サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.9 2019



サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.9 2019



Table of Contents

巻 頭 言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 木村 淳

Part 1 サンビーム活動報告

- 1.4 サンビームにおける X線異常分散回折測定技術の開発 2 ………………………13
- 1.5 サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ ……………………………………………17

Part 2 サンビーム成果集

 2.3 Ar 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 ……… 33

 土井 修一 他 株式会社富士通研究所

 2.5 X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測
 41

 高松 大郊
 他
 株式会社日立製作所

 2.6 XANES 測定によるマグネシウムイオン固体電池の駆動検証 …………45

 矢部 裕城 他 パナソニック株式会社

 2.10 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) ………… 59 小林 裕 他 日亜化学工業株式会社

2.13 X線回折によるガスタービン用 Ni 基超合金の塑性変形分布の評価………… 71
 向井 康博 他 関西電力株式会社

Part 3 第 19 回サンビーム研究発表会

 3.5 X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測
 100

 高松 大郊
 他
 株式会社日立製作所

 3.6 オペランドトポグラフィーを用いた SiC MOSFET の積層欠陥成長の

 電流密度依存性評価

 藤田 隆誠 他
 株式会社日立製作所

3.7 HAXPES による有機一無機ハライドペロブスカイト太陽電池の 関本 健之 他 パナソニック株式会社 宮田 伸弘 パナソニック株式会社 宋 哲昊 他 株式会社日産アーク 3.10 高エネルギーバッテリー開発における放射光利用解析技術 ……………110 秦野 正治 他 日産自動車株式会社 3.11 X線回折による照明用 LED 実装時の応力評価(2) …………………………112 宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社 3.12 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) ………114 小林 裕 他 日亜化学工業株式会社 3.13 GaN 基板上 PN ダイオードの電極下の転位可視化 ………………………116 兼近 将一 他 株式会社豊田中央研究所 3.14 リチウムイオン二次電池電極被膜の HAXPES 分析 ………………………118 高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所 小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所 3.16 リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析 …………………………122 沖 充浩 他 株式会社東芝 吉木 昌彦 株式会社東芝 3.18 充放電サイクルによるリチウムイオン電池の正負極における 小林 剛 他 一般財団法人電力中央研究所 3.19 硫酸ミスト環境において金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼に形成した 林田 将汰 他 大阪大学 (共同研究: 関西電力株式会社) 3.20 X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN単一量子井戸の解析 ……130 稲葉 雄大 他 ソニー株式会社 3.21 プロトン伝導性固体電解質における添加元素の局所構造解析 …………132 後藤 和宏 他 住友電気工業株式会社 編集後記

巻 頭 言



産業用専用ビームライン建設利用共同体 代表 運営委員長 木村 淳 (住友電気工業株式会社 解析技術研究センター センター長)

サンビーム年報・成果集 Vol.9 の刊行にあたり、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)を代表して、一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、高輝度光科学研究センターと SPring-8 利用推進協議会の呼びかけに応じ、電 機、機械、自動車、材料、電力などの13社・グループで1996年に発足しました。我々は2本のビー ムライン(BL16XUおよび BL16B2、サンビーム)を建設、運営して、各社の課題解決に活用すると ともに、放射光の産業利用の促進、放射光分野で活躍できる人材の育成に努め、今日に至っておりま す。

このような計画から建設、利用まで我々の活動は、文部科学省、理化学研究所、高輝度光科学研究 センターなど、関係諸機関の皆様のご指導、ご支援に支えられたものであり、深く感謝いたします。

サンビームを用いた各社の利用実験は 1999 年 10 月にスタートしており、既に 20 年が過ぎており ます。この間、我々が SPring-8 で得た成果を外部に発信し、様々な方からご指導を頂き、関連分野の 方々と交流させて頂く場として、2001 年より「サンビーム研究発表会」を毎年開催しております。こ の発表会は、2004 年からは産業利用を推進する 4 団体と共催する「SPring-8 産業利用報告会」の一つ のセッションとして継続しております。

本誌、サンビーム年報・成果集は、サンビーム共同体の活動を年次ごとにまとめた Part1 と Part4、 上述のサンビーム研究発表会の抄録(Part3)の年報部分に、論文形式の成果報告を集めた Part2 で構成されています。Part2 については、成果非専有課題の公開技術報告書として認定されております。このように、この1年間の活動と成果を分かり易くまとめたものとなっており、冊子として配布する以外に、サンビームの公開サイト[1]からも閲覧できるようになっております。

仙台に新しい放射光施設が着工されるなど、放射光関連の諸技術は益々進展しており、産業界にお いては、放射光を用いた分析は必須の技術となっています。サンビーム共同体も SPring-8 で得られる 知見を最大化し、これを活かした課題解決を進めていきたいと考えております。本誌をご一読頂き、 我々の活動を知って頂くとともに、これらが放射光の産業利用拡大の一助となれば幸いです。

今後とも、サンビーム共同体へのご指導ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 公開サイト http://sunbeam.spring8.or.jp/

Part 1 サンビーム活動報告

2018年度下期~2019年度上期



サンビーム共同体活動トピックス

1. はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体 (以下、サンビーム共同体)[1]は、SPring-8 の高輝度放射光を産業界で活用するため、13 社・グループにより、1996 年 12 月に発足し た。サンビーム共同体では、BL16XU(サン ビーム ID)と BL16B2(サンビーム BM)の2 本のビームラインを建設し、1999 年 10 月よ り各社の利用を行なっている。

2018年4月1日には、理化学研究所と高輝 度光科学研究センター、サンビーム共同体と の三者間で専用施設に関する契約書を締結し、 第三期の利用を開始している。

サンビーム共同体では、再契約や中間評価 等の節目に大型の投資を実施してきており、 後述するように、2018 年度にも大型の投資を 実施した。また、2019 年度についても 2018 年度の大型投資の効果をより向上させるなど の目的で設備投資を実施している。

本稿では、2018年度後半から、2019年度前 半にかけての主な活動について報告する。

2. 運営体制

Fig.1に2019年度のサンビーム共同体の運 営体制を示す。2018年度との違いは、複数の 大型の設備を導入する際の調整等を行ない、 設備導入を円滑に実施するために設置した 「設備導入プロジェクト」をその役目を終え たことから、廃止したことである。

2019 年度については、設置した各装置の調整などは担当する装置 SG により実施されている。

3. 設備導入

Table 1 に 2018 年度に導入した大型設備の 一覧を、Table 2 に 2019 年度に導入した設備 の一覧を示す。

2018年度に導入した設備は、各社の利用ニ



Fig. 1. 2019 年度サンビームの運営体制

ーズへの対応、測定機器の進歩に対応した内容としている。一方、2019年度の投資内容は、 今後の利用に耐えうる経年劣化への対応や従来設備の効率化に対応したものとした。これらの具体的内容については、BL16XU、 BL16B2の項で紹介する。

4. 安全衛生活動

サンビーム共同体では、安全を最優先とし てビームラインの運用を行なっている。日常 の整理整頓等の活動に加え、毎年、以下の活 動を実施している。

年に一度「安全総点検」と称する巡視・点 検を実施している。これは、実験で施設に立 ち入るメンバーではない、各社の安全担当者 などを招いて、ビームライン及び避難場所等 の周辺の安全衛生面での指摘を頂いている。

これらの指摘事項は、安全維持活動として 全社メンバーで対応を実施している。指摘事 項のうち、準備に時間を要するもの以外は可

注: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) 五十音順

設備名	設備概要と導入の効果
共焦点X線顕微鏡	高エネルギー対応二次元検出器とスパイラルスリットにより、材料深部を空間分 解能100 µmで連続的に任意の方向から非破壊評価可能。 ⇒材料深部の結晶構造や歪を迅速、精密に評価することで高機能化に寄与。
分光・マイクロ X線CT装置	空間分解能100 nm、観察視野100 mmの結像型X線顕微鏡システム ⇒X線CT(空間3軸)+エネルギーの4軸を駆使し、酸化還元状態、触媒反応、劣 化反応など動的な変化を把握することで、材料・デバイスの高機能化に寄与
ノイズフリーX線 イメージングシステム	現有システムに比べて観察視野を2倍以上(40 mm×20 mm)、S/Nを1桁向上させ、 数100 μmオーダーの空間的強度ムラを10%以下に低減 ⇒マイクロクラック、結晶欠陥、転位等を、現状の10倍高感度に検出できるとと もに、大きな構造体の内部構造を可視化可能。
大気非暴露実験装置	ガス精製装置内蔵Arパージ式グローブボックス ⇒大気による試料の変質を抑制して電池・触媒反応を評価でき、実際の材料・デ バイスの働きを解明して高性能化に寄与
多素子検出器	25ピクセルGeアレイ検出器とデジタルアンプにより、エネルギー分解能および 係数率を現有19素子検出器より10%以上向上 ⇒2007年導入の現有設備の故障によるXAFS実験停止リスクの回避と係数率、エ ネルギー分解能の向上による測定対象の拡大および測定時間短縮。

Table 1. 2018年度に導入した設備

Table 2. 2019年度に導入した設備

LabView 更新/追加	サンビームの機器制御用PCをWindows10に対応させる ⇒今後も安心して使える環境を整備
X線シャッター用 ステージ	試料へのX線照射を高速でOn/Offすることを可能とする ⇒帯電を抑制した測定、過渡現象の評価を可能とする
フラットパネル検出器	トポ実験時の試し撮り等に用いている2次元検出器が導入後13年を経て老朽化し ているため更新する ⇒測定の効率化を図る
V/Fコンバーター	計測機器をマイクロ専用とする ⇒切替/調整作業の効率化と操作ミスを防ぐ
中分解能 スパイラルスリット	2018年度に導入した共焦点X線顕微鏡で使用するスパイラルスリットについて、 空間分解能は低下するが強度がアップするものを導入する ⇒高速測定、高S/N測定を可能とする

能な限り速やかに対応し、準備に時間を要す るものは後日、二回目として実施している。 なお、共同体だけでは対応できない案件につ いては、JASRIへその対応を依頼している。

2018 年度の安全総点検は 2018 年 9 月 21 日 に 46 名の参加で実施し、134 件の指摘事項が あった。これに対し、11 月 12 日及び 2019 年 2 月 15 日に安全維持活動を実施し、全項目の 対応を完了している。

2019 年度の安全総点検は 8 月 2 日に 50 名 の参加で実施し (Fig. 2.)、131 件の指摘があ った。9 月 13 日に一度目の安全維持活動を実 施し、第二回目を 2020 年 2 月に実施し、全件 の対応を完了させる計画である。

サンビーム共同体はその発足以来、無事故 無災害を継続してきた。今後も諸活動を通じ てハード面での安全な環境の維持・向上とと もに、利用者の意識の啓発を行ない、無事故 無災害を継続していく。

5. 成果の創出と広報

サンビームの各社利用で得られた成果は各 社の責任の下で論文投稿や学会発表等で公開 されている。2018 年度後半から 2019 年度前 半に公開された各社成果は本誌 Part 4 に一覧 を掲載している。



Fig. 2. 2019 年度安全総点検の参加者(2019 年 8 月 2 日 撮影)

このような各社成果とは別に、以下のよう に、共同体として成果をアピールしている。 2018 年度後半から 2019 年度前半にサンビ ームとして実施した対外発表は以下のとおり である。なお、各社が個別に実施した発表に ついては、本書の Part 4 にまとめている。

(1) サンビーム年報・成果集

「サンビーム年報・成果集」は 2011 年に Vol. 1 が刊行された。これは、公開技術報告 書として、20 編程度の報告を掲載するととも に、サンビーム共同体の 1 年間の活動の報告、 サンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一 覧を掲載している。これらは共同体関係者に 冊子を配布するとともに、SPring-8 産業利用 報告会や施設一般公開等の場で広く一般の方 への配布を行なっている。更に共同体の Website にも公開している。

2019年3月には、21件の公開技術報告書を 含む Vol.8を発刊した。

(2) SPring-8/SACLA 施設公開

例年の施設の一般公開にあわせ、サンビー ムおよびその活動の紹介を行なっている。

2019 年 4 月 27 日に開催された施設公開で は、サンビーム共同体の概要と成果について、 2 枚のポスターを掲示して紹介を行なった。

(3) SPring-8 シンポジウム

毎年のシンポジウムにおいて、専用ビーム ラインの現状紹介の一つとしてサンビームの 現状を紹介している。

2019 年 8 月 30 日~31 日に岡山大学で開催 された SPring-8 シンポジウム 2019 において、 「サンビーム (BL16XU/B2)の現状」と題し てポスター発表を実施した。

(4) サンビーム研究発表会

サンビームの成果の報告と外部との交流を 目的として、2001 年から毎年開催しており、 2004 年の第4回からは、JASRI、兵庫県、豊 田ビームラインとの共催である SPring-8 産業 利用報告会内で継続している。

2019 年度の第 19 回サンビーム研究発表会

は、2019年9月5日~6日に川崎市産業振興 会館にて開催された第16回 SPring-8 産業利 用報告会内で実施し、口頭5件、ポスター28 件の報告を行なった。このうちロ頭報告1件 が優秀発表賞に選ばれている。

(5) SPring-8/SACLA 年報 2018

毎年発刊される SPring-8/SACLA 年報でビ ームラインの現状を報告している。

2019年度については、2019年12月発刊予

定の年報に BL16XU および BL16B2 の活動内 容を報告した。

参考文献

- [1] 産業用専用ビームライン建設利用共同 体:http://sunbeam.spring8.or.jp/
 - サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司

BL16XU (サンビーム ID)

1. はじめに

BL16XU(サンビーム ID)は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する2本のビームラインの一つである。 光源として、挿入光源の一つであるアンジュ レータを採用し、この特徴である高輝度を活 かして各社のニーズに対応するべく、種々の 機器を整備している。

各社の変化するニーズに対応するため、 2018 年度の設備として、共焦点 X 線顕微鏡、 分光・マイクロ X 線 CT を導入している。

2. ビームライン概要

BL16XUの基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源は真空封止型アンジュレータを用いて いるが、磁石周期長を SPring-8 標準の 32 mm より長い 40 mm として、低エネルギーX線の 利用を可能としている。分光器には、液体窒 素循環型の Si(111)二結晶分光器を用い、ベン ドシリンドリカルミラー(集光鏡)との組合 せにより、測定試料位置で1 mm 角以下のビ ームサイズで高いフラックスと安定性を得て いる。この他、光学ハッチ内には、X線磁気 円二色性(XMCD)測定のためのダイヤモン ド移相子、硬 X線光電子分光(HAXPES)測 Table 1. BL16XUの基本仕様.

光源	真空封止アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112		
エネルギー	$4.5 \mathrm{keV} \sim 40 \mathrm{keV}$		
単色器	液体窒素循環間接冷却式二結晶 Si(111)		
光子数·	~10 ¹² photons/s • 1.0 mm 角以下		
ビーム	マイクロビーム		
サイズ	~10 ¹⁰ photons/s • 0.5 µm 角以下		
実験装置	HO photons/s 20.5 µm 内以 1 HAXPES 装置 8 軸 X 線回折装置 マイクロビーム装置 走査型: X 線回折 / 蛍光 X 線 / XAFS / XMCD 結像型: XAFS / CT 蛍光 X 線装置 波長分散型/エネルギー分散型 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置		

定時にエネルギー分解能を上げるためのチャ ネルカット分光器が備えられている。

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム装置の仮想光源に用いるピンホール、HAXPES 用のベンドシリンドリカルミラーやアッテネ ータが He チャンバー内に設置されている。



Fig. 1. BL16XUの機器配置(2019年10月時点).

測定装置としては、上流から、HAXPES、 X線回折計、マイクロビーム装置、蛍光 X線 装置が常設されており、各装置の切替が短時 間で実施できるようになっている。また、 BL16B2 との共用設備として、反応性や毒性 を持つガスの供給排気の設備があり、様々な 雰囲気下でのその場測定が実施されている。

3. 利用状況

Fig. 2 に直近 10 年間の BL16XU の利用割合 を示す。縦軸は、各年の各社利用時間の合計 に対する割合であり、調整時間やスタディの 時間は含まれていない。上は利用分野による 分類、下は利用手法による割合である。

利用分野別では、10年前に比べて電池分野 が大きく伸び、約20%に達し、半導体と素材 と三分するに至っている。但し、この4年ほ どは大きな変動はない。

手法別でみると、2014 年に導入した HAXPES が立上直後から急増し、2018 年度も 微増ではあるがまだ増えており、約半分が HAXPES 利用という状況になっている。その 他の手法については、大きな割合の変化はな く、HAXPES と X 線回折が二分している状況 である。

4. 研究・技術検討



Fig. 2. BL16XU の利用の推移.上:利用分野 別、下:手法別.

2018 年度には、大型の設備投資を実施した。 以下、二つの設備の内容と現状について紹介 する。なお、BL16B2 との共用設備である大 気非暴露実験装置は BL16B2 の項で紹介する。

また、ここに紹介した2件以外に、HAXPES で過渡現象を評価するためのX線シャッター、 マイクロ装置と他装置との切替の簡易化を目 指した計測機器を2019年度設備として導入、 調整している。

(1) 共焦点 X 線顕微鏡

材料内部の X 線回折測定を行なう場合、入 射側のスリットと検出器側のスリットの見込 みの交差する領域を測定する手法が取られて いる。一方、粗大粒を評価する場合には二次 元検出器が有効であることが知られている。 この二つを組合わせ、材料内部の結晶情報を 得るため、スパイラルスリット[1]を用いた共 焦点 X 線顕微鏡を導入した。

また、内部を評価するには高エネルギーの X線を使用する必要があるが、これまで用い てきた Si 素子の二次元検出器では、感度が低 下するため、CdTe 素子の検出器(Dectris 社 製 PILATUS 300K CdTe)を導入した。効果を 見るため、高エネルギーで回折測定を行なっ た結果、40 keV で約 10 倍、70 keV で約 30 倍 の感度を持つことが明らかとなった。

Fig.3に実験の配置を、Fig.4にこのシステ ムを用いて、測定した Al/樹脂積層体の結果 を示す。

ここで示すように、材料内部の特定個所の X線回折測定が可能であることがわわる。空 間分解能は、X線の入射方向で0.7mm、それ に直交する方向で1.0mmである。

なお、2019年度には、スパイラルスリット のスリット幅を大きくすることで、空間分解 能はやや劣るが、強度を大きくとれるスリッ トを導入しており、利用に向けた調整を進め ている。

(2) 分光・マイクロ X 線 CT

サンビームのマイクロビーム装置(顕微シ ステム)は、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕 円筒面反射鏡を用いて、細く絞った X 線を試 料上で走査して各種の信号を検知する「走査



Fig. 3. 共焦点 X 線顕微鏡の配置.



Fig. 4. Al/樹脂積層試料の測定結果.

型」のシステムを採用していた。この手法は 空間分解能には優れるが、測定時間に難があ った。このため、2018 年度には Fig. 5 に示す フレネルゾーンプレート (FZP)を用いた「結 像型」システムを導入した。これにより、CT 撮影や Fig. 6 に示す XAFS 測定を可能として いる。

装置の内容、立上げの状況と成果について は、マイクロ・円偏光 SG による「サンビー ムにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ」に







Fig. 6. 結像型 X 線顕微システムで撮影した銅 メッシュの透過像(左)と銅の XANES スペク トル(右).

詳細に記している。

参考文献

[1] 鈴木賢治、菖蒲敬久、城鮎美、張朔源、 材料, **63**, 527, (2014).

サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司

BL16B2 (サンビーム BM)

1. はじめに

BL16B2(サンビーム BM)は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する2本のビームラインの一つである。 光源として、偏向電磁石を用いており、この 特徴である白色性とビーム幅を大きくとれる ことを活かして各社のニーズに対応するべく、 種々の機器を整備している。

各社の変化するニーズに対応するため、 2018 年度の設備として、ノイズフリーX線イ メージングシステム、多素子検出器、大気非 暴露実験装置(BL16XUと共用)を導入して いる。

2. ビームライン概要

BL16B2の基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源は偏向電磁石を用い、分光器には、可 変傾斜型の分光器を用い、Si(111)、Si(311)、 Si(511)を利用することで、広帯域のX線の利 用を可能としている。光学ハッチ内の集光鏡 を用いることで、XAFS や回折測定時のフラ ックスを稼ぎ、イメージングで幅の広いビー ムが必要な場合には、これを退避させている。

測定装置として、実験ハッチ上流に大型の 実験架台を設置し、この上で様々な機器を配 置させることで、XAFS 測定やイメージン Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石		
エネルギー	4.5 keV \sim 113 keV		
単色器	可変傾斜型二結晶 Si(111)、Si(311)、Si(511)		
光子数・ ビーム	~10 ¹⁰ photons/s 60 mm ^(H) ×5 mm ^(V) : 集光鏡なし		
サイズ	0.1 mm ^(H) ×0.1 mm ^(V) : 集光鏡あり		
実験装置	大型実験架台 XAFS/X線トポグラフィ/ X線イメージング 6軸X線回折装置 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置		

グ・トポグラフィ測定を実施している。下流 側には、6 軸回折計を設置し、高エネルギー を用いた回折測定等を実施している。

3. 利用状況

Fig. 2 に直近 10 年間の BL16XU の利用割合 を示す。縦軸は、各年の各社利用時間の合計 に対する割合であり、調整時間やスタディの 時間は含まれていない。上は利用分野による 分類、下は利用手法による割合である。

利用分野別ではこの10年間、年度ごとの変



Fig. 1. BL16B2の機器配置(2019年10月時点).





Fig. 2. BL16B2 の利用の推移.上:利用分野 別、下:手法別.

動はあるが、特定の分野が増減するような傾向はみられていない。

一方で手法別では、XAFS の利用が 2018 年 度で 80%近くを占めており、XAFS が BL16B2 利用の中心であることは変わっていない。分 野別と併せて考えると、XAFS が様々な分野 の産業利用で大きな役割を果たしているもの と考える。

但し、最近では、イメージングや回折散乱 が増加傾向にあり、BL16B2 の利用分野が広 がってきていることがわかる。

4. 研究・技術検討

2018年度には、大型の設備投資を実施した。 以下、三つの設備の内容と現状について紹介 する。

なお、これ以外にトポグラフィ実験等の試 し取りで使用している二次元検出器の老朽化 更新を 2019 年度設備として導入している。

(1) 多素子検出器

XAFS は BL16B2 の 80%を占める実験手法 であり、この高効率化・高品位化はビームラ イン全体の高効率化・アウトプットの質向上 に繋がると考えている。これに従い、7 素子 検出器、19 素子検出器の導入を行なってきた。 2018 年度には検出器として、25 素子 SSD 検出器を導入すると同時に、信号処理系をア ナログからデジタルに変更した。

これらにより、エネルギー分解能と係数率 を従来より10%向上させること、および老朽 化した19素子検出器の故障による実験停止 を起こさないことを目指している。基本的な 性能を確認して各社利用に供されており。測 定対象の拡大と測定時間短縮が図られている。

なお、従来用いてきた 19 素子検出器につい ては、故障時のバックアップとして用いる計 画である。

(2) ノイズフリーイメージングシステム

2018 年度には、実験ハッチ上流の光学架台 上に非対称反射を用いた拡大光学系を設置し、 同時に導入した広視野のカメラを導入するこ とで、Fig. 3 に示すように、従来と比べて数 倍広い視野を得ることが出来た。これを用い ることで、大きな試料の観察が可能になると ともに、CT をはじめとする各種のイメージ ングの効率的なデータ取得が可能となった。

一方で、輸送部の光学系に由来するノイズ を低減することはデータの質、例えばトポグ ラフィで結晶欠陥が認識できるか否など、を 考えると非常に重要である。このため、従来 より、Be窓の定期的な交換を実施するなどの 対策を実施してきた。2018年度には、共用ビ



Fig. 3. 拡大光学系とその効果.

ームラインで実績のある、輸送部分光器に微量のヘリウムガスを流すことで、分光結晶の 汚染(カーボンコンタミ)を防止する環境の 整備に着手している。2019年8月には分光器 の排気系の整備を完了し、試運転に着手して いる。これについては、輸送部の真空に関わ るため、施設側と十分に協議しながら進めて いく。

(3) 大気非暴露装置

リチウムイオン電池の材料など、大気中の 酸素や水分との反応が激しく、大気中に試料 を置くことで、材料の真の姿を解析できない 材料は多く存在する。これらを適正に解析す るためには、大気に曝すことなく測定するこ とが必要である。

2018 年度には、このような大気非暴露の測 定をサンビームで実現するため、BL16B2 試 料準備室内に Fig. 4 に示す、ガス循環装置を 内蔵する Ar パージ式のグローブボックスを 設置した。

この導入にあたっては、ガスボンベを狭い 空間で使用することから、酸欠の危険性があ るため、室内に酸素濃度センサを設置し、Ar ボンベの自動閉、アラートメールの自動送信 などハードウエア面での対策を打ち、利用予 定社には設備導入を主導し、機器に詳しい担 当者より教育を行なうことでソフト面の対策 を実施している。

既に各社利用に供され、主に HAXPES や XAFS 測定の試料準備に用いられている。

サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司



Fig. 4. BL16B2 試料準備室に設置したグロー ブボックス

サンビームにおける X 線異常分散回折測定技術の開発 2

1. はじめに

サンビーム共同体・回折装置サブグループ では、X線回折の測定技術高度化を進めてい る。中でもDiffraction Anomalous Fine Structure (以下、DAFS)は、構成元素の吸収端近傍の異 常分散効果を利用して相選択/サイト選択的 な X-ray Absorption Fine Structure (以下、 XAFS)測定が可能な手法であり、蓄電池、半 導体、磁石等の製品分野への活用が期待でき ることから、精力的に導入及び開発を進めて いる。

サンビーム年報・成果集 Vol.5[1] では、入 射エネルギーと回折計を高度に連携制御させ たシステムの構築、及び、Si 基板上の Pt 配向 膜への適用例について報告した。今回はその 続報として、回折強度が弱い粉末状試料向け に、二次元検出器との連動に対応させた結果 を述べる。二次元検出器を用いた粉末試料 DAFS 測定は BL28XUによる先行例があり[2]、 コンパクトチャンネルカット分光器を用いた 光学系で単サイト物質として Ni 金属、複サイ ト物質として Fe₃O₄ を測定している。我々も 同様の試料を用いた妥当性確認を実施すると 共に、二結晶分光器の特徴を活かしたエネル ギー制御モードの使い分けについても検討を 行った。

2. 制御装置の概要

既報の通り[1]、サンビームのソフトサブグ ループは LabVIEW の GUI による簡便操作可 能な回折計制御ソフトを独自開発しており、 これにX線エネルギー制御部を統合させるこ とで以下の機能を実現した:

・神津製コントローラ兼カウンタを通じて Huber 製回折計を操作可

・二結晶分光器の角度(X 線エネルギー)、
 Δθ₁(分光器平行度)、アンジュレータギャップを操作可

・エネルギー制御は、①高調波制御モード(各 エネルギーでピエゾ($\Delta \theta_1$)チューン実施後に、 所望量のデチューンを実施)及び②測定時間 短縮モード(MOSTAB [3]と連動させ、ピエゾ チューンを行わない)、の2つより選択可

さらに今回は0次元検出器に加えて、二次 元検出器(Dectris 製 PILATUS 100K)との連動 機能を追加し、粉末試料を高効率に、粒子統 計精度も高い状態で測定することを可能とし た。

測定系の概要

DAFS 測定は前述の通り異常分散回折の一 種であり、構造因子二乗和のエネルギー依存 性を得るために、複数のX線エネルギーでX 線回折測定と、試料吸収の影響を補正するた めのデータ取得が必要である。今回は、試料 上下流のイオンチェンバーを用いてXAFS測 定を行い補正データとする、透過DAFSの配 置で実施した(Fig. 1)。エネルギーの走査と連 動して、PILATUSを搭載した20アームを走査 し、PILATUS及びイオンチェンバーが露光を 行うことでXRDとXAFSを同時に取得した。

測定はBL16XU及びBL16B2で実施した。い ずれのビームラインもSi 111二結晶分光器を 用い、Rhコートミラー及びデチューンで高次 光除去を行った。

4. 実験結果

4.1 Ni金属(単サイト物質)の評価

Ni金属(fcc)は単一サイトの物質であり、 DAFS測定・解析から得たXAFSスペクトルと、 「通常通りに」測定した透過XAFSスペクト ルは一致するはずである。試料として5 µmの 箔形状を用いて検証を行った。実験はBL16B2



Fig. 1. 二次元検出器を用いた透過 DAFS 測定の測定配置



Fig. 2. Ni 箔の(a)透過 XAFS スペクトル及び
 (b)代表的なエネルギーにおける Ni
 220 回折強度プロファイル



Fig. 3. Ni 箔の透過 XAFS (黒線) 及び DAFS から得た XAFS (赤線)の(a)XANES スペクトル及び(b)EXAFS 振動

で実施し、Rhコートミラー入射角は3 mrad、 デチューンは約10%、MOSTABは不使用、カ メラ長(試料-検出器距離)は450 mmとした。は じめに、Fig. 2 (a)にイオンチェンバーから得 られた透過XAFSスペクトル、(b)に代表的な エネルギーにおけるNi 220回折強度プロファ イルを抜きだしたものを示す。エネルギーが 高くなるとブラッグ則に従ったピークの低角 シフト、及び原子散乱因子の実数項(散乱能) 及び虚数項(吸収及び蛍光発生)に従ったピ ーク強度変化、バックグラウンド強度変化が 見られており、定性的に妥当なデータが取得 できている。

次にFig.3 (a)にDAFS測定から得たXANES スペクトル、(b)にEXAFS振動を示す。いずれ も同時に取得した透過XAFSと良い一致を示 しており、測定及び解析の妥当性が確認でき た。

なおDAFSの解析にはBL28XUで河口らに よって開発された、構造因子二乗和の対数を 取り、絶対値と位相間のKramers-Kronig関係 を利用する手法[3]を用いた。

4.2. Fe3O4ペレット(複サイト物質)の評価

続いてDAFSのサイト選択性を生かした試



Fig. 4. Fe₃O₄の結晶構造 (VESTA3 を用いて 作図[4])



Fig. 5. Fe₃O₄ ペレット測定時の典型的な XRD プロファイル

料として、Fe₃O₄を測定した。Fig. 4の結晶構 造に示すように、Feは八面体サイト(16d)と四 面体サイト(8a)の2つの結晶学的に異なるサ イトに属している。通常の透過XAFSでは2サ イトの混合状態を反映するが、2サイトの寄与 が異なる(構造因子の異なる)回折線でDAFS を測定して連立方程式を解くことで、サイト 選択的なXAFSスペクトルを得ることが可能 である。

今回はFe₃O4粉末を、XAFSにおける吸収ジャンプ量 Δ µtが1程度になるようにhBNで希釈してペレット成型した試料を用いた。測定はBL16XUで実施し、Rhコートミラー入射角は5mrad、デチューンは無し、MOSTABは不使用、カメラ長は350mmとした。露光時間は吸収端前5s、吸収端後は10sとした。

Fig. 5に典型的なXRDプロファイルを示す。 測定効率化のため、PILATUS 100Kの一視野で 220回折と311回折(及びhBN)が同時に見込 める条件で実施した。

Fig. 6 (a)に220、311の構造因子二乗和、及び(b)サイト分離して得たXAFSスペクトルを



Fig. 6. Fe₃O₄ペレットの(a)311 及び 220 回 折線の構造因子二乗和(b)DAFS から サイト分離して得た 16d,8a サイトの XAFS スペクトルと透過 XAFS スペ クトル(平均情報)

示す。S/N及び補正の面で改善の余地はある が、吸収端の位置は16d<平均(透過)<8aと なっており、それぞれの形式価数が2.5、2.67、 3である点と比較して妥当な結果が得られた。

4.3. エネルギー制御モードによる差異調査

 2.で述べたように、エネルギー制御では MOSTAB を利用することで測定時間の短縮 が可能である。ここでは 4.2 で使用した Fe₃O₄ 試料を MOSTAB 無/有で測定し、時間及びデ ータの質を比較した(露光時間:各点 1s)。

結果を Fig.7 に示す。(a)では入射光強度の エネルギー依存性を示しており、MOSTAB 無 しでは不規則であるのに対して、有りでは「滑 らか」な変化をしていることが分かる。これ は(b)XAFS スペクトルでは概ね割り切れてい



Fig. 7. MOSTAB 無し(黒線)及び有り (赤線)の Fe₃O₄ 311DAFS 測定にお ける(a)入射光強度(b)透過 XAFS スペ クトル(c)構造因子二乗和

るものの完全では無く、(c)構造因子二乗和で も MOSTAB 無しの方が不規則な変化が目立 っており、最終的に得られるサイト選択 XAFS スペクトルにも影響があると考えられ る。

測定時間に関しては、540 個のエネルギー ステップで総露光時間が 9 min であるが、総 測定時間が MOSTAB 無しでは 57 min、有り では 45 min であり、12 min 程度の時間短縮に 寄与している。

なお MOSTAB 不使用時の入射光強度不安 定性の理由は明確でないが、ピエゾモータに よる $\Delta \theta_1$ スキャンのステップ幅や露光時間 の調整で改善する可能性はあると考えている。 ただし測定時間は長時間化の方向であり、 MOSTAB 利用の優位性は明らかと考えてい る。

以上により、Rh コートミラーで高次光除去 が十分出来ている場合は MOSTAB を用いる 方が入射光強度変動及び測定時間の観点から 有利であることが確認できた。

5. まとめと今後の展望

蓄電池、半導体及び磁石等の実用材料の相/ サイト選択的な XAFS スペクトルが得られる DAFS 測定に関して、サンビームに独自構築 した測定システムに二次元検出器を対応させ、 回折強度が弱い粉末試料に適用範囲を広げる ことが出来た。また MOSTAB を組み合わせ ることで入射光変動を低減、測定時間を短縮 できることも確認できた。

今後は 2018 年度に導入した CdTe 素子の PILATUS 300K を用いて高エネルギー(20 keV 以上)に吸収端を持つ材料での高効率測定を 可能とする等、さらに適用範囲を広げて活用 を進めていく予定である。

参考文献

- [1] 野村健二: サンビーム年報・成果集 5,14 (2015).
- [2] T. Kawaguchi et al.,: J. Synchrotron Rad.21,1247 (2014).
- [3] 工藤 統吾 他: 放射光 16, 173 (2003).
- [4] K. Momma et al.,: J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).

サンビーム共同体 回折装置 SG 副主査 住友電気工業(株) 徳田 一弥

サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ

1. はじめに

SPring-8 BL16XU (サンビーム ID) におけ るマイクロビーム形成実験装置は、実験ハッ チ最上流のピンホールを仮想光源とし、 Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕円筒面反射鏡、 または Fresnel Zone Plate (FZP) の両者より集 光光学系を選択できるシステムとなっている。 いずれの光学系も、高輝度でビーム位置の安 定した微小 X 線ビームの形成が可能であり、 10 keV における最小ビームサイズは、0.20 μ m \times 0.23 μ m (KB), 0.16 μ m \times 0.17 μ m (FZP) をそれぞれ実現し、これらを活用した 様々な材料評価を推進してきた。具体的には、 マイクロ X-ray magnetic circular dichroism (µ-XMCD) [1,2]、マイクロ X-ray diffraction (µ-XRD) [3]、マイクロ X-ray fluorescence (µ-XRF) [4]、等の手法を用い、モータ用磁気 材料や高品位窒化物半導体、蛍光体フリー白 色 LED などのキーマテリアルを解析する事 で、サスティナブルな社会を実現するための エネルギー問題解決に成果を発信してきた。 更に近年においては、圧電素子駆動の高速試 料ステージ導入、PILATUS 検出器との連動、 光源系と連動したマイクロ X-ray absorption fine structure (u-XAFS)、等のシステムを構築 し活用を継続している [5]。

しかしながら、これらいずれの成果も走査 型システムを用いた手法によるものであり、 多物性の評価やマッピング測定を詳細に実施 する事が可能であるものの、測定に時間を要 する事は否めない。近年、種々の産業用キー マテリアルにおいては、時間変化を捉える事 が要望されており、ワンショットでの投影像 や時間分解能を向上させた in-situ 測定が標準 となりつつある。そこで我々は、X線 CT(空 間3軸)と化学状態変化(エネルギー軸)の 4 軸で、材料・デバイスの挙動を把握する事 を目的とし、結像型システムの実験系を立ち 上げた為、本報告を行う。尚、集光光学系と 結像光学系のそれぞれの特徴を Table 1 に示 すが、今後も両者を効率良く併用していく。 Table 1. 集光光学系と結像光学系の特徴.

集光光学系	手法	結像光学系
O	μ-XRDマッピング	×
O	µ-XRFマッピング	×
×	1ショット拡大像	O
×	3D(CT)像	O
△ (長時間)	µ-2次元XAFS	O

2. 装置概要

Fig. 1 に FZP と高分解能カメラ、各種スリ ットにより構築される、結像型 X 線顕微鏡の 概要図を示す。目標とする数値は、エネルギ 一範囲 6-10 keV において、空間分解能 100 nm、観察視野 100 μm である。また、精密ゴ ニオステージに更新し、試料回転における偏 芯を 1 μm 以下に抑える。

FZP は NTT-AT 社製型式: FZP-C100/200 を 用いた。最外殻線幅は 100 nm ± 20% の設 計である。また、高分解能カメラには、Rigaku Innovative Technologies Europe (RITE)社製の Xsight Micron LC を用いた。~35 keV までの X 線に対応した、高空間分解能 X 線検出器であ る。蛍光体により X 線像を可視光に変換した 後、光学レンズにより像を拡大するシステム であり、2 種のレンズにより視野を 1.33×1.33 mm² または、 2.66 × 2.66 mm² に、ピクセルサ イズを 0.65 µm または、 1.30 µm と選択でき るようになっている。

まず本光学系において、精密ゴニオステージ、制御 PC との連動を確認する為の立ち上 げスタディを行った。試料に Cu1000 メッシ ュを用いた結果を Fig. 2 に示す。この結果か ら、本光学系にて約 10 倍の拡大像が得られる 事が確かめられた。



Fig. 1. BL16XU における結像型システムの光学系模式図.



Fig. 2. BL16XUの結像光学系にて撮像したCu メッシュの拡大像.

3. 評価実験

①CT 像取得

次に、構築した測定系にて CT 像の取得を 試みた。試料は 3000 系 AI 合金を破断付近ま で引張延伸させたものを用いた。測定条件は、 エネルギー 9.04 keV、1 秒積算、0.36°ステッ プで -180°から +180°まで合計 1002枚の像を 取得したのち、3 次元構築を行った。結果を Fig. 3 に示す。



Fig. 3. Al 引張延伸試料の CT 像.

母材とはコントラストの異なる領域が、不純 物として確認される。またこれらの不純物は 引張延伸された影響にて、縦延びしている事 が確認された。

参考までに、同じ試料を用いて、集光光学 系でマイクロ X-ray fluorescence (μ-XRF)の 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。CT 像と同 じように、ボイドや Fe、Mn、Cu 等の不純物 が縦延びしている事が確認される。

Fig. 4. (左) 透過強度像、(中) Fe+Mn の蛍 光 X 線強度像,(右) Cu の蛍光 X 線強度像.

更に、CT 実験においては放射光のエネル ギー可変の特徴を活かし、元素選択性のある CT 像の取得を試みた。Fig. 5(a) – (d) につい ては、それぞれ 7.05 keV、7.20 keV、8.94 keV、 9.04 keV、で取得した CT 像であり、前者 2 つは Fe-K吸収端エネルギー(7.11 keV)前後、 また後者 2 つは Cu-K 吸収端エネルギー(8.98 keV) 前後での CT 断層像である。



Fig. 5. 種々の X 線エネルギーで取得した Al 引張延伸試料の CT 像.

②2 次元 XAFS 取得

先に述べたように、集光光学系に対する 結像光学系の優位点は、測定時間の短縮化、 in-situ 測定の実現である。この点を明確にす るべく、2次元 XAFS の測定を実施した。試 料は Cu1000 メッシュである。測定は 8.9 -9.2 keVまで、5秒積算、エネルギース テップは 1 eV で行った。エネルギー走査を 行い、各エネルギーにおいて拡大像を取得し ていく。その後、赤■部の強度変化を抽出し た。Cu·K端の XANES 結果を、Fig. 6 に示 す。測定時間は 1時間未満で終了した。位 置走査、且つ、エネルギー走査が必要な集光 光学系による測定に比べ、空間分解能、測定 時間ともに、1 桁向上できる事が確認され た。



Fig. 6. BL16XUの結像光学系にて撮像した Cu メッシュの拡大像と XANES スペクトル

次に、応用として、Feの熱酸化膜について の測定を試した。試料構造と結果を Fig.7 に 示す。測定は 7.05 - 7.20 keV まで、5 秒積 算、エネルギーステップは 1 eV で行った。同 じように、エネルギー走査を行い、各エネル ギーにおいて拡大像を取得した後に、紫 \blacksquare 部 の強度変化を抽出した。ROI の大きさは、 0.8 × 22 μ m² である。これにより、測定位置依存 性を反映した XANES マッピングを実現でき る事が確認された。



Fig. 7. (左) 試料構造と(右) 位置依存性 XANES スペクトル

③実験セットアップの改善

BL16XUにおける本システムは、2019A 期 に試用実験を始め、まだ立ち上げたばかりで ある。その中でもいくつか改善の工夫を行っ たので、紹介しておく。

当初 Fig. 8 左図の様に、FZP ユニットは PILATUS 設置用湾曲レールを流用して固定 してあった。この方法では自重に対して不安 定であった。これを改善するべく、Fig. 8 右 図の様に、光軸上に垂直に立ち上げた太い円 柱による固定方法に変更した。FZP ユニット の揺れによる影響が低減され、CT 像質も改善 し、高精度化を図る事に成功した。



Fig. 8. FZP ユニットの固定方法改善

また、FZPのYステージ(上流下流方向)の駆動範囲を拡大させる事で、結像エネルギー範囲の拡大に繋げた。

更に、Feの K 吸収端 (~7.11 keV) 付近での
 測定に際しては、大気中、1atm、2m パスの条
 件下において、transmission は 3.2%であり、
 吸収による減衰が激しい。その対策として、
 最下流カメラ直前まで長距離パスを設置する
 事で、X 線エネルギー 7 keV の結像、XANES
 測定、CT 像の取得が可能になった。

4. まとめと今後の展望

マイクロビーム形成実験装置としては集光 光学系のみの利用であったサンビーム ID に おいて、結像型システムの実験系を立ち上げ た。これにより、マイクロ CT 像の取得、2 次元マイクロ XAFS の取得に成功し、走査型 の手法のみではなく、結像型の手法について も利用できる状態となった。

一方、残されている課題として以下が挙げ られる。まず、FZP ホルダの窓材としてカプ トン膜を利用しているが、これの放射線照射 ダメージにより像質が悪化する。対策として、 窓材を SiN などに変更する事を検討している。 また、入射エネルギーに応じた、試料-FZP 間距離を自動で追従できるシステムの導入や、 入射 X線強度の揺らぎによる影響低減等の検 討が必要である。時間分解能の更なる向上と in-situ 測定への環境整備を進め、X線 CT(空 間 3 軸)と化学状態変化(エネルギー軸)の 4 軸測定を目指す。

参考文献

- K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki and M. Komuro: Appl. Phys. Lett. 97, 022510 (2010).
- [2] A. Sugawara, K. Ueda, T. Nakayama, N. Lee and H. Yamamoto: J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 425001 (2016).
- [3] A. Sakaki, M. Funato, T. Kawamura, J. Araki and Y. Kawakami: Appl. Phys. Express, 11, 031001 (2018).
- [4] A. Sakaki, M. Funato, M. Miyano, T. Okazaki and Y. Kawakami: Scientific Reports, 9, 3733 (2019).
- [5] 米山明男他、サンビーム年報・成果集、 Vol. 6, 17 (2016).

