国立研究開発法人 產業技術総合研究所 分析計測標準研究部門

分析計測標準研究部門第2回シンボジウム

「部が料明発をナビケートする

JASIS2016=277627

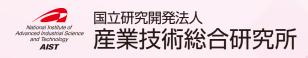
報告集

日時: 2016年9月9日(金)10:00~15:30

場所:幕張メッセ国際会議場コンベンションホール A

主催:産業技術総合研究所 計量標準総合センター

分析計測標準研究部門



国立研究開発法人 産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 第2回シンポジウム

「新材料開発をナビケートする 計量・計測分析技術」

JASIS2016 コンファレンス

報告集

2016 年 9 月 9 日 (金) 幕張メッセ国際会議場コンベンションホール A

分析計測標準研究部門第2回シンポジウム報告集の発刊にあたって

昨年4月1日の産業技術総合研究所の組織改編と同時に発足しました**分析計測標準研究部門**の第2回シンポジウムを、**JASIS 2016**のコンファレンス(平成28年9月9日(金)10:00~15:30、幕張メッセ国際会議場コンベンションホールA)として開催することができました。ご多忙のなか本シンポジウムにご参加いただきました皆様、ならびに、シンポジウムの開催にご尽力いただきました関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

当研究部門では、音響・超音波、放射線、中性子線に関する国家標準の開発・維持・供給を行う一方で、各種量子線、極短パルスレーザー光、イオンビーム、超音波などを用いた先端計測技術を研究開発し、新材料の開発において不可欠な基礎物性値、欠陥・不純物の形状・濃度・分布、機能発現のメカニズムなどに関する計測データを提供することによる産業界への橋渡しを目指しています。

第2回シンポジウムでは「新材料開発をナビゲートする計量・計測分析技術」を講演テーマとして取り上げました。シンポジウムの前半では、株式会社東レリサーチセンターの石切山一彦様から「材料開発における先端分析評価技術」についてご講演いただき、分析評価技術により材料開発がいかに加速され得るか、事例を挙げてご紹介いただきました。引き続き当部門の量子ビームによる材料計測・評価に関する研究開発の事例を紹介いたしました。また後半では、株式会社堀場製作所の山口哲司様に「ナノ材料規制に対応する計測プラットフォームの構築」についてご講演いただき、複合ナノ粒子計測システムの開発と国際標準化の状況についてご紹介いただきました。次いで、当部門のレーザー分光法と質量分析法による材料分析・評価の研究開発の事例とデバイス開発に用いられる中性子標準の事例を紹介いたしました。さらに、ポスターセッションにて、当研究部門全般の最新の研究成果を紹介いたしました。

本報告集はシンポジウム当日の講演資料、ポスター発表資料を収録したものです。今回のシンポジウムが、皆様方への情報提供、ならびに今後の協力関係構築の契機となることを願ってやみません。

今後も内外機関との連携構築に向けてシンポジウムや公開セミナーを積極的に企画して情報発信を 行っていく所存です。当部門の研究活動に対しましてご理解いただき、引き続きご指導、ご支援を賜り ますよう、よろしくお願い申し上げます。

2016年10月

産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 研究部門長 野中 秀彦

目 次

報告集	の発刊にあたって・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
	野中 秀彦	
プログ	5 Д · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	5
•••••	J頭発表·····	
【依頼詞	講演】「材料開発における先端分析評価技術」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	ç
【依頼詞		7
「分析詞	計測標準研究部門の概要」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
「陽電	子を用いた材料中のナノ空孔計測」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2
「先端」	量子ビームを用いた材料評価」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3 豊川 弘之	1
「過渡。	及収分光による光機能材料評価」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	:1
「タンバ	%ク質のラジカル分解質量分析」・・・・・・・・・・・・・・・・5 浅川 大樹	5
「半導位	本ソフトエラー評価に応用可能な中性子標準」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4

・・・・・ポスター発表・・・・・

「音圧計測榜	幾器の測定値を広帯域にわたって保証するための音圧レベル標準」・・・・・・・・・・・・ 弘宜	73
「医用超音源松田 洋	皮の安全性確保のための高周波音圧標準」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	79
「水晶体被料	ずく線量評価に用いるβ線標準の開発」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	84
「放射線治療清水 希	寮における水吸収線量の絶対計測技術」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	87
	用のラジウム-223 の放射能標準」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	89
「国際規格に 柚木	こ基づく甲状腺モニタ試験治具の開発」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	95
「電子加速器本野	器による材料分析用中性子源の検討」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	100
「カーボンナ 加藤 ヨ	-ノ構造体を用いた X 線発生とその応用」・・・・・・・・・・・・・・・・・ 英俊	105
「陽電子を用 大島 ラ	目いた材料中のナノ空孔計測」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	111
「凍結乾燥浴	去による、シリコン基板上へのナノ粒子の分散」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	113
「水晶振動」 鈴木	子型水素センサ・濃度計の実用化に向けて」・・・・・・・・・・・・・ 淳	115
「希薄磁性学	半導体薄膜の構造と磁性に関する研究」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	120
「磁石開発 <i>0</i> 柏谷 神	のための顕微磁区イメージング」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	124
	・帯コヒーレント放射を利用した分光分析技術」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	129
「PAN 系炭素 永井 享	素繊維の軸直角方向圧縮弾性率の評価条件の検討」・・・・・・・・・・・・ 英幹	134
「レーザー版 山本 1	助起超音波伝搬現象の映像化による非破壊欠陥診断技術」・・・・・・・・・・ 哲也	139
「繰り返し模 李 ま	様を利用した構造材料の変位・ひずみ分布計測法の開発」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	144

「波面制御を利用した高分解能光イメージング」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	149
白井 智宏	
「機能性材料評価のための二光子-光電子収量分光法(2P-PYS)の開発」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	154
細貝 拓也	

- プログラム -

開催日時 9月9日(金) 10:00~15:30

【午前の部】

10:00	開会	理事、計量標準総合センター長 三木 幸信
10:05	分析計測標準研究部門の概要	分析計測標準研究部門長野中 秀彦
10:15	【依頼講演】材料開発における先端分析評価技術	株式会社東レリサーチセンター 常務取締役 石切山 一彦 様
11:00	陽電子を用いた材料中のナノ空孔計測	X線・陽電子計測研究グループ 大島 永康
11:30	先端量子ビームを用いた材料評価	放射線イメージング計測研究 グループ長 豊川 弘之
12:00-1	2:45 休 憩(昼食)&【ポスター発表】	

【午後の部】

12:45-13:15 【ポスター発表】(コアタイム) 分析計測標準研究部門の研究紹介

13:15	【依頼講演】ナノ材料規制に対応する計測プラットフォームの構築	株式会社堀場製作所 開発本部 第2製品開発センター 山口 哲司 様
14:00	過渡吸収分光による光機能材料評価	ナノ分光計測研究グループ 松﨑 弘幸
14:30	タンパク質のラジカル分解質量分析	ナノ顕微計測研究グループ 浅川 大樹
15:00	半導体ソフトエラー評価に応用可能な中性子標準	放射能中性子標準グループ 松本 哲郎
15:30	閉会	分析計測標準研究部門 副研究部門長 齋藤 直昭

口頭発表

【依頼講演】

材料開発における先端分析評価技術

株式会社 東レリサーチセンター 石切山 一彦

材料・素材分野でのイノベーションは、革新的な製品群の創出に繋がり、産業界全体へのインパクトは計り知れない。特に、先端材料の研究開発現場では、材料バルクの内部構造や表面構造の可視化が重要であり、先端的な分析により、これまで見えなかったものが見えるようになると、例えば、物性低下や劣化などの現象解明が進み、研究開発が進む。メカニズムの原理原則の解明が進めば、それに基づいて仮説を立て、その仮説に基づいて新規材料を開発し、その妥当性を検証、そして再び仮説を立てて改善していく、というサイクルにより材料開発は加速する。本質解明や仮説立案のためにも構造の可視化がキーポイントとなる。過去の例を示せば、弊社の前身である東レ中央研究所物性研究室にて、日本で初めてDSC(示差走査熱量計)を導入し、高分子の研究技術開発に活用した経緯が挙げられる。また医療材料の開発をはじめ、Boeing777 用の炭素繊維複合材料への解析により Boeing からの信頼を勝ち得た例や、超高速(10⁴ K/s)で昇温できるカロリメータを先んじて導入して高機能な高分子材料の開発に活用した事例等が挙げられる。

最近の先端的な分析機能の一つとして、様々な分析電子顕微鏡や表面界面評価技術、陽電子消滅法や、X線回折をはじめ、中性子(回折、散乱、透過検査)が挙げられる。特に陽電子消滅法は産業技術総合研究所が世界でトップクラスの高性能装置を開発し、それを国内製造業の材料開発にもオープンにして頂いたお蔭により、企業のさまざまな先端材料の開発において重要な設計指針を得ることができた経緯がある。例えば、海水淡水化に使われる逆浸透(RO)膜は、地球温暖化に伴う世界的な水不足により、年々需要は高まっている。RO膜には、水はよく通すものの、食

塩イオンや人体に有害なホウ素は通さない、という膜性能が 求められている。図1に陽電子消滅法で求めたRO膜の空孔 直径とホウ素除去率の関係を示す。空孔径が1 nm以下と小 さく、これまで透過電子顕微鏡ですら空孔の直接観察は難し く明瞭には見えなかったが、陽電子消滅法ではじめて、透過 に関わる空孔が可視化かつ定量化でき、高性能なRO膜の開 発指針を得ることができた。この事例からも先端分析機能が 材料開発に如何に重要であるかが伺える。今後とも、国内製 造業が世界的な熾烈な競争で優位に立つためにも、産業技術 総合研究所には先端的な分析評価技術を積極的に開発・導入 して頂くよう切に願っている。

本講演では、上述も含め材料開発において分析評価技術がいかに重要であるかについて、事例を示しながら紹介した。

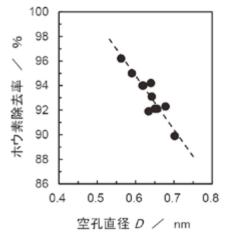
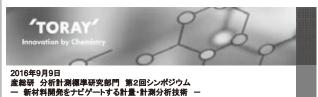


図1. 陽電子消滅法により求めた RO 膜の空孔直径とホウ素除去率の関係。 (M. Henmi et al, IDA World Congree, MP07-038,2007)



材料開発における先端分析評価技術

株式会社東レリサーチセンター 常務取締役 総合企画室長 石切山 一彦

講演目次

- 1. はじめに
- 2. 事例 1:熱分析(ナノサイズ評価)による高分子材料の開発 (ナイロン6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3: 陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに

東レリサーチセンター(TRC)について

東レ(株)のR&D部門

滋賀 開発(中央)研究所 物性研究室 鎌倉 基礎研究所 アナリシスグループ 材料特性評価 有機・無機分析 医薬・バイオ分析

分子・結晶構造解析

物性研究全般

(株)東レリサーチセンターとして独立 (東レ株式会社100%出資の子会社)

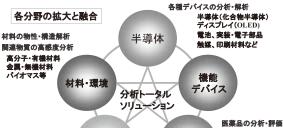
- ・設立当初から問題解決型分析が得意
- ・最先端デバイス・材料・製品に関する多くの分析実績
- ・最新分析装置を導入、幅広い分析技術を構築 (専門家集団を育成・維持)

・科学・技術を基盤とする 企業・研究機関からの分析・評価を受託

- 研究開発の効率化、開発 期間の短縮のため、研究 支援機能を外部から調達 しようとするアウトソーシングの 要望に対応
- 研究支援産業として認知

2

TRCの事業分野



非分析事業 調査研究 出版·教育 製品販売

塞物動態試験-安定性試験·特性解析 糖・蛋白質等の構造解析 ペプチド合成

トラブル発生時の分析ニーズについて

(1) 材料開発、製造(materials supplier) "不純物が入る"、"良い特性が得られない"、etc. 疑い (2) 製品開発、製造(manufacturer) 分析 "思うように成形・加工できない"、 ニーズ "歩留まりが低い"、etc. 疑い (3) 製品利用(user) "壊れた"、"性能が低下してきた"、etc.

トラブル発生時にその問題解決のため、分析ニーズが発生 ユーザーでのトラブル時は、(1)、(2)の業者も巻き込んで対応 分析・評価からものづくりへ

医塞.

バイオ

Characterization Optimization Materialization 工程解析 分析、評価 製品化

品質検査

製造工程の解析

工程パラメータによる最適化 トラブルシューティング

フロンティア

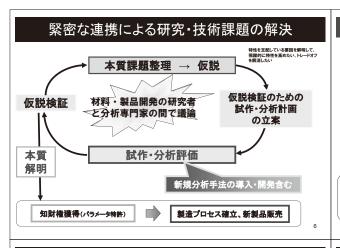
(新事業)

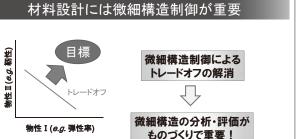
メカニズム (作用機序)解明 他社製品の解析 新製品開発のための設計指針

熟練工の勘に頼るものづくりから

分析・評価に基づくものづくりへ

高度化





これまで見えなかった 現象を先端分析技術 により可視化

本質解明

革新先端材料 を創出

講演目次

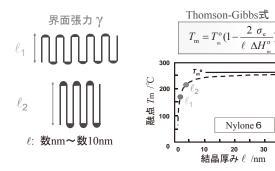
- 1. はじめに
- 2. 事例 1: 熱分析 (ナノサイズ評価) による高分子材料の開発 (ナイロン6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3: 陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例 4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに

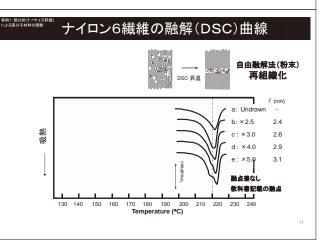
事例1:熱分析(ナノサイズ評価)による高分子材料の開発

- ✓ 工業製品の製造工程では、加熱・冷却プロセスがあり、その解析 に熱分析は欠かせない
- ✓ 米国DuPont社(ナイロン、テトロンを開発): 高分子の研究技術開発のため、熱分析の装置開発・製造部門を設立
 - → 装置部門を分社化 (→現在はWaters傘下)
- ✓ 示差走査熱量計(DSC):TRCの前身である東レ物性研究室に日本で初導入。ナイロンやテトロンの繊維の研究開発に活用。
- ✓ 熱分析は、使い方によってはナノオーダーの微細構造に関する 情報を取得可能

ต: 80年はアナタイズ目的 よらあ974年100原 高分子結晶のサイズはナノメートルオーダー

高分子の融点は結晶サイズ依存性を示すはず

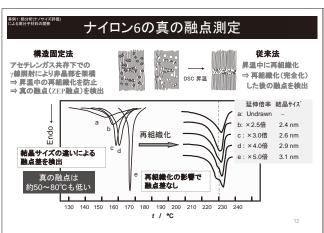


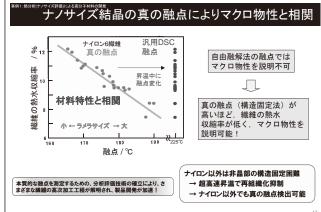


-11 -

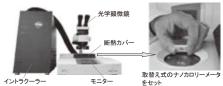
10

8

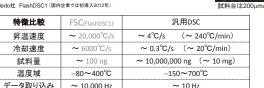




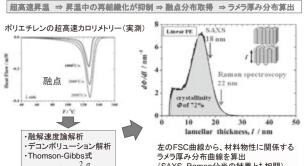
超高速カロリメトリ・ (FSC:Fast Scanning Calorimetry)



独Rostock大C.Schick教授開発:TRC社員留学中 Mettler Toledo社 FlashDSC1 (国内企業では初導入2012年



FSCによる真の融点測定とラメラ厚み分布測定



 $T_{\rm m} = T_{\rm m}^{\rm o} (1 - \frac{2 \sigma_{\rm e}}{\ell \Delta H^{\rm o}})$

セル

参照

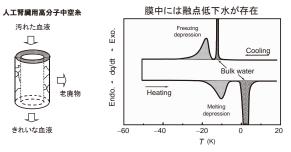
セル

8

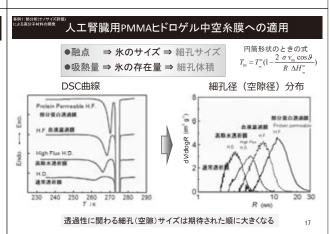
(SAXS, Raman分光の結果とも相関)

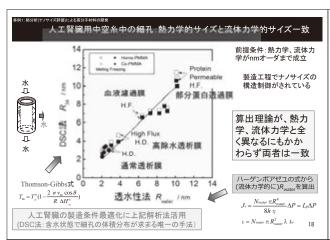
Y. Furushima et al., Macromolecules 48 (2015) 8831-8837. 15

LI事例: 医療用高分子材料中の水/氷の融点からサイズ情報取得



NMR測定、部分熱容量測定により、低融点水は、細孔に閉じ込められた自由水と判明 (細孔中に存在する氷が融点低下 ⇒ 融点から氷サイズ/空隙サイズが求まる)

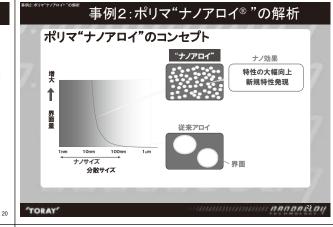


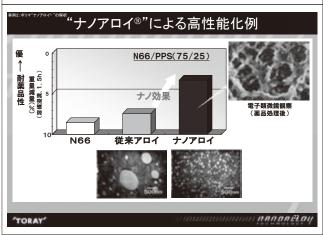


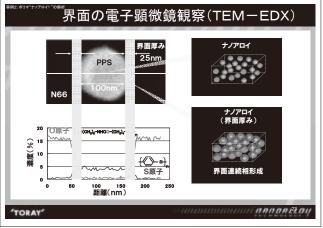


講演目次

- 1. はじめに
- 2. 事例 1: 熱分析 (ナノサイズ評価) による高分子材料の開発 (ナイロン6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3: 陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例 4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに





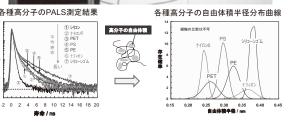


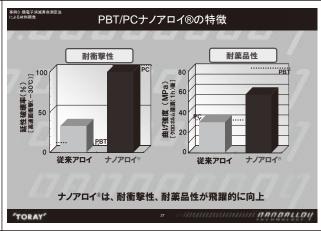


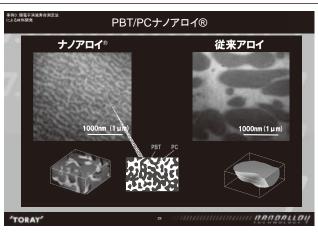
- 1. はじめに
- 2. 事例 1: 熱分析(ナノサイズ評価)による高分子材料の開発 (ナイロン6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3:陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに

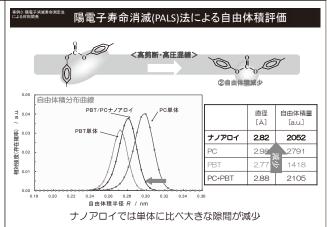
##: ##: ### 事例3:陽電子消滅寿命測定(PALS)法による材料開発 材料中のナノサイズ(0.1~10nm)の空隙評価: 陽電子消滅寿命(PALS)法 陽電子(e*)が極めて小さいこと[直径10-15 m以下]を利用 産業技術総合研究所(産総研)が高性能装置を開発 物質計測標準研究部門 ²²Na法(バルク試料対応) 分析計測標準研究部門 加速器ペース陽電子ビーム法(薄膜対応) O 21 母素関系Sd-C 27 支孔サイス 電子との衝突権率 o-Ps/HXIRIO o-Ps:スピンの向きが早行なe*とe*の対 24 空孔半径/nm

²²Na法(バルク試料用)陽電子消滅寿命測定 ■ 測定試料・陽雷子線源(22Na) 制御回路部 高圧電源 γ線検出器 スタート信号 γ線検出器 ストップ信号 各種高分子のPALS測定結果 各種高分子の自由体積半径分布曲線 陽電子のカウント数



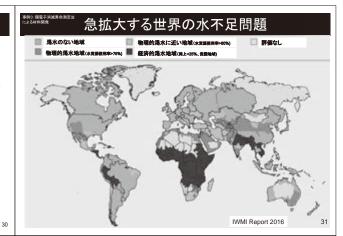


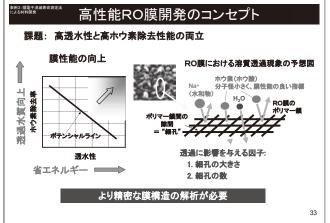


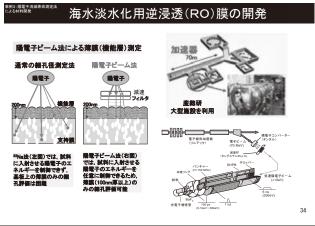


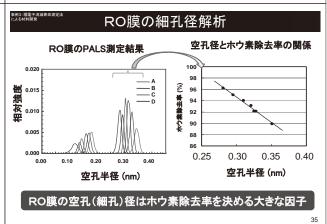
講演目次

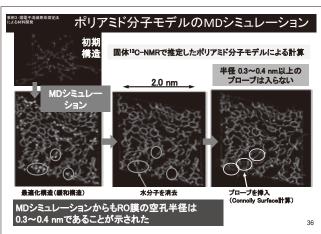
- 1. はじめに
- 2. 事例 1: 熱分析 (ナノサイズ評価) による高分子材料の開発 (ナイロン6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3: 陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに

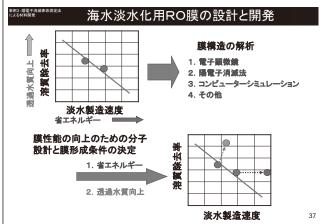












講演目次

- 1. はじめに
- 2. 事例 1: 熱分析 (ナノサイズ評価) による高分子材料の開発 (ナイロン 6繊維、ポリエチレン、人工腎臓、CFRP)
- 3. 事例2:ポリマ"ナノアロイ"の解析
- 4. 事例3: 陽電子消滅寿命法による材料開発 (ポリマ"ナノアロイ"、海水淡水化RO膜)
- 5. 事例4: AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析
- 6. おわりに

事例4:AFM-IRによるサブミクロン領域の組成分析

AFM-IRの適用例 ■フィルムの海島構造分析 ■接着界面分析 カルボン酸塩 (11600/I1500) 濃度 高濃度 網イオンがマイグレー ションにより接着界面 アカルボン酸性を形成 PVME (2920 cm⁻¹ 高さ像 濃度 大 鳥部:PVME 海部:ポリスチレン フレキシブル配線(PI//Cu)断面 ポリスチレン (3020 cm⁻¹) **銅/ポリイミドの接着力向上** 接着界面でのカルボン酸塩形成 数μmの微小領域の組成分布を取得

通常の顕微 I Rの空間分解能(約10μm)よりも微小な領域の組成評価が可能

おわりに

- 先端分析技術の開発
 - ⇒これまで見えなかった現象を可視化
 - ⇒仮説・検証の繰り返しにより、特性向上(低下)の 本質原因を究明
 - ⇒研究技術開発の加速

微細構造分析は、材料開発・製品トラブル解明のための 羅針盤的役割 (解析を間違うとミスリード)

分析技術の高度化により、革新的分析機能を一民間企業で 開発・維持するのは困難

⇒ 産官学連携により国際競争力を確保

41

38

【依頼講演】

ナノ材料規制に対する計測プラットフォームの構築

株式会社堀場製作所 開発本部 第2製品開発センター 山口 哲司

ものづくり日本において材料・素材産業はその中核を担っており、とくにナノテクノロジーの進展に伴いナノ材料は極めて重要となっている。ナノ材料の開発・活用には、材料特性の評価が不可欠であり、そのための評価手法・装置の開発は、材料自体の開発と同様に重要性を増している。一方、ナノ材料の持つ新規性は人々に漫然とした不安を生じさせており、ナノテクノロジーの社会受容性向上への配慮も必要とされるようになってきた。このような状況の下、ISO、IEC、OECD などの国際機関において、ナノテクノロジーの試験規格の制定や標準化作業が続けられている。さらには「危険性のわからないものは接触しなければよい」という予防原則を根底として、ナノ材料の利用を規制する動きも欧州を中心に起こっている。欧州の規制では、欧州委員会(EC)が定めたナノ材料の公式定義に基づいて、ナノ材料かどうかの該否判定がなされている。フランスでは既に輸出入時などでの届け出義務が法令化されており、この動きはさらに広がる傾向にある。

2013 年、このような状況に危機感を持つ国内分析機器メーカーと産総研でコンソーシアム(ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション開発コンソーシアム: COMS-NANO)を組織し、分析計測技術からナノテク産業を下支えするために、上記の規制に対応できる国際同等性を有するナノ粒子評価システムの開発を開始した。コンソーシアムでは参加各社が得意とする測定技術を持ちより、複数の計測装置(例えば、電子顕微鏡や動的光散乱法など)を組み合わせた"複合ナノ粒子計測システム"を開発している。

EC のナノ材料定義では、凝集体であってもその内部の一次粒子のサイズおよびサイズ分布を評価し、粒径 1~100 nm を有する粒子の個数が全体の粒子数の 50 % 以上かどうかで判定がなされる。しかし、サイズ分布が広い場合に、小さい粒子が大きい粒子に隠される"遮へい"(小さい粒子からの信号が相対的に弱く検出できない、また、大きい粒子の陰に隠れて観察できない、など)という問題があり、単独の計測装置で正確なサイズ分布計測を行うことは極めて困難であった。そこでコンソーシアムでは、まず"分級装置"を用いて、あらかじめ遮へいが起きない程度の狭いサイズ分布に分級し、分級試料をそれぞれ正確に評価し、最後に各分級試料から得られたサイズ分布を合成する手法を提案しており、開発を進めている"複合ナノ粒子計測システム"の最大の特徴となっている。現在、この手法を国際標準(ISO)にするための活動も行っている。

本システムを用いることで、様々なナノ材料の計測に適用できるとともに、異なる計測手法の測定結果の間の相関を得ることが可能である。この特徴により、開発現場においてナノ材料を様々な角度からその特性を詳細に評価できるようになるだけでなく、例えば分級装置と個別の計測装置を組み合わせた簡便な"サブシステム"を用いることで、生産現場における品質管理にも対応できると考えている。コンソーシアムの活動において、これまでに、単分散の標準ナノ試料などを用いて分級装置と各計測装置の性能確認を行っており、各計測装置からの粒径測定の結果が不確かさの範囲内で一致することを確認している。さらに現在、サイズ分布が広い市販のナノ材料の分級、計測を行い、測定結果について比較(ラウンドロビンテスト)を続けている。

参考) COMS-NANOのURL: httpcoms nano jp coms nano.

分析計測標準研究部門の概要

分析計測標準研究部門 野中 秀彦

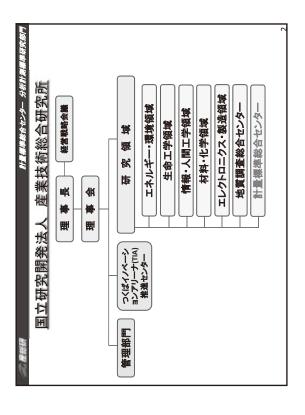
国立研究開発法人 産業技術総合研究所(産総研)は、日本の産業を支える「エネルギー・環境」、「生命工学」、「情報・人間工学」、「材料・化学」、「エレクトロニクス・製造」、「地質調査」、「計量標準」という7つの領域の研究開発を行う、我が国最大級の公的研究機関です。「計量標準」は5つのユニットからなる計量標準総合センターを母体とし、その中の1ユニットである分析計測標準研究部門は、3つの標準グループ(Standard Group)と5つの計測グループ(Measurement Group)が一体となって(表1)、計量標準の開発・維持・供給と先端計測分析技術の活用により研究開発・製造の現場で生じる課題の解決を目指します。

より具体的に、標準グループは、医療用リニアックを用いた治療レベル線量標準、食品の放射能測定、環境騒音の低減に資する標準などに代表される、医療の信頼性、分析・検査産業の発展を支える放射線・放射能・中性子・音響・超音波に関連する国家計量標準の整備と普及を行います。一方、計測グループは、ナノ材料の評価等に必要な微細構造解析と製品や施設など構造物の非破壊検査のために、陽電子、X線、レーザー光やイオン、超音波などをプローブとした先端計測、評価、分析および検査技術の研究開発を行います。当研究部門は分析・検査産業等を通じて、これらの分析と計測に関する標準と先端技術を普及し、より豊かで安全な社会の構築に貢献します。

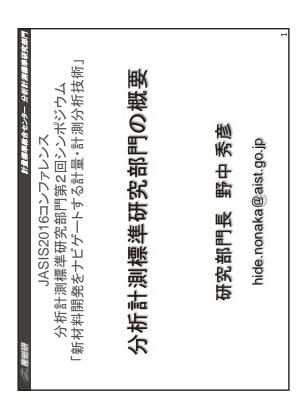
なお、当研究部門のパンフレットには、各グループの概要、研究テーマ、産業界との連携、主な装置や 計測技術、および研究部門としての活動内容が記載されていますので、そちらもご参照ください。

表1. 分析計測標準研究部門に属する研究グループの一覧。

研究グループ名	研究内容	主な応用分野
音響超音波標準研究グループ Acoustics and Ultrasonics S.G.	音響標準と超音波標準の研究開発と維 持供給、関連する精密計測技術の研究開	音響機器、 医用超音波
	発。	医埃里拉卧纳
放射線標準研究グループ Ionizing Radiation S.G.	放射線に関わる計量標準の開発・維持・ 供給および関連する計測技術の開発。	医療用放射線、 構造解析
放射能中性子標準研究グループ Radioactivity and Neutron S.G.	放射能および中性子に関わる計量標準 の開発・維持・供給、および関連する計 測技術の開発。	
X線・陽電子計測研究グループ X-ray and Positron M.G.	X線および陽電子をプローブとした計 測技術の研究開発。	材料評価、 構造解析
ナノ顕微計測研究グループ Nanoscopic M.G.	電子線やイオンビーム等をプローブとしたナノ領域の計測技術の研究開発。	
放射線イメージング計測研究 グループ Radiation Imaging M.G.	放射線をプローブとした可視化計測技 術の研究開発。	インフラ診断
非破壊計測研究グループ Non-destructive M.G.	超音波等を用いた画像解析による非破 壊計測技術の研究開発。	ナノ材料評価、 環境測定
ナノ分光計測研究グループ Nanoscale Spectroscopic M.G.	レーザー光等を用いたナノ領域の分光 計測技術の研究開発。	











▶ 過速吸収分光法による新材料の機能発 現機構の解明▶ 光の反射・干渉の高度制御技術の開発

フェムト砂温液吸収 分光システム

> **展展による生体ウナノ物質の分析 質量分析による維維解が** マナノ材料のイメージング・微量検出技術の開発 マナノ材料計画の国際標準化の推進

ナノ分光計測研究グループ

ナノ顕微計測研究グループ

Low-大戦の空光サイズ vs 統電路

高強度短べルス階電子ピームライン

0.4 0.6 0.8 1.0 1.2

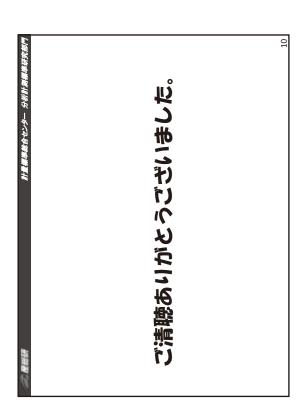
▶ 陽電子消滅法による先端材料中のナノ空孔の サイズ・分布の評価

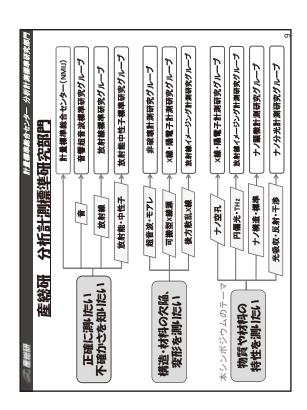
×線・陽電子計測研究グループ

新材料開発を支える計測・評価技術の開発









陽電子を用いた材料中のナノ空孔計測

X線・陽電子計測研究グループ 大島 永康 オローク・ブライアン、小林 慶規、大平 俊行、鈴木 良一

要旨

陽電子寿命測定法は、材料中での陽電子・ポジトロニウムの寿命を測定して、原子~ナ ノメートルサイズの微小な空隙を評価する。産業技術総合研究所では、陽電子ビー ム利用技術の高度化による PALS 性能向上と、その応用研究に組んでいる。

1. はじめに

金属材料や半導体材料中の原子空孔やナノボイド、高分子材料中の空隙(自由体積空孔)は、材料の特性・機能性に影響を与える要因の一つである。従って、材料開発時には、これら原子~ナノメートルサイズの空隙評価が重要である。しかし、このような微小サイズの空隙評価は一般的には困難であるため、新たな計測手法の開発が求められている¹。

陽電子寿命測定法(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: PALS)は、原子~ナノメートルサイズの微小空隙評価に有効な分析法である。PALS では、陽電子やポジトロニウム(電子と陽電子の結合状態)の寿命を測定することで空隙や欠陥を評価する。

産業技術総合研究所 (産総研)では、陽電子ビームを用いた PALS の高度化研究や、PALS を用いた材料開発に取り組んでいる。高効率な陽電子ビーム集束技術を開発したことで、PALS の空間分解能を数十μm に縮小することに成功した。この装置は陽電子プローブマイクロアナライザー(positron probe microanalyzer: PPMA)と呼ばれ、試料上をビーム走査測定し陽電子寿命マップを得て、欠陥分布評価をすることが可能である。

2. 陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA)

陽電子は自然界にはほとんど存在しないが、放射性同位元素や加速器を用いて生成し利用することができる。産総研では、電子線形加速器によって高強度陽電子ビームを発生し、陽電子寿命を高精度で計測するシステムの開発を行っている。陽電子ビーム径は、発生直後に10 mm程度あり、このままでは微小試料や局所部の評価は困難である。このためPPMAを開発して、PALSの空間分解能を大幅に改善した(図 1)。PPMAは、陽電子集束ビームの入射エネルギーと入射位置を調整して、分析位置を3次元的に制御することが可能である。また、集束ビームを、低エネルギーのまま、薄膜真空窓をとおして大気中に取出す技術を開発した。これにより大気中の実動作環境を模擬した環境下においても、陽電子寿命測定が可能となった。

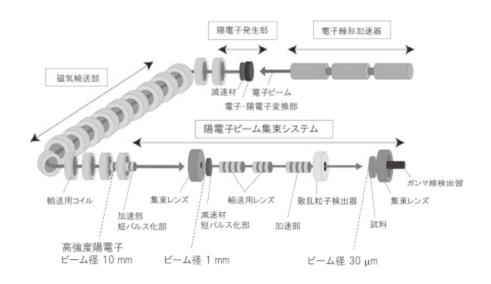


図 1. 陽電子プローブマイクロアナライザーの全体構成図 2。

3. PPMA の応用例

イオンビーム照射によってガラス中に形成した欠陥の分布を PPMA で測定した例を紹介する^{2,3}。ガラス試料に、飛程の異なる2種のイオンビームを、金属製メッシュマスクをとおして照射した。陽電子ビームエネルギーを4.7,6.4,7.8 keV (入射深さ約200、350、500 nm) に設定して、陽電子寿命マップを測定した結果を図2に示す。画像中で明るく表示した個所は陽電子寿命が長く、暗く表示した個所は短いことを示す。このように、深さ方向に異なる欠陥分布を、陽電子寿命をコントラストとした画像として評価することができる。

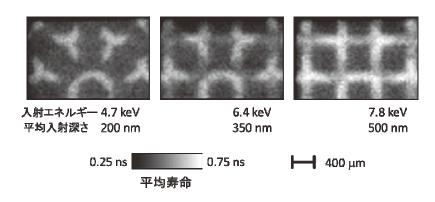


図 2. イオン照射で導入した欠陥分布の評価例 3。

次に、高分子薄膜中の空隙サイズの湿度依存性を PPMA で測定した例を紹介する 4.5。試料には、ポリビニルアルコール(PVA)の薄膜 (400 nm 厚) を用いた。 PVA はバリア膜やろ過膜として利用されているが、その性能には原子分子レベルの細孔サイズが関わっているとされ、実用環境での計測が求められていた。 試料設置部の窒素ガスの相対湿度を変化させながら、陽電子・ポジトロニウム寿命測定を行った。 測定結果を図 3 に示す。 図中右軸

には、ポジトロニウム寿命を空隙サイズに変換した値を示す。このように、大気環境下に おいても、薄膜中の空隙評価が可能となった。

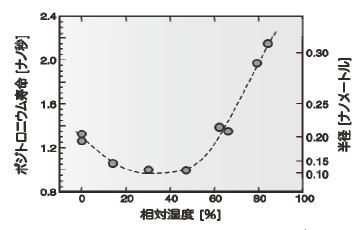


図 3. PVA 膜の空隙サイズの湿度依存性 4。

4. 陽電子ビーム施設の利用体制

高強度低速陽電子ビーム施設の先端計測装置の一部は、ナノテクノロジープラットフォーム、陽電子ビーム利用材料評価コンソーシアム、先端機器共用イノベーションプラットフォーム(IBEC)、共同研究等を通して公開利用しており、年間 10 - 20 件の研究課題支援が進展中である 6。

5. まとめ

産総研では、陽電子ビームを用いた陽電子寿命法(PALS)の高度化研究、及び PALS を用いた材料評価・開発に取り組んでいる。集東ビームを用いた PALS 評価装置を開発したことで、欠陥の3次元分布評価や、大気中薄膜の空隙評価が可能となった。

参考文献

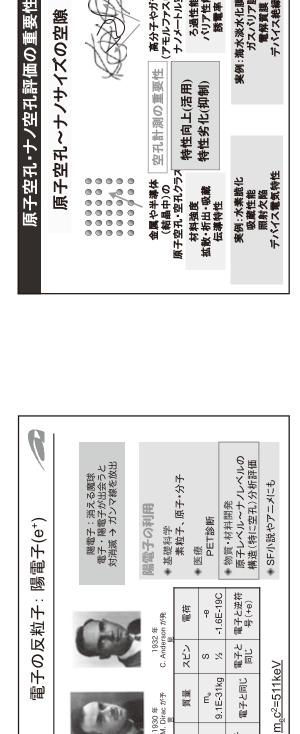
- 1産総研 TODAY2014 年 9 月号 特集「陽電子をプローブとしたナノ材料評価技術」
- ² 産総研プレスリリース (2008 年 8 月 28 日発表): 「陽電子を用いた実用的な 3 次元極微欠 陥分布イメージング法の開発」
- ³ N. Oshima et al., Appl. Phys. Lett. 94, 194104 (2009).
- 4 産総研プレスリリース (2012 年 6 月 26 日発表): 「大気中に取り出した低速陽電子でみる分子のすき間」
- ⁵ W. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 101, 014102 (2012).
- ⁶ https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/index.html .

