

## In situ XAFS による Pd 系触媒のギ酸反応メカニズム解析

日産アーケ<sup>1</sup>、東京工業大学<sup>2</sup>、神奈川県立産業技術総合研究所<sup>3</sup>  
 松本匡史<sup>1</sup>、Chauhan Shipra<sup>1</sup>、高尾直樹<sup>1</sup>、岩井良樹<sup>1</sup>、今井英人<sup>1</sup>  
 田巻 孝敬<sup>2,3</sup>、Anil Kumar Gopinathan<sup>2</sup>、山口 猛央<sup>2,3</sup>

**はじめに:** 高性能な直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池の開発を目指し、アルカリ溶液中において高い活性を発現するギ酸酸化触媒の開発を進めている。本研究では、放射光を用いたオペランド XAFS により、Pd 系触媒表面上におけるギ酸酸化反応のメカニズムを解析し、高い活性の発現要因について検討した。

**実験:** In-situ XAS セルを用いて、1 M KOH 溶液中で電位制御した状態で XAFS 測定を実施した。Pd K 吸収端 XAFS 測定は透過法で、SPring-8 BL08B2、BL16B2 において実施した。作用極はカーボンプレート基板にカーボン担持 Pd ナノ粒子触媒を固定化したもの、参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に Pt 黒を用いた。

**結果:** Fig.1 に 1 M KOH 溶液中において 0.05 V から 1.1 V vs. RHE の電位で保持し測定した EXAFS スペクトルより導出した動径分布関数を示す。2.5 Å 付近に観測されるピークは Pd-Pd 結合に、1.5 Å 付近のピークは Pd-O 及び Pd-OH 結合に相当する<sup>1</sup>。0.5 V より高電位につれて Pd-Pd 結合のピークが減少し、Pd-O や Pd-OH 結合のピーク強度が増加する様子が観測された。0.5 V より高電位では水の電気化学酸化反応( $\text{Pd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-OH} + \text{e}^-$ 、 $\text{Pd-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ )が進行し、Pd 表面は OH 吸着、O 吸着を経て、表面酸化物(PdO)が形成される。この時に、Pd-Pd 結合の配位数は減少し、Pd-O や Pd-OH 結合の配位数は増加するためと考えられる

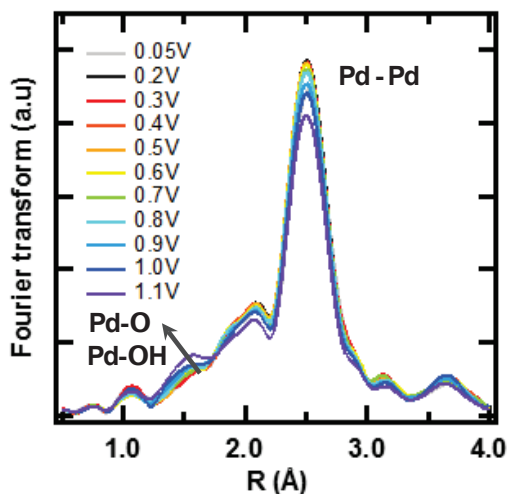


Fig.1 1M KOH 中における Pd/C 触媒の動径分布関数の電位依存性。

**謝辞:** 本研究は JST-CREST の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

1) A. O Pereira and C. R Miranda, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** 175002 (2013)



## 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

1 日産自動車(株)、2 (株)日産アーク 高橋伊久磨<sup>1</sup>、大間敦史<sup>1</sup>、高尾直樹<sup>2</sup>、伊藤孝憲<sup>2</sup>

はじめに: 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、高エネルギー密度化を目指したリチウムイオン電池の正極材料として実用化に向けた研究開発がなされている。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って、放電時の電圧低下と容量低下を伴う劣化がある。私たちは、これまでに Li-rich 正極に関する劣化メカニズムについて明らかにし、報告している<sup>1</sup>。一方、Ni-rich 正極においては、劣化要因として活物質バルクの構造変化<sup>2,3</sup>や表面被膜生成<sup>4,5</sup>などが報告されているが、劣化主要因、劣化メカニズムについては未だ不明な点が多い。そこで、私たちは放射光を用いた劣化前後の活物質構造・状態解析により、Ni-rich 正極の劣化メカニズム解明に向けた取り組みを行なっている。ここでは、その取り組みの中の X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)測定による劣化前後の構造解析を行なった内容について報告する。

実験: 本実験では、Ni-rich 正極として  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$  を用いた。この Ni-rich 正極と Li 金属負極で構成されたコインセルにおいて、活性化処理として電流値 0.1C の条件で初回充放電を行ない、その後電流値 1.0 C の条件で充放電サイクルを行なった。充放電の電位範囲は 2.5 - 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)とした。XAS 測定サンプルは、コインセルに組む前の電極(Pristine)と初回充放電後(Initial)、および 100 サイクル後(Cycled)の 3 サンプルとした。XAS 測定は、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て透過法により測定した。

結果: Figure 1 に、1、50、100 サイクル目の放電曲線を示す。サイクル数の増加に伴い、放電電圧、容量が低下しており、Ni-rich 正極に典型的な劣化挙動を示している。この Ni-rich 活物質中で最も高濃度である Ni 元素に対して、Ni K 端の XANES スペクトルと EXAFS から求めた動径構造関数を Figure 2 (a)、(b)にそれぞれ示す。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。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、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。同様に、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かった。以上の結果から、Ni-rich 正極の充放電サイクルの劣化に対して、活物質バルクの構造変化の影響は小さいと推察できる。当日は他の放射光を用いた分析による結果を含めて、Ni-rich 正極の劣化メカニズムについて議論した内容を報告する。

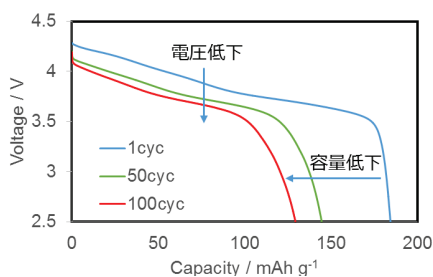


Figure 1 充放電サイクルにおける放電特性

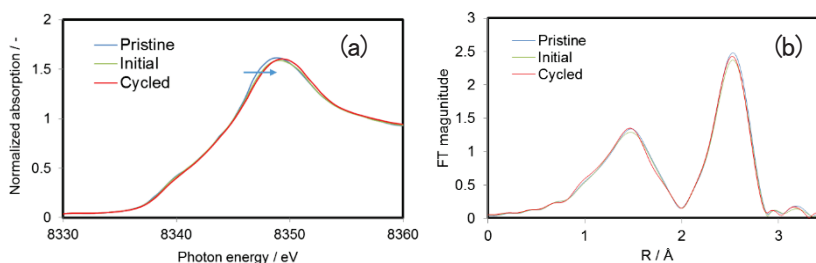


Figure 2 Ni K 端における(a)XANES スペクトル、(b)動径構造関数

## References:

- [1] 高橋ほか、第 58 回電池討論会 1A26、[2] Y.K. Sun et al., Nat. Mater. (11) (2012) 942-947. [3] Y. Cho et al., Nano Lett. 13 (2013) 1145-1152. [4] S.M. Bak et al., Chem. Mater. 25 (2013) 337-351. [5] S.W. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 4440-4457.

# 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

高橋伊久磨<sup>1</sup>, 大間敦史<sup>1</sup>, 高尾直樹<sup>2</sup>, 伊藤孝憲<sup>2</sup>  
 1) 日産自動車株式会社 2) 株式会社日産アーク

### 本研究の目的

**Ni-rich正極における課題**

- Ni-richにおいて、実用化に向けては寿命が課題である。  
2) Jun Yang et al., Electrochimica Acta 189 (2016) 101-110
- 劣化要因に、活物質バルクの構造変化、活物質表面の被膜生成が考えられているが、主要因は特定できていない。
- 本研究では、バルクの構造変化と表面の被膜生成の視点から、充放電サイクルによるNi-rich正極の劣化主要因を特定することを目的とした。

**劣化要因**

(a) 活物質表面において構造変化する。→バルクの構造変化  
3) F. Lin et al., Nat. Commun. 5, 3529 (2014)

(b) 活物質表面において被膜を生成し劣化する。  
4) W. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 4440-4457. 1

### 実験結果と考察：電気化学特性

**Ni-richの放電サイクル特性**

- 100サイクル後では、0.1C放電において容量維持率が75%に低下する。
- 高レートにすることで、1.0C放電では容量・電圧の低下が大きくなっており、高い抵抗が劣化要因と考えられる。

充放電サイクルにおける初期 (Pristine)、初回充放電後 (Initial)、100サイクル後の活物質バルク構造の解析 (XRD, XAFS) と表面分析 (HAXPES) を行なった。

### 活物質バルク2: 電子状態と局所構造の変化

**Ni, Mn, CoにおけるXANESと動径構造関数**

**XANES**

**動径構造関数**

- 全ての元素において、XANES、動径構造関数ともにほとんど変化がない。
- 活物質の構造変化はほとんどなく、劣化時の電池特性への影響は小さいと考えられる。

### 活物質表面：HAXPES分析、EIS測定

**O1sにおけるHard X-ray Photoelectron spectroscopy (HAXPES)スペクトル**

- Lattice oxygen由来のピークを基準として、100サイクル後の被膜に関するピークはInitialと比較して高くなる。→被膜生成を示唆

**電気化学インピーダンス (EIS) 測定**

- サイクル数増加に伴い、Rctが増加する。
- 高周波側 (R<sub>high</sub>) の円弧が発現・増加する。→被膜に対応した抵抗成分の可能性

Ni-richの充放電サイクル劣化主要因は、被膜生成による抵抗上昇と考えられる。

### 考察：Ni-richの劣化メカニズム

**Ni-rich正極の劣化メカニズムと主要因**

**想定劣化メカニズム**

● 活物質  
 ● 高抵抗となる被膜成分

1.0C 抵抗上昇による電圧低下  
 容量低下

- 充放電サイクルによる劣化主要因は、被膜生成による抵抗上昇であることが考えられる。
- Ni-rich正極は、充放電サイクルにより活物質表面に被膜が生成されやすい可能性がある。
- 被膜成分の詳細な分析により、Ni-rich特有の被膜生成メカニズム解明に向けた検討を進める。

### まとめ

- 高エネルギーLIB正極の一つであるNi-richにおいて、充放電サイクルによる劣化の主要因を特定することを目的として、放射光を用いた分析 (S-XRD, XAS, HAXPES) による検討を行なった。
- Ni-rich正極は、充放電サイクルにより、放電容量・電圧の低下が起こる。また、その要因は、抵抗の上昇であることが示唆された。
- S-XRD, XAS結果から、劣化後の活物質のバルク構造変化は小さいことが分かった。
- HAXPES結果から、劣化後は活物質表面に被膜成分が観測された。
- Ni-rich正極の充放電による劣化の主要因は、活物質表面の被膜生成による抵抗上昇と考えている。
- 今後は、詳しい被膜成分の分析により、Ni-rich特有の被膜生成メカニズム解明に向けた検討を進める。



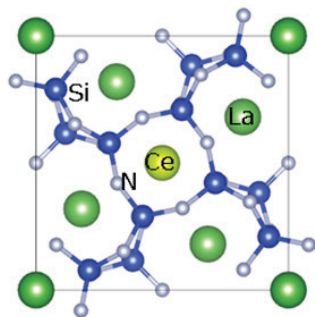
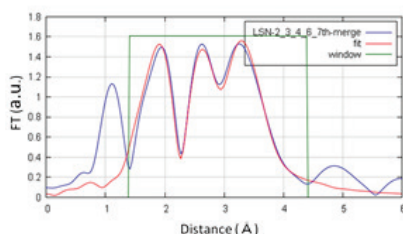
La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup>系蛍光体における Ce<sup>3+</sup> 近傍局所構造の解析

パナソニック株式会社 長尾宣明、新田充

近年、白色LED (Light Emitting Diode) は、小型・低消費電力の特徴を生かしてディスプレイのバックライトへの搭載を皮切りに一般照明にも広く普及しつつある。特に照明分野では高演色性の白色光が必須であり、青、黄色成分に加えて赤色成分を補うための赤色蛍光体が必要である。しかしながら、現在使用されている赤色蛍光体は高光出力時に発光効率が低下するという課題を有しており新たな赤色蛍光体の開発が望まれている。そこで我々は、励起寿命の短い発光中心を用いて励起状態からの非輻射遷移を抑制することで高発光が実現可能であると考え、励起寿命が短い Ce<sup>3+</sup> 賦活蛍光体に着目し Ce<sup>3+</sup> 近傍の局所的な配位構造を明らかにすることによって、蛍光体材料の設計指針を得ることを目的として EXAFS 測定並びに局所構造解析を行った。

一般に蛍光体材料の発光中心元素のドーパ量は数%程度と少ないため、X線の吸収が弱くスペクトルのS/N比が低い。このため本研究ではCe濃度9 mol%の試料を作製し、更に積算時間を約8時間とすることで吸収スペクトルのノイズを低減した。次に得られた動径構造関数(Radial Structure Function: RSF)を解析するため、第一原理計算を用いて La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> の La(2a) サイトを Ce で置換した結晶構造の構造最適化を行った。Figure 1 に La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup> (2a) の結晶構造を、Figure 2 に動径構造関数 (RSF) 並びに、Figure 1 の結晶構造でフィッティングしたフィッティングカーブを示す。

次に RSF のフィッティングから得られた、各配位子の配位数 N、構造最適化後の配位距離 r 及び RSF フィッティング後の配位距離 r の一覧を Table 1 に示す。フィッティングの結果、Ce の第一近接殻は、配位距離が 2.61 Å の N 原子 4 個と配位距離が 2.64 Å の N 原子 4 個の計 8 個の N 原子が配位した比較対称性が高い 8 配位構造であることが判明した。また、フィッティング後の配位距離は、第一原理計算による構造最適化後の配位距離と 10<sup>-2</sup> Å 程度の精度で一致しており、La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup> 蛍光体における発光中心である Ce<sup>3+</sup> は、母体結晶である La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 結晶の La(2a) サイトを置換していることが判明した。今回判明した La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup> 蛍光体における発光中心サイトの決定方法を応用することで、蛍光体結晶内における発光中心近傍の局所的な配位構造と発光波長との系統的な相関関係を解析することが可能となり、今後、新規な高効率蛍光体材料を開発する際の設計指針に活用する予定である。

Figure 1: Crystal structure of La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup>(2a).Figure 2: Result of curve fitting for radial structure function (RSF) of La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup>(2a).Table 1: Coordination number, coordination distance from structural optimization, and coordination distance from RSF fitting for La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup>(2a).