サンビーム共同体 マイクロ・円偏光 SG 日亜化学工業株式会社 榊 篤史

Part 2 サンビーム成果集

~2019年度上期


2016A5431, 2016B5431, 2017A5430

BL16B2

半導体基板及び冷凍された食品の X 線イメージング Evaluation of Semiconductor Substrates and Frozen Foods using X-ray imaging

川畑 直之,中村 勇,須藤 和幸 Naoyuki Kawabata, Yu Nakamura, Kazuyuki Sudo 三菱電機株式会社 Mitsubishi Electric Corporation

本研究では、放射光 X 線イメージングを用いて、1) 反射 X 線トポグラフによる厚膜 SiC エピタキ シャル成長層中の結晶欠陥観察、2) X 線 CT による冷凍食品中の氷結晶の三次元可視化を行った。反 射 X 線トポグラフでは、回折条件と X 線のエネルギーを選択することで、エピタキシャル層の深い 位置から基板表面まで伝搬する基底面転位を観察できることが分かった。また、X 線 CT では軟質組 織だけではなく骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった。

キーワード:X線トポグラフィ,X線CT,半導体,冷凍食品

背景と研究目的

放射光を用いた X 線イメージングは、非破 壊で内部構造を詳細に評価できるため、産業 上においても非常に有用な技術である。試料 の加工による形態変化を考慮する必要がない 非破壊評価は、現象とデータを紐づけしやす い。さらに、画像として視覚的にデータを捉 えられるため、理解しやすいといった利点が ある。我々はこれまで X 線イメージングを用 いて、半導体デバイス[1]と冷凍時の食品の評 価[2,3]を行ってきた。

従来のSiデバイスに比べて、電力損失低減 が可能なパワーデバイス材料として、 SiC(Silicon Carbide)の適用が進められている。 しかしながら、SiC 基板中には結晶欠陥が数 百個/cm²レベルで存在している。その中でも、 基板からエピタキシャル層に延びる基底面転 位(BPD)は、デバイスへの通電によりエピ 層内で積層欠陥へと拡張し、デバイス特性に 悪影響を及ぼすことが知られている[4-6]。こ れら結晶欠陥を詳細に把握することは、材料 科学的見地に加え、デバイス製造の観点から も重要である。しかしながら、SiC 基板には 高密度で結晶欠陥が存在するため、ウエハの 厚み情報をすべて取得する透過X線トポグラ フ法では、SiC 基板とエピ層の切り分けが困 難である。デバイス特性と結晶欠陥の相関を 調べるためには、エピ層のみの情報を抽出す ることが可能である反射X線トポグラフ法を 用いる必要がある。一方で、デバイスの高耐 圧化のため、SiC 基板上に形成するエピタキ シャル成長(エピ)層の厚膜化が求められて いる。Fig. 1に示すように、X線の侵入長の 関係から通常の反射X線トポグラフでは、エ ピ層の深い位置の結晶欠陥を観察することが できない。そのため、厚膜エピ層中の結晶欠 陥像取得を目的に、高いエネルギーを持つ放 射光を用いて、反射X線トポグラフを行った。



Fig. 1. Schematic of crystal defect (BPD) in SiC device (left: conventional, right: thick epi layer).

家庭用冷凍冷蔵庫の重要な機能の一つに、 冷凍前後における食品の食感維持がある。冷 凍による食品の食感の劣化は、冷凍時の氷核 成長による細胞膜や細胞壁の破壊が主要因で あるとされている[7]。固体の内部構造観察に 広く用いられる実験室系のX 線透視・コンピュータ断層撮影(CT)は、食品中の氷結晶な どX線吸収率の差異が小さい物質の観察は困 難であった。そこで我々は、幅広い波長領域 のX線を用いることができる放射光X線CT を用いて、X線吸収率の異なる波長領域を適 用して評価を行った。その結果、従来の冷凍 と温度プロファイルを制御した冷凍において、 牛肉内部に形成される氷核成長の違いを可視 化することに成功した[2,3]。今回は、タンパ ク質と氷結晶のみで構成される単純な試料系 だけではなく、骨などの硬質組織を含む試料 系において、同様に氷結晶の画像が取得可能 かを検証した。

実験

今回報告するSiC結晶のX線トポグラフ及 び冷凍食品のX線CTに用いた実験系を以下に それぞれ示す。いずれもBL16B2を用いた。

【X線トポグラフ】

表面反射法にてX線イメージ像を取得した。 測定にはSi(311)モノクロメーターにより単色 化したX線を用いた。Table 1に測定条件を示 す。X線の入射角を9.6°に固定し、X線のエネ ルギーは8、16 keV とし、それぞれg=-1-128、 2-24 16の回折X線を検出した。これらの分析 深さ(計算値)は、39 μm、280 μmである[1]。 評価サンプルは、4°オフn型4H-SiC基板上に 280 μmのエピ層を形成したものを用いた。

Table 1. List of measurement conditions.

g	X-ray energy [keV]	Incident angle [°]	Analysis depth ^[1] [μm]
-1-128	8	9.6	39
-2-24 16	16	9.6	280
2 24 10	10	5.0	200

【X線CT】

評価系は過去の報告[2,3]で構築したものを 使用した。Fig. 2に冷却ステージ系を示す。観 察に使用したX線のエネルギーは12.4 keVで、 分光器デチューンにより高調波を除去した。 入射強度モニタ用電離箱手前のスリットによ り、試料位置におけるビームサイズを幅15 mm、高さ7 mmに成形した。下記に述べる試 料台を、実験ハッチ常設の0-20ゴニオメータ 上に設置し、CT撮像には同ゴニオの水平面内 回転機構を用い、0.5°ステップで180°回転さ せて透過像を取得した。試料のX線透過像は、 試料台後方のカメラ長約200 mmの位置に設 置したX線CCDカメラで取得した。評価サン プルは、牛肉と骨組織付きの冷凍サバを用い た。評価サンプルは、5×5×10 mm³程度 に保冷パック上で切り出したものを使用した。



Fig. 2. Schematic of the sample cooling system for X-ray CT.

結果および考察

【X 線トポグラフ】

Fig. 3 に異なる回折条件[(a) g = -1 -1 2 8, (b) g=-2-2416]で撮像した同一箇所のX線トポ グラフ像を示す。両方のイメージ像で白点と して観測されているのは、貫通らせん転位 (TSD) である。Fig. 3(b)では、Fig. 3(a)では 観察されない黒いコントラストが観察される。 これは、高次の回折を用いたことにより TSD や貫通刃状転位に起因する微小な歪を捉えて いると考えている。一方、BPD は、白色の破 線で示している。図の右側が SiC 基板のオフ 方向に対応することから、図の縦方向に伸び る BPD は、エピ層の最表面に到達しているこ とがわかる。Fig. 3(a)及び(b)で観察される BPD の長さをそれぞれエピ層の最表面から 測長した。その結果、Fig. 3(a)では、0.47 mm であったのに対し、Fig. 3(b)では、2.83 mm 程 度まで転位のコントラストが確認できた。Fig. 4 に示すように、BPD は基底面に沿って伝搬 するため、観察された転位の長さ1から深さ xを算出できる。画像から読み取れる BPD の 転位線の長さlより、観察深さxを算出した。 式(1)に導出式を示す。



Fig. 3. Reflected X-ray topographic images of the same position (a)g = -1-128 (b)g = -2-24 16.

$$x = l * tan\theta \tag{1}$$

θはオフ角である。式(1)を用いて、測長した BPD の長さから求まる表面からの深さ x は、 Fig.3(a)から 33 μm、Fig. 3(b)から 200 μm と算 出される。Fig. 3(a)の反射 X 線トポグラフ像 から算出された深さと文献値はほぼ一致する ことがわかる。一方、Fig. 3(b)から算出され た深さは、文献値と比べて浅くなることがわ かった。これは、BPD が 200 μm 深さで発生 し、エピ層の最表面まで伝搬していることを 示唆する。以上の結果より、放射光反射 X 線 トポグラフを用いることにより、SiC エピ層 の深い位置まで BPD を観察できることがわ かった。



Fig. 4. Schematic of the depth calculation using BPD length of X-ray topographic image.

【X線CT】

Fig. 5 に X 線 CT を用いて撮像した牛肉の XY 断面像を示す。X 線に対する透過率が低 い箇所ほど明るいコントラストが得られる。 今回用いた X 線波長領域では、X 線透過率が 牛肉よりも氷結晶の方が高い。したがって、 Fig. 5 中の明部は牛肉部であり、暗部が氷結 晶部である。牛肉部と氷結晶部が明瞭に得ら れており、試料への結露氷結の付着や観察中 の試料溶解もないことが伺える。一方、今回 は通常の冷凍であるにも関わらず、温度プロ ファイルを制御した冷凍時を適用したような 細かい氷結晶が得られている。これは、試料 の牛肉が小さく冷凍に要する時間が短くなっ たためと考えている。Fig.6に、X線CTを用



Fig. 5. X-ray tomogram (X-Y cross section) of frozen beef.



Fig. 6. X-ray tomogram (X-Y cross section) of frozen fish containing bone.

いて撮像した冷凍鯖の XY 断面像を示す。最 も明るいコントラストが魚骨、暗いコントラ ストが氷結晶,氷結晶中のわずかに明るいコ ントラストが魚肉部をそれぞれ示している。 軟質組織のみではなく、骨等の硬質組織を含 む試料においても氷結晶を可視化できること が分かった。また、魚骨関節部分に存在して いるコラーゲン質の形態も判別可能であるこ とが明らかとなった。

まとめと今後の課題

本研究では、反射 X 線トポグラフ法を用い て、SiC 厚膜エピ層の深部に存在する基底面 転位を評価できることを明らかとした。

また、これまで構築した冷却ステージ機構 を用いた X線 CT により、軟質組織のみでは なく骨等の硬質組織を含む試料でも氷結晶を 可視化できることを明らかとした。

今回得られた評価技術を用いて、半導体プ ロセス中における結晶欠陥発生のメカニズム 解明や冷凍時における食品劣化評価に活用し ていく予定である。

参考文献

- 中村勇, 今澤貴史, 本谷宗: SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, 7, 130 (2017).
- [2] 松本 真理子, 添田 舞子, 本谷 宗: 冷凍 5 月号, 94(1099), 9 (2019).
- [3] 須藤和幸,本谷宗,上原康: SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, 6, 132 (2016).
- [4] M. Skowronski, and S. Ha: J. Appl. Phys. 99, 011101 (2006).
- [5] J. D. Caldwell, Robert E. Stahlbush, Mario G. Ancona, Orest J. Glembocki, and Karl D. Hobart : J. Appl. Phys. 108, 044503 (2010).
- [6] S. Yamamoto, Y. Nakao, N. Tomita, S. Nakata, and S. Yamakawa: Materials Science Forum, 778-780, 951 (2014).
- [7] 小林りか,兼坂尚宏,渡辺学,鈴木徹:
 日本冷凍空調学会論文集,31(3),297-303
 (2014).

2017A5110, 2017A1612, 2017B1815 2017B5410, 2018A5410 BL16XU, BL16B2, BL46XU

水素/空気二次電池用 Bi₂Ru₂O₇ 触媒の放射光分析 Synchrotron X-ray study of Bi₂Ru₂O₇ Catalysts for Metal Hydride Air Batteries

土井 修一¹, 滋野 真弓¹, 夘野木 昇平², 梶原 剛史², 遠藤 賢大², 安岡 茂和² Shuuichi Doi¹, Mayumi Shigeno¹, Shohei Unoki², Takeshi Kajiwara², Takahiro Endo², Shigekazu Yasuoka²

> ¹株式会社富士通研究所, ²FDK 株式会社 ¹Fujitsu Laboratories Ltd., ²FDK Corporation

正極活物質に大気中の酸素を用いる次世代二次電池「水素/空気二次電池」の開発に向け、酸素還元・ 発生の二元活性を持つ Bi₂Ru₂O₇パイロクロア型酸化物触媒の充放電サイクル試験前後の結晶・化学状 態を調査した。放射光 X 線回折及び X 線吸収微細構造分析の結果、Bi₂Ru₂O₇触媒は充放電サイクル に対して高い耐久性を有することが分かった。また、充放電において酸素を還元・酸化(発生)させ る役割を担う空気極について、放射光を利用した高分解能 X 線 CT を用いて内部構造の非破壊観察を 試みた。その結果、空気極内部に Bi₂Ru₂O₇触媒粒子の凝集物や大きな空隙が存在しており、空気極の 課題を抽出することができた。

キーワード:水素/空気二次電池,酸化還元触媒,空気極, XRD, XAFS, 放射光 X線 CT

背景と研究目的

水素/空気二次電池は、正極活物質に空気 (酸素)、負極活物質に水素吸蔵合金、電解液 にアルカリ水溶液を用いた新しい二次電池で あり、ニッケル水素電池の水酸化ニッケル正 極を空気極に置き換えた電池となる(Fig.1)。 ニッケル水素電池の場合、エネルギー密度が リチウムイオン二次電池に劣るという課題が あるが、水素/空気二次電池の場合、正極に容 量制限がなくなるため高エネルギー密度化が 期待できる。水素/空気二次電池の電池反応は、 放電反応を→、充電反応を←として以下の反 応式、

正極反応: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \hookrightarrow 4OH^{-}$ 負極反応: $4MH + 4OH^{-} \hookrightarrow 4M + 4H_2O + 4e^{-}$ 全反応 : $O_2 + 4MH \hookrightarrow 4M + 2H_2O$

で表され、放電時に大気中の酸素を取り込ん で水を生成し、充電時に水を分解して酸素を 発生させる。このように充放電時に金属の溶 解析出反応を伴わないため、Li や Zn のよう な金属デンドライト成長による内部短絡がな く、水素/空気二次電池は他の空気二次電池に 比べて安定した電池特性が期待できる。

水素/空気二次電池の正極(空気極)には、 放電時に酸素を取り込み還元し、充電時にア ルカリ電解液中の水酸化物イオンを酸化し酸 素を発生させる機能を向上させるため、触媒 を付与したガス拡散電極が使用されている。



Fig. 1. Schematic image of the Metal Hydride (MH)-Air secondary battery.

我々が開発中の水素/空気二次電池では、酸素 の還元・発生反応の二元活性を持つとともに アルカリ水溶液中で安定な新規触媒であるパ イロクロア型酸化物 Bi₂Ru₂O₇(BRO)微粒子[1]、 導電剤の Ni 粉末、及び結着剤のポリテトラフ ルオロエチレン(PTFE)を混練してシート状に 整形した空気極を用いている。

今回、実用化に向けて課題となっている放 電時の過電圧やサイクル寿命の改善に向けて、 BRO 触媒微粒子の活性低下や触媒粒子を含 む空気極の構造変化が電池の劣化原因と推定 し、BRO 触媒粒子や空気極の内部構造を分析 する放射光分析技術の検討・開発を行った。

Bi₂Ru₂O₇触媒微粒子の分析

水素/空気二次電池の充放電に伴うBRO微 粒子の触媒活性の低下について調査するため、 X線回折(XRD)測定によるBRO微粒子の結 晶状態及び不純物・析出物の分析、及びX線 吸収微細構造(XAFS)測定によるBRO微粒 子の化学結合状態の分析を実施した。本研究 では、充放電サイクル試験評価前の電池(未 評価)と充放電を200サイクル繰返した電池 (200サイクル後)の空気極から採取した BRO微粒子を分析用試料とした。

Fig. 2に、ビームラインBL16XUにおいて、 E=20 keVの条件で多次元検出器PILATUS 100Kを用いて測定したBRO試料のXRDプロ ファイルを示す。どちらの試料においても、 BRO(立方晶、空間群Fd-3m)と導電剤であ るNi以外の回折ピークは確認されなかった。 また、Fig. 2b)で示す通り、BROのピークプロ ファイルは、未評価と200サイクル後でほぼ重 なる。実際、得られた回折線から評価した BROの格子定数は10.273 Å、Scherrerの式で見 積もった結晶子サイズも260~270 Åで変わら ず、サイクル前後でBROの結晶状態は変化し ていないことが分かった。

Fig. 3に、Bi L₃吸収端及びRu K吸収端で取 得したBRO微粒子のXAFSスペクトルの結果 を示す。XAFS測定は、ビームラインBL16B2 において、BRO粉末をペレット状にして透過 法で実施した。分光結晶面としてBiL;吸収端 はSi(111)面、Ru K吸収端はSi(311)面を選択し た。Fig. 3は、得られたXAFSスペクトルのう ち、価数など触媒活性に密接に関わると考え られる化学状態を反映するX線吸収端近傍構 造(XANES)領域を示しているが、XRDプロ ファイルと同様に、未評価と200サイクル後で 両吸収端のスペクトルはほぼ一致している。 このことから、BROを構成するBi原子とRu原 子の化学状態の変化は小さいと考えられる。 従って、XRD測定の結果と併せて考えると、 BRO微粒子は200サイクル後でも結晶構造や 化学状態が安定しており、充放電サイクルに 対して高い耐久性を有することが分かった。



Fig. 2. XRD profiles of BRO samples obtained from air electrodes before cycling and after 200 times of charge-discharge cycles. a) Whole XRD profiles of BRO samples. Indexes correspond to BRO with the pyrochlore-type crystal structure (cubic, Fd-3m). b) Enlarged view of dotted square region in Fig. 2a).



Fig. 3. XANES spectra of BRO samples obtained from air electrodes before cycling and after 200 times of charge-discharge cycles. a) Bi L_3 -edge XANES spectra. b) Ru K-edge XANES spectra.

空気極の内部構造の分析

Fig. 1で示したように、水素/空気二次電池 の安定した放電反応には、空気極の内部に気 相(空気)、液相(アルカリ水溶液)、固相(触 媒)の三相界面が形成されることが鍵となる。 従って、空気極の内部構造が水素/空気二次電 池の過電圧やサイクル特性に与える影響は大 きいと考え、本研究では高分解能で物質・材 料の内部構造を非破壊観察することが可能な 放射光X線CT測定技術を空気極の観察に適用 した。

ビームライン BL46XUにおいて、放射光 X 線 CT 測定を実施した。水素/空気二次電池の 空気極には、X 線吸収の大きい Bi、Ru 及び Ni 等の元素が含まれるため、空気極シートを 200~300 µm の短冊状に加工するとともに、 X 線エネルギーを 30 keV に設定した。加工し た空気極試料を内径 300 µm のガラスキャピ ラリーに充填して支持(固定)し、0°から 180° まで 0.2°ずつ回転させながら透過 X 線画像を CCD カメラ (画素サイズ 0.37 µm) で取得し た。

Fig. 4に、取得した透過X線画像データから、 Filtered Back Projection法により再構成した空 気極試料の断層画像の例を示す。Fig. 4におい て、明るい領域がX線吸収係数の大きい領域、 暗い領域がX線吸収係数の小さい領域を表し ている。また、X線吸収係数の小さいリング 状の領域はガラスキャピラリーである。Fig. 4 から、空気極内部に10~数10 µmのX線吸収係 数の大きい円・楕円状の領域やその近傍にX 線吸収係数の小さい領域が確認された。前者 はBRO触媒微粒子の凝集物、後者は空気極内 部に存在する比較的大きな空隙と考えられる。 また、空気極の他の領域は、吸収係数が大き い箇所と小さい箇所が細かく入り混じってお り、BRO触媒微粒子、Ni粉末、PTFE及び空隙 が複雑に存在していることを示唆している。 これらの結果から、放射光X線CTを利用する ことにより、水素/空気二次電池の空気極の内 部構造を非破壊的に可視化することできるこ とが分かった。

Fig. 4で確認されたようなBRO触媒微粒子 の凝集物の存在は、空気極中にBRO触媒微粒 子が均一に分散されておらず、BRO触媒が水 素/空気二次電池の充放電反応に有効に活用 されないことを意味している。従って、BRO



Fig. 4. Synchrotron radiation X-ray CT image of the air electrode sample.

触媒微粒子が凝集しないように、空気極の製造工程の改良を行った。製造工程を改良した後の空気極について、Fig.4と同じ測定条件で放射光X線CT測定を行った。Fig.5に示した空気極試料の断層画像から、製造工程改良後の空気極の内部には、BRO触媒微粒子の凝集物はほとんど確認されず、電池特性も向上することが分かった。以上の結果から、放射光X線CTによる空気極の内部構造の非破壊観察によって、開発中の空気極の課題を抽出するとともに特性改善につなげることができた。



Fig. 5. CT image of an air electrode after improving manufacturing process.

今後の課題

本研究により、開発中の水素/空気二次電池 に使用する BRO 触媒微粒子について、充放 電サイクルに対して高い耐久性を有すること を確認できた。今後は、BRO 触媒微粒子の製 造条件と結晶・化学状態、及び電池特性との 関係を詳細に調査し、BRO 触媒微粒子の製造 条件の適正化を行う。

BRO 触媒を付与した空気極に関しては、今回有効性を示した放射光 X線 CT 技術を発展させ、電解液中の空気極の観察を試みる計画である。空気極の組成と電解液の浸透の様子の違いから、安定した放電反応に必要な空気極に関する知見を得たいと考える。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興 機構(JST)・戦略的創造研究推進事業・先端的 低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行 われた。

参考文献

 M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano: Electrochemistry, 78, 493 (2010).

2018A5110, 2018B5110

BL16XU

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

土井 修一, 片岡 祐治 Shuuichi Doi, Yuji Kataoka

株式会社富士通研究所 Fujitsu Laboratories Ltd.

イオンビーム照射で誘起される表面のリップルの形成に与える非晶質/結晶界面構造の影響を Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して調査した。Ar⁺ビームを Si(001)単結晶表面に照射した試 料の Si(11*L*) CTR 散乱の強度分布を解析した結果、以前 O₂⁺ビームを照射した試料で得た結果と同様 に、リップルが形成される斜入射条件で照射した場合、Si 界面に厚い歪み Si 層が多く存在すること が分かった。この特異な界面構造はイオン種に因らず、リップル形成に関与している可能性がある。

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

背景と研究目的

数~数 100 keV のエネルギーのイオンビー ムを固体表面に斜入射条件で照射した場合、 Fig. 1 で示すように照射表面において表面ラ フニングが発生し、イオンビームの入射面に 垂直な方向にナノメートルスケールの"リッ プル"が自己組織化的に形成されることが知 られている[1-3]。このリップルの形成メカニ ズムに関しては、スパッタリングと原子の表 面拡散を扱った Sigmund のモデル[4]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、非晶質 (a-Si)/結晶(c-Si)界面がリップル形成に関連し ているというモデルが提案され[5]、最表面の リップル形成は非晶質層内部の非圧縮性の固 体の流れによって誘起された a-Si/c-Si 界面の 再配置の結果であることが示唆されている。

我々は、以前の研究において、イオンビー ム照射に伴う a-Si/c-Si 界面の構造変化に着目 し、単結晶 Si(001)表面に 5 keV の O_2^+ イオン ビームを照射した試料について、結晶界面の 構造に敏感な Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して a-Si/c-Si 界面の構造を調査し た[6]。解析の結果、リップル形成条件で照射 した場合、形成条件でない場合に比べて、Si 界面に厚い歪み Si 層が多く存在することが 分かった。我々は、この特異な界面構造がリ ップル形成を促すような界面構造の再配置を 発生させる可能性があると考え、今回 Ar⁺イ オンビームを照射した試料で同様の分析を行 うことにより、この特異な界面構造がイオン 種に因らない現象であることを検証する実験 を行った。



Fig. 1. Schematic view of ion beam-induced surface ripples under the oblique incidence condition.

試料

Fig. 1 で示したジオメトリにおいて、3 イン チサイズのSi(001)ウェハ表面に25 keVのAr⁺ イオンビームを表面垂直方向に対して $\theta = 0^{\circ}$ (表面垂直入射条件)及び $\theta = 60^{\circ}$ (斜入射条 件)の入射角度で照射することで、測定試料 を作製した。また、イオンビーム照射に伴う 界面構造の変化を評価するため、ドーズ量を それぞれ 1.0×10¹⁶、5.0×10¹⁶、及び 1.0×10¹⁷ ions/cm²に調整した試料を準備した。

実験

 Ar^+ ビーム照射試料の測定は、以前の O_2^+ ビ ーム照射試料と同じ測定条件で実施した[6]。 200×200 μ m² サイズの放射光 X 線を、入射面 が Ar^+ ビームの入射面に一致するように試料 上から見て<110>方向に照射し、Si(111)回折 点から Si(001)表面垂直方向に伸びる Si(11*L*) CTR 散乱を測定した。CTR 散乱の測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波 長を 1.16 Å とした。測定時、Si(111)結晶アナ ライザを用いて複数の *L* 値に対して Si(11*L*) ロッドを横切るようにロッキングスキャンを 行い、ピークプロファイルの積分強度を評価 することで CTR 散乱の強度を計測した。

結果および考察

Fig. 2に5.0×10¹⁶ ions/cm²のAr⁺ビームを照 射した Si(11*L*) CTR 散乱の強度分布を示す。 比較のため、以前の実験[6]で取得した5 keV O_2^+ ビームを同じジオメトリで照射した試料 (5 keV O_2^+ @0°及び5 keV O_2^+ @60°) に加え て、Si(001)自然酸化膜付き試料 (native oxide)、 及び1 nm 厚熱酸化膜試料 (thermal oxide) の 測定データもプロットした。CTR 散乱強度の 減衰の速さから、Ar⁺ビーム照射試料の a-Si/c-Si 界面の凹凸は著しく大きいことが分 かった。 O_2^+ ビーム照射試料に比べても減衰が 速いことから、この凹凸の大きさは Ar⁺イオ ンの大きさやエネルギーによるものと考えら れる。

取得した各 Ar⁺ビーム照射試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布の違いを示すため、表面 垂直入射条件と斜入射条件のそれぞれの試料 について、L=0.7~1.3 の領域の強度をプロッ



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



Fig. 3. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering obtained from Ar+ beam bombarded samples under the normal incidence condition.



Fig. 4. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering obtained from Ar+ beam bombarded samples under the oblique incidence condition.

トした図を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。表面垂 直入射条件試料においては、Ar⁺ビームのドー ズ量に対応して、Si(11*L*) CTR 散乱の強度の減 衰速度が変化し、ドーズ量が多いほど a-Si/c-Si 界面の凹凸が小さくなることが分か る。一方、斜入射条件試料においては、逆に 最もドーズ量が少ない試料で凹凸が小さく、 残りの2 試料は変化が小さい。また、斜入射 条件試料は、直入射条件試料と異なった強度 分布形状を示し、強度分布上に強度のうね り・振動構造が存在する。このうねり構造は、 O₂⁺ビーム照射試料でも観測された、a-Si/c-Si 界面に存在する歪み Si 層に起因するものと 考えられる[6]。

a-Si/c-Si 界面の歪み Si 層からの CTR 散乱 強度信号を抽出するため、観測された Si(11L) CTR 散乱の強度分布に対して以下の構造因 子の式、

$$F_{\text{total}}(1,1,L) \propto f_{\text{c-Si}}(1,1,L)$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{1 - \exp(2\pi i L)} + \exp[-2\pi i (1+U)L] \right\}$$
(1)

$$\cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_i^2 |1-L|^2)$$

で表される c-Si 界面格子緩和モデルを用いて CTR 散乱強度分布の解析を行った。(1)式にお いて、 f_{c-Si} はバルクの c-Si 相の結晶構造因子、 Uは a-Si/c-Si 界面における最表面の c-Si の格 子緩和量をそれぞれ表す。また、Δp_iは界面凹 凸を表し、L=1から数値が離れると速やかに 強度が減衰する効果を表す。非線形最小二乗 法による解析で得られた格子緩和量U及び界 面凹凸Δp_iを Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。各数値 をドーズ量に対してプロットした。各図から、 Ar⁺ビームの照射条件によって、最表面 c-Si の格子緩和量及び界面凹凸はドーズ量に対し て異なる振る舞いを示すことが分かった。表 面垂直入射条件の場合、ドーズ量とともに界 面の c-Si が速やかに非晶質化することで、 a-Si/c-Si 界面が徐々にはっきりして界面凹凸 が小さくなると考えられる。また、非晶質化 が進むとともに非晶質層の体積が変化するこ とで結果的に界面の応力が緩和し、格子緩和 量が小さくなるものと推測される。一方、斜 入射条件の場合、ドーズ量とともに界面の



Fig. 5. Analysis results of the lattice relaxation of the topmost c-Si crystal derived from the lattice-relaxation model on the intensity of Si(11L) CTR scattering.



Fig. 6. Analysis results of the interface roughness derived from the lattice-relaxation model on the intensity of Si(11L) CTR scattering.

c-Si の非晶質化も進行するも同時に a-Si/c-Si 界面に上述の歪み Si 層が形成されるため、5.0× 10^{16} 及び1.0× 10^{17} ions/cm²のドーズ量では 格子緩和量及び界面凹凸の変化が小さくなる と考えられる。

Fig. 7に c-Si 界面格子緩和モデルを用いて 得られた Si(11*L*) CTR 散乱強度の計算値と実 験値との比を示す。これは、実験で得られた Si(11*L*) CTR 散乱に含まれる、a-Si/c-Si 界面の 歪み Si 層に由来するうねり成分を表してい る。また、以前の実験[6]で得られた O_2^+ ビー ム照射試料について、同様の解析を行った結 果も示した。Fig. 7 の結果から、 O_2^+ ビーム及



Fig. 7. Intensity ratio of observation to calculation on Si(11L) CTR scattering. The arrow in the figure corresponds to the peak of strained Si at the a-Si/c-Si interface.

び Ar⁺ビームのどちらの場合でも、イオンビ ームを照射して形成された a-Si/c-Si 界面には、 **c-Si**格子よりも*c*軸長の大きい歪み Si 層が存 在することが分かった。また、表面垂直入射 条件よりも斜入射条件の方が、歪み Si 層の強 度が強く振動周期も短い傾向があることから、 界面での歪み Si 層の被覆率と膜厚が大きい と解釈できる。従って、イオンビームを斜入 射条件で照射した場合、a-Si/c-Si 界面におい て厚い歪み Si 層が多く形成されることは、イ オン種に因らない現象であると考えられる。 一方、O2+ビーム照射試料よりもAr+ビーム照 射試料の方が歪み Si 層は同様に厚い。ただし、 歪み Si 層の強度自体には歪み Si 内に取り込 まれたイオン種に依存する可能性もあるため、 歪み Si 層の量に関しては単純には比較でき ない。

まとめと今後の課題

本研究では、斜入射条件でイオンビームを 照射した際に出現するリップルの形成メカニ ズム解明のため、イオンビーム照射に伴う a-Si/c-Si 界面構造の変化に着目し、Si(11L) CTR 散乱による界面構造の調査を行った。今 回、Ar⁺ビームを照射した試料において、以前 調査した O₂⁺ビーム照射試料と同様に、 a-Si/c-Si 界面において厚い歪み Si 層が多く存 在することを示す観測結果を得た。従って、 斜入射条件で生じるこの特異な界面構造は、 イオン種に依存しない現象と考えられるとと もに、表面のリップル形成に関与していると 推測される。今後、今回得られた Si(11L) CTR 散乱に関し、より詳細な界面構造モデルに基 づく定量的な解析を実施する。

参考文献

- A. -L. Barabasi and H. E. Stanley: Fractal Concepts in Surface Growth (Cambridge University Press, 1995).
- [2] P. M. Bradley and J. M. E. Harper: J. Vac. Sci. Technol. A 6, 2390 (1988).
- [3] T. Yamazaki, Y. Kotaka, T. Itani, K. Yamazaki, and Y. Kataoka: Phys. Rev. B 86, 085438 (2012).
- [4] P. Sigmund: J. Mater. Sci. 8, 1545 (1973).
- [5] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal: Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013).
- [6] 土井修一, 片岡祐治 : サンビーム年報 8, 99 (2018).

2018A5400, 2018B5400 2019A5400 BL16B2

SiC MOSFET 積層欠陥のリアルタイム観察に向けた オペランド・トポグラフィー法の高度安定化の試み Stability improvement of operando X-ray topography for real-time observation of stacking faults in SiC MOSFET

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

(株) 日立製作所 研究開発グループ Research and Development Group, Hitachi Ltd.

概要

オペランド・トポグラフィー法は、X線カメラを用いて連続的に取得したトポグラフィー像から結 晶欠陥や転位の経時変化を可視化する方法であり、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積 層欠陥などをリアルタイムで観察することができる。本研究ではデバイス動作に伴う温度上昇の影響 を低減して高度に安定した計測を実現するために、デバイスを効率よくかつ安定して冷却する水冷機 構を設けると同時に、熱ドリフトによって生じる入射角のずれをアクティブに補正するフィードバッ ク機構を新たに導入した。BL16B2 にて 10 keV の単色放射光を用いて試用観察した結果、デバイス動 作中でも熱ドリフトに起因したトポグラフィー像の強度変動を大幅に抑制可能で、微小な積層欠陥の リアルタイム観察や、通電条件を途中で変更するトポグラフィーにおいて安定した計測を実現するこ とができた。

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

背景と研究目的

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

トポグラフィー法は結晶によるX線の回折 現象を利用して、結晶に含まれる転位や欠陥 などを高い感度で検出する方法であり、SiC やシリコンだけでなくダイヤモンドや窒化ガ リウムなどの結晶性材料の評価に広く利用さ ている。一般的な転位のサイズは数µm 程度 と微小である一方で、検査対象となるウェハ ーやデバイスの大きさは数 mm 角から数イン チになるため、高い空間分解能かつ大視野の 撮像が不可欠であり、通常はX線フィルムや 原子核乾板が利用されている。このため、静 的な観察に限定されていた。

ー般的ならせん転位等に比べて積層欠陥 のサイズ(横幅)はサブmmと非常に大きく、 高精細なX線画像検出器により十分に解像 (観察)することができる。そこで、SiCデバ イスの動作に伴い拡張する積層欠陥のリアル タイム観察を可能とするオペランド・トポグ ラフィー法を開発し[1,2]、各種の経時的な観 察を行ってきた。本研究ではより安定した計 測を実現するために、水冷及びフィードバッ ク機構を新たに導入した。以下、両機構とオ ペランド・トポグラフィー計測系の概要、安 定性の評価結果、及び経時的なトポグラフィ ー像の撮像結果について報告する。 オペランド・トポグラフィー観察系

Fig. 1に本研究で開発した水冷機構とフィ ードバック機構を追加したオペランド・トポ グラフィー撮像システム (BL16B2) の模式図 を示す。本装置は、主に試料位置決め機構、 X線画像検出器、試料冷却機構、デバイス動作 電源から構成されており、二結晶分光器 [Si(111)]により単色化したX線をQスリット により試料サイズ程度に成形し、試料に入射 している。そして、試料で回折されたX線を2θ アームに取り付けられたX線画像検出器で検 出している。X線画像検出器(Andor製Zyla HF) は、蛍光体(厚さ100 µmのCsI)、オプティカ ル・ファイバー、及び可視光用sCMOSから構 成されており、入射したX線を蛍光体により 可視光に変換し、ファイバーによりsCMOSに 伝送して検出している。オプティカル・ファ イバーのテーパー比は1:1、sCMOSの画素サイ ズは6.5 µm、画素数は2560 ×2160、観察視野 は16.6 mm× 13.5 mmである。



Fig. 1. Schematic view of operand topography system using X-ray imager. Water chiller and feedback system with PZT tilt table were added.

水冷機構は高精度なチラーと金属製ホル ダー(銅ブロック)から構成されており、チ ラーの冷却水により低温に保持されたホルダ ーにSiCデバイスを密着させることで効率よ くデバイスを冷却することができる。

フィードバック機構は、圧電素子(ピエゾ)

を用いたチルトステージ、ステージコントロ ーラ、デジタルアナログインターフェイス (DAQ)に、上記X線画像検出器と制御PCを 加えた構成になっている。デバイス動作に伴 う温度上昇によりX線の入射角がドリフトす ると、一般にはFig.2のようにトポグラフィー 像における強度分布が変化する。本フィード バック機構ではこの現象を利用し、取得した トポグラフィー像の強度分布から強度が均一 (本例では左右対称)となるような角度(ピ エゾの補償電圧)を制御用PCで計算し、DAQ 及びステージコントローラを介してステージ の角度、すなわち入射角の補正を行っている。 補償電圧の計算方法やパラメータの設定には、 結晶分離型X線干渉計のprad制御で培ってき た技術を応用している[3]。



Fig.2. Dialog of feedback system for stabilizing incident angle of X-ray.

チルトステージには、角度ストロークが熱 による角度ドリフトより十分大きい、±0.15 度のステージを採用した。本ステージの位置 決め精度(角度分解能)は1/100角度秒以下で あり、ブラッグ角を満たすようにX線の入射 角を十分精度良く制御することができる。ト ポ像の露光時間は通常1~3秒に設定している ので、フィードバックの動作周波数は1 Hz以 下となる。熱ドリフトは数分から数時間にわ たる非常にゆっくりとした変動のため、本動 作周波数でも十分に抑制することができる。

測定条件及び試用観察結果

観察は、従来と同様にサンビーム BL16B2 にて、エネルギー10 keV の単色放射光を用い て、積層欠陥が帯になってはっきりと現れて いる SiC(0-2210)面を対象として行った。本 条件における入射角は 17.4 度、反射角は 83.6 度(いずれも計算値)である。

はじめにフィードバック機構の評価として、 同機構の未動作時と動作時で、通電状態の SiC デバイスのトポグラフィー像を計測した。 Fig. 3 に得られたトポグラフィー像の一例、 像から算出したトポ・チャート[2](像に赤色 で示したラインの時間的な強度変化)、及びチ ャートの中央付近における強度プロファイル を示す。計測時間は20分、各像の露光時間は 1秒である。



Fig. 3. Topographic image of SiC (upper-left), topographic chart (Topo-chart, upper-right), and time chart of X-ray intensities at center of topo chart (lower). X-ray intensity was stabilized by feedback system.

この結果から、フィードバック機構の未動 作時は熱ドリフトにより強度が大きく変動し ながら、次第に減少することがわかる。なお、 赤丸で示した急激な強度の増加(復元)は、 手動による入射角の補正であり、本補正がな ければ最短 10 分程度で回折条件から外れて 強度が0になると予想される。一方、動作時 は強度を常に一定に保持しており、安定した 計測を実現できることがわかる。

冷却及びフィードバック機構により安定 した撮像が可能になったので、通電状態の SiC デバイスをリアルタイムで観察し、各積 層欠陥の詳細な動的な変化(拡張)の可視化 を試みた。Fig. 4 に計測に成功した積層欠陥 の拡張過程を示す経時的なトポグラフィー像 を示す。像の時間間隔は20秒である。この一 連の画像から、はじめは平行四辺形の上辺 A (オレンジ色)が徐々に成長し、B 点が表面

(オレンシビ)が保々に成長し、B 点が表面 に到達すると辺Aと同時に辺C(赤色)も左 側に成長し、最後はA 辺が表面まで成長して 積層欠陥に特有な三角形が完成することがわ かる。像の間隔が20秒であることから、欠陥 の形成に要した時間は600秒となる。



Fig. 4. Time-resolved topographic image of stacking fault in operating SiC MOSFET. Time interval was 20 s.

次にデバイスの通電条件を途中で変更した計測を行い、各通電条件において発生した 積層欠陥の可視化を試みた。Fig. 5 に 2 段階 に通電条件を変更した計測で得られたトポグ ラフィー像を示す。各像は通電条件に設定直 後と変更直前で取得したトポグラフィー像の 差分(割り算)から求めた。なお、欠陥の視 認性を向上するために、バンドパスフィルタ ーを施してある。この結果から、安定した撮 像の恩恵により、各通電条件において生じた 積層欠陥を鮮明に可視化できており、条件 1 では多くの欠陥が発生して面状まで成長して いるのに対して、条件2では発生がなく、条 件3でも発生は1カ所に留まっていることが わかる。



Fig. 5. Topographic images of stacking fault generated by different operating conditions.

まとめと今後の課題

チラーを用いた冷却機構とフィードバック 機構によりオペランド・トポグラフィーの安 定性を大幅に向上することができた。この結 果、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡 張する積層欠陥をリアルタイムで詳細に観察 することが可能になった。

今後は各種のパワーデバイスを対象とし て、電圧や電流と、拡張速度との関係評価を 進めると同時に、積層欠陥の起点となる基底 面転位との関連について、通常の高空間分解 能なトポグラフィーによる転位観察や、X線 顕微鏡を用いた元素マッピング[4]などと併 用して進める予定である。

- K. Konishi, R. Fujita, A. Yoneyama, and A. Shima: 12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2018), TU.P.ED5.
- [2] 米山 明男,小西 くみこ,藤田 隆誠,
 島 明生、サンビーム年報・成果集、8,90 (2018)

- [3] A. Yoneyama, et al.: Journal of Physics: Conference Series, **425**, 192007 (2013).
- [4] 米山明男、横山夏樹、山田廉一、第17回サンビーム研究発表、S-06.

2018A5100, 2018B5100 2019A5100 BL16XU

X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測

In vitro Visualization of Elemental and Ion Distribution in Single Cells by X-ray Fluorescence Microscopy

高松 大郊, 米山 明男, 久田 明子 Daiko Takamatsu, Akio Yoneyama, Akiko Hisada

(株) 日立製作所 研究開発グループ Research & Development Group, Hitachi, Ltd.

