

BL08B2 兵庫県

1. はじめに

BL08B2は、BL24XUと共に放射光の産業利用支援を目的として兵庫県が設置したビームラインである。産業利用の支援ならびに運営の実務については兵庫県立大学放射光ナノテクセンターが行っている。偏向電磁石光源のビームラインであり、アンジュレータ光源を備えるBL24XUに対して相補的な分析機能を備えており、さまざまな産業分野において活用されてきた。産業界における材料の研究開発に対して、スタンダードな分析法を基本とした実験ステーションの利用機会を提供している。BL08B2の実験ステーションは、X線吸収微細構造(XAFS)、小角X線散乱(SAXS)、単色X線トポグラフィ、イメージング、粉末X線回折である。

2017年度は産業界におけるマテリアルズ・インフォマティクスの活用と材料開発の加速化を目的とした取り組みに着手した。またビームラインにおけるデータ収集効率を高めるため、測定、データ処理、解析の一連の作業を自動的に処理するシステムの構築や、多数の試料を自動的に測定可能とするための多検体サンプルチェンジャーの導入を進めている。以上のような取り組みに関して、2017年度における各実験ステーションの活動の詳細を以下に紹介する。

2. 各実験ステーションの現状

(1) XAFS

X線吸収微細構造(XAFS)の実験ステーションでは反応性ガス供給・排気装置を備えており、電池・触媒材料分野等で必要となる気相・固相反応下での構造評価を実プロセスに相当する試料条件で実行可能である。更に2017年度は高温加熱炉等のユーティリティを充実させ、ユーザーニーズの高いその場観察測定環境を充実させた。また多数の試料を限られたマシンタイム中に測定可能とする多検体サンプルチェンジャーを導入した。試料交換ならびに測定の自動化を実現するためのソフトウェアを整備した上で、本格的な運用を予定している。

産業界における材料開発の加速化・効率化を促進させるためのフレームワークとして、データサイエンスと放射光分析とを融合化する取り組みや、放射光分析で得られる材料構造と材料特性の情報をデータベースとする取り組みを進めている。特に産業界において有益な情報源となりうる、その場観察で得られるデータの活用を検

証した。この目的で*operando/in-situ*でのXAFSとXRDの同時計測およびデータ収集・処理システムを整備した。この複合的な分析法によって多面的な材料情報を一度に収集可能となった。また検出手段として高速の信号処理機能を備える二次元X線検出器を採用し*operando/in-situ*測定機能の強化を図った。応用として、例えば試料温度をパラメータとして、触媒材料等の結晶相転移における結晶構造の評価と注目元素周りの局所構造の同時計測が可能となった。このような実験では、測定の経過を見ながら実験条件を途中で調整する場合があります、その場での迅速な判断が必要となる。これに対しては今後、データ解析アルゴリズムを検討しハイスループット化を実現させたい。

整備したXAFSとXRDの同時計測システムについて、装置構成を図1に示す。XAFSについては、上流から入射ビーム線強度(I_0)モニター用イオンチェンバー、測定試料、透過ビーム強度(I_1)モニター用イオンチェンバーを基本構成としている。QXAFS測定時のエネルギードリフトを校正するために、試料後方では標準試料の透過XAFS計測を可能としている。この透過ビーム強度(I_2)モニター用イオンチェンバーが下流にある。蛍光測定用としてLytle検出器も利用可能である。XRD測定部については、検出手段として二次元半導体検出器PILATUS-100Kを採用した。高感度特性とデータの高速読み出しの性能を活かして、高い時間分解能を要する実験を実行可能となった。ソフトウェアも改造を施し、計測、XAFSにおけるデータ分割、二次元回折パターンの一次チャート化処理なども自動操作化した。

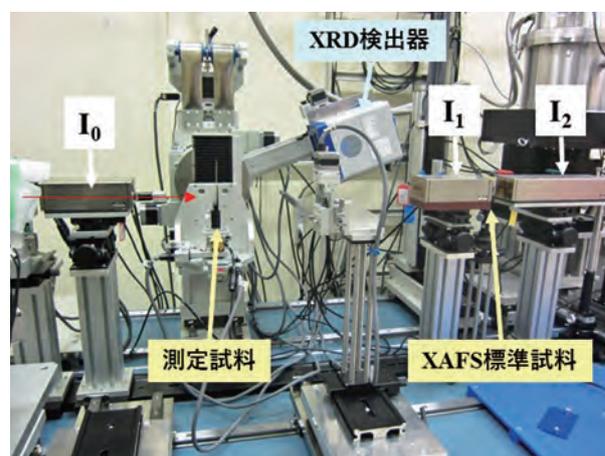


図1 XAFS/XRD測定実験配置

(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が有する長周期構造の評価を中心として材料構造の精密分析法を提供している。SAXSのカメラ長は標準配置の場合は0.5~6 mであり、長尺配置の場合は10 mと16 mを備え、幅広いSAXS分解能の選択性を有する。使用するX線の光子エネルギーは、実験の目的に応じて、7~25.5 keVの範囲で選択する。また、SAXSとWAXSの同時測定、GI-SWAXS、Rheo-SAXS、ASAXS、Quick-XAFSとSAXSとWAXSの複合的測定法といった各種の分析モードを提供しており、これによりユーザーが必要とする材料情報を様々なスケールレベルで一度に収集可能としている。

