

6 13 2022

# SUNBEAM Annual Report with Research Results

# Vol.13 2023



## サンビーム年報・成果集

## SUNBEAM Annual Report with Research Results

## Vol.13 2023



## **Table of Contents**

## 卷頭言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 向井 孝志

#### Part 1 サンビーム活動報告

- **1.3** BL16B2 .....10
- 1.4 サンビームにおける共焦点 X 線回折用スパイラルスリットの性能評価 .....13

### Part 2 サンビーム成果集

2.1 放射光 X 線回折・散乱を用いた溶剤ストレスクレージング機構解析 …… 27 永野 千草 他 三菱電機株式会社

2.2 レーザーエネルギー密度を振り分けて作製した Ti シリサイドの状態解析 ·30 今澤 貴史 三菱電機株式会社

2.6 放射光 X 線を用いた燃料電池触媒の電子状態解析 …………………………………………………………49
 伊藤 孝憲 株式会社 日産アーク

 

 2.9 CO2電解セルのオペランドX線ラジオグラフィ観察
 65

 沖 充浩
 他

2.11 異常散乱 X 線回折法を活用した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への Ni 置換解析手法の開発 ……… 73 出口 博史 他 関西電力株式会社

2.12 ガスタービン遮熱コーティングにおける熱成長酸化物層応力の予測 ………79 北澤 留弥 他 一般財団法人電力中央研究所

 2.13 XAFS を用いた Al 中の Fe の局所構造解析
 84

 後藤 和宏 他
 住友電気工業株式会社

2.14 マイクロスリットパターンを用いた皮膜の深さ方向 XRD 分析の検討 …… 91
 日野 綾 他 株式会社神戸製鉄所

2.15 励起エネルギー掃引オージェ測定による化学状態選別 XAFS 分析 …………96 横溝 臣智 株式会社コベルコ科研

Part 3 第 23 回サンビーム研究発表会

 3.3 溶剤ストレスクレージングの現象解明に向けた

 X線散乱測定の適用検討

 永野 千草 他

 三菱電機株式会社

 3.4 インフォマティクスを活用した放射光データの解析(3)
 ......120

 土井 修一 他 富士通株式会社

3.5 集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発 ……………………122 米山 明男 他 株式会社日立製作所

 3.6
 固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測
 124

 高松
 大郊
 他
 株式会社日立製作所

3.7 ペロブスカイト太陽電池の光劣化加速及び抑制メカニズムの解析 ………126 関本 健之 他 パナソニック ホールディングス株式会社

3.8 リチウムイオン電池普及に向けた課題と放射光利用の貢献 ………………………128 秦野 正治 他 日産自動車株式会社

3.10 放射光を用いた反射 X 線トポグラフィによる GaN 基板の評価 …………132
 兼近 将一 名古屋大学(共同研究:株式会社豊田中央研究所)

3.12 低エネルギーX線検出による自己吸収レス蛍光X線吸収分光法 ………136
 磯村 典武 他 株式会社豊田中央研究所

 3.13 硬X線光電子分光法による高容量リチウムイオン電池正極の解析 ………138

 吉木 昌彦 他 株式会社東芝

 3.14
 サンビームにおける硬 X 線 XAFS ラウンドロビンテスト結果報告 ……140

 沖 充浩
 株式会社東芝

3.19 等方圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光による評価 ……150 林 和志 他 株式会社神戸製鋼所 Part 4 サンビーム成果発表一覧 ......159

編集後記

卷頭言



産業用専用ビームライン建設利用共同体 代表 運営委員長 向井 孝志 (日亜化学工業株式会社 日亜研究所)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)を代表して、サンビーム年報・成果 集 Vol. 13 の刊行にあたり、概要をご説明いたします。

サンビーム共同体は、高輝度光科学研究センターと SPring-8 利用推進協議会の呼びかけに応じ、放 射光施設の産業利用を目的として、電機、機械、自動車、材料、電力などの 12 社・1 グループで 1996 年に発足しました。その後 1998 年に SPring-8 と専用ビームライン設置契約を締結し、1999 年より利 用が始まりました。2023 年度は 2018 年度に契約更新した第三期計画の最終年となります。これまで の活動は、文部科学省、理化学研究所、および高輝度光科学研究センターなどの関係諸機関の皆様の ご指導、ご支援により成し得たものであり、深く感謝いたします。

SPring-8 での成果を広く情報発信する手段の一つとして、2001 年より「サンビーム研究発表会」を 毎年開催しています。本発表会は、2004 年からは SPring-8 の産業利用を推進する 4 団体で毎年開催 する「SPring-8 産業利用報告会」の1つのセッションとして継続しております。また、2011 年度から は、本誌「サンビーム年報・成果集」を発刊しております。

本誌は、サンビーム共同体の活動報告(Part1)、論文形式の各社成果報告(Part2)、2023 年度開催の第 23 回サンビーム研究発表会の抄録(Part3)および 2022 年度下期~2023 年度上期の成果発表一覧(Part4) で構成されています。Part2 は、1 年間の活動と成果を分かり易くまとめた成果非専有課題の公開技術 報告書として認定されており、公開サイト[1]からも閲覧できるようになっております。

大きく変化する現代の社会情勢において、地球温暖化対策、循環経済、AI・ITの実用化拡大などの 課題に対する取組みは、サンビーム共同体参加各社にとって達成必須の喫緊課題と言えます。我々は、 長年にわたり蓄積してきた高輝度放射光の産業利用に関する知見と技術を最大限に活用し、さまざま な社会課題の解決に繋がる、先端技術を駆使した製品開発・研究開発に取り組んでいく所存です。

また、東北の次世代放射光施設ナノテラスや SPring-8-II 等、国内外の放射光利用環境は変化しつつ ありますが、サンビーム共同体としても 2023 年度末に専用ビームライン設置契約第三期の満了を迎 えます。本年は、これまで四半世紀以上に渡り、積極的に活動してきた基本方針姿勢は崩さず継続す ると同時に、新体制への移行に向けた活動を具体的に実践していく一年となっております。

本誌をご一読頂き、我々の活動を知って頂くとともに、産業界における放射光利用拡大の一助となれば幸いです。今後とも、サンビーム共同体へのご指導ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 公開サイト https://sunbeam.spring8.or.jp/

## Part 1 サンビーム活動報告

2022年度下期~2023年度上期



サンビーム共同体活動トピックス

#### 1. はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体 (以下、サンビーム共同体)[1]は、SPring-8 の高輝度放射光を産業界で活用するため、12 社・1 グループにより、1996年12月に発足し た。サンビーム共同体では、BL16XU(サン ビーム ID)と BL16B2(サンビーム BM)の2 本のビームラインを建設し、1999年10月よ り各社の利用を開始している。

第一期契約期間(1998年8月~2008年8 月)、第二期契約期間(2008年8月~2018年 3月)を経て、2018年4月1日に第三期契約 (契約期間2018年4月~2024年3月)を締 結した。2021年度に行われた専用施設審査委 員会の中間評価で、『継続』の評価を得て、2023 年度は第三期の最終年となる。

サンビーム共同体では、再契約や中間評価 等の節目に大型の設備投資を実施しており、 第三期計画においても期間前半に設備の改造 等を行った。第三期契約期間と固定資産の償 却の関係で、2020年度からは設備投資を凍結 し、その後は導入した設備の安定稼働を維持 しつつ、SG スタディとして機能向上やアプ リケーション拡充の取り組みを継続している。

本稿では、2022 年度後半から 2023 年度前 半にかけ実施された主な活動内容、および各 ビームラインの利用状況や研究事例について 報告する。

#### 2. 運営体制

Fig. 1 に 2023 年度のサンビーム共同体の 運営体制を示す。今年度末に第三期契約の満 了を迎えるにあたり、昨年度まで満了後のあ り方検討を行っていた「中長期プロジェクト」 を、今年度は「移行プロジェクト」として改 名し、次期体制の明確化と新体制への円滑な 移行実現のための検討と実践を行うこととし ている。



Fig. 1. 2023 年度サンビームの運営体制

#### 3. 設備導入

既に述べたとおり、サンビーム保有の2本 のビームラインでは、これまで再契約や中間 評価等の節目に大型設備を導入してきた。第 三期計画においても、新機能実現、高性能化、 老朽化対応を主目的に導入設備を選定し、 2019A 期までに計画した設備導入を完了し た。2020 年度以降の設備導入はないが、設備 の安定稼働を維持しつつ、SG スタディとし て機能向上やアプリケーション拡充の取り組 みを継続している。

#### 4. 安全衛生活動

サンビーム共同体では、安全を最優先とし

注:川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニーグループ(株)、電力グループ[関西 電力(株)、(一財)電力中央研究所]、(株)東芝、(株)豊田中央研究所、日亜化学工業(株)、日産自 動車(株)、パナソニック HD(株)、(株)日立製作所、富士通(株)、三菱電機(株) 五十音順



Fig. 2. 2023 年度安全総点検の参加者(2023 年 8 月 4 日 撮影)

てビームラインの運用を行っている。日常の 整理整頓等の活動に加え、以下の活動を毎年 実施している。

年に一度「安全総点検」と称する巡視・点 検を実施している。安全総点検では、日ごろ 実験で施設に立ち入るメンバーではない、各 社の安全担当者などを招いて、ビームライン 及び避難場所等の周辺の安全衛生面での指摘 を頂いている。

安全総点検でなされた指摘事項は、その後 の安全維持活動において、対策を実施してい る。なお、共同体だけでは対応できない案件 については、高輝度光科学研究センター (JASRI)にその対応を依頼している。

2023 年度も 2022 年度に引き続き、8 月 4 日に現地参加 37 名で実施し(Fig. 2)、63 件 (重複含む)の指摘があった。安全総点検で の指摘事項に対する一回目の安全維持活動を 9月 22 日に実施し、ほぼ全ての指摘事項への 対応が完了している。尚、新型コロナウィル ス感染症の影響により、各社からの参加人数 が制限されていた時期が続いたが、今年度の 活動ではコロナ禍前に徐々に戻りつつあるこ とを実感できた。サンビーム共同体はその発 足以来、無事故無災害を継続しており、今後 も諸活動を通じてハード面での安全な環境の 維持・向上とともに、利用者の意識の啓発を 行い、無事故無災害を継続していく。

#### 5. 成果の創出と広報

サンビームの各社利用で得られた成果は、 各社の責任の下、論文投稿や学会発表等で公 表している。今期(2022 年度後半から 2023 年度前半)の各社成果を本誌 Part 4 に一覧と して掲載する。

各社成果とは別にサンビーム共同体とし て成果をアピールしている。今期、サンビー ム共同体として実施した対外発表は以下のと おりである。

#### (1) サンビーム年報・成果集(本誌)

「サンビーム年報・成果集」は 2011 年に Vol. 1 が刊行された。例年、公開技術報告書 として、20 編程度の報告を掲載するとともに、 サンビーム共同体の 1 年間の活動の報告、サ ンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一覧 を掲載している。冊子発刊後は、共同体関係 者に配布するとともに、SPring-8 産業利用報 告会や施設一般公開等の場で広く一般の方へ の配布を行なっている。更に共同体の Website にも公開している。

2023年3月には、18件の公開技術報告書(うち10件はSPring-8/SACLA利用研究成果集からの転載)を含む Vol. 12 を発刊した。

#### (2) 利用推進協議会総会

例年開催の利用推進協議会総会にて、サン ビームおよびその活動の紹介を行っている。 今年度は2023年4月11日に神戸市ラッセホ ールにて開催された総会においてプレゼンを 実施した。

(3) SPring-8 シンポジウム

毎年のシンポジウムにおいて、専用ビーム ラインの現状紹介の一つとしてサンビームの 現状を紹介している。

2023 年 9 月 26 日~27 日に大阪大学豊中キ ャンパスにて開催された SPring-8 シンポジウ ム 2023 において、「サンビームのこれまで」 と題したポスター発表を実施した。

(4) サンビーム研究発表会

サンビームの成果の報告と外部との交流を 目的として、2001 年から毎年開催しており、 2004 年の第4回からは、JASRI、兵庫県、豊 田ビームラインとの共催である SPring-8 産業 利用報告会内で継続している。

2023 年度の第 23 回サンビーム研究発表会 は、2023 年 9 月 7 日~9 月 8 日に神戸国際会 議場にて開催された第 20 回 SPring-8 産業利 用報告会内で実施し、口頭 6 件、ポスター21 件の報告を行った。

(5) SPring-8/SACLA 年報 2022

毎年発刊される SPring-8/SACLA 年報に 2022 年度の BL16XU および BL16B2 の活動内 容を報告した。

#### **6.** さいごに

サンビーム共同体は放射光産業利用の先駆 けであり、これまで四半世紀以上の長い期間 に渡り、任意団体であるが故の特殊事情と難 しさを抱えながらも、多くの方々の熱意と努 力により歴史を築いてきた。現共同体参加企 業にとって、サンビームでの活動は一定の役 割を成功裏に果たすことができたと思われる。 これもひとえに、サンビーム発足以降の長き に渡り、関係各位からご指導ご支援頂いた賜 物であり厚く感謝申し上げたい。

来年度以降、共同体の体制は変わるが、放 射光産業利用による成果創出と継続的発展は 変わることなく、豊かな社会の実現へ貢献し 続けていく。

参考文献

- [1] 産業用専用ビームライン建設利用共同 体:https://sunbeam.spring8.or.jp/
  - サンビーム共同体 2023 年度 合同部会長 日亜化学工業株式会社 榊 篤史

### **BL16XU** (サンビーム **ID**) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

#### 1. はじめに

BL16XU(サンビーム ID)は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する2本のビームラインの一つである。 光源には、挿入光源であるアンジュレータを 採用し、その高輝度の特徴を活かして各社の 測定ニーズに対応するべく、硬X線光電子分 光(HAXPES)装置、X線回折装置、マイク ロビーム形成装置、蛍光X線分析装置などの 機器を整備している。

#### 2. ビームライン概要

BL16XUの基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源には真空封止型水平直線偏光X線アン ジュレータを用いており、磁石周期長を SPring-8標準の32mmより長い40mmとして おり、低エネルギーX線の利用が可能である。 分光器には、液体窒素循環間接冷却方式の Si(111) 二結晶分光器を用い、ベンドシリンド リカルミラー(集光鏡)との組合せにより、 測定試料位置で1mm角以下のビームサイズ で高いフラックスと安定性を得ている。この 他、光学ハッチ内には、X線磁気円二色性

(XMCD)測定のためのダイヤモンド移相子、 硬X線光電子分光(HAXPES)測定時にエネ ルギー分解能を上げるためのチャネルカット 結晶分光器が備えられている。

#### Table 1. BL16XUの基本仕様

光源	真空封止アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112
エネルギー	$4.5 \mathrm{keV}\sim40 \mathrm{keV}$
単色器	液体窒素循環間接冷却式二結晶 Si(111)
光子数・ ビームサイズ	~10 <sup>12</sup> photons/s ・ 1.0 mm 角以下 マイクロビーム ~10 <sup>10</sup> photons/s ・ 0.5 µm 角以下
実験装置	HAXPES 装置 8 軸 X 線回折装置 マイクロビーム装置 走査型:X 線回折/蛍光 X 線/ XAFS/XMCD 結像型:XAFS/CT 蛍光 X 線装置 波長分散型/エネルギー分散型 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム集 光時に仮想光源として用いるピンホール・ス リット、HAXPES 用の球面ミラーやアッテネ ータ、X 線シャッターが He チャンバー内に 設置されている。

測定装置は、上流から、常設の HAXPES 装置、X 線回折計、マイクロビーム装置と可搬 式蛍光 X 線装置を備えており、各装置の切替



Fig. 1. BL16XUの機器配置図(2023年10月時点)

が短時間で実施できるようになっている。ま た、BL16B2 との共用設備として、反応性や 毒性を持つガスの供給排気の設備があり、 様々な雰囲気下でのその場測定を可能として いる。

#### 3. 利用状況

BL16XU で実施された各社利用研究課題に ついて、適用分野および測定手法の過去 15 年間の推移を Fig. 2, Fig. 3 に示す。縦軸は各 年の各社に配分された利用時間の合計に対す る割合であり、調整時間やスタディの時間は 含まれていない。

適用分野別では、過去数年間の状況に大き な変動はなく、半導体、電池、素材の3分野 が主要な適用分野である。

測定手法別にみると、2014 年に HAXPES を導入した以降は、HAXPES と X 線回折で大 半を占めているが、マイクロビーム利用の需 要も一定数存在する。



Fig. 2. BL16XU での適用分野別推移



Fig. 3. BL16XU での測定手法別推移

#### 4. 研究・技術検討

第Ⅲ期計画における大型設備導入は 2019A 期までに完了し、2020年以降は設備投資を凍 結している。SG スタディとして、機能向上 やアプリケーション拡充の取り組みは継続し ており、ここでは、集束シート状 X 線ビーム を用いた3次元マイクロX線トポグラフィ[1] の開発について紹介する。

X線トポグラフィは、結晶材料の結晶欠陥 とひずみを非破壊で分析できる強力な手法で ある。しかしながら、従来のX線トポグラフ ィでは単純なX線回折画像を用いるため、欠 陥や転位の奥行き情報を得ることができない。 そこで、ブラッグケース断面トポグラフィと 集束シート状X線を組み合わせた新しい3次 元マイクロX線トポグラフィ技術(3D μ-XRT)を開発した。3Dμ-XRTの深さ分解能 は、主に集束X線ビームのサイズに依存し、 1μmオーダーの精度で内部欠陥や転位の非 破壊観察が可能になる。



Fig. 4. (a) 従来の反射トポグラフィ(ブラッ
 グケース)、(b) 反射断面トポグラフィ、(c) シ
 ート状集束 X線ビームを用いた 3D μ-XRT の

#### 模式図

BL16XUに設置されたマイクロ集光光学系 では、2つの Kirkpatrick-Baez (KB) 全反射ミ ラーによって垂直方向と水平方向にそれぞれ 集光することができる。よって、Fig. 4(c)に 示す様に、入射 X 線の光路から1つのミラー を退避させることで1次元集束 X 線が得られ ることとなる(この場合、水平集束ミラーを 退避)。なお、従来の断面トポグラフィのよう に試料を上下に走査した場合、焦点と試料の 照射位置がずれてしまうため、Fig. 4(c)の様 に、X 線ビームの焦点と試料への照射位置が 常に一致するよう、試料を表面に平行に走査 する。



Fig. 5. (a) BL16XU に構築した 3D μ-XRT シ ステムの概略図、(b) 画像処理手順[1]

前述のとおり、BL16XUに設置されたマイ クロビームシステム[2]を用い、3D μ-XRTシ ステムを構築した。水平方向の第2集光ミラ ーをX線光路から退避させ、シート状のX線 ビームを形成した。縮小率は約1/20のため、 ピンホールの垂直開口を20μmにすることで 試料位置におけるX線ビームの縦方向サイズ を1μmに集光することができる。また、ス リットの垂直開口は150μmに設定し、試料 に照射するX線の垂直発散角を試料の回折幅 に比べて十分に広い0.6mradに低減させた。 各トポグラムは、 $\omega$ -axis stage をスキャンす ることにより、最大回折強度角で取得される。 検出器は、レンズカップリング型 X 線カメラ (ラドデバイス社製 Xsight Micron<sup>M</sup>)を使用 し、回折計測用 20アームに取り付けた。検出 された X線は蛍光体によって可視光に変換さ れ、レンズ系システムによって後段の sCMOS カメラ (Andor 製 Zyla 4.2 Plus、画素サイズ 6.5  $\mu$ m、画素数 2048 × 2048)に結像される。 5 倍対物レンズを使用し、実効的な画素サイ ズは 1.3  $\mu$ m、視野は 2.6 mm 角である。回折 によるボケを低減するために、同 20アームの Z-axis stage により可能な限りカメラを試料 に近づけた (10 mm 以下)。

試料をY軸に沿ってスキャンしているため、 取得した画像はFig. 5(b)のようにステップ幅 分シフトしたセクショントポグラフィ像群と なる。そこで、SAKAS-Viewer[3]とImageJを 使用して、Fig. 5(b)に示す手順により各トポ グラムをシフト、スタック、回転の処理を行 うことで各軸の比が 1:1:1 に、かつ直交交差 するように 3Dトポグラムを再構築した。

次に、3D μ-XRT の feasibility テストを実施 した。垂直方向と水平方向がそれぞれ 1.0 μm と 2 mm 幅の単色 X 線を使用した。表面に 30 μm のエピタキシャル層と 4°オフカット (0001) からなる 4H-SiC パワーデバイス MOSFET[4]の SiC(2-2010) X 線回折を用いた。 入射 X 線のエネルギーは 10.5 keV とし、入射 角(ω) は 10.2 度、出射角(2θ) は 84.3 度、X 線浸入深さ (1/e に減衰) は 40 μm とした。 試料表面 (Y 軸) に沿って 2.5 μm ステップで 試料をスキャンした。走査点数は 3500 点、各 トポグラムは 2 秒露光で取得し、総測定時間 は約 2 時間であった。





(b)

Fig. 6. (a) 表面から 10 µm ごとの SiC チップ の断面トポグラムと表面から 40 µm 深さまで の積分断面トポグラム (右下)、(b) 3D トポグ ラム[1]

Fig. 6(a) は表面から 10  $\mu$ m ごとの断面トポ グラム像、Fig. 6(b) は同領域の 3D ボリュー ムレンダリングトポグラム像である。エピタ キシャル層の積層欠陥 A(SF: Stacking Fault)、 基板中の基底面転位 D (BPD: Basal Plane Dislocation)、貫通らせん転位 B (TSD: Threading Screw Dislocation) と刃状転位 D (TED: Threading Edge Dislocation)が、両図 において明確に可視化されていることが確認 できる。エピタキシャル層と基板との界面(深 さ 30  $\mu$ m 前後)で BPD と TSD、TED が複雑 に繋がっている様子[5,6]や BPD の 3 次元的な 湾曲も確認される。なお、一部の BPD には青 矢印で示すぼやけがあるが、これはブラッグ ケースの X 線回折における Pendellösung fringes によって引き起こされている可能性 がある[7,8]。Fig. 6(b)右下に示す赤枠で囲っ た像は、サンプル表面から深さ 40 μm までの 断面トポグラムを積算したものである(従来 の積分トポ像)。当然のことながら各欠陥や転 位の深さ情報は得ることができない。

以上のように、今回開発した 3D µ-XRT は、 結晶性材料を 3 次元で高感度かつ非破壊で分 析するための有望な新しいアプローチとなり、 様々な産業用材料の開発に貢献することが期 待される。

#### 参考文献

[1] A. Yoneyama *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 12381 (2023).

[2] Y. Hirai *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* A **521**, 538–548 (2004).

[3] A. Yoneyama et al., in European Congress of Radiology (ECR) (2023).

[4] K. Konishi *et al.*, J. Appl. Phys. **130**, 145703(2021).

[5] S. Ha *et al.*, *J. Cryst. Growth* **244**, 257–266 (2002).

[6] Z. Zhang et al., Appl. Phys. Lett. 87, 151913(2005).

[7] T. S. Uragami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 28, 1508–1527 (1970).

[8] T. Saka *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. A* 29, 192–200 (1973).

サンビーム共同体 2023 年度 合同部会長 日亜化学工業株式会社 榊 篤史

### BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

#### 1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する 2 本のビームラインの一つである。 光源に偏向電磁石を用いたビームラインであ り、各社の測定ニーズに対応するべく、XAFS、 X 線トポグラフィ、X 線イメージング、X 線 回折などの機器を整備している。

#### 2. ビームライン概要

BL16B2の基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源は偏向電磁石であり、分光器に可変傾 斜型分光器を用い、Si(111)、Si(311)、Si(511) の利用することで、広帯域エネルギーのX線 が得られる仕様となっている。光学ハッチ内 の集光鏡を用いることで、XAFS や回折測定 時のフラックスを稼ぐ。イメージング利用で 幅の広いビームが必要な場合には、集光鏡を 退避させている。

測定装置は、実験ハッチ上流の大型実験架 台に種々の機器を配置し、XAFS 測定やイメ ージング・トポグラフィ測定を実施している。 下流側には6軸回折計を設置し、高エネルギ ーを用いた回折測定等を実施している。

#### Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石
エネルギー	$4.5~{ m keV}~\sim~113~{ m keV}$
単色器	可変傾斜型二結晶 Si(111)、Si(311)、Si(511)
光子数・ ビームサイズ	~10 <sup>10</sup> photons/s 60 mm <sup>(H)</sup> ×5 mm <sup>(V)</sup> : 集光鏡なし 0.1 mm <sup>(H)</sup> ×0.1 mm <sup>(V)</sup> : 集光鏡あり
実験装置	大型実験架台 XAFS/X線トポグラフィ/ X線イメージング 6軸X線回折装置 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置



Fig. 1. BL16B2 の機器配置図(2023年10月時点)

#### 3. 利用状況

BL16B2 で実施された各社利用研究課題に ついて、適用分野および測定手法の過去 15 年間の推移を Fig. 2, Fig. 3 に示す。縦軸は各 年の各社に配分された利用時間の合計に対す る割合であり、調整時間やスタディの時間は 含まれていない。

適用分野別では、半導体、電池、素材の 3 分野が主要であるが、その中でも半導体の利 用が減少傾向、電池の利用が増加傾向である。

測定手法別にみると、ほぼ全年で XAFS の 利用が 70%以上を占めており、幅広い分野で 活用されていることがわかる。一方で、イメ ージング・トポグラフの利用も増加傾向が認 められる。これは 2018 年度のノイズフリーX 線イメージングシステム導入により共同体内 での活用が高まったためと考えられる。



Fig. 2. BL16B2 での適用分野別推移



Fig. 3. BL16B2 での測定手法別推移

#### 4. 研究・技術検討

第Ⅲ期計画における大型設備導入は 2019A 期までに完了し、2020年以降は設備投資を凍 結している。SG スタディとして、機能向上 やアプリケーション拡充の取り組みは継続し ており、ここでは、He ガス誘導による X 線 ビーム画質の改善について紹介する。

モノクロメーター結晶上に炭化水素が析 出すると、X線イメージング実験の画像劣化 が激しくなり、これまで O<sub>3</sub> アッシングによる モノクロメーター結晶の定期的な洗浄が6か 月ごとに必要であった。そこで、ビームライ ンヘ He ガスを導入することで、平均自由行 程の減少により炭化水素分子の吸着を妨げ、 O<sub>3</sub> アッシング洗浄の期間を延長することを 試みた[1,2]。24 時間常時の He ガス導入運転 を確立するためには、安定した He ガスの供 給とガス供給トラブルに対するインターロッ クシステムが必要である。これらを満たすた め、マスフローコントローラ (MFC) を用い た He ガス導入システムと 2 つの真空計と電 子制御バルブを用いたローカルインターロッ クシステムを新たに作製した[3,4] (Fig. 4)。



Fig. 4. ガス導入システムの概略図

He のフローとモノクロメーター部の真空 度との関係を調査した上で、適切な He ガス 流量を選択し、MFC で真空度を維持した。Fig. 5 は、モノクロメーター部真空度の半年間に わたる長期変動を示しており、非常に安定し た結果が得られていることが確認された。





He ガスの導入効果を評価するため、Sill1 トポグラフィ像を He ガス導入有無の状態で 観察した。Fig. 6(a), (b)および(c)は、それぞれ の条件で得られた非対称 Silll トポグラフィ 像を示す。X線エネルギーは18.9 keVに設定 し、非対称 Si (111) 結晶の入射角は約 0.5 度 で、トポグラフィ像を垂直方向に20倍に拡大 した。実験の詳細は文献[4]に記載してある。 Fig. 6(a)に示すように、O3洗浄後は非常に鮮 明な画像が得られた。また Fig. 6(b)の赤四角 の領域に示すように、ビームタイム中の炭化 水素の堆積によりトポグラフィ画像が劣化し たことが確認された。一方で、これまでの結 果とは対照的に、Fig. 6(c)に示すように、He ガスフローにより3ヶ月のビームタイムが経 過した後にも非常に鮮明な画像が得られるこ とが確認された。



Fig. 6. 非対称 Si111 反射のトポグラフィ像
(a) O<sub>3</sub>洗浄後、(b) He ガス導入なしの 3 ヶ月ビ
ームタイム後、(c) 真空度 10<sup>-2</sup> Pa 維持 He 導入下における 3 ヶ月ビームタイム後

今回導入した He ガス供給システムにより、 モノクロメーター結晶への炭化水素の析出を 抑制することで、結晶の表面洗浄期間を延長 させることができる。これにより、高品質な イメージングデータの取得が可能になり、 様々な産業用材料の開発に貢献することが期 待される。

参考文献

[1] K. Uesugi: private communication.

[2] Y. Suzuki: JSR2001 (2001).

[3] T. Kawamura *et al.*, *SUNBEAM Annual Report with Research Results* **10**, 11 (2021).

[4] T. Kawamura *et al.*, *SPring-8/SACLA Research Report* **9**, 567 (2021).

サンビーム共同体 2023 年度 合同部会長 日亜化学工業株式会社 榊 篤史 2019B5141

BL16XU

### サンビームにおける共焦点 X 線回折用スパイラルスリットの性能評価 Feasibility Study on Confocal X-ray Diffraction with Spiral Slit at SUNBEAM

<u>北原周</u><sup>a</sup>, 黒松 博之<sup>b</sup>, 徳田 一弥<sup>c</sup>, 山田 周吾<sup>d</sup> <u>Amane Kitahara</u><sup>a</sup>, Hiroyuki Kuromatsu<sup>b</sup>, Kazuya Tokuda<sup>c</sup>, Syugo Yamada<sup>d</sup>

<sup>•</sup>株式会社コベルコ科研,<sup>b</sup>川重テクノロジー株式会社,<sup>c</sup>住友電気工業株式会社, <sup>d</sup>パナソニック株式会社

<sup>a</sup>Kobelco Research Institute, Inc., <sup>b</sup>Kawasaki Technology Co., Ltd., <sup>c</sup>Sumitomo Electric Industries, Ltd., <sup>d</sup>Panasonic Corporation.

BL16XUに導入したスパイラルスリットとPILATUS検出器からなる共焦点X線回折測定システムの性能評価を行った。このスパイラルスリットの空間分解能はスリット幅0.08 mmの設計値から期待される値であった。Al合金の引張試験によって評価した残留応力結果から、Al材料において10 MPa程度の応力分解能を持つことが分かった。本システムと高エネルギーを利用した透過能を活用することで、試料深部の特定位置を狙った応力解析が可能であることが示唆された。

キーワード: 共焦点 X 線回折、高エネルギーX 線、引張荷重、その場測定、産業利用

#### 背景と研究目的:

BL16XU と BL16 B2 を運用する産業用専用ビームライン建設利用共同体(以下サンビーム)では 2018 年度に、高エネルギーX線に対応した 2 次元検出器である Dectris 製 CdTe 素子の PILATUS 300K と、試料深部(共焦点位置)からの回折線が取得可能なスパイラルスリットを同時に導入した。スパイラルスリットは共焦点位置からの回折 X線を 2 次元検出器にてデバイリング形状で計測するために設計されたスリットである。透過能の高い高エネルギーX線とスパイラルスリットの利用により試料深部からの応力測定などに活用する予定である。

導入したスパイラルスリットは日本原子力研究開発機構が保有するスパイラルスリット[1]を参考に作製した。図1にサンビームに導入したスパイラルスリットおよび共焦点 X 線回折用のセットアップの概要を示す。サンビーム導入品では、大きさの異なる1 mm 厚の Ta 板 2 枚に幅約 0.08 mm のらせん状スリットを相似形に加工して、散乱角 20が5度から22度の範囲で共焦点を作る設計とした。スパイラルスリットを1 回転させることで、この散乱角度範囲の回折信号がスパイラルスリットを通過可能になる。入射スリットを通過する X 線と2 枚のスパイラルスリットを通過する回折線が交差する部分が共焦点となり、この共焦点以外の回折信号は通過できない設計である。本研究において、サンビームに導入したスパイラルスリットの性能評価を行った。

#### 実験:

実験は BL16XU にて実施した。2 枚の Si(111)面分光器にてエネルギー30 keV に分光し、Rh コートされたミラーの傾斜角度を 1.5 mrad とすることで高次光を減衰させた。図1 に示すように HUBER 製8 軸回折計の試料下流に5 軸ステージ上にスパイラルスリットを配置し、入射スリット サイズ 0.1 mm × 0.1 mm の入射ビームに対して、専用のピンホール治具にて入射 X 線に対して平 行になるように調整した。スパイラルスリットによる共焦点位置を固定した後、回折計搭載の XYZ3 軸ステージ上に試料を乗せて、測定したい部位が共焦点位置になるように試料位置を制御 した。各 300 mm 移動可能な YZ2 軸ステージ上に CdTe 素子の PILATUS 300K をカメラ長約 800 mm 位置に設置した。スパイラルスリットの回転速度は 10 Hz、PILATUS 300K の計測時間は画像 1 枚あたり 5 秒間露光して回折信号を積算した。散乱角 2 $\theta$ 全域の 1 象限分のデバイリングを評価 する応力測定条件などでは、2 軸ステージ上の PILATUS 300K を移動させて y 軸方向に 4 枚×z 軸 方向に 5 枚の回折画像を合成した。この 1 象限分のデバイリング合成画像取得に必要な 2 次元検 出器走査と測定時間は約 11 分であった。

スパイラルスリットの空間分解能を評価するための試料として、市販品の 0.5 mm 厚の Al 板と 0.95 mm 厚のポリ塩化ビニル (PVC) 板を交互に計 6 枚積層させてクリップで挟んだものと、 NIST SRM674b の CeO<sub>2</sub> 粉末を Hilgenberg GmbH 製リンデンマンガラスのキャピラリー0.3 mm (内径 0.28 mm) に詰めたものを用いた。図 1(b)に示す x 軸方向と Al 板と PVC 板積層材の積層

(内径 0.28 mm) に詰めたものを用いた。図1(b)に示す x 軸方向と AI 板と PVC 板積層材の積層 方向をそろえ、試料ステージを x 軸方向に走査することで、スパイラルスリットの x 軸方向の分 解能を評価した。また、CeO<sub>2</sub>粉末充填キャピラリーを z 軸と平行に配置し、 y 軸方向に試料を走 査してスパイラルスリットの y 軸方向の分解能を評価した。



図1. (a)試料とスパイラルスリット、2軸ステージ上に設置した2次元検出器 PILATUS 300Kの実験セットアップ写真とその概要。赤矢印は回折X線の経路を模したイラスト。(b)スパイラルスリットによる共焦点X線回折の説明。共焦点位置以外の回折信号 はスパイラルスリットを通過できない。

また、試料透過配置にて残留応力を評価するため、Al 合金の引張試験中のその場回折測定を行った。引張試験片には板厚 2 mm の 5000 系 Al 合金を用いて、平行部の長さ 10 mm、幅 2 mm(平 行部の断面積 2 mm×2 mm)のサイズに加工にした。DEBEN 製の小型機引張試験機 MTEST2000 を回折計の試料ステージ上に設置して引張試験に用いた。付与したひずみは X 線照射位置付近に 貼り付けたひずみゲージで計測した。引張試験機にて y 軸方向にひずみを付与後、試験片の移動 距離を一定に保ったまま、各ひずみ水準における Al 合金の回折をその都度測定した。各ひずみ 1 水準あたりの回折計測時間は 11 分であった。

#### 結果および考察:

スパイラルスリットを使用しない条件にて、AI 板と PVC 板積層材を透過配置で測定した X 線

回折パターンを図2に示す。デバイリングの濃淡は冷延加工された AI 板の集合組織による影響と 推察される。図2(b)に示すように、同じ指数の回折図形を拡大すると、3本の回折線が観測された。 これは、図 2(c)の概念図に示すように、3 枚の Al 板に由来する回折が観測されたためである。次 にスパイラルスリットを設置して、Al 板と PVC 板積層材の回折パターンを測定した。スパイラル スリットの共焦点位置付近において、試料をx軸方向に6mm 走査して得られた Al の回折線強度 を図 3(a)に示す。2次元検出器で観察した Al 111 と Al 200のデバイリングのある領域内の強度を 試料走査位置に対して示した。図1(b)の緑色で示す共焦点は有限の大きさを持ち、回折角度によっ ても大きさが変化する。入射スリット 0.1 mm ×0.1 mm サイズの場合、x 軸方向の共焦点サイズ (ゲージ長)計算値は Al 111 回折位置(2θ = 10.1 度)で 0.93 mm、Al 200 回折位置(2θ = 11.7 度)で 0.85 mm である。共焦点位置と共焦点サイズに応じて、PVC 板で隔離された Al 板 3 枚のそれぞれ の回折信号を分離して観察可能であった。半値幅は最大強度が得られた中央の板で、Al 111 と Al 200 それぞれ約 0.86 mm と約 0.72 mm になり、共焦点サイズに近い値になった。次に CeO2 粉末充 填キャピラリーを試料に用いて、2次元検出器上の CeO2 111 回折強度変化を X 線走査位置に対し てプロットした結果を図 3(b)に示す。v 軸またはz 軸方向の共焦点サイズ (ゲージ長) は約 0.08 mm である。図 3(b)の半値幅は 0.14 mm でキャピラリーの半径程度、全幅は約 0.4 mm でキャピラリー の内径に共焦点サイズを加えた程度の値となった。空間分解能であるゲージ長よりも大きな試料 サイズを用いた際の妥当な結果と考えられる。キャピラリーの内径は経験上 0.05 mm 程度の個体 差があるが、今回用いたキャピラリーの内径は確認していない。そのため、今回の分解能評価には 使用したキャピラリーの内径の不確かさが含まれる。

図3の半値幅の結果より、スパイラルスリットの空間分解能がスリットサイズ設計値と回折角 から期待される共焦点サイズ(x軸方向約0.9 mm、yおよびz軸方向約0.08 mm)とおよそ一致す ることが確認された。なお、図3(a)の3つのAlからのピークの間隔のほとんどは0.5 mm厚のAl 板と0.95 mm厚のPVC板の間隔よりも広く、積層板を重ねてクリップで挟んだ試験片の作製精度 に由来して広がっていると考えられる。6本のピークの内、Al200の中央と右側のピーク間隔のみ 積層板の間隔より狭くなっている。おそらくこれは図2(a)のデバイリングの濃淡に見られる集合 組織または冷延による表面層が影響して、外れた値になったと推定される。



図 2. (a)スパイラルスリットを使用しない場合の Al 板と PVC 板積層材の回折パターン。
 (b) (a)の赤枠内の拡大図。(c) 測定に用いた Al 板と PVC 板積層材と Al からの回折線の関係の概念図。



図 3. (a)Al 板と PVC 板積層材を用いたスパイラルスリットの x 軸方向の分解能評価結果。(b) 内径 Ø 0.28 mm キャピラリーに充填した CeO<sub>2</sub> 粉末を用いたスパイラルスリットの y 軸方 向の分解能評価結果。

図 3(a)に示されるように、スパイラルスリットを用いて Al 板と PVC 板積層材を x 軸方向に走 査した際、Al 111 の強度分布に対して、右の1 つを除く Al 200 回折の強度分布は相対焦点位置の 高い値にシフトしていた。本来 111 と 200 の 2 つの回折ピーク位置は重なるはずである。したが って、散乱角 20に対して共焦点位置が変化したと考えられる。そこで、分解能評価に用いた Al 板 およびキャピラリーに充填した CeO<sub>2</sub>粉末に加えて、約 1.8 mm 厚さのガラス板をそれぞれ共焦点 位置付近で x 軸方向に走査して、20に対する x 軸方向の共焦点位置を調査した。図 4 にその結果 を示す。共焦点位置は 20に対して、X 線入射方向に平行な x 軸方向において振動しながら変化し、 最大 2 mm 程度位置ずれがあった。後日、サンビームではスリット幅を 0.15 mm にしたスパイラ ルスリットも導入しているが、こちらも同様な傾向がみられることから、工作精度に由来すると 考えている。1 つの回折線に着目していれば問題ないが、スパイラルスリットを用いて広い散乱角 を評価する際は、各 20において、x 軸方向の共焦点位置が変化することに注意しなければならな いことが分かった。ひずみ分布などの材質に位置分布がある材料を分析する際は、強度や分解能 を考慮して、回折線は1 つの角度を評価するのが望ましい。



図 4. *ϕ*0.3 mm キャピラリーに充填した CeO<sub>2</sub>粉末、0.5 mm 厚の Al 板と約 1.8 mm 厚のガラス 板を用いたスパイラルスリットの散乱角 2*θ*に対する *x* 軸方向の共焦点位置の評価結果

次に、Al 合金の引張試験中のデバイリングの形状と  $\cos^2\chi$ 法を用いて応力を評価した。 $\cos^2\chi$ 法  $2\theta_{\chi} - 2\theta_0 = -\frac{2(1+\nu)}{E} \tan \theta_0 \cdot (\sigma_1 \cos^2\chi + \sigma_2 \sin^2\chi) + \frac{2\nu}{E} \tan \theta_0 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)$ 式(1) の基本式を式(1)に示す[2]。2 $\theta$ 、v、E、 $\sigma$ i、 $\sigma$ i、 $\sigma$ iはそれぞれ試料の無ひずみ散乱角、ポアソン比、ヤング率、z軸方向の応力、y軸方向の応力である。デバイリングy軸上は $\chi$ =90度、z軸上は $\chi$ =0度となる。引張付与ひずみの方向はy軸方向で単軸応力を仮定し、 $\sigma_i$ =0、v=0.345、E=70300 MPaとして[3]、得られた  $2\theta$  · sin<sup>2</sup> $\chi$ 線図の傾きから残留応力を算出した。cos<sup>2</sup> $\chi$ 法は散乱ベクトルと付与ひずみの方向は一致させる必要がある。正確な実験のためには、受光スリットを利用したポイント検出器、4軸回折計で試料に対する入射角と $\chi$ クレードルによってひずみ方向を制御する必要がある。しかしながら、本研究は2次元検出器を用いたデバイリングの測定であること、また、散乱角  $2\theta$ が 20 度以下と小さいため、引張試験機は固定して入射角度は透過配置で一定のまま近似して解析した。

Al 合金の引張試験その場測定より得られた  $2\theta \cdot \sin^2 \chi$ 線図を図 5 に示す。Al 111、Al 200、Al 220 の 3 本の回折線より得られた  $2\theta \cdot \sin^2 \chi$ 線図の傾きは、弾性ひずみ領域において付与ひずみ $\epsilon$ に対 して線形に応答した。集合組織に由来する影響が推定され、220 回折の  $2\theta \cdot \sin^2 \chi$ 線図は近似直線 に対して外れる領域があった。さらに、各指数の初期応力にばらつきがあったため、各指数の付与 ひずみゼロの残留応力値をゼロにオフセット表示した相対応力値とひずみ線図を図 6 に示す。3 つ の指数の回折線より算出した応力は弾性領域においてほとんど一致していた。Al 合金は弾性異方 性が小さい材料であり、指数による応力差が小さいことが知られている[4, 5]。したがって、各指 数の残留応力値は再現よく得られていることが分かった。また、試験片の入射角度を固定した  $\cos^2 \chi$ 法の解析条件において、指数に寄らず応力値はほとんど一致することから、近似として悪く ないことが分かった。

なお、図4で示した共焦点位置の振動のため、Al 111、Al 200、Al 220 の3本の回折線は共焦点 位置が引張試験片の幅方向(x軸方向)で異なる。そのため、試験片の幅方向で最大1mmほど測 定位置が異なることや、カメラ長の違いによる散乱角のずれの影響がある。今回の測定に用いた 引張試験片の幅は2mmと共焦点位置の振動よりもサイズが大きいため、試験片の測定位置を調 整しなくても3本の回折線の観察は可能であった。また、引張のひずみは試験片の幅および板厚 方向に対して均一とみなせること、さらに、カメラ長約800mmに対して1mm程度の焦点位置の 変化は散乱角度20に与える影響は小さいため、20の高い絶対値精度を必要としない cos<sup>2</sup> χ法によ る解析への影響も少なかったと考えられる。

図6において、相対応力値がゼロから100 MPa までにおよそ10水準プロットがあり、付与ひずみに対して線形に応答していることからも、Al 合金に対して10 MPa 程の応力分解能があることが分かった。一方で、ロードセルより得られた真ひずみ値と回折より得られた応力値にやや乖離がみられた。これは、仮定した弾性定数とX線的応力定数の違いや、ロードセルの校正値不良などの実験誤差であると考えられる。加えて、共焦点位置の振動の影響も実験誤差として含むと考えられる。



図 5. Al の各回折線の 20<sup>x</sup> - sin<sup>2</sup> x線図(a) 111 回折, (b) 200 回折, (c) 220 回折。青色が付与ひず み ε=0、オレンジ色が付与ひずみ ε=約 2×10<sup>-3</sup>、灰色が付与ひずみ ε=約 4×10<sup>-3</sup>の結果。



図 6. 各指数の 2θ - sin<sup>2</sup>χ線図より得られた応力を縦軸にオフセットして重ねた相対応力値に 真応力を加えた応力-ひずみ線図。ひずみゲージで計測した付与ひずみを横軸とした。

#### まとめ:

CdTe 素子の PILATUS 300K とスパイラルスリットを用いた共焦点 X 線回折測定によって、サンビームに導入したスパイラルスリットの性能を評価した。スパイラルスリットが作る共焦点の体積サイズはスリット幅 0.08 mm で期待される値とおよそ一致した。AI 合金のその場引張試験の結果より、AI 合金の残留応力を 10 MPa 程度の応力分解能で評価できることが示唆された。スパイラルスリットと高エネルギーX 線に感度がある検出器を併用することで、共焦点位置の試料深部の結晶構造やひずみを観測できると期待される。

#### 今後の課題:

本研究では、効率的に性能評価をする都合により、フラックスがある分光器の基本波かつ X 線 が透過しやすい Al 合金を試料として用いた。BL16XU では Si(111)面の分光器における Si(333)面 で分光された高次光を用いることで、100 keV 程度のエネルギーを選択し、鉄鋼材料を透過させた 実験も可能である。ただし、本研究の条件では、広範囲の回折画像取得には 11 分の計測時間を要 している。回折信号の強度が弱く、さらに長時間の計測が必要な大きな試料サイズや高次光を用 いた実験では、限られた範囲の回折線を測定するなど実験の効率化が望まれる。今回のマシンタ イムでは時間の都合で見送ったが、効率化した条件を検討して、鉄鋼の評価も実施していきたい と考えている。

#### 謝辞:

サンビームに導入したスパイラルスリット装置一式は日本原子力研究開発機構の菖蒲博士の助 言をいただきサンビームの回折装置用に設計しました。

#### 参考文献:

- [1] 鈴木賢治 et al., 材料, 63, 527 (2014).
- [2] 田中啓介 et al., 放射光による応力とひずみの評価, 養賢堂, Tokyo, 2009, 第2章.
- [3] X 線回折ハンドブック,理学電機株式会社編集・発行,1999,付録 22.
- [4] 高木節雄 et al., 材料, 67, 855 (2018).
- [5] Z. Y. Zhong et al., Mater. Sci. & Eng. A., 639, 519 (2015).

(Received: April 6, 2021; Accepted: October 18, 2021; Published: December 27, 2021)

### サンビームにおける屈折コントラスト型位相イメージングの 立ち上げと試用観察の結果

#### 1. はじめに

ポリマー等有機材料は、酸素や炭素など主 に軽元素で構成されているために、5 keV 以 上の硬 X 線に対してほぼ透明である。 このた め、吸収の差を利用して内部構造を可視化す るレントゲンやX線CTなど従来の撮像法で は高精細に関することが難しいという課題が ある。この課題の解決方法の一つして、X線 の位相情報を利用した位相コントラストX線 イメージング法が、1990年代より研究開発さ れてきた。本イメージング法は、X線の波と しての性質を利用して、X線が被写体を透過 する際に生じる位相の変化(位相シフト)を 画像化する方法である。硬 X 線領域において、 軽元素の位相シフトの散乱断面積は、吸収の 断面積に比べて 1000 倍以上大きいという特 徴があり[1]、吸収差では観察が難しかった有 機材料や生体軟部組織などを無造影、かつ低 被曝で観察することが可能になる。

現在の技術では位相シフトを直接検出でき ないために、検出可能な強度に変換する方法 が不可欠である。これまでに、(1)結晶 X 線 干渉計を利用して波の重ね合わせにより干渉 光強度に変換して検出する結晶干渉法、(2) 被写体によって生じた X 線の屈折角(位相シ フトの空間微分)を単結晶の X 線回折を利用 して検出する屈折コントラスト法、(3) X線 回折格子を利用して被写体によって生じた屈 折角を強度に変換して検出する回折格子干渉 法(タルボ干渉法)、(4)被写体の下流に生じ たフレネル干渉縞から検出する伝搬法、など が大視野のイメージング法として放射光施設 を中心に利用可能になっている[2]。

今回、イメージング SG では、有機材料に 加えて複合材料の高感度な非破壊三次元観察 を目的として、密度分解能とダイナミックレ ンジのバランスが良く[3]、かつ X線の高エネ ルギー化も比較的容易[4]な屈折コントラス ト法(Diffraction Enhanced Imaging: DEI)の立 ち上げを行った。

#### 2. 原理と装置

DEIでは、Fig.1に示すように被写体の下流 に設置した単結晶(以下アナライザー結晶) によるX線回折を利用して、X線の屈折角( $\Delta\theta$  $\propto$ 位相シフトの空間微分)を検出する。アナ ライザー結晶の入射角をブラッグ角( $\theta_0$ )か ら低角側に僅かにずらし、回折X線の強度( $I_d$ ) が半分程度になる角度( $\theta_1$ )に設定すると、  $\Delta\theta$ が高角側に屈折された場合は回折X線の強 度が増加し、逆に低角側に屈折された場合は 低下する。この原理を応用して、アナライザ



Fig. 1. 屈折コントラスト X 線イメージング法 (DEI) の原理





Fig. 2. BL16B2 に構築した DEI システムの模式図(左)と写真(右)

ー結晶をブラッグ角近傍で角度スキャンし、 取得した複数枚の回折像群について、画素毎 に回折強度曲線(ロッキングカーブ)の中心 角度を算出することにより、位相微分像を得 ることができる[5]。

同原理に基づいてBL16B2のXAFS定盤上に 構築したDEIシステムの模式図をFig. 2(a)に、 写真をFig. 2(b)に示す。同ビームラインでは、 入射X線ビームの縦幅が数mm程度であるた め、上流に非対称結晶(Si(311)、非対称度2度) を設置して縦方向に3倍(72keV時)拡大して いる。また、回折X線像の検出には、サンビー ム共同体で2017年の設備更新時に導入した大 視野の高感度画像検出器(Andor Zyla 5.5 HF、 ファイバーカップリング型(拡大率1倍)、画 素サイズ6.5 mm、画素数2560×2160画素、視 野16×13 mm<sup>2</sup>)を使用した。各装置(モーター コントラローラや画像検出器)の制御やDEIの 計測には、九州シンクロトロン光研究センタ ー (SAGA Light Source)で開発しているデー タカルテシステム (SAGA light source data karte system: SAKAS) に準拠した制御ソフト ウェアCTRL-7を利用した[6]。なお、本システ ムは使用するX線のエネルギーに対応して、 Si(311)系 (25 keV以上)及びSi(111)系 (25 keV 以下)を切り替えて利用することができる。

#### 3. 試用実験の結果

Fig. 3(a)に、上記システム(Si(311)系)を用 いて取得したBNCケーブルの観察結果(断面



Fig. 3. BNC ケーブルの観察結果 (エネルギー72 keV)、(a) DEI 像、(b) 通常の CT 像

像)を示す。X線のエネルギーは72 keV、各回 折像の露光時間は1秒、ロッキングカーブ(ア ナライザー結晶の角度スキャン)の点数は21 点、CTにおける投影数は500投影/360度であ る。また、Fig. 3(b)にはDEIの結晶光学系を光 軸から待避し、通常の吸収コトンラストX線 CTで取得した同サンプルの観察結果を示す。

Fig. 3(a)では位相コントラストの高感度特性により、中心部分の信号線やグランドメッシュの銅線(金属材料)に加えて、信号線とグランド間の絶縁体やケーブルのジャケット(ケーブル保護材)等の有機材料まで可視化できていることが判る。一方、Fig. 3(b)ではX線のエネルギーが72 keVと高いこともあり、 有機材料は全く見えず、銅線である信号線と グランドメッシュのみ可視化できている。

上記に加えて結晶光学系としてSi(111)系を 用いて植物等を対象とした試用イメージング も行っており、高精細の各種三次元像の取得 に成功している。

#### 4. まとめと今後の展望

以上、サンビームのイメージング SG の活 動として、DEI 法を用いた位相コントラスト 撮像システムの構築と、BNC ケーブルを対象 とした試用観察について報告した。上記のよ うに、施設側に依存することなく、サンビー ム各社が必要とする新しい計測手法を 13 社 が一体となって独自に導入し、運用してきた ことは、これまでのサンビーム共同体の大き な特徴(アドバンテージ)であり、25 年間も 高いアクティビティを存続できた理由である。 3 期 25 年に渡る専用ビームラインとしての運 用を終えるにあたり、この場をお借りして 13 社の現技術 WG 委員にお礼を申し上げるとと もに、サンビーム共同体を立ち上げ、運用さ れた先代の各委員の方々に深く敬意を表する。

#### 参考文献

- A. Momose, T. Takeda, Y. Itai and K. Hirano: Nature Medicine, 2, 473 (1996).
- [2] A. Yoneyama, et al.: J. Synchrotron Radiat.28, 1966 (2021).
- [3] A. Yoneyama, J. Wu, K. Hyodo and T. Takeda: Medical Physics, 35, 4724 (2008).

