

BL08B2 兵庫県

1. はじめに

兵庫県立大学 放射光ナノテクセンターが運営し産業界に利用提供している兵庫県ビームラインは、BL08B2とBL24XUの2つのビームラインから成る。BL24XUがアンジュレータ光源の特性を活かしたX線マイクロビームを技術的な核としているのに対し、BL08B2では産業界において利用ニーズの高いX線吸収分光 (XAFS)、小角X線散乱 (SAXS)、粉末X線回折、単色X線トポグラフィ、イメージングの分析機能を備えている。2015年度も様々な産業分野においてBL08B2は利用された。高度化の整備に関しては、その場観察機能や装置の運転モード切替えの自動操作化を実施した。信号検出部についても検討を行い、ユーザーニーズに合致した改造計画を進めている。高位置分解能と広視野とを特徴とするイメージングXAFSや、分析手法を複合化したSAXSとWAXSの同時測定、さらにはXAFSも含めた同時測定についても利用が増えつつある。分析機能の複合化整備として、粉末X線回折をXAFSやSAXSの各ステーションに機能統合させ、ユーザーが利用し易い環境とした。

2. 産業界ユーザーによるBL08B2利用

蓄電池、触媒、高分子、化合物半導体、金属といった幅広い産業分野における研究テーマが実行された。ユーザーが主体となり実験が行われる「一般利用」とともに、測定代行に当たる「受託研究」も多く実施された。放射光ナノテクセンターはユーザーの利用を支援するとともに、ユーザーの要望に応じる形で実験ステーションを整備し、マシンスタディによって性能を実証する活動を行ってきた。新規ユーザー開拓を目的としたトライアル利用や、利用前段階における研究計画の相談、実験および解析作業の支援についても、放射光ナノテクセンターが企業個別に対応し、産業界の放射光利用の促進ならびに利用成果の創出に努めた。利用課題の随時受け付けや利用サイクルごとにマシンタイムを設定する方針も維持し、産業界ユーザーが利用しやすい放射光実験の環境を提供している。

3. 実験ステーションの現状

(1) 小角X線散乱 (SAXS)

高分子材料、金属材料、ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的として、産業界ユーザーを中

心にSAXSステーションは利用されてきた。SAXSカメラ長は標準配置で0.5～6 m、極小角X線散乱測定の大規模配置で16 mが可能であり、幅広いSAXS分解能の選択性を有する。X線エネルギーは7～25.5 keVの範囲で利用できる。SAXS/WAXS同時測定、GI-SWAXS、Rheo-SAXS、ASAXS、Quick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定の各種分析モードを提供し、産業界の様々な材料構造の分析評価に対応している。

2015年度も高分子材料を中心として、幅広い産業分野の研究テーマが実行された。装置利用の観点では、従来と同様、加熱炉や引張機等を用いたその場観察の測定や、多検体分析を目的としたサンプルチェンジャーを利用する研究テーマが大半を占めた。特に加熱炉利用のユーザーは多いが、現状の設備ではユーザーが要求する一部の温度条件には対応できない状況となりつつある。このため温度範囲-190℃～600℃、高速温度調整が可能である小型冷却・加熱炉を新たに導入する計画を検討し、2016年度に整備することとした。

またX線透過率が小さい試料（高密度試料）や金属材料へも応用するため、20～25 keVのX線エネルギーを利用した測定も増えつつある。基本的な運転条件である8～15 keVの範囲内では、エネルギー変更に伴う装置セッティングの切り替えは比較的短時間で実施できる。一方で15 keVを超える条件へ変更する場合には、X線ミラーの反射条件に起因して光軸位置が大きく変位するため、装置セッティングの切り替えに長時間を要した。2015年度は、この調整作業の効率化を図るために、SAXS専用であるビーム輸送用真空パイプの位置決めステージを全て自動操作化とする改造を施した。これにより広いエネルギー範囲の間での、装置セッティングの切り替えについて調整時間を大幅に短縮することができた。X線ミラーや分光器等の各コンポーネントも含めた自動操作化の改造も引き続き取り組む。以上の整備により、7～25.5 keVの全エネルギー範囲においてSAXS調整の完全自動化を目指す。高エネルギー利用と測定の高効率化では、検出素子であるシリコンセンサーの厚さが1 mmを有するPILATUS-300Kの導入を検討し、2016年度下期に整備することとした。

(2) XAFS

2015年度においても、環境やエネルギー問題への応

用テーマが実行された。触媒テーマでは高活性化や選択的反応を実現するための材料開発を目指して、*in-situ* XAFSによる構造評価が期待されている。実プロセス条件に近い温度条件などの試料条件を制御したその場観察は必須なものとなっている。蓄電池テーマも同様であり、材料合成や高温焼結製造などのプロセス条件でのその場観察は必要なツールとなっている。

触媒反応の*in-situ*測定用として、可燃性ガス(CO、H₂、C₃H₆)ならびに支燃性ガス(NO、O₂)雰囲気での実験を可能とする基本設備を有する。2015年度は反応性ガスの濃度調整を自由に調整するための遠隔操作型ガス混合装置を追加整備した。高精度デジタルマスフローコントローラを備えており、高精度な濃度設定と高速な応答性を有するガス混合機能を実現している。ネットワーク経由での操作が可能である。試料周りでは、石英製セルと時間分解型測定用ガスフローセルを整備した。いずれも透過法XAFS用である。石英製セルの最高設定温度は800°Cである。時間分解型測定用ガスフローセルは、反応を速やかに進行させながら時間分解測定を行うために使用する。カートリッジヒーターにより室温から700°Cの範囲での温度設定も可能である。