鉄などの微量金属元素の細胞内における増減・分布を解析することは、生体代謝の理解や生命機能の解明に重要である。本研究では、鉄代謝に起因する細胞内の鉄濃度分布の高精細な可視化を目的に、 BL16XUに構築したマイクロビーム形成システムによる走査型X線顕微鏡計測を検討した。蛍光X 線計測が可能な薄膜ディッシュの表面処理法を検討し、ラット肝細胞を低密度かつ単層細胞膜となる ような培養条件を見出した。水を満たしたディッシュ内およびイオン液体に埋覆した肝細胞からの蛍 光X線を計測し、細胞内元素・イオン濃度分布の液中 in vitro 計測を実現した。その結果、細胞内鉄 代謝による鉄濃度分布が細胞内で偏在化している様子を可視化することができた。

キーワード: 走査型 X 線顕微鏡,細胞,元素分布,鉄代謝,液中 in vitro 測定,イオン液体

背景と研究目的

生体にとって、鉄、亜鉛、銅、マンガンな どの微量元素は、欠乏しても過剰でも疾患の 原因につながるため、これらの微量金属元素 の細胞内における増減・分布を解析すること は、生体代謝の理解や生命機能の解明に重要 である。例えば、鉄は、生体において赤血球 のヘモグロビン合成、各種細胞内の酸化還元 反応、細胞の増殖・細胞死などに関与する重 要な金属である。細胞内で、鉄イオンは2価 イオン (Fe²⁺) と3価イオン (Fe³⁺) を行き来 するが、その過程で活性酸素を産生する。細 胞内に2価の自由鉄が過剰に存在すると極め て毒性が強く細胞障害の原因になることが知 られている (フェロトーシス) [1]。 最近では、 細胞内の2価鉄過剰と発がんの関連性も指摘 されている[2]。このように、細胞内鉄イオン 濃度は細胞鉄代謝の恒常性を規定しているた め、細胞のどの部位にどのように鉄イオンが 局在化するのかといった細胞内の元素・イオ ン濃度の可視化が重要である。

細胞内の元素分布の可視化技術として、飛 行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)、走査電子顕微鏡付属エネルギ 一分散型 X 線分析 (SEM-EDX: Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Microanalyzer)、走查型 X 線顕微鏡 (SXFM: Scanning X-ray Fluorescence Microscopy) が知 られている。なかでも、放射光硬 X 線を用い た SXFM はサブミクロンという高い空間分解 能で微量元素を検出できることから、細胞1 個内の元素分布の高感度・高分解能計測が報 告されている[3-5]。さらに、エネルギーが可 変という放射光の特徴を活用したX線吸収分 光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) を併 用すれば、将来的には細胞内の元素・イオン の価数分布の可視化も期待できる。細胞を観 察する際に留意すべきことは、いかに自然な 状態の細胞形態を維持できるかであり、従来 のホルマリン固定&樹脂包埋ではなく、瞬間 凍結法などが検討されている。我々は、培養

液に満たされた細胞培養中の生細胞その場計 測を目指しており、その第一段階として、ま ずは水を満たした細胞培養ディッシュ内の細 胞に対する液中での計測を試みた。

本研究では、細胞内鉄代謝の様子を細胞レベルで計測することを目指して、細胞培養と 試料作製、ならびに SXFM による液中 in vitro での細胞内元素・イオン濃度分布の高精細な 可視化を検討した。なお、生体内での鉄貯蔵 に重要な臓器は肝臓であることから、本研究 では肝細胞を試料とした。

実験

実験は、SPring-8 BL16XUに構築したマイ クロビームSXFMシステムにて行った[6]。Fig. 1に、本研究の実験レイアウト写真と形成した マイクロビームプロファイルを示す。X線エ ネルギー:11 keVの入射光を、モノクロ(2 結晶分光器)で単色化し、全反射前置ミラー、 ピンホール(仮想光源)、Kirkpatrick-Baez配 置の楕円筒ミラー(KBミラー)にて、焦点位 置でのビームサイズを、サブミクロン(縦: 0.7 μm、横:0.8 μm)に集光した。



Fig. 1. (a) Schematic view of SXFM system at BL16XU. (b) Obtained microbeam profiles.

試料からの蛍光X線検出には、最大8元素の 同時検出が可能な半導体検出器(SDD: Silicon Drift Detector、Vortex社製Amptek)を用いた。 試料とSDD先端をHeフローさせたアクリル 製の密閉チャンバー内に設置し、大気による 蛍光X線の吸収を低減した。高速駆動可能な ピエゾスキャナステージ上に設置した試料を 二次元走査することで、各位置での各元素の 蛍光X線を計測した。

細胞の播種はクリーンベンチ内にて実施 し、培養は37°C、CO2濃度5%のインキュベー タ内で行った。細胞は、ポリスチレン製シャ ーレの底面に、厚み100 nmのSiN薄膜部分を 有する薄膜ディッシュ(JEOL製)に培養した。 細胞接着させる前処理として、ディッシュに Cellmatrix (Sigma-Aldrich)溶液を滴下・乾燥 し、コラーゲンフィルムを形成させた。ラッ ト肝細胞(凍結肝細胞、Biopredic)を解凍後、 細胞懸濁液を薄膜ディッシュに播種し、培地

(Biopredic)で培養を開始した。4時間後に培 地をマトリゲル (BioCoat)に入れ替えて、単 層密着した上皮組織形態にした。その後、鉄 代謝を活性化するためにトランスフェリンを 添加した培地に入れ替えて7日間培養した。細 胞をグルタールアルデヒドで固定し、オスニ ウム (Os) で染色後、ディッシュ内を水で満 たして試料セルを作製した。

結果および考察

細胞1個からの蛍光X線計測を実現するために、以下の三点を考慮した。1)細胞が重なりあって凝集しないように、低密度かつ単層細胞膜となるような培養条件にする、2)細胞を乾燥させずに細胞形態を維持できるように液体で満たした細胞培養ディッシュの状態でX線計測する、3)光学顕微鏡で観察した細胞と同じ細胞を蛍光X線計測できるようにする。

Fig.2に、試料セルの模式図と液中in vitroでのSXFM測定方法を示す。1)に関しては、細胞からの蛍光X線を検出する際にX線の光路方向(試料の厚み方向)に複数の細胞が存在すると、全ての細胞からの蛍光X線の足し合わせを検出することになり、1細胞内の元素分布を取得できない。播種する細胞濃度を検討した結果、Fig.2(a)の低倍(倍率5倍)の光学顕微鏡像のように、細胞がいない領域が存在するくらい低密度で、細胞がいる領域では単

層の細胞膜を形成している培養条件を見出した。2)に関しては、水を満たした試料セルを 垂直に立てて設置することで、250 μm角の SiN薄膜を介して入射X線をセル内の細胞に 照射し、細胞からの蛍光X線もSiN越しにSDD で検出するようにした。3)に関しては、上下 左右が一意に決まる8窓タイプの薄膜ディッ シュを用いて、ナイフエッジと同じ高さに SiN薄膜窓がくるような取付治具を用いるこ とで、光学顕微鏡での観察場所と同じ場所を SXFM測定できるようにした。



Fig. 2. (a) Crossectional schematic of the thin-film dish filled with water, and optical microscope image (\times 5) of the SiN windows. (b) Schematic view of in vitro SXFM measurement.

Fig. 3 に、Fig. 2(a)の赤丸で囲った SiN 窓の 光学顕微鏡像(倍率 20 倍)と、同一領域のリ ン(P-Kα)、硫黄(S-Kα)、カルシウム(Ca-Kα)、 鉄(Fe-Kα)、オスニウム(Os-Lα)の各蛍光
X 線強度の強弱をコントラストにした SXFM 像(走査範囲 250 μm × 250 μm、分解能 1 μm ピッチ、走査速度 1 秒間に 2 点)を示す。Fig. 3(b)(c)の P と S の SXFM 像にて、黄色矢印よ り下側でそれぞれの蛍光像が取得できていな

いのは、S-Ka、P-Kaの X 線エネルギーが低 く、窓枠部分の厚い Si を透過できないからで ある。Fig. 3(b)の Pの SXFM 像のコントラス トは Fig. 3(a)の光学顕微鏡における細胞位置 で強く、これは細胞膜の主構成成分であるリ ン脂質を可視化したためと考えられる。Fig. 3(b)-(d)の P、S、Ca と、(f)の Os の SXFM 像 のコントラストはどれも一致しており、細胞 全体に均一に分布していた。Os は細胞内の脂 質を固定することから P と同じ分布になった と考えられる。一方、Fig. 3(e)の Fe だけはコ ントラストが他の元素と異なっていた。Fig. 3(f)のOsとFig. 3(e)のFeの赤矢印の場所に着 目すると、Os における細胞と細胞の境界付近 に Fe のコントラストが強く出ていることが わかる。このことは、Fe は他の元素のように 細胞全体に分布するのではなく、細胞の特定 箇所(細胞の境界付近)に偏在化しているこ とを示唆している。



Fig. 3. (a) Optical microscope image (\times 20) of cells on SiN window of red circle in Fig. 2(a), and (b)-(f) corresponding SXFM images of each elements.

この結果から、液体を満たした培養ディッシュ内の細胞に対して、光学顕微鏡と同じ場所での SXFM 計測を実現し、細胞内の各元素・イオンの濃度分布を取得することに成功した。しかし、細胞位置を分かりやすくするために細胞を Os 染色したため、細胞由来の元素からの蛍光量に比べて Os からの蛍光量が強く、微量な細胞由来の元素の蛍光検出の S/N が良くなかった。

そこで、無染色での細胞からの SXFM 測定 を試みた。ここでは、細胞由来の微量の蛍光 X 線を高感度に検出するために、SiN 窓越し ではなく、イオン液体(IL: Ionic Liquid、日 立ハイテク製)で埋覆した細胞からの SXFM 計測を検討した。Fig.4 に、光学顕微鏡像(倍 率 10 倍)と、同一領域(赤枠)の P-Kα、S-Kα、

Ca-Ka、Fe-Kaの SXFM 像(走査範囲 250 µm× 250µm、分解能 1.25 µm ピッチ、走査速度 1 秒間に1点)を示す。P は核と細胞質でのコ ントラストが小さく、S は核/細胞質コント ラストが大きくかった。これは、P が脂質に 多く含まれ、核にも存在すること、S はタン パク質に多く含まれ、核には存在しないこと を反映していると考えられる。Ca は培地やバ ッファーの塩由来と考えられる。一方、Fe は SやPとは異なる分布であった。Fig. 4の緑丸 領域に注目すると、Fe は細胞内の核外の特定 箇所に凝集して偏在している様子が明瞭に観 察された。Fe 分布が観察されたのは、ごく一 部の細胞だったことから、細胞内の余分な鉄 を細胞外に排出しようとする鉄代謝反応の結 果を反映していることが示唆された。



Fig. 4. Optical microscope image (\times 10) of the cells covered by IL layer, and corresponding SXFM images at red square region.

まとめと今後の課題

以上の結果から、マイクロビーム SXFM を 用いた細胞の液中 in vitro 計測を検討し、鉄代 謝反応を反映した細胞内鉄イオン濃度分布の 高精細可視化に成功した。今後は、XAS によ る鉄の価数分布の同時測定を予定している。 上述したように、生体内で鉄イオンは2価と 3価を行き来しており、細胞内に2価の自由 鉄が過剰なると活性酸素が産生されて細胞障 害(フェロトーシス)の原因になる。本実験 では、Fe含有量(Feイオン濃度)を蛍光 X 線強度分布として測定したが、同時に 2D-XASを測定できれば、鉄の価数分布が取 得できる。これにより、細胞のどこにどの価 数のFeが局在化するのかを解明したい。

参考文献

- [1] M.W. Hentze, et al.: Cell, 117, 285 (2004).
- [2] B. R. Stockwell, et al.: Cell, 171, 273 (2017).
- [3] K. M. Kemner, et al.: Science, 22, 686 (2004).
- [4] L. Finney, et al.: PNAS, 7, 2247 (2007).
- [5] 志村まり他:放射光 23 (4), 230 (2010).
- [6] 米山明男他: サンビーム年報・成果集 vol2, Part3, 138 (2012).

2018B5420, 2019A5420

BL16B2

XANES 測定によるマグネシウムイオン固体電池の駆動検証 Demonstration of Magnesium Ion Solid State Battery using XANES Measurement

矢部 裕城,村田 充弘,相良 暁彦,吉川 住和, 黒岡 和巳 Hiroki Yabe, Mitsuhiro Murata, Akihiko Sagara, Sumikazu Yoshikawa, Kazumi Kurooka

パナソニック株式会社 Panasonic Corporation

マグネシウムイオン電池はリチウムイオン電池に比べ、理論容量、安全性、資源供給で優位であり、 実用化が期待されている。しかしイオン伝導度が低いため室温での駆動が困難であった。我々はメソ ポーラスシリカとイオン液体を複合化し、室温で 2.3 mS/cm という高いマグネシウムイオン伝導度を 有する新規マグネシウムイオン伝導体の開発に成功した。本伝導体を用いマグネシウムイオン固体電 池を試作し室温での充放電動作を実証した。充放電の動作の検証には大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を活用した。充放電前後における正極 V₂O₅薄膜の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行 った結果、放電前後のバナジウムの価数変化を確認し、マグネシウムの正極活物質への挿入による電 池動作を確認した。

キーワード:X線吸収端近傍構造(XANES),マグネシウムイオン伝導体

背景と研究目的

近年、多価イオン伝導性を有する二次電池 の実用化が期待されている。その中でも、マ グネシウム二次電池は、従来のリチウムイオ ン電池に比べて、理論容量、安全性、資源供 給の点で優位であり研究開発が進められてい る[1]。

多価イオン伝導体の課題は、周囲のアニオ ンとの強い静電相互作用により、カチオンの 伝導が束縛され、伝導度が低くなることにあ る。特に、固体電解質ではこの問題が顕著と なり、室温での電池駆動は困難である[2]。

一方、近年メソポーラスシリカをマトリッ クスとしてイオン液体を複合化した固形状の 伝導体が、イオン液体の液状電解質と同等以 上の高いイオン伝導を発現することが報告さ れている[3]。本固体イオン伝導体の断面イメ ージを Fig. 1 に示した。

本研究では、上記技術を応用し、メソポー ラスシリカとイオン液体を複合化した新規の マグネシウムイオン高速伝導体の開発に取り 組んだ。更に、伝導体を用いたマグネシウム イオン二次電池を試作し、室温での駆動検証 を行った。正極に用いた層状構造を有する酸 化バナジウム薄膜に対し大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を使って、放電前後にお ける X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行った。



Fig. 1. Schematic diagram of porous silica-based solid nanocomposite electrolytes.

実験

<マグネシウムイオン伝導体の作製>

原料として、水、1-メトキシ-2-プロパノー ル (PGME)、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、イオン液体として1-エチル-3-メチ ルイミダゾリウム ビストリフルオロメタン スルホニルイミド (EMI-TFSI) 及び、マグネ シウム塩として過塩素酸マグネシウム (Mg(OTf)₂)を用意した。

これらの原料をガラス製のバイアル瓶に入 れて混合し、混合液を作成した。バイアル瓶 容器を密閉して、25℃で11日間保管した。密 閉容器内で、TEOSが加水分解して縮重合し、 ゾルゲル反応によりイオン液体やマグネシウ ム塩を含んだ湿潤ゲルが得られた。

次に、湿潤ゲルを40°Cにて96時間乾燥させ た。この結果、水及びPGMEが除去され、イ オン液体とマグネシウム塩がメソポーラスシ リカ内部に保持されたシリカナノコンポジッ トマグネシウムイオン伝導体を得た。

<マグネシウムイオン伝導度の測定>

交流インピーダンス法によって、イオン伝 導度を測定した。測定装置として、電気化学 測定システム (バイオロジック社製;型番 VMP-300) を用いた。交流電圧を50-100 mV とし、周波数範囲0.01 Hz~1 MHzとした。測 定は、相対湿度0.0005%、温度22~23°Cの環 境下で行った。

また、Bruce法を用いて、マグネシウムイオ ンの輸率を測定した[4]。イオン伝導度にマグ ネシウムイオンの輸率を掛け合わせることで、 マグネシウムイオンの伝導度を算出した。

<マグネシウムイオン固体電池の試作>

固体電池セルの作製は、相対湿度が 0.0005%以下のグローブボックス内で行った。

まず、正極集電体として、ステンレス箔 (SUS316)を用意した。スパッタリング法を 用いてステンレス箔の上に五酸化バナジウム (V₂O₅) 膜を厚さ200 nm成膜した。次に、負 極として厚さ0.1 mmのマグネシウム板を用 意した。

マグネシウムイオン伝導体を固体電解質と して正極と負極の間に約0.05 g程度挟み、圧 力500 N/cm²でプレスした。固体電解質の厚さ は約0.3 mmであった。正極、固体電解質、及 び負極の積層体を、内径10 mmのポリプロピ レン製の筒で成形し電池セルを作製した。

<マグネシウムイオン固体電池の評価>

[サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定] 作製した固体電池セルに対して、CV測定を行 った。測定には、上述の電気化学測定システ ムを用いた。電圧範囲は1.0~3.2 V (vs Mg²⁺ /Mg)とし、スキャンレートは0.1 mV/sとした。

[XANES測定] 作製した固体電池セルの放電 する前と、0.1 Cの放電レートで放電した後と における、V₂O₅膜のバナジウムの電子状態を、 XANES分析を用いて調べた。測定には、大型 放射光施設 SPring-8のビームラインBL16B2 を用いた。

まず、標準物質としてV₂O₅(V:5価)、V₂O₄ (V:4価)、V₂O₃(V:3価)を用意した。これ らの標準物質を蛍光法で測定し、バナジウム の価数とバナジウムK端のプリエッジピーク シフトの関係を明らかにした。次に、電池セ ルの放電前と放電後におけるV₂O₅膜に対し て、同様の測定を行った。V2O5膜のスペクト ルにおけるプリエッジピークの位置と強度を、 標準物質と比較することにより、放電前後に おけるV₂O₅膜中のバナジウムの価数を調べ た。

XAFS測定は以下の条件で行った。

- ・実施ビームライン : SPring-8 BL16B2 : V-K 吸収端 · 対象元素
- ・ミラー角度 (Tx) : 5.0 mrad ·測定手法
 - : 蛍光法
- ・ビームサイズ : 1.3mm×2.7 mm

結果および考察

作製したマグネシウムイオン伝導体は Fig. 2 の写真に示す透明な自立する固形状のゲル であった。



Fig. 2. Photograph of Mg ion solid electrolyte.

このゲルを交流インピーダンス測定によっ て測定した伝導度は 7.2 mS/cm であった。ま たマグネシウムイオンの輸率を Bruce 法を用 いて測定すると 0.32 であったことから、この 電解質のマグネシウムイオン伝導度は 2.3 mS/cm であることが分かった。

Fig. 3 に電池の CV を示す。図に示される ように、1.4 V 付近にカソード反応によるピー クが観測され、2.5 V 付近にはアノード反応に よるピークが観測された。前者は、マグネシ ウムイオン伝導体から正極(すなわち V₂O₅) へのマグネシウムイオンの挿入反応に対応し、 後者は、マグネシウムイオン伝導体から負極 表面上へのマグネシウム金属の析出反応に対 応していると考えられる。



Fig. 3. Cyclic voltammetry measurement of magnesium solid battery.

Fig. 4 に電池の放電前後における、バナジ ウム K 端の XANES スペクトルを示す。図に 示される通り、放電前の V₂O₅ 膜は、5468 eV 付近に 1s から 3d への遷移に相当するプリエ ッジピークが観測され、放電後の V₂O₅ 膜は、 5467 eV 付近に同プリエッジピークを観測し た。すなわち、放電前後において、プリエッ ジピークのエネルギーがシフトし、その強度 が変化している。

放電前後における V₂O₅ 膜中のバナジウム の価数を、標準物質を利用して同定した。そ の結果、バナジウムの価数は、放電前におい て 4.5 であり、放電後において 3.0 であるこ とがわかった。これは、放電動作において、 マグネシウムイオンがマグネシウムイオン伝 導体から V₂O₅ 中に挿入され、バナジウムの 価数が減少したことを示している。 以上の結果から、新規マグネシウム固体電 解質が室温においてマグネシウムイオン固体 電池として駆動したことが確認された。



Fig. 4. XANES spectra of vanadium *K*-edge before (broken line) and after (solid line) discharge.

今後の課題

マグネシウム固体伝導体の高伝導化に向け、 ゲルのナノ構造を明確にする。また、マグネ シウムイオン固体電池の実用化に向け、正極 材料の開発とともにレート特性やサイクル特 性を把握し向上を目指していく。

参考文献

- H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour and D. Aurbach: Energy Environ. Sci. 6, 2265 (2013).
- [2] N. Imanaka, Y. Okazaki, and G. Adachi: Electrochem. Solid St. Lett. 3, 327 (2000).
- [3] P. M. Vereecken, X. Chen, K. B. Gandrud, B. Put, A. Sagara, M. Murata, M. Tomiyama, Y. Kaneko, M. Shimada, J. Steele, M. Roeffaers, M. Debucquoy and M. J. Mees: ECS Meeting Abstracts, 470, MA2018 (2018).
- [4] P. G. Bruce and C. A. Vincent: J Electroanal Chem. 225, 1 (1987).

2018B5390, 2018B1585, 2018B1843

BL16B2, BL14B2

Pd 系触媒の反応メカニズム解析(第2報) In-situ X-ray absorption spectroscopic analysis of Pd nanoparticle catalysts

朱 哲昊 ^{1,3}、苑 秋一 ^{1,3}、高尾 直樹¹、荒尾 正純 ^{1,3}、松本 匡史 ^{1,3}、今井 英人 ^{1,3}
 田巻 孝敬 ^{2,3}、Anilkumar Gopinathan ^{2,3}、山口 猛央 ^{2,3}

Chulho Song¹, Qiuyi Yuan¹, Naoki Takao¹, Masazumi Arao¹, Masashi Matsumoto¹, Hideto Imai¹, Takanori Tamaki², Gopinathan M Anilkumar², Takeo Yamaguchi²

> (株)日産アーク¹,東京工業大学²,JST-CREST³ ¹NISSAN ARC, LTD., ²Tokyo Institute of Technology, ³JST-CREST

アルカリ溶液中において高いギ酸酸化性能を示す PdNi ナノ粒子触媒の高活性メカニズムを検討す るため、電位制御下の in-situ XAS の測定を行い、吸着 CO および O (O または OH) の配位数の電位 依存性を求めた。これまで報告した Pd ナノ粒子と同様に PdNi 合金ナノ粒子においても、ギ酸の部分 酸化に伴い、表面で CO 被毒が起こるが、共吸着している OH による CO 酸化がより低電位から進行 することが見出された。Ni 添加の効果により、bi-functional メカニズムがより効果的に起こっており、 これが高活性要因の一つと考えられる。

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

背景と研究目的

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

ギ酸(およびギ酸塩)は、キャリア生成、 キャリアからの電気エネルギーの取り出しの エネルギーサイクルの効率性において、水素 に次ぐ潜在的優位性がある。この優位性を活 かすためには、エネルギーキャリアから電力 を取りだすパートでは、水素型燃料電池に匹 敵する高性能な直接ギ酸燃料電池の開発が必 要である。我々はギ酸直接型燃料電池のひと つとして、Pd系アノード触媒を用いた高性能 なアルカリ型燃料電池を想定し、アルカリ溶 液中において Pd ナノ粒子を用いた高活性な ギ酸酸化触媒の開発を進めている。これまで に放射光を用いたその場 X 線吸収分光法 (in-situ X-ray absorption spectroscopy, in-situ XAS)により、アルカリ溶液中における Pd ナ ノ粒子表面で起こるギ酸塩の分解反応の解析 を行った。CO や OH などの表面反応種の吸 着量を電位の関数として求め、ギ酸アニオン 酸化反応のメカニズムを解析したところ、ア ルカリ溶液中においても、いわゆる CO 被毒 は存在し、それを低減させることが触媒活性 の増大に有効であることを示した[1]。

本研究では、Pd 触媒(Pd/C)より低電位から 反応が開始し、更に高い反応電流密度を持つ PdNi ナノ粒子触媒(PdNi/C)に対して、同様の in-situ XAS の測定を実施し、Ni 添加による高 活性要因について検討した。

実験

粒径5-6 nm程度のPdNi合金ナノ粒子をカーボ ン担体に担持したPdNi/Cの構造、および、水 溶液中の構造変化はPdK吸収端XASにより測 定、解析した。電位制御下でXAS測定が可能 なin-situ XASセル(Fig. 1)を用いて、測定を 行った。N2を飽和した1 M KOHおよび0.1 M HCOOKを混合した 1 M KOH溶液中で、 PdNi/C電極の電位を制御した。



Fig. 1. In-situ XAFS cell

まず、ギ酸アニオンを含まない KOH 溶 液中で PdNi/C 触媒の電気化学的表面酸化挙 動を解析した。電極電位を可逆水素電極基準 (RHE)で0.05 Vから1.1 Vの所定電位で保持

し、XAS 測定を実施した。次にギ酸アニオン (HCOOK)を混合した溶液中において同電位 で XAS 測定を実施し、ギ酸アニオン酸化反応 に伴う吸着状態・触媒表面状態の変化を調べ た。

Pd K 吸収端の XAS 測定は、透過法で、 SPring-8 産業用専用ビームライン (SUNBEA M) BL16B2 において測定した。X 線光源は Si 311 二結晶分光器によりミラー角度 1.7 mrad で単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去 した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm× 横 3 mm 角に調整した。入射光強度の計測に は 50% Ar 及び 50% N₂ ガスで満たした 17 cm のイオンチャンバー、透過光強度の計測には 100% Ar ガスで満たした 31 cm のイオンチャ ンバーを用いて行った。得られた XAFS スペ クトルの解析は Athena および Artemis を用い て行った[2]。

結果および考察

まず、ギ酸アニオンを含まない1 M KOH 溶液中で測定した in-situ XAS より求めた動



Fig. 2. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for PdNi/C in 1 M KOH

径分布関数を Fig. 2 に示す。2.5 Å及び 2.0 Å 付近に観測されるピークは PdNi 粒子の Pd-Pd 結合及び Pd-Ni 結合、1.5 Å付近のピークは Pd 表面へ吸着した OH 種及び O 種(OH_{ad},O_{ad}) に相当する[3-6]。電位を増加させると OH_{ad}、 O_{ad}のピーク強度が増大する傾向が見られた。

次に、ギ酸アニオンを含む溶液中において in-situ XASの測定を行い、求めた動径分布関 数の電位依存性を Fig. 3 に示す。1.5 Å付近の ピークの挙動が異なっており、Ni 添加により、



Fig. 3. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for PdNi/C in 1 M KOH + 0.1 M HCOOK

ギ酸酸化のメカニズムが異なっていることが 示唆される。Fig. 3 挿入図には、0.05 V にお ける Pd K XANES 差スペクトルを示している。 この電位では、O、OH 種は吸着していないの で、この差は、CO 単独の吸着の影響を示し ているものと考えられる。

EXAFS フィッティングにより、酸化物吸着 種 OH_{ad}、O_{ad}の配位数を求めた結果を Pd/C の 結果とともに Fig. 4 に示す。



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

ギ酸塩を含まない場合は、第1報で報告した Pd/C と同様に 0.4 V以上の電極電位で OH_{ad} 、 O_{ad} の配位数が増加しており、Pd 表面は酸化反応 (Pd + OH⁻ \rightarrow Pd-OH + e⁻、Pd-OH + OH⁻ \rightarrow Pd-O + H₂O + e⁻)により、Pd 表面に OH⁻が吸着し、吸着 OH、吸着 O の形成・増加していると考えられる。

ギ酸塩を含む場合には、CO 吸着も存在し フィッティングが複雑になるが、0.05 V にお ける CO 単独吸着状態から、CO の結合距離を 求めて、フィッティングを行った[7]。

吸着 CO は 0.2V から高電位で減少し、Pd/C の 0.4 V より低電位側から減少していた。ま た吸着 OH、吸着 O の配位数は HCOOK を含 まない溶液に対して減少していた。これより、 高活性の要因は Ni の効果により CO 被毒種が、 共吸着している OH と反応し、CO₃²⁻を生成す る(OH_{ad} + CO_{ad} + 2OH⁻ \rightarrow CO₃²⁻ + H₂O + e⁻)反 応がより低電位から進行しているためと考え られる。また、CO 酸化が開始する電位は、 Pd 単体よりも低電位となっており、これが高 活性要因のひとつと考えられる。

まとめ

アルカリ溶液中において高いギ酸酸化能 を示す PdNi/C についてギ酸塩酸化反応の in-situ XAS 測定を実施し、高活性要因につい て検討した。Pd/C と同様に PdNi 合金ナノ粒 子表面に CO 被毒が発生するが、より低い電 位から CO 吸着量の減少が観測された。Ni の 効果により CO 被毒種が、共吸着している OH と反応し、CO₃²⁻を生成する反応がより低電位 から進行していると考えられる。この吸着 CO の酸化が低電位から起こることが高活性要因 の一つと考えられる。

謝辞

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

参考文献

[1] 松本匡史、高尾直樹、今井英人、田巻 孝 敬、Anil Kumar Gopinathan、山口 猛央:サ ンビーム年報・成果集 8,77 (2018).

[2] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Rad.12, 537 (2005).

[3] J. S. Filhol, M. Neurock: Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 402 (2006).

[4] Y. Cao, Z.-X. Chen: Surf. Sci. 600, 4572(2006).

[5] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler: J.

Phys. Chem. B 108, 14477 (2004).

[6] J. Zhang, H. Jin, M. B. Sullivan, F. C. H. Lim,

P. Wu: Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1441 (2009).

[7] A. O. Pereira, C. R. Miranda: Appl. Surf. Sci.288, 564 (2014).

2014B5094, 2015A5391, 2016A5093, 2016B5090, 2016A7602, 2016B7610, 2017A7610

BL16XU, BL16B2, BL28XU

充放電サイクル中のリチウム過剰層状酸化物正極の構造変化過程と その電気化学劣化メカニズム

Process of Structural Change and Its Electrochemical Degradation of Li-Rich Layered Oxide Cathodes during Charge–Discharge Cycles

高橋 伊久磨,大間 敦史,秦野 正治 Ikuma Takahashi, Atsushi Ohma, Masaharu Hatano

> 日産自動車株式会社 Nissan Motor Co., Ltd.

Li 過剰層状酸化物正極の充放電における遷移金属 (TM) イオンの移動を伴った構造変化過程と、その電気化学劣化について、XDS と Cs-STEM による構造解析および第一原理計算を用いて検討を行なった。XDS と Cs-STEM の結果から、充放電サイクルにより、主に活物質粒子表層領域で Mn と Ni イオンが TM 層から Li 層へ移動し、NaCl型の MnO、NiO を生成していることが分かった。これら実 験結果と第一原理計算から、酸素欠陥の有する活物質表層において、Mn と Ni イオンが TM 層/Li 層間で不可逆な移動を起こし、NaCl型の MnO、NiO が生成する構造変化の反応を推定した。充放電 サイクルによる放電電位低下を伴う電気化学劣化は、活物質表面に生成した NiO、MnO が要因と考 えられる。

キーワード: リチウムイオン電池, 正極材料, X-ray Diffraction Spectroscopy, 第一原理計算

背景と研究目的

地球温暖化の要因の一つと考えられてい る CO₂の自動車からの排出量抑制を目的とし て、電気自動車の普及が民間企業はもちろん 各国の政策レベルで積極的に行われている。 電気自動車のさらなる普及のためには多くの課 題があるが、電源であるリチウムイオン電池 のエネルギー密度向上もその一つで、そのた めに電池の正負極の活物質材料の研究開発が 行われている。高容量正極活物質の候補とし て Li 過剰層状酸化物 (Li-rich)、Ni 濃度を高 めた層状酸化物をはじめとしたさまざまな材 料が注目されている。その中で、本報告で着 目した Li-rich 正極は、250 mAh/g 以上の容量 を示し、コスト、熱安定性に優れることから、 次世代高エネルギー密度正極の候補として期 待されている[1]。一方で、入出力特性、充放 電サイクル耐久性の向上が実用化に向けた課 題である。この入出力特性やサイクル耐久性

等の電気化学特性は、電池作動下における活 物質の結晶構造と強い相関があり、そのため 充放電サイクル中の結晶構造解析に関して多 くの研究報告がある[2-4]。Li-rich 正極の充放 電中の構造解析に関するこれまでの研究では、 活物質の一部で、充電時に遷移金属 (TM) 層 の TM イオンが Li 層に移動し、Li 層に移動 した TM イオンが放電時に戻る可逆的な変化 をすることが報告されている[5-7]。この TM イオンの移動は遅い過程であり、結果として 入出力を低下させるとの報告もある[8]。また、 充放電サイクル特性の劣化、つまり充放電サ イクルにより放電時の容量/電位低下させる 電気化学的劣化に関しては、活物質表面での 酸素の放出と TM イオンの移動を伴いながら、 初期構造の層状岩塩型から、スピネル型また は岩塩型への変化により生じることが報告さ れている[9, 10]。このように過去の多くの研 究から、Li-rich 正極における TM イオンの移

動は、入出力特性やサイクル特性の電気化学 特性を支配する現象と考えられる。しかしな がら、これまでの多くの研究は、劣化後の構 造のみに着目した報告例が多く、劣化構造へ 至る劣化過程、劣化時の構造と電気化学特性 の関係を包括した劣化メカニズムはいまだ明 らかになっていない。

そこで本研究では、TM イオンの移動に着 目し、放射光による構造解析と計算科学を組 み合わせて、充放電サイクル中の Li-rich 正極 の構造変化過程と、それに伴った電気化学劣 化について詳細に検討した。 TM イオンの移 動により変化した構造については、X-ray Diffraction Spectroscopy (XDS)により解析を 行ない、Li 層中の TM イオンの移動量の変化 と化学状態を推定した。加えて、第一原理計 算により、移動により変化した構造のポテン シャルエネルギーを算出し、充放電サイクル による Li-rich 正極の構造変化過程の検証を 行ない、その構造変化に伴った電気化学劣化 について考察した。

実験

本検討では、Li-rich正極活物質として 0.5Li2MnO3-0.5LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 (日下レア メタル製)を用いた。この活物質に対して、 BL16B2、BL16XUにおいて、X線吸収分光と X線回折測定により、一般的なLi-rich正極の 構造を有することを確認した[11,12]。本 Li-rich 活物 質と 導 電助 剤 と バインダーを 94:4:2 (wt%)の比率で混合したものを正極合 材電極とし、Li金属を負極、電解液に1.0M LiPF₆ in ethylene carbonate : diethyl carbonate (3:7 vol%)で構成したコインセルを作製した。 このコインセルに対し、活性化処理として電 流値0.1C、電位範囲は2.0-4.8 Vの条件で充放 電サイクルを1回行ない、その後電流値1.0C、 電位範囲は2.0 - 4.6 Vの条件で充放電サイク ル試験を行なった。この充放電サイクル中の 電気化学特性評価として、活性化後、50サイ クル後、100サイクル後において、電流値0.1C、 電位範囲2.0 - 4.6 Vの条件で容量確認を行な い、その後解体しBL28XU においてXDS測定 と球面収差補正電子顕微鏡 (Cs-STEM) によ る活物質の構造解析を行なった。XDSの測定

条件は、入射エネルギーをMn, Co, Ni K-edge の吸収エネルギーとし、透過XAFSを測定し ながら、空間群*R-3m*における003、104の回折 プロファイルを同時に取得した。得られた回 折強度から異常分散項を求め、*f*"に対応する X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)-likeス ペクトルを抽出した。

結果および考察

Fig. 1 に活性化後 (LR-1)、50 サイクル後 (LR-50)、100 サイクル後 (LR-100) における 0.1 C の放電曲線を示す。100 サイクル後には 約 90%の容量維持率まで劣化が進行する。こ のときの放電曲線は、容量/電位低下が起こっ ており、本検討で用いた正極活物質は結晶構 造と同様に典型的な Li-rich 正極の劣化挙動 を示している [2]。



Fig. 1. Discharge curves of Li-rich cathode at 0.1C at after activation, 50 cycles, and 100 cycles (solid lines); Discharge curve at 0.01C after 100 cycles (dotted line).

次に XDS によって得られた電極塗布後 (LR-0) の電極を加えた各状態における TM 層中の Mn、Co、Ni の XAFS-like スペクトル を Fig. 2、Li 層中の Mn、Co、Ni の XAFS-like スペクトルを Fig. 3 に示す。Mn のスペクトル に関して、TM 層中の Mn は、活性化後から 100 サイクル後まで強度を含めスペクトル変 化はほとんどなく、サイクルによる TM 層中 の Mn の化学状態変化はないと言える。一方、 Li 層の Mn のスペクトル強度は、充放電サイ クル数増加に従い高まる。この挙動は、Mn イオンの TM 層から Li 層への移動による Li



Fig. 2. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the TM layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.



Fig. 3. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the Li layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.

層の Mn 量の増加を示唆する。同時に、LR-100 における約 6550 eV での Mn のスペクトル強 度はLR-1の強度より高く、これはLi層中の Mn イオンの価数が低下し Mn²⁺に近いことを 示唆する[13]。Coのスペクトルに関しては、 電気化学測定前の状態から100サイクル後ま で、TM 層中、Li 層中ともにほとんど変化し ておらず、TM 層に Coイオンが安定して存在 することを示している。Li 層中の Ni スペク トルに関して、LR-1とLR-100を比較すると、 Ni²⁺に対応する約 8341 eV のピーク強度が増 加している[14]。これは、充放電サイクルに より、NiイオンがTM層からLi層に移動し、 かつ2価の状態になっていることを示唆する。 続いて、LR-1 と LR-100 における Cs-STEM 像を Fig. 4 に示す。初期においては、活物質 の全体領域で層状岩塩型構造であるが、サイ クル後には、バルクでは初期構造の層状岩塩 型を維持しているものの、活物質表層領域で は NaCl 型の相の生成が観測されており、構 造変化は主に活物質表層領域で起こることが 分かった。

ここで Li-rich 正極の充放電時の TM イオン の Li 層と TM 層間の移動現象[5-7]と本実験結 果に基づき、Li-rich 正極における劣化メカニ ズムに関して考察する。充放電サイクルによ る構造変化過程については、活物質の表層領 域において、充電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンが、放電時に TM 層へ戻らず、不可 逆な反応となり、Li 層中へ蓄積していく。こ の時、本来Liサイトである3bサイトはMn、 Niイオンに置換され、3aサイトのTMイオン、 6c サイトの O と交互に配列されると、 Cs-STEM で観測した MnO、NiO の NaCl 型へ 変化する過程を推定した。この構造変化過程 について、第一原理計算を用い、Mn イオン と Ni イオンが TM 層と Li 層それぞれに置換 された構造のポテンシャルエネルギーを比較 して検証を行なった。計算には、充放電状態 を表す充電状態 (SOC) と、活物質表面を模 擬するために酸素欠陥の有無を表す酸素欠陥 量の2つのパラメータを用いた。この酸素欠 陥については、Li-rich 正極は充電中に酸素を 脱離し、活物質表面に酸素欠陥を形成するこ とを多くの文献で報告されていることから[9, 10,15]、活物質表面を模擬するために酸素欠 陥量をパラメータとして用いた。つまり、活 物質組成を Li1.2- xNi0.13Co0.13Mn0.52O2-y として



Fig. 4. Cs-STEM images and Fast Fourier Transformation patterns of the active materials on (a) LR-0 and (b) LR-100.

表し、SOC = 0 と 100 にそれぞれ対応した *x* = 0, 0.9、酸素欠陥の有無に対応した *y* = 0, 0.17 の数値を採用した。ここで、充電時の Li-rich 正極活物質の表層を模擬した *x* = 0.9、 *y* = 0.17 に関して得られたポテンシャルエネルギ ーダイアグラムを Fig. 5 に示す。Ni イオンは、 Li 層に存在する構造のポテンシャルエネル



Fig. 5. Potential energy diagram of structures where Mn and Ni ions exist in the TM and Li layer in $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_{1.83}$.

ギーが TM 層に存在する構造のポテンシャル エネルギーよりも高く、放電時に TM 層に容 易に戻り得る。一方、Mn イオンは、Li 層に 存在する構造のポテンシャルエネルギーが TM 層に Mn イオンが存在する構造のポテン シャルエネルギーよりも低いため、Li層に留 まり蓄積される可能性を示している。この結 果は、平衡論的に充放電サイクル中に TM 層 とLi層間で不可逆的なTMイオンの移動を引 き起こすことを示している。ただし、酸素欠 陥のないバルクを模擬した構造 (y = 0)の場 合、TM 層の Mn および Ni イオンの両方のポ テンシャルエネルギーは、Li層の両イオンの ポテンシャルエネルギーを上回ることはなか った。したがって、不可逆的な TM の移動は、 酸素欠陥が存在する場所、つまり活物質表面 で起こりやすいと言える。ちなみにこの計算 例は、Li 層に移動した Mn イオンが放電中に TM 層に留まりやすい可能性を示した1つの ケースにすぎず、不可逆な Mn および Ni イオ ンのTM層とLi層間の移動は、SOC、酸素欠 陥量、電解質への溶解に伴う TM 組成の変化 など、他のパラメータ、条件に影響されると 推察されるため、さらなる検討が必要である。 これらの検討の中から、TM の移動の不可逆 性を抑止し、可逆的にできる条件を見つけ出 すことができれば、Li-rich 正極の劣化抑制の 指針となるであろう。

最後に、劣化構造と電気化学特性の関係につ いてさらに考察するために、100 サイクル後 のセルに対して 0.01 C 入出力の放電試験結果 を確認する (Fig.1 中に 0.01 C of LR-100 で示 す)。容量は 0.1 C での初期容量と同等であ るが、放電電位は低下している。0.01 Cの非 常に低い入出力における放電電位は、酸化還 元電位に近い擬似平衡電位を示すことから、 この放電電位低下は平衡電位の低下を表す。 一般に、NaCl 型の MnO および NiO 活物質は アノード材料として使用され、0-3.0 V vs. Li/Li⁺の電位範囲で lithiation/delithiation 反応 が起こる[16,17]。電位は活物質と電解質間の 界面に依存するため、充放電サイクルにより 劣化した Li-rich 正極の電位の低下は、Li-rich 正極活物質表面に形成された MnO および NiO に起因すると考えている。

まとめ

Li-rich 正極の充放電における TM イオンの 移動を伴った構造変化過程とその電気化学劣 化について、XDS と Cs-STEM による構造解 析、第一原理計算を用いて検討を行なった。 充放電サイクルによる構造変化過程として、 酸素欠陥のある活物質表層領域において、充 電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンは放 電時に不可逆的に TM 層へ戻らず、Li 層へ蓄 積することにより、NaCl 型の NiO、MnO の 生成が進行する過程を推定した。これら NaCl 型の NiO、MnO は、層状岩塩型の活物質と比 較して低電位で lithiation/delithiation 反応を示 す。したがって、充放電サイクルにより活物 質表面に生成した NiO、MnO が放電電位低下 を伴う電気化学劣化要因と考えている。

謝辞

これらの一部は、国立研究開発法人新エネ ルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の支援を受け実施された。

参考文献

- [1] W. Li et al.: Chem. Rev. 46, 3006 (2017).
- [2) D. Mohanty et al.: J. Power Sources, 229, 239 (2013).
- [3] T. Kim et al.: Mater. Des. 98, 231 (2016).
- [4] S. Muhammad et al.: Nano Energy, 21, 172 (2016).
- [5] K. A. Jarvis et al.: J. Mater. Chem. 22, 11550 (2012).
- [6] E. Lee et al.: Adv. Energy. Mater. 4, 1400498 (2014).
- [7] J. R. Croy et al.: J. Phys. Chem. C 117, 6525 (2013).
- [8] I. Takahashi et al.: J. Phys. Chem. C 120, 27109 (2016).
- [9] N. Yabuuchi et al.: J. Am. Chem. Soc. 133, 4404 (2011).
- [10] M. Gu et al.: ACS Nano 7, 760 (2013).
- [11] J. R. Croy et al.: Chem. Mater. 23, 5415 (2011).
- [12] T. Ohzuku et al.: J. Mater. Chem. 21, 10179 (2011).
- [13] C.-H. Kuo et al.: Chem. Commun. 51, 5951 (2015).
- [14] K. Kubobuchi et al.: J. Appl. Phys. 120, 142125 (2016).
- [15] A. Boulineau et al.: Chem. Mater. 24, 3558 (2012).
- [16] V. Aravindan et al.: J. Power Sources, 227, 284 (2013).
- [17] D.-S. Liu et al.: Electrochim Acta, 264, 292 (2018).