1. 陽電子寿命測定法(PALS)とは 計測技術(装置•施設)/ 応用 アウトライン まとめ S. . ෆ

陽電子を用いた材料中のナノ空孔計測

幕張メッセ国際会議場 2016年9月9日 X線・陽電子計測研究グループ

大島 永康



1930 年 P.A.M. Dirac が予 事

質量 E

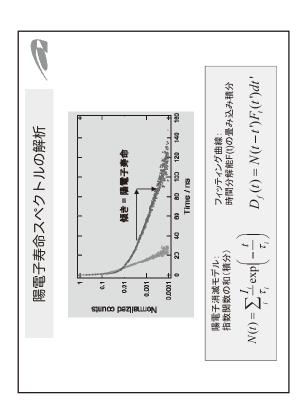
> 電子 (e

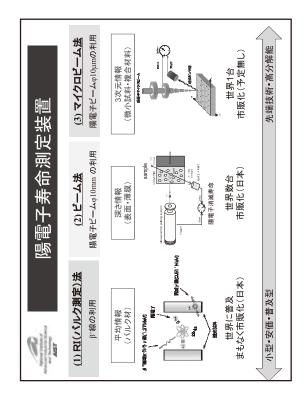
陽電子 (e⁺)

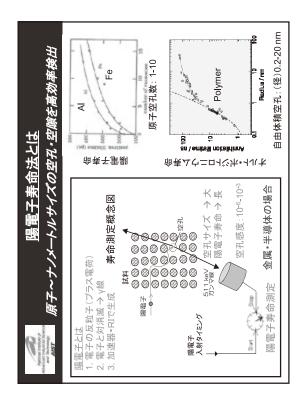
実例: 海水淡水化膜(RO膜) ガスパリア膜 電解質膜 デバイス絶線膜

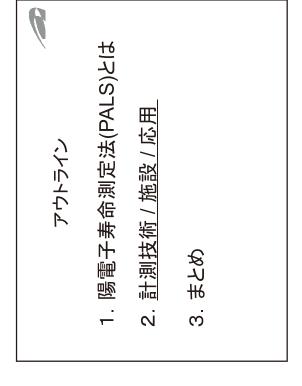
高分子やガラス (アモルファス中)の ナノメートル空隙

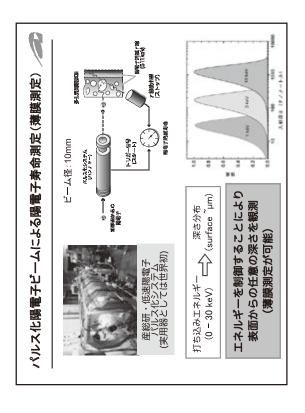
る過性能 パリア性能 誘電率

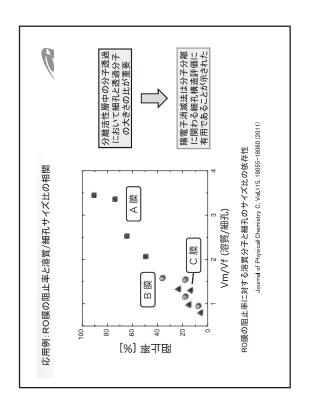


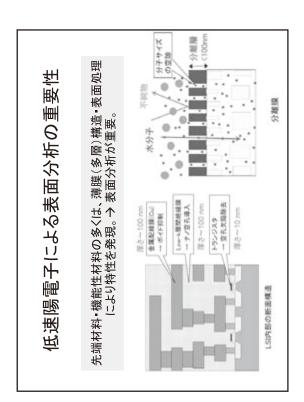


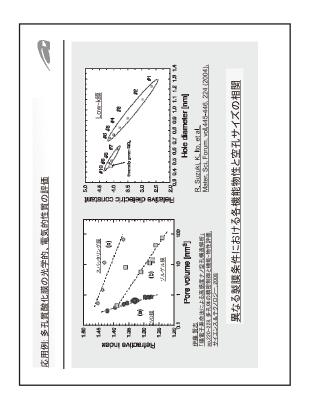


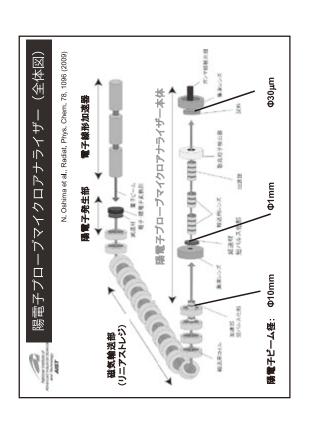


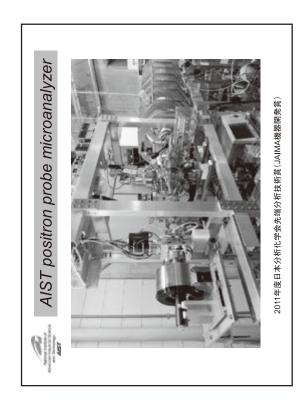


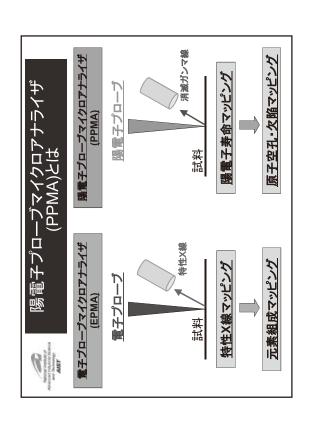


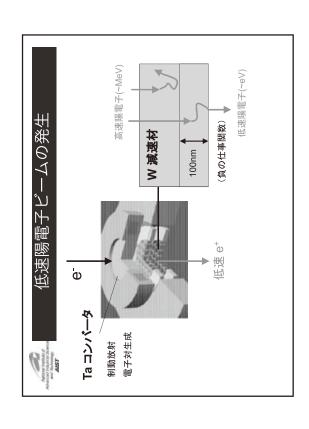


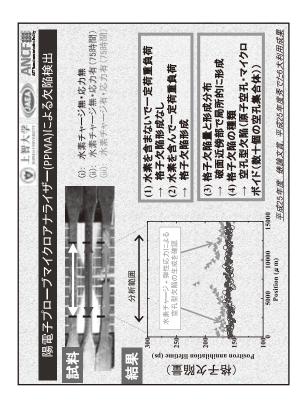


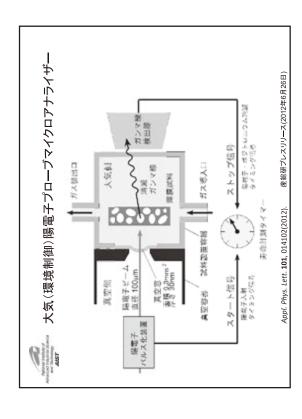


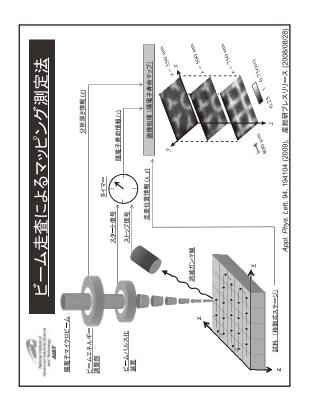


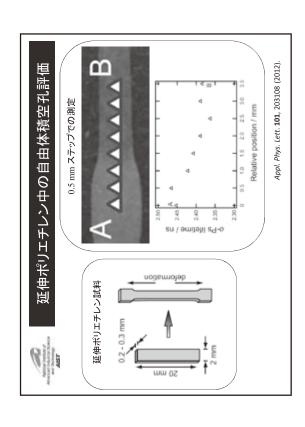


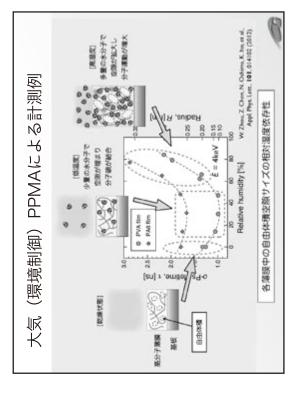














アウトライン

- 1. 陽電子寿命測定法(PALS)とは
- 2. 計測技術/施設/応用
- 3 ± LW







〇原子空孔や分子間空隙は、材料特性(機能性)に影響するため、先端機能性材料の開発では、精確な評価が重要である。

ニュー・スラップ 陽電子を空隙プローブとて用いることにより、高感度か つ非破壊での解析ができる。 ○近年の陽電子ビーム制御技術の進化により、表面・界面・薄膜・微小領域など局所構造の解析、及び、高速計測・その場測定等のダイナミクス評価など、新たな研究展開が進んでいる。

先端量子ビームを用いた材料評価

放射線イメージング計測研究グループ 豊川 弘之、田中 真人、小川 博嗣、柏谷 裕美、池浦 広美

要旨

当部門では量子ビームを用いた先端オペランド計測技術開発と材料・デバイス 分析への応用を重点テーマとして遂行している。我々は電子加速器から発生する 二次量子ビームをプローブとした先端計測技術開発を行っており、それらの技術 を各種材料研究に応用している。

1. はじめに

電子加速器から発生する二次量子ビームである X 線、紫外線、ガンマ線、テラヘルツ波は様々な応用研究に用いられている。我々のグループでは電子加速器を用いた各種量子ビーム発生と、それらを用いた先端分析計測技術開発ならびに先端材料研究を推進している。

2. 光電子顕微鏡を用いた磁区観察装置の開発

Sm-Fe-N 磁石はネオジム磁石を凌駕できるポテンシャルを持つ磁性材料であり、車載用モータに用いる永久磁石として早期の実用化が期待されている。Sm-Fe-N は約 450 $^{\circ}$ 欠の焼結温度で保磁力が半減する。そのため焼結磁石の作成が難しいことが実用化の妨げとなっている。保磁力低下の要因は、外部磁場が印加された際に磁石が持つ磁力線とは逆向きの磁場が容易に発生するサイト、すなわち逆磁区が発生し、これが成長することである。しかしそのメカニズムはまだ解明されていない。そこで、逆磁区発生メカニズムの解明を目指し、試料表面の磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism; MCD)を光電子顕微鏡(Photo-Emission Electron Microscope; PEEM を用いて観察した。実験は SPring-8 の軟 $^{\circ}$ X線ビームライン BL27SU にて行った。磁石材料表面に左右円偏光の軟 $^{\circ}$ X線を交互に照射し、発生する光電子輝度分布を数 $^{\circ}$ 10~数 $^{\circ}$ 100 ナノメートルの空間分解能の $^{\circ}$ PEEM で可視化することで、磁石表面の磁区分布を得る。

磁石材料表面から発生する光電子を PEEM で観測する際、試料表面から放出された光電子の軌道が試料表面の漏れ磁場で歪んでしまい、PEEM による像が正しく結像しない問題を解決する必要がある。そこで試料表面の漏れ磁場を低減させる磁気閉回路を設計・製作した。この磁気閉回路を試料ホルダとして用いることで、試料表面の漏れ磁場をホルダ無しの場合と比較して 10 分の 1 に低減することが可能となり、ほぼ歪みの無い光電子軌道を得る見通しを得た(図 1)¹。この磁気閉回路試料ホルダを用いることで、Sm-Fe-N 焼結磁石表面の MCD 分布を軟 X 線 PEEM で観察することに成功し、これによって磁区を可視化することに成功した(図 2)²、³。現在、更に研究を進め、紫外線領域の磁気円二色性を利用して実験室内で磁区を観察する PEEM の開発を進めている(図 3)。さらに第一原理計算を用いて Sm-Fe-N 磁石の表面構造や磁気円二色性の発現機構の解明に取り組んでいる

(図4) 4。

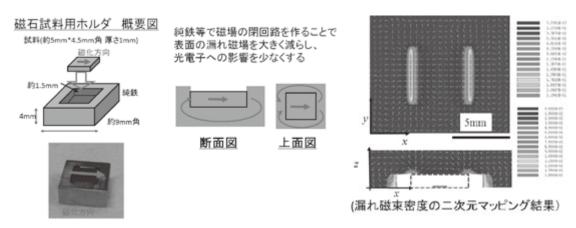


図1. 磁化試料測定用磁気閉回路(左)、および磁東密度シミュレーション結果(右)。1



図 2. 無磁化試料の軟 X 線 PEEM 像。 ^{2,3}

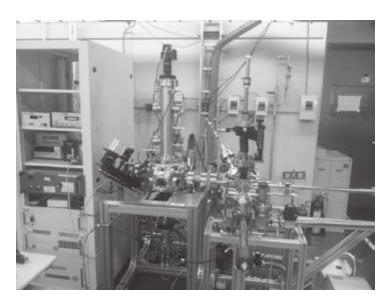


図3. 現在開発中の紫外線 MCD-PEEM。

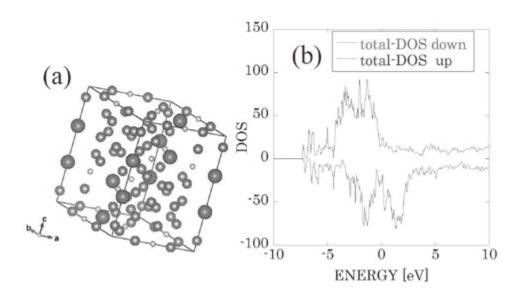


図 4. Sm-Fe-N 系磁石の(a)結晶構造および(b)第一原理計算結果の一例。4

3. 電子加速器を利用した材料開発研究

3. 1 テラヘルツ波の利用

テラヘルツ波を用いた研究として、電子加速器を用いて発生したコヒーレント・テラヘルツ波を用いた各種材料分析にかかる研究を行っている。当グループでは主に 0.1~5 THz 程度の波長域のテラヘルツ波を高いピーク強度でパルス状に発生し、これを用いて材料の透過分光計測手法の開発を行っている。当該装置で発生できるテラヘルツ波のピーク強度は数 10 kW と高く、水分を含んだ物質でも一定割合を透過できることから、水が関与する現象の解明や材料特性に関する応用を目指している。

3. 2 レーザーコンプトン X 線の発生と利用

レーザーコンプトン散乱という手法を用いて硬 X 線を発生させる技術について研究している。血管の塞栓治療にはステントやコイルと呼ばれる細い金属線で作られた構造物をカテーテルによって患部まで輸送して設置する方法が用いられており、本研究ではステント材料に用いられているタンタルや白金などの重金属に着目して、これを高精細に可視化するための技術開発を行っている。

3. 3 光子誘起陽電子消滅法

材料の劣化は結晶中のナノメートルオーダーの物理現象を起点としていると考えられている。このような領域の事象を観測する手法の一つとして陽電子消滅法が用いられている。我々は、電子加速器を用いて発生した高エネルギーX線ビームをプローブとして利用して、バルク材料の空孔型格子欠陥をその場で観察する手法の開発を行っている。従来の低速陽電子消滅法では、陽電子は試料表面から深さ数 μm までしか到達しないため、深い位置の空孔型格子欠陥に関する情報を得ることは困難であった。そこで本研究では、厚さ数 cm のバルク材料や、容器内に封入された試料の格子欠陥濃度を測定するため、子誘起

陽電子消滅法と呼ばれる手法を開発した。

本手法は、材料診断に用いるための高エネルギーX線ビームを試料へ照射し、同X線によって誘起される電子-陽電子対生成反応を用いるため、光子誘起陽電子消滅法と呼んでいる。X線ビームによって、試料内部に高密度の陽電子を発生させ、それらの陽電子が対消滅する際のガンマ線エネルギースペクトルを詳細に観測することで空孔型格子欠陥濃度を計測する。本手法の概略を図5に示す。診断に用いる高エネルギーX線、および陽電子消滅ガンマ線はサンプルや容器を容易に透過するので、ステンレ製の容器内部に封入された高温・高圧下の試料を測定することも可能である。

本手法置用いた測定例として、高圧水素ガスを水素吸蔵合金へ吸蔵させた際の空孔型格子欠陥濃度変化をドップラー広がり法によって測定した実験結果を図6に示す。図中Sパラメータは、ガンマ線エネルギースペクトルのピークの鋭さ(Sharpness)を示す。高圧水素を封入したステンレス容器内に隔離された試料を非破壊で測定可能であることが分かった。

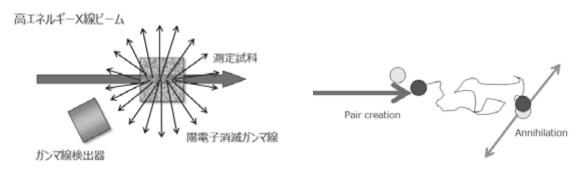


図 5. 光子誘起陽電子消滅法の概要(左)、試料内での陽電子消滅過程(右)。

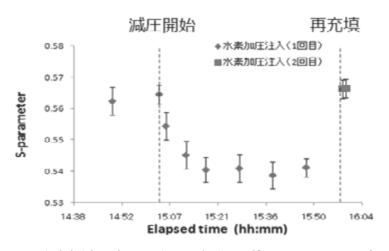


図 6. 水素加減圧時の陽電子消滅ガンマ線 S パラメータの変化。

4. おわりに

弊所電子加速器施設における、量子ビームを用いた材料研究を紹介した。当研究グループでは X 線、テラヘルツ、紫外線、陽電子などの様々な量子ビームを用いた独創的な研究

を行っている。今後は、従来の先端計測手法を高度化し、過渡変化をその場でリアルタイムに計測する先端オペランド計測技術の開発を加速していく。

参考文献

- ¹ H. Ogawa et al.; "PEEM imaging of bulk magnetic materials studied by ray tracing calculations", Presented at the 7th International Symposium on Surface Science, November 6, 2014, Shimane, Japan.
- ² 田中真人、小川博嗣、豊川弘之、高木健太、尾崎公洋、大河内拓雄、小嗣真人、木下豊彦; 日本金属学会 2014 春季講演大会 S7-29, 2014/03/22, 東工大岡山キャンパス.
- ³ 田中真人、小川博嗣; SPring-8 利用研究成果集 2012B1774 (2016) pp. 214 219, DOI: 10.18957/rr.4.2.214.
- 4 柏谷裕美、乙川光平、田中真人、小川博嗣、池浦広美、豊川弘之;第 63 回応用物理学会春季学術講演会 19p-P1-27, 2016/3/19,東工大岡山キャンパス.

AMST 先端量子ビームを用いた材料評価分析計測標準研究部門 放射線イメージング計測研究グループ 豊川弘之

年総研電子加速器施設
 X線、テラヘルツ
 磁区イメージング用光電子

4. 光子誘起陽電子消滅法5. まとめ

顕微鏡





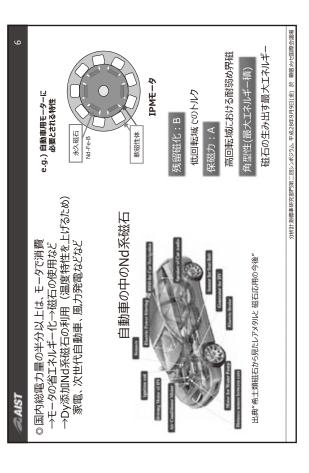






- 磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism; MCDと略)
- 磁性体の左右円偏光での吸収の差(磁化の向きで反転) 磁性体の軌道・スピン磁気モーメントに関する情報
- ・希土類元素(Tb,Sm等)の4f電子 - 遷移金属(Fe, Co等) の3d電子 が磁性を主に担う 一般的な磁性体

1000~1500eV 遷移金属:2p電子(L₂₃端)700~1000eV 希土類:3d電子(M₄₅端) 1000~1500eV を励起する→軟X線 分析計測標準研究部門第二回シンポジウム、平成28年9月9日(金) 於 幕張メッセ国際会議場 2014/03/22 日本金属学会2014春季講演大会 57-29



顕微鏡(PEEM)

@AIST

光電子顕微鏡(Photoelectron Emission Microscope; PEEM)

- ·空間分解能(20-100nm) ·固体表面の形状や電子状態の2次元情報を一括取得 表面敏感
- ・X線利用→元素マッピング
- ・左・右円偏光での画像の差分→磁区イメージング
- ・エネルギースキャンシ微細領域でのMCDスペクトルが計測可能

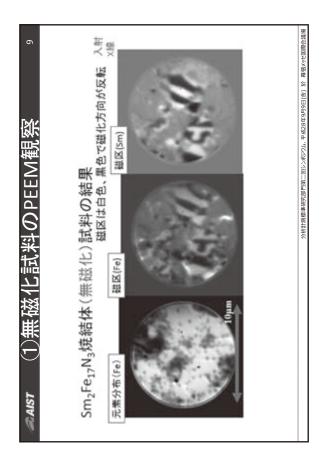
◎Nd-Fe-B系ではMCD-PEEMIこよる磁区計測 の報告あり[3][4]

[3]Yamamoto S et al 2008 Mater. T. Jim. 49 2354. [4]Yamaguchi R et al 2011 IBM J. Res. and Dev. 55 12.

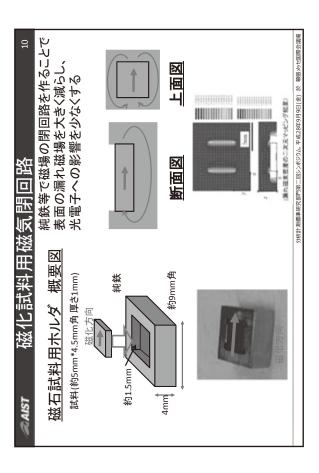
PEEM 円偏光-軟X線 対対

分析計測標準研究部門 2014/03/22 日本金属学会2014春季講演大会 57-29

37 -





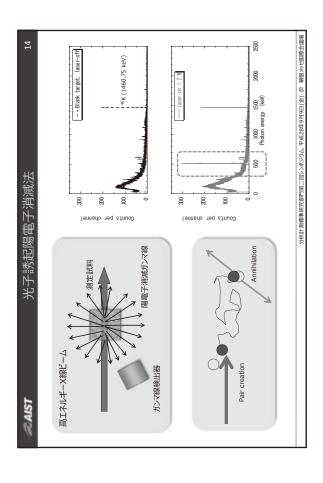


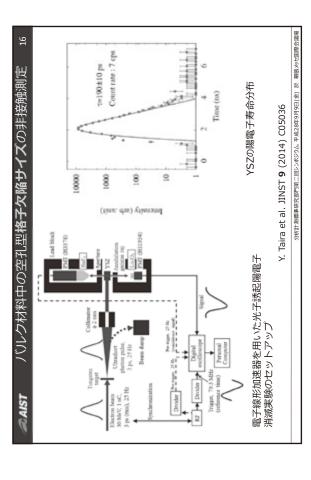
第一原理計算による Sm₂Fe₁₇N₃の磁気特性 Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N₃ by First-principle Calculation

O柏谷 裕美'、乙川光平15、田中真人'、小川博嗣'、池浦広美'、豊川弘之1(1.産総研, 2.早稲田大学)

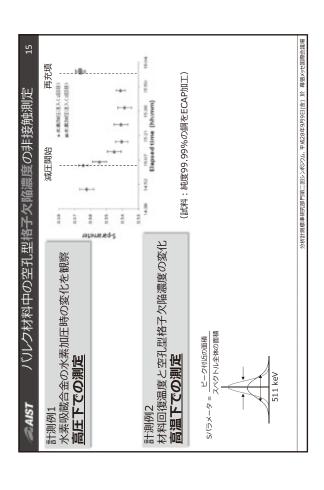
 $^{\circ}$ Hiromi Kashiwaya¹, Kohei Otogawa¹,², Masahito Tanaka¹, Hiroshi Ogawa¹, Hiromi Ikeura¹, Hiroyuki Toyokawa¹ (1.AIST, 2. Waseda University)

各季学術講演会 19p-P1-27 分析計測標準研究部門第三回シンポジクム、平成28年9月9日(金) 於 幕張かセ国際会算









△AIST

まとめ

- 弊所電子加速器施設における、量子ビームを用いた材料研究を紹介した
- X線、テラヘルツ、紫外線、陽電子などの 様々な量子ビームを用いた独創的な研究を 行っている
 - | 今後、先端オペランド計測技術開発を加速

分析計画標準研究部門第二回シンボジウム、平成28年9月9日(余) 於 韓鴉メック国際会議場

過渡吸収分光による光機能材料評価 ナノ分光計測研究グループ 松﨑 弘幸

要旨

シリコン等の無機系太陽電池や次世代太陽電池(色素増感型、有機薄膜、量子ドット型等)、有機発光デバイス材料、光触媒半導体材料などの光機能性材料・デバイスでは、電子・正孔や励起子、イオンの運動によって光電変換、電荷再結合発光、酸化還元などの重要な機能が発現する。このような動的な過程を、超短パルスレーザー光による時間分解分光計測技術を開発・駆使して、動作機構・反応機構の解明を行なっている。独自開発したナノ秒あるいはフェムト秒の時間分解能を有する過渡吸収分光装置を始めとした各種レーザー時間分解分光装置を、産総研共用施設のイノベーション創出機器共用プラットフォーム(IBEC)を通じて外部公開も行っている。本講演では、当該装置の概要とこれを活用した具体的な適用・応用事例について、次世代有機系太陽電池(色素増感太陽電池,有機薄膜太陽電池)やシリコン太陽電池モジュール、有機電界発光素子を例に挙げて紹介した。

1. はじめに

光機能性材料・デバイスの性能向上や信頼性向上を図る上で、光物理、光化学過程のダイナミクスを精密に計測・解析することは極めて重要である。レーザー時間分解分光法は、超短パルスレーザー光照射によって瞬間的に生じる光励起状態の生成・消滅過程を高い時間分解能で追跡する分光手法であり、これら材料・デバイス中で起こる動的過程を実時間で観測し、その動作機構・反応機構を解明する上で、有効な計測手法である。我々は、これまでに、サブピコ秒からミリ秒領域の過渡吸収(または反射、拡散)/蛍光スペクトル及び時間変化を、高感度、広波長領域、機能発現下等で測定可能な時間分解分光システムを独自に開発・整備し、各種機能材料への適用を進めている。また、過渡吸収分光装置群(フェムト秒、ナノ秒過渡吸収分光装置)と時間分解発光分光装置群(ピコ秒可視発光寿命計測装置、ナノ秒可視一近赤外発光寿命計測装置)を産総研共用施設として外部公開している。以下では、まず主要装置の概略を述べた後、解析例について説明する。

2. レーザー時間分解装置群の概略

○ナノ秒過渡吸収分光装置

ナノ秒可視—近赤外過渡吸収分光装置では、Nd:YAG レーザー(Ekspla 社製 SL311,基本 波長:1064 nm, パルス時間幅:~150 ps, パルス繰返周波数:10 Hz)からの出力光を基に、 高調波発生ユニットを用いて第 2 高調波(532 nm)または第 3 高調波(355 nm)に波長変換し、 波長セパレーターで分離した後に、励起(ポンプ)光源として用いている。また、検出(プローブ)光には、Xe フラッシュランプ(パルス時間幅 ~ 2 μ s)または Xe 定常ランプを用いている。 検出光の透過光(または反射光、拡散光)を回折格子分光器で分光した後、高速光検 出器で受光し、高速オシロスコープでその時間変化を測定している。装置の時間分解能は、

 \sim 500 ps 程度、観測可能な時間領域及び波長域は、 \sim 100 ms 以下、400 \sim 1600 nm である。また、測定感度は吸光度変化にして、 \sim 0.001 程度である。

○フェムト秒過渡吸収分光装置

フェムト秒過渡吸収分光装置では、再生増幅チタンサファイアレーザー(Spectra Physics 社製 Solstice, 波長:800 nm, パルス幅:100 fs, 出力~3.5 W, パルス繰返周波:1 kHz)からの出力光を光源としている。出力光をビームスプリッターで2つに分割し、それぞれを2台のOPA(光パラメトリック増幅器)に入力し、非線形光学過程を用いて波長変換し、励起(ポンプ)光と検出(プローブ)光を得ている。励起光で光誘起現象をトリガーし、検出光によって透過光強度の変化率を測定するが、フェムト秒過渡吸収分光では、ナノ秒過渡吸収分光の場合とは異なり、励起パルス光と検出パルス光の間に、光学遅延ステージを用いて光路長によって時間遅延をつけ、時間遅延の関数として、透過光強度の変化率をプロットすることで、吸収変化すなわち光誘起現象の時間変化を追跡する。検出光にはOPAを用いずに、チタンサファイアレーザーからの出力光を直接にサファイア結晶に集光し、発生させた広帯域白色パルス光を用いる場合もある。装置の時間分解能は、光検出器の応答速度に左右されず、パルス光の時間幅で決定され、~200 fs 程度である。測定可能な時間領域及び波長域は、~3 ns 以下、240 nm~11 μm (検出光)、240 nm~11 μm (励起光)である。また、測定感度は吸光度変化にして、~0.001 程度である。

○ピコ秒可視発光寿命計測装置

ピコ秒可視発光寿命計測装置では、再生増幅チタンサファイアレーザー(Spectra Physics 社製 Solstice, 波長:800 nm, パルス幅:100 fs, 出力 ~3.5 W, パルス繰返周波:1 kHz)からの出力光を光源とし、OPA から得られたフェムト秒パルス光を励起光としている。試料からの発光は、回折格子分光器で分光された後、ストリークカメラ(浜松ホトニクス社製 C4334)で検出され、発光スペクトルを波長分解および時間分解して、一括して測定可能である。 装置の時間分解能は、~40 ps 程度、観測可能な時間領域及び波長域は、1~200 ns、350-900 nm である。

3. 適用例

○シリコン太陽電池モジュールのキャリアダイナミクス解析

現在普及している太陽電池モジュールの9割以上は、シリコン太陽電池であるが、近年、メガソラーにおいて、高電圧によってシステムの出力が大幅に低下する現象(PID: Potential-Induced Degradation)が報告され、問題となっている。長期間の経年劣化とは異なり、数ヶ月~数年の比較的短期間で起きるため、長期信頼性を維持する為に、PID 現象のメカニズム解明とその対策が急がれている。劣化要因には、大別して発電素子本体と周辺モジュール部材に由来するものが考えられるが、メカニズム解明の為には、両者を切り分けて検出し議論することが不可欠である。今回、劣化メカニズムの解明を目指して、過渡吸収分光を用いて素子内のキャリアダイナミクスを解析した。図1は、対象としたn型シ

リコン太陽電池モジュール(両面受光 Front Junction 型, p⁺–n–n⁺構造)に対して行った PID 加 速試験(-100V, 60°C, 1 時間)前後での外部量子効率スペクトルである。PID 試験後、シリコ ンの光吸収係数が大きい短波長領域で、未試験に比べて量子効率が大幅に低下しているこ とが分かる。PID 未試験と PID 試験後のモジュール試料について、ナノ秒過渡吸収分光装 置を用いて過渡分光測定を行った。励起光には、400 nm、532 nm、及び 1064 nm を用いた。 400 nm と 532 nm は、PID 試験後の量子効率が未試験に比べて大きく減少する波長域に、 1064 nm は PID 試験前後で量子効率に変化が無い波長域に対応する。また、モジュール本 体はプローブ光を透過しないため、図 2 に示すように、拡散反射型配置で測定を行った。 ポンプ光照射によって生成したキャリアによる誘導吸収を検出するために、シリコンのバ ンドギャップ以下の波長 1500~1800 nm を、光学フィルターを用いてプローブ光として選 択している。図3は、各励起波長における、PID 試験前後での過渡拡散反射信号の時間変 化である。信号は、励起直後の強度で規格化して示している。1064 nm 励起では、図から 分かるように、PID 試験前後で減衰過程に変化がほとんど見られない。また、減衰過程は、 単一の減衰指数関数で記述することができ、その減衰時定数は、~30 us 程度である。こ の時定数は、シリコン発電層中に存在する不純物サイトによる光生成したキャリアの失活 過程の時間スケールに対応するものと考えられる。一方で、短波長(400 nm, 532 nm)励起で は、PID 未試験の試料においては、1064 nm 励起と同様に~30 μs 程度の時定数を持つ単一 の減衰指数関数で記述できるのに対して、PID 試験後の試料においては、~30 μs 程度の減 衰に加えて、ポンプ光励起初期に、~400 ns 程度の時定数の速い減衰成分が現れており、 キャリアの減衰が高速化していることが分かる。対象とするn型シリコン太陽電池モジュ ールでは、高電圧化による漏れ電流によってシリコンセル表面に、電荷が蓄積している可 能性が示唆されている。上記の過渡分光による結果は、このようなセル表面に存在する蓄 積電荷が失活サイトとなって、表面キャリア再結合を促進し、短波長域での変換効率を低 下させる主な要因になっていることを示唆している。1

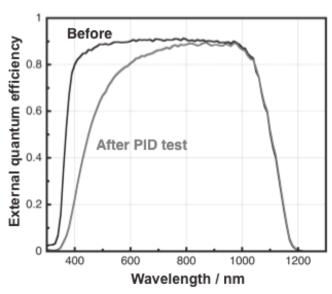
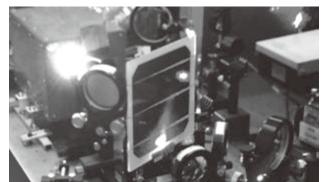


図 1. n 型シリコン太陽電池モジュール(両面受光 Front Junction 型, p^+-n-n^+ 構造)の PID 未試験及び試験後の外部量子効率スペクトル。

拡散反射型配置



測定試料 n型 Si-PV モジュール



図 2. 拡散反射型配置(左)でのモジュールの過渡分光測定の概観と測定試料(右)。左写真中の赤丸は、測定位置を示している。

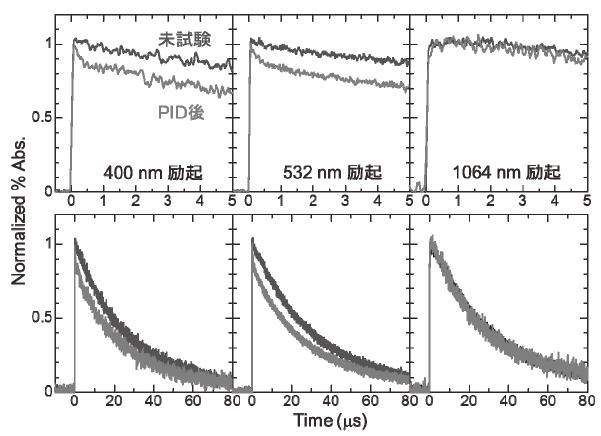


図 3. PID 試験前後における n 型シリコン太陽電池モジュールの過渡拡散反射信号の時間変化。

4. まとめ

独自に開発・整備した、各種レーザー時間分解分光装置(過渡吸収分光、時間分解発光分

光装置)の概要と、これを用いたシリコン太陽電池モジュールにおける高電圧劣化の解析への応用例について主に述べた。実験的に評価したキャリアダイナミクスの詳細を基に劣化メカニズムを理解し、その対策にフィードバックすることで、シリコン太陽電池の長期信頼性の確保に貢献できるものと考えられる。

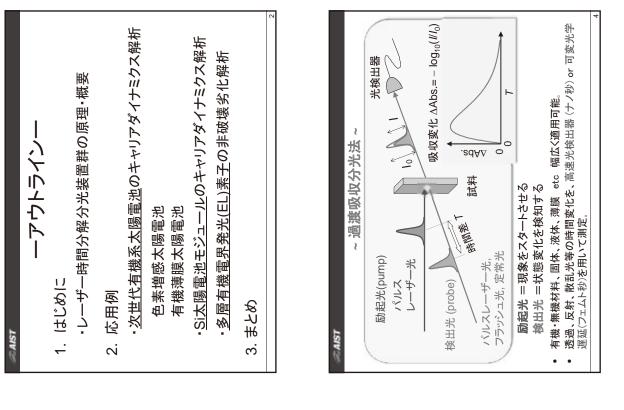
¹ Kohjiro Hara, Kinichi Ogawa, Yusuke Okabayashi, Hiroyuki Matsuzaki, Atsushi Masuda, submitted to Solar Energy Materials and Solar Cells.