反応過程の構造変化を反映するデータ測定のため、Quick XAFS機能の改造も実施した。結果としてスペクトル測定時間の短縮化を実現し、十分な解析精度でEXAFS解析が行えるデータを十数秒から数分で測定可能であることを実証した。

今後もユーザーニーズに応じた整備を行う。特に測定自動化等のハード整備を進めることで、高精度なデータを短時間のうちに多く測定可能とする環境を整備していく。

(3) イメージング

イメージングXAFSは試料面上の位置をミクロンレベルで区別して局所構造情報を取得できるツールである。偏光電磁石光源のワイドサイズのビームをプローブとし、試料後方にはX線イメージング用の二次元検出器を配して透過X線の二次元強度分布を取得する。この場合、プローブビームとしては断面強度分布の均一性が高いものが望ましい。しかしながらフロントエンド部のグラファイトフィルターや分光結晶表面の汚染に起因した強度分布むらが生じるため、測定データの質の低下を招いていた。2015年度はプローブビームの拡散処理を施すことにより、試料へ入射するビームの断面強度分布を均一化させることに成功した。ビームの拡散処理のためのディフューザーは、実験ハッチの最上流に設置した。ビーム拡散効果を大きくする目的で、測定系はディフューザーから極力離れた位置に配置し直した。その結果、

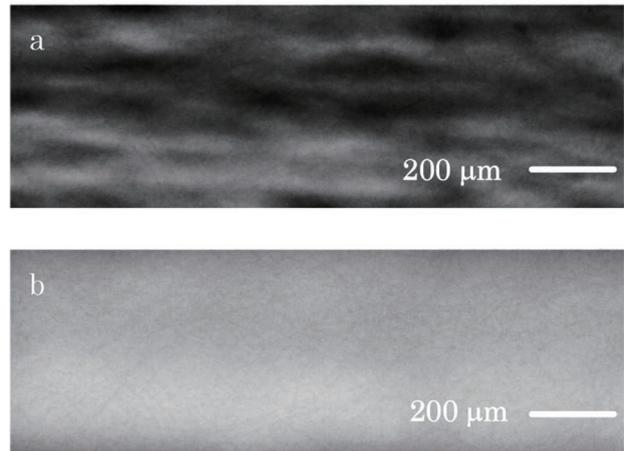


図1 プローブビームの断面プロファイル観察結果
a: ディフューザー無し、b: ディフューザー有り

図1に示すように大面積ビームの断面強度分布を均一化することに成功した。

更にグラファイトフィルターを光軸上から退避することで、強度分布の均一化を評価する予定である。イメージングXAFSだけでなくその他のイメージング測定においても、ビーム断面強度分布の均一化はデータクオリティの向上に有効性を示す。

(4) X線トポグラフィ

シリコンカーバイド(SiC)の結晶欠陥評価研究が実施された。SiCは広バンドギャップ、高熱伝導率、高絶縁破壊電圧強度などの優れた特性を有すると期待されるが、エピタキシャル膜や基板に存在する結晶欠陥のために素子の面積化の際には歩留りが低下する問題がある。高品質結晶の開発のためには結晶欠陥や転位を評価し、成長条件やプロセス条件と相関付けることは重要である。そのため、SiC結晶中のらせん転位、刃状転位、基底面内転位などの分布や挙動を調べるためのX線トポグラフィ実験は有効である。

4H-SiC中の貫通刃状転位は、転位線がc軸[0001]方向に沿ったもので、c軸[0001]方向と垂直な[11-20]方向にバーガスベクトルを持つ転位である。貫通らせん転位は、基本的に、c軸[0001]方向に転位線を持ち、c軸[0001]方向にほぼ平行なバーガスベクトルを持つものと、c軸[0001]方向に加え刃状転位成分を混合して持つものがあると言われている。4H-SiCエピタキシャル膜における11-28反射のトポグラフィ像を測定し、エピタキシャル膜に含まれる貫通刃状転位および貫通らせん転位の持つ転位コントラストを捉えることで、転位の位置情報と種類情報を得ることができた。これらの結晶欠陥情報を基にして、成長条件やプロセス条件の改良を図りながら、高品質SiCの開発スキームを今後確立して

いく。

4. 今後の計画

兵庫県ビームラインBL08B2は様々な産業分野における材料研究に活用されてきた。ビームラインを運営する兵庫県立大学 放射光ナノテクセンターは、ユーザーが求める多様な測定ニーズに対して常に高機能化の整備に取り組んでいる。2015年度はその場観察測定の高機能化、複合化された分析手法の供用、高分解能観察等を実現する測定系の供用等、幅広い活動を行った。今後も産業界のニーズを先取りするビームライン高度化計画を検討しながら、ビームライン高度化を実行するための競争的資金の獲得等もユーザーと協力して取り組んでいく。また新たな材料探索のための基盤技術の整備にも目を向けていきたい。

産業界における材料研究に対しては、所望の特性を有する新材料の探索を効率よく行うため計算機を活用したシミュレーションと放射光とを連携利用するユーザーの支援も取り組む。産業界において今後の新材料開発に有用なビームラインとなるよう放射光を中心とした研究環境の高度化を進めたい。

兵庫県立大学

¹産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター

²物質理学研究科

横山 和司¹、桑本 滋生¹、李 雷¹

漆原 良昌¹、野瀬 惣一¹、松井 純爾¹

津坂 佳幸^{1,2}、籠島 靖^{1,2}