2017A5080, 2017B5080, 2018A5080

BL16XU

X 線回折による照明用 LED 実装時の応力評価(2) Stress evaluation of lighting LED by X-ray diffraction (2)

宮野 宗彦, 小林 裕, 後野 秀幸, 岡﨑 俊幸, 榊 篤史 Munehiko Miyano, Yutaka Kobayashi, Hideyuki Gono, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社 NICHIA Corporation

白色 LED (Light Emitting Diode) は、窒化物半導体結晶や蛍光体、樹脂等で構成されており、その 性能は、構成材の品質及び LED 実装による残留応力等に影響される。残留応力は非破壊で測定する 必要があり、窒化物半導体結晶が樹脂に埋もれているため、ラボの X 線回折装置では測定が難しい。 そこで放射光を利用し、*ω*スキャンマッピングによる応力評価を試みた。各実装段階の試料を測定し、 結晶面の反りと半値幅の分布が応力評価に有効である事を明らかにした。

キーワード:白色 LED,実装,応力評価,非破壊測定,X線回折測定

背景と研究目的

1990年代にⅢ族窒化物半導体を使用した青 色LEDが開発され、その後、青色LEDと蛍光 体を用いた白色LEDが開発された。白熱電球 や蛍光灯等の既存光源に対して高信頼・長寿 命、高発光効率、低発熱量、小型·軽量、耐 環境性等の利点があり、美術館の照明や植物 育成等、活用範囲は更なる広がりをみせてい る[1]。白色LEDはLEDチップ、蛍光体、樹脂 ケース、封止樹脂等によって構成されており、 その性能は、構成部材の品質以外の要因によ っても影響を受ける。一例として、LEDチッ プの実装方式そのものによる残留応力、実装 基板や接合材料との線膨張係数の差異に起因 する、熱的変化によって生じる応力が考えら れ、半導体結晶に歪や欠陥が生じる可能性が ある。これらの応力を定量的に評価すること は重要であるが、樹脂や蛍光体によってチッ プが被覆された状態であるため、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、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、結晶面の反 りや半値幅の分布から、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。ミラーを使用した条件で の角度分解能は約17秒である。入射ビームと して上流側の4象限スリットを縦0.05 mm、横 0.1 mmに設定した。検出器に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、 チップをフリップチップ実装し、蛍光体およ び樹脂で封入された一次実装品、一次実装品 を実装基板であるAINに実装した二次実装品、 二次実装品に過負荷試験を実施した過負荷試 験品を使用した。尚、過負荷試験後は半田の 剥離が確認されている。チップのサイズは1 mm角、一次実装のパッケージ樹脂のサイズ は2.5 mm角である(Fig. 1)。測定手法として、 (0008)Bragg反射のωスキャンマッピング測定 を実施した。各実装品のマッピングステップ は0.1 mmとした。PILATUS画像の数値化は画

像解析ソフトImageJ[2]を用いた。



Fig. 1. Cross-sectional view of mounted samples.

マッピング範囲でのピークトップ値の平 均を基準とし、ピークトップのシフト量Δωを 求めた。ピークトップのシフト量から結晶面 の可視化を実施し[3]、(1)式を用いて曲率半径 *Rx*を算出した[4]。

$$\frac{1}{Rx} = \frac{\Delta \omega_x}{\Delta X}.$$
 (1)

結果および考察

Fig. 2に各実装品のGaN(0008)Bragg反射のピ ークトップのシフト量Δωを示す。全試料で、 試料位置Xが負の領域ではシフト量は正、X が正の領域ではシフト量は負であり、Fig. 3 に示すシフト量 $\Delta \omega$ と Bragg 面の関係から、X 方向の両端が上方向に反っていると考えられ る。シフト量は二次実装品が最も大きく、過 負荷試験品のシフト量は二次実装品より小さ い。直交方向(Y 方向)も同様に検証し、両 端が上方向に反っていることを確認した。

入射方向及び直交方向のピークトップシ フト量から可視化した結晶面を Fig. 4、曲率 半径を Table 1 に示す。曲率半径の符号は、試 料中央を基準とした反りの方向を示しており、 本件の条件では、正の値では下方向の反り、 負の値では上方向の反りとなる。各実装試料 の結晶面は X 方向及び Y 方向の両端が上方向 に反っており、曲率半径の符号と一致してい る。また、反りの大きさも、曲率半径の逆数 と傾向が一致している。可視化した結晶面は 定性的であるため、定量的な反りの評価は曲 率半径が適していると考えられる。

GaN(0008)Bragg 反射の半値幅を X 方向に 対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。エ ラーバーは Y 方向の標準偏差を使用した。試 料両端の半値幅はサンプル間差が小さく、反 りによる応力緩和[5]や配向性向上の効果が



Fig. 2. Peak top shifts obtained by (0008) X-ray rocking curve: (a)First mounted sample, (b)Secondary mounted sample, (c)Secondary mounted sample with overload test, respectively.



Fig. 3. Schematic views of the relationship between incident angle and Bragg plane.



Fig. 4. Visualized crystal planes of GaN (0008): (a) First mounted sample, (b) Secondary mounted sample, (c) Secondary mounted sample with overload test, respectively.

Table 1. Curvature radii calculated from(0008) X-ray rocking curve.

	Rx:入射方向		 Ry:直交方向	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
	m	-	m	-
一次実装	-0.70	0.23	-0.94	0.65
二次実装	-0.19	0.06	-0.33	0.11
過負荷試験後	-0.41	0.17	-0.48	0.39

推察される。一方、試料中央部は変化が大き く、二次実装品で最大となり、過負荷試験後 は一次実装品と同等の値となる。結晶面の反 りと同様に、半値幅からも二次実装品の歪み が最大である事が分かり、過負荷試験後の結 果から、半田剥離による応力緩和の検出に成 功したと考えられる。また、半値幅の値は、 過負荷試験による窒化物半導体の劣化が小さ いことを示唆している。



Fig. 5. FWHM of (0008) X-ray rocking curves as a function of sample positions.

以上の結果から結晶面の反り及び半値幅は、 応力評価の指標として使用可能であり、製品 に近い実装品の応力評価に成功したと考えら れる。結晶面の可視化により、反りの状態が 容易に判別可能となり、曲率半径を用いて数 値化することに成功した。また、結晶面の反 りと半値幅では変化量の大きい場所が相補的 になっており、複数の項目で判断する事が重 要である。本手法を使用し、歪みが少ない実 装条件を検討することは、信頼性の高い製品 の開発に有用であると考えられる。

今後の課題

パッケージ形態や実装方法の異なる試料を 測定し、製品の特性と応力の対応について検 討する。その後、加熱や通電時の挙動につい ても検討する予定である。

参考文献

- [1] LED 照明推進協議会: *LED 照明信頼性ハン* ドブック (日刊工業新聞社, 38, 2008).
- [2] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri: Nature Methods 9, 671 (2012).
- [3]宮野 宗彦:サンビーム年報・成果集 8, 66 (2018).
- [4]野村健二:第7回サンビーム研究発表会報 告書,77 (2007).
- [5]田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明: *残留応力* のX線評価 (養賢堂, 218, 2006).

2017B5380, 2018A5380, 2018B5380

BL16B2

偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) Visualization of Indium Coordination in InGaN Crystal Using Polarization XAFS and FEFF Method (3)

小林 裕, 宮野 宗彦, 吉成 篤史, 榊 篤史 Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, Atsushi Yoshinari, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社 NICHIA Corporation

InGaN 系発光デバイスは、転位密度が他材料と比較して高いにもかかわらず、高い量子効率が得られる。その理由として、In の凝集が関係すると考えられており、発光特性向上には InGaN 結晶内の In 組成の揺らぎと量子効率の相関の解明が必要不可欠となっている。そこで我々は、In 組成の異なる 二種類の InGaN について、BL16B2 にて In-K 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)を測定し、FEFF を用いて、InGaN 結晶内の In 分布の可視化を行った。また、可視化の過程で得られたモデル群から、 系の安定性、In の凝集の程度の数値指標を抽出し、試料間での比較を試みた。

キーワード: 窒化物半導体, 偏光 XAFS, FEFF, LED

背景と研究目的

Ⅲ-V族窒化物 InGaN を発光層とする Light Emitting Diode (LED) デバイスは、2009 年以 降高輝度化の技術開発の進展が目覚ましく、 蛍光灯器具、白熱電球はもとより、ハロゲン 電球や小型高輝度放電ランプとも置き換わり、 世界に広く普及している。特に近年の省エネ 志向、市場価格の低価格化にともない、各メ ーカーのコストダウン競争、技術開発競争は 激しさを増している。

InGaN 系 LED の発光層に用いられる InGaN 結晶は、高い結晶性が必要とされるが、基板 であるサファイアとの格子不整合により転位 密度が高く(約 10⁸ cm⁻²)、発光効率は低いと されていた。しかし、InGaN 結晶を用いた発 光デバイスは転位密度が高いにもかかわらず 高い量子効率が得られる。その要因として、結晶中の In の凝集が関係していると考えら れている[1]。

InGaN系LEDのさらなる市場拡大には技術 開発による性能向上が求められるため、Inの 凝集による組成揺らぎと、量子効率の相関の 把握は急務である。 そこで我々は、偏光 XAFS 測定により InGaN 結晶の局所構造の取得に取り組んでい る。偏光 XAFS は偏光した X 線を高い結晶性 を有する材料に入射した時、X 線の吸収確率 が結合方向と偏光ベクトルのなす角 θ の関数 となることを利用した測定法であり、有効配 位数 N^* の偏光依存性は(1)式で定義される。

 $N^* = 3\Sigma \cos^2 \theta_i. \tag{1}$

したがって、結晶に対して様々な角度で X 線 を入射し、偏光依存性を測定することで、In 原子周囲の異方的な局所構造の取得が可能で ある。

また、我々は偏光 XAFS と多重散乱計算コ ード FEFF を組み合わせて、XAFS スペクト ルシミュレーションを行い、結晶内の In 分布 を可視化する手法を報告している[2,3]。

本課題では、In 組成の異なる二種類の InGaN について、三偏光方向から偏光 XAFS 測定を行い、局所構造を取得した。得られた 結果から結晶内の In 分布の可視化を行うと ともに、可視化の過程で得られたモデル群か ら系の安定性、In の凝集の程度の数値指標を 抽出し、試料間での比較を試みた。
実験

偏光 XAFS 実験は、BL16B2 の XAFS 装置 を用い、以下の要領で測定を行った。

試料は、サファイア基板上に成膜された二 種類の In_xGa_{1-x}N/GaN(三周期成長、それぞれ の In 組成は X 線回折測定より x=0.13、0.23 と決定)を用いた。単色器結晶面は Si(111) を用いた。測定時、試料に入射する X 線の偏 光方向が E//[1-100] (m 面直交かつ c 面平行偏 光)、E//[11-20](m面平行かつc面平行偏光)、 E//[0001] (m 面平行かつ c 面垂直偏光) とな るよう試料を配置した(Fig. 1)。In-K吸収端 の蛍光 X 線を 19 素子半導体検出器により検 出し、偏光 XAFS 測定を実施した。測定中は、 回折光の混入を避けるため、試料を揺動した。 質の高い実測データを取得するため、測定は 複数回実施し、実測データを足し合わせたも のを解析に用いた。実測データの解析には REX2000 (Rigaku) を用いた。



Fig. 1. Direction of the incident polarization.

InGaN 結晶中の In 分布可視化手法

結晶中の In 分布の可視化の流れを Fig. 2 に 示した。①:GaN 結晶の Ga 原子に対する第 二近接原子(12 原子)それぞれについて、各 偏光方向の有効配位数を算出した。②:実際 の発光層膜厚に相当する 249 原子の InGaN 結 晶モデル内に無作為に In 原子を配置し、①か ら計算した有効配位数と、実測データの解析 値が近いモデルを抽出した。③:この状態で は、実測データを解析して得られた配位数し かモデルに反映されておらず、実測データに フィッティングさせるには原子間距離情報の 反映が必要になる。計算の簡略化のため、組 み上げた 249 原子モデルを、モデル内各 In 原 子に対して第二近接原子までの 27 原子モデ ルに分解し、実測データを解析して得られた 各原子間距離(In-N、In-In、In-Ga)が、27 原子モデルの各偏光方向の原子間距離と合致 するよう、原子位置を移動させ、原子間距離 をモデルに反映した。④:③で原子間距離を 反映させた 27 原子モデルに対し、FEFF でス ペクトルシミュレーションを実施し、平均ス ペクトルと実測データの比較を行い、組み上 げた InGaN 結晶モデルの妥当性を判断した。



Fig. 2. Scheme of InGaN crystal visualization.

結果および考察

二種類の In 組成の In_xGa_{1-x}N について、 EXAFS 干渉関数を Fourier 変換して得られた 動径構造関数と、解析により得られた In-In 配位数を Fig. 3 に示す。Fourier 変換に用いた EXAFS 干渉関数の範囲は $k = 27.5 \sim 129 \text{ nm}^{-1}$ とした。動径構造関数の第二近接ピークは、 In組成が大きくなるほど強度が減少していた。 また、同じ組成でも第二近接ピークの強度に は偏光依存性が見られた。

解析により得られた In-In 配位数は、XRD から算出した In 組成から想定される値より 大きい値が得られ、その傾向は E//[0001]偏光 でより顕著であった。この結果は、InGaN 結 晶内では In の凝集が起こっており、特に成長 方向で凝集の程度がより重いことを示唆して いる。



Fig. 3. (a) Radial structure function curves of $In_xGa_{1-x}N$ measured by polarization-dependent XAFS (b) values of In-In coordination numbers.

偏光 XAFS の解析結果をもとに、InGaN 結晶内の In 分布の可視化を実施した結果を Fig.4 に示す。



Fig. 4. Result of visualization of indium coordination in $In_xGa_{1-x}N$ crystal model on sapphire substrate.

解析結果を反映し、In は無秩序に四散して いるのではなく、成長方向に連なっているよ うに見える。ただ、見た目では主観的な判断 しかできず、試料間の比較が難しい。そこで、 可視化の過程で得られたモデル群から結晶モ デルの安定性、凝集の程度の数値化を試みた。 その結果を Table 1 に示す。

Fig. 2の②の過程で得られた InGaN 結晶モ デルの配位数と、実測データの解析値との差 を収束値として、モデル群での収束値の最頻 値を安定性の指標とした。最頻値の値が大き いほど、解析値を与える In 配置は生成しにく く、構造が不安定であると判断できる。また、 モデル内の各 In の原点からの平均距離の範 囲は、In が取りうる配置の可能性となる。範 囲が広いほど、In が原点に集まった状態とモ デル内で四散した状態の差が大きく、In の凝 集が緩やかであると考えられる。これらの数 値指標より、異なる試料間での安定性、凝集 の程度が比較可能と考えられ、今回の二試料 の結果から、試料の In 組成が大きくなると、 結晶の安定性が低下し、凝集の程度が重くな ると判断できる。

Table 1. Numerical indicators obtained from simulation.

	In _{0.13} Ga _{0.87} N	In _{0.23} Ga _{0.77} N
収束値の最頻値	0.103	0.136
平均距離の範囲	3.97	1.52

まとめと今後の課題

本課題では、組成の異なる二種類の InGaN 試料について、偏光 XAFS を測定した。解析 結果より、結晶内での In の凝集が示唆された。 得られた解析結果より、結晶内での In の分布 可視化を行い、得られたモデル群から抽出し た数値指標により、In組成が大きくなるほど、 結晶の安定性が低下し、In の凝集の程度が重 くなると判断できた。

今後は、種々の試料について、In の配位環 境と量子効率を紐づけ、相関の把握の一助と し、高性能な製品の開発へ活用していきたい と考えている。

- [1] H. Jeong, et al: Sci. Rep. 5, 9373 (2015).
- [2] 吉成篤史ほか: サンビーム年報・成果集 5, 67 (2015).
- [3] 吉成篤史ほか: サンビーム年報・成果集 6, 88 (2016).

2018A5060, 2018B5060, 2018B5061

BL16XU

硬 X 線光電子分光法を用いた ワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンドアライメント解析 Band Alignment Analysis of Wide-Bandgap Semiconductor Heterointerface by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

吉木 昌彦, 藤井 景子, 木村 重哉 Masahiko Yoshiki, Keiko Fujii, Shigeya Kimura

株式会社東芝

Toshiba Corporation

ワイドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術を確立するため、硬X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて AIN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメントを解析した。参照試 料向けに厚膜化が困難な材料に対し、積層試料そのものをX線全反射条件で測定して参照スペクトル を得る方法を検討した。また、ワイドギャップ半導体積層構造で懸念される試料帯電に対し、光電子 スペクトルのX線強度依存を測定してバンドアライメント解析への影響を検討した。

キーワード: HAXPES, ワイドギャップ半導体, バンドアライメント, 試料帯電

背景と研究目的

AIN系半導体は6 eV以上のバンドギャップ を持つワイドバンドギャップ半導体材料で、 AIN/SiC ヘテロ接合を用いたパワーデバイス や熱電子デバイスなど幅広い応用が期待され ており、その実現には半導体積層構造におけ るバンドアライメントの解析、制御を含むバ ンドエンジニアリングが不可欠である。特に AlN 系半導体と SiC は六方晶でいずれも2種 類の極性面を持ち、これらのヘテロ界面にお けるバンドアライメントは組成やドーパント だけでなく成膜条件や界面処理によっても変 化するため、埋もれた界面の化学結合状態と バンドアライメントを同時に解析できる硬 X 線光電子分光法(HAXPES)が有効である[1]。 AIN/SiC 界面のバンドアライメント解析につ いては X 線光電子分光法 (XPS) による報告 があるが[2]、検出深さが数 nm の XPS では上 部層を実際のデバイス構造に比べて薄くする 必要があり、数 10 nm の検出深さを持つ HAXPESの方がデバイスに近い構造の試料を 解析できる。一方で、化合物半導体のエピタ キシャル膜では膜厚の増加にともなって結晶 性や組成が乱れやすく、HAXPES 向けに十分

な厚さの参照試料を作製できないケースが考 えられる。また AIN、SiC とも高抵抗のため、 HAXPES 測定時に試料帯電によって光電子ピ ークがシフトし、正確なバンドアライメント が得られない可能性もある。

本研究では、ワイドバンドギャップ半導体 デバイスの開発に必要なバンドアライメント 解析技術を確立するため、HAXPES による AIN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメント解 析を行い、X線全反射を利用した積層試料に よる参照スペクトルの取得および半導体積層 構造における試料帯電の影響を検討した。

実験

AlN/SiC積層試料は、n-6H-SiC(0001)基板の Si面上にSi添加AlNをMOCVD法でエピタキ シャル成長させたもので、AlN膜厚は30 nm、 Si濃度は3×10¹⁸ cm⁻³ とした。この試料はX線 全反射条件で測定することでAlNの参照試料 としても用いた。一方、SiCの参照試料には n-6H-SiC(0001)基板を用いた。

HAXPES測定にはBL16XUのサンビーム HAXPES装置を用いた[3]。測定条件は励起エ ネルギーが7947.55 eV、パスエネルギーが200



Fig. 1. HAXPES spectra for AlN/SiC acquired with normal (0.7°) and x-ray total reflection (0.2°) condition. The energy adjusted with C1s as 285.4 eV and the peak intensity normalized by N1s area.

eV、スリットがcurved 0.5 mmで、全エネルギ 一分解能は約0.25 eVである。また、X線視射 角 θ は通常条件で0.7°、X線全反射条件で0.2° とし、光電子検出角はそれぞれ89.3°と89.8° である。8 keVのX線に対する全反射臨界角の 理論計算値はSiCが0.263°、AlNが0.260°で、 θ =0.2°ではAlN/SiCのAlN表面で全反射が生 じると期待される。なお、試料帯電の評価の ため、AlフィルタのアッテネータでX線強度 を調整するとともに、約3.6 mm×0.04 mmの ライン状の分析領域を電子分光器の位置分解 モードにより18分割で同時測定した。

結果および考察

Fig. 1 に通常条件および X 線全反射条件で 測定した AIN/SiC のスペクトルを示す。各ス ペクトルは N1s ピーク面積で規格化してあり、 Al1s ピーク強度の違いは、X 線全反射条件に おける検出深さが通常条件における N1s 光電 子の検出深さよりも小さいことを示している。 通常条件では 30 nm の AIN に埋もれた SiC か らのSilsおよびClsピークを検出できること、 また全反射条件ではこれらのピークは検出さ れず、AINの参照試料として利用できること が分かる。この方法ではエピタキシャル膜の 厚膜化が不要で、対象となる積層試料の膜そ のものを参照試料とするためバンドアライメ ント解析の信頼性を向上できる。さらに化合 物半導体で組成依存を解析する場合に、各組 成ごとの参照試料作製を不要にできる。

次に試料帯電の影響評価のために測定した AlN/SiCにおける Alls および Sils スペクトル のX線強度依存を Fig. 2に示す。それぞれ Sils ピーク位置を基準にエネルギー補正し、各ピ ーク面積で規格化したもので、SiC の Sils ピ ークは形状が一定であるのに対し、AlN の Alls ピークはX線強度が大きいほどピーク幅 が広く、Sils に対するピーク位置も変化して いる。Fig. 3 に HAXPES 分析領域の概略図、 分割領域 (スライス) ごとの Alls ピーク面積 および X線強度 100%で測定した Alls スペク トルを示す。Alls ピーク面積は X線強度を反



Fig. 2. X-ray intensity dependence of Alls and Sils spectra for AlN/SiC. The energy adjusted with Sils as 1841.8 eV and the peak intensity normalized by each peak area.

映しており、中央から両端に向かって減少す るX線の強度むらがあることが分かる。また 各スライスのAllsスペクトルを比較すると、 X線が強い中央付近でピーク位置が高エネル ギー側にシフトしており、分析領域内で最大 0.1 eV程度の変動が見られる。このようにX 線強度むらによって面内の不均一帯電が生じ ており、X線が強いほどピーク位置の変動が 増大するため、積分スペクトルのAllsピーク 幅が広がると考えられる。一方、Silsピーク 形状は変化しないことから、AlN 層と SiC 基 板間で深さ方向の不均一帯電も生じており、 AlN/SiC 界面もしくは AlN 膜中に生成する正 電荷がその原因と推定される。

Table 1 に参照試料から求めた内殻ピーク と価電子帯上端のエネルギー間隔∆E を、 Table 2 に積層試料から得た内殻ピークの位

置およびAE から求めた AIN/SiC ヘテロ界面 の価電子帯オフセットAEv を示す。X 線強度 による*∆Ev*の変動幅は 0.07 eV と小さいが、 AlN、SiC それぞれの内殻ピーク位置や Evの 変動は 0.18~0.29 eV と大きい。Fig. 4 は Alls とSilsのピーク位置およびAEvのX線強度に よる相対変化で、AllsとSilsでシフト量が一 致しておらず、AIN と SiN で帯電シフトが異 なる、すなわち深さ方向の不均一帯電が生じ ていることが分かる。この Alls と Sils の変 化の差分が、本来一定であるはずのAEv の変 化分として現れており、真の△EvはX線強度 8%における 1.91 eV 以下と推定される。Fig. 5 に得られた AIN/SiC ヘテロ界面のバンドアラ イメントを示す。ただし、AIN と SiC のバン ドギャップはそれぞれ 6.2 eV、3.3 eV とし、 試料帯電の原因となる正電荷はヘテロ界面に



Fig. 3. (a) Schematic of HAXPES analysis area. (b) Alls peak-area profile reflected nonuniformity of x-ray intensity. (c) Position dependence of Alls spectra for AlN/SiC with 100% of x-ray intensity.

Reference Sample	Alls	Si1s	Ev	$\Delta E(Alls-Ev)$	$\Delta E(\text{Sils-Ev})$
AlN/SiC ($\theta = 0.2^{\circ}$)	1562.31 eV	-	5.26 eV	1557.05 eV	-
SiC	-	1842.16 eV	3.62 eV	-	1838.54 eV

Table 1. Energy difference between core peaks and valence-band maximum for reference samples.

Table 2. X-ray intensity dependence of peak positions, Ev and ΔEv for AlN/SiC.

X-ray intensity	A11 <i>s</i>	Sils	Ev_{AIN}	$Ev_{\rm SiC}$	$\Delta E v$
100%	1562.54 eV	1842.03 eV	5.49 eV	3.49 eV	1.97 eV
53%	1562.45 eV	1841.96 eV	5.40 eV	3.42 eV	1.98 eV
8%	1562.27 eV	1841.85 eV	5.22 eV	3.31 eV	1.91 eV

蓄積していると仮定した。バンドアライメン ト解析に影響を与える深さ方向の不均一帯電 を抑制する方法として、裏面電極や薄い表面 電極の形成が考えられるが、ヘテロ界面の欠 陥準位に起因する電荷蓄積に対しては効果が 薄い可能性が高い。X線強度をさらに小さく したり間欠照射を行うなど、測定条件による 帯電抑制も検討が必要である。

まとめと今後

ワイドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術を確立する ため、HAXPESを用いてAIN/SiCへテロ界面 のバンドアライメント解析を行った。エピタ キシャル膜など厚膜化が困難な材料に対し、 積層試料そのものをX線全反射条件で測定し、 参照試料として利用できることを示した。ま た、試料帯電の影響を評価するためX線強度 依存や位置分解測定を行い、X線強度むらに 起因する面内の不均一帯電とへテロ界面の正 電荷による深さ方向の不均一帯電が生じるこ とを確認した。後者はバンドアライメント解 析の精度に影響するため、今後、表面および 裏面電極による低抵抗化やX線照射条件によ る帯電抑制を検討する。

参考文献

- [1] 吉木 昌彦 他:放射光 22 (1), 20 (2009).
- [2] J. Choi, R. Puthenkovilakam and J. P. Chang: Appl. Phys. Lett. 86, 192101 (2005).
- [3] 吉木 昌彦:サンビーム年報・成果集 4,14 (2014).



Fig. 4. X-ray intensity dependence of Alls, Sils peak positions and ΔEv for AlN/SiC.



Fig. 5. Band diagram of AlN/SiC heterojunction.

2015A1982, 2015A5350, 2015B1570 2016A1551, 2016A5350, 2018A1596, 2018A1738, 2018A5350, 2018B1593, 2018B5350, BL14B2, BL16B2, BL19B2,

市販リチウムイオン電池の正負極における容量評価 Capacity estimation of positive and negative electrodes in commercial lithium-ion batteries

小林 剛¹, 大野 泰孝², 野口 真一², 山本 融¹ Takeshi Kobayashi¹, Yasutaka Ohno², Shin-ichi Noguchi¹, Tohru Yamamoto¹

1電力中央研究所,2電力テクノシステムズ

¹Central Research Institute of Electric Power Industry, ²Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

市販リチウムイオン電池の正負極を SPring-8 の高輝度・高エネルギーの X 線を用いた各種分析によ り非破壊で特定した。市販電池の厚み方向で全ての正負極を網羅できるように、X 線を電池に対して 透過させて得た X 線回折(XRD)測定から回折情報と電池容量との相関を得た。この相関に対して 劣化電池の放電前後の回折情報を適用して、劣化電池の正負極の運用範囲を調べた。その結果劣化電 池の正負極において利用できるリチウム量の減少が電池劣化の主因子であることを明らかにした。

キーワード: 蛍光 X 線分析, X 線吸収微細構造測定, X 線回折測定

背景と研究目的

リチウムイオン電池は、モバイル機器、車 載用電源、電力貯蔵用電池などの幅広い分野 で利用されている。そのなかで10年間を超え る長期間の使用が想定される電力貯蔵の場合、 劣化した電池の交換をすぐに実施することは できないため、長期間にわたる電池寿命の予 測が必要となる。そのため電池の劣化機構に 基づく寿命予測が求められる。しかし電池の 運転条件や材料の組み合わせにより、その劣 化機構は異なるため、電池の種類や使用状況 に応じた劣化分析・解析を行う必要がある。

劣化機構を調べるのに劣化電池を解体し て取り出した材料に対して、詳細な分析がよ く行われている。しかし、一度解体すると、 再度その電池は利用できなくなるため、解体 せずに非破壊分析で劣化挙動を評価できるこ とが望ましい。そこで SPring-8のX線を用い、 市販リチウムイオン電池の正負極活物質の同 定ならびに劣化挙動の定量的な解析を実施し、 非破壊で劣化挙動を評価することを研究目的 とした。

実験

蛍光X線(XRF)分析をBL16B2にてX線エネルギー8.5 keVおよび13.0 keVにより、ゲルマニウム型19素子半導体検出器を用いて実施した。また複数の電池電圧において、MnおよびNiのX線吸収微細構造(XAFS)測定をBL14B2にて蛍光法により実施した。さらに電池のXRD測定をX線エネルギー37.7 keVによりBL19B2にて実施した。Fig. 1に装置構成を示す[1]。



Fig. 1. Configuration diagram of XRF, XAFS, and XRD measurements.

定格容量3.6 Ahの10時間率である0.36 Aの 定電流にて、電圧範囲2.7-4.2 Vで充放電試験 を行った。ここで、n時間率とは、定格容量を n時間で充放電するのに必要な電流を示す。充 放電間の休止時間は10分とした。充放電試験 の結果、電池容量は3.8 Ahであった。

短期間で容量低下した劣化電池を得るための加速劣化試験として、45°C、3.6 A(1時間率)で充放電を繰り返した。本電池系では、45°Cで充放電試験した電池の劣化機構は、25°Cの劣化機構と同一であると仮定している[2]。単電池を45°Cの恒温槽中で6時間以上静置した後、1時間率で電圧範囲2.7-4.2 Vで充放電を700回繰り返した。充放電間の休止時間は10分とした。充電と放電の組み合わせを一回と数えた。加速劣化試験後に、その電池を25°Cの環境下に6時間以上静置した後に10時間率で充放電した。加速劣化試験前の電池を未劣化電池、試験後の電池を劣化電池とする。

結果および考察

Fig. 2 に X 線エネルギー(a)13.0 keV および (b)8.5 keV で測定した XRF 分析スペクトルを 示す。13.0 keV で測定した場合、電池に含ま れていることが想定される 3d 金属である Cu、 Ni、Co、Fe、MnのKa線を確認できた。しか し、特に CuKα線が他の元素に比べ大きい強 度を有していたため、NiKa線が CuKa線のピ ーク裾と重畳し定量的な解析が困難であった。 そこで CuKa線を励起しない X 線エネルギー 8.5 keV にて再度 XRF 分析を実施した。8.5 keVの散乱線が確認されたものの、CuKα線な らびに CuKβ線は検出されなかった。その結 果 13.0 keV に比べ Ni、Co、Fe、Mn の Ka線 が良好な S/N で得られた。外装材のみのブラ ンク測定により FeKα線が検出されたため、 Ni、Co、Mn を含む電極活物質が電池内に含 有していると想定された。

電極活物質に含有している元素の吸収端は、 電池電圧に依存してシフトすることから、複 数の電池電圧における Ni および Mn の XAFS 測定を行った。満充電状態 4.16 V または 4.17 V にて測定した Ni および Mn の XAFS スペク トルを Fig. 3(a)、Fig. 3(b)に示す。蛍光法によ り吸収端シフトを見積もるのに十分な S/N 比 のスペクトルが得られた。そこで、他の電池 電圧にて同様に XAFS 測定を実施し、μt=0.5 のエネルギーを電池電圧に対してプロットし た。その結果を Fig. 3(c)に示す。Ni および Mn の吸収端は電池電圧に対して依存したこ とから、これらの元素は電極活物質に含有さ れていることがわかった。

次に X 線エネルギー37.7 keV にて X 線が電 池を透過する構成にて XRD 測定を行った。 完全放電した未劣化電池の XRD 図形を Fig. 4 に示す。得られた XRD 図形を同定した化合 物の XRD 図形もあわせて Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)の回折ピークは、データベースの黒鉛 002 の回折ピーク幅よりも広いものの、そのピー



Fig. 2. XRF spectra measured by X-ray of 13.0 keV and 8.5 keV.

ク角度から黒鉛 002 と同定した[3]。ピーク幅 が広い理由として、厚みがある試料を透過さ せて XRD 図形を得ているからである。また、 Fig. 2 の XRF 測定の結果から、Ni、Co、Mn



Fig. 3. (a)Ni, (b)Mn k-edge spectra of batteries at full charge voltage, and (c) energy positions of their elements k-edge versus battery voltages.

が電池内部に存在すること、Fig. 3 の XAFS 測定結果からNiとMnが電極活物質内に含有 されていることとあわせて、Fig. 4(b)の回折 ピークは、スピネル酸化物 LiMn₂O₄(LMO)[4] と層状酸化物 LiNi_xCo_yAl₂O₂(LNC)[5]、金属 Al[6]と同定した。

次に単電池を 4.2 V まで充電した満充電状 態から連続的に 10 時間率で放電しながら、2 時間ごとに XRD 測定を実施した。ここで、 満充電状態を SOD (state of discharge) 0%、完 全放電を SOD100%とする。例えば、満充電 状態から 10 時間率で 4 時間放電すると、 SOD40%となる。SOD20%ごとの X 線回折図 形および放電曲線を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a)



Fig. 4. XRD patterns of fully discharged battery at angle ranges of (a) 5.0° - 5.8° , (b) 7.2° - 8.5° .

および Fig. 5(b)はオペランド XRD 図形、Fig. 5(c)は放電曲線を示している。Fig. 5(a)、(b) の最下部の XRD 図形が、満充電の電池状態 に対応する。SOD20%ごとに XRD 測定を実施 し、得られた XRD 図形を時系列(SOD20%)ご とに上方向にオフセットして矢印で示した。

Fig. 5(a)での放電開始から SOD20%まで、 5.0°近辺には二つのピーク(ピーク 1 とピー ク 2)が観測された。SOD40%からピーク 2 のみが観察され、SOD60%まで同じ角度で観 察された。SOD80%では、ピーク 2 の角度が 高角度側へシフトし、SOD100%でさらに高角 度側へシフトした。SOD100%のピークは黒鉛 と特定した。それ以外では、リチウムが黒鉛 の層間に挿入した化合物とした。

次に Fig. 5(b)の正極の計測では、8.0°前後の 角度に、LMO の回折ピーク 311、LNC の複数 の回折ピークを確認した。低い角度から LNC のピーク 101、Al のピーク 111 と同定した。 Alの111に由来するピークは、角度およびピ ーク形状は放電容量に依存せず一定であった。 満充電状態からの放電により LMO の 311、 LNC の101 のピークは低角度側にシフトした。 正極内のリチウム含有量とピーク角度は SOD に対して連続的に変化した。

SOD に対して連続的に変化する LMO と LNC のピーク角度の関係が、電池の劣化状態 によらず成り立つことを前提として、劣化電 池の XRD 測定を同様に実施した。LMO の結 晶系は岩塩型であり、回折ピーク 311 から LMO の格子定数 *a* を算出した。LMO の格子 定数を Fig. 6 に示す。放電前後の格子定数を このグラフに適用して、放電前後の SOD を見 積もり、その差分を LMO の利用量と定めた。

劣化電池の LMO の格子定数 a(放電前では 0.807 nm、放電後では 0.821 nm)を Fig. 6 に矢 印で示した。放電前では 4%、放電後では 76% の SOD であった。これらの値から、劣化電池



Fig. 5. Operand XRD patterns of battery during discharge process (a), (b). Diffraction peaks of Li-containing graphite indicate in (a), and diffraction peaks of LMO, LNC, Al indicate in (b). (c) Capacity curve (vertical axis) versus voltage (horizontal axis).

における LMO の利用量は 72%と求まった。 LNC および負極の利用量を、ピーク角度・ピ ーク面積比から LMO と同様に見積もった。

電池の容量試験の結果、劣化電池の容量維持 率は76%であった。これに対して本手法で見積 もった負極の利用量は78%であり、電池の容量 維持率と近い値となった。一方LMOおよびLNC の利用量はそれぞれ72%、88%となり、電池の 容量維持率とは異なった。しかし対象電池は、 LMOとLNCで構成された混合正極であるため、 以下のように混合正極の利用量を見積もった。 正極容量をLMO=100mAh/g、LNC=170mAh/g [7]と仮定し、XRF分析結果により得られた重量 比LMO:LNC=70:30として、これらの活物質



Fig. 6. SOD value versus lattice parameter a of LMO in non-degraded battery. A change in relative discharge capacity was obtained from the lattice parameters of LMO applied in the relationship between SOD value and the lattice parameter before and after discharge process.

Table 1. SOD values before and after discharge process, utilization capacity of positive and negative electrode materials, and capacity retention of degraded battery.

江海西	SOL) /%	利用量	容量維	
	活彻貝	放電前	放電後	/%	持率/%
電池	-	-	-	-	76
負極	黒鉛	16	94	78	-
	LMO	4	76	72	-
正極	LNC	8	96	88	-
	混合正極	-	-	79	-

の容量が単独電極および混合電極においても同 じ前提で LMO と LNC の利用量を用いて、劣化 電池における混合正極の利用量を見積もった。 その結果劣化電池における混合正極の利用量は 79%と求められた。これらの計算で見積もられた 結果を Table 1 にまとめる。

今回の劣化電池では、負極および混合正極の 利用量は、ほぼ同一の値になり、両電極ともに 電池容量に相当する、つまり正負極間を移動す るリチウム量に規制されている可能性を示した。 類似の正負極活物質を用いた劣化電池の解体分 析により明らかになっている劣化の主因子は、 正負極間でのリチウムの失活と報告されている [8]。そのため、本手法で得られた解析結果は、 過去の解体分析結果[8]と同様な傾向で一致し、 本手法の解析結果が妥当であると考えられる。 そのため本測定手法が、厚み方向で電池全体の 正負極を評価できることがわかった。

今後の課題

今後複数の劣化状態の電池を用いて、本手法 の適用範囲を検証する予定である。

参考文献

- [1] 小林剛、電力中央研究所 研究報告書、 Q18008、 (2018).
- [2] Y. Mita, *et al.*: Electrochemistry, 78, 384, (2010).
- [3] J. Fayos: J. Solid State Chem. 148, 278, (1999).
- [4] J. Akimoto, *et al.*: J. Crystal Growth, **229**, 405, (2001).
- [5] M. Guilmard, *et al.*: Solid State Ionics, 160, 39, 2003.
- [6] M. E. Straumanis: J. Appl. Phys. 30, 1965, (1959).
- [7] H. Y. Tran, *et al.*: J. Electrochem. Soc. 158, A556, (2011).

[8] 小林剛、庄野久実、小林陽、宮代一、三田裕一、電力中央研究所研究報告書、 Q10026、2011. 2016A5050, 2016B5050, 2017A5050

BL16XU

X 線回折によるガスタービン用 Ni 基超合金の塑性変形分布の評価 Plastic deformation distribution measurement of Ni-base superalloy for gas turbine blade using X-Ray Diffraction

向井 康博, 林 利彦, 出口 博史 Yasuhiro Mukai, Toshihiko Hayashi, Hiroshi Deguchi

関西電力株式会社 The Kansai Electric Power Company

ガスタービン動翼用 Ni 基超合金に 4 点曲げ試験により機械的に塑性変形分布を与えたサンプルに 対して、SPring-8 放射光を用いた X 線回折測定を行い、回折 X 線の幅広がりから塑性変形分布を評価 した。その結果、4 点曲げ試験により高い荷重が作用し、引張と圧縮の塑性変形を受けた領域ほど、 回折 X 線のピーク幅は広がる傾向を示した。本測定から、塑性変形分布を回折 X 線のピーク幅測定 から評価できる可能性が示唆された。

キーワード:ガスタービン,塑性変形,X線回折

背景と研究目的

ガスタービン動翼は供用中に 1500°C を超 える高温の燃焼ガスに晒されるため、高温強 度に優れた Ni 基超合金鋳造材が使用されて いる。ガスタービン動翼では遠心力に加え、 内部冷却を施しているため翼内外の温度差に 起因する熱応力を受ける。このため、起動・ 運転・停止間で複雑な温度・応力履歴を受け、 局所的にクリープ損傷や疲労損傷を受ける場 合がある。ガスタービン動翼に生じる非弾性 変形分布を測定する手法があれば、動翼の損 傷・余寿命評価の高精度化や、実際に動翼に 作用する温度・応力分布の推定精度向上が期 待される。

結晶材料中に転位などの欠陥が存在する と欠陥周囲において格子間距離に乱れが生じ るため、回折 X 線の幅広がり情報からこれら の欠陥密度を評価できることが知られている [1-4]。著者らはこれまでにクリープ変形や塑 性変形を与えた Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施し、大きな非弾性変形を 与えた試料ほど回折 X 線のピーク幅が増大す ることを報告している[5-7]。

本研究では、4 点曲げ試験により機械的に

塑性変形分布を与えた Ni 基超合金に対して、 X線照射位置を変化させながら X線回折測定 を行い、塑性変形分布と回折 X線幅広がりの 関係を評価した。

実験

ガスタービン動翼用Ni基超合金を供試材と し、板厚10 mm、幅10 mm、長さ130 mmの角 棒状の試験片を作製した。これに対して、内 スパン60 mm、外スパン100 mmでの4点曲げ 試験を室温にて実施した。Fig. 1に4点曲げ試 験で得られた荷重-変位曲線を示す。変位1.5 mm程度から塑性変形が生じていることがわ かる。4点曲げ試験後の試料を切断、表面研磨 を施した後に、X線回折測定に供した。

Fig. 2に4点曲げ荷重負荷後のサンプルをX 線回折における座標系と合わせて示す。Fig. 2 に示されるとおり、4点曲げ試験で与えた塑性 変形による反りが生じている様子がわかる。

X線回折試験は大型放射光施設SPring-8の ビームラインBL16XUで行った。サンプルと 回折装置の光学系の座標関係はFig. 2の通り である。測定では、X線波長が約0.062 nm、ス リットにより0.2 mm×0.2 mmに絞ったX線ビ ームを用い、サンプルの引張変形側(y軸が+ 方向)から圧縮変形方向(y軸が-方向)まで、 ビーム照射位置を変化させたX線回折測定を 行い、塑性変形が発生した領域を回折X線の 幅広がりから評価できるか否か検討した。回 折面は(001)から(008)面まで測定した。

結果および考察

測定結果の一例として、(005)面および(008) 面の回折 X 線ピークプロファイルを Fig. 3 に 示す。図の横軸は散乱ベクトル k の、ブラッ グ角 $\theta_{\rm B}$ における値 $k_{\rm B}$ からのずれを表してい る。k および $k_{\rm B}$ は次式に回折角度 θ 、ブラッ グ角度 $\theta_{\rm B}$ を代入することで計算される。

$$k = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \tag{1}$$

λは波長である。Fig.3より、曲げ試験片の両



Fig. 1. Load and displacement curve of four-point bending test.



