



放射光イメージングの産業利用の 現状と将来展望

日時：2014年9月11日（木）

場所：4号館 セミナーホール



High Energy Accelerator Research Organization

High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 2014

KEK Reports are available from:

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
1-1 Oho, Tsukuba-shi
Ibaraki-ken, 305-0801
JAPAN

Phone: +81-29-864-5137

Fax: +81-29-864-4604

E-mail: irdpub@mail.kek.jp

Internet: <http://www.kek.jp>

目 次

目次.....	1
PF 研究会を開催して.....	2
プログラム.....	4
「PF の産業利用-トライアルユース事例の紹介」	
高橋由美子(KEK-PF).....	5
「放射光 X 線トポグラフィー測定による溶液法 SiC 単結晶の転位評価」	
蔵重和央(日立化成(株)).....	8
「XAFS+蛍光+回折の複合イメージングへの期待～鉄鋼関連材料の反応観点の視点～」	
西原克浩(新日鐵住金(株)).....	11
「J-PARC におけるパルス中性子を用いたイメージング技術の開発と応用研究」	
篠原武尚(J-PARC).....	15
「PF における走査型透過 X 線顕微鏡の開発とサステナブル科学への応用」	
武市泰男(KEK-PF).....	19
「X 線 Pixel センサ用の FD-SOI プロセス開発」	
沖原将生(ラピスセミコンダクタ(株)).....	23
「工業的に製造したガスハイドレードペレットへの放射光測定の適用」	
三町博子(三井造船(株)).....	27
「放射光イメージングによるリチウムイオン電池反応挙動のオペランド計測」	
高松大郊((株)日立製作所日立研究所).....	30
「高エネルギー X 線を用いた工業材料の非破壊三次元観察」	
米山明男((株)日立製作所中央研究所).....	35
参加者リスト.....	39

PF研究会を開催して

(株) 日立製作所中央研究所
米山 明男

本研究会は2014年9月11日に4号館セミナーホールにて開催致しました。PF研究会では初めてとなる「産業利用」をタイトルに冠し、放射光イメージングを利用している産業各界のユーザーに利用事例として最近の成果をご紹介頂き、産業利用における本法の有用性や解析事例に関する情報交換、および産業利用という視点から次世代放射光施設における放射光イメージングの将来像を展望することを目的として企画致しました。「産業利用」をタイトルに冠したために参加者数が心配されましたが、産業界をはじめ多くの方々にご参加頂き、PF関係者を含めて参加者は50名を超え、大盛況のうちに終了することができました。また、PFUAと共催として頂き企業展示も行い、イメージングのみならず放射光計測に関連した各企業(7社、うち1社は広告展示)に出典して頂きました。

研究会は午前中のPF見学会と、午後の講演会の2部構成と致しました。見学の対象はイメージングに関連したビームライン(BL-13、BL-14B、BL-14C、BL-15、BL-20)で、各ビームラインの担当者に基本的な構成や装置から応用例まで時間の許す限りご説明頂き、また、活発な質疑応答が行われました。なお、見学会に参加された方は、既PFユーザーが6名、初めての方が9名でした。

午後からの研究会では、はじめに足立主幹にPF研究会についてご説明して頂いた後、野村理事にPFにおける産業利用の歴史、現在取り組んでいる産業用トライアルユースと光ビームプラットフォーム、及び具体的な活用事例と利用形態等についてご説明頂きました。引き続き前半のセッションでは様々な計測手法によるイメージングとして、4名の方に御講演頂きました。PFの高橋氏にはトライアルユースの事例として、単色X線CTによりコンクリートなど各種材料を非破壊で三次元観察した利用例と、ダイヤモンドなどのトポグラフィーをご紹介頂きました。日立化成の蔵重氏には、パワーデバイスとして注目されているSiC結晶のトポグラフィーによる転位の観察等についてご紹介頂きました。新日鐵住金の西原氏には鉄鋼材料の腐食反応の計測解析事例と、XAFS等いろいろな手法を組み合わせた計測への期待をご紹介頂きました。JPARCの篠原氏には中性子イメージングの計測原理からイメージングを中心とした様々な応用例を幅広くご紹介頂きました。

後半のセッションでは吸収や位相イメージングと検出器について5名の方に御講演頂きました。PFの武市氏に午前中の見学会でもご説明頂いた走査型軟X線顕微鏡の原理と、その応用例をご紹介頂きました。ラピスセミコンダクタの沖原氏にはSOIを用いた画像検出器の原理、開発中のシステム、及び撮像結果をご紹介頂きました。三井造船の三町氏には人工的に生成した天然ガスハイドレート(NGH)を位相イメージング法で観察した結果のご紹介と、実物のNGHペレットを用いた燃焼デモンストレーションをして頂きました。日立日研の高松氏には、干渉計を用いた位相イメージング法によるリチウムイオン電池の充放電時における内部密度変化のオペランド観察の結果をご紹介頂きました。米山からは単色高エネルギーX線を利用したCTとして、金属ワイヤーの三次元観察等をご紹介させて頂きました。最後にまとめ及び将来展望として、放射光を用いたイメージングは単色、平行光、及び高強度の観点から理想的な測定系であること、産業利用では木を見る(マイクロ・ナノ領域における計測)と同様に森を見る(ミリ・センチ領域の大視野での観察)が必須であること、このため、大視野イメージングは今後も不可欠な計測手法であることを米山から紹介させて頂きました。また、BL-14縦型ウィグラーのイメージングにおける各種メリットとその重要性も併せてご紹介させて頂きました。以上いろいろな分野の方々に非常に興味深い御講演を頂き、放射光イメージングの重要性と将来の発展性を改めて認識致しました。

今後も同様の研究会を継続的に開催し、放射光イメージングに関して情報の共有化をはかると同時に、次世代放射光施設におけるイメージングの重要性をアピールして行きたいと考えております。この際、PFだけではなく国内外の各放射光施設との共同開催なども視野に入れて検討致したく考えております。最後になりましたが、本研究会の開催にあたり、世話人及び事務室の方々をはじめとしたPF関係各位には一方ならぬご協力を頂きました。この場を借りて深くお礼申し上げます。



プログラム

講演会会場:4号館セミナーホール

9月11日(木)	
10:30~12:00	施設見学(PFのイメージングに関連するビームライン)※希望者のみ
13:00~13:05	「挨拶」 足立主幹(KEK-PF)
13:05~13:30	「施設紹介」 野村理事(KEK)
13:30~13:55	「PFの産業利用-トライアルユース事例の紹介」 高橋由美子(KEK-PF)
13:55~14:20	「放射光X線トポグラフィー測定による溶液法SiC単結晶の転位評価」 蔵重和央(日立化成(株))
14:20~14:45	「XAFS+蛍光+回折の複合イメージングへの期待~鉄鋼関連材料の 反応観点の視点~」 西原克浩(新日鐵住金(株))
14:45~15:10	「J-PARCにおけるパルス中性子を用いたイメージング技術の開発と応 用研究」 篠原武尚(J-PARC)
15:10~15:40	コーヒーブレイク
15:40~16:05	「PFにおける走査型透過X線顕微鏡の開発とサステナブル科学への 応用」 武市泰男(KEK-PF)
16:05~16:30	「X線Pixelセンサ用のFD-SOIプロセス開発」 沖原将生(ラピスセミコンダクタ(株))
16:30~16:55	「工業的に製造したガスハイドレードペレットへの放射光測定の適用」 三町博子(三井造船(株))
16:55~17:20	「放射光イメージングによるリチウムイオン電池反応挙動のオペランド計 測」 高松大郊((株)日立製作所日立研究所)
17:20~17:45	「高エネルギーX線を用いた工業材料の非破壊三次元観察」 米山明男((株)日立製作所中央研究所)
18:00~	交流会 4号館セミナーホール前ホワイエ

PF の産業利用ートライアルユース事例の紹介 Industrial Application Program of Photon Factory – Introduction of the trial use cases

高橋由美子，山下良樹，吉村順一，兵藤一行，平野馨一
KEK-PF

現在、PF では文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」の一環として放射光の産業利用を目的としたトライアルユースを行っている¹⁾。放射光利用経験の少ない企業ユーザを対象として新たな利用ニーズの掘り起こしを図るとともに産業技術上の問題解決に貢献することを目指している。提供している主な実験手法は、これまで硬X線 XAFS・蛍光X線分析・イメージングが中心であったが、最近ではX線小角散乱・粉末X線回折・光電子分光・軟X線 XAFS など広範な分野に広がっている。

イメージング関連のトライアルユースではCTとトポグラフィーが最もよく利用されている。CTでは通常の吸収コントラスト法でも放射光のエネルギー可変性を利用して測定条件を最適化し、ターゲット部位の画像を鮮明化できる(図1²⁾)。平面波に近いビームで位相(屈折)コントラスト法が活用できるのも放射光の特徴であり、ポリマーやハイドレートのような軽元素物質や組成差の小さい構造体に対して高感度な測定を実現している。これまで断層像や3次元再構成像は検出器の視野サイズに制限されて小型試料($\phi 40\text{mm}$ 以下)しか扱えなかったが、部分画像を接合して再構成する方法により $\phi 100\text{mm}$ 程度の大型試料の測定も可能になり、住宅用木材などの観察に応用されている。トポグラフィーは単結晶内部の欠陥・転位・格子歪やその分布状態を見る方法として広く普及するが、PFでは透過型トポグラフィーと斜入射トポグラフィーを組み合わせることで試料全体の欠陥分布の様子と表面近傍の状態を比較したり、斜入射トポグラフィーで入射X線波長と入射角を変化させることによってX線侵入深さを制御し、深さ方向に依存したイメージを得ることができるので、結晶欠陥が発生するメカニズムを理解するためにも効果を発揮する。パワーデバイス材料やX線光学素子材の開発・品質改善に活用されている。

これまでに終了したイメージング関連課題12件中11件の利用報告書が公開されている¹⁾。また、現在は4件の課題が進行中であり半導体・電子部品・機械部品・構造材など応用範囲も拡大してきている。これらの成果は放射光の特徴を生かしたイメージング技術が産業分野においても活躍の場を広げつつあることを示している。

- 1) <http://pfwww.kek.jp/innovationPF/index.html>
- 2) 資料提供：スターエンジニアリング株式会社

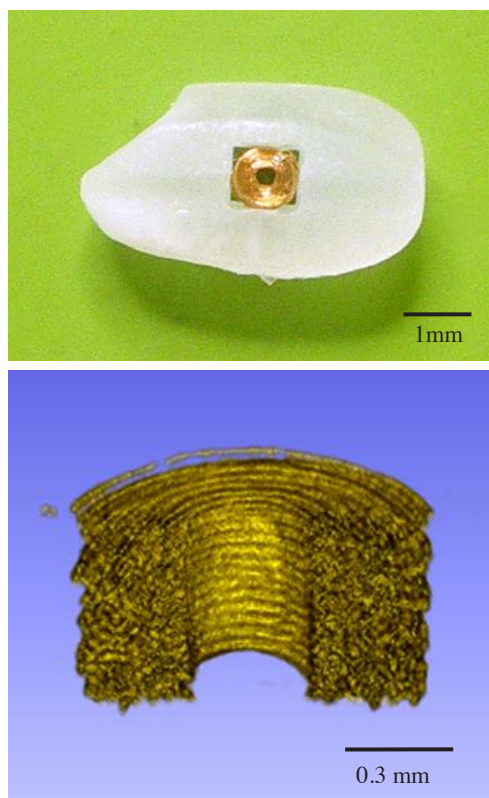


図 1²⁾ 上：米粒に埋め込まれた極小 RFID 識別装置(IC タグ) 下：媒質(骨)中の IC タグ CT3D 再構成像

トライアルユース Trial Use

PFの産業利用

■ **トライアルユース**

期間1年、
無料、
成果公開

■ **施設理容**

期間無制限、
有料、
成果非公開

■ **共同研究**

期間無制限、
経費・研究料、
成果公開

□ 文部科学省の補助による「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」の一環

□ 対象： 企業等（単独の企業、複数企業の共同、業界コンソーシアム、地域公設試験所等）の、PFの新規もしくはそれに近い利用者

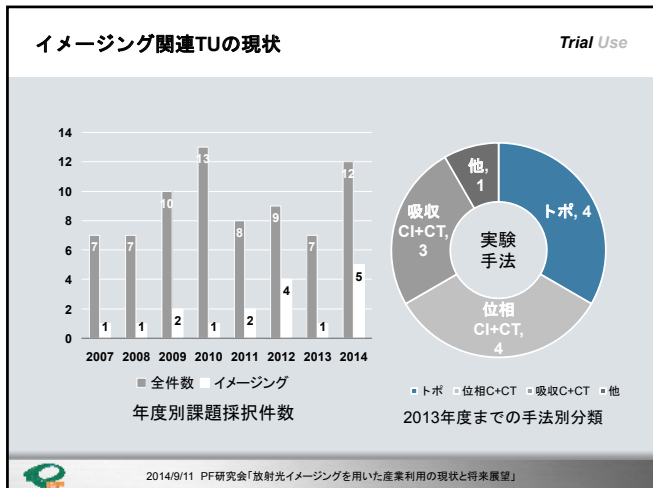
□ 対象課題： 産業技術上の問題解決を目指す、放射光技術適用の有効性を確認する段階の課題

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

TU イメージング関連課題 Trial Use

年度	課題名	ユーザ	方法
2007	屈折コントラストX線イメージング法による有機材料評価の試み	(株)日立製作所基礎研究所	DEI-CT
2008	X線トポグラフィ法による化合物半導体結晶の微細構造解析	(株)三菱化学	Topography
2009	建設材料の欠陥や不良部位イメージングによる破壊メカニズムの解明	(株)大林組	Abs-CT
2009	繊維強化プラスチックにおける3次元形態の可視化に関する研究	住友化学㈱	DEI-CT
2010	X線高感度イメージャの開発	ハイオニア(株)	Radiography
2011	Alイオン注入SiC基板のX線トポグラフィによる欠陥の観察	(株)イオンテック/センター	Topography
2011	DVDダイヤモンド結晶のX線トポグラフィによる観察	(株)イーディービー	Topography
2012	X線イメージングによるNGHベレットの内部構造評価	三井造船(株)技術本部	PhaseContrast+CT
2012	木材の炭化・腐朽・蟻害による断面欠損の整理	住友林業(株)	Abs-CT
2012	エスカレーターハンドレールの内部構造の解析	(株)日立ビルシステム	DEI-CT
2012	X線トポグラフィ測定による溶液法SiC単結晶の欠陥構造評価	日立化成工業(株)	Topography
2013	各種媒体中に内在する微小RFID識別装置の高解像度立体画像撮影	スターエンジニアリング(株)	Abs-CT

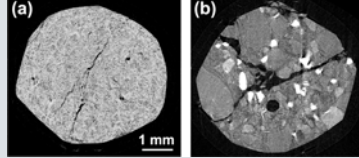
2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」



建設材料の欠陥や不良部位イメージングによる破壊メカニズムの解明 Trial Use

課題番号： 2009I004
 研究責任者： 人見尚、株式会社大林組 技術研究所
 利用BL： BL-14B
 利用期間： 2009年10月～2010年9月

- 研究目的： コンクリートの破壊メカニズム解明のために必要なマイクロなひび割れの可視化
- TUの目標： 放射光を用いた高分解能X線CTの有用性の確認
- 実験方法： 吸収コントラストCT



コンクリート試料の吸収コントラスト像

(a) 普通ポルトランドセメントで作製した供試体、および(b) 低アルカリセメントで作製した供試体のCT再構成断面像。

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

コンクリートのひび割れ部の直接観察 Trial Use

	OPC	HFSC
ひび割れのみ		
ひび割れと繊維柱		

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

木材の炭化・腐朽・蟻害による断面欠損の整理 Trial Use

課題番号： 2012I004
 研究責任者： 蛇石 貴宏、住友林業株式会社
 利用BL： BL-14B
 利用期間： 2012年10月～2013年9月

- 研究目的： 建築用木材の防耐火・耐久性向上のため、劣化状態の可視化・定量的解析方法を検討する。
- TUの目標： 炭化・腐朽・蟻害材の内部構造観察・密度分布測定
- 実験方法： 吸収コントラストCT



**カラマツのフシ部分
吸収コントラストCT像**

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

高分解能CT密度分布測定

Trial Use

木材片(スギ)
未処理材(左)・炭化材(中)・腐朽材(右)

