

非曝露環境下での リチウムイオン電池のTEM試料作製

2021.8.6

日本電子株式会社

EP事業ユニット EPアプリケーション部 門井 美純

目次

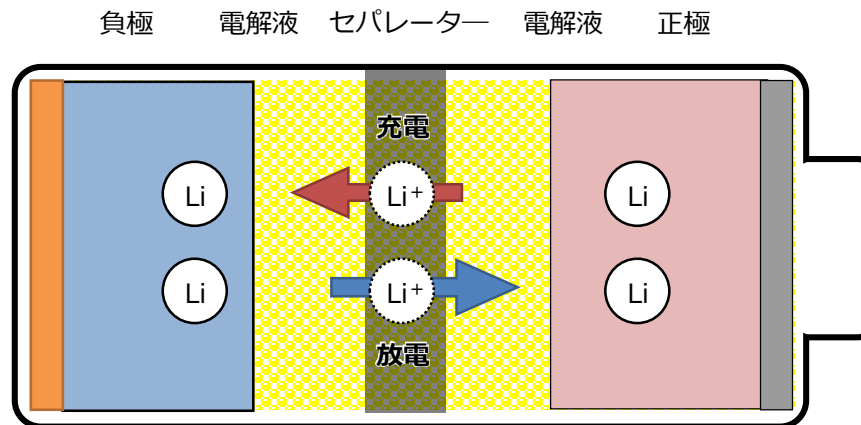
1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

目次

1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

1. 電池の構造とTEM試料作製法

リチウムイオン電池の構造と充電/放電の概念図



電荷の運び手 = **Li⁺**



リチウムは、大気中では様々な物質と反応しやすい

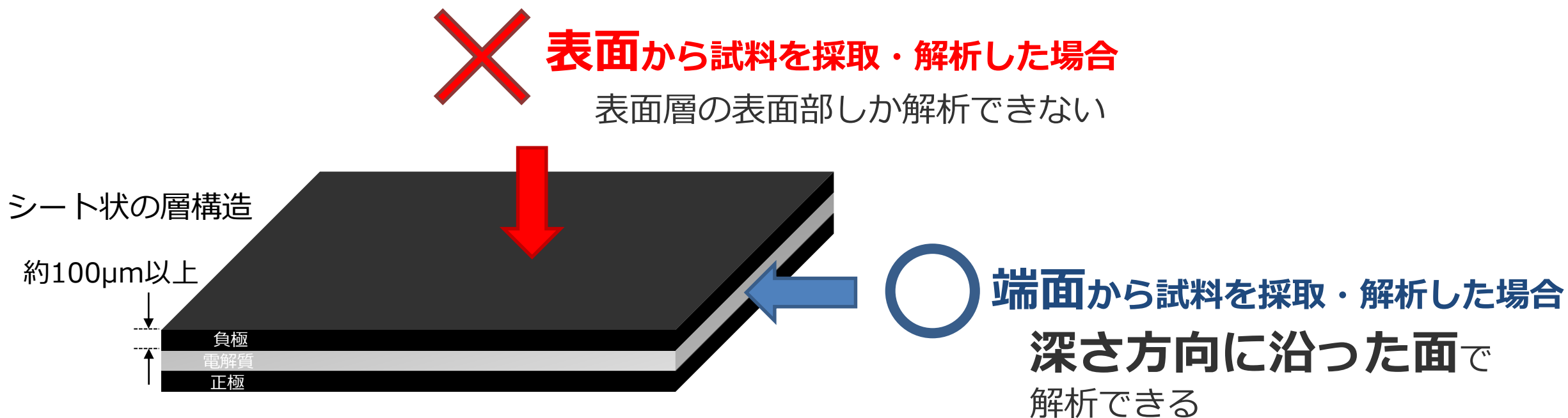
正しい測定を行うには、



大気非曝露による試料作製及び測定が不可欠

1. 電池の構造とTEM試料作製法

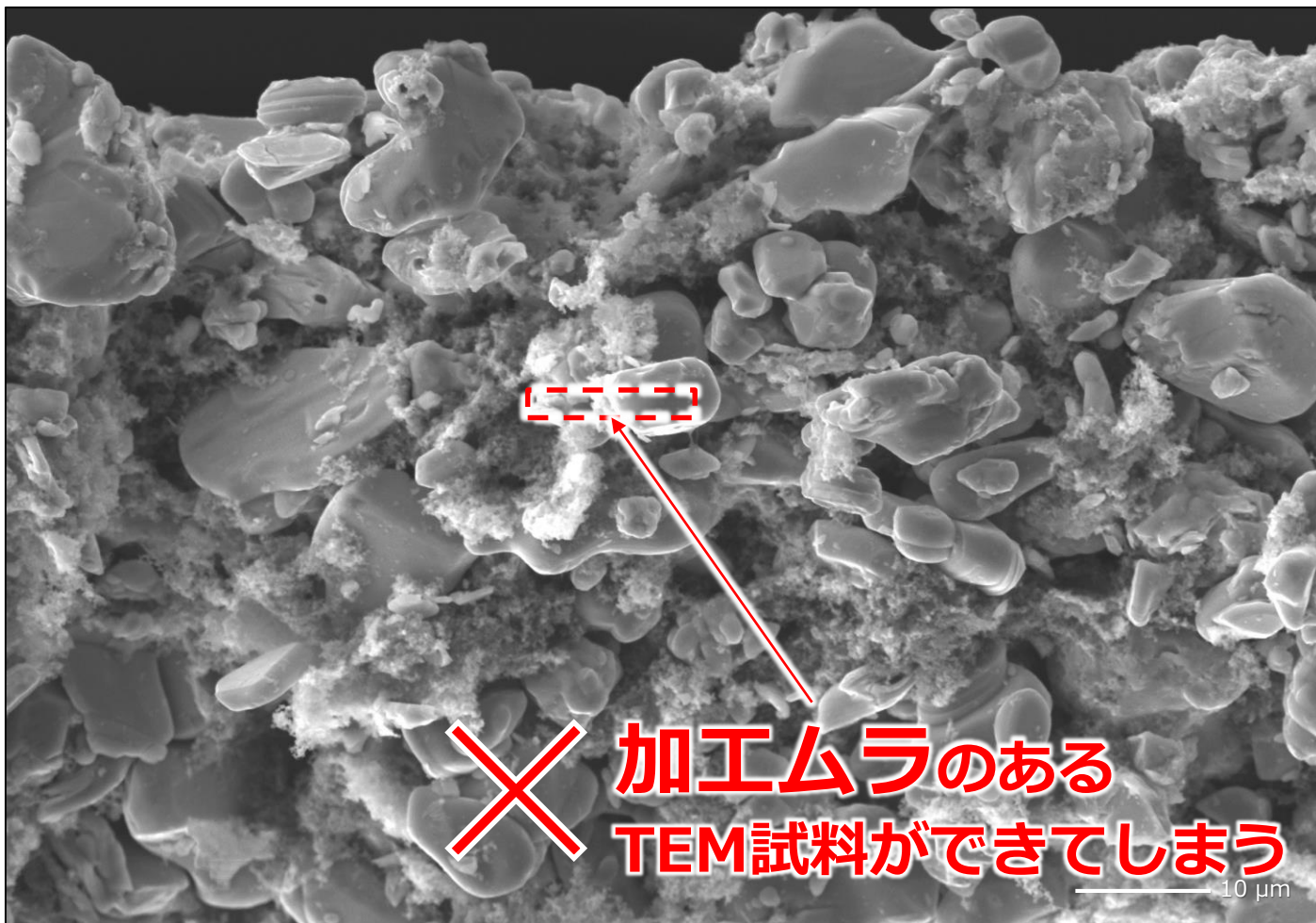
【一般的ナリチウムイオン電池の断面模式図】



端面から試料作製及び測定を行うと良い

1. 電池の構造とTEM試料作製法

機械的な割断面



試料：リチウムイオン電池

割断面

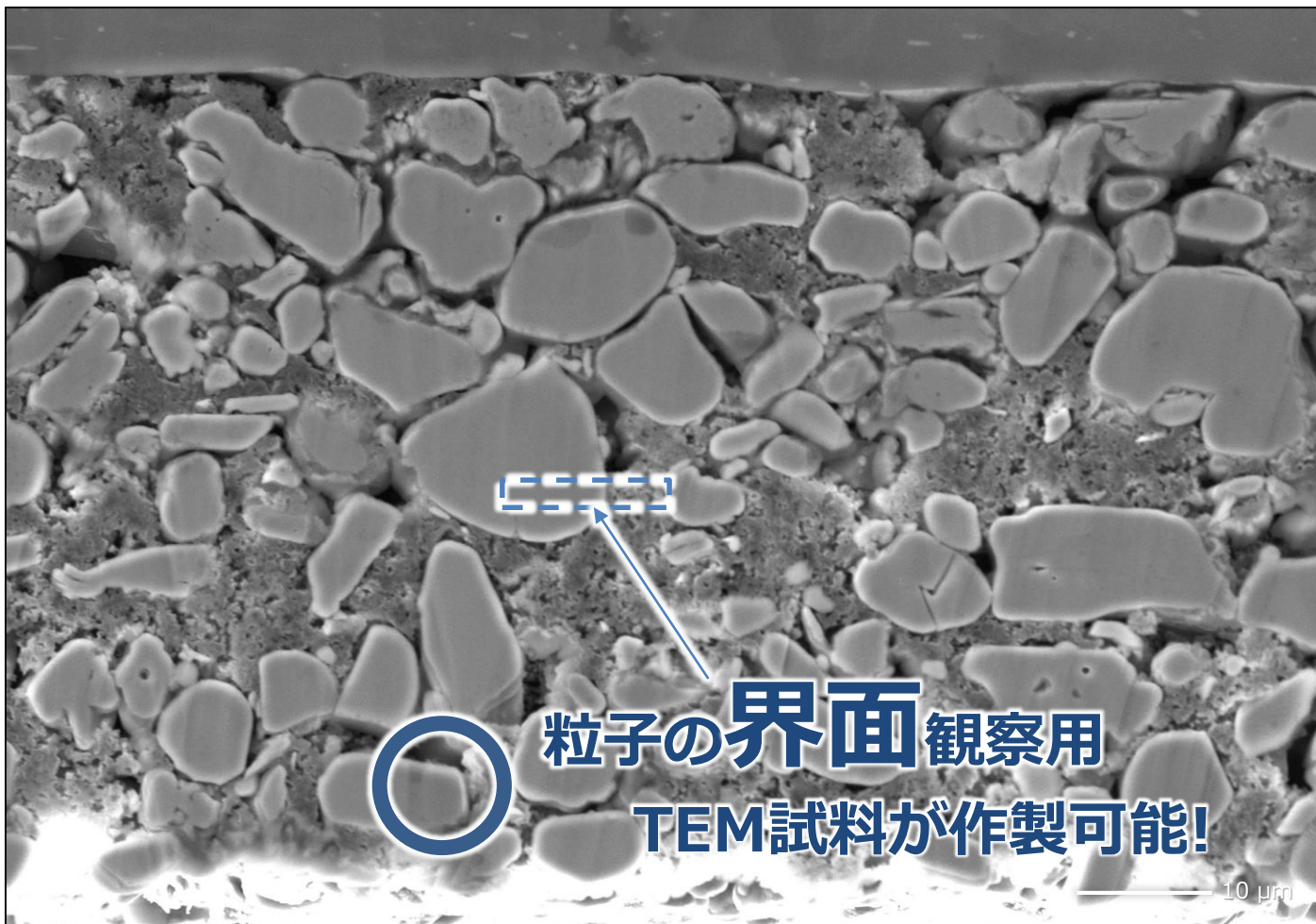
- 断面に凹凸がある
- 粒子の形状がそのまま残っている



高品質なTEM試料作製が困難！

1. 電池の構造とTEM試料作製法

イオンミリングを行った断面



試料：リチウムイオン電池

イオンミリング断面

- 断面が**広範囲**で**平滑**である
- 粒子**内部**が**露出**している



高品質なTEM試料作製が可能！

**Arイオンミリング断面加工装置
(CP)による断面が最適！**



1. 電池の構造とTEM試料作製法

①試料の割断・貼付け



グローブボックス
(美和製作所製)

②試料のCP加工



IB-19520CCP
(大気非曝露クロスセクションポリッシャ™)

③ TEM試料作製位置決定



JIB-4700F

④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ



グローブボックス

⑥TEM観察



NEO-ARM

目次

1. 電池の構造とTEM試料作製法

2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法

1. 使用する加工装置

2. 大気非曝露TEM試料作製に必要なツール

3. 実試料例のご紹介

4. まとめ

2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法

一般的なイオンミリング装置及びFIBを用いたTEM試料作製法

①試料の切断・貼付け



②試料のCP加工



③ FIBホルダーへ



④ TEM試料作製位置決定



⑤ TEM試料作製



⑥ TEMホルダーへ



⑦ TEM観察

グローブボックス

イオンミリング装置

グローブボックス

FIB装置

互換性のない装置間では
試料搬送が煩雑!

グローブボックス

TEM装置

2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



グローブボックス
(美和製作所製)

IB-19520CCP
(大気非曝露クロスセクションポリッシャ™)

JIB-4700F

グローブボックス

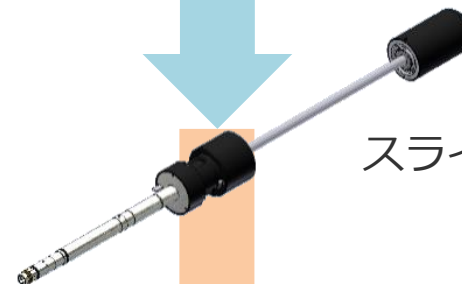
NEO-ARM

試料搬送



トランスファーベッセル

互換性のある装置を使用した
スムーズな試料搬送!