原子名	配位数 N	配位距離 r (構造最適化後) [Å]	配位距離 r (フィッティング後) [Å]
N23	4.0	2.62290	2.61017
N55	4.0	2.65580	2.64308
Si13	4.0	3.17970	3.16842
Si53	4.0	3.43300	3.48071
La67	4.0	3.78740	3.74611

### 1 1/35 固体光源の市場動向

白色LEDが広く普及、更なる高輝度化が可能なレーザー励起白色光源が登場

白色LED: White, Red (赤色蛍光体), Green (緑色蛍光体), Yellow (黄色蛍光体), Blue (青色LED), Blue (青色レーザー)

レーザー励起光源: White

レーザー照明機器の市場予測 (市場規模: 億円)

- 車中泊用
- 建設現場
- インドア照明
- ヘッドライト
- 照明
- 稼働用
- 業務用プロジェクター

LED電球 | LEDシーリングライト | レーザープロジェクター | 車載用ヘッドライト

http://panasonic.jp/light/led/ | http://panasonic.biz/omf/projector/products/r231k/spec/ | R. Fiedlering et al., auto tech review, Volume 5 | Issue 6, 42-45, (2016)

1 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 2 2/35 レーザー照明用の蛍光体として必要な性能

レーザー励起光源では、強励起時での蛍光体の発光特性が重要

LED | レーザー

- ・発光効率
- ・演色性
- ・耐湿性
- ・耐熱性
- ・形状、粒径
- ・長期信頼性
- ・温度消光
- ・輝度飽和

輝度飽和特性

励起光パワー

高温時の特性劣化(温度消光)、励起強度依存性(輝度飽和)の2点が重要

2 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 3 3/35 レーザー照明に必要な蛍光体

高輝度化が期待できるCe<sup>3+</sup>賦活で、赤色発光する蛍光体が必要

1/e Decay Time (ns)

Wavelength (nm)

輝度飽和が課題

黄緑色系はOK

今回のねらい

3 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 4 4/35 LSA赤色蛍光体の合成方法

原料配合比

	LaN	CeN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	
モル比	3.72 - x	x	2	1	※LaN過剰配合 LaSi <sub>3</sub> N <sub>5</sub> の生成を抑制

乾式混合 | 焼成 | 洗浄 | 分級 | 乾燥

焼成: ~1900°C\_4h N<sub>2</sub>(0.5MPa)

硝酸(5%)\_5h

グローブボックス | 加圧焼成炉

4 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 5 5/35 La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:CeのXAFS解析

La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce結晶構造

測定条件

- ・実施ビームライン: SPring-8 BL16B2
- ・対象元素: Ce-K吸収端
- ・分光結晶: Si(111)面
- ・ミラー角度(Tx): 2 mrad
- ・測定手法: 透過XAFS法
- ・ビームサイズ: H=1.7 mm, W=4 mm

吸収スペクトル | EXAFS振動

5 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 6 6/35 新規赤色蛍光体のXAFS解析

La<sub>3</sub>(Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>)N<sub>11-1/3x</sub>:Ce<sup>3+</sup> 2aサイト置換+N欠陥モデル

第一原理計算(CASTEP)により構造最適化 (1x1x3 SuperCell GGA-PBE Cutoff E=750eV)

構造最適化後の本モデルをXAFS解析へ

6 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

### 7 7/35 新規赤色蛍光体のXAFS解析

La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup> 2aサイト置換モデル | La<sub>3</sub>(Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>)N<sub>11-1/3x</sub>:Ce<sup>3+</sup> 2aサイト置換+N欠陥モデル

対称性低下 | 長波長化

第1近接殻=N:7配位

N欠陥によって配位構造対称性低下⇒長波長化

第2近接殻=Si:2配位 + Al:2配位

第3近接殻=Si:2配位 + Al:2配位 + La:4配位

原子名	配位数 N	距離r (1st neighbor) [Å]	距離r (2nd neighbor) [Å]
N14	2.0	2.37110	2.49275
N20	2.0	2.42470	2.54635
N17	1.0	2.53850	2.62030
N60	1.0	2.57230	2.65410
N63	1.0	2.73940	2.81720
Si19	1.0	3.01210	3.11531
Al13	1.0	3.03170	3.13491
Si22	1.0	3.10480	3.20801
Al16	1.0	3.17530	3.27851
Al53	2.0	3.49220	3.56591
Si58	1.0	3.56510	3.63881
Si74	1.0	3.96650	3.79002
La64	1.0	3.99770	3.41123
La67	1.0	3.84350	3.65603
La65	2.0	3.96290	3.79002

7

ic

### 8 8/35 まとめ

- Ce<sup>3+</sup>賦活による新規赤色蛍光体を発見
- 発光ピーク波長642nm
- 平均構造はLa<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>構造と同じ
- Ce-K近傍の配位構造の対称性が低下したことで長波長化

La<sub>3</sub>(Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>)N<sub>11-1/3x</sub>:Ce 2aサイト置換 N7配位

PLスペクトル測定 | 粒子の発光写真 | 結晶構造

8 | Materials and Devices Research Laboratory, Advanced Research Division

Panasonic

## 散漫散乱を用いたフォノン評価の検討

日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センター 南部 英、米山明男、藪内 真

**はじめに:** 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の検討を行っている。理論的考察から、非弾性散乱 (IXS) 法と散漫散乱 (TDS) 法を比較し、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。そこで、まずは Feasibility Study として BL16XU/B2 で、Si 単結晶を用いた TDS 法による実験を試みた。

**実験:** 実験は厚さ 2 mm の単結晶 Si(111) および Si(100) 基板を用い、BL16XU および BL16B2 で行った。試料を光軸にほぼ垂直になるように配置し、試料の直後におかれた 2 次元検出器 Pilatus により散漫散乱 X 線パターンをワンショットで測定した。検出器にダイレクト X 線が照射されることを防ぐため、試料と検出器の間にはビームストップ (タングステン棒) を配置した。

**結果:** 図 1 に Si(100) で得られた散漫散乱パターンを示す。正方形を中心に 2 回対称の図形が得られており、Si(100) の対称性を反映していると考えられる。中央に見える黒い影は、ビームストップとそれを支える足によるものである。このパターンから直接的にフォノンの情報を得るのは難しく、計算機によるシミュレーションの結果と比較する必要がある。そのため、Python でシミュレーションプログラムを作成し、散漫散乱パターンの再現を試みた。その結果を図 2 に示す。図 2 は図 1 の実験結果をよく再現できており、シミュレーションが成功していることを示している。今後、このシミュレーション結果と実験結果を数値的にフィッティングし、定量的なフォノン分散評価を行うことを予定している。

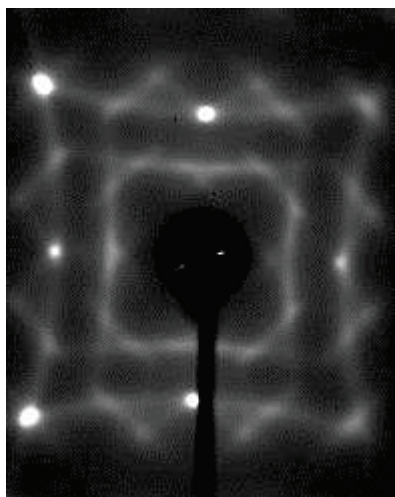


図 1 散漫散乱実験結果

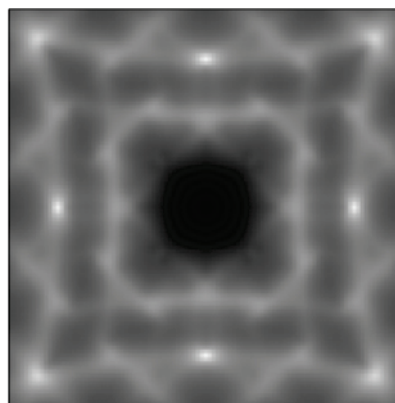


図 2 シミュレーションによる散漫散乱結果の再現

X線散乱法によるフォノン分散評価の試み

株式会社 日立製作所  
研究開発グループ 基礎研究センタ  
南部 英

TDSとIXS

$F(K_i) = \sum_j f_j e^{iK_j \cdot R_j}$   
通常の結晶でのX線回折の表式  
 $F(K_i) = \sum_j f_j e^{iK_j \cdot R_j}$   
X線とフォノンの散乱を考慮する場合：原子の位置ベクトルがフォノンによる原子位置変動を用いて(★)になるとして、以下になる。  
 $F(K_i) = \sum_j f_j e^{iK_j \cdot R_j} \approx \sum_j f_j e^{iK_j \cdot R_j} (1 + iK_j \cdot u_j)$   
ここで、散乱によるエネルギー保存則と運動量保存則が以下のようになる  
 $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_q = \hbar\omega_{i\pm q}$  (エネルギー保存則)  $\omega_i, \omega_q$ : 散乱前後のフォノンの振動数,  $\omega_{i\pm q}$ : フォノンの振動数  
 $\hbar\mathbf{k}_i \pm \hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_{i\pm q}$  (運動量保存則)  $\mathbf{k}_i, \mathbf{q}$ : 入射X線と散乱X線の波数ベクトル,  $\mathbf{q}$ : フォノンの波数ベクトル  
ここで、フォノン(X線)の運動量がフォノンに比べてかなり大きいことを仮定し、エネルギー保存則と運動量保存則が以下になる。  
 $\hbar\omega_i = \hbar\omega_{i\pm q}$  (エネルギー保存則)  
 $\hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_{i\pm q}$  (運動量保存則)  
これを両辺の式の差を取って、結果TDS(弾性散乱)の以下の表式を得る。  
 $I_D(Q) = L \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}'}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_i \pm \mathbf{q})$   
また、この式に再度エネルギー保存則を適用した( $\hbar\omega_i = \hbar\omega_{i\pm q}$ )を適用することで、IXSの表式が得られる。  
 $I_D(K, \omega) = L \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}'}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_i \pm \mathbf{q}) \delta(\omega \pm \omega_{\mathbf{q}})$   
式上はフォノンによる光子の散乱を弾性散乱と捉えたとTDSになり、非弾性散乱と捉えたとIXSになる

実験結果

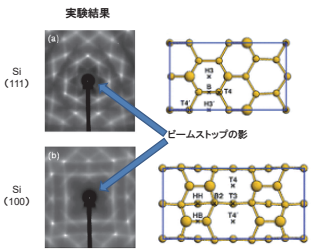


Fig. 4 Results of TDS simulation for Si(111) and Si(100).

シミュレーション結果1

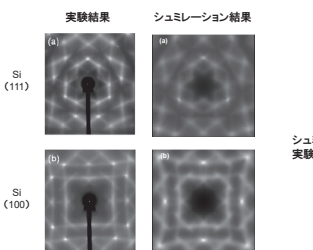


Fig. 4 Results of TDS simulation for Si(111) and Si(100).

まとめと今後

- 結果とまとめ
- 放射光によるフォノン分散状態評価を目指してIXSとTDSを検討
  - 特殊な装置を必要としないTDS法によるSi結晶のフォノン分散評価を試行
  - シミュレーションによるTDS実験結果再現まで成功
- 今後の課題
- 実験結果とシミュレーションのフィッティングによる実験結果の検討が必要
  - 試料が単結晶に限られるが、2元素系、3元素系へ拡張可能性の検討が必要
  - 現状TDSの利点は測定時間が短くできること。この利点を生かした研究計画の検討

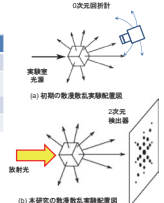
バックグラウンド

★熱電材料などのエネルギー材料の評価、性能向上に向けてフォノン状態評価の必要性  
放射光(X線)によるフォノン状態評価法：散乱散乱(Thermal Diffuse Scattering; TDS)  
非弾性散乱(Inelastic X-ray Scattering; IXS)

OIXSとTDSの比較

	IXS	TDS
必要なエネルギー分解能	0.02eV@10keV	~0.1eV程度
ビームライン	専用ビームライン(特設分光器)	汎用ビームライン(結晶分光器)
解析精度	△	△
測定時間	長い	短い*

\*1940年代から散乱散乱実験の報告はあるが、当時は実験室光源と2次元検出器を用い、測定時間も短くはなかった。  
現在は、放射光と2次元検出器を用いることで、測定時間が以下にまで短縮が可能になっている。



実験

先に述べたようにIXSは専用ビームラインで実験を行う必要がある。  
TDSは汎用ビームライン(BL16B2/XU)と2次元検出器(Pilatus)があれば実験が可能

エネルギー	28 keV
露光時間	1~50秒程度
カメラ長	15mm

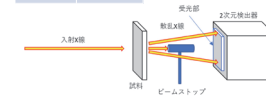


Fig. 1 Schematic view of TDS experiments at Spring-8

シミュレーション

解析にはシミュレーションによる散乱散乱パターンの再現が必要：  
先行研究を参考に、下記のような式を用いてパターンの再現を試みた。

$$I_D(\mathbf{q}) = \frac{ANL}{2} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}'}} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}'}}{2k_B T}\right) |F_j(\mathbf{q})|^2$$

$$F_j(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \frac{f_j}{\sqrt{V}} \exp(-M_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{j,d})$$

PythonとPhonopy Libraryを用いて再現プログラムを作成

シミュレーション結果2

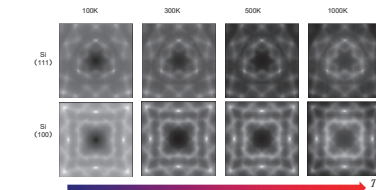


Fig. 5 Temperature dependence of TDS simulation. Upper: Si(111), Lower: Si(100).

