

# PFIB-TOF-SIMSによる 遷移金属 ( ${}_{24}\text{Cr}\sim{}_{28}\text{Ni}$ ) 化合物中の リチウム ( ${}_{3}\text{Li}$ ) マップと共存元素の同定

広島県立総合技術研究所

西部工業技術センター生産技術アカデミー

発表者：製品設計研究部 田辺栄司

# 目的：リチウム ( ${}^6\text{Li}$ ) の分布の可視化

- Liマップ = 材料中のLiの挙動 → Liイオン二次電池開発や故障解析に必須
- 正極 (共存元素:  $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Co}\dots$ ) のLiマップは電子顕微鏡 (SEM・EPMA・TEM/STEM) では事実上不可能 ← Li-K線・吸収端と  $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Co}\cdot\text{M}$  が近接

## 電子顕微鏡を使用したLiマップ手法の比較

装置 (本体)	測定・計算手法	直接	検出対象	正極	負極	空間分解能	最大視野	試料厚さ	感度	本県	価格/円 * 検出器
EDS・分光器他 (SEM・EPMA)	ウィンドレスEDS検出器・軟X線分光	○	Li-K特性X線 (54eV)	×	○	1 $\mu\text{m}$	~mm	バルク	低	×	2千万*
	強度差組成決定法	×	重元素の特性X線と定量反射電子像 (qBEI)	?	?	〃			? ?	ソフト	
EELS (TEM/STEM)	3 windows法他	○	Li-K吸収端 (57eV)	×	○	1nm	~ $\mu\text{m}$	50nm	中	△	1億*
	多変量解析・機械学習他	×	遷移金属L吸収端のサテライトピーク・形状変化	△	○	〃		100nm	? △	〃	
SIMS	ダイナミックSIMS	○	${}^{6,7}\text{Li}$ の質量数 (m/q)	○	○	50nm	?	バルク	高	×	5億
	Xeプラズマ(P)FIB搭載のTOF-SIMS	○		○	○	100nm			100nm	高	○

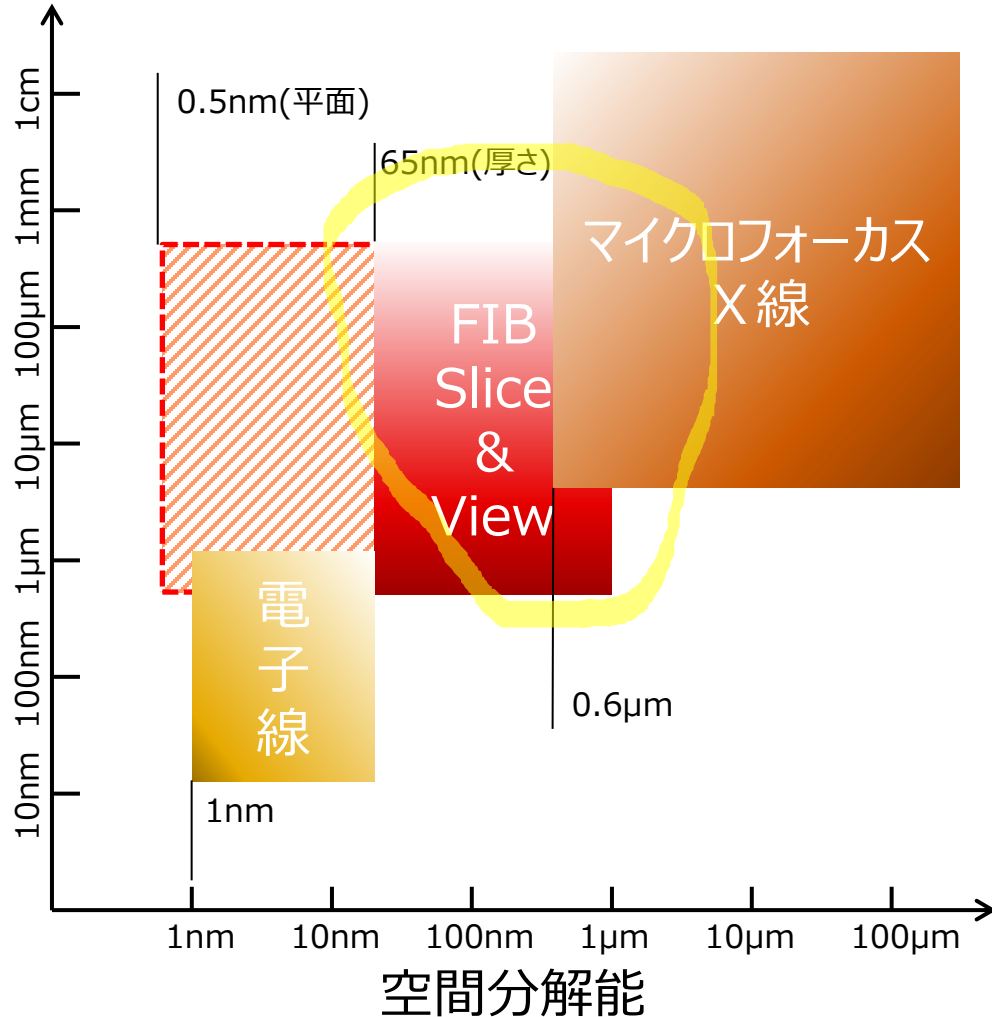
# 実験方法：正極類似材料の表面と断面のLiマップ

- 試料：広島工業大学王栄光教授ご提供
  - 薄膜ハイエントロピー合金：銅（Cu）基板上にクロム（Cr）・マンガン（Mn）・鉄（Fe）・コバルト（Co）・ニッケル（Ni）がほぼ等量分布
  - 三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ）等の正極材料と同じくLi-K特性X線や吸収端ではLi-KとCr・Mn・Fe・Co・Ni-Lの識別が困難
  - 常温・大気雰囲気安定
- $\text{LiClO}_4$ を含む電解液から電析法で作製 NaCl等の不純物含有
- Xe Plasma (P) FIB-TOF-SIMS
  - PFIB：Thermo Fisher Scientific FEI Helios G4 PFIB CXe
  - TOF-SIMS：Tofwark
- 表面のマップ⇒エッチングレートが不均一
- 断面加工⇒加工面のマップ⇒遷移金属の信号強度が弱い

# Xe Plasma FIB-SEM本来の用途（2020導入）

## ： メソスケールの3次元加工観察装置

各種3D観察手法の対応サイズ

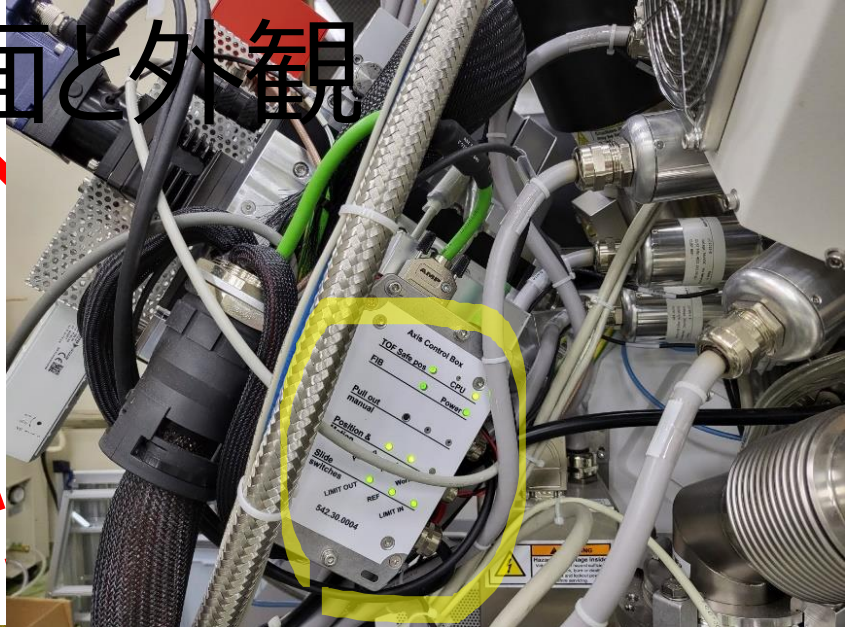


内閣府地方大学・地域産業創生交付金「ひろしまものづくりデジタルイノベーション創出プログラム」(2018-2022)

- 大面積のFIB加工：従来比2,000倍
- 高い2次イオン発生効率：同2~3桁倍
- ガリウム (Ga) 汚染無
- TOF-SIMS搭載は国内2台目 (1台目はGa) →ただし、ほとんど**未知**
- EDAX製EDS (70mm<sup>2</sup>SiNウインド) や TSL製EBSD (CMOS、実用速度2,000点/秒超) を併用した4Dマップ
- TEM薄片試料作製