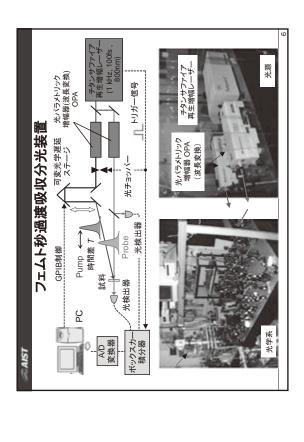
過渡吸収分光による光機能材料評価 松崎 弘幸 国立研究開発法人産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 ナノ分光計測研究グループ

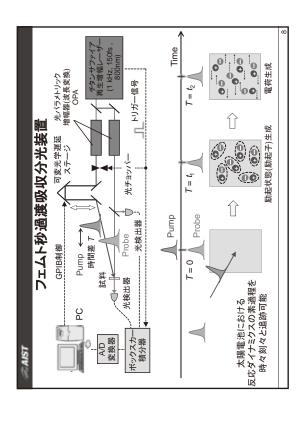
JASIS2016コンファレンス 分析計測標準研究部門 第2回シンポジウム - 新材料開発をナビゲートする計量・計測分析技術 2016/9/9 @ 幕張メッセ国際会議場 コンベンションホーJVA

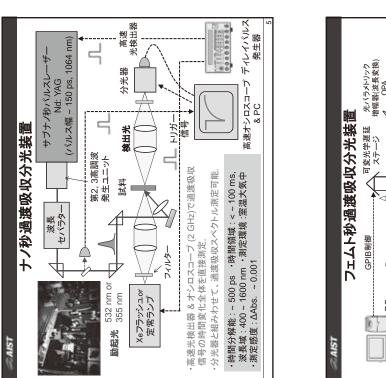
hiroyuki-matsuzaki@aist.go.jp

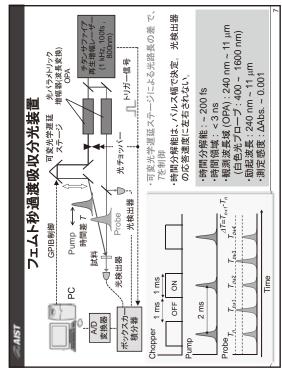


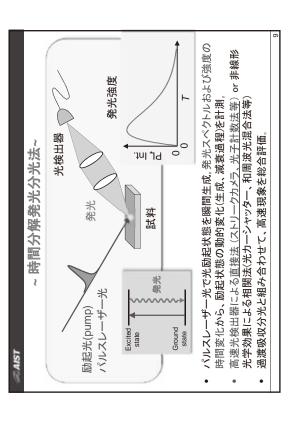


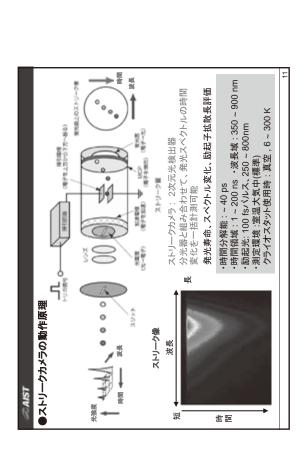


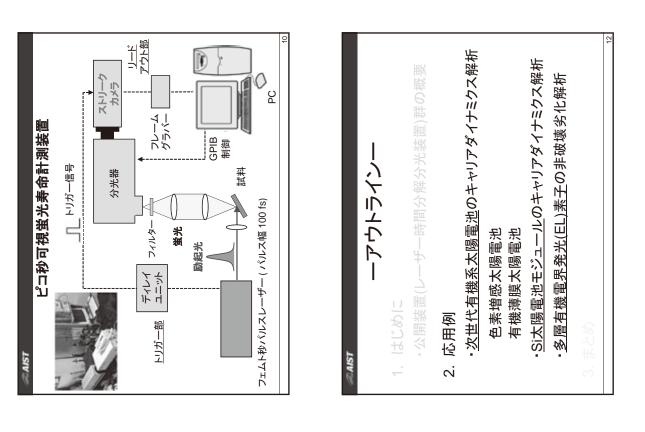


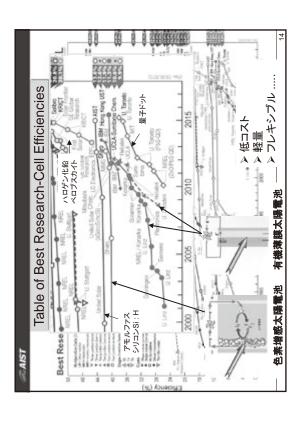


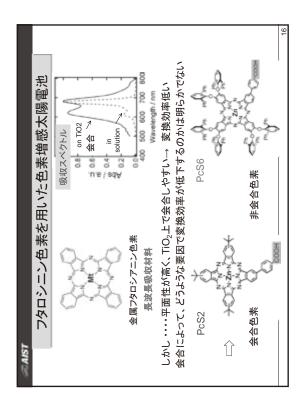


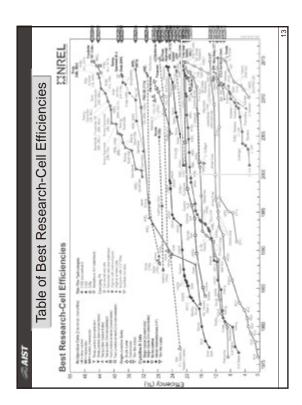


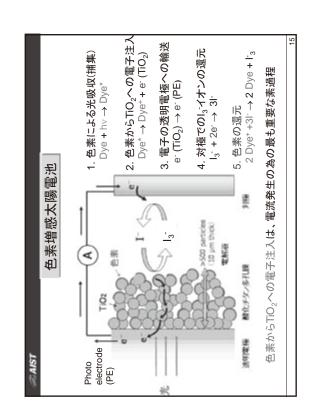


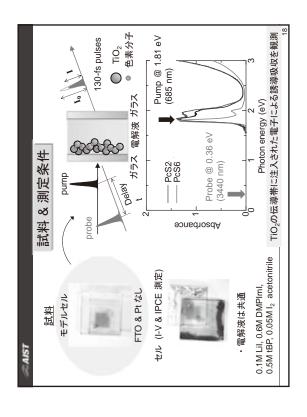


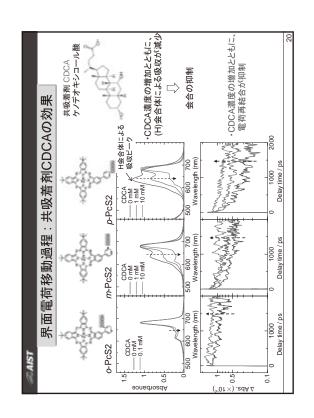


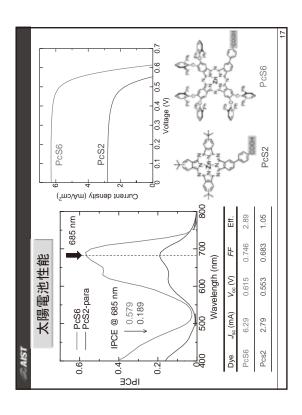


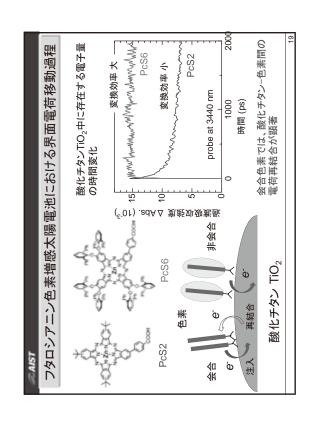


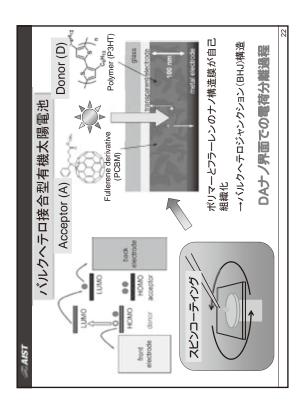


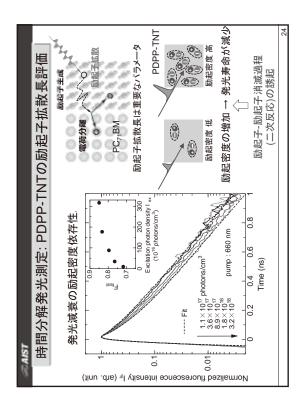


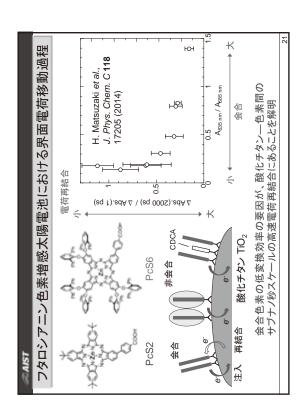


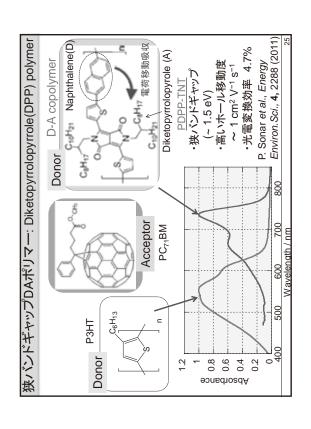


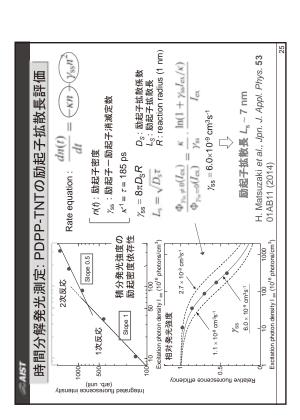












メガソーラーにおける太陽電池 モジュール出力が短期間に大幅低下

名化メカニズムの倒

白板ガラス

EVA

ż

ż

ż

AR M+ M+

・メガンールー(高鶴田)・アリンスフスインペーター

· 木(過度)

主な関連要因

メカニズムの解明と 早急の対策が急務

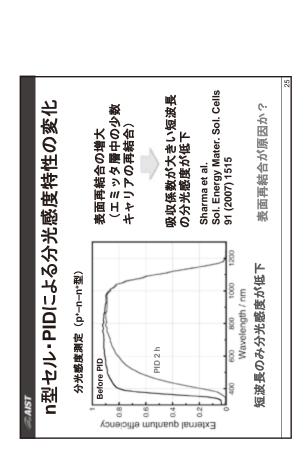
・ソーダライムガラス

·反射防止(AR)膜

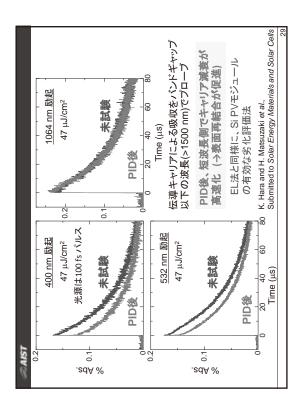
·EVA(對止材)

バックシート

PID (Potential-Induced Degradation)







891.4 µC / cm²

Front junction 型

n型セル・PID劣化メカニズムの考察

セルへのマイナス高電圧

セルへのプラス高電圧

¥

Back contact 型

¥

Glass

EVA

電子がAR膜中にトラップ

Glass

EVA

ホールがAR集中にトラップ

P-S

I

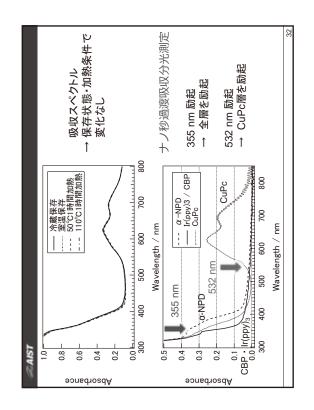
+++++

+

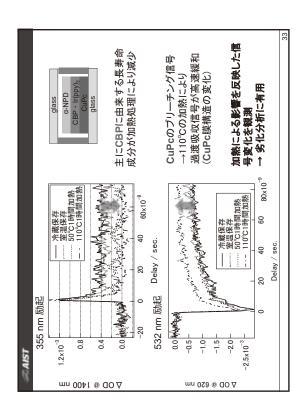
電子濃度の増加 → 表面再結合の増加

ホール議度の増加 → 表面再結合の増加





超高速光誘起現象(10-13~10-1s)を広帯域に計測可能 レーザー時間分解分光装置群の原理・概要紹介 反応メカニズムを材料・デバイス設計にフィードバックし高性能化へ 殺くいアギャップポリマー 時間分解発光測定による励起子拡散長評価 過渡吸収分光 & 時間分解発光分光装置 高電圧劣化モジュールの劣化要因を解析 フタロシアニン色素 多層膜構造における非破壊劣化解析 会合による効率低下の要因を解明 まため ・n型結晶Si太陽電池モジュール "超高速スナップショット" ·有機電界発光(EL)素子 ·色素增感太陽電池 ·有機薄膜太陽電池 応用例 $^{\circ}$



タンパク質のラジカル分解質量分析 ナノ顕微計測研究グループ 浅川 大樹

質量分析法の技術革新、特にエレクトロスプレーイオン化およびマトリックス支援レーザー脱離イオン化法の開発により、生体分子や合成高分子などの分子量一万を超える化合物の分析が可能となった。質量分析の利点は混合物試料でも高感度に分析が可能である点である。この特徴から、薬物やタンパク質、代謝物をはじめとする微量生体成分の分析に欠かせない技術となっており、質量分析法は生命科学分野、特に医薬品開発などにおいて中心的な役割を果たしている。

質量分析の特徴である混合物試料でも測定可能であるという特徴は、理想的な条件においては一つの化合物が一つのシグナルを与えることに起因する。従って、測定対象試料中に複数の化合物が存在する場合においても任意の分子の検出が可能である。その一方で、この特徴は、質量分析から得られる情報は分子の質量のみであるという欠点でもある。複雑な有機化合物の構造を質量の情報のみで同定することは不可能であり、質量分析による有機化合物の同定は種々の断片化技術と組み合わせにより行われる。ここではタンパク質の断片化による質量分析を用いた同定法を例として説明する。図1に示したように、まずタンパク質分子はトリプシンなどの消化酵素により任意のアミノ酸残基のペプチド結合が切断され、消化ペプチドが生成する。この消化ペプチドをエレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESI-MS)やトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分

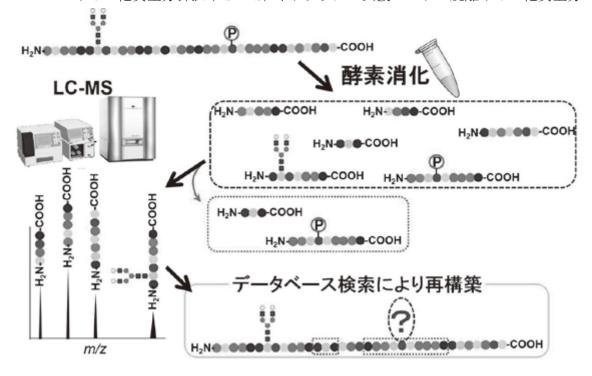


図1. 酵素消化による断片化を用いたタンパク質同定法。

析法(MALDI-MS)で測定、得られたマススペクトルを MASCOT(Matrix Science)などのデータベースと照合するというプロセスで行われる。しかしながらデータベースを用いる手法の欠点は、未知タンパク質の同定や、翻訳後修飾の同定などは困難であることである。これらデータベースに記載されていない未知タンパク質を同定するためには、生の質量分析のスペクトルの情報からアミノ酸配列の推定を行う必要がある。しかしながら、酵素消化による断片化を用いる手法では生成する消化ペプチド間の結合順序の情報が失われているため、元のタンパク質の構造情報を再構築することは難しく、新しい断片化技術を用いたタンパク質同定法の開発が求められている。

データベースを用いずに未知タンパク質のアミノ酸配列を得るためには、生体中に存在する生のタンパク質を直接質量分析で分析を行い、質量分析装置内でタンパク質の断片化を行う必要があると考えている。質量分析装置内で試料化合物の断片化を行い、生成したフラグメントイオンの質量を計測する手法はタンデム質量分析法と呼ばれている。図2にタンデム質量分析法の概略図を示す。タンデム質量分析法ではまず1st MSにより分析対象のタンパク質イオンを単離する。その後、このタンパク質をガスと衝突させるなどして活性化させ、断片化を行う。生成したフラグメントイオンは2nd MSにより質量が計測される。図2に示したように得られたフラグメントイオンの質量からタンパク質のアミノ酸配列の再構築を行う。

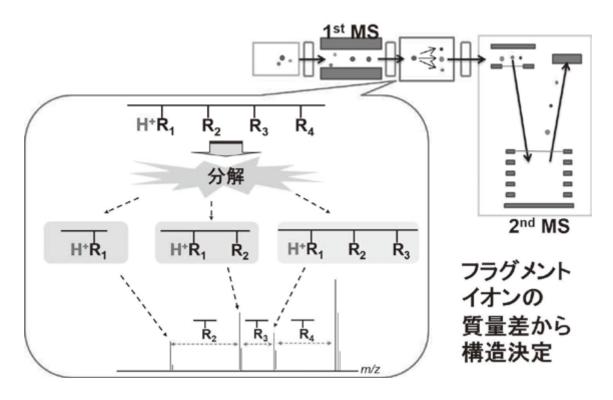


図2. タンデム質量分析法による断片化を用いたタンパク質同定法。

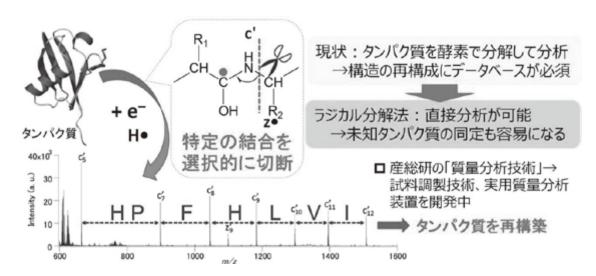


図3. ラジカル分解質量分析法の概要。

タンデム質量分析法によりタンパク質の構造を決定するためには、タンパク質のアミノ酸配列を再構成するための情報を持ったフラグメントイオンを生成させなければならない。つまり、タンパク質分子の特定の結合を選択的に切断し、規則的なフラグメントイオンを生成させる活性化手法が必要である。この目的に対し、タンパク質主鎖のN-Ca結合を選択的に切断する電子捕獲解離(ECD)、電子移動解離(ETD)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化インソース分解をはじめとする「ラジカル分解法」(図3)が提案されている。当研究部門では、ラジカル分解質量分析法のメカニズムに関する基礎研究および、この知見に基づいた新規ラジカル分解質量分析装置の開発、ラジカル分解質量分析法に適した新規試料調整技術について研究を行っている。ここではタンパク質の翻訳後修飾で最も重要とされている「リン酸化」の同定のための試料調整技術について紹介する。

電子捕獲解離 (ECD)、電子移動解離 (ETD) などのラジカル分解法はタンパク質イオンと電子や負イオンの反応によるラジカル分解反応である。タンパク質イオンの正電荷が大きくなると、電子や負イオンとの反応効率が高まり、分解が促進される。一方で、

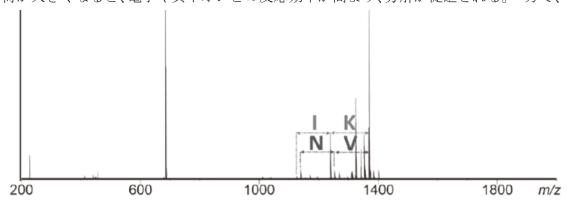


図4. リン酸化ペプチドの電子移動解離タンデム質量分析スペクトル。

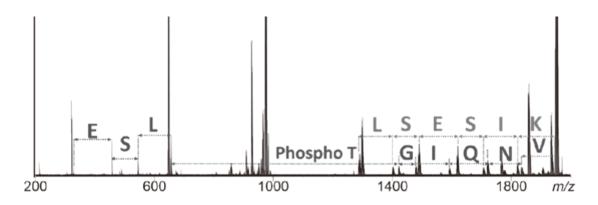
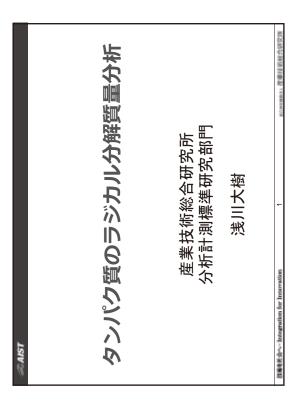


図5.リン酸基と特異的に結合する金属錯体を用いた場合のリン酸化ペプチドの電子移動解離タンデム質量分析スペクトル。

タンパク質が「リン酸化」されることにより、タンパク質は負電荷を帯び、イオン化された際のタンパク質イオンの正電荷数は減少する。図4にリン酸化ペプチドのラジカル分解タンデム質量分析スペクトルを示す。この結果からはリン酸化ペプチドの構造を再構成することはできなかった。

次にリン酸化ペプチドが有する正電荷を増加させるためにリン酸基に特異的に結合する亜鉛を中心金属とする錯体を用いた。図5にタンデム質量分析スペクトルを示す。 金属錯体を用いることで、ラジカル分解の効率が著しく向上し、リン酸化ペプチドのアミノ酸配列再構成を行うために十分な情報を得ることができた。



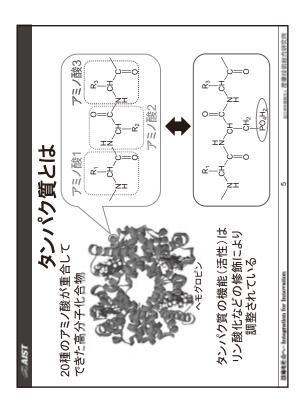




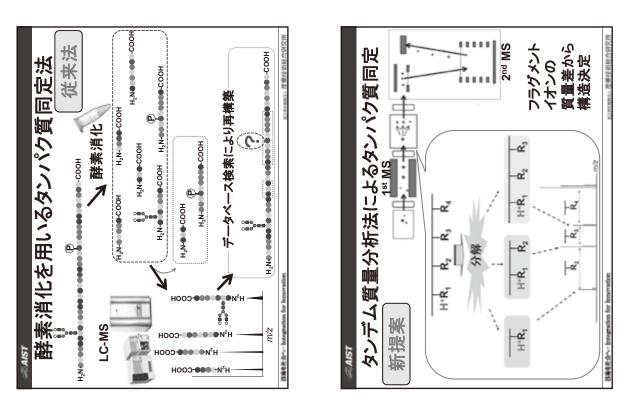


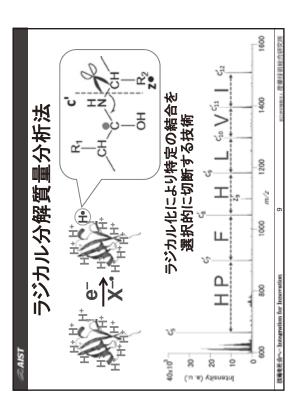
- 様々な生体分子の相互作用によって生命活動が営まれている
- 人間には25,000種類のタンパク質が存在し、疾患マーカーなども含まれる
- 生体由来のタンパク質分析には、混合物でも測定可能な質量分析 が有効

技術をそ会へ-- Integration for Innovatio







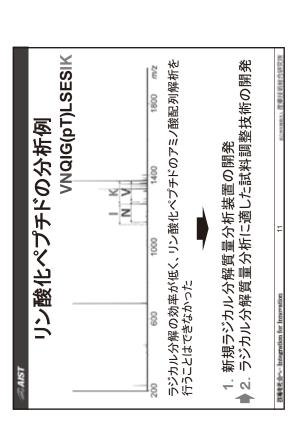


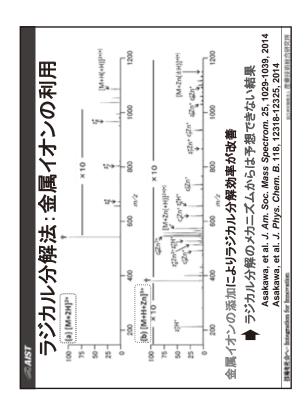
水素ラジカル生成

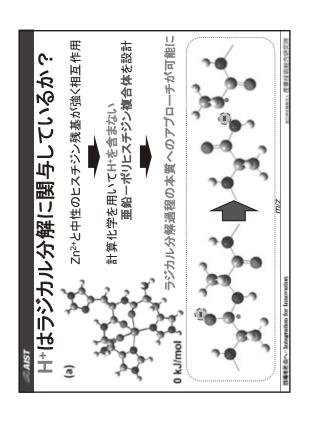
水素転移

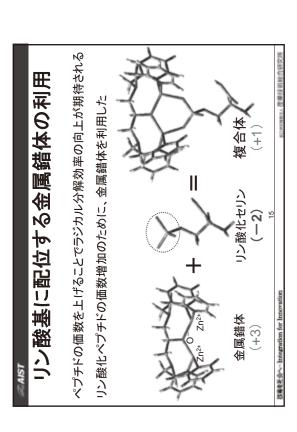
タンパク質に付加したH+が多いほど ラジカル分解の効率が高い レジカル分解

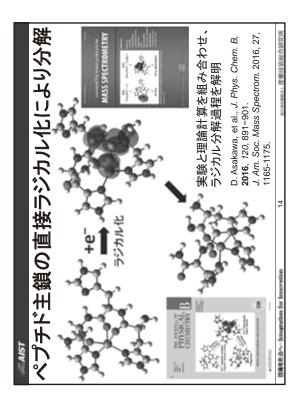
タンパク質のラジカル分解メカニズム

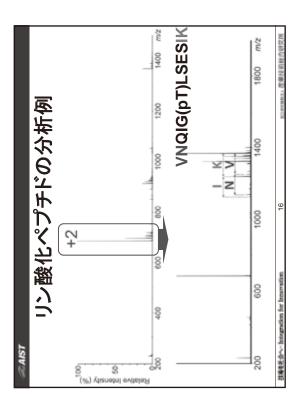


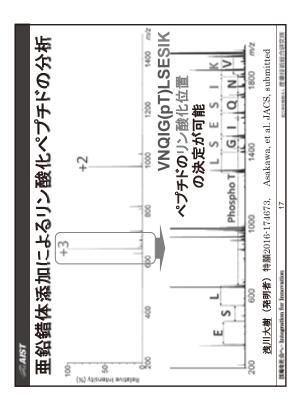












新規ラジカル分解質量分析装置の開発

産総研の技術 当部門では新規イオン源、 検出器、小型質量分析装 置の開発、製品化の実績。 高い質量分析技術。

タンパク質の「真の姿」を 計測する手法が必要。

ルーのために、生体中の

産業ニーズ バイオ産業にブレイクス

産総研の質量分析技術とタンパク質のラジカル分解法の融合による、生体中で機能するタンパク質の計測技術の開発

まとめ

- タンパク質のアミノ酸配列を直接分析可能なラジカル 分解タンデム質量分析法の開発
- 金属イオンの添加によりラジカル分解の効率が向上す ることを明らかにし、分解メカニズムを解明した
- •リン酸基に配位する金属錯体を利用し、リン酸化ペプ チドの分析を可能にした
- ラジカル分解のさらなる効率改善が課題



新規金属錯体の開発

新規質量分析装置の開発

- 63 **-**

半導体ソフトエラー評価に応用可能な中性子標準 放射能中性子標準研究グループ 松本 哲郎、増田 明彦、原野 英樹

要旨

我々の生活の中で半導体素子が必要不可欠となっている中、中性子誘起半導体ソフトエラーが注目されている。半導体ソフトエラーに関する研究、評価に対する中性子標準の寄与について紹介した。

1. はじめに

放射能中性子標準研究グループでは、熱中性子~45 MeV の 9 ケタにわたるエネルギー領域で、中性子の正確な量を測定する計測技術を開発し、中性子フルエンスや中性子線量を与える国家標準を供給してきた。これらは、原子力施設や放射線施設における安全管理、放射線防護ための中性子線量計の校正に利用されている。近年生じた新たなニーズとして、シングルイベントアップセット (SEU) と言われるソフトエラーの評価が挙げられる。我々の生活の中で、パソコン等に使用される半導体素子が必要不可欠になっている中、中性子誘起半導体ソフトエラーが注目されている。本発表では、半導体ソフトエラーに対する中性子標準の寄与について紹介する。

2. 中性子誘起半導体ソフトエラー

ソフトエラーの一つである SEU とは、半導体内で生成または外部から入射した電気的性質を持つ荷電粒子により、半導体内で微弱電流が発生し、記憶されている情報が反転 (0 と 1 が入れ替わる) する現象である。中性子が入射すると、シリコンと中性子による反応により、中性子エネルギー4 MeV 近傍からヘリウムイオンや陽子といった荷電粒子が発生する反応が起き始め、より高いエネルギーではより多くの荷電粒子生成反応が起こる。また、半導体内に微量のホウ素が含有している場合、低いエネルギーを持った中性子とホウ素との原子核反応によりヘリウムイオンが発生する。これらの荷電粒子に起因して、半導体内で微弱電流が発生する。この電流がソフトエラーを引き起こす。このような現象は、1970 年代に確認され、2000 年代に入り半導体の微細化の技術が進み、ソフトエラー率の上昇が指摘されるようになった。

高いエネルギーの中性子は、宇宙から飛来する高エネルギー荷電粒子に起因して、我々の生活環境にも存在する。太陽やそのほかの宇宙から飛来する高エネルギー粒子は、地球の大気層に入ると、大気中の窒素や酸素の原子核と反応し、高エネルギー中性子が生成される。多くの中性子は、空気によって遮蔽されるが、一部が地上にまで到達する。また、放射線治療の現場など2次的に中性子が発生する場所がある。

半導体ソフトエラーの試験としては、デバイスの照射試験と、照射線量の評価の2つに分けられる。中性子標準としてかかわるのは、主に照射線量の評価である。試験は、加速器中性子場を使用するものと、実際の宇宙線起因中性子を利用するフィールド試験に分けられる。加速器では、宇宙線起因の中性子エネルギー分布を模擬したり、代替となる単色

中性子を発生させたりすることが可能であり、国内では大阪大学核物理研究センターの施設などがある。フィールド試験としては、中性子が多くなる高い山の上や、実際のビルの中などが使われる。中性子照射線量評価では、中性子量、中性子エネルギー分布の測定が大変重要であり、中性子標準も利用されている。

3. 中性子標準の利用

高いエネルギーの中性子照射が可能な標準として、ソフトエラーで大きな興味を持たれているエネルギー帯にある 45 MeV 中性子フルエンス率標準を立ち上げ、2015 年から利用が開始された。45 MeV 高エネルギー中性子フルエンス率標準は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射施設(TIARA)にある AVF サイクロトロンを用いて構築された。中性子は、「Li(p,n)」Be 反応によって生成され、サイクロトロンによって加速された 50 MeV 陽子を、金属リチウムに入射すると、45 MeV にピークを持つ準単色中性子が生成される(図 1)。中性子エネルギー分布は、中性子飛行時間法によって測定され、中性子フルエンス(cm²:単位面積当たり通過する中性子数)は、産総研で開発された反跳陽子検出器によって決定された。不確かさ評価が可能な場所で、半導体照射が可能な状態である。産総研内では、4 MV ペレトロンと 300 kV コッククロフトの 2 台の加速器を使用して、24 keV~19 MeV の中性子を発生させることが可能である。ターゲットの冷却機能など、中性子強度に関する開発要素はあるが、照射試験が可能である。

フィールド試験において、企業等が中性子エネルギー分布と中性子量を測定することに も寄与している。これらの測定の多くでは、ボナー球スペクトロメータと言われる検出器 (図 2) が使用される。ボナー球スペクトロメータは、

ポリエチレンなどの中性子減速材と ³He 比例計数管のような中性子検出器によって構成されており、複数の大きさの違う減速材と組み合わせることにより、さまざまなエネルギー応答が得られることを利用した検出器で、低いエネルギーから高いエネルギーまで対応できるのが特徴である。本研究グループでは、加速器による単色中性子標準場で熱中性子から 15 MeV までの領域でユーザーのボナー球スペクトロメータを校正し、実際に山の上での中性子測定に利用された。

4. まとめ

放射能中性子標準研究グループでは、これまで放射線防護に関連して中性子標準の開発を行ってきた。2000年以降半導体のソフトエラーの現象に対する注目が高まり、その中での中性子誘起半導体ソフトエラーの試験に関わる線量評価において、中性子標準における中性子測定技術が寄与する部分も出てきており、今回の発表において一部を紹介した。

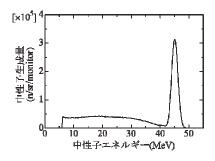


図 1. TIARA 中性子場の中性 子エネルギー分布。



図 2. 産総研のボナー球スペクトロメータの写真。

JASIS2016@幕張メッセ(2016.9.9)



National Institute of Advanced Institute of and Technology and Technology

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST

一評価に 応用可能な中性子標準

分析計測標準研究部門放射能中性子標準研究グループ 産業技術総合研究所

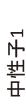
中性子標準がどのように利用されているか

• 中性子と中性子標準について

乙物

半導体ソフトエラーとは?

松本哲郎

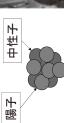


National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST

→エネルギーを持つと放射線の一種として扱われる 原子核を構成する粒子

○電気的性質を持たない。いろいろなものを透過しやすい。 ○原子核反応を用いていろいろな方法で発生、利用

- ・原子力発電(原子炉:ウランなどの核分裂で生成)・医療(加速器:d+Be,p+Liなど)・研究(研究用原子炉、加速器)

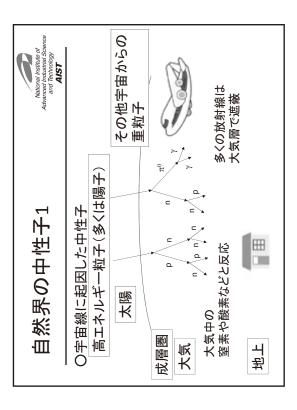


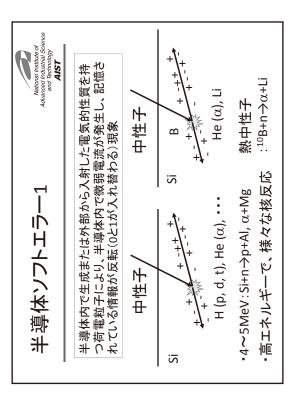


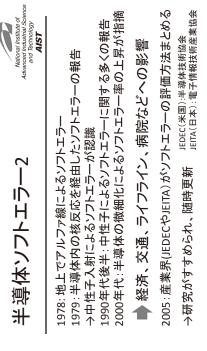
産総研加速器

大型加速器 宇宙線 高エネルギー 帼 10^{8} 10, 核融合 10^6 放射線防護·管理 作業環境場評価 105 中性子治療 BNCT 104 10^3 數中性子 非破壊 検査 原子力 中性子2 光電 10^{-3} 南 エネルギー (e (e (

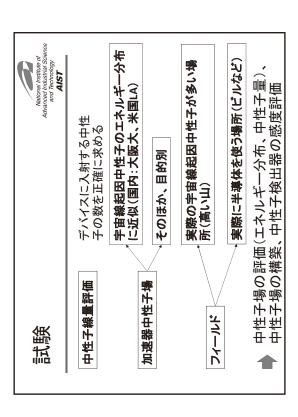








デバイス



Advanced forbaring Science and Technology AIST

45MeV中性子標準場の開発

高崎量子応用研究所

サイクロトロン(イイン)照射施設)

量子科学技術研究開発機構

照射室

透過型 フルエンスモニタ

コンクリート

榝

加速器陽子

~13 m

6m(H)x19m(D)x11m(W)

・⁷Li(金属Li、3.8 mm)に50 MeV陽子を 照射して中性子を生成

5.16 m

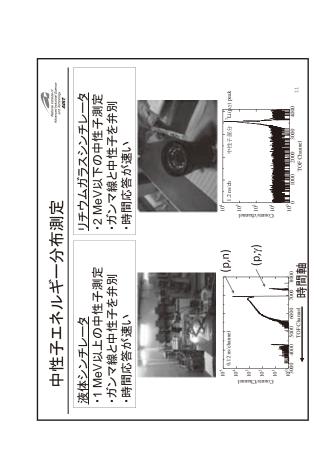
-10 cm直径にコリメートされた中性子

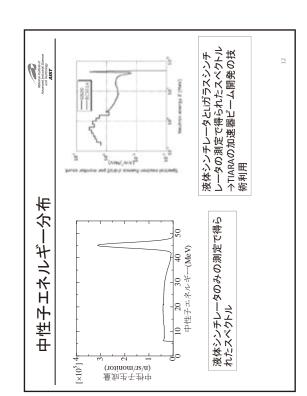
Irradiation room:

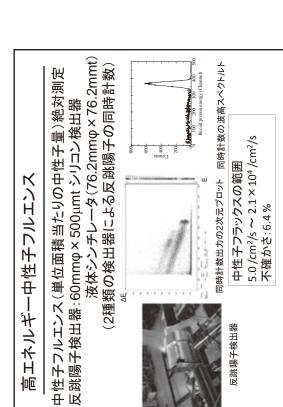
7Li(p,n)反応

巡定器

中位子

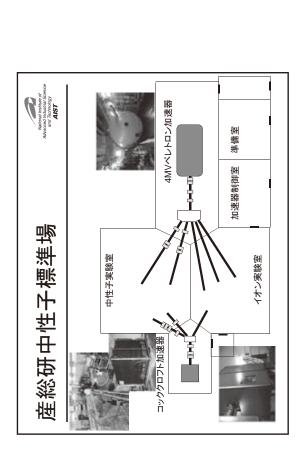


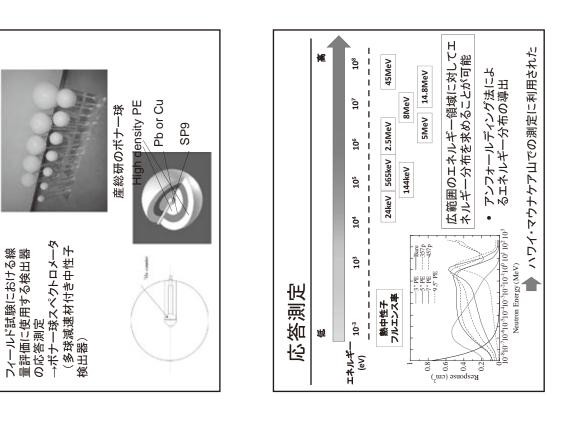


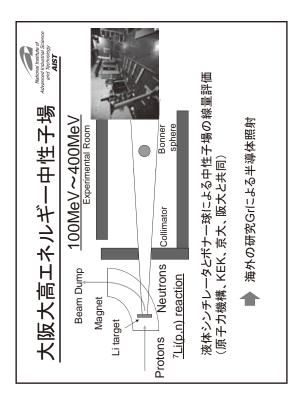


National Institute of Advanced Industrial Scie and Technology AIST

ボナー球スペクトロメータの校正







中性子の測定 中性子の照射 中性子の校正 ご相談ください neutron-ml@aist.go.jp t-matsumoto@aist.go.jp t-matsumoto@aist.go.jp https://unit.aist.go.jp/rima/ract-neu/neutron/newhp.html

産総研中性子場における照射 Matendal Science and Technology and Technology Automotive Autor

ペレトロン加速器(最大加速電圧4MV)コッククロフト加速器(最大加速電圧300kV)

■ 数keV~19MeVの中性子を生成

・中性子検出器、線量計の校正、特性評価・材料への照射 →ビーム強度の問題

現在:単色性→薄いターゲット、空冷 →厚いターゲット、水冷

− 70 **−**

ポスター発表

音圧計測機器の測定値を広帯域にわたって保証するための

音圧レベル標準

音響超音波標準研究グループ 高橋 弘宜、米嶌 和香子、山田 桂輔、堀内 竜三

要旨

サウンドレベルメータやマイクロホンなどの音響測定機器による音圧の定量的測定では、測定値の信頼性確保のために定量的な基準(ものさし)となる音圧レベル標準が必要不可欠である。音圧レベル標準は特定されたコンデンサマイクロホンの感度によって維持されている。本稿では当グループが開発し、維持しているマイクロホン感度を精密に校正するための装置を報告する。

1. はじめに

サウンドレベルメータ(騒音計)をはじめとする音圧を定量的に測定する計測器の信頼性確保には、音圧値の基準(物差し)となる音圧レベル標準が必要不可欠である。従来の音響計測では、人が聴感として知覚できる 20 Hz から 20 kHz までの可聴域と呼ばれる周波数域を対象としていたが、近年では例えば風力発電用風車から発せられる 20 Hz 以下の超低周波音や害虫駆除器などから放射される 20 kHz を超える高周波音など、可聴域外の音も測定対象となっている。このような計測周波数の拡張ニーズに対応して、当グループでは可聴域はもとより、他国 NMI でも供給が始まった 1 Hz から 20 Hz、および 20 kHz から 100 kHz の周波数域の音圧レベル標準を世界にさきがけて供給している。

2. 開発の内容



図 1.音圧レベル標準となるコンデンサマイクロホン、左から LS1 マイクロホン(Brüel & Kjær 4160)、LS2 マイクロホン(Brüel & Kjær 4180)、 WS3 マイクロホン(Brüel & Kjær 4939)、LS は Laboratory Standard、WS は Working Standard の略。



図 2. 音圧レベル標準となるマイクロホンの型式、感度校正法および校正周波数範囲の対応関係。

一般に十分な精度で安定な音圧を発生 できるスピーカのような音源を実現する ことが難しいのに対し、コンデンサマイク ロホンの音圧センサとしての感度、すなわ ち受波音圧に対するマイクロホン出力電 圧の比は短・長期的に安定で、感度の精密 な校正法も確立されている 1-3。このため音 圧レベル標準は、図1に示す IEC 規格によ って形状や電気的・音響的特性が定められ たコンデンサマイクロホンの感度によっ て実現されている。音圧レベル標準として 用いられるマイクロホンは、対象とする周 波数範囲ごとにマイクロホン振動膜の直 径が約 19 mm の LS1 マイクロホン、約 9 mm の LS2 マイクロホン、約6 mm の WS3 マイクロホンの3つの型式がある。図2は、 マイクロホンの型式、校正方法とその周波 数範囲を示したものであるが、対応する周 波数に応じてマイクロホンが使い分けら れ、適切な校正方法が選択される。

2.1 可聴域におけるLS1およびLS2マイクロホンの音圧感度校正

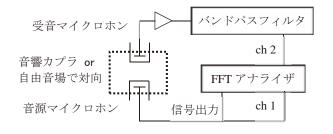


図 3. 相互校正法の原理図。



図 4. 可聴域における LS1 および LS2 マイクロホンの音圧感度校正装。

コンデンサマイクロホンは、外部から電気信号を加えるとその信号に対応した音を放射する特徴があり、音源として用いたときの感度、すなわちマイクロホン入力電圧に対する発生音圧の比は、マイクロホンを音圧センサとして用いたときの感度と等しいという電気音響変換器の可逆性を有している。この可逆性を利用して、マイクロホンの感度は相互校正法と呼ばれる方法で校正できる。

図3に相互校正法の原理図を示す。同型式のマイクロホン A、B、Cを用意し、3つの組み合わせ、(A, B)、(A, C)、(B, C)を作る。各組み合わせについて、一方を音源、他方を受音としてマイクロホンを音響的に結合し、音源側に加えた信号電圧と受音側で観測した信号電圧の伝達関数を測定する。得られた伝達関数は、両マイクロホンの感度の積と音源マイクロホンの電気インピーダンス、そして解析的に得られる両マイクロホン間の音響的な伝達特性で表現される。したがって、各マイクロホンの感度は、測定した3つのマイクロホンの組み合わせによる伝達関数から求めることができる。

多くの音響計測で必要なのは自由音場感度と呼ばれる、マイクロホンを自由音場に置いたときに生じる出力電圧とマイクロホンを置かないときのその点の音圧との比である。図3に示した原理図にしたがい、無響室でマイクロホンを対向させて音源・受音マイクロホン間の伝達関数を測定することにより自由音場感度が得られるが、感度算出に十分なSN比を持つ伝達関数の測定には長時間要し、特に1kHz以下では現実的ではない。

そこで、音源・受音マイクロホンを音響カプラと呼ばれる小空間で音響的に結合し、カプラ内に音を閉じ込めて SN 比を確保した状態で相互校正法を行い「、マイクロホンの振動膜に作用する音圧に対する出力電圧の比、すなわち音圧感度を求める。図 4 は音響カプラを用いて音源・受音マイクロホン間の伝達関数を精密に測定するための装置であり、本装置を用いて可聴域における LS1 および LS2 マイクロホンの音圧感度校正を行っている。

なお、自由音場感度に関しては、音圧感度と自由音場感度の比は自由音場補正量と呼ばれ、マイクロホン筐体での音波の回折やマイクロホン膜面の特性に起因する。可聴域における LS1 および LS2 マイクロホンの自由音場補正量は精密に調べられており 4 、通常自由音場感度は校正した音圧感度に自由音場補正量を適用することで得ている。

2.2 超低周波域における LS1 マイクロホンの音圧感度校正

低周波域に音響カプラを用いた相互校正法を適用すると、周波数の低下に伴って音響カプラの外から混入する音響的なノイズやマイクロホン後段で電気インピーダンス変換のために配置されるプリアンプの電気的な 1/f ノイズの影響などが大きくなり、受音マイクロホンの出力電圧の SN 比が低下して校正が難しくなる。SN 比改善のため音源マイクロホンに加える電圧を大きくして音響カプラ内の音を大きくする方策もあるが、過大な電圧を加えると高調波歪みが生じ、また場合によってはマイクロホンが破損してしまうため不適当である。



図 7. 高周波域における WS3 マイクロホンの自由音場感度校正装置。

そこで、20 Hz 以下の超低周波域の LS1 マイクロホンの音圧感度校正では、レーザピストンホン法 ² と呼ばれる方法で校正を行う。図 5 はレーザピストンホン法の校正原理図である。この方法では、加振器の稼動部に取り付けたピストンを駆動することにより、音響カプラ内に音響カプラによる相互校正法のときよりも相対的に大きな音を発生させて、受音マイクロホンで観測される信号の SN 比を確保する。音響カプラに LS1 マイクロホンを取り付けてその出力電圧を測定するとともに、ピストンの振動振幅を光干渉計で測定してカプラ内の音圧に換算することでマイクロホンの音圧感度が得られる。図 6 はレーザピストンホン法によるマイクロホン感度校正装置の写真であるが、本装置を用いて 1 Hz から 20 Hz の周波数域の LS1 マイクロホンの音圧感度校正を行っている。

2.3 高周波域における WS3 マイクロホンの自由音場感度校正

高周波域では音波の波長との関係により音響カプラ内における音圧の一様性を確保するには小さな容積の音響カプラが必要となるが、カプラ寸法の精度確保の点で音響カプラによる相互校正法は困難となる。しかし、音響カプラを使用せずとも、図3の原理図にしたがって自由音場でマイクロホンを対向させて音源・受音マイクロホン間の伝達関数を測定しても感度算出に必要十分な精度を有するSN比が確保できることから、20kHz以上の

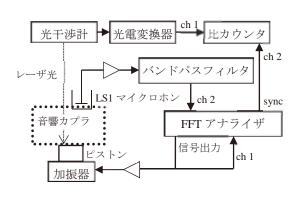


図 5. レーザピストンホン法の原理図。



図 6. 超低周波域における LS1 マイクロホンの音圧感度校正装置。

高周波域では音圧感度を経ることなく、無響箱を用いた相互校正法 ³ によって自由音場感度を得ている。図 7 は高周波域における WS3 マイクロホンの自由音場感度校正装置の写真であるが、本装置を用いて 20 kHz から 100 kHz の周波数域の WS3 マイクロホンの自由音場感度校正を行っている。

3. 今後の展開

当グループは、1 Hz~100 kHz の音圧レベル標準を jcss 校正、基準器検査、依頼試験を通じて供給している。今後もユーザニーズに対応してマイクロホン感度校正システムを維持・高度化しながら音圧レベル標準を供給していく。

¹ IEC 61094-2 (2009).