2017年度においても、SAXSの利用分野としては高分子材料を中心に幅広くあった。また利用形態については、サンプルチェンジャーを利用した多検体分析や、加熱炉等を使用したその場観察実験が全利用数の大半を占めた。その場観察実験の場合には、一度の撮像で幅広い角度域が計測可能な大面積検出器が必要とされている。これについては2016年度からPILATUS3-X-300Kを検出手段として利用提供してきた。広角度領域に及ぶ散乱信号の収集には、二次元検出器の位置走査を併用している。

ユーザーのスキルアップを図ることでSAXSが有効活用されるよう、2017年7月に「小角X線散乱その場観察測定研修会」を開催した^[1]。研修会では、冷却加熱炉を利用したその場観察測定をテーマとして、試料の温度変化に伴う構造変化の計測実習を行った。ボリュームのある研修内容であり、実習参加企業は3社に限定して実施した。この実習を通して、SAXS測定の基礎ならびに測定手順や基本的なデータ処理方法を参加者に習得いただいた。

新たな取り組みとして、X線の透過率が小さい高密度試料や金属材料の分析ニーズに対応するための整備を進めている。光子エネルギーが30~37 keVの範囲で行う、高エネルギー SAXS (HE-SAXS) のスタディを2017B期から開始した。従来の光子エネルギー条件では金属材料における透過能が低いため、十分な散乱強度を得るうえで試料厚を10 μm以下の薄膜とする必要があった。高エネルギーの新モードでは、金属材料として数100 μmの試料厚での測定が可能となる。これによりユーザー側での試料調整が容易になると共に、本来のバルクとしての構造評価が可能となる。この新モードについては2018A期からユーザーに提供開始する。

また、データ処理機能の改良についても今後検討する。高い時間分解能での計測ニーズは更に厳しくなるものと予想しているが、その中でスペクトルプロファイル

の僅かな変化を正確に評価するためのアルゴリズムや、S/N比の低い散乱パターンから必要な情報を高い精度で抽出可能とするためのアルゴリズムを構築する。これらの技術的な障壁を解決する手段としてデータサイエンスに注目している。実験条件の最適化や、材料開発に供するビッグデータの収集、整理についても応用すべく、基盤技術を調査し、実用化を図りたい。

(3)X線トポグラフィ

XAFS実験ステーションにある試料全反射配置用の精密駆動ゴニオメータを使用し、単色X線トポグラフィの実験手法を利用提供している。撮像手段として工業用X線フィルムや原子核乾板を使用することで、高い位置分解能のトポグラフィ撮像が可能である。オンラインでの調整用としてフラットパネルセンサーも利用可能としている。これにより試料からの回折信号の検出や、試料方位のアライメントを効率よく行うことが可能であり、測定の効率アップに大いに役立っている。

実験ステーションでは、炭化珪素 (SiC) の結晶欠陥評価に関する利用課題が実行された。SiC結晶は、シリコンに比べて高耐圧、低損失、高温動作などの特性が求められる電子デバイス用の材料として期待されている。実用化には、SiC基板やエピタキシャル膜中に存在する高密度の結晶欠陥を抑制、制御することが課題である。プロセス改善にフィードバックできる情報として、結晶欠陥を高い分解能で可視化可能とする放射光トポグラフィが活用されている。BL08B2の単色X線トポグラフィを利用し、SiC中の各種転位（貫通らせん転位、貫通刃状転位、基底面内転位）が広視野に渡って、鮮明かつ高分解能のコントラスト像として観察されている。ワイドギャップ半導体デバイスのプロセス改良のために、貴重な情報手段として活用されている。

(4)イメージング

イメージングおよびCTでは、広視野、高分解能での試料内部の非破壊観察が可能である。主には、材料内部の三次元構造の観察が可能なCT法が利用されている。平板状の試料に対しては、試料回転軸を傾斜して測定するラミノグラフィ法が用いられている。実験ステーションには、ユーザーが準備する試料環境装置の設置用スペースも有している。例えば、試料の引張試験機を配置し、高速度で撮影できる検出器を使用したその場観察により、材料内部構造の