兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results

Vol. 4

2015

兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results Vol. 4 (2015)

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

	目次	
巻頭	頁言	Ι
年	報	III
	兵庫県ビームライン BL08B2	V
	兵庫県ビームライン BL24XU	Х
	施設運用および利用状況	XIV
成	果 集	1
	<i>In-situ</i> XRD による Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂ の焼成過程解析	3
	X線 CTを用いた圧縮変形下におけるポリマーフォームのセル構造観察	8
	4 次元 X 線 CT を用いたポリマーフォームの気泡形成挙動観察	12
	SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による銅ナノ粒子焼結過程のその場観察	15
	Li イオン電池正極材断面の X 線マイクロビームによる充放電挙動解析	18
	放射光を利用したゴム階層構造追跡 (2)	21
	放射光を利用したゴム階層構造追跡 (3)	24
	Cr 異常分散小角散乱法を用いた Cu-Cr 合金中析出物の評価	27

Energy migrations and transfers between Er^{3+} ions in Er_2SiO_5 films on SiO_2/Si substrates 31

(NTT Basic Res. Lab.) Hiroo Omi

兵庫県ビームライン成果発表一覧	37
-----------------	----

巻頭言

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター センター長 篭島 靖

兵庫県ビームラインの偏向電磁石を光源とする BL08B2 は、国立研究開発法 人理化学研究所 (理研) 及び公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) と締結した同ビームライン設置契約書に基づく設置期限を、昨年の平成27年4 月 25 日に迎えたことから、兵庫県は平成 26 年 11 月 14 日付で「兵庫県 BM ビームライン(BL08B2) 利用状況等報告書・専用施設次期計画書」を理研、 JASRI に提出しました。平成 27 年 2 月 6 日付で 10 年間の再契約を認めてい ただき、平成37年4月25日までの専用施設に関する契約を締結いたしました。 同ビームラインでの、JST の地域結集事業によるナノコンポジット材料研究の 成果、同事業終了以降も産業界ユーザーによる利用が継続的に活発であること を柱とする評価をいただきました。また、XAFS と SAXS の同時測定、空間分 解 XAFS 測定技術の開発など、新しい手法の開拓に継続して取り組んでいるこ と、データ解析へのスパコン利用の取り組みも評価をいただきました。次期計 画では、光学系の調整・試料交換・測定実行を自動化するシステムの導入を提 案し、現在その実現に向けて鋭意努力しているところです。

一方、論文等による成果が十分に創出されているとは言い難いとの指摘、論 文誌掲載による成果発表とともに産業利用としての成果の発信をより一層積 極的に行うことを要請されました。平成 25 年度より兵庫県ビームライン (BL08B2、BL24XU)の管理・運営が、(公財)ひょうご科学技術協会から兵 庫県立大学に移管されました。大学の主たる使命は研究成果を論文にまとめ広 く世の中に発信することですので、ひょうご科学技術協会時代に比べ論文発表 への取り組みがより強く求められるのは当然のことです。ユーザー支援、ビー ムラインメンテナンスなど多忙な毎日ですが、研究成果を論文にまとめる、と いう大学人としての基本を強く意識していきたいと思います。



今後とも関係機関の皆様の更なるご指導・ご支援を賜りたく、何卒よろしく



年 報

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

兵庫県立大学放射光ナノテクセンターは、様々な産 業分野における放射光技術の活用を目的としてアン ジュレータ光源を備える BL24XU とともに偏向電磁 石光源のビームラインである BL08B2 を運営してい る.特に BL08B2 が提供している分析手法は産業界 の材料研究開発においてニーズの高いものを揃えてい る.BL08B2 が備える基本的な実験ステーションは、 小角 X線散乱 (SAXS),X線吸収微細構造(XAFS)、 イメージング、単色 X線トポグラフィ、粉末 X線回 折である。各実験ステーションでは、企業側が求める 実プロセス条件下での構造観察のニーズにも対応すべ く、時分割測定等の機能を整備している。また同一試 料において様々な角度から構造評価を行いたいとする ニーズにも対応すべく、放射光分析手法を複合化させ た実験も実行可能である。

以上のような取り組みにおいて,2014年度におけ る各実験ステーションの現状を以下に紹介する.

2. 実験ステーションの現状

2014年度における各実験ステーションの状況,高機 能化の取り組みを以下に紹介する.各実験ステーショ ンは専任のテクニカルスタッフにより運転される.産 業界ユーザーとの関わり方としては,課題相談,実験 計画の策定,兵庫県ビームラインへの課題申請時の 技術的相談,マシンタイム時における光学系および実 験装置のセットアップ,実験時のサポート,データ解 析時のアドバイスとフルに対応している.産業界ユー ザーが使い易いビームライン運営に努めている.

2.1 小角 X 線散乱 (SAXS)

SAXS ステーションは、高分子材料・金属材料・ナ ノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目 的とし、産業界ユーザーを中心に利用展開している. BL08B2 では、SAXS 分解能が幅広い選択性を有する ことを特徴のひとつとしている.標準的な SAXS カ メラ配置の場合、カメラ長は 0.5~6 m の範囲で選択 可能としている.また超小角 X 線散乱モードにおい ては、カメラ長は 15 m の長尺配置が可能である.X 線エネルギーは 6~25.5 keV の範囲で選択可能であ る.SAXS/WAXS 同時測定や、GI-SWAXS, Rheo-SAXS, ASAXS, Quick-XAFS/SAXS/WAXS 同時測 定といった特殊な複合分析モードも提供を始めており、 これにより産業界の様々な材料構造評価ニーズに対応 している.

2014年度はこれまで同様,高分子材料を中心として 幅広い産業分野での材料開発へ利用された.その中で も構造の動的変化を観察するニーズが多くあった.引 張機,透過型または反射型配置の加熱炉,せん断セル 等の特殊試料台を利用した試料の状態変化の動的測定 がユーザー利用の大半を占めている.多検体の連続評 価に対応する試料チェンジャーを用いた自動測定の利 用機会も増えている.自動測定化に関しては,2014年 度においてユーザーの要望に従い,試料チェンジャー を利用した XAFS/SAXS/WAXS 同時測定の整備を 行った.この同時測定のセットアップでは,試料周辺 に多数の機器や検出器(試料観察カメラ,WAXS 用 検出器,入射強度および試料透過強度モニター用の イオンチェンバー,蛍光測定用 Lytle 検出器等)を配 置する必要があり,試料の周りのワークスペースは狭



図 1. BL08B2 の SAXS 測定レンジ.

表 1. BL08B2 の SAA5 江塚.					
Photon energy	$6{\sim}25.5~{\rm keV}$				
Photon flux	12.4 keV の場合: 1.0×10^{10} photons/sec.				
Beam size	 検出器位置において				
	鉛直方向:0.15 mm, 水平方向:0.25 mm				
SAXS camera length	標準的 SAXS: 0.5~6 m				
	Ultra-SAXS $: 16 \text{ m}$				
SAXS detectors	Imaging plate(R-AXIS4++), PILATUS-100K,				
	XRII-CCD, Flat panel sensor				

表 1. BL08B2 の SAXS 仕様.

く制限されてしまう. このため大型仕様の試料チェン ジャーを試料位置に設置することが物理的に不可能で あり,小型,軽量かつ設置や調整も容易である試料21 連装の専用チェンジャーを試作した.ユーザーの測定 作業の負荷を減らすよう,さらに多くの試料数の連続 測定にも対応する専用チェンジャーを 2015 年度に試 作予定である.

ユーザーの利用状況に目を向けると,限られたビー ムタイムの中で測定手法,カメラ長,X線の光子エネ ルギー,試料台等の実験条件の変更を求める声が多く あった.頻繁に行うセットアップ変更の時間を抑え, 実験時間を十分確保したいとの要望がある.また同 じ材料であっても,SAXSの観察レンジを変えながら 実験を行う要望は特に強い.これに対応するために, SAXS カメラの調整時間を短縮するための装置整備 をこれまで行ってきた.既にカメラ長変更の時間短縮 や,8~15 keV の光子エネルギー範囲内におけるエネ ルギー変更,調整の自動化は整備を完了している.

輸送部の運転条件が大幅に変わる高エネルギー領 域 15~25.5 keV の条件設定に関しても、時間のロス を抑えた切り替えを実現するための工夫を要した.透 過率の小さい試料や、Zr、Mo、Rh、Pd、Agといっ た重元素分析に対する異常分散利用の小角 X 線散乱 (ASAXS) や XAFS/SAXS/WAXS 同時測定では高 エネルギー領域が必須である.X 線ミラーの反射条件 が大きく変わるため、光軸位置の変位に伴う機器調整 の自動化が必要となるが、光源から実験ハッチの間に あるビーム輸送部の真空パイプの高さ位置調整には長 い操作時間をこれまで必要としていた.このため 2015 年度には、この高エネルギー領域への切り替えも自動 化とする整備に取り組む予定である.

限られたビームタイム中で,ユーザーがより多くの 測定データを取得できるよう,今後も調整時間の短縮 化を含む高機能化の整備を進める

2. 2 XAFS

2014 年度においてもリチウムイオン二次電池など の蓄電池材料や,自動車用などの触媒材料に対する利 用があった.BL08B2では,標準的な透過法,蛍光法, 転換電子収量法を産業界に対して利用提供している. さらに蓄電池材料の充放電過程における表面上の不 均一な反応分布や,正極材や触媒を構成する活物質粒 子の微細化に伴い,高位置分解能での微小領域評価の ニーズも出てきた.このため,これまでBL24XUに おいて提供してきたマイクロ XAFS の分析機能に加 えて,BL08B2においても高位置分解能を有する測定 機能として,ポリキャピラリ集光素子の利用や二次元 イメージング XAFS による透過法の機能整備を進め てきた.

2014 年度は新たな測定機能の整備を着手した.活物質の表面層の構造評価等を目的として,蛍光法と転換電子収量法の両方を同時に適用可能とする装置を検討した.蛍光法の場合,吸収端近傍の光子エネルギーで励起するプローブ X 線の侵入深さと,吸収端よりも低い光子エネルギーである蛍光 X 線の脱出深さとに依存して,表面から数ミクロンの深さ領域が評価対象となる.一方で転換電子収量法では電子信号の脱出深さで決まる極表面付近の,ナノメートルオーダの深さ領域が評価対象である.このため,蛍光法と転換電子収量法の同時測定で得られる情報は互いに異なり,例えば活物質等の極表面と内部も含めた構造情報とを区別し,かつ相補的な評価が行える可能性がある.

2014 年度において BL08B2 で整備した装置は,転 換電子収量法の検出システムを改造した試作版であ る. 側面側あるいは上部方向に蛍光 X 線を捉えるため の検出期を配置可能とし,同時測定を実現した.転換 電子収量法の検出システムに対して Lytle 検出器を上

兵庫県ビームライン年報・成果集

方に配置した場合の装置構成を図2に示す.この装置 を利用したスタディとして、白金粉末の標準試料を使 用して装置調整を試みた結果を図3に示す.スペクト ルは明瞭に捉えることができている.2015年度から は同時測定のソフトウェア整備や装置の本格的整備を 進めながら、実試料等への応用を試みる予定である.





図 2. 転換電子収量法用の検出器と Lytle 検出器とを 組み合わせた試料周りの様子.

2.3 イメージング

BL08B2では、イメージング機能とともに X 線 CT 法を産業界に利用提供している. X 線 CT 法は物質内 部の構造を非破壊で三次元的に計測できる強力なツー ルであるが、BL08B2では偏向電磁石光源により得ら れるワイドサイズのビームを利用した広視野 X 線 CT を特徴としている.さらに平板型試料を観察対象とし た X 線ラミノグラフィを整備し利用提供している.

放射光と二次元検出器で実現される高分解能イメー ジングや CT 法は,産業界でもニーズは高い.温度変 化や応力印加など,材料の実使用環境相当の条件を与 え,その中で材料の内部構造がどのように変化するか を動的に捉えたいとする観察ニーズも産業界には多く ある.これに対応することを目的として,2014 年度 は時分割測定を可能とすべく CT 法の高速測定化のた めのハードおよびソフトウェアの整備を進めた.



図 4. 圧縮変形過程の動的 CT 観察配置.

動的な 4 次元 CT 法のハード構成としては, 試料 を連続回転させることが可能な高精度スピナーと, 秒 間 100 フレーム以上撮影できる高感度カメラを組合せ た構成である. ひとつの CT 画像を再構成するために 要する画像データー式が, 僅か 10 秒程度で取得可能 である. ワイドビームと高感度カメラで得られる視野 範囲は 13 mm 四方であり, 広視野の動的観察も可能 である. また測定用ソフトウェアを独自に製作し, 撮 像の時間間隔も自由に設定可能とした. 時分割測定で は, 膨大な画像データが発生する. このため得られた データから個々の CT 画像再構成の作業を効率よく行 う環境も重要となる. この目的で CT 画像再構成用の データ処理用プログラムをバッチ処理として実行可能 とするソフトウェアも整備した.

イメージング実験ステーションにおいても、今後も ユーザーの要望を捉えながら、使い易い測定環境を整 備していく.

2.4 単色 X 線トポグラフィ

単色 X 線トポグラフィは,エネルギーデバイス向け とする化合物半導体材料の高品質化を目指した利用が 行われてきた.特に耐高温性や低損失性の特性を有し,



図 3. 白金粉末への応用: 左図が XANES スペクトル, 右図が XAFS 振動データ.

パワーデバイスの材料として注目されているシリコン カーバイド (SiC) が注目されており、この材料の結 晶欠陥評価のテーマが 2014 年度においても実行され ている.SiCの化合物半導体材料は理論的には優れた 物性を示すが、エピタキシャル膜内の結晶欠陥や、成 膜用とする基板側において存在する結晶欠陥により, デバイスの大面積化において歩留りが低下することが 問題となっている. このような問題を引き起こす結晶 欠陥を非破壊評価する手法として X 線トポグラフィ が利用されている。2014年度の利用テーマでは、SiC 膜中に存在するらせん転位, 刃状転位, 基底面内転位 などの分布や挙動が詳しく調べられた。特に SiC エ ピタキシャル膜の特定指数に対する反射トポグラフ像 で得られたコントラストから, エピタキシャル膜中に 含まれる貫通らせん転位と貫通刃状転位を詳細に解析 したことが報告されている. さらにバーガースベクト ルの方向の違いによって生じる転位のトポグラフィイ メージの違いなどを利用することで、転位の位置情報 と種類や分布なども詳細に調べることができた.

その他の化合物半導体として,高輝度青色発光ダイ オード用として開発される窒化ガリウム(GaN)の研 究テーマでもX線トポグラフィが応用された.サファ イア基板上に成長させたGaNエピタキシャル膜には, 現状で大量の転位が存在する.低歪低転位であるGaN 基板の実現において新たな成長法であるNaフラック ス法が期待されている.この成膜プロセスで作製した GaN 結晶についてトポグラフィ観察を行った結果で は,顕著な面内傾斜は観測されなかったものの,一部 のトポグラフ像において膜成長時の温度や溶液密度の 揺らぎを反映したものと考えられる縞状のコントラス トを観測することができた.そのほか,転位線周りの 原子配列の不一致の向きを示すバーガースベクトルを 決定できる鱗状の転位も観測することができた.

2.5 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折においても,結晶構造の動的観察の 利用ニーズがある.2014 年度はリチウムイオン二次 電池のその場観察を目的とするテーマが実施された. 広い回折角度範囲を捉える目的で二次元ピクセル検出 器(PILATUS 100K)が利用された.1ショット取得 する角度領域と分解能とを考慮し X 線エネルギーは 16 keV が選択されている.

回折装置上で充電過程を再現させたその場観察で は,正極材(NC:Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂),負極材 (天然黒鉛)の両方において,結晶の c 軸方向の格子 面間隔の情報を与える回折ピークを捉えることがで きた.さらにこの回折ピークの変化を観察することに より,リチウムイオンの挿入脱離に伴う層方向の結晶 構造変化についての情報を得ることができた.特に正 極材については充放電レートに依り,異なる変化を示 す結果が得られた.負極材については近接するLiC₆, LiC₁₂に帰属される回折ピークを捉えることができた. 高レート充電に伴うそれぞれの回折ピークの挙動を解 析した結果,活物質の一部が優先的に反応することを 解明した.

高温環境下における充放電過程も再現され,電極活 物質の構造変化が観察された.高温(80°C)におけ る充電時の測定結果は,室温時のデータと比較すると 充電容量の増加,充放電曲線の変化とともに,正極活 物質の回折ピークの変化が観測された.特に充放電曲 線の変化と正極材の結晶構造の挙動変化が解析され, 相関性が示唆された.

今後,詳細な実験を継続し,温度条件による結晶構 造の変化の違いからリチウムイオン授受の状況等の観 察が予定されている.

3. 産業利用の状況

2014 年度におけるユーザー利用の殆どを産業界の 利用課題が占めた.大学の利用課題も,産業界との連 携や共同研究として実行されたものである.ビームラ インの方針である産業利用を主とした利用状況に沿う ものであった.

ユーザーが利用した BL08B2 のマシンタイムは, SPring-8 施設全体で与えられた 170 日間に対して 73 日間であり,ユーザー利用の稼働率は 43%である.こ れは BL08B2 が複数の分析機能を備えているため,光 学系や装置の切り替えが頻繁に求められるためであ る.逆に実験条件を柔軟に調整する利用体制を敷いて いることで,ユーザーの評価は高い.ユーザーが求め る高機能化のスタディもマシンタイムを利用している 事情もある.マシンタイムの稼働率に関しては,光学 系機器や実験装置の自動操作化の工夫を最大限図る ことで高めていきたい.この第一弾として 2015 年度 は,BL08B2 光学系の主要コンポーネントである傾斜 昇降架台の自動操作化に向けた制御系改造と,各実験 ステーションでの試料チェンジャーの改良等を,限ら れた予算内で進める予定である. ユーザーが利用した 2014 年度マシンタイムの内訳 としては、小角 X 線散乱の利用が多く 46%, XAFS が 32%, イメージングが 3%, 単色 X 線トポグラフィ が 15%, 粉末 X 線回折が 4%であった.

ユーザー課題の成果公開,非公開の比率に関しては, 成果公開がほとんどの課題であり 90%を占めている. 成果非公開を基本とする測定代行サービスの利用状況 は,ユーザー利用のうちの 19%であった.

企業ユーザー数は17社であり、年間を通じて計画 的な利用が行われた.また新規の企業ユーザーも4社 であった.

産業界の利用に関しては、年度が切り替わる4月~ 5月の期間が少なく、それ以降に集中する傾向がある. これは企業における研究スケジュールに依るものであ るが、マシンタイムを最大限有効活用するために利用 希望が比較的少ない時期においては産業界利用に拘ら ず学内研究室等での、産業分野と繋がったテーマ利用 を導入する制度等を検討したい.

4. 2015 年度の計画

2015 年度の大きな整備として実験装置の自動制御化 を目標として挙げている. ビームラインに割り当てら れたマシンタイムの稼働率を高め,成果がよい多く得 られるよう工夫したい. またユーザーニーズをキャッ チしながら取り組む実験システムの高機能化は今後も 継続していく. 装置を整備するための資金は現状の予 算だけでは厳しい. このためユーザーと協力した資金 導入なども積極的に検討したい. BL08B2 は供用開始より 10 年目を迎えた. これを 機に新たな産業界支援体制を目指しつつある. 兵庫県 立大学の特徴を活かし,軟X線実験施設である New-SUBARU との連携利用や,計算科学との併用による 材料構造の研究の取り組み,学内にある材料工学の知 の活用など,産学連携機能の強化を図ることを意識し た取り組みを開始したい. これについては JST 資金を 活用して実施した 2014 年度の調査研究において,産 業界側からの要望として把握した情報に基づく. 硬X 線,軟X線の両放射光施設,材料工学,シミュレー ション研究体制を有する兵庫県立大学は,産学連携に より企業側が抱える課題解決を実行する組織となり うる.

兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 放射光ナノテ クセンター

横山和司, 桑本滋生, 漆原良昌, 李 雷, 野瀬惣一, 竹田晋吾, 津坂佳幸, 松井純爾, 篭島 靖

兵庫県ビームライン BL24XU

BL24XUは、放射光の産業利用推進を目的として 兵庫県が設置した、SPring-8初の専用ビームライン である。平成10年6月の供用開始時より、高輝度ア ンジュレーター光源の特性を活かすべくマイクロビー ム光学系やマイクロイメージング光学系に特化した測 定ステーションを配備し、継続的に高度化を進めてき ている。特にマイクロビーム利用に関しては、兵庫県 立大学大学院物質理学研究科X線光学分野による専 門的な運用を行っており、高度な技術をユーザー利用 光学系として提供している。

ビームラインの概略を図1に示す.2本のブランチ (ブランチ A, B) で構成されており,ダイヤモンド 薄板結晶を利用した長オフセット2結晶分岐分光器に より,モノクロ光をブランチ A,透過光をブランチ B へ同時に供給する.各ブランチにはそれぞれ2つの実 験ハッチをタンデムに配置(実験ハッチ A1, A2;光 学ハッチ B2,実験ハッチ B1)している.光源には8 の字アンジュレーターを採用しており,大強度と低負 荷を両立するだけでなく,半整数次の高調波を利用す ることで垂直,水平偏光の選択を可能としている.

