

BL24XU 兵庫県ID

1. はじめに

兵庫県IDビームラインBL24XUは放射光の産業利用推進を目的とし、兵庫県が設置した専用ビームラインである。管理、運営は兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンターが行っており、産業界を中心とした県内外ユーザーの受け入れ及び利用支援を行っている。マイクロビームやイメージングによる局所構造の高分解能評価に特化したエンドステーションを整備しており(図1)、比較的バルクな試料を観察可能な兵庫県BMビームラインBL08B2と相補的な構造情報を提供する。

光源には8の字アンジュレーターを採用しており、大強度と低負荷の両立のみでなく、半整数次の高調波を利用することで、垂直、水平偏光を選択可能である。ビームラインはタンデムハッチ構成の2本のブランチ(ブランチA、ブランチB)から成り(図1)、ダイヤモンド薄板結晶を利用した長オフセット二結晶分光器により、単色光をブランチA、透過光をブランチBへ同時に供給できる。ブランチAではBonse-Hart型超小角X線散乱(USAXS)、斜入射回折、マイクロビーム小角X線散乱(μ -SAXS)、ブランチBではX線吸収分光、X線顕微鏡、精密X線回折・トポグラフィの各ステーションを運用すると共に、高度化や新規測定技術の開発を継続して進めている。また、産業利用の新たな取り組みとして、2016年度からマツダ株式会社と兵庫県立大学による次世代自動車材料開発を目的とした共同研究が開始され、その専用基盤としてブランチBに硬X線光電子分光(HAXPES)ステーションを新たに整備した。

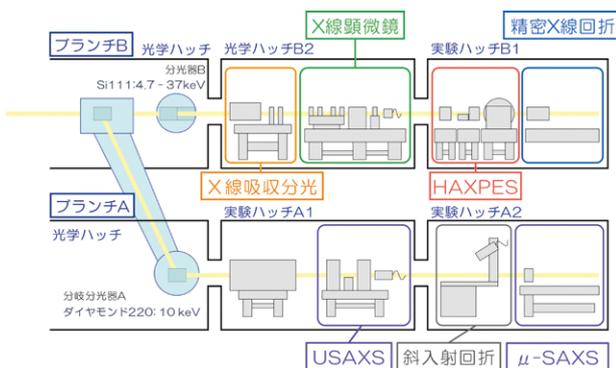


図1 BL24XUの概要

2. 産業界ユーザーによる利用状況

兵庫県ビームラインでは、「一般利用」の他、測定代行にあたる「受託研究」を行っている。いずれの利用形態においても、スタッフがユーザーと利用計画を密に議論し、装置整備・高度化を行うことで利用成果の創出に努めている。

2016年度の産業界ユーザー一般利用の統計を図2に示す。半導体、素材、自動車、エネルギー、有機材料やヘルスケアと、利用はハードからソフトマターまで多岐に亘った。ただし、ソフトマター系の利用は全体の20%程度であり、今後は利用の少ない食品等の産業分野への支援も検討したい。測定手法は回折・散乱が全体の半数を占め、イメージングと分光がそれぞれ25%程度であった。

受託研究は μ -SAXSとイメージングが対象であり、2016年度は7件の μ -SAXS測定が実施された。不均質系試料の100 nm以下の構造へ高い関心があることが伺える。

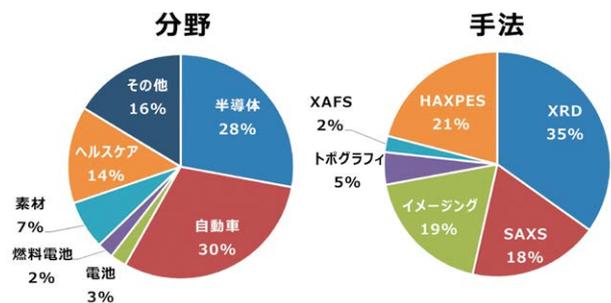


図2 2016年度一般利用の統計

3. 各実験ステーションの現状

3-1 ブランチA

ブランチAは、長オフセットダイヤモンド二結晶分光器のエネルギー変更が困難なため、10 keV 固定にて運用している。

Bonse-Hart型USAXSは、シリコンチャンネルカット結晶を利用したスキャン方式であり、一次元方向のみの測定に限られるが、通常のSAXS光学系では測定が困難な数ミクロンの秩序構造の観察が可能である。現在の測定領域は $q = 0.001 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 、測定時間は約5分である。測定領域を限定することで約90秒間隔の時分割測定を実現

