進に寄与することを示唆する。下部電極Pt/Tiでは、結晶成長の初期段階において、PbO_xがPLZTから下層へと拡散することでPbO_xが不足し、障壁を超えるためにより多くの時間を必要としていると考えられる。それに対して、下部電極Pt/AlO_xでは、結晶成長の初期段階において、下地層AlO_x層のPbO_x拡散防止効果により、Pt表面近傍に十分なPbO_xが保持され、配向成分のペロブスカイト化が促進されることで、PLZT表面のランダム成分の形成が抑制され、その結果として、

プロセスマージンの大幅な拡大に繋がったと考えられる[4]。

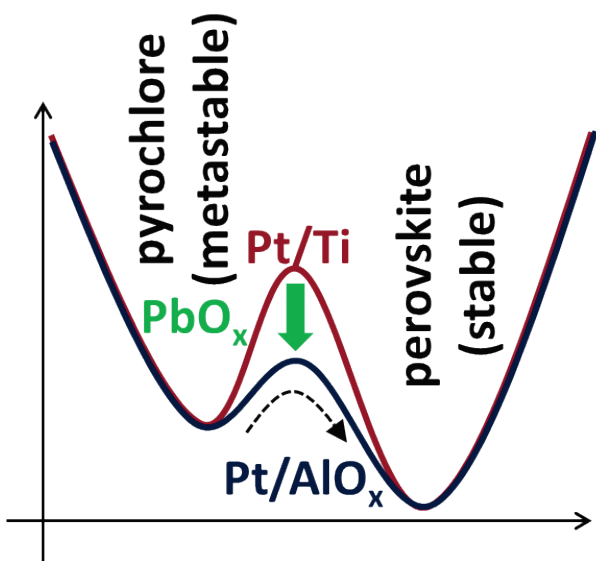


Fig. 7. Schematic drawing of the phase transition from the metastable pyrochlore phase to the perovskite phase in PLZT on Pt/Ti (purple line) and Pt/AIO_x (blue line) bottom electrodes.

下地層 AIO_x が PbO_x の拡散防止効果を有する理由としては、PLZT の結晶化温度（～600℃）程度では結晶化せずにアモルファスを維持していることが考えられる。これによって、PbO_x の粒界拡散を抑制出来ていると推察される。さらに、Fig. 4 に示したように、AIO_x の Al は拡散せず安定的な膜であることから、Pt や PLZT との相互拡散が抑制されていることも一因として考えられる。

参考文献

- [1] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer, Heidelberg, 2000) Springer Series in Advanced Microelectronics, Vol. 3, Chap. 2.
- [2] T. Eshita, W. Wang, K. Nakamura, S. Ozawa, Y. Okita, S. Mihara, Y. Hikosaka, H. Saito, J. Watanabe, K. Inoue, H. Yamaguchi, and K. Nomura: *J. Phys. Sci. Appl.* **5**, 29 (2015).
- [3] W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PF14 (2017).

- [4] K. Nomura, W. Wang, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, M. Kojima, and Y. Kataoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UF01 (2018).
- [5] C. K. Kwok and S. B. Desu, *Ceram. Trans.* **25**, 73 (1992).
- [6] H. Fujita, S. Goto, M. Sakashita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, and Y. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 7035 (2000).
- [7] S. B. Desu and C. K. Kwok, U.S. Patent 5817170 (1998).

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析 Crystal Truncation Rod Analysis of the Silicon Interface Structure Induced by Low-energy Oxygen Ion Beam Bombardment

土井 修一, 片岡 祐治
Shuuichi Doi, Yuji Kataoka

株式会社富士通研究所
Fujitsu Laboratories Ltd.

イオンビーム照射で誘起される表面のリップル構造形成に与える非晶質/結晶界面構造の影響を Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して調査した。O₂⁺ビームを Si(001)単結晶表面に照射した試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布を解析した結果、リップル形成条件で照射した場合、形成条件でない場合に比べて、Si 界面に緩和量の大きい格子緩和層と厚い歪み Si 層が存在することが分かった。この特異な界面構造がリップル形成を促すような界面構造の再配置を発生させる可能性がある。

キーワード：イオンビーム照射，リップル構造，非晶質/結晶界面，界面構造，CTR 散乱

背景と研究目的

イオンビーム照射は、固体表面の物理的及び化学的状態を制御する確立された技術である。例えば、高フルエンスでの酸素イオンの照射によって、ターゲット表面を酸化層に変化させることが可能である。二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) ではこの技術を利用して、照射表面から放出される正電荷イオンの割合を高め検出下限を下げる。しかしながら、通常この技術はほぼ垂直な照射条件に限定される。一方、斜入射条件の場合、照射表面において表面ラフニングが発生し、Fig.1 に示すように自己組織化的に“リップル”が形成されることが知られている[1]。このリップルの形成メカニズムに関しては、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) や原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) による表面形状の観察[2]から、Sigmund のモデル[3]をベースに様々な理論が提案されているが、現在でも完全には解明されていない。近年、パターンダイナミクスの枠組みにおいて非晶質(a-Si)/結晶(c-Si)界面がリップル形成に関連しているというモデルが提案され[4]、

最表面のリップルの形成は非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れによって誘起された a-Si/c-Si 界面の再配置の結果であることが示唆されている。本研究では、結晶界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用し、イオンビーム照射に伴う a-Si/c-Si 界面の構造変化がリップルの形成とどのように関連しているか調査した。

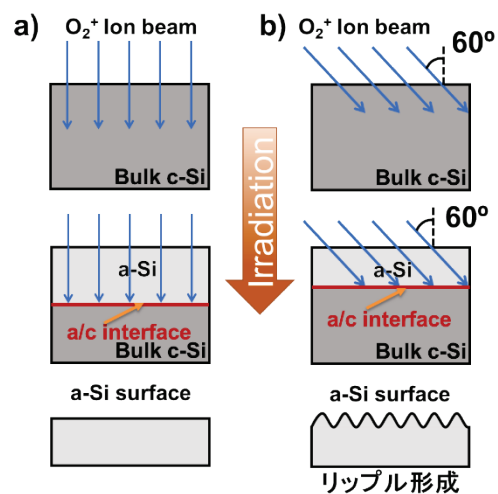


Fig. 1. Schematic view of ion beam-induced surface ripples. a) Surface normal incidence condition, b) oblique incidence condition.