1. 各実験ステーションの状況

1.1 ブランチ A

ブランチ A ではダイヤモンド結晶分光器による 10 keVの単色光が利用できる.実験ハッチ A1では Bonse-Hart 型極小角散乱ステーション,実験ハッチ A2 では 斜入射回折ステーションの運用を行っている. Bonse-Hart 型極小角散乱ステーションでは図2に示すよう に,単結晶を用いた角度分解光学系を利用するため, 一次元方向のみの測定に限られるが通常の小角散乱光 学系では測定が困難な数ミクロンから数100ナノメー トルの周期構造の観察が可能である.

斜入射回折ステーションでは4軸表面回折計を設置 しており,斜入射条件で試料の回折測定を行なってい る.表面,界面の結晶構造,薄膜構造の評価や,カウ ンタ法を用いた粉末回折測定,さらには,2次元検出 器を利用した半導体試料等における反応過程のその場 観察(加熱炉が搭載可能)への応用が行われている.

1.2 ブランチ B

ブランチBは水平オフセットのシリコン2結晶分光 器を採用しており、5 keV~30 keV の単色光を利用す ることができる.タンデムハッチの上流側(光学ハッ チB2)は光学ハッチ仕様であり、分光器Bの第一結 晶を退避することによりアンジュレーター白色光の利 用が可能である.光学ハッチB2には、マイクロビー ムXAFSに特化したXAFSステーション、空間分解 能に特化したマイクロビーム利用光学系や高分解能イ メージング光学系を利用できるX線顕微鏡ステーショ ンを設置しており、各種材料評価に利用されている. 下流側の実験ハッチB1では高平行度マイクロビーム



図 1. BL24XU ハッチ構成概略.



図 2. Bonse-Hart 型極小角散乱測定光学系.



図 3. 高エネルギー分解マイクロ XAFS 光学系.

光学系を用いた精密 X 線回折ステーションを運用しており,主に次世代半導体基板や電子デバイス評価に応用されている.

1) XAFS ステーション

XAFS ステーションは図3に示す光学系構成をし ており、全反射集光ミラーにより1~2ミクロンサイ ズに整形したX線ビームを利用した微小領域におけ る構造評価法として提供している。チャネルカット結 晶を集光光学系に採用し、高エネルギー分解化での測 定も可能となっている。本光学系は、主に第一遷移金 属の化学状態を調べ、酸素の配位構造を探るために利 用されており、リチウムイオン二次電池、固体燃料電 池、陶磁器釉薬の構造評価等に応用されている。

さらに、同一ステーション上で局所構造および結晶 構造の両評価を実現する目的で、Pilatus 100K を利用 した二次元粉末 X 線回折機能も追加搭載する予定で ある.今後, NewSUBARU における軟 X 線吸収分光 法,スペクトルの理論計算法と併せて,統合構造評価 ステーションのひとつとしての活用の可能性を探る.

2) X 線顕微鏡ステーション

X線顕微鏡ステーションでは、X線集光ビーム、X 線イメージング光学系を利用した、サブミクロン~ ミクロンの空間分解能と高い時間分解能を有する測定 のユーザー利用を展開している.また、兵庫県立大学 X線光学分野の学術研究として、次世代X線集光素 子である多層膜ゾーンプレート、全反射ゾーンプレー ト等の開発評価や、新規X線イメージング法の開発、 高度化も行われており、ユーザー利用光学系へフィー ドバックされている.測定光学系や測定条件は、技術

	-				
Energy	焦点距離	集光サイズ	発散角	強度	応用測定系
(keV)	(mm)	(縦×横 μ m)	$(\operatorname{arecsec})$	(光子 $/s)$	
10	72	$0.15{ imes}0.3$	500	4×10^{8}	XRF, Imaging
	286	$0.3{ imes}0.7$	290	$3{\times}10^9$	XRF, WAXD
	800	$0.6{ imes}1.7$	50	$2{\times}10^9$	XRF, WAXD
	2000	1.5×9	25	4×10^{10}	WAXD
15	108	0.2×0.4	333	3×10^{8}	XRF, Imaging
	108	0.2×4	10	$5{ imes}10^6$	精密回折
	3000	2.5×8.5	13	$5{ imes}10^9$	WAXD, SAXS

表 1. 代表的なマイクロビーム性能



図 4. μ–XRF と μ–WAXD の同時測定システム.



図 5. 銅#2000 メッシュの (a) 蛍光マッピング (Cu-Ka), (b)A 点と (c)B 点における WAXD パターン.

相談内容によりオーダーメイド的に設定可能で,測定 光学系の準備調整,実験サポート,解析アドバイスま で一貫して行っている.

集光ビームは,基本的にフレネルゾーンプレート (FZP)を用いて形成する.表1に代表的なマイクロ ビームの性能及びその応用測定系について示す。蛍光 X線マッピング(µ-XRF),2次元検出器を用いた広 角回折 (µ-WAXD), 等倍位相コントラストイメージ ング(CTも可能),X線結像光学系を利用した高空 間分解能 CT の利用が可能である。図4に u-XRF と μ-WAXDの同時測定システムを示す。2次元検出器 にはフラットパネル検出器 (FPS) を用いている。図 5にモデル試料である銅の#2000 メッシュの (a) 蛍光 マッピング(銅 Ka), 図中 (b)A 点と (c)B 点におけ る WAXD パターンを示す。B 点において金属銅結晶 の111 および200 反射が確認できる。X 線結像光学系 を利用した高空間分解能 CT では,最大視野 250 μm において 200 nm の Line & Space を解像できる光学 系の利用が可能となっている。

3) 精密 X 線回折ステーション

昨年度までは主に半導体結晶の微小領域高感度歪み 計測を目的に、高平行度マイクロビーム光学系を用い た微小領域精密回折実験を行ってきたが、今年度新た に前方透過型多波回折トポグラフ法を開発・導入した. その光学系を図6に示す.これまでトポグラフの撮像 には主にX線フィルムや原子核乾板などが用いられて きたが、これを CMOS センサーに置き換えることで、 検出器の線形性が高くなり、結果として位置分解能を 改善することができる.また、通常は回折したビーム のイメージから格子欠陥像を得るが、前方に透過した ビームのイメージを撮像することで、変形のない格子 欠陥像が得られる.ただしこの場合、コントラストは 通常のトポグラフの反転像となる.

前方透過型トポグラフ実験を同時回折条件(多波近 似条件)近傍で行えば、回折ベクトルの変更を容易に 行うことができる.図7(a)は表面がc面のサファイ ア結晶で、4-2-20反射(A)が起きるときに、3-30 0反射(B)、30-30反射(C)、1-210反射(D)、11



図 6. 前方透過型トポグラフの光学系.

-20反射 (E) も同時に起きている様子を蛍光板で記録 した写真である.図7(b) は図7(a)の状態から結晶を OB 軸まわりに約0.1度回転したときの回折スポット であり、それぞれ動力学的回折理論の6波近似と2波 近似の場合に対応している.図8(a),(b) は、図7(a), (b) に対応して撮られたトポグラフ、図8(c) は通常の 回折ビームのイメージをX線フィルムで取得したも のであり,(a),(b)の位置分解能が格段に向上してい ることが分かる.また、図8(b)では[1-100]方向 の転位線がみられないことから、透過像でも $g \cdot b = 0$ (gは回折ベクトル、bはバーガースベクトル)による 転位像の消失ルールが成立していることが分かる.こ の多波回折トポグラフィは、Si 結晶、SiC 結晶、GaN 結晶などの結晶でも適用可能である.



図 7. 同時回折の回折スポット写真. (a) 6 波近似, (b) 2 波近似.



図 8. サファイア結晶のトポグラフ像. (a) 6 波近似条 件での前方透過トポグラフ像. (b) 2 波近似条件での 前方透過トポグラフ像. (c) 実験室のラングカメラで 得られたトポグラフ像. X 線フィルムで撮影.

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテク センター

竹田晋吾,横山和司,漆原良昌,桑本滋生,高野秀和*, 津坂佳幸,篭島靖 *現所属:東北大学多元物質科学研究所

施設運用および利用状況

SPring-8 兵庫県ビームラインは平成 25 年度から兵 庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセ ンターが兵庫県から委託を受け管理・運営を行ってい る.それまでは(公財)ひょうご科学技術協会放射光 ナノテク研究所が管理・運営を行ってきたが,産業界 における放射光の利用が進み,SPring-8 サイト内に 設置されている放射光施設ニュースバルを有する兵庫 県立大学の機能を連携,活用し,産学共同研究に対す る体制・設備を強化することにより,これまで以上に 新技術・製品開発の促進することを目的とした移管で ある.こうした使命を果たすため放射光ナノテクセン ターでは,放射光の産業利用の促進のためあらゆる角 度から産業界の利用支援を行っている.

兵庫県ビームラインは、アンジュレータ光源の BL24XUと偏向電磁石光源のBL08B2の2本である. 1本目のBL24XUはSPring-8の供用開始とともに整 備を始め、1998年度に供用を開始、マイクロビームを 使った各種イメージング、回折装置等を活用して、半 導体材料、生体材料、高分子材料等幅広い材料分野で の局所分析に対応し、具体的な研究成果を挙げてきた.

2本目の BL08B2 は 2005 年度より供用を開始した. 産業界においては、より製品化に直結する技術開発段 階での材料分析ニーズが増加、また材料利用技術の高 度化に伴って、新しい機能を有する材料の開発等が盛 んになってきたことなどから、BL24XU が有する手 法に加え、小角X線散乱(SAXS)、広域X線吸収微 細構造解析(XAFS),高精度粉末X線回折,単色X線トポグラフィ等の手法についても対応している。

2008年1月には、SPring-8の利用企業等を支援し、 産業界の課題解決の地域拠点として、兵庫県放射光ナ ノテク研究所の供用を開始した。

当研究所は、2本の兵庫県ビームラインの産業利用 推進の拠点となり、多くの産業界で実施されている新 材料開発上必要な分析評価に放射光を積極的に適用 することを目的に設置した。当研究所には、電界放出 型走査電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、共焦点レー ザーラマン顕微鏡などの分析装置や試料準備室を備え ている。

また,大学や企業との共同研究を行うための共同 研究室,会議室なども備えた多機能施設であり,コー ディネーターや研究員が配置され,利用企業等から のさまざまな相談・要請に対応するとともに,兵庫県 ビームラインの利用企業等に対し,各種申請,実験準 備,分析アドバイス等を行っており,放射光利用が未 経験である企業に対しても,技術相談・トライアル的 な利用機会の提供を通じて技術的支援を行っている.

一方,産業界における放射光の利用が進み,また 世界トップレベルのスーパーコンピュータ「京」や産 業利用専用のスーパーコンピュータである「FOCUS」 が兵庫県内に設置され,放射光の解析とスーパーコン ピュータによるシミュレーション技術を組み合わせた 革新的な材料開発のニーズが高まってきていることか



図 1. 兵庫県ビームラインの利用体制



図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

ら,兵庫県立大学の機能の連携・活用がより一層図ら れることが期待される.

こうしたことから,放射光ナノテクセンターでは, 放射光施設及びスーパーコンピュータの相互利用を促 進するため,企業の技術者等に材料シュミレーション 技術の習得支援を行ってきたところであり,今後も継 続して支援していきたいと考えている.

これまで以上に、利用企業等にとって使い勝手の良 い環境を整え、産業分野における放射光の利用が円滑 に進むよう努めるとともに、各種研修会・技術相談・ 受託研究制度等の実施を通じて、県内に立地する特長 ある多数の中堅・中小企業や地場産業への放射光利用 が進むよう、放射光利用の裾野の拡大にも取り組んで いく.

また,関西地域に止まらず,全国の先端的技術開発 を進める企業にも兵庫県ビームラインを積極的に提供 し,新材料の評価・開発等に多くの知見を蓄積するこ とで,利用企業等のニーズに応じた高度な技術的課題 に対応できるよう努めていく.

利用体制

兵庫県ビームラインの利用に至る過程を図1に示す.

運営体制

兵庫県ビームラインの利用に関わる運営体制を図2 に示す.

受託研究(分析サービス)

兵庫県ビームラインが備える汎用的な分析ツールを 活用し,産業界が放射光を利用しやすいシステムを提 供するとともに,産業界における潜在的ニーズの開拓 を進めるため,2009年度より,企業等からの委託を 受けて兵庫県放射光ナノテク研究所の研究員が,試料 の測定・解析を行う受託研究を実施している.

分析の内容としては、当初、XAFSと小角X線散乱 の両測定法を対象としてスタートしたが、産業界の要 望を踏まえ、X線イメージング、トモグラフィなど、 順次分析サービスの測定法を充実させている.

維持管理・経費負担

兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研 究所の維持管理・機器更新,ユーザーサポートについ ては,公立大学法人兵庫県立大学産学連携機構放射光 ナノテクセンターが実験ハッチ内の機器と一元的な管 理を行っている.なお,BL24XUの技術的な管理・運 営部分に関しては,同大学大学院物質理学研究科X線 光学講座の教員が,放射光ナノテクセンターとともに 担っている.

兵庫県ビームラインの維持管理にかかる費用については,設置者である兵庫県が負担しているが,兵庫 県の負担で賄う設備以外のうち,実験に必要となる主 要機器等の整備費,人件費,研究費については利用企 業等から負担いただいており,この費用については, ユーザータイムの配分に応じた金額(59.4万円/日) を,各利用企業等が公立大学法人兵庫県立大学に支 払っている.

利用状況

兵庫県ビームラインの利用に当たって,利用申請は 随時受付けており,利用時期についても,毎月実施し ているスケジュール会議において,兵庫県ビームライ ンの効率的な運用を考慮しつつ,企業の意向をなるべ く尊重する形で日程調整を行っており,SPring-8の 全ビームタイムに対する兵庫県ビームラインの稼働率 は,ほぼ100%となっている.

兵庫県ビームラインにおける,最近4カ年の装置別 利用割合を図3に示すが,マイクロビームを用いた 局所分析や小角X線散乱(SAXS),X線吸収微細構 造(XAFS)の利用が高い割合で推移している.また, 利用分野については図4のとおりであり,兵庫県の主 たる産業である鉄鋼や金属関係の利用割合はごく僅か で,「関西イノベーション国際戦略総合特区」において, 次世代エネルギー関連材料の開発を最重点課題として 取り組んでいることも関係していると思われるが,県 内及び関西企業のニーズが高い電池や半導体といった 省エネ,次世代エネルギー関連材料の利用が多い.



図 3. 兵庫県ビームラインの装置別利用割合

また,利用分野については図のとおりであり,兵庫 県の主たる産業である鉄鋼や金属関係の利用割合はご く僅かで,「関西イノベーション国際戦略総合特区」に おいて,次世代エネルギー関連材料の開発を最重点課 題として取り組んでいることも関係していると思われ



図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合

るが,県内及び関西企業のニーズが高い電池や半導体 といった省エネ,次世代エネルギー関連材料の利用が 多い.

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテク センター

[事務局社会貢献部主幹(放射光ナノテク担当)] 堅田 誉

成果集

本成果集は、SPring-8 成果審査委員会において公開技術報告書の認定を受けております.

2012A3318, 2012B3318, 2012B3320, 2013A3320

BL08B2

In-situ XRDによる Fe₂Mo₃O₁₂の焼成過程解析 Calcination Process Analysis of Fe₂Mo₃O₁₂ by *in-situ* X-ray Diffraction

東口 光晴¹, 松野 信也¹, 吉田 淳² Mitsuharu Higashiguchi¹, Shinya Matsuno¹, Jun Yoshida²

¹ 旭化成株式会社,² 旭化成ケミカルズ株式会社 ¹Asashi Kasei Corporation,²Asashi Kasei Chemicals Corporation

概要: 無機材料の焼成過程の直接観察のために,焼成過程 *in-situ* XRD の技術確立を行った. 試料として, メタノールの部分酸化触媒である Fe₂Mo₃O₁₂ を用いた. 高輝度放射光と高速検出器を用いることで,急速な 結晶化や構造相転移を伴う,実際の焼成プロセスに即した条件下でその過程を追うことに成功した. 焼成に伴 う格子定数の変化から,結晶の伸縮が起こりやすい方向の情報を得る事や,結晶子サイズの時間変化から結晶 成長が起こる温度領域の絞り込みへの利用が可能であることが分かった.

キーワード: 工業触媒, X線回折, in-situ, 焼成

背景と研究目的

無機材料の焼成過程は,結晶化による品質制御,結 晶歪の緩和による力学特性や電気的特性等の物性制 御,複数の元素を含む系の結晶相中への固溶置換の制 御等,材料特性の最適化プロセスとして重要である. しかし,その最適化には,温度,時間,雰囲気を細か く制御する必要があり,多くの時間と経験を要する. 焼成過程の直接観察は,焼成過程の最適化の早期絞り 込みに役立つだけでなく,従来経験的に得られている 焼成条件の化学的意味付けにもつながるため,原理原 則を理解し材料を開発するために必要な技術である.

今回,無機材料の焼成過程の直接観察手法を確立す るため,焼成過程X線回折(X-ray diffraction:XRD) 測定の技術構築を試みた.試料として,メタノール の部分酸化触媒である Fe₂Mo₃O₁₂ に注目した [1]. Fe₂Mo₃O₁₂ は,513°C で低温相の単斜晶から高温相 の斜方晶に構造相転移を起こす [2].焼成中に構造相 転移を起こす系であるため,熱による格子の膨張と相 変化がどのように相関して,結晶子サイズの変化に影 響を及ぼすか興味深い.

従来焼成過程のような高温における結晶構造解析 は、実験室のX線回折にて行われてきた [3].しかし 実際の焼成過程は、急速な結晶化や構造相転移など急 峻な構造変化を伴い、1回の測定に数分を要する実験 室系では、その変化を追随できなかった。そこで、今 回高輝度放射光と高速検出器を用いることで、実際の 焼成プロセスに即した条件下でその過程を追うことが できるのではないかと期待し実験を行った。



Fig. 1. Schematic view of *in-situ* XRD experimental set-up.

実験

試料の作成は、まず $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$ 及び $Fe(NO_3)_3$ を $Fe_2 Mo_3 O_{12}$ の化学量論比となるように混合し、ス ラリーとした、スラリーをスプレードライにより紛体



Fig. 2. XRD profiles of Fe₂Mo₃O₁₂ during calcination process.



Fig. 3. Enlarged figure of XRD profiles of Fe₂Mo₃O₁₂ around phase-transition.

成形した後,残留した硝酸根を除去するため,仮焼成 を行った後測定試料とした [4].得られた試料粉末を 平皿に入れ測定に供した.

実験は、兵庫県ビームライン BL08B2の第2ハッチ に設置された大型回折計を用いて行った. *In-situ* XRD の加熱炉として、アントンパール社製の DHS900 を使 用し、BL08B2の精密ゴニオ上に設置した. Fig. 1に 実験セットアップの模式図を示した. XRD 測定は、反 射配置で行っている.構造相転移等の温度変化に伴う 急峻な変化を捉えるため、高速2次元検出器 Pilatus 100K を用いた.入射光エネルギーとして16 keV、カ メラ長を470 mm に設定し、Pilatus 100K を構造変 化を捉えるのに都合が良い回折角に固定し、大きな取 り込み角を利用することで、Cu-Kα 換算で20 度の範 囲を一度に測定できるようにした。測定周期は、19秒 露光、20秒周期、とし、十分な質の回折プロファイ ルを得ることができた。

温度変化よる試料高さ方向の変化に対し,精密ゴニ オと温度コントローラーを連動させることで,自動的 に高さを補正し,ステージの伸び縮みによる回折角の シフトが低減されるように測定系を構築した.焼成過 程の温度プロファイルとして,室温から600度まで5 度/minで昇温した後,3時間温度を保持した.焼成 雰囲気は空気下である.

結果および考察

Fig. 2 に, Fe₂Mo₃O₁₂の焼成過程の XRD プロファ イルの変化を示す. 横軸の散乱角はラボ XRD のデータ と比較しやすいよう、Cu-K α (8.05 keV) 換算としてい る.下から上に時刻が経過している.経時変化を追って いくと、中央付近で大きくピーク位置、プロファイル形 状が変化している部分がある.Fig. 3にこの急峻なプ ロファイル変化前後の 2 $\theta_{Cu-K\alpha}=20-24^{\circ}$ の拡大図を 示した.ピークの位置の変化に加え、2 $\theta_{Cu-K\alpha}=22.5^{\circ}$ 付近ではプロファイル形状の変化が観測されている. この変化が起こるタイミングはおおよそ 500°C 付近 であり、文献値にある Fe₂Mo₃O₁₂ の相転移温度に近 いことから、低温相から高温相への相転移に相当する と考えられる.また、Fig. 3より相転移前後で、ピー ク幅が狭まっており結晶子サイズの変化も生じている ことが推測される.