シミュレーションでは温度をパラメータとして変更可能  
→温度を上げるとフォノンが増えるため、コントラストが増す  
→温度を下げるとフォノンが減るため、コントラストも減る



## オペランド・トポグラフィー法を用いた SiC MOSFET の 積層欠陥の動的な観察

米山明男、小西くみこ、藤田隆誠、島明生  
(株)日立製作所研究開発グループ

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、積層欠陥はデバイスの動作に伴い徐々に拡張し性能低下を引き起こすため、信頼性を確保する上でその抑制は極めて重要である。本研究では、積層欠陥がどのようなタイミングでどのような速度で拡張するか定量的に評価するために、オペランド・トポグラフィー法を新たに開発し、デバイス動作に伴う拡張の経時的な観察を試みた。

図1にBL16B2における装置の配置を示す。エネルギー10 keVのX線を試料(SiCチップ)に照射し、SiC(0-2210)面で回折されたX線(トポグラフィー像、以下トポ像)を2θアームに取り付けたファイバーカップリング型X線画像検出器(画素サイズ6.5ミクロン、視野16 x 12 mm 転送速度100 fps)で検出した。通常トポ像を始めに取得した後、徐々に電流を流して計30分にわたって、1枚/秒の間隔で連続トポ像を取得した。図2に計測終了時のトポ像と、赤ラインにおけるトポチャート(横軸:時間、縦軸:回折強度)を示す。積層欠陥が時間と共に広がる様子を初めて捉えることに成功した。

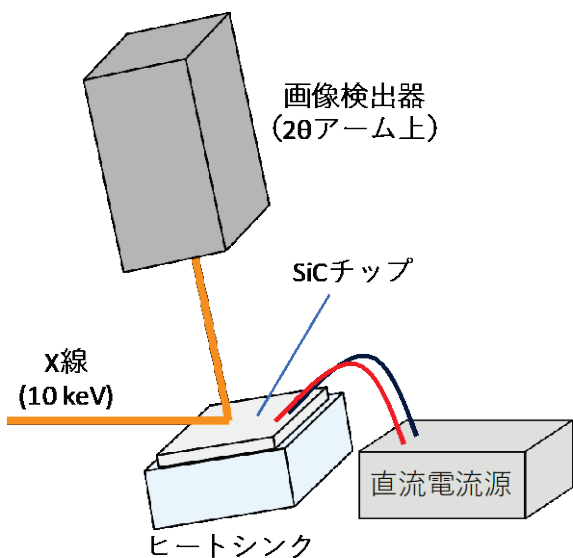


図1 オペランド・トポグラフィーの配置

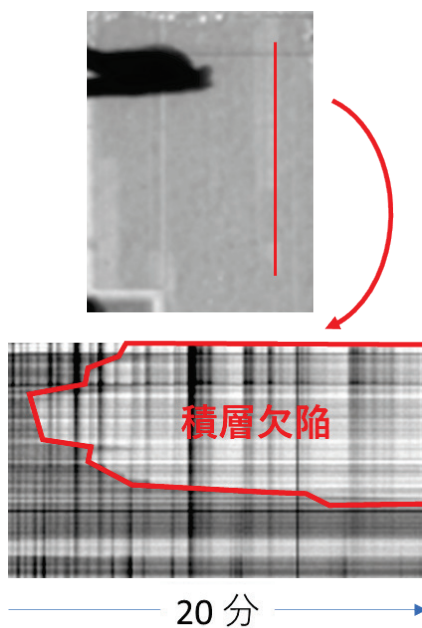


図2 SiC デバイスの観察結果  
(上: トポ像、下: トポチャート)

## オペランド・トポグラフィー法を用いたSiC MOSFETの積層欠陥の動的な観察

○米山明男、小西くみこ、藤田隆誠、島明生  
(株) 日立製作所研究開発グループ

### 概要

SiC MOSFETの動作に伴って拡張する積層欠陥の動的な観察を目的として、オペランド・トポグラフィー法を開発した。従来のフィルムに替えて高精細かつ高速なX線カメラを採用することで連続撮像を可能とし、SiC(-2210)面の回折を利用することで、鮮明な積層欠陥の可視化を実現した(図1)。SPring8 BL16B2にて10 keVの放射光を用いてオペランド試用観察を行った結果、1時間以上に渡り、時間分解能1秒で連続的なトポグラフィー像を取得することができた。さらに、取得した画像を解析した結果、デバイスの動作とともに拡張する積層欠陥の挙動を初めて画像化(トポチャート)することに成功した。本チャートでは拡張の速度やタイミングなどを定量的に解析することが可能であった。

### オペランド・トポグラフィー装置

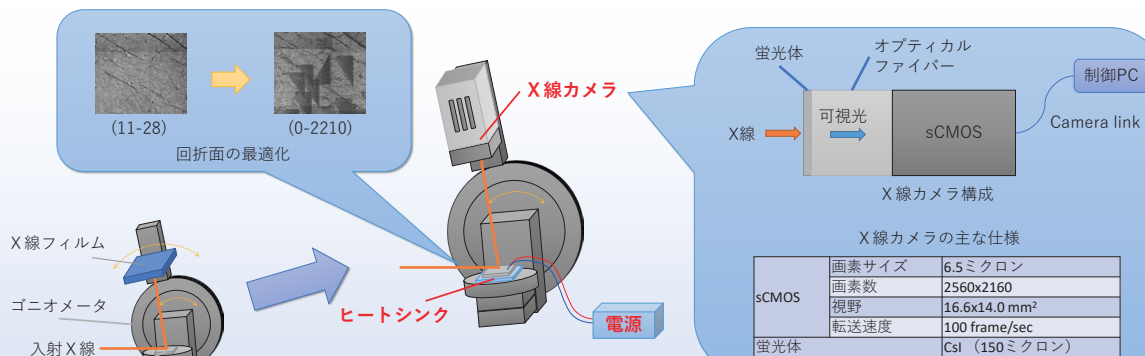
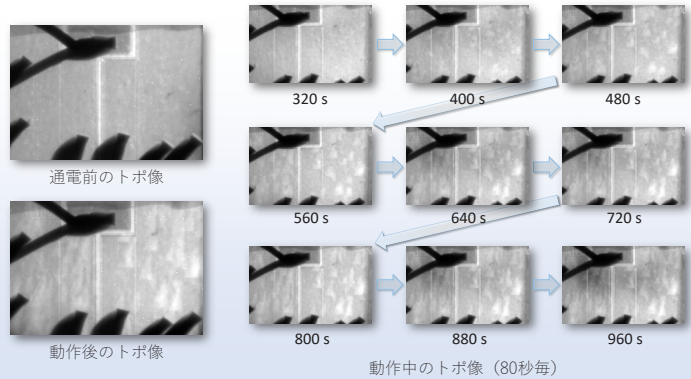


図1. オペランド・トポグラフィーに向けた開発  
(X線カメラやヒートシンクの導入、回折面の選択など)

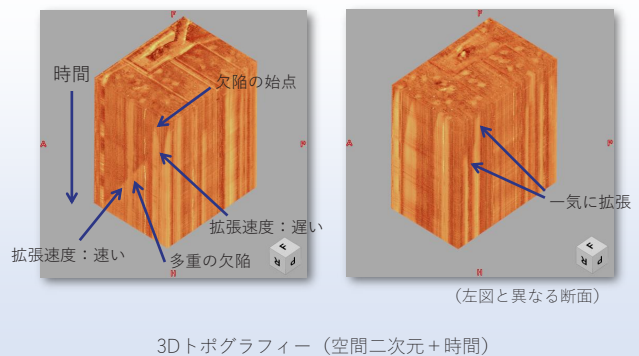
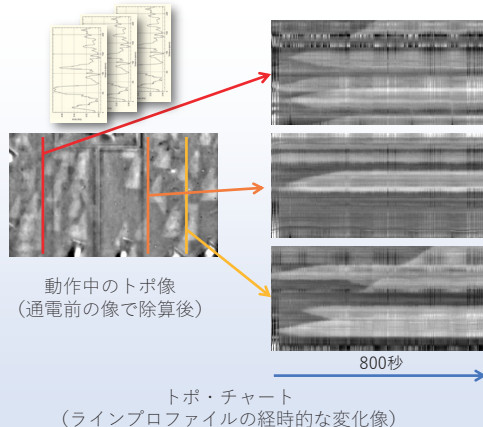
### オペランド・トポグラフィー像の観察結果

主な測定条件

ビームライン	SPring8 BL16B2
X線のエネルギー	10 keV
露光時間	1秒
計測時間	~1時間
回折面	SiC (0-2210)
デバイス電流	直流及びパルス (両モードに対応)



### オペランド・トポグラフィー像の解析結果



## 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

富士通研究所<sup>1</sup>, 富士通セミコンダクター<sup>2</sup>, 和歌山大<sup>3</sup> 野村 健二<sup>1</sup>, 王文生<sup>2</sup>, 山口 秀史<sup>1</sup>, 中村 亘<sup>2</sup>, 恵下 隆<sup>2,3</sup>, 小澤 聡一郎<sup>2</sup>, 高井 一章<sup>2</sup>, 三原 智<sup>2</sup>, 彦坂 幸信<sup>2</sup>, 濱田 誠<sup>2</sup>, 児島 学<sup>2</sup>, 片岡 祐治<sup>1</sup>

**背景と課題:** 低消費電力、高速書換え、多書換え回数等の優れた特徴を備えた強誘電体メモリ(FRAM)は、近年注目されているIoT市場向けに利用拡大が進んでいる。我々は、強誘電体PLZT(PbLa(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)の結晶化アニール時のAr/O<sub>2</sub>雰囲気を最適なO<sub>2</sub> 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た<sup>1)</sup>。しかし、高い製造歩留りとなるO<sub>2</sub>濃度は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。

**試料と実験:** SiO<sub>2</sub>/Si基板上に2種類の下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>を準備し、その下部電極上に高周波スパッタリング法でPLZTを成膜した。PLZTの結晶化アニール時のAr/O<sub>2</sub>雰囲気が異なる5種類のサンプルを、2種類の下部電極上で準備した。測定は、X線回折に加えて硬X線光電子分光(HAXPES)及び二次イオン質量分析(SIMS)を併用した。

**結果と考察:** 図1は、製造歩留りに関するランダム配向PLZTの結晶化アニール時のAr/O<sub>2</sub>雰囲気依存性を、下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>において比較した結果である。プロセスマージンは、業界標準Pt/TiではO<sub>2</sub> 2%近傍のみと狭いが、Pt/AlO<sub>x</sub>を用いることでO<sub>2</sub> 2~50%へと大きく拡大し、量産性の課題を解決するに至った(図1)。その理由を解明するために、下部電極による違いが明瞭に現れているO<sub>2</sub> 50%において、下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>におけるPLZTの結晶成長過程を比較した。Pt/AlO<sub>x</sub>では下部電極から成長する配向PLZTの結晶成長速度が向上し、結果として、膜表面のランダムPLZTの形成が抑制されていることが明らかになった(図2)。さらに、下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>において、同じPt表面から結晶成長しているにも拘らず、成長速度が異なる理由を解明するために、HAXPESを用いてPt表面を詳細に観測した。その結果、基板あるいは下地層からPt表面に這い上がり、結晶成長の核として機能する可能性のある原子はSiだけであること、しかしSiは核として結晶成長を促進させる機能は有していないことが明らかになった。さらに、SIMSにより原子拡散を調べた結果、下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>は、PLZT中のPbO<sub>x</sub>が下層へと拡散することを防止する機能を有していることが明らかになった。以上の結果は、「下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>のPbO<sub>x</sub>拡散防止機能により、結晶成長の初期段階においてPt表面に十分なPbO<sub>x</sub>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」ことを示唆する<sup>2)</sup>。

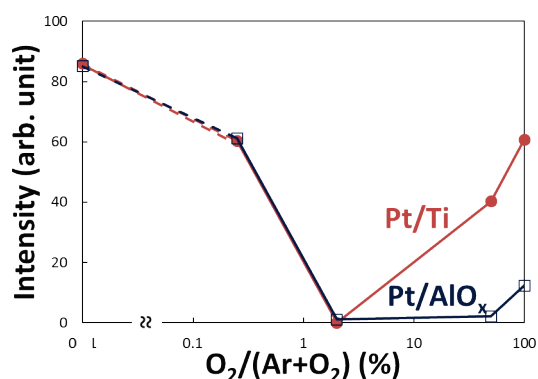


図1. 製造歩留りに関するランダムPLZTの結晶化アニール雰囲気依存。下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>の比較。

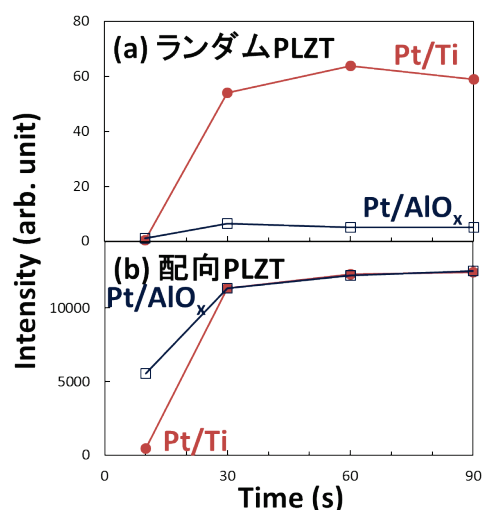


図2. O<sub>2</sub> 50%における(a)ランダムPLZTと(b)配向PLZTの結晶成長過程。下部電極Pt/TiとPt/AlO<sub>x</sub>の比較。

1) W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hkosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka, Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 10PF14.

2) K. Nomura, W. Wang, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hkosaka, M. Hamada, M. Kojima, and Y. Kataoka, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.



