

兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines
with Research Results

Vol. 5, 6 2016, 2017



兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results
Vol. 5, 6 (2016, 2017)

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

目 次

巻頭言	I
(放射光ナノテクセンター) 籠島 靖	
年 報	III
兵庫県ビームライン BL08B2	V
兵庫県ビームライン BL24XU	IX
施設運用および利用状況	XIV
成 果 集	1
DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの高次構造解析	3
(日産アーク) 長谷川利則, 高尾直樹, 石川大輔, 今井英人	
$\cos \alpha$ 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力その場解析	7
(住友ベークライト) 加々良剛志, 若林みどり, 中井戸宙, 長島大, 和泉篤士	
Li イオン電池正極材断面の X 線マイクロビームによる反応分布解析	12
(マツダ) 三根生晋, 住田弘祐, (ナノテクセンター) 首藤大器, 竹田晋吾, 横山和司	
<i>In-situ</i> XAFS/SAXS 同時測定による Au ナノ粒子生成過程解析	15
(旭化成) 東口光晴, 坂本直紀	
X 線 CT を用いた各国女性毛髪を観察	20
(ミルボン) 伊藤廉, 渡邊紘介, 前田貴章, 鈴木和之	
小角 X 線散乱法によるナノフィラーの分散状態解析	24
(マツダ) 三根生晋, 石津嘉子, 古賀広之, 角島信司, 住田弘祐, (ナノテクセンター) 桑本滋生, 漆原良昌, 李 雷, 野瀬惣市, 横山和司	
$\cos \alpha$ 法による半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/銅界面の冷熱時残留応力その場解析	28
(住友ベークライト) 加々良剛志, 長島大, 和泉篤士	
樹脂射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布解析	33
(アイシン精機) 舟本三恵, (豊田中研) 松永拓郎, 横田万里亜	
放射光を利用したゴム階層構造追跡 (4)	37

(東洋ゴム) 城出健佑, 大江裕彰, 鷺谷智, 菱川靖浩, 三浦聡一郎, 西川由真

兵庫県ビームライン研修会実施報告 41

(放射光ナノテクセンター) 漆原良昌, 桑本 滋生, 津坂佳幸, 松井純爾

兵庫県ビームライン成果発表一覧 49



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 籠島 靖

兵庫県ビームラインの Figure 8 アンジュレータを光源とする BL24XU 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、平成 29 年 11 月 13 日に迎えました。兵庫県は「兵庫県ビームライン(BL24XU) 利用状況等報告書・専用施設次期計画書」を提出し、同年 6 月 30 日に開催された専用施設審査委員会において、厳しい評価を受けました。

この審査結果に対応すべく、設置者の兵庫県、事業受託者の兵庫県立大学で協議を重ね、産業利用という設置目的は堅持しつつ、SPring-8 の環境変化に対応し、ビームラインにおけるアクティビティを高め、SPring-8 の発展に貢献するため、ビームラインの運用体制を抜本的に見直すとともに、成果創出の「見える化」の実現を目指すこととしました。

新年度から、兵庫県ビームラインは新しい運営体制となります。新たに兵庫県放射光利用戦略会議とアドバイザーボードを設置し、戦略的なビームライン運営を目指します。産業利用支援と産学連携の二つを柱として運営し、放射光を活用するマテリアルズ・インフォマティクスや先端計測技術を活用した産業利用を展開します。従来の利用形態に加えて、産業界をアカデミアが支援する形のコンソーシアム体制を構築し、産業利用ビームラインとしての成果創出を目指します。これまでご利用いただいているユーザーの皆様には、技術・事務手続き両面での利用のしやすさを損なわないよう十分に配慮いたします。

一方、国が平成 28 年度に創設した「地方創生拠点整備交付金」に対して兵庫県が提案した「放射光を活用した次世代材料開発の社会実装拠点整備事業」が採択され、BL24XU の高度化予算が確保されました。これにより、①液体窒素冷却の分光器の導入と②実験装置・測定システムの自動測定システム導入によるハイスループット化等を図ることとなり、今年度ハード整備を実施いたしました。BL24XU は生まれ変わり、より優れた成果の創出を目指した活動を開始します。

新しい運営体制のもとで成果創出の見える化の実現を目指したいと思いますので、今後とも関係機関の皆様の更なるご指導・ご支援を賜りますよう、何卒よろしくお願い申し上げます。

年 報

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

兵庫県では、産業界における放射光の利用促進を目的として SPring-8 内に BL08B2 および BL24XU の 2 つのビームラインを設置している。この運営ならびにユーザーへの利用支援を兵庫県立大学放射光ナノテクセンターが行っている。2本のビームラインそれぞれに特徴的な機能を整備し、材料研究の目的に応じた使い分けがなされている。その中で BL24XU ではアンジュレタ光源の特性を活かした X 線マイクロビームや高平行 X 線ビームを技術的な核として、半導体、金属、ソフトマター等の分野における構造評価等で成果を創出している。これに対し BL08B2 では、産業界においてスタンダードな分析法として活用されている X 線吸収微細構造 (XAFS)、小角 X 線散乱 (SAXS)、粉末 X 線回折、X 線トポグラフィ、イメージングの各分析手法を提供している。

2016 年度も様々な産業分野において BL08B2 が利用された。さらに新たなユーザーに対する分析機能の高度化・改良に関しても様々な取り組みを行った。光学系および測定系の自動操作化による実験の高効率化、その場観察測定を目的とした試料環境の整備、分析機能の複合化促進の整備を行い、ユーザーにとって使い易い実験環境を整えることを目的として計画的に進めてきた。

以下では 2016 年度における BL08B2 の活動の詳細を報告する。

2. 産業界ユーザーによる BL08B2 利用

2016 年度もこれまで同様に利用課題の多くは産業界ユーザーから提案されたものが占めた。利用形態としては、ユーザーが実験責任者となって自ら利用する「一般利用」と、測定代行に相当する「受託研究」の両方において利用実績があった。2016 年度の産業界ユーザーの一般利用の統計を図 1 に示す。ゴムや高分子材料を含む工業材料、半導体材料、電池材料が主な利用分野である。近年はこれらの分野が利用の大半を占める傾向にある。

測定手法の点では、XAFS、SAXS、X 線トポグラフィの利用が占め、2016 年度は粉末 X 線回折の手法単体での利用はなかった。産業界としては複合的分析の利用やその場観察に対するニーズが増えており、現有の高分解能粉末 X 線回折の装置性能の変更を検討し、計画的に装置改造を行っていききたい。

受託研究では、XAFS、SAXS、イメージング利用にて 14 件の実験を実施した。いずれも数時間の利用時間で完了している。試料数が限られており、かつ一般利用に及ばない実験や迅速な分析実施が求められる場合において、受託研究が利用されている。

一般利用と受託研究のどちらの利用形態においても、ユーザーと実験ステーションの担当スタッフが密にコンタクトを取りながら支援を行っている。支援内容としては幅広く、実験計画の立案、利用手続きや各種申請登録に関するアドバイス、実験準備、測定、データ解析等である。利用課題の募集は随時受け付けており、マシンタイムも SPring-8 のサイクル毎にユーザーの要望を最大限取り入れながらスケジューリングしている。産業界が求めるタイムリーな放射光利用に配慮した利用支援、ビームライン運営としている。

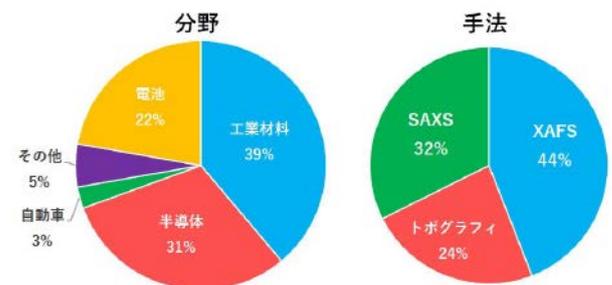


図 1. 2016 年度一般利用の統計。

3. 各実験ステーションの現状

3.1 XAFS

兵庫県ビームライン BL08B2 は、質の高い XAFS 測定の提供を目的として設計・建設されたビームラインである。産業界ユーザーの使い易さを優先し、ユーザーニーズの高い低温・高温加熱炉等のユーティリティ

設備の拡充に努めてきた。特に環境・エネルギー分野問題への応用テーマに対しては、実環境下でのその場測定が行えるよう反応性ガス供給・排気装置を整備した。その場測定だけでなく、ルーチン的な測定ニーズにも対応するため、多数の試料を自動的に連続測定可能とする簡易サンプルチェンジャーも導入している。2016年度の取り組みとして、ユーザーの利便性の向上を目的とした XAFS 光学調整の自動化および検出器（イオンチャンバー）用のガス混合システムの導入を行った。

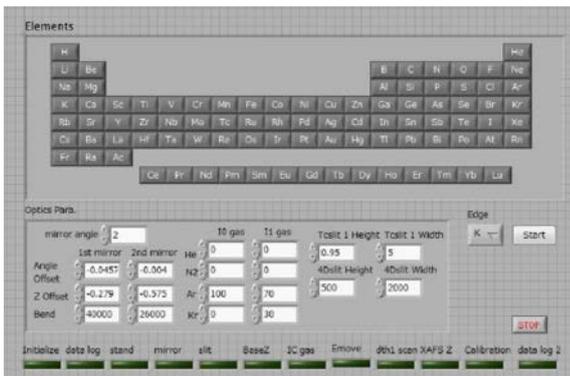


図 2. XAFS 光学系自動調整用ユーザーインターフェース。



図 3. イオンチャンバー用ガス制御用ユーザーインターフェース。

BL08B2では、2結晶分光器の上流側にコリメーション用ミラー（前置ミラー）を配置し、分光器との組み合わせにより、エネルギー分解能の向上と高調波除去を実現している。分光器の下流側には集光用ミラー（後置ミラー）を配置し、水平ならびに鉛直方向におけるビーム集光を実現している。分光器および後置ミラーと、飛び地の配置であるハッチ間を接続するための遮蔽配管については、前置ミラー反射によるX線光軸方向の変位に追従できるよう傾斜架台および昇降架台を備えている。架台はプログラム上で制御可能であ

る。特に XAFS 実験では、測定吸収端（測定エネルギー）に応じて前置ミラーと後置ミラーの角度、二つの分光結晶の平行性、傾斜・昇降架台の角度・高さ、ビーム成形用スリットおよび XAFS 測定系位置等を、上流側より順次調整していく必要がある。また標準試料を用いた測定エネルギーの校正も要する。このように XAFS 用光学調整は測定条件の変更の都度、多数のコンポーネントの調整と仕上げ状態の判断が必要であるため、操作に熟練した者しか行うことができなかった。この状況に対してユーザーが簡単に XAFS 用光学調整を行えるよう、機器セッティングの自動化システムを開発した。図 2 に、自動調整用プログラムのユーザーインターフェースを示す。ユーザーは本プログラム上で測定元素ならびに吸収端のタイプを選択し、プログラムの実行ボタンを押すのみとなる。データベース化されたパラメータに基づいて各コンポーネントの自動調整が行われる。その進行状況はプログラムの画面上で確認できる。

XAFS 測定における基本的な検出器はイオンチャンバーである。検出感度を考慮して、計測する X 線のエネルギーごとに検出ガスを選択する必要がある。広い計測エネルギー範囲に対応できるように、複数のガス種および混合比を調整したガスポンペをビームラインに常備していた。高圧ガスの貯蔵量は極力減らす必要がある事情があり、この方針に沿ってイオンチャンバーに流すガス種（He, N₂, Ar および Kr）の流量および混合比を任意の値に調整可能とするためのガス混合システムを導入した。本システムは制御プログラム（図 3）を通じて、3か所のイオンチャンバー（I₀, I₁, I₂）に対して独立に供給するガスを調整することが可能である。今後 XAFS 自動光学調整システムと組合せた操作環境を整備し、自動測定システムの実現を目指す。

3. 2 小角 X 線散乱 (SAXS)

SAXS ステーションでは、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。SAXS カメラ長は、標準配置で 0.5~6 m、極小角 X 線散乱測定の大尺配置で 16 m を利用可能であり、幅広い SAXS 分解能の選択性を有する。実験で使用する X 線エネルギーは 7~25.5 keV の範囲から選択可能である。また、SAXS/WAXS 同時測定、GI-SWAXS, Rheo-SAXS, ASAXS, Quick-XAFS/SAXS/WAXS 同時測

定の各種複合分析モードを提供しており、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。

2016年度も高分子材料を中心に幅広い産業分野での材料開発・分析に利用された。例年通り加熱炉や引張機等を使用したその場観察測定や多検体分析を目的としたサンプルチェンジャーの利用が大半を占めている。特に加熱炉の利用が多く、ビームライン整備の加熱炉ではユーザーから要求される温度変化範囲・速度に対応できない状況となっている。そこで温度制御範囲が $-190\sim 600^{\circ}\text{C}$ である小型冷却加熱炉（リンカム社製10033L）を導入した。この加熱炉は $150^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ の高速温度変化が可能であり、液体窒素を利用し室温以下でも精密な温度制御が可能である。同時に、SAXS測定時にX線透過率と試料温度を同時計測する自動データロガー、ならびに、加熱炉をホール側へ退避し試料交換を容易にする加熱炉退避機構を導入した。このように加熱炉を使用したその場観察 SAXS 測定にユーザーが取り組みやすいシステムを構築している。

また、X線低透過率試料（高密度試料）や金属材料の評価を目的とした比較的高いエネルギーでの測定ニーズの増加と、PILATUS-100Kからの検出面積増大を目的とし、Siセンサー厚1mmのPILATUS3-X-300Kを導入した。これまでのSiセンサー厚0.45mmのPILATUSと比べて20keV以上で約2倍の量子効率となり、20~25.5keVのエネルギー域でも短時間露光で良質なSAXSデータが得られるようになった。また、検出面積の増大による積分情報量の増加により、SAXS散乱曲線において中角度域のノイズ低減と露光時間の短縮が可能となった。特に前述の加熱炉と組み合わせることで、高速な温度変化によるその場観察測定が可能となっている。

3.3 X線トポグラフィ

耐高温・低損失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）結晶は広いバンドギャップ、高い熱伝導率、高い絶縁破壊電圧強度など優れた物性値を有しているものの、結晶欠陥の存在により素子面積の拡大が困難となっている。そこで高品質SiC結晶の開発を目的として、結晶欠陥や転位の分布を評価できるX線トポグラフィ実験が実施された。4H-SiCエピタキシャル膜のトポグラフィ像から、形状の異なるコントラストを持つ刃状転位を捉えることで、転位の位置情報と種類情報を得ることができ

た。これらの結果を基にして、成膜条件等のプロセスの改良を図り、高品質SiC結晶の開発を行っていく。一方、大面積SiC結晶の評価には、そのサイズ（4インチウエハ以上）に対応した測定系が必要となる。現在、幅50mmのワイドビームを利用しているが不十分である。今後、長ストロークの試料並進ステージを装置に組み込み、検出器と連動する測定システムを構築する予定である。

3.4 イメージング

X線イメージングは物質内部の構造を非破壊で可視化できるツールである。中でも三次元空間構造評価が可能でCT法は産業界における利用ニーズが大きい。平板状の試料においてもCT法を利用できるよう、試料回転軸を傾斜させて測定するX線ラミノグラフィの観察機能も供与している。装置上にはユーザーが持ち込む試料環境制御装置を設置するためのスペースもあり、その場観察による観察も可能である。

BL08B2では偏向電磁石光源からのワイドビームの特徴を活かし、広視野イメージングが可能である。基本的な測定機能としては、X線エネルギーは5~37keVから選択可能であり、視野は3~10mm角程度を有する。兵庫県ビームラインBL24XUが提供している高空間分解能イメージング（視野：1.3mm角、 $0.65\mu\text{m}/\text{pixel}$ ）と相補的に利用することで、幅広い視野レンジでのイメージング計測が可能である。これは兵庫県ビームラインを利用するうえでの利点としているが、広視野と高空間分解能の計測で2つのビームラインを使い分ける必要があるため、同一ビームタイムの間で両機能の利用は難しい。ユーザーの利便性を考慮し、2016年度はBL08B2における高空間分解能化を検討し、その検証実験を行った。高空間分解能イメージング用の画像検出器にはBL24XUのものを使用した。本画像検出器は、X線を可視光に変換するための単結晶シンチレータ部（GAGG;Ce: Ce添加 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ）、光学顕微鏡ユニット部、高感度デジタルカメラ部（浜松ホトニクス製ORCA-Flash4.0）で構成されている。光学顕微鏡ユニット部にある対物レンズはNikon製CFI Plan Apo 10 \times （開口数0.45）を採用している。BL08B2における高空間分解能イメージングの問題点は1枚撮影当たりの長い露光時間である。CT測定では、試料を180度回転させる間に1000枚を超える撮影を行う場合がある。ひとつの

CT 測定にかける時間を1時間とした場合、構成する1撮影の露光時間が3秒程度となる。この露光時間条件下で画像検出器の感度検証を行った。X線エネルギーが12.4 keV以上の条件で、カメラの中心部分の平均計数の飽和度が50%に達した。一方10 keV以下のX線エネルギーの場合は、使用したシンチレータの発光効率が著しく低いため実用的ではなかった。低エネルギー領域でも十分な検出効率を有するシンチレータを整備し、ユーザーの利用に備えたい。

4. 今後の計画

兵庫県ビームライン BL08B2 は、様々な産業分野における材料開発を目的に複数の分析手法を産業界に提供している。特に近年では、工業材料、半導体材料、蓄電池材料の各分野における利用が占めている。食品などのその他の産業分野における潜在的ニーズを開拓するため、2017年度からは研修会の開催機会を増や

していく。産業利用では、迅速な材料分析ニーズも高く、受託研究の依頼件数が増加している。来年度以降もこの傾向は続くものと予想されるため、多検体サンプルチェンジャーの整備や、様々な実験条件を想定した試料ホルダーや測定システムの整備も、ユーザーへの調査を行いながら進める。

産業界のニーズを先取りするビームライン高度化計画を検討し、ビームライン高度化を実行するための競争的資金の獲得等もユーザーと協力して取り組んでいく。また新たな材料探索のための基盤技術の整備にも目を向けていきたい

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

李 雷, 桑本滋生, 漆原良昌, 野瀬惣市, 横山和司, 松井純爾, 高山裕貴, 津坂佳幸, 籠島 靖

兵庫県ビームライン BL24XU

1. はじめに

兵庫県 ID ビームライン BL24XU は放射光の産業利用推進を目的とし、兵庫県が設置した専用ビームラインである。管理、運営は兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンターが行っており、産業界を中心とした県内外ユーザーの受け入れ及び利用支援を行っている。マイクロビームやイメージングによる局所構造の高分解能評価に特化したエンドステーションを整備しており(図1)、比較的大きな試料を観察可能な兵庫県 BM ビームライン BL08B2 と相補的な構造情報を提供する。

光源には 8 の字アンジュレーターを採用しており、大強度と低負荷の両立のみでなく、半整数次の高調波を利用することで、垂直、水平偏光を選択可能である。ビームラインはタンデムハッチ構成の 2 本のブランチ(ブランチ A, ブランチ B) から成り(図1)、ダイヤモンド薄板結晶を利用した長オフセット二結晶分岐分光器により、単色光をブランチ A, 透過光をブランチ B へ同時に供給できる。ブランチ A では Bonse-Hart 型超小角 X 線散乱 (USAXS), 斜入射回折, マイクロビーム小角 X 線散乱 (μ -SAXS), ブランチ B では X 線吸収分光, X 線顕微鏡, 精密 X 線回折

ダ株式会社と兵庫県立大学による次世代自動車材料開発を目的とした共同研究が開始され、その専用基盤としてブランチ B に硬 X 線光電子分光 (HAXPES) ステーションを新たに整備した。

2. 産業界ユーザーによる利用状況

兵庫県ビームラインでは、「一般利用」の他、測定代行にあたる「受託研究」を行っている。いずれの利用形態においても、スタッフがユーザーと利用計画を密に議論し、装置整備・高度化を行うことで利用成果の創出に努めている。

2016 年度の産業界ユーザー一般利用の統計を図 2 に示す。半導体、素材、自動車、エネルギー、有機材料やヘルスケアと、利用はハードからソフトマターまで多岐に亘った。ただし、ソフトマター系の利用は全体の 20% 程度であり、今後は利用の少ない食品等の産業分野への支援も検討したい。測定手法は回折・散乱が全体の半数を占め、イメージングと分光がそれぞれ 25% 程度であった。

受託研究は μ -SAXS とイメージングが対象であり、2016 年度は 7 件の μ -SAXS 測定が実施された。不均質系試料の 100 nm 以下の構造へ高い関心があることが伺える。

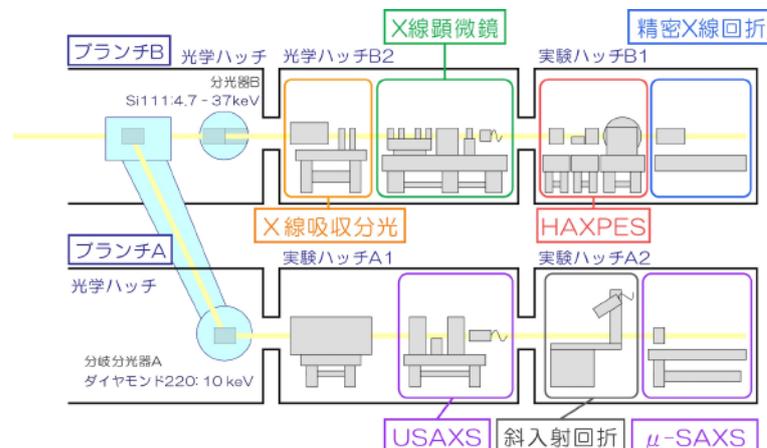


図 1. BL24XU の概要。

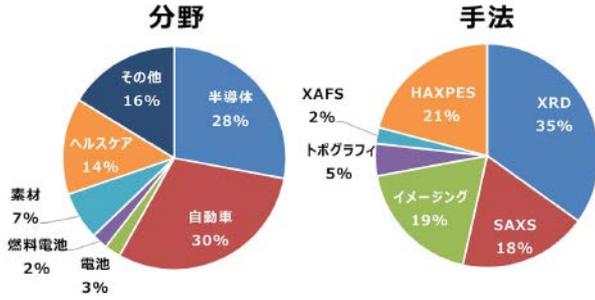


図 2. 2016 年度一般利用の統計.

3. 各実験ステーションの現状

3.1 ブランチ A

ブランチ A は、長オフセットダイヤモンド二結晶分光器のエネルギー変更が困難なため、10 keV 固定にて運用している。

Bonse-Hart 型 USAXS は、シリコンチャンネルカット結晶を利用したスキャン方式であり、一次元方向のみの測定に限られるが、通常の SAXS 光学系では測定が困難な数ミクロンの秩序構造の観察が可能である。現在の測定領域は $q = 0.001 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 、測定時間は約 5 分である。測定領域を限定することで約 90 秒間隔の時分割測定を実現しており、試料の経時変化の追跡も可能である。試料中の凝集体構造や階層構造試料のミクロンオーダーの秩序構造評価に利用されている。

μ -SAXS では、屈折レンズを利用した集光光学系を採用しており、試料位置にてビームサイズ $5 \sim 6 \mu\text{m}$ 角、光子数 $4 \sim 5 \times 10^9 \text{ photons/s}$ のマイクロビームを利用した局所構造評価が可能である。2016 年度からは、焦点距離の短い屈折レンズに変更することで、新たに $2.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 角のマイクロビームも選択可能となった。また、小型ズーム顕微鏡を導入し、モニター上で試料へのビーム照射位置を簡便かつ迅速に調整可能となった。SAXS カメラ長は現在 $0.5 \sim 1.1 \text{ m}$ を利用でき、WAXS との同時測定も可能である。カメラ長は、小角分解能向上を目的として、2017 年度に 1.8 m までの伸長を計画している。毛髪、カーボンファイバー等の細繊維、電線材料、電池材料、自動車材料の局所構造分析で利用されている。

斜入射 X 線回折では、試料の表面・界面の結晶構造評価を行っている。回折計に加熱炉を搭載することで半導体試料等の反応過程の観察も可能である。

3.2 ブランチ B

ブランチ B は、直接水冷型水平分散シリコン二結晶分光器を備えており、基本波で 8 keV 以上の単色光を利用可能である。ブランチ A 運用時の利用エネルギーは、基本波 10 keV とその半整数次を含む高調波に制限される。

(1) X 線顕微鏡ステーション

X 線集光ビームや 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を展開している。また、産業界から需要の大きい数十～数 nm 分解能での非侵襲観察実現に向けて、2016 年度からコヒーレント X 線回折イメージング法の開発に着手した [1] (§4.1)。

集光ビームはゾンプレートにより形成し、広角回折、蛍光 X 線の点分析、実空間マッピング測定が可能である。ビームサイズや強度、発散角は測定目的に応じてオーダーメイドで最適化可能であり、10 keV や 15 keV で $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度、 $\sim 10^9 \text{ photons/s}$ のビームが、工業・エネルギー材料、機能性繊維の局所構造分析に利用される。

イメージングでは、投影 CT やラミノグラフィ（視野 1.3 mm 、空間分解能 $0.65 \mu\text{m/pixel}$ ）、ゾンプレート結像光学系による顕微 CT（視野 $200 \mu\text{m}$ 程度、空間分解能 75 nm/pixel ）を整備している。数秒の時間分解能での高速投影 CT 測定も可能である。2016 年度には X 線画像検出器を高度化し、像品質の改善を達成した。検出器は間接型を採用しており、投影 CT ではリレー光学系に高倍率の光学顕微鏡ユニットを用いているため、画像周辺部の歪曲収差が生じていた。そこで、光学顕微鏡ユニットを結像面のイメージサークルが $25 \text{ mm}\phi$ と十分大きいものに変更した。一方、結像 CT ではシンチレータに X 線-可視光変換効率の高い $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ (P43) を用いていたが、粉状材料である P43 は粒状の感度ムラを生じ、特に低コントラスト試料の測定において試料領域の視認が極めて困難であった。今回、透明単結晶である CsI:Tb を導入することで、ほぼ感度ムラの無い均質な画像が得られ、視認性を大幅に改善した。感度も従来の P43 と比べて 7 keV で 114%、8 keV で 80% と高い値を実現した。

(2) 精密回折・トポグラフィステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に、微小領域回折実験を行っている。評価ビームは、(+, -, -, +) 配置の 2 つのチャンネルカット結晶とベ

ントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。ユーザーは、光学系1（ビームサイズ $0.8 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$ ，発散角 $25 \mu\text{rad}$ ），光学系2（ $0.4 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ ，発散角 $50 \mu\text{rad}$ ），光学系3（ $35 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$ ，発散角 $3.5 \mu\text{rad}$ ）から選択して実験できる。焦点には $\theta-2\theta$ 回折計が設置され、ロッキングカーブ測定や逆格子空間マッピングが可能である。

また、多波回折条件下での前方透過ビームを用いた X 線トポグラフィ法（明視野トポグラフィ法）を整備した [2] (§4.2)。検出器に CMOS カメラを用いるため、現像の必要がなく、高位置分解能の X 線トポグラフィ像が取得できる。多波回折条件近傍では、回折ベクトルを容易に変更できるため、速やかなバーガスベクトルの決定が可能である。

(3) X 線吸収分光ステーション

XAFS ステーションでは、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ サイズに整形した X 線ビームを利用し、微小領域の構造評価法を提供している。主には、第一遷移金属の化学状態を調べる目的である。応用分野は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である。いずれも第一遷移金属を中心とした酸素の配位構造を探りたいとするニーズによる。PILATUS 100K を利用した二次元粉末 X 線回折機能も搭載しており、同一ステーション上で局所構造及び結晶構造の両評価が可能である。

(4) HAXPES ステーション

産業利用の新たな活動として、マツダ株式会社と当大学は次世代自動車材料の開発を目的とした共同研究を開始した。排ガス浄化用触媒や軽量化向けのカーボン・樹脂複合材料等を研究テーマとし、共同研究専用として雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置 (NAP-HAXPES) を整備した。気相雰囲気、高温加熱条件における反応過程のその場観察技術や、複合材料の界面における電子状態の評価技術等を確立し、高機能材料のモデルベース開発を目指した材料研究を進める。2016 年度夏期停止期間に実験ハッチ B1 の拡張工事を実施し、チャンネルカット分光素子および K-B ミラー、NAP-HAXPES 装置を整備して 2016 年秋にコミッションを行った [3]。2017 年度より本格的な装置利用研究を開始する。

4. 新規測定法の開発整備

μ -SAXS の需要にも表れているように、電子顕微鏡では難しい材料内部の数十～数 nm サイズの階層構

造や孔構造の可視化に高いニーズがある。また、パワーデバイス等に応用される次世代半導体材料は開発途上であり、高密度の転位を大面積で可視化し、迅速にバーガスベクトルを決定する手法が希求されている。これら産業界のより高度なニーズに応えるべく、大気環境下コヒーレント X 線回折イメージング法 [1] 及び明視野トポグラフィ法 [2] の開発整備を行った。

4.1 大気環境下コヒーレント X 線回折イメージング法の開発

コヒーレント X 線回折イメージング (CXDI) 法は、アンジュレーター光の空間コヒーレンスを活用したレンズレスイメージング法である。ミクロンサイズ程度の非晶質試料に空間コヒーレンスの高い X 線を照射してコヒーレント回折パターンを取得し、これに位相回復アルゴリズムを適用して試料投影電子密度像を再生する。像形成にレンズを用いないため、X 線結像素子の加工技術に制限されない高い空間分解能で、試料内部を非侵襲観察できる。

BL24XU での構成を図 3 に示す。微弱な回折パターンを高精度に観測するために、多くの場合試料は真空中に置かれるが、BL24XU では比較的高エネルギーの 8 keV の X 線を利用し、試料前後に窒化シリコン製の真空隔壁を置くことで大気中での測定を可能とした。ピンホール-スリット光学系により約 1×10^{10} photons/ $16 \mu\text{m}\phi$ (FWHM)/s の X 線を照射し、試料下流約 4.1 m の位置の PILATUS により空間周波数 $66 \mu\text{m}^{-1}$ （空間分解能 15 nm）までの回折パターンを取得できる。

図 3 は金コロイド集合体の測定例である。大気中での測定でも鮮明度の高いコヒーレント回折パターンを検出器の端まで観測できた。再生された投影像の空間分解能は 29 nm と見積もられ、電子顕微鏡では観察できない大きさ 100 nm 程の内部空隙や粒子の重なりを明瞭に可視化できた。現状の適用試料はミクロンサイズの孤立粒子に限られるが、2017 年度からゾーンプレート集光光学系を利用した走査型 CXDI（タイコグラフィ法）の開発に取り組み、非孤立試料の観察へと拡張予定である。

4.2 明視野トポグラフィの Si ウェーハへの適用

一般にシリコン中に存在するミスフィット転位のバーガスベクトル \mathbf{b} は、 $a/2 < 110 >$ であることが知ら

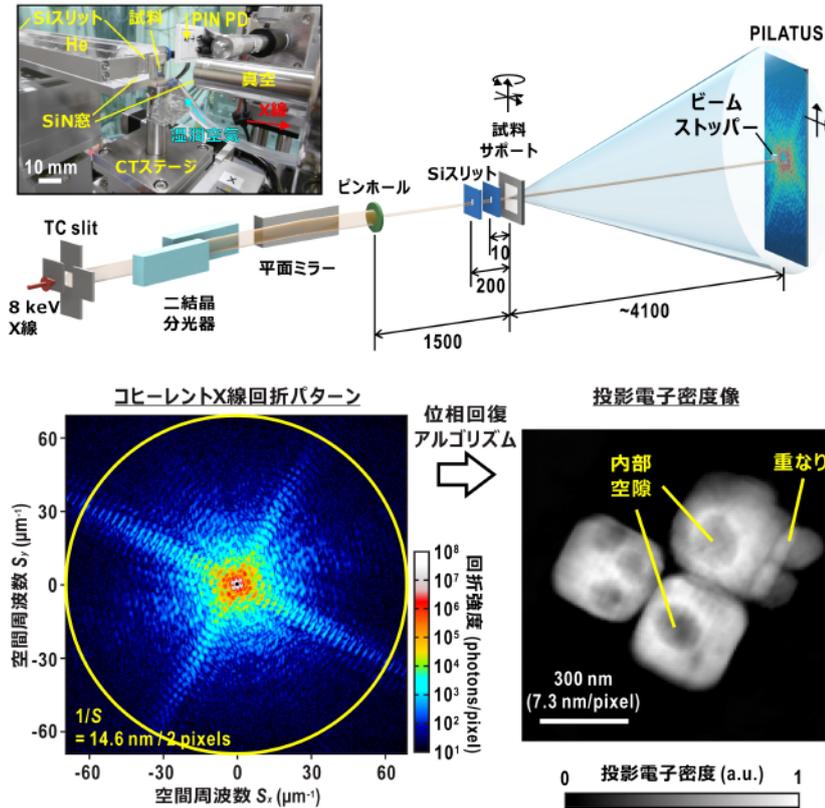


図 3. BL24XU に構築した大気環境下 CXDI.

