

BL08B2 兵庫県

1. はじめに

BL08B2は、兵庫県が産業界に対して放射光による分析評価法を提供するためのビームラインであり、同じく兵庫県の供用するBL24XUとの間で相補的な機能を有している。

具体的には、小角X線散乱(SAXS)、XAFS、イメージング、トポグラフィ、粉末X線回折の機能を備えている。ユーザーの要望に応じた整備、改造を施しながら利用提供している。

産業界による利用分野としては、2012年度も引き続き、各種蓄電池材料、触媒などクリーンエネルギー産業に関するテーマが占めた。以下に2012年度の活動結果を報告する。

2. 産業界ユーザーによる利用状況

2012年度の全マシンタイムのうち、約30%である56日間をユーザー利用として提供した。この利用率は例年通りである。利用課題は、ほぼ企業からの提案が占めている。

残りのマシンタイムについては、各実験ステーションの高機能化や、実験準備のための装置調整作業で消化している。

ユーザーが利用した手法としては、小角X線散乱27%、XAFS 34%、イメージング4%、トポグラフィ12%、粉末X線回折6%の内訳であった。

ユーザー利用全体のうち、成果非占有課題による利用日数は約80%を占めている。残りの成果占有課題による利用日数の約半分は、測定代行サービスによるものである。

2012年度においても、ユーザーに対しては最大限、マシンタイムを提供できた。この背景として、産業界ユーザーの利用前の相談や利用課題の申請については、期を設けることなく随時受け付ける利用システムを継続している結果であると考えられる。また、ユーザーの要望に応じて、実験ステーションの改造や解析作業のアドバイス等も柔軟に対応している点も挙げられる。

3. 実験ステーションの現状

(1) 小角X線散乱(SAXS)

SAXSステーションでは、ソフトマテリアルや金属材料、ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的とし、産業界ユーザーを中心に利用展開している。SAXSカメラ長の幅広い選択性(300~6,000 mm、15,600 mm)と迅速なカメラ長切り替え、ならびに様々な測定手法(SAXS / WAXS同時測定、GI-SWAXS測定、Rheo-SAXS

測定)を提供することで、産業界の様々な測定ニーズに対応している。

2012年度は、高分子材料を中心にゴム材料、塗料、半導体材料の開発に関する利用課題が多く、2011年度に整備したQuick-XAFS / SAXS / WAXS同時測定のユーザー利用も開始した。また、金属材料では異常SAXS測定(Anomalous-SAXS)の利用も開始している。

BL08B2のSAXSステーションでは、光学系の特徴を活かし、幅広い範囲内(6~25.5 keV)において光子エネルギーを選択可能である。上記のような光子エネルギー操作を伴うSAXS測定が今後増えるものと予想される。

以上のような種々の同時測定や異常分散効果を利用した特殊条件での測定の利用は、通常よりも長い調整時間・測定準備時間を必要とする。限られたビームタイム中にユーザーが多くの測定データを取得できるよう、ソフトウェア整備による測定の自動化や操作の簡易化を行い、さらなる測定の効率化を今後行っていく予定である。

(2) XAFS

各種蓄電池などのエネルギー分野における材料開発において、位置分解XAFSによる構造解析の必要性が認識されている。この場合、微小領域の構造情報を得るために、X線集光ビームを試料上の所望の位置に照射させながらXAFS測定が行われる。

BL08B2においても位置分解XAFSを実現するために、マイクロXAFSの整備を行った。集光手段としては、X-ray Optics社が提供するポリキャピラリー集光素子を採用した。産業界において比較的ニーズの高い6 keV ~ 15 keVの光子エネルギー範囲において、集光性能や光軸安定性などの基本性能の評価実験を行った。

光子エネルギー6 keVにおける評価結果では、集光点における鉛直方向および水平方向のビームサイズ(半値幅)として、それぞれ20 μmおよび23 μmであることを確認した。集光素子におけるX線強度のスループット性能も40%以上あることを確認した。光子エネルギー走査の間の光軸位置のドリフトは僅かであり、微小領域を評価する上で問題にならない程度であった。

