



第14回 九州シンクロトロン光研究センター

研究成果報告会実施報告書

—特集:シンクロトロン光を利用した地方における製品開発と技術確立へ—

日時:2020年10月21日(水) 10:00~17:00

会場:ホテルマリターレ創世 佐賀

(佐賀県佐賀市神野東 2-5-15)

[主催] 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター
[後援] 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター
九州大学シンクロトロン光利用研究センター
住友電気工業株式会社 解析技術研究センター
佐賀県
[協賛] 光ビームプラットフォーム
日本放射光学会
SPring-8利用推進協議会

はじめに

公益財団法人佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトロン光研究センター
所長　妹尾　与志木

今回の第14回研究成果報告会はコロナ禍での開催となりましたが、皆様のご協力により無事終了することができました。当日は、株式会社SUMCOの栗田一成様ほか8名の皆様に大変貴重なご講演をいただき、概ね例年と変わらない91名のご参加がありました。厚く御礼申し上げます。

九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）は、2020年の今年は2006年2月の開設から15年目を迎えており、これまでに放射光を利用した様々な研究成果を蓄積することができました。当センターのホームページに利用報告を掲載していますので、是非ご参照ください。

当センターの使命は、シンクロトロン光を用いて学術や産業の土台となる基礎科学の発展に貢献するとともに、その成果を基盤的な力として地域産業の発展に貢献することです。今回の研究成果報告会は、その後者に焦点を当てて企画させていただきました。当日、ご講演いただいた栗田様が所属されている株式会社SUMCO様は、シリコンウェーハで世界シェアの約30%を誇るグローバル企業であり、また、田口電機工業株式会社様は、最先端の様々なめっき技術を有する佐賀県の中核企業であり、『めっきのデパート』と言われています。いずれも非常に高い技術をお持ちですが、当日これらの技術開発の一端については当センターが関わらせていただいていることをご発表いただきました。またSUMCO様につきましては、当センターを佐賀大学との連携の拠点としてお使いいただいていることも明らかにしていただきました。

栗田様、田口様を始め、当日ご講演の労をとっていただいた皆様には改めて御礼申し上げます。

昨今のグローバル化した厳しい経済競争の時代において、当センターには九州で唯一の放射光施設として、その研究成果を地域企業の製品開発や品質向上などの活動に還元していくことが求められます。

今回、多くの皆様の講演やポスターによりご発表いただいた先駆的な研究成果を参考事例として、九州の佐賀県鳥栖市から超越した技術革新が創造されるよう施設運営に取り組んでまいりますので、今後とも当センターをよろしくお願い申し上げます。

(2020.12.25)

第 14 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

—特集：シンクロトロン光を利用した地方における製品開発と技術確立へ—

【開催趣旨】

九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）は、地域産業の高度化、新産業の創出、科学技術の振興を目的に設置された佐賀県立の研究施設です。当センターは、2006年2月に開設し、2020年の今年は15年目となる節目の年となっています。

これまで、当センターは全国の企業や大学、公設試の多くの研究者の皆様、あるいは当センター内の研究員の研究活動を通じて、産業の基盤としての研究成果を蓄積してまいりました。その成果は、利用者の方々や当センターの研究者の学術論文や特許、あるいは利用者の方々からご提出いただいた利用報告書となっております。特に利用報告書は現在1029件（2018年度利用まで）をホームページ上で公開しておりますので、放射光の利活用をお考えになる際にぜひご参考になさってください。

当センターは九州で唯一の放射光施設であることから、新興国の発展によりグローバル化した厳しい経済競争の時代において、当センターの研究成果を地方における新製品の開発、あるいは生産や検証などに用いる技術の確立に還元すべく取り組んでいます。

その結果、「地方における産業の高度化」や「地方からの新産業の創出」を実現し、それらの持続を可能にする原動力となる「優秀かつ独創的な人材」を育成するため、第14回研究成果報告会を開催します。

【日 時】 2020年10月21日（水）10:00～17:00

【場 所】 ホテルマリターレ創世 佐賀

〒840-0804 佐賀県佐賀市神野東 2-5-15

電話 0952-33-5511

【主 催】 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター

【後 援】 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

佐賀県

【協 賛】 光ビームプラットフォーム

日本放射光学会

SPring-8 利用推進協議会

【参加費】 無料

プログラム

【開会】

10:00

【趣旨説明】

10:00 ~ 10:15 九州シンクロトロン光研究センターのご紹介と本報告会の趣旨
妹尾 与志木 (九州シンクロトロン光研究センター) 1

【特別講演】

10:15 ~ 11:00 高感度CMOSイメージセンサ向けSiウェーハの製品設計開発
～光電子分光法のSiウェーハ製品開発への応用～
栗田 一成 (株式会社SUMCO 評価・基盤技術部) 5

【企画講演】

11:00 ~ 11:30 シンクロトロン光を用いたワイドギャップ化合物半導体の評価
郭 其新 (佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター) 9

11:30 ~ 12:00 高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す水素製造触媒の反応機構解明
平 健治 (日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所) 16

12:00 ~ 12:30 ----- 昼休み -----

12:30 ~ 13:30 ----- ポスターセッション -----

【企画講演】

13:30 ~ 14:00 電線材料の開発とX線吸収分光を利用した材料分析
後藤 和宏 (住友電気工業株式会社 解析技術研究センター) 21

14:00 ~ 14:30 新規光彩上絵の開発
～シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価～
白石 敦則 (佐賀県窯業技術センター) 27

14:30 ~ 15:00 シンクロトロン光X線を利用するLIGA微細めっき加工技術で、X線医療
装置・食品異物検査装置への展開を目指して
田口 英信 (田口電機工業株式会社) 32

15:00 ~ 15:30 ----- 休憩 -----

【企画講演】

15:30 ~ 16:00 ナノダイヤモンド膜の光電変換素子および硬質被膜への応用
吉武 剛 (九州大学大学院 総合理工学研究院) 38

16:00 ~ 16:30 小角X線散乱によるせん断処理プラスチックの構造解析
Patchiya Phanthong (福岡大学 工学部 化学システム工学科) 47

16:30 ~ 17:00 マイクロX線イメージングによる木材組織観察と樹種同定
百島 則幸 (一般財団法人九州環境管理協会) 52

【閉会】

17:00

P-1	透明酸化物半導体の3次元角度分解光電子分光 高橋 和敏（佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター）	56
P-2	ZrTe ₃ における層間結合と電荷密度波不安定性の追究 真木 一（佐賀大学理工学部）	58
P-3	黎明期の有田磁器のシンクロトロン胎土分析 田端 正明（佐賀大学理工学部）	60
P-4	次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウエファーのシンクロトロンX線トポグラフィー観察 嘉数 誠（佐賀大学大学院理工学研究科）	62
P-5	九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の高度化および利用研究 杉山 武晴（九州大学シンクロトロン光利用研究センター）	64
P-6	In situ XAFS測定によるLa-Ni系酸化物触媒の活性点構造の解明 永長 久寛（九州大学総合理工学研究院）	66
P-7	リン脂質膜中における脂質様錯体の凝集とX線広角散乱を用いた構造解析 木下 祥尚（九州大学理学研究院化学部門）	67
P-8	HT-XAFS for Elucidating the Formation Mechanisms of ORR Active Sites in Fe-N-C Electrocatalysts Albert Mufundirwa (Kyushu University)	69
P-9	Ni触媒材料のXAFS-CT法構造解析 鳥越 拓磨（九州大学工学府 エネルギー量子工学専攻）	71
P-10	その場加熱XAFS測定によるMg-Zn-Gd合金中L1 ₂ クラスタ形成過程の追跡 二宮 翔（九州大学）	73
P-11	X線吸収分光によるMulti-piezo材料の局所構造解析 池田 尚輝（九州大学）	75
P-12	住友電工ビームライン(BL16/17)の現状 山口 浩司（住友電気工業株式会社 解析技術研究センター）	77
P-13	高分解能光電子分光を用いたSiO ₂ /Si界面準位欠陥の生成消滅に伴う歪み状態変化の解析 鈴木 陽洋（株式会社SUMCO）	79
P-14	ダイヤモンドの転位のパワーダイオード特性への影響 鹿田 真一（関西学院大学 理工学部）	81
P-15	アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移進行のX線広角回折その場観察 稻垣 美沙子（山口大学院創成科学）	83
P-16	X線異常散乱測定による赤外線光ファイバーガラス材料の原子配列の研究 細川 伸也（熊本大学大学院先端科学研究所）	85
P-17	小角X線散乱測定による生体適合性ブロック共重合体秩序構造の解明 檜垣 勇次（大分大学 理工学部）	87
P-18	XAFS用ICガス自動切替えシステムの開発 河本 正秀（九州シンクロトロン光研究センター）	90
P-19	コンパクトGe分光器の開発と放射光イメージングへの応用 米山 明男（九州シンクロトロン光研究センター）	92
P-20	放射光マイクロCTにおける画質向上の試み 米山 明男（九州シンクロトロン光研究センター）	94
P-21	超高真空試料搬送導入装置を用いたリチウムイオン電池正極材料の評価 小林 英一（九州シンクロトロン光研究センター）	96
P-22	国内施設横断硬X線XAFSラウドロビン実験への取組み 瀬戸山 寛之（九州シンクロトロン光研究センター）	98
P-23	X線トポグラフィー専用プログラムの更新 石地 耕太朗（九州シンクロトロン光研究センター）	100
P-24	イメージングプレートを用いた粉末X線回折システムの現状 馬込 栄輔（九州シンクロトロン光研究センター）	102
P-25	光源加速器の2019年度の状況 江田 茂（九州シンクロトロン光研究センター）	104
P-26	SAGA-LS電子蓄積リングにおけるランプアップ速度の向上 岩崎 能尊（九州シンクロトロン光研究センター）	106
P-27	湾曲結晶チャネリングによる電子ビーム偏向 高林 雄一（九州シンクロトロン光研究センター）	108
P-28	光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた光電子イメージング装置の開発 金安 達夫（九州シンクロトロン光研究センター）	110
	シンポジウムの記録	112

九州シンクロトロン光研究センターのご紹介と本報告会の趣旨

妹尾 与志木

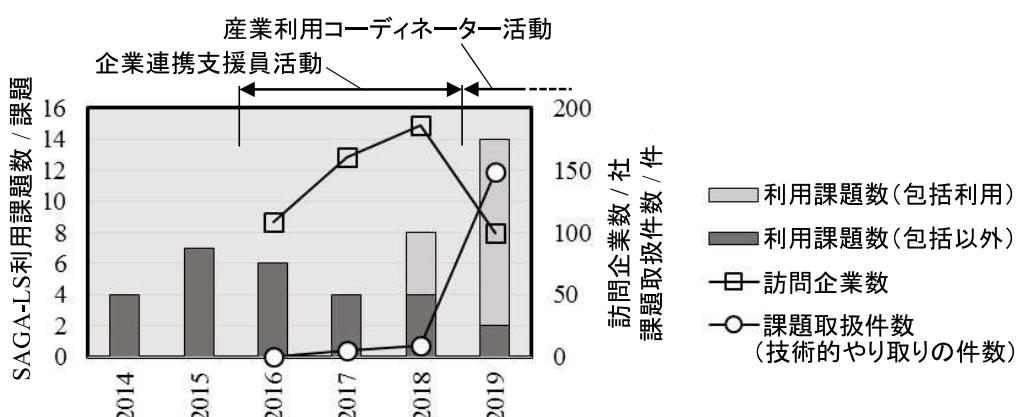
九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA Light Source、SAGA-LS と略記）は日本全国に計画中のものも含め 9 つあるシンクロトロン光研究施設の中で、地方公共団体が設立した最初の施設です。2006 年より供用を開始しています。日本におけるシンクロトロン光研究施設の活動は 1983 年に研究機関の共同利用実験施設として Photon Factory が供用を開始したのがスタートでした。学術利用のみならず、「産業利用」を明確に利用目的に掲げたのは 1997 年に稼働を開始した SPring-8 でした。その流れを受け、SAGA-LS は学術研究と産業応用のふたつを同等の重みで扱う日本最初のシンクロトロン光研究施設として発足しています。

「学術の成果を産業に役立てる」ことはある意味当然のことですが、実際に行なうことはそう容易ではありません。例えば、学術用語と産業で用いる用語が異なり、意思疎通に苦労するようなこともあります。そのような状況の中で SAGA-LS の重要な責務は、佐賀県を中心とした九州の産業への貢献であり、近年以下のようないわゆる活動を行っています（活動状況は図参照）。

- ・企業連携支援員配置（2016～2018）：県内企業を訪問し、主に SAGA-LS をご紹介
- ・包括利用制度創設（2018～）：県内企業対象。SAGA-LS 職員による実験・解析が可能
2 時間単位での利用が可能
- ・産業利用コーディネーター配置（2019～）：県内企業を訪問し、技術的課題への応談
SAGA-LS の利用や他の研究機関紹介を通じて課題解決へ貢献

今回の報告会では産業への貢献、特に地方に關する成果発表に重点を置いています。特に産業への貢献の場合、研究が明らかな成果として実を結ぶまでには多大な時間を必要とするのが常で、本報告会でご紹介する成果の多くはかなり以前から取り組まれていた研究結果です。具体的な研究成果だけではなく SAGA-LS の取り組み姿勢のようなものも併せて、本報告会を通じてご理解いただければ大変幸いです。



図：県内の企業に対する最近の SAGA-LS の活動状況

九州シンクロトロン光研究センターの ご紹介と 本報告会の趣旨



2020年10月21日
公益財団法人 佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトロン光研究センター
所長 妹尾与志木

施設の概要

施設名: 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

(SAGA Light Source (SAGA-LS))

設置者: 佐賀県

運営者: 公益財団法人 佐賀県地域産業支援センター

特徴

地域に根差した研究施設(小型シンクロトロン光施設)

- 全国規模の研究活動を地方振興の土台に -

九州唯一のシンクロトロン光施設、日本で最初の県立シンクロトロン光施設

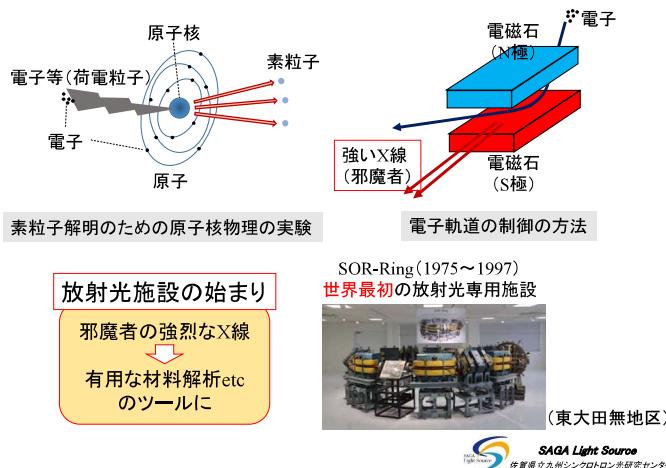


<設置の狙い>

- (1) 地域産業の高度化と新規産業の創出
- (2) 優秀な頭脳の集積
- (3) 多様な産官学連携拠点の形成
- (4) 先端科学技術を担う人材の育成
- (5) 科学技術への理解と促進

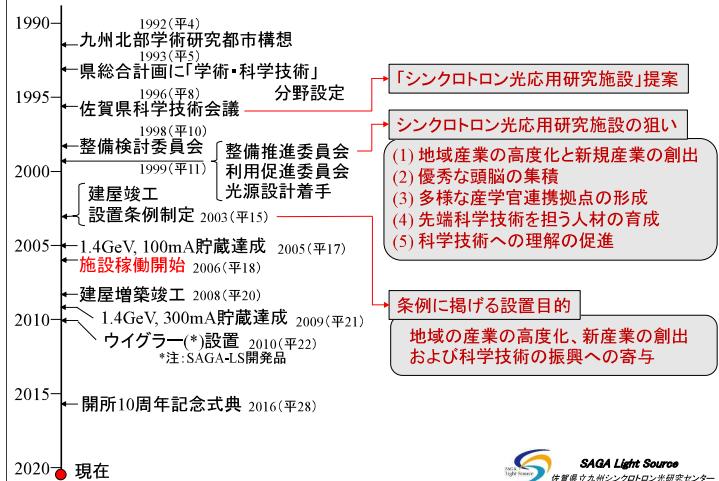
SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

シンクロトロン光施設の始まり



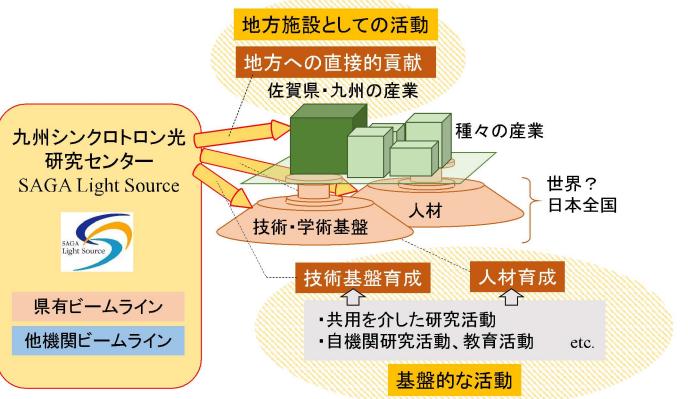
3/13

SAGA-LS設立の経緯



4/13

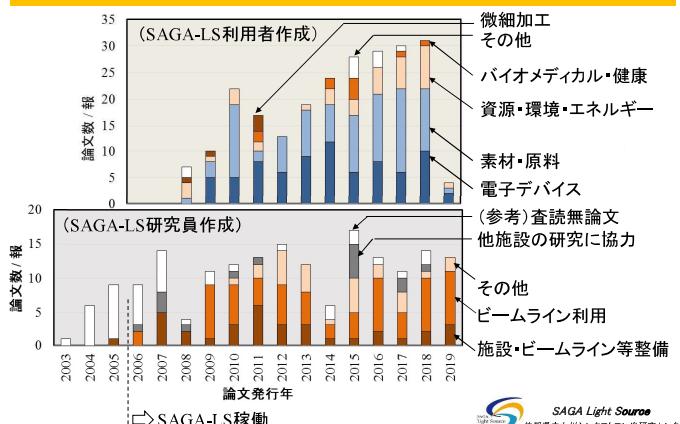
SAGA-LSの活動 —活動の全体像—



5/13

SAGA-LSの活動 —基盤的な活動の例—

「研究機関」としての成果の指標 ⇒ 「学術論文」発表数が非常に大きな要素



6/13

科学の産業への貢献

7/13

(1): 大規模な製品開発について

<例: Liイオン二次電池開発>

系全体
⇒ 热力学・電気化学
正極・負極
⇒ 材料科学(結晶学、無機化学,...)
電解液
⇒ 材料科学(有機化学,...)
正極・負極/電解液界面
⇒ 表面・界面科学

膨大な種類・量の基礎科学が製品開発を下支え (学術論文が大きな力)

(2): 開発や生産に関わる現場的な問題について

<予想される事例>

- 試作上の問題
 - ⇒ 性能は出たが、それが保証できるか?
 - ⇒ 想定外の結果で原因が不明
 - etc.
- 生産上の問題
 - ⇒ 一定の低確率で常時不良発生
 - ⇒ 突然として不良率が増加
 - etc.

現状多くが経験知で対処
科学の観点からの
直接的な貢献が必要
(学術論文とは別の道も有)

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

SAGA-LSの活動

8/13

- 地方施設としての活動 -

(1): 大規模な製品開発について
(2): 開発や生産に関わる現場的な問題について

地方の施設として ⇒ (2)の比重を大きく考える必要あり

<施設利用の方針>

従来手法
(佐賀県内・県外問わず) → 利用予定者からの実験提案 ⇒ 実験可能性等検討 ⇒ 利用

(佐賀県内に対する取り組み)
困りごと等の聞き取り ⇒ 解決策の検討 (協議のうえ) ⇒ 実験提案 ⇒ 利用
(必要に応じて)
他研究機関の紹介等

さらに先の取組(検討中)

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

SAGA-LS利用形態

8/13

赤枠: 県内優遇措置

		利用料金 (税込み)	利用報告書	論文発表 or 研究成果公報
トライアル利用	(初回1回のみ)	不要	要	不要
一般利用		¥ 209,500 / day	不要	不要
一般利用	(県内企業のみ)	¥ 104,700 / day	不要	不要
包括利用(*1)	(県内企業のみ)	¥ 23,100 / 2hr	不要	不要
公共等利用	(公共機関のみ)	¥ 94,200 / day	要	要
地域戦略利用	(県公試設のみ)	¥ 94,200 / day	要	要
Fタイプ(*2)		¥ 9,400 / day	要	要
探索先導利用	Rタイプ(*3)	¥ 9,400 / day	要	要
先端創生利用 (*4)	短期タイプ	¥ 9,400 / day	要	要
	長期タイプ	¥ 9,400 / day	要	要

注

- *1) SAGA-LS職員主体で実験、2時間単位での利用可能、申込手続き簡素化
2018年度より発足、2020年度より正式な利用として制度化
- *2) 自然科学分野の重要な研究対象に関する探索・実験課題
- *3) 持続可能な地域社会への先導的取り組みを行う課題
- *4) 先端産業に資する実用化および基盤技術の高度化に関する課題
長期タイプは半年～1年の長期利用課題

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

SAGA-LSの活動

10/13

- 地方施設としての活動 -

佐賀県内企業訪問数実績

※企業: 合公の機関、訪問: 合来所

	2016	2017	2018	2019
企業連携支援員 (県庁)	108社	→+53社	→+23社	(制度統合)
産業利用 コーディネーター				100社 (2019年度より制度発足→) 課題取扱149件
研究センター 所長・副所長	2社	9社	16社	
		課題取扱 5件	課題取扱 9件	

※課題取扱: 何らかの技術的なやり取りを行ったもの

佐賀県内企業SAGA-LS利用実績

年	利用件数 (包括利用)	利用件数 (包括利用以外)
2014	5	0
2015	7	0
2016	6	0
2017	4	0
2018	8	0
2019	15	0

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

本報告会の趣旨

11/13

研究成果報告会 - 年一回の研究発表の場

開催日	サブタイトル	開催場所
第11回 2017/8/9 水	新しいデータサイエンスが導く材料創生と放射光解析のコラボレーション	科学技術振興機構東京本部
第12回 2018/8/1 水	放射光を中心とした量子ビームの農業・漁業分野への貢献	ホテルグランデはがくれ(佐賀市)
第13回 2019/5/20 月	地方における研究基盤としての「九州シンクロトロン光研究センター」	SAGA-LS内
第14回 2020/10/21 水	シンクロトロン光を利用した地方における製品開発と技術確立へ	ホテルマリターレ創世佐賀(佐賀市)

第14回の主張点
佐賀県を始めとする地方産業(工業系)へのSAGA-LSの貢献

※ 「(2): 開発や生産に関わる現場的な問題について」 の活動成果
⇒ まだ、『今後の課題』の段階

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

本日のプログラム(午前)

12/13

特別講演(10:15～11:00)

講演者(敬称略)	演題
栗田 一成 (株式会社SUMCO 評価・基盤技術部)	高感度CMOSイメージセンサ向けSiウェーハの製品設計開発～光電子分光法のSiウェーハ製品開発への応用～

企画講演(11:00～12:00)

講演者(敬称略)	演題
郭 其新 (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター)	シンクロトロン光を用いたワイドギャップ化合物半導体の評価
平 健治 (日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所)	高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す水素製造触媒の反応機構解明

昼休み(12:00～13:30)

一般講演(ポスター発表) P1 ~ P28

SAGA Light Source
佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

本日のプログラム(午後)

13/13

企画講演(13:30~15:00)

講演者(敬称略)	演題
後藤 和宏 (住友電気工業株式会社 解析技術研究センター)	電線材料の開発とX線吸収分光を利用した材料分析
白石 敦則 (佐賀県工業技術センター)	新規光彩上絵の開発 ～シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価～
田口 英信 (田口電機工業株式会社)	シンクロトロン光X線を利用するLIGA微細めっき加工技術で、 X線医療装置・食品異物検査装置への展開を目指して
休憩(15:00~15:30)	
企画講演(15:30~17:00)	
講演者(敬称略)	演題
吉武 剛 (九州大学大学院 総合理工学研究院)	ナノダイヤモンド膜の光電変換素子および硬質被膜への応用
Patchiya Phanthong (福岡大学 工学部 化学システム工学科)	小角X線散乱によるせん断処理プラスチックの構造解析
百島 則幸 (一般財団法人九州環境管理協会)	マイクロX線イメージングによる木材組織観察と樹種同定



高感度 CMOS イメージセンサ向け Si ウェーハの製品設計開発 ～光電子分光法の Si ウェーハ製品開発への応用～

栗田一成
株式会社 SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部

高感度 CMOS イメージセンサのスマートフォンやタブレットなどへの複数個の搭載が顕著であり、3 次元積層化技術の進展により更なる高感度、高速データ処理が実現されてきている[1]。しかしながら、CMOS イメージセンサの製品性能に影響を与えるいくつかの改善すべき因子がある。例えば、デバイス製造工程中の高温急速加熱処理あるいはプラズマ熱処理工程においてピクセルの活性領域（フォトダイオードと転送トランジスタ領域）に重金属が不純物拡散し、深い不純物準位（欠陥）を形成しデバイス特性を劣化させるなどの改善すべき技術課題がある[2, 3]。

また、CMOS イメージセンサの製造に利用する Si ウェーハは、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の酸素が固溶しているためデバイス製造の熱処理工程によりデバイスの活性領域に外方拡散し欠陥を形成するため画素特性の指標である残像特性に影響を与えるなどの技術課題もある[4, 5]。

このため、ピクセルの活性領域から重金属などの不純物を取り除く技術である“ゲッタリング技術”がデバイス特性改善のための重要な技術として認識されている[6]。従来、CMOS イメージセンサのゲッタリング技術は、Si ウェーハ内部において酸素析出物などをデバイス製造の熱処理工程を利用して形成・成長させるイントリニシックゲッタリング技術が利用されてきたが、近年、デバイス製造の熱処理工程におけるサーマルバジェットが低温・短時間化の傾向にあるため酸素析出物の成長が抑制され十分なゲッタリング能力を確保できないなどの技術課題が生じている。

我々は、2011 年から上述の技術課題を克服するためにクラスターイオン注入技術[7, 8, 9]に着眼し、デバイス活性層の直下にゲッタリング源を形成することを特徴とした近接ゲッタリングウェーハの製品開発を開始した。2014 年からセンサメーカーに量産供給を実現し現在に至っている[10, 11]。これまでの研究開発から、この新規ウェーハは、3 つのユニークな製品性能を有することを見出すことができた。第一に重金属汚染に対する高いゲッタリング能力[10, 11, 12]。第二に Si 基板からピクセルの活性層へ外方拡散する酸素の拡散抑制効果[10, 11, 12]。第三に注入レンジにてゲッタリングされている水素の外方拡散によるプロセス誘起欠陥に対するパッシベーション効果[12-15]。

これらの特徴を有するウェーハを用いて CMOS センサの製造工程にて CMOS イメージセンサを製造し白傷欠陥、暗電流などのデバイス特性を評価し欠陥の低減効果が高いことを“量産製造工程”にて実証することができた。

本講演では、新規ウェーハの製品特徴、量産製造工程でのプロセス誘起欠陥に対する効果と昨年から“製品開発の基礎検討”的位置付けにて佐賀大学シンクロトロン光研究センターの BL13C にて実施している光電子分光法で得られた結果についても報告する。

参考文献

- [1] T.Kuroda: "Essential Principles of Image Sensors" (CRC Press, Tokyo, 2014).
- [2] K. Graff: "Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, 2nd edition" (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000).
- [3] 井上俊輔：応用物理 **73**, 1207 (2004).
- [4] 金田 翼, 大谷 章：平成 28 年秋季第 77 回応用物理学会学術講演会 (2016) 14p-P6-10.
- [5] 大谷 章, 金田 翼：平成 28 年秋季第 77 回応用物理学会学術講演会 (2016) 14p-P6-11.
- [6] 早藤貴範：応用物理 **60**, 782 (1991).
- [7] 山田 公 (編著)：“クラスターイオンビーム基礎と応用” (日刊工業新聞社, 2006).
- [8] 松尾二郎, 濑木利夫, 青木学聰：表面科学 **31**, 564 (2010).
- [9] 栗田一成：応用物理 **84**, 628 (2015).
- [10] 栗田一成, 門野 武, 奥山亮輔, 廣瀬 誠, 桝田亜由美, 奥田秀彦, 古賀 祥泰：表面科学 **37**, 104 (2016).
- [11] K.Kurita *et al.*, Jpn.J.Appl.Phys.**55**, 121301 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.121301>.
- [12] K.Kurita *et al.*, Physica Status Solidi A, 1700216 (2017). <http://dx.doi.org/10.10002/pssa.201700216>.
- [13] R.Okuyama *et al.*, Jpn.J.Appl.Phys.**56**, 025601 (2017). <http://doi.org/10.7567/JJAP.56.025601>.
- [14] R.Okuyama *et al.*, Physica Status Solidi C, 1700036 (2017). <http://dx.doi.org/10.10002/pssc.201700036>.
- [15] K.Kurita *et al.*, Sensors 2019, 19(9), 2073. <https://doi.org/10.3390/s19092073>.

高感度CMOSイメージセンサ向けSi ウェーハの製品設計開発 ～光電子分光法のSiウェーハ製品開発への応用～

2020年10月21日

栗田一成
評価・基盤技術部
製品基盤技術課

SUMCO CORPORATION

1

発表内容

- CMOSイメージセンサの概要
- CMOSイメージセンサの技術トレンド
- CMOSイメージセンサの技術課題
- CMOSイメージセンサの技術課題の対策
- SUMCO独自・技術開発による技術課題の対応
 - 分子イオン注入ゲッタリング技術・製品概要
 - 分子イオン注入エピ製品の製品特性
- まとめ
- SUMCO独自・技術開発の成果
- 結論

SUMCO CORPORATION

2

1. CMOSイメージセンサ概要

CMOSイメージセンサ(CIS)の用途の多様化

<従来の用途>

映像機器⁴⁾

車載・セキュリティ向けにはより高性能なイメージセンサが必要

SUMCO CORPORATION

2. CMOSイメージセンサの技術トレンド

CMOSイメージセンサ(CISの技術)トレンド

◆高ダイナミックレンジ(DR)化

撮影可能な明るさの範囲の拡大
⇒暗い場所も明るい場所も撮影可能な
イメージセンサが必要

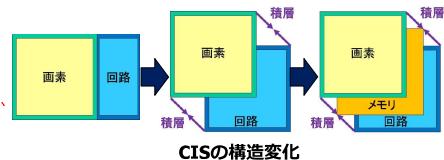
光の少ない、暗い場所の撮影

⇒デバイス構造・画像処理の改善および
欠陥の低減によるノイズ低減が必要



◆積層化

画像処理の高速化のため、
CISの構造も複雑化
⇒構造の複雑化により増加した、
欠陥由来のノイズ低減が重要



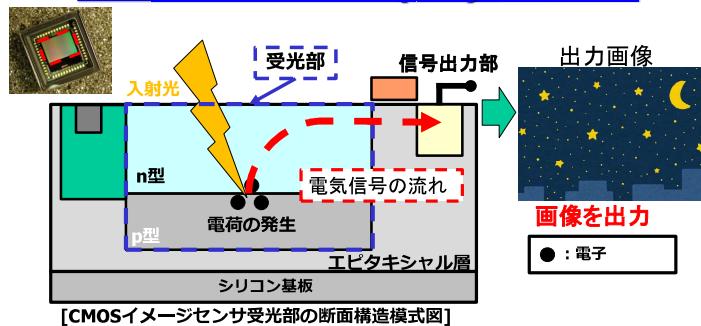
イメージセンサのノイズ低減に寄与するシリコンウェーハ開発が必要

SUMCO CORPORATION

4

3. CMOSイメージセンサの技術課題

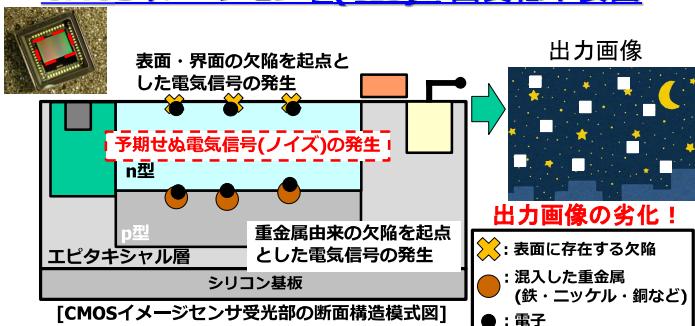
CMOSイメージセンサ(CIS)の動作原理



SUMCO CORPORATION

3. CMOSイメージセンサの技術課題

CMOSイメージセンサ(CIS)の画質低下要因



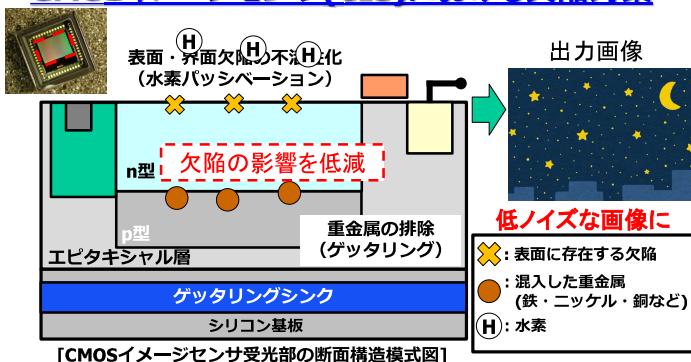
SUMCO CORPORATION

6

4. CMOSイメージセンサの技術課題への対策

SUMCO

CMOSイメージセンサ(CIS)における欠陥対策



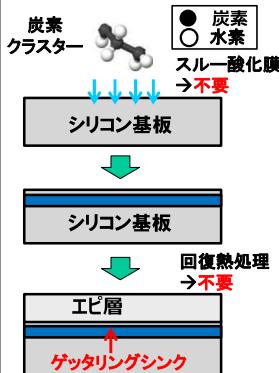
高感度化には、ゲッタリングとパッシバーション効果が重要

SUMCO CORPORATION

5. SUMCO独自技術開発による技術課題への対応

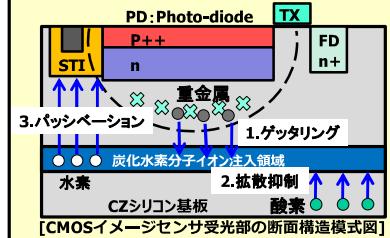
分子イオン注入エピ製品コンセプト

製造フロー



分子クラスター注入エピ製品の特徴

- 重金属に対する高いゲッタリング能力
- 基板からエピ層への酸素拡散抑制効果
- 水素によるパッシバーション効果



SUMCO CORPORATION

8

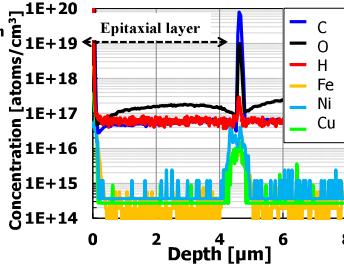
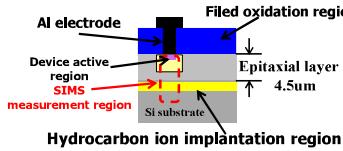
5. SUMCO独自技術開発による技術課題への対応

SUMCO

①重金属汚染に対する高いゲッタリング能力

Cross Sectional Image

SIMS depth profile



1) Kazunari Kurita, et. al : The 63rd JSAP Spring Meeting 2016 20p-H113-1

デバイス工程においても重金属汚染に対して高いゲッタリング能力を保持している

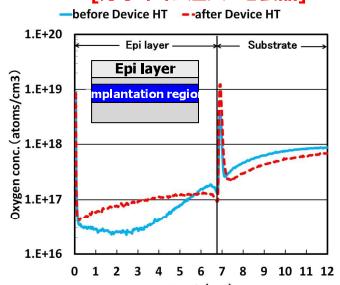
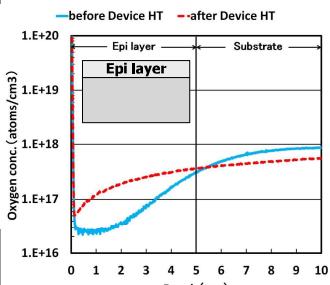
SUMCO CORPORATION

5. SUMCO独自技術開発による技術課題への対応

②固溶酸素の拡散に対する高いゲッタリング能力

SIMS depth profile of oxygen impurity after heat treatment

[分子イオン注入エピ製品]



CZ結晶からの固溶酸素の外方拡散に対して分子イオン注入レンジは高いゲッタリング能力を保持できる

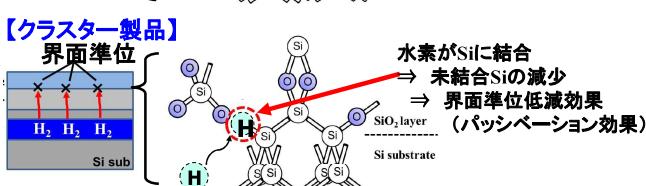
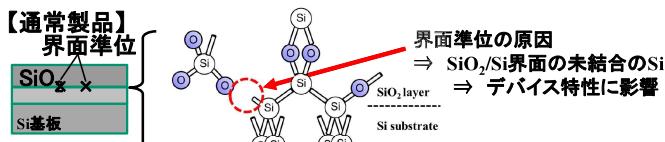
SUMCO CORPORATION

10

5. SUMCO独自技術開発による技術課題への対応

SUMCO

③分子イオン注入製品による界面準位低減効果



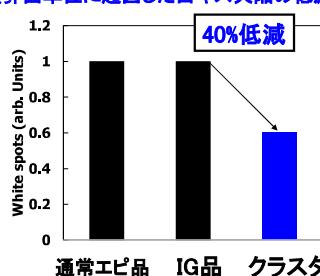
実デバイスによる評価と実証実験による効果の検証を実施

SUMCO CORPORATION

5. SUMCO独自技術開発による技術課題への対応

SUMCO

実デバイスによる評価事例 (界面準位に起因した白キズ欠陥の低減)



◆ クラスター注入製品の重要な製品特徴の一つである界面準位低減(パッシバーション)効果を明らかとした。

引用) Yamaguchi, T. White Spots Reduction of CMOS Image Sensors by Proximity Metal Gettering Technology. In Proceedings of the 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals of The Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo, Japan, 21 July 2017; pp. 20-24. (In Japanese)

SUMCO CORPORATION

12

6. まとめ

■分子イオン注入技術を近接ゲッタリングウェーハ製品開発に応用し白キズ欠陥の低減に貢献することのできる3つのユニークな製品特徴を見出すことができた。

◆分子イオン注入エピ製品の3つの特徴

1. 重金属に対する高いゲッタリング能力
2. 固溶酸素の外方拡散に対するゲッタリング効果
3. 水素によるSi/SiO₂界面準位の不活性化効果

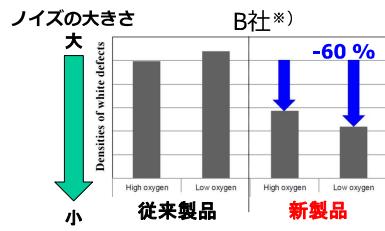
注入レンジにおいてC-I複合欠陥が
ゲッタリングシンクを形成

CMOSイメージセンサの製品性能向上を実現！

7. SUMCO独自・技術開発の成果

分子イオン注入エピ製品のデバイスへの効果

CMOSイメージセンサ(CIS)の白キズ特性評価結果



※) T.Syoyama: The 8th Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018, S6-5 (2018)

デバイス構造を変更することなく
より低ノイズなCMOSイメージセンサを実現！

8. 結論

- ・イメージセンサは光を電気信号へ変換し、画像にする、社会システムの目となる重要なデバイス。
- ・イメージセンサの市場は今後も拡大すると予想され、シリコンウェーハ業界にとっても重要なデバイス。
- ・SUMCOはイメージセンサの製造に最適な独自の分子イオン注入ゲッタリング技術の開発を推進しお客様の技術課題解決に貢献します。



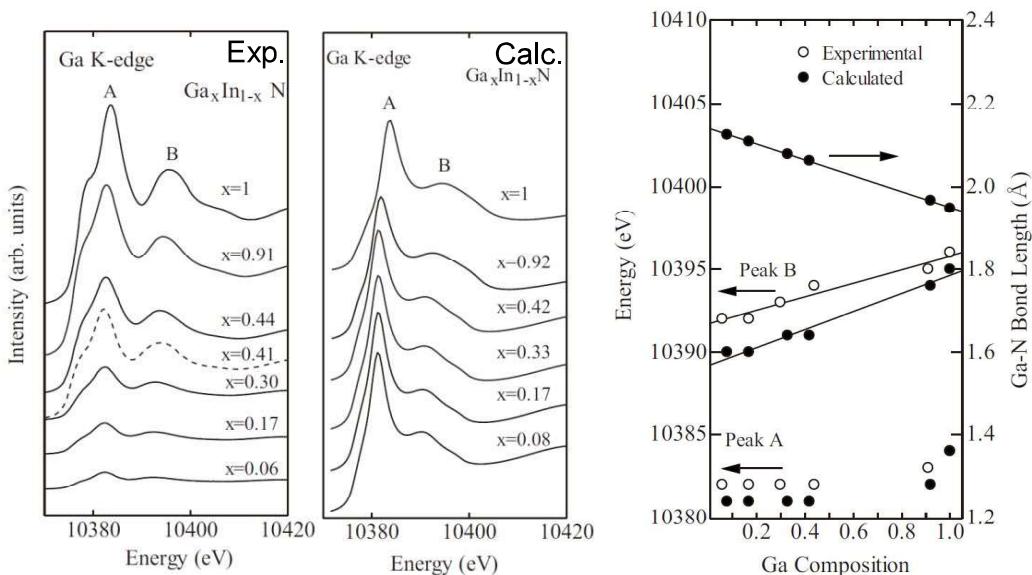
シンクロトロン光を用いたワイドギャップ化合物半導体の評価

郭 其新

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

物質には電気を通す導体と、電気を通さない絶縁体とがあり、半導体はその中間の性質を備えた物質で、トランジスタ等で構成される集積回路を総称したものを示すことも多くあり、我々の現代生活に欠かせない存在となっている。電子やホールが価電子帯から伝導帯に遷移するに必要なエネルギーをバンドギャップと言い、通常のシリコンは1.1eV(エレクトロンボルト)であるが、ワイドギャップ化合物半導体は2~3eV以上の大きなバンドギャップを有する半導体であり、格子定数が小さく、原子間の結合力が大きいため、絶縁破壊強度などが高くなる。例えば、窒化ガリウムはバンドギャップが3.4eV、絶縁破壊電界強度はSiの 3×10^5 に対し、 3×10^6 と非常に大きな値になっており、電圧に耐えうる性能が、Siの10倍も高いため、同じ性能を持った部品を、Siの10倍薄く作ることができる。そのため、電気を流したときの抵抗が小さくなり、エネルギー損失が約1/10になることから、大きな省エネ効果が期待されている。

低損失パワーデバイスや高効率タンデム型太陽電池等、次世代光・電子デバイスへの応用が期待される窒化ガリウムおよび酸化ガリウム等のワイドギャップ半導体は、インジウムやアルミニウムを添加し混晶化することでバンドギャップエンジニアリングが可能で、このような混晶半導体薄膜を全組成領域で比較的簡便に成膜できる手法が必要不可欠である。本研究では、反応性マグнетロンスパッタリング法およびパルスレーザー堆積法における低温プロセスの適用を提案し、インジウム添加に対する有用性を実証し、下図のようにシンクロトロン光X線吸収端構造解析による構造と組成の非破壊的同定に関する研究を進めている。講演では、シンクロトロン光を用いた光電子分光法等による電子構造と光物性などの評価についても紹介する。



Guo *et al.*, Electronic structure of GaInN semiconductors investigated by x-ray absorption spectroscopy, Applied Physics Letters, 98, 181901-1-3, 2011.

シンクロトロン光を用いた ワイドギャップ化合物半導体の評価

郭 其新
佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター

Qixin Guo

Synchrotron Light Application Center, Saga University
Department of Electrical and Electronic Engineering
Saga University, Saga 840-8502, Japan



半導体とは



<https://www.hitachi-hightech.com/jp/products/device/semiconductor/properties.html>

半導体の種類

元素半導体 Si, Ge, C (Diamond)

化合物半導体

III-V: GaAs, InAs, GaInAs, AlGaAs, AlInAs
GaP, InP, GaInP, AlGaInP, GaInAsP
GaN, AlN, InN, BN, GaInN, AlGaN, AlInN

II-VI: ZnSe, ZnTe

IV-IV: SiC

酸化物半導体: ZnO, Ga₂O₃

主要なワイドギャップ半導体の物性値の比較

➤ Si, GaAs, GaP: Relatively narrow bandgap of less than 2.3 eV

➤ 4H-SiC, ZnO, GaN: Wide bandgap of about 3.4 eV

➤ Ga₂O₃, Diamond, AlN, MgO: Ultrawide bandgap of wider than 3.4 eV

Materials parameters	Si	GaAs	GaP	4H-SiC	ZnO	GaN	Ga ₂ O ₃	Diamond	AlN	MgO
Bandgap, E_g (eV)	1.1	1.43	2.27	3.3	3.35	3.4	4.2-5.3	5.5	6.2	7.8
Electron mobility, μ (cm ² /Vs)	1400	8200	350	1000	200	1200	300	2000	132	-
Breakdown field, F_B (MV/m)	0.3	0.6	1	2.5	3.3	8	10	2	-	-
Dielectric constant, ϵ	11.8	12.9	11.1	9.7	8.7	9	10	5.5	8.5	9.9
Thermal conductivity k (W/cmK)	1.5	0.55	1.1	2.7	0.6	2.1	0.23 [100]	10	3.2	-
Baliga (Cu ₂ Si ₂)	1	853	8	339	-	870	3443	24661	20	-

Guo et al., Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices, Materials Today Physics 11, 100157, 2019.

バンドギャップ ↑ ⇒ 格子定数 ↓ ⇒ 原子間の結合力 ↑

⇒ 絶縁破壊強度 ↑

Si: 0.3 GaN: 3.3 Siの1.0倍薄くできる
エネルギー損失が約1/10になる

Thermal stability of InN

Guo et al., J. Appl. Phys. 73, 7969 (1993)

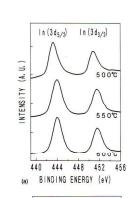
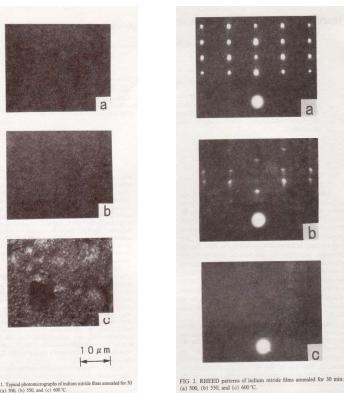


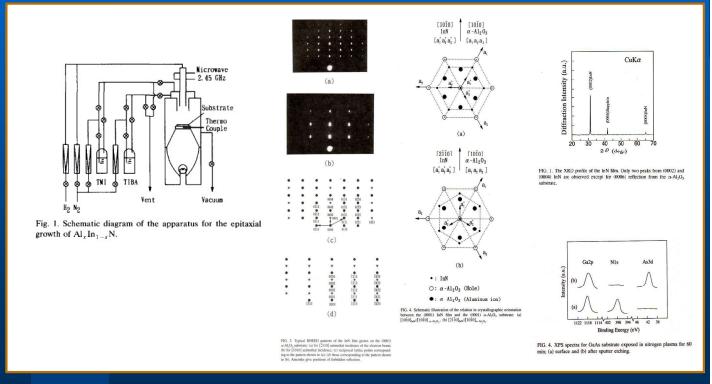
FIG. 1. Typical photomicrographs of indium nitride films annealed for 30 min at (a) 700, (b) 550, and (c) 400 °C.

FIG. 2. RHEED patterns of indium nitride films annealed in the temperature range of 500-600 °C for 30 min. (a) InN, (b) In_{0.5}Mg_{0.5}N, (c) In_{0.3}Mg_{0.7}N.

Epitaxial growth of InN by Microwave-excited MOVPE

Guo et al., J. Appl. Phys. 75, 4927, (1994)

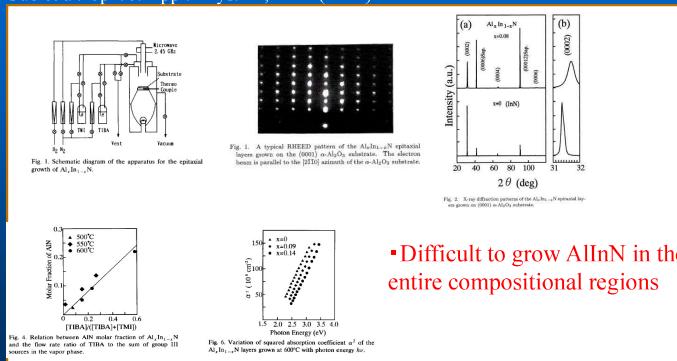
Guo et al., Appl. Phys. Lett. 66, 715, (1995)



Epitaxial growth of AlInN by Microwave -excited MOVPE

Guo et al. J. Crystal Growth 146, 462 (1995)

Guo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34, 4653 (1995)

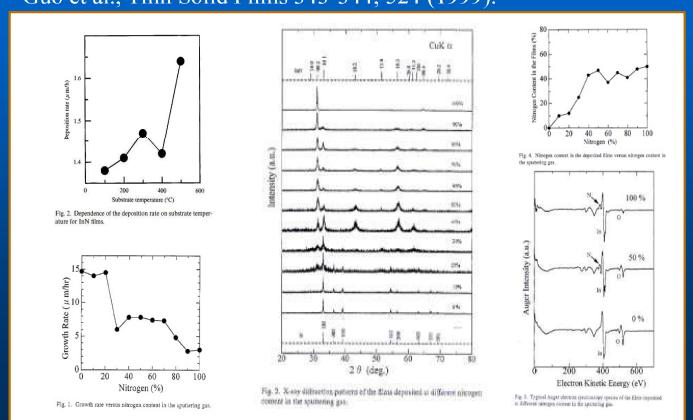


Difficult to grow AlInN in the entire compositional regions

Growth of InN on glass substrate

Guo et al., J. Crystal Growth 189/190, 466 (1998).

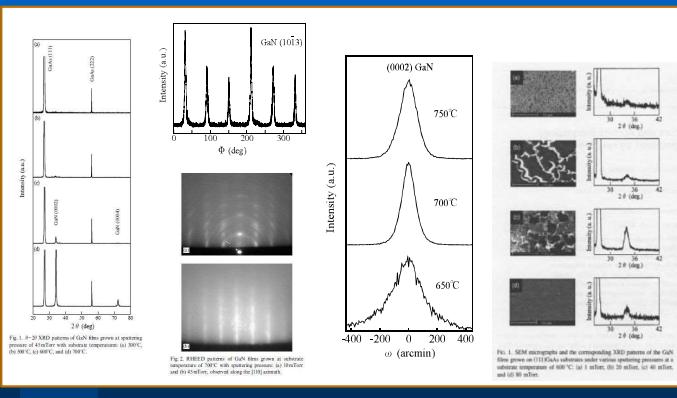
Guo et al., Thin Solid Films 343-344, 524 (1999).



Growth of GaN by reactive sputtering

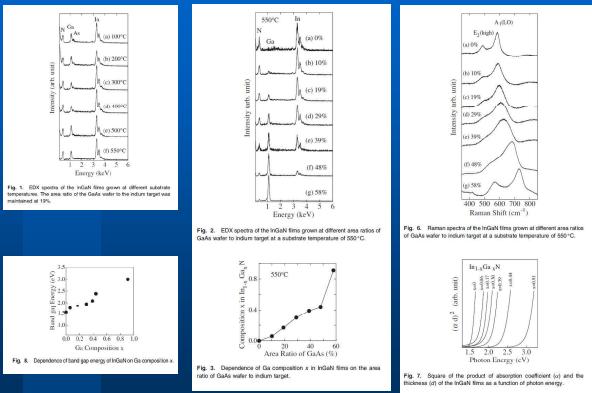
Guo et al., Journal of Crystal Growth, 237/239, 1079 (2002).

Guo et al., Journal of Vacuum Science and Technology (A), 22, 1290 (2004).



Growth of InGaN by reactive sputtering

Guo et al., Japanese Journal of Applied Physics 49, 081203 (2010).

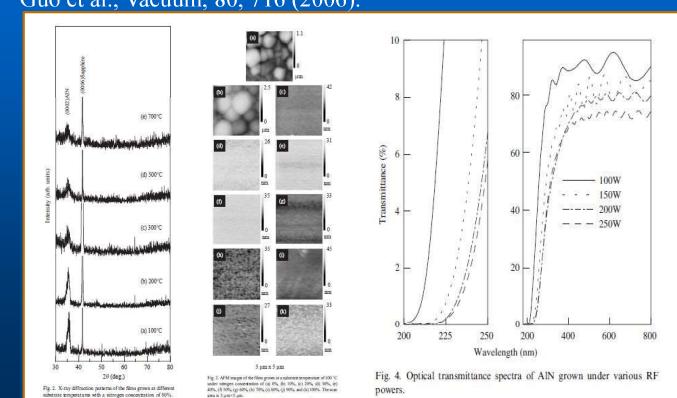


Growth of AlN by reactive sputtering

Guo et al., Journal of Crystal Growth, 257, 123 (2003).

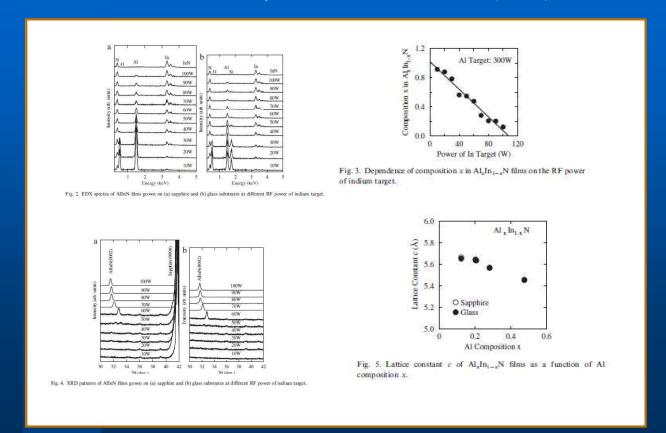
Guo et al., Thin Solid Films, 483, 16 (2005).

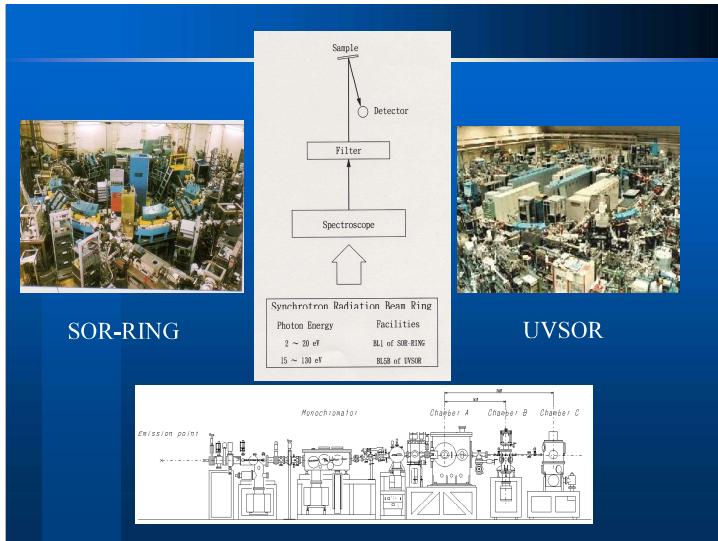
Guo et al., Vacuum, 80, 716 (2006).



Growth of AlInN by reactive sputtering (1)

Guo et al., Journal of Crystal Growth, 300, 151 (2007).





Guo et al., Solid State Communications, 83, 721 (1992).

Solid State Communications, Vol. 83, No. 9, pp. 721-723, 1992.
Printed in Great Britain.

OPTICAL CONSTANTS OF INDIUM NITRIDE

Qiqin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa
Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1 Tempakucho, Toyohashi 441, Japan
Masumi Fujisawa
Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 3-2-1 Midori-cho, Tachikawa 188, Japan
Akira Yoshida

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan

(Received 27 March 1992; revised 1 May 1992 by J. Oishi)

The reflectance spectra of single crystalline InN were obtained in the range from 2 to 20 eV using synchrotron radiation for the first time and the optical constants have been determined from the Kramers-Kronig analysis.

© 1992 by Elsevier Science Publishers B.V. All rights reserved.

0038-1990/92 \$5.00 + .00
Programme Fund Ltd

Fig. 1. Reflectance spectrum of indium nitride.

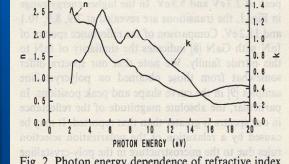


Fig. 2. Photon energy dependence of refractive index n and extinction coefficient k of indium nitride.

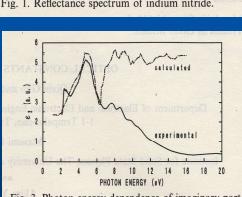
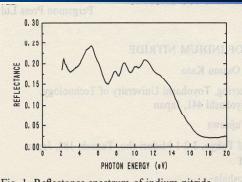


Fig. 3. Photon energy dependence of imaginary part of the dielectric function. The solid line indicates our experimental results; broken line indicates calculated results from Ref. [3].

Guo et al., Physical Review B 55, R15987 (1997).

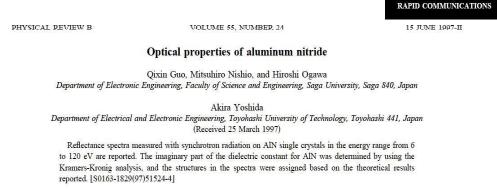
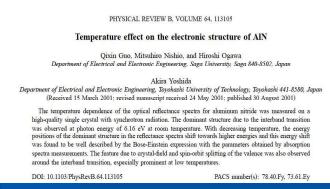


FIG. 1. Spectral dependence of the reflectance for AlN.

Guo et al., Physical Review B 64, 113105 (2001).

Guo et al., Physical Review B 64, 113105 (2001).



Guo et al., Physical Review B 64, 113105 (2001).

Temperature effect on the electronic structure of AlN

Qiqin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa

Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan

Akira Yoshida

Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441, Japan

(Received 15 March 2001; revised manuscript received 24 May 2001; published 30 August 2001)

The temperature dependence of the optical reflectance spectra for aluminum nitride was measured on a high-purity single crystal. The direct bandgap at the Γ -point was observed at 3.16 eV at room temperature. A redshift was observed at photon energy of 4.16 eV at room temperature. With decreasing temperature, the energy gap of the direct energy in the reflectance spectra shift towards higher energies and this energy shift was found to be proportional to the temperature. The temperature dependence of the absorption spectra measurements. The feature due to crystal-field and spin-orbit splitting of the valence was also observed around the infrared transition, especially prominent at low temperature.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.113105

PACS numbers: 78.40.Fy, 72.65.Ey

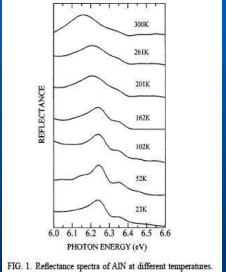


Fig. 3. Temperature dependence of the energy shift of the direct bandgap observed on the reflectance spectra of Fig. 1. Solid line shows the calculated results of the Band-structure expression with the parameters ($a_0 = 471$ meV, $\Theta = 725$ K) obtained by absorption spectra measurements (Ref. 22).

Guo et al., Physical Review B 58, 15304 (1998).

