(第 20 回 SPring-8 産業利用報告会) 第 23 回 サンビーム研究発表会

口頭発表予稿集



日時

ポスター発表: 2023 年 9 月 8 日(金) 9:30~10:25 および 10:30~11:25 口頭発表 : 2023 年 9 月 8 日(金) 12:30~14:30

場 所

口頭発表 :神戸国際会議場1階ロビー(ホワイエ)および地下フロア ポスター発表:神戸国際会議場1階メインホール

 "サンビーム"とは?
1999年、日本企業 13社は共同体を結成し、(財)高輝度光科学研究センターの協力の下、2本のビームライン(BL16XU、BL16B2)をSPring-8に建設しました。
"サンビーム"はそれらの2本のビームラインの通称です。 サンビームホームページ https://sunbeam.spring8.or.jp/

9月8日(金)

サンビーム共同体の口頭発表一覧					
12:30-12:45	SO-01 (S-01)	サンビームのこれまで	日亜化学工業(株)	榊 篤史	
12:45-13:00	SO-02 (S-02)	サンビームのこれから	川崎重工業(株)	三輪 靖雄	
13:00-13:20	SO-3 (S-05)	集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発	(株)日立製作所	米山 明男	
13:20-13:30	一休憩一				
13:30-13:50	SO-3 (S-09)	DAFS による窒化物半導体の局所構造評価	日亜化学工業(株)	小林 裕	
13:50-14:10	SO-4 (S-16)	放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部 の残留応力評価	(一財)電力中央研究所	三浦 靖史	
14:10-14:30	SO-5 (S-21)	X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価	川崎重工業(株)	渡邊 健太郎	

口頭で発表した成果はポスターでも発表します。()内はポスター発表番号を示します。

ポスター発表 :2023 年 9 月 8 日(金) 9:30 ~ 11:25

サンビーム共同体ポスター発表一覧					
S-01(SO-01)/P67	サンビームのこれまで	榊 篤史	日亜化学工業(株)		
S-02(SO-02)/P68	サンビームのこれから	三輪 靖雄	川崎重工業(株)		
S-03/P31	溶剤ストレスクレージングの現象解明に向けたX線散乱測定の適用検討	永野 千草	三菱電機(株)		
S-04/P64	インフォマティクスを活用した放射光データの解析(3)	土井 修一	富士通(株)		
S-05(SO-03)/P63	集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発	米山 明男	(株)日立製作所		
S-06/P10	固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測	高松 大郊	(株)日立製作所		
S-07/P08	ペロブスカイト太陽電池の光劣化加速及び抑制メカニズムの解析	関本 健之	パナソニックHD(株)		
S-08/P19	リチウムイオン電池普及に向けた課題と放射光利用の貢献	秦野 正治	日産自動車(株)		
S-09(SO-04)/P40	DAFSによる窒化物半導体の局所構造評価	小林 裕	日亜化学工業(株)		
S-10/P35	放射光を用いた反射法X線トポグラフィによるGaN結晶の評価	兼近 将一	名古屋大学 (株)豊田中央研究所		
S-11/P23	電動車用駆動系油被膜のHAXPES分析	高橋 直子	(株)豊田中央研究所		
S-12/P55	低エネルギーX線検出による自己吸収レス蛍光X線吸収分光法	磯村 典武	(株)豊田中央研究所		
S-13/P17	硬X線光電子分光法による高容量リチウムイオン電池正極の解析	吉木 昌彦	(株)東芝		
S-14/P56	サンビームにおける硬X線XAFSラウンドロビンテスト結果報告	沖 充浩	(株)東芝		
S-15/P53	異常散乱X線回折法を活用したFe ₃ O ₄ へのNi置換解析手法の開発	出口 博史	関西電力(株)		
S-16(SO-05)/P52	放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価	三浦 靖史	(一財)電力中央研究所		
S-17/P41	都合によりキャンセルとなりました。				
S-18/P42	硬X線光電子分光による酸化物半導体の電子状態解析	水島 啓貴	ソニーセミコンダクタ ソリューションズ株式会社		
S-19/P47	合金特性に影響を及ぼす微量添加元素のXAFS構造解析	後藤 和宏	住友電気工業(株)		
S-20/P18	等圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光を用いた評価	林和志	(株)神戸製鋼所		
S-21(SO-06)/P51	X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価	渡邊 健太郎	川崎重工業(株)		

S-01、S-02、S-05、S-09、S-16、S-21 は口頭でも発表します。

()内は口頭発表番号を示します。

S-01(SO-01)

BL16XU、BL16B2

サンビームのこれまで

産業用専用ビームライン建設利用共同体 榊 篤史(日亜化学工業株式会社)

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

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

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



図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

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

現契約最終年の残り半期を迎えるにあたり、これまでの活動の基本方針姿勢は崩さず進めると同時に、発足以来、 サンビームで培われてきた放射光産業利用の在り方と英知を継承し、新時代に適応した次期体制への円滑な移行を 目指して活動していく。 S-02(SO-02)

