

## X線吸収分光法による GaInN 活性層の配位数精密解析法の検討

ソニー株式会社 稲葉雄大、工藤喜弘

**はじめに:** GaN/GaInN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは、活性層の In 組成でバンドギャップを変えて波長を調整し、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 が熱力学的に混晶になりにくく、In が量子井戸層において凝集し、In の組成むらの生じることが原因の一つであると考えられている。X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS) 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、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。ウルツ鉱型構造を取る GaN では、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、この Ga サイトを In が置換する。よって、Ga および In の配位数を求め、理想的な混晶状態の理論値と比較することで、凝集状態を議論することができる。しかしながら、一般に、XAS 解析では、スペクトルに影響する試料の構造パラメータ間に強い相関が存在することから、配位数のみを単独で決定するのは困難である。そこで、GaInN 活性層の In の凝集具合を議論することを目的に、In-K 端 X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) 測定を行い、その結果から精度良く配位数を算出する方法を検討した。

**実験:** c 面 GaN 基板上に形成した GaInN 単層膜(3nm 厚) に対して X 線を照射し、試料から生じる In K $\alpha$  蛍光 X 線の強度を 19 素子 Ge SSD(Solid State Detector) で計測することで XAFS スペクトルを取得した。このとき、視斜角が微小角となるように試料に対して X 線を入射させ、入射 X 線に対してほぼ直交する方向に検出器を配することで、In K $\alpha$  蛍光 X 線強度の増大と、試料からの余計な弾性・非弾性散乱の低減を図った。さらに、蛍光 X 線の検出の妨害信号となりうる試料からの強い回折 X 線を低減するために、面内で $\pm 1^\circ$  の揺動を試料にかけながら測定した。

**結果:** 図 1 に得られた XAFS スペクトルから導出した In の周りの動径構造関数と、その第一近接配位圏(In-N) に対して FEFF[1] に基づいてフィッティングした計算結果を示す。また、この時に精度良く求めるために、配位数及び、配位数に特に強い相関を示す Debye-Waller 因子を、それぞれ取り得る範囲で系統的に変化させ、それら以外の構造パラメータ(原子間距離など)をフィッティングパラメータとして、実験と計算の残差二乗和を最小にするようにした。図 2 にフィッティングで得られた残差の大きさを示す信頼度因子(R 因子) の等高線図を示すが、谷が一つになっており、R 因子の最小値の点で配位数が精度良く求まることが示唆されている。当日は、第二配位圏までのフィッティング結果を示し、In の凝集性について議論する予定である。

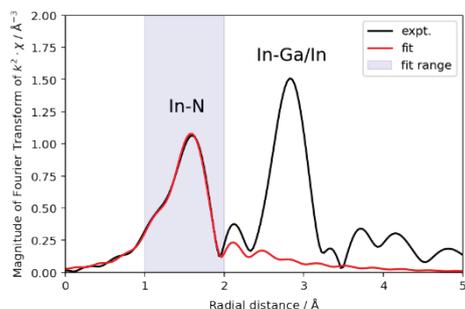


図 1. In 周りの動径構造関数(expt.) とそれに対するフィッティング結果(fit)。網掛けはフィッティング範囲を示す。

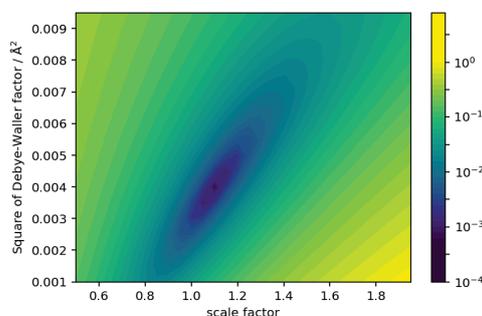


図 2. 配位数に相当するスケール因子(横軸)、Debye-Waller 因子(縦軸)に対するフィッティング結果の R 因子の等高線図。

### 参考文献:

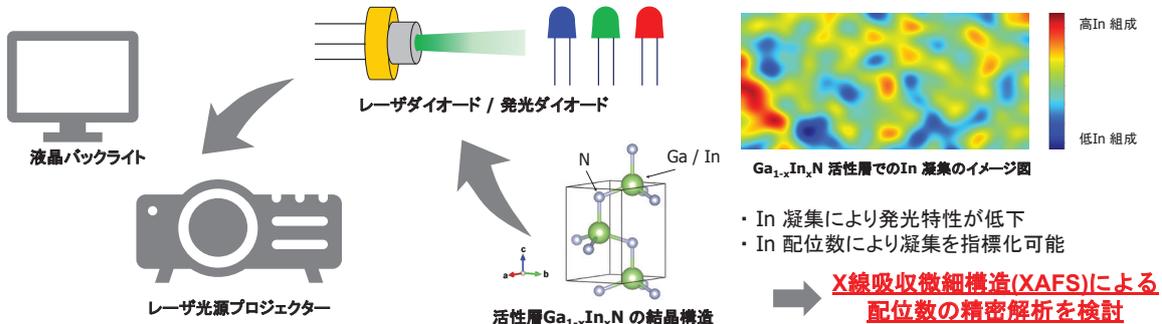
[1] S.I. Zabinsky et. al., *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).

# X線吸収分光法によるGaInN活性層の配位数精密解析法の検討

ソニー株式会社 稲葉 雄大, 工藤 喜弘

## 背景と目的

◆ GaN 系発光デバイスの高効率化に向けて、GaInN 活性層中のIn の凝集状態を正確に把握することが必要



## 実験条件

◆ サンビームBL16B2@SPRing-8 でXAFS 測定を実施

試料	c 面GaN 基板上に形成したGa <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> N 単層膜 (3nm) x = 0.25 程度 (発光波長 緑帯)
吸収端	In-K 吸収端 (27.9 keV)
測定法	蛍光収量法
検出器	19 素子Ge SSD
測定時間	約12 時間 / 1 試料
測定範囲	光電子の波数k ~ 15 Å <sup>-1</sup> 程度まで
測定配置	微小角入射配置
その他	数え落とし低減のため、検出器前にAl アッテネータを設置 回折X 線の影響低減のため、測定中は±1° で面内に揺動

## 解析方法

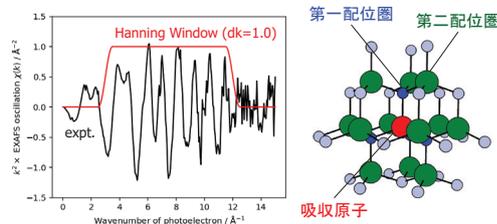
◆ パラメータ間の相関を詳細に解析

1. FEFF[1]で散乱パスを計算
2. Larch[2] + Python で散乱パスの読み込み
3. 相関の強い2つのパラメータを、系統的に変化させ、全ての組み合わせを生成
4. 3. で生成したパラメータの組を固定し、他のパラメータを変としてフィッティング

[1] Zabinsky et al., Phys. Rev. B 52, 2995 (1995).  
[2] <http://xraypy.github.io/xraylarch/>

## 結果と考察

◆ 測定・解析結果



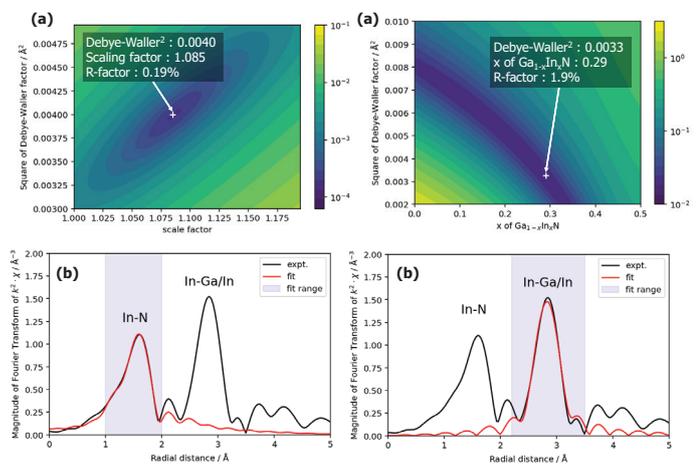
● フィッティング条件

- ・ 第一配位圏  
散乱パス : In-N (4 配位)  
生成パラメータ組 : Debye-Waller 因子, Scaling factor  
可変パラメータ : 配位距離, 吸収端エネルギー
- ・ 第二配位圏 :  
散乱パス : (1-x) In-Ga + x In-In (12 配位)  
生成パラメータ組 : Debye-Waller 因子, In の比率x  
固定パラメータ : Scaling factor (第一配位圏の結果)  
可変パラメータ : 配位距離, 吸収端エネルギー

※フィッティングにおける配位距離、吸収端エネルギーの初期値は、可変パラメータと生成パラメータ組を上記と入れ替えて同様の等高線図解析を行うことで推定した。

◆ 考察

- ・ パラメータ組を生成し、等高線図を描く方法によってIn 周りの配位数中のIn 比率が0.29 と求まった。これは、想定しているIn 組成 x=0.25 程度よりも大きい。  
→ In の凝集を示唆している。
- ・ ただし、第二配位圏の等高線図では、第一配位圏に比べてR因子が同程度の領域が広く、値が一意に決まりにくい。  
→ ・今年度導入予定の25素子SSD を利用することで、より高波数領域まで、S/N 良くデータを取得する。  
・ Debye-Waller 因子の影響を低減するために、10K 程度での冷却測定の実施を検討する。



## ハイニッケル正極材料の化学結合状態分析

関西電力株式会社 橋上 聖

**はじめに:** リチウムイオン電池正極の課題として充放電に伴う容量低下が挙げられ、その要因として電解液分解および結晶構造変化などが報告されている。これらの抑制に向けて正極材料の表面修飾が検討されており、実際に良好な電気化学特性が報告されている。筆者らは噴霧熱分解で合成した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正極材料表面に、貧溶媒を添加してリチウムイオン伝導性を有するメタホウ酸リチウムを修飾(Anti-solvent precipitation)することにより、充放電に伴う容量の低下を抑制した。その要因として電極/電解液間の界面抵抗減少や構成成分溶出の抑制を確認している。本検討では、種々の充放電状態で停止した正極の 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することで、さらなる要因の解明に取り組んだ。

**実験:** グローブボックス内のアルゴン雰囲気下でセルを解体後、正極をジメチルカーボネートで洗浄し、トランスファーベッセル内に取り付けて HAXPES 測定に用いた。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<sub>7/2</sub> 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。

**結果:** 1 サイクル後と 50 サイクル後に 4.5 V 充電状態とした未修飾電極、100 サイクル後の 4.5V 充電後に 1  $\mu\text{A}$  となるまで定電圧充電した未修飾電極および、2 サイクル後と 50 サイクル後の 2.5V 放電状態における未修飾電極の Ni 2p, Co 2p, Mn 2p HAXPES スペクトルを Fig. 1 に示す。Ni 2p について、1 サイクル後と比較して 50 サイクル後の 4.5V 充電電極では低結合エネルギー側に明瞭なショルダーが観察された。これは過電圧の上昇による放電状態の残存および表面における還元種の形成を示している。過電圧の影響を排除するため 100 サイクル後において 4.5V まで充電後に定電圧充電を行ったところショルダーが消失した。NiO 分解の可能性があるため、測定条件を検討中である。放電状態ではサイクル前後において大きな違いは見られなかった。Co 2p については、Ni 2p と比較すると僅かであるが、50 サイクル後の 4.5V 充電電極の高結合エネルギー側にショルダーが見られ、放電状態の残存および還元種の形成が示された。一方、放電状態では 50 サイクル後に高結合エネルギー側にショルダーが見られ、これが還元種の形成を示していると考えられる。Mn 2p については充電状態と比較して放電状態では高結合エネルギー側にシフトしている傾向があるが系統的な変化は見られなかった。当日は他元素および表面修飾電極の HAXPES スペクトルについても報告する。

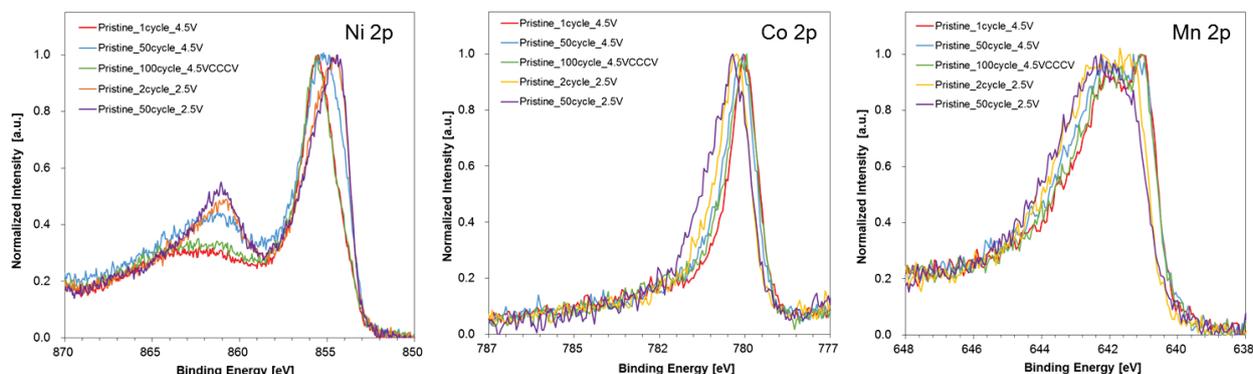


Fig. 1 Ni 2p, Co 2p and Mn 2p HAXPES spectra of the pristine samples at various charged states.

