

# BL33XU 豊田ビームライン

## 1. はじめに

BL33XU（豊田ビームライン）は、（株）豊田中央研究所が管理・運営するビームラインである。2009年4月にコミッショニングを行い、2009B期より利用を開始した。これまでの6年の間に、当初の計画にあった高速X線吸収微細構造（XAFS）測定技術と3次元X線回折（3DXRD）顕微鏡技術に加えて、X線小角散乱（SAXS）測定および多軸ゴニオメータによるX線回折（XRD）測定も実現してきた。本報告では、豊田ビームラインの現状と主な研究成果を示す。

## 2. ビームラインの概要

### 2-1 全体構成

豊田ビームラインは中尺ビームラインで、リング棟内には光学ハッチのみがあり、主な設備はリング棟外の豊田ビームライン実験棟内に設置してある。図1に光学系の概略構成を示す。本ビームラインは、2種類の分光器を有しており、それぞれがほぼ独立した2つの光学系として利用できる。第1光学系（Optics 1）は光学ハッチ内の横振りミラー（M1, M2）、実験ハッチ1内のコンパクト分光器（C-Mono）と高次光カット用の縦振りミラー（M3, M4）からなり、主に高速XAFS測定に用いている。ミラーの湾曲機構を用いることで、試料位置でのビームサイズを0.2～数mmまで可変にすることが可能である。第2光学系（Optics 2）は、基本的には、光学ハッチ内の2結晶分光器（DCM）だけの構成で、高次光カットが必要な場合は縦振りミラー（M4, M5）を用いる。さらに実験ハッチ3にK-Bミラー（KBM）が設置してあり、

最大エネルギー 50 keVで約1  $\mu\text{m}$ のマイクロビームを利用することができる。XAFS以外のほとんどの測定には、後者の光学系を用いている。

### 2-2 測定手法

現状の豊田ビームラインで利用できる測定手法は、実験ハッチ2でXAFSとSAXS、実験ハッチ3でXRDと走査型3DXRDである。以下に簡単に主な特徴と2016年度の技術的進展を示す。

#### (1) XAFS

専用に開発したコンパクト分光器による高速測定を特徴としている。コンパクト分光器はSi（111）およびSi（220）のチャンネルカット結晶を、それぞれサーボモーターに直結して最速50 Hzで結晶を回転振動させることで、10 msecでのスペクトル測定を可能としている<sup>[1]</sup>。コンパクト分光器で測定できるエネルギー範囲は4.5～45 keVである。計測系には高速な24bit A-D変換器（National Instruments製PXI-5922）を用いることで高いS/N比での測定を実現している。

各種の*in situ*測定技術も開発しており、リチウム二次電池の充放電に伴う正・負極の状態解析を同時に行うためのXAFS・XRDの同時測定も実現している<sup>[2]</sup>。

#### (2) SAXS

カメラ長は数十cmの広角から4.5 mまでの小角測定が可能となっている。検出器にはDECTRIS製PILATUS 300Kを用いている。SAXSでも各種の*in situ*測定技術を開発しており、最近では樹脂の射出成形時の構造形成過程のその場観察を実施している<sup>[3]</sup>。