構造相転移の確証を得る為に、XRD プロファイルの 帰属を行った. Fig. 4 に焼成前室温で測定した XRD プロファイル (青) と 600°C で 3 時間焼成後,温度 を保持したまま測定した XRD プロファイル (赤) を 示した. Fe₂Mo₃O₁₂ の低温相を ICSD#100606(単斜 晶) [5],高温相を ICSD#80449(斜方晶) [6] とし、シ ミュレーションで求めたピーク位置をそれぞれ、実験値 に重ねた.低温相,高温相のシミュレーション結果は、 小さいピークまで実験値とよく一致し、また不純物は 検出されなかったことから、本測定では、Fe₂Mo₃O₁₂ 単相の温度による構造相転移を観測していると推測さ れる.なお、2 $\theta_{Cu-K\alpha}=20^\circ$ 付近に観測される、幅広 いピークは、加熱炉のドームである PEEK の散乱で ある.

続いて、焼成過程における格子定数の変化に注目す るため、それぞれの結晶構造に注目する.Fig. 5 (1) 及び (2) に Fe₂Mo₃O₁₂ の B 軸方向から見た低温相, c 軸方向から見た高温相の結晶構造をそれぞれ示した. 便宜上、低温相の格子定数は大文字で、高温相の格子 定数は小文字で記載している.Fe₂Mo₃O₁₂ は、低温 相で単斜晶、高温相で斜方晶と異なる結晶系を取るが、 Fig. 5 に示した方向から見ると、紙面の上下方向に Fe の 8 面体サイトが 1 列に並び、一方、左右方向に Fe の層と Mo の層が交互に並ぶ類似した構造となっ ていることが分かる.即ち、両相は単位胞の取り方が 異なるだけで、お互いの格子定数を対応させて議論す ることが可能である.低温相の A 軸と C 軸のなす角 を β として、Fig. 5 より以下の関係を得ることがで きる.

$$a = A\cos(\beta - 90^{\circ})$$

$$b = B$$
 (1)

$$c = C$$



Fig. 4. XRD profiles at room temperature (blue line) and after calcination (600°-3hr, red line). Each spectrum adds simulated spectra by ICSD structure data.



Fig. 5. Crystal structure of $Fe_2Mo_3O_{12}$. (1) and (2) show low and high temperature phase, respectively.

Fig. 1の各ピーク位置を求め,低温相は単斜晶,高温 相は斜方晶であることを利用し,各 XRD プロファイ ルに対する格子定数を以下の式を用い,回帰分析によ り導出した [7].

(単斜晶)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{A^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{B^2} + \frac{l^2}{C^2} - \frac{2hl\cos\beta}{AC} \right)$$
(2)

(斜方晶)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(3)

導出した格子定数は、式(1)の関係を用いて、高温相のa,b,c軸の変化に換算した。

Fig.6(1),(2),(3) に導出した,高温相 a,b,c 軸に換 算した格子定数の時間変化を示す.青い点線以降は, 600°Cで一定温度となっている.低温相,高温相を青

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 (2015)



Fig. 6. Lattice constant of $Fe_2Mo_3O_{12}$ during calcination process. (1), (2) and (3) show a, b and c-axis. (4) shows the ratio of lattice constant to that at room temperature.

及び赤で示した.焼成開始から 95 分付近で構造相転 移が起こっている.構造相転移を跨ぐ格子定数の変化 に着目すると, a 軸は連続的に変化しているに対し, b 軸, c 軸方向には急峻な飛びが観測されている.続 いて,格子定数の膨張率に着目する.Fig.6(4)に各格 子定数の変化を初期の室温時の値で規格化したものを 示す.室温と 600°C を比較するとb 軸, c 軸, a 軸の 順に膨張率が小さくなっており,これは相転移の際, 格子定数に飛びが見られる軸と一致している.ここか ら,Fe₂Mo₃O₁₂ では, b 軸, c 軸方向に格子の伸縮が 起こりやすいことが分かる.

Fig.5 の結晶構造から推測すると, b 軸, c 軸方向 は Fe の 8 面体による列と Mo の 4 面体による列が 交互に現れることが分かる.一方熱膨張率が小さな a 軸方向はこの各列に平行方向である.このことから, Fe₂Mo₃O₁₂ は, Fe 列, Mo 列に垂直方向に温度変化, 構造相転移いずれにおいても膨張収縮しやすいことが 分かった.この知見は,焼成により歪の少ない結晶を 作成する際の検討や,他の元素を混合した際の元素置 換しやすいサイトの推測,また,触媒反応を考えた際 の酸素輸送経路の推測に役立つと考えている.

最後に,結晶子サイズの経時変化について検討を 行った.X線回折プロファイルから結晶子サイズ (D) は,以下に示すシェラーの式 (4) で簡易的に導出する ことができる [7].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \qquad (4)$$

ここで、 λ はX線の波長、Kは定数で0.9、 θ はピー クのブラッグ角, Bはピークの半値全幅, bは X線 の角度発散であり NIST の Si 標準試料を用いた際の ピークの半値全幅を用いた.結晶子サイズを導出した 際に用いたピークは、低温相、高温相共に近い散乱角 に存在し、他のピークとの重なりが小さく、かつ特定 の軸方向を参照しないよう、各面の指数がある面を選 択し, Fig. 4 に示す低温相は (212), 高温相は (311) を用いた. Fig. 7 に焼成過程における結晶子サイズの 時間変化を示した。青い点線で示した相転移直後に急 激に結晶子サイズが大きくなる温度領域が存在するこ とが分かる. また, 600°C で保温した際も, 少しずつ 結晶子は大きくはなるが、その増大には限界があり、 約82 nm 程度で頭打ちになることが分かった。この ことは、温度を固定した際に、制御できる結晶子サイ ズに上限がある事,また,結晶子を制御する焼成時間 に最適値がある事を示している。この結晶子サイズの 経時変化の知見は、焼成による結晶子サイズの制御や 結晶歪の緩和のため温度、時間の最適化の知見と時間 短縮に役立つと考えている.



Fig. 7. Crystalline size of $Fe_2Mo_3O_{12}$ during calcination process.

今後の課題

今回,焼成過程の直接観察のため手法の確立と,経 時変化に伴い得られる情報について知見を得ることが できた.今回の測定では,空気下雰囲気で行ったが, 今後窒素下,還元雰囲気等様々な焼成過程に適応でき るよう,技術の高度化を行いたい.

事業への貢献

焼成過程の最適化は,温度,時間,雰囲気のパラ メータを細かく調整しながら行う時間のかかる作業で あるが、その結果は、最終製品の質に大きく影響を与 える。今回、焼成過程を直接観察する技術を開発した ことで、最適化までの時間短縮や、条件決定への根拠 付けが容易にできるようになった。今後社内の様々な 無機材料に展開を図りたいと考えている。

謝辞

今回の研究を行うに当たり,兵庫県立大学産学連携・ 研究推進機構放射光ナノテクセンターの横山和司氏, 竹田晋吾氏をはじめ多くの方々にお世話になりました. この場を借りてお礼を申しあげます.

参考文献

- T. H. Kim et al.: Catalysis Letters 98, 161-165 (2004).
- [2] V.Massarotti *et al.*: J. Appl. Cryst. 14, 64-65 (1981).
- [3] Y. Chen et al.: J. Mater. Chem. 22, 12900-12906 (2012).
- [4] Y.Ding et al.: Chem. Eur. J. 13, 746-753 (2007).
- [5] H.Y.Chen: Materials Research Bulletin 14, 1583-1590 (1979).
- [6] W. T. A. Harrison: *Materials Research Bulletin* 30, 1325-1331 (1995).
- [7] 泉富士夫,中井泉 編集:「粉末 X 線回折の実際 第2版」,朝倉書店 (2010).

2012A3329, 2012B3329, 2013B3329, 2014A3329

BL08B2

X線CTを用いた圧縮変形下におけるポリマーフォームのセル構造観察

Observation of Polymer Foam Cell Structure under Compressive Deformation by Using X-ray Computed Tomography

立石純一郎,山出貴士,北山裕教,山田佳祐 J. Tateishi, T. Yamade, H. Kitayama, K. Yamada

> 株式会社アシックス スポーツ工学研究所 ASICS Corporation Institute of Sport Science

概要: 圧縮変形下におけるポリマーフォームのセル構造を X 線 CT により観察した. ポリマーフォームの圧 縮変形に伴うセル壁の座屈変形を確認し,その変形は薄いセル壁から優先的に進行することが観察された. ポ リマーフォームが高空隙率化するとセル壁は薄肉化するため,同一圧縮応力下ではセル壁の座屈変形が促進さ れた. これら微視的なセル壁の変形挙動は,巨視的な応力–ひずみ特性における力学的非線形性の原因となる ものと考えられ,セル構造と力学的性質との関連性が示唆された.

キーワード: X線CT,ポリマーフォーム,セル構造,応力-ひずみ特性

背景と研究目的

シューズソール(靴底)には、使用者を怪我から守 り、且つ、着用者の能力を最大限に引き出すため、衝 撃緩衝性や軽量性、耐久性等を付与する設計がなされ ている[1].現状、これらの性能をバランス良く同時 に満たすため、シューズソールの主材料にはポリマー フォームが汎用される.この材料は、架橋されたポリ マーを壁とし、気体を内包する多数のセルが三次元的 に連結された軟質な多孔質材料である.

シューズ実用時に頻出するようなポリマーフォーム の圧縮変形下において、その力学的性質は非線形性を 有することが知られている [2]. 先の研究から、この力 学的非線形性はセル構造に影響されるものと考えられ ている [3]. 一般的にセル構造の観察は、顕微鏡を用い たポリマーフォーム表面の二次元観察により行われる. しかしながら、ポリマーフォームの力学的性質とセル 構造との関係を理解し、それを元にした材料設計を行 う上では、ポリマーフォーム表面ではなく材料内部に おいて三次元的なセル構造を評価する必要がある.こ れまで著者らは、BL08B2を用いてX線CTによるポ リマーフォームの内部構造観察を行ってきた [4,5].本 研究では、空隙率が異なるポリマーフォームを供試体 とし、実用時に頻出する圧縮変形下におけるポリマー フォーム内部のセル構造を X線 CT により観察した. 加えて,セル構造と圧縮変形下における応力-ひずみ 特性との関係を評価した.

実験

供試材には、エチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA) をメインポリマーとし、空隙率を変化させた2種のポ リマーフォームを用いた。供試材の性質を Table 1 に 示す。空隙率 P_f は Eq. 1 にて算出される値である。 この時、それぞれ ρ_p はメインポリマーの、 ρ_f はポリ マーフォームの密度を示す。空隙率が異なるため、供 試体のヤング率にも差異が生じていることがわかる。

Table 1. Specimen properties used in this study.

density		porosity	Young's modulus	
	$[g/cm^3]$	[%]	[MPa]	
foam-A	0.18	80	3.4	
foam-B	0.09	90	1.1	

$$P_f = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \times 100 \tag{1}$$

X線CT観察を行う供試体の形状は、縦5mm×横 5 mm×高さ10 mmの角柱とし、あらかじめシート状 に発泡成形したポリマーフォームから切り出した.X 線 CT 装置の概要を Fig. 1 に示す. 装置は既報 [5] の ものと同様である。ローテーションステージ上に固定 したアクリルチューブ内に供試体を静置し、ボルトの ねじ込みによって圧縮ひずみを付与した.このとき, 供試体にねじれは生じていない。透過像は P43 蛍光 体を用いリレーレンズを介して冷却 CCD により撮像 した. CCD のピクセル数は 4008 pix×2672 pix, 実 効ピクセルサイズは 1.75 μm である. X 線のエネル ギーは 12.4 kev, 露光時間は 0.1 秒, 投影枚数は 1000 枚/180°とした。供試体-蛍光体間の距離は 100 mm である.1回の測定に要した時間は90分程度であっ た. 透過像を Back Projection 法により再構成し断層 像を得た.

圧縮変形下におけるポリマーフォームの力学的性質 は CT 実験とは別途,一軸圧縮試験により評価した. このときの供試体形状は直径 10 mm,高さ 10 mmの 円柱状とし,クロスヘッド速度 0.1 mm/s にて圧縮ひ ずみを付与し,サンプリングタイム 50 ms で荷重及 び変位を計測した.



Fig. 1. X-ray CT system for cell structure of polymer foam.

結果および考察

Fig. 2(a)(b) に圧縮変形下における供試体の応力– ひずみ曲線と,接線弾性係数のひずみ依存性をそれぞ れ示す. Fig. 2(a) によれば,既報 [4] のように供試体 の圧縮応力 σ と圧縮ひずみ ε の関係は ε の増大に伴い 3 つの領域 (stage 1-3) を示した.つまり,圧縮初期 において σ と ε がほぼ直線関係にある stage 1 を経た 後、 ε の増大に対して σ の増大が小さい stage 2 に移 行し、その後急激に σ が増大する stage 3 に達する. 図によれば、空隙率が大きくなることで、stage 1 で の傾きは低下し、stage 2 での応力も低下する. さら に stage 3 に移行する ε も大きくなった. Fig. 2(b) に よれば接線弾性係数のひずみ変化は U 字型の曲線を 示し、空隙率の大きい foam-B は U 字の幅が広がった ように見える. これは既述した stage 3 に移行する ε の増大に対応するものであると思われる.



Fig. 2. (a) Stress-strain curves of specimens with different porosity. Arrows denote strain values corresponding to CT images. (b) Tangential elastic modulus histories of specimens.

それぞれの供試体で, Fig. 2 中の矢印で示すひず み(A0, A1, A2, B0, B1, B2)においてセル構造 のX線CT観察を実施した. A0およびB0での ε は 0, A1およびB1での ε は0.1である. またA2での ε は0.3, σ は0.4, 一方B2での ε は0.3, σ は0.7であ り, ひずみは異なるが, 同程度の応力を示している. つまり, A2 と B2 とを比較することで,空隙率が圧 縮応力によるセル構造変化に及ぼす影響を評価するこ とができる.

Fig. 3 に各ひずみにおける CT 像をそれぞれ示す. 像は圧縮方向と平行面のものであり,白色部はポリ マー,黒色部は空隙を表している.図中の A0, B0 に
Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 (2015)



Fig. 3. CT images of different porosity specimens.

よれば、いずれの供試材においても $\varepsilon = 0$ にてセル は等方的な形状を有していることが確認できた。併せ て、高空隙率である B0 ではセル壁が薄肉化している ことも観察され、これは foam-B における初期剛性の 低さの一因であると考えられる。

巨視的なひずみが $\varepsilon = 0.1$ となったとき、A1では薄 いセル壁から優先的に座屈変形した。B1では、図中 の多くのセル壁で座屈変形が生じており、セル壁の薄 さが座屈変形を促進させるものと思われた.foam-B の stage2 における応力レベルの低さはこのセル構造 の変化を反映したものであると考えられる.

 $\sigma = 0.4$ MPa でのセル構造の比較において,A2 で はセル壁の座屈変形が進行し,セルが偏平している様 子が観察された.一方 B2 ではセルの存在が確認でき なかった.これは,高空隙率である foam-B では,圧 縮応力によりセル壁の座屈変形が進行し,上下のセル 壁が接触したものと思われる.その結果,セルが消滅 し,中実化ように観察されたものと推察される.この とき foam-B は foam-A と比較して,高い接線弾性係 数を有しており,セルが消失し中実化した内部の微視 的構造を反映したものと考えられる.

まとめと今後の課題

本研究では、微視的なセル構造と圧縮変形下におけ るポリマーフォームの応力--ひずみ特性との関係を評 価すべく,空隙率が異なるポリマーフォームを用いて X線CTによるセル構造観察を行った.その結果以下 の知見が得られた.

- ・空隙率によらず, 圧縮変形下におけるポリマーフ オームの応力-ひずみ特性は3つの特徴的な stage を有する.
- ・ポリマーフォームを高空隙率化することで、セル壁 は薄肉化した。
- ・巨視的な圧縮変形に対して薄肉化したセル壁は優 先的に座屈変形した。
- ・高空隙率化に伴う stage1 での初期剛性の低さ, stage 2 での応力レベルの低さは, 薄肉化したセル壁の座 屈変形挙動に起因するものと考えられた.
- 高空隙率化により座屈変形が進行しやすくなるため、より小さな応力で中実化することがわかった。

事業への貢献

本研究で得られた成果は,新規シューズ材料開発 において有用なデータとなった.これにより,衝撃吸 収性,軽量性,耐久性等のシューズ性能向上が実現さ れた.

参考文献

- [1] T. Nishiwaki: Sports Technology 76, 1 (2008).
- [2] 立石純一郎:日本機械学会ジョイント・シンポジ ウム 2009 講演論文集.
- [3] L. J. Gibson & M. F. Ashby: セル構造体, 内田 老鶴圃 (1993).
- [4] J. Tateishi: SPring-8 Research Frontiers 2011, 132 (2011).
- [5] 立石純一郎,北山裕教,山田佳祐:兵庫県ビーム ライン年報・成果集 1,41-43 (2012).

2013A3247, 2013B3247, 2014A3380

BL24XU, BL08B2

4次元 X線 CT を用いたポリマーフォームの気泡形成挙動観察 Cell Growth Observation of Polymer Foam by 4D X-Ray CT

中野 真也 Shinya Nakano

日東電工株式会社

Nitto Denko Corporation

概要: 熱をトリガとして発泡することで気泡構造を形成するポリマーフォームにおいて,気泡が生成・成長・ 合一するメカニズムについてはよく知られてない. これまで 4 次元 X 線 CT を用いて,加熱によるポリマー フォームの気泡形成過程の動的観察技術を構築してきたが,本検討では気泡の成長を捉えるために観察系のス ケールアップを行った.その結果,従来は観察が難しかった気泡成長後期の挙動を可視化することができた. また材料の配合により,気泡成長が進行する温度と生成する気泡径が大きく異なることが明らかとなり,気泡 の構造を任意に制御した発泡体を設計できる可能性が示唆された.

キーワード: X線CT,ポリマーフォーム,加熱発泡,気泡構造制御

背景と研究目的

自動車に使用される部材として、水・音・振動など を防止する目的で、種々のポリマーフォーム材料が用 いられている.これら材料の多くは熱をトリガとし て化学的に発泡し、多孔質構造を形成する.ポリマー フォームの構造パラメータは要求される機能に応じ て設計・制御されることが望ましいが、現状では気泡 が生成・成長・合一するメカニズムは明確になってお らず、経験的な指標に依存している.今後の製品展開 としては、例えば気泡の微細化など従来制御できて いなかった範囲での製品設計が求められており,より 高度な設計指針の獲得が望まれる.著者は,これまで BL24XUの4次元CT [1]を利用して,ポリマーの加 熱発泡挙動の動的観察技術を構築してきた [2].この 系では分解能が高いことから気泡の生成あるいは成長 初期段階の微細な挙動観察に適している反面,ビーム サイズの制限により,試料寸法が大きくなる気泡成長 後期の挙動観察は困難であった.本検討では,ビーム サイズの大きい BL08B2 でスケールアップした観察 系を構築し,気泡成長後期の挙動可視化を検討した.



Fig. 1. Schematic illustration of the X-ray CT observation system.



Fig. 2. Vertical cross-sectional images of foam forming behavior.

実験

観察対象としてゴム系発泡体材料を選択し、実験で は発泡前の混和物を試料に用いた、混和物には発泡剤 が配合されており、加熱によって分解し、発生するガ スによって気泡を生成する. BL08B2 に構築した実験 系の概要を Fig. 1 に示す. BL24XU では視野が縦 1.2 mm, 横 1.7 mm であるのに対して, 本検討では約 13 mm角となった. 試料を透過した放射光 X線ビームを 蛍光体 (P43(Gd₂O₂S:Tb) 粉末スクリーン) で可視光 に変換し、光学倍率1倍のリレーレンズで CMOS イ メージセンサ(浜松ホトニクス ORCA-Flash4.0)に 導入した. このときの観察分解能は 6.5 μm/pixel と なった. 試料を設置したステージをグラファイトのカ バーで覆い、カバー表面にハロゲンランプヒーターの 熱線を照射して試料の加熱を行った。グラファイトカ バーには X 線ビームが通過するための窓が設けられ ているが、保温効果を高めるためにポリイミドのテー プで塞いでいる。温度は放射温度計を用いてグラファ イトカバーの外表面で測定し、フィードバック制御に よりハロゲンランプヒーターの出力を制御した。なお 内部と外表面とでは温度差があることから、予めグラ ファイトカバー内部に設置した熱電対を用いて温度検 量線を作成しておき,外表面温度からの換算値を内部 温度として用いた.

発泡前の混和物試料を,膨張を考慮のうえ径4 mm, 高さ6 mm 程度の寸法に切り出して回転ステージに 設置した.回転ステージを0.06 rps で回転させながら 放射光 X 線ビーム(14 keV)を連続照射し,昇温速 度 3°C/min となるように加熱を行った.投影像の撮 影速度は100 fps (露光時間10 ms)であるが,今回 の系では比較的低速で発泡が進行するため,60 s ご とに CT 構成に必要な枚数の投影像(本条件では半回 転あたり838枚)を取得した.得られた投影像から3 次元再構成計算を行い,CT 像を得た.この中から代 表的な縦断層像に対して二値化処理を行い,内部気泡 の直径を定量的に解析した.