2018.9.6-9.7  
第15回SUNBEAM-8研究報告会

One for All  
All for One

## ハイニッケル正極材料の 化学結合状態分析

関西電力株式会社 橋上 聖, 吉田 洋之, 立松 正幹, 出口 博史  
株式会社電力テクノシステムズ 野口 真一

関西電力  
power@nec.com

### 研究の背景

実用化されている層状リチウム遷移金属酸化物系の高エネルギー密度化に向けて、ハイニッケル化と高電位充電が試みられているが、充放電サイクルに伴う容量低下が課題

$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5$   
 $PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$

電解液分解生成物

正極材料

① 正極表面の劣化  
② 粒子の割れ

① 正極表面の劣化  
・ 結晶構造変化による還元相生成  
・ 電解液分解による生成物析出  
② 粒子の割れ  
・ 粒界割れで反応面積が増加して①が加速  
・ 微粒子化により粒子間の伝導パスが阻害

表面修飾で抑制  
←添加物で抑制

関西電力  
power@nec.com

### 研究の目的

純水 (500 μL)  
LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> (NCM)  
(LiBO/NCM : 0, 5 wt%)  
25 ml エタノール

溶液中での析出モデル

攪拌 at 400 rpm at 45°C for 2 h  
乾燥 at 60°C for 24 h  
熱処理 at 500°C for 8 h

Lithium boron oxide (LBO)-NCM  
NCM上にLBOを表面修飾

表面修飾の効果を確認するため  
硬X線光電子分光を用いて  
サイクル後の正極材料表面における  
遷移金属の還元種の検出を試みた

関西電力  
power@nec.com

### 実験条件

電気化学測定

Synthesized Cathode Particles (80 wt%)  
Acetylene Black (10 wt%)  
Polyvinylidene Fluoride (10 wt%)

Slurry  
Coated on an Al Foil  
Dried at 120°C for 24 h under Vacuum

WE: Synthesized Cathode  
CE: Li Metal  
Separator: Celgard #2400  
Electrolyte: 1M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC = 1:2 vol.)

Constant Current  
10,200 mA g<sup>-1</sup>  
2.5-4.5 V  
30°C  
50 or 100 cycle

Constant Voltage (CV)  
1 μA  
4.5 V  
30°C

Fig. Coin-type Cell

硬X線光電子分光 (HAXPES) 測定

GB内のAr雰囲気下で、充放電試験後のセルを解体後、正極をシメタルカバーネードで洗浄し、トランスファーベッセル内に取り付けた。  
全てのスペクトルはC 1sピークが284.6 eVになるように校正した。  
ピーク強度は各測定における最大のピーク強度が1となるように規格化した。  
(測定は7947 eVの励起エネルギーを用い、エネルギー較正はAu 4f<sub>7/2</sub>ピーク位置を84 eVとして行い、検出器のバスエネルギーは200 eVとした。)

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の充電状態

Ni

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_50cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_4.5V

satellite

Ni<sup>2+/4+</sup> Ni<sup>2+</sup> Ni 2p<sub>3/2</sub>

シヨルダは過電圧による放電状態検存 (還元種と区別不可) と考えられる

関西電力  
power@nec.com

R. Gotschall, Inorg. Chem. 37 (1998) 1513-1518.

### Pristineと5 wt%の放電状態

Ni

— Pristine\_2cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_2cycle\_2.5V  
— Pristine\_50cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_2.5V

satellite

Ni<sup>2+/4+</sup> Ni<sup>2+</sup> Ni 2p<sub>3/2</sub>

表面修飾やサイクルによりピーク形状が変化しないことが確認された

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の100cycle後4.5VCCCV

Ni

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_100cycle\_4.5VCCCV  
— 5 wt% LBO\_100cycle\_4.5VCCCV

過電圧の影響を除去するため、100サイクル後に4.5Vまで充電後、定電圧充電を実施した

未修飾電極と5wt%電極のいずれもシヨルダが消失する結果が得られた

充放電の際に還元種の生成・溶解が生じる可能性が示唆された

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の充電状態

Co

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_50cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_4.5V

satellite

Co<sup>2+/3+/4+</sup> Co<sup>2+</sup> Co 2p<sub>3/2</sub>

シヨルダは過電圧による放電状態検存と考えられる (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCa<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>などの酸化物において高結合エネルギー側が低価成分に帰属)

関西電力  
power@nec.com

Y. Huang, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 11459-11470. | L. S. Xiong, Y. Liu, Y. Qian, ACS Appl Mater Interfaces 5, 981-988 (2013).

### Pristineと5 wt%の放電状態

Co

— Pristine\_2cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_2cycle\_2.5V  
— Pristine\_50cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_2.5V

satellite

Co<sup>2+/3+/4+</sup> Co<sup>2+</sup> Co 2p<sub>3/2</sub>

未修飾電極のサイクル後還元種が示唆された

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の充電状態

Mn

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_50cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_4.5V

Mn 2p<sub>1/2</sub> Mn 2p<sub>3/2</sub> Mn<sup>2+/3+/4+</sup> Mn<sup>2+</sup> Mn<sup>3+</sup> Mn<sup>4+</sup>

系統的な変化は見られなかった

関西電力  
power@nec.com

K. Shimoda, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 5909-5916.

### Pristineと5 wt%の放電状態

Mn

— Pristine\_2cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_2cycle\_2.5V  
— Pristine\_50cycle\_2.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_2.5V

Mn 2p<sub>1/2</sub> Mn 2p<sub>3/2</sub> Mn<sup>2+/3+/4+</sup> Mn<sup>2+</sup> Mn<sup>3+</sup> Mn<sup>4+</sup>

充電状態と比較すると高結合エネルギー側へのピークシフトが見られた

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の100cycle後4.5VCCCV

Co

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_100cycle\_4.5VCCCV  
— 5 wt% LBO\_100cycle\_4.5VCCCV

Mn

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_100cycle\_4.5VCCCV  
— 5 wt% LBO\_100cycle\_4.5VCCCV

サイクル後にシヨルダが見られたが、差は小さかった

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の充電状態

C 1s O 1s F 1s

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_50cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_4.5V

C, O由来の電解液分解生成物のピークは見られなかった

表面修飾によりサイクル後のLiF生成が抑制された

関西電力  
power@nec.com

### Pristineと5 wt%の充電状態

Li 1s B 1s, P 2s P 2p

— Pristine\_1cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_1cycle\_4.5V  
— Pristine\_50cycle\_4.5V  
— 5 wt% LBO\_50cycle\_4.5V

Li由来のピークは表面修飾による差は見られなかった

P 2pのピークは観察されなかった (B 1sとP 2sの分離不可)

関西電力  
power@nec.com

### まとめ

ハイニッケル正極材料 (LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>) の表面修飾を行い、充放電に伴う容量低下抑制メカニズムの解明に取り組んだ

Ni

- 定電圧充電後の充電未まで過電圧により放電状態が残存するため還元種が検出できない
- 100サイクル後に4.5VでCVをかけることで価数数のシヨルダが消失した
- 充放電サイクルによるNiOの生成や電位によるNiO溶解を調べ必要がある

Co

- 未修飾サイクル後の放電状態において活物表面の還元種(CoO)の形成が示唆された

Mn

- 充電状態と放電状態でピーク位置が変化しており、その要因は調査中

C, O, F, Li, B, P

- LiF生成抑制以外に大きな変化は見られなかった

今後、CV時の電位を変化させた正極材料やハイニッケル正極材料の放電状態に対して測定を行い、還元種の検出を試みる

関西電力  
power@nec.com

## 石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する熱分解温度の影響

一般財団法人 電力中央研究所 池田 敦、梶谷 史朗、梅本 賢、山本 融、秋保 広幸

株式会社 電力テクノシステムズ 野口 真一

**はじめに:** 石炭ガス化プロセスは、主に揮発分が放出する熱分解反応と、チャー(残存する未燃粒子)のガス化反応に大別される。石炭ガス化プロセスの律速段階であるチャーガス化反応においては、チャー中に含まれるミネラル分が触媒として作用することが知られている。熱分解温度とチャーガス化反応性との関連を検討する目的で、熱分解温度の異なるチャーを調製し、それらのガス化反応性を解析したところ、チャーに含まれる鉄が反応性に大きく寄与している可能性を示す石炭が見受けられた。しかし鉄に関しては、触媒作用のメカニズムが明らかになっておらず、基礎的な知見の蓄積が求められる。鉄の化学形態が触媒作用のメカニズム解明において重要な項目の一つであると考えられるため、本報告では、チャーに含まれる鉄の化学形態を明らかにし、熱分解温度が鉄の化学形態に与える影響を検討することを目的に、放射光によるX線吸収微細構造(XAFS)分析技術を適用した結果を報告する。

**実験:** 鉄(Fe-K)のX線吸収端スペクトルの測定は、SPring-8の産業用専用ビームラインBL16B2において透過XAFS法により行った。透過XAFS法では、試料の前後に配置したイオンチャンバーにより照射X線強度および透過X線強度を計測した。XAFSスペクトルの解析は、解析ソフトAthenaを用いて行い、X線吸収端スペクトルの抽出、バックグラウンドの除去、規格化等の一連の処理を行った。

**結果:** チャーには、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄が灰分の主要成分として含まれており、そのうちカルシウムや鉄はチャーのガス化反応速度を上昇させる触媒作用を有する。カルシウムについては、イオン交換性カルシウムが触媒として作用するが、鉄については、触媒作用のメカニズムが明らかでない。そこで、熱分解温度が1100°C、1400°Cで調製したチャー(それぞれ1100°Cチャー、1400°Cチャーと表記)および標準物質に含まれる鉄のXAFSスペクトルをそれぞれ取得し、チャーに含まれる鉄の化学形態について検討を行った。

得られた鉄の吸収端近傍のXAFSスペクトルを図1に示す。それぞれのチャーに含まれる鉄のXAFSスペクトルをフィッティングにより解析した結果、複数の標準物質の総和で表現できる見込みを得た。その結果から、チャーに含まれる鉄の化学形態およびその構成比が熱分解温度によって異なることが明らかになった。XAFS分析技術を適用することで、鉄の触媒作用のメカニズムを解明するための重要な知見が得られた。