炭化材断層像(垂直方向断面：高さ中央(15mm))
矢印は微小割れ部を示す。

未処理材(左)と腐朽材(右)の密度分布
腐朽により密度が全体的に低下していることを確認

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

各種媒体中に内在する極小RFID識別装置の高解像度立体画像撮影

Trial Use

課題番号：2013I001
研究責任者：星 哲哉、スターエンジニアリング株式会社
利用BL：BL-14B
利用期間：2013年4月～2014年3月

- 研究目的：媒質中の極小RFID識別装置(ICタグ)の識別による真贋確認。
- TUの目標：ICタグのアンテナコイル(ϕ 25 μ m)巻線構造の識別を可能にする高精度透過像撮影技術の確立
- 実験方法：吸収コントラストCT

上：米粒に埋め込まれたICタグ
下：ICタグのアンテナコイル

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

3D再構成図

Trial Use

真珠核中のICタグ

媒質中のICタグ3D再構成像
媒質：骨、照射時間 約1.3 hrs。

0.3 mm

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

CVD ダイヤモンド結晶のX線トポグラフィーによる観察

Trial Use

課題番号：2011I008
研究責任者：藤森 直治、株式会社イーディービー
利用BL：BL-14B
利用期間：2012年2月～2013年1月

- 研究目的：ダイヤモンド単結晶の結晶性改善。
- TUの目標：高分解能X線トポグラフィーによる局所的な結晶性評価とその2次元分布状態の観察
- 実験方法：ラウエ配置(透過型)トポグラフィー
- 試料：作製条件や処理方法を変えたCVD ダイヤモンド結晶
 - IIa型、窒素濃度 1~2 ppm, (001)面成長、板厚~200 μ m
 - 測定面：004反射($\theta_0 = 25.93$ deg)

CVD成長単結晶ダイヤモンド基板

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

ピクセル毎RCからの再構成

Trial Use

試料A 試料B

半幅

最大強度

ピーク位置

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

PFのトライアルユース

Trial Use

- 本日の発表内容は「トライアルユースの利用報告書」として http://pfwww.kek.jp/innovationPF/publication_index.html に公開されています。
- トライアルユースにご興味のある方はホームページ <http://pfwww.kek.jp/innovationPF/index.html> もしくは事業紹介リーフレットをご覧ください。

2014/9/11 PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

放射光 X 線トポグラフィー測定による溶液法 SiC 単結晶の転位評価

Synchrotron X-Ray Topographic Study of Dislocations in SiC Single Crystal Grown by Solution Method

蔵重 和央

日立化成株式会社 筑波総合研究所

現行の Si によるパワーデバイスは、耐電圧、オン抵抗、許容動作温度、スイッチング速度などが理論限界に近づいており、材料物性として優れた性質を持つ SiC を用いたワイドギャップ半導体デバイスが、省エネルギー社会を実現するためのキーデバイスとして着目され、その実用化が切望されている。弊社では、現在主流である昇華法に比べ、高品質の単結晶を得る事ができると期待される溶液法[1-5]による SiC 単結晶の育成技術の開発を進めている。

本研究では、転位等の欠陥を評価する手法として放射光 X 線トポグラフィー測定に注目した。反射法により結晶表面近傍の転位の数を求められるばかりでなく、放射光 X 線の高い透過性を利用して結晶内部の転位の挙動についても評価できると期待されるからである。

本研究の目的は SiC 単結晶の転位挙動を評価することにより、現状の製造方法の長所や問題点を見出し、その改善に役立てることである。溶液法により結晶成長させた 4H-SiC 単結晶試料の放射光 X 線トポグラフィー測定により転位挙動を評価した結果、貫通刃状転位(TED)は結晶成長の過程で、対消滅や曲がりによって減少することを見出した。貫通らせん転位(TSD)は成長中に大きく曲げられることがなく、また、結晶成長中に積層欠陥などから新たに発生することがあることを見出した。

これらの結果から、放射光 X 線トポグラフィー測定により転位の挙動を評価し、結晶成長における転位密度の増加/減少の機構を解明するのにこの手法が有効であることが実証できた。今後も継続して本測定を活用し、高品質の 4H-SiC 単結晶の製造方法確立に向けて研究開発を行う計画である。

最後に、本研究の遂行にあたり、技術的内容や、実験方法の詳細な手順を含め、丁寧なご指導をしていただいた、高エネルギー加速器研究機構先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業、高橋由美子博士に謝意を表したい。

[参考文献]

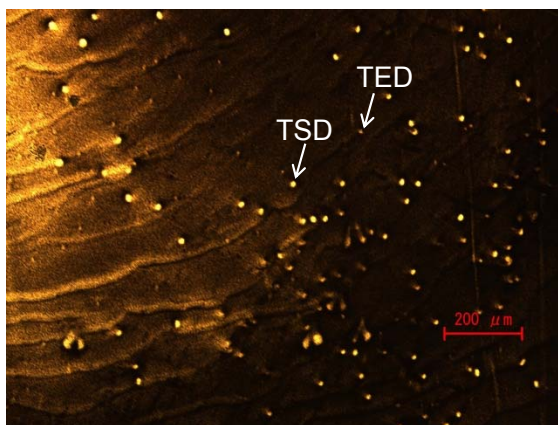
- [1] L.B. Griffiths and A. I. Mlavsky, J. Electrochem. Soc. 111(7) (1964) 805-810.
- [2] K. Kusunoki et al, Mater. Sci. Forum 778-780 (2013) 79-82.
- [3] H. Daikoku et al, Mater. Sci. Forum 717-720 (2012) 61-64.
- [4] T. Mitani, et al., J. Cryst. Growth 401 (2014) 681-685.
- [5] N. Komatsu, et al., Mater. Sci. Forum 740-742 (2013) 23-26.

TSD (貫通らせん転位)

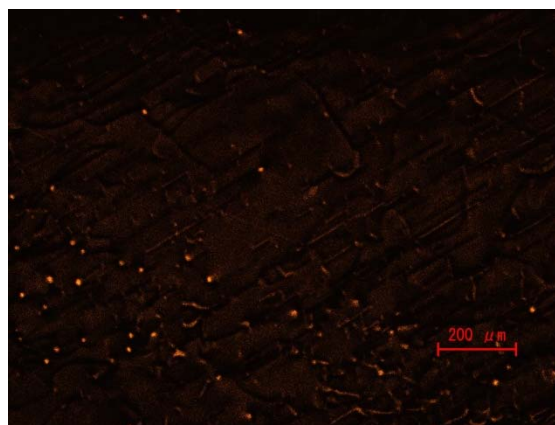
TED (貫通刃状転位)

Si-Cr-Al溶媒を用いて成長させた4H-SiC単結晶

$g=11\bar{2}8$

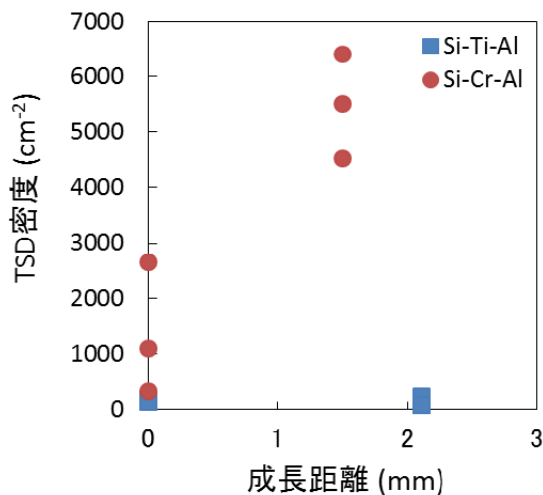
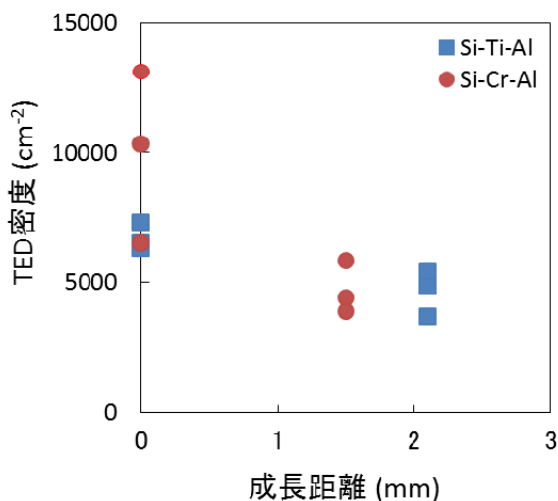


成長フロント



種結晶

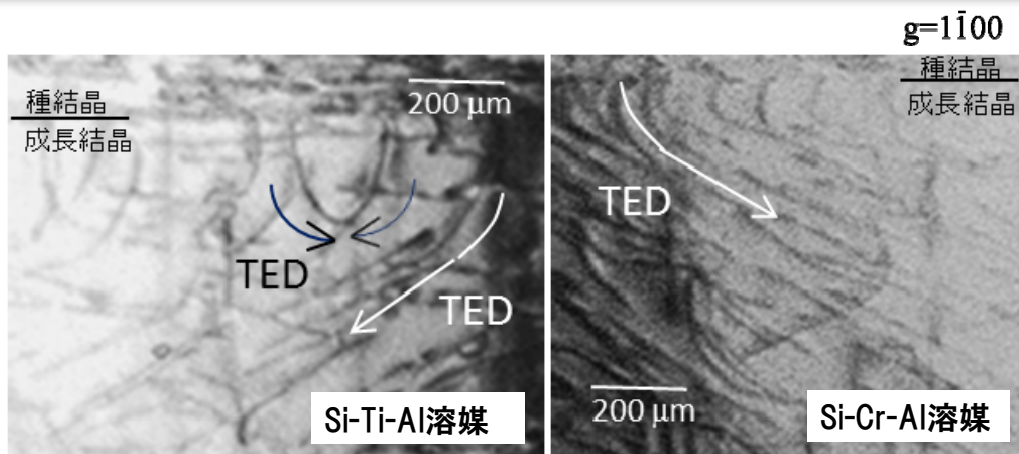
© Hitachi Chemical Co., Ltd. 2014. All rights reserved.



■ TED密度は、いずれの溶媒の場合においても、成長に伴い低減
⇒長尺成長によるTED密度の低減効果あり

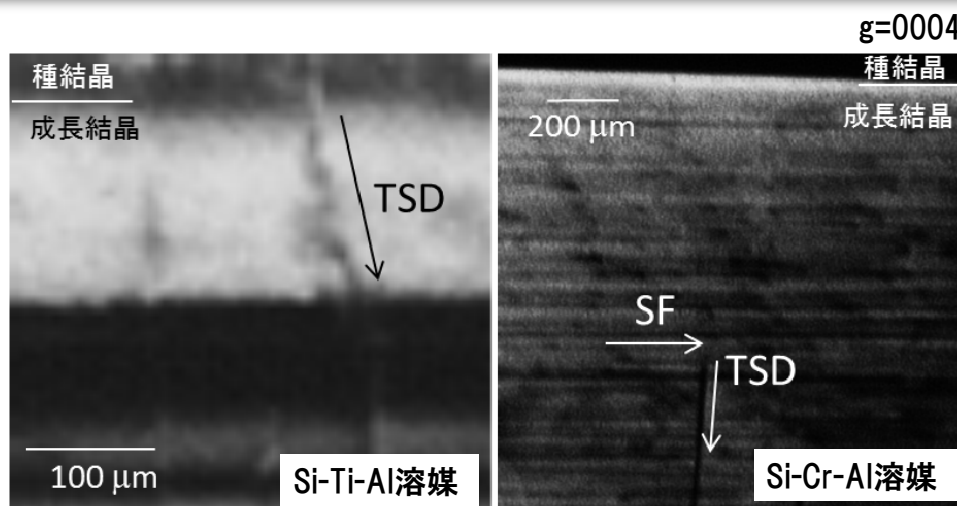
■ TSD密度は、Si-Ti-Al溶媒を用いた場合には、
成長に伴いほとんど変わらないが、Si-Cr-Al溶媒の場合には増加

© Hitachi Chemical Co., Ltd. 2014. All rights reserved.



- 両溶媒使用時ともに、TEDの横方向への湾曲とTED間の対消滅が観察
- 長尺化によるTED低減効果は、TEDの湾曲と対消滅に起因

© Hitachi Chemical Co., Ltd. 2014. All rights reserved.



- Si-Ti-Al溶媒の場合には、成長結晶中に存在するTSDは成長方向に貫通しており、対消滅や湾曲挙動は観察されず
- Si-Cr-Al溶媒の場合には、成長結晶中にフランク型積層欠陥(SF)を示す縞状コントラストが観察され、SFがTSDに変換されている様子を確認
- Si-Cr-Al溶媒使用時における、成長フロントのTSD密度の増加は、SFからTSDへの変換に起因

© Hitachi Chemical Co., Ltd. 2014. All rights reserved.

複合イメージング(蛍光/XAFS+回折)への期待 ～鉄鋼関連材料の反応観察の視点から～

西原 克浩

新日鐵住金株式会社 技術開発本部 先端技術研究所

1. はじめに

鉄鋼製品の製造プロセスは、まず、高炉に装入された鉄鉱石、石炭や石灰石などの資源から酸化鉄が還元され、高温融液状態の銑鉄が作られる(図1)。次に、銑鉄から不純物や介在物などが除去されると共に、合金元素が添加されて、成分/組成の調整された高温融液が作られる。その後、高温融液からスラブなどの半製品が連続製造で作られ、熱延、酸洗、冷延、熱処理や表面処理などの工程を経て、薄板、表面処理鋼板、厚板、鋼管や鋼線などの鉄鋼製品に加工され、出荷される。最終的には、自動車、家電、船舶や構造物などが製造され、評価を受ける。従って、コストダウンや品質向上を実現するためには、製造プロセスや製品の使用環境にて生じている様々な反応や現象の原理/原則を明確化することが重要となる。そのため、反応素過程や反応生成物の時間変化をその場観察して、環境変化や構造変化に関する様々な情報(元素組成、結晶構造や官能基など)を定性/定量/相補的に可視化/解析できる複合イメージング技術(吸収+蛍光/XAFS+回折)は非常に有用な分析ツールとなる。

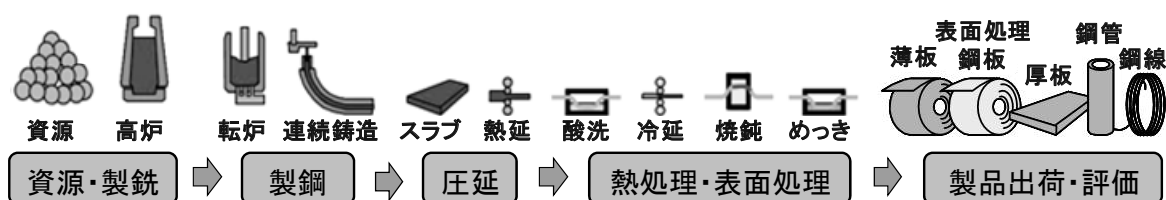


図1. 鉄鋼製品の製造プロセス

2. 異種金属接触界面近傍腐食生成物の構造解析⁽¹⁾

自動車や建材などに使用されるZnめっき鋼板の端面部においては、Znの犠牲防食作用によって鋼板の腐食が抑制される。しかしながら、めっき組成や腐食環境によって腐食挙動が異なる。そこで、腐食試験後のZnおよびZn-55%Alめっき鋼板に対して、斜め研磨で模擬端面近傍の傾斜断面を作製して、 μ FT-IR法(OH基)と μ XRF法(元素組成)を用いた腐食生成物の2D/3D構造解析を行った。その結果、人工海水を用いた場合、鋼板露出部における腐食進行をOH基が抑制しており、OH基は $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ および $Zn(OH)_2$ に帰属されることがわかった。さらに、 μ XRD(結晶構造)を用いれば、元素組成や官能基だけでなく、化合物の結晶性分布からも、端面近傍における詳細な腐食反応機構の考察が可能となる。

3. 塗膜下鋼材上腐食生成物の構造解析⁽²⁾

THzイメージング(分子構造)と μ XRF法(元素組成)は、端面近傍の塗膜下に生成された腐食生成物について、塗膜を剥離することなく、非破壊で2D構造解析をすることが可能であり、塗膜膨れ(気泡)部にはZn塩化物、赤錆部にはAl塩化物が生成されていると推定できた。さらに μ XRD(結晶構造)を用いれば、化合物の結晶性分布からも考察が可能となる。

参考文献

- (1) 西原克浩, 小東勇亮, 岡田信宏, 松本雅充, 工藤赳夫, 第59回材料と環境討論会, 腐食防食協会, 東京, (2012), 199.
- (2) 中村悠太, 假屋英孝, 佐藤明宏, 田邊匡生, 西原克浩, 谷山明, 中嶋かおり, 前田健作, 小山裕, 材料と環境, 63(2012), 504.