結果および考察

Fig. 2に,気泡成長挙動を縦断層像で示す. 試料は アラミド樹脂の回転ステージに設置されているため, グラファイトカバーからの放射熱量の大きい上部から 発泡開始するが、最終的には気泡成長が全体に及んだ ことがわかる。これらの画像から、経時すなわち昇温 による気泡成長や、それに伴う合一・破裂などの動的 挙動を可視化することができる. Fig. 2の断層像を 二値化し,気泡の円相当径を求めた.平均気泡径の温 度上昇に伴う推移を Fig. 3 に示す. 図では, 同一の 材料および昇温速度にて、BL24XU で CT 観察を行っ た結果を併記した。135°C くらいまでは双方のビーム ラインで同様の挙動が得られているが、BL24XUの 場合はその後気泡径の増大が鈍化し、縮小に転じてい る.一般的に、表面付近で生成する気泡は破裂しやす く,気泡の成長が不十分ないわゆるスキン層の形成に 関与すると言われる。BL24XUの場合は試料が小さい ことによりほぼすべての気泡が表面近傍にあると見な すことができる。そのため、いずれの気泡も破裂しや すく, 平均値に直接影響すると考えられる. これに対 して BL08B2 の場合は試料体積が三桁ほど大きくな るため、表面における破裂の寄与は無視しても差し支 えなくなる. これにより平均気泡径は、高温域におい ても成長を継続する内部気泡の挙動を的確に表現する パラメータとなり得る。以上から、BL08B2 によるス ケールアップは気泡成長後期の可視化に有効であり, すなわち実際の製品スケールで生じている現象の理解 に適した技術であると言うことができる. 異なる配合 系で同様に観察を行い、平均気泡径の推移を求めた結 果を Fig. 4 に示す. Fig. 3 と比較すると気泡成長温 度が高くなっており、また気泡径も大幅に大きくなる ことが定量的に明らかとなった.このように、材料の 配合による動的発泡挙動の違いを明らかにする技術が 確立されたことから、今後ポリマーフォームの構造制 御技術の獲得に向けて重要な知見が得られるものと期 待される.





800 600 400 200 0 100 120 140 160 180 tepmerature/ °C

Fig.4. Average cell diameter trend with risin temperature for another compound.

今後の課題

材料の物性,そして観察で得られる発泡挙動をもと に,発泡を精密に制御出来る理論の構築を目指す.

事業への貢献

本研究で得られた成果は,ポリマーフォームの加熱 発泡挙動に対して基礎的かつ重要な知見を与えるもの であり,今後の製品展開に対して多大な貢献をもたら すものと期待される.

参考文献

- [1] 高野秀和:兵庫県ビームライン年報・成果集 1, 61-66 (2012).
- [2] 中野真也:兵庫県ビームライン年報・成果集 2, 28-30 (2013).

SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による銅ナノ粒子焼結過程のその場観察 In-situ SAXS/WAXD/XAFS analysis of cupper nanoparticles during curing process

福谷 (野田) 実希, 若林 みどり, 首藤 靖幸, 和泉 篤士 Miki Noda Fukuya, Midori Wakabayashi, Yasuyuki Shudo, Atsushi Izumi

> 住友ベークライト株式会社 Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

概要: プリンテッドエレクトロニクスで用いられる銅ナノ粒子について,焼結過程における銅の化学状態変化,凝集状態,および結晶構造変化を解明するため,SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による大気雰囲気下での焼結過程その場観察技術について検討した。銅ナノ粒子を厚さ 0.2 μm に塗布したポリイミドフィルム基板を 3 枚重ね,セラミックヒーターにより加熱しながら,Lytle検出器を用いた蛍光法 Quick-XAFS 測定による化 学状態変化の観察,2台の Pilatus 100K 検出器を用いた SAXS および WAXD 測定による凝集状態および結晶構造変化の観察を同時に行うことで,銅ナノ粒子焼結過程のその場観察に成功した。一方,薄膜試料の散乱 体積を増やす目的でフィルム基板を重ねて測定したため,試料と大気の接触を抑制する結果となり,銅の酸化 が十分に進行しなかった.試料形態の最適化が今後の課題である.

キーワード:XAFS, SAXS, WAXD, Cupper-nanoparticles

背景と研究目的

近年,電子デバイス業界において,インクジェット やスクリーン印刷といった高速かつ高精度な印刷技術 を利用して電子部品を製造するプリンテッドエレクト ロニクス技術が注目を集めている.現行の電子部品の 製造プロセスは一般的にはフォトリソグラフィー法に よるものであるが、フォトリソグラフィー法は多数の プロセスを必要とし, さらに多量の廃液や廃棄物が排 出されるという問題点があった.一方,プリンテッド エレクトロニクスではインクを必要な量だけ吐出する ため, 製造プロセスの簡略化や製造期間の短縮, 低コ スト化が可能であり、多岐に渡る展開が期待されてい る. プリンテッドエレクトロニクスに適用可能な材料 の一つとして、金属ナノ粒子インクの利用が有望視さ れている. 金属をナノ粒子化することで、表面積あた りの表面自由エネルギーが高くなり融点が降下するた め、低温焼結が可能となる、金属ナノ粒子の中でも、 銅ナノ粒子は比較的安価な金属材料であるという点で 特に注目されている。一方、焼結過程における銅の酸 化は導電性にも大きく影響するため、焼結処理が銅ナ

ノ粒子の形状,分散状態,および化学状態に及ぼす影響を明らかにすることが重要である[1].今回,焼結過程における銅の化学状態変化および凝集状態変化を解析するため,小角/広角 X 線散乱法 (SAXS, WAXD) および X 線吸収微細構造 (XAFS)の同時測定による焼結過程その場観察技術について検討した.

実験

測定試料は、銅含有金属ナノ粒子インク溶液を厚 さ 50 μ m のポリイミドフィルム基板上にスピンコー ト法で膜厚 0.2 μ m に製膜したものを用いた. 散乱体 積を増やすためにフィルムは 3 枚重ねて測定を行っ た. SAXS/WAXD/XAFS 同時測定は、BL08B2 第二 ハッチにおいて実施した (Fig. 1). XAFS 測定は走 査 X 線エネルギー範囲 8658–9207 eV,検出器として サンプル直前にはイオンチャンバーを、サンプル後 には散乱角 90 度の位置に Lytle 検出器 (The EXAFS Company, USA)を設置し、2 min 間隔で蛍光法によ る Quick-XAFS 測定を行った. SAXS および WAXD 測定は、カメラ距離約 2 m および 12 cm の位置に設 置した 2 台の Pilatus 100K 検出器を用い, X 線エネ ルギー 8658 eV での測定を行った. 試料の加熱はセ ラミックヒーターを用い, 大気雰囲気下で 70°C から 200°C まで昇温速度+40°C/min で昇温後, 200°C, 50 min 保持過程における SAXS/WAXD/XAFS 同時測 定を行った.



Fig. 1. Instrumental setup image for SAXS, WAXD, and XAFS analyses.

結果および考察

焼結過程の銅ナノ粒子の SAXS および Cu-K 端 XANES スペクトルを Fig. 2,3に示す. Fig. 3に は標準サンプル (Cu-foil, Cu₂O, CuO)の測定結果も 合わせて示した. Fig. 2より、小角側の散乱強度が焼 結時間とともに上昇したことより,200°C 保持によっ て銅ナノ粒子が凝集し,更に凝集サイズが増大する挙 動の観察に成功したものと考えられる.一方,Fig. 3 に示した試料の XANES スペクトルは焼結時間によら ず一定であり,Cu-foil と同様のスペクトルを示した. このことは,大気雰囲気下における焼結過程において 銅ナノ粒子は酸化されず,価数変化は生じていないこ とを示唆している.WAXD スペクトルからも酸化銅 に由来する回折ピークは確認されなかったため,銅の 酸化反応は生じていなかったと推定される.一方,こ れまでに検討した XAFS 測定では,大気雰囲気下に おける焼結によって,銅ナノ粒子中の銅は酸化銅(II) に変化する結果が得られている[1].今回測定を行っ た薄膜試料が酸化されなかった要因として,薄膜試料 の散乱体積を増やす目的でポリイミドフィルム基板を 複数枚重ねて測定した際に,フィルム基板同士が密着 していたことが挙げられ,試料と大気の接触が抑制さ れ,大気中の酸素が内部まで十分に行き渡らなかった ものと推定される.



Fig. 2. Change in SAXS profiles during curing process at 200°C for 50 min in air.



Fig. 3. Change in XANES profiles during curing process at 200°C for 50 min in air, in which XANES profiles of CuO, Cu_2O , and Cu-foil at room temperature are also represented as references.

今後の課題

本検討により、SAXS/WAXD/XAFS 同時測定によ る銅ナノインクの焼結過程における銅の化学状態変化 および凝集状態変化のその場観察のための要素技術を 確立することができた.測定の更なる高精度化のため, 試料形状 (膜厚,基板材料)の最適化,および SAXS で得られる凝集状態情報の解析手法開発が今後の課題 である.

事業への貢献

今回検討した SAXS/WAXD/XAFS 同時測定によ る焼結過程その場観察技術は,金属ペースト材料に限 らず,種々の熱硬化性樹脂における物性発現メカニズ ム解析に適用可能である。今回得られた評価技術の知 見は当社材料開発に広く展開していく予定である。

謝辞

本測定を行うにあたり,兵庫県立大学放射光ナノテ クセンターの桑本滋生博士,漆原良昌博士,李雷博士, その他関係者の皆様に多数ご協力いただきました.感 謝申し上げます.

参考文献

[1] 福谷 (野田) 実希,若林みどり,首藤靖幸,和泉篤 士 他:兵庫県ビームライン年報・成果集 3, 26-28 (2014).

2014B3231

Liイオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる充放電挙動解析

Charging state analysis of cathode material of lithium ion battery by X-ray micro-beam imaging method

三根生 晋¹, 住田 弘祐¹, 首藤 大器², 竹田 晋吾², 横山 和司² 山田 洋史¹ Susumu Mineoi¹, Hirosuke Sumida¹, Motoki Sudo², Shingo Takeda², Kazushi Yokoyama², Yoji Yamada¹

¹マツダ株式会社 技術研究所,² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター ¹Mazda Motor Corporation Technical Research Center, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: X線マイクロビームを用いて,繰り返し充放電試験後のリチウムイオン電池から採取した正極の合剤 断面をイメージング分析し,活物質中 Ni の化学状態変化から合剤内部の充電状態分布を評価した.充電を開始 すると,セパレータと接する正極表面側が先ず反応し,反応領域は合剤内部へ広がった.充電または放電中に生 じた正極合剤の深さ方向への充電状態分布は,開回路保持中に速やかな緩和を生じていないと分かった.

キーワード:X線マイクロビーム,イメージング分析, XAFS

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) は、正極および負極中の各々異なる活物質がリチウム イオンを吸蔵・放出することで、充電と放電を繰り返 すことができる二次電池として機能している. LIB は 出力およびエネルギー密度の高さから携帯用機器,自 動車, 定置用などの蓄電池として多様な環境下で使用 されており、更に各々の目的によって LIB に求められ る特性も異なる. 幅広いお客様(最終製品ユーザー) のもとで必要とされる機能を長期間に亘り維持するた めには、LIB 性能の変化、LIB 内での現象を理解して おくことが重要である [1]. LIB の主要構成材は電極, 電解液, セパレータから成り, 特に活物質の変質は性 能低下の主要因と考えられる.本取組みは,正極中の 活物質の充放電に伴う化学状態変化を X 線マイクロ ビームで測定して, 充放電挙動を解析することを目的 とした.

実験

測定試料は繰り返し充放電試験を行い容量低下が認 められた円筒型 18650 サイズの LIB から採取した正 極材を用いた. 正極材はジメチルカーボネートでの 洗浄, 露点管理されたグローブボックス内での乾燥を 行った. 乾燥後の電極材を電極表面に対して垂直方向 へ鋭利な刃物で切断し, この切断面を分析対象面とし た. 分析セルは切断加工を行った正極材を作用極, 金 属リチウム箔を対極としてグローブボックス内で組み 立てを行い, 実験に用いた.

実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU にて 実施した.実験時のビーム条件は、ビーム強度 5×109 photons/sec. (at 8333 eV), ビームサイズは鉛直方向 1.5 µm, 水平方向 2.9 µm であった. 検出器には Lytle 検出器を使用し、蛍光法(Ar ガスフロー)で測定を 行った. 分析セルは X 線マイクロビームの入射方向 に対して正極材の分析対象面が垂直となる位置に設置 した. イメージング分析は、 試料ステージを 1 µm ス テップで作動させて X 線マイクロビームの照射位置 を制御しながら約 80 μm × 32 μm のイメージング像 を得た. このときのイメージングレートは約7分/ス キャンであった. 分析セルの充電と放電レートは, 切 り出した正極材の容量に対して、0.5 C および 0.15 C で行った. ここで1Cは電池容量に対して1時間で放 電または充電が完了する電流値であり、0.5 C は1 C に対して 0.5 倍の電流値となる.

結果および考察

イメージング分析を実施する前に,放電および充電 状態で XANES 測定を行い,充電状態では Ni-K 吸収 端プロファイルの 8341 eV 付近でシグナル強度が低下 することを確認した.この 8341 eV のシグナルを用い てイメージング測定を行った.イメージング結果の解 析では,各測定点における 8341 eV のシグナル強度を 吸収端プロファイルのポストエッジにあたる 8375 eV のシグナル強度で除して規格化を行った.なお,8375 eV でのイメージング分析は,0.5 C および 0.15 C で の充電測定を開始する前に行った.

Fig. 1に0.5 Cでの充放電曲線および規格化したイ メージング分析の結果を示す.Fig. 1 中の数 (1~8) は分析のタイミングである.充電を開始すると,シグ ナル強度はセパレータ側で低下した.充電操作を継続 すると,上限電圧 (4.5 V)までの充電では,セパレー タ側から徐々にシグナル強度の低い領域が合剤内部へ 広がっていく様子が確認された.充電停止後の開回路 保持中,シグナル強度の分布には顕著な変化が見られ なかった.この結果から,繰り返し充放電試験を経て 容量低下している本試料では,電極合剤内部に充電状 態のバラツキや分布が発生しても,速やかな緩和が生 じないと分かった.開回路保持に続いて0.5 Cで放電 を開始すると,充電時とは逆のシグナル強度変化が見 られた. Fig. 2に0.15 C で充放電を行いながらイメージン グを行った結果を示す. 充電を開始するとセパレータ 側でシグナル強度の変化が見られたが, 電極合剤深さ 方向へのシグナル強度変化は0.5 C レートに比べて緩 やかであった. 充電後の開回路保持では, シグナル強 度分布は変化せず, 電極合剤内部での緩和は生じてい ないことが分かった. 放電を開始すると, 電極合剤全 体のシグナル強度が高くなり, 0.5 C での放電後に開 回路保持した場合と比較して、シグナル強度の分布は 均一となった.

Fig. 3 に, 充電後と放電後の開回路保持でのイメー ジングデータを電極合剤の厚さ方向に平均化したライ ンプロファイルを示す. 放電後のプロファイル (8) と (16)を比較すると 0.15 C は 0.5 C に比べて傾きが小 さく, 合剤全体で反応が生じていることを確認できた.

今後の課題

リチウムイオン電池から採取した正極合剤内部での 充放電挙動を可視化して解析するために、X線マイク ロビームによるイメージング分析が非常に有効である ことが確認できた.今後,更に高レート充放電条件で の測定と詳細な解析行うことで、電池性能と電極の性 能低下メカニズムをより詳細に検証可能となることが 期待される.



Fig. 1. Imaging results of cathode cross section at 0.5 C; (a) voltage curve and (b) normalized images.



Fig. 2. Imaging results of cathode cross section at 0.15 C; (a) voltage curve and (b) normalized images.



Fig. 3. Line profiles of imaging results at 0.5 C and 0.15 C.

事業への貢献

本研究から得られた技術により, リチウムイオン二 次電池の電極合剤内部における状態変化を測定するこ とができる.車載に特有な条件下での挙動を解析し, ロバストな製品開発に求められる制御因子の明確化や メカニズム解明に利用する予定である.

参考文献

[1] 住田弘祐: SPring-8 利用課題実験報告書 2014B3231.

2012B3352

BL08B2

放射光を利用したゴム階層構造追跡(2)

Analysis of hierarchical structure of rubber using ultra small angle X-ray scattering and X-ray absorption fine structure

城出 健佑, 大江 裕彰, 菱川 靖浩, 三浦 聡一郎 Kensuke Shirode, Hiroaki Oe, Yasuhiro Hishikawa, Souichiro Miura

> 東洋ゴム工業株式会社 TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要: 放射光 X 線吸収微細構造法 (XAFS) と小角 X 線散乱測定 (SAXS) によるゴム材料中の酸化亜鉛を ターゲットとした評価を加熱操作中に実施した.酸化亜鉛の構造情報と結合情報を解析することで,ゴムの架 橋反応とその助剤である酸化亜鉛の関連性に関する知見を得た.

キーワード:ゴム,小角散乱, XAFS,酸化亜鉛,階層構造

背景と研究目的

ゴム材料は,各種ゴム製品に求められる性能を満足 させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ, 種々の相から形成される構造を持った複雑材料である. その様々な挙動や現象は,近年の分析・解析技術の進 歩にもかかわらず,材料が不均一かつ3次元の階層構 造を有しているため,いまだブラックボックス的な要 素が多い.一方でゴム製品の環境・安全に対するニー ズは高まり,材料の高性能化・高機能化に向けた開発 が急務であることから,より精密な分析・解析技術が 必要不可欠である.

ゴムは架橋操作を実施することでよりゴムらしい弾 性体として得ることができる.その際,架橋剤として 硫黄を用いるが,硫黄単体で架橋させるとその効率は 低く機械特性も乏しいものとなる.一般には架橋促進 剤を併用しこれら問題を克服できるが,反応過程が複 雑になり,最終的な架橋構造を制御するという点では 未だに明確な手法は構築できていない.そこで本研究 では架橋構造の評価を目的に,架橋形成反応と密接な 関係がある酸化亜鉛をターゲットとして放射光 XAFS, SAXS 同時測定を実施した.

実験

BL08B2において次に示す条件の下,ゴム中酸化亜 鉛をターゲットとする XAFS, SAXS 同時測定を実施

した. SAXS 測定は X 線エネルギーを 9.509 keV とし. また,加熱条件下の評価であるため,サンプルをX線 透過用加熱炉にセットした後,スタート温度60°C,一 定昇温速度を与え 165°C を最終温度とする in-situ 測 定を実施した. XAFS 測定は透過法で、 I₀、 I₁ イオ ンチャンバーをサンプルの前後に配置, Zn K 殻吸収 端の測定時間を 20 秒とする Quick 測定とし、また、 SAXS はカメラ長 6290 mm、検出器に二次元半導体 検出器 PILATUS を使用し、測定時間は5秒とした. 得られた2次元散乱像を1次元データに変換し散乱曲 線を取得,本条件での q レンジは, 0.02~0.6(nm⁻¹) であった。以上の測定を 60 秒間隔で、加熱開始から 80分間測定し、架橋反応中の酸化亜鉛の挙動を追跡 した. 測定サンプルは、イソプレンゴム、酸化亜鉛、 ステアリン酸, 硫黄, 加硫促進剤をバンバリー型ミキ サーで混練した未加硫ゴムを用意した.

結果および考察

Fig. 1は, 未加硫ゴムを 165°C で加熱しつつ測 定した Zn K-XAFS である.化学状態に敏感である XANES 領域に着目すると,加熱初期は 9672 eV にメ インピークを持ち,加熱時間が経過するにつれ,9671 eV のピークは減少し,9668 eV のピークが増大する. 標準試料との比較から,加硫初期は配合した酸化亜鉛



Fig. 1. Zn K-XAFS spectra of rubber in vulcanization reaction.



Fig. 2. Result of linear combination fitting of Zn *K*-edge XAFS spectra.

であり,架橋反応の進行に伴い硫化亜鉛に変化していることが分かった.

より詳細に酸化亜鉛の形態変化を解析するため, XAFS 解析用フリーソフト Athena の Linear Combination Fitting 機能を用いて,標準試料スペクトル の足し合わせから測定スペクトルの再現を行い,時系 列ごとの酸化亜鉛の化学状態変化を追った.標準試料 には,酸化亜鉛と硫化亜鉛に加えて,架橋反応により 生成し大きな影響を及ぼすとされるステアリン酸亜 鉛 [1] の 3 種類を用いることとした.

Fig. 2 は Linear Combination Fitting の結果を時 系列で示したものである。測定開始時点で,一部の酸 化亜鉛が反応しており,約30%が硫化亜鉛,約10%が ステアリン酸亜鉛に変化していた。これはサンプル作 製時から測定までの期間が空いたために,加硫反応が わずかだが始まっていたことに起因すると考えられる。 加熱開始からしばらくは大きな化学状態変化はない。 開始から16分ほどで状態変化が始まり酸化亜鉛は消 費され硫化亜鉛が増加していく。変化が始まって10



Fig. 3. SAXS profiles of rubber in vulcanization.



Fig. 4. Time change of I(q) (q = 0.03 and 0.3).