田辺 栄司, 佐々木 秀顕, 川西 咲子, 鈴木 賢紀, 竹田 修, 永井 崇 : までりあ, 2022, 61 巻, 1 号, p. 5-6,







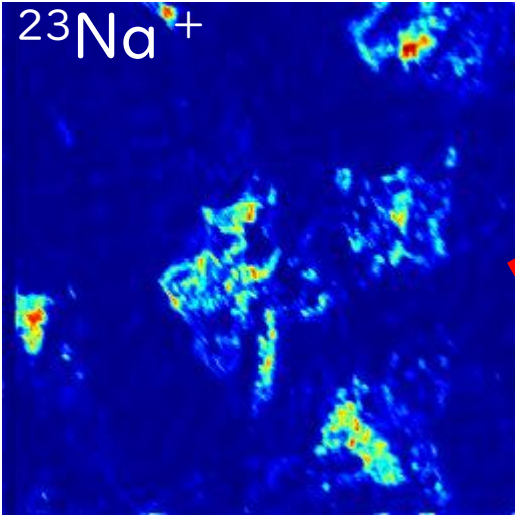
# PFIB-SEMに搭載された TOF-SIMSの特徴

- Xeイオンを走査し、出てきたイオンの質量 ( $m/q$ ) を計測
- 検出される信号
  - Positive / Negativeイオンを吸込口の印加電圧  $\pm 2,000V$  で切替  $\Rightarrow$  同時測定不可
  - マトリックス (共存元素・化合物か金属か) 効果大
  - 凹凸の影響大
  - チャージアップ (帯電) の影響大
  - 表面分析でのエッチングレート:  $SiO_2$  20slice/nm
- EDSの便利な標準機能が無い
  - 定性・定量無
  - ドリフト補正無
  - 主成分分析 (多変量解析) 無