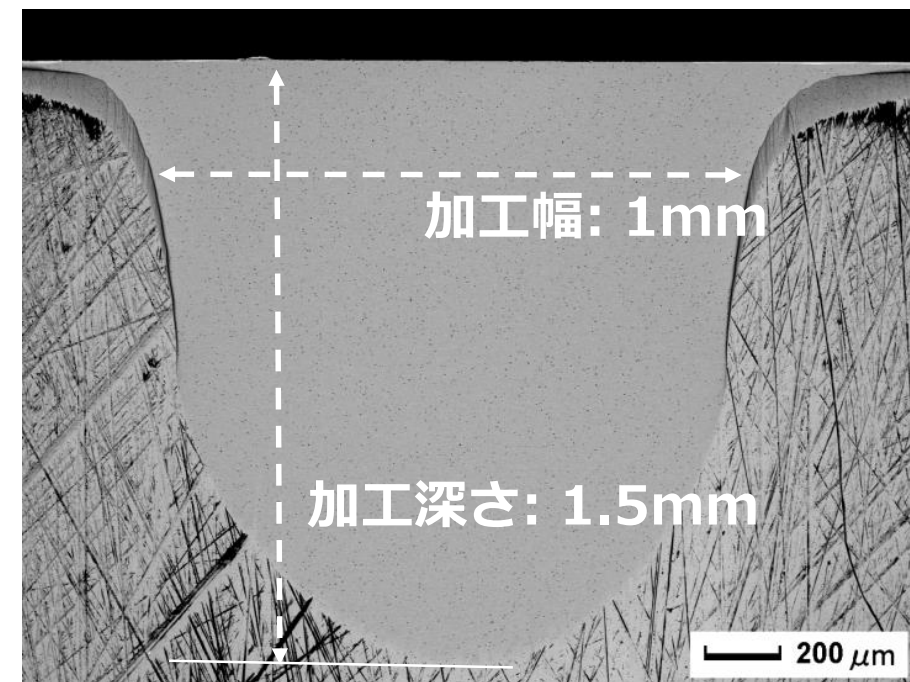
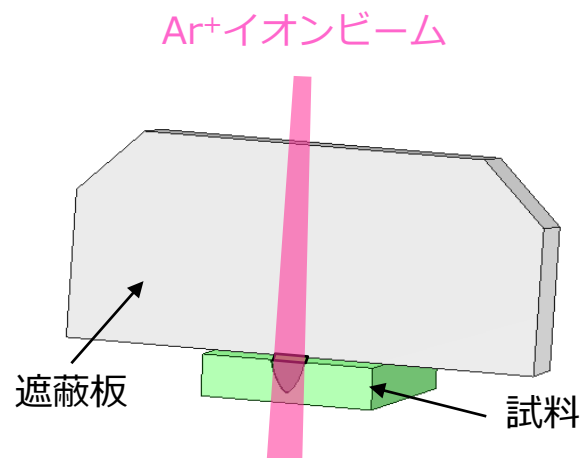
スライドカバーホルダー

2-1. 使用する加工装置①：大気非曝露クロスセクションポリッシャ™

【CP加工の原理と加工サイズ】



IB-19520CCP

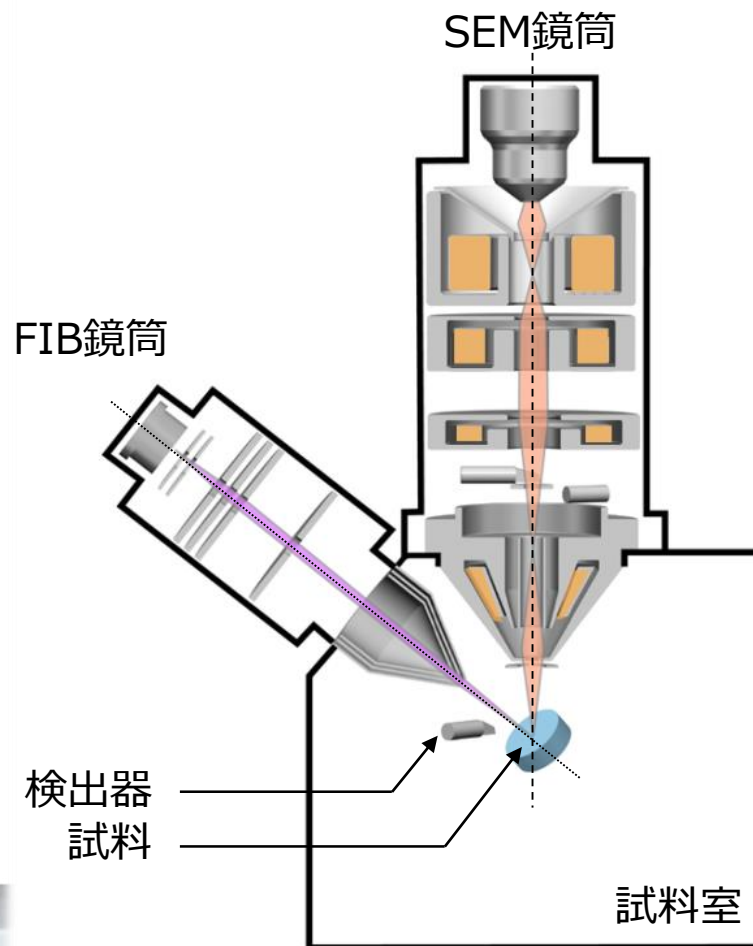
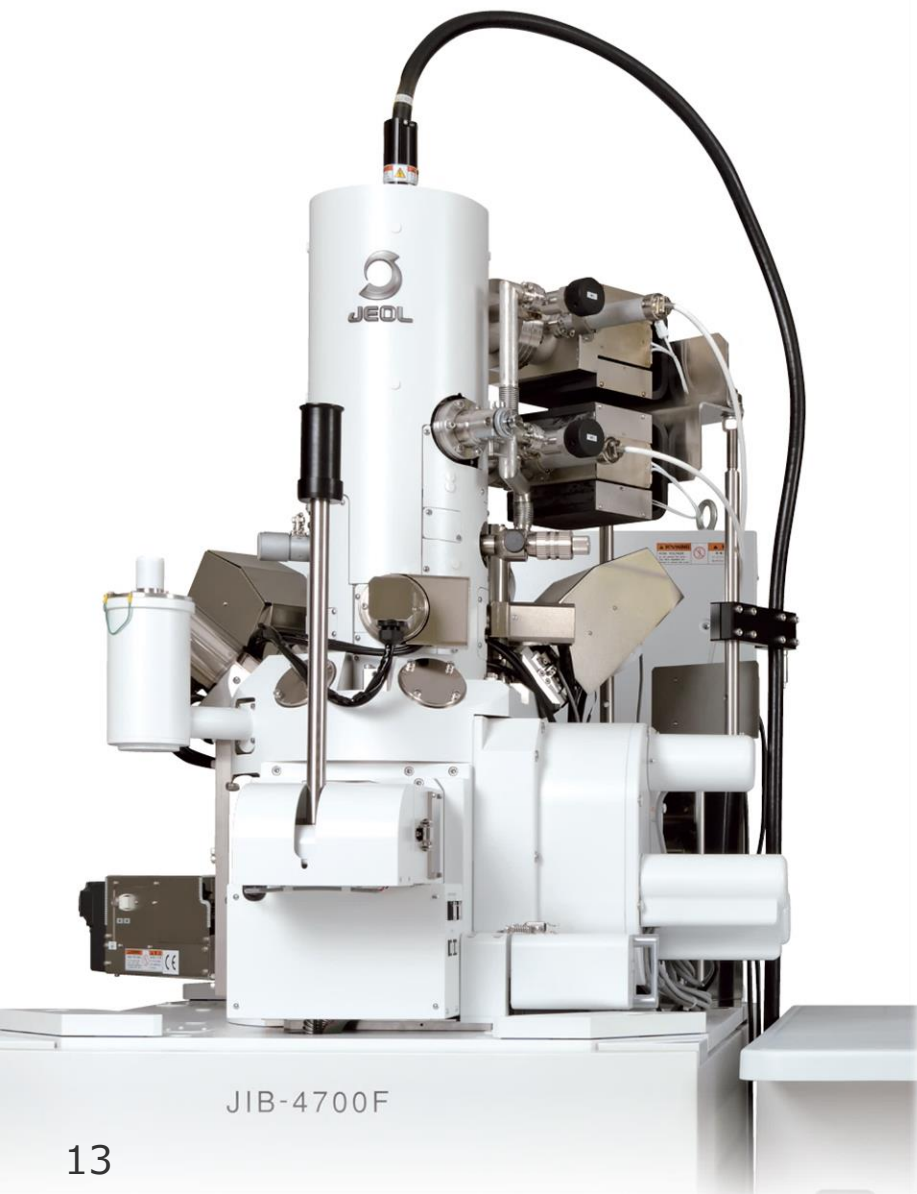


加速電圧 8kV, ミリング時間 8時間 試料：ジルコニア

**約1mm幅の平滑な断面から
TEM試料作製位置を探すことが可能！**

2-1. 使用する加工装置②：JIB-4700F

【JIB-4700Fの概略図】



主な特長

- SEM:
インレンズショットキー型電子銃
 - 像分解能 1.6nm (加速電圧1kV, GBモード)
 - 最大電流 300nA
 - エミッションの寿命が長い 3年以上アウトレンズ型対物レンズ
 - 磁性試料の高分解能観察が可能

- FIB:
ガリウムイオンソース(LMIS)
 - 像分解能 4.0nm (加速電圧30kV)
 - 最大電流 90nA
 - イオンソースの寿命が長い 1000時間保証

**大気非曝露
TEM試料作製が可能**

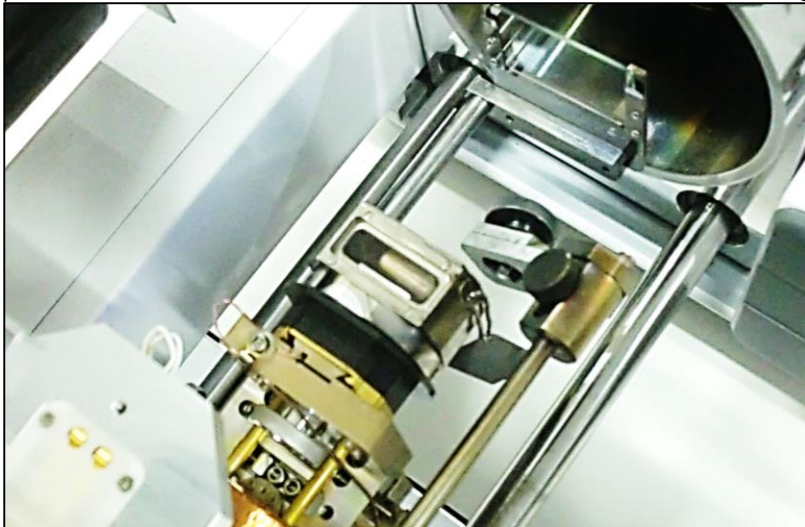
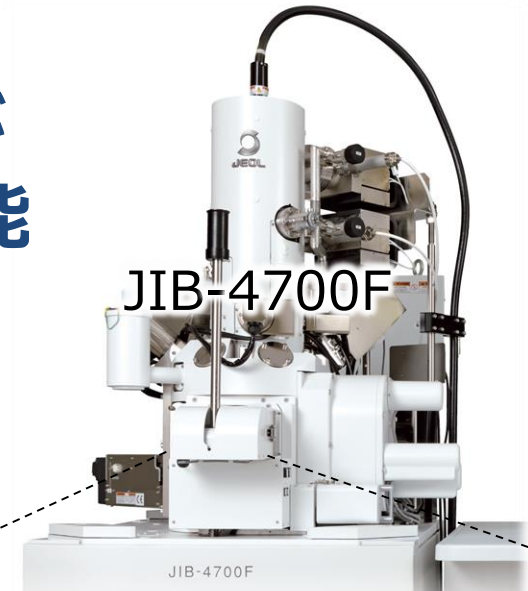
CP-FIB共通トランスファーベッセル



試料の非曝露搬送が
CP-FIB装置間で可能



Direct !



2-2. 必要なツール①：トランスファーベッセル

①試料の割断・貼付け

②試料のCP加工

③ TEM試料作製位置決定

④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察

試料搬送



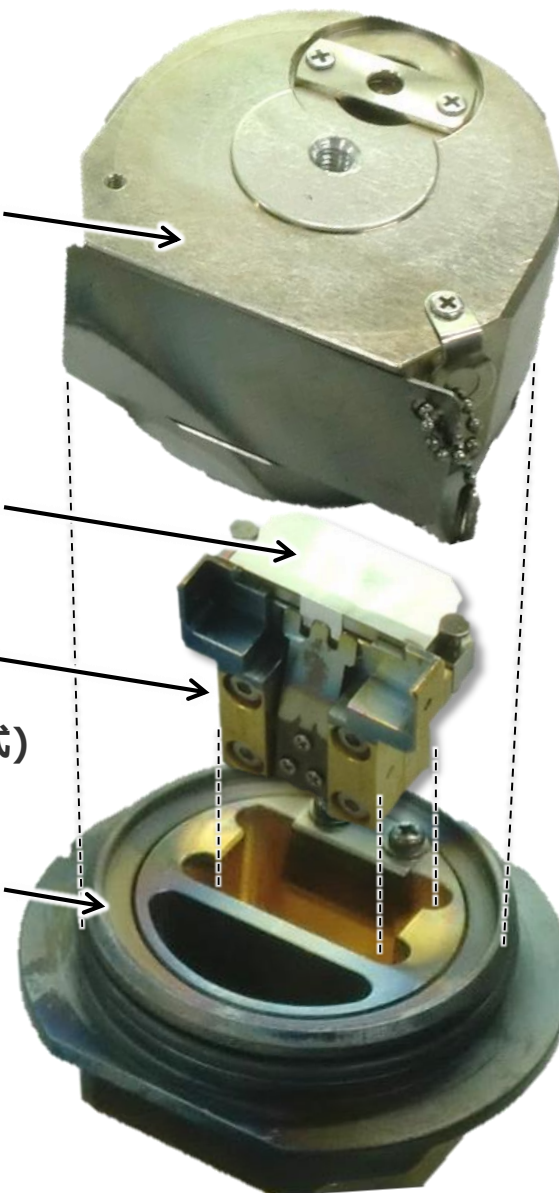
トランスファーベッセル
の展開図

キャップ

遮蔽板

CP試料
ホルダー
(クリップ式)

ベース



2-2. 必要なツール②：試料室内マニピュレータ

①試料の割断・貼付け

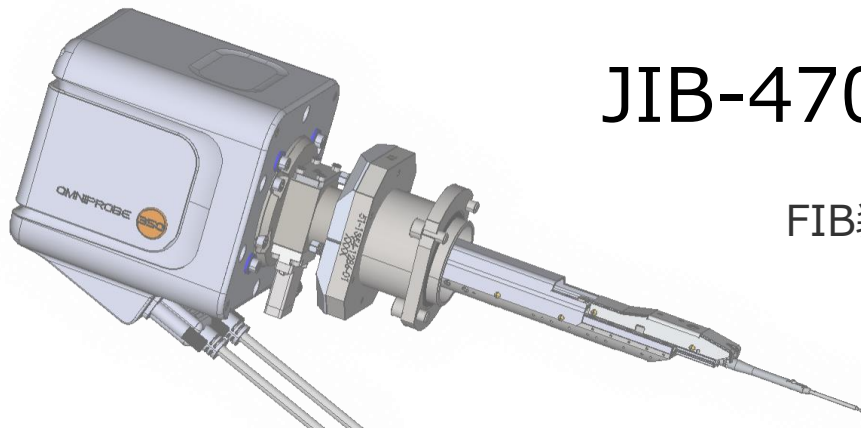
②試料のCP加工

③ TEM試料作製位置決定

④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察



JIB-4700F+OmniProbe350*

(*Oxford Instruments社製)