分ほどで,加熱開始から終了までの変化量の約7割程 度反応が進行し,その後測定終了の80分まで緩やか に反応が続く.ステアリン酸亜鉛は加熱開始時点から 緩やかに減少し続けた.加熱時間80分で反応はほぼ 平衡状態となり,酸化亜鉛が20%ほど残り,80%は硫 化亜鉛に変化,数%がステアリン酸亜鉛となった.酸 化亜鉛が硫化亜鉛に変化する反応は短時間で進むこと が分かった.ステアリン酸亜鉛は生成量と変化量共に 小さく,今回の結果からはステアリン酸亜鉛の架橋反 応への寄与について明らかにはならなかった.

次に Fig. 3 は XAFS と同時に測定した SAXS の結 果である.加硫の進行と共に,小角側の強度が減少, 広角側の強度が増加した.これは架橋の進行に伴って 亜鉛の化学状態が変化しているだけでなく,粒子サイ ズも同時に変化していることを表している.

より詳細に解析するため、小角側と広角側から強度 変化が大きい点を抽出し、Fig. 4 にその結果を示した. 数百 nm オーダーに相当する q = 0.03 付近と数十 nm オーダー相当の q = 0.3 付近の 2 点において、加熱開 始から 16 分までは、粒子サイズの大きな変化はない. 16 分から変化が始まり,数百 nm の粒子は減少し,数 + nm の粒子が増加していく.この粒子サイズの変化 速度は,XAFS から得られた酸化亜鉛が硫化亜鉛に変 化する速度と一致する.また小角側は $q = 0.02 \sim 0.1$ と広い範囲で強度が変化しており,酸化亜鉛が広い粒 度分布を持っていることと一致している.つまり,加 硫反応によって様々なサイズを持つ酸化亜鉛が,数+ nm 程度の硫化亜鉛に変化し,拡散していることを示 している.

XAFS/SAXS 同時測定によって,ゴム架橋反応中の酸化亜鉛は,数十nm程度の硫化亜鉛に短時間で変化することを明らかにした.

今後の課題

今回の XAFS/SAXS 同時測定によって,ゴムの架 橋反応における酸化亜鉛の挙動の一端を明らかにする ことができた.また今回の測定結果は,ゴム製品の架 橋構造制御技術を確立する一助になると期待でき,今 後詳細に解析する予定である.

事業への貢献

本研究により,長年ブラックボックスであったゴム 加硫反応解明のブレークスルーを図れる新規知見が得 られ,高性能タイヤ開発に向けた架橋構造制御技術発 展への貢献があった.

参考文献

 Y. Ikeda et al., Macromolecules 42(7), 2741-2748 (2009).

2013A3352, 2013B3352, 2014A3352, 2014B3352

BL08B2

放射光を利用したゴム階層構造追跡(3)

Analysis of hierarchical structure of rubber using ultra small angle X-ray scattering

大江 裕彰, 城出 健佑, 菱川 靖浩, 三浦 聡一郎 Hiroaki Oe, Kensuke Shirode, Yasuhiro Hishikawa, Souichiro Miura

東洋ゴム工業株式会社 TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要: 放射光 X 線小角散乱法を用い,ゴム材料中の補強剤配置構造を評価した.これまでは主に静的条件下 での測定結果から物性への影響を考察してきたが,一方でゴム製品はおおむね変形を伴う環境下で使用される ため,動的条件下での構造変化と物性の相関性も確認する必要がある.まずはゴムの最大の特長である粘弾性 に注目し,その評価時の小角散乱測定を実施した結果、静的・動的間の差を確認することができた.補強剤の 分散・凝集を広く階層別に構造観察することで,物性との具体的な相対評価が可能となった.

キーワード:ゴム、小角散乱、フィラー、凝集、分散、階層構造

背景と研究目的

ゴム材料は,各種ゴム製品に求められる性能を満足 させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ, 種々の相から形成される構造を持った複雑材料である. その様々な挙動や現象は,近年の分析・解析技術の進 歩にもかかわらず,材料が不均一かつ3次元の階層構 造を有しているため,いまだブラックボックス的な要 素が多い.一方でゴム製品の環境・安全に対するニー ズは高まり,材料の高性能化・高機能化に向けた開発 が急務であることから,より精密な分析・解析技術が 必要不可欠である.

そこで,放射光 X 線小角散乱法を利用することに より,ゴム材料中のナノ〜ミクロスケールにわたる階 層構造,特にゴム物性を大きく決定する因子の一つで ある補強剤(カーボンブラックやシリカ等)の分散・ 凝集挙動を種々の条件の下で測定・解析し,直接観察 などの解析データ,および機械特性と並行して考察す ることで新たな知見を見出し,高性能材料開発へとつ なげたい.

実験

ゴム材料中の階層構造をより広い範囲で評価する ため、異なるレンジデータを採取できるよう次に示す 種々の条件の下,X線小角散乱実験を実施した (Fig. 1).

BL08B2 における試験条件は、X 線の波長を 0.15 nm, カメラ長を 15,800 mm, 6,100 mm の 2 水準と し、ディテクターには PILATUS-100K を使用した. 動的条件下での X 線照射時間は実際の粘弾性測定の 時間分解に合わせるため 15 msec,対して静的条件下 では 1 sec とした.取得した 2 次元散乱像から幅 40° の範囲で円環平均し 1 次元データに変換,散乱曲線 を得た.本条件での $q \nu \nu \vec{\nu}$ は、 $0.005\sim 0.3(nm^{-1})$ で あった.

サンプルは,バンバリーミキサーによってゴムと配 合剤を混練し,金型モールドでプレス加工することで, 厚さ 1.0 mm のゴムシートに成型,短冊状に打ち抜き 使用した.

粘弾性試験は、測定機をサンプル照射部にセット し、制御は実験ハッチ外からの遠隔操作で実施した. 試験条件は、周波数 1–100 Hz,静的歪 10%,動的歪 0.1–10%,測定温度–40~60°C とした.またその際に, 試験機からの変位・応力信号と検出器の受信信号を同 期させサンプリングしている.



Fig. 1. SAXS test conditions.

結果および考察

一般に、ゴム中補強剤間の相互作用を見積もる方法 として、動的弾性率の振幅依存性(ペイン効果)を測 定する方法がある。ある範囲での振幅増加により、補 強剤凝集体間の物理結合が切断され弾性率が減少する。 この凝集体の崩れによる弾性率の減少幅を比較するこ とでゴム中補強剤の分散性を議論することができる。

Fig. 2, シリカ配合ゴムにおいて分散処理の有無に よるペイン効果の差を表したものである. どちらも歪 の増大により補強剤凝集体の崩れに起因した弾性率 の低下が認められ,分散処理を施していない sample 1 は,歪領域内の最大弾性率と最小弾性率の差が大き く,凝集体の割合が多いと言える. 逆にペイン効果の 小さい sample 2 は,分散状態が良好であることを示 し,エネルギー損失の少ない材料となる. 以上の事象 は,粘弾性の歪依存測定のみならず電子顕微鏡などの 直接観察からも確認されているが,歪印加前後の静的 状態での議論であることを鑑みると,歪に対する変化 を動的に捉えているとは言えない. そこで放射光の高 輝度を活かした露光時間 15 msec の小角散乱測定を 実施した.

実験の手順は以下の通りである.まず粘弾性試験機 にセットした短冊状サンプルのたわみを除去した後, 露光時間1sの測定を行い静的条件下でのデータとし た.続いて10%の初期歪を与え,周波数,動歪を任 意で測定した場合のデータを動的条件下でのものとし た.さらに試験後5分放置させ,再度静的条件下での



Fig. 2. Strain dependences of elastic modulus (Payne effect).

SAXS 測定を実施した.その際のデータを Fig. 3 に 示す.評価サンプルはシリカ配合ゴムで,sample 2 は シリカ分散処理,sample 1 は未処理の場合の散乱曲 線である.静的条件下での評価により sample 1 より も sample 2 の方が,ショルダーピークが広角側に現 れ,この構造情報を Unified function [1,2] を利用し 階層毎に評価した結果、sample 1 のシリカ凝集体サ イズは大きく,質量フラクタルが小さいことからシリ カ分散性が sample 2 に比べて劣ることが示唆される. また動的条件の場合,sample 1 のショルダーピーク が広角側にシフトし sample 2 と同等のプロファイル に変化している.ピークシフト、質量フラクタルの変 化率が大きいことから,歪という外部刺激によりシリ



Fig. 3. SAXS profiles of Silica compounds in static and dynamic conditions.

カ凝集体が崩れており、前述のペイン効果が大きいと いった物性現象とも良好な相関を示している.さらに 試験後の静的条件下での結果をみると、sample 1 の ピークシフトが回復していることから、歪により崩れ たシリカが緩和により再凝集したと考えられる.一方 で sample 2 は、静的・動的間での変化量(ピークシ フト等)が少なく、これはあらかじめ施されたシリカ 分散処理により、動歪下でも影響を受けにくい細かな 一次凝集体が初期段階で形成されているものと推察さ れる.今後は、この動的・静的間のピークシフト量を 物性と相関づけることで、新たな知見を見出したい. 今回,繰り返し動歪下での評価にあたり,測定中周 期ごとのデータを抽出し解析を試みたが,その間で 明確な差は得られなかった.このことから前述の動的 歪下での結果は,時間的な平均構造を示していると 推察され,ペイン効果で言われる凝集体の崩れをタイ ムリーで観察できているとは言い難い.ダイナミクス に密接にかかわる周波数,温度等の因子を変更しても この間の差が見られないことから,評価対象の時間ス ケールが今回の条件とマッチしていないものと思われ る.しかしながら材料のダイナミクスが,製品物性と 直結していることから,その真の姿を解き明かすこと は今後の材料開発においてブレークスルーとなるはず である.

今後の課題

材料構造評価に対して強力なツールである放射光X 線小角散乱を駆使して,物性と構造の相関を考察し, 各製品に対する最適構造をスケール毎に提案,展開で きるようなデータベースを構築したい.

事業への貢献

本研究で得られた成果は,実際のゴム製品が利用さ れる環境下にあわせて補強剤の動的構造情報を取得し たものであり,物性と相関考察することでより高性能 な製品を作りだす新たな知見として,製品開発に対す る貢献が認められた.

参考文献

- [1] G. Beaucage, J. Appl. Cryst. 28, 717-728 (1995).
- [2] T. Koga *et al.*, Macromolecules **41**, 453-464 (2008).

BL08B2

Cr 異常分散小角散乱法を用いた Cu-Cr 合金中析出物の評価 Anomalous small angle X-ray scattering study of Cu-Cr alloy

北原 周¹, 常石 英雅¹, 宍戸 久郎² Amane Kitahara¹, Hidemasa Tsuneishi¹, Hisao Shishido²

¹株式会社コベルコ科研,²株式会社神戸製鋼所 ¹KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC., ²SKOBE STEEL, LTD.

概要: Cu-Cr 合金中に微量に存在する析出物のサイズと量を定量評価するため, Cr の異常分散小角散乱(A-SAXS)法の測定を試みた. A-SAXS 法により,転位などのノイズ成分と析出物の信号を分離することが可能になり,析出物の分散状態と材料強度の関係を考察することが可能になった.

キーワード:異常分散,小角散乱,析出強化

背景と研究目的

電気・電子部品の集積化が進み、コネクターやリー ドフレームなどに用いられる銅合金は小型化かつ高強 度化が求められている [1]. そのため、冷間圧延によ る転位強化と、その後の熱処理による析出強化によっ て、高強度化された銅合金が用いられている. 転位と 析出の2つの因子を分けて解析することが、銅合金の 材料強化機構を理解するうえでは重要である.

数 nm サイズの析出物を分析評価する際,高強度化 したこれらの銅合金は転位密度が高いため,透過電子 顕微鏡 (TEM) では定量的な評価が困難である.本 研究では小角散乱 (SAXS) 法を用いて,銅合金中の 析出物の解析を目的とする.析出物の存在しない時効 前と析出物が存在する時効後の SAXS 強度の差分に より,微量の析出物が評価できる場合がある.しかし ながら,転位密度の高い合金の SAXS では析出物の信 号以外にも転位や粒界などに由来する信号も検出され るため,転位の形態が変化する時効前後の SAXS 強 度の差分を解析することが困難である.したがって, ある時効条件において,析出物の信号のみを増大させ ることができる異常分散 (A-)SAXS 法の利用を検討 した [2].

実験

供試料は Cu-0.26 mass % Cr 合金を均質化処理し 熱間圧延後,冷間圧延の工程を経た板厚 0.3 mm の冷 延板を用いた.析出強化の影響を見るため,350°C,400°C,450°C,500°Cの各温度で2時間の時効処理 を行った.



Fig. 1. (a) Energy dependence of the real part of atomic scattering factors for Cu and Cr. (b) The energy dependence of $f_{\rm Cu}-f_{\rm Cr}$ and the energies selected in the A-SAXS measurements.



Fig. 2. Effect of aging temperature on (a) the hardness and (b) the electrical conductivity.

実験は兵庫県 BL08B2 の SAXS 用設備を利用した. 銅合金中に微量に存在する Cr 系析出物の感度を向上 させるとともに, Cr 系析出物に由来する散乱強度を 変化させるため, Cr の異常分散付近のエネルギーを 採用した. 単原子の Cu と Cr の異常分散を Fig. 1 に 示す. Fig. 1 (b) 中に示す 4 点のエネルギー, 5720 eV, 5955 eV, 5975 eV, 5985 eV で SAXS 測定した. Cu と Cr の原子散乱因子の差 Δf は, この 4 点の順 に大きくなる. 各エネルギーにおける測定強度を規格 化するために, 異常分散の影響が少ない Al-8 mass % Li 合金を溶体化後急冷し, 150 °C で 16 時間時効して 得られる析出物の散乱強度を用いた.

照射 X 線のサイズは約 0.2 mm × 0.4 mm, カメ ラ長は約 500 mm とし, 試料厚さ 20 μ m の Cu–Cr 合金を用いた. 検出器は Dectris 社製の 2 次元検出器 PILATUS 100K を用いた. 広い q 範囲 ($q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ から 4.0 nm⁻¹)を測定するため,検出器の撮影位置 を変えて取得した 3 枚の画像を合成して 1 つの測定結 果とした. 1 つの測定結果を得るには,合計 15 分間 の露光時間を要した.



Fig. 3. TEM bright-field image of aged at 450°C.(a) Magnification of 10,000×, (b) 200,000×.

結果および考察

時効温度に対する硬さと導電率の関係を Fig. 2 に 示す. 硬さと導電率の増加から,時効温度 350°C 以 上で析出が開始すると予想される [3].

時効温度 450°C の TEM 像を Fig. 3 に示す. Fig. 3(a) の TEM 像より,高転位密度を反映した組織が観 測されている.入射方位を調整して撮影した高倍率の 像 Fig. 3(b) 中の矢印で示す位置などには,10 nm 以 下の析出物が観察されていると考えられる.しかしな がら,転位由来のコントラストとの判別が困難で,析 出物の定量評価はできない.

析出サイズが大きく,析出量も多いと予想される時 効温度 500°C の測定結果を Fig. 4 に示す.測定エネ ルギーを変えて $\Delta f(E)$ が増加するに従い,析出物に 由来する散乱強度も増加した.次に各時効温度にお ける,強度 I(q, E) の強度差が最も大きいエネルギー 5720 eV と 5985 eV の測定結果の差分を Fig. 5 に示 す. Fig. 5 の差分強度は Cr 含有の析出物のみの散乱 強度とみなせる.異常分散の影響が少ない転位などの 不要な信号は,差分強度にはほとんど含まれないと考



Fig. 4. Energy dependence of the SAXS intensities of aged at 500°C measured at energies near Cr-Kedge. (a) Q range from 0.1 nm⁻¹ to 5.0 nm⁻¹, (b) Q range from 0.2 nm⁻¹ to 1.3 nm⁻¹.

えられる.時効無(圧延まま)の条件は異常分散の強 度変化はなく,Fig.5の値はゼロに近かった.すなわ ち,Cr系析出物は存在しないと考えられる.Fig.5 の時効温度350°Cの結果はノイズが多いものの正の 値が示されており,Cr系析出物の存在が示唆される. 400°C以上の時効条件では析出由来の散乱が明確に得 られている.

Cr 系析出物は球形状と仮定して, Fig. 5 の差分強 度のカーブフィットより得たサイズ分布を Fig. 6.ま た, Fig. 7 にカーブフィットより得られた平均サイズ と Fig. 5 より得られた積分強度 [5] を示す.時効温度 350°C の結果は,強度が小さくノイズが大きいため定 量解析は困難であった.時効温度 400°C から 500°C にかけては,析出物の平均粒径と積分強度が単調増加 する結果が得られた.X線回折を用いて,Williamson-Hall 法にて評価した転位密度 [4] は,時効無の条件か ら時効温度 500°C まで約 3×10^{15} m⁻² あり,誤差の 範囲でほとんど一定であった.したがって,硬さや導 電率の変化は,析出物の分散状態の変化の寄与が大き いと考えられる.



Fig. 5. The SAXS intensity differences from I(q, 5720 eV) and I(q, 5985 eV).

析出量が微量であれば,積分強度は体積分率に比 例する量である [5].時効無の条件は,異常分散の強 度変化が無いため,積分強度はゼロである.時効温度 400°Cから 500°Cにかけて積分強度は増加する.し たがって,母材に固溶している Cr は時効温度 400°C 以上では,析出して体積分率が増えることが示唆され た.時効温度 400°Cから 500°Cの領域において,積 分強度の増加は導電率の増加とよい相関があった.そ のため,A-SAXSでは定量解析が困難であった時効温 度 350°Cにおいても,析出物がわずかに存在すると推 定される.一方,硬さは 450°Cを頂点に 500°Cでは 減少するが,析出サイズは単調に増加している.この 硬さと析出サイズの関係より,450°C時効から 500°C 時効にかけて,転位と析出物の相互作用が変わると推 定される.すなわち,転位と析出物の相互作用は,析



Fig. 6. Precipitate size distributions deduced from the A-SAXS profile.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 (2015)



Fig. 7. (a) Average size of precipitate, (b) integrated intensity of A-SAXS profile.

出サイズ約 4.5 nm 付近にて cutting から Orowan 機構へ変化すると考えられる [6].

本実験課題により,TEM 観察や通常の SAXS 法で は困難であった供試材における析出物の定量解析を, Cr の A-SAXS 法により実現することができた.A-SAXS 法より得られた析出サイズと析出量から,材料 強化機構を考察できるようになった.

今後の課題

SAXS において軟 X 線領域を利用できるようにな れば,軽元素からなる析出物も選択的に評価できるよ うになるため,A-SAXS の利用価値は高まる.一方 で,真空を使った実験設備や2次元検出器の感度不足 など難易度が飛躍的に上がることが予測される.施設 側と材料開発側の双方と連携しながら,測定対象を拡 大し,SAXS 法を活用していきたい.

事業への貢献

X線回折法やX線吸収分光法に代表される放射光を 利用した分析は当社にとってなくてはならない評価手 法になりつつある.しかしながら,材料開発側のニー ズを満たすには,実績のある放射光の分析のみでは不 十分で,未経験のハードウェアや測定条件にも挑戦す る必要も出てくる.今課題で用いた手法は,兵庫県立 大学放射光ナノテクセンターの皆様の協力をもとに開 発した測定手法である.元素選択性を持たせた小角散 乱の定量からは期待通り,他の分析では得難い高い精 度が得られたと思っている.ここで習得した小角散乱 技術を応用して,材料開発のニーズに今後も応えてい きたい.

謝辞

今回の実験に当たり、専用の冶具などの実験機器準 備やソフトウェア整備をしていただいた、桑本滋生様 はじめ兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの皆様 にお世話になりました.この場を借りてお礼申し上げ ます.

参考文献

- K. Nomura, KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS 54, No.1, 2 (2004).
- [2] 奥田浩司,大高幹雄,落合庄治郎:放射光 19, No.6, 419 (2006).
- [3] 三原邦照,竹内孝夫,鈴木洋夫:日本金属学会誌64, No.3, 238 (1998).
- [4] G.K. Willamson, R.E. Smallmann, *Philos. Mag.* 1, 34 (1956).
- [5] V. Gerold, J. Appl. Cryst. 11, 376 (1978).
- [6] 日本金属学会:講座・現代の金属学 材料編 第 5巻 非鉄材料, 丸善株式会社(1987).

2012B3345

BL08B2

Energy migrations and transfers between Er^{3+} ions in Er_2SiO_5 films on SiO_2/Si substrates

Hiroo Omi^{1,2}

¹NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation, ²NTT Nanophotonics Center, NTT Corporation

Abstract : Optical energy migrations and transfers in erbium mono-silicate (Er_2SiO_5) grown on Si substrates by rf-magnetron sputtering are investigated by extended X-ray absorption fine structure (EX-AFS) and time-resolved photoluminescence measurements. The energy transfer assisted by discrete excitation migration (hopping) among the Er^{3+} ions is evidenced by analyzing the lifetime of 1.5- μ m photoluminescence from the erbium mono-silicate, for which interatomic distances between Er^{3+} ions have been precisely determined by EXAFS.