**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。

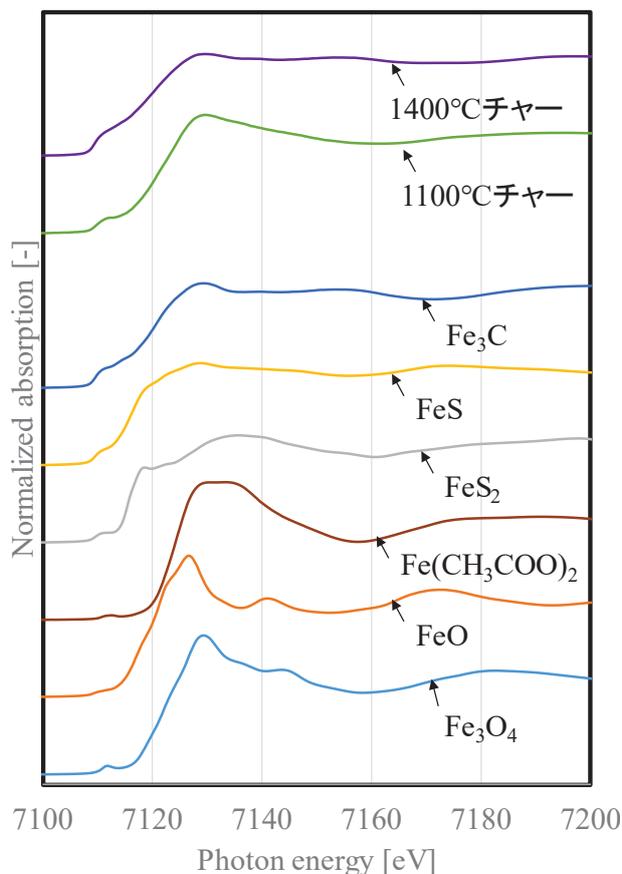


図1 鉄の吸収端近傍のXAFSスペクトル

# 石炭チャーに含まれる鉄の化学形態に対する 熱分解温度の影響

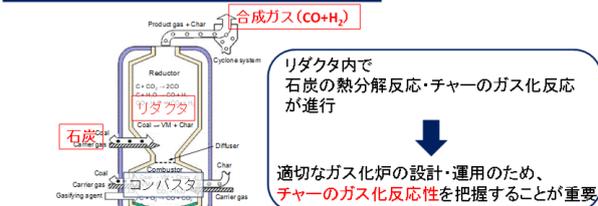
S-10

池田 敦<sup>1\*</sup>, 梶谷 史朗<sup>1</sup>, 梅本 賢<sup>1</sup>, 山本 融<sup>1</sup>, 秋保 広幸<sup>1</sup>, 野口 真一<sup>2</sup>

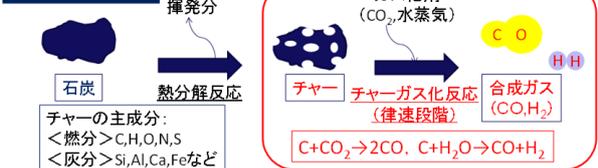
<sup>1</sup>一般財団法人 電力中央研究所, <sup>2</sup>株式会社 電力テクノシステムズ  
\*E-Mail : a-ikeda@criepi.denken.or.jp

## 背景・目的

石炭ガス化複合発電(IGCC)で利用されるガス化炉



## 石炭ガス化プロセス



## チャーガス化反応に寄与する影響因子

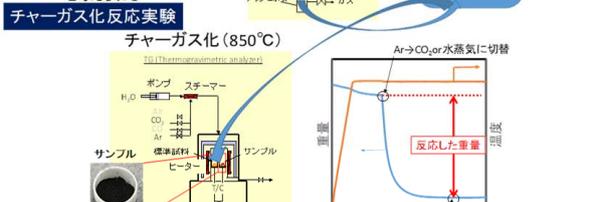
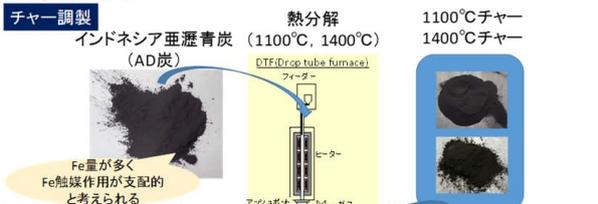
- 炭素の活性点の数(炭素構造・表面積)
- 細孔構造
- ミネラル分の触媒作用

Na, Kなどのアルカリ金属  
Caなどのアルカリ土類金属  
Feなどの遷移金属 → 炭素中に高分散したイオン交換性カチオン  
触媒作用を示す鉄の存在形態が明らかでない

## 目的

チャー中のFeに関する触媒作用のメカニズムを解明するために、XAFS分析技術を用いてFeの化学形態を把握する。

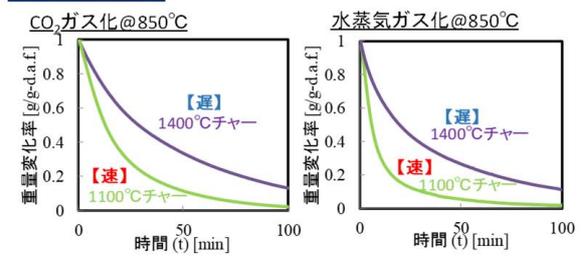
## 実験方法



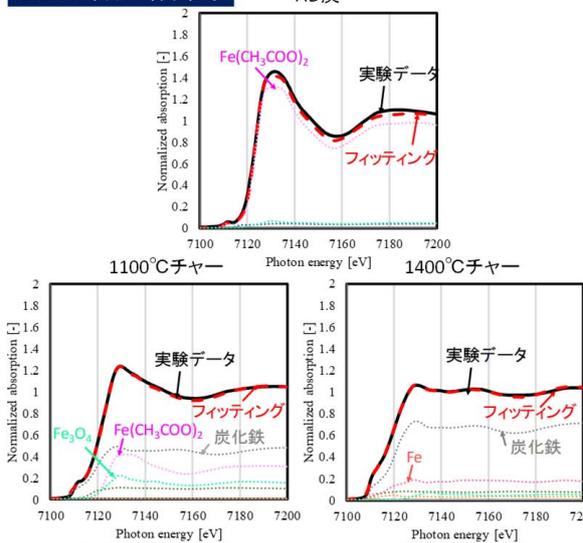
XAFS測定 S測定  
 <測定サンプル> AD炭, 1100°Cチャー, 1400°Cチャー  
 <鉄標準試料> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, FeS<sub>2</sub>, FeS, Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 炭化鉄(主成分: Fe<sub>2</sub>C)  
 サンプルのXAFSスペクトルに対して、標準試料のスペクトルおよびデータベース<sup>1)</sup>を用いてフィッティングを実施  
 1) Hephaestus software, <https://ruckeravel.github.io/demeter/>

## 実験結果

### チャーガス化反応性

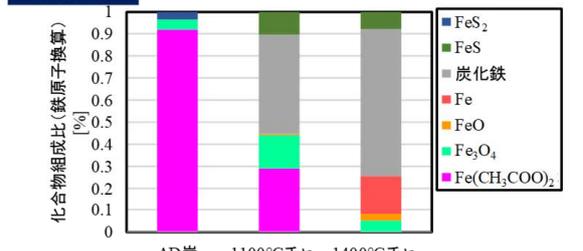


### XANESスペクトルフィッティング



いずれのXANESスペクトルにおいても、標準試料のスペクトルとの和で表現することができた

### 鉄化合物組成比



AD炭に含まれる鉄の90%以上はカルボキシル基と結合した鉄として存在  
 低温チャーほどカルボキシル基との結合(高分散)が残っており、高い触媒作用を示す

## まとめ

- チャーのガス化反応性: 1100°Cチャー > 1400°Cチャー
- AD炭に含まれる鉄の化合物: 90%以上がカルボキシル基と結合した鉄として存在
- カルボキシル基と結合した鉄の含有量: 1100°Cチャー > 1400°Cチャー
- 低温チャーほど高分散の鉄が残存し、高い触媒作用を示す

## 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。



## リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析

(株)東芝 沖 充浩 盛本 さやか 原田 康宏 高見 則雄  
東芝インフラシステムズ(株) 伊勢 一樹

## 【諸言】

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在のEVIは、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げになっている。そのため、航続距離の伸長を目指して電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりする EV 開発が進められている。しかし、実用上の利便性を向上させるには充電時間の短縮も必要である。東芝は、負極にチタン酸リチウム(LTO)を用いた急速充電・安全性・寿命に優れた二次電池 SCIB™を開発し製品化している。一方で、LTO は黒鉛よりも電位が約 1.5 V と高いため単セル電圧が低く、エネルギー密度がやや低いといった側面がある。そこで、チタン酸リチウムの特長を残しつつ、高容量化できる新規負極材料として、チタニオブ氧化物( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ : 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。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。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】

従来の合成法である固相合成法と、新規に開発を行った水熱合成法により、それぞれ TNO 活物質を作製した。これらの活物質を用いて、電極を作製し、Ar 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、XAFS、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 の吸収スペクトルを取得した。電極は PE 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】

XAFS 測定の結果より、TNO電極の Li 挿入量が増加するにしたがって、Ti-K 及び Nb-K の XAFS スペクトルは低エネルギー側にシフトした。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、ピーク位置のエネルギー値は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。よって、Ti、Nb 元素において同時多発的に価数変化が行われていく挙動であった。また、XRD 測定による格子定数の算出結果より、格子定数膨張・収縮の傾向に差が現れることを確認した。これらの測定の他に、電気化学測定の結果などを踏まえ、新規合成法TNO活物質における高容量化のメカニズムを明らかにすることが出来た。詳細は当日報告する。

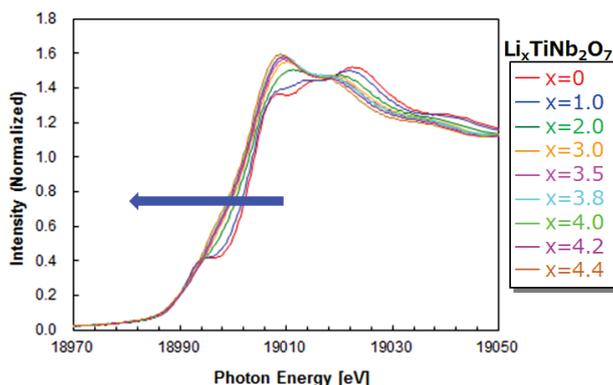


Fig. 1. 水熱合成 TNO 電極の Nb-K 吸収端 XAFS スペクトル

# リチウムイオン電池用新規負極材料のXAFS解析

株式会社 東芝 沖 充浩, 盛本 さやか, 伊勢 一樹, 原田 康宏, 高見 則雄

## 背景

世界的に自動車の電動化が強く推し進められているが、現在のEVは、充電一回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げになっている。そのため、航続距離の伸長を目指し、電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたEV開発が進められている。

- ・走行距離の伸長を目指した**高エネルギー密度化**
- ・リユースや中古車市場へ向けた**長寿命化**
- ・数分で可能な**急速充電**
- ・**安全性**
- ・**低コスト化**

## 東芝のリチウムイオン二次電池 SCIB™ とは



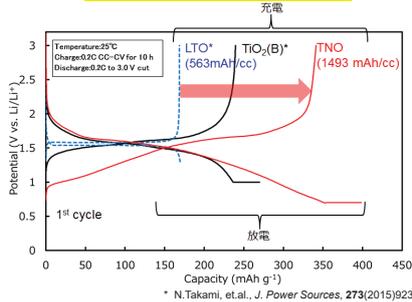
負極にチタン酸リチウム(LTO)を使用

## 従来の黒鉛負極とチタン酸化物系負極との比較

負極材料	LTO	TiO <sub>2</sub> (B)	TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (TNO)	黒鉛
結晶構造	スピネル型	単斜晶系 (C 2/m)	単斜晶系	六方晶系
酸化還元対	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup> Nb <sup>5+</sup> /Nb <sup>3+</sup>	C <sub>6</sub> /C <sub>6</sub>
真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.41	3.73	4.34	2.25
質量当たりの容量 <sup>*1</sup> (mAh/g)	170	335	<b>387</b>	372
体積当たりの容量 <sup>*1</sup> (mAh/cm <sup>3</sup> )	580	1250	<b>1680</b>	<b>837</b>
電極電位 (V vs. Li <sup>+</sup> )	1.55	1.6	1.6	0.2

\*1: 単位格子当たりの理論値  
\*2: 金属電極の平均電位を0V基準にLi電位

## 負極の充放電曲線の比較



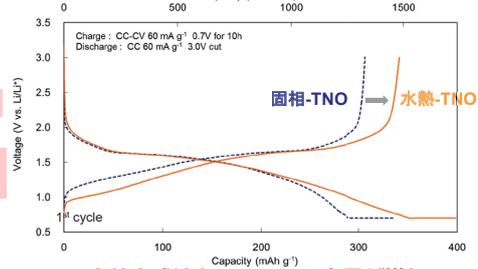
TNOは体積当たりの容量がLTOの3倍

## 水熱合成によるTNO活物質の作製



(従来法: 固相合成法)

