

## 架橋ポリエチレン被覆材の銅拡散状態分布の解析

日立金属(株)<sup>\*1</sup>、(株)日立製作所<sup>\*2</sup> 百生秀人<sup>\*1</sup>、安部淳一<sup>\*1</sup>、木部有<sup>\*1</sup>、上田和浩<sup>\*2</sup>、米山明男<sup>\*2</sup>

はじめに：電線ケーブルの絶縁被覆材に用いられる架橋ポリエチレン中に銅イオンが拡散すると、ポリエチレン分子の自動酸化反応が促進される。X線イメージングにより架橋ポリエチレン被覆への銅イオンの拡散状態を分析し、酸化劣化で生成したC=O結合のイメージングFTIRによる分析結果と比較検討した。

実験：架橋ポリエチレン被覆ケーブルを180°Cで72時間、熱劣化させた後、ミクロトームで膜厚50μmの断面試料を切り出した。この切削片をX線イメージング装置により、Cu-K線でマッピング測定した。ビームサイズは約1μm×1μmで、250μm×250μmの領域を測定した。各測定点からのCu-K線強度を入射側イオンチャレンバの信号強度で強度補正した。また、銅害防止剤を添加した試料についても同様に測定した。また、同一試料を日本分光株FTIR-6200/IRT-7000でマッピング測定し、C=O伸縮振動ピークのCH<sub>2</sub>変角振動ピークに対する強度比の分布像を計測し、X線顕微鏡で得られた銅の拡散分布と比較した。

結果：図1に銅害防止剤を添加していない架橋ポリエチレン被覆材のCu-K線強度分布（上段）とC=O強度比分布（下段）を示した。導体接触面から銅が被覆内に拡散し、表面側まで拡散していることがわかった。C=O強度比分布から空気に接していた表面側が強く酸化しているが、内部の銅濃度が高い部位で酸化の度合いが高い傾向が認められ、銅がポリエチレンの酸化劣化反応を促進したことを示唆するデータが得られた。

図2に銅害防止剤を添加した架橋ポリエチレン被覆材のCu-K線強度分布（上段）とC=O強度比分布（下段）を示した。銅の拡散は認められるが、図1の無添加試料と比較すると拡散量は小さい。また、空気に接していた表面側が強く酸化していることは無添加試料と同様であるが、内部の酸化の程度は低い。この結果から銅害防止剤は銅イオンをトラップしてポリマとの相互作用を抑えると共に、銅イオンの拡散も抑制する効果があり、それも銅害による酸化劣化促進を抑える一因と推測される。

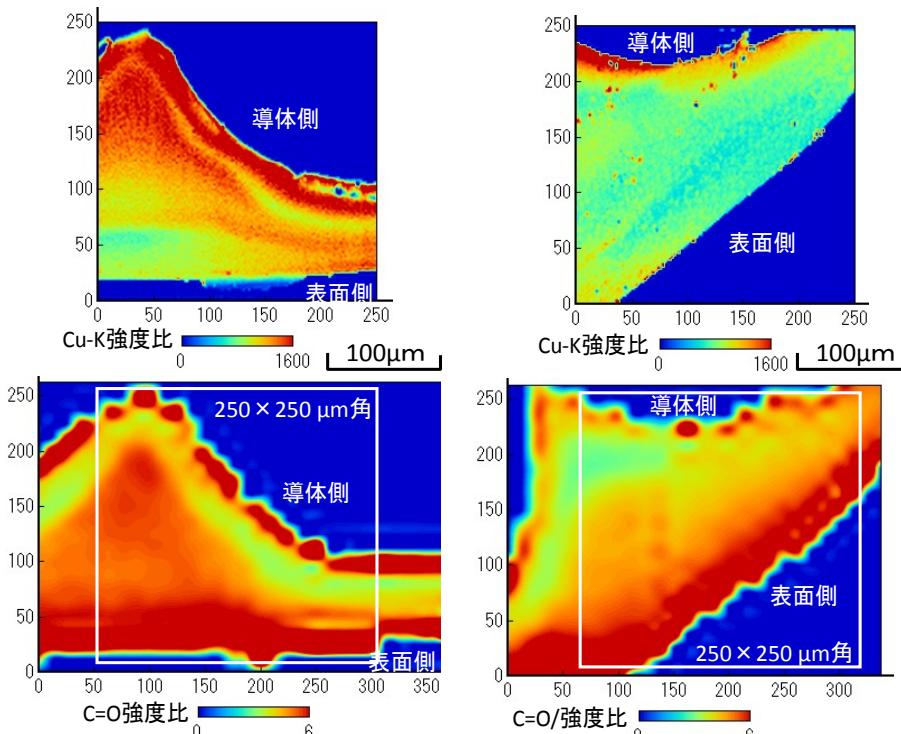


図1 热劣化後の架橋ポリエチレン被覆のCu分布と酸化分布(銅害防止剤無添加)  
図2 热劣化後の架橋ポリエチレン被覆のCu分布と酸化分布(銅害防止剤添加)

## 第13回 SPring-8産業利用報告会

2014A-5100, 2014B5100  
BL16XU

## 架橋ポリエチレン被覆材の銅拡散状態分布の解析

日立金属(株)\*1、(株)日立製作所\*2  
百生 秀人\*1、安部 淳一\*1、木部 有\*1、上田 和浩\*2、米山 明男\*2

## 実験の目的と検討方法



## (実験の目的)

- 蛍光X線顕微鏡による架橋ポリエチレン被覆中の銅の拡散分布を解析
- 銅の拡散分布と酸化の相関を検討
- 銅害防止剤添加の拡散分布への影響の検討

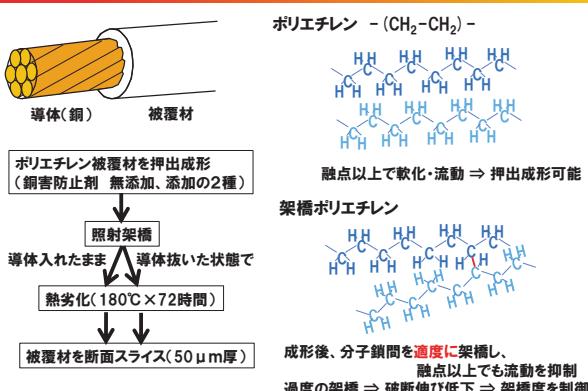
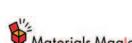
## (検討方法)