# 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

株式会社富士通研究所<sup>1</sup>, 富士通セミコンダクター株式会社<sup>2</sup>, 和歌山大学<sup>3</sup>  
野村 健二<sup>1</sup>, 王文生<sup>2</sup>, 山口 秀史<sup>1</sup>, 中村 亘<sup>2</sup>, 恵下 隆<sup>2,3</sup>, 小澤 聡一郎<sup>2</sup>,  
高井 一章<sup>2</sup>, 三原 智<sup>2</sup>, 彦坂 幸信<sup>2</sup>, 濱田 誠<sup>2</sup>, 児島 学<sup>2</sup>, 片岡 祐治<sup>1</sup>

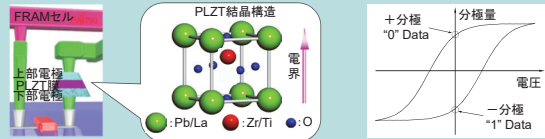
## はじめに

### 強誘電体メモリ(Ferroelectric Random Access Memory)とは

- 強誘電体の自発分極を利用した不揮発性メモリ
- 特徴: 低消費電力、多書き換え回数、高速書き換え
- 強誘電体材料: PZT (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)、PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)など

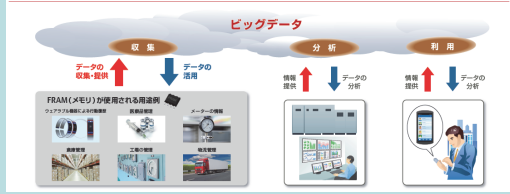
### 強誘電体PLZTを使用したFRAMの動作原理

- Zr/Tiイオンのシフトにより発生した分極を「0」「1」データとして記憶



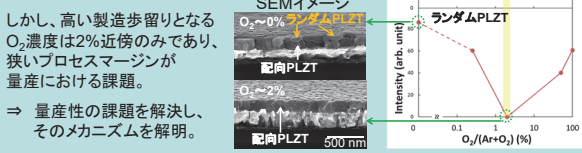
## FRAMの利活用

IoT(Internet of Things)の基盤となるビッグデータ  
その膨大なデータの収集・提供を担うエッジデバイスに利用  
IoTを担うビッグデータのネットワーク



## 本研究の背景と目的

強誘電体PLZTの結晶化アニール時のAr/O<sub>2</sub>雰囲気  
をO<sub>2</sub>:2%にすることで、膜表面のランダムPLZTの  
形成が抑制され、分極特性の向上を通じて、FRAMの  
製造歩留りが大きく向上<sup>1)</sup>。



## サンプル及び測定方法

### サンプル

#### サンプルの基本構造

PLZT膜 / Pt膜 / Ti膜 or AlO<sub>x</sub>膜 / SiO<sub>2</sub> / Si基板

#### PLZTの成膜及び結晶化アニール

- 成膜: 高周波スパッタリング法
- 結晶化アニール: Ar/O<sub>2</sub>雰囲気中で600°C

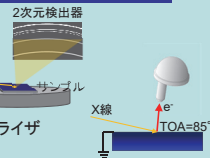
### 測定方法

#### X線回折(XRD)測定

- 検出器: DECTRIS社製PILATUS100k
- X線: 20 keV (CuKαに換算して表示)

#### 硬X線光電子分光(HAXPES)測定

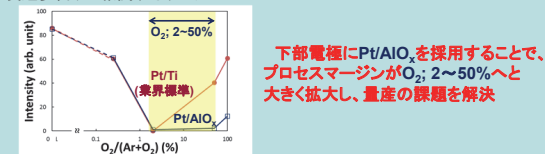
- 検出器: Scienta Omicron社製R4000光電子アナライザ
- X線: 8 keV



## 量産化技術の確立

### プロセスマージン拡大による量産性の向上

製造歩留りに相関するランダムPLZT

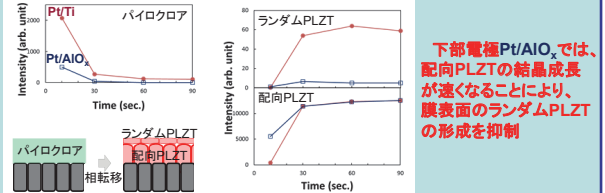


下部電極にPt/AlO<sub>x</sub>を採用することで、  
プロセスマージンがO<sub>2</sub>:2~50%へと  
大きく拡大し、量産の課題を解決

## 確立した量産化技術のメカニズム解明

### 下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>採用によるプロセスマージン拡大理由

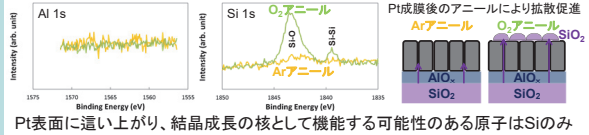
XRDを用いたPLZTの結晶成長過程の観測 (O<sub>2</sub>: 50%)



下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>では、  
配向PLZTの結晶成長  
が速くなることにより、  
膜表面のランダムPLZT  
の形成を抑制

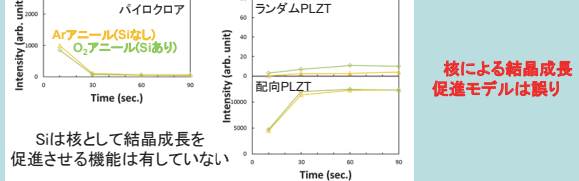
### 下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>採用による配向PLZTの成長高速化の理由

HAXPESを用いたPt/AlO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si構造における結晶成長の核の観測



Pt表面に這い上がり、結晶成長の核として機能する可能性のある原子はSiのみ

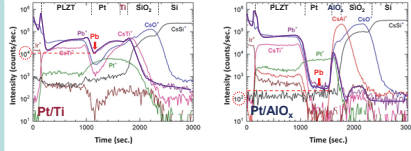
### Siの結晶成長の核としての有効性の検証



核による結晶成長  
促進モデルは誤り

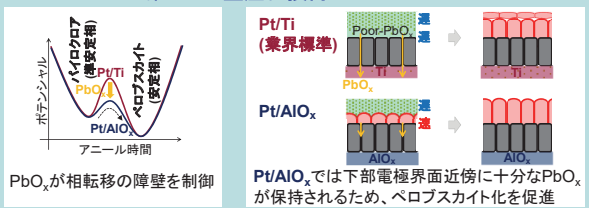
Siは核として結晶成長を  
促進させる機能は有していない

### SIMSを用いたPLZTからの原子拡散の観測



AlO<sub>x</sub>はPLZTからの  
PbO<sub>2</sub>の拡散防止層  
として機能

## 確立した量産化技術のメカニズム



下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>のPLZTからのPbO<sub>2</sub>拡散防止機能により、Pt表面に十分な  
PbO<sub>2</sub>が保持され、ペロブスカイト相が安定化されることでパイロクロア準安定相か  
らペロブスカイト安定相への相転移が促進され、下部電極近傍からの配向PLZT  
の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、量産性が向上する<sup>2)</sup>。

## まとめ

- 下部電極Pt/AlO<sub>x</sub>の採用により、強誘電体PLZTの結晶化の制御に成功し、IoTエッジデバイス用メモリの量産化技術を確立
- SPring-8の高輝度X線の活用により、FRAM用PLZTの結晶化アニール時のプロセスマージンが向上する理由及び、PLZT結晶成長メカニズムを解明

## 文献

- 1) 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 (2017) 10PF14.
- 2) 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, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.



## 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

株式会社 富士通研究所 土井 修一、片岡 祐治

**はじめに:** イオンビーム照射は、固体表面の物理的及び化学的状态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物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)ではこの酸化技術を利用して、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ている。一方、斜入射条件の場合、表面ラフニングが発生するとともに、自己組織化的に“リップル”パターン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、主に走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)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/結晶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(flow)によって誘起された非晶質/結晶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、結晶表面・界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用し、イオンビーム照射ともなう非晶質/結晶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。

**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  $O_2^+$  を表面垂直方向に対して  $0^\circ$  から  $60^\circ$  の入射角度で照射して作製した。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。 $^{30}Si^+$  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、表面ラフニングによって  $^{30}Si^+$  シグナルが変化する前に  $O_2^+$  照射を止めた。

**実験:**  $O_2^+$  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。測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波長を  $1.16 \text{ \AA}$  とした。また測定時、Si(111)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キングスキャンを行うことによって CTR 散乱の強度を計測した。

**結果:** Fig. 1 に  $O_2^+$  ビーム照射なし(Ref)、入射角度  $0^\circ$  (00D)及び  $60^\circ$  (60D)のそれぞれで  $O_2^+$  ビームを照射した各試料について得られた Si(11L) CTR 散乱の強度分布を示す。今回、Si(001)表面近傍は  $O_2^+$  ビームの照射によって非晶質化するため、ビーム照射試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布は  $SiO_x$  非晶質/Si(001)界面の構造を反映している。解析の結果、ビーム照射条件により  $SiO_x$  非晶質/Si(001)界面の構造が変化し、特にリップルが形成される試料 60D では、表面ラフニングにつながる特異な界面構造が形成されることが分かった。

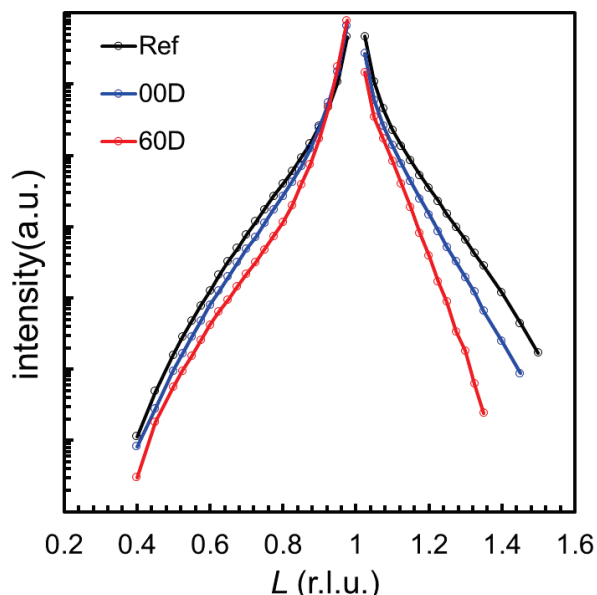


Fig. 1 Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering.

[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).

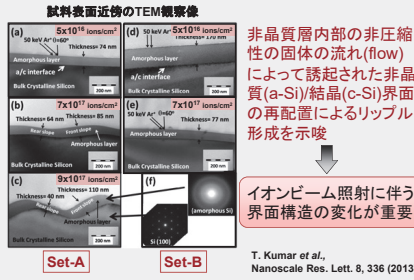
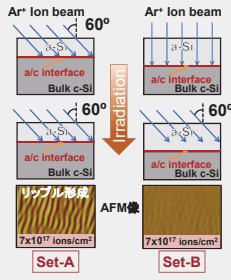
[4] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal, Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013).

# 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

株式会社 富士通研究所 土井 修一、片岡 祐治

## 1. Background

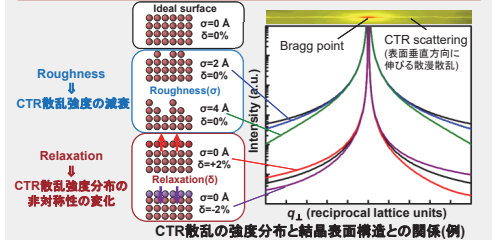
イオンビーム照射で誘起される表面ラフニングと“リップル”パターンの形成



非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れ(flow)によって誘起された非晶質(a-Si)/結晶(c-Si)界面の再配置によるリップル形成を示唆  
イオンビーム照射に伴う界面構造の変化が重要  
T. Kumar et al., Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013)

## 2. Objective

- ✓ 結晶表面・界面の構造に敏感なCrystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用し、イオンビーム照射後のa-Si/c-Si界面を解析する。
- ✓ イオンビーム照射の条件、界面構造の変化及びリップル形成との関係を調査する。

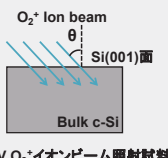


## 3. Samples

### O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射試料

単結晶Si(001)表面に、5 keVのO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビームをビーム軸に垂直な1000×1000 μm<sup>2</sup>の領域でラスタースキャンして作製。<sup>30</sup>Si<sup>+</sup>のシグナルをモニタし、表面ラフニングによってシグナルが変化する前にO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射を止めた。

- 5 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup> @ 0° (θ=0°)
- 5 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup> @ 60° (θ=60°)

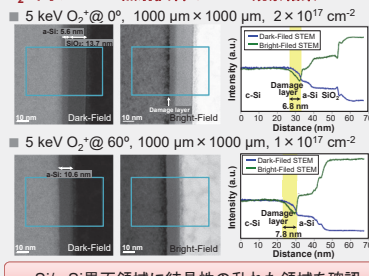


### Si酸化膜試料(リファレンス)

- Thermal oxide (1 nm)
- Native oxide

5 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射試料

### O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射試料のSTEM観察結果

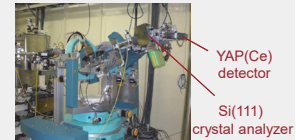


a-Si/c-Si界面領域に結晶性の乱れた領域を確認

## 4. CTR measurements

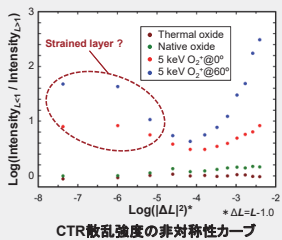
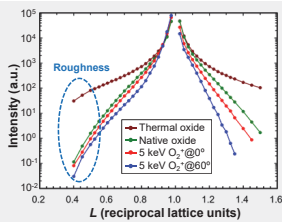
CTR散乱の強度は、ブラッグ回折に比べて弱い。放射光の利用が必須。

- ビームライン: BL16XU
- 波長: 1.16 Å
- ビームサイズ: 200 μm口 (スリット整形)
- 測定したCTR散乱: Si(11L)
- Si(111)アナライザ結晶、YAP検出器を使用



BL16XUの多軸X線回折計

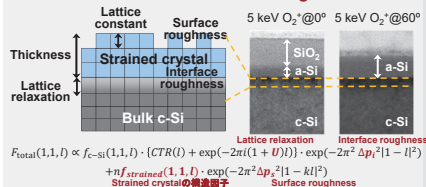
## 5. Results



- ✓ Thermal oxideを除き、界面ラフネスに大きな違いはない。
- ✓ 非対称性カーブの結果から、O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射試料に歪み層の存在が示唆される。