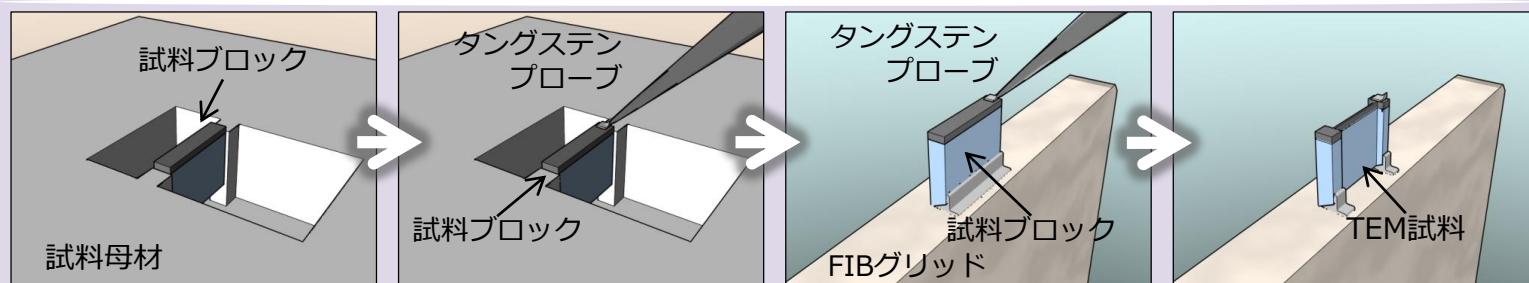
FIB装置内でマニピュレータ作業が行える

大気に曝露することなく
試料ブロックをFIBグリッドに載せ換えが可能

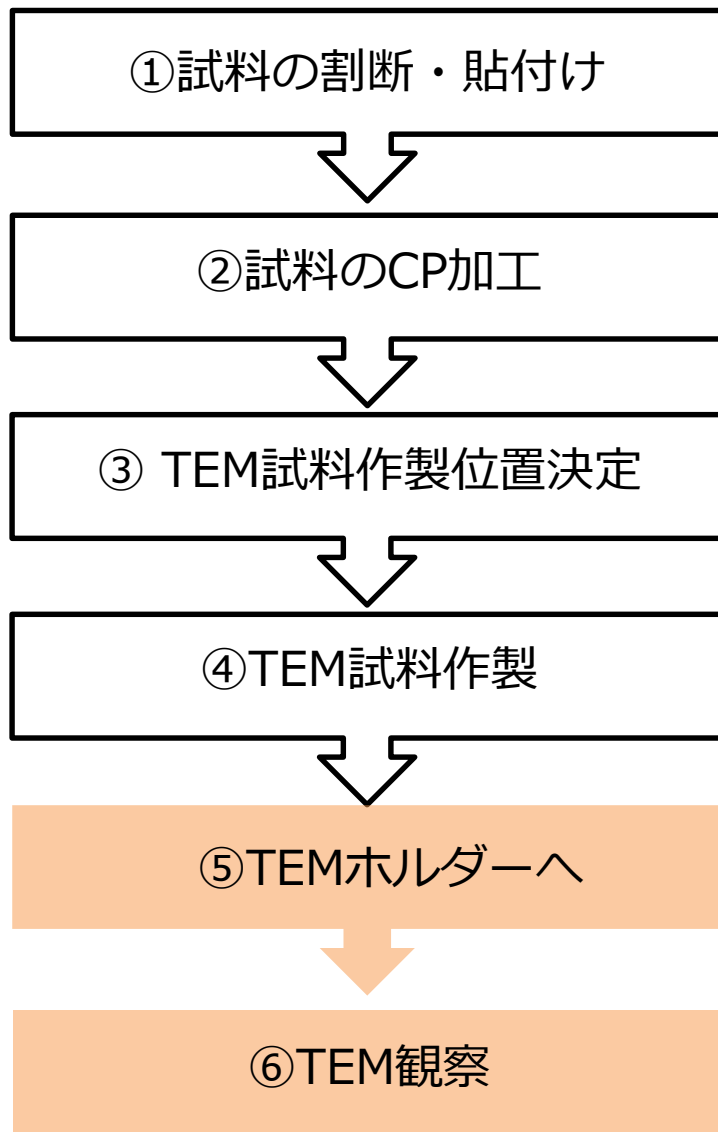


真空内ピックアップ法

JIB-4700F + OmniProbe 350



2-2. 必要なツール③：スライドカバーホルダー



2-2. 必要なツール③：スライドカバーホルダー

①試料の割断・貼付け

②試料のCP加工

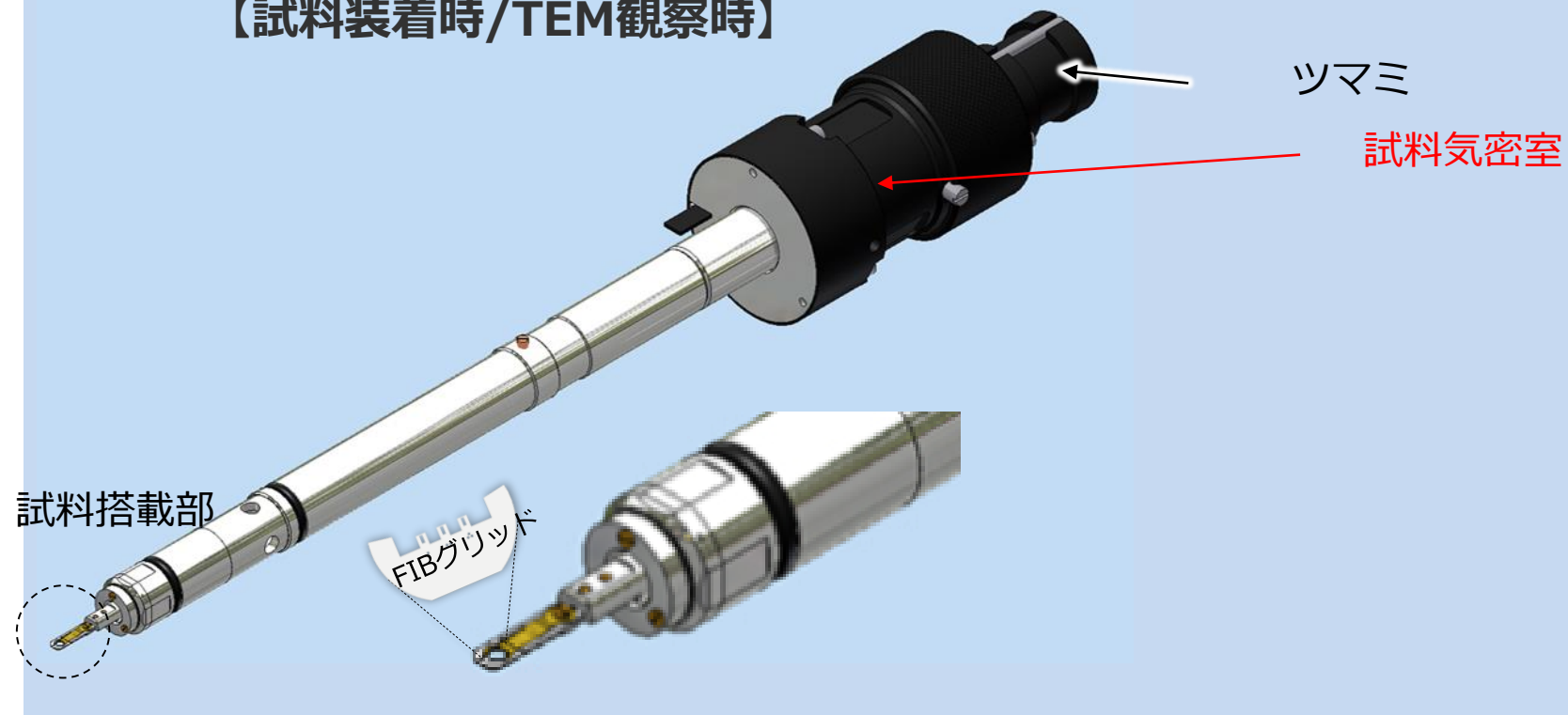
③ TEM試料作製位置決定

④TEM試料作製

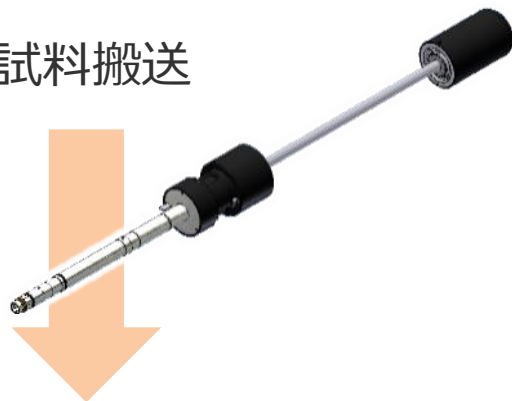
⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察

【試料装着時/TEM観察時】



試料搬送



2-2. 必要なツール③：スライドカバーホルダー

①試料の割断・貼付け

②試料のCP加工

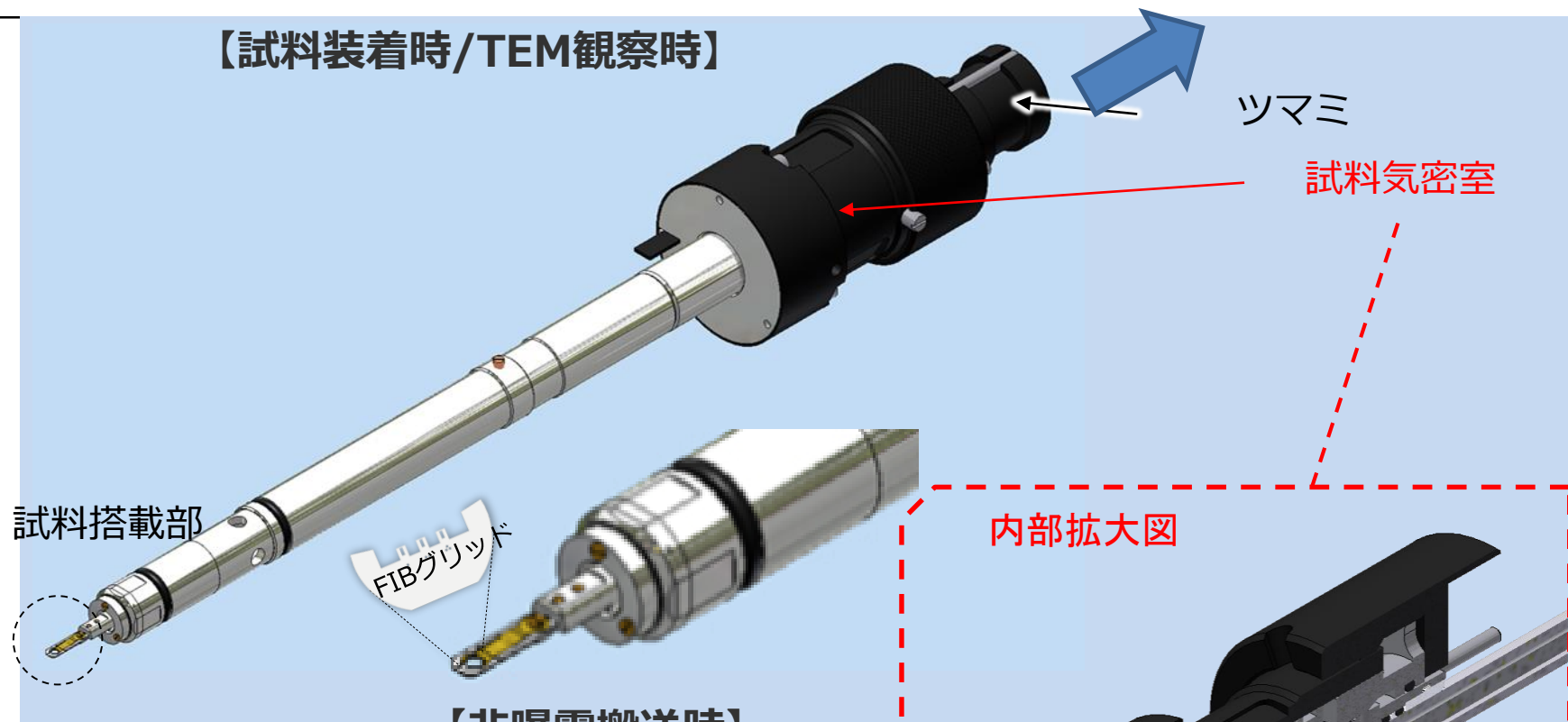
③ TEM試料作製位置決定

④TEM試料作製

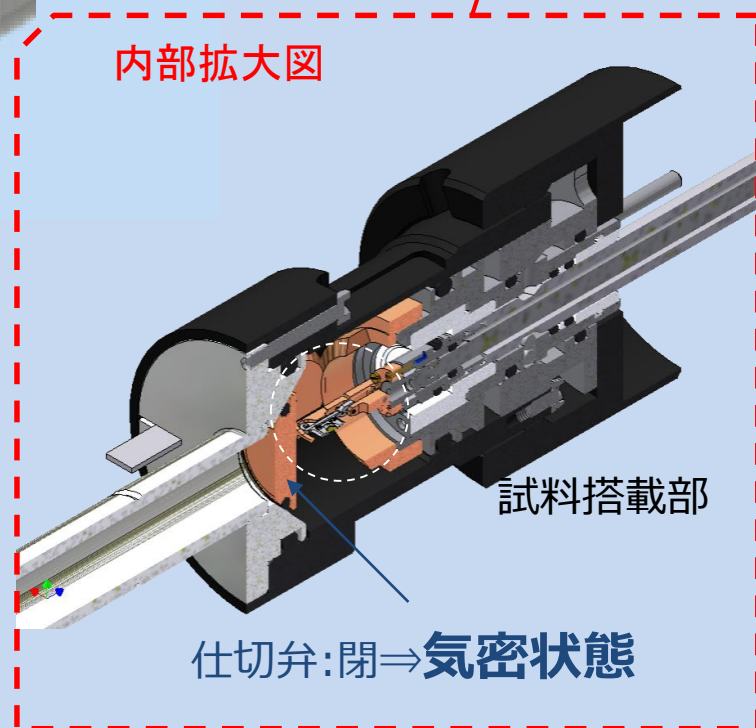
⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察