- [4] A. Yoneyama, T. Takeda, T. Yamazaki, K. Hyodo and K. Ueda: Proceedings of the 10th SRI, 477 (2010).
- [5] I. Koyama, A. Momose, J. Wu, T. T. Lwin and T. Takeda: Japanese Journal of Applied Physics. 44, 8219 (2005).
- [6] A. Yoneyama, et al.: AIP Conference Proceedings, 2990 (2023).
  - サンビーム共同体 イメージング SG 主査 株式会社日立製作所 高松 大郊

## Part 2 サンビーム成果集

~2023年度上期


2021A5133, 2021B5133

BL16XU

# 放射光 X 線回折・散乱を用いた溶剤ストレスクレージング機構解析 Analysis on Solvent Stress Crazing Mechanism Using Synchrotron X-ray Diffraction and Scattering

<u>永野 千草</u>, <u>今澤 貴史</u>, 川畑 直之, 清井 明 Chigusa Nagano, Takashi Imazawa</u>, Naoyuki Kawabata, Akira Kiyoi

> 三菱電機株式会社 Mitsubishi Electric Co., Ltd.

樹脂の破壊機構のひとつに、応力下で各種薬剤と接触してクレーズやクラックを発生する溶剤 ストレスクレージング(SSC: Solvent Stress Crazing)がある。その破壊メカニズムについては分子 鎖間への薬剤分子の拡散による応力緩和とされているが、詳細な構造解析を行った例は少ない。 そこで、SSC による樹脂および薬剤分子の凝集構造変化を明らかにすることを目的に、放射光 X 線小角散乱(SAXS)測定による構造解析を試みた。食器用合成洗剤により SSC が発生した耐衝撃 性ポリスチレン(PS-HI)では、リング状またはアーク状の強い散乱が観察され、洗剤成分である 界面活性剤分子が凝集構造を形成したと考えられる。

**キーワード**:環境応力割れ、溶剤ストレスクレージング、溶剤ストレスクラック、環境ストレス クラック、非晶性樹脂、界面活性剤、小角 X 線散乱

#### 背景と研究目的:

樹脂の破壊機構のひとつである SSC[1]は、応力下で樹脂と薬剤が接触することで、本来であれ ば材料破壊に至らない低応力(低ひずみ)であっても、短時間のうちに樹脂表面にクレーズやクラ ックが発生する現象である。SSC によるクレーズ、クラックの発生メカニズムは、次のように推 定されている。樹脂に外部から応力が作用する箇所や、成形時の残留応力などの内部応力が作用 する箇所に薬剤が付着すると、薬剤分子が樹脂内部に拡散浸透する。薬剤分子の浸透により樹脂 分子鎖の絡み合いが緩まり分子間力が低下することで、分子鎖が応力作用方向に延伸されやすく なり、分子配向やフィブリル化が生じる。分子鎖のフィブリル化と部分的な空隙の形成によりク レーズが発生し、作用している応力が大きい場合や薬剤の親和性が大きい場合には、クレーズは クラックに成長する場合がある。このように、浸透した薬剤分子の影響により樹脂の凝集構造が 変化しクレーズ・クラックが発生すると推定されているが、詳細な構造解析を行った例は少ない [2]。

近年、新型コロナウイルス感染拡大による衛生観念の高まりから、家電筐体などの樹脂部材と 洗浄剤の接触機会が増加している。洗浄剤に含まれる界面活性剤は樹脂部材に SSC を発生させる 可能性がある。SSC による凝集構造変化を明らかにし、発生メカニズムを解明することは、樹脂 部材の材料設計や構造設計の観点から有益である。そこで本研究では、放射光 X 線を用いること でクレーズやクラックのような局所的な構造の変化をとらえることが可能であると考え、SSC に よりクレーズ・クラックが発生した樹脂試験片について、その凝集構造を明らかにすることを目 的に SAXS 測定を行った。

## 実験:

樹脂は PS-HI (PS ジャパン株式会社、H8672)、薬剤は食器用合成洗剤(ライオン株式会社、 CHARMY Magica)を用いた。樹脂試験片は射出成形平板から機械加工で切り出した多目的試験片 JIS K7139 A22 を用いた。SSC 試験は定荷重法にて行い、樹脂試験片の平行部に薬剤を塗布し、一 定応力を負荷した。比較のため、薬剤を塗布しない条件も実施した。SSC 試験後の試験片は、表面 に付着した薬剤を流水で除去し、超音波洗浄機にて40 kHz で5分間洗浄した。SAXS 測定は SPring-8 BL16XU にて実施した。測定条件は、エネルギー18 keV、ビームサイズ 50×50 µm<sup>2</sup>、カメラ長 1 m (標準試料ベヘン酸銀にて較正)、検出器 Pilatus 300K、露光時間 1–5 s とした。測定箇所は、図 1 に示す通り、SSC により破断した樹脂試験片の破断部近傍とし、放射光は試験片に対し垂直に入射した。

#### 結果および考察:

表1にSSC 試験の結果を示す。薬剤を塗布し4 MPa を負荷した試験片(サンプル No. 1) は試 験開始後9時間で破断したが、薬剤を塗布せず4 MPa を負荷した試験片(サンプル No. 2) は試験 開始後1000時間経過後も破断に至らなかった。また、薬剤を塗布せず14 MPa を負荷した試験片 (サンプル No. 3) は試験開始888時間後に破断した。図1の破断面写真より、破断面には光沢の ある平滑な表面が見られた。これはSSC の特徴的な破断面である。以上より、薬剤を塗布した試 験片ではSSC が発生したことが分かった。

			11.001	
サンプル No.	樹脂	薬剤	負荷応力	試験結果
1	PS-HI	食器用合成洗剤	4 MPa	9hで破断
2	PS-HI	_	4 MPa	1000 h で未破断
3	PS-HI	_	14 MPa	888 h で破断

表 1. SSC 試験条件および結果



図 1. SSC 発生試験片の外観(応力負荷方向⇔) および破断面写真(⊗は放射光入射位置で向 きは紙面垂直方向)

図 2. SSC 発生試験片の破断部近傍の SAXS 像(応力負荷方向⇔)

サンプル No.1 および No.3 について、破断部近傍の SAXS 測定を行った。図2に得られたサン プル No.1の SAXS 像(応力負荷方向は紙面左右方向⇔)、図3に図2の SAXS 像の円環平均によ る1次元プロファイルを示す。図2より、サンプル No.1の SAXS 像ではリング状、アーク状の散 乱が観測された。サンプル No.3 についても同様の SAXS 測定を実施したが、明瞭な散乱は得られ なかった。樹脂材料の破壊過程における SAXS 測定では、クレーズは応力負荷方向に対して垂直 方向にストリーク散乱を生じることが知られている[3,4]。サンプル No.1 および No.3の SAXS 測 定において、応力負荷方向に対する垂直方向(紙面上下方向�)には明瞭なストリーク散乱は観測 されなかった。これは、破断により試験片に負荷された応力が除去されたことでクレーズが消失 し、SAXS 測定時も無負荷状態であったためクレーズが再生せずクレーズ由来の散乱が得られな かったと考えられる。



図 3. SSC 発生試験片の破断部近傍の SAXS プロファイル(円環平均)



図 4. 界面活性剤のラメラ液晶の 模式図および層間距離 d

サンプル No.1 で得られたリング状およびアーク状の散乱は、サンプル No.3 では観測されなかったことから、樹脂の構造変化に由来する散乱ではなく、薬剤成分の凝集構造に由来する散乱で あると考えられる。本検討で用いた食器用合成洗剤には、アルキルアミンオキシド、アルキルエー テル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルスルホン酸ナト リウム等の界面活性剤が配合されている。界面活性剤は、溶液中で様々な凝集構造を形成するこ とが知られており[5]、図 2 で見られた散乱は界面活性剤成分の凝集構造に由来すると考えられる。 図 3 より、散乱ピーク位置は q = 1.9, 2.1, 4.3 nm<sup>-1</sup> であった。q = 1.9 nm<sup>-1</sup> の散乱はリング状に観測 されており、等方性の高いミセルのような凝集構造が形成されたと考えられる。q=2.1, 4.3 nm<sup>-1</sup>の 散乱は紙面上下方向にアーク状に観測されており、q = 1.9 nm<sup>-1</sup>の散乱とは異なる凝集構造である と考えられる。多くの界面活性剤はラメラ液晶の形成により整数比の高次反射が観測されること が知られている。q = 2.1, 4.3 nm<sup>-1</sup> の散乱は相対比がおよそ1:2 であり、ラメラ液晶の形成が示唆 された。q = 2.1 nm<sup>-1</sup>の1 次ピークより算出したラメラ液晶の層間距離 d は、約 2.9 nm であった (図 4)。また、ラメラ液晶由来の散乱はアーク状の異方的な散乱であることから、樹脂中でラメ ラ液晶が配向していることが分かった。以上より、SSC により樹脂内部に洗剤成分である界面活 性剤分子が浸透し、凝集構造を形成したことが分かった。

## 今後の課題:

SSC による樹脂の構造変化は応力負荷と薬剤塗布の両方の影響を受けるため、破断後の試験片の静的測定ではなく、変形過程におけるその場測定の必要性が高いことが分かった。また今回は、配合成分や濃度の不明な市販の洗剤を薬剤として用いたため、洗剤成分由来と考えられる散乱の詳細な解析が不可能であった。今後は既知の界面活性剤溶液を用いた測定、解析を実施する予定である。

#### 参考文献:

- [1] 北条英光、金属表面技術, 26(9), 392 (1975).
- [2] H. G. Krenz, E. J. Kramer, D. G. Ast, J. Mater. Sci., 11, 2211 (1976).
- [3] H. R. Brown, P. J. Mills, E. J. Kramer, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 23, 1857 (1985).
- [4] 塩屋正俊、成形加工, 19(3), 143 (2007).
- [5] 佐藤高彰、色材協会誌, 82(12), 561 (2009).

(Received: December 21, 2022; Accepted: January 26, 2023; Published: April 28, 2023)

永野他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集 , 11(2), 161 (2023) より転載

2020A5432, 2021A5132 2022A5431, 2023A5130

## BL16XU, BL16B2

# レーザーエネルギー密度を振り分けて作製した Ti シリサイドの状態解析 State analysis of Ti silicide fabricated by different laser energy densities

## 今澤 貴史

#### Takashi Imazawa

# 三菱電機株式会社

## Mitsubishi Electric Corporation

SiC パワーデバイス電極用 Ti シリサイド膜の形成条件最適化に活用できる知見を得るため、アニー ル用レーザーのエネルギー密度を変化させた際の化学状態変化を、表面を対象とした硬 X 線光電子 分光(HAXPES)と、バルクを対象とした X 線吸収分光(XAFS)により調査した。その結果、レー ザー照射により形成した SiC 上 Ti シリサイド膜では、レーザーエネルギー密度に対する化学反応の 傾向が、深さ数十 nm までの表面と、Ti シリサイド膜全体のバルクで異なることが明らかとなった。 今後、この成果を SiC パワーデバイスの高性能化に活用する。

キーワード:パワーデバイス、シリサイド、HAXPES、XAFS

#### 背景と研究目的

高耐圧パワーデバイス材料として期待され る SiC では、電極としての Ti 等の金属とシリ サイドを形成した際に、SiC とシリサイドの 密着性が低い等のデバイス利用時の課題があ る。課題解決のためには、シリサイド形成条 件の最適化が必要である。ここでは、SiC パ ワーデバイスのシリサイド電極形成条件最適 化に活用できる知見を得るために、シリサイ ド形成時にウエハに照射するレーザーのエネ ルギー密度を変化させた際の Ti の化学状態 変化を、深さ数+ nm までの表面を対象とし た硬 X 線光電子分光(HAXPES)と、Ti シリ サイド膜全体のバルクを対象とした X線吸収 分光(XAFS)を用いて調査した。

## 実験

試料には、SiCウエハ上にスパッタ法にて 厚さ100 nmのTi膜を成膜した後に、波長355 nmのパルスレーザをガルバノミラーで走査 しながら照射し加熱することで形成したTiシ リサイド膜を用いた。レーザーエネルギー密 度は0.95~1.95 J/cm<sup>2</sup>の範囲で振り分けた。ま た標準試料として、高純度化学製のTiO、Ti2O3、 TiO<sub>2</sub>(ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイ ト型)、TiC、TiSi<sub>2</sub>の各粉末の測定も行った。

HAXPES実験では、SPring-8 BL16XUの HAXPES装置を用いた。試料は銀ペーストで 試料ホルダに固定した。標準試料はSiウエハ 上にカーボンテープで固定した。アナライザ ーのスリットはcurved 0.5 mmを用い、pass energyは200 eVとした。試料ホルダのAuめっ きを用いてAu 4f7/2光電子スペクトルを取得 し、そのピーク位置が84.1 eVであるとして算 出した入射X線のエネルギーは7942.4 eVであ った。ミラーの視斜角は3.5 mradとした。光電 子取り出し角度(Take off Angle: TOA)は88 deg、50 deg、30 degの3条件を用いた。

XAFS実験では、SPring-8 BL16B2のXAFS装置を用いて、蛍光収量法によりTi-K吸収端の X線吸収スペクトルを取得した。検出器には CANBERRA社製25素子ゲルマニウム半導体 検出器を用いた。標準試料はカプトンテープ で挟み透過法で測定した。エネルギー校正は、 Cu箔で実測したCu-K吸収端位置が8982 eVで あるとして行った。単色器はSi(111)面を用い た。ミラーの視斜角は6 mradとした。得られ たスペクトルに対し、ATHENA[1]を用いて、 二階導関数が0になる点を吸収端位置とし、規 格化処理を行った。動径構造関数算出に用い るk範囲は3~12とした。

### 結果および考察

Fig. 1 に TOA を 88 deg とした HAXPES 測 定で取得した各試料の C1s、O1s、Si1s、Ti1s 光電子スペクトルを示す。いずれのスペクト ルについても、レーザーエネルギー密度の違 いによって形状が異なっていることが確認 された。ピーク同定は、各種データベース[2,3] や別途取得した標準試料のピーク位置を参 考にすることで行った。



Fig. 1. HAXPES spectra of Ti silicide films.

Fig. 2 に各スペクトルの面積強度のレーザ ーエネルギー依存性を示す。バックグラウン ドは、COMPRO12[4]を用いて iterative Shirley 法で差し引いた。レーザーエネルギー密度を 高めるにつれて、Ti 量が減少し、Si 量が増加 する傾向が見られた。

Fig. 3 に各スペクトルのピーク分離を行う ことで求めた各化学状態ピークの面積強度の レーザーエネルギー密度依存性を示す。ピー ク分離は COMPRO12 を用いて、Voigt 関数に より行った。同色でプロットした同一成分 (TiSiC、SiC、TiO<sub>x</sub>、SiO<sub>x</sub>)について、各元素 スペクトルにおける強度変化の傾向が元素間 で一致したことから、ピーク同定が確からし いことが確認された。本図より、0.95 J/cm<sup>2</sup>の 試料では as depo.試料からの変化はほぼ生じ ておらず、1.10 J/cm<sup>2</sup>の試料から Ti (TiO<sub>x</sub> 含 む)が減少し TiSiC、SiC (SiO<sub>x</sub> 含む)が検出 されるようになり、更にレーザーエネルギー 密度が高い試料では、TiSiC が減少に転じる 一方で SiC (SiO<sub>x</sub> 含む) は増加し、1.95 J/cm<sup>2</sup> の試料では検出成分の大部分が SiC (SiO<sub>x</sub>) と なることが分かった。



Fig. 2. Laser energy density dependence of peak area for each element.



Fig. 3. Laser energy density dependence of peak area for each chemical state.

Fig. 4 に 3 種の TOA で取得した各試料の Ti 1s 及び Si 1s スペクトルの比較図を示す (C 1s、O 1s スペクトルは割愛)。縦軸は、最小値 を 0、最大値を 1 として規格化した後に、試 料間比較のためシフトさせた。Ti 1s の 1.95 J/cm<sup>2</sup>、Si 1s の as depo.及び 0.95 J/cm<sup>2</sup>につい ては、Fig. 2 でも示した通り低強度であった ので記載していない。本図より、いずれの試 料においても、TOA が浅くなる (検出深さを 浅くする)につれて、酸化物ピークの割合が 高くなり、それ以外のピークの割合が低くな ることが分かった。このことから、検出され た酸化物成分は表面側に多く分布していると 考えられる。



Fig. 4. Comparison of Ti 1s and Si 1s peak shapes at TOA = 88, 50, and 30 degrees.

以上の HAXPES 実験の結果から、今回の 分析深さの領域(表面から数十 nm[5])では、 シリサイド化のためのレーザーのパワーを 0.95~1.95 J/cm<sup>2</sup>の範囲で高めていくと、は じめはほぼ変化せず (0.95 J/cm<sup>2</sup>)、その後基 板から拡散してきた SiC が Ti と反応して TiSiC が生成し (1.10~1.25 J/cm<sup>2</sup>)、更にそ の後は、Ti と SiC の相互拡散が進んで、TiSiC 生成量が減少する (1.40~1.95 J/cm<sup>2</sup>) と考え られる。

以下ではXAFS結果について記載する。Fig. 5 に各 Ti シリサイド膜の XAFS スペクトル を示す。XANES では、図中矢印で示す箇所 に等吸収点が見られた。このことから、金属 Ti (as depo.試料)と、もう一つの化学状態が 存在し、レーザーエネルギー密度の変化に伴 って、両者の存在比が変わっていくことが分 かった。また、1.25 J/cm<sup>2</sup>以上の条件で作製 した試料間では、XAFS スペクトルの差はほ ぼ無く同等であった。

1.25 J/cm<sup>2</sup>以上の条件で作製した Ti シリサ イド膜試料の化学状態を推定するため、各標 準試料と XAFS スペクトルを比較した結果、 TiC 粉末と類似していることが分かった。Fig. 6 にその図を示す。図示する通り、XANES 及 び EXAFS の領域でよく一致していた。



Fig. 5. XAFS spectra of Ti silicide films. (a) XANES, (b) EXAFS vibration, (c) radial structure function.



Fig. 6. Comparison of XAFS spectra of Ti silicide films and TiC powder. (a) XANES, (b) EXAFS vibration, (c) radial structure function.

 1.25 J/cm<sup>2</sup>以上の条件で作製した Ti シリサ イド膜試料の化学状態が TiC と推定されたた
 め、金属 Ti (as depo.試料) と TiC 粉末のスペ クトルを用いて、Ti シリサイド膜試料のスペ
 クトルの Linear combination fit を行った。そ の結果得られた Ti と TiC の存在比のレーザ ーエネルギー密度依存性を Fig.7 に示す。0.95 ~1.25 J/cm<sup>2</sup>の範囲で、レーザーエネルギー密 度を高めるにつれて、Ti が減少し TiC が増加 していた。1.25 J/cm<sup>2</sup>以上では、TiC が大部分 となっており、試料間で存在比はほぼ同等で あった。



Fig. 7. Laser energy density dependence of the abundance ratio of each chemical state.

Table 1 に今回の結果をまとめた。深さ数十 nm までの表面を対象とした HAXPES では、 化学反応の傾向が間の条件で変化したのに対 し、Ti シリサイド膜全体のバルクを対象とし た XAFS では、レーザーエネルギー密度に対 して一定の傾向を示すのみであった。

Table 1. Summary of results.

分析手法 (対象領域)	レーザーパワー(J/cm²)					
	0→0.95	→1.10	→1.25	→1.40	→1.95	
HAXPES (表面)	変化なし	TiSiC增加	$\leftarrow$	TiSiC減少	$\leftarrow$	
蛍光XAFS (バルク)	TiC增加	$\leftarrow$	ほぼTiC	$\leftarrow$	$\leftarrow$	

## 今後の課題

今回、レーザーアニールによる SiC ウエハ 上 Ti シリサイド膜の形成においては、レーザ ーエネルギー密度に対する化学反応の傾向が、 深さ数+ nm までの表面と、Ti シリサイド膜 全体のバルクで異なることが明らかとなった。 このことから、Ti シリサイド膜の状態を正し く把握するには、バルクだけでなく、各箇所 の状態を確認する必要があることが分かった。

今回結果だけでは、例えばTiシリサイドと SiCの界面の情報等、不足している情報もあ るので、今後は断面観察やX線回折等の他の 分析手法も活用しつつ、電気抵抗や密着性と の相関も確認し、Tiシリサイド形成条件最適 化を進める。

## 参考文献

- B. Ravel, and M. Newville: J. Synchrotron Rad., 12, 537 (2005).
- [2] John F. Moulder et al.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995).
- [3] Alexander V. Naumkin et al.: "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database" (NIST, 2012), <u>https://srdata.nist.gov/xps/</u>, (アクセ ス日: 2023-9-27).
- [4] K. Yoshihara: J. Surf. Anal. 23, 3, 138 (2017).
- [5] H. Oji et al.: J. Surf. Anal. 21, 3, 121 (2015).

## 2019B5430, 2021A5430, 2021B5431 2022A5430, 2022B5430, 2023A5430

BL16B2

## 放射光を利用したβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の結晶欠陥の構造解析 Structural Analysis of Crystal Defects In β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Synchrotron Radiation

# 中村 勇,清井 明, 今澤 貴史, 川畑 直之, 湯田 洋平 Yu Nakamura, Akira Kiyoi, Takashi Imazawa, Naoyuki Kawabata, Yohei Yuda 三菱電機株式会社

Mitsubishi Electric Corporation

β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)基板およびエピ基板中の結晶欠陥の構造をX線トポグラフィ、エッチピット法および 透過型電子顕微鏡により調査した。基板中には3種の結晶欠陥が存在していた。エピ基板中には、エ ピ成長中に生じたと考えられる転位ハーフループが存在していた。また、エピ層表面に形成された丸 みを帯びたエッチピットのうちのいくつかには、端部にシャープな針状のピットが見られた。針状ピ ットの直下には、基板表面に対してほぼ垂直な積層欠陥が存在していた。今回見られた結晶欠陥はデ バイスの性能を低下させる可能性があるため、低減することが望ましい。また、X線の異常透過現象 を利用した透過配置のX線トポグラフィを実施し、その有用性を確認した。

キーワード: β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, X線トポグラフィ,結晶欠陥

## 背景と研究目的

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はワイドバンドギャップ材料であり 高性能なパワーデバイス用基板として期待さ れている。Ga2O3 には複数の結晶構造がある が、その中でもβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は最安定構造であり [1]、融液成長が可能であることから[2-6]、低 コストでの製造が見込まれる。しかしながら、 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中にはデバイス性能を低下させうる 高密度の結晶欠陥が存在していることが知ら れている。近年、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の転位、積層欠陥、 ボイドの構造に関する報告や[7-10]、これら の結晶欠陥がショットキーバリアダイオード (SBD)に与える影響についての報告があるが [11-13]、これらはバルク基板に関するものが 多く、デバイス動作層であるエピタキシャル (エピ)層中の結晶欠陥に関する報告は少ない。 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> デバイスの実用化のためには、バル ク基板のみならず、エピ層中の結晶欠陥の構 造およびデバイス動作との関係についてさら に多くの情報を得ることが重要である。

本報告では、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バルク基板およびエ ピ基板中の結晶欠陥の構造をX線トポグラフ ィ(XRT)、透過電子顕微鏡(TEM)、エッチピッ ト法により調査した結果について述べる。

## 実験

市販のβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)バルク基板およびエピ 基板を評価試料とした。基板には Sn がドー プされており、ドナー濃度(Nd-Na)は 6.5× 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>である。(002)反射における X 線ロッ キングカーブの半値全幅は 45 arcsec である。 エピ層には Si および Cl がドープされており、 ドナー濃度( $N_d$ - $N_a$ )は 2.5×10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> である。バ ルク基板およびエピ層の厚さはそれぞれおよ そ 650 µm および 5 µm であり、試料は 2 イン チ基板から 7.5 mm×8.0 mm の大きさに切り 出されたものである。試料の表面は化学機械 研磨による平坦化処理がなされている。後述 する透過配置の XRT 測定には、表裏面ともに 化学機械研磨処理が施されたエピ基板を使用 した。反射配置および X 線の異常透過現象を 利用した透過配置の XRT 測定[14, 15]を SPring-8 BL16B2 で実施した。Si(111)二結晶分 光器によって単色化した X 線を使用した。X 線のビームサイズは TC スリットにより、反 射配置の測定(反射 XRT)では幅 15 mm、高さ 1.5 mm とし、透過配置の測定(透過 XRT)では 幅 5 mm、高さ 1.5 mm とした。撮像に用いた 回折ベクトルは、反射 XRT では  $g = 0\overline{2}6(\lambda =$ 

1.13Å、X線の入射角ω = 13.2°、回折 X線の 出射角 2 $\theta$  = 87.6°)および  $g = \bar{8}06(\lambda = 1.31$ Å、  $\omega = 10.5^{\circ}$ 、2 $\theta = 93.4^{\circ}$ )とし、透過 XRT ではg = 020(λ = 1.03Å、ω=20.0°、2θ=39.7°)および  $g = 022(\lambda = 1.03\text{\AA}, \omega = -5.6^{\circ}, 2\theta = 45.4^{\circ}) \geq U$ た。透過 XRT 測定では文献[15]を参考にして、 記録媒体の手前に蛍光板を設置し、蛍光板上 に異常透過による透過 X 線と回折 X 線が現 れることを実験ハッチ内に設置されたカメラ で確認した上で撮像を行った。反射 XRT 測定 の際、試料に X 線が照射された領域のうち、 回折条件を満たす領域は極一部であった。広 い領域で撮像するため、ωを 0.005°程度のス テップで刻みながら回折 X線を多重露光する 測定を実施した。透過 XRT 測定は、回折 X 線 ではなく透過 X線で撮像を行った。X線照射 領域全体が回折条件を満たしていたため、試 料と記録媒体を同時に、Z 方向に連続スキャ ンすることで数 mm□の領域の XRT 像を取得 した。記録媒体には工業用 X 線フィルムを使 用した。X線フィルム上の XRT 像を光学顕微 鏡で透過観察し付属のデジタルカメラで撮影 することで電子データ化した。

エッチピット法では、試料を 140°C の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>に2時間浸漬することで試料の表面に エッチピットを形成した。形成したエッチピ ットは光学顕微鏡の微分干渉モードで観察し た。

TEM観察用の薄片試料は集束イオンビーム(FIB)法で作製した。薄片試料の厚さは約300 nmであった。TEM観察は、[010]晶帯軸入

射もしくはその近傍で実施した。観察には JEM -2010 F (JEOL)を使用し、加速電圧は200 kVとした。

#### 結果および考察

図1は、(001)バルク基板およびエピ基板の 反射 XRT 像である。バルク基板中には、図 1(a)中にA、B、Cで示した3種の結晶欠陥が 観察された。欠陥Aは[010]に沿って並ぶ輝点 の列であり、これは小さいボイドの列[8, 12, 16]もしくは、基板表面に対して垂直に伝播す る転位の列である可能性がある。欠陥 B は [010]に沿った長さ数100 µm 程度の直線状の 欠陥であった。

図 1(b)、図 1(c)はエピタキシャル基板の同 一の領域をそれぞれ g = 026 および g = 806 の条件で撮像した XRT 像である。図 1(b)で は、バルク基板で見られたものと同様の欠陥 B が観察されたが、同一の領域で撮像された 図 1(c)ではこの欠陥のコントラストは消失し ていた。このことから、欠陥 B のバーガース ベクトル  $b_B$ は、 $g_{806} \cdot b_B = 0$ を満たしている ものと考えられる。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のすべり系[17]を 考慮し、欠陥 B バーガースベクトルは[010]も しくはこれに平行であると同定した。

欠陥 C は(001)上に存在していると考えら れる、特定の結晶方位に沿わない曲線形状の 結晶欠陥である。欠陥 C は結晶成長の過程で (001)上に生じたすべり転位である可能性が ある。欠陥 A および欠陥 C はエピ基板では観 察されなかった。そのため、図 1(a)と(b)は同



Fig. 1. Reflection XRT images of (a)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) substrate with  $g = 0\overline{2}6$ , (b) an epitaxial wafers with  $g = 0\overline{2}6$ , and (c) the same area as Fig. 1(b) with  $g = \overline{8}06$ .

ー視野ではないが、欠陥 A、C はエピ層に伝 播していない可能性がある。このことから、 欠陥 A は基板に垂直な貫通転位ではなく、基 板内部に存在するボイドの列である可能性が 高い。同じ理由から、やはり欠陥 C は(001)上 に存在しているものと考えられる。また、図 1(b)の視野全域において、図 1(a)のバルク基 板には見られない細かい粒状のコントラスト が現れていることが分かる。この粒状コント ラストの形成要因を探るべく実施した断面 TEM 観察の結果を図 2 に示す。TEM 試料は 図 1(b)において、欠陥 B が存在しない粒状コ ントラストの領域からサンプリングした。図 2 の 4 つの TEM 像はそれぞれ異なる 4 つの TEM 試料から得られたものである。

図 2 に示したように、どの TEM 試料にも 転位が存在していた。また、図は掲載してい ないが一つの TEM 試料に複数の転位が存在 していた。図 2(c)に示したようなハーフルー プ状の転位がエピ層中に存在していることも 分かった。このハーフループ状の転位はエピ 層中に孤立して存在しており、基板から伝播 したものではないと見受けられるため、エピ 成長中に形成された可能性がある。図 2(a)、 (b)、(d)も同様に、エピ成長中に形成されたも のであるとすると、これらの転位がエピ層中 に高い密度で存在することになる。密集した 転位に起因した歪みが、図1(b)のXRT像に見 られる粒状コントラストの形成要因になって いる可能性がある。高密度の転位がエピ層に 存在する場合、デバイス性能の低下が懸念さ れるためエピ成長条件を最適化することで欠 陥密度を低減することが望ましい。



Fig. 2. Cross-sectional Bright-field TEM images taken from the "granular" contrast region with (a), (b)  $[0\bar{1}0]$  zone axis, (c)  $g = \bar{4}0\bar{1}$ , (d)  $g = 20\bar{4}$ .

β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)エピ基板上に形成したエッチ ピットの光学顕微鏡像を図 3(a)に示す。エッ チピットの密度は4×10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup>程度であった。 今回観察されたエッチピットは矢尻のような 形状のもの(以降、矢尻ピットと呼ぶ)が大半 であった。こられの中には、複数のファセッ トで形成されたもの[8,9]と、明瞭なファセッ トを伴わない丸みを帯びた形状のものが見ら れた。さらに詳しくピット形状を観察すると、 図 3(b)中に矢印で図示したように、矢尻ピッ トのうち、その先端にシャープな針状のピッ トを伴うものが存在することが分かった。こ の針状ピット直下の構造を調べるため、図 3(b)に示したように、針状ピットの先端 2 箇



Fig. 3. Etch pits formed on the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) epitaxial wafer. (a) an optical micrograph of etch pits, (b) enlarged image of etch pits.



Fig. 4. Cross-sectional bright-field TEM images of etch pits of (a) N1 ( $g = \overline{204}$ ), (b) N1 ( $g = 00\overline{4}$ ), (c) N2 ( $g = 20\overline{4}$ ), and (d) R1 (g = 002)

所(N1, N2)、針状ピットを伴わない矢尻ピットの先端(R1)1箇所を対象として断面 TEM 観察を実施した。

図4に断面 TEM 観察の結果を示す。図4(d) は R1 の観察結果である。矢尻ピットの先端 には結晶欠陥は存在していなかった。ピット が形成される要因となった結晶欠陥はエッチ ングにより完全に消失したものと考えられる。 このことから、エッチング前の R1 の位置に は転位ループ、ボイドもしくは析出物のよう な孤立した欠陥が存在していた可能性がある。

一方、図 4(a)、(c)に示したように、針状ピット N1 および N2 の直下には結晶欠陥が存在していることが確かめられた。これらの結晶欠陥は複数の転位から構成されていた。観察された転位のいくつかは、図 4(a)に図示したように(101)に沿って存在していた。図 4(a)、(b)および図 4(c)の転位で囲まれた領域内は、欠陥が存在しない領域と比較して若干暗いコ

ントラストを呈していることから、これらは 面状の欠陥すなわち積層欠陥であると同定し た。基板に垂直方向に積層欠陥が存在してい ることにより、シャープな針状のエッチピッ トが形成されたものと推測される。これらの 積層欠陥もまた、デバイス動作に悪影響を与 える可能性があるが、その詳細についてはさ らなる調査が必要である。

透過 XRT 測定は図 5(a)の模式図に示した 実験系で実施した。図 5(b)は実験ハッチ内の 照明を点灯させた状態で、X線パスの上流か ら撮影した写真である。図 5(c)はX線を試料 に照射し、実験ハッチ内の照明を消灯した状 態で撮影した写真である。X線が照射されて いるため、試料は紫色の蛍光を発しているが 異常透過の条件を満たしていない(二波励起 の条件下にない)ため、蛍光板上には X 線が ほとんど到達していない。異常透過の条件下

では、図 5(d)に示したように、透過 X 線およ び回折X線を蛍光板上で明瞭に確認すること ができた(g = 020)。この状態で撮像した透過 XRT 像を図 6(a)に示す。図 6(b)は、図 6(a)と おおよそ同じ領域を別途撮像した反射 XRT 像である(g = 026)。反射 XRT 像では、BL16B2 の光学系に起因したコントラストを除くと、 [010]に平行な直線状のコントラストが 20 個 程度が見られるのみであった。一方の透過 XRT 像では、[010]に平行な直線状のコントラ スト(いくつかを青矢印で図示)やランダムな 方向に伝播する転位と考えられる曲線状のコ ントラスト(いくつかを黄矢印で図示)が高密 度で存在していることが分かった。加えて、 転位が束のように密集していると考えられる 領域(赤矢印で図示)が数箇所観察された。反 射 XRT では表面から数µm の深さまでの情報

が主であるが、透過 XRT では試料の膜厚方向 全体(今回は約 650 µm)の情報が得られるため、 両者で得られる像(観察される結晶欠陥の数) は大きく異なっている。透過 XRT は基板内部 の結晶欠陥分布の把握に非常に有用な手法で ある。

透過 XRT について、g = 022 の条件下での 撮像にも試みたが、蛍光板上で異常透過を視 認できなかったため断念した。g = 022,400等 の条件で透過 XRT 像を取得するためには、高 輝度なアンジュレータ光源を利用する必要が あると考えられる[14,15]。

XRTの産業用途での使い分けに関して、反射 XRT は基板表面近傍の結晶欠陥のみを選 択的に可視化できることから、デバイス動作 に悪影響を与える欠陥種の同定に有効である。 また、バルク基板からエピ層への結晶欠陥の



Fig.5. (a) Schematic illustration of the XRT measurement system. (b)-(d) photographs of the sample and fluorescent screen taken from the upstream of the X-ray path. (b),(c) the anomalous transmission condition was not fulfilled. (d) the anomalous transmission condition at g=020. Under no light illumination (c) and (d), the violet fluorescent was seen from the irradiated sample.



Fig. 6. XRT images of a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) epitaxial wafer (a) with g = 020 in transmission arrangement. (b) with  $g = 0\overline{2}6$  in reflection arrangement. Both images were taken in almost the same area.

伝播の有無を調査する場合に、バルク基板表 面の結晶欠陥分布を把握する用途としても適 している。透過 XRT は、前述の基板表面近傍 の欠陥がバルク基板中でどのような状態であ ったかを明らかにする際やバルク成長中の結 晶欠陥の挙動を解析する際に威力を発揮する と考えられる。目的に合わせて反射 XRT か透 過 XRT かを選択する必要がある。

## まとめ

反射 XRT 像で粒状コントラストが見られ た領域から無作為に作製した薄片試料の TEM 観察を実施し、ハーフループ状の転位を 含む複数の転位が観察された。これらの転位 はエピ成長中に形成された可能性がある。ま た、エッチピット法で形成された矢尻のよう な形状のエッチピットのいくつかは、その先 端にシャープな針状のエッチピットを伴って いることを明らかにした。TEM 観察により針 状エッチピットの直下には、基板表面に対し て垂直な積層欠陥と考えられる結晶欠陥が存 在していることを明らかにした。β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>デバ イスの試作にあたっては、今回見られた結晶 欠陥が存在していることを念頭に置き、デバ イス構造と結晶欠陥の双方の観点からデバイ ス特性の評価を行う必要がある。また、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の物性値から予想される特性を有する デバイスの実現に向けては、結晶欠陥の更な

る低減が望まれる。

また、X線の異常透過現象を利用した透過 XRT 測定を実施し、基板の膜厚方向全体の結 晶欠陥分布を把握する際に有用な手法である ことを示した。目的に応じて透過もしくは反 射 XRT を適切に選択することで、デバイス動 作に悪影響を与える欠陥種の同定やバルク結 晶中の結晶欠陥の低減に関わる情報を的確に 取得できるものと考えられる。

### 参考文献

- R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 74, 719 (1952).
- [2] M. Saurat and A. Revcolevschi, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 8, 291 (1971).
- [3] M. Fleischer and H. Meixner, J. Appl. Phys. 74, 300 (1993).
- [4] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brutzam, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, Cryst. Res. Technol. 45, 1229 (2010).
- [5] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 8506 (2008).
- [6] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 1202A2 (2016).
- [7] K. Nakai, T. Nagai, K. Noami, and T. Futagi,

Jpn. J. Appl. Phys. 54, 051103 (2015).

- [8] O. Ueda, N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, and M. Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 1202BD (2016).
- [9] K. Ogawa, N. Ogawa, R. Kosaka, T. Isshiki, Y. Yao, and Y. Ishikawa, J. Electron. Mater, 49, No. 9, 5190 (2020).
- [10] H. Yamaguchi and A. Kuramata, J. Appl. Cryst. 51, 1372 (2018).
- [11] M. Kasu, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oshima, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, and O. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 1202BB (2016).
- [12] M. Kasu, T. Oshima, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, and O. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 091101 (2017).
- [13] T. Oshima, A. Hashiguchi, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, T. Oishi, and M. Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 086501 (2017).
- [14] Y. Yao, K. Hirano, Y. Sugawara, K. Sasaki,A. Kuramata, and Y. Ishikawa, APL Mater.10, 051101 (2022).
- [15] Y. Yao, Y. Tsusaka, K. Sasaki, A. Kuramata,
  Y. Sugawara, and Y. Ishikawa, Appl. Phys Lett. **121**, 012105 (2022).
- [16] K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 030303 (2016).
- [17] H. Yamaguchi, A. Kuramata, and T. Masui, Superlattice. Microst. 99, 99 (2016).

2020A5111, 2021B5110, 2021B5410, 2022A5110, 2022A5410 2022B5110, 2022B5410, 2023A5110, 2023A5410 BL16XU, BL16B2

# インフォマティクスを活用した放射光データの解析[2] The application study of machine learning to spectral data obtained using synchrotron x-ray [2]

土井 修一<sup>1</sup>, 安岡 茂和<sup>2</sup> Shuuichi Doi<sup>1</sup>, Shigekazu Yasuoka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>富士通株式会社,<sup>2</sup>FDK 株式会社 <sup>1</sup>Fujitsu Ltd., <sup>2</sup>FDK Corporation

放射光を利用して取得される X 線吸収スペクトルや X 線回折スペクトルなどの一連のデータから、 材料・デバイス特性や物性値を説明可能なデータ領域を客観的かつ速やかに抽出することが可能なス ペクトル解析技術を開発した。この技術は、組合せ最適化問題を高速に解くことが可能なデジタルア ニーラを活用して L0 正則化の最適化を実行することを特徴とする。本技術をニッケル水素電池用の 正極材料に適用した結果、従来技術に比べて L0 正則化を用いる本技術の方がより少ない抽出要素で 精度の高い予測モデルを構築でき、よりスペクトルの本質を捉えることが可能であることが分かった。

キーワード:スペクトル,スパースモデリング,L0正則化,L1正則化,デジタルアニーラ

## 背景と研究目的

SPring-8の高輝度X線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫るスペクトルデータを迅速に取得することが可能である。これまで、スペクトルの解析においては、研究者が測定手法に固有のデータ処理・解析手法を用いて、ピークフィッティングやシミュレーションデータを含むデータベースとの照合を実施することで、得たい材料の物理量を導出してきた。しかしながら、解析結果に解析者の主観や思い込みなどのバイアスが含まれる可能性があるだけでなく、大量の分析データを取得できる状況においては解析に要する時間が研究のボトルネックになる場合があった。

一方で、材料科学分野において、データマ イニングや機械学習などのデータ科学手法 を駆使して、新規の材料設計を行うマテリア ルズ・インフォマティクス(MI)が推進され ている。MIの本質は、研究者の先入観にとら われず客観的にデータを取り扱うことによ り、従来手法では得ることが困難であった材 料情報をデータから効率的に引き出すこと にある。

これまで我々の研究グループでは、MIの実 践例としてスパースモデリングの技術に着 目し、観測したスペクトル・画像といった分 析データそのものから、データ科学手法を活 用して材料開発に有効な情報を抽出するた めの技術の開発を進めてきた。

#### L0 正則化を活用したスペクトル解析

我々が注目したのは、特徴量の選択を厳密 に表現できるL0ノルムを用いるL0正則化で ある。我々が開発したL0正則化によるスペ クトル解析のスキームをFig.1に示す。すな わち、試料数をM個、スペクトルを構成する 特徴量(要素数)をN個とした時、M×N次 元の特徴量行列Aと、各試料に紐づけられた 材料特性や物理量を表す観測行列yの関係を 表す回帰係数xを、以下の式(1)から求める。

$$\min_{\mathbf{x}} \left\{ \frac{1}{2} \| \mathbf{y} - \mathbf{A}\mathbf{x} \|_{2}^{2} + \lambda \| \mathbf{x} \|_{0} \right\}$$
(1)

L0 正則化項は第2項であり、xにおいて選択 された特徴量の個数に応じたペナルティを 表す。λはL0 正則化の強さを調整するハイパ



Fig. 1. Schematic image of spectral analysis using L0 regularization with Eq. (1)

ーパラメータである。L0 正則化は対象の特徴 量を使用する/しないの膨大な選択肢を探索 する組合せ最適化問題に分類されるため、 我々は、組合せ最適化問題に能力を発揮する デジタルアニーラ[1]を活用した。

既報[2]の通り、本スキームを高温環境下で 劣化したニッケル水素電池から採取した正 極材料に適用した。スペクトルデータとして、  $CoK 吸収端近傍のX 線吸収スペクトル、<math>v \ge$ して劣化後の電池容量を入力し、機械学習に おける交差検証を使用して、非ゼロの係数が 少ないスパースな x を求めることに成功した。 結果の分析により、x は L0 正則化により抽出 された劣化後の電池容量と密接に関わるX線 吸収スペクトル中のデータ領域を表すだけ でなく、抽出結果を解釈することにより、正 極材料の劣化メカニズムに関する材料の知 見を得ることができることが分かった。我々 は、これまでに X 線吸収スペクトル以外のス ペクトル、異なる試験・電池の開発データな ど多種多様なデータに本スキームを適用し てその有効性を確認してきた。本報告では、 その結果とともに、L0 正則化の従来技術に対 する優位性に関する検証結果を報告する。

## 実験

本報告では、開発中のニッケル水素電池用 の高次 Co 化合物被膜 Ni(OH)2 正極材料[3-5] を採用した。また、高温環境下において充電 状態で放置する試験を繰り返した電池から 採取した各種 Ni(OH)2 正極試料を使用した。

各種試料について、BL16B2 において転換電 子収量法を使用して Co K 吸収端の X 線吸収 スペクトルを、及び BL16XU において E=20 keV の条件で PILATUS 100K 検出器を使用し てX線回折スペクトルを測定した。X線吸収 スペクトルは、CoK 吸収端のジャンプで規格 化した後、CoK吸収端近傍(E=7700~7750 eV) の領域の100点を入力用のスペクトルデータ とした。一方、X 線回折スペクトルは、バッ クグラウンド除去と最強線のピーク強度で 規格化した後、20=6.5~14.0°の角度領域の 100 点を入力用のスペクトルデータとした。 なお、X線吸収スペクトル及び X線回折スペ クトルを取得した試料は、それぞれ異なる時 期に試験しており、X線吸収スペクトルは全 19 試料、X 線回折スペクトルは全 15 試料で あった。また、各種正極試料を用いた電池の 電池容量(劣化前の電池容量を1とした値) を観測行列yとした。

## 結果及び考察

それぞれのデータセットに本スキームを 適用した。機械学習の交差検証(一個抜き交 差検証)を活用して適切なλを決定し[2]、回帰 係数 x を求めた。得られた結果を Fig. 2 に示 す。Fig. 2 に示すように、X 線吸収スペクトル とX線回折スペクトルのどちらのスペクトル からも、劣化状態の電池容量と密接な関係の ある要素として、高々4 成分が抽出された。 また Fig. 2 は、X 線吸収スペクトルのように 試料間の差が明瞭ではないケースや、X 線回





- a) Results of applying L0 regularization to X-ray absorption spectra. (upper) Plot of coefficients x. (lower) Input x-ray absorption spectra at Co K-edge of 19 samples.
- b) Results of applying L0 regularization to X-ray diffraction spectra. (upper) Plot of coefficients *x*. (lower) Input x-ray diffraction spectra of 15 samples.

折スペクトルのように多数のデータ領域に 違いがあるケースでも、本スキームによって、 着目すべきデータ領域を客観的に抽出でき ることを示している。さらに、抽出された成 分から、X線吸収スペクトルの場合は、抽出 された吸収端の立ち上がりや主ピーク近傍 の微細構造から、Co原子の価数や特有の結合 状態が正極材料の劣化現象と関連性が高い ことが分かった。同様に、X線回折スペクト ルからも、20=13.2°付近の Ni(OH)2 回折ピー クのブロード化(結晶性変化)や結晶性不純 物の析出が正極材料の劣化と密接に関わる ことが導かれた。

次に、回帰係数 x、すなわち抽出された成 分による特性予測モデルの精度の観点で、本 スキームで使用した L0 正則化の性能を評価 した。本報告では、本スキームの L0 正則化の 代わりにスパースモデリングの従来技術で ある L1 正則化を使用した場合の x の精度と 比較することで、性能評価を実施した。なお、 L1 正則化の実施には、凸最適化問題のための Python 用のモデリング言語である CVXPY[6] を使用した。

Fig. 3 に、Fig. 2 で使用した X 線吸収スペ クトルと X 線回折スペクトルのそれぞれのケ ースにおける L0 正則化と L1 正則化の精度の



Fig. 3. Comparison between L0 regularization and L1 regularization. Relationship between the number of components extracted by regularization and the root mean squared error (RMSE) of the regression coefficient x evaluated using the validation data is plotted. a) in the case of the X-ray absorption spectra shown in Fig. 2, b) in the case of the X-ray diffraction spectra shown in Fig. 2.