## 水熱合成によるTNOの高容量化

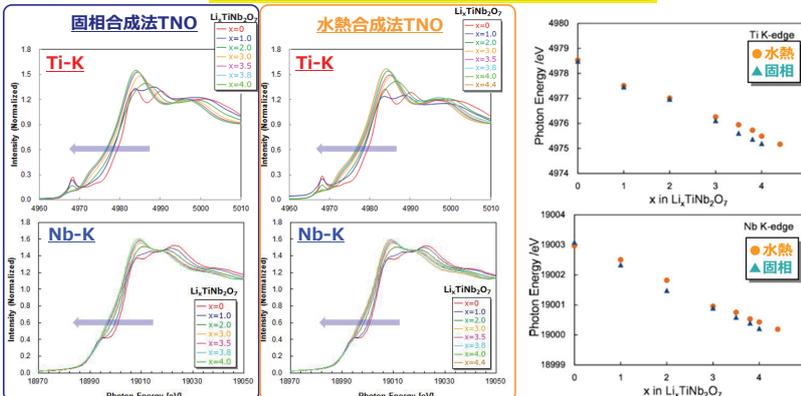


水熱合成法を用いることで容量が増加

容量が増加したメカニズムを調査

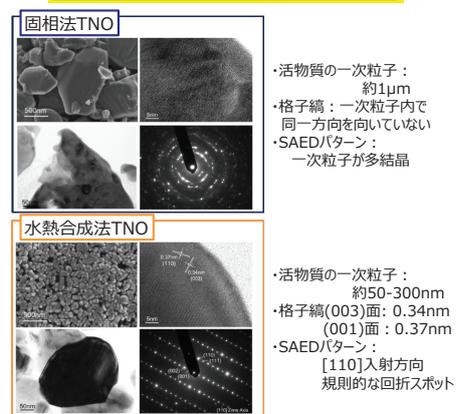
## 結果および考察

### XAFS測定によるLi挿入時の構造変化の確認



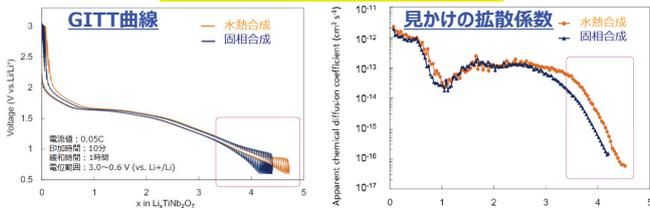
- ・固相/水熱合成品ともに 吸収端エネルギーはLi挿入量に対してほぼ線形に変化 ⇒ Ti, Nb元素において同時に価数に変化
- ・水熱合成品では x=4.0以上の領域においても線形変化が継続 ⇒ TNOにおいて4個以上のLi挿入が行われていることを示唆

### 活物質粒子のSEM/TEM観察結果



水熱合成TNOは粒子径が小さく一次粒子内で結晶方向が整っており単結晶に近い構造

### GITT<sup>\*</sup>解析による拡散係数の算出



- ・固相合成においても十分に緩和時間をおいて評価するとx=4以上の容量が見られる
- ・水熱合成品は過電圧が小さくLi挿入量が増加する傾向

x=3.5以上で見かけの拡散係数が1桁向上  
b軸方向の拡散チャンネルが一次粒子内で整ったためバルク内へ円滑にLiが挿入可能に

## まとめ

高速充電、長寿命、安全性を備えた高容量負極材料としてTNOに着目した。TNOは従来の作製法である固相合成法よりも、新たな水熱合成法により作製したものを採用することで容量が増加したため、そのメカニズムについて調査を実施した。

- ・XAFS解析: バルクへのLi挿入において遷移金属元素が電荷補償していることを確認
- ・SEM/TEM観察: 水熱合成品は{001}面配向を有し単結晶に近い微粒子構造
- ・GITT解析: Li挿入量が3.5個以上において見かけの拡散係数が1桁向上することを確認

水熱合成法により結晶性の高い微粒子を作製可能であり拡散性の向上による速度論的な改善により高容量化できることを明らかにした

## 次世代メモリ向け試料の電圧印加 HAXPES 測定

(株)東芝 研究開発センター 藤井 景子、吉木 昌彦、加藤 侑志、ブヤンダライ アルタンサルガイ

**はじめに:** スピン軌道トルク効果および磁気異方性を電圧制御する VCMA (Voltage Control Magnetic Anisotropy) 効果を書き込み手段に用いた次世代磁気抵抗メモリ、VoCSM (電圧制御型スピントロニクスメモリ、Voltage-Control Spintronics Memory) の開発が行なわれている[1]。VoCSM は選択書き込みをしたい MTJ (Magnetic Tunnel Junction) 素子に電圧を印加して素子下部の電極層に電流が流れることで、複数ビットの一括および選択的な書き込みが可能で、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。これまでに X 線吸収微細構造解析 (XAFS; X-Ray Absorption Fine Structure) により、試料の下地層に Ir を適用した場合に磁性層の結晶性が良く bcc 構造を持ち、巨大 VCMA 効果が期待できることが分かっている[2]。この Ir 下地試料の VCMA 効果発現のメカニズムの解明に向け、VoCSM 動作時と同様に電圧印加した際の試料を構成する各層の電位分布を知る目的で、外部から電圧印加が可能な試料を作製し、電圧印加条件下での硬 X 線光電子分光法 (HAXPES; Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 測定を開始した。

**実験:** 試料は、Ta(3 nm)/MgO(10 nm)/CoFe(2 nm)/Ir(10 nm)/Cr(10 nm)/MgO(3 nm)/CoFeB(2 nm)/Ta(3 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 基板の構造を持ち、Ta が電極層にあたる。素子抵抗が低く大電流を流せないため、Ta 電極サイズをサブミリ角以下の面積で残して加工し、外部から電圧印加が可能なコンタクト部として Au パッドを設けた試料を作製した。これを電圧印加用の試料ホルダーに設置し、電圧を -1.0 V ~ +1.0 V の範囲で印加した HAXPES 測定を行った。光学系の測定条件は、励起エネルギー: 7947.42 eV、光電子検出角度: 89 度、パスエネルギー: 200 eV とした。

**結果:** 電圧印加 HAXPES 実験によって得られた光電子スペクトルについて、Mg1s を例に、Mg1s スペクトルの強度 (バックグラウンドを差し引いた後の信号の面積) で規格化したものを Fig.1 に、測定した各元素の光電子スペクトルについて、測定時にグラウンドとして用いた Ir を基準にした相対ピークシフトを Fig.2 に示す。Fig.2 から、絶縁層である MgO 層内で電圧降下が大きいことが分かった。他の元素を含む光電子スペクトルやスペクトル形状については、当日報告する。

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

**References :** [1] T. Inokuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 252404 (2017). [2] Y. Kato *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 053007 (2018).

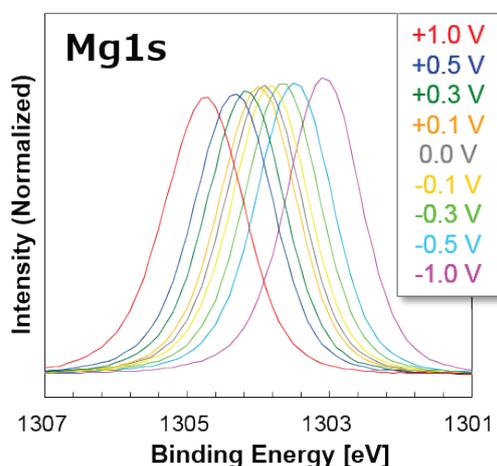


Fig.1. Mg1s spectra with bias applied (-1.0V ~ +1.0 V).

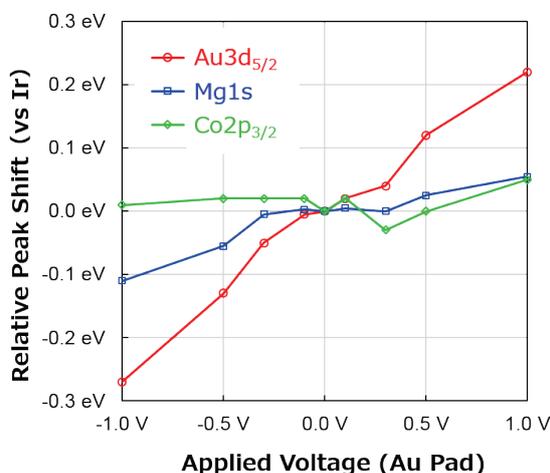


Fig.2. Relative peak shifts between every spectra (Au3d<sub>5/2</sub>, Mg1s, Co2p<sub>3/2</sub>) and Ir3d<sub>5/2</sub>.

# 次世代メモリ向け試料の電圧印加HAXPES測定

(株) 東芝 研究開発センター ○藤井 景子、吉木 昌彦、加藤 侑志、ブヤンダライ アルタンサルガイ

## 概要

次世代磁気抵抗メモリとして開発中のVoCSM (電圧制御型スピントロニクスメモリ: Voltage-Control Spintronics Memory) では、電圧によって磁気異方性が変化するVCMA (Voltage Control Magnetic Anisotropy) 効果を書込み手段に用いている。このVCMA効果の発現メカニズムは確定しておらず、電圧印加時にデバイス構成する各層の電圧分布が分かれば、メカニズムの解明やデバイスの性能向上に繋がること期待される。本研究では、HAXPES装置内で電圧印加しながら測定が可能なVoCSM構造の試料を作製し、電圧印加HAXPES測定を試みた。

## 背景と目的

**VoCSM (Voltage-Control Spintronics Memory)**

SOT (スピン軌道トルク) とVCMA効果により書き込みを行う次世代磁気抵抗メモリ。

- 書き込みしたいセルにのみ電圧を印加することで選択書き込み (= 低電流書き込み) が可能
- 複数ビットを一括で書き込み可能

⇒ 高速および省電力なメモリとして期待

引用: T. Inokuchi et al., Appl. Phys. Lett. 110, 252404 (2017).

**電圧印加HAXPES実験**

VoCSM動作時の電位分布は？

VoCSM構造をもつ試料の積層方向に電圧を印加した状態でHAXPESを測定。

- 各層の構成元素に由来する内殻ピークのシフト量や形状を測定
- 深さ方向の電位分布を非破壊で評価

⇒ VCMA (Voltage Control Magnetic Anisotropy) 効果の発現メカニズム解明とデバイス性能向上

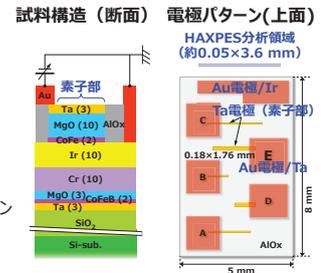
## 課題

VoCSM構造試料の電圧印加HAXPES測定における課題

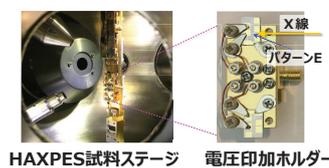
- ① 素子抵抗が小さいため、電流が流れすぎる  
実素子では1 kΩ/μm<sup>2</sup>程度 ⇒ 1 Vで1 mA/μm<sup>2</sup>
- ② 素子面積を大きくできないため、測定感度が低い  
素子面積は最大0.002 mm<sup>2</sup>程度 (許容電流2 Aと仮定)
- ③ 電極が小さいため、配線とのコンタクトをとりにくい

## 作製試料

- 電圧印加HAXPES用 VoCSM構造 [単位: nm]
- Ta(3)/MgO(10)/CoFe(2)/Ir(10)/Cr(10)/MgO(3)/CoFeB(2)/Ta(3)/熱酸化Si基板**
- ① MgOバリア層を実素子よりも厚膜化  
膜厚を3 nm ⇒ 10 nmにして高抵抗化
  - ② 分析領域の形状に合わせた電極を検討  
位置合わせと測定感度を考慮した5種類の電極パターン
  - ③ 配線コンタクト用のAu電極を形成

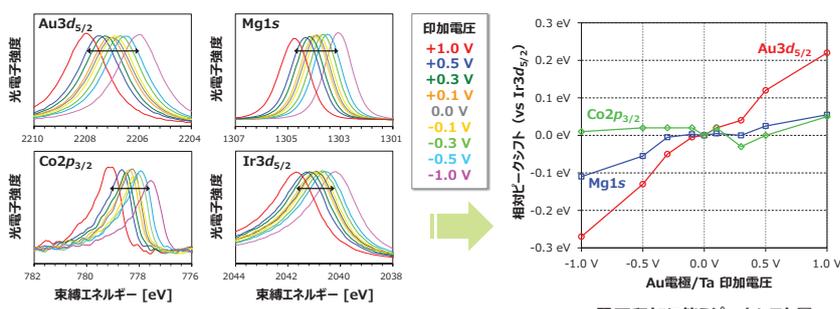


## 電圧印加HAXPES実験



- ・パターンE (約0.31 mm<sup>2</sup>) の素子で測定
- ・Ir層をGNDとして、Ta電極層に電圧を印加
- ・印加電圧を0 V ~ ±1.0 Vの範囲で変えて、Ir層より表面側の層から放出される Au3d<sub>5/2</sub>、Mg1s、Co2p<sub>3/2</sub>、Ir3d<sub>5/2</sub>ピークを測定