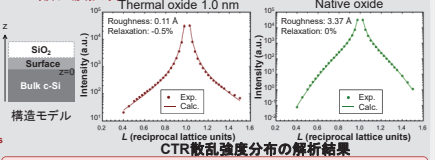
## 6. Structure analysis & Discussion

### Structural model for CTR scattering



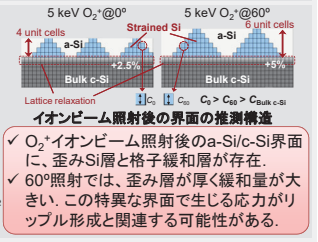
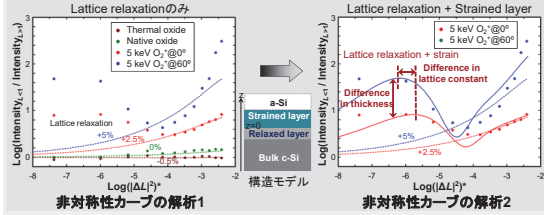
$$F_{total}(1,1,L) \propto f_{c-Si}(1,1,L) \cdot (CTR(l) + \exp(-2\pi^2(1+0)l)) \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_z^2 |1-l|^2) + f_{a-Si}(1,1,L) \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_z^2 |1-l|^2) \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_z^2 |1-l|^2)$$

### Si酸化膜試料



CTR散乱強度分布の解析結果  
✓ 酸化膜試料は、表面層(緩和層)のみで再現可能。

### O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射試料



- ✓ O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射後のa-Si/c-Si界面に、歪みSi層と格子緩和層が存在。
- ✓ 60°照射では、歪み層が厚く緩和層が大きい。この特異な界面で生じる応力がリップル形成と関連する可能性がある。

## 7. Summary

- O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射で形成された非晶質Si/結晶界面の構造をCTR散乱によって調査した。
- O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射後の界面には、数格子厚の歪みSi層と酸化膜試料よりも緩和層が大きい格子緩和層が存在する。
- 0°照射条件では、歪み層は4格子厚、緩和は+2.5%に対し、60°照射ではそれぞれ6格子厚及び+5.0%である。
- 60°照射で形成される特異な界面構造に由来する応力が、界面構造の再配置とリップル形成を促すような、固体の流れを発生させる可能性がある。

## Acknowledgement

本実験は、SPRing-8 BL16XUにおいて、課題番号2017A5110により行いました。関係各位に感謝致します。



Fujitsu Laboratories Ltd.

shaping tomorrow with you

## 電圧印加硬 X 線光電子分光法による MOS 界面準位評価

三菱電機 (株) 清井 明、田中 政幸、河瀬 和雅

東北大学 未来科学技術共同研究センター 諏訪 智之、寺本 章伸

**はじめに:** 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、継続的な性能向上が図られている。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。これまでに、我々は CVD 法で成膜した SiO<sub>2</sub> 膜を、アルゴン (Ar) プラズマで改質する方法を提案し、SPring-8 を活用して、膜密度の向上等の効果[1]を確認しているが、さらなる MOSFET の性能向上には、膜質に着目した解析に加えて、酸化膜/Si 基板界面の評価も必要である。そこで、小林ら[2]により提案されている電圧印加光電子分光法を用いて、酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の密度を評価した。

**実験:** 実効アクセプタ濃度が約  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 Si 基板上に、CVD 法で SiO<sub>2</sub> 膜 (10 nm) を形成したサンプル (as-deposited)、および SiO<sub>2</sub> 膜を形成した後に水素雰囲気中でアニール処理したサンプル (H<sub>2</sub> anneal)、SiO<sub>2</sub> 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サンプル (Ar/O<sub>2</sub> plasma) を準備した。これらのサンプルにオスミウム (膜厚 10 nm) で表面電極を、銀ペーストで裏面電極を形成した。次に、バイアス印加用のステージに対して、サンプルの裏面電極側にバイアス電圧を印加した状態で、光電子分光測定が行えるように固定した。光電子分光は、BL16XU の硬 X 線光電子分光装置を用い、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 スペクトルを取得し、小林らの解析式を用いて酸化膜/Si 基板界面の欠陥準位の密度を求めた。

**結果:** 図 1 に Si 1s スペクトルのバイアス電圧依存性を示す。低束縛エネルギー側のピークは基板 Si に、高束縛エネルギー側のピークは SiO<sub>2</sub> に由来するものである。基板に正バイアスを印加すると、基板 Si のピークは高束縛エネルギー側にシフトした。一方、基板に負のバイアス電圧を印加すると、基板 Si のピークは、わずかに低束縛エネルギー側にシフトした。これらのシフトは可逆的であり、酸化膜/Si 基板界面の電荷分布の変化を反映していると考えられる。図 2 にフラットバンド電圧付近の欠陥準位密度 (Dit) を求めた結果を示す。いずれのサンプルも酸化膜/Si 基板界面の欠陥密度は  $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度であった。また、サンプル間の差異は小さく、今回検討した処理条件では、界面準位を低減する効果が小さかった。このように、電圧印加硬 X 線光電子分光法を用いることで、酸化膜/Si 基板界面を評価できることを確認した。

**参考文献:**

- [1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi : J. Appl. Phys. **111** (2012) 034101.
- [2] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2098.

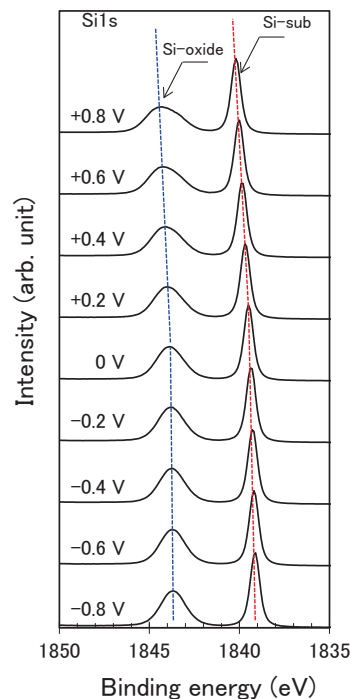


図 1. Si 1s スペクトルのバイアス電圧依存性

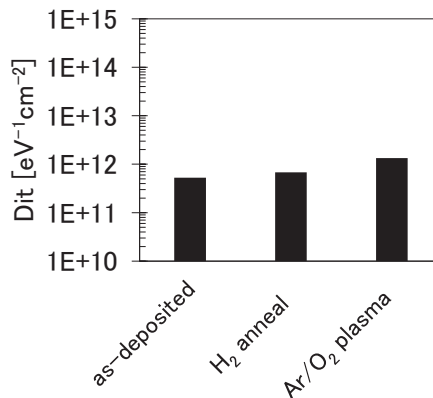


図 2. CVD-SiO<sub>2</sub>/Si 基板界面の欠陥密度 (Dit) の解析結果



P88/S-25

電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価



三菱電機(株) ○清井 明、田中 政幸、河瀬 和雅  
 東北大学 未来科学技術共同研究センター 諏訪 智之、寺本 章伸

2017B5130  
 2018A5130  
 B16XU

はじめに

MOSFETはメモリーやインバータ等に利用されており、我々の生活に不可欠な半導体デバイスである。

MOSFETの性能向上開発では、酸化膜や酸化膜/Si基板界面の制御が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法で成膜したSiO<sub>2</sub>膜を、アルゴン(Ar)プラズマで改質する方法を提案しSPring-8活用して、改質処理の効果(酸化膜の質量密度の向上等)を確認した[1]。

ここでは、MOSFETの更なる性能向上に必要な界面の改質と評価を実施する。具体的には、CVD法で成膜したSiO<sub>2</sub>膜をArプラズマ等で処理することで、酸化膜/基板界面の欠陥(界面準位)がどの様に変化するのかを、電圧印加光電子分光法[2]を用いて調べた。

MOSFETデバイスの課題

- ・微細化
- ・酸化膜の絶縁性向上
- ・リーク電流低減...

性能を阻害する物理要因

- ・膜内の欠陥
- ・界面の欠陥(界面準位)
- ・不純物、ラフネス...

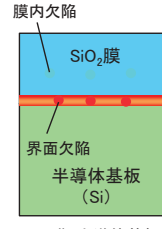


図1. SiO<sub>2</sub>膜/半導体基板界面(MOS界面)の模式図

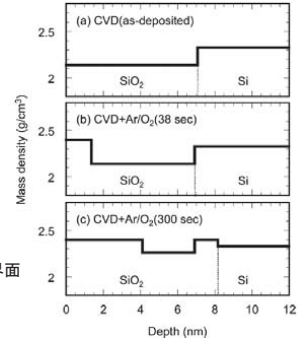


図2. CVD-SiO<sub>2</sub>膜の質量密度の解析結果[1]

実験

MOSFET: Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor

界面準位密度の解析方法[2]

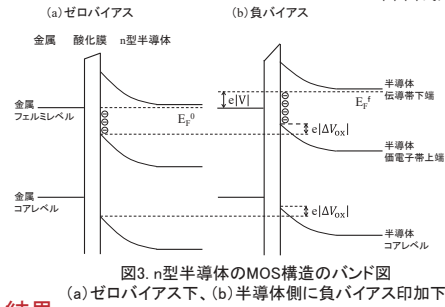


図3. n型半導体のMOS構造のバンド図  
 (a)ゼロバイアス下、(b)半導体側に負バイアス印加下

コアレベルのシフト(ΔV<sub>ox</sub>)のバイアス電圧依存性を、(3)(4)式に代入することで、界面準位密度(D<sub>it</sub>)が導出される。

$$V = \Delta V_{ox} + \Delta V_s \quad \dots (1)$$

$$E_f^i = E_f^p - e(V - \Delta V_{ox}) \quad \dots (2)$$

$$\Delta V_{ox} = \frac{\Delta Q_{it} + \Delta Q_s}{C_{ox}} \quad \dots (3)$$

$$\Delta Q_{it} = -e \int_{E_f^p}^{E_f^i} \frac{D_{it}(E)dE}{1 + \exp\{(E - E_f^i)/kT\}} \quad \dots (4)$$

V : バイアス電圧  
 ΔV<sub>ox</sub>, ΔV<sub>s</sub> : 酸化膜、半導体表面の電位の変化量  
 E<sub>f</sub><sup>i</sup> : バイアス電圧下の半導体のフェルミ準位  
 E<sub>f</sub><sup>p</sup> : ゼロバイアス下の半導体のフェルミ準位  
 ΔQ<sub>it</sub>, ΔQ<sub>s</sub> : 界面準位、空乏層の電荷の変化量  
 C<sub>ox</sub> : 酸化膜の静電容量  
 D<sub>it</sub> : 界面準位密度

試料の作製、評価フロー

CVD-SiO<sub>2</sub>膜/Si基板の界面改質処理として、N<sub>2</sub>アニール、Ar/O<sub>2</sub>プラズマ処理を検討した。

- ウエハ洗浄
- 常圧CVD (400°C)
- 基板カット
- 界面改質処理
  - ① 処理なし: as-deposited (ref.)
  - ② N<sub>2</sub>アニール: N<sub>2</sub> anneal
  - ③ Ar/O<sub>2</sub>プラズマ: Ar/O<sub>2</sub> plasma
- 表面電極 (Os (CVD))
- 表面電極 (Agペースト(塗布))
- 光電子分光@SPring-8 BL16

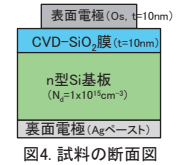


図4. 試料の断面図  
 【光電子分光測定条件】  
 入射線 8k eV  
 テイクオフ角 88度  
 検出器 VG Scienta社R4000

結果

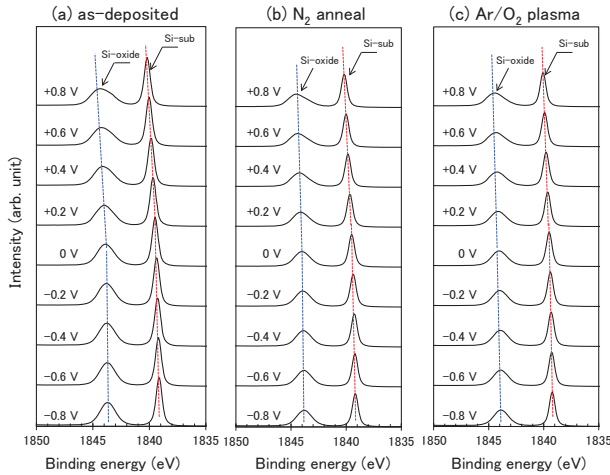


図5. Si 1sスペクトルのバイアス電圧依存性  
 バイアス電圧の極性は半導体側に印加される電圧で定義した。

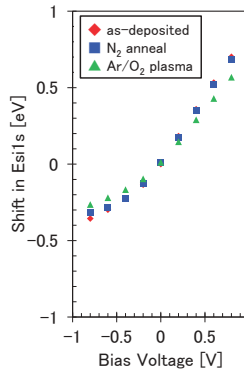


図6. 基板シリコンのSi 1sピークのバイアス電圧依存性

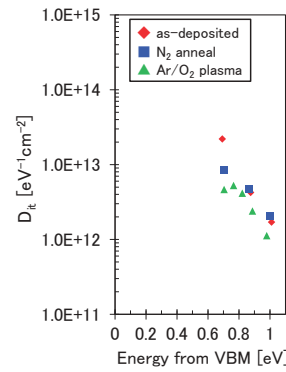


図7. 界面準位密度(D<sub>it</sub>)の解析結果  
 横軸ゼロは価電子帯上端に相当する。

界面準位密度は、伝導帯下端からミッドギャップへ向けて増加する分布であった。界面改質処理により、界面準位が減少(とくにバンド中央部で減少が顕著)。界面欠陥を減少させる効果は、Ar/O<sub>2</sub>プラズマ処理>N<sub>2</sub>アニール処理であった。

まとめと今後

(今回) 電圧印加硬X線光電子分光法を用いて、CVD-SiO<sub>2</sub>膜/Si基板に対する界面改質処理の効果調べた。その結果、N<sub>2</sub>アニール処理、Ar/O<sub>2</sub>プラズマ処理によって、界面準位を減少させる効果があることを確認した。  
 (今後) さらに界面準位を減少させる処理条件の検討や、他材料系(酸化膜/SiC基板界面)の評価を検討する。

参考文献

[1] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi : J. Appl. Phys. **111** (2012) 034101.  
 [2] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2098.