² A. J. Rennie, NPL Acoustics Report Ac. 82 (1977).

³ IEC 61094-3 (2016).

⁴ IEC TS 61094-7 (2006).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

音圧計測機器の測定値を広帯域にわたって 保証するための音圧レベル標準

〇高橋弘宜、米嶌 和香子、山田 桂輔、堀内 竜三 音響超音波標準研究グループ

1. 開発の背景

- 騒音などの音響計測の信頼性確保には定量的基準となる音圧レベル標準が必須
- 従来の可聴域騒音に加え、風力発電用風車からの超低周波音や害虫駆除器からの高周波音など、知覚できない周波数を含む音響計測の必要性拡大

2. 開発の内容

- 音圧レベル標準は、コンデンサマイクロホンの感度(受波音圧に対するマイクロホン出力電圧の比)で実現(図1)
- 音圧レベル標準となるマイクロホンの形状 や電気・音響的特性はIECによって規格化
- 周波数およびマイクロホン型式に応じた各種のマイクロホン感度校正システムを開発し、ユーザなどのマイクロホンを校正(図2)
- 超低周波域(1 Hz~20 Hz)および高周波域(20 kHz~100 kHz)の音圧レベル標準を世界に先駆けて開発・供給中

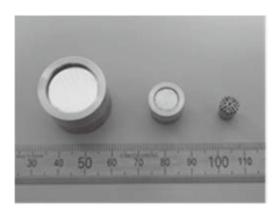


図1: 音圧レベル標準となるコンデンサマイクロホン, 左からLS1マイクロホン (Brüel & Kjær 4160), LS2マイクロホン (Brüel & Kjær 4180), WS3マイクロホン (Brüel & Kjær 4939), LSはLaboratory Standard, WSはWorking Standardの略

3. 今後の展開

当グループは、1 Hz~100 kHzの音圧レベル標準をjcss校正、基準器検査、依頼 試験を通じて供給している。今後もユーザニーズに対応してマイクロホン感度校正 システムを維持・高度化しながら音圧レベル標準を供給していく。

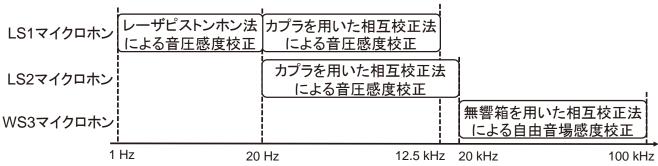


図2: 音圧レベル標準となるマイクロホンの型式, 感度校正法および校正周波数範囲の対応関係

URL:http://unit.aist.go.jp/rima

医用超音波の安全性確保のための高周波音圧標準

音響超音波標準研究グループ 松田 洋一、吉岡 正裕、内田 武吉、堀内 竜三

要旨

超音波診断装置から出力される音圧の振幅を定量的に評価するための音圧標準の概要とその高周波化への取り組みを報告する。本稿では、まず超音波の音圧計測に用いられるハイドロホンとその絶対感度校正法について述べ、その後で高周波における音圧標準の必要性および標準構築のための技術課題、当所の取り組みを報告する。

1. はじめに

近年の超音波診断装置では、一度の診断でより多くの情報や鮮明な画像を得るために、超音波の出力が増加する傾向にある。そのため、従来は安全とされていた超音波に対して、生体の安全性を担保するための指標や規格、規制が導入されるようになった。通常、超音波診断装置から出力される音圧の振幅は、生体と近い音響特性を有する水中でハイドロホン(水中の超音波センサ)を用いて計測される。したがって、音圧の振幅を定量的に評価するためにハイドロホンの感度校正が求められている。

当グループでは、2005年に超音波音圧標準(ハイドロホン感度校正装置)を構築し、0.5 MHz から 20 MHz の周波数帯域で標準供給を開始した ¹。2014年には、超音波診断装置の高周波化に対応するために、校正周波数の上限を 40 MHz に拡張した ²。また当グループが供給している音圧標準の国際的な同等性を確認するために、2014年から 2015年にかけて国際度量衡局において実施されたハイドロホン感度校正(周波数範囲: 0.5 MHz~20 MHz)の国際基幹比較 CCAUV. U-K4 に参加した。本報告では、まず超音波の音圧計測に用いられるハイドロホンとその絶対感度校正法について述べる。その後で 40 MHz を超える高周波での超音波音圧標準の必要性および技術的課題、当グループの取り組みを報告する。

2. ハイドロホンとその絶対感度校正

ハイドロホンは、水中を伝搬する超音波を受波するための電気音響変換器であり、超音波信号を電気信号に変換する。この変換をおこなう材料には、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)等の圧電性高分子膜やチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の圧電セラミックスが使用される。また、色々な形状や特性のハイドロホンが用途によって使い分けられている。

図1にメンブレン型ハイドロホンとニードル型ハイドロホンを示す。メンブレン型ハイドロホンは、直径が約10cmのフレームに厚さが数 μm から数10μmの圧電性高分子膜が装着されている。メンブレン型ハイドロホンは、フレームの外径が大きく回折の影響を受けにくいため、低周波から高周波まで比較的なだらかな周波数特性を示す。ニードル型ハイドロホンは、直径が1mm程度の微細なロッドの先端に圧電性高分子膜や圧電セラミックスが装着されており、形状が小さいことから狭い空間での計測に適している。

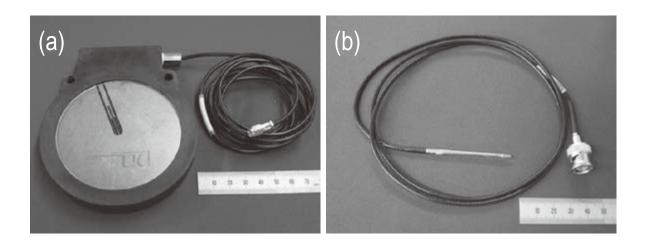


図 1. ハイドロホン (a)メンブレン型 (b)ニードル型。

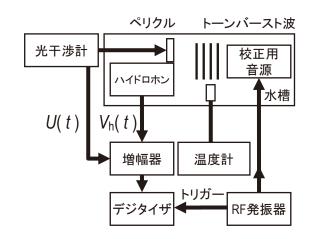


図2. 光干渉法によるハイドロホン感度校正装置の概略図。

図 2 に光干渉法によるハイドロホン感度校正装置の概略図を示す。まず、校正用音源から出力された超音波による変位の振幅を光干渉計によって計測する。本装置では、光学的に透明な水中を伝搬する超音波を計測するために、計測点に検出用レーザ光を反射するペリクルが設置されている。ペリクルは、光干渉計側の表面に金をコーティングしたプラスチックフィルムであり、直径が約 10 cm の円形フレームに取り付けられている。ペリクルは超音波の波長に比べて十分に薄いため、超音波はほとんど振幅を低下させることなくペリクルを透過して光干渉計に検出される。

光干渉計の出力信号U(t) は、増幅後にデジタイザに記録され、高速フーリエ変換(FFT) によって変位の振幅U(f) が計算される。音圧の振幅P(f) は、変位の振幅U(f) を用いて $P(f)=2\pi f \rho c U(f)$ により算出される。ここで、f は超音波の周波数である。 ρ およびc は 水の密度および水中を伝搬する超音波の音速であり、水温の実測値から算出される。ペリクルの透過に伴うわずかな変位の振幅低下および光干渉計で用いる光検出器の周波数特性は、別途計測して補正する 1,3 。校正用音源はトーンバースト波で駆動されており、音源からの直接波とペリクルの円形フレーム等からの反射波とは到達時間差を用いて分離さ

れる。このことにより、反射波の影響を受けずに音圧の振幅を計測することができる。

次に、光干渉計の計測点と同一位置にハイドロホンを設置し、光干渉計のときと同様に出力信号 $V_h(t)$ をデジタイザに記録した後、FFTによって出力電圧の振幅 $V_h(f)$ を計算する。ハイドロホンの感度M(f)は、 $M(f) = V_h(f)/P(f)$ により求められる。これらのP(f)と $V_h(t)$ は、ほとんど同一の計測系を用いて計測される。このため、求められたハイドロホンの感度M(f)では、計測系の周波数特性の影響はほぼ完全に相殺されている。なお、実際の超音波音圧の標準供給においては、ユーザのハイドロホンは、絶対感度校正されたハイドロホンを基準として比較校正装置を用いて校正される 1 。

3. 高周波における超音波音圧標準

超音波診断においては、超音波の周波数を高めることによって診断画像の解像度が向上する。そのため、生体組織の微細な構造を診断する分野では超音波診断装置の高周波化が進められており、40 MHz を超える高周波超音波が用いられている。これらの診断装置から出力される超音波音圧の振幅を定量的に評価するために、ハイドロホン感度校正の高周波化が求められている。

ハイドロホンの感度校正を高周波で実 現する際の問題点は、伝搬過程における 超音波減衰量が周波数とともに大幅に増 大し、信号の検出が困難になることであ る。この超音波減衰量は、水の超音波吸 収係数と一様な音場形成に必要な伝搬距 離との積として表される。図 3(a)に示す水 の超音波吸収係数は物性値であり、その 値は 20 MHz では 0.8 dB / cm であるが周 波数とともに増大し、40 MHz では 3.2 dB / cm、60 MHz では 7.2 dB / cm となる。図 3(b)に示す一様な音場の形成に必要な伝 搬距離は、音源直径と超音波の波長から 算出される。校正用音源の直径を標準的 な5mm とした場合、一様な音場の形 成に必要な伝搬距離は 20 MHz では 16.7 cm であるが、40 MHz では33.3 cm、60 MHz では 50.0 cm に増大する。

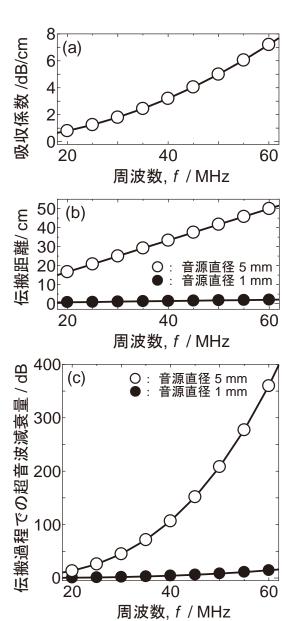


図 3. 小型音源による超音波減衰量低減の原理 (a) 水の超音波吸収係数 (b) 一様な音場形成に必要な伝搬距離 (c) 伝搬過程における超音波減衰量。

図 3(c)に示す超音波減衰量は、20 MHz では 13.3 dB(約 1/5)であるが、40 MHz では 106.6 dB(約 20 万分の 1)、60 MHz では 359.8 dB(約 100 京分の 1)と著しく増加する。そのため、40 MHz を超える高周波における一様な音場を用いた感度校正は実現されておらず、大振幅の超音波信号が得られる収束音場での感度校正のみが実現されていた。しかし、不均一な音場に起因する補正の不確かさが問題であった。

当グループは、一様な音場の形成に必要な伝搬距離が音源直径の二乗に比例することに着目し、直径が1mmの小型校正用音源を用いて短い伝搬距離で一様な音場を形成することを目標に高周波化の開発

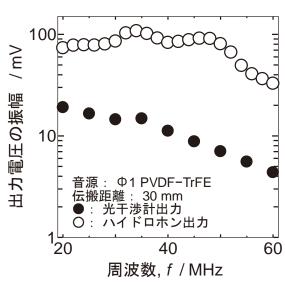


図4. 20 MH z から 60 MHz のトーンバースト波の測定結果(●:光干渉計、○:メンブレン型ハイドロホン)。

を進めている。音源直径を 1 mm に小型化した場合の超音波減衰量は、60 MHz において 14.4 dB(約 1/5)であり、先述の音源直径が 5 mm の場合の 359.8 dB と比較して 17 桁以上改善される。図 4 に直径が 1 mm の校正用音源を用いて発生させた 20 MHz から 60 MHz のトーンバースト波をメンブレン型ハイドロホンおよび光干渉計を用いて計測したときの出力電圧の振幅の周波数特性を示す。超音波の伝搬距離は 3 cm であり、一様な音場の形成に必要な伝搬距離の条件を充分に満足している。図に示すように、光干渉計から出力される電圧の振幅はハイドロホンからのそれよりも 1 桁程度小さいが、20 MHz から 60 MHz のトーンバースト波が両者を用いて明瞭に検出できることを確認した。このことから 60 MHz までの周波数帯域において、一様な音場を用いたハイドロホンの感度校正の実現可能性が示されたと考えている。今後、できるだけ速やかに 60 MHz における感度校正を実現するとともに、2022 年度迄には校正周波数の上限を 100 MHz まで拡張する予定である。

4. おわりに

超音波診断装置から出力される音圧の振幅を定量的に評価するための超音波音圧標準の概要とその高周波化への取り組みを報告した。医療分野における診断画像の鮮明化および高解像度化のニーズは大きいため、今後も超音波診断装置の高出力化および高周波化の傾向が続くと考えられる。当グループは、それらの装置の性能向上と安全性の確保の両立に必要な超音波標準の開発・供給と計測方法の開発を進めていく予定である。

参考文献

- 1 吉岡正裕, 産総研計量標準報告, 5, 189 (2006).
- ² Y. Matsuda, M. Yoshioka, and T. Uchida, Materials Transactions, 55, 1030 (2014).
- ³ M. Yoshioka, S. Sato and T. Kikuchi, J. Lightwave Technology, 23, 2112 (2005).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

医用超音波の安全性確保のための 高周波音圧標準

〇松田 洋一, 吉岡 正裕, 内田 武吉, 堀内 竜三

音響超音波標準研究グループ

1. 研究・開発の背景

- 診断画像の解像度向上のため、40 MHzを 超える高周波超音波が用いられる(図1)。
- 出力される高周波の超音波音圧の振幅を 定量的に評価し、安全性を確保するために、 ハイドロホンの感度校正が必要(図2)。

2. 研究・開発の内容

- 目標:60 MHz迄の音圧標準を開発
- 技術課題:高周波では超音波減衰量(吸収係数と一様な音場形成に必要な伝搬距離との積)が増大し、信号検出が困難。
- ●解決策:必要な伝搬距離∞(音源直径)² に着目し、小型音源を用いて伝搬距離を 短縮し、超音波減衰量を低減する(図3)。
- 実験

小型音源による音圧振幅の増加を確認 光干渉計を用いた高周波超音波の検出

3. 実験結果

- 音源の小型化(Φ2→Φ1)により伝搬距離を5 cmから3 cmに短縮し、60 MHzにおける音圧振幅を3.5倍増加させた。(図4)
- 光干渉計を用いて60 MHz迄の超音波を明 瞭に検出することができた。(図5)

4. 結論および今後の展開

- 60 MHz迄の超音波をハイドロホンより感度 が劣る光干渉計を用いて明瞭に検出できた。
- 60 MHz迄の帯域におけるハイドロホン感度 校正の実現可能性が示された。
- 速やかに60 MHz迄の校正を実現し、さらに 22年度には100 MHz迄に拡張予定である。

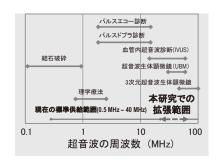


図1 医用超音波機器の超音波周波数



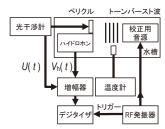
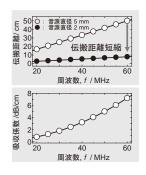


図2 メンブレン型ハイドロホンおよび校正装置



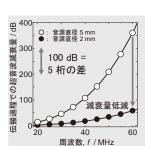
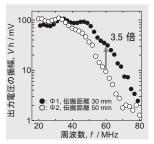


図3 小型音源による超音波減衰量低減の原理



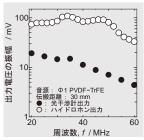


図4 小型音源の効果 図5 光干

図5 光干渉計による検出

水晶体被ばく線量評価に用いる β線標準の開発

放射線標準研究グループ 加藤 昌弘、黒澤 忠弘

要旨

水晶体被ばく線量の測定に必要である 3 mm 組織吸収線量を、 $Sr-90+Y-90\beta$ 線標準場において測定した。3 mm 組織吸収線量は外挿電離箱による電流値測定の結果に基づいて導出し、測定の相対拡張不確かさは 2.5 % である(包含係数 k=2)。 3 mm 組織吸収線量を求める際に必要となる組織透過係数は、組織等価物質フィルタを用いて測定により求めた。

1. はじめに

眼の水晶体への放射線被ばくは白内障の原因になることが知られている。近年の研究により従来考えられていた量よりも低い被ばく線量でも白内障が引き起こされることが確認された。これをうけて 2012 年、ICRP(国際放射線防護委員会)は「5 年間の 1 年当たりの平均値として 20 mSv、かつ単一年度で 50 mSv を超えないように」との声明を発表した 1 。これは現行の年間 150 mSv という限度値を大幅に下回る。眼の水晶体の線量限度は、水晶体の 3 mm 線量当量で評価するため、今後は水晶体の 3 mm 線量当量を正確に測定する必要が生じる。このニーズに早急に対応するため、現在確立している放射線防護用の線量標準と測定手法を基本技術とし、発展させることで、3 mm 線量当量の測定手法を開発した。測定は Sr-90+Y-90 β 線源による β 線標準場を対象とし、測定器は外挿電離箱を用いた。3mm 組織吸収線量を求める際に必要となる組織透過係数は、組織等価物質のフィルタを用いて測定により求めた。

2. 測定手法

測定のセットアップの模式図を図1に示す。測定に用いたβ線場は、β線照射装置(BSS2,

AEA Technology)に Sr-90+Y-90β線源 (SIRB4568, AEA Technology, 公称放射能 460 MBq)を装着し、線源から10cm の距離にビームフラッタニングフィルタを設置することでISO6980-1:2004 の要求事項を満たすように設定した。外挿電離箱(C112A、応用技研)を用いて、電離電流値を電離箱の極板間距離の関数として測定した。得られた電流値-極板間距離のプロットから 3 mm 組織吸収線量率

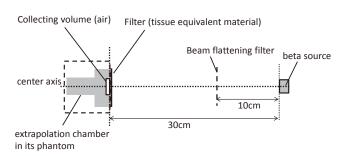


図 1. 測定装置の模式図。

を導出した。導出する過程で必要な組織透過関数はポリエチレンテレフタレート(PET)を 材質とするフィルタを用いて測定した。様々な厚さのフィルタを外挿電離箱の前に設置し、 フィルタの厚さを変化させて電離電流値を測定した。

3. 結果

図2にPETフィルタと外挿電離箱によって測定した組織透過関数を示す。定義上の測定量は組織深さ3 mm 地点の吸収線量だが、厳密に3 mm 深さで測定することは困難なため、この関数を用いて深さの影響の補正を行った。

図3に外挿電離箱によって測定した電流値の結果を示す。黒丸が測定結果で、曲線は二次式によるフィット結果である。この曲線の傾きの、横軸が0の極限値に基づき、一般的な外挿電離箱による吸収線量率の測定手法2を用いて3mm吸収線量率を17.32±0.42 mGy/h と導出した。この値と、従来設定している0.07 mm組織吸収線量率との比は、Brunzendorf の測定結果3と良く一致した。

Tissue transmission factor of the factor of

図 2. PET フィルタと外挿電離箱により測定 した組織透過関数。 o:本研究、実線: 6次多 項式によるフィット結果、点線: 参考文献²。

4. まとめ

β線による水晶体被ばく線量の管理に用いる 3 mm線量当量の評価に不可欠である 3 mm組織吸収線量の測定手法を開発した。測定の相対拡張不確かさ 2.5%である。3 mm組織吸収線量の導出に必要な組織透過関数の測定は、PET フィルタを用いて測定した。今後は実際の測定器の校正手法の開発のため角度特性の調査を行う予定である。

図 3. 外挿電離箱によって測定した電流値。外 挿電離箱の極板間隔に対して電流値をプロットした。●:測定値、実線:二次多項式によるフィット結果。

⁽V_{1.0}0) 1 2 3 Chamber depth (mm)

¹ ICRP, Statement on Tissue Reactions, ICRP ref 4825-3093-1464 (2011).

² ISO 6980-2:2004.

³ J. Brunzendorf, Radiation Protection Dosimetry 151, 203 (2012).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

水晶体被ばく線量評価に用いるβ線標準の開発

○加藤昌弘、黒澤忠弘、放射線標準研究グループ

1. 研究・開発の背景

国際放射線防護委員会の勧告により、 将来的に水晶体の被ばく線量限度が引き下げられる見込みである。国内でも校 正システムの開発が必要となった。

2. 研究・開発の内容

従来の皮膚等価線量測定技術を基礎 技術として、水晶体線量測定技術を開 発した。

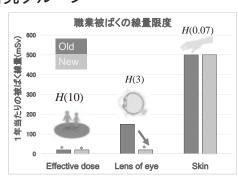
- ・外挿電離箱からの微小電流測定システム(100 fAオーダー)
- ・入手が容易なプラスチックフィルムを 利用して β 線源の特性を評価

3. 考察•議論

- ・市販されているプラスチックフィルムによる測定で、Sr-90+Y-90の透過係数を1%以内の不確かさで測定した。
- *3mm吸収線量測定の最終的な相対 拡張不確かさは2.5%(k=2)。

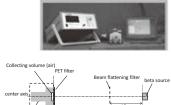
4. 今後の展開

- ·方向特性の評価手法を開発予定。
- ・共同研究により、水晶体等価線量モニタリングサービスの構築を目指す。
- ·保護具などの適切な評価手法開発に 利用。

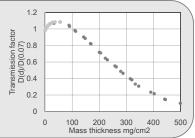


*5年間にわたる平均で1年当たり20 mSv かつ1年で 50 mSvを越えない。









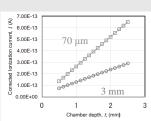
吸収線量率の導出

 $\dot{D}_{R\beta} = s_{w,a} \frac{\overline{W_0}}{e} \frac{1}{\rho_{a0} a} \kappa \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l} k I(l) \right]_{l=0}$

記号	名前
W_0/e	参照条件の空気のW値
$S_{\rm t,a}$	平均質量阻止能比
$ ho_{\mathrm{a}0}$	参照条件の空気の密度
a	集電極の有効面積
κ	補正係数(電流測定に依存)
k	補正係数(電流測定に独立)

外挿電離箱による測定結果

線は二次多項式 $y = ax^2 + bx + c$ によるフィット結果を示す。



70 μm	3 mm
a (2.3 ± 3.2) ×10 ⁻¹⁶	(-1.16 ± 0.34) × 10 ⁻¹⁶
$b (2.5687 \pm 0.0097) \times 10^{-13}$	(1.1065 ± 0.0105) $\times 10^{-13}$
c (6.22± 6.6) ×10 ⁻¹⁵	(1.883± 0.071) × 10 ⁻¹⁴

URL:http://unit.aist.go.jp/rima/

放射線治療における水吸収線量の絶対計測技術

放射線標準研究グループ 清水 森人、森下 雄一郎、田中 隆宏、加藤 昌弘 黒澤 忠弘、齋藤 則生

要旨

放射線治療における水吸収線量計測の不確かさを改善するため、グラファイトカロリーメータを用いた放射線水吸収線量標準の開発をおこなっている。現在、Coγ線、医療用リニアック装置からの高エネルギー光子線について水吸収線量標準が確立されており、今後は高エネルギー電子線、粒子線などの水吸収線量標準を開発して、対象範囲の拡大に取り組むと同時に、より高度な水吸収線量標準となることが期待されている水カロリーメータの開発にも取り組む。

医療用リニアック装置などで発生させた放射線をがん腫瘍に照射する放射線治療は治療後の生活の質(QOL)が良く、がん患者の4分の1にあたるおよそ25万人の患者が年間に治療を受けている。放射線治療は腫瘍位置に投与した水吸収線量によって、がんの再発率や副作用の発生率が大きく左右されるため、高精度の水吸収線量計測の技術が求められている。そこで、当グループではグラファイトカロリーメータを用いた水吸収線量の絶対計測技術を開発し、これを一次標準器として放射線治療の線量計測に用いられる電離箱線量計の校正を行っている。

放射線治療現場で水吸収線量計測に用いられている電離箱線量計は放射線検出部分に空気を用いているため、計測対象の水と密度が大きく異なり、水吸収線量を導出する過程で大きな不確かさが生じていた。この影響で、最終的な医療現場における水吸収線量計測の不確かさは5%に達していた。一方、グラファイトカロリーメータは、その名前の通り、検出部分に密度などが水に近いグラファイトを用いているため、水吸収線量を導出する過程において不確かさが生じにくい。そこで、放射線照射による数 mK という微小なグラファイトの温度変化を測定する技術を開発し、この温度変化から水吸収線量を絶対計測することを可能にした。グラファイトカロリーメータを一次標準器として電離箱線量計を校正した場合、医療現場における水吸収線量計測の不確かさは2%以下にまで改善される。

現在、60 Co γ線と医療用リニアック装置からの高エネルギー光子線について、水吸収線量標準を確立しており、電離箱線量計の校正を行っている。今後、高エネルギー電子線、陽子線、炭素線などへと対象を拡大していく計画である。また、水そのものを検出部分とする水カロリーメータの開発や、最新の放射線治療装置に対応するための現場標準器の開発にも取り組んでいる。

放射線治療における水吸収線量の絶対計測技術

清水森人, 森下雄一郎, 田中隆宏, 加藤昌弘, 黒澤忠弘, 齋藤則生 放射線標準研究グループ



AIST

1. はじめに

放射線治療の状況

高齢化の進行により、新たにがんと診断される人の数(がん 罹患者数) が増加を続けている中で, 治療時間が短く, 生活の 質の低下が少ない放射線がん治療の適用数が増えてきている.

放射線治療の特徴

手術の必要がない

臓器を温存するため、生活の質が低下しない

治療時間が短い

通常の1回の照射に要する時間は10~15分. 日帰りあるいは通院治療なども可能

放射線治療の課題

放射線治療の治療効果は腫瘍位置への投与線量によって大き く左右されるため、投与線量のばらつきを軽減するために様々 な努力がなされている. その中で、線量評価の基準となってい る水の吸収線量 (水吸収線量) 計測の拡張不確かさを 2.0% 以 投与線量と照射効果発現率の関係 下に軽減することが求められている [AAPM Report 85].

Co-y線水吸収線量標準の開発 ・ 水吸収線量計測の不確かさ向上のため, グラファイトカロリー

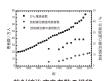
メータを用いた Co-v線水吸収線量標準を開発し、医療現場で 使用されている電離箱線量計に対して水吸収線量校正定数の供



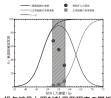
電離箱線量計

放射線によって電離箱内の空気が電 離されて生じる電荷を測定して、放射

PTW 30013 型雷離箱線量計



放射線治療患者数の推移







グラファイトカロリーメータ

2. グラファイトカロリーメータによる水吸収線量計測

グラファイトカロリーメータに医療用リニアックからの高エネ ルギー光子線を照射し, 高エネルギー光子線の吸収線量を求める.

グラファイトカロリーメータ

熱量吸収体にグラファイトを用いたカロリーメータ

- 水に比べて比熱が小さい
- 固体なので取り扱いやすい
- ・水に比べて熱損失が少ない
- ・空気に比べ水と密度が近い

測定方法

グラファイト素子の温度がコア = ジャケット>シールド>シール ド外となるようにジャケットとシールドに取り付けた温度センサー とヒーターで PID 制御し, コアを準断熱状態にする. そこに, 高エ ネルギー光子線を照射して、コアの温度上昇を測定する。

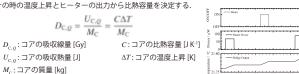


グラファイトカロリーメータ

水吸収線量の決定

コアの温度上昇から吸収熱量を求め、その値から吸収線量を求め る. コアの比熱容量はコアに取り付けたヒーターでコアを加熱し,

その時の温度上昇とヒーターの出力から比熱容量を決定する.

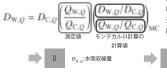


カロリーメーターで測定された吸収線量はコアの吸収線

量であり、水吸収線量ではない、そこで、モンテカルロ

は理想的なモデルを仮定した計算であるため、実際の 光子線を完全に反映していない. そこで, 基準点に電

10 MV 光子線の測定結果



D_{c, g}: コアの吸収線量

MC 離箱を設置し、測定電荷を基準に計算値を補正する。 $Q_{w,r}$: 水ファントム中での測定電荷 $Q_{\mathrm{w},\dot{\phi}}$ カロリーメータファントム中での測定電荷

3. 国際度量衡局 BIPM との国際比較

開発した水吸収線量計測技術を用いた高エネルギー光子線の 水吸収線量標準と他国の標準との同等性を確認するため、BIPM との国際比較を行った.

比較方法

BIPM のグラファイトカロリーメータなどを産総研のリニアッ ク施設に直接持ち込んで水吸収線量を計測し、 あらかじめ産総 研が計測した水吸収線量の値と比較を行った.



BIPM のグラファイトカロリーメータ

比較結里

BIPM と各国の国際比較の結果を右図に 示す. 図から分かるように, 各国の水吸収 に不確かさの範囲内で一致し、同等性を確 認することができた。

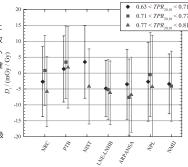


図 BIPM と各国の高エネルギー光子線水吸 収線量標準の国際比較結果 (BIPM.RI(I)-K6)

4. 水吸収線量標準の今後の展開

ユーザーの計測対象と同じ高エネルギー光子線を用いた高エネルギー光子線水吸収線量標準に よって、ユーザーの線量計測の不確かさは 2% 以下に改善される.

ユーザーによる水吸収線量計測の不確かさの見積もり				
物理量	Co γ線標準(現在)	高エネルギー光子線標準		
水吸収線量校正定数 [Gy C-1]: N _{W,Qo}	0.52	0.4		
線量計の測定値 [C]: M	0.87	0.87		
線質変換係数: k _Q	1.0	•		
高エネルギー光子線水の水吸収線量 $[Gy]$: D_W	1.5	0.96		
相対拡張不確かさ(k=2)	2.9	1.9		
日本医学物理学会編,「外部放射線治療のための水吸収線量の標準計測法」(標準計測法 12),通商産業研究社				

高エネルギー光子線と同様に、その他の治療用放射線である高エネルギー電子線や粒子線など も、カロリーメータを用いた線量計測技術を開発し、標準とすることで不確かさを改善できる.

粒子線用の水吸収線量標準の開発

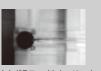
粒子線治療における水吸収線量計測の不確かさは4~7%であり、 線質変換係数に起因している. 現在, グラファイトカロリーメータ, 水力ロリーメータを用いた水吸収線量標準の開発を進めている。



粒子線用のグラファイトカロリーメータ

現場校正用グラファイトカロリーメータ

治療に用いられる放射線は種類が多岐にわたり、新しい照 射装置も常に開発されている. 最新の装置に対応するため, 医療現場において使用できるコンパクトグラファイトカロ リーメータの開発を進めている.

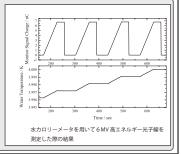


コンパクトグラファイトカロリーメータ

水カロリーメータ

水力ロリーメータは水の温度上昇を直接測 定して吸収線量を計測するため、より高精 度な線量計測が行えるとされている。現在、 高エネルギー光子線や粒子線の水吸収線量 標準として開発を進めている





技術を社会へ

がん治療用のラジウム-223 の放射能標準 放射能中性子標準研究グループ 佐藤 泰

要旨

がん治療用のラジウム-223 の放射能標準を確立した。ラジウム-223 は崩壊系列を成し、それぞれの核種から α 線や β 線が放出される。そのため、アメリシウム-241 の放射能を校正して、 α 線の標準線源とし、またトリチウムの放射能を校正して、 β 線の標準線源とした。これらに基づいて、液体シンチレーションカウンタにおける、ラジウム-223 及び崩壊系列を成す核種の検出効率を計算することにより、ラジウム-223 の放射能が得られるようになった。

1. 緒言

 α 線を放出する放射性核種のラジウム-223 は、カルシウムと化学的な挙動が似ていることや、 α 線の組織中での飛距離が短いことから、カルシウムの取り込みが高い骨に転移したがんを、局所的に治療できる放射性医薬品と考えられている。ラジウム-223 は水溶液の状態で静脈に投与され、血流によってがんに到達するが、半減期が約 11 日と短いので体内から速やかに減衰するという利点がある。ラジウム-223 は海外では 2013 年から $^{1.2}$ 、また国内でも初の α 線を放出する放射性医薬品として 2016 年 6 月から販売されている 3 。投与を適切に管理するため、投与前には、ラジウム-223 の放射能が投与すべき量と一致しているかを病院内の放射能測定装置で確認している。

先に海外でラジウム-223 が販売されてきたことから、諸外国の計量標準機関において、ラジウム-223 の測定方法が開発されていた ⁴⁶。しかし、ラジウム-223 の開発元である Bayer pharma AG による各計量標準機関の放射能濃度の比較では、看過できない差異があることが分かり、放射能濃度の比較を繰り返すことにより、測定結果の一致をはかってきた。このことから、計量標準においては、海外の標準機関に過度に依存しない、独立した信頼性の高い国家標準が必要であると考えられ、日本国内においても、国家標準である産総研のラジウム-223 を基準として、国内の放射能測定装置を管理できるようになることが望まれていた。

一方、ラジウム-223 は崩壊系列を成し、ラジウム-223 の他に 7 つの放射性核種(ラドン-219、ポロニウム-215、アスタチン-215、鉛-211、ビスマス-211、ポロニウム-211、タリウム-207)が水溶液の中に共存して、それぞれが様々なエネルギーの α 線や β 線を放出する 7 。ラジウム-223 の子孫核種であるラドン-219 は不活性ガスであり、放射能を測定するにあたってはラドン-219 の散逸を極力抑制することが必要である。また、ラジウム-223 溶液を希釈する場合は、溶液の化学組成により、均質な希釈溶液が得られないことが分かっている。ラジウム-223 の放射能を校正するためには、これらを考慮して行う必要がある。即ち、放射能絶対測定法を適用することは困難を伴うので、より測定しやすい核種を基準として、液体シンチレーション計数法を適用すれば、安定的に放射能測定ができると考え

られる。

そこで、 β 線を放出するトリチウムと、 α 線を放出するアメリシウム-241の放射能絶対測定を行い、これらを標準線源とし、代表的な液体シンチレーション計数法である CIEMAT/NIST 法によりラジウム-223 とその子孫核種の放射能を求めることとした。

2. トリチウムとアメリシウム-241 の放射能絶対測定

2. 1トリチウム

TDCR 測定装置 8により、トリチウムの放射能絶対測定が行われた。TDCR (Tiple to Double Coincidence Ratio) 測定装置は、液体のシンチレータと線源を混合した溶液から発生する可視光を検出することで、線源の放射能を絶対測定する装置である。測定対象となる核種は主にトリチウム、炭素-14、鉄-55 である。本装置は、3 本の光電子増倍管を用いて、線源より放出される可視光の放出率を変化させながら、2 本同時計数率と 3 本同時計数率を測定する。これらの計数率を用いて、以下の式のように、外挿を行うことで、放射能絶対値を求めることができる。

$$k = N_T / N_D$$
 1)

$$A = \lim_{t \to 1} N_D = \lim_{t \to 1} N_T \tag{2}$$

ここで、2本同時計数率を N_D 、3本同時計数率を N_T 、2本同時計数率と3本同時計数率の比をk、放射能をAとする。外挿は、既知の β 線エネルギー分布等の核データから得られる、液体シンチレータに付与されるエネルギー等に基づき行われる。図1に産総研にて開発された TDCR 測定装置、図2に TDCR 測定装置によるトリチウムの測定結果を示す。機動は1)式のkを表し、縦軸はトリチウム溶液1g当たりの同時計数率を示す。TDCR 測定装置による放射能測定では、放射線を光に変換して測定を行うが、検出効率に関するパラメータについて測定者が経験的にいくつかの類推した値を用いて放射能を計算して確からしい値を決めてきた。我々の開発した方法では、そのような経験的な手法ではなく、実験で得た計数値と核データに基づく計算による計数値の差異が最も小さくなるように、繰り返し計算を行って、検出効率に関するパラメータの値を求め、これにより得られた検出効率を用いて、 β 崩壊する核種の放射能を計算する方法を世界に先駆けて校正方法として導入した。本トリチウム溶液は、 2.836 ± 0.057 kBq/g (k=2).であった 9 。



図1. TDCR 測定装置。

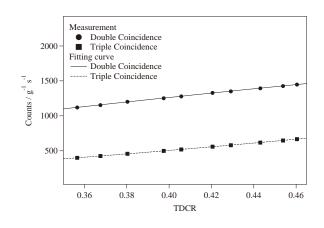


図2. トリチウムの測定結果。

2. 2 アメリシウム-241

 $4\pi\beta$ - γ 同時測定装置 8 により、アメリシウム-241 の放射能絶対測定が行われた(図 3)。本装置は主に β 崩壊に際し γ 線(高いエネルギーを持つ光)を放出する放射性核種の放射能を測定するために用いられる装置であり、 β 線検出器の計数と γ 線検出器の計数、 β 線検出器と γ 線検出器による同時計数を用いて、線源の放射能を絶対測定する方法に用いられる。

アメリシウム-241 は α 線と γ 線を放出する核種であるが、 β 線検出器は α 線検出器としても使用できるので、同じ装置で、 $4\pi\alpha$ - γ 同時測定を行った。放射能 A は以下の式で求められる。

$$N_{\alpha} = A\varepsilon_{\alpha}$$
 3)

$$N_{v} = A\varepsilon_{v} \tag{4}$$

$$N_{\alpha\gamma} = A\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\gamma} \tag{5}$$

$$A = N_{\alpha} N_{\gamma} / N_{\alpha \gamma}$$
 6)

ここで、 N_{α} は α 線の計数率、 N_{γ} は γ 線の計数率、 $N_{\alpha\gamma}$ は α 線と γ 線の同時計数率であり、 β 線および γ 線に対する検出器の効率をそれぞれ ϵ_{β} , ϵ_{γ} とする。 検出器の効率は打ち消され、計数率から放射能が 求められる。本アメリシウム-241 溶液は 52.49 ± 0.42 kBg/g (k=2)であった 9。



図3. 4 πβ-γ 同時測定装置。

3. ラジウム-223 の放射能測定

ラジウム-223 は CIEMAT/NIST 法 10 を用いて測定を行った。CIEMAT/NIST 法は、 β 線放出核種については、トリチウムを基準として、トリチウムの検出効率から任意の核種の検出効率を、核データ等を用いて導出し、得られた検出効率を用いて、放射能を求める方法である。ラジウムの子孫核種としては、鉛-211、ビスマス-211、タリウム-207 の β 線の検出効率を CN2004 という計算プログラムにより求めた。 α 線放出核種については検出効率 100 %と考えて計数をそのまま放射能としても良いし、基準となる α 線放出核種から検出

効率を確認しても良い。今回はアメリシウム-241 の放射能から α 線の検出効率を99.5%と評価した。これらにより得られた、ラジウム-223 及び子孫核種が共存している放射性溶液の検出効率を図 4 に示す 9。 横軸はトリチウムの検出効率であり、放射能が既知である基準となるトリチウムの検出効率からラジウム-223 の検出効率が得られる。この結果、ラジウム-223 は 9.832 ± 0.118 kBq/g(k = 2)と求められた 9。このよ

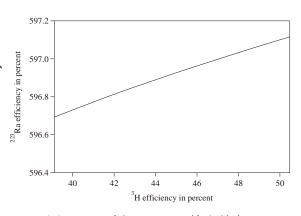


図4. ラジウム-223 の検出効率。

うに確立したラジウム-223の放射能測定の枠組みを図5に示す。

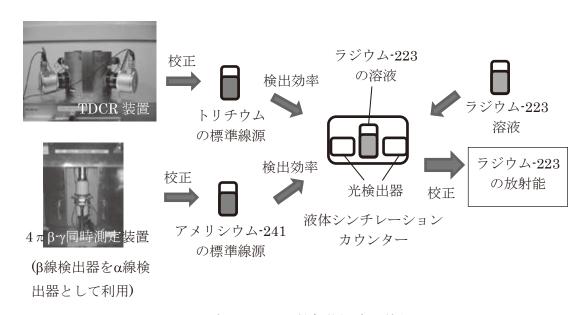


図5. ラジウム-223 の放射能測定の枠組み。

4. 結言

ラジウム-223 の放射能標準を確立し、これに基づき、2016 年 8 月 1 日より依頼試験としてラジウム-223 の放射能の標準供給サービスを開始した。ラジウム-223 放射線源を基準にして、病院間の相互比較を行うことで、病院などの測定現場において、ラジウム-223 のより高い精度での測定が可能になるなど、ラジウム-223 をより安心して使用できる基盤が整った。

謝辞

本研究開発において、Bayer Pharma AG 社からラジウム-223 放射線源を提供していただいた。また、日本アイソトープ協会に放射能の測定値の比較について協力していただいた。

¹ Radium Ra 223 dichloride, U.S. Food and Drug Administration, http://www.fda.gov/Drugs/InformationOnDrugs/ApprovedDrugs/ucm352393.htm (accessed at June 2016) .