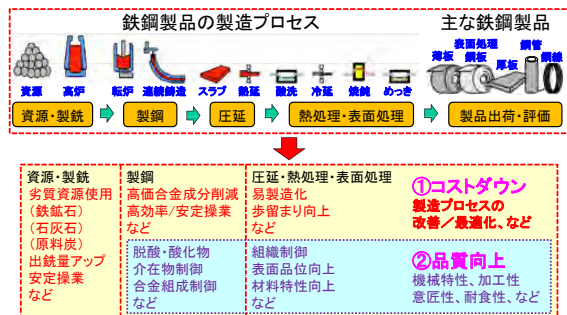
複合イメージング(蛍光/XAFS+回折)への期待 ～鉄鋼関連材料における反応観察の視点から～

新日鐵住金株式会社
技術開発本部 先端技術研究所
西原克浩

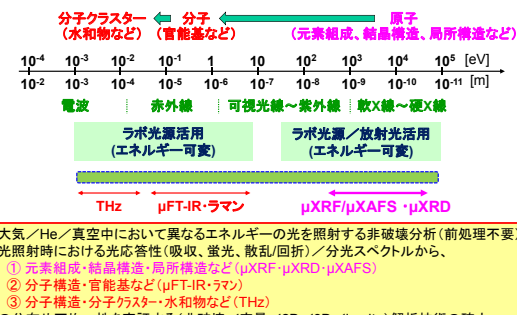
概要

1. 背景
2. 鉄鋼関連材料における反応観察
3. Zn-Al系めっき鋼板の腐食反応観察(2D構造解析)
 - (1) 複合イメージング(吸収+蛍光/XAFS+回折)の役割
 - (2) 異種金属界面近傍の腐食生成物
 - (3) キズ部近傍の塗膜下腐食生成物
4. まとめ

背景



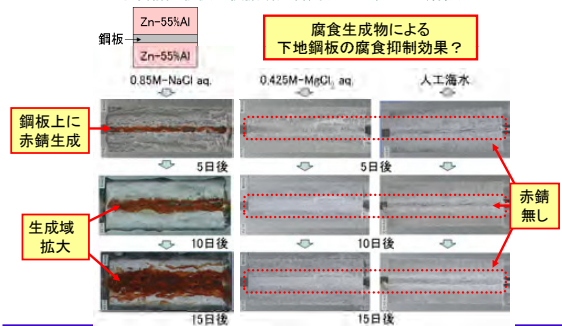
複合イメージング(吸収+蛍光/XAFS+回折)



事例①

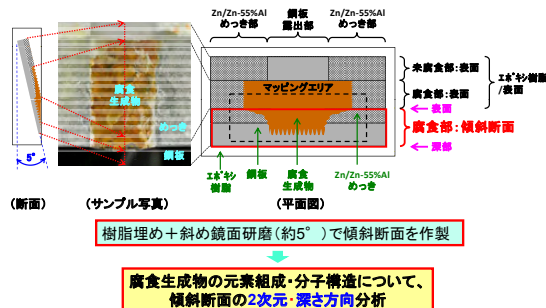
異種金属界面近傍の腐食生成物

～塩水噴霧試験後の模擬腐食(Zn-Al系めっき鋼板)～

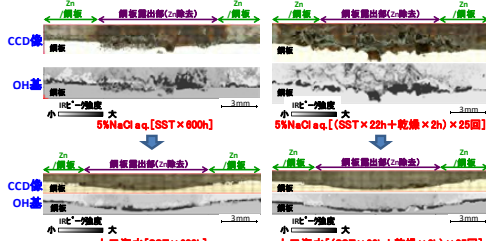


めっき/鋼板界面近傍の腐食生成物

～傾斜断面による腐食生成物の2次元/深さ方向分析～

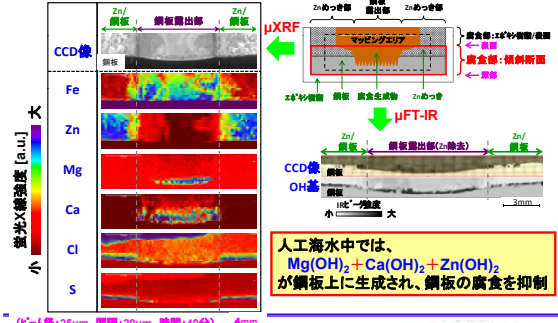


端面近傍-腐食生成物のOH基分布 ~ Zn/鋼板端面近傍-横断断面のμFT-IRマッピング分析 ~



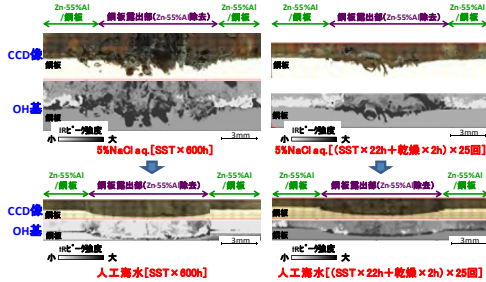
人工海水中で生成された腐食生成物[水酸化物]が、鋼板露出部の腐食進行を抑制

端面近傍-腐食生成物の元素/OH基分布 ~ Zn/鋼板端面近傍の横断断面 (人工海水: SST x 600h) ~



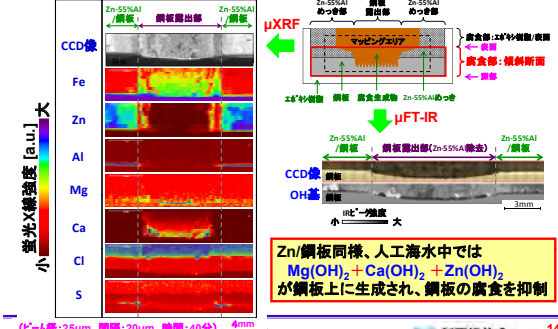
人工海水中では、 $Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + Zn(OH)_2$ が鋼板上に生成され、鋼板の腐食を抑制

端面近傍-腐食生成物のOH基分布 ~ Zn-55%Al/鋼板端面近傍-横断断面のμFT-IRマッピング分析 ~



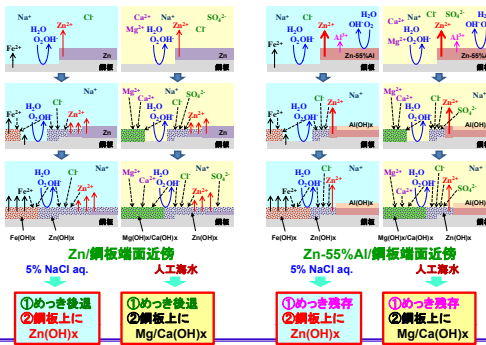
Zn/鋼板同様、人工海水中で生成された腐食生成物[水酸化物]が鋼板の腐食進行を抑制

端面近傍-腐食生成物の元素/OH基分布 ~ Zn-55%Al/鋼板端面近傍断面 [人工海水: (SST x 22h + 乾燥 x 2h) x 5回] ~

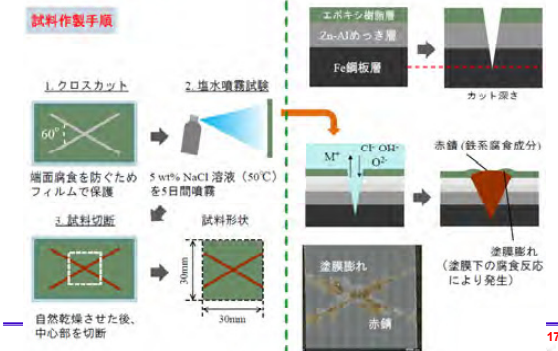


Zn/鋼板同様、人工海水中では $Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + Zn(OH)_2$ が鋼板上に生成され、鋼板の腐食を抑制

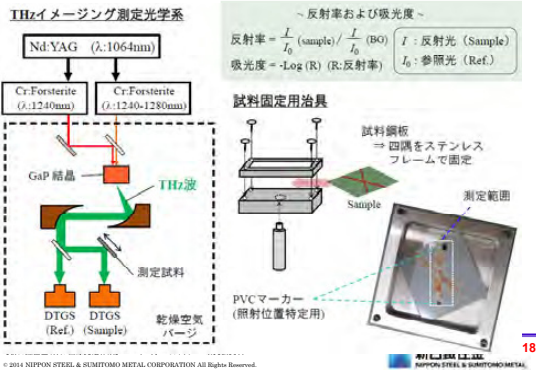
端面近傍の腐食反応機構(推定)



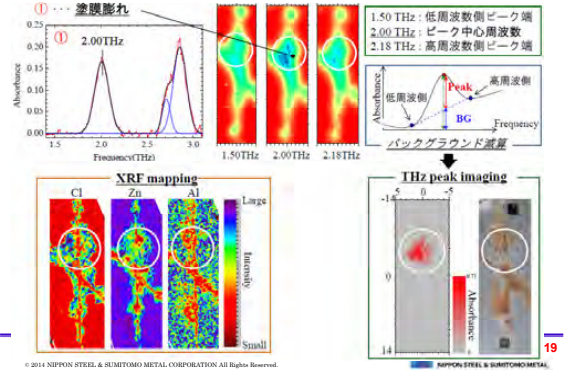
事例② キズ部近傍の塗膜下腐食生成物 ~ 東北大小山教授-新日鐵住金(株)共同研究成果 ~



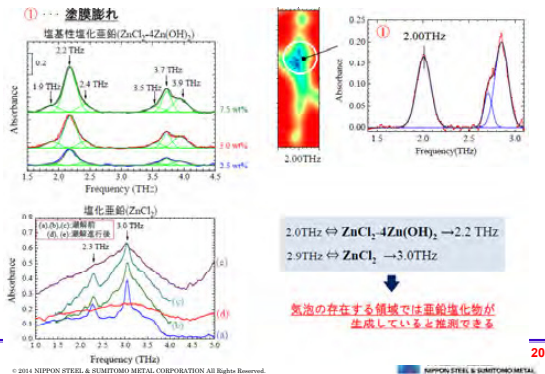
THz分光イメージングによる構造解析



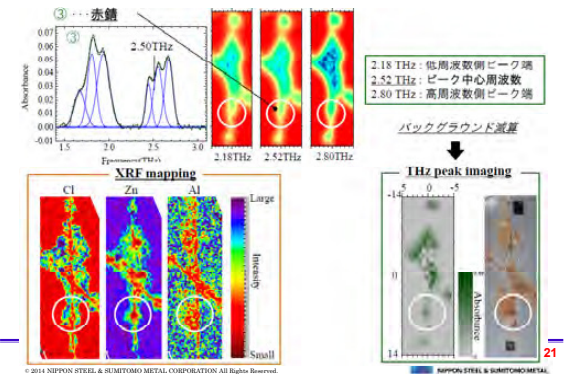
塗膜膨れ下腐食生成物の非破壊分析



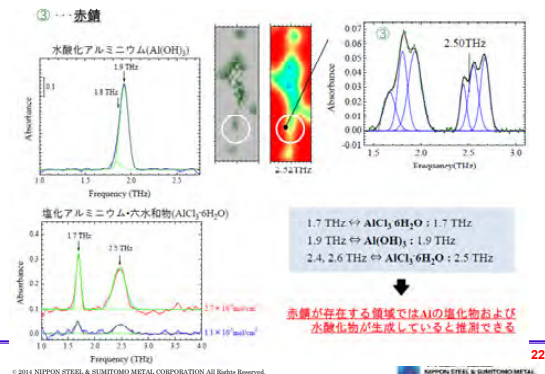
塗膜膨れ下腐食生成物の構造解析



赤錆部塗膜下腐食生成物の非破壊分析



赤錆部塗膜下腐食生成物の構造解析



まとめ

- 複合イメージング(吸収+蛍光/XAFS+回折)は、
 - 製造プロセスや使用環境にて生じている様々な反応や現象の原理/原則を理解するための重要な役割を担う分析ツールである。
 - 鉄鋼製品のコストダウンや品質向上を実現する材料/プロセス設計指針を策定するための有用な情報が得られる。
 - Zn-Al系めっき鋼板の腐食反応観察(2D構造解析)において、
 - 端面近傍に生成された腐食生成物の元素組成分布(μXRF)とOH基分布(μFT-IR)を実証できる。
 - 非破壊分析により、キズ部近傍に生成された塗膜下腐食生成物の元素分布(μXRF)と分子構造分布(THzイメージング)を実証できる。
- さらに、局所構造/結合状態分布(μXAFS)や結晶構造分布(μXRD)が得られると、
 (3) 元素組成分布(μXRF)と官能基/分子構造分布(μFT-IR/THzイメージング)だけでは、説明できなかった腐食生成物の構造変化や腐食反応機構の明確化が期待される。
 (例えば、腐食生成物の緻密性を定量化する指標・2D/深さ方向分布など)

J-PARC におけるパルス中性子を用いたイメージング技術の開発と 応用研究

篠原 武尚

日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

中性子を用いたイメージング技術は、学術研究から工業製品観察までの広い範囲にわたって活用されている非破壊観察・分析技術として知られている。中性子イメージングの利点は、中性子の持つ高い物質透過能力や軽元素識別能力を活用することにより、大型の試料や水素を多く含む試料においても内部の構造に起因するコントラストを得られることにある。これまでの中性子イメージングでは、主として中性子の物質による吸収を利用して中性子透過強度の濃淡を得てきたが、中性子と物質との間の相互作用には吸収以外にも散乱や屈折、干渉などがあり、これらを利用することによって観察対象内部の形状以外の情報を取得することも可能となる。特に、中性子透過率のエネルギー依存性を利用することで、高い中性子エネルギー領域に現れる原子核種に依存した中性子共鳴吸収現象[1]や、熱・冷中性子領域に現れる結晶構造に由来するブラックエッジ[2]、中性子スピンの磁場中での歳差運動による偏極度の振動現象[3]のような特徴的なスペクトルを得ることができ、その解析技術をイメージングに応用することで、原子核種情報、温度情報、結晶組織情報、磁場情報を画像として取得することが可能となる。このような手法をエネルギー分析型中性子イメージングと呼び、観測対象が持つ物理量の空間分布情報を画像として表現するとともに、その物理量を定量化することが可能となる[4]。

現在、我々は J-PARC の大強度パルス中性子を利用し、パルス中性子の特徴である飛行時間分析法を活用した高精度かつ高効率な中性子エネルギー毎のイメージングを行うことで、本格的な「エネルギー分析型中性子イメージング法」の開発と実用化研究に取り組んでいる。また、昨年度より、世界に先駆けて J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF にパルス中性子イメージング専用のビームラインの建設を進め、来年度よりユーザー利用を開始する予定である。本講演では、これまでのパルス中性子を用いた中性子イメージング技術の開発状況および応用研究結果について紹介するとともに、今後の研究の展望について述べる。

[1] K. Kaneko, et al., J. Phys. Chem. Solids 60 1499 (1999).

[2] H. Sato et al., Nucl. Instr. and Meth. A 651 216 (2011).


[3] T. Shinohara, et al., Nucl. Instr. and Meth. A 651 121 (2011).

[4] 鬼柳善明 Isotope News 674 2 (2010).