比較結果を示す。Fig.3は、正則化を適用して 抽出されたスペクトル成分の数と、検証デー タを使用して評価した x の二乗平均平方根誤 差 (RMSE)の関係を表している。また、図 中のL0及びL1の点線は、それぞれの正則化 手法で決定された x の検証データに対する RMSE が最も小さく、x の予測モデルとして の汎化性能が最も良くなる場所を示す。L0 正 則化の汎化性能が最も良くなる時の抽出ス ペクトル成分は、本報告の X 線吸収スペクト ルとX線回折スペクトルのどちらのケースで も L1 正則化よりも少なく、その際の x の RMSE も L1 正則化と同等かそれよりも小さ いことが分かる。以上から、L0 正則化の方が より少ない抽出成分数で精度の高い予測モ デルを構築でき、よりスペクトルの本質を捉 えることが可能であることが分かった。

一方、L1 正則化は、特徴量を選択する/しないの L0 正則化本来の定義を一部緩和した、特徴量の係数の絶対値を小さくする手法のため、L1 正則化の効果が強すぎると、抽出成分が絞り切れない状態で x の係数値が小さく抑えられた結果、x の精度が悪化するものと考えられる。

## まとめと今後

本研究において、我々が開発した L0 正則 化を活用したスペクトル解析技術を、劣化し たニッケル水素電池から採取した正極材料 の X 線吸収スペクトル及び X 線回折スペク トルに適用し、電池容量に直結するデータ領 域を客観的に抽出した。抽出結果から、電池 容量の劣化に、Co原子の価数や特有の結合状 態、Ni(OH)2の結晶性変化、及び結晶性不純物 の析出が密接に関わることが導かれた。また、 本技術を従来手法のL1 正則化と比較した結 果、L0 正則化を使用する本手法の方が測定デ ータの特徴を捉えることが可能であり、より 本質を突いた要素のみで特性を説明可能と いう点で優位性があることを実証した。今後 は、複数の手法のスペクトルを入力したケー スでの検証や、開発手法の大規模化について 検討を行う予定である。

## 参考文献

- [1] https://www.fujitsu.com/jp/digitalannealer/
- [2] 土井修一, 安岡茂和 : サンビーム年報 11, 31 (2021).
- [3] 土井修一,井本雄三,伊藤武,矢野尊之, 安岡茂和,武野和太,柳川浩章:サンビ ーム年報 5,41 (2016).
- [4] 土井修一,井本雄三,伊藤武,矢野尊之, 安岡茂和,武野和太,柳川浩章:サンビ ーム年報 6,124 (2017).
- [5] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions 66 (8), 19 (2015).
- [6] https://www.cvxpy.org/

## 2023A5100, 2022B5400, 2023A5400

## BL16XU, BL16B2

## 固体高分子形水電解の触媒劣化挙動のオペランド計測

## **Operando** Visualization of Catalyst Deterioration Behavior of PEMWE

高松 大郊<sup>1</sup>, 米山 明男<sup>1</sup>, 渡邉 敬司<sup>1</sup>, 平野 辰巳<sup>1</sup> Daiko Takamatsu<sup>1</sup>, Akio Yoneyama<sup>1</sup>, Keiji Watanabe<sup>1</sup>, Tatsumi Hirano<sup>1</sup>

> <sup>1</sup>株式会社日立製作所研究開発グループ <sup>1</sup>Research and Development Group, Hitachi Ltd.

再生可能エネルギーの出力変動で発生する余剰電力を活用して水素を製造する水電解装置の長期 運転耐久性の向上には、変動電力運転に起因・顕在化する固体高分子形水電解の劣化機構の解明が重 要である。本研究では、BL16B2に構築したスペクトラルコンピュータ断層撮影による電極膜の ex situ 3D 観察と、BL16XUに構築したマイクロビーム走査型 X 線蛍光顕微鏡による固体高分子形水電解セ ル内部の in situ 2D 観察を検討した。起動停止サイクル試験中のカソード触媒 (Pt) とアノード触媒 (Ir) の蛍光 X 線分布のオペランド計測の結果、アノード触媒層での亀裂発生ならびにアノード触媒が固体 高分子膜内に溶出・凝集する様子を可視化することができた。

キーワード: 走査型 X 線顕微鏡、スペクトラル CT、水電解、元素分布、オペランド計測

#### 背景と研究目的

地球温暖化などの環境問題解決に向けた脱炭 素化施策として、石油・石炭などの化石エネル ギーを利用する社会システムから、太陽光・風 力・地熱などの再生可能エネルギー(再エネ) を徹底利用する社会システムへの変革が求めら れている。再エネ導入拡大に向けて、再エネの 出力変動に伴って発生する余剰電力を"水素" に変換して貯蔵・運搬・利用する Power to Gas (P2G) システムの構築が期待される。グリー ン水素の製造技術として、再エネ余剰電力を活 用した水の電気分解  $(H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2)$  があ り、水から水素を作り出す工業的に確立された 唯一の方法である[1]。なかでもプロトン交換膜 形水電解 (PEMWE: Proton Exchange Membrane Water Electrolysis)は、電力変動応答性が良く、 高効率で高純度な水素製造技術として期待され ている。PEMWE は、水素発生反応(HER: Hydrogen Evolution Reaction) と酸素発生反応 (OER: Oxygen Evolution Reaction) をそれぞれ担 うカソードとアノードからなる触媒担持電極と、 二つの電極間のイオンと電子の流れをそれぞれ

担う高分子電解質(プロトン交換膜)と導電性 ガス拡散層 (GDL: Gas Diffusion Layer) で構成 された膜-電極-GDL 複合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly)からなる電気化学デバイス である。一般に水電解装置の電解性能・装置寿 命は定格運転が前提であり、再エネ電力のよう に時々刻々と変化する変動電力で運転した場合 の水電解装置の耐久性に関する知見は乏しい。 変動運転では、水電解セルの起動停止が高頻度 で起こり、急峻かつ頻繁な電位変動(変動幅、 変動周期)とそれに付随する逆電流という新た な劣化因子が加わる。そのため、PEMWE の長 期運転耐久性を規定する劣化機構の解明のため には、再エネ変動電力を模擬した変動運転時に PEMWE セル内部で起こっている現象を把握す る計測技術が必要である。

我々は、マイクロビーム走査型 X 線顕微鏡 (SXFM: Scanning X-ray Fluorescent Microscopy) による電極膜(CCM: Catalyst Coated Membrane) の触媒溶出・凝集挙動の可視化に取り組み、サ イクル試験後の CCM の ex situ 評価から、カソ ードの Pt は低価数(Pt 金属)で存在して電解質 膜に溶出していないのに対し、アノードの Ir は 電解質膜に高価数(Ir 酸化物)の状態で溶出・ 凝集していることを位置分解 X 線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)から確認 している[2]。

本研究では、サイクル試験前後の CCM の触媒 化学状態のスペクトラル CT (CT: Computed Tomography) による *ex situ* CT 観察、ならびに起 動停止サイクル試験中の PEMWE セルの触媒挙 動の *in situ* SXFM 観察を検討した。

## 実験

スペクトラル CT 計測は、SPring-8BL16B2 に 構築した平行ビーム配置にて行った[3]。Fig. 1(a) に実験レイアウト写真を示す。検出器には高分 解能 X 線画像検出器(ラドデバイス社製 XSight) を用い、屈折による空間分解能の劣化を抑える ために、サンプルと検出器の距離(カメラ長) を 10 mm 以下に設定した。サンプルの回転には 高精度回転ステージ(神津製 SPU-1)を用い、 CT の制御は SAKAS (SAGA Light Source data Karte System)を用いた。試験前後の CCM 断片 サンプルは CT 計測中の変形及び位置シフトを 避けるために、筒状に巻いたカプトンテープ(粘 着テープ付き)の内側に貼り付けた。

SXFM 計測は、SPring-8 BL16XU に構築したマ イクロビーム形成システムにて行った[4]。Fig. 1(b)に本研究の実験レイアウト写真を示す。エネ ルギー: 11.2 keV (Ir-L<sub>III</sub> 端後) と 11.6 keV (Pt-L<sub>III</sub> 端後)の入射X線を、モノクロ(2結晶分光器) で単色化し、全反射前置ミラー、ピンホール (仮 想光源)、Kirkpatrick-Baez 配置の楕円筒ミラー (KB ミラー)にて、焦点位置でのビームサイズ を縦:0.6 μm、横:0.8 μm に集光した。試料か らの蛍光 X 線検出には、半導体検出器 SDD (Vortex 社製 Amptek) を用いた。高速駆動可能 なピエゾスキャナステージ上に設置した試料を 二次元走査することで、各位置での各元素の蛍 光 X 線を計測した。Fig. 1(c)に、in situ SXFM 測 定に用いた PEMWE 単セルの断面模式図を示す。 アクリル製のセル内に、CCM (カソード: Pt、ア ノード: IrO<sub>2</sub>、電解質膜: ナフィオン)を、カソ ード側はカーボン製 GDL、アノード側は Pt メッ キ Ti 製 GDL で拘束した MEA を設置し、両極外

側から液流路付きの金属製集電セパレータで挟 み込んだ。事前に初期エージングを実施して電 流電圧特性(IV 特性)を評価した PEMWE セル を試料ステージ上に設置し、ペリスタポンプを 用いて PEMWE セル両極に脱イオン水を導入し た。下流のイオンチャンバーで計測した透過 X 線強度プロファイルと CCD 画像から、CCM 断 面の狙った領域(Fig. 1(c)の赤枠領域)での SXFM 測定を実施した。水電解プロトコルは、 電気化学装置(SP-240、Biologic)にて制御した。



Fig. 1 (a) Photograph and schematic of the spectral CT system at BL16B2 for *ex situ* observation of CCM samples. (b) Photograph of SXFM system at BL16XU for *in situ* observation of PEMWE. (c) Cross-sectional schematic of the PEMWE cell used for in situ SXFM measurements. The red frame is the SXFM observation area.

#### 結果および考察

Fig. 2(a)に、サイクル試験後の CCM サンプル のイメージング XAS 結果を 50 eV 毎の投影像と して示す。吸収端エネルギー (Ir-L<sub>III</sub> 端、11.2 keV) の前後で透過率が大きく変化していた。Fig. 2(b) に、青い四角で示した領域の平均的な吸収率 ( $\mu t$ = -ln( $I/I_0$ ))のエネルギー依存性 (XAS スペクト ル)を示す。Ir-L<sub>III</sub> 端を僅かに超えた 11.22 keV (Img No. 202) に、ホワイトラインと呼ばれる 酸化状態に対応した鋭いピークが現れており、 サイクル試験後のアノード Ir 触媒は高酸化状態  $(IrO_x)$ にあることが示唆された。Fig. 2(c)に、 Fig. 2(b)の①~③のエネルギーで取得したスペ クトラル情報を利用して、サイクル試験前後の CCM 断面を、③一①及び②一③から算出した Ir の濃度分布像と Ir の酸化状態分布像として示す。 サイクル試験前後で、Pt は濃度及び酸化状態に 顕著な差異がなかった(図割愛)のに対し、サ イクル試験後の Ir 濃度分布が広がっており、そ の化学状態が高酸化状態になっていることがわ かる。以上のex situ スペクトラルCT 結果から、 ex situ SXFM 結果[2]と同様に、サイクル試験前 後でカソードの Pt は低価数(Pt 金属)のまま不 変なのに対し、アノードの Ir は電解質膜に高価 数(Ir 酸化物)状態で溶出・凝集していること を確認した。



Fig. 2 (a) Results of imaging XAS. Projection image at every 50 eV. (b) The XANES spectrum in the blue region. (c) Cross-sectional spectral CT images of CCM before (upper) and after (lower) cycling. ③-① shows the distribution of Ir, and ②-③ shows the oxidation state of Ir, respectively.

続いて、オペランド SXFM 測定を実施した。 Fig. 3(a)に、変動電力運転に倣った起動停止模擬 加速試験[5]のプロトコルを示す。起動(定電流 120 mA/cm<sup>2</sup>を10 sec 印加)-停止(定電位 0.1 V を10 sec 印加)の矩形波を1サイクルとして 2000 サイクル以上繰り返した。この起動停止サイク ル試験を室温にて実施し、試験中の PEMWE セ ル内 CCM 領域の SXFM 像を連続取得した。Fig. 3(b)に、*in situ* SXFM 測定中の PEMWE セル電圧 の実測結果を示す。サイクルに伴ってセル電圧 が徐々に上昇しており、劣化が進行しているこ とが示唆された。Fig. 3(c)に、サイクル前と 2300 サイクル後に取得した IV 特性結果を示す。同一 電流密度での電位がサイクル前よりもサイクル 後に大幅に上昇しており、*in situ* SXFM 連続測定 の間に PEMWE の劣化が加速的に進行している ことが電気化学特性として確認できた。



Fig. 3 (a) Accelerated degradation protocol for PEMWE with simulated start-stop cycles (constant current-constant potential square wave cycle). (b) Measured cell voltages during in situ SXFM measurements ( $\sim$ 2300 cycles). (c) IV characteristics before cycle and after 2300 cycles.

Fig. 4 に、カソード/電解質膜/アノードからな る CCM 領域の SXFM 像(左が Ir 蛍光強度、右 が Pt 蛍光強度像) を示す。Fig. 4(a)は、E = 11.6 keV (Pt-L<sub>III</sub> 吸収端よりも高い入射エネルギー) で取得したサイクル初期(上段)とサイクル後 期(下段)のSXFM像である。Ptマップではサ イクルによる Pt 分布の変化がなかったが、Ir マ ップではサイクルに伴ってアノードに亀裂が発 生(赤矢印)する様子が観察された。なお、Fig. 4(a)の Ir マップのカソード位置で Ir 分布として 観察されているのは、エネルギーが近接する Pt と Ir の蛍光 X 線の裾野が被るためであり、実際 には Pt 分布を反映したものである。また、Ptマ ップの右端の Pt 分布は、アノード側の Pt メッキ Ti 製の GDL に含まれる Pt である。Fig. 4(b)は、 E = 11.6 keV (Ir-LIII 吸収端よりも高く、Pt-LIII 吸 収端よりも低い入射エネルギーで取得したサイ クル初期(上段)とサイクル後期(下段)であ る。Ir マップにおいて、サイクルに伴って電解 質膜内に Ir が析出していく様子が観察された。



Fig.4. (a) *In situ* SXFM images of the CCM region acquired at E = 11.6 keV, left: Ir-L X-ray fluorescence distribution, right: Pt-L X-ray fluorescence intensity distribution, upper row: early cycle, lower row: late cycle. (b) *In situ* SXFM images of the same region acquired at E = 11.2 keV.

ここで、起動停止サイクル時にカソードの Pt が不変で、アノードの Ir が電解質膜に溶出・凝 集した理由を考察する。Fig. 5(a)(b)に、Pt と Ir の電位-pH図(プールベ図)を示す [6]。Nernst 電位から算出される OER 電位と HER 電位の pH 依存性も追記した。PEMWE には中性(pH=7) の脱イオン水が導入されるが、ナフィオン膜内 は強酸性環境にある。カソードの HER は0V(vs SHE) 近傍の電位にあり、Fig. 5(a)から、pH が 0 でも7でもPtは電位的にPt(0)のまま安定に存在 できる。すなわち、カソード触媒は低価数の金 属状態のまま不変であるため、Pt の電解質膜内 への溶出が起こりにくいと考えられる。一方、 アノードでの OER は 1.23 V (vs SHE) 近傍の電 位にあり、Fig. 5(b)から pH が 0 では IrO2 が安定 相だが、pH7 では高酸化数な  $IrO_4^-$  ( $Ir^{n+}: n > 4$ ) が安定相になる。また、pHが0であっても1.8V 以上の高電位では高価数の Ir になりやすい。高 価数へのイオン化は反応活性を向上させる一方 で、自身は化学的に不安定な状態であるため、 溶出が加速すると考えられる。アノード電位の 変化が繰り返される起動停止模擬試験では、ア ノードの Ir が高酸化数と低酸化数を頻繁に行き 来することになる。このアノード電位変化に伴 う Ir 変質が、変動電力運転の PEMWE で顕在化 する電極劣化挙動の主な要因と考えている。こ こで、Fig. 4(b)のサイクル初期の Ir マップでも電 解質膜内に Ir 凝集体が観察(緑矢印)されてい

るが、これはセル組み上げ時の CCM 切断時、ま たは初期エージング時に生じたものと考えられ る。ex situ 評価では、電解質膜内の Ir 観察結果 と電気化学的な劣化現象の因果関係を間接的に 解釈するしかなかったが、in situ 評価によって、 起動停止模擬加速試験によるセル電圧上昇(劣 化現象)と、アノード Ir 電極の亀裂・溶出とい う触媒電極の変質挙動の因果関係を直接的に解 釈することが可能になった。



Fig. 5 Potential-pH diagram (Pourbaix diagram) of (a) Pt and (b) Ir. Reproduced from ref [6].

## まとめと今後の課題

以上から、X線µビームSXFMの*in situ* 測定 がPEMWE セルの触媒劣化挙動解析に有効であ ることが分かった。今後、本手法を活用して、 変動電力運転条件に起因するPEMWEの劣化メ カニズム解明を進め、再エネ電力を用いた水電 解装置の長期運転耐久性の向上を目指す。

#### 参考文献

- 太田健一郎、美濃島春樹:水電解の材料開発 と展望: Electrochemistry、71、No.4、274-278 (2003).
- [2] D. Takamatsu, A. Yoneyama, et al., submitted.
- [3] 米山明男、高松大郊:サンビーム年報・成果 集、vol 12, Part 2, 105 (2022).
- [4] 米山明男他: サンビーム年報・成果集 vol 2, Part 3, 138 (2012).
- [5] 光島重徳、五百蔵勉他:電気化学,90,136(2022).
- [6] M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions: National Association of Corrosion Engineers (1974).

2017B3381, 2018B3286, 2018A5390 2019B5090, 2021B5091 BL16B2, BL16XU, BL14B2, BL24XU

# 放射光 X 線を用いた燃料電池触媒の電子状態解析 Electronic State Analysis of Fuel Cell Catalyst using Synchrotron X-ray 伊藤 孝憲

Takanori Itoh 株式会社 日産アーク NISSAN ARC, LTD.

燃料電池はカーボンニュートラルな未来を支える重要な発電技術である。近年、産学連携によって 定置型の販売、自動車への適用など普及が進んでおり、技術的にも完成度が高まってきている。しか し、本格的な商業化に向けては更なる技術開発が必要である。最も重要な課題としては触媒の性能向 上であり、このためには触媒反応機構の本質の理解、つまり触媒反応に最も関係する触媒の電子状態 の議論は不可欠である。これまで燃料電池触媒の表面、界面の電子状態に着目した放射光 X 線分析を 実施しており、*in-situ* X 線吸収微細構造測定によって、触媒表面の被覆による電子状態変化、硬 X 線 光電子分光法では仮想薄膜を作製し、触媒/担体界面のバンド構造、コヒーレント X 線回折イメージ ングでは触媒の酸化及び還元状態での表面の電子分布を観察している。このように放射光 X 線を用い て触媒表面及び触媒/担体界面での電子状態を議論したので報告する。

キーワード:燃料電池,触媒,XAFS, HAXPES, コヒーレントXRD イメージング

#### 背景と研究目的

カーボンニュートラルな未来実現のために、 水素と酸素を原料としクリーンな水のみを排 出する燃料電池は持続可能なエネルギー源と して期待されている。産学連携の効果もあり、 定置型の固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)、固体酸化物型燃 料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) が既に リリースされ、燃料電池自動車なども一部市 場に導入、今後の普及が期待される[1,2]。し かし、燃料電池の更なる一般普及のための商 品化には触媒に関して多くの課題が残されて いる。特に性能は一層の改良が求められ、こ の課題解決のためには触媒反応機構の解明が 必須となる。そのためには燃料電池作動時の 触媒反応の分析解析が不可欠となる。更に触 媒反応ではバルクはもちろんのこと、表面、 界面の電子状態、構造の把握が重要となる。 しかし、燃料電池作動中の電極内の触媒の電 子状態を分析解析することは困難であり、測 定手法は限られる。その有力な手法の一つが 放射光 X 線分析である[3]。

放射光 X 線を用いた燃料電池の分析は、X

線回折 (X-ray diffraction: XRD) [4]、X 線吸 収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) [5]、コンピューター断層撮影 (Computed Tomography: CT) [6]、イメージ ング[7]など様々内容が実施され、触媒反応に 関して多くのことが理解されつつある。しか し、まだ触媒表面、触媒/担体界面の電子状態 の理解には道半ばの感は否めない。

本研究では燃料電池の触媒反応に深く関係 する触媒の表面状態、触媒/担体界面での電子 状態、触媒の酸化還元での電子密度分布変化 に関して XAFS、硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy: HAXPES)、 コヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray Diffractive Imaging: CXDI)、 また触媒性能に深く関係する触媒の組成につ いて蛍光 X 線 (X-ray Fluorescence: XRF)分 析を実施し議論したので報告する。

## 実験

1) *in-situ* X線吸収微細構造

*in-situ* XAFSに関しては、ギ酸直接型燃料電 池のPd系アノード触媒のアルカリ溶液中に



Fig. 1. TEM image and electron diffraction pattern of Pd/C [8].

おけるギ酸塩の分解反応解析に深く関係する 表面の電子状態を考察した。触媒としてはFig. 1に示すカーボン担持Pd触媒を用いた。Pdナ ノ粒子がカーボン担体に均一に分散している ことが透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)によって確認され た。

電位制御下でXAFS測定が可能なin-situ XAFS測定用セル(Fig. 2)を用いた。N<sub>2</sub>を飽 和した1M KOH及び0.1M HCOOKを混合した 溶液中で、Pd/C電極電位を制御した。まず、 ギ酸アニオンを含まないKOH溶液中でPd/C 触媒の電気化学的表面酸化挙動を解析し、表 面電子状態を考察した。電極電位を可逆水素 電極基準 (Reversible Hydrogen Electrode: RHE) で0.05 Vから1.1 V間、所定電位で保持 し、Pd K吸収端のXAFS測定を実施した。次に ギ酸アニオンを混合した溶液を用い同条件で 測定を実施し、吸着、触媒表面状態の変化を 観察した。XAFS測定はFig. 2に示すように透 過法で SPring-8 産業用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2にて測定した.得られ たXAFSスペクトルはAthena及びArtemisにて



Fig. 2. in-situ XAFS cell [16].

解析した[9]。

2) 角度分解硬X線光電子分光

HAXPESでは酸化物触媒/酸化物担体の界 面の電子状態を調べた。モデル触媒はアーク プラズマ蒸着(Arc Plasma Deposition: APD) 法によってNbドープTiO2上にZrOx薄膜触媒 (ZrOx/Nb-TiO2)を10 nm程度堆積させた。原 子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)により膜の凹凸は300 pm程度であるこ とが確認され(Fig. 3)、断面TEM-エネルギー 分散型X線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)によりZrOx層が10 nm程度 であり、Nb-TiO2基盤中にZrが拡散していない ことも確認した (Fig. 4)。

ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub>の酸化物/酸化物界面の電子 状態は角度分解硬X線光電子分光(Angle



Fig. 3. (a) Surface image and (b) cross section profile of ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub> thin film observed by AFM [10].



Fig. 4. Cross section TEM-EDX image and atomic concentration profile of ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub> thin film [10].

Resolved Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy: AR-HAXPES) により、脱出角度

(take-off-angle: TOA)を変化させ、深さ方向の測定を実施し、界面準位とキャリア輸送について議論した。

3) コヒーレントX線回折イメージング

CXDIでは触媒性能、コスト、耐久性で有望 視されているPtFe合金系触媒の酸化還元状態 での電子密度に関して評価した。PtFe合金系 触媒は以下のように合成した。約300 nmのア モルファスシリカ粒子にPDDA (poly diallyldimethylammonium chloride)を修飾した 後、Pt、Feと共にエタノール溶媒に分散し、 超臨界セルで25 MPa、300°Cで処理を行った. その後、3M NaOH溶液中で80°C、1時間加熱 し、中心のシリカを溶出させた。更に電気化 学処理により表面のFeを溶解させた。触媒活 性は従来のPt/C触媒に比べ9倍程度であるこ とが確認されている[11]。

次に測定用PtFe合金系触媒のサンプリング に関して説明する。触媒約0.1gをエタノール 1mlに加え、分散液を超音波に3分程度かけた。 測定基板であるSiN支持膜に分散液20 μlを滴 下し、スピンコートした。SEMによって50 μm □に単粒子であることを確認した。

前述の試料を用いてコヒーレントX線回折 (Coherent X-ray Diffraction: CXD) 測定を行 い、位相回復計算によって電子密度分布を求 めた。

測定はSPring-8、BL24XUにて実施した。X 線エネルギーは8 keV、室温で初期は酸素雰囲 気、次に水素3%雰囲気で測定を行った。位相 回復計算は100サイクル実施した。電子密度の 空間分解能は40~100 nm□程度であった[12, 13]。

4) 蛍光X線分析

燃料電池触媒の構成元素は触媒活性と深く 関わっており、構成元素情報を把握すること は燃料電池開発にとって重要な情報である。 また、耐久しながら溶出元素等の情報を調査 することも大切で非破壊分析であることも不 可欠である。XRF分析は非破壊の組成分析手 法として最も有用な方法の一つである。特に 放射光を利用することで微量な燃料電池触媒 の構成元素が分析可能である。 本研究ではPt、Pdなどの定量をXRF分析に よって実施した。XRF分析はBL16XUにて実 施した。Pt、Pd励起エネルギーはそれぞれ12 keV、23 keVとした。波長分散に用いる分光 結晶はLiFおよびPETを用いた。ピーク位置確 認の際はシリコンドリフト検出器によるエネ ルギー分散測定を行った。

### 結果及び考察

1) in-situ X線吸収微細構造

ギ酸アニオンを含まない1M KOH溶液中で 測定した *in-situ* XAFS から求めた動径分布を Fig. 5 に示す。

2.5 Å付近のピークは Pd ナノ粒子の Pd-Pd 結合、2.1 Å付近は Pd-Pd 結合のサテライトピ ークである。1.5 Å付近は Pd ナノ粒子表面に 吸着した OH、O 等の酸化物吸着種であるこ とが報告されている。これらの吸着種によっ て表面の電子状態が大きく変化することが報 告されている[14-17]。電位上昇に伴って Pd-O 結合が増加していることが示唆される。更に 動径分布をフィッティングすることで配位数 を求め、酸化物吸着種 O<sub>ad</sub>の被覆率を算出し た。その結果を Fig. 6 に示す。

水溶液中における Pd 表面の水の電気化学 酸化反応は

 $Pd + OH^- \rightarrow Pd-OH + e^ Pd-OH + OH^- \rightarrow Pd-O + H_2O + e^-$ 



Fig. 5. Potential dependence of Fourier transforms of Pd *K*-edge EXAFS for Pd/C in 1M KOH [16].



Fig. 6. Potential dependence of coverage for OH<sub>ad</sub>, O<sub>ad</sub>, and CO<sub>ad</sub> for Pd/C in 1M KOH and 1M KOH + 0.1M HCOOK [8].

により、0.4 V より高電位で OH が吸着、O 吸着を経て、Pd-OH が電子を放出しやすい状態となっており、表面に PdO が形成されると考えられる。

次にギ酸を含む 1M KOH+0.1M HCOOK 中 での XAFS 測定結果から求めた動径分布を Fig. 7 に示す。ギ酸アニオンを含まない場合 と似た動径分布であるが、詳しく比較すると、 1.5 Å 付近の高電位でのピーク増加が抑制さ れており、2.1 Å 付近(Pd-Pd 結合のサテライ ト)の変化も小さい。

ギ酸アニオン分解により CO が発生すると Pd-CO 結合が生成される。この結合長は約 2.1 Å であり[17]、Pd-Pd 結合のサテライトと同じ 位置となるが、ピークフィッティングによっ てこれらのピークを分離することが可能であ る。その結果を Fig. 6 に示す。ギ酸アニオン を含まない場合と異なり、0.7 V以下で、CO が被覆しており、逆に O の吸着が減少してい ることが分かる。ギ酸アニオンが分解するこ とで CO が吸着し、水の酸化によって生じた O 種により酸化される反応

 $OH_{ad} + CO_{ad} + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + e^-$ 

が起こると示唆される。この反応は酸性水溶 液中のギ酸酸化反応と同様であり、アルカリ 溶液中でも、CO 被毒の被覆低減にギ酸アニ オンが効果的であると考えられる[8,19]。この ように触媒表面の吸着種を制御することで、 表面電子状態を変化させ CO 被毒を低減させ ることが可能となる。



Fig. 7. Potential dependence of Fourier transforms of Pd *K*-edge EXAFS for Pd/C in 1M KOH + 0.1M HCOOK [8].

2)角度分解硬X線光電子分光

 $ZrO_x/Nb-TiO_2$ の AR-HAXPES の測定を実施 した. Fig. 8 に TOA = 15°、30°、45°、65°、 85°で測定した価電子帯、 $Zr2p_{3/2}$ 、 $Ti2p_{3/2}$ の光 電子スペクトルを示す.

TOA = 15°は最も浅い ZrO<sub>x</sub>、30°は ZrO<sub>x</sub>側 界面、45°は ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub>界面、65°は Nb-TiO<sub>2</sub> 側界面、85°は最も深い位置の Nb-TiO<sub>2</sub>内部の 光電子を測定している。TOA=85°の価電子ス ペクトルから光電子はフェルミ準位 ( $E_f$ )よ り 3.2 eV 高い結合エネルギーで確認できた。 これは Nb-TiO<sub>2</sub> 価電子帯上端 (Valence Band Top: VBT) と考えられる。Zr2 $p_{3/2}$ スペクトル はピークトップが内部 (15°)から界面 (85°) に向かって、約 0.2 eV 高エネルギー側にシフ トする。一方、Ti2 $p_{3/2}$ スペクトルは内部 (85°)



Fig. 8. AR-HAXPES Ti 2p, Zr 2p, and valence state spectrum of the  $ZrO_x/Nb-TiO_2$  thin film [10].



Fig. 9. Image of bending of valence band at  $Nb-TiO_2 - ZrO_x$  interface [10].

から界面(15°)に向かって約0.1 eV 低エネ ルギーにシフトすることが確認された。これ らの結果より考えられた ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub>界面電 子構造をFig.9に示す。

ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub>界面は n 型半導体の Nb-TiO<sub>2</sub> と p 型半導体である ZrO<sub>x</sub>で PN 接合界面を形 成していると推測される。バルクから界面に かけて観測されたエネルギーシフトは空乏層 の形成によるバンドの曲がりと考えられる。 PN 接合界面を形成した ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub> 界面で は、ZrO<sub>x</sub>を基準に Nb-TiO<sub>2</sub>に正電圧を印加す るとバンドギャップが広がり電流が流れない が、負電圧を印加するとバンドギャップがな くなり電流が流れる。n 型半導体 Nb-TiO<sub>2</sub>を 担体、p 型半導体 ZrO<sub>x</sub>を触媒と考えると、発 電時に Nb-TiO<sub>2</sub>に対して ZrO<sub>x</sub>が正電位を印加 されるため、バンドギャップがなくなり、ス ムーズに電子が移動可能となり、触媒活性が 向上すると考えられる[19, 20]。

3) コヒーレントX線回折イメージング

PtFe触媒の酸化雰囲気、還元雰囲気でCXD 測定を行った。Fig. 10に (a)初期酸素雰囲気 中、(b)水素雰囲気中のCXDパターンを示す。 基本的には同様な回折パターンが得られたが 詳細に観察すると、酸素雰囲気(a)から水素還 元雰囲気(b)に変化させた場合、徐々に回折パ ターンが広がることが確認できた。この回折 パターンの変化から酸素雰囲気から水素還元 雰囲気へ変化した際に、粒子サイズが減少す ることが分かった。



Fig. 10. CXD patterns at (a) oxygen atmosphere and (b) hydrogen atmosphere.

Fig. 10 の CXD パターンデータを利用し、 位相回復計算によって求めた電子密度分布を Fig. 11 に示す。酸素雰囲気中に比べ水素還元 雰囲気中では、PtFe 触媒の表面の電子密度が 低いことが分かる。

この原因として触媒表面上の酸素が還元し 触媒表面から取り除かれたと考えられる。こ のように *in-situ* CXD から電子密度を議論す ることで、触媒表面の状態や電子の動きを議 論できる。



Fig. 11. Electron density distribution calculated from CXD patterns data at (a) oxygen atmosphere, (b) hydrogen atmosphere.

## まとめ

PEFC の重要な課題である触媒表面、触媒/ 担体界面の電子状態を議論するために *in-situ* XAFS、AR-HAXPES、*in-situ* CXDI、XRF を 実施した。

*in-situ* XAFS ではアルカリ型高効率燃料電 池を想定し、Pd 触媒の EXAFS フッティング より、Pd 表面が被覆されることで表面電子状 態が変化、CO 被毒の影響が改善されること を確認した。

AR-HAXPES では ZrO<sub>x</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub> 界面にて Zr、 Tiの VBT のシフトから、n型半導体の Nb-TiO<sub>2</sub> と p型半導体である ZrO<sub>x</sub> で PN 接合界面を形 成していると推測した。

*in-situ* CXDI では PtFe 触媒の酸化還元によ る電子密度分布を評価し、還元状態では PtFe 触媒表面の酸素が除かれ電子密度が低下して いることが確認できた。

今回、報告したように放射光 X 線を利用す ることで PEFC の課題解決にとって有用な、 触媒表面、触媒/担体界面の電子状態について 議論することが可能であり、今後、更なる PEFC の技術開発には放射光 X 線を用いた高 度な電子状態解析は必須となる。

## 今後の課題

実際の PEFC の中での触媒反応は複雑で電 極の厚さ方向、電極面内方向での反応の不均 一性が課題となる。しかし現在までの in situ 放射光 X 線測定は 2 次元、3 次元での情報を 得ることは困難である。今後は PEFC セル中 の電極内の電子状態の違いを議論し、触媒反 応の不均一性を考察する必要がある。MEA の 中心、ガス導入付近、電極付近、どのような 場所でどのような反応が起きているかが重要 となる。それらを解決するためには in-situ、 operando で 2 次元、3 次元の分解能を持つ分 析解析手法が必要になる。現状、SPring-8 BL36XU[21, 22]には PEFC の 3 次元観察が可 能である CT が導入されている[23]。また、本 ビームラインは雰囲気型 HAXPES 測定も可 能である。このように XAFS、CXDI に関して も *in-situ*、operando で 3 次元が議論できる装 置が期待される。それによって PEFC の技術 開発が加速されることが約束される。

## 参考文献

- [1] 安芸 裕久ら:電学論 124,431 (2004).
- [2] 吉武 優:成形加工 32, 197 (2020).
- [3] M. Toda, et. al.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4310 (2007).
- [4] G. Gebel, and O. Diat: *Fuel Cells*, 5, 261 (2005).

- [5] Andrea E. Russell and Abigail Ros: *Chem. Rev.*, **104**, 4613 (2004).
- [6] Q. Chen, et al.: Int. J. Hydrog. Energy, 46, 8640 (2021).
- [7] SG. Kim, et. al.: J. Power Sources, 230, 101 (2013).
- [8] M. Matsumoto, et. al.: SUNBEAM Annual Report with Research Results, 8, 77 (2018).
- [9] B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad., 12, 537 (2005).
- [10] M. Matsumoto, et. al.: SUNBEAM Annual Report with Research Results, 10, 58 (2020).
- [11] T. Tamaki, et. al.: Energy Environ. Sci. 8, 3545 (2015).
- [12] Y. Takayama, et. al.: Commun. Phys. 4, 48 (2021).
- [13] 高山 祐貴, 中迫 雅由:日本結晶学会誌
   64, 41 (2022).
- [14] J. S. Filhol and M. Neurock: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 402 (2006).
- [15] Y. Cao and Z.-X. Chen: Surf. Sci. 600, 4572 (2006).
- [16] M. Todorova, et. al.: J. Phys. Chem. B 108, 14477 (2004).
- [17] J. Zhang, et. al.: Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1441 (2009).
- [18] A. O. Pereira and C. R. Miranda: Appl. Surf. Sci. 288, 564 (2014)
- [19] 松本 匡史ら:SPring-8/SACLA 利用研究 成果集 11,73 (2023).
- [20] 松本 匡史ら:SPring-8/SACLA 利用研究 成果集 10,540 (2022).
- [21] O. Sekizawa, et al.: J. Phys. Conf. Ser., 430, 012019 (2013).
- [22] T. Saida, et al.: Angew. Chem. Int. Ed. 51, 10311 (2012).
- [23] 唯 美津木ら:電気化学 90, 39 (2022).

2021B5082

BL16XU

# X 線異常散乱分光を用いた半導体材料評価(2) Evaluation of Semiconductors using Anomalous X-ray Scattering (2)

宮野 宗彦, 小林 裕, 川村 朋晃, 岡崎 俊幸, <u>榊 篤史</u> Munehiko Miyano, Yutaka Kobayashi, Tomoaki Kawamura, Toshiyuki Okazaki, <u>Atsushi Sakaki</u>

## 日亜化学工業株式会社 Nichia Corporation

窒化物半導体 LED (Light emitting diode) の特性向上において、発光層である InGaN 層の局所構造を把握することは重要であり、このうち In 原子の局所構造の解析は蛍光 XAFS (X-ray absorption fine structure) 法によって進められてきた。一方、InGaN 層中の Ga 原子は初期成長層である GaN バッファー層中の Ga 原子に起因する蛍光 X 線の影響が非常に大きく、通常の蛍光 XAFS 法で InGaN 層中の Ga 原子の XAFS 解析を行うことは困難であった。そこで今回 InGaN 層の Bragg 反射に対して DAFS (Diffraction anomalous fine structure) 法を適用することにより、InGaN 層中の Ga 原子の単独での局所構造解析を試みたので報告する。

キーワード: 窒化物半導体、DAFS、対数分散関係

#### 背景と研究目的:

InGaN や AlGaN 等のIII族窒化物半導体を使用した白色発光は照明用デバイスに広く用いられて いる。一般的に GaN 系のデバイスはサファイア基板上に成膜されており、基板と成長層の格子定 数や熱膨張係数の違いによって 10<sup>8</sup>~10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> 程度の貫通転位が発生する。このような高い転位密 度にも関わらず、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは高い発光効率が得られており、InGaN 層中 の In 局在が一つの要因として考えられている。このため InGaN 層の局所構造評価は発光デバイス の特性向上において非常に重要であり、これまで In 原子の蛍光 X 線を用いた蛍光 XAFS 法による 局所構造解析が行われてきた[1]。同様に InGaN 層中の Ga 原子の局所構造に関する情報が得られ れば、In 原子、Ga 原子両方の局所構造解析が可能となり、発光層である InGaN の光学特性と歪 み、局所構造に関する知見を得られる可能性がある。しかしながら、InGaN 系窒化物半導体は厚さ がミクロンレベルのバッファー層である GaN 層上に形成されており、通常の蛍光 XAFS 法では GaN 層中に存在する Ga 原子と InGaN 層中に存在する Ga 原子を区別することができなかった。

一方 DAFS 法は測定する Bragg 反射を選択することにより特定の層の局所構造解析が可能という特徴を有しており、InGaN 層の Bragg 反射強度のエネルギー依存性を測定することにより原理的に XAFS 振動と同等の信号を得ることが可能となる[2,3]。これまでにエピタキシャル層にのみGa 原子を含む AlGaN 超格子薄膜の DAFS 測定を行い、対数分散関係を利用した解析により得られたスペクトルが蛍光 XAFS スペクトルとほぼ一致することを確認している[4]。本報告では GaN バッファー層上に形成した単層 GaN/InGaN の DAFS 測定から InGaN 層中の Ga 原子の局所構造解析を試みたのでその結果について述べる。

#### 実験:

## 1. 測定

DAFS 測定は BL16XU に設置された回折装置および DAFS 測定システムを用いた[5, 6]。また高 次光除去は入射角 5 mrad のトロイダルミラーを用いることにより行い、4 象限スリットにより縦 0.2 mm、横 0.2 mm に整形した入射ビームを用いた。Bragg 反射の測定は試料から 460 mm 離れた 20アーム上に設置した二次元検出器 PILATUS100K (ピクセルサイズ 172  $\mu$ m×172  $\mu$ m) により行 った(角度分解能~約 0.021°)。試料は MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition) 法により 作製し、Sapphire 基板上に 5  $\mu$ m の GaN バッファー層を成膜後 In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層を 3.4 nm、キャップ 層として GaN 層を 10.4 nm 成長させたウエハ片を使用した(成長方位はすべて c 軸)。DAFS プロ ファイルの測定は、AIN 層中の AlGaN 層の構造解析[4]と同様に Ga-K 吸収端近傍にて GaN 層と In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層の 0002 反射を入射 X 線のエネルギーを変えながら測定することにより行った。 2. 解析

DAFS プロファイル測定に必要な Bragg 反射の積分強度を求めるために、入射エネルギーに対応 した 20に検出器を固定しωスキャン (step 幅 0.02°、scan 範囲±0.8°) を行った。二次元検出器は疑 似 0 次元モードで用い、各ピクセルの強度情報は 20の補正および Bragg 反射ピークの広がりの補 正のみに使用した。20の補正は分光器のエンコーダー値から得られた入射エネルギー値を元に前 回と同様に行い[4]、Bragg 反射ピークの広がりの補正はωスキャンの際に最大強度が得られたピ クセルの位置の中心から x 方向および y 方向に対して 5×5 ピクセル (中心角度±0.053°) を積分 することにより行った。最終的な Bragg 反射の積分強度は各エネルギーでのωスキャンプロファイ ルを疑似 Voigt 関数でフィッティングして求めた。得られた DAFS プロファイルは異常分散項の実 部と虚部両者の形状を反映した複雑な形状を示しており、XAFS 法と同様の解析を行うためには DAFS プロファイルから吸収係数と等価である異常分散項の虚部のみを求める必要がある。そこ で今回も前回[4]と同様に、対数分散関係を用いて異常分散項の虚部を求めた[7-9]。

#### 結果および考察:

Fig. 1 にの/20スキャンにより求めた 0002 反射近傍の qz プロファイル (qz//[0001]、入射エネルギー10.5 keV) を示す。In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N層(以下 InGaN層) およびバッファーGaN層(以下バルク GaN層) に対応する Bragg 反射が得られており、両者の DAFS プロファイルから InGaN 層中の Ga 原子の局所構造をバルク GaN 層中の Ga 原子と分離して解析できる可能性を示している。



Fig. 1. The  $q_z$  profile at GaN 0002 diffraction. Diffractions of InGaN 0002 and GaN 0002 are clearly observed. Here,  $q_z$  is parallel to [0001] direction of GaN crystal.

Fig. 2(a)に InGaN 0002 反射および GaN 0002 反射の DAFS プロファイルを示す。測定に際して は入射 X 線のエネルギーを 10.2 keV から 11.0 keV まで変化させながら InGaN 0002 反射および GaN 0002 反射のロッキングカーブを PILATUS100K で測定し、ロッキングカーブから各エネルギ ーにおける積分反射強度を求めた。 InGaN 0002 反射および GaN 0002 反射の両者に XAFS スペク トルに類似した振動が見られ、InGaN 層および GaN 層中の Ga 原子の DAFS プロファイルが得ら れたことを示している。また Fig. 2 (b)に前回[4]と同様の手法で求めた DAFS スペクトルを示す。 バルク GaN 層の DAFS スペクトルは同時に行った Ga Kaの蛍光 XAFS スペクトルと同等であった のに対し InGaN 層 の DAFS スペクトルはバルク GaN 層と大きく異なっていることが判る。特に E>10.4 keV の領域では InGaN 層の DAFS スペクトルの振動振幅はバルク GaN 層よりも小さくな っていることが判る。なお Fig. 2 (b) の矢印で示された Ga-K 吸収端よりも低エネルギー側に存在 する dip は低エネルギー側の測定範囲が十分でなかったことにより生じた artifact と考えられる。



Fig. 2. (a) Measured DAFS profiles of of GaN 0002 and InGaN 0002 diffractions, and (b) DAFS spectra of GaN and InGaN obtained with using LDR (Logarithmic Dispersion Relation) method [4, 7-9].



f" of Ga atoms.

Fig. 3にDAFS スペクトルから求めたバルク GaN層および InGaN層中の Ga 原子の EDAFS (Extended diffraction anomalous fine structure) 振動を示す。InGaN 層中の Ga 原子の EDAFS 振動の振幅はバル ク GaN 層中の EDAFS 振動と大きく異なっており、特に k > 3 Å<sup>-1</sup>の領域でその傾向が顕著となっ ていることが判る。また Fig.4 に示すように EDAFS 振動のフーリエ変換強度(以下動径構造関数) もバルク GaN 層と InGaN 層で異なっており、InGaN 層中の Ga 原子の第一近接原子(N 原子)お よび第二近接原子(Ga および In 原子)のピーク強度がバルク GaN 層よりも小さくなっているこ とが判る。なおフーリエ変換は k=2.8~10.5 Å<sup>-1</sup>の範囲で行った。今回測定した試料では InGaN 層 中の In 組成は 32%程度であり、Ga 原子近傍には複数の In 原子が存在する確率が高いことを考慮 すると InGaN 層中の Ga 原子の EDAFS 振動がバルク GaN 層と大きく異なる原因として Ga 原子の 局所構造の違い以外に Ga 原子近傍の In 原子の影響が考えられる。

そこで Ga 原子近傍 に存在する In 原子が EDAFS 振動および動径構造関数に与える影響を推定 するため FEFF8.4 コード[10]を用いて今回の試料組成とほぼ同じである In1/3Ga2/3N 混晶の EXAFS 振動および動径構造関数を計算した。FEFF 計算に際しては(a) InGaN 層のバルクの格子定数 a, c および弾性定数C<sub>13</sub>, C<sub>33</sub>は Vegard 則に従う、(b) InGaN 層の内部座標は InGaN 層のバルク値と同じ である、(c) InGaN 層の a 軸の格子定数はバルク GaN 層と同じであるが c 軸の格子定数は a 軸の 圧縮歪みにより延伸する、と仮定した。このとき a 軸方向の歪みによる格子定数変化をΔaとする と c 軸の格子定数変化 $\Delta c$ は $\Delta c = -2C_{13}/C_{33}\Delta a$ となり[11]、今回は InGaN 層の格子定数として a = 3.189 Å、c = 5.459 Å を用いて計算を行った。



Fig. 5. Structural model for FEFF calculations. Purple, green balls indicate center and, 2-th and 3-th Ga sites atoms. Gray balls represent N atoms.

Table 1. In-atom	configurations
of FEFF calculat	cion.

Models	In atoms at V-site	In atoms at H-site
Model-1	0	4
Model-2	1	3
Model-3	2	2
Model-4	3	1
Model-5	4	0

Fig. 5 に FEFF 計算に用いた In1/3Ga2/3N の結晶モデルを示す。InGaN 層中の Ga 原子に対する第 二近接原子のサイト(Gaサイト)はGa原子と同一のab面に存在するHサイト(サイト数6)お よび Ga 原子とは異なる ab 面に存在する V サイト(サイト数 6)の二種類からなる。ab 面内では 前述のように In1/3Ga2/3N 層はバッファーGaN 層と格子整合していると仮定しており、中心の Ga 原 子と同じ ab 面に存在する H サイトの原子の原子間距離はバルク GaN 層と同じ値 R<sub>H</sub> = 3.189 Å と なる。一方異なる ab 面である V サイトの原子と中心 Ga 原子間の距離は歪みの影響により Rv = 3.292 Å となり、EXAFS の解析精度を考慮すると両者を区別することが可能である。In 原子の組 成比を考慮すると In1/3Ga2/3N 層中の In 原子は V サイトおよび H サイトのうち 4 サイトを占め、両

者の関係は In (H) + In (V) =4、In (H) =0 ~ 4となる。Table 1 に結晶モデルと In 原子の占 有サイトの関係を示す。今回の計算では In 原子が全て H サイトに存在するモデル (Model-1) か ら全て V サイトに存在するモデル (Model-5) までの 5 種類のモデルに対応する EXFAS 振動およ び動径構造関数を求めた。なお動径構造関数を求める際の k の範囲は測定値と同様に k=2.8~10.5 Å<sup>-1</sup>とした。

Figs. 6 (a)、(b) に Model-1~Model-5 に対応する EXAFS 振動および動径構造関数を示す。各 モデルの EXAFS 振動は Fig. 6 (a) に示すように k < 7 Å<sup>-1</sup> の領域ではほぼ同様の形状となってい るが、k > 7 Å<sup>-1</sup>の領域では結晶モデルによって異なることが判る。特に In 原子が H サイトおよび V サイトに同数分布する Model-3 では、EXAFS 振動の振幅が他の結晶モデルと比較して大きく減 少している。In 原子が H サイトおよび V サイトに分布するモデルで EXFAS 振動の振幅が大きく 減少する原因は中心の Ga 原子に対する EXAFS 振動の位相シフトや振幅が Ga 原子と In 原子で異 なることによる干渉効果に起因すると考えているが、詳細については現在検討中である。



Fig. 6. (a)  $k^2\chi(k)$  oscillations and (b) Fourier-transformed intensity of  $k^2\chi(k)$ , of several InGaN configurations, obtained from FEFF calculations.

同様の結果は Fig. 6 (b) の動径構造関数でも見られた。全ての In 原子が H サイトに存在する 場合(Model-1) および V サイトに存在する場合(Model-5)では Ga 原子サイトに対応する第二近 接原子のピーク値が 4 程度となっているのに対し、In 原子が H サイトおよび V サイトに同数分布 する場合(Model-3)では第二近接原子のピーク値が約半分となっている。また Ga 原子と第二近 接原子の原子間距離は In 原子が中心の Ga 原子と同じ ab 面に存在する Model-1 よりも異なる ab 面に存在する Model-5 の方が小さくなっている。Ga 原子と第二近接原子の原子間距離は InGaN 層 内では c 軸方向の延伸により V サイトの方が H サイトよりも大きくなることを考慮すると、今回 の計算結果は In 原子と Ga 原子が同一サイトに存在する場合は両者の干渉効果により EXAFS 振 動の振幅が減少することを示唆している。

Fig. 7 に実験値および計算値(Model-1, Model-3 および Model-5)から求めた動径構造関数を示 す。実験値から得られた動径構造関数の第二近接サイトのピーク強度および原子間距離は Model-1と Model-5の中間状態である Model-3とほぼ一致していることが判る。このことから今回測定し た InGaN 層中では In 原子は Model-3(In 原子は H サイトおよび V サイトにランダムに分布する 結晶モデル)の配置に近いと思われる。なお今回の結果はあくまでも Ga 原子側から見た In 原子 の存在サイトがランダムであることを示しているが、In 原子側からは Ga 原子がランダムに存在し ているとは限らないことに注意する必要がある。今回測定した試料の In 組成が約 30%と大きいこ とを考慮すると、単純に Ga および In 原子がランダムに分布するモデルがエネルギー的に安定で あるかどうかに関しては第一原理計算などにより確認する必要がある。



Fig. 7. Fourier-transform intensity of  $k^2\chi(k)$ , of measured and calculated In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N layers.