試料

イオンビーム照射試料は、単結晶の Si(001) 表面に 5 keV の O_2^+ イオンビームを Fig.1 の幾何学的条件に示した通り、表面垂直方向に対して 0° (表面垂直入射条件: 5 keV $O_2^+@0^\circ$) 及び 60° (斜入射条件: 5 keV $O_2^+@60^\circ$) の入射角度で照射してそれぞれ作製した。その際、 O_2^+ ビームをビーム軸に垂直な面内の $1000 \times 1000 \mu m^2$ の領域でラスタースキャンするとともに、ビームカレントが $1 \mu A$ となるように制御した。さらに、 $^{30}Si^+$ のシグナルを照射時の変化を検出するためにモニタリングし、表面ラフニングが発生して実際にリップルが形成されることによって $^{30}Si^+$ シグナルが変化する前に O_2^+ ビームの照射を止めた。また比較用として、Si(001) 自然酸化膜付き試料 (native oxide)、及び自然酸化膜を除去後 1 nm の厚さの熱酸化膜を製膜した試料 (thermal oxide) を準備した。

実験

X線ビームを $200 \times 200 \mu m^2$ サイズにスリット整形した後、試料の O_2^+ ビーム照射領域に選択的に放射光 X 線を照射し、Si(111) ブラッグ反射から Si(001) 表面垂直方向に伸びる Si(11L) CTR 散乱を測定した。CTR 散乱の測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波長を 1.16 \AA とした。また測定時、Si(111) 結晶アナライザを用いて複数の L 値に対して Si(11L) ロッドを横切るようにロックングスキャンを行い、ピークプロファイルの積分強度を評価することによって CTR 散乱の強度を計測した。

結果

Fig. 2 に各試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布を示す。今回、SPring-8 BL16XU の高輝度 X 線を利用することにより、6~7 桁の幅広い強度レンジの測定データを取得できた。 $L > 1$ 領域と $L < 1$ 領域における CTR 散乱強度の減衰の速さの比較から、表面の平坦化処理を施す熱酸化膜試料のみが Si 結晶界面の凹凸が著しく小さく、イオンビーム照射試料は自然酸化膜の凹凸と大きな違いがないことが分かった。

Fig. 3 に $L > 1$ 領域と $L < 1$ 領域の CTR 散乱強度変化の違いを見やすくするために、Fig. 2 の $L = 1 + \Delta L$ と $L = 1 - \Delta L$ の強度比を用いてプロットした CTR 散乱強度の非対称性カーブを示す。CTR 散乱強度の非対称性カーブは、結晶界面の格子緩和層、格子歪み層及び格子整合した異結晶相の存在に敏感である。Fig. 3 から、イオンビーム照射試料の非対称性カーブにおいて大きなうねり構造が確認され、イオンビーム照射に伴って発生する a-Si/c-Si 界面領域に、バルク Si 結晶相の構造から変化した格子緩和層や格子歪み層が存在することが分かった。

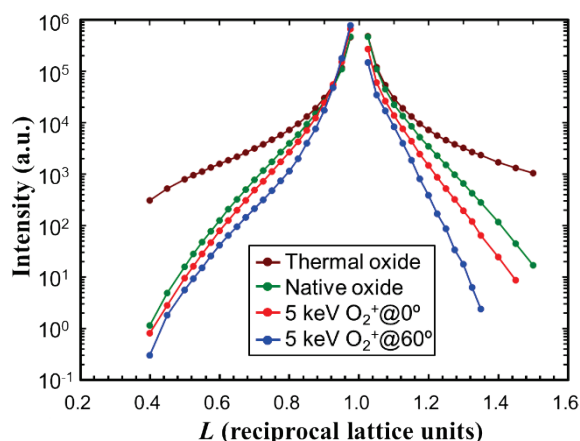


Fig. 2. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering.

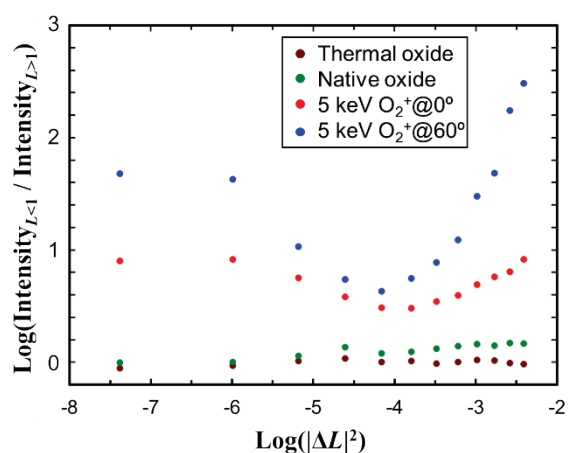


Fig. 3. Intensity asymmetry curve plot of Si(11L) CTR scattering.

結果および考察

Fig. 2 及び Fig. 3 で得た知見に基づき、観測された Si(11L) CTR 散乱の強度分布に対して以下の構造因子の式、

$$\begin{aligned}
 F_{\text{total}}(1,1,L) &\propto f_{\text{c-Si}}(1,1,L) \\
 &\cdot \left\{ \frac{1}{1 - \exp(2\pi i L)} + \exp[-2\pi i(1+U)L] \right\} \\
 &\cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_i^2 |1-L|^2) \\
 &+ n f_{\text{strained}}(1,1,kL) \\
 &\cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_s^2 |1-kL|^2).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

で表される界面構造を仮定し、解析を行った。上式(1)に対応する界面構造のモデルを Fig. 4 に示す。(1)式において、 $f_{\text{c-Si}}$ はバルクの c-Si 相の結晶構造因子を表し、a-Si/c-Si 界面における最表面の c-Si 相は格子緩和量 U を含む項による格子緩和層 (relaxed layer) を持つ。また、 f_{strained} は、格子緩和層の上に c-Si 結晶と整合性を保って存在する歪み Si 層 (strained layer) の厚みを考慮した結晶構造因子を表し、c-Si 相に対する歪み k を含む。一方、 Δp_i 及び Δp_s はそれぞれ界面/表面の凹凸を現し、 $L=1$ 及び $kL=1$ となる L から数値が離れると速やかに強度が減衰する効果を表す。

Fig. 5 に解析の結果得られた CTR 散乱強度の非対称性カーブの計算値を示す。また、Table 1 に解析の結果得られた各パラメータの数値をまとめた。自然酸化膜試料と熱酸化膜試料に関しては、歪み Si 層は不要であり、格子緩和層を考慮するだけで実験結果を再現

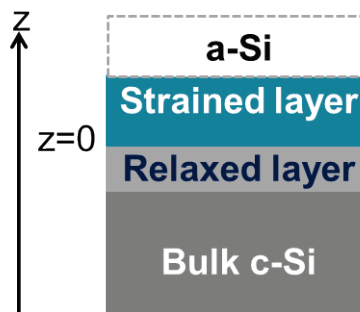


Fig. 4. Structure model of a-Si/c-Si interface for an analysis of CTR scattering.

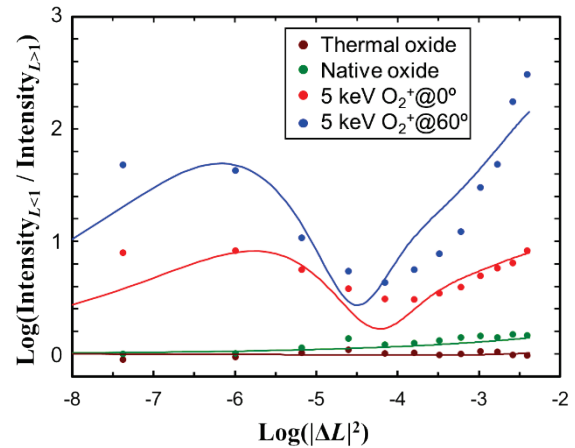


Fig. 5. Analysis result of intensity asymmetry curve of Si(11L) CTR scattering. Solid lines represent calculation curves for each sample.