今後は、他のエネルギー領域でも性能を確認した上で、蛍光XAFSやQuick XAFSへの応用、化学状態マッピング測定の手法を確立し、供用を開始する予定である。

(3) イメージング

微小領域のXAFS測定を効率よく実行する、あるいは高位置分解能かつ広い領域内のXAFS測定を実行する目的で、イメージング技術を利用したXAFS測定法を整備した。

イメージングXAFSでは、偏向電磁石光源で得られるブロードビームを試料に照射し、高位置分解能性能を有する2次元X線検出器を試料の後方に配し、透過X線の2次元強度分布を取得する。この2次元X線検出器にはCCDカメラ素子とビームモニタとを組み合わせたタイプを採用した。ビームモニタ部分に採用した蛍光体としては、P43 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$) とYAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) であり、撮像時間あるいは位置分解能条件に応じて選択した。

マンガンの価数が異なるMnOと LiMnO_2 の粉末試料を混合したものを試料として実測定により評価を行った。使用した蛍光体はYAGであり、10ピクセル×10ピクセル範囲のbinning処理を施した。図1aは、各化合物単体を測定して得られたXANESスペクトルであり、イメージングXAFS測定時の光子エネルギー条件の決定に利用した。図1bおよび図1cは、異なる光子エネルギー条件で得られたイメージングXAFSの結果であり、入射X線の強度分布を用いて吸収度の2次元コントラストイメージに換算している。図1bは、 LiMnO_2 が示す急峻なK吸収端の位置立ち上がり位置6.555 keVで得られた結果である。これに対して図1cのコントラストイメージは、MnOおよび LiMnO_2 の両方のK吸収端よりも高い光子エネルギー6.56 keVでの結果である。吸収端近傍における僅かな光子エネルギー条件の違いに対して、コントラストイメージの違いを鮮明に捉えることができた。

同様に異なる光子エネルギー条件でデータを取得した結果を基にしてMnOと LiMnO_2 それぞれの化学状態を2次元分布として捉えることが可能であると考えられる。

試料への応用例を蓄積しつつ、ユーザーに対して利用提供する予定である。

(4) X線トポグラフィ

2012年度は、X線トポグラフィによる結晶欠陥の観察手法に関する高度化を検討した。

半導体単結晶中の格子欠陥、とりわけ転位は、電子デバイスの特性、例えばダイオードにおける逆方向耐圧の低下、発光素子における閾値の上昇や強度劣化、画像素子におけるキズなどに多大な影響を持つ。このため、転位の分布ならびにその特質を評価することは重要な課題である。この転位を観察する手法の一つであるX線トポグラフィでは、撮像媒体として工業用フィルムや原子核乾板などが使用されてきた。この場合、撮像媒体によってX線トポグラフィ像が示す解像度としては、せいぜい1 μm であるという限界があった。