れている。このバーガースペクトルの決定は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ だけでなく、 $\mathbf{g} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}] = 0$ (\mathbf{n} は転位線の方向) を満たす回折ベクトル \mathbf{g} で、コントラストが消失することから求められる。シリコンの場合、111 面からの回折像だけでなく 224 面からの回折像を取得する必要がある。これらの回折ベクトルを迅速に変更する多波回折としては、図 4(a) に示す組み合わせの 6 波回折が便利である。6 波回折の状態からわずか 0.1 度程度結晶を所定の方向に回転すれば、6 波回折から希望の 2 波回折の状態に調整できる。結晶の回転角が 0.1 度程度なので、回折ベクトルを変更しても透過像はほとんど変化無く、単純にコントラストの消失だけに注意すればよい。

図 4(b), (c) はそれぞれ、 $2\bar{2}4$ と $2\bar{2}\bar{4}$ のトポグラフィ像である。図 4(c) では、右下降方向の転位線のコントラストが消失しており、この転位線のバーガースベクトル \mathbf{b} は $a/2[110]$ と決定できた。

結晶中に存在するバーガースベクトルは、結晶系により大きく異なり、今後 GaN や SiC など六方晶系へ応用していく予定である。

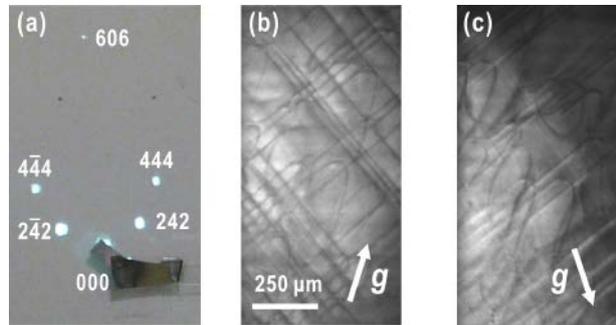


図 4. 明視野トポグラフィ法。

4. 今後の計画

今後も産業界ユーザーのニーズを捉え、ユーザーと一体となって利用成果創出とそれに向けた高度化整備を図っていく。材料開発技術の革新に伴い、より微量な成分や微細な構造要素が分析ターゲットとなっており、信号計数率やビームクオリティの向上が必須となる。これを受け、2017 年度にブランチ B への液体窒素冷却型二結晶分光器の導入と輸送部光学系配置の変更、大面積光子計数型検出器の導入等を計画して

いる。現状の直接水冷方式では、8の字アンジュレーター光であっても余剰熱負荷による第一分光結晶の湾曲が生じていることが、2015～2016年度のビーム評価により示唆されている[4]。高度化したBL24XUとBL08B2の相補利用体制を強化し、放射光を軸とした新たな産業利用体制の構築を進めていく。

参考文献 (References)

- [1] Y. Takayama *et al.*: submitted.
- [2] Y. Tsusaka *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 023701 (2016).
- [3] 横山ら：SPRING-8 利用者情報 **22**, 30-35 (2017).
- [4] Y. Kagoshima *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 086110 (2017).

兵庫県立大学

¹ 物質理学研究科

² 産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター
高山裕貴^{1,2}, 津坂佳幸^{1,2}, 籠島 靖^{1,2}, 漆原良昌²,
桑本滋生², 野瀬惣市², 首藤大器², 竹内和基²,
横山和司², 松井純爾²

施設運用および利用状況

大型放射光施設 SPring-8 を活用した新材料開発等を促進するため、兵庫県では2本の県専用ビームラインを整備し、平成25年度からは公立大学法人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（以下「放射光ナノテクセンター」という。）が兵庫県から委託を受け管理・運営を行っている。放射光ナノテクセンターでは、兵庫県ビームラインの設置目的である放射光の産業利用推進を図るため、企業の研究開発へ利用提供するとともに、企業の利用支援や共同研究、受託研究を通して産業界の利用支援を実施している。

2本ある兵庫県ビームラインは、異なる種類の光源を持ち、その得意とする分析手法も違っている。

まず、1本目のビームラインはアンジュレータ光源の BL24XU である。

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本目のビームラインは偏向電磁石光源の BL08B2 である。

BL08B2 は 2005 年度より供用を開始した。産業界において、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、この2本の兵庫県ビームラインの産業利用推進拠点として、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、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、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、利用企業等を支援している。

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。

さらに、SPring-8 サイト内には同大学が保有する軟X線放射光施設である New SUBARU があり、組織的な連携を図ることにより、産学共同研究に対する体制を強化し、産業界における放射光利用の裾野の拡大にも取り組んでいる。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

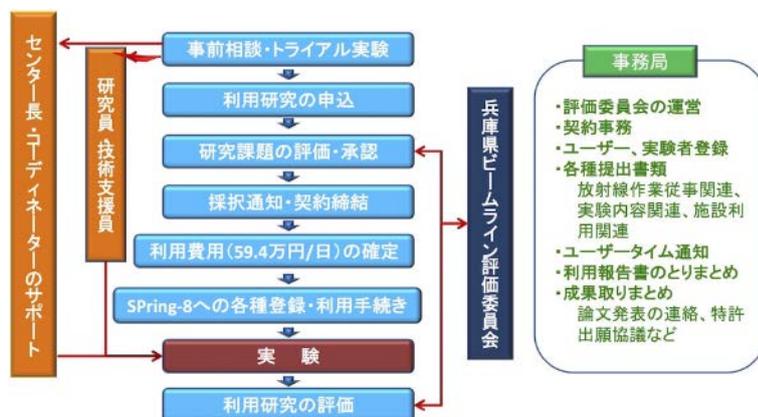


図 1. 兵庫県ビームラインの利用体系

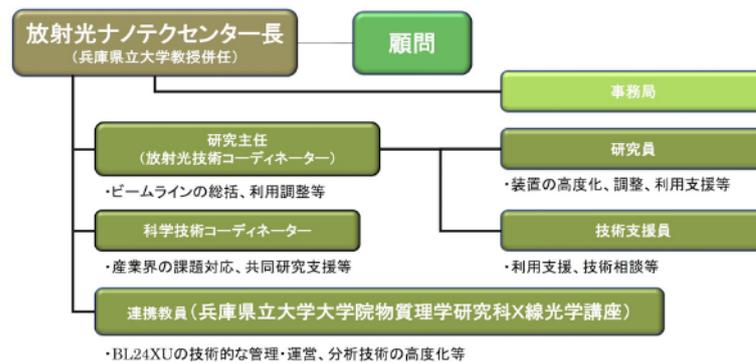


図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

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。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ミュ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。

これまで以上に、利用企業等にとって使いやすい環境を整え、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、技術相談・受託研究等の実施を通じて、県内に立地する多数の中堅・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放射光ナノテクセンターの研究者が、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、機器整備、ユーザーサポートについては、放射光ナノテクセンターが一元的に管理を行っている。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、実験に必要な機器等の整備費や研究費等については、利用企業等に負担いただいている。

なお、ビームラインの利用については、ユーザータイムの配分に応じた利用料金（59.4万円/日）を負担いただいている。

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3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、次世代省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分野の利用が多い。



図 3. 兵庫県ビームラインの装置別利用割合

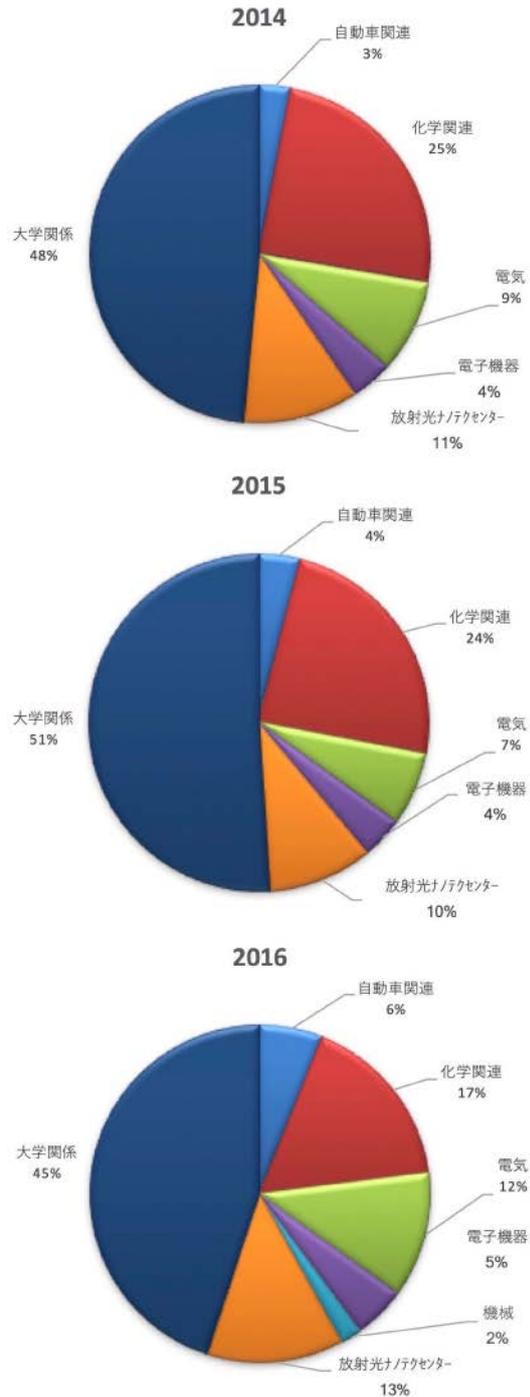


図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合

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
毛利泰樹

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。

DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの 高次構造解析

Higher Order Structural Analysis of a Polyamide 66 Nanofiber by DSC/USAXS-SAXS-WAXS

長谷川 利則, 高尾 直樹, 石川 大輔, 今井 英人

Toshinori Hasegawa, Naoki Takao, Daisuke Ishikawa, Hideto Imai

株式会社日産アーク

NISSAN ARC, LID.

概要：高融点結晶を有するポリアミド 66 ナノファイバーの構造変化を調べるため、示差走査熱量測定 (DSC) と小角 X 線散乱測定 (SAXS) および広角 X 線散乱測定 (WAXS) の同時測定を実施した。昇温過程において既存のラメラ構造の成長や融解によるピークの消失が DSC 曲線とともに観察された。さらに、ナノファイバーの DSC 曲線で観測された高温の融点は既存のラメラ構造より大きな、伸びきり鎖結晶のような構造体であることが示唆された。

キーワード： ナノファイバー, ポリアミド, DSC, SAXS, USAXS, WAXS, *in-situ*

背景と研究目的

高性能な LIB バッテリー用セパレータや、高強度な繊維への応用を視野に、新規ナノファイバーの開発が進められている。高分子の高次構造は力学特性や熱特性等に大きく関与するため、その詳細の把握が欠かせない。前報告にて、CO₂ レーザー超音速延伸 (CLSD) 法で作製したポリアミド 66 (PA66) ナノファイバーについて示差走査熱量測定 (DSC) を実施したところ、ナノファイバーには原繊維に存在しない高温の融点 (279°C) が観測された (Fig. 1)。PA66 の Gibbs-Thomson プロットから高温の融点は数百 nm サイズの構造体である可能性が示唆された (Fig. 2) [1,2]。また、TEM 観察の結果 Fig. 3 に示すように厚さ 100~200 nm の構造体が確認された。しかし、DSC 測定時の試料は熱的に非平衡な状態にあり、高温の融点に由来する構造の解析は昇温中に実施する必要がある。また、TEM にて観察された構造体は結晶由来かどうかは判断できないため、結晶構造と熱的挙動を同時に観察することが可能な、DSC-SAXS-WAXS 同時測定が有効である。一般に SAXS は 100 nm 以上の構造体の評価は測定範囲外となるため、本研究においては、高輝度な放射光を用いた DSC/USAXS-WAXS 同時測定により、PA66

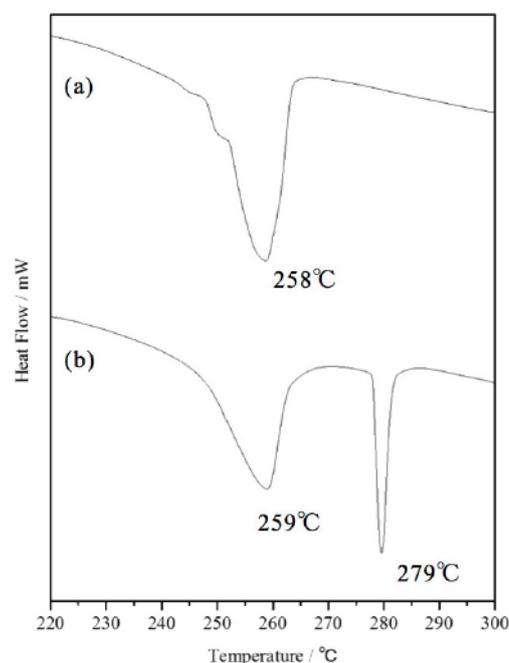


Fig. 1. DSC curves of (a) original fiber and (b) nanofiber¹.

ナノファイバーの結晶融解挙動の観測と 100 nm を超える構造体の結晶性を含めた高次構造変化の解析を実施した。

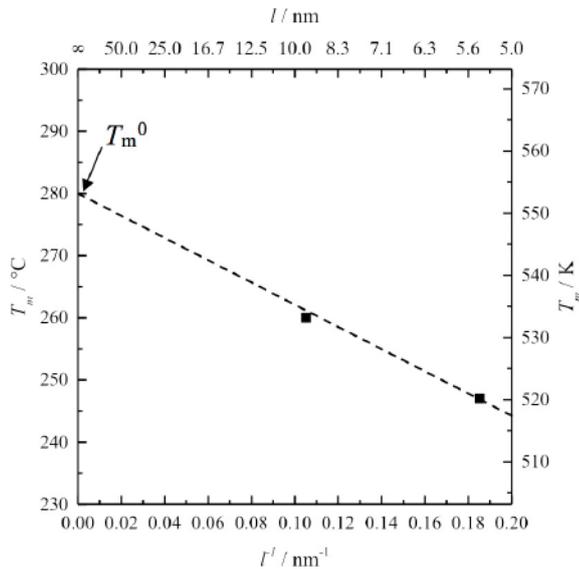


Fig. 2. Gibbs-Thomson plot¹.

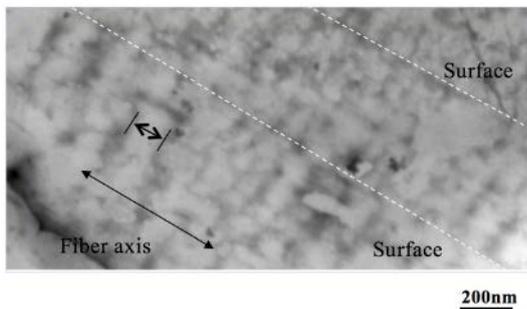


Fig. 3. TEM observation image of nanofiber.

実験

・ナノファイバーの作成

試料には、CLSD法で作製したPA66ナノファイバー（平均繊維径 0.6 μm , 279°C×10 min 熱処理）と延伸前の原繊維を用いた [1]。CLSD法は、真空チャンバーに設置したオリフィス直下で発生する超音速の空気ジェットと炭酸ガスレーザーを利用して、原繊維を数万～数十万倍に超延伸させ、ナノファイバーを作製する新規の延伸法である [3]。ナノファイバーの作製にあたり、特別に材料を準備する必要はなく、環境や

生体への影響が懸念される薬品類は一切使用しない。適用材料は熱可塑性樹脂全般であり、フッ素系樹脂にも適用可能である。

・DSC/SAXS測定

DSC/SAXS測定は、SPRING-8のBL08B2にて実施した。X線入射側光学系は3スリットピンホール光学系を用いた。試料部にDSC装置を設置し、試料をAl箔に挟んで保持した。検出器はPILATUS-100Kを用いた。X線の波長は $\lambda=0.1 \text{ nm}$ 、試料から検出器までのカメラ長を約2 mとし、 q レンジで $0.0664\sim 2.18 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を測定した。検出器の角度キャリブレーションにはコラーゲンを用いた。ビームストップ兼用のPIN-photodiode検出にて試料の透過率を測定し、透過率を補正後にAl箔のみの散乱曲線にてバックグラウンドを除去した。DSCの昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定は6秒間隔にて実施したため、 1°C 毎のSAXS測定が可能であった。また、DSCはSnおよびInを用いて校正を実施した。

・DSC/USAXS-WAXS測定

DSC/USAXS-WAXS測定は、前述のBL08B2にて実施した。low- q 側まで測定するため、X線の波長は $\lambda=0.15 \text{ nm}$ 、試料から検出器までのカメラ長を約16 mとし、 q レンジで $0.006\sim 0.198 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を測定した。検出器のキャリブレーションやDSCの昇温速度などは前述のDSC/SAXS測定と同じ方法にて実施した。WAXS測定はUSAXS測定と同時に実施するため、カメラ長約15 cmの位置にPILATUS-100K検出器を設置し、 $2\theta=15\sim 36 \text{ deg}$ のレンジにて実施した。WAXS測定の際のPILATUS検出器の角度キャリブレーションはSiを用いて実施した。

結果および考察

ナノファイバーの測定結果をFig. 4に、原線維のDSC/SAXS曲線をFig. 5に示す。Fig. 5の原線維にはラメラ構造由来の散乱ピーク ($2\theta=0.6\sim 0.8 \text{ deg}$)が確認され、昇温とともにピーク位置が低角側に移動している。強度も増加していることから、ラメラが厚くなり、ラメラの量が増加していると考えられ、ラメラの成長が確認された。融点以上 (260°C) ではラメラ由来のピークは消失し、DSC曲線とSAXS曲線共に結晶の融解が確認された。

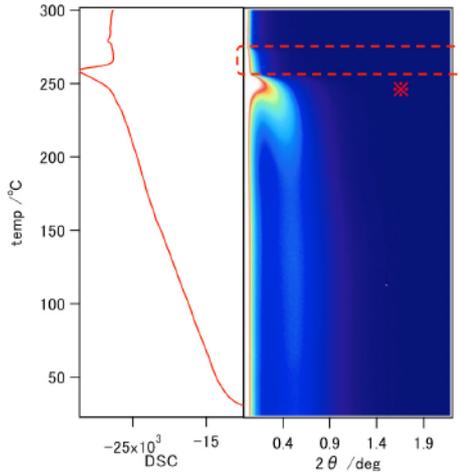


Fig. 4 DSC/SAXS measurements of nanofiber.

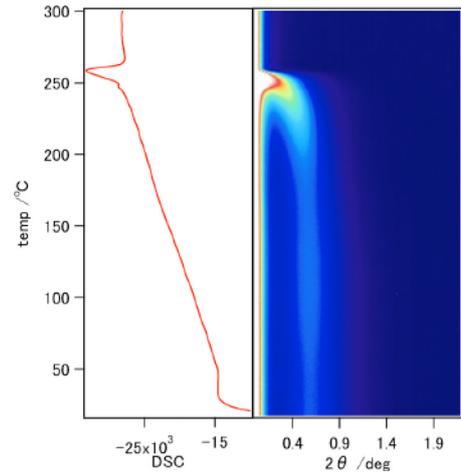


Fig. 5 DSC/SAXS measurements of original fiber.

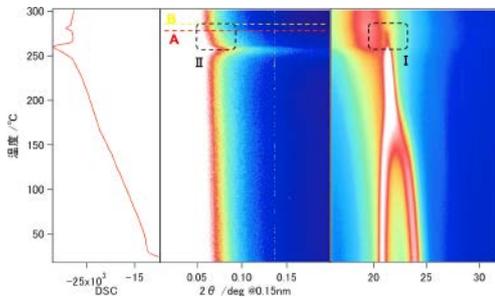


Fig. 6 DSC/USAXS-WAXS measurements of nanofiber.

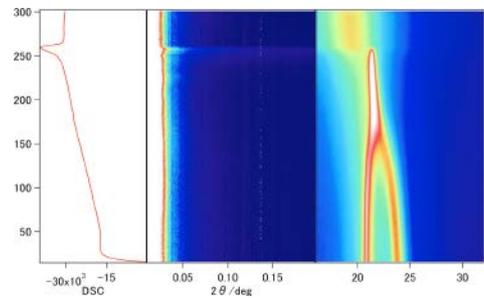


Fig. 7 DSC/USAXS-WAXS measurements of original fiber.

一方, Fig. 4 のナノファイバー測定結果より, ラメラ構造に由来する散乱ピーク ($2\theta=0.6\sim 0.8$ deg) と, さらに低角側 ($2\theta=0.2\sim 0.3$ deg) に散乱が確認された. その低角度側の散乱はラメラ融解後も存在していた (Fig. 4 の※). ラメラ融解後も散乱体が存在し, 低角度側に散乱があることから, ラメラ構造より大きな散乱体の存在が示唆される.

ナノファイバーの DSC/SAXS 測定にて確認された, 大きな構造体の確認ため DSC/USAXS-WAXS 測定を実施した. ナノファイバーの結果を Fig. 6 に, 原線維の結果を Fig. 7 に示す.

Fig. 7 の原線維では, 260°C 付近のラメラ融解による DSC ピークより高温側においては, USAXS の散乱強度に変化がなかった. Fig. 6 のナノファイバーにおいては, 260°C 付近のラメラの融解ピークより高温側でも散乱体が存在していることが確認された (Fig. 6-II). この結果は SAXS の結果と一致する. その散乱体の評価のため, 280°C の散乱曲線と 285°C の散乱曲線 (Fig. 6 の A-B) の差をとった散乱曲線

を Fig. 8 に示す. 散乱強度は q^{-2} にて減衰が見られ disk 状の散乱体であると考えられる. disk 状の散乱体の断面の厚さの回転半径 R は式 (1) にて求めることができ, 回転半径より断面厚さを算出できることが知られている [4]. Fig. 9 に $\ln(I_q^2)$ vs q^2 プロット (thickness-plot) の結果を示す. Fig. 9 の傾きより求めた disk の厚さは約 150 nm と算出された. 前報告中 [1] の TEM 観察により確認された構造体 (Fig. 3) の大きさとよく一致していた.

更に, 同時に測定した WAXS の結果より, ピーク強度は弱いだが, 結晶性のピークが確認され (Fig. 6-I), 前述の約 150 nm 厚の disk 状散乱体は結晶を有していることが分かった. 以上より, ナノファイバーに確認される高温側の DSC ピークは前述の報告 [1] を支持する伸びきり鎖のような大きな散乱体である可能性があると考えられる.

$$\ln(I(q)q^2) = \ln(I(0)q^2) - R^2q^2, \quad t = \sqrt{12}R \quad (1)$$

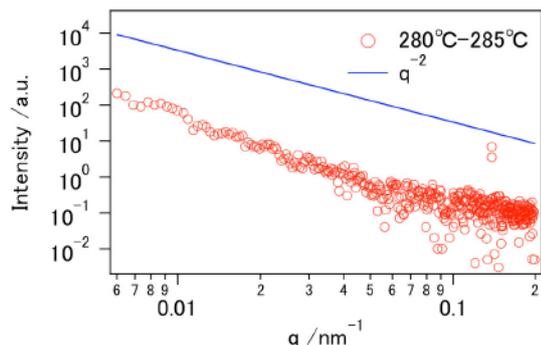


Fig. 8 Scattering curve difference of 280°C and 285°C on USAXS measurements of nanofiber.

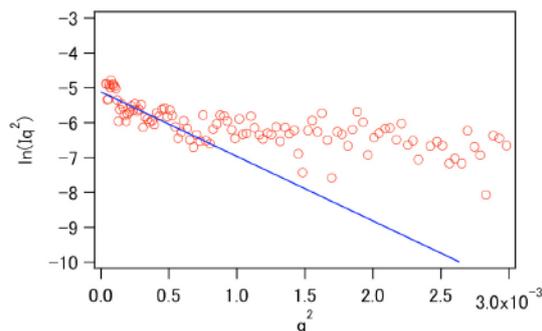


Fig. 9 Thickness-plot.

放射光の高輝度な X 線を用いた DSC 測定中のダイナミックな構造解析と、USAXS による 100 nm を超える散乱体の測定および、WAXS による結晶性の観察により、ナノファイバーではラメラの融点以上でも 150 nm 程度のディスク状の大きな散乱体が存在し、なおかつその散乱体は結晶を有することが判明した。この散乱体は伸びきり鎖である可能性が高いことが示唆された。

今後の課題

今回の DSC/SAXS 同時測定によって、ナノファイバーの高次構造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、ナノファイバーの高次構造と熱特性の相関関係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

今回実施した放射光 SAXS など、放射光を利用した分析評価はなくてはならない手法となってきた。今課題の DSC/SAXS では、実験室系評価手法では得ることが出来ない評価結果を得ることが出来た。今後は DSC/SAXS を新規材料開発のニーズに応用していきたい。

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桑本滋生氏、漆原良昌氏、李 雷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上げます。

本成果は SPring-8 課題番号 2012B5090/BL16XU での結果を基に、2014B3381/BL08B2 にて実施したものである。

参考文献

- [1] T. Hasegawa and T. Mikuni: *J. Appl. Polym. Sci.***131**, 40361 (2014).
- [2] B. Wunderlich: *Macromolecular Physics* vol.**3**, 161-162 (Academic Press, New York, 1980).
- [3] A. Suzuki and K. Aoki: *Eur. Polym. J.*, **44**, 2499 (2008).
- [4] O. Kratly and O. Glatter, *Small-angle X-ray Scattering*, (Academic Press, New York, 1982).

cos α 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力 その場解析

In-situ residual stress analysis at the interface between semiconductor package encapsulation resins and copper during heating process by using cos α method

加々良 剛志, 若林 みどり, 中井戸 宙, 長島 大, 和泉 篤士
Takeshi Kakara, Midori Wakabayashi, Hiroshi Nakaido, Dai Nagashima, Atsushi Izumi

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

概要：X線回折法を用いた半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術について検討した。Cu箔/封止樹脂/Cu箔の三層構造からなる試料を半導体パッケージのモデル材として用い、イメージングプレートにより測定したCu(331)面の2次元回折環の歪をcos α 法により解析することで、樹脂/Cu界面における数十MPaオーダーの残留応力評価に成功した。更に、加熱ステージを用いた熱時その場観察により、熱プロセス過程における樹脂/Cu界面の残留応力変化は、樹脂の熱膨張、硬化収縮、樹脂とCuの線膨張係数差などによって説明可能であった。以上より、当手法は半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術として有効であることが確認された。

キーワード：residual stress, semiconductor package, resin-copper-interface

背景と研究目的

半導体パッケージの高信頼性・薄型化・高密度実装化を実現する上で、半導体パッケージ封止用樹脂は必須の材料である。半導体の高性能化に伴い、その半導体パッケージ封止用樹脂にも更なる寸法安定性、低熱膨張率、耐熱性、電気絶縁性、熱伝導性、耐湿性などの特性が求められ、これらは半導体パッケージの長期信頼性にも影響する重要因子である。

半導体パッケージは主に、シリカなどの無機フィラーを含有した熱硬化性樹脂と、それにより封止される配線やリードフレームといった金属からなる複合部材である。半導体パッケージは、その製造工程において樹脂成形・熱硬化・半田リフローなどの複数の加熱冷却プロセスを経るため、樹脂と金属といった弾性率や線膨張係数(CTE)などの物性値が大きく異なる材料間の界面には熱応力が残留応力として蓄積する。残留応力は半導体パッケージの歪みや反りとなって現れ、界面剥離という半導体パッケージにおける致命的な不良モードの要因となる。半導体パッケージにおける配線

やリードフレームは主にCuであるため、樹脂/Cu界面における残留応力の評価技術の確立、および残留応力発生メカニズムの解明は、半導体パッケージの不良発生を抑制し、高信頼性製品の開発において極めて重要な課題となる。

残留応力はX線回折角から求まる結晶格子歪と材料の弾性率より算出可能である。平面応力状態を仮定できる場合の解析手法としては、試料表面とCu結晶格子面法線のなす角 Ψ と回折角の関係を評価する $\sin^2\Psi$ 法が有効である[1-3]。たとえば樹脂/Cu界面に引張応力が存在する場合のCu結晶格子の状態を考えると、 $\Psi=0^\circ$ に対応する格子面の間隔は無歪状態に対してポアソン比に従い小さくなり、 Ψ が大きくなるつれ面間隔は広がり、 $\Psi=90^\circ$ で最大となる。

我々はこれまでに多軸回折計と0次元シンチレーションカウンターを用い、 $\sin^2\Psi$ 法による半導体パッケージにおける樹脂/Cu界面の残留応力評価を検討してきた[4-6]。しかしながら、複数の Ψ に対する回折プロフィールをスキャンする必要があるため、1測

定に数十分間もの時間を要し、数-数十分オーダーの熱プロセスの各工程における応力変化を詳細に解析するためには、測定時間を数分オーダーに短縮することが課題である。そこで、0次元検出器を用いた $\sin^2 \Psi$ 法に代わる短時間での応力評価手法として、2次元検出器を用いた $\cos \alpha$ 法に注目した [1,7,8]。 $\cos \alpha$ 法は2次元検出器で得られる回折環全体の歪情報より応力を算出する手法であり、更に1種類のX線入射角での回折データのみで解析可能であるため、大幅な測定時間短縮が期待される。今回、 $\cos \alpha$ 法を用いた半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/Cu界面における残留応力評価技術の検証、および熱時の残留応力その場観察について検討した。

実験

半導体パッケージのモデル材料として、Cu箔(12 μm)/半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂(1.3 mm)/Cu箔(12 μm)の三層構造からなる平板状試料を200°Cでの加熱圧縮成形により作製し、20 mm \times 20 mmに切出した (Fig. 1a, b)。熱硬化性樹脂として樹脂aおよび樹脂bを用いて作製したモデル材料を各々sample-A, sample-Bとする。ここで、半導体パッケージの冷熱衝撃試験におけるCuとの界面密着信頼性は樹脂aよりも樹脂bが優れる。また、いずれの樹脂もシリカフィラーを約70 wt%含み (Fig. 1c)、硬化樹脂のCTEは200°C以下においてCuとほぼ同等の値を示すように設計されているが、200°C以上においては大きく変化し、樹脂bは樹脂aより大きな値を示す (Fig. 2)。

測定のレイアウトを Fig. 3 に示す。試料加熱炉にはビームライン保有の小型セラミックヒーターを用い、入射X線と試料表面法線のなす角 (φ) が30°となるように設置した。表面Cu箔からの回折X線は、試料より上流側に設置したX線透過穴を有するイメージングプレート (IP) (BAS-SR2025) を用いて背面反射配置で測定した。続けて同じIPに無歪回折環およびビームセンターを求めるための標準試料としてアルミニウム粉末の回折環を多重露光した。測定試料と標準試料の交換操作は自動X軸ステージを利用することでハッチ外より行った。

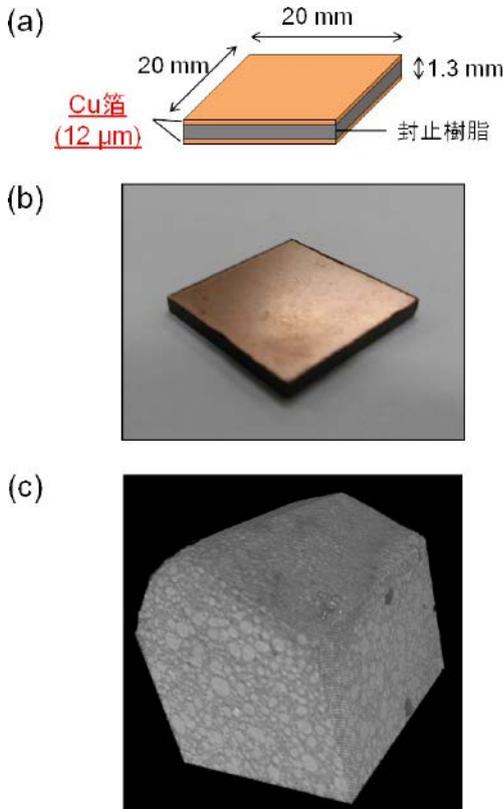


Fig. 1. (a) Schematic image of semiconductor package model for residual stress analysis comprising of Cu/Resin/Cu three-layered sample. (b) Photo image of the specimen for the residual stress analysis. (c) X-ray CT image of a semiconductor encapsulation resin containing SiO₂-fillers (pale-colored region) by using CCD detector measured at BL08B2 beamline

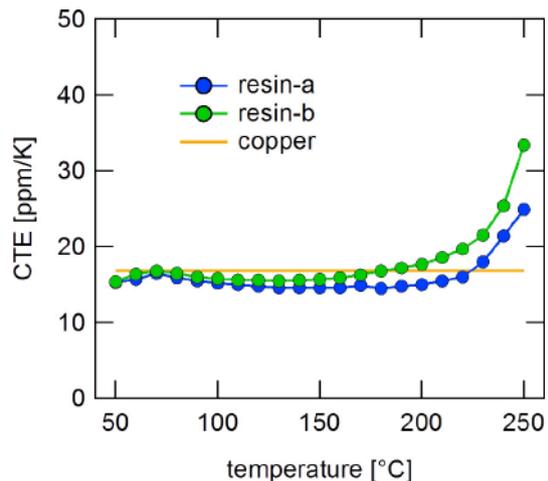


Fig. 2. CTE of resin-a and resin-b cured at 250°C as a function of temperature obtained by TMA analyses. The value of copper (16.8 ppm/K) is from literature data.