しており、試料の経時変化の追跡も可能である。試料中の凝集体構造や階層構造試料のミクロンオーダーの秩序構造評価に利用されている。

μ -SAXSでは、屈折レンズを利用した集光光学系を採用しており、試料位置にてビームサイズ5～6 μm 角、フォトン数4～ 5×10^9 photons/sのマイクロビームを利用した局所構造評価が可能である。2016年度からは、集光距離の短い屈折レンズに変更することで、新たに2.5～3 μm 角のマイクロビームも選択可能となった。また、小型ズーム顕微鏡を導入し、モニター上で試料へのビーム照射位置を簡便かつ迅速に調整可能となった。SAXSカメラ長は現在0.5～1.1 mを利用でき、WAXSとの同時測定も可能である。カメラ長は、小角分解能向上を目的として、2017年度に1.8 mまでの伸長を計画している。毛髪、カーボンファイバー等の細繊維、電線材料、電池材料、自動車材料の局所構造分析で利用されている。

斜入射X線回折では、試料の表面・界面の結晶構造評価を行っている。回折計に加熱炉を搭載することで半導体試料等の反応過程の観察も可能である。

3-2 ブランチB

ブランチBは、直接水冷型水平分散シリコン二結晶分光器を備えており、基本波で8 keV以上の単色光を利用可能である。ブランチA運用時の利用エネルギーは、基本波10 keVとその半整数次を含む高調波に制限される。

(1) X線顕微鏡ステーション

X線集光ビームやX線イメージング光学系を利用した、サブミクロン～ミクロンの空間分解能と高い時間分解能を有する測定を展開している。また、産業界から需要の大きい数十～数nm分解能での非侵襲観察実現に向けて、2016年度からコヒーレントX線回折イメージング法の開発に着手した^[1] (§4-1)。

集光ビームはゾンプレートにより形成し、広角回折、蛍光X線の点分析、実空間マッピング測定が可能である。ビームサイズや強度、発散角は測定目的に応じてオーダーメイドで最適化可能であり、10 keVや15 keVで0.2～2 μm 程度、 $\sim 10^9$ photons/sのビームが、工業・エネルギー材料、機能性繊維の局所構造分析に利用される。

イメージングでは、投影CTやラミノグラフィ（視野1.3 mm、空間分解能0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ）、ゾンプレート結像光学系による顕微CT（視野200 μm 程度、空間分解能75 nm/pixel）を整備している。数秒の時間分解能での高速投影CT測定も可能である。2016年度にはX線画像検出器を高度化し、像品質の改善を達成した。検出器は間接型を採用しており、投影CTではリレー光学

系に高倍率の光学顕微鏡ユニットを用いているため、画像周辺部の歪曲収差が生じていた。そこで、光学顕微鏡ユニットを結像面のイメージサークルが25 mm ϕ と十分大きいものに変更した。一方、結像CTではシンチレータにX線-可視光変換効率の高い $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ (P43)を用いていたが、粉状材料であるP43は粒状の感度ムラを生じ、特に低コントラスト試料の測定において試料領域の視認が極めて困難であった。今回、透明単結晶である CsI:Tb を導入することで、ほぼ感度ムラの無い均質な画像が得られ、視認性を大幅に改善した。感度も従来のP43と比べて7 keVで114%、8 keVで80%と高い値を実現した。