J-PARC

J-PARCにおけるパルス中性子を用いた イメージング技術の開発と応用研究

日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター 篠原武尚



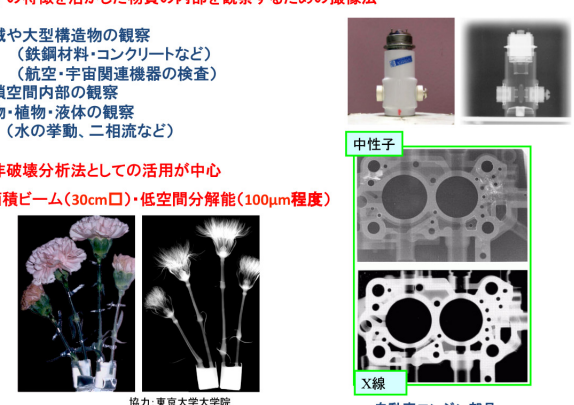
J-PARC

中性子イメージング

中性子の特徴を活かした物質の内部を観察するための撮像法

- 機械や大型構造物の観察
(鉄鋼材料・コンクリートなど)
(航空・宇宙関連機器の検査)
- 閉鎖空間内部の観察
- 生物・植物・液体の観察
(水の挙動、二相流など)

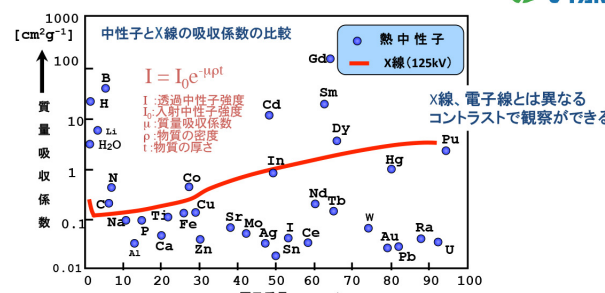
→非破壊分析法としての活用が中心
大面積ビーム(30cm口)・低空間分解能(100μm程度)



協力: 東京大学大学院

J-PARC

中性子と物質との相互作用



$I = I_0 e^{-\mu x}$

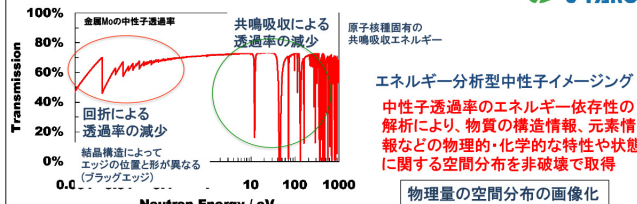
- μ: 透過中性子強度
- I_0 : 入射中性子強度
- μ : 質量吸収係数
- ρ : 物質の密度
- t : 物質の厚さ

○ 中性子は軽い元素(H, Li, Bなど)との相互作用が強い → 水などの分布が見える
○ 中性子は物質を良く透過する → 大きな材料の内部が見える
○ 中性子は磁気モーメントを持つ → 磁場が見える
○ 中性子が吸収されると核種固有のガンマ線を発生する → 元素分析ができる

物質と中性子との相互作用の結果として生じる中性子強度の変化を利用
→ 吸収・散乱・干渉・磁気

J-PARC

中性子透過率のエネルギー依存性



エネルギー分析型中性子イメージング
中性子透過率のエネルギー依存性の解析により、物質の構造情報、元素情報などの物理的・化学的な特性や状態に関する空間分布を非破壊で取得

物理量の空間分布の画像化

- 温度がわかる
- 磁場が見える
- 結晶構造の違いがわかる

J-PARC

エネルギー分析型中性子イメージング法の開発

新しいイメージング手法の開発

- ・ブラッグエッジ法 - 中性子回折・散乱に伴う透過率変化
- ・共鳴吸収法 - 核種に依存した共鳴吸収現象に伴う透過率変化
- ・偏極中性子法 - 磁場と中性子スピンの相互作用に伴う偏極度変化

パルス中性子の活用

パルス中性子: パルス状に発生する中性子
加速線の繰り返し周期で発生する
→ J-PARCでは25Hz (40msec周期)

中性子のエネルギー(=速度・波長)を飛行時間(TOF)で測定できる(飛行時間分析法)

エネルギー依存性を効率良く取得
幅広いエネルギーの中性子を一度に利用できる

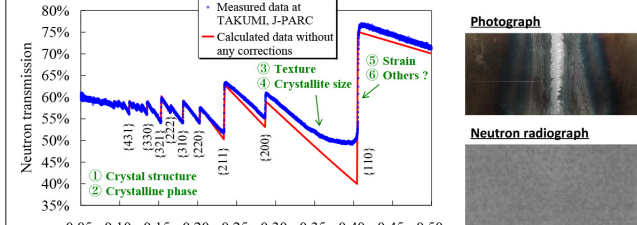
熱中性子(keV)~冷中性子(meV)

パルス中性子はエネルギー分析型イメージングに最適

J-PARC

ブラッグエッジイメージング法

- 結晶組織情報イメージング



位置毎にブラッグエッジのプロファイルを解析
→ 結晶組織情報の空間分布を画像化

Contrast enhanced by diffraction

ブラッグエッジの定量解析 - 解析コードRITSの開発

RITS: Rietveld Imaging of Transmission Spectra

北海道大学

中性子断面積による透過率の表現

$$Tr(\lambda) = \exp\left(-\sum_p \sigma_{tot,p}(\lambda) \rho_p t\right)$$

ρ : Atomic number density, t : Thickness, p : Crystalline phase

全断面積

$$\sigma_{tot}(\lambda) = \sigma_{ela}^{coh}(\lambda) + \sigma_{ela}^{incoh}(\lambda) + \sigma_{inela}^{coh}(\lambda) + \sigma_{inela}^{incoh}(\lambda) + \sigma_{abs}(\lambda)$$

ブラッグエッジに関する要素

- ① Edge profile function
- ② Preferred orientation function
- ③ Extinction function

干渉性弾性散乱断面積 Traditional "Fermi" model (Kinematical diffraction theory)

$$\sigma_{ela}^{coh}(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2V_0} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^2 R_{hkl}(\lambda - 2d_{hkl}) P_{hkl}(\lambda, 2d_{hkl}) E_{hkl}(\lambda, 2d_{hkl}, F_{hkl})$$

V_0 : Unit cell volume, F_{hkl} : Crystal structure factor, d_{hkl} : Crystal lattice plane spacing

- ① Edge profile function → ひずみ解析
- ② Preferred orientation function → 組織構造解析(配向性、等方性)
- ③ Extinction function → 結晶子サイズ解析

共鳴吸収イメージング法 - 元素選択イメージング

北海道大学

●パルス中性子を用いた中性子共鳴吸収反応

- TOF分析により中性子エネルギーを区別する。
- 共鳴吸収反応の断面積が元素の核種固有であることを利用。
- 吸収ピーク幅が原子の熱振動を反映する。

●特徴

- 非破壊分析が可能。
- 試料の元素(同位体)組成・数密度がわかる。
- ダイナミクス解析や温度の測定が可能。

原理

パルス中性子 → 飛行時間法によりエネルギー選別 → 検出器

共鳴吸収反応断面積

透過エネルギースペクトル

元素固有のひずみが出る

元素を識別可能

合金の識別

含有物質の違いから、合金を識別する。Moの有無により、SUS316とSUS304を識別

Count (cps)

En=3.88eV Au

En=1.44eV In

En=0.47eV Cd

Au-In-Cd sample

Au 74.9 at%

In 0.5 at%

Cd 24.6 at%

共鳴吸収イメージング法 - 熱中中性子を用いた温度分布計測

北海道大学

中性子と原子核の相対速度の分布 → 共鳴ピークが広がる(ドップラー拡がり)

＝共鳴ピーク線幅の解析により、核種毎の運動状態を解析できる

飛行時間法による測定→原子の運動状態

Low Temperature

High Temperature

セル

2cmφ円筒状 TaC+Al₂O₃

ヒーター

熱電対

直流電源

試験断面内温度分布

温度分布の断面像

Temperature [°C]

バルク内部の熱計測技術

自動車、航空宇宙産業

発熱、排熱、冷却

化学変化に伴うもの

機械的なもの

電気的なもの

電池、パワーデバイス、モーター、排ガス、etc..

偏極中性子イメージング法

北海道大学

中性子の磁場との相互作用を利用した磁場の可視化技術

3D domain distribution in a bulk FeSi single crystal

中子スピンのラモア歳差運動を利用

空間磁場

- 永久磁石からの漏れ磁場
- 超伝導体周囲の磁場
- 電線の周りにできる磁場

磁性体

- 永久磁石の磁区・内部の磁化状態

超伝導体

- 磁場のトラップの様子

手法

偏極度解析法

- 中性子スピンのラモア歳差運動を利用
- スピンドラフト法
- スピン状態に依存した干渉現象を利用
- 位相コントラスト法
- 磁気的なポテンシャルの違いを利用

超伝導体(YBCO)の上に浮いた永久磁石

6.9 K

7.9 K

7.2 K

Trapped flux

Pty cylinder

偏極中性子を用いた磁性体・空間中の磁場の可視化

北海道大学

磁場中における中性子スピンのラモア歳差運動を利用して磁場を検出・可視化

中性子の磁気モーメント: $\mu_n = -9.6491783 \times 10^{-27}$ [J/T] スピン: 1/2

磁場中での中性子スピンの運動

$\frac{d\sigma_n}{dt} = \gamma \sigma_n \times \vec{B}$ 中性子スピンは磁場中で回転

ラモア歳差運動に伴う中性子スピンの回転 φ

$\varphi = \omega_L t = \frac{\gamma L}{v} \int_{path} B ds$ $\omega_L = \frac{g\mu_n}{\hbar} B = \gamma_L B$

中性子の速度

中性子スピンの回転を中性子偏極度として検出

偏極度の中性子波長依存性を解析

飛行経路中の磁場の積分値・磁場方向の平均値を取得可能

実験体系

中性子 → 偏極素子 → スピン反転器 → 観測対象 → スピン反転器 → 検極素子 → 画像検出器

偏極素子 スピンの回転 検出器

パルス中性子と3次元偏極度解析を利用したイメージング法

- 物質内部の磁場・空間中の磁場を画像化
- 磁場の強度の分布を定量化
- 磁場ベクトルの定量化

日本刀のパルス中性子イメージング

北海道大学

・材料学的研究(複合傾斜材、高強度と靱性)

・文化的研究(産地、製造年代、製造法)

・・・文化財保護の観点から非破壊評価が望ましい。

名古屋大学

→ 中性子イメージングによる非破壊での結晶性材料の組織情報の取得(ひずみ、結晶子サイズ、結晶方位異方性など)

刃渡 45.4cm

試料提供 名古屋大 広田准教授

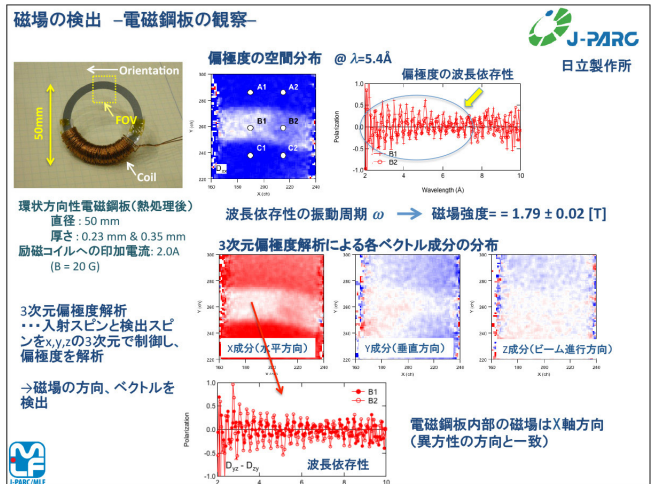
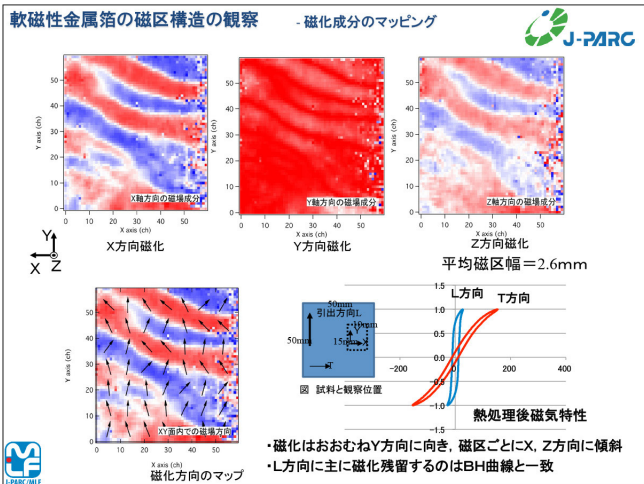
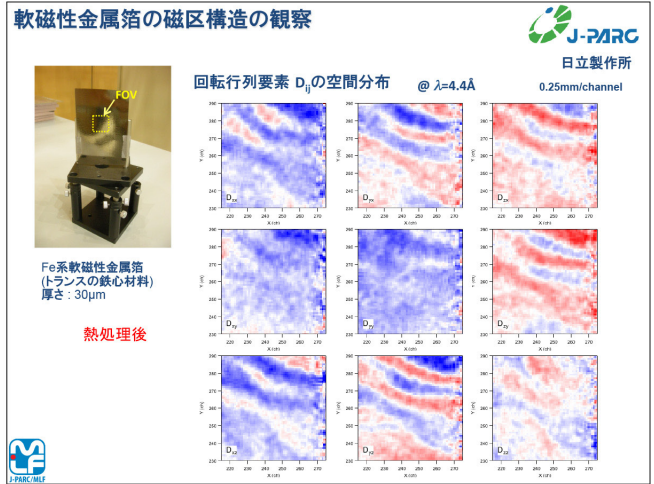
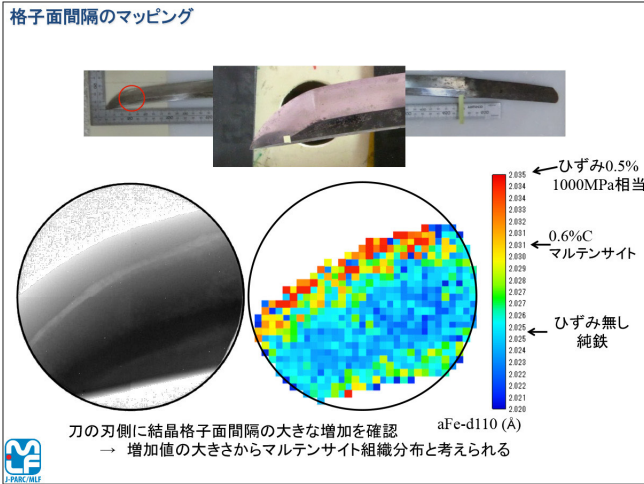
ブラッグエッジスペクトル

Transmission

TOF / μs

aFe(110)

(220) (211) (200)



中性子イメージングの展開

J-PARC

中性子イメージング → 基幹産業の課題に直結する計測技術になりうる
鉄鋼材料・磁気材料・熱問題

- 原理実証から実用化へ
エネルギー分析型中性子イメージング
→ 実用材料中の物理量の空間分布の可視化
- 手法の高度化
3次元空間での情報の取得 → CT技術の活用
3次元での形状情報から物理量の3次元情報へ
空間分解能の高度化 10 μm 以下の分解能での観察
 - ✓ 高空間分解能検出器の開発
高解像度の画像検出器の中性子実験への適用
 - ✓ 集光系の開発
拡大光学系の構築
 - ✓ 高感度の観察手法の実現
位相情報の活用・極冷エネルギー中性子の利用

まとめ

J-PARC MLFにおいてパルス中性子を用いた「エネルギー分析型中性子イメージング法」の開発を行っている。

- ・ブラッグエッジ → 結晶組織情報の可視化
- ・共鳴吸収 → 原子核種・熱分布の可視化
- ・偏極中性子 → 磁場情報の可視化

J-PARC パルス中性子イメージング装置の建設

- ・本格的なエネルギー分析型中性子イメージング実験の実用化
- ・高性能中性子ラジオグラフィ・トモグラフィ実験環境の提供
- ・2014年秋から装置のコミッションングを開始し、2015年度よりユーザー供用を開始

<http://j-parc.jp>

PFにおける走査型透過 X 線顕微鏡の開発と サステナブル科学への応用

武市泰男
KEK-PF

走査型透過 X 線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy: STXM) は、X 線を試料上に集光して透過 X 線を検出しながら、試料を走査することで吸収イメージや局所吸収スペクトルを得る顕微分光手法である。軟 X 線領域での集光には専らフレネルゾーンプレート (FZP) が用いられ、15~100 nm 程度の空間分解能が得られている [1]。軟 X 線 STXM は、世界的に見るとすでに多くの第三世代放射光施設に導入され、有機分子・磁性体・生体・環境物質など幅広い分野の研究に用いられている。一方日本では、ごく最近まで軟 X 線 STXM は導入されていなかった [2]。

そこで我々は最近、非常にコンパクトな STXM (cSTXM) を独自開発した [3]。cSTXM では光学素子の配置は従来の STXM [1] と同様であるが、すべての粗動直進ステージに高精度ピエゾ駆動ステージを採用して顕微鏡本体部分を A4 紙サイズに小型化している。小型化によって振動特性が改善したのみならず、図 1 のように FZP の仮想光源点から検出器までをひとつの光学定盤上に配置することが可能になった。その結果、ビームライン光学系や床の大規模な補修を施すこと無く 30 nm のパターンが分解可能で、原理上 PF のどこのビームラインにでも容易に設置・撤収が可能な顕微鏡を実現している。試料位置のレーザー干渉計によるモニタリング信号と X 線検出のパルス信号入力、試料走査電圧出力は FPGA (field-programmable gate array) 回路により処理され、PC とは独立に高速な走査制御を実現している。

cSTXM は現在、PF の BL-13A で運用され、C K 端から Al K 端までの軟 X 線を用いて元素マッピングや官能基マッピング、局所吸収スペクトルなどが得られている。すでに有機薄膜太陽電池のドナー・アクセプター分子の混合状態 [4] や土壌粒子中の鉱物と有機物の相互作用 [5]、鉄酸化菌のバイオリッチング機構、エアロゾル中の化学反応等の解明・観察に用いられているほか、円偏光を用いた希土類磁石の磁区構造観察 [6] への応用が予定されており、「サステナブル科学」をキーワードとして幅広い応用研究を行っている。講演では装置の詳細とこれら応用研究を紹介し、産業利用への期待について述べる。