することができた。一方、イオンビーム照射試料に関しては、実験結果を再現するために格子緩和層だけでなく、数格子層の厚みを持った歪み Si 層を考慮する必要がある。具体的には、表面垂直入射条件試料では a-Si/c-Si 界面に+4%程度の歪みを持った歪み Si 層が 4 格子層程度存在し、一方斜入照射条件試料では、a-Si/c-Si 界面に+3%程度の歪みを持った歪み Si 層が 6 格子層程度存在する可能性が高いことが分かった。格子緩和層においてもイオンビーム照射試料は酸化膜試料と異なっており、0°照射条件試料では+2.5%程度、60°照射条件試料では+5.0%程度という酸化膜試料に比べて大きな格子緩和が発生していることが分かった。

イオンビーム照射試料は、照射条件に関わらず a-Si/c-Si 界面に歪み Si 層が存在するが、照射条件によって歪み Si 層の厚みと歪みが異なる。このことは、今回の測定試料のイオン照射量では実際にリップル形成に至る前の

Table 1. Structural parameters obtained by analysis of Si(11L) CTR scattering.

| sample | $U(\%)$ | $\Delta p_i(\text{\AA})$ | $k(\%)$ | $\Delta p_s(\text{\AA})$ | Thickness (layer) |
|--|---------|--------------------------|---------|--------------------------|-------------------|
| Thermal oxide | -0.5 | 0.11 | --- | --- | --- |
| Native oxide | 0 | 3.37 | --- | --- | --- |
| 5 keV O ₂ ⁺ @0° | 2.5 | 2.7 | 4 | 15 | 4 |
| 5 keV O ₂ ⁺ @60° | 5 | 3.5 | 3 | 15 | 6 |

状態であるが、リップルが形成される斜入射条件とリップルが形成されない表面垂直入射条件において、すでに a-Si/c-Si 界面の結晶構造が異なっていることを意味する。Fig. 6 に今回 CTR 散乱の強度分布の解析から推測される a-Si/c-Si 界面構造の模式図を示す。歪み Si 層は O₂⁺イオンビーム照射に伴って Si 格子中に O 原子を取り込むことにより、歪んでかつ結晶性が低下した（結晶秩序が残留した）Si 結晶と考えられる。継続したイオンビーム

の照射により、このような歪み Si 結晶層は表面側から徐々に非晶質化するため表面垂直入射条件のような場合には厚く成長しない。一方、今回の解析結果から、リップル形成条件の斜入射条件では歪み Si 結晶相は表面垂直入射条件に比べて厚く形成される可能性がある。従って、このような歪み Si 結晶相の非晶質化を巻き込んだ a-Si/c-Si 界面での構造の再配置がイオンビーム照射表面でのリップル形成の起点になる可能性がある。

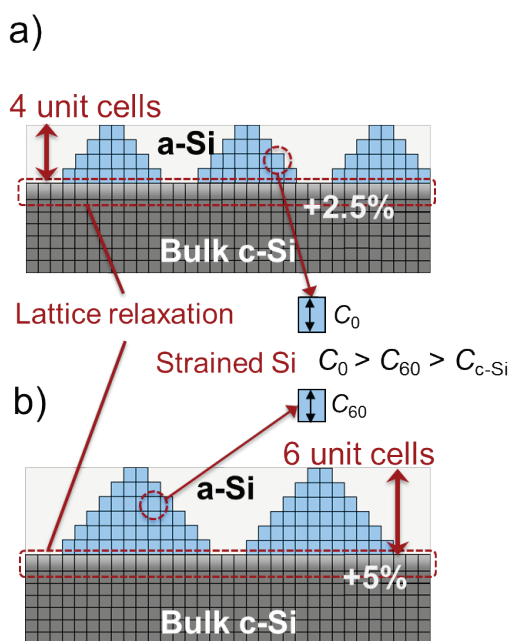


Fig. 6. Schematic view of a-Si/c-Si interface induced by O₂⁺ ion beam bombardment. a) Surface normal incidence condition, b) oblique incidence condition.

今後の課題

本報告書では O₂⁺イオンビームを照射した試料での測定を行った。今後は Ar⁺イオンビームを照射した試料でも同様の解析を行い、今回の観測結果がイオン種に因らない現象であることを検証するとともに、リップル形成のメカニズムの調査を行う。

参考文献

[1] T. Yamazaki, Y. Kotaka, T. Itani, K. Yamazaki, and Y. Kataoka, Phys. Rev. B **86**, 085438 (2012).
 [2] P. M. Bradley and J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2390 (1988).
 [3] P. Sigmund, J. Mater. Sci. **8**, 1545 (1973).
 [4] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal, Nanoscale Res. Lett. **8**, 336 (2013).

2017A5130, 2017B5130, 2018A5130

BL16XU

界面改質された SiO₂/Si 基板の界面準位の評価 Investigation on Interfacial States between Interface Modified SiO₂ Layer and Si Substrate

清井 明¹, 田中 政幸¹, 河瀬 和雅¹, 諏訪 智之², 寺本 章伸²Akira Kiyoi¹, Masayuki Tanaka¹, Kazumasa Kawase¹, Tomoyuki Suwa², Akinobu Teramoto²¹三菱電機株式会社, ²東北大学¹Mitsubishi Electric Corporation, ²Tohoku University

MOS 構造の界面準位を、SPring-8 の BL16XU の硬 X 線光電子分光を用いて評価した。試料は n 型 Si 基板上に CVD 法で SiO₂ 膜を成膜したもの、成膜後に N₂ アニール、または Ar/O₂ プラズマ処理を行い、界面を改質したものをを用いた。これら 3 種の試料に電圧を印加した状態で、Si 1s スペクトルの束縛エネルギーのシフトを測定した。伝導帯下端から 0.4 eV の範囲で界面準位の密度を定量した結果、N₂ アニールや Ar/O₂ プラズマ処理をした試料では、処理していない試料よりも界面準位が減少していることが分かった。このように、電圧印加光電子分光法を用いて、N₂ アニール等の改質処理による酸化膜/Si 基板界面の準位の低減効果を実証することができた。

キーワード：光電子分光，半導体，MOSFET，界面準位

背景と研究目的

メモリやインバータなど様々な分野で利用される MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) は、我々の生活に不可欠な半導体デバイスであり、性能を向上させるための研究開発が継続的に進められている。

MOSFET の性能向上のためには、酸化膜や酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の制御が重要であり、長年の課題となっている。

この課題を解決するために、我々は CVD (化学気相成長) 法で成膜した SiO₂ 膜を、窒素プラズマやアルゴン(Ar) プラズマで改質する方法を提案し、プラズマ改質をすると MOSFET の TDDB (酸化膜経時破壊特性) が向上することや、その原因が SiO₂ 膜の密度の向上にあることを明らかにしている[1,2]。