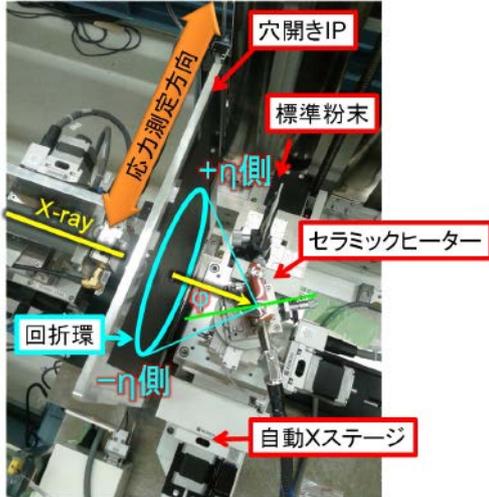


Fig. 3. Instrumental setup for residual stress measurements with an imaging plate detector by using $\cos \alpha$ method.

測定に用いた X 線のエネルギーは 8.0 keV, ビームサイズは 0.4 mm × 0.4 mm とし, X 線照射時間は測定試料 2 min, 標準試料 3 min とした. 加熱プロセスは, 40°C から 250°C への昇温, 250°C 保持, 250°C から 40°C への降温のサイクルを 2 回繰り返した. 250°C での保持時間は, 1 サイクル目は半導体パッケージ成形後の熱硬化処理を想定した 1 h 保持, 2 サイクル目は硬化処理後の熱プロセスを想定した 30 min 保持とした (Fig. 7). 試料全体を均一加熱するために, 試料とヒーターをカプトンフィルムで覆い, 試料温度はシート状熱電対を用いて Cu 箔上の温度として計測した.

樹脂/Cu 界面の残留応力 (σ) は式 (1) を用いて算出した [5]. 応力符号が正の場合は引張応力, 負の場合は圧縮応力である.

$$\sigma = \left(\frac{\cos^2 2\theta_0 \tan 2\theta_{0,\text{std}}}{2L_{\text{std}} \tan \theta_0} \right) \cdot \left(\frac{E}{1 + \nu} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sin^2(\varphi - \eta) - \sin^2(\varphi + \eta)} \right) \cdot \left(\frac{d\Delta L}{d\cos \alpha} \right) \quad (1)$$

ここで, $2\theta_0$ および $2\theta_{0,\text{std}}$ は測定試料 (Cu) および標準粉末 (Al) の無歪状態の回折角, L_{std} は標準粉末回折環半径, E および ν は Cu 箔の弾性率 (65.0 GPa) およびポアソン比 (0.343), 2η は測定試料の回折角 $2\theta_0$ の補角である. α は Fig. 3 および Fig. 4 に $-\eta$ 側として示した検出面における 9 時方向から時計回りの方位角, ΔL は式 (2) で定義されるパラメータであり, 式

(2) 中の ΔL は添字で示す方位角における標準試料と測定試料の回折ピークトップの動径距離差であり, 方位角 α における回折ピークトップは, 方位角 $\alpha \pm 0.5^\circ$ の範囲でセクター平均して得た 1 次元プロフィールのローレンツ関数フィッティングにより算出した.

$$\Delta L = \frac{(\Delta l_\alpha - \Delta l_{\pi+\alpha}) + (\Delta l_{-\alpha} - \Delta l_{\pi-\alpha})}{2} \quad (2)$$

解析には Al(422) 面と Cu(331) 面の回折環を用い, 8.0 keV における無歪状態での回折角を各々 139.0° および 138.0° とした. 試料-検出器間距離は, 測定試料 74 mm および標準粉末 66 mm とし, 式 (1) における標準粉末の回折角 $2\theta_{0,\text{std}}$ は, 標準粉末-検出器間距離を 74 mm と仮定した見掛けの回折角 142.5° を用いた. IP データの読取りには BAS-1800II を用い, 読取画像のピクセルサイズは, IP をサイズ既知の Al 箔でマスクした状態で X 線を露光して得た画像データから算出した校正値 ($49.88 \mu\text{m}/\text{pixel} \times 49.49 \mu\text{m}/\text{pixel}$) を使用した.

結果および考察

Fig. 4 に sample-A の硬化処理後 40°C における 2 次元回折プロフィールを示す. 更に, Fig. 5 に Al(422) 面および Cu(331) 面からの回折プロフィールについて 1 次元化したものを α の関数として示す. 試料は

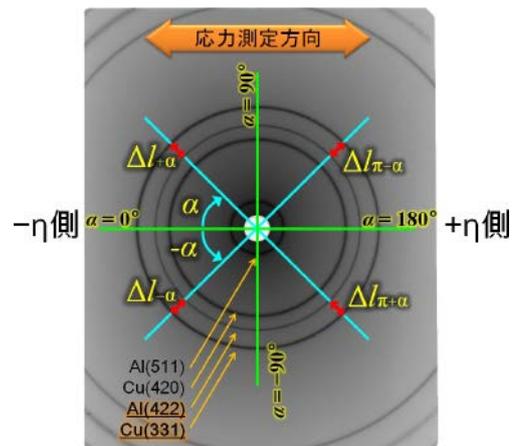


Fig. 4. Two-dimensional diffraction profiles of Cu (cured sample-A at 40°C before second heating process) and Al-powder measured on a single imaging plate at different sample-to-detector distances of 74 and 66 mm, respectively.

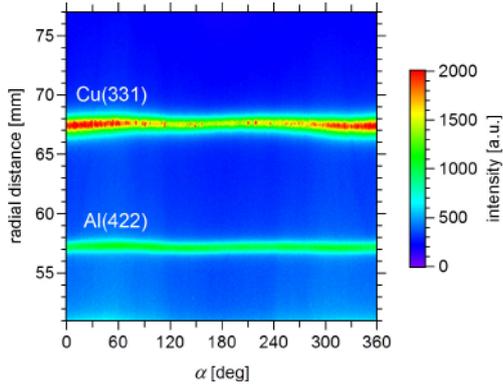


Fig. 5. Diffraction peak profiles of Cu(311) and Al(422) as a function of azimuthal angle α for cured sample-A at 40°C before second heating process.

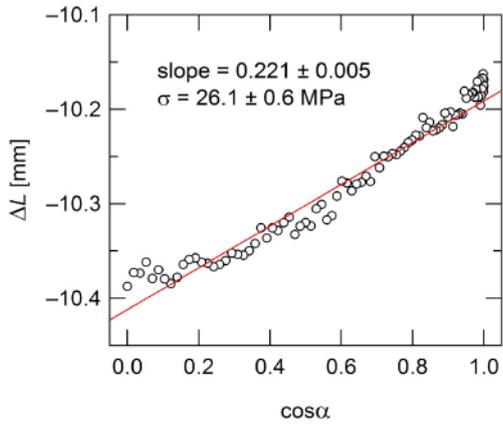


Fig. 6. $\Delta L - \cos \alpha$ plot for cured sample-A at 40°C before second heating process.

Cu 箔/樹脂/Cu 箔の三層構造であるが、ピーク分裂のない明瞭な Cu の回折環が得られてることより、裏面 Cu 箔からの X 線回折の寄与はシリカフィラーを含有する樹脂層での X 線吸収によって無視できると考えられる。Fig. 5 および式 (2) より求めた $\Delta L - \cos \alpha$ 線図を Fig. 6 に示す。 $\Delta L - \cos \alpha$ 線図は全ての方角 α ，すなわち $\cos \alpha = 0 \sim 1$ の範囲でよい直線性を示し、線形フィッティングより求めた傾き 0.221 ± 0.005 mm および式 (1) より残留応力は 26.1 ± 0.6 MPa と算出された。この結果より、樹脂/Cu 界面には引張応力が存在することが明らかとなった。IP および $\cos \alpha$ 法を用いた本手法により、樹脂/Cu 箔界面における数十 MPa オーダーの残留応力を数分オーダーで測定するという課題に対し、試料への X 線照射時間 2 min という短時間での応力解析が可能となった。

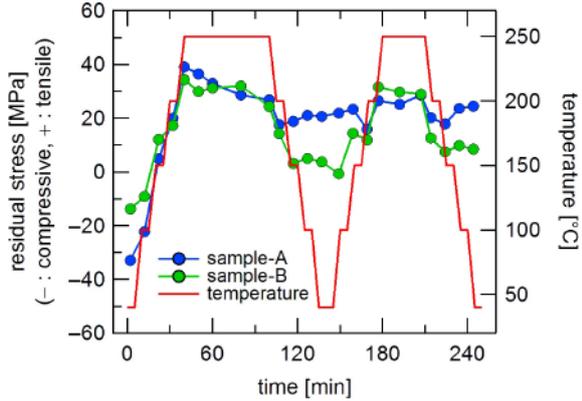


Fig. 7. Change in residual stress at the resin/Cu interface during heating process.

次に、加熱プロセス過程における sample-A および sample-B の樹脂/Cu 界面の残留応力変化の解析結果を Fig. 7 に示す。加熱プロセス時間 (t) に伴う明瞭な応力変化が得られた。これらの挙動を、樹脂の熱膨張、硬化収縮、CTE などの観点より以下のように考察した。

(i) $t = 0$ min (加熱プロセス前): sample-A と sample-B ともに未硬化試料は圧縮応力を示した。モデル材料の成形温度 (200°C) において樹脂が熱膨張した状態で界面が形成されるため、40°C への冷却に伴う未硬化樹脂の熱収縮が樹脂/Cu 界面に圧縮応力をもたらしたと推定される。

(ii) $t = 0 - 40$ min (硬化温度までの昇温過程): 250°C への昇温過程において、sample-A と sample-B ともに応力が増加し、圧縮応力から引張応力へと変化した。これは、加熱による未硬化樹脂の熱膨張によって樹脂/Cu 界面に引張方向の応力が加わったためと推定される。

(iii) $t = 40 - 100$ min (硬化過程): いずれの樹脂も 250°C 到達時から保持過程において引張応力が約 10 MPa 減少し、最終的に sample-A, sample-B の応力は各々 27, 24 MPa となった。樹脂の熱硬化反応進行による硬化収縮によって、引張応力が緩和されたためと推定される。

(iv) $t = 100 - 140$ min (硬化終了後の冷却過程): sample-A は 250°C から 200°C ($t = 110$ min) への冷却過程で応力は 27 MPa から 14 MPa に減少し、その後はほぼ一定となった。一方、sample-B は 250°C から 150°C ($t = 120$ min) への冷却過程で応力は 24

MPa から 3 MPa に減少し、その後はほぼ一定となった。これらの挙動は、Fig. 2 に示す硬化樹脂単独の CTE 変化から説明ができる。すなわち、250°C からの冷却過程においていずれの樹脂も CTE が低下するが、樹脂 a は 200°C 付近で、樹脂 b は 230°C 付近でそれぞれ CTE が Cu と一致し、それ以下の温度では Cu と同じ CTE を維持する。更に CTE の値より、250°C からの冷却過程においては樹脂 a よりも樹脂 b の方が熱収縮量は大きくなると推察される。この硬化樹脂単独の CTE 変化が樹脂/Cu 複合材料にもほぼ反映されており、sample-A より sample-B の方が硬化処理後の冷却過程における熱収縮量が大きく、引張応力が大きく緩和されたと推定される。

(v) $t = 140 - 250$ min (硬化品の加熱冷却過程): 応力と温度の関係は、 $t = 100 - 140$ min における硬化終了後の冷却過程とほぼ同様の結果が得られ、可逆的な変化であると推定される。硬化処理後のモデル材料の樹脂/Cu 界面の応力変化は、硬化樹脂と Cu の CTE 差 (CTE ミスマッチ) の温度依存性によって説明が可能であることが確認された。

以上より、今回検討した半導体パッケージ用封止樹脂における樹脂/Cu 界面の応力発生メカニズムは硬化樹脂と Cu の CTE ミスマッチが要因のひとつとして推定される。また、sample-A は常に引張応力が掛かっている状態であり、sample-B は室温付近では引張応力が緩和された状態となることが明らかとなり、これらが半導体パッケージの熱サイクル信頼性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

今後の課題

今回得られた応力の妥当性は、同様に X 線回折法を用いた評価手法である $\sin^2 \Psi$ 法による解析や有限要素法によるシミュレーションなど他の評価手法による結果との比較検証が必要である。また、本検討では室温から 250°C からの熱時の加熱プロセスに関して評価を行ったが、半導体パッケージの冷熱衝撃試験では -40°C での評価も実施されるため、-40 ~ +250°C での冷熱測定が可能な試料ステージ開発、および冷熱時の残留応力その場観察技術開発が今後の課題である。更に、今後は冷熱衝撃試験を 100, 500, 1000 サイクルなど実施した後のモデル材料を用い、樹脂/Cu 界面の密着信頼性と応力変化の相関解明を目指す。

事業への貢献

今回検討した $\cos \alpha$ 法による残留応力評価技術は、半導体パッケージ用封止樹脂/Cu 界面の状態を非破壊で解析することが可能な極めて有効な手法である。更に数分オーダーという短時間計測が可能であるため、本検討によって半導体パッケージの密着信頼性に大きく影響すると推定される熱衝撃下の応力変化を迅速に捉える技術目処が立った。今後、本評価技術を当社の半導体パッケージ用樹脂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より多数の技術協力とご助言をいただきました。また、残留応力解析にあたり、神戸大学・西野孝教授にご指導いただきました。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 田中啓介 他:「放射光による応力とひずみの評価」養賢堂, 東京 (2009).
- [2] K. Nakamae *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 2231 (1990).
- [3] T. Nishino *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 1239 (1992).
- [4] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **3**, 589 (2015).
- [5] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **4**, 275 (2016).
- [6] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **4**, 294 (2016).
- [7] 佐々木敏彦 他: 材料 **44**, 1138 (1995).
- [8] 王 他: 日立評論 **95**, 454 (2013).

Li イオン電池正極材断面の X 線マイクロビームによる反応分布解析 Reaction Distribution Analysis of Cathode Material of Lithium Ion Battery by X-ray Micro-Beam Imaging Method

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

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: サイクル試験前および試験後のリチウムイオン電池から採取した正極を用いて, 充放電過程における合剤断面の反応分布を X 線マイクロビームにより評価した. 充放電レートを 0.5 C とした場合, 試験後試料ではシグナル強度変化の程度はセパレータと接する表面と集電箔と接する内部で異なっていた. 一方, 試験前試料では表面と内部のシグナル強度変化が同程度に生じた. サイクル試験後試料は, 合剤内部でのリチウムイオン吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった

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) はエネルギー密度と入出力特性をバランスさせることにより, 小型機器から大型移動体まで幅広く適用が進められている. LIB を用いた製品が, お客様のもとで必要とされる機能を維持するためには, 各製品で特徴的な LIB の使い方とそれによる性能変化の原因を十分に理解して製品設計することが求められる. 著者らは, 2014B 期にサイクル試験後の 18650 サイズ LIB から採取した正極を用い, 分析セルを充放電しながら正極合剤断面を X 線マイクロビームでイメージング分析して, 活物質が状態変化する様子を報告した [1,2]. 本取組みでは, サイクル試験前後の LIB から採取した正極を用いて X 線マイクロビームでの分析を行い, 合剤断面での反応分布について比較解析することを目的とした.

実験

正極は, 露点管理されたグローブボックス内で LIB (18650 サイズ) を解体して採取し, ジメチルカーボネートでの洗浄, 乾燥を行った. 分析対象とする合剤

断面は, 切り出した正極表面に対して垂直方向へ鋭利な刃物で切断する方法で作製した. 分析セルは切断加工後の正極材を作用極, 金属 Li 箔を対極としてグローブボックス内で組み立て, 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 5×10^9 photons/sec. (at 8333 eV), ビームサイズは鉛直方向 $1.6 \mu\text{m}$, 水平方向 $4.2 \mu\text{m}$ 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. イメージング分析は, 試料ステージを $1 \mu\text{m}$ 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電極厚さ方向に $80 \mu\text{m}$, 面内方向に $32 \mu\text{m}$ のイメージング像を得た. このとき各点の acquisition タイムは 0.1 秒, 1 画像の取得時間は約 7 分であった. 画像データの規格化処理方法は前報 [2] の通りである.

結果および考察

サイクル試験前の試料について, 0.5 C で充放電した場合の充放電曲線と規格化処理後のイメージング分析結果を Fig. 1 に示す. なお, Fig. 1 中の添字 1~10 は分析を実施したタイミング, Fig. 1(C) は電極合剤

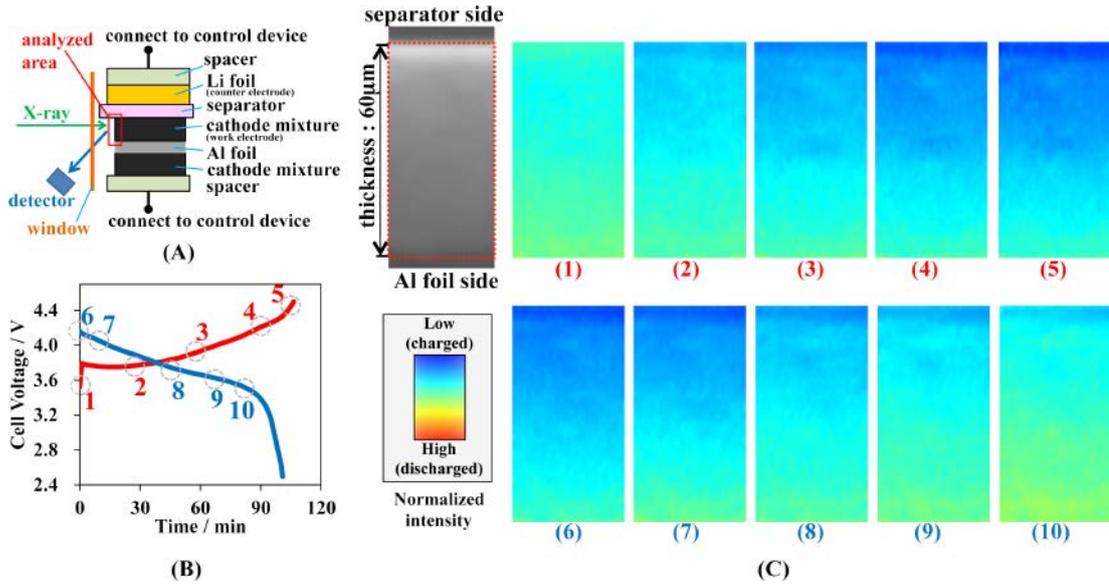


Fig. 1. Imaging results of cathode cross section at 0.5 C : (A) sample setting, (B) voltage curve and (C) normalized images.

部分のみを切り出した画像である。充電を開始すると、先ずセパレータ側でシグナル強度が低下した。充電を継続すると、電極材のセパレータ側から Al 集電箔側に掛けて全体的にシグナル強度の低下し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。次いで放電を開始すると、シグナル強度が全体的に上昇した。

サイクル試験前試料と試験後試料の充放電過程での反応分布を解析するため、イメージング分析により取得したデータをラインプロファイル化して、その形状変化を比較した。サイクル試験後試料を 0.5 C で充放電した場合の充放電曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 中の添字 11~20 はイメージング分析データを取得し

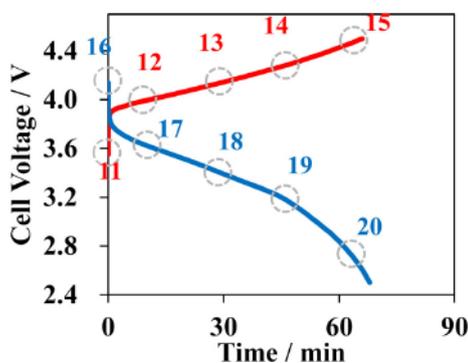


Fig. 2. Voltage curve of cycle tested cathode at 0.5 C.

たタイミングである。ラインプロファイル化の詳細は Fig. 3 に示すようにセパレータ側から集電箔側に掛けてデータを読み取り、これを平均化した。

サイクル試験前試料および試験後試料のラインプロファイルを示す。充電を開始すると、サイクル試験前、試験後どちらの試料も先ずセパレータ側でシグナル強度が低下している。

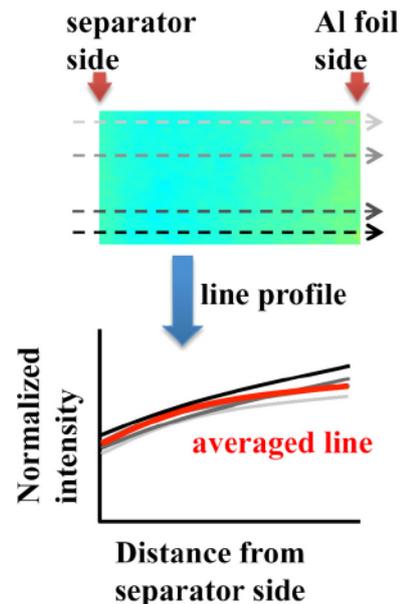


Fig. 3. Line profiling from imaging results.

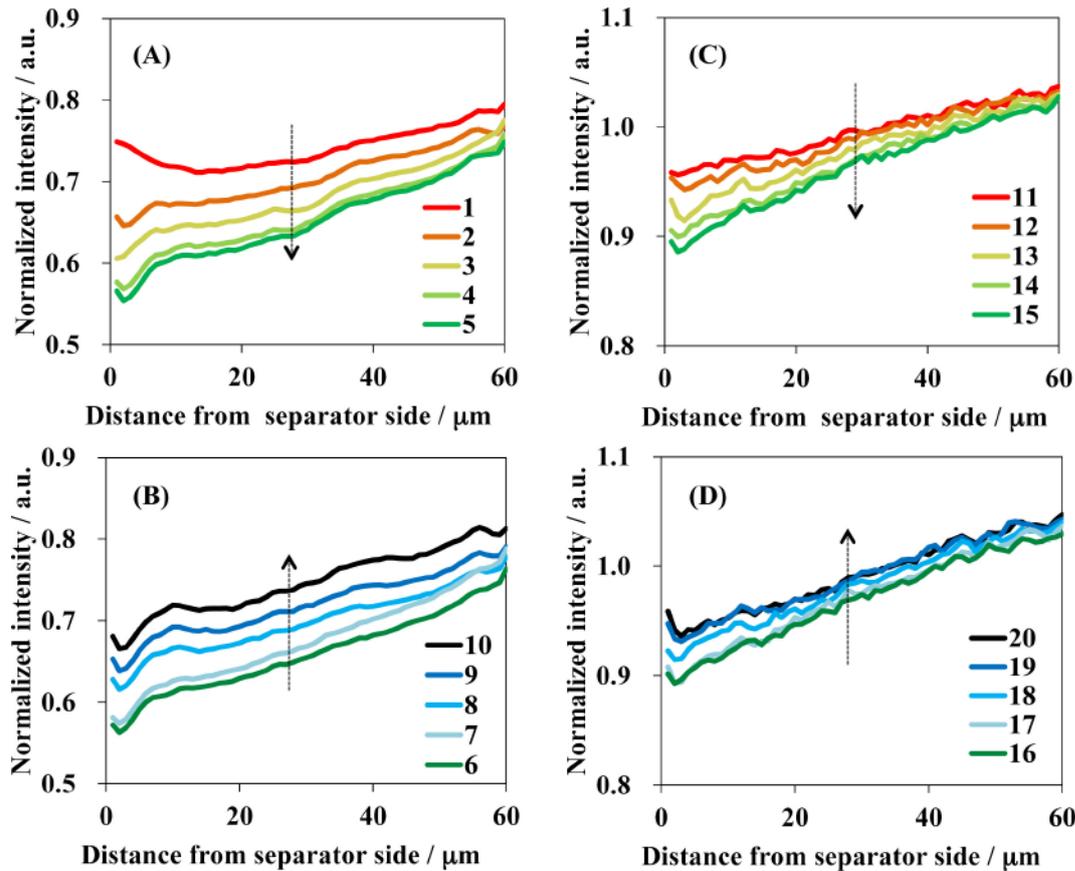


Fig. 4. Line profiles of imaging results at 0.5 C : (A) new cathode during charging, (B) new cathode during discharging, (C) cycled cathode during charging and (D) cycled cathode during discharging.

充電を継続すると試験前試料はシグナル強度が全体的に低下する様子が確認された。一方、試験後試料では電極材表面のシグナル強度が低下し、電極材内部のシグナル強度低下は小さい。次いで放電を開始すると、試験前試料および試験後試料ともシグナル強度が充電前の状態まで上昇した。このラインプロファイル比較から、サイクル試験後の正極合剤では、集電箔に近い合剤内部でリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害されていると考えられる。また、サイクル試験前試料のラインプロファイルを充電時と放電時と比較すると、放電時はプロファイル形状をほぼ保ったままシグナル強度変化しているが、充電時はやや電極合剤内部のシグナル強度変化が小さい。本取組みで用いた正極は充電時に反応分布が発生し、表面側に存在する活物質に負荷が掛かる可能性が考えられる。

まとめと今後の課題

LIB から採取した正極合剤内部での反応分布を解析するために、X線マイクロビームによるイメージング

分析を適用することで、合剤内部でのリチウムイオン吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった。更に高レートにおいても、データの精度を確保しつつ分析可能とすることで、電池材料の変質や状態評価を詳細に検証可能となることが期待される。

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反応分布を解析することができる。車両から求められる幅広い入出力条件下での反応挙動を解析し、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.
- [2] 三根生晋 : 兵庫県ビームライン年報・成果集 4, 18 (2015).