## 結果および考察



- ・電圧印加にもなる相対ピークシフト量は、元素によって異なる  
⇒ バリアであるMgO層とCoFe層の間で電圧降下大きい
- ・電圧印加にもなるMg1sとCo2p<sub>3/2</sub>のピーク形状が変化する  
⇒ MgO/CoFe界面にダイポール生成? (モデルを考察中)
- ・印加電圧が1 Vでも、Au電極/TaとIr層の電位差は0.3 V以下しかない  
⇒ 素子外部の測定系で電圧降下が発生 (GND用コンタクトの終端抵抗が原因)

## まとめ

- ・次世代磁気抵抗メモリVoCSMについて、VoCSM構造をもつ試料で電圧印加HAXPES測定を行い、非破壊での電圧分布評価を試みた。
- ・低抵抗のVoCSM構造において、測定感度を上げるため、膜厚および電極形状を工夫した試料を作製した。
- ・電圧印加にもなる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、本手法を用いて詳細な解析を行ない、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。

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

## 硬 X 線光電子分光法(HAXPES)による 強誘電体 HfSiO キャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析

東芝メモリ、東芝研究開発センター<sup>2)</sup> 臼田宏治、上牟田雄一、株柳翔一、吉木昌彦<sup>2)</sup>、富田充裕、斎藤真澄

はじめに: HfO<sub>2</sub>を代表とするHf系絶縁膜は、MOSFETの高性能化に不可欠の高誘電率ゲート絶縁膜として注目される一方で、強誘電性が発現する[1]事が報告されて以降、強誘電性トンネル接合(Ferroelectric Tunnel Junction:FTJ)型メモリ向け材料としても期待されるようになった[2,3]。既に検討が進んでいるペロブスカイト構造酸化物と比べて結晶構造が単純で10nm程度と薄いにも関わらず強誘電性が発現する点が特徴である。ここに実素子構造での強誘電体層の状態解析はデバイス特性向上に向けて重要であるが、厚い電極越しに非破壊で状態解析を行う手法には検討の余地がある。そこで今回、HAXPESによる埋もれた強誘電体層の化学結合状態の解析法を検討した。

実験: 試料は、Si基板上にTiN膜を堆積した後、HfSiO膜をALD法で堆積した。さらに上部TiN膜を10nm堆積した後強誘電性発現のための結晶化アニールを行った。薄膜の化学結合状態解析には、上部TiN薄膜越しに強誘電性薄膜の化学結合状態を直接評価可能なHAXPES測定(SPring-8, BL16XU, 励起エネルギー: 7943.95 eV、ビーム径: H0.05 × W0.03(mm<sup>2</sup>))、電子アナライザー: SCIENTA R4000)と、比較のためXPS測定(Kratos, AXIS-ULTRA, 線源: モノクロ Al-K $\alpha$  (1486.7 eV)、分析領域: 約0.6 × 0.9(mm<sup>2</sup>))、TOA: 90度、パスエネルギー: 40eV(narrow)、測定条件: Hybrid(磁場併用)モードを並行して実施した。

結果: HAXPESの適用メリットは、1) 励起X線エネルギーが約8keVと高く、より大きな検出深度が実現でき、2) XPSでは不可能な深い内殻準位の励起が可能である点にある。前者に関し、実デバイス構造と同等の10nmと厚いTiN電極直下の埋もれた強誘電体層の化学結合状態をHf3dスペクトルで測定した所、明確なピークが確認できた(Fig.1)。熱処理によってHfの低エネルギー側の化学状態が消失する事から、TiN膜成膜時の成膜法由来の強誘電体層のN化が関与していると示唆される。他方、ラボ装置で測定が不可能なTi1sスペクトルを、ラボXPS装置で汎用的なTi2pスペクトルに代えて取得した所、熱処理前後の僅かなTiの化学結合状態変化を明瞭に解析可能である事も確認できた(Fig.2)。Ti2pスペクトル構造が複雑でフィッティングによる解析が容易でない点で、ピーク分裂の無いTi1s測定を行えば、より精度の高い化学結合状態変化解析が可能と期待される。以上、実素子と同等構造の厚い上部電極越しに埋もれた強誘電体層の化学結合状態解析を実施した所、非破壊で明瞭なスペクトル解析が実施可能である事を確認した。更に、Hf3dおよびTi1sスペクトルの測定を実施すれば、強誘電体層のより正確な化学結合状態評価が期待できる事も示された。即ち、HAXPES評価は、実素子の埋もれた強誘電体層の詳細な化学結合状態解析に有効である。

References: [1] T.S. Boske et al., Appl. Phys. Lett., 99, (2011) 102903. [2] Y. Kamimuta et al., SISC., (2015) 6.10. [3] S. Fujii et al., Symp. of VLSI tech., (2016) T14.3.

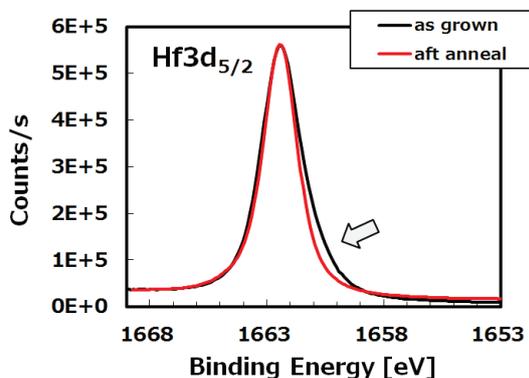


Fig. 1 HAXPES (Hf3d<sub>5/2</sub>) spectra for 10nm TiN/HfSiO/TiN MIM capacitor before (black) and after (red) heat treatment for crystallization.

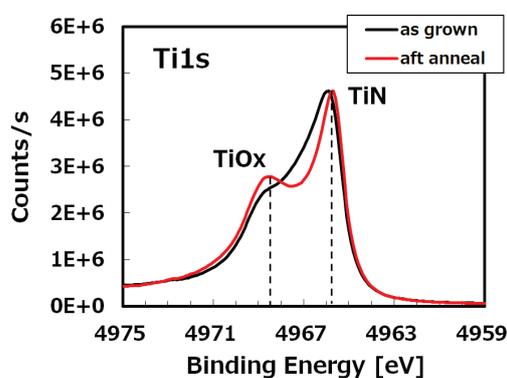


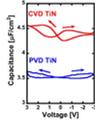
Fig. 2 HAXPES (Ti1s) spectra for the MIM capacitor before (black) and after (red) heat treatment for crystallization.

# 硬X線光電子分光法(HAXPES)による 強誘電体HfSiOキャパシタ構造積層膜の化学結合状態解析

東芝メモリ(株) メモリ技術研究所 デバイス技術研究開発センター、(株)東芝 研究開発センター<sup>2)</sup>  
白田宏治、上牟田雄一、株柳翔一、吉木昌彦<sup>2)</sup>、富田充裕、齋藤真澄

## Background

- Ferroelectricity in doped HfSiO has attracted much attention [1], since the HfSiO FTJ device has achieved nA-range operation current, and reduction of operation voltage while maintaining high on/off ratio [2].
- The effects of process, such as doping material, film thickness, and annealing temperature [3] on electrical properties have been eagerly investigated.



[1] T.S. Boske et al., Appl. Phys. Lett., 99, 2011  
[2] S. Fujii et al., Symp. of VLSI tech., 2016, T14.3.  
[3] Y. Kamimuta et al., SISC., 2015, 6.10.

## Issues

- Here, precise control of the MIM structure including HfSiO film is essential, since the characteristics of the HfSiO may depend on the process condition, such as thermal annealing of forming thin HfSiO [3].
- In the structural analysis of the thin film after the heat treatment so far, evaluation of the thin film by crystal diffraction was mainstream.
- In order to investigate the structure of film in detail, newly developed analyze method is required.

## Solutions and target

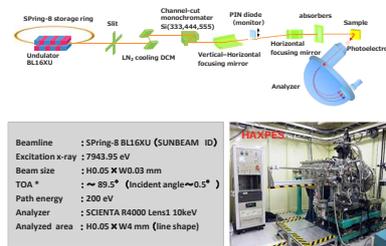
- As is well known, photoelectron spectroscopy is regarded as a key technique for surface characterization and provides elemental and chemical bonding information.
- The inelastic mean free path (IMFP) for conventional X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Al-Kα) is limited to a few nm.
- Analysis of chemical bonding state of thin ferroelectric film buried within MIM structure is necessary to optimize the HfSiO ferroelectricity after the annealing process.

## Benefits of HAXPES measurement

	XPS	HAXPES*
Detection depth	○ ~few nm	◎ ~20nm
Fitting (ex. Si2p=Si1s)	△	◎ easier
Energy resolution	○	◎
Signal intensity	○	◎ or ◎

\* Hard X-ray photo emission spectroscopy (HAXPES)

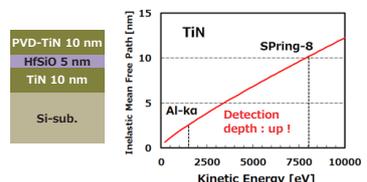
## HAXPES @ SUNBEAM, Spring-8



X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) Kratos, AXIS-ULTRA, Al-Kα (1486.7eV)

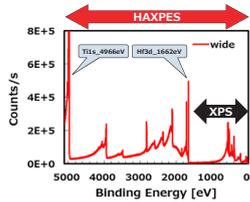
## IMFP\* for TiN

\* Inelastic Mean Free Path, Tanuma et al., Surface Interface Anal. 21 (1994) 185



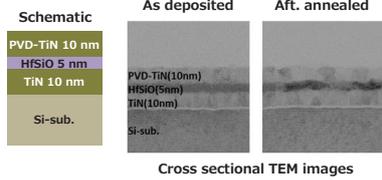
- IMFP of TiN for HAXPES is several times deeper than that for conventional XPS (Al-Kα).

## Example of HAXPES spectrum (wide scan)



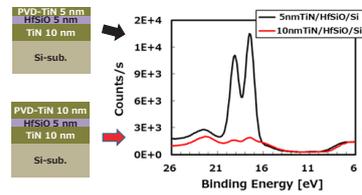
- Since the Hf3d and Ti1s spectra are single peak unlike the Hf4f and Ti2p, spectral analysis by subsequent fitting is much easier.

## Samples



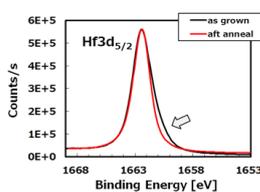
- The HfSiO layer before the thermal annealing (left) was a uniform amorphous whereas the layer after thermal annealing for crystallization (right) formed some domains within the layer.

## XPS (Hf4f<sub>7/2</sub> + Hf4f<sub>5/2</sub>)



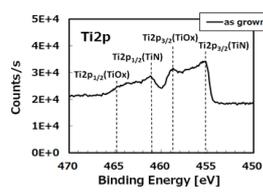
- For the sample with 5 nm TiN film (black line), the Hf4f spectrum composed of two peaks derived from the HfSiO layer was observed, whereas for the sample with 10 nm TiN film (red line) the Hf4f spectrum was not observed.

## HAXPES (Hf3d<sub>5/2</sub>)



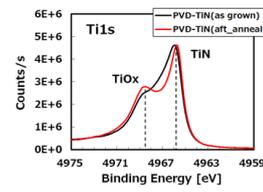
- Hf spectrum from the buried HfSiO layer can be observed through the thick top TiN of 10 nm.
- Asymmetric shoulder derived from Hf-N bond disappeared after thermal process for crystallization of ferroelectric HfSiO film.

## XPS (Ti2p<sub>1/2</sub>+Ti2p<sub>3/2</sub>)



- Ti2p is separated into two spectra of Ti2p<sub>1/2</sub> and Ti2p<sub>3/2</sub>, and TiN and TiOx is superimposed.
- Peak fitting is difficult and it is not easy to analyze the chemical bonding state.

## HAXPES (Ti1s)



- The shape of the obtained spectrum was simple.
- Spectrum consists of components of TiN and TiOx, and the shape changed after the annealing.