### まとめおよび今後の課題:

今回 5 μm の厚さのバッファーGaN 層上に成長させた In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層中の Ga 原子の局所構造解 析を DAFS 法により行ったところ、In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層中の Ga 原子の EDAFS スペクトルおよび動径構 造関数がバルク GaN 層とは異なっていることが判明した。今回測定した試料では In 組成が約 30% と大きいことを考慮し DAFS スペクトルに対する In 原子の影響を FEFF コードにより評価したと ころ、Ga 原子から見た In 原子は Ga 原子サイトである第二近接原子サイトにランダムに配位して いる可能性が高いことを明らかにした。

一方 InGaN 薄膜の成長において In 組成が 25%を超えると相分離の発生等により InGaN 層が成 長しにくくなることが知られており、今回測定した InGaN 層中で Ga および In 原子の両者がラン ダムに分布する構造が安定かどうかについては In の XAFS 解析や第一原理計算などにより確認す る必要がある。また波数 k が大きな領域での DAFS プロファイルの情報を加味することにより、 第三近接原子以降の情報を用いた構造モデルの精密化も必要になると思われる。今回の DAFS 測 定ではバックグラウンドノイズの影響により第三近接原子以遠の精度の高い情報を得ることはで きなかったが、今後 SPring-8 II 実現の際には精度が高い測定を行うことにより InGaN 層中の Ga 原 子および In 原子近傍の精密な局所構造解析を行うと共に InGaN 層の構造と発光特性の関係を明ら かにすることを目指したい。

#### 謝辞:

本研究を進めるに当たって測定及び解析に際して多くの助言を頂いた住友電気工業株式会社の 徳田様に謝意を表します。

### 参考文献:

- [1] T. Miyajima et al., Phys. Stat. Sol. (b), 228, 45 (2001).
- [2] 水木純一郎、日本結晶学会誌, 39, 31 (1997).
- [3] 水木純一郎他、応用物理, 68, 1271 (1999).
- [4] 宮野宗彦他、SPring-8/SACLA利用研究成果集,9,356 (2021).
- [5] 野村健二他、サンビーム年報・成果集 2015, 5, 176 (2016).
- [6] 徳田一弥他、サンビーム年報・成果集 2017, 7, 184 (2018).
- [7] 日本 XAFS 研究会 編、"XAFS の基礎と応用"、講談社サイエンティフィク、p.285 (2017).
- [8] T. Kawaguchi et al., J. Synchrotron Rad., 21, 1247 (2014).
- [9] T. Kawaguchi et al., J. Phys.: Condens. Matter; 29, 113002 (2017).
- [10] A. L. Ankudinov et al., Phys. Rev. B, 58, 7565 (1998).
- [11] A. F. Wright, J. Appl. Phys., 82, 2833 (1997).

(Received: June 8, 2022; Accepted: November 11, 2022; Published: February 28, 2023)

宮野他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 11(1), 85 (2023) より転載

2022A5080, 2022A5081, 2022B5080 2023A5080 BL16XU

# 非弾性散乱オージェ電子計測による X 線吸収微細構造 X-ray Absorption Fine Structure by Detection of Inelastic Scattering Auger Electron.

## 小林 裕, 岡﨑 俊幸, 榊 篤史 Yutaka Kobayashi, Toshiyuki Okazaki. Atsushi Sakaki

## 日亜化学工業株式会社 NICHIA Corporation

本研究では、複数の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>厚の GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造試料について、オージェ電子およびそれ由来のバッ クグラウンド電子(非弾性散乱オージェ電子)強度のエネルギー依存性を計測し、X線吸収微細構造 (XAFS)測定を実施した。得られたスペクトルの成分分離の結果、200 eV より小さいエネルギー損 失の非弾性散乱オージェ電子の深さに対する強度減衰は、指数関数でモデル化可能なことを確認した。

キーワード:X線吸収微細構造,オージェ電子,非弾性散乱

## 背景と研究目的

LED に代表される窒化物半導体 GaN を用 いた発光デバイスは広い分野で活用されてお り、さらなる高効率化高機能化の手法が精力 的に探索されている。その中で、表面および 接合界面の制御の観点で、化学状態の評価や、 種々の処理によるダメージに起因する結晶構 造の乱れの評価が重要になる。これら評価が 適切に実施できれば、製品の高効率化に向け た開発指針の獲得が期待できる。

X線吸収微細構造(XAFS)は試料の化学状態や局所構造を得るための有効な手段として知られる。一般的な測定法である透過法や蛍光法について、透過法では試料全体からの情報、蛍光法では試料表面から数μm程度までの情報[1]であり、それぞれバルクの情報が得られる。対して、転換電子収量法や全反射配置での蛍光法の測定は表面敏感であり、前述の測定との組み合わせによりバルクと表面敏感の測定を実施することが可能となる。ただし、検出深度はバルクと表面敏感の二極化となり、検出深度を任意に調整することは難しい。試料内部に複数の化学状態が混在している場合や、GaN上に電極を積層したような試料の界面の測定の場合、検出深度を選択可能

であることが望ましい。

検出深度を選択可能な XAFS 測定として、 オージェ電子収量法(AEY)が知られる。AEY は励起光により放出されるオージェ電子の収 量を計測する手法であり、励起光のエネルギ 一掃引に対するオージェ電子強度変化を計測 することで X 線吸収スペクトル (XAS) を得 る。ここでオージェ電子ピークとして観測さ れる弾性散乱での放出は、有効減衰長さ(放 出される電子の計測強度が表面に対して 1/e となる深さ)が非弾性平均自由行程(IMFP) λと一致する。λの大きさは運動エネルギーに 依存するため、オージェ電子ピークの選択に より検出深度を変更可能である。また、非弾 性散乱の影響でピークより低運動エネルギー 側のバックグラウンドとして観察される非弾 性散乱オージェ電子の有効減衰長さは、オー ジェ電子と比較して大きな値となる[2]。エネ ルギー損失が大きいほど試料深部から放出さ れた電子と考えられ、運動エネルギーの選択 により検出深度を変更可能であると考えられ る。以上より、オージェ電子および非弾性散 乱オージェ電子の運動エネルギーを選択し計 測することで、検出深度を調整可能な XAFS 測定が可能と期待される。
これまでの取り組みで、表面に約40nmの Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を成長させた GaN について弾性または 非弾性散乱オージェ電子を用いた XAFS 測定 を実施し、運動エネルギーの選択で検出深度 を調整可能であることを確認している[3]。し かし非弾性散乱オージェ電子は、脱出の過程 でのエネルギー損失が多重散乱に起因するた め、強度減衰が単純な指数関数ではモデル化 出来ない[4]とされ、単一の構造の結果からは 具体的な検出深度の見積もりが出来なかった。 本実験では、非弾性散乱オージェ電子の検出 深度の見積もりのため、膜厚が異なる GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造の試料を用いて同様の測定を 実施し、得られた GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分割合か ら、非弾性散乱オージェ電子の深さに対する 強度減衰のモデル化を試みたのでこれを報告 する。

#### 実験

実験は、既報[4]と同様に実施した。 測定はSPring-8のBL16XUに設置された硬X線 光電子分光(HAXPES)装置を用いて行った。 励起光にはSi(111)二結晶分光器で単色化した X線を用いた。測定にあたりチャンネルカッ ト結晶は退避させ、3 mradに設定したベント シリンドリカルミラーで縦と横集光を行った。 試料から放出されるオージェ電子および非弾 性散乱オージェ電子の計測には、VG-Scienta 製R-4000(10 keVまでの光電子を計測可能) を用いた。分光器のパスエナジーは200 eVに 設定し、選択した運動エネルギーを中心とし たエネルギー範囲20 eVのfix modeで測定を行 った。取り出し角は試料表面に対し85度(X線 の照射角度は試料表面に対し5度)に設定した。

Ga K吸収端近傍のXANES領域についてエ ネルギーを走査しながら、指定の運動エネル ギーのオージェ電子または非弾性散乱オージ ェ電子強度を計測した。測定ではエネルギー 1点あたりの計測時間を0.3秒(検出器の電圧 調整時間を含めると3秒程度)に設定した。測 定時、制御用ソフトウェア(SES)ではエネル ギー変更と計測のタイミングが連動できなか ったため、測定中の経過時間を基準に励起光 のエネルギーと電子の計測強度との紐づけを 行った。また、試料ステージを退避させ、 HAXPES装置出口側に設置したイオンチャン バーで、エネルギーに対する入射X線強度を 別途取得し、入射X線強度より電子の計測強 度を規格化した。

試料には、サファイア基板上に成膜した GaN上にスパッタにより異なる膜厚のGa2O3 を成膜した試料(GaN/Ga2O3)を用いた。エリ プソメーターでの測定によりGa2O3の膜厚は 10.5, 20.5, 37.5 nmと決定された。試料は縦横 7 mm程度の大きさに切り出し、試料ホルダに カーボンペーストを用いて固定した状態で測 定に供した。また、GaNの標準スペクトルを 得るため、Ga2O3を成膜していないGaNのみの 試料について試料電流法による全電子収量法 でのXAFS測定を行った。いずれの試料も、 HAXPES測定室への導入までは大気中で保管 した。

# 結果および考察

図1にそれぞれの膜厚の GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>につい て、異なる運動エネルギーで測定した Ga K 吸 収端の XAS を、GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の標準スペク トルと併せて示す。



Fig. 1. XAS by detection of elastic and inelastically scattered Auger electrons with certain kinetic energy.

なお、これらの XAS はバックグラウンド処 理を行い、吸光度を規格化したものである。 Ga2O3 厚 37.5 nm の XAS については Ref. 3 に 掲載したため割愛した。それぞれの XAS につ いて、すでに分かっているように、エネルギ ー損失が大きくなるほど、GaN の成分の寄与 が大きくなることが確認された。

得られた XAS の標準スペクトルの線形結 合フィッティング (LCF) による成分分離を 行った。成分分離の結果を、GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 線吸収係数の比(GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.1, Victoreen 経 験式により算出)で補正し、GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 成分割合 (GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分割合の和は 1 で固定)を得た。得られた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分割合 を表 1 に示す。なお、表中の R factor の値は 式(1)より算出した。ここで式(1)中の  $y_i$ は実測 スペクトル、 $f_i$ は標準スペクトルの線形結合、 N はフィッティング範囲のデータ点数を表す。

$$R Factor = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{N} (y_i - f_i)^2}{\sum_{i}^{N} y_i^2}}.$$
 (1)

ここで弾性または非弾性散乱オージェ電子の試料深さzに対する強度をf(z)と表した時、 $Ga_2O_3$ の成分割合 F は  $Ga_2O_3$ 厚を t として式(2)で表される。

$$F = \frac{\int_{o}^{t} f(z)dz}{\int_{0}^{\infty} f(z)dz}.$$
 (2)

オージェ電子の場合、 $f(z) = \exp(-z/\lambda)$ と なることが知られている。一方非弾性散乱オ ージェ電子の場合、前述したようにf(z)に指 数関数を当てはめるのは適切でないとされる。 しかし、f(z)に指数関数を当てはめた場合、 今回の実験で得られた成分割合をよく再現し た。 $f(z) = \exp(-z/L)$ として Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>厚 37.5 nm の結果より求めた L の値を用いて、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>厚 10.5 nm, 20.5 nm の場合で算出した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>割 合の計算値を図 2 に示す。こうして求めた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>割合は XAS から算出した割合と近い値 が得られた。これより、エネルギー損失が200 eVより少ない範囲では、非弾性散乱オージェ 電子の強度減衰は指数関数でモデル化可能と 考えられる。また、エネルギー損失100 eVと 200 eVでは深さに対する減衰の程度に大きな 差が生じないことが確認された。一方、より 大きなエネルギー損失の領域では検証が行え ておらず、どのような関数でモデル化するの が適切かの検討は今後の課題とする。



Fig. 2. Fraction of  $Ga_2O_3$  calculated from XAS in Figure 1 (solid circle) and  $Ga_2O_3$  fraction calculated assuming that the intensity of inelastically scattered Auger electrons decays with exp(-z/L) with respect to depth z (open triangle).

#### まとめと今後の課題

いくつかの Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚の GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造の 試料について、エネルギー損失が 200 eV より 小さい非弾性散乱オージェ電子計測による XAS 測定を実施した。得られた XAS より得 られた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分割合は、非弾性散乱オージ ェ電子の強度が指数関数で減衰すると仮定し た際の成分割合の計算値と近い値が得られ、 200 eV 以下のエネルギー損失の範囲では強度 を指数関数でモデル化可能であると示唆され る結果を得た。

Table 1. Results of component separation by LCF of XAS in Figure 1.

_			1 1			0	
運動エネルギー		37.5 nm		20.5 nm		10.5 nm	
	[eV]	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 割合	R.F.	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 割合	R.F.	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 割合	R.F.
	7833	0.71	0.034	0.52	0.030	-	-
	7933	0.73	0.027	0.56	0.055	0.30	0.037
	8033	0.91	0.054	0.92	0.065	0.72	0.041
-							

この結果より、低エネルギー損失の非弾 性散乱オージェ電子を用いた XAS 検出深度 の推定が可能となると考えられ、試料の表 面または試料深部の界面の選択的な評価に 活用できると考えられる。この成果を LED チップ開発における製品の高性能化に向け た取り組みの一助とする。

よりエネルギー損失が大きい非弾性散乱 オージェ電子についての、強度減衰のモデ ル化を今後の課題として、データ取得を検 討している。

# 参考文献

- [1] 日本 XAFS 研究会 編, XAFS の基礎と応
- 用, 講談社サイエンティフィク, p.151 (2017).
- [2] S. Tougaard, Surf. Interf. Anal., 26, 249 (1998).
- [3] 小林裕 他, SPring-8/SACLA 利用研究成

果集, in press.

[4] 永富隆清, J. Surf. Anal., 11, 77 (2004).

# 2022B5360, 2023A5360

BL16B2

# CO<sub>2</sub> 電解セルのオペランド X 線ラジオグラフィ観察 Observation of CO<sub>2</sub> Electrolysis Cell Using *operando* X-ray Radiography

沖 充浩, 藤原 直也, 山際 正和, 吉木 昌彦 Mitsuhiro Oki, Naoya Fujiwara, Masakazu Yamagiwa, Masahiko Yoshiki

#### 株式会社東芝

#### **Toshiba** Corporation

CO<sub>2</sub>を電気化学反応により有価物に変換する CO<sub>2</sub>電解セルに関し、X 線ラジオグラフィ観察が可能 な構造のセルを製作し、アノードおよびカソード内部の物質の識別やその移動をオペランド観察する 技術を確立した。X 線透過率の違いにより電解液中の気泡や CO<sub>2</sub> 中の液滴を識別可能であり、運転中 の各流路内部の様子や電極層への電解液の侵入を、リアルタイムで観察可能なことを確認した。

キーワード: CO2 電解, ラジオグラフィ, オペランド観察

#### 背景と研究目的

大気中のCO2濃度の上昇が地球温暖化の一 因と推測される中、近年では、SDGs や ESG 投資など、脱炭素に対する意識の高まりが産 業界のみならず経済界にまで波及している。 2050 年カーボンニュートラルの実現に向け て、温室効果ガス排出量の削減が進められて いるが、工場などの産業部門における CO2 排 出量の削減が進まず、大きな課題となってい る。このような中、CO2を電気が関与する化 学反応(電気化学反応)により有価物に変換 して有効利用する技術の開発が進められてい る[1]。CO2を有価物である資源に変換するた めには、陽極と陰極を有し、電極表面で化学 反応を起こす電気化学セルが用いられる。こ れまでの技術開発では、電源として電力系統 に分散される多様な再生可能エネルギーを用 いて、電気化学セルに電圧をかけ、水溶液に 溶け込ませた微量のCO2を有価物に変換する 方法がとられていたが、水溶液に溶け込ませ ることができる CO2の量が少なく、変換反応 が停滞し、電気化学反応の反応速度を示す電 流密度が小さくなるという課題があった。よ り多くの CO2 を高速で変換するために、電気 化学セルを増やす方法があるが、設置の場所 やコストに制約が生じるため、実用化には、

電流密度を向上させ、省スペース・低コスト を実現しつつ、変換量を増やすことが求めら れている。そこで我々は、電流密度を大幅に 向上させるために、反応時に CO<sub>2</sub>を水溶液に 溶かし込むことなく気体の状態のまま直接利 用できる触媒電極を用いた電解セルの開発を 進めており、固体(触媒)、気体(CO<sub>2</sub>)、液体 (水)の三相を同時に反応させる三相界面反 応が可能な触媒電極を独自開発した。この触 媒電極に、気体のままの CO<sub>2</sub>と水を同時に反 応させることで、CO<sub>2</sub>の直接利用に成功し、 高い変換速度を実現している[2]。

この電解セルの性能を左右する要因の一つ がセル内の液体移動制御で、電解液が満たさ れているアノード室から隔膜を介してカソー ド室へ電解液が染み出すと、副反応によって 水素発生が増長するため、運転中のセル内の 液体の移動を観察し、セル性能との相関を明 らかにする必要がある。

放射光を利用したX線ラジオグラフィでは、 試料を透過したX線の強度を画像化し、その 内部を非破壊かつリアルタイムで観察でき、 オペランド、すなわち運転状態でCO2電解セ ル内部の物質の移動を可視化できると期待さ れる。本研究では、CO2電解の効率向上を目 的としてX線ラジオグラフィ観察が可能な構 造の CO<sub>2</sub> 電解セルを製作し、アノードおよび カソード内部の物質の識別やその移動をオペ ランド観察できるか検証した。

### 実験

オペランドX線ラジオグラフィ用に製作し たCO2電解セルは、断面1 mm×1 mmの5段に 折り返した溝を設けたカーボン製の流路板2 枚を、電極と隔膜を挟んで対向させた構造で、 流路部分の大きさは約10 mm角である。流路 内部の物質の移動をセルの側面および平面方 向から観察できるよう、X線が透過する方向 には電極と流路板以外の構造ができるだけ含 まれないよう設計した (Fig. 1)。



Fig. 1. Structure of CO<sub>2</sub> electrolysis cell using three-phase interface-controlled catalytic electro-des.

X線ラジオグラフィの測定エネルギーは15 keVで、高次光の影響を抑えるため強度50%に デチューンし、セル位置でのビームサイズは 縦4 mm×横 3 mmである。X線カメラはXSight Micron LC (Rigaku) と5倍レンズの組み合わ せで、画素サイズは1.29 µm角、最大視野は 2.64 mm角、またセルからカメラ前端までのカ メラ長は約100 mm、露光時間は300 msとした。 測定はセルの側面方向(CO2と電解液の流れ に平行な方向)と平面方向について行い、ア ノードおよびカソードの各流路と電極層の奥 行き方向を含む画像を撮影した。

## 結果および考察

Fig.2にCO2電解セルを側面方向から観察し たX線ラジオグラフィの透過像を示す。約2.6 mm 角の視野にはアノードおよびカソードの 1段目と2段目の一部が含まれており、対向 する各流路と、それらの間に X 線透過率が異 なる複数の層で構成されたアノードとカソー ドが確認できる。アノード流路に電解液、カ ソード流路に CO2 を、画像と垂直な方向にフ ローさせると、アノード流路では電解液によ る X 線吸収で画像が暗くなるが、CO2 は吸収 が小さいためカソード流路の明るさはほとん ど変化しない。またアノード流路の隅に球状 体が出現し、徐々に大きくなったのちに消失 するが、周囲の電解液よりわずかに明るいこ とから、電解液よりも X 線吸収が小さい気泡 が発生、成長し、ある程度まで大きくなると 電解液によって流されると考えられる。続い て電圧を印加して CO2 電解を開始すると、次 第にカソードが暗くなっていき、カソード流 路側に小さな球状体が発生するが、CO2より わずかに暗いことから、カソード側に染み出 した電解液の液滴と考えられる。この液滴も 徐々に大きくなり一部はCO<sub>2</sub>に流されて消失



Fig. 2. Changes inside the cell during CO<sub>2</sub> electrolysis operation

するが、時間とともに液滴の数が増加し、さらにカソード流路の外側の隅に電解液の蓄積が進行したと考えられる。

Fig. 3 は CO<sub>2</sub> 電解運転後の透過像を運転前 の透過像で割り算したもので、運転前後の透 過率の変化に対応し、カソード流路の何もな い領域と比べて暗い領域ほど、運転によって 物質が増加したとことを表す。5 段の流路す べてを含むこの画像は、X 線ラジオグラフィ の撮影位置を 2 mm ずつずらして得た透過像 をつなぎ合わせて作成した。アノード側では、 電解液が充填された流路に気泡が存在するこ と、またアノードに電解液が侵入しているこ とが分かる。なお、流路板の領域が暗くなっ ているのは、端部にある折り返しの流路に電 解液が充填されているためである。一方のカ ソード側では、流路のカソード側に染み出し た電解液の液滴が見られるほか、流路全体に わたり外側の隅に電解液が溜まっていること、 またカソードにも電解液が侵入していること が分かった。



Fig. 3. Transmittance changes inside the cell before and after  $CO_2$  electrolysis operation (darker indicates a decrease in transmittance)

次に、CO2電解セルを平面方向から観察した 場合のX線ラジオグラフィの透過像をFig.4 に示す。約2.6 mm角の視野にはアノードお よびカソードの流路があるが、触媒担持のた



Fig. 4. X-ray images inside the cell before and after  $CO_2$  electrolysis operation

めの金属メッシュが影となってしまうため、 そのままでは流路内の状態を観察することが 困難であった。そこで運転前後の画像のずれ を補正して規格化することで、透過率変化像 を求めた(Fig. 5)。その結果、金属メッシュ の影響をほぼキャンセルすることが可能で、 重なったアノードとカソードの流路内の物質 を判別することが可能となった。これにより、 アノード流路内の電解液中の気泡や、カソー ド流路内の液滴を区別して可視化することに 成功した。



Fig. 5. Transmittance changes inside the cell before and after CO<sub>2</sub> electrolysis operation

### まとめ

オペランド X 線ラジオグラフィ観察用の CO<sub>2</sub> 電解セルを作製し、アノードおよびカソ ード内部の物質の識別やその移動を観察可能 であることを確認した。X 線透過率の違いに よって電解液中の気泡や CO<sub>2</sub>中の液滴を識別 可能であり、運転中のアノード、カソード各 流路内部の様子や電極層への電解液の侵入を、 リアルタイムで観察可能なことを確認できた。 電極層への電解液侵入量の定量化やその時間 変化などを詳細に解析することで、CO2 電解 セルの更なる効率向上に活用する。

# 参考資料

- [1] 東芝の P2C ホームページ, https://www.global.toshiba/jp/productssolutions/hydrogen/products-technicalservices/p2chemicals.html
- [2] Y. Kofuji, A. Ono, Y. Sugano, A. Motoshige, Y. Kudo, M. Yamagiwa, J. Tamura, S. Mikoshiba, R. Kitagawa, Chem. Lett., 50, 482. (2021)

2021A5060, 2021BA5060, 2022A5060, 2023A5060

BL16XU

# 硬 X 線光電子分光法によるリチウムイオン二次電池正極の劣化原因の解明 Study of Degradation Mechanism on NMC Positive Electrode for Li-ion Batteries by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

吉木 昌彦, 盛本 さやか, 沖 充浩 Masahiko Yoshiki, Sayaka Morimoto, Mitsuhiro Oki

#### 株式会社東芝

#### **Toshiba** Corporation

高容量化が期待されるLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池について、 充放電サイクルにともなう容量低下の原因を明らかにするため、充放電条件を振ったサイクル試験後 の正極を硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により分析した。検出深さが数 10 nm と大きい HAXPES を用いると、表面の被膜だけでなく被膜に覆われた活物質表面近傍の情報まで得ることができ、これ らが高充電率状態を経ると大きく変化することを明らかにした。

キーワード: リチウムイオン二次電池, NCM, LTO, SEI, HAXPES

## 背景と研究目的

電気自動車の普及にともない、リチウムイ オン二次電池(LIB)の高性能化に向けた研 究開発が世界中で進められている。我々は負 極にチタン酸リチウム(LTO)を用い、急速 充電特性、安全性、寿命に優れたLIBを製品 化しており[1]、さらなる高容量化に向けた材 料開発や充放電制御の最適化による劣化抑制 技術の開発を進めている。その1つ、高容量 化が期待される NCM811(LiNio.8Coo.1Mno.1O2) を正極活物質に用いたLIBは、充放電条件に よっては充放電の繰り返しにともなう容量低 下が大きく(Fig. 1)、電極構造や充放電制御 を最適化するうえで、その劣化原因を明らか にする必要がある。

容量低下の要因となりうるのが電極表面、 すなわち電解液と電極活物質の界面に形成さ れる厚さがnmレベルの被膜(Solid Electrolyte Interphase; SEI)で、その膜厚や組成、結合状 態の分析にはX線光電子分光法(XPS)等の 表面分析手法が多く用いられる。これに対し 放射光を利用した HAXPES は検出深さが XPS の 10 倍以上と大きいため、厚い SEI 全 体やその下の活物質の情報まで得ることがで き、SEI と活物質表面の両方に着目して劣化



Fig. 1. Capacity fade during cycle life tests depends on the SOC range.

原因を探ることが可能である。また、Al-Ka 線励起の XPS で分析の妨げとなる、Ni や Co の光電子ピークとオージェ電子ピークの干渉 も、HAXPES では適切な励起エネルギーを選 択することで回避できる。

本研究では、充放電時の充電率(SOC)範 囲を変えたサイクル試験後のNCM811正極を HAXPESにより分析し、容量低下のメカニズ ムを解明することで、充放電条件ごとの寿命 予測の実現を目指した。

#### 実験

試料はNCM811と導電材およびバインダー を含む正極で、LTOを活物質とする負極と組 み合わせてラミネートセルを作製し、充放電 の電圧範囲を変えてサイクル試験を行った。 サイクル試験は温度 65℃、充放電レート 3C の 1000 サイクルで、充電率は 0-100%(Full)、

20-100% (*High*)、0-70% (*Low*)の3条件とした。また、比較のため初充放電後 (*initial*)の正極も用意した。

サイクル試験後のラミネートセルは Ar グ ローブボックス中で解体し、約3mm×8mm に切り出した正極を試料ホルダーに固定して 搬送ベッセルに封入、そのまま大気非曝露で HAXPES 装置の真空チャンバーに導入した。

HAXPES 測定はBL16XUに設置した電子分

光器 SCIENTA R4000 Lens 1 10 keV を使用し、 励起エネルギー 5960.44 eV (Au4f<sub>7/2</sub> ピークで 較正)、光電子検出角度 88°、パスエネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mm で行った。 全エネルギー分解能は 0.3 eV 以下、分析領域 は最大 0.04 mm×3.6 mm のライン状である。

放射光を利用した HAXPES では、励起エネ ルギーとして Si チャンネルカット結晶の (444)反射による 8 keV がよく用いられるが、 Fig. 2 に示すように Co と Mn から複数の KLL オージェ電子ピークが束縛エネルギー3 keV 以下の領域に現れるため、添加元素や電解液 成分などに由来する多くの光電子ピークと干 渉する可能性がある。本研究では(333)反射に よる 5960.44 eV を用いることで、Co、Mn の KLL オージェ電子の発生、干渉を回避した。



Fig. 2. Survey spectra of NCM811 positive electrode. Using 6 keV of excitation energy, *KLL* Auger peaks from Co and Mn disappear those interfere with the photoelectron peaks to be measured.



Fig. 3. Ni $2p_{3/2}$ , O1s and Li1s spectra of positive electrodes after cycle life tests with different SOC ranges. Photoelectron intensities are normalized by Ni $2p_{3/2}$  peak area.



Fig. 4. Relative peak area ratio (vs  $Ni2p_{3/2}$ ) normalized by *initial* sample.

# 結果および考察

Fig. 3 に Ni2 $p_{3/2}$ ピーク面積で規格化した各 電極の Ni2 $p_{3/2}$ 、O1s および Li1s スペクトルを 示す。Ni2 $p_{3/2}$ スペクトルは活物質の NCM811 に由来し、Ni<sup>3+</sup>と Ni<sup>2+</sup>に相当するピークがほ ぼ重なって見えるが、*Full と High* で相対的に Ni<sup>3+</sup>成分が減少している。これは NCM811 粒 子の表面近傍において、*initial* や Low よりも Li 組成が大きくなっている、すなわち結晶構 造が変化しているためと考えられる。一方、 O1s スペクトルは NCM811 と SEI に由来し、 前者は Ni2 $p_{3/2}$ ピーク面積による規格化でほ ぼ一定の強度であるのに対して、C-O や LiPOx など複数の結合状態を含む後者は Full と High で強く、これらの電極で SEI が厚くな っていることが分かる。この傾向は Li1s スペ クトルでも同様で、NCM811 由来のピークに 対して LiF や LiPOx など SEI の無機成分のピ ークが Full と High で強くなっている。

Fig. 4 は Ni2p<sub>3/2</sub> ピーク面積に対する各光電 子ピークの面積比を、*initial*を基準に規格化 した相対ピーク面積比で、試料間における原 子数比の増減を表す。*Low*は *initial* からの組 成変化が小さいのに対し、*Full、High*では Li、 O、C、F、Pが *initial* の 2 倍以上に増加して おり、有機成分と Li 塩を含む厚さ 20 nm 以上 の SEI が生成していると考えられる。

以上の HAXPES の解析結果と X 線回折な ど他の手法による解析結果および文献[2]の 情報から、充放電にともなう NCM811 正極の 劣化メカニズムを推定した (Fig. 5)。

<u>Step 1.</u> 高充電率時に Li 放出により NCM811 の結晶構造が歪み、粒子表面の結晶構造が変 化(Li 拡散抵抗が増加)

<u>Step 2.</u> 放電時に構造変化層がLi 拡散を阻害 し、表面でLi が増加

<u>Step 3.</u> 高 Li 濃度の表面で電解液が分解して Li を含む SEI が成長、SEI が厚くなることで 電気抵抗が増加



Fig. 5. Degradation mechanism of NCM811 electrode in charge/discharge cycles through high-SOC.

<u>Step 4.</u> 粒内のLiが減少し高充電率時に高電 圧にさらされることで、Step 1の結晶構造変 化がさらに進行、SEIも成長

この劣化メカニズムを踏まえて容量維持率の 予測式を作成し、充放電条件ごとの寿命予測 を行うことで、NCM811 正極における最適な 充放電制御が可能となった[3]。

# まとめと今後

正極活物質として LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> を用 いた高容量リチウムイオン二次電池における 容量低下の原因解明のため、充電率範囲を変 えた充放電サイクル試験後の正極を HAXPES により分析し、高充電率状態を経た正極表面 では、LiF、LiPOx、C-O など電解液分解物を 含む被膜が厚くなるとともに、NCM811 粒子 表面の結晶構造が変化することを明らかにし た。この知見を踏まえ、高充電率時の結晶構 造変化を起点として Li を含む被膜が成長、さ らに構造変化が進行する劣化メカニズムを推 定し、充放電条件ごとの寿命予測を可能にし た。今後も、他の材料系や幅広い充放電条件 に対応した寿命予測技術の開発に向けて、 HAXPES による電極の分析を進めていく。

# 参考文献

- [1] 東芝の二次電池,
   https://www.global.toshiba/jp/products-solut
   ions/battery/scib.html
- [2] F. Friedrich et al., J. Electrochem. Soc., 166 (15), A3760 (2019).
- [3] S. Morimoto et al., 241st ECS meeting, A02-0382, Vancouver, 2022-05.

2021A5350, 2021B5350

**BL16B2** 

# 異常散乱 X 線回折法を活用した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への Ni 置換解析手法の開発 Development of Analysis Method for Ni Substitution into Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Using Anomalous X-ray Scattering

<u>出口 博史</u><sup>a</sup>, 大本 篤<sup>b,\*</sup>, 土谷 博昭<sup>b</sup>, 花木 宏修<sup>b,c</sup>, 山下 正人<sup>b,c</sup>, 藤本 慎司<sup>b</sup> <u>Hiroshi Deguchi</u><sup>a</sup>, Atsushi Omoto<sup>b,\*</sup>, Hiroaki Tsuchiya<sup>b</sup>, Koushu Hanaki<sup>b, c</sup>, Masato Yamashita<sup>b, c</sup>, Shinji Fujimoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>関西電力株式会社,<sup>b</sup>大阪大学,<sup>°</sup>株式会社京都マテリアルズ <sup>a</sup>Kansai Electric Power Co., Inc.,<sup>b</sup>Osaka University, <sup>°</sup>Kyoto Materials Co., Ltd. \*現所属 株式会社小松製作所 \*Current affiliation: Komatsu, Ltd.

異常散乱 X 線回折の結果から、Ni の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>結晶格子への置換状態を解析する手法を開発した。 本手法が正しい解を求めることを検証した後、Ni 共存下でさび層を還元して得られた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の異 常散乱 X 線回折測定を行い、本解析手法を適用した。その結果、Ni が置換している可能性が高い ことがわかった。

キーワード:異常散乱、X線回折、マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、鉄さび

#### 背景と研究目的:

鉄鋼材料は強度、靭性、加工性に優れているため、大気環境で使用される構造物、プラント、機器類に広く利用されているが、比較的大きい速度で腐食することも知られている。大気腐食により生成するオキシ水酸化鉄は、大気腐食プロセスの湿潤過程において Fe3O4 に還元され、この還元反応が腐食過程におけるカソード反応の役割を担い、鉄鋼の腐食が加速する。その後の乾燥過程で Fe3O4 はオキシ水酸化鉄に再酸化され、再びカソード反応を担う準備が整う。このようなさび層の酸化・還元サイクルにより腐食は加速する[1,2]。

一方、金属カチオンをさび層中に導入するとさびの性質を制御できることが報告されている [3,4]。これを利用し、オキシ水酸化鉄を還元されにくく、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を酸化されにくくできれば腐食を 抑制でき、また Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の電気伝導度を低下できれば腐食反応進行に必要な電子移動が制限され、や はり腐食は抑制されると考えられる。今後、これらを実現していくには金属カチオンがさびの性 質を変えるメカニズムをより深く理解する必要がある。その際、金属カチオンが Fe に置換してさ びの結晶格子内に存在していることが確認できれば非常に重要な情報となる。本研究では Ni<sup>2+</sup>が 共存する状態で生成された Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に Ni が置換されているかどうかを調べることを目的とする。

金属カチオンがある物質の結晶格子に置換しているかどうかを分析する手法として、異常散乱 を活用した X 線回折法がある。一般に原子散乱因子は吸収端近傍の X 線エネルギーで変化する。 異常散乱 X 線回折法はこの現象を利用し、着目している金属カチオンの吸収端近傍とそこから離 れた X 線エネルギーで X 線回折測定を行い、両エネルギー間で回折強度が変化すれば金属カチオ ンが結晶格子を置換していると判断し、その変化量から置換量を解析する。特定の元素に着目し た分析手法として XAFS や XPS が知られるが、試料中の金属カチオンが様々な化学状態で存在す る場合、それらの手法では化学状態が混在した情報が得られる。このため、1 つの状態に絞った解 析は難しい。異常散乱 X 線回折法では X 線エネルギーを選択することで特定のカチオンに着目で きるとともに、回折ピークを選択することでその回折ピークを生じさせた状態の情報を選別する ことができる。

本研究でも異常散乱 X 線回折法を利用するが、解析対象とする Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>には 2 種類のカチオンサイト(8a サイト、16d サイト)が存在し、Ni はどちらにも置換する可能性があるため、解析では両サイトそれぞれで置換率を求める必要がある。このため解析は単純ではなく、全体の置換率が既知の試料で両サイトへの配分のみを求めた報告[5]や、MEM/Rietveld 解析を用いて全パターンフィッティングにより求めた報告[6]がある。本研究では、両サイトの置換率を容易に求める手法を開発し、正しい解が求められることを確認後、Ni が置換している可能性がある Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試料に適用した。

#### 解析手法:

開発した解析手法は、シミュレーションにより得られた回折強度変化をベースとするので、最 初にシミュレーションの方法と結果について述べる。

Ni K 吸収端から低エネルギー側 150 eV と 25 eV 離れた X 線エネルギー(それぞれ E1、E2 とす る)で、Fe3O4に Ni が置換した試料のピークの回折強度変化 *I(E2)/I(E1)をシミュレーション*により 求めた。Ni K 吸収端は、酸化ニッケル (NiO)の XANES スペクトルを測定し、その勾配が最大と なるエネルギー8342 eV とした。置換条件は、Ni<sub>x</sub>Fe3<sub>\*</sub>O4で表される x (以下、置換量と呼ぶ)を 0、 0.5、1.0 の 3 通りに変え、同じ置換量でも置換するサイトによって強度変化は異なるため、Ni が ①すべて 8a サイトに置換している場合(Case 1)、②2/3 が 8a サイトに、1/3 が 16d サイトに置換 している場合(Case 2)、③1/3 が 8a サイトに、2/3 が 16d サイトに置換している場合(Case 3)、④ すべて 16d サイトに置換している場合(Case 4)の4 ケースに細分化した。試料として Ni<sub>x</sub>Fe3<sub>\*</sub>O4 とほとんど強度変化のない CeO2(酸化セリウム)の2 相とし、CeO2の111 ピーク強度が一致する 条件で回折強度変化を求めた。異常分散項は Sasaki による報告値[7]を利用し、ソフトウェアとし てリートベルド解析ソフトウェア "Rietan-FP"[8]を用いた。結果を結晶面毎に分けて図1に示す。 同じ位置にピークを与える 333 と 511 に対しては、両強度の和で強度変化を求めた。220 と 422 は 16d サイトに置換しても強度は変化しないこと、逆に 222 は 8a サイトに置換しても強度は変化し ないこと、440 は両サイトの区別なく強度が変化することなど、各ピークの特徴が現れている。



図 1. 各結晶面における Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>のピーク強度変化シミュレーション結果

次に、開発した異常散乱解析手法について結晶面 311 の結果を例にとり説明する。実測ピーク 強度変化が 0.98 であったとする。この結果から、図 2(a)に示すように、Case 1~4 それぞれの置換 量  $x_1 \sim x_4$  を求めることができる。シミュレーション結果を直線近似すると各ケースの置換量は  $x_1=0.259$ 、 $x_2=0.287$ 、 $x_3=0.322$ 、 $x_4=0.366$  と求められる。

8a サイトと 16d サイトの Ni 置換率をそれぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ とおく。置換量が x のとき、単位格子当たりの Ni 原子数は 8x 個である。Case 1 ではすべての Ni が 8a サイトに存在するから、8a サイトの Ni 原子数は 8x1 個であり、8a サイトの全原子数は 8 個であるから、8a サイトの置換率 $\alpha_1$  は $\alpha_1$ =x1=0.259と求められる。 $\beta_1$ はゼロである。Case 2 では、Ni の 2/3 が 8a サイトに存在するから 8a サイトの Ni 原子数は 8x2×2/3=16x2/3 個となり、その置換率は $\alpha_2$ =2x2/3=0.191となる。Case 2 の 16d サイトでは Ni の 1/3 が存在するから、16d サイトの Ni 原子数は 8x2×1/3=8x2/3 個となり、16d サイトの全原

子数は16個なので、その置換率は $\beta_2=x_2/6=0.048$ となる。同様に Case 3、4 についても置換率が求 められ、( $\alpha_3, \beta_3$ )=(0.107, 0.107)、( $\alpha_4, \beta_4$ )=(0, 0.183)となる。このように求めた( $\alpha_1, \beta_1$ )~( $\alpha_4, \beta_4$ )を $\alpha-\beta$ 平面上にプロットすると図 2(b)のように直線を成す。すなわち、結晶面 311 で強度変化が 0.98 と いう結果から、 $\alpha \geq \beta$ が満たすべき直線関係が導かれる。他の結晶面からもそれぞれ直線関係が導 かれる。求める $\alpha$ 、 $\beta$ は全体として各結晶面の直線関係を最も満足する値、具体的には各直線まで の距離の二乗和を最小にする値として最小二乗法で求められる。 $\alpha$ 、 $\beta$ が求められると 8a サイト、 16d サイトそれぞれの原子数は 8 $\alpha$ 個、16 $\beta$ 個となり、この和は総 Ni 原子数 8x 個と等しいから、  $x=\alpha+2\beta$ により x が求められる。以上の通り、開発した解析手法では、実測により得られた各ピー クの強度変化からシミュレーション結果を活用して結晶面毎に $\alpha-\beta$ 直線関係を導き、全体として直 線関係を最も満たす $\alpha \geq \beta$ を求め、次いで置換率 x を求める。

なお、図1からわかるように、結晶面 220 の Case 4 では強度は変化しないため、置換率を求めることができない。このため 220 では Case 1~3 の 3 ケースのみを利用して $\alpha$ - $\beta$ 直線を求めた。また、220 では強度変化がほとんどない場合 ( $I(E_2)/I(E_1) = 1$ )、 $\alpha$ - $\beta$ 直線の勾配が不安定になる現象が発生した。これは、 $I(E_2)/I(E_1) = 1$ の場合 $\alpha$ 、 $\beta$ は極めて小さな値となり、 $\alpha$ - $\beta$ 直線の勾配を求める計算が不安定となるためである。220 では 8a サイトのみ強度変化に寄与するので Case 1~3 でほぼ同じ $\alpha$ 値が得られ、 $\alpha$ - $\beta$ 直線の勾配はほぼ無限大となる。そこで、220 では勾配を十分に大きな値に固定することとした。このようにピークによっては多少計算上の工夫を施している。

本解析手法の検証のため、シミュレーションで得られた強度変化を入力値とし、シミュレーション条件が再現されるかどうかを確認した。解析に利用する結晶面は 220、311、400、333/511、440 の5種とした。図 3(a)に x=0.5、Case 1 (Ni はすべて 8a サイトに存在)の強度変化から導かれた各結晶面の $\alpha$ - $\beta$ 直線を示す。各直線は1点で交わっており、その交点に当たる $\alpha$ =0.501、 $\beta$ =-0.001が解として求められた。一方、このシミュレーション条件での置換率は $\alpha$ =0.5、 $\beta$ =0であり、解析によりシミュレーション条件を正しく再現することが確認できた。このように、理想的な強度変化を入力値とすると、各ピークの $\alpha$ - $\beta$ 直線は1点で交わり、その交点が解として求められる。別の例として図 3(b)に x=0.5、Case 3 (Ni の 1/3 が 8a サイトに、2/3 が 16d サイトに存在)の結果を、図 3(c)に x=0.5、Case 4 (Ni はすべて 16d サイトに存在)の結果を示す。これらの場合もそれぞれほぼ正しい値 $\alpha$ =0.167、 $\beta$ =0.166 と $\alpha$ =-0.001、 $\beta$ =0.250 を再現した。その他の条件でもほぼ正しい値が得られることを確認した。





図 3. シミュレーションによる強度変化から導かれた各結晶面の $\alpha$ - $\beta$ 直線と求められた $\alpha$ 値と $\beta$ 値

### 実験:

BL16B2 で異常散乱 X 線回折測定を行った。試料は①NiO(試薬)、②Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(試薬であり Ni は 含まれない)、③実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(FeOOH 主体の発錆炭素鋼さび層を 2.0 M 硫酸ニッケル水溶液 中において還元して得られた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の3種とした。実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の還元電位は-0.8 V (vs Ag/AgCl)の定電位とし、還元時間は N<sub>2</sub> ガスバブリングによる脱気状態で 20000 秒とした。この ようにして得られた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>には Ni が置換している可能性がある。

Cu 箔 XANES の pre-edge ピークで X 線エネルギーを校正後、8192 eV (*E*<sub>1</sub>) と 8317 eV (*E*<sub>2</sub>) の 2 通りの X 線エネルギーで測定した。分光器結晶として Si 111 を用い、高次光を Rh コートミラー (3.5 mrad) でカットし、回折計に導いた。回折計の入射スリットをビームサイズにあわせて調整 し、開口幅をたて 1.5 mm、よこ 1.2 mm とした。シミュレーションの設定とあわせ、試料を平板ガ ラス試料板に充填する方式とし、ソーラースリットを用い、*θ*2*θ*スキャンモードで測定した。両エ ネルギー間で異常散乱効果以外の強度変化を極力避けるため、いずれの試料も CeO<sub>2</sub> と混合し、そ の 111 ピーク強度で規格化した状態で、各ピークの強度変化 *I*(*E*<sub>2</sub>)/*I*(*E*<sub>1</sub>)を求めた。ピーク強度は Pearson VII 関数を用いたピークフィッティングにより求め、バックグランドはデータにより定数あ るいは一次式を使い分けた。バックグランドが高いデータでは、フィッティング範囲が異なると 同じピークでもピーク強度がやや変化することがあった。そのため、8192 eV と 8317 eV とで、逆 格子空間上で同一のフィッティング範囲とした。また、フィッティングを安定化するため、8317 eV で求められたピーク形状因子の値を 8192 eV に移行し固定した。

#### 結果および考察:

図4にNiO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、実さび還元Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のX線回折パターンを示す。図4ではCeO<sub>2</sub>の111ピーク強度で規格化し、見やすいようそれぞれ定数を加算してプロットした。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>試薬および実さび 還元Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>でバックグランドが高いのは、Feの蛍光X線の影響と思われる。

実測パターンのピークフィッティングの状況を実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の 8317 eV を例にとり図 5 に 示す。フィッティング自体に特に問題は認められなかった。

フィッティングで求められたピーク強度をその試料の CeO<sub>2</sub> 111 ピーク強度で規格化した後、各結晶面毎にピーク強度変化 *I*(*E*<sub>2</sub>)/*I*(*E*<sub>1</sub>)を求めた。その結果を図 6 に示す。実測結果のエラーバーは ピークフィッティングで出力されるピーク強度の標準誤差から誤差伝搬法則を利用して求めた強 度変化の標準誤差を表す。図 6 には、代表的な条件でシミュレーションして得られた強度変化も プロットした。図 6(a)の NiO ではシミュレーション結果がほぼ再現されていることから、今回の 実験は異常散乱効果を正しく捉えていると考えられる。図 6(b)の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では、ピークによって多少 のばらつきはあるが、強度の低い 111、222 を除くとほぼ *I*(*E*<sub>2</sub>)/*I*(*E*<sub>1</sub>)=1 となった。本試料は Ni を含 まないので、予想通りの結果といえる。図 6(c)は実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の強度変化で、ピークが不鮮明 で信頼性の低い 111、222 を除いて示した。ピークによってばらつきはみられるが、全体とし て強度が減少する方向の変化が見られた。

各結晶面のピーク強度変化を開発した解析手法の入力値とし、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の置換 率 $\alpha$ 、 $\beta$ と置換量 $x \delta$ 求めた。実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の解析には信頼性の低いピークを除いた 220、311、 400、333/511、440 の 5 種の結晶面を用い、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>もそれに合わせた。図 7(a)に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の $\alpha$ - $\beta$ 直線を 示す。各直線は概ね( $\alpha$ , $\beta$ )=(0,0)付近で交わっている。最小二乗法で $\alpha$ と $\beta$ を定量化した結果、 $\alpha$ =-0.05、  $\beta$ =0.05、x=0.04 が得られた。本試料は Ni を含まないので、理想的には $\alpha$ =0、 $\beta$ =0 が得られる。それ と比較すると本試料の定量結果には 5%程度の誤差が含まれると言える。図 7(b)に実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の $\alpha$ - $\beta$ 直線を示す。各直線が 1 点で交わっていないのは測定誤差によるものと考えられる。定量化 の結果、 $\alpha$ =0.01、 $\beta$ =0.17、x=0.36 が得られた。この結果は、本試料に Ni が置換しており、その Ni はほぼ 16d サイトに存在することを示す。しかしながら、たとえば回折強度の低い 400 を外して 解析すると $\alpha$ =0.20、 $\beta$ =0.02、x=0.24 が得られ Ni はほぼ 8a サイトに存在する結果となった。また、 隣接するピークとやや重なりが見られる 333/511 を外して解析すると $\alpha$ =0.03、 $\beta$ =0.20、x=0.43 が得 られ Ni はほぼ 16d サイトに存在する結果となった。このように、現状では解析に用いる結晶面を 変更すると各サイトの置換率も変化し、信頼性は低い。しかし、解析に用いる結晶面を変更しても 置換量xは 0.2~0.4 の値が得られ、本試料に Ni が置換している可能性は高いと考える。今後、よ り統計精度の高い測定を行うことでフィッティングの精度が向上し、各サイトの置換率も含めて より信頼性の高い結果が得られると期待できる。あるいは、受光アナライザ結晶を利用してバッ クグランドである Fe 蛍光 X 線をカットすることで、ピーク強度としては減少するがピークが明瞭 化し、信頼性が向上する可能性がある。さらに、元素分析などの別手法で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中の Ni の固溶量 を求めることができれば、それを異常散乱解析でのフィッティングの制約条件として付加するこ とで、結果の信頼性は大きく向上すると考えられる。



図4. 測定されたX線回折パターン(凡例のカッコ内は見やすさのため加算した定数)



図 5. ピークフィッティングの状況例(8317 eV で測定した実さび還元 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試料)



図 6. 実測データからピークフィッティングにより求められた各結晶面のピーク強度変化



図 7. 実測強度変化から導かれた各結晶面のα-β直線と求められたα値とβ値

### まとめ:

異常散乱 X 線回折で測定されたピーク強度変化から、Ni の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への 8a サイト、16d サイトそ れぞれの置換率を解析する手法を開発した。本解析手法の検証のため、シミュレーションにより 計算された強度変化を入力値として解析した結果、シミュレーションの計算条件が逆算され、正 しく解析できることを確認した。FeOOH 主体のさび層を硫酸ニッケル水溶液中で還元して得られ た Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に対して異常散乱 X 線回折測定を行い、本解析手法を適用した結果、Ni が Fe を置換して いる可能性が高いことがわかった。今後、統計精度の高い測定、あるいは受光アナライザ結晶利用 によるバックグランド低減などにより、より信頼性の高い結果が得られることが期待できる。

### 謝辞:

本研究の一部は JSPS 科研費基盤研究(B) JP19H02479 の助成を受けて実施した。

### 参考文献:

[1] M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H. -J. Engell, Corros. Sci., 23, 969 (1983).