In-situ XAFS/SAXS 同時測定による Au ナノ粒子生成過程解析
Formulation Process Analysis of Au Nano-particle by Coupled
In-situ XAFS and SAXS

東口 光晴, 坂本 直紀
Mitsuharu Higashiguchi, Naoki Sakamoto

¹ 旭化成株式会社
Asashi Kasei Corporation

概要：液相からのナノ粒子の生成過程を評価する手法として、価数変化と粒子成長過程を XAFS/SAXS 同時測定にて観察する手法確立を目指した。HAuCl₄ 溶液の還元による Au ナノ粒子生成を例として、金属への価数変化、粒子生成、溶液の見た目の変化が対応した一連の解析結果を取得することができ、ナノ粒子の生成過程を俯瞰する測定技術の確立を達成した。

キーワード：ナノ粒子, XAFS, SAXS, *in-situ*

背景と研究目的

金属ナノ粒子は、比表面積が極めて大きいことや、電子の閉じ込めに由来した量子効果により通常の材料とは異なる光学特性等を示すことから、触媒、塗料、構造改質剤、電子材料等様々な分野で用いられている [1]。金属ナノ粒子の特徴として、粒径や分布、モルフォロジーの違いが物性に直結するため、これら粒子特性の精密制御が工業的に重要な課題となる。

金属ナノ粒子は液相法や気相法で作られるが [1]、液相法は大量生産に適しており、また濃度や温度の管理が容易であるため広く用いられている。液相法の中でも還元剤を用いて、金属イオンを再析出させる還元法は、手法の簡便さから工業的にも利用しやすい。金属ナノ粒子の生成は、金属イオン溶液へ還元剤を投入後すぐには起こらず、誘導期間を経て粒子の生成が生じる。誘導期には、金属イオンの還元と核の生成が起こっていると考えられるが、製造での評価は、生成後の金属ナノ粒子で行うため、誘導期に関する知見は少ない。そのため、新規の粒子特性を持つ、金属ナノ粒子を製造する際には、その都度、製造条件の見直しが必要となる。誘導期を理解し、粒子の生成、成長がどのようなタイミングで起こっているか知ることができれば、試作時間の短縮に寄与できると期待される。

今回、金属ナノ粒子の中でも、多くの報告例がある Au ナノ粒子の生成過程を利用し、XAFS/SAXS 同時測定により、ナノ粒子の生成過程に重要な還元と粒子成長過程を同時に観察する手法の確立を目指した。本手法は、Au 以外のナノ粒子への展開や、価数変化と構造変化が起こる触媒反応にも展開が見込まれるため、多くの製品開発に寄与できると期待している。

実験

Au ナノ粒子の作成は、一般的に用いられている、HAuCl₄ 溶液にクエン酸ナトリウムを加え、還元により析出させる方法を選択した。HAuCl₄ 溶液とクエン酸溶液の濃度は、過去の類似の測定の文献を参考にそれぞれ、0.25 mmol/L と 2.5 mmol/L とした [2]。試料の調整は、放射光ハッチ外で行い、両溶液をバイアル瓶中で良く混合させた後、φ2mm の石英キャピラリーに入れ測定に供した。試薬類は、混合直前まで冷蔵しておき、混合は室温で行っている。

XAFS/SAXS 同時測定は、兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチにて実施した。Fig. 1 に測定のセットアップ図を示す。試料温度は室温 (25°C) とした。XAFS 測定は、Si(111)-2 結晶分光器を使用し、Au-L_{III} 端 (11920 eV) にて蛍光法の Q-XAFS を行った。蛍光 X 線の検出器には Lytle 検出器を用いた。SAXS

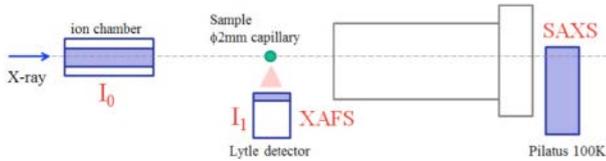


Fig. 1. Schematic view of coupled *in-situ* XAFS and SAXS experimental set-up.

測定は、試料からのカメラ長 1940 mm とし、検出器には PILATUS-100k を利用した。Au 吸収端の影響を避けるため、測定は吸収端よりエネルギーの低い 11810 eV (波長: 0.105 nm) とした。得られた 2 次元 SAXS パターンは透過率、空セル散乱補正をおこなうとともに、円環平均により 1 次元化して解析に供した。空セル散乱としては未反応の液の散乱を用いた。本実験では金ナノ粒子生成に伴い、溶液が濃い赤色を呈してくる。そこで、石英キャピラリーに試料をセットした後にバイアルビンに残った溶液についてビデオ撮影を行い、目視で着色する時間を計測した。また、XAFS/SAXS 同時測定に供した石英キャピラリー中の溶液の色の変化についてもカメラによりモニターした。

本時分割 XAFS/SAXS 同時測定における測定サイクルは、3.5 分である。下記に各サイクルでは以下の順に試料の外観、SAXS、XAFS 測定を実施した。

- ① 溶液の画像撮影
- ② XAFS 開始エネルギーにて SAXS を 10 秒露光で測定
- ③ Q-XAFS 測定

混合から測定までのタイムラグが発生するため、別途時刻を計測し結果に反映させている。

結果および考察

Fig. 2 に Au ナノ粒子生成過程の Au- L_{III} 端 XAFS スペクトルの重ね書きを示す。赤から青へと時間が経過している。矢印で示した、11923 eV 付近の Au- L_{III} 吸収端スペクトルピークが、時間と共に減少していく様子が観測されている。参照試料 ($\text{HAuCl}_4(\text{Au}^{3+})$, $\text{AuCl}(\text{Au}^{1+})$, Au 箔 (Au^{0+})) の測定から、Au- L_{III} 吸収端スペクトルピークは、高価数ほど鋭く、一方で金属になると消失する傾向が見られた。そのため、Fig. 1 の変化は、還元過程を見ていると考えられる。また、経時変化の最終スペクトルは、Au 箔とほぼ一致して

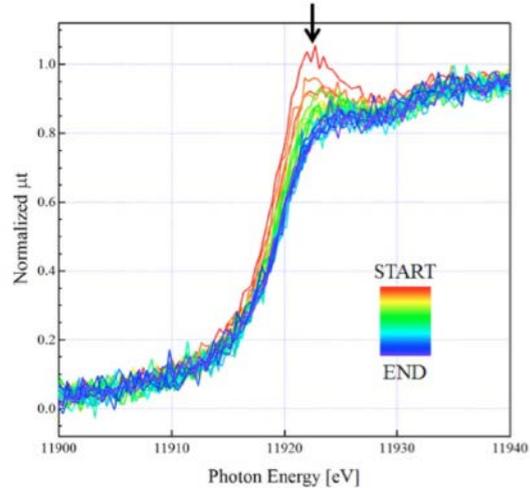


Fig. 2. Normalized Au- L_{III} -edge X-ray absorption spectra during formulation process of Au nanoparticle.

おり金属まで還元が進んでいると推測された。還元過程をさらに詳しく見るために、吸収端の経時変化を導出した。吸収端の位置は、スペクトル規格化後のエッジジャンプの強度 0.5 となるエネルギーで定義した。Fig. 3 に Fig. 2 のスペクトルから導出した吸収端エネルギーの経時変化を示す。横軸は溶液を混合した時からの時刻としている。最終的に金属まで還元が進むとして、価数変化が一定となったところを +0 価、AuCl 標準試料の吸収端位置を +1 価として図に示した。混合からの時間をゼロに外装して、およそ 1 分、価数変化していると推測された。また、混合から 50-60 分後以降は、吸収端位置はほぼ一定で、それ以上還元が進行していないと推測される。原料の HAuCl_4 は、+3 価であるため、混合後すぐに +1 価まで急激に還元が進み、その後緩やかに +0 価に向け還元が進むのではないかと推測される。

Fig. 4 に Au ナノ粒子生成過程における SAXS プロフィール変化を示す。横軸は式 1 で表される散乱ベクトルの絶対値である。なお、 θ は Bragg 角、 λ は X 線波長である。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

反応開始後、40 分程度まではほとんど散乱が観測されおらず、SAXS で捉えられるようなナノ構造は形成されていないと考えられる。一方、40 分以降 Au ナノ粒子由来の散乱強度の増大が観測されている。なお、

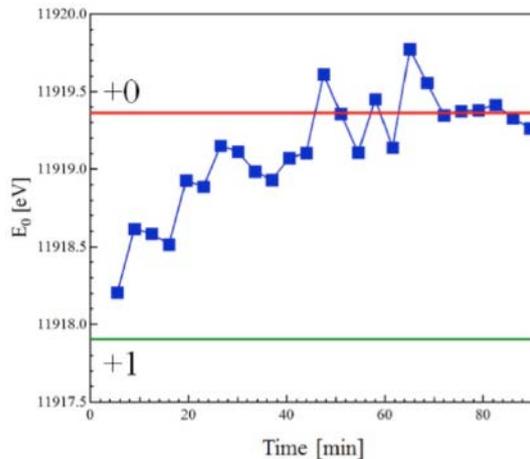


Fig. 3. Time-dependent absorption-edge energy of Au-L_{III}, in which energy of Au-foil(+0) and AuCl(+1) are also represented as references.

より詳しく SAXS プロフィール変化を見ると 40 分以降 47 分程度まで小角領域の散乱が増加した後、54 分程度まで一度散乱強度が減少している。さらに、その後再び散乱強度は増加に転じるが、散乱シオルダーの位置は 40-51 分のものよりも広角に存在している。形成される Au ナノ粒子のサイズを定量的に考察するために、Fig. 4 の 40 分以降の SAXS プロフィールを式 2 で表される半径分布を考慮したランダム配向シリンダー構造を持つ孤立粒子の理論散乱式でフィッティングし、各種パラメータを得た。半径の分布は体積分率が Schultz-Zimm 分布に従っていると仮定した。なお、 $\Delta\rho_e$ は溶媒と金粒子の電子密度差、 N は粒子の数密度、 r 、 l はシリンダー（ひも）状構造の半径と長さ、 σ は半径 r の標準偏差、 J_1 は 1 次のベッセル関数、 $\text{Si}(x)$ は積分正弦関数である。 $l \gg r$ を仮定している。

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \Delta\rho_e^2 N \int_0^\infty P(r) F^2(q, r, l) dr \\
 F^2(q, r, l) &= \frac{8(\pi r^2 l)^2}{ql} \left[\text{Si}(ql) - \frac{1 - \cos(ql)}{ql} \right] \left[\frac{J_1(qr)}{qr} \right]^2 \\
 P(r) &= \frac{P'(r)/V(r)}{\int P'(r)/V(r) dr} \\
 P'(r) &= \frac{M^M}{\Gamma(M)r_0^M} r^{M-1} \exp\left(-\frac{M}{r_0} r\right) \\
 M &= \sigma^{-0.5}
 \end{aligned} \tag{2}$$

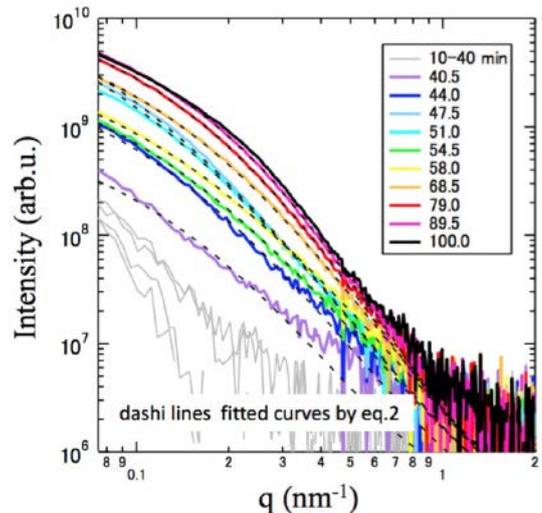


Fig. 4. SAXS profiles during formulation process of Au nano-particle.

なお、Fig. 4 の SAXS プロフィールは球状粒子を仮定した理論散乱式ではうまくフィッティングできず、ひも状構造を仮定したほうがよく実測 SAXS プロフィールを再現できた。Fig. 4 には式 (2) により行ったフィッティングの結果についても合わせて示している。実際の粒子形状について電子顕微鏡による確認は行っていないが、文献ではひも状の構造が形成される例も報告されており [3]、ここではひも状構造を仮定して解析を行った。また、Au ナノ粒子の量（体積）の指標として、式 (3) で表される Invariant Q を計算した。なお、積分範囲は $0.07 < q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$ とした。特に小角領域の積分範囲が不十分だが、生成した Au ナノ粒子の量（体積）の傾向は追えると考えられる。

こうして計算されたひも状構造の平均直径 d 、及び Invariant Q の時間変化を Fig. 5 に示す。反応後 40

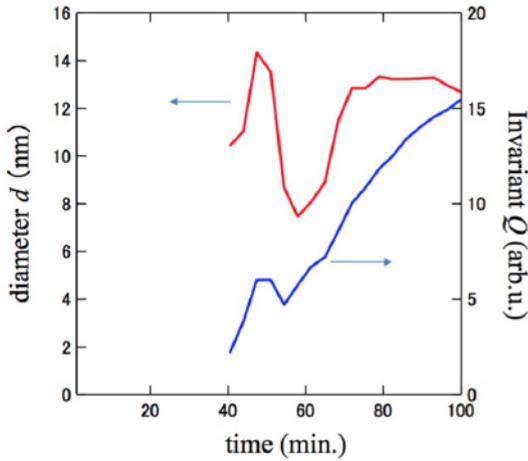


Fig. 5. Time-dependent diameter of particles (left axis) and Invariant Q (right axis), assume that shape of nano-particle is wire.

分の SAXS プロフィールについてはうまく式 (2) でフィッティングできておらず、得られた平均直径 d の精度が低いと考えられることに注意して欲しい。

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (3)$$

Fig. 2~5 を見ると、まず、XAFS から得られる Au 元素の価数変化と SAXS から得られるナノ粒子成長とで時間変化が異なることがわかる。Fig. 3, 5 より、Au 原子の還元は反応開始直後から進行するが、ナノ粒子の形成はかなり Au 原子の還元が進行した後に初めて開始することがわかる。さらに、Fig. 5 の d と Q の変化を見てみると、 d は一度 15 nm 程度まで増加した後、一度 8 nm 程度まで小さくなった後、再び増加に転じている。一方、 Q については同様に途中で一度減少しているが、その減少の程度は小さい。Invariant を求める際の小角側の積分範囲が不十分であることを考慮すると Invariant についてはほぼ時間と共に単調

増加している可能性もある。 d と Q の時間変化は、40 分以降に形成されたナノ粒子は凝集構造を形成しており、それが一度、分裂した後、再び成長するという過程を示しているのかもしれない。40 分以降は、価数変化がほぼ金属として一定になっていることから、金属状態の核が溶液全体に生成したのち、徐々にそれらが結合してナノ粒子として成長する過程を見ている可能性が推測される。なお、今回、SAXS の解析ではひも状の構造が形成されると仮定して行ったが、Fig. 4 の SAXS プロフィールの形状変化から考えて、仮に実際の Au 粒子の形状が別のモルフォロジーであったとしても Fig. 5 の d の変化は定性的には正しいと考えられる。

最後に、バイアルビンに残った溶液についてビデオ撮影結果について言及する。Fig. 6 にビデオからキャプチャーした画像を示した。数字は混合からの時間を示している。およそ 30 分後程度から溶液の色が変化し始め、45 分程度には、ほぼ液全体が黒く変色し、ナノ粒子が析出したことが推測される。この色の変化が起こるタイミングは、XAFS の価数変化がほぼ一定値に落ち着き、SAXS の散乱が観測され始める時刻とおよそ一致する。以上の事から、溶液の見た目の変化、価数変化、粒子生成を対応付けることができ、本手法が目的通り還元と粒子成長過程を同時に観察する手法として確立されたとした。

今後の課題

今回、XAFS/SAXS 同時測定手法の確立を目的に実験を行い、数十分程度で起こる粒子生成過程の観察が可能であることを確認した。一方で、希釈溶液のため XAFS 測定の感度が小さく、それが時間分解能の律速になっている事や、放射光ハッチ外での事前の均一混合が必要なことから、価数変化の初期からの測定

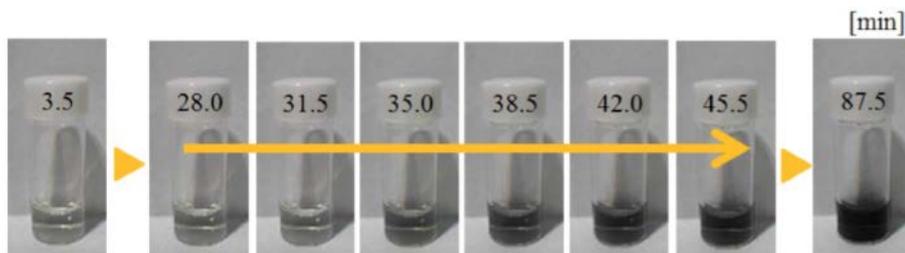


Fig. 6. Time-dependent color of residue in a vial container (Numbers show time from mixing).

は現状できないことが課題として挙げられる。工業的な応用を念頭にした場合、プロセス上、迅速な粒子成長過程や混合タイミングが課題となるような系が存在する。今回の測定で、ナノ粒子生成過程を観察するのに適切な手法であることが分かったため、今後は、XAFS感度を高める方法や放射光ハッチ内での溶液混合手法を開発することも念頭に手法の開発を進めたい。

事業への貢献

弊社では、経営多角化に伴い、様々な商品を取り扱っている。今回解析対象とした液中の粒子生成過程を用いる工業製品も触媒、塗料、構造改質剤、電子材料等多岐にわたる為、それらの製品開発を加速するため、生成メカニズムの提供という形で貢献できると考えている。

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桑本滋生氏、野瀬惣市氏、李雷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上げます。

参考文献

- [1] 小石真純, 石井文由著:「ナノ粒子のはなし」初版第1刷, 日刊工業新聞社 (2006).
- [2] J. Polte *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1296-1301 (2010).
- [3] X. Ji *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939-13948 (2007).

X線CTを用いた各国女性毛髪の観察 Observation of Hairs in Various Countries Using X-ray CT method

伊藤 廉、渡邊 紘介、前田 貴章、鈴木 和之
Len Ito, Kousuke Watanabe, Takaaki Maeda, Kazuyuki Suzuta

株式会社ミルボン 中央研究所
Central Research Institute, Milbon Co. Ltd.,

概要： 文化や生活習慣の違う各国女性毛髪に生じるダメージ現象を明らかにすることは重要である。本研究では、毛髪内密度の測定と、その内部を非破壊でかつ高分解能で観察するために放射光を用いたX線CT測定を行い、文化や生活習慣の違う各国女性の共通のダメージを探索することを目的として実験を行った。各国女性毛髪は、根元に比べて毛先の毛髪内密度が減少していることを確認するとともに、密度減少した毛髪は、繊維方向に向かって棒状の空洞が生じていることを共通現象として確認した。更に、この共通現象を解消すべく、原料の探索を行ったところシルク由来のペプチドが有効であることが分かった。

キーワード： X線CT, 毛髪, 毛髪内密度, 化粧品

背景と研究目的

毛髪にハリ・コシ, うるおい, ツヤ感などの風合いを与えることは、頭髪化粧品に対して消費者から要望される機能の1つである。従って、これらの風合いを科学的なパラメーターで忠実に表現するための様々な研究がなされている。各化粧品メーカーでは、グローバル化を想定した様々な基礎科学的アプローチから毛髪研究が進められてきた。その代表的な例として、各国間における毛髪径や楕円率の違い [1], メデュラの違い [2], 及び毛髪表面を覆うキューティクルの枚数の違い [3] などが挙げられる。このような中、我々は様々な実験視点から各国女性の毛髪解析を行ってきた。

毛髪内の密度に関しては、1970年代に行われたパーマメントウェーブ処理やブリーチ処理による密度変化に関する研究から [4, 5], これらの美容処理では毛髪密度はほとんど変化しないと考えられてきた。しかし最近、筆者らによって精度良い毛髪内密度の測定法が見出されたことで [6, 7], 毛髪内の密度変化に着眼した新たな商品に向けた研究が進められてきた [8]。また、一般的には、毛髪内部の変化を見る方法として透過型電子顕微鏡などを用いた毛髪断面観察も行われているが、これらは毛髪内部を非破壊的に見ることが

出来ない欠点もある。本報告では、まず根元や毛先といった毛髪部位と毛髪内密度の関係を明らかにし、その後、密度が減少している毛髪内部を非破壊的に測定することが出来る SPring-8 兵庫県ビームライン X線CT測定にて観察した結果を詳説する。

実験

相対湿度 50%, 25°C において1晩調湿された各国女性の根元部分(新生部分)と毛先部分(根元より約30cm部分)の毛髪内密度(単位体積当たりの質量: g/cm^3)を測定した。毛髪内密度を回復させるケラチンの探索としては、1%ケラチンを調整し、その溶液に毛髪を浸漬、洗浄、乾燥後、相対湿度 50%, 25°C において1晩調湿し、密度測定を行った [9]。

密度測定より有意に密度減少をとらえた毛髪を 0.2 mmφ のカプトンキャピラリーに約4本入れ、室温、大気圧下で SPring-8 ビームライン BL24XU にて測定を行った。測定に用いた X線は 7.0 keV の単色光であり、投影数約 1000 枚の画像データより CT再構成を行い、3次元構造を求めた [10]。

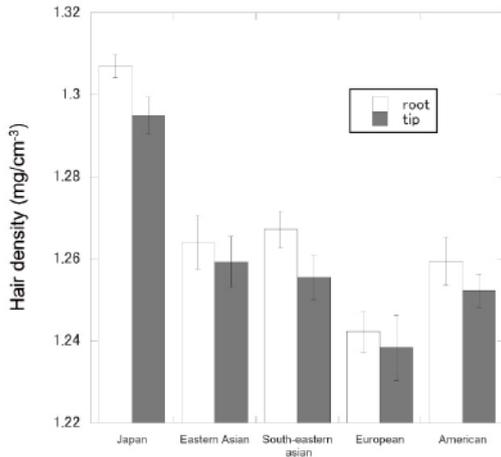


Fig. 1. Density of root and tip hairs of each region. Root, the proximal root part of hair; Tip, at about 30 cm from the proximal root part of hair.

結果および考察

(i) 各国毛髪の密度変化

Fig. 1 に各国における根元部分（新生部分）と毛

先部分の毛髪内密度を示した。毛髪の伸長は一日で約 0.4 mm という報告から [11], 根元より 30 cm 先の毛先部分とは, 約 2 年間 (約 0.4 mm × 約 730 日 = 約 292 mm) になされた美容施術や生活習慣によって生じたダメージを蓄積したものと考えられ, その毛先部分は, どの国においても根元部分より密度が低くなっていることが明らかになった。これら密度が減少することによって, 毛髪内部がどのように変化したのか可視化を試みた。

(ii) 毛髪内部構造の評価 ~ X 線 CT を用いた検討 (SPring-8 BL24XU) ~

毛髪内密度変化が何に起因しているか考察するために, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて毛髪の横断面切片の観察を行った [12]. その結果, 密度を失った毛髪内部の空隙数が増加していることが判明した (data not shown). しかし, 横断面切片を作成する際のCutting影響など, 破壊操作時における損傷の可能性を拭い去ることができなかったため, 非破壊法である X 線 CT 法を用い毛髪の内部構造を観察した。毛髪の内部構造を得るためには高い空間分解能を

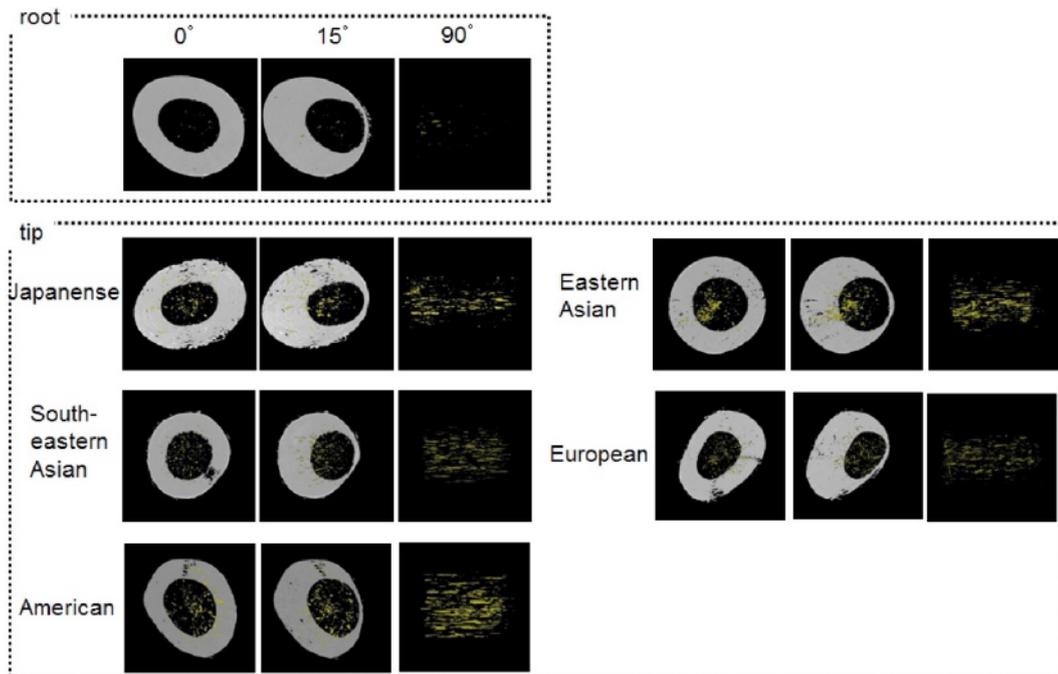


Fig. 2. 3D images of root and tip hairs of each region using X-ray CT method at SPring-8 (BL24XU). The Root, for the most similar image in each region, showed one typical example. At 0 and 15 degree angle to fiber axis including cuticles layer. At 90 degrees angle to fiber axis. The Stick Shaped shadows in the hair are voids.

必要とするため、SPring-8 BL24XU (兵庫県 ID) で利用可能な放射光結像 X 線 CT 装置を用いた。本 CT 装置は光学系にフレネルゾーンプレートによる拡大結像顕微鏡を採用しており、デフォーカス測定によりソフトマテリアル試料をサブミクロンの空間分解能で観察することができる。その結果、各国女性の毛先部分の毛髪はその根元部分に比べ、空隙の増加傾向を観測した (Fig. 2)。空隙は、繊維方向に棒状の形を有しており、我々はこの現象を Stick Shape Voids (SSV) と呼んでいる。このように毛先部分で棒状の形をしていることにより、毛先部分で枝毛が起こりやすかったり、空隙の影響でツヤなどの低下が起こると考えている。現在のところ、損傷部位の同定には至っていないが、分解能を更に向上することで、損傷メカニズムを明らかにしていきたいと考えている。

(iii) SSV を回復できる成分の検討

これまで、我々は SSV の主要な原因が毛髪タンパク質の流出によって起こることを報告している [13]。この SSV を回復させるべく、1%ケラチンを用いて密度を回復することのできるケラチンを探索したところ、シルク由来のペプチドが唯一密度を回復させることができることを確認した (Fig. 3)。また、このように毛髪内密度が回復した毛髪を用いて X 線 CT 測定で観察したところ、毛髪内に生じていた空隙の減少を捉えることができた (Fig. 4)。このように、シルク由来のペプチドはあらゆるダメージによって毛髪内に生じた空隙を埋めることのできる成分であることを確認した。

まとめと今後の課題

本稿では、20ヶ国の女性毛髪の共通のダメージ現象を捉えることを目的に実験を行った。その結果、毛髪内密度が低下した毛髪 (毛先部分) の毛髪を X 線 CT により内部構造を観察した結果、空隙数の増加を確認した。更に、この空隙を埋めるための探索として密度測定、X 線 CT を用いて確認を行った結果、シルク由来のペプチドが有効であることを確認した。多様化した顧客のニーズに応えるべく、最先端の分析や計測技術を駆使することで新たな現象を解明し、製品の開発に応用していきたい。

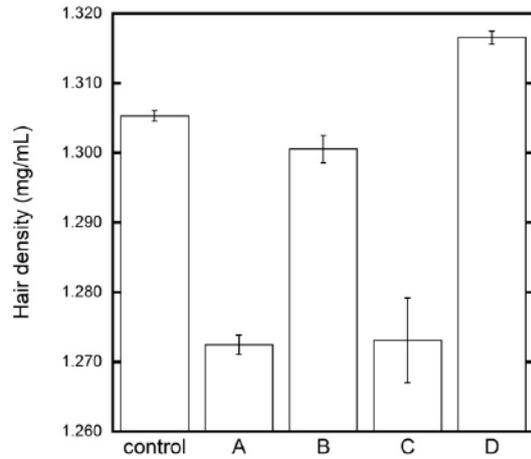


Fig. 3. Hair density enhancing component screening. Results of the density measurement after treating each of the components. A-C are various kinds of peptides. D is a peptide derived from silk.

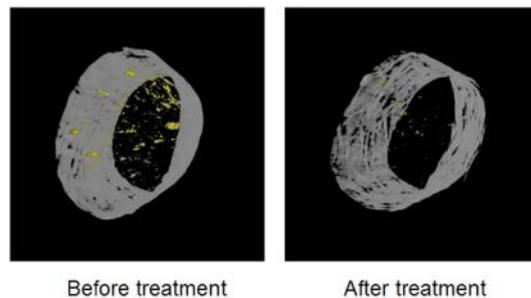


Fig. 4. 3D images of 0.01% Silk-derived peptide treated hair before and after using X-ray CT method at SPring-8 (BL24XU).