## Conclusions

**[Objective]**  
Hard X-ray photo emission spectroscopy (HAXPES) analysis was employed to achieve depth characterization of the chemical bonding state within buried ferroelectric HfSiO layer beneath thick TiN top electrode of MIM capacitor stack.

**[Results]**  
1. Compared with XPS, HAXPES, which can measure the spectrum of higher binding energy with several times larger inelastic mean free path, can clearly show the variation of the chemical state of buried HfSiO layer after the thermal annealing.  
2. Ti1s spectrum that cannot be measured by the conventional XPS method can be acquired by the HAXPES. Since the shape of the obtained spectrum was simple, it was confirmed that the chemical bonding state analysis of Ti in the TiN layer can also achieve greater clarity.

**[Conclusion]**  
HAXPES is a powerful tool for such process optimization or reliability evaluation for the actual structure of FTJ devices.

## EV用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析

(株)豊田中央研究所 高橋直子、小坂悟、磯村典武、森谷浩司、青山隆之、樽谷一郎、木本康司

## はじめに:

EV(Electric Vehicle)の電費向上には、パワートレーンの伝達効率の向上が必須であり、潤滑油を用いた駆動系の低摩擦化は、機械損失低減に対して効果がある。潤滑油使用環境下での摩擦特性は、配合された添加剤によって生成する摩擦生成物の組成や分子構造に強く支配される。例えば、リン化合物を添加剤とする潤滑油は低摩擦を発現するが、この理由として、添加剤に由来する含リン摩擦生成物が摩擦部を隔てることで摩擦を下げると考えられており[1, 2]、摩擦特性を理解するためには、摩擦生成物の組成や構造、厚みなどの詳細を把握する必要がある。

膜厚を求める場合、断面を作製し電子顕微鏡で観察する方法が一般的である。しかし、摩擦生成物は薄いもので数nmの厚みであることから、断面作製時の膜の破壊、消失や観察時の空間分解能不足が懸念される。一方、イオンスパッタを併用したAES(Auger Electron Spectroscopy)、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析等ではnmオーダーの膜の厚みを求めることができる。しかし、摩擦面は表面粗さが大きいことから、摩擦生成物の均一なイオンスパッタが難しく、正しい膜厚を算出することは困難である。さらにイオンの照射による損傷で、摩擦生成物の組成や構造が変化することが懸念される。

そこで、HAXPES(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)で摩擦生成物の膜厚の算出を試みる。HAXPESは入射X線エネルギーが8keVの場合、分析深さは数十nmと見積られるため、摩擦生成物の厚みを分析するのに適する。また、表面粗さの影響や膜の損傷も小さいことが期待される。

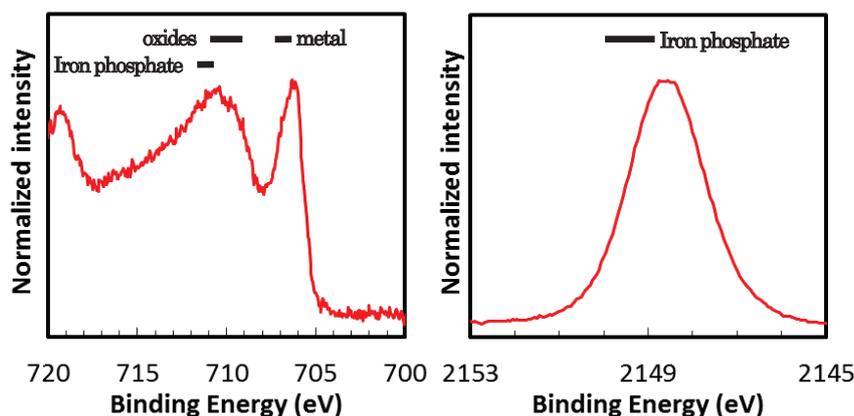
## 実験:

ピンオンリング型試験機にて $4.6 \times 10^{-5} \sim 8.7 \times 10^1$  mm/sと速度を変化させながら摩擦試験を行ったS45Cの平板状試験片を分析に供した。オイルには粘度グレードVG68のミネラルオイルにOLAP(Oleyl acid phosphate:オレイル酸性リン酸エステル)を1wt%添加したモデルオイルを用い、荷重は93.4N、20~25°Cの油温で摩擦試験を行った。摩擦係数は0.008と非常に低い摩擦特性を示した。なお、摩擦試験後はn-ヘキサンとアセトンが1:1の溶剤に試験片を約1秒間浸漬することで試験油を脱脂し、分析を行った。

HAXPES分析はSPring-8のBL16XUにて実施した。入射X線のエネルギーは7948eV、TOA(Take Off Angle)は80°、分析領域は約 $50 \times 200 \mu\text{m}$ の条件で測定した。

## 結果:

摩擦試験片をHAXPESで分析した結果、鉄とリンに由来するスペクトルが得られた(図1)。リンのピークがリン酸鉄のエネルギーに位置したことから、鉄の化学状態は金属、酸化物、リン酸鉄が混在した状態と推察された。金属鉄は基材に、酸化鉄とリン酸鉄は摩擦生成物に由来すると考えられる。本実験におけるHAXPESの分析深さを考慮すると、摩擦生成物の厚みは数10nmと予想された。今後、入射エネルギーを変化させた測定を行うことで、より詳細な膜構成と膜厚を求める。

図1 Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>(左)とP1s(右)のHAXPESスペクトル[1] 則久, 糸魚川, 中村, トライボロジスト  
53, 10 (2008) 682.[2] 大森, 北村, 団野, 川村, トライボロジ  
スト, 36, 10 (1991) 799.

## EV用駆動系潤滑油による摩擦生成物の放射光分析

○高橋直子, 小坂悟, 磯村典武, 森谷浩司, 青山隆之, 樽谷一郎, 木本康司  
 (株)豊田中央研究所

### 背景

電動化車両 **電費向上** / パワートレイン伝達効率の向上 **潤滑油を用いた駆動系の低摩擦化** → **機械損失低減**



モーター

動力伝達機構

境界潤滑膜  
(添加剤由来)

摩擦特性を強く支配  
膜厚・構造等の把握が重要

断面観察



断面作成時における膜の損傷・消失

XPS・AES



イオン照射むらによる膜厚算出精度の低下  
イオン照射による膜の損傷・消失

HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)  
による非破壊での膜厚算出にトライ

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy  
AES : Auger electron spectroscopy

### 実験

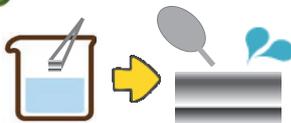
含リン添加剤配合の潤滑油で摩擦試験を行った後、試験片を有機溶剤にて洗淨し、HAXPESで摩擦面の被膜元素(P, C, O, Fe)を分析

#### 摩擦試験

- 試験油: Oleyl acid phosphate を添加したベースオイル
- 試験油温度: 室温
- 荷重: 93N

#### 試験片洗淨

n-ヘキサン:アセトン=1:1の有機溶剤に試験片を1秒間浸漬することで脱脂し、ブローで溶剤を吹き飛ばし、乾燥



#### HAXPES分析

洗淨後の試験片をCu製試料ホルダに導電性テープで固定、予備排気後HAXPES装置へ導入 → 以下の条件にて測定を実施



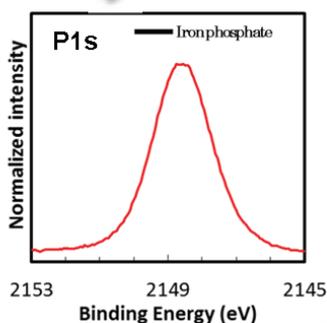
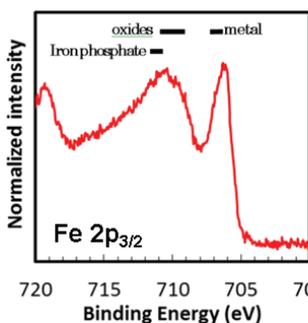
SPring-8・SACLA年報2013

光源: SPring-8 BL16XU  
測定法: HAXPES  
入射X線エネルギー: 7.948 keV  
Take off angle: 80°  
測定面積: 約50 × 200μm

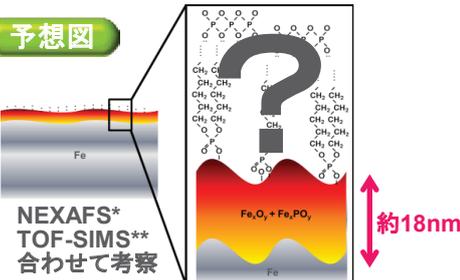
### 結果・考察

Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>より境界潤滑膜成分に加え基材由来の金属鉄を検出  
 → 金属と酸化物(リン酸化物)の割合算出  
 → Mean free pathと原子密度から<sup>1)</sup>膜厚は約18nmと推察

<sup>1)</sup> B.R. Storhmeier, *Surf. Interface Anal.* 15, 51 (1990)



鉄(左)とリン(右)のHAXPESスペクトル



\*NEXAFS : Near Edge X-ray Absorption Fine Structure  
\*\*TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

### 今後

💡エネルギー分解HAXPES 💡 非破壊で膜構成・膜厚・密度の詳細を明確化  
 → 低摩擦要因の解明・超低摩擦境界潤滑膜を生成する潤滑油の提案 🧑🏫

## GaN 単結晶基板の X 線トポグラフィおよびダイオード評価

(株)豊田中央研究所 兼近将一、山口聡

**はじめに:** 窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界が高く(3.3 MV/cm)、移動度が高い( $\geq 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )ため次世代パワーデバイス用半導体として期待されている。性能向上には、高品質な GaN 単結晶基板が求められている。最近、ナノウイン社(中国)から GaN 基板がリリースされた。今回、この GaN 基板の転位分布および PN ダイオード特性を評価し、転位との相関を検討した。

**実験:** 反射法の単色 X 線トポグラフを用い転位分布を調べた。X 線トポグラフィの測定条件として、入射角  $\theta_n$  を約  $3^\circ$ 、反射面は(11-24)として  $2\theta_B \sim 84.6^\circ$ を用いることで、表面  $4 \mu\text{m}$  程度の結晶性を観察することができる。続いて、基板上に Fig.1 に示すエピタキシャル層を行い PN ダイオードを試作しリーク電流を評価した。

**結果:** Fig. 2 に、エピ前の GaN 結晶の X 線トポグラフ像の結果を示す。Fig. 2(a) はサンプル全体の像を、Fig. 2(b) は拡大図を示す。白い点が1つの転位に相当する。Fig. 2(b) より転位密度は  $3 \sim 5 \times 10^5 / \text{cm}^2$  であることがわかった。PN ダイオード特性(直径:  $220 \mu\text{m}$ )の結果を Fig.3 に示す。転位密度から、PN ダイオードには転位が 114~190 個は含まれていると予想されるが、リーク電流は 600V で 3nA 程度と低い値であった。

**謝辞:** 本実験は、JSTの「ALCA(先端的低炭素化技術開発) 研究領域: 高品位大口径 GaN 基板の開発」の一環として実施した。議論をいただきました大阪大学大学院工学研究科 森勇介教授、今西正幸助教に感謝いたします。また、エピタキシャル成長には豊田中研 成田哲生氏と富田一義氏に、X 線トポグラフ測定には豊田中研 吉田友幸氏に協力を頂いた。