(2) 精密回折・トポグラフィステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に、微小領域回折実験を行っている。評価ビームは、(+、-、-)配置の2つのチャンネルカット結晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。ユーザーは、光学系1（ビームサイズ0.8 $\mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$ 、発散角25 μrad ）、光学系2（0.4 $\mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 、発散角50 μrad ）、光学系3（35 $\mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$ 、発散角3.5 μrad ）から選択して実験できる。焦点には $\theta - 2\theta$ 回折計が設置され、ロッキングカーブ測定や逆格子空間マッピングが可能である。

また、多波回折条件下での前方透過ビームを用いたX線トポグラフィ法（明視野トポグラフィ法）を整備した^[2] (§4-2)。検出器にCMOSカメラを用いるため、現像の必要がなく、高位置分解能のX線トポグラフィ像が取得できる。多波回折条件近傍では、回折ベクトルを容易に変更できるため、速やかなバーガースベクトルの決定が可能である。

(3) X線吸収分光ステーション

XAFSステーションでは、1～2 μm サイズに整形したX線ビームを利用し、微小領域の構造評価法を提供している。主には、第一遷移金属の化学状態を調べる目的である。応用分野はリチウムイオン二次電池、固体燃料電池、陶磁器釉薬の構造評価である。いずれも第一遷移金属を中心とした酸素の配位構造を探りたいとするニーズによる。PILATUS 100Kを利用した二次元粉末X線回折機能も搭載しており、同一ステーション上で局所構造及び結晶構造の両評価が可能である。

(4) HAXPESステーション

産業利用の新たな活動として、マツダ株式会社と当大学は次世代自動車材料の開発を目的とした共同研究を開始した。排ガス浄化用触媒や軽量化向けのカーボン・樹脂複合材料等を研究テーマとし、共同研究専用として雰囲気制御型硬X線光電子分光装置(NAP-HAXPES)を整備した。気

相雰囲気、高温加熱条件下における反応過程のその場観察技術や、複合材料の界面における電子状態の評価技術等を確立し、高機能材料のモデルベース開発を目指した材料研究を進める。2016年度夏期停止期間に実験ハッチB1の拡張工事を実施し、チャンネルカット分光素子およびK-Bミラー、NAP-HAXPES装置を整備して2016年秋にコミッションを行った^[3]。2017年度より本格的な装置利用研究を開始する。

4. 新規測定法の開発整備

μ -SAXSの需要にも表れているように、電子顕微鏡では難しい材料内部の数ナノメートル～数ナノメートルサイズの階層構造や孔構造の可視化に高いニーズがある。また、パワーデバイス等に应用される次世代半導体材料は開発途上であり、高密度の転位を大面積で可視化し、迅速にバーガースペクトルを決定する手法が希求されている。これら産業界のより高度なニーズに応えるべく、大気環境下コヒーレントX線回折

イメージング法^[1]及び明視野トポグラフィ法^[2]の開発整備を行った。

4-1 大気環境下コヒーレントX線回折イメージング法の開発

コヒーレントX線回折イメージング(CXDI)法は、アンジュレーター光の空間コヒーレンスを活用したレンズレスイメージング法である。ミクロンサイズ程度の非晶質試料に空間コヒーレンスの高いX線を照射してコヒーレント回折パターンを取得し、これに位相回復アルゴリズムを適用して試料投影電子密度像を再生する。像形成にレンズを用いないため、X線結像素子の加工技術に制限されない高い空間分解能で、試料内部を非侵襲観察できる。

BL24XUでの構成を図3に示す。微弱な回折パターンを高精度に観測するために、多くの場合試料は真空中に置かれるが、BL24XUでは比較的高エネルギーの8 keVのX線を利用し、試料前後に窒化シリコン製の真空隔壁を置くことで大気中での測定を可能とした。ピンホール-スリット

