

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14104

研究課題名(和文)ヘリウムイオン顕微鏡による全固体電池の構造/充放電特性オペランド計測法の開発

研究課題名(英文)Development of operand measurement method of structure/charge and discharge characteristics for all-solid-state rechargeable battery using helium ion microscopy

研究代表者

酒井 智香子(Sakai, Chikako)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMSポスドク研究員

研究者番号：90580407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)を用いたアクティブ電圧コントラスト(AVC)画像化と、電位を定量的に評価できるケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた接触電位差画像化とを組み合わせ、新しい電位分布計測手法の開発を行うことができた。In-situ電圧印加機構をHIM装置に導入し、試料に任意の電圧( $\pm 5$  V)印加が可能になった。積層型セラミックコンデンサへの印加電圧が1.5 V以下の際、二次電子(SE)像に電位を反映したAVCが観察できた。試料提供を受けることのできたペロブスカイト太陽電池のHIM観察を行った。有機材料が含まれているが、金属吸着を行わなくてもSE像を取得できた。

研究成果の概要(英文)：By both an active voltage contrast (AVC) imaging using helium ion microscopy (HIM) and a contact potential difference imaging using Kelvin probe force microscopy (KPFM) which can quantitatively evaluate potential, we have been able to develop a new potential distribution measurement method. An in situ voltage-application system was incorporated into an HIM chamber. This allowed us to apply any voltage ( $\pm 5$  V) to a sample. We found that the AVC corresponding to the electrical potential of a multilayer ceramic capacitor in the secondary electron (SE) image could be observed when the applied voltage is less than or equal to 1.5 V. HIM observation of the perovskite solar cell was carried out. Despite the inclusion of organic materials, it is noteworthy that SE imaging could be achieved without adsorbing any metal.

研究分野：表面物性

キーワード：ヘリウムイオン顕微鏡 電位分布計測 アクティブ電圧コントラスト 積層型セラミックコンデンサ  
ペロブスカイト太陽電池 全固体リチウムイオン二次電池

### 1. 研究開始当初の背景

これまでに、走査型電子顕微鏡を用いた二次電子(SE)マッピング技術がナノスケール電位マッピングに応用され、また、電位分布計測技術として、良く用いられるケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)による、半導体等の試料表面の電位分布測定が行われている。我々は新しい電位計測技術の開発を目的とし、ナノスケール高空間分解能を有するヘリウムイオン顕微鏡(HIM)を用いてSE像に電位を反映したアクティブ電圧コントラスト(AVC)の観察に成功していたが、このHIM-SE技術を確立し、二次電池や太陽電池のデバイスに応用するためには、任意の電圧を印加できるシステムを立ち上げる必要があった。

### 2. 研究の目的

電位を定量的に評価できるKPFM測定による結果と比較し、HIMを使用したナノスケール電位分布計測技術を確立すること。試料に任意の電圧を印加できるシステムをHIM装置に導入すること。HIM-SE技術を二次電池や太陽電池に応用すること。

### 3. 研究の方法

(1)積層型セラミックコンデンサ(全固体リチウムイオン二次電池による電圧印加)

切断後、機械研磨により平滑平面を得た積層型セラミックコンデンサ(MLCC)の両端電極に全固体リチウムイオン電池を接続し、電圧(2 V, 4 V)印加を行いMLCC断面のHIM観察を行いSE像を取得した。同じ試料のKPFM測定を行った。

(2)積層型セラミックコンデンサ(*In situ*電圧印加機構による電圧印加)

*In situ*電圧印加機構を作製し、HIM装置へ組み込んだ。*In situ*電圧印加機構の性能評価を行うため、切断後、機械研磨により平滑平面を得たMLCCの両端電極に、*in situ*電圧印加機構を使用し0.5 Vから5 Vまで0.5 Vステップで電圧を印加し、MLCC断面のHIM観察を行いSE像を取得した。

(3)ペロブスカイト太陽電池

シリコン(Si)基板上にpoly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite (PVK)、6,6-phenyl C61-Butyric acid methyl ester (PCBM)、aluminum doped zinc oxide (AZO)、indium doped tin oxide (ITO)の順に堆積したペロブスカイト太陽電池を試料に使い、HIM観察を行った。

### 4. 研究成果

(1)積層型セラミックコンデンサ(全固体リチウムイオン二次電池による電圧印加)