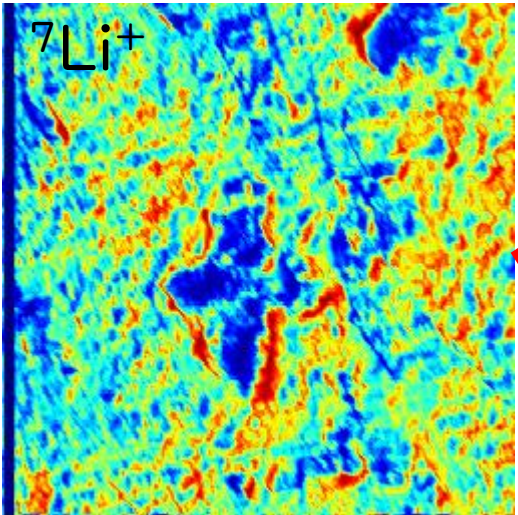


FIB-TOF-SIMSの試料室内部

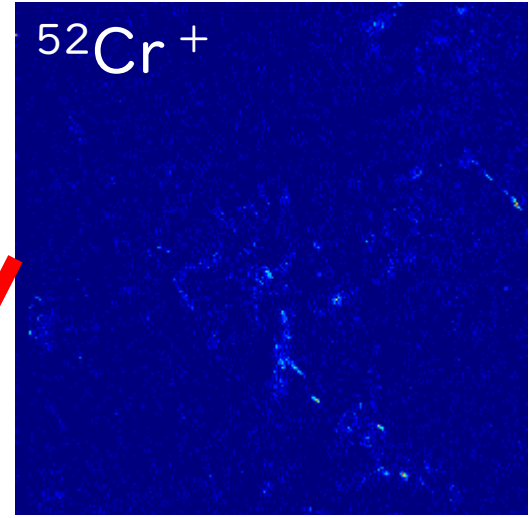
$^{23}\text{Na}^+$



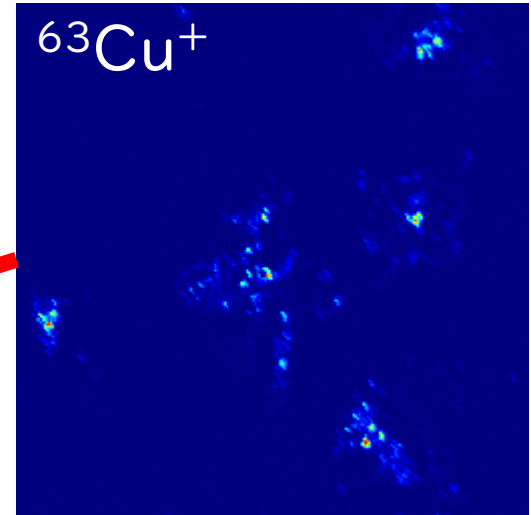
$^7\text{Li}^+$



$^{52}\text{Cr}^+$



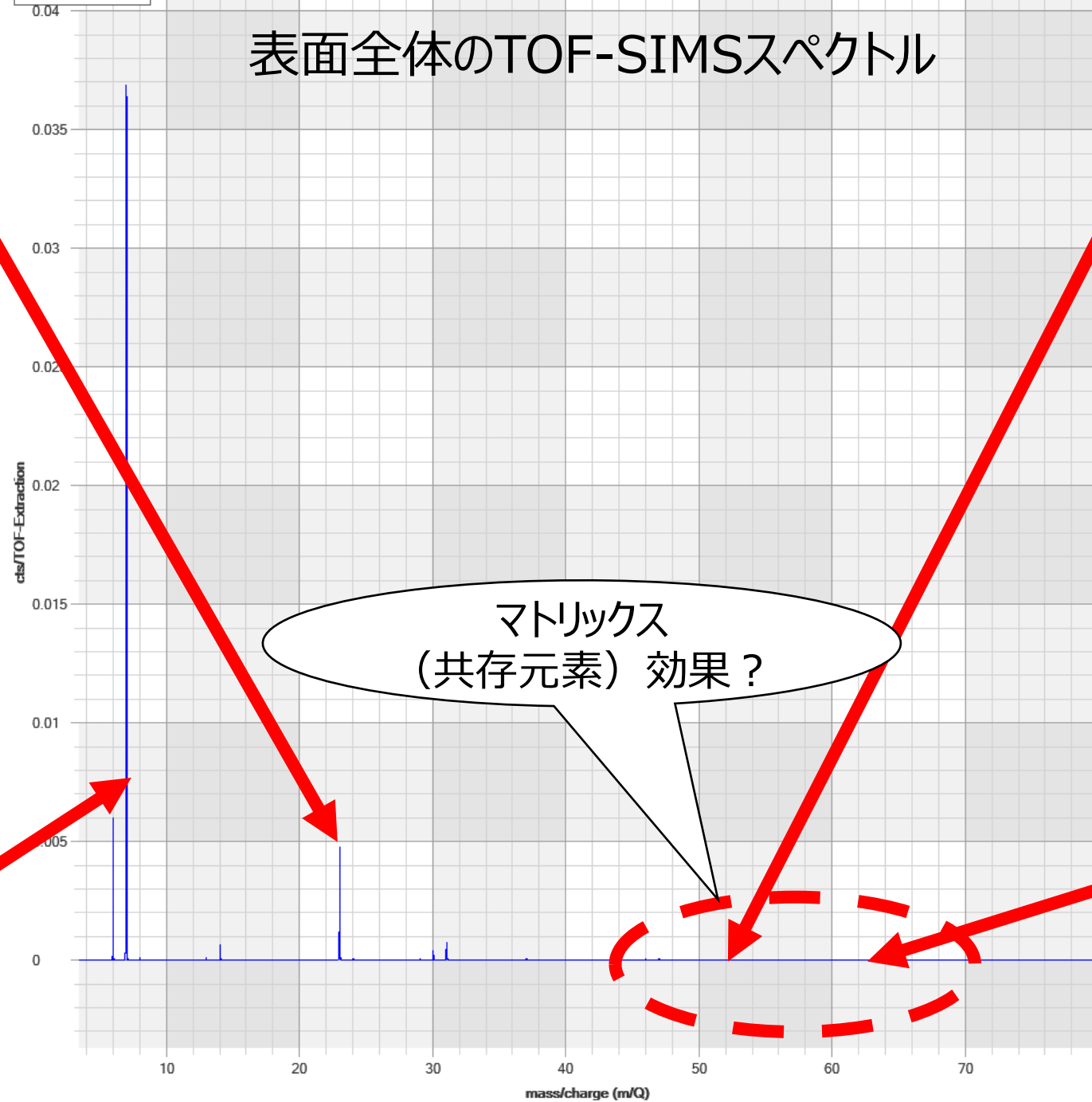
$^{63}\text{Cu}^+$



Total

Mass Spectra

# 表面全体のTOF-SIMSスペクトル



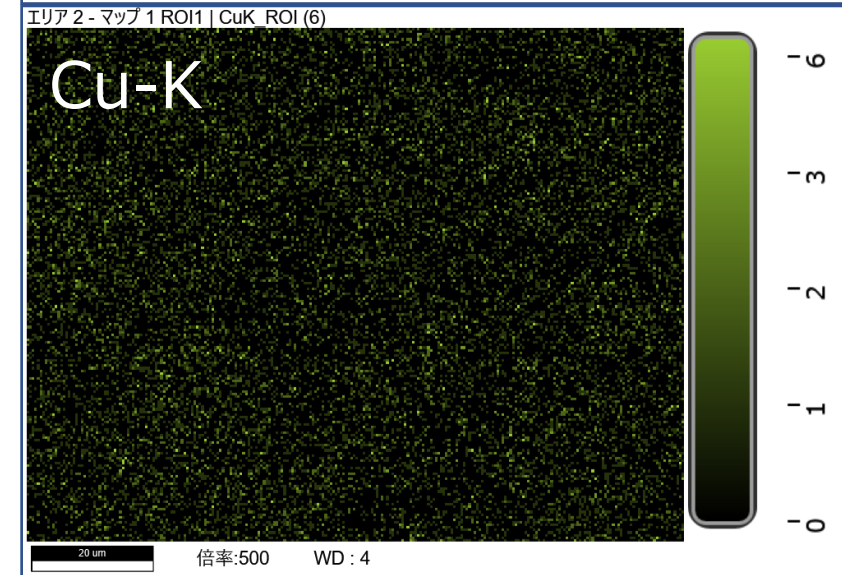
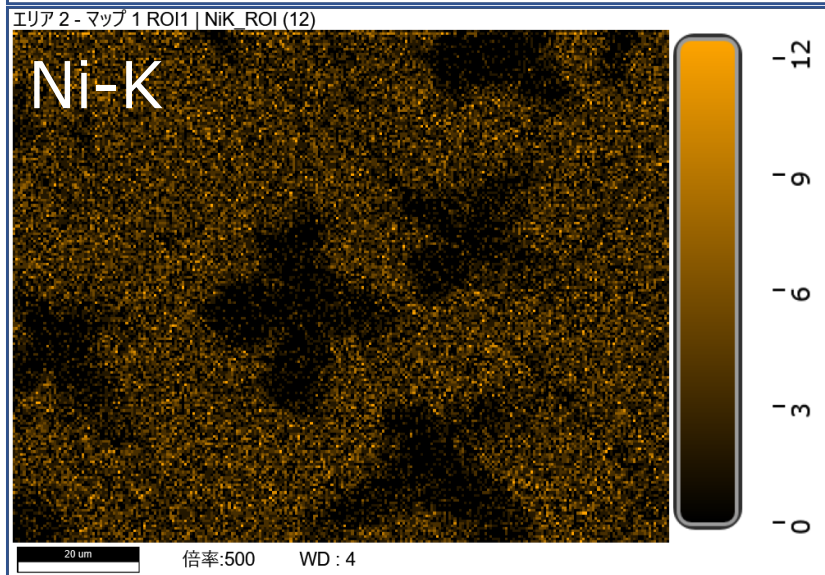
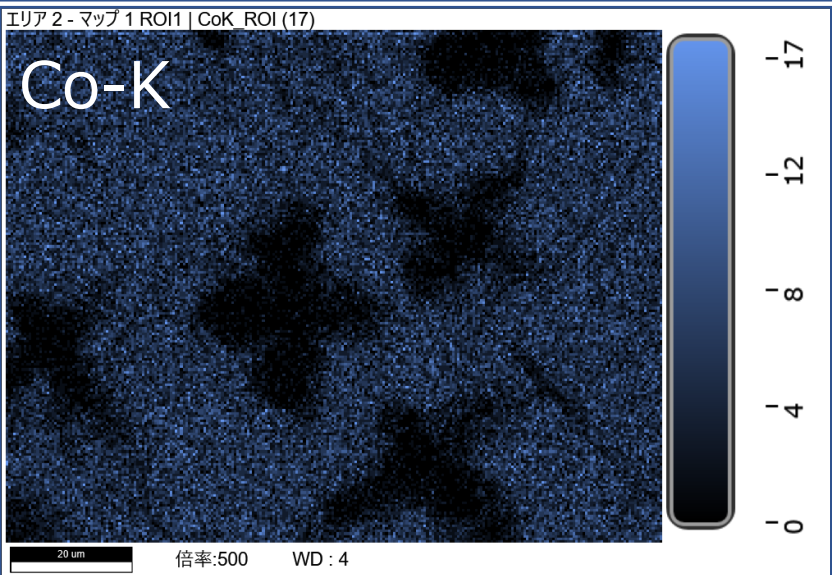
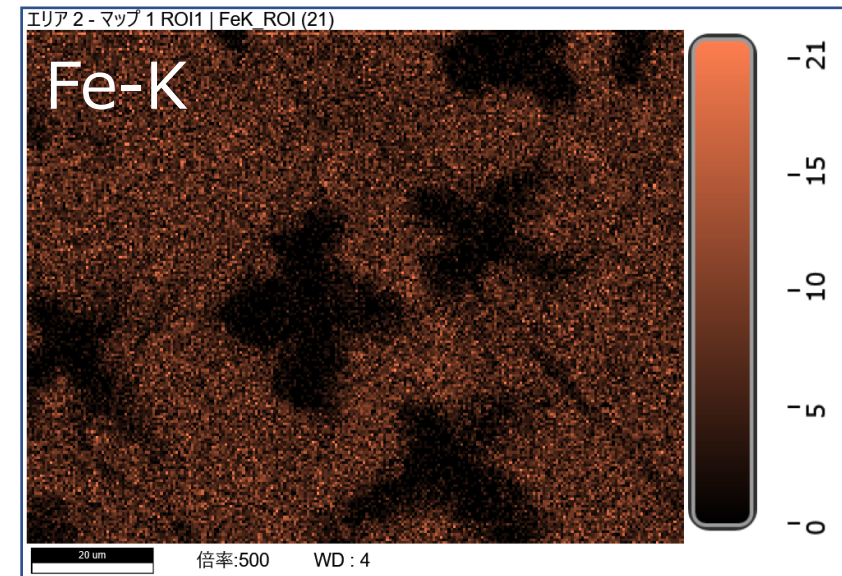
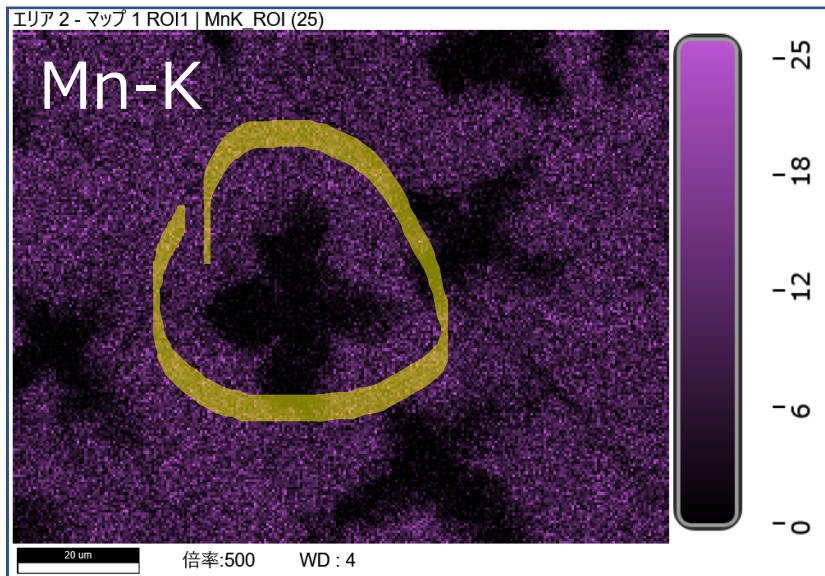
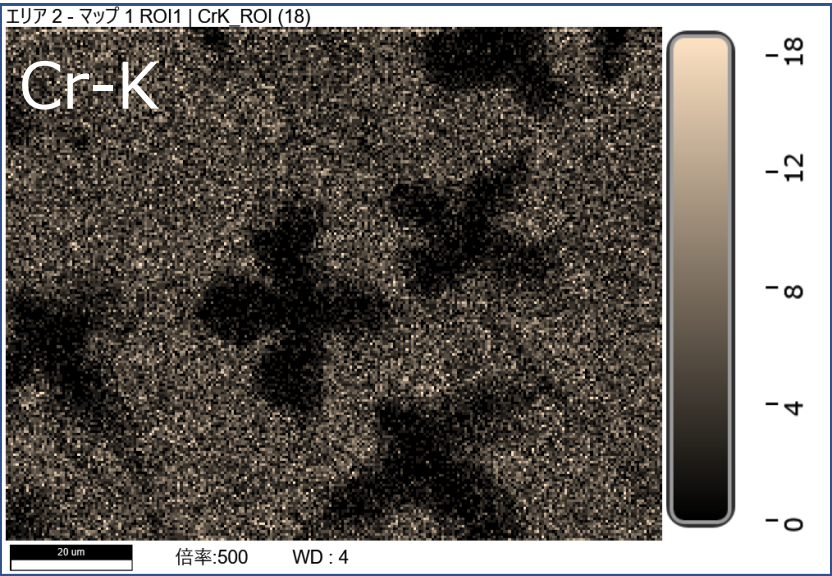