事業への貢献

本研究成果によって見出されたシルク由来のペプチドは、弊社主力ブランド "milbon" の共通成分として配合され、世界 8 か国で現在発売をされている [14]。本研究より見出された棒状空洞化は国内のメディア露出 [15,16]、更に最先端の技術によって可視化した画像は、海外の美容師ないし一般顧客に対し、視覚的で分かりやすいと好評で、国内外で注目を集めた研究内容となっており、商品価値の向上につながったと考えている。

謝辞

今回の研究を遂行するにあたり、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漆原良昌研究員、東北大学 高野秀和准教授には測定に関して多大なる支援をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Otsuka and T. Nemoto: *Koshokaiishi* **12**, 192-197 (1988).
- [2] B. M. Das: *Morph. Anthropol.* **63**, 102-109 (1971).
- [3] S. Hayashi *et al.*: *Biology and disease of the Hair*, 555-561 (1976).
- [4] N. Yin *et al.*: *J. Soc. Cosmet. Chem.* **28**, 132 (1977).
- [5] C. R. Robbins: *Chemical and Physical Behavior of Human Hair* p.482 (2006).
- [6] L. Ito *et al.*: *J. Hair Sci.* **115**, 3-6 (2015).
- [7] L. Ito *et al.*: *Fragrance J.* **41**(11), 18-22 (2013).
- [8] L. Ito *et al.*: *SPring-8 Research Frontiers* 2014, 94-95 (2015).
- [9] 特開 2016-61664.
- [10] H. Takano *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 040204 (2013).
- [11] C. Saint Olive Baque *et al.*: *Int. J. Cosmetic Sci.* **34**, 111-116 (2012).
- [12] I. J. Kaplin *et al.*: *Cosmet. Toil.* **97**(8), 22-26 (1982).
- [13] 渡邊紘介 他: 日本放射光学会誌 **28**, 210-213 (2015).
- [14] ミルボンホームページ:
<http://www.milbon.co.jp/brand/detail/48>
- [15] 2016.2.1 化学工業日報「世界ブランド立ち上げ」
- [16] 2016.4.19 日本経済新聞「ミルボン、毛髪内の密度高める成分配合 ヘアケア剤発売」

小角 X 線散乱法によるナノフィラーの分散状態解析 Distribution Analysis of Nano Size Hollow Particles Dispersed in Polymer Matrix by Small-Angle X-ray Scattering

三根生 晋¹, 石津 嘉子¹, 古賀 広之¹, 角島 信司¹, 桑本 滋生², 漆原 良昌², 李 雷²,
野瀬 惣市², 横山 和司², 住田 弘祐¹

Susumu Mineoi¹, Yoshiko Ishizu¹, Hiroyuki Koga¹, Shinji Kadoshima¹, Shigeo Kuwamoto²
Yoshimasa Urushihara², Lei Li², Souichi Nose², Kazushi Yokoyama², Hiroshige Sumida¹

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: 中空ナノフィラーを樹脂に添加した複合材料を用いて、フィラーの分散状態を小角 X 線散乱法により評価した。散乱曲線の解析に中空ナノフィラーの形状を反映させるため、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行って形状を確認し、中空ナノフィラーの特徴的な形状を表現するため円板モデルを適用した。円板モデルを用いた解析により、良好なフィッティングと分散状態に関するパラメータが得られた。小角 X 線散乱手法は、散乱体が異なる構造をもつ中空ナノフィラーの分散状態解析において有効であることが分かった。

キーワード: 小角 X 線散乱, 中空ナノフィラー, 複合材料, 透過電子顕微鏡観察

背景と研究目的

持続可能な社会の実現に向けて自動車ではエネルギー利用効率向上が必要である。動力機関の性能向上, 電動デバイス搭載によるエネルギーロス低減などに加えて, 車体の軽量化は必須である。近年, 自動車を含むさまざまな製品で炭素繊維やガラス繊維を分散させた樹脂複合材料を金属部品に置き換え, 強度や剛性を維持しつつ軽量化が図られている。樹脂複合材料の機械的特性に着目すると, 繊維や粒子の分散配置が特性向上のために重要な制御要因であり, 更に添加される繊維や粒子サイズがマイクロからナノスケールへと微細化している。しかしながら, 単純に添加材の微細化のみを行って混合した場合, 樹脂母材中で凝集して塊状態となり易く, 均一もしくは狙った分散状態が得られず部材特性としても狙った特性が得られない。そのため, ナノサイズの添加材の分散状態を評価し, 樹脂複合材料の特性とモルフォロジーを結び付けた研究, 検証が必要である。本件では, ナノサイズの粒子を樹脂に分散させた試料を小角 X 線散乱手法で分析し, 粒子形状を考慮したモデルを散乱曲線の解析 [1,2]

に適用することで, 小角 X 線散乱手法によるナノ粒子分散状態評価の有効性を検討した。

実験

ナノサイズ粒子として中空ナノフィラー (材質: シリカ, メーカーカタログ平均径: 100 nm) を用い, 複合材料は中空ナノフィラーを樹脂 (含トルエン溶媒) に, 10vol% 添加して攪拌・混合した後, 金属板上に成膜し, 熱処理を行うことで作製した。なお, 熱処理後の試料厚さは約 0.5 mm であり, 約 10 mm×10 mm に切り出して測定試料とした。比較のため, 熱処理まで複合材料と同じ工程を経た樹脂単体, ポリイミドフィルムで挟みこんだ中空ナノフィラーを測定試料とした。

実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL08B2 において二次元半導体検出器 PILATUS を用い, X 線エネルギー: 8 keV (波長: 0.155 nm), カメラ長: 6 m および 0.5 m の条件で測定を行った。

取得した 2 次元データは解析ソフト Fit2D [3] を用いて円周方向積分と散乱強度-散乱角 (2θ) または散乱

ベクトル (q) の出力を行い、カメラ長 6 m の散乱強度を補正し、カメラ長 0.5 m のデータと連結した。カメラ長 6 m と 0.5 m の連結した散乱曲線について解析ソフト NanoSolver (リガク製) を用いてフィッティングを行った。

中空ナノフィラーの形状観察は、透過電子顕微鏡 JEM-3000F (日本電子製) を用いて行った。

結果および考察

Fig.1 に、TEM を用いて中空ナノフィラーの形状観察した結果を示す。ナノフィラーの形状は球形ではなく、角張った立方体に近い形状であることを確認した。

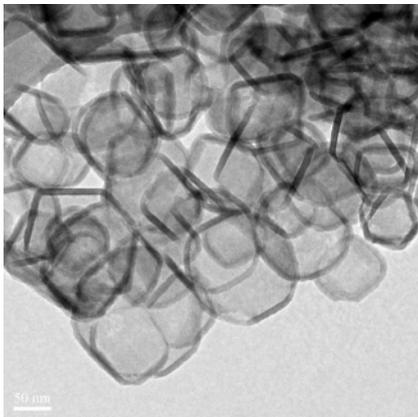


Fig. 1. TEM image of nanoparticles.

複数視野の観察から、粒子外径は 50~150 nm であり単分散ではないが、粒子壁厚さは約 10nm で粒子に寄らず比較的均一であった。

Fig.2 に中空ナノフィラー単体の小角 X 線散乱測定により得られた散乱曲線を示す。なお、Fig.2 の散乱曲線は、中空ナノフィラー粉末を挟み込むために使用したポリイミドフィルムの測定データを用いてバックグラウンド処理を行っている。

この散乱曲線では、 $\log(q) = -1.2$ 付近に肩が認められる。散乱ベクトル q と構造の大きさ (もしくは構造の繰り返し間隔 d) の関係式 (1) より $d = 100$ nm が得られる。

$$q = 2\pi/d \quad (1)$$

この値と TEM 観察の結果から、立方体形状の中空ナノフィラーで向かい合った壁面の大きさが散乱体の構造特徴として現れていると考える。そこで、中空ナ

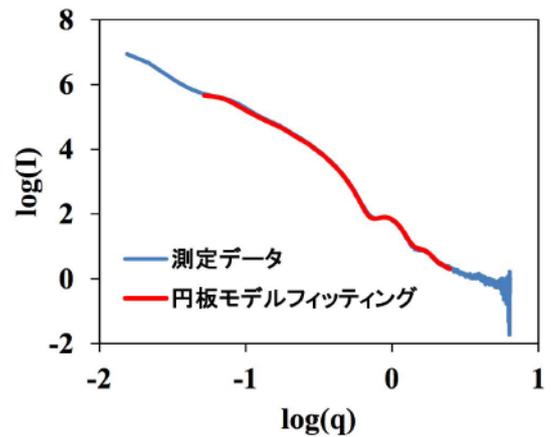


Fig. 2. SAXS profile of nanoparticles.

ノフィラーの壁面を円板モデルで表現し、散乱曲線を $\log(q) = -1.3 \sim 0.4$ の範囲でフィッティングした。円板モデルフィッティングにより得られた曲線を Fig. 2 の測定データに重ねて示し、円板直径サイズおよびサイズ分布の標準偏差を Table. 1 に示す。なお、サイズ分布には Γ 関数を適用し、アスペクト比は 0.1 を設定している。モデルフィッティングから得られた円板直径サイズは 90 nm であり、TEM 観察で確認された中空ナノフィラーサイズと対応する結果が得られた。なお、中空ナノフィラーの散乱曲線に対して $\log(q) = -1.3$ より低 q 側は円板モデルでフィッティングできず、散乱曲線が立ち上がっていることから中空ナノフィラーは凝集していると考えられる。

Table 1. Particle size and size distribution of nanoparticles.

円板直径サイズ (nm)	90
サイズ標準偏差 (nm) ※	11

※分布は Γ 関数を適用

次に、中空ナノフィラー分散複合材料と、比較のために中空ナノフィラーのみの散乱曲線を Fig.3 に示す。なお、複合材料の散乱曲線は樹脂単体フィルムのデータを用いバックグラウンド処理している。

複合材料と中空ナノフィラー単体の測定試料内で中空ナノフィラー (散乱体) の存在量が異なるため、散乱強度の絶対値比較は困難であるため行わない。両散乱曲線の $\log(q) = -1.2 \sim 0.3$ の範囲で肩の出現位置 (散乱ベクトル値) を比較すると、複合材料の肩は高 q 側にあり、散乱体の大きさなどに変化が生じていると

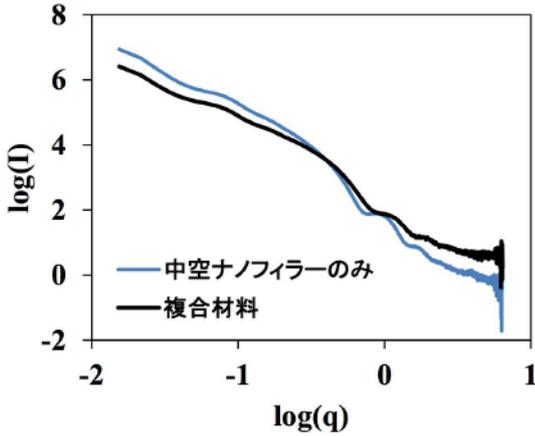


Fig. 3. SAXS profile of composite material.

分かる。これらの形状変化が生じる可能性として、攪拌・混合時の機械的な外力による中空ナノフィラーの破損が考えられる。この影響を確認するため、中空ナノフィラーをトルエン（溶媒）に加えて複合材料調製と同じ時間の攪拌・混合を行い、乾燥させた後に TEM 観察を行った。観察写真を Fig.4 に示す。Fig.1 と比較して、壁面の破損している中空ナノフィラーが散見された。

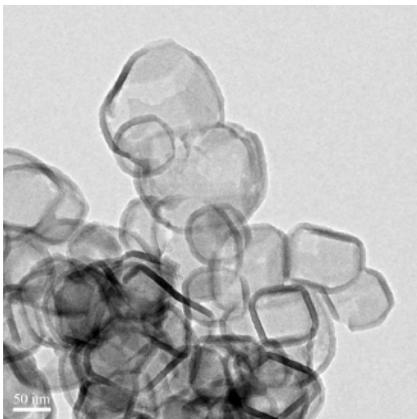


Fig. 4. TEM image of nanoparticles after stirring processing.

TEM 観察の結果から、破損した中空ナノフィラーの破片が複合材料内に存在していると仮定し、中空ナノフィラー単体の解析に用いた成分 1（円板モデル）と破片を想定した成分 2（円板モデル）を適用して、 $\log(q) = -1.3 \sim 0.4$ の範囲で散乱曲線のフィッティングを行った。なお、成分 1 については、中空ナノフィラー単体と同様の相対標準偏差に固定している。

フィッティングの結果を Fig.5 に、得られたパラメータを Table 2 に示す。複合材料中の中空ナノフィラー壁面を表現させている成分 1 の平均サイズは、フィラー単体の値よりも小さくなっており、サイズの大きなものが破損している可能性が考えられる。また、破損により生じた小片を TEM 観察では明確に捉えられていないが、散乱曲線の解析結果から分散体のサイズは 10 nm 程度と推察される。

また、複合材料の散乱曲線も $\log(q) = -1.3$ より低 q 側において、中空ナノフィラー単体の散乱曲線と同様に散乱曲線が立ち上がっているため、凝集構造が存在していると考えられる。

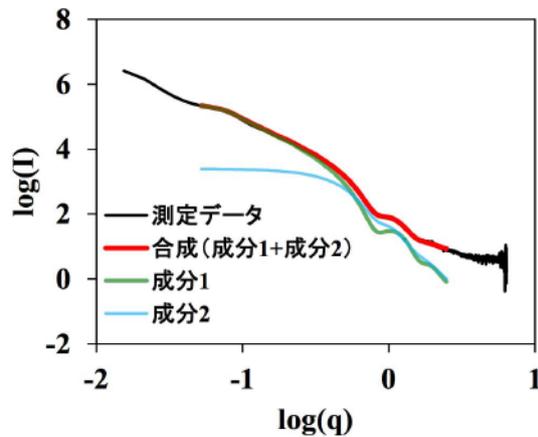


Fig. 5. SAXS profile fitting of composite material.

Table 2. Particle size and size distribution of nanoparticles dispersed in matrix.

	成分 1	成分 2
円板直径サイズ (nm)	78	10
サイズ標準偏差 (nm)	9	2

まとめと今後の課題

中空ナノフィラー分散複合材料をモデル材料として小角 X 線散乱手法により分析解析を行った。本複合材料では、ナノフィラーの一部は凝集し、またフィラーの割れが発生していると推察される結果が得られた。複合材料中のフィラー凝集体などの更に大きな構造を検討するため、超小角 X 線散乱手法の適用、サイズや形状の異なるフィラーが混在する系の解析技術確立

が必要である。また、異なるプロセスで作製された複合材料やその耐久試験後試料についても分析解析を進めることで、複合材料の特性発現メカニズムや変質に伴う特性変化を詳細に検証可能となることが期待される。

事業への貢献

本研究から得られた技術により、樹脂に添加されたナノフィラーの分散状態や構造変化を解析することができる。車両から求められる軽量且つ高機能を実現していくために材料構造を詳細に解析し、材料制御因子の明確化や機能発現メカニズムの解明に利用する予定である。

参考文献

- [1] 雨宮慶幸 他：放射光 **19**, 338 (2006).
- [2] 松岡秀樹：日本結晶学会誌 **41**, 213 (1999).
- [3] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>

cos α 法による半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/銅界面の 冷熱時残留応力その場解析

In-situ residual stress analysis at the interface between semiconductor package encapsulation resins and copper during heating and cooling process by using cos α method

加々良 剛志, 長島 大, 和泉 篤士
Takeshi Kakara, Dai Nagashima, Atsushi Izumi

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

概要: X線回折法を用いた半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術について検討した。Cu箔/封止樹脂/Cu箔の三層構造からなる試料を半導体パッケージのモデル材として用い、イメージングプレートにより測定したCu(331)面の2次元回折環の歪みをcos α 法により解析した。また、加熱冷却ステージを用いた冷熱時その場観察により、冷熱プロセス過程(-40 ~ 250°C)における樹脂/Cu界面の残留応力変化挙動の明確化に成功し、冷却時に応力増大することを確認した。更には、樹脂とCuの密着信頼性が冷却時応力とよい相関を示し、残留応力の存在が密着信頼性に影響していることが示唆された。

キーワード: residual stress, *in-situ* analysis, semiconductor package, resin-copper-interface

背景と研究目的

半導体パッケージの高信頼性・薄型化・高密度実装化を実現する上で、半導体パッケージ用封止樹脂は必須の材料である。半導体の高性能化に伴い、その半導体パッケージ用封止樹脂にもさらなる寸法安定性、低熱膨張率、耐熱性、電気絶縁性、熱伝導性、耐湿性などの特性が求められ、これらは半導体パッケージの長期信頼性にも影響する重要因子である。

半導体パッケージは主に、シリカなどの無機フィラーを含有した熱硬化性樹脂と、それにより封止される配線やリードフレームといった金属からなる複合部材である。半導体パッケージは、その製造工程において樹脂成形・熱硬化・半田リフローなどの複数の加熱冷却プロセスを経るため、樹脂と金属といった弾性率や線膨張係数(CTE)などの物性値が大きく異なる材料間の界面には熱応力が残留応力として蓄積する。残留応力は半導体パッケージの歪みや反りとなって現れ、界面剥離という半導体パッケージにおける致命的な不良モードの要因となる。半導体パッケージにおける配線やリードフレームは主にCuであるため、樹脂/Cu界

面における残留応力の評価技術の確立、および残留応力発生メカニズムの解明は、半導体パッケージの不良発生を抑制し、高信頼性製品の開発において極めて重要な課題となる。

我々はこれまでに多軸回折計と0次元シンチレーションカウンターを用い、 $\sin^2\Psi$ 法による半導体パッケージにおける樹脂/Cu界面の残留応力評価を検討してきた。 $\sin^2\Psi$ 法は、試料表面とCu結晶格子面法線のなす角 Ψ とX線回折角の関係を解析する評価手法である[1-3]。しかしながら、複数の Ψ に対する回折プロフィールをスキャンする必要があるため、1測定に数十分間もの時間を要し、数-数十分オーダーの熱プロセスの各工程における応力変化を詳細に解析するためには、測定時間を数分オーダーに短縮することが課題である。そこで、0次元検出器を用いた $\sin^2\Psi$ 法に代わる短時間での応力評価手法として、2次元検出器を用いたcos α 法に注目した[4,5]。cos α 法は2次元検出器で得られる回折環全体の歪み情報より応力を算出する手法であり、更に1種類のX線入射角での回折データのみで解析可能であるため、大幅な測定

時間短縮が可能である。課題ナンバー 2015A3330 および 2015B3330 の実験において、Cu 箔/半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/Cu 箔の三層構造からなる半導体パッケージモデル材料を用いて評価技術検証を行い、試料への X 線露光時間 2 分という短時間での残留応力評価に成功した。更に加熱試料ステージを用いた 40 ~ 250°C の熱プロセス過程における残留応力変化その場観察により、樹脂の高次構造変化と残留応力の相関解析に成功した [6]。しかしながら、半導体パッケージの冷熱衝撃試験では -40°C ほどの低温環境下での評価も実施されるため、本検討では $\cos \alpha$ 法を用いた -40 ~ 250°C での冷熱プロセスの残留応力その場観察技術について検討した。

実験

半導体パッケージのモデル材料として、Cu 箔 (12 μm)/半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂 (1.3 mm)/Cu 箔 (12 μm) の三層構造からなる平板状試料を 200°C での加熱圧縮成形により作製し、20 mm \times 20 mm に切り出した (Fig. 1)。熱硬化性封止樹脂はシリカフィラーを含有しており、本検討ではシリカフィラー含有率の異なる 3 水準の樹脂を使用した。それぞれをシリカフィラー含有率ごとに樹脂-a (含有率 88 wt%)、樹脂-b (84 wt%)、樹脂-c (80 wt%) とし、それを用いて作製したモデル材料を各々 sample-A, sample-B, sample-C とする。ここで、半導体パッケージの冷熱衝撃試験における Cu との密着信頼性は、樹脂-a < 樹脂-b < 樹脂-c の順で樹脂-c が最も良好である。また各樹脂の 250°C 硬化物の CTE は、-50°C から 150°C 付近まではおおそ一定値を示し、200°C から大きく上昇し、ガラス転移温度 (T_g) は 250°C 付近と見積もった。各温度における硬化物の CTE の大きさは樹脂-a < 樹脂-b < 樹脂-c の順である (Fig. 2)。

測定のレイアウトを Fig. 3 に示す。試料加熱炉にはビームライン保有の小型セラミックヒーターを用い、入射 X 線と試料表面法線のなす角 (φ) が 30° となるように設置した。試料加熱炉には液体窒素タンクを接続し、液体窒素による冷却とヒーターによる加熱により、連続的な温度変化が可能となるよう設計した。試料表面 Cu 箔からの回折 X 線は、試料より上流側に設置した X 線透過穴を有するイメージングプレート (IP)(BAS-SR2025) を用いて背面反射配置で測定した。続けて同じ IP に無歪回折環およびビームセンターを

求めるための標準試料としてアルミニウム粉末の回折環を多重露光した。測定試料と標準試料の交換操作は自動 X 軸ステージを利用することでハッチ外より行った。測定に用いた X 線のエネルギーは 8.0 keV、ビームサイズは 0.3 mm \times 0.4 mm とし、X 線照射時間は測定試料 2 min、標準試料 3 min とした。

測定温度は冷熱衝撃試験を想定し、40°C から 250°C

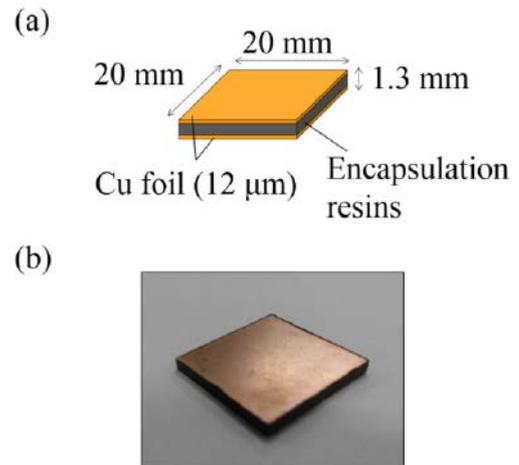


Fig. 1. (a) Schematic image of Semiconductor package model for residual stress analysis comprising of Cu/Resin/Cu three-layered sample. (b) Photo image of the specimen for the residual stress analysis.

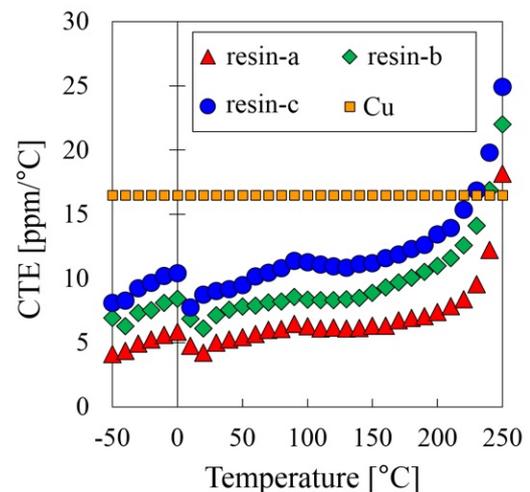


Fig. 2. CTE of resin-a, resin-b and resin-c cured at 250°C as a function of temperature obtained by TMA analyses. The value of copper (16.8 ppm/K) is from literature data.

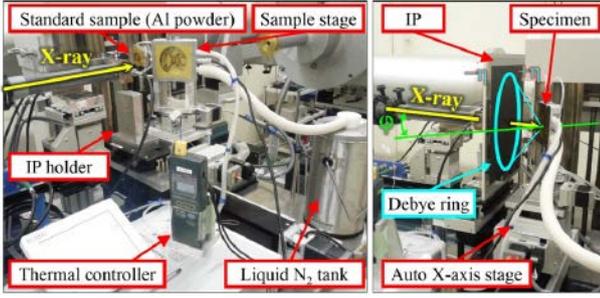


Fig. 3. Instrumental setup for residual stress measurements with an imaging plate detector by using $\cos \alpha$ method.

への昇温, 250°C から -40°C への降温, -40°C から 40°C への昇温という流れで温度変化させた。試料全体を均一加熱するために, 試料とヒーターをカプトンフィルムで覆い, 試料温度はシート状熱電対を用いて Cu 箔上の温度として計測した。

樹脂/Cu 箔界面の残留応力 (σ) は式 (1) を用いて算出した [5]。応力符号が正の場合は引張応力, 負の場合は圧縮応力である。

$$\sigma = \left(\frac{\cos^2 2\theta_0 \tan 2\theta_{0,\text{std}}}{2L_{\text{std}} \tan \theta_0} \right) \cdot \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sin^2(\varphi - \eta) - \sin^2(\varphi + \eta)} \right) \cdot \left(\frac{d\Delta L}{d\cos \alpha} \right) \quad (1)$$

ここで, $2\theta_0$ および $2\theta_{0,\text{std}}$ は測定試料 (Cu) および標準粉末 (Al) の無歪状態の回折角, L_{std} は標準粉末回折環半径, E および ν は Cu 箔の弾性率 (65.0 GPa) およびポアソン比 (0.343), 2η は測定試料の回折角 $2\theta_0$ の補角である。 α は Fig. 3 および Fig. 4 に $-\eta$ 側として示した検出面における 9 時方向から時計回りの方位角, ΔL は式 (2) で定義されるパラメータであり, 式 (2) 中の ΔL は添字で示す方位角における標準試料と測定試料の回折ピークトップの動径距離差であり, 方位角 α における回折ピークトップは, 方位角 $\alpha \pm 0.5^{\circ}$ の範囲でセクター平均して得た 1 次元プロファイルのローレンツ関数フィッティングにより算出した。

$$\Delta L = \frac{(\Delta l_{\alpha} - \Delta l_{\pi+\alpha}) + (\Delta l_{-\alpha} - \Delta l_{\pi-\alpha})}{2} \quad (2)$$

解析には Al(422) 面と Cu(331) 面の回折環を用い, 8.0 keV における 25°C 無歪状態での回折角を各々 139.3° および 138.2° とした。試料一検出器間距離は, 測定

試料 83 mm および標準粉末 77 mm とし, 式 (1) における標準粉末の回折角 $2\theta_{0,\text{std}}$ は, 標準粉末一検出器間距離を 77 mm と仮定した見掛けの回折角 141.4° を用いた。IP データの読取りには BAS-1800II を用い, 読取画像のピクセルサイズは, IP をサイズ既知の Al 箔でマスクした状態で X 線を露光して得た画像データから算出した校正値 ($49.95 \mu\text{m}/\text{pixel} \times 49.56 \mu\text{m}/\text{pixel}$) を使用した。

結果および考察

Fig. 4 に sample-A の -40°C における 2 次元回折プロフィールを示す。更に, Fig. 5 に Al(422) 面および Cu(331) 面からの回折プロフィールについて 1 次元化したものを α の関数として示す。試料は Cu 箔/樹脂/Cu 箔の三層構造であるが, ピーク分裂のない明瞭な Cu の回折環が得られていることより, 裏面 Cu 箔からの X 線回折の寄与はシリカファイラーを含有する樹脂層での X 線吸収によって無視できると考えられる。Fig. 5 および式 (2) より求めた $\Delta L - \cos \alpha$ 線図を Fig. 6 に示す。 $\Delta L - \cos \alpha$ 線図は全ての方位角 α , すなわち $\cos \alpha = 0 \sim 1$ の範囲でよい直線性を示し, 線形フィッティングより求めた傾き $0.95 \pm 0.01 \text{ mm}$ および式 (1) より残留応力は $95.9 \pm 0.8 \text{ MPa}$ と

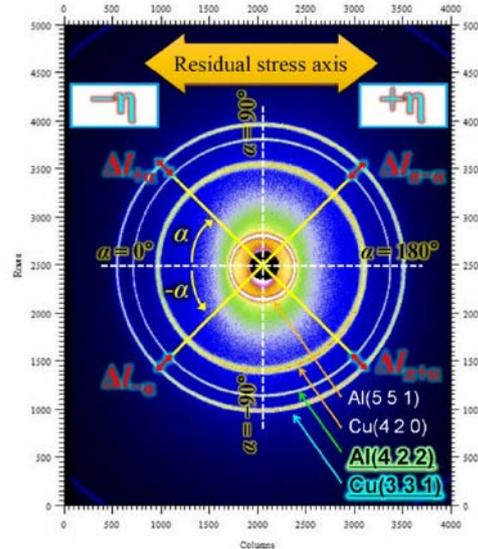


Fig. 4. Two-dimensional diffraction profiles of Cu (sample-A at -40°C) and Al-powder measured on a single imaging plate at different sample-to-detector distances of 83 and 77 mm, respectively.

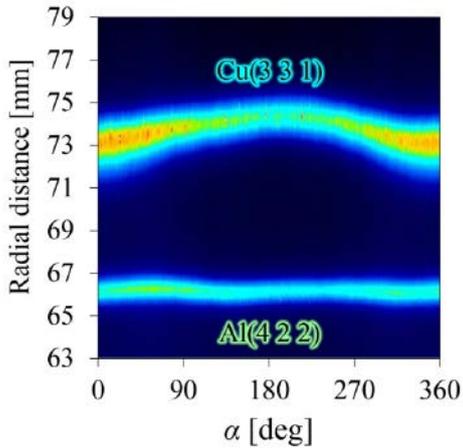


Fig. 5. Diffraction peak profiles of Cu(311) and Al(422) as a function of azimuthal angle α for sample-A at -40°C .

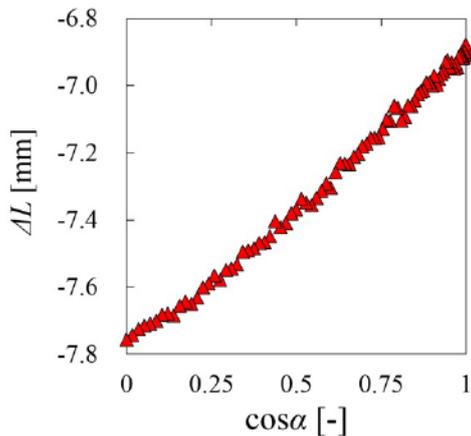


Fig. 6. $\Delta L - \cos \alpha$ plot for cured sample-A at -40°C .

算出された。この結果より、 -40°C の低温環境下においても、樹脂/Cu箔界面には引張応力が存在することが明らかとなった。IPおよび $\cos \alpha$ 法を用い、更には加熱冷却ステージによる測定温度制御により、低温環境下での樹脂/Cu箔界面における残留応力を、試料へのX線照射時間2 minという短時間で解析可能となった。

次に冷熱プロセス過程における各sampleの樹脂/Cu箔界面の残留応力変化の解析結果をFig. 7に示す。各sampleとも測定温度により応力変化が生じる結果を得た。測定開始時の 40°C では $40\sim 60\text{ MPa}$ の引張応力を示し、その後の 250°C の加熱時には $25\sim 30\text{ MPa}$ にまで応力緩和することが確認された。また -40°C

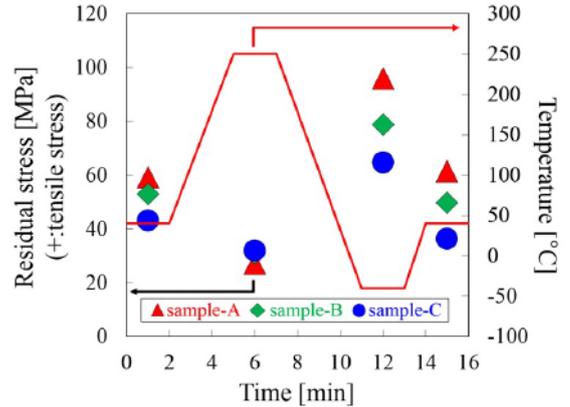


Fig. 7. Change in residual stress at the resin/Cu interface during heating and cooling processes.

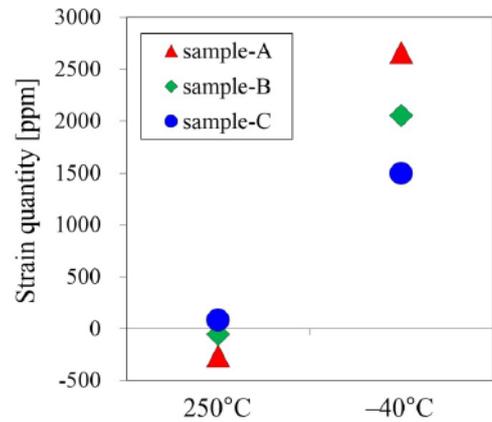


Fig. 8. Strain quantity at the resin/Cu interface.

の低温時には sample-A が $95.9 \pm 0.8\text{ MPa}$, sample-B が $78.8 \pm 0.6\text{ MPa}$, sample-C が $64.6 \pm 0.5\text{ MPa}$ となり、測定温度下において最も sample 間の応力差が大きくなる結果となった。また、再度 40°C に昇温すると、測定開始時の応力値とは $2\sim 8\text{ MPa}$ ほど変化しているが、おおよそ同じ応力値に戻ることを確認した。この温度に対する応力挙動について、硬化後の各樹脂のCTEより歪み量を算出した結果をFig. 8に示す。測定の熱処理プロセスに従い、各温度における樹脂とCu箔の歪み量をそれぞれ算出し、その差を求めることにより、樹脂/Cu箔界面に生じる歪み量とした。なお、符号が正の場合はCu箔に引張歪みが、負の場合は圧縮歪みが生じていることを意味する。 250°C の場合、いずれのsampleも歪み量は小さいことが伺える。一方で、 -40°C の場合には、sample-A が 2660 ppm ,

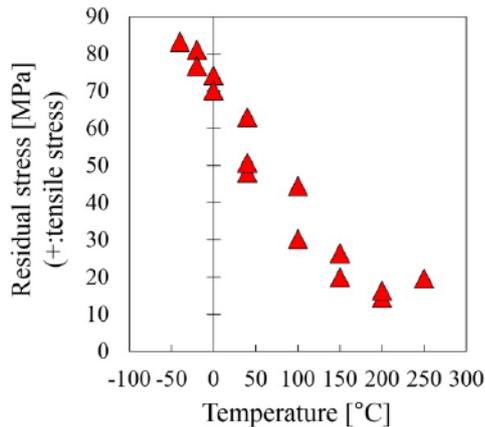


Fig. 9. Residual stress analysis results for sample-A (sample size: 15 mm × 15 mm).

sample-B が 2050 ppm, sample-C が 1500 ppm と, Cu 箔には引張方向の歪みが生じていることが示唆され, 解析した応力値の大小関係とも一致した. このことから $\cos\alpha$ 法により算出された残留応力解析値は妥当な結果であると考えられる.