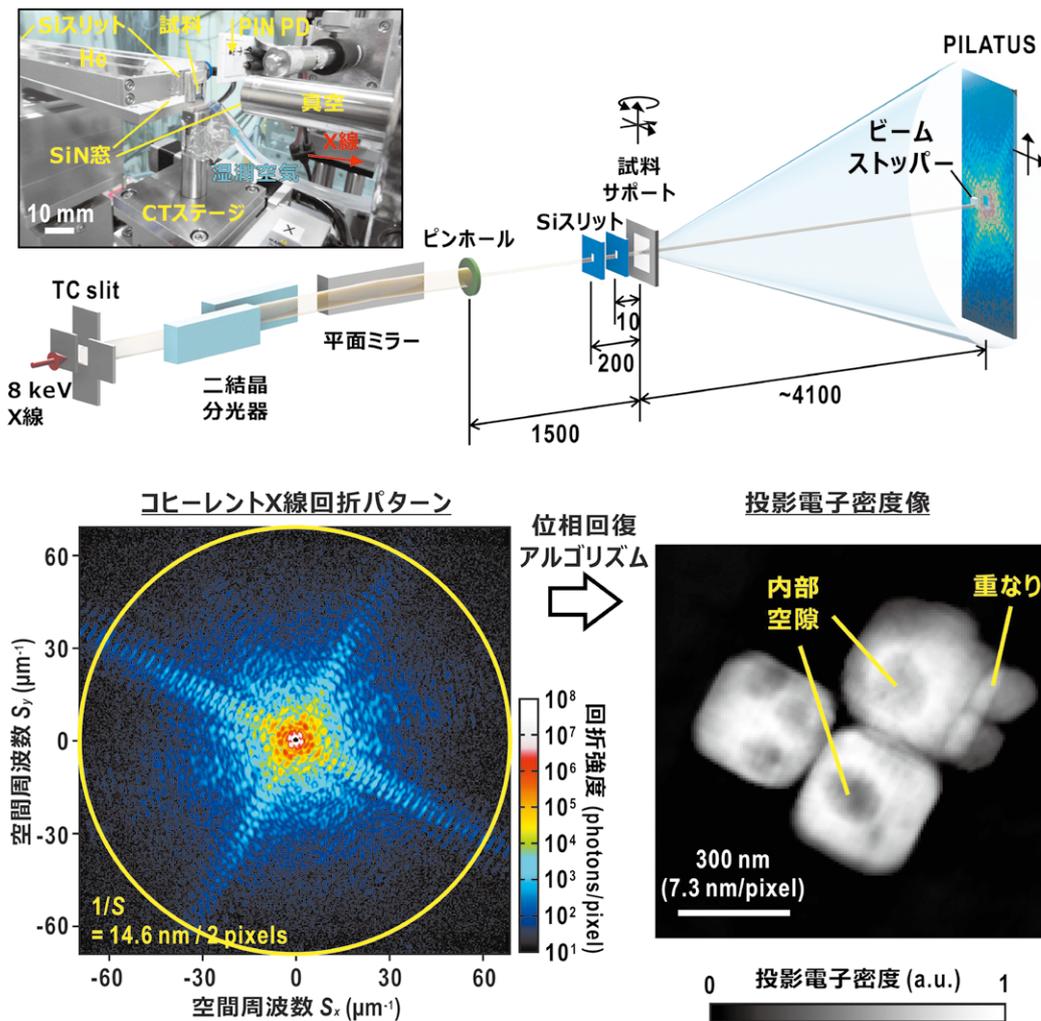


図3 BL24XUに構築した大気環境下CXDI

光学系により約 1×10^{10} photons/16 μm ϕ (FWHM)/s の X線を照射し、試料下流約 4.1 m の位置の PILATUS により空間周波数 $66 \mu\text{m}^{-1}$ (空間分解能 15 nm) までの回折パターンを取得できる。