- [2] U. R. Evans and C. A. Taylor, Corros. Sci., 12, 227 (1972).
- [3] M. Yamashita et al., Zairyo-to-Kankyo, 66, 93 (2017).
- [4] K. Kim et al., Mater. Trans., 61, 506 (2020).
- [5] Y. Waseda et al., Zeit. Naturforsch., 50a, 1199 (1995).
- [6] 岩堀禎浩、今村嘉也, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 2, 100 (2014).
- [7] S. Sasaki, KEK Report, 88-14 (1989).
- [8] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15 (2007).

(Received: June 14, 2023; Accepted: July 24, 2023; Published: October 31, 2023)

# 2021A5051, 2021B5052, 2022A5051, 2023A5050

BL16XU

# ガスタービン遮熱コーティングにおける熱成長酸化物層応力の予測 Prediction of Stress in Thermally Grown Oxide Layer in Thermal Barrier Coatings of Gas Turbine Engine

# 北澤 留弥<sup>1</sup>, 岡田 満利<sup>1</sup>, 野口 真一<sup>2</sup>, 武間 伊佐久<sup>2</sup>, 大野 泰孝<sup>2</sup>, 鈴木 賢治<sup>3</sup>, 三浦 靖史<sup>1</sup>, 出口 博史<sup>4</sup>

# Rumi Kitazawa<sup>1</sup>, Mitsutoshi Okada<sup>1</sup>, Shinichi Noguchi<sup>2</sup>, Isaku Buma<sup>2</sup>, Yasutaka Ohno<sup>2</sup>, Kenji Suzuki<sup>3</sup>, Yasufumi Miura<sup>1</sup>, Hiroshi Deguchi<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>一般財団法人電力中央研究所,<sup>2</sup>株式会社電力テクノシステムズ,<sup>3</sup>新潟大学,<sup>4</sup>株式会社関西電力 <sup>1</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry,<sup>2</sup>Electric Power Engineering Systems Co. Ltd., <sup>3</sup>Niigata University, <sup>4</sup>Kansai Electric Power Co., Inc..

ガスタービンのタービン翼などに用いられる遮熱コーティングは、起動停止に伴う熱サイクルや高 温での長時間の曝露に伴う微視的な組織変化により基材との界面近傍の応力状態が変化することで、 はく離が懸念される。本研究では、はく離に影響を及ぼすトップコートと、トップコートと金属層の 間で成長する熱成長酸化物層の応力を、SPring-8 の BL16XU を使った放射光 X 線回折による応力測 定と、理論計算により推定した。トップコート単体の残留応力をあらかじめ測定することにより、よ り正確な熱成長酸化物層の応力の推定が可能となった。

キーワード: 遮熱コーティング, TBC, 熱成長酸化物, TGO, 応力測定

# 背景と研究目的

我が国の火力発電では、ガスタービンと蒸 気タービンを組み合わせたコンバインド発電 を目的として、天然ガスを燃料とする LNG 焚 きガスタービン (GT) が多く導入されている。 コンバインドサイクルの熱効率を向上させる ため、これまで GT 入口温度の高温化が図ら れている[1]。一方、高温の燃焼ガス流から、 GT の動静翼や燃焼器などの GT 高温部品を 保護するため、部品の冷却とともに、熱伝導 率の低いセラミック層を超合金の基材表面に 施工する遮熱コーティング (TBC) が用いら れている[2]。

TBCは2層構造であり、超合金の基材の上 に施工された合金層であるボンドコート(BC) と多孔質セラミック層であるトップコート (TC)からなる。発電用ガスタービンの場合、 BCの材質はMCrAlY (Mは、Niあるいは Co およびそれらの組み合わせ)、TCの材質はイ ットリア部分安定化ジルコニア (YSZ) が主 に用いられている。 GT の高温・高効率化に伴い、TBC の重要 性は一層高まっているが、GT の起動停止に 伴う熱サイクルや高温中の微視組織変化によ り、TBC のはく離が懸念される[3,4]。TBC が はく離すると金属の基材が露出し、高温ガス の流路にある高温部材の寿命低下が起こるこ とから、適切な寿命予測が求められる。

高温の酸化雰囲気下に置かれた TBC では、 BC 外表面の酸化により、TC との界面で酸化 物層(TGO)が成長する。TGO の主成分はア ルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)である。TGO は成長とともに圧 縮応力を蓄積し、層の形状が変化するなど、 TBC の微視組織変化祖を促進させる。微視組 織変化により TC や TGO の内部の応力状態が 変化し、TC のはく離を生じさせる原因となる ことが知られている[3-5]。したがって、TBC 内部の応力状態を把握できれば、TBC の健全 性評価に有効である。

X線回折法を用いた応力測定は、結晶の格子 面間隔を直接評価できることから、相対的な 分光学測定によるラマン分光法や蛍光分光法 に比べて、応力ゼロの標準試料を準備する必 要がなく、また相変態によるピークシフトの 影響など考慮する必要がない。このため、X線 回折法を用いた応力測定は、プラズマ溶射法 によって作製した TBC のように、応力ゼロの 標準試料の準備が困難な応力測定に対して適 している。

本研究では、TBC の等温熱暴露条件における TC と TGO の応力を、放射光 X 線回折を 用いた測定と、理論計算を用いて推定するこ とにより、はく離寿命評価手法の高精度化を 図ることを目的とする。

### 実験

本研究では、TC単体とTBCのサンプルを準備した。TC単体のサンプルは、大気プラズマ 溶射TBCにおいて、TC単体内部に存在する応 力を把握するために使用した。TC単体サンプ ルは、アルミニウム板にTCを溶射し、アルミ ニウム板を研磨によって取り除くことで厚さ 1.5mmの試験片を作製した。また、この試験片 について熱処理を加えない熱暴露なし、 1100℃大気中で1000時間、3000時間ならびに 6000時間熱暴露した、計4種類のサンプルを準 備した。

本研究で使用したTBCサンプルの模式図を Fig. 1に示す。TCは大気プラズマ溶射で施工 された8wt%Y2O3-ZrO2、BCはCoNiCrAlY、基 材はInconel738LCである。厚さはそれぞれ、 400µm、200µm、3mmである。熱暴露なし、大 気中で100時間および300時間熱暴露を行った、 計3種類のサンプルを準備した。

放射光X線回折を用い、TGOの応力を評価す る試みはこれまでにも行われていたが[6]、TC 表面を透過して内部のTGOのX線回折スペク トルを得ようとすると、TGOから出た弱い回 折光をTCの重元素が吸収してしまい、測定を 行うことができなかった。本研究においても、 TCを50 µmまで薄くし、72keV、露光時間最大 30秒にて測定を試みたが、TCおよびBCのス ペクトルが得られたのみで、TGOのスペクト ルを得ることはできなかった。そのため、本 研究ではTCの応力を測定し、その応力値から TGOの応力を推定する手法を試みた。



Fig. 1. Schematic diagram of TBC sample.



Fig. 2 Diffraction profiles from TC of TBC sample oxidized at 1100°C for 300 h.

放射光X線回折を用いたTCの応力測定は BL16XUを用いて行った。測定はsin<sup>2</sup>φ法[7]に よって行い、TC単体サンプルと、TBCサンプ ルのTC応力を評価した。使用した放射光のエ ネルギーは72keV、四象限スリット幅は縦0.5 mm、横0.5 mmで、スペクトルの測定には0次 元検出器(NaIシンチレーション検出器)を用 いた。sin<sup>2</sup>φ法では、ZrO<sub>2</sub>の224 と422 回折の 二重線から2/5価幅中点法を用いて回折角を 決定した。X線弾性定数は、ヤング率143 GPa、 ポアソン比0.267である[8]。例として、300時 間の熱暴露を行ったTBCサンプルのTCのス ペクトルをFig, 2に示す。

## 結果および考察

#### 応力測定結果

Fig. 3 に TC 単体サンプルの応力測定結果 を示す。Fig. 3(a)は sin2 ψ 線図、(b)は応力値を 示している。

熱暴露無しのサンプルと、熱暴露後のサンプ ルで有意な応力の変化は見られなかった。本 研究での TBC サンプルの TC の持つ内部応





Fig. 3 Results of stress measurements of TC samples: (a)  $\sin 2\psi$ -diagram for TC specimens, (b) change in residual stress in TC sample with increase in exposure time.

カは熱暴露無し、熱曝露 1000 時間、熱曝露 3000 時間の応力値の平均値である-176 MPa とした。

Fig. 4 に TBC サンプルの応力測定結果を示 す。Fig. 4(a)は sin2  $\phi$ 線図、(b)は応力値を示し ている。熱暴露無し(-170MPa)と比較して、 100h における圧縮応力(-280MPa)が増加して いるのは、熱暴露時に TC のクリープが生じ、 TC の面方向の引張歪が増加したことで、低温 時に金属層から受ける圧縮歪が相対的に大き くなったためだと考えられる。300h 時の圧縮 応力の低下は、TC/TGO 界面近傍での微視的 な剥離の発生によって、低温時の圧縮応力が TC に伝わりにくくなったためだと考えられ る。測定によって得た TC の応力を $\sigma_{TC}^{m}$ とする。



Fig. 4 Results of stress measurements of TBC samples: (a)  $\sin 2 \phi$  -diagram for TBC specimens, (b) change in measured stress  $\sigma_{TC}^{M}$  in TC of TBC sample with increase in exposure time.

#### 熱応力の計算を用いた応力の予測

**TGO** の応力は **TC**、**TGO** ならびに **BC** と基 材からなる金属層の熱膨張係数の違いによる 熱応力であり、また、金属層の熱膨張率が大 きいことから熱暴露中に **TC** や **TGO** が引張ク リープし応力がゼロとなると仮定する。ここ で、**TGO** が平板状だと見做すと、室温 20  $^{\circ}$ における **TC** の面方向熱応力 $\sigma_{Tco}^{T}$ は次の式(1)および(2)で それぞれ表すことができる[9]。

$$\sigma_{TC}^{T} = E_{TC} \Delta T \times \left( \frac{\sum_{i} E_{i} h_{i} \alpha_{i}}{\sum_{i} E_{i} h_{i}} - \alpha_{TC} \right) \qquad \cdots (1)$$
$$\sigma_{TGO}^{T} = E_{TGO} \Delta T \times \left( \frac{\sum_{i} E_{i} h_{i} \alpha_{i}}{\sum_{i} E_{i} h_{i}} - \alpha_{TGO} \right) \qquad \cdots (2)$$

ここで、 $E_i$ 、 $h_i$ 、 $\alpha_i$ はそれぞれ TC、TGO、金

属層(BC および基材)のヤング率、厚さ、熱 膨張係数を示しており、 $E_{TC}$ 、 $\alpha_{TC}$ 、 $E_{TGO}$ 、 $\alpha_{TGO}$ はぞれぞれ TC および TGO のヤング率と熱膨 張係数を示す。 $\Delta T$ は熱暴露温度と室温の差を 示しており、本研究では $\Delta T$ =1080 °C になる。 また、計算に使用した各数値は、Table 1 に示 すように文献[10]の常温の値を用いた。TGO の厚さは同じプロセスで作製した別ロットの サンプルの測定値を用い、100 h では約 4 $\mu$ m、 300 h では約 6  $\mu$ m とした。

## TGO の応力の予測の比較

TCの応力測定結果を使用することで、より 正確にTGOの応力を算出することを試みた。 TC単体サンプルの測定結果より、TBCサン プルのTCにはすでに-176 MPaの圧縮応力が かかっている。そのため、TC単体の持つ応力 を測定値 $\sigma_{Tc}^{P}$ から差し引いた応力 $\sigma_{Tc}^{P}$ が、実際 にTCがTGOや金属層から受ける影響によっ て発生した応力である。 $\sigma_{Tc}^{P}$ は、熱暴露によっ てクリープが生じた高温時の無歪と、室温で のサンプル全体の歪量の差である、 $\Delta \varepsilon$ を用い て、次の式(3)ように表せるとする。

$$\sigma_{TC}^{P} = E_{TC} \Delta \varepsilon \qquad \cdots (3)$$

 $\Delta \varepsilon$ はサンプル全体の歪量であるので、TGO の 歪も同様に $\Delta \varepsilon$ であることから、TGO の実際の 熱応力 $\sigma_{TGO}^{P}$ は、次の式(4)のように表せる。

$$\sigma_{TGO}^P = E_{TGO}\Delta\varepsilon \qquad \cdots (4)$$

式(1)~(4)を用いて算出した、 $\sigma_{TC}^T$ 、 $\sigma_{TGO}^T$ 、 $\sigma_{TC}^P$ 、 および $\sigma_{TGO}^P$ を Fig. 5 に示す。

 $\sigma_{rco}^{P}$ は、熱応力を用いた応力の計算や $\sigma_{rc}^{M}$ を直 接用いた TGO 応力の推定値よりも正確な値 だと考えられる。実際の TBC は TGO がうね りを持ち平板状でないことから TC/TGO 界面 近傍の応力は $\sigma_{rc}^{M}$ および $\sigma_{rco}^{P}$ の間にある値を 取ると予想された。 Table 1. Young's modulus and thermal expansion coefficient of TC, TGO and BC/Substrate.



Fig. 5 Change in calculated thermal stresses and predicted stresses of TC and TGO of TBC sample,  $\sigma_{TC}^{T}$ ,  $\sigma_{TGO}^{T}$ ,  $\sigma_{TC}^{P}$ ,  $\sigma_{TC}^{P}$  and  $\sigma_{TGO}^{P}$  with increase in exposure time.

#### 今後の課題

本研究では、TC の熱応力を測定により正確 に把握することで、TGO の応力を間接的に取 得することができた。この成果を応力の影響 を考慮した TBC はく離寿命の高精度化に活 用する。

一方、TGOの正確な応力は実測にて得るこ とが好ましいことには変わりがないことから、 今後も X 線回折法を用いた TGOの応力測定 を行う方法を探求する。

# 参考文献

- [1] 桑原正光,羽田哲:日本ガスタービン学 会誌 43 308 (2015).
- [2] 児島慶享:日本ガスタービン学会誌 38 85 (2010).
- [3] M. Okada, R. Kitazawa, T. Takahashi and T. Ozeki: International Journal of Gas Turbine, Propulsion and Power Systems 13 7 (2022).

- [4] R. Kitazawa, M. Okada and T. Ozeki: International Journal of Gas Turbine, Propulsion and Power Systems 14 1 (2023).
- [5] M. Okada, I. Yuri, T. Hisamatsu, H. Arikawa, Y. Kojima and T. Izumi: Central Research Institute of Electric Power Industry Research Report, M15010 (2016)
- [6] 根上将大,日比野真也,水間秀一,黒松 博之,尾角英毅:SPring-8/SACLA利用 研究成果集 SectionB 7 292 (2019).
- [7] 田中啓介,鈴木賢治,秋庭義明,:残留応 力のX線評価-基礎と応用-,養賢堂 (2006).
- [8] 鈴木賢治,町屋修太郎,田中啓介,坂井田喜久:日本機械学会論文集A編 67
   417 (2001).
- [9] T. Tomimatsu, S. Zhu and Y. Kagawa: Acta Mater. **51** 2397 (2003).
- [10] Y. C. Zhou and T. Hashida: Int. J. Solids Struct. 38 4235 (2001).

## 2019B5330

### BL16B2

# XAFS を用いた Al 中の Fe の局所構造解析 Analysis on Local Environment of Fe in Al by XAFS Measurement

<u>後藤 和宏</u>, 徳田 一弥, 飯原 順次 <u>Kazuhiro Goto</u>, Kazuya Tokuda, Junji Iihara

> 住友電気工業株式会社 Sumitomo Electric Industries, Ltd.

BL16B2 で X 線回折および XAFS を用い、アルミニウム(Al)に鉄(Fe)を添加した二元系合金において生成される金属間化合物の同定と XAFS スペクトルの調査を行った。合金を加工する際の熱処理条件の違いによって金属間化合物の状態が変化することを回折プロファイルと XANES により確認した。実験的に得られたスペクトルは計算スペクトルとの対比を行い、スペクトル形状の特徴や横軸のエネルギーに一定の関係性があることを確認した。

キーワード:アルミニウム合金、金属間化合物、XANES、シミュレーション

### 背景と研究目的:

金属材料の中で銅(Cu)やアルミニウム(Al)は製造コストと導電率のバランスが優れるため電線 用の導体としてよく使われている。特に近年は低環境負荷の要請に応えるべく高強度な Al 電線が 広く普及し始めている[1]。食品用としても、工業用の純 AI 箔は広く家庭に普及しており、その易 加工性や人体安全性の観点で今後も社会を支える重要な材料である。身近に広く使われる材料で はあるが、例えば鉄(Fe)を1%~4%程度添加した合金に強加工を施すと加工硬化のみではなく加工 軟化と呼ばれる挙動が発現するとの報告が古くからある[2]。このメカニズムに関する報告や解説 が複数存在するが[3,4]、最近でもなお現象解明のアプローチがあり中間熱処理で固溶 Fe が Al-Fe 二元系の金属間化合物として母相から析出することが重要と思われる[5]。また、SDGsや環境負荷 低減といった社会要請に応えるには、工業用材料のリユースおよびリサイクルが必要不可欠にな ると予想され、その際に Fe は不可避不純物として考慮すべき重要元素になると言える。製品用途 に応じた材料設計やプロセス設計の最適化を図る為には、Al 中の Fe がどのように化合しているか 調べる分析ツールは必要不可欠であり、放射光を用いた X 線分析は有力なツールの一つである。 本研究では、加工軟化が生じるとされる条件で試作された Al-Fe 二元合金線と Fe が固溶するよう に極微量のみ添加した純 Al 線を試作し、X 線回折と XAFS による解析を試みた。合金や金属間化 合物についての XAFS の実験スペクトルは必ずしも多くは無いため、理論的な検証には第一原理 計算による計算スペクトルとの照合も有効であることから、実験と計算の比較も試みた。

#### 実験方法:

#### (1) 試料準備

原材料は Al に 1 mass%の Fe を添加した合金と極微量の Fe を添加した純 Al を準備した。原材料を直径 300 mm の円柱形状のるつぼに溶解鋳造して得られる鋳物を、切削加工および鍛造によって直径 8 mm の線材に加工し、直径 8 mm の線材を中間熱処理した後に伸線加工を施すことでワイヤー形状の測定試料を得た。各試料の Fe、Si 含有量を ICP 発光分光分析により調べた。表 1 に、各試料の成分を示す。ここで Si は Fe に対して僅かしか含まれないため、本研究において Al 中に生成すると予想される金属間化合物としては Al-Fe 二元系の化合物が主であり Al-Fe-Si 系の晶出物は無視できるほど少ないと考えられる。試料の中間熱処理温度は 873 K または 673 K、保持時間は 24 h、雰囲気は一般大気下とした。なお、微量 Fe 含有の純 Al については中間熱処理を施していない。伸線加工により線材は最小直径 0.5 mm まで加工され、それを短く切断して分析に用いた。試料の通番として、873 K 熱処理の Al-Fe 合金を GT01、673 K 熱処理のものを GT02、微量 Fe 含有純 Al を GT03 とした。

Sample	Fe	Si	Al
GT01	1.04 mass%	0.024 mass%	Bal.
GT02	1.02 mass%	0.029 mass%	Bal.
GT03	0.048 mass%	0.001 mass%	Bal.

表 1. ICP による測定試料の成分分析結果.

### (2) X 線回折

試料の GT01 と GT02 は異なる中間熱処理温度で準備されたため、生成した金属間化合物の違い を捉えるために、X 線回折測定を BL16B2 にて実施した。入射 X 線は Si 111 二結晶分光器で単色 化し、Rh コートミラーへの入射角を 3.0 mrad に設定して高次光をカットした。単色化された X 線 のエネルギーは標準試料の CeO<sub>2</sub> 粉末により校正し、13.51 keV だと確認した。測定にはデバイシ ェラー型の検出器配置を取った。直径 8 mm と 2 mm の試料では厚み 0.5 mm となるようにコイン 形状に研磨加工をして丸い横断面に対して垂直に X 線を入射させ、直径 0.5 mm の試料では線の 側面から X 線を入射させ、回折線を二次元検出器(PILATUS 100K) にて観測した。Fe の蛍光 X 線バックグラウンドを低減できるように、PILATUS 100K の Threshold は 9 keV とした。得られた 二次元画像をデバイリングの周方向へ積分し、1 次元化プロファイルを得た。

#### (3) XAFS

Fe-K XANES 測定を BL16B2 にて実施した。入射 X 線は Si 111 二結晶分光器で単色化し、Rh コ ートミラーへの入射角を 5.0 mrad に設定して高次光をカットした。標準試料としての鉄箔(厚さ 0.010mm, 竹内金属箔粉工業)は透過法で測定し、その他の測定試料 GT01、GT02、GT03 はそれぞ れ蛍光法で測定した。試料から出る蛍光 X 線は 25 素子 Ge-SSD(ミリオンテクノロジーズ・キャ ンベラ)で計測し、Digital Signal Processor(テクノエーピー)で Fe-Ka 線を選別した。Fe-Ka 線と して取り込む X 線エネルギーは 6.0 keV~6.7 keV に設定した。分光器は銅箔の Cu-K XANES にお けるプレピークの頂点が 12.7181°となるように校正した。各試料から得られた Fe-K XANES スペ クトルは輸送部の光学系に起因するグリッチを用いて角度のズレがない事を確認した。具体的例 として、図1に純 Fe 箔への入射強度と透過強度をエネルギーに対してプロットして認められたグ リッチを示す。



図1. XAFS 測定時に観測されるグリッチの例(図中に拡大して図示した).

# 計算方法:

XANES スペクトルの理論的な検証は市販の Density Functional Theory (DFT)[6]に基づく計算で実施した。よく知られたソフトウェアとして FEFF[7]、FDMNES[8]など複数の計算パッケージがあり、今回は遷移エネルギーを計算可能と古くから報告[9]がある WIEN2k[10,11]を用いた。基底状態と励起状態を計算しそのエネルギー差から遷移エネルギーを算出できる。その他にも計算可能な手法があり[12]、本報告では未検討である。

表2に、XANES 測定における標準試料を含む構造モデル4種類を示す。BCC構造の純Fe、Al 中にFeが固溶したモデル、文献で報告のあるAl<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>とAl<sub>6</sub>Feの結晶構造[13,14]それぞれについて 計算スペクトルを得た。Al 中にFeが固溶したモデルでは単位胞を各辺2倍ずつの8倍に拡張し て生成される32個のAl 原子のうちの1個をFeに置換して結晶構造を作成した。計算入力パラメ ータのうちk点はユニットセルの大きさ等によって適宜変えており、各原子のマフィンティン半 径 R<sub>MT</sub>とk点メッシュは表2に示す値にした。その他の入力パラメータには、交換相関ポテンシ ャルに GGA-PBE[15]を用いたことを含めてソフトウェアの初期設定パラメータにて計算した。 XANESスペクトルを計算するためにはWIEN2k付属プログラムXSPEC[16]を用いた。スペクトル は2種類のパラメータでブロードニングを施され、元素固有の自然幅に対応するパラメータ (Gamma0)を1.31に、もう一つのパラメータ(S)は測定データに形状が近づくよう5.00に設定した。

## 結果および考察:

(1) X線回折の測定結果

図2に、試料 GT01、GT02 の熱処理直後(直径8 mm)に得られた回折パターンを示す。Alの200 反射が強く観測され、その他に Al-Fe 系の化合物起因の回折パターンが認められた。デバイリングに沿った回折強度の分布は大きくムラがあるため、熱処理によって粗大に成長した結晶粒があることが示唆される。図2(b)、図2(c)、図2(e)、図2(f)にそれぞれ、伸線加工後(直径2~0.5 mm)に得られた回折の二次元像を示す。Alの200 反射においては、熱処理直後に比べて伸線加工後には円環に沿った強度ムラはやや低減されたため、塑性加工による結晶粒微細化の影響があると示唆された。GT01のAl以外の相による回折は伸線加工後も斑点が多く認められ、粗大な粒が残っていると示唆された一方で、GT02のAl以外の相による回折は伸線加工後に比較的強度ムラが低減されていた。このことから、GT01、GT02に含まれる複相は伸線加工による微細化のされ方が異なると示唆された。

図 3 に、PILATUS 100K の二次元像を一次元化して得られた X 線回折プロファイルを示す。図 中に四角で示した Al 母相の他に認められるピークの多くは、Al-Fe 二元系で知られる金属間化合 物の Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> または Al<sub>6</sub>Fe に帰属される。GT01 には Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> が多く存在し Al<sub>6</sub>Fe はほとんど存在し ないこと、逆に GT02 では Al<sub>6</sub>Fe が多いことが判った。今回の X 線回折からは、873 K では高温で 安定な相の Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> が、673 K では準安定相の Al<sub>6</sub>Fe が析出しやすいことが示唆される結果を得て、 先行研究[5,17]と矛盾しない結果と言える。

	純 Fe モデル(BCC)	Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> モデル	Al <sub>6</sub> Feモデル	固溶 Fe モデル
格子定数	<i>a</i> = 0.28436 nm	a=0.8078  nm b=1.2471  nm c=1.5492  nm $\alpha=107.69^{\circ}$ $\beta=\gamma=90^{\circ}$ [13]	a=0.6492  nm b=0.8788  nm c=0.7437  nm $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ [14]	a=0.80120 nm (Al の 2 倍)
空間群	$Im \overline{3}m$	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	$Pm \overline{3}m$
$R_{ m MT}$	Fe 原子 2.15	Al 原子 2.0 Fe 原子 2.0	Al 原子 2.3 Fe 原子 2.0	Al 原子 2.3 Fe 原子 2.3
k 点	50×50×50	8×5×4	9×6×8	20×20×20
ユニット セル内の 原子数	2 個	102 個	28 個	32 個

表 2. 計算に用いた構造モデルのパラメータ.







<sup>(</sup>a) 低角度の領域を表示 (b) Al を含む範囲を表示 (横軸は Cu-Kα 換算).

#### (2) XANES の測定結果

図 4(a)に、各試料について得られた Fe の K 吸収端 XANES を示す。純 Fe に対して、Al 中の Fe である 3 試料 (GT01, GT02, GT03) は明瞭に異なるスペクトル形状である。また、GT01、GT02 で は図中に短い縦線で示した位置で 7136.5~7136.8 eV にピークがあるのに対して、GT03 では 7134.9 eV でありやや低エネルギー側にピークがある。ここで GT03 について ICP で求めた Fe 含有量は 0.048 mass%であり、原料を溶解した温度 933 K 以上における Fe の固溶限 0.05 mass% [18]に比べ て低いため、微量 Fe 含有純 Al として準備した試料 GT03 中の Fe はアルミ母相内で置換固溶して 存在している可能性が高い。それに対し、Fe を 1 mass%含有する GT01、GT02 では固溶 Fe の比率

は非常に小さく、ほとんどの Fe が Al-Fe 化合物として存在していると言える。上述の X 線回折の 結果より、GT01、GT02にはそれぞれ Al<sub>13</sub>Fe4、Al<sub>6</sub>Fe が主な Fe 含有相として存在することが判明 したが、両者の XANES 形状は酷似していた。X線回折では空間群や格子定数の違いを反映して大 きな違いが認められた一方、XAFS では局所的な Fe 原子の配位環境を反映することから、必ずし も差異を明瞭に捉えられなかったものと思われる。但し、図4(a)に矢印で示した7117eV付近のピ ークショルダーに着目すると GT01 ではやや上に凸となり GT02 ではやや凹んでいるため、極僅か な差異がある。この僅かな違いは高エネルギー分解能の XANES 測定により捉えやすくなる可能 性はあり、これは今後検討すべき課題である。XANES 形状は電子構造を反映しているので、理論 的な検証を次節の(3)にて電子状態計算で議論する。また、今回得た実験 XANES において、固溶 Feを含むGT03ではその他の2試料(Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>、Al<sub>6</sub>Fe)に比べてホワイトラインのピーク頂点が約1eV 低エネルギー側にあり、違いは明瞭に捉えられた。Al<sub>13</sub>Fe4と Al<sub>6</sub>Fe を XANES で明瞭に見分けるこ とは今回の実験条件では困難だったが、これら2種類の Al-Fe 系金属間化合物中の Fe を Al 母相 へ固溶した Fe と見分けることは可能だと言える。但し、酸化物などに比べれば金属や合金におけ る電子構造の変化は比較的緩やかで僅かな差を捉える必要があるので、本実験で確認したように、 グリッチを用いる等してエネルギー軸の横軸のズレが試料間に生じていないことの確認は必要不 可欠であると思われる。

### (3) XANES 計算と実験との比較

図 4(b)に、Al<sub>13</sub>Fe4、Al<sub>6</sub>Fe、固溶 Fe、純 Fe の 4 つの構造モデルから計算した XANES を示す。横軸は Fe-1s 軌道から電子を 1 個抜いた励起状態と基底状態とのエネルギー差から求めた遷移エネルギーを示す。計算 XANES におけるホワイトラインのピーク形状やその手前のピークショルダーの形状などは比較的よく実験データを再現した。各図には短い縦棒でホワイトラインの頂点を記しており、これら各頂点の位置を図 5 にプロットした。計算値は実験値よりも 0.4%程度ずつ高く、絶対値の精度向上にはまだ課題が残るが、相対的なピーク位置のエネルギー高低関係は再現された。計算値が実測値よりも系統的に高くなる点については、本研究と同様のアプローチで Al-K XANES におけるピーク位置変化を Al の単体と酸化物と窒化物を対象に比較した先行研究においても報告されており、今後は他の吸収端においても同様であるか調べることを検討している。







図 5. Fe-K XANES のホワイトライン頂点について実験で求めた値(横軸)と計算で求めた値(縦軸).

#### まとめ及び今後の課題:

Fe を微量添加した Al 合金について、熱処理による化合状態変化を調べた。Al 中に析出させた 2 種類の Al-Fe 系金属間化合物について、X 線回折を用いた構造同定と、Fe-K XANES の形状比較 を行った。回折プロファイルの比較により、873 K 24 h 保持では Al<sub>1</sub>F4、673 K 24 h 保持では Al<sub>6</sub>Fe が析出することを確認した。両者の XANES 形状は僅かな違いしか認められず、明瞭に識別するに は高い分解能で XAFS 測定をすることが必要であると考えられた。これらの Al-Fe 系金属間化合物と Al 中に固溶した Fe の比較からは XANES の違いが認められ、ホワイトラインは固溶状態の 方が約 1 eV だけ低エネルギー側にシフトした。実験で認められた違いは第一原理電子状態計算で 求めたスペクトルとの比較によっても再現した。純 Fe と Al 中に Fe が固溶したモデルを含めた 4 種類について計算した結果は、実験値に対して系統的に 0.4%程度大きい遷移エネルギーの値が得られるものの、相対的なピーク位置のエネルギー高低は再現された。

Al-Fe 合金の加工軟化に関する研究で着眼されているような Al 中の固溶 Fe と金属間化合物との 識別には、Fe-K XANES を用いることが可能であると言えるが、2 種類の金属間化合物を識別する には X 線回折など他手法の併用も必要不可欠であった。今後は成分やプロセス履歴の異なる材料 について複数の分析手法を併用することで、合金設計最適化への利活用を図る。

#### 参考文献:

- [1] Materia Japan, **60** (12), 769 (2021).
- [2] H. Takei et al., J. Japan Inst. Light Metals, 30 (11), 626 (1980).
- [3] K. Toma and Y. Takeuchi, J. Japan Inst. Light Metals, 26 (10), 510 (1976).
- [4] H. Yoshida, UACJ Technical Reports, 7, 53 (2020).
- [5] T. Hara et al., J. Japan Inst. Met. Mater., 84 (12), 406 (2020).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- [7] A. L. Ankudinov et al., Phys. Rev. B, 58, 7565 (1998).
- [8] O. Bunau and Y. Joly, J. Phys. Condens. Matter, 21, 345501 (2009).
- [9] I. Tanaka et al., J. Am. Ceram. Soc., 88, 2013 (2005).

[10] P. Blaha et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal

Properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2.

- [11] P. Blaha et al., J. Chem. Phys., 152, 074101 (2020).
- [12] T. Mizoguchi et al., J. Phys.: Condens. Matter, 21, 104204 (2009).
- [13] J. Grin et al., Z. Kristallogr., 209, 479 (1994).
- [14] J. G. Barlock and L. F. Mondolflo, Z. Metallkde, 66, 605 (1975).
- [15] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [16] A. Neckel et al., Microchim. Acta Suppl., 6, 257 (1975).
- [17] J. Kaneko et al., J. Japan Inst. Light Metals, 39 (2), 147 (1989).
- [18] L. A. Willey: Aluminum, vol. 1, ASM, 359 (1967).

(Received: March 31, 2023; Accepted: April 22, 2023; Published: June 30, 2023)

後藤他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 11(3), 194 (2023) より転載

2021B5021, 2022A5020

BL16XU

# マイクロスリットパターンを用いた 皮膜の深さ方向 XRD 分析の検討 Nondestructive Depth Analysis of AlCrN Thin Films using Micro Beam X-ray Diffraction with Patterned Slits

日野 綾<sup>a</sup>, <u>北原 周<sup>b</sup></u>, 林 和志<sup>a</sup> Aya Hino<sup>a</sup>, <u>Amane Kitahara<sup>b</sup></u>, Kazushi Hayashi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>株式会社神戸製鋼所,<sup>b</sup>株式会社コベルコ科研 <sup>a</sup>Kobe Steel, Ltd.,<sup>b</sup>Kobelco Research Institute, Inc.

工具の皮膜として用いられる硬質膜は、切削速度向上などに対応するために高硬度化が進んでいる。皮膜の硬度化に伴い、基材と皮膜界面に生じる応力が高まる傾向にあり、皮膜剥離などの原因となりうる。膜中の応力分布を評価する方法としては X-ray diffraction(XRD)が一般的であるが、 界面付近のみの応力抽出は困難である。本研究では、応力評価に向けた第一段階の検討として、非破壊の状態で深さ方向の XRD 分析を行うことを試みた。深さ領域を制限するために試料表面の X線入射点、回折 X線の取り出し点位置を制限するためのスリット状の開口部を持つ X線遮蔽膜を 形成し、マイクロビーム X線を用いてスリットを介した XRD パターンの取得を行い、膜中での XRD パターンの分布の検討を行った。

キーワード: 硬質膜、マイクロビーム XRD、深さ方向分布

## 背景と研究目的:

切削工具は、耐摩耗性や切削性の向上のために工具基材上表面を TiN や(Ti, Al)N、(Ti, Cr, Al)N などの硬質皮膜でコーティングしている[1]。工具の切削速度が高速化するにつれて、工具皮膜に 求められる硬度が高くなっていく傾向にあり、それに対応した皮膜の開発が進められている[2]。 一方で、皮膜硬度が高くなると切削工具の基材と皮膜の異種材料界面に生じる応力が高まり、膜 剥離等の不良が起こると考えられている。このため、皮膜の応力を評価することは重要と考えら れている。

皮膜の応力評価として、基板曲率法やX-ray diffraction (XRD)を用いる方法がある。基板曲率法 は、膜形成前の基材と膜形成後の膜表面の曲率の変化から応力を見積もる手法であり、膜全体の 応力を導出できるが、膜中の応力分布評価を行うことができない。XRD法では、斜入射測定法を 用いることで膜の深さ方向の応力を評価する[3,4,5]ことができるが、特定の深さを取り出した分析 を行うことは困難である。また、皮膜の断面方向から、マイクロビーム集光したX線を照射して 断面方向にXRDパターンを取得することも可能だが、断面からのXRD分析は皮膜切断時に応力 状態が変化すると考えられるため、真に膜中の応力評価とはならないことが多い。

Hayashi らはマイクロビーム XRD を行い、白金ワイヤを用いて回折 X 線を遮蔽することで、膜中の一定以上の深さ領域の信号を制限した回折パターンを取得した[6]。この手法で得られた XRD パターンの解析により応力分布を評価する手法を提案しているが、特定の深さのみを抜き出した評価には至っていない。

本研究では、非破壊で皮膜中の深さ方向の応力分布評価を行うための第一段階として、深さ領 域を制限した XRD パターンを取得することを試みた。深さ領域の制限は、試料膜表面上での X 線 入射点と回折 X 線取り出し点の距離制御により行うこととし、試料表面に直接スリット状の開口 部を設けた X 線遮蔽膜を形成することを検討した。

#### 実験:

分析試料としては超硬基材(UTi20T)上に形成した AlCrN 膜を用いた。AlCrN 膜はアークイオン プレーティングにより成膜した。膜厚は 8.5 μm であった。AlCrN 膜上に、遮蔽膜の密着性確保の ためのバッファ層として Ti 膜、X 線遮蔽のための Cu 膜を、この順にマグネトロンスパッタ法に て成膜した。遮蔽膜の厚みは、入射 X 線の透過強度を 1/10 以下とするように設定し、その厚さは 13.5 μm とした。

この遮蔽膜に対して、入射 X 線の入射および回折 X 線の取り出しのためのスリットを、収束イ オンビーム加工により形成した。今回は原理検証を目的としたため、収束イオンビーム加工を基 板に対して垂直の方向からのみ行っている。このため、スリット断面は垂直となり、入射 X 線お よび回折 X 線がマスクに妨げられず入射、脱出できるようにスリットサイズ(X 線の進行方向の 開口部の長さ、以下同じ)を設定した。今回は、入射側のスリットサイズは47 µm、取り出し側の スリットサイズは、調整の余地を残すため、および信号強度を十分に得るため、入射側より少し広 げて 62 µm とした。図1に測定原理を示す。入射した X 線は試料で回折を起こし検知器方向に脱 出する。その際、スリット開口部を通る回折 X 線のみが検知器に到達し、それ以外の X 線は遮蔽 膜で吸収される。つまり、スリット開口部の位置を変えることで、膜厚方向の物性の変化を評価す ることが可能となる。なお、入射 X 線は、集光・位置制御して入射することが可能であるため、 原理的にはスリットを通過させる必要は無いが、入射 X 線の照射領域の再現性と、回折 X 線取り 出しスリット周辺の遮蔽膜の均一性を確保するために AICrN 膜表面全域に遮蔽膜を形成している。



図1. 深さ方向測定の原理

上述のように、分析深さは、入射 X 線と回折 X 線が交わる箇所と考えられ、深さ方向の制御に は試料表面の X 線入射位置と回折 X 線の取り出し位置を制御すればよい。そこで、入射 X 線用、 回折 X 線用のスリットのペアの距離を複数水準作り分けることとした。作製したスリットペアの スリット間距離は表1に示すような4 水準とした。図 2(a)に、作製したスリットの写真を示す。今 回は、入射 X 線のスリット条件をそろえるため、入射側の位置関係を一定とした。このため、厳 密には上面から見て同一地点の深さ方向分布とはなってはいないが、AlCrN 膜の膜面方向の均一 性は十分として以下の実験を進めている。

分析深さは入射 X 線の光路と回折 X 線の光路が重なり合う領域であり、その分析領域は回折角 度によって異なる。入射角 $\theta$ =17.5°、出射角 2 $\theta$ =35°とした場合の分析深さ、およびその位置に測 定に用いた 2 次元検出器 PILATUS 100K を固定した際の検出エリア端に相当する 2 $\theta$ =20,50°(基板 表面は $\theta$ -2 $\theta$ 条件を満たしていない)での分析深さも参考として併せて示す。

Slit 番号	スリット間 距離 (µm)	分析深さ (µm) <i>θ</i> =10°	分析深さ (µm) <i>θ</i> =17.5°	分析深さ (µm) <i>θ</i> =25°
1	20	2.3	4.1	3.8
2	34	3.8	6.2	6.4
3	47	5.3	8.1	8.8
4	61	6.9	10.1	11.5

表1. スリット幅と狙い分析深さ

小さなスリットパターンに X 線を照射するため、エネルギー10 keV の X 線を Kirkpatrick-Baez 型の反射鏡 (KB ミラー) にて、試料位置でおよそ縦 1 µm ×横 1 µm サイズに集光した。入射角を  $\theta$ 、散乱角を 2 $\theta$ とする反射配置とし、スリット部分を通過する XRD パターンを取得するために、 まずは $\theta$ =90°で、スリット領域近傍で試料位置を走査しながら、X-ray Fluorescence (XRF)強度を計 測して、スリットのある箇所を特定した。この領域に対して、入射・回折 X 線がともにスリット を通過する測定点をもれなく抽出するため、XRF に加えて、XRD マッピングを実施した。入射 X 線の入射角 $\theta$ を 17.5°、回折 X 線は 2 次元 PILATUS 100K を用いて、中心位置を 2 $\theta$  の 35°付近とし た。各露光時間は約 3 秒である。図 2 (b)、(c)に、スリットパターンを含む領域の XRF マッピング 結果を示す。縦軸、横軸は測定ポイントで 5 µm ごとに測定を行っている。遮蔽膜の Cu、試料膜 に含まれる Cr のマッピング像から、開口部は Cu 強度が小さく、かつ Cr の強度が高い箇所であ り、スリット間隔の異なる 4 水準のパターンを明瞭に視認することができる。一方で、入射 X 線 は、空間的に広がりを持つため深さ分解能は悪化する。簡単のため平行入射を仮定した場合、図 1 上図中の Point 1、Point 2 の間の領域が測定領域となり、入射と回折 X 線が交差するゲージ体積の 深さ成分の大きさは約 2.3 µm と見積もられた。

XRF および XRD マッピングデータから、スリットパターンを通過した XRD データの抽出を行った。XRD の入射 X 線の座標データは XRF マッピングデータの座標と共通している。スリット 箇所の選定は Cu 強度が一定より小さくかつ、Cr 強度が一定より大きくなる座標を抽出し、回折 側スリットの y 座標と照らし合わせることで slit1~4 を通過する信号に振り分けた。

各 XRD パターンは 2 次元検出器の画像データとして収集されることから、各スリットを通過した座標の画像データを足し合わせて、輝度・コントラストを調整してスリット毎の XRD パターン 像とした(図 2 (a)~(d))。得られた XRD パターンデータを同径方向に強度加算し、遮蔽膜の回折ピ ークの位置で補正することで最終的な XRD パターンを得た。



図 2. (a)Cu で形成した X 線遮蔽膜上に形成したスリットパターン写真と スリットパターンを含む XRF マッピング像(b) Cu, (c)Cr.



図 3. 各スリットを介して取得した AlCrN の XRD 2 次元検出器像. (a) slit 1, (b) slit 2, (c) slit 3, (d) slit 4.

#### 結果および考察:

図3(a)~(d)に各スリットを介して取得した AlCrN の XRD 2 次元検出器の画像データを示す。画像の左端はおおよそ 2θ=20°、右端はおおよそ 2θ=50°である。なお、本測定では入射角をθ=17.5°に固定しているため、同じスリットでも得られた信号の深さ方向の位置は異なる。画面内にいくつかのリングパターンが確認されており、試料膜である AlCrN 膜の回折パターンを含んだ信号を取得することができた。図3(a)、(b)には画面左半分に AlCrN (cubic)由来のぼんやりとしたリングパターン(↓で図示)がみられたが、図3(c)、(d)ではこのパターンを確認することができなかった。そのほか、遮蔽膜である Cu、基材の WC の信号も確認された。Cu は今回のパターンでは断面が垂直であり、十分に遮蔽されなかった X 線による回折があったと思われ、パターンの改善が必要である。基材の WC は集合組織のため部分的にスポットが強く観察された可能性がある。

図3(a)~(d)のパターンをそれぞれ画面内で積算して、0-20のXRDパターンとしたものを図4に示す。20の値はCu111、Cu200のピーク位置で補正を行っている。図4よりslit1、slit2のパターンでは、明らかにAlCrN111(cubic)の回折パターンが認められる。また遮蔽膜Cu111強度の高角側がややなまった形状になっていることが分かる。この箇所はAlCrN200(cubic)の回折によるものと推測されるが、遮蔽膜111の回折強度に対して試料膜の回折強度が小さく、強度や回折角は明確にはわからなかった。それに対して、slit3、slit4ではAlCrN膜由来の回折強度が認められなかった。このことから、基材近傍は表面付近と異なり、AlCrN111(cubic)の回折パターンが得られるほどの結晶成長が見られていないことが推測される。また、この領域において他の回折ピークが検出されていないため、詳細は不明であるが、結晶性が異なるまたは結晶が微細になっているなどの理由が考えられる。

図4中のslit1、slit2のAlCrN111の回折パターンを詳細確認したところ、回折ピークの位置に は本測定中の2次元検出器の20角度分解能(おおよそ0.06°/pixel)を超える差異は認められなかっ た。このことから、膜中で確認されたAlCrN111の格子定数の差異は0.008 Å 未満と考えられる。



図 4. 各スリットを通過した XRD パターン

#### まとめ:

膜の深さ方向の応力分布評価に向けて、深さ領域を制限した XRD パターンの取得を検討した。 深さ領域の制限のために、試料表面に X 線遮蔽のための Cu 膜を形成し、入射・回折 X 線を通す ためのスリットペアを複数水準形成した。

マイクロビーム X 線を用い、このスリットパターンを通過した XRD パターンを取得すること ができた。このパターンから、膜表面付近と基材近傍で XRD パターンに差異が見られ、膜の結晶 の状態に差異があることが推測された。今回の測定での深さ方向の分解能は約 2 µm であった。ス リット形状、材質の最適化により 2 倍程度の分解能の向上が見込まれ、硬質膜の成長初期過程で 見られる異相の同定などに活用が期待される。なお、本分解能は集光ビームの形状に依るためこ れ以上の改善は、入射ビームの見直しが必要となる。

表面近傍に見られた AlCrN 111 (cubic) の回折パターンのピーク位置を詳細評価したが、20の角 度分解能を超えるピークシフトは認められず、今回の評価では差異を明らかにすることはできな かった。今後はスリットを使った深さ方向応力評価方法の選定に向けて、上述の改善とともに、高 い散乱角度を測定に利用する、2次元検出器を使う際は、角度分解能を上げるため、カメラ長を長 くするなど、設備改善も含めた本手法での応力測定の可能性を検討していく。

# 参考文献:

[1] 山本ら, R&D 神戸製鋼技報, 55(1), 2 (2005).

- [2] 福井, SEI テクニカルレビュー, 188, 26 (2016).
- [3] 鈴木, 田中, 材料, 54(5), 553 (2005).
- [4] 柳瀬ら, 材料, 51(12), 1429 (2002).
- [5] 秋庭ら, 材料, 52(7), 764 (2003).

[6] Y. Hayashi *et al.*, Extended Abstracts of the 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials, VIRTUAL conference, 562 (2021).

(Received: December 20, 2022; Accepted: April 26, 2023; Published: August 31, 2023)

日野他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 11(4), 274 (2023) より転載

# 2019B5142

BL16XU

# 励起エネルギー掃引オージェ測定による化学状態選別XAFS分析

# Chemical State Selective XAFS Analysis by Excitation Energy Sweep Auger Measurements

# 横溝 臣智

## Mitsutoshi Yokomizo

株式会社コベルコ科研 Kobelco Research Institute, Inc.