また sample-A については, より詳細な応力評価を実施した (Fig. 9). 40°C 以上の高温条件下では 50°C ごとに, 0°C 以下の低温条件下では 20°C ごとに測定を行った. 測定に用いたモデル材は上記方法と同様に成形し, 切り出しサイズは 15 mm × 15 mm として作製した. 応力解析の結果, -40 ~ 200°C の温度範囲では, 応力は温度に対し直線的に変化し, 250°C ではやや応力増大することが明らかとなった. これは樹脂の Tg 付近で CTE が大きく変化しているために生じたと考察している. また冷熱プロセス下において, 最も応力緩和する温度が 200°C, 最大応力値を示す温度が -40°C であることも明らかとなった. 以上の結果より, 冷熱プロセス下において樹脂/Cu 箔界面に最も応力が生じるのは sample-A であり, その温度は -40°C であることが明らかとなった. また各 sample の -40°C における応力値は, 樹脂の Cu との密着信頼性ともよく一致しており, 残留応力の存在が密着信頼性に影響していることが示唆された.

今後の課題

本検討により, -40 ~ 250°C の冷熱プロセス下における残留応力を評価することが可能となり, 各温度での応力挙動を明確化することに成功した. また, CTE

から求めた歪み量からも, 同様の応力挙動を示すことが支持された. しかしながら 250°C 時の結果のように, 応力解析結果では引張方向の, 歪み量計算からは圧縮方向の応力値が見積もられ, 応力の絶対値が対応していないという課題が残っている. 今後は $\sin^2\Psi$ 法などの他手法評価による, $\cos\alpha$ 法の応力絶対値の確認や, 応力値の信頼性を検討することが課題である.

事業への貢献

今回検討した $\cos\alpha$ 法による残留応力評価技術は, 半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/Cu 箔界面の歪み状態を非破壊で解析することが可能な極めて有効な手法である. 更に数分オーダーという短時間での測定が可能であるため, 冷熱衝撃試験のような温度環境下でも半導体パッケージの構造変化を迅速に捉えることが可能である. 今後, 弊社の半導体パッケージ用封止樹脂材料開発に本評価技術を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より多数の技術協力とご助言をいただきました. 感謝申し上げます.

参考文献

- [1] 田中啓介 他:「放射光による応力とひずみの評価」養賢堂, 東京 (2009).
- [2] K. Nakamae *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 2231 (1990).
- [3] T. Nishino *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 1239 (1992).
- [4] 佐々木敏彦 他: 材料 **44**, 1138 (1995).
- [5] 王 他: 日立評論 **95**, 454 (2013).
- [6] 加々良剛志 他: 兵庫県ビームライン年報・成果集 **5**, 7 (2017).

樹脂射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布解析 Distribution of Crystallinity for Injection Molded Resin in the Thickness Direction

舟本 三恵¹, 松永 拓郎², 横田 万里亜²
Mie Funamoto¹, Takuro Matsunaga², Maria Yokota²

¹ アイシン精機 ² 豊田中央研究所

¹AISIN SEIKI Co., Ltd.

²Toyota Central R&D Labs., Inc.

概要：ポリアセタール射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布を、X線マイクロビームを用いて解析した。断面を観察するために、成形品中心部分を短冊状に切削し、板厚方向に試料を走査しながら広角X線散乱測定を行った。各測定位置で得られた散乱スペクトルをピーク分離することにより相対結晶化度を算出し、板厚方向の分布を得た。その結果、樹脂表面100–400 μm（金型側）に低結晶化領域が観測され、その内側はほぼ一定の結晶化度であることがわかった。また、今回の測定対象である40–90 °C 金型温度範囲で得られた成形品について、低結晶化領域は金型温度に対し線形に減少する傾向が見られた。

キーワード：射出成形，マイクロビーム，広角X線散乱，結晶化度

背景と研究目的

近年、地球温暖化対策によるCO₂排出量削減のための規制強化への対応として、自動車業界では排ガスを抑制しCO₂の削減に貢献する車両重量の軽量化に取り組んでいる[1,2]。これまで使用していた金属材料から比重が軽い材料への置換が進められている中で、樹脂材料は今後一層適用範囲の拡大が見込まれ、高精度・低コスト・高生産性などの要求が高まる傾向にある。特に製品品質に大きく関係する形状・寸法精度の問題は、解決すべき課題の一つである。現在樹脂材料の製造方法として一般的に用いられている射出成形においても、形状・寸法精度の向上が求められている。

樹脂材料の成形において、射出成形は、複雑形状の成形が可能であることと、生産性が高いことから今後も広く活用が見込まれる。射出成形のプロセスにおいて樹脂材料は、溶融状態で射出によるせん断力を受けながら、金型表面より急速に冷却されるため、結晶化と非晶領域の固化が同時に進行する[3]。非平衡状態での構造形成を伴うため、成形品の物性や品質の正確な予測は難しい。実際に、クラック・ボイド・反り・ヒケ等といった成形品外観も射出成形条件に大きく依存

する。従って、射出成形条件の最適化が不可欠であるが、その多くの場合は経験的・暫定的に行われるというのが現状である。

射出成形品の寸法精度や外観向上のメカニズムを理解するためには、樹脂表面層（スキン層）を解析することが重要である。スキン層は、せん断力や冷却時の温度勾配に強く影響を受けるため、射出成形条件の影響が強く反映されている。しかし、スキン層は表層100 μm程度であるため、その構造を観察・評価することは難しく、これまで偏光顕微鏡などを用いた定性的な観察手法が主であった。ところが第三世代放射光施設が建設され、マイクロビームX線を用いた構造解析手法が確立されてからは、定量的に構造情報（例えば、結晶化度や配向度など）を評価できるようになってきた[4–6]。

本実験では、射出成形条件と成形品の外観品質の関係性を明確化することを目的として、マイクロビームX線を用いた構造解析を行った。特に金型温度がスキン層構造に与える影響を捉えるため、板厚方向の結晶化度の分布と金型温度に対する系統的な実験を行った。

実験

供試材：非強化ポリアセタールコポリマー (POM: polyoxymethylene) を射出成形することにより試験片を作製した。射出成形には、 $200 \times 50 \times 2(t)$ mm の平板形状用金型を用い、固定・可動金型の温度を変えて試験片を作製した。広角 X 線散乱 (WAXS) 実験は、Fig.1 に示す Through 方向と Edge 方向から行った。Through 方向観察用には、金型温度 45, 55, 65, 75, 85°C (固定・可動金型ともに) で射出成形した成形品の中心部を用いた。Edge 方向観察用には、金型温度による影響を観察するために、固定-可動金型間で温度差をつけた。固定金型温度と可動金型温度がそれぞれ 40°C : 90°C, 45°C : 85°C, 50°C : 80°C, 55°C : 75°C, 60°C : 70°C, 65°C : 65°C の条件で試験片を作製した。金型温度以外の射出・保持圧力などの射出成形条件は一定とした。

Through 方向観察：Through 方向の WAXS 実験は、SPring-8 BL33XU (豊田ビームライン) にて実施した。検出器は、PILATUS-300K, X 線エネルギーは 15 keV, ビームサイズは、約 300 μm 角を用いた。試料検出器間距離は、157.5 mm とした。

Edge 方向 (板厚断面) 観察：SPring-8 BL24XU にてマイクロビーム広角 X 線散乱 ($\mu\text{B-WAXS}$) 測定を行った。Fig.1 に示すように X 線ビーム透過厚みが 0.5 mm となるよう成形品中央部を短冊状に切削し、板厚方向の断面を固定金型側から可動金型側まで 10 μm ステップで走査し、 $\mu\text{B-WAXS}$ 測定を行った。検出器はフラットパネルディテクター, X 線エネルギーは 10 keV, ビームサイズは、5.0(W) \times 4.6(H) μm を用いた。ナイフエッジスキャンによる半値全幅をビームサイズとした。試料-検出器間距離は、45.6 mm とした。得られた散乱像を樹脂流動方向と水平方向に $\pm 5^\circ$ で扇形平均散乱強度を算出し、得られたスペクトルをピーク分離することにより相対結晶化度を評価した。

結果および考察

Fig.2(A), (B) に Through 方向から X 線を入射し測定した WAXS の二次元像を示す。(A) と (B) はそれぞれ固定・可動金型温度が同一の 45°C, 85°C で作製した試料の結果であるが、両者とも等方的な散乱像であり、ピーク強度にも違いは見られなかった。Fig.2(C) に、金型温度 45 - 85°C の円環平均により算

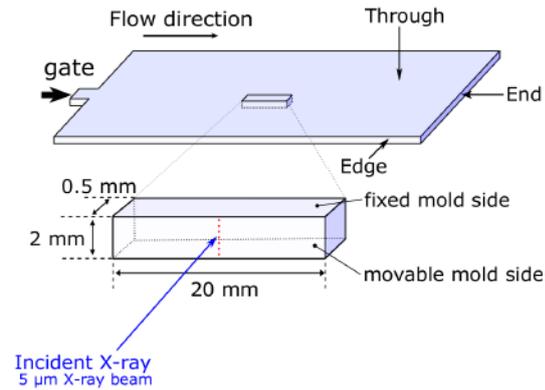


Fig. 1. Schematic image of a cut-out position of injection molded samples and a measurement position for $\mu\text{B-WAXS}$.

出した WAXS スペクトルを示す。全てのスペクトルが重なっており、Through 方向での観察では金型温度による違いは見られなかった。

Fig.3 に固定金型:40°C, 可動金型:90°C で作製した成形品板厚方向断面の (a) 金型近傍位置 (スキン層: 可動金型側) および (b) 中心位置 (コア層) における $\mu\text{B-WAXS}$ 散乱像を示す。コア層は等方的な散乱像であるのに対し、金型表面近傍のスキン層では異方性を有する散乱像が得られた。Fig.2 に示したように、平板形状成形品に対し Through 方向に X 線を透過させた場合には、異方性のある像は得られなかった。その理由として、金型近傍の分子配向層が非常に薄いことが考えられ、マイクロビーム X 線を用いた断面方向の局所構造観察を行うことで初めてその存在を確認することができた。

次に、Edge 方向の結晶化度の分布を求めた。散乱像は異方性が存在するため、樹脂流動方向に対し水平方向 $\pm 5^\circ$ の範囲で扇形平均散乱強度スペクトルを求め用いた。Fig.4 にコア層の $\mu\text{B-WAXS}$ スペクトルのピーク分離結果を示す。ピーク分離のフィッティング範囲は、 $1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$ とした。散乱ベクトル 1.6 \AA^{-1} 付近のピークを Voigt 関数 (結晶由来のピーク) と Gauss 関数 (非晶由来のハロー) を用いてフィッティングを行い、全散乱強度と結晶由来のピーク面積の比から相対結晶化度を算出した。

Fig.4 と同様の解析を固定金型 40°C, 可動金型 90°C の条件で作製した試料の断面方向すべての測定点で実施し、得られた相対結晶化度の厚み方向の分布を Fig.5 に示す。金型近傍では、結晶化度の低いスキン層領域

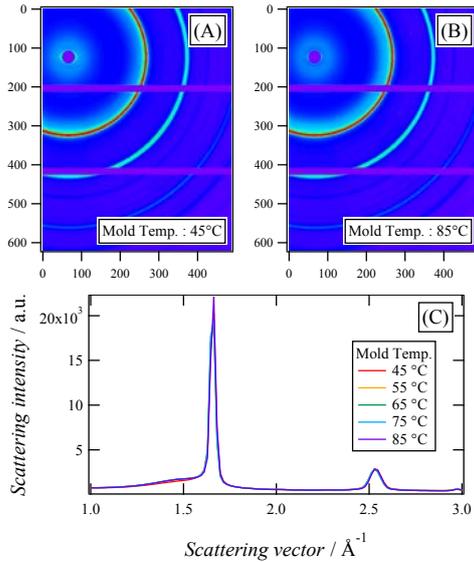


Fig. 2. WAXS 2D images and 1D spectra of injection molded POM plate from through direction.

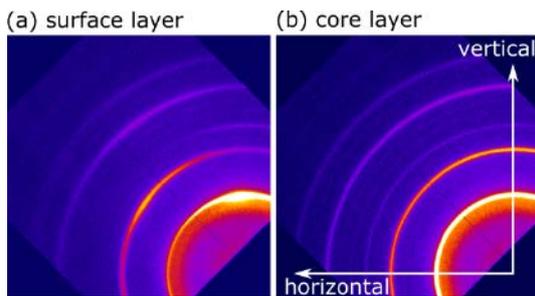


Fig. 3. μ B-WAXS patterns of injection molded POM in the (a) surface layer and (b) core layer

が観測されており、金型温度によって、スキン層厚みに違いがあることがわかった。Fig.5 よりスキン層厚さを定量化するにあたり、結晶化度は連続的に変化するため、スキン層とコア層を明確に区別することができないため、金型表面位置から約 1 mm (試料中心位置) の範囲を Sigmoid 関数でフィッティングし、関数の半値距離 $\times 2$ をスキン層厚みとして数値化した。固定金型 40°C、可動金型 90°C の条件で作製した試料は、40°C 固定金型側に約 410 μ m、90°C 可動金型側に約 170 μ m のスキン層が存在することがわかった。コア層領域 (内側の約 1.4 mm) では、金型温度が 40°C、90°C の違いによらず、結晶化度はほぼ一定であることがわかった。2 mm 厚の試料の場合、約 70% が等方的なコア層であり、また分子配向のあるスキン層は結晶性が低いため、Through 方向の観察ではコア層の結晶由来のピークが強調されて観測され、金型温度

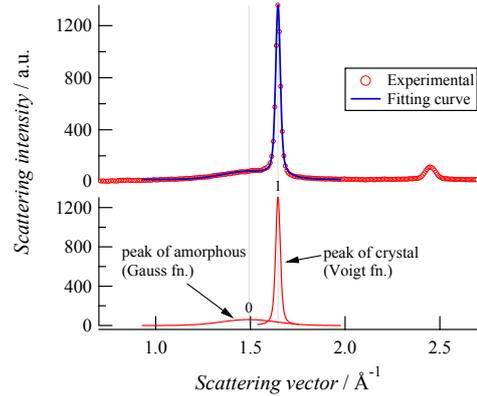


Fig. 4. Scattering intensity vs. scattering vector for core layer of POM, and the peak fitting result.

による違いが観測されなかったと考えられる。また、金型温度 40°C と 90°C の金型表面側から内部方向への結晶化度の分布を比較すると、40°C の方が結晶化度の上昇がなだらかであった。POM は、ガラス転移温度が約 -50°C 、結晶融点が約 180°C であり、その中間の温度である 65°C 近傍で結晶化速度が高くなると考えられる。40°C と 90°C では、結晶化速度にほとんど差はないが、低温側では核生成速度が上昇するため 40°C では、多くの結晶核が発生し、最終的な結晶化度が高くなり、内部方向への結晶化度の上昇がなだらかになったと考えられる。

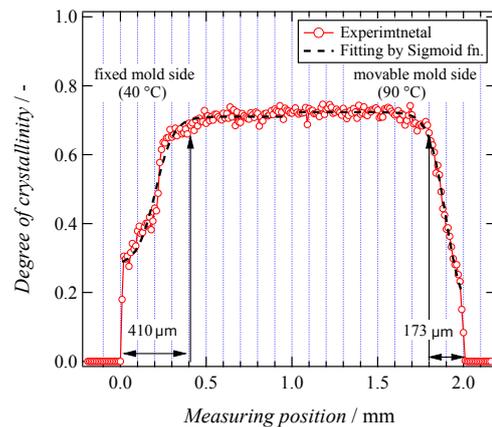


Fig. 5. Distribution of crystallinity in the plate-thickness cross section.

上記解析により得られた金型温度とスキン層厚みの関係を Fig.6 に示す。測定を行った 40°C から 90°C の範囲では、金型温度が上昇するとスキン層厚みは線形に減少することが捉えられた。POM はガラス転移温

度が約 -50°C であり、室温においても結晶化が進行すると考えられる。しかし、金型から取り出した成形品のスキン層厚みは成形時の金型温度に依存した変化がみられた。これは、金型内部で受ける冷却時の温度勾配により形成された結晶構造（結晶分布）が、その後の結晶化度の進行にも影響を及ぼしていることを示している。今回得られた平板試験片形状での知見をもとにすることで、より複雑な形状（製品形状）においても、スキン層厚みを $\mu\text{B-WAXS}$ 手法から求め、そこから実際の冷却（金型）温度を見積もることができると考えられる。

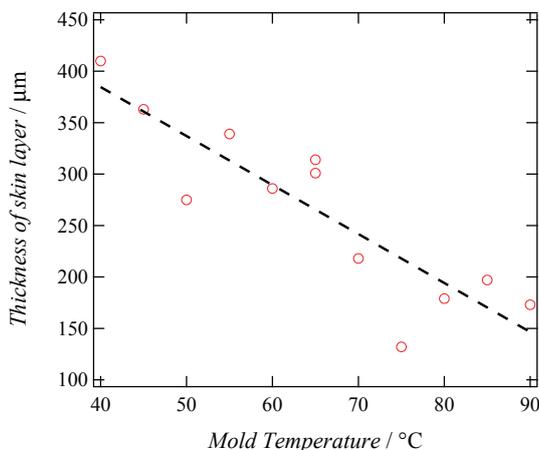


Fig. 6. Mold temperature dependence of skin layer thickness for POM.

今後の課題

成形品の結晶構造分布と射出成形条件との相関を解明することで、射出成形条件の最適化に有効な指針が得られることがわかった。今後、金型温度だけでなく、射出速度（プランジャー）、さらには金型部位や成形品厚みを変えて試験片を作製し、基礎データを収集することにより、実製品における複雑な形状への解析技術への展開が期待される。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、射出成形品の外観品質の向上に繋がるだけでなく、最適な成形条件を予測することで成形サイクル短縮や二次加工における不良率の低減などプロセス全体の改善・向上への貢献が期待される。

参考文献

- [1] JETRO ユーロトレンド 2007年4月号 3. 自動車の CO_2 排出規制.
- [2] 中村守：産総研 TODAY 2006.1 VOL.6-1.
- [3] 黒崎晏夫, 佐藤勲, 石井浩一郎：日本機械学会論文集 C 編, 56 巻 522 号, 504-511 (1990).
- [4] N. E. Zaheeropoulos, R. J. Davies, S. V. Roth, M. Burghammer, K. Schneider and C. Stamm: *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1547-1551 (2005).
- [5] 野末佳伸, 雨宮慶幸：放射光 Nov. 2006 Vol.19, No.6, 356-363.
- [6] Y. Shinohara, K. Yamazoe, T. Sakurai, S. Kimata, T. Maruyama, and Y. Amemiya: *Macromolecules*, **45**, 1398-1407 (2012).

2014B3256, 2016A3352

BL08B2, BL24XU

放射光を利用したゴム階層構造追跡 (4)

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

城出 健佑, 大江 裕彰, 鷺谷 智, 菱川 靖浩, 三浦 聡一郎, 西川 由真
Kensuke Shirode, Hiroaki Oe, Satoshi Sagitani, Yasuhiro Hishikawa,
Souichiro Miura, Yuma Nishikawa

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

概要：放射光を光源とした X 線小角散乱法と X 線ラミノグラフィーを組み合わせ、タイヤ用ゴム材料中補強剤の階層構造を評価した。異なる測定スケールを持つ手法の組み合わせによって、分散処理方法による補強剤階層構造の違いを見出すことができ、ゴム物性との相関考察を行うことが可能となった。

キーワード：小角散乱, ラミノグラフィー法, CT, ゴム, 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。

これまでに、放射光小角 X 線散乱法 (SAXS) を用いて、ゴム物性に大きく影響を及ぼす因子の一つである補強剤 (カーボンブラック, シリカ等) に関して、力学的試験下における、分散・凝集構造評価を行ってきた [1]。しかし、補強剤はナノ～マイクロメートルオーダーで階層構造を形成しているが、これまでの SAXS 評価では動的条件下での構造解析に主眼をおいていたため、マイクロメートルオーダーの構造評価が十分にできていなかった。そこで、本研究では SAXS に加えて、X 線ラミノグラフィーによるシリカ直接観察を行い、実/逆空間の両面からマルチスケールでの補強剤構造評価を行い、機械特性との相関から高性能タイヤ開発に繋がる新知見を得ることを目的とした。

実験

SAXS 測定は、BL08B2 で行った。測定条件は、X 線の波長を 1.5 Å, カメラ長を 6182 mm, 露光時間を 1 s, デテクターには Pilatus-100K を使用した。取得した 2 次元散乱像から水平方向に幅 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 レンジは $0.015 \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ であった。

X 線ラミノグラフィー測定は、BL24XU-B2 ハッチで行った。照射 X 線エネルギー 10 keV、カメラ長 42 mm とし、ゴムサンプルは回転ステージに固定、シンチレータは GAGG; Ce(Ce 添加 $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 単結晶) を使用した。画像のピクセル数は 1920×1440 pixels, 撮影ピクセルサイズは $0.65 \mu\text{m}$ であった。得られた投影データは専用ソフトを用いて再構成を行った。

ゴムサンプルは、スチレンブタジエンゴムに、補強剤 (フィラー) としてシリカ 20 vol% 添加を基本とした。ゴムとシリカは水と油の関係にあり、そのまま混ぜても均一に分散させることは困難なため、分散処理を施すことが一般的である。1 つ目はポリマーとシリカの間を取り持つ分散剤 (シランカップリング剤) を添加する方法 (Silane coupling agent), 2 つ目はポリマー鎖末端にシリカと相性の良い官能基を変性する方法 (End modified polymer) である。これら分散処理の有無を組み合わせた 4 種類のサンプルを用意し

た。Table. 1 に示す。nm はシランカップリング剤と末端変性ポリマー不使用，sn はシランカップリング剤のみ使用，ne は末端変性ポリマーのみ使用，se はシランカップリング剤と末端変性ポリマー使用である。

サンプル作製は，密閉式混合機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，SAXS 測定用に 1.0 mm 厚，CT 測定用に 0.5 mm 厚のシート状に成型した。

Table 1. Measurement samples.

	nm	sn	ne	se
Silane coupling agent	×	○	×	○
End modified polymer	×	×	○	○

結果および考察

一般にタイヤの転がり抵抗はゴム配合物のヒステリシスロスとの関係が強く，ヒステリシスロスにはフィラー分散状態が影響を及ぼす。ゴム中フィラー分散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，フィラー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フィラーの分散性を議論することができる。Fig. 1 にペイン効果のイメージ図を示す。

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

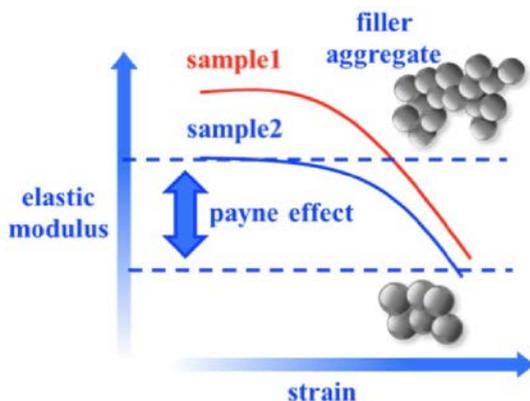


Fig. 1. Image of Payne effect.

ことを示し，ヒステリシスロスの少ない材料となる。Table. 2 に今回測定に用いたサンプルのヒステリシスロスとペイン効果を示す。(nm の値を 100 として index 表示としている。)

Table 2. Viscoelastic properties of measurement samples.

	nm	sn	ne	se
Hysteresys loss	100	93	84	67
Payne effect	100	33	51	11

シリカ分散処理を施していない nm がヒステリシスロス，ペイン効果ともに大きく，シリカ分散が悪いと考えられる。次にシランカップリング剤処理した sn ではヒステリシスロス，ペイン効果ともに低減され効果が確認できる。末端変性ポリマーを使用した ne，シランカップリング剤と末端変性ポリマーともに使用した se においても，ヒステリシスロスとペイン効果の低減を確認した。低減効果は，ヒステリシスロスにおいては $sn > ne > se$ ，ペイン効果においては $ne > sn > se$ となり，両者は異なる低減順序となった。つまり，ヒステリシスロス低減には末端変性ポリマーの寄与が大きく，ペイン効果の低減にはシランカップリング剤処理の寄与が大きい。ペイン効果はフィラー分散を見積もる方法ではあるが，しばしばヒステリシスロスと相関が取れない場合が見受けられる。この結果から，シリカ分散効果が期待される 2 つの手法だが，メカニズムの違いによって得られる分散状態が異なるために，ヒステリシスロスとペイン効果の逆転現象が起きたと

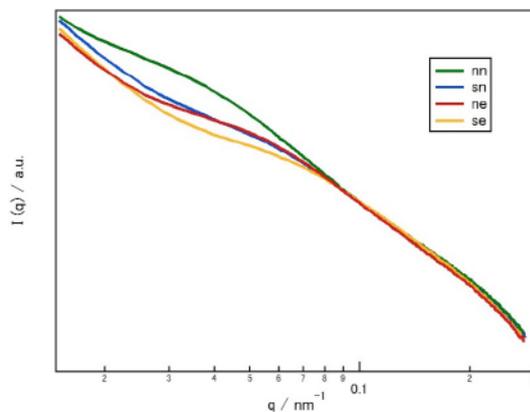


Fig. 2. SAXS profiles of silica compounded rubbers.

Table 3. Filler dispersion parameters obtained from SAXS profiles.

	nn	sn	ne	se
R / nm	98.7	76.5	73.7	64.3
$N_r / \text{The number of aggregates}$	5.11×10^{10}	6.16×10^{10}	6.15×10^{10}	8.09×10^{10}
V_r / nm^{-3}	1.46×10^6	6.62×10^5	7.21×10^5	4.39×10^5

推測した。そこで、SAXS と X 線ラミノグラフィーを組合わせたフィラーの階層構造解析を行った。Fig. 2 に一次元化した SAXS プロファイルを示す。

$q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ においてプロファイルに大きな差は見られない。 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ においてはショルダー位置に違いが見られ、シリカ分散処理していない nn は $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーを示し、分散処理した sn, ne ではショルダーが高 q レンジ側へとシフト、se においてはさらに高 q レンジ側へシフトし、一次凝集体サイズが低減されたと考えられる。しかし、sn と ne でショルダー位置に大きな違いは見られず、両者の一次凝集体サイズは同程度と考えられる。ただし、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ においてプロファイルに差が見られ、高次構造に差があることが示唆される。構造情報をより定量的に評価するため、Unified function [2,3] を利用して解析した結果を Table. 3 に示す。

一次凝集体サイズ R は、 $nn > sn \approx ne > se$ となり、分散処理によって一次凝集体サイズは減少した。また、一次凝集体サイズの低減に伴って、一次凝集体数 N_r は増加し、一次凝集体が占める体積 V_r は減少した。以上の結果より、シリカ分散処理により一次凝集体サイズ R が小さくなり、分散性が向上したことが確認できた。ただし、分散処理方法が異なる sn と ne に構造差が見られなかったにも関わらず、ヒステリシスロスとペイン効果に差があり、物性差を説明するには至らなかった。しかし、SAXS プロファイルの低 q レンジ領域にわずかな差があることから高次構造に違いがあることが示唆された。そこで、X 線ラミノグラフィー法を用いて、マイクロオーダーでのシリカ分散評価を行った。

Fig. 3 に X 線ラミノグラフィー測定で得られた断面像を示す。測定条件は、1 投影の露光時間=0.15 s、投影数=3000 枚、サンプリング数=1920×1440 pixels であった。

黒く写っている部分がゴム層、白い粒がシリカ凝集体である。nn, sn, ne, にはところどころに大きな粒

が見られるが、se には大きな粒は見られず、分散状態が良好だと考えられる。シランカップリング剤と、末端変性ポリマーを併用することで、マイクロオーダーの粒子低減に大きな効果があり、ヒステリシスロス、ペイン効果にも好影響している。分散処理していない nn と、分散処理している sn と ne では、見た目には明確な差は確認できなかった。そこで、フリーソフトである「ImageJ」を用いて、粒度分布解析を行った。手順として、画像を二値化した後に、analyze particle 機能を利用して粒子の面積を算出した。そして、粒子を真円と仮定して、粒子面積を粒子直径へ変換した。なお、撮影ピクセルサイズと、二値化した際のノイズを鑑みて、直径 $3.5 \mu\text{m}$ 以上を粒子として見なした。また複数枚の断面像を解析し、平均値を算出した。粒子直径を横軸に、粒子数を縦軸としてプロットした粒度

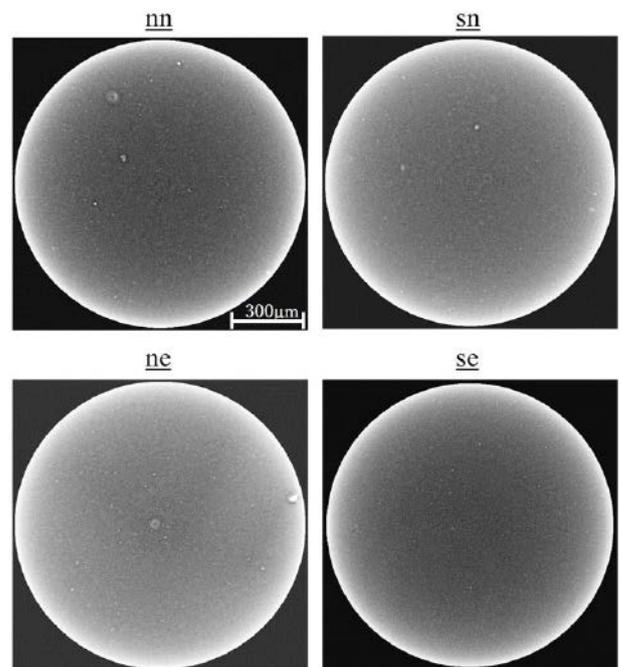


Fig. 3. Cross-sectional images of silica compounded rubbers using X-ray Laminography.