# 表面のSEM-EDS元素マップ $^{24}\text{Cr} \sim ^{28}\text{Ni}$ 均等分布していた

↓ 観察方向

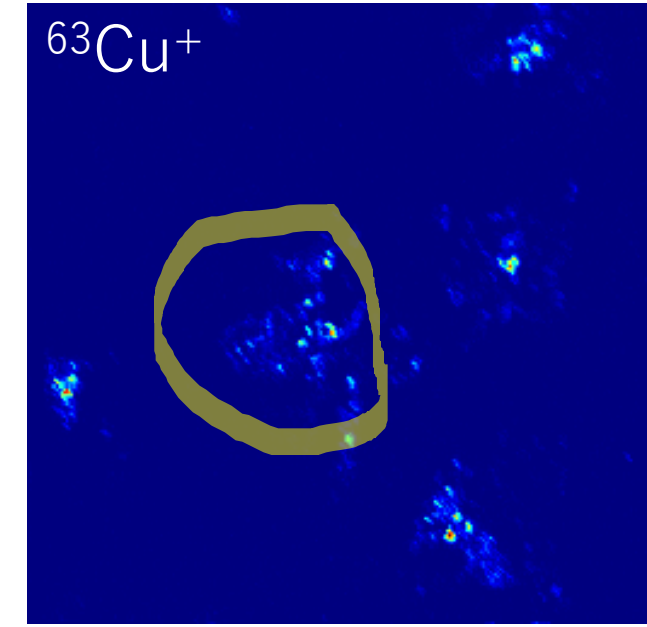
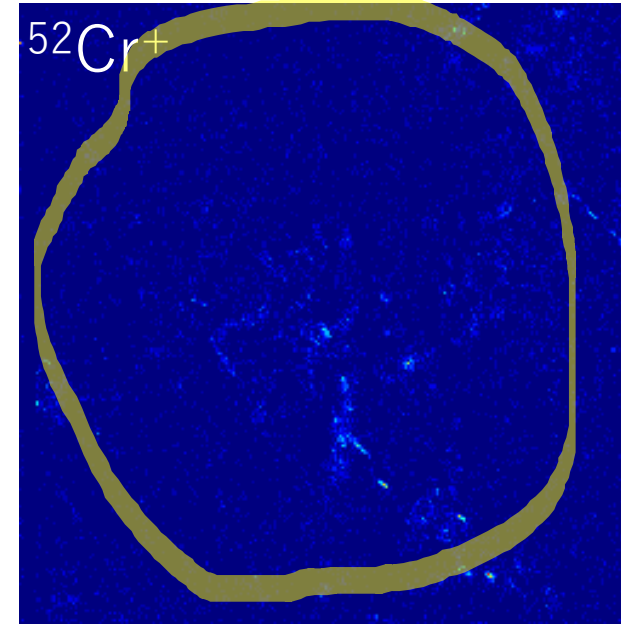
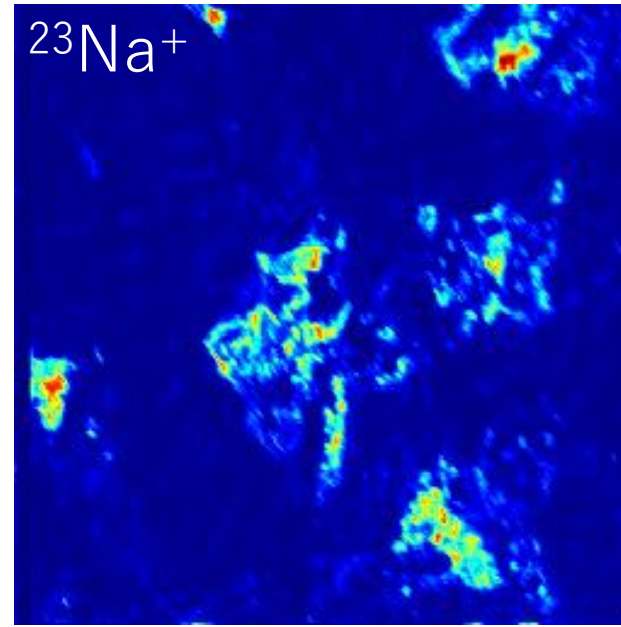
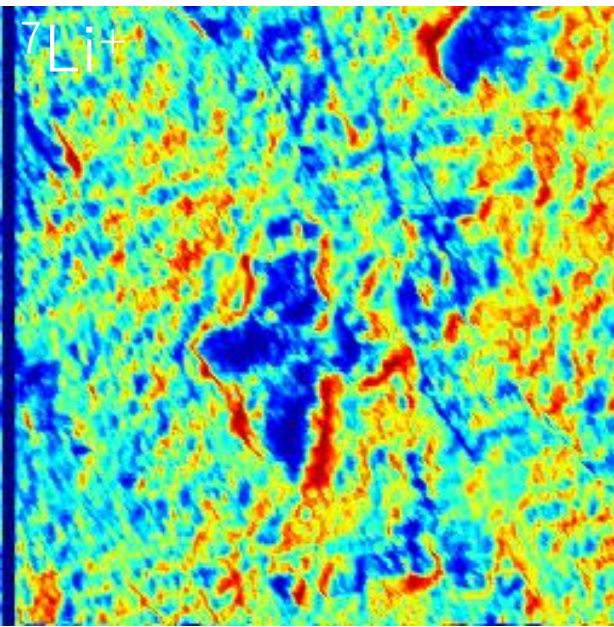
Cr-Mn-Fe-Co-Ni+電解液等残分

Cu基板



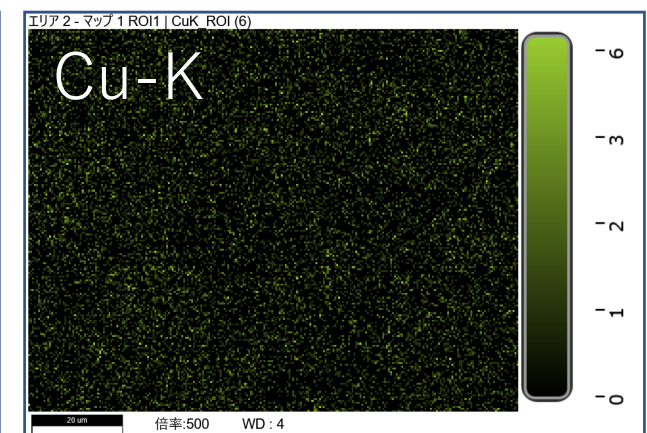
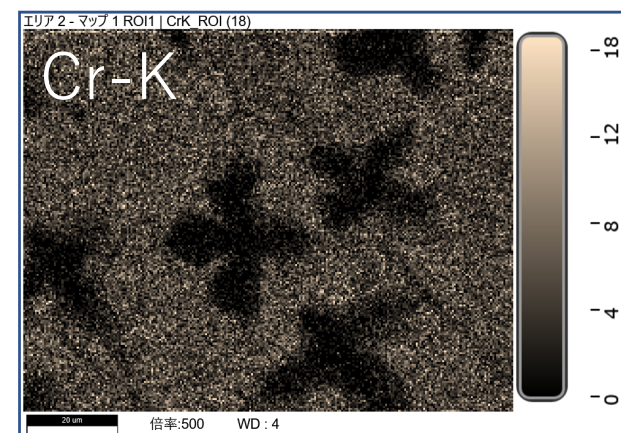
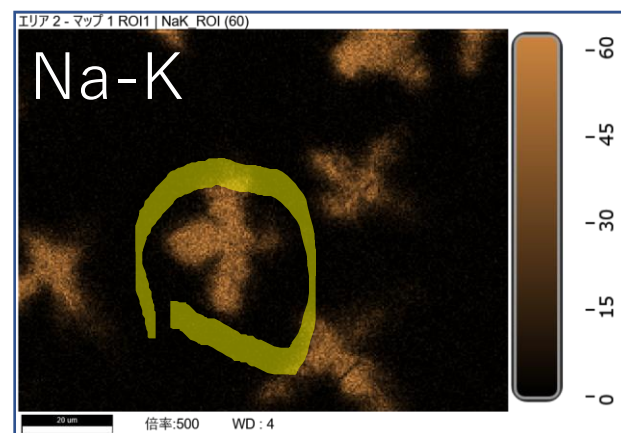
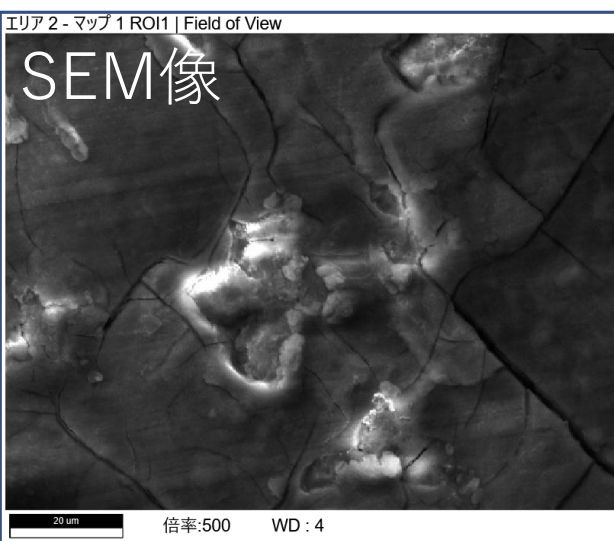