【試料装着時/TEM観察時】



【非曝露搬送時】



2-3. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法のまとめ

①試料の割断・貼付け



グローブボックス

②試料のCP加工



大気非曝露CP

③ TEM試料作製位置決定



JIB-4700F + OmniProbe 350

④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ



グローブボックス

⑥TEM観察

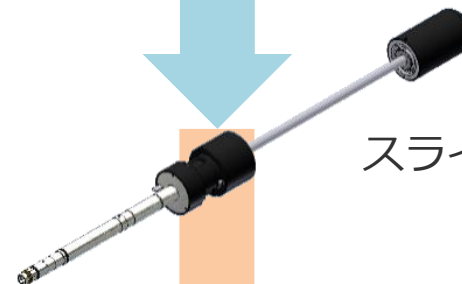


NEO-ARM

試料搬送



トランスファーベッセル



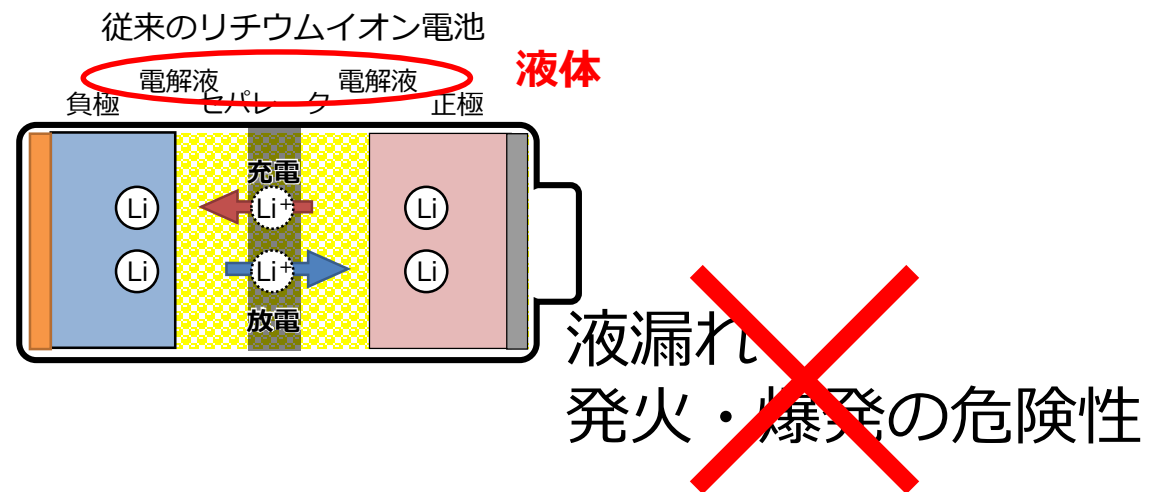
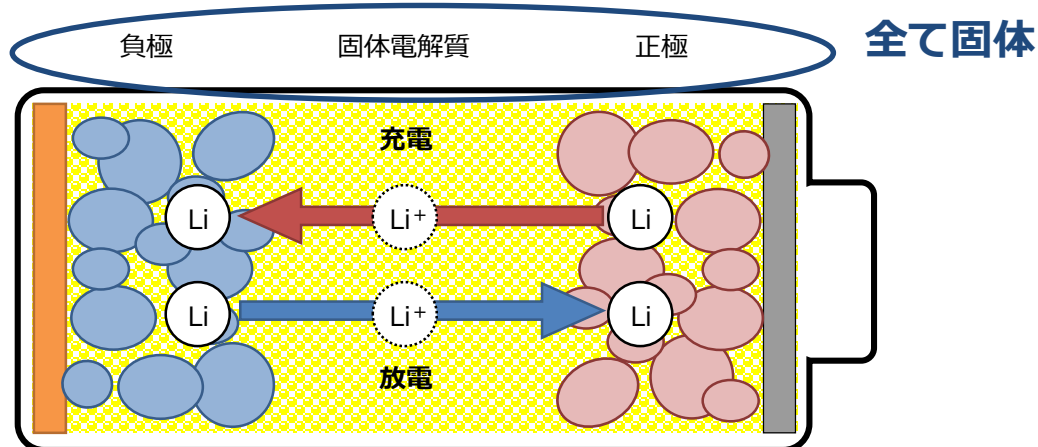
スライドカバーホルダー

目次

- 1. 電池の構造とTEM試料作製法
- 2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
- 3. 実試料例のご紹介
 - 1. 試料：全固体リチウムイオン電池
 - 2. 試料作製から観察までの手順
 - 3. 大気非曝露効果の確認
 - 4. TEM解析例
- 4. まとめ

3-1. 試料：全固体リチウムイオン電池

全固体リチウムイオン電池の構造と充電/放電の概念図



リチウムイオン電池の理論容量

黒鉛負極：
約370mAh/g

約10倍以上

シリコン負極：
約4,200mAh/g

シリコン負極の問題点

- ・ 充放電に伴うSiの結晶構造変化が大きい
- ・ 充放電に伴う急激かつ不可逆的な容量減少

3-1. 試料：全固体リチウムイオン電池

今回の実験に使用した試料と実験の目的



コイン型テストセル(ハーフセル)の外観

サンプル提供 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

本手法を用いて、
90%充電の固体電解質※とシリコン
粒子を混合した負極のシリコン粒子
内部の構造解析を行う

(*液相加振法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ (LPSI))



断面模式図

3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製



⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察



3-2. 試料作製から観察までの手順

① 試料の切断・貼付け



② 試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④ TEM試料作製

⑤ TEMホルダーへ



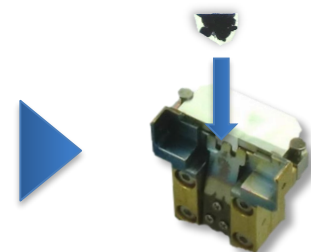
⑥ TEM観察



剃刀による切断

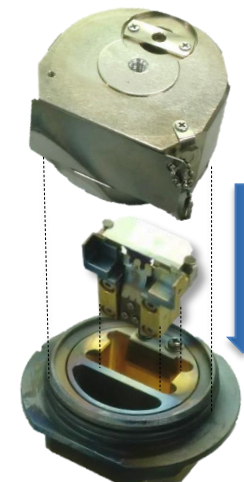


試料ホルダーへ貼付け



クリップ式
CP試料ホルダー

トランスファー
ベッセルの装着



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製



⑤TEMホルダーへ

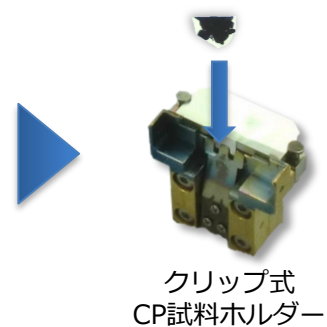


⑥TEM観察

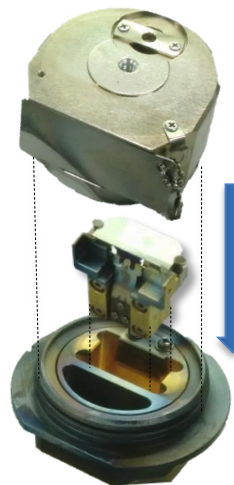
剃刀による割断



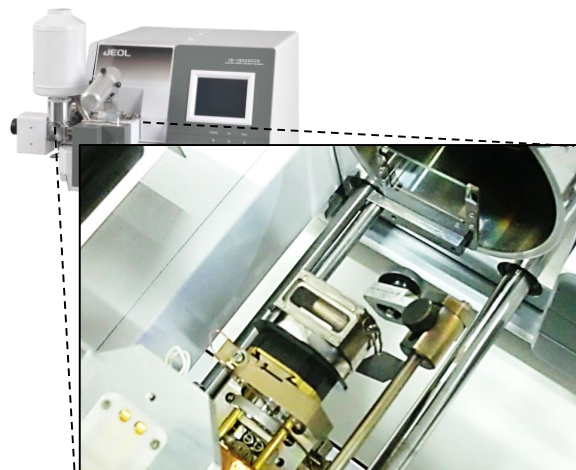
試料ホルダーへ貼付け



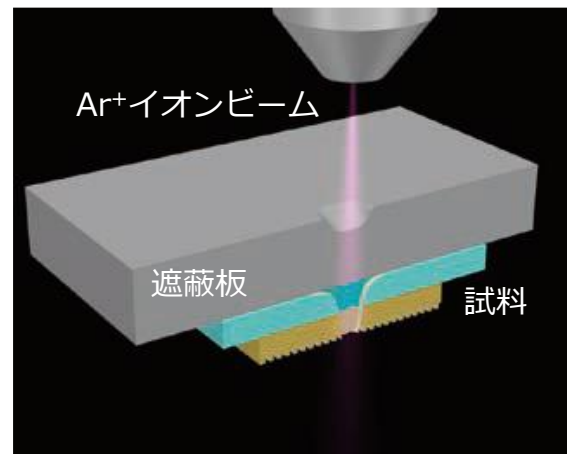
トランスファー
ベッセルの装着



CPへ試料搬送



ブロードイオンビームによるミリング



3-2. 試料作製から観察までの手順

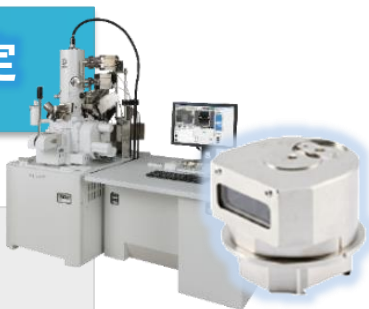
①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

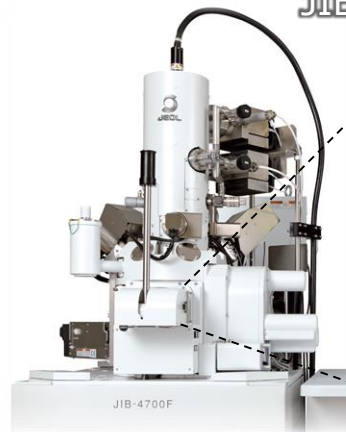
⑤TEMホルダーへ



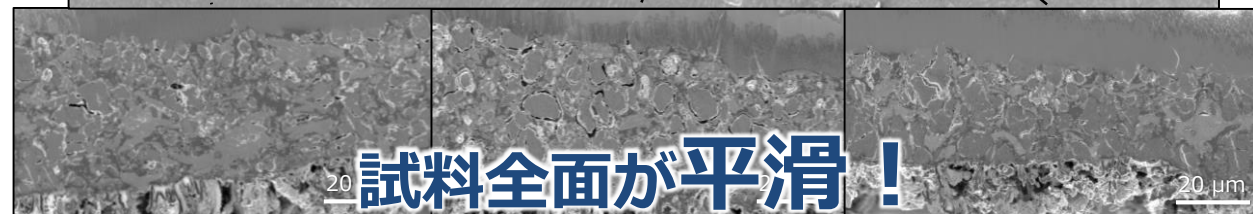
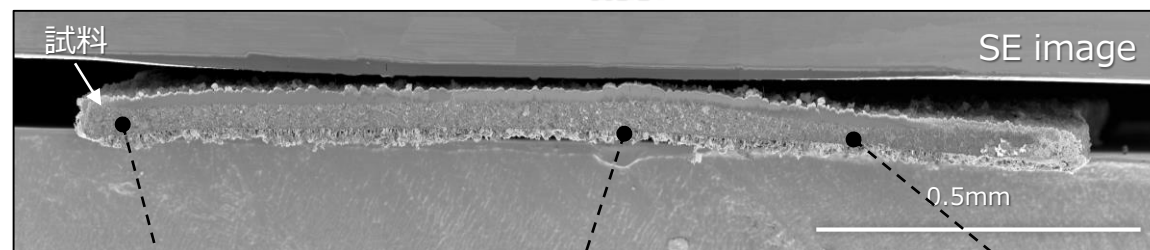
⑥TEM観察



JIB-4700Fへ試料搬送



SEM観察



試料全面からTEM試料作製位置を選べる！

3-2. 試料作製から観察までの手順

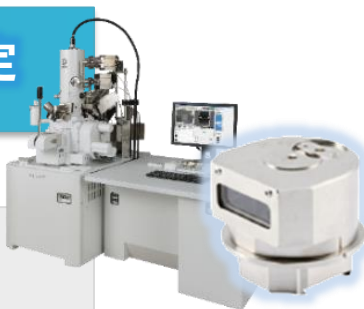
①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

