

微小金属異物の高速検出と元素同定により 電池の品質を支える

—X線異物解析装置 EA8000—

佐藤 恒郎
Sato Tsuneo

的場 吉毅
Matoba Yoshiki

さまざまな分野において環境負荷低減が進む中、CO₂排出量の低減をめざし、二次電池を用いた電気自動車や燃料電池の開発が進んでいる。ここで使用されるリチウムイオン電池や燃料電池は、特に車載用では、より高い安全性や品質が求められている。

安全性や品質を低下させる原因の一つに電池への金属異物の混入があり、その管理が重要になっている。こうした新しいニーズに応えるため、X線を用いた微小金属異物の技術や装置を開発している。

1. はじめに

環境への負荷低減技術として、リチウムイオン二次電池(LIB: Lithium-ion Rechargeable Battery)や燃料電池がさまざまな分野に広がっている。一方、LIBや燃料電池では金属異物の混入により、安全性や性能の低下が生じる。そのため、製造プロセスでの金属異物の管理は、製品の安全性および品質を維持するために重要である。これは製造における歩留まり低下の要因でもある。特に近年増加している車載用途では、搭載量の多さから、金属異物の管理がよ

り重要視されている。電池メーカーでは、金属異物の混入を迅速に把握し、電池の品質や歩留まりを確保するためのさまざまな取り組みが行われている。

これらの課題を解決するために、金属異物の検出から組成分析までを行うX線異物解析装置(EA8000)を製品化した(図1参照)。

本稿では、LIB製造における金属異物管理を中心に、EA8000装置とその測定例を紹介する。

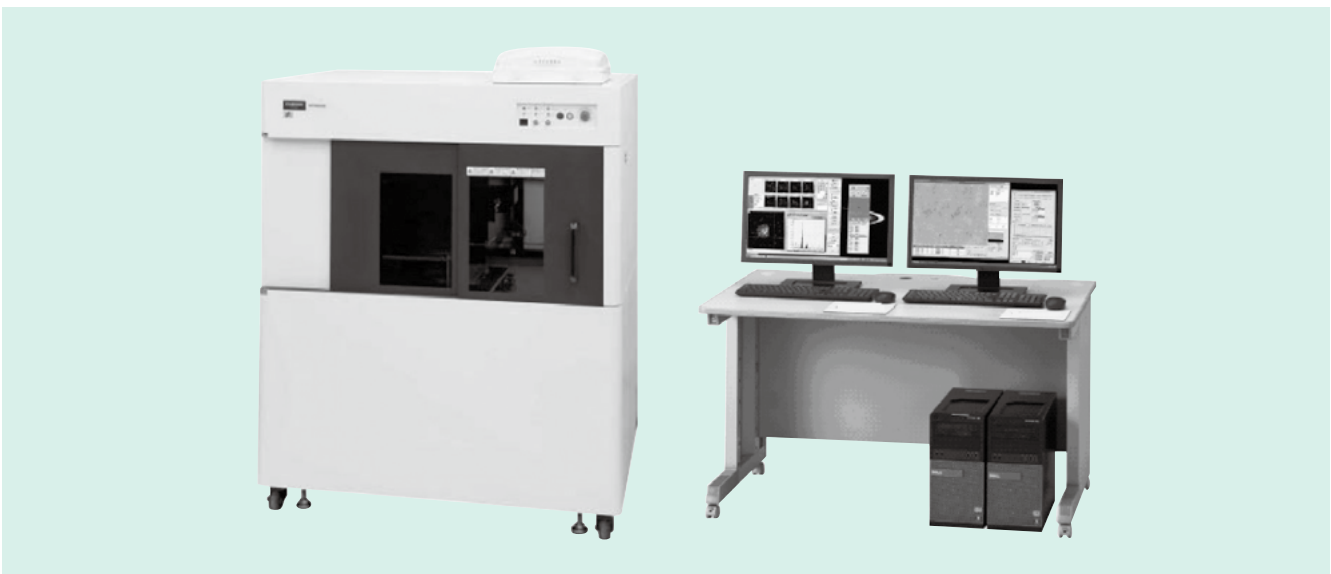


図1 | X線異物解析装置EA8000
開発した装置EA8000の外観を示す。

2. 微小金属異物の高速検出と元素同定

2.1 顧客要望および従来技術とその課題

LIB製造現場では、材料や工程途中の部材に混入した金属異物を見つけ出したいという要求がある。例えば、A4サイズ程度のリチウムイオン二次電池の正極板から20 μm以上の金属異物を検出し、その個数・大きさ・組成を迅速に分析したいという要望である。ニーズによっては、表面だけでなく内部の異物も検出・分析する必要がある。