# 表面のTOF-SIMS LiマップとSEM-EDS元素マップ



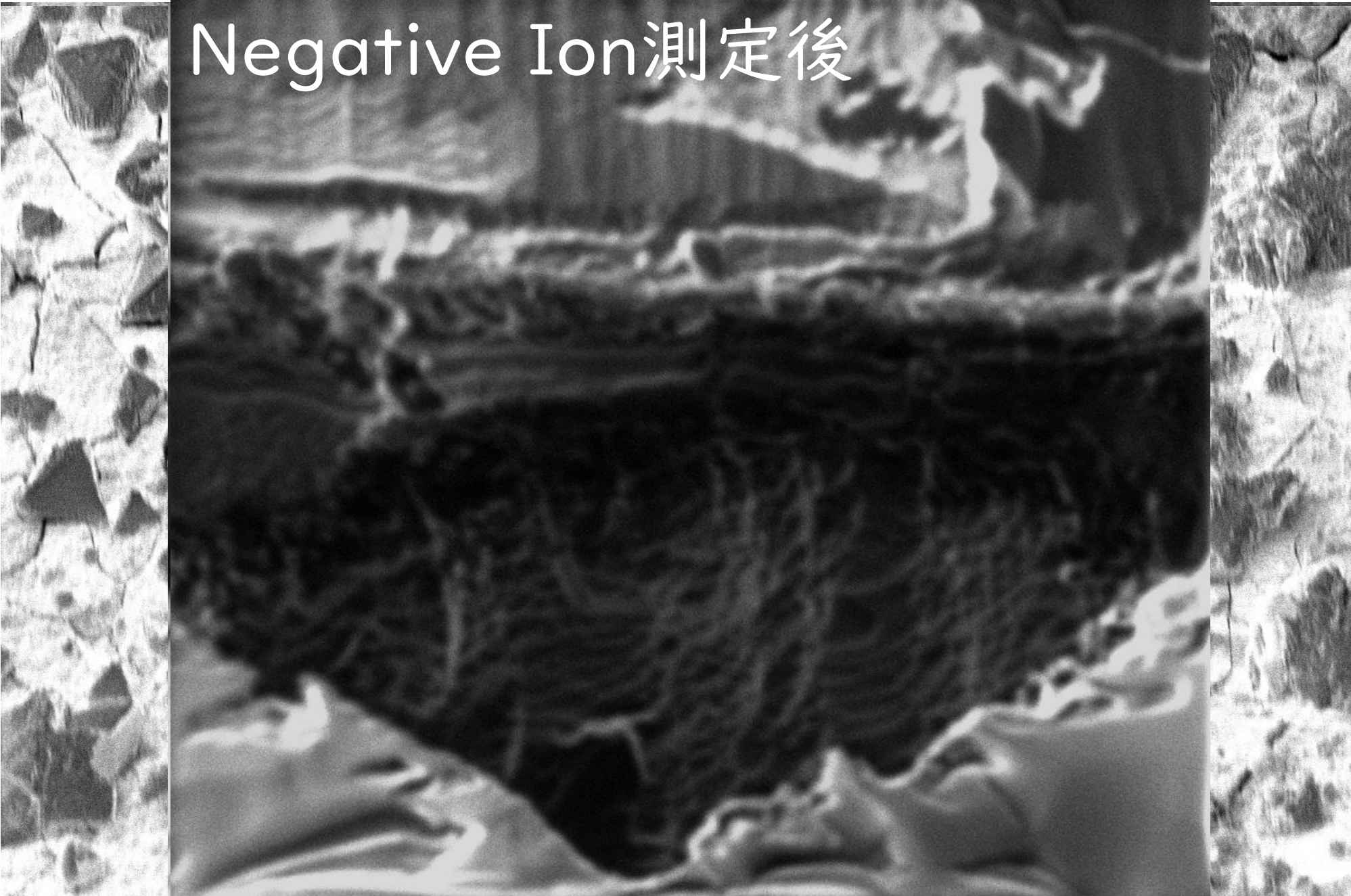
↑上 TOF-SIMS Positiveの強度分布30kV・0.1nA・512枚積算 TOFWERK AG製

↓下 SEM-EDS元素マップ20kV・0.8nA Ametek EDAX製Octane Elite Super 70mm<sup>2</sup>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウSDD

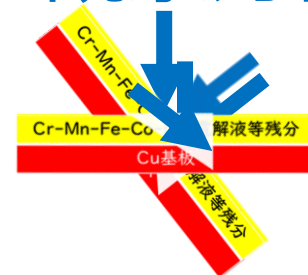




# Negative Ion測定後



觀察方向



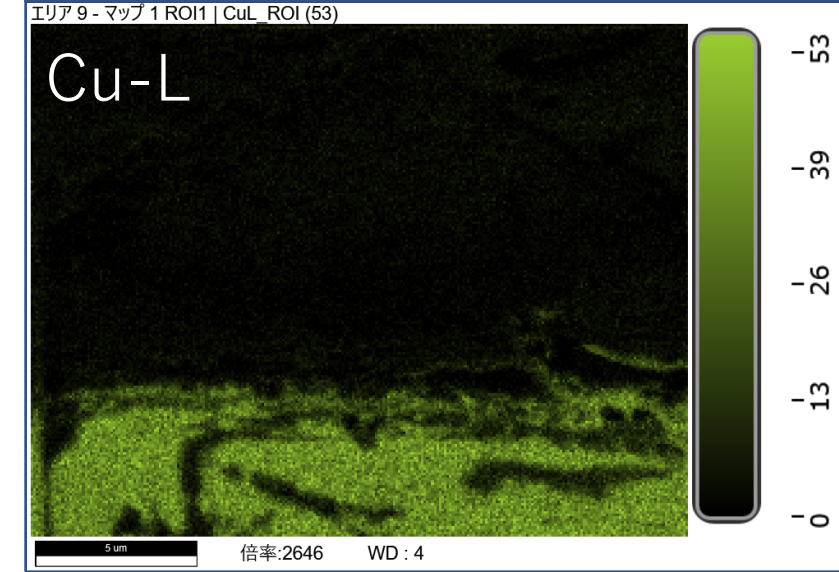
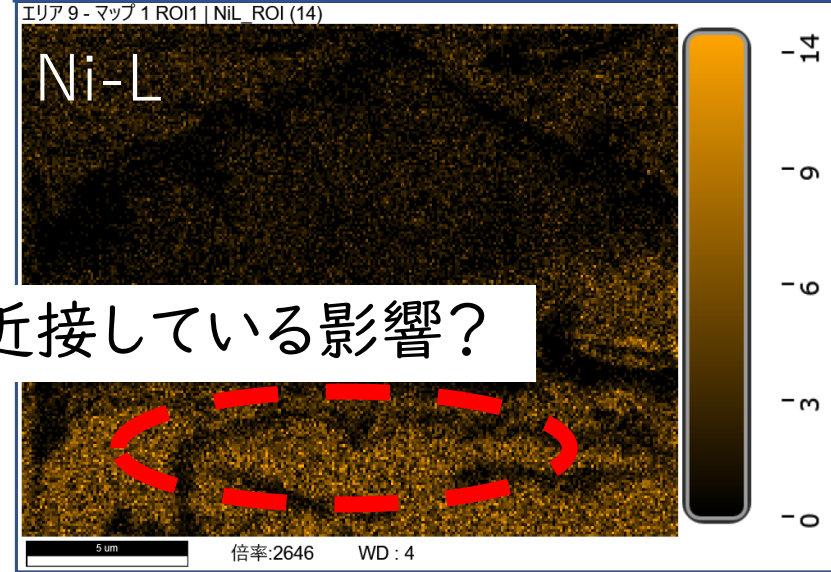
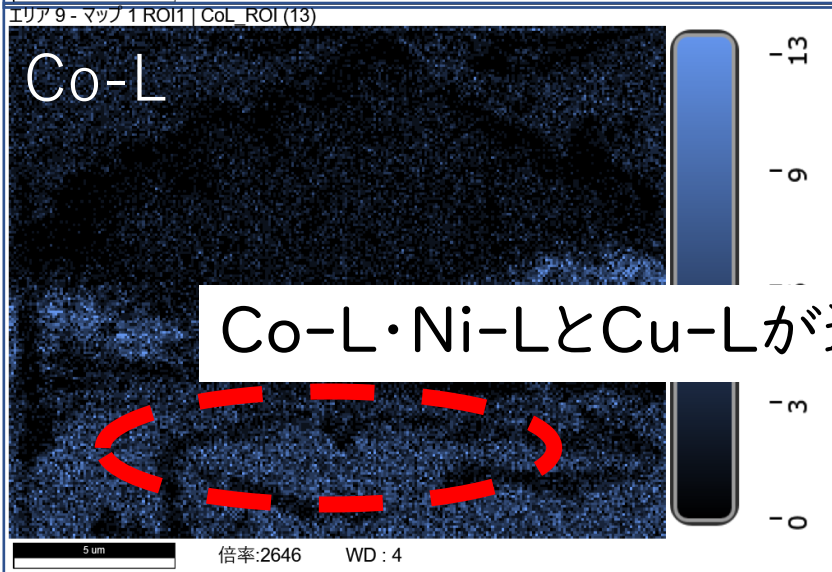
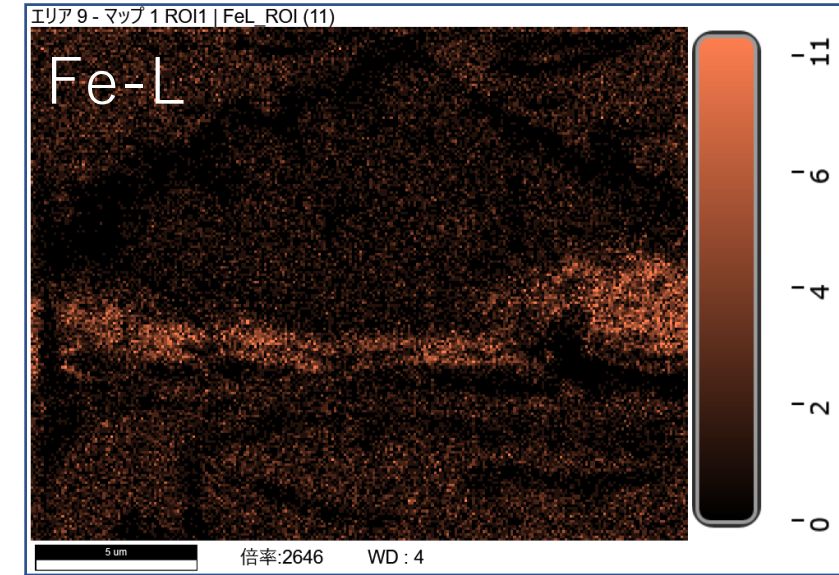
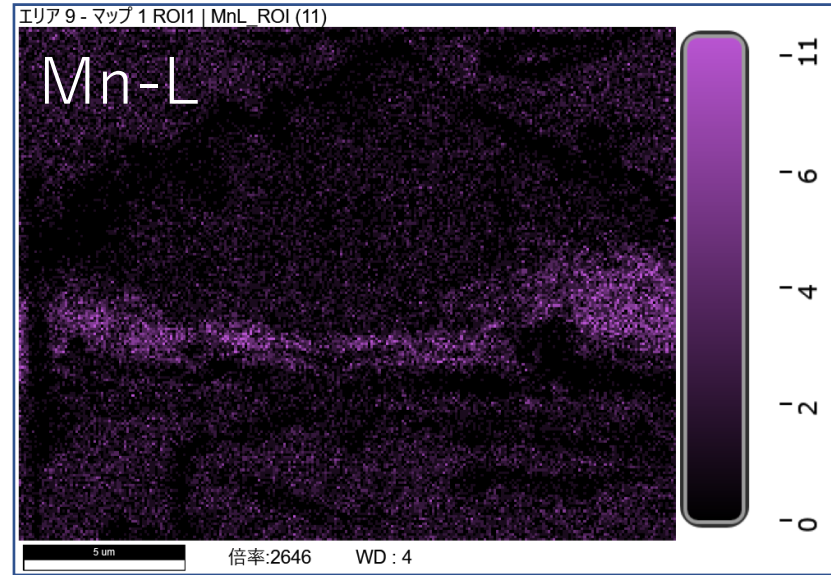
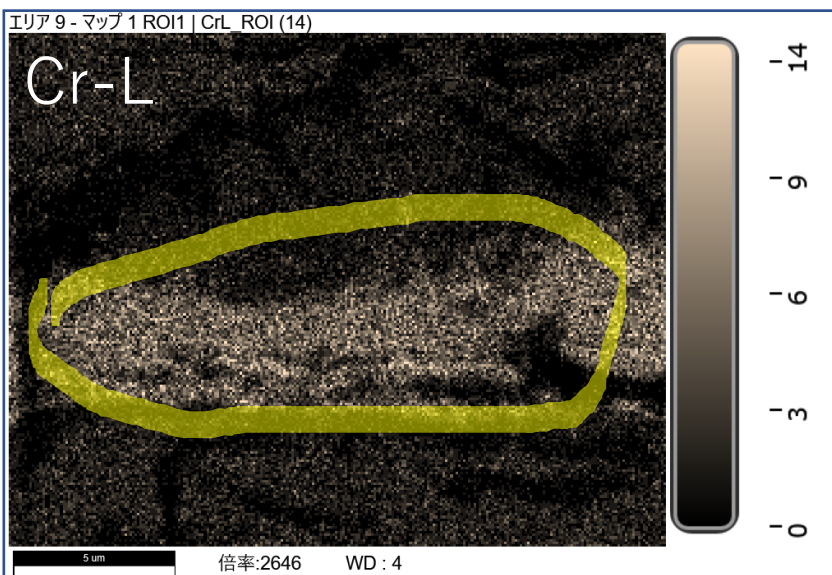
TOF-SIMS  
30kV  
0.1nA  
約30分  
512slice