本研究では、TiK とCuK の各吸収端近傍で照射X線のエネルギーを走査しながら静電半球型 電子分光器を用いてオージェ電子のエネルギー分布を測定し、特定のエネルギー範囲を抽出する ことで、複数の化学状態の同一元素が混在する場合に化学状態別のX線吸収微細構造(XAFS)スペ クトルが得られるか検討した。

# キーワード: XAFS、状態分析

#### 背景と目的:

X線吸収微細構造(XAFS)測定において、分析領域内に複数の化学状態にある同一元素が混在す る場合、得られる XAFS スペクトルはそれらの化学状態から得られるスペクトルが重ね合わされ たものとなる。蛍光X線収量(FY)法や転換電子収量(CEY)法等の分析深さの違う検出方法を使い分 けることや、X線の照射角度を変えることによって、分析深さを調節することは可能であるが、同 一深さ範囲内に複数の化学状態が混在した試料の場合、通常の XAFS 測定で選択的に情報を得る ことは困難である。

着目元素の吸収端より高エネルギーのX線を照射すると、内殻励起に伴ってオージェ電子が放 出される。これを捕集して XAFS スペクトルを得る手法をオージェ電子収量 XAFS と呼んでいる [1]。元素の化学状態が異なれば化学シフトによりオージェピーク位置も変化するため、照射X線 のエネルギーを走査しながら特定範囲のオージェ電子を捕集することで、化学状態に対応した XAFS スペクトルを選択的に得ることが出来ると予想される[2]。主に光電子分光(PES)で用いられ る静電半球型電子分光器はオージェ電子を高いエネルギー分解能で計測することが出来るため、 XAFS 測定の検出器に用いることで化学状態別の XAFS スペクトルが得られることが期待される。 既に軽元素領域では放射光光源と PES 測定装置を用いて Si の状態別 XAFS 測定が検討されている [3]。

SPring-8 BL16XU では硬X線光電子分光(HAXPES)用の静電半球型電子分光器で 10 keV までの 電子が取得できるため、Sc を除くすべての第一遷移金属(Ti-Cu)の KLL オージェ電子の測定が可能 である。我々は Ti, Cr および Fe の KLL オージェスペクトルからX線吸収端近傍構造(XANES)ス ペクトルを抽出することが可能であることを示しているが[4]、XANES 領域では照射X線のエネル ギー変化に伴ってオージェスペクトル形状が変化しており、それぞれのピークに着目することで 結合状態別の情報を得ることが出来ると期待される。

このため、本研究では BL16XU で測定可能な第一遷移金属のうち、低エネルギー側の Ti と高エネルギー側の Cu に着目し、*KLL* オージェスペクトルから結合状態別の XANES スペクトルが抽出可能か検討した。

# 実験:

測定は SPring-8 の産業用専用ビームライン(SUNBEAM) BL16XU で行った。オージェスペクト

ルの取得は BL16XU に設置した HAXPES 測定装置(シエンタオミクロン製 R-4000、制御ソフト ウェア SES)を用い、検出角度は試料面に対して約 88°(X線の照射角度は試料面に対して約 2°) とした。Ti と Cu K 吸収端近傍のそれぞれで照射X線のエネルギーを走査しながら KLL オージェ スペクトルを測定し、スペクトルの特定位置の強度を照射X線のエネルギーに対してプロットし て XANES スペクトルを抽出した。なお検出深さは Ti KLL(約 4 keV)で 5 nm、Cu KLL(約 7 keV) で 8 nm 程度と見積もられた[5]。

測定試料には株式会社ニラコより入手した Ti と Cu の板材をそれぞれエタノールで洗浄したものを用いた(自然酸化皮膜の除去は行っていない)。

測定時の SES ソフトウェアでは照射X線のエネルギー値の変更と検出器の計測開始が連動でき なかったため、最初に検討した Ti ではエネルギー変更直後にオージェスペクトルを2回測定し、 次のエネルギーに移るよう計測時間を調整した(計測時間 7.0 秒/回、2回の計測と検出器の電 圧調整時間を含め 30 秒)。2番目に検討した Cu では Ti の結果を参考にしてエネルギー変更後の オージェスペクトル測定を1回とした(計測時間 15.4 秒/回、検出器の調整時間を含め 30 秒)。

#### 結果:

Ti:

図1にTi板についてTiK吸収端(4930-5030 eV)で照射X線のエネルギーを走査して得られた TiKLLオージェスペクトルの一部(照射X線エネルギー範囲4959.5-4982.5 eV、約1.2 eV ステッ プ)を示す。横軸は各点で検出された電子の運動エネルギー、縦軸はスペクトル強度であるがスペ クトル同士が重ならないようにオフセットして表示した。

照射X線のエネルギーが高くなるにつれて各ピーク強度も高くなっており、XAFS スペクトルの立ち上がりの部分に対応していると考えられる。また途中でピーク位置、形状が変化していることから、ピーク毎に異なる化学状態と対応している可能性がある。

図2に照射X線のエネルギーを約8keVとして測定したTi(金属状態)とTiO<sub>2</sub>(rutile)のTi *KLL* オージェスペクトルを示す。図1の4002 eV 近傍の最も強いピーク(A)は金属状態とTiO<sub>2</sub>(rutile)の 両者で見られるが、ピークトップ位置は若干異なっている。4009 eV 付近のピーク(B)はTiO<sub>2</sub>(rutile) では見られず、金属状態に特徴的なピークであると推定された。照射X線エネルギー範囲4964-4969 eV では4004 eV 付近にピーク(C)が見られているが、照射X線のエネルギーが高くなるにつ



図1 Ti K 吸収端近傍で照射X線のエネルギーを走査して得られた Ti KLL オージェスペクトル(Ti板)
-Ti TEY Ľ, TiO2(rutile) -a Normalized Intensity / a. 2 -b -C ntensity / a. 3970 3980 3990 4000 4010 4020 4930 4950 4970 4990 5010 5030 Kinetic Energy / eV Energy / eV 図3 Ti KLL オージェスペクトルから抽出した  $\boxtimes 2$  Ti, TiO<sub>2</sub> (rutile) $\mathcal{O}$ Ti KLL オージェスペクトル TiKXANESスペクトル (照射X線エネルギー約8 keV) (同試料のTEY法のXANESスペクトルを併記)

れて消失している。なお TiO<sub>2</sub> (rutile)ではブロードでピーク(A)と分けることが困難であった。

図3に図1のA(4002.0 eV), B(4010.0 eV), C(4004.0 eV)の強度を抽出して照射X線のエネルギー に対してプロットし、Athena[6]およびWinXAS[7]でバックグラウンド除去を行って強度を規格化 しXANES スペクトルとしたものを示す(横軸は照射X線のエネルギー)。A, B, C の強度から抽 出した XANES スペクトルはそれぞれ a, b, c とした。なおA は金属状態と TiO<sub>2</sub>(rutile)の両者で近 い位置にピークが見られるため、TiO<sub>2</sub>(rutile)寄りの低エネルギー側で抽出した。また図中には同一 試料を試料電流法による全電子収量(TEY)法で測定した XANES スペクトルを併記した。a, b, c で スペクトル形状に違いが見られており、文献[8-10]より、a は 4960-4970 eV 付近のプリエッジ形状 とピークトップ位置から TiO<sub>2</sub>の様な6配位の酸化物、b は TEY 法のスペクトルとの比較から金属 状態にそれぞれ対応すると推定された。c は 4965 eV 付近の 3d 遷移ピークの形状が異なるため a とは異なる状態の酸化物を検出している可能性があるが、吸収端近傍のエネルギーではオージェ ピークの位置が変動する可能性[11]もあり、化学状態の帰属は出来なかった。

#### Cu :

図4にCu板についてCuK吸収端(8960-9040 eV)で照射X線のエネルギーを走査して得られたCuKLLオージェスペクトルの一部(照射X線エネルギー範囲 8976.0-9008.0 eV、約2.0 eV ステップ)を示す(横軸と縦軸は図1と同様)。また図5に照射X線のエネルギーを約9keVとして測定したCu(金属状態)とCuOのCuKLLオージェスペクトルを示す。

図4の7038 eV付近のピーク(D)は金属状態に特徴的なピークであると推定された。このピークの 低エネルギー側(7035 eV付近)にショルダーピーク(E)が見られており、図5から酸化物によるも のと推定されたが、Dのピークと重なっているため特定のエネルギー値からスペクトルを抽出する ことはできなかった。

図6に図4のD(7038.4 eV)の強度を抽出して照射X線のエネルギーに対してプロットし、Tiの場合 と同様にバックグラウンド除去を行って強度を規格化してXANESスペクトルとしたものを示す (図中d)。また図中には同一試料を試料電流法によるTEY法で測定したXANESスペクトルを併記 した。

Eの強度にはDの強度変化が含まれていると考えられるため、差分による抽出を試みた。E(7035.0 eV)の強度を抽出し、Dの強度に一定の係数(×0.4)をかけて差し引いた後、バックグラウンド除去と 強度規格化を行った(図中e')。

文献[12]とTEY法のスペクトルとの比較からdは金属状態に対応すると推定された。e'は8985 eV 付近のプリエッジが明確でなく8985 eV付近にピークトップが見られるため酸化物に対応すると推 定されるが、明確な帰属は行えなかった。



図4 Cu K 吸収端近傍で照射 X線のエネルギーを走査して得られた Cu KLL オージェスペクトル (Cu板)





図6 Cu*KLL* オージェスペクトルから抽出した Cu K XANESスペクトル (同試料のTEY法のXANESスペクトルを併記)

### 4. まとめ

TiとCuのK 吸収端近傍のそれぞれで照射X線のエネルギーを走査して得られたKLL オージェ スペクトル中の特定位置の強度から、それぞれの金属状態に対応すると考えられるXANESスペク トルを抽出することが出来た。表面に存在する酸化物について、Tiでは選択的にXANESスペクト ルを抽出できる可能性を見出した。Cuでも表面の酸化物の存在は推定されたが、ピークが重なっ ており標準試料のオージェスペクトルとの比較やピーク分離など、より詳細な検討が必要である。 本手法はごく表面、あるいは埋もれた界面に存在する微少成分のXAFS測定が可能になる可能性 を持っており、今後も評価技術、活用方法について検討を進める。

#### 参考文献:

- [1] 太田俊明 編, X線吸収分光法 -XAFSとその応用-, アイピーシー (2002).
- [2] 松林信行他, X線分析の進歩, 25, 147 (1994).
- [3] N. Isomura, *R&D Review of Toyota CRDL*, **50**, 11 (2019).
- [4] 横溝臣智, 第15回 SPring-8産業利用報告会, P-9/S-28 (2018).
- [5] 田沼繁夫, 表面科学, 27(11), 657 (2006).
- [6] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad., 12, 537 (2005).
- [7] T. Ressler, J. Synchrotron Rad., 5, 118 (1998).
- [8] 山本孝, X線分析の進歩, 38, 45 (2007).
- [9] D. Mardare et al., J. Mater. Res., 27, 2271 (2012).
- [10] S. Matsuo et al., Anal. Sci., 21, 805 (2005).
- [11] 佐々木 貞吉, 日本原子力研究所 基礎科学ノート, 3, 5 (1996).
- [12] K. Klaiphet et al., J. Phys.: Conf. Ser., 1144, 012063 (2018).

(Received: March 23, 2021; Accepted: August 24, 2022; Published: December 28, 2022)

横溝、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 10(6), 545 (2022) より転載

2019A5010, 2019B5010, 2020A5010

BL16XU

## X 線回折法によるステンレス鋼溶接継手部の残留応力評価 Residual Stress Evaluation in Welded Joints of Stainless Steel by X-ray Diffraction

<u>水間 秀一</u><sup>a</sup>, 日比野 真也<sup>a</sup>, 根上 将大<sup>a</sup>, 黒松 博之<sup>b</sup>, 尾角 英毅<sup>a</sup> <u>Shuichi Mizuma<sup>a</sup></u>, Shinya Hibino<sup>a</sup>, Masahiro Negami<sup>a</sup>, Hiroyuki Kuromatsu<sup>b</sup>, Hideki Okado<sup>a</sup>

> <sup>a</sup>川崎重工業(株),<sup>b</sup>川重テクノロジー(株) <sup>a</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>b</sup>Kawasaki Technology Co., Ltd.

オーステナイト系ステンレス鋼は溶接部で応力腐食割れや疲労破壊を起こす事例があるため、 溶接部の残留応力を把握することは重要である。そこで、鉄道車両で使用される SUS304 および、 SUS301L-MT を対象にレーザ溶接とスポット溶接の残留応力に及ぼす影響を X 線回折法により評 価し、残留応力分布に影響する要因を SUS304 と SUS301L-MT の 0.2%耐力および、SUS301L-MT の圧延時に導入される残留応力分布から考察した。また、これらの結果を基にレーザ溶接とスポ ット溶接の耐応力腐食割れ性について考察した。

キーワード: オーステナイト系ステンレス鋼、SUS304, SUS301L-MT, 溶接継手、残留応力

#### 背景と研究目的:

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性に優れることから食器や家電などの身近な製品から プラントなどの産業機器、輸送機器など幅広い分野で使用される。これらの製品は製造過程で溶 接される場合が多く、比較的、引張残留応力が高い溶接部で応力腐食割れや疲労破壊を発生する ことがある[1]。溶接により発生する残留応力は鋼種や素材の製造条件、溶接条件などに起因する ため、これら諸条件の残留応力に及ぼす影響を把握することは、設計・製造において重要となる。

オーステナイト系ステンレス鋼が使用される輸送機器の代表例は、鉄道車両のステンレス構体 がある。構体は、SUS304 や SUS301L-MT の薄板の成形品をスポット溶接で6面体接合する方法 がこれまでに行われている。最近では、構体の美観や継手強度の向上などの観点から、片面から線 状に溶接でき、且つ、低入熱で溶接できる方法としてレーザ溶接の実用化が進んでいる[2]。これ らのオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性や疲労強度特性については多数の論文で 報告されているが[3,4]、冷間圧延で強加工される SUS301L-MT の溶接残留応力に着目した報告例 は少ない。

そこで本研究では、SUS304 および SUS301L-MT を対象に、レーザ溶接とスポット溶接の残留応 力に及ぼす影響を評価することを目的とした。

#### 実験:

実験に供したステンレス鋼は SUS304 および SUS301L-MT である。SUS301L-MT は鉄道車両の 強度部材として用いられており、冷間圧延により強度を向上させた材料である。試験体の製作で は、250 mm×250 mm×1.5 mmt の2 枚の板材をラップ長=50 mm とし、レーザ溶接およびスポット 溶接を実施した。レーザ溶接の接合幅は 0.7 mm、スポット溶接のナゲット径は φ5.6 mm である。 本実験の試験片は、溶接の継手強度試験や応力腐食割れ試験などの各種試験に合わせて、図1 に 示す溶接重ね継手試験片とした。スポット溶接およびレーザ溶接の様相を写真1に示す。

X線による残留応力評価は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL16XU にて実施した。試験片と回折計の軸の位置関係を図2に示す。実験で使用したX線エネルギーは10keV(λ=0.124 nm)であり、検出器は0次元検出器(YAP シンチレーション検出器)である。入射側および検出器側のスリットは、0.5 mm×0.5 mmとした。応力評価方法では、20-sin<sup>2</sup>ψ法の側傾法を採用し、γFe(311)面を対象に回折系のχ軸(ψ軸に相当)=0deg~71.565degの範囲で実験を実施し、20-sin<sup>2</sup>ψ線図の傾きを用いて溶接部および、その近傍において、板材長手方向の残留応力を算出した。応力の算出

式は、(式1)~(式3)に示すとおりであり、式中のヤング率、ポアソン比、0%は、それぞれ、E=193000 MPa、v=0.3、2θ<sub>0</sub>=70.3 deg、である。  $\sigma = K \times M[MPa]$  (式 1)  $K = -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0 \frac{\pi}{180} [MPa/deg] \quad (\overrightarrow{\mathbb{T}} 2) \qquad M = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} \ (\overrightarrow{\mathbb{T}} 3)$ σ[MPa]:応力 K [MPa/deg]: X 線応力定数 M [deg]: sin<sup>2</sup>ψ線図の傾き E[MPa]: ヤング率 v[-]: ポアソン比 θ<sub>0</sub>[deg]: 無ひずみ状態の回折角 ψ[deg]: 試料表面法線と格子面法線とのなす角 参考: Ø5.6 (ナガット医) ■板材の圧延方向 0.7(接合幅) 20 20 50 50 150 150 250 250 S レーザ溶接 スポット溶接 図1. 溶接重ね継手試験片の形状 レーザ溶接面 スポット溶接面 (板材の表裏面でスポット溶接の状態は同じ) レーザ溶接の裏面 写真 1. SUS304 レーザ溶接およびスポット溶接の外観写真 検出器 R2 slit Q slit Ոս R1 slit X線 試験片 ステージ 回折計詳細

図2. 応力評価における試験片と回折系の構成

#### 結果および考察:

SUS304 の sin<sup>2</sup>  $\phi$  線図の代表例を図 3、SUS304 および SUS301L-MT の残留応力結果を図 4 に示 す。

SUS304 のレーザ溶接重ね継手試験片の残留応力分布は、溶接中心から 10 mm 離れた板材の残 留応力(-200 MPa)を基準に溶接の表裏面で対称となり、残留応力は溶接中心から 5 mm の範囲に おいて表面で引張側へ、裏面で圧縮側へ変化した。また、残留応力の最大または最小となる箇所 は、溶接線の中心から 1 mm~2 mm 離れた位置であり、レーザ溶接面の残留応力変化は裏面側と 比べて大きかった。SUS304のスポット溶接重ね継手試験片の残留応力分布は、溶接部において引 張と圧縮の残留応力が混在する分布であり、溶接端部で残留応力が高くなる傾向であった。

SUS304のレーザ溶接とスポット溶接の引張残留応力の最大値は、レーザ溶接面(表面)で346 MPa、スポット溶接で275 MPaであり、レーザ溶接は局所的な熱影響により引張残留応力の高い 箇所が発生する結果であった。また、SUS304のレーザ溶接とスポット溶接部における残留応力分 布の傾向は、一般的に報告されるものと同様であった[3,4]。

一方、SUS301L-MTの溶接重ね接手試験片の残留応力分布は、レーザ溶接および、スポット溶接 ともに、溶接中心から10mm離れた板材の残留応力(200 MPa~400 MPa)を基準にすると、溶接 部の表裏面で圧縮側へ変化する結果であり、SUS304の結果と異なった。残留応力の変化が大きか った部位は、レーザ溶接では溶接中心、スポット溶接では溶接端部であった。圧縮残留応力の最大 値は、レーザ溶接で-117 MPa、スポット溶接で-357 MPaであった。

レーザ溶接とスポット溶接の残留応力に及ぼす影響は SUS304 と SUS301L-MT で異なる結果で あり、この差異を材料強度、溶接前の板材の残留応力の観点で以下のとおり考察する。SUS304 と SUS301L-MT の高温時の材料強度は、0.2%耐力を指標とすれば、著者が過去の実験で得た結果か ら、それぞれ、200℃で189 MPa、509 MPa、600℃で140 MPa、390 MPa であった。SUS304 は高温 時の 0.2%耐力が小さいため、高温となる溶接部では冷却過程において塑性変形が容易に起こり、 残留応力は蓄積されないと考えられる。このため、SUS304のレーザ溶接およびスポット溶接では、 溶接中心で残留応力が低くなり、比較的、温度の低いレーザ溶接中心から2mmの位置および、ス ポット溶接の端部で残留応力が高くなったと考えられる。一方、SUS301L-MTは、高温時の0.2% 耐力が高く、製造時の圧延による強加工で金属組織の一部がマルテンサイト組織となり、溶接前 の板材に形成される残留応力が高い材料である。一般的に、圧延材の残留応力は、板表面から厚み 方向で引張と圧縮がバランスすることが知られている[5]。本実験の SUS301L-MT では溶接から離 れた板表面の残留応力が引張であったことから、溶接前の板材の残留応力分布は、板表面で引張、 板厚中心部で圧縮であると推測される。また、本実験で取得した X 線回折プロファイル(図5)か ら、SUS301-MT のマルテンサイト組織の回折ピークを示す αFe(211)は、溶接から離れた箇所で 検出されたものの、溶接部およびその近傍でピークが減少、或いは消失する結果であった。この結 果は、溶接部で材料が軟化することを示唆しており、本論文では詳細な結果を省くが、レーザ溶接 部のビッカース硬さが、一般部の平均280Hvに対して212Hvへ低下する結果と整合的であった。 これらの結果から、SUS301L-MT は、レーザ溶接およびスポット溶接ともに、溶接部で軟化し、板 厚中心部の圧縮残留応力の影響を受けたことで圧縮残留応力になったと考えられる。



図 3. SUS304 の sin<sup>2</sup> ψ 線図の代表例



図 5. SUS301L-MT の X 線回折プロファイル

次に本実験で取得した残留応力評価結果から、鉄道車両構体を例に、SUS304 および SUS301L-MT のレーザ溶接による耐応力腐食割れ性をスポット溶接と比べて考察する。

SUS304のレーザ溶接は、溶接の裏面で圧縮残留応力となったことから、溶接の裏面を構体の屋 外環境側となるように設計すれば、従来のスポット溶接と比較して耐応力腐食割れ性に優れる溶 接構造となる。SUS301L-MT は、レーザ溶接面の溶接近傍で引張応力が若干高くなったことを除 けば、レーザ溶接およびスポット溶接ともに残留応力が一般部と比較して圧縮側へ移動する結果 であった。この結果から、SUS301L-MT の溶接部における耐応力腐食割れ性は、溶接時の残留応力 の影響よりも、溶接形状の影響が大きいと考えられる。レーザ溶接は線状に連続的に溶接される ため、断続的に接合されるスポット溶接と比較して溶接部で局所的に高応力となる箇所が発生し にくい。このため、SUS301L-MT の耐応力腐食割れ性は、SUS304 と同様、スポット溶接と比較し てレーザ溶接のほうが優れると考えられる。

#### まとめと今後の課題:

X線回折法により、SUS304および、SUS301L-MTを対象に、それぞれの鋼材について溶接重ね継手部の残留応力を評価した。

SUS304の溶接部における残留応力は、レーザ溶接面とその裏面でそれぞれ引張と圧縮、スポット溶接部で引張と圧縮が混在し、それぞれの溶接中心で残留応力が小さくなる結果であり、これらの残留応力分布を、SUS304の高温時の0.2%耐力の低下から考察した。SUS301L-MTの溶接部における残留応力は、レーザ溶接面とその裏面および、スポット溶接ともに圧縮であり、これらの残留応力分布を、製造時の圧延で導入される板材の残留応力から考察した。

今後の課題として、溶接構造物の強度は、板厚方向の残留応力の影響を受けるため、放射光の高 エネルギーX線を利用し、溶接部および溶接熱影響部の板表面から内部についても残留応力を評 価することが挙げられる。

#### 参考文献:

- [1] 友田陽、溶接学会誌, 80(2), 159 (2011).
- [2] 平嶋利行、日本溶接協会, WE-COM マガジン, 10, 1 (2013).
- [3] 栗村隆之、J. Soc. Mat. Sci. Jpn., 58(10), 873, (2009).
- [4] B-W. Cha and S-J. Na, J. Manu. Sys., 22(3), 181 (2003).
- [5] 米谷茂 ら、日本金属学会誌, 54(10), 1120 (1990).

(Received: September 22, 2022; Accepted: December 19, 2022; Published: February 28, 2023)

水間他、SPring-8/SACLA利用研究成果集, 11(1), 63 (2023) より転載

2021A5311, 2021B5311 2022A5311, 2022B5311 BL16B2

## 焼却主灰削減に関わる Pb 化合物形態の分析(1) Analysis of the Pb compound form concerned with incineration bottom ash reduction (1)

尾角 英毅<sup>1</sup>, 柁山 航介<sup>1</sup>, 福本 康二<sup>1</sup>, 潰田 明信<sup>2</sup> Hideki Okado<sup>1</sup>, Kosuke Kajiyama<sup>1</sup>, Koji Fukumoto<sup>1</sup>, Akinobu Tsueda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>川崎重工業株式会社,<sup>2</sup>川重テクノロジー株式会社, <sup>1</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>2</sup>Kawasaki Technology Co. Ltd.

廃棄物焼却施設で乾式回収された灰について、比重選別等で金属回収する検討を実施している。この金属分を低減した灰(金属低減灰)について、有害金属である鉛(Pb)の化合物形態を把握するため、大型放射光施設 SPring-8の BL16B2 を使って XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)測定を行った。試料には既存の施設から排出された灰と、わずかな Pb を含む模擬灰を用意した。この試料に含まれる Pb の化合物形態を調べるため、蛍光法で計測したデータの XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)分析を試み、解析に有効な測定要領を検討した。

キーワード: 焼却主灰, XAFS, 鉛 (Pb), 希薄試料

#### 背景と研究目的

現在、一般廃棄物は排出量の8割以上が焼 却処理されている。そこで生成する灰は水を 使って急冷され(湿式)、水分を含んだ焼却灰 となって最終処分場で埋め立て処理されてい るが、受け入れ量には限りがあると共に処分 重量に応じた費用が必要になる。



Fig. 1. Municipal Waste Treatments.

発生する灰の一つに主灰(焼却炉の底部に たまる灰で、飛灰より量が多い)があり、例 えば欧州では、物理選別による焼却主灰から の有価金属回収が既に実施されている。

処理費削減の方法としては、湿式ではなく 乾式を選択することが一案である。さらに空 冷により乾式回収した灰から「主灰中有害金 属(Pb)除去」を行う方法(乾式選別プロセ ス)を採用し、残りの金属分を低減した灰(金 属低減灰)をガラス材料、アルカリ肥料、セ メント混和材、等に有効利用することが考え られる。

ただし、これら利用先に有効利用するため には、Pbを土壌環境基準に適合させる必要が ある(土壌環境基準:含有基準150 ppm以下、 溶出基準0.01 ppm以下)。土壌環境基準につい ては、比重選別などの手法を用いて有害物の 濃度を下げることが可能で、さらにハードル の高い溶出基準を満たすためには、希薄化し た灰中に含まれるPb形態が不溶性のものに なる条件を確定する必要がある。湿灰よりも 乾灰の方がPb溶出濃度が高いことが知られ ており、これは乾灰と湿灰でPbの形態が違う ためと考えられている。

そこで、処理した乾灰および模擬湿灰(乾

灰を加湿)それぞれに含まれるPb形態を分析 し、Pb溶出濃度との相関を確認することで、 乾式を採用した場合のPb溶出特性を評価す ることを検討することとした。焼却灰中のPb の形態を把握する手法としてはXAFS分析の 適用を試みた例が複数あり[1-3]、ここではそ れらを参考にした。

Pbの形態を把握し無害なものとして排出 することは、運営会社にとって経営上重要な テーマであるだけでなく、環境負荷低減に関 する研究として大変重要である。

#### 実験

実験はBL16B2のXAFS計測システムを利用 して行った。希薄試料のため蛍光法で測定し、 検出器は25素子SSD (Solid State Detector)検 出器を使用した。サンプルはポリエチレン袋 に入れたまま、あるいは一部透過法の測定用 にペレットに成形したものを用意した。蛍光 法での測定は、放射光を約45°で入射するよう 試料を配置し、水平方向で蛍光を検出する構 成で行った。実験レイアウトをFig.2に示す。



Fig. 2. Schematic diagram of sample assembly.

Pb-L<sub>II</sub>吸収端のXANESスペクトルを計測す るため、エネルギーの掃引範囲は、バックグ ランドの線を引くための分も含めて12.876 ~13.600 keVとした。モノクロ結晶はSi(111) を使い、サンプルへの入射ビームサイズは1 ×4 mmを基準とした。

得られたスペクトルは、XAFS解析ソフト Athena[4]で解析し、バックグラウンド補正及 び規格化を行った。また、標準試料の透過測 定データを用いて線形結合フィッティングを 行い、各サンプル中のPbの形態ごとの比率把 握を試みた。

#### 結果および考察

希薄化された試料のため蛍光法を採用し、 まずはポリエチレン袋に入れたまま取得でき るシグナルを観察した。エネルギープロファ イルの ROI(Region of Interest)の切り出しに関 しては、多種の元素を含む灰でありながら他 に重なるものがなく、この点は問題ないと判 断した。25 素子 SSD 検出器の各素子で計測 されるシグナルは、足し合わせても非常にノ イジーで、灰中の SiO<sub>2</sub>の粒による回折光の影 響と思われる検出強度のジャンプが多数観測 された (Fig.3)。



Fig. 3. Example of rough data-

また、主な形態が PbO、PbSiO<sub>3</sub>、PbCO<sub>3</sub>で あるという知見をもとに[1]、標準試料のデー タでサンプルの XANES スペクトルの線形結 合フィッティングを試みた結果、2 種混合で はほぼ正しい比率を示していたが、3 種混合 になると誤差が大きくなる傾向が認められた。 特に PbCO<sub>3</sub>を含む試料の場合、比率の判定が 不安定であった。

改善を図るため、まず擂り潰してペレット にして計測すると、ノイジーさは改善するこ とは確認されたが、回折計測で酸化が認めら れるサンプルがあったことから、最終的にポ リエチレン袋に入れたまま計測することを標 準とした。ただ、なるべく粉砕されたものが 望ましいこと、少しでも押し固めて密度を上 げることが強度を稼ぐことにつながるとの指 針は得られた。

次に、模擬灰を使って改善策の検討を試行 錯誤しながら行った。模擬灰のベースは、検 出強度のジャンプの元と考えられる SiO<sub>2</sub> と し、試薬の Pb 化合物を条件を変えて混合。 計測時間の短縮を図るため、Pb 濃度を 1000 ppm まで高めたサンプルを用意した。

その結果、やはり最も効果があるのは時間 をかけて積算することであり(Fig.4)、蛍光 の強度にもよるが、1サンプルあたり2hr以 上かけて計測することを標準とした。(透過測 定のシグナルとそのサンプルを薄めて蛍光測 定したシグナルでわずかにずれが認められた が、これは透過測定後のサンプル調整の影響 も含まれるものと思われた)



Fig. 4. Effect of prolonged measurement.

そのほかに、相対的に大きな散乱光の影響 を低減させるという意味で、ROI の幅を 0.8 keV(10.1~10.9 keV)から 0.4 keV(10.3~10.7 keV)に変更したことと、検出器の向きをビ ーム照射点に正対するよう配慮することなど が有効であった。

これらの条件で得たシグナルを線形結合フィッティングすると、残差の少ない解析がで きるようになってきた。(Fig.5 は R 因子が 0.000746)。



Fig. 5. Example of the linear combination fitting (LCF : red line).

最終的に実灰を計測して計測条件を見定めた。その結果、特に今回はジャンプの影響を 平準化するため、放射光の照射位置や入射角 度を変えて、約10min×20回の測定を積算す ることとした。測定例をFig.6に示す。



Fig. 6. Example of measuring actual ash.

#### 今後の取組み

今回、廃棄物焼却施設で回収され、無害化 (希薄化)された Pb の形態を XAFS 測定で 分析するための要領を検討した。その結果、 弱くノイジーなシグナルの質を改善するため に、放射光の照射条件を多数に分けて計測時 間を長くすることが有効であり、散乱光の影 響をなるべく抑制する手段を講じる方針が得 られた。

次報では、Pbの化合物形態と溶出性の関係 を考慮し、灰中の残存 Pb を不溶性のものと する技術を検討した結果を報告する予定であ る。

#### 参考文献

- [1] 井澤琢磨,高岡昌輝,大下和徹,松本忠
   生,武田信生:第17回廃棄物学会研究発
   表会講演論文集,819 (2006)..
- [2] 山本浩,名越正泰,横山隆,高岡昌輝, 武田信生:環境工学研究論文集.43,271
   (2006).
- [3] 山本浩,名越正泰,横山隆,高岡昌輝, 武田信生:廃棄物学会論文誌,vol.18, No.1,67 (2007).
- [4] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005)

# Part 3 2023 年度活動報告



- 場 所 兵庫県·神戸市 神戸国際会議場
- 開催日 2023 / 9 / 7 9 / 8























1.0











S-01(SO-01)

BL16XU, BL16B2

## サンビームのこれまで

#### 産業用専用ビームライン建設利用共同体 榊 篤史(日亜化学工業株式会社)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、企業グループ 13 社(企業 12 社及び 1 グ ループ)で構成される任意団体であり、放射光分析技術の産業利用を目的として 1996 年に発足した。1998 年より2 本 のビームライン BL16XU および BL16B2 の建設を開始し、専用ビームライン設置契約を締結、1999 年より各社利用を 開始した。その後、第一期(10 年)、第二期(10 年)の利用と契約更新を経て、2018 年より第三期(6 年)の利用中であ り、本年度は現契約の最終年にあたる。

サンビーム共同体の特徴は、参画 13 社が相互に協定書を締結することで、費用や義務と責任の全社平等負担と、 ビームラインの所有利用に関わる権利の均等保有を両立していることである。これまでの四半世紀以上に渡り、同業 他社を含めた各社が基礎技術を協力して開発【協調】し、その技術を各社課題に適用【競争】することを、運用の 基本精神としてきた、世界でも類を見ない団体の一つであると考えている。

また、参画全社からの幅広いニーズに応えるため、幅広い実験装置を配置し続けてきたことも特徴である。第一期 建設以降も、中間評価や再契約等の節目に大型設備投資を行うことで、ニーズの変化に対応した技術と設備の導入、 また陳腐化させない機能向上や老朽化装置に対する整備を実施してきた。現在では、図 1 に示す装置構成となって いる。



図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

サンビームの成果として、各社による、基礎研究から製品実用化までの様々な研究フェーズにおいての活用、製品不具合究明への寄与、特許取得、社会問題や環境問題に対するソリューション提供、など様々なステージでの貢献が行われてきた。これらは放射光産業利用特有の取り組み結果であるが、一方で、学術論文、SP8/SACLA利用研究成果集、各社技報やサンビーム年報などへの投稿、学会発表によるアピールも継続して行ってきた。

現契約最終年の残り半期を迎えるにあたり、これまでの活動の基本方針姿勢は崩さず進めると同時に、発足以来、 サンビームで培われてきた放射光産業利用の在り方と英知を継承し、新時代に適応した次期体制への円滑な移行を 目指して活動していく。



## サンビームのこれまで

産業用専用ビームライン建設利用共同体 榊 篤史(日亜化学工業株式会社)

### はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、企業 グループ13社(企業12社及び1グループ)で構成される任意団体であり、放射光分 析技術の産業利用を目的として1996年に発足した。1998年より2本のビームライン BL16XUおよびBL16B2の建設を開始し、専用ビームライン設置契約を締結、1999 年より各社利用を開始した。その後、第一期(10年)、第二期(10年)の利用と 契約更新を経て、2018年より第三期(6年)の利用中であり、本年度は現契約の 最終年にあたる。

## ■サンビーム共同体参加企業・グループ(50音順)

川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニーグループ、電力グループ [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、 日産自動車、パナソニックホールディングス、日立製作所、富士通、三菱電機

#### ■サンビーム共同体の特徴

- 民間12社と1グループからなる任意団体(相互に協定書を締結)
- 2本の専用ビームラインBL16XU/BL16B2(サンビームID/BM)を運用
- 設備投資や現地作業を含む保守・管理等は13社で分担、役職も輪番制

#### BL概要

参画全社からの幅広いニーズに応えるため、幅広い実験装置を配置してい る。中間評価や再契約等の節目に大型設備投資を行うことで、ニーズの変 化に対応した技術と設備の導入、また陳腐化させない機能向上や老朽化装 置に対する整備を実施。現在は、右に示す装置構成となっている。各社が基 礎技術を協力して開発【協調】し、その技術を各社課題に適用【競争】す ることを、運用の基本精神としてきた。





#### 技術開発

■ サンビームにおける 3D µ-XRT 手法の開発

A. Yoneyama, K. Ishiji, A. Sakaki, et al., Sci. Rep. 13, 12381 (2023).



Schematic view of (a) conventional reflection topography (Bragg-case), (b) reflection section topography, and (c) the proposed 3D  $\mu$ -XRT using a sheet-shaped focused X-ray beam.



(a) Schematic view of 3D  $\mu\text{-XRT}$  system constructed at BL16XU of SPring-8 and (b) image processing procedure.

ブラッグケース断面トボグラフィと集光シート状X線を組み合わせた新しい3次元マイクロX線トボグラフィ技 術 (3D μ-XRT)を開発した。 従来のX線トボグラフィでは単純なX線回折像を用いているため、欠陥や転位に関して深さ方向の情報を 得ることができない。 ー方 本手法では、深さ分解能が主に集光X線ビームサイズに依存し、1 μm オー ダーの精度で内部欠陥や転位を非破壊で観察することが可能である。 パワーデバイス用SiCチップの実証観察にて、積層欠陥、らせん転位、刃状転位、基底面転位を 1.3 μm の深さ精度で3次元的に明瞭に可視化した。材料の結晶性を3次元的に高感度かつ非破壊で解析す るための有望な新しいアプローチとなる。 A: stacking faults (SF) B: threading screw dislocations (TSD) D: basal plane dislocations (BPD)



(a) Cross-sectional topogram of a SiC chip every 10 µm from the surface and integrated sectional topograms from the surface to 40-µm depth (lower-right). (b) 3D topogram.

#### 成果公開

- ■第22回サンビーム研究発表会(第19回 SPring-8産業利用報告会として合同開催): 2022/8/31-9/1 @神戸国際会議場 口頭6件、ポスター25件を発表
- SPring-8シンポジウム2022:2022/09/25-26 @SPring-8+オンライン サンビームの現状についてポスター発表
- ■サンビーム年報・成果集 Vol.12(公開技術報告書): 2023年3月発刊(サンビームHPで閲覧可https://sunbeam.spring8.or.jp/) SPring-8/SACLA利用研究成果集からの転載含む18編の各社成果報告論文,共同体活動報告,サンビーム研究発表会抄録,成果発表一覧を掲載

S-02(SO-02)

BL16XU、BL16B2

## サンビームのこれから

#### 産業用専用ビームライン建設利用共同体 三輪 靖雄(川崎重工業株式会社)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、放射光分析技術の産業利用を目的として 1996年の発足以来、四半世紀以上に渡り、基礎研究から製品実用化までの様々な研究フェーズにおける活用、製品 不具合究明への寄与、特許取得、社会問題や環境問題に対するソリューション提供など、幅広く貢献してきた。これら の放射光技術の産業利用を実現してきたサンビーム共同体の特徴としては、費用・義務・責任の全社平等負担と、ビ ームラインの所有利用に関わる権利の均等保有の両立が挙げられる。

しかし、発足から四半世紀以上が経過し、計算能力やデータ解析ツールの向上で、より迅速に大量の情報を処理 できるようになったこと、さまざまな国や組織との連携により、リソースや知識を効果的に共有できるようになったこと、 より多くの資金を得て研究開発を進めることができるようになったことなど、さまざまな変化が生じており、研究開発 のスピードは非常に速まっている。

そこで、2018年より開始した第三期(6年)契約が本年度終了するにあたり、2024年度からスタートする次期サンビーム共同体では、このような研究開発環境の変化に対応するとともに、図1に示す保有装置を用いて、より機動性の高い運営ができる組織体を目指す。(図1)



図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

新体制構築に向けて、一昨年度からさまざまな議論を重ね、現在では、サンビーム共同体の義務・責任範囲を絞込 み、装置構成の見直しを図るとともに、サンビーム共同体の組織を必要最小限に簡略化することなどを検討中であり、 これまでのサンビーム共同体の利点を維持しつつ、機動性の高い運営を目指して、新体制構築を進めている。

また次期サンビーム共同体では、今後もさまざまな領域・業界に対して、SPring-8による放射光分析を通じて、研究 開発の高度化に寄与していく。適用領域としては、カーボンニュートラル・サーキュラーエコノミーの実現に向けた課 題に対して、適用業界としては、モビリティ・鉄鋼・素材などにおける課題に対して、放射光を利用した各種先端分析技 術を、計画的かつタイムリーに適用し、産業界における新製品開発に貢献していく。



## サンビームのこれから

産業用専用ビームライン建設利用共同体 三輪 靖雄(川崎重工業株式会社)

#### SPring-8-IIに向けた変革のポイント

2029年度からの共用開始を想定しているSPring-8-IIでは、量の革命(スルー プット100倍)、質の革命(実用分解能1ナノメートル)が起きるといわれており、 量の革命では研究開発のスピードが格段に向上し、質の革命では未知の現象解 明から新製品開発に繋がることが期待される。

サンビーム共同体では、2029年度より共用開始予定のSPring-8-IIを視野 に、次期体制の構築を進めており、SPring-8-II共用開始までの次期サンビーム (2024~2028年度)では、これまでの利点を生かしつつ、「研究開発のスピー ドアップへの対応」「新規参入の促進」に向けた変革から進めている。



#### 研究開発のスピードアップへの対応

研究開発のスピードアップへの対応として、保有する光 学系装置を理化学研究所(略称:理研)へ移管する ことで、光源を理研の最先端技術に委ね、サンビーム共 同体は利用研究に専念するとともに、理研との協業で、 より大きな成果を創出する。

この方針に沿って、ビームライン契約を、これまでの専 用ビームラインから理研ビームライン(外部協力型)へ 変更することを現在検討中である。

また、利用研究に専念できる環境を構築した後は、実 験/分析/データ解析の全体サイクルを素早く回して いくスキームを確立し、研究開発のスピードを上げていく。



#### 新規参入の促進

サンビーム共同体では、これまで参画社が相互に協定書を締結することで、費用・義務・責任の全社平等負担と、ビームラインの所有利用に関わる権利の均 等保有を両立させ、四半世紀以上に渡り、各社が基礎技術を協力して開発し、その技術を各社課題に適用してきた。

しかし、これまでのサンビームは、分析装置などの資産を、参画社で分割所有していたため、新規参入で参画社数が変わると、資産を再分割しなければならず、 煩雑な事務手続きが生じていた。そこで、リース会社を活用して、サンビーム共同体が保有する分析機器をリースバック利用することを現在検討中である。

また、分析機器のリースバック利用の環境を整えた後、**サンビーム共同体に参加したい企業が容易に加入できるような新たな制度を確立**し、新規参入を促進し ていく。

#### 次期サンビームの概要

サンビーム共同体(第三期)は、2018年より6年契約で進められ、本年度は現契約の最終年にあたり、2024年度より 次期サンビームが新たにスタートする。次期サンビームでは、運営委員長(参画社による輪番制)を代表者とするこれまで のやり方を踏襲しつつ、5年間を契約期間として、現在体制構築を進めている。

次期は、2029年度より共用開始と想定されている"SPring-8-II"に繋がる重要な移行期間であり、ビームライン契約 の変更や、分析機器のリースバック利用など、大幅な組織改革を進めており、併せて、会議体・サブグループ・担当業務を集 約するなどの、組織運営の変革を検討中である。そして、今後はさらに、新規参入の促進や、産学連携の促進など、 SPring-8の産業利用を促す新たな制度を確立していく。



4.这一方几间休憩证

964(127)

1000

#### 研究対象·成果公開

サンビーム共同体では、今後もさまざまな領域・業界に対して、SPring-8による放射光分 がを利用しながら、研究開発を加速させていくともに、サンビーム共同体での放射光分析で 得られた結果は、さまざまな媒体を通じて社内外に公開し、SPring-8の有効性を広く伝えて UK.

また、産業利用では、製品開発等の事業に近い領域においては成果専有利用が多いが、今 後、産業利用での成果の有効なPR方法について、最適な手法を探っていく。

#### 次期サンビームの果たす役割



放射光の産業利用における最重要課題は分析スピードであり、SPring-8-IIの共用開始後は「量の革命」により研究開発スピードが大幅に向上することから、 多くの企業の産業利用が見込まれる。の方、放射光の学術利用における最重要課題は分析精度であり、SPring-8-IIの共用開始後は「質の革命」により、分析 の高精度化が図れることから、多くの大学・公的機関の学術利用が見込まれる。 このため、SPring-8-IIでは、産業界と学術界が連携していくことで、より多くの新製品を素早く世の中に提供していくことが可能となる。そこで、次期サンビームで

.....

は、その将来を見据え、より利用しやすい運営体制を整え、科学技術の発展に寄与していく。

#### さいごに

- 次期サンビームを2024年度からスタートさせるため、理化学研究所殿、JASRI殿には多大なご尽力をいただき、大変感謝しております。今後も変わら ずご支援のほど、よろしくお願いいたします。
- 2024年度以降には、空いたビームライン時間を用いて、サンビーム共同体メンバー以外の利用が可能な"共用枠"を設定される計画で進められていま す。こちらも合わせてよろしくお願いいたします。

S-03

#### 2022A5132

BL16XU

## 溶剤ストレスクレージングの現象解明に向けた X 線散乱測定の適用検討

三菱電機株式会社 永野 千草、野村 徹 東京理科大学 矢田 詩歩

## 奈良女子大学 王 珊、吉村 倫一

<u>はじめに</u>: 樹脂の破壊機構のひとつである溶剤ストレスクレージング(SSC: Solvent Stress Crazing) [1]は、応力下で 樹脂と薬剤が接触することで、本来であれば材料破壊に至らない低応力(低ひずみ)であっても、短時間のうちに樹 脂表面にクレーズやクラックが発生する現象である。その破壊メカニズムについて、樹脂と界面活性剤の構造変化の 観点で解析を行った例は少ない[2]。近年、新型コロナウイルス感染拡大による衛生観念の高まりから、家電筐体など の樹脂部材と洗浄剤の接触機会が増加している。洗浄剤に含まれる界面活性剤は樹脂部材に SSC を発生させる可 能性がある。そこで、SSCによる樹脂および薬剤分子の凝集構造変化を明らかにすることを目的に、放射光X線小角 散乱(SAXS)測定による構造解析を試みた。

<u>実験:</u>樹脂は PS-HI(PS ジャパン製、H8672)、薬剤は汎用的な洗浄成分であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS、東京 化成工業製)の 1000mM 水溶液を用いた。樹脂試験片は射出成形平板から機械加工で切り出したダンベル型試験片 (厚み 1mm)を用いた。SSC 試験は定荷重法にて行い、樹脂試験片の平行部に薬剤を塗布し、一定応力を負荷した。比 較のため薬剤を塗布しない条件も実施した。SSC 試験後の試験片の凝集構造評価(SAXS 測定)は SPring-8 BL16XU にて実施し、エネルギー18 keV、ビームサイズ 50 × 50 μm<sup>2</sup>、カメラ長 1 m、検出器 Pilatus 300K、露光時間 1 秒とした。

結果および考察: SSC 試験において、薬剤を塗布し 14 MPa を負荷した試 験片は試験開始後1.5hで破断し、薬剤を塗布せず18MPaを負荷した試験 片は試験開始 3.4 h 後に破断した。薬剤を塗布した試験片の破断面には SSC 特有の光沢のある平滑な表面が見られ、SSC の発生により、薬剤を塗 布しない試験片よりも低応力(低ひずみ)、短時間で破断したことが分かっ た。SSC が発生した試験片の SAXS 像(応力負荷方向は紙面左右方向⇔) を図1に示す。図1を1次元化処理した散乱プロファイルより、散乱ピーク 位置は q = 1.6、3.3、4.9 nm<sup>-1</sup>であった。界面活性剤は、溶液中で様々な凝 集構造を形成することが知られており[3]、図1で見られた散乱は SDS の凝 集構造に由来すると考えられる。多くの界面活性剤はラメラ液晶の形成によ り整数比の高次反射が観測されることが知られている。今回得られた散乱 ピーク位置は相対比がおよそ 1:2:3 であり、ラメラ液晶の形成が示唆され た。q=1.6 nm<sup>-1</sup>の1次ピークより算出したラメラ液晶の層間距離 d は、約3.8 nm であった。また、散乱はアーク状の異方的な散乱であることから、ラメラ 液晶は樹脂内部で配向していることが分かった。 以上より、SSC により樹 脂内部に洗剤成分である界面活性剤分子が浸透し、凝集構造を形成したこ とが分かった。

### 参考文献:

北条英光、金属表面技術, 26(9), 392 (1975).
 H. G. Krenz, E. J. Kramer, D. G. Ast, *J. Mater. Sci.*, 11, 2211 (1976).
 佐藤高彰、色材協会誌, 82(12), 561 (2009).



図 1. SSC 発生試験片の SAXS 像



図2. 界面活性剤のラメラ液晶の 模式図および層間距離 d



2022A5132@BL16XU

五利

樹脂試験片

-定負荷

50mm

図1 SSC試驗概略図

(赤枠内の複数個所を測定)

6mm

15mm

## 

実験

.

材料

○**永野千草<sup>1</sup>、野村 徹<sup>1</sup>、矢田詩歩<sup>2</sup>、王 珊<sup>3</sup>、吉村倫一<sup>3</sup>** <sup>1</sup>三菱電機株式会社、<sup>2</sup>東京理科大学、<sup>3</sup>奈良女子大学

100mM水溶液

SSC試験(定荷重法)

小角X線散乱(SAXS)測定

• 超小角散乱(USAXS)測定

樹脂:耐衝撃性ポリスチレン (PS-HI)

薬剤:ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)

樹脂試験片の平行部に薬剤を塗布し、

ビームラインBL16XU、エネルギー18 keV、 ビームサイズ50×50 μm<sup>2</sup>、カメラ長1 m、

ビームサイズ50×50  $\mu$  m<sup>2</sup>、カメラ長3 m、

一定応力を負荷し破断時間を計測

検出器Pilatus 300K、露光時間1秒

検出器Pilatus 2M、露光時間3秒

#### 背景および目的

溶剤ストレスクレージング (SSC: Solvent Stress Crazing)
 応力下で樹脂と薬剤と接触してクレーズやクラックのような
 破壊が生じる現象。衛生観念の高まりから家電筐体(樹脂)
 と洗浄剤(薬剤)の接触機会が増加、SSCの発生が懸念。

P31(S-03)

#### • SSCの推定メカニズム

薬剤の浸透により分子鎖の絡み合いが緩くなると、分子鎖が 応力作用方向に延伸されクレーズやクラックが発生する。 樹脂と薬剤の構造変化の観点で解析を行った例は少ない。 発生メカニズム解明は、材料設計や構造設計の観点から有益。

#### 本研究の目的

SSCによる樹脂および薬剤の凝集構造変化の解明に向け、 放射光X線小角散乱測定による構造解析の有用性を確認する。

#### 結果及び考察

#### ・ SSC試験

薬剤を塗布したサンプル(No.1)は、未塗布サンプル(No.2)と比較して 負荷応力が小さいにも関わらず、破断時間が半分以下。 破断面にはSSC特有の光沢のある平滑な表面を観測。 ⇒サンプルNo.1ではSSCが発生した。

表1.SSC試験結果				
No.	薬剤	負荷応力	破断時間	
1	塗布	14 MPa	1.5 h	
2	未塗布	18 MPa	3.4 h	

#### ・ SAXS測定:薬剤分子の凝集構造評価

ブロードで異方的な散乱とシャープなアーク散乱を観測。 ⇒ 秩序性の高い凝集構造が配向した状態で形成された。





- ピーク位置の相対比が整数比で表される。
   ⇒界面活性剤のラメラ液晶(図6)に特有の相対比
- 1次ピーク位置は q = 1.6 nm<sup>-1</sup>
   ⇒ラメラ液晶の層間距離 約3.8 nm (実空間における面間隔 d = 2π/q)
   ブロードな散乱も観測
  - ⇒ミセルからラメラへの転移過程と考えられる。

・ USAXS測定:樹脂の凝集構造評価
 延伸方向に対して垂直方向にストリーク散乱を観測。
 ⇒ 樹脂内部に微小なクラックが形成された。

ビームラインBL19B2、エネルギー18 keV、図2. SAXS, USAXS測定試験片外観



図5. No.1の破断面近傍のUSAXS像およびUSAXSプロファイル

上記より、樹脂内部に薬剤分子が浸透・配向したことが分かった。 樹脂内部に薬剤が浸透し、応力負荷方向に樹脂が延伸されることで 薬剤分子が配向したと考えられる。⇒**推定メカニズムと一致する結果** 



#### まとめ

- SSC発生樹脂試験片では薬剤分子が浸透し、凝集構造を形成した。
- 薬剤分子はミセルやラメラの形態をとり樹脂中で配向、樹脂内部では
  - クラックが発生した。 ⇒ X線散乱測定がSSCの現象解明に有用
- ・ 今後はSSC試験のその場SAXS測定により構造形成過程を明らかにする。

S-04

2020A5410, 2022A5410, 2022B5110, 2022B5410 BL16B2、BL16XU

## インフォマティクスを活用した放射光データの解析(3)

富士通株式会社<sup>1</sup>、FDK株式会社<sup>2</sup>、 土井修一<sup>1</sup>、安岡茂和<sup>2</sup>

#### はじめに:

SPring-8 の高輝度 X 線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫る分析データを取得する ことが可能である。一方で、近年、材料科学分野において、材料に関する種々の情報をデータベース化し、データマ イニングや機械学習などのデータ科学手法を駆使して、新規の材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクス(MI) が推進されている。 MI の本質は、研究者の先入観ことらわれず客観的にデータを取り扱うことで、従来手法では得 ることが困難であった材料情報をデータから効率的に引き出す。 我々の研究グループでは、スパースモデリングの 技術に着目し、観測したスペクトル・画像といった分析データそのものから、データ科学手法を活用して材料開発に有 効な情報を抽出するための技術の開発を進めてきた。

取り組み:

我々は、富士通が開発した量子現象に着想を得た計算機アーキテクチャであり、組合せ最適化問題に能力を発揮す るデジタルアニーラを活用する技術として、従来の計算機では計算困難なL0正則化を適用することによって、分析デ ータから材料・デバイス特性や物性値を説明可能なデータ領域を抽出する手法を開発した。本手法を開発中のニッ ケル水素電池用の正極材料のスペクトル群に適用し、その有効性と従来技術に対する優位性を検証した。図1は、 BL16B2において取得した正極材料の Co K 吸収端近傍の XAFS スペクトルから成るデータセットと、本手法により電 池特性と密接に関係するデータ領域を抽出した結果を示している。また同じデータセットに、スパースモデリングの 従来技術として代表的なL1 正則化を適用し、同様に電池特性と密接に関係するデータ領域を抽出した。図2は、こ れら2つの手法により抽出されたスペクトル要素の数と、抽出要素で生成される特性予測モデルの精度(訓練誤差)を 比較した結果である。図2 から、どちらの手法を用いても、電池特性は XAFS スペクトルのわずかな要素で説明可 能であるが、L0 正則化を用いる本手法の方がより少ない抽出要素で精度の高い予測モデルを構築でき、スペクトル のより本質を捉えることが可能であることが分かった。



図 1. ニッケル水素電池用の各種正極試料の Co K 吸 収端の XAFS スペクトル(下)と L0 正則化による抽出 結果(上)





## インフォマティクスを活用した放射光データの解析[3]

富士通株式会社 十井 修-FDK株式会社 安岡 茂和

### 1. Motivation

#### 材料分析へのインフォマティクスの導入

- データ起点で客観的なデータ解釈・解析方法の確立
- 新しい視点でのデータの可視化 ⇒ 新たな気づき(埋もれた情報)
- 専門家の経験・ノウハウを、サービスに落とし込む

材料分析の従来フローと課題
実験デーペン と対応するの?         理論 計算         比較         仮説の構築・検証           測定         生データレ 風像 スペクトル 予一切空にます 査える? (ノイズ)         データ 型源 レーク検出 ビーク検出 ビーク検出 アークの222を 見ればいいの?         物理原理に立脚
インフォマティクスにより、分析データ解釈・解析のボトルネックを解消

## 3. L0 Normalization

#### 組合せ最適化問題

4. Results

- ①あらかじめ 選択肢 が決まっている
- 2 選択肢から 複数を選んで 組合わせる
- ③組み合わせ方には 制約条件 がある
- ④組み合わせた結果は評価できる
- ⑤評価値が最適な組合せを求めたい
- - 多数の選択肢 → 膨大な組合せ
- 評価関数  $\min_{\mathbf{x}} \left\{ \frac{1}{2} \| \mathbf{y} A\mathbf{x} \|_{2}^{2} + \lambda \| \mathbf{x} \|_{0} \right\}$ ハイパーパラメータ
- 得られる
- ・組合せ最適化問題となるため、従来の計算 機では計算困難

## 2. Digital Annealer

- 量子現象に着想を得たデジタル回路で 「組合せ最適化問題」を高速に解く新アーキテクチャー
- 富士通ではデジタルアニーラの材料分野への応用技術を開発中







### 5. Summary

- ■デジタルアニーラを用いたLO正則化により、材料特性に直結するデータ領域を、材料分析データ(スペクトル・ 画像)から素早く抽出できることを放射光データを用いて実証した.
- LO正則化によるスパースモデリング手法は、従来手法に比べて、測定データの特徴を捉えることが可能であり、 より本質を突いた要素のみでモデルを作成可能という点で優位性があることを実証した.