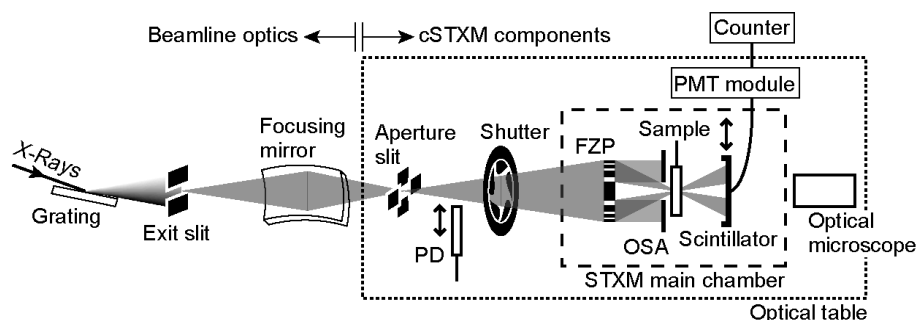


図 1: cSTXM 光学系の模式図。

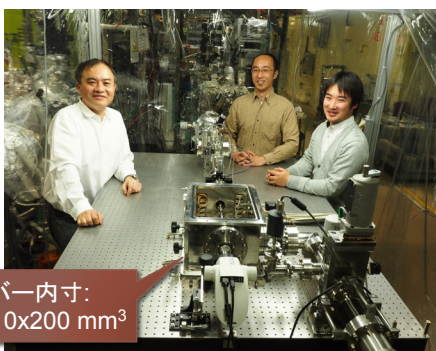
- [1] A. L. D. Kilcoyne *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **10**, 125 (2003).
- [2] T. Ohgashi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **463**, 012006 (2013).
- [3] Y. Takeichi *et al.*, *Chem. Lett.* **43**, 373 (2014).
- [4] Y. Moritomo *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7**, 052302 (2014).
- [5] H. Suga *et al.*, *Chem. Lett.* **43**, 1128 (2014).
- [6] K. Ono *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 2672 (2011).

cSTXMのデザイン (1)

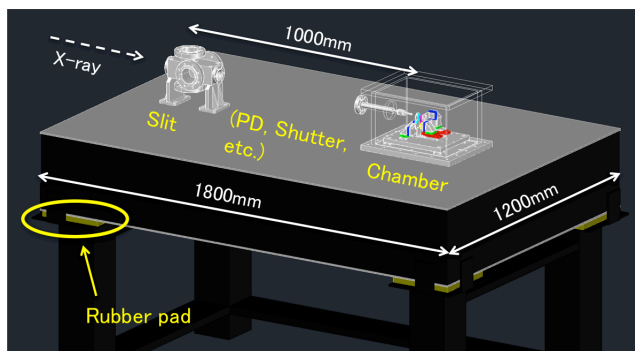
【目標】顕微分光に必ずしも適さない床・ビームを使って、nm分解能を実現するSTXMメインチャンバーをコンパクトに設計

- ・ ビームライン集光点に四象限スリットを置いてFZP仮想光源点とする
- ・ FZP仮想光源点から検出器までを1枚の光学定盤に配置
- ・ 定盤をゴム除振

➡ 光源点の振動の影響を低減し、STXMコンポーネントの相対振動を抑制

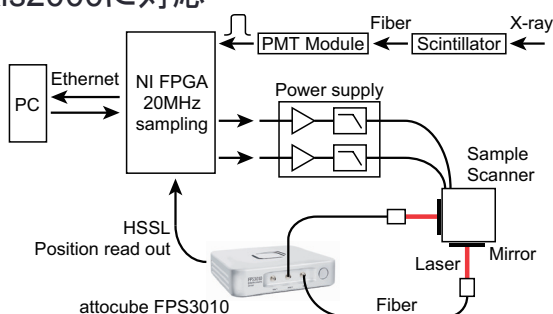
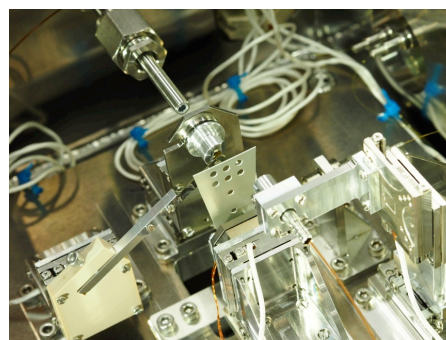


チャンバー内寸:
220x310x200 mm³

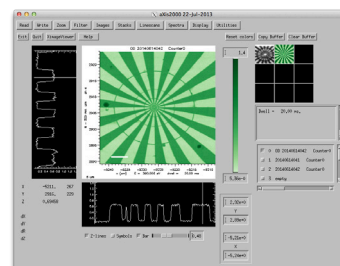


cSTXMのデザイン (2)

- ・ 各種粗動ステージにモーターを廃し、すべてをピエゾ駆動ステージに:
コンパクト・軽量かつ高精度・高安定
A4紙サイズの超コンパクトなステージ構成
- ・ FPGAデバイスで制御、PCとは独立に動作
- ・ 出力データはSTXM解析ソフトウェア aXis2000に対応



Inami, J. Phys.:Conf. Ser. (2014).

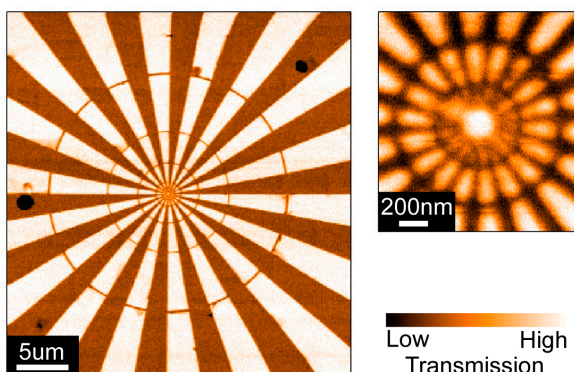


Hitchcock, aXis2000

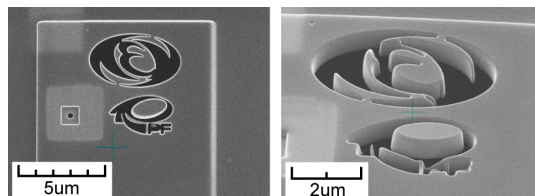
cSTXMの性能

- FZP $D = 150 \text{ } \mu\text{m}$, $\Delta r = 30 \text{ nm}$
 $f = 1.0 \text{ mm}@280 \text{ eV}$
 $f = 1.4 \text{ mm}@390 \text{ eV}$
- 試料位置で $\sim 10^7 \text{ phots/s}$ の光量
- 仮想光源点スリット開口 $30 \times 30 \mu\text{m}$

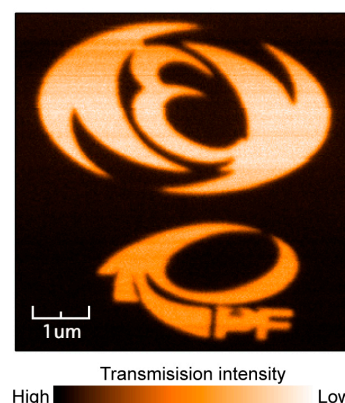
HSQで製作したSiemens star @390 eV



CデポとFIB加工で製作したロゴマーク
FIB-SIM像



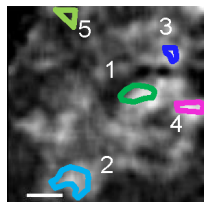
STXM像
@300 eV
300x300pts
1 h 10 min



応用研究1: 土壌有機物と鉱物粒子の相互作用

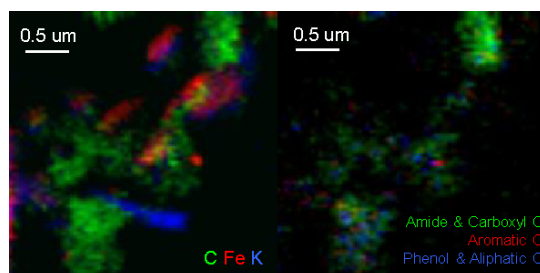
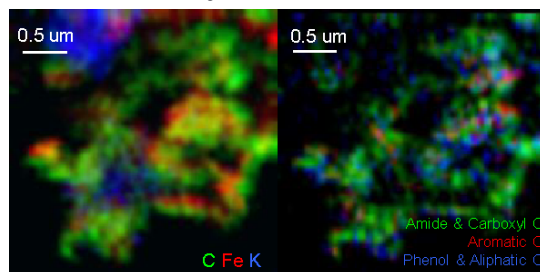
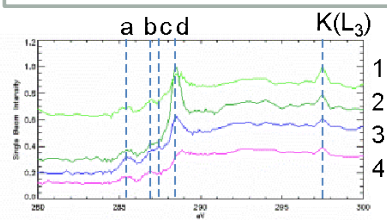
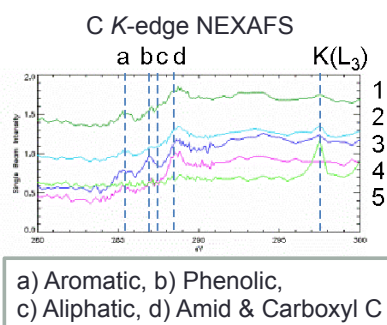
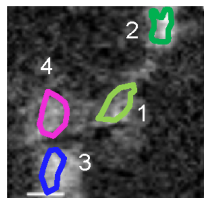
- 層状ケイ酸塩鉱物主体の土壌 (TKB) と、非晶質鉱物主体の土壌 (MGL) では、Cおよびその官能基組成の空間分布に違いがある
- MGLでは有機物と無機物が分離し、Amide & Carboxyl Cが局在している

TKB



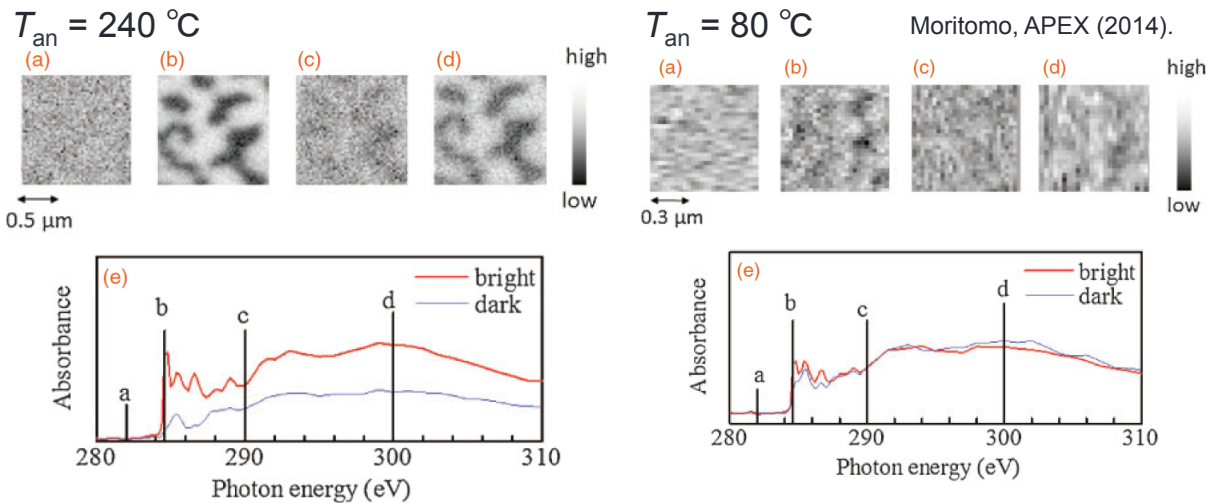
OD @300 eV

MGL



応用研究2: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

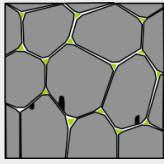
- STXM image stack測定 (Image 50x50 pts, 280–310 eV by 55 pts, 1.5 h)
- AFMで比較的平坦に見えた240°Cの方が、fullereneのピークでコントラストがはっきり見える
- アニール温度でドメインサイズは大きくは変わらない



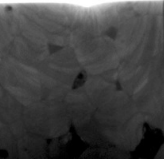
Moritomo, APEX (2014).


応用研究3 (@PoLux, SLS): 希土類磁石の磁区構造と保磁力メカニズム

焼結磁石 Ono, IEEE Trans. Magn. (2011).



TEM

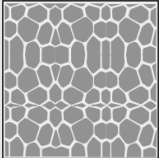




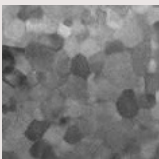
$5\text{ }\mu\text{m}$

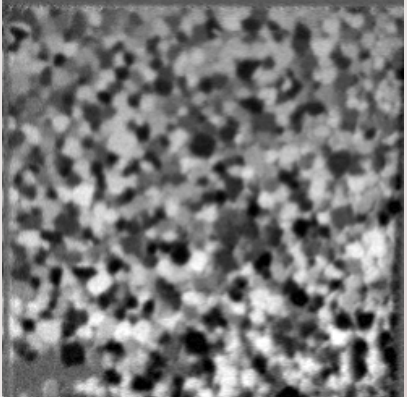
粒径: 数 μm
 粒内部に迷路磁区
 薄片化するとほぼ保磁力消失
 磁化反転: 磁壁移動

熱間加工磁石



TEM





$1\text{ }\mu\text{m}$

粒径: 数百nm
 単磁区粒
 薄片化しても一定の保磁力をもつ
 磁化反転: 粒ごとの反転

X線 Pixel センサ用の FD-SOI プロセス開発 Development of FD-SOI Technology for X-Ray Pixel Detectors

沖原 将生¹、長友 良樹¹、葛西 大樹²、三浦 規之²、栗山 尚也²、工藤 統吾³、
初井 宇記³、三好敏喜⁴、倉知 郁生⁴、新井 康夫⁴
¹ラピスセミコンダクタ(株)、²ラピスセミコンダクタ宮城(株)、³理化学研究所、
⁴高エネルギー加速器研究機構

X線ピクセルセンサ用に 0.2 μm 完全空乏型 (FD) SOI 技術の開発を行っている。FD-SOI 技術は通常のパルク基板で製造された LSI に比較して、低電圧動作や低消費電力化が可能となる。さらに、トランジスタが薄い SOI 層で形成されていること、素子が完全に絶縁分離されていることから、シングルイベントアップセット (SEU) のような放射線耐性に強いという特徴を有している。センサ部を支持シリコン基板中に形成し、信号処理用の電子回路部を SOI 層に形成することで、ピクセルサイズの小さい、モノリシックな X線センサの開発が可能となる。

X線センサの性能向上のため、8 インチ FZ シリコン基板を用いた高比抵抗 SOI 基板を用いたプロセス技術の開発を行った。これにより、500 μm のシリコン基板を 120V 程度の低い電圧で完全空乏化させることが可能となった。また、シリコン基板を完全空乏化した際にウェハ裏面から発生するリーク電流を低減するため、最適な裏面処理技術の開発を併せて実施した。さらに、大面積のセンサを作成するため、ステッチング露光技術を用いることで、縦 30mm、横 66mm という大きなサイズのセンサチップの開発に成功した。また、センサ部と電子回路部のクロストークやの放射線照射ダメージによるトータルイオナイズドドーズ (TID) 耐性の改善のため、埋め込みウェル構造セルやダブル SOI 基板でのセンサの開発を行った。

これらの FD-SOI 技術を用いることで、KEK と共同で積分型や計数型の X線及び高エネルギー粒子線検出用センサチップを作成した。また、理研と共同で SOI photon imaging array sensor (SOPHIAS) 大面積センサの開発を行った。本発表ではこれらのセンサチップで得られた結果も簡単に紹介する。