## X線顕微鏡による銅の拡散分布解析

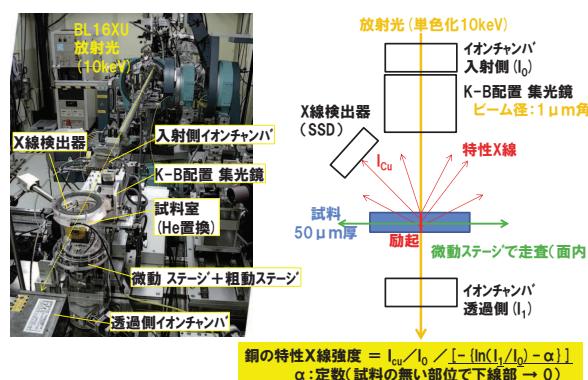


## イメージングFTIRによる酸化分布解析

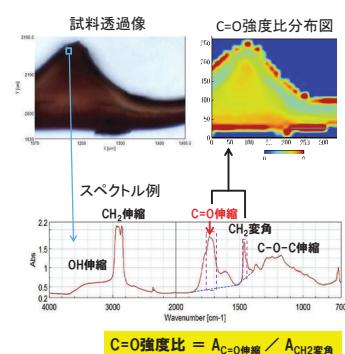
## 評価試料の作製



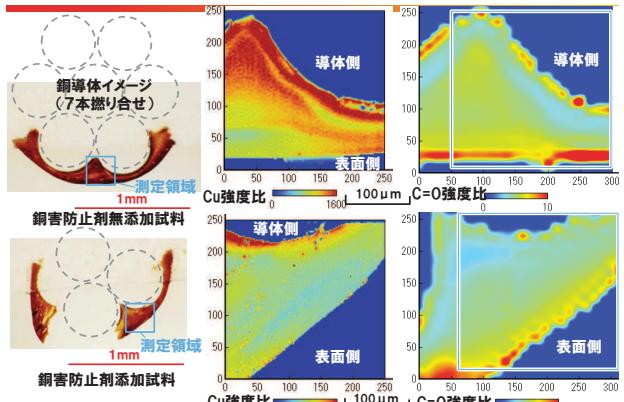
## X線顕微鏡装置による銅濃度分布解析



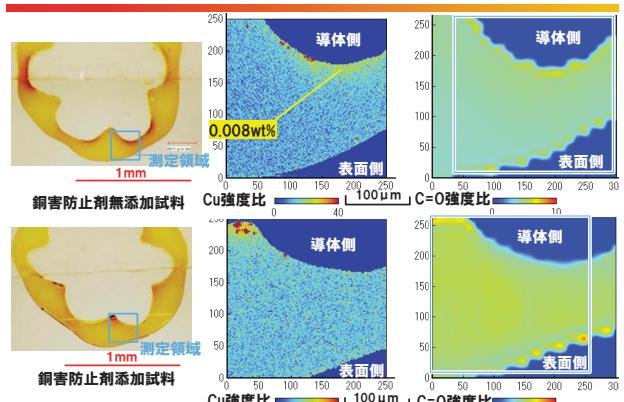
## イメージングFTIRによる酸化分布解析



## 導体を入れたまま熱劣化した被覆材の測定



## 導体を抜いて熱劣化した被覆材の測定



## 結論



- 蛍光X線顕微鏡により、架橋ポリエチレン中の銅の拡散分布像が詳細に計測できた。
- 銅の拡散分布と酸化により形成されたC=O基の分布に相関が確認された。
- 銅害防止剤添加品は無添加品と比較して銅の拡散が抑制され、その効果も酸化劣化抑制に寄与している可能性がある。

## スキャントポグラフィー法による SiC ウエハーの定量的な結晶歪みの検出

(株)日立製作所 研究開発グループ 米山明男、横山夏樹、山田廉一

### はじめに

X線トポグラフィー法は、ウェハー内部の結晶欠陥や歪みを非破壊かつ高感度に検出でき、かつその種類まで同定可能なことから、フォトルミネッセンス法などと同様に、デバイスを開発・製造する上で不可欠な評価技術となっている。しかし、背景(サンプルのない状態)の強度分布で除算できないことから、入射X線の強度分布が不均一でムラがある場合には、結晶欠陥による強度変化と区別できず、定量的な評価を行うことが難しいという問題があった。この問題を解決するために、ブラング角近傍でウェハーを微小回転し、各角度で得られた回折(トポ)像から計算により、歪みの空間分布を定量的に測定可能な「スキャントポグラフィー法」を新たに開発し、SiCウェハーへの適用を試みた。

### 方法

スキャントポグラフィー法では、試料上の各位置における歪みを、位相イメージング法の一手法である屈折コントラスト法と同様な原理に基づき、

$$C_g(x, y) = \frac{\sum_i i \times I_i(x, y)}{\sum_i I_i(x, y)}$$

により算出する。ここで  $C_g(x, y)$  は試料上の各位置  $(x, y)$  における回折角度のずれ(ブラング角  $\theta_{b0}$  との差)、 $I_i(x, y)$  は角度  $\theta_i$  で取得した回折像  $I_i$  の各位置  $(x, y)$  における強度である。

### 結果

図1にSPring-8 BL16B2においてエネルギー8 keVの単色X線を用いて、30ミクロンのエピ膜付SiC基板を観察した結果を示す。回折面は(11-28)で、検出器にはPhotonic Science 製のファイバーカップリング型X線カメラ(VHRシリーズ、画素サイズ 12.5ミクロン、視野 50×323mm)を用いた。(a)が本法による像、(b)が従来法によるトポ像である。(a)は角度スキャン範囲±0.006度(±21.6秒)、刻み 0.0004度(1.44秒)で取得した計15枚の像から算出した。この結果から、(b)では入射X線ビームの強度ムラ等により欠陥を全く検出できていないが、(a)ではマイクロパイプに加えて、貫通らせん転位も可視化できており、かつ歪みの空間的な広がりまで検出できている。歪みの検出精度は0.1角度秒であり、本法により強度ムラの影響を大幅に低減し、高精細かつ定量的なトポ像の取得が可能なことがわかった。

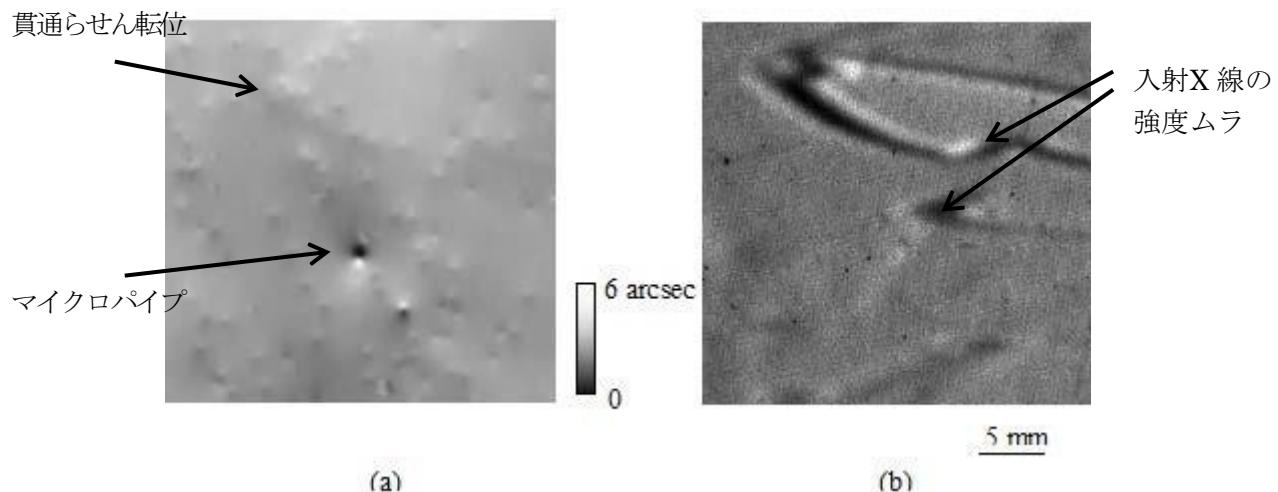
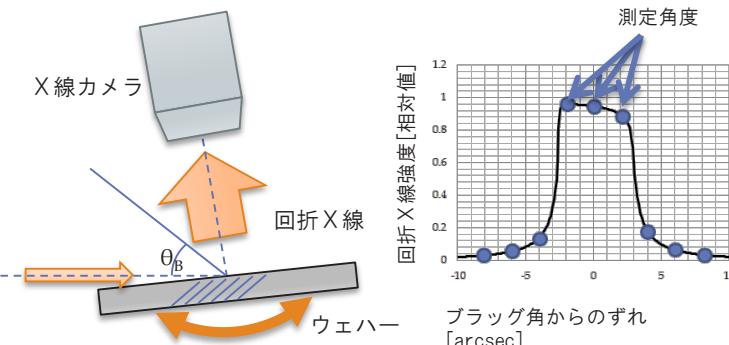


図1 エピ膜付SiC基板の観察結果。(a)開発したスキャントポグラフィー法による像、(b)従来トポグラフィー法による像

## 背景と目的

X線トポグラフィー法は、ウェハー内部の結晶欠陥や歪みを非破壊かつ高感度に検出できることから、半導体デバイスを開発・製造する上で不可欠な評価技術となっている。しかし、背景(サンプルのない状態)の強度分布像で除算できないために、入射X線の強度分布と結晶欠陥を区別できず、定量的な評価が難しいという問題があった。上記問題を解決するために、プラグ角近傍でウェハーを微小回転し、各角度で得られた回折像から計算により、定量的な歪みの空間分布像を取得する「スキャントポグラフィー法」を新たに開発し、SiCウェハーへの適用を試みた。