## 長寿命高誘電率 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の開発

三菱電機(株) 今澤 貴史、佐々木 肇、戸塚 正裕

**はじめに:** モノリシックマイクロ波集積回路(MMIC)で用いられるキャパシタの1つに、MIM(metal-insulator-metal)キャパシタがある。MIM キャパシタの絶縁膜に高誘電率膜である Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を適用することで、チップ面積の縮小が期待できる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 適用における課題の一つに絶縁破壊寿命の向上が挙げられる。ここでは、長寿命 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の形成条件確立に向け、XAFS 法を用いて、絶縁破壊寿命への影響因子の1つと考えられる微細構造[1]を、異なる成膜方法で形成した非晶質 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜間で比較した。

**実験:** GaAs 基板上に ALD 法、スパッタ法、および蒸着法により形成した厚さ 100~300nm の非晶質 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜 3 種を試料とした。標準試料として、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末の測定も行った。XAFS 測定時の分光器には Si 結晶の(111)面を用いた。19 素子 SSD を用いた蛍光収量法により Ta-L<sub>3</sub> 吸収端(9876 eV)の XAFS スペクトルを取得した。EXAFS 領域の解析については、k<sup>3</sup>の重み付けを行い、k が 2~9 の範囲をフーリエ変換することで、動径構造関数を得た。

**結果:** バックグラウンド除去・規格化後の XAFS スペクトルを図 1 に、XANES 領域の拡大図を図 2 に示す。XANES 形状は、いずれも標準試料の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末と同様で、試料間で化学結合状態の差異は見られなかった。図 3 に EXAFS 振動を、図 4 にフーリエ変換により得られた動径構造関数を示す。第 1 近接原子(O)までの距離は、ALD<スパッタ<蒸着<粉末となっており、成膜手法によって異なることが明らかになった。

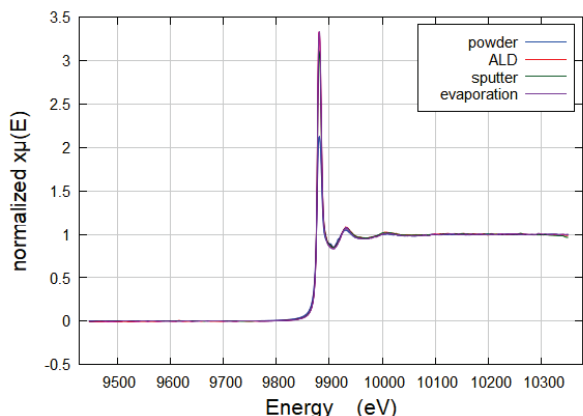


図 1. Ta-L<sub>3</sub> XAFS スペクトル

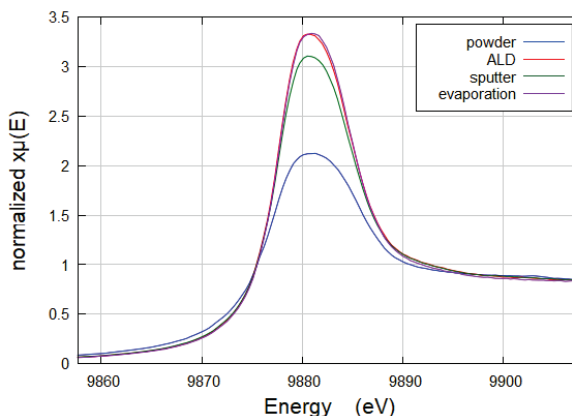


図 2. Ta-L<sub>3</sub> XANES スペクトル

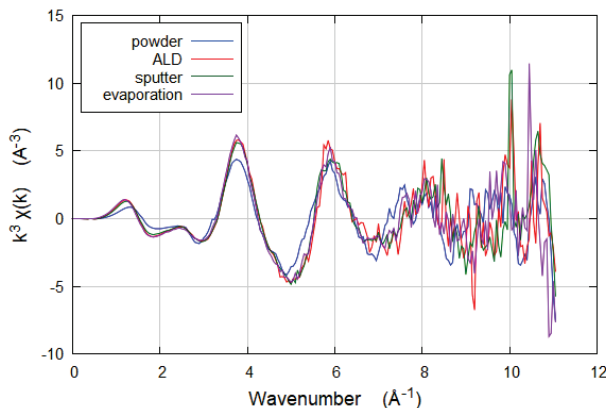


図 3. EXAFS 振動

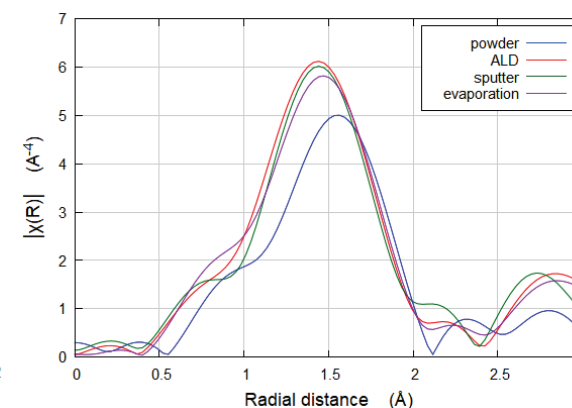


図 4. 動径構造関数 (k=2-9)

[1] 神力博, 電子情報通信学会論文誌 C, J100-C(10), 448-456 (2017).

P82/S-26

## 長寿命高誘電率Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の開発

三菱電機(株) ○今澤 貴史、佐々木 肇、戸塚 正裕



2017B5430  
2018A5430

### 背景

モノリシックマイクロ波集積回路(MMIC)で用いられるキャパシタの1つに、MIM(metal-insulator-metal)キャパシタがある。MIMキャパシタの絶縁膜に高誘電率膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を適用することで、チップ面積の縮小が期待できる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>適用における課題の一つに絶縁破壊寿命の向上が挙げられる。絶縁破壊寿命は、微細構造、膜密度、及び膜組成によって変化すると考えられている[1,2]。ここでは、長寿命Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の形成条件確立に向け、成膜方法が異なる非晶質Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜に対し、XAFS, XRR, HAXPESの各手法を用いて微細構造、膜密度、及び膜組成を比較することで、長寿命化に有利な成膜方法を見極める。

### 実験【試料】GaAs基板上Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜3種

表1. 各試料の膜厚

成膜法	膜厚[nm]
ALD	100
スパッタ	300
蒸着	100

### 【実験条件】

●XAFS  
ビームライン: BL16B2  
分光器: Si結晶(111)面、視野角5 mrad  
エネルギー校正: Cuブリエッジ  
吸収端: Ta-L<sub>3</sub>吸収端(9876 eV)  
検出法: 蛍光収量法  
検出器: 19素子SSD

●XRR  
ビームライン: BL16XU  
入射X線エネルギー: 8 keV  
分光器視野角: 3.5 mrad  
エネルギー校正材料: CeO<sub>2</sub>粉末  
検出器: NaIシンチレーションカウンター

●HAXPES  
ビームライン: BL16XU  
入射X線エネルギー: 8 keV  
分光器視野角: 3.5 mrad  
エネルギー校正: Au 4f<sub>7/2</sub>  
帯電補償: Osコート(5 nm)

### 結果【XAFS】

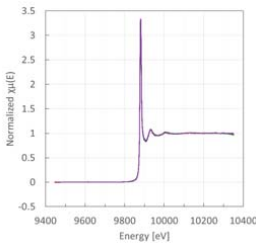


図1. Ta-L<sub>3</sub> XAFSスペクトル

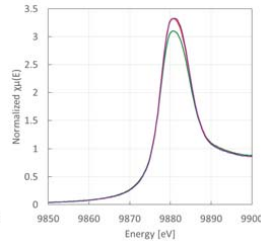


図2. Ta-L<sub>3</sub> XANESスペクトル

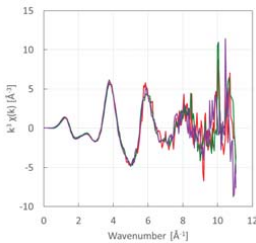


図3. EXAFS振動

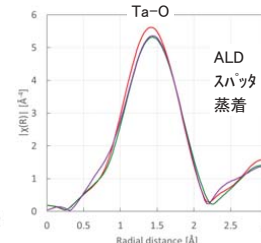


図4. 動径構造関数(k = 2~8)

ALD  
スパッタ  
蒸着

- XANESピーク形状に有意な差異は見られないことから、Taの価数に大きな違いはない
- 動径構造関数上では、最近接原子の酸素のみが検出され、Ta原子からの距離は、ALD<スパッタ<蒸着の順であったことから、ALD法で形成した膜が最も緻密と推定される

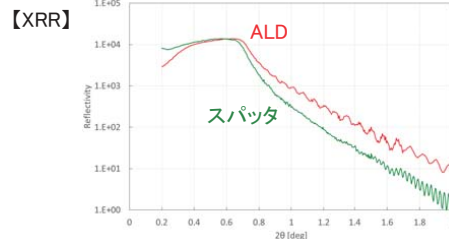


図5. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のXRRスペクトル

臨界角が、ALD法で形成した膜の方が高いことから、膜密度はALD>スパッタと考えられる

### 【HAXPES】

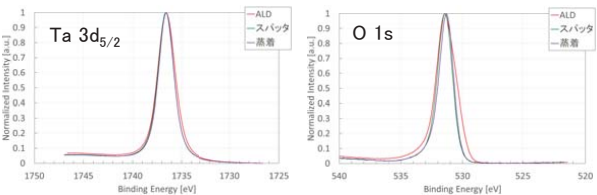


図6. 各Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のHAXPESスペクトル

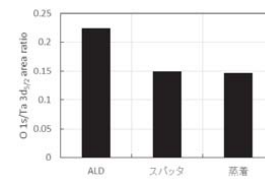


図7. Ta 3d<sub>5/2</sub>に対するO 1sの面積強度比

- ケミカルシフトは認められない
- ALD法で形成した膜では酸素濃度が高いと見られる

### まとめと今後の課題

サンビームのXAFS及びXRR装置を利用して、異なる成膜法で形成した非晶質Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の微細構造、膜密度、及び膜組成を比較した。試料間でTaの価数に違いは確認されなかったものの、ALD法で形成した膜が、①Taの最近接原子である酸素までの距離が近い、②膜密度が高い、③O/Ta組成比が高い結果が得られた。これらから、ALD法で形成した膜は緻密で化学量論的組成に近いと見られ、長寿命化に有利であると考えられる。今後は、主にALD法にて成膜条件を振り分けた場合の微細構造、膜密度、及び膜組成を評価すると共に、絶縁破壊寿命との相関を明らかにする。

### 参考文献

- [1] 神力: 電子情報通信学会論文誌C, J100-C (10), (2017) 448.  
[2] 藤川, 野田, 多賀: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 30 (4), (1995) 13.

## BL16B2 の放射光イメージング機器整備

産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)

三菱電機株式会社 本谷宗

### 1. はじめに

幅広い(最大 60 mm(H)×5 mm(V))平行ビームが得られる BL16B2 の特徴を活かした分析技術に、放射光イメージング技術が挙げられる。これまでに、SiC エピタキシャル成長層や GaN 基板の X 線トポグラフ評価や、半導体モジュール封止樹脂や冷凍食品の X 線 CT 評価についての適用事例を報告してきた<sup>[1-4]</sup>。このようにサンビーム共同体の放射光イメージング技術は、半導体デバイスの電力損失低減や食品のロスコスト低減などを通じて地球環境負荷低減にも貢献している。

これらの活動を推進するため、サンビーム共同体は、組織内・外との連携を通じて①検出器などの測定系の改善、②ビームの質(強度ムラ)の改善及び③共同体外先進技術の活用及び技術共有<sup>[5-8]</sup>を進めてきた。ここでは 2017 年度に整備したラミノグラフィシステムを中心に BL16B2 の放射光イメージング機器の整備状況を報告する。

### 2. ラミノグラフィシステムの導入・検証

放射光による単色 X 線 CT 評価は、材料内部の非破壊ポイド観察に有効な手法である。しかし、試料サイズの制約が厳しく、測定中の試料回転時にビーム幅からはみ出しやすい平板試料は、再構成断層像を得にくい問題がある。一方、電子基板などの板状試料の内部観察は、産業応用の観点で適用が切望されている。

そこで、これに応えるラミノグラフィシステム<sup>[9]</sup>の導入に着手した。ラミノグラフィに必要なとされる回転軸傾斜時の計測精度を保証するため、精密回転ステージ(神津精機製 SPU-1(偏心<1 μm))を導入し、従来の回転ステージ(偏心<5 μm)と比較した。ある半導体素子内の同一の半田ボール部の断層像を取得した結果を図示する。

回転(ステージ)軸の偏心量を低減することが、半田ボールの輪郭のアーティファクト改善等に繋がり、従来ステージでは評価できなかった約 20 μmφのポイドの評価が可能となることが確認された。

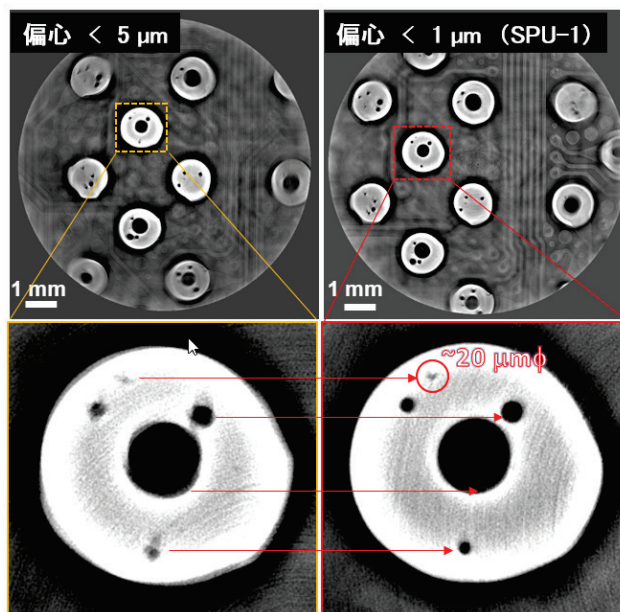


図. ステージ偏心量の改善効果

#### 【謝辞】

多くのご助言を賜りました兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの漆原良昌博士に、厚く御礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- [1] I. Kamata, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **1**, p.74 (2011).
- [2] M. Kanechika, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.80 (2017).
- [3] T. Asada, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.52 (2012).
- [4] K. Sudo, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.132 (2016).
- [5] M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.14 (2012).
- [6] N. Takao, M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **5**, p.22 (2015).
- [7] T. Kawamura, N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.13 (2016).
- [8] N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.16 (2017).
- [9] M. Hoshino et al., AIP Conf. Proc. **1365**, p.250 (2011).