	FWHM 254 μm		7/5/2022 11:22:14 AM	HV 30.00 kV	curr 0.10 nA	mag 貝 6 350 x	WD 16.6 mm	4 μm Helios PFIB	IB
--	----------------	---	-------------------------	----------------	-----------------	------------------	---------------	---------------------	----



# 断面のSEM-EDS元素マップ：L線の影響？

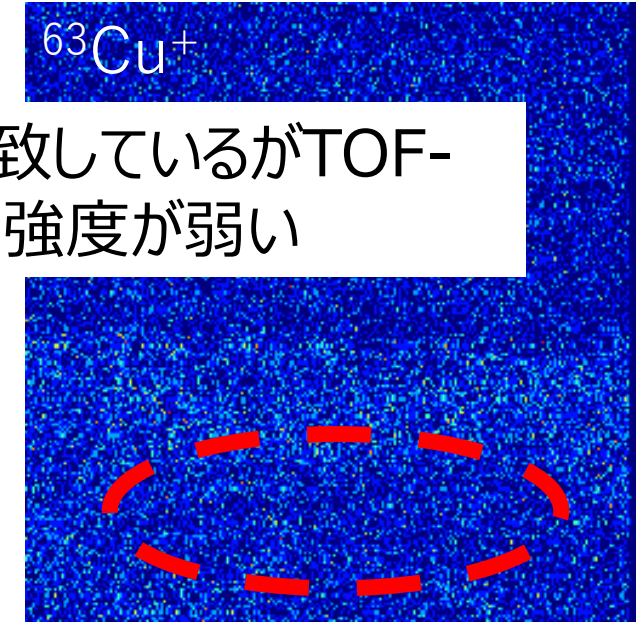
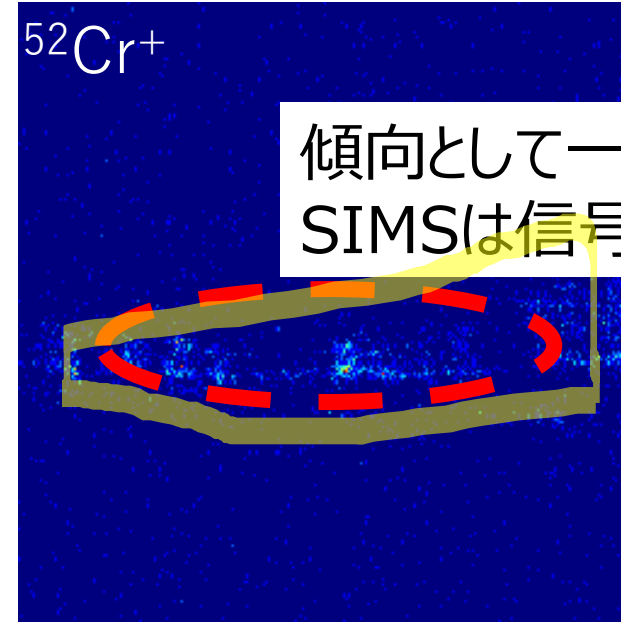
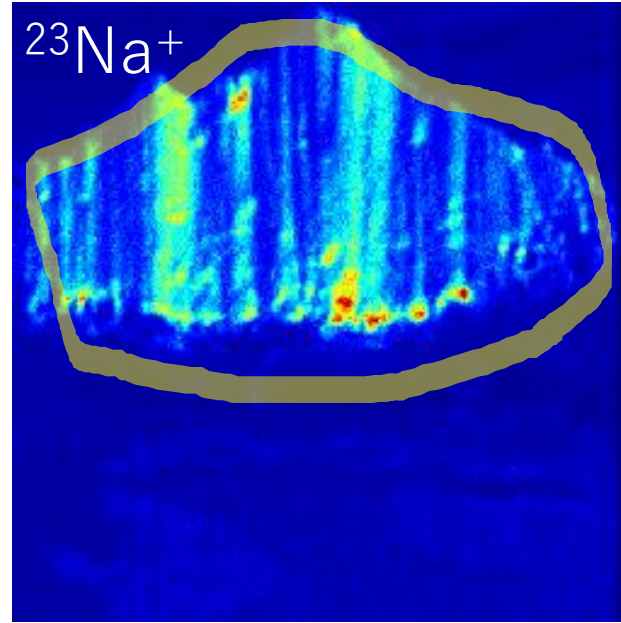
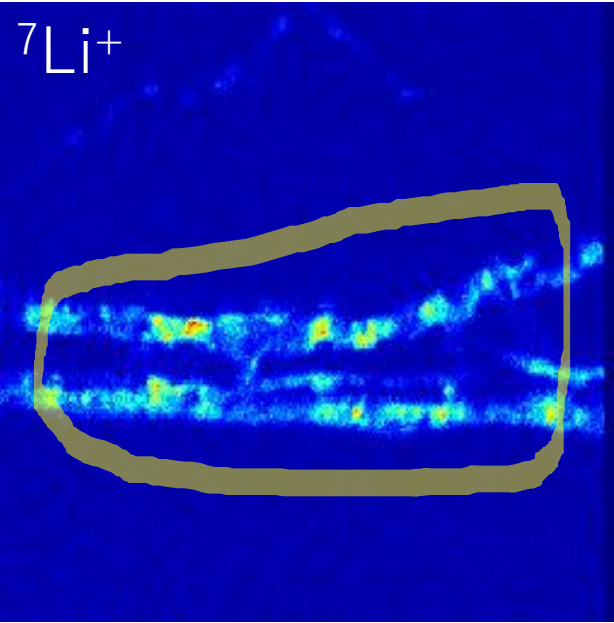
SEM-EDS元素マップ 3kV・1.6nA Ametek EDAX製Octane Elite Super 70mm<sup>2</sup>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウSDD（電子の侵入深さを抑えるため、低加速電圧で撮影）