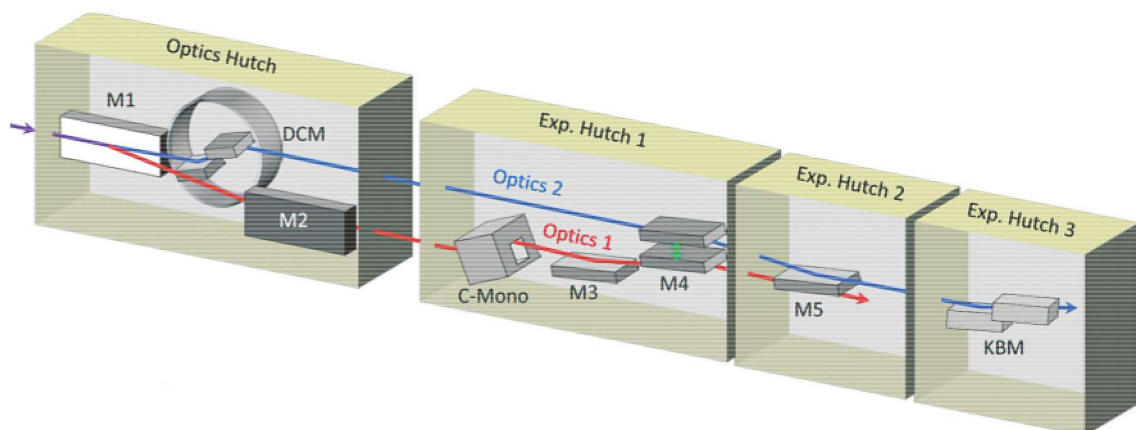


図1 豊田ビームラインの光学系の構成

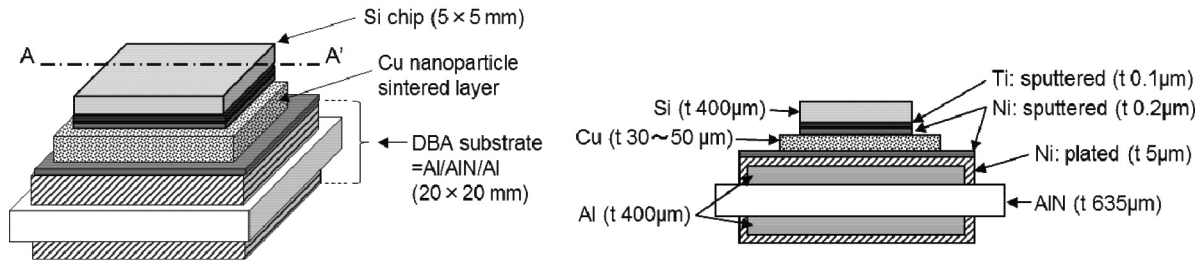


図2 パワーモジュールの構成例  
外観（左）、A-A'断面（右）

(3) XRD

水平2θ軸を有するX線回折用の多軸ゴニオメーター (Huber製) を設置している。検出器としてPILATUS等の2次元検出器を用いた回折測定を可能とするため、新規に自転・公転型スパイラルスリットを開発し、試料中の任意のピンポイント領域からの回折ピークの測定を可能としている。スリット形状を検討したことで、測定領域や回折角を変化させた際にも測定領域が一定になるようになっていることに加え<sup>[4]</sup>、スリットとPILATUS検出器を水平方向に回転させて測定することにより、広い角度範囲の回折スペクトルの取得を可能とした<sup>[5]</sup>。

(4) 走査型3DXRD

多結晶金属の結晶構成を非破壊で解析する3次元XRD手法はいくつか提案・開発が成されているが、我々が必要とする実用的な材料の解析には原理的に困難な点があるため、オリジナル技術として走査型3DXRD手法を開発してきた。2013年度までに原理検証実験を完了し、2015年度に高エネルギーマイクロビームを用いた高分解能での走査型3DXRD解析を実現した<sup>[6]</sup>。この手法の特徴は、マイクロビームによる回折情報を用いて再構成していることから、結晶粒の平均情報ではなく空間分布が得られることである。そのため、粒子の平均方位だけでなく粒内の方位分布も得られることにあり、塑性変形による粒内のひずみの分布を得ることも可能である。

(5) トモグラフィ、ラミノグラフィ

非破壊での材料内部の高分解能構造解析ニーズの高まりに対応するため、X線コンピュータトモグラフィ (CT) およびラミノグラフィ観察技術を導入した。CTでは1µm以下の分解能が得られており、近年ラミノグラフィでも約1µmの分解能での構造観察が可能となってきた<sup>[7]</sup>。

3. 主な研究成果

(1) ラミノグラフィによるパワーモジュール接合材の内部挙動追跡<sup>[7]</sup>

ハイブリッド車を含む電動自動車の重要部品のひとつにパワーモジュールがある。その性能向上と低価格化のため、モジュールの小型化と高温動作化が進むと考えら

れており、熱密度の大幅な増加が見込まれる。将来的には現行のはんだでは耐久性が不十分と見込まれるため、高温でも信頼性の高い接合方法が必要とされている。その一つの候補として、銅や銀のナノ粒子接合法が検討されている。本研究では銅のナノ粒子を接合材としてモジュールを組み、接合材内部の劣化過程を非破壊で追跡観察するための手法を検討した。

パワーモジュールは図2に示すような扁平な構造をしているため、通常のCT法では観察できない。平板形状試料の観察に適したラミノグラフィ法を適用し、最適な観察条件を見出した。試料はSi基板をDBA (Al/AlN/Alの積層体) に銅のナノ粒子で積層したモジュールで、ナノ粒子銅の厚さは30~50µmである (図2)。ラミノグラフィ計測は、29 keVの放射光を用いて、試料を30度傾斜した回転ステージに設置し、3600枚/360°で透過像を撮影した。図3は1.3µm/pixelの条件で測定したナノ粒子銅の断面像を示す。空孔 (黒い部分) に加えて20~50µmの明るい領域が観察されている。空孔は焼結時にガスが抜けた領域で、明るい領域は同粒子が密に集合した部分と考えられる。0.33µm/pixelの条件で観察した場合の分解能は1µm程度であった。