² Xofigo authorization details, European medicines agency, http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/human/medicines/002653/human_med_001692.jsp&mid=WC0b0 1ac058001d124 (accessed at June 2016).

³ 厚生労働省告示第 228 号/平成 28 年 5 月 24 日告示, http://www.hourei.mhlw.go.jp/hourei/doc/hourei/H160524S0010.pdf (accessed at June 2016).

⁴ Cessna, J.T., Zimmerman, B.E., Standardization of radium-223 by liquid scintillation counting, Appl. Radiat. Isot., 68, pp. 1523–1528 (2010).

- ⁵ Keightley, J., et. al, Standardisation of ²²³Ra by liquid scintillation counting techniques and comparison with secondary measurements. Appl. Radiat. Isot., 95, pp. 114–121 (2015).
- ⁶ Zimmerman, B.E., et. al, Revison of the NIST standard for ²²³Ra: New Measurements and Review of 2008 data, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 120, pp.37-57 (2015).
- ⁷日本アイソトープ協会, アイソトープ手帳 11 版, 丸善出版 (2011).
- ⁸ 納冨昭弘編、放射線計測学、国際文献社、ISBN978-4-902590-41-8 (2015).
- 9 Sato, Y., Ishizu, H., Yamada, T., Standardization of 223 Ra by CIEMAT/NIST method, Radioisotopes, under submission .
- ¹⁰Broda, R., Cassette, P., Kossert, K., Radionuclide metrology using liquid scintillation counting, Metrologia, 44, S36-S52 (2007).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

がん治療用のラジウム-223の放射能標準

○佐藤 泰 放射能中性子標準研究グループ

1. 研究開発の背景

ラジウム-223はアルファ線(α 線)を放出し、骨に転移したがんに対する新しい放射性 医薬品として期待されている。今回、基準となる放射線源の校正方法を高度化し、ラジ ウム-223の放射能を校正する方法を確立した。

2. 研究開発の内容

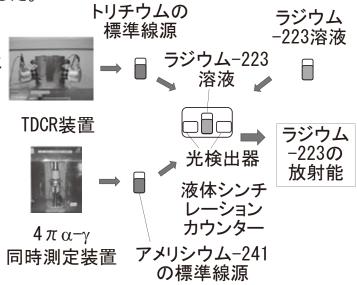
ラジウム-223の溶液には、崩壊の連鎖に より、ラジウム-223 の他、7つの放射性核 種が生成され共存しており、それぞれが様 。このため、 α 線を放出するアメリシウム-241と、β 線を放出するトリチウムの線源を 産総研で校正し、標準線源とした。これら により、液体シンチレーションカウンタのラ ジウム-223、及び、崩壊して生成された核 種の検出効率を評価し、ラジウム-223の 放射能を求めることができた。

3. 考察•議論

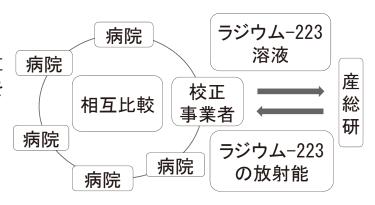
トリチウムの校正においては、世界に先 駆けて、繰り返し計算を用いた放射能計算 法によるトリチウムの放射能の絶対測定を 行ったが、最終的なラジウム-223の放射 能は、海外の標準機関の値と良い一致を 示した。本標準線源は病院の装置の相互 比較に用いることができる。

4. 今後の展開

近年では放射性医薬品として、アスタチ ン-211、ビスマス-212、ビスマス-213、アク らにも積極的に対応していく。



ラジウム-223の放射能の校正方法



放射性医薬品であるラジウム-223の 放射能に関する安全性確保

謝辞 本研究開発において、Bayer Pharma チニウム-225、テルビウム-149などの新た AG社からラジウム-223放射線源を提供して な放射性医薬品の開発も進んでおり、これ いただいた。また、日本アイソトープ協会に放 射能の測定値の比較について協力していた だいた。

国際規格に基づく甲状腺モニタ試験治具の開発 放射能中性子標準研究グループ 柚木 彰

要旨

体内放射能測定装置のうち甲状腺モニタについて、国際規格に基づいた試験により製品比較を可能にする試験治具を開発した。一般的な甲状腺モニタと同様の放射線測定システムを用いてレスポンス試験に関わる不確かさを評価し、合成標準不確かさとして実用に耐える3.7%を得た。今回の評価では国内で標準的に用いられているIAEA/ORINSファントムを用いたが、他にも国際的に使用されているファントムが複数あるため、それらに線源を装着してレスポンスを比較し、試験治具及び試験方法を標準化する予定である。

1. はじめに

体内被ばくを評価するために、取り込んだ放射性物質の放射能を身体外部から測定する装置として、震災後に広く使われている体内放射能測定装置がある。本装置について IEC 61582 Ed.1 2004 "Radiation protection instrumentation - In vivo counters - Classification, general requirements and test procedures for portable, transportable and installed equipment" を対応国際規格として、平成 27 年に新たに JIS Z 4343(体内放射能測定装置一7線放出核種)が制定された。本規格では体内放射能測定装置のうち甲状腺モニタのレスポンス試験に用いる放射線源としてよう素 131 が指定されている。ところが、よう素 131 は半減期が約8日と短いこともあって密封線源として販売されていないため、国内の放射線防護機器の製造業者にとってよう素 131を用いた試験の実施は難しかった。また、本規格において試験の詳細は製造業者が定めることになっており、製品の横並び比較が難しい状況であった。そこで産総研で試験条件、線源及びファントムの標準化を図り、国際規格に基づいた試験により製品比較を可能にする試験治具を開発して、試験実施の体制を整えることにした。本試験治具を用いて標準化された手順で試験することにより、製品試験の国内斉一性の実現、及び国際整合性の獲得が可能になり、製品の国際競争力が高まると期待される。

2. 試験治具の開発

体内放射能測定装置において、甲状腺モニタは他のモニタとは独立して使用されている。そこで NaI(TI)シンチレーション検出器を用い、一般的な甲状腺モニタと同様の放射線測定システムを構築し、図1に示すモックアップで測定環境を模擬して、レスポンス試験を実施した。検出器として直径2インチあるいは3インチの NaI(TI)シンチレータを想定し、厚さ50 mm の鉛ブロックで検出器の周囲を取り囲んでバックグラウンド放射線に対する遮蔽とした。線源と検出器の位置を再現性良く定める必要があるため、線源及びファントムは3次元テーブルに載せた構造としている。



図1. 甲状腺モニタレスポンス試験モックアップの外形。

3. 試験治具の評価

上記の試験治具を用い、甲状腺モニタのレスポンス試験における測定の不確かさを見積 もるため、線源一検出器配置の影響及び線源の影響を実験的に評価した。

(1)線源-検出器配置の影響評価

検出器の中心軸の延長上に線源中心を合わせて置き、線源一検出器間距離を変えてレスポンスを評価して、線源距離のずれに伴う不確かさを評価した。また上記位置から線源を上下左右にずらしてその影響も併せて評価した。線源一検出器間隔の変化以外の影響は小さく、線源正面から上下左右方向のずれ、ピーク面積読み取り、よう素 131 溶液量等の影響の合計は、レスポンスのばらつきとして高々1.2%であった。一方、線源〜検出器前面間の距離のばらつきは大きく、標準偏差で表すと距離 50 mm において±3 mm に管理した場合3.3%にも達した。

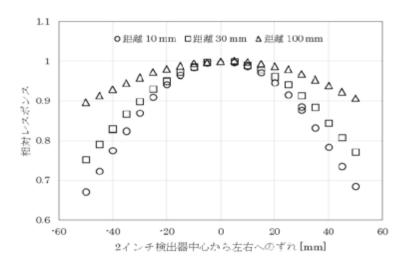


図 2. 2 インチ検出器中心から線源を左右にずらした時のレスポンスの変化。

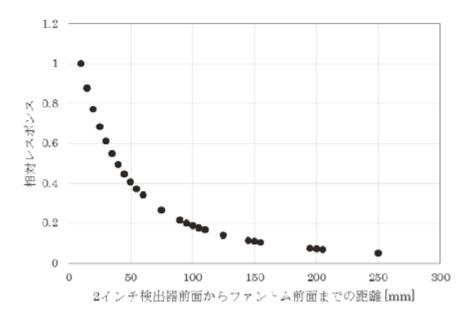


図3.2インチ検出器前面からファントム前面までの距離とレスポンスの関係。

(2)線源の影響評価

よう素-131 非密封放射性同位元素溶液を充填した校正用線源を試作し、液量と機器効率の関係を評価した。また、ファントムによる放射線の散乱の割合を評価して測定精度に与える影響を評価した。これらの評価と併せ、従来から甲状腺モニタのレスポンス評価に用いられていた、バリウム-133 とセシウム-137 を組み合わせた模擬線源によって得られる信号を、よう素-131 によって得られる信号と比較した。その結果を図 4 に示す。

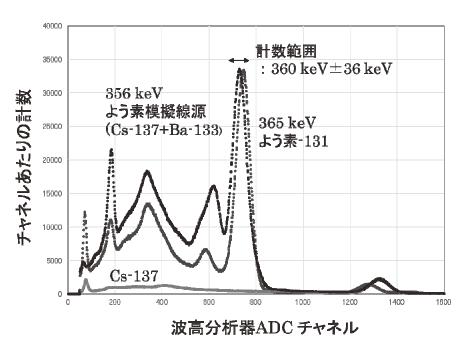


図 4. I-131 による信号と模擬線源による信号の波高分布の比較。

(3) 不確かさ評価

上記試験結果よりレスポンス試験に伴うばらつきを評価した。その結果を表 1 に示す。レスポンス試験に関わる測定の合成相対標準不確かさは 3.7% と見積もられた。

表 1. レスポンス試験に関わる測定の不確かさ。

不確かさ要因	相対標準不確かさ
検出器-線源間隔のばらつき	3.3 %
検出器ー線源間隔以外の配置に関わるばらつき	1.2 %
校正用線源の放射能のばらつき	1.0 %
上記の合成相対標準不確かさ	3.7 %

4. まとめと今後の予定

体内放射能測定装置のうち甲状腺モニタのレスポンス試験を標準化するため、試験治具を開発し不確かさを評価した。不確かさは合成相対標準不確かさで 3.7 %となった。これは、実際の測定における甲状腺位置のばらつきを考慮すれば十分に実用に耐える不確かさであるが、製品の横並び比較をするという観点から、位置決め治具等を用いる事により線源ー検出器前面間距離の精度を上げることで 2 %以下を目指す。

また、今回の評価では国内で標準的に用いられている IAEA/ORINS ファントムを用いた。 他にも国際的に使用されているファントムが複数あるため、それらに線源を装着してレス ポンスを比較し、試験治具及び試験方法を標準化する予定である。 Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

国際規格に基づく甲状腺モニタ試験治具の開発

柚木 彰 放射能中性子標準研究グループ

1. 開発の背景

体内被ばくを評価するために震災後に広く使われている体内放射能測定装置について、IEC 61582:2004を国際対応規格として、平成27年にJIS Z 4343が制定された。本規格では甲状腺モニタのレスポンス試験に用いる線源としてよう素131が指定されているため、製造業者での試験実施が難しい。そこで産総研で試験治具を整備することになり、特性評価が必要となった。

2. 試験の内容

頸部模擬ファントムとNaI(TI)シンチレーション検出器を用いて、図1に示す甲状腺モニタのレスポンス試験体系のモックアップを作製した。そして線源の位置を変える等、照射の条件を変えつつ図2に示すスペクトルを測定して、レスポンスのばらつきを評価した。

_____ 3. 試験の結果

レスポンスのばらつきの原因として、線源~検出器前面間の距離のばらつきと、よう素131溶液の放射能決定精度の影響が大きかった。そのばらつきを標準偏差で表すと、距離50 mmにおいて±3 mmに管理した場合3.3%、よう素131溶液の放射能決定精度に基づくばらつきが1.0%となった。検出器の上下左右方向のずれ、よう素131溶液量等、上記以外のばらつきは合計で1.2%となった。



図1. レスポンス試験体系のモックアップ

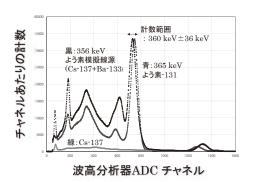


図2. 波高スペクトルの例

4. 結論および今後の展開

レスポンスのばらつきは上記結果から3.7%と見積もられる。位置決め治具等を用いる事により、線源一検出器前面間距離の精度を上げることで、2%(合成標準不確かさ)以下を目指す。今回の評価では国内で標準的に用いられている、IAEA/ORINSファントムを用いた。他にも国際的に使用されているファントムが複数あるため、それらに線源を装着してレスポンスを比較し、試験治具及び試験方法を標準化する予定である。

URL:http://unit.aist.go.jp/rima

電子加速器による材料分析用中性子源の検討

X線・陽電子計測研究グループ 木野 幸一、大島 永康 オローク ブライアン、鈴木 良一 放射線イメージング計測研究グループ 藤原 健、黒田 隆之助 田中 真人、清 紀弘、豊川 弘之

要旨

我々は、材料分析を目的として、電子加速器を用いた小型加速器中性子源を検討している。小型加速器中性子源とそれから供給される中性子ビームを用いるためのビームラインを設計している。有用な中性子ビームを発生させるのに必要な電子ビームのパラメータを、実現可能な電子加速器を考慮して算出した。さらに、シミュレーションを使って、鉄鋼材料の歪み分布の測定イメージの予測や、放射線漏洩の確認を進めている。

1. はじめに

中性子ビームは、高い物質透過力を持つ。図 1 は、熱中性子と X 線での鉄鋼材の透過率を描いたものである。小型 X 線源で用いられる $CuK\alpha$ 線では、10 μm 程度しか透過しない。SPring-8 に代表される大型施設で利用できる高エネルギーX 線では、10 μm 近く透過する。一方中性子では、小型、大型施設に関係なく熱・冷中性子を生成でき、10 μm を超える透過力となる。X 線と中性子線ともに大型施設を利用するには、一般に年 2 回程度の利用申請の機会を用いる必要があり、利便性が良いとは言えない。また、中性子線は、X 線と異なり軽元素にも感度がある。これは、X 線が原子中の電子と相互作用するのに対して、中性子線は原子核と相互作用できるためである。これらの特徴により中性子線は、あらゆる元素において非破壊分析に利用することができる。

近年、パルス中性子透過法によるブラッグエッジイメージングの手法が盛んに研究されている。パルス中性子とは、一定時間毎に中性子源から発せられる白色中性子であり、その飛行時間を計測することによって、個々の中性子のエネルギー、すなわち波長を知るこ

とができる。測定試料を透過したパルス中性子を計測すると、試料で回折された痕跡が中性子波長スペクトルに残る。これはブラッグエッジと呼ばれる構造を生み、この構造を分析することで、結晶の歪み、結晶サイズ、配向、非等方度の情報を得ることができ、2次元中性子検出器を用いれば、情報を2次元イメージングすることができる。^{1,2}

このように材料分析に有用であるパル

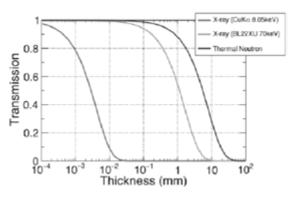


図1. X線と中性子の鉄鋼透過率。

ス中性子は、高エネルギー電子線や低エネルギー、高エネルギー陽子線などにより発生させることができる。産総研では高エネルギー電子線を発生させる加速器技術を有しており、また、陽電子といったプローブも複合利用できることから、電子加速器を用いた材料分析用中性子源を検討している。

2. 中性子源とビームラインの設計

中性子源とそこから得られる中性子ビームを利用するためのビームラインを、産総研の放射線管理区域内にあって現在使用されていない実験室に配置する計画である。実験室の大きさは約 $10\,\mathrm{m}\times20\,\mathrm{m}$ である。これらの配置を図 $2\,\mathrm{(E)}$ に示す。中性子源にて発生する中性子やガンマ線は物質透過力が高く、中性子発生時にも人がこの実験室に立ち入れるようにするには、厚い遮蔽体が必要である。中性子源は縦横 $4\,\mathrm{m}$ 、高さ $3.5\,\mathrm{m}$ である。ビームライン(1)は、パルス中性子透過法での利用を目的にしている。中性子飛行距離は $8\,\mathrm{m}$ である。ビームライン(2)は、iANS(Intermediate Angle Neutron Scattering)の手法によるナノ粒子計測を目的にしており、飛行距離は $6\,\mathrm{m}$ である。

中性子源詳細を図 2 (右)に示す。中心部に電子ビームを照射して蒸発中性子を発生させるための電子ビームターゲットがある。材質はタングステンを検討している。蒸発中性子はエネルギーが高く(約 1 MeV)、このままでは材料研究に使えないため、上下に設置する固体メタンモデレータにて meV オーダーの熱・冷中性子に減速される。固体メタンの大きさは、12 cm 角、厚さ 2 cm 程度を考えている。これらモデレータから出る中性子がビームとして使われる。モデレータの周囲には、中性子を反射してモデレータに集めるためのグラファイト反射材が設置される。これらの周囲は、内側からホウ素入りポリエチレン、鉛、コンクリートの遮蔽体がある。特に、ホウ素入りポリエチレンは中性子を、鉛はガンマ線を効率良く遮蔽する。

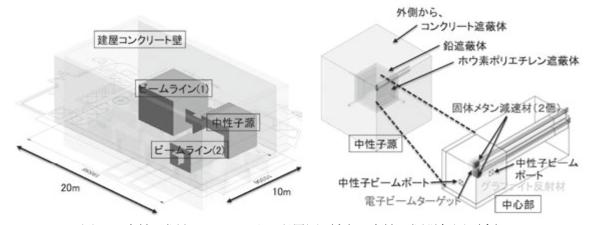


図 2. 中性子源とビームライン配置図(左)。中性子源詳細図(右)。

3. 電子ビームパラメータの策定

電子ビームのパラメータは中性子の発生量を左右するため重要である。かつ、加速器として実現可能な値である必要がある。蒸発中性子は高エネルギー電子線が物質に入った時に発生する電磁シャワーの成分であるガンマ線による光核反応によって発生する。光核反

応のうち、原子核の双極子巨大共鳴反応を利用する。この共鳴は、重核ほど反応断面積が大きく、共鳴エネルギーが低くなる。タングステンでは共鳴エネルギーは約13 MeV で半値幅は約5 MeV である。よってこれを十分に超えるエネルギーの電子線が必要である。また、電子ビームのパルス繰り返しの決定には、材料分析法との組み合わせが必要である。100 pps の場合、飛行距離8 m では最大0.5 nm の中性子まで計測することができる。鉄鋼材料のブラッグエッジは最も長波長で約0.4 nm である。よって、100 pps 程度にすれば効

率良く計測することができる。また、中性子の飛行時間分解能を高く保つには、バンチ幅を狭くしなければならない。さらに、下記に述べる歪み測定のシミュレーションから要請される中性子強度を得るための、電子ビームのピーク電流を高くする必要がある。これらの条件を満たし、実現可能な加速器の制限とも合わせて、表 1 の電子ビームパラメータを得た。

衣 I. 電子ピームハフメータ。		
バンチ幅	8 μs	
ピーク電流	300 mA	
繰り返し	100 pps	
平均電流	240 μΑ	
エネルギー	40 MeV	
パワー	10 kW	

4. 鉄鋼試料の歪み測定のシミュレーション

残留歪みは加工や溶接によって起こり、破壊をもたらすことがあるため、計測により把握することが大切である。そこで、パルス中性子透過法を用いた時の、本中性子源での計測の程度をシミュレーション計算によって求めた。対象として、厚さ 10 mm の α 鉄(縦横 100 mm)を仮定した。さらに、図 3 に示すサインカーブの歪みを仮定した。中性子源のモンテカルロシミュレーションにより、中性子パルス幅と飛行距離 8 m 位置でのフラックスを得た。これを仮定した試料に照射した時の透過率スペクトルを理論計算で導き、中性子パルス幅を基にしてスペクトルを鈍らせた。さらにそのスペクトルに、フラックスデータを用いて統計誤差を発生させた。得られたスペクトルのブラッグエッジ(この場合 110 反射のエッジ)を関数でフィットして、シミュレーション計算として歪みを得た。これを試料の 1 mm×1 mm 毎に行い、想定したサインカーブの歪みがどの程度再現できるかを調べた。なお、中性子検出器の効率は 50 %とした。結果は、図 3 の通りである。1 時間データを蓄積した場合には、統計による各ピクセル(1 mm×1 mm)での歪みの値のばらつきが大きく有意な情報にはなっていない。10 時間の場合には改善され、サインカーブの歪み形状が

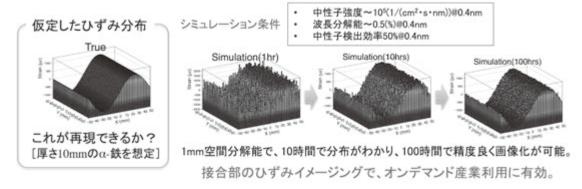


図3. 産総研中性子源で得られる歪みイメージングデータの予測。

見えてきている。100 時間になると、ほぼ再現されている。よって、10 時間程度で結果が得られ始め、100 時間に相当する約4日で良いデータとなる。例えばユーザーが利用した場合、1週間試料を預ければ意義のあるデータが得られることになり、実用上オンデマンドな計測が可能と考えられる。

5. 放射線漏洩のシミュレーション

放射線漏洩の見積もりは、安全上大切である。法令上は、管理区域にて常時人の立ち入る区域は $1\,\mathrm{mSv/week}$ を超えない必要がある。 $1\,\mathrm{mSv/week}$ は、約 $6\,\mathrm{\mu Sv/h}$ に等しい。モンテカルロシミュレーションで得た中性子とガンマ線の線量分布の $6\,\mathrm{\mu Sv/h}$ の等高線は、遮蔽体の縁近傍になっている。さらなる遮蔽体の工夫を行うことで、中性子線とガンマ線合わせて法令制限値を十分に下回るようにすべく、遮蔽体の構造検討を行っている。

6. 材料以外への展開

リウムイオン二次電池といったデバイスの非破壊分析などを検討している。図 4 は、J-PARC においてリウムイオン二次電池をパルス中性子透過法にて分析した例である。充放電の際のリチウムイオンの正極・負極への挿入・離脱をブラッグエッジイメージングすることで、充放電を非破壊で観察することができる。³ 特にこの方法は、リチウム量を定量評価できる利点がある。

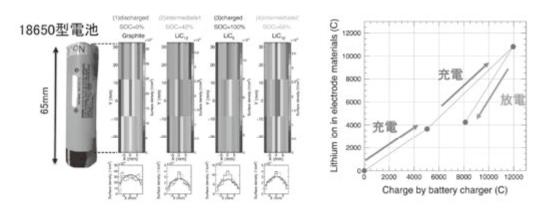


図 4. リチウムイオン二次電池のブラッグエッジイメージング分析の例。³左:各充電度で負極材がイメージングされている。右:電池全体での負極内リチウムと外部回路に流れた電荷量がほぼ比例している。

7. まとめ

産総研では材料分析を目的とした、電子加速器による小型中性子源を検討している。これまでの検討の結果、最も我々が着目しているパルス中性子透過法による計測で、鉄鋼材料において産業利用に有用であるという予測を得ている。また、そのための装置も実現可能とみている。さらに、材料以外へも展開すべく検討している。

参考文献

¹ J.R. Statisteban *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A481 (2002) 765.

² H. Sato *et al.*, Materials Transactions 52 (2011) 1294.

³ K. Kino *et al.*, Solid State Ionics, 288 (2016) 257.

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

電子加速器による材料分析用中性子源の検討

○木野 幸一¹、大島 永康¹、オローク ブライアン¹、鈴木 良一¹、藤原 健²、 黒田 降之助²、田中 真人²、清 紀弘²、豊川 弘之² 1X線・陽電子計測研究グループ、2放射線イメージング計測研究グループ

1. 研究・開発の背景

中性子ビームは、電子加速器により発生させる 事ができる量子プローブであり、高い物質透過力 (図1)をもち、X線と異なり軽元素にも感度(図2) がある。近年開発が進んでいるパルス中性子透 過法によるブラッグエッジイメージングでは鉄鋼 材料の歪みや結晶粒サイズなどを定量的にイメ ージングできる(図3、4)。

2. 研究・開発の内容

中性子源では、高エネルギー電子ビーム(表1) を重金属標的に照射し発生する高速中性子を減 速することで、冷中性子を得る(図5)。冷中性子 ビームは、鉄鋼材料の結晶構造、組織イメージン グやナノ粒子計測などに用いられる。現在、その 設計やシミュレーションによる評価を行っている。

3. 考察•議論

設計中の中性子源の仕様を用いて、鉄鋼歪み の計測データを予測した。高分解能イメージング 計測を1~数日で実施でき、産業用途として有望 である事がわかった(図6)。

シミュレーションによる線量分布を求めた。遮蔽 体近傍にて、法令で定める「管理区域で常時人 の立ち入る区域は1mSv/week(=約6 u Sv/h)を超 えないこと」を満たすことがわかった。(図7)

4. 結論および今後の展開

産総研小型加速器中性子源を実現すべく、今 後も研究、評価を行う。材料分析の他にリチウム イオン二次電池のようなデバイスの開発や評価 にも有効と考える(図8、9)。

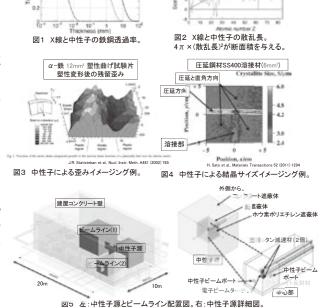
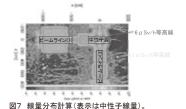


表1 電子ビームパラメータ。		
バンチ幅	8 μs	
ピーク電流	300 mA	
繰り返し	100 pps	
平均電流	240 μΑ	
エネルギー	40 MeV	
パワー	10 kW	

図5 左:中性子源とビー



仮定したひずみ分布 っ空間分解能で、10時間で分布がわかり、100時間で精度良く画像化が可能 接合部のひずみイメージングで、オンデマンド産業利用に有効

図6 産総研中性子源で得られる歪みイメージングデータの予測。



図8 リチウムイオン二次電池の各充電度 での負極材結晶相イメージングデ



図9 充放雷雷流と負極のリチウム 移動の絶対値での相関。 木野 幸一ら、日本中性子科学会 ポスター発表(201

カーボンナノ構造体を用いたX線発生とその応用 X線・陽電子計測研究グループ 加藤 英俊、鈴木 良一

要旨

X 線検査装置は、医療診断、工業製品や構造物の非破壊検査、空港の手荷物検査 など様々な分野で利用されており、安全安心社会の実現に向け、利用機会が増え ると考えられる。本研究では針葉樹型カーボンナノ構造体冷陰極電子源を用いた 小型・低消費電力な非破壊検査用可搬型 X 線源の開発を行い、現場での利便性が 高い、バッテリー駆動可搬型高エネルギーX線源の製作に成功した。

1. はじめに

高度成長期に建設された建築物や社会や産業の基盤となる構造物(インフラ)は現在で も使用されている物が多く、これらの健全性確保のため、現場における非破壊検査のニー ズが高まっている。たとえば、高度成長期に建設・製造された化学プラントや発電所など では、漏洩による事故の件数は年々増加している。この事故の原因となる保温材付配管の 腐食や減肉が問題であり、保温材を取り外さずに配管の腐食などを検査するため X 線透渦 法が用いられている。しかし、従来の X 線源はサイズが大きい、重量が重い、商用電源の 配線が必要といった制限から現場作業性が悪く、多数の配管が設置されているような狭い 空間で使うことは難しかった。

2. 針葉樹型カーボンナノ構造体冷陰極電子源を用いた小型軽量な X 線源の開発

これまで小型軽量な非破壊検査用 X 線源の開発を行い、管電圧 150 kV の高エネルギーX 線源において、厚さ 70 mm 以下、総重量 2.5 kg 以下の小型軽量化を実現した(図 1)。 1 X 線出射方向(放射線マークの位置から出射)に対する X線源サイズが70 mm以下であり、 今まで検査が難しかった狭い場所での X 線非破壊検査が可能になった。 X 線源は針葉樹型 カーボンナノ構造体(CCNS)冷陰極電子源を使用しており、高い電流密度の電子放出が 可能であるため、高線量の X 線を短パルスで発生できる。開発した X 線源は待機電力が



図1. 小型軽量な可搬型X線源。





図 2. 金属製バルブ(左)とフレキシブルチューブ(右) の X 線イメージ (1回のパルス X 線出射)。

電源や乾電池でも駆動できる。商用電気配線の有無といった場所の制約なしに使用可能であるため、可搬型 X 線源としての利便性が高い。また、CCNS エージング処理技術を改善したことで、長寿命な X 線源を実現した。金属製のバルブ等の X 線イメージ(図 2)が 1回の X 線発生で撮影可能な投入電力 15 mWh の条件で 1000 万回以上のパルス X 線発生が可能であることを確認している。これは、非破壊検査用 X 線源としての一般的な使用条件では 10 年以上交換せずに使用できる寿命に相当する。高エネルギー化を進め、現在では管電圧 170 kV 以上の X 線源の開発に成功している。ここで、本研究開発で使用した CCNS電子源、及び電子源の出力安定性を以下に示す。

①針葉樹型カーボンナノ構造体 (CCNS)

本研究開発で電子源として使用している CCNS は、先端がナノチューブと同等の曲率であり、基板側では太く、基板との結合が強固である(図 3)。この構造に電界を印加すると、先端に電界が集中し、電界電子放出現象により電子が放出されるが、クーロン力やジュール熱で壊れるとしても先端のみであり、大きく壊れることは無く、電界電子放出型電子源として理想的な構造となっている。この CCNS は化学気層蒸着 (CVD) 装置によって様々な形状の基板上に成膜できる。電子源基板上に成膜された針葉樹型カーボンナノ構造体は基板全体にわたり適度な密度分布となっており、100 mA/cm²以上の高い電流密度の電子を放出させることができる。2

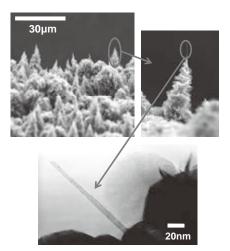


図 3. 針葉樹型カーボンナノ構造体 (CCNS)。

②CCNS 電子源の出力安定性

成膜した CCNS は出力安定化処理を施すことで、長寿命な電子源となる。図 4 は安定化処理後の CCNS (直径 1 mm) の電流電圧特性と F-N プロットである。この電流電圧特性 (図 4a) は、基板全域にわたる平均的な CCNS の先端曲率を反映する。F-N プロット(図 4b) における直線性は電界電子放出であることを示し、傾きから先端曲率を反映した電界 増倍係数を得ることが出来る。実験値から得られた CCNS の電界増倍係数は 1562 であり、

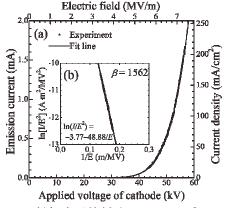


図 4. (a)電流電圧特性と(b) F-N プロット。

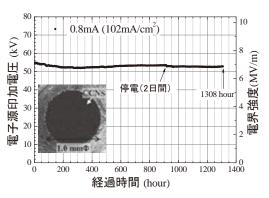


図 5. 出力安定性試験。

カーボンナノチューブ(CNT)とほぼ同程度となっている。図 5 は CCNS の出力安定性を評価するため、直流電源を用いて 102 mA/cm² の高い放出電流における連続出力試験を行った結果である。数百時間において 5 %程度の出力変動を伴っているが、1308 時間以上の長時間にわたり出力が可能である。CNT などのカーボン系冷陰極電子源と比較し、CCNS は高い電流密度の電子が放出可能であり、連続動作時間が長い。² これまで CNT 等冷陰極電子源を使用した X 線源等の実用化開発が行われてきたが、寿命が短い等が原因で実用段階に至っていない。一方、CCNS 電子源は出力電流密度が高く、寿命も長いことから、本研究開発における小型・軽量・低消費電力・長寿命な X 線源製作を実現した。¹

3. ロボット搭載 X 線非破壊検査技術の開発

プラントのような構造物では検査対象が膨大であり、効率的な健全性診断のため、ロボ ットなどに搭載した X 線非破壊検査技術が求められている。ロボットに搭載する X 線源 と X 線検出器には、狭い空間に入る小型軽量な X 線源と検出器であること、邪魔な電力 配線等の引き回しが不要なバッテリーで数時間以上の駆動が可能であること、金属製の配 管検査が可能な高エネルギーX線の発生及び検出ができること、周辺線量を可能な限り低 くすることが要求される。我々は、これらの要求を満たすロボットに搭載可能な X 線源開 発および X 線検査技術開発を行ってきた。ロボットに搭載予定の X 線検出器は、金属部 材等の X 線検査に適した、高エネルギーX 線に感度帯を持つ、静岡大が開発した素子に CdTe を用いた半導体検出器である。CdTe 検出器は直接読み取り方式で、バッテリー(DC 5 V) 駆動が可能である。画素ピッチは 100 μm、素子厚さは 1 mm となっている。検出器 の外形サイズは 30 x 110 x 140 mm³と小型であり、重量は 210 g と軽量である。X 線イメー ジ評価試験(空間分解能、コントラス、ノイズ)において、X 線源には CCNS パルス X 線源(管電圧 170 kV、管電流 1.5 mA、パルス幅 50 ms)、検出器には CdTe 検出器の他に、 比較のため、シンチレータ(GOS)の発光を CMOS もしくは CCD によって記録する間接 方式の X 線検出器 (RadEve, NAOMI) を使用した。配管検査において、保温材が付いてい る配管の撮影を行うため、保温材を模擬した厚さ2 mm の鉄板を使用し、分解能評価を行 った (図 6(b))。 ³標的サンプルとして、X線テストチャート ($0.25\sim2.5$ LP/mm、鉛厚 0.2 mm) を使用し、鉄板と検出器の間に挿入する形で撮影を行った。図7はテストチャートの X線 イメージである。この画像より得られた各検出器の Modulation Transfer Function (MTF)を図

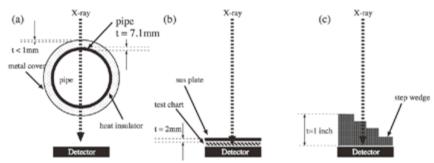


図 6. (a) 配管の X 線検査、(b) 鉄板 2mmt+テストチャートと(c) ステップウェッジの 実験セットアップ。

8に示す。MTFは、CdTeよりもRadEye の方が良い値を示した。これは画素ピッ チが RadEye は 48 μm、CdTe は 100 μm で あることに起因する(NAOMI、IPは100 μm)。しかし CdTe はテストチャートが 最も鮮明に見えており(図7)、数字部分 も鮮明であることからコントラスト分解 能が高いことがわかる。ノイズ特性を評 価するため、画像データのベースライン 部分のばらつきを計算したところ、それ ぞれ標準偏差で 5.7%± 0.2 (CdTe)、7.2%± 0.2 (RadEye), $7.3\% \pm 0.8$ (IP), $8.9\% \pm 2.0$ (NAOMI) であり、CdTe はノイズ特性 が良いことが分かった。配管等の金属部 材のX線非破壊検査を行う場合、高エネ ルギーX線の検出効率が高く、MTFが良 い低ノイズのイメージング検出器が必要 であるため、本用途では CdTe が適して いる。もう一つの撮影条件として、腐食 や減肉によって配管の肉厚が変わるため、 厚さの変化を検知する能力を評価した。 標的サンプルとして、ステップウェッジ (ステンレス厚さ 1/4, 1/2, 3/4, 1 インチ の4段)を用いた(図6(c))。図8は各検 出器による 1/4-1 インチの階段(段差 1/4 インチ)部分のエッジ応答関数である。 同じX線照射及び配置条件であるが、 CdTe 検出器を用いた結果のみ、厚さ1イ ンチのステンレスにおいて 1/4 インチの 段差を検知可能であった。評価試験(1 つの条件)において、X線源への投入電 力は26」と少なく、ロボットに搭載予定 のバッテリー (容量 146 Wh) で約2万回 ものパルス X 線が発生できる。CdTe 検 出器との組み合わせによって、厚さ 20 mm 程度の金属部材(ステンレス)でも

短時間で撮像可能であることから、周辺

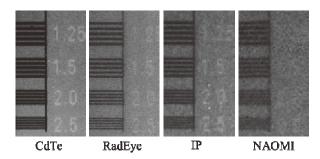


図 7. CCNS パルス X 線源と各検出器による 鉄板 2mmt+テストチャートの X 線イメージ。

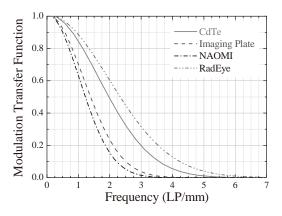


図 8. テストチャートから求めた各検出器の MTF。

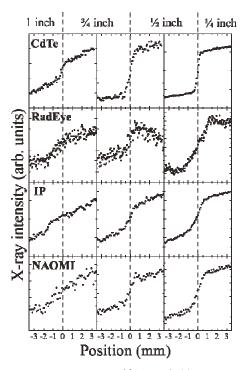


図 9. CCNS パルス X 線源と各検出器による 厚さ 1/4 inch の段差検出。

線量を低く抑えることが出来ると考えられる。また、CCNS X 線管は長寿命であり、X 線

管出力 13 J (管電圧 170 kV、管電流 1.5 mA、パルス幅 50 ms) 条件に換算すると約 5 億回 のパルス X 線発生が可能であることから、ロボットに搭載して長時間撮像ができ、膨大な検査対象箇所の X 線検査が可能になると考えられる。

5. まとめと今後の展開

高度成長期に建てられた化学プラントにおける配管の健全性診断のため、小型 X 線源開発および X 線非破壊検査技術の開発を行った。現在、NEDO「インフラ維持管理・更新等の社会課題対応システム開発プロジェクト」において、中性子水分計によるスクリーニング検査及び小型 X 線源による配管肉厚計測、それらを搭載した自走ロボットの実用化開発を進めている。今後、X 線源の高性能化(高エネルギー化、長寿命化、小型軽量化)とともに、配管検査用の小型 X 線源搭載ロボットを製作し、本非破壊検査技術開発によって、現場で効率的な配管検査を可能とする。また、CCNS電子源を用いた分析用・照射用・非破壊検査用の各種 X 線源や X 線検査手法の開発を行っていく。

¹加藤英俊、鈴木良一、2014/06/03 プレス発表.