## 原理



1. ウェハーをプラグ角近傍でスキャンし、各角度で回折像を取得
2. 取得した像の各画素(ピクセル)において
  - A) ロッキングカーブを再生し
  - B) カーブの中心△θを下記により計算

$$\Delta\theta(x, y) = \frac{\sum_i (i \times I_i(x, y))}{\sum_i I_i(x, y)}$$

## 実験と結果

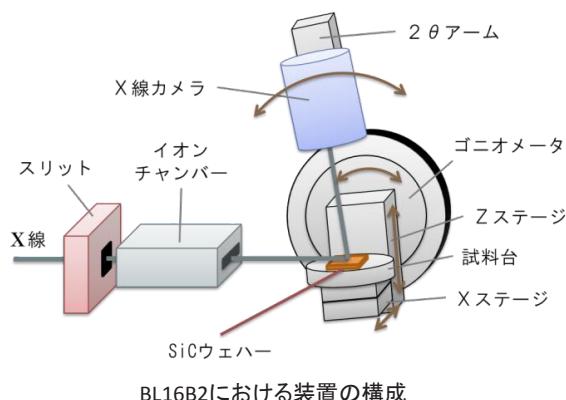
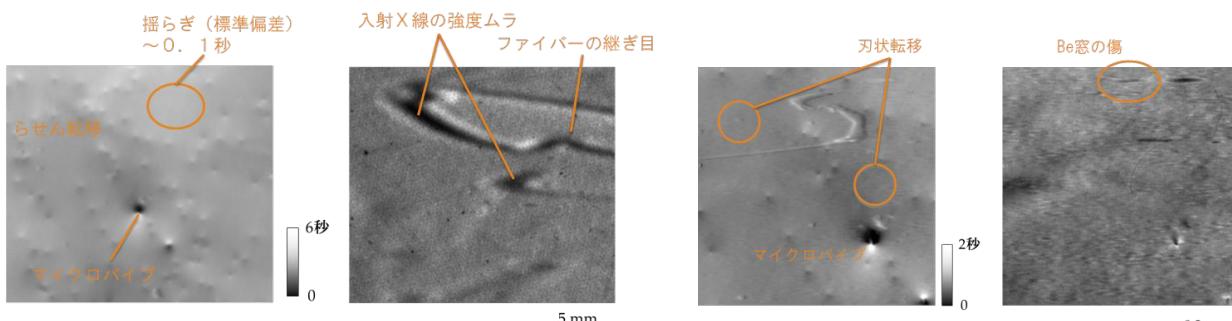


表1 主な測定条件

X線エネルギーと回折面	8 keV (11-28)
試料	エピ膜(30ミクロン)付き SiC(4度オフ)
X線カメラ1(大視野用)	画素: 12.5ミクロン、 野: 53 mm × 35 mm
X線カメラ2(顕微カメラ)	画素: 1.3ミクロン、 視野: 1.6 mm × 1.3 mm
スキャン角度	±12.6秒(15点)
露光時間	1秒/枚(大視野)、 30秒/枚(顕微カメラ)



## BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子膜の放射光による構造評価

株式会社富士通研究所 淡路直樹

### はじめに

エアロゾル方式のナノ粒子堆積法（NPD）は、各種のセラミック・パウダーをノズルから基板に吹き付けることにより、膜を形成する方法であり、室温において緻密なナノレベルの組織を持つセラミック膜が形成できるため、各種電子デバイス・環境・エネルギー・デバイスへの応用が期待されている。

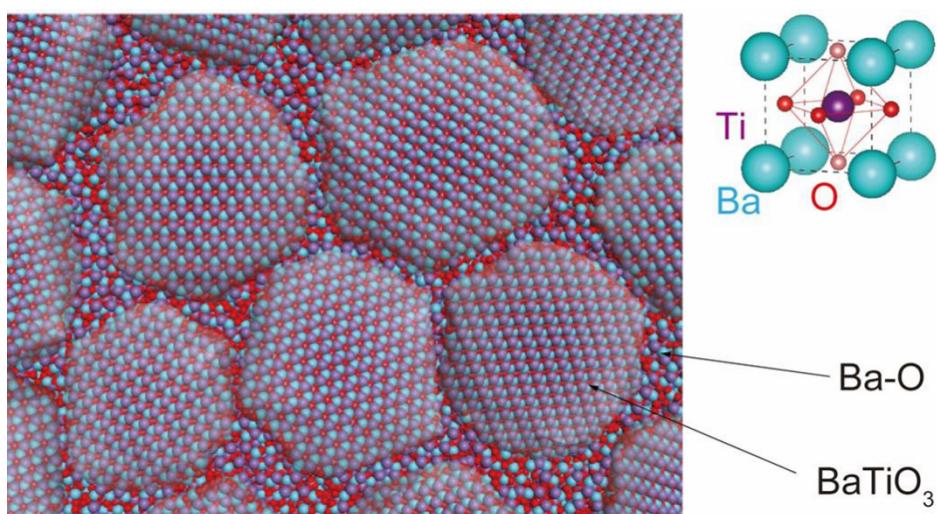
一方、この方法における膜形成のメカニズムや、作製された膜のナノ構造については十分には理解されていなかった。本研究では、ナノ粒子アズデポ膜の結晶構造を調査する目的で、薄膜コンデンサーに用いられるチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）のナノ粒子膜を作製し、各種の放射光分析技術を利用して、その結晶構造や化学結合状態、熱処理の影響などを調べた。

### 実験

粒径200nm及び50nmのチタン酸バリウムの粉末を原料としたナノ粒子膜を作製し、その原料粉末、アズデポ膜および熱処理膜について、X線回折、XAFS及びHAXPES測定を行った。X線回折およびXAFS測定については、加熱装置を用いて、結晶相転移の観察を行った。

### 結果

チタン酸バリウムは123°C付近にキューリー点を持つ強誘電体であるが、①Ti K edge XANESから、相転移は秩序無秩序型である、②温度依存回折データから、結晶のTetragonalitityは粒径の減少とともに小さくなるが、熱処理により回復する、③Ti, Ba K edge XAFSから、ナノ粒子膜では、結晶の秩序性が低下しており、特にBaで顕著である、④HAXPESデータから、ナノ粒子膜ではBaTiO<sub>3</sub>の結合が崩れた成分がある。以上から、ナノ粒子アズデポ膜では、下図に示すように、チタン酸バリウム構造中のBa位置の秩序性が崩れた成分が、約10nm径のチタン酸バリウム結晶粒子と基板との密着を担っていることが明らかになった。



アズデポ膜の微構造組織のイメージ。10 nm 程度の結晶性がよい粒子がランダム配向状態で存在し、ペロブスカイト構造中のBa格子の秩序性が崩れた結晶が粒界部に形成されている。

1) Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumasaka, N. Awaji, A. Kumamoto, J. Nanopart. Res. 18:102 (2016)

S-23

# BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子膜の放射光による構造評価

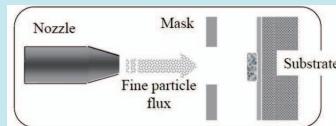
(株) 富士通研究所 淡路直樹

## Introduction

エアロゾル方式のナノ粒子堆積法(NPD)は、各種のセラミック・パウダーをノズルから基板に吹き付けることにより、膜を形成する方法であり、室温において緻密なナノレベルの組織を持つセラミック膜が形成できるため、各種電子デバイス・環境・エネルギー・デバイスへの応用が期待されている。

一方、この方法における膜形成のメカニズムや、作製された膜のナノ構造については十分には理解されていなかった。本研究では、ナノ粒子アズデポ膜の結晶構造を調査する目的で、薄膜コンデンサーに用いられるチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)のナノ粒子膜を作製し、各種の放射光分析技術を利用して、その結晶構造や化学結合状態、熱処理の影響などを調べた。