Fujitsu Ltd.

Acknowledgement

本研究を進めるために実施した実験は、 SPring-8 BL16B2及びBL16XUにおいて、 課題番号2020A5410、2022A5410、 2022B5110、及び2022B5410により行いま した。関係各位に感謝致します。



Technology creating a better future

S-05 (SO-03)

2021B5100, 2022A5100, 2022B5100, 2023A5100

BL16XU

## 集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、小西くみこ、島明生、高松大郊

<u>はじめに</u>

X線トポグラフィーは結晶性材料の欠陥や歪みを非破壊で高感度に計測できる手法で、ウェハやデバイスの評価に 広く利用されている。しかし、X線回折を用いた2次元計測のため、一般には深さ方向に関する情報を取得できない。 このため、シート状のX線をサンプル上でスキャンして3次元像を取得するセクショントポグラフィー等が開発されて いるが、空間分解能は数10ミクロンであり、エピ膜中の欠陥等を高精細に可視化できないという問題があった。そこ で、本研究では、1次元集光ミラーにより集光したシートX線と、セクショントポグラフィーを組み合わせることで、ミクロ ンオーダーの深さ分解能を有する「3次元マイクロトポグラフィー」を新たに開発した[1]。

<u>原理と方法</u>

図 1 に従来のセクショントポグラフィーと本トポグラフィーの概要を示す。従来はシートビームを形成するスリットの 回折広がりにより、ビームを数ミクロン以下に細線化できず、深さ分解能も 10 ミクロン程度に制限されていた。そこで、 本法では全反射の 1 次元集光ミラー(KB配置の集光ミラー系の縦集光ミラー)を用いて 1 ミクロンに集光したシートビ ームを使用し、さらにミクロンオーダーの空間分解能を有するX線顕微カメラ(XSight)の利用、及びサンプルとカメラ間 の距離(WD)の最適化(~10 mm)により、1 ミクロンの深さ分解能の実現を目指した。 結果

本法で取得した SiC パワーデバイスの 3 次元マイクロトポグラフィー像(ボリュームレンダリング像)を図 2 に示す。 積層欠陥に加えて、らせん転位など貫通系の転位や基底面転位を 3 次元的にミクロンオーダーで可視化できている ことがわかる。なお、積層欠陥の深さ方向の広がりから算出した深さ分解能は 1.3 ミクロンであった。 [1] Yoneyama, A. et al. Sci. Rep. 13, 12381 (2023). https://doi.org.10.1038/s41598-023-39347-4.



図1 (左)従来のセクショントポグラフィーと(右)本マイクロトポグラフィーの概要



図2 SiC パワーデバイスの計測結果。各種欠陥や転位が3次元かつミクロンオーダーで可視化できている[1]。

。研究分野: 産業利用

## 集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、小西くみこ、島明生、高松大郊

X線トポグラフィーは結晶性材料の欠陥や歪みを非破壊で高感度に計測できる手法で、ウェハやデバイスの評価に広く利用されている。 しかし、X線回折を用いた2次元計測のため、一般には深さ方向に関する情報を取得できない。このため、シート状のX線をサンプル上でス キャンして3次元像を取得するセクショントポグラフィー等が開発されているが、空間分解能は数10ミクロンであり、エピ膜中の欠陥等を高 精細に可視化できないという問題があった。本研究では、1次元集光ミラーにより集光したシートX線と、セクショントポグラフィーを組み合わ せることで、ミクロンオーダーの深さ分解能を有する「3次元マイクロトポグラフィー」を新たに開発した。

#### 1. 背景

SDG s実現に向けてパワーデバイスの効率向上、寿命の延長が求められており、 結晶性材料の欠陥や転位とデバイス性能の関係などを高い空間分解能で評価する手 法が切望されている。X線トポグラフィー法は、結晶の歪み、転位、欠陥を非破壊 かつ高感度に評価する方法として幅広く利用されている。しかし、X線回折の空間 的な強度分布から結晶性を評価しているために、深さ方向の分解能はなく、2次元 的な観察に限定されている。3次元的な結晶欠陥を可視化する方法として、セク ション・トポグラフィー法や、マイクロビームスキャン型のトポグラフィーが開発 されてるが、空間分解能が不足したり、長い計測時間を要する等の問題があった。 本研究では、1次元に集光したX線とセクション・トポグラフィー法を組み合わせ た新しい3次元のマイクロトポグラフィー法を開発した[1]。

#### 2. 3次元マイクロトポグラフィー(3D µ-XRT)の原理と装置

ー般的なX線トポグラフィーでは、プラッグの回折条件を満たすように単色X線を サンプルに入射し、回折或いは透過したX線をX線フィルムやX線画像検出器で検出 している(図1(a))。結晶欠陥や歪みが回折X線の通度に依存することを利用して、そ の強度変化から可視化しているが、強度変化は光路に沿って積分されるため、深さ 方向に対する情報を得ることはできなかった。

万回に対する情報を持つことはどきなかった。 セクション・トボグラフィー法(図1(b))では、X線スリットで切り出したシート状のX線ビームをサンプル上でスキャンすることにより、3次元的な情報を取得している。本法の深さ分解能はシートの高さhに主に依存するが、スリットの回折限界によりhを数ミクロンより小さくすることは原理的に不可能で、深さ分解能は数ミクロンが限界であった。

3次元マイクロトボグラフィーは、KB配置のX線集光光学系の一方向のミラーに より集光したビームを利用するセクション・トボグラフィーである(図1c)。集光 ビームの焦点位置にサンプル面を調整することで、1ミクロンのビームを使用した トボグラフィーになり、空間分解能を大幅に向上することができる。なお、集光 ビームの焦点深度は数mm程度に限定されるため、Yステージを新たに設けて、サン プルを照射位置に来るようにスキャンした。



図1 (a)一般的なトポグラフィー、(b)セクション・トポグラフィー、(c)本 3 次元マ イクロトポグラフィー(3D μ-XRT)における計測原理の模式図

図2にBL16XUに構築した本ト ボグラフィー系の模式図を示 す。今回、KB配置の2枚の全ミ 反射ミラーのうち、横集光 ラー(下流の第2ミラー)を光 軸から退避することで、1次 元に集光したシートビームを K成した。ミラーの入射角中 心までの距離、及びミラ曲 心までの距離なの写離はそ れぞれ5050mと250 mmで縮小 率は約1/20である。

トボ像の検出にはマイクロ ビーム用の回折装置の20アー ムに搭載したX線顕微カメラ (XSight)を用いた。5倍の対 物レンズを使用し、画素サイ ズは1.3ミクロン、画素数は 2048、視野は2.6mm角である。 なお、同アームでカメラを上 下し、可能な限りサンプルに 近づけた (WDを5mm)。

近つけた(WUzonmn)。 図1のサンプルスキャン方 法では、図3に示すように各位 置での反射像を記録すること になる。そこで、図3のように 各像をSAKAS-Viewer及びImage J を用いた画像処理により、各 軸の比が1:1で、かつ各軸が直 奏に交わる正常な三次元像を 再形成した。



#### 3. 実験結果

図4に4H-SiCパワーデバイスチップ(MOSFET)(オフ角4度、30 µmのエピ膜あり)の (0-2210)回折を利用した観察結果を示す。X線のエネルギーは10.5 keV、各像の露光 時間は2秒、サンプルの送り幅は2.5 µm、計測に要した時間は2時間である。(a)は図 3の方法で算出した表面から10 µm毎の断面像と40 µmまでの積分像(右下、従来の トボ像に相当)、(b)は3次元のボリュームレンダリング像である。積層欠陥Aや複 雑なネットワーク構造を構成している基底面転位Dに加えて、らせん転位Bや刃状 転位Cも詳細に可視化できている。



図4 4H-SiCパワーデバイスチップの観察結果。(a)表面から10 µm毎の断面像と積 分像(右下)、及び(b)3次元像ボリュームレンダリング像[1]

図5(a)に同サンプルの異なる領域で得られた断面像(深さ30 μm)と橙線におけるサ ジタル断面像を、(b)に緑で示した積層欠陥、及び刃状転位におけるZ, X, Y方向のラ インプロファイルを示す。Z方向の半値全幅は3画素(1.3 μm)であることから、本3D μ-XRTにおける深さ分解能は1.3 μmと見積もられる。一方、X, Y方向は集光していな いために、約5 μmに留まっている。



図5 (a)同チップの深さ30 μmにおける断面像と橙線におけるサジタル断面像、(b)緑 で示した積層欠陥、及び刃状転位におけるラインプロファイル[1]。

図6に異なる電流ストレスで発生させた積層欠陥の深さを本法により評価した結 果を示す。(a)が各チップのトボ像(深さ40 µmまで積分)及びサジタル断面像、(b)が サジタル断面像に示した青と赤線におけるラインプロファイルである。なお、電流 ストレスはそれぞれ70 A/cm<sup>2</sup>(0.5時間)と、700 A/cm<sup>2</sup>(0.5時間)である。この結果から、 積層欠陥の深さは高ストレスで32.2 µm、低ストレスで30 µmと明瞭に異なっており、 本法により非破壊で積層欠陥の深さを評価可能なことが判る。



図6 (a)異なる電流ストレスのチップのトボ像(深さ40 µmまで積分)とサジタル断 面像、(b)サジタル断面像の赤及び青線におけるラインプロファイル[1]。

#### 4. まとめ

1次元集光ミラーにより形成したシートX線とセクショントボグラフィーを組み 合わせた3次元マイクロトボグラフィー(3D μ-XRT)を新たに開発した。深さ分解能は 1.3 μmで積層欠陥、基底面転位、らせん・刃状転位を3次元的に可視化できた。ま 、積層欠陥の深さを定量的に評価可能なことも判った。今後は実デバイスの非破 壊評価への適用に加えて、オペランド計測への展開も検討している。

[1] A. Yoneyama, et. Al., Sic. Rep. 13, 12381 (2023)

S-06

2021A5100, 2021B5100, 2022A5100, 2023A5100

BL16XU

## 固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測

(株)日立製作所研究開発グループ基礎研究センタ 高松大郊、米山明男、渡邉敬司、平野辰巳

<u>はじめに</u>: 地球温暖化などの環境問題解決に向けた脱炭素化施策として、太陽光・風力などの再生可能エネルギー (再エネ)を徹底利用する社会システムへの変革が求められている。再エネ導入拡大に向けて、再エネの出力変動に 伴って発生する余剰電力を"水素"に変換して貯蔵・運搬・利用する Power to Gas(P2G)システムの構築が期待される。 グリーン水素の製造技術として、再エネ電力による水の電気分解が注目されており、なかでもプロトン交換膜形水電 解(PEMWE)の研究開発が活発化している。しかし、再エネのような変動電力で稼働させた PEMWE の耐久性に関す る知見が十分ではなく、その劣化機構が未解明である。我々は、マイクロビーム走査型 X 線顕微鏡(SXFM)による電 極膜(CCM)の触媒溶出・凝集挙動の可視化に取り組み、サイクル試験後の CCM の ex situ 評価から、カソードの Pt は低価数(Pt 金属)で存在して電解質膜に溶出していないのに対し、アノードの Ir は電解質膜に高価数(Ir 酸化物)の 状態で溶出・凝集していることを位置分解 X 線吸収分光(XAS)から確認している[1]。本研究では、起動停止サイクル 試験中の PEMWE の触媒劣化挙動の in situ SXFM 計測によるその場観察を検討した。

実験: 実験は、SPring-8 BL16XU に構築したマイクロビーム SXFM システムにて行った[2]。エネルギー:11.2 keV (Ir-La 端後)と11.6 keV (Pt-La 端後)の入射 X 線を、KB ミラーにてサブミクロン(縦: 0.6 µm、横: 0.8 µm)に集光した。高速 駆動可能なピエゾスキャナステージ上に PEMWE セルを設置し、CCM (カソード: Pt/C、アノード: IrO<sub>2</sub>、電解質膜: ナフ ィオン)断面領域を二次元走査し、各位置での蛍光 X 線(Pt、Ir)を半導体検出器で計測した。ペリスタポンプを用いて PEMWE セル両極ニ脱イオン水を導入し、電気化学制御装置にて起動停止模擬加速試験3]を倣ったプロトコル(図1(a)) を室温で実施した(2000 サイクル以上)。サイクル試験中の PEMWE セル内の CCM 領域の SXFM 像を連続取得した。 結果: 図 1(b)に in situ SXFM 測定中に実施した起動停止サイクル試験中のセル電圧の変化を示す。サイクルに伴っ てセル電圧が徐々に上昇し、劣化が加速的に進行していることが確認された。図 1(c)に、E=11.6 keV で取得したサイ クル初期(上段)とサイクル後期(下段)での CCM 断面領域の SXFM 像(Ir マップ)を示す。Pt マップではサイクルによ る Pt 分布の変化がなかったが、Ir マップではサイクルに伴ってアノードに亀裂が発生(赤矢印)する様子が観察され た。また、E=11.2 keV で取得したサイクル前後の Ir マップでは、サイクルに伴って電解質膜内に Ir が析出していく様 子が観察された(図割愛)。アノード電位の変化が繰り返される起動停止サイクル試験では、アノード Ir 触媒の剥離・溶 出がセル電圧上昇(劣化現象)の主要因と考えられる。in situ SXFM 計測によって、変動電力運転時の PEMWE で顕在 化する劣化現象と電極触媒の変質挙動の因果関係を直接的に解釈することが可能になった。



図1. (a) PEMWEの起動停止模擬サイクル試験のプロトコル、(b) in situ SXFM測定中のセル電圧の経時変化、 (c) E=11.6 keVで取得したPEMWEセルCCM断面領域のin situ SXFM像(Ir-L蛍光X線強度分布)上段:サイクル 初期、下段:サイクル後期。

[1] D. Takamatsu, A. Yoneyama, et al., submitted.

[2] 米山明男他: サンビーム年報・成果集, vol 2, part 3, 138 (2012).

[3] 光島重徳、五百蔵勉他: 電気化学, 90, 136 (2022).

HITACHI

**Inspire the Next** 

1.0 um

2240cycles

600 700

第20回 SPring-8 産業利用報告会

P10/S-06

## 固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測

高松大郊,米山明男,渡邉敬司,平野辰巳 (株)日立製作所研究開発グループ

#### 1. Introduction



#### 2. Experimental マイクロビーム走査型蛍光X線顕微鏡(SXFM) 縦方向のビームプロファイル **田崎川**町 5.00E-1 4.00E-1 3.00E-1 2.00E-1 1.00E-1 march 前寄 輸送部 集光光学系 , 測定系 横方向のビームプロファイル SPring-8 BL16XU CCM断面 SDD(Amptek, Vortex) 1.0 um µビームX線 透過X線 ・走査範囲:□250 µm (10V) -www.w ・1 µm角以下に集光 峃Ψ X 经 取付治具 = 11.2 keV (Ir-L<sub>III</sub>端後) Zステ-۰E 11.6 keV (Pt-L<sup>III</sup>端後) XYステージ 4. Results (operando) ・PEMWEセル: (ca) Pt | Nafion | IrO<sub>2</sub> (an) ・PEMWEセル両極に5 ml/minで脱イオン水を導入 ・エージング後のセルで、起動停止サイクル試験 同一領域のSXFM像を、27 min/枚で連続取得 Cathode Anode Pt IrO<sub>2</sub> •0;(g) DEM H<sub>2</sub>(g) H! PTL Pt/Ti) GDL (C) н,о

1cycle 2.0 -

Ê 1.5−

1.0 -

0.5 Cell

0.0

0 100 200

voltage (

Cathode: HER  $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2\uparrow$ Anode: OER  $3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2$   $\uparrow$ 

起動停止模擬加速試験 1 cycle 記動 停止 oltage (V) nstant ~~nt Constant voltage (0.1V) Cell 10sec 10sec

Cathode (Pt) Nafion Anode PTL (IrO<sub>2</sub>) (Pt/Ti) Cathode (Pt) Nafion Anode PTL (IrO<sub>2</sub>) (Pt/Ti) E=11.6keV Ir Pt Before cycle (1枚目) After cycles (28枚目) 0.00 E=11.2keV Before cycle

300 400

time (min)

500

(1枚白) After cycles (28枚目) 0.00 0.004



## 5. Summary

- サイクル試験前後のCCM断面のex situ評価から、カソードのPtは低価数(Pt<sup>0</sup>) のまま溶出していないが、アノードのIrは電解質膜内に高価数(Irn+, n>4)の状 態で溶出・凝集していることを可視化できた
- ■オペランドSXFM計測から、変動電力運転によるPEMWEセル電圧上昇(劣化) とアノードIr触媒の溶出・剥離(触媒変質)の因果関係を直接的に解釈できた

S0-7

2019A5120, 2019B5120, 2020A5120

BL16XU

## ペロブスカイト太陽電池の光劣化加速及び抑制メカニズムの解析

パナソニック ホールディングス株式会社 関本 健之、松井 太佑

#### <u> 背景:</u>

ペロブスカイト太陽電池は、桐蔭横浜大学の宮坂教授のグループにより2009年に発表[1]されて以来、世界的に注 目が集まっている新しい太陽電池であり、近年ではその光電変換効率は、単接合で26.0%まで達している[2]。しかし、 ペロブスカイト太陽電池は光照射により劣化が進むため、光耐久性を確保することが実用化への課題となっている。 これまで、我々はSPring-8のHAXPES法を用いて、光照射前後のpvsk太陽電池の接合界面の解析を行い、長時間 の光照射によって電子輸送層(ETL)、正孔輸送層(HTL)とペロブスカイト層(pvsk)の界面近傍に、反応生成物の0価鉛 (Pb<sup>0</sup>)、0価目ウ素(P)が増加しており、これらの蓄積が劣化を引き起こしていることを明らかにしてきた[3]。ペロブスカ イト太陽電池の光劣化については、酸素の存在下で光劣化が加速すること(酸素誘起光劣化現象)やETL/pvsk界面 へバッファ層を導入することで光劣化が抑制される現象が報告されている[4]。今回、これらの現象による反応生成物 の変化を調査したので報告する。

#### 実験:

X 線入射側の層の膜厚が、HAXPES 測定の分析深さと同程度となるよう調整されたペロブスカイト/HTL(膜厚 50 nm)(構造 A)、又は ETL/(バッファ層)/pvsk(膜厚 50 nm)(構造 B)のサンプルを作製し、光照射前後の不可逆な変 化を調べた。構造 A を用いて大気環境下で光劣化加速現象の調査を、構造 B を用いてバッファ層導入の有無に対す る光劣化抑制現象の調査を行った。

#### <u>結果:</u>

HAXPES 測定の結果、擬似太陽光スペクトルを 6 時間照射すること により構造Aのpvsk/HTL界面近傍で『の急増が観測された(上図)。 これは、「電子が酸素(O<sub>2</sub>)を O<sup>2</sup>に還元する反応」が生じたため、ペア 反応である「正孔がヨウ素イオン(I)を I<sup>2</sup>に酸化する反応」が起きたもの と推測される。一方、同様の光照射を行った構造 B の ETL/pvsk 界面 近傍において、バッファ層の導入によって Pb<sup>0</sup>の形成が抑制されるこ とを観測した(下図)。これは、バッファ層が ETL/pvsk 界面近傍の「電 子が鉛イオン(Pb<sup>2+</sup>)を Pb<sup>0</sup>に還元する反応」が抑制されたことで、ヨウ素 のペア反応も生じず、光耐久性が向上することを意味している[4]。

本研究の一部は、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の委託を受け実施したものであり、関係者に感謝いた します。

#### <u>参考文献:</u>

A. Kojima et al.: J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050.
 M. A. Green et al.: Prog. Photovolt. Res. Appl. 31 (2023) 651.
 T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 5039.
 T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 5 (2022) 4125.



## **Panasonic**

課題番号:2019A5120,2019B5120,2020A5120

## ペロブスカイト太陽電池の光劣化加速 及び抑制メカニズムの解析 パナソニック ホールディングス株式会社 関本健之、松井太祐

## 背景と目的

ペロブスカイト太陽電池は、光耐久性を確保することが実用化への課題となっている。 光劣化メカニズム・・・ペロブスカイト層(pvsk)内で光生成された高エネルギー電子(e<sup>-</sup>)及び正孔(h<sup>+</sup>)が、 それぞれ電子輸送層(ETL)及び正孔輸送層(HTL)とペロブスカイト層との界面近傍において、下記のペア の酸化還元反応を引き起こし、PbºやIºが蓄積されることで太陽電池特性が低下する。

カソード反応: Pb<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Pb<sup>0</sup> (ETL/pvsk界面近傍) アノード反応: 2I<sup>-</sup> + 2h<sup>+</sup>  $\rightarrow$  2I<sup>0</sup>( $\sim$ I<sub>2</sub> $\uparrow$ )(pvsk/HTL界面近傍)

また、酸素の存在下で光劣化が加速すること(酸素誘起光劣化現象)やETL/pvsk界面へバッファ層を導入することで光劣化が抑制される現象が報告されている。今回、これらの現象による反応生成物の変化を調査した。

## 実験

サンプル: glass/ETL/pvsk/HTL(膜厚50 nm)、又はglass/ETL/(バッファ層)/pvsk(膜厚50 nm) 光劣化試験:大気、又は窒素雰囲気で、ガラス面側から、1Sun光(100mW/cm<sup>2</sup>)を6時間照射 HAXPES測定: SPring-8(ビームラインBL16XU)、6 keV、85度入射



## 成果:酸素による光劣化加速とバッファ層による光劣化抑制のメカニズムを解明したことにより、今後の開発指針を得ることができた。 今後の課題:太陽電池周囲の酸素濃度の低減・構造等の最適化。最適なバッファ層の調査・探索。

【謝辞】本研究の一部は、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の委託を 受け実施したものであり、関係者に感謝いたします。 S-08

2018B5090, 2019A5090, 2019A5091, 2019A5390, 2019B5091, 2019B5390, 2021B5090 BL16XU, BL16B2

## リチウムイオン電池普及に向けた課題と放射光利用の貢献

日産自動車株式会社 秦野 正治

株式会社日産アーク 伊藤 孝憲

<u>はじめに</u>: 持続可能な社会、カーボンニュートラル実現のために、車両の電動化が求められている[1]。一方で、車 両の電動化に向けた阻害になりうる社会問題も存在する。その一つがバッテリー製造に起因する資源問題である[2]。 その解決と資源循環によるエコシステム構築のために、バッテリーのリユース、リサイクル技術の構築が必要不可欠 である[3]。そのためにはバッテリーの劣化状態の評価、残存寿命の予測技術が重要であり、様々な評価手法やモデ ルが提案されている[4]。しかし、特に製品ベースのバッテリーの劣化現象は複雑であり、さらなる研究の進展が期待 されている。その課題の一つにバッテリー内部の不均一な劣化現象がある。その観察には放射光による in-situ 測定 が有用である。本研究では、共焦点 XRD をはじめとする様々な手法を用いてバッテリー内部を観察することにより、 劣化メカニズムをより詳細に把握することを目的とした。

<u>実験:</u> 実験には円筒型 18650 リチウムイオン電池(正極:LiNi<sub>05</sub>Co<sub>02</sub>Mn<sub>03</sub>O<sub>2</sub>、負極:グラファイト、容量 21Ah)を用いた。非破壊のまま 18650 電池の巻回電極の位置の違いによる劣化状況を観察するために in situ 共焦点 XRD 測定を BL16XU にて実施した。

<u>結果:</u> 図には、初期、200 サイクル後、500 サイクル後の 18650 電池を、充電しながら in situ 共焦点 XRD 電池 の内周部、中間部、外周部の正極材料(003)ピークを観測した結果と容量の関係を示す。



図 正極材料の充電挙動の充放電サイクル数依存性

初期状態では内周部、中間部よりも外周部の方が(003)ピークが早くシフトし、外周部の正極の方が Li イオンは 動き易いと考えられる。200 サイクルでは内周部、中間部、外周部ほぼ同等であるが、500 サイクル後では外周部 のピークシフトが内周部、中間部よりかなり遅いことが分かる。以上の結果より、バッテリー内部の劣化は均一では なく、外周部の劣化の方がより顕著であることがわかった。発表当日には、他の分析結果を含めてより詳細に劣化メ カニズムについて議論する。

[1] 例えば、IEA report "Net Zero by 2050".

- [2] F.A. Lopez et al., Resources, Conservation & Recycling 193 (2023) 106951.
- [3] T. Fan et al., J. Energy Storage 71 (2023) 108126.
- [4] Y. Liu et al., J. Traffic and Transportation Engineering (English Edition), in press.

#### はじめに

- > カーボンニュートラル実現に向けて、運輸部門からのCO2排出量の大幅 削減が求められている。
- ▶ 車両はすべて電動化あるいはローカーボン燃料(バイオ燃料、水素ベー ス燃料)化するべきだとの議論がなされている\*。
- > 本研究では車両の電動化に向けた資源問題に着目し、電動車両用バッ テリーのリサイクル、リユースの資する、放射光を活用したバッテリーの劣化 状態の解析を行った。

\*例えば、IEA report "Net Zero by 2050".

All Rights Reserved

All Rights Reserved

#### 電動車両用蓄電池の必要資源量

■ 三元系正極を使用したLIBではCo比率を下げても絶対量が不足 ■ Li・Niも不十分





17億台電動車両用総資源量(80TWh分)

の電動車電動車両の生産に必要な 年間1.2億台 資源量(5,550GWh分) 生産量は2018年のもの

All Rights Reserved

#### 車両の電動化に向けた資源問題と放射光技術

- > 電動車両の普及に向け、現状ではバッテリーに必要な資源の確保は難し く、新たな資源の開発、生産設備の増強は必須である。
- ▶ さらにバッテリーの、リユース、リサイクル技術も重要となってくる。
- ▶ そのためには、バッテリーの劣化状態把握が不可欠であり、多くの手法検 討がされているが、小型セルをベースとした研究だけではなく、実用的な バッテリーでのより複雑な現象の理解が課題である。
- > これらの課題に対し、放射光を活用した非破壊の解析技術が有効であり、 本研究では18650型セルの解析を通じてその有用性を実証する。

実験結果



実験手法

18650電池:

劣化試験:

実験結果

LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2/Graphite

4.2V - 2.6 V, CC - CV, 25°C, 1C

LIPFe, EC, PC, EMC, DMC

2.1Ah 初期容量



共焦点XRDによる18650電池の測定 (a)NMC(003)ピーク (b)共焦点XRD測定イメージ (c)18650セルの断面

All Rights Reserved

サイクル)





解体後の正極を再セル化して測定した電気化学特性 (a)"内側"放電特性 (b)"外側"放電特性 (c)"内側"ナイキストブロット (d)"外側"ナイキストブロット

All Rights Reserved

### 実験結果





All Rights Reserved

初期状態と500サイクル後の正極XANESスペクトルとRDF All Rights Reserved

### まとめと将来への思い

- > 実用サイズのバッテリーにおいて、劣化現象の不均一性がOperando測定 で観測できた。
- > 今後は他の形状のセルも解析も実施し、メカニズムの解明を進める。
- ▶ 初期性能、耐久性に優れたバッテリーの設計はいうに及ばず、効率の良い リユース、リサイクルのシステム構築を考慮に入れたバッテリーの設計コンセプ ト構築に重要な知見となるであろう。
- ▶ 電動車両、バッテリーのサーキュラーエコノミーを最大化するためにも、放射 光技術を活用したバッテリーの劣化解析を推進したい。

S-09(SO-04)

2021B5082 BL16XU

## DAFS による窒化物半導体の局所構造評価

日亜化学工業株式会社 小林 裕, 宮野 宗彦, 川村 朋晃, 岡崎 俊幸, 榊 篤史

はじめに

Ⅲ-V 族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは近年の電力事情、エネルギー問題への関心の高まり、安価 な製品の投入により普及率が上昇し、各メーカーの技術開発競争が激化している。ここで InGaN の量子効率は In 原 子の局在化と関係していると考えられており[1]、更なる LED 性能向上には InGaN 中原子の局所構造の評価が重要と なっている。In 原子の局所環境の評価は、蛍光 X 線の計測による蛍光 XAFS 法により行われていたが、Ga 原子につ いては初期成長層である GaN 層中の Ga に起因する蛍光 X 線の影響で蛍光 XAFS による評価は困難であった。そこ で本研究では、XAFS と等価な信号が得られることに加え、空間選択性より特定の層の情報を抽出可能な DAFS 法に より、InGaN 層中の Ga 原子の局所構造の評価を試みたのでこれを報告する。 実験

試料は c 面 Sapphire 基板上に 5 μm の GaN 層を成膜後 In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層を 3.4 nm、キャップ層として GaN 層を 10.4 nm 成長させたウエハ片を使用した。DAFS 測定は BL16XU に設置された回折装置および SUNBEAM で開発された DAFS 測定システムを用いた。DAFS プロファイルの測定は、Ga K 吸収端近傍でエネルギーを掃引しながら、GaN 層および In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層の 0002 反射回折強度を測定することで行った。入射ビームは四象限スリットにより縦横 0.2 mm に整形 して用い、Bragg 反射は 2 θアーム上に設置した二次元検出器 PILATUS 100K により測定した。

DAFS プロファイルから対数分散関係(LDR)[2]を用いて、線吸収係数と等価の異常分散項の虚部を抽出し、Larchを用いて XAFS と同様に解析を行った。

結果

図1にω/20スキャンで求めた0002 反射の逆格子マップを示す。In<sub>032</sub>Ga<sub>066</sub>N層および GaN層に対応する Bragg 反 射が得られ、In<sub>032</sub>Ga<sub>066</sub>N層中の Ga 原子と GaN層中の Ga 原子を分離して解析できると考えられる。図2に In<sub>032</sub>Ga<sub>066</sub>N層の DAFS プロファイルから抽出した異常分散項の虚部を解析し、得られた動径構造関数を示す。フィッティングによ り、第二近接圏の原子の30%を In 原子が占めることが確認された。これは Ga/In 組成比から推測される In 原子の配 位数の値と近く、In<sub>032</sub>Ga<sub>066</sub>N層中で Ga 原子の凝集はなくランダムに分布していると考えられる。当日は In<sub>032</sub>Ga<sub>066</sub>N モ デルについて、In 原子の位置が XAFS スペクトルに与える影響を FEFF コードにより評価した結果を、併せて報告す る。





図 1 GaN/In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 試料の逆格子マッピング 図 2 DAFS の解析により得た In<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>N 層の動径構造関数 [1] H. Jeong, et al., Scientific Report 5, 9373 (2015), [2] T. Kawaguchi, J. Phys.: Condens. Matter 29 113002 (2017). 研究分野:半導体・電子材料 技術分野:X線・軟X線吸収分光





○ 今後の課題 ・ InのXAPSによる相補的な解析

・パックグラウンドノイズの低減により高波数領域の高S/N化



S-10

2021A5370、2021B5370、2022A5370、2022B5370 BL16B2

## 放射光を用いた反射 X 線トポグラフィによる GaN 基板の評価

名古屋大学 兼近将一

(株)豊田中央研究所山口聡、北住幸介、岸田佳大、伊勢川和久、木本康司

<u>はじめに</u>: 窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界が Si よりも 1 桁高く(3.3 MV/cm)、電子移動度が高い(≧1000 cm<sup>2</sup>/Vs)ため、カーボンニュートラル社会を支える次世代パワーデバイス用半導体として期待されている。現在、世の中では高耐圧・低損失・大電流用に GaN 基板を用いた縦型デバイスが研究されている。

縦型デバイスの特性向上には、低転位密度の GaN 基板が必要である。市販基板の転位密度は 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>と高 く、刃状転位、らせん転位、混合転位が多数含まれている。転位種ごとにデバイス特性への影響は異なることが予想 されるので、非破壊で分類する方法が求められている。そこで今回、転位種の分類技術の確立を目指して、2 つの反 射面を用いて、背面反射型の X 線トポグラフィを行った。

<u>実験:</u> 試料は米国 SixPoint 社製のアモノサーマル法で製造した市販 GaN 基板である。使用ビームラインは BL16B2 であり、Si(111)モノクロメータで単色化した X 線を用いた。反射面は(0008)と(00-211)を用いた。(0008)では X 線エネルギー10.55 keV で入射角  $\theta_n \sim 65^\circ$ 、2 $\theta_B$ =130°の条件で、(02-211)では X 線エネルギー15.33 keV で入射角  $\theta_n \sim 46.2^\circ$ 、2 $\theta_B$ =130°で評価した(Fig.1)。解像度の高い像を得るため、トポグラフ像は原子核乾板フィルムに記録した。 <u>結果:</u> Fig2 に、0008 反射のトポグラフ像を示す。Fig.3 には、2つの反射面のトポグラフ像拡大(Fig2 の黄色枠)を示 す。白点1つが転位1つに対応している。**g-b** 関係則(回折ベクトルと転位バーガスベクトルの内積)から、0008 反射 では白点はコントラストが弱く、(02-211)では白点が視認できる転位(水色の〇)が観測された。これらは刃状転位で ある。今後は、混合転位とらせん転位の分類技術を行う。





Fig.2 0008 反射トポグラフ像





(a) (0008)
 (b) (02-211)
 Fig.3 トポグラフ像 (Fig.2 黄色枠の拡大)



## 結果

 ・図4にトポグラフ像を示す。図5に黄色枠□の拡大を示す。(白点は転位1つに対応) (0008)で白点消失、(02-211)で白点視認できる転位あり(図中の○)。
 ・gベクトルと転位のバーガースベクトルbとの関係(g・b=0消滅測)により、○は刃状転位と推定。
 ⇒両者のトポグラフ像の比較より、刃状転位を特定できることが示された。
 今後は、他の転位種(混合、らせん)の分離方法を検討する。



(a) (0008)





(b) (0 2 -2 11 )



(a) (0008)



(b) (0 2 −2 11 )
図5.トポグラフ像(拡大)
2022B5071 BL16XU

### 電動車用駆動系油被膜の HAXPES 分析

### 高橋直子<sup>1)</sup>、小坂悟<sup>1)</sup>、磯村典武<sup>1)</sup>、大石敬一郎<sup>1)</sup>、樽谷一郎<sup>1)</sup>、青山隆之<sup>1)</sup>、森谷浩司<sup>1)</sup>、佐野敏成<sup>2)</sup>、白石有<sup>2)</sup> <sup>1)</sup>(株)豊田中央研究所、<sup>2</sup>トヨタ自動車(株)

HEV(Hybrid electric vehicle)、FCEV(Fuel cell electric vehicle)、BEV(Battery electric vehicle)などの電動化車両の燃 費・電費の向上には、車両の軽量化、空気抵抗の低減等に加え、パワートレーンの機械損失の低減が重要となる。特 に駆動系ギヤのかみ合い部における摩擦はエネルギー損失の大きな要因の一つであり、潤滑油の撹拌抵抗は損失 の主要因となる。撹拌抵抗による損失の低減にはトランスアクスル油の低粘度化が有効であるが、低粘度の油では 摺動部の油膜が薄くなるため、ギヤ歯面における金属接触の増加が懸念される。

この問題に対し、潤滑油添加剤の処方を変更することで添加剤から形成される摩擦面の反応被膜により、ギヤ歯面の金属接触を低減する対策を検討している。被膜を機能させるためには、被膜の組成や化学状態、膜厚などの詳細を分析し、把握する必要があるが[1]、100 nm 前後の当被膜を分析するのに際しては、EPMA や IR では分析深度が深く、XPS や TOF-SIMS では浅い。そこで、当被膜の分析に適した分析深度の HAXPES を用いて、被膜を形成する主な添加剤元素の濃度を調べた。

実験では、処方を変更した低粘度油と通常粘度油を用いて 1.7 GPa、20 GPa および 2.5 GPa の面圧にて摩擦試験 を行った。試験後の鋼試験片を超音波洗浄し、消磁を行った上で HAXPES 分析に供した。HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU(サンビーム)にて、入射 X 線エネルギー7.9 keV、Take off angle80°の条件で実施した。油の主な添加剤 元素であるリンとカルシウムの HAXPES スペクトルを取得し、各ピーク面積を X 線エネルギー8 keV の光イオン化断 面積で割ることにより補正を行い、各元素濃度を求めた。

HAXPES 分析の結果、処方を変更した低粘度油ではリン、カルシウム共に濃度が高くなっていた。このことから、低 粘度油であっても通常粘度油相当かそれ以上の厚みの被膜が生成し、ギヤ歯面を保護する機能が担保されていると 考えられた。また、面圧が高くなるのに従って、リンの濃度は増加し、カルシウムの濃度は減少する傾向が認められ た。この理由として、低面圧下ではリンとカルシウムから成るリン酸カルシウム等の被膜が、高面圧下ではリンを主 体としたリン酸鉄等の被膜が生成したためと推察された。面圧によって摩擦面に生成する被膜の成分が異なる可能 性があることから、今後、被膜の化学状態等の詳細を調査し、高面圧下においても充分なギヤ歯面の保護機能を有 する被膜設計を行っていく予定である。



図1 被膜中のリン(左)およびカルシウム(右)濃度



HAXPES:Hard X-ray photoelectron spectroscopy

2021B5070, 2022A5070 BL16XU

# 低エネルギーX線検出による自己吸収レス蛍光 X線吸収分光法

(株)豊田中央研究所 磯村 典武、小坂 悟、高橋 直子

<u>はじめに</u>: X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)は、化学状態だけでなく原子構造に関する情報も 得られることから強力な分析ツールの一つとして認知され、広く行われるようになってきた。測定方法の一つである 蛍光収量法は、透過法や電子収量法と違い、簡便かつ絶縁物に対しても利用できるという優位性を持つ。ところが、 試料中に目的物質が高濃度に含まれる場合、自己吸収効果(厚み効果、過吸収効果)と呼ばれる影響によってスペク トルに歪みが生じるという欠点がある。そこで、L 線検出 K 吸収端蛍光収量 XAS 法を提案する[1]。原理的に予想され る本提案手法の特徴は、L 吸収端と同等の分析深さを持つ、自己吸収効果の影響を受けない、動径構造解析ができ る、表面に凹凸がある試料に適用できる。本研究では、L 線検出 K 吸収端蛍光収量 XAS 法におけるいくつかの特徴 を実験的に検証した。蛍光 X 線検出には、K 線とL 線の双方を検出可能な広いエネルギー範囲を持つ波長分散型蛍 光 X 線分析装置を用い、典型元素かつ高濃度(バルク)の Cu を試料とした。

<u>実験:</u> SPring-8 のアンジュレータ型ビームライン BL16XU(サンビーム)にて実験を行った。波長分散型蛍光 X 線 分析装置は、リガク製 RIX3100 で使われているものと同じである。使用した分光結晶は、K 線検出に PET(002)、L 線 検出に TAP(001)とした。試料には、Cu 板(厚さ:200 µm)、Cu 箔(厚さ:0.25, 0.52, 1.00, 5 µm)を用いた。

<u>結果:</u> Cu 板の Ka 線および La 線検出 K 吸収端蛍光収 量 XAS スペクトルを、透過法で得られたスペクトルと共に示 す(図 1)。Ka 線検出では吸収端直後での強度が抑えられ、 振動も小さくなっている。これは、高濃度試料で一般に見ら れ、自己吸収効果と呼ばれる現象である。入射 X 線が吸収 端後に吸収されることで試料への侵入深さが浅くなり、結果 的に対象とする Cu 原子数自体が減少することによって引き 起こされたと考えられる。Ka 線検出に対して、La 線検出で は透過スペクトルとほぼ一致しており、自己吸収も見られな い。なおかつ、動径構造解析に必要な広いエネルギー範囲 のスペクトル振動も透過スペクトルと同様に認められた(図 1 の範囲外)。また、厚さの異なる Cu 箔を用いて分析深さを 調べたところ、0.5 µm と見積もられ、一般的な L 吸収端蛍光 収量 XAS 法と同等であることが確認できた。



図 1. Cu 板の Kα 線および Lα 線検出 K 吸収端 蛍光収量 XAS スペクトルと透過スペクトル (Ref.1)

[1] N. Isomura, S. Kosaka, and N. Takahashi, Appl. Surf. Sci. 608, 155198 (2023).

# 低エネルギーX線検出による自己吸収レス蛍光X線吸収分光法

(株) 豊田中央研究所 磯村 典武, 小坂 悟, 高橋 直子

TOYOTA CRDL, INC.

#### 背景・目的

X線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) は、 化学状態だけでなく原子構造に関する情報も得られることから強力な分 析ツールの一つとして認知され、広く行われるようになってきた。測定方法 の一つである蛍光収量法は、透過法や電子収量法と違い、簡便かつ絶 縁物に対しても利用できるという優位性を持つ。ところが、試料中に目的 物質が高濃度に含まれる場合、自己吸収効果(厚み効果、過吸収効 果) と呼ばれる影響によってスペクトルに歪みが生じるという欠点がある。 そこで、L線検出K吸収端蛍光収量XAS法を提案する[1]。

原理的に予想される本提案手法の特徴は、①自己吸収効果の影響 を受けない、②L吸収端と同等の分析深さを持つ、③動径構造解析が できる、④表面に凹凸がある試料に適用できる。本研究では、L線検出 K吸収端蛍光収量XAS法におけるいくつかの特徴を実験的に検証した。 蛍光X線検出には、K線とL線の双方を検出可能な広いエネルギー範囲 を持つ波長分散型蛍光X線分析装置を用い、典型元素かつ高濃度 (バルク)のCuを試料とした。

[1] Appl. Surf. Sci. 608, 155198 (2023).



・L線検出K吸収端蛍光収量XAS法を提案し、いくつかの特徴を実験的に検証した。試料には、典型元素かつ高濃度 (バルク)のCuを用いた。

・得られるスペクトルは、自己吸収効果の影響を受けず、動径構造解析に必要な広いエネルギー範囲で取得可能であることを明らかにした。 2023.9.7 産業利用報告会

2021A5060, 2021B5060, 2022A5060

BL16XU

# 硬 X 線光電子分光法による高容量リチウムイオン電池正極の解析

株式会社東芝 吉木 昌彦、 盛本 さやか、 沖 充浩

はじめに 世界的に自動車の電動化が強く推し進められるなか、電源の主役であるリチウムイオン二次電池(LB) の高性能化を目指した研究開発が進められている。このLBの性能を左右する要因の1つが、充放電によって電極 表面、すなわち電解液と電極活物質の界面に形成される厚さが数 nm 程度の被膜で、活物質や電解液の組成、充放 電条件等による膜厚、組成、結合状態の変化を解析し、電池性能との相関を明らかにする必要がある。放射光を利 用した HAXPES(硬 X 線光電子分光法)は、最表面の被膜に加えて活物質表面近傍の情報まで得られる極めて有効 な分析手法であり、世界でもっとも HAXPES の導入が進んでいる SPring-8 では、LB について多くの研究成果が報告 されている[1]。しかし、電極表面からは活物質や電解液、さらに添加剤に由来する10種類以上の元素が検出される ため、それらの組み合わせから存在しうる化合物の数は膨大で、まだスペクトルデータの蓄積が少ない HAXPES で は、ピーク位置から結合状態を帰属するのが困難な場合も多い。そこで、各元素のスペクトルの強度スケールに相 対感度係数を反映させて表示することで原子数比を視認しやすくし、ピーク位置に加えて元素比を考慮した結合状態 の帰属が容易に行える方法を考案した。本発表では、この原子数比スケールのスペクトル表示を含め、多くの元素、 結合状態が混在する LB 電極に有用な HAXPES の解析技術を紹介する。

実験 試料は、充放電の電圧範囲を変えてサイクル試験を行った電池の NCM (LiNi<sub>08</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>) 正極 4 種類で、負極の活物質はチタン酸リチウムである。Ar グローブボックス中で解体した電池から切り出した電極試料は搬送ベッセルに封入して搬送し、大気非暴露のまま HAXPES 装置の真空チャンバーに導入した。 HAXPES 測定は BL16XU に設置した電子分光器 SCIENTA R4000 Lens 1 10 keV を使用し、励起エネルギー 6 keV、光電子検出角度 88°、パスエネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mm、全エネルギー分解能 0.3 eV 以下で行った。

<u>結果</u> 図 1 は電極表面で検出された主成分元素のスペクトルを原子数比スケールで表示したもので、各スペクトル はNi2p<sub>3/2</sub>ピーク面積と相対感度係数で規格化した。ここで示していないNi2p<sub>3/2</sub>スペクトルでは、NCMのピークがLi1s の同ピークの 8 割程度と弱く、HAXPES の検出深さである表面数 10 nm においては被膜が主成分であることが分か る。主成分元素のうち、P1s 以外は複数のピーク、すなわち複数の結合状態を含んでおり、データベースのピーク位 置を参考に、ピーク面積比が化合物の元素比と概ね一致するかどうかを考慮して帰属を行った。さらに試料間での 結合状態比の変化の傾向や、面内の不均一帯電によるピークシフトの連動も参考にすると、より信頼性の高い結合 状態解析が可能で、特に後者は主ピークの干渉でピークを確認しにくい微量の結合状態の帰属に有効である。



[1] 例えば http://www.spring8.or,jp/ja/news\_publications/research\_highlights/no\_76/



## TOSHIBA

# 硬X線光電子分光法による 高容量リチウムイオン電池正極の解析

株式会社東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、盛本 さやか、沖 充浩

#### はじめに

電気自動車の普及にともない、リチウムイオン二次電池(LIB)の高性能化に向けた研究開発が世界中で進められている。このLIBの性能を左右する要因の1つが、 充放電により電極表面、すなわち電解液と電極活物質の界面に形成される被膜で、その組成や結合状態を解析し、電池性能との相関を調べる必要がある。 HAXPES(硬X線光電子分光法)は検出深さが数10 nmで、電極表面の被膜から活物質表面近傍までの情報を得られるが、活物質や電解液、さらに添加剤等 に由来する10種類以上の元素が検出されるため、存在しうる化合物の数は膨大で、スペクトルのピーク位置だけで結合状態を帰属するのが困難な場合も多い。 本研究では、高容量化が期待されるNCM811(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)を用いた正極試料に対し、HAXPESスペクトルの原子数比スケール表示よる元素比を考 慮した結合状態の帰属など、多くの元素や結合状態が混在するLIB電極に有用な解析技術を適用した。



#### 解析

■ **原子数比スケールを用いた結合状態解析**(ピーク面積比が元素比を反映)



・ピーク強度から、主成分元素は C、Li、F、Oで、活物質のNi、Co、Mnは少ない  $\Rightarrow$  NCM上に電解液由来で厚さ数10 nmの被膜が生成

- ・ピーク強度比(~元素比)から、被膜の主成分は C-C/C-H、C-O、LiFと推定(LiFは不均一帯電によるピークシフトあり)
- ・ピーク位置および試料間での不均一帯電によるピークシフトの傾向から、微量成分は POx、NCMと推定

まとめ

- HAXPESで多くの元素が検出される場合、原子数比スケール表示のスペクトルを用いることにより、主成分元素の 確認と、ピーク位置および元素比を考慮した結合状態の帰属を容易に行える。
- ■微量元素については、ピーク位置に加えて帯電によるシフトの傾向に着目することで、帰属の信頼性を向上できる。

2020A5440

**BL16B2** 

# サンビームにおける硬 X線 XAFS ラウンドロビンテスト結果報告

#### サンビーム XAFS 装置 SG 株式会社東芝 沖 充浩

<u>はじめに</u>近年、放射光利用の普及活動により、国内の放射光施設において活発に産業利用が行われるようになっている。多様な測定対象を有する産業利用ユーザーがより有効に活用するには、各施設および各ビームラインの特徴を把握し、対象に応じて適切に使い分けることが重要である。文科省共用促進事業「光ビームプラットフォーム」では、国内のラウンドロビンテストが進められ、いくつかのデータが公開されている[1]。X線吸収微細構造(XAFS)分析は、元素の化学状態や局所構造を知ることのできる手法であり、学術・産業の分野を問わず広く活用されている手法の1つである。サンビームのBL16B2においても、XAFSを利用した多くの実験課題が実施されており、本ビームラインの現状を把握することや、各施設において得られたデータとの比較を行って特徴を明確にすることは非常に意義深いと考えられる。本研究では、光ビームプラットフォーム事業におけるラウンドロビンテストで使用された標準試料を借用し、サンビームBL16B2においてXAFS測定を行い、得られたデータについて他施設の結果と比較することを目的とした。

実験 測定に用いたサンプルを表 1 に示す。なお、光ビームプラットフォーム事業から借用したサンプルを太字で示 している。箔状サンプルはそのまま測定に供し、それ以外の酸化物等の粉末は窒化ホウ素(BN)により錠剤成型した ものを用いた。XAFS 測定は、すべて透過法により行い、分光器を連続的に掃引するクイックスキャン法を用い、Cufoil、Ti-foil および ZrO<sub>2</sub>に関してのみ、ステップスキャンによる測定も行った。

<u>結果</u>図1に代表的な測定結果として、Cu-foilをクイックスキャンで測定した場合の XAFS スペクトルを示す。サンビーム以外のデータは「光ビームプラットフォーム XAFS&HAXPES スペクトルデータ集」に収録されているものを用いた。SPring-8 BL14B2 以外のスペクトルの測定時間はいずれも 60 秒であるが、BL14B2 のデータは 60 秒のものが収録されていなかったため、163 秒のデータを用いた。なお、サンビームのデータを基準にエネルギー軸を揃えた。図1 からわかるように、サンビームで得られたデータは他のビームラインで得られたものと比べて遜色なく、良好であったと考えられる。当日の発表では、その他のサンプルのデータについても報告する予定である。

[1] 光ビームネットワーク WEB サイト https://photonbeam.jp/rr-reports/



#### 図1 各ビームラインにおける Cu-foil 測定結果の比較

【謝辞】本測定にあたり、光ビームプラットフォーム事業より試料をご提供いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。



2021A5350, 2021B5350

**BL16B2** 

# 異常散乱 X 線回折法を活用した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への Ni 置換解析手法の開発

### \*関西電力株式会社、\*\*大阪大学大学院工学研究科、\*\*\*株式会社京都マテリアルズ 出口 博史\*、大本 篤<sup>\*\*。</sup>、土谷 博昭\*\*, 花木 宏修\*\*\*\*、山下 正人\*\*\*\*、藤本 慎司\*\* a 現所属 株式会社小松製作所

<u>はじめに</u>: 金属カチオンをさび層中に導入することによりさびの性質が変化し、鉄鋼の耐食性が向上することが報告されているが、金属カチオンがさびの性質を変えるメカニズムについては不明な点が多い。このメカニズムを解明 するうえで、金属カチオンがさびの結晶格子内で Fe に置換していることが確認できれば非常に貴重な情報となる。本 研究では金属カチオンとして Ni を取り上げ、異常散乱 X 線回折法を活用し、代表的なさびの 1 つである Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への Ni の置換状態を解析する手法を開発した。

「解析方法 : Fe₃O₄には 2 種類のカチオンサイト(8a、16d)が存在し、Ni はどちらにも存在する可能性がある。Ni K 吸 収端から -150eVと -25eV 離れた X線エネルギー(それぞれ 5、5とする)で、Ni が置換した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の回折強度変化 /(*伝*)//(*伝*)について、回折面 220、311、440 を例にシミュレーションした結果を図1に示す。 置換条件は N<sub>i</sub>,Fe<sub>3→</sub>O₄で表 される x(以下、置換量と呼ぶ)を 0、05、10 の 3 通りとし、同じ置換量でも置換するサイトによって強度変化は異なる ため、8a、16d 各サイトへの置換 Ni 比を図1 に示す Case 1~4の 4 通りに変化させて計算した。異常分散項は Sasaki による報告値[1]を、シミュレーションにはリートベルド解析ソフトウェア[2]を用いた。220 では 16d サイトに置換しても 強度は変化しないこと、440 では両サイトの区別なく強度が変化することなど、各回折面の特徴が現れている。ここで、 たとえば回折面 311 の強度変化が 0.98 であったとすると、Case 1~4 の置換量 x は図 2(a)のように求められ、さらに 各ケースで 8a サイトと 16d サイトの Ni 置換率(それぞれα、βとする)を求めてα-β面上にプロットすると、図 2(b)の ように直線を成す。すなわち、回折面 311 の強度変化からαとβが満たすべき直線関係が導かれる。他の回折面でも それぞれの強度変化に基づき直線関係が導かれる。解となるα、βは全体として各回折面の直線関係を最も満足す る値、具体的には各直線までの距離の二乗和を最小にする値として最小二乗法で求められ、置換量 x は x= α+2β に より算出できる。検証のためx=0.5 で Case 2、すなわちα=1/3、β=1/12の条件でシミュレーションを行い得られた強 度変化を入力値として解析したところ、図3のように各回折面の $\alpha$ - $\beta$ 直線は1点で交わり、その交点である $\alpha$ =0.334、 β=0.083 が解として正しく求められることを確認した。このように理想的な強度変化を入力値とした場合は各回折面 のα-β直線は1点で交わる。発表当日は本解析手法を実さびから得た Fe<sub>3</sub>O4 に適用した結果についても報告する。 (本内容は SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol. 11 No. 5(2023 年 10 月末発行)に掲載予定)



[1] S. Sasaki, *KEK Report*, 88–14 (1989). [2] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom*, **130**, 15 (2007).