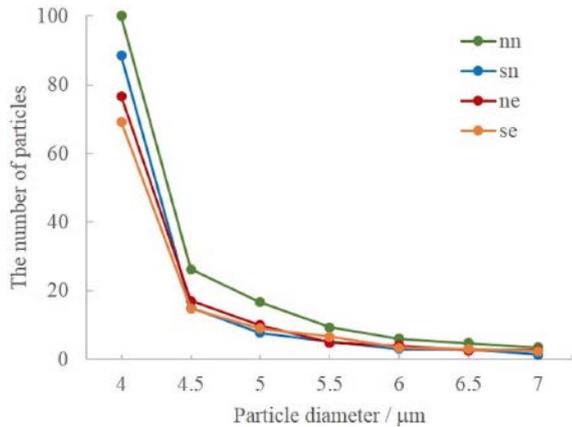


Fig. 4. Particle size distribution of silica in rubbers.

分布を, Fig. 4 に示す. また Fig. 5 に $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数の合計を示す.

分散処理していない nn に対して, その他分散処理サンプルは, すべての直径で粒子数が減少している. これは分散処理によって, シリカ凝集塊が小さくなり, 撮影ピクセルサイズ以下の凝集塊が増加したためだと考えられる. 続いて, 分散処理したサンプル内で比較すると, $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子に大きな差が見られ, 粒子数は $\text{sn} > \text{ne} > \text{se}$ となり, 末端変性ポリマーの効果が大きいことがわかった. また測定分解能の関係から $3.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子は評価できないが, 粒度分布の傾向から予測すると, 数百 nm ~ 数 μm の粒子数減少に, シランカップリング剤と比較して末端変性ポリマーの方が効果は大きいと示唆される. $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数を見ると, $\text{ne} > \text{sn} > \text{se}$ となり, シランカップリング剤による効果が大きいことがわかった. よって, 分散処理方法によらず数百 nm ~ 数十 μm のスケールで粒子数の減少が見られるが, 分散処理方法によって効果がある粒子径には差があり, シランカップリング剤処理は, $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子に効果が大きく, 末端変性ポリマーは数百 nm ~ 数 μm の粒子に効果が大きいと考えられる. またゴム物性と照らし合わせて考えると, $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を減少させるとペイン効果が低減され, 数百 nm ~ 数 μm の粒子を減少させることはヒステリシスロスの低減につながることを示唆される. ただし, ヒステリシスロスの低減は単にシリカ分散の改善だけでなく, ポリマー末端変性によって, ポリマー末端の運動が抑制された効果も考えられる. より深い議論へ発展させるためには, フィラー分散評価のみならず多角的な評価が必要となってくる.

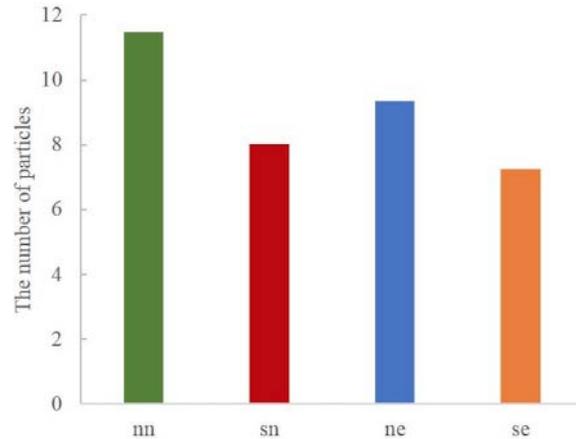


Fig. 5. The total number of particles with a diameter larger than $7.5 \mu\text{m}$.

今後の課題

SAXS とラミノグラフィーを組合わせてフィラー階層構造解析を行った. フィラー分散処理方法による階層構造の違いを明らかにするとともに, 物性との相関考察までつなげることができた. 今後は, SAXS, ラミノグラフィーのみならず, 多角的な構造評価を行い材料構造と物性との相関関係を解明し, 高性能タイヤ開発へと展開したい.

事業への貢献

本研究成果は, ゴム物性と構造の相関理解に資するものであり, タイヤ用ゴム材料開発への貢献があった.

参考文献

- [1] 大江裕彰, 城出健佑, 菱川靖浩, 三浦聡一郎: 兵庫県ビームライン年報・成果集 **4**, 24-26 (2015).
- [2] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **28**, 717-728 (1995).
- [3] T. Koga *et al.*, *Macromolecules* **41**, 453-464 (2008).

2017A3277, 2017A3393, 2017B3277

BL08B2, BL24XU

兵庫県ビームライン研修会実施報告

Report of Trial Use Projects at Hyogo Prefectural Beamlines

漆原 良昌, 桑本 滋生, 津坂 佳幸, 松井 純爾

¹Yoshimasa Urushihara, ¹Shigeo Kuwamoto, ²Yoshiyuki Tsusaka, ¹Junji Matsui兵庫県立大学 ¹放射光ナノテクセンター, ²物質理学研究科¹Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory & ²Graduate School of Material Science,
University of Hyogo

概要：兵庫県ビームライン BL24XU/BL08B2 において、座学と実習で構成した研修会を開催した。BL24XU では、サブミクロンスケールで 3 次元構造を可視化できる「結像型 X 線顕微 CT 測定」、ミクロンスケールの位置分解能を有し、局所領域で材料の長周期構造を評価できる「マイクロビーム小角 X 線散乱測定」、そして新規な高空間分解能トポグラフィ法として開発した「明視野 X 線トポグラフィ測定」の 3 手法について実施した。BL08B2 では、材料開発において重要な実環境下における構造評価（その場観察）を目的とした整備が進められており、近年導入した冷却加熱炉を利用した「小角 X 線散乱『その場観察』測定」を実施した。

キーワード：研修会, 結像型 X 線顕微 CT, マイクロビーム X 線, 小角 X 線散乱, 明視野 X 線トポグラフィ, その場観察

背景と研究目的

放射光利用の分析手法は、環境エネルギー、電子デバイス、高機能素材、食品など様々な産業分野で活用されており、産業界にとって研究開発する上で必須ツールとなっている。兵庫県ビームライン BL08B2/BL24XU では多種多様な測定手法を取り揃え利用展開されている。これまで新規の産業界企業ユーザーへの利用拡大を図るために、無償のトライアル測定を実施してきた。しかしながら、トライアル測定は原則として「各企業 1 回限り」であり、既にユーザーとなっている企業では、利用したことない手法を「お試し」する機会は無い。このような状況は、企業ユーザーへの利用拡大、利用手法の多様化を積極的に進める上で支障となっている。そこで現在展開している測定手法について、企業ユーザーにトライアル利用相当の広宣の機会を提供することを目的として研修会の開催を企画した。また研修会を通じて参加ユーザーとコミュニケーションを図り、その結果を測定手法の改善にフィードバックすることも目的とした。研修会は、ビームラインの概要および測定手法の説明を行う座学と各参加企業グループが持参した試料を測定する実習の 2 部構成とした。

2017 年度は、BL24XU にて、「結像型 X 線顕微 CT」、 「マイクロビーム小角 X 線散乱測定」、 「明視野 X 線トポグラフィ」、 BL08B2 にて「小角 X 線散乱『その場観察』測定」、 の研修会を開催したので、詳細を個別に報告する。

BL24XU 結像型 X 線顕微 CT 研修会

(1) はじめに

結像型 X 線顕微 CT は、非常に高い空間分解能を有する CT (Computed Tomography) であり、通常の投影型 X 線 CT では不可能なサブミクロンスケールの構造を 3 次元的に可視化できる。研修会では、結像型 X 線顕微 CT の測定に関する基礎知識の習得を目的とした座学と、参加ユーザーの持込試料に対して試料セッティング、測定、CT 再構成までの一連の実習を行った。研修会は 2017 年度 A 期 6 月に開催し、参加企業グループは、株式会社 コベルコ科研、株式会社 住化分析センター、株式会社 東レリサーチセンター、株式会社 豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会社、株式会社 日産アーク、株式会社 MORESCO の 7 グループであった。

(2) 実験条件・装置

図 1 には、結像型 X 線顕微鏡の外観を示した。BL24XU では、広視野を確保できる平行照明型を採用しており、フレネルゾーンプレート (FZP) を対物レンズとした結像光学系を構築し、CT 測定を行っている [1]。使用した FZP (NTT-AT 製) は、吸収体材料：Ta, 直径：416 μm , 最外輪帯幅：86.7 nm, 厚さ：700 nm である。X 線光子エネルギーを 8 keV, 試料-X 線画像検出器間距離を約 5600 mm とすることで、視野：100 $\mu\text{mH} \times 164 \mu\text{mW}$, 実効ピクセルサイズ：80 nm の光学系を構築した。空間分解能評価用に Siemens チャート (NTT-AT 製：XRESO-50HC) を撮影した結果 (図 2) より、本装置光学系は 150 nm のラインスペースが解像できる性能を有することが確認できた。CT 測定の条件は露光時間：0.5 秒, 投影像：1200 枚/180° を基本とし、研修会参加企業各グループの持込試料の測定を行った。持込試料は各グループ 2 試料であり、アルミニウムやセラミック等の金属・無機系試料から高分子系の有機系試料まで多岐に渡っていた。

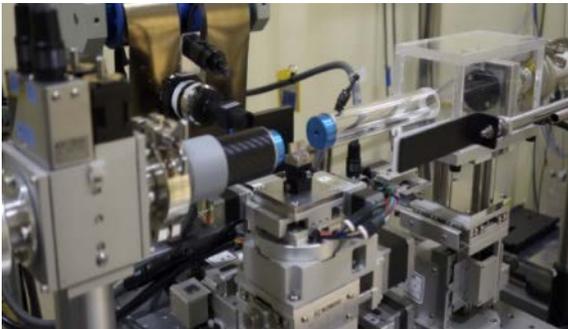


Fig. 1. Overview of full-field X-ray micro-CT station.

(3) 実験結果

金属・無機系試料の測定例として、アルミニウムロッドの CT 像を図 3 に示した。アルミニウムロッドは圧延後に焼きなまして再結晶化したものである。不純物成分である Si が析出し圧延方向に延びている様子が明瞭に観察できた。その他、ロッド中に存在する 1 μm 以下の空隙も観察できていた。一方、一部の有機系試料においては、高強度 X 線照射の影響と思われる試料変形が確認された。そこで露光時間を 0.25 秒, 投影枚数を 900 枚/180° とし、X 線の全照射時間

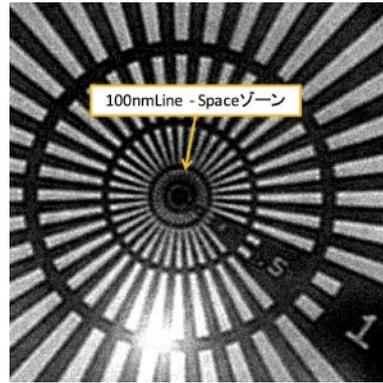


Fig. 2. X-ray image of Siemens chart.

を半分以下した結果、シグナル/ノイズ比は低下するものの CT 再構成が可能となった。このように測定では試料に依存して実験計画を検討する必要があることを確認した。この点に関しては、ユーザがマシンタイムを最大限効率よく活用し、成果を創出できるよう、実験計画の検討システムづくりも必要であると考えられる。従来は、経験的な判断を頼りとして適当に測定パラメータをその場で選択するが多かったが、これに対して実験計画の段階で試料に応じた最適な測定条件の導出を導き出す方法や (機械学習の応用など), データベースを活用した実験予想のシミュレーターの導入を検討したい。

測定例として、ナノダイヤモンドを分散した高分子樹脂試料の CT 結果を図 4 に示した。画像は一軸延伸・破断前後の断層像である。破断後の試料ではナノダイヤモンドに

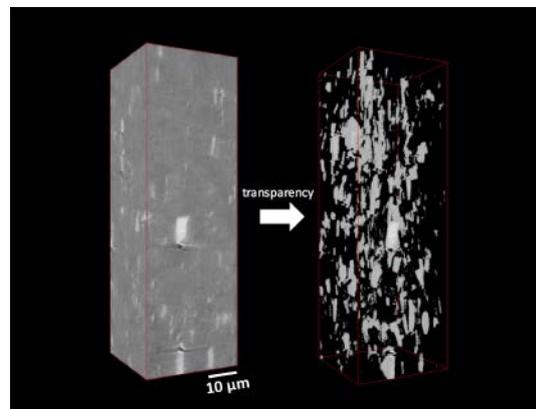


Fig. 3. Volume renderings of reconstructed aluminum rod.

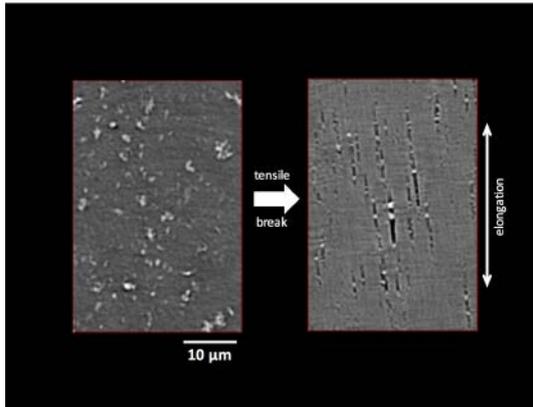


Fig. 4. Cross sectional images of reconstructed nanodiamond-dispersed polymer resin before and after the tensile test.

接して空隙が生成しており、界面破壊を生じている様子が観察できた。

(4) まとめ

2017年度最初の研修会として結像型 X 線顕微 CT の研修会を行った。参加ユーザーのほとんどが未経験であり、測定試料の調整法、測定条件の設定の重要性等を重点的に講習した。特に有機系物質を測定する際には、低コントラストならびに放射線ダメージの問題が顕著であり、屈折コントラストの利用、ドーズ量の低減化などの対処法について理解を得た。今後、結像型 X 線顕微 CT が企業の研究・開発において有用なツールとして認識され、ビームライン利用拡大に繋がるとともに、測定結果が実空間の 3 次元画像であるという PR 力を活かした利用も期待される。

ユーザーから装置の高度化に対する意見を聞くことができた。複数のユーザーから試料交換装置（サンプルチェンジャー）の導入を切望された。理由として、近年の装置高度化により測定時間の短縮し、試料交換作業、特に実験ハッチの開閉作業が最も非効率的な作業の 1 つとなっていることが挙げられていた。また長時間の実験において、単純な人為的ミスが主に試料交換作業で生じる指摘もあった。以上のことから、効率的かつ安定的な測定環境を実現するため、CT 測定用の自動交換装置の早期導入を目指し検討を始めている。

BL24XU マイクロビーム小角 X 線散乱測定研修会

(1) はじめに

BL24XU-A2 実験ハッチにて企業ユーザーを対象としたマイクロビーム小角 X 線散乱 (μ -SAXS) 測定研修会を 2017 年度 B 期 10 月に開催した。数ミクロンサイズのマイクロビーム X 線を利用した μ -SAXS 測定を行うことで、測定試料局所位置の周期構造や粒子・空孔サイズ、配向性等のナノ構造を評価することができる。さらにスキニング測定を行うことで、不均一構造試料のナノ構造分布評価が可能となる。今回の研修会では、顕微鏡を用いて試料へのビーム照射位置を調整し、ピンポイント測定あるいはスキニング測定を行い試料局所のナノ構造から生じる散乱を観察する実習を行った。参加企業は、株式会社コベルコ科研、株式会社住化分析センター、昭和電気株式会社、住友電気工業株式会社、日鐵住金テクノロジー株式会社の 5 社であり、実習をとおして μ -SAXS 測定の基礎ならびに測定手順の講習を行うことを目的とした。

(2) 実験条件・装置

実験は兵庫県ビームライン BL24XU-A2 実験ハッチ内の μ -SAXS 装置を利用して行った。利用 X 線エネルギーは 10 keV, SAXS カメラ長は 0.6 m, 検出器は PILATUS3-X-300K を利用した。マイクロビーム形成は集光素子として屈折レンズを利用し、ビームサイズは試料位置（ビーム照射位置）で $3 \times 3 \mu\text{m}$, フォトン数は 3×10^9 photons/sec. である。この条件での測定レンジは、散乱ベクトルにして $q = 0.10 \sim 5.0 \text{ nm}^{-1}$ であった。ビーム照射位置の調整は、マイクロステップ試料自動ステージと小型ズーム顕微鏡を利用し、モニター画面上で調整することができる。実験装置の外観を図 5 に示す。

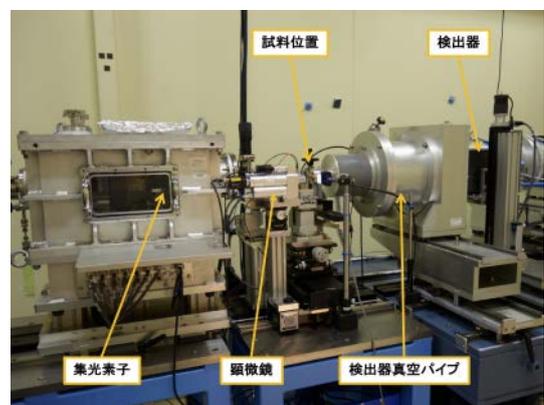


Fig. 5. Overview of μ -SAXS station.

(3) 実験結果

実習実験としてポリエステル繊維，ブリーチ処理毛髪の μ -SAXS 測定を実施した．最初にデンタルフロスで利用されるポリエステル繊維を用いてマイクロビーム照射位置調整の実習を行った．図 6(a) にポリエステル繊維の顕微鏡画像を示す．画像上の白線の交差位置がビーム照射位置である．自動ステージを用いてビーム照射位置を直径約 $40 \mu\text{m}$ の繊維中心へ調整し測定を実施した．露光時間 10 秒にて図 6(b) のポリエステル繊維の SAXS 散乱像が得られた．繊維軸方向に散乱ベクトル $q = 0.53 \text{ nm}^{-1}$ ， $d = 12 \text{ nm}$ の位置に特徴的な回折ピークが観察された．これは繊維中のマイクロフィブリル内の微結晶ドメイン間隔に由来している．このように μ -SAXS 測定では繊維 1 本で解析可能なデータを得ることができる．また，繊維径に対してビームサイズが十分小さいため，スキヤニング測定を行うことで繊維の局所構造分析も可能である．

次にブリーチ処理した毛髪の測定を実施した．1本の毛髪に繊維軸と垂直な方向からビーム照射し，直径約 $80 \mu\text{m}$ の毛髪に対して $2 \mu\text{m}$ ステップにて水平方向 $100 \mu\text{m}$ 範囲のスキヤニング測定を行った．1ショットの露光時間は 10 秒で，このスキヤニング測定に要する時間は 10 分弱であった．図 7 はスキヤニング測定から得られた毛髪中心 (a) とキューティクル層 (b) の散乱像である．図 7(a) 中の矢印 1 は毛髪軸に沿って配列するケラチン繊維からの回折 ($q = 0.7 \text{ nm}^{-1}$)，矢印 2 は毛髪中心メデュラを満たしている脂質回折 ($q = 1.5 \text{ nm}^{-1}$) である．また，図 7(b) 中の矢印 3 は，キューティクル中の CMC 脂質層からの回折である．今回の試料はブリーチ処理した毛髪を用いており，ブリーチ処理の有無でケラチン繊維やキューティクル CMC 構造に変化は観察されなかったが，キューティクル層に矢印 4 の回折 ($q = 1.1 \text{ nm}^{-1}$) が観察された．これはブリーチ処理によりキューティクル層に入り込んだ乳化剤や薬剤の可能性がある．このように μ -SAXS スキャン測定を利用することで毛髪中の局所構造に由来した散乱像を取得することができる．

(4) まとめ

今回の μ -SAXS 研修会では， μ -SAXS 測定の基礎と測定手順に加えて，マイクロビーム実験に適した試料調整方法や大きな問題となる放射線ダメージについての講習も行った．また実習実験から，微小試料や不均一局所構造試料の評価・分析技術として μ -SAXS

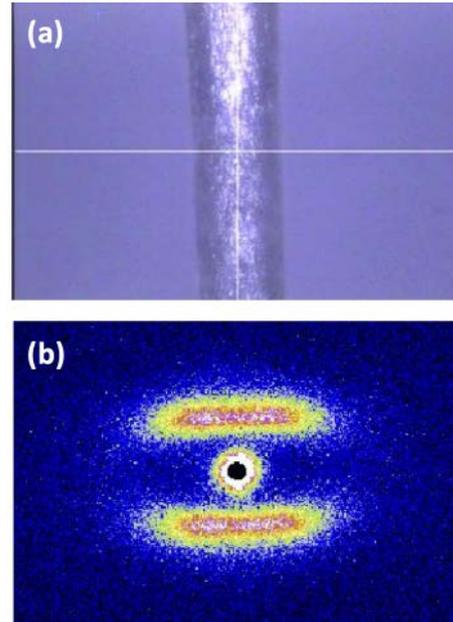


Fig. 6. (a) Microscopic view and (b) SAXS pattern of polyester fiber.

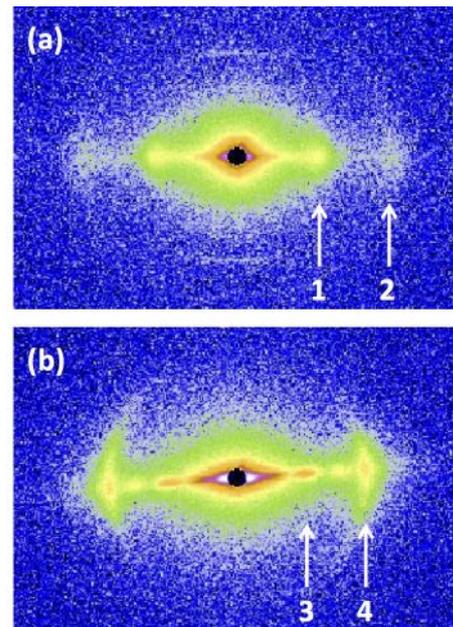


Fig. 7. SAXS patterns of bleached human hair.

測定が有効な技術であることを確認した．今後，企業の材料開発や研究において， μ -SAXS 測定が材料分析手法の一部としてビームライン利用拡大に繋がると考える．

BL24XU 明視野 X 線トポグラフィ測定研修会

(1) はじめに

通常、X 線トポグラフィは回折像を撮影するが、明視野 X 線トポグラフィは、回折を起こさせながらその透過像を撮影する。そのため、検出器を回折ビームの位置に移動させる必要が無い。また、多波回折条件近傍で撮影すると、回折ベクトルの変更を迅速に行える。研修会は、実習を通して明視野 X 線トポグラフィに関する基礎知識ならびに実際の結晶の欠陥像が「どのくらい見えるのか」、また「取得像の理解」を体験することを目的として実施した。研修会は 2017 年度 B 期 11 月に開催した。参加企業は、株式会社 東レリサーチセンター、日鉄住金テクノロジー株式会社の 2 社であった。

(2) 測定系および観察結果

ビームラインモノクロメータから 15 keV の X 線を取り出し、試料に照射後その透過像を可視光変換型 CMOS カメラで撮影する (図 8) [2]。空間分解能評価用に Siemens チャート (NTT-AT 製: XRESO-50HC) を撮影した結果より、可視光変換型 CMOS カメラは $1 \mu\text{m}$ のラインスペースが解像できる性能を有することが確認できた。1 ショットの露光時間は数 10 ~ 数 100 msec とした。

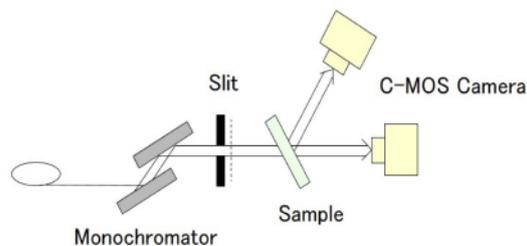


Fig. 8. Experimental setup.

測定例として c 面サファイア結晶を用い、6 波近似条件として、 0000 , $4-2-20$, $3-300$, $30-30$, $1-210$, $11-20$ の回折波を同時に励起し、その近傍で結晶を 0.1° 程度回転して、それぞれの回折を励起した状態での透過像を撮影した (図 9)。その透過像の一部を図 10 に示す。図 10(b) では、OB 方向に伸びた転位線のコントラストが消失していることから、この転位線のバーガスベクトルが、 $[11-20]$ に平行であることが分かる。

研修会への持込試料は、両グループとも c 軸から 4° off の SiC 結晶であった。サファイアとの結晶構造因子の違いから、6 波近似条件として、 0000 , $20-20$, $2-1-10$, $11-20$, $01-10$, $1-100$ の回折波を同時励起した。サファイア結晶同様それぞれの回折を励起した状態での透過像を撮影し、いくつかの転位線についてそのバーガスベクトルを決定できた。

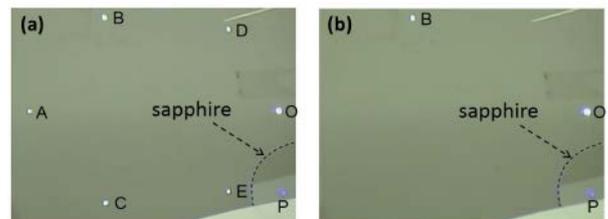


Fig. 9. Brilliant diffraction spots on a fluorescence sheet by multiple x-ray diffractions under (a) the six-wave and (b) the two-wave approximation conditions, where the 0000 - and $3\bar{3}00$ -reflection images are similar to a bright-field TEM image. Spots A, B, C, D, and E in Fig. 9 (a) correspond to the $4\bar{2}20$ -, $3\bar{3}00$ -, $30\bar{3}0$ -, $1\bar{2}10$ -, and $11\bar{2}0$ -reflections, respectively. Spot O correspond to the direct x-ray beam (0000 -reflection) transmitting through the crystal at point P.

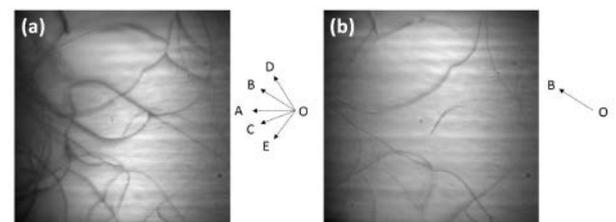


Fig. 10. Bright field topographs imaged under (a) the six-wave and (b) the two-wave approximation conditions (similar to a bright-field TEM image), which correspond to the activated diffractions shown in Figs. 9(a) and 9(b), respectively.

(3) まとめ

研修会に参加したユーザーの一部は通常の X 線トポグラフィの経験はあるが、多波近似条件近傍での明視野 X 線トポグラフィの経験はなく、測定試料の調整法、測定条件の設定の重要性等を重点的に講習した。特にどの組み合わせの多波回折条件を選ぶかは、転位

のバーガスベクトル、結晶構造因子に依存し、迅速なバーガスベクトル決定の際の重要性について理解を得た。

研修会はユーザーの声を直接聞くことのできる貴重な機会であった。装置の高度化において最も要望の声が高かったものは、トポグラフ像の高コントラスト化であった。特に結晶構造因子が小さい回折では、回折で失われる X 線が少ないため、透過像に現れる欠陥像のコントラストが低くなる。これを解決するためには、入射ビームの角度発散や、エネルギー幅をその回折のダーウィン幅程度に小さくする必要がある。それは、ビームラインモノクロメータの下流にさらにチャンネルカット結晶を導入することで解決できると考えている。また、モノクロメータの熱ひずみや、ビームライン上の Be 窓が透過像バックグラウンドになっている。これらは、それぞれのコンポーネントの交換や、拡散板の導入などで対応していきたいと考えている。

BL08B2 小角 X 線散乱「その場観察」測定研修会

(1) はじめに

企業ユーザーを対象に小角 X 線散乱その場観察測定の研修会を 2017 年 7 月に開催した。放射光を利用した小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、材料中の周期構造や配向性、微粒子や空孔の粒度分布等を数ナノメートルから数百ナノメートルのスケールで評価することができる。そして加熱炉や引張機等の実験装置と組み合わせることで、動的な構造変化の評価、すなわち「その場観察」測定が可能となる。研修会では、冷却加熱炉を利用した SAXS その場観察測定を実施し、試料の温度変化に伴う構造変化の観察を行う実習を行った。参加企業は、株式会社住化分析センター、マツダ株式会社、住友電気工業株式会社の 3 社があり、この実習をとおして、SAXS 測定の基礎ならびに測定手順や基本的なデータ処理方法の講習を行うことを目的とした。

(2) 実験条件・装置

実験は兵庫県ビームライン BL08B2 実験ハッチ 2 内の小角 X 線散乱装置を利用して行った。エネルギーは 8 keV, SAXS カメラ長は 6 m, 検出器は二次元半導体検出器 PILATUS3-300K を利用した。ビームサイズは試料位置で $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$, 集光位置である検出器面上で $0.1 \times 0.2 \text{ mm}^2$ である。この実験条件にて、測定レンジは散乱ベクトル $q = 0.0156 \sim 0.450 \text{ nm}^{-1}$

である。入射光強度 I_0 は試料直前のマイクロイオンチャンパーにて計測し、透過光強度 I_1 は検出器真空パイプ内のビームストッパー内蔵強度モニターにて計測した。 I_0 と I_1 から透過率を算出し散乱強度の補正に用いている。

利用した冷却加熱炉は、リンカム社製冷却加熱ステージ 10033L である。この冷却加熱炉はビームライン整備ユーティリティであるため、ユーザーはいつでも利用可能である。制御可能な温度範囲は $-190 \sim 600^\circ\text{C}$, 試料サイズは $\phi 15 \text{ mm}$, 厚さ 1 mm まで利用可能である。透過配置時の X 線透過穴 (ヒーターブロックの穴) サイズは $\phi 2 \text{ mm}$ である。上流・下流側の窓はカプトン薄膜あるいは合成石英薄膜を利用可能であり、低エネルギーでも十分な透過率が確保できる。今回の実験ではカプトン薄膜を使用した。

冷却加熱炉を利用した SAXS 測定は自動化されている。冷却加熱炉の温度変化チャートに合わせて等時間間隔での SAXS 測定や決められた温度での SAXS 測定が可能である。また、冷却加熱炉には試料表面温度を計測し出力可能な改良を行っており、これにより SAXS 測定時に X 線透過率と同時に試料温度を自動的に記録できるシステムを構築している。冷却加熱炉の退避機構も設けており、試料交換時に実験ホール側へ冷却加熱炉を退避することでユーザーは容易に試料交換が可能である。実験装置の外観を図 11 に示す。

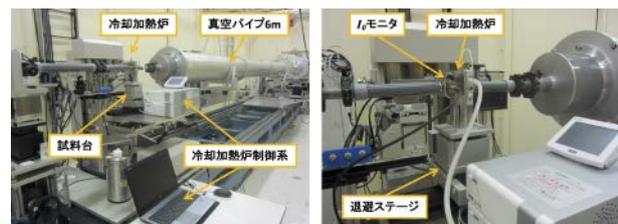


Fig. 11. Instrumental setup for *in-situ* SAXS measurements with a freezing-heating stage.