さらなる MOSFET の性能向上には、酸化膜の膜質に着目した解析のみならず、酸化膜と Si 基板の界面の評価も必要と考えられる。

界面を評価する方法の一つに光電子分光を用いる方法がある。これは、小林ら[3]により提案された方法で、電圧を印加しながら光電子分光を測定することで界面準位が測定される。近年では分析深さが大きい硬 X 線を用いることで、界面準位の評価がより容易に行え

るようになったとの報告もある[4]。

本報告では、電圧印加光電子分光法を用いた CVD-SiO₂/Si 基板の評価に基づき、N₂ アニール処理や Ar プラズマ処理により、酸化膜/Si 基板界面の界面準位密度が減少することを示す。

実験

用いた基板は実効ドナー濃度が約 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の n 型 Si である。この基板を洗浄した後、CVD 法で膜厚 10 nm の SiO₂ 膜を形成した試料 (as-deposited)、SiO₂ 膜を形成した後に水素雰囲気アニール処理した試料 (N₂ anneal)、SiO₂ 膜を形成した後に Ar と酸素を混合したガスでプラズマ処理した試料 (Ar/O₂ plasma) を、それぞれ準備した。

これらの試料に膜厚 10 nm のオスミウム膜で表面電極を、銀ペーストで裏面電極を形成した。次に、試料の裏面電極側に電圧を印加した状態で光電子分光測定が行えるように、試料を電圧印加用ステージに固定した。Fig. 1 に試料と配線の関係を示す。

光電子分光には BL16XU の硬 X 線光電子分光装置を用いた。励起 X 線のエネルギーを 8 keV、光電子取り出し角を 85 度に設定して、

Si 1s スペクトルを測定し、以下の手順で解析した。

界面準位の計算方法について説明する。Fig. 2 に n 型半導体のバンド図を示す。Fig. 2(a) に示すように、電圧がゼロの状態では、金属の Fermi 準位と半導体の Fermi フェルミ準位は平衡にある。Fermi 準位以下の界面準位のみ、電子で占有されている。この状態から半導体に負の電圧 V を印加すると、Fig. 2(b) に示すように、半導体の Fermi 準位が、 $-eV$ [eV] だけもちあがる。これにより新たに界面準位が電子で占有される。新たに界面準位が占有されることで、界面に蓄積された電荷量 ΔQ_{it} は SiO₂ 膜をはさんだコンデンサーの電荷量 式(1)で表される。ここで、 C_{ox} は酸化膜容量、 ΔV_{ox} は酸化膜の厚み方向の電位差を示す。ドナー濃度が小さい Si 基板では、半導体中の電荷量は界面準位の電荷量と比べて十分に小さいため、無視して考える。

また、界面準位に蓄積できる電荷量 ΔQ_{it} は、半導体の基本式を用いて、式(2)でも表される。ここで、 $D_{it}(E)$ は界面準位密度を、 E_F^f 、 E_F^0 は電圧を印加した時、電圧がゼロの時の半導体の Fermi 準位を、それぞれ示す。

電圧 V は理想的には、半導体基板と SiO₂ 膜に印加されるから、Si 基板に印加される電圧 ΔV_s は式(3)で表される。なお、印加電圧 V に対して、界面での半導体の Fermi 準位は印加電圧から酸化膜中の電位差を除いた分だけ変化する。この関係は式(4)で示される。

半導体のバンドと内殻準位のエネルギー差は常に一定のため、酸化膜の厚み方向の電位差 ΔV_{ox} と同量だけ内殻準位もシフトする。

したがって、内殻準位のシフトを光電子分光で測定し、内殻準位のシフトと印加電圧との関係を求めて、式(1)-(4)を解析することで、界面準位のエネルギー分布 $D_{it}(E)$ を求めることができる。なお、酸化膜容量 C_{ox} は C-V 測定から求めた。

$$\Delta V_{ox} = \frac{(\Delta Q_{it} + \Delta Q_s)}{C_{ox}} \quad (1)$$

$$\Delta Q_{it} = -e \int_{E_F^0}^{E_F^f} \frac{D_{it}(E)dE}{(1 + \exp\{(E - E_F^f)/kT\})} \quad (2)$$

$$V = \Delta V_{ox} + \Delta V_s \quad (3)$$

$$E_F^f = E_F^0 - e(V - \Delta V_{ox}) \quad (4)$$

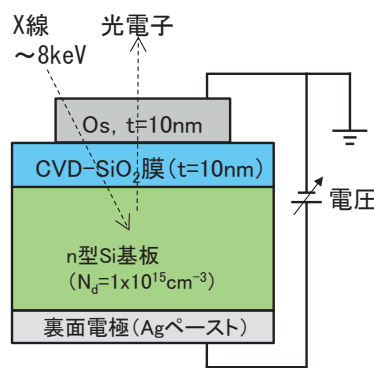


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup for Os/CVD-SiO₂/n-type Si/Ag paste structure.

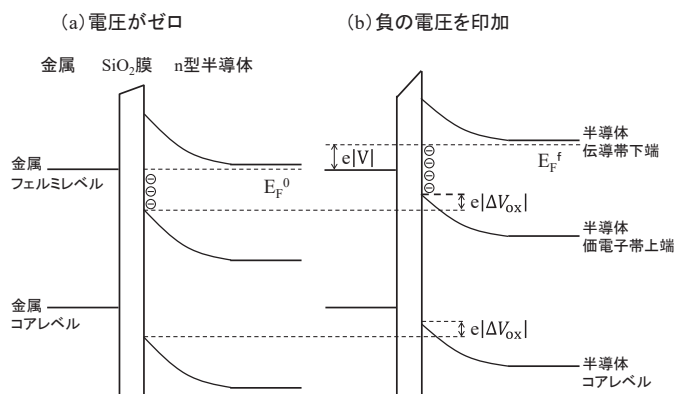


Fig. 2. Band diagram of n-type semiconductor based MOS structure. (a) under zero bias condition, (b) under negative bias condition with respect to the metal layer.

結果および考察

Fig. 3 に Si 1s 軌道の電圧依存性を示す。低束縛エネルギー側のピークは Si 基板に由来するもの、高束縛エネルギー側のピークは SiO₂ 膜に由来するものである。Si 基板側に負の電圧を印加すると Si ピークは低束縛エネルギー側にシフトした。一方、正の電圧を印加すると、Si ピークは高束縛エネルギー側にシフトした。

この電圧によるピークシフトは可逆的であることが確認できたため、デバイス内部でのバンドの変化に起因したものと考えられる。

また、C-V 測定から判断される Si 基板の空乏層は 1 μm 程度の幅であるのに対して、光電子の脱出深さは数十 nm である。すなわち光電子分光の検出深さは、空乏層幅よりもず

っと短い。したがって、光電子分光で得られる基板由来の信号は、空乏層全体の信号ではなく、酸化膜と基板の界面のバンドを反映している。

Fig. 4 に電圧印加状態で測定した Si 基板に由来するピークの、電圧がゼロの状態に対するエネルギーシフトを示す。この値は先の説明の通り、酸化膜の厚み方向の電位差 ΔV_{ox} に相当する。