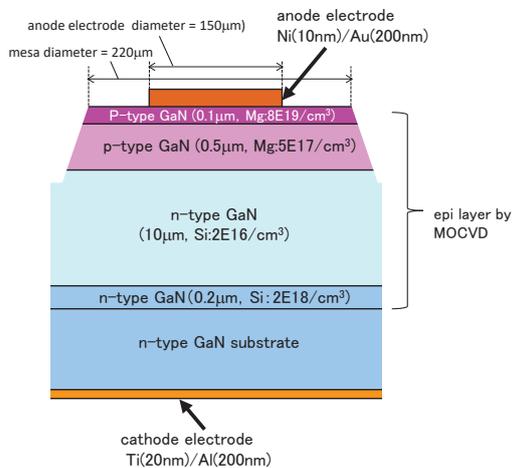


Fig.1 GaN 単結晶基板上の PN ダイオード

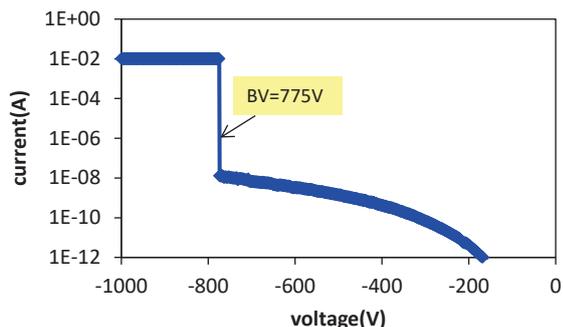


Fig.3 PN ダイオードの逆方向特性

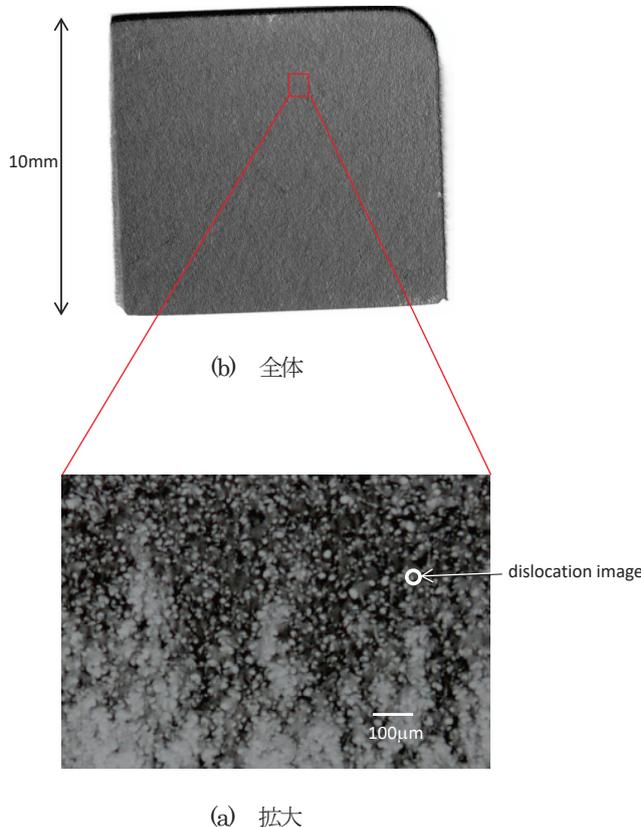


Fig.2 X 線トポグラフ像

2014A5370, 2014B5371, 2015A5371, 2015B5370,  
2016A5370, 2016B5370, 2017A5370

# GaN単結晶基板のX線トポグラフィ およびダイオード評価

Evaluation of a commercial GaN substrate by X-ray topography and pn diode fabrication

(株)豊田中央研究所 兼近将一, 山口聡

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

## 背景・課題

【背景】・窒化ガリウム(GaN)は次世代パワーとして有望

- ①絶縁破壊電界が高い (Siの約10倍)
- ②チャネル移動度が高い (Siの約2倍)

【課題】・GaN基板中は未だ転位が多い

- ( $\sim 10^6/\text{cm}^2$ , 1個/ $10\mu\text{m}^2$ に相当)
- ・転位は漏れ電流の発生要因として, 議論中 (図1)
- ・その他課題も有り (MOS界面, ドライ加工ダメージ)

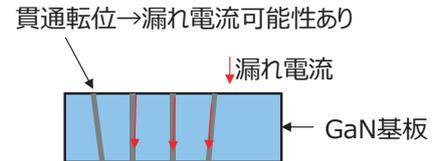


図1. GaN基板中の貫通転位

## 実験

・X線トポ@BL16B2により  
GaN基板の転位分布評価  
(図2)

・GaN基板の上にエピ形成し,  
PNダイオード試作・評価  
(図3)

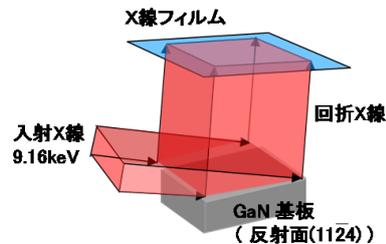


図2. X線トポグラフィの測定系

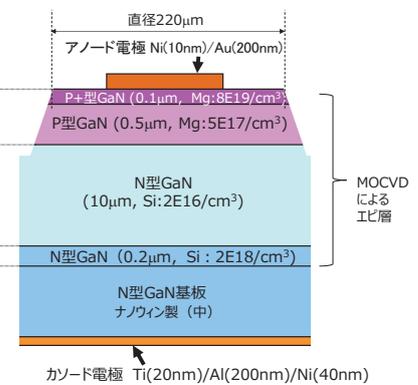


図3. GaN PNダイオードの断面  
(耐圧設計: 約750V)

## 結果

- ・X線トポグラフィより, 転位は一様に分布し, 密度は $3\sim 5 \times 10^5/\text{cm}^2$  (1個/ $14\sim 18\mu\text{m}^2$ )
- ・耐圧は775Vで設計どおり, 漏れ電流は3nAと低い
- ・PNダイオード中に転位は114~190個存在し, 転位1個当たり平均15~26pAの漏れ電流

→転位は必ずしも大きな漏れ電流を発生させない。

今後は, 漏れ電流発生要因 (不純物, 含有物など) を他の手法も含めて特定

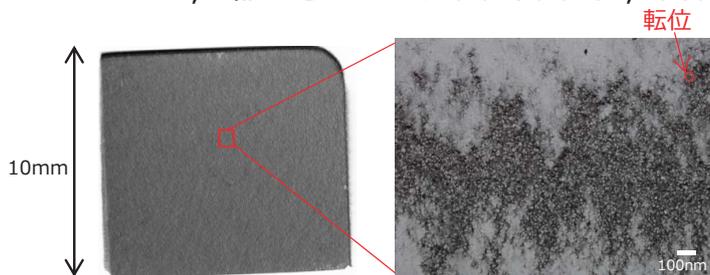


図4.放射光トポグラフィ像

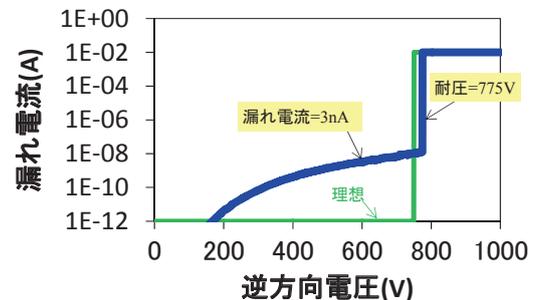


図5. PNダイオードの逆方向特性

## 謝辞

本実験は、JSTの「ALCA (先端的低炭素化技術開発) 研究領域: 高品位大口径 GaN基板の開発 (JPMJAL1201)」の一環として実施した。議論をしていただきました大阪大学大学院工学研究科 森勇介教授、今西正幸助教に感謝いたします。

## X線回折による照明用LED実装時の応力評価

日亜化学工業株式会社 宮野宗彦、榊篤史

### はじめに:

LED実製品の性能は、窒化物半導体結晶の品質のみではなく、その構成部材である蛍光体や樹脂のポテンシャル、或いは、LEDチップの実装方式そのものによる残留応力や反りによっても大きく影響される。特に残留応力は、製品疲労による破壊や安定性に大きな影響を及ぼす事があり、その値を定量的に評価し把握することは重要である。LEDチップ実装品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、本来モニターを行いたい窒化物半導体からの反射とは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、高輝度かつ微小サイズである放射光を利用する事により、最終製品に近い試料形態でのX線回折測定を実施し、非破壊での応力評価を試みた。

### 実験:

BL16XUに設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射X線のエネルギーとして20 keVを用い、ミラー2 mradにてビームを調整した。入射ビームとして上流側の4象限スリットを縦50  $\mu\text{m}$ 、横100  $\mu\text{m}$ に設定した。検出器に高速2次元検出器PILATUSを用い、試料から約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。チップのサイズは $\square 1\text{mm}$ 、一次実装のパッケージ樹脂のサイズは $\square 2.5\text{mm}$ 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、 $\omega$ スキャンマッピング測定を実施した。PILATUS画像の数値化は画像解析ソフトImageJを用いた。

### 結果:

Figureにマッピング位置でのGaN(0008)Bragg反射のピークトップ差分値を示す。差分値はマッピング範囲での平均値を基準とした。差分値の標準偏差はチップ単独と一次実装は同等だが、二次実装は3倍以上大きい。半値幅や入射方向に対して直交する方位角についても、二次実装は標準偏差が大きい。以上の結果から二次実装の段階で最も応力が掛かっていると考えられ、この手法は非破壊での応力評価に有用であると考えられる。

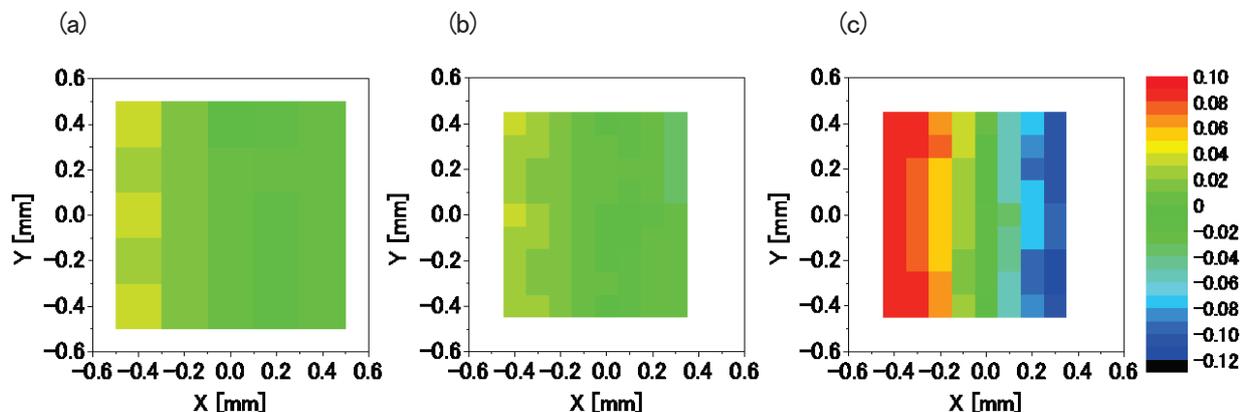


Figure マッピング位置でのGaN(0008)Bragg反射のピークトップ差分値。(a)チップ単独、(b)一次実装、(c)二次実装。基準は平均値。標準偏差は(a) 0.02、(b) 0.02、(c) 0.07。

P74/S-16 (SO-02)

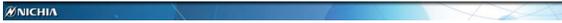
X線回折による照明用LED実装時の応力評価

日亜化学工業株式会社 ○宮野宗彦, 岡崎俊幸, 稱篤史

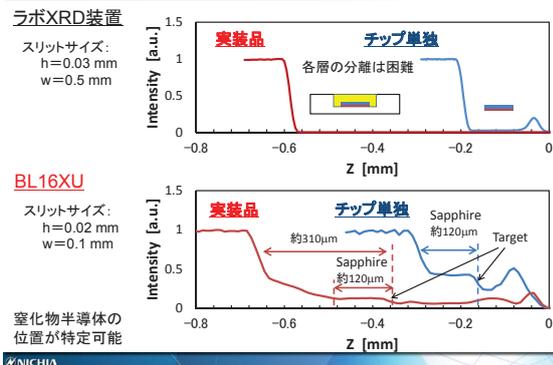
残留応力は製品の安定性に影響  
定量的な評価が望ましい  
⇒XRD測定による製品に近い状態での応力評価を試みた

製品に近い⇒窒化物半導体結晶以外に  
樹脂や蛍光体、金属を含む

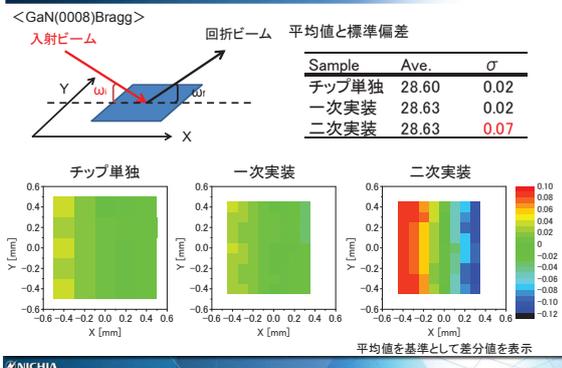
- 課題 ○パッケージ等での吸収により回折強度が低減  
(ラボでは顕著)  
○チップの位置がわかりにくい(試料位置調整に影響)  
●目的以外の信号を検出しやすい