Keywords: Er, Extended x-ray absorption fine structure, Photoluminescence

Introduction

Erbium-doped materials, such as erbium silicates and erbium oxides, have received much attention as light emitters [1-3] and amplifiers [4] on silicon wafers at the telecommunications wavelength in silicon photonics. Erbium compounds such as Erbium silicates and erbium oxides themselves have a huge number of Er^{3+} ions of up to 10^{22} 1/cm³, which enables the fabrication of nanoscale optical waveguides and means they have great potential as nanoscale amplifiers on Si wafers. However, several types of poly crystals, mono-silicate (Er_2SiO_5) , di-silicates $(\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7)$, and their α -, β -, γ -type phases have been reported to form in the silicates, depending on the growth techniques, such as radio frequency (rf)magnetron sputtering, and pulsed laser deposition, and substrates (*i.e.* Si or SiO_2/Si) [4–7]. The optical properties of erbium-doped materials strongly depend on the local structures of the crystals. For example, the distances between $Er^{3+} - Er^{3+}$ ions in the crystal strongly govern the photoemission efficiencies. Of particular importance are that the energy migration between the Er^{3+} ions in the silicate and energy transfers via Er^{3+} ions. The effect of energy migration has been actually demonstrated in a system of $\operatorname{Er}_{x} \operatorname{Y}_{2-x} \operatorname{SiO}_{5}$ poly crystals [8]. Therefore, for better control of the optical properties, it is crucial to determine the crystal structure of the erbium silicates (e.g., the distances between Er ions) and its relationship to the optical properties. However, despite their importance in silicon photonics [9, 10], the structures of the erbium silicates and their optical properties, especially the mechanism of energy migration, have not been established. In this work, we performed synchrotron X-ray absorption fine-structure experiments on erbium silicates grown by the rf-magnetron sputtering technique, which has been widely used for the fabrication of erbium silicates on 100-nm-thick SiO₂ film on Si wafers and subsequent thermal annealing at 1100°C in Ar gas ambient. We determined the crystal structure of erbium silicates and the distances between Er - Er ions in the erbium silicates. We also performed timeresolved photoluminescence (PL) measurements on the same samples. By combining the EXAFS results and time-resolved PL measurements, we clarified the mechanism of energy migrations and derived optical microparameters that govern PL quantum efficiency.

Experimental

The XAFS experiments were performed at beamline BL08B2 in SPring-8, Japan. The Er $L_{\rm III}$ -edge EXAFS spectra were collected at room temperature in the fluorescence mode. The fluorescence intensity was measured with a 19-element solid-state-detector (SSD). EXAFS spectra of Er_2O_3 crystalline powders were also collected in the transmission mode as standard references. The EXAFS data were analyzed using ATENA and ALTEMIS (ver. 6) packages. The $1.5-\mu m$ time-resolved PL measurements were performed at room temperature. A near-infrared streak camera was used for the detection of Er^{3+} emission from the samples for the time-resolved PL measurements [11]. The samples were pumped by a Ti: sapphire CW laser at 532-nm wavelength and a power of 30 mW. The erbium oxides were deposited on 100-nm-thick thermal $SiO_2/Si(100)$ wafers and subsequently annealed at 1100°C in Ar gas ambient.

Results and Discussion

Figure 1 shows the EXAFS spectra obtained from the sample annealed at 1100°C. In the radial profiles [Fig. 1(a)], we can see two main peaks at 0.2and 0.3 nm. Theoretical best fittings are also shown in Figs. 1(a) and (b) as red solid lines. As can be seen in Figs. 1(a) and (b), the experimental profiles are in good agreement with the simulations (Rfactor = 0.0444). The best fits are obtained for the mono-silicate of Er_2SiO_5 when the atomic positions of Y_2SiO_5 (JCPDS card: No. 52-1810) are used instead as initial parameters for the fittings. Note here that we assume the atomic positions of Y, Si, and O in Y_2SiO_5 as those of Er, Si, and O in Er_2SiO_5 for the profile fittings, since the atomic positions of Er_2SiO_5 (JCPDS card: No. 40-384) have not been precisely determined at present. The assumption is validated by the facts that the ionic radius of Er and Y are almost same (Er: 0.89Å, Y: 0.9Å) and unit cells and that the lattice constants of Er_2SiO_5 are almost the same as those of Y_2SiO_5 . As a reference, we also simulated an EXAFS profile

of erbium di-silicate (Er₂SiO₇) (JCPDS card: No. 48-1595), where atomic positions have been determined, but it does not well fit the experimental result. From the agreement of the fittings with the mono-silicate, we can say that the thermal annealing produces the mono-silicate of Er_2SiO_5 (JPCDS card 40-384) through the interface reaction between Er_2O_3 and SiO_2 , which enables us to determine the distances between Er - O ions and between Er - Er ions in the Er_2SiO_5 crystals. The interatomic distances R and Debye-Waller disorder factors σ^2 are summarized in Table 1. The Debye-Waller disorder factors σ^2 are compatible with those of Er_2O_3 crystal [9], suggesting the good crystalline quality of the mono-silicate formed by thermal annealing at 1100°C.



Fig. 1. Er $L_{\rm III}$ -edge EXAFS spectrum of ${\rm Er}^{3+}$ in the sample. Red solid line is the fitting by the theory. χ , R, and q represent X-ray absorption, distance, and wavenumber, respectively. (b) Fourier-transformed XAFS spectrum of the sample (see Table 1 for details).

Table 1. Interatomic distances (R) of Er – O, Er – Si and Er – Er in the unit cell up to 3.5Å and the Debye-Waller disorder factor (σ^2) , determined by EXAFS. The suffixes represent the different sites of O and Er atoms in the unit cell.

	$R(m \AA)$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Er1-O1	2.2551	0.0141
Er1-O2	2.2702	0.0539
Er1-O3	2.2866	0.0629
Er1-O4	2.2937	0.0024
Er1-O5	2.3074	0.0724
Er1-06	2.7754	0.0147
Er1-O7	3.1132	0.0142
Er1-Si	3.292	0.0155
Er1-Er1	3.4565	0.0148
Er1-Er2	3.4972	0.009

Figure 2(a) shows the PL spectrum obtained from the sample. It is evident that there are a main peak at 1528.8 nm, which is the transition between ${}^{4}I_{13/2}(X_{1}) - {}^{4}I_{15/2}(Z_{1})$ states of 4f -levels of Er^{3+} ions in Er₂SiO₅ films, and some additional peaks due to Stark splitting. The shape and positions of the PL are in good agreement with previous results [4]. The decay profile of the peak and the corresponding $\ln(-\ln(t/\tau_R) - t/\tau_R - (\ln(t/\tau_R))^3$ plots are shown in Fig. 2(b) and the inset, respectively, where τ_B is the intrinsic fluorescence decay time of the donor. According to the Inokuti-Hirayama (I-H) equation [12], the slope of the plots in the inset corresponds to 3/s, where s is multipole interaction parameter (s = 6, 8, and 10 for dipole-dipole, dipole-quadrupole,)and quadrupole-quadrupole interactions). From the slope in the inset, we obtained s = 4.4, which is fairly close to s = 6, indicating that the energy transfer is caused by the dipole-dipole interactions between Er^{3+} ions. It can be seen, however, that the experimental plots are not completely in agreement with the I-H equation; they deviate for shorter and longer decay time ranges. This could be because the energy transfer from donors to acceptors is assisted by energy migration among donors due to the high concentration of Er^{3+} ions in the mono-silicate, as described below.

Figure 2(b) shows the decay curve of the peak at 1528 nm from the Er₂SiO₅ film grown on Si(100). As seen in this figure, the experimental curve decays non-exponentially and agrees well with the simulation on the basis of the model in which energy transfer is accelerated by energy migration through hopping proposed by Burshtein [13]. In the hopping model, PL intensity I(t) can be expressed I(t) = $I_0 \exp(-t/\tau_R - \gamma t^{1/2} - Wt)$, where τ_R is the intrinsic radiative lifetime of erbium ions, γ is the donor-toacceptor energy transfer parameter (direct transfer without migration), W is the rate parameter related



Fig. 2. (a) PL spectrum obtained from the sample. (b) Normalized decay curve of ${}^{4}I_{13/2}(X_1) - {}^{4}I_{15/2}(Z_1)$ emission under pulsed excitation for the Er₂SiO₅. The red solid line is the theoretical fit by the Burshtein equation. Inset shows the $\ln(-\ln(t/\tau_R) - t/\tau_R - (\ln(t/\tau_R))^3)$ plot of the decay curve in (b).

to the donor-to-acceptor energy transfer assisted by discrete excitation migration (hopping) among donor states. In this case, the energy transfer is referred to as migration-accelerated. From the theoretical fitting, we obtained $\gamma = 150.4$ with standard errors (SE) of 12.7 $s^{1/2}$ and W = 19172.4 with SE =2910.2 s⁻¹ at $\tau_R = 7.4$ ms [14]. Subsequently, the microparameters of energy transfer from donor to acceptor C_{DA} and that from donor to donor C_{DD} can be estimated from the value of γ and W by the following relationships [15–17]: $\gamma = \frac{4}{3}\pi^{3/2}N_A\sqrt{C_{DA}},$ $W = K_h = \pi \left(\frac{2}{3}\pi\right)^{5/2} N_A N_D \sqrt{C_{DA}C_{DD}}, K_d =$ $[16\pi^2/(3\times 2^{3/4})]N_AN_DC_{DA}^{1/4}C_{DD}^{3/4}$, where N_A and N_D are the concentration of acceptors and donors in the erbium mono-silicate, and K_d is the energy transfer rate, which is associated with diffusion and trapping derived from the random walk treatment. We obtained $C_{DA} = 1.94 \times 10^{-42} \text{ cm}^6/\text{s}$ and $C_{DD} =$ 3.74×10^{-42} cm⁶/s, which lead to the critical radii $R_{DA} = 4.95$ Å and $R_{DD} = 6.03$ Å, and hopping time $t_h = 81.6 \ \mu s$. The critical radii indicate that the energy transfer and migration can occur among ions located within these distances. The rates of cross-relaxation (P_{DA}) and that of energy migration (P_{DD}) are estimated to be 132 and 78 s⁻¹, respectively, using the equations $P_{DA} = C_{DA}/R_{DA}^6$ and $P_{DD} = C_{DD}/R_{DD}^6$. According to Ref. 17, S is a good indictor for distinguishing the migration mechanisms, where $S = W/K_d$. Owing to this criteria, the diffusion mechanism satisfies S = 1 independent of the value of C_{DD}/C_{DA} [16] and the hopping mechanism works for S < 1 [13], depending on C_{DD}/C_{DA} . From the fitting, we obtained S = 0.544 and $C_{DD}/C_{DA} = 3.25$, indicating that energy migration is due to energy hopping between Er^{3+} ions [see Fig. 6 in Ref. 17], but not due to the diffusion-limited mechanism where S = 1. Furthermore, when we plot our result on Fig. 6 in Ref. 17, we find that the plot rides on the solid curve of that figure. This indicates that the hopping mechanism of our system is in good accordance with the modified hopping model proposed by Jagosich et al.

(Ref. 17), in which exciton trapping efficiency is taken into account. Note that, on the other hand, the diffusion-limited mechanism has been suggested in the $\operatorname{Er}_{x}\operatorname{Y}_{x-2}\operatorname{SiO}_{5}$ (0.06 $\leq x \leq 2$) crystals [6], which is not in accordance with the results described above.

Regarding R_{DA} , the distance is nearly equal to the average Er – Er ions distance of $R_{\rm Er-Er} = 4.6 \text{\AA}$ which is derived from the EXAFS analysis, indicating that the energy transfer is mainly caused by cross-relaxations between Er³⁺ ions, such as cooperative up-conversions. Actually, evidence of such up-conversions has been found in waveguides of polycrystalline $\operatorname{Er}_{x} \operatorname{Y}_{x-2} \operatorname{SiO}_{5}$ films grown on Si covered with thermal oxide films by ion-beam sputtering [18]. Additionally, we derived the average lifetime by normalizing to unity the PL decay curve at time t = 0 and integrating over the entire decay curve for non-exponential decay according to the expression $\tau_{eff} = \int_0^\infty I(t)/I_0 dt$, in which I_0 is the PL intensity at t = 0. We obtained $\tau_{eff} = 15.95 \ \mu$ s, which is nearly equal to the value obtained by Miritello etal. [6]. The relative quantum efficiency η is estimated to be 0.21% by the equation $\eta = \tau_{eff}/\tau_R$.

Conclusion

In conclusion, we have investigated the optical energy transfers and energy migrations between Er^{+3} ions in $\mathrm{Er}_2\mathrm{SiO}_5$ grown on $\mathrm{SiO}_2/\mathrm{Si}$ substrates by rf magnetron sputtering and subsequent thermal annealing at 1100°C in Ar gas ambience. We determined the local structures of $\mathrm{Er}_2\mathrm{SiO}_5$ (JCPDS card: No.40-384) by EXAFS and quantitatively clarified from time-resolved PL measurements that the energy migrations between Er^{3+} ions in the mono-silicate can be explained by the modified Burshtein's hopping model and that the energy transfers are possibly due to cooperative up-conversions between Er^{3+} ions in the $\mathrm{Er}_2\mathrm{SiO}_5$ film on Si.

事業への貢献

光情報通信事業に革新をもたらすエルビウム添加発 光材料の開発に貢献する.

References

- F. Iacona, G. Franzo, M. Miritello, R. L. Savio, E. F. Pecora, A. Irrera, and F. Priolo, *Opt. Mater.* **31**, 1269 (2009).
- [2] Y. Yin, W. J. Xu, G. Z. Ran, G. G. Qin, S. M. Wang, and C. Q. Wang, *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 012204 (2009).
- [3] A. Pan, L. Yin, Z. Liu, M. Sun, R. Liu, P. L. Nichols, Y. Wang, and C. Z. Ning, *Opt. Mater. Express* 1, 1202 (2011).
- [4] H. Isshiki, *IEICE Trans. Electron.* E91, 138 (2008).
- [5] R. L. Savio, M. Miritello, A. M. Piro, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021919 (2008).
- [6] M. Miritello, R. L. Savio, F. Iacona, G. Franzo, A. Irrera, A. F. Piro, C. Bongiorno, and F. Priolo, *Adv. Mater.* **19**, 1582 (2007).
- [7] X. J. Wang, T. Nakajima, H. Isshiki, and T. Kimura, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 041906 (2009).
- [8] T. Nakajima, T. Kimura, and H. Isshiki, Extended abstract for the International Conference of Solid State Devices and Materials (SSDM) 2010, 427 (2010).

- [9] T. T. Van, J. R. Bargar, and J. P. Chang, J. Appl. Phys. 100, 023115 (2006).
- [10] N. D. Afify, G. Dalba, C. Armellini, M. Ferrari, Rocca, and A. Kuzmin, *Phys. Rev. B* 76, 024114 (2007).
- [11] H. Omi and T. Tawara, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 02BG07/1-3 (2012).
- [12] M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43, 1978 (1965).
- [13] A. I. Burshtein, Sov. Phys. JETP 35, 882 (1972).
- [14] J. H. Shin, M.-S. Yang, J.-S. Chang, S.-Y. Lee, K. Suh, H. G. Yoo, Y. Fu, and P. Fauchet, *Proc. SPIE* 6897, 68970N (2008).
- [15] B. Henderson and C. F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids (Oxford Univ. Press, New York, USA, 1989) p. 445.
- [16] M. Yokota and O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 22, 779 (1967).
- [17] F. H. Jagosich, L. Gomes, L. V. G. Tarelho, L. C. Courrol, and I. M. Ranieri, *J. Appl. Phys.* 91, 624 (2004).
- [18] K. Suh, M. Lee, J. S. Chang, H. Lee, N. Park, G. Y. Sung, and J. H. Shin, *Opt. Express* 18, 7724 (2010).

兵庫県ビームライン成果発表一覧

(JASRI研究成果番号:21221以降,2016年1月末現在登録済み)

発表形式

- 原著論文 : 原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス
- 公開技報 : 公開技術報告書
- 総説 : 総説
- 査読無 : 査読なしプロシーディングス
- 招待講演 : 招待講演
- 口頭/ホ゜: 口頭/ポスター発表

JASRI No.: JASRI 研究成果番号

論文発表等登録済みリスト(JASRI研究成果番号降順)

※塗りつぶしの成果は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

JASRI	課題	播号	BL	実験責任者	発表形式	発表先(出版)	タイトル
No.				所属機関			
30391	12B	3345	08B2	底身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2016 頁 31-35	Energy Migrations and Transfers between Er3+ Ions in Er2SiO5 Films on SiO2/Si Substrate
30269	14A 14B 15A	3264	24XU	伊藤 廉 (株) ミルボン	口頭/ポ	The 3rd Asia-Pacific Conference on Life Science and Engineering 2015.11.19-11.20, Chaing Mai, Thai	3D Images of South-Eastern Asian Hair using X-ray CT Method
30267	14A	3264	24XU	伊藤 廉 (株)ミルボン	招待講演	第6回毛髮科学技術者協会研究発表会報告 2015.02.04、東京	白髪と黒髪における最新の知見について
30266	14A 15A	3264	24XU	伊藤 廉 (株)ミルボン	招待講演	関西学院大学 理工学部 講演会 2015.04.08、仙台	放射光を利用した頭髪用化粧品の開発-頭髪と頭皮の基 礎研究
30265	14A 15A 15B	3264	24XU	伊藤 廉 (株) ミルボン	招待講演	山口東京大学工学部第298回コロキウム 2015.09.11、山口	放射光を利用した頭髪用化粧品の開発-頭髪と頭皮の基 礎研究-
30256	13A	3346	08B2	戸田 昭夫 日本電気(株)	原著論文	Electrochimica Acta 巻 189 号 発行年 2016 頁 166-174	Charge Compensation Mechanism during Cycles in Fe-Containing Li ₂ MnO ₃ Cathode for High Energy Density and Low-Cost Lithium-Ion Batteries
30203	12B	3368	08B2	漆原 良昌 兵庫県立大学	原著論文	Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 巻 475 号 発行年 2016 頁 124-128	X-ray Micro-CT Observation of the Apical Skeleton of Japanese White Coral <i>Corallium konojoi</i>
30150	10B	3337	08B2	桑本 滋生 兵庫県立大学	原著論文	Cellulose 巻 22 号 5 発行年 2015 頁 2971- 2982	Mechanism of Structure Formation and Dissolution of Regenerated Cellulose from Cellulose/Aqueous Sodium Hydroxide Solution and Formation of Molecular Sheets Deduced from the Mechanism
30083	13A 13B	3375	08B2	北原 周 (株)コベルコ科研	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 27-30	Cr異常分散小角散乱法を用いたCu-Cr合金中析出物の評価
30082	13A 13B 14A 14B	3352	08B2	大江 裕彰 東洋ゴム工業(株) 城出 健佑 東洋ゴム工業(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 24-26	放射光を利用したゴム階層構造追跡(3)
30081	12B	3352	08B2	大江 裕彰 東洋ゴム工業(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 21-23	放射光を利用したゴム階層構造追跡(2)
30074	14B	3231	24XU	住田 弘祐 マツダ (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 18-20	Li イオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる充 放電挙動解析
30073	14A 14B	3330	08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 15-17	SAXS/WAXD/XAFS同時測定による銅ナノ粒子焼結過 程のその場観察
29763	14B	3381	08B2	久保渕 啓 (株)日産アーク	口頭/ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム 2015.01.10-01.12、草津	DSC/SAXSによるポリアミドの高次構造解析
29655	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	原著論文	Materials Science Forum 巻 778-780 号 発行年 2014 頁 366- 369	Characterization of Threading Edge Dislocation in 4H-SiC by X-ray Topography and Transmission Electron Microscopy
29651	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	口頭/ポ	日本顕微鏡学会 第70回 記念学術講演会 2014.05.11-05.13、千葉	LACBED法を用いた4H-SiC中の貫通混合転位の同定
29650	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	原著論文	AMTC Letters 巻 4 号 発行年 2014 頁 178-179	Characterization of Dissociated Threading Edge Dislocation Formed in 4H-SiC by Transmission Electron Microscopy
29305	11B 12B	3209	24XU	菅野 宏明 三井化学(株)	ロ頭/ポ	第62回 レオロジー討論会 開催日 2014.10.15-10.17、福井	結晶化度分布の予測と実測
29304	11B 12B	3209	24XU	菅野 宏明 三井化学(株)	口頭/ポ	Asian Workshop on Polymer Processing 2014.11.17-11.20, Kenting, Taiwan	Construction of the Prediction Model for Relative Crystallinity Distribution of the Cast Film with Induction Time
29303	11B 12B	3209	24XU	菅野 宏明 三井化学(株)	ロ頭/ポ	成形加エシンポジア'14 2014.11.14-11.15、新潟	押出フィルムの相対結晶化度分布の予測と実測
29294	13A 13B 14A	3247 3380	24XU 08B2	中野 真也 日東電工(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 12-14	4 次元X線CTを用いたポリマーフォームの気泡形成挙動 観察
28944	12A 12B 13B 14A	3329	08B2	立石 純一郎 (株)アシックス	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 8-11	X線CTを用いた圧縮変形下におけるポリマーフォームの セル構造観察