# 研究分野:金属•構造材料

技術分野: X 線回折



S-16(SO-05)

2022A5051

#### BL16XU

# 放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価

一般財団法人電力中央研究所 三浦 靖史、 新潟大学 鈴木 賢治

はじめに: 軽水炉プラントにおける応力腐食割れ(SCC)の合理的な欠陥評価手法として、確率論的破壊力学 (PFM)による構造健全性評価が期待されている。PFM 評価には SCC による亀裂発生時間、亀裂進展速度、それらの 駆動力となる応力分布、配管の破壊抵抗等、種々の入力パラメータを確率分布の形で与える必要がある。軽水炉に おける SCC は溶接部において発生例が多く、その駆動力となる溶接残留応力は SCC の発生・進展に影響する最重 要パラメータの一つとなっており、詳細な分布を把握することが評価上大きな意味を持つ。ただし、溶接部は粗大粒組 繊を持つため、一般的な X 線回折応力測定法(sin<sup>2</sup>  $\psi$  法)による測定が困難となる場合がある。 本報では、測定困難部 であるステンレス綱配管溶接部において、比較的高い空間分解能が期待できる手法である放射光を用いた二重露光法 (DEM)の適用性を検討した結果について報告する。

測定は呼び径 150Aの SUS316TP を母管とする突き合わせ配管の溶接部から採取した部材を対象として 実験: 実施した。測定に用いた試験片を図 1 に示す。試験片は管厚を維持したままワイヤカット加工により採取した軸方向 長さ29.5 mm、周方向厚さ5 mmの部材である。配管の外表面については溶接後に機械加工により平滑化した。測定 には DEM を用い、X 線のエネルギーは 72 keV(24 keV の 3 次光)、ビームサイズは0.4 mm × 0.4 mm とした。回折像 の検出には BL16XU で使用可能な二次元検出器 Pilatus CdTe 300K を回折計の 2 θアームに設置して用いた。DEM では 2 つのカメラ長で同一測定点の回折像を取得する必要があり、それらの差分情報を用いて回折角を算出する。本 測定ではカメラ長を450 mm および 950 mm とした。測定範囲は配管板厚方向については 0.4 mm ピッチで内外表面 近傍までを、配管軸方向については図1に示す座標系において1mmピッチでz=-7~10mmの領域とした。

<u>結果</u>: 実験で得られた回折像は大多数の測定点においてスポット状の不連続環となり、通常の回折法では回折 角を求めることが困難であったものの、一部の溶接金属部を除き、DEMにより応力の算出が可能であった。本試験片 は配管周方向厚さが 5 mm しかないため、当該方向の応力は消失しているものとし、平面応力状態を仮定した。図 2 に配管軸方向および配管径方向の残留応カマップを示す。軸方向応力に注目すると、内表面で引張、板厚内部で圧 縮となる、溶接配管における典型的な分布が得られ、SCC 好発部である溶接ルート部近傍の溶接熱影響部において 高い引張応力が認められた。なお、外表面の高応力は機械加工による平滑化によって生じたものと考えられる。本結 果はFEM 解析結果等で報告されている残留応力分布とよく一致するものであり、通常の X 線回折法の適用が困難な ステンレス鋼配管溶接部についても、DEMにより残留応力分布を実験的に評価可能であることが示唆された。



# P52 / S-16



# 放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価

#### はじめに

一般財団法人電力中央研究所 三浦 靖史 新潟大学 鈴木 賢治



#### まとめ

SUS316製150A配管溶接部を対象とし、放射光X線を用いたDEMのステンレス鋼溶接部に対する適用性を検討した。また、測定値から配管状態の3軸応カ下の軸方向応力分布を簡易 的に推定する手法について検討し、以下の結果を得た。

> DEMを用いることで、通常のX線回折法では有効な回折環が得られず、応力測定が困難とされる溶接金属部においても、特に粗大かつ異方性を持つ溶接金属の一部を除き、管厚方向の軸方向残留応力分布をサブミリオーダーの空間分解能で得られることが示された。

> 中性子測定法により得られた周方向応カ分布を用いてDEMの測定値を補正することで、より妥当と考えられる配管状態での軸方向応カ分布を推定できることが示唆された。

2022B5040, 2023A5040 BL16XU

# 硬 X 線光電子分光法による酸化物半導体の電子状態解析

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、田邊 守、西 寿朗、工藤 喜弘

<u>背景・目的</u>: TiO<sub>2</sub>は電子デバイス、光触媒などに広く用いられる代表的な酸化物半導体のひとつである。その特性は、 欠陥や不純物によって生じるエネルギーギャップ内の準位(ギャップ内準位)に依存する。[1, 2] 放射光 X 線を用いた 硬 X 線光電子分光法(HArd X-ray PhotoElectron Spectroscopy; HAXPES)は、高強度な単色光を用いることで、内殻準 位や価電子帯(Valence Band; VB)に加えてギャップ内準位から放出される光電子の微弱な信号の測定が可能である。 今回は、成膜条件を変化させて作製した TiO<sub>2</sub>スパッタ膜について HAXPES を実施し、成膜条件とギャップ内準位、キ ャリア特性との相関を明らかにすることを目的とした。

<u>実験方法:</u> 試料は Si 基板上の TiO<sub>2</sub>スパッタ膜(150 nm)であり、成膜時の基板温度を 50,200,250,300°Cに設定して作 製した。HAXPES は SPring-8 の産業用専用ビームライン(サンビーム)BL16XU で実施し、エネルギー7948.1 eV の X 線を用いて行った。Si 二結晶分光器と Si チャンネルカット分光器で単色化した縦 40 µm、横 40 µm 程度の放射光 X 線 を試料に照射し、内殻準位や VB 近傍のエネルギー領域の光電子をアナライザー(VG Scienta 社 R4000)で取り込ん だ。

<u>結果:</u> Fig. 1(a)に TiO<sub>2</sub>の VB 近傍のエネルギー領域の HAXPES スペクトルを示す。 横軸は VB 上端のエネルギー位 置を基準にしたエネルギーである。 Fig. 1(b)には、 Fig. 1(a)に示したギャップ内準位の強度を成膜時の基板温度に対し てプロットした結果を示す。 成膜時の基板温度を上げることでギャップ内準位は減少し、 特に 200°Cから 250°Cの間で 大きな変化があることがわかった。 ポスター発表では、 ギャップ内準位解析に加えて、 結合状態や結晶構造、 キャリ ア特性との対応についても議論する。



Fig.1 (a) VB 近傍の HAXPES スペクトル(b)成膜時の基板温度とギャップ内準位強度の関係

#### 参考文献

[1] H. Zhao, *et al., J. Materiomics* 3, 17 (2017).
[2] J. Ji, *et al., Iscience* 23, 101013 (2020).

# 硬X線光電子分光法による酸化物半導体の電子状態解析

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、田邊 守、西 寿朗、工藤 喜弘



結晶構造を制御してキャリア寿命を変化させたスパッタTiO2膜についてHAXPES電子状態 解析を実施し、結合状態やギャップ内準位との対応を明らかにした。

2017B5330, 2019B5330, 2022B5331

BL16B2

# 合金特性に影響を及ぼす微量添加元素の XAFS 構造解析

#### 住友電気工業(株) 後藤 和宏

#### <u>はじめに</u>

電気配線用の導体材料として用いられる純銅や銅合金は、要求される電気・強度特性に応じて材料の純度や加工 プロセスを適宜選択して、電線や端子等の製品形状へ加工される。導電率低下を抑制しつつ強度を高めるには 0.1% 前後の微量な添加元素を添加し、化合状態を制御する必要がある。特に添加元素が固溶しているか析出しているか の違いは導電率に与える影響が大きいため、電気特性を直接調べる以外に XAFS 等による状態解析も有効な分析手 段である[1]。ただし純金属や典型的な合金の XAFS スペクトルはデータベース[2]からアクセスできる一方で、合金中 の固溶元素に対応するスペクトルはあまり知られていない。そこで本研究では銅合金中のいくつかの添加元素につ いて XAFS スペクトルを測定した。また、固溶状態の XAFS スペクトルについて理論的な検証をするために第一原理 計算による計算スペクトルとの照合も試みた。

#### <u>方法</u>

実験では BL16B2(サンビーム BM)にて XAFS 測定を行った。Si 111 二結晶分光器で単色化し、Cr から Ag までの 数種類の元素における K 吸収端を取得した。高次光は入射エネルギー毎に角度を調整した Rh コートミラーで除去 した。各元素の標準試料としては純金属箔または単純酸化物を用い、透過法で測定した。0.01%~0.6%の微量元素を 添加した銅合金は個別に鋳造試作し、種々の加工と熱処理を加えた後に蛍光法で測定した。検出器には 25 素子 SSD(CANBERRA 製を用いた。

計算では、密度汎関数理論に基づく計算が可能なパッケージのうち、遷移エネルギーを計算可能だと従来から報告がある[3]WIEN2k[4]を用いた。

#### <u>結果</u>

図 1, 2 に、添加元素 Ni, Zn それぞれが銅合金中に固溶した 状態のスペクトルを示す。図 1(a)の固溶 Ni について得た実験ス ペクトルにおいて縦棒で示したピーク頂点や吸収端立ち上がり の肩は、図 1(b)の計算スペクトルにおいても同様の位置に認め られており、実験スペクトルにおけるピークの山谷の位置を概 ね再現したと言える。図 2(a), (b)に示す固溶 Zn の実験スペクト ルと計算スペクトルについても、同様である。当日は、Cr から Ag までの複数元素についての実測結果や、実験的に得た吸収 端のエネルギーを計算で得た遷移エネルギーの値と比較した 内容についても述べる。

#### (a) (b) (a.u.) (a.u.) Absorbance Absorbance 8340 8360 8380 20 40 Photon Energy (eV) Relative Energy (eV) 図1 銅合金中の固溶Niから得たXANES. (a)実験スペクトル, (b)計算スペクトル (a) (b) (a.u.) Absorbance (a.u.) Absorbance 9660 9680 9700 20 40 Photon Energy (eV) Relative Energy (eV) 図2 銅合金中の固溶Znから得たXANES. (a)実験スペクトル, (b)計算スペクトル

#### 参考文献

後藤和宏,第17回 SPring-8 産業利用報告会,SO-03.
 例えば A. Jain *et al., APL Mater.* 1,011002 (2013).
 I. Tanaka and T. Mizoguchi, *J. Phys.: Condens. Matter,* 21, 104201 (2009).
 P. Blaha *et al., J. Chem. Phys.,* 152,074101 (2020).



- ・ピーク高さやエネルギーの変化があるので状態識別可能
- ・計算で得られるスペクトルは実測の定性的な特徴を再現

XAFSで汎用な銅合金の添加元素状態と物性の相関を調べ 製品毎の合金設計やプロセス最適化へ活用できる



Ţ

引用

- 51用 [1] K. Nomura, *Kobe Steel Eng. Rep.*, **71** (2), 29 (2022). [2] Y. Aruga *et al., Materia Japan*, **47**(1), 33 (2008). [3] Y. Sakai *et al., Acta Metall. Mater.*, **43** (4), (1995). [4] T. Kuroyanagi, *J. JLM*, **37** (4), 313 (1987). [5] 後藤, 第17回SPring-延運新用報告会, SO-03 (2020). [6] B. Ravel and M. Newville, *J. Sprichrotron Rad.*, **12**, 537 (2005). [7] P. Blaha *et al., J. Chem. Phys.*, **152**, 074101 (2020).

### 謝辞

本研究を実施するにあたり、慶応義塾大学 理工学部化学科 豊島遼助教 村野由羽氏に は、理論計算や解析にご協力いただきまし た。御礼申し上げます。



2021A5320, 2021B5320 BL16B2

## 等方圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光による評価

株式会社神戸製鋼所 林 和志

株式会社コベルコ科研 森 拓弥、福田 一徳

#### <u>はじめに:</u>

全固体リチウムイオン電池は、高い安全性を有し、かつ高いエネルギー密度と出力密度が期待できることから電気 自動車への適用が検討されている。全固体リチウムイオン電池では、すべてが固体材料で構成されるため、通常、 活物質/電解質間の界面形成のために加圧処理がなされる。冷間等方圧処理(CIP: Cold Isostatic Pressing)あるいは温 水間等方圧処理(WIP:Warm Isostatic Pressing)は、材料を高圧で等方圧的に加圧することが可能であり、全固体リチウ ムイオン電池への応用が期待される。しかしながら、CIP・WIP 処理が全固体電池に適応された例や特性に与える影 響についての報告は多くない。本報告では、①WIP 処理が全固体リチウムイオン電池電極構造に与える影響②CIP 処理の全固体リチウムイオン電池セル作製への応用について報告する。放射光による評価として、①ではX線CT 測定、②では全固体リチウムイオン電池での operando XAFS 測定を適用した。

① X線CTによる全固体リチウムイオン電池電極構造の評価:

正極活物質に LiNbO<sub>3</sub>を表面コートした Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> (NMC)、 固体電解質(SE)として Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl を使用した。NMC と SE、導電助剤(AB) を 74:23:3 (wt%)となるように混合し、バインダーと溶剤を加えスラリー 化させた後、Al 集電箔に塗工・乾燥させ合剤電極を作製した。WIP 処理 にはピストン直圧式縦型高圧処理装置(神戸製鋼所製)を用いた。最大 処理圧力は 980 MPa、最大処理温度は 190 °C である。処理時間は 60 秒で固定した。放射光実験はサンビーム SPring-8 BL16B2 で行った。入 射 X 線のエネルギーは 30 keV とした。X 線透過像の取得には Xsight Micron LC を用いた。X 線 CT データのボクセルサイズは 0.65 µm であ る。試料は、測定視野 1.3 mm に収まるように電極試料を 1 mm 以下で切 り出し、Ar 雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリへ密閉し



図1 処理温度・圧力に対する炭素/空隙部相当 箇所のボクセル比の解析結果

た。得られた X 線 CT データについて、その CT 値を元に、ボクセルごとに試料の炭素や空孔といった部位を識別 し、「炭素/空隙部」に相当するボクセル比(体積比)を指標として、電極の高密度化度合を評価した。図1に炭素/空隙 部のボクセル比を各温度、圧力に対してプロットした結果を示した。より高温・高圧程その比率は減少していることが 確認されたため、高温・高圧での処理により、電極を高密度に充填できる可能性があることがわかった。 ② CIP 処理を用いた全固体リチウムイオン電池セル作製と operando XAFS を用いた動作検証:

50:50(wt%)で混合し、バインダーと溶剤を加えスラリー化させたものを集電 箔に塗工・乾燥することで負極を作製し、対向させフルセルとした。CIP 処理を 行い、SE 層と各電極層の密着性を向上させた。放射光実験は SPring-8 BL16B2 で行った。XAFS 測定は、Ni K 吸収端の測定を透過法にて行った。 operando 測定のため、作製したセルを X 線窓付治具に挟んで固定した。

CIP 処理を施すことで、治具に挟みこむだけで動作させることが可能であった。充電過程の operando Ni K 吸収端 XAFS 測定の結果を図2に示す。充電時、明確に吸収端の高エネルギー側へのシフトが確認された。以上から、正極活物質中 Ni の酸化による Li 脱離反応が示唆され、正常動作を確認した。



図2 充電過程の operando Ni K 吸収端 XAFS 測定結果

技術分野: X線イメージング

研究分野:エネルギー・資源

# 等方圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光による評価

#### 課題番号:2021A5320.2021B5320 **COBELC** 2022B5320 株式会社神戸製鋼所 林 和志 OBE STEEL GROUP BL : BL16B2 株式会社コベルコ科研森拓弥、福田 ·徳 hayashi.kazushi@kobelco.com Introduction 全固体リチウムイオン電池は、高い安全性を有し、かつ高いエネルギー密度と出力密度が期待できることから電気自動車への適用が検討されている。全固体リチウムイ オン電池では、すべてが固体材料で構成されるため、通常、活物質/電解質間の界面形成のために加圧処理がなされる。冷間等方圧処理(CIP: Cold Isostatic Pressing)あるいは温水間等方圧処理(WIP:Warm Isostatic Pressing)は、材料を高圧で等方圧的に加圧することが可能であり、全固体リチウムイオン電 池への応用が期待される。しかしながら、CIP・WIP処理が全固体電池に適応された例や特性に与える影響についての報告は多くない。本報告では、①WIP処理が全 固体リチウムイオン電池電極構造に与える影響②CIP処理の全固体リチウムイオン電池セル作製への応用について報告する。 **Experiments** ■ <u>電極サンプル</u> ■ WIP処理 WIP装置外観 正極活物質:Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 (NMC) (LiNbO3コート) ピストン直圧式縦型高圧処理装置(神戸製鋼所製) 負極活物質: グラファイト 処理条件 固体電解質(SE): Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 圧力:300~980 MPa 道電助剤:アセチレンブラック 温度:室温,100,190°C 正極活物質:SE:導電助剤 = 74:23:3 (wt%)で混合し、バインダー、溶剤を加 保持時間:1 sec., 30 sec., 60 sec. えてスラリー化したものを集電箔上に塗布・乾燥することで電極を得た。 負極活物質:SE = 50:50 (wt%)で混合し、バインダー、溶剤を加えてスラリー化した 作製電極はアルミニウムラミネートにより封止し、大気非 ものを集電箔上に塗布・乾燥することで電極を得た。 暴露でのCIP・WIP処理を行った。 ■ operando XAFSを用いた動作検証 ■ X線CTによる全固体リチウムイオン電池電極構造の評価 入射X線エネルギー: 30 keV (単色) 吸収端: Co K-edge, Ni K-edge - <u>カプトンフィルム</u> 検出器:Xsight Micron LC 測定手法:透過法 試料回転範囲:180°(0.1°毎にX線透過像取得) 計測時間:120 sec. ラミネートセル 露光時間:4.0 sec. 雷極/固体雷解質界面形成のためCIP処理を施した。 実効ピクセルサイズ: 0.65 µm 屈折コントラストの影響を抑制するため、試料に可能な限り近づけてカメラを配置 セルはラミネートに封じ、タブを取りつけて、充放電試験を 治具 試料を1mm以下に切り出し、Ar雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリへ密閉 可能とした。 内部構造を明らかにするため、構成要素ごとにCT値を取得それをもとにしきい値を決定し、 作製したセルはカプトンフィルムで挟み、その上からX線窓 電極内部を取り出して3値化した。 穴付治具で拘束した。 **Results & Discussion** ■ X線CTによる全固体リチウムイオン電池電極構造の評価 ■ operando XAFSを用いた動作検証 Ni K-edge Co K-edge 2.82 0.3 0.3 mAh atio 未処理 未処理 0.2 0.2 Before capacity / /oid .0 0.1 0.1 0 0



#### CIP処理を行ったセルでの正常動作を確認

#### Conclusions

✓ WIP処理が全固体リチウムイオン電池電極構造に与える影響についてX線CT測定により調査した。CT値に基づくしきい値を設定することで電極中に存在する各構成要素を「活物質」、「SE」、「空隙/炭素系材料」の3つに分類し、炭素/空隙相当個所の相対ボクセル数により密着性を評価した。この結果、高圧力、高温度ほど炭素/空隙相当個所が減少する傾向を確認した。

✓ CIP処理をした全固体リチウムイオン電池セルの動作中のNiの価数をoperando XAFSにより評価した。充電時、明確に吸収端の高エネルギー側へのシフトが確認、 正極活物質中Niの酸化によるLi脱離反応が示唆された。 S-21(SO-06)

2021A5010, 2021B5010, 2022A5010

BL16XU

# X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価

川崎重工業株式会社 渡邊 健太郎、水間 秀一, 尾角 英毅 川重テクノロジー株式会社 黒松 博之

<u>はじめに</u>: レーザ肉盛溶接(以後 DED-LB:Directed Energy Deposition - Laser Beam)は金属の積層造形法の1種であり、チタン合金・ニッケル基合金などの高価な金属材料から成る部品の素材のニアネットシェイプ化による素材 費・機械加工費の削減や、素材表面に耐食性や耐摩耗性などが高い金属材料を造形することで高機能化が可能なため、航空やエネルギー、自動車、医療などの幅広い事業領域で注目されている技術である。DED-LB は既造部品の 表面にレーザを照射して溶融金属の池を作り、そこに粉末または線材を供給することで積層造形を行うため、肉盛部 を含む熱影響を受けた領域では、鍛造部品などのバルク素材とは異なる金属組織となり、変形や残留応力が発生す る。そのため、これらの現象を正確に把握することは DED-LB の製品適用に向けて重要である。

<u>実験</u>: 本実験では、Ti-6AI-4V 合金を用いて直線パスで1 層または多層積層した試験体を作製し、X 線回折により 熱源(レーザ、アーク)や造形条件による肉盛部やその近傍の残留応力への影響を評価するとともに、熱処理による 残留応力低減効果についても評価した。応力評価方向はビード長手方向(図1中のX方向)とし、αTi(102)の回折面に ついて sin<sup>2</sup> ψ 法を用いて応力評価を実施した。また、X 線のエネルギーは 37keV、検出器はシンチレーション検出器 (YAP)である。熱処理は応力除去焼鈍とし、真空熱処理炉にて約 600°Cで一定時間保持後、炉内にて Ar ガスファン冷 却を行った。この際、保持時間をそれぞれ 10分、30分、120分と変えて熱処理を行った。

結果: 本実験で取得した熱処理前後の試験体の残留応力評価結果を図 2 に示す。熱処理前の試験体の残留応 力は、これまでの評価と同様に、全ての試験体においてビード幅中央部では引張の値を示し、ビードの外側に向かっ て圧縮に変化する傾向を示した。ビード幅中央部付近の引張残留応力(Y=0,1,2 の平均値)は約 498~636 MPa と多少 のばらつきがあり、ビード部での残留応力のばらつき要因は、展伸材と比べて結晶粒が大きく異方性も高いためと考 える。熱処理後は全ての試験体が熱処理前と比べて残留応力の絶対値が低下する傾向であった。熱処理前に生じた ビード幅中央部付近の引張残留応力(X=0,1,2 の平均値)は、保持時間 10 分の試験体 1 で約 281MPa(55%減)、保持時 間 30 分の試験体 2 で約 40MPa(92%減)、保持時間 120 分の試験体 3 で約 90MPa(86%減)であり、評価した中では保 持時間 30 分以上で残留応力が概ね、解放されることが明らかになった。



図1 X線回折計の構成と試験体評価位置





レーザの入熱と溶融凝固に伴い応力が発生し

変形や引張残留応力による疲労強度の低下が起きる

#### X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価 **S-21** 川崎重工業㈱ 渡邊健太郎,水間秀一,尾角英毅

川重テクノロジー(株) 黒松博之 課題番号: 2021A5010, 2021B5010, 2022A5010

# 背景

#### レーザ肉盛方式: Directed Energy Deposition 課題 Laser Beam (DED-LB) 低入熱 高制御性 ・低ひずみ • 高造形精度 ノズル +



▶ 損傷・摩耗品をピンポイントで補修

Ar Gas

実体温度

200℃以下 で取り出し

Fan Cooling

実験方法

で置換して造形

10層分積層した試験体外観

#### 試験片

- ・DED-LBの試験体はTi-6Al-4Vのパウダを用い、 50×100×25H mmに機械加工した展伸材表面に 約80 mmの直線ビードを1層または多層重ねて造形した
- ・アークを用いたTIG溶接の試験体はDED-LBの試験体(1層) に近いビード形状となるよう溶接条件を調整して作製した

~熱処理条件~

400℃/ŀ

600℃/h±21℃

保持時間:a

1000

800

600

400

200

0

-200

-400

-600

=0\_顶点-0.3mm Y=0\_顶点-中腹

50s 170

國中 配い

\_\_\_\_ 中腹 0=/

K方向残留応力 [MPa]

保持時間aは以下の3種類を実施

に に が 炉内温度基準 10min

30min

120min

#### 応力評価

sin<sup>2</sup> ψ法(側傾法)により、Ti-6Al-4V合金のレーザ肉盛 (DED-LB) 部近傍の肉盛ビード長手方向の残留応力を評価した

#### X線回折測定条件

広力!

/=8 =10

今後の課題

Y=9

而位間

Ó



結果

1000

800

600

400 向残留応力

200

-200

-400

-600

 ビード
 溶け込み
 HAZ
 HAZ
 引振拐

 高さ
 幅
 深さ
 幅
 深さ
 範

С

[MPa]

~熱源による影響~

y=0 y=2 y=5 y=5 y=0

応力評価位置 [mm]



高

 $\begin{array}{c} \gamma = 1\\ \gamma = 2\\ \gamma = 2\\ \gamma = 5\\ \gamma = 5\\ \gamma = 7\\ \gamma = 7\\ \gamma = 7\end{array}$ 

測定位置[mm]





#### まとめ

V

- 肉盛-基材界面の残留応力分布はビード中央からビード幅方向に離れると引 張から圧縮に変化する。レーザはアークと比べて熱影響部(HAZ)の幅が狭く、引張残留応力範囲(L)も狭い。L/HAZ幅は同等であり、引張残留応力範
- 田には熱影響部の大きさが影響しているといえる
   層間の待機時間は短い方が肉盛部〜近傍の引張残留応力が小さくなる傾向を示した。これは待機時間が短いほど温度勾配が小さくなるとともに、パス間温度が高くなって肉盛部の凝固速度が遅くなるためと推測する
- 600℃の応力除去焼鈍(SR)で、10分保持では引張残留応力が半分近く残る が、30分保持すると約9割低減される
- ・ X線回折を用いて応力測定を実施したが、sin<sup>2</sup>ψ法による算出値のばらつきが 大きい。これは肉盛部には大きな温度勾配を持った溶融凝固により特定の結 晶方位関係を有したa相が生成される事が影響していると考えられ、破壊法 等の別の評価手法と併せて評価結果の妥当性を検証する必要がある
- 今後は実用部品形状に対する応力評価を試みるとともに、評価結果を熱応力 解析に活用し、変形シミュレーション精度の向上を目指す

#### 川崎重工業株式会社

# Part 4 サンビーム成果発表一覧

# 2022年度下期~2023年度上期

#### 発表形式

- 1:原著論文/博士論文/査読付きプロシーディングス
- 2:総説
- 3:査読なしプロシーディングス
- 4:単行本
- 5:賞
- 7:その他の出版物
- 8:招待講演
- 9:口頭/ポスター発表(サンビーム研究発表会を含む)
- 10:SPring-8利用研究成果集
- 11:公開技術報告書
- 12:プレス発表/取材(新聞、テレビ、雑誌等々マスコミ関係取材)

SB No. :サンビーム成果登録番号 JASRI No. :JASRI 研究成果番号



発表	SB	JASRI	実験課題番号	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.		発表先 [日付]	会社名
1	1536	45942	2018B5311, 2019A5311 2019B5311, 2020A5311	Principles of Self-Repairing Ability of Tripodal Ligand- Stabilized Hybrid Cobalt Hydroxide Nanosheets for Alkaline Water Electrolysis	中嶋 律起
		2021B5310 (		ChemSusChem 巻 16 号 18 発行年 2023 頁 e202300384	横浜国立大学 (川崎重工業(株))
				鉄鋼の酸化皮膜内応力の高温その場測定法の改善	北原 周
11	1505	45555	2020A5021, 2019B5020	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 53-56	(株)コベルコ科研
				Nondestructive Depth Analysis of AlCrN Thin Films using Micro Beam X-ray Diffraction with Patterned Slits	日野 綾
10	1510	45738	2021B5021, 2022A5020	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 4 発行年 2023 頁 274-278	(株)神戸製鋼所
	1507	450.40	2019B5020, 2020A5020	Synchrotron $\mu$ –XRD Analysis of Corrosion Products on Exposed Steel Using Measurement Informatics	小澤 敬祐
	1537	45943		材料と環境 (Zairyo-to-Kankyo) 巻 70 号 6 発行年 2021 頁 187-191	(株)神戸製鋼所
				Local Strain Evaluation of Commercial Aluminum Alloy by using in-situ Synchrotron X-ray CT under Tensile Loading	福田 一徳
10	1541	45980	2021A5510	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 5 発行年 2023 頁 372-381	(株)神戸製鋼所
				XAFSを用いたAI中のFeの局所構造解析	後藤 和宏
10	0 1504 45552 2019B5330	2019B5330	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 3 発行年 2023 頁 194-200	住友電気工業(株)	
				Evaluation of Ion Implantation Damage in InP using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	新井 龍志
11	1539	45959	2021B5040, 2022A5040	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 138-139	ソニーグループ(株)
			201005040 201005240	Analysis of Piezoelectric Field of GaInN/GaN Quantum Well by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	水島 啓貴
11	1540	540         45962         2019B5040, 2019B5340           2020A5040, 2020A5340         2020A5040, 2020A5340		サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 61-65	ソニーグループ(株)
		1549 45995	995 2021A5340, 2021B5340 2022A5340	Reciprocal Space Map Analysis of Trench Structures on Si substrates	稲葉 雄大
11	11 1549			サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 140-141	ソニーグループ(株)
1	1517	45824	4 2020A5050, 2021A5050 2021B5050	Corrosion Behavior of Carbon Steel Covered with a Coating Film Containing Metallic Compounds under a Sulfuric Acid Mist Environment Containing Chloride	高橋 正充
				Materials and Corrosion 巻 号 発行年 2023 頁 Online published 22 Sep. 2023	大阪大学 (関西電力(株))
		2 45986	986 2021A5350, 2021B5350	Development of Analysis Method for Ni Substitution into Fe3O4 Using Anomalous X-ray Scattering	出口 博史
10	1542			SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 5 発行年 2023 頁 366-371	関西電力(株)

#### サンビーム成果発表一覧 発表形式 1, 10, 11

発表	SB	JASRI	宇驗運題釆早	題目	筆頭者氏名
形式	·式 No. No. <sup>天动</sup>	天歌林起留方	発表先 [日付]	会社名	
			202145251 202105251	XAFS測定による銅系吸収剤のガス状微量金属除去特性 の評価	秋保 広幸
11	11 1497 45103		2022A5351	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 66-69	(一財)電力中央研究所
1	1501	45251	2020A5350, 2019A5350 2018B5350, 2018A5350	Alkoxide-Decorated Copper Nanoparticles on Amidine- Modified Polymers as Hydrogenation Catalysts for Enabling H2 Heterolysis	亘理 龍
			2017B5350	ACS Catalysis 巻 13 号 8 発行年 2023 頁 5159-5169	(一財)電力中央研究所
				Investigation of Antimony Valence Analysis Method for Environmental Regulations	沖 充浩
11	1525	45847	2022A5360	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 74-77	(株)東芝
1	1502	45544	2021B5371, 2021B5070	Dealloyed Intermetallic Cu5Ca Fine Powders as Nanoporous Electrocatalysts for CO2 Reduction	板原 浩
1	1503	45544		ACS Applied Nano Materials 巻 5 号 8 発行年 2022 頁 11991-11996	(株)豊田中央研究所
1	1501	45007	2017A5071, 2017B5071 2018A5071, 2018B5071	Study on Elucidation of Friction Characteristics by Chemical Structure Analysis of Boundary Lubrication Film	高橋 直子
	1031	45927		Doctoral Thesis (Nagoya Institute of Technology) 博士学位論文(名古屋工業大学) 2023	(株)豊田中央研究所
	1504	45026	2020A7030, 2021A7030	Activation and Stabilization of Mn-Based Positive Electrode Materials by Doping Nonmetallic Elements	馬原 優治
	1534	45936	2021B7030, 2022A7008 2022B5070, 2022B7008	Advanced Energy Materials 巻 号 発行年 2023 頁 Online published 17 Oct. 2023	(株)豊田中央研究所
			202045380 202145290	XAFSによる蛍光体の劣化評価	小林 裕
11	1500	45243	2021B5380	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 78-80	日亜化学工業(株)
				高熱伝導材料を用いた分光結晶の熱歪み評価	川村 朋晃
11	1502	45361	2021A5520	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 1 発行年 2023 頁 18-23	日亜化学工業(株)
1	1 1511 45	45748	2017B1625, 2017B1628 2017B1932, 2018A1279 2018A1587, 2018A1589 2019A5390, 2019B5390	Correlation among Crystal and Local Structure, Phase Transition, and Li-ion Conduction of Solid Electrolyte Li7La3Zr2O12	伊藤 孝憲
				Journal of Solid State Chemistry 巻 327 号 発行年 2023 頁 124274	(株)日産アーク
1	1507	45581	2020A5120, 2021A5120 2021B5120, 2022A5120	Perovskite Solar Cell Using Isonicotinic Acid as a Gap- Filling Self-Assembled Monolayer with High Photovoltaic Performance and Light Stability	関本 健之
			2021B5120, 2022A5120	ACS Applied Materials & Interfaces 巻 15 号 28 発行年 2023 頁 33581-33592	パナソニック(株)

発表	SB	JASRI	中陸調問来日	題目	筆頭者氏名
形式	No. No. 大歌咏煜田方		夫歌砵起留方	発表先 [日付]	会社名
1	1500	45300	2021A5100, 2021B5100 2022A5100, 2022B5100 2022A5500	Three-dimensional Micro-X-ray Topography using Focused Sheet-shaped X-ray Beam	米山 明男
I	1309	43703		Scientific Reports 巻 13 号 発行年 2023 頁 12381	(株)日立製作所
		45988	2018A5400, 2018B5400 2019A5400, 2019B5400 2020A5400	Three-dimensional Crystallinity Observation of SiC MOSFET using Fine X-ray Section Topography	米山 明男
11	1544			サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 11 号 発行年 2022 頁 34-37	(株)日立製作所
		F		Feasibility Study of Elemental and Chemical Mapping using Spectral-micro-X-ray Computed Tomography	米山 明男
11	1545 45989 2020A3400, 2021A5400 - 2021B5400, 2022A5400 - I		2021B5400, 2022A5400	サンビーム年報・成果集 (SUNBEAM Annual Report with Research Results) 巻 12 号 発行年 2023 頁 105-108	(株)日立製作所
1	1547	45991	2022A5500	Three-dimensional Structure of Threading Screw Dislocation at a Deep Location in 4H-SiC using Three- dimensional Micro-X-ray Topography	石地 耕太郎
	1347			Japanese Journal of Applied Physics 巻 号 発行年 2023 頁 Online published 23 Oct. 2023	佐賀県立九州シンクロトロ ン光研究センター ((株)日立製作所)
				異なる方法で解凍した牛肉組織のX線 CT 観察	今澤 貴史
10	10 1498 45200		2017B5430	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 2 発行年 2023 頁 139-142	三菱電機(株)
				放射光X線回折・散乱を用いた溶剤ストレスクレージング 機構解析	永野 千草
10	1499	45205	2021A5133, 2021B5133	SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) 巻 11 号 2 発行年 2023 頁 161-163	三菱電機(株)
1	1506	6 45567	2021B5132, 2022A5130 2022A5131	Demonstration of Fundamental Characteristics for Power Switching Application in Planer Type E-mode MOS-HEMT Using Normally Depleted AlGaN GaN Epitaxial Layer on Si Substrate	南條 拓真
				2023 35th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD) 巻 号 発行年 2023 頁 223-226	三菱電機(株)

サンビーム成果発表-	-覧 発表形式 2~9, 12
------------	-----------------

発表	SB	JASRI	宝险理题来早	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.	天歌林起留方	発表先 [日付]	会社名
				Residual Stress Evaluation of Built Part by Laser Metal Deposition by X-ray Diffraction	渡邊 健太郎
9	1535	45938	2022A5010 2022A5010	第23回 サンビーム研究発表会 (第20回 SPring-8産業利 用報告会) 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	川崎重工業(株)
		F		Performance of Solid Oxide Fuel Cell with Porous Metal as Current Collector	中村 昻真
2	1520	45839	2021B5331	住友電エテクニカルレビュー (Sumitomo Electric Technical Review) 巻 号 202 発行年 2023 頁 117-122	住友電気工業(株)
2	1521			Maximum Smoothness Method for Non-destructive Depth Profile Evaluation with X-ray Photoelectron Spectroscopy	星名 豊
2	1521	43640	201903032	住友電エテクニカルレビュー (Sumitomo Electric Technical Review) 巻 号 200 発行年 2021 頁 102-107	住友電気工業(株)
0	1500	450.40	2017B5330, 2019B5330	XAFS Analysis of Dilute Additive Elements Affecting Alloy Properties	後藤 和宏
9	1922	40842	2022B5331	第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	住友電気工業(株)
2	1500	45942	2017A5030, 2017B1801	樹脂と金属の界面の結合状態の分析・解析技術	久保 優吾
2	1023	40843	2017B1928, 2017B5030 2018A5030	<sup>"</sup> ぬれ性"の制御と表面処理・改質技術 発行年 2023 頁 542-547	住友電気工業(株)
0	1504	4 45844	2019A5030, 2019B5030	First Principles Calculation of XANES and ELNES of Copper Oxides and Hydroxides	久保 優吾
9	1924			X線分析討論会 開催日 2022.11.10-11.11 開催都市 Himeji, Japan	住友電気工業(株)
				Utilization of Synchrotron Analysis in the Development of Compound Semiconductor Devices	斎藤 吉広
2	2 1529 45875	2019B5030	住友電エテクニカルレビュー (Sumitomo Electric Technical Review) 巻 203 号 発行年 2023 頁 66-71	住友電気工業(株)	
0	1512	45902	202285040 202345040	Electronic State Analysis of Oxide Semiconductors by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy.	水島 啓貴
9	1513 45802	102 2022D0040, 2023A0040	第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	ソニーグループ(株)	
٥	1516	45822	202145350 202185350	Development of Analysis Method for Ni Substitution into Fe3O4 Using Anomalous X-ray Scattering	出口 博史
5	9 1516 45822		202170000, 20210000	第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	関西電力(株)
0	1510	45759	2021A5351, 2021B5351 9 2022A5351, 2022B5351 2023A5350	Effect Investigation of Selenium on Removal Performance of Gaseous Mercury by Copper-based Sorbent	秋保 広幸
9 1	1312			第32回 日本エネルギー学会大会 開催日 2022.08.08-08.09 開催都市 Fukuoka, Japan	(一財)電力中央研究所
_	1510	45837	2022A5051	Residual Stress Evaluation of Stainless Steel Weldment by Double Exposure Method Using Synchrotron Radiation	三浦 靖史
9	1019			第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	(一財)電力中央研究所
			202145060 202185060	HAXPES Study of NCM Cathode Materials for High Capacity Li-ion Batteries	吉木 昌彦
9	1518	45826	2022A5060	第20回 SPring-8産業利用報告会(第23回 サンビーム研 究発表会) 開催日 2022.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	(株)東芝

発表	SB	JASRI	宝驗運顯釆旦	題目	筆頭者氏名
形式	No.	No.	大歌砵炮宙与	発表先 [日付]	会社名
				Round Robin Test Results for Hard X-ray XAFS at SUNBEAM	沖 充浩
9	1526	45848	2020A5440	第20回 SPring-8産業利用報告会(第23回 サンビーム研 究発表会) 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	(株)東芝
				Investigation of Antimony Valence Analysis Method for Environmental Regulations	沖 充浩
9	1527	45849	2021B5360, 2022A5360	第19回 SPring-8産業利用報告会(第22回 サンビーム研 究発表会) 開催日 2022.08.31-09.01 開催都市 Kobe, Japan	(株)東芝
			2020A5360	Sophistication of XAFS Measurement at SUNBEAM BL16B2	沖 充浩
9	1528	45850		第18回 SPring-8産業利用報告会(第21回 サンビーム研 究発表会) 開催日 2021.09.01-09.02 開催都市 Kobe, Japan	(株)東芝
				X-ray Absorption Spectroscopy without the Self- absorption Effect by Detecting L-line Fluorescence at the	磯村 典武
9	1514	45820	2021B5070, 2022A5070	第20回 SPring-8産業利用報告会/第23回 サンビーム研 究発表会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	(株)豊田中央研究所
			1 2019A5071	Local Atomic Structure of the GaN-side of the Al2O3/GaN Interface Revealed by X-ray Absorption	磯村 典武
9	1515	45821		第84回 応用物理学会秋季学術講演会 開催日 2023.09.19-09.23 開催都市 Kumamoto, Japan	(株)豊田中央研究所
				HAXPES Analysis of Drivetrain Oil Films for Electric Vehicles	高橋 直子
9	9 1532 45928	2022B5070	第20回 SPring-8産業利用報告会/第23回サンビーム研究 発表会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	(株)豊田中央研究所	
0	9 1533 45020 20		2021B50702, 2022A5070	Analysis of Sliding Film on Transmission Friction Surface of Lunar Rover	高橋 直子
9	9 1533 45929	X線分析討論会 開催日 2023.10.21-10.22 開催都市 Tokyo, Japan		(株)豊田中央研究所	
	1540	45007	2022A5370, 2022B5370	Evaluation of a GaN Substrate by Reflective X-ray Topography using Synchrotron Radiation	兼近 将一
9	1043	45987	<sup>+0987</sup> 2021A5370, 2021B5370	第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	名古屋大学 ((株)豊田中央研究所)
	1540	45000	2021A5370, 2021B5370	Evaluation of a GaN Substrate by Reflective X-ray Topography using Synchrotron Radiation	兼近 将一
9	1546	45990	2022A5370, 2022B5370	第8回 IMaSS交流会 開催日 2023.09.01 開催都市 Nagoya, Japan	名古屋大学 ((株)豊田中央研究所)
	1500	45879	5879 2021B5082	Local Structure Evaluation of Nitride Semiconductors by DAFS	小林 裕
9	1030			第20回 SPring-8産業利用報告会 開催日 2023.09.07-09.08 開催都市 Kobe, Japan	日亜化学工業(株)
٥	1548	3 45992	45992 2022A5500	Three-dimensional Structure of Threading Screw Dislocation at Deep Location in 4H-SiC using Step- scanning X-ray Section Topography	石地 耕太郎
9				International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2023) 開催日 2023.09.05-09.08 開催都市 Nagoya, Japan	佐賀県立九州シンクロトロ ン光研究センター ((株)日立製作所)

# 編集後記

2023 年度は現体制でのサンビーム共同体活動の最終年に当たり、2024 年 3 月に専用 BL 設置現契約の満了を迎えることとなります。この1年のまとめとして「サンビーム 年報・成果集」 Vol.13 を発刊いたします。原稿作成にご協力いただいた共同体各社メ ンバーの方々、山下様はじめ編集委員の方々、お疲れ様でした。2012 年 3 月に創刊して 以来、毎年欠かさず発刊することができましたことを大変喜ばしく思います。これもひ とえに、関係各位のご指導ご鞭撻の賜物であると心より御礼申し上げます。本誌は、サ ンビーム共同体の1年間の活動報告書としてだけでなく、サンビームで実施された成果 非専有課題の活動報告の媒体として公開技術報告書に認定されています。Part 2 では、 SPring-8/SACLA 利用研究成果集から転載された原稿と併せ、優れた内容が網羅されて おりますので、ぜひご覧いただきたいと思います。

さて、本年度は2023年5月に新型コロナウィルス感染症が5類感染症に位置づけら れ、サンビーム共同体のアクティビティもコロナ禍の影響から徐々に回復していること を実感できた一年となりました。9月には、昨年に引き続き SPring-8 産業利用報告会/サ ンビーム研究発表会を完全現地開催で行い、4年ぶりの技術交流会も開催され、対面で の議論の重要性が再認識されました。この研究発表会では、各社からの研究成果報告に 加え、現契約最終年の企画として「サンビームのこれまで」と「サンビームのこれから」 という発表を行わせていただき、四半世紀以上に渡り、放射光の産業利用を先導してき たサンビーム共同体の活動を振り返るとともに、新体制への移行に向けた展望について 紹介させていただきました。これにより、放射光産業利用の在り方についての議論が深 まったことと思われます。

サンビーム共同体は、民間企業のコンソーシアムによる任意団体であり、国際的に見 ても稀有な存在ですが、多くの方々の熱意と努力によりこれまでの歴史を築いてくるこ とができました。長きにわたりご指導ご鞭撻いただきました関係者の皆様、本当に今ま でありがとうございました。2024年度以降、サンビーム共同体の体制は変革します。今 後も放射光の産業利用を通じ、様々な分野において、ゆとりある豊かな社会の実現を目 指してまいります。

> サンビーム共同体 2023 年度合同部会長・編集委員長 日亜化学工業株式会社 榊 篤史

# サンビーム年報·成果集 Vol.13 2023 2024年3月 発行

発行 産業用専用ビームライン建設利用共同体

編集 サンビーム共同体編集委員会

編集委員長	榊 篤史	日亜化学工業(株)
副編集委員長	三輪 靖雄	川崎重工業(株)
	山下 義貴	ソニーグループ(株)
編集委員	小森 和彦	サンビーム共同体事務局

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1 公益財団法人高輝度光科学研究センター内 産業用専用ビームライン建設利用共同体事務局 TEL:0791-58-1839 FAX:0791-58-1830 URL:https://sunbeam.spring8.or.jp

印刷 (株)佐藤印刷所

著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転載も、 当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。



# 産業用専用ビームライン建設利用共同体 SUNBEAM Consortium