PHYSICAL REVIEW B VOLUME 58, NUMBER 23 15 DECEMBER 1998-I

Electronic structure of indium nitride studied by photoelectron spectroscopy

Q. X. Guo, M. Nishio, and H. Ogawa

Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan

A. Wakakura and A. Yoshida

Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8500, Japan

(Received 31 July 1998)

Photoemission studies were carried out on indium nitride single crystals. The peaks for $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, and $3d_{1/2}$ were observed with binding energies of 39.0, 44.6, and 45.2 eV, respectively. We observed a valence band width of 10 eV showing two distinguishable features at binding energy of 3.9 and 7.4 eV. Reasonable agreement for the valence-band width was found between the experimental data and the theoretical results calculated using empirical pseudopotential method. [S0163-1829(98)071524-1]

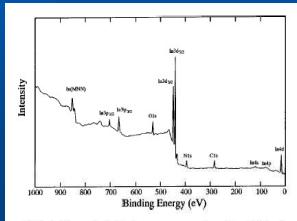


FIG. 2. X-ray photoelectron survey spectrum from InN using $Mg\text{ K}\alpha$ radiation ($\hbar\nu = 1253.6$ eV).

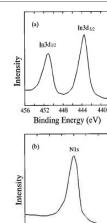


FIG. 3. (a) In 3d and (b) Ni 1s x-ray photoelectron spectra from InN.

Guo et al., Applied Physics Letters 86, 111911 (2005).

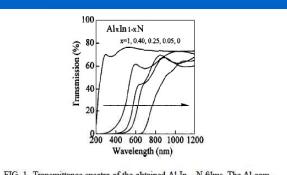


FIG. 1. Transmittance spectra of the obtained AlIn_xN films. The Al composition x was determined based on Vegard's law.

TABLE I. Distances between a given Al atom and its neighbors for AlIn_xN .		
Element	Number	Distance (Å)
N	3	1.890
N	1	2.093
AlIn	6	3.071
N	1	3.079
AlIn	6	3.112
N	3	3.641
N	6	3.648
		2.082
		2.097
		3.473
		3.441
		3.521
		3.436
		3.509
		4.018
		4.101
		4.025
		4.112

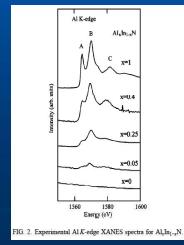


FIG. 2. Experimental Al K-edge XANES spectra for AlIn_xN .

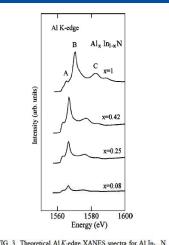


FIG. 3. Theoretical Al K-edge XANES spectra for AlIn_xN .

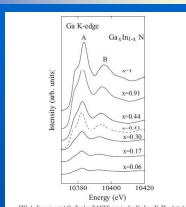


FIG. 1. Experimental Ga K-edge XANES spectra for $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. The dotted line is the XANES spectra for the GaN sample with low electron concentration.

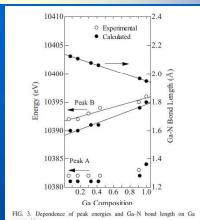
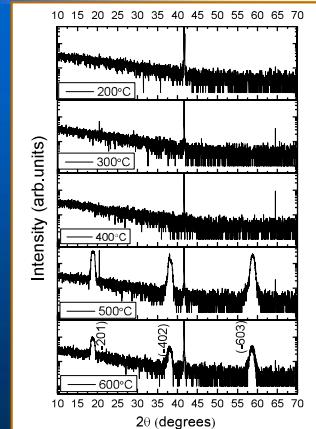


FIG. 2. Dependence of peak energies and Ge-N bond length on Ga composition.

TABLE I. Distances between a given Ga atom and its neighbors for $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.						
Element	Number	GaN	$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	$\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{N}$	$\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{N}$	$\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{N}$
N	3	1.948	1.967	2.062	2.078	2.108
N	4	2.042	2.042	2.079	2.079	2.124
Ge	5	3.180	3.207	3.374	3.400	3.455
Ge	6	3.180	3.219	3.396	3.426	3.485
N	7	3.258	3.258	3.525	3.525	3.515
N	8	3.737	3.772	3.974	4.007	4.073
N	9	3.740	3.774	3.981	4.015	4.085
N	10	3.740	3.774	3.981	4.015	4.120

FIG. 2. Theoretically calculated Ga K-edge XANES spectra for $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

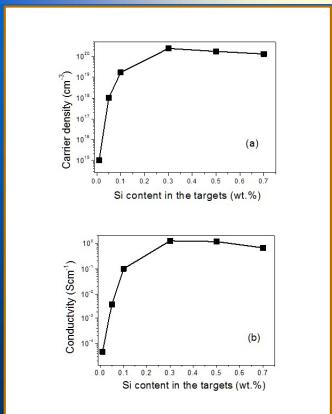
Growth of Ga_2O_3



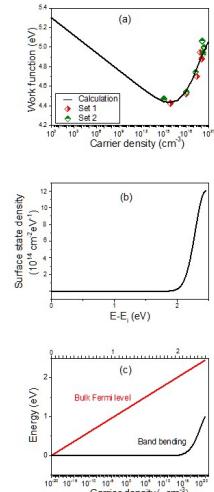
Highly (-201) oriented $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ can be obtained at substrate temperature of 500°C.

Zhang et al. and Q.X. Guo*, J. Cryst. Growth, 387 (2014) 96.

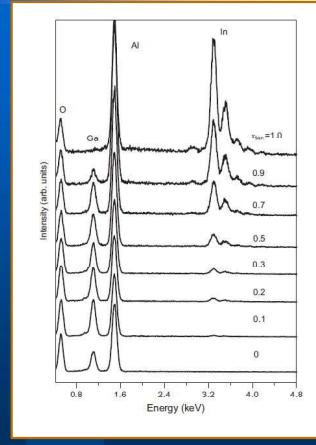
Si doped Ga_2O_3



Zhang et al. and Q.X. Guo*,
Applied Physics Letters, 109 (2016) 102105



Growth of $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3$



The indium content (x) in the films increases almost linearly with the increase of indium content (x_{tar}) in the targets

Zhang et al. and Q.X. Guo*, Solid State Comm. 186 (2014) 28.

Growth of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$

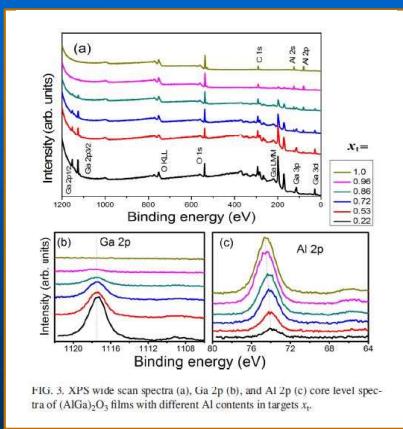


FIG. 3. XPS wide scan spectra (a), Ga 2p (b), and Al 2p (c) core level spectra of $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ films with different Al contents in targets x_t .

Zhang et al. and Q.X. Guo*, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 162107

Growth of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$

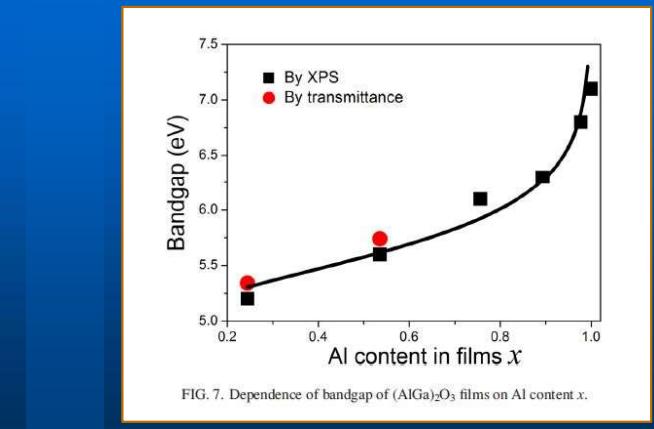
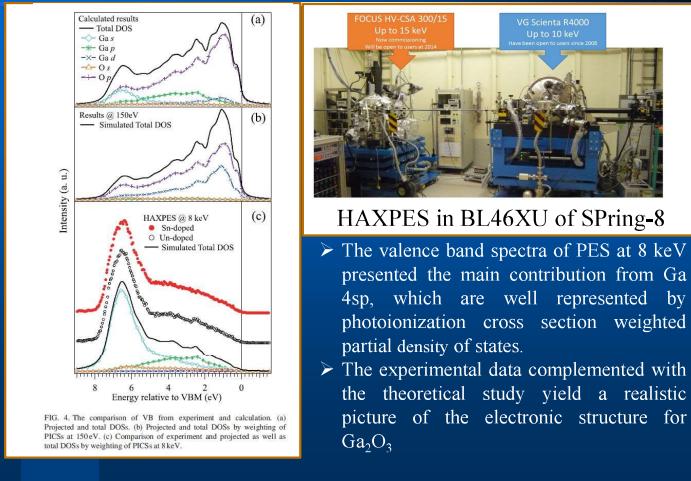


FIG. 7. Dependence of bandgap of $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ films on Al content x .

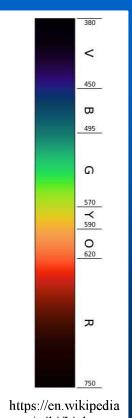
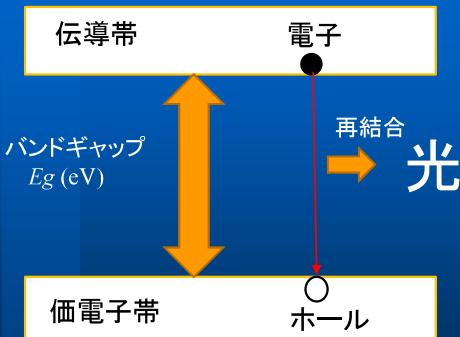
Zhang et al. and Q.X. Guo*, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 162107



HAXPES in BL46XU of SPring-8

- The valence band spectra of PES at 8 keV presented the main contribution from Ga 4sp, which are well represented by photoionization cross section weighted partial density of states.
- The experimental data complemented with the theoretical study yield a realistic picture of the electronic structure for Ga_2O_3 .

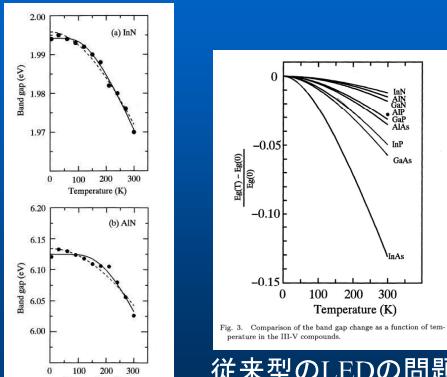
LEDが放出する光の色とエネルギー



$$\text{光の色(波長 nm)} = 1240 / \text{バンドギャップ(eV)}$$

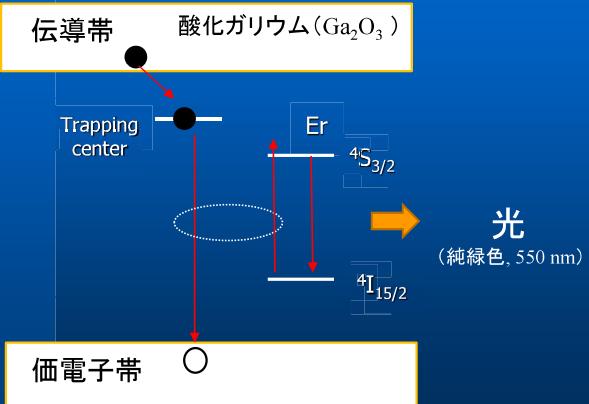
バンドギャップ(色)の温度依存性

Guo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2453 (1994).

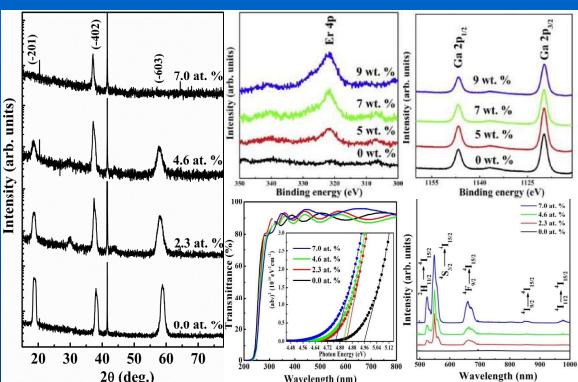


従来型のLEDの問題点
発光色が温度によって変わる

新型LEDの原理

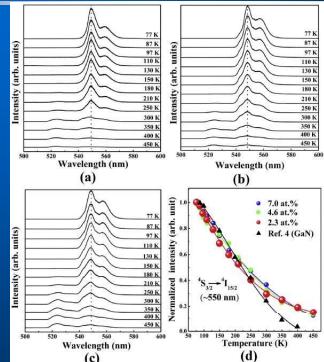


Chen et al. and Guo*, Superlattice Microstructures 90 (2016) 207

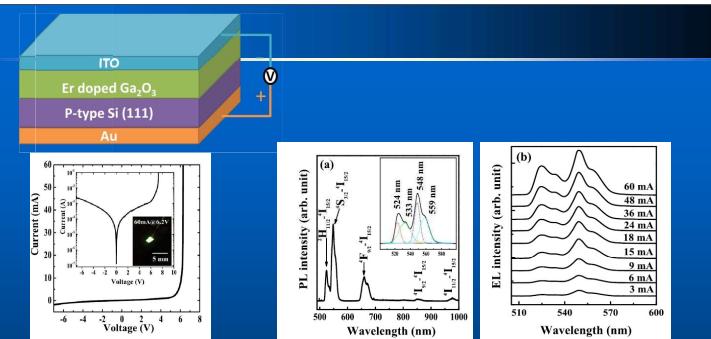


- Er doped Ga_2O_3 films were deposited on sapphire substrates for the first time.
- Intense pure green emissions at 550 nm are clearly observed for the Er doped films.

Chen et al. and Guo*, Superlattice Microstructures 90 (2016) 207



- No peak shift at 550 nm is found with temperatures ranging from 77 to 450 K.
- The intensity of the Er doped Ga_2O_3 films has a smaller variation with temperature compared to GaN.



- Bright green emission (548 nm) can be observed by naked eye from $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Er}$ light-emitting devices (LEDs).
- The driven voltage of this LEDs is 6.2V which is lower than that of $\text{ZnO}:\text{Er}/\text{Si}$ or $\text{GaN}:\text{Er}/\text{Si}$ devices.
- Ga_2O_3 contain more defect-related level which will enhance the effects of recombination, resulting in the improvement of the energy transfer to Er ions.

Chen *et al.* and Guo*, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 022107

Nishihagi *et al.* and Guo*, Materials Research Bulletin **94**, 170 (2017).

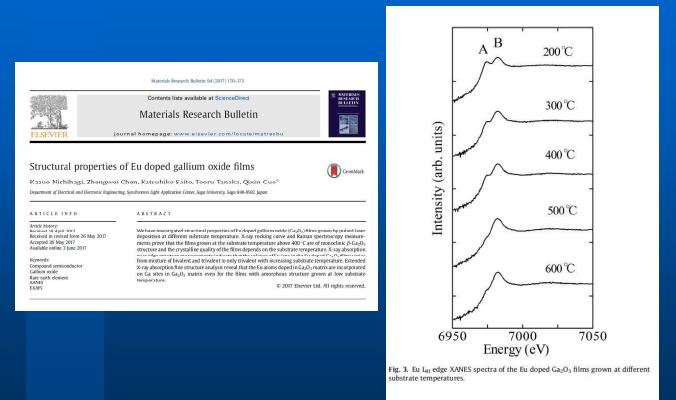


Fig. 3. Eu L_3 edge XANES spectra of the Eu doped Ga_2O_3 films grown at different substrate temperatures.

Guo *et al.*, Thin Solid Films **639**, 123 (2017).



Summary

➤ Wide bandgap semiconductors are promising for applications in solid state lighting and next-generation power electronic devices.

➤ Characterization by using synchrotron light is powerful for revealing structural, electronic, and optical properties of advanced thin films.

高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す 水素製造触媒の反応機構解明

平 健治

日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所

地球温暖化の抑制のため、温室効果ガスである CO_2 の削減が喫緊の課題となっている。 CO_2 排出量を削減する方法の一つとして、化石燃料の代わりに再生可能資源などから H_2 を製造し、利用する手法が注目されている。例えば、 CH_4 と CO_2 を反応させて水素と一酸化炭素に変換する反応（改質反応 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ）では CO_2 を消費して H_2 を製造することができる。これら改質反応では一般的に遷移金属（Ni, Rh）触媒が用いられているが、こうした触媒は数 ppm 程度の硫化水素の存在下で触媒活性を失うため、バイオガスのような高濃度の硫化水素（>1000 ppm）が共存するメタンガスには使用できない。当社で開発した CeO_2 触媒は、こうした高濃度の硫化水素の存在下でも高い改質反応の活性を示すことを見出しており、有望な触媒として期待されている。この触媒の機能について詳細を明らかにするために、九州大学（シンクロトロン光利用研究センター、総合理工学研究院）保有の H_2S 流通下での測定が可能なビームラインを用いて、X線吸収微細構造解析を実施し、触媒表面上の硫黄種の動的挙動や CeO_2 の酸化還元特性を追跡し、硫化水素共存による改質反応活性の向上効果について明らかにした。 CO_2 流通条件において、 CeO_2 上の硫黄が酸化される様子が確認され（図 1）、他の試験結果も踏まえて、硫黄の存在によって CeO_2 上での酸素の授受が促進されていると結論した（図 2）。この触媒は下水汚泥や生ごみ、産業廃棄物など、硫化水素を含むメタンガスの改質反応に直接利用することができるため、 CO_2 を削減しつつ非化石燃料資源を有効に利用する産業プロセスの開発に寄与するものと期待される。

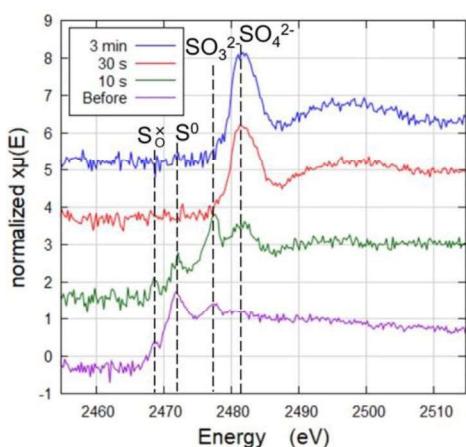


図 1 CO_2 流通条件での S-K XANES スペクトル

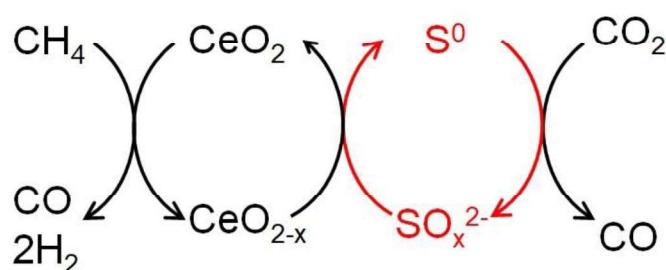


図 2 硫黄による、 CeO_2 上での改質反応の促進メカニズム

高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す 水素製造触媒の反応機構解明

2020年 10月 21日
平 健治

日本製鉄株式会社

発表内容

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

触媒活性に対するH₂Sの効果

- 速度解析, 赤外分光測定(DRIFT), S K-edge XANES

まとめ

H₂利用によるCO₂排出量削減

・製鉄業からのCO₂排出量

世界排出量の5%

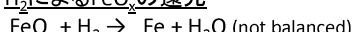
製鉄業における主たるCO₂発生源



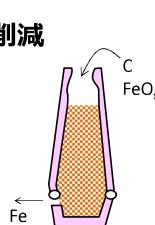
・H₂利用によるCO₂排出量削減



H₂によるFeO_xの還元

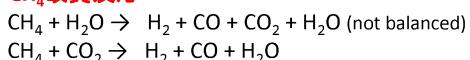


CO₂を追加で発生させることなくH₂を製造する必要



H₂の製造方法

・CH₄改質反応



・CO₂排出量への寄与が小さいCH₄発生源

1) バイオガス

嫌気発酵によるCH₄発生
ex) 下水処理場、埋立地

2) コーカス炉ガス (COG) (特に小規模製鉄所)

石炭 → コーカス + COG
発生ガス温度 > 800 °C



課題

H₂S > 1000ppm

課題

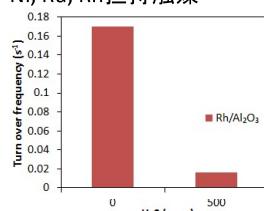
多量のタール (>2vol%)
H₂S ~ 2000ppm

H₂S耐性を持ち、炭素析出が起きにくい触媒が必要

H₂S存在条件でのCH₄改質反応

(a) 貴金属触媒

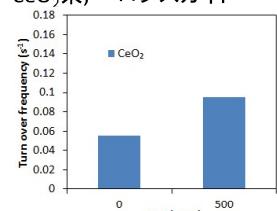
Ni, Ru, Rh担持触媒



➡ 高濃度のH₂Sで活性低下

(b) 酸化物触媒

CeO₂系, ペロブスカイト



➡ H₂Sにより活性向上
H₂S > 1000ppmで高活性を維持した報告はない

発表内容

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

触媒活性に対するH₂Sの効果

- 速度解析 赤外分光測定(DRIFT), S K-edge XANES

まとめ

CH₄改質反応試験

7/20

触媒
CeO₂ (参照触媒CEO-2, >99.999%)
800 °Cにて5 h焼成処理

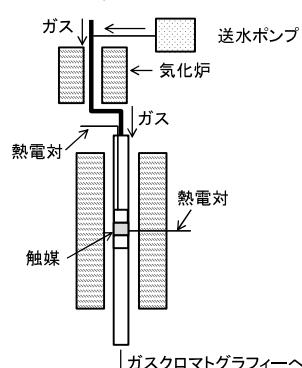
反応条件

- 温度 : 800 °C
- 空間速度 : $6.0 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$

ガス組成

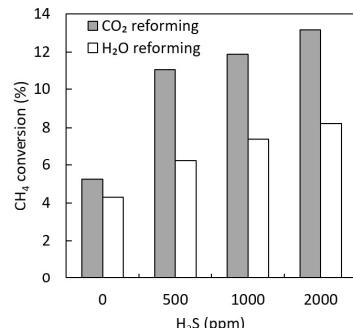
CH ₄	25%
H ₂ O 又は CO ₂	25%
H ₂ S	0 - 2000 ppm
Ar	残部

流通式反応装置概略図



CH₄改質反応試験結果

8/20



高純度のCeO₂は高濃度H₂S存在下でも高い触媒活性

NIPPON STEEL

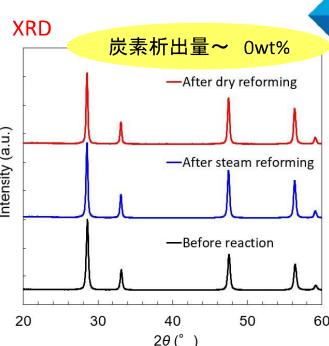
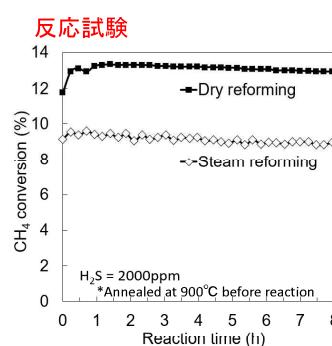
開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

NIPPON STEEL

開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

反応試験とXRD測定結果

9/20



高純度のCeO₂は高濃度H₂S存在下でも高い安定性

NIPPON STEEL

開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

CeO₂/MgO触媒

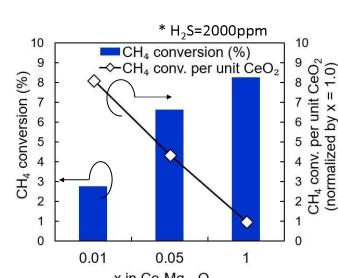
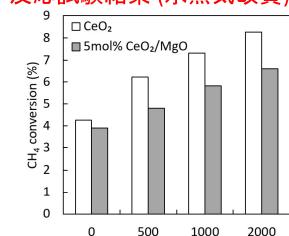
10/20

触媒調製

・含浸法

MgO担体 : Mg(OH)₂の熱分解
CeO₂前駆体 : Ce(NO₃)₃ · xH₂O
CeO₂担持量 : 1, 5mol%

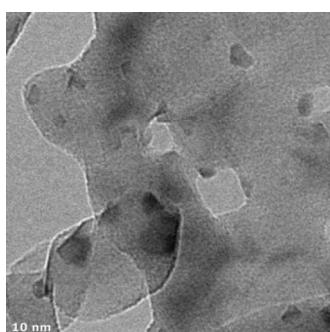
反応試験結果(水蒸気改質)



開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

TEM : 1mol% CeO₂/MgO

11/20



CeO₂/MgO上ではCeO₂の微粒子が安定化

NIPPON STEEL

開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

発表内容

12/20

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

触媒活性に対するH₂Sの効果

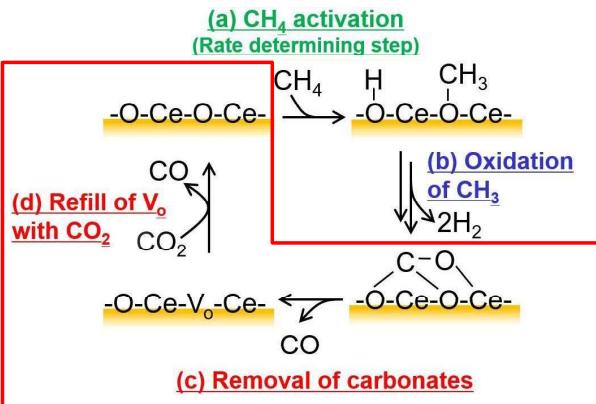
- 速度解析 赤外分光測定(DRIFT), S K-edge XANES

まとめ

NIPPON STEEL

開示書面添付 (日本製鉄 平作成) 2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会 © 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応機構概略図



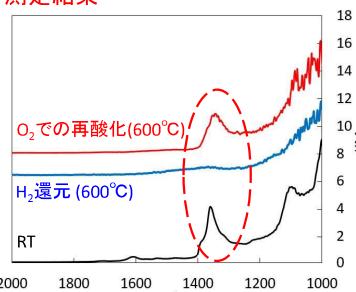
13/20

赤外分光測定：還元前後のCeO₂表面の分析

測定条件

試料: CeO₂触媒 測定温度: 室温-600 °C
ガス組成: (1) 5%H₂/Ar, (2) 2%O₂/Ar

測定結果



- 1350 cm^{-1} 付近のピーク
 - ・還元処理で消失
 - ・酸化処理で出現
- 表面の酸素原子に帰属

NIPPON STEEL

開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

NIPPON STEEL

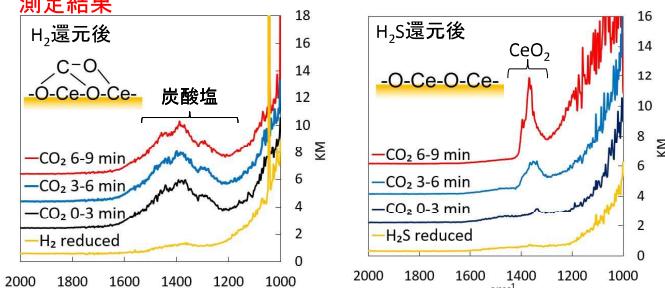
開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

赤外分光測定: H₂S共存によるCeO₂の挙動変化

測定条件

試料: CeO₂ 測定温度: 600 °C
ガス組成: (1) 5%H₂/Ar 又は 2000ppm H₂S/Ar, (2) 25% CO₂/Ar

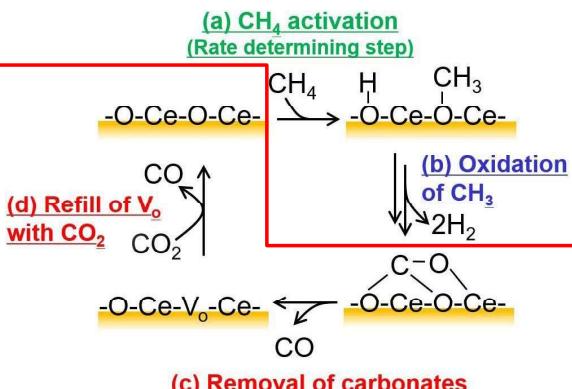
測定結果



NIPPON STEEL

開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応機構概略図



16/20

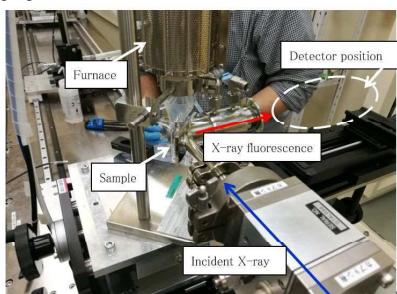
NIPPON STEEL

開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

In situ S K-edge XANES : Sの存在状態

部分蛍光収量法によるXAFS測定 (BL06/SAGA-LS, 九州大学)

試料: CeO₂
ガス組成: 2000ppm H₂S/He, 25%CO₂/He
測定温度: 600 °C



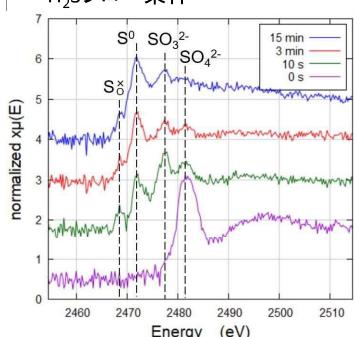
NIPPON STEEL

開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

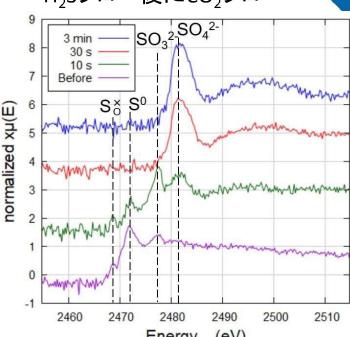
17/20

In situ S K-edge XANES : Sの存在状態

H₂Sフロー条件



H₂Sフロー後にCO₂フロー



硫黄の酸化状態が雰囲気にあわせて迅速に変化

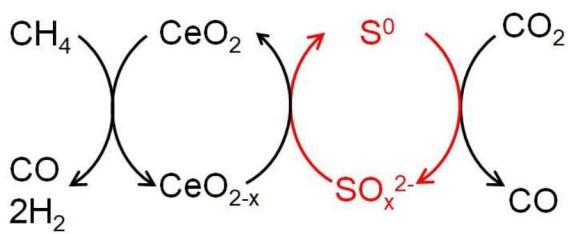
NIPPON STEEL

開示書面済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日：第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成績報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応中の硫黄の働き

19/20

20/20



まとめ

- CeO₂触媒とCeO₂/MgO
- 2000ppmのH₂S共存下でも高い触媒活性と安定性
- H₂S共存条件で、炭素析出が生じにくい
- H₂Sによる触媒活性向上
 - 速度解析：律速段階の種類に変化なし
 - Ce L3-edge XANES：酸素の移動が促進
 - DRIFT：炭酸塩の不安定化とCeO₂の再酸化促進
 - S K-edge XANES：Sが酸化状態変化、酸素移動促進

論文: K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga et al. *Journal of Catalysis* 389 (2020) 611–622
プレスリリース: 九州大学(2020年8月24日)

NIPPON STEEL

開示審査済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究結果報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

NIPPON STEEL

開示審査済み（日本製鉄 平作成）2020年 10月 21日 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究結果報告会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

電線材料の開発と X 線吸収分光を利用した材料分析

後藤 和宏

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

電線はインフラを支える大型の送電線から携帯機器に内蔵される小型細径の製品まで多様な製品ラインナップがあり、電線を構成する材料は主に電気を流す導体、外部と電気的に絶縁する被覆からなる。導体に必要な特性は製品用途により様々であり、用途に応じて素材と製造プロセスを最適化することが必要不可欠である。例えば電線によく使われる銅やアルミニウムでは、強度と電気伝導の特性バランスを高いレベルで両立させるために、添加する元素の種類や量、化合状態をうまく制御させられる伸線加工条件と熱処理条件を選ぶ。近年の車載用途等で強まっている高強度化ニーズに対応させるためには添加元素を化合物として析出させる技術が有効であり¹⁾、その場合には材料特性と元素の化合状態（固溶と析出の 2 つの状態）との相関理解が極めて重要である。しかし材料分析で「状態」を直接調べる技術は必ずしも容易ではないため、そのような解析技術の開発は重要な課題である。

当社では九州シンクロトロン光研究センターに設置した住友電工 BL (BL16/17) を用いて、実験室装置では従来困難であった先進的な材料分析を 2016 年 11 月より常時利用可能な体制をとっており²⁾、各種の材料や部品の原子レベルの解析を基に製品競争力向上を図ってきた。本報告では、放射光を利用した X 線吸収分光を活用することによって、従来の分析手法では困難であったような合金中析出物の定量解析を可能とし、材料特性との相関を調べた事例³⁾を詳しく紹介するとともに、実験室装置と放射光を相補的に活用する利点について議論する。

¹⁾ 田口 欣司, 嶋田 高信, 吉本 潤, 桑原 鉄也, 赤祖父 保広 “エンジンの振動屈曲に耐える高強度アルミワイヤーハーネス”, SEI テクニカルレビュー, 190, 117 (2017)

²⁾ 山口浩司, 飯原順次, 上村重明, 斎藤吉広 “放射光分析用住友電工ビームライン”, SEI テクニカルレビュー, 192, 143 (2018)

³⁾ 第 12 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会実施報告書 p72

第14回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会
(2020/10/21)

電線材料の開発と X線吸収分光を利用した材料分析

概要 :

ものづくりメーカーにおける材料分析の動機
放射光/シンクロトロン光を活用した分析内容

住友電気工業株式会社
解析技術研究センター 後藤和宏

SUMITOMO
ELECTRIC
GROUP

内容

1. 電線製品と製造プロセスの例
2. 材料分析の動機
3. XAFSによるFeの析出量分析
4. 複数施設・BLの比較
5. まとめ

内容

-3-

1. 電線製品と製造プロセスの例
2. 材料分析の動機
3. XAFSによるFeの析出量分析
4. 複数施設・BLの比較
5. まとめ

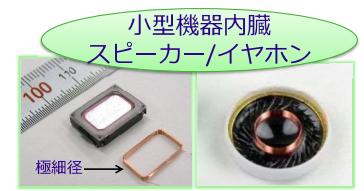
多様な電線製品

-4-

社会を支える電線製品
⇒ 電力・情報を身近につなげる



主な材料 :
銅やアルミニウム
太さ :
数cm～数十μm



銅および銅合金の特性

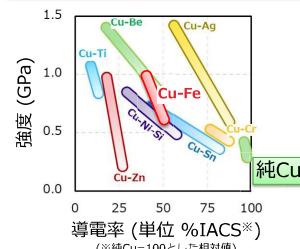
-5-

実用製品では用途に応じて元素を微量添加
⇒ 各種の特性を制御 (強度、導電率、他)
合金は純銅に比べて特性制御が難しい

電線の主な構造

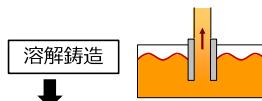
樹脂など (役割 : 絶縁)
銅やアルミなどの良導体 (役割 : 電気伝導)

銅、銅合金の代表的な特性



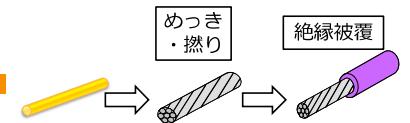
電線の一般的な製法 (全体イメージ)

-6-



◆住友電工

様々な工程を経て
最終製品 (電線) を作る

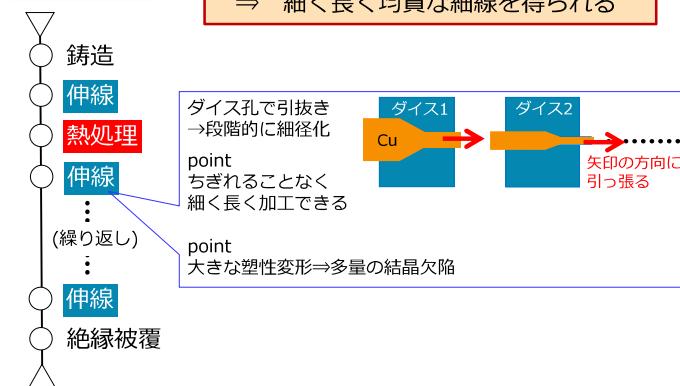


電線の一般的な製法（伸線と熱処理）

-7-

製造フロー^[*]

伸線と熱処理を繰り返す
⇒ 細く長く均質な細線を得られる



◆住友電工 [*]例えば日本塑性加工学会編「引抜き(コロナ社)」3章 p.54

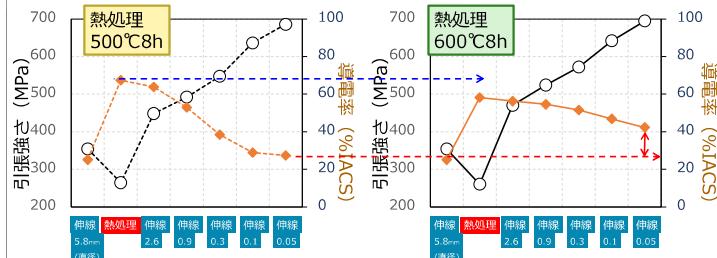
SUMITOMO ELECTRIC GROUP

製造条件と材料特性の関係

-8-

- 特性は漸次変化 ⇒ 良好な最終特性を得るプロセス設計
- 製造条件の履歴が特性に影響を与える ⇒ 分析で要因特定

銅合金の特性変化例(本研究, Cu-0.6%Fe)



◆住友電工

伸線：強度は向上、導電率は低下
熱処理：強度は低下、導電率は向上

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

内容

-9-

1. 電線製品と製造プロセスの例
2. 材料分析の動機
3. XAFSによるFeの析出量分析
4. 複数施設・BLの比較
5. まとめ

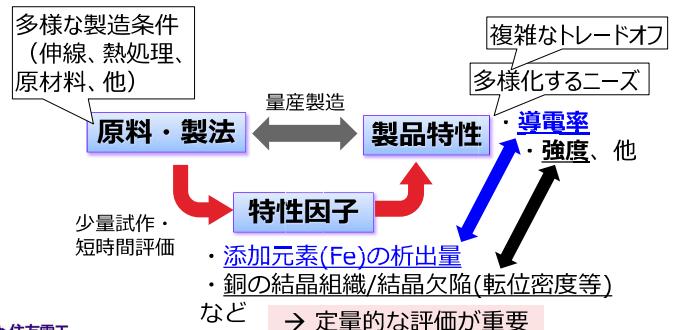
◆住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

材料分析の役割

-10-

- 材料分析の動機：特性を支配する因子を捉えたい
⇒ キープロセス（熱処理条件など）の特定、改善
- ⇒ 良い製品を提供（細くて切れにくい電線等）

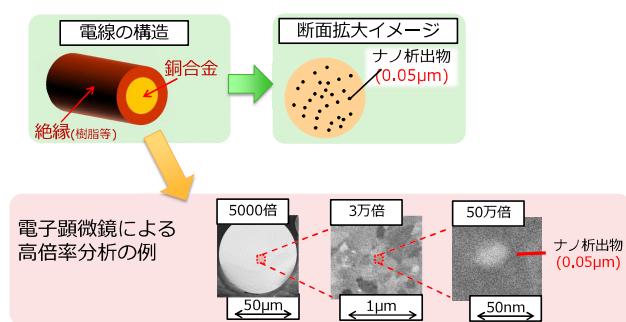


SUMITOMO ELECTRIC GROUP

特性因子に関する分析例

-11-

- Cu-0.6%Fe(本研究)の着目因子：結晶組織、添加元素(Fe)の析出量



◆住友電工

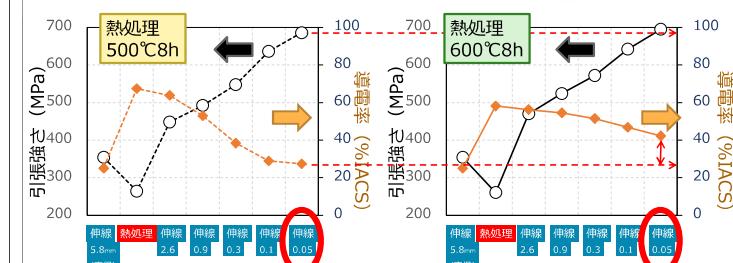
SUMITOMO ELECTRIC GROUP

特性因子に関する分析例

-12-

- Cu-0.6%Fe(本研究)の着目因子：結晶組織、添加元素(Fe)の析出量

再掲：銅合金の特性変化例(本研究, Cu-0.6%Fe)



◆住友電工

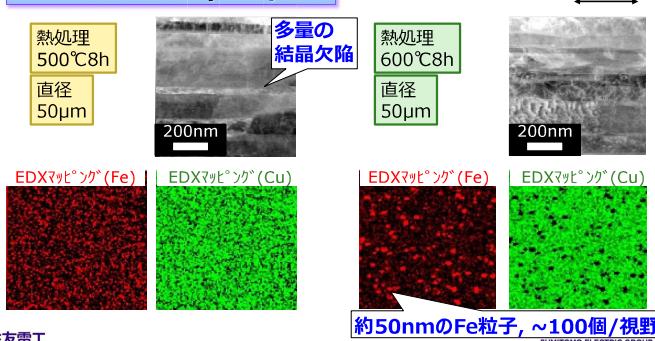
SUMITOMO ELECTRIC GROUP

特性因子に関する分析例

-13-

- Cu-0.6%Fe(本研究)の着目因子：結晶組織、添加元素(Fe)の析出量
⇒ サイズが小さい分だけ観察領域も狭くする必要がある

走査型電子顕微鏡(TEM)写真



◆住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

放射光分析の利用

-14-

- TEMはラボ機もあり実績豊富 ⇔ 分析視野などには制約



- 放射光の活用メリット：特性因子の数値化、分析時間

- 結晶組織
→X線回折による定量評価（転位密度、結晶子サイズ等）
- 添加したFeの析出量
→X線吸収微細構造(XAFS)により可能

- 放射光特有の課題：施設・BLによる違い 取組みを紹介

- ◆施設による違いについて比較

◆住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

内容

-15-

1. 電線製品と製造プロセスの例
2. 材料分析の動機
3. XAFSによるFeの析出量分析
4. 複数施設・BLの比較
5. まとめ

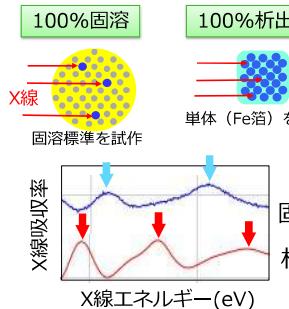
◆住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

XAFSによる析出量/固溶量の分析

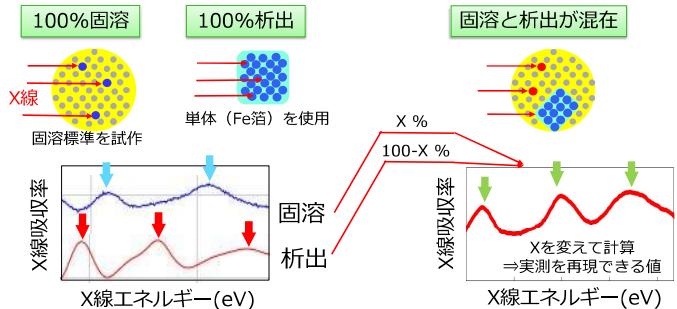
-16-

①標準試料



◆住友電工

②測定試料&フィッティング



原理的にはXAFSで定量可能
実施例/先行研究はまだ少ない

注記：2020/9/4 SPring-8産業利用報告会でも報告

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

①標準試料の測定

-17-

XAFSにより合金中の固溶/析出を識別できる

試料

析出：純Fe箔 (5μm厚, 5N)

固溶：Cu合金=当社で試作

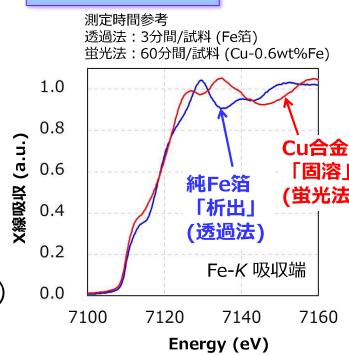
(Fe = 0.6wt%, 鋸造で急冷)

測定条件

- SAGA-LS BL16
(住友電工ビームライン)
- Si 111 二結晶分光器
- Pt, Rhコートミラー
(集光, 高次光除去 5.0 mrad)
- 蛍光X線検出:4素子SDD
(TechnoAP製)

◆住友電工

Fe-K 吸収端

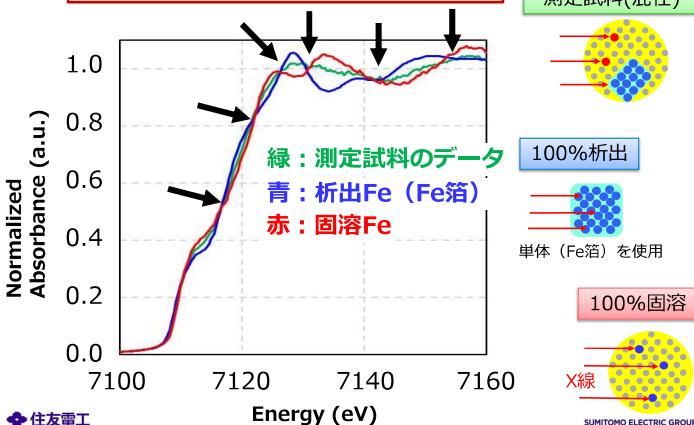


SUMITOMO ELECTRIC GROUP

②測定試料&フィッティング

-18-

等吸収点あり：純Feと固溶Feが混在

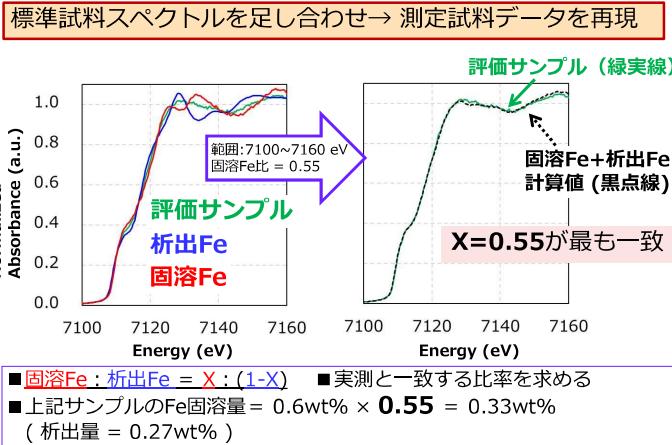


◆住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

フィッティングの例

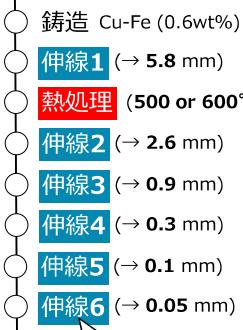
-19-



多試料の系統的な分析

-20-

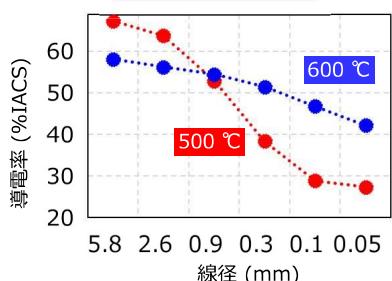
試作フロー



伸線による導電率変化

- 500°C条件では急激に低下
- 600°C条件では緩やかに低下

導電率の測定結果



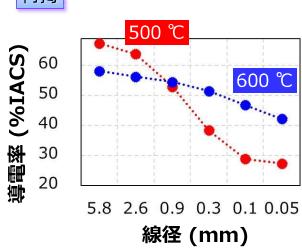
未知試料における固溶Fe量と導電率

-21-

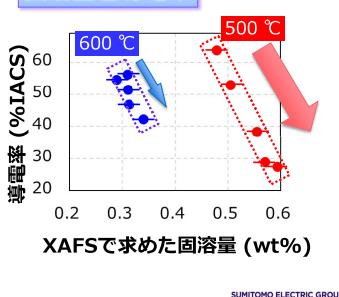
500°C条件では
伸線による固溶量増大が顕著（導電率変化の支配因子）

伸線による導電率の変化

再掲



固溶量と導電率



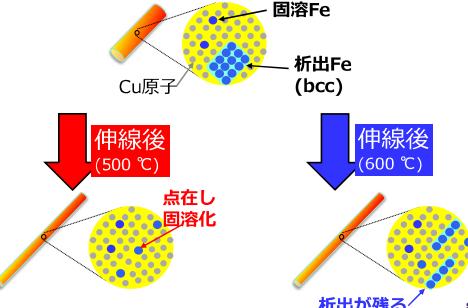
考察：伸線による固溶量の変化

-22-

伸線による析出Feの破碎(固溶化)が導電率低下の主因
⇒ 破碎されにくい析出相の形成が対策として有効

Feの状態変化（推定）

熱処理後の状態



内容

-23-

- 電線製品と製造プロセスの例
- 材料分析の動機
- XAFSによるFeの析出量分析
- 複数施設・BLの比較
- まとめ

◆ 住友電工

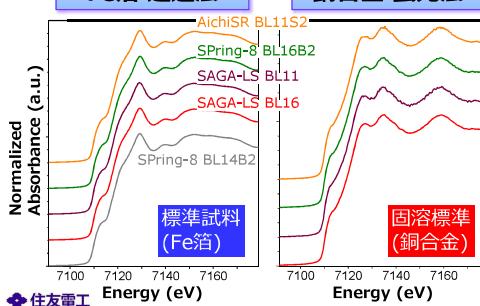
SUMITOMO ELECTRIC GROUP

複数施設・BLの比較（一覧）

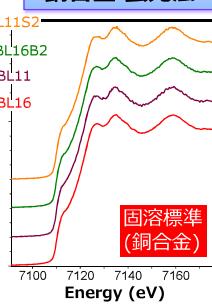
-24-

- 産業利用において「タイムリーに利用できる」事が重要
例：定期的な利用（毎月 / 隔週 etc）、すぐ利用（数日～2週間）、など
- 本日報告のテーマにおいても複数施設利用あり、一部紹介

Fe-K 吸収端 Fe箔 透過法



Fe-K 吸収端 銅合金 蛍光法

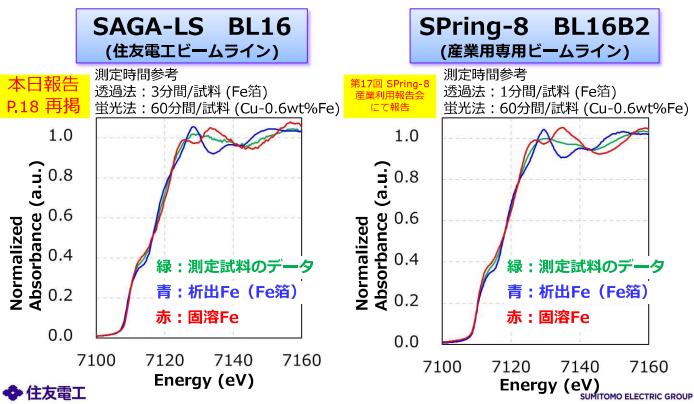


異なる施設・BLで “ほぼ等しい”データ

施設/BL	補足情報
AichiSR BL11S2	201606062 (一般利用)
SPring-8 BL16B2	2018A5330 (成果非専有)
SAGA-LS BL11	1601141G (一般利用)
SAGA-LS BL16	課題番号 (2017-I期利用)
SPring-8 BL14B2	SPring-8 XAFS標準試料データベース

複数施設・BLの比較 (Cu-0.6wt%Fe合金) -25-

- 異なる施設でも同等な結果は得られる（下図：本研究のデータ比較例）
- 施設間の定量的な比較方法等は未確立 → ラウンドロビン活動等へは期待



◆ 住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

内容

- 電線製品と製造プロセスの例
- 材料分析の動機
- XAFSによるFeの析出量分析
- 複数施設・BLの比較
- まとめ

◆ 住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

まとめ

-27-

- 複雑化が進む製品特性の改善へ向けて特性因子を評価できる分析技術を検討
- 放射光を用いたXAFSにより Cu中のFeを評価 → 析出と固溶の識別、比率算出が可能 (添加量0.6wt%の希薄合金)
- 複数の放射光施設・BLを用いた場合のデータ比較を実施、(ほぼ同等なデータが得られる → 施設・BL間の相対比較ができる基準(標準化)に期待

◆ 住友電工

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

光彩上絵の開発（シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価）

白石敦則

佐賀県窯業技術センター 研究企画課（佐賀大学肥前セラミックス研究センター客員研究員）

1. はじめに

メタリック調と呼ばれる光彩塗装は、身の回りのさまざまな製品に使用されているが、陶磁器製品においては、これまでこの様なメタリック調光彩塗装に相当する加飾はなかった。そこで本研究では、メタリック調の質感を持つ陶磁器用光彩上絵の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 上絵フリット(ガラス)の開発および光彩上絵試料の作製

混合したフリット原料を耐火るつぼに入れ、電気炉で 1300°C-2 時間加熱して、熔融、急冷してガラスとし、このガラスを粉碎することで、上絵用のフリット粉末とした。これに市販の光彩顔料を添加し、光彩上絵具を作製した。この光彩上絵具を用い、石灰釉磁器陶板表面に塗布し、乾燥後約 800°Cで焼成して光彩上絵試料を作製した。

2.2 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

上絵(ガラス)中の光彩顔料の分析については九州シンクロトロン光研究センターの BL15 を用い評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 光彩上絵の開発

従来の上絵フリット(ガラス)より媒熔力を低下させた新しいフリットを開発することで、陶磁器では今まで表現できなかつた「メタリック」調の質感を持つ上絵(Metallic Style Glass ;MSG)の開発に成功した。(図 1)

3.2 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

X線が数～数十 μm 深さまで侵入するシンクロトロン光の高エネルギーX線(15keV)を用いX線回折を行う事で、ガラス中の光彩顔料が測定できると考えた。図 2 にシンクロトロン光の高エネルギーX線を用いたX線回折結果を示す。これから上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。



図 1 開発した光彩上絵

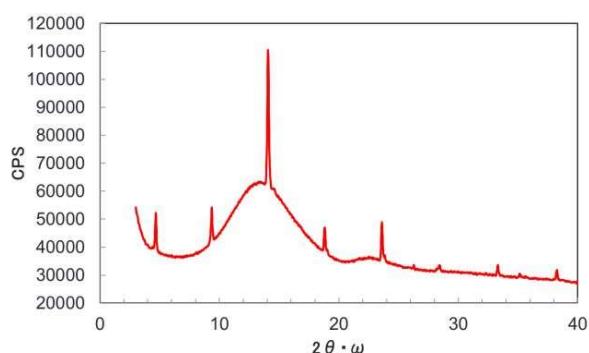


図 2 光彩上絵表面の X 線回折結果
(シンクロトロン光 15keV 2次元検出器使用)

新規光彩上絵の開発

シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価

メタリック系の光彩加飾

車、スマートフォン、家電品、……身の回りの製品はメタリックと呼ばれる光彩加飾の製品が増えている。製品によってはメタリックカラーが主流。



メタリック系加飾製品例



これもメタリック塗装に！

R2.10.21 九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

メタリック系の光彩加飾



市販の光彩顔料



塗面の拡大写真

樹脂中に光を反射させる光彩顔料が分散されている。

陶磁器の光彩系加飾



結晶釉



ラスター彩



金彩



釉裏金彩

陶磁器加飾には光彩を利用した様々な加飾法があるが、これらはいわゆる塗装のメタリック調加飾とは異なっている。

陶磁器の光彩系加飾

雲母系光彩顔料を用いた陶磁器加飾例

雲母金上絵

雲母銀上絵



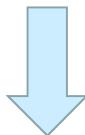
メタリック塗装と同様に雲母(マイカ)系光彩顔料を用いた雲母金・銀上絵は、雲母の反射による光彩があるが、表面の光沢がなく(マット)、塗面の光沢が強いメタリック塗装とは質感が異なる。

なぜ、メタリック塗装と同様の表現ができないのか

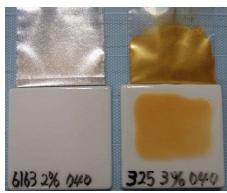
陶磁器のメタリック系加飾がない原因

上絵(ガラス)に光彩顔料を分散させればメタリック調上絵になるが……

市販の光彩顔料はガラスに熔けやすい。



市販の光彩顔料は主な用途が塗料であるため耐熱性(耐アルカリ)が考慮されていない。



雲母系光彩顔料に対する上絵フリット(ガラス)の添加割合を極力減らし、光彩顔料がガラスに熔けにくくしている。

→ガラスで表面を覆われておらず光沢がない

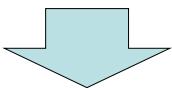
この様な原因から

陶磁器には、いわゆるメタリック塗装に相当する光彩加飾はなかった。

目的

「メタリック」調の今までにない
光彩上絵を開発する

手段



光彩顔料が上絵(ガラス)中に熔けずに残る

媒熔力が低いフリット(ガラス)の開発

結果

陶磁器製品では今まで表現できなかった、「塗装製品のいわゆる「メタリック」調の光彩性を持つ、全く新しい光彩上絵を開発した。



特許取得

(発明の名称) 上絵加飾材料、陶磁器製品、陶磁器製品の製造方法
(特許番号) 特許第6635610号

この新しい上絵に対する県内陶磁器業界の関心は大きく、すでに県内企業15社と特許実施許諾契約を結び、技術移転を進めており、既に一部商品化済み。

商品化例

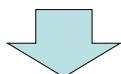


光彩上絵技術のガラス製品等への応用



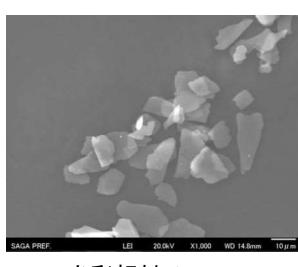
光彩ほうろう試作品

本当に光彩顔料がガラスに熔けていない?
光彩顔料表面のTiO₂膜は残っている?