電圧印加を行わなかった場合、MLCC断面のSE像に物質コントラストが観察された。物質コントラストとは、物質によりSE収率が異なることで生じるコントラストである。Ni内部電極領域のグレースケール値がBaTiO<sub>3</sub>誘電体領域のグレースケール値よりも大きく観察された。

電圧印加を行った場合、AVCが観察された。接地した内部電極のグレースケール値はほぼ電圧印加前と変わらなかったが、正にバイアスされた内部電極のグレースケール値は大きく減少した。この現象は、電圧印加により正にバイアスされた内部電極の電位が高くなったことから、SE検出器と正にバイアスされた内部電極表面の間の電界が弱くなり、つまりSE検出器にSEが届く率が低くなり起こったと考えられる。誘電体領域には、接地した内部電極から、正にバイアスされた内部電極にかけてSE強度の減衰が観察された。電位を定量的に評価できるKPFM測定による接触電位差画像化の結果と組み合わせ、新しい電位分布計測手法の開発を行うことができた。[C. Sakai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 051603.]。

(2)積層型セラミックコンデンサ(*In situ*電圧印加機構による電圧印加)

まず、トランスファーロッド、チルトジョイント、x, y, z軸機構と、トランスファーロッドの先端の2つのプローブから成る*in situ*電圧印加機構を設計した。製作者に加工依頼後、出来上がった部品を組み立て、HIM装置に組み込んだ。試料ホルダーステージは、外側の2枚のステンレス板と中心に位置する直径30 mmの円形のステンレス板部分から成る。トランスファーロッドの先端に付けられた2つのプローブを、試料ホルダーステージのお互いに絶縁されている外側の2枚の板にそれぞれ接触させる。この状態で、電圧はチャンバーの外から、機構の2つのプローブ、試料ホルダーステージの外側の2枚のステンレス板、試料ホルダーステージの中心に位置する直径30 mmの円形のステンレス板部分に設置された試料ホルダーを通して、試料に印加される。チャンバーの外から、試料に任意の電圧を印加しながら、HIM観察ができるシステムを立ち上げた(図1)。

印加電圧0 V, 0.5 V, 1.0 V, 1.5 Vの時の内部電極間の誘電体領域の電位分布の勾配をグラフにプロットしたところ、印加電圧に比例して勾配が大きくなった。印加電圧が1.5 V以下の際、SE像に電位を反映したAVC像が観察できることがわかった。

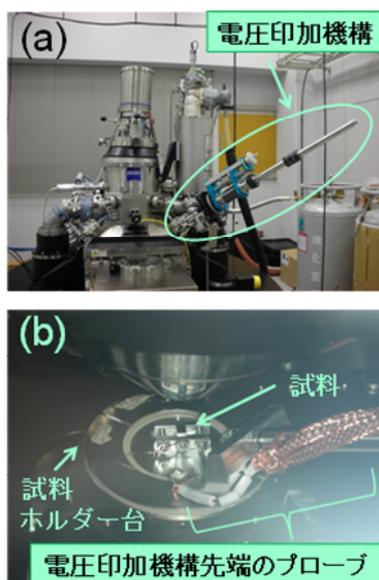


図 1. (a) *In situ* 電圧印加機構を取り付けた HIM 装置 (b) 電圧印加用 2 プローブを接触させた試料ホルダー台

### (3) ペロブスカイト太陽電池の断面観察

デバイスへの応用実験として、まず、試料提供を受けることができたペロブスカイト太陽電池を試料に用いた。断面を得る際、ペロブスカイト太陽電池は大気に触れると水分を吸ってしまうため、窒素ガス中で破断後、試料が大気に触れることなく、HIM 装置へ導入できるシステムを構築した。試料の HIM 観察を行い、断面の各々の層が明瞭に観察された。HIM の特徴として深い焦点深度を有するため各々の層に焦点が合い、また、絶縁体の高観察能力を有するため、表面に金属を吸着しなくても、帯電を起こすことなく観察できた。すでに *in situ* 電圧印加機構を用いた電圧印加実験を実施している。ペロブスカイト太陽電池で成果を得ることができれば、さらにこの技術を全固体リチウムイオン二次電池の観測に応用できると考える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Hideki Masuda, Shoko Nagano, Masayo Kitahara, Yoichiro Ogata, and Daisuke Fujita, “Active voltage contrast imaging of cross-sectional surface of multilayer ceramic capacitor using helium ion microscopy”, *Applied Physics Letters* **109** (2016) 051603-1-051603-4, 査読有, DOI: 10.1063/1.4960524

[学会発表] (計 13 件)