X線Pixelセンサー用のFD-SOIプロセス開発

沖原 将生¹、長友 良樹¹、葛西 大樹²、三浦 規之²、栗山 尚也²、
 工藤 統吾³、初井 宇記³、三好 敏喜⁴、倉知 郁生⁴、新井 康夫⁴

¹ラピスセミコンダクタ (株)、²ラピスセミコンダクタ宮城 (株)、
³理化学研究所、⁴高エネルギー加速器研究機構



SOI X線 Pixelセンサーの概要

1

センサー(支持基板)と回路(SOI)を
 直接配線で接続出来る。

- ピクセルサイズが小さくできる
- 電極容量が小さく、少ない電荷で大きなS/Nが得られる
- 複雑な信号処理回路を各ピクセルに持たせられる。

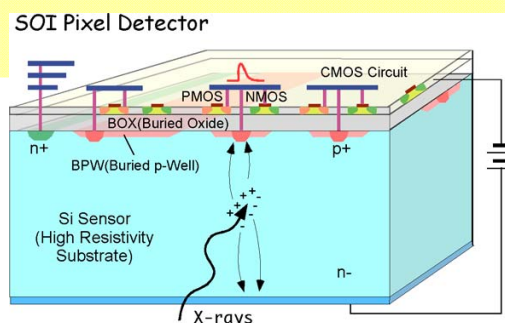
SOI層に形成したそれぞれの素子が
 独立分離している。

- 高SET・SEU耐性が期待できる。ラッチアップがない。
- 高温/低温動作が可能。

産業界の標準プロセスを基本に開発
 している。

- 低コスト高歩留まりが期待できる。

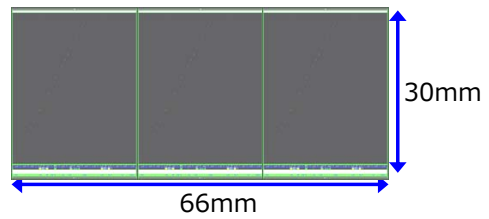
FD-SOI CMOS 技術によって、高性能/高機能な
 X線 Pixel センサー を製造することが可能。



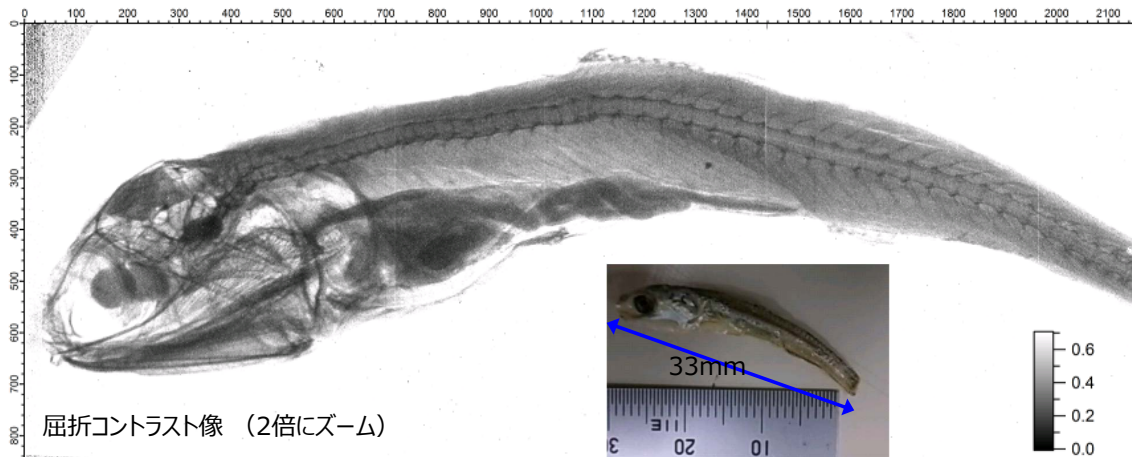
SOPHIASでのX線撮影結果

「SOPHIASの概要」

- Chip Size: 30mmx66mm
- Pixel Size: 30x30um²(719x891x3個)
- 支持基板: n型FZ , BG厚: 500um



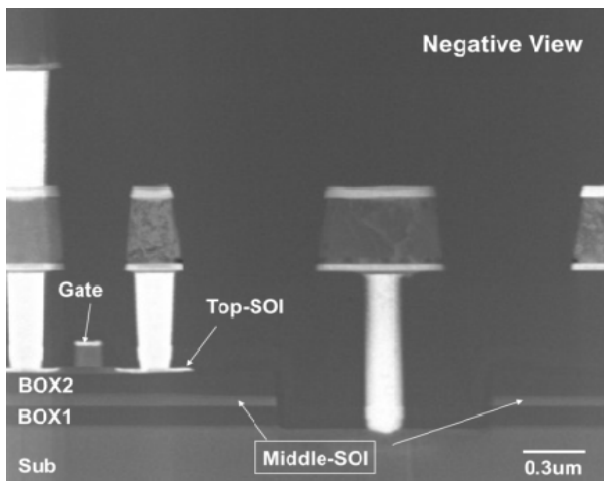
- ## 「測定条件」
- VHV: 190V, 10frame分を平均化, -20度冷却(水冷ペルチエ)
 - X-ray(Cu target): 40kV, 800uA (裏面照射)



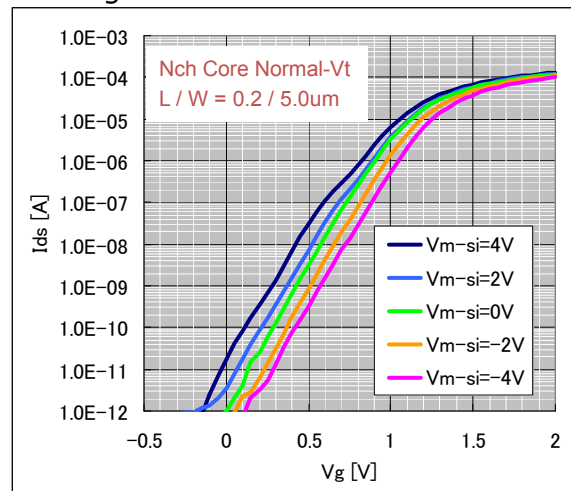
トランジスタ動作安定性向上 ~Double-SOI構造の特徴~

Single-SOIにMiddle-Si/BOXのペアを追加したDouble-SOIプロセスを開発。
Middle-Siへバイアスを印可することでトランジスタVtのコントロールが可能。
放射線ダメージによるトランジスタ特性変動の補正効果が期待される。

• Double-SOI の断面STEM像



• IdVgカーブのMiddle-Siバイアス依存



- SOI X線 Pixelセンサー実用化に向けて、いくつかのプロセス改良を実施した。
- FZ-SOI基板の採用、プロセスの構築により、比較的低電圧での支持基板全空乏化が可能となった。
- BPW / BNW / Double-SOI 等の新規構造を採用することで、寄生チャネルや放射線ダメージによるトランジスタ特性の変動を抑制した。
- ステッチング露光技術を適用することで、大面積チップの製造に成功した。
- 上記の技術を用いたSOI-X線Pixelセンサーにより高鮮明なX線画像の取得に成功した。
- 今後の課題としては、支持基板リーク電流や、大面積チップ製造時の歩留り問題などが考えられる。

Sensor Specification (Tentative)

INTPIX5 (Designed by KEK)	
Pixel Size	12um x 12um
No. of Pixels	896 x 1408 (~1.26Mpix)
Chip Size	12.2mm x 18.4mm
Modulation Transfer Function	78% @20lp/mm
Signal to Noise (Dynamic Range)	70ke- or 460ke- / 50e-rms (62.9dB or 79.3dB)
Detection Efficiency	70% @15keV
Frame Rate	5fps (60fps@parallel RO)
SOPHIAS (Designed by RIKEN)	
Pixel Size	30um x 30um
No. of Pixels	2,157 x 891 (~1.92Mpix)
Chip Size	64.8mm x 30mm
Modulation Transfer Function	>20lp/mm
Signal to Noise (Dynamic Range)	7Me- / 150e-rms (93.3dB)
Detection Efficiency	100% @6keV
Frame Rate	120fps

工業的に製造したガスハイドレートペレットへの放射光測定の実用 Internal Texture of NGH Pellet Measured by Means of Synchrotron Radiation

三町 博子¹、米山 明男²、竹谷 敏³、兵藤 一行⁴

¹三井造船(株)、²(株)日立製作所中央研究所、³産業技術総合研究所、

⁴高エネルギー加速器研究機構

ガスハイドレートは水分子が形成する籠構造の中にガス分子が包接された包接水和物である。自身の体積の約 170 倍ものガス（標準状態）を包接できることから、ガスの貯蔵・輸送媒体としての利用が期待されている。ガスハイドレートは一般に低温高圧の条件下で安定に存在するが、自己保存効果と呼ばれる現象によって大気圧下、 -20°C 程度でも分解が抑制され、温和な条件下でガスを貯蔵することができる。自己保存効果の発現機構については現在も研究が進められているところであるが、ガスハイドレートの分解で生じた水が氷膜となって自身を覆うことで分解が抑制されると考えられている。氷膜の評価は自己保存現象の理解ひいてはガス貯蔵性能の向上を検討する上で重要であるが、ガスハイドレートと氷は密度が近いために吸収型の X 線 CT や MRI では識別が困難であった。

BL-14C では放射光を利用した位相差 X 線イメージング（Phase Contrast X-ray Imaging、以下 PCXI）に低温セルを組み合わせることで、ガスハイドレートと氷を識別して可視化する技術を確立している。今回は、天然ガスの貯蔵媒体としての利用を目的として工業的に製造した天然ガスハイドレート（Natural Gas Hydrate、以下 NGH）ペレットの表面及び内部の氷分布の測定に PCXI を利用し、複数の NGH ペレットを一定の条件下で測定することに成功した。その結果 NGH ペレットの表面には氷膜が存在し、内部には NGH が緻密に存在していることが確認された。これらの結果は NGH ペレットの品質を担保し、製造プロセスの妥当性を裏付けるものである。



図1 大気圧下、 -20°C の NGH ペレット

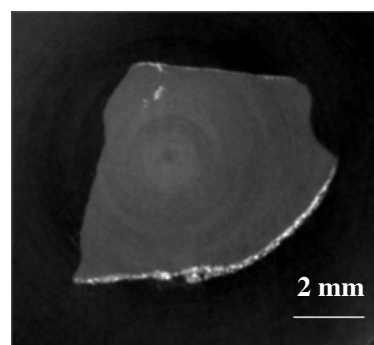


図2 NGH ペレット片の断層像

ガスハイドレートとは

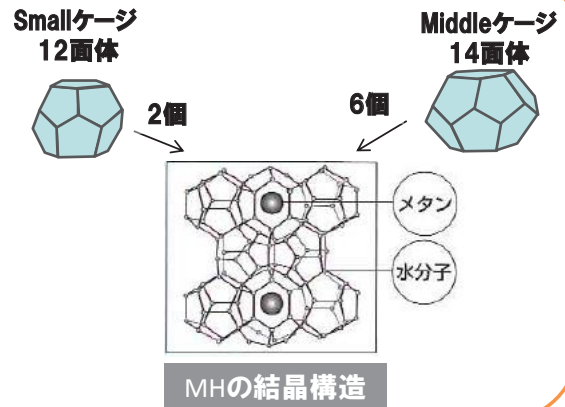
ガスハイドレート : ガス分子が水分子でできた籠の中に取り込まれた固体物質。

メタン(ガス)ハイドレート: 取り込まれたガスがメタンであるハイドレート。
(Methane Hydrate) MHと略されることもある。

天然ガスハイドレート : 取り込まれたガスがメタン、エタン、プロパン等の天然ガス
(Natural Gas Hydrate) 組成のハイドレート。
NGHと略されることもある。

ハイドレートの特性

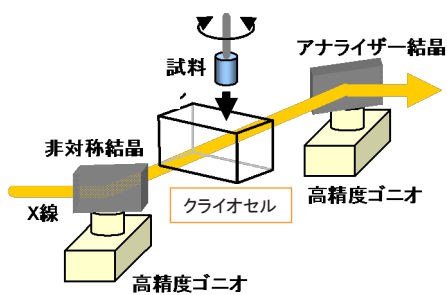
- 体積の約170倍のガスを包蔵
- 一般的に低温・高圧条件で生成
(たとえばMHの場合、-30 °C、1 MPa)
- 自己保存効果によって、-20 °C、大気圧下でも準安定に存在
(自己保存効果は後ほど説明)



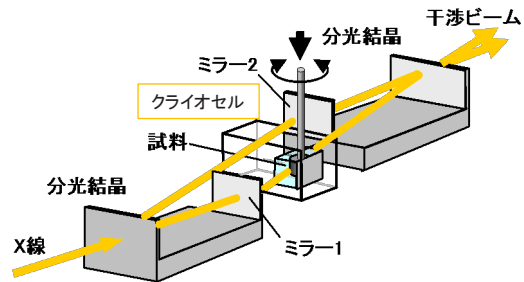
PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

位相差X線イメージング装置構成

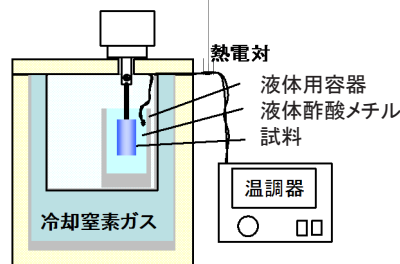
利用した2つのイメージング手法



屈折法
氷膜の分布の把握を主として利用



干渉法
試料内部の僅かな密度差を把握する際に利用

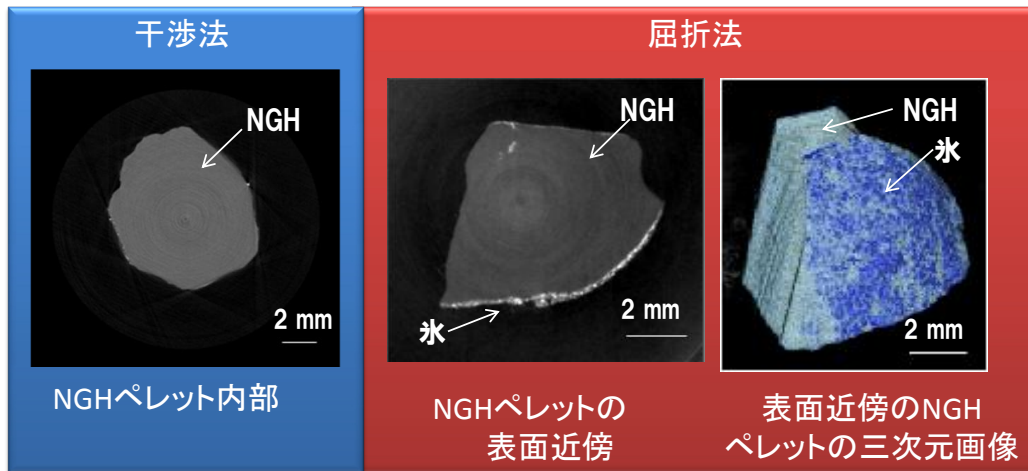


クライオセル概観



PF研究会「放射光イメージングを用いた産業利用の現状と将来展望」

NGHペレットの氷分布



- 一定条件にて複数の試料測定を実施することに成功
- ペレット内部には氷や空隙は無く、NGHが緻密に存在
- ペレット表面に沿って氷が存在

これまでの氷膜と自己保存効果の知見に矛盾の無い結果が得られた。



放射光イメージングによるリチウムイオン電池 反応挙動のオペランド計測

○高松大郊¹, 米山明男², 平野辰巳¹

(株) 日立製作所 日立研究所¹, 中央研究所²

リチウムイオン二次電池 (LIBs) のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化のためには、電池内で起こっている反応を十分理解して対策を立てる必要があるが、電池反応の不均一性・動的挙動の詳細は未解明なことが多い。我々は、これまでに二次元イメージング X 線吸収分光法 (2D-XAS) による充放電中の電極内反応のその場可視化から、合剤電極内で生じる反応分布を報告している^{1,2)}。また、X 線回折法 (XRD) と XAS の相補計測である時分割 XRD/XAS 法により、充放電中の活物質粒子レベルの反応の動的挙動を報告している³⁾。このような放射光 X 線によるその場計測技術の確立により、LIB の合材電極内における反応不均一性や動的挙動に関しては、その詳細が明らかになってきた。一方、充放電中の電解液内では、リチウムイオンを始めとした各種イオンの濃度勾配が生じていることが予想される。しかし、電解液は、①軽元素のイオン種からなるため吸収法による検出が困難、②溶液は周期構造を有さないため回折法による評価が困難であるため、従来の LIB その場計測法が適用できない。そのため、充放電中の電解液内のイオン分布の動的挙動をその場可視化できる計測法が確立されておらず、その詳細は未解明である。

X 線に対する物質の複素屈折率 n は、 $n = 1 - \delta + i\beta$ で表わされる。 δ : 原子散乱因子の実数部 (位相を表す量)、 β : 原子散乱因子の虚数部 (吸収を表す量) で、 $\delta \cdot \beta$ とも密度に比例する。X 線イメージング法で広く用いられている吸収コントラスト法では、試料による X 線の減衰を画像化 (β を利用) している。一方、位相コントラスト法では、試料による X 線の位相シフトを画像化 (δ を利用) する。軽元素領域では、 $\delta \gg \beta$ であるため⁴⁾、吸収コントラスト法では困難な電解液内の軽元素イオンの濃度変化 (イオン分布) も、位相コントラスト法なら検出できる可能性がある。日立では、これまでに位相コントラスト X 線イメージング法の高感度計測の技術開発を進めてきた⁵⁾。本研究では、位相コントラスト X 線イメージング法を LIB に適用することで、充放電中の電解液内のイオン種の動的挙動のその場計測を試みた。

正極にオリビン LiFePO_4 を活物質とした合剤電極、負極にリチウム金属、 LiClO_4 をカーボネート系溶媒に溶解させた有機電解液からなる密閉式 LIB セルを作製した。作製したセルの電池動作環境下での *in operando* 位相コントラスト X 線イメージング測定は、PF BL14C で行った。入射 X 線エネルギーは 35 keV、検出器には CCD カメラ (VHR) を用いた。定電流充電・放電中における正極/電解液/負極断面の X 線干渉像を透過法にて連続取得した。取得した干渉像は、縞走査法を用いた解析により、位相像 (位相シフト像) に変換した。

その結果、対向した正負極間の電解液内における干渉像が、充放電により可逆的に変化したことから、充放電に伴う電解液内のイオン種の密度変化を捉えていることが示唆された。位相像から、充放電によるドラスティックな位相シフトが観測された。これは、充放電中はイオン分布が偏ることを示唆しており、電解液内の動的挙動のその場可視化に成功したといえる。

講演では、リチウムイオン電池研究に位相コントラスト X 線イメージング法が有力なツールになりうることを、具体的な実験結果とともに紹介する。

- 1) 高松大郊他、電気化学会第 81 回大会、3Q17 (2014).
- 2) 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集 part2、vol.3、p39 (2013).
- 3) D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- 4) A. Momose, *JJAP*, **44**, 6355 (2005).
- 5) A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A 523**, 217 (2004).