混入異物の量と組成を把握する方法として、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析^{※1)}がある。しかし、この方法では、性能劣化や発熱の原因になる可能性が高い大きな異物が1個あるのか、それよりも小さいサブマイクロメートルレベルの小さな異物が多数あるのかを知ることができない。SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)^{※2)}では、電子線が試料表面の数マイクロメートルで吸収されるため、内部の金属異物の検出は困難である。

蛍光X線分析法 [XRF (X-ray Fluorescence) Analysis] は、物質にX線を照射し、二次的に発生するX線 (蛍光X線) を用いて元素同定を行う。微小領域分析のμXRFでは元素マッピング像の取得により、表面付近や内部の金属異物の個数・大きさ・組成を確認できる。しかし、微小金属異物の検出のためにμXRFを試料全面で走査すると、表面の金属異物を検出する場合でも10時間ほど必要であり、内部の異物検出にはさらに時間がかかり、現実には適用が困難であった。

※1) 発光分光分析法の一つ。無機元素分析の汎用的手法として幅広く利用されている。分析試料を溶体化し、プラズマを使用した発光分析によって含有成分の種類と量を求める。

※2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料観察と同時に、電子線照射によって試料から放出される特性X線を利用した元素分析を行う。二次元元素マッピング像の取得が可能である。

2.2 開発した装置の特徴

微小金属異物を短時間で検出するために、物質中のX線透過率の違いを利用して金属異物を検出するX線透過イメージング法を用いた。また、異物の分析にはXRFを用いて、微小領域の検出感度を高めた元素マッピングシステムを開発した。これらを同一のXYZ駆動ステージに搭載することで、A4サイズの範囲から20 μm程度の金属異物を迅速に検出して元素同定するシステムを開発した¹⁾ (図2参照)。

2.2.1 X線透過イメージング

物質によってX線の透過率は異なる。例えば、樹脂と金属を比較すると金属の方がX線の透過率は低い。このため、樹脂中に金属粒があるとX線透過像には金属粒が暗い影となって現れる。この箇所を画像処理によって検出することで、異物の位置を特定できる。

開発した装置では、X線検出部の最適化などにより、高空間分解能かつ高感度なX線透過像撮像システムを開発して、20 μm程度の金属異物の迅速な検出を可能とした。検出時間は数分から20分程度である (試料の種類による)。

2.2.2 蛍光X線による元素同定

異物のXRF分析では、X線透過像から検出異物を含む微小領域のみを蛍光X線マッピングすることで、異物の元素同定を短時間に行うこととした。

さらに、分析の高速化を図るため、X線集光素子 (ポリキャピラリ) を用いたビームサイズが小さく輝度が高いX線照射システム、計数率 (単位時間内に処理できるX線の個数) の性能に優れたSDD (Silicon Drift Detector) 検出器を採用した。これらにより、検出した微小金属異物の元素同定を1か所当たり1~3分で行える。