Fig. 2. Four-point bend specimen and geometry of X-ray diffraction analysis.



Fig. 3. Diffraction X-ray peak profile.



Fig. 4. Distribution of peak broadening of scattering vector, Δk (1/nm).

表面に近い場所ほど ω-2θ スキャンの幅も増 大していること、その傾向は回折面指数が高 いほど明瞭であることがわかる。

Fig. 4 に測定位置と散乱ベクトルの半価幅 Δk の関係を示す。 Δk は次式で計算される値 である。 $\Delta 2\theta$ は検出器角度の半価全幅である。

$$\Delta k = \frac{\cos\theta}{\lambda} \Delta 2\theta \tag{2}$$

Fig. 4 より、板厚中央に比較して、両側面に 近いほど散乱ベクトルの半価幅が増大してい る傾向があることがわかる。4 点曲げ試験で は板厚中央に作用する荷重は小さく塑性変形 を生じておらず、側面に近い領域ほど大きな 塑性変形が発生していると考えられる。Fig. 3 や Fig. 4 に示される回折 X 線ピーク幅情報は 塑性変形分布を捉えていると示唆される。

まとめと今後の課題

塑性変形分布を与えたガスタービン動翼用 Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を 行い、ガスタービン動翼に生じる塑性変形分 布を回折X線のピーク幅測定から評価できる 可能性が示唆された。しかしながら、データ のばらつきも認められたため、今後より詳細 なデータ評価や測定手法検討を進めたい。

謝辞

実験に際して、ご協力いただいた㈱電力テ クノシステムズ 野口真一氏に謝意を表しま す。

参考文献

- B. E. Warren: X-RAY DIFFRACTION, Dover Publications, Inc. (1969).
- [2] S. K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K. B. S. Rao, and B. Raj: Scripta Materialia, 51, 59 (2004).
- [3] 熊谷正芳, 菊地拓哉, 今福宗行, 大谷眞 一: 鉄と鋼, **99(5)**, 366 (2013).
- [4] 新谷剛志,村田純教,寺田芳弘,森永正 彦:日本金属学会誌,74(12),806 (2010).
- [5] 向井康博,林利彦,出口博史,香川裕之: 123HiMAT-2015,210 (2015).
- [6] 向井康博: 平成 28 年度火力原子力発電大 会論文集 (2017).
- [7] Y. Mukai: Structural Integrity Procedia, 2,

895 (2016).

2018B5040, 2019A5040

BL16XU

電極/p-GaN の硬 X 線光電子分光測定における帯電抑制検討 Study on suppression of charging of the electrode/p-GaN in HAXPES measurement

新井 龍志, 稲葉 雄大, 水島 啓貴, 工藤 喜弘 Ryoji Arai, Yuta Inaba, Hirotaka Mizushima, Yoshihiro Kudo

> ソニー株式会社 R&D センター R&D Center, Sony Corporation

窒化ガリウム(GaN)を用いた発光デバイスでは、駆動電圧の上昇の原因となる電極/p型 GaN 界面の コンタクト抵抗を低減するうえで、界面バンド構造を正確に把握することが重要となる。硬 X 線光電 子分光法で界面バンド構造を評価できるが、測定時の帯電が懸念されていた。そこで、帯電現象の検 証とその抑制方法を検討した結果、光電子の脱出深さに依存した帯電現象が明らかとなり、アッテネ ータ挿入、入射角度振り、入射 X 線低エネルギー化が帯電抑制に一定の効果のあることが確認された。

キーワード:発光デバイス, GaN, 窒化物半導体, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的

窒化ガリウム(GaN)を用いた発光デバイス では、GaN と金属電極との界面に生じるコン タクト抵抗の増大が駆動電圧の上昇につなが る。コンタクト抵抗は界面に形成される障壁 エネルギーや空乏層の幅が大きく影響してい る。特に、p型 GaN (p-GaN)と電極の界面で は、p-GaN の仕事関数が高いために正孔障壁 エネルギーが大きく、コンタクト抵抗の低減 が難しいという課題がある。したがって、コ ンタクト抵抗を低減するには、その起源とな る界面のバンド構造(バンドの曲がり)を解 明し、制御することが重要となる。

硬 X 線光電子分光法 (HArd X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HAXPES)は、対象 材料の価電子帯や内殻軌道といった占有電子の状態密度を直接的に観察する手法である。 特に、励起源として硬 X 線を用いることで、 励起される光電子の平均自由行程が大きくな るため、電極越しに GaN を観察し、界面のバ ンド構造を評価することが可能である。例え ば、界面に向かってバンドが曲がっている場 合、実験で得られる光電子スペクトルは異な る深さから放出された、エネルギーが連続的 に変化する光電子の重畳とみなすことができ る。したがって、バンドのポテンシャルモデ ルを仮定し、非弾性散乱による光電子の減衰 を考慮したスペクトルフィッティングにより、 p-GaNのバンド構造を導出することができる。 一方で、光電子分光では、往々にして光電子 放出により試料が正に帯電し、観測される束 縛エネルギーのシフトやピーク形状のブロー ドニングが発生することがある。このような 帯電現象は電極/p-GaN 構造でも確認され、上 述のようなバンド構造の導出精度に悪影響を 及ぼす。一般的には、試料の接地や数 eV 程 度の電子線照射により、帯電を補償すること ができる。しかしながら、HAXPES では高エ ネルギーかつ高強度の放射光X線の照射によ り、帯電が補償されにくい深い領域からも多 量の光電子が脱出するため、通常の帯電対策 では不十分である。

今回、電極/p-GaN構造の帯電を抑制するために、アッテネータによる X線強度の低減、 X線の入射角度振りによる放出光電子量の低減、X線エネルギーの低下による深い領域の 放出光電子量の低減を試み、その効果を検証 した。

実験

評価試料はGaN基板上のMgドープのc面 p-GaNエピタキシャル膜上にITO、Ni、Pdをそ れぞれスパッタ成膜したもので、電極膜厚は7 nmとした。Mgドープ量は3×10¹⁹ cm⁻³を今回 の試料の基準(以下、×1品)として、その2.5倍、 5倍、 10倍(以下、×2.5、×5、×10品)の4水準 とした。5 mm角の試料の裏面を銀ペーストで 試料ホルダーに貼り付け、さらにカーボンテ ープで試料表面と試料ホルダーを接地させた。

硬X線光電子分光測定はSPring-8のBL16XU で行った。Si二結晶分光器とSiチャンネルカ ット分光器で単色化した縦40 μm、横150 μm 程度の放射光X線を試料に照射し、N1s軌道か らの光電子をアナライザー(VG Scienta社 R4000)で取り込んだ。

入射X線強度の低減はアルミニウム製のア ッテネータ(膜厚25、50、100、200、300 µm) を用いた。イオンチャンバーで計測した光強 度比はアッテネータなしに対して、それぞれ 0.7、0.5、0.25、0.07、0.02であった。また、 試料表面に対するX線入射角度を2~30°の範 囲で変化させた。入射角度が大きくなるに従 い、光電子の発生領域がより深くなるため、 光電子の放出を抑制することができる。ただ し、30°以上では光電子放出量が著しく低く、 また、弾性散乱の影響が現れ始めるため、実 際の実験には適さない。入射X線エネルギー は7.95 keVおよび5.96 keV(以下、8 keV励起, 6 keV励起)とした。N1s光電子のGaN中の平均自 由行程は8 keV励起で約9.8 nm, 6 keV励起で 約7.5 nmである[1,2]。これらの測定条件に対 するピークの位置と形状の変化を観察し、帯 電の抑制効果を検証した。

結果および考察

Fig.1に、8 keV 励起、2°入射、アッテネー タなしの条件で得られた N1s スペクトルを示 す。いずれも 395.4 eV にメインピークが位置 し、高束縛エネルギー側に肩構造が確認され た。さらに、Mg ドープ量が低くなるに従い、 肩構造の強度が顕著に増加した。Ga 2p_{3/2} スペ クトルでも同じ傾向が確認された。この特徴 的なスペクトル形状は p 型窒化物半導体で見 られる界面に向かって下向きに曲がる



Fig. 1. N1s spectra of (a) ITO/p-GaN, (b) Ni/p-GaN, and (c) Pd/p-GaN measured with 8 keV excitation and 2° incidence angle without attenuators.

バンド構造によるものであり、メインピーク がバルク側のフラットなエネルギー領域、肩 構造が界面側のバンドベンディング領域を反 映していると考えられた[3,4]。Mg ドープ量 の低下により肩構造が強くなるのは、空乏層 幅が広く、バンドが緩やかに曲がるためと定 性的に解釈できる。その他の大きな変化とし て、ITO/p-GaN のメインピークが×2.5 品で 0.3 eV、×1 品で 0.8 eV シフトしている。一方、 肩構造の位置に変化はなかった。また、 Ni/p-GaN、Pd/p-GaN では、×1 品のシフト量 が小さく、×2.5 品はほとんどシフトしなかっ た。メインピークはエネルギーがフラットな バルク成分であり、Mg ドープ量や電極種に 関わらず同じ値を取るはずである。したがっ て、低 Mg ドープ量品のメインピークのシフ トは導電性の低下による帯電が原因と考えら れた。そこで、SPring-8に比べて X線強度が 著しく弱く、帯電の影響がないと想定される 実験室系 HAXPES 装置で検証を行った。

Fig. 2 に実験室 HAXPES 装置(ULVAC-PHI 社 Phi Quantes)で測定した ITO/p-GaN の N1s



Fig. 2. N1s spectra of ITO/p-GaN measured using a laboratory-based HAXPES equipment.

スペクトルを示す。入射 X 線のエネルギーは 5.4 keV(Cr-k α)である。Fig. 1 よりもエネルギ ー分解能と S/N 比は悪いが、Fig. 1 の×10 品と メインピークおよび肩構造のピーク位置が一 致している。ただし、光電子の平均自由行程 が小さいため、相対的にバルク成分のピーク 強度が弱くなっている。また、低 Mg ドープ 量でもメインピークの立ち上がり位置に変化 はなく、Fig. 1 のようなピークシフトは確認 されなかった。以上より、メインピークのシ フトは帯電が原因と判断された。光電子の平 均自由行程を考慮すると、×1 品のメインピー クはおおよそ界面から深さ 10 nm 以上のバル クの寄与、肩構造は10 nm 以下の界面近傍の 寄与である。低 Mg ドープ p-GaN では、電極 に近い界面近傍は帯電が補償されるが、界面 から 10 nm 以上離れると帯電補償が不十分と 考えられる。このような帯電補償の深さ依存 性は HAXPES 特有の現象と言える。また、深 さ方向で帯電シフト量が異なる場合、メイン ピークと肩構造のエネルギー差が小さくなり、 導出されるバンドの曲がり量が過小評価され、 バンド構造の定量的な評価が困難となる。そ こで、各種条件振りによる帯電の抑制を検討 した。

Fig. 3(a)に、ITO/p-GaN ×1 品の8 keV 励起 で得た N1s バルク成分ピーク位置の入射角度 と光強度の依存性を示す。バルク成分のピー ク位置は、Voigt 関数で記述したバルク成分と 界面成分の2つのピークによるスペクトルフ ィッティングから簡易的に得た。また、リフ ァレンスとして、×10 品の入射角度 2°の結果 も示す。光強度が弱くなるにしたがって、ピ ーク位置が低束縛エネルギー側に移動し、帯 電シフト量が低減することが確認された。同 様に、入射角度を大きくすることにより、帯 電シフト量が低減することが確認された。し かしながら、依然として×10品よりも~0.4 eV の差異があることから、帯電の抑制効果は限 定的であった。

Fig. 3(b)に、ITO/p-GaN ×1 品について、2° 入射の8 keV 励起と6 keV 励起のN1s バルク 成分ピーク位置の光強度依存性を示す。6 keV 励起のピークは8 keV 励起よりも低束縛エネ ルギー側に位置した。6 keV 励起では、深い 領域からの光電子放出量が低減するため、帯 電シフトが低下したと考えられる。

Fig. 3(c)に、ITO/p-GaN ×1 品、×2.5 品およ び×10 品について、8 keV 励起、2°入射の N 1s バルク成分ピーク位置の光強度依存性を示す。 ×2.5 品のピークは×1 品よりも低束縛エネル ギー側に位置し、×10 品との差異が 0.2 eV 以 下にまで抑えられた。Mg ドープ量×2.5 品で は、光強度の低下に加えて、入射角度振りや 6 keV 励起により帯電シフトを完全に抑制で きることが見込まれる。



Fig. 3. Dependence of peak position of bulk component on (a) intensity of incident x-rays and incident angle, (b) intensity of incident x-rays and excitation energy, and (c) intensity of incident x-rays and Mg doping concentration.

以上、低 Mg ドープの p-GaN と電極の積層 構造では、界面からおよそ深さ 10 nm 以上で 明瞭な帯電が発生し、特に ITO/p-GaN の帯電 シフト量は 0.8 eV と最も大きかった。このよ うな光電子の脱出深さに依存した HAXPES 特有の帯電シフトはバンド構造の導出に悪影 響を及ぼす。アッテネータ挿入、入射角度振 り、低エネルギー化で、それぞれ帯電抑制効 果を定量的に把握した。それにより、Mg ド ープ濃度 7.5×10¹⁹ cm⁻³以上の p-GaN と電極 の積層構造の帯電を完全に抑制できる見込み が得られた。

今後の課題

10¹⁹ cm⁻³ 前半の Mg ドープ濃度を有する p-GaN と電極の積層構造での有効な帯電抑制 条件、手法がまだ見出されていない。光電子 放出量をさらに低減することにより帯電は抑 制するが、当然ながら長時間の測定が必要と なり、現実的ではない。例えば、高エネルギ 一電子線照射など他の帯電抑制方法を検討し たい。

参考文献

- S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Surf. Interf. Anal. 21, 165 (1994).
- [2] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Surf. Interf. Anal. 47, 871 (2015).
- [3] M. Imura, S. Tsuda, T. Nagata, H. Takeda, M.
 Y. Liao, A. L. Yang, Y. Yamashita, H.
 Yoshikawa, Y. Koide, K. Kobayashi, T.
 Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K.
 Wang, T. Araki, and Y. Nanishi: Appl. Phys.
 Lett. 103, 162110 (2013).
- [4] M. Imura, S. Tsuda, H. Takeda, T. Nagata, R.
 G. Banal, H. Yoshikawa, A. Yang, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Koide, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi: J. Appl. Phys. 123, 095701 (2018).

2019A5031

BL16XU

マグネシウム合金における四点曲げ歪の深さ依存性評価 Depth Dependency Evaluation of the Strain of Magnesium Alloy in Four-Point Bending

平井 慧, 福永 由加, 山口 浩司, 後藤 和宏, 徳田 一弥, 佐藤 一成 Kei Hirai, Yuka Fukunaga, Koji Yamaguchi, Kazuhiro Goto, Kazuya Tokuda, Issei Satoh

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

マグネシウム合金は実用構造材料のうち最も軽い金属であり、現在、モバイル用電子機器の筐体で 製品化されている。今後は、輸送機器分野への用途拡大が期待されているが、材料内部に生じる応力 の Computer Aided Engineering(以下、CAE)解析およびその妥当性を検証する実験手法の確立が必要で ある。そこで本研究では、高エネルギー放射光を用いることで実製品の厚みにおいて歪スキャニング 法による測定を実施し、CAE 解析結果が実験結果と一致するのか検証を行った。結果として、CAE 解析で得た歪の深さ依存性は、実験値と一致することが確かめられた。

キーワード:マグネシウム合金, 歪スキャニング法, CAE

背景と研究目的

マグネシウム(以下、Mg)合金は軽量かつ高 強度が特徴の構造材料であり、現在普及して いる鉄やアルミニウムと比較して非常に高い 比強度を有する金属材料である[1]。現在、当 社の Mg 合金はモバイル用電子機器の筐体で 製品化されており、今後は軽量化ニーズが高 く市場拡大が見込まれる自動車、航空機など の輸送機器用途においても実用化が期待され ている。一方で、輸送機器用途では複雑な使 用環境が想定されるため、その材料設計には Computer Aided Engineering(以下、CAE)によ る材料内部に生じる応力解析が必須であるが、 CAE 解析結果の妥当性を実験的に検証する 手法も必要不可欠である。上記を検証する実 験手法として、X 線回折(以下、XRD)を用い た歪スキャニング法に着目した。歪スキャニ ング法は材料の表面から内部にかけての歪や 残留応力の深さ依存性を非破壊で評価可能な 手法である[2,3]。

本実験では、実製品を想定した厚みの Mg 合金に対して四点曲げ治具を用いて応力勾配 を形成し、全体の厚みを貫通可能な高エネル ギーの放射光を活用して、歪スキャニング法 の測定を実施し、CAE 解析により得られる厚 み方向の歪変化の深さ依存性が、実験的に得 られる厚み方向の歪の深さ依存性と一致する のか検証を行った。

実験

Mgを母相として添加元素(Al:9wt%、 Zn:1wt%)を加えた合金をロール圧延により 厚み0.50 mmとし、7 mm × 49 mmの板状に切 り出した。その後400°Cで2時間の熱処理を行 うことで、残留応力を緩和させたMg合金板を 試験片とした。上記試験片に応力を負荷させ るために、曲げた状態を保持する治具(以下、 四点曲げ治具)を用いた。

上述の状況を再現するCAE解析には構造解 析ソフトウエアNX Nastranを用いた。四点曲 げ治具は構造上4回対称を有しているため、 Fig. 1のように1/4領域のみをモデル化し、四 点曲げ治具で負荷応力を掛けたときの試験片 長手方向及び厚み方向の歪をCAE解析により 算出した。機械的な縦弾性係数は45 GPa、ポ アソン比は0.304とした。

XRD測定はBL16XU(サンビームID)で実施 した。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用い て30.0 keVに単色化した。入射側4象限スリッ トの開口幅は、試料深さ方向の空間分解能を 高くするため、縦50 µm× 横1000 µmとした。 試料からの回折線の検出には、Huber製8軸回 折計の20アーム上に設置したYAP(Ce)シンチ レーション検出器を用い、ダブルスリットの 開口幅は入射側4象限スリットと同様、縦50 μm× 横1000 μmとした。また、測定深さ以外 からの回折線を検出しないようにするため、 20アーム上にSi 111アナライザ結晶をセット し、アナライザ有無の効果も検証できるよう にした。試料に対する入射角(ω)は $\omega = \theta$ とな るように設定し、走査軸は2θ-ω、走査範囲は Mg 004反射由来の回折角度周辺とした。 歪ス キャニング法については、試験片最表面を0 mmとし、試験片の厚み0.50 mmを超える深さ 0.60 mmまで、0.10 mm毎に計7水準の深さで 20-の測定を実施し、得られたピークを擬Voigt 関数でフィッティングして面間隔を算出した。

四点曲げ治具は社内で設計したものを用いた。四点曲げ治具による負荷応力は、X線を入射する面の裏側に歪ゲージを貼り付けて歪を計測し、機械的な縦弾性係数45 GPaを乗じて算出した。上記歪の検出には、共和電業製 歪ゲージ(KFG-3-120-C1-16L3M2R)を用いて、 KEYENCE製データロガーNR-500及びひずみ 計測ユニットNR-ST04によりデータ収集を行った。試験片の長手方向への負荷応力は、歪 ゲージによる歪を元に決定し32 MPa (歪:7.1×10⁻⁴相当)とした。





結果および考察

Fig. 2(a)に CAE 解析によって求めた四点曲

げ治具で負荷応力を掛けたときの長手方向の 歪の空間分布を示す。試験片の表面側で引張 応力、裏面側に圧縮応力がかかる結果であり、 表面側で歪は正、裏面側で歪は負の値を取る。 CAE 解析結果より、表面側表層での長手方向 の歪が 7.1×10⁴に相当するのは、四点曲げ治 具による押し上げ量が 0.30 mm の条件であっ た。Fig. 2(b)に押し上げ量 0.15 mm と押し上 げ量 0.30 mm における試験片長手方向の歪の 深さ依存性を示す。歪は押し上げ量に比例し、 表面側表層から裏面側に向けて直線的に減少 する結果が得られた。



Fig. 2. The strain of Mg-alloy plate along longitudinal direction in four-point bending. (a) CAE results. (b) Depth dependence of the strain.

続いて、Fig. 3(a)に CAE 解析によって求めた 四点曲げ治具で負荷応力を掛けたときの試験 片厚み方向の歪の空間分布を示す。長手方向 の結果とは異なり、表面側で圧縮応力が、裏 面側に引張応力がかかる結果となり、表面側 で歪は負、裏面側で歪は正の値となった。押 し上げ量 0.15 mm、 0.30 mm のそれぞれの厚 み方向の歪の深さ依存性を Fig. 3(b)に示す。 長手方向で得られた傾向とは逆に、歪は表面 側表層から裏面側に向けて直線的に増加する が、厚み方向の変化量の絶対値は長手方向の 変化量の絶対値より小さく、ポアソン比であ る約 0.3 倍程度しかない。



Fig. 3. The strain of Mg-alloy plate along thickness direction in four-point bending. (a) CAE results. (b) Depth dependence of the strain.

次に、Fig. 4 にアナライザ結晶を用いなか った場合の試験片表層からの深さ 0.20 mm、 0.40 mm、0.60 mm における Mg 004 反射の回 折プロファイルを示す。厚み 0.50 mm の試験 片が存在しない深さ 0.60 mm においても Mg 004 反射由来のピークが観測された。

続いて Fig. 5 にアナライザ結晶を用いた場合の試験片表層からの深さ 0.20 mm、 0.40 mm、 0.60 mm における Mg 004 反射の回折プロファイルを示す。深さ 0.20 mm、 0.40 mm においては Mg 004 反射由来のピークが観測されているものの、アナライザ結晶を用いなかった場合と異なり、厚み 0.50 mm の試験片

が存在しない深さ 0.60 mm においては Mg 004 反射由来のピークは観測されなかった。



Fig. 4. The XRD profile diffracted from Mg 004 reflection without the analyzer crystal.



Fig. 5. The XRD profile diffracted from Mg 004 reflection with the analyzer crystal.

Fig.6にCAE解析によって求めた歪の深さ 依存性と、アナライザ結晶の有無それぞれに おいての歪スキャニング法によって求めた Mg (004)面間隔から算出した歪の深さ依存性 の結果を示す。Mg (004)面間隔から歪を算出 する時の d₀の値は下記のように求めた。試験 片厚み方向中央部において△d=0と仮定する ことで、試験片厚み方向中央部における Mg (004) 面間隔 0.129781 nm を d₀の値とした。ま ずCAE解析によって求めた歪はFig.3ですで に示したように表面側で歪は負、裏面側で歪 は正の値となる。次に、アナライザ結晶を用 いなかった場合の歪スキャニング法によって 求めた Mg (004) 面間隔から算出した歪は、表 面側で歪は負であるものの、深くなるのに伴 って歪は負のまま絶対値が大きくなる傾向が 確認でき、これは CAE 解析の結果とは一致し ない結果となった。一方で、アナライザ結晶

を用いた場合の歪スキャニング法によって求 めた Mg (004)面間隔から算出した歪は、表面 側で歪は負、裏面側で歪は正の値となる振る 舞いが確認できた。また、CAE 解析の結果は、 アナライザ結晶を用いた場合の歪スキャニン グ法の結果と良く一致していることも確認で きた。



Fig. 6. Depth dependence of the strain of Mg-alloy plate along thickness direction. (Red line: CAE results. Green circle: Without analyzer crystal. Blue circle: With analyzer crystal.)

考察

アナライザ結晶を用いずに歪スキャニング 法による測定を実施した場合、試験片が存在 しない筈の表面側表層から 0.60 mm の深さで Mg 004 反射由来のピークが観測された。一方、 アナライザ結晶を用いた場合には、Mg 004 反射由来のピークは観測されなかった。アナ ライザ結晶の有無により、Mg 004 反射由来の ピークの有無が異なる結果となった。これら の違いは深さ方向についての空間分解能によ ると考えられる。深さ方向についての空間分 解能を考慮する上で重要なのは入射側4象限 スリットとダブルスリットにより決定される ゲージ体積である[4]。アナライザ結晶を用い た場合は角度発散が抑制されるため、高さ51 μm×横 314 μm のひし形状のゲージ体積とな る。一方、アナライザ結晶を用いなかった場 合は、高さ186 µm×横1156 µmの平行四辺形 に近い形状のゲージ体積となる。これらのゲ ージ体積の違いが、深さ方向の空間分解能の 差異となっていると考えられる。また、アナ ライザ結晶を用いなかった場合には、光学系 中心とゲージ体積の重心位置とのずれが生じ ることによって、回折角20に誤差が含まれ回

折ピークシフトが起こる[5]。この影響により、 アナライザ結晶の有無で歪の深さ依存性の振 る舞いが異なったと考えられる。

CAE 解析で求めた歪の深さ依存性は、歪ス キャニング法により測定した歪の深さ依存性 と良い一致を示していた。CAE 解析と実験で 求めた歪の差異は最も大きいところでも 7.8 × 10⁻⁵ 程度であり十分小さく、弾性係数の妥 当性などから考えると、CAE 解析による設計 は実用上、妥当な値であると考えられる。

まとめと今後の課題

高い空間分解能が得られるアナライザ結晶 及び放射光を用いた歪スキャニング法により Mg 合金板の各深さでの歪を定量的に捉え、 CAE 解析の妥当性を実験的に検証できた。 Mg 合金の構造用実用材料としての用途拡大 に向けて、今後は実使用の環境に即した応力 状態での CAE 解析と実験的な検証を進めて いく。

参考文献

- [1] 鎌土重晴,小島陽:まてりあ 38(4), 285 (1999).
- [2] P. J. Webster, G. B. M. Vaughar, G. Mills and W. P. Kang: Mater. Sci. Forum, 278-281, 323 (1998).
- [3] 菖蒲敬久,水木純一郎,鈴木賢治,鈴木裕 士,秋庭義明,田中啓介:材料 55(7),647 (2006).
- [4] P. J. Withers, M. Preuss, P. J. Webster, D. J.
 Hughes, A. M. Korsunsky: Mater. Sci.
 Forum, 404-407, 1 (2002).
- [5] 町屋修太郎, 秋庭義明, 鈴木賢治, 田中啓介, 栗村隆之, 小熊英隆: 日本機械学会 論文集, 71(711), 1530 (2005).

2016B5311, 2017A5311, 2017B5311

BL16B2

高エネルギーX 線を用いた遮熱コーティングの内部応力評価 Analysis on Internal Residual Stress of Thermal Barrier Coating using High Energy X-Ray

根上 将大^a, 日比野 真也^a, <u>水間 秀一^a</u>, 黒松 博之^b, 尾角 英毅^a Masahiro Negami^a, Shinya Hibino^a, <u>Shuichi Mizuma^a</u>, Hiroyuki Kuromatsu^b, Hideki Okado^a

> ^a川崎重工業(株),^b川重テクノロジー(株) ^aKawasaki Heavy Industries, Ltd., ^bKawasaki Technology Co., Ltd.

ガスタービンエンジンに用いられる遮熱コーティングの剥離挙動の解明のため、高エネルギー 放射光X線を用いたボンドコート内部応力測定を実施した。高温 in-situ 応力測定により、ボンド コートは室温では高い引張応力を示すが、高温環境では引張応力が減少することが分かった。ま た、運用中の劣化を模擬した種々の熱処理をおこなった試験片に対しても応力測定を実施し、ボ ンドコートの酸化劣化が内部応力に与える影響について検討した。

キーワード: X線回折、応力測定、遮熱コーティング

背景と研究目的:

ガスタービンの高温部の部品には、高温ガス流から部品を保護するために遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings, TBC) が適用されている。TBC は、Ni 基合金の基材の上に MCrAIY 合 金(M = Ni or Co)のボンドコート層を施工し、その上にイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)を施工したものである。

TBC は各種のガスタービンに広く適用されているが、しばしば剥離損傷を起こすことが問題と なる。TBC はトップコートとボンドコートの線膨張係数の違いから、ガスタービンの始動停止に よる加熱冷却サイクルによって内部に熱応力を生じ、損傷を受ける。また、高温での長時間の運 用により、ボンドコートが酸化されトップコートとボンドコートの界面に酸化物層(Thermally Grown Oxide, TGO)が生じる。TGO 層は非常に強い圧縮応力場となっていることが報告されてお り[1]、TBC の剥離き裂発生に影響を与えていると考えられる。したがって、TBC の剥離挙動の 解明、寿命予測のためには、熱サイクルや酸化による TGO の生成と TBC 各層の内部残留応力挙 動の関係性を理解する必要がある。

トップコートに対しては、X線回折法(ラボ機によるX線回折及び放射光ひずみスキャニング 法)による残留応力測定が試みられている[2]。またTGOの応力測定法としては、Cr³⁺の蛍光ピー クシフトを利用した方法が知られている[1]。さらに、ボンドコートの応力測定の試みとして、放 射光施設での高エネルギーX線を用いた残留応力測定が実施されている[3]。しかし、ガスタービ ンの運用中に与えられる種々の熱履歴によってボンドコート内部の応力状態がどのように変化す るかについては、これまでの研究では十分に調べられていない。そこで本研究では、長時間の熱 劣化を模擬したTBCの試験片を作製し、この試験片のボンドコートの応力状態を測定することを 試みた。

実験:

Ni 基合金 CMSX-4 の基材の上にボンドコートとして NiCoCrAlY(Ni-23Co-17Cr-13Al-0.45Y)を高 速フレーム溶射法で約 100 µm 施工した。その上に 8wt%-Y₂O₃-ZrO₂ を大気プラズマ溶射し、約 80 µm のトップコート層を施工した。これを幅 10 mm、長さ 20 mm、厚さ 1.5 mm の大きさに加工し た後、真空中で後熱処理し試験片とした。

この試験片に対し、大気中で種々の熱処理を実施した。表1に試験片の熱処理条件を示す。IT75、IT500の試験片は静的な条件での連続加熱をおこなったものである。それぞれ1100°Cの大気炉中で75h、500hの連続的な熱処理をおこなった。CT75は、試験片を自動で炉内に出し入れする機構を持った大気炉を用い、10 min 昇温、1100°C、30 min 等温加熱、10 min 空冷のサイクルを150

回繰り返したものである。したがって IT75 と CT75 の 1100℃ での保持時間はどちらも合計 75 h となる。

図1に今回測定した TBC 試験片の断面組織の SEM 写真を示す。測定前の大気中熱処理を実施 していない試験片 VHT では、トップコートとボンドコートの間の TGO 層はほとんど存在しない。 一方、累計 75 hr 大気中熱処理おこなった試験片 CT75、IT75 には、ともに界面に TGO 層が成長 していることが確認できる。さらに長時間の熱処理を受けた試験片 IT500 では、TGO 層がより厚 く成長している。また、IT500 のトップコート/TGO 界面、TGO/ボンドコート界面及び TGO 内部 には界面に平行なき裂が生じていることが確認された。

残留応力測定は、SPring-8 の BL16B2 にて実施した。図 2 に実験セットアップを示す。ボンド コートの回折を測定するためには X 線がトップコートを透過しなければならないため、透過力の 高い高エネルギーX 線 (約 75 keV)を使用した。Si(311)分光結晶にて単色化した X 線を入射 X 線 として用い、X 線エネルギーは CeO₂ 粉末の回折測定により較正した。各サンプルの測定時の X 線エネルギーを表 2 に示す。応力測定温度は 25°C、500°C、700°C、900°C、1100°C とし、高温残 留応力測定は試料を高温ステージ (Anton Paar 社 DHS1100)に設置して実施した。高温測定では 測定温度で 10 min 以上キープしてから応力測定を実施した。また実験中は試料チャンバー内に 100 ml/min の乾燥空気を通気した。

X線回折測定はHUBER 製6軸回折計上で実施した。入射スリット幅はW2.0 mm×H0.5 mm とし、高エネルギーX線の回折光を高い S/N で検出するため CdTe 検出器を用い、受光スリットにはソーラスリット(角度分解能:0.08°)を用いた。またX線エネルギーが高く回折角が小さくなるため、応力測定には側傾法を用いた。

応力測定には、γ-Niの(311)面回折のピークを用いた。応力計算に必要な室温での応力定数の値 は、文献値 (実験的に求められた X 線的弾性係数及びポアソン比の値[2])(表 2)を用いて算出した (表 2)。また、高温でのボンドコートの応力定数は、Ni 基超合金のヤング率の温度依存性をもと に比例計算により求めた。散乱角 (20 角)の測定ステップは 0.001°、各ステップでの測定時間は 2 s とした。

サンプル	酸化試験条件
①VHT	大気中熱処理なし (真空熱処理のみ)
②CT75	「10min昇温→1100℃,30min保持→10min空冷」×150回
③IT75	1100°C,75hr→炉冷
④IT500	「1100°C,200hr→炉冷」×2, 「1100°C,100hr→炉冷」×1

表1. 試験片の大気中熱処理条件

 (a) VHT
 (b) CT75
 (c) IT75

 Top Coat
 (c) IT75

 Bond Coat
 (c) IT75

 SU5000 IS GW 12 Imm x400 BSE COMP
 (b) CT75

 (c) IT75
 (c) IT75

 (c) IT500
 (c) IT75

 (c) IT75
 (c) IT75

 (c) IT75
 (c) IT75

 (c) IT75
 (c) IT75

 (c) IT500
 (c) IT75

 (c) IT500
 (c) IT75

 (c) IT500
 (c) IT500

 (c

図 1. 応力測定に使用した試験片の断面組織 (a) VHT, (b) CT75, (c) IT75, (d) IT500, (e) VHT (トップコート・ボンドコート界面部拡大), (f) IT500 (トップコート・ボンドコート界面部拡大)

表 2. X 線応力測定条件			
X線エネルギー		77.763 keV (VHT, IT500測定時)	
		75.470 keV (CT75, IT75測定時)	
入射スリ	ーット	H 0.5 mm × W 2.0 mm	
受光スリ	ーット	ソーラースリット (発散角0.08°)	
回折词	۵	γ-Ni (311)	
X線的弾性定数	ヤング率	223 Gpa	
	ポアソン比	0.267	



図2. 応力測定セットアップ

結果および考察:

応力測定に先立ち、まず試験片の回折測定をおこなった。図3にIT500試験片のX線回折測定 結果を示す。ZrO2 に対応したピークだけでなく、γ-Ni に対応したピークが確認された。つまり、 75 keVのX線を用いてトップコート層を透過してボンドコートの回折を測定可能であることを 確認した。一方、IT500 を含むいずれの試験片においても、TGO の主成分である α-Al₂O₃[4]のピ ークは確認できなかった。これは、TGO 層の厚さがトップコートの10分の1程度しかないこと に加え、NiやZrに比較してAlの原子散乱因子が小さいことに起因していると考えられる。次に、 VHT の試験片の室温及び高温 (1100℃)での応力測定を実施したときの Ni(311)回折の測定結果を 図4に示す。高温においては熱振動の影響により回折ピーク強度が低下しているが、ピーク自体 の測定は可能であった。回折ピークをガウス関数でのフィッティングすることで回折代表角を求 め、図5に示す20-sin²w線図を作成した。さらにこのデータからボンドコートの内部応力の値を 計算した。図6に4つの試験片の各温度での内部応力をまとめた。ボンドコートの内部応力は、 いずれの試験片においても室温付近では引張応力を示した。トップコートの線膨張係数は arc≈11 ×10⁻⁶/℃、ボンドコートの線膨張係数は αBC≈15×10⁻⁶/℃ であり、トップコートに比してボンドコ ートの線膨張率が大きいため、熱処理後室温に冷却される過程で引張応力が生じたと考えられる。 高温になるに従い、ボンドコートの引張応力は減少し、圧縮側に推移していくが、これも線膨張 率の違いによるものと考えられる。一方、700℃以上では圧縮応力がほとんど増加しなくなるが、 これはボンドコートの軟化によるものと推定される。一般的に、ボンドコート材の NiCoCrAlY は 500°C~850°C の間で急速に軟化し、弾性変形をほとんど生じなくなるとされており[5]、このた めに 700℃ 以上の環境では応力が増加しなくなったと考えられる。

熱処理によるボンドコート応力の差異を比較してみると、高温酸化試験を行っていない VHT と高温熱処理をおこなった CT75、IT75、IT500の試験片では挙動が異なり、特に室温での引張応 力が VHT のみ著しく大きい。TGOの線膨張係数は α_{TGO}≈ 8×10⁻⁶°C であり[1]、トップコートの 線膨張係数より小さいことから、熱膨張率の差のみからはこの残留応力の低下の説明がつかない。 したがって、残留応力の低下は高温での熱処理によってトップコートもしくは TGO 内に欠陥や き裂が発生し、それによってボンドコートの応力が解放された効果によるものと考えられる。実 際 IT500の試験片には前述のとおりボンドコートと TGO、あるいは TGO 内部に多数のき裂が確 認されている (図 1)。また大気酸化処理中の高温、長時間保持によるトップコートの焼結や、TGO 生成も応力を緩和する方向に働くと考えられる。これらの挙動は、残留応力の低下に影響を与え ている可能性がある。



Sample: IT500

▼ Ni

ZrO₂(511, 333)

9

10

Sample: VHT (1100°C)

sin2ψ=0.05

-sin2ψ=0.15

sin2ψ=0.25

ZrO₂(422)

Ni(311)

ZrO₂(311)
 ZrO₂(420)

8

• ZrO_2 • $(\alpha - Al_2O_3)$



5

4

Intensity [a. u.]

1

0

0.35

0.3

0.25

(a)

2

ZrO₂(111)

ZrO₂(200)

•

4

3

ZrO₂(220)

Ni(200)

5

sin2ψ=0.05

sin2ψ=0.15

sin2ψ=0.25

Ni(111)

Sample: VHT (25°C)

ZrO₂(311)

ZrO₂(222)

6

Scattering angle [deg.]

0.35

0.3

0.25

(b)

図 3. TBC 試験片 IT500 の X 線回折測定結果

7

図 5. TBC 試験片 VHT ボンドコートの Ni(311)回折に対する 20-sin² ψ 線図

(b) 25°C, (b) 1100°C

85



図 6. TBC 試験片のボンドコート残留応力の温度依存性

今後の課題:

今回の実験では、高温熱処理をおこなった3つの試験片、つまりIT75、IT500、CT75のボンド コートの応力変化挙動はほぼ同じ傾向を示した。つまり、高温酸化時のサイクル数や、酸化時間 の違いによるボンドコート残留応力の変化は確認できなかった。一方、これまでの研究により、 静的な高温酸化試験と熱サイクル試験で TBC の剥離寿命が大きく異なることが指摘されている [6]。酸化物成長挙動の違いや、冷却速度の違いが残留応力を大きくしていることが疑われたが、 今回の試験結果では残留応力の観点からは差異が見いだせなかった。TBC の剥離には残留応力だ けでなく、界面粗さの変化や界面き裂の成長等様々な要因が複合していると考えられ、これらの 影響を理解することが今後の課題である。

また今回の測定ではボンドコートの応力のみを評価したが、TBC の損傷挙動を評価するために はトップコート、TGO の応力評価手法についても検討する必要がある。そして今回の手法による 応力測定では1点の測定に1時間以上かかってしまうが、より高速に応力評価することができる ようになれば、加熱、冷却中の動的な応力変化の過程を評価することが可能になる。高エネルギ ーに対応した2次元検出機等を活用することで、このような測定が実現できる可能性がある。

参考文献:

[1] 田中誠、香川豊、日本ガスタービン学会誌、37,93 (2009).

- [2] 鈴木 他、日本機械学会論文集(A編)、71-711 A, 1523 (2005).
- [3] 鈴木 他、放射光、15(6), 347 (2002).
- [4] 高橋 他、日本金属学会誌、71,47 (2007).
- [5] 武浩 他、日本材料学会学術講演会論文集、46,206 (1997).
- [6] J. A. Haynes et al., Surface and Coatings Technology, 39, 215 (2013).