ガラス中の光彩顔料の状態を明らかにする。

光彩顔料



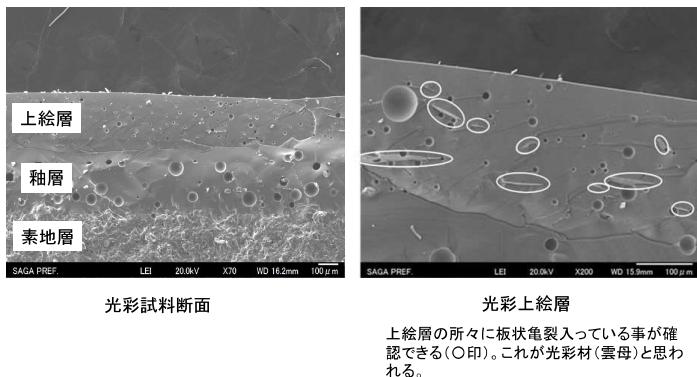
TiO₂膜厚: 数十nm

TiO₂等の高屈折膜
雲母等の板状結晶

厚みは1μm以下

光彩顔料のモデル

光彩上絵のSEM像(断面)



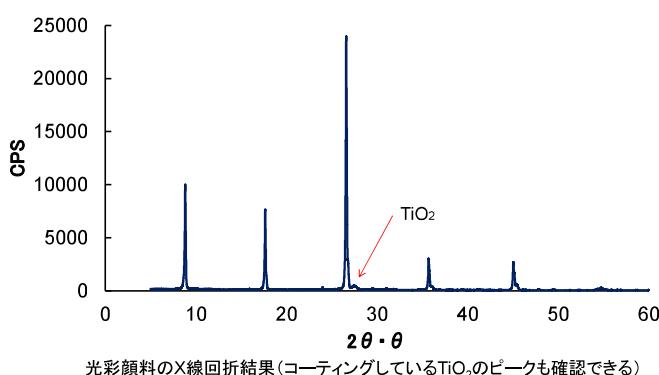
EDS分析

上絵ガラス中の元素分析(分布)を行うことで上絵ガラス中の光彩顔料の分散状態を確認。



しかし、光彩顔料と上絵フリットの構成元素は同じものが多く、光彩顔料のみに入っている元素はTiのみ。TiのKaとフリットに多く含まれているBaのLaの特性X線エネルギーは非常に近く、僅かな含有量のTiの分布を当センターのEDSで見るのは困難。

X線回折



X線回折

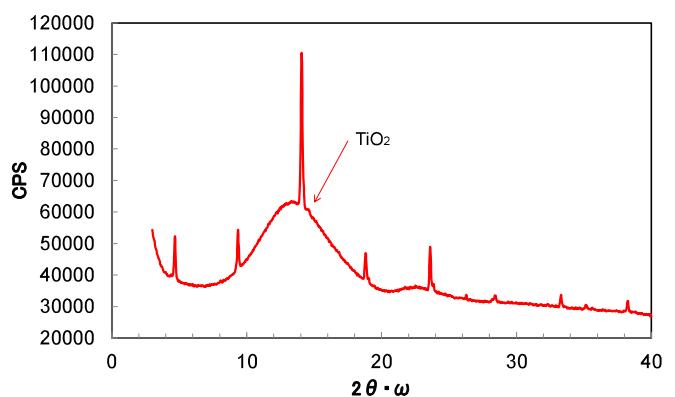


光彩上絵試料(非破壊)のX線回折測定を試みた。
一般的なX線回折装置で試みたが、ガラス中の光彩顔料の明確なピークは確認できなかった。

また、仮にピークが現れたとしても、8keV(Cu管球)で一般的な強度であれば試料表面部のみのデータではないか?

→知りたいのはガラス中の光彩顔料の状態。

シンクロトロン光の高エネルギーX線を用いることでこれら問題を解決できる! ? →X線が数十 μm 、ガラスに侵入できる! ?

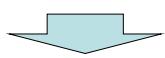


・汎用X線回折装置結果より明確な結果が得られた。
(上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。)

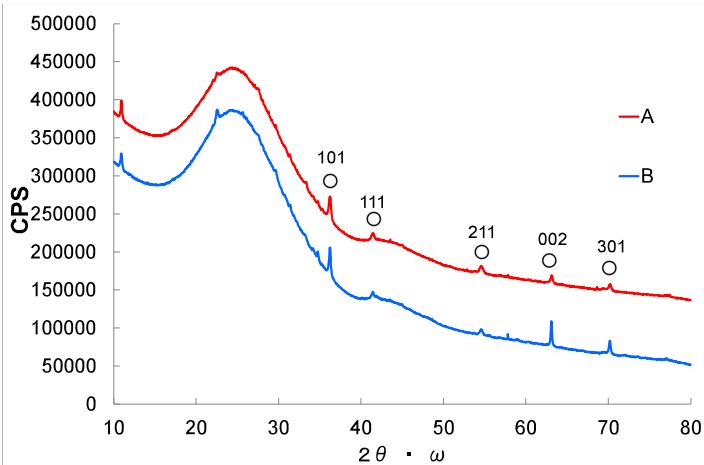
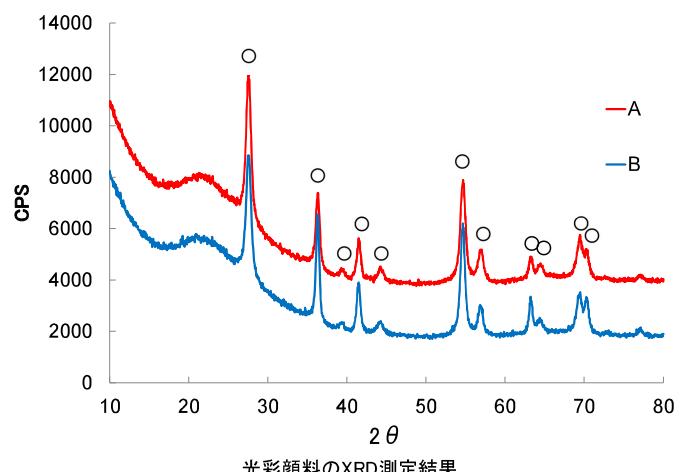
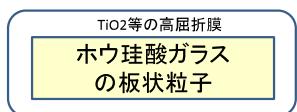
上絵ガラス中の光彩顔料(雲母ベース)はきれいに配向しており、OOX面のピークしか出でていない。

TiO₂膜の状態

TiO₂膜のX線回折結果が得られれば、より光彩顔料の状態確認ができる。
→熔けていないという証明になるのではないか。



ベースの板状物質が非晶質のホウ珪酸ガラスの光彩顔料を用いて測定。
このため、XRDではコーティング層のTiO₂のピークだけになり、よりコーティング層の
状態を明確に確認出来ると考えた。



まとめ

シンクロトロンのXRDを用いてガラス中の光彩顔料の評価を
試みた。

シンクロトロン光のXRD測定によって、上絵ガラス中の光彩顔料
の母材およびTiO₂膜のピークが確認できた。
→光彩顔料は上絵ガラス中に熔けずに存在！

ガラス中の光彩顔料が試料面に対し配向しているため、試料にコ
ーティングされているTiO₂の限られた面のピークしか出でていない。
→TiO₂膜はガラス中でも顔料板状物質にコートされてる模様。

シンクロトロン光X線を利用する LIGA 微細めっき加工技術で 医療装置、食品異物検出装置への展開を目指して

田口英信

田口電機工業株式会社

佐賀 LS 開設以前より X 線 LIGA (Lithograph Galvanoformung und Abformung) 微細加工技術の研究でマイクロパーツなどの試作開発に取り組んできたが、この応用として医療検査装置や、食品異物検出装置などの X 線画像診断装置用の心臓部となる X 線デバイスの開発に取り組んだ。

既存技術では、ベース基板に塗布する PMMA レジストの厚みは数 μm ~ $100 \mu\text{m}$ までの薄膜に UV (紫外光) を露光するが、本研究はレジストの厚みを $100 \sim 500 \mu\text{m}$ までの厚膜にして、シンクロトロン光 X 線を利用する高厚膜・高アスペクト比 (1:10 以上) のものづくりに応用し、弊社の基幹技術であるめっき技術と組み合わせて微細なパーツを液体の中で 3D 技術の様に作り上げて、薄膜ではなく立体的なナノオーダーのマイクロ構造体を作り上げる技術である。

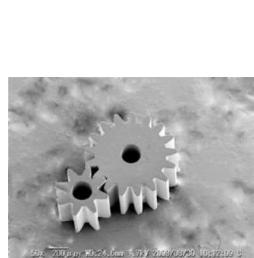
直径 0.1mm 以下の微細なギアやマイクロパーツ類の試作に成功した後に取り組んだのが、医療機器の X 線画像診断装置 (マンモグラフィー、レントゲン装置) に利用する高機能 X 線グリッドの製造や、食品異物検査装置用 X 線格子デバイスの試作開発である。

このグリッドはハニカム構造やスクエア型、スリット型の構造など数種類トライしているが、医療用は特に被写体の X 線照射測定による 2 次散乱 X 線の拡散を抑制させて、人体の被ばく線量を低減しつつ、高精細の画像診断が可能となる世界初の X 線グリッドの開発になる。

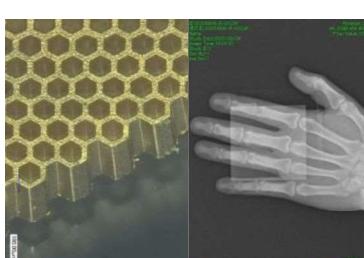
食品検査装置用のデバイスは、佐賀県リーディング企業育成事業の認定を受けて産総研つくばとの共同研究を行ったが、格子状のスリット型デバイスを複数枚セットして、食品中の骨やプラスチックなどの異物を X 線 Talbot 干渉位相画像として検出し、高速画像変換処理で今まで見えなかった食品中の異物を見るようにする画期的な世界初のデバイスである。

医療と食品という違う分野であるが、そこにある X 線画像診断の分野で共通する高性能デバイスの製造で、高度な画像診断技術を確立して、命を救う低被爆・高精細 X 線医療診断デバイスや、今まで見ることの出来なかった食品異物検査のインライン化が可能となれば、まさに世界初の事業として大きく成長し、社会に貢献できる事業に発展する。

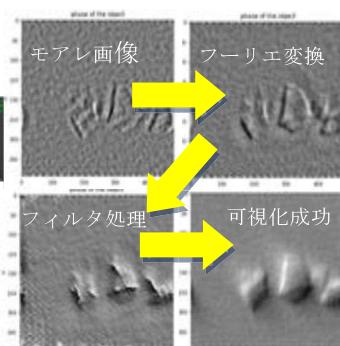
未来に向けたナノテクノロジーの開花とともに、医療用マイクロマシン・半導体・自動車などさまざまな分野の応用に向けて今後も取り組んでいきたい。



マイクロマシン用
マイクロギア



医療用 X 線グリッドを使用したレントゲン撮像
手指の中央の四角の部分にグリッドが有ります



モアレ画像をフーリエ変換し
フィルタリングして可視化

Taguchi PLATINUM

シンクロトロン光X線を利用する
LIGA微細めっき加工技術で医療装置、
食品異物検出装置への展開を目指して

COMPANY PROFILE

未知への想像で、夢を創造する
『めっきのデパート』

田口電機工業株式会社
代表取締役社長 田口英信
2020/10/21 九州シンクロトロン光研究センター
第14回研究成果報告会

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

会社概要

- 当社は創業68年を越えた、表面処理の専門トップメーカーです
- 金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、無電解ニッケルをはじめとする一般めっき加工に加え、化成処理、アルマイトなど50種類以上の品種を揃えている『めっきのデパート』です
- 半導体・液晶製造装置をはじめとするIT関連、ロボット産業、自動車、弱電、建築、食品、医療機器、鉄鋼、造船、電力、航空宇宙産業、防衛省など製造業全般にわたり関わっています
- ISO14001(H14年)、ISO9001(H15年) 取得



田口電機工業株式会社

<http://www.taguchi-dk.co.jp> **TAGUCHI**
昭和27年7月創立 TEL 0942-92-2811
年商 約6.7億円 FAX 0942-92-5263
社員 75名 (令和2年4月現在)
取引先 九州全域、関東、関西、西日本一円
約1700社
mail : hidenobu-t@taguchi-dk.co.jp

2

めっき工場概要

- 第1工場1F 防錆めっきライン
全自動型亜鉛めっき装置
中型アルマイト
- 第1工場2F 機能めっきライン
アルマイト処理、無電解めっき
金、銀、白金めっき、銅
ロジウム、黒染め、化成処理
ニッケル、クロム、硬質クロム
黒クロム、パーカー処理
- 第3工場 複合めっきライン
Niテフロン、Niセラミックス合金
スズ、硬質クロム、電解研磨

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.



技術部門・環境施設

- 國際品質規格 ISO 9001 認証取得
- 國際環境規格 ISO14001 認証取得

めっき液の濃度自動分析・微量重金属分析・硬度測定
SEM観察・X線元素分析・X線膜厚計測・耐食性試験
その他(めっき皮膜物性・定性定量分析 他)

電子顕微鏡(EDS元素分析)

自動滴定定量分析装置

全自動排水処理施設(自社設計施工)

キャビラリー電気泳動分析装置

ICP発光分光微量分析装置

蛍光エックス線膜厚測定装置

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

研究開発

- 第2工場(平成20年6月完成)
 - 1F 大型アルマイト処理ライン
 - 2F パワー半導体基板めっきライン
 - 3F クリーンルーム
ナノテクノロジー関連研究開発
X線リソグラフィーLIGA微細加工
医療用マイクロパーツ製造開発
世界最先端の研究開発を実施

クリーンルーム研究室 走査電子顕微鏡 X線元素分析装置

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

ナノテクノロジー最先端微細加工技術

- LIGA微細加工技術 Lithograph Galvanoformung und Abformung

フォトレジストを塗布し、マスクにUV光やシンクロトロン光を照射し、現像されて出来るレジスト構造体にめっき加工を行います。これを電鍍といいますが、この後レジストをエッチングで除去すると、母材にめっきが乗ったものができます。これを金型として成形(樹脂、セラミックス)するとナノ部品が完成します。めっきそのものをナノ部品として利用することも可能です。

シンクロトロン光照射
フォトマスク
フォトレジスト(PMMA)

エッチング
現像されたレジスト構造体
金属基盤(Ti, SUS)

精密電鍍めっき
めっき膜(Fe,Ni,Cu,Au, 合金)

金属鍍金完成
エッチングでレジストを溶解し鍍金完成

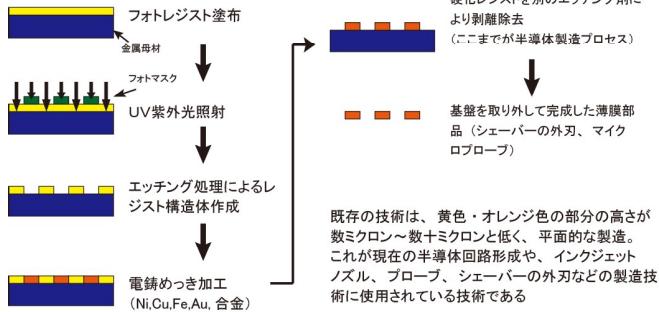
鋳型成形
セラミックス
プラスチックス射出成形

完成したマイクロパーツ
量産されたナノ部品

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

半導体回路製造などの既存技術

黄色のレジスト膜厚が1~100μmの薄膜

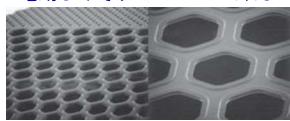


Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

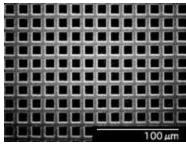
既存技術による加工例

高さは50~100μmくらいまでがMAX

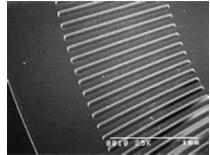
九州日立マクセル様製造
電動ひげそり シェーバー外刃



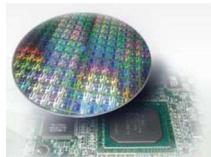
回路印刷メッシュ



光学スリット



半導体回路

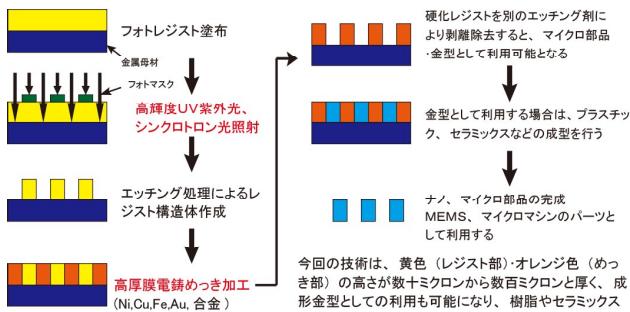


8

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

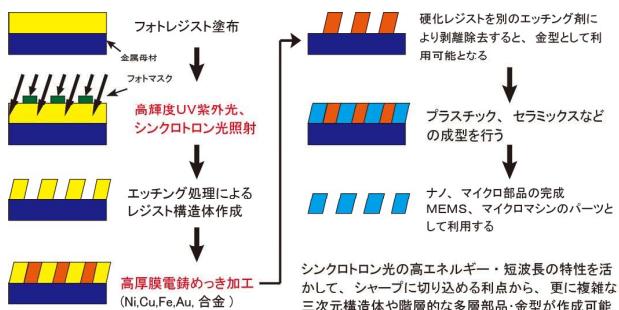
当社の高厚膜リソグラフィー開発概要

黄色のレジスト膜厚が100~500μmの高厚膜



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

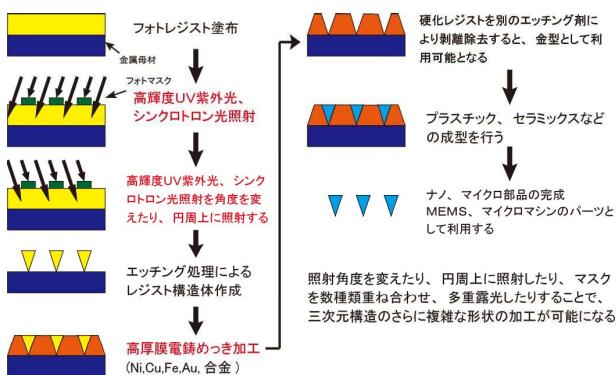
高厚膜LIGA技術の応用



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

10

高厚膜LIGA技術の応用



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

シンクロトロン光エックス線照射実験

佐賀県立・九州シンクロトロン光研究センター（鳥栖市）

高輝度シンクロトロン光エックス線・
露光照射実験

九州大学と共同開発した
エックス線照射用スキャナー装置



佐賀県有ビームライン BL09A 白色軟エックス線を使用します

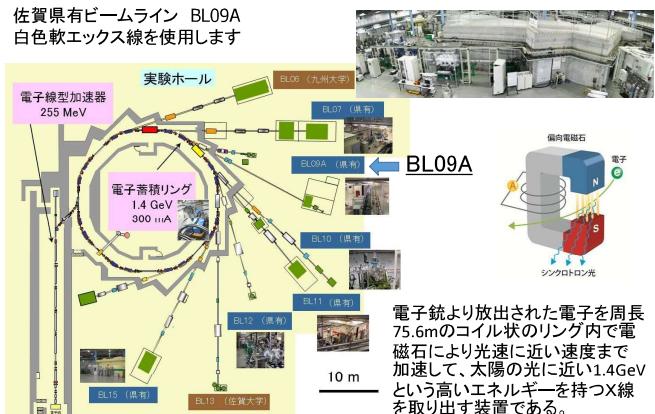
11

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

12

佐賀県立・九州シンクロトロン光研究センター

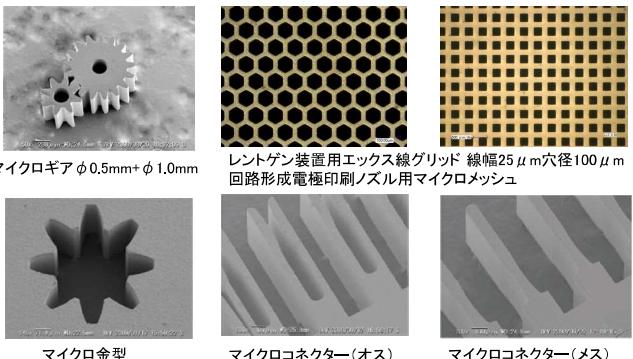
佐賀県有ビームライン BL09A
白色軟エックス線を使用します



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

新技術による試作品

当社研究開発グループ製作 電鍛めっきで作ったナノ部品

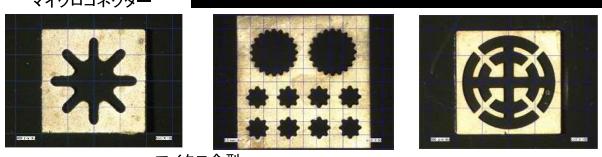


Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

14

新技術による試作品 4連結駆動ギア

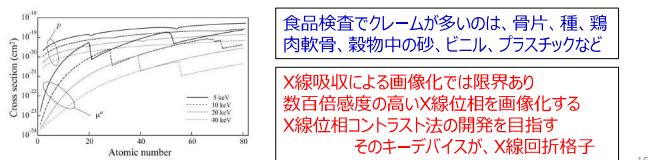
直径0.5～1.0mmのギアを4連接し時計のモーターで回転させるメカを作りました



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

食品検査装置向けX線異物検出デバイスの開発

H28～H30年 佐賀県リーディング企業創出支援事業に採択されて
産総研つくばと共同研究開発



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

15

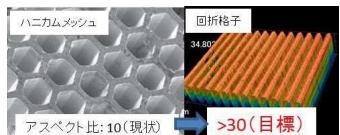
研究開発のポイント

1. 位相コントラスト型食品検査機
に最適な格子デバイスの光学設計

食品検査機のX線エネルギー(17.5keV)と
光学配慮、格子材料(Au)の光学定数か
ら、最適格子のパラメータ(間隔、高さなど)を決定

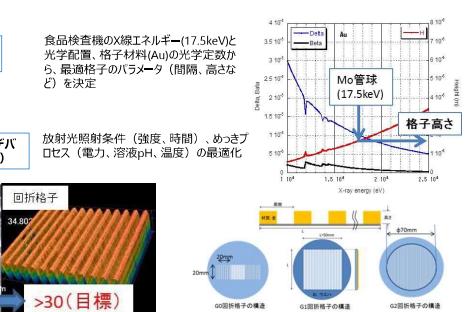
2. 高アスペクト比、高分解能格子デバ
イス製作 (佐賀LSにてLIGAプロセス)

放射光照射条件(強度、時間)、めっきブ
ロセス(電力、溶液pH、温度)の最適化



3. X線位相コントラスト干渉光
学装置で画像復元

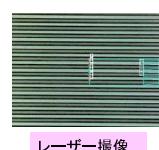
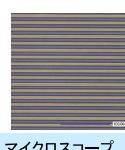
S/N良い画像取得のための最適
光学設計と位相情報を復元するア
ルゴリズムの構築



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

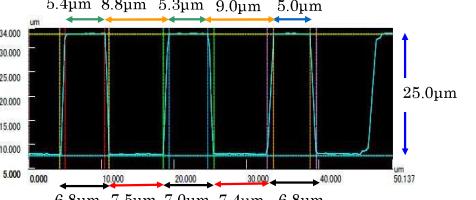
UV 露光装置によるテスト露光

試作したX線格子デバイスを使用する
テスト露光



レーザー解析

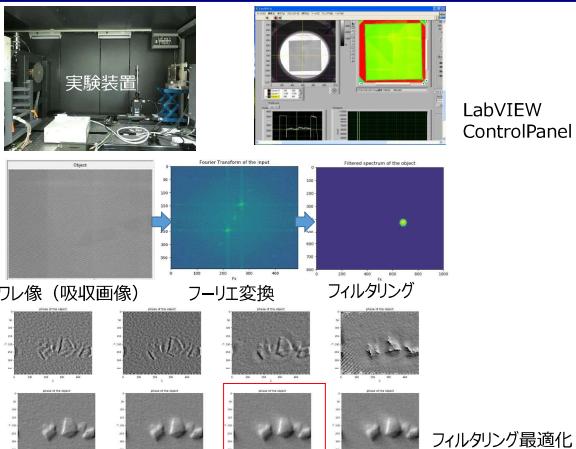
壁幅 $5\mu\text{m} \times$ 高さ $25\mu\text{m}$
アスペクト比 1:5



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kogyo Co.,Ltd All Rights Reserved.

18

Talbot干渉原理による位相測定

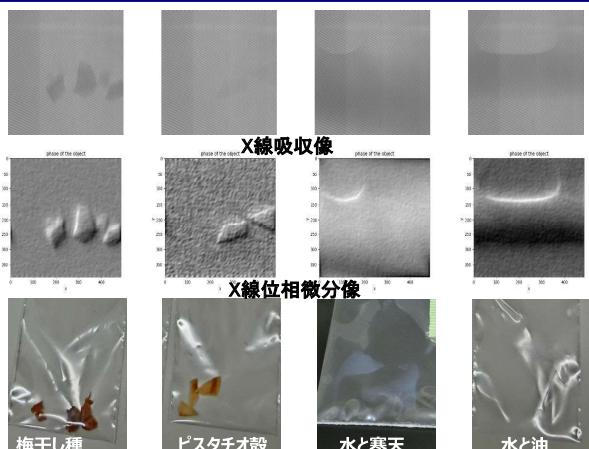


LabVIEW
ControlPanel

モフレ像（吸収画像） フーリエ変換 フィルタリング
フィルタリング最適化

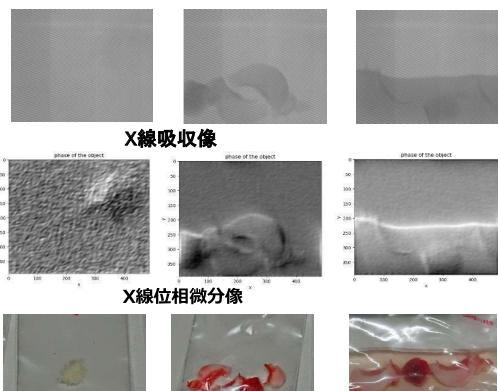
Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

X線位相微分解析による撮影



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

X線位相微分解析による撮影



X線位相微分像

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

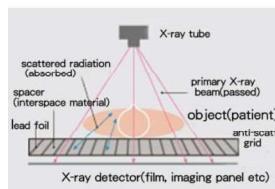
医療用X線画像診断装置向け低被爆・高機能X線グリッドの開発

ハニカムメッシュアスペクト比 1 : 14
壁厚25 μm × 高さ350 μm

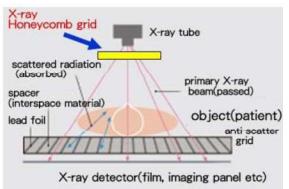
医療用X線画像診断装置向け
低被爆・高機能ハニカムX線グリッド



Current diagnosis

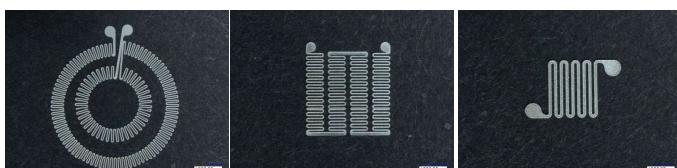


New method



応用技術による医療用センサーの開発

■ 九州大学と共同開発中の血流センサー・歪みセンサー



ビニル
プラスチック
魚の骨
ゴム
X線エネルギー
を下げる
てもよく
見える

X線グリッドによるX線撮影テスト

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

医療技術の進歩



オリンパス超小型内視鏡



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

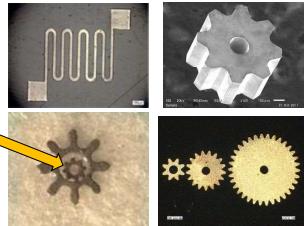
事業化への道

各種ナノテク関連
国際展示会への出展



世界初のマイクロマシン
メーカーを目指す

- 国際ナノテクノロジー総合展
- MEMSセンシング&ネットワークシステム展
- MEDICA国際医療機器展(ドイツ)
- 世界中小企業総合展(香港)



- ・医療用マイクロセンサーパーツ
- ・X線用マイクロハニカムメッシュ
- ・**世界最小ギヤ 直径φ0.1mm**
- ・マイクロギア連結・磁気駆動メカ
- ・iPS再生医療用マイクロニードル
- ・人工臓器の開発(人工心臓他)

新たな挑戦

戦後の**ものづくり**は日本の
成長・繁栄を支えてきた

- ・良いものを作れば売れた時代
- ・便利さ、高機能が成長に繋がった
- ・生活が一変して社会が変貌した

これからは自ら市場を生み
出していく**コトづくり**

- ・すでに現代の生活は**もの**で飽和状態
- ・**必要なコト**を生み出す技術はなにか
- ・**価値を高めるコト**の付加価値を創造
- ・ニーズに合った技術のカスタマイズ

- ・そのための自社にとっての
コトづくりとは?

Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

25

26

Explanation is finished.

ご清聴ありがとうございました。

今後ともどうぞよろしくお願い致します。



Copyright © 2020 Taguchi Denki Kougyou Co.,Ltd All Rights Reserved.

27

ナノダイヤモンド膜の光電変換素子および硬質被膜への応用

吉武 剛

九州大学 大学院総合理工学研究院 エネルギー科学部門

ダイヤモンドは宝石として古より重宝されてきたが、昨今はその極めて優れた物性が注目を集め様々な分野への応用が期待されている。具体的には、i) 5.47 eV の大きなバンドギャップと高い絶縁破壊電圧を有することから究極の性能を有するパワーエレクトロニクス用のワイドギャップ半導体として、ii) 最高の熱伝導性を有することからヒートシンク材として、iii) 最高の硬さと耐摩耗性を有することから硬質被膜材料として、iv) 極めて高い化学安定性を有することから人工関節等への生体材料として、注目を集めている。特筆すべきは、上記のどの応用に関しても、ダイヤモンドは最高のポテンシャルを有するために、その応用に関する究極の材料といえる点である。

ダイヤモンドの中でも直径 10 nm 以下のダイヤモンド (ultrananocrystalline diamond: UNCD) と水素化アモルファスカーボン (a-C:H) マトリックスから成る超ナノ微結晶ナノダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相 (UNCD/a-C:H) 膜は、ダイヤモンドおよびアモルファスカーボン単体と異なる性質を有する。UNCD/a-C:H 膜の特徴としては、(a) 一般的なアモルファスカーボン膜と同様に基板選択性が低いこと、(b) 多結晶ダイヤモンド膜とは対照的に平滑な表面を有すること、(c) 膜中に多数存在する UNCD 結晶の界面および粒界が原因と考えられる高い光吸収係数を有すること、(d) ターゲット材料であるグラファイトに異種元素を混ぜ込むことによって容易にドーピングが可能であること、が挙げられる。UNCD/a-C:H 膜の成膜は、単結晶および多結晶ダイヤモンド膜の研究の延長として、ほとんどが化学気相成長 (CVD) 法により行われてきた。それに対して、我々はこれまでの研究で、物理気相成長 (PVD) 法であるレーザーアブレーション法 (pulsed laser deposition: PVD) 法と同軸型アークプラズマ堆積 (coaxial arc plasma deposition: CAPD) 法を用いて UNCD/a-C:H 膜の成長を実現している。

PVD 法で作製される UNCD/a-C:H 膜は、ダイヤモンドの粒径が小さく、膜中に内在する無数のダイヤモンド微結晶の界面・粒界の効果が顕著である。それが原因で発現すると考えられる上記の c)、d) の特徴から、光電変換素子材料として面白いと考えている。炭素は放射線に対して極めて強い耐性があり、核廃棄物からの放射線を利用したダイヤモンド電池が現在注目を集めているが、大面積化が容易であることからそれへの応用に期待出来る。UNCD/a-C:H 膜に関する伝導型制御からフォトダイオード作製までの結果を報告する。

CAPD 法では非加熱基板上に、基板の温度がほとんど上昇することなくナノダイヤモンド膜を成長出来る。その利点を生かして、超硬合金へのハードコーティングとしての応用を検討している。近年の研究により、70 GPa の硬度の膜を 10 μm 以上の膜厚で堆積する技術を確立し、実用化に近いレベルまできた。最近の研究成果に関して紹介する。

ナノダイヤモンド膜の光電変換素子 および硬質被膜への応用

吉武 剛

九州大学大学院 総合理工学研究院 エネルギー科学部門
 [教育] 大学院総合理工学府 量子プロセス理工学専攻
 (総合理工学専攻 from 2021)
 工学部 電気情報工学科
 (融合基礎工学科 from 2021)
 [研究] シンクロトロン光利用研究センター
 日本エジプト科学技術連携センター
 エネルギー基盤技術国際教育研究センター
 〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
 総合研究棟(C-Cube) 五階506室
 ☎ 092-583-8845
 ✉ tsuyoshi_yoshitake@kyudai.jp

Content

Researches on nanodiamond

PVD Growth & Process diagnostics
 Hard coating
 Coating for biomedical
 Photovoltaics

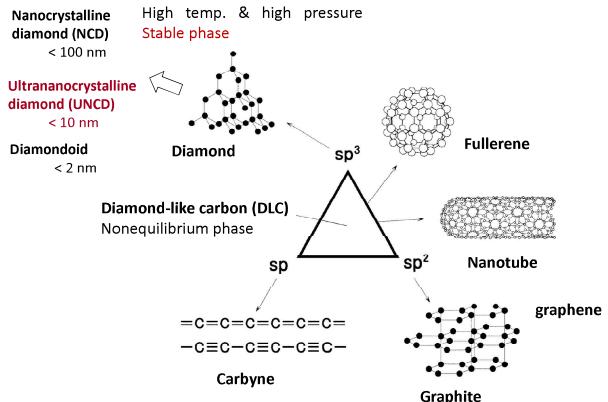
Summary

Diamond excellent properties

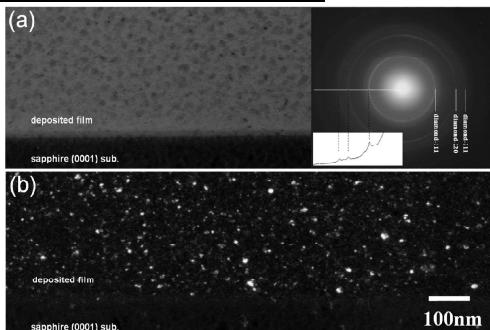


	Wide-gap semiconductor with Eg = 5.47 eV Breakdown field 10 MV/cm		Power SC SC operating at high temp Radiation-resist SC PV for nuclear wastes
Electr.	Large electron mobility 2,200 cm ² /Vs Negative electron affinity High radiation-resistance		
Mech.	Highest hardness 100 GPa Low friction coefficients Large elastic modulus Largest Sonic speed		Hard coating Biomedical coating SAW devices
Therm.	Highest thermal cond 20 W/cm K lowest thermal exp coefficient 8 × 10 ⁻⁷ K ⁻¹		Heat sink
Chem.	Extremely stable Extremely large potential window		Electrode 4 electrolysis Biomedical mat
the others	Quantum centers w/ η = 100% New mag field sensing Luminescent markers Quantum computing		

Various nanocarbons



TEM images of UNCD/a-C:H films prepared by PLD



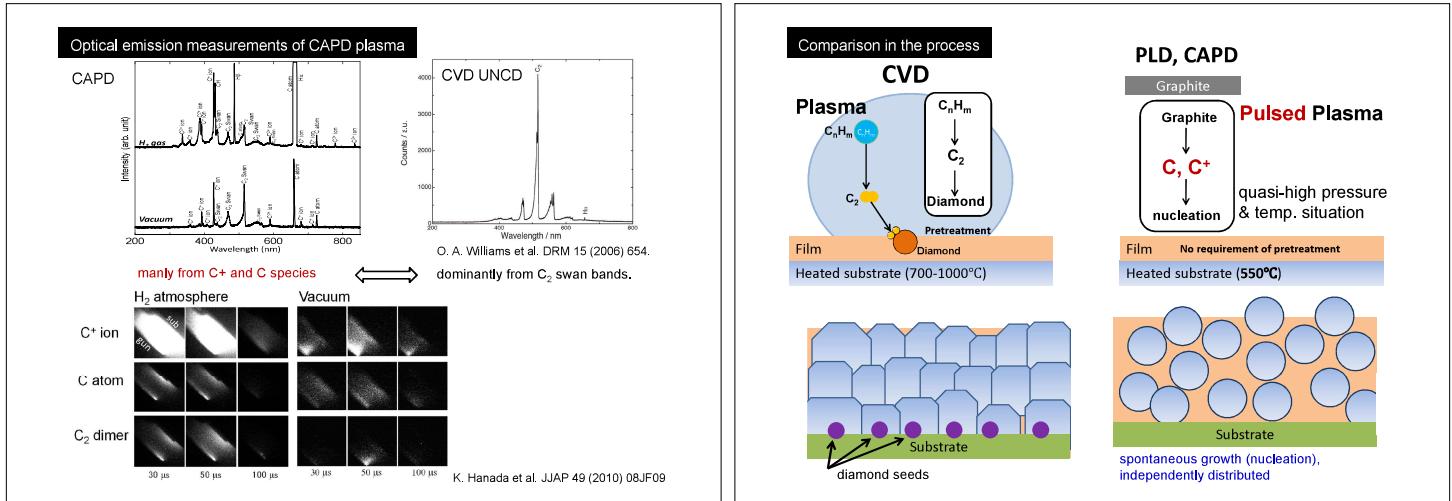
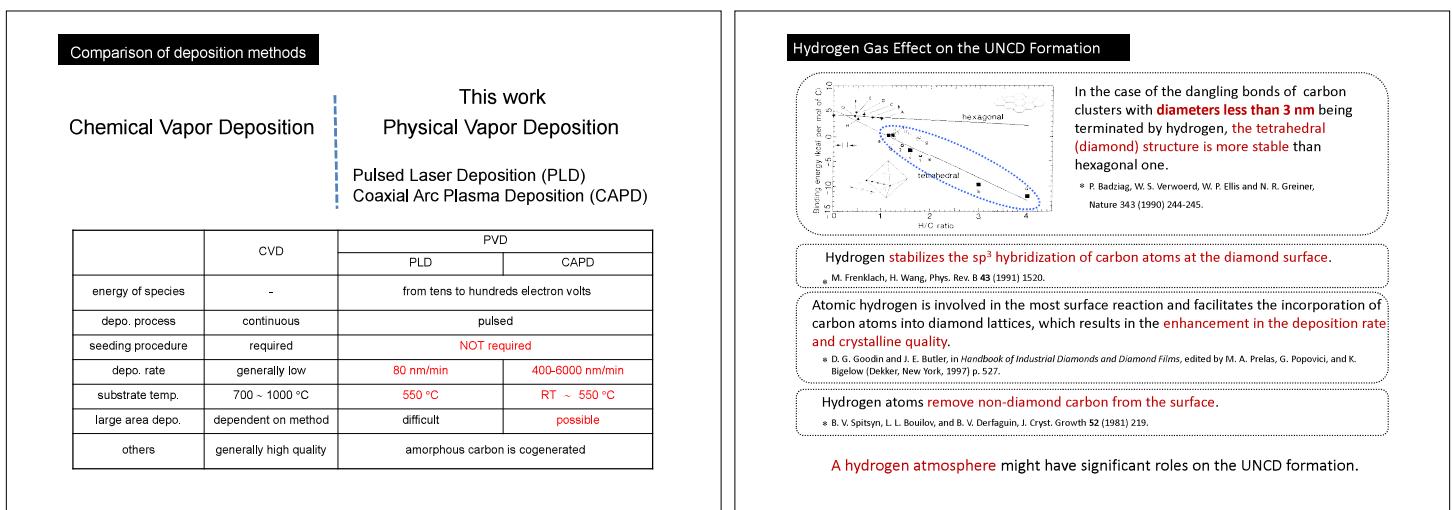
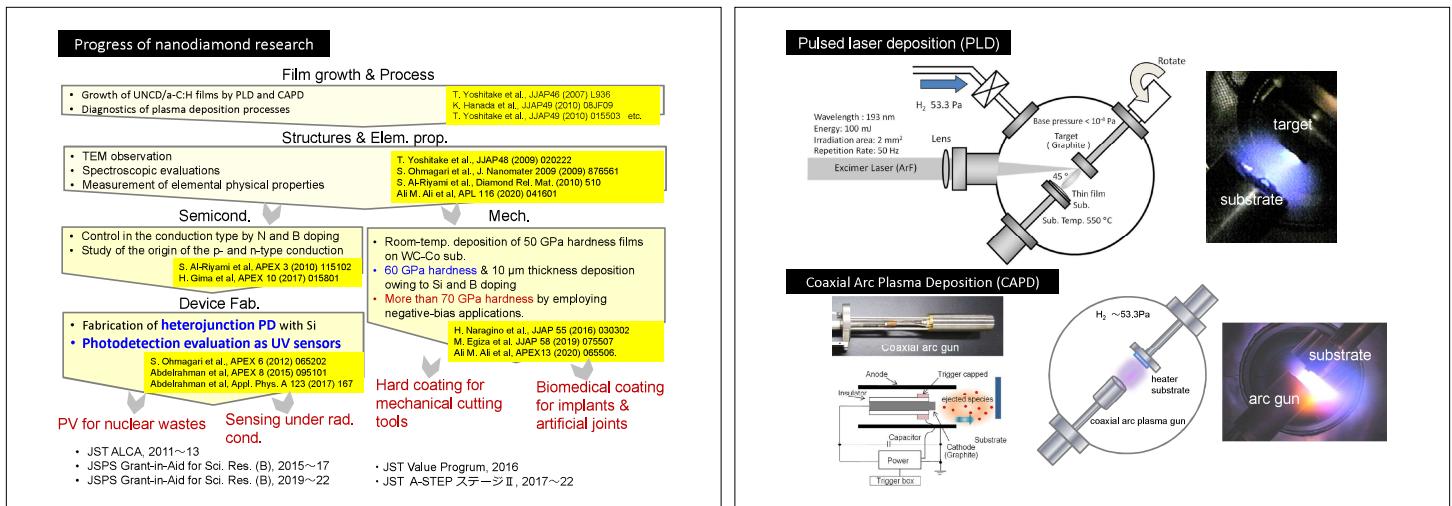
a) BF image and ED pattern, and (b)DF image using a portion of d-111 diffraction ring.

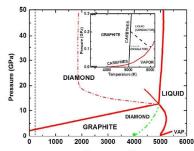
The existence of a huge number of GBs is structural specific to UNCD/a-C:H films. Here, GBs specifically denote the interfaces between UNCD grains and those between UNCD grains and an a-C:H matrix.

Comparison among DLC, UNCD/a-C:H, and diamond

UNCD/a-C:H films comprise diamond grains with diameters of less than 10 nm and an a-C:H matrix.

	DLC (a-C:H)	UNCD/a-C:H	Polycrystalline diamond	Singlecrystalline diamond
Structure	Amorphous	Nanocrystalline/amorphous composite	Polycrystalline	Singlecrystalline
Growth on foreign substrates	Easy	Seeding required(CVD) Easy (PVD)	Seeding indispensable	Extremely difficult
Thermal stability	200-300 °C	550 °C ? (growth temp.)	800 °C	800 °C
Bandgap	Variable 0~4 eV	1-3 eV	5.5 eV	5.5 eV
Absorption coefficient	Small	Large	Small	Small
control of conduction type	Insulating difficult	Both: possible?	n-Type: difficult	n-Type: difficult
Surface smoothness	Extremely smooth	Smooth	Rough	Extremely smooth





Q-carbon (quenching carbon)

2 step growth
Prof. Nanyang Lab.
North Carolina State University
Nonhydrogenated amorphous carbon by PLD
+
Laser irradiation with high power energy

1 step growth

CAPD does not necessarily require hydrogen atmospheres.



quasi-high pressure & temp. situation due to **highly dense & energetic atomic species**

We have started to call "Quench diamond", in short "Q-dia"

J. Narayan et al., APL Mater. 3 (2015) 100702

Progress of nanodiamond research

Film growth & Process

- Growth of UNCD/a-C:H films by PLD and CAPD
- Diagnostics of plasma deposition processes

T. Yoshitake et al., JAPAP6 (2007) L936
K. Honda et al., JAPAP9 (2010) S3JF09
T. Yoshitake et al., JAPAP10 (2010) D15503 etc.

Structures & Elem. prop.

- TEM observation
- Spectroscopic evaluations
- Measurement of elemental physical properties

T. Yoshitake et al., JAPAP8 (2009) 020222
S. Ohmagari et al., J. Nanomater 2009 (2009) 876561
S. Al-Riyami et al., Diamond Rel. Mat. (2010) 510
Ali M. Ali et al., APL 116 (2020) 041601

Semicond.

- Control in the conduction type by N and B doping
- Study of the origin of the p- and n-type conduction

S. Al-Riyami et al., APEX 3 (2010) 115102
H. Gime et al., APEX 10 (2017) 015801

Device Fab.

- Fabrication of **heterojunction PD** with Si
- Photodetection evaluation as UV sensors**

S. Ohmagari et al., APEX 6 (2012) 065202
Abdelrahman et al., APEX 8 (2015) 095101
Abdelrahman et al., Appl. Phys. A 123 (2017) 167

Mech.

- Room-temp. deposition of 50 GPa hardness films on WC-Co sub.
- 60 GPa hardness** & 10 μm thickness deposition owing to Si and B doping
- More than 70 GPa hardness by employing negative-bias applications.

H. Naragami et al., JAPAP 55 (2016) 030302
M. Egiza et al., JAPAP 58 (2019) 075507
Ali M. Ali et al., APEX 13 (2020) 065506,

PV for nuclear wastes Sensing under rad. cond.

- JST ALCA, 2011~13
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2015~17
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2019~22

JST Value Program, 2016
JST A-STEP ステージII, 2017~22

Biomedical coating for implants & artificial joints

Content

Researches on nanodiamond

PVD Growth & Process diagnostics
Hard coating
Coating for biomedical
Photovoltaics

Summary

Progress of nanodiamond research

Film growth & Process

- Growth of UNCD/a-C:H films by PLD and CAPD
- Diagnostics of plasma deposition processes

T. Yoshitake et al., JAPAP6 (2007) L936
K. Honda et al., JAPAP9 (2010) S3JF09
T. Yoshitake et al., JAPAP10 (2010) D15503 etc.

Structures & Elem. prop.

- TEM observation
- Spectroscopic evaluations
- Measurement of elemental physical properties

T. Yoshitake et al., JAPAP8 (2009) 020222
S. Ohmagari et al., J. Nanomater 2009 (2009) 876561
S. Al-Riyami et al., Diamond Rel. Mat. (2010) 510
Ali M. Ali et al., APL 116 (2020) 041601

Semicond.

- Control in the conduction type by N and B doping
- Study of the origin of the p- and n-type conduction

S. Al-Riyami et al., APEX 3 (2010) 115102
H. Gime et al., APEX 10 (2017) 015801

Device Fab.

- Fabrication of **heterojunction PD** with Si
- Photodetection evaluation as UV sensors**

S. Ohmagari et al., APEX 6 (2012) 065202
Abdelrahman et al., APEX 8 (2015) 095101
Abdelrahman et al., Appl. Phys. A 123 (2017) 167

Mech.

- Room-temp. deposition of 50 GPa hardness films on WC-Co sub.
- 60 GPa hardness** & 10 μm thickness deposition owing to Si and B doping
- More than 70 GPa hardness by employing negative-bias applications.

H. Naragami et al., JAPAP 55 (2016) 030302
M. Egiza et al., JAPAP 58 (2019) 075507
Ali M. Ali et al., APEX 13 (2020) 065506,

Hard coating for mechanical cutting tools Biomedical coating for implants & artificial joints

PV for nuclear wastes Sensing under rad. cond.

- JST ALCA, 2011~13
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2015~17
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2019~22

JST Value Program, 2016
JST A-STEP ステージII, 2017~20

Hard coating materials



Materials	Vickers hardness (GPa)
Diamond	115
Nanodiamond(CVD)	80-100
Diamond-like carbon	10-50
c-BC _x N	76
c-BN	48
TiAlN	30

- Specific merits to hard carbon materials:
high hardness & excellent mold release
- The life time of diamond-coated tools is **10 to 20 times longer** than those of TiAlN-coated and non-coated ones.

Diamond and related hard carbon are the most effective hard coating materials for CFRP, Al and Ti.

17

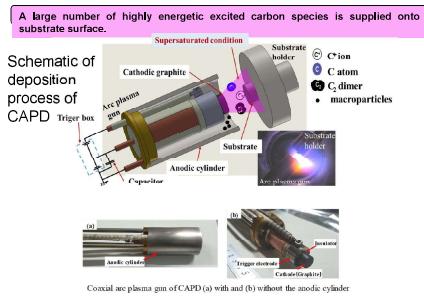
Comparison among DLC, UNCD/a-C:H, and diamond

	DLC (a-C)	UNCD/a-C:H	P-diamond
SEM image	1)	2)	3)
Structure	Amorphous	Nanocrystalline/amorphous composite	Polycrystalline
Growth on foreign substrates	Easy	Seeding required (CVD) Easy (PVD)	Seeding indispensable
Thermal stability	200-300 °C	500 °C ?	800 °C
Surface smoothness	Extremely smooth	Smooth	Rough
Hard coating methods in practical use	Cathodic Arc Hardness: 50 GPa Max thickness: 300 nm	Hot-filament CVD Hardness: 80 GPa thickness: 10 μm Ts: 800-1000 °C	Hot-filament CVD Depo. rate is extremely low (5 nm/min) it takes 36 hrs for 104 nm.

1) W. Kutsch et al., PSS A 208, 70 (2011); 2) P. Koid et al., DRM 1, 1065 (1992); 3) X. Jiang et al., PSS A 154, 175 (1996)

18

Advantages of Coaxial Arc Plasma Deposition (CAPD)



Advantages of Coaxial Arc Plasma Deposition (CAPD)

UNCD/a-C coating by CAPD	DLC coating by cathodic arc deposition	polycrystalline diamond coating by HF-CVD
Depo. rate is extremely large: > 500 nm/min The deposition time can drastically be shortened.	comparable or slightly larger	5 nm/min
R.Ts growth is possible. Co catalytic effects can be minimized.		Ts: 800-1000 °C Co removal on WC-Co surface by acid is indispensable prior to coating. Serious problem in prac. use
UNCD/a-C coating by CAPD on WC-Co has never been tried thus far. What are its merits as hard coating materials?	Representative method Technically established	20

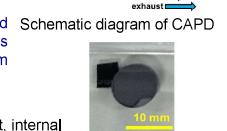
Research target



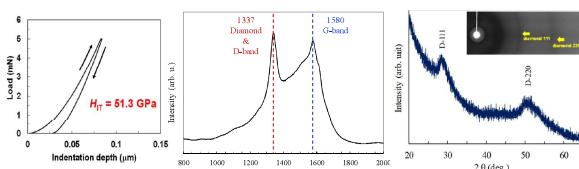
2017-2020
JST A-STEP Stage II (seed development type AS2915051S)

Experimental Procedures

- The surface of WC-Co substrates was mainly roughened prior to deposition.
- The etching of Co on the surface was NOT carried out.
- Undoped UNCD/a-C films were deposited on WC-Co at RT and 1 Hz repetition rate.
- Si & B-doped UNCD/a-C films were deposited directly on the WC-Co substrate at various concentration of Si & B, and after inserting 1μm UNCD/a-C buffer layer.



Undoped UNCD/a-C films: Hardness & Diamond formation

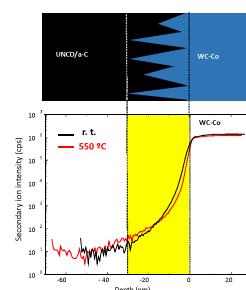


- The film deposited at RT achieved hardness of 51 GPa, which corresponds to the max hardness of hydrogen-free DLC.
- Raman spectra indicates the formation of diamond.
- The crystallite size was estimated from XRD measurements to be 2.4 nm .

23

Co diffusion into films

SIMS depth-profile of Co indicates that Co atoms hardly diffuse into films even at $T_s = 550^\circ\text{C}$.



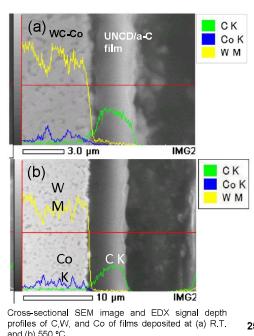
Comparison in SIMS depth-profile of Co between the films deposited at room temp. and 550 °C. (Yellow-colored range refers to surface roughness regions of WC-Co substrates)

24

Diamond growth & Co diffusion into the films

The EDX depth profiles also confirm that the Co atoms in WC-Co hardly diffuse into the film even at $T_s = 550^\circ\text{C}$.

1. The substrate temperature (RT- 550°C) is much lower than that (800-1000°C) of HF-CVD.
2. Since the CAPD deposition is depending on pulsed process, an increase in T_s might be suppressed.

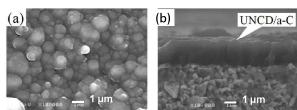


Cross-sectional SEM image and EDX signal depth profiles of C,W, and Co of films deposited at (a) R.T. and (b) 550°C

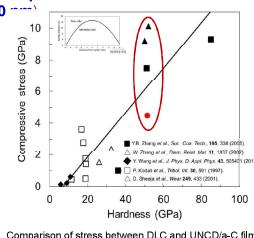
25

Undoped UNCD/a-C films: Internal stress & film thickness

- The UNCD/a-C coating achieved more than 10 μm film thickness which is two order larger comparably to the hard DLC (300 nm).
- The internal stress was estimated to be only 4.5 GPa, which is much smaller than that of comparably hard DLC.
- The low value of the internal stress can be attributed to the large amount of GBs.



SEM Images of UNCD/a-C film (a) Top and (b) cross-sectional view



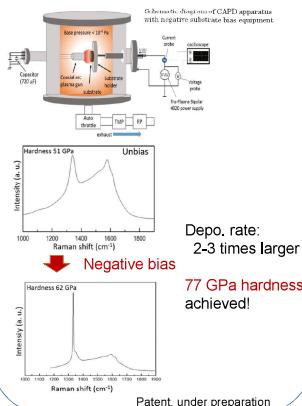
26

Si or B doping effects

- Si doping facilitate the diffusion of Co atoms from the WC-Co substrates into the films.
 - Owing to the catalytic effects of Co atoms, the sp₂ content increases and the hardness was degraded.
- Undoped UNCD/a-C buffer layers is effective for the suppression of the Co diffusion.
- Si doping has effects of enhancing the hardness (60 GPa) and Young's modulus (600 GPa).
 - By employing undoped UNCD/a-C buffer layers, the Si-doped films exhibited the hardness of 60 GPa.
- B doping has effects similarly to Si doping

Mohamed Egiza et al., JJAP 58 (2019) 075507.

Negative bias effects



Patent, under preparation

Content

Researches on nanodiamond

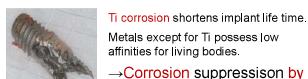
PVD Growth & Process diagnostics
Hard coating
Coating for biomedical
Photovoltaics

Summary

Applications of diamond coating to implants and artificial joints

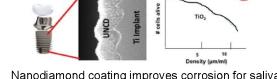
Background Size of markets of implants and artificial joints is 3.4 billions yen in 2011 and expected to be 4-5 billions yen at present.

<Implants> Ti is basic material. Corrosion resistance of Ti against saliva is problem to be solved.



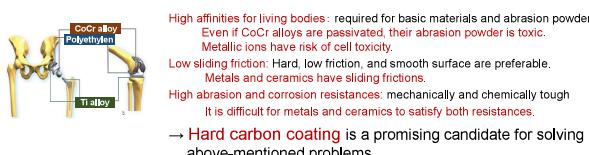
Ti corrosion shortens implant life time.
Metals except for Ti possess low affinities for living bodies.

→ Corrosion suppression by coating is required.



Nanodiamond coating improves corrosion for saliva by an order. [B. Patel et al., Surf. Innovations 5 (2017) 106]

<Artificial joints> In addition to present joints, new-type joints comprising pairs of ceramics and metals are under development.



Applications of diamond coating to implants and artificial joints

	DLC	NCD	Diamond(PCD)
SEM images	1)	2)	3)
Structure	Amorphous	Nanocrystals/amorphous	polycrystalline
Deposition method	Ion plating deposition (PVD)	MW/CVD CAPD (PVD)	HFCVD (CVD)
Sub. Temp.	200~300 °C	Room temp.	800~900 °C
Surf. roughness	Smooth	Smooth	Rough
Hardness	50~60 GPa	> 50 GPa	90~120 GPa
Thickness	< 0.5 μm	> 10 μm	> 10 μm
Depo. rate	0.5~2 μm/h	> 3 μm/h	0.5 μm/h

1)W. Kulisch et al., PSSA 208, 70 (2011), 2) P. Kaindl et al., DRM 1, 1065 (1992), 3) X. Jiang et al., PSSA 154, 175 (1996)

Diamond possesses the lowest thermal exp coefficient $8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ among materials, which is more than an order of magnitude larger than those of metallic basic materials such as Ti.

Owing to the room-temperature growth, the deposition of films w/o peeling off is realized.



Collab w/ KU Hospital Implant Center

Content

Researches on nanodiamond

PVD Growth & Process diagnostics Hard coating Coating for biomedical Photovoltaics

Summary

Progress of nanodiamond research

Film growth & Process

- Growth of UNCD/a-C:H films by PLD and CAPD
- Diagnostics of plasma deposition processes

T. Yoshitake et al., JAP48 (2005) L036
K. Horata et al., JAP48 (2005) 03609
T. Yoshitake et al., JAP48 (2010) D15003 etc.

Structures & Elem. prop.

- TEM observation
- Spectroscopic evaluations
- Measurement of elemental physical properties

T. Yoshitake et al., JAP48 (2009) 020222
S. Ohmagari et al., J. Nanomater (2009) 876561
S. Al-Riyami et al., Diamond Rel. Mat. (2010) 510
Ali M. Ali et al., APL 116 (2020) 041601

Semicond.

- Control in the conduction type by N and B doping
- Study of the origin of the p- and n-type conduction

S. Al-Riyami et al., APEX 3 (2010) 115102
H. Goto et al., APEX 10 (2017) 015801

Mech.

- Room-temp. deposition of 50 GPa hardness films on WC-Co sub.
- 60 GPa hardness** & 10 μm thickness deposition owing to Si and B doping
- More than 70 GPa hardness by employing negative-bias applications

H. Nagamine et al., JAP 55 (2016) 030302
M. Egiza et al., JAP 58 (2019) 075507
Ali M. Ali et al., APEX 13 (2020) 065506,

Device Fab.

- Fabrication of **heterojunction PD** with Si
- Photodetection evaluation as UV sensors**

S. Ohmagari et al., APEX 6 (2012) 065202
Abdulrahman et al., APEX 6 (2015) 095101
Abdulrahman et al., Appl. Phys. A 123 (2017) 167

PV for nuclear wastes

- JST ALCA, 2011~13
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2015~17
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2019~22

Hard coating for mechanical cutting tools

- JST Value Program, 2016
- JST A-STEP ステージII, 2017~22

Biomedical coating for implants & artificial joints

Sensing under rad. cond.

- JST ALCA, 2011~13
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2015~17
- JSPS Grant-in-Aid for Sci. Res. (B), 2019~22

Specifics to UNCD/a-C:H

Theoretical prediction

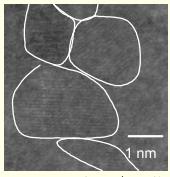
- Disordered bonding at GBs generate energy states in the bandgap of diamond.

P. Zapol et al., Phys. Rev. B 65 (2001) 045403
F. Cleri et al., Europhys. Lett. 46 (1999) 671.

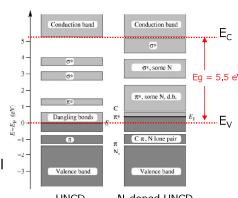
Experimental reports (CVD films)

- n-Type conduction accompanied by enhanced electrical conductivities is possible by nitrogen doping

S. Bhattacharya et al., Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1441.

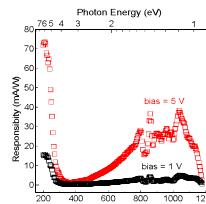
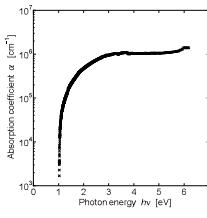


HRTEM image of UNCD/a-C:H film



- We realized the growth of UNCD/a-C:H films by **pulsed laser deposition (PLD)** and **coaxial arc plasma deposition (CAPD)**, for the first time and even now.
- UNCD grains uniformly exist in films, which might make **GBs** effects on the physical properties obvious.
- Extremely large optical absorption coefficients after-mentioned might be owing to the existence of a huge number of **GBs**.

Specifics to PLD UNCD/a-C:H

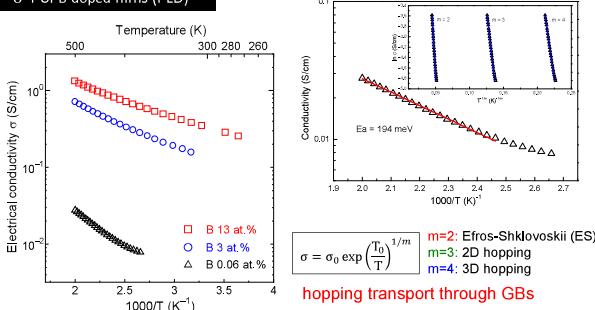


▲ Photocurrent spectrum of UNCD/a-C:H film.
In addition to photocurrent in the UV range due to UNCD grains, photocurrent in the visible range is observed, which might be attributable to GBs.