放射光イメージングによるリチウムイオン電池 反応挙動のオペランド計測

○高松大郊¹，米山明男²，平野辰巳¹

(株)日立製作所 日立研究所¹，中央研究所²

1. 緒言

リチウムイオン二次電池 (LIBs) は、携帯電話・ノートパソコン等のポータブル機器の電源や自動車のスターターとして幅広く使われている。近年になって、ハイブリッド自動車や電気自動車、自然エネルギー貯蔵などの新たな用途が期待されており、エネルギー環境問題の解決に必要なキーデバイスである。そのためには、LIB のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化が課題であり、電池内で起こる反応を十分理解して、改善策を練る必要がある。LIB は、正極から負極 (あるいは負極から正極) の電極間を、有機電解液を介してリチウムイオンが移動することで電極反応が進行する。電池内部では、ナノオーダーの電極活物質/電解液界面におけるリチウムイオンの溶媒和・脱溶媒和と電荷移動、サブマイクロオーダーの一次粒子で構成される活物質粒子バルクへのリチウムイオンの挿入・脱離反応、サブミリオーダーの厚さでシート状に形成される活物質粒子・導電助材・バインダー (結着剤) からなる合剤電極における反応分布といったように、様々な空間的な階層構造が存在する (図 1 参照)。さらに時間スケールにおいても、ミリ秒程度で生じるイオン移動や界面層生成と、年レベルで進行する副次反応に起因する劣化過程といった時間的な階層構造が存在する。これらの空間的・時間的な階層構造が複雑に関連した反応過程が、電池の耐久性・出力特性・安定性等の特性に大きな影響を及ぼす。しかし、電池は密封されており、内部の可視化が容易でないため、この電池反応の階層構造が電池特性に与える影響は明らかにされていない。これらを解明するためには、電池の反応が起こる“その場”観察が可能な新しい解析技術の確立が必要である。

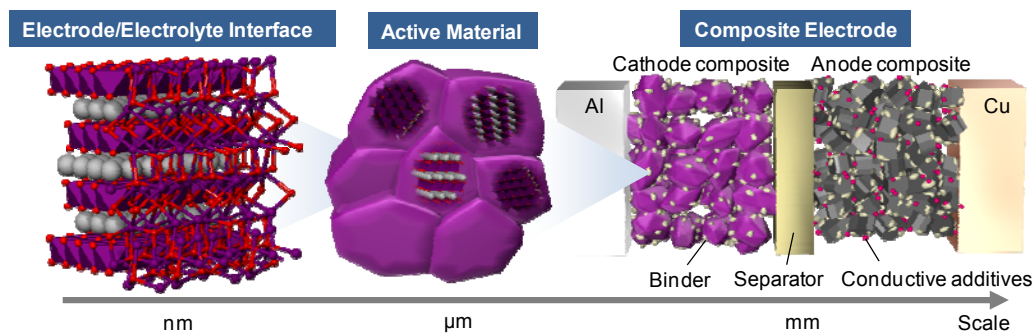


図 1. LIB の階層構造の模式図。(右) 正極/セパレーター/負極からなるサブミリオーダーの合剤電極シート、(中央) サブマイクロオーダーの活物質粒子、(左) ナノオーダーの電極活物質/電解液界面。

従来、LIB の研究開発は、正極・負極に用いる活物質において、新規あるいは既存材料を効果的に選択することで電池特性を改善することに注力されてきた。これは、電極に用いる活物質材料のバルク特性が、エネルギー密度・電池容量を規定するためである。すなわち、これまでの電池反応は、バルク・静的挙動を中心に研究されてきたといえる。一方、車載用途では、安全性の確保とともに出力特性 (高速充放電特性) の向上が必要不可欠であるにも関わらず、①活物質粒子レベルでの反応挙動、②電極/電解液界面での挙動、③電極内での反応不均一性の把握、④電解液内でのイオンの動的挙動、といった電池反応における不均一性・動的な挙動に関しては、未解明な点が多い。

シンクロトロン放射光は、高強度かつ透過能が高い（大気中で測定ができる）、ビームの絞りや検出器の工夫によりミリ～ナノ程度までの空間分解能を実現できる、エネルギーが可変のため解析手法としてのバリエーションが広い、等の特徴から、密閉された LIB の非破壊その場評価に非常に有効である。我々は、①に関しては、X 線回折法（XRD）と X 線吸収分光法（XAS）の相補計測である時分割 XRD/XAS 法により、充放電中の活物質粒子レベルの反応の動的挙動を報告している¹⁾。②に関しては、全反射条件を薄膜モデル電極に適用した全反射蛍光 XAS 法により、電極/電解液ナノ界面の反応挙動を報告している²⁾⁴⁾。③に関しては、二次元イメージング XAS 法（2D-XAS）による充放電中の電極内反応のその場可視化から、合剤電極内で生じる反応分布を報告している⁵⁾⁶⁾。このような放射光 X 線によるその場計測技術の確立により、LIB の合剤電極内における反応不均一性や動的挙動に関しては、その詳細が少しずつ明らかになってきた。

一方、充放電中の電解液内では、リチウムイオンを始めとした各種イオンの濃度勾配が生じていることが予想される。しかし、電解液は、軽元素のイオン種からなるため吸収法による検出が困難、溶液は周期構造を有さないため回折法による評価が困難であるため、従来の LIB その場計測法が適用できない。そのため、充放電中の電解液内のイオン分布の動的挙動をその場可視化できる計測法が確立されておらず、④に関しては、その詳細が未解明であるのが現状である。一方、日立では、これまでに軽元素領域で高感度な位相コントラスト法を用いた X 線イメージング技術の開発を進めており、生体組織の観察や軽元素材料の解析に適用してきた⁷⁾。

本研究では、位相コントラスト X 線イメージング法を LIB に適用することで、充放電中の電解液内のイオン種の動的挙動のその場計測を試みた。

2. 実験

正極にオリビン LiFePO_4 を活物質とした合剤電極、負極にリチウム金属、 1M LiClO_4 をカーボネート系溶媒に溶解させた有機電解液からなる密閉式 LIB セルを作製した（図 2a 参照）。作製したセルの電池動作環境下での *in operando* 位相コントラスト X 線イメージング測定は、PF BL14C で行った。入射 X 線エネルギーは 35 keV 、検出器には CCD カメラ（VHR）を用いた。図 2b に、結晶分離型 X 線干涉計の模式図を示した⁷⁾。第一結晶の第 1 歯（スプリッター）に入射した X 線はラウエケースの X 線回折によって、2 本の X 線ビームに分割される。分割されたビームは第一結晶の第 2 歯、および第二結晶の第 1 歯で各々回折され、第二結晶の第 2 歯（アナライザー）に入射し、2 本の干渉 X 線ビームを形成する。分割された一方のビーム光路に試料（LIB セル）を設置すると、試料によって生じた位相シフトは、波の重ね合わせによって干渉 X 線の強度変化として現れる。この干渉 X 線の強度変化から、試料に由来する位相シフトを検出することができる。定電流充電・放電中における正極/電解液/負極断面の X 線干渉像（図 2a の赤点線枠領域）を透過法にて連続取得した。取得した干渉像は、縞走査法を用いた解析により、位相像（位相シフト像）に変換した。電気化学制御装置による LIB の充放電プログラムを干渉像の連続取得に同期させることで、充放電カーブと干渉像取得を対応させた。これにより、LIB の充放電中に経時変化していく電解液内の位相変化を、リアルタイムで取得することが可能になった。

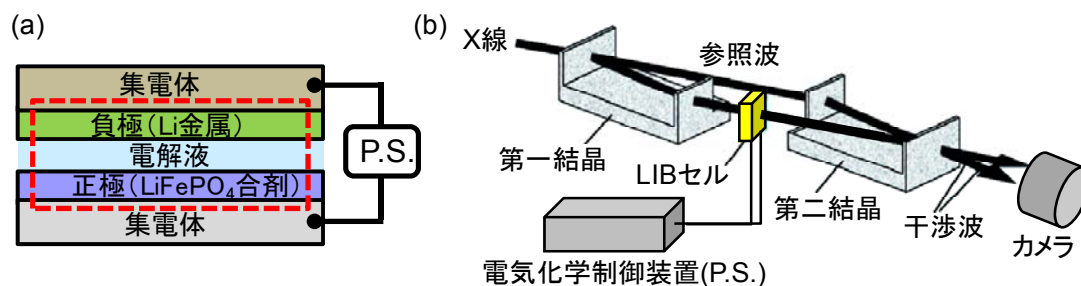


図 2. (a) 本研究に用いた LIB セルの概要図。赤点線枠内の領域：正極（ LiFePO_4 合剤電極）/有機電解液/負極（リチウム金属）断面の X 線干渉像を透過法で取得。(b) 本研究での位相コントラスト X 線イメージングシステムの概念図。

3. 結果と考察

X線に対する物質の複素屈折率 n は、 $n = 1 - \delta + i\beta$ で表わされる。 δ : 原子散乱因子の実数部 (位相を表す量)、 β : 原子散乱因子の虚数部 (吸収を表す量) で、 $\delta \cdot \beta$ も密度に比例する。X線イメージング法で広く用いられている吸収コントラスト法では、試料による X線の減衰 (試料の吸収率分布) を画像化 (β を利用) している。一方、位相コントラスト法では、試料による X線の位相シフトを画像化 (δ を利用) している。軽元素領域では、 $\delta \gg \beta$ であるため⁸⁾、吸収コントラスト法では困難な電解液内の軽元素イオンの濃度変化 (イオン分布) も、位相コントラスト法なら検出できる可能性がある。

図3に、対向した正極 (下側) と負極 (上側) の間の電解液内における干渉像を示す。図3(a)の開回路時の干渉縞の向きに対して、図3(b)の充電中の干渉縞の向きはドラスティックに変化する様子が観察された。充電後、再び開回路にすると、干渉像は元に戻ったことから、この干渉像の変化は可逆的であった。ここで、位相コントラスト X線イメージング法における干渉縞の変化は、X線光路上の試料内部で実効的な密度の変化が生じたことを意味している。本研究では、電解液内の干渉縞変化のみに注目しているため、正負極内での密度変化や体積膨張・収縮は議論しない。充放電に伴う電解液の密度変化として、(1) X線光路の奥行き方向での密度変化と、(2) X線光路に対して垂直方向での密度変化、のどちらかの可能性が挙げられる。充放電中にセルが膨らんだり縮んだりといった物理的変形がなかったこと、および開回路時には、常に同じ干渉縞が再現されたことから、(1) の可能性、すなわちセルの奥行き方向の位置変化や厚みムラの可能性は否定される。充放電中にのみ干渉縞が可逆性よく変化したことから、(2) の可能性、すなわち充放電に伴う電解液内のイオン種の濃度変化 (密度変化) を捉えている可能性が高いと考えられる。

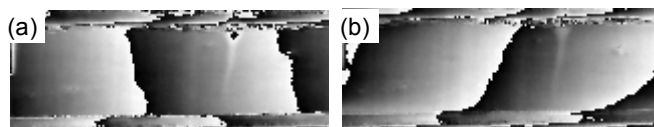


図3. 対向した正極 (上側) と負極 (下側) の間の電解液内における X線干渉像。
(a) 開回路時、(b) 充電中に取得。

図4に、開回路時および充電中の位相像における正負極間の位相シフトのラインプロファイルを示す。開回路時は、正負極間での位相シフトが観察されないが、充電中は、電解液内の正極側が正に、負極側が負に位相が変化した。位相シフトは、試料の厚み (L) と屈折率の実部 (δ) の積で表わされる。上述したように、本研究では L が一定なので、密度が高くなれば、位相シフトは正に変化する。このことから、開回路時は電解液内が一様なイオン分布であったものが、充電中は電解液内のイオン分布が正極側に偏ることが示唆された。

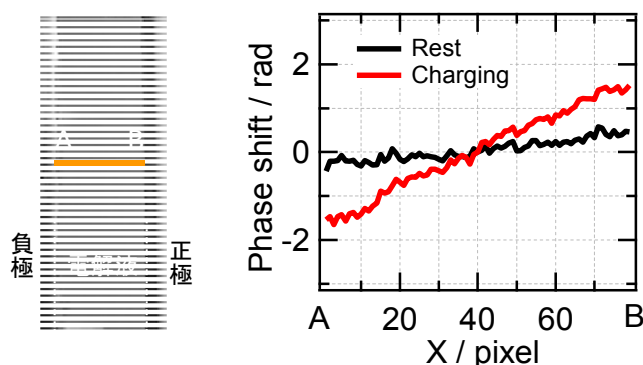


図4. 正負極断面の電解液内の代表的な位相像と、オレンジ線のラインプロファイル (A~B) における位相シフト量。黒線は開回路時、赤線は充電中の結果をそれぞれ表わす。

以上から、位相コントラスト X 線イメージング法により、LIB の電解液内のイオン分布の動的挙動のその場可視化計測に成功したといえる。

4. 結言

本講演では、これまでブラックボックスであった充放電中の電解液内のイオン種の動的挙動のその場計測技術の確立を目指し、位相コントラスト X 線イメージング法のリチウムイオン電池評価への適用を検討した。その結果、充放電中という非平衡状態では、電解液内のイオン濃度分布に偏りが生じている様子を、初めて可視化することに成功した。電解液特性の動的変化（濃度分布）の詳細を把握し改善することは、電池の出力特性、容量特性、寿命特性の向上に大きな意味を持つ。本講演で紹介したように、位相コントラスト X 線イメージング法が、これまで適用されていなかった蓄電池研究分野においても有力なツールになることが分かった。X 線イメージング法のさらなる発展と新たな産業利用への適用を期待する。

5. 参考文献

- 1) D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- 2) D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11597 (2012).
- 3) D. Takamatsu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3054 (2013).
- 4) 高松大郊他、日立評論、2013 年 6-7 月号(R&D 特別号)、p52-50.
- 5) 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集 part2、vol.3、p39 (2013).
- 6) 高松大郊他、電気化学会第 81 回大会、3Q17 (2014).
- 7) A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A 523**, 217 (2004).
- 8) A. Momose, *JJAP*, **44**, 6355 (2005).