(3) 実験結果

実習実験として構造配向性ポリエチレン (PE) フィルムの加熱測定を実施した。加熱温度は融点近傍の 125°C までとし、階段状に昇温しながら SAXS 測定を実施した。露光時間 10 秒で十分な散乱強度が得られた。実験結果を図 12 に示す。昇温に伴い図 12(a) の二次元散乱像の変化と図 12(b) の散乱曲線の変化が

観察された。図 12(b) の散乱曲線で特徴的なピーク・ショルダーは、PE 階層構造中の結晶ラメラ構造（主にラメラ間距離）と考えられる。昇温に伴いこのピークは低角側へシフトしラメラ間距離の長周期化が観察された。今回の実験条件では PE 階層構造中の結晶フィブリル構造（ミクロンオーダー）の変化はカメラ長不足のため観察することができなかった。更に小角領域を観察するためには、カメラ長を更に長くした Ultra-SAXS 測定が必要である。また、階層構造を形成する試料では、幅広い角度範囲の散乱曲線を得るために複数のカメラ長での SAXS 測定が必要であることを再確認した。

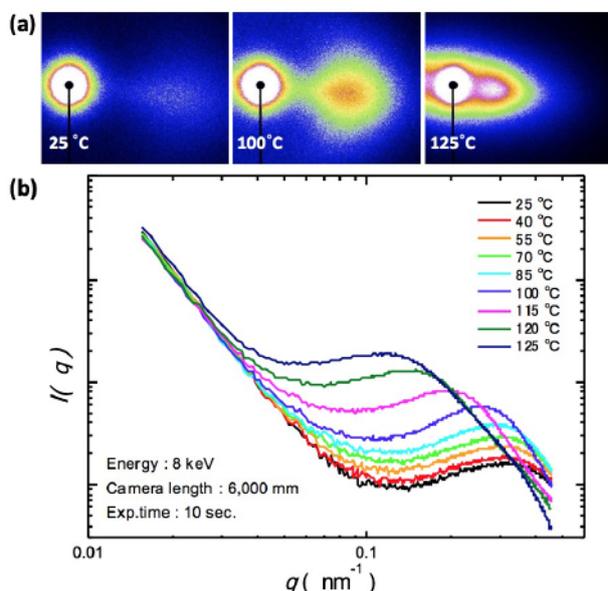


Fig. 12. (a) SAXS patterns and (b) profiles observed during the heating of PE film.

(4) まとめ

SAXS 実験経験の浅い企業ユーザーを対象に SAXS 研修会を実施した。今回の SAXS 研修会では、SAXS 測定的基础に加えて、十分な散乱強度を得るための試料条件や観察目的の構造サイズに合わせたカメラ長選択の重要性等の実験技術面での講習も行った。また、その場観察測定の実習から、試料の物性と構造との相関性を理解する上で、その場観察測定が有効であることの理解を深めることができた。今回は兵庫県ビームラインでの研修会であったが、参加企業が他の SAXS ビームラインを利用する場合においても、実験条件・計画の立案に役立つと考える。

今後の展開

2017 年度は BL24XU, BL08B2 合わせて計 4 回の研修会を開催した。2017 年 5 月に企画し、6 月から実行したため準備不足感は否めなかったものの、述べ 17 企業グループ、34 名（見学者含む）の参加があり、いずれの研修会も参加ユーザーから高い評価を得た。すでに研修会から利用につながったユーザーもあり、実施効果が現れている。

研修会では、ユーザーと積極的に意見交換を行った。研修会の開催は好意的に受け止められており、継続的かつ定期的な開催が望まれている。本年度の研修会では、日程の都合がつかず不参加となったユーザーもあり、募集から開催までの日程、開催間隔・回数など検討すべき課題がある。内容に関しては、X 線回折、X 線吸収分光など兵庫県ビームラインで供与している他の測定手法に加えて、新しく導入されたユーティリティ設備や検出器を利用した測定の実施要望があった。また一部のユーザーより、研修会をトライアル測定のみではなく、放射光利用業務の新人教育の機会としての期待の声があった。今後もユーザーの声を反映し、問題点を改善しつつ、引き続き研修会を開催していく予定である。

参考文献

- [1] H. Takano, Y. Urushihara and J. Matsui: *SPring-8 Research Frontiers 2010*, 140 (2011).
- [2] Y. Tsusaka, S. Takeda, H. Takano, K. Yokoyama, K. Kagoshima and J. Matsui: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 023701 (2016).

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, 2018 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／ポ : 口頭／ポスター発表

JASRI No. : JASRI 研究成果番号

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5, 6 (2016, 2017)

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 No.	課題番号	BL	実験責任者 所属機関	発表形式	発表先 (出版)	タイトル
35211	15B 3388	08B2	犬飼 潤治 山梨大学	原著論文	Catalysis Science & Technology 巻 7 号 24 発行年 2017 頁 6124-6131	Weakened CO Adsorption and Enhanced Structural Integrity of a Stabilized Pt Skin/PtCo Hydrogen Oxidation Catalyst Analysed by in situ X-ray Adsorption Spectroscopy
35171	14B 3256 16A 3352	24XU 08B2	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 5,6 号 発行年 2017 頁 37-40	放射光を利用したゴム階層構造追跡 (4)
35170	16A 16B	3271	24XU 舟本 三恵 アイシン精機 (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 5,6 号 発行年 2017 頁 33-36	樹脂射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布解析
35169	16A 16B	3330	08B2 和泉 篤士 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 5,6 号 発行年 2017 頁 28-32	cos α 法による半導体パッケージ用熱硬化性樹脂/銅界面の冷熱時残留応力その場解析
35167	15B 3389	08B2	横山 和司 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 5,6 号 発行年 2017 頁 24-27	小角X線散乱法によるナノフィラーの分散状態解析
35075	14B 15A 15B 16A	3366	08B2 岸本 浩通 住友ゴム工業 (株)	原著論文	Hyperfine Interactions 巻 238 号 発行年 2017 頁 99	Effect of Silica Nanoparticle Filler on Microscopic Polymer α -Relaxation Dynamics
34493	15A 15B	3200	24XU 籠島 靖 兵庫県立大学	原著論文	Review of Scientific Instruments 巻 88 号 8 発行年 2017 頁 086110	Measurement of Synchrotron Radiation Phase-Space Beam Properties to Verify Astigmatism
34846	16B 3273	24XU	高尾 直樹 (株) 日産アーク	口頭/ポ	プラスチック成形加工学会 第28回 年次大会 開催日 2017.06.14-06.15 東京	ポリフェニレンサルファイド溶着試験片の界面構造と機械強度の相関
34447	13A 13B	3346	08B2 戸田 昭夫 日本電気 (株)	口頭/ポ	第55回 電池討論会 2014.11.19-11.21、京都	Li過剰層状正極0.2LiFeO ₂ -0.2LiNiO ₂ -0.6Li ₂ MnO ₃ の劣化解析
34422	13B 14A 14B	3346	08B2 戸田 昭夫 日本電気 (株)	原著論文	Journal of Power Sources 巻 365 号 発行年 2017 頁 117-125	Structural and Electrochemical Properties of Iron- and Nickel-Substituted Li ₂ MnO ₃ Cathodes in Charged and Discharged States
34256	13B 14A	3202	24XU 津坂 佳幸 兵庫県立大学	原著論文	Crystal Growth & Design 巻 17 号 7 発行年 2017 頁 3806-3811	Homoeiptaxial Hydride Vapor Phase Epitaxy Growth on GaN Wafers Manufactured by the Na-Flux Method
34041	14A 15A 15B 16A 16B	3264	24XU 伊藤 廉 (株) ミルボン	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 5&6 号 発行年 2017 頁 20-23	X線CTを用いた各国女性毛髪の観察
34035	14A 14B 14A 14B	3200 24XU 3203	籠島 靖 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	J. of Physics: Conference Series 巻 849 号 発行年 2017 頁 012052	Hard X-ray Multilayer Zone Plate with 25-nm Outermost Zone Width
33986	14B 15B	3326	08B2 鈴木 拓也 (株) 三菱化学 技術研究センター	原著論文	Molecular Crystals and Liquid Crystals 巻 648 号 1 発行年 2017 頁 162-167	Direct Structural Observation of the Alignment and Elongation in Lyotropic Chromonic Liquid Crystals under Shear Flow
33985	13B 14B	3326	08B2 鈴木 拓也 (株) 三菱化学 技術研究センター	原著論文	Molecular Crystals and Liquid Crystals 巻 648 号 1 発行年 2017 頁 29-34	Structural Evolution during Drying Process in Lyotropic Chromonic Liquid Crystal
33432	15B 3330	08B2	和泉 篤士 住友ベークライト (株)	口頭/ポ	11th International Gel Symposium 開催日 2017.03.07-03.09 Narashino	Structure-Mechanical Property Relationships in Crosslinked Phenolic Resins
33430	15B 3330	08B2	和泉 篤士 住友ベークライト (株)	口頭/ポ	第66回 ネットワークポリマー講演討論会 開催日 2016.10.19-10.21 千葉	分子動力学シミュレーションによる架橋フェノール樹脂の機械物性予測
33429	15B 3330	08B2	和泉 篤士 住友ベークライト (株)	口頭/ポ	高分子基礎物性研究会・計算科学研究会 合同討論会 開催日 2016.03.07-03.08 大阪	フェノール樹脂架橋構造の大規模全原子分子動力学モデル解析
33199	13B 14A 14B	3306	08B2 今泉 公夫 旭化成 (株)	原著論文	Cement and Concrete Research 巻 91 号 発行年 2017 頁 24-32	Microstructural Changes in White Portland Cement Paste under the First Drying Process Evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS
33176	13B 14A 14B 15A	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 5 号 発行年 2016 頁 15-19	In-situ XAFS/SAXS同時測定によるAuナノ粒子生成過程解析
33013	02B 5054	24XU	安藤 正海 高エネルギー加速器研究機構	原著論文	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 巻 548 号 1-2 発行年 2005 頁 1-16	Clinical Step Onward with X-ray Dark-Field Imaging and Perspective View of Medical Applications of Synchrotron Radiation in Japan
32821	15B 3325	08B2	末広 省吾 (株) 住化分析センター	原著論文	Catalysis Communications 巻 90 号 発行年 2017 頁 1-4	Three-Way Catalytic Performance and Change in the Valence State of Rh in Y- and Pr-doped Rh/ZrO ₂ under Lean/Rich Perturbation Conditions

32490	14A 15B 16A	3265	24XU	堀川 智之 グローバルウェーブ・ジャパン (株)	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 2015.09.13-09.16、名古屋	高平行度X線散漫散乱法による酸素析出物解析
32483	14B 15A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	招待講演	第13回 X線結像光学シンポジウム 2015.11.17-11.18、名古屋	多波近似条件近傍での高位置分解能X線トポグラフィ
32482	15B 16A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 2015.09.13-09.16、名古屋	転位バーガースベクトル決定のための等価な面からの同時回折による放射光X線トポグラフィ
32481	14B 15A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 2015.09.13-09.16、名古屋	多波回折条件下における高位置分解能X線トポグラフィ II. 応用と展開
32480	14B 15A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 2015.09.13-09.16、名古屋	多波回折条件下における高位置分解能X線トポグラフィ I. 原理と特長
32479	11B 13A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 2014.09.17-09.20、札幌	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
32272	15B	3231	24XU	三根生 晋 マツダ (株)	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 5号 発行年 2016 頁 12-15	Li イオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる反応分布解析
32271	15A 15B	3330	08B2	和泉 篤士 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 5号 発行年 2016 頁 7-11	cos α 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力その場解析
32270	14B	3381	08B2	久保淵 啓 (株) 日産アーク	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 5号 発行年 2016 頁 3-6	DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの高次構造解析
32183	12A 12A 12B	3371 3258	08B2 24XU	平岩 美央里 兵庫県立大学	原著論文	Doctor Thesis (University of Hyogo)	放射光X線を用いた窒化ガリウム結晶中の格子欠陥に関する研究
32139	15B	3330	08B2	和泉 篤士 住友ベークライト (株)	原著論文	Polymer 巻 103号 発行年 2016 頁 261-276	Large-Scale Molecular Dynamics Simulation of Crosslinked Phenolic Resins using Pseudo-Reaction Model
32064	12A 12B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻 55号 10 発行年 2016 頁 102401	Development of Hard X-ray Dark-Field Microscope using Full-Field Optics
31411	12B 13B	3359 3248	08B2 24XU	鈴木 賢紀 大阪大学	原著論文	Journal of the American Ceramic Society 巻 99号 9 発行年 2016 頁 3151-	Formation and Local Structure Analysis of High-Valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate
31154	11B 12A 12B 13A 13B 14A	3321	08B2	土田 秀一 (一財) 電力中央研究所	原著論文	Materials Science Forum 巻 778-780号 発行年 2014 頁 59-62	Dislocation Analysis of 4H-SiC Crystals Obtained at Fast Growth Rate by the High-Temperature Gas Source Method
31153	11B 12A 12B 13A 13B 14A 14B	3321	08B2	土田 秀一 (一財) 電力中央研究所	原著論文	Applied Physics Express 巻 7号 12 発行年 2014 頁 121303	Three-Dimensional Imaging and Tilt-Angle Analysis of Dislocations in 4H-SiC by Two-Photon-Excited Band-Edge Photoluminescence
30662	12B 13A 13B 14B 13A 13B 14B 15A	3319 3377	08B2 24XU	横山 和司 兵庫県立大学 津坂 佳幸 兵庫県立大学 松井 純爾 津坂 佳幸 兵庫県立大学	原著論文	Review of Scientific Instruments 巻 87号 2 発行年 2016 頁 023701	X-ray Topography using the Forward Transmitted Beam under Multiple-Beam Diffraction Conditions
30488	11A 11B 12A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	AIP Conference Proceedings 巻 1696号 発行年 2016 頁 020039	Hard X-ray Nanofocusing using Total-Reflection Zone Plates
30486	12B 13A 13B	3200	24XU	籠島 靖 兵庫県立大学	原著論文	AIP Conference Proceedings 巻 1696号 発行年 2016 頁 020017	Upgrading Multilayer Zone Plate Technology for Hard X-ray Focusing
30391	12B	3345	08B2	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 4号 発行年 2016 頁 31-35	Energy Migrations and Transfers between Er ³⁺ Ions in Er ₂ SiO ₅ Films on SiO ₂ /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回毛髪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-

30264	14A 15A	3264	24XU	伊藤 廉 (株) ミルボン	総説	放射光 巻 28 号 5 発行年 2015 頁 210-213	放射光イメージングを用いた華麗と共に変化する毛髪内構造評価
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_2MnO_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	3352	08B2	大江 裕彰	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)
	東洋ゴム工業 (株)						
	城出 健佑						
	東洋ゴム工業 (株)						
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	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
	14B						
29763	14B	3381	08B2	久保 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)	口頭/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)	口頭/ポ	成形加工シンポジウム'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	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 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
	14A	3380	08B2				
28944	12A	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
	12B						
	13B						
	14A						
28696	12B	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	3318	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 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の焼成過程解析
	12B						
	12B						
	13A						
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	3258	24XU	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
	12B						
28057	13B 14A	3346	08B2	戸田 昭夫 日本電気 (株)	口頭/ポ	第55回 電池討論会 2014.11.19-11.21、京都	Li過剰層状正極 $0.2\text{LiFeO}_2 \cdot 0.2\text{LiNiO}_2 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 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	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
	12B						
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	3237	24XU	土田 秀一 (一財) 電力中央研究所	口頭/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
	12A						
28014	10B	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
	11A						
28013	11B	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
	12A						
27993	13A	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
	13B 14A						
27991	12B	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
	13A						
	13B						
	14A						
27989	12B	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
	13A						
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	11B	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	11B	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	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
27777	11B	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	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
	13A 13B						
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ピレンのフィルムキャスト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 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier

27641	11B	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 のフィルムキャストリング計算機シミュレーションの評 価
	12B						
27619	12B	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
	13B						
27618	13A	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
	13B						
27605	12A	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 Li_2MnO_3 Cathodes
	12B						
	13A						
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	3331	08B2	山本 友之 日本合成化学工業 (株)	口頭ノボ	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ロジー変化
	13B						
27405	11B	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
	12B						
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	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
	13B						
26754	12A	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
	12B						
	13A						
	13B						
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	3200	24XU	籠島 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
	11A						
	11B						
25902	10A	3200	24XU	籠島 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
	10B						
	11A						
	11B						
25864	11B	3248	24XU	鈴木 賢紀 大阪大学	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を含む酸化錳物相におけるCrイオン近傍の局所微細構 造の解析
	11B	3359	08B2				
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	3353	08B2	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
	11B	3233					
	12A	3253	24XU				
	12B						
25753	12A	3229	24XU	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	小角X線散乱法と逆モンテカル口法を用いた構造発色 フィルムの構造解析
	12B						
	12B						
25750	12B	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学動の観察 -
	13A						
25749	11B	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
	12A						
	12B						
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	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
	12B						
	12A						

25254	12A	3247	24XU	中野 真也 日東電工 (株)	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
	11B			高野 秀和 兵庫県立大学			
25030	12A	3320	08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト (株)	口頭/ポ	The 5th RMC Conference 2012.09.20-09.22, Budapest, Hungary	Structures of Colloidal Silica in Acrylic Network Films
	11B			佐藤 健太			
25029	11A	3330	08B2	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 Nanosilica Composite
	10B						
	09B						
	09A						
25006	11B	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
	10B						
	09B						
24997	09B	3322	08B2	山口 聡 (株) 豊田中央研究所	口頭/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	口頭/ポ	秋季応用物理学学会学術講演会 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	籠島 靖 兵庫県立大学	口頭/ポ	22nd International Congress on X-ray Optics and Microanalysis	Development of Linear and Circular Type MoSi ₂ /Si Multilayer Laue Lenses
24899	12B	3326	08B2	鈴木 拓也 (株) 三菱化学 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
	12A						
24895	09B	3322	08B2	山口 聡 (株) 豊田中央研究所	口頭/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	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
	11B						
24881	12A	3220	24XU	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
	12A	3325	08B2				
24879	12A	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—
	11B						
24812	12A	3249	24XU	曾根 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
	11B	3355	08B2				
24525	11B	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
	11A						
24494	12B	3321	08B2	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
	12A						
	12B						
	12A						
	11B						
24360	11B	3200	24XU	籠島 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—フレネルゾーンプレート系X線集光素子について—
	10A 09B						
23955	10B 11A	3200	24XU	籠島 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	口頭/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	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
	10B						
	10A						
	09B						
	09A						
23768	11B	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 日本電気 (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 頁 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
23760	12A	3256	24XU	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
	12A						
	11B						
	11A						

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5, 6 (2016, 2017)

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
23756	10B	3229	24XU	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	ナノファイラーコンポジット材の構造と物理特性との相関 説明
	10A						
	09B						
	11B						
	10B						
	10A						
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
	08A						
	07B						
	07A						
23468	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	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 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier
	11B						
23340	11B	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
23322	11A	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、マイクロメー ジングの高度化
	10B						
	11B						
	10A						
	09B						
23323	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 頁 040204	Simple Scanning Phase-Contrast X-ray Tomography Using Intensity Detectors
23320	12A	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	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	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭/ポ	International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China	Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System
	11B						
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	3200	24XU	籠島 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
	10A						
	09B						
23052	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	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 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	ラウエゾーン型X線導波路の開発
22967	12B	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	高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発
22862	12B	3200	24XU	籠島 靖 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	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	口頭/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	3200	24XU	籠島 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	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/ $\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_2$ Cell with Stepwise Pre-Cycling Treatment that Causes Peroxide Forming
	11A						
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	口頭/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	口頭/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	口頭/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	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 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	08A	3222	24XU	向井 孝志 日亜化学工業 (株)	原著論文	Journal of Crystal Growth 巻 311 号 10 発行年 2009 頁 3015- 3018	Bulk Ammonothermal GaN
21813	07A	3222	24XU	向井 孝志 日亜化学工業 (株)	原著論文	Journal of Crystal Growth 巻 310 号 17 発行年 2008 頁 3911- 3916	Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN
21784	10B 10A	3200	24XU	籠島 靖 兵庫県立大学	原著論文	Review of Scientific Instruments 巻 83 号 1 発行年 2012 頁 013705	Circular Multilayer Zone Plate for High-Energy X- ray Nano-Imaging
21466	11B	3321	08B2	土田 秀一 (一財)電力中央 研究所	原著論文	Applied Physics Express 巻 5 号 6 発行年 2012 頁 061301	X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC
	11A						
	11B	3237	24XU				
	10B						
21221	11B 11A	3200	24XU	籠島 靖 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	CT再構成法によるX線円形多層膜ラウエレンズの集光特 性評価

利用実験課題リスト (BL08B2)

※JASRIの成果公開基準を満たす成果 (査読付き論文または研究成果集) のみのリスト

2017A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3302	李 雷	兵庫県立大学	BL08B2 XAFSステーションの調整	
3321	鎌田 功穂	(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	
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	
3393	桑本 滋生	兵庫県立大学	BL08B2における研修会	

2016B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3302	李 雷	兵庫県立大学	BL08B2 XAFSステーションの調整	
3321	鎌田 功穂	(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	
3330	和泉 篤士	住友ベークライト (株)	半導体パッケージ用熱硬化性樹脂の高次構造解析4	35169
3346	戸田 昭夫	日本電気 (株)	次世代リチウムイオン二次電池用正極材料の局所構造解析	
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業 (株)	放射光を利用したゴム中の階層構造追跡	
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5	

2016A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3321	鎌田 功穂	(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	
3325	末広 省吾	(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構造解析	
3330	和泉 篤士	住友ベークライト (株)	半導体パッケージ用熱硬化性樹脂の高次構造解析3	35169
3346	戸田 昭夫	日本電気 (株)	次世代リチウムイオン二次電池用正極材料の構造評価	
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	35171
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4	35075
3389	住田 弘祐	マツダ (株)	触媒材料のin-situ XAFS	

2015B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3321	鎌田 功穂	(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	
3324	末広 省吾	(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構造解析	
3325	末広 省吾	(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構造解析	32821
3326	鈴木 拓也	(株) MCHC R&D シナジーセンター	有機薄膜材料のX線散乱構造解析	33986
3330	和泉 篤士	住友ベークライト (株)	半導体パッケージ用熱硬化性樹脂の高次構造解析	32139 32271

3346	戸田 昭夫	日本電気 (株)	次世代リチウムイオン二次電池用正極材料の局所構造解析	
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3	35075
3373	末広 省吾	(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	
3386	藤江 正樹	三菱レイヨン (株)	高分子の結晶化構造評価	
3387	永田 祥平	兵庫県立大学	XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃ 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	
3388	犬飼 潤治	山梨大学	in-situ 電気化学セルを用いた燃料電池用白金触媒のXAFS測定	35211
3389	横山 和司	兵庫県立大学	触媒材料および薄膜試料の構造評価	35167

2015A

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	33176
3321	鎌田 功穂	(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	
3325	末広 省吾	(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	
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	32271
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	35075
3386	藤江 正樹	三菱レイヨン (株)	高分子の結晶化構造評価	
3387	永田 祥平	兵庫県立大学	XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃ 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	33199
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	30662
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	33176
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	31153
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	
3326	鈴木 拓也	(株) MCHC R&D シナジーセンター	有機薄膜材料のX線散乱構造解析	33985 33986
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おける高次構造変化その場観察	30073
3346	戸田 昭夫	日本電気 (株)	次世代リチウムイオン二次電池材料の構造解析	34422
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	35075
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 潤 啓	(株) 日産アーク	DSC/USAXSによるポリマーの高次構造解析	32270

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	33199
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	33176
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	31153 31154
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
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おける高次構造変化その場観察	30073
3346	戸田 昭夫	日本電気 (株)	次世代リチウムイオン二次電池材料の構造解析	34422
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

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	33199
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	30662
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	33176
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	31153 31154
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	33985
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造および分散状態の解明	27618
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	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の構造解析	34422
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	30662

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	30662
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	31153 31154
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
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の構造解析	27605 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
3372	小林 高揚	三菱重工業 (株)	Ni合金表面に形成される酸化物と水素の相間を解明するためのXAFS測定による考察その2	
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

2012B

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	30662
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 31151 31152 31153 31154
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	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)	希土類添加シリケー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	30081

3359	鈴木 賢紀	大阪大学	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの近傍の配位構造の解析	31411
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 32183
3372	小林 高揚	三菱重工業 (株)	PWR原子力発電プラント一次系水中における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 31386 31390 31391
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 31151 31152 31153 31154
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

2011B

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 31386 31390 31391
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
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 (BL08-2011A)	21466 31151 31386 31390 31391
3324	中津 和弘	(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	27779
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	伊村 宏之	(株) 三菱化学科学技術研究センター	リチウムイオン二次電池in-situX線回折測定	27776
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
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変形挙動と物理特性との相関解明	23756
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	23340
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
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	22076
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
3353	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
3355	曾根 卓男	JSR (株)	末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシリカ凝集構造の解析	24812
3356	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
3357	田中 智子	江崎グリコ (株)	エナメルに形成された初期虫歯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オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析	27770
3359	鈴木 賢紀	大阪大学	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの近傍の配位構造の解析	25864
3360	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
3363	上野 勝之	参天製薬 (株)	水中での温度変化による眼内レンズの分子構造変化の解析	27777

利用実験課題リスト (BL24XU)

※JASRIの成果公開基準を満たす成果（査読付き論文または研究成果集）のみのリスト

2017A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3201	高山 裕貴	兵庫県立大学	ゾーンプレート光学系を利用した高分解能X線顕微鏡の開発とその応用に関する研究	
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	
3220	末広 省吾	(株)住化分析センター	マイクロビームX線イメージングを利用した材料内部構造の観察	
3231	住田 弘祐	マツダ (株)	微細複合材料界面のHAXPES	
3256	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	
3264	伊藤 廉	(株)ミルボン	加齢毛髪の内蔵構造変化に関する研究	
3269	鎌田 功穂	(一財)電力中央研究所	マイクロビームを利用した4H-SiCエピタキシャル膜中の欠陥評価	
3270	佐々木 宏和	古河電気工業 (株)	マイクロビームを用いた産業用材料の多角分析	
3271	舟本 三恵	アイシン精機 (株)	高分子における成形条件プロセスによる結晶性変化の解明	
3277	漆原 良昌	兵庫県立大学	BL24XUにおける研修会	
3278	横山 和司	兵庫県立大学	HAXPES+HiPP2による材料構造解析技術の開発	
3279	鷲谷 智	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	

2016B

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	
3201	高山 裕貴	兵庫県立大学	ゾーンプレート光学系を利用した高分解能X線顕微鏡の開発とその応用に関する研究	
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	
3220	末広 省吾	(株)住化分析センター	マイクロビームX線イメージングを利用した材料内部構造の観察	
3231	住田 弘祐	マツダ (株)	複合材料の内蔵構造の観察	
3264	伊藤 廉	(株)ミルボン	加齢毛髪の内蔵構造変化に関する研究	34041
3270	佐々木 宏和	古河電気工業 (株)	マイクロビームを用いた産業用材料の多角分析	
3271	舟本 三恵	アイシン精機 (株)	高分子樹脂における成形条件プロセスによる結晶性変化の解明	35170
3273	高尾 直樹	(株)日産アーク	樹脂材料の溶着界面評価	
3275	工藤 喜弘	ソニー (株)	放射光マイクロビームX線を利用した化合物半導体の格子歪み解析	

2016A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3200	籠島 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	
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	

3250	嶺重 温	兵庫県立大学	マイクロビーム放射光X線回折法を用いた固体電解質の粒界構造研究	
3264	伊藤 廉	(株) ミルボン	加齢毛髪の内面構造変化に関する研究	34041
3265	堀川 智之	グローバルウェーハズ・ジャパン (株)	放射光高平行度XRCによるSiウェーハ表層の結晶歪み解析	
3267	立石 純一郎	(株) アシックス	X線イメージングによるポリマー発泡プロセスの可視化	
3270	佐々木 宏和	古河電気工業 (株)	アルミ中の介在物分析	
3271	舟本 三恵	アイシン精機 (株)	POMにおける成形条件プロセスによる結晶性変化の解明	35170

2015B

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	
3200	籠島 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	34493
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	
3231	三根生 晋	マツダ (株)	複合材料の内面構造の観察	32272
3250	嶺重 温	兵庫県立大学	アパタイト型イオン伝導体の粒界観察による特性制御	
3264	伊藤 廉	(株) ミルボン	加齢毛髪の内面構造変化に関する研究	34041
3265	堀川 智之	グローバルウェーハズ・ジャパン (株)	放射光X線マイクロビームによるSiウェーハ表層深さ方向における結晶歪み解析	
3267	立石 純一郎	(株) アシックス	X線イメージングによるポリマー発泡プロセスの可視化	
3268	永田 祥平	兵庫県立大学	XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃ 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	

2015A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3200	籠島 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	34493
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	30662
3264	伊藤 廉	(株) ミルボン	加齢毛髪の内面構造変化に関する研究	34041
3267	立石 純一郎	(株) アシックス	X線イメージングによるポリマー発泡プロセスの可視化	
3268	永田 祥平	兵庫県立大学	XANES・粉末X線回折常時測定によるAl ₂ O ₃ 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.
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	
3200	籠島 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	34035
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	30662
3203	高野 秀和	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用14	34035
3231	住田 弘祐	マツダ (株)	複合材料の内面構造の観察	30074

3250	嶺重 温	兵庫県立大学	アパタイト型イオン伝導体の粒界観察による特性制御	
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	35171

2014A

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	28535
3200	籠島 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	34035
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	34256
3203	高野 秀和	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用15	34035
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	
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	34041
3265	堀川 智之	グローバルウェーブズ・ジャパン (株)	放射光X線マイクロビームによるSiウェーハ表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.
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	27165 28535
3200	籠島 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	30486
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	30662 34256
3203	高野 秀和	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
3248	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子近傍の局所構造の解析	31411
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.
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	27165 28535
3200	籠島 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	30486
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	30662
3203	高野 秀和	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用13	
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	高原 達夫	(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
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	

2012B

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	籠島 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	30486
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	28448
3203	高野 秀和	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用12	32064
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の結晶構造解析の研究	27641 27666
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
3229	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散構造と光学特性との相関解明	25753
3230	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	27405
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	24494
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	(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	神戸大学	すれすれ入射X線回折・散乱法によるポリ- α -オレフィン/接着剤界面の微細構造解析	28383
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 32183
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する研究	23451 27184 27665
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	28448
3203	高野 秀和	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用11	25254 30488 32064
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
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	24881
3229	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散構造と光学特性との相関解明	25753
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	24494
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	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	(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

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 32183

2011B

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	24525 23451
3200	籠島 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	25945 25902
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
3203	高野 秀和	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用10	30488 25254 23322
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
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の結晶構造解析の研究	27641 27666
3230	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	27405
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
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	24494 21466
3238	末広 省吾	(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 28032
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	25254 25749
3248	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子近傍の局所構造の解析	25864
3249	曾根 卓男	JSR (株)	末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシリカ凝集構造の解析	24812
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
3255	西野 孝	神戸大学	微小角入射X線回折・散乱法によるポリ- α -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. 5, 6 2016, 2017

2018年3月1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 籠島 靖

編集副委員長 横山和司

編集委員 松井純爾

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>



兵庫県立大学放射光ナノテクセンター