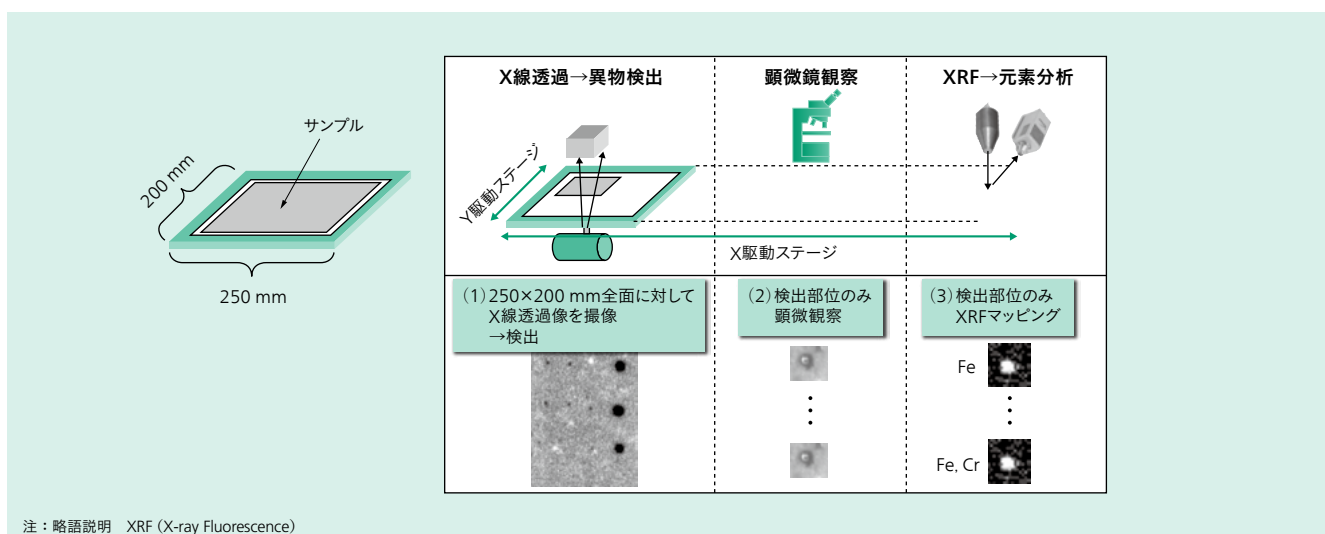


図2 EA8000での測定の流れ

(1) 異物の検出, (2) 顕微鏡観察, (3) 元素分析までを同一ステージで自動で行うことが可能である。

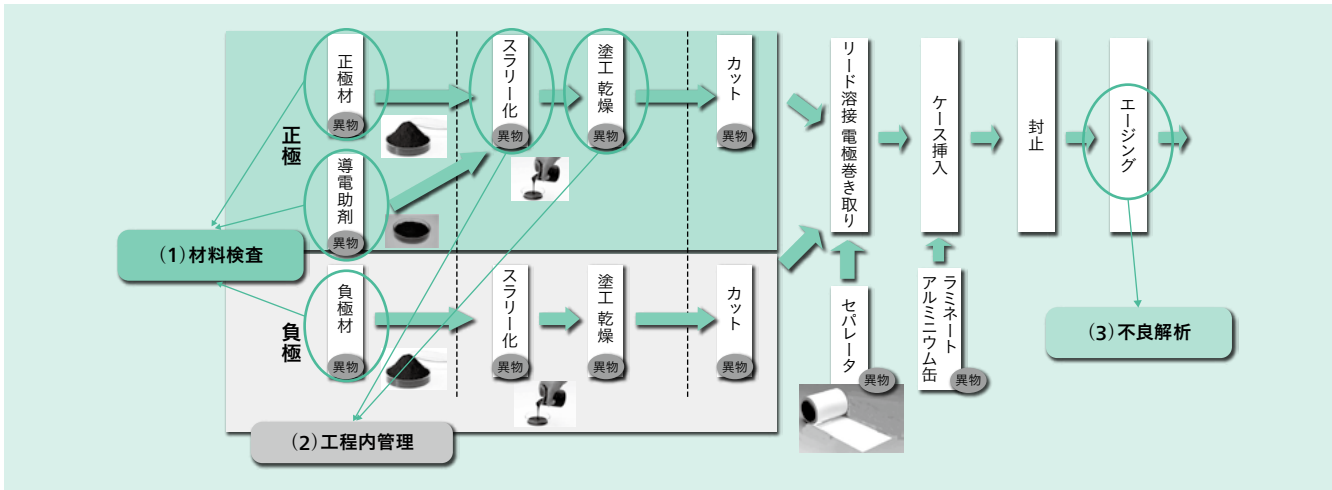


図3 LIB製造工程とEA8000による分析の適用可能箇所

LIB (Lithium-ion Rechargeable Battery) の製造工程におけるさまざまな箇所では本装置を適用することが可能である。

3. EA8000による分析事例

電池の製造工程の概略を図3に示す。この工程の中で、材料検査、工程内管理、不良解析において、本装置による分析が適用できる。ここでは、この3つの適用箇所における模擬サンプルを用いた測定例を紹介する。

3.1 材料検査(カーボン系粉末想定サンプル)