◆ Optical absorption spectra. The optical absorption coefficient is extremely large. This is mainly owing to a direct optical bandgap of approximately 2 eV.

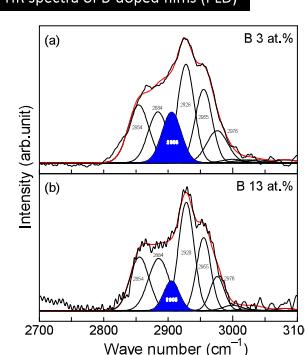
potential materials applicable to photovoltaics

σ-T of B-doped films (PLD)



- p-Type conduction appearance was thermally confirmed.
- The electrical conductivity is enhanced by B doping, which is distinctively different from the case of DLC.
- The estimated activation energy (200 meV) obviously differs from that (370 meV) of B-doped diamond. Thus, the doping mechanism should be different from that in diamond.

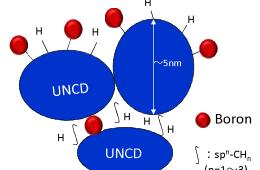
FTIR spectra of B-doped films (PLD)



Wave number (cm⁻¹) Mode of vibration

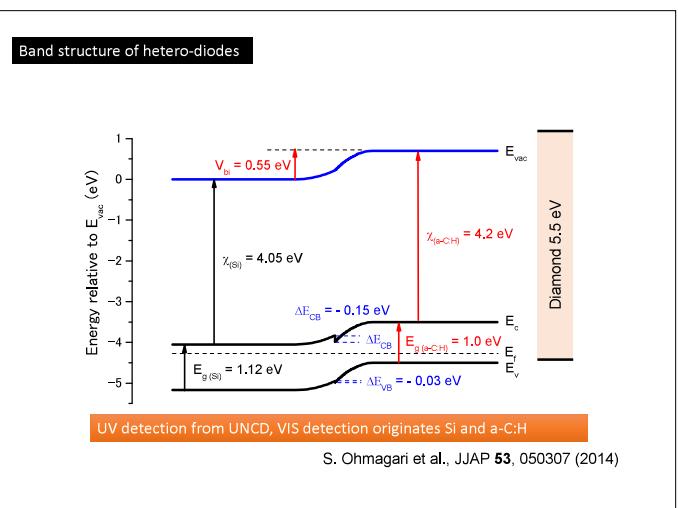
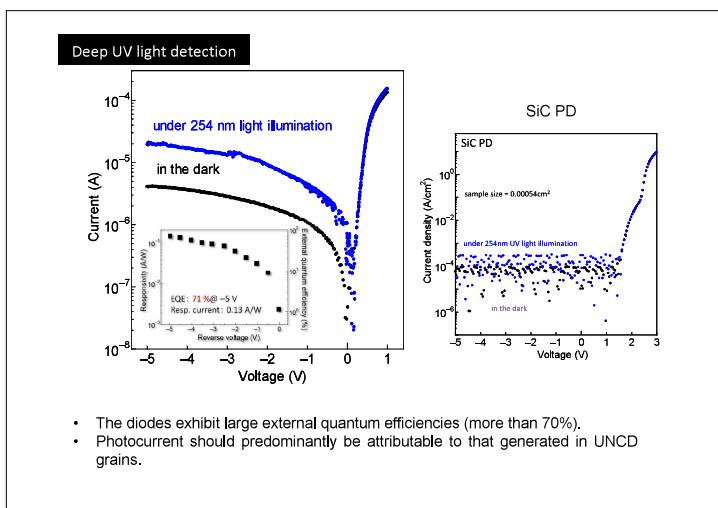
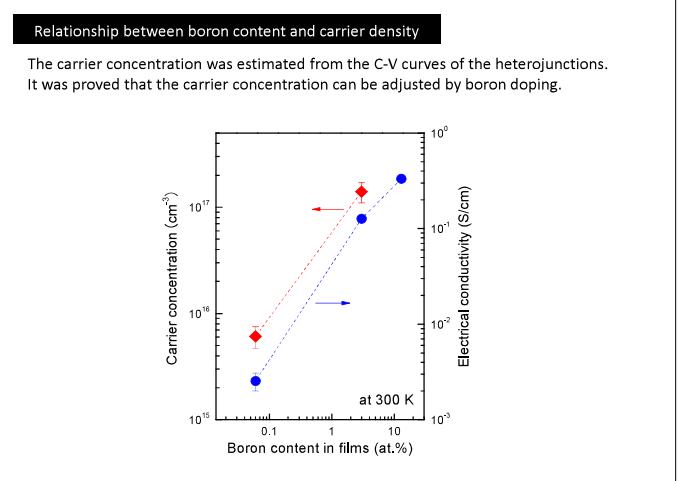
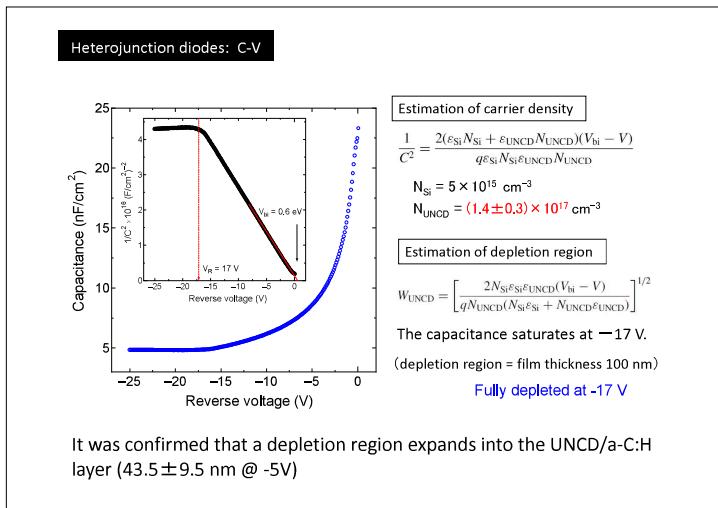
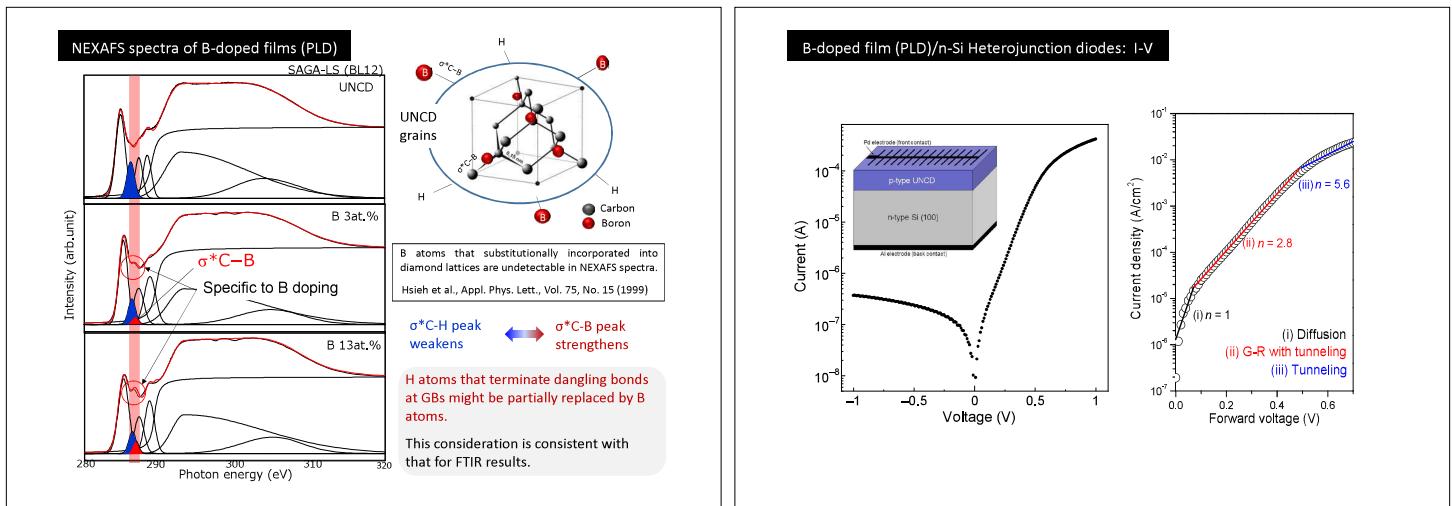
2854	Symmetric sp ³ -CH ₃
2884	Symmetric sp ³ -CH ₃
2905	sp ³ -CH
2928	Asymmetric sp ³ -CH ₂
2955	Asymmetric sp ³ -CH ₃
2976	Olefinic sp ² -CH ₂
3000	Olefinic sp ² -CH
3021, 3038	Aromatic sp ² -CH
3082	Asymmetric sp ³ -CH ₂

sp³-CH: Attributable to H atoms that terminate dangling bonds at GBs



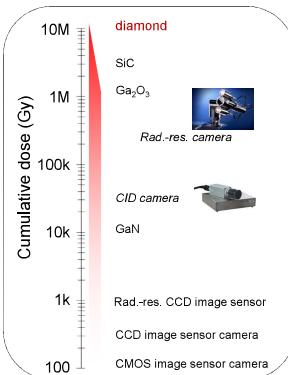
The sp³-CH peak is weaken with an increase in the B content.

→ H atoms that terminate dangling bonds at GBs might be partially replaced with B atoms.



Detectors in rad. cond. and photovoltaics for rad.

Sensor materials in radiation conditions.



Visible light detection using intermediate energy states in diamond band gap.

Mat.	Eg	Operation temp.	Rad.-res.
		v	neutron
Diamond	5.5 eV	> 500°C	◎ ◎
SiC (4H)	3.25 eV	300°C	○ ×*
GaN	3.4 eV	300°C	△ △
Si	1.1eV	125°C	× ×*

* $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$ ($T_{1/2}=2.7\text{h}$, $\beta^- \rightarrow {}^{31}\text{P}$)

Photovoltaics for nuclear waste, so-called "diamond battery"



Summary

Our **nanodiamond research (Q-dia)**, which we have constructively progressed step by step thus far, was introduced. We are prospecting followings for each application.

□ PVD Growth & Process diagnostics

Owing to process developments, the film quality is comparable with that of CVD nanodiamond, in spite of room temperature deposition.

□ Photovoltaics

Heterojunctions with SC diamond will be prepared, and we consider their application to detectors under radiation conditions and PV for nuclear wastes.

□ Hard coating

More than 70 GPa hardness and more than 10 μm-thickness deposition are achieved for WC-Co. Practical use is under consideration with a mechanical tool company.

□ Coating for biomedical

Deposition on Ti is achieved. The biomedical effectiveness will be studied with KU Hospital Implant Center.

Thank you for your kind attention !

- This research was partially financially supported by JST A-STEP Stage II (seed development type AS2915051S) and JSPS KAKENHI (Grant number JP19H02436).
- The X-ray measurements were performed at Kyushu Synchrotron Light Research Center/Saga Light Source (Proposal Nos. 1804026S, 1901139S, 1905035S, 1908066S, and 1911112S).

小角 X 線散乱によるせん断処理プラスチックの構造解析

Patchiya Phanthong

福岡大学 工学部 化学システム工学科

成形加工はプラスチック製品製造時の主要な技術です。プラスチックは、成形加工時に熱やせん断などの物理的処理を施され、溶融、混練、射出成形して製品となります。我々の最近の研究から、ペレタイズ時の物理的処理と再成形条件が引張特性に影響を及ぼしていることが分かっています。また、小角 X 線散乱 (SAXS) による特性評価は、物理的処理に基づくプラスチックの内部構造変化の評価に使用できます。従ってこれらを組み合わせることで、力学的特性と内部構造の関係を評価できます。図 1 は、ポリプロピレンやポリエチレンなどの半結晶性プラスチックの内部構造の概略図を示しています。SAXS プロファイルから評価できる長周期 (L_0) は、結晶層 (L_c) とアモルファス層 (L_A) の厚さの組み合わせです。本研究では 50 および 100/s の定常せん断によって処理したバージン HDPE と LDPE を、徐冷 (SC) および急冷 (Q) の成形条件でプレス成形薄膜を作成しました。図から L_0 と L_c は HDPE と LDPE で同様の傾向にあり、ヤング率と正の相関を示すことがわかりました。特に急冷処理 (Q) では、 L_0 や L_c が減少し、またそれに対応して、ヤング率も減少していることが分かります。このように、SAXS による特性評価は、物理的処理がどのような内部構造変化をもたらすかを明らかにするとともに、バージンおよびリサイクルプラスチックの力学的性質を改善するためにはどのような内部構造がふさわしいか、またそのための成形法に関する知見を提供できます。

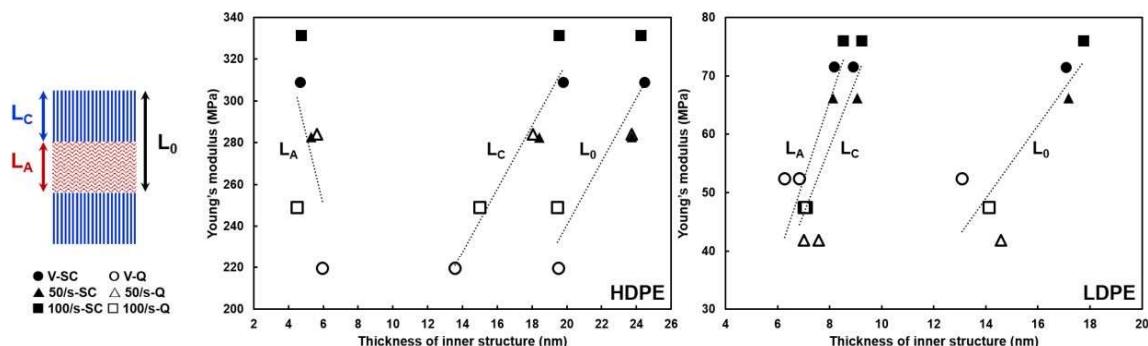


図 1 左：半結晶性プラスチックの内部構造の概略図、右：内部構造の厚さ (L_0 、 L_c 、 L_A) と、成形条件が異なる (SC または Q) 未処理およびせん断処理された HDPE および LDPE のヤング率との関係

第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

小角X線散乱による せん断処理プラスチックの構造解析

福岡大学 工学部 化学システム工学科

○特命研究助教 パントン パチヤ*
教授 八尾 滋**

2020年10月21日

Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

*patchya@fukuoka-u.ac.jp, **shyao@fukuoka-u.ac.jp

発表内容



Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

2

はじめに

プラスチックは我々の日常生活で幅広く利用されているが、大量に廃棄されたプラスチックが世界的な問題になっている

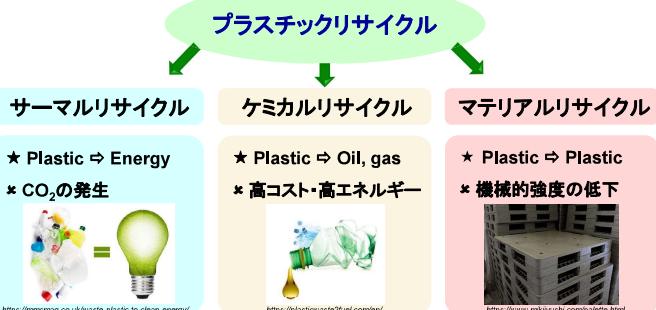


Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

3

はじめに

廃棄プラスチックを活用する有効な手段の1つとして
近年リサイクルが注目されている



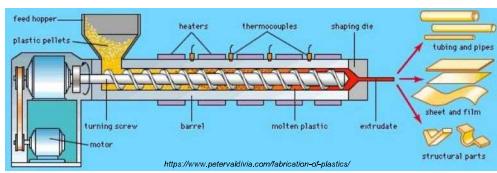
Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

4

はじめに

マテリアルリサイクル

回収した廃棄プラスチックから不純物を除去し、樹脂ごとに選別後、洗浄・粉碎したフレーク(破碎品)を押出機で溶融して細断した粒状(ペレット)を原料として再度プラスチック製品を製造する手法

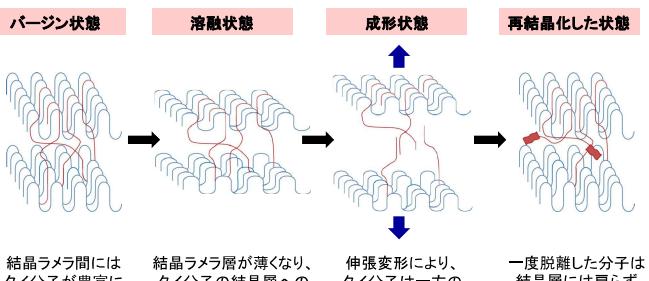


押出機を用いたペレット作製手順

リサイクルプラスチックの
機械的強度の低下

- ✖ 分子鎖切断による化学劣化
- 成形履歴による物理劣化

はじめに

成形履歴を持つ樹脂は
機械的強度が著しく低下する

Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

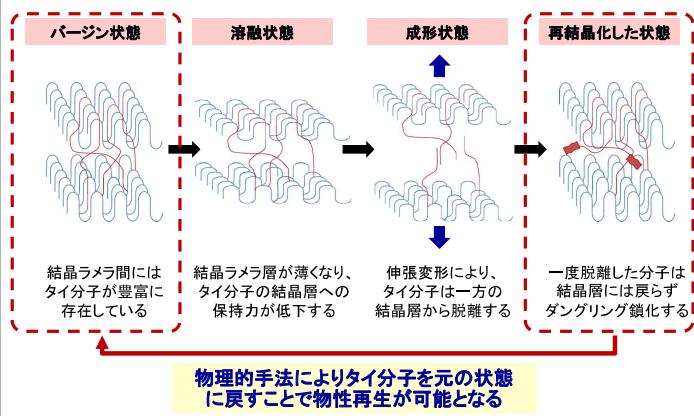
5

*プラスチックリサイクルの基礎知識、プラスチック資源利用協会、2020年6月

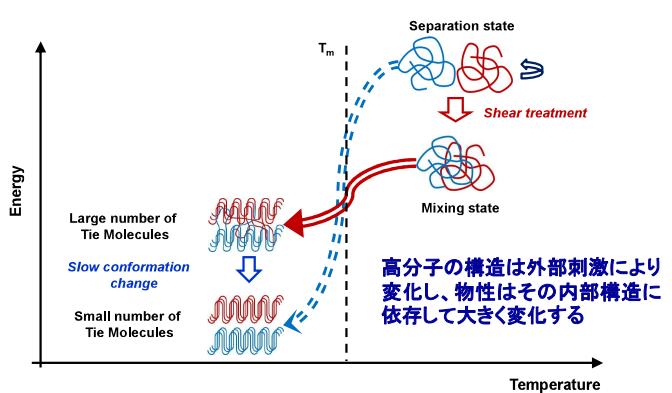
Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

6

はじめに



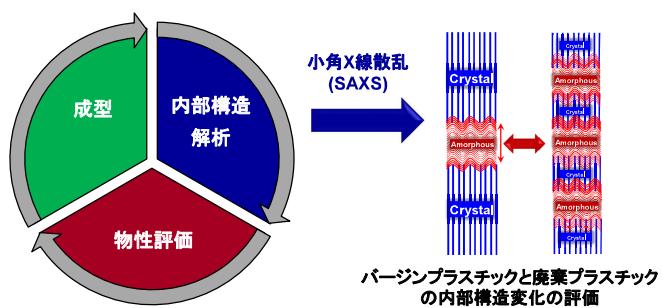
はじめに



はじめに

本研究の目的

- ★ 热やせん断が機械的強度や内部構造に及ぼす影響の定量的な評価



実験方法

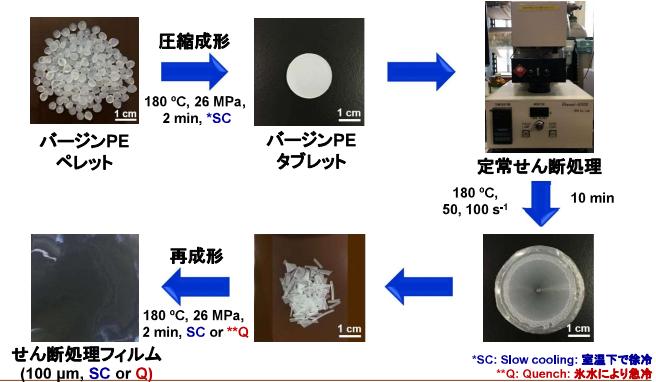
試料



種類	グレード	試料	MFR (g/10 min)	密度 (kg/m³)	融点 (°C)
HDPE	FX201A	(株)京葉ポリエチレン	13	962	131.4
LDPE	F522N	(株)宇部丸善ポリエチレン	5	922	107.7

実験方法

せん断処理・再成形プロセス

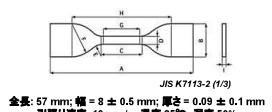


実験方法

特性評価

物理的特性

引張試験



内部構造解析

小角X線散乱 (SAXS)

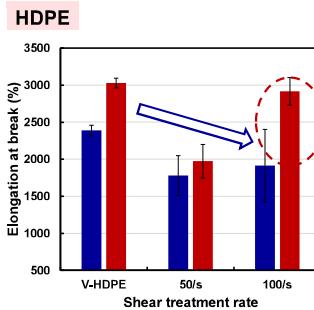


形態観察

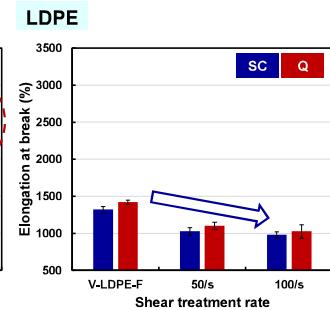
透過型電子顕微鏡法 (TEM) 原子間力顕微鏡 (AFM)

結果および考察

物理的特性・破断伸び



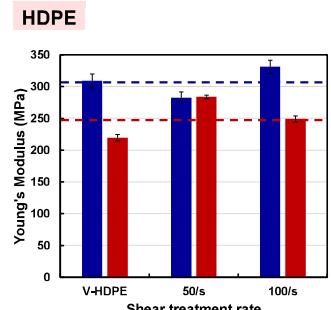
Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved



13

結果および考察

物理的特性・ヤング率

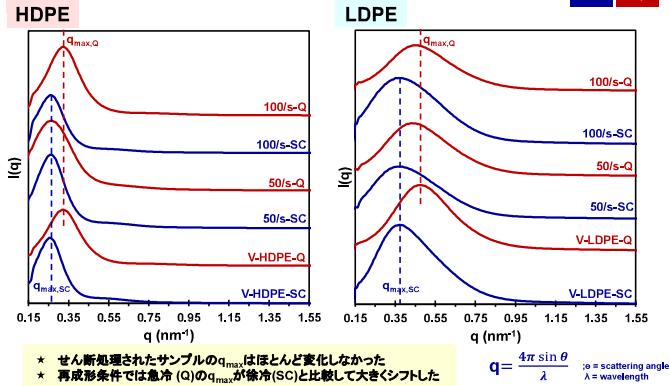


Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

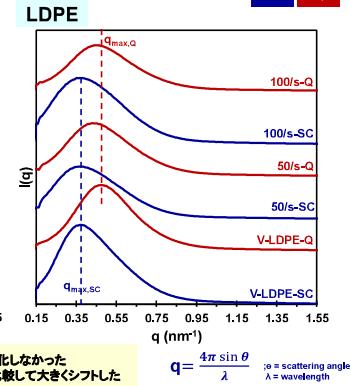
14

結果および考察

内部構造解析・SAXS



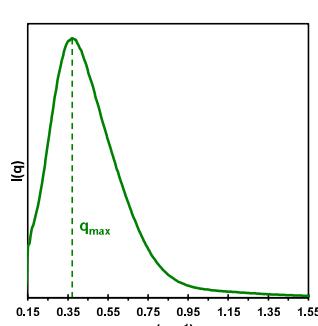
Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved



15

結果および考察

内部構造解析・SAXS

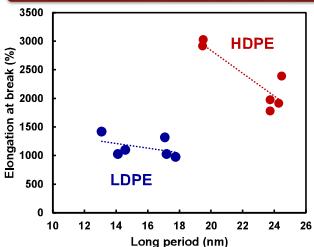


Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

16

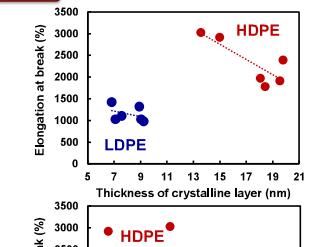
結果および考察

内部構造と破断伸び平均値の関係



- ★内部構造と破断伸びとの関係は、すべての条件で負の相関がみられた
- ★急冷(Q)で再成形することにより、いずれの条件でも内部構造が低下した

Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved

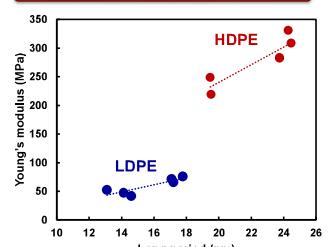


- ★内部構造とヤング率との関係は、すべての条件で正の相関がみられた
- ★急冷(Q)で再成形することにより、内部構造とヤング率が低下した

17

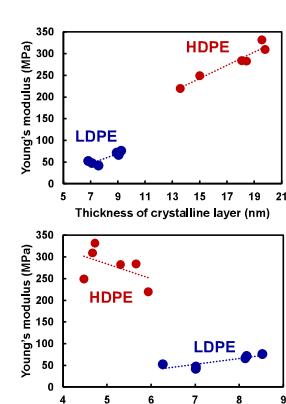
結果および考察

内部構造とヤング率の関係



- ★内部構造とヤング率との関係は、すべての条件で正の相関がみられた
- ★急冷(Q)で再成形することにより、内部構造とヤング率が低下した

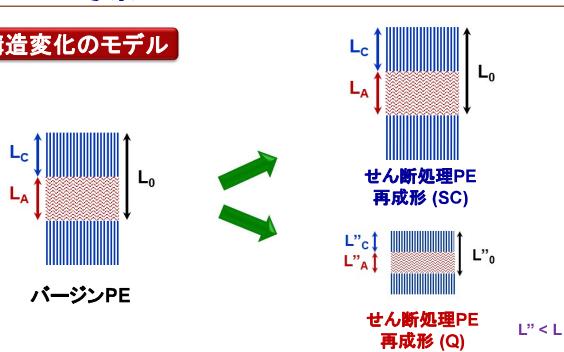
Copyright (C) Fukuoka University All Right Reserved



18

結果および考察

内部構造変化のモデル



- ★ せん断処理により破断伸びは減少したが、内部構造は変化せずバージンとほぼ同じだった
- ★ 再成形の際に急冷することにより内部構造が低下し、それに伴い破断伸びが増加した
- ★ HDPEとLDPEのいずれのポリエチレンに対しても同様の傾向がみられた

まとめ

- ★ SAXSを用いた評価は、プラスチックの内部構造変化を評価するのに非常に有用な手法であることが示唆された。
- ★ 物理的特性と内部構造の結果から、せん断処理を50および100/sで処理した際に、破断伸びが低下したが、内部構造にはほとんど影響を与えないことがわかった。それに対して、再成形条件は物理的特性、および内部構造に大きく影響を与えることがわかった。
- ★ 今後は、様々な物理的処理により内部構造がどのように変化するのかの系統的な知見を集めることにより、廃棄プラスチックのマテリアルリサイクル技術の確立を図る。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・
産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果
得られたものです。

マイクロ X 線イメージングによる木材組織観察と樹種同定

百島則幸¹、芦川信雄¹、田籠久也¹、米山明男²

¹九州環境管理協会、²SAGA-LS

文化財的価値の高い建物や仏像などに使用されている木材の種類は基本情報であるが必ずしも明らかではない。顕微鏡で樹木組織を 3 軸方向の面（木口面、柾目面、板目面、図 1）で観察する樹種同定法が広く利用されているが、この方法を用いるにはある程度の大きさの木片が試料作製に必要である。しかし、文化財保護の観点から、必要な大きさの木片を入手することは一般的には困難であり、歴史的、地域文化的、芸術的観点から樹種同定の要望が高いにも関わらず実施できないことが多い。一方、放射光を利用するマイクロ X 線イメージングは極少量の試料で樹木組織の観察が行えることから、文化財への適応も可能と考えられる。本研究は、SAGA-LS でのマイクロ X 線イメージングによる樹種同定法の確立と文化財への適応を目的とした。

BL07 の光学ハッチ（白色光）あるいは第 2 実験ハッチ（8keV あるいは 9keV）でマイクロ CT を高分解能 X 線カメラで 0.36 度毎に試料を回転させながら撮影した。1001 枚の回転画像を再構築して X 線吸収強度の分布の生データを得た。この条件による画像サイズは 2.6 μm/ピクセルとなる。

白色光で撮影したクスノキ（広葉樹）の 3D 画像を図 2 に示す。水の通り道である大きな導管の断面が木口面（図 2 左側の S 面）に見えている。図 2 右側にその導管の縦方向の断面を示す。幹の軸方向に伸びる導管の様子がわかる。

3D イメージング法の特徴は任意面の断面画像を容易に得られることであり、これが樹種同定における大きな利点となる。

確立した手法の紹介と本手法を福岡県内の神社境内の摂末社から得た部材へ適応した結果について報告する。

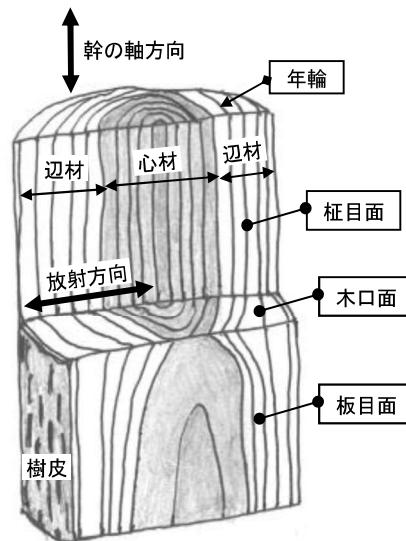


図 1 木材の断面図

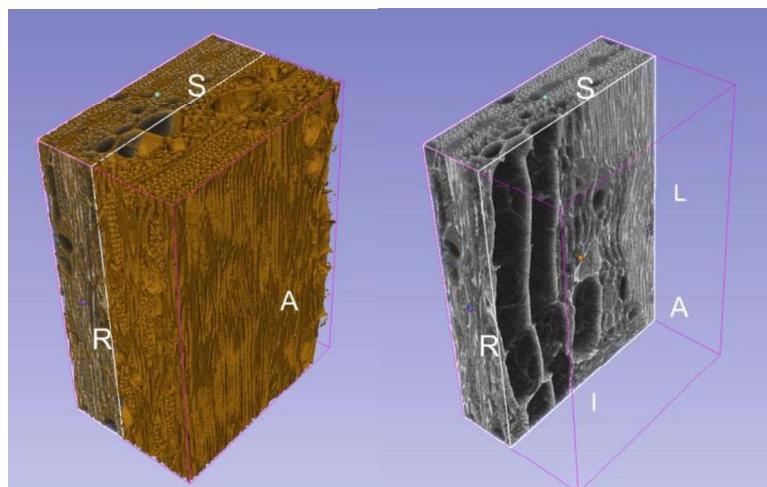
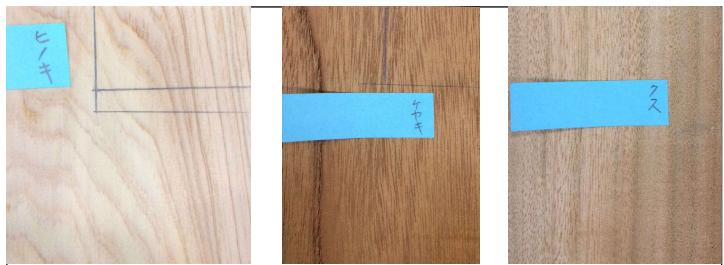


図 2 クスノキの 3D 画像（面の配置は図 1 と同じ）

マイクロX線イメージングによる 木材組織観察と樹種同定



- 木材の樹種同定は様々な場面で求められる
- 色、木目、材質などを目視観察。経験に基づく熟練者の目が必要。一般的には新鮮な削面が好ましい
- 加工された木材や時間が経過した木材は目視での同定はより難しくなる

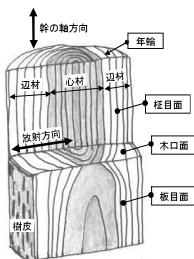
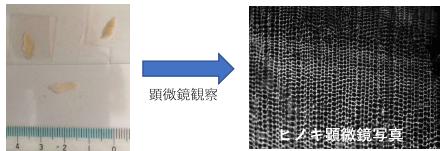
↓

□ 樹木組織を顕微鏡で観察して樹種を同定する方法がある



組織の顕微鏡観察による樹種判別

- ・ 樹種で組織形態は異なる
- ・ 3軸方向の組織形態を樹種同定に利用できる



- ・ 薄片試料の作製にはある程度の大きさの木片が必要
- ・ 3軸方向の観察には、それぞれの薄片試料の作製が必要

文化財への顕
微鏡法の利用
は限定的

薄片試料作製に必要
な大きさの木片の入
手は一般的には困難

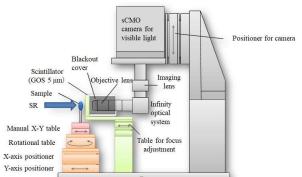
マイクロX線イメージ
ング法（ μ X線法）は
少量の試料で木材組織
の観察ができる

本研究の目的

- SAGA-LSで μ X線法を行うための基礎的知見の獲得と手法の確立
- 文化財への適応

BL07：バイオ・イメージングビームライン

光学ハッピ（白色光）
第2実験ハッピ（単色光：8keVあるいは9keV）



高分解能X線カメラ

画素数：2560 pixel × 2160 pixel
視野：2 mm(H) × 2 mm(W)



撮影方法：試料を回転し0.36度毎に1001枚を撮影

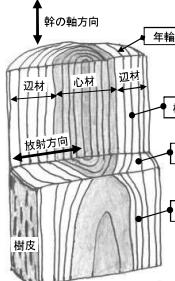
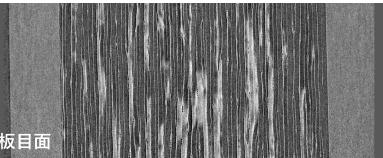
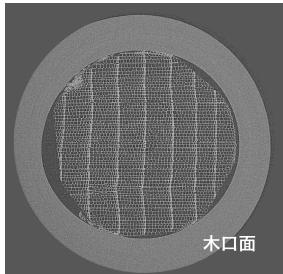
撮影時間：白色光（約5分）、単色光（約3時間）
画像処理：2048 × 2048ピクセルの画像は2 × 2ピクセルで統合して1024 × 1024ピクセルに変換

再構築：1001枚の回転画像を再構築してX線吸収強度の分布の生データに変換
(1024 × 1024ピクセル × 1024枚)

本条件による画像サイズは2.6μm/ピクセル

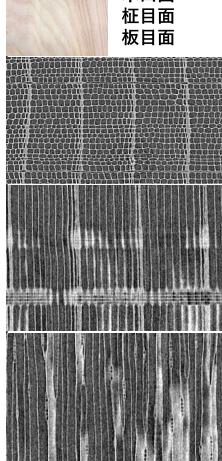


ヒノキのマイクロX線CT画像



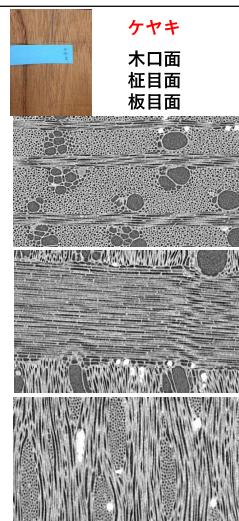
ヒノキ

木口面
柾目面
板目面



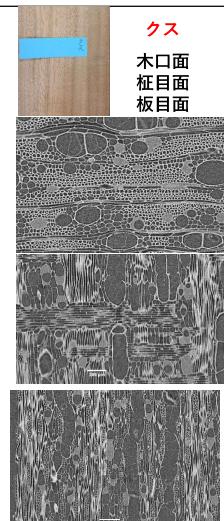
ケヤキ

木口面
柾目面
板目面

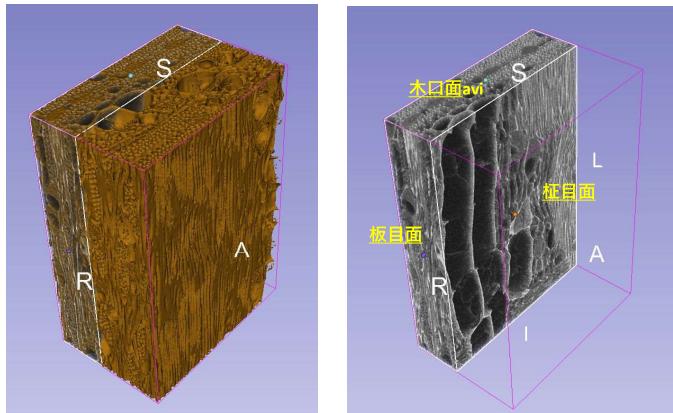


クス

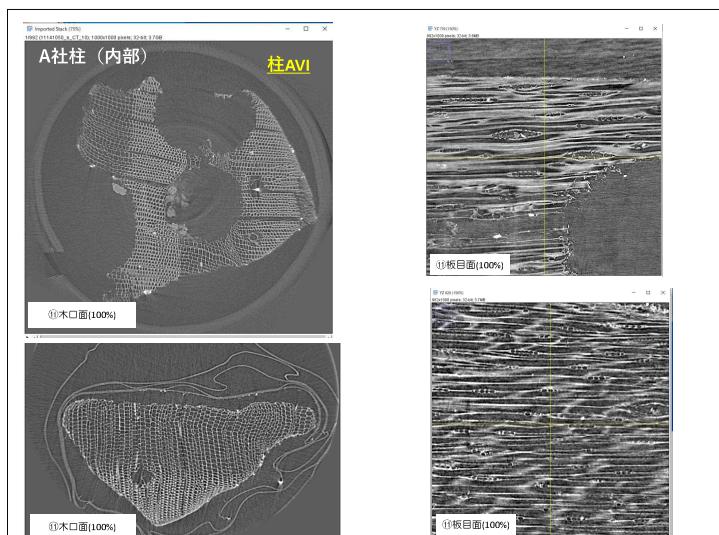
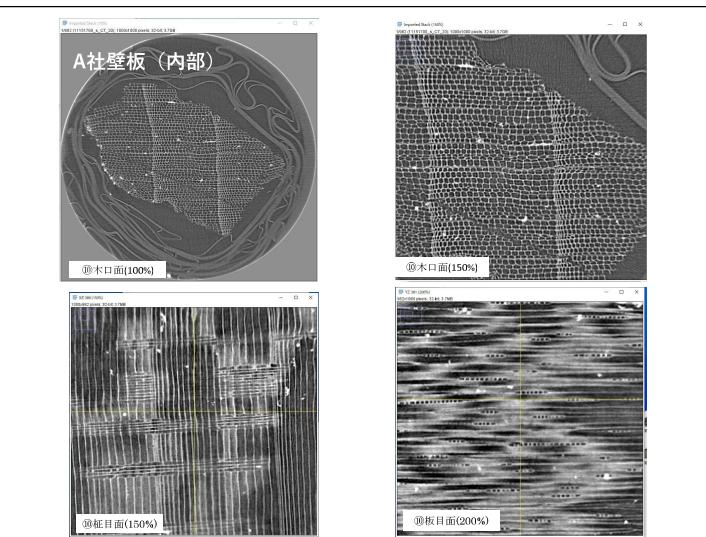
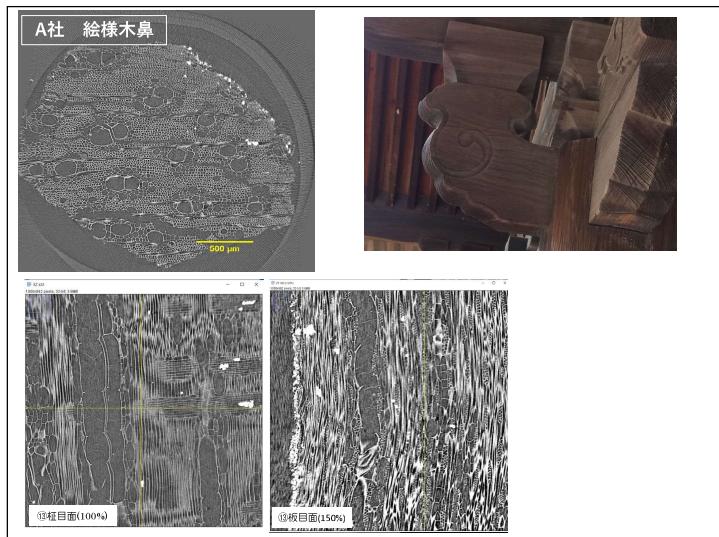
木口面
柾目面
板目面



クス 3D画像



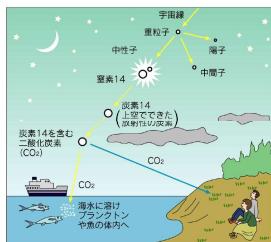
試料		画像
A社 柱（内部）	10mm /1 /1 10mm /1 /1	8keV, 10秒/0.36度 64bit, 1000x1000
A社 絵様木鼻（外部）	10mm /3 /3 10mm /3 /3	8keV, 10秒/0.36度 64bit, 1000x1000
A社 壁板（内部） 萬治4年の墨書	10mm /10 /10 10mm /10 /10	8keV, 10秒/0.36度 64bit, 1000x1000
B社 絵様木鼻（外部）	10mm /6 /6 10mm /6 /6	8keV, 10秒/0.36度 64bit, 1024x1000
B社 長押（内部）	10mm /5 /5 10mm /5 /5	8keV, 10秒/0.36度 64bit, 1024x1000



試料部位	組織形態の特徴	推定される樹種
A社 柱（内部）	針葉樹の仮道管分布の特徴を示す。 軸方向細胞間（樹脂）道がみられる	針葉樹 マツの仲間
A社 絵様木鼻（外壁）	広葉樹の道管分布の特徴を示す。放 射組織の幅が数列	広葉樹 クスノキ
A社 壁板（内部）	針葉樹の仮道管分布の特徴を示す	針葉樹 ヒノキの仲間
B社 絵様木鼻（外壁）	広葉樹の道管分布の特徴を示す。放 射組織の幅が数列	広葉樹 クスノキ
B社 長押（内部）	針葉樹の仮道管分布の特徴を示す。 晩材の仮道管壁が厚く、放射方向細 胞間（樹脂）道らしきものが見られ る	針葉樹 マツの仲間

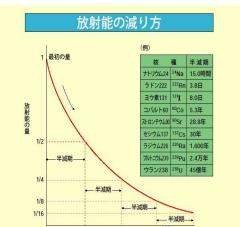
炭素年代測定法 (radio)carbon dating

炭素14の生成と自然界の循環



樹木は光合成で
炭素-14を年輪中
に固定する

↓
樹木が伐採さ
れると年輪中
の炭素-14は減
少していく



炭素-14の半減期は5730年

- 1940年 ^{14}C の発見
- 1949年 リバーによる年代測定法の研究と確立
- 1960年 ノーベル賞受賞

本研究の成果と今後の展開

□ SAGA-LSで μX 線法を行うための基礎的知見の獲得と手法の確立

- 白色光及び単色光による木材組織の測定が可能
- 画像サイズ $2.6\mu\text{m}/\text{ピクセル}$ の 1024×1024 ピクセル $\times 1024$ 枚スタッ
ク画像データとして得られる
- 任意の位置の断面画像が抽出できる
- 断面画像を樹種判別に利用できる

□ 文化財への適応

- 福岡県内の神社の摂末社へ本手法を適応した
- 古い木材や風雨にさらされた部材でも組織の観察ができるこことを確
認した
- 部材の虫食いや劣化も観察できた

□ 今後の展開

- 神社仏閣等の建築部材の調査に利用する
- 樹種同定法として一般化するには、樹種や産地が異なる測定データ
の集積（データベースの構築）。AIを利用する樹種判別法の研究

透明酸化物半導体の 3 次元角度分解光電子分光

高橋和敏、今村真幸、Hyo Chang Jang^A、田中徹^A、斎藤勝彦、郭其新、Kin Man Yu^B,

Wladek Walukiewicz^{C, D}

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター、^A佐賀大学理工学研究科、

^BCity Univ. of Hong Kong, ^CBNL, ^DUCB

酸化カドミウム CdO は電子有効質量が小さいために赤外域で高い透過率をもつ透明導電性材料であり、最近、Zn との混晶化により格子定数を減少させ光学バンドギャップが増加できることが報告されている[1]。しかしながら、光学測定においては Burstein-Moss 効果のためにバンドギャップを直接評価することが困難である。本研究では、MgO(001)基板上に MBE 法により作製した rs-Cd_xZ_{1-x}O ($x=1.0, 0.84, 0.60$)について、光子エネルギー 14-130 eV の放射光を用いた角度分解光電子分光により 3 次元バンド構造を明らかにした[2]。Zn 量の増加において伝導帯底の位置は大きく変化しないのに対し、価電子帯は高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。また、Zn3d の寄与のために pd 混成が減少し間接ギャップがより大きくなること、伝導帯は厚さ約 30 Å の電荷蓄積層のために量子化サブバンドが形成されていることがわかった。

[1] D. Detert *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 232103 (2013). [2] K. Takahashi *et al.*, Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).



透明酸化物半導体の3次元角度分解光電子分光



高橋和敏, 今村真幸, Hyo Chang Jang^A, 田中徹^A, 斎藤勝彦,

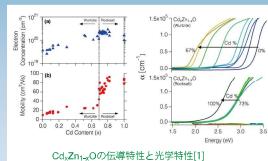
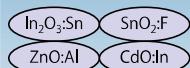
郭其新, Kin Man Yu^B, Wladek Walukiewicz^{C,D}

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター, ^A佐賀大学理工学研究科,

^BCity Univ. of Hong Kong, ^CBNL, ^DUCB

背景

透明導電性酸化物

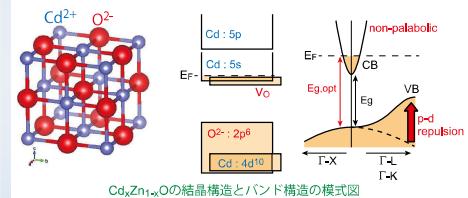


CdO -- Eg = 2.3~2.6 eV, n=10¹⁸~10²⁰ cm⁻³

小さな有効質量のため赤外域透過率が高い

Znでの置換 → 混成ギャップが増大

Zn 30%まで、高キャリア濃度と高移動度を示すrs構造を保持



伝導帯 : Cd 5s, 5p 酸素空孔などのため縮退半導体
価電子帯: O 2p -- キャリア濃度によって光学ギャップが変化

・光学測定からのバンドギャップ評価が難しい
(Burstein-Moss effect)

・p-d混成による間接ギャップの形成 [2]

[1] D. M. Detert et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 232103 (2013).

[2] A. Schleife et al., Phys. Rev. B **73**, 245212 (2006).

本研究: 放射光角度分解光電子分光により、
 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の3次元バンド構造を解明する

実験

[試料作製]

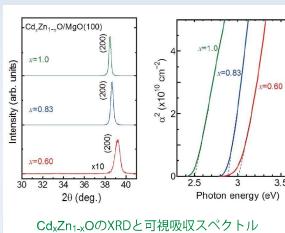
MBE法 (K-セル(Cd(6N), Zn(7N)), 酸素ラジカル源)
MgO(001)基板, T_{subst} = 250°C,
成長速度 1nm/min, 膜厚 100 nm

[試料評価]

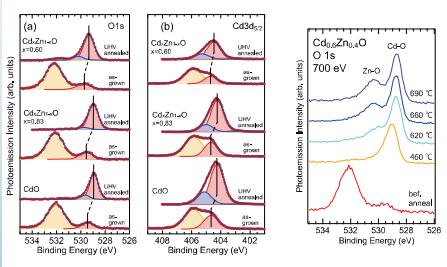
RHEED, XRD, EDX, 可視吸収
ホール測定 -> n ~ 2.3 - 6.1 × 10²⁰ cm⁻³,
μ ~ 25 - 62 cm²/Vs

[測定]

UHV中300°Cアニールで清浄化, LEED
内殻 hν = 700 eV, バンド分散 hν = 14 - 130 eV,
T_{measure} = 室温



$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ のXRDと可視吸収スペクトル

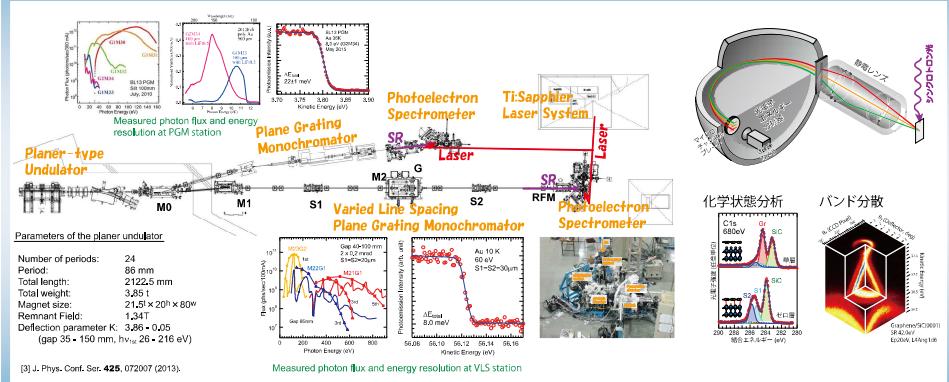


アニールによる内殻スペクトルの変化

表面コンタミ(CdO_2 , CdCO_3)の除去
パリク成分が低結合エネルギー側にシフト
高結合エネルギー側の割ピーク: 表面由来

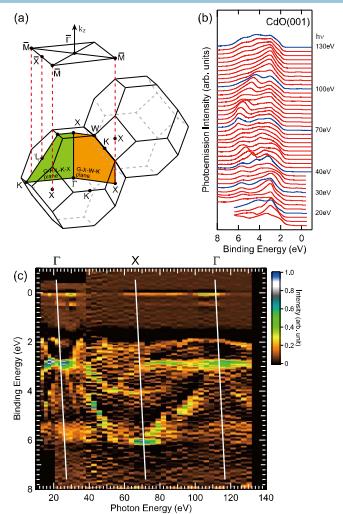
600°Cを超えるアニール
では W-ZnO が析出

佐賀大学ビームライン(SAGA-LS, BL13)

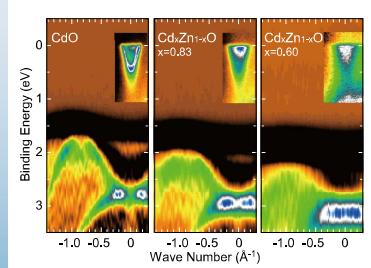


結果と考察

垂直放出スペクトルの励起エネルギー依存性



価電子帯と伝導帯の詳細



計算

伝導帯サブバンドのエネルギー固有値

Poisson-MFAによる表面ポテンシャル [5] (modified Thomas-Fermi approximation)

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon(z)} [N_D^+ - n(z)]$$

境界条件
 $V(z) \rightarrow 0$ as $z \rightarrow \infty$
 $\frac{dV(z)}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon(z)} N_{SS}$

$n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ においては指数関数型で良く近似

$$V(z) = -V_0 e^{-z/z_0}$$

1D Schrödinger eq. のエネルギー固有値と波動関数 [6]

$$E_p = \hbar^2 p^2 / 8m^* z_0^2$$

p は Bessel 関数 $J_p(q) = 0, q = [8m^* V_0 z_0^2 / \hbar^2]^1/2$ により決定
 m^* の非放物線性 $m^*(E_p) = m_0^*(1 + 2E_p/E_{p0})$

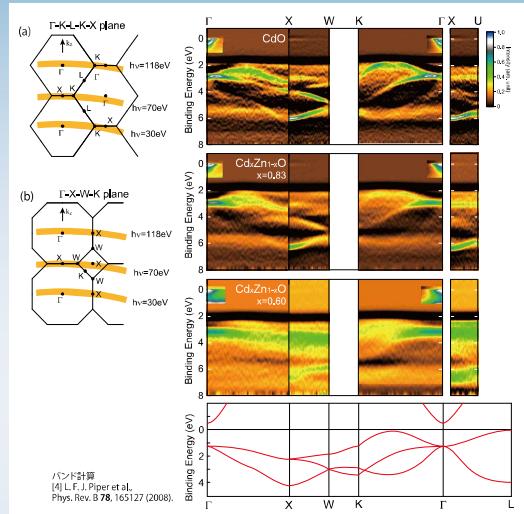
$$\Psi(z) = J_p(e^{-z/z_0})$$

今回、サブバンドベント量が内殻準位のシフトと一致する [7]

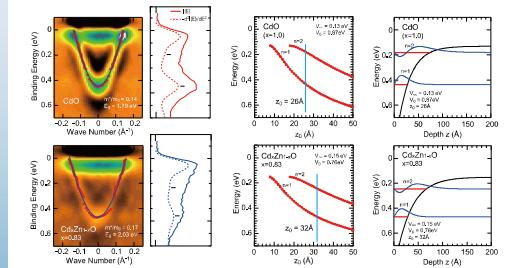
と仮定し、サブバンドのエネルギー値を再現する z_0 値を決定する。

[5] T. D. Veal et al., Phys. Stat. Sol. A **203**, 85 (2006).
[6] V. Jovicet al., Nano Lett. **17**, 739 (2017).
[7] P.D.C. King et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 256803 (2010).

バンド分散関係のZn置換量依存性



量子化された伝導帯サブバンド



まとめ

rs-Cd_xZn_{1-x}O ($x=1, 0.83, 0.60$)について、14-130 eV での ARPES測定により3次元バンド構造を明らかにした。

・Znドープ量の増加とともに、直接および間接ギャップが増加するが伝導帯底は大きな変化はない。

$E_g, \text{direct} = 1.79 \rightarrow 2.03 \rightarrow 2.0 \text{ eV}$

$E_g, \text{indirect} = 0.78 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.2 \text{ eV}$: p-d repulsionの減少

・表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。

・バルクキャリア濃度: $2-3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

・バンドベンディング: 0.8 - 1.1 eV

→ $z_0 \sim 30 \text{ \AA}$ の閉じ込めポテンシャル

→ 表面キャリア濃度: $3-4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

K. Takahashi et al., Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).

ZrTe₃における層間結合と電荷密度波不安定性の追究

真木 一

佐賀大学 理工学部 理工学科 物理学部門

ZrTe₃は擬2次元物質である。結晶構造をみると、三角柱形のZrTe₃がb軸方向に連なって鎖を作り、一対の鎖がa軸方向に反転結合してab面で層を形成している。層間はファンデルワールス力による弱い結合である。そのためc軸方向の電気抵抗率は、他の軸方向に比べて10倍程度大きい。この物質は63K以下で電荷密度波(CDW)を示す。このCDWの変調は、b軸方向に成分がなく、a軸、c軸方向でそれぞれ格子定数の約14倍、約3倍と報告されている。これはCDWが伝導性の高い方向に発達していないことを意味しており、非常に奇妙である。さらに2K以下ではa軸方向に弱い超伝導が現れる。また、元素置換やインターパーレーション、圧力印加などでCDWと超伝導の優勢関係は変化する。こうして、2つの秩序が競合的に出現する仕組みを追究する研究対象としてもZrTe₃は興味深い。

我々は、シンクロトロン光を用いた角度分解光電子分光により、ZrTe₃におけるCDW発現の機構を調べている。特に層間方向における電子のエネルギー分散を実測し、ファンデルワールス結合であるにもかかわらず、層間でCDWが発達する理由を明らかにしたい。同時に、CDWや超伝導が3次元の秩序として安定化するためにはどんな要因が必要かについて知見を得たいと考えている。

報告会では、詳細と現状における実験結果を報告したい。

ZrTe₃における層間結合と電荷密度波不安定性の追究

Interlayer hybridization and CDW instability in ZrTe₃

真木 一, 藤本裕二, 山本 勇^A, 東 純平^A
佐賀大学理工学部, ^A佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

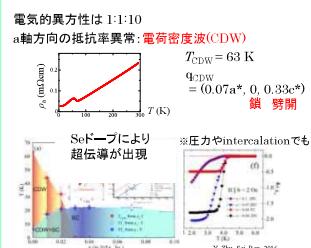


Introduction

ZrTe₃



Charge Density Wave & Superconductivity



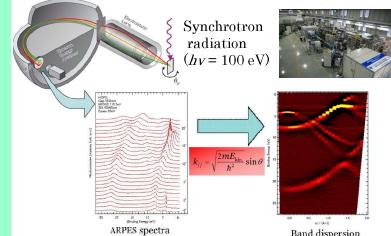
Motivation

超伝導とCDWの競合構造?
層間方向の電子構造?
van der Waals 結合方向でのCDW?
超伝導にも異方性
↓
層間(**c**方向)の電子エネルギー分散をみたい
ab面でも**bc**面でも清浄表面が準備できる!
先行研究は**ab**面での研究中心

Experiments

Angle resolved photoemission spectroscopy

@SAGA-LS BL13



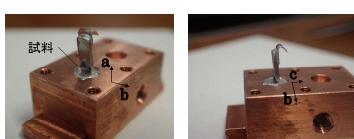
Sample Setup

単結晶は、坂田先生(東理大)、出村先生(日大)にご提供頂きました
作製方法: 化学気相輸送法

ab面の測定では、ビンをつけた試料をホルダーに取付けチャンバー内でビンを倒す→劈開される



試料は**c**軸方向に薄いので、**bc**(劈開)面を出すには工夫が必要
添え板を取り付けた試料をホルダーに立て、チャンバー内で板を押す



無事、清浄な**bc**面が得られた!