28696	立石	3261	24XU	三浦 靖史 (一財)電力中央 研究所	公開技報	サンビーム年報・成果集 巻 4 号 発行年 2015 頁 42-45	オーステナイト系ステンレス鋼の微小部応力測定手法の 基礎検討
28690	12A 12B 12B 13A	3318 3320	08B2	東口 光晴 旭化成(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 4 号 1 発行年 2015 頁 3-7	In-situ XRDによるFe2Mo3O12の焼成過程解析
28663	13B	3379	08B2	高柳 篤史 日本ゼオン(株)	原著論文	高分子論文集 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology) 巻 72 号 3 発行年 2015 頁 104-109	Relationship between Microphase Separation Structure and Physical Property of Thermoplastic Elastomer Mixtures
28535	13A 13B 14A	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	原著論文	Optics Express 巻 23 号 6 発行年 2015 頁 7021	Effect of Structure and Composition on Optical Properties of Er-Sc Silicates Prepared from Multi- Nanolayer Films
28448	12A 12B	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻 53 号 5S 発行年 2014 頁 05FA06	Growth of Bulk GaN Crystals by the Na-flux Point Seed Technique
28383	12B	3255	24XU	小寺 賢 神戸大学	原著論文	Proceedings of the ADHESION '13 巻 号 発行年 2013 頁 71	Synchrotron Structural Analysis of Isotactic Polypropylene / Adhesive Interface
28160	10B	3241	24XU	久米 卓志 花王(株)	招待講演	第2回コロイド実用技術講座「分散・凝 集技術のすべて」 2014.11.19-11.20、東京	放射光・中性子線を用いた溶液分散系や生体組織の評価 の最前線
28157	10B	3241	24XU	久米 卓志 花王(株)	招待講演	日本化学会 春季年会 2014.03.27-03.30、名古屋	放射光小角X線散乱解析を用いた化粧品開発研究
28149	11B	3356	08B2	河辺 雅義 (株)日東分析セン ター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 64-66	ネオジウム磁石の水素吸蔵脱離反応の解明
28147	12A 12B 12B	3258 3371	24XU 08B2	平岩 美央里 パナソニック(株)	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻 54 号 2 発行年 2015 頁 025503	Evaluation of a-type Screw Dislocations in m-GaN Film by Means of X-ray Diffractometry
28057	13B 14A	3346	08B2	戸田 昭夫 日本電気(株)	ロ頭/ポ	第55回 電池討論会 2014.11.19-11.21、京都	Li過剰層状正極0.2LiFeO2·0.2LiNiO2·0.6Li2MnO3の劣 化解析
28032	11B	3238	24XU	末広 省吾 (株)住化分析 センター	原著論文	Electrochemistry 巻 83 号 1 発行年 2015 頁 2-6	Analysis of Three-dimensional Porous Network Structure of Li-ion Battery Electrodes
28018	11A 12B	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	招待講演	SiC及び関連半導体研究 第22回講演会 2013.12.09-12.10、埼玉	X線3Dトポグラフィーおよび非線形光学的手法による 4H-SiC拡張欠陥のイメージング
28017	12B	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	口頭/ポ	2013 International Conference on Solid State Devices and Materials 2013.09.24-09.27、福岡	Characterization of a Basal-Plane Dislocation in 4H- SiC by X-Ray Three-Dimensional Topography and Transmission Electron Microscopy
28015	11B 12A	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	ロ頭/ポ	SiC及び関連ワイドギャップ半導体 研究会 第21回講演会 2012.11.19-11.20、大阪	X線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および 貫通刃状転位の解析
28014	10B 11A	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 83-85	X線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および 貫通刃状転位のイメージング
28013	11B 12A	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	口頭/ポ	2012 International Conference on Solid State Devices and Materials 2012.09.25-09.27、京都	X-Ray Three-Dimensional Topography Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC
27993	13A 13B 14A	3373	08B2	高原達夫 (株)住化分析 センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 61-63	放射光 XRD による機能性材料の精密構造解析
27991	12B 13A 13B 14A	3325	08B2	中津 和弘高原達夫(株)住化分析センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 59-60	XAFS によるエネルギーデバイス材料の局所構造解析
27989	12B 13A	3220	24XU	末広省吾・高原達夫 (株)住化分析 センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 56-58	各種材料の X 線イメージングによる機構の解明
27988	12A	3365	08B2	中前 勝彦 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 54-55	天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析
27987	11В	3360	08B2	荻野 千秋 神戸大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 51-53	イオン液体前処理セルロースの微細構造解析
27779	118	3324	08B2	中津 和弘 (株) 住化分析 センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 48-50	ー 小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構 造解析
27778	11B	3238	24XU	末広 省吾 (株) 住化分析 センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 46-47	活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明

Status Report of	of Hyogo-Beamlines	with Research	Results, V	ol. 4 ((2015)
------------------	--------------------	---------------	------------	---------	--------

27777	11В	3363	08B2	上野 勝之 参天製薬(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 43-45	水中での眼内レンズの分子構造解析
27776	11B	3326	08B2	伊村 宏之 (株) MCHC R&D シナジーセンター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 39-42	放射光を用いた X 線回折測定によるリチウムイオン二次 電池のサイクル劣化解析
27775	12B 13A 13B	3204	24XU	戸田 昭夫 日本電気(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 36-38	リチウムイオン二次電池負極断面のマイクロビームXRF 法による元素マッピング
27774	11B 12B	3340	08B2	菅野 宏明 三井化学(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 33-35	融点以上で流動結晶化させたアイソタクチックポリプロ ピレンの構造と物性の解析
27770	11B	3357	08B2	田中 智子 江崎グリコ(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 36-38	エナメル質に形成された初期むし歯(初期う蝕)の再石 灰化過程におけるその微細構造回復に与えるリン酸化オ リゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析
27667	11B 12A	3250	24XU	嶺重 温 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 16-21	アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価
27666	11B 12B	3209	24	菅野 宏明 三井化学(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 13-15	マイクロビーム広角X線散乱法を用いたポリプロビレンの フィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価
27665	12A 12B	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 44-48	Mixture Formation of $Er_xYb_{2\cdot x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2\cdot x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier
27641	11B 12B	3209	24XU	菅野 宏明 三井化学(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 13-15	マイクロビーム広角X線散乱法を用いたポリプロピレンの フィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価
27619	12B 13B	3331	08B2	山本 友之 日本合成化学工業 (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 22-25	ポリビニルアルコールを用いたアクリル系エマルション 皮膜の小角X線散乱(SAXS)による構造解析
27618	13A 13B	3330	08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 26-28	<i>In-situ</i> Quick-XANES測定による金属ナノ粒子焼結過程 における銅価数変化の観察
27605	12A 12B 13A	3346	08B2	戸田 昭夫 日本電気(株)	原著論文	J. of the Electrochemical Society 巻 161 号 14 発行年 2014 頁 A2237- A2242	Remarkable Charge-Discharge Mechanism for a Large Capacity in Fe-containing Li₂MnO₃ Cathodes
27531	14A	3264	24XU	伊藤 廉 (株)ミルボン	招待講演	第11回産業利用報告会 2014.09.05、姫路	加齢に伴う毛髪内密度の変化とX線CTによる観察
27474	12B 13B	3331	08B2	山本 友之 日本合成化学工業 (株)	口頭/ポ	高分子討論会 2014.09.24-09.26、長崎	選択溶媒によるナノマトリックス構造を有するポリビニ ルアルコール保護コロイド皮膜のモルフォロジー変化
27405	11B 12B	3230	24XU	澤部 孝史 (一財)電力中央 研究所	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 7-12	マイクロビームX線を利用した燃料被覆管材の酸化膜の局 所応力解析手法の検討
27404	11B	3318	08B2	山崎 輝昌 旭化成(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 3-6	粉末X線回折における無機化合物の評価–Feの異常散乱–
27328	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	原著論文	ECS Journal of Solid State Science and Technology 巻 2 号 8 発行年 2013 頁 N3092- N3097	Dislocation Conversion in 4H-SiC Crystals Grown by Metastable Solvent Epitaxy
27184	12A	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	原著論文	Optical Materials Express 巻 4 号 9 発行年 2014 頁 1747-1755	Simultaneous Light Emissions from Erbium-Thulium Silicates and Oxides on Silicon in the Second and Third Telecommunications Bands
27165	13A 13B	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	原著論文	Nano Research Letters 巻 9 号 1 発行年 2014 頁 356	Scandium Effect on the Luminescence of Er-Sc Silicates Prepared from Multi-Nanolayer Films
26754	12A 12B 13A 13B	3366	08B2	岸本 浩通 住友ゴム工業(株)	原著論文	Doctor Thesis (The University of Tokyo)	Study on Hierarchical Spatio-Temporal Structure of Rubber Composite with Synchrotron X-rays and Neutron
26020	13A	3326	08B2	鈴木 拓也 (株)三菱化学 科技術研究センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 25-27	有機薄膜材料のX線散乱構造解析
25945	10B 11A 11B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 35-43	Inclined-incidence Microprism-array Optical Device for Prefocusing Hard X-ray Beams
25902	10A 10B 11A 11B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	原著論文	Journal of Synchrotron Radiation 巻 21 号 2 発行年 2014 頁 446-448	Point Spread Function Measurement of an X-ray Beam Focused by a Multilayer Zone Plate with Narrow Annular Aperture
25864	11B 11B	3248 3359	24XU 08B2	鈴木 賢紀 大阪大学大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 53-57	Crを含む酸化鉱物相におけるCrイオン近傍の局所微細構 造の解析

25762	12B	3302	08B2	李 雷 (公財)ひょうご 科学技術協会	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 21-24	BL08B2における空間分解XAFS整備現状
25755	11B 11B 12A	3353 3233 3253	08B2 24XU	横山 和司 (公財)ひょうご 科学技術協会	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 58-62	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ
25753	12B 12A 12B 12B	3229	24XU 08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 31-34	ー 小角X線散乱法と逆モンテカルロ法を用いた構造発色 フィルムの構造解析
25750	12B 13A	3306	08B2	松下忠史 旭化成(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 49-52	高立体規則性ポリブタジエン系材料の構造と特性 – X線 散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察 –
25749	11B 12A 12B	3247	24XU	中野 真也 日東電工(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 28-30	4 次元X線CTを用いたポリマーフォームの気泡形成挙動 観察
25650	11A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	Applied Physics Letters 巻 104 号 2 発行年 2014 頁 023108	Hard X-ray Nanoimaging Method Local Diffraction from Metal Wire
25255	13A 12B 12A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	招待講演	The 12th Symposium on X-ray Imaging Optics 2013.11.18-11.20、大阪	Development of Total Reflection Zone Plate for Hard X-ray Focusing
25254	12A 11B 12A 11B	3247 3203	24XU	中野 真也 日東電工(株) 高野 秀和 兵庫県立大学	·原著論文	Journal of Physics: Conference Series 巻 463 号 発行年 2013 頁 012025	Development of Real-Time X-ray Microtomography System
25030	11B	3330	08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト (株)	ロ頭/ポ	The 5th RMC Conference 2012.09.20-09.22, Budapest, Hungary	Structures of Colloidal Silica in Acrylic Network Films
25029	11A 10B 10A 09B 09A	3330	08B2	佐藤 健太 妹尾 政宣 住友ベークライト (株)	口頭/ポ	15th International Small-Angle Scattering Conference 2012.11.18-11.23, Sydney, Australia	Elucidation of Correlation between Structure and Optical Properties in Nanoslilica Composite
25006	11B 10B 10A 09B	3329	08B2	立石 純一郎 (株) アシックス	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 41-43	X線CTによるポリマーフォームのセル構造観察
24997	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	ロ頭/ポ	The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM2013) 2013.09.29-10.04、宮崎	Observation of Dissociated Threading Dislocation Formed in 4H-SiC by Transmission Electron Microscopy
24947	13A 12B	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	秋季応用物理学会学術講演会 2013.09.16-09.20、京田辺	高平行度X線マイクロビームによる光導波路用Ge結晶の 結晶性評価
24936	12B 09B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	22nd International Congress on X- ray Optics and Microanalysis	Development of Linear and Circular Type MoSi ₂ /Si Multilayer Laue Lenses
24899	12B 12A	3326	08B2	鈴木 拓也 (株)三菱化学 科技術研究センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 39-40	有機半導体材料のX線散乱構造解析
24895	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	ロ頭/ポ	第13回サンビーム研究発表会/第10回 SPring-8産業利用報告会 2013.09.05-09.06、神戸	放射光トポグラフィによるSiCエピタキシャル膜中の転位 の観察
24885	12B 12A 11B	3253	24XU	横山 和司 (公財)ひょうご 科学技術協会	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 75-82	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ
24881	12A 12A 11B	3220 3325	24XU 08B2	中津 和弘 (株)住化分析 センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 51-53	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析
24879	12A 11B	3306	08B2	坂本 直紀 旭化成(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 102-104	合成ゴムの構造と特性との相関性 — X線散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察—
24812	11B	3249 3355	24XU 08B2	曽根 卓男 JSR(株)	原著論文	日本ゴム協会誌 巻 86 号 8 発行年 2013 頁 249-255	小角X線散乱を用いた配合物中での充てん剤凝集構造の 解析-溶液重合SBR末端に導入した官能基の効果
24525	11B 11A	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	原著論文	AIP Advances 巻 3 号 7 発行年 2013 頁 072122	Light Emission from Lithium Silicates and Oxides for Optical Amplifiers on Silicon in the Extended Optical Communications Band

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 $\left(2015\right)$

	12B 12A	3321	08B2				
24494	12B 12A 11B 11A	3237	24XU	土田 秀一 (一財) 電力中央 研究所	原著論文	Journal of Applied Physics 巻 114 号 2 発行年 2013 頁 023511	X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography for Dislocation Strain-Field Analysis of 4H-SiC
24360	11B 10A 09B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	総説	光学 巻 42 号 6 発行年 2013 頁 289-295	ナノファブリケーション技術によるX 線光学素子開発 一フレネルゾーンプレート系X 線集光素子について―
23955	10B 11A	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	原著論文	Journal of Applied Physics 巻 113 号 21 発行年 2013 頁 214314	Constant-Pitch Microprism-Array Optical Device for Beam Condensers in Hard X-ray Synchrotron Radiation Beamlines
23797	12B 12A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	春季応用物理学関係連合講演会 2013.03.27-03.30、厚木	放射光X線によるNaフラックス法GaN単結晶基板の結晶 性評価
23769	11B 11A 10B 10A 09B 09A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 57-60	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究
23768	11В	3205	24XU	中川 武志 (株) 東レリサーチ	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 105-107	リチウムイオン電池正極材の放電過程における局所構造 変化
23764	12A 11B	3204	24XU	戸田 昭夫 日本雷気(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻1号 発行年 2012 百 98-101	リチウムイオン二次電池の負極におけるMn分布のマイク ロビームXRF法による評価
	12A	3256	24XU				
23760	12A 11B 11A	3352	08B2	大江 裕彰 東洋ゴム工業(株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 48-50	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡
23759	11B	3255	24XU	西野 孝 神戸大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 67-70	微小角入射X線回折法によるポリ-α-オレフィン/接着剤 界面の微細構造
	10B 10A 09B	3229	24XU	// # AB /			
23756	11B 10B 10A 09B 09A	3330	08B2	佐藤 健太 住友ベークライト (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 44-47	ナノフィラーコンポジット材の構造と物理特性との相関 解明
23723	11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭/ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	軽元素試料観察のための走査型硬 X 線顕微鏡の開発
23468	08A 07B 07A	3222	24XU	向井 孝志 日亜化学工業(株)	招待講演	第131回 結晶工学分科会研究会 2009.07.17、京都	放射光を利用した窒化物光半導体の評価
23451	12A 11B	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株)	原著論文	AIP Advances 巻 3 号 4 発行年 2013 頁 042107	Mixture Formation of $Er_xYb_{2,x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2,x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier
23340	11В 10В	3331	08B2	山本 友之 日本合成化学工業 (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 33	小角X線散乱(SAXS)によるアクリル系エマルション粒子 および皮膜の構造解析
23323	11A 10B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻 52 号 4 発行年 2013 百 040204	Simple Scanning Phase-Contrast X-ray Tomography Using Intensity Detectors
23322	11B 11A 10B 10A 09B 09A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 61-66	BL24XUにおけるマイクロビーム、マイクロイメージン グの高度化
23320	12A 11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム	リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発
23319	12A 11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China	Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System
23318	11A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭/ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖	X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発
23149	10B 10A 09B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56	硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価

23052	11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究
23031	12B	3202	24XU	津坂 佳幸	ロ頭/ポ	2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム	ラウエゾーン型X線導波路の開発
22967	12B	3203	24XU	高野 秀和	口頭/ポ	2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム	高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発
	120	0200	2 1/10	兵庫県立大学		2013.01.12-01.14、名古屋	
22862	12B	3200	24XU	篭島 靖 兵庫県立大学	ロ頭/ポ	日本版新元子云中云・版新元科子目向シ ンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	高エネルギー用高アスペクト比多層膜ゾーンプレートの 設計
22810	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	ロ頭/ポ	SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究 会第21回講演会 2012.11.19-11.21、大阪市	4H-SiC中のc+aバーガースベクトルを有する貫通転位の 同定
22424	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	口頭/ポ	2012 International Conference on Solid State Devices and Materials 2012.09.25-09.27、京都	LACBED Analysis of Threading Dislocation with c+a Burgers Vector in 4H-SiC
22312	09B 10B	3200	24XU	電島 靖 兵庫県立大学	原著論文	Applied Physics Letters 巻 101 号 16 発行年 2012 頁 163102	Inclined-Incidence Quasi-Fresnel Lens for Prefocusing of Synchrotron Radiation X-ray Beams
22076	11B 11A	3346	08B2	戸田 昭夫 日本電気(株)	原著論文	Journal of the Electrochemical Society 巻 159 号 9 発行年 2012 頁 A1398- A1404	Drastically Improved Performances of Graphite/Li _{1.26} Mn _{0.52} Fe _{0.22} O ₂ Cell with Stepwise Pre- Cycling Treatment that Causes Peroxide Forming
22055	09B	3322	08B2	山口 聡 (株)豊田中央 研究所	原著論文	Applied Physics Express 巻 5 号 8 発行年 2012 頁 081301	Transmission Electron Microscopy Analysis of Threading Dislocation with c + a Burgers Vector in 4H-SiC
21825	11B	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	ロ頭/ポ	第20回 シリコンカーバイド(SiC)及び関 連ワイドギャップ半導体研究会 2011.12.08-12.09、名古屋	X線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および 貫通刃状転位のイメージング
21824	11A	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	ロ頭/ポ	14th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors 2011.09.25-09.29、宮崎	Imaging and Strain Analysis of Threading-Edge and Basal-Plane Dislocations in 4H-SiC Using X-Ray Three-Dimensional Topography
21823	10B	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	ロ頭/ポ	International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 開催日 2011.09.11-09.16, Cleveland, USA	X-Ray Three-Dimensional Topography Imaging of Basal-Plane and Threading-Edge Dislocations in 4H-SiC
21822	10В 11А	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	原著論文	Materials Science Forum 巻 725 号 発行年 2012 頁 3-6	Imaging and Strain Analysis of Threading-Edge and Basal-Plane Dislocations in 4H-SiC Using X-ray Three-Dimensional Topography
21821	10B 11A	3237	24XU	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	原著論文	Materials Science Forum 巻 717-720 号 発行年 2012 頁 323- 326	X-Ray Three-Dimensional Topography Imaging of Basal-Plane and Threading-Edge Dislocations in 4H-SiC
21814						Journal of Crystal Growth	
	08A	3222	24XU	向井 孝志 日亜化学工業(株)	原著論文	巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018	Bulk Ammonothermal GaN
21813	08A 07A	3222 3222	24XU 24XU	向井 孝志 日亜化学工業(株) 向井 孝志 日亜化学工業(株)	原著論文	巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018 Journal of Crystal Growth 巻 310 号 17 発行年 2008 頁 3911- 3916	Bulk Ammonothermal GaN Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN
21813 21784	08A 07A 10B 10A	3222 3222 3200	24XU 24XU 24XU	向井 孝志 日亜化学工業(株) 向井 孝志 日亜化学工業(株) 篭島 靖 兵庫県立大学	原著論文 原著論文 原著論文	巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018 Journal of Crystal Growth 巻 310 号 17 発行年 2008 頁 3911- 3916 Review of Scientific Instruments 巻 83 号 1 発行年 2012 頁 013705	Bulk Ammonothermal GaN Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN Circular Multilayer Zone Plate for High-Energy X- ray Nano-Imaging
21813 21784 21466	08A 07A 10B 10A 11B 11A 11B	3222 3222 3200 3321 3237	24XU 24XU 24XU 08B2 24XU	向井孝志 日亜化学工業(株) 向井孝志 日亜化学工業(株) 篭島靖 兵庫県立大学 土田秀一 (一財)電力中央 研究所	原著論文 原著論文 原著論文 原著論文	巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018 Journal of Crystal Growth 巻 310 号 17 発行年 2008 頁 3911- 3916 Review of Scientific Instruments 巻 83 号 1 発行年 2012 頁 013705 Applied Physics Express 巻 5 号 6 発行年 2012 頁 061301	Bulk Ammonothermal GaN Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN Circular Multilayer Zone Plate for High-Energy X- ray Nano-Imaging X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC
21813 21784 21466 21221	08A 07A 10B 10A 11B 11A 11B 11A 10B 11B	3222 3222 3200 3321 3237 3200	24XU 24XU 24XU 08B2 24XU 24XU	向井孝志 日亜化学工業(株) 向井孝志 日亜化学工業(株) 篭島靖 兵庫県立大学 (一財)電力中央 研究所 篭島靖	 原著論文 原著論文 原著論文 原著論文 □頭/ポ 	巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018 Journal of Crystal Growth 巻 310 号 17 発行年 2008 頁 3911- 3916 Review of Scientific Instruments 巻 83 号 1 発行年 2012 頁 013705 Applied Physics Express 巻 5 号 6 発行年 2012 頁 061301 日本放射光学会年会・放射光科学合同シ	Bulk Ammonothermal GaN Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN Circular Multilayer Zone Plate for High-Energy X- ray Nano-Imaging X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC

利用実験課題リスト(BL08B2)

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

١

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3320	東口 光晴	旭化成(株)	無機材料の製造・使用プロセス下その場解析	
2201			トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ	
3321	球田 切惚		ル膜中の欠陥評価	
2225		(批) 住化公长力》2	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所	
3325	木広 自音	(林)注心が作センター	構造解析	
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト(株)	金属ナノ粒子の構造および化学状態の解明	
2246			次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料	
3340	户田 昭天		の構造解析	
3354	横山 和司	兵庫県立大学	陶磁器釉薬の発色機構の解明	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	高分子複合材料中の構造形成と反応解析2	
3386	藤江 正樹	三菱レイヨン(株)	高分子の結晶化構造評価	
			XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃	
3387	永田 祥平	兵庫県立大学	を担体とする自動車触媒の分光学的評価とシ	
			ミュレーション予測	

2014B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	今泉 公夫	旭化成 (株)	高立体規則性ポリブタジエン系材料のX線散	
	/// ///		乱による構造解析	
3319	津坂 佳幸	兵庫県立大学	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光晴	旭化成(株)	XAFSによる食塩電解用電極の化学状態解析	
2221			トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ	
3321	工田 労一		ル膜中の欠陥評価	
2224			小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス	
3324	高原 连大	(休)1±16万/17センター	材料のナノ構造解析	
0005			XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所	
3325	高原 達大	(株) 住化分析センター	構造解析	
2200		(株)MCHC R&D		
3326	茆个 拍也	シナジーセンター	月 (機) 展 村 (0) X 線) 乱 傾 道 所 们	
2220			半導体パッケージ用封止樹脂の熱硬化過程に	00070
3330	目膝 項辛	住友へークライト(休)	おける高次構造変化その場観察	30073
2240	=== ;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;		次世代リチウムイオン二次電池材料の構造解	
3346	2日 昭天		析	
3352	城出 健佑	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム中の階層構造追跡	30082
3354	横山 和司	兵庫県立大学	陶磁器釉薬の発色機構の解明	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	高分子複合材料中の構造形成と反応解析	
3373	高原 達夫	(株)住化分析センター	放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析	
3381	久保渕 啓	(株)日産アーク	DSC/USAXSによるポリマーの高次構造解析	29763

2014A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	今泉 公夫	旭化成(株)	高立体規則性ポリブタジエン系材料のX線散 乱による構造解析	

兵庫県ビームライン年報・成果集

3320	東口 光春	旭化成(株)	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	
3321	土田 秀一	(公財)電力中央研究所	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ	
			ル膜中の欠陥評価	
3325	高原 達夫	(株)住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所	27991
			構造解析	
3329	立石 純一郎	(株)アシックス	ポリマーフォームのX線イメージング	28944
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト(株)	半導体パッケージ用封止樹脂の熱硬化過程に	30073
			おける高次構造変化その場観察	
2240			次世代リチウムイオン二次電池材料の構造解	20057
3340			析	20007
3352	城出 健佑	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	30082
3366	松本 典大	住友ゴム工業(株)	ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析	
3373	高原 達夫	(株)住化分析センター	放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析	27993
3380	中野 真也	日東電工(株)	フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察	29294

2013B

20100				
課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	今泉 公夫	旭化成(株)	高分子構造の小角X線散乱測定6	
3319	津坂 佳幸	兵庫県立大学	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光春	旭化成(株)	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	
3321	土田 秀一	(公財)電力中央研究所	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ	
			ル膜中の欠陥評価	
3324	高原 達夫	(株)住化分析センター	小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス	
			材料のナノ構造解析	
3325	高原 達夫	(株)住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 構造解析	27991
3326	鈴木 拓也	(株) 三菱化学科学技術研究 センター	有機薄膜材料のX線散乱構造解析	
3329	立石 純一郎	(株)アシックス	圧縮変形下におけるポリマーフォームのX線イ メージング	28944
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト(株)	ナノフィラーコンポジット材のフィラーの構	27618
			造および分散状態の解明	
3331	山本 友之	日本合成化学工業(株)	ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル	27474
			系樹脂のナノ構造解析	27619
3346	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料	28057
			の構造解析	
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	30082
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析	26754
3373	高原 達夫	(株)住化分析センター	放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析	27993
3375	北原 周	(株)コベルコ科研	異常小角散乱をもちいた、合金中の析出相の 観察(I)	30083
3377	松井 純爾	兵庫県立大学	フィルム以外の感光材を用いた高解像度X線 トポグラフィ	
Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 (2015)

2013A				
課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	松下 忠史	旭化成(株)	高分子構造の小角X線散乱測定5	25750
3319	横山 和司	放射光ナノテクセンター	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光春	旭化成(株)	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	28690
3321	土田 秀一	(公財)電力中央研究所	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ ル膜中の欠陥評価	
3325	高原 達夫	(株)住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 構造解析	27991
3326	鈴木 拓也	(株)三菱化学科学技術研究 センター	有機薄膜材料のX線散乱構造解析	26020
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト(株)	ナノフィラーコンポジット材のフィラーの構 造および分散状態の解明	27618
2246			次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料	27605
3340		口半电风(休)	の構造解析	30256
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	30082
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析	26754
			Ni基合金表面に形成される酸化物と水素の相	
3372	小林 高揚	三菱重工業(株)	聞を解明するためのXAFS測定による考察そ	
			Ø2	
3373	高原 達夫	(株)住化分析センター	放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析	27993
3375	北原 周	(株)コベルコ科研	異常小角散乱をもちいた、合金中の析出相の 観察(I)	30083

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3302	李雷	(公財)ひょうご科学技術協会	BL08B2 XAFSステーションの調整	25762
3306	松下 忠史	旭化成(株)	高分子構造の小角X線散乱測定4	25750
3318	東口 光晴	旭化成(株)	粉末X線回折における無機化合物の評価	28690
3319	横山 和司	(公財)ひょうご科学技術協会	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光晴	旭化成(株)	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	28690
3321	土田 秀一	(一財)電力中央研究所	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタ キシャル膜中の欠陥評価	24494
3325	中津 和弘	(株)住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 構造解析	27991
3326	鈴木 拓也	(株)三菱化学科学技術研究セ ンター	有機半導体材料のX線散乱構造解析	24899
3329	立石 純一郎	(株)アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	28944
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト(株)	ナノフィラーコンポジット材における粒子分 散構造の変化の観察	25753
3331	山本 友之	日本合成化学工業(株)	ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル 系樹脂のナノ構造解析	27474 27619
3340	菅野 宏明	(株)三井化学分析センター	合成触媒およびその触媒により合成された材 料の構造解析	27774
3345	尾身 博雄	日本電信電話(株)	希土類添加シリケイトの材料設計と発光増強 機構の解明	30391
3346	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造	27605
			解析	

兵庫県ビームライン年報・成果集

2250		十隔十举	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの	
3359	「「「」「「」「」「」「」「」「」「」「」」「」」「」」「」」「」」「」」」「」」」「」」」「」」」」		近傍の配位構造の解析	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	ゴム中の階層構造解析	26754
3368	漆原 良昌	(公財)ひょうご科学技術協会	X線CTによる宝石サンゴの骨軸構造解析	30203
3371	平岩 美央里	パナソニック(株)	X線トポグラフによるGaN中結晶欠陥の評価	28147
			PWR原子力発電プラントー次系水中における	
3372	小林 高揚	三菱重工業(株)	溶存水素濃度に依存したニッケル基合金表面	
			酸化物の構造評価	

2012A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	坂本 直紀	旭化成(株)	高分子構造の小角X線散乱測定3	24879
3318	東口 光春	旭化成(株)	粉末X線回折による無機化合物の評価	28690
3320	東口 光晴	旭化成(株)	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	28690
3321	土田 秀一	(一財)電力中央研究所	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタ キシャル膜中の欠陥評価	24494
3325	中津 和弘	(株)住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 構造解析	24881
3326	鈴木 拓也	(株)三菱化学科学技術研究 センター	有機半導体材料のX線散乱構造解析	24899
3329	立石 純一郎	(株)アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	28944
3346	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造 解析	27605
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
3365	中前勝彦	(公財)ひょうご科学技術協会	天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析	27988
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	SAXS法を用いたゴム中のフィラー分散状態 の解析	26754

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	坂本 直紀	旭化成(株)	高分子相分離構造の小角X線散乱測定2	24879
3318	山崎 輝昌	旭化成(株)	粉末X線回折による無機化合物の評価	27404
2221	+田 禾二	(トポグラフィ測定による4H-SiCエピタ	21/66
3321			キシャル膜中の欠陥評価(BL08-2011A)	21400
2224	山津 和24	(株) 住化公析センター	小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス	27770
3324			材料のナノ構造解析	21119
2225	山津 和2/	(性) 付化公析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所	24001
3320	中洋和弦	(林)生化力がビノター	構造解析	24001
2226	伊村 空う	(株)三菱化学科学技術研究	しょうしんオンニン電池in situV線回転測字	27776
3320	伊们丛之	センター	り フムイイン 二 次電, 回日-Situ へ線回折, 別 定	21110
3329	立石 純一郎	(株)アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	25006
2220	苦藤 祷寺	付ちべ 一クライト (件)	ナノフィラーコンポジット材の変形挙動と物	25030
3330	日膝 明辛		理特性との相関解明	23756
2221			ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル	00040
3331	山平 反之	日本百成化子工未(休)	系樹脂のナノ構造解析	23340
2240	茶房 仓马		合成触媒およびその触媒により合成された材	07774
3340	官野 広明	(体) 二井16子万竹センター	料の構造解析	21114
2246			次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造	22076
3340	ピ田 昭大	日本電気(休)	解析	22070

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 $\left(2015\right)$

大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
横山 和司	(公財)ひょうご科学技術協会	電池電極材料の構造研究	25755
白石 石田		末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシ	04010
盲依 早另	JSR (标)	リカ凝集構造の解析	24812
河辺 雅義	(株)日東分析センター	ネオジム磁石の水素吸蔵離脱反応の解明	28149
		エナメルに形成された初期虫歯の再石灰化過	
田中 智子	江崎グリコ(株)	程におけるその微細構造回復に与えるリン酸	27770
		オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析	
	土阪土営	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの	25964
如个 貝花		近傍の配位構造の解析	20804
荻野 千秋	神戸大学	セルロース構造緩和試料の構造解析	27987
	会工制技 (株)	水中での温度変化による眼内レンズの分子構	7777
上野 勝之		造変化の解析	21111
	大江 裕彰 横山 和司 曽根 卓男 河辺 雅義 田中 智子 鈴木 賢紀 荻野 千秋 上野 勝之	大江 裕彰東洋ゴム工業(株)横山 和司(公財) ひょうご科学技術協会曽根 卓男JSR(株)河辺 雅義(株) 日東分析センター田中 智子江崎グリコ(株)鈴木 賢紀大阪大学荻野 千秋神戸大学上野 勝之参天製薬(株)	大江 裕彰 東洋ゴム工業(株) 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 横山 和司 (公財) ひょうご科学技術協会 電池電極材料の構造研究

利用実験課題リスト(BL24XU)

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

2015A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3200	篭島 靖	兵庫県立大学	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
2202	净垢 住寺	氏席倡立十尚	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	
3202	净圾 住辛	—————————————————————————————————————	研究	
				30265
3264	伊藤廉	(株)ミルボン	加齢毛髪の内部構造変化に関する研究	30266
				30269
2267	去 一		X線イメージングによるポリマー発泡プロセ	
3207		(株)アシックス	スの可視化	
			XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃	
3268	永田 祥平	兵庫県立大学	を担体とする自動車触媒の分光学的評価とシ	
			ミュレーション予測	

2014B

-				
課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
2102	日日 神社		SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に	
3102	尾牙 時艇		関する研究	
3200	篭島 靖	兵庫県立大学	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
2202	爭抗 计中	后度唱会十份	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	
3202	洋収 住辛	—————————————————————————————————————	研究	
2202	百服 禾和	后度唱会十份	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	
3203	高野 労州	—————————————————————————————————————	用14	
3231	住田 弘祐	マツダ (株)	複合材料の内部構造の観察	30074
2250	出手 泊	亡年间去上巡	アパタイト型イオン伝導体の粒界観察による	
3250	領里	只是一些一些,我愿意 <u>不</u> 是一些。	特性制御	
3253	横山 和司	兵庫県立大学	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	
3256	大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造評価	

2014A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
2102	尼白 埔雄	口木電信電託(株)	SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関	29525
3102	尼夕 侍雄		する研究	20000
3200	篭島 靖	兵庫県立大学	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
2202	净垢 住去	F 唐俱立十尚	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	
3202	洋坝 住辛	—————————————————————————————————————	研究	
2202	百眠 禾和	F 唐俱立十尚	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	
3203	同封乃和	—————————————————————————————————————	用15	
3253	横山 和司	兵庫県立大学	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	
				27531
				30263
2264	舟 藤	(株)これボン	ᆋᄮᄯᄛᇵᇝᇦᅘᆧᄮᇴᄮᇆᄪᆣᅮᄀᄪᅉ	30265
3264	げ膝 床	ア膝 康 (株)ミルホン	加即七麦の内部伸迫変化に対する研究	30266
				30267
				30269

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 (2015)

2065 - 堀川 知 つ	長川 知之	グローバルウェーハズ・	放射光X線マイクロビームによるSiウェーハ表	
3205	加川省之	ジャパン(株)	層深さ方向における結晶歪み解析	

2013B				
課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
2102	尼白 捕姓		SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関	27165
5102	尼夕 侍姓		する研究	28535
3200	篭島 靖	兵庫県立大学	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
2202	净垢 住去	氏库咀立士学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	
5202	净圾 住辛	—————————————————————————————————————	研究	
2202	百昭 禾和	氏库俱立士学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	
5205	同封 乃们	—————————————————————————————————————	用14	
3204	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	27775
3247	中野 真也	日東電工(株)	フィラー含有高分子材料の内部構造観察	29294
2240	给未 堅幻	十阪十学	クロムを有する酸化物鉱物におけるクロム原	
3240	郭 个 貝札	入限入子	子近傍の局所構造の解析	
3253	横山 和司	放射光ナノテクセンター	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	

2013A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
2102	日白 堵状		SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に関	27165
3102	尾牙 导雄		する研究	28535
3200	篭島 靖	兵庫県立大学	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
2202	净垢 住去	氏库咀立士学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	24047
5202	净圾 住辛	—————————————————————————————————————	研究	24947
3203	百昭 禾和	丘库俱立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	25255
5205	同封	—————————————————————————————————————	用13	20200
3204	戸田 昭夫	日本電気(株)	リチウムイオン二次電池電極構造の物性評価	27775
3220	宣百 法土	(件)住化公析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解	27080
5220	同尿 连入		明	27909
3247	中野 真也	日東電工(株)	フィラー含有高分子材料の内部構造観察	29294
3253	横山 和司	放射光ナノテクセンター	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話(株)	SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に 関する研究	27665
3200	笠良 店	氏康俱立大学	Y 線顕微鏡の真度化と応用に関する研究	24936
3200	电场机	—————————————————————————————————————	へ 稼 頭 做 頭 の 同 反 15 こ 心 用 に 関 9 る 切 九	22862
				28448
2202	净垢 /生去	后度唱去十尚	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	24947
3202	准収 住辛		研究	23797
				23031
2202	古服 禾和	后度唱会十份	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	25255
3203	高野 労机	<u> </u>	用12	22967

兵庫県ビームライン年報・成果集

3204	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	27775
3209	菅野 宏明	(株)三井化学分析センター	マイクロビームを用いた有機材料の微小領域	27641
				27666
				29303
				29304
				29305
3220	中津 和弘	(株)住化分析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解 明	27989
2220	首藤 靖幸	自藤 靖幸 住友ベークライト(株)	ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分	25753
5229			散構造と光学特性との相関解明	
			軽水炉燃料被覆管材の耐食性向上に向けた酸	
3230	澤部 孝史	(一財)電力中央研究所	化皮膜・金属界面部のサブマイクロビームに	27405
			よる微細構造・応力測定	
				24494
3237	土田 秀一	(一財)電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	28017
				28018
3247	中野 真也	日東電工(株)	フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察	25749
3253	横山 和司	横山 和司 (公財)ひょうご科学技術協会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
				25755
3255	小寺 賢	小寺 賢 神戸大学	すれすれ入射X線回折・散乱法によるポリ- α	28383
			-オレフィン/接着剤界面の微細構造解析	
3258	平岩 美央里	 平岩 美央里 パナソニック(株)	X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の	28147
			評価	
3261	三浦 靖史	(一財)電力中央研究所	Fe-18Cr-16Niモデル合金の局所応力評価	28696

2012A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話(株)	SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関	23451
				27184
			りる研究	27664
2202	净垢 住寺	后度俱立十尚	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用	23797
3202	洋坂 住辛	只有一些。 一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、	研究	28448
				25255
2202	高野 秀和	和兵庫県立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	25254
3203			用11	23320
				23319
3204	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	23764
2220	山津 和2/	(件) 住化公析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解	24001
3220			明	24001
3220	首藤 靖幸	首藤 靖幸 住友ベークライト(株)	ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分	25753
3229			散構造と光学特性との相関解明	
	土田 秀一	上田 秀一 (一財)電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	24494
3237				28013
				28015
3247	中野 真也	中野 真也 日東電工(株)	フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察	25254
				25749
3250	嶺重 温	兵庫県立大学(工学部)	アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価	27667
3253	横山 和司	和司(八时)ひょうぶり労性術协会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
		てていた。 「「田山山」(公別)ひょうご科学技術協会		25755

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 4 $\left(2015\right)$

3256	大江 裕彰	東洋ゴム工業(株)	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
3258	平岩 美央里	パナソニック(株)	X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の 評価	28147

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
2102	尾身 博雄	日本電信電話(株)	SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に	24525
3102			関する研究	23451
2200				25945
	笠白 挂	后序唱去上兴	又約時物辞の言葉化と広田に開まる研究	25902
3200	竜島 項	上,一一、兵庫県立大字 	X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究 	24360
				21221
3202	津坂 佳幸	兵庫県立大学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 研究	23769
		〕		25254
				23723
2202	百昭 禾印		X線マイクロイメージング技術の高度化及び応	23322
3203	同到分别		用10	23320
				23319
				23052
3204	戸田 昭夫	日本電気(株)	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	23764
3205	中川 武志	(株)東レリサーチ	マイクロビームX線を用いた各種材料の評価	23768
				27641
		菅野 宏明 (株)三井化学分析センター		27666
3209	菅野 宏明		の結晶構造解析の研究	29303
				29304
				29305
	澤部 孝史	澤部 孝史 (一財)電力中央研究所	軽水炉燃料被覆管材の耐食性向上に向けた酸	27405
3230			化皮膜・金属界面部のサブマイクロビームに	
			よる微細構造・応力測定	
3233	竹田 晋吾	(公財)ひょうご科学技術協会	エネルギー高分解能XANES装置の開発	25755
	土田 秀一	土田 秀一 (一財)電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	28015
				28013
3237				24494
				21825
				21466
3238	末広 公五	(株) 住化分析センター	活物性特性に及ぼす電極構造の影響の解明	27778
5250				28032
2247	中野 百五	口声雷丁(姓)	フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察	25254
5247	中野 莫也			25749
2240	鈴木 賢紀	鈴木 賢紀 大阪大学	クロムを有する酸化物鉱物におけるクロム原	25864
3240			子近傍の局所構造の解析	
2040	曽根 卓男		末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシ	24812
5249			リカ凝集構造の解析	
3250	嶺重 温	兵庫県立大学(工学部)	アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価	27667
3253	横山 和司	(公財)ひょうご科学技術協会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
2055		治口十 後	微小角入射X線回折・散乱法によるポリ-α-	00750
3255	凹野 李	仲尸入子	オレフィン/接着剤界面の微細構造解析	23759

兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol. 4 2015

2016年3月18日 オンライン発行

編集 兵庫県ビームライン成果集編集委員会

編集委員長
篭島靖
編集副委員長
横山和司
編集委員
松井純爾
古宮 聰
中前勝彦
津坂佳幸

発行・印刷 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

〒 679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1丁目 490-2 Phone: 0791-58-1415 Fax: 0791-58-1457 URL: http://www.hyogo-bl.jp