## Experimental



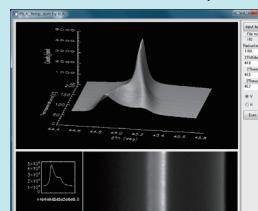
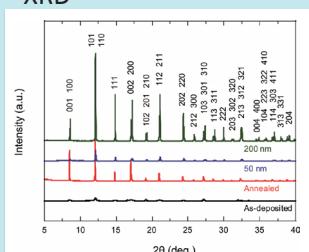
試料 : NPDアズデポ膜、NPDアニール膜、  
粉末(粒径50nm, 200nm)

X線回折 :  $\lambda=0.6\text{ \AA}$ , PILATUS検出器, AntonPaar加熱器使用

XAES : 蛍光光(19SSD素子)

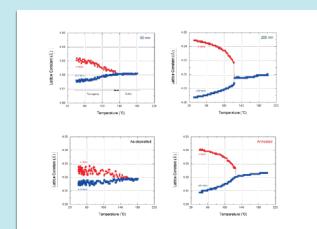
HAXPES : 8KeV

## XRD



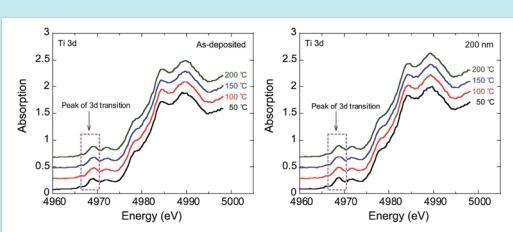
NPDアニール膜

## 002/200 温度依存性



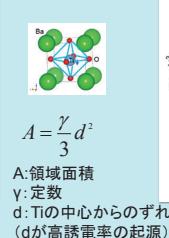
相転移 (Tetra→Cubic)

## XAES

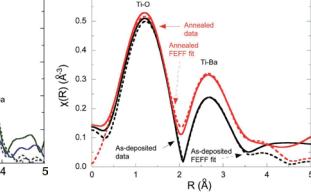


プリエッジ構造

## XAFS

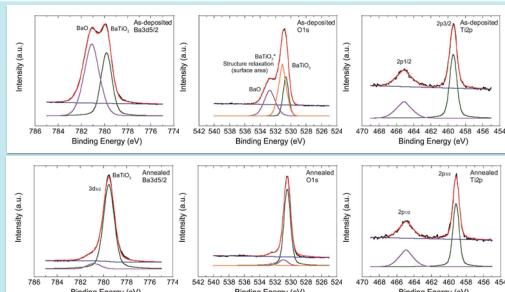


$A = \frac{\gamma d^2}{3}$   
A:領域面積  
Y:定数  
d:Tiの中心からのずれ  
(dが高誘電率の起源)



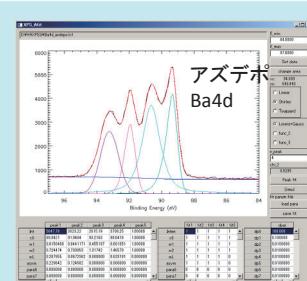
動径分布

## HAXPES



NPDアズデポ膜

## NPDアズデポ膜



NPDアニール膜

## NPDアニール膜

## Results and discussion

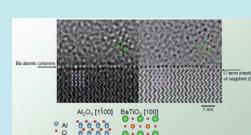
チタン酸バリウムは123℃付近にキューリー点を持つ強誘電体であるが、  
①Ti K-edge XANESから、相転移は秩序無秩序型である。

②温度依存回折データから、結晶のTetragonalityは粒径の減少とともに小さくなるが、熱処理により回復する。

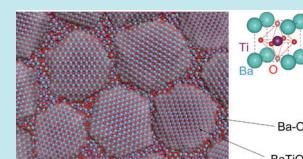
③Ti, Ba K-edge XAFSから、ナノ粒子膜では、結晶の秩序性が低下しており、特にBaで顕著である。

④HAXPESデータから、ナノ粒子膜ではBaTiO<sub>3</sub>の結合が崩れた成分がある。

⑤以上から、右図に示すようにチタン酸バリウム構造中のBa位置の秩序性が崩れた状態の結晶が、約10nm径のチタン酸バリウム結晶粒子や基板との密着を担っていることが明らかになった。



界面構造



膜イメージ

## References

Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumazaka, N. Awaji and A. Kumamoto, J. Nanopart. Res. 18, 102 (2016)

## 原子層堆積法および熱処理における界面反応の酸化種依存性

東北大学 未来科学技術共同研究センター 謙訪 智之、寺本 章伸  
三菱電機 先端技術総合研究所 田中 政幸、清井 明、河瀬 和雅

**はじめに:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜はパワーデバイスのゲート絶縁膜や金属配線間容量の高誘電率薄膜への応用が期待されている。原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition (ALD)) は最も有望な  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜形成方法の一つである。先行研究において、原料である Trimethylaluminum (TMA) ガスと酸化種である  $\text{H}_2\text{O}$  ガスを、極めて高精度に制御するガス供給系を構築し、75°C という低温で良好な  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /基板界面を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜形成に成功した [1, 2]。さらに、後処理として、400°C の  $\text{O}_2$ アニール条件での Post Deposition Anneal (PDA) を行うことにより、膜中固定電荷が減少し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の改質が確認された [2]。本研究は、PDA による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の電気的特性の改善と物性面における改質との関係を硬X線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)) により解明することを目的とする。

**実験:** TiN 基板上に TMA と水蒸気を用いた ALD により、ステージ温度 75°C にて  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜を 5 nm 成膜した。その後、異なる PDA 条件 (①w/o PDA、②大気圧横型炉内で 400°C、30 分間の  $\text{O}_2$ アニール、③減圧 ALD チャンバー内でステージ温度 400°C、30 分間の  $\text{H}_2\text{O}$  アニール) によって試料を作製し、HAXPES によって TiN 基板の電子状態を評価した。実験は BL16XU で実施した (課題番号: 2016A5130, 5131)。

**結果:** Fig. 1 は下部 TiN 電極と上部 Al 電極から構成される Metal-Insulator-Metal (MIM) キャパシタの J-E 特性を示している。上部電極に正バイアスを印加した際には、低電界領域 (< 5 MV/cm) において、PDA によりゲートリーク電流の低減が確認された。一方で、負バイアス印加時には、 $\text{O}_2$ アニールによりゲートリーク電流の増加が確認された。

Fig. 2 は HAXPES により得られた Ti 1s および Al 1s スペクトルを示す。PDA により Al 1s ピークの結合エネルギーの増加が確認された。この結果から、PDA により Al-O の結合が強くかつ安定な状態に改質されたことが示唆される。Ti 1s スペクトルでは、 $\text{O}_2$ アニールにより Ti-O 起因のスペクトル強度の増加が確認されたが、 $\text{H}_2\text{O}$  アニールでは PDA 無しと同等の強度に留まっている。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN 界面において、 $\text{O}_2$ アニール中に TiN の酸化が進行していることを示唆している。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiO/TiN の方が、下部電極 TiN の価電子帯に対するバンドオフセットが 5.1 eV から 1.5 eV と大幅に減少するため、負バイアス印加時のホール電流の増加が引き起こされていると考えられる。

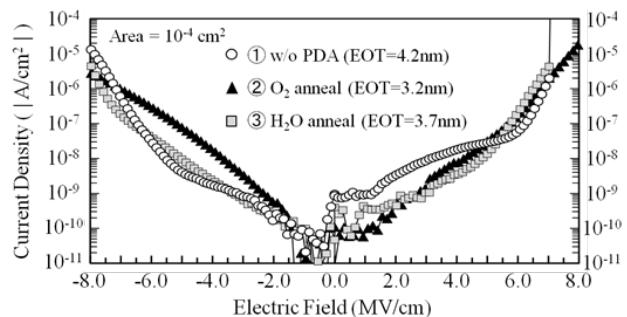


Fig. 1. J-E characteristics of MIM capacitor with  $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$