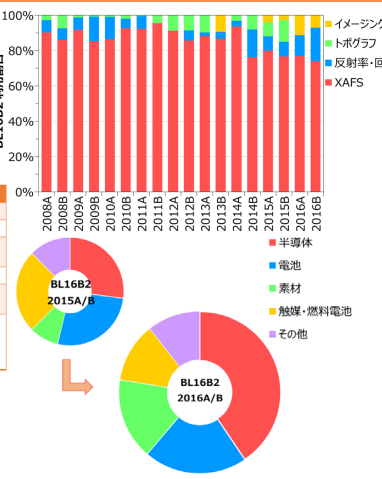
## BL16B2の放射光イメージング機器整備

P16/S-27

産業用専用ビームライン建設利用共同体 イメージングサブグループ  
 ◎本谷宗(三菱電機), ◎高尾直樹(日産自動車G), ◎川村朋晃(日亜化学)  
 福田一徳, 稲葉雅之(神戸製鋼), 上村重明(住友電工), 立松正幹, 野口真一(電力G), 山口聡(豊田中研)  
 米山明男, 高松大郊(日立), 野村健二(富士通研), 今澤貴史(三菱電機), 梅本慎太郎, 安田祐介(S&S)

### [Introduction]

項目	事項
光源	備光電磁石
光子エネルギー	4.5~113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si(111), Si(311), Si(511))
光子数	~10 <sup>10</sup> photons/s
ビームサイズ	0.1 mm(H) × 0.1 mm(V) (ミラ集光時) 60 mm(H) × 5 mm(V) (Si(311)配置)
実験装置	大型実験架台 (各種XAFS測定、X線イメージング) 6軸回転計 劣悪気候抑制ガス設備



### 評価事例

ワイドバンドギャップ半導体材料の結晶品質向上に繋がる解析  
 ⇒ 電力損失低減 (エネルギーの効率的な利用)  
 ⇒ 地球環境負荷低減

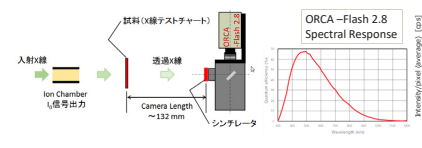


半導体モジュールの信頼度向上に繋がる解析  
 ⇒ 製品の信頼度向上  
 ⇒ 安全・安心な社会インフラの構築

企業活動を通じて、環境・社会に貢献  
 社会ニーズに対応した機器整備を推進

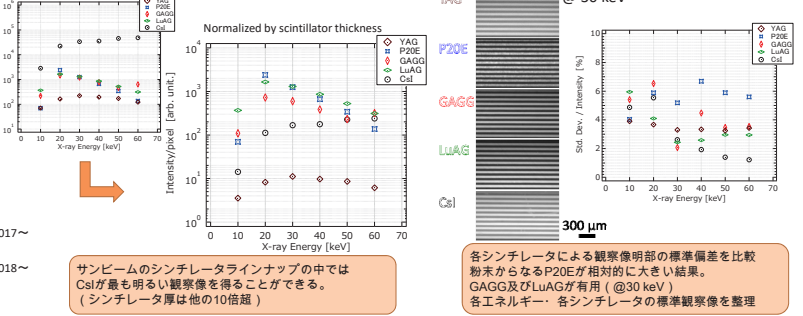
### [Experiments]

#### CMOSカメラ用シンチレータの特性把握

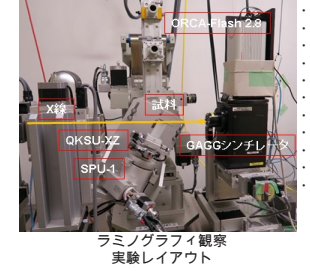


材料名称	購入元	型名	厚み[micron]	表面コート仕様
YAG	CRISMATEC	unknown	200	
P20E	浜松ホトニクス	20D2T 10UM	10	
GAGG	応用光研	unknown	20	glassy carbon 2mm
LUAG	浜松ホトニクス	LUAG-10SQ	10	
CSI	応用光研	unknown	2000	Al 150 nm

### [Results]

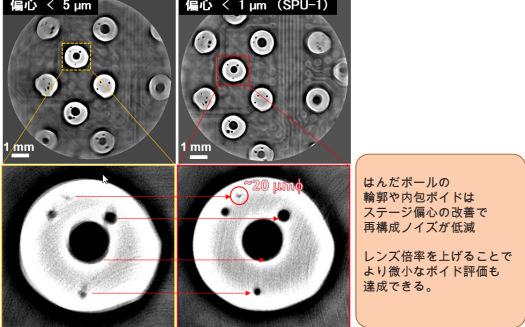


#### X線ラミノグラフィシステムの構築



- ・ X線エネルギー: 52 keV, (GAGGシンチレータ)
- ・ X線単色器の結晶面 Si(311)水平配置
- ・ I<sub>0</sub>チャンバの雰囲気 窒素 100% (導入ガス流量比)
- ・ 測定試料: 汎用的な電子基板CPUチップの半田ボール部
- ・ カメラ: 浜松ホトニクス製 ORCA-Flash 2.8
- ・ カメラレンズ: 等倍
- ・ カメラ設定: 露光1秒 ゲイン5
- ・ 試料傾斜角度設定: 30度
- ・ 撮像枚数: 0.1°毎に1枚、合計3600枚
- ・ 再構成PC: サンビーム共同イメーシングSG管理PC
- ・ 再構成S/W: 兵庫県立大 漆原博士より提供いただいたもの

### [Results]



### [Conclusion]

共同体各社が、SRイメージングを円滑に遂行できるよう、イメージング実験環境整備を推進している。産業的ニーズが求める幅広いエネルギーに対応可能なシンチレータをラインナップし、これらの特性データを展開することで参画各社の実験条件決定を円滑化した。高偏心精度の回転軸ステージ (SPU-1) 及び、これに伴うステージ周りの整備によって、X線ラミノグラフィの3D再構成ノイズを低減し、従来よりも微小なポイド (約20 μmφ) の評価を達成した。

BL16B2のSRイメージング技術の実態調査結果を、各社に展開することで各社利用実験の効率化に貢献している。今後も第三期研究計画に沿った実験環境整備活動を展開することで、参画各社の研究開発活動に貢献していく。

### [Acknowledgement]

多くのご助言を賜りました兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの漆原良昌博士に、厚く御礼申し上げます。

### [Reference]

[1] I. Kamata, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **1**, p.74 (2011).  
 [2] M. Kanechika, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.80 (2017).  
 [3] T. Asada, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.52 (2012).  
 [4] K. Sudo, et al., SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.132 (2016).  
 [5] M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **2**, p.14 (2012).  
 [6] N. Takao, M. Inaba, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **5**, p.22 (2015).  
 [7] T. Kawamura, N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **6**, p.13 (2016).  
 [8] N. Takao, SUNBEAM Annu. Rpt. with Res. Results, **7**, p.16 (2017).  
 [9] M. Hoshino et al., AIP Conf. Proc. **1365**, p.250 (2011).



## HAXPES 装置 SG 活動報告

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智

### はじめに:

サンビーム共同体ではサンビーム ID (BL16XU) に高エネルギー光電子分光 (HAXPES) 装置を導入し、2014 年 B 期より各社利用を開始している。現在ではサンビーム ID の各社利用時間の 40~50 % を HAXPES 利用が占めており、HAXPES 測定が産業ニーズに合致した有用な放射光利用分析技術である事が伺える。

放射光光源を用いる HAXPES 装置の多くは放射光の単色化のための標準分光器の後段に二次単色化用のチャンネルカット結晶分光器 (CC 分光器) を用いており、入射 X 線は特定のエネルギー (8 keV 等) で固定して測定を行っている。もちろんこの状態でも多くの有益なデータが得られているが、放射光光源の特徴である連続的なエネルギーを利用することができれば、分析深さの自由度が増し、内殻軌道エネルギーに合わせた共鳴励起による非占有軌道の選択的解析が可能となり、その利用方法によっては元素選択性に加え、化学状態選択性を備えた構造評価が可能となる。サンビーム ID の HAXPES 装置は CC 分光器の有無にかかわらず HAXPES 測定を行うことができる設計になっているため、CC 分光器を用いない HAXPES 測定と、エネルギー掃引の検討を行った結果を報告する。

### 検討結果:

まず CC 分光器の有無によるエネルギー分解能の差異を確認するため、入射 X 線エネルギー 8 keV の条件で Au  $4f_{7/2}$  光電子スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。半価幅は CC 分光器有で約 0.4 eV、CC 分光器無で約 1.2 eV と相対的に 3 倍程度大きくなることが分かった。しかし、汎用的に用いられている実験室型の非単色化線源を用いた XPS 装置と同等の分解能であり、光電子分光測定として実用可能な水準を担保していると考えられる。

次に入射 X 線エネルギーを掃引し、XAFS 測定と同時にオージェスペクトルを測定した。試料にニラコ製の Ti 板を用いて試料電流法で得られた Ti K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルと、Ti  $KLL$  オージェスペクトルの最も高運動エネルギー側のピークトップ (運動エネルギーで 4010 eV) の強度をプロットしたものを図 2 に示す。オージェスペクトルから XANES スペクトルを導出することが出来ており、適切なピークが選択できれば状態別の XANES スペクトルを抽出可能であると考えられる。

### まとめ:

サンビーム ID で X 線のエネルギーを任意に選択して HAXPES 測定が可能であることを確認した。またオージェスペクトルから XAFS スペクトルを得ることが出来、化学状態選択制を持った測定が行える可能性を見出した。今後は吸収端近傍に特異な状態の HAXPES 測定<sup>1)</sup> や、オージェスペクトルのデータベース化による状態選別測定への応用を検討している。

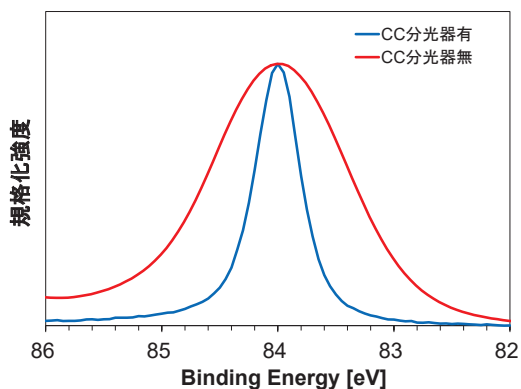


図1 CC分光器有無でのAu  $4f_{7/2}$  ピークの比較

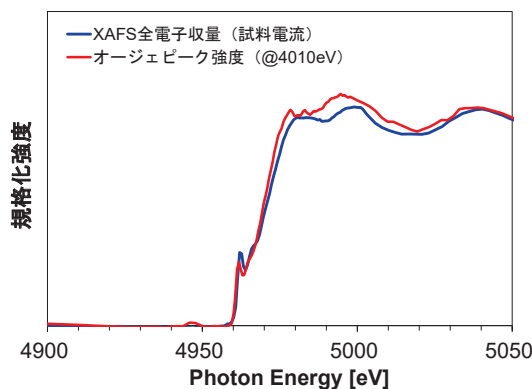


図2 Ti K 吸収端 XANES スペクトル (試料電流とオージェ強度)

参考文献:[1] L. Kövér, et. al.: Phys. Rev. B. **73**, 195101

## HAXPES装置SG活動報告

○株式会社コベルコ科研 横溝 臣智  
(サンビーム HAXPES装置サブグループ主査)

### 概要

#### サンビームID (BL16XU) のHAXPES装置

- 2014年8期より各社利用開始
- 現在IDビームラインの各社利用時間の40~50%をHAXPES利用が占めている。

#### 一方

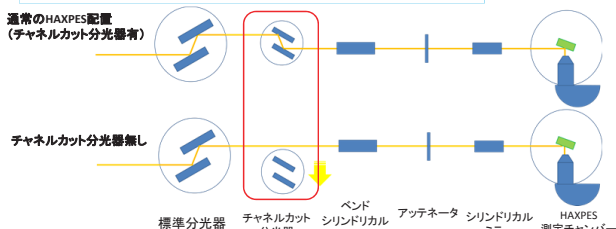
- 他のBLのHAXPES装置
- ラボHAXPES装置も増えてきている。

#### 本SG活動の目的

- サンビームのHAXPES装置の特色
- 活用範囲の拡大を探索

### 検討概要

○チャンネルカット分光器を抜いた状態でのHAXPES測定を検討



2次単色化用のチャンネルカット結晶を取り払って標準分光器のみで単色化

#### ※期待されるメリット

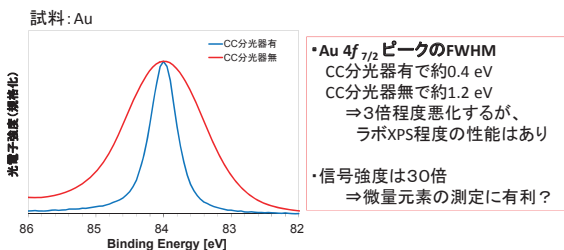
- ・試料へ入射するエネルギーを自由に選択可能  
⇒ 深さ分析の自由度
- ⇒ オージェ電子収量XAFS
- ・強度の増大

