

BL08B2 兵庫県BM

1. はじめに

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

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

以下では2016年度におけるBL08B2の活動の詳細を報告する。

2. 産業界ユーザーによるBL08B2利用

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

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

受託研究では、XAFS、SAXS、イメージング利用にて

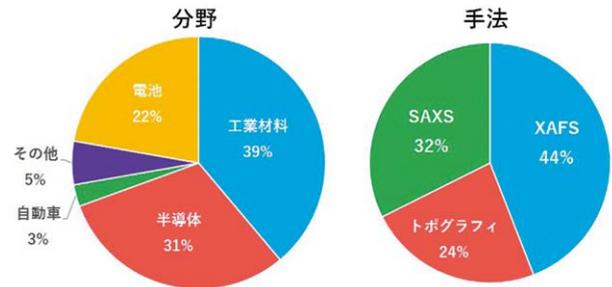


図1 2016年度一般利用の統計

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

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

3. 各実験ステーションの現状

(1) XAFS

兵庫県ビームラインBL08B2は、質の高いXAFS測定の提供を目的として設計・建設されたビームラインである。産業界ユーザーの使い易さを優先し、ユーザーニーズの高い低温・高温加熱炉等のユーティリティ設備の拡充に努めてきた。特に環境・エネルギー分野問題への応用テーマに対しては、実環境下でのその場測定が行えるよう反応性ガス供給・排気装置を整備した。その場測定だけでなく、ルーチ的な測定ニーズにも対応するため、多数の試料を自動的に連続測定可能とする簡易サンプルチェンジャーも導入している。2016年度の取り組みとして、ユーザーの利便性の向上を目的としたXAFS光学調整の自動化および検出器(イオンチャンバー)用のガス混合システムの導入を行った。

BL08B2では、2結晶分光器の上流側にコリメーション

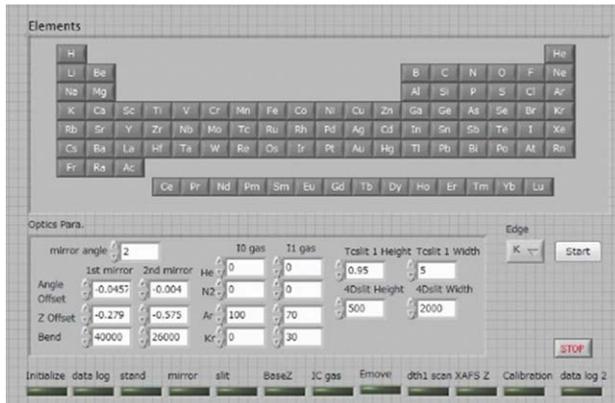


図2 XAFS光学系自動調整用ユーザーインターフェース

用ミラー（前置ミラー）を配置し、分光器との組み合わせにより、エネルギー分解能の向上と高調波除去を実現している。分光器の下流側には集光用ミラー（後置ミラー）を配置し、水平ならびに鉛直方向におけるビーム集光を実現している。分光器および後置ミラーと、飛び地の配置であるハッチ間を接続するための遮蔽配管については、前置ミラー反射によるX線光軸方向の変位に追従できるよう傾斜架台および昇降架台を備えている。架台はプログラム上で制御可能である。特にXAFS実験では、測定吸収端（測定エネルギー）に応じて前置ミラーと後置ミラーの角度、二つの分光結晶の平行性、傾斜・昇降架台の角度・高さ、ビーム成形用スリットおよびXAFS測定系位置等を、上流側より順次調整していく必要がある。また標準試料を用いた測定エネルギーの校正も要する。このようにXAFS用光学調整は測定条件の変更の都度、多数のコンポーネントの調整と仕上げ状態の判断が必要であるため、操作に熟練した者しか行うことができなかった。この状況に対してユーザーが簡単にXAFS用光学調整を行えるよう、機器セッティングの自動化システムを開発した。図2に、自動調整用プログラムのユーザーインターフェースを示す。ユーザーは本プログラム上で測定元素ならびに吸収端のタイプを選択し、プログラムの実行ボタンを押すのみとなる。データベース化されたパラメータに基づいて各コンポーネントの自動調整が行われる。その進捗状況はプログラムの画面上で確認できる。

XAFS測定における基本的な検出器はイオンチャンバーである。検出感度を考慮して、計測するX線のエネルギーごとに検出ガスを選択する必要がある。広い計測エネルギー範囲に対応できるよう、複数のガス種および混合比を調整したガスポンペをビームラインに常備していた。高圧ガスの貯蔵量は極力減らす必要がある事情があり、この方針に沿ってイオンチャンバーに流すガス種（He、N₂、ArおよびKr）の流量および混合比を任意の値に調整可能とするためのガス混合システムを導入した。本システムは制



図3 イオンチャンバー用ガス制御用ユーザーインターフェース

御プログラム（図3）を通じて、3か所のイオンチャンバー（I₀、I₁、I₂）に対して独立に供給するガスを調整することが可能である。今後XAFS自動光学調整システムと組合せた操作環境を整備し、自動測定システムの実現を目指す。

(2) 小角X線散乱 (SAXS)