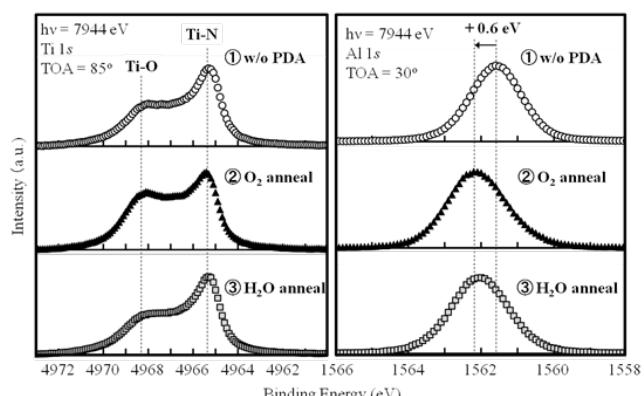


Fig. 2. Al 1s and Ti 1s spectra measured by HAXPES

# 原子層堆積法および熱処理における界面反応の酸化種依存性

東北大学 未来科学技術共同研究センター 謙訪 智之、寺本 章伸  
三菱電機 先端技術総合研究所 ○田中 政幸、清井 明、河瀬 和雅



## はじめに

■ ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜は高い絶縁性と誘電率を示し、高周波用トランジスタ・パワーデバイスのゲート絶縁膜や集積回路のMetal-Insulator-Metal (MIM) キャパシタとしての応用が期待されている。原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition (ALD)) は低温で制御良く成膜できるため、良好な界面と膜特性を有する成膜手法として注目されている。

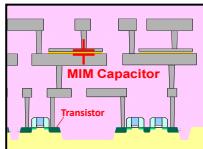


Fig. 1 集積回路の模式図

### ■ 先行研究 [1, 2]

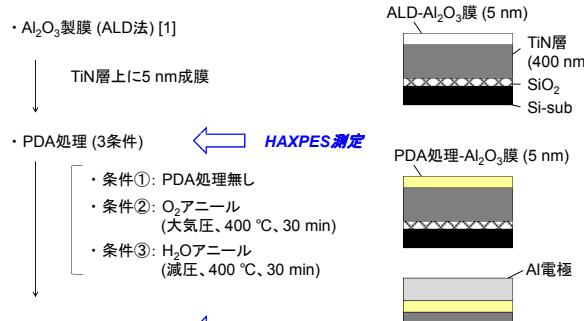
- ALD成膜装置の開発
- 原料ガスの高精度供給系を構築
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜質改善  
成膜後の熱処理(Post Deposition Anneal (PDA))の検討
- 低温条件(75°C)でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の形成に成功
- 膜中固定電荷の減少を確認

### ■ 本研究

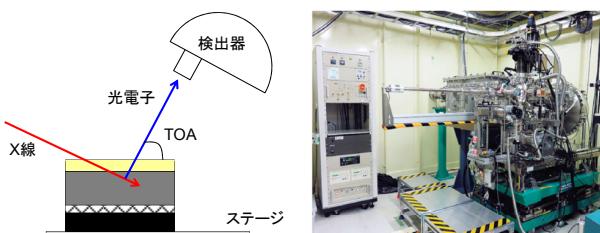
PDA処理によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の膜質が変化することに注目

硬X線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)) を用いてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN基板界面状態の物性評価を実施し、リーク特性との関係性を評価

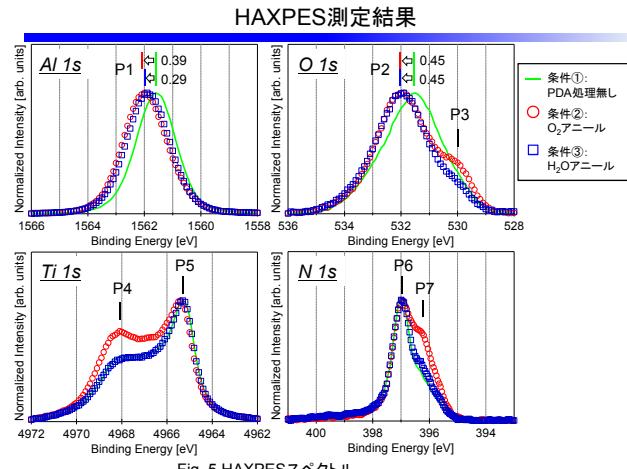
## サンプル作製フロー



## HAXPES実験



ビームライン  
X線のエネルギー  
取り出し角 (TOA)  
85°  
SCIENTA-R400



## HAXPES解析結果

スペクトル	ピーク	位置 [eV]	帰属
Al 1s	P1	1561.6 ~ 1562.0	主成分 Al-O
	P2	521.5 ~ 532.0	主成分 O-Al
O 1s	P3	530.0	金属酸化物 O-Ti?
	P4	4968.1	金属酸化物 Ti-O
Ti 1s	P5	4965.3	主成分 Ti-N
	P6	397.0	主成分 N-Ti
N 1s	P7	396.2	金属窒化物 N-Al?

- P1 (Al-O)、P2 (O-Al) ピークのシフト  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の変質
- P4 (Ti-O) ピーク強度の増加  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN界面での酸化層形成

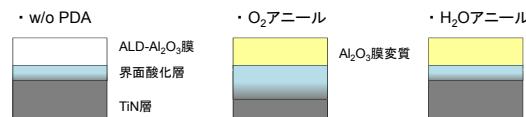
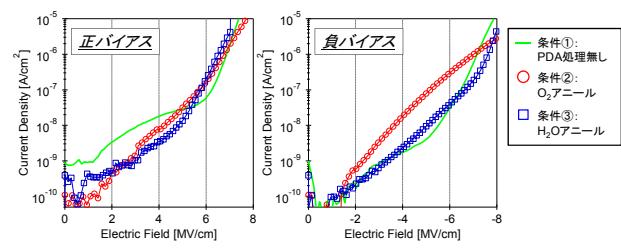


Fig. 6 PDA処理による膜中及び界面反応の模式図

## リーク特性評価結果 [3]



- 正バイアス O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oアニール処理によってリーク電流が減少  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の変質が影響
- 負バイアス O<sub>2</sub>アニール処理によってリーク電流が増加  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN界面状態の変化が影響

## まとめ

先行研究より、PDA処理によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の膜質が変化することを明らかにした。本研究では、HAXPESを用いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN界面状態の物性、及び、リーク特性との関係性を評価した。以下に結論を示す。

- O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oアニール処理によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が変質することを確認した。これは正バイアスリーク特性の低減に影響すると考えられる
- O<sub>2</sub>アニール処理によってTiN層界面にTiO<sub>x</sub>と推定される酸化膜の形成を確認した。これによって、負バイアスリーク特性の増加に影響すると考えられる

今後、角度分解HAXPESを用いた深さ方向分析を実施し、より正確に界面状態を評価する。また、得られた結果は電子キャリアのみを考慮したモデルでは説明難いため、電子キャリアとホールキャリアの両方を考慮する必要がある。

## 参考文献

- [1] H. Sugita et al., *ECS Trans.*, **66**, 305-314 (2015).  
[2] Y. Koda et al., *ECS Trans.*, **72**, 91-100 (2016).  
[3] Y. Koda et al., to be published in the proceedings of *ECS Trans.*

## 冷凍過程による食品の構造変化

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 須藤和幸、本谷宗、上原康

はじめに：家庭用冷蔵庫を用いた食品冷凍において、食品品質の劣化は、主として冷凍過程での氷結晶の成長による細胞の破壊によるとされている[1]。筆者らはこれまでに、食品の冷凍品質向上を追求した当社独自の冷凍制御技術「瞬冷凍」時の食品中の氷結晶成長具合を、産業利用ビームライン I (BL19B2)の試料加工・冷凍技術を用いたX線CT観察設備[2]を利用して明らかにしてきた[3]。現在は、更なる冷凍技術向上を目指した実験のために、産業用専用ビームライン(SUNBEAM)においてもBL19B2を参考にした試料冷凍系を構築し、試験運用中である。本報では、構築した試料冷却系と、撮像した冷凍食品試料の断層像について紹介する。