Co-L・Ni-LとCu-Lが近接している影響？

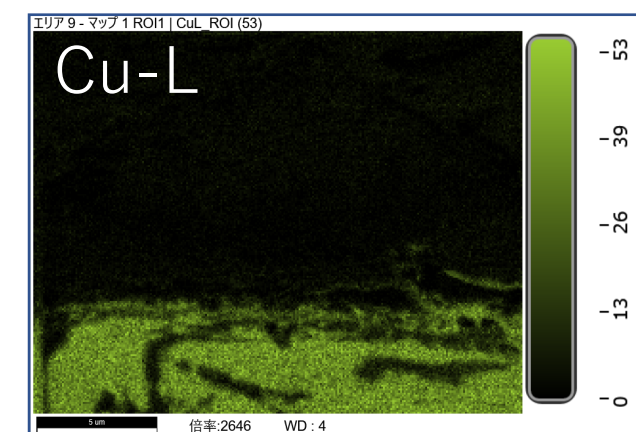
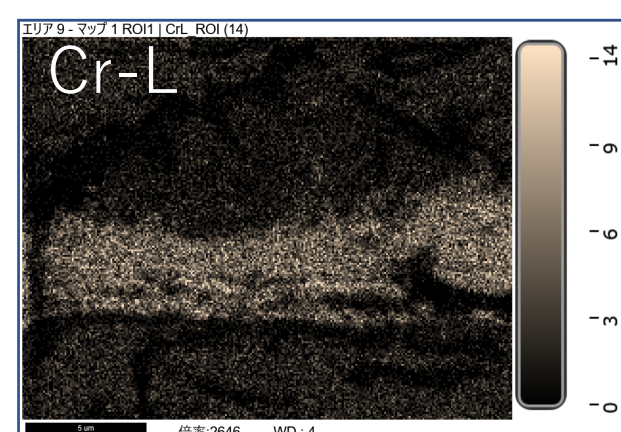
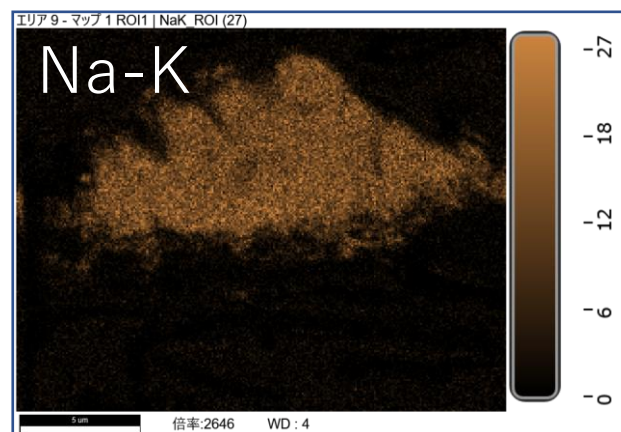
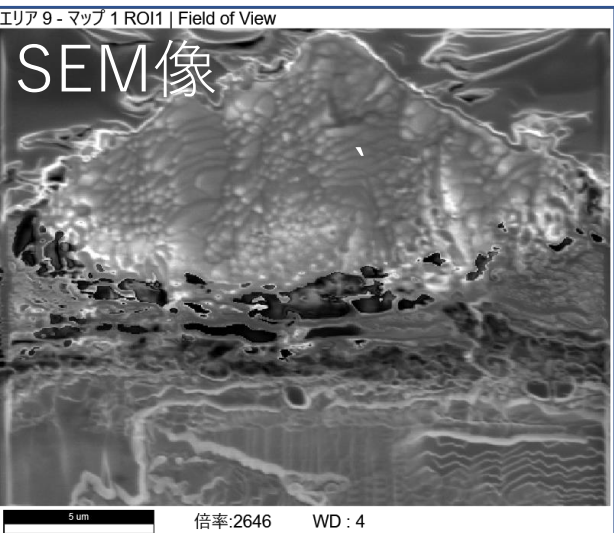


# 断面のTOF-SIMS LiマップとSEM-EDS元素マップ



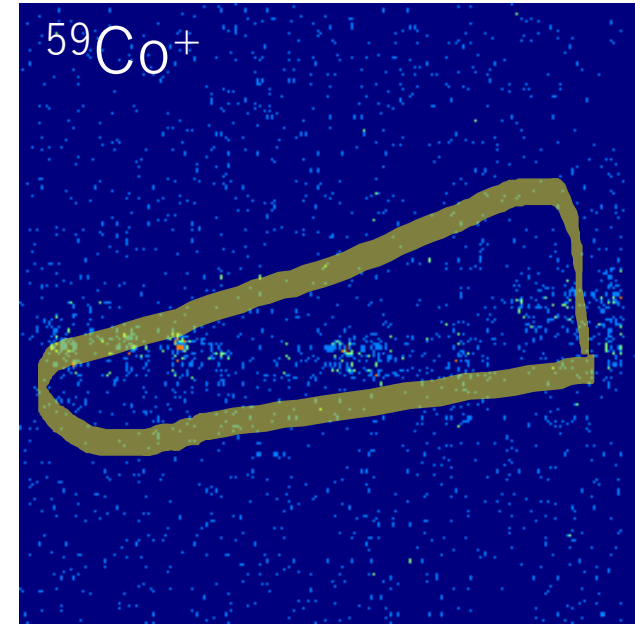
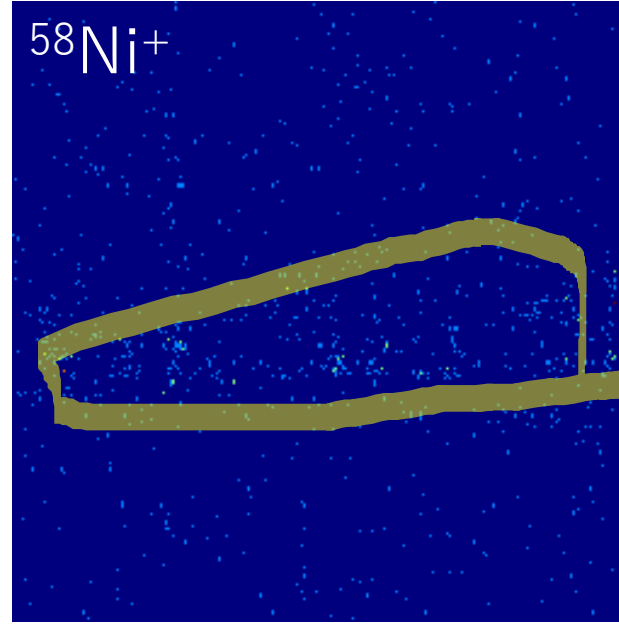
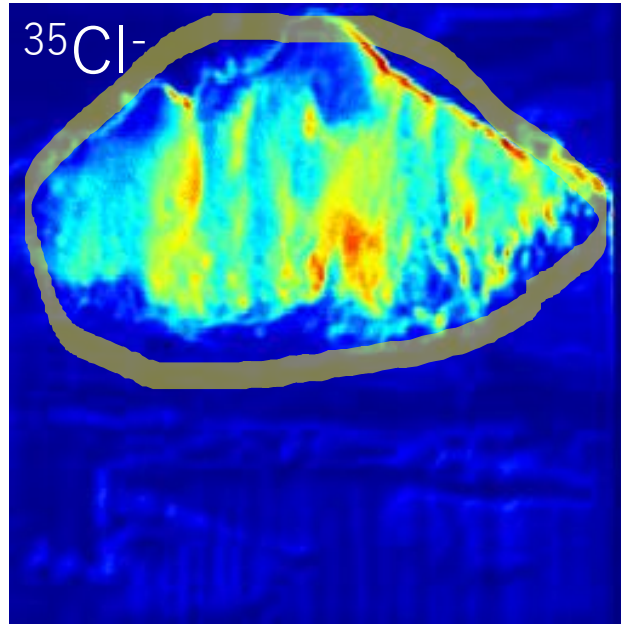
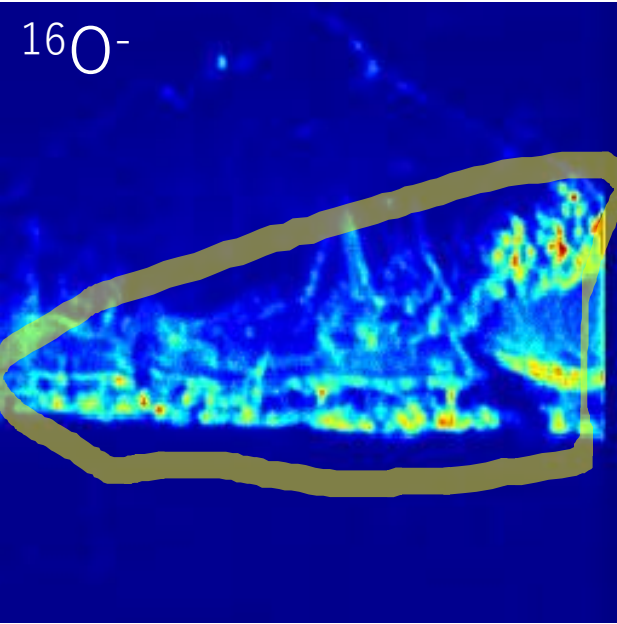
↑上 TOF-SIMS Positiveの強度分布30kV・0.1nA・512枚積算 TOFWERK AG製

↓下 SEM-EDS元素マップ3kV・1.6nA Ametek EDAX製Octane Elite Super 70mm<sup>2</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウSDD (電子の侵入深さを抑えるため、低加速電圧で撮影)