また、Fig. 5 に電圧印加状態で測定したリーク電流を示す。今回の試料では電圧を大きくすると、数 μA の比較的大きなリーク電流が流れた。このようなリーク電流があると、電極面内の電圧降下が大きくなり、酸化膜や Si 基板に有効な電圧が印加されない。このため、Fig. 4 のデータの内、電極面内の電圧効果が、印加電圧に対して十分小さいデータのみを用いて、界面準位の解析を行った。

なお、X 線照射の有無でリーク電流を比較した結果、リーク電流の発生原因は光励起ではなく、試料に起因するものと考えられる。

Fig. 6 に界面準位の密度を求めた結果を示す。縦軸は界面準位密度 $D_{ii}(E)$ を、横軸は価電子帯上端を基準にしたエネルギーを示す。横軸 0.6 eV 以下にデータがないのは、先の通り、リーク電流の影響が大きい非信頼データを除外したためである。

Fig. 6 より、界面準位密度の分布は、ミッドギャップから伝導帯下端へ向け減少していく傾向があった。また、その密度は、伝導帯近傍で as-deposited が $1.2 \times 10^{12} \text{ V}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 、 N_2 anneal が $8.2 \times 10^{11} \text{ V}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 、 Ar/O_2 プラズマが $7.4 \times 10^{11} \text{ V}^{-1}\text{cm}^{-2}$ であった。

N_2 アニールや Ar/O_2 プラズマによる処理をすることで、界面準位の分布は変化しないが、その密度は低減されていた。今回の試料では、界面準位密度を低減する効果は、 N_2 アニールよりも Ar/O_2 プラズマの方が大きかった。処理条件の最適化が今後の課題である。

界面準位が低下したメカニズムについては、 N_2 アニールでは、界面に窒化層が形成されることで界面準位が減少することが報告されている [5,6]。 Ar/O_2 プラズマについては、酸素の拡散により界面が更に酸化されて、Si の末端不飽和結合を除去するモデルを考えているが、

同様の報告が無いため、モデルの実証が今後の課題である。

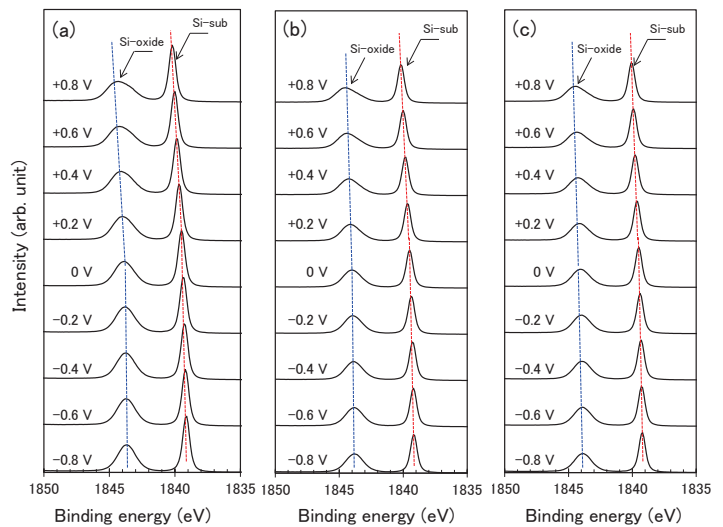


Fig. 3. Bias voltage dependence of Si 1s spectra for (a) as-deposited, (b) N_2 anneal, (c) Ar/O_2 plasma sample.

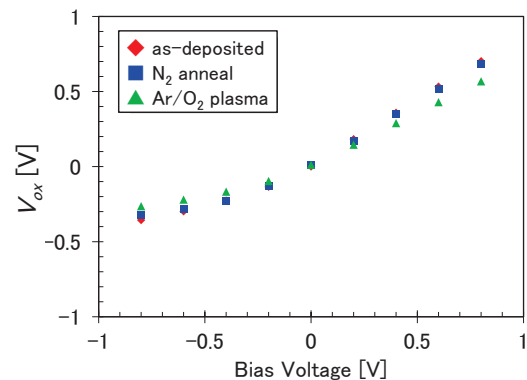


Fig. 4. Bias voltage dependence of voltage across the SiO_2 layer derived from the energy shifts of Si 1s peaks.

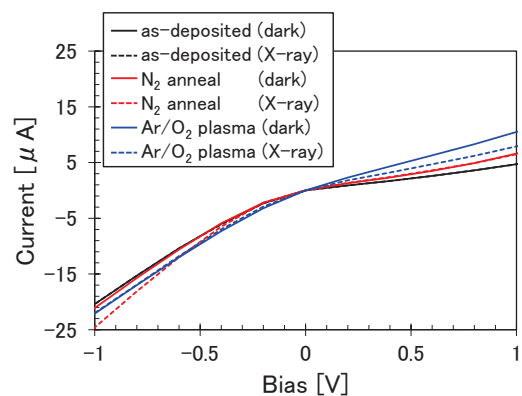


Fig. 5. Current-Voltage characteristic measured with or without X-ray irradiation.

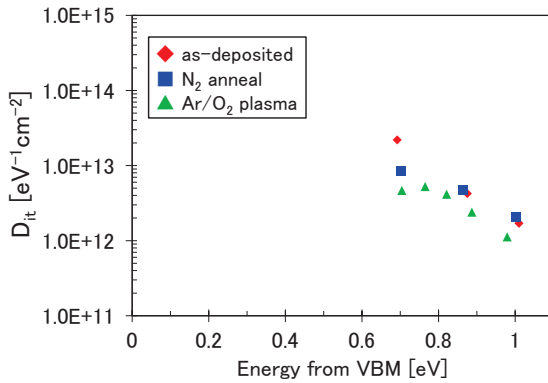


Fig. 6. Energy distribution of the interface state densities. Valence band maximum is set to energy origin.

まとめと今後の課題

本研究では、電圧印加光電子分光法を用いた CVD-SiO₂/Si 基板の評価に基づき、N₂アニール処理や Ar プラズマ処理により、界面準位密度が減少することを示した。

また、界面準位密度の分布を得るには試料のリーク電流の低減が課題であることが分かった。今後はこの課題を解決し、界面改質処理の研究に本分析技術を活用していく。

参考文献

- [1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi: *J. Appl. Phys.* **111**, 034101 (2012).
- [2] 河瀬和雅,梅田浩司,井上真雄,諏訪 智之,寺本章伸,服部健雄,大見忠弘: *J. Vac. Soc. Jpn.* **50** (11), 26 (2007).
- [3] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro: *J. Appl. Phys.* **83**, 2098 (1998).
- [4] 山下良之,蓮沼隆,長田貴弘,知京豊祐: *J. Vac. Soc. Jpn.* **38** (7), 347 (2017).
- [5] R. I. Hegde, P. J. Tobin, K. G. Reid, B. Maiti and S. A. Ajuria: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2882 (1995).
- [6] A. Ermolieff, S. Deleonibus, S. Marthon and B. Blachard, J. Piaguet: *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **67** (3), 409 (1994).