BL16XU、BL16B2

サンビームのこれから

産業用専用ビームライン建設利用共同体 三輪 靖雄(川崎重工業株式会社)

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

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

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



図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

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

また次期サンビーム共同体では、今後もさまざまな領域・業界に対して、SPring-8による放射光分析を通じて、研究 開発の高度化に寄与していく。適用領域としては、カーボンニュートラル・サーキュラーエコノミーの実現に向けた課 題に対して、適用業界としては、モビリティ・鉄鋼・素材などにおける課題に対して、放射光を利用した各種先端分析技 術を、計画的かつタイムリーに適用し、産業界における新製品開発に貢献していく。 S-05 (SO-03)

2021B5100, 2022A5100, 2022B5100, 2023A5100

BL16XU

集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、小西くみこ、島明生、高松大郊

はじめに

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

原理と方法

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

<u>結果</u>

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

[1] Yoneyama, A. et al. Sci. Rep. <u>13</u>, 12381 (2023). https://doi.org:10.1038/s41598-023-39347-4.



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



図2 SiC パワーデバイスの計測結果。各種欠陥や転位が3次元かつミクロンオーダーで可視化できている[1]。 研究分野:産業利用 技術分野: X線イメージング

2021B5082 BL16XU

DAFS による窒化物半導体の局所構造評価

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

はじめに

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

実験

試料は c 面 Sapphire 基板上に 5 μm の GaN 層を成膜後 In₀₃₂Ga₀₆₈N 層を 3.4 nm、キャップ層として GaN 層を 10.4 nm 成長させたウエハ片を使用した。DAFS 測定は BL16XU に設置された回折装置および SUNBEAM で開発された DAFS 測定システムを用いた。DAFS プロファイルの測定は、Ga K 吸収端近傍でエネルギーを掃引しながら、GaN 層 および In₀₃₂Ga₀₆₈N 層の 0002 反射回折強度を測定することで行った。入射ビームは四象限スリットにより縦横 0.2 mm に整形して用い、Bragg 反射は 2 *G*アーム上に設置した二次元検出器 PILATUS 100K により測定した。

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

結果

図1にω/26スキャンで求めた0002反射の逆格子マップを示す。In_{0.32}Ga_{0.68}N層およびGaN層に対応するBragg反 射が得られ、In_{0.32}Ga_{0.68}N層中のGa原子とGaN層中のGa原子を分離して解析できると考えられる。図2にIn_{0.32}Ga_{0.68}N層のDAFS プロファイルから抽出した異常分散項の虚部を解析し、得られた動径構造関数を示す。フィッティングにより、第二近接圏の原子の30%をIn原子が占めることが確認された。これはGa/In組成比から推測されるIn原子の配位数の値と近く、In_{0.32}Ga_{0.68}N層中でGa原子の凝集はなくランダムに分布していると考えられる。当日はIn_{0.32}Ga_{0.68}Nモデルについて、In原子の位置がXAFS スペクトルに与える影響をFEFFコードにより評価した結果を、併せて報告する。





図 1 GaN/In₀₃₂Ga₀₆₈N 試料の逆格子マッピング 図 2 DAFS の解析により得た In₀₃₂Ga₀₆₈N 層の動径構造関数 [1] H. Jeong, et al., Scientific Report 5, 9373 (2015), [2] T. Kawaguchi, J. Phys.: Condens. Matter 29 113002 (2017).

2022A5051

BL16XU

放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価

(一財)電力中央研究所 三浦 靖史、新潟大学 鈴木 賢司

<u>はじめに</u>: 軽水炉プラントにおける応力腐食割れ(SCC)の合理的な欠陥評価手法として、確率論的破壊力学 (PFM)による構造健全性評価が期待されている。PFM 評価には SCC による亀裂発生時間、亀裂進展速度、それらの 駆動力となる応力分布、配管の破壊抵抗等、種々の入力パラメータを確率分布の形で与える必要がある。軽水炉に おける SCC は溶接部において発生例が多く、その駆動力となる溶接残留応力は SCC の発生・進展に影響する最重 要パラメータの一つとなっており、詳細な分布を把握することが評価上大きな意味を持つ。ただし、溶接部は粗大粒 組織を持つため、一般的な X 線回折応力測定法(sin² ψ法)による測定が困難となる場合がある。本報では、測定困難 部であるステンレス鋼配管溶接部において、比較的高い空間分解能が期待できる手法である放射光を用いた二重露 光法(DEM)の適用性を検討した結果について報告する。