材料検査の例として、導電助剤や負極材に用いられるカーボン系粉末を想定したサンプルを測定した。

サンプルとして、市販の黒鉛を使用した。黒鉛を図4(a)に示したチャック付きのポリエチレン袋に入れ、250 mm × 200 mm の範囲内で平らに伸ばし測定を行った。

X線透過像の取得には約13分、蛍光X線マッピングは、X線透過像から検出した箇所の1か所につき50秒の条件で測定を行った(図4参照)。

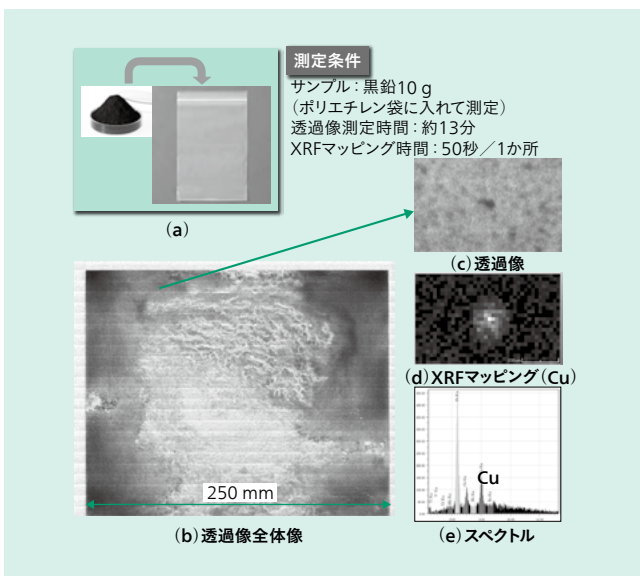


図4 カーボン系粉末想定サンプルの分析例

カーボン系粉末は簡単な前処理で測定が可能である。

同図(b)は透過像の全体像であり、黒鉛粉末が厚くなっているところと薄いところの厚みむらが見えている。同図(c)はこの一部の拡大像である。周囲と比較して暗くなっている箇所を確認できる。異物の大きさは約100 μmである。このような箇所を画像処理で検出した。さらに異物の蛍光X線マッピングを行った結果、異物はCu(銅)であることが分かった[同図(d), (e)参照]。

この方法を用いて、カーボン系の粉末を簡単な前処理で測定可能であり、不良につながる数十マイクロメートルサイズの大きめの異物を個数で把握し、品質や歩留まりの低下を未然に防ぐことができる。

3.2 工程内管理(発塵異物管理想定測定結果)

工程内管理として、製造設備などからの発塵(じん)異物の管理を想定した測定結果を紹介する。

製造設備の近くに粘着フィルムを設置し、定期的にこの粘着フィルムを回収・測定することで、設備の劣化などでの発塵量の突発的な増加などを監視できる。これを想定して、粘着フィルムに金属粉末を散布し、測定した。ここでは、粘着フィルム全体について、特定の元素[Fe(鉄), Cu]を想定した蛍光X線マッピングを行い、そこに含まれていた異物数をカウントした(図5参照)。もちろん、X線透過像で得られた異物の各箇所を測定する方法でも測定可能である。

このような方法で、異物の元素を簡便に測定でき、製造設備の発塵量のトレンドから設備状態の異常監視が可能になる。

3.3 不良解析(セパレータ想定サンプル)

ここでは、不良解析の一例として、セパレータの異物分析を想定した測定結果を紹介する。

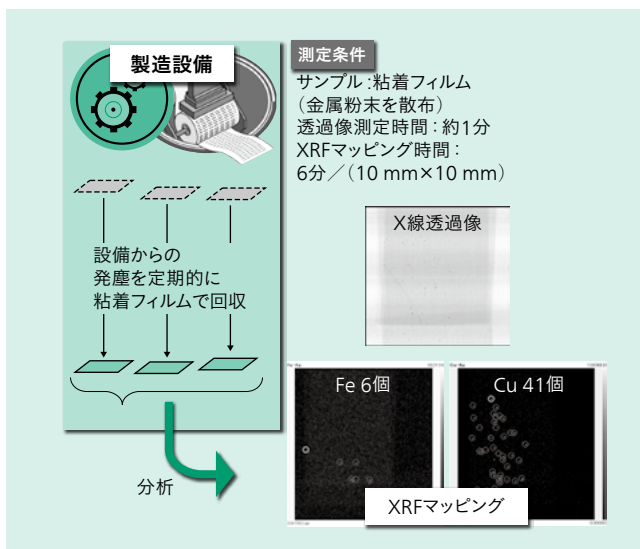


図5 | 製造設備などからの発塵異物管理想定サンプルの測定例
粘着フィルムに付着した金属異物の元素・個数・大きさを確認することができる。

サンプルは、PET (Polyethylene Terephthalate) フィルム (厚さ 100 μm) の上に SUS (Stainless Steel) 粉末を散布したものを使用した。