² H. Kato, B. E. O'Rourke, and R. Suzuki, Diamond & Related Materials **55**, 41 (2015).

³ H. Kato *et al.*, Sensors and Materials **28**, No. 7, 763 (2016).

カーボンナノ構造体を用いたX線発生とその応用

〇加藤英俊、鈴木良一、 X線・陽電子計測研究グループ

1. 研究・開発の背景

X線非破壊検査装置は、安全安心社会の実現に向け、利用機会が増えると 考えられる。本研究では針葉樹型カーボンナノ構造体(CCNS)冷陰極電子源 を用いた小型・低消費電力な可搬型X線源の開発を行い、現場での利便性が 高い可搬型高エネルギーX線源の製作に成功した。

2. 研究・開発の内容

CCNS(図1)電子源は、高い電流 密度の電子を放出することが可能 であり、他の冷陰極電子源と比較し て、寿命が長い(図2, 3)。CCNSを 用いることで乾電池やバッテリーで 駆動できる小型軽量なX線源を実 現した(図4)。本X線源を用いるこ とでその場・短時間で検査対象筒 所のX線撮影(図5)が可能である。 本研究開発では管電圧5~200kV のX線源開発に成功している。



図1. 針葉樹型カーボンナノ構造体(CCNS)

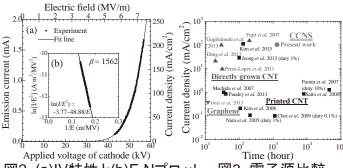


図2. (a)IV特性と(b)F-Nプロット 図3. 電子源比較



X線源仕様

•最大管電圧: 150 kV •最大管電流: 10 mA

・パルス幅: 1 ~ 100 ms

- 寿命: 1000万ショット以上

電源: USB5V (バッテリー駆動) •総重量: 2.5 kg以下

金属製バルブ

フレキシブルチューブ

図5. X線イメージ

図4. CCNS パルスX線源(非破壊検査用)

4. 結論および今後の展開

産業インフラ維持管理のため、NEDOプロジェクトにて小型X線源による配管肉厚 計測、自走ロボットの実用化開発を進めている。また、CCNS電子源を用いた分析 用・照射用・非破壊検査用の各種X線源やX線検査手法の開発を行っている。

[1] R. Suzuki et al., Adv. X-Ray. Chem. Anal. Japan 41, 201 (2010). [2] H. Kato et al., Diamond & Related Materials 55, 41 (2015).

陽電子を用いた材料中のナノ空孔計測

X線・陽電子計測研究グループ 大島 永康 オローク・ブライアン、小林 慶規、大平 俊行、鈴木 良一

要旨

陽電子寿命測定法は、材料中での陽電子・ポジトロニウムの寿命を測定して、原子~ナノメートルサイズの微小な空隙を評価する。産業技術総合研究所では、陽電子ビーム利用技術の高度化による PALS 性能向上と、その応用研究に組んでいる。

同内容は口頭発表でも報告 (p22)

陽電子を用いた材料中のナノ空孔計測

○大島永康、オローク・ブライアン、大平俊行、小林慶規、鈴木良ー X線・陽電子計測研究グループ

1. 研究・開発の背景

- 材料の複合化・薄膜化・微細化がすすみ,表面近傍や局所領域でのナノ空間構造(原子空孔・サブナノメートルの空隙)の評価が重要.
- 薄膜材料・微小材料の実環境"その場"解析のニーズに対応.
- ナノ空間構造・微小欠陥の制御による先端材料開発の推進に貢献.

2. 研究・開発の内容

- 電子加速器を用いた世界最高性能の3次元走査型陽電子プローブを開発(図1・2).
- 材料特性を左右するナノ空間構造(原子空孔~ナノメートルサイズの隙間)の評価が可能.
- 陽電子ビームを大気中に引き出して、材料の"その場"解析が可能(図3).

3. 応用分野例

- 金属材料の空孔型欠陥(塑性変形, 疲労破壊, 水素吸蔵, 水素脆化, 照射損傷, 他).
- 半導体デバイス関連物質の空孔型欠陥 (イオン注入欠陥, メカニカルマイグレーション, エレクトロマイグレーション, 他).
- 高分子材料・非晶質材料のサブナノメート ルサイズの空隙(逆浸透膜, ガスバリア膜, 変形, 劣化他).

4. 結論および今後の展開

- 陽電子を用いた空隙評価技術(原子空孔・ ミクロ細孔評価技術)を開発中.
- ●本分析装置は、先端機器共用イノベーションプラットフォームを通し外部公開中.

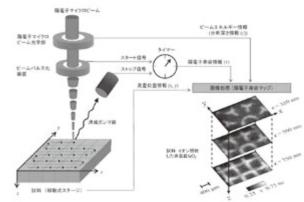


図1:陽電子マイクロプローブ分析法の概略図

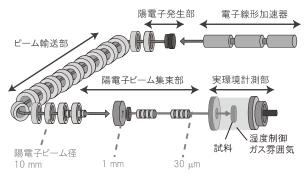


図2:陽電子ビームによるオペランド計測法の概略図

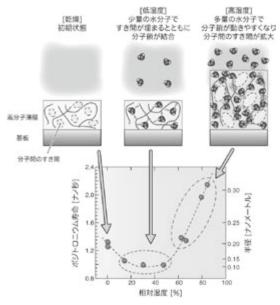


図3:湿度制御下にある高分子薄膜の評価例

URL:http://unit.aist.go.jp/rima

凍結乾燥法による、シリコン基板上へのナノ粒子の分散

ナノ顕微計測研究グループ 重藤 知夫

ポスター発表の内容

ナノ粒子を顕微鏡観察するとき、粒子が互いに接触せず、しかも高密度で分布していることが、とりわけ統計的解析を可能にする数の粒子を計測するには必須である。さらに、ナノ粒子の大きさ等の特徴量の分布を顕微鏡法で正しく計測するためには、分布に位置依存性がないことが保証されている必要がある。以上を満たすと思われるのが凍結乾燥法であるが、水の凝固熱の大きさや氷の熱伝導の低さもあって、分散液を凍結させるのに時間がかかり、粒子が凝集してしまうという問題がある。本研究では、凍結前に分散液を薄膜化することにより、-80 ℃程度の簡便な冷凍機で、低熱伝導率・高接触熱抵抗のシリコン基板上に、良質の分散試料を作製できる手法を開発した。10 μm 角の領域に数百個の 50 nm 径シリカがほぼ孤立して分散し、1 μm 角の部分領域をうまくとると、完全孤立にできる例を示した。

質疑応答

ポスター発表のコアタイムは30分と短かったので、説明したのは4名ほどであった。 機能発現のためではなく計測のための分散法開発である理由を問われたので、欧州ナノ 規制についての説明を行った。やはり分散による機能発現に興味をもつ向きが多く、量 子ドットを分散したら面白いのではないか、などの提案をいただいた。それに対しては、 液中分散が前提となり、分散のために界面活性剤等を加える必要があり、機能を維持す るのは難しく思える、などの説明を行った。

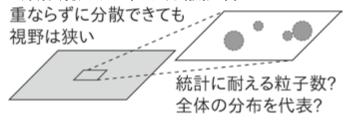
他の興味ある発表

今回の研究発表は、COMS-NANO での利用を短期的な目的としたものである。今回 のシンポジウムの目玉のひとつが COMS-NANO を紹介する特別講演であった。聴衆の 興味を引いたことを願っている。

凍結乾燥法による、シリコン基板上へのナノ粒子の分散 ○重藤知夫 ナノ顕微計測研究グループ

1. 研究・開発の背景

顕微鏡用ナノ粒子分散試料



凍結乾燥で液中の分散状態を保持

- ●手近な冷凍機(-80℃程度)
- ●Si基板(低熱伝導率、高接触熱抵抗) 凍結時の凝集を避けるため、**凍結速度 を最大化**する工夫が必要。

凝固熱・氷の熱伝導率が障害 → 分散液を**薄膜化**してから凍結

2. 研究・開発の内容

1.少量の分散液を基板対で挟んでから凍結 2.剥がして、凍結したまま減圧、昇華乾燥



「サンドイッチ法」

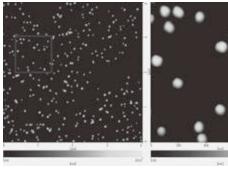
3. 考察•議論

粒径50nmと100nmのシリカ混合分散

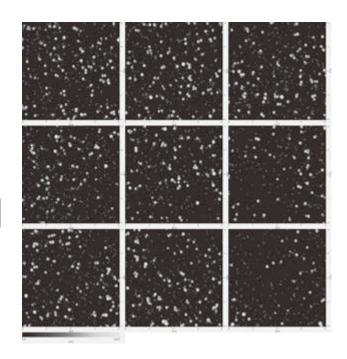
液をサンドイッチ法で凍結乾燥 \rightarrow 粒径ごとに異なる「密度むら」が見られるが、近接する $4\mu m$ 角AFM像9枚 全体では、分散液中濃度を反映した密度比となる。

4. 結論および今後の展開

サンドイッチ法により、孤立粒子が主 であるような分散試料が得られ、粒 径分布が位置に依存しないことも確 かめられた。今後は、再現性の向上 と実用粒子への応用を目指す。



50nm径シリカ分散液を、厚さ123nm凍結膜から昇華乾燥した試料(AFM像)



URL:http://unit.aist.go.jp/rima

水晶振動子型水素センサ・濃度計の実用化に向けて ナノ顕微計測研究グループ 鈴木 淳

要旨

水晶振動子を用いた水素センサ・濃度計の実用化活動を行った。まず水素センサ・濃度計のユーザーとなりうる水素エネルギー関連企業に接触したところ、製品化されれば試用したい。」との反応を得た。そこでガスセンサメーカーに接触・相談したところ、研究内容の説明を求められたため、現地にてこれを行ったたところ、水晶振動子を用いた圧力測定機器での性能評価にこぎつけた。性能評価の結果、現状では即時の製品デモ機の制作には至らなかったが、水素センサ・濃度計に必要な仕様及びこれまで把握していなかった有用な技術的情報を得ることができた。また、実用化への道筋についても有用な知見が得られた。

1. はじめに

技術シーズを実用化につなげる「橋渡し活動」を行うことが求められている。そこで保有する技術シーズのうち最も実用化の高いと考えられる、水晶振動子を用いた水晶振動子型水素センサ・濃度計について活動を行った。

水晶振動子型水素センサ・濃度計は、気体中にある水晶振動子の電気的インピーダンスが測定する期待の粘性及び密度に依存することを応用したセンサ・濃度計である 1 。その主な仕様を表 1 に示す。

水晶振動子型水素センサ・濃度計は小型化が可能であり、設置場所を選ばないことが利 点のひとつである。すなわち水素エネルギー社会における水素製造、貯蔵、輸送を初めと し、燃料電池車など、図1に示すような様々な場所で使用できる。

最低検知下限 (大気圧)	0.1 %
測定可能水素濃度範囲	0.1-100 %
測定水素濃度分解能	0.1 %
応答速度	1秒以下
動作温湿度範囲	10−50 °C、0−100 %RH
動作圧力範囲	数 Pa-大気圧以上
動作温度	室温(加熱不要)
センササイズ	1 mm×1 mm×4 mm
その他の利点	水素の反応が介在しないため安全に測定できる
	酸素など他のガスが不要
	水素ガス以外のガスによる擾乱がほとんど無い
	省電力(数 μW)で動作する

表 1. 水晶振動子型水素センサ・濃度計の仕様一覧。

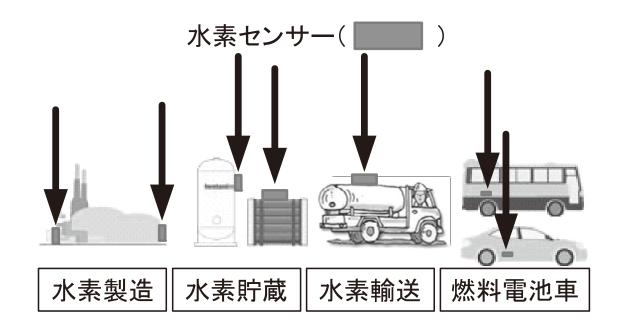


図 1. 想定される水晶振動子型水素センサ・濃度計の使用形態 (http://ascii.jp/elem/000/000/141/141209/img.html を編集加筆)。

2. 活動内容

実用化のターゲットを抽出するにあたり、水晶振動子型水素センサ・濃度計をニーズとする企業としては、水素エネルギー関連企業が該当すると考えた。そこでまず具体的にどのような企業を対象にするかについて検討した。水素エネルギー企業は業種として多岐にわたり、その数も少なくない。水素エネルギー企業に関する文献には水素インフラ企業、水素設備企業、水素発電企業、燃料電池車企業、燃料電池企業がそれぞれ重複を含め12、16、3、4、8 社が紹介されている 2 。このうち今回は水素インフラ企業1 社、燃料電池製造企業2 社に接触し、その活動の過程においてにさらに水素設備企業1 社と接触した。

3. 研究結果と考察

最初の接触後のそれぞれの企業の対応は様々であったが、接触した全ての企業から反応があった。

接触した燃料電池車メーカーのうち一社は、「担当でないので対応できない。」とのことであり、進展につながらなかった。もう一社からは「国内特許は全て内容を精査しており、必要ならこちらから連絡する。」との回答があった。今回実用化しようとしている水晶振動子型水素センサ・濃度計については、水素漏洩検知として国内特許「特許第4078422号、ガス漏洩検知方法及び装置」を有している。したがってこの技術シーズは認識されてはいるが、このメーカーからは現状必要とされていないものと推測される。以上のことから、特に研究開発を必要とする大企業では国内特許についてはその内容が周知されているものと思われるが、このようなことは今回のこの「橋渡し活動」を行ってみて初めて

判明したことであり、有益であった。

水素インフラ企業の一社から「室温で動作する点、また応答が早い水素センサという点で興味がある」との回答をいただき、加えて「製品化されれば試用してみたい」との回答を頂いた。そこでガスセンサメーカーに接触したところ、研究内容の説明を求められたため、これに応じて当該センサーメーカーにて研究内容を説明した。その結果、やはり室温動作する点に優位性が認められた。さらに水晶振動子の化学的な耐久性の強さについても、現在の半導体水素センサでの材料との比較でその優位性が指摘されたが、そのような優位性はこれまで認識していなかった点であり、新たな利点をこの議論により得ることができ、実用化を進める上で有利な情報を得ることができた。

研究内容の説明の後、製品化の可能性について打診した。前述したように水晶振動子自 体の大きさはかなり小さく、その回路も簡便であるため、水素センサの形にすること自体 は困難ではないが、実際の水素センサ・濃度計として製品化するにあたっては、防爆構造 など、製品として満たすべき要素があるとのことであった。これらについては、現在のと ころ対応する手段を持たないため、ガスセンサーメーカーの協力が必要である。ガスセン サーメーカーは、製品化については実際の性能を評価した上で判断したいとの回答であっ た。そこで現状、水素センサ・濃度計の動作が可能な、水晶振動子を測定子とする圧力計 である水晶摩擦圧力計 (Q ゲージ) を使用して性能評価を行うこととした。Q ゲージは、 数 Pa から大気圧までの幅広い圧力範囲での圧力測定が可能な圧力計である。この Q ゲー ジから得られる圧力(Qゲージ圧力)は絶対圧力ではなく、測定する気体の種類に依存し て変化する。したがってこの Q ゲージを用いた気体測定においては、測定する気体の種類 が変化する場合、 気体の粘性及び密度の変化に対応してその Q ゲージから生じる圧力の値 が変化し、それによって水素漏洩検知、すなわち水素センサとして動作する。また圧力一 定の場合、Qゲージ圧力は大気中の水素濃度に依存するため、Qゲージ圧力から水素濃度 が求められ、水素濃度計として動作する。以上のような Q ゲージをガスセンサーメーカー に貸し出し、先方にて水素センサ・濃度計に関する性能評価を行っていただいた。

貸し出した Q ゲージの外観を図 2 に示す。内容としてはガス濃度依存性、繰り返し再現性、応答速度特性、温度依存性、湿度依存性について性能評価が行われた。その結果、最終的に実用化については、「室温動作する点については評価するが、水素ガスの選択性、応答速度、温湿度依存性の点から早期の実用化は困難」との判断をいただくことになり、実質的には製品化することによる早期の実用化にはつながらなかった。しかしながら以上の性能評価の中で、これまで得られていない新たな結果も得られた。それはこれまで我々のグループでは試していない、大気中でのメタンが水素とほぼ同等のレベルで検出できることを示す結果である。メタンの密度は水素と比較して数倍大きいが、粘性は水素とほぼ同等である。したがって粘性と密度の双方から考えると、水晶振動子型水素センサ・濃度計での感度は水素と比較して数倍程度低くなることが想定されるが、水素とほぼ同レベルの感度を持つことは良い意味で意外である。このことは水晶振動子型水素センサ・濃度計による計測においては、密度よりも粘性の方がより重要な要素であるこ



図 2. 水晶摩擦圧力計 (Q ゲージ、バキュームプロダクツ株式会社ホームページ http://www.vac-p.co.jp/Catalog/VP02-01-2 GC-210.html より)。

とを示しているとも推測されるが、今後詳細な評価が必要である。また性能評価先のガス センサーメーカーによればメタンガスの検出はこれまで困難であったとのことであり、新 たなニーズであることが想定されるため、今後応用につながる可能性もある。

なお、今回指摘された課題に関し、水素ガスの選択性についてはパラジウムなどの水素 選択膜を利用する方法を検討している。応答速度については、ガスを高速切替した測定で は数 100 ミリ秒以下の応答・復帰速度を得ているため、測定法としては十分な応答速度を 有していることは既発表論文でも報告している。しかしながら公式な応答速度の測定法が 存在するか、またそれにかなっているかについては不明なため、改めて検討し直す必要が あるかもしれない。温度依存性については最近開発された温度安定型の水晶振動子を使用 すれば温度の影響を低減できるが、温度安定型水晶振動子を用いた測定器は現状一台しか 存在せず、また回路などがほぼバラック造りで貸し出しが困難であるため今回評価用の機 器には含めることができなかった。必要であれば外部評価に耐えうる測定器を製作して対 応していく。湿度依存性については湿度同時計測による校正法や湿度成分を除去するフィ ルターにより湿度の影響を低減できる。以上、指摘された課題のうちのいくつかについて は今回の評価の過程において十分な理解が得られなかったが、今後とも周知の機会を充実 するとともに新たな知見を発信していくことにより実用化のためのさらなる展開を図る。

4. まとめ

水晶振動子型水素センサ・濃度計の実用化のための「橋渡し活動」を行った。実用化対象先のニーズを踏まえた上でガスセンサーメーカーで性能を評価した。その結果、実用化のための製品化には至らなかったが、この測定法の実用化に関する課題を把握するとともに新たな用途の可能性を見出す他、いくつかの有益な知見が得られた。

¹A. Suzuki and H. Nonaka: Int. J. Hydrogen Energy **33** 6385 (2008).

²産業タイムス社,水素エネルギー企業 ハンドブック(2016).

水晶振動子型水素センサ・濃度計の 実用化に向けて

○鈴木淳、ナノ顕微計測研究グループ

1. 取り組みの背景

研究成果を実用化する「橋渡し」活動の実現

2. 取り組みの内容

保有する技術シーズのうち、以下の仕様である水晶振動子型水素センサ・濃度計の実用化の可能性が最も高いと考え、これについて実用化を検討した。

最低検知下限(大気圧)	0.1%
測定可能水素濃度範囲	0.1-100%
測定水素濃度分解能	0.1%
応答速度	1秒以下
動作温湿度範囲	10−50°C、0−100% R H
動作圧力範囲	数 Pa-大気圧以上
動作温度	室温(加熱不要)
センササイズ	$1 \text{mm} \times 1 \text{mm} \times 4 \text{mm}$
その他の利点	水素の反応が介在しないため安全に測定できる
	酸素など他のガスが不要
	水素ガス以外のガスによる擾乱がほとんど無い
	省電力(数μW)で動作する

まず、水素エネルギー関連企業数社に打診した。その結果、水素インフラ企業Aから「製品化されれば試用したい。」との言質を得た。

そこで、ガスセンサメーカーBに接触したところ、技術内容の説明を求められたため、これを行った上で製品化を希望する旨伝えた。それに対し、性能評価したいとの申し出があったため、水素センサ・濃度計としての性能評価を行える水晶摩擦圧力計をBに送付した。現在この性能評価を行っているところである。

3. 結論および今後の展開

「橋渡し」活動を通して実用化への道筋を開くことができた。 Bでの性能評価の結果を待って製品化を推進し実用化に繋げていく。

URL:http://unit.aist.go.jp/rima



希薄磁性半導体薄膜の構造と磁性に関する研究 放射線イメージング計測研究グループ 安本 正人 法政大学 坂本 勲

要旨

半導体中に微量の遷移金属を分散させた希薄磁性半導体は、室温以上の温度において強磁性特性を示すなど特異な現象を示すことから、スピントロニクス技術の一環として多くの研究開発がおこなわれている。本研究では、希薄磁性半導体を用いた新規応用研究を目指して、母材半導体として ZnO 薄膜、微量の遷移金属として Fe を組み合わせた多層膜型 DMS 薄膜を作製し、その微細構造と磁性との関係を調べ、多層膜中の ZnFeO 層の膜厚が異なる構造を持つことによって、Fe の価数が異なり、飽和磁化強度も異なることを確認した。

1. はじめに

希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)は、化合物半導体結晶の一部元素を磁性元素に置換した磁性半導体である。DMS は母材となる化合物半導体として、InAs, GaAs, GaN, ZnTe, ZnO などがある一方で、磁性元素としては、Mn, Cr, Fe, Co などが報告されている¹。 我々のグループは、法政大学との共同研究の元、希薄磁性半導体薄膜を用いた新規応用研究を目指して、母材半導体として ZnO 薄膜、微量の遷移金属として Fe を組み合わせた多層膜型 DMS 薄膜を作製し、その微細構造と磁化強度を調べた。

2. 希薄磁性半導体薄膜の作製

DMS 薄膜は、2元 DC/RF ヘリコンプラズマスパッタ装置を用いて、ZnO をスパッタ製膜中に、間欠的に Fe をスパッタ製膜することによって、ZnO/ZnFeO 多層膜の断面 TEM ち真を写真 1 に示す。多層膜を製膜する条件は下記の通りである。到達真空度、製膜時真空度は、~10⁻⁵ Pa、~1.0 Paとした。基板は Si<100>や Si<111>を用いた。RF 電力は、50 W(ZnO)や30 W(Fe)であった。製膜レートはともに 0.11 nm/sec、ZnO 層の膜厚は 6.84 nm である一方、ZnFeO 層の膜厚は 0.34~2.28 nm と変えて、6 種類の試料を作製した。多層膜の総層数は、30 層である。

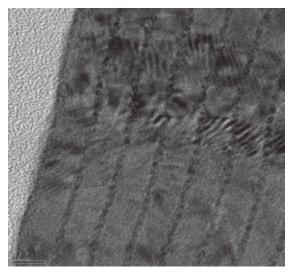


写真 1. 断面 TEM 写真。 ([ZnO/ ZnFeO] /Si(111))

3. 微細構造分析と磁性測定

3.1 XANES 測定

ZnO/ZnFeO 多層膜 DMS の微細構造を分析するために、Fe の K 殻吸収端近傍のエネルギー範囲で X 線吸収端近傍構造(XANES)の分析を行った。XANES 実験は、立命館大学 SR センターBL-3 において放射光 X 線を用いて行った。測定試料は、薄膜状態であり、かつ希薄であるために、蛍光測定モードで、3 素子 SSD 検出器を用いて行った。実験では、標準サンプルである FeO や Fe₂O₃以外に、ZnFeO 層が 0.68 nm、1.36 nm の試料について測定を行った。結果を図 1 に示す。このスペクトルにおいて、FeO では Fe は 2 価状態であり、Fe₂O₃ では 3 価状態であることから、吸収端エネルギーの違いが観測された。一方、測定試料である Zn_{1-x}Fe_xO/ZnO (X=0.023)や Zn_{1-x}Fe_xO/ZnO (X=0.065)では、それぞれ 2 価 Fe と 3 価 Fe の中間のエネルギー端を示すことから、それぞれの混合状態であることが示された。

3.2 XPS 測定

法政大学にある X 線光電子分光分析装置 (XPS, Physical Electronics, PHI-5600) を用いて、 ZnO/ZnFeO 多層膜中に含まれる Fe 2p の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを測定した。 ZnFeO 層の膜厚を 0.34 $nm\sim1.36$ nm に変えた試料についての測定結果を図 2 に示す。 Fe 2p3/2 のピークシフト量から ZnFeO 層の厚みの違いによって、Fe の価数の違いが観測された。

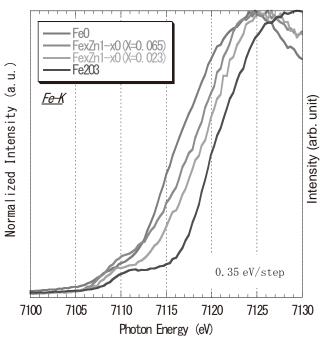


図 1. XANES スペクトル。

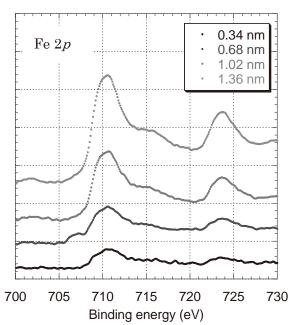


図 2. ZnO/ZnFeO 多層膜の Fe 2p の XPS スペクトル。

3.3 磁化測定

ZnO/ZnFeO 多層膜試料中の ZnFeO 層の膜厚 (見かけ上 Fe 濃度が異なる)と磁化強度の関係を、VSM 装置 (玉川製作所)を用いて測定した。用いた VSM 装置は、磁極間隔が 14 mm、直径が 50 mmΦ、電流 15 A で、室温条件下で測定を行った。図 3 に測定結果を示す。 ZnFeO 層中での見かけ上の Fe 濃度の違う試料によって、飽和磁気強度の違いが測定された。

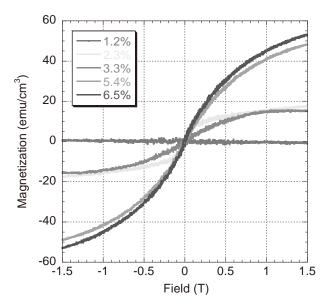


図 3. Fe 濃度の異なる ZnFeO/ZnO 多層膜の磁化曲線。

4. まとめ

本研究では、多層膜型 DMS を作製するとともに、その微細構造 XANES 測定や XPS 測定を行った。また、VSM 装置で磁化強度を測定した。多層膜中の ZnFeO 層の膜厚が異なることによって、多層膜中の Fe の価数が異なり、飽和磁化強度も異なることを確認した。

本研究以外に我々のグループでは、ZnFeO/ZnO 多層膜を $500\sim700$ $^{\circ}$ で熱処理することによって、熱処理前後で X 線回折パターンが異なり、飽和磁化強度が異なることを確認した $^{\circ}$ 。あるいは、ZnFeO/ZnO 多層膜試料以外に ZnFeNiO/ZnO 多層膜を試料として、ラザフォード後方散乱分光法を用いて微細構造を測定し、熱処理前後で微量元素である Fe や Ni の拡散も確認した $^{\circ}$ 。また、透過型電子顕微鏡による制限視野電子線回折像を解析することによって、多層膜中の Fe を含む結晶構造が ZnFeO 層の膜厚を変えることによって異なる結晶構造を持つことが分かった $^{\circ}$ 。

参考文献

- ¹ S. B. Ogale, Adv. Mater. 22, 3125 (2010).
- ² H. Nakayama et al., AIP Conference Proceedings 156, 59 (2013).
- ³ H. Nakayama et al., Jpn J. Appl. Phys. 53, 05FB03 (2014).
- ⁴ M. Yasumoto et al., Jpn J. Appl. Phys. 53, 05FB07 (2014).

謝辞

本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により、産業技術総合研究所及び立命館大学において実施されました。

希薄磁性半導体薄膜の磁性と構造に関する研究

○安本正人¹、坂本勲²、放射線計測イメージング研究グループ¹、法政大学²

1. 研究の背景

希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductor,DMS)とは、半導体の持つ電気的な特性と磁気特性を併せ持つ、ユニークな材料として注目されている。本研究では、酸化物半導体材料として酸化亜鉛(ZnO)薄膜に数%の鉄(Fe)を導入した多層膜型DMSを開発し、その微細構造と磁化強度を調べた。

2. 実験内容と結果

多層膜型DMSの作製

- ヘリコンプラズマスパッタ装置
- 基板:Si<100>,Si<111>
- スパッタターゲット: ZnO, Fe
- スパッタガス圧: ~0.1Pa(ベ- **)
 ス圧: ~1 × 10⁻⁵ Pa)
- 電力:50W(ZnO), 30W(Fe)
- 製膜レート: 0.11nm/sec
- 膜厚:6.84nm (ZnO) 0.34~2.28nm(ZnFeO)
- ▶ 層数:30

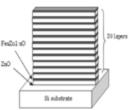


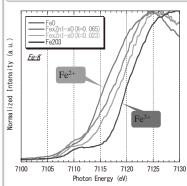
図1 ZnFeO/ZnO多層膜 構造図



写真1 多層膜DMS製膜装置

写真2 断面TEM写真 ([ZnO(Fe)/ZnO]₃₀/Si(111))

ZnFeO/ZnO多層膜のXANES分析



- 測定ビームライン: 立命館大学SRセンターBL-3
- 測定エネルギー範囲:7076~7180 eV
- 測定エネルギース テップ: 0.35 eV/step
- 蛍光測定モード
- 蛍光検出器:3素子 SSD

図2 Fe-K吸収端のXANES測定結果。このスペクトルにおいて、FeOは2価、 Fe_2O_3 は3価であることから、 $Zn_{1-x}Fe_xO/ZnO$ (X=0.023), $Zn_{1-x}Fe_xO/ZnO$ (X=0.065)では、それぞれ2価Feと3価Feが混合状態であることが示された。

ZnFeO/ZnO多層膜のXPS スペクトル

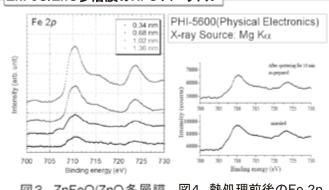
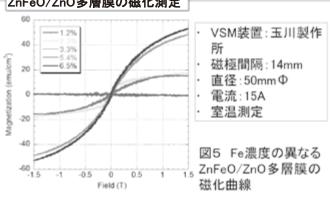


図3 ZnFeO/ZnO多層膜 のFe 2p XPS スペクトル

図4 熱処理前後のFe 2p XPSスペクトル

ZnFeO/ZnO多層膜の磁化測定



3. 結論および今後の展開

- 1. XANES結果、XPSの結果から、ZnFeO層内において、 Fe濃度の増加に伴ってFe²⁺→Fe³⁺に価数が変化したと考 えられる。
- 2. Fe濃度の増加に伴って、飽和磁化強度の増加がみられた。

URL:http://unit.aist.go.jp/rima



磁石開発のための顕微磁区イメージング

放射線イメージング計測研究グループ 柏谷 裕美 田中 真人、小川 博嗣、池浦 広美、豊川 弘之 早稲田大学 乙川 光平

要旨

モータに搭載される磁石の高性能化はモータの効率、ひいては消費電力削減に直結する。自動車用モータに内蔵する磁石は、200 ℃程度の高温で磁気特性の劣化がない高性能磁石が望まれるが、安定供給やコストの面から、Dy フリーの磁石の開発がすすめられている。代替材料の一つとして Sm-Fe-N 系磁石に着目している。Sm-Fe-N 系磁石の保磁力低下のメカニズムの解明やさらなる高性能磁石の開発に寄与するために、磁気円二色性と光電子顕微鏡を組み合わせた磁区イメージング装置・手法開発を行っている。また第一原理計算による実験結果の解析を目指し計算を行っており、これらの開発の現状を紹介する。

1. はじめに

高性能磁石の開発は、省エネルギー化と密接な関係がある。エアコンや冷蔵庫などの家電が消費電力の高い電気機器として思い浮かぶが、実は国内の電力消費の約半数が、モータにより消費されている 1 。モータの性能向上はかなりの消費電力の削減につながり、例えばモータの性能が 1%向上すると、日本全体で 65 万 kW の削減が可能である 2 。国内でもその重要性が認識されており、NEDO プロジェクト "次世代自動車向け高効率モータ用磁性材料技術開発"においては、モータの損失を減らすべく研究が行われている 3 。

高効率なモータとして挙げられる IPM(Interior Permanent Magnet)モータには永久磁石がロータの中に埋め込まれており、モータの開発課題の一つと永久して磁石の高性能化が挙げられる。また、電気自動車・ハイブリッド自動車などの次世代自動車では 200 ℃以上の高温での動作が要求されるために、搭載される磁石は上記の高温での磁気特性の劣化が少ないものが望まれる。

自動車1台には100個以上のモータが使用されており、例えばハイブリッド車で搭載される磁石の量も1 Kg を超える 4 。現在主に使用されている $Nd_2Fe_{11}B$ 磁石は高温での磁気特性の向上のために希土類元素である Dy を添加しているが、Dy は中国など限られた国からしか生産されず、数年前より価格が高騰し、安定供給に不安が残る。そこで、現在 Dy を用いない磁石、Dy の使用量を削減した磁石作製方法の開発、および新しい新規磁石の開発の方向で研究が進められている。

Sm-Fe-N 系磁石は、Dy を使用せずに高保磁力が期待できる物質であり、高温での減磁石特性も優れている 5。これまで高品質の焼結体の作製が困難であったが、磁性粉末冶金

研究センターの高木らは高圧通電法による等方性 Sm-Fe-N 系磁石の焼結を報告した 6 。高木らは Sm-Fe-N 系磁石の焼結体の結晶粒子の界面を X 線回折測定、SEM、TEM 観察などを行った結果、保磁力低下の原因を、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粒子の表面酸化層の内側に α -Fe 層が形成され、逆磁区の発生原因となっていると推測している 5 。

2. 磁気円二色性とラボ利用可能な磁区観察装置の開発の現状

磁区の測定方法の一つに、磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism; MCD)が挙げられる。磁化した物質では、左円偏光および右円偏光の光学特性に差が生じる 7 。軟 X 線領域での MCD 測定では、Fe、Co、Ni の 3d 電子軌道や希土類の 4f 電子軌道など、磁性に大きく関与する電子準位の情報を得ることが可能であることが知られている。Spring-8 などの放射光施設では、MCD と PEEM を組み合わせることにより、二次元的な MCD の情報、つまり磁区を観察することが可能である 8 。これまで Spring-8 や KEK-PF において、左右円偏光時の PEEM 強度の差分を取ることにより $Nd_2Fe_{11}B$ 磁石の磁区観察の報告例がある 9,10 。田中らは、Zn 添加、Zn 無添加の $Sm_2Fe_{17}N^3$ 焼結磁石資料を Spring-8 で測定し、多軸構造の観測に成功している 11 。

逆磁区発生メカニズム、保持力低下のメカニズムの解明を行うためには、様々な条件で作製した磁石サンプルの測定に加え、磁場を印加するなど、多くの観察を必要とすることが予想される。大型の放射光装置の実験ではマシンタイムに時間的な制約が生じるため、我々はラボ利用可能な磁区観察装置の立ち上げを行っている。

現在開発中の装置の写真を図1に示す。試料はロードロックチャンバー→試料準備槽→PEEM チャンバーへと真空状態で移送される。試料準備槽では Ar スパッタリングが可能である。現在円偏光光学系の開発と評価がほぼ完了しており、250~350 nm 程度の波長領域で左右円偏光を出射可能である。照射光の単色化はバンドパスフィルタで行う予定である。光源にはレーザー励起 Xe ランプを用いている。この装置では、軟 X 線を利用した場合で得られる元素選択制はないが、必要に応じて両装置を併用して研究を進める予定である。

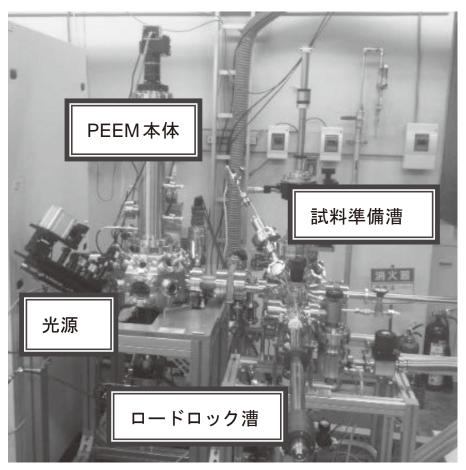


図 1. 開発中の円偏光紫外線とPEEMとによる汎用型磁区観察装置。

3. 第一原理計算の現状

現在、上記開発中の磁区観察装置での測定結果の解析を行うために、第一原理計算を始めた。第一原理計算とは、格子定数等の基本的なパラメータ以外に実験結果からの値の入力や、調整可能なパラメータを入力しない計算手法である。多粒子系のハミルトニアンを現実的に解くことができないので、密度汎関数理論などいくつかの近似を用いて計算を行いやすくしている。本計算では、Full-potential 法(R_{MT} と呼ばれる半径内をコアとし、コアを除く空間は平面波で記述する)を用いている。

図 2 に、計算に用いた $Sm_2Fe_{17}N_3$ の結晶構造および、計算結果の一例として状態密度を示す。 $Sm_2Fe_{17}N_3$ の状態密度に関しては、先行研究があり 12 、計算手法は違うものの、定性的に同じ結果が得られた。今後は、円二色性による磁区観測および XAFS の測定結果の解析を行う予定である。

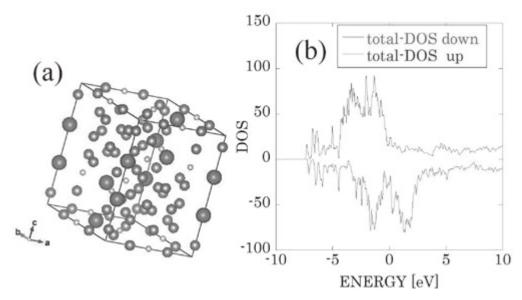


図 2. (a)Sm₂Fe₁₇N₃の結晶構造 (b)Sm₂Fe₁₇N₃の状態密度。

4. まとめ

Sm-Fe-N系磁石の保磁力メカニズムの解明および、高性能化に寄与するため、現在円二色性を利用したラボサイズの磁区観察装置の開発及び、測定結果の解析を行うための第一原理計算を行っている。今後は、上記装置による様々な条件での Sm-Fe-N の観察および計算結果の解析と照らし合わせ、保磁力低下のメカニズムの解明やさらなる高性能磁石の開発に取り組む。

¹ 小澤純夫, "資源問題に直面するモータ用永久磁石の研究動向と課題" 科学技術動向 2010 年 9 月号.

² 磁性粉末冶金研究センター創立記念シンポジウムご講演より.

³ http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100078.html.

⁴宝野和博・本丸諒,「すごい磁石」日本実業出版社.

⁵ K. Takagi, et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 61, No.4.

⁶ K. Takagi, et al., J. Magn. Magn. Mater., 324, 1337 (2012).

⁷佐藤勝昭、『光と磁気』、朝倉書店 (2001).

⁸ K. Fukumoto, et al., Rev. Sci. Instrum., 79, 063903 (2008).