原子層堆積法による非晶質酸化アルミニウム薄膜の基板面方位依存性 Substrate Plane Orientation Dependences of the Physical Properties of Amorphous Aluminum Oxide Thin Film Formed by Atomic Layer Deposition

本谷 宗, 今井 章文, 南條 拓真
Tsukasa Motoya, Imai Akifumi, Nanjo Takuma

三菱電機株式会社
Mitsubishi Electric Corporation

原子層堆積法により形成した酸化アルミニウム薄膜について、基板結晶面方位やその製膜基板温度が膜の質量密度や膜組成に与える影響を調査した。大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU の多軸回折計を用いた X 線反射率測定による膜密度構造解析と 2013 年度に導入された硬 X 線光電子分光装置を用いた薄膜の平均組成分析を行った結果、結晶方位の異なる基板では製膜基板温度に対する質量密度や膜組成の変化率が反転することがあることを明らかにした。薄膜の形成条件決定には、実際の形成状態をできる限り再現して評価することが重要である。

キーワード：X 線反射率, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的

非晶質薄膜は、半導体デバイスにおいて必要不可欠な構成要素の一つである。その用途は半導体結晶表面や結晶端面の欠陥準位の修飾（不動態化）や、外部環境からの影響を防止（封止膜）、または光反射防止膜や多層構造化によるミラーなどとして機能している。

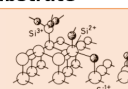
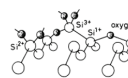
これらの非晶質薄膜は、基材（基板）に何らかの薄膜形成法（各種化学気相成長法、スパッタリング法、蒸着法など）によって形成されることが一般的である。その形成条件は、単純化した評価試料を用いた基礎実験の結果から導出されることが多い。その一方で、これらの非晶質薄膜が半導体デバイスに組み込まれるとき、必ずしも基礎実験と同等の環境で形成されるわけではない。

ここでは、基板表面への原料ガスの化学吸着を積極的に利用することで、製膜損傷が小さく、被覆性にも優れた薄膜を形成可能な原子層堆積（Atomic Layer Deposition : ALD）法 [1-3] における基板面方位の影響度を放射光利用分析により評価した結果を報告する。

実験

n-type のシリコン (Si) 単結晶基板を、Si(100) 基板と Si(111) 基板の 2 種類準備し、原子層堆積法により、基板の上に酸化アルミニウム薄膜を 10 nm 厚設定で形成した。原料ガスはトリメチルアルミニウム (Tri-Methyl-Aluminum : TMA) を用い、酸化種には励起条件を固定した酸素プラズマを用いた。また基板毎に、製膜時基板温度を 300°C、350°C 及び 400°C に設定した試料を作製した (Table 1)。

Table 1. List of amorphous thin film samples

| Sample | Substrate | Sub. Temp.[°C] |
|--------|--|----------------|
| #1 | Si(111)  | 300 |
| #2 | | 350 |
| #3 | | 400 |
| #4 | Si(100)  | 300 |
| #5 | | 350 |
| #6 | | 400 |

薄膜の質量密度プロファイル解析のために、X 線反射率 (X-ray Reflectivity: XRR) 測定を、BL16XU の実験ハッチに設置された Huber 社製の多軸回折計を用いて実施した。検出器に NaI シンチレーション検出器を用い、 2θ 走査

範囲を $0\sim 15^\circ$ として測定した。光学ハッチ内の Si (111) 二結晶分光器により、X 線エネルギーを 8.053 keV(Cu K α 相当)に調整し、後段のベンドシリンドリカルミラーを 4.5 mrad (回折計試料位置に集光) に設定した。X 線反射率プロファイルの解析には、サンビーム共同ホームページで配布されている解析ソフト AXRef[4]を用いた。

薄膜の組成等評価のために実施した硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photo- Electron Spectroscopy : HAXPES) 測定には、BL16XU の実験ハッチに設置された HAXPES 装置を用いた。アナライザは VG-SCIENITA 社製の R4000-10keV である。入射 X 線の単色化には前述の Si(111)二結晶分光器と後段の Si(444)チャンネルカット結晶分光器による 2 段単色化を用いて、入射エネルギー 7944 eV において、ピーク半値幅約 0.5 eV を確認している。ビーム集光は、前述のベンドシリンドリカルミラーに加えて後段でシリンドリカルミラーによる横集光により、集光径約 $50\ \mu\text{m}\phi$ を達成した。膜厚方向全域の情報を得るため、光電子の脱出角 (Take off Angle : TOA) を 88° に設定した。基板成分としてシリコンの Si 1s 軌道、薄膜成分として、酸化アルミニウム (AlOx) の Al 1s 軌道と O 1s 軌道を測定した。また、束縛エネルギーを $-10\sim 15\ \text{eV}$ 範囲を測定し、価電子状態密度分布領域を測定した。

結果および考察

Fig. 1 に評価試料の X 線反射率プロファイルの測定結果を示す。試料間と基板種に応じて縦軸のオフセットを設けている。測定されたプロファイルはいずれも単調振幅ではなく $6\sim 8^\circ$ 付近に括れをもっていたため、多層構造を持っていることが推定される。また、試料 #2 については他の試料よりも、 2θ 低角領域における反射率減衰が大きいいため、#2 試料片の反りが他よりも大きいことが予想される。

Fig. 2 に AXRef を用いた解析で導出した AlOx 薄膜の質量密度と基板温度との関係を示す。解析に用いた層構造モデルは Si 基板表面に酸化膜 (SiOx) 層を設けて AlOx/SiOx/Si 基板とした 2 層構造モデルであり、フィッティングでよい一致を示した。なお、#2 試料は

前述の理由で解析対象から除外した。解析結果から、製膜基板温度と AlOx 薄膜の質量密度との相関が、基板の結晶面方位によって逆になっていることが分かった。

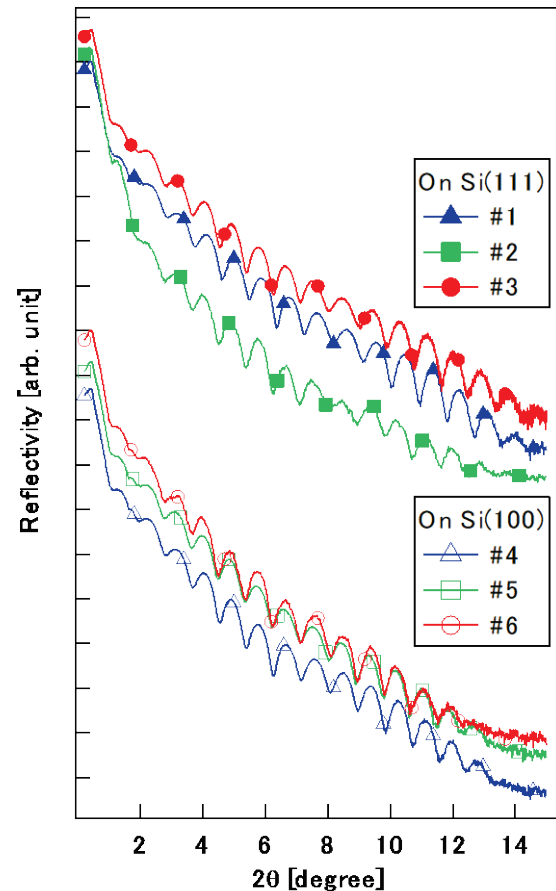


Fig. 1. Reflectivity profiles of amorphous thin film samples.