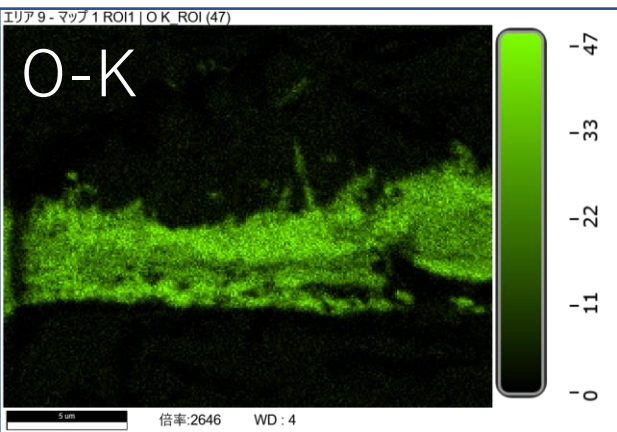


# 断面のTOF-SIMS LiマップとSEM-EDS元素マップ



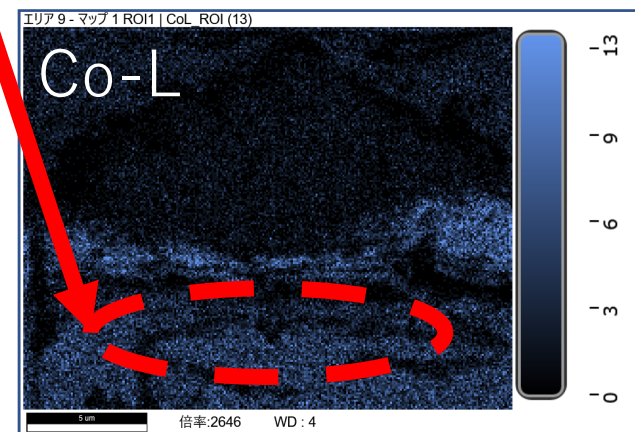
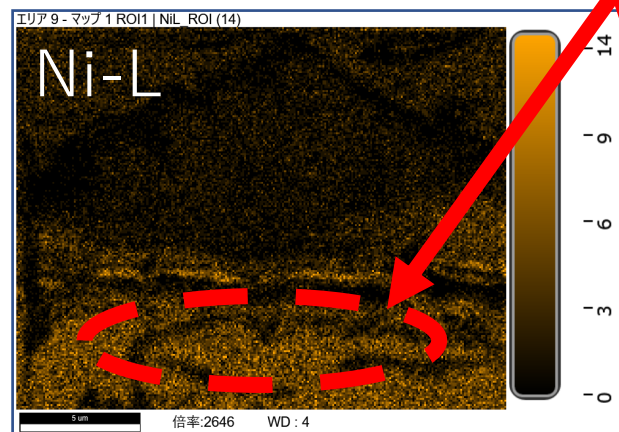
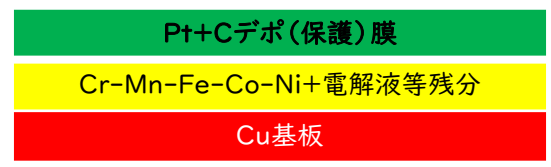
↑上 TOF-SIMS Positiveの強度分布30kV・0.1nA・512枚積算 TOFWERK AG製  
 ↓下 SEM-EDS元素マップ3kV・1.6nA Ametek EDAX製Octane Elite Super 70mm<sup>2</sup>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウSDD  
 (電子の侵入深さを抑えるため、低加速電圧で撮影)

近接しているCu-Lの影響の可能性が高い



3kVではCl励起不能

観察断面



# PFIB-TOF-SIMSのまとめ

- リチウム ( ${}^6, {}^7\text{Li}$ ) に対して十分な感度があった
- 表面と同等に、PFIBで加工した断面も測定可能であった
- 遷移金属 ( $\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ) の検出感度が説明のできないレベルで低かった

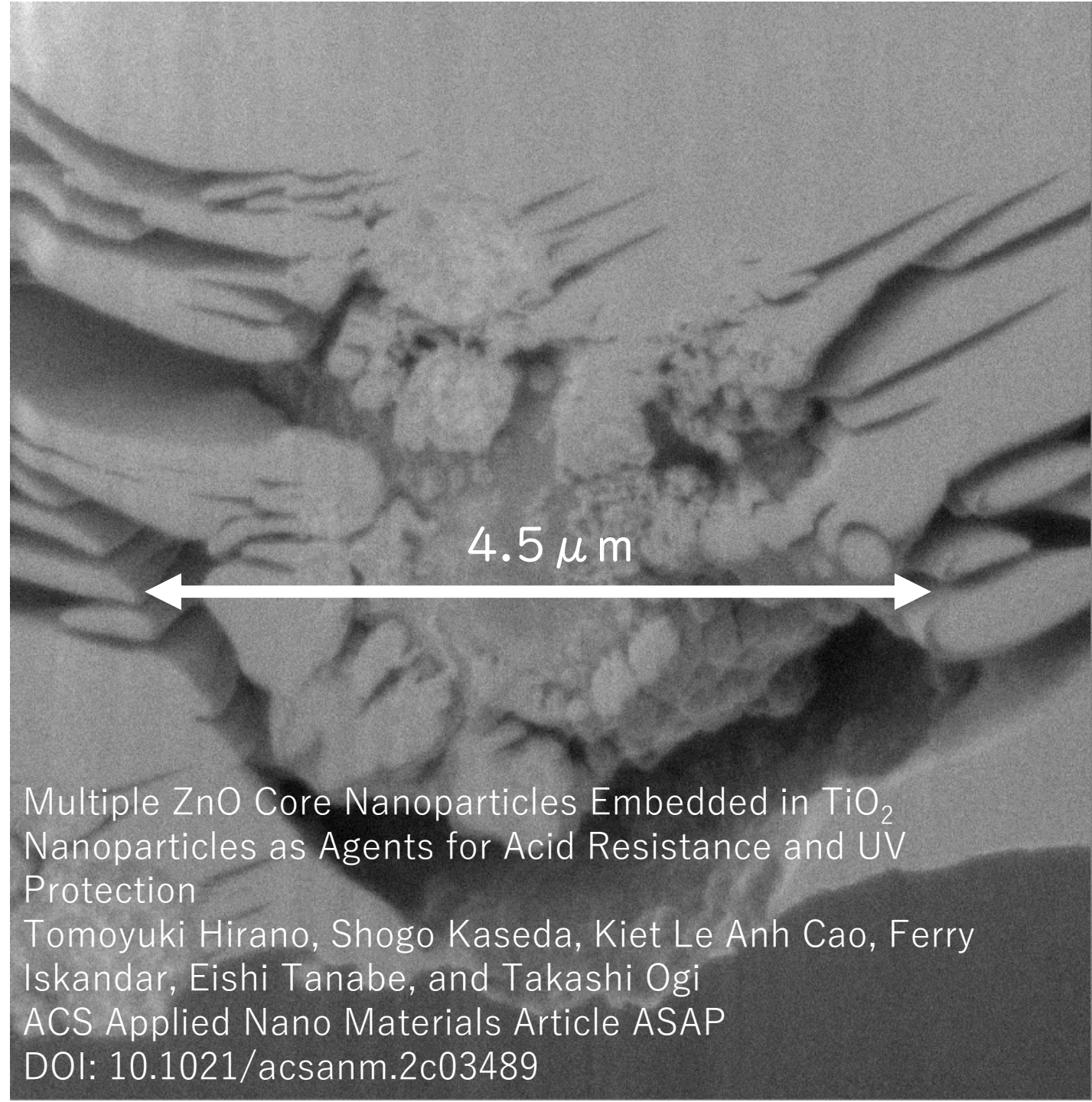
項目	Xe-TOF-SIMS	EDS (SiNウインド)
マトリックス (共存元素) 効果	顕著	無 (吸収蛍光を除く)
凹凸の影響	顕著	低 (取出角 $50.1^\circ$ )
感度の特徴	軽元素 $\gg$ 重元素	軽元素 $<$ 重元素
分析分解能	高 ( $m/q < 0.01$ ) ・結合も?	低 (L線の分離困難)
動作真空度	$\sim 10^{-4}\text{Pa}$	$\sim 10^{-3}\text{Pa}$
チャージアップ (帯電) の影響	信号の完全な喪失 (周囲の導電処理が有効)	実効励起電圧の低下 → 定量精度の低下
有機物の同定	多変量解析で可能性あり (研究報告参照)	不可



# PFIB-SEMの主要機能

## 使用料：11,400円/時間

- 極低加速SEMによる最表面観察
- マイクロピックアップによるTEM試料の作製
- Auto Slice & Viewによる三次元再構築
- 大面積EDSによる高速元素マップ
- EBSDによる高速結晶方位解析：実効2,000points/秒
- -100°C冷却ステージ + 大気遮断トランスファー導入予定



Multiple ZnO Core Nanoparticles Embedded in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Agents for Acid Resistance and UV Protection

Tomoyuki Hirano, Shogo Kaseda, Kiet Le Anh Cao, Ferry Iskandar, Eishi Tanabe, and Takashi Ogi  
ACS Applied Nano Materials Article ASAP  
DOI: 10.1021/acsnm.2c03489


# 【お問合せ先】

広島県立総合技術研究所 西部工業技術センター

生産技術アカデミー 技術支援担当

E-mail: [sgagijutsu@pref.hiroshima.lg.jp](mailto:sgagijutsu@pref.hiroshima.lg.jp)

URL: <https://www.pref.hiroshima.lg.jp/soshiki/28/>

 お問い合わせフォームはこちらから

をクリック

TEL: 082-420-0537



元気、  
美味しい、  
暮らしやすい  
ENERGY OF PEACE  
ひろしま