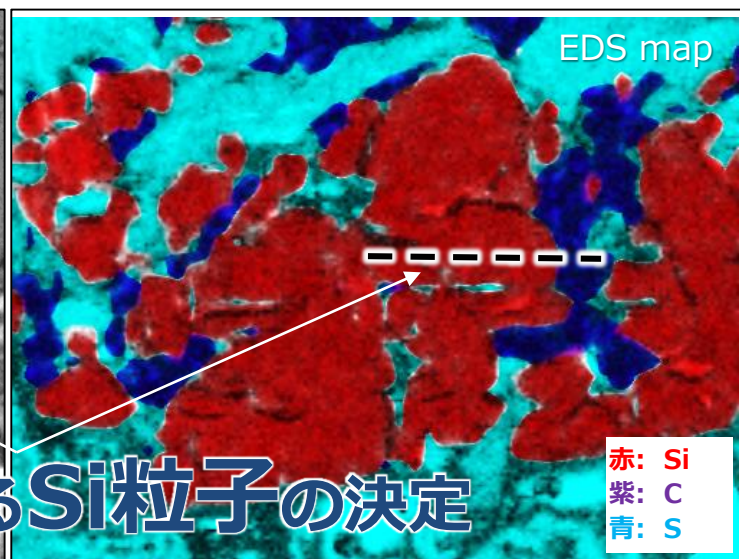
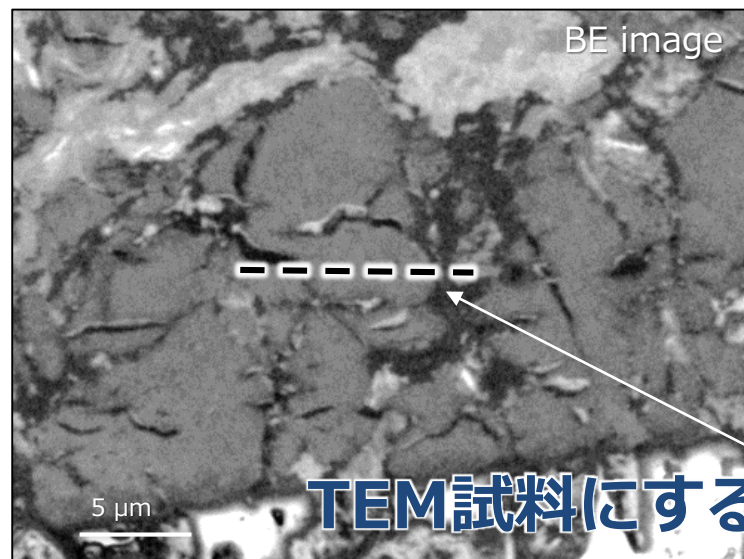
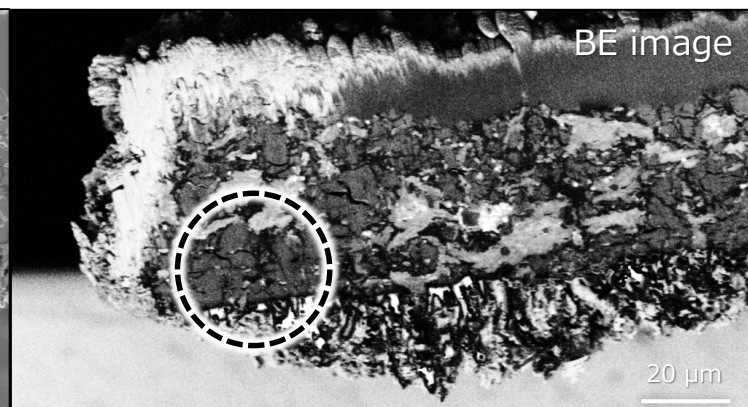
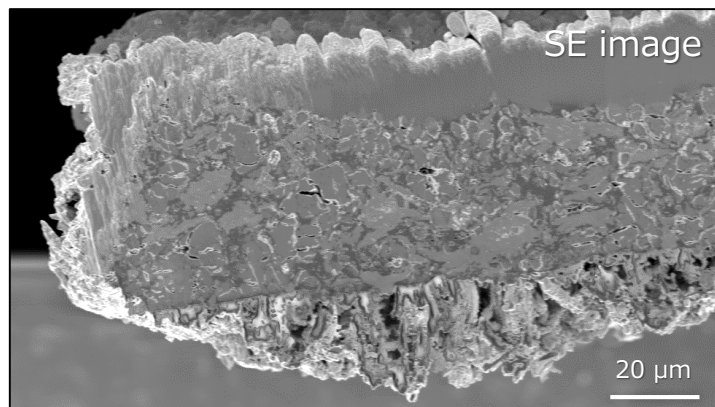
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



SEM観察・元素分析



TEM試料にするSi粒子の決定

3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

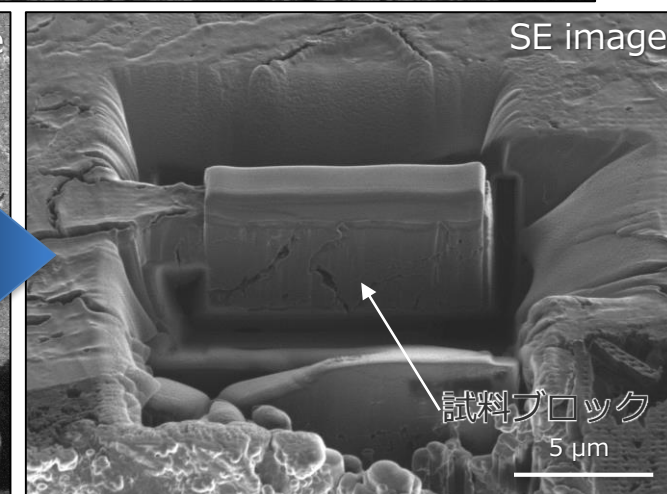
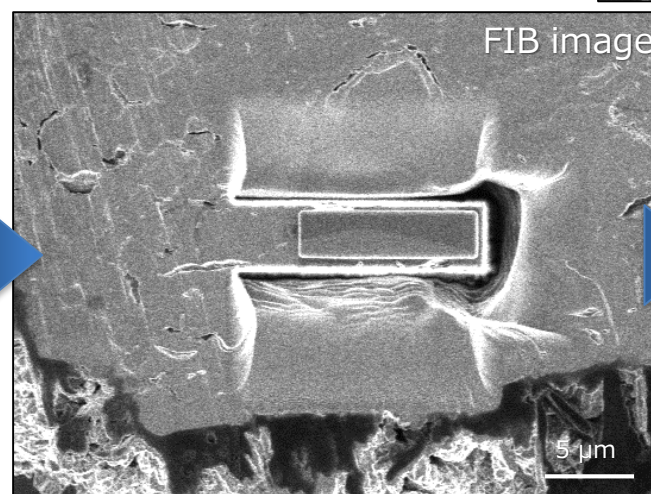
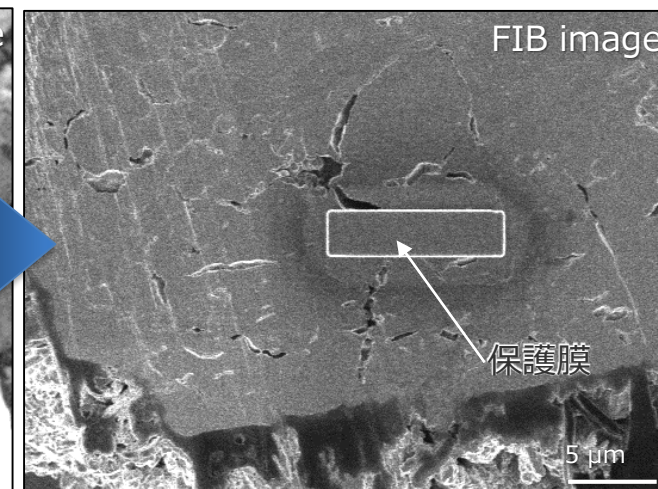
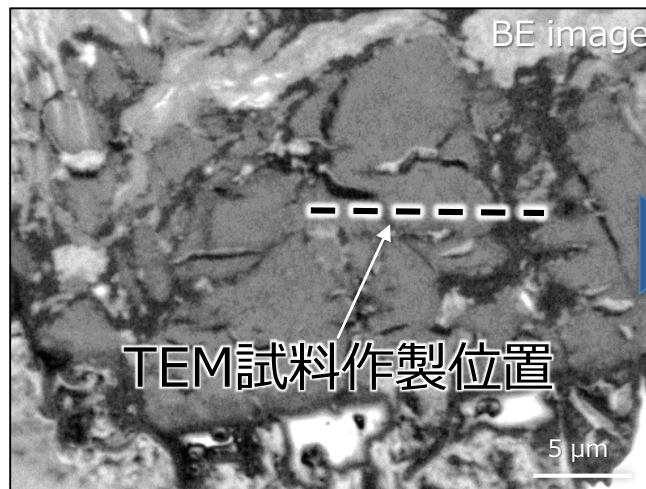
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



試料ブロックの作製



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

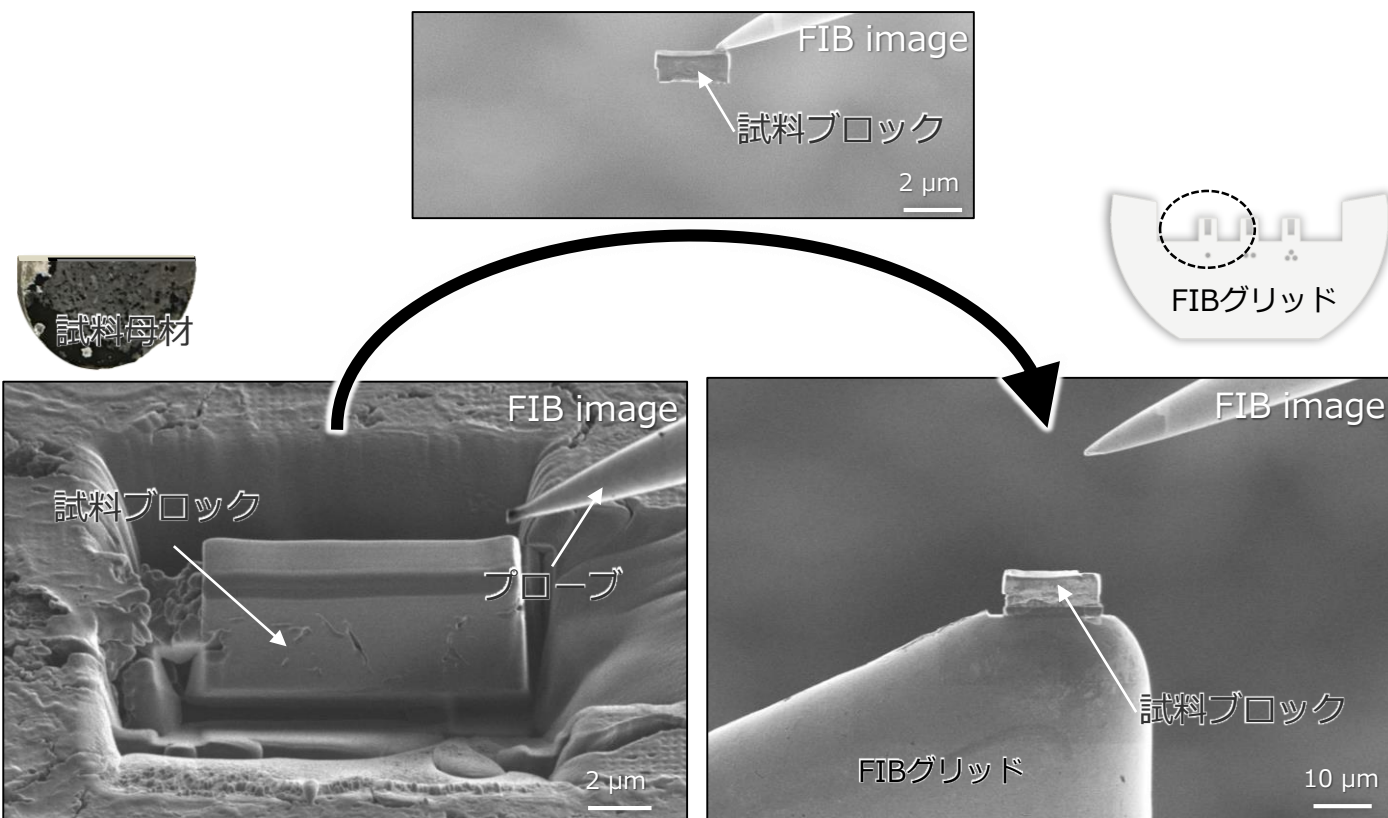
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



試料ブロックの載せ替え



**OmniProbe350を用いて
試料ブロックをFIBグリッドへ**

3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

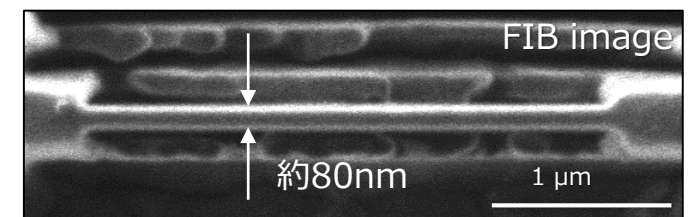
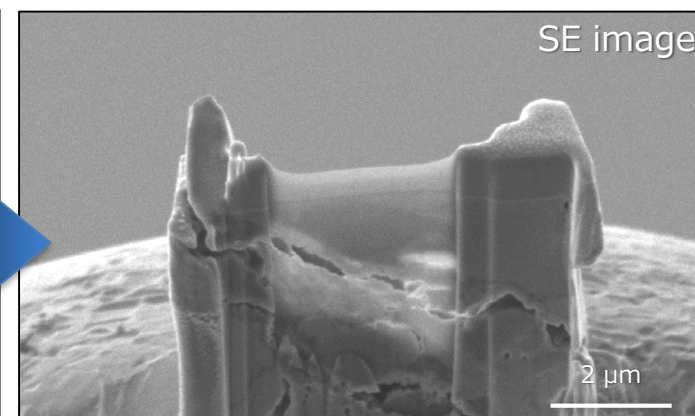
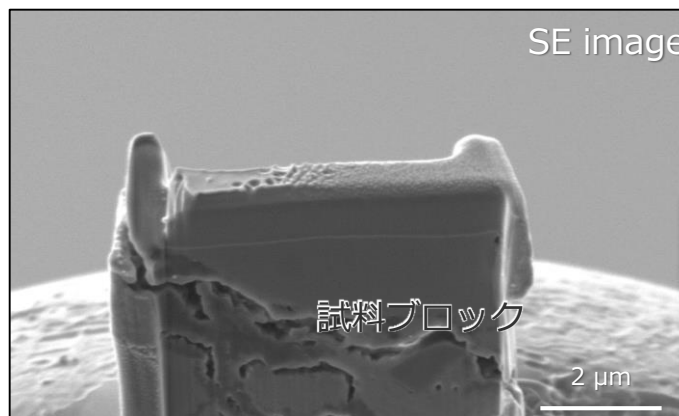
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