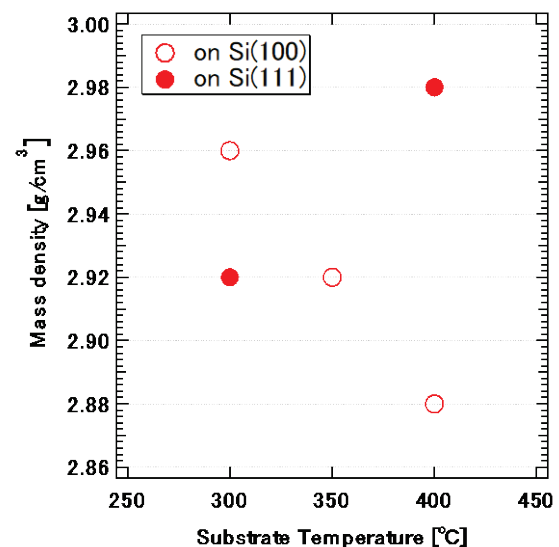


Fig. 2. Substrate temperature dependence of AlOx films mass densities.

次に、HAXPES 測定結果を示す。Fig.3 に、内殻電子励起領域 (Si 1s, Al 1s 及び O 1s) の測定結果を示す。Si(111)上試料 (上段) と、Si(100)上試料 (下段) の結果を視認のためオフセットして示す。凡例は(a)~(c)で共通である。

基板面方位に依らず、製膜基板温度が相対的に高い試料の Si 1s, Al 1s 及び O 1s ピーク強度が小さいことが分かった。また、Si(111)基板上試料の方が、この変化が顕著であった。各ピークのエリア強度を求め、基板上の Al 堆積量 (Al 1s/Si 1s) と酸化アルミニウム薄膜の酸化の程度 (O 1s/Al 1s) を評価した結果を Fig. 4 に示す。Al 1s/Si 1s 比について、Si(100)基板上試料では単調減少する一方で、Si(111)基板上では増加することが分かった。Fig. 2 に示した膜の質量密度の振る舞いとも整合し

ていると考えられる。O 1s/Al 1s 比については、基板面方位によらず、基板の高温化に伴って小さくなる傾向を認めた。

次に、Fig. 5 に価電子励起領域の測定結果を Fig. 3 と同様のオフセットを設けて示す。Si(111)基板上試料 (上段)、Si(100)基板上試料 (下段) である。内殻準位の結果と同様、基板温度の相対的に高い試料で光電子スペクトルの強度が小さい傾向にあった。スペクトル形状とそのエネルギー位置から、少なくとも 3 成分 (結晶 Si 成分 (基板)、非晶質酸化アルミニウム成分 [5-6]、非晶質酸化シリコン (基板表面酸化膜) 成分) の存在が認められた。スペクトルを各成分に分離するため、カーブフィッティングを行ったが、いずれの成分に対しても、低エネルギー側で乖離が大きいことが分かった。そのため、3 成分の低エネ

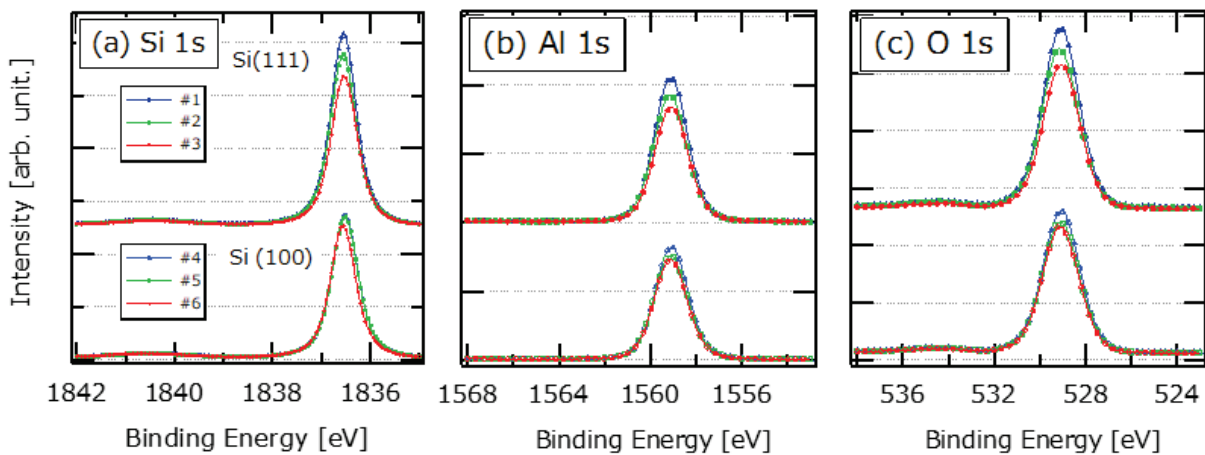


Fig. 3. HAXPES core level spectra of ALD-AlO_x films.

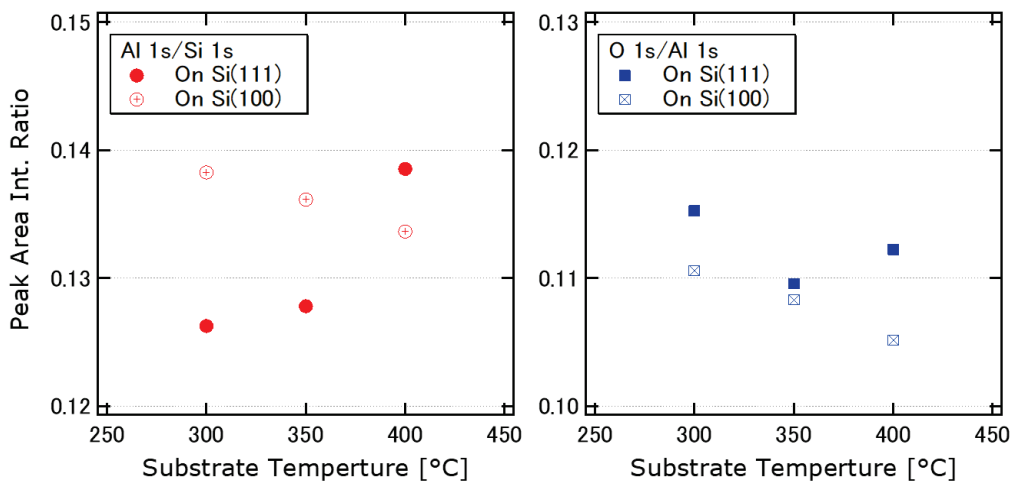


Fig. 4. Substrate temperature dependence of core level photoelectron peak area intensity ratio.