#### ※予想されるデメリット

- ・分解能の低下

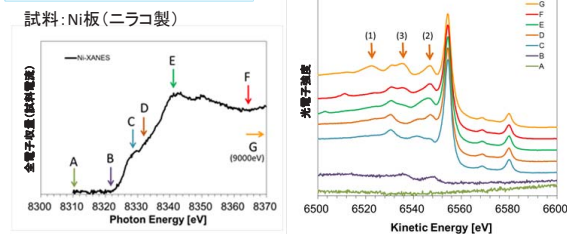
### チャンネルカット分光器無しでのHAXPES

○分解能、強度の確認



### エネルギー掃引オージェ測定

○吸収端近傍でのピークの変化



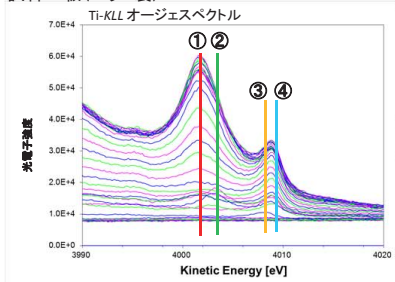
励起エネルギーによってサテライトピークが変化  
⇒ 特定の励起を強調した、状態判別の可能性<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> L. Kováč, et al.: Phys. Rev. B. 73, 195101

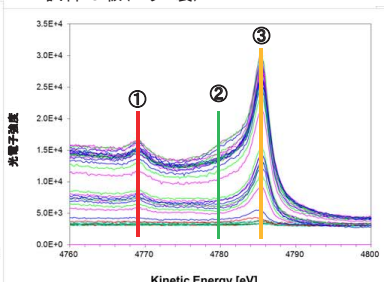
### オージェ電子によるXAFS測定

○エネルギーを掃引しながら測定したオージェスペクトルから、XANESスペクトルを抽出

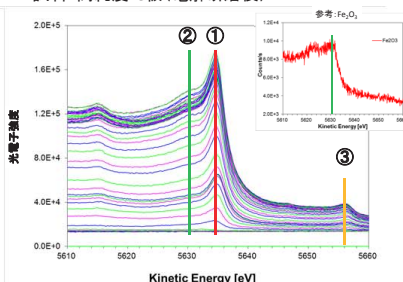
試料: Ti板 (ニロコ製)



試料: Cr板 (ニロコ製)



試料: 高純度Fe板 (電解研磨後)



- いずれの試料においてもオージェスペクトル強度からXANESスペクトルを導出することが出来た。
- ・自然酸化皮膜が比較的厚いTi板はピークによって金属状態、酸化物それぞれのピークが得られた。
- ・酸化皮膜が薄いCr板、Fe板は金属状態に近いピークとなっているが、酸化物に帰属されると考えられる
- ②のピークを差分処理することで、酸化物に近いピークが得られた。

⇒ 第一遷移金属ではオージェスペクトルの運動エネルギーが高いため、薄膜よりはる程度厚みのある試料が測定に適していると考えられる。

### まとめ

- サンビームIDでX線のエネルギーを任意に選択してHAXPES測定が可能であることを確認した。
- オージェスペクトルからXAFSスペクトルを得ることが出来、化学状態選択制を持った測定が行える可能性を見出した。

⇒ 今後は、吸収端近傍に特異な状態のHAXPES測定や、オージェスペクトルのデータベース化による状態選別測定への応用を検討している。

## サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体(株式会社東芝) 吉木 昌彦

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は企業 12 社と 1 グループからなり、放射光分析技術の産業利用を目的として 2 本の専用ビームライン、BL16XU および BL16B2 を建設、運用している。SPring-8 稼働前の 1996 年に発足した共同体は、本年 4 月に 2 回目の専用 BL 設置契約更新を行い、第Ⅲ期利用を開始した。

サンビームの各 BL は産業界の幅広いニーズに応えるため複数の実験手法に対応しており、BL 建設以降も中間評価や契約更新などの節目に大型設備投資を行って、最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入してきた。図 1 は現在の装置構成で、今年度は新たに 25 ピクセル Ge-SSD や共焦点 X 線顕微鏡を含む設備導入を進めている。

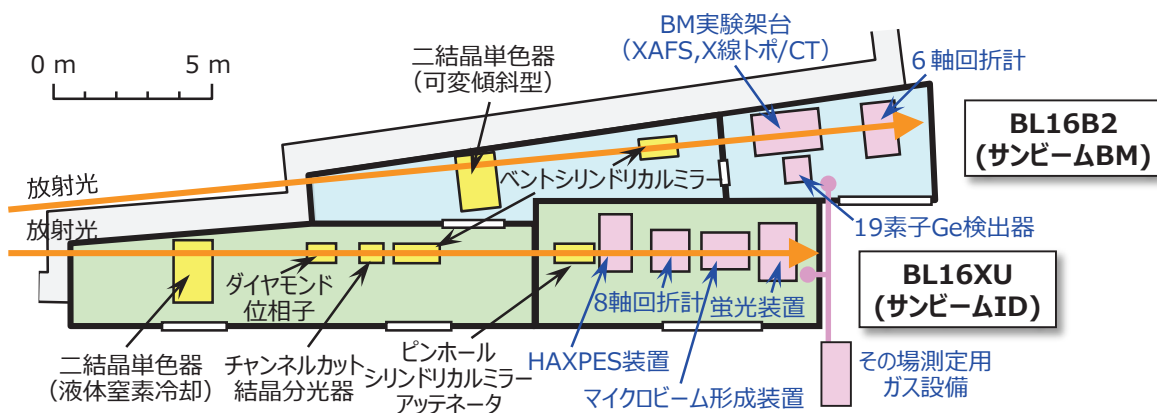


図 1. BL16XU および BL16B2 の装置構成

図2はBL16XUにおける測定対象別の利用割合(時間)で、共同体が様々な業種の企業で構成されていることから、半導体、電池、素材を中心に幅広い分野で利用されている。また、図 3 に示す通り、実験手法別の利用割合は各社のニーズに応じて年々変化しており、HAXPES など新たに導入された設備の活用も進んでいる。

共同体における設備の導入、管理では、実験装置ごとにサブグループを設置し、導入時の仕様検討から立ち上げ、技術開発まで共同で行うことで、メンバー間の技術継承やレベルアップを図っている。2017 年度は、二結晶分光器のみを利用したエネルギー掃引 HAXPES 測定の検討や、平板試料で X 線 CT 観察を行うためのラミノグラフィシステムの導入・立ち上げ等を実施しており、詳細については各サブグループから報告する。

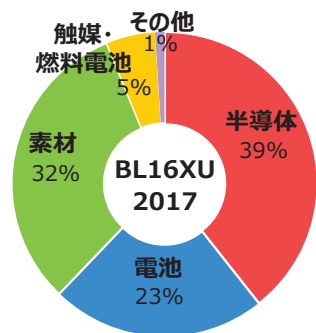


図 2. 2017 年度の測定対象別の利用割合(BL16XU).

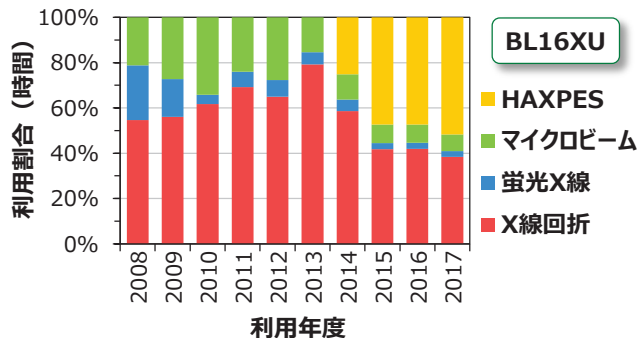


図 3. 実験手法別の利用割合の推移(BL16XU).

\* サンビーム共同体参加企業(50 音順): 川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニー(株)、電力グループ[関西電力(株)、(一財)電力中央研究所]、(株)東芝、(株)豊田中央研究所、日亜化学工業(株)、日産自動車(株)、パナソニック(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究所、三菱電機(株)





# サンビーム (BL16XU・BL16B2) の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体 吉木 昌彦 (株式会社東芝)

## はじめに

BL16XUおよびBL16B2は、民間12社と1グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体（愛称：サンビーム共同体）が運用する専用ビームラインである。サンビーム共同体は放射光の産業利用を目的として1996年に発足した任意団体で、1998年に専用ビームライン設置契約を締結、2017年には第Ⅱ期契約期間に対する利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018年からの第Ⅲ期設置契約が認められた。これにより本年4月に再契約を締結、第Ⅲ期をスタートした。

### ■サンビーム共同体 参加企業・グループ (50音順)

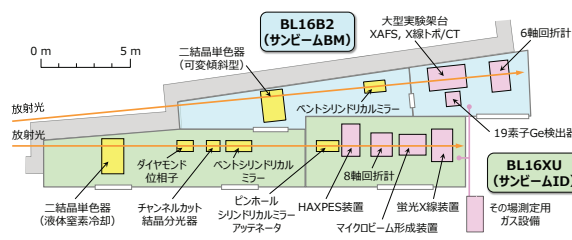
川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニー、電力グループ [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機

### ■サンビーム共同体の特徴

- ・民間12社と1グループからなる任意団体（相互に協定書を締結）
- ・2本の専用ビームラインBL16XU/BL16B2（サンビームID/BM）を運用
- ・設備投資や現地作業を含む保守・管理等は13社で分担、役割も輪番制

## ビームライン概要

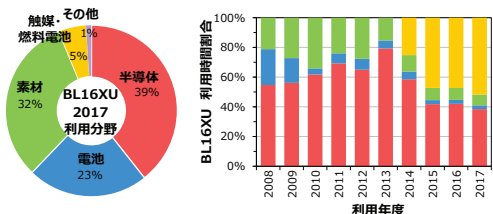
サンビームの2本のビームラインは、産業界の幅広いニーズに応えるため、X線回折、蛍光X線、XAFS/XMCD、HAXPES、X線トポグラフィ/CT、マイクロビーム実験など様々な実験手法に対応しており、さらにこれらができるだけ短時間で切り替えられるよう考慮されている。また、中間評価や設置契約更新などの節目には、大型設備投資を行って最新の技術と装置を産業利用に適した仕様で導入しており、2018年度は25ピクセルGe-SSDやPILATUS 300K、共焦点X線顕微鏡などの導入を進めている。



## 利用状況

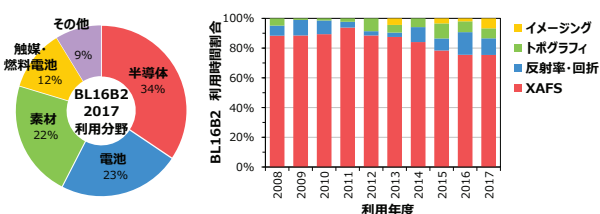
### ■BL16XUの利用分野および測定手法の推移

・分野は半導体、電池、素材が中心。手法は2013年にPILATUS等で高機能化したX線回折と2014年稼働のHAXPESに利用が集中。



### ■BL16B2の利用分野および測定手法の推移

・手法の7割以上を占めるXAFSは、透過XAFSとエネルギー走査X線回折を組み合わせたオペランド測定や2次元XAFSなど多様に活用。



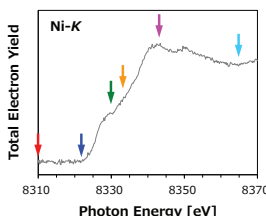
## 技術開発・共同実験

詳細はポスター P09で!

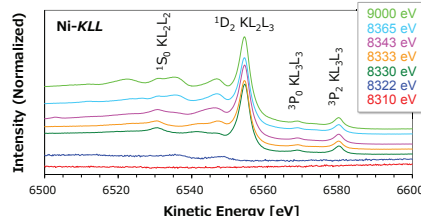
### ■二結晶単色器によるエネルギー掃引HAXPESの検討

- ・チャンネルカット分光器を回避し、二結晶単色器の定位出射ビームでHAXPES測定が可能なることを確認。  
8 keV励起のAu<sub>4f<sub>7/2</sub></sub>ピークで、半値幅0.4 eV→1.2 eV、高さ約30倍
- ・Ni板のNi-K XANESとNi-KLLオージェスペクトルの励起エネルギー依存を測定し、文献データとの一致を確認。
- ・オージェ電子収量法を利用した高感度かつバルク敏感な状態別XAFSの産業利用に期待。

ref.) 横溝 臣智: サンビーム年報・成果集, 7, p.p. 20-23, (2018).



Ni板のNi-K吸収端XANES  
HAXPES装置内で試料電流法により測定



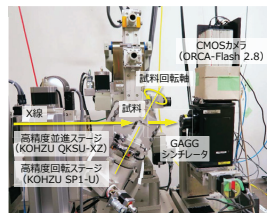
Ni-KLLオージェスペクトルの励起エネルギー依存  
帰属は、L. Kövér et al.: Phys. Rev. B, 73, 195101 (2006).

詳細はポスター P16で!

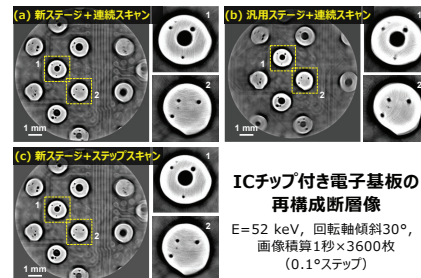
### ■平板試料向けラミノグラフィシステムの導入・立ち上げ

- ・試料重量等による傾斜回転軸の偏心を抑制するため、偏心精度1 μm以下の高精度回転ステージを導入。
- ・試料回転を止めない連続スキャン測定に対応するため、トリガーパルス出力が可能なモーターコントローラを導入。
- ・ICチップ付き電子基板のラミノグラフィ観察を行い、回転精度向上による分解能の向上と連続スキャンによる測定の高速度化（4.5時間→1.5時間）を確認。

ref.) 高尾 直樹: サンビーム年報・成果集, 7, p.p. 16-19, (2018).



ラミノグラフィ測定のセッティング



ICチップ付き電子基板の再構成断面像  
E=52 keV, 回転軸傾斜30°, 画像積算1秒×3600枚 (0.1°ステップ)

## 成果公開

■第17回サンビーム研究発表会 (SPring-8産業利用報告会として合同開催) : 2017/8/31-9/1@川崎市産業振興会館  
各社成果、共同成果から口頭5件、ポスター28件を発表。このうち口頭3件とポスター1件が、同報告会の優秀発表賞を受賞。

■サンビーム年報・成果集 Vol.7 (公開技術報告書) : 2018年3月発行

24編の各社成果報告論文のほか共同体の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、成果発表一覧を掲載。サンビームホームページで閲覧可。  
(<https://sunbeam.spring8.or.jp/>)