⁹ S. Yamamoto, et al., Mater. T. Jim., 49, 2354 (2008).

¹⁰ R. Yamaguchi, et al., IBM J. Res. and Dev., 55, 12 (2011).

¹¹田中他, 平成27年度分析計測部門シンポジウム報告書(2015).

¹² M. Ogura, et al., Journal of the Physical Society of Japan **84**, 084702 (2015).

磁石開発のための顕微磁区イメージング

〇柏谷 裕美¹、田中 真人¹、小川博嗣¹、池浦 広美¹、乙川 光平^{1,2}、豊川 弘之¹ 放射線イメージング計測研究グループ、早稲田大学

1. 開発の背景

現在電気自動車・ハイブリッド自動車などの次世代自動車には多くの埋込永久磁石型モータが搭載され、Nd-Fe-B系磁石が使用されている。永久磁石の高性能化は更なる省電力化に直結した課題である。産総研では一般的なNd-Fe-B系磁石を超え得る材料として、特に車載モータに必須な高温域での特性に優れるSm-Fe-N系磁石の焼結技術を開発している。本グループではこのSm-Fe-N系焼結磁石の高性能化に貢献すべく、光電子顕微鏡などを用いた当該磁石の磁区観察とその手法開発を進めておりるの形式を対します。

、その現状を説明する。

2. 開発内容と結果

より多くの試料の観察を可能にするために、ラボ利用可能な紫外円偏光照射 PEEMによる汎用型装置(図1)の開発 を行っている。円偏光励起による光電 子顕微鏡(PEEM)画像強度の左・右円 偏光での差分を取ることで磁区観察が 可能になる。

また、測定結果の解析を行うための第一原理計算を行っている。図2(a)に、計算に用いた $Sm_2Fe_{17}N_3$ の結晶構造を示す。計算結果の一例として、状態密度を図(b)に示す。現在XAFSやMCDなどの測定結果と比較を行うための計算を進めている。

3. 今後の展開

汎用型装置による磁区観察を可能にし、 温度・印加磁場変化や試料条件による磁 区変化を明らかにする。これらにより、高 性能磁石開発に貢献するとともに、装置の 実用化を目指す。

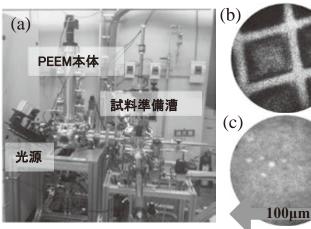


図1 (a) 開発中の汎用型紫外線PEEM、 (b) 金メッシュ、(c) Zn添加Sm₂Fe₁₇N₃焼結 磁石(無磁化)のPEEM画像の一例

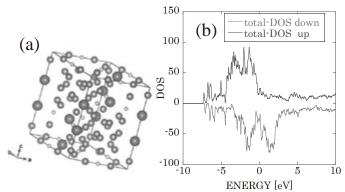


図2(a) $Sm_2Fe_{17}N_3$ の結晶構造、 (b) 第一原理計算による $Sm_2Fe_{17}N_3$ の状態密度

URL:http://unit.aist.go.jp/rima

テラヘルツ帯コヒーレント放射を利用した分光分析技術

放射線イメージング計測研究グループ 清 紀弘 京都大学原子炉実験所 高橋 俊晴

要旨

相対論的電子ビームが射出するコヒーレント放射は、既存のテラヘルツ光源と比較して出力が高く、比較的規模の小さい加速器施設に分光分析装置を備えたビームラインが建設されている。京都大学原子炉実験所の L バンド線形加速器ではMartin-Puplett 型干渉計を用いた高精度なテラヘルツ分光計測が可能であり、物性評価に利用されている。さらに、単パルス毎に分光計測が可能なテラヘルツ波電子線分光法を考案し、コヒーレント放射を利用してその実証に成功している。

1. はじめに

テラヘルツ帯とは周波数による電磁波領域の切り分けであり、波長による光の区分では ミリ波領域から遠赤外領域に重なっている。即ちテラヘル帯の電磁波は、電波領域と可視 光領域の中間に位置しており、電波的な物質透過特性と光波的な直進性を有しているため、 電離作用を伴わない非破壊検査ツールとして期待が寄せられている。さらに、分子間振動 や固体中のフォノンモードがこの帯域に存在するので、指紋領域として物質の同定などの 応用が開拓されている。近年では高尖頭出力の光源開発も進み、新機能性材料の創生など にも利用され始めている。

2. 加速器によるテラヘルツ帯コヒーレント放射

加速器の相対論的電子ビームから射出されるテラヘルツ帯の放射は、平均出力および尖頭出力ともに高強度にすることが可能で、フェムト秒レーザーと非線形光学結晶を利用したテラヘルツ光源が実用化される以前から利用研究が進められている。特に電子バンチ長よりも長い波長にて非線形的に高強度になるコヒーレント放射は、1989年に東北大学が初めて報告した我が国にゆかりのある現象である。放射光や遷移放射などの放射形態にかかわらず、電子が射出する全ての放射に対してコヒーレント化することが可能であり、コヒーレント化によってバンチ内電子数の2乗に比例した放射強度が得られる。比較的低エネルギーの電子ビームでも容易にテラヘルツ光を発生できるため、小規模な加速器施設でも高強度のコヒーレント放射源を開発することが可能である。周期電磁場中を蛇行運動することで放射と増幅を行う自由電子レーザー(FEL)もコヒーレント放射の一種であるが、挿入光源や光共振器などの設備が必要になり、やや大掛かりになる。テラヘルツ帯コヒーレント放射を利用できる主な放射光源を表1に示す。国内では大阪大学産業科学研究所にLバンド線形加速器を用いたFEL装置があり、高強度特性を活かしたレーザーアブレーションなどの先駆的な研究が行われている。京都大学原子炉実験所のLバンド線形加速器にはコヒーレント遷移放射(CTR)を用いたテラヘルツ帯のビームラインが建設されており、

表 I .王なアフヘルツ帯コピーレント放射源。						
Facility	Frequency	Source type	Micro energy	Repetition [Hz]		
(Location)	[THz]		Macro power			
FLASH THz	0.1 - 30	CTR	> 100 µJ	10		
(Germany)	0.1 - 30	undulator	1 mW	10		
J-lab	0.1 - 2	CCD	> 0.1 µJ	4.7 - 75 M		
(USA)		CSR	10 W			
SPARC THz	0.1.5	OTED	> 1 µJ	10		
(Italy)	0.1 - 5	CTR	10 μW			
TELBE	0.1.0	CTR, CDR	1 μJ	13 M		
(Germany)	0.1 - 3	undulator	1 W			
Osaka U.	0 15	DDI	< 200 μJ	150 10		
(Japan)	2 - 15	FEL	10 mW	150 × 10		
KURRI-LINAC	0.00	CTD	< 1 nJ	FO. 10		
(Japan)	0.06 - 2	CTR	1 μW	50 × 13		

表1 主かテラヘルツ帯コヒーレント放射源。

唯一の全国共同利用施設として開放されている。次節では、京都大学原子炉実験所の CTR 光源を使用した分光分析技術について紹介する。

3. 分光分析技術研究

3.1 既存の分光分析技術の応用

京都大学原子炉実験所のLバンド線形加速器では、チタン窓とアルミフォイルミラーにて発生した $10\,\mu W$ 以上の CTR を平行光束化し、約 $10\,m$ 離れた実験室まで輸送して分光測定実験に利用している。輸送された CTR は Czerny-Turner 型分光器もしくは Martin-Puplett 型干渉計にて分光され、分光した成分の強度をシリコンボロメータにて検出することでサンプルのテラヘルツ帯吸収率を計測している。図 1 に示した Martin-Puplett 型干渉計は分光効率スペクトルが平坦であるため、広い帯域にて分光測定を行うのに適しており、京都大

学原子炉実験所では $0.06 \sim 2$ THz の帯域にて利用できる。放射強度は極めて安定しており、ロックインアンプの時定数が 0.3 s の場合、強度変動率は ± 1 %以下である。

京都大学原子炉実験所のテラヘルツ帯 ビームラインの分光装置を利用した分光 分析の一例として、模擬爆薬試料 (2,4-Dinitrotoluene (2,4-DNT) 及 び 2,6-Dinitrotoluene (2,6-DNT))の透過率を図 2 に示す。模擬爆薬試料は、母剤となる

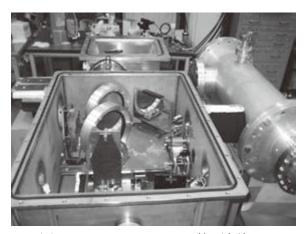


図 1. Martin-Puplett 型干渉計。

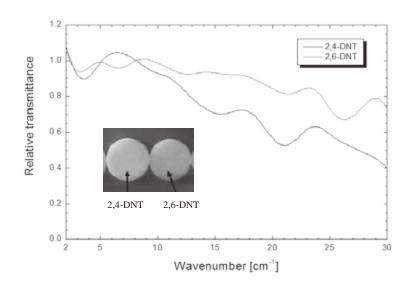


図 2. 2,4-DNT (赤線) 及び 2,6-DNT (黒線) の透過スペクトル。

PTFE 約 360 mg にそれぞれ 43 mg 及び 40 mg の粉体を混入して直径 13 mm、厚さ 1 mm の大きさに成形している。このペレットをアパーチャーが直径 5 mm のサンプルホルダーに固定し、直径が 10 mm の Mylar 窓とシリコンボロメータとの間隙に挿入して、PTFE のみの透過スペクトルとの比較から透過スペクトルを算出している。この図が示すように、波数 21 cm⁻¹ における 2,4-DNT の吸収率は 2,6-DNT の吸収率の 2 倍以上もある。試料形状に十分な配慮を払えば、2,4-DNT と 2,6-DNT の判別は容易であることがわかる。このようにテラヘルツ帯の吸収特性を計測することにより異性体でも判別が可能であり、物質同定に分光計測が有効であることを示している。

3.2 テラヘルツ波電子線分光技術の開発

従来の干渉計や時間領域分光法を用いたスペクトル測定では複数のパルス光を必要とするため、広帯域のスペクトル情報を取得するには時間を要した。そこで加速器光源の高 尖頭出力特性を活かして単パルスでスペクトル測定を実現するため、テラヘルツ波電子線 分光法を考案した。¹ テラヘルツ波電子線分光法とは、相対論的電子ビームによって発生 したテラヘルツ帯の高強度コヒーレント放射を再び電子ビームへ正面衝突させることで、 逆コンプトン散乱過程によりマルチチャンネル分光測定が可能な領域の光を発生し、分光 測定する方法である。我々は京都大学原子炉実験所の L バンド線形加速器を用いてテラヘ ルツ波電子線分光法の原理実証に成功している。² 図 3 はテラヘルツ波電子線分光法およ び干渉計を用いて測定した厚さ 600 μm の Mylar 膜の透過スペクトルを示しており、両者 はほぼ一致している。エネルギー回収型線形加速器のような高電荷量が可能な先端加速器 を使用すれば、10 MHz 以上の繰り返し周波数でテラヘルツ帯の実時間分光測定が可能な ことが我々の研究成果から明らかになっている。

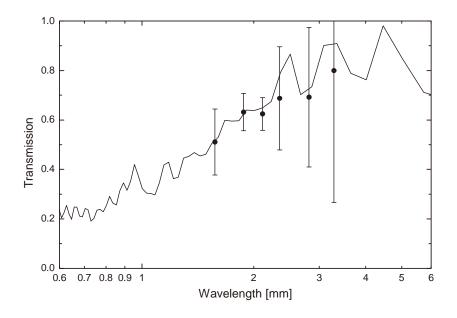


図 3. テラヘルツ波電子線分光法(黒丸)および干渉計(実線)を用いて測定した Mylar 膜の透過スペクトル。

4. まとめと今後の展開

加速器の相対論的電子ビームが射出するテラヘルツ帯のコヒーレント放射は高い尖頭出力を有し、繰り返し周波数も高くできることから、従来光源では不可能な平均出力を得ることができる。京都大学原子炉実験所のようにコヒーレント放射源を用いた共同利用施設も建設されており、干渉計を利用してテラヘルツ帯の高精度な分光分析研究が実施されている。我々は単パルスでも分光計測が可能なテラヘルツ波電子線分光法を考案し、透過率測定に利用可能なことを実証した。テラヘルツ波電子線分光法に利用したコヒーレント放射の波長変換原理は、X線領域の光源開発にも利用可能であり、高収量 X線源としても着目されている。近年、テラヘルツ帯における物性研究が盛んに進められており、今後もコヒーレント放射源を利用した分光分析研究が推進されるであろう。

¹ N. Sei et al., Appl. Phys. Express 1, 087003 (2008).

² N. Sei and T. Takahashi, Phys. Letters A **378**, 303 (2014).

テラヘルツ帯コヒーレント放射を利用した分光分析技術

○清 紀弘1, 高橋 俊晴2 放射線イメージング計測研究グループ1,京都大学2

1. コヒーレント放射光源の現状

電子ビームによるコヒーレント放射

Frequency (THz)

相対論的電子ビームは電磁 場との相互作用によって放射 を行うが、いずれの放射でも 電子バンチよりも長い波長で は、個々の電子による放射が コヒーレントに重畳して放射強 度が飛躍的に増大する。電子 バンチはサブミリ以下に圧縮 可能なため、テラヘルツ帯に 強い放射源を生成できる。

コヒーレント放射と放射形態

電子ビームが行う放射には様々な形態 があり、波長や偏光等の光の特性や他 の量子源との共用を勘案してコヒーレン ト放射(CR)源の放射形態が選択される。 電子ビームとの相互作用により光を増 幅する自由電子レーザー(FEL)もCRの 一種で、予め短いバンチを挿入光源に 通すPrebunched FELも開発されている。



共同利用可能な放射光源

テラヘルツ帯のCR源は数多く開発されており、他の光源 では困難なパルス出力を得ることが可能である。海外で はユーザーに開放された共用施設の建設・利用が積極 的に進められている。

Facility (Location)	Frequency [THz]	Source type	Micro energy Macro power	Repetition [Hz]
FLASH THz (Germany)	0.1 - 30	CTR undulator	> 100 μJ 1 mW	10
J-lab (USA)	0.1 - 2	CSR	> 0.1 μJ 10 W	4.7 - 75 M
SPARC THz (Italy)	0.1 - 5	CTR	> 1 μJ 10 μW	10
TELBE (Germany)	0.1 - 3	CTR, CDR undulator	1 μJ 1 W	13 M
Osaka U. (Japan)	2 - 15	FEL	< 200 μJ 10 mW	150 × 10
KURRI-LINAC (Japan)	0.06 - 2	CTR	< 1 nJ ~ 1 μW	50 × 13

KURRI-LINACの遠赤外ビームライン

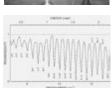
京都大学原子炉実験所のLバンドライナック は、大電荷の電子ビームを加速することが 可能であり、テラヘルツ帯の光発生に適して いる。テラヘルツ帯のコヒーレント放射源の 共同利用装置としては国内で唯一の施設で ある。



Energy E spread RF frequency Macropulse time Macropulse Fr. Charge/bunch

<5nC

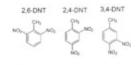
 $10 \sim 42 \; MeV$ ~ 10% 1.3 GHz 2 ~ 100 ns $1 \sim 100 \text{ Hz}$

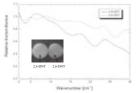


FT-THzを用いた高精度吸光度測定

Martin-Puplett干渉計を用いて2 ~ 35 cm⁻¹の波数領域において、高精度 (相対誤差1%程度)な吸光度測定が 可能である。左図のNaO回転進位の ように、低波数域でも測定できる。

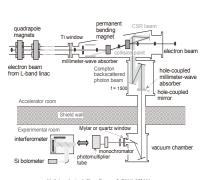






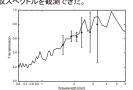
3. テラヘルツ波電子

逆コンプトン散乱によるテラヘルツ波電子線分光法の開発

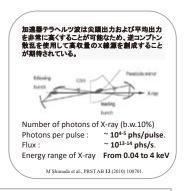


加速器テラヘルツ光源の高出力特性を活かした短時間測定を実現するため、発 生したテラヘルツ波を再び電子ビームに戻して逆コンプトン散乱を行い、テラヘル ツ帯のスペクトル情報を可視・紫外域に転写するテラヘルツ波電子線分光法を考 案して実証した。

CSR及びCTRに対してそれらのスペクトル から予想される逆コンプトン散乱光のスペ クトルが得られた。有機薄膜(カプトン)の 透過率を従来法と比較したところ、同等の 吸収スペクトルを観測できた。



高収量X線発生への応用



相対論的電子ビームによるコヒーレント放射は、フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ光源が発展した現在においても得難い特性を有するテラヘルツ 光を発生できる。干渉法を用いて従来行われてきた高精度分光分析に加え、今後は高出力特性を活かしたアプレーションやX線光源開発、高繰り返し特 性を活かした緩和過程の経時分光測定への応用が期待できる。

謝辞: 本研究はJPSJ科学研究費23656596および京都大学原子炉実験所共同利用研究制度の助成をうけており、ここに謝意を表します。

URL:http://unit.aist.go.jp/rima/



PAN 系炭素繊維の軸直角方向圧縮弾性率の評価条件の検討 非破壊計測研究グループ 永井 英幹、藤田 和宏、岩下 哲雄

要旨

炭素繊維の様々な方向の機械特性値を測定する手法開発を行っているなかで、繊維の圧壊試験で繊維軸直角方向圧縮弾性率を評価する際の条件の検討を行った。 弾性率を評価するデータ区間について、FEM 解析との比較から試験初期の弾性領域と想定される区間を見積もり、より評価に適した区間として示した。さらに、適切な評価区間を客観的に決定する方法を提案した。

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチックは、部品等の軽量化に貢献できる高機能材料である。自動車部品への適用を進めていくにあたっては、成形性やコスト面が重視されるため、不連続繊維によって強化された熱可塑性プラスチックを用いることが期待されている「。その複合材料の材料設計や解析のためには繊維の様々な方向の機械特性データが必要となるが、炭素繊維単繊維では、繊維軸方向の引張試験以外には試験法が規格化されていない。

そこで我々は炭素繊維単繊維の曲げやねじり等、様々な機械特性評価手法の開発を進めデータ収集を行っている 26 。その一つとして、微小硬度計を用いて繊維の軸方向や軸直角方向の圧縮特性を簡便に評価する手法に取り組んできた 46 。本研究では、PAN系炭素繊維を繊維の軸直角方向に圧縮し圧壊させる試験において、軸直角方向圧縮弾性率 $E_{\rm T}$ を評価する際の条件について述べる。弾性率は、評価する対象区間の取り方によって影響を受けるので、有限要素法(FEM)による弾性解析結果との比較から使用すべき領域を検討した結果、さらに、実測データからその評価区間を定める方法を検討した結果について報告する。

2. 実験と解析

2.1 軸直角方向圧壊試験と弾性率評価

試験機は、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計DUH-211を圧縮試験仕様で使用した。 端面がフラットな圧子を用い、圧盤上に設置された繊維試料を圧盤と圧子の平面間にはさ み圧縮試験を行う。試験は、JIS R1639-5「ファインセラミックスーか(顆)粒の測定方法 - 第5部:単一か粒圧壊強さ」に準拠して行った。

炭素繊維は、一連の研究 46 で使用している市販の PAN 系炭素繊維 CF-A を用いた。 $15~\rm mm$ 程度の長さに切断し、サイジング剤を除去して圧盤上に約 $1~\rm mm$ 間隔で $10~\rm am$ を限平行に並べて設置した。負荷速度は $1.0~\rm mN/s$ 、または $2.5~\rm mN/s$ で試験を行った。

繊維状サンプルの場合の接触弾性変形の模式図を図1に示す。炭素繊維は軸方向と軸直角方向である断面内とで異方性のある材料である。このような異方性を有し、かつ円形断面である部材を、二つの平面ではさんで圧縮する弾性変形における荷重と変位には、Hertzの接触理論から導かれた式(1)で示される関係が成立することが知られている⁷⁻⁹。

$$\delta = \frac{4P}{\pi L} \left(\frac{1}{E_{\rm T}} - v_{\rm LT}^2 \frac{1}{E_{\rm L}} \right) \left(0.19 + \sinh^{-1} \frac{d}{2b} \right)$$
 (1)

$$b = \sqrt{\frac{2Pd}{\pi L} \left(\frac{1}{E_{\rm T}} - v_{\rm LT}^2 \frac{1}{E_{\rm L}} \right)}$$
 (2)

ここに、P:荷重、 δ : 圧縮変位、 E_T : 繊維軸直角方向の弾性率、 E_L : 繊維軸方向の弾性率、 ν_{LT} : ポアソン比、d: 繊維の直径、L: 圧子の一辺長、2b: 接触辺長 である。

そこで、圧壊試験で得られた荷重一変位曲線に対して、理論式(1)を E_T のみを変数として最小二乗近似法でフィッティングさせて、繊維軸直角方向の弾性率 E_T を算出する。

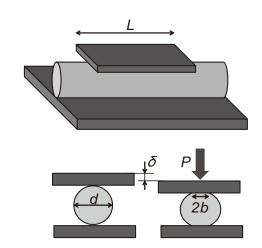


図1. 軸垂直方向圧縮の模式図。

2.2 軸直角方向圧縮変形の有限要素解析

2.1のフィッティングで得られた弾性率 $E_{\rm T}$ を用いてFEM解析(ANSYSならびにCOMSOLを使用)を行い、検証を行った。

FEM解析に用いたモデルを図2に示す。FEMでは二次元平面ひずみ問題・静解析として扱い、解析領域は対称であるとみなして図2(a)に示す1/4 領域を対象とし、境界条件を図2(b)に示すように設定した。メッシュは、図2(c)に示す分割を使用し、要素は四辺形8節点の二次要素を用いた。弾性範囲の確認が目的であるので材料特性は弾性とし、繊維径の1/3程にも及ぶ変形をするので大変形・接触を考慮した解析を行った。接触面の摩擦はなしとした。解析が進行するサブステップごとに、境界条件として圧子上辺に負荷される荷重値と、圧子上辺左端の節点変位を記録し、FEM解の荷重一変位曲線とした。

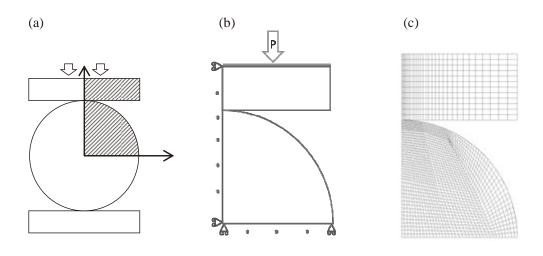


図 2. (a) 有限要素解析領域, (b) 解析条件, (c) 使用メッシュ。

3. 結果と考察

3.1 FEM解との比較による評価区間の検討

まず、圧壊直前までの全区間を評価領域とした場合に得られる弾性率 E_T を用いたFEM解析結果と実測値の比較を行った。それぞれの荷重-変位曲線が全領域にわたって概ね一致をしていて本研究の弾性率評価法が概ね妥当であることを確認したが、さらに詳細に確認するために、荷重-変位曲線を微分した接線係数のグラフ(図3)での比較を行った。図3

では、試験開始直後を除き一定な割 合で増加するFEM解の線図に対し、 実測値の線図は中荷重域で荷重微 分値の上昇が緩やかになり、挙動が 少し異なっていることが把握でき た。このことは、中荷重域以降は線 形弾性的挙動からは外れていくた めであると解釈することができ、弾 性率評価区間としては除外する方 が好ましいと言える。さらに、図3 では試験開始直後の領域でもFEM 解と実測値とで差異がある。試験開 始直後が理想的な接触状態ではな いためと考えられるので、この区間 も弾性率評価区間からは除外すべ きと考えられる。

そこで、それらの区間を除外し、 負荷初期の弾性変形領域と見なせる区間に絞ってフィッティングを 行った例を図4に示す。図4に示した評価区間においては、実測値の荷重一変位曲線が理論式とたいへらまくフィティングでもよくフィティングできていることがわかる。また、荷重一変位曲線だけでなく、荷重一変位の微分曲線のグラフにおいてもよく一致することを確認した。

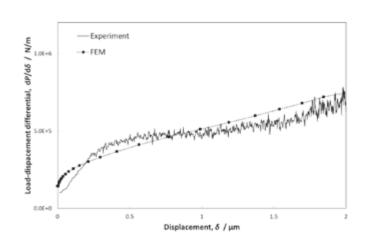


図 3. FEM 解と実測値の荷重-変位の微分曲線 の比較(全領域を評価対象とした場合)。

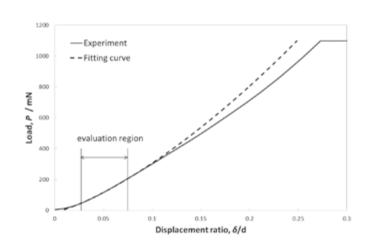


図 4. 実測値とフィッティングされた理論値の 荷重一変位曲線の比較 (評価領域を限定した場合)。

3.2 弹性率評価区間決定方法

PAN系炭素繊維の場合には、荷重-変位曲線に途中で大きな変化は見られないため、フィッティング対象とする弾性領域の判断が容易ではないが、評価区間が理想的な区間から変位の大小どちら側にずれても得られる E_T 値が低下することを利用し、以下のようにして

実測値から客観的に評価区間を定めることにした。

- 1) 圧縮変位を繊維直径で規格化した値(δ/d)で0.02~0.1を評価区間初期値とする。
- 2) 最低の区間幅(変位0.4 µm)は確保した上で、区間の位置、大きさを変化させる。
- 3) 各区間で得られるE_T値のうち、値が最大となる区間を評価区間として採用する。

評価する区間を変化させた場合に 得られる E_T 分布の例を図5に示す。x軸とy軸は評価区間の最小側と最大 側の位置を表す数値であり、z軸がそ の区間から評価された E_T 値である。 評価区間が変位の小さい側、大きい側 どちらに移動しても得られる E_T 値が 低下し、中間の領域では E_T 最大値周 辺でほぼ一定ななだらかな分布が得 られている。N=10の全試験データで の平均で評価区間は $0.03\sim0.08$ とな り、3.1でEMを利用して見積もっ た場合とほぼ同じ結果が得られた。

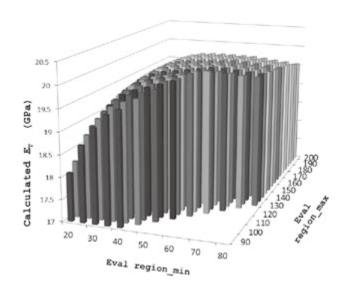


図 5. 評価区間による弾性率 上 分布図。

4. まとめ

本研究では、市販の微小硬さ試験機の微小変位測定機能を利用して、炭素繊維単繊維の繊維軸直角方向圧縮弾性率を評価する手法の検討を行った。CF-Aの軸直角方向圧壊では、全領域にわたって弾性接触理論のフィッティングが可能にみえる弾性的な挙動を示すが、細な比較を行うと、FEM解と実測値とでは荷重一変位の微分曲線に異なる挙動が観察され、弾性率評価区間を初期の弾性領域と想定される区間に設定することが妥当と考えられた。さらに、評価に適した区間の客観的な決定法として、評価値が最大となる区間を採ることを提案した。

参考文献

- ¹ 平成22年度「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」中間評価報告書(2010): 新エネルギー・産業技術総合開発機構.
- ² Y. Sawada and A. Shindo: Carbon: 30[4], 619(1992).
- ³ K. Fujita, Y. Sawada and Y. Nakanishi: Mater. Sci. Res. Int.: 7[2], 116(2001).
- ⁴ 岩下哲雄, 諸星圭祐, 藤田和宏: 材料試験技術: 57, 134(2012).
- 5 諸星圭祐, 藤田和宏, 岩下哲雄: 材料試験技術: 59, 142(2014).
- 6 杉本慶喜, 岩下哲雄, 影山和郎: 材料試験技術: 60, 52(2012).
- ⁷ S. Abdul Jawad and I.M. Ward: J. Mater. Sci.: 13, 1381 (1978).
- ⁸ S. Kawabata: J. Text. Inst.: 81[4], 432(1990).
- 9 早川栄太, 塩谷正俊, 斎藤徹, 高久明: 日本複合材料学会誌: 20[5], 187(1994).

PAN系炭素繊維の軸直角方向圧縮弾性率の 評価条件の検討

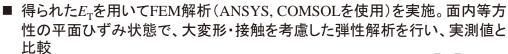
○永井英幹、藤田和宏、岩下哲雄 非破壊計測研究グループ

1. 研究の背景

自動車部品へのCFRP適用では、成形性やコスト面から不連続繊維強化熱可塑性プラスチック の利用が期待されており、その材料設計時に必要となる、様々な方向の機械的特性を測定する 手法の開発を進めている。本研究では、繊維の軸直角方向圧縮弾性率の評価法について、 FEM解析を利用し評価に適する領域の検討、さらに評価領域算定方法について報告する。

2. 実験・解析の内容

- 試験は島津製作所製ダイナミック超微小硬度計DUH-211を圧縮試験仕様で 使用。その変位測定機能を利用して圧縮特性を評価
- 軸直角方向弾性率E_Tは、Hertzの弾性接触理論から導かれる荷重変位関係 式をフィッティングして算出



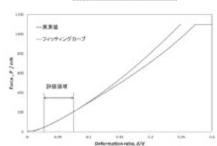


3. 考察•議論

- ① 全領域を評価領域とした場合の荷重一変位曲線の比較 実測値とFEM結果とが全領域にわたって概ね一致し、本 手法が軸直角方向の弾性率評価法として妥当であること が確認された。
- ② 荷重 変位微分曲線での比較を利用し評価領域を検討 微分曲線において詳細に比較を行うと、試験初期では接 触が不十分なため実測荷重値が小さくなること、試験中盤 以降では実測荷重値の上昇がわずかではあるがFEM解よ り緩やかで弾性範囲から外れることが考えられた。それら を除外した評価領域で評価をするとたいへんよく一致し、評 価領域として望ましいことがわかった。



評価領域を変化させて得られるEr分布の中で、最大にな る区間を採ることにした。今回の測定では、変位を繊維径 で除し規格化した値 δ/d で $0.03 \sim 0.08$ が望ましい評価領域 であると判断した。

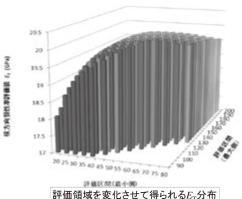


FEM解析領域と変形図

評価領域を限定した場合の荷重ー変位曲線

4. 結論および今後の展開

FEM解との比較から、測定法としての妥当性と評価領 域として望ましいと考えられる区間を示すことができた。 また、その評価領域を測定データのみから算定する方法 も提案した。今後データの種類を増やし、評価領域を規 格として提案できるよう信頼性向上をはかっていきたい。



評価領域を変化させて得られるEr分布

レーザー励起超音波伝搬現象の映像化による非破壊欠陥診断技術 一超音波伝搬現象映像化の原理と各種超音波伝搬動画の紹介ー 非破壊計測研究グループ 山本 哲也、

遠山 暢之、宮内 秀和、津田 浩

要旨

レーザーにより励起された超音波の伝搬現象をその場でほぼリアルタイムに計測・再現して、実構造物や各種部材に内在する欠陥を高速診断できるレーザー励起超音波検査システムの研究開発を当グループで行っている。シンポジウムやフォーラムにおいて本検査システムの紹介を行うと大変興味を示して頂けるのと同時に、必ずと言っていいほど「なぜレーザーを走査するだけでこのような伝搬映像が得られるのか?」といった、動作原理や仕組みについて質問を受けることが多い。本シンポジウムでは、レーザー走査による超音波伝搬現象映像化の動作原理を交えながら、各種被検体を伝搬する動画像について紹介する。

1. はじめに

レーザーにより励起された超音波の伝搬現象をその場でほぼリアルタイムに計測・再現して、実構造物や各種部材に内在する欠陥を高速診断できるレーザー励起超音波検査システムの研究開発を当グループで行っている^{1,2}。本検査システムは、レーザーにより励起された超音波を可視化(動画表示)することにより欠陥検出を行う手法であり、従来から一般的に行われている被検体からの複雑な波形(信号)成分から欠陥検出を行う超音波探傷技術と比較して、欠陥判定において専門的な経験や技能が不要であり、加えて、複雑形状部材の検査も短時間で行うことが可能である。

シンポジウムやフォーラムにおいて当所で開発された本検査システムの紹介を行うと大変興味を示して頂けるのと同時に、必ずと言っていいほど「なぜレーザーを走査するだけでこのような鮮やかな伝搬映像が得られるのか?」といった、動作原理や仕組みについて質問を受けることが多い。加えて、「動画像の作成に際し、複雑な数式を使用した極めて時間のかかる計算処理が必要なのではないか?」といった質問や、「被検体へのレーザー走査各点における入射角や材料定数を事前に与えておく必要があるのではないか?」といった質問も受けることがある。さらに、各機関の研究者や技術者の方からは、「では我々が普段扱っている構造物やパーツであれば、どのような伝搬映像となるのか、ぜひ見てみたい。」といった話に進展することも多い。折しも、昨今、社会との関わりとしてのアウトリーチ活動やサイエンスカフェにおける活動が研究者に強く求められており、国の第3期科学技術基本計画(平成18年~平成22年)では、科学技術に関する説明責任と情報発信の強化の一環として、アウトリーチ活動の推進が謳われている。加えて、弊所では、技術の橋渡しとしての研究成果の社会還元の取り組みが期待されている。本シンポジウムで

は、レーザー走査による超音波伝搬現象映像化の動作原理を交えながら、最近の各種被検 体を伝搬する動画像について紹介する。

2. 測定手順

レーザー励起超音波映像化システムの概略を図1に示す。パルスレーザーを被検体表面に照射して熱歪超音波を発生させ、レーザー照射点を格子状に高速走査しながら、もう1点に配置された探触子(センサ)で伝搬してきた信号(波形)を受信する。ここで、信号の励起(送信点)に関しては、被検体表面上のある特定の検査範囲(複数点)についてレーザー走査により行い、信号の受信(受信点)に関しては、あらかじめ1点に定められた(固定された)探触子により行う。機器類(レーザー、ミラー、高速 A/D 変換器等)については、LabVIEW®により作成したソフトにより同期制御を行い、受信した波形データは、低雑音増幅器、フィルタ、高速 A/D 変換器を介してパソコンに収録する。それらの収録信号を再構成することで、超音波が伝搬する様子を映像化することができる。実際の測定においては、上記のようにレーザーにより超音波を励起し探触子において信号の受信を行っているのであるが、伝搬映像としては波動伝搬の相反性を利用し、受信点であるセンサから超音波が発信されるような伝搬現象を動画像としてモニタ上に表示させて欠陥判定を行うことになる。本装置は産総研発の技術移転ベンチャー企業を介して既に製品化され、現在、国内外において販売実績を有している。

3. 映像化の動作原理

パルスレーザーを被検体表面に照射して熱歪超音波を発生させ、レーザー照射点を格子 状に高速走査しながらもう1点に配置された探触子で受信した超音波信号を収録する。そ れらの収録信号を再構成することで、超音波が伝搬する様子を映像化することができる。 ここで、ある1点における照射点のみからの信号(波形)は見た目だけでは分からないが、 被検体の形状や送受信点における位置関係、欠陥における情報や探触子における特性等を 含んだ図 2(a)のような複雑な信号であるが、この送受信の操作を送信点(照射点)の位置 を変えて繰り返すことで、図 2(b)に示すような照射点数に応じた本数の信号を収録するこ とになる。もちろん、極めて高速に走査すると、信号成分に残響がノイズとして混入して しまうので、与えられた被検体材料に対して適切な速度でレーザーを走査することに注意 する。レーザー走査は被検体表面上のある特定の検査範囲について行うことになり、探触 子に近い点では波面が早く到来し、遠い点では波面が遅れて到着するといった位置情報も 信号成分において含まれることになる。これらの信号の波形の強弱に色を付け、時間軸上 における切断面(図 2(c))を移動させれば、それが超音波の伝搬現象を示す動画像となり、 また、ある位置における切断面(図 2(d))で切り取れば、その傾きが波の速度を示す B スコ ープ図となる。不連続部のない均質・等方性材料に本検査手法を適用すると、(探触子の 指向性等にも依るが)基本的には探触子から発信された波(波頭面)が円形状に拡がる現 象として映像化され、また、この時もし被検体に微小な欠陥が存在すれば、その点を中心として波紋状に拡がる欠陥エコーが伝搬映像として観察できるので、非破壊検査に関する専門的な経験や技能がなくても欠陥検出が可能となる。もちろん、材料の端部、曲がり(ベンド)やT字部、接合部等の不連続部においても、それぞれの不連続特性に応じた反射特性や散乱現象を観察することができる。

4. 研究成果·適用事例

技術の普及に当たっては、誰にでも簡単に取り扱えることが大事な要素の一つである。 これまで難しいと考えられてきた写真撮影がフルオートタイプのコンパクトカメラの開 発により素人でも手軽に行えるようになり、日本の写真産業が飛躍的に成長したのは我々 の記憶に新しい。フィルムカメラがデジタルカメラに取って代わられるようになった現在 では、誰でも簡単に鮮やかな高解像度デジタル写真の撮影ができる時代になっている。レ ーザーを適用した本検査装置においても、技術の普及に向けて直面する様々な課題(研究 要素) に対して、様々な取り組みを行っている。一般的に小さな欠陥からの散乱波は弱く、 レーザーにより励起された入射波成分の陰に隠れて見えにくい場合が多い。この問題を解 決する手段として、隣接波形との差分を取ることにより入射波成分のみを除去し、欠陥か らの散乱波成分を強調して表示する同期差分法³の提案により、現在ではサブミリレベル までの微小な欠陥の検出が可能となっている。また、取得画像からの自動判定の取り組み の一環として、オプティカルフローアルゴリズムを適用した伝搬軌跡の追跡による欠陥位 置標定 4.5 や、円形状に拡がる波頭面からの欠陥中心位置の検出 6.7 の発表を行っている。後 者の研究に関しては、散乱波における円形状エコープロファイルに着目し、一般的に波紋 は励振点を中心に同心円状に拡がる波の模様であることを踏まえ、画像化されたデータか ら円(時間軸も考慮すれば円錐面)の中心点を導出する手法を用いて欠陥中心位置を定め た。本手法を用いて、ほぼ適切な欠陥中心位置を導き出すことに成功している。加えて、 線状欠陥に対する効率的かつ効果的な映像化探傷への取り組みとして、複数センサを適用 した際の検討 8 も行っている。これまで、き裂等の線状欠陥においては散乱現象の面内方 向性によりセンサの位置によっては捉えにくかった現象でも、複数か所からの信号の受 信・映像化により、より簡易かつ確実に把握することが可能となることを示した。以上は、 実験室(ラボ)レベルでの考察・検討であるが、併せて、既に本装置を用いて様々な技術 分野における実際のフィールドでの適用を実施している。例えば、航空機等の飛翔体や自 動車における部品検査や、工業プラントにおける配管検査、実構造物である鋼橋における 検査実績等を有している。また、レーザードップラー振動計を適用した、完全非接触式(励 起側も受信側もともに非接触)のシステムの検討も行っている。

5. むすび

本シンポジウムでは、レーザー走査による超音波伝搬現象映像化の動作原理を交えなが

ら、最近の各種被検体を伝搬する動画像について紹介した。加えて、本稿では特に、我々のグループで行っている近年の研究成果例として数例紹介するとともに、実際の被検体への適用実績に関しても簡単に言及した。今後とも更なる当該技術の高度化及び高感度化の取り組みを本検査装置に関して継続的に行っていくとともに、成果の普及に向けてこれまで以上に実構造物や各種部材等への適用によるレーザー励起超音波映像化探傷技術の適用性の範囲拡大に向けての検討等を行っていく予定である。

参考文献

- 1 高坪純治, 非破壊検査, 57, 162 (2008).
- ² 高坪純治, 検査技術, **15**, 24 (2010).
- ³ 高坪純治他, 日本機械学会論文集, **75**, 211 (2009).
- ⁴ 宮内秀和他, 電気学会産業計測制御研究会資料, IIC-10-187 (2010).
- ⁵ 宮内秀和他, 電気学会産業計測制御研究会資料, **IIC-13-061** (2013).
- ⁶ T. Yamamoto, et al., J. Basic Appl. Phys., **2**, 19 (2013).
- ⁷ 山本哲也他, 材料試験技術, **58**, 176 (2013).
- ⁸ T. Yamamoto, et al., Int. J. Instr. Sci., **5**, 6 (2016).