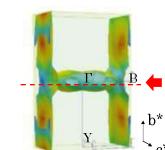
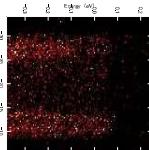
Results

80 K

1. b*位置を決める

Tilt 角方向(b^*)の状態分布から最も適当な**b'**位置を決める

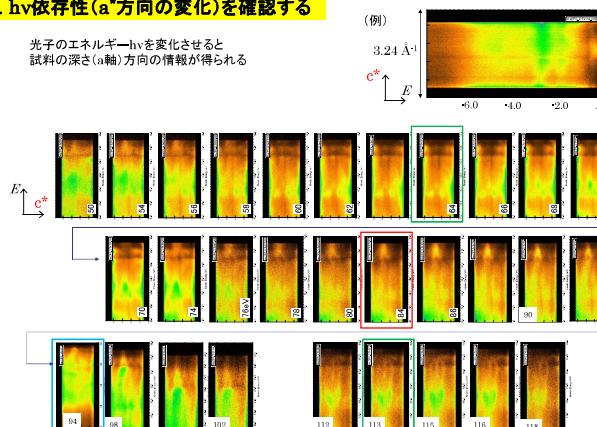
$h\nu = 110 \text{ eV}$



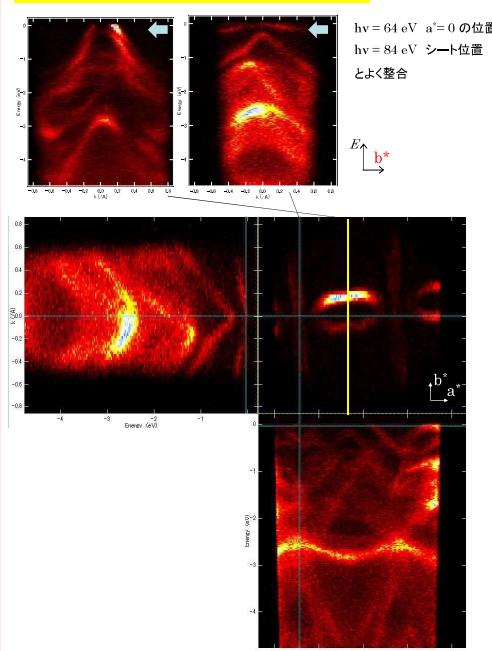
この**b'**位置で**a**方向の電子状態変化をみることに

2. hν依存性(a*方向の変化)を確認する

光子のエネルギー- $h\nu$ を変化させると試料の深さ(**a**軸)方向の情報が得られる

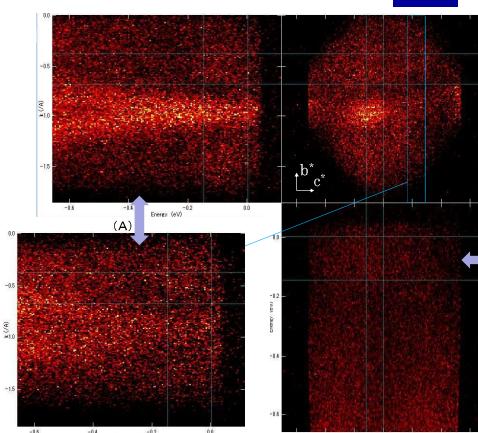


3. ab面測定データとの整合性を確認する



4. シート位置($h\nu = 84 \text{ eV}$)でのフェルミ準位近傍の結果

CDWは通常、一次元的なフェルミ面に起因する
そこで、シート状フェルミ面(5p orbitals of Te(2)/Te(3))に注目



Conclusion and Perspective

- ZrTe₃のbc面での角度分解光電子分光測定に成功した
- 今後、MDC(momentum distribution curves)の評価、スペクトルの2階微分、価電子帯のエネルギー分散等の解析をさらに進めたい

黎明期の有田磁器のシンクロトロン胎土分析

田端正明、村上伸之
佐賀大学理工学部、有田町教育委員会

序 有田焼は李參平が 1616 年泉山で良質の磁石を発見したのが始まりであると言われている。一方では、それ以前に有田の西部他方では磁器が製造されていたとも考えられている¹⁾。本研究では泉山発見以前の小溝上窯跡と、発見以前からその直後に操業した向ノ原窯跡、そして泉山発見後の窯場である天狗谷窯跡から出土した磁器（1610 年～1660 年）の胎土組成を X 線分析法で求め、それらについて比較・検討した。、

結果 陶土製造に欠かせない水簸工程での元素移動はその酸化物やケイ酸塩の溶解度に依存する。溶解度差が大きく違う Rb と Zr について Rb/Nb と Zr/Nb の関係を 3 箇所の窯跡から出土した 60 点の磁器について調べ、比較した。全ての磁器について測定したデータは同じ箇所に集まり、有田産であることが確認された。我々の产地推定法は²⁾、黎明期から幕末期の有田磁器について約 200 年以上年代が違う磁器について適用できた。

更に、3 つの窯跡の磁器について、胎土組成を $\log(Rb/Sr)$ vs. $\log(Zr/Rb)$ および Fe/Rb vs. Sr/Rb についてプロットした。天狗谷窯跡の磁器が一番良い陶石を使っており、佐賀城二ノ丸から出土した磁器と類似していた。その次が小溝上、向ノ原の順で陶石中の Fe や Cu, Ni などの不純物の量が増えた。また、 Rb/Nb vs. Zr/Nb のプロットでも天狗谷の磁器はグループからはずれるものが多くた。

考察 天狗谷窯跡の磁器は小溝上や向ノ原窯跡の磁器とは異なった陶石を使って製作された。即ち、歴史的に想定される磁器原料の変遷と同様に、天狗谷での磁器製作前に小溝上や向ノ原では磁器が製作されたことを裏付ける結果が得られた。

文献 1. 村上伸之『小溝窯出土陶片』創元社美術出版、2020. 2. 田端正明、上田晋也、分析化学、65、657-666 (2017) .

黎明期の有田磁器のシンクロトロン胎土分析

○田端正明(佐賀大理工)、村上伸之(有田町教育委員会)

背景 有田焼は李參平が1616年泉山で良質の磁石を発見したのが始まりであると言われている。一方では、それ以前に有田の西部他方では磁器が製造されていたとも考えられている。

目的 泉山発見以前の小溝上窯跡(1610~1630年)と、発見以前からその直後に操業した向ノ原窯跡(1620~1640年)、そして泉山発見後の窯場である天狗谷窯跡(1630~1660年)から出土した磁器の胎土組成を比較し、李參平以前の有田での磁器製造の可能性を出土磁器の胎土組成から明らかにすることである。

実験 上記の窯跡から出土した磁器各20点、(計60点)の磁器の胎土組成を九州シンクロトロン光研究センターBL7で蛍光X線分析を行った。励起エネルギーは30keV、X線照射面積は1 mm²である。各元素の蛍光X線スペクトルの面積ををOrigin Pro 2020用いて解析した。



図1. 有田焼窯跡

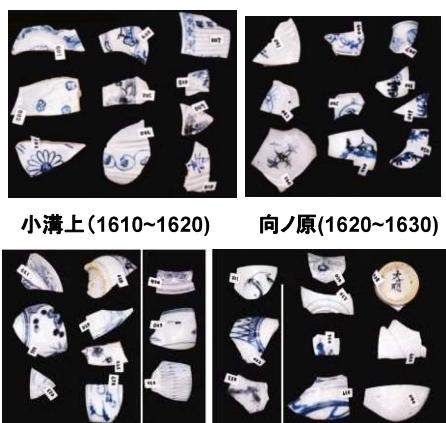


図2. 有田出土古陶磁器

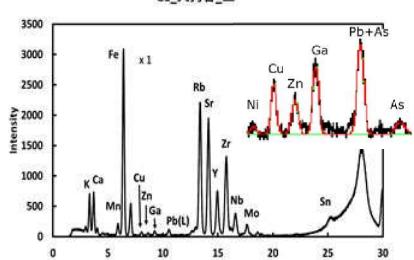


図3. 出土磁器のシンクロトロン蛍光X線スペクトル

結果と考察

1. 磁器の胎土組成を決める要因

水簸

多段階の水簸で中間層の泥漿を集める。

- 粉碎した陶石に水を加え溶けにくい粒を除く。
- 水に可溶性な元素は減少・除去される。
- 難溶性元素は泥漿に混入する。

向ノ原磁器と龍門陶石(2020_02_13)

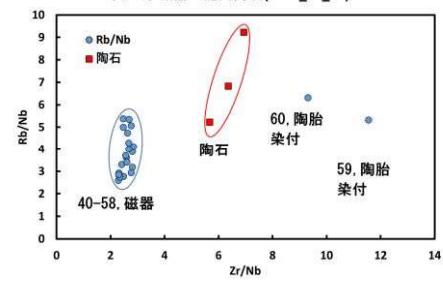


図4. 胎土と陶石の組成の違い

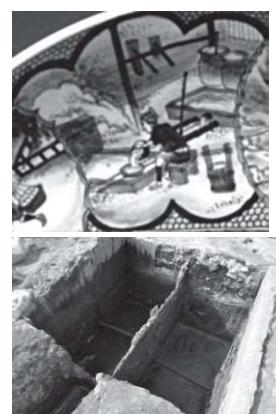


図5. 江戸時代の水簸作業と泥漿精製用水槽

2. 江戸初期の窯跡からの出土磁器の胎土組成比較

胎土組成(2019_08_30, 2020_02_13)

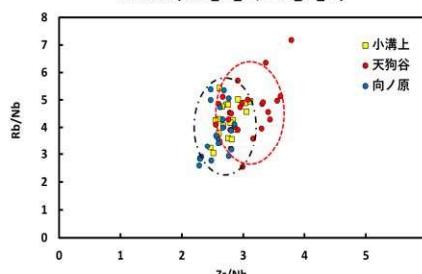


図6. 江戸初期(1616~1650)の有田窯跡から出土した磁器の胎土組成比較
天狗谷窯跡の磁器は右側にシフトした。

出土磁器の生産地依存(Rb/Nb vs. Zr/Nb, 2016_07_13)

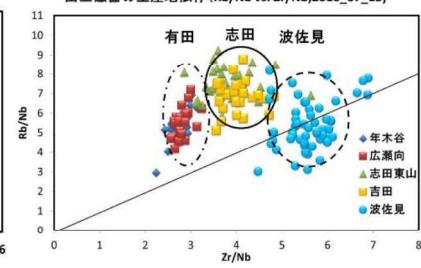


図7. 江戸後期の肥前の窯元から出土した磁器の胎土組成と生産地との関係
(Tabata et al., 2017)。

Ni/Nb vs. Cu/Nb (2019_08_30, 11_12)

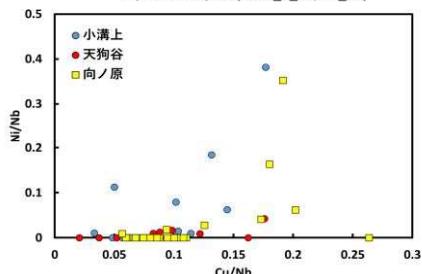


図8. 出土磁器のNi, Cu, Fe含有組成比較
天狗谷窯跡からの出土磁器がNiやFeの含有量が他の窯跡に比べて少ない。

まとめ

- 溶解度差に基づく産地推定法は、400年前の江戸初期の磁器について有用であった。
- 天狗谷での磁器にはFeやNiの含有量が少なく、良質の流紋岩を水簸で精製したと推定される。一方、向ノ原の磁器は鉄を除去するために他の物質を添加したと推定される。
- 天狗谷の磁器の組成は小溝上や向ノ原と違っている。
- 有田焼は李參平が泉山発見以前から、現在の有田地域の西側で泉山以外の陶石を用いて磁器を製造していたと考えられる。

次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウェファーの シンクロトロンX線トポグラフィー観察

高治 広行, Sayleap Sdoeung, 嘉数 誠

佐賀大学大学院理工学研究科

近年、地球温暖化などを背景に、高効率で低損失なパワー半導体デバイスの開発が進められている。今日、利用されている多くの電気機器ではシリコン(Si)デバイスが用いられているが、シリコンの物性値によって決まるデバイスの性能は理論的な限界まで来ている。そこで、更なる高効率・低損失化のため次世代のパワー半導体デバイスとして酸化ガリウム(Ga_2O_3)が期待されている。しかし、酸化ガリウム半導体結晶中の欠陥はデバイスの漏れ電流の起源となるため、欠陥特性を明らかにする必要がある。そのため我々はシンクロトロンX線トポグラフィーを用いた結晶欠陥に関する研究を行っている。実験は九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)のビームラインBL09で行った。垂直ブリッジマン(VB)法で育成した結晶のシンクロトロンX線トポグラフィー観察を行ったところ、種結晶の直上では結晶軸が数度ずれたグレインが観察されたが、それ以外の広い領域で図1のように無転位領域が観察され、転位密度は 10cm^{-2} 未満と見積もられた。

謝辞 高品質 VB 結晶は信州大学干川圭吾名誉教授から提供いただいたものです。

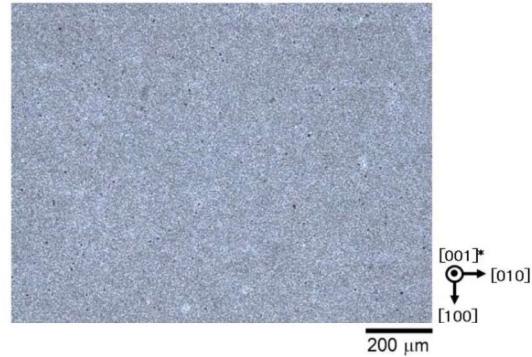


図 1. VB 結晶のシンクロトロン X 線トポグラフィー像。回折ベクトル $\mathbf{g}=224$ 。

次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウエファーのシンクロトロンX線トポグラフィー観察

高治 広行, Sayleap Sdoeung, 嘉数 誠
佐賀大学大学院理工学研究科

1. はじめに

β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、表1に示すようにSiやSiCに比べ高い禁制帯幅や絶縁破壊電界などの優れた電子物性をもつウルトラワイドギャップ半導体であり、高効率・低損失なパワー半導体を実現することができるとして期待されている。

しかし、酸化ガリウム半導体結晶中の欠陥はデバイスの漏れ電流の起源となるため、欠陥特性を明らかにする必要がある。そのため我々はシンクロトロンX線トポグラフィーを用いた結晶欠陥に関する研究を行っている。

図1に β 型酸化ガリウムの結晶構造を示す。 β 型酸化ガリウムは単斜晶系構造をしており、[100]軸と[001]軸は垂直ではない。本実験では表面が(001)面の単結晶を用いており、[001]軸に垂直に切り出すことで(001)面を得ることができる。

表1. 主な半導体の物性値

Material	E_g (eV)	E_g (MV/cm)	μ (cm ² /Vs)	ϵ_r	V_{sat} ($\times 10^7$ cm/s)	λ (W/cmK)
Diamond	5.47	>10.0	~3800 (h)	5.7	1.05 (h)	22
Ga ₂ O ₃	4.8	8.0	~300 (e)	10	1.1 (e)	0.14
GaN	3.4	2.5	~2000 (e)	8.9	1.2-5 (e)	1.5
SiC	3.27	3.0	~900 (e)	9.7	2 (e)	4.9
GaAs	1.4	0.4	~6500 (e)	12.9	1-2 (e)	0.55
Si	1.1	0.3	~1400 (e)	11.7	1 (e)	1.3

Baliga 性能指数
(有能電力・オシロ失)

BFOM = $c \cdot \mu \cdot E_R^{-3}$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ~ 3400

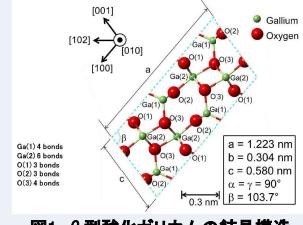


図1. β 型酸化ガリウムの結晶構造

2. シンクロトロンX線トポグラフィーの概要

図2にシンクロトロンの全景を示す。実験はビームラインBL09で行った。X線トポグラフィーは反射配置で撮像しており、X線は白色光で入射してきてモノクロメーターで回折させることで単色光へ変換している。単色光による観察は白色光による観察に比べ狭い視野の観察となり、測定時間も長くなるが、白色光による観察よりも歪みに敏感な観察ができるため結晶観察に適している測定方法である。

実験系のX線でもトポグラフィー像を撮像することはできるが、シンクロトロンX線トポグラフィーは、①高輝度(10^8 ~ 10^{11} 光子/秒、実験室のX線源の 10^3 ~ 10^5 倍)、②X線光子エネルギーが変化可能で、回折条件を広く変えることができる、③平行度が高くコヒーレントであるため、試料から出た回折光もコヒーレントに見なすことができ、歪みの感度が増す、といった特徴を持つ。また、表2に広く使われている断面TEM観察との比較を示す。



表2. X線トポグラフィーと断面TEM観察の比較

X線トポグラフィー	断面TEM
ビームエネルギー	5 ~ 20 keV (peak: 5 keV)
分解能	$\Delta E/E < 10^{-3}$ (単色)
解像度	1~2 μm
ビームサイズ (試料面)	400nm(W) x 15mm(H) (白色) 130nm(W) x 8mm(H) (赤色)
試料配置	透過(実行方向全体) 反射(表面近傍)
試料準備	非破壊 破壊(薄片化)
転位密度	$< 10^4$ cm ⁻²
gベクトルによる転位の同定	可能
bベクトルによる転位の同定	可能

図2. シンクロトロンX線トポグラフィー実験

- SAGA-LS光源概要
- ・電子蓄積リング放出エネルギー: 1.4GeV
- ・光子ビームピークエネルギー: 4keV
- ・ビームサイズ: 100nm(H) x 15mm(W)

3. シンクロトロンX線トポグラフィー観察

EFG基板上にHVPE法によってエピ膜を育成した試料を用いてシンクロトロンX線トポグラフィー観察を行った。本実験では、下地のEFG基板の欠陥とその上に成長したHVPEエピ膜との関係を調べるために試料の同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜のX線トポグラフィー像を比較した。その結果を図3~5に示す。ここで、回折ベクトル $g = -1005$ ではX線の侵入深さは3.7μmであるため、HVPEエピ膜のトポグラフィー像では厚さ10μmのエピ膜のみを観察することとなる。

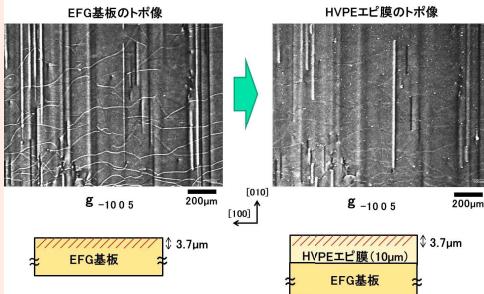


図3. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(1)

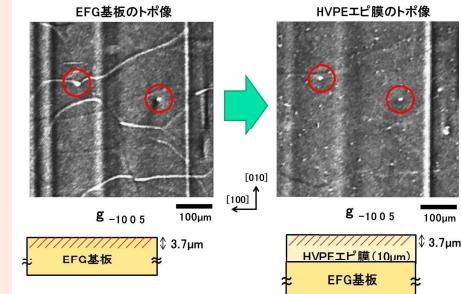


図4. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(2)

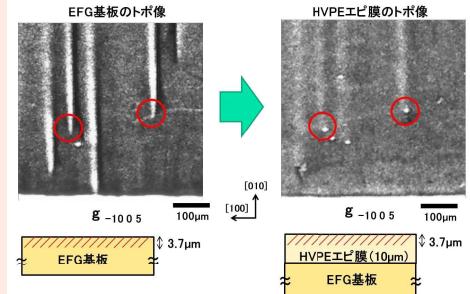


図5. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(3)

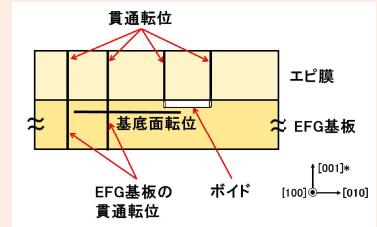


図6. EFG基板とHVPEエピ膜の転位の関係

4. まとめ

- ✓ EFG法によって育成された β 型酸化ガリウム単結晶のシンクロトロンX線トポグラフィー観察を行った。
- ✓ X線トポグラフィーは反射配置で行い、X線は単色光を用いて観察を行った。
- ✓ EFG基板の基底面転位はHVPEエピ膜には引き継がれない(図3)。
- ✓ EFG基板の転位はHVPEエピ膜に引き継がれている(図4)。
- ✓ EFG基板の[010]方向に延伸するボイドの両端からHVPEエピ膜の貫通転位が観察された(図5)。
- これらの結果から、エピ膜の主な転位源となっているのは基板の貫通転位とボイド端であると考えられ、EFG基板とHVPEエピ膜の転位の関係は図6のような構造となっていると考えられる。

参考文献

- [1] Satoshi Masuya, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Osamu Ueda, Makoto Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 055501 (2019).
- [2] 嘉数 誠, 日本結晶成長学会誌 Vol.44, No.4, 44-4-06, (2017).

九州大学硬 X 線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の 高度化および利用研究

杉山 武晴

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

九州大学硬 X 線ビームライン（九大 BL）は、SAGA-LS/BL06 の偏向電磁石を光源とする硬 X 線のビームラインであり、主な計測法として XAFS および SAXS を備える [1]。ガス供給・除害装置を付帯設備として有し、水素や硫化水素等を使用した *in-situ* XAFS 実験が可能である。テンダーX 線 (2-4 keV) を利用する *in-situ* XAFS (蛍光法) システムを新たに開発し、硫化水素下で高い改質反応活性を示す触媒の機構を硫黄の K 吸収端の測定等から明らかにした [2]。大型プロジェクト等により PILATUS3 300K (DECTRIS Ltd.)、4 素子 SDD (Rayspec Ltd.)、HyPix-3000 (リガク) 等を整備しており利用者に供用されている。なお、PILATUS3 300K は、X 線検出下限を 2 keV まで拡大するチューニングを実施した特別仕様である。また、大型プロジェクトと連携して、拡大光学系を組み合わせたイメージング XAFS を整備しており、CT 画像再構成による断層画像の取得、入射 X 線エネルギーの掃引と組み合わせた触媒材料の断層画像内での状態解析を実現している。更に、Hypix-3000 を利用した XRD のシステムを新たに整備中である。

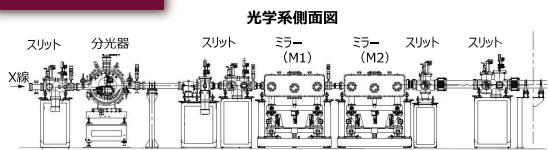
[1] 吉岡 聰, 石岡 寿雄, 放射光, 25(3), 184-187 (2012).

[2] K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga, K. Nakao, K. Suzuki, *J.CatL.*, **389** 611-622 (2020).

概要

九州大学ビームライン（九大BL）は、X線吸収微細構造（XAFS）及び小角X線散乱（SAXS）をエンドステーションに備え、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。九州大学シンクロtron光利用研究センターが九大BLを所管しており、概算要求による機能強化経費（機能強化経費促進分）戦略③（イノベーション創出と牽引）において「ゼロエネルギー社会への変革を先導する放射光連携グリーンマテリアル教育研究」（平成28-33年度、代表 副島 雄児 教授）を獲得し、九大BLの維持・高度化・専任人員の雇用、及び利用研究を推進している。また、九大BLの利用料収入により、運営費の一部自立化を進めている。平成25-29年度において、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」（代表 高原 淳 教授）を実施した。XAFS, SAXSに加えて、CREST（九大・松村晶教授）と連携してX線CTの導入・高度化、また、学内予算措置によるXRDの整備を進めている。

BL仕様



スペック	
光源	偏心電磁石 界面エネルギー: 1.9 keV 水平取込み角度: 5 mrad
エネルギー	2.1...23 keV *15keV以上の利用は限定的
光子数	2x10 ¹⁰ photons/s (300 mA, 6.5 keV (M1集光))



エンドステーションと高度化

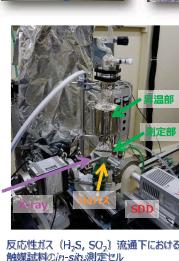
X線吸収微細構造(XAFS:X-ray Absorption Fine Structure)

XAFSは、触媒反応アーメタル等の研究において、元素の価数や近接原子間距離の解析により、結晶構造や反応原理の究明等に利用されている。

測定キットおよび検出器

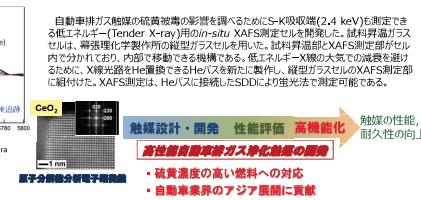
- 透過法：インチバンバー
- 乾電池電子法：転送電子吸収検出器
- 電流法：ライト検出器、单晶体SDD
- エネルギー掃引式：Step scan, Quick scan
- 試料セル：高温セル、軽元素用ヘリガスチャンバー
- 設備：ガス供給除去設備、Q-MASS、低温度（-25～150°C）

測定キット	透過程	反射法	軽元素電子散乱
偏振出射	パラ	パラ	表面
退屈	RT-100P(反射セルに依存)	試料セルに依存	RT
ガス充填システム	H ₂ O, CO, CH ₄ , H ₂ S, SO _x NO _x		
in-situ 測定	ガス測定, in-situセル		
低エネルギー測定	(反射セルに依存)	He吸収、直下	He吸収
試料の移動	垂直(バッフル)	垂直	垂直、横
電極	不要	必要	不要



反応性ガス(H₂S, SO₂)流通下における触媒試料in-situ測定セル

触媒硫黄被毒挙動の解析 岩城 春季・永長 久寛 教授(九大・総理工)



自動透析が触媒の硫酸化度の影響を及ぼすためにX-吸収端(2.4 keV)を測定で使うとTender X-rayのin-situ XAFS測定セルを開発した。試料封箱がガスビルで、高張度化触媒製作の大型ガラスセルを用いた。試料封箱はTender XAFS測定セルに組み込まれるために、内部で動作できる構造である。X-吸収端でHeを新たに導き、繊維状ラウゼーのXAFS測定部に組み付けた。XAFS測定は、He/Arに接続しSDCにより星光法で測定可能である。

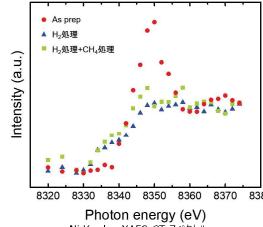
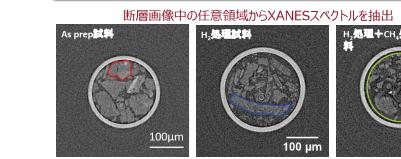
触媒設計・開発 性能評価 高機能化
高性能触媒技術開拓ガス净化触媒の開拓
・硫黄濃度の高い燃料への対応
・自動車業界のアジア展開に貢献

X線CT (XCT, XAFS-CT)

シンクロtron線を利用して微小領域のイメージング(2D/3D)及びXAFS解析システムを整備した。

下記CRESTプロジェクト（九大・松村晶教授）と連携し、2次元シラ (CL3440-20CU, 滅赤)と拡大光学系を組み合った透透過X線CT装置と、XAFSシステムを開発した。透透過X線CTのエネルギー: 6.5 keV, ビーム尺寸: 0.4 mm, フィルタ: 0.2 mm, 計算機: Hyrax-3000, データ処理: XRD3D (3D-SAXS)を採用した。XAFS用X-ray管: 1mm球を用い、10倍拡大オーバードラムを組み合わせ、XAFS透過撮影に追加し、高精度回折試料台データ(透透過XRD)と組み合わせた透透過データをXCT画像構成による断層画像の取得を実現するなどに、入射X線エネルギーの掃引と組み合わせて、断層画像からのXAFSスペクトルの抽出を実現した。

XAFS-CT法によるNi基触媒材料の化学状態および3次元観察 鳥越 托磨・吉岡 聰・佐藤 晶 教授 (九大・工学)



As prep試料 3Dポリュームレンダリング像 (a) 8320 eV (b) 8350 eV (c) 8320 eV-8350 eVの差分

成果・活動

論文・学会・受賞等
著者: 伊藤和也 6人、柴崎一郎 3人、柴崎一郎、斎藤英一郎 3人、岩瀬亮介 3人、赤坂修一郎 1人、原田明 1人

アワード受賞者会員: 「九大初の大切なACIS Fluoroclymer 2014 3M Award」(日本オムロン学会会員会長賞)、クリヤー化成会員賞(原田明)、第17回XAFS国際会議優秀論文賞(山口智昭)、淡田准一賞(大庭弘毅)、XRD分析会員賞(生田真一)、九軒分析化学会奨励賞(川本大祐)

教育開発
博士課程研究会5件、修士課程研究会4件、卒業研究会研究会2件

外部講師・研究会研究会

九州大学エネルギー・2017-2018-2019-2020、ソトドアブロード子会社による、ヒートポンプの開発技術に関する講習会、エネルギー・資源政策研究会(会員会長)、クリヤー化成会員会長賞、佐藤LSM一級認定講師、被膜化学共伴株式会社(セイワイト)基礎理論の開拓による作製体験会、Spring-8ユーザー同共体(SPRUC)代表機関、日本放射光学会年会企画講演、シンクロtronにに関する大学連携会議等

講演会・講義・社外講演

開拓的技術開拓会議、研究会・セミナー開催等37報

招待・依頼講師33件、学会口頭発表140件、学会ポスター発表147件

クリヤー化成会員会長(大手)、ACIS Fluoroclymer 2014 3M Award受賞者(日本オムロン学会会員会長賞)、クリヤー化成会員賞(原田明)、第17回XAFS国際会議優秀論文賞(山口智昭)、淡田准一賞(大庭弘毅)、XRD分析会員賞(生田真一)、九軒分析化学会奨励賞(川本大祐)

教育開発
博士課程研究会5件、修士課程研究会4件、卒業研究会研究会2件

外部講師・研究会研究会

九州大学エネルギー・2017-2018-2019-2020、ソトドアブロード子会社による、ヒートポンプの開発技術に関する講習会、エネルギー・資源政策研究会(会員会長)、クリヤー化成会員会長賞、佐藤LSM一級認定講師、被膜化学共伴株式会社(セイワイト)基礎理論の開拓による作製体験会、Spring-8ユーザー同共体(SPRUC)代表機関、日本放射光学会年会企画講演、シンクロtronにに関する大学連携会議等



小角X線散乱(SAXS:Small Angle X-ray Scattering)

SAXSは、散乱角が数度以下の散乱X線を用いてnmオーダーの構造を解析する手法である。主に、微細な粒子サイズの測定、粒度分布、配向性を明らかにするために利用されている。CMOSフラットパネルの併用によりSAXS・WAXS同時測定が可能。

X線検出器

・検出器: イメージングプレート(Rigaku R-AXIS IV++, IP), CMOSフラットパネル(Hamamatsu Photonics, FP)

・カメラ長(L): 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 m

波長1.3806 Åを用いた時に得られる散乱ベクトル範囲



高原淳教授 (九大・先導研)

文部科学省科学技術試験研究委託事業
光・量子融合連携研究開発プログラム(H25-29)

Tender X-ray測定システム

①高次光除去ラッシュシステム

③PILATUS用真空システム

④PILATUS真空対応改造

仕様
・PILATUS3用ラッシュシステム

②試料導入システム

仕様
・クリコートプラットミラー
・ミラーディバイパー

③PILATUS用真空システム

仕様
・PILATUS3用チキンチキンバー
・真空対応多輪試料スリーブ
・ヒストンバー部改造

各エネルギーで使用するミラー反射率

Tender X-rayを用いたSaxs測定

仕様
・PILATUS3 300K 対応対応アップグレード

・X線電子制御回路
DECTRIS PILATUS 300K 320x300 KVL

動作条件
・真空度: 10⁻⁹ Torr
・冷却方法: 液氮冷却
・温度: 室温
・真空度: 10⁻⁹ Torr

各エネルギーで使用するミラー反射率

X線回折(XRD:X-ray Diffraction)

新たにX線回折(XRD)システムの開発を進めている。学術予算ではある平成30年度度利用リースゲンチフ連携「若手研究者研究環境整備経費」により、同軸2軸丁コリメーター(特別修理)、ねじ式の2次元X線カーラー(「ルギー」)等を導入した。薄板試料等に使用できる多輪試料ステージに加え、キャビリースピナーを別途設置し、粉末X線回折も可能となっている。試料加熱機構についても移設を行っている。

[学年リーダーシップ] 若手研究者研究環境整備経費(平成30年度)

「物質・材料科学研究者に係るシンクロtron光ビームラインの整備」

X線回折装置(XRD)

水津精機製(二)(b-29)

多輪試料ステージ

Pixel size: 100 μm

Image area: 38.5×77.5 mm

Energy range: 4-30 keV

Count rate: >1x10⁴ cps/pix

読み出し: 3.7 ms



> X線回折(XRD)
> 小角X線散乱計上の同時測定(SWAX)

> X線反射率(XR)

> X線異常散乱法(AXS)

> 粉末X線回折

Sample: Si powder (standard)

X-ray energy: 9.0 keV (1.38 Å)

Camera path length: 320 mm

Exposure time: 5 min



Capillary diameter: 0.2 mm
Rotation speed: 60 rpm

1. 利用期間 (SAGA-LSの稼働日(以降)に準ずる)

第I期: 4-7月、第II期: 8-12月、第III期: 1-3月

2. 利用区分と利用料

利用区分
公共等利用

利用料
大学および公的研究機関からの利用料
64,000円/日

一般利用
同様機能を即ち利用料
233,000円/日

※申請された利用申請にて技術相談、課題審査を行ふ。採否を決定

3. 利用可能な実験装置

XAFS, SAXS, その他 (CT, XRD)

【お問い合わせ】

九州大学シンクロtron光利用研究センター事務室

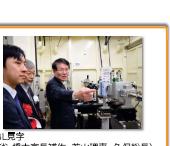
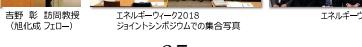
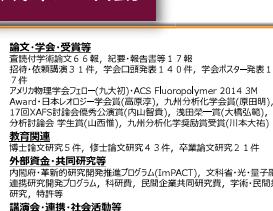
〒816-8580 福岡県春日市公園1丁目1番地

TEL/FAX: 092-583-7643

Email: riyou@rcsla.kyushu-u.ac.jp

ホームページ: www.rcsla.kyushu-u.ac.jp/

成果・活動



In situ XAFS 測定による La-Ni 系酸化物触媒の活性点構造の解明

永長 久寛

九州大学総合理工学研究院

本研究では、貴金属代替触媒の開発を目的として、La-Ni 系酸化物触媒の CO 酸化特性について検討した。水酸化テトラメチルアンモニウムを沈殿剤とした加水分解法により調製した LaNiO 酸化物ペロブスカイト型構造を有することを XRD、XAFS により確認した。同触媒は酸素の低濃度条件において他金属種を B サイトに有する LaMO₃ (M = Mn、Co) よりも高い CO 酸化活性を示した。Ni を過剰に添加して LaNiO₃ 表面に NiO を析出させることで CO 酸化活性が向上し、LaNi_{1.1}O₃ は 5wt%-Pt/γ-Al₂O₃ よりも高い定常活性を示した。同試料の H₂-TPR プロファイルでは、3 つの還元ピークが観測され、低温側の還元ピークが LaNiO₃ のプロファイルと比較して低温側にシフトした。高活性化に寄与する触媒の酸化・還元サイトについて明らかにするため、300°C で水素ガス気流を導入した際の各試料の構造変化を *in situ* Ni K-EXAFS により追跡したところ、LaNiO₃ の Ni K 吸収端 EXAFS スペクトルではピークの変化がみられなかったものの、LaNi_{1.1}O₃ では時間の経過とともに Ni-O のピークが減少しており、ペロブスカイト相の表面・格子酸素の量が減少していることがわかった。従って、NiO-LaNiO₃ の異相界面の形成によりペロブスカイト層の表面格子酸素の反応性が向上するものと考えられる。

リン脂質膜中における脂質様錯体の凝集と X線広角散乱を用いた構造解析

○木下祥尚、渡邊光、大谷亮、松森信明

九州大学理学研究院化学部門

dabco-C16[Mn(N)(CN)₄(dabco-C16)] (LC16) は 2 本の疎水性尾部と 1 つの親水性頭部を有する脂質様の錯体である(図)。以前、LC16 と代表的リン脂質 dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC)を混合して形成したリポソームに対し、外部から Mn²⁺を添加すると LC16 に富む領域(LC16-rich 領域)が DMPC-rich 領域から相分離することが報告された。本研究では広角 X 線散乱(WAXD)により LC16-rich 領域の構造解析を試みた。その結果、LC16-rich 領域は炭素鎖が密に充填したゲル相を形成することが分かった。さらに温度走査 WAXD 測定により、LC16-rich ゲル相は温度的に安定であり、DMPC 膜は 24°C付近でゲル相から流動相へと相転移するのに対し、LC16-rich 領域は 28°Cまで温度を上げてもゲル相を維持することが分かった¹⁾。当日は LC16-rich 領域の組成や、添加するイオン種の影響についても報告する。

1) Ohtani, R., Kawano, K., Kinoshita, M. et al., 2020. *Angew. Chem. Int.* 132, 2–9.

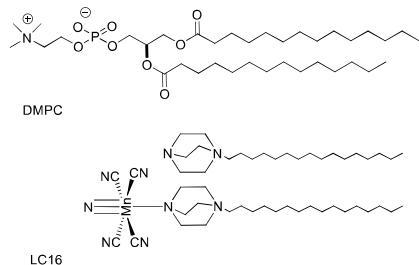


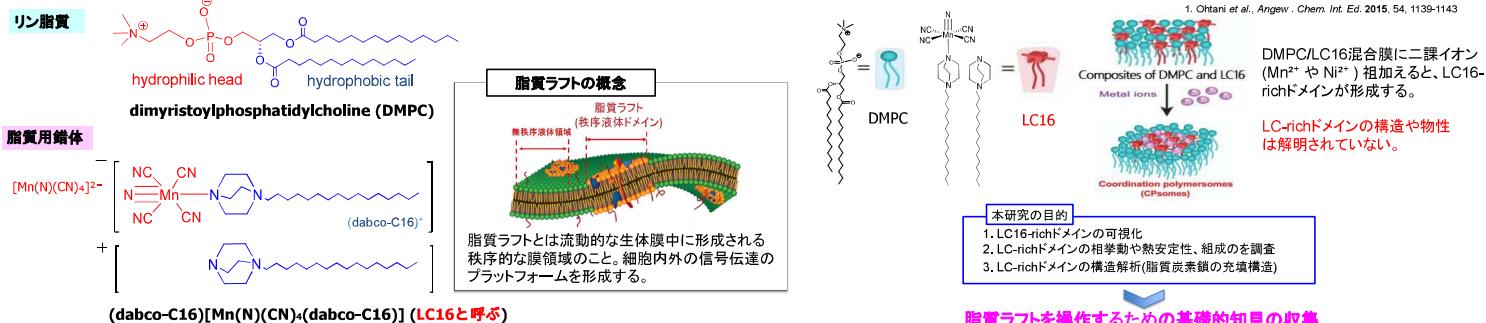
図. 本研究で用いた脂質試料の化学構造

リン脂質膜中における脂質用錯体の凝集と X線広角散乱を用いた構造解析

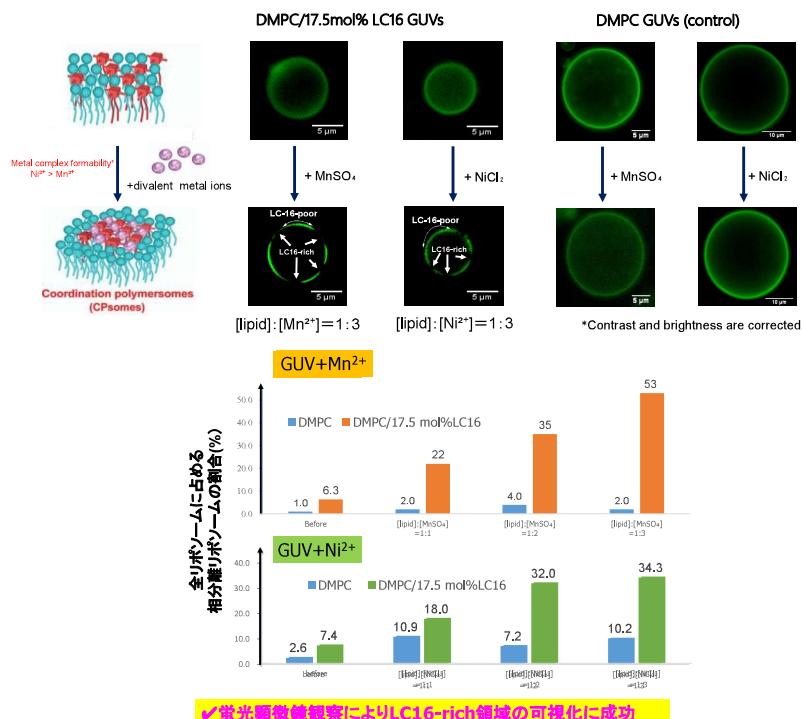
○木下 祥尚, 渡邊 光, 大谷亮, 松森信明.

九州大学大学院理学研究院化学部門
e-mail: kinoshi@chem.kyushu-univ.jp

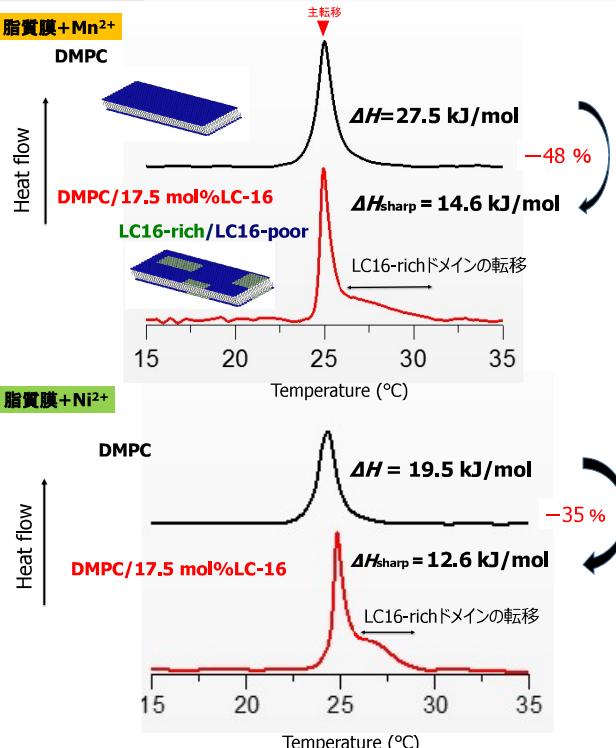
研究背景



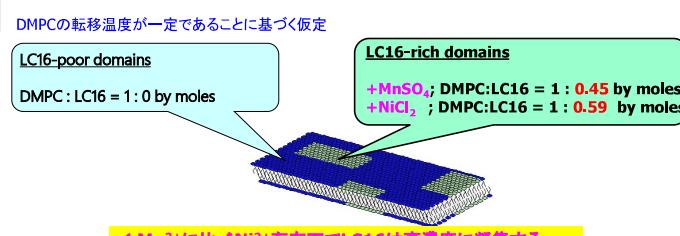
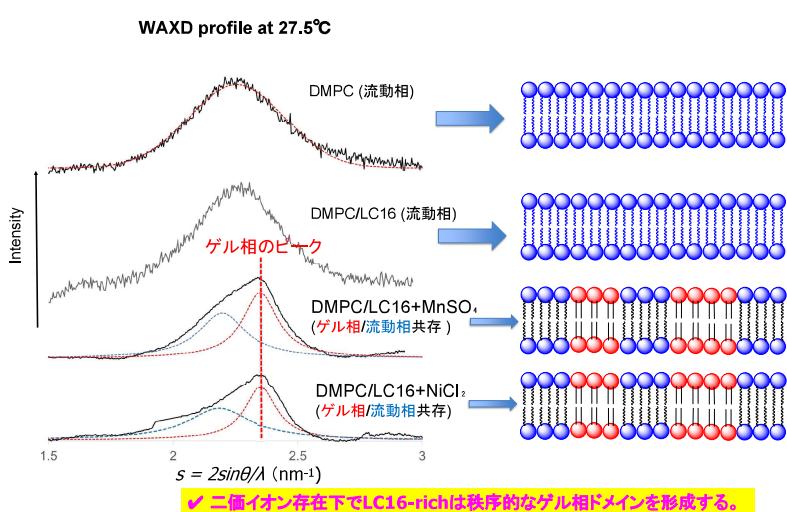
蛍光顕微鏡観察



DSC熱測定



広角X線散乱



まとめ

- NiCl₂ and MnSO₄を添加することでLC16が凝集し、LC16-richドメインを形成することを可視化した。
- Mn²⁺に比べNi²⁺存在下でLC16は高濃度に凝集することが分かった。
- LC16-rich領域はゲル相様の秩序的な膜ドメインを形成することが分かった。

ACKNOWLEDGMENT

WAXD data were obtained at Kyushu Synchrotron Light Research Center BL-07 (proposal No. 180978F) under the approval of their committee.

HT-XAFS for Elucidating the Formation Mechanisms of ORR Active Sites in Fe-N-C Electrocatalysts

A. Mufundirwa,¹ K. Ogi,² S. Yoshioka,^{2,6} T. Sugiyama,⁶ G. F. Harrington,^{7,9} K. Sasaki,^{1,5,7} A. Hayashi,^{1,8} S. M. Lyth^{5,8,10*}

¹Department of Mechanical Engineering; ²Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, ⁶Research Centre for Synchrotron Light Applications (RCSLA); ⁸Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT), Kyushu University.

Iron-decorated nitrogen-doped carbon (Fe-N-C) catalysts could replace platinum in fuel cells. However, there is lack of understanding of the formation mechanisms of active sites in these materials. Here, we utilise a nitrogen-doped carbon foam support with optimised porosity, surface area, and conductivity. This is infiltrated with iron (II) acetate and heat treated, changing the chemical state of the adsorbed iron, whilst the support properties are relatively unchanged. High temperature X-ray adsorption spectroscopy (XAS) was used to observe changes in the adsorbed iron *in-situ* during synthesis, revealing the transition from Fe-O bonds in FeAc at low temperature to Fe-N bonds at 700 °C as the iron binds with nitrogen atoms in the support. At 900 °C Fe-Fe bonds are observed as the iron is reduced to metal, forming carbon-encapsulated nanoparticles. These physical changes significantly affect the electrochemical activity.

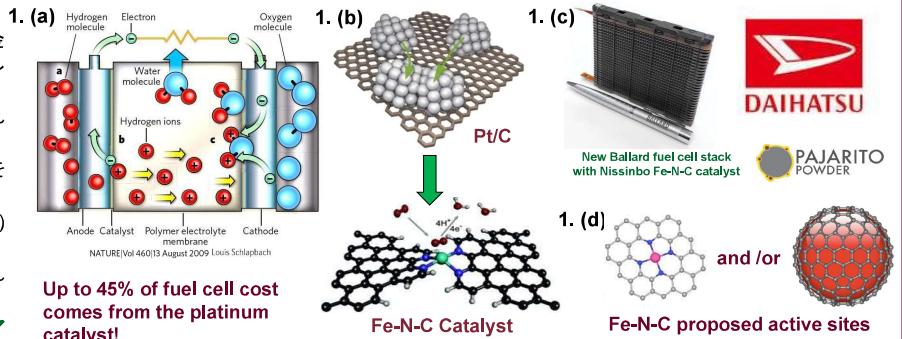
HT-XAFS for Elucidating the Formation Mechanisms of ORR Active Sites in Fe-N-C Electrocatalysts

A. Mufundirwa,¹ K. Ogi,² B. Smid,³ B. V. Cunning,⁴ Y. Shundo,⁵ S. Yoshioka,^{2,6} T. Sugiyama,⁶ G. F. Harrington,^{7,9} K. Sasaki,^{1,5,7} A. Hayashi,^{1,8} S. M. Lyth^{5,8,10*}

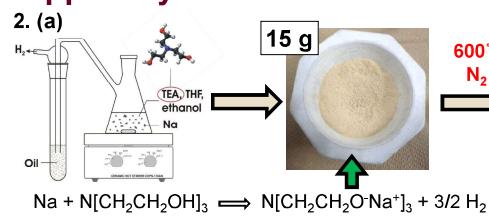
¹Department of Mechanical Engineering, Kyushu University; ²Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University; ³Charles University, Prague, Czech Republic; ⁴UNIST, Ulsan, Republic of Korea; ⁵International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University; ⁶Research Centre for Synchrotron Light Applications (RCSLA), Saga Light Source, Kyushu University Beamline BL06, Saga Light Source, Tosa, Japan; ⁷Next-Generation Fuel Cell Research for Hydrogen Energy, Kyushu University; ⁸Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT), Kyushu University; ⁹Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139, USA; ¹⁰Energy 2050, University of Sheffield, UK

Introduction

- 固体高分子形燃料電池(PEFCs)はカーボンに分散担持された白金触媒(Pt/C)が用いられ、高効率のグリーンエネルギー変換デバイスとして知られている。
- 燃料電池の商業化は、白金がハイコストであることに起因し、促進されていない。
- 炭素ベースのカソード触媒(Fe-N-C)は優れた酸素還元反応(ORR)を示す。
- 現在、いくつかの企業(Pajarito Powder, Ballard, 日清紡、ダイハツ)はFe-N-Cの研究を行っている。
- しかし、Fe-N-Cの活性部位はあまり理解されておらず、広く普及されていないのが現状である。
- 本研究ではFe-N-Cの活性部位の解明を目的とし、"de-coupling"アプローチを利用し、初めにベースを作製し、次に鉄を担持した。



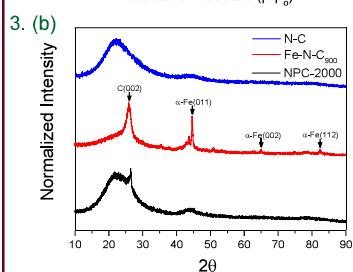
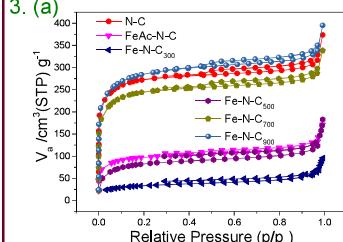
Support Synthesis



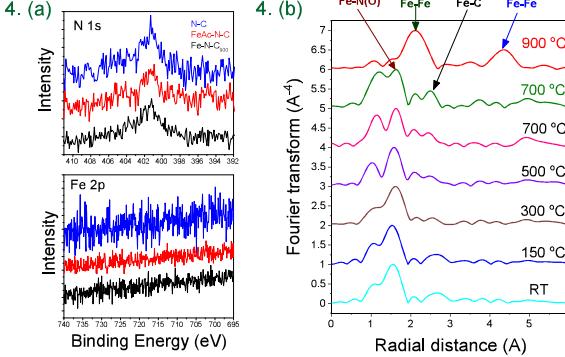
- ナトリウム、トリエタノールアミン(TEA)、エタノールおよび溶媒を攪拌し、ロータリーエバボレーターで蒸発させ、箱型の炉で熱分解をした。その後、純水でNaOHを除去した。
- 1000°Cで2時間、2回目の熱分解を行い、N-Cを形成した。
- N-Cと酢酸鉄(FeAc)は攪拌、ろ過、乾燥させ、150°C・300°C・500°C・700°C・900°Cでそれぞれ2時間、アンモニア(NH₃/N₂)の熱処理を行った。

Results

1. BET and XRD



2. XPS and EXAFS



- XPSからFeAcの添加は原子濃度にほとんど影響を与えず、N-Cの安定性を示す。
- FeAcは150~300°Cの間で分解される。
- Fe-Nの結合は300~700°Cの範囲で形成される。
- 700°C以上ではFe-Nの結合が分解され、炭素カプセル化された鉄のナノ粒子が形成される。

◆N-CとFe-N-CはI型のマイクロポアを有する。

◆FeAcを担持した触媒は表面積の減少時に観察され、微細孔が塞がれたを示唆した。

◆しかし、Fe-N-C₇₀₀およびFe-N-C₉₀₀はN-Cと同様な等温線を示し、FeAcの添加は多孔性にほとんど影響を与えるなかつた。

◆XRDからFe-N-C₉₀₀はN-Cおよび市販のFe-N-Cと比べて、優れた黒鉛化によりピークが顕著に示された。

Conclusions

- 高表面積(1600 m²/g)を有する窒素ドープカーボン(N-C)は安価な前駆体で合成され、ORRにおける非PGM触媒として評価された。
- 低温での熱分解は主にORR活性を示し、700°C以上での熱分解はFe-N結合におけるORR活性および炭素カプセル化されたFeナノ粒子の形成が示された。
- 今後の展望：最適化、耐久性、NAP-XPS、Mössbauer. In-Situ XAFS, HR-TEM, FIB-SEM, Fe-N-CベースのMEA製造

References

- Platinum-decorated nitrogen-doped graphene foam electrocatalysts, J. Liu, T. Dao, K. Sasaki, S. M. Lyth, *Fuel Cells* 14, 728 (2014)
- Defective Nitrogen-Doped Graphene Foam as Metal-Free, Non-Precious Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Acid, J. Liu, T. Dao, D. Oregon, K. Sasaki, *Electrochimica Acta*, 163, 163–169 (2015)
- Sol-gel synthesis of nitrogen-doped carbon nanotube for electrochemical oxygen reduction, S. M. Lyth, Y. Nabae, N. M. Islam, T. Hayakawa, S. Kuroki, M. Kakimoto, S. Miyata, *J. Surf. Sci. & Nanotech.*, 10, 29–32 (2012)
- Shirokane, K. et al. *Nat. Commun.* 6, 7343 (2015).
- Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, A. Zitola, V. Goedler, V. Arnett, M.-T. Sougrati, T. Mineva, L. Stevano, E. Fonda, and F. Jäcken, *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 937–942, 2014.
- Metal-Free Nitrogen-Doped Carbon Foam Electrocatlysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Solution, J. Liu, S. Yu, T. Dao, M. S. Islam, K. Sasaki and S. M. Lyth, *Electrochimica Acta*, 163, 163–169 (2015)
- J. Jäcken, J. Herges, M. Leibner, J. P. Dordet, U. I. Koenig, I. Hermann, P. Boglandoff, J. Manayama, T. Nagasaka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, E. Alanssari, and F. A. Usmani, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2008, 1, 1623–39.
- <http://www.pmanag.com/databases/sets/nanohive/sets/nanohive-concepts/funkey/2047/references#0>
- <http://www.greenprogress.com/2016/01/27/whatis/>

Ni 触媒材料の XAFS-CT 法構造解析

○鳥越 拓磨¹, 吉岡 聰², 杉山 武晴³, 瓜田 幸幾⁴, 中越 修⁴, 松村 晶²

¹九大/院生, ²九大/院工, ³九大/シンクロトロン, ⁴長大/院工

触媒材料では、反応機構解明や特性向上のため化学状態の理解が重要である。特に担持体を含む固体触媒では微細組織が複雑になり、触媒元素に生じる化学状態の分布についても注目される。XAFS-CT 法は、着目元素の吸収端近傍でコンピュータトモグラフィ（CT）像に生じるエネルギー依存性を抽出し、X 線吸収微細構造（XAFS）スペクトルとするため、位置敏感に化学状態を観察することができる。本研究では、XAFS-CT 法によりメタンガスを転換する Ni 基触媒の 3 次元微細組織および Ni 化学状態の解析を試みた。実験には SiO_2 に Ni ナノ粒子を担持した試料(As prep.), それを H_2 霧囲気で熱処理した試料, さらに CH_4 霧囲気で熱処理した試料の 3 種を用いた。Ni K 吸収端を挟む 26 点の入射 X 線エネルギーの各々で、キャビラリーに挿入した試料を 180°回転させながら透過像 900 枚を取得した。As prep. 試料の CT 再構成断面像では、Ni/ SiO_2 の 2 次粒子が明瞭に観察されている。断面像中の点線で囲んだ領域から抽出した XAFS は、NiO 参照試料のスペクトルとよく一致し、Ni が 2 値の酸化状態であることが明らかになった。一方、熱処理した 2 種の試料の CT 像からは異なる XAFS スペクトルが得られ、化学状態の変化が確認できた。

Ni触媒材料のXAFS-CT法構造解析

○鳥越 拓磨¹, 吉岡 聰², 杉山 武晴³, 瓜田 幸幾⁴, 中越 修⁴, 松村 晶²
¹九大/院生, ²九大/院工, ³九大/シンクロトロンセンター, ⁴長大/院工

背景

■ 固体触媒：自動車排ガスの浄化などに応用

- 触媒金属の酸化・還元反応を介して気体分子が化学変化
触媒金属の化学状態の理解が重要
- 高温反応過程での触媒/担持体の粗大化による触媒能の低下
- 調製法による分散度の差に起因する活性度の違い
担持体を含めた組織観察が重要

■ Ni触媒：メタン改質反応に対して高活性を示す

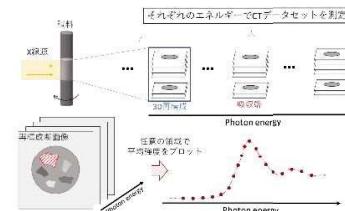
■ X線吸収微細構造(XAFS)解析

- X線の吸収端付近での吸収度変化を観察
- 化学状態、局所構造を反映
- 元素選択性、その場観察が可能

■ X線コンピュータトモグラフィ(X-CT)

- X線吸収度の変調を360度方向から観察
- コンピュータ上で3次元化
- 3次元形状を観察可能

XAFS-CT法 : XAFS解析とX線CTの組み合わせ



- 3D再構成像によって3次元形状の観察が可能
- 3D再構成像中で任意の位置から化学状態を反映するXANESスペクトルを抽出可能

位置敏感に化学状態の観察が可能

目的

XAFS-CT法によりNi基触媒の化学状態および3次元微細構造を観察する。

実験方法

■ 試料：合浸法により調製

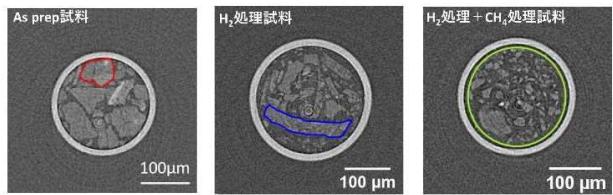
- SiO₂担持材にNiナノ粒子(7 nm径)を担持 (As prep.)
- H₂処理(500 °C, 2 h)
- H₂処理(500 °C, 1 h)後, CH₄処理 (500 °C, 2 hr)

■ 実験施設

- 九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS) 九大ビームライン(BL06)



口再構成断面像中の任意領域からXANESスペクトル作成



3D像中の任意の位置でμmサイズのNi化学状態の観察が可能

結論

●3D再構成処理によりμmサイズで試料の2次, 3次粒子の3次元形状を観察した。

●3D再構成像中の任意の位置からXANESスペクトルを抽出することに成功し, 热処理雰囲気によるNiの化学状態の変化を観察した。

実験結果および考察



- 2D透過像
試料粒子のわずかなコントラスト
- 再構成断面像
試料粒子の形状および周囲のキャビラリーを明瞭に確認

図2 As prep試料
(a) 2次元透過像 (b)再構成断面像

その場加熱 XAFS 測定による Mg-Zn-Gd 合金中 L1₂ クラスタ形成過程の追跡

二宮 翔、板本 航輝、西堀 麻衣子

九州大学

マグネシウムに遷移金属元素 (TM) と希土類元素 (RE) を添加した合金において、 TM_6RE_8 組成の L1₂型の構造をとるクラスタ (L1₂ クラスタ) が面内・面間とも規則的に配列した特異な秩序構造 (LPSO) を示すことが明らかとなっているが、その形成機構は未だ十分には解明されていない。本研究では、その場加熱 XAFS 測定により、LPSO 構造の形成過程における L1₂ クラスタ環境の変化を溶質原子に着目した局所構造・電子状態変化から追跡した。

573K で 10 時間熱処理した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金を出発とし、673K に加熱後、等温保持下で XAFS スペクトルを 6 分おきに収集した (図 1)。その結果、熱処理開始から 90 分までの間でピーク B の位置が高エネルギー側にシフトすることがわかった。スペクトルシミュレーションから、この変化は Zn-Gd 対を多く含むクラスタから L1₂ クラスタへの変態に対応することが示唆された。また、吸収端位置やピーク A の強度が数段階を経て変化しており、LPSO 構造が形成されるまでに複数の特徴的な状態をとることが明らかとなった。