SAXSステーションでは、高分子材料・金属材料・ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的とし、産業界ユーザーを中心に利用展開している。SAXSカメラ長は、標準配置で0.5～6 m、極小角X線散乱測定の長尺配置で16 mを利用可能であり、幅広いSAXS分解能の選択性を有する。実験で使用するX線エネルギーは7～25.5 keVの範囲から選択可能である。また、SAXS/WAXS同時測定、GI-SWAXS、Rheo-SAXS、ASAXS、Quick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定の各種複合分析モードを提供しており、これにより産業界の様々な材料構造評価ニーズに対応している。

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

また、X線低透過率試料（高密度試料）や金属材料の評価を目的とした比較的高いエネルギーでの測定ニーズの増加と、PILATUS-100Kからの検出面積増大を目的とし、Siセンサー厚1 mmのPILATUS3-X-300Kを導入した。これまでのSiセンサー厚0.45 mmのPILATUSと比べて

20 keV以上で約2倍の量子効率となり、20 ~ 25.5 keVのエネルギー域でも短時間露光で良質なSAXSデータが得られるようになった。また、検出面積の増大による積分情報量の増加により、SAXS散乱曲線において中角度域のノイズ低減と露光時間の短縮が可能となった。特に前述の加熱炉と組み合わせることで、高速な温度変化によるその場観察測定が可能となっている。

(3) X線トポグラフィ

耐高温・低損失パワーデバイスの材料として注目されているシリコンカーバイド(SiC)結晶は広いバンドギャップ、高い熱伝導率、高い絶縁破壊電圧強度など優れた物性値を有しているものの、結晶欠陥の存在により素子面積の拡大が困難となっている。そこで高品質SiC結晶の開発を目的として、結晶欠陥や転位の分布を評価できるX線トポグラフィ実験が実施された。4H-SiCエピタキシャル膜のトポグラフィ像から、形状の異なるコントラストを持つ刃状転位を捉えることで、転位の位置情報と種類情報を得ることができた。これらの結果を基にして、製膜条件等のプロセスの改良を図り、高品質SiC結晶の開発を行っていく。一方、大面積SiC結晶の評価には、そのサイズ(4インチウエハ以上)に対応した測定系が必要となる。現在、幅50 mmのワイドビームを利用しているが不十分である。今後、長ストロークの試料並進ステージを装置に組み込み、検出器と連動する測定システムを構築する予定である。

(4) イメージング

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

BL08B2では偏光電磁石光源からのワイドビームの特徴を活かし、広視野イメージングが可能である。基本的な測定機能としては、X線エネルギーは5 ~ 37 keVから選択可能であり、視野は3 ~ 10 mm角程度を有する。兵庫県ビームラインBL24XUが提供している高空間分解能イメージング(視野:1.3 mm角、0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)と相補的に利用することで、幅広い視野レンジでのイメージング計測が可能である。これは兵庫県ビームラインを利用するうえでの利点としているが、広視野と高空間分解能の計測で2つのビームラインを使い分ける必要があるため、同一ビームタイムの間で両機能の利用は難しい。ユーザーの利便性を考慮し、2016年度はBL08B2における高空間分解

能化を検討し、その検証実験を行った。高空間分解能イメージング用の画像検出器にはBL24XUのものを使用した。本画像検出器は、X線を可視光に変換するための単結晶シンチレータ部(GAGG;Ce: Ce添加 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$)、光学顕微鏡ユニット部、高感度デジタルカメラ部(浜松ホトニクス製ORCA-Flash4.0)で構成されている。光学顕微鏡ユニット部にある対物レンズはNikon製CFI Plan Apo 10x(開口数0.45)を採用している。BL08B2における高空間分解能イメージングの問題点は1枚撮影当たりの長い露光時間である。CT測定では、試料を180度回転させる間に1000枚を超える撮影を行う場合がある。ひとつのCT測定にかける時間を1時間とした場合、構成する1撮影の露光時間が3秒程度となる。この露光時間条件で画像検出器の感度検証を行った。X線エネルギーが12.4 keV以上の条件で、カメラの中心部分の平均計数の飽和度が50%に達した。一方10 keV以下のX線エネルギーの場合は、使用したシンチレータの発光効率が著しく低いため実用的ではなかった。低エネルギー領域でも十分な検出効率を有するシンチレータを整備し、ユーザーの利用に備えたい。

4. 今後の計画

兵庫県ビームラインBL08B2は、様々な産業分野における材料開発を目的に複数の分析手法を産業界に提供している。特に近年では、工業材料、半導体材料、蓄電池材料の各分野における利用が占めている。食品などのその他の産業分野における潜在的ニーズを開拓するため、2017年度からは研修会の開催機会を増やしていく。産業利用では、迅速な材料分析ニーズも高く、受託研究の依頼件数が増加している。来年度以降もこの傾向は続くものと予想されるため、多検体サンプルチェンジャーの整備や、様々な実験条件を想定した試料ホルダーや測定システムの整備も、ユーザーへの調査を行いながら進める。産業界のニーズを先取りするビームライン高度化計画を検討し、ビームライン高度化を実行するための競争的資金の獲得等もユーザーと協力して取り組んでいく。また新たな材料探索のための基盤技術の整備にも目を向けていきたい。

兵庫県立大学

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

李 雷¹、桑本 滋生¹、漆原 良昌¹、
野瀬 惣市¹、横山 和司¹、松井 純爾¹
高山 裕貴^{1,2}、津坂 佳幸^{1,2}、竈島 靖^{1,2}