試料ブロックの薄膜化



**FIBグリッド上で
試料ブロックを約80nm厚まで薄膜化**

3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製

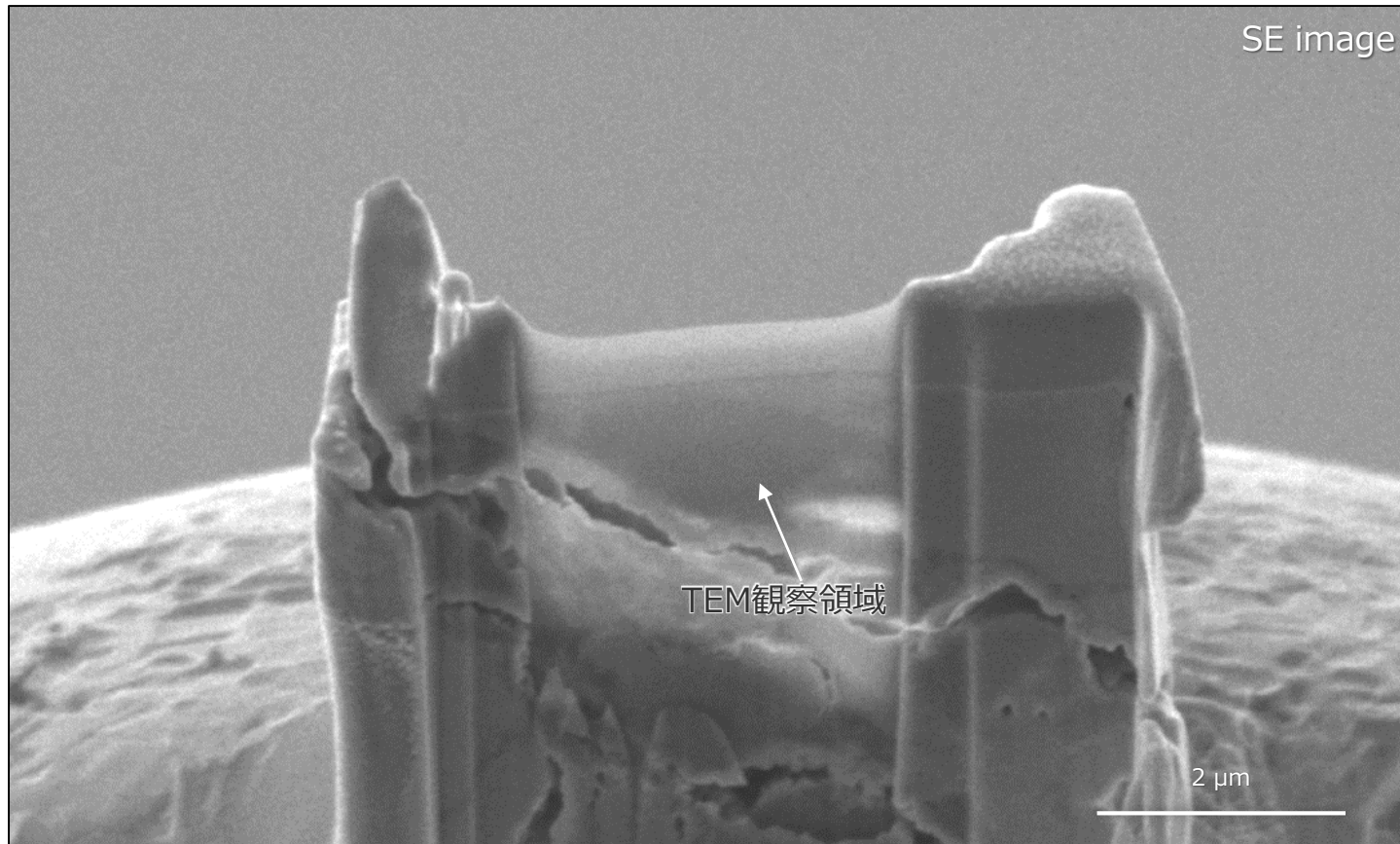
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



試料ブロックの薄膜化



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定



④TEM試料作製



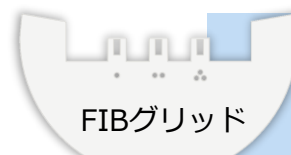
⑤TEMホルダーへ

⑥TEM観察

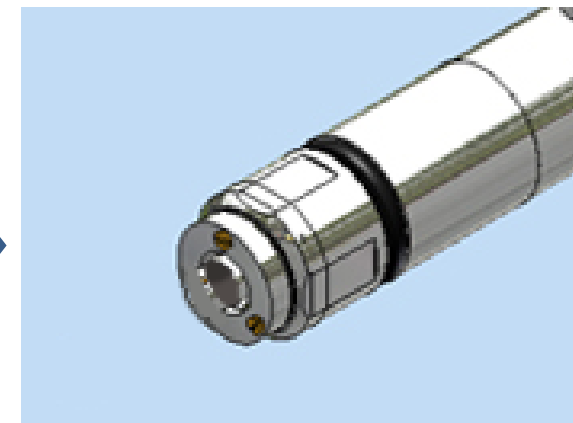
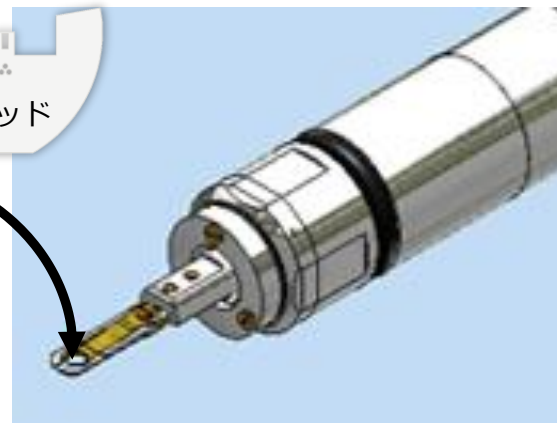