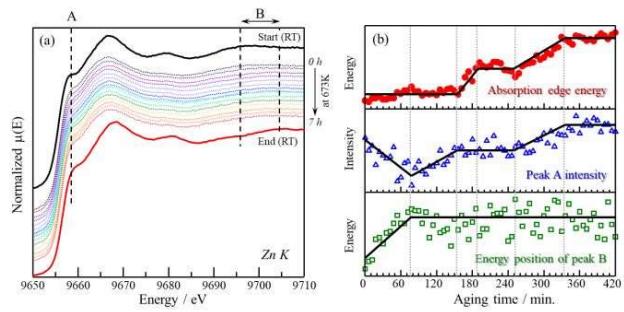


図 1 (a) その場加熱 XAFS スペクトル、(RT)の表示があるものは室温で測定を実施。(b) スペクトル特微量の熱処理時間依存性。



その場加熱XAFS測定によるMg-Zn-Gd合金中L₁₂クラスタ形成過程の追跡

二宮翔, 板本航輝, 西堀麻衣子

九州大学

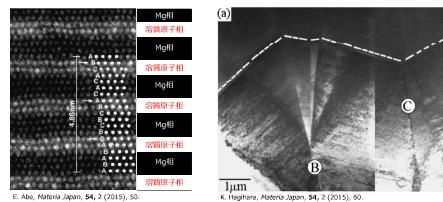


Introduction

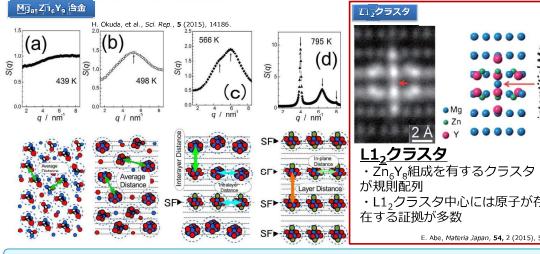
◆ LPSO型 Mg-TM-RE系合金の特長

LPSO : Long Period Stacking Ordered structure

- ・高強度、難燃性、耐腐食性
- ・溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期
- ・従来の強化機構とは異なるキンク強化により著しく強度が上昇



◆ LPSO構造の形成機構



Mg-Zn-Y系シンクロ型LPSO構造形成機構の定説

スピノーダル分解 → クラスタ形成 → 長周期積層欠陥の導入 → L₁₂ クラスタに変化 → L₁₂ クラスタの長周期規則配列

遷移金属、希土類元素の種類により形成機構が異なる

【本研究の目的】

その場加熱XAFS測定により、LPSO構造の形成過程におけるL₁₂クラスタ環境の変化を溶質原子に着目した局所構造・電子状態変化から追跡

Experimental method

◆ 測定試料

・Mg₉₉Zn₁Gd₂ 鋳造多結晶材 (熱処理温度573 ~ 773K)

◆ XAS測定

[BL11@SAGA-LS]	[BL37XU@Spring-8]
・ビームサイズ : 5 × 1 mm	・ビームサイズ : 100 × 100 nm
・入射X線エネルギー :	・入射X線エネルギー :
Zn-K : 9.5~9.9 keV	元素マッピング : 18 keV
Gd-L ₃ : 7.2~7.5 keV	Zn-K XAS : 9.5~9.9 keV
・測定法(Quick-XAFS)	・蛍光収量法

◆ SAXS測定

[BL8S3@Aichi-SR]

・ビームサイズ : 1.0 × 0.5 mm

・入射X線エネルギー :

Zn-K : 13.5 keV (0.92 Å)

・カラ長 : 1129 mm

◆ スペクトルシミュレーション

【交換ポテンシャル】 [カットオフ半径]

・Hedin-Lundqvist 近似 $\cdot r_{SCF} = 5.0 \text{ \AA}$

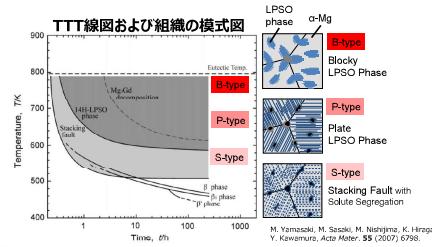
【corehole】 $\cdot r_{FMS} = 8.0 \text{ \AA}$

・ランダム位相近似

(1) Mg₉₉Zn₁Gd₂ 合金における組織およびLPSO構造

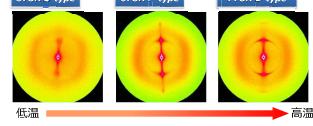
作製方法

Mg-Zn-Gd合金の浴湯からビレットを作製
溶体化処理 (793K × 2h)
高溫時効熱処理
B-type 773K × 10h
P-type 673K × 10h
S-type 573K × 10h

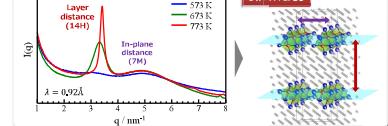


熱処理温度に依存して組織・形態が異なる

(2) SAXS測定によるLPSO構造(クラスタ間長距離秩序)の観察



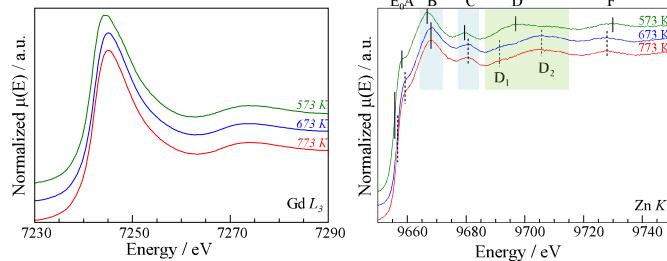
- ・すべての試料でクラスタの存在を確認
- ・クラスタの配列に異方性がある



・最終的に14H-LPSO構造が形成

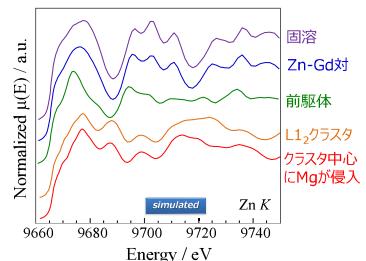
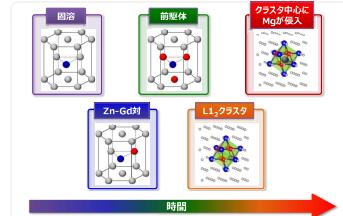
・先に(0001)面内でクラスタが配列し、その後(0001)面間距離が削る

(3) Zn K, Gd L₃ XANESスペクトルによるバルク分析およびスペクトルシミュレーションによる溶質クラスタ構造解析



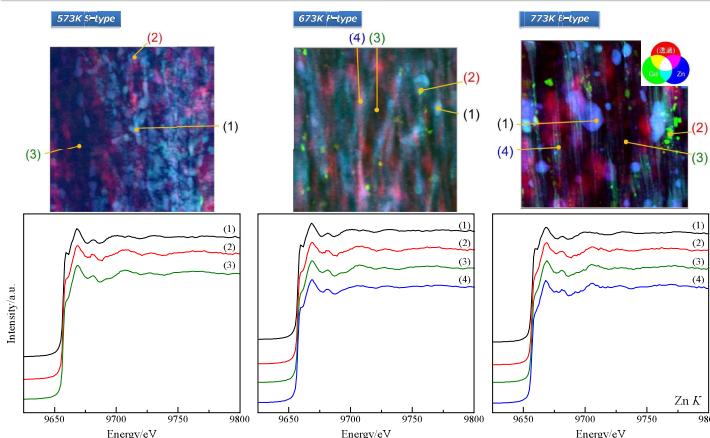
- ・Zn K, Gd L₃ともに573 Kのみスペクトル形状が異なる
- ・673 K, 773 Kのスペクトル形状が同一
- ⇒ スペクトル形状はクラスタの構造のみに依存する (クラスタ間距離に依存しない)

想定されるL₁₂クラスタ形成過程



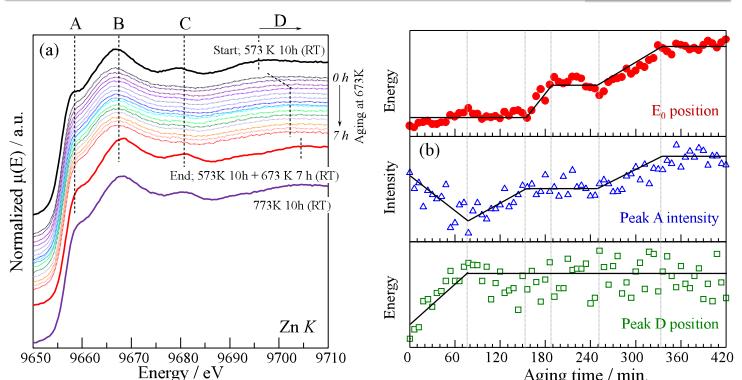
- ・L₁₂クラスタ中に原子が存在するモデルでa,b強度比が673, 773 Kの実験結果と類似
- ・実験結果で見られる鋭いピークBは、Zn周囲にGdが多数存在する場合でのみ見られる
⇒ 573 Kで少数のZnに対してGdを多数含むような微細クラスタ, GPゾーンを形成

(4) 顕微XAFSによる各組織の状態解析



- ・熱処理温度增加に伴いZn, Gdの濃化領域が2種類に分岐
(1) 球状の粗大な濃化領域 : 573 Kの主成分と類似
(2) 二次元的な濃集領域 : LPSO相
・Gdが主成分の金属間化合物が析出

(5) その場加熱XAFS測定によるL₁₂クラスタ形成過程の追跡



- ・熱処理に伴うスペクトル形状を確認
- ・その場加熱測定後のスペクトル形状は773 K熱処理材と等しい
⇒ この熱処理の間にL₁₂クラスタが形成された
- ・0~90 minでピークD位置、150~200, 250~340 minでE₀とピークA強度が変化
⇒ 0~90minのピークDの変化 : クラスタ形成に伴う格子位置からの緩和が速く生じる
⇒ 構造緩和後、更に2段階の過程を経てL₁₂クラスタが形成されることを示唆

Conclusions

- ・XANES測定とスペクトルシミュレーションにより、LPSO-Mg合金中のL₁₂クラスタに中心元素が存在することを示した
- ・573 Kの時点で、少数のZnに対してGdを多数含むような微細クラスタ, GPゾーンが形成されている可能性を示唆した
- ・その場加熱XAFS測定により、多段階にわたるL₁₂クラスタ形成過程が確認できた

Acknowledgements

LPSO-Mg合金は大阪大学萩原幸章先生にご提供いただきました。試料加工に際し、九州大学大学院総合理工学研究院の山崎重人助教にご指導いただきました。SAXS測定に際し、Aichi-SRの神谷和季博士にご指導いただきました。放射光実験はSpring-8 BL37XU (課題番号: 2019b1433) およびSAGA-LS BL11 (課題番号: 1905029F) で実施しました。本研究はJSPS科研費19H05130の助成を受けて実施しました。

X 線吸収分光による Multi-piezo 材料の局所構造解析

池田 尚輝、二宮 翔、西堀 麻衣子

九州大学

微小な力 (pN) に対しても高感度で発光する単相圧電体 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ は、 Li_xNbO_3 母体由来の強い圧電性を示すと共に、微弱な力刺激でも繰り返し強い発光を示す。この $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ は、高感度高効率な応力弾性発光 (Piezo-luminescence) と圧電性 (Piezo-electricity) 両方を同時に有するいわゆる Multi-Piezo 機能を備えた物質であると言える。Multi-piezo 機能は発見されたばかりであり、鍵となるその現象固有の原理は全く理解されていない。本課題では、 Na^+ を Li^+ サイトに固溶した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ について、 Na^+ の置換量に応じた Nb の局所構造変化を追跡し、構造変化と発光強度の相関を検討した。その結果、Nb-K XANES スペクトルからは、Na 置換量に応じたピーク位置の不連続な変化が生じており、Nb の電子状態が変化することがわかった(図 1)。さらに、この変化は X 線回折により求めた構造変化のタイミングとは異なっており、Nb の局所構造・電子状態の変化が結晶構造変化よりも早く生じる可能性が示唆された。

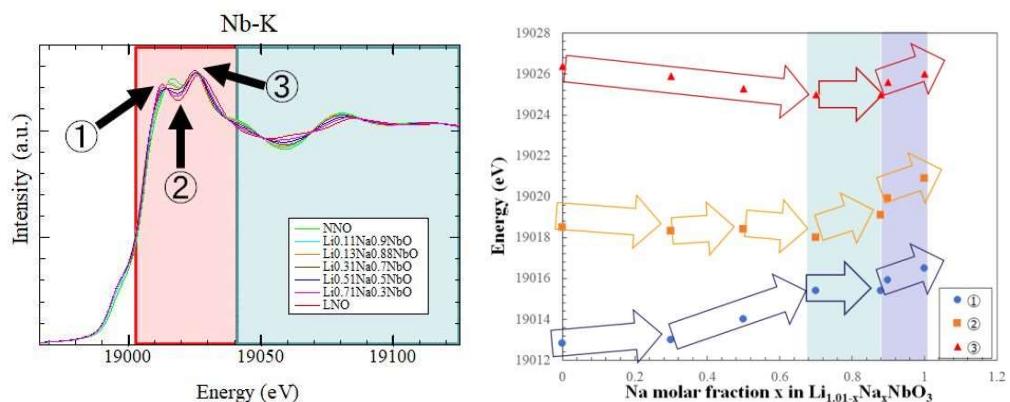


図 1 (a)Nb-K XANES スペクトル、(b)スペクトル変化の傾向と Na 置換量の相関

X線吸収分光法によるMulti-Piezo材料の局所構造解析

池田 尚輝、二宮 翔、西堀 麻衣子

九州大学大学院総合理工学府

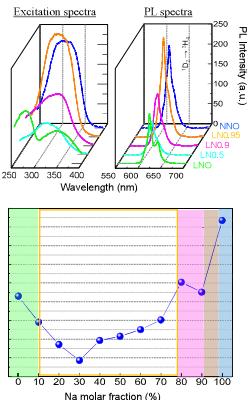
Introduction

$\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$:圧電 (Piezoelectricity) + 応力発光 (Mechanoluminescence)

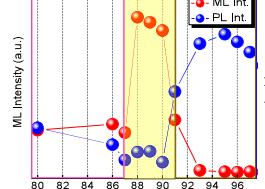
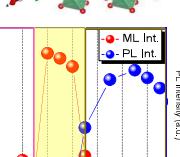
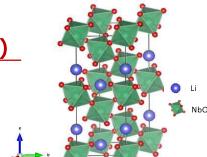
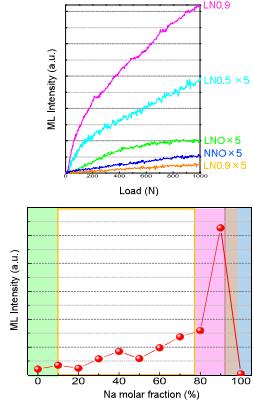
【課題:発光強度の向上】

Na置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ はLi/Naの比率に応じて複雑に相変化
→ 構造変化と機能の相関を検討する必要性

圧電性



応力発光



Na置換量 : 0.88~0.90付近で
発光強度が特異的に上昇

【本研究の目的】

圧電性・応力発光特性とバルク・局所構造との相関を明らかにする

Experimental method

◆測定試料

$\text{Li}_{(1.01-x)}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, ($x = 0 \sim 1$)
※ Li, Na置換量を変化させた計7つ

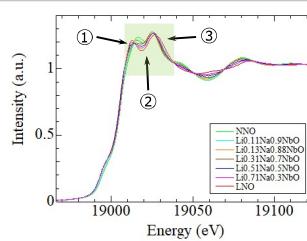
◆作製した $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の応力発光の様子



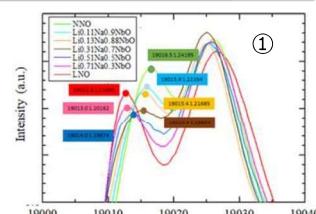
D. Tu, et al., *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1606914.

Results and Discussions

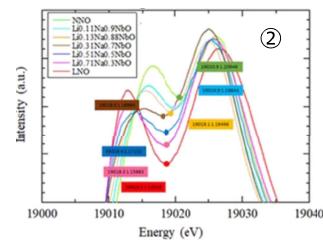
(1) Nb-K吸収端XAFSスペクトルによる骨格 NO_6 の電子状態変化



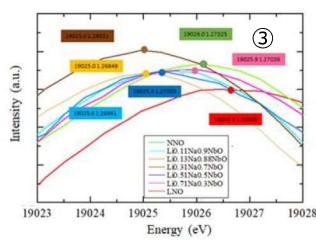
Li/Na比率に依存して
Nb-K XAFSスペクトル形状が変化



・Na置換量が増えるとピーク位置が高エネルギー側にシフト
・ピーク強度が減少した後増加



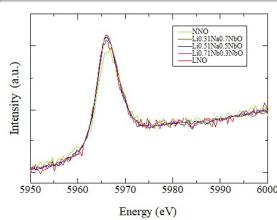
・Na置換量x=0.7を境界にピーク位置の高エネルギー側にシフト
・Na置換量とともにピーク強度が増加



・Li, Naの混合系はLNO, NNOより低エネルギー側にピークが存在

LNO, NNOの間に、それらと異なる特異的な状態が存在

(2) Pr-L₃吸収端XAFSスペクトルによる Pr^{3+} 発光中心の電子状態評価

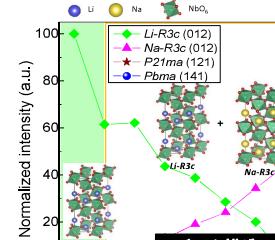


・Na置換量に応じたスペクトルの変化は見られない
⇒ Pr^{3+} 自体の電子状態はLi/Na比率に依存して変化しない

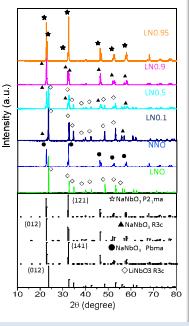
発光中心の電子状態ではなく、
母相の構造変化が特性を支配

(3) Discussion : 発光強度、バルク構造、電子状態の比較

バルク構造

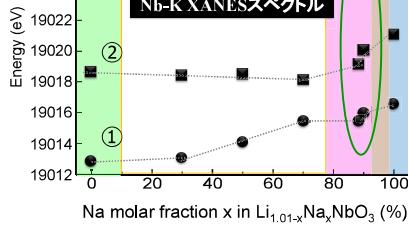
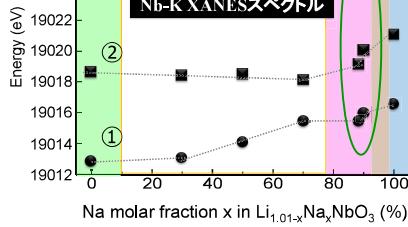
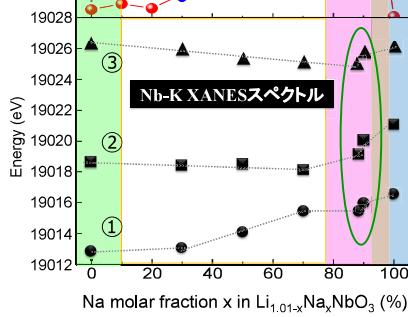


XRDCによる結晶構造変化



【MLおよびPL】
・PLはNNO($x=1.0$)で最大
・MLは $x=0.88$ で最大

H. Hara et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 128 (8), 518-522 (2020)



【Nb-K XANESスペクトル】
・Na置換量の増加にともないエネルギー変化幅(ΔE)が減少
・Na置換量0.88~0.9で不連続にNbの電子状態が変化

・MLが強い領域で、骨格のNbの電子状態が不連続的に変化
・バルク構造変化のタイミング（図中の背景色の違い）と電子状態のタイミングは必ずしも一致しない

Summary

・Naの置換量に応じて骨格のNbの電子状態が変化し、Li, Naを同時に添加した試料は LiNbO_3 , NaNbO_3 単相と異なる状態であることを示した

・MLが強い領域で、骨格のNbの電子状態が不連続的に変化した

・ Pr-L_3 XAFSスペクトルが変化しなかったことから、発光特性は母相の構造変化が支配していることが示唆された

Acknowledgements

本研究は産業技術総合研究所 徐超男先生、原弘峻君と共同で実施しました。 $\text{Li}_{(1.01-x)}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 試料は産総研徐研究室にて提供いただきました。放射光実験はSAGA-LS BL11（装置番号：1910089F, 2003021F）で実施しました。本研究はJSPS科研費19H00835の助成を受けて実施しました。

住友電工ビームライン（BL16/17）の現状

山口 浩司

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

住友電気工業株式会社では、放射光を用いて各種の材料や部品を原子レベルで解析することにより、製品競争力向上、新製品開発の迅速化を図ってきた。放射光分析の社内ニーズ拡大に対応するため、九州シンクロトロン光研究センターに硬X線用のBL16と軟X線用のBL17の2本のビームライン（以下、BL）を設置し、2016年11月より、本格的な運用を開始し、社内の諸課題の解決に活用している。2015年1月に締結した他機関BL設置契約が満了することを受けて、2019年度は再契約の諸手続きを行ない、2020年1月に再契約を締結している。

住友電工BLは上述した2本のBLで構成され、50 eV～35 keVの広範囲のエネルギー領域をカバーして、HとHeを除く全元素のXAFS（X線吸収分光）測定による結合状態分析を可能としている。これに加え、BL16では硬X線を用いた回折/散乱測定、BL17では軟X線光電子分光法による極表面の分析を実施している¹⁾。

昨年度の現状報告²⁾から輸送部の改造や大型設備の設置などの大きな変更はないが、回折/散乱/硬X線XAFS用の「加熱/冷却 その場測定ステージ」を導入して、測定可能な温度域を拡大し、その場測定の充実を図っている。

当日の報告では、応用事例を交え、BLの利用状況と上記の新ステージを紹介する。

¹⁾ 山口浩司, 飯原順次, 上村重明, 斎藤吉広 “放射光分析用住友電工ビームライン”, SEIテクニカルレビュー, 192, 143 (2018)

²⁾ 第13回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会実施報告書 p83

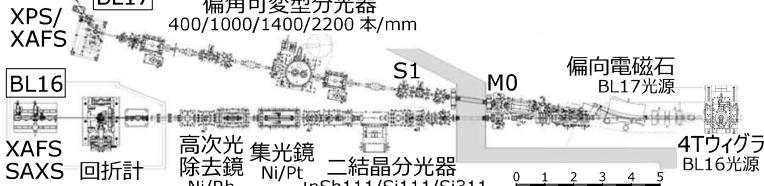
住友電工ビームライン (BL16/17) の現状

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 山口浩司

住友電気工業株式会社では、放射光を用いて各種の材料や部品を原子レベルで解析し、製品競争力向上を図ってきた。放射光利用分析へのニーズの拡大に対応するため、BL16とBL17で構成する住友電工ビームラインを建設し、2016年11月より本格的な運用を開始した。

ビームラインの構成とこれまでの利用状況を報告し、製造プロセスの最適化などを目的として設置した、その場評価用ステージ、応用事例を紹介する。

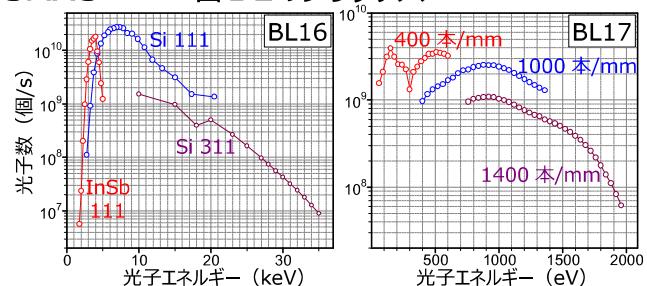
ビームラインの構成



BL16:硬X線-XAFS/回折/SAXS

BL17:軟X線-XAFS/XPS

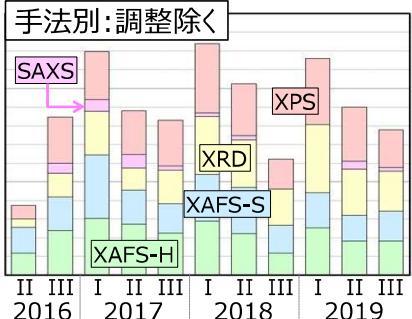
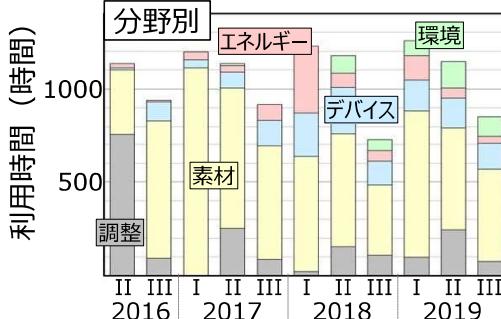
各BLのフランクス



ビームラインの利用状況

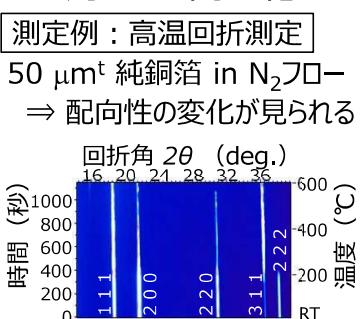
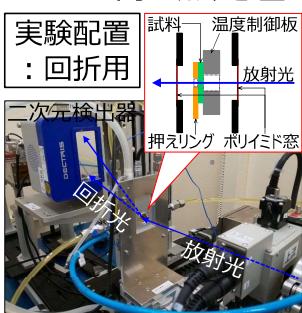
分野：素材が過半を占めるが、
通信用デバイス・エネルギー・環境分野の利用も
一定量を継続

手法：大きな変化はない



その場測定技術の拡充

2018年度に冷却/加熱/引張ステージ導入
⇒金属の熱処理等への対応 ⇒高温化



ステージの仕様比較

項目	高温用ステージ	引張加熱ステージ
装置型番	Linkam社製 10002L	10073B
雰囲気	大気・不活性ガス	
温度範囲	-200°C~600°C	-100°C~350°C
荷重	不可	引張: 0.1 N~200 N
試料サイズ	16 mm φ	10 mm × 25 mm

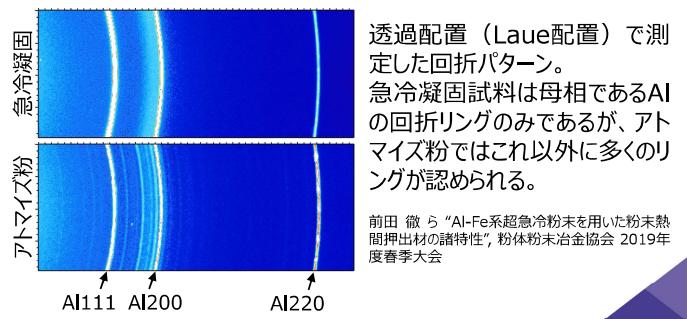
AI-Fe合金のX線回折測定

背景 強度と導電性、熱伝導等を両立させた新しいAI合金の開発として、急冷凝固法を検討

目的 従来のガスマイズ法と析出物等の違いがあるか
放射光X線回折により評価

結果 ガスマイズ粉にはAI以外の多くの回折リングが検出され、析出物の存在を示す。一方、急冷凝固法では、そのようなものは検出されず。

放射光回折は、ラボ装置と比較して、ピーク分離が良くなり、表面の酸化物や汚染の影響を受けにくいため、析出物などの評価に有効であることを確認。今後の材料/プロセス開発に活用する。



前田 徹ら “AI-Fe系超急速冷粉末を用いた粉末熱間押出し材の諸特性”, 粉体粉末冶金協会 2019年度春季大会

高分解能光電子分光を用いた SiO_2/Si 界面準位欠陥の生成消滅に伴う歪み状態変化の解析

鈴木陽洋¹, 高橋和敏², 奥山亮輔¹, 門野武¹, 小林弘治¹, 廣瀬諒¹, 桝田亜由美¹, 古賀祥泰¹, 栗田一成¹

1: 株式会社 SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部

2: 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

【背景】 CMOS イメージセンサの更なる高性能化に向けて取り組むべき技術課題の 1 つに、素子分離領域及び転送トランジスタにおける SiO_2/Si 界面準位欠陥より生じる暗電流の低減がある。界面準位起因の暗電流の低減のため、我々は炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハを開発している[1]。これまでに、炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハの内部から水素が熱処理によって拡散することを明らかにしてきた。更に、従来のフォーミングガス雰囲気熱処理と同様に、Si ウェーハ内部から拡散した水素も SiO_2/Si 界面準位欠陥密度及び界面準位起因の暗電流を低減できることが明らかになった[2]。また、 SiO_2/Si 界面の構造については、多くの研究グループが光電子分光によって解析を実施してきたが、界面ダングリングボンド(P_b センター)の水素終端に伴う界面構造変化については、現在に至るまで詳細に解明されていない。そこで今回、炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハを模したプロトン(H^+)注入 Si 基板を用い、 P_b センターの生成消滅に伴う界面構造変化を佐賀大学ビームラインでの高分解能光電子分光により評価し、 P_b センターの水素終端に伴う界面構造変化について考察した。

【実験方法】 化学洗浄を施した p 型 Si(001)を 600°C で熱酸化し、膜厚が 1 nm 程度の SiO_2 膜を形成した。その後、 H^+ を SiO_2/Si 試料に注入した。ドーズ量は $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧は 100 kV とした。更にその後、高真空中で、 300°C で 30 分間熱処理し、水素を外方拡散させた。 H^+ 注入前及び H^+ 注入直後(熱処理前)、 300°C 热処理後(水素拡散後)の試料における P_b センター密度を、電子スピノ共鳴測定により評価した。また、光電子分光測定を佐賀大学ビームラインにて実施した。励起光のエネルギーは 350 eV、脱出角は 90° であった。

【実験結果及び考察】 H^+ 注入前及び H^+ 注入直後、 300°C 热処理後の SiO_2/Si 試料における P_b センター密度を評価した結果、 SiO_2/Si 試料への H^+ 注入により P_b センター密度が増加し、水素拡散によって P_b センター密度が減少することが判った(not shown)。図 1 に、 H^+ 注入前及び H^+ 注入直後、 300°C 热処理後の SiO_2/Si 試料における Si 2p スペクトルを示す。光電子分光測定の結果、 H^+ 注入に伴う P_b センター密度の増加によって、伸張歪 Si ピーク及び圧縮歪 Si ピークの強度が増加した。逆に、水素によって P_b センター密度が減少すると同時に、伸張歪及び圧縮歪 Si ピークの強度が減少することが明らかになった。これらの結果から、 P_b センター密度と Si 2p スペクトルにおける歪 Si ピークの強度の間に相関性があることが判る。更に、水素が SiO_2/Si 界面準位欠陥密度を低減するのみならず、界面における局所歪みを緩和する役割を果たすことを示唆している[3]。

【参考文献】 [1] K. Kurita *et al.*, Sensors **19**, 2073 (2019). [2] 奥山亮輔他, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A202-6 (2020). [3] A. Suzuki *et al.*, J. Electrochem. Soc.

167,

127505

(2020).

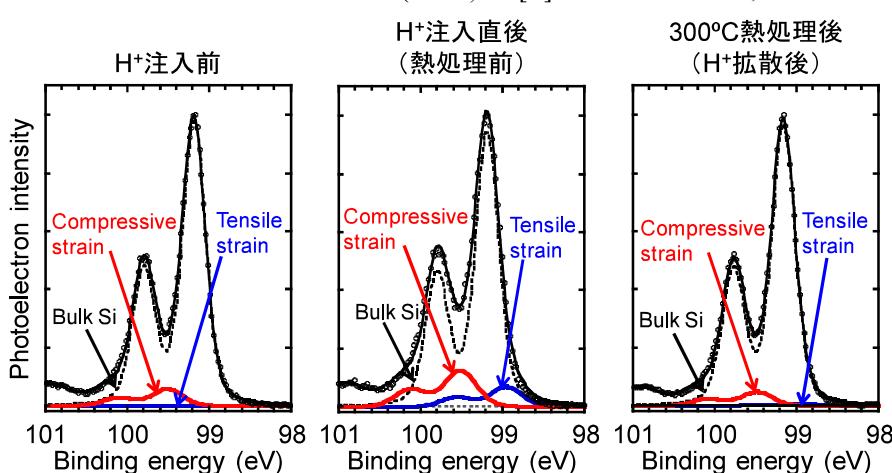


図 1 H^+ 注入前及び H^+ 注入直後(熱処理前)、 300°C 热処理後(水素拡散後)の SiO_2/Si 試料における Si 2p スペクトル。

高分解能光電子分光を用いた SiO_2/Si 界面準位欠陥の生成消滅に伴う歪み状態変化の解析

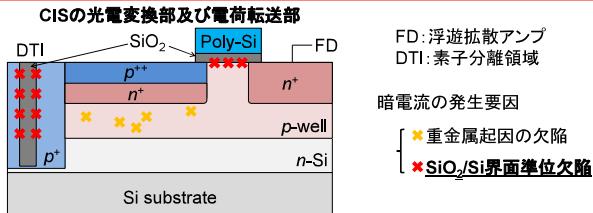
鈴木陽洋¹, 高橋和敏², 奥山亮輔¹, 門野武¹, 小林弘治¹, 廣瀬諒¹, 桝田亜由美¹, 古賀祥泰¹, 栗田一成¹

¹株式会社SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部

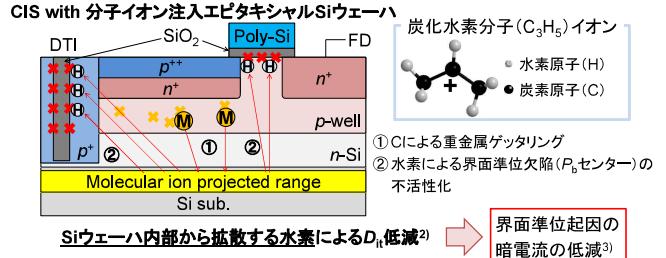
²佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

研究背景

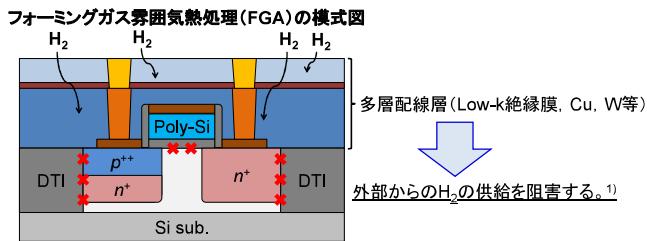
CMOSイメージセンサ(CIS)における技術課題:画素起因の暗電流の低減



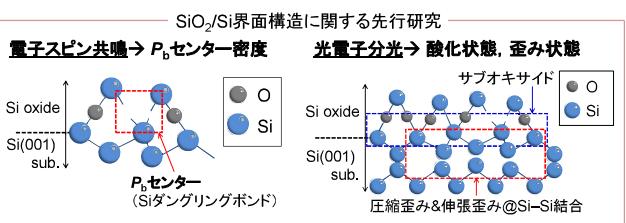
新規技術:分子イオン注入Siウェーハを用いたSiウェーハ内部からの水素供給



界面準位密度(D_{it})低減技術:フォーミングガス(水素(H_2)と窒素(N_2)の混合気体)雰囲気熱処理



FGAのみに依らない D_{it} 低減技術が必要である。



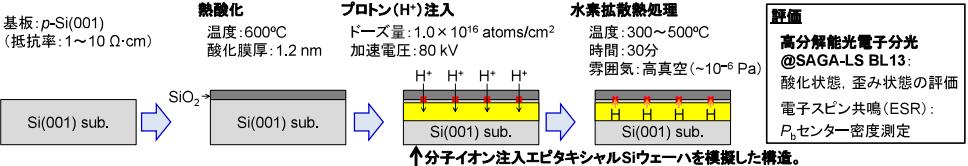
✓ P_b センターの生成/消滅と界面における酸化/歪み状態の変化の相互関係は、未だ解明されていない。→ 高分解能光電子分光による解析を試みた。⁴⁾

目的

SiO_2/Si 界面におけるダングリングボンドの生成及び消滅が酸化または歪み状態に及ぼす影響の調査。

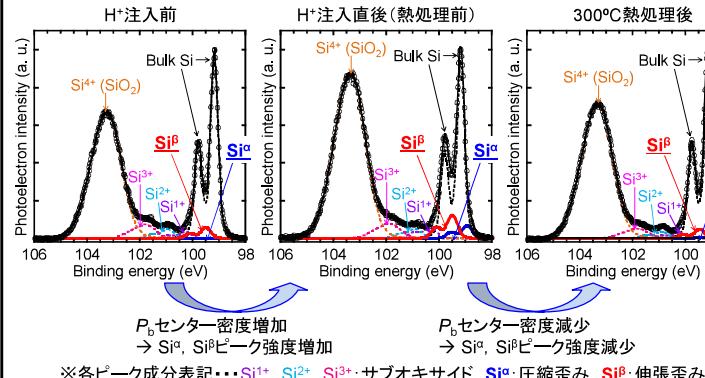
ダングリングボンドの水素終端が SiO_2/Si 界面構造に及ぼす影響の考察。

実験方法

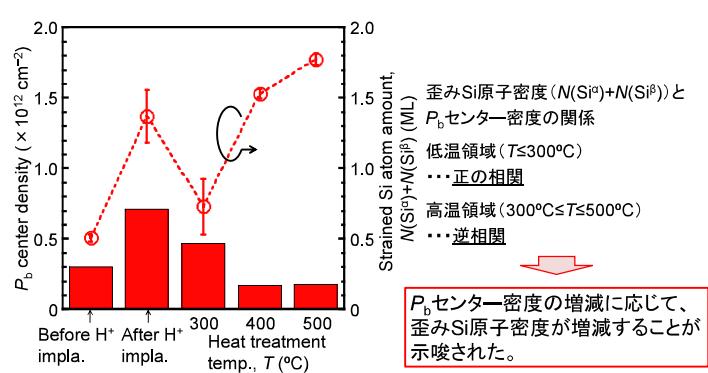


実験結果

□ 光電子分光測定結果(励起エネルギー: 350 eV 脱出角: 90° エレメント: Si 2p)



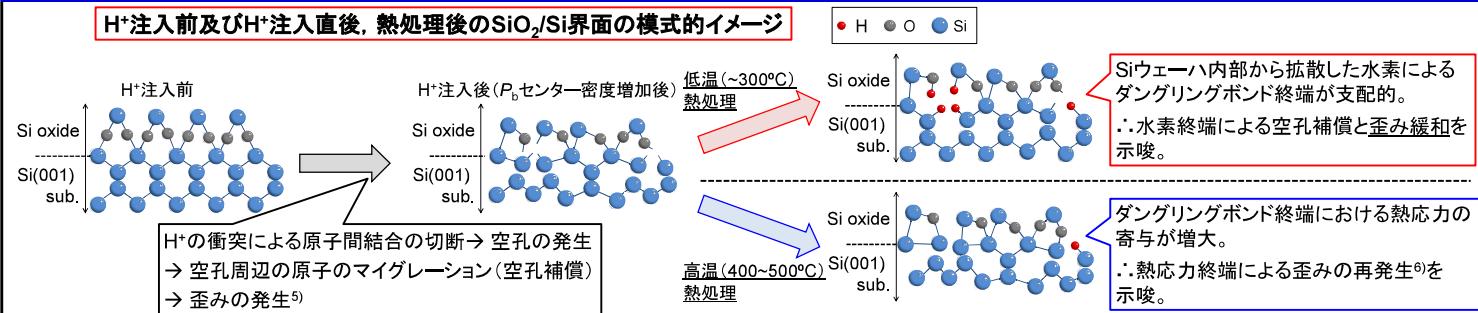
□ 実験結果まとめ(P_b センター密度と歪みSi原子密度の関係)



P_b センター密度の増減に応じて、歪みSi原子密度が増減することが示唆された。

考察

H+注入前及びH+注入直後、熱処理後の SiO_2/Si 界面の模式的イメージ



結論

➤ SiO_2/Si 界面における P_b センターの生成消滅に伴い、Si 2pスペクトルにおける歪みSiピークの強度が増減する。

➤ 水素が、 SiO_2/Si 界面のダングリングボンドを終端するのみならず、界面近傍のSi-Si結合の歪みを低減できることが示唆された。

BL13での高分解能光電子分光測定は、 SiO_2/Si 界面準位欠陥の生成消滅のメカニズムの解析に有用である。

参考文献

1) J. L. Regolini et al., Microelectron. Reliab. 47, 739 (2007). 2) 奥山亮輔他, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A202-6 (2020).

3) T. Yamaguchi, Proc. the 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals of JSPS, pp. 20–24 (2017).

4) A. Suzuki et al., J. Electrochem. Soc. 167, 127505 (2020). 5) A. Stirling et al., Phys. Rev. Lett. 85, 2773 (2000). 6) A. Stesmans, Phys. Rev. B 48, 2418 (1993).

ダイヤモンドの転位のパワーダイオード特性への影響

鹿田 真一

関西学院大学 理工学部

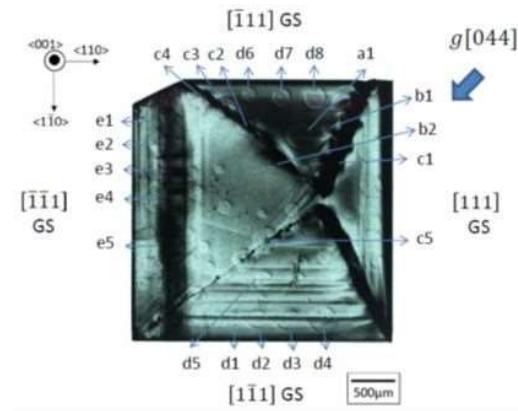
背景：物質中最高の絶縁破壊電界（20MV/cm）を有するダイヤモンドは、究極の省エネパワーデバイス材料として有望視される。MOSFET の可能性も出てきている中、ウェハ大口径化、結晶転位低減、そして n 型の高性能化などが課題として挙げられる。

実験：本稿では、ショットキーバリアダイオード（SBD）を例にとり、X線トポグラフィ（XRT）で観測。解析した基板及び動作層の結晶転位と、デバイス特性への影響について調べた。図に示すように、予め XRT で調べた結晶転位の場所に選択的に SBD を形成し、解析した転位の種類と、デバイスの順・逆方向特性との関連を調べた。

結果：[001] 方向の貫通転位及びその他の方向の貫通転位と積層欠陥（SF）の両方を含むデバイスでは、順・逆方向特性に大きな劣化が見られた。無欠陥領域は勿論、SF のみの領域ではデバイスの劣化は殆ど見られなかった。また [10·1], [11·1], [21·1] などの方向の貫通欠陥を複数もつデバイスを複数見たところ、貫通欠陥の数に依存する様子は見られなかった。

謝辞：XRT でご支援頂いた、本研究センターの石地博士に深謝申し上げます。

参考文献：N.Akashi, N.Fujimaki, and S.Shikata, 10.1016/j.diamond.2020.108024



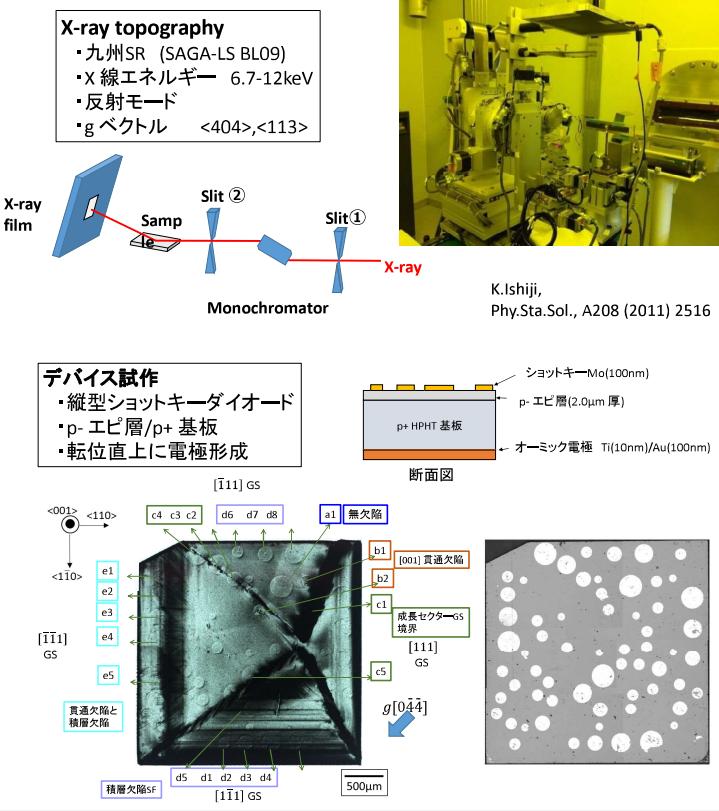
ダイヤモンドの転位のパワーダイオード特性への影響

明石直也^{*1}, 藤巻菜奈子^{*2}, 鹿田真一 関西学院大学理工学部 (現在:^{*1}村田製作所, ^{*2}JTEKT)

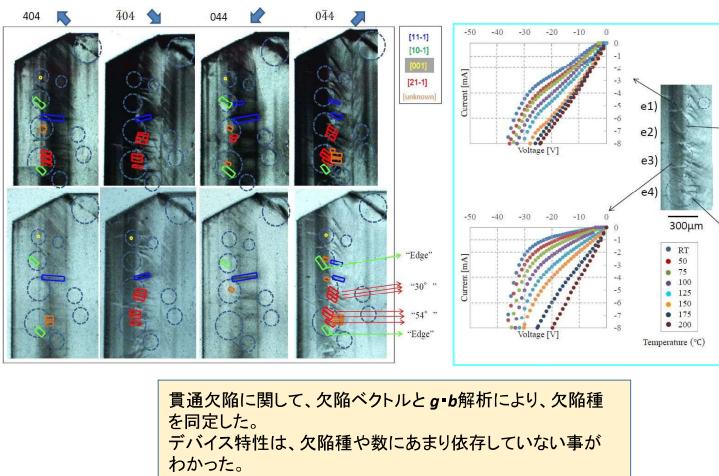
Abstract

- BLO9を用いたX線トポグラフィー(XRT)で観測・解析したダイヤモンド基板及び動作層エピ膜の結晶転位と、デバイス(ショットキーバリアダイオード(SBD))特性への影響について調べた。
 - 予めXRTで調べた結晶転位の場所に選択的にSBDを形成し、解析した転位の種類と、デバイスの順・逆方向特性との関連を調べた。
 - 順方向：積層欠陥(SF)を含むデバイスで、立上り電圧の低下、また高温で大きな低下が見られた。
 - 逆方向：貫通欠陥を含むデバイスで、逆方向リーキ電流が大きく、また高温でさらに大きくなることがわかった。
- また[101], [111], [211]などの方向の貫通欠陥を複数もつデバイスでは、電気特性が貫通欠陥の方向や数の依存は見られなかった。

実験



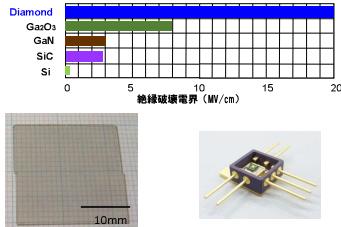
貫通転位方向・数の影響



"Influence of threading dislocation on diamond Schottky barrier diode characteristics", N. Akashi, N. Fujimaki, and S. Shikata, Available online, Diam. Relat. Mat., Aug.5 (2020) doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108024

背景

物質中最高の絶縁破壊電界(20MV/cm)を有するダイヤモンドは、究極の省エネパワー・デバイス材料として有望視される。MOSFETの可能性も出てきている中、ウェハ大口径化、転位低減、そしてn型の高性能化などが課題として挙げられる。

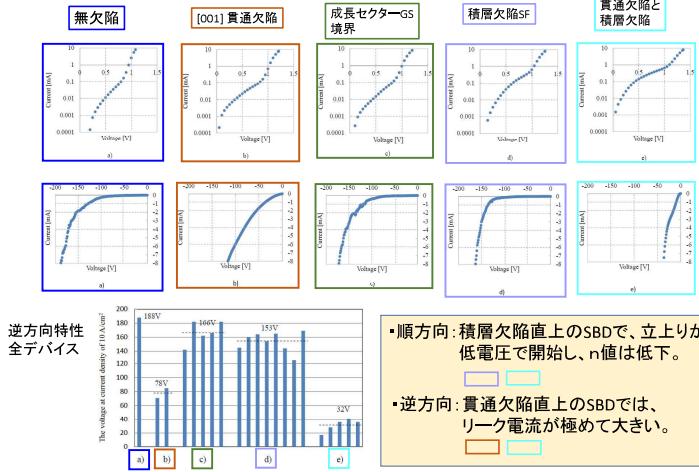


パワーデバイス指標

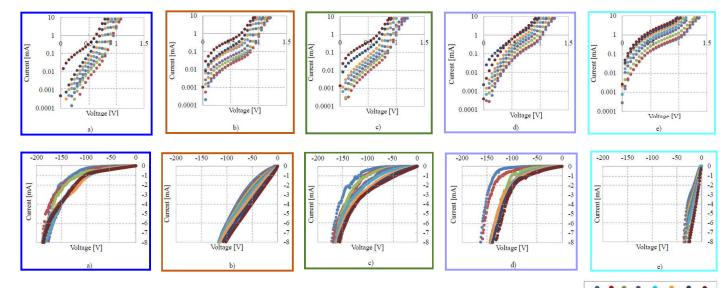
Semiconductor Materials	Electrons Mobility μ (cm ² /Vs)	Relative dielectric constant ϵ_r	Critical field E_c (kV/cm)	Thermal conductivity σ_{th} (W/m·K)	HMFOM= $\frac{E_c \sqrt{\mu}}{\epsilon_r \sigma_{th}}$	HCAFOM= $\frac{\epsilon_r}{\epsilon_c} \frac{E_c \sqrt{\mu}}{\sigma_{th}}$	HTFOM= $\frac{\sigma_{th}}{\epsilon_c E_c}$
Si	1400	11.7	300	130	1	1.0	1.0
GaN	900	9	3000	110	8.0	61.7	0.1
SiC (4H, α)	700	9.7	3180	700	7.5	65.9	0.6
Diamond	2200	5.7	5700	2000	23.8	220.5	1.7

結果

SBD順・逆方向特性



SBD順・逆方向 温度特性



謝辞

X線トポ像撮影でお世話になった九州SRセンター石地博士に深謝致します。
本研究の一部は科研費16H03864, 19H02617の支援を受けたものである。

アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移進行の X線広角回折その場観察

○稻垣 美沙子・野崎 浩二

山口大院創成科学

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は融液状態からの降温によって主に α_1 相に結晶化する。一旦生成した α_1 相結晶は昇温すると α_2 相に相転移する。我々は α_1 相結晶を一定昇温後に等温熱処理することで観測される $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行のメカニズムを明らかにする目的で、相転移の広角X線回折(WAXD)その場観測を行っている。Fig. 1 は α_1 相のiPP結晶を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $T_a=164^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その後 164°C で等温保持したときのWAXDプロファイルの変化である。昇温中にはすべてのBragg反射強度が減少し、等温保持過程に入つてからはBragg反射強度が増加する。そのとき、 α_2 相にのみ観測される $\bar{2}31, \bar{1}61$ 反射が出現し強度が増加する。昇温中に α_1 相結晶の(部分)融解が起き、その後、等温熱処理中に α_2 相への再結晶化が進行していることを示す結果である。この現象が $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移として観測されている。すなわち、融液を介して進行する相転移($\alpha_1 \rightarrow \text{melt} \rightarrow \alpha_2$)であると推測される。今後、相転移進行の熱処理条件や初期試料の高次構造依存性を調べ、考察を進める。

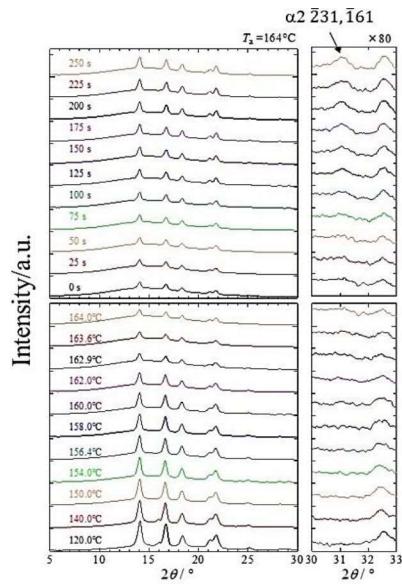


Fig. 1 Variation of the WAXD profile of the iPP crystal upon heating and successive isothermal process.

アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移進行のX線広角回折その場観察

山口大院創成科学 ○稻垣 美沙子・野崎 浩二

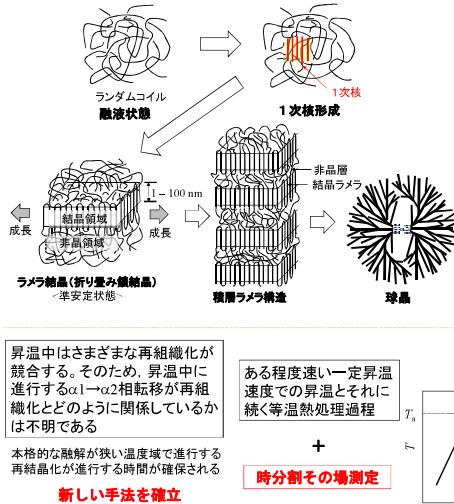
Introduction

○高分子結晶の一次相転移

- 他の物質系の1次相転移と共通して説明できる事象
 - 高分子の特有の性質の影響を受ける現象
- 例：結晶性高分子の結晶化（「結晶化」は典型的な1次相転移）
 - 動力学：1次核形成と成長
他の物質系同様、古典的核形成理論で説明できる
 - 結晶成長速度の温度依存性：
過冷度が大きくなる（温度が低くなる）と速くなるが、さらに低温側では高分子の運動性低下に伴って減少する。
→最大値をもつ「釣鐘型」となる。

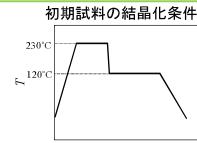
本研究の興味：結晶相と結晶相の間の1次相転移は？

○高分子の結晶化



Experimental

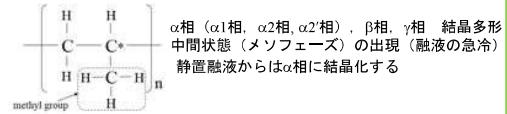
Sample
iPP：重量平均分子量 $M_w = 240,000$
分子量分布 $M_w/M_n = 4.4$
[mmmm] = 97.8%



この条件では α_1 相の球晶が生成

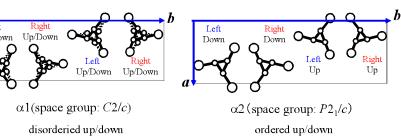
in-situ WAXD
SAGA-LS BL11
X-ray: 8.0 keV
camera length: ~80 mm
exposure time: 5 s, 60 s

○アイソタクチックポリプロピレン(iPP)結晶



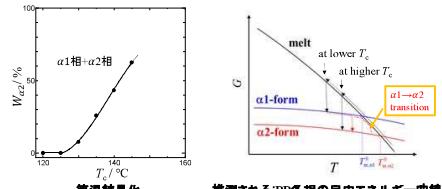
○iPPの α_1 相と α_2 相の結晶構造

α_1	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 20.80 \text{ \AA}$, $c = 6.5 \text{ \AA}$, $\beta = 98.67^\circ$
α_2	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 20.73 \text{ \AA}$, $c = 6.5 \text{ \AA}$, $\beta = 98.67^\circ$



○iPP結晶の結晶化と $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移

静置融液からは低温では α_1 相に、高温では α_2 相に結晶化する
 α_1 相結晶を昇温すると融点直下で α_2 相に相転移する
 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移



推測されるiPP各相の自由エネルギー曲線

過去の研究で $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行には高分子結晶に特有の再組織化過程の1つである融解・再結晶化が関係すると推測される実験事実が得られている。

高分子結晶の再組織化の制御

初期構造、昇温速度、熱処理温度、etc

融解・再結晶化の進行

融解→再結晶化は逐次的に進行する

高分子結晶の結晶ラメラ厚には分布がある
高分子には分子量分布がある

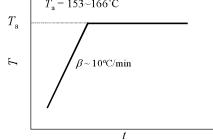
さまざまな融点をもつ結晶が存在

昇温中に融解・再結晶化はある温度範囲で連続的に進行する

Purpose
1. iPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が α_1 相の（部分）融解と α_2 相への再結晶化で進行すると推測される実験事実を示す。

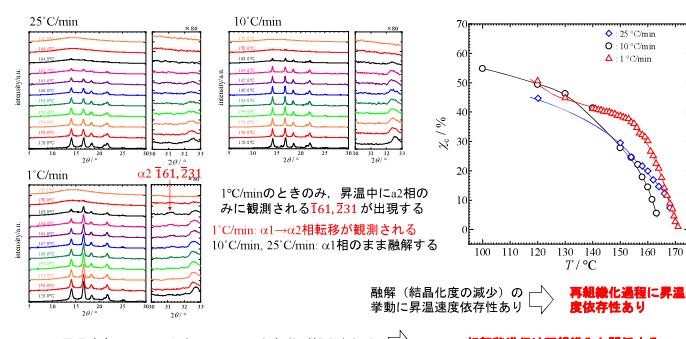
2. さまざまな温度(T_a)の等温熱処理過程で進行する $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移をin-situ WAXDにより時分割その場観察し、再組織化過程、特に融解・再結晶化と相転移進行の関係を詳細に調べる。

等温・等温熱処理過程中的WAXDプロファイルを時分割その場観測

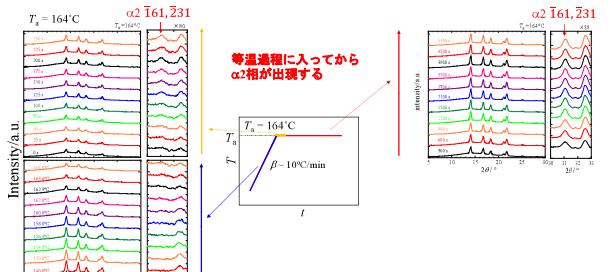


Results and Discussion

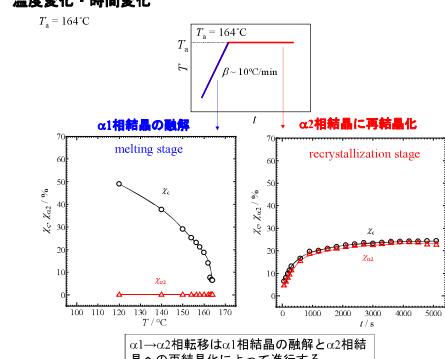
一定速度昇温中のWAXDプロファイルの温度変化



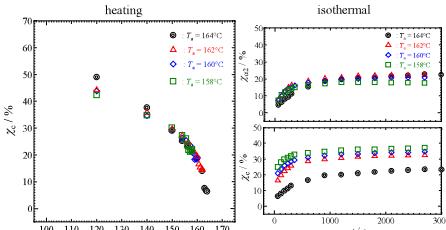
一定速度昇温中の結晶化度 χ_c の温度変化



昇温・等温熱処理過程中の全結晶化度 χ_c と α_2 結晶の結晶化度 χ_{α_2} の時間変化



昇温・等温熱処理過程中の全結晶化度 χ_c と α_2 結晶の結晶化度 χ_{α_2} の温度変化・時間変化の等温熱処理温度 T_a 依存性



Conclusions

- 昇温・等温熱処理過程により、iPPの融解・再結晶化の進行を、融解ステージと再結晶化ステージに分離して観測することに成功した。
- 昇温・等温熱処理過程とWAXDの時分割その場測定を組み合わせることによって、iPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が α_1 相結晶の融解と α_2 相結晶への再結晶化によって進行すると推測される実験事実を示すことができた。
- 昇温・等温熱処理過程におけるiPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行の等温熱処理温度 T_a 依存性を調べた。その結果、 T_a が高いほど α_1 到達までの部分融解量が増加し、その後の等温熱処理過程での α_2 相の再結晶化量は $T_a \geq 160^\circ\text{C}$ ではほぼ一定で、 $T_a = 158^\circ\text{C}$ では少し低くなることが明らかになった。iPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行は T_a 依存性を示した。

X線異常散乱測定による赤外線光ファイバーガラス材料の原子配列の研究

細川 伸也

熊本大学大学院先端科学研究所（理学系）

As-Se 系ガラスは赤外線光ファイバーの原料として知られている。多元系機能性ガラスの原子配列について、元素ごとの部分構造を求めるために、九州シンクロトロン光研究センターで X 線異常散乱実験の新しい手法を開発した。ほぼ同じエネルギー分解能を持つ 2 つのシリコン・ドリフト検出器を準備し、一方は角度を変化させて散乱 X 線強度を測定し、そのシグナルに含まれる蛍光 X 線やコンプトン散乱成分を除去するためには、もう一方の検出器を後方散乱位置に固定した。この方法により、入射 X 線エネルギーを組成元素の吸収端付近で変化させたときの散乱 X 線強度のコントラスト（差構造因子）について、大幅な解析時間の短縮と測定精度の改善を行うことができた。本稿では、As-Se 系赤外線ガラスファイバー材料の、九州シンクロトロン光研究センターで行った As *K* 吸収端付近の測定結果、ESRF で行った Se *K* 吸収端付近の結果、および J-PARC で行った相補的な中性子回折実験の結果を全て取り入れた逆モンテ・カルロ計算による As-Se ガラスの部分原子配列の結果を報告する。

Local- and intermediate-range local structures of As-Se glasses in a wide concentration region including the stiffness transition



Kumamoto University



S. Hosokawa,¹ J. R. Stellhorn,² E. Magome,³ P. Boolchand,⁴ K. Ikeda,⁵ and T. Otomo⁵

¹Kumamoto Univ., Japan, ²Hiroshima Univ., Japan, ³Saga Light Source, Japan, ⁴Univ. Cincinnati, USA, ⁵KEK, Japan

Abstract

The stiffness transition [1,2] is an attractive and simple idea for describing physical properties of network glasses. This idea was substantially developed by Boolchand and coworkers [3] as the so-called intermediate phase (IP) using thermodynamic and Raman scattering experiments. Bauchy et al. [4] carried out ab initio molecular dynamics simulation on As-Se glassy system, and found the specific structural signatures for the IP in the first sharp diffraction peak of the As-Se partial structure factor, $S_{\text{AsSe}}(Q)$, in the reciprocal space, and the fraction of the As-As wrong bonds in the real space. They requested experimentalists in their paper to find the partial structural signatures for the IP.