透過像の測定時間は、250 mm×200 mm の範囲で約4分、蛍光X線マッピングは、検出箇所1か所で約40秒であった (図6参照)。

同図(a)の緑で示した箇所が異物を検出した箇所である。同図(a)の右上には、大きさが分かっている直径20 μm のコイン状のSUS異物を測定している。同図(b)~(d)は、この異物の分析結果を示している。透過像で異物を確認でき [同図(b)], Feのマッピング結果から、その位置のFe強度が強くなっており、Feが含有されていることが分かる [同図(c)]。同図(d)は、この異物中央部のスペクトルである。短時間 (約40秒) の測定であるが、Fe、Cr (クロ

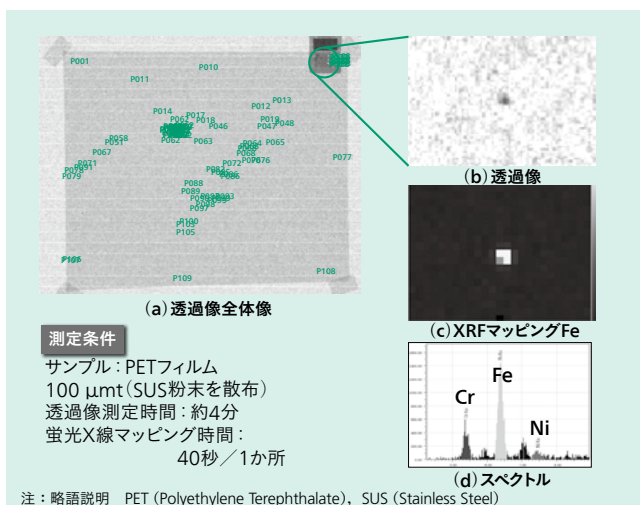


図6 | セパレータ分析による不良解析想定サンプル
SUS粉末が散布されたサンプルの透過像の全体像を (a) に、大きさが分かっている異物の分析結果を (b), (c), (d) にそれぞれ示す。

ム), そしてNi (ニッケル) のピークがあることが確認できる。

このように、この装置では微小な異物の自動測定が可能であり、不良解析において物理的にセパレータを突き抜ける可能性があるような異物の探索を、自動で人による差が少ない解析ができる。

4. EA8000導入で得られる効果

第3章で紹介した測定を行うことによってLIB製造現場でどのような効果が想定されるかをまとめると、次のようになる。

- (1) 材料検査を行うことにより、不良率につながる大きめの異物を個数で把握し、不良率悪化を未然に防ぐことができる。
- (2) 製造設備からの発塵状況や塗工後の電極を定期監視することにより、設備の異常状態の監視が可能になる。また、異常が起きた際にもその範囲を明確にし、電池の廃棄範囲を最小限にできる。
- (3) 自動分析によって人による差の少ない不良解析を行える。また、今まで特定できなかった不良原因が明確になることが期待できる。

5. おわりに

ここでは、市場が拡大しているリチウムイオン二次電池などの製造における課題に対して、EA8000による適用例およびその効果を紹介した。

本装置の開発によって得られた知見を生かし、高スループット化によるインライン向けの装置の開発、および他分野への適用を進めていく。

参考文献

- 1) 的場, 外: 電子部品の有害物質管理や食の安全, グリーンイノベーションを支えるX線技術, 日立評論, 95, 9, 610~615 (2013.9)

執筆者紹介



佐藤 恒郎
株式会社日立ハイテクサイエンス 設計本部 分析設計部 所属
現在, X線分析 / 検査装置の開発に従事



的場 吉毅
株式会社日立ハイテクサイエンス 設計本部 分析設計部 所属
現在, X線分析 / 検査装置の開発に従事
応用物理学会会員