【試料装着時】

【非曝露搬送時】



FIBグリッド



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定

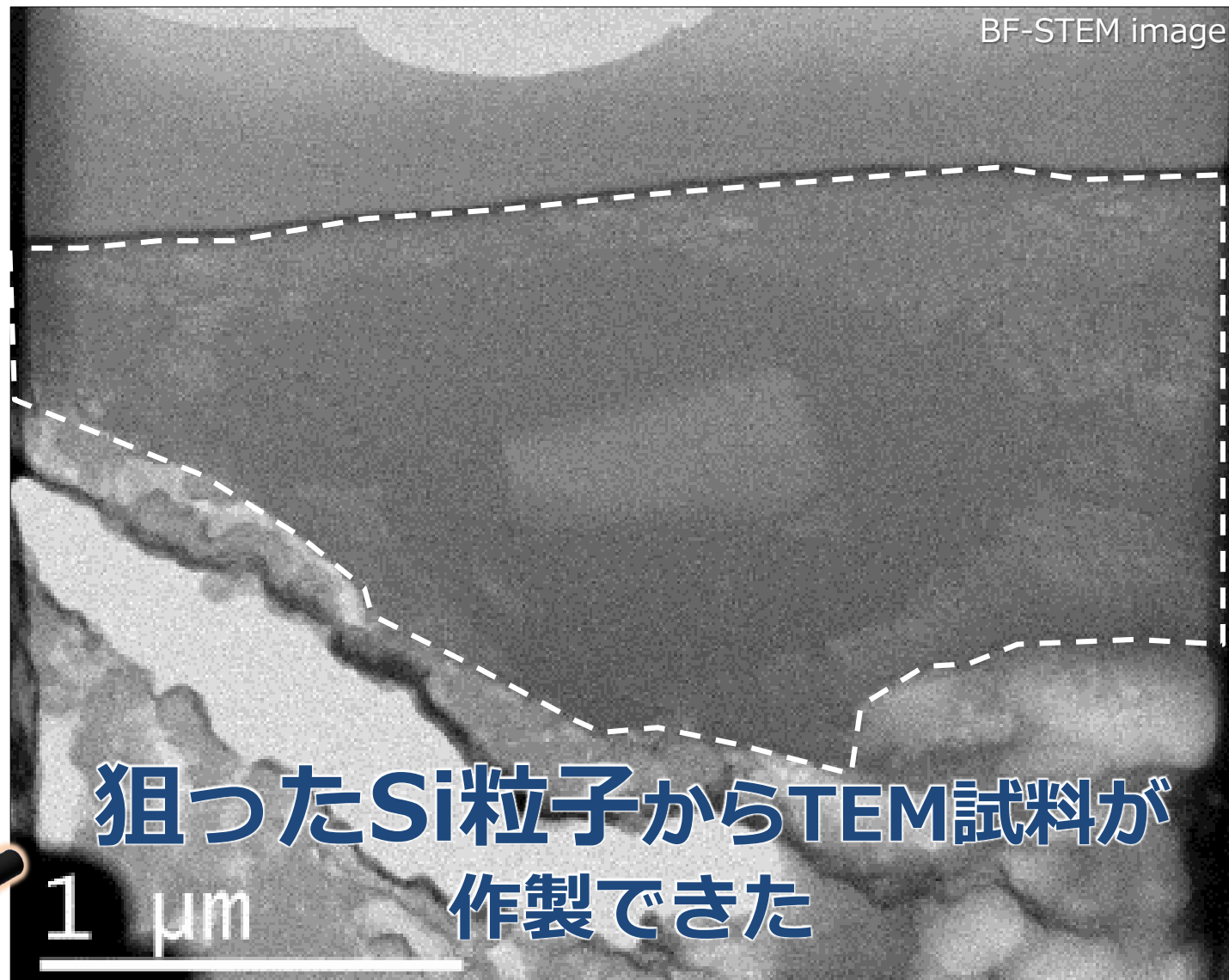


④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定

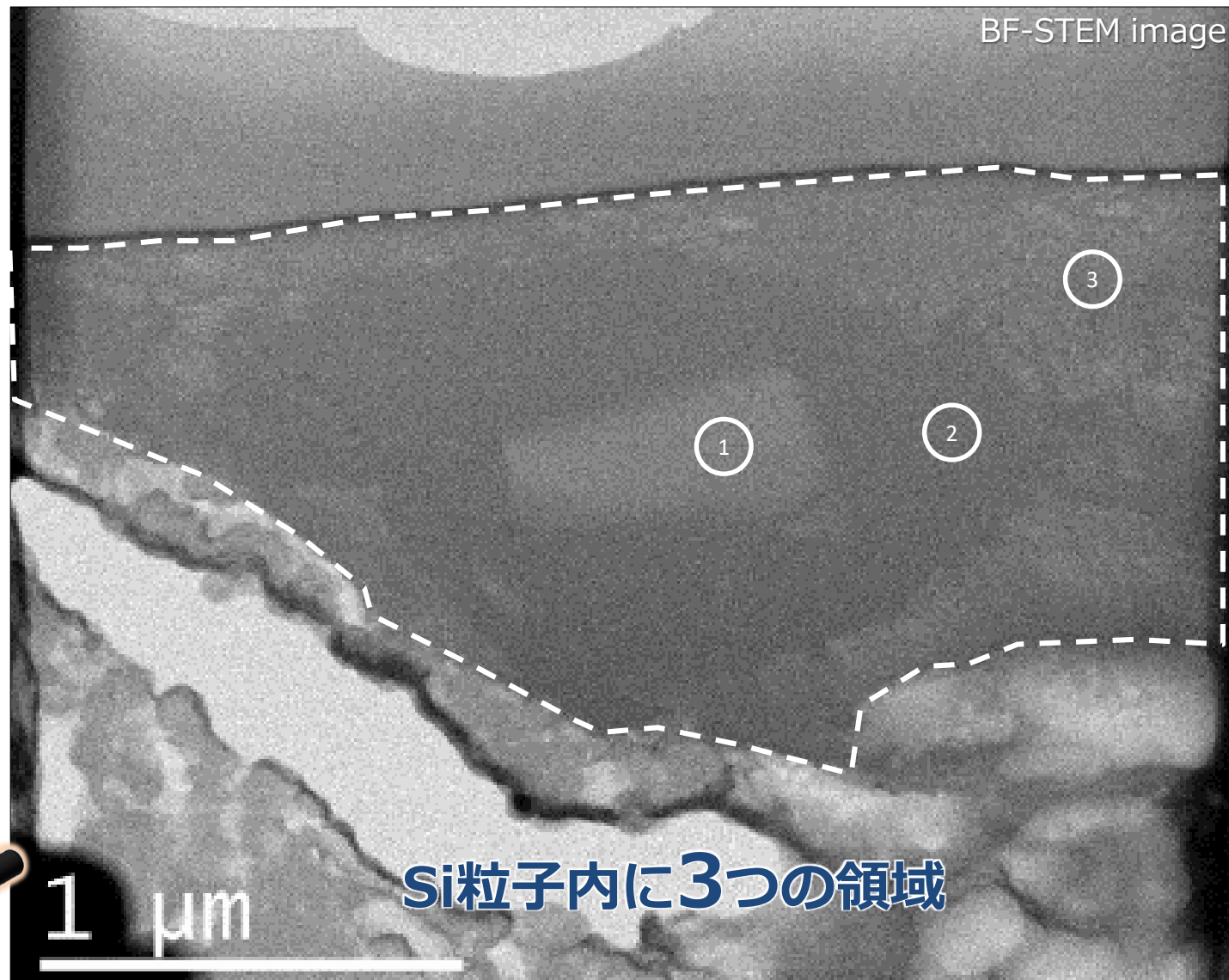


④TEM試料作製

⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察



3-2. 試料作製から観察までの手順

①試料の割断・貼付け



②試料のCP加工



③ TEM試料作製位置決定

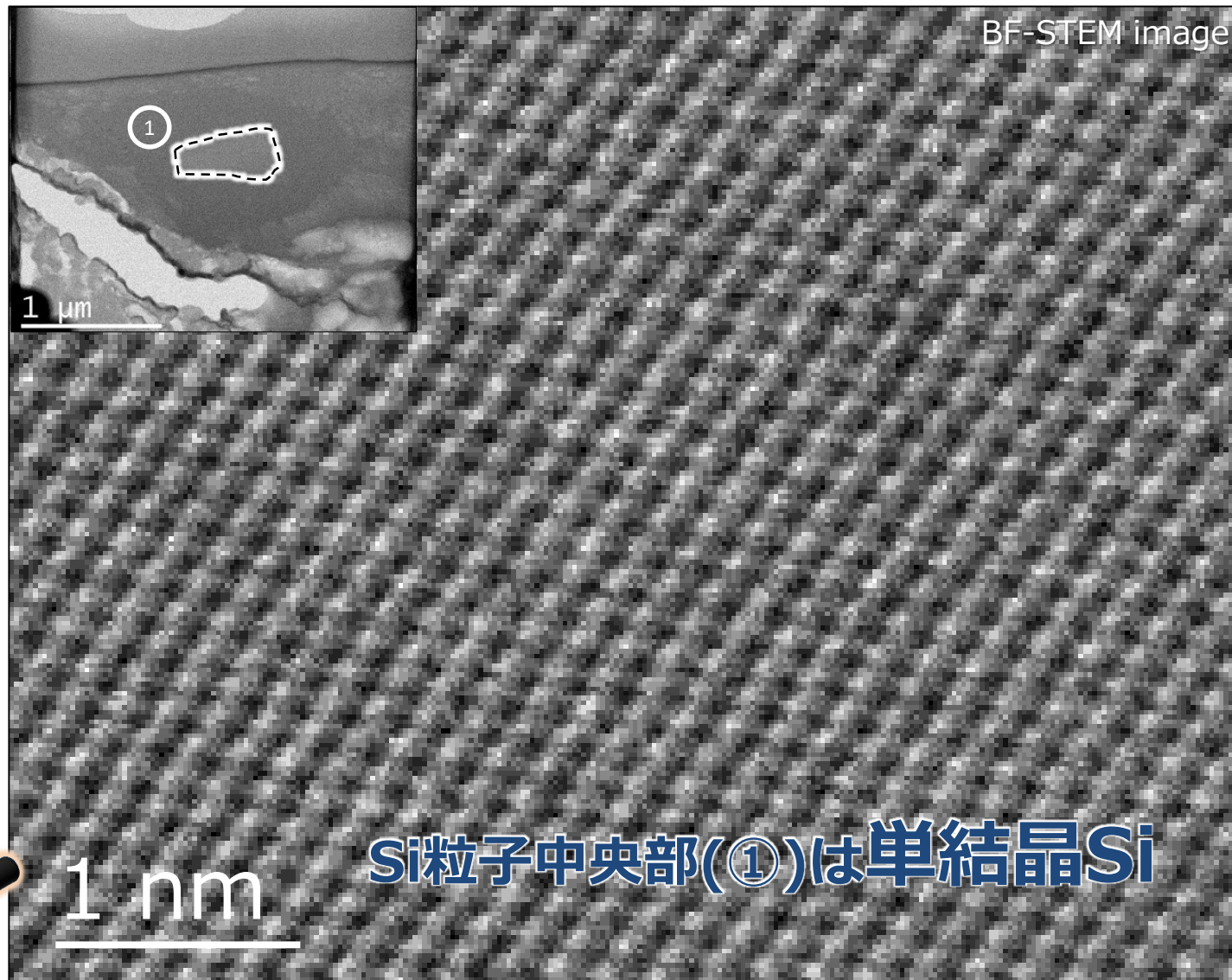


④TEM試料作製

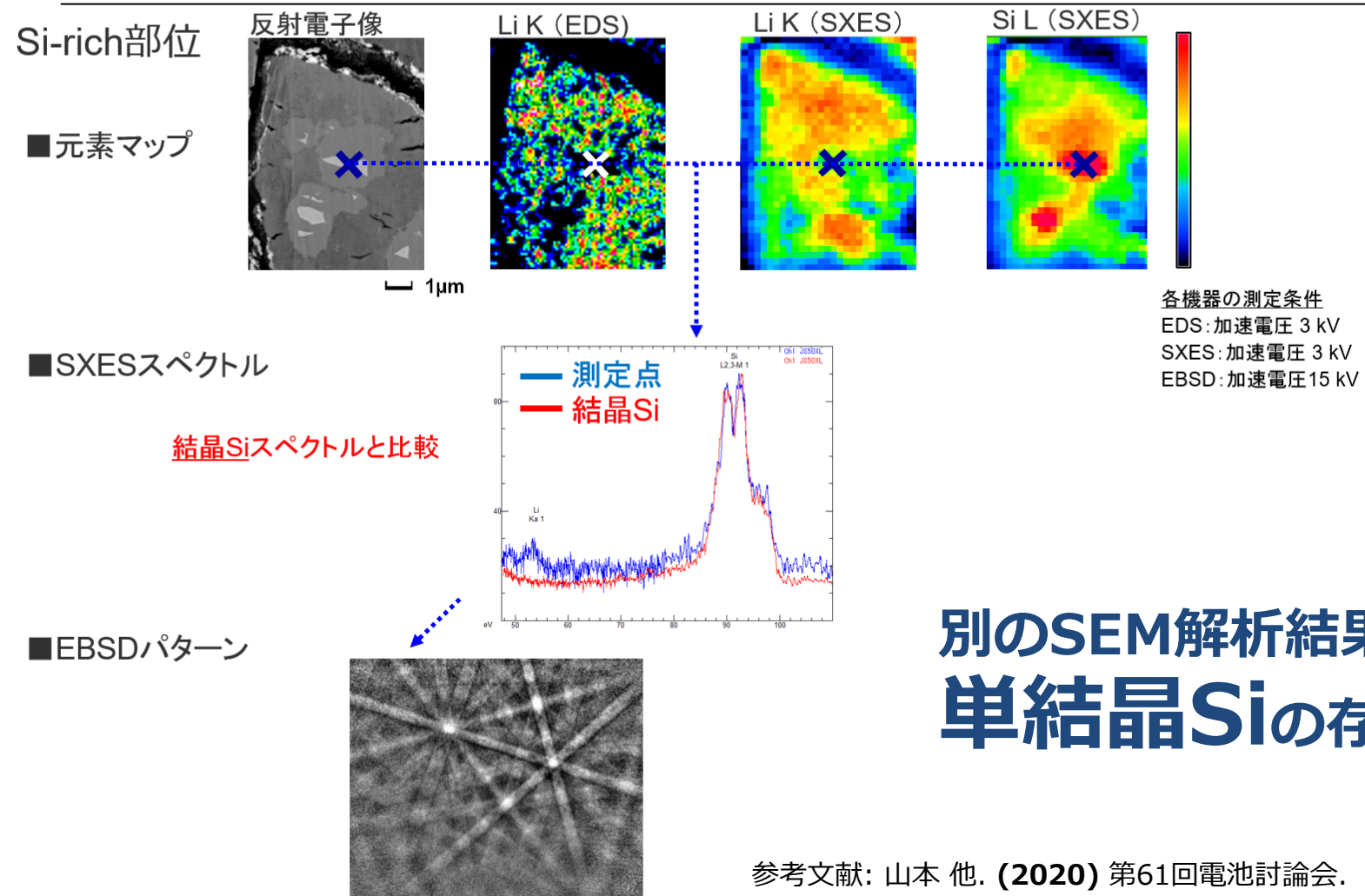
⑤TEMホルダーへ



⑥TEM観察

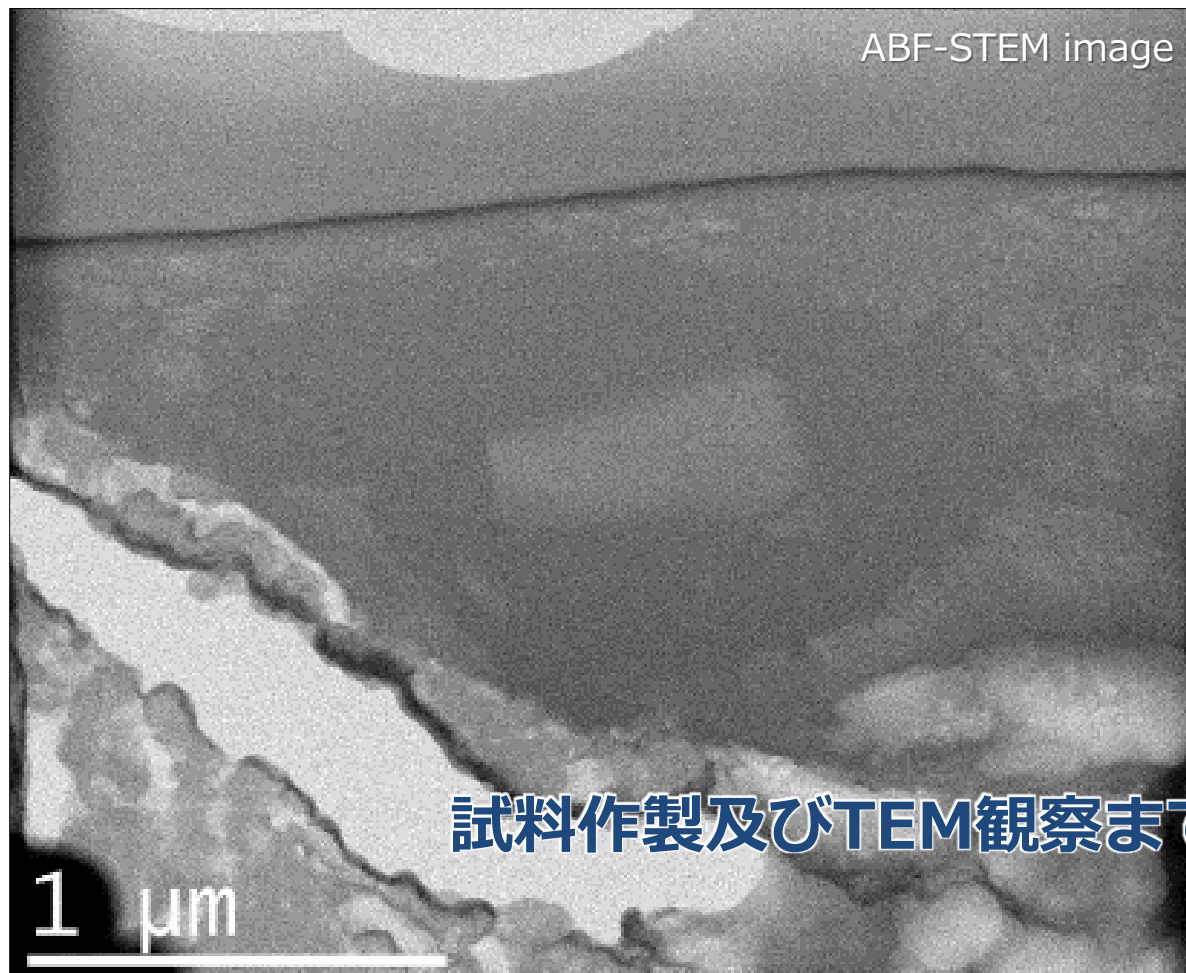


異なる明るさの領域を持つSi粒子断面 SXES分析結果

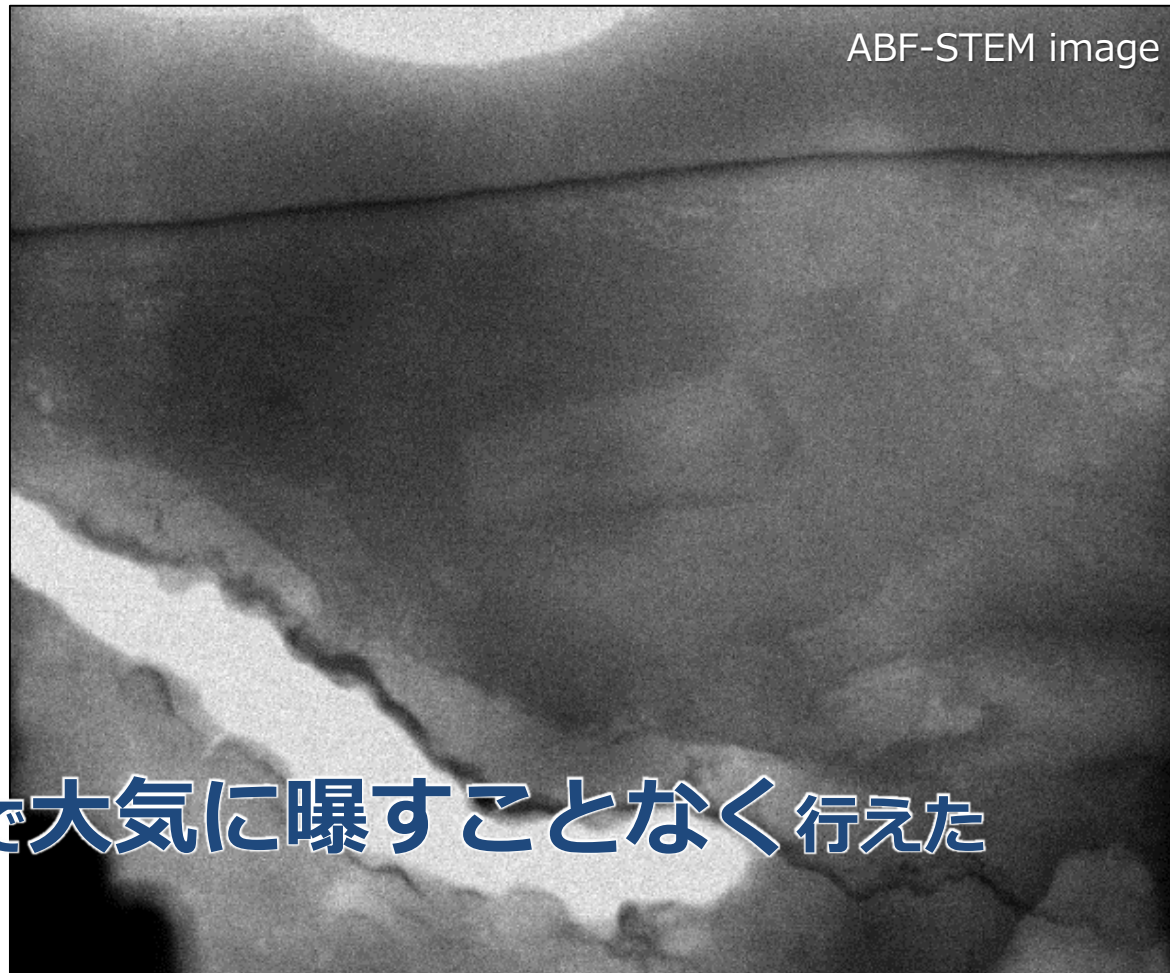


3-3. 大気非曝露効果の確認

大気曝露【前】



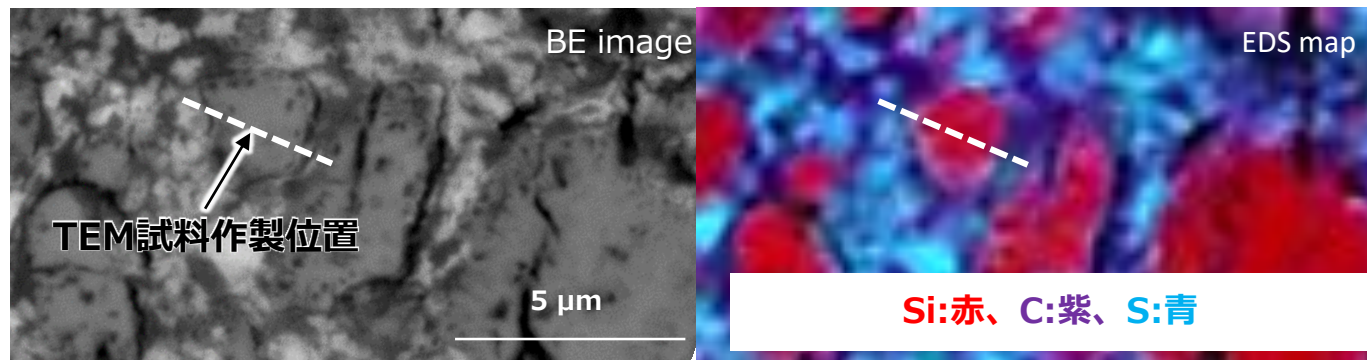
大気曝露【後】



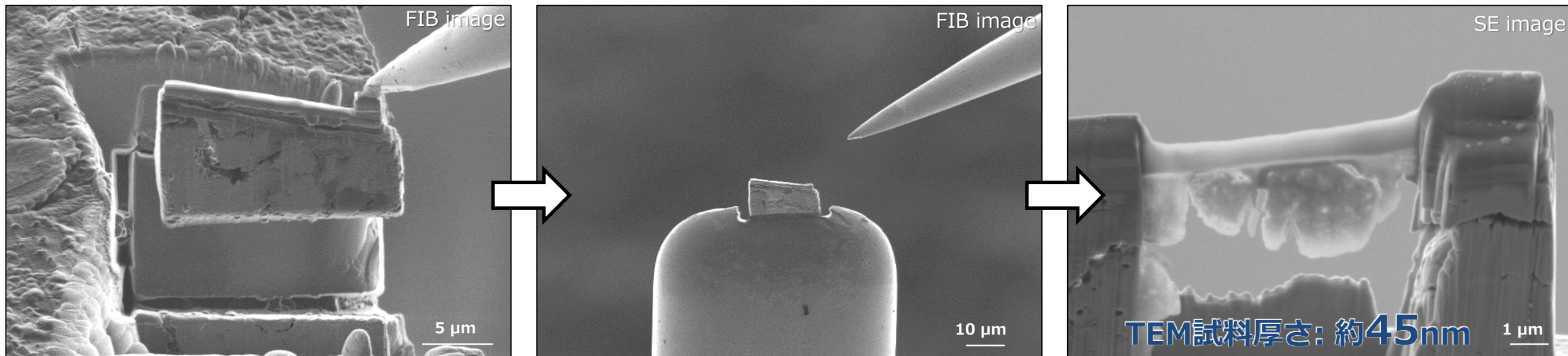