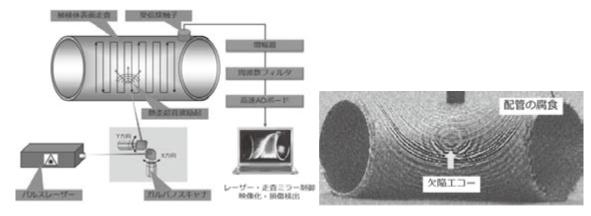


図1. レーザー励起超音波検査システムの概略図と動画像の例。

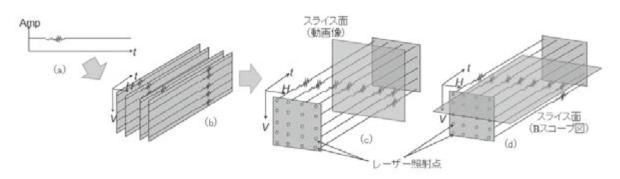


図 2. レーザー励起超音波検査システムの動作原理。

Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation

ノーザー励起超音波伝搬現象 映像化による非破壊欠陥

- 超音波伝搬現象映像化の原理と各種超音波伝搬動画の紹介 〇山本哲也、遠山暢之、宮内秀和、津田浩 非破壊計測研究グル-

1. 研究開発の背景

超音波探傷技術は、(1)複雑形状物体の検査が難しい、(2)検 査に時間がかかる、(3) 欠陥検出精度が悪い、(4) 欠陥判定に かなりの専門性が必要、などといった課題がある。これらの課 題を解決する新しい検査手法として、当グループでは、レー ザー励起超音波をその場でほぼリアルタイムに計測・解析して、 実構造物や各種部材に内在する欠陥を高速検査できるレ-ザー励起超音波検査システムの研究開発を進めている。

2. 測定手順

パルスレーザーを被検体表面に照射して熱歪超音波を発生 させ、レーザー照射点を格子状に高速走査しながらもう1点に 配置された探触子で受信した超音波を収録する。それらの収 録信号を再構成することで、超音波が伝搬する様子を映像化 することができる。

3. 映像化の動作原理

レーザー照射することにより発生した超音波は被検体 を同心円状に拡がり、表面に固定した探触子において受 信される。ある1点における照射点のみからの信号(波 形)は見た目だけでは分からないが、被検体の形状や送 受信点の位置関係、欠陥における情報や探触子の特性 等を含んだ図2(a)のような複雑な信号であるが、この送 受信の操作を照射点の位置を変えて繰り返すことで、図 2(b)に示すような照射点数に応じた本数の信号を収録す ることになる。もちろん、探触子に近い点では波面が早く 到来し、遠い点では波面が遅れて到着するといった位置 情報も含むことになる。これらの信号の波形の強弱に色 を付け、時間軸上における切断面(図2(c))を移動させれ ば、それが超音波の伝搬現象を示す動画像となり、また、 ある位置における切断面(図2(d))で切り取れば、その傾 きが波の速度を示すBスコープ図となる。被検体に欠陥 が存在すれば波紋状に拡がる欠陥エコーが伝搬映像と して観察できるので、非破壊検査に関する専門的な経験 や技能がなくても欠陥検出が可能となる。

図1. レーザー励起超音波検査システム Amp (a) スライス面 (動画像) スライス面 (Bスコープ図)

図2. レーザーによる超音波信号の映像化原理

ザー照射点

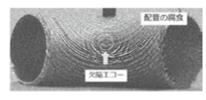


図3. 開発した検査システム による欠陥検出結果



4. 適用実績・今後の展開

- 金属、セラミックス、樹脂、複合材料等のき裂、腐食、ボイド、剥離等の 検出が可能 → 各種産業分野の非破壊検査に適用
- レーザードップラー振動計や空中超音波を利用した完全非接触計測シ ステムの開発
- ・可視化範囲:視野角55°以内
- 被検体までの距離:0.1~2m
- ・走査速度:最大2kHz ・レーザー: YAG (1064nm) ・レーザー出力:最大2mJ@1kHz ・超音波透過板厚: 0~100mm

図4. 産総研技術移転ベンチャー つくばテクノロジー(株)により製品化



繰り返し模様を利用した構造材料の変位・ひずみ分布計測法の開発 非破壊計測研究グループ 李 志遠、王 慶華、津田 浩

要旨

構造物の設計段階あるいは使用中における変位やひずみを解析することは、構造物の破壊を未然に防ぎ、安全性を確保するために不可欠である。そのため、広視野かつ高精度・高速な光学的計測手法の開発が望まれている。本研究グループでは、構造物の変位分布を高精度で測定できる画像計測方法や材料のひずみ分布を測定できる光学的手法を開発している。本手法をマイクロスケールにおける材料のひずみ分布計測と、メートルスケールにおけるインフラ構造物のたわみ計測へそれぞれ適用し、その有効性を示す。

1. はじめに

構造物の設計段階あるいは使用中における変位やひずみを解析することは、構造物の破壊を未然に防ぎ、安全性を確保するために不可欠である。特に大型機器の故障や社会インフラの事故や崩落などが問題視されている。一方で、電子部品や半導体チップでは、熱による熱ひずみや製作時の残留ひずみに起因してき裂が発生する場合がある。より信頼性の高い製品開発には、材料に生じるひずみ分布の測定が重要となる。このようなことから非破壊かつ全視野で検査可能な変位・ひずみ分布計測技術はますます重要になっている。光学的手法としては、デジタル画像相関法やスペックル干渉法などが開発されている。

ところで、モアレは2つのピッチ間隔が近い模様を重ねたときに現れる一種の拡大現象である。我々の研究グループでは、このモアレ現象を利用して、空間的位相解析技術を導入したサンプリングモアレ法や顕微鏡を用いた走査モアレ法による構造材料の変位・ひずみ分布計測に関する研究開発をしている。従来のモアレ法では、2つの格子を必要とするが、我々が開発している手法では、撮影された繰り返し模様のデジタル画像に対してダウンサンプリング処理「、また微細格子のピッチに合わせた走査ピッチでレーザ顕微鏡や電子走査顕微鏡で格子画像をスキャンするだけでモアレ縞を得ることができる。得られたモアレ縞の位相分布情報から高精度な変位・ひずみ分布を測定することができる²。

図1(左側)に1ミクロンピッチの格子模様を描写した複合材料の3点曲げ試験の電子走査顕微鏡写真を示す。この格子画像に対して走査モアレ法を利用すれば、マイクロスケールのひずみ分布3を得ることができる。また図1(右側)に繰り返し模様を利用したインフラ構造物のたわみ測定結果を示す。ここでは吊り橋のトラス構造を繰り返し模様とみなすことで格子マーカを取り付けることなく、遠方に設置したデジタルカメラ1台で橋梁全体にわたる広い範囲での変位分布を測定できる。この手法を用いることで簡便かつ低コストで橋梁などのたわみ測定ができる。

本稿では、最近開発した変形計測手法をマイクロスケールにおける材料のひずみ分布計測と、メートルスケールにおけるインフラ構造物のたわみ計測への適用結果を示す。

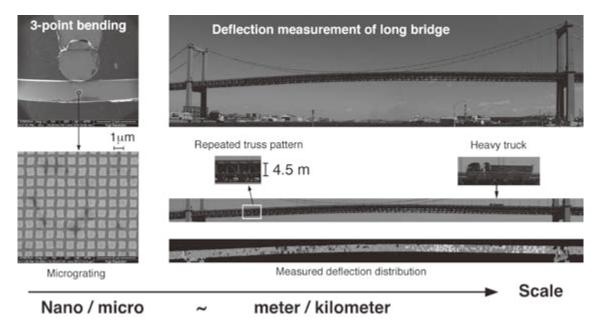


図1.繰り返し模様を利用したモアレ法による光学的変位・ひずみ分布計測法をマイクロスケールでの材料ひずみ分布計測とメガスケールでのインフラ構造物の変位計測への応用。

2. マイケルスケールにおける微細材料のひずみ分布計測

一般的に破壊は微視組織的最弱部と力学的最弱部のどちらかの弱い方で発生するため、 平滑材試料の引張試験のような力学的集中箇所のない状態(どこからき裂が形成するか不 明なケース)では広範囲かつ微視組織レベルの局所ひずみ解析が行えることが望まれてい る。本研究では開発したモアレ法 ⁴を微細材料のひずみ分布計測へ応用している。図 2 は 3 ミクロンピッチの微細格子を試料表面に付与した状態で引張試験を行い、レーザ顕微鏡 で観察したモアレ縞の位相分布情報から得られた最大主ひずみ分布である。き裂発生直前 に局所的に大きな歪みが観察された場所から後にき裂が生じることを確認できた。

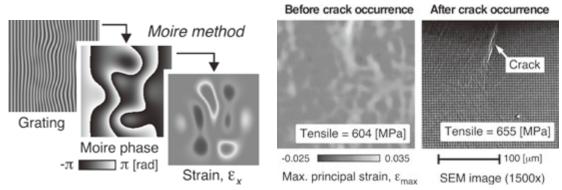


図 2. サンプリングモアレ法による光学的ひずみ分布計測法の開発とマイクロスケールにおける合金材料のき裂評価への応用。

3. 大型構造物の変位計測

従来のサンプリングモアレ計測方法では、橋梁のたわみを計測するために測定ポイントの正面にカメラを設置(図 3(a))する必要があったが、実際の現場において、定常的に測定ポイント正面にカメラの設置場所を確保することは難しい。そのため、橋梁の維持・管理の面からは、可能であれば橋梁構造の一部である橋台にカメラを設置して(図 3(b))、たわみを計測できることが望ましい。そのため、カメラからの距離によって、撮影されるターゲットの格子間隔が変化することや、計測時のカメラの揺れを補正することを考慮して、新たなたわみ計測アルゴリズム 5 を開発し、橋梁の斜め方向や橋台にカメラを設置してたわみを計測できるようにした。

図 3(c)に、橋軸方向からの画像撮影によるたわみ計測の一例を示す。この実験では橋梁の壁高欄にターゲットを取り付け、2 台の散水車が時速 60 km で橋梁を通過する際に橋軸方向から撮影されたターゲットの画像を用いてたわみを計測した。図 3(d)に示すように、2 台の散水車が測定ポイントであるターゲットを通過した時(図 2 右で、約 13 秒と 16 秒)にそれぞれ約 0.6 mm のたわみが計測された。また今回の技術で測定したたわみ量は、従来のリング式変位計で測定したたわみ量と良く一致した。

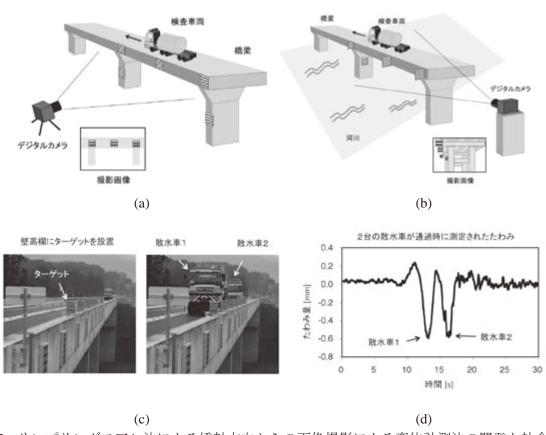


図3. サンプリングモアレ法による橋軸方向からの画像撮影による変位計測法の開発と社会インフラのヘルスモニタリングへの適用:(a) 従来のモアレ計測方法の光学系、(b) 新開発した橋軸方向からのたわみ計測法の光学系、(c) 検証実験の様子、(d) 2 台の散水車が橋を通過した際に測定したたわみ量。

4. まとめ

我々の研究グループでは、モアレ法による光学的変位・ひずみ計測法を開発し、同手法をマイクロスケールの材料ひずみ計測や、橋梁構造物のたわみ計測へそれぞれ適用した。電子線走査顕微鏡やレーザ走査顕微鏡を用いて、数ミクロンピッチの微細格子を付与した試験片の変形前後の顕微鏡画像から、マイクロスケールでのひずみ分布が得られた。また橋のたわみを簡便かつ低コストで計測できるように、新たに橋軸方向からの撮影画像から高精度なたわみ計測法を考案した。実橋を対象に散水車が通過する際に生じるサブミリオーダーのたわみを従来のリング式変位計と同程度の精度で測定できることを確認できた。今後は、この計測技術を半導体チップの熱ひずみ分布計測や、鉄道橋やトンネルといった社会インフラや高層ビルなどの変形分布計測に適用していく。

参考文献

- ¹ S. Ri, S. Hayashi, S. Ogihara and H. Tsuda. Optics Express. **22**, 9693 (2014).
- ² Q. Wang, S. Ri, H. Tsuda and T. Tokizaki. Optics. 4, 43 (2016).
- ³ Q. Wang, S. Ri, H. Tsuda, S. Kishimoto, Y. Tanaka and Y. Kagawa. Applied Mechanics and Materials. **782**, 271 (2015).
- ⁴ Q. Wang, S. Ri, H. Tsuda, Applied Optics, **55**-25, 6858-6865 (2016).
- ⁵ デジタルカメラで撮影するだけで橋のたわみを計測する技術の開発, 産総研・プレスリリース (2016.8.31).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

繰り返し模様を利用した構造材料の 変位・ひずみ分布計測法の開発

〇李 志遠、王 慶華、津田 浩 非破壊計測研究グループ

1. 研究背景

変形計測は、材料の力学的特性や構造物の健全性評価のため、極めて重要な技術である。従来の変位計やひずみゲージは点センサであり、分布情報を得ることは容易ではない。

2. 開発内容

本研究では、開発したサンプリングモアレ法や顕微鏡観察で適用される走査モアレ法を用いれば、高精度かつ広視野な光学的変位・ひずみ計測を実現できる。任意の繰り返し模様があれば高精度な変形計測が可能で、ナノからメートルスケールまで幅広く対応できるのが特徴である。

3. 実験結果と今後の展開

図1に開発した手法をマイクロスケールでの材料ひずみ分布計測(左図) とメガスケールでの社会インフラの橋梁たわみ計測(右図)への応用を示す。 今後、マルチスケールでの変形計測や、変位から材料の残留ひずみや主 ひずみを高精度で算出できる技術の研究開発を進める予定である。

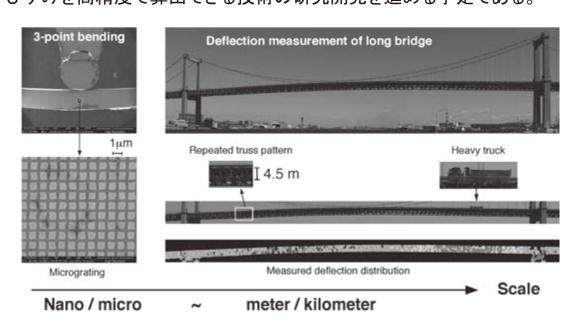


図1. 繰り返し模様を利用したモアレ法による変位・ひずみ分布計測法の開発と応用

IIRL:http://unit aist go in/rima

波面制御を利用した高分解能光イメージング ナノ分光計測研究グループ 白井 智宏

光を使って生体組織などの散乱媒質の内部を、より深く、より高い分解能でイメージングする技術の確立を目指して、入射光の波面制御に基づく散乱レンズ実現システムの構築と、それを利用したイメージング技術の評価を行った。

1. はじめに

光を使ったイメージング技術・装置は、天文学や生物学などの基礎科学を支える研究必需品であると同時に、環境計測から製造プロセス検査、および医療診断など、人々の生活に密着した広範な分野において重要な役割を果たしている。特に、新しい光イメージングに関する研究は、医療分野では、各種疾患の低侵襲かつ早期の診断を可能にする新しい診断機器の原理を生み出すものとして重要視されている。

一般に、生体組織内部をマイクロメートル程度の分解能で光を使ってイメージングする原理および装置には、光コヒーレンストモグラフィや共焦点顕微鏡などがあるが、これらは多重散乱されずに戻ってくる微弱な反射光を利用して像を形成するため、せいぜい数百マイクロメートル程度以下の表層部にしか適用できない。一方、脳機能計測のための光 CT技術は、多重散乱光を利用するため数センチメートル以上の深部にも適用できるが、その分解能は数ミリから数センチメートル程度に制限される。すなわち、光を使って生体組織の数ミリメートル程度以上の深部を、細胞を識別できる数マイクロメートル程度以下の高い分解能でイメージングする技術は未だ確立していない。1

しかし、最近の研究により、適切に制御された波面分布をもつ光波を入射すると、生体 組織のような多重散乱媒質を透過した光であっても1点に鋭くフォーカスできることが明 らかとなった。² この結果は、最適化された光波面と散乱媒質との組み合わせが、ある種 のレンズ(散乱レンズ)として作用することを示しているため、これを利用すると原理的 には散乱媒質を通したイメージングが可能となる。

本研究では、光を使って生体組織などの多重散乱媒質内部を、より深く、より高い分解能でイメージングする技術の確立を目指して、波面制御に基づく散乱レンズの最適な実現法を考案すると共に、それを深部イメージングに適用するための実用的な手法に関する検討を進めている。本稿では、その一例として、散乱レンズ実現システムとそれを利用したイメージングの基礎実験結果を紹介する。

2. 散乱レンズの原理

一般に、生体組織をはじめとする散乱媒質に光を入射すると、その光は媒質内部で多重散乱の影響を受けて広がってしまう。しかし、空間光位相変調器などを利用して入射光の波面を適切に制御することにより、散乱媒質を透過もしくはその内部であっても、光を鋭くフォーカスできることが明らかにされた。² その概念を図1に示す。

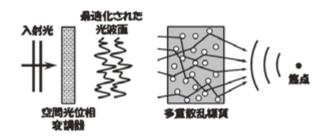


図1. 入射光の波面制御に基づく散乱レンズの概念。

この「散乱レンズ」の原理は、自由空間と同様に媒質内で散乱された光波についても、 媒質に吸収がなければ線形性 (重ね合せの原理) が成り立つことに基づいている。つまり、 入射光の波面 (位相) を ϕ_n 、検出面での光波 E_m をとおくと、

$$E_m = \sum_{n=1}^{N} t_{mn} \exp(i\phi_n)$$

が成立する。ここで、 t_{mn} は散乱媒質の性質を表す透過行列の要素である。媒質の透過特性が既知であれば、上式に基づき、媒質を透過した光波を1点にフォーカスするために必要な入射光の波面分布を決定することができる。しかし、一般に媒質の透過特性(透過行列)は未知であるか、実験的に評価することが容易ではない場合が多い。この問題は、線形性を利用した入射波面の逐次最適化によって解決することができる。

具体的には、最初に入射波面を記述するための直交モードを決定する。最も単純な直交モードは、液晶タイプの空間光位相変調器の各画素となる。次に、各モード(各画素)の位相を変化させ、フォーカスを形成したい位置に設置した検出器の強度が最大となる位相値を決定する。これを全てのモード(画素)について繰り返し行うことで、1点にフォーカスするために必要な波面分布を決定することができる。

散乱媒質中にフォーカスを形成したい場合には、その点に検出器を設置するか、もしく はその点の光強度を間接的に検出する工夫が必要となる。

3. 散乱レンズを利用したイメージング

図1に示す散乱媒質と空間光位相変調器を一体化したシステム全体を一種のレンズと見なすことにより、散乱媒質を通したイメージングが可能となる。その光学系の一例を図2に示す。

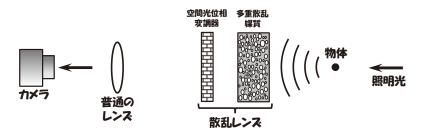


図 2. 散乱レンズを使ったイメージング光学系。

散乱レンズの焦点面に物体を置き、散乱レンズを形成する際とは逆の方向から物体を照明する。その後方(図2では左側)に通常のレンズを設置し、その焦点距離の位置にカメラ(レンズなし)を設置する。この配置は、2枚のレンズ(通常のレンズと散乱レンズ)による結像条件を満たすため、原理的には物体の像をカメラで撮影することができる。

4. 検証実験

図3に示す散乱レンズ実現システムを構築し、フォーカス形成およびイメージングの原理検証実験を行った。本システムでは、入射光として He-Ne レーザーを、波面制御素子として高分解能の LCOS 型液晶空間光位相変調素子(LCOS-SLM)を、散乱媒質としてレーザービームを均質化するための拡散板を、検出器として高感度かつダイナミックレンジの広いデジタル EMCCD カメラを利用した。

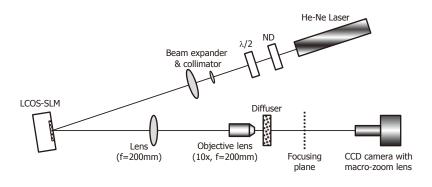


図3. 構築した散乱レンズ実現システム。

フォーカス形成実験では、空間光位相変調器の位相を 1 画素ずつ連続的に変化させ、EMCCD カメラ上の 1 点における強度が最大になるように各画素の位相を決定した。結果の一例を図 4 に示す。光波面を最適化しない場合には、拡散板の影響により拡散板を透過した光波は一様に広がるが、光波面の最適化により、拡散板を透過した光波が 1 点にフォーカスされる様子が確認される。



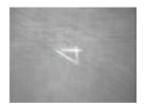
図 4. 焦点面での強度分布 (実験結果)。

次に、フォーカス位置にテストチャートを設置し、それを EMCCD カメラ側からハロゲン光源を使って照明した。He-Ne レーザーと LCOS-SLM の間に、図 2 と同様の配置となるようにレンズとカメラを新たに設置し、そのカメラを使ってテストチャートの像を撮影した。結果の一例を図 5 に示す。散乱レンズがない場合(LCOS-SLM の位相分布を最適化し

ない場合)には物体の像は確認できないが、散乱レンズを使うと物体(テストチャート:数字の4)の像が鮮明に現れている。







散乱レンズあり

図 5. テストチャートの像 (実験結果)。

上述の最適化法では、最適化が終了するまでに 50 分程度の時間が必要となっていた。この最適化法の高速化を図るために、最適化の際に 1 画素の位相値を連続的に変化させる代わりに位相シフト干渉法で使用される位相解析アルゴリズムを適用したところ、最適化に必要な時間は 30 分程度に短縮された。さらに、1 画素ずつではなく、2 値で構成される直交モードに基づき最適化を行ったところ、最適化に必要な時間を最終的に 4 分程度までに短縮することに成功した。

5. まとめ

光を使って生体組織などの多重散乱媒質内部を、より深く、より高い分解能でイメージングする技術の確立を目指す取り組みとして、波面制御に基づく散乱レンズの構築とそれを利用したイメージングに関する基礎実験の結果を紹介した。

このような散乱媒質を対象とした高分解能の深部イメージング技術は、ヒトの生体内部の腫瘍や疾患をその場でイメージングする診断機器の原理となるばかりではなく、研究用小動物を解剖せずに丸ごとイメージングするツールにもなることが期待される。特に、研究用小動物については、再生医療や創薬技術の進展に伴い、生体組織、細胞、神経系の形態・機能情報を高精度で取得する技術が重要視されている。

その最新の試みとして、生体組織を透明化する試薬を利用して、マウスの脳の神経系を 可視化した成果が注目を集めたが、透明化するために数日程度の時間を要することや生き た状態での生体のダイナミクスを捉えることができないなどの問題も指摘されている。本 稿で紹介した波面制御を利用した深部イメージング技術は、透明化試薬と同様の効果を、 原理的にはリアルタイムかつ非侵襲で実現する性能をもっているため、当該医療分野に与 えるそのインパクトは極めて大きい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 25390104 および 16K04990 の助成を受けた。

¹ V. Ntziachristos, Nature Methods 7, 603 (2010).

² A. P. Mosk, A. Lagendijk, G. Lerosey, and M. Fink, Nature Photonics **6**, 283 (2012).

Research Institute for Measurements and Analytical Instrumentation

波面制御を利用した高分解能光イメージング

○白井 智宏 ナノ分光計測研究グループ

1. 研究の背景

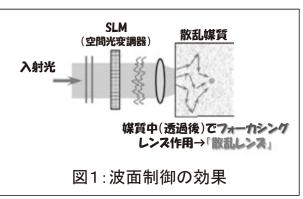
- ○光を利用すると、低侵襲かつ高精 度なイメージングが可能
 - → 医療診断機器の原理として重要
- 〇しかし、光を使って高分解能の深 部イメージングは不可能
- 〇その原因は、媒質による光散乱!

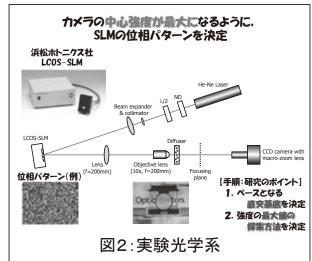
2. 研究の目的

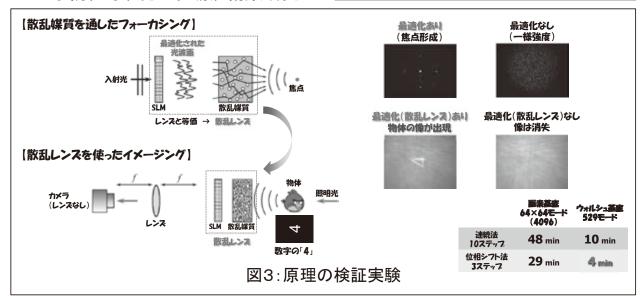
○波面制御に基づき、散乱媒質内部 を、より深く、より高い分解能で光イ メージングする技術を確立

3. 今後の展開(波及効果)

- Oヒト: 生体内部の腫瘍や疾患をその 場でイメージング
- 〇研究用小動物:解剖せずに丸ごと イメージング
- ○顕微鏡:分厚い細胞(群)の観察
 - → 予防医学, 再生医療, 創薬研究







URL:http://unit.aist.go.jp/rima/

機能性材料評価のための二光子ー光電子収量分光法(2P-PYS)の開発 ナノ分光グループ 細貝 拓也、松﨑 弘幸、中村 健

我々は、有機半導体などの機能性有機材料を用いた次世代デバイスの研究・開発を支援するツールとして、材料の電子準位を大気などの実環境下で計測できる新しい装置の開発を進めている。本報告では、我々が近年に提唱した二光子一光電子収量分光法 (2P-PYS)の原理を紹介し、その装置開発の現状を述べる。

1. はじめに

この 25 年間、情報化社会の発展およびエネルギー・環境問題の克服のため、既存の無機材料技術では困難な「大面積化・軽量化・フレキシブル化」が可能な有機デバイスに期待が高まっている。これに呼応するように、日・米・独・英・中国を中心として有機半導体の基礎・応用両面の研究が精力的に展開され、有機トランジスタや有機 EL、有機太陽電池おいて様々な技術革新が生まれるとともに、「有機半導体と無機半導体との本質的な違いとは?」と言った新たな基礎学理を追求する時代に入っている。

光や電場などの外場によって生じる分子の励起状態は、種々の化学反応の素過程として長年研究されており、近年では、熱活性型遅延蛍光材料や有機太陽電池に代表されるように励起一重項 (S_1) や三重項 (T_1) などの電子準位(ここでは励起準位と呼ぶ)のエネルギーに大きな関心が寄せられている。 S_1 と T_1 の電子準位のエネルギーを評価するには、通常、二光子一光電子分光法(2PPE)と呼ばれる手法が用いられる。この手法は T_1 :Sapphire レーザなどの超短パルスレーザを用いて、ポンプ光(hv_{pump})照射によって励起させた分子にプローブ光(hv_{probe})を照射することで励起準位からの光電子放出を引き起こし、超高真空下にある電子エネルギー分析器を用いて S_1 や T_1 準位のエネルギーを決定する(図 1)。しかし、一般的に 2PPE を開発するためには上記の超短パルスレーザとともに超高真空チャンバー、ポンプ、さらに電子エネルギー分析器等を用意する巨額の開発費用がかかり、またそれらを扱うための高度な測定技術を要するために市販化されておらず、世界中でも限られた台数しかない。加えて、装置開発の歴史と電子分光法の性質から、そのほとんどの研究対象は金属表面や単分子膜などのいわゆる表面科学の分野に限られている。

このような状況を勘案して、近年、申請者らは励起準位の新しい計測手法として二光子一光電子収量分光法(2P-PYS)を提案している「。PYS は光電効果の光エネルギー閾値分光法として古くから知られており、材料の仕事関数やイオン化ポテンシャル(IP, 図 1)を大気などの実環境下で計測できる汎用性の高い分析機器として市販化されている。一方、申請者らが提案している 2P-PYS は PYS を応用したものであり、2PPE と同様にポンプープローブ法によって励起準位からの光電子を計測するが、プローブ光の波長を走査することでPYS のような閾値分光法を励起準位で行う(図 1 右)。この手法の利点は、超高真空環境および高額な電子エネルギー分析器を必要としないことであり、2PPE より操作が簡便かつ大幅に低コストに開発することができる。我々はこれまでに有機半導体ペンタセンの真空蒸着膜を試料、光源にNd:YAG パルスレーザを用いることで、大気中で二光子吸過程に

起因する光電子放出を確認することができた。そこで本研究では、新たにポンプ―プロー ブ分光技術を用いた励起準位からの光電子放出について検討したので報告する。

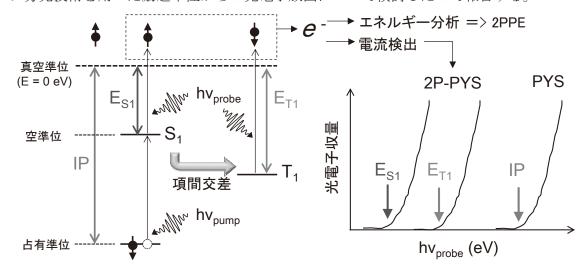


図 1. 2P-PYS の測定原理。2P-PYS は PYS と同様な、いわゆる光電効果の閾値エネルギー分光であり、PYS は 1 光子吸収過程であるのに対して、2P-PYS は hv_{pump} と hv_{probe} の二光子吸収過程によって試料から放出される光電子を測定する。2PPE と異なり電子エネルギー分析器を必要としないことから、測定環境に寄らず、大気などの実環境下での計測ができる。

2. 研究方法

PYS の計測システムは石井らが論文 ²で報告した光電効果によってアースから試料に流れる微小電流法を採用した。装置構成の概略を図 2 に示す。試料チャンバーは ICF70 キューブをベースとしており、雰囲気制御のために大気下だけでなく超高真空対応にもなっている。試料ホルダーは SUS304 板を用いており、その上に試料を導電性両面テープで固定した。光電子の捕集電極は内径 10 mm、厚さ 2 mm の輪状の銅板として、試料面から目視で 1 mm 程度手前においた。この捕集電極はチャンバーを通してアースに接しており、試料側とは同軸のトリアキシャルコネクターで回路を接続している。光電子を捕集するための加速用および測定用の電源および電流計には Keithley 社のフェムト 6430 型サブフェムトアンペアリモートソースメータ(ノイズ性能:0.4 fA)を用いた。測定プログラムは Labviewを用いて作成した。

測定試料には未洗浄の ITO コートガラス基板上に真空蒸着法(真空度 10^6 Pa)で作製した平均膜厚 15 nm のペンタセン($C_{22}H_{14}$)を用いた。膜厚と蒸着速度の計測には水晶振動子膜厚計を用いた。光源には Nd:YAG パルスレーザ(繰り返し周期 10 Hz、パルス幅<150 ps)の第三高調波(355 nm(=3.49 eV))を用いた。パルスレーザ光はそのままの照射、またはハーフミラーによってポンプ光とプローブ光に分け、ディレイステージを用いて遅延時間 Δt を変えて試料に照射した。時間原点は二つの光照射によって光電子量が最大となる光路長から決定した。pump 光強度の調整には回転式反射型可変 ND フィルターを用いた。測定は全て室温、1 Pa 程度の真空下で行い、光電子の捕集効率を上げるために加速電圧-200 V を

試料に印加した。照射光強度の測定は OPHIR 社のパワーメータ Nova を用いた。

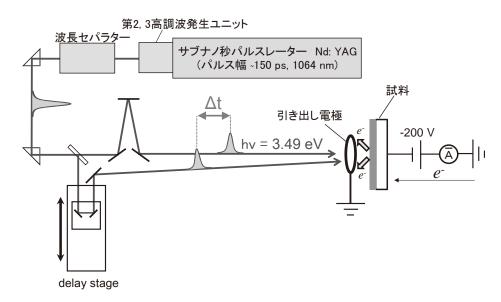


図 2. 測定装置の概略図。

3. 研究結果と考察

 Δt = 0.5 ns の条件下で、ポンプ光(強度 35 μ J)、プローブ光(強度 22 μ J)の単独照射および 二つの光の同時照射時の電流値の平均を測定した。その結果、それぞれで 115, 77, 222 フェムトアンペア(fA)であった。同時照射時の電流値はそれぞれ単独照射時の足し合せたものより 30 fA 高い。ポンプ光とプローブ光はパルス幅と遅延時間の関係から時間的に重なっておらず、同時照射時の電流増加成分はポンプ光によって発生したペンタセン薄膜の励起種からの光電子放出に起因していると考えられる。これを検証するため、プローブ光の光強度を一定(=69 μ J)にして、ポンプ光の強度を変化させながら同時照射の電流増加成分(すなわち励起種からの光電子放出量)を見積もった(図 3)。その結果、電流増加成分はポンプ光の強度の一乗に比例してした。このことはすなわち、 Δt = 0.5 ns の条件で放出された光電子は一光子吸収過程によるものであることを示している。

Han らの文献 3 によると、ITO 基板上のペンタセンのイオン化ポテンシャルは 4.90 eV、電子親和力は 2.70 eV である。今回用いた光源のエネルギーは 3.49 eV であり、ペンタセンの最高占有準位からの光電子放出は二光子吸収過程でしか起こらず、一光子吸収過程で光電子放出が起こるのは何らかの励起準位に由来していると考えられる。しかしながら、上記の Han らが観測した電子親和力は終状態に電子が一つ存在するイオン化状態のものであり、今回観測する対象の中性励起種の電子準位はクーロン相互作用によって東縛エネルギーがより大きくなっていることが考えられる。実際、2 PPE で計測したペンタセン薄膜の S_1 および T_1 準位のエネルギーは 3.31 eV、4.27 eV と見積られている 4 。今回用いた光のエネルギーからすると、 S_1 から光電子放出は可能であるが、 T_1 からでは 0.78 eV ほど光エネルギーが不足していることになる。したがって、ペンタセン薄膜の S_1 の減衰時定数と遅延時間の関係からでは、今回に観測した励起準位は S_1 ではなく T_1 からのものと予想され、

この点なぜ励起種からの光電子放出が行ったのかはより考察が必要と思われる。ただし、上記の S_1 の T_1 の値はそれぞれの電子準位のピーク値であり、実際には熱エネルギーおよび薄膜中の分子間相互作用や分子配列の不均一性によって T_1 の $4.27\,\mathrm{eV}$ の値より小さいエネルギーも取り得ること予想される。また、今回用いた第三高調波のエネルギーの広がりも考慮する必要がある。今後は今回観測した励起準位の起源を明確にするためにも、当所の計画通りに励起準位からの光電効果の閾値分光法を行う必要があると考えられる。

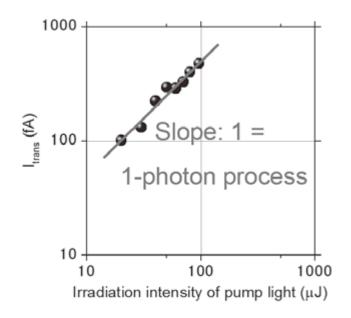


図 3. プローブ光の強度(=69 μ J)を固定して、ポンプ光の強度を変化させたときの励起種からの光電子放出(I_{trans})。 I_{trans} はポンプ光とプローブ光の同時照射の時の光電流からポンプ光またはプローブ光の単独の光電流値(I_{pump} または I_{probe})を差し引くことで求めた。

4. まとめ

本報告では、我々がこれまでに進めている 2P-PYS の研究開発状況を紹介した。ポンプープローブ分光システムを新たに組み込むことで、 $\Delta t=0.5$ ns の条件下でペンタセン薄膜中に生成した励起種からの光電子放出が確認された。今度は、当初の目的であるポンプ光とプローブ光を分光することで光電子放出の閾値分光測定システムを開発する予定である。

5. 謝辞

本研究は科学研究費補助金[16K17975]の支援によって行われた。

¹ 細貝拓也、松崎弘幸、古部昭広、中村健、「パルスレーザ光照射による大気中光電子放出」 第 62 回応用物学会春季学術講演会、12p-P9-9 東海大学 湘南キャンパス(2015).

²石井久夫、津波大介、末永保、佐藤信行、木村康男、庭野道夫、表面科学、28,264(2007).

³W. Han, H. Yoshida, N. Ueno, S. Kera, Appl. Phys. Lett., 103, 123303 (2013).

⁴C. W-Lun, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila, X.-Y. Zhu, Science, 334, 1541 (2011).

Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation

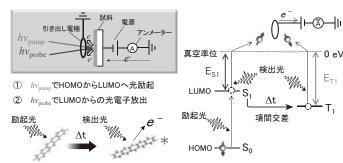
機能性材料評価のための 二光子-光電子収量分光法(2P-PYS)の開発

〇細貝拓也 松﨑弘幸 中村健 分析計測標準研究部門 ナノ分光グループ

- 1. 有機ELや有機太陽電池の性能向上を目指し な有機半導体材料の設計指針が求められている
- 2. スピン状態を考慮した<u>励起一重項(S₁)および三重項(T₁)状</u> 態の電子準位は有機光デバイスの機能発現の鍵であるが、 その汎用的な計測手法は限られている
- 3. 本研究では、大気下や低真空などで励起準位の計測が可 能な新しい電子準位計測手法を紹介する

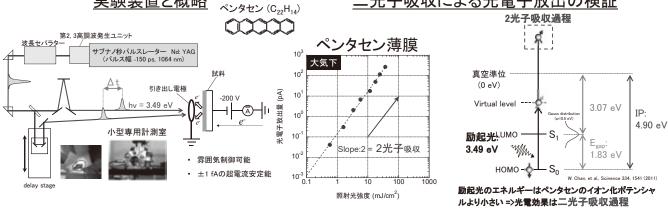
研究・開発の内容

パルスレーザ光を用いた空準位閾値分光法(2P-PYS)の提案



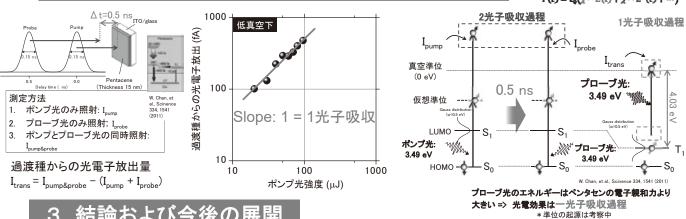
実験装置と概略

光子吸収による光電子放出の検証



光学遅延システムを用いた励起種からの光電子放出の検出





結論および今後の展

本研究は科学研究費補助金[16K17975]の支援によって行われた。

- 大気下における二光子吸収の光電効果を有機半導体ペンタセンで確認した。
- 励起種からの光電子放出の選別に成功した。=>励起一重項と三重項の選別が可能!
- 今後は波長・遅延時間可変パルスレーザを用いた空準位測定システムの開発を進める。

URL:http://unit.aist.go.jp/rima/



分析計測標準研究部門 第2回シンポジウム 「新材料開発をナビゲートする計量・計測分析技術」 JASIS2016 コンファレンス 報告集

2016年10月30日 発行

編 者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門内 「第2回分析計測標準研究部門シンポジウム」実行委員会

野中 秀彦、齋藤 直昭、松林 信行、丸山 真澄、徳宿 由美子

TEL: 029-861-5300 FAX: 029-861-5881

URL: http://unit.aist.go.jp/rima/index.html e-mail: rima-sympo-ml@aist.go.jp

発行者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門

発行所 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二

著者または編者の許可なく本報告集の全部もしくは一部を転載あるいは複製することを禁じます。 Printed in Japan