根上他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集、7, 292 (2019) より転載

⁽Received: April 22, 2019; Early edition: July 8, 2019; Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019)

Part 3 第19回サンビーム研究発表会

(第16回 SPring-8 産業利用報告会)

場 所 神奈川県•川崎市 川崎市産業振興会館

開催日 2019/9/5,6









































S-01

2018B5130, 2018B5430 BL16XU, BL16B2

光デバイス用積層絶縁膜の界面解析

三菱電機(株) 今澤 貴史

メルコセミコンダクタエンジニアリング(株) 松岡 裕益

はじめに:

反射率の制御を目的とした光学薄膜は、絶縁体の積層膜で構成されるが、積層膜の界面で意図せぬ層が形成され ると、光の散乱や吸収の原因となる。今回、非破壊で表面から十数nmの深さにある界面の情報が得られる硬X線光 電子分光(HAXPES)を用いて、界面の原子の化学結合状態を分析することで、透過型電子顕微鏡を用いた断面観察 や、Arスパッタを併用した軟X線光電子分光では確認されなかった界面層の存在を明らかにした。また、積層膜に用 いる材料の組み合わせや順序の違いが、界面層の形成に及ぼす影響を評価した。 実験:

表1に示す4種の積層絶縁膜を試料とした。いずれもp型のSi基板上にスパッタ法を用いて形成した。膜厚は、積 層膜中の界面がHAXPESの情報深さに収まるように、上層を15 nm、下層を100 nmとした。分析前の導電処理として プラズマ CVD 法を用いて5 nm のOs 膜を表面にコーティングした。HAXPES 実験では、BL16XU の HAXPES 装置を 用いて、3.5 mrad に傾斜したベントシリンドリカルミラーで集光した約8 keV のX 線を、光電子取り出し角度(TOA)が 88°または 50°となる配置で試料に入射し、Ta 3d_{5/2}光電子ピークを取得した。 結果:

図1にTOA=88°で取得した各試料のTa 3d_{5/2}光電子ピークを示す。縦軸は最大強度と最小強度で規格化した。 試料2~④においては、結合エネルギー=1736 eV 近傍のTa₂O₅結合由来のピークのみが検出された一方で、試料 ①では、1733 eV 近傍のTaO_x結合由来の信号も検出された。図2にTOAを変えた場合の試料①のTa 3d_{5/2}光電子ピ ークを示す。TOA が小さく情報深さが浅い方(TOA=50°)が、TaO_x結合由来の信号強度が強い。これらの結果から、 Ta₂O₅ 膜上に Al₂O₃ 膜を形成した場合、意図せぬ界面層(Ta₂O₅の還元層と推定)が形成されることが分かった。また、 膜形成の順序を入れ替えた試料2や、Al₂O₃を SiO₂に替えた試料3、④では、界面層の成分は検出されないことから、 今回の試料群の範囲では、界面層の形成は試料1の組み合わせ・順序に限られる現象であることが分かった。



P069/S-01

光デバイス用積層絶縁膜の界面解析



三菱電機(株) ^〇今澤 貴史 メルコセミコンダクタエンジニアリング(株) 松岡 裕益

序論

反射率の制御を目的とした光学薄膜は、絶縁体の積層膜で構成されるが、積層膜の界面で意図せぬ層が形成されると、光の散乱 や吸収の原因となる。今回、透過型電子顕微鏡(TEM)観察やArスパッタを併用したX線光電子分光(XPS)の深さ方向分析では異常 が見られなかった積層膜を対象として、薄膜化による状態の変化を避けるために、分析用の極薄膜ではなく、実際に光学薄膜として 利用する際と同等の膜厚の積層絶縁膜を作製し、放射光を用いて、X線吸収微細構造(XAFS)分析で構成原子周りの局所構造を、硬 X線光電子分光(HAXPES)で積層膜界面の化学結合状態を、X線反射率測定(XRR)で層構造を分析し、材料の組み合わせや順序の 違いと、各種物性(特に界面層の有無)との関係を調査した。



ない。 まとめ

・ 光学薄膜として利用する際と同等の膜厚の積層絶縁膜を作製し、放射光を用いてバルク・界面の分析を行った。その結果、スパッタ 法では、特定の膜種の組み合わせでのみ、TEM観察やXPSの深さ方向分析では検出できない意図せぬ界面層(Ta₂O₅の還元層)が生 じることが明らかとなった。

還元せず

付着

図9. 推定メカニズム概略図

Ta₂O₅還元

今後、今回得られた知見を光学薄膜の設計に反映し、製品開発の効率化につなげる。

エネルギーが低い[4]、あるいは酸化物の形で付着するため、Oの移動は生じ

参考文献

M. Kazar Mendes et al., Scientific reports, 8, 1 (2018).
 Y. Wang et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 01AE01 (2017).
 Y. Hayashi et al., IEEE Trans. Electron Devices, 56, 8, 1579 (2009).
 I. Kojima et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 30 (1997) 2143-2146.

還元せず

S-02

2016A5431, 2016B5431, 2017A5430

BL16B2

半導体基板及び冷凍された食品の X 線イメージング

三菱電機(株) 川畑 直之 中村 勇 須藤 和幸

<u>(はじめに:</u>) 放射光を用いた X 線イメージングは、非破壊で内部構造を詳細に評価できるため幅広い材料に適用できる. 我々はこれまで X 線イメージングを用いて、半導体デバイスと冷凍時の食品の評価を行ってきた[1,2]. パワーデバイス材料として利用される SiC 基板には、デバイス特性に悪影響を与える結晶欠陥が存在している. これら結晶欠陥の影響を詳細に把握することは、デバイス製造の観点からも重要である. デバイス特性に影響を与える厚膜エピタキシャル層の結晶欠陥像取得を目的とし、反射法による SiC 基板の X 線イメージング評価を行った結果について報告する. また、冷凍による食品の食感劣化と氷核成長との相関解明のため、冷凍食品中の氷結晶の X 線CT による三次元可視化実験を行った結果についても報告する.

実験1: n型4H-SiC 基板上の膜厚280 µmのエピタキシャル層を評価対象とした. X線イメージング評価は SPring-8 BL16B2 で行い,表面反射法にてX線イメージ像を取得した. 測定にはSi(311)モノクロメーターにより単色化したX線 を用いた. X線のエネルギーは8,16 keV として,それぞれ-1-128,-2-2416の回折X線を検出した.

結果 1: 図 1(a), (b)にそれぞれの条件で撮像した同一箇所の X 線イメージ像を示す. 両方のイメージ像で白点として 観測されているのは, らせん転位(TSD)である. 一方, 図 1(a)で観察される基底面転位(BPD)は, 画像から読み取れ る BPD の転位線の長さから換算した結果, エピタキシャル層表面から深さ約35 µm の領域を観察できている. これに 対し, 図 1(b)では BPD がエピタキシャル膜の表面から約 200 µm 以上の深さから伝搬している様子が観察できる. 回 折条件と X 線のエネルギーを選択することで, エピタキシャル層の深い位置から基板表面まで伝搬している BPD を 観察できることがわかった.

実験2: 魚肉及び骨組織を含む冷凍されたサバをCT 観察試料として用いた. 小型デュワービーカーに取り付けたアルミ製ヒートシンク上に試料マウントを形成した冷凍試料ステージと、X 線を照射するための窓を形成した試料カバーから構成される評価系を用いた[2]. 上記の冷凍試料ステージを 0-20ゴニオ上に固定し, 0.5° ステップで 180° 回転させながら冷凍サバの透過 CT 像を取得した. 照射 X 線エネルギーは 12.4 keV, 測定は BL16B2 にて行った.

結果 2: 図 2 に冷凍サバの CT 像を示す. 最も白いコントラストが魚骨, 暗いコントラストが氷結晶, 氷結晶中のわず かに明るいコントラストが魚肉をそれぞれ示している. 放射光を用いた X 線イメージングにより, 軟質組織のみでは なく, 骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった. また, 魚骨関節部分に存在して いるコラーゲン質の形態も判別可能であることが明らかとなった.



図 1. SiC エピタキシャル基板の X 線イメージ像 (a)g=-1-128 (8 keV) (b)g=-2-2416 (16 keV)

図2. 冷凍サバのX線CT像

中村勇,今澤貴史,本谷宗, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, Vol. 7 p.130 (2017).
 須藤和幸,本谷宗,上原康, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, Vol. 6 p.132 (2016).

94







半導体基板及び冷凍された食品のX線イメージング

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 〇川畑 直之、中村 勇、須藤 和幸

2016A5431, 2016B5431, 2017A5430

概要

我々は,これまで非破壊で内部構造を詳細に評価できるX線イメージングを用いて,半導体デバイスと冷凍時の食品の評価を行ってきた[1,2]. 厚膜SICエピタキシャル基板において,回折条件とX線のエネルギーを選択することで,エピタキシャル層の深い位置から基板表面まで伝搬す る基底面転位を観察できることがわかった. 冷凍による食品の食感劣化と氷核成長との相関解明のため,冷凍食品中の氷結晶のX線CTによる三次元可視化実験を行い,軟質組織だけでは

冷凍による食品の食感劣化と氷核成長との相関解明のため、冷凍食品中の氷結晶のX線CTによる三次元可視化実験を行い、軟質組織だけでは なく骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった.



【実験1】X線トポグラフィの反射法により(回折条件g = -2-24 16,入射X線エネルギー16 keV),

少なくともエピタキシャル層200 µm以上の深さから試料表面まで基底面転位が伝搬していることがわかった. 【実験2】X線CTにより,牛肉のような軟質組織試料だけではなく,冷凍サバの骨組織及び魚肉部と氷結晶を可視化できることがわかった.

[1] 中村勇,今澤貴史,本谷宗, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, Vol. 7 p. 130 (2017). [2] 須藤和幸,本谷宗,上原康, SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, Vol. 6 p. 132 (2016). MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION
Contractional Control of Contraction Composition
2015B5410, 2016A5110, 2016A5410 2017A5110, 2017A5410 BL16XU, BL16B2

ニッケル水素電池正極用高次 Co 化合物の放射光分析

株式会社富士通研究所¹、FDK株式会社²

土井修一1、谷本雄哉2、井本雄三2、山根哲哉2、伊藤武2、木原勝2、矢野尊之2、安岡茂和2

<u>はじめに</u>: 近年、ニッケル水素(Ni-MH)電池は、乾電池互換用途に加えて、車載用途や蓄電用途等、屋内外に利用 範囲を拡大しており、従来よりも高温放置や過放電状態に強いことが要求されている。一般に、Ni-MH 電池正極の主 要材料である水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)は導電性が低いため、導電材として Co 化合物が使用される。我々が開発した 低自己放電タイプの Ni-MH 電池では、独自の導電性付与技術として「高次 Co 化合物被膜 Ni(OH)₂」が採用されており、 従来よりも活物質の利用率が向上している[1]。我々はこれまで、放射光を用いた分析技術により高次 Co 化合物層を 直接分析することに成功し、高次 Co 化合物層の Co 原子の価数は 3 価よりも大きく、Co 化合物層の導電性が増大し ていることを実証した[2]。現在、高温及び過放電状態での耐久性に優れた Ni-MH 電池が必要とされる中で、表面 Co 化合物層の耐久性は非常に大きな役割を持っている。元来、高次 Co 化合物被覆 Ni(OH)₂は、過放電に強い特性を有 する材料であったが、今回、これまでの高次 Co 化合物被膜形成処理に加えて、新規に開発した処理を加えて表面 Co 化合物層の改質を施すことにより、従来よりも高温環境での放置や過放電状態に強い正極の開発に成功した。本 研究では、高温環境・過放電状態下における高次 Co 化合物被膜の状態変化と従来の処理と新処理による違いにつ いて、放射光を利用して調査を行った。

<u>試料:</u> (A)従来の高次Co化合物被膜Ni(OH)₂、及び(B)新規高次Co化合物被膜Ni(OH)₂を用いたAAサイズのNi-MH 電池を作製し、1.0lt 充電(ΔV=-10 mV)/0.2lt 放電(E.V.=1.0 V)で3回充放電を行い電池の初期容量を評価した後の電 池(初期状態)と、2Ωの抵抗を接続し80°Cで所定の日数放置した後、回復容量を評価するため上記同条件で3回充 放電を繰り返した後の電池(抵抗接続放置試験後)を解体して、分析用の正極活物質試料を得た。

<u>実験及び結果</u>: BL16B2 において、Co K 吸収端及び Ni K 吸収端の XAFS 測定を実施した。Ni(OH)₂粒子表面の Co 化合物層からの吸収シグナルを感度良く測定するため、転換電子収量法を採用した。試料 A について得られた規格 化前の XAFS スペクトルを図 1 に示す。被膜層に含まれる Co 原子の XAFS シグナルだけでなく、被膜層内部の Ni(OH)₂中の Ni 原子の XAFS シグナルが観測されるとともに、抵抗接続放置前後で、Co と Ni の K 吸収端前後の吸収 のジャンプ量が変化することが分かった。抵抗接続放置日数に伴う両試料の Co と Ni の K 吸収端のジャンプ量の比 (Ni/Co)の変化を図 2 に示す。ジャンプ量比の増加は、Co 化合物被膜層が平均的もしくは部分的に薄くなることを意 味している。新規に開発した試料(B)は、試料(A)よりも変化が小さいことから、Co 化合物被膜の高温環境・過放電状態 下の物理的な耐久性が高く、抵抗接続放置試験の電池容量特性を裏付ける結果を得た。



[1] T. Ogasawara, M. Yano, Y. Baba, M. Tadokoro and S. Nakahori, SANYO Technical Review 34, 94 (2002).

[2] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions 66 (8) 19 (2015).

ニッケル水素電池正極用高次Co化合物の放射光分析 株式会社 富士通研究所1、FDK株式会社2 土井修一1、谷本雄哉2、井本雄三2、山根哲哉2、伊藤武2、木原勝2、矢野尊之2、安岡茂和2 1. Introduction 正極 富士通(FDK製)ニッケル水素電池の特長と独自技術 負極 超格子水素吸蔵合金 高次Co化合物被膜水酸化ニッケル(HCN) アルカリ 熱処理 Standard Premium + coating 🔵 RE Mg Ni(OH)₂ Ni(OH); Ni(OH)2 RECHARGEABLE 0.0 化学酸化 🔵 Ni, Al Made in Japan Coドープ 🧆 Co(OH)₂ 高次Co化合物 導電性向上 AB2ユニット 1×10⁻¹⁰ S/cm 1×101 S/cm 高容量 HCNのSTEM像 微粉化抑制 w.fdk.com/denchi-e/index.htm http://w AB₅ユニット Lower self-discharge High capacity ✔ 可逆性 2 µm Longer cycle life High charge retention Co k Ni *K* Na A₂B₇型構造 0 60 at.% 0 46 at.% 0 17 at.% 2. Objective 3. Experimental 新規開発HCN*と従来のHCNの電池特性の違いの原因を調査 高温放置・過放電に強い電池の開発 *従来のアルカリ熱処理条件を改良した新たな酸化処理条件 Higher reliability > Higher durability 抵抗接続試験 放射光分析 ← 車載用途や蓄電用途など、屋内外での使用範囲の拡大に XAFS測定(BL16B2) 充放電(活性化) 伴って、高温環境での放置や過放電に晒される機会が増加 > 粉取り出し Co & Ni K edge | 充電 : 1C (-ΔV=10mV) | 放電 : 0.2C (E.V.=1.0V 容量測定(初期) 転換電子収量法 抵抗接続試験前後

繰返し

Ξ

期田

抵抗接続

抵抗接続時の電圧挙動

50 時間 (min.)

80%

> 粉取り出し

放電終止電圧

過放電状態を保持



4. Results & Discussion



5. Summary

抵抗:2Ω

80%

≷2Ω

期間 : 3日

温度

容量測定(回復) (回復率(%) = 回復容量/初期容量

高温環境下で過放電状態に晒された高次Co 化合物被膜水酸化ニッケルに生じる状態変化 と、従来の処理と新処理による違いについて放 射光XAFS分析を用いて調査した。

1.4

1.2

80.6

10.2

7710

高次Co化合物のXAFSスペクトル

7720 7730 Energy (eV)

高次Co化合物>+3価

7736 eV近傍に特徴

7740

- 従来処理の高次Co化合物被膜は、高温環 境・過放電状態下で、被膜層が平均的もしく は部分的に薄くなるとともに、一部の高次Co化 合物が低価数のCoOOH (β)の状態に変化 することにより、電池特性が劣化すると考えられ る.
- 新規に開発した高次Co化合物被膜は、高温 環境・過放電状態下においても、従来の高次 Co化合物被膜に比べて、高次Co化合物特 有の化学結合状態を有し、物理的にも被膜 構造を維持していることが分かった.

本実験は、SPring-8 BL16B2において、課題番号2015B5410, 2016A5410, 2017A5410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

2016B1609, 2017A5110, 2017A1612 2017B5410, 2018A5410, 2018A1710 BL16XU, BL16B2, BL19B2, BL46XU 水素/空気二次電池用 Bi₂Ru₂O₇触媒の放射光分析

株式会社富士通研究所¹、FDK株式会社² 滋野真弓¹、土井修一¹、夘野木昇平²、梶原剛史²、遠藤賢大²、安岡茂和²

<u>はじめに</u>: 水素吸蔵合金を負極活物質に、空気(酸素)を正極活物質に用いる水素/空気二次電池は、大気中の酸素を利用するため正極容量は無限大であり、高エネルギー密度化が期待できる新しい二次電池である(図 1)。また、充放電時に溶解析出反応を伴わないため、金属デンドライト成長による内部短絡がなく、安定した電池特性が期待できる。水素/空気二次電池の正極(空気極)には、放電時に酸素を取り込み還元し、充電時にアルカリ電解液中の水酸化物イオンを酸化し酸素を発生させる機能を向上させるため、触媒を付与したガス拡散電極が使用されている。我々が現在開発中の水素/空気二次電池では、酸素の還元・発生反応の二元活性を持つとともにアルカリ水溶液中で安定な新規触媒であるパイロクロア型酸化物 Bi₂Ru₂O₇(BRO)微粒子[1]、導電剤の Ni 粉末、及び結着剤のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混練してシート状に整形した空気極を用いている。今回、実用化に向けて課題となっている放電時の過電圧やサイクル寿命の改善のため、空気極の内部構造や触媒粒子を分析する放射光分析技術の検討・開発

<u>実験:</u>本研究では、(1)空気極の内部構造の可視化を目的として 放射光 X 線 CT (BL46XU)、(2)BRO 微粒子の化学 結合状態の分析を目的として HAXPES 分析 (BL16XU) 及び XAFS 分析 (BL16B2)、そして (3)BRO 微粒子の結晶状態及 び不純物・析出物の評価を目的として XRD 分析 (BL16XU 及び BL19B2)、を実施するアプローチを採用した。

<u>結果:</u> 放射光 X 線 CT では、E=35~37 keV の高エネルギーX 線を利用することで得た断層像から、空気極内部に はBRO触媒粒子の凝集体や比較的大きな空隙が存在することが分かった(図2)。加えて、水素/空気二次電池の電解 液について、実際に使用する KOH 水溶液と類似の CsOH 水溶液を測定用に用いて Cs の K 吸収端E=36 keV)を利 用することで、空気極内部のアルカリ電解液の分布を可視化することに成功した。アルカリ電解液の浸透速度は、空 気極に含まれる PTFE の比率と密接な関係があり、また水素/空気二次電池の放電電圧とも相関があることが分かっ た。一方、放射光 XRD による BRO の結晶構造評価、HAXPES 及び XAFS 分析による BRO の化学結合状態の分析か ら、BRO 触媒に含まれる不純物や BRO 触媒自体の格子定数は、BRO 触媒の製造プロセス条件に依存するものの、 充放電サイクルに伴って BRO 触媒の結晶構造及び化学結合状態はほとんど変化せず、強い耐久性を示すことが分 かった。





図2. 空気極の CT 像

[1] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, Electrochemistry, 78(5), 493 (2010).



CsOHアルカリ水溶液のCsの吸収端を利用することで、空気極中にアルカリ水溶液が浸透していく様子を観察することに成功した、アルカリ水溶液の浸透速度の違いは、空気極のPTFE量に依存しており、水素/空気二次電池の放電電圧とも相関があることが分かった。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)・戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われました。 また、本研究の実験は、SPring-8 BL16XU, BL16B2, BL19B2及びBL46XUにおいて、課題番号2016B1609, 2017A5110, 2017A1612, 2017B5410, 2018A5410及び 2018A1710に よりそれぞれ行いました。関係各位に感謝致します。



Fujitsu Laboratories Ltd.



Technology creating a better future

shaping tomorrow with you

2017A5100, 2017B5100, 2018A5100, 2018B5100

BL16XU

X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測

(株)日立製作所 高松大郊、米山明男、久田明子

<u>はじめに</u>: 生体にとって、鉄、亜鉛、銅、マンガンなどの微量元素は、欠乏しても過剰でも疾患の原因につながる ため、これらの微量金属元素の細胞内における増減・分布を解析することは、生体代謝の理解や生命機能の解明に 重要である。例えば、鉄は、生体において赤血球のヘモグロビン合成、各種細胞内の酸化還元反応、細胞の増殖・ア ポトーシス(細胞死)などに関与する重要な金属である。鉄イオンは2価と3価を行き来するが、その過程で活性酸素 を産生する。特に、細胞内の2価の自由鉄が過剰に存在すると極めて毒性が強く細胞障害の原因になるため、細胞 内における鉄イオン濃度は、細胞鉄代謝の恒常性(ホメオスタシス)の規定に重要である。細胞1個内の元素マッピン グには、サブミクロンという高い空間分解能で微量元素を検出できる高感度・高分解能な計測手法が必要であり、走 査型蛍光 X線顕微鏡は有力な手法である。本研究では、肝細胞における鉄代謝の様子を細胞レベルで計測すること を目指して、細胞培養と試料作製、ならびに走査型蛍光 X線顕微鏡による液中in vitro での細胞内元素・イオン濃度分 布の高精細な可視化を検討した。

実験: 実験は、SPring-8 BL16XUに構築したマイクロビーム走査型蛍光 X 線顕微鏡システムにて行った[1]。 X 線エ ネルギー:11 keV の入射光を、KB ミラーにてサブミクロン(縦:0.7 µm、横:0.8 µm)に集光した。試料には、鉄代謝を活 性化するためにトランスフェリンを添加した培地で培養したラット肝細胞を用いた。まずは、固定・染色後に水を満たし た細胞培養ディッシュ内の肝細胞からの蛍光 X 線計測を試みた。試料からの蛍光 X 線検出には、最大 8 元素の同時 検出が可能な SDD(Vortex 社製 Amptek)を用いた。試料と SDD 先端を He フローさせたアクリル製の密閉チャンバー 内に設置し、大気による蛍光 X 線の吸収を低減した。高速駆動可能なピエゾスキャナステージ上に設置した試料を二 次元走査させ、各位置での蛍光 X 線(鉄 Fe、リン P、カルシウム Ca、硫黄 S など)を計測した。

<u>結果</u>: 細胞 1 個からの蛍光 X 線計測を実現するために、以下の三点を考慮して試料を作成した。1) 細胞が重なり あって凝集しないように、個々に分散した単層細胞膜となるような培養条件にする、2) 細胞を乾燥させずに細胞形態 を維持できるように液体で満たした細胞培養ディッシュの状態で X 線計測する、3) 光学顕微鏡で観察した細胞と同じ 細胞を蛍光 X 線計測できるようにする。図 1 に、培養条件を最適化し、単層培養したラット肝細胞の光学顕微鏡像と、 同一領域の走査型蛍光 X 線顕微鏡による鉄(Fe)とリン(P)の各元素マッピングを示す。この結果から、液体を満たし た培養ディッシュ内の細胞に対して、光学顕微鏡と同じ場所での走査型 X 線顕微鏡計測が実現できていることが分か る。P のコントラストは光学顕微鏡の細胞位置で強く、これは細胞膜の主構成成分であるリン脂質を可視化したためと 考えられる。一方、Fe は P とは異なり、細胞と細胞の接触界面にコントラストが強く出ていた(赤矢印)。これは、Fe が 細胞内部よりも細胞と細胞の隙間に偏在化していることを示唆している。



図1. ラット肝細胞の(a) 光学顕微鏡像(倍率x20倍)、(b)(c) 走査型蛍光X線顕微鏡像(P-Ka、Fe-Ka)。

[1] 米山明男他、サンビーム年報・成果集 vol.2、Part3、p 138 (2012).



2017B5400, 2018A5400, 2018B5400 BL16B2

オペランドトポグラフィーを用いた SiC MOSFET の

積層欠陥成長の電流密度依存性評価

(株)日立製作所研究開発グループ 藤田隆誠、小西くみこ、米山明男、島明生

<u>はじめに</u>: SiC-MOSFET を用いたパワーモジュールは、、SiC-MOSFET の内蔵 PN ダイオードを還流ダイオードと して活用することで小型かつ低コストなダイオードレス化が実現できる。しかし、内蔵 PN ダイオードの動作中に、SiC 中の結晶欠陥である基底面転位(basal plane dislocation, BPD)が積層欠陥(stacking faults, SF)へ拡張し、電気的特性が 劣化することが知られている。積層欠陥の検査方法としては PL イメージング法が知られているが、デバイス構造を 除去する破壊検査であるため、追加の通電試験ができない。そこで本研究では、オペランドX線トポグラフィー法を用 いて内蔵 PN ダイオード動作中における SiC-MOSFET の積層欠陥拡張の動的観察を行った。

<u>実</u>験: Si 面、4 度オフの 4H-SiC 基板上に n-エピタキシャル層 30 µm を成膜した SiC ウエハを使用し、プレーナ型の二重拡散構造 MOSFET を形成した。表面の電極材料は AI で厚さは 5 µm である。内蔵 PN ダイオードへの通電を可能とするため、DBC(direct bond copper)基板へ実装した。

図 1 に評価系の構成を示す。X 線トポグラフィーは Si(111)単色器で 10 keV に単色化した X 線を用い、回折面は SiC(0-2210)とした。また、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た。 X 線トポグラフィー観 察は内蔵 PN ダイオードの順方向に電流を流した状態で行い、通電電流の増加も観察を止めずに行った。 過熱によ るサンプル故障を防ぐため、電流増加の際はパルスデューティを引き下げた。

<u>結果</u>: 図2に内蔵PNダイオード通電中のX線トポグラフィー像を示す。各写真の左上に経過時間を示している。 図2から、積層欠陥が拡張する様子が鮮明に観察された。また、電流密度を増加させた後の新たな積層欠陥の成長 も観測された。オペランドX線トポグラフィー評価技術は、動作中の内蔵PNダイオードにおける積層欠陥拡張を非破 壊で動的に観察可能であるため、今後は実動作条件下での欠陥拡張のメカニズムを解明し、パワーモジュールの高 信頼化への貢献が見込まれる。



図2 内蔵 PN ダイオード通電中のX線トポグラフィー像

オペランドトポグラフィーを用いたSiC MOSFETの積層欠陥成長 HITACHI の電流密度依存性評価

Operando X-ray topography method in 4H-SiC MOSFETs to investigate current density dependence of stacking fault expansion

藤田隆誠、小西くみこ、米山明男、島明生 株式会社 日立製作所 研究開発グループ

概要 SiC MOSFETの動作中に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X線トボグラフィー法を開発した。検出系に X線カメラを採用することで連続撮像を可能とし、SiC(0-2210)面の回折を利用することで鮮明に積層欠陥を検出した。サンプルとし て3.3 kV / 30 A のDMOSを試作し、この内蔵PNダイオードに電流ストレスを印加した状態で観察した。オペランド観察の結果、SiC MOSFET内部で拡張する積層欠陥の連続的なトボグラフィー像を時間分解能1秒で取得することができた。



オペランドX線トポグラフィー評価結果

X線トポグラフィー評価はSiC MOSFETの内蔵PNダイオードの順方向に電流を流した状態でおこなった。内蔵PNダイオードのゲート電圧、 接合温度はそれぞれ-10 V、150℃とした。図3に内蔵PNダイオード動作中のSiC MOSFETの時間分解X線 トポグラフィー像を示す。積層欠陥が拡張する様子が鮮明に観察され、拡張開始のタイミングは場所によって異なることが分かった。また、 実験では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。電流密度を増加させた後の新たな積層 欠陥の成長も観測された。

開発したオペランドX線トポグラフィー評価技術は、動作中の内蔵PNダイオードにおける積層欠陥の拡張を動的に観察可能であるため、 今後は実動作条件下での欠陥拡張のメカニズムを解明し、パワーモジュールの高信頼化に貢献していく。



2018B5120

BL16XU

HAXPES による有機一無機ハライドペロブスカイト太陽電池の接合界面解析

パナソニック株式会社 関本 健之、松井 太佑、西原 孝史、内田 隆介、根上 卓之、金子 幸広、 吉川 住和、黒岡 和巳

<u>はじめに</u>: 有機-無機ハライドペロブスカイト(OIHP)材料は、近年太陽電池としての応用が精力的に研究されて おり[1]、現在では 23%を超える変換効率が報告されている。鉛系OIHP材料の実用化の上では、光耐久性の向上が 課題であり、様々な光誘起現象や光劣化への対策が報告されている[2]。我々は、これまで 203 × 203mm² サイズでモ ジュール効率 12.6%[3]、1cm² サイズで IEC61215 の高温高湿試験(85°C/85%、1000 h)において、試験前効率 20.8%(維持率 92%)[4]を達成している。今回、HAXPES によりOIHP太陽電池の接合界面の解析を行い、鉛系ペロブ スカイト太陽電池の光劣化要因を特定したので報告する。

<u>実験</u>: 電子輸送層(ETL)/OIHP層及び、OIHP層/正孔輸送層(HTL)構造を作製した。硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)の測定は、BL16XUに設置された装置を用いた。接合界面の情報が得られるように、OIHP、HTL層の 膜厚を調整し、光照射試験(1 Sun、6 h)前後の不可逆な変化を調べた。

<u>結果:</u> 鉛系OIHPを用いた場合、光照射後にOIHP層/HTL界面近傍でヨウ素(I⁰)が蓄積し、ETL/OIHP層界面 近傍で金属鉛(Pb⁰)が析出していることが明らかとなった(図1)。特に、光劣化の激しいセル構造に関しては、HTL 側のヨウ素蓄積量が多いことが分かった。別途インピーダンス解析より、ヨウ素イオン(Г)の拡散や界面腐食による 信号が得られていることから、光照射によって HTL 側へ拡散した光生成正孔(h⁺)と¹⁻が光電気化学反応(アノード反 応:2¹⁻+2h⁺→ I₂)を起こし、I₂状態で界面に蓄積され、ETL側でそのペア反応(カソード反応:Pb²⁺+2e⁻ → Pb⁰)が生 じているものと考えられる。当日は、実験データと上述の光電気化学反応を伴う光劣化モデルの詳細を報告する。



参考文献: [1] A. K. Jena *et al.*, Chem. Rev. **119**, 3036 (2019). [2] C. C. Boyd *et al.*, Chem. Rev. **119**, 3418 (2019). [3] H. Higuchi and T. Negami, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 08RE11 (2019). [4] T. Matsui *et al.*, Adv. Mater., 1806823 (2019).

HAXPES による有機-無機ハライドペロブスカイト太陽電池の接合界面解析

パナソニック株式会社 関本 健之

実験方法

試料作製

・ペロブスカイト(pvsk): (Rb,Cs,FA,MA)Pb(I,Br)

・セル構造:glass/TCO/c-TiO2/mp-TiO2/pvsk/HTL/Au

・電子輸送層(ETL): TiO₂

・正孔輸送層(HTL): PTAA or Spiro-OMeTAD (Li-TFSI, tBP添加)



Panasonic

I-V曲線 30 30 HTL: PTAA HTL: Spiro 25 25 20 20 sity (mA/cm² 15 15 10 10 5 5 -0.2 -5 0.2 -5 0.2 0.4 0.6 0.8 1.2 0.2 0.4 0.6 0.8 -10 -10 -15 -15 after light illumination for 185 min after light illumination for 185 min -20 -20 Voltage (V) Voltage (V) ■正孔輸送層の違いにより、光劣化 の程度が異なる。 PTAA 前 1.046 24.48 0.804 20.58 ■ PTAA使用の方が、Spiro使用より 後 0.937 7.84 0.397 2.92 も光劣化が大きし \Rightarrow HAXPES, インピーダンス解析によ 前 1.074 23.76 0.812 20.72 Spiro る調査を実施 後 1.033 23.16 0.737 17.63

Panasonic

HAXPES

ETL/pvsk界面の結合状態の変化

X線入射方向

黒



Pb⁰ピークが出現 ■光照射によるアノード、カソード両極に おけるペア反応の発生を示唆

Panasonic



138 (eV)

Technology Innovation Division

光劣化モデル



① ETL/pvsk界面: HAXPES測定より、1Sun照射6h後に0価のPbの形成を確認。 I⁻源説あり(I⁻とV_I⁺形成, S.A. Weber *et al.*, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 2404.)

pvskバルク内:粒界を通ってI-がマイグレーション

③ pvsk/HTL界面・・・界面欠陥へのI-移動、腐食反応によるI2状態での蓄積

Panasonic

Technology Innovation Division

実験方法

HAXPES・・・光照射前後の接合界面近傍のPb, Iの結合状態を調査
・サンプル構造(5種類) :
glass/TCO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / <u>pvsk 550 nm</u>
glass/TCO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / <u>pvsk 50 nm</u>
glass/TCO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /pvsk 550 nm/PTAA 50 nm
glass/TCO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /pvsk 550 nm/Spiro 50 nm
glass/TCO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /pvsk 550 nm/PTAA 10 nm/Au 10nm
・測定条件 : SPring-8(ビームラインBL16XU), 6 keV, 85°入射(侵入長~50
nm), サンプルへの光照射(1Sun 6h、ガラス面側から入射)前後を比較

インピーダンス解析・・・光照射に伴う応答を調査

 ·測定条件: ModuLab XM (AMETEK), AC電圧50~100 mV, 周波数1
 MHz ~ 1 or 0.1Hz, 光照射前(初期)の暗状態、光照射下(1Sun, 0~185 min, open)、光照射後の暗状態, バイアス電圧V_{dc}=0.4, 0.6, 0.8, 1.0 V T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 5039.

Panasonic

Technology Innovation Division

HAXPES

pvsk/HTL界面の結合状態の変化



HAXPES

ETL-HTL間を短絡させた場合のpvsk/HTL界面の結合状態の変化



■HTL積層にも係わらず、光照射前にIºピークは見られず

■光照射後は、ピークの半値幅が増加

■AuによりETL-HTL間が短絡した状態で光照射しても、Pbº、Iºピークは検出されず

```
Panasonic
```

Technology Innovation Division

まとめ

■正孔輸送層により光劣化が異なり、PTAAの方がSpiro使用よりも光劣 化が大きいことを確認した。

■HAXPESより、長時間の光照射により電子輸送層、正孔輸送層との 界面にそれぞれPb⁰、I⁰が蓄積されることが明らかとなった。また、短絡状態 で光照射した場合には、Iºの蓄積は生じないことが分かった。

■インピーダンス解析より、PTAAのみ光劣化に伴う挙動(負性容量、中 間周波数領域の新たな円弧)を観測した。

■光電気化学反応による光劣化モデルを新たに提案した。特に、正孔輸 送層側では、劣化界面における正孔トラップと界面へのヨウ素拡散及び蓄 積が、腐食反応に関わる。

Panasonic

2014A5420 BL16B2

デラフォサイト酸素発生触媒のスピン状態解析

パナソニック株式会社 宮田伸弘

<u>はじめに</u>: 酸素発生反応(OER)触媒活性において、遷移金属酸化物の d 電子占有度は最も重要な支配因子の一つ である。化学式で ABO_2 と表されるデラフォサイト酸化物は、典型的には A は 1 価の金属、B は 3 価の遷移金属で構成される(図 1)。我々が行った電気化学測定では、B 原子が Co のときに高い触媒活性が得られた[1,2]。OER 触媒活性との相関を知るために、X 線吸収分光を用いて得られる局所的原子構造から、B 原子のスピン状態の解析を行った[3]。

<u>実験</u>: デラフォサイト酸化物の粉体は、金属酸化物もしくは金属オキシ水酸化物を前駆体として、固相反応もしくは 水熱反応により合成された。粒子形状は電子顕微鏡により、結晶構造はX線回折によりそれぞれ確認された。X線吸 収分光測定において、粉体試料は適度に BN と混ぜて希釈し、一軸プレスによりペレット形状にした。測定はすべて 透過モードにて行った。*B*-K 端の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)に現れる振動部分をフーリエ変換して得られる動径 構造関数を、第二近接の原子の範囲まで含めてフィッティング解析した。

<u>結果・考察</u>: 図2は、フィッティング解析により求めた各 *B*原子における *B*-O 原子間距離である。図2には併せて、 高スピン状態、低スピン状態それぞれの B 原子と O 原子の Shannon 径から算出した *B*-O 原子間距離も示されている。 Mn 原子と Fe 原子における *B*-O 原子間距離はは高スピン状態のそれとよい一致を示したのに対し、Co 原子のそれ は低スピン状態のそれとよい一致を示した。この一致は、AgCoO₂および CuCoO₂は低スピン状態であることを示唆し ている。これを確かめるために、光電子分光測定を行い、*B* 原子の内核電子スペクトルにおいて起こる core polarization 効果によるピーク分裂を調べた。もしも Co が低スピン状態にあるなら、内核電子のピーク分裂は起こらな いはずである。実際、AgCoO₂、CuCoO₂のどちらにおいても Co 3s ピークの分裂は見られなかった。これは EXAFS フ ィッティング解析の結果と一致する。AgCoO₂、CuCoO₂において得られる高い OER 触媒活性は、Co 原子の低スピン状 態と関連するものと考えられる。

参考文献:

R. Hinogami, K. Toyoda, M. Aizawa, S. Yoshii, T. Kawasaki, H. Gyoten, Electrochem. Commun. 35 (2013) 142–145.
 K. Toyoda, R. Hinogami, N. Miyata, M. Aizawa, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 6495–6501.

[3] N. Miyata, K. Toyoda, R. Hinogami, M. Katayama, Y. Inada, T. Ohta, J. Solid. State. Chem. 275 (2019) 83-87.





2018B5390, 2018B1585, 2018B1843

BL14B2, BL16B2

Pd 系触媒の反応メカニズム解析(第2報)

日産アーク¹、東京工業大学² 宋 哲昊¹、苑秋一¹、高尾直樹¹、荒尾正純¹、松本匡史¹、今井英人¹ 田巻 孝敬²、Anikumar Gopinathan²、山口 猛央²

<u>**はじめに**</u>: 水素循環型社会のキーデバイスとして、直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池に注目し、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、第1報で報告した Pd より高い活性を示す PdNi のナノ粒子触媒について、高活性要因を検討するため、放射光を用いたオペランド XAFS の測定を実施した。

実験: 水溶液中における触媒表面上におけるギ酸分解反応を観測するため、1 M KOH 溶液中において、0.05V から 1,1V の電位範囲で、ナノ粒子触媒の XAFS 測定を実施した。Pd K 吸収端、および、Ni K 吸収端における XAFS 測定 は SPring-8 BL14B2、BL16B2 において透過法により実施した。作用極はカーボンプレート基板にカーボン担持 PdNi 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。

<u>結果:</u> Fig.1 には、1 M KOH 溶液中において 0.05 V から 1.1 V vs. RHE で定電位測定した 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 及び Pd-Ni 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 ¹。0.5 V より高電位につれて Pd-Pd 及び Pd-Ni 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(Pd + OH⁻ → Pd-OH + e⁻、 Pd-OH + OH⁻ → Pd-O + H₂O + 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。表面に形成される OH 種は、ギ酸の酸化を加速する役割を持っていると考えられ、 Pd 触媒よりも、有効に作用して いる可能性が考えられる。。

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。



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

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



日産アーク¹、東京工業大学²、
宋 哲昊¹、苑秋一¹、高尾直樹¹、荒尾正純¹、松本匡史¹、今井英人¹
田巻 孝敬²、Anilkumar Gopinathan²、山口 猛央²





電極電位 (V vs. RHE)

R (Å)

株式会社日産アーク

© 2019 NISSAN ARC, LTD.

2014B5091, 2014B5094, 2015A5391, 2016A5093 BL16XU, BL16B2

高エネルギーバッテリー開発における放射光利用解析技術

日産自動車(株) 秦野正治 高橋伊久磨 大間敦史

<u>はじめに</u>: 持続可能な社会を目指すためには、将来のエネルギー需要構造を見据えた、最適なエネルギーミックス を実現する技術開発が重要であり¹⁾、運輸部門においては車両の電動化とその普及がキーポイントである。電気自動 車のさらなる普及のためには多くの課題があるが、その一つが、航続距離の伸長である²⁾。我々はこれまで、放射光 を利用した解析技術を、航続距離を伸長する高エネルギーバッテリー開発に活用してきた。

本予稿ではリチウムイオン電池用高容量活物質の一つである、シリコン系負極の研究事例について述べる。我々の開発した Si-Ti-Sn 負極材料は、比較的良好な耐久性を示すものの、さらなる安定化のためには、活物質と電解液の副反応の抑制が課題であり、その対策を提案している³。その対策を電池、電極設計に落とし込むために必要な情報を得る目的で、HAXPES による副反応の同定を試みた。

<u>実験:</u> シリコン系負極は、3 元スパッタ装置を用い、Si:Sn:Ti = 60::10::30 の組成比で製膜して(厚さ約 100nm)、 HAXPES 測定に用いた。入射エネルギーを 8000 eV、測定エリアは 1.5 mm × 40 μm、光電子取り出し角度を 85°(測定 深さは約 30 nm)の条件で行なった。対極に Li 金属を用いたセルを作成し、充放電を行いその変化を追った。

<u>結果:</u> 図に S⊢Ti-Sn 中の Si の HAXPES スペクトルを示す。今回の実験では初期充放電効率は 80%以上あったが、 表面の反応は不可逆的様相を呈している。放電後の Si は充電前の状態には戻らず、大きく分けて低結合エネルギー 側と高結合エネルギー側の二つの状態で存在している。低結合エネルギー側は Li 化した Si が部分的に脱 Li 化でき

ない不可逆成分として解釈 できる。高結合エネルギー 側は電解液成分の分解物 とSiが相互作用してできた シリケートのような化合物 であると解釈できる。例え ば Si 表面への含酸素有機 分 子 の 吸 着 に よ り Si-O-C_nH_{2mi} が生成するこ とが知られており 4 、類似 の反応を起点としたSiのシ リケート化が進行するのか もしれない。このシリケー





ト様物質は放電後かなり少ないように見えるが(a)、完全には消失しておらず、しかもその残存量は充放電を繰り返す ことによって増加傾向にある(b)。他の元素のスペクトルからも、充放電繰り返しによる表面堆積物(無機化合物、オリ ゴマーなど)の増加が示唆されている。以上のようにバッテリーの充放電反応の繰り返しによる物質の変化を、放射 光を用いたHAXPES解析により、つぶさに観察することができる。これらの情報から、バッテリーを長期間の使用した 時の寿命予測が可能となり、製品開発への貢献が期待できる。なお、発表当日には、正極材料に関する研究成果に ついても報告する。

1) 内閣府、科学技術基本計画 -科学技術政策-、平成 28 年1月 22 日閣議決定.

- 2) みずほ銀行、自動車電動化の新時代、Mizuho Industry Focus Vol. 205 (2018).
- 3) Y. Furuya et al., IMLB 2018, P086.
- 4) 水野 薫, 佐伯 正夫、分析化学、40、685(1991).