試料作製及びTEM観察まで大気に曝すことなく行えた

3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析

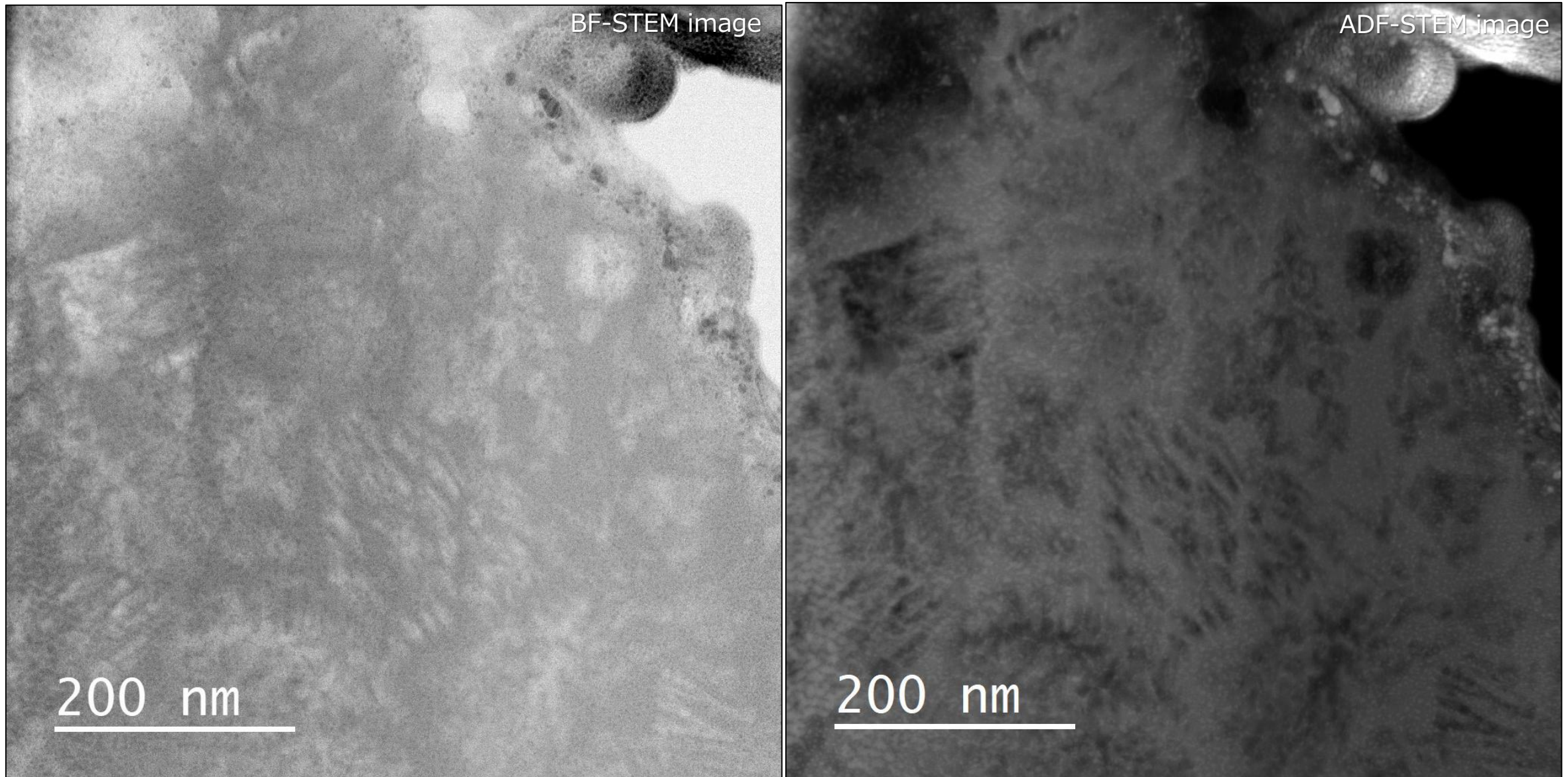
TEM試料作製位置決定(CP加工断面)



FIBによるTEM試料作製

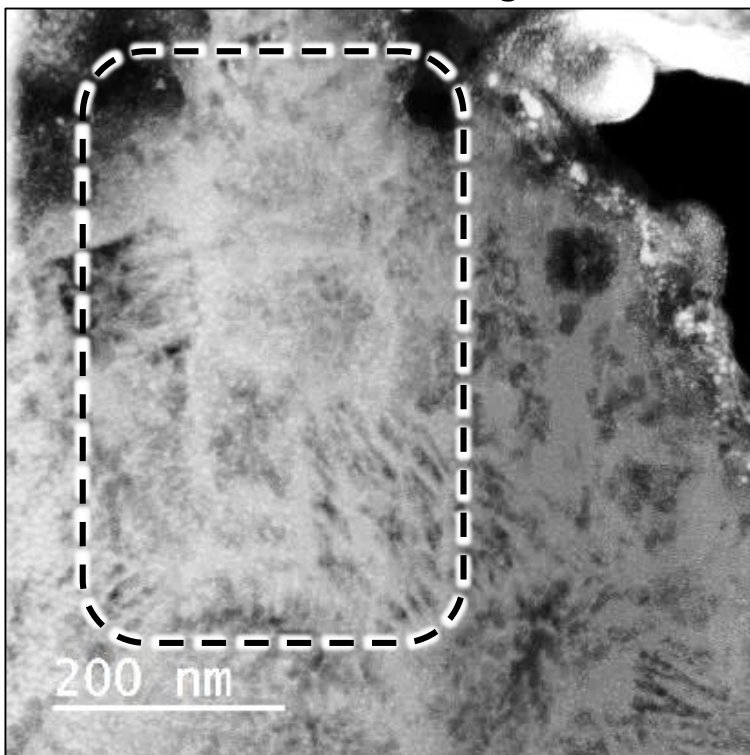


3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析

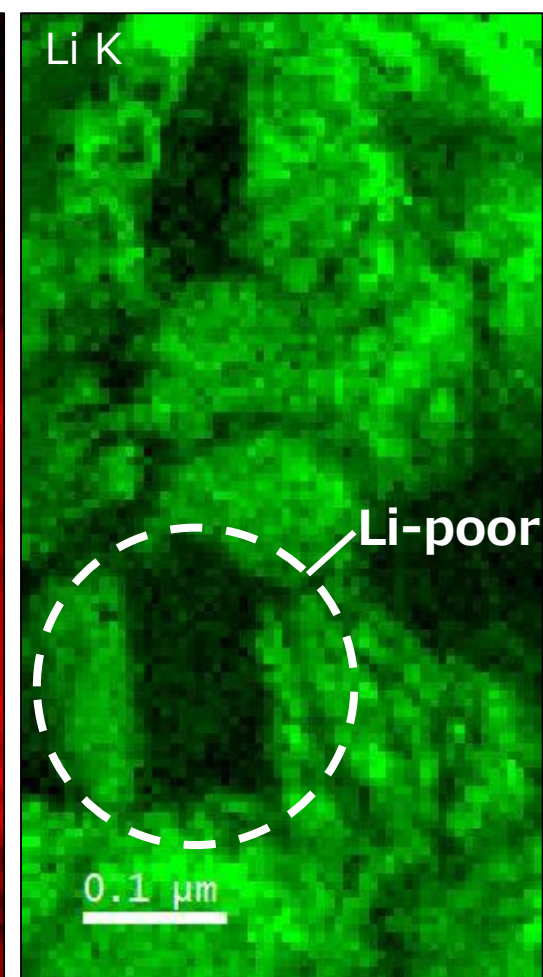
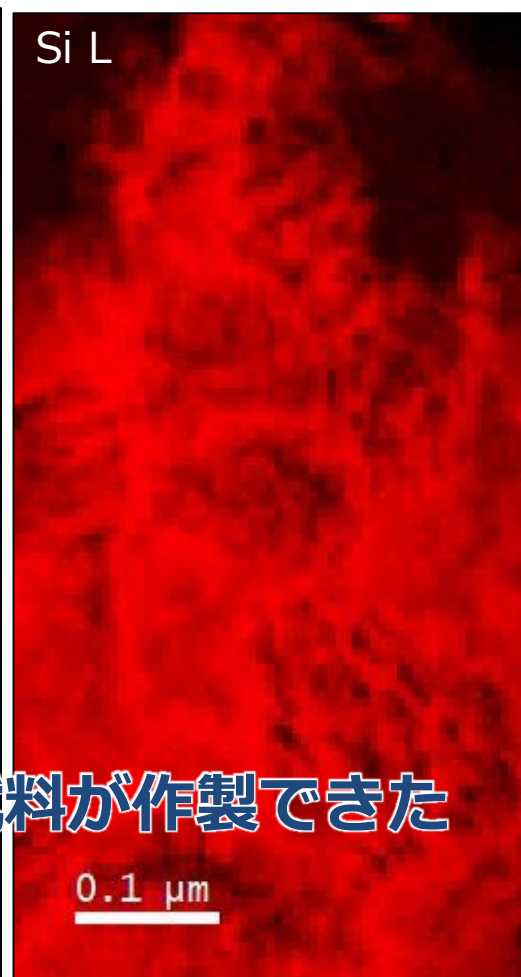


3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析

ADF-STEM image



EELS maps



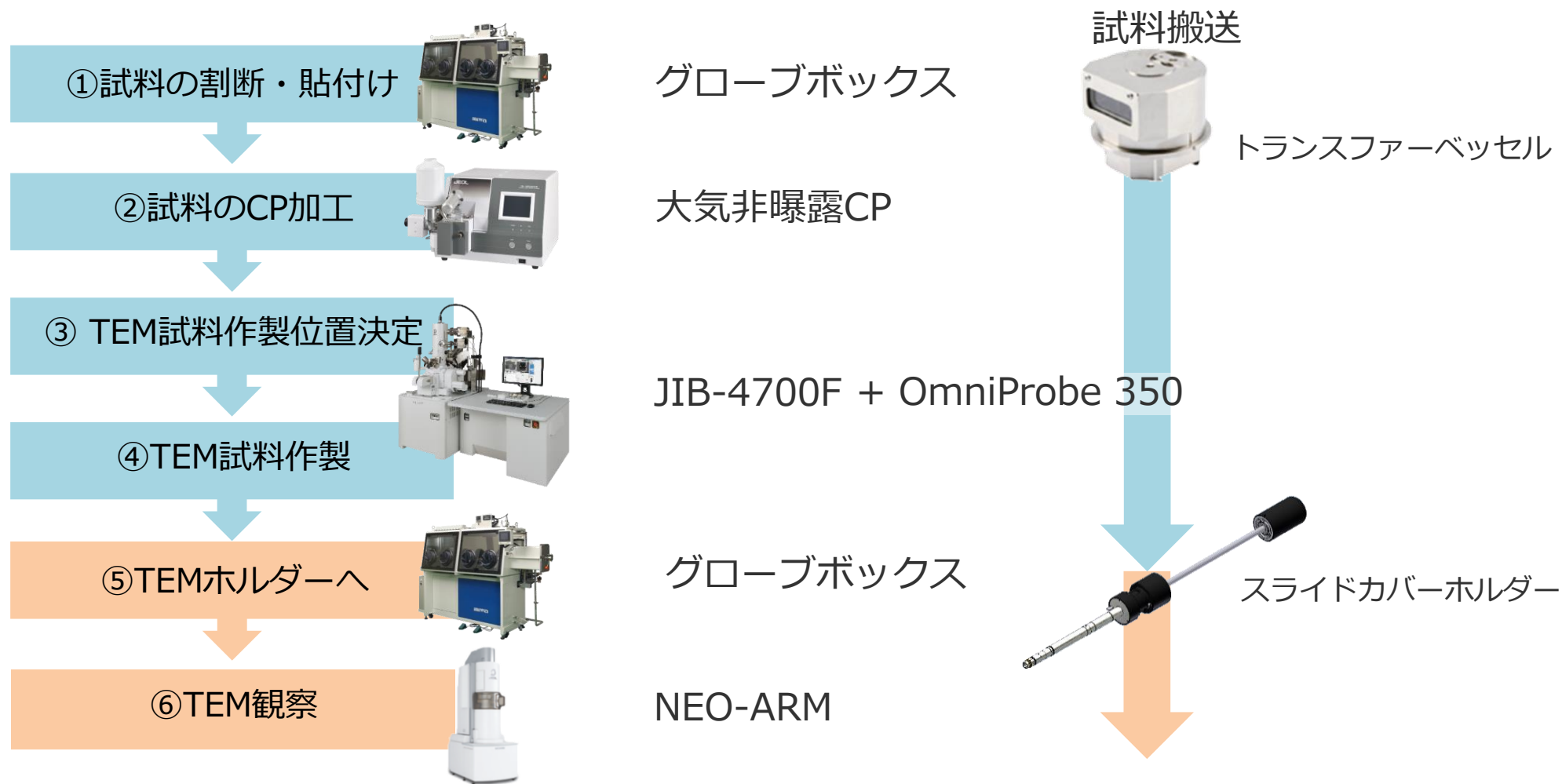
大気非曝露環境でEELS分析可能なTEM試料が作製できた

目次

1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

4. まとめ

- CP及びFIBを用いた大気非曝露TEM試料作製法をご紹介しました。



- CP加工面からTEM試料を作製することによりスムーズな試料搬送で、試料内部の特定箇所から高品質なTEM試料を作製することができます。