図3は金コロイド集合体の測定例である。大気中での測定でも鮮明度の高いコヒーレント回折パターンを検出器の端まで観測できた。再生された投影像の空間分解能は 29 nm と見積もられ、電子顕微鏡では観察できない大きさ 100 nm 程の内部空隙や粒子の重なりを明瞭に可視化できた。現状の適用試料はミクロンサイズの孤立粒子に限られるが、2017年度からゾーンプレート集光光学系を利用した走査型 CXDI (タイコグラフィ法) の開発に取り組み、非孤立試料の観察へと拡張予定である。

4-2 明視野トポグラフィの Si ウェーハへの適用

一般にシリコン中に存在するミスフィット転位のバーガスベクトル (\mathbf{b}) は、 $a/2\langle 110 \rangle$ であることが知られている。このバーガスベクトルの決定は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ だけでなく、 $\mathbf{g} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}] = 0$ (\mathbf{n} は転位線の方向) を満たす回折ベクトル \mathbf{g} で、コントラストが消失することから求められる。シリコンの場合、 $\{111\}$ 面からの回折像だけでなく $\{224\}$ 面からの回折像を取得する必要がある。これらの回折ベクトルを迅速に変更する多波回折としては、図4(a)に示す組み合わせの6波回折が便利である。6波回折の状態からわずかに 0.1 度程度結晶を所定の方向に回転すれば、6波回折から希望の2波回折の状態に調整できる。結晶の回転角が 0.1 度程度なので、回折ベクトルを変更しても透過像はほとんど変化無く、単純にコントラストの消失だけに注意すればよい。

図4(b)、(c) はそれぞれ、 224 と $\bar{2}\bar{2}\bar{4}$ のトポグラフ像である。図4(c) では、右下降方向の転位線のコントラストが消失しており、この転位線のバーガスベクトル \mathbf{b} は $a/2[110]$ と決定できた。

結晶中に存在するバーガスベクトルは、結晶系により大きく異なり、今後 GaN や SiC など六方晶系へ応用していく予定である。

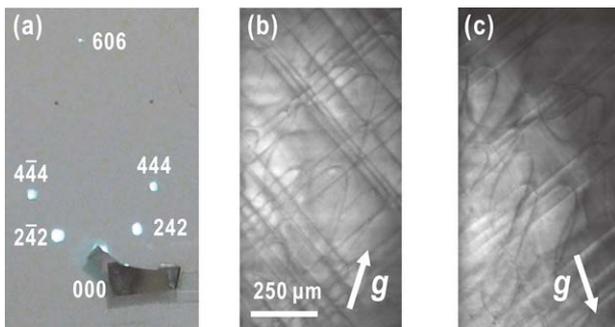


図4 明視野トポグラフィ法

5. 今後の計画

今後も産業界ユーザーのニーズを捉え、ユーザーと一体となって利用成果創出とそれに向けた高度化整備を図っていく。材料開発技術の革新に伴い、より微量な成分や微細な構造要素が分析ターゲットとなっており、信号計数率やビームクオリティの向上が必須となる。これを受け、2017年度にブランチ B への液体窒素冷却型二結晶分光器の導入と輸送部光学系配置の変更、大面積光子計数型検出器の導入等を計画している。現状の直接水冷方式では、8の字アンジュレーター光であっても余剰熱負荷による第一分光結晶の湾曲が生じていることが、2015～2016年度のビーム評価により示唆されている^[4]。高度化した BL24XU と BL08B2 の相補利用体制を強化し、放射光を軸とした新たな産業利用体制の構築を進めていく。

参考文献

- [1] Takayama et al., submitted.
- [2] Tsusaka et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, (2016) 023701.
- [3] 横山ら: SPRING-8利用者情報22, (2017) 30-35.
- [4] Kagoshima et al., *Rev. Sci. Instrum.* **88**, (2017) 086110.

兵庫県立大学

¹物質理学研究科、

²産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター

高山 裕貴^{1,2}、津坂 佳幸^{1,2}、籠島 靖^{1,2}

漆原 良昌²、桑本 滋生²、野瀬 惣市²

首藤 大器²、竹内 和基²

横山 和司²、松井 純爾²