EVの一充電当たりの航続距離の変遷 ■ 航続距離は伸びてきているが、さらなるオポチュニティがある。 JC08 mode Improving efficiency of el Reducing weight of parts New electrode material Nissan LEAF 11MY Nissan LEA 13N Nissan LEAI 16M Nissan LEA 18MY~19M 400km~570km EL O Further improvement of electric of Upgrading battery performance Future (High Capacity Active Materials)

Li過剰系正極活物質 ■高容量活物質として期得 ■サイクル耐久性に難あり



劣化メカニズムの推定 ■カチオンミキシングと表面層の酸素欠陥によって、岩塩型構造を持つ不活性相が生成する ■表面処理によって、不活性相の生成を抑制できると考える

Schematics of structure change DFT calculation w/ O defect Nissan internal data





*I. Takahashi et al., J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 27109

放射光による表面状態の分析 ■シリケート様の化合物が不可逆に生成している ■有機物がオリゴマー化した生成物が観測される



バインダー被覆率の制御と耐久性-実験結果-■バインダー被覆率の増大で雷極の膨張を抑制することができる





電池の活物質材料の革新による高エネルギー密度化

実験室レベルでは多くの有望な材料が提案されている
 実用化に向けた課題は多く、高度な材料設計が必要である



放射光による劣化サンプルの解析 ■表面に2価の遷移金属種が多く観測される ■Li層へのMn、Niの移動が観測される



シリコン系負極活物質 ■大きな容量が魅力的であるが、電池反応中の体積変化が課題となる



バインダー被覆率の制御と耐久性

■電極材料表面をバインダーで覆うことで、強度の増大のみならず副反応を抑制できる
■簡単な計測で評価することができる



環境問題に資する材料技術と高度解析技術

■材料技術の革新が求められており、高度解析技術をペースとした材料設計技術がキーとなる ■パッテリーの研究において、非解体での直接機測ができる放射光利用解析技術は必須 ■補完する解析技術、計算機科学によりアウトプットの質を向上できる



2017A5080, 2017B5080, 2018A5080 BL16XU

X線回折による照明用 LED 実装時の応力評価(2)

日亜化学工業株式会社 宮野宗彦、岡﨑俊幸、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 チップ実装品は、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、窒化物半導体からの反射と無関係 の反射を検出することがあり、測定の難易度は高い。また、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、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、結晶面の反りや半値幅の分布から、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 µm、横 100 µm に設定した。 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、 ー次実装、二次実装した試料を使用した。また、過負荷試験によってはんだが剥離した試料も測定した。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。測定手法として、(0008)面、(10-18)面のω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:

図1に過負荷試験前後の結晶面の反り、図2にマッピングで得られた(0008)面の半値幅をX方向に対してプロットした結果を示す。過負荷試験後は結晶面の反りや試料中央の半値幅が小さくなっており、はんだの剥離によって応力が緩和されたと考えられる。以上の結果は、結晶面の反りや半値幅による応力評価が妥当であることを示唆しており、当日は(10-18)面の結果も報告する予定である。







図2 測定位置Xに対する(0008)面の半値幅。エラーバーは Y方向の標準偏差。(a)過負荷試験前、(b)過負荷試験後。







まとめ

・結晶面の反り、半値幅の挙動から各実装段階での歪みを確認

・過負荷試験後は反り及び半値幅の値が減少しており 半田剥離による応力緩和</u>を確認出来たと考えられる

・過負荷試験による窒化物半導体の損傷は小さいと考えられる

<今後の予定>

- ・実装方式の異なる試料の検討
- ・歪みと実装試料の安定性との対応検証
- ・ε-sin²ψプロットの検討(応力の算出) 直線であれば、c軸繊維配向し、面内等方である可能性有り

2017B5380, 2018A5380, 2018B5380

BL16B2

偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3)

日亜化学工業株式会社 小林 裕 榊 篤史 宮野 宗彦 吉成 篤史

はじめに: III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは近年の電力事情、エネルギー問題への関心の高ま り、安価な製品の投入により普及率が上昇し、各メーカーの技術開発競争が激化している。この InGaN 系発光デバイ スは転位密度が他材料と比べて高いにも関わらず、高い量子効率が得られる。その理由として ln 原子の局在化が関 係していると考えられており[1]、更なる LED 性能向上には In の配位環境と量子効率の相関の解明が必要不可欠とな っている。そこで本課題では偏光 XAFSと FEFF を用いた手法により InGaN 結晶の In 原子分布可視化を行った。

第 12 回、第 13 回 SPring-8 産業利用報告会において、偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶モデル構築方法 について紹介した[2,3]。本会では異なる In 組成の InGaN について、モデルから得られた情報を比較し報告する。 実験/シミュレーション: サファイア基板上に成膜された InGaN/GaN を用い、BL16B2 にて InKα蛍光 X 線を 19 素子 SSD により検出し偏光 XAFS 測定を実施した。測定では偏光方向が E//[1-100](m 面直交かつ c 面平行偏光)、 E//[11-20](m 面平行かつ c 面平行偏光)、E//[0001](m 面平行かつ c 面垂直偏光)となるよう試料を配置した(Fig. 1)。 スペクトル解析をもとに InGaN クラスターの座標を最小二乗法、標準偏差等により算出した。さらに In 配位数・配位位 置の異なる種々の InGaN クラスターを作成し、多重散乱計算コードである FEFF により偏光方向を考慮したスペクトル シミュレーションを実施した。シミュレーション結果と実測スペクトルデータが一致するように InGaN クラスターを組み 上げ結晶モデルを構築した。

結果: シミュレーションにより組み上げられたInGaN結晶モデルとクラスターの一部をFig.2に示す。組み上げられた 結晶モデルによりhの分布が可視化でき、結晶内のhの局在化が確認できる。当日は結晶モデルから得られるモデ ルの安定性、In分散度、In分散の多重性などの詳細情報を含めた、In組成が異なる試料間の差異を紹介する。



Fig. 1 Polarization direction.

[1] H. Jeong, et al., Scientific Report 5, 9373 (2015)

[2] 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集 S10/P13 (2015)

[3] 第 13 回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集 S17/P29 (2016)



 sample
 平均距離の範囲

 In_{0.13}Ga_{0.87}N
 3.968

 In_{0.23}Ga_{0.77}N
 1.521

実験

 測定試料 サファイア基板上に成膜した In組成の異なるIn_xGa_{1x}N/GaN(x=0.13, 0.23)





3方向について、偏光X線を照射し測定

測定条件
 ビームライン BL16B2
 検出器に19素子Ge SSDタ

検出器に19素子Ge SSDを用い、In_K端(約27.9 keV)近傍を蛍光法で測定 (回折光の混入回避のため、測定中試料の揺動を実施)



シミュレーション結果(x=0.23)



まとめ

- ・偏光XAFSの測定結果をもとに、 InGaN結晶内のInの分布を可視化
- ・シミュレーション結果から 系の安定性・凝集の程度の数値指標を抽出
- → 試料間での客観的な比較が可能

今後の課題

@NICHIA

- ・XAFS測定データ解析の精度向上
- ・シミュレーションの高速化
- → モデルの拡大・シミュレーションの精度向上の見込

2017B5370, 2018A5370, 2018B1023 BL16B2, BL20B2

GaN 基板上 PN ダイオードの電極下の転位可視化

(株)豊田中央研究所(名古屋大学) 兼近将一*
 (株)豊田中央研究所山口聡
 大阪大学 今西正幸、森勇介

<u>はじめに</u>: 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(≧1000 cm²/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が、未だ に転位が多く存在する(~10⁶/cm²)。この転位は、パワーデバイスのリーク電流の発生要因として考えられている。 そこで今回、転位とリーク電流との相関を明確にするため、放射光を用いた反射X線トポグラフにより、PNダイオード の電極下に存在する転位可視化を試みた。

<u>実験</u>: Fig. 1に反射法の単色 X 線トポグラフの測定系を示す。測定条件として、入射 X 線エネルギーは 9.16 keV、 反射面は(11-24) として、入射角 θ n を約 3°、2θ_B~84.6°で、表面 4 μm 程度の結晶性を観察することができる。GaN 基板上に形成した PN ダイオードの断面構造を Fig. 2 に示す。今回、電極下のトポ像鮮明化のため、測定条件(入射 角、露光時間)を調整した。

<u>結果</u>: Fig.3に、X線トポグラフ像の結果を示す。電極下であっても、鮮明な転位像を取得することができた。小さい 点は刃状転位、大きい点は混合転位またはらせん転位に対応する。Fig.4 に、このダイオードのリーク電流特性結果 を示す。これより、電極下に転位が20個程度含まれていてもリーク電流は1kVで10⁻¹⁰A程度と低くかった。転位が含 まれていても必ずしも大きなリーク電流が発生しないことを示すことができた。今後は、本技術を活用して、リーク電 流が発生するキラー欠陥の明確化を行う予定である。

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。また、エピタキシャル成長は豊田中研 成田哲生氏と冨田一義氏に、X 線ト ポグラフ測定は豊田中研 吉田友幸、北住幸介、岸田佳大の各氏に協力を頂いた。







Fig.3 トポグラフ像









謝辞

図4.放射光トポグラフ像

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。

Reference M. Kanechika et al., Jpn. J. App. Phys. 58, SCCD22 (2019).

2017A5071, 2017B5071, 2018A5071, 2018B5071 BL16XU

リチウムイオン二次電池電極被膜の HAXPES 分析

㈱豊田中央研究所 高橋直子、近藤康仁、小坂悟、磯村典武

ハイブリッド車、電気自動車等に代表される電動化車両の普及が拡大する現在、エネルギー密度が高く、小型化が 可能なリチウムイオンニ次電池の性能向上は必須の課題である。性能には充放電により電極に生成する被膜が大き く影響すると考えられており、筆者らは硬X線光電子分光(HAXPES; Hard X-ray Photo-electron Spectroscopy)を用い て、被膜の元素組成比や化学状態などの詳細を明らかにすることを試みてきた。しかし、HAXPESの元素組成比はあ くまで相対比であり、絶対的な定量値とは異なる。そこで、本研究では HAXPES 分析に電気化学水晶振動子マイクロ バランス測定(EQCM; Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)を組み合わせることにより、被膜中における元素 ごとの重量測定を可能にし、充放電おける被膜形成過程の定量的な評価を試みた。

実験では、作用極に EQCM 測定用の炭素蒸着電極を、対極と参照極に金属リチウムを用いたセルで電位を 3.0V→ 1.0V(#1)、3.0V→0.05V(#2)、3.0V→0.05V→3.0V(#3)の条件で掃引し、被膜を形成させながら EQCM により重量変化 を求めた。なお、#1 は被膜形成初期、#2 は充電状態、#3 は放電状態である。電解液にはエチレンカーボネート(EC)、 ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、LiPF₆ に電解液添加剤を添加したものと無添加のも のを用いた。HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU で実施した。アルゴン雰囲気で置換したグローブボックス内で EQCM 測定に用いた炭素蒸着電極を HAXPES 用ホルダに導電性テープで貼り付け、銀ペーストで電極-ホルダ間に 導通を取り、トランスファーベッセルにて大気非開放でHAXPES装置のロードロック室へ導入した。測定時の入射X線 のエネルギーは 7945eV、Take off angle は 80°で、この時の分析領域は約 40×460 µ m である。なお、X 線照射によ る被膜へのダメージを軽減するため、試料手前に厚さ 100 µ m のアルミ減衰板を設置し、X 線の強度を落とした上で 分析を行った。この条件で炭素、酸素、フッ素、リン、リチウムのスペクトルを取得し、各ピーク面積を光イオン化断面 積で除して各元素の原子数比を求めた。さらに、この値を重量比に換算し、換算値を EQCM 測定から得られた重量で 除した。

図1にEQCMによる重量とHAXPESによる元素比から求めた被膜成分の定量値を示す。電解液添加剤無添加の場合、被膜形成初期にリチウムを主体とした被膜が形成し、その量は放電状態にかけて著しく増加している。これに対し電解液添加剤を添加した場合は、被膜形成初期にリチウムとフッ素を主体とした被膜が比較的多く形成し、放電状態までの増加量は無添加よりも少ない。これらの結果から、EC/DMC/EMC/LiPF。に電解液添加剤を添加した場合のリチウムイオン二次電池では、リチウム塩を主体としたフッ素化合物から成る被膜が形成され、この被膜は、電解液の過剰な分解を抑制している可能性があると推察された。



(左;電解液添加剤無添加右;電解液添加剤添加)



2018A5070, 2018B5070 BL16XU

Cuナノ粒子の電子状態解析

㈱豊田中央研究所 小坂悟、高橋直子、鈴木登美子、磯村典武、森川健志

<u>はじめに</u>: 太陽光エネルギー利用による水を電子源とした常温常圧での人工光合成(CO₂ 還元反応)は、将来のエネ ルギー問題の解決策となり得る技術の一つと期待されている。人工光合成の実現のためには、CO₂ 還元反応を担う 高活性な還元触媒が必要不可欠である。我々は、Cuナノ粒子の電気化学的な CO₂ 還元触媒としての可能性を検討し てきた。その結果、触媒の活性化により、優れた触媒活性を発現することを見出している。本研究では、Cu 触媒を用 いた電極触媒の CO₂ 還元活性発現のメカニズムを解明するため、本触媒の Cu の化学状態・局所構造と触媒活性の 相関を解明することを目的として、XAFS 測定を実施した。

<u>実験</u>: 試料は、平均粒子径が約 10 nm の Cu ナノ粒子をカーボンペーパーに担持した電極触媒で、電解反応時間 (0,2,9h)の異なるものを作製した。また、標準試料として Cu 化合物(Cu,Cu2O,CuO)を測定に供した。Cu-K 吸収端 (8982eV)の XAFS 測定は、SPring-8 産業界専用ビームライン BL16XU において、蛍光法により行った。実験ハッチ内 に設置された蛍光 X 線チャンバーに試料を導入し、チャンバー内を真空にした後、入射エネルギー8.65~10.5 keV の 範囲で、0.2 mm × 0.3 mm の X 線を試料に照射して、そこから放出される蛍光 X 線を波長分散型検出器(WDX)により 検出した。

<u>結果</u>: 図1に Cu-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。また、表1に各スペクトルを元にした各成分のフィッティング結果を示す。Cu-K 吸収端スペクトルは、3 成分系(Cu,Cu2O,CuO)でフィッティングすることができた。未反応の場合 は、Cu 酸化物の割合が高く、Cu₂O および CuO の合計で 75%を占めた。電解反応の進行に伴い、酸化物の割合は低 下し、金属 Cu の割合が高くなる傾向が認められた。特に、電解反応時間9時間後では、金属 Cu の割合が 75%と高い 値を示した。これは、初期の大部分の酸化物が還元され、メタル化したものと考えられる。 以上の結果、電解反応により Cu ナノ粒子中の Cu 成分が還元され、それらの金属成分の割合が高くなることから、

CO2還元活性発現のメカニズムの一つとして、電解による Cu 酸化物のメタル化であることが分かった。



図1. Cu-K 吸収端の XANES スペクトル

表1. 各成分のフィッティング結果

Electrolysis time	Cu components			_
	Cu	Cu ₂ O	CuO	
0 h	0.25	0.39	0.36	
2 h	0.41	0.45	0.14	
9 h	0.75	0.19	0.06	



2017A5360, 2017B5360, 2018A5360, 2018B5360 BL16B2

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 伊勢 一樹 原田 康宏 高見 則雄

【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て電池搭載 量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりする EV 開発が進められている。しかし、実用上の利便性を 向上させるには充電時間の短縮も必要である。東芝は、負極にチタン酸リチウム(LTO)を用いた急速充電・安全性・ 寿命に優れた二次電池SCIB™を開発し製品化している。一方で、LTO は黒鉛よりも電位が約1.5 V と高いため単セル 電圧が低く、エネルギー密度がやや低いといった側面がある。そこで、チタン酸リチウムの特長を残しつつ、高容量 化できる新規負極材料として、チタンニオブ酸化物(TiNb₂O₇:TNO)に着目し、開発を進めている。この材料の理論容 量は387 mAh/g であり、LTO 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、TNO 活物質について、高容量化の詳細なメカニズムの解析を行うため、充放電に 伴う活物質の価数変化について調査した結果について報告する。

【実験】試験用のセルは、負極にTNO活物質を用い、正極には三元系と呼ばれるLi(NiCoMn)O2活物質を用いた。透 過法による XAFS 測定を可能にするため、正極を2枚、負極を1枚使用してラミネートタイプのセルを作製した。可搬 型の小型充放電装置を用いて、実際に充放電を行いながら XAFS 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、Nb-K 吸収端のスペクトルを取得した。二結晶分光器の Si(311)面 を利用し、入射エネルギーはおよそ 18540~19790 eV の範囲で、連続的に分光器の角度を変化させるクイックスキャ ン(QXAFS)により測定した。価数を評価するための標準試料として、3種類の Nb 酸化物(NbO, NbO2, Nb2O5)を準備し て、BN に希釈して錠剤成型し、測定に供した。

【結果と考察】標準試料のスペクトルにおいて、吸収量が 0.5 となるエネルギー位置を価数に対してプロットしたところ、直線性の高い関係式が得られ(Fig. 1)、この関係式を用いることで充放電中の Nb の価数変化を評価することが可能となった。次に、充電過程における Nb-K 吸収端 XAFS スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。充電過程では吸収端が低エネルギー側へシフトして価数が小さくなり、放電過程ではその逆の変化が見られた。標準試料のスペクトルと同様に、吸収量が 0.5 となるエネルギーを求め、Li 挿入量(Li_xTiNb₂O₇における x)に対して、各充電状態における Nb の価数を求めた。詳細な解析結果は当日報告する。



Fig. 1. The relation between Nb valence and absorption edge energy





TOSHIBA

123

2017A5060, 2017B5060, 2018A5060, 2018B5060 BL16XU

HAXPES 解析における定量性評価

(株)東芝 研究開発センター 吉木昌彦

<u>はじめに</u>: 放射光を利用したHAXPES(硬X線光電子分光法)は、表面分析手法として普及している実験室XPS(X線 光電子分光法)に比べて数倍以上の検出深さが得られるなどの特長を持ち、測定や解析方法では XPS と共通する点 が多いことから、産業界において XPS 以上に幅広い分野での応用が期待される。しかし、数 10 年にわたるデータや 理論の蓄積がある XPS に比べると、標準スペクトルやケミカルシフト、相対感度係数などの基礎データが十分にそろ っておらず、詳細な解析を行うのは容易ではない。特に原子数比や組成を求める定量解析は困難で、ピーク面積比 を用いた定性的な解析にとどまる場合が多く、化学結合状態の解析もケミカルシフトに頼った帰属になりがちである。 本研究では、Si 系化合物をモデル試料として HAXPES の定量解析を行い、その定量性を評価した。

<u>実験:</u> HAXPES 測定には BL16XU の HAXPES 装置(電子分光器は VG SCIENTA R4000 Lens1 10 keV、検出器カメラ は 70 fps)を用いた。 測定条件は、励起エネルギーが約 7948 eV(測定回ごとに Au4f_{7/2}ピークで較正)、パスエネル ギーが 200 eV、スリットが curved 0.5 mm で、全エネルギー分解能は約 0.25 eV である。 また、斜入射配置による高 感度測定のため、X 線入射角は全反射臨界角+0.5 度、光電子検出角度は約 89 度とした。

結果: Fig 1 に、膜厚 1 ~ 700 nm の Si 基板上の SiO₂について O と Si の原子数比を求めた結果を示す。原子数比 は SiO₂ 由来の Si1s および O1s の各ピーク面積と、SiO₂(100 nm)/Si を O/Si=2 の標準試料として実験的に得られた 相対感度係数(RSF; Relative Sensitivity Factors)から算出した。 膜厚 50 nm 以上の試料については O/Si~2 である のに対し、少なくとも 10 nm 以下では 2 よりも小さくなっており、膜厚が O1s の検出深さよりも小さくなるためと考えら れる。 実測 RSF ではピークによる検出深さの違いが考慮されており、対象の膜厚が検出深さ以下になると原子数比 は本来の値からずれるため、検出深さが大きい HAXPES では特に注意が必要である。 一方、検出深さ以下の膜厚 ではピーク強度が変化するため、検出器のリニアリティ(入力光電子数に対する線形性)も定量結果に影響を与えて いる可能性がある。 そこで、SiO₂(9.4 nm)/Si について X 線強度依存を測定した結果、Fig 2 に示すように O/Si 比は X 線強度に対して一定ではなく、30%以下で大きくなった。 一般的な検出器の飽和が起こる場合、ピーク強度が大きな Si1s が先に飽和するため、X 線強度が大きいほど O/Si 比も大きくなるはずであり、飽和とは異なる原因で検出器のリ ニアリティが低下していると考えられる。 当日はこのリニアリティ低下の原因について検討した結果も報告する。



Fig. 1. O/Si ratios measured by HAXPES for SiO_2 films with thickness of 1-700 nm.



Fig. 2. X-ray intensity dependence of O/Si ratio for SiO₂(9.4 nm)/Si.

Ē

-の平均自由行程 A

10

5

物質中の光電子の平均自由行程 (∞検出深さ)

HAXPES(8 keV)で

GaN

発生する光

TOSHIBA

HAXPES解析における定量性評価

放射光X線

 $E_{n} = 6 \sim 10 \text{ keV}$

試料表面

HAXPESで得られる情報

0

(株) 東芝 研究開発センター

吉木 昌彦、藤井 景子、沖 充浩

元素·組成分析

子分光器 バンド構造解析など

光電子 E.= E.- E.

化学結合状態分析

はじめに

放射光を利用したHAXPES(硬X線光電子分光法)は、 表面分析手法として普及している実験室XPS(X線光電子 分光法)に対して数倍以上の検出深さが得られるなどの特長 を持つ。しかし、数10年にわたるデータや理論の蓄積がある XPSに比べると標準スペクトルやケミカルシフト、相対感度係数 などの基礎データが十分にそろっておらず、特に原子数比や組 成を求める定量解析は困難である。本研究では、シリコン酸





■シリコン酸化膜をモデルとしたHAXPESの定量性評価

・厚膜で求めた実測RSFを用いて、1~700 nmのSiO2の組成を定量した。 ・光電子ピークの検出深さ以下の膜厚では組成がずれ、定量確度が低下 するため、検出深さの違いを考慮しない理論RSFの方が有利である。

・XPSに比べて理論RSFが有利な膜厚範囲は大きく、んによるずれも小さい。

■測定時のX線強度依存による定量確度の低下

・光電子検出強度が実際より非線形に増大する「数え増し」を確認した。

- ・光電子ピークの比はX線強度によって変動し、定量確度が低下する。
- ・「数え増し」の原因として、電子分光器内の2次元検出器における ハレーションの影響が考えられる。

2018A1738, 2018A5350, 2018B5350

BL16B2, BL19B2

充放電サイクルによるリチウムイオン電池の

正負極における運用領域変化の非破壊解析

電力中央研究所 小林剛、大野泰孝、野口真一、山本融

<u>はじめに</u>: 電力貯蔵用途のリチウムイオン電池(LB)は、高い充放電効率とともに経済性や保守の観点からポータブ ル用途以上に長寿命が求められる。そのため、LB の劣化機構の解明とそれに基づく寿命予測の開発は、LB の長 期間運用にとって重要である^[1]。これまで汎用 X 線回折(XRD)装置を用い二種類の正極活物質からなる混合正極の 試作セル(電極一枚)において、充放電に伴う劣化機構を明らかにしてきた^[2]。厚み方向の全電極情報が得られる透 過 XRD 測定を市販 LB に適用する場合、複数枚積層の正負極を透過させるため、高エネルギー・高輝度の X 線源が 必要である。そこで SPring-8 にて複数枚積層された正負極の劣化挙動を明らかにすることを本発表の目的とした。

実験: LB には、電池厚み5 mm、正負極が10 枚程度積層された4 Ah 級ラミネート型電池を用いた。この電池を、満 充電から完全放電まで10 時間かけて放電しながら XRD 測定を繰り返し行った。 XRD 測定には、SPring-8 のビームラ イン BL19B2 を利用した。モノクロメーターSi(111)で単色化したエネルギー37.7 keV の X 線を、電池平面に対して垂直 に入射した。そこから透過した X 線を、Nal シンチレーションカウンターにより検出した(Fig. 1)。電池の正極活物質を同 定するために、蛍光 X 線(XRF)分析とX 線吸収微細構造(XAFS)測定を、SPring-8 のビームライン BL16B2 にて行った (Fig. 1)。完全放電の状態で、XRF 分析を 8.5 keV で実施した。一方複数の開回路電圧にて Mn と Ni の XAFS 測定を、 6.52~6.58 keV と 8.32~8.36 keV で、ゲルマニウム型 19 素子半導体検出器により実施した。

結果: XRF 分析、XRD 測定、XAFS 測定から黒鉛負極、およびスピネル酸化物と層状酸化物から構成される混合正 極を同定し、解体分析結果と一致した。次に未劣化電池を満充電状態(相対放電容量 0%)から完全放電状態(相対放 電容量 100%)まで放電しながら、透過 XRD 測定により負極と混合正極の回折線を得た。電池の放電曲線と正負極の 回折図形をFig. 2に示す。満充電状態から放電を開始して、黒鉛負極ではリチウム脱離、混合正極ではリチウム挿入 に対応した各回折線の変化を確認した。相対放電容量と回折線の角度や面積の相関を、正負極活物質の運用領域を評 価する検量線とした。この検量線に劣化電池の満充電状態と完全放電状態での回折線を適用し、劣化電池における正 負極の運用領域を求めた。その結果これまで解体分析により調べていた劣化電池における正負極の運用領域を、複数 の測定手法を組み合わせた非破壊分析手法により、明らかにすることができた。発表当日、解析方法の詳細を説明 し、解析結果を検証する予定である。

<u>参考文献:</u>[1] Y. Kobayashi, *et al., J. Electrochem. Soc.,* **160**, A1181 (2013), [2] T. Kobayashi, *et al., J. Mater. Chem. A*, **5**, 8653 (2017), [3] 小林剛、電力中央研究所研究報告書、Q18008、(2019).



Fig. 1 XRF 分析・XAFS 測定および XRD 測定の装置構成図.



Fig. 2 放電過程での正負極のオペランド XRD 図形.



2018B5351 BL16B2

硫酸ミスト環境において

金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼に形成した腐食生成物の XAFS 解析

*大阪大学 大学院工学研究科, **関西電力株式会社, ***株式会社京都マテリアルズ

〇林田将汰*, 出口博史**, 土谷博昭*, 花木宏修****, 山下正人****, 藤本慎司*

<u>はじめに</u>: 石炭・石油を燃料とする火力発電所の排ガス処理設備では、燃焼排ガスに含まれる硫黄分や塩化物の 濃縮により、厳しい酸性腐食環境となる.

金属の耐食性は表面に形成する腐食生成物に大きな影響を受け、保護性の高い腐食生成物がイオンの拡散を抑 制することなどにより、腐食速度は低下する. 中性環境において、腐食生成物に Ni イオンを添加すると鉄鋼の耐食性 が向上することが報告されているが、酸性腐食環境における腐食生成物の構造や Ni イオンの影響などについては 不明な点が多い. 本研究では、Ni イオンを含む樹脂を被覆した炭素鋼に生成した腐食生成物中の Ni に関する XAFS 解析を行った.

<u>実験:</u> 30 mm × 25 mm × 5 mm の一般用冷間圧延鋼板を研磨した後,厚さ 100 μ m の NiSO₄含有樹脂を表面に被覆 し試験片とした. 温度 65 °C,湿度 70 %RH に保った恒温槽内で,試験片に対して,試験液H₂SO₄ + 10 g/L NaCl, pH 3)を 1 日 2 回,試験片表面が十分に厚い液膜に覆われる程度まで噴霧することを 10 週間行った. 試験片表面に形成 した腐食生成物を採取し粉末化した試料をプレス機を用いて薄膜状にした後,SPring-8 の BL16B2 にて XAFS 測定を 行った.

<u>結果:</u> 生成した腐食生成物の Ni-K 吸収端の XANES スペクトルおよび動径分布関数(RDF)を,標準試料 Ni(OH)₂お よび NiO の結果とともに下図に示す. これらから, Ni は Ni(OH)₂として存在していることがわかった. また, RDF におい て, Ni-Ni を表す第 2 ピークが小さくなっていた. 第 2 ピークが小さくなった要因として, Ni(OH)₂結晶中に Ni の格子欠 陥が存在することや, Ni(OH)₂の結晶子サイズが小さいことが考えられる.



Fig. 1 Ni-K edge XANES spectra (a) and RDF (b) of the corrosion product.



2018B5340, 2019A5340 BL16B2

X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN 単一量子井戸の解析

ソニー株式会社 稲葉雄大、水島啓貴、工藤喜弘

<u>はじめに</u>: GaInN/GaN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは活性層の In 組成が増すほど発光波長が長波長化 するが、それに従って発光効率が減少する課題がある。[1]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。また、井戸層の結晶性 の低下や格子歪みによるピエゾ電界の効果も発光強度の低下の要因となる。以上のような発光特性の低下要因を明 らかにする上で、実デバイスで用いられる数nm程度の量子井戸層におけるInの組成やその凝集の程度を正確に知 ることがまず重要となる。前者は X 線回折(X-Ray Diffraction; XRD)測定で、後者は In-K 端 X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)測定で得られるが、それぞれ回折ピークのブロードニングや、配位数決定の妥当性 に課題がある。そこで、今回、それらの課題に対処して解析を実行した。

実験: 試料は c 面 GaN 基板上に形成した約 3nm 厚の GaInN 単一量子井戸(Single Quantum Well; SQW) とし、発光 色が青色から黄色帯にかけて In 組成が異なる4種類を用意した。XRD 測定には HUBER 製多軸回折計を使用し、YAP シンチレーション検出器を用いた $\omega/2\theta$ スキャンによって 0004 対称反射を、1 次元検出器 MYTHEN を用いた高視斜角 入射の配置の ω スキャンにより 11-24 非対称反射を測定した。XAFS 測定においては、X 線を照射した際に試料から 生じる In Ka 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 Ka 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±1°の揺動を試料にかけなが ら測定した。

<u>結果:</u>図1にXRD 測定で得られた0004 対称反射のプロファイル(a)と、11-24 反射の逆格子マップ(b)を示す。逆格 子マップの各図上部の赤色の強度は、基板に由来する回折強度だが、SQW 由来のロッド状の強度は、いずれも基板 に由来する回折から縦軸に平行に伸びている。このことから、今回評価した SQW が完全に歪んだ状態になっている と判断される。そこで、別途測定した0004 対称反射プロファイルに対して、格子歪みを考慮した動力学的理論に基づ いて計算されたプロファイルをフィッティングすることで、SQW の In の平均組成を算出した。当日は、XRD で求めた平 均組成から見積もられる In-In 配位数と、XAFS 解析で得られた In-In 配位数を比較して、In 凝集も議論する予定であ る。



図 1. (a) 0004 対称反射プロファイル, (b)11-24 非対称反射の逆格子マップ。凡例はおおよその発光波長帯を示す。

[1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L797 (1995).


2019A5330

BL16B2

プロトン伝導性固体電解質における添加元素の局所構造解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏、上村重明、野田陽平、真嶋正利 京都大学 韓 東麟、宇田 哲也

<u>はじめに</u>

燃料電池は、水素と酸素の反応から化学エネルギーを直接電気に変換するデバイスである。現在、固体酸化物型 燃料電池(SOFC)及び固体高分子型燃料電池が商用化されているが、前者ではおよそ 700~800 度の高温で動作さ せるために高価な高耐熱性構造材料が必要である点、後者ではおよそ 80 度の低温で動作させるために高価な白金 触媒が必要である点など、材料コストを低減することがその普及への課題の一つとなっている。そのため SOFC より も低い温度域(400~600 度)で動作するプロトン伝導セラミック型燃料電池(PCFC)への期待が高まっている。PCFC の作動特性は、酸素極と水素極との間でプロトンの移動経路となっている電解質層の伝導度により大きく左右される が、燃料電池を製造する過程で様々な要因によって電解質中に金属イオンなど不純物の拡散が生じることで電解質 の伝導度低下を招くことがわかっている。電解質を構成する材料には、高いプロトン伝導度を有する BaZrogYO2O3-6 や BaZrogCo07402O3-6などが用いられるが、金属イオンの拡散に伴うプロトン濃度の低下によりプロトン伝導度の低下 を招くと考えられ、その原因は電解質中の金属イオンの価数や局所構造に変化があるためだと推定できるが、その メカニズムについて詳細は明らかではない。そこで元素選択的な状態・局所構造解析手法である X 線吸収微細構造 (XAFS)を用いて、伝導度に及ぼす影響が大きいと思われる遷移金属元素の状態を調べた。特に固体電解質中に拡 散したNi イオンが占有するサイトを解析するために、極低温の XAFS 測定を実施したので、温度による影響について も報告する。

実験方法

測定試料は BaZr₀₈Y0₂O_{3-ð}, BaZr₀₂Ce₀₆Y₀₂O_{3-ð}, BaZr₀₄Ce₀₄Y₀₂O_{3-ð}, BaZr₀₆Ce₀₂Y₀₂O_{3-ð}, BaCe₀₈Y₀₂O_{3-ð}を母相とし NiO を意図的に 0.2wt%添加したものを準備し、それを酸化雰囲気(O2 雰囲気下, 1500 度, 10 時間)および還元雰囲気(H2 雰囲気下, 700 度, 10 時間)で熱処理した。 XAFS 測定には BL16B2(サンビーム BM)を用いた。 EXAFS 解析において 高エネルギー側まで利用するために、約 20 K

に冷却した状態でスペクトルを得た。

<u>結果</u>

図 1 に、異なる雰囲気で熱処理をした試料 (母相は BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ})における Ni-K端の X 線吸収スペクトルを示す。標準試料の Ni と比 較すると、酸化雰囲気では NiO に、還元雰囲 気では Ni に近い状態になっていることがわか る。当日は EXAFS 解析の結果、および温度に よる影響について議論を行う予定である。



参考文献

[1] Han D et. Al., J. Mater Chem A (2015)





Wavenumber (x10 nm⁻¹)

化学状態の変化(Mn, Fe, Co)

-6-

-8-

-2-

動作温度 (℃)

SOFC

酸化物伝導型

セラミックス

プロトン伝導型 セラミックス

th the lectrolyte

-4-

(YSZなど)

(BZYなど)

1000

00

800

700

600

500

400

300 200

-共焼結によるセル形成

~1400

電解質(BZY, BCY) に約2at%Ni拡散 →伝導性の低下

LSCF

electrolyte

NiO-BZY



- ✓ いずれの元素も単純酸化物と異なる(BZY結晶構造中に拡散)
- 焼結後の水素還元(低温熱処理)で低エネルギーにシフト:各元素が還元 (但し Fe, Coは変化し難く Mnは変化しやすい) 一旦結晶構造中に取り込まれると容易に除去できない→不純物管理が重要
- Co, Mn, Feのいずれも焼結時にBZY結晶構造に拡散することで プロトン伝導度の低下が生じる
- ✓ Co, Mn, Feのいずれも焼結後の水素還元により
- ✓ CoはBZYの焼結性を向上させる効果がある
- ✓ Niは焼結プロセスにおいてBCY結晶構造に拡散する
- ✓ Niは水素還元によりほぼ純Ni状態へ変化する
- 得られた知見をSOFC, SOECなどの構成部材選定における

n D. Uda T., J Mater Chem A , 6, p18571(2018) tahira K. et. al., Solid State Ionics, 138, p91(2000 ishi T. et. al., Solid State Ionics, 317, p127(2018) iiima M.,第71回關体イオニクス研究会(9/28/2018)

Han D. et. al., J Mater Chem A, 2, p12552(2014)
 Han D. et. al., J Am Ceram Soc (2019)
 Han D. et. al., J Hydtoger Energy, 41, p14897(2016)
 Han D. et al., Chemsuschem, 11, p4102(2018)
 SUMTONO ELECTRIC GROUP

2019A5033 BL16XU

CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析

住友電気工業(株) 徳田 一弥 後藤 和宏 境 利郎、桑原 鉄也

<u>はじめに</u>

金属材料の強度向上のためには、変形における材料内部の構造変化の理解が重要である。当社では電線用の導体や端子材として、電気特性と強度特性のバランスが優れた銅について、細径化等の目的で高強度化に向けた開発を進めている。近年、放射光を用いて、転位密度(もしくは不均一歪)を引張と同時に測定する「引張その場 XRD」が実施されており、マクロな変形挙動を、原子配列の動的な変化から理解する新たな手法として、高い注目を浴びている。 材料の平均的な挙動の観察には透過法を用いる必要があるが、当社が対象とする銅では、透過能のために測定効率に課題があった。具体的には、銅の 1/e 侵入長は 20 keV で約 34 µm であり、例えば 200 µm 以上の厚みを高効率で測定する上ではこれ以上の高エネルギーが必要である。一方で 20 keV を越える高エネルギーでは、一般的な二次元検出器で用いられる Si 素子では検出感度が大幅に低下する。

一方で素子として CdTe を用いると 20 keV 以上でも十分な感度があ ることが知られている。そこで今回は、サンビーム共同体で 18 年度に 導入した CdTe 素子の二次元検出器を用いて、高エネルギーX 線のそ の場引張 XRD を試行した結果について報告する。

実験方法

実験は BL16XU(サンビーム ID)を用いた。Si 111 二結晶分光器で 37 keV に単色化した放射光を、Rhコートミラーで単色化し、引張試験機 上の試料に照射した。試料は 0.3 mm 厚の純銅板(ニラコ製)を真空雰 囲気で 250°C 1h の熱処理で軟化させたものを用いた。検出器は PILATUS 300K CdTe (Dectris 製)を用い、試料から 324 mmの位置に検 出面を設置し、Debye ring のおよそ 1/4 を含む位置に配置した。これに よって、変形に伴う試料の歪の変化と、配向変化を同時に得ることを目 指した。



図 1. PILATUS CdTe 300K で 0.1 秒露光で撮影 した銅板

結果

図1に露光時間0.1秒で測定した二次元検出器像、図2に延伸と垂直な方向(±10°)で一次元化したプロファイル

を示す。対数スケールでも S/N に遜色無く、議論に十分なデータが得られていることが分かる。この結果は、比較的速い歪速度でも十分な時間刻みで測定が可能であることを意味し、高エネルギーが必要な、 重く、厚い試料の引張その場XRDにおける CdTe 二次元検出器の有用 性を示している。当日は複数の歪速度で引張試験を行いながら取得し たデータについて議論を行う予定である。

参考文献

[1] H. Adachi et al., Mater. Trans. 56, 671 (2015).



図2. 図1を引張方向と垂直な方向で一次元化した強度プロファイル(強度はピクセル数で 規格化)



2018B5020, 2019A5020

BL16XU

HAXPES による金属ー接着剤界面の結合分析

株式会社神戸製鋼所 高橋佑輔 山本慎太郎

<u>緒言</u>

自動車の軽量化、マルチマテリアル化、高剛性化を可能にする次世代接合技術として、接着剤による接合技術が 注目されている。しかし、金属材料と接着剤の接合は水分等の影響により剥離し、接合強度が低下することが知られ ている。このような劣化現象を防いで接着接合を安定化するため、金属-接着剤界面の状態を分析できる手法が求め られている。しかし XPS や FT-IR 等従来の分析手法では試料の最表面の状態に敏感であるため、金属-接着剤接合

面のような「埋もれた」界面の分析は不可能であった。X 線光電子分光 法(HAXPES)は表面からの染み込み深さが数十 nm 程度あることから、 金属表面と接着剤との界面を分析することのできる有力な手段となる (図1)。これまでの取り組みの中で、模擬サンプル(AI 蒸着 Si 基板)の 上に接着剤層を薄く形成することで、アルミー接着剤界面の結合状態を 捉えることに成功している。本課題では、実アルミ板の上に同様に接 着剤層を形成し、より実接着環境に近い形での界面結合状態ならびに 水分劣化による結合変化を解析した。



<u>実験</u>

AI 合金板を鏡面研磨した後、酸エッチングで表面状態を調整した試験片に接着剤溶液をスピンコートで塗布し、分析試料を調製した。HAXPESのX線エネルギー8keVにて、AIの1s電子のピークを分析した。また試料を劣化環境に 暴露し、試験前後での金属-樹脂界面状態の変化を調べた。

結果

図2に示すように、鏡面研磨した酸洗材に接着樹脂を塗布したサンプルの Al1s HAXPES スペクトルでは 1562.7eV 付近にピークトップが見られた。また比較として樹脂を塗布する前の酸洗材を測定したところ、1563.3 eV 付近にピー クトップが見られたことから、酸洗材に接着剤を塗布することにより、Al1s 電子のピークトップがより低エネルギー側 にシフトしている様子が観察された。これは金属-樹脂間のA-O-C 結合の増加に起因する変化と考えられる。また塩

分を含む環境で同試料を劣化させた場合、ピークトップが高エ ネルギー側に大きくシフトした。(A⊢O−C の減少、AI 酸化物の 増加に起因するとみられる)

これらの HAXPES 試験で用いたものと同じアルミニウム合 金・接着剤を使用して接合試験片を作成し引張試験を行ったと ころ、ピークシフトの大きかった塩分を含む劣化条件で、接合 強度の大きな低下が見られた。以上のように、接着剤を塗布し た AI 鏡面材の HAXPES 分析により、金属-接着樹脂間の結合 情報を得ることができた。本手法により金属-接着剤間の劣化 メカニズムを解明し、さらに劣化防止策の発展へ繋がると期待 できる。





2018B5320, 2019A5320 BL16B2

XAFS を用いた実用鋼材/腐食層界面反応分析技術の開発

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智、森 拓弥

はじめに:

鉄鋼の表面に生じる酸化皮膜(さび層)は複数の状態・構造のFe酸化物を含んでおり、それらの存在状態と凝集・結 晶構造は耐食性などの材料表面の機能性と密接に係わっている。大気耐食性を向上させた耐候性鋼はNi, Cr, Cu等 の金属元素を添加したものであり、その表面に緻密な保護性さびを形成することから、橋梁など屋外環境において裸 (無塗装)で用いられている¹⁾。耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境で保護性さび層が生成、成長し、その反応は さび層と地鉄との界面で生じていると考えられている²⁾が、実材料における反応過程と添加元素の影響はまだ十分に 明らかになっていない。

これまで耐候性鋼表面に生成した塩水さび層と地鉄との界面の乾湿繰り返し過程における挙動について、中性子 小角散乱法(SANS)とX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定によるアプローチを行ってきた。その結果、湿状態 では数十nm以下の微粒子と低酸化数のFeの割合が増加し、乾燥に伴い微粒子の成長とFeの再酸化が確認された³。 また薄膜化した試料の透過イメージングXAFS測定により、これらの挙動はさび層と地鉄との界面近傍におけるFeの 溶出過程に対応すると推定された⁴⁾。保護性さびの生成には添加元素が関与していると考えられる⁵⁾ため、主要な添 加元素であるNiの評価について検討を行った。主成分のFeの表面さび層近傍の酸化・結合状態を捉えるには転換電 子収量法によるXAFS測定が有効であったが、濃度が低いNiでは検出が困難であった。このため、蛍光収量法を用い つつ表面近傍に着目した測定を検討した。

<u>実験:</u>

耐候性鋼薄板に 3.0 mass% NaCl 水溶液を塗布して大気乾燥させる過程を繰り返し、塩水さびを進展させたものを測 定試料とした。初期状態(乾燥状態)と、表面を濡らした後乾燥を防ぐために上面をカプトンフィルムで封じた状態(湿 潤状態)について、検出深さをできるだけ浅くするため測定面の水平方向から低角度で X 線を入射して 25 素子 SSD 検出器を用いて XAFS 測定を行った。測定は SPring-8 の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2 で行った。 結果:

試料面に対して 0.075 度で X 線を入射して得られた乾燥状態、湿潤状態の Ni−K XANES スペクトルを図に示す。湿 状態では 8330eV 近傍のピークの立ち上がりが低エネルギー側にシフトし、ピークトップ高さが低くなっている。また 更に低角度(0.025 度)とした場合も同様の結果が得られており、表面あるいは界面近傍の状態を反映していると考え られる。この結果から、湿潤状態では表面近傍の Ni の結合状態に変化が生じていると推定された。



図 Ni-KXANESスペクトル

参考文献

 1)中山武典、藤井康盛、福本博光、ふえらむ, 10, 932 (2005).