ルギー側にピークを割り当て、Fig. 5 右に示すように6つの Voigt 関数でピーク分離した。その分離結果及び得られた全ピーク強度に対する AlOx (a-AlOx' + a-AlOx) 強度比を Fig.6 に示す。価電子帯スペクトル解析による製膜基板温度と AlOx 成分比との相関は、基板面方位の違いによって反転しており、これまでに示した結果と矛盾はない。

Si (100) 基板上試料 (#4~6) において、製膜基板温度に対する質量密度、Al 堆積量及び酸化アルミニウムの酸化度は、概ね線形に応答していた。一方、Si(111)基板上試料 (#1~3) の各解析結果は、非線形で Si(100)基板上試料の結果と反転しているパラメータもあった。したがって、半導体デバイスに組み込まれる非晶質薄膜の形成条件を決定する実験

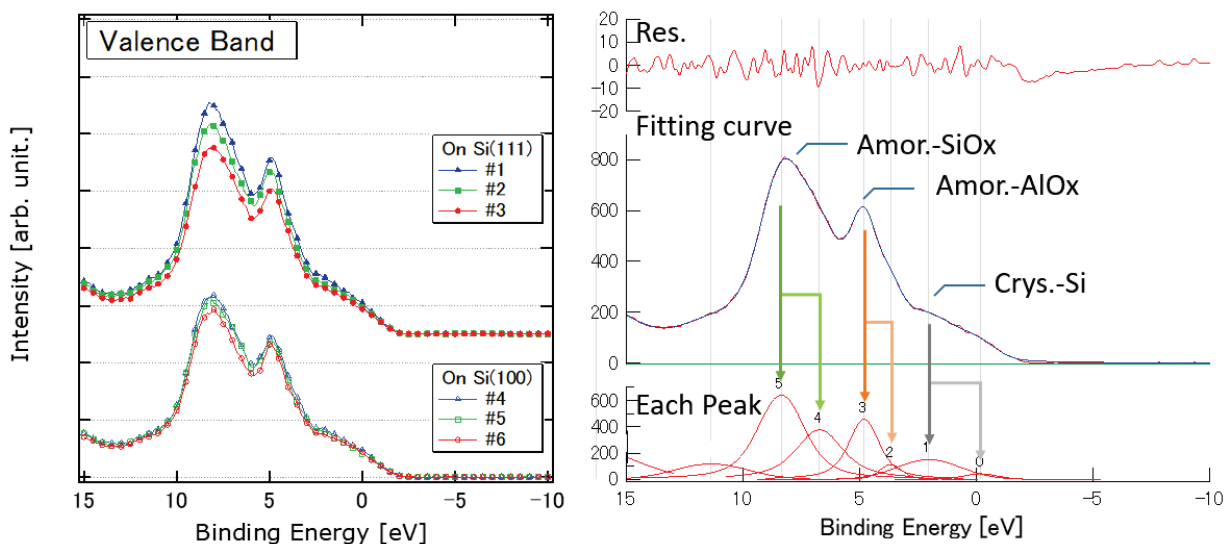


Fig. 5. HAXPES valence band spectra of AlOx films and curve fitting model.

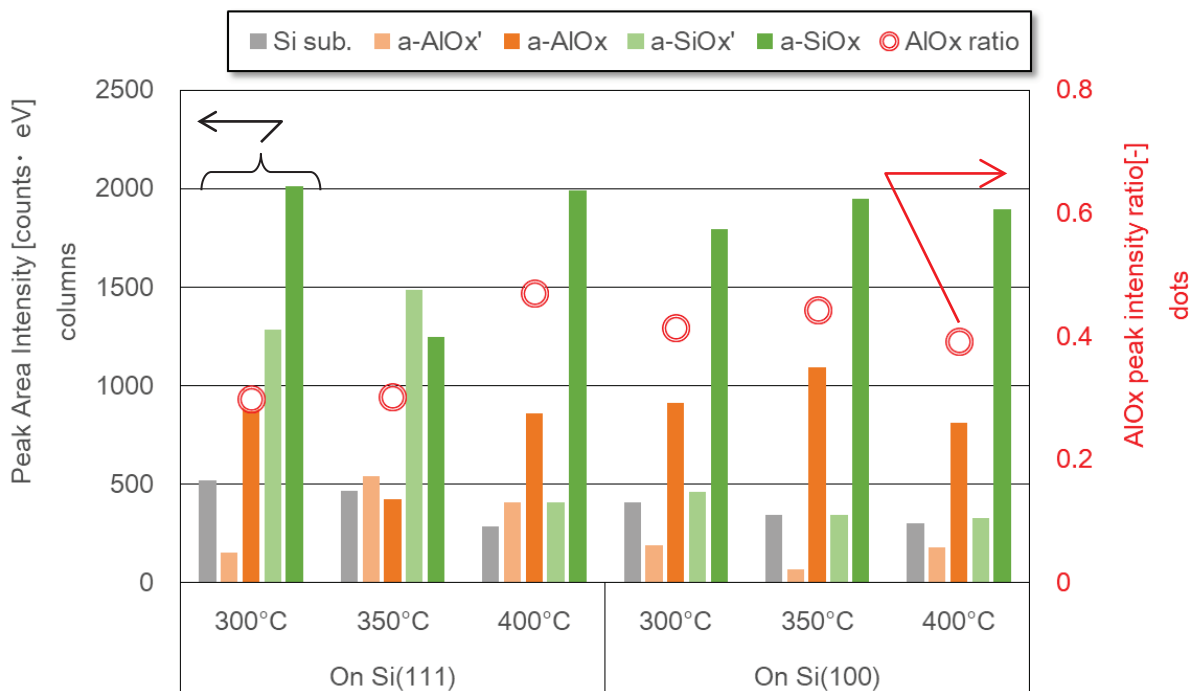


Fig. 6. Peak separation of valence band spectra results and substrate temperature dependence of AlOx peak intensity ratio.

は、できる限り実態を反映した条件を採用すべきであると考えます。

本実験では、解析の結果、Si 基板表面に酸化シリコン層が形成されていると考えられるため、下地の結晶面方位依存性は本来よりも弱くなっていると推定される。しかし、このような条件においても、質量密度の温度依存性が反転する場合があることが示された。これは、非晶質薄膜の形成条件決定において、形成基材の結晶面方位を考慮する必要性を示すものである。

今後の課題

放射光利用分析技術は、評価試料の平均構造を高精度に評価できることが最大のメリットである。今回の実験で、基板面方位が上部に形成される非晶質薄膜に与える差異を明らかにすることができた。今後は、今回の結果も参照しながら、実際の微細領域に組み込まれた非晶質薄膜そのもののキャラクタリゼーションを進めることで、非晶質薄膜の性状を制御したデバイスの開発に貢献できると考えている。

参考文献

- [1] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume: *Physica Status Solidi C* **9**, 1356 (2012).
- [2] M. Akazawa and T. Nakano: *e-J. Surf. Sci. and Nanotech*, **12**, 83 (2014).
- [3] V. Naumann, M. Otto, R.B. Wehrspohn, M. Werner, C. Hagendorf: *Energy Procedia*, **27**, 312 (2012).
- [4] S. Doi, N. Awaji, T. Nonaka: *SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3*, **7**, 182 (2017).
- [5] H. Momida *et al.*, : *Phys. Rev. B* **73** 054108 (2006).
- [6] H. Momida *et al.*, : *Phys. Rev. B* **75** 195105 (2007).