高エネルギーX線を用いた工業材料の非破壊三次元観察 Three-dimensional observation of industrial materials using high-energy X-rays

米山明男、馬場理香、兵藤一行¹

(株) 日立製作所中央研究所, ¹高エネルギー加速器研究機構

放射光は管球を線源とする従来のX線に比べて、単色性が高く、平行光であり、かつ強度が極めて強いという大きな特徴を持つ。このため、放射光を用いたイメージングでは、ビームハードニング（サンプルを透過する際に生じるX線のエネルギーシフト）の考慮が不要な理想的な撮像が可能で、短い測定時間で高精細な画像を取得することができる。また、透過能のより優れた高いエネルギーのX線も利用でき、金属等の重元素を含んだ工業材料でも非破壊で観察することができる。さらに、サンプルによって生じた位相の変化を利用した位相コントラストX線イメージングも可能で、極僅かな密度差でも可視化することができる。

本発表では、高いエネルギーのX線を用いた吸収コントラスト型X線CTによる金属ワイヤーの三次元観察に加え、単結晶によるX線回折を利用して位相シフトを検出・可視化する屈折コントラスト法により、電線ケーブル（図1）やエスカレータのハンドレール等の各種工業材料を観察した結果を紹介する[1]。また、産業利用における放射光イメージングの特徴と有用性につ

いてまとめ、今後必要と考えられる放射光の性能、ビームライン、及び施設利用の仕組み等についての提案を行う。

[1] A. Yoneyama, et al.,
AIP Conf. Proc. 1234,
477 (2010)

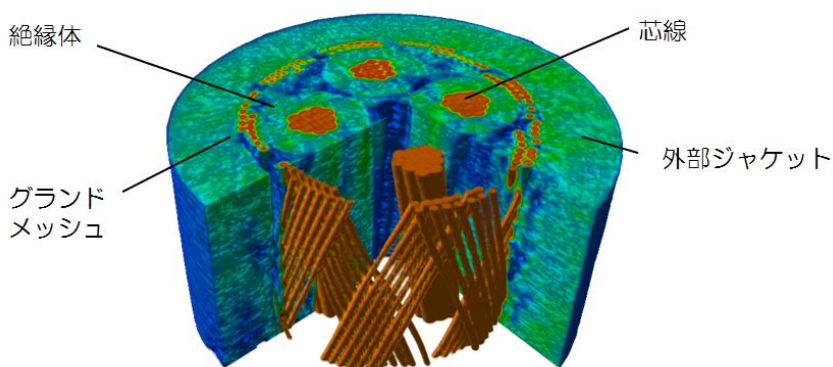
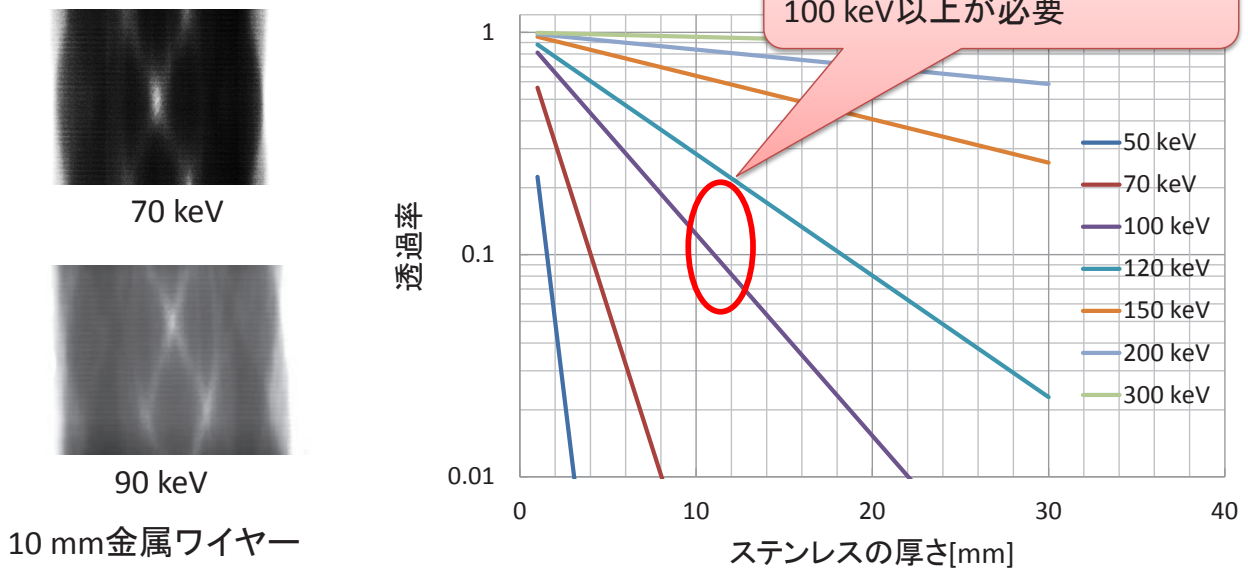


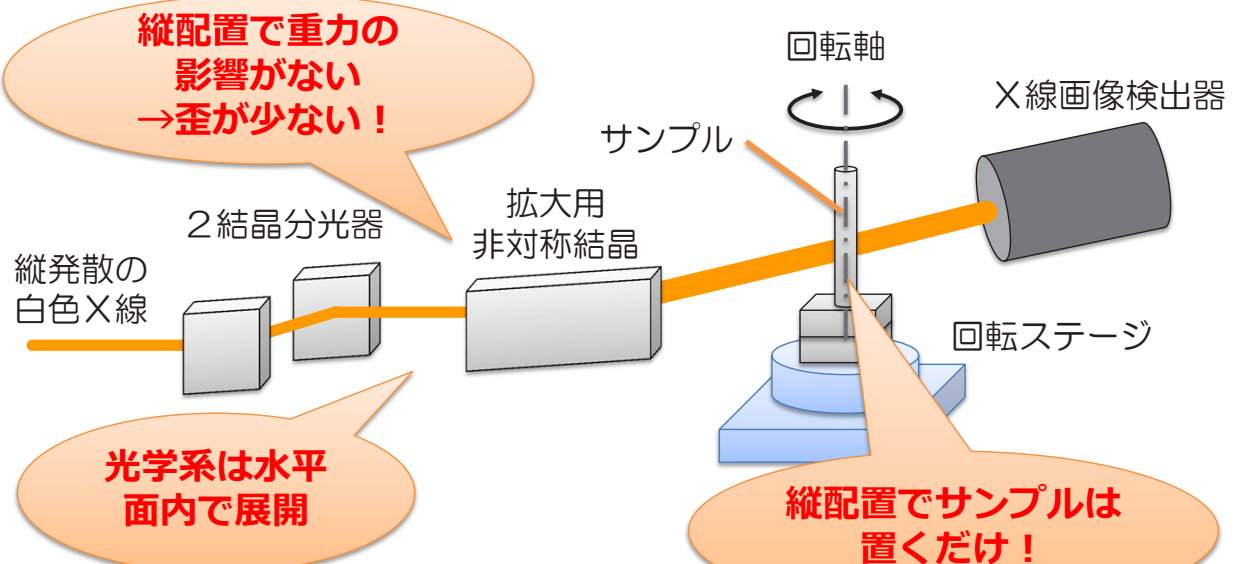
図1 4芯ケーブルの3次元像

X線の透過率とエネルギー



金属を主成分とする材料の観察には
高いエネルギーの**単色**X線が必要

高エネルギー単色X線を用いた撮像 (BL 14 Cの**特徴**)



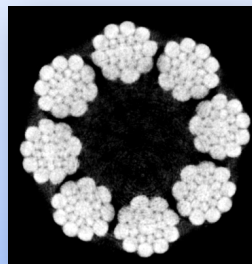
ビームライン	BL14C(垂直ウィグラー)
エネルギー	7~90 keV
ビーム発散方向	縦方向
観察視野	横30~50 mm, 縦70 mm

金属ワイヤーの観察結果



測定条件

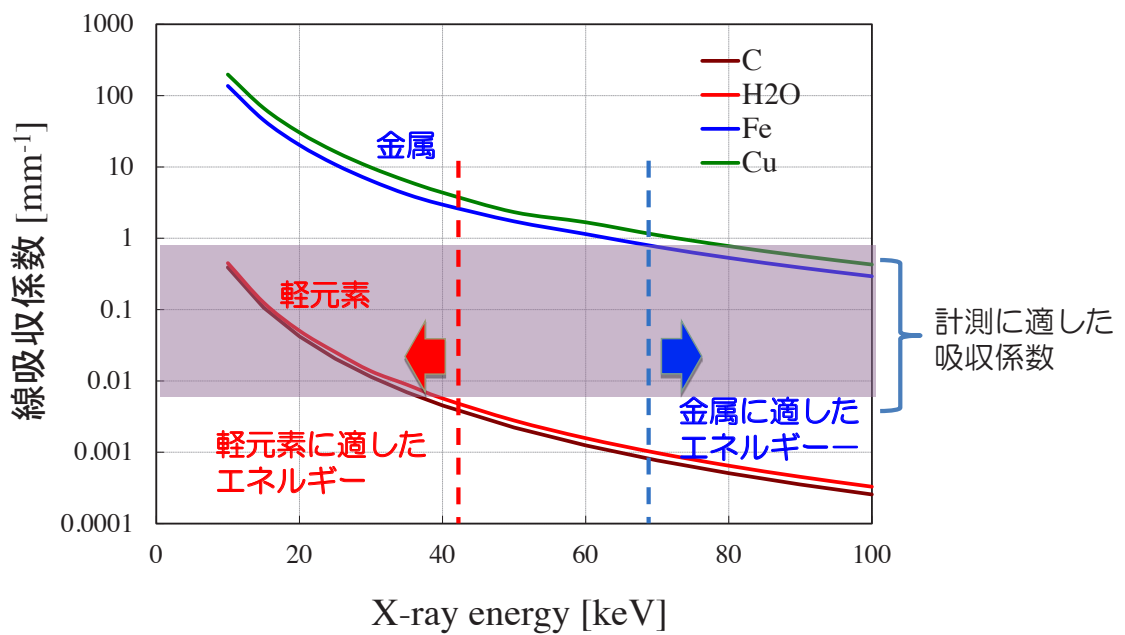
エネルギー	80 keV
露光時間	10 秒/投影像
投影数	180投影/180度 (1度/投影)
測定時間	1時間



単色X線のため、
アーチファクトの
ない画像！

金属ワイヤー(直径12 mm)の
三次元像

複合材料（軽元素＋金属）の観察

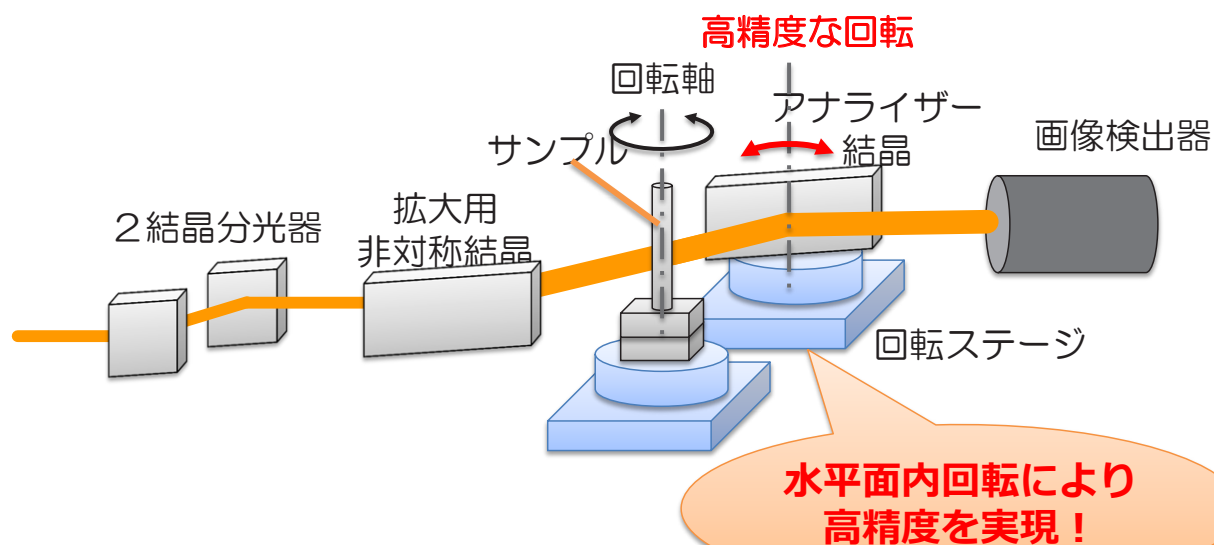


軽元素と金属では測定に適したエネルギーが大きく異なる



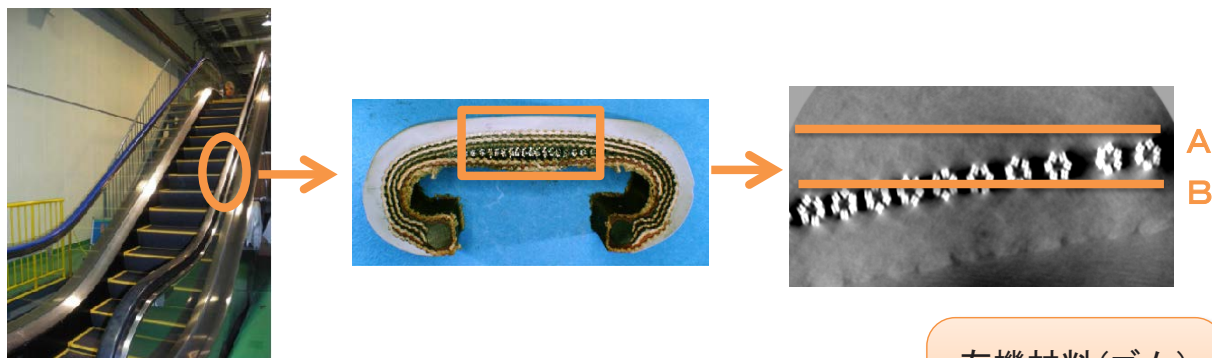
従来の吸収法では複合材料の観察は難しい→**位相の利用**

屈折（位相）コントラスト法を用いた撮像システム （BL14Cの**特徴Ⅱ**）



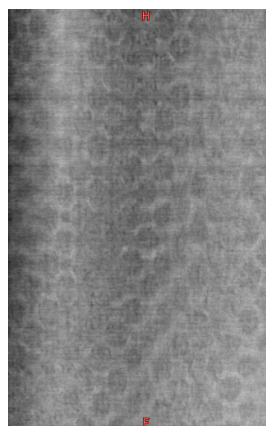
エネルギー	15～90 keV
観察視野	横30～50 mm, 縦40 mm
アナライザー 回転精度	1/100秒 (50 nrad) 以下

エスカレータハンドレールの観察結果



測定条件

エネルギー	70 keV
露光時間	1秒×21点スキャン
投影数	250投影/180度
測定時間	～3時間



有機材料(ゴム)
と金属を同時に
可視化！

参加者リスト(敬称略・あいうえお順)

NO.	氏名(漢字)	所属
1	浅利桂一	神津精機株式会社
2	足立 伸一	KEK-PF
3	天野政樹	株式会社本田技術研究所 四輪R&Dセンター
4	植松 弘之	ツジ電子(株)
5	尾角英毅	川崎重工業株式会社技術研究所環境システム研究部
6	沖原 将生	ラピスセミコンダクタ(株)生産本部デバイス開発部センサー
7	尾崎 伸司	日産アーク デバイス機能解析部
8	小野 寛太	KEK-PF
9	岸本 俊二	KEK-PF
10	君島堅一	高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
11	木村 正雄	KEK-PF
12	蔵重 和央	日立化成株式会社 筑波総合研究所
13	小島正道	神津精機株式会社
14	呉彦霖	総合研究大学院大学
15	古室 昌徳	KEK-PF
16	榊 篤史	日亜化学工業株式会社
17	桜井健次	物質・材料研究機構
18	篠原 武尚	日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター
19	高橋由美子	KEK PF
20	高松 大郊	(株)日立製作所 日立研究所
21	武市泰男	KEK-PF
22	竹谷 敏	産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門
23	翼 修平	川崎重工業(株) 技術研究所 環境システム研究部
24	辻 信行	ツジ電子株式会社
25	手塚泰久	弘前大学大学院理工学研究科
26	西原 克浩	新日鐵住金(株) 技術開発本部 先端技術研究所
27	丹羽尉博	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
28	野村 昌治	KEK
29	馬場 理香	日立製作所中央研究所
30	久田 明子	日立製作所中央研究所
31	兵藤 一行	KEK-PF
32	平野 馨一	KEK-PF
33	本田 孝志	高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
34	松下昌之助	筑波技術大学保健科学部
35	三町博子	三井造船株式会社技術開発本部
36	村上洋一	KEK物構研
37	山下良樹	高エネルギー加速器研究機構
38	山本 博之	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター
39	横瀬吉邦	ツジ電子株式会社開発部
40	米山明男	(株)日立製作所中央研究所