① 酒井智香子, 白井康裕, 宮野健次郎, 藤田大介, 「ヘリウムイオン顕微鏡によるペロブスカイト太陽電池の二次電子像観察」 MI・計測 合同シンポジウム 2018, 2018 年 3 月 8 日, NIMS (茨城県)

② Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Shoko Nagano, Keiko Onishi, and Daisuke Fujita, “New Electrical Potential Observation Technique by Active Voltage Contrast Imaging using Helium Ion Microscopy” 第 18 回イオンビームによる表面・界面解析特別研究会, 2017 年 12 月 15-16 日, NIMS (茨城県)

③ Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Shoko Nagano, Keiko Onishi, and Daisuke Fujita, “Electrical Potential Imaging of Multilayer Ceramic Capacitors with Arbitrary Applied Voltages using Helium Ion Microscope” The 8th International Symposium on Surface Science, Oct. 22-26, 2017, Tsukuba (Japan)

④ 酒井智香子, 石田暢之, 永野聖子, 大西桂子, 藤田大介, 「ヘリウムイオン顕微鏡装置への電圧印加機構の導入と印加電圧値を変化させた積層型セラミックコンデンサの二次電子像観察」 2017 年真空・表面科学合同講演会, 2017 年 8 月 17-19 日, 横浜市立大学 (神奈川県)

⑤ Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Shoko Nagano, Keiko Onishi, Daisuke Fujita, “Electrical potential distribution of Multilayer Ceramic Capacitors with Arbitrary Applied Voltages using Helium Ion Microscope” The 15th GREEN Symposium, 2017 年 6 月 29 日, Tsukuba (Japan)

⑥ Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Shoko Nagano, Keiko Onishi, Daisuke Fujita, “Secondary Electron Imaging for Multilayer Ceramic Capacitors with Applied Several Voltages using Helium Ion Microscope” Recent Progress on Interfacial Energy Conversion, May. 17, 2017, Tsukuba (Japan)

⑦ 酒井智香子, 石田暢之, 永野聖子, 大西桂子, 藤田大介, 「印加電圧値を変化させた積層型セラミックコンデンサ断面のヘリウムイオン顕微鏡を用いた二次電子像観察」 日本表面科学会 第 2 回関東支部講演大会, 2017 年 4 月 8 日, 東京大学山上会館 (東京都)

⑧ 酒井智香子, 石田暢之, 永野聖子, 小形曜一郎, 藤田大介, 「電圧印加値を変化させた積層型セラミックコンデンサのヘリウム

イオン顕微鏡を用いた二次電子像観察」第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14~17日, パシフィコ横浜(神奈川県)

⑨酒井智香子, 石田暢之, 永野聖子, 小形曜一郎, 藤田大介, 「電圧印加機構のヘリウムイオン顕微鏡への導入と電圧印加積層型セラミックコンデンサの二次電子像観測」共用・計測 合同シンポジウム 2017, 2017年3月9日, NIMS(茨城県)

⑩Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Hideki Masuda, Shoko Nagano, Masayo Kitahara, Yoichiro Ogata, and Daisuke Fujita, “Active Voltage Contrast Imaging of Multilayer Ceramic Capacitor using Helium Ion Microscopy” NIMS WEEK 2016, Oct. 20-21, 2016, Tokyo (Japan)

⑪酒井智香子, 石田暢之, 増田秀樹, 永野聖子, 北原昌代, 小形曜一郎, 藤田大介, 「ヘリウムイオン顕微鏡を用いたアクティブ電圧コントラストの影響を反映した二次電子像の研究」日本表面科学会関東支部 第4回関東支部セミナー, 2016年10月18日, 東京大学化学本館5階講堂(東京都)

⑫Chikako Sakai, Nobuyuki Ishida, Hideki Masuda, Shoko Nagano, Masayo Kitahara, Yoichiro Ogata, and Daisuke Fujita, “Voltage Contrast Imaging of Multilayer Ceramic Capacitor using Helium Ion Microscope” 20th international vacuum congress, Aug. 21-26, 2016, Busan (Korea)

⑬酒井智香子, 石田暢之, 増田秀樹, 永野聖子, 小形曜一郎, 藤田大介, 「ヘリウムイオン顕微鏡を用いた積層型セラミックコンデンサ断面のアクティブ電圧コントラストの画像化」日本表面科学会第1回関東支部講演大会, 2016年4月9日, 東京大学化学本館5階講堂(東京都)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakai\\_chikako](https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakai_chikako)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 智香子 (SAKAI, Chikako)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMS ポスドク研究員  
研究者番号: 90580407