X線トポグラフィ自体の解像度は更に高い筈であり、こ

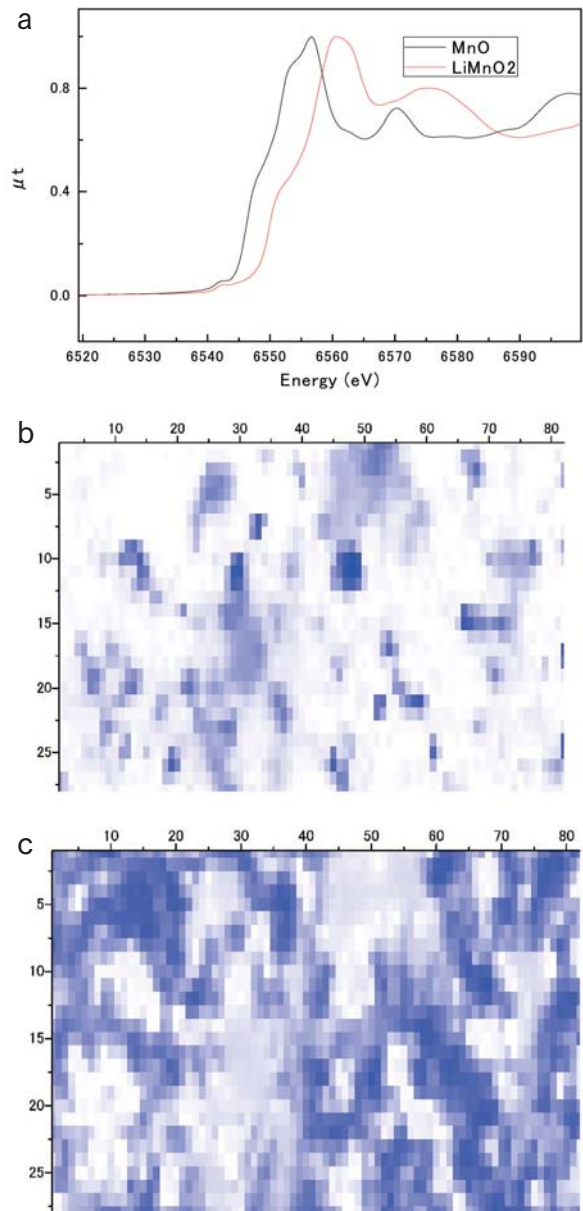


図1 MnOと LiMnO_2 の評価結果

a: MnOと LiMnO_2 各単体のXANESスペクトル(通常のXAFS測定)

b: MnOと LiMnO_2 混合試料、吸収度の2次元コントラストイメージ(6.555 keV)

c: MnOと LiMnO_2 混合試料、吸収度の2次元コントラストイメージ(6.56 keV)

の従来の限界を凌駕するための一つ的手段として、X線微細加工に使用されるフォトリソグラフィ技術に注目し、新たな撮像媒体としてフォトレジストを使用するアイデアを検討した。今後、解像度向上を実証するため、楔形シリコン結晶によるペンデル縞の撮像をトライする予定である。

(5) 粉末X線回折

2012年度は、触媒材料や粘・接着材料の開発に関する利用課題が実行された。

その中で高温加熱条件下での結晶構造の時間的変化を観察したいとするニーズが提案された。いずれのテーマも、短時間の構造変化を2次元回折パターンあるいは1次元化された回折チャート上での時間変化として観察する内容である。その場観察の実験を実行可能とするため、粉末X線回折装置に改造を施した。

具体的には、試料ステージ部の整備により高温加熱用セルを搭載可能とするとともに、反射配置での高角度分解能測定のための光学系のスタディを実施した。

検出部には、2次元検出器PILATUS 100Kを採用した。これをカウンターアーム上に設けたスライド機構上に搭載させることで、所望の角度分解能あるいは視野範囲に応じてカメラ長を可変とした(300~700 mm範囲)。PILATUSの2 θ 走査により、広角度範囲を繰り返し測定することも可能である。

測定操作のユーザーインターフェースは、使い易さを意識した仕様として独自に試作した。2次元回折パターンの連続測定と同時に1次元回折チャートへの変換および積分処理を実行する機能や、高温過熱の場合は光軸に対する試料表面位置の変位を自動補正する機能を搭載した。

以上の整備を行い、2012年度においてユーザーに利用提供した結果、製品開発に繋がる成果を得ることができた。

4. 今後の計画

2013年度も産業界における放射光利用の支援活動を継続実行する。産業界のトレンド、ユーザーごとのニーズをいち早くキャッチしながら、各実験ステーションの高機能化に取り組みたい。

また、材料構造の評価に関する新たな取り組みとして、FOCUSなどのスーパーコンピューターによる計算シミュレーションの利用を検討する予定である。材料構造に関して、放射光による評価と計算科学の手法によるシミュレーションを組み合わせる活用することにより、新たな産業利用の支援スタイルの確立を目指す。

兵庫県立大学 産学連携機構

放射光ナノテクセンター

横山 和司、桑本 滋生、李 雷

漆原 良昌、竹田 晋吾

松井 純爾、籠島 靖