2) 石川達雄、中山武典、材料と環境, 52, 140 (2003).

3) サンビーム年報・成果集、Vol.7., p.114 (2017).

4) 第15回 SPring-8産業利用報告会、S-05

(2018).

5) サンビーム年報・成果集、Vol.5., p.115 (2015).



2018B5311, 2019A5311 BL16B2

in-situ XAFS を用いた排ガス浄化触媒の評価

川崎重工業株式会社 松田千明、中山耕輔 川重テクノロジー株式会社 潰田明信

<u>はじめに</u>:環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。排ガス中の 主な有害物質[一酸化炭素(CO),炭化水素(HC),窒化酸化物(NOx)]は、触媒によって浄化され、無害な物質[二酸 化炭素(CO₂)、水(H₂O)、窒化酸化物(NO)]にそれぞれ酸化または還元される。触媒中には活性成分として主に白金 (Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などが使用されており、ガス雰囲気変動と反応温度が貴金属に与える影響を解明 することが、高耐久な触媒の開発につながる。そこで、本研究では BL16B2 にて in-situ XAFS 測定を行うことにより、 高温模擬排ガス中での Pd および Pt の挙動を解析した。

<u>実験</u>: アルミナーセリアージルコニア混合物に、Pd(または Pt)および Rh を総重量に対してそれぞれ 1.5、0.3wt%なる ように含浸法にて担持を行い、Pd/Rh、Pt/Rh 触媒を調製した。この触媒粉末を所定量の BN(窒化ホウ素)と混合して ϕ 10mm のペレットに成形し、サンプルとした。作成したサンプルを石英製の in-situ XAFS 用実験セル内に設置し、 600°CIこて、ガス雰囲気をバッファ N₂、プロピレン濃度一定(1800 ppm)で酸素濃度を中(0.8 %)、高(7.5 %)、中(0.8 %)、低 (0.2 %)と 90 分ごとに変更させながら、透過法 XAFS にて Pd の K 吸収端スペクトルおよび Pt の L III 吸収端を 3 分ごと に測定した。

<u>結果</u>: Fig. 1 に各酸素濃度で 90 分間保持した後の Pd -K 吸収端、Pt-LIII 吸収端 XANES スペクトルを示す。Pd は酸素濃度高・中では酸化状態だったのに対し、酸素濃度低では還元状態であった。一方、Pt はどの酸素濃度でも 還元状態であった。この結果から、貴金属種によって、各ガス雰囲気における貴金属の酸化/還元状態が異なること が判明し、排ガス雰囲気変動下における二輪車搭載触媒の貴金属劣化の傾向が異なる可能性があることが示唆さ れた。



Fig. 1 Pd-K edge, Pt-LIII edge XANES Spectra

研究分野: 触媒化学

in-situ XAFSを用いた排ガス浄化触媒の評価 川崎重工業㈱ 〇松田千明、中山耕輔、玉野梨加 川重テクノロジー(株) 潰田明信



BL16XU, BL16B2 サンビームにおける高エネルギー対応2D 検出器と共焦点 XRD 用

スリットの立上げ ~CdTe PILATUS 300K とスパイラルスリットの導入~

川崎重工業(株) 黒松 博之

<u>はじめに</u>サンビームでは 18 年 4 月の第三期目の契約更新にともない、各社ニーズ調査によって決定した設備投資 を行った。回折装置関連では、高エネルギーに対応した 2 次元検出器である CdTe 素子の PILATUS 300K と、スパイ ラルスリットを導入した。サンビームでは 13 年度に導入した Si 素子 1mm 厚さの PILATUS 100K を保有しているが、 20keV 以上のエネルギーで感度が十分ではない。また、PILATUS 100K は、受光面積が小さいため、デバイリングパ ターンを観察するためには物足りないことが課題であった。そのため、保有する PILATUS 100K よりも高エネルギー に感度があり、検出面積の広いDectris 社の CdTe 素子の PILATUS 300K の導入を決定した。さらに、CdTe-PILATUS 300K を有効利用できる実験機器として、試料深部(共焦点位置)からの回折線が取得可能なスパイラルスリットを同 時に導入することにした。日本原子力研究開発機構の菖蒲様から助言をいただき、同機構が保有するスパイラルスリ

(a)

ット[1]を参考にサンビーム仕様にカスタムした。

<u>装置性能</u> エネルギー70keV にて CeO₂ 粉末を XRD 測定して、 PILATUS 100K と 18 年度導入した PILATUS 300K 比較した結果 を図1に示す。従来品(100K)に対して、検出器面積は 3 倍にな り、感度は 70keV においては 30 倍以上、40keV 以上では 10 倍 以上の感度があった。

BL16XU に設置した PILATUS 300K とスパイラルスリットの写 真を図2に示す。スパイラルスリットは大小の 1mm 厚の Ta 板 2 枚からなり、相似形状の幅 0.08mm スリットがスパイラル状に刻 まれている。スリットを通過した回折線は焦点位置からの回折に なり、試料内部の特定位置の回折線が取得可能になる。スパイ 図1 *E* = 70keV、CeO₂粉末を用いた 2D 検 出器の回折測定結果 (a) PILATUS 300K, (b)

(b)

ラルスリットで対応する散乱角 2 日よ 5°~22°である。共焦点の空間分解 能はビーム上-下流方向で約 0.7mm、 リング-ホール方向で 0.1mm が確認で きた。

今後、各社利用において、試料深部 の回折測定や応力測定などに共焦点 XRD システムを活用していく予定であ る。

PILATUS 100K

図2 スパイラルスリットと2次元検出器を用いた共焦点 XRD のセットアップ

[1] 鈴木 賢治、菖蒲 敬久ら、材料 Vol. 63, 527-532, (2014).

BL16XU

サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ

日亜化学工業株式会社 榊 篤史

はじめに:

SPring-8 BL16XU(サンビーム ID)におけるマイクロビーム形成実験装置は、実験ハッチ最上流のピンホールを仮 想光源とし、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕円筒面反射鏡. または Fresnel Zone Plate (FZP) の両者より集光光学系 を選択できるシステムとなっていた. いずれの光学系も, 高輝度でビーム位置の安定した微小 X 線ビームの形成が 可能であり、10keVにおける最小ビームサイズは、0.20 µm x 0.23 µm (KB)、0.16 µm x 0.17 µm (FZP)をそれぞれ実現 し、これらを活用した様々な材料評価を推進してきた. 具体的には、マイクロ X-ray magnetic circular dichroism (u-XMCD) [1, 2], マイクロ X-ray diffraction (u-XRD) [3], マイクロ X-ray fluorescence (u-XRF) [4], 等の手法を用い、モ ータ用磁気材料や高品位窒化物半導体, 蛍光体フリー白色 LED などのキーマテリアルを解析する事で, サスティナ ブルな社会を実現するためのエネルギー問題解決に成果を発信してきた.

しかしながら、これらいずれの成果も走査型システムを用いた手法によるものであり、多物性の評価やマッピング 測定を詳細に実施する事が可能であったものの、測定に時間を要していた事は否めない、近年、種々の産業用キー マテリアルにおいては、時間変化を捉える事が要望されており、ワンショットでの投影像や時間分解能を向上させた in-situ 測定がもはや標準となりつつある. そこで我々は、X線CT(空間3軸)と化学状態変化(エネルギー軸)の4軸 で、材料・デバイスの挙動を把握する事を目的とし、結像型システムの実験系を立ち上げた為、本報告を行う(図1).

概要:

FZP と高分解能カメラを用いて、 図 2 に示す結像型 X 線顕微鏡を構築する. 目標とする数値は. エネルギー範囲 6-10keV において, 空間分解能 100 nm, 観察視野 100 μm である. また, マイクロビーム X 線回折ゴニオメータを高精 度化し、試料回転における偏芯を1μm以下に抑える.18B期に結像光学用FZP,高分解能カメラXsight, CTステージ, 制御用 PC を導入し, 立ち上げスタディを実施した. Cu_1000 メッシュを測定した所, 本光学系にて約 10 倍の拡大像が 得られる事が確かめられた(図3). 19A 期(7月末に割り当てられたマシンタイム)では, CT 測定の高精度化やマイク ロ XAFS の実験を予定しており、当日はそれらの結果を含めて報告する.

図3 結像光学系による拡大像

[1] K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki, and M. Komuro, Appl. Phys. Lett. 97, 022510 (2010)

[2] A. Sugawara, K. Ueda, T. Nakayama, N. Lee, and H. Yamamoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 425001 (2016)

[3] A. Sakaki, M. Funato, T. Kawamura, J. Araki, and Y. Kawakami, Appl. Phys. Express 11, 031001 (2018)

[4] A. Sakaki, M. Funato, M. Miyano, T. Okazaki, and Y. Kawakami, Scientific Reports 9, 3733 (2019)

JU-ALON	る結像型X線顕微鏡の立ち上け	SUNBEAL
	日亜化学 ¹ , 神戸製鋼 ² , 日立 ³ , SES ⁴ ○榊篤史 ¹ , 宮野宗彦 ¹ , 小林裕 ¹ , 北原周 ² , 米山明男 ³ ,	▼ 梅本慎太郎4
概要 サンビーム (BL16XU) で は目的に応じ,以下両シス テムを補完的に使い分けら れる様,システム改造. いずれも大気中,非破壊, 前処理無しで測定可.	 ・集光光学系 KBミラー または FZPによる集光,最小ビームサイズ@10keVは, KB: ^{たて}0.20 µm x ^{よこ}0.23 µm FZP: ^{たて}0.16 µm x ^{よこ}0.17 µm (*2019年現在 集光FZP撤去中) ・結像光学系 FZP と 高分解能カメラによるX線顕微鏡を構築,@6-10keVで, 空間分解能 100 nm,観察視野 100 µm, 試料回転偏芯 1 µm 以下 を目標 	手法 結像光音 μ-XRDマッピング × μ-XRFマッピング × 1ショット拡大像 © 3D (CT) 像 © μ-2次元XAFS ©
従来 集光光学系 μ-XMCD, μ-XRD, μ-XRF, 等の手法. モータ用磁気材料, 白色 LED, 等キーマテリアルを解 析. サスティナブルな社会 実現の為のエネルギー問題 解決に成果を発信.	◆µ-XRFマッピング Monochro. mirror pinhole KB mirror solution kB mirror broken kB mirror kB mirro	n La line (-3.29 keV) 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
新規 結像光学系 (結像型X線顕微鏡) 産業用キーマテリアルでは、	エネルギー依存 (7keV: 120mm, 8keV: 139mm, 10keV: 177 入射X線 ブレネルゾーン プレート 2m (固定)	mm) 分解能 ^{カメラ} (sight)
時間変化を捉える事が重 要. 1ショットでの直接拡大像や 時間分解能を向上させた in-situ測定が標準となりつ つある.	 ◆ 3D (CT) 像 Fe_K吸収端エネルギー(7.11keV) Cu_K吸収端エネルギー(8.98keV) 9.04keV 9.04keV 	前後でのCT断層像
X線CT(空間3軸)と 化学状態変化(エネルギー 軸)の4軸で,材料・デバ イスの挙動を把握する事を 目指す.2019A期より本 格稼働.	 不純物(Fe, Cu等)やホイドの縦延びを確認 7.05keV 7.20keV 8,94 エネルギー可変の特徴を活かし、元素選択 ◆µ-2次元XAFS エネルギー走査を行い、 エネルギー走査を行い、	 keV 9.04keV R性のあるCT像を取得 集光光学系による 位置走査かつ エネルギー走査
・残課題 カプトン膜のX線照射ダメー ジによる像質悪化対策	25.4 μm 25.4 μm 25.4 μm 30強度変化を抽出 30分解能~260 nm 30分解能~260 nm	に比べ, 空間分解能 測定時間 ともに 1桁向上
エネルギーに応じた試料- FZP間距離の自動追従 時間分解能の向上とin- situ測定への適用	Fe酸化物積層膜 エネルギー走査を行い, 各エネルギー毎に 拡大像を取得 ■部の強度変化を抽出	測定位置依存 (XANESマッピング を実現

BL16XU, BL16B2,

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(住友電気工業株式会社) 山口 浩司

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、放射光分析技術の産業利用を目的として 企業 12 社と 1 グループで 1986 年に発足した。1998 年には、専用ビームライン BL16XU および BL16B2 の設置契約 を締結し、1999 年より実際の利用を開始した。2018 年 4 月に契約更新を行って第Ⅲ期利用を開始した。

両BLとも、参加企業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、ビームライン建設以降も中間 評価や再契約などの節目に大型設備投資を行って、ニーズの変化に対応して技術と設備を導入してきた。

2018年度には、下記の整備を実施し、現在は図1に示す BL の構成となっている。

・グローブボックスを BL16B2 試料準備室に設置し、嫌気性試料の各種の非暴露測定を可能とした。

・XAFS: 蛍光X線検出器を25素子とし、信号処理をデジタル化することで、更なる微量成分の分析を可能とした。

- ・回折:CdTe 二次元検出器とスパイラルスリットを導入し、材料内部の評価を可能とした。⇒S-26
- ・イメージング:拡大光学系と高精細カメラを導入し、広視野を高精細に観察することを可能とした。

・マイクロビーム:結像光学系を導入し、高速観察や分光 CT の取得を可能とした。⇒S-27

図1. サンビーム(BL16XU・BL16B2)の装置構成

図2に、この10年の利用分野の変遷を示す。 BL16XU では、2014 年度以降、『電池』が急増し、 その傾向は続いている。これは、同年から稼働した HAXPES 装置がリチウムイオン電池分野に多く利 用されたためであり、各社のニーズ変化に応じた 装置をタイムリーに導入した結果である。『半導体』 『素材』については、コンスタントに利用されてい る。

BL16B2 では、年度により増減はあるが、幅広い 分野で平均的に利用されている状況に変化はない。 BL16B2 の実験手法としては、その利用の大半を XAFS が占めており、産業利用において、XAFS が 様々な幅広い分野で利用されていることを示すも のと考える。

■サンビーム共同体参加企業・グループ(50音順)

■サンビーム共同体の特徴

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

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

・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)

[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、

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、役職も輪番制

🕺 🔊 🖉 🕉 ジャンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体 山口 浩司(住友電気工業株式会社)

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 結し、1999年10月より各社利用に供している。

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4月から第Ⅲ期をスタートした。

ビームライン概要

成果公開

■第18回サンビーム研究発表会(第15回 SPring-8産業利用報告会として合同開催): 2018/9/06-07@兵庫県民会館 各社成果・共同成果から、口頭5件、ポスター29件を発表。口頭1件が最優秀発表賞、ポスター1件が優秀発表賞を受賞。

■サンビーム年報・成果集 Vol.8 (公開技術報告書): 2019年3月発刊(サンビームホームページで閲覧可 https://sunbeam.spring8.or.jp/) 21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。

Part 4 サンビーム成果発表一覧

2018年度下期~2019年度上期

発表形式

- 1:原著論文/博士論文/査読付きプロシーディングス
- 2 :総説
- 3:査読なしプロシーディングス
- 4:単行本
- 5:賞
- 7:その他の出版物
- 8:招待講演
- 9:口頭/ポスター発表(サンビーム研究発表会を含む)
- 10:SPring-8/SACLA利用研究成果集
- 11:公開技術報告書
- 12:プレス発表/取材(新聞、テレビ、雑誌等々マスコミ関係取材)

SB No. :サンビーム成果登録番号 JASRI No. :JASRI 研究成果番号

発表	SB JASRI _{宝餘理顯来只}		宝酴潭駬釆旦	題目	筆頭者氏名	
形式	No.	No.	天歌际起宙方	発表先 [日付]	会社名	
11	11 1159 37687	37687	2016B5310, 2017A5310	三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響(2)	松田 千明	
		0,00,	2017B5310, 2018A5311	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.27-30 [2019/3]	川崎重工業(株)	
10	1104	20520	2016B5311, 2017A5311	高エネルギーX線を用いた遮熱コーティングの内部応力評 価	根上 将大	
10	1104	38039	2017B5311	SPring-8/SACLA利用研究成果集	川崎重工業(株)	
11	1155	37637	2015A5020, 2015B5020	HAXPESを用いたAI合金上酸化皮膜の変質挙動評価	北原 周	
	1100	07007	2016A5020, 2016B5020	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.30-35 [2019/3]	(株)コベルコ科研	
1	1173	38559	2012A5320, 2012B5320	In situ X-ray absorption spectroscopy of Sn species adsorbed on platinized platinum electrode in perchloric acid solution containing stannous ions	瀬尾 眞浩	
				Journal of Solid State Electrochemistry (2019) 23(7):2261–2275.	北海道大学 ((株)神戸製鋼所)	
1	1144	37190	201545330 201741797	Detrimental Effect of Sintering Additives on Conducting Ceramics: Yttrium-Doped Barium Zirconate	Han Donglin	
'	1144	57130	2013/3330, 2017/11/37	ChemSusChem 2018, 11(23), 4102-4113.	京都大学 (住友電気工業(株))	
1	1145	37223	2017A5030, 2017B1801 2017B1928, 2017B5030	Fabrication of a Bilayer Structure of Cu and Polyimide to Realize Circuit Microminiaturization and High Interfacial Adhesion in Flexible Electronic Devices	久保 優吾	
			2018A5030	ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10, 44589– 44602.	住友電気工業(株)	
		7 37673 2017B5031, 2018A5031		その場X 線回折によるニッケル合金表面酸化挙動解析	後藤 和宏	
11	1157		3/673 2	2017B5031, 2018A5031	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.36-39 [2019/3]	住友電気工業(株)
11	1158	37632	201645330 201685330	酸化物半導体In–W–Zn–O の化学状態分析	徳田 一弥	
	1100	07002	2010/00000, 201020000	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.40-43 [2019/3]	住友電気工業(株)	
1	1 1169 38394	38394	38394 2018B5331	Electrochemical and Structural Influence on $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ from Manganese, Cobalt, and Iron Oxide Additives	Han, Donglin	
				Journal of the American Ceramic Society, 103, (2020), 346–355.	京都大学 (住友電気工業(株))	
11	1160	27700	2017A5340, 2017B5340	X線吸収微細構造法を用いたGaInN下地層による GaN/GaInN量子井戸層のIn凝集状態の影響評価	稲葉 雄大	
	1100	37799	2018A5340	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.44-46 [2019/3]	ソニー(株)	
11	1150	37607	201785050 201845050	硬X線光電子分光法を用いたLiNi0.5Co0.2Mn0.3O2の表面 化学分析	橋上 聖	
	1150	1130	37007	201703030, 2010A3030	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.47-50 [2019/3]	関西電力(株)
11	1175	20650	201745250 201705250	XAFS法を用いた水銀吸収剤中の銅の化学形態	秋保 広幸	
	1175	38650	2017A3330, 2017B3330	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.51-54 [2019/3]	(一財)電力中央研究所	
11	1162	37809	2017A5360 2017B5360	リチウムイオン電池用新規負極材料のXAFS解析	沖 充浩	
	1102	37009		サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.58-61 [2019/3]	(株)東芝	
11	1163	37806	201785060	電圧印加HAXPESによる次世代メモリの深さ方向電位解析	藤井 景子	
11 1163	5,000	201700000	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.55-57 [2019/3]	(株)東芝		

サンビーム成果発表一覧 発表形式 1, 10, 11

発表	SB	JASRI	宝驗運題釆早	題目	筆頭者氏名	
形式	No.	No.	大款环起田与	発表先 [日付]	会社名	
1	1 1167 38290	38290	2018A5360, 2018B5360 2018B5060	Low write current and strong durability in high-speed spintronics memory (spin-Hall MRAM and VoCSM) through development of a shunt-free design process and W spin-Hall electrode	加藤 侑志	
				Y. Kato et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 491, (2019) 165536	(株)東芝	
1	1214	37812	201645071 201685070	Na-Melt Synthesis of Fine Ni3Si Powders as a Hydrogenation Catalyst	板原 浩	
	1214	07012	2010/00/1, 2010/00/0	Inorganic Chemistry, 58, 5406-5409(2019)	(株)豊田中央研究所	
1	1215	37899	2011B5370, 2012A5370 2013B5370, 2014A5370 2014B5371, 2015A5371	High-resolution X-ray topography of threading edge dislocation in 4H-SiC using a specially improved nuclear emulsion film	山口 聡	
			2015B5370	Japanese Journal of Applied Physics, 58, 060901(2019)	(株)豊田中央研究所	
1	1216	38074	2017B5370 2018A5370	Evaluation of dislocations under the electrodes of GaN pn diodes by X-ray topography	兼近 将一	
	1210			Japanese Journal of Applied Physics 58, SCCD22 (2019)	(株)豊田中央研究所	
10	1228	38534	201585072	Magnetic Analysis for Pt/Y3Fe5O12 Probed by X-ray Magnetic Circular Dichroism	野崎 洋	
	1220	00004	201000072	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), 7, (2019) 269-271	(株)豊田中央研究所	
1	1 1149 37568	37568	37568 2015B5080, 2016A5080 2016B5080	Impact of microscopic In fluctuations on the optical properties of $In_x Ga_{1-x}N$ blue light-emitting diodes assessed by low-energy X-ray fluorescence mapping using synchrotron radiation	榊 篤史	
				Scientific Reports volume 9, Article number: 3733 (2019)	日亜化学工業(株)	
11	1151	37610	2017A5080, 2017B5080	X線回折による照明用LED実装時の応力評価	宮野 宗彦	
				サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.66-69 [2019/3]	日亜化学工業(株)	
11	1152	37617	17 2016B5380, 2017A5380	XAFSによる照明用LED蛍光体の劣化評価	小林 裕	
			201785380	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.70-72 [2019/3]	日亜化学工業(株)	
1	1220	20004	201685200 201745200	Refined Structural Analysis of Connected Platinum-Iron Nanoperticle Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Activity	黒木 秀記	
	1229	30904	201003380, 2017A3380	ACS Applied Energy Materials 巻1号2発行年 2018 頁 324-330 DOI: 10.1021/acsaem.7b00295	東工大 (株)日産アーク	
1	1220	20002	2016B5091, 2017A1035	Two-Dimensional Effects on the Oxygen Reduction Reaction and Irreversible Surface Oxidation of Metallic Ru Nanosheets and Nanoparticles	滝本大裕	
	1 1230 38903	2017B3397, 2017B1612	ACS Applied Nano Materials 巻 2 号 9 発行年 2019 頁 5743-5751 DOI: 10.1021/acsanm.9b01216	信州大 (株)日産アーク		
11	11 1232	27600	201702201 201045200	In situ XAFSによるPd系触媒のギ酸反応メカニズム解析	松本 匡	
		37009	201703381, 201843390	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.77-80 [2019/3]	(株)日産アーク	
11	1233	37608	2014B5094, 2015A5391	放射光を用いた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	
		5,000	2015B5391	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.73-76 [2019/3]	日産自動車(株)	
1	1164	37020	201445420	Spin states investigation of delafossite oxides by means of X-ray absorption and photoemission spectroscopy	宮田 信弘	
	1 1164 3783	04 3/838	64 3 /838 2014	2014/0420	Journal of Solid State Chemistry Volume 275, July 2019, Pages 83-87	パナソニック(株)

発表	SB	JASRI	宝酴運駬釆早	題目	筆頭者氏名			
形式	No.	No.	大歌砵煜田与	発表先 [日付]	会社名			
11	11 1165 37839	37839	7830 201785420 201845420	XAFS Analysis of novel cathode material for Lithium Ion Batteries	夏井 竜一			
		07000	2017/20120, 2010/10120	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.81-83 [2019/3]	パナソニック(株)			
1	1187	38638	2018B5120	Influence of a Hole-Transport Layer on Light-Induced Degradation of Mixed Organic—Inorganic Halide Perovskite Solar Cells	関本 健之			
				ACS Applied Energy Materials 巻 2 号 7 発行年 2019 頁 5039-504 DOI:10.1021/acsaem.9b00709	パナソニック(株)			
1	1226	38888	2017A5400, 2017B5400	Operando X-ray topography of 4H-SiC MOSFETs to investigate stacking fault expansion	Konishi Kumiko			
			2018A5400, 2018B5400	International conference on silicon carbide and related materials 2019	(株)日立製作所			
1	1227	38857	2017A5100, 2017B5100	Effects of Ge addition on thermoelectric properties in a nanocomposite of MnSi γ and SiGe thin films	Kurosaki Yosuke			
			2018A5100	Materialia,Vol.7, 100374, (2019)	(株)日立製作所			
1	1143	37231	2017B5110, 2018A5110	Ferroelectric random access memory with high electric properties and high production yield realized by employing an AIOx underlying layer of Pt bottom electrode for a La- doped lead zirconate titanate capacitor	王 文生			
				Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) 016503	富士通セミコンダクター (株)			
1	1170	38444	2018A5110, 2018B5110	Reconstruction of IrO2/(Pb, La)(Zr, Ti)O3 (PLZT) interface by optimization of postdeposition annealing and sputtering conditions	野村 健二			
				J. Appl. Phys. 126 (2019) 074105	(株)富士通研究所			
11	1203	38840	2017A5110	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	土井 修一			
				サンビーム年報・成果集 Vol.7 2018, p.99-102 [2019/3]	(株)富士通研究所			
11	1204	38842 2017B5110 2018	2017B5110. 2018A5110	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	野村 健二			
				サンビーム年報・成果集 Vol.7 2018, p.94-98 [2019/3]	(株)富士通研究所			
11	1153	37624	2016B5131, 2017A5131	原子層堆積法による非晶質酸化アルミニウム薄膜の基板 面方位依存性	本谷 宗			
				サンビーム年報・成果集 vol.8, 2018, p.p.107-111 [2019/3]	三菱電機(株)			
11	1154	37625	2017A5130, 2017B5130	電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価	清井 明			
		0,020	2018A5130	サンビーム年報・成果集 vol.8, 2018, p.p.103-106 [2019/3]	三菱電機(株)			
11	11 1171 2	37624	2016B5131, 2017A5131	原子層堆積法による非晶質酸化アルミニウム薄膜の基板 面方位依存性	本谷 宗			
		57024	5,527	57024		024 2010D3131, 2017A3131	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.107-111 [2019/3]	三菱電機(株)
11	1172	37625	37625	2017A5130, 2017B5130	電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価	清井 明		
			2018A5130	サンビーム年報・成果集 Vol.8, 2018, p.103-106 [2019/3]	三菱電機(株)			
1	1179	38020	2015A1963, 2015A5431	過冷却を利用した家庭用冷蔵庫	松本 真理子			
	11/9/3	3 30020	2015B5431	冷凍, 94, 1099, p.p.9−12 (2019).	三菱電機(株)			

発表	SB	JASRI	宝酴谭照来早	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.	天歌林思宙方	発表先 [日付]	会社名
1	1100	20601	2017B5130, 2018A5130	Synchrotron X-ray Photoelectron Spectroscopy on Interface State Densities of CVD-Grown SiO ₂ /4H- SiCStructures Treated by Post-Deposition Treatments	清井 明
	1180	30091	2018B5130	Extended Abstract (Proceedings) of 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Nagoya, pp741-742 (2019).	三菱電機(株)

題目 筆頭者氏名 発表 SB JASRI 実験課題番号 形式 No. No. 発表先 [日付] 会社名 in-situ XAFSを用いた排ガス浄化触媒の評価 松田 千明 1185 38727 2018B5311, 2019A5311 9 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 川崎重工業(株) 報告会)S-25[2019/9/5-9/6] 予備酸化処理による高温酸化物の成長抑制と遮熱コー 根上 将大 2015A5010, 2015B5010 |ティングの長寿命化 1186 38737 9 2016A5010 第47回日本ガスタービン学会定期講演会[2019/9/18] 川崎重工業(株) Si添加鋼のスケール応力解析 佐々木 康二 1156 37639 2017A5020, 2017B5020 9 日本金属学会2019年春期講演大会[2019/3/20-22] (株)神戸製鋼所 HAXPESによる金属-接着剤界面の結合分析 山本 慎太郎 9 1212 38813 2018B5020, 2019A5020 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 (株)神戸製鋼所 報告会) S-23 [2019/9/5-9/6] XAFSを用いた実用鋼材/腐食界面反応分析技術の開発 2017A5320, 2017B5320 横溝 臣智 1213 38849 2018A5320, 2018B5320 9 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 2019A5320 (株)コベルコ科研 報告会) S-24 [2019/9/5-9/6] レドックスフロー電池の電解液中の金属イオン状態の解析 徳田 一弥 5 1147 37498 2017A5330, 2015B1963 第15回SPring-8産業利用報告会 最優秀発表賞 住友電気工業(株) 住友電工の放射光利用の現状 飯原 順次 8 1148 37499 2017B5330 X線分析研究懇談会第266回例会 住友電気工業(株) Chemistry of Fe and fluorocarbon polymer interface 久保 優吾 revealed by HAXPES 2015B5030, 2015B1870 38312 9 1168 2016A5031, 2016B5030 8th International Conference on Hard X-Ray 住友電気工業(株) Photoelectron Spectroscopy [2019/06/02-06/07] サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状 山口 浩司 9 1196 38728 SPring-8シンポジウム2019[2019/8/30-8/31] 住友電気工業(株) サンビーム(BL16XU·BL16B2)の現状 山口 浩司 9 1197 38729 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 住友電気工業(株) 報告会) S-28 [2019/9/5-9/6] 徳田 一弥 レドックスフロー電池電解液中の金属イオン状態の解析 1198 38749 2017A5330, 2015B1963 9 住友電気工業(株) SPring-8シンポジウム2019[2019/8/30-8/31] CdTe二次元検出器を用いた 金属材料の変形挙動解析 徳田 一弥 1199 38750 2019A5033 9 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 住友電気工業(株) 報告会) S-22 [2019/9/5-9/6] プロトン伝導性固体電解質における添加元素の局所構造 後藤 和宏 解析 9 1200 38752 2019A5330, 2018B5331 第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 住友電気工業(株) 報告会) S-21 [2019/9/5-9/6] 製品開発におけるXAFS利用 飯原順次 2012A5330, 2010B5330 38759 8 1201 2010A5330, 2010A1707 第22回XAFS討論会[2019/9/2-9/4] 住友電気工業(株)

サンビーム成果発表一覧発表形式 2~9,12

発表	SB	JASRI	実験課題番号	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.		発表先[日付]	会社名
٩	1202	38770	2017A5330, 2015B1963	中性子散乱と分子動力学シミュレーションによる硫酸糸水 溶液の構造解析	斎藤 吉広
5			2014B1950	2019年度J-PARC MLF産業利用報告会[2019/7/18-19]	住友電気工業(株)
				X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN単一量子 井戸の解析	稲葉 雄大
9	1222	38879	2018B5340, 2019A5340	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-20(SO-05) [2019/9/5-9/6]	ソニー(株)
			201045040 201005040	硬X線光電子分光法による金属/GaN界面のバンド構造評	水島啓貴
9	1223	38882	2018A5040, 2018B5040 2019A5040	¹¹⁰ 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会 [2019/9/21]	ソニー株式会社
0	11/1	27102	201245050 201785050	LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2正極のサイクル特性向上に及ぼす表 面修飾の効果	橋上 聖
9	1141	3/192	2018A3030, 2017B3030	第3回関西電気化学研究会[2018.12.01]	関西電力(株)
q	1166	38132	201885351	塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属塩含有樹脂を 被覆した炭素鋼の腐食挙動	林田 将太
5	1100	00102	201000001	材料と環境2019 [2019/5/21-23]	大阪大学(電力G(関電))
0	1174	20640	201905251	硫酸ミスト環境において金属塩含有樹脂を被覆した炭素 鋼に形成した腐食生成物のXAFS解析	林田 将太
5	11/4	30049	201003331	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会)S-19[2019/9/5-9/6]	大阪大学(電力G(関電))
9	1183	38659	2018A1738, 2016B5350 2018A5350, 2018B5350	Non-destructive Analysis for Operation Regions of Positive and Negative Electrodes in Cycled Lithium-ion Batteries	小林 剛
			2016A1551	第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-03(SO-03) [2019/9/5-9/6]	(一財)電力中央研究所
9	1161	37808	2017A5360 2017B5360	リチウムイオン二次電池開発を支える分析技術	沖 充浩
		0,000		第78回分析化学討論会 [2018.5.26-5.27]	(株)東芝
9	1192	38775	5 2018B5360	東芝における分析技術開発	沖 充浩
	1102	00770	201020000	日本分析化学会 討論会 [2019.05.18-05.19]	(株)東芝
0	1102	20761	2017A5060, 2017B5060	HAXPES解析における定量性評価	吉木 昌彦
5	1135	30701	2018A5060, 2018B5060	第19回 サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会)[2019.9.05-9.06]	(株)東芝
	1104	00770	2017A5360, 2017B5360	リチウムイオン電池用新規負極材料のXAFS解析	沖 充浩
9	1194	38770	2018A5360, 2018B5360	第19回 サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会)[2019.9.05-9.06]	(株)東芝
0	1105	20762	2008B5360, 2014A5060	東芝における放射光利用分析技術の活用	吉木 昌彦
5	9 1195 38762 20	2017B5360	日本分析化学会 年会 [2019.09.11-09.13]	(株)東芝	
0		20051	201705270 201245270	GaN基板上PNダイオードの電極下の転位可視化	兼近 将一
9	1217	30031	201783370, 201883370	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-13 [2019/9/5-9/6]	(株)豊田中央研究所
0	1010	20056	2017A5071, 2017B5071	リチウムイオン二次電池電極被膜のHAXPES分析	高橋 直子
9	1210	30000	2018A5071, 2018B5071	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-14 [2019/9/5-9/6]	(株)豊田中央研究所
0	1010	20726	201245070 201005070	Cuナノ粒子の電子状態解析	小坂 悟
9	1219	38736 2018A5070, 2018B5070	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-15 [2019/9/5-9/6]	(株)豊田中央研究所	

発表	SB	JASRI	宝驗運題釆早	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.	大歌砵炮田与	発表先 [日付]	会社名
٩	1220	38853	201845071 201885071	放射光を用いた摩擦生成物の分析	高橋 直子
5	3 1220 00000	30033	2010/00/1, 2010/00/1	X線分析討論会(2018/10/25-26)	(株)豊田中央研究所
Q	1221	38855	201845071 201885071	放射光を用いた酸性リン酸エステル境界潤滑膜の分析	高橋 直子
	1221	00000	2010/00/1, 2010/00/1	日本トライボロジー学会(2018/11/7-9)	(株)豊田中央研究所
0	1176	20642	2017A5080, 2017B5080	X線回折による照明用LED実装時の応力評価(2)	宮野 宗彦
5	1170	30043	2018A5080	第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-11 [2019/9/5-9/6]	日亜化学工業(株)
0	1177	38644	2017B5380, 2018A5380	偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn 分布可視化 (3)	小林 裕
5	1177	30044	2018B5380	第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-12 [2019/9/5-9/6]	日亜化学工業(株)
0	1170	20601		サンビームにおける結像型X線顕微鏡の立ち上げ	榊 篤史
9	1170	30004		第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-27 [2019/9/5-9/6]	日亜化学工業(株)
				XAFSで観る電池の中身	伊藤 孝憲
8	1234 38835 2015B5090, 2016A509 2016A5390, 2016B539	1234	2015B5090, 2016A5092 2016A5390, 2016B5390	日本化学会第99春季年会 化学者のための放射光ことはじめ—XAFS構造解析の基 礎と先端応用 特別企画講演 開催日 2019.03.16 開催都市 神戸市	(株)日産アーク
	9 1235 38758	00750	2018B5390, 2018B5391	Pd系触媒の反応メカニズム解析(第2報)	松本 匡史
9		30/00	2018B1585, 2018B1843	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-09 [2019/9/5-9/6]	(株)日産アーク (東工大)
0	1026	20720	2014B5094, 2015A5391	高エネルギーバッテリー開発における放射光利用解析技 術	秦野 正治
5	1230	30730	2015B5391	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-10(SO-02) [2019/9/5-9/6]	日産自動車(株)
				Analysis of Light Induced Degradation of Organic Inorganic Halide Perovskite Solar Cell using Multiple Techniques	関本 健之
9	1188	38639	2018B5120	Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP-19) 開催日 2019.01.27-01.29 開催都市 Kyoto, Japan	パナソニック(株)
0	1100	29640	201985120	ペロブスカイト太陽電池における正孔輸送層の光劣化への影響	関本 健之
9	1109	30040	第16回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウ. (2019.0704-07.05)	第16回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (2019.0704-07.05)	パナソニック(株)
0	1100	20641	201905120	HAXPESによる有機ー無機ハライドペロブスカイト太陽電 池の接合界面解析	関本 健之
9	1190	30041	201863120	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-07(SO-01) [2019/9/5-9/6]	パナソニック(株)
٥	1101	38735	201445120	デラフォサイト酸素発生触媒のスピン状態解析	宮田 伸弘
3	1131	30733	2014/01/20	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-08 [2019/9/5-9/6]	パナソニック(株)
	1004	20007	2017A5400, 2017B5400	オペランドトポグラフィーを用いたSiC MOSFETの積層欠陥 成長の電流密度依存性評価	Fujita Ryusei
9	9 1224 38887	224 38887 2018A	2018A5400, 2018B5400	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-06 [2019/9/5-9/6]	(株)日立製作所

発表	SB	JASRI	中陸調調来只	題目	筆頭者氏名				
形式	No.	No.	夫职际退留方	発表先 [日付]	会社名				
0	1005	1225 38886 2018A5100, 2018B5100 2019A5100	2018A5100, 2018B5100	X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中in vitro 計測	Takamatsu Daiko				
9	1225		第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-05 [2019/9/5-9/6]	(株)日立製作所					
	1140	27020	2016A5110, 2016A5410	IoT市場向け強誘電体メモリ(FRAM)におけるPLZT薄膜の 結晶化メカニズム	野村 健二				
5	1142	37230	2016B5110, 2016B5410	第14回SPring-8産業利用報告会 優秀発表賞	(株)富士通研究所				
	1005	20046	2015B5410, 2016A5110	ニッケル水素電池正極用高次Co化合物の放射光分析	土井 修一				
9	1205	38840	2017A5410, 2017A5110 2017A5410	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-03 [2019/9/5-9/6]	(株)富士通研究所				
0	1206	20017	2016B1609, 2017A5110	水素/空気二次電池用Bi ₂ Ru ₂ O ₇ 触媒の放射光分析	滋野 真弓				
9	1200	30047	2017A1012, 2017B3410 2018A5410, 2018A1740	第19回サンビーム研究発表会(第16回SPring-8産業利用 報告会) S-04 [2019/9/5-9/6]	(株)富士通研究所				
Q	1207	38848	2017A5110, 2017B5410	水素/空気二次電池の開発と今後の展開	安岡 茂和				
	1207	30040	2018A5410	ALCA成果報告会 [2019/9/11]	FDK(株)				
0	1209		00040	00040	000000	0 000 40	001745110	Influence of the amorphous/crystalline interface on ion- beam induced surface roughening of Si(001)	片岡 祐治
9	1208	30043	201/A5110	21st International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS21) [2017/9/10-9/15]	(株)富士通研究所				
0	1000	200/1		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	土井 修一				
9	1209	50041	2017A3110	第18回サンビーム研究発表会(第15回SPring-8産業利用 報告会)S-24 [2018/9/6-9/7]	(株)富士通研究所				
				富士通研究所における分析インフォマティクスの推進	土井 修一				
8	1210	38844	2017A5110, 2017B5110	兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス講演会(第2回)/ SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会(第5 回)/第31回SPring-8先端利用技術ワークショップ 放射光 利用におけるマテリアルズ・インフォマティクスの展開 [2018/9/5]	(株)富士通研究所				
0	1011	20045	2017A5110, 2017B5410	水素/空気二次電池の長寿命化	夘野木 昇平				
5	1211	2018A5410	第59回電池討論会 SG22 [2018/11/27-11/29]	FDK(株)					
0	1146	37260	2013A5131, 2013B5131 2014A5131, 2014B5130	半導体事業における放射光利用分析技術の活用	本谷 宗				
	1140	07200	2015A5130, 2015B5130 2016B5130	第6回次世代先端デバイス研究会/ 第32回SPring-8先端利用技術ワークショップ[2018/11]	三菱電機(株)				
۹	1181	38645	201885130 201885430	光デバイス用積層絶縁膜の界面解析	今澤 貴史				
		51 00040	201000130, 201800430	第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-01 [2019/9/5-9/6]	三菱電機(株)				
۵	1192	38646	2016A5431, 2016B5431	半導体基板及び冷凍された食品のX線イメージング	川畑 直之				
	9 1182 38	38646	2017A5430	第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用 報告会) S-02 [2019/9/5-9/6]	三菱電機(株)				

編集後記

令和最初の「サンビーム年報・成果集」となる Vol.9 を発刊いたしました。

本誌はサンビームで実施された成果非専有課題の公開技術報告書とサンビーム共同体の1年間の活 動報告書という二つの面を持っています。それぞれの役割を果たすため、原稿を作成して頂いた担当 の方、それを取りまとめて頂いた副編集長の一原様を筆頭とする編集委員の方々、ご苦労様でした。

2018年度から2019年度にかけては、仙台で3GeV放射光施設の建設が開始され、それに続くSPring-8 の改造計画やその利活用が様々な場所で議論されており、サンビーム共同体を取巻く環境も大きく変 化していることを感じています。

SPring-8 を利用させて頂いているサンビーム共同体及び各構成機関に対しては、各々の抱える課題 を解決して社会に還元していくという従来からの役割の他に、得られた成果を分かり易く積極的に情 報発信し、放射光の有用性を世間にアピールすることが益々求められるようになっています。このよ うな環境の大きな変化の中で、本誌を含めた共同体の情報発信の在り方を検討していく必要があるも のと考えております。

ご一読いただき、ご意見を頂けましたら幸いです。

サンビーム共同体 2019 年度合同部会長・編集委員長 住友電気工業株式会社 山口 浩司

サンビーム年報·成果集 Vol.9 2019 2020年3月 発行

- 発行 産業用専用ビームライン建設利用共同体
- 編集 サンビーム共同体編集委員会

編集委員長	山口 浩司	住友電気工業(株)
副編集委員長	出口 博史	関西電力(株)
	一原 主税	(株)神戸製鋼所
編集委員	林 和志	(株)神戸製鋼所
	小森 和彦	サンビーム共同体事務局

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1 公益財団法人高輝度光科学研究センター内 産業用専用ビームライン建設利用共同体事務局 TEL:0791-58-1839 FAX:0791-58-1830 URL:https://sunbeam.spring8.or.jp

印刷 (株)佐藤印刷所

著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転載も、 当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。

産業用専用ビームライン建設利用共同体 SUNBEAM Consortium