実験系：構築した試料冷却系は、小型デュワービーカーに取り付けたアルミ製ヒートシンク上に試料マウントを形成した冷凍試料ステージと、X線を照射するための窓を形成した試料カバーからなる。試料カバー内には、液体窒素を潜らせて冷却した窒素ガスを導入し、試料への霜付着を抑制している。上記冷凍試料ステージを0-20ゴニオ上に固定し、0.5°ステップで180°回転させながら透過像を取得した。試料カバーは、ゴニオが回転してもビームを遮ることがない様、冷凍試料ステージ上部を覆う形でステージから独立した状態で固定した。照射X線エネルギーは12.4 keVとする。測定はBL16B2を行った。

結果：図1は、BL16B2実験ハッチ内に据付けた試料冷却系の写真である。四角形の窓が形成されている霜の付着した部品が試料カバーである。カバー下の木製部材は、冷凍試料ステージの一部であり、試料マウント部であるヒートシンクをデュワービーカーに固定するための部材である。試料マウント部は試料カバーに覆われており、本図からは確認できない。このとき、冷却試料ステージ(試料マウント部)と霜取り用窒素ガスの温度はそれぞれ約-60°Cおよび約-30°Cであり、冷凍状態の維持に十分な温度であった。また、図2は、BL16B2(a)およびBL19B2(b)それぞれの設備で撮影した冷凍牛肉のX線断層像である。タンパク質に相当する明るいコントラストと、氷結晶に相当する暗いコントラストが明瞭に確認できる。構築した試料冷却系がうまく機能していて、X線CT撮像中に牛肉の冷凍状態が維持されていることを示唆している。



図1 試料冷却系の光学写真

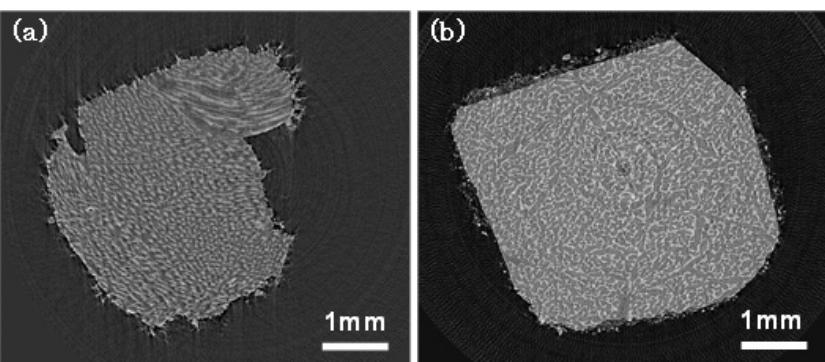


図2 冷凍牛肉のX線断層像 (a)BL16B2撮像, (b)BL19B2撮像[3]

- [1] 柴田, 田代, 冷凍 87 (1014), 258-263 (2012).
- [2] 佐藤, 梶原, 佐野, 第 28 回日本放射光学会年会 (2015.01) 予稿集 12P071.
- [3] 上原, 須藤, 本谷, 松本, 柴田; SPring-8 利用研究成果集 Vol.4 No.2, 320-323 (2015A1963) (2016).

## 【背景】

- ・食品冷凍時の品質劣化は、氷結晶の成長とともに冷凍食品の細胞破壊に由来する。
- ・当社独自の冷凍制御技術『瞬冷凍』は、解凍時のドリップ低減や食感維持に顕著な効果がある。
- ・これまでの冷凍食品性状評価は官能評価が中心。
  - ⇒定量的評価手法の確立が求められている。
  - ⇒非破壊解析手法として実績あるX線CTは有力。

## 【目的】

- ・冷凍食品中の氷結晶形状の可視化

## 【実験】

- ①『瞬冷凍』時と『通常冷凍』時の氷結晶観察  
⇒試料冷凍系完備のBL19B2で先行検討実施

- ②BL16B2での冷凍撮像系の構築および撮像  
⇒冷凍ステージ・低温窒素ガス噴霧系構築  
⇒構築した設備を用いたXCT撮像

## 【課題】

- ・ラボのX線CT装置では、氷とタンパク質といったX線吸収率の違いが小さな物質の区別は困難。

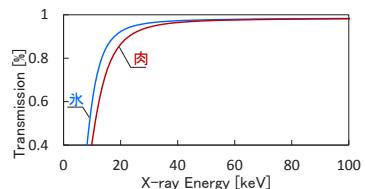


図 氷と肉のX線吸収率のエネルギー依存性

## 【実験①】

## 『瞬冷凍』時と『通常冷凍』時の氷結晶比較

## 【条件】

表 実験パラメータ	
試料	牛肉、マグロ、じゃがいも
冷凍法	①瞬冷凍 (MR-JX61Y利用) ②通常冷凍
撮影条件	2.77° /sec で 180° 連続回転 250msec間隔で撮影 (260枚) BL19B2で撮影
照射X線エネルギー	12.4 [keV]

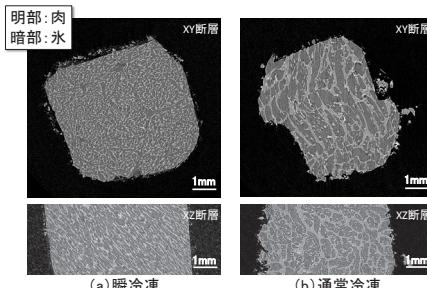


図 冷凍牛肉(モモ肉)のX線CT像(BL19B2で撮影)

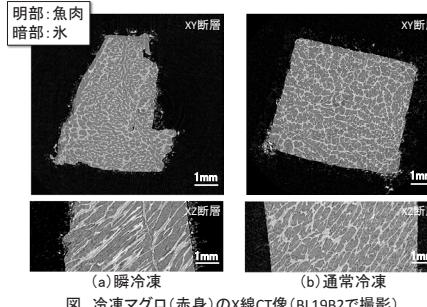


図 冷凍マグロ(赤身)のX線CT像(BL19B2で撮影)

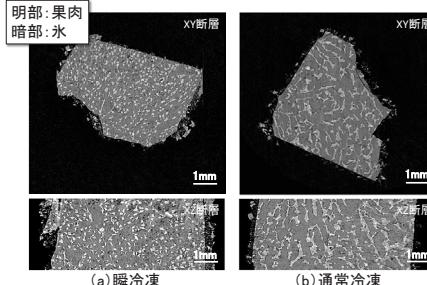
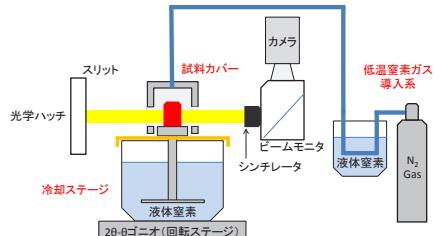


図 冷凍じゃがいものX線CT像(BL19B2で撮影)

## 【実験②】

## BL16B2での冷凍撮像系の構築および撮像



(a) 冷却ステージ



(b) 試料カバー設置時

図 構築した冷却撮像系各部の写真

## 【条件】

表 実験パラメータ	
試料	牛肉
冷凍法	通常冷凍
撮影条件	0.5° ステップで 180° 回転 (360枚) BL16B2で撮影
照射X線 エネルギー	12.4 [keV]



(a) BL16B2への設置

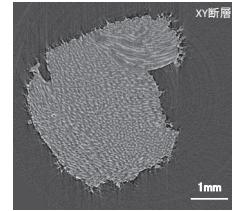


図 BL16B2で撮像した冷凍牛肉のX線CT像

## 冷凍状態の維持と霜の抑制を確認

## 【まとめ】

- ①『瞬冷凍』時と『通常冷凍』時の氷結晶観察  
冷凍方法の氷結晶成長への寄与を確認

- ②BL16B2での冷凍撮像系の構築および撮像  
観察時の溶解や霜付着の少ない状態での撮像が可能な撮像系を構築

課題番号 : 2015A5431  
2015B5431  
2015A1963

使用BL : BL16B2  
BL19B2

## BL16B2 ビーム強度むら低減の検討

日亜化学 川村朋晃 川崎重工 尾角英毅 日立製作所 米山明男, 豊田中研 山口聰 住友電工 飯原順次  
日産アーク 高尾直樹, 神戸製鋼 稲葉雅之, スプリングエイトサービス 小西繁輝 梅本慎太郎