<u>実験</u>: 測定は呼び径 150A の SUS316TP を母管とする突き合わせ配管の溶接部から採取した部材を対象として 実施した。測定に用いた試験片を図 1 に示す。試験片は管厚を維持したままワイヤカット加工により採取した軸方向 長さ 29.5 mm、周方向厚さ 5 mm の部材である。配管の外表面については溶接後に機械加工により平滑化した。測定 には DEM を用い、X 線のエネルギーは 72 keV(24 keV の 3 次光)、ビームサイズは 0.4 mm × 0.4 mm とした。回折像 の検出には BL16XU で使用可能な二次元検出器 Pilatus CdTe 300K を回折計の 2 *G*アームに設置して用いた。DEM で は 2 つのカメラ長で同一測定点の回折像を取得する必要があり、それらの差分情報を用いて回折角を算出する。本 測定ではカメラ長を 450 mm および 950 mm とした。測定範囲は配管板厚方向については 0.4 mm ピッチで内外表面 近傍までを、配管軸方向については図 1 に示す座標系において 1 mm ピッチで z=-7~10 mm の領域とした。

<u>結果:</u> 実験で得られた回折像は大多数の測定点においてスポット状の不連続環となり、通常の回折法では回折 角を求めることが困難であったものの、一部の溶接金属部を除き、DEMにより応力の算出が可能であった。本試験片 は配管周方向厚さが 5 mm しかないため、当該方向の応力は消失しているものとし、平面応力状態を仮定した。図 2 に配管軸方向および配管径方向の残留応力マップを示す。軸方向応力に注目すると、内表面で引張、板厚内部で圧 縮となる、溶接配管における典型的な分布が得られ、SCC 好発部である溶接ルート部近傍の溶接熱影響部において 高い引張応力が認められた。なお、外表面の高応力は機械加工による平滑化によって生じたものと考えられる。本結 果は FEM 解析結果等で報告されている残留応力分布とよく一致するものであり、通常の X 線回折法の適用が困難な ステンレス鋼配管溶接部についても、DEM により残留応力分布を実験的に評価可能であることが示唆された。



図1 試験片

図2 試験片の残留応カマップ(平面応力状態仮定)

S-21(SO-06)

2021A5010, 2021B5010, 2022A5010

BL16XU

X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価

川崎重工業株式会社 渡邊 健太郎,水間 秀一,尾角 英毅 川重テクノロジー株式会社 黒松 博之

<u>はじめに</u>: レーザ肉盛溶接(以後 DED-LB: Directed Energy Deposition - Laser Beam)は金属の積層造形法の1種であり、チタン合金・ニッケル基合金などの高価な金属材料から成る部品の素材のニアネットシェイプ化による素材 費・機械加工費の削減や、素材表面に耐食性や耐摩耗性などが高い金属材料を造形することで高機能化が可能なた め、航空やエネルギー、自動車、医療などの幅広い事業領域で注目されている技術である。DED-LB は既造部品の 表面にレーザを照射して溶融金属の池を作り、そこに粉末または線材を供給することで積層造形を行うため、肉盛部 を含む熱影響を受けた領域では、鍛造部品などのバルク素材とは異なる金属組織となり、変形や残留応力が発生す る。そのため、これらの現象を正確に把握することは DED-LB の製品適用に向けて重要である。

<u>実験</u>: 本実験では、Ti-6AI-4V 合金を用いて直線パスで 1 層または多層積層した試験体を作製し、X 線回折により 熱源(レーザ、アーク)や造形条件による肉盛部やその近傍の残留応力への影響を評価するとともに、熱処理による 残留応力低減効果についても評価した。応力評価方向はビード長手方向(図 1 中の X 方向)とし、&Ti(102)の回折面に ついて sin² ψ法を用いて応力評価を実施した。また、X 線のエネルギーは 37keV、検出器はシンチレーション検出器 (YAP)である。熱処理は応力除去焼鈍とし、真空熱処理炉にて約 600°Cで一定時間保持後、炉内にて Ar ガスファン冷 却を行った。この際、保持時間をそれぞれ 10 分、30 分、120 分と変えて熱処理を行った。

<u>結果</u>: 本実験で取得した熱処理前後の試験体の残留応力評価結果を図 2 に示す。熱処理前の試験体の残留応 力は、これまでの評価と同様に、全ての試験体においてビード幅中央部では引張の値を示し、ビードの外側に向かっ て圧縮に変化する傾向を示した。ビード幅中央部付近の引張残留応力(Y=0,1,2 の平均値)は約 498~636 MPa と多少 のばらつきがあり、ビード部での残留応力のばらつき要因は、展伸材と比べて結晶粒が大きく異方性も高いためと考 える。熱処理後は全ての試験体が熱処理前と比べて残留応力の絶対値が低下する傾向であった。熱処理前に生じた ビード幅中央部付近の引張残留応力(X=0,1,2 の平均値)は、保持時間 10 分の試験体 1 で約 281MPa(55%減)、保持時 間 30 分の試験体 2 で約 40MPa(92%減)、保持時間 120 分の試験体 3 で約 90MPa(86%減)であり、評価した中では保 持時間 30 分以上で残留応力が概ね、解放されることが明らかになった。



図1 X線回折計の構成と試験体評価位置