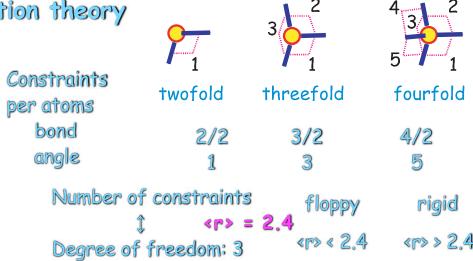
We carried out an anomalous x-ray scattering (AXS) experiment on As-Se [5,6] glasses at BL15/Saga-LS and BM02/ESRF, and analyzed the results using reverse Monte Carlo (RMC) modeling to obtain its partial information, such as partial structure factors, $S_{ij}(Q)$, and partial pair-distribution functions, $g_{ij}(r)$, and three-dimensional (3D) atomic configuration. However, results from RMC modeling highly depend on the constraints in the RMC fit procedure, such as shortest interatomic distances and bond angles. For the further structural investigations, we carried out neutron diffraction (ND) measurements using the NOVA diffractometer installed at the J-PARC, and real-space $g_{ij}(r)$ functions could be included in the RMC modeling, which supports the determination of the above constraints.

In this presentation, we will exhibit a better quality of $S_{ij}(Q)$, $g_{ij}(r)$, and 3D atomic configuration, and the obtained results will be carefully discussed in relation to the stiffness transition by comparing with the above theoretical results by Bauchy et al. [4]. AXS experiments were carried out at BL15 of the Saga-LS (Proposal No. 1802007A). ND experiments were performed at BL21 of MLF/J-PARC (Proposal No. 2017B0047). This work was supported by JST CREST (No. JPMJCR1861).

- [1] J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 34, 153 (1979).
- [2] M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids 57, 355 (1983).
- [3] D. Selvanathan et al., Phys. Rev. B 61, 15061 (2000).
- [4] M. Bauchy et al., Phys. Rev. Lett. 110, 165501 (2013).
- [5] S. Hosokawa et al., Europhys. Lett. 102, 66008 (2013).
- [6] S. Hosokawa et al., J. Non-Cryst. Solids 431, 31 (2016).

Stiffness transition theory

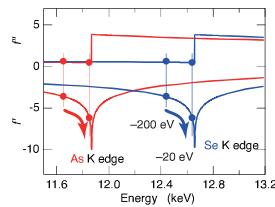
J. C. Phillips 1979
M. F. Thorpe 1983



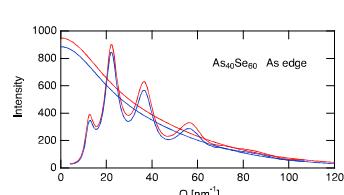
Principle of AXS

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + f''(E)$$

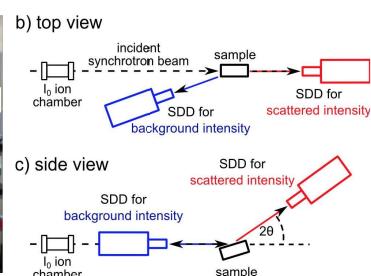
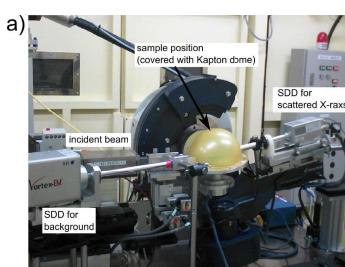
Usual terms Anomalous terms



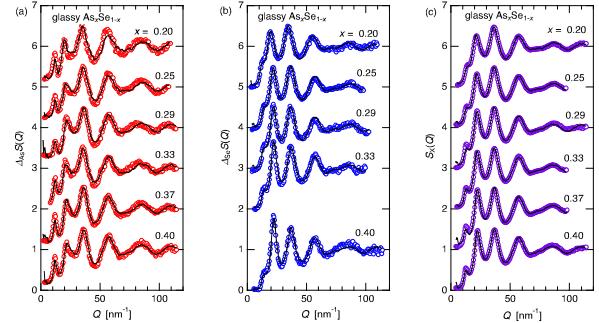
Normalized scattering data



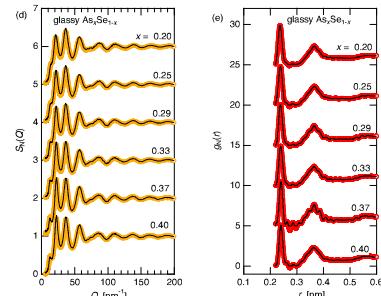
AXS experiment at BL15/Saga-LS



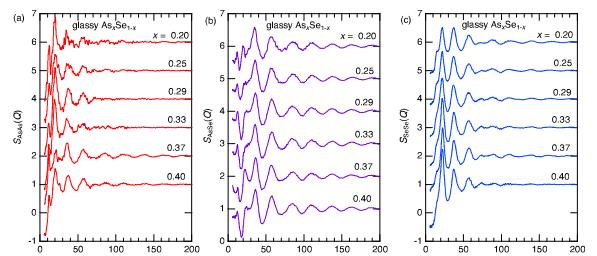
Experimental results: Anomalous x-ray scattering



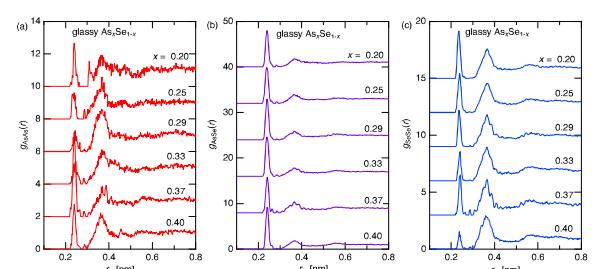
Experimental results: Neutron diffraction



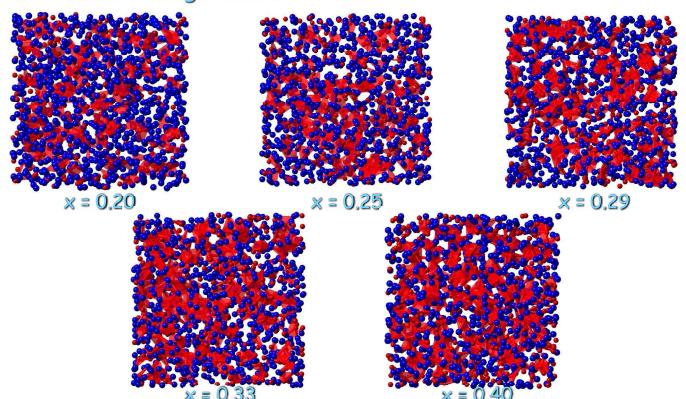
$S_{ij}(Q)$



$g_{ij}(r)$



3D atomic configurations



小角 X 線散乱測定による 生体適合性ブロック共重合体秩序構造の解明

檜垣勇次

大分大学 理工学部

高度な生体適合性を示す双性イオン高分子のポリカルボキシベタイン (PCB), ポリスルホベタイン (PSB) からなるブロック共重合体が水溶液中で形成する秩序構造を, 小角線 X 散乱 (SAXS) 測定により解析した。PCB 鎮, PSB 鎮の重合度がそれぞれ 43, 166 のブロック共重合体 $\text{PCB}_{43}-b-\text{PSB}_{166}$ 水溶液の SAXS プロファイルに構造因子に起因するピークが観測された (Fig. 1)。水溶液濃度の低下にともない, シリンダー状ドメインの六方最密充填格子構造からラメラ構造へと秩序構造が転移しており, ライオトロピック秩序構造転移を示した。このとき, 水溶液濃度の低下とともに PCB 相の体積が選択的に増大し, PSB 相の体積は一定であった。スルホベタイン基の会合により PSB 相の水和膨潤が制限されるため, 閾濃度を下回ると PCB 相のみに水が選択的に分配されることで体積分率が増大し, 界面曲率が低下するためモルフオロジーが転移すると解釈した。

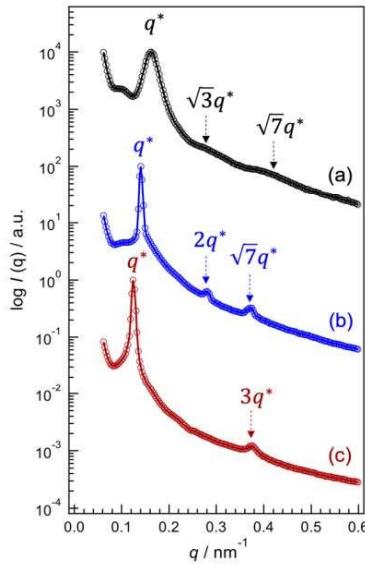


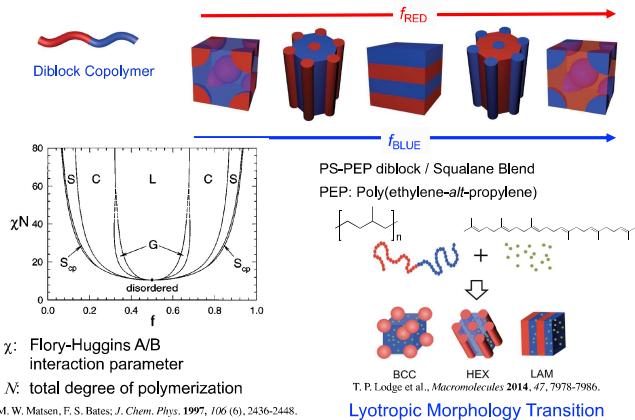
Fig. 1. SAXS intensity profiles of the $\text{PCB}_{43}-b-\text{PSB}_{166}$ aqueous solutions; (a) 50 wt%, (b) 40 wt%, (c) 30 wt% polymer concentration.

小角X線散乱測定による 生体適合性ブロック共重合体秩序構造の解明

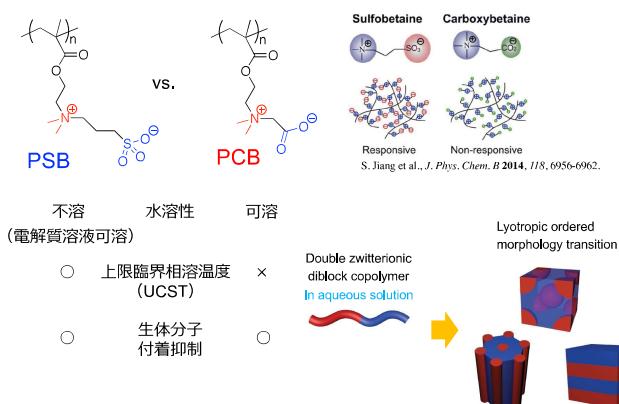
大分大学 理工学部
檜垣勇次



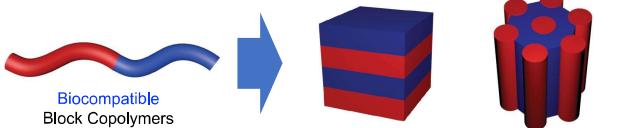
Ordered Morphology in Block Copolymers



Zwitterion Poly(sulfobetaine) vs. Poly(carboxybetaine)

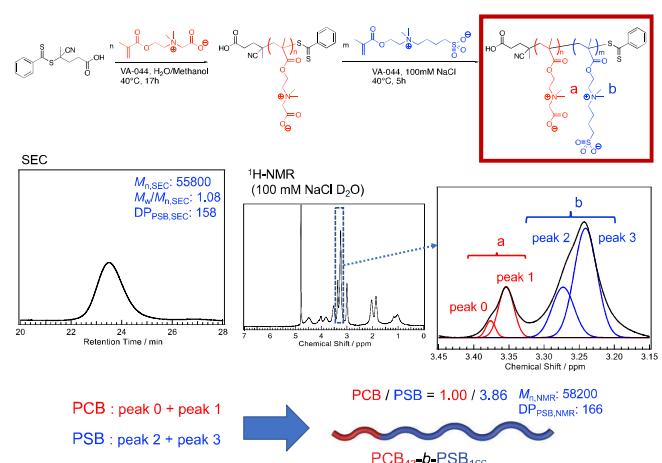
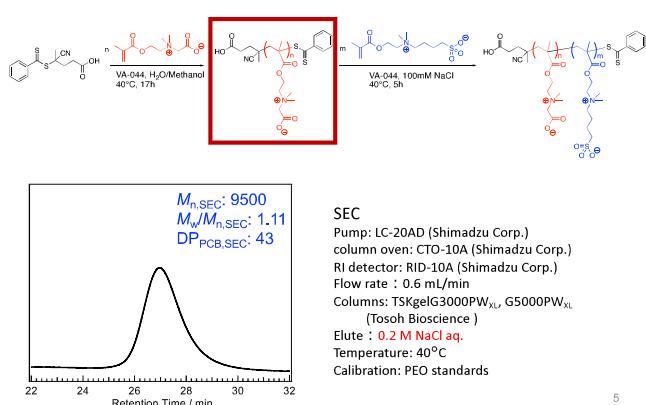


Objective

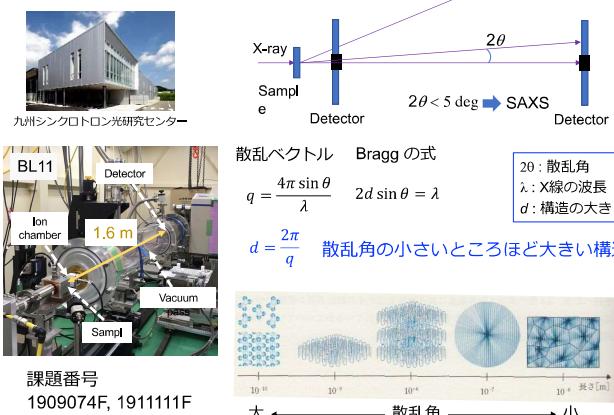


✓ Nano-scale Ordered Structure Control (Morphology Transition) of Double Zwitterionic Block Copolymers

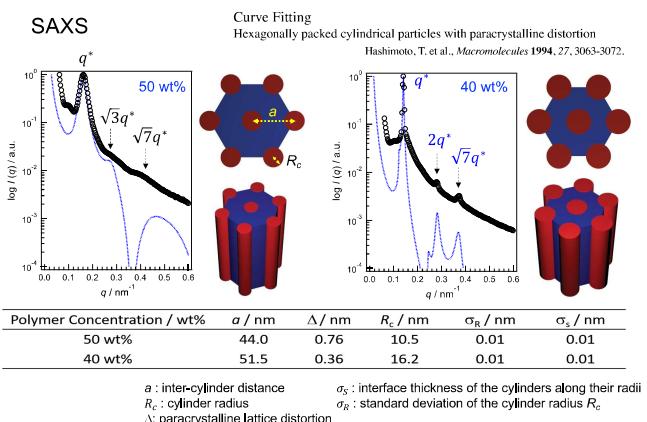
Synthesis of Poly(carboxybetaine)-*b*-Poly(sulfobetaine) (PCB-*b*-PSB) Block Copolymers by RAFT



Small Angle X-ray Scattering (SAXS)



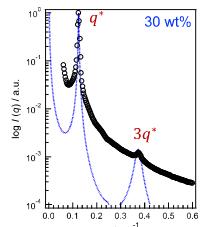
Ordered Structure of PCB-*b*-PSB block Copolymers



Ordered Structure of PCB-*b*-PSB block Copolymers

SAXS

Curve Fitting
Pseudo-two-phase model with paracrystalline distortion
Hashimoto, T. et al., *Macromolecules* 1986, 19, 740-749.

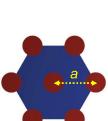
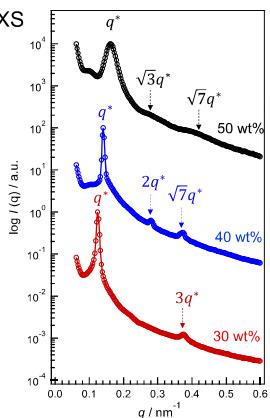


Polymer Concentration / wt%	L / nm	L_1 / nm	Δ / nm	σ_{L1} / nm	σ / nm
30 wt%	50.4	25.2	3.2	0.65	0.04

L : long period
 L_1 : thickness of a lamellar
 σ_{L1} : standard deviation of the long period
 σ_L : interface thickness

Ordered Structure of PCB-*b*-PSB block Copolymers

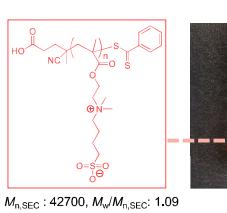
SAXS



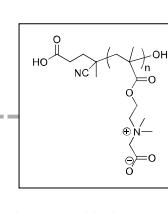
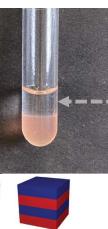
Water Volume

10

Insight for Selective Volume Expansion



50 wt% 40 wt% 30 wt%



$M_n,\text{SEC} : 7700, M_w/M_n,\text{SEC} : 1.09$

Polymer Conc.	$f_{\text{PCB,SAXS}}^a$	$f_{\text{PCB,Blend}}^b$
50 wt%	0.21	0.22
40 wt%	0.36	0.37
30 wt%	0.50	0.54

^a PCB volume fraction calculated from the geometry determined by SAXS

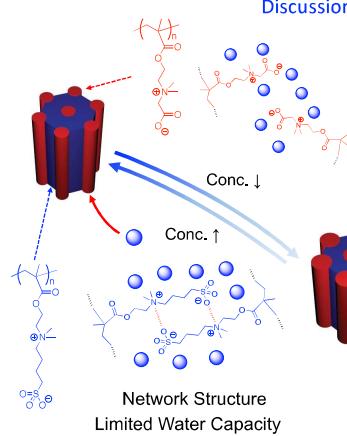
^b PCB volume fraction calculated from the meniscus position of the blend solutions

Water is selectively distributed in the PCB phases above the critical concentration

Discussion

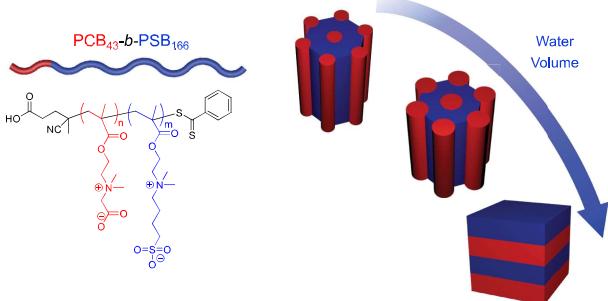
Lyotropic Morphology Transition

- ✓ Selective Volume Expansion due to Networking through Sulfobetaine Binding
- ✓ Poor Water Capacity of Net Neutral Poly(zwitterion)s



結言

- ✓ PCBとPSBからなる非対称双性イオン高分子ブロック共重合体におけるライオトロピック秩序構造転移を発見した。
- ✓ PSBの溶解度が制限されるためPCB相に選択的に水が分配されることで秩序構造転移が誘導される構造転移発現機構を明らかにした。



XAFS用ICガス自動切替えシステムの開発

河 本 正 秀

九州シンクロトロン光研究センター

合金や触媒材料等では、材料を構成する複数の元素についてXAFS測定をおこない、多面的な解析・評価をおこなうことが多い。その際、各々の元素の測定エネルギー領域についてX線吸収率が最適となるよう、試料前および後のイオンチャンバー(IC)に導入するガスを切り替える必要がある。ユーザー実験の利便性向上のため、手動でおこなわれていたガス切り替えを自動化するシステムを開発した。

開発したシステムでは、PCを経由した遠隔操作で、最大7本のガスボンベから任意の2本を選択して試料前(I_0)および試料後(I_1)のICに導入し、小流量(測定時)と大流量(切り替え直後の管路フラッシング)を切り替えることができる。現在、BL07およびBL11においてユーザー利用に供されている。

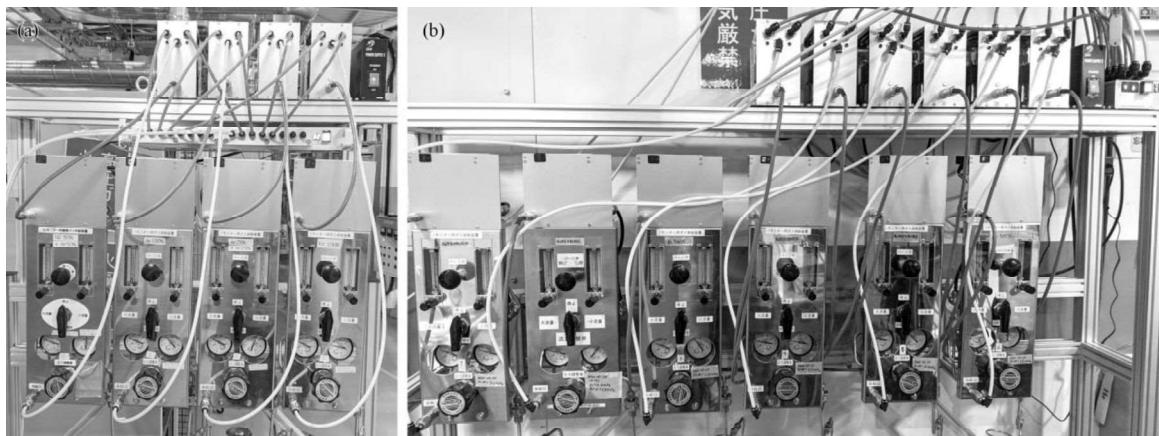


図 開発したガス自動切替えシステム (a : BL07、b : BL11)

XAFS用ICガス自動切替えシステムの開発

河本 正秀

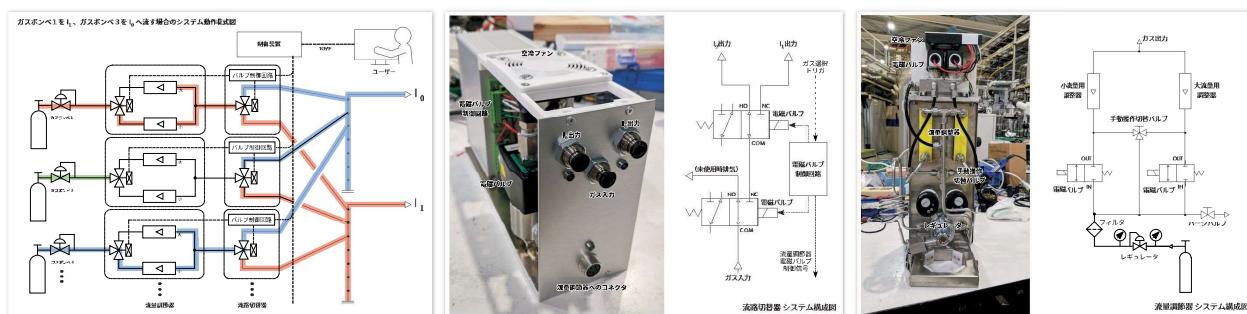
(九州シンクロトロン光研究センター・ビームライングループ)

XAFS測定において、試料透過前および透過後のX線強度を計測するイオンチャンバー (I_0 および I_1) には、目的元素の測定エネルギー範囲においてX線吸収率が適切となるように調節された混合ガスを流す。そのためXAFSビームラインでは様々な元素に対応できるよう組成・混合比が異なる複数本のガスボンベを用意し、目的元素ごとにポンベを切替えて測定をおこなう。

近年、組成の異なる多数試料の比較測定や同一試料中の複数元素測定による多面的な解析の事例が増えており、それに伴い1回のビームタイム中にポンベを切り替える頻度も上がっている。従来、ポンベの切替えは手動でおこなってきたが、実験の省力化・自動化を目指してポンベ切替えを自動でおこなうシステムの開発をおこなった。

■ XAFS用ICガス自動切替えシステム“AuGE”

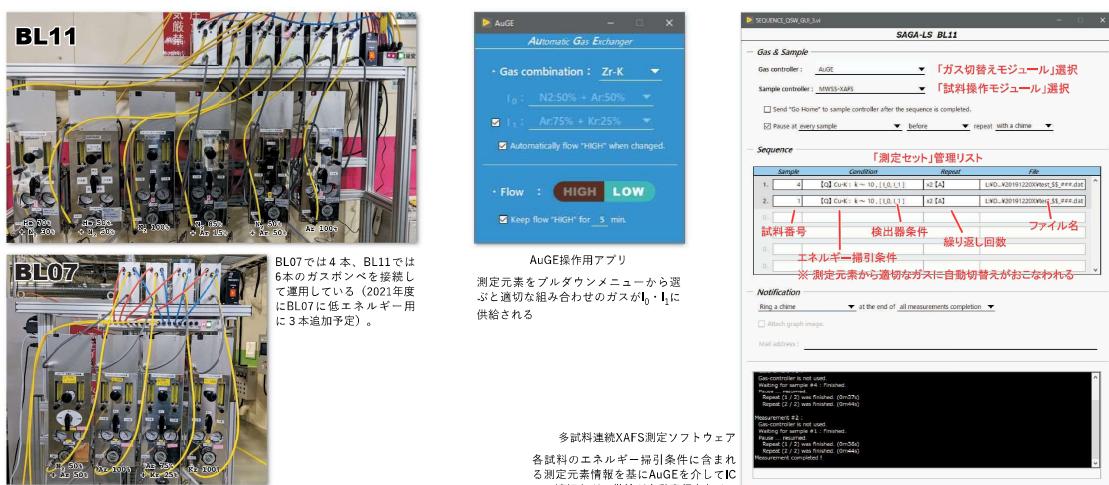
AuGE (Automatic Gas Exchanger) では、ガスボンベごとに「ガス停止・フラッシング用大流量・測定時用小流量」を切り替える『流量調節器』とガス供給を I_0 および I_1 に振り分ける『流路切替器』が接続される。これらの動作を『制御装置』から制御することで、最大7本のガスボンベから任意の2本を I_0 および I_1 に切り替えることが可能となっている。



■ ビームラインにおける“AuGE”システムの運用

AuGEシステムによるガス自動切替えはBL07で2019年8月から、またBL11で2020年6月からユーザー運用されている。

ユーザーはPC上の専用アプリから測定元素を選ぶことで、「適切なガスの選択→大流量での管路フラッシング→測定時用小流量の切替え」という一連の動作が全て自動でおこなわれるようになっている。また、多試料連続XAFS測定ソフトウェアと連動して、試料ごとの異なる測定元素に対応した自動ガス切替えにも対応できるようになっている。



コンパクト Ge 分光器の開発と放射光イメージングへの応用

米山 明男¹、馬場 理香²、河本 正秀¹

¹九州シンクロトロン光研究センター、²(株)日立製作所研究開発グループ

当センターにおけるマイクロ CT の計測時間短縮を目的として、コンパクトな Ge 分光器を開発した。マイクロ CT 向けに小型の Ge 結晶 ($30 \times 35 \text{ mm}^2$) を平行二結晶配置とし、He 置換用にアクリル製筐体とすることで運搬可能なサイズ(全長 500 mm)と重量を実現した(図 1)。BL07 の光学ハッチで評価した結果、エネルギー 10 keVにおいて従来比 10 倍の光子束密度 ($2 \times 10^9 \text{ ph/mm}^2/\text{s}$ @200 mA) が得られ、マイクロ CT の計測が 30 分で可能になった。さらに、エネルギー スキャンと投影撮像と組み合わせることで、空間分解能 5 ミクロンのマイクロイメージング XAFS も新たに可能になった(図 2)。



図 1 コンパクト Ge 分光器の写真

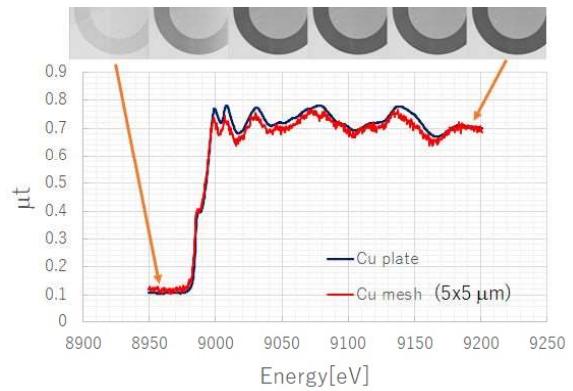


図 2 Cu メッシュの μ イメージング XAFS

コンパクトGe分光器の開発と放射光イメージングへの応用

米山 明男¹、河本 正秀¹、馬場 理香²

¹九州シンクロトロン光研究センター

²（株）日立製作所研究開発グループ



概要

九州シンクロトロン光研究センターにおけるマイクロX線CTの計測時間短縮を目的として、コンパクトなGe分光器を開発した。マイクロCT向けに小型のGe結晶（30x35 mm²）を平行二結晶配置とし、従来の真空用金属筐体に替えてHe置換用アクリル製筐体とすることで運搬可能なサイズ（全長500 mm）と重量(<20 kg)を実現した。BL07の光学ハッチで評価した結果、エネルギー10 keVにおいて従来比15倍となる光子束密度（3x10⁹ ph/mm²/s @200 mA）が得られ、マイクロCTの計測が30分で可能になった。さらに、エネルギーースキャンと投影撮像を組み合わせることで、空間分解能5ミクロンのマイクロイメージングXAFSも新たに可能になった。

1. 背景と設計コンセプト

当センターにおけるマイクロCTの計測時間は約3時間で、1日あたり3サンプルしか計測できず、ユーザーから時間短縮の強い要望が寄せられている。そこで、時間短縮（光子束密度の増強）を目的として以下の項目について検討し、新たに可搬型のコンパクトなGe分光器を開発した。

- ・必要なビームサイズ：最大2 mm角
 - >光源に近づけられる：光学ハッチに設置
- ・光学ハッチの白色では放射線損傷が大きい
 - >単色or準単色利用が不可欠
- ・多層膜ミラーは高額かつサイズが大きい
 - >できるだけ明るい結晶分光器(Ge(111)利用)を採用
- ・従来の実験系を阻害しない
 - >利用時のみ設置可能な可搬型
- ・低エネルギー(<7 keV)の利用はない
 - >真空でなくHe置換（軽量化も同時に実現）
- ・ヴィグラーの熱負荷に対応
 - >結晶に水冷機構を設ける
- ・定位置出射の実現
 - >従来の分光器と同様な平行配置構成の機構（主軸、第1Δθ、第2チルト、第2Y）

2. 分光器の基本構成と仕様

開発したGeコンパクト分光器の3D構成図と写真を図1に、主な仕様を表1に示す。基本的な構成は従来の平行配置二結晶分光器と同一であり、主軸となるθステージ上に、

(1) 第1結晶と位置決めステージ群（Z及びΔθ軸）（ピンク色）
(2) 第2結晶と位置決めステージ群（Y及びチルト軸）（緑色）
が搭載されている。回転中心は第1結晶上9 mmの位置にあり、第2結晶を光軸に沿って（Y軸）調整することで、定位置出射を実現している。主軸は大型のX及びZステージに搭載されており（水色）、光軸に対してリモートで入射位置を調整することができる。本体はBL07光学ハッチに常設された光学定盤上の光学レールに取り付ける構成となっており、レール上をスライドすることでY軸（光軸）方向に手動で位置を調整することができる。

結晶のサイズは32 x 30 mm²で、それぞれ板バネにより銅製の水冷ブロックに固定されている。主軸の可動範囲は6度～18.5度であり、Ge(111)の回折を利用した場合、エネルギー範囲は6～20 keVとなる。また、10 keVにおける設計上の観察視野はH20 x V5 mm²であり、マイクロCTには十分なサイズとなっている。

Ge結晶の放射線損傷回避と低エネルギーX線の透過率を確保するため、分光器全体を金属製の真空容器に封入するのではなく、He置換用アクリル製筐体で全体を覆う構成とし、運搬可能なサイズL500 x H500 x W600 mm³、及び総重量20 kg以下を実現している。

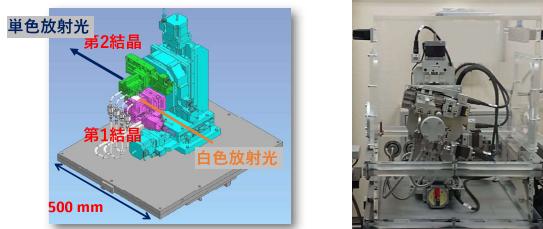


図1 Geコンパクト分光器の構成（左）と写真（右）。He置換することにより運搬可能な小型かつ軽量な分光器を実現した。

表1 コンパクトGe分光器の主な仕様

分光結晶	Ge (111)
主軸可動範囲	5～18.5度（6～20 keV）
結晶サイズ	30 x 35 mm ²
ビームサイズ	最大20 x 5 mm ² (HxV)

3. 光子束密度の評価結果

コンパクトGe分光器利用時の光学ハッチにおける光子束密度 I_{opt} と、標準シリコン分光器利用時の実験ハッチ上流（イメージング定盤）及び下流（XAFS定盤）における光子束密度（ I_{exp1} 及び I_{exp2} ）を、イオンチャンバーの起電流から評価した結果を図2に示す。いずれの値も蓄積電流200 mA時に補正してある。この結果から、 I_{opt} は10 keVにおいて I_{exp1} の15倍となる3x10⁹ cps/mm²となっており、KEK PF BL14 C並の強度に向上したことがわかる。

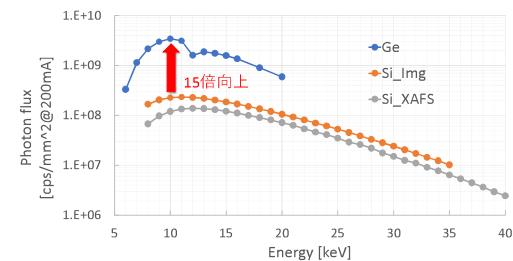


図2 光学ハッチ及び実験ハッチにおける光子束密度。コンパクトGe分光器により、10 keVにおいて15倍まで向上した。

4. マイクロCT及びマイクロイメージングXAFSの結果

光学ハッチにマイクロCT撮像系を設置し、コンパクトGe分光器による単色放射光を利用して、マイクロCT及びマイクロイメージングXAFSの試用実験を行った。図3にエネルギー9 keVによりトルコキキョウの種（県農業試験研究センター御提供）を観察した結果を示す。計測時間が従来の1/6となる30分であるにも関わらず、高精細な3次元像の取得に成功した。

図4（上）にAu及びCuメッシュ（1500 LS/inch）を対象として、X線のエネルギーをステップスキャンしながら透過像を計測した結果を示す。スキャン範囲は8950～9200 eV、送りは0.37 eV、各露光時間は2秒である。CuのK吸収端前後でCuメッシュの透過率が大きく変動している。図4（下）に同一データのCuメッシュ基部（10 x 10画素～15 μm角）とメッシュ領域（4x4画素～6 μm角）の強度変化（XAFSスペクトル）を示す。吸収端のブリエッジが明瞭であり、且つ9200 eVを超えてXAFSによる強度変動を捉えることができて、ミクロンオーダーの空間分解能で化学状態を解析可能なことが判る。



図3 トルコキキョウ種の3次元像

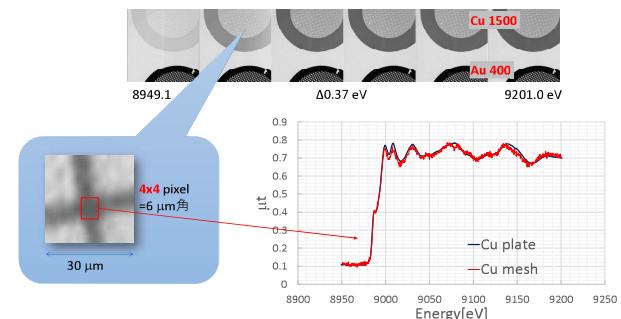


図4 Au及びCuメッシュの投影像（上）と、同XAFSスペクトル（下）

5.まとめ

当センターにおけるマイクロX線CTの計測時間短縮を目的として、コンパクトなGe分光器を開発した。光子束密度を従来の15倍に向上でき、高精細なマイクロCT計測が30分で可能になった。また、マイクロイメージングXAFSも新たに可能になった。今後は定位置出射の自動制御追加等の整備を行い、ユーザーの一般利用に供する予定である。

放射光マイクロ CT における画質向上の試み

米山 明男¹、馬場 理香²、河本 正秀¹

¹九州シンクロトロン光研究センター、²(株)日立製作所研究開発グループ

放射光マイクロ CT のリングアーチファクト低減を目的として、サイノグラム上における 2 方向フィルターを新たに開発した。本フィルターは縦方向のハイパスフィルターと横方向のローパスフィルターで構成されており、CT 値と空間分解能を維持したままリングアーチファクトを低減することができる。BL07 のマイクロ CT で取得した CT データ ($E=10 \text{ keV}$, 8 秒/投影像, 1000 投影/360 度、キウイの種) に本フィルターを適用した結果、リングアーチファクトを大幅に低減することができた(下図)。また、ラインプロファイルから空間分解能と CT 値を評価した結果、フィルター適用前後で大きな差がないことがわかった。

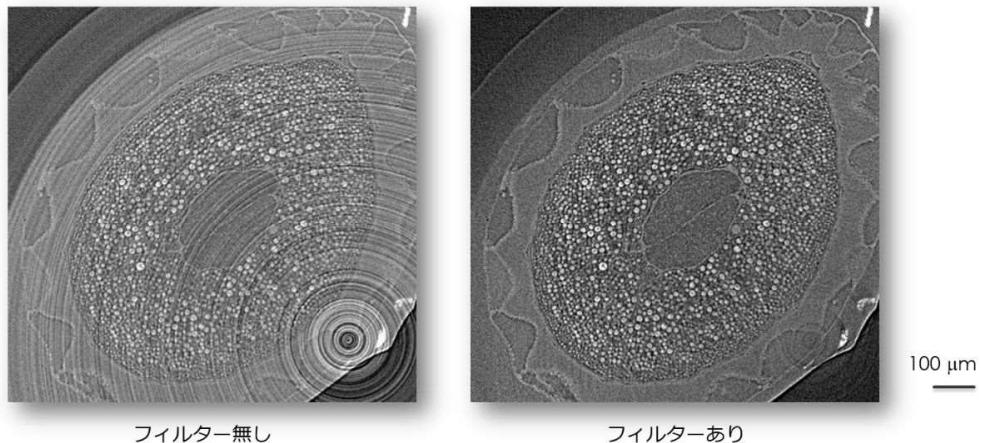


図 キウイの種（水中）のCT断面像
($E=10 \text{ keV}$ 、8sx1000pro、CsI、X5 lens)

放射光マイクロCTにおける画質向上の試み

米山 明男¹、河本 正秀¹、馬場 理香²

¹九州シンクロトロン光研究センター

²（株）日立製作所研究開発グループ



概要

放射光マイクロCTで計測した再構成断面像に生じるリング状のアーチファクト（リングアーチファクト）の低減を目的として、サイノグラム上における「2方向フィルター」を新たに開発した。本フィルターは縦方向（回転軸）のハイパスフィルターと横方向のローパスフィルターで構成されており、空間分解能とCT値を維持したままアーチファクトを低減することができる。BL07のマイクロCTシステムで取得したデータに本フィルターを適用した結果、リングアーチファクトを大幅に低減することができた。さらに、ラインプロファイルから空間分解能とCT値を評価した結果、フィルター適用前後で大きな差がないことがわかった。

1. 放射光マイクロCT

九州シンクロトロン光研究センターにおけるマイクロCTシステムは、平行ビーム照射系（サンブル）と検出器の距離を数mmまで短くすることで高い分解能を実現する光学系）を採用し、装置は光源、二結晶分光器、Io用イオンチャンバー、サンブル位置決め機構、及びX線画像検出器（Kenvy2）から構成されている（図1）。

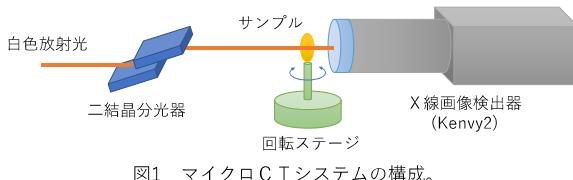


図1 マイクロCTシステムの構成。

Kenvy2は、入射X線を可視光に変換する蛍光体、可視光用のレンズ系、及び可視光用sCMOSカメラから構成されている（図2と表1）。蛍光体としてCsI、GAGG、及びLuAG等の結晶を使用しているが、結晶欠陥や傷が存在するとX線強度と可視光強度が比例関係から外れ、再構成した断面像には多数のリングアーチファクトが現れる。

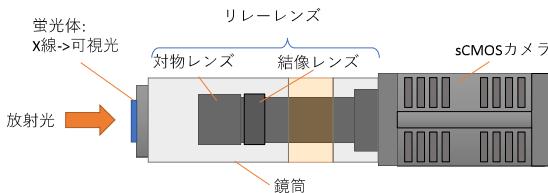


図2 Kenvy 2の模式図。放射光を蛍光体で可視光に変換して検出。

表1 Kenvy 2の主な仕様

sCMOS画素サイズ	6.5 ミクロン
対物レンズ倍率	x5 or x10
実効画素サイズ	1.3 or 0.65 ミクロン
画素数	2048x2048
観察視野	2.6x2.6 or 1.3x1.3 mm ²

2. CTにおける処理方法

上記システムで取得したCTデータは、放射光の高い平行性を利用して、以下の処理により断面スライス像毎に再構成を行っている（図3）。

- ① 各投影像を背景画像で除算し、-lnを計算
- ② 投影像群からサイノグラムを作成
- ③ サイノグラム上でフィルター処理（Shipp-Logan関数）
- ④ 処理したサイノグラムを用いて断面像を再構成（逆投影）

上記処理過程において、蛍光体によるノイズは、サイノグラム上に縦のラインになって表れる。

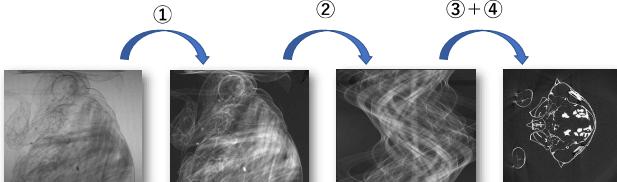


図3 断面像の再構成方法。放射光の高い平行性を利用してスライス毎に処理（②、③、④）を実施している。

3. 2方向フィルター処理

アーチファクト（サイノグラム上の縦線）を低減するために、縦方向のハイパスフィルターと横方向のローパスフィルターを組み合わせた「2方向フィルター」を開発した（図4）。2方向を組み合わせることによって、空間分解能とCT値を維持したままリングアーチファクトを大幅に低減することができる。

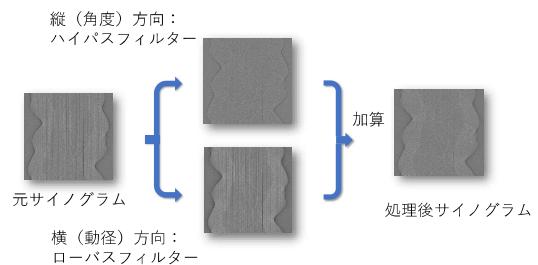


図4 サイノグラム上における「2方向フィルター」。

4. 「2方向フィルター」の適用結果

マイクロCTで取得したデータ（キウイの種、E=10 keV, 8秒/投影像、1000投影/360度）に本フィルターを適用した結果を図5に示す。リングアーチファクトを大幅に低減できていることがわかる。図6にはマウス大腿骨のCTデータを利用して、フィルター適用前後の空間分解能（ラインプロファイル）とCT値を評価した結果を示す。アーチファクトを大幅に低減しつつ、空間分解能及びCT値は影響を受けないことがわかる。

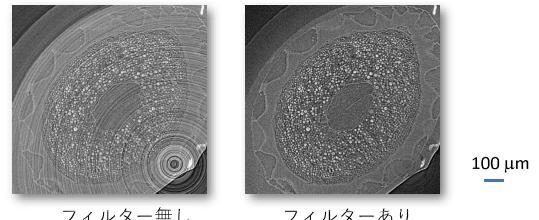


図5 キウイ種のCTデータに「2方向フィルター」を適用した結果。

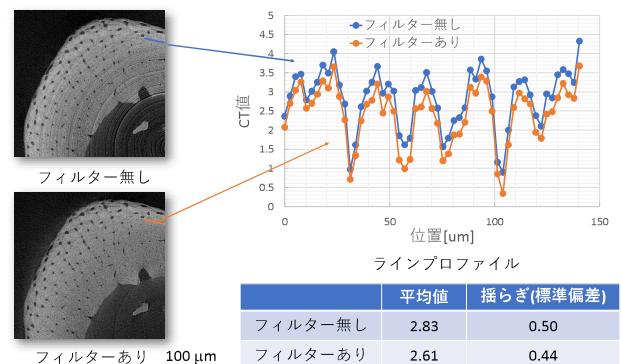


図6 マウス大腿骨のデータを用いた空間分解能とCT値の評価結果。フィルターによる影響はほぼないことがわかる。

5.まとめ

マイクロCTのリングアーチファクト低減を目的として、「2方向フィルター」を開発した。CTデータに適用した結果、空間分解能とCT値を維持したまま、アーチファクトを大幅に低減することができた。現在、ユーザー利用に本処理系の提供を開始している。

超高真空試料搬送導入装置を用いた リチウムイオン電池正極材料の評価

小林 英一^{1, 2}・朝倉 大輔^{3, 4}・細野 英司^{3, 4}・田中 秀吉²

¹佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

²国立研究開発法人 情報通信研究機構 未来 ICT 研究所

³国立研究開発法人 産業技術総合研究所

⁴産業技術総合研究所・東京大学

先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ

リチウムイオン電池は幅広い分野で利用されており、高性能化を目指し様々な電池材料の開発が行われている。リチウムイオン電池は高電圧デバイスであり、充電状態においては、正極や負極、界面反応被膜は貴および卑な電位であることから、大気中の水分や酸素との反応が懸念されるため、大気非暴露の搬送と測定環境が必要となる。

本研究では可搬型超高真空試料搬送導入装置を用いた搬送によるリチウムイオン電池正極材料の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) を光電子分光法により調べた[1]。その結果、炭素の電子状態観測には大気非暴露環境が必須であることが確認できた。また、フッ素の電子状態観測には大気中の成分との反応による影響だけでなく、X線照射による劣化も考慮して分析する必要があることがわかった。さらに、長時間アルゴンガスで封じて搬送した場合、試料や容器からの脱ガスにより搬送容器内の酸素濃度などが多くなり、試料表面が汚染されてしまう可能性があるので、超高真空下での搬送が重要であることがわかった。

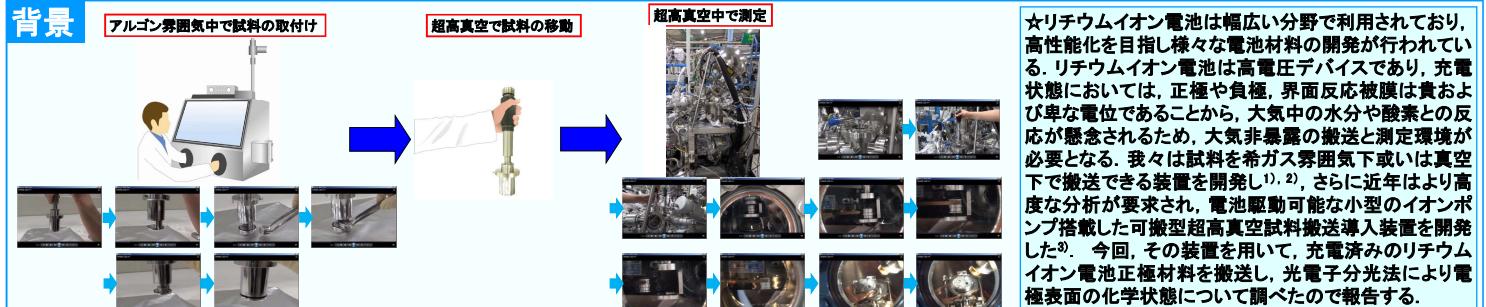
[1] 小林英一, 朝倉大輔, 細野英司, 田中秀吉; Vacuum and Surface Science, 63, 343(2020).

超高真空試料搬送導入装置を用いたリチウムイオン電池正極材料の評価

小林 英一^{1,2}, 朝倉 大輔³, 細野 英司³, 田中 秀吉²

¹九州シンクロtron光研究センター, ²情報通信研究機構, ³産業技術総合研究所

背景



可搬型超高真空試料搬送導入装置の概要

★装置は試料搬送導入装置とバルブとイオンポンプで構成され、1号機の全長は67 cm、2号機は55 cmである。1号機の重さは約7.8 kg、2号機は約5.2 kgである。イオンポンプは市販単3乾電池16本で動作する。1号機の到達圧力は~ 5×10^{-6} Pa、2号機は~ 8×10^{-7} Paである。

★搬送による炭素化合物の吸着⁴⁾
図(a)はアルミニウム薄膜を搬送導入装置内におよそ5.5時間保持した後に測定したC 1s光電子スペクトルであり、図(b)はその試料を室温で大気に2.5時間曝露した際のスペクトルである。図(a)のC-Hピークは準備チャンバー内の残留ガスに由来するものであることがわかっている。図(b)のアルミニウム薄膜を大気に曝した際にスペクトルの低結合エネルギー側に観測されるピークはC-O、高結合エネルギー側に観測されるピークはO=C-OHと考えられる。このように可搬型超高真空試料搬送導入装置による搬送では表面への炭素酸化物の吸着による汚染は大きく抑制されることがわかっている。

★アルミニウム薄膜の酸素による汚染は1層程度まで抑制できることがわかっている。⁵⁾

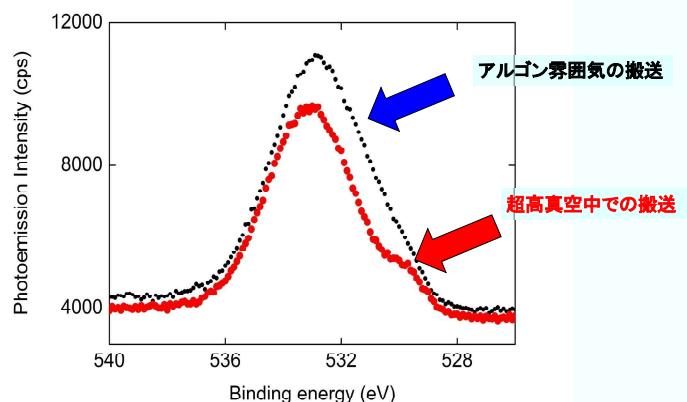
光電子分光法を用いたリチウムイオン電池電極表面の評価⁶⁾

イオンポンプ搭載試料搬送導入装置で搬送した
5 V充電した電池材料LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)の分析

★スペクトルは主に四つのピークから成っており、結合エネルギー約284.4 eVのピークはC-C、約285.7 eVのピークはC-O、約288.0 eVのピークはC=O、約291.6 eVのピークはC-F₂

C-F₂は接着剤のPTFEからのシグナル、C-CはPTFE、導電助剤や电解液からのシグナル、C-OやC=Oは电解液やSEIからのシグナルと考えられる。

★電極表面の炭素種として様々な構成物質があるが、接着剤のPTFEのシグナルは他の物質からのシグナルと区別して情報を得ることができる。



O 1s 光電子スペクトル

★大気に曝すことで、結合エネルギー約291.6 eVのピーク強度が減少し、新たな約290.9 eVのピークが現れた。このピークは電極表面のLiOHと大気中のCO₂が反応してLiCO₃が生成され、CO₃由来のピークが現れた可能性がある。或いは大気曝露により接着剤のPTFEからフッ素が脱離したためCF由来のピークが現れた可能性がある。F 1s光電子スペクトル(左図)のピーク強度は大気に曝すことによって減少していることから、フッ素の脱離が確認できる。ピークの結合エネルギーは約688.8 eVから約688.2 eVにシフトしており、フッ素の化学結合状態の変化或いはフッ素が脱離したことによる表面電荷の変化の可能性がある。

★上図のO 1s光電子スペクトルの測定結果から、従来のアルゴン雰囲気での搬送では、電極表面の酸化が進行していることがわかる。このことからも、電極はできるだけ早く超高真空環境で保持することが重要であることがわかる。

参考文献

- [1] E. Kobayashi et al., Japanese Patent No. 5234994. [2] E. Kobayashi et al., J. Surf. Anal., 19 (2012) 2. [3] E. Kobayashi et al., J. Vac. Soc. Jpn., 59(2016) 192. [4] E. Kobayashi et al., J. Vac. Soc. Jpn., 60 (2017) 139. [5] E. Kobayashi et al. Vacuum and Surface Science, 62(2019) 551. [6] E. Kobayashi et al. Vacuum and Surface Science, 63(2020) 343.

国内施設横断硬 X 線 XAFS ラウンドロビン実験への取組み

瀬戸山寛之¹、岡島敏浩^{1,2}、妹尾与志木¹

¹九州シンクロトロン光研究センター

²あいちシンクロトロン光センター

X 線吸収端微細構造（XAFS）測定は、元素選択性をもった局所的な構造研究に用いられる手法である。得られたスペクトルの解析から、着目原子の周辺構造（隣接原子間距離や配位数など）や、電子状態などについて情報を得ることができる。測定対象は、試料形態（固体・液体）や、結晶・非晶質に関わらず、XAFS 測定は幅広い分野の試料に対して適用することができる。XAFS 測定が可能なビームライン（BL）は国内に多数存在する一方で、施設や機器構成等が異なる BL で測定した際に「データの互換性」をどのように担保するか、が問題になっている。そのような背景を踏まえ、当センターでは、国の委託事業である光ビームプラットフォーム事業の一環として、国内の放射光施設と連携したラウンドロビン実験に参画し、測定データの標準化に関し取り組んできた。

本報告では、硬 X 線 XAFS ラウンドロビン実験への当センターの取り組みと、各 BL で取得した XAFS スペクトルの比較検討を行った結果について報告する。BL のエネルギー分解能、S/N 比などの違いについて検討を進めることで、施設や BL の特徴などの知見を施設間で共有することが可能になる。これらの知見はセンターの XAFS 測定技術の向上やユーザー利用の高度化に繋がると考えられる。



国内施設横断硬X線XAFSラウンドロビン実験への取組み

瀬戸山寛之¹、岡島敏浩^{1,2}、妹尾与志木¹

¹ 九州シンクロトロン光研究センター

² あいちシンクロトロン光センター

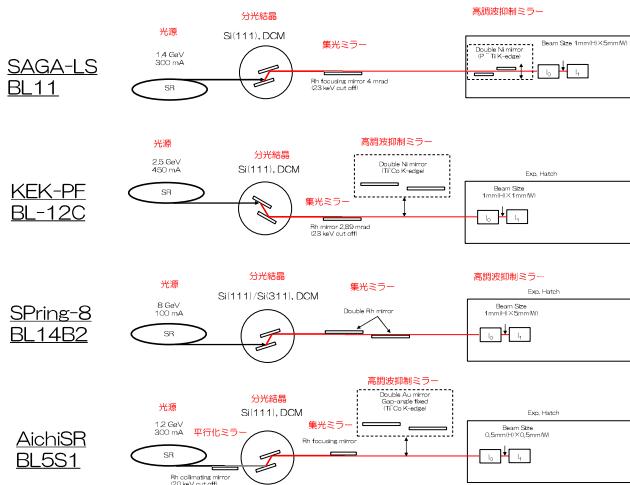


概要

X線吸収端微細構造(XAFS)測定は、元素選択性をもった局所的な構造研究に用いられる手法である。得られたスペクトルの解析から、着目原子の周辺構造(隣接原子間距離や配位数など)や、電子状態などについて情報を得ることができる。測定対象は、試料形態(固体・液体)や、結晶・非晶質に関わらず、XAFS測定は幅広い分野の試料に対して適用することができる。XAFS測定が可能なビームライン(BL)は国内に多数存在する一方で、施設や機器構成等が異なるBLで測定した際に「データの互換性」をどのように担保するか、が問題になっている。そのような背景を踏まえ、当センターでは、国の委託事業である光ビームプラットフォーム事業の一環として、国内の放射光施設と連携したラウンドロビン実験に参画し、測定データの標準化に取り組んできた。

本報告では、硬X線XAFSラウンドロビン実験への当センターの取り組みと、各BLで取得したXAFSスペクトルの比較検討を行った結果について報告する。BLのエネルギー分解能、S/N比などの違いについて検討を進めることで、施設やBLの特徴などの知見を施設間で共有することが可能になる。これらの知見はセンターのXAFS測定技術の向上やユーザー利用の高度化に繋がるものと考えている。

RRに参画した代表的ビームラインの構成



硬X線XAFS-RR実験の進め方

段階	実験の目的	測定試料
Phase 1 施設間の共通性	共通標準試料を用いた測定 ✓ 施設の現状把握 共通箇所/施設特性の把握 ✓ 測定スペクトルの再現性評価 ✓ スタッフの技術交流	金属箔・酸化物 Ti, TiO ₂ , Cu, CuO, Pt, PbO, Zr, ZrO ₂ など
Phase 2 施設間の差異の認識	微量サンプルの測定 ✓ 仕様(性能)上は、各BL・施設の測定可能範囲内であるが、差異が生やすい系を用いて、その差(倍数)を明確にする	低濃度試料 CuO 1~1000 ppm Cu ₂ O 1~1000 ppm
Phase 3 実材料のデータ標準化	実試料の測定 ✓ 一般公開可能な、実試料の測定	触媒学会 参照触媒
(Phase 4) その他のHX-XAFS専用BLや、HX-XAFS測定が可能な共用(BL)	SPring-8およびKEK-IMSS-PF、SAGA-LS、AichiSRで、HX-XAFSの測定が可能なBLでのRR実験の実施	

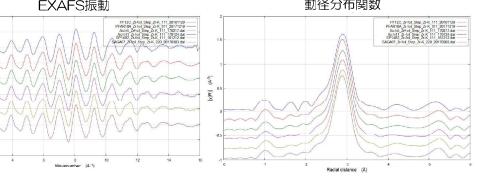
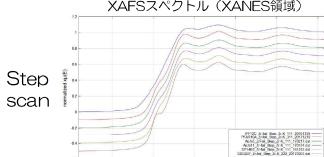
測定データ集作成への協力、および簡易解析結果例

取得XAFSスペクトルおよび簡易解析結果例 (Zr K端測定: Zr 箔)

Sample: Zr foil (20 μm) ニラコ社製

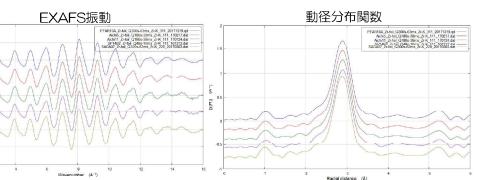
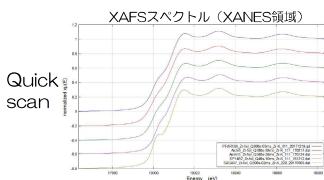
透過法

I0: イオンチャンバー: 140mm(S型), 1000V, Ar 50%/N₂ 50%
I1: イオンチャンバー: 280mm(L型), 1000V, Ar 75%/Kr 25%



・ステップスキャンでの各施設・BLのスペクトルを比較したグラフ。

・スペクトルの並びは下から順に、
SAGA-LS BL07, SPring-8 BL14B2, あいちSR BL11S2, あいちSR BL5S1, PF-AR NW10A, PF BL12C



・クイックスキャンでの各施設・BLのスペクトルを比較したグラフ。

・スペクトルの並びは下から順に、
SAGA-LS BL07, SPring-8 BL14B2, あいちSR BL11S2, あいちSR BL5S1, PF-AR NW10A

簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィッティング)

Facility - BL	Mode	S_0^2	R-factor
PF BL-12C	Step	0.887	0.0212
-	-	-	-
PF-AR NW10A	Step	0.932	0.0108
Quick (53ms)	0.927	0.0108	
SPring-8 BL14B2	Step	0.930	0.0123
Quick	0.921	0.0121	
AichiSR BL5S1	Step	0.911	0.0114
Quick (38ms)	0.908	0.0120	
AichiSR BL11S2	Step	0.917	0.0108
Quick (11ms)	0.909	0.0115	
SAGA-LS BL07	Step	0.988	0.0093
Quick (62ms)	0.988	0.0087	

fitting: R空間, R: 1.5~3.5, k: 3~14.5

モデル構造: J. Appl. Phys., 1956, 27, 1040 (NIMS Atom Work cif: 4295521200-I-2)

ZrのXAFSのうち、XANES領域に光源や分光結晶の違いによるエネルギー分解能の差が見て取れるが、おむね一致したスペクトルとなっている。この常温における安定相は六方最密充填構造(HCP)であり、Zrの配位数は12である。上表の S_0^2 はこれに基づいて、P6/mmc構造をモデルに解析した結果である。値のはらつきは小さく、施設・ビームライン間で異なる測定モード(Step or Quick)で同等な測定結果が得られることを示している。

光ビームプラットフォーム XAFS & HAXPESスペクトルデータ集

PHOTON BEAM PLATFORM

収録データ
SP-IC-001 BL11S2 XAFS標準試料データベース
SP-IC-002 BL14B2 XAFS標準試料データベース
XAFSラウンドロビン測定データ
HAXPESラウンドロビン測定データ
XAFS & HAXPESスペクトルデータ集
PHOTON BEAM PLATFORM

取得したデータの中から代表的なXAFSスペクトルを選択して簡易解析を実施した。左図は、担当した簡易解析結果の一部である。取得データと共に、これら解析結果を収録したスペクトルデータ集(DVDで頒布中)の作成に協力した。

まとめ

- ◆硬X線ラウンドロビン実験に取り組むことにより、以下の知見・経験を得ることが出来た。
 - ・各施設・BLでの「標準試料」のXAFSスペクトル取得。
 - ・各施設・BLのビームラインスタッフ間での情報共有
 - ・各施設・BL機器等の共通点・相違点等の技術共有
 - ・新規・既存ユーザーへの、BL選定に資する情報を提供/公開した。

謝辞

- ◆本研究は、以下の事業にて実施いたしました。
 - 「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
光ビームプラットフォーム」

X線トポグラフィー専用プログラムの更新

石地耕太朗¹, 石田成²

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²㈱スプリングエイトサービス

BL09 では軸駆動用の LabVIEW プログラムを使って X 線トポグラフィーの操作が可能である。このプログラムでゴニオメーターやスリット関連の全軸を自由に動かすことができるが、X 線トポグラフィー専用に特化したものではない。今回、X 線トポグラフィー専用として大幅にプログラム更新したので紹介する。

図 1 に軸駆動用プログラム(旧プログラム)と更新した反射 X 線トポグラフィー専用プログラム(新プログラム)を示す。旧プログラムでは、動かしたい軸を選択し、希望値を入力して実行する。自由度は高いが、実験の操作手順は示されておらず、利用者は回折光の動きを考えながら操作しなければならない。一方、新プログラムでは、駆動軸と駆動域に制限はあるが、操作はチュートリアル形式で誘導され、簡便化されている。とくに、重要因素である観察可能深さ $t_{\text{obs}}[1]$ がグラフ表示されることがユニークな点で、希望の t_{obs} を選ぶと、自動的にエネルギー E 、回折角度 2θ 、入射角度 ω が設定される。Z 軸 or エネルギー軸駆動、連続走査 or ステップ走査を選択でき、4通りの撮影方法が可能である。透過 X 線トポグラフィー専用プログラムも作成しており、 t_{obs} の代わりに透過率がプロットされる。

[1] K. Ishiji, S. Kawado, Y. Hirai, and S. Nagamachi, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 106601 (2017).