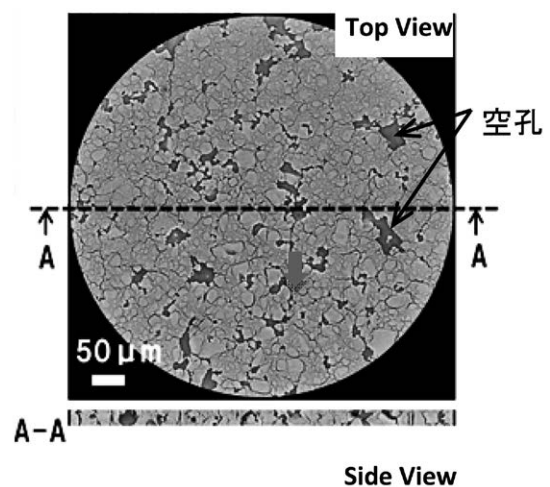


図3 Cuナノ粒子層の再構成像  
Si側から見た断面 (上)、A-A'断面像 (下)

本観察技術により、銅粒子を明確に観察が可能であることが確認された。これにより、パワーモジュールを非破壊のまま、内部で発生する劣化挙動の追跡が可能になった。

(2) コンピケミ薄膜試料に対するハイスループットXRD-XRF同時分析<sup>[8]</sup>

近年、マテリアルインフォマティクス (MI) による新規材料探索が検討されている。しかし、現状のデータベースでは新規材料探索に十分なデータ数が登録されているとはいえないため、目的に応じた材料系を大量に作成・計測してデータベースの補完を行うことが必要となっている。今回、この目的のために、インクジェット成膜法で組成を変化させた薄膜を基板上に多点製膜し、XRDと蛍光X線 (XRF) の高速同時計測法を検討した。

試料は市販のインクジェットプリンタのインクタンクに金属硝酸塩水溶液を入れて印刷・焼成することにより成膜した (図4)。XRD計測にはPILATUS 300KをXRF測定には4素子SDDを用いて、1試料あたり数秒で測定した (図5)。これにより、81点/基板試料を15分程度で測定できることがわかった

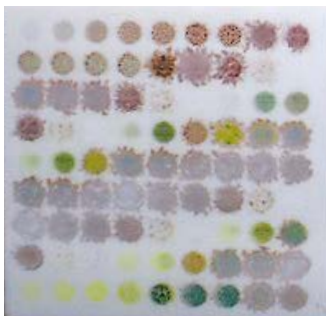


図4 インクジェットプリンタを利用して作成した試料  
□30×30 mmアルミナ基板上に81種類のライブラリを成膜

参考文献

- [1] T. Nonaka et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, (2012) 083112.
- [2] 田辺稔貴, 高木秀樹 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015B7001.
- [3] 原田雅史 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015A7003, 2015B7003, 7012.
- [4] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2014A7012, 2015B7012.
- [5] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015B7012.
- [6] 林雄二郎, 妹尾与志木: SPring-8利用課題実験報告書 2016A7002, 2016B7002.
- [7] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015A7012, 2016A7012
- [8] 田島伸 他: SPring-8利用課題実験報告書 2016B7030

(株) 豊田中央研究所 分析部  
堂前 和彦

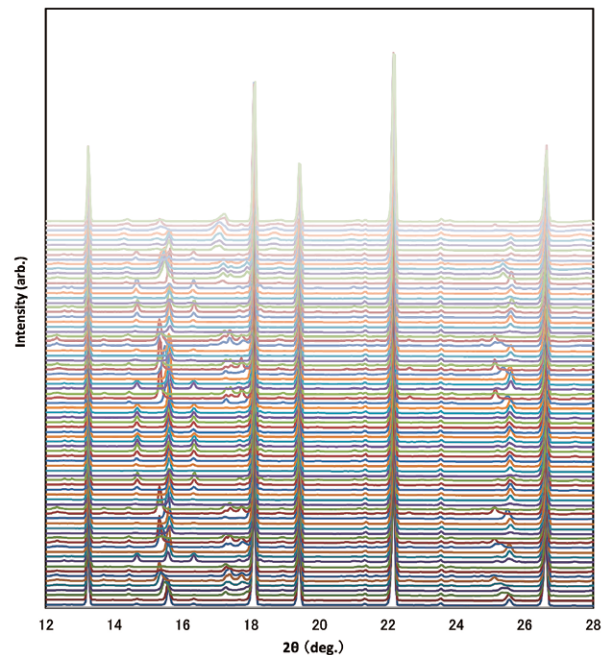


図5 81試料のXRD図形 (測定時間約15分)