SPring-8 は他の放射光光源と比べ、ビームの可干渉性が高いこと、光源から実験ハッチまでの距離が長いことからビームパスに存在する光学素子の影響を受けやすい。今回 BL16B2 においてビームパス上の光学素子のビーム強度むらに対する影響評価を行ったので報告する。

BL16B2 のビーム品質に影響を与えるものとして(1)熱吸収用グラファイトフィルター(GF), (2)基幹部 Be 窓, (3)分光結晶, (4)輸送部 Be 窓が挙げられる。今回 GF および分光結晶のカーボン汚染がビーム強度むらに与える影響を評価した。使用した X 線のエネルギーは 12.5keV, 分光器の光学系は Si311 対称反射配置を用いた。ビーム評価は実験ハッチ最上流に設置した X 線カメラ(Orca Flash 2.8)により行った(図 1)。なお他の光学素子の影響を避けるためミラー等による高次光除去は行っていない。図 2 に(a)GF+カーボン汚染分光結晶, (b)カーボン汚染分光結晶のみ, および(c)オゾンアッシングによりカーボンを除去した分光結晶におけるビームイメージを示す。(a)より GF をビームパスから取り外す[1]ことにより強度むらが大きく減少しビーム均一性が向上していること, (b), (c)より分光結晶のカーボン除去により局所的なビーム強度むらが低減していることが判る。また(c)で見受けられる微細なコントラストはオゾンアッシングで除去できなかった分光結晶表面のカーボンに起因すると思われ、結晶の再研磨後に確認する予定である。ビームラインの Be 窓に起因するビーム強度むらの影響については今後実施する予定である。

なお BL16B2 でのビーム評価実験は電力中央研究所 野口氏, 川崎重工 異氏, 日亜化学工業 楠氏, 関西電力 林氏, 住友電工 上村氏, 豊田中研 妹尾氏を始めとするサンビーム共同体メンバーの協力により行われました。また本研究を進めるに当たって多くの協力を頂いた JASRI 光源・光学系部門 大橋様, 山崎様, 高橋様に感謝します。

[1] S. Takahashi, T. Mochizuki, and H. Kitamura, MEDSI 2004 Proceedings, 04-16 (2005).

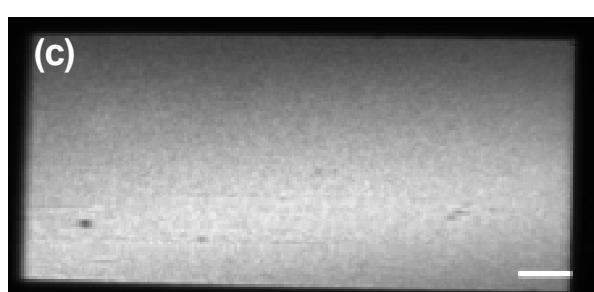
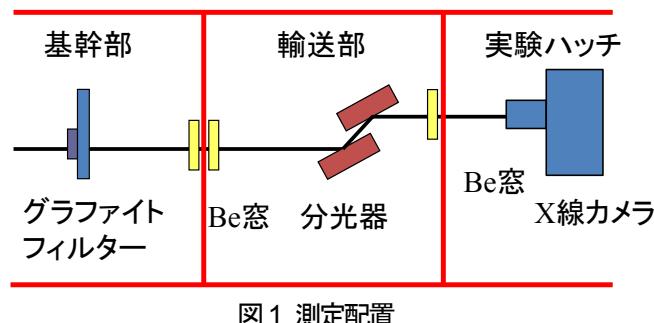


図 2 X 線カメラにより観察したダイレクトビームイメージ。(a) GF+カーボン汚染分光結晶, (b) カーボン汚染分光結晶, (c) カーボン除去分光結晶のみ, によるビームイメージ。図中のスケールバーは 0.5mm。

# BL16B2 ビーム強度むら低減の検討



日亜化学 川村朋晃, 川崎重工 尾角英毅, 日立製作所 米山明男, 豊田中研 山口聰, 住友電工 飯原順次,  
日産アーク 高尾直樹, 神戸製鋼 稲葉雅之, スプリングエイトサービス 小西繁輝, 梅本慎太郎

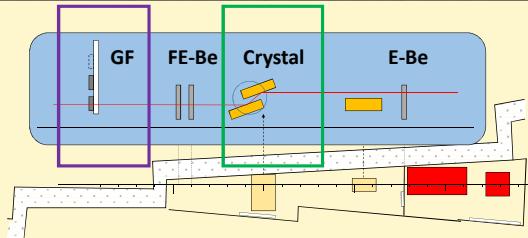
BL16B2ではビームライン建設当初からビーム強度むらが存在しており、トポグラフ・X線イメージング測定に支障を来していた。ビーム強度むらはX線パス上のコンポーネントによる屈折コントラストに起因しており、これまで各コンポーネントによる影響評価および改良を行っており、今回これまでの検討結果および現状について報告する。

## BL16B2の概要

- ・広範囲なエネルギーによるXAFS, トポグラフ, X線イメージング利用
- ・可変傾斜型分光器によりSiの111, 311, 511反射の利用が可能
- ・ペンド可能円筒ミラーによる集光が可能

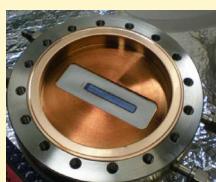
### 強度むら(屈折コントラスト)の想定

- ・熱負荷吸収グラファイトフィルター(GF)
- ・FE部Be窓(FE-Be)
- ・分光結晶(Crystal)
- ・実験ハッチBe窓(E-Be)→影響が小さいことを確認済み



## FE部Be窓

分光器とFE-Be窓の距離が他BLよりも短いためカーボン汚染が進行しやすい



2009/12/27(交換前)  
深刻なカーボン汚染



2012/8/27(途中経過)  
カーボン汚染が進行



2014/12/23  
FE-Beを交換

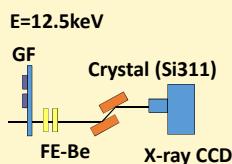


FE-Beの真空排気系を  
増強



2016/03/05  
カーボン汚染なし

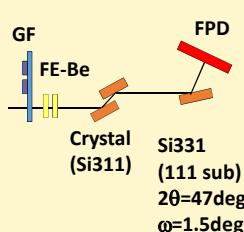
## GFおよび分光結晶カーボン汚染の影響



### 結晶カーボン汚染のみ



オゾンアッシングにより  
カーボンを除去



鱗状のコントラスト  
→トポグラフ測定困難

カーボンに起因する強度  
むらが存在

強度むらが低減

## まとめ:

ビーム強度むらの要因となるコンポーネントの影響評価を行うことにより、従来顕著であったビーム強度むらの改善に成功した。ビーム強度むらの主要因であるカーボン汚染は利用時間とともに増大することから、今後は低カーボン汚染の実現に向けて検討を進める予定である。

本検討を進めるに当たって多くの協力を頂いたJASRI 光源・光学系部門 大橋様, 山崎様, 高橋様に感謝します。

## サンビームにおける多機能走査型X線顕微鏡の開発

(株)日立製作所 米山明男

### はじめに

走査型X線顕微鏡は、集光したX線ビームを試料上で走査し、照射位置における各種の物理及び化学情報をミクロン以下の空間分解能で取得する顕微鏡である。透過X線の強度変化を利用した密度情報に加え、回折X線による結晶状態、蛍光X線による元素組成、及びX線吸収微細構造(XAFS)による化学状態など、X線をプローブとした各種の計測法を同時に適用することができる。サンビームでは、2014年度に高速かつ高精度な位置決めが可能な圧電素子(PZT)を用いた試料ステージと制御系を導入し、2015年度には上記ステージ系と光源系を連動したマイクロXAFS、及びPILATUS検出器と組み合わせたマイクロX線回折が可能な多機能走査型X線顕微鏡を新たに構築した。

### 装置

図1に本X線顕微鏡のシステム構成を示す。集光光学素子にはKB配置の全反射ミラーを用いており、最小ビーム径は0.3ミクロン、利用可能なエネルギーは6.5から12 keVである。PZTステージはX,Y,Zの3軸構成で各ストロークは250ミクロン、位置決め精度は10 nm、位置決め時間は数10 msである。蛍光X線は試料斜め上流に設置した半導体検出器(SDD)により、回折X線は試料下流に設置した2次元画像検出器(PILATUS 100K)により同時に取得することができる。また、制御PCよりアンジュレーター及び2結晶分光器を制御することで、X線の各エネルギー毎に吸収、蛍光、及び回折X線の強度分布

像(マッピング)を測定することができる。さらに、アクリル製のHeチャンバーにより試料周辺をHe雰囲気(大気圧)に保つことによって、低いエネルギー(~2 keV)の蛍光X線の検出にも対応している。

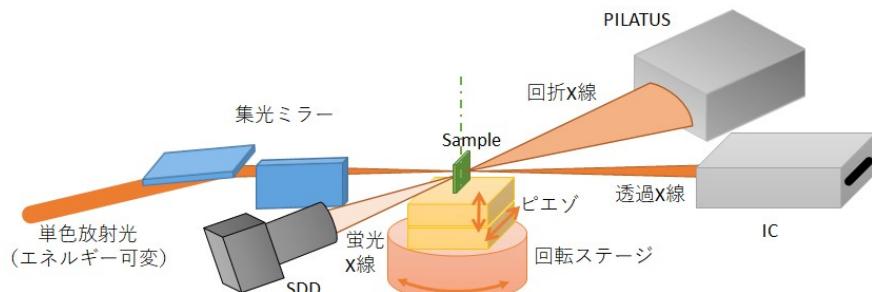


図1 多機能走査型X線顕微鏡の模式図。透過、蛍光、及び回折X線を同時に検出することができる。

### 結果

図2に隕石の回折と蛍光X線を同時に測定した結果を示す。上中央は各位置で取得した回折X線像をすべて加算した像で、右下は青色領域内の回折X線強度をコントラストした像である。また、左下は対応する領域の鉄の蛍光マップである。ビーム径0.5ミクロン、エネルギーは10 keV、走査範囲は250ミクロンである。このように本顕微鏡の同時計測機能を利用することによって、各元素組成と結晶状態の関係などを定量的に評価することができる。

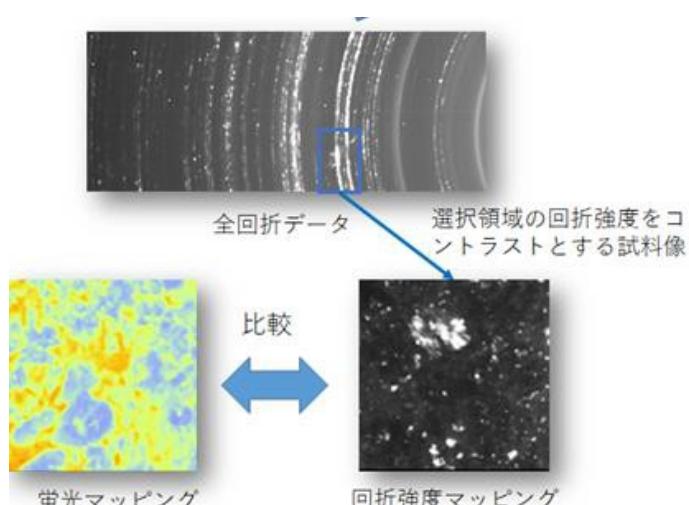


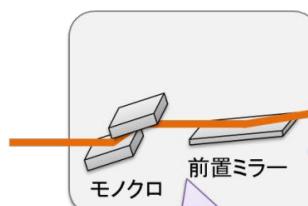
図2 隕石(東北大学中村氏御提供)の回折・蛍光X線同時観察結果。結晶状態と元素の関係を定量的に評価できる。

## 背景と目的

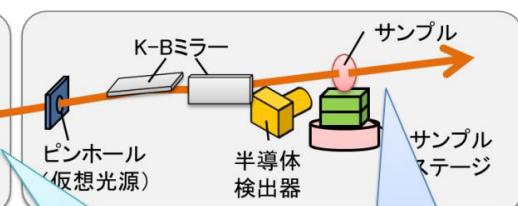
走査型X線顕微鏡は、集光したX線ビームを試料上で走査し、照射位置における各種の物理及び化学情報をミクロン以下の空間分解能で取得する顕微鏡である。透過X線の強度変化による密度、回折X線による結晶状態、蛍光X線による元素組成、及びX線吸収微細構造(XAFS)による化学状態など、X線をプローブとしたあらゆる計測法を同時に利用することができる。2014年度に導入したピエゾ駆動の高速かつ高精度な試料ステージとPILATUS検出器と組み合わせたマイクロX線回折、光源系と連動したマイクロXAFS、及びHeチャンバーを用いた軽元素マッピングなどが可能な多機能走査型X線顕微鏡を新たに構築した。

## 装置

### 光学ハッチ



### 実験ハッチ



#### XAFS用制御系の導入



#### Heチャンバーの導入(軽元素計測用)



#### XRD用検出器の連動

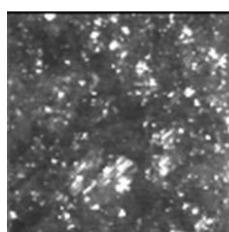


2015年度に導入した機器と手法(左から)

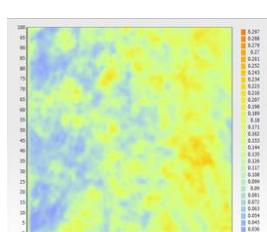
1. XAFS計測用の光源(IDとモノクロ)制御系
2. 低エネルギー蛍光X線計測用Heチャンバー(軽元素マッピング用)
3. XRD計測用PILATUS検出器連動制御系

## 試用実験の結果

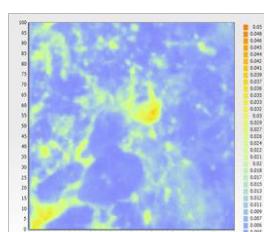
### マイクロXRDの適用例(隕石、ビーム径0.5ミクロン)



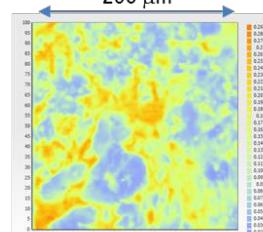
回折強度分布像



透過像



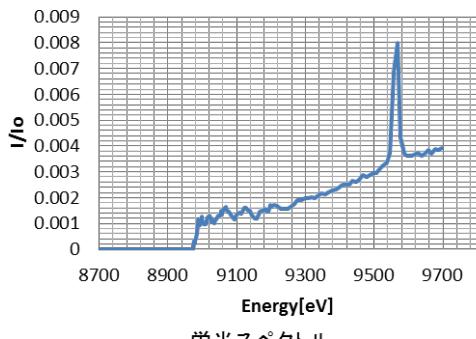
Cr分布像



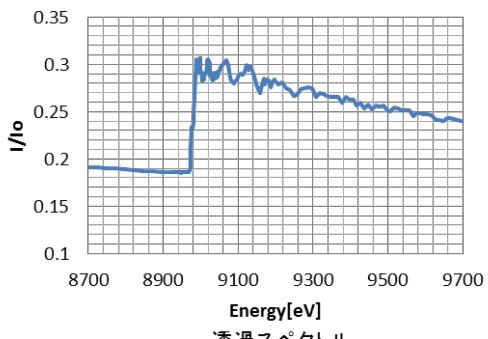
Fe分布像

ご提供 東北大中村教授

### マイクロXAFSの適用例(Cuメッシュ、2ミクロン角)



蛍光スペクトル



透過スペクトル