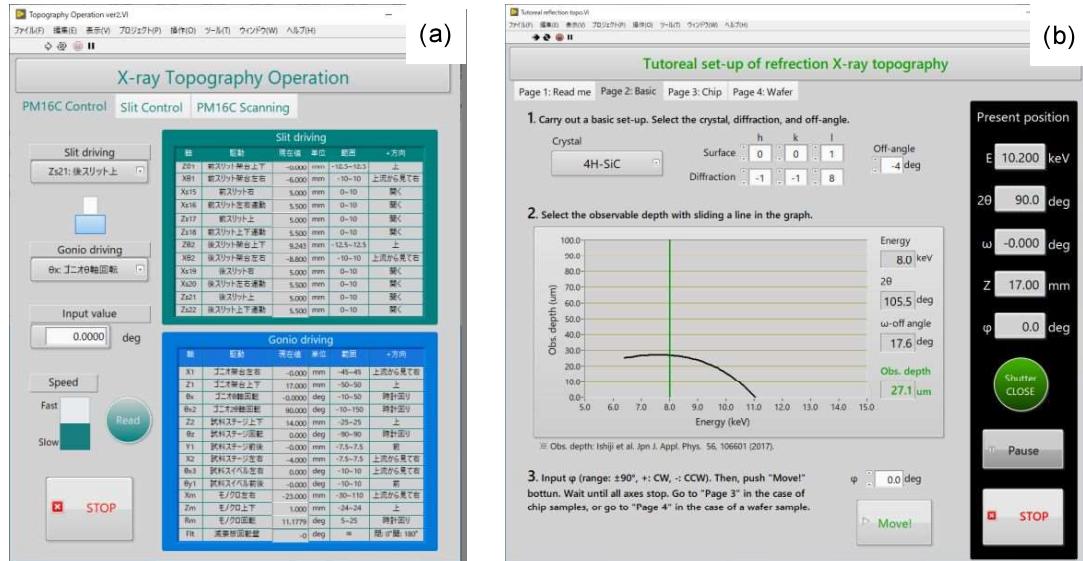


図 1 X 線トポグラフィー調整用の LabVIEW プログラム(a)旧プログラム, (b)新プログラ



X線トポグラフィー専用プログラムの更新

石地耕太郎¹, 石田成²¹九州シンクロトロン光研究センター²株式会社スプリングエイトサービス

はじめに

BL09では軸駆動用プログラムを使ってX線トポグラフィーの調整ができるが、実験の操作手順が示されているわけではない。そこで、X線トポグラフィー操作に特化した専用プログラムとして大幅に更新したので紹介する。

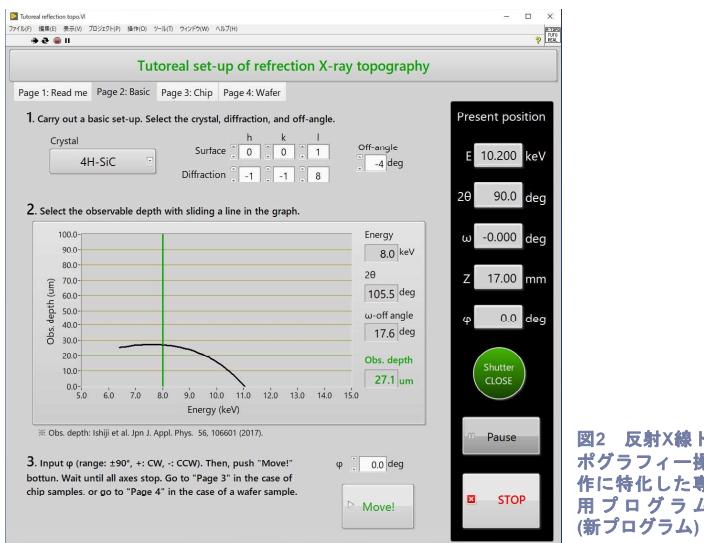
旧プログラム



- 回折計、スリット、モノクロ関係の全ての軸の操作が可能。
- 動かしたい軸を選択し、値を入力して実行。全ての軸の強度スキャンも可能。自由度は高い。
- X線トポグラフィー操作に特化したものではない。回折光の動きを考えながら調整。中級者向け。

図1 X線トポグラフィーで用いる軸駆動用プログラム(旧プログラム)

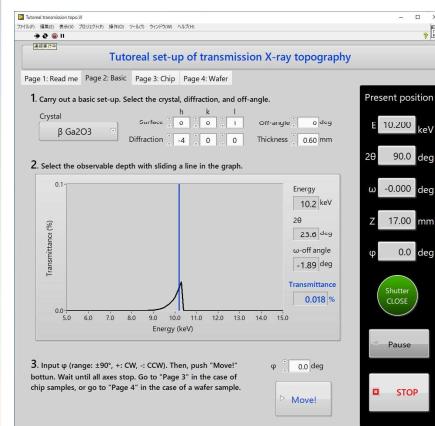
新プログラム



- 実験に必要な駆動軸のみ調整可。駆動域に制限あり。
- 4H-SiC, Si, GaAs, GaN, Ga_2O_3 , Diamond結晶がラインナップ。
- 初級者に分かりやすいようチュートリアル形式でX線トポグラフィー操作を誘導。
- 結晶材料、表面指數、観察したい回折、オフ角を選択・入力すれば、観察可能深さ t_{obs} のグラフが表示[1]。

$$t_{\text{obs}} = 0.75 \times \frac{\ln 10 \cdot \sin \omega}{\mu} \times \frac{1}{1 + \sin \omega / \cos(90^\circ - 2\theta + \omega)}$$

- グラフ上で希望の t_{obs} を選択し、実行(Move)すれば、エネルギーE、回折角 2θ 、入射角 ω 、面内回転 ϕ が自動的に動く。



- 透過X線トポグラフィー専用プログラムも更新。
- 透過率がグラフにプロット。透過率を見て、最適な条件を選択。
- 透過率を選択すれば、E, 2θ , ω , ϕ が自動的に動く。

図3 透過X線トポグラフィー専用プログラム(新プログラム)

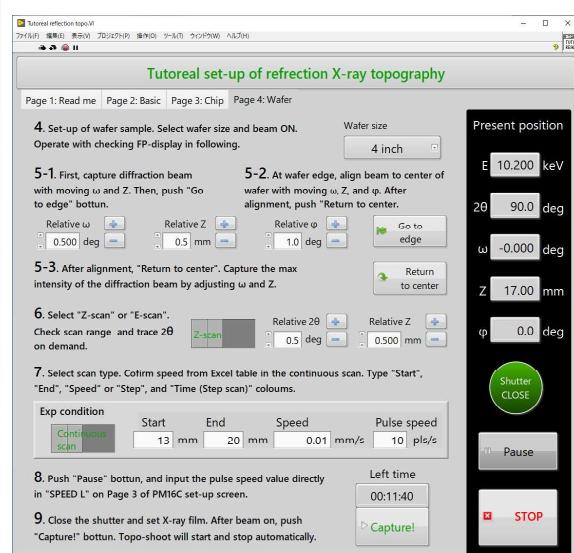


図4 新プログラムの微調整、および撮影条件設定画面

- チップ、ウェハーの形状に合わせて、条件設定ができる。
- フラットパネル画面の回折光を見ながら 2θ , ω , Z , ϕ を微調整し、撮影条件を決定。
- Zスキャン or Eスキャン、連続スキャン or ステップスキャンを選択可。

まとめ

- X線トポグラフィー操作に特化した専用プログラムを作成。
- 駆動軸・駆動域に制限はあるが、チュートリアル形式で初級者にも分かりやすいように操作を誘導。
- 結晶材料、表面指數、希望の回折などを入力すれば観察可能深さ t_{obs} がグラフ表示される。希望の t_{obs} を選び、条件を決定できる(新プログラムのユニークな特徴)。
- 透過X線トポグラフィーでは、 t_{obs} の代わりに透過率がグラフ表示。
- Zスキャン or Eスキャン、連続スキャン or ステップスキャンの4種類の撮影方法を選択可。

[1] K. Ishiji, S. Kawado, Y. Hirai, and S. Nagamachi, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 106601 (2017).

イメージングプレートを用いた粉末 X 線回折システムの現状

馬込栄輔

九州シンクロトロン光研究センター

デバイシェラー法による粉末 X 線回折実験は、高精度の結晶構造解析が行える手法として多くの放射光施設において活発に行われている。この実験には、回折強度を広いダイナミックレンジで広範囲かつ高角度分解能で計測することができる、2 次元 X 線検出器が必要不可欠である。これらの条件を満たす検出器として、2 次元半導体検出器やイメージングプレート(略称 IP)などがある。これらの検出器にはそれぞれで長所と短所があるが、IP の長所は、広い角度範囲の同時測定と高い角度分解能の測定を両立できることである。当センターでは、この IP の長所を活用した粉末 X 線回折実験を行うため、新規に IP と IP 読取り装置(Baker Hughes 社製, CRxVision)を導入し、粉末 X 線回折システムを構築した。IP の受光面サイズは 200 mm × 400 mm であり、 $2\theta = 5 \sim 75$ deg. の広い角度範囲を同時に測定できる。また、角度分解能($\Delta 2\theta$)については 0.007 deg. または 0.014 deg. で測定可能であり、極めて高い角度分解能をもつ。発表では、構築した粉末 X 線回折システムの性能評価として行った粉末 X 線回折実験、結晶構造解析の詳細について報告する。

イメージングプレートを用いた粉末X線回折システムの現状



馬込栄輔

九州シンクロトロン光研究センター

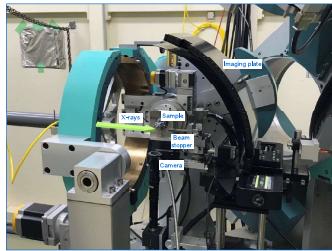
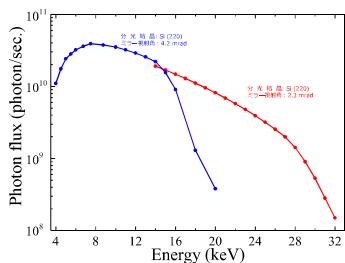
緒言

デバイシエラー法による粉末X線回折実験は、高精度の結晶構造解析が行える手法として多くの放射光施設において活発に行われている。九州シンクロトロン光研究センターでは、回折強度を広いダイナミックレンジ、広角度範囲かつ高角度分解能で計測することができるイメージングプレートを用いた粉末X線回折実験設備をBL07, BL15で構築した。

ビームラインの概要

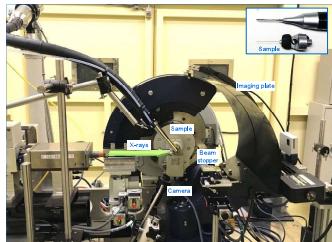
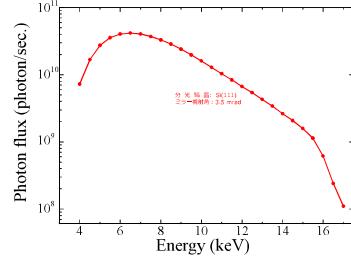
● BL07

超電導wiggleを光源とするビームライン。 $E = 12 \sim 30$ keVのX線を利用できる。



● BL15

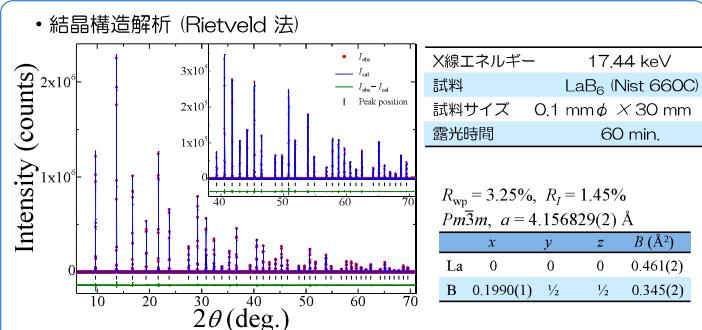
偏向電磁石を光源とするビームライン。 $E = 5 \sim 16$ keVのX線を利用できる。



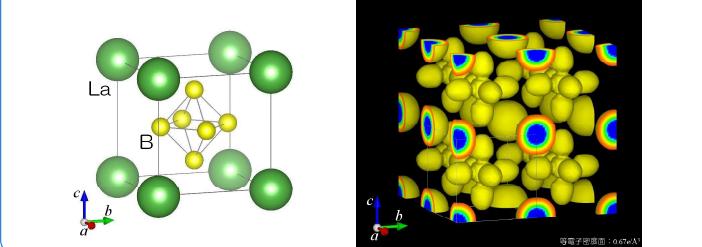
直径0.1 ~ 0.2 mmのグラスキャビリティに封入された粉末結晶に放射光を照射し、回折強度をIPで測定する。

性能評価

● 性能評価



● 電子密度分布解析 (Maximum Entropy Method)

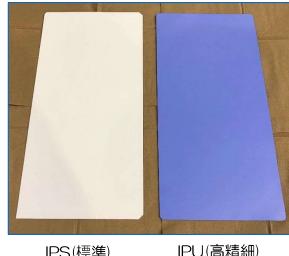


高精度の結晶構造解析が可能になった。

IP および IP読取装置の概要

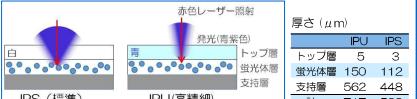
● イメージングプレート(IP)

・IPの種類

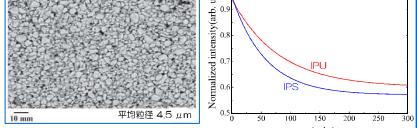


A.S.S. Silva et al.: X-Ray Spectrom., 48, 375-381 (2019).

・IPの構造



・蛍光体層のSEM像



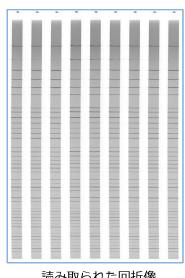
・フェーディング効果

● イメージングプレート(IP)読取装置



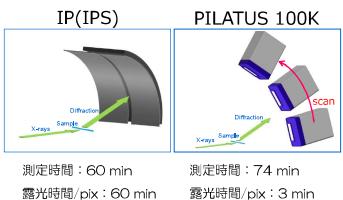
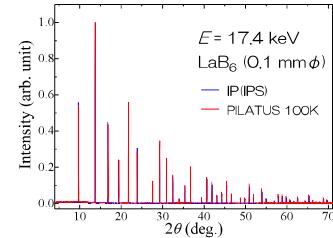
・機能データ

分解能	標準	高
(μm)	70	35
空間分解能	標準	80
(μm)	高	40
スキャン時間(min)	標準	2
(min)	高	4
スキャンサイズ(cm)	35×40	
ピット深度(bit)	16	
イレーザ	インライン	



● 検出器比較

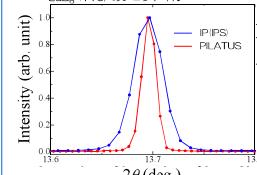
IP(IPS)	PILATUS 100K
測定範囲2θ (deg.)	0~72
角度分解能 (deg.)	0.007
カメラ長 (mm)	284.68
検出域サイズ(mm ²)	400×200
ピクセルサイズ(μm ²)	35×35
	0~150
	0.012
	820
	83×33
	172×172



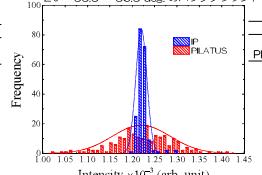
測定時間: 60 min 露光時間/pix: 60 min

測定時間: 74 min 露光時間/pix: 3 min

・半値幅



・BG強度のバラツキ



実験目的によって検出器の使い分けが必要

光源加速器の 2019 年度の状況

江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫
SAGA-LS 加速器グループ

SAGA-LS 加速器は、シンクロトロン光を発生する周長 75.6m の電子蓄積リングとこれにビームを入射するリニアックから構成されている。低エネルギー入射方式を採用しており、リニアックで電子を 0.257GeV に加速後蓄積リングに入射し、蓄積リング内で軌道を保ったまま 1.4GeV に加速する。シンクロトロン光光源としては偏向磁石と挿入光源が運用されている。挿入光源の内訳は、APPLEII アンジュレータ LS3U (佐賀県)、プラナー・アンジュレータ LS4U(佐賀大)、ハイブリッド型 3 極超伝導ウェグラー LS2W(佐賀県)、LS5W(住友電工)である。蓄積リングは蓄積開始電流 300mA でビーム寿命 × 電流値 ($i\tau$ 積) は 1500mAh 程度である。週の基本運転パターンは、月曜マシンスタディ、火～金ユーザー運転 (火 2 回入射、水～金 1 回入射)。1 日の運転時間は、2 回入射日 9.5 時間、1 回入射日 11 時間である。本年度のユーザー運転時間は 1643 時間であった。

本年度、加速器が要因となったユーザー運転アボートは総計 71.3 時間で、年間アボート率 (アボート時間/ユーザー運転実施時間) は 4.3% であった。前年度 (6.0%) に比べ若干減少した。アボート率は 2009 年度に極小値 (0.2%) となって以降増大し、ここ数年は変動しつつ数%程度の状況が続いている。本年度のアボートの内わけは蓄積リング 4 極電磁石 QD1 電源故障 33 時間、リニアッククライストロン電源 KLY2 故障 11 時間、蓄積リング偏向電磁石 BM5 漏水 11.4 時間、台風による停電 11 時間、蓄積リング高周波系空洞反射 4.5 時間であった。ここ数年の傾向として電磁石電源等電気設備の経年劣化、老朽化によるトラブルが主なアボート要因となっている。一方で長らく発生していなかった電磁石の冷却水の漏水が本年度発生した。またアボートの積算時間としては比較的少ないものの、空洞反射の頻度が増加した。空洞反射については空洞本体かこれに近い領域での放電が要因と推定されており、ここ数年空洞反射が頻発した際には空洞電圧を段階的にわずかずつ下げることで抑制してきた。現在、空洞反射によるユーザー運転の中止は比較的短時間で復旧できているものの、空洞電圧を下げるることは電子の安定周回条件の限界に近づくことを意味しており、潜在的には大きな課題となりつつある。以上のような状況から、加速器の重要な設備の経年劣化が様々な形で進行していると考えている。開所から 14 年が経過し、重要な設備の老朽化対策、更新が重要な課題となっている。

光源加速器の2019年度の状況



江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫・SAGA-LS加速器グループ

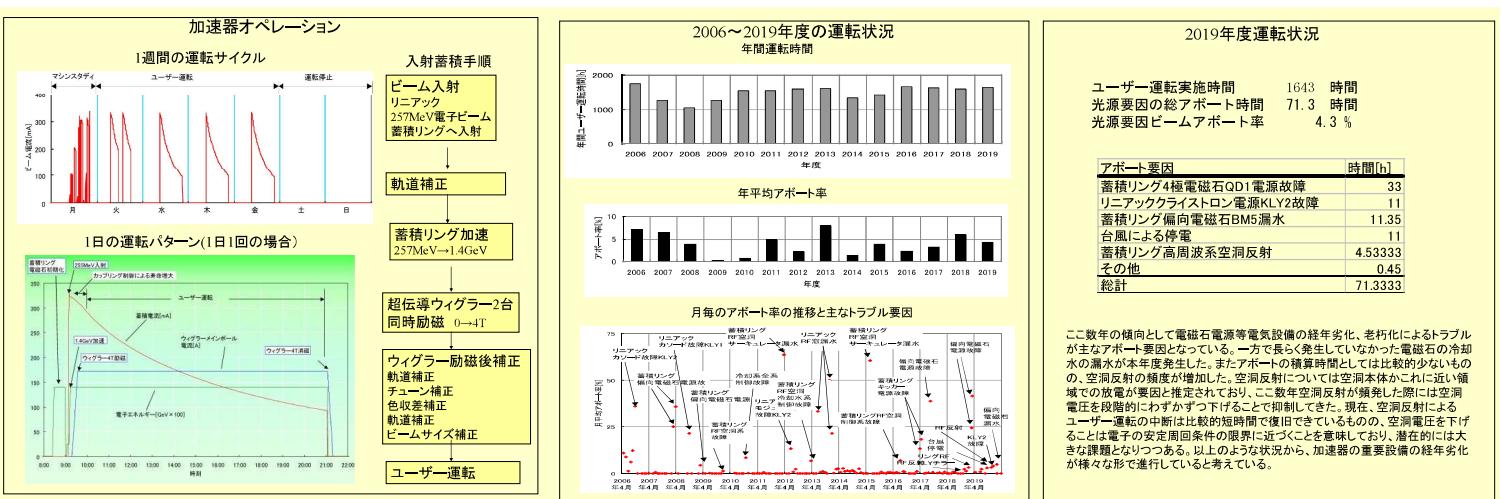
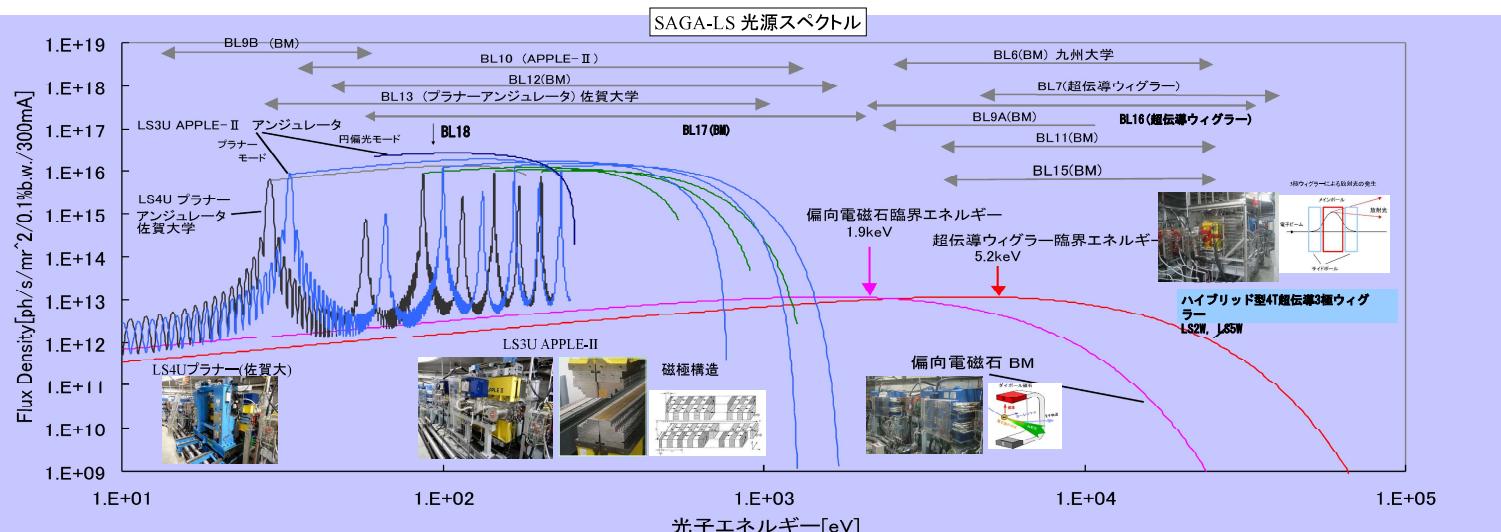
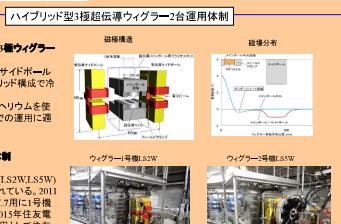
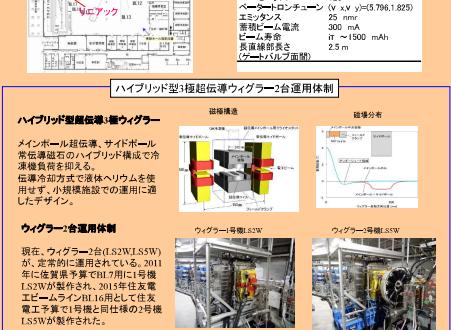
加速器の概要と現状

SAGA-LS加速器は、シンクロトロン光を発生する周長75.6mの電子蓄積リングとこれにビームを入射するリニアックから構成されている。低エネルギー入射方式を採用しており、リニアックで電子を0.257GeVに加速後蓄積リングに入射し、蓄積リング内で軌道を保ったまま1.4GeVに加速する。シンクロトロン光源としては偏向磁石と挿入光源が運用されている。挿入光源の内訳は、APPLE-IIアンジュレータLS3U(佐賀県)、プラナー・アンジュレータLS1(佐賀県)、ハイブリッド型3極超伝導ウィグラーLS2W(佐賀県)、LS5W(住友電工)である。蓄積リングは蓄積開始電流300mAでビーム寿命×電流値(τt)は1500mAh程度である。週の基本運転パターンは、月曜マシンスタディ、火～金ユーザー運転(火2回入射、水～金1回入射)。1日の運転時間は、2回入射日9.5時間、1回入射日11時間である。本年度のユーザー運転時間は1643時間であった。

本年度、加速器が要因となったユーザー運転アボートは総計71.3時間で、年間アボート率(アボート時間/ユーザー運転実施時間)は4.3%であった。前年度(6.0%)に比べ若干減少した。アボート率は2009年度に極小値(0.2%)となって以降増大し、ここ数年は変動しつつ数%程度の状況が続いている。開所から14年が経過し、重要設備の老朽化対策、更新が重要な課題となっている。

光源加速器

加速器はシンクロトロン光を発生する蓄積リングとこれに電子ビームを入射するためのリニアックから成る。電子ビームはリニアックで目標エネルギーの約50(0.257GeV)まで加速され、蓄積リングに入射され、蓄積リングさらに目標エネルギー(1.4GeV)まで加速される。



SAGA-LS 電子蓄積リングにおけるランプアップ速度の向上

岩崎 能尊

九州シンクロトロン光研究センター

SAGA-LS 電子蓄積リングにはリニアックにより 255 MeVまで加速された電子が入射される。所定のビームカレントまで蓄積したのち、蓄積リング内にて 1.4 GeVまでランプアップ（エネルギー加速）を行う。ランプアップに要する時間は従来約 4 分であった。規定のユーザー運転開始時刻までの時間的なマージンを可能な限り担保するため、ランプアップ速度の向上を行った。ランプアップ時においては加速開始直後に 10 mA～20 mA 程度のビームロスが発生し、コミッショニング期に決定したランプアップパターン（電磁石の励磁パターン）の変更は困難であった。ビームロスはチューンシフト、ビーム軌道の大きな変動、各種ビーム不安定性等により発生する。そこで、ランプアップ途中のチューンシフトを測定し、ランプアップ中においてチューンシフトが発生しない 4 極電磁石の励磁を行った。また、ビーム軌道の補正を行うステアリング電磁石の励磁パターンの見直しを行い、ランプアップ時のビーム軌道の変動を抑えた。しかし、ランプアップ直後に発生するビームロスは削減されなかった。SAGA-LS 電子蓄積リングにおいては、入射エネルギー近傍におけるビーム寿命はチューンだけでなくクロマティシティーにも敏感である。そこで、ランプアップ中においてクロマティシティーが保存されるように 6 極電磁石電源の励磁パターンを修正したところ、ランプアップ直後のビームロスは抑制された。6 極電磁石の励磁パターンをランプアップ速度に応じ修正することでランプアップ時間の短縮にも成功した。2019 年度におけるマシンスタディーにより、ランプアップ開始直後のビームロスはほぼ解消され、ランプアップに要する時間は 4 分から 3 分に短縮された。

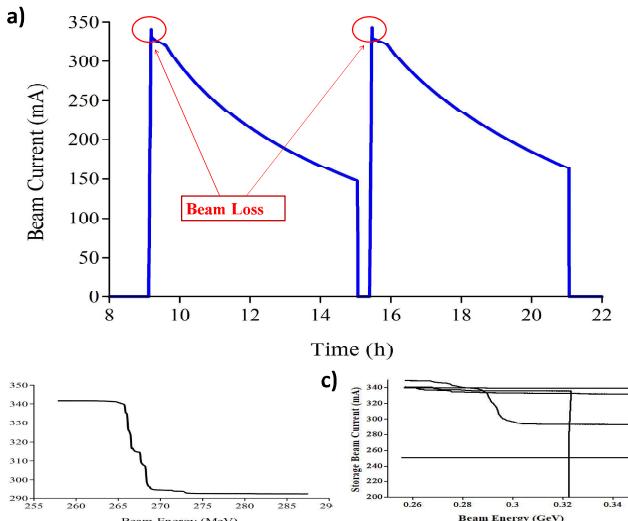
SAGA-LS電子蓄積リングにおけるランプアップ速度の向上

岩崎 能尊, 高林 雄一, 金安 達夫, 江田 茂

九州シンクロトロン光研究センター

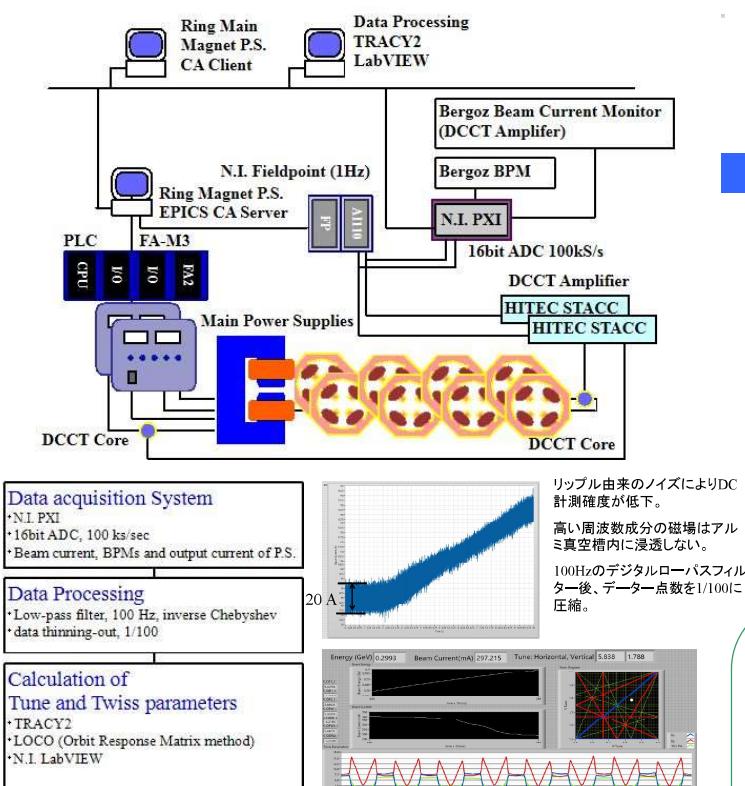
SAGA Light Source (SAGA-LS)電子蓄積リングにはリニアックよりエネルギー255MeVまで加速された電子が入射される。約300mA蓄積後、リング内で1.4 GeVまでエネルギーランプアップする。ランプアップに要する時間は従来約4分であった。規定のユーザー運転開始時刻までの時間的なマージンを可能な限り担保するため、ランプアップ速度の向上を行った。しかし、ランプアップ速度を速めた場合、ランプアップ直後に発生するビームロス量が大きくなるためユーザー運転に支障があった。大電流のビーム蓄積時においては、ビーム寿命はペータートロンチューンだけでなく、クロマティシティーに敏感であることがマシンスタディーを通じ明らかになった。ランプアップ時において4極電磁石だけでなく、6極電磁石の励磁パターンを調整することによりビームロスはほぼ解消された。その結果、ランプアップに要する時間は4分から3分に短縮された。

ランプアップ時のビームロス



ランプアップ時のビームロスの様子。a)ユーザー運転時におけるビームロス。340mA程度蓄積するものの、ランプアップ直後のビームロスにより10mA~20mA程度のビームロスを生じる。b)ビームロスは260MeVから300MeV以下のエネルギーで発生する(入射エネルギー=257MeV)。c)蓄積ビーム電流とビームロスの関係。蓄積ビーム電流が250mA程度以下だとほとんどビームロスは発生しない。まれに全ロスを生じる。

モニターシステムの開発

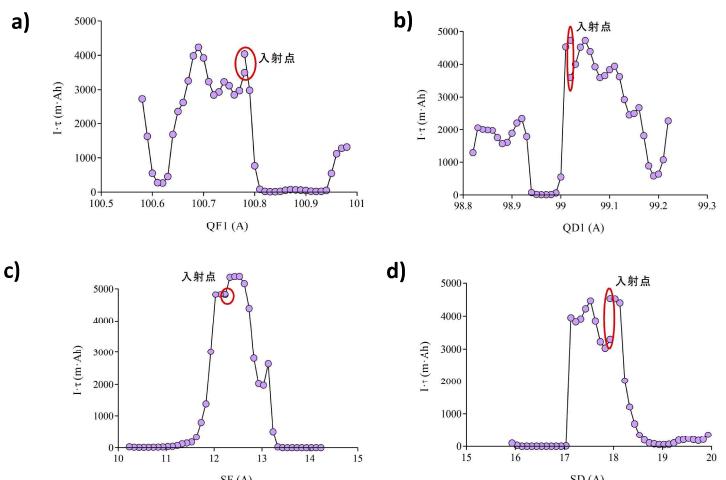


ランプアップ直後の電源の速い応答を観測するために、従来の1Hzのモニターに加え、100ks/secのモニター系を構築した。読み取りにはNational Instruments社PXIシステムを用いた。PXIシステムには電磁石電源だけでなく、Beam Position Monitor, Beam Current Monitoringシステムからの情報も同時に取り込んだ。

電磁石電源のモニター直には電源リップル由來のノイズによるDC計測精度が低下した。そのため、計測値にデジタルローバスフィルタを施しDC値を算出した。

電源電源モニター値からK値の算出にはR-Matrixの解析による手法を用いた。K値からチューンなどのツイストラバーメーターをTracy2により計算。ランプアップ直後にチューン変動をもたらす4極電磁石電源の変動はあるものの、ビームロスとの関連は見られなかった。また、ビームロス時に大きなペータービーティングは発生していないことがわかった。一連の解析は自動化した。

入射エネルギーにおける安定領域



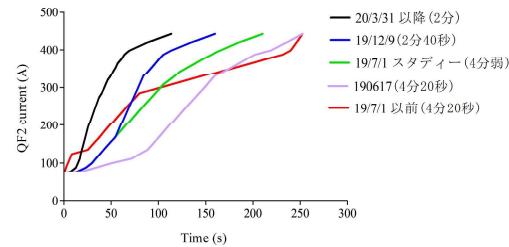
ビームロスの要因を調査するために、入射エネルギーにおけるビーム安定領域を調査した。

- a)QF1電源に対するビーム寿命 ($I \cdot t$)。b)QD1電源に対するビーム寿命。QF1, QD1はそれぞれ主に水平方向チューン、垂直方向チューンの変動に対応する。
- c)SF電源に対するビーム寿命。SF, SDはそれぞれ主に水平方向、垂直方向クロマティシティーの変化に大きな寄与がある。

- 4極は $I \cdot t$ が急落する縁に入射点がある。安定領域 $D/I \sim 2 \times 10^{-3}$
- 6極の安定領域は4極に比較して広いものの、入射エネルギー付近で $\pm 0.5\text{A}$ 程度の精度で制御しないとビームロスの要因となる。安定領域 $D/I \sim 8 \times 10^{-2}$
- ランプアップの際にアルミ製の偏向電磁石用真空槽に発生する渦電流の効果は無視できない。

非常にゆっくりとしたランプアップにおいては、4極および6極をリニアに増加させるとビームロスが発生しないことが確かめられた。ダイナミックな影響が無視できる状況においては、チューン、クロマティシティーが固定されていれば、ランプアップ直後のビームロスは発生しない。

ランプアップ速度の変更



- ランプアップ直後のスピード増加 6極調整
- ランプアップ途中の速度向上
- 更にランプアップ直後のスピード増加 6極および4極調整
- ランプアップの所要時間を4分から3分に短縮。
- 2分以下のランプアップはまだ安定しない。

まとめと課題

- ランプアップ直後の不連続なビームロスを低減するために、PXIを用いた新しいモニターシステムの開発を行った。
- ダイナミックな影響が無視できる状況においては、チューンおよびクロマティシティーが保存されていればランプアップ中に不連続なビームロスは発生しない。
- 4極電磁石電源に加えて、6極電磁石電源のランプアップパターンを調整することにより、ビームロスは低減された。
- 側面電磁石真空槽に誘起される渦電流による6極成分がビームロスの原因になっている可能性がある。
- 従来4分だったランプアップ時間を3分に短縮した。

課題と今後

- 2分弱のパターンにおいては、数10mA以上のビームロスを発生することがあり、実用には至っていない。
- 原因を特定すべく、ビームプロファイルとビームロスの関係を調査するためのモニターシステム開発を行っている。

湾曲結晶チャネリングによる電子ビーム偏向

高林 雄一

九州シンクロトロン光研究センター

湾曲結晶チャネリングによるビーム偏向法は、1976年に理論的に予言されて以来[1]、偏向角度に相当する磁場が超伝導電磁石の発生する磁場よりも強いことや、電磁石では実現が難しいビームスプリッターへの応用可能性などが注目され、主に CERN, Tevatron, RHICなどの高エネルギー加速器施設において、陽子などのイオンビームを用いて研究が進められてきた。一方、2014年頃から、ドイツの MAMIで 855 MeV[2]、アメリカの SLACで 3.35–20.35 GeV[3]の電子ビームを用いた研究も行われるようになってきた。より低エネルギー領域では研究が進んでこなかったが、多重散乱の効果や量子論的効果が顕著になることが予想され、今後の研究の方向性として興味深いと考えられる。そこで、本研究では、SAGA-LS リニアックからの 255 MeV 電子ビームを用いて研究を開始した。

すでに、曲率半径 10 mm で湾曲させた厚さ 40 μm の湾曲 Si 結晶を用いて、入射電子の約 10%を 1.4 mrad 偏向させることに成功している[4]。ただし、実験の結果、多重散乱によるビームの角度ひろがりに比べ、チャネリングによるビームの偏向角度が小さく、偏向された成分と偏向されなかつた成分の角度分布が重なり、明確に分離することができなかつた。両成分を分離させるためには、より薄く、より曲率半径の小さい結晶を用いる必要がある。そこで、まず、ホルダーの湾曲面に沿って Si 結晶（厚さ 15 μm ）を取り付ける曲率半径固定タイプの湾曲結晶の開発を進め、曲率半径を 3 mm まで小さくすることに成功した。曲率半径 3 mm は世界最小級である。次に、同じく厚さ 15 μm の Si 結晶を用い、連続的に曲率半径を変えられる曲率半径可変タイプの湾曲結晶の開発にも成功した（図 1 参照）。曲率半径固定タイプと比べ、曲率半径を任意の値に設定できるのがメリットである。今後、これらの湾曲結晶を用いて実験を継続する予定である。

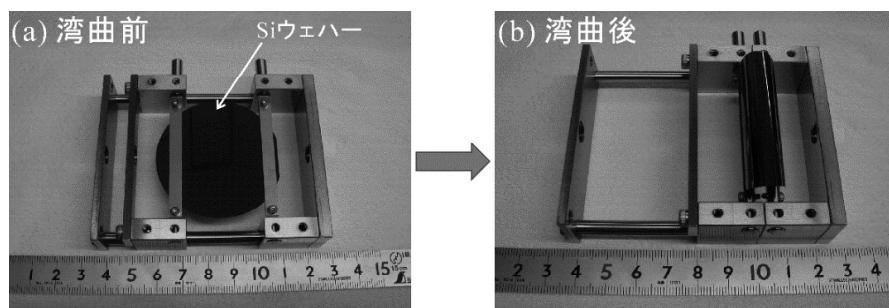


図 1：曲率半径可変タイプの湾曲 Si 結晶。Si ウェハーの直径は 2 インチ、厚さは 15 μm 。

- [1] E. N. Tsyanov, Preprint TM-682, TM-684, Fermilab, Batavia, 1976.
- [2] A. Mazzolari *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 135503 (2014).
- [3] U. Wienands *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 074801 (2015).
- [4] Y. Takabayashi, Yu. L. Pivovarov, and T. A. Tukhfatullin, Phys. Lett. A **382**, 153 (2018).

湾曲結晶チャネリングによる電子ビーム偏向

高林 雄一 九州シンクロトロン光研究センター

はじめに

湾曲結晶チャネリングによるビーム偏向法は、1976年に理論的に予言されて以来[1]、偏向角度に相当する磁場が超伝導電磁石の発生する磁場よりも強いことや、電磁石では実現が難しいビームスプリッターへの応用可能性などが注目され、主にCERN、Tevatron、RHICなどの高エネルギー加速器施設において、陽子などのイオンビームを用いて研究が進められてきた。一方、2014年頃から、ドイツのMAMIで855 MeV[2]、アメリカのSLACで3.35–20.35 GeV[3]の電子ビームを用いた研究も行われるようになってきた。より低エネルギー領域では研究が進んでこなかったが、多重散乱の効果や量子論的效果が顕著になることが予想され、今後の研究の方向性として興味深いと考えられる。そこで、本研究では、SAGA-LSリニアックからの255 MeV電子ビームを用いて研究を開始した。

すでに、曲率半径10 mmで湾曲させた厚さ40 μm の湾曲Si結晶を用いて、入射電子の約10%を1.4 mrad偏向させることに成功している[4]。ただし、実験の結果、多重散乱によるビームの角度ひろがりに比べ、チャネリングによるビームの偏向角度が小さく、偏向された成分と偏向されなかつた成分の角度分布が重なり、明確に分離することができなかった。両成分を分離させるためには、より薄く、より曲率半径の小さい結晶を用いる必要がある。そこで、まず、ホルダーの湾曲面に沿ってSi結晶（厚さ15 μm ）を取り付ける曲率半径固定タイプの湾曲結晶の開発を進め、曲率半径を3 mmまで小さくすることに成功した。曲率半径3 mmは世界最小級である。次に、同じく厚さ15 μm のSi結晶を用い、連続的に曲率半径を変えられる曲率半径可変タイプの湾曲結晶の開発にも成功した。今後、これらの湾曲結晶を用いて実験を継続する予定である。

本研究の目的：より薄く、より曲率半径の小さい湾曲結晶の開発

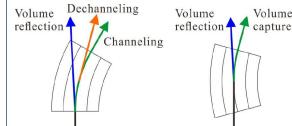
[1] E. N. Tsytovich, Preprint TM-682, TM-684, Fermilab, Batavia, 1976.

[2] A. Mazzolari et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 135503 (2014).

[3] U. Wienands et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 074801 (2015).

[4] Y. Takabayashi, Yu. L. Pivovarov, and T. A. Tukhfatullin, Phys. Lett. A **382**, 153 (2018).

湾曲結晶チャネリングによるビーム偏向



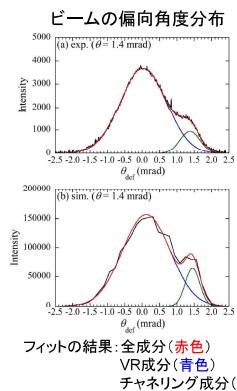
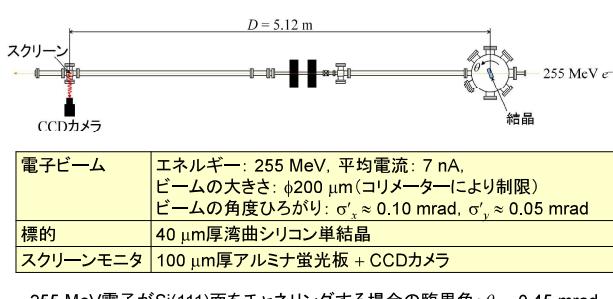
チャネリング：
湾曲した結晶面に沿って
チャネリングするため
粒子は偏向される

Volume reflection (VR)：
チャネリングとは逆方向に
偏向される（臨界角 θ_c 程度）

Volume capture (VC)：
多重散乱の影響により
結晶内部でチャネリング状態に入る

デチャネリング：
多重散乱の影響により
途中でチャネリング状態から外れる

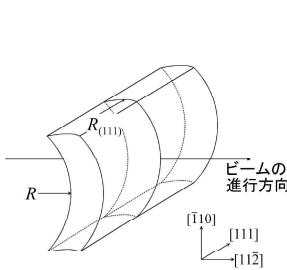
電子ビーム偏向実験



- 255 MeVという比較的低エネルギー領域では、結晶内における多重散乱の影響が大きく、チャネリング成分とVR成分（非チャネリング成分）が大きく重なっていた。
- シミュレーションには、ロシアのトムスク工科大学の理論グループがMathematicaを基に開発したBCMコードを使用。シミュレーション結果は、実験結果をほぼ再現。
- フィットの結果、デチャネリング成分は無視できるほど小さかった。チャネリング成分とVR成分（非チャネリング成分）が大きく重なっていることが原因として考えられる。

より薄く、より曲率半径の小さい湾曲結晶の開発が必要

湾曲シリコン結晶の開発



シリコン結晶を上記のように曲率半径Rで湾曲させると(111)面も湾曲する。
準モザイク効果: $R_{(111)} = 3.54 R$

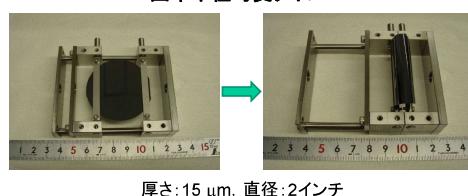
(111)面の湾曲角度: $\theta_b = t/R_{(111)}$
 t : 結晶の厚さ



	(a)	(b)	(c)	(d)
結晶の厚さ: t	40 μm	15 μm	15 μm	15 μm
結晶の曲率半径: R	10 mm	5 mm	4 mm	3 mm
(111)面の曲率半径: $R_{(111)}$	35 mm	18 mm	14 mm	11 mm
(111)面の湾曲角度: θ_b	1.1 mrad	0.85 mrad	1.1 mrad	1.4 mrad

曲率半径 $R = 3 \text{ mm}$ は世界最小級

曲率半径可変タイプ



厚さ: 15 μm , 直径: 2インチ

まとめ

- 40 μm 厚の湾曲シリコン結晶を利用し、255 MeV入射電子ビームの約10%を1.4 mrad偏向させることに成功。
- ただし、チャネリングにより偏向されたビームの角度分布と偏向されなかつたビームの角度分布が大きく重なっていた。
- 上記の問題を解決するため、より薄く、より曲率半径の小さい湾曲結晶の開発を行った。
- 今後、これらの湾曲結晶を使って実験を継続する予定。

謝辞

チャネリングのシミュレーションは、ロシアのトムスク工科大学のT. A. Tukhfatullin准教授とYu. L. Pivovarov教授のグループによって行われました。

本研究はJSPS科研費JP17K05483の助成を受けたものです。

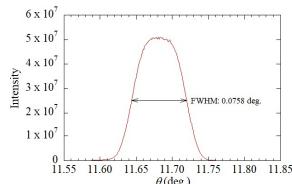
X線回折による湾曲結晶の評価

SAGA-LSビームラインBL15



ロッキングカーブ

10 keV X線 → 40 μm 厚湾曲Si結晶



光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた光電子イメージング装置の開発

金安達夫¹, 彦坂奏正², 吉村大介¹

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²富山大

光渦とは螺旋状の波面を持ち軌道角運動量を運ぶ性質のある光である。可視から近赤外の波長域では光渦の生成はいくつかの手法が確立されており、その利用研究も様々な分野で盛んに行われている。近年、円偏光アンジュレータ放射の高調波は光渦の性質を持つことが見出された。これにより既存の放射光施設において短波長域の光渦を利用した研究が可能になりつつある。我々は円偏光アンジュレータで生成される軟X線領域の光渦と原子分子の相互作用の解明を目的とした実験研究を開始した。

本研究では気相の原子分子を対象として光電子の角度分布測定と吸収スペクトル測定を行うために、光電子イメージング装置(Velocity map imaging spectrometer)を開発した。イメージング装置は電子の捕集効率に優れる全立体角型の検出システムである。開発した装置では最大30 eV程度の光電子まで全立体角の捕集が可能である。試料ガスは漏れ出し分子線で供給される。イオン化点で生成された光電子は電場で捕集され、二次元検出器(直径40 mm)で光電子速度分布の投影像(光電子イメージ)を得る。光電子の角度分布は光電子イメージから画像解析によって求める。また、光電子の収量を計数しつつ波長掃引を行えば全電子収量スペクトルの測定も可能である。発表では光電子イメージング装置の開発状況および円偏光アンジュレータ放射の高調波を用いた試験的な測定結果を報告する。

光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた光電子イメージング装置の開発

金安達夫¹, 彦坂泰正², 吉村大介¹

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²富山大

Introduction

自由空間を伝播する光ビームは近軸波動方程式の解でよく表される。円筒座標系の解であるラグール・ガウスモードの光は光渦とも呼ばれ、i)螺旋波面, ii)ドーナツ状のビーム形状, iii)螺旋波面に応じて光に軌道角運動量の性質が付与される、といった特徴を持つ。

近年、円偏光アンジュレータ放射の高調波に光渦の性質が見出された[1,2]。これにより既存の放射光施設で真空紫外からX線領域の光渦を用いた研究が可能となりつつある。我々は短波長域の光渦の可能性に着目し、光渦と原子分子の相互作用の解明を目的とした実験研究を開始した。

円偏光アンジュレータ放射による光渦の発生

n次高調波：一光子あたり(n-1)hの軌道角運動量を持つ光渦

利点：光学素子による波面操作が困難な真空紫外からX線領域で波長可変の光渦を生成可能

研究目的

- 軟X線領域の光渦と原子分子の相互作用の解明
- 短波長域の光渦利用は未知数、新奇利用法の開拓へ貢献

1. S. Sasaki and I. McNulty, Phys. Rev. Lett., **100**, 124801 (2008).
2. J. Bahrdt et al., Phys. Rev. Lett., **111**, 034801 (2013).
3. A. Picon et al., New J. Phys. **12** (2010) 083053
4. C. T. Schmiegelow and F. schmidt-Kaler, Eur. Phys. J. D **66** (2012) 157

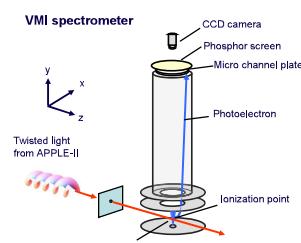
装置開発

SAGA-LS BL10における気相実験系の構築

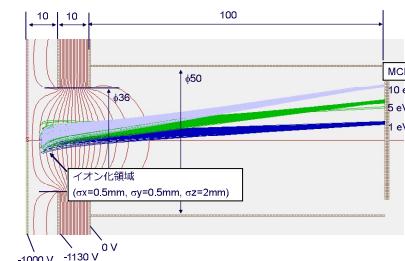
実験手法：光電子イメージング法による気相試料の光電子角度分布測定と吸収分光

光源：APPLE-II型アンジュレータ

光渦ビーム: $h_1=200\text{-}450\text{ eV}$, $l=1\text{-}2$

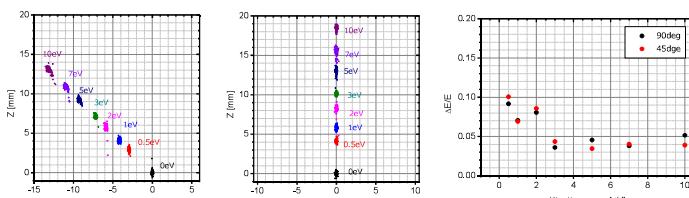


Velocity map imaging spectrometer



- 漏れ出し分子線を用いた簡便な実験配置
- 最大20 eV程度の光電子を全立体角で捕集

検出器上の到達位置とエネルギー分解能



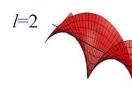
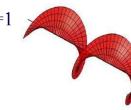
LG-mode Beam

空間特性

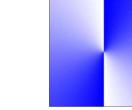
Vector Potential

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \sqrt{\frac{2p}{\pi(\|l\|+p)}} \left(\frac{\sqrt{2}\rho}{w(z)} \right)^{|l|} l_p^{|l|} \left(\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right) \exp(il\phi) \exp(ikz - i\omega t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{\rho^2}{w^2(z)} + \frac{ik\rho^2}{2R(z)} + i\Phi_g(z)\right)$$

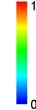
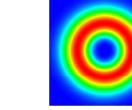
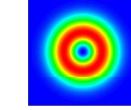
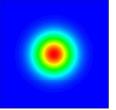
波面



位相分布



強度分布



光渦と原子の相互作用

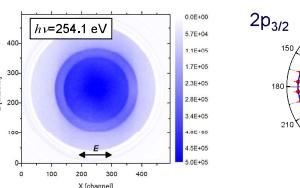
- 渦の中心近傍で多重極遷移($\Delta l=l+1$)が許容[3,4]、位相特異点から離れると双極子遷移が支配的と予測
- 渦の効果は波長スケール
- 波長より充分大きいビーム径、空間的に拡がった気相試料
→ 双極子遷移が支配的と予想

実験結果

Ar光電子の角度分布測定

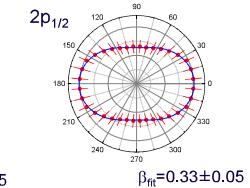
・光ビーム径~1 mm, 平面波(直線偏光)と光渦(円偏光二次)イオン化を比較
・水平直線偏光

双極子近似角度分布 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)]$



$$\beta_{fit} = 0.24 \pm 0.05$$

$$\beta_{fit} = 0.33 \pm 0.05$$

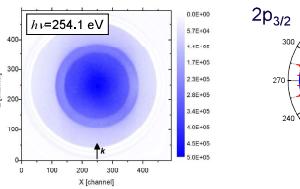


$$\beta_{fit} = 0.22 \pm 0.05$$

$$\beta_{fit} = 0.35 \pm 0.05$$

光渦(円偏光二次)

双極子近似角度分布 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta P_2(\cos\theta) \right]$

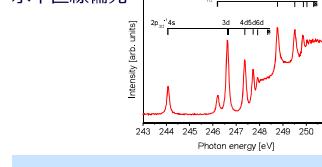


$$\beta_{fit} = 0.22 \pm 0.05$$

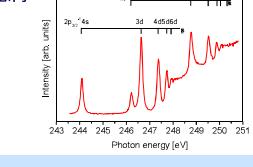
$$\beta_{fit} = 0.35 \pm 0.05$$

吸収スペクトルの比較

水平直線偏光



光渦



・軟X線領域の光渦と原子分子の相互作用研究を目的としてVMIを開発

・今回の実験条件では平面波と光渦イオン化に有意な差異は見られない

・原子分子相互作用における光渦の効果の検証方法の検討を進める

研究成果報告会の記録



著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転写も
当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。

(お問合せ先)

■ 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトロン光研究センター 利用企画課
〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7
TEL: (0942) 83-5017 FAX: (0942) 83-5196
URL: <http://www.saga-ls.jp>
E-mail: info@saga-ls.jp