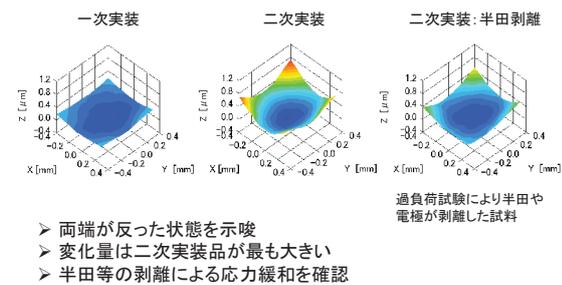
試料位置調整: Zscanプロフィール



ωスキャンマッピング結果(入射角Δω)



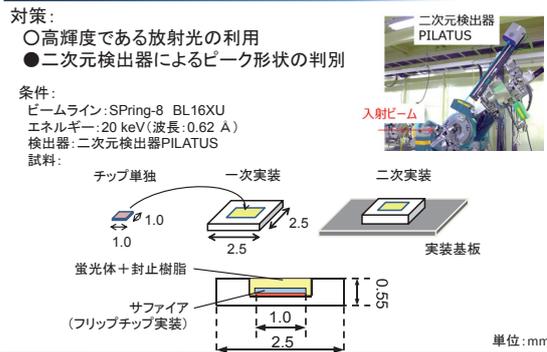
結晶面の可視化



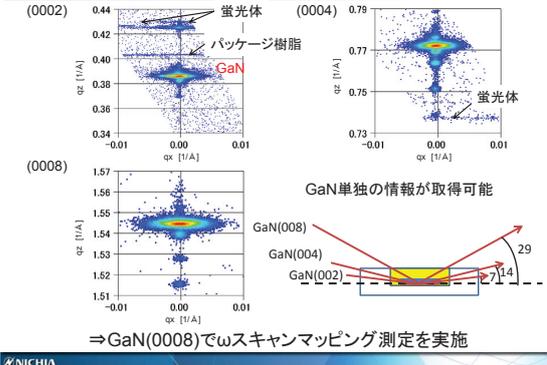
X, Yの単位はmm, Zの単位はμm



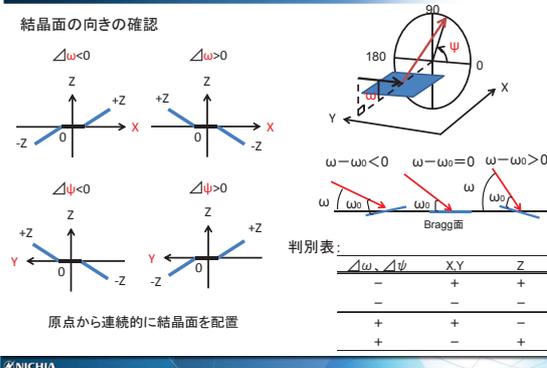
対策:放射光・二次元検出器



一次実装品の逆格子マップ



結晶面の可視化



まとめ

- マッピング位置でのピークトップの分布から  
応力は二次実装の段階が最大と考えられる  
⇒製品に近い状態での応力評価に成功
  - 結晶面の可視化により  
本試料は両端が反った状態であることを示唆  
・半田剥離による応力緩和を確認
- <今後の予定>  
・実装方式の異なる試料の検証  
・駆動状態での測定
- 



## XAFS による照明用 LED 蛍光体の劣化評価

日亜化学工業株式会社 榎 篤史, 宮野宗彦, 吉成篤史

はじめに:

Ⅲ-V 族窒化物半導体材料を用いた 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、環境に優しいグリーンデバイスとして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事により実現した白色 LED は、照明用 LED として一般家庭にまで広く普及し、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(発熱)によるエネルギーロス、設置環境(湿度・温度)による劣化、などの問題が残されており、これらの問題に対する解決策の一つとして、蛍光体自体の改良が重要となってくる。本稿では、蛍光体が劣化するメカニズムのうち一要因を XAFS 測定により明らかにしたので報告する。

実験:

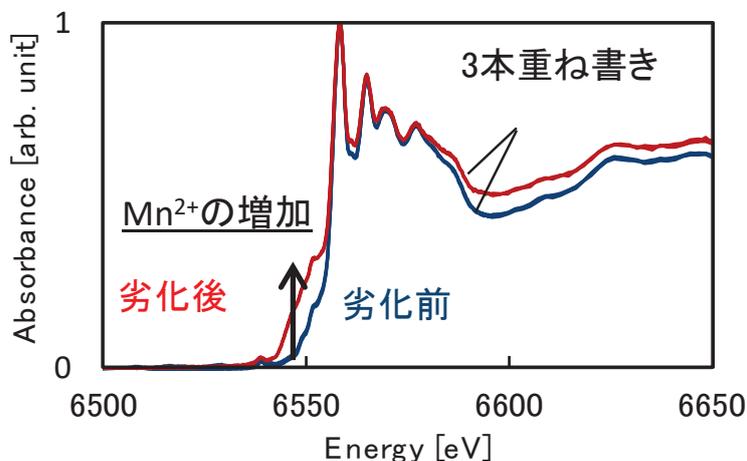
対象蛍光体中に含まれる Mn の局所構造について、BL16B2 に常設された XAFS 装置を用い、以下の要領で実験を実施した。Mn<sub>K</sub> 吸収端エネルギー(～6.54 keV)について、蛍光 XAFS 測定を実施した。エネルギーの掃引範囲は、6500～6650 eV とした。モノクロ結晶は Si(111) を選択し、入射ビームはスリットにて 1.2×1.2 mm<sup>2</sup> 程度に成形した。検出器は 19 素子 SSD を用い、入射 X 線と試料のなす角を 45° とした。解析ソフトには REX2000(リガク)を用いた。なお、試料は、樹脂に包埋された状態の蛍光体を用い、蛍光体が劣化する前後について、それぞれ実験と解析を行った。

結果

下図に、蛍光体劣化前後の Mn<sub>K</sub> 端蛍光 XANES プロファイルを示す。

図中には、蛍光体劣化前、後、それぞれ、3 回ずつ測定したプロファイルを重ね書きしてあり、プロファイルの重なりから、測定バラツキは小さいと判断できる。

劣化後は、6550 eV の成分が増加しており、Mn<sup>2+</sup> の増加が推定される。また、別途 SEM-EDS 測定、FT-IR 分析などから、本蛍光体は水存在下で分解することを確認しており、蛍光体が劣化する駆動環境と価数変化の関係についても評価した。ポスター発表では、蛍光体の劣化メカニズムと、より定量的な議論について併せて報告する。



# XAFSによる照明用LED蛍光体の劣化評価

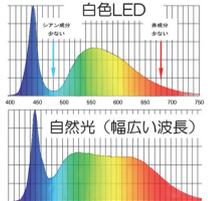
## ～照明用LED蛍光体～

『物体色』は『光源色』に強く依存



白色LEDに搭載される蛍光体（従来）  
 イットリウム・アルミニウム・ガーネット結晶にセリウムを添加した YAG:Ce

青色光を吸収し、青色の補色である黄色光を発する。  
 青+黄で白色光を実現（疑似白色＝青みがかった）



一方、自然光は幅広い波長の光を発する

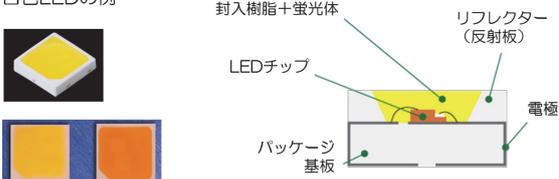
- ・蛍光体の種類
- ・蛍光体の混載
- ・蛍光体の改良

が課題



## ～試料～

白色LEDの例



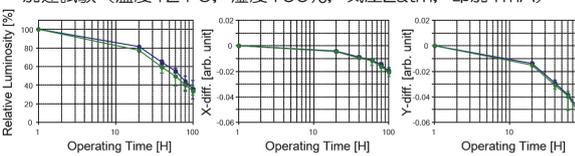
封入樹脂+蛍光体  
 LEDチップ  
 リフレクター（反射板）  
 電極  
 パッケージ  
 基板

◆試料  
 パッケージから取り出した  
 封入樹脂+蛍光体




## ～蛍光体の劣化～

加速試験（温度121℃、湿度100%、気圧2atm、印加1mA）



光束低下  
 色度低下（短波シフト）

SEM/FTIR 分析等により

- ・高温/水蒸気下でKSFが分解（Mn酸化物、K炭酸塩の析出）
- ・劣化時にハロゲン元素検出（ハロゲン少ないと劣化遅れる）

XAFSにより蛍光体劣化メカニズムを明らかにする



## ～実験条件～

SUNBEAM @BL16B2 XAFS装置

◆測定条件

- ・Si(111)
- ・Energy: 6500 ~ 6650 eV
- ・Mn\_K吸収端 (6540 eV)
- ・19素子SSD蛍光XAFS
- ・スリットにて 1.2mm×1.2mm に成形
- ・入射X線に対し試料 45° 傾斜
- ・解析ソフト: REX2000 (リガク)

◆試料  
 パッケージから取り出した  
 封入樹脂+蛍光体



入射X線 45° 試料  
 蛍光X線  
 蛍光体KSFに含まれる Mn の  
 蛍光XAFS測定を実施

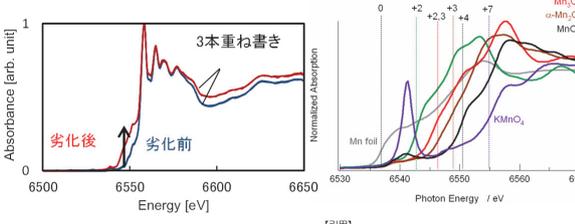
19素子SSD

※TEM-EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)  
 電子エネルギー損失分光法による価数評価は、  
 破壊測定である上に、電子線照射により蛍光体がダメージを受けるという問題がある



## ～結果（定性的に）～

Mn\_K端蛍光XAFS



3本重ね書き  
 劣化後  
 劣化前

MnO  
 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 MnO<sub>2</sub>  
 KMnO<sub>4</sub>

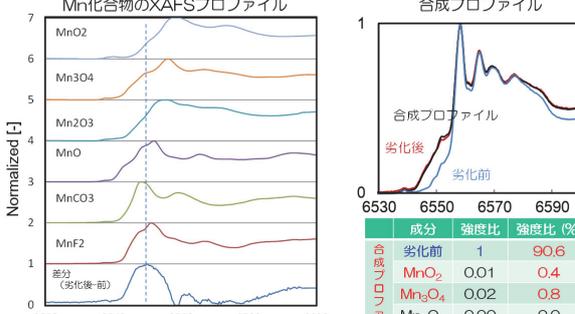
Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>の増加

【引用】  
 山本孝  
[http://support.spring8.or.jp/Doc\\_Lecture/PDF\\_090127/xafs\\_1.pdf](http://support.spring8.or.jp/Doc_Lecture/PDF_090127/xafs_1.pdf)  
 より



## ～結果（半定量的に）～

Mn化合物のXAFSプロファイル



合成プロファイル

成分	強度比	強度比 (%)
劣化前	1	90.6
MnO <sub>2</sub>	0.01	0.4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.02	0.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.0
MnF <sub>2</sub>	0.19	8.2



## ～蛍光体劣化メカニズム～

◆蛍光体が分解劣化する際の考えられる反応

$$K_2SiF_6 \rightarrow 2K^+ + SiF_6^{2-} \quad (1)$$

$$2K^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF + 2KF \quad (2)$$

$$K_2MnF_6 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4HF + 2KF \quad (3)$$

$$4HF + MnO_2 \rightarrow MnF_2 + 2H_2O + F_2 \quad (4)$$

水分が存在する事により、(2)(3)の反応が進行  
 XAFS結果から、MnO<sub>2</sub>の増加を確認  
 合成プロファイル解析から、MnF<sub>2</sub>の増加も確認



## ～まとめ～

- ・照明用白色LEDに用いられる蛍光体について、遷移金属XANESスペクトルの半経験的価数評価 とプロファイル合成による半定量 を実施した。
- ・これにより、蛍光体劣化メカニズムの一要因を明らかにした。
- ・白色光の“赤み成分”を補うKSF:Mn蛍光体は、水分が存在する環境下において、Mn酸化物が析出する。更に、ハロゲン（F）が、蛍光体腐食分解を促進させる。
- ・設置環境に耐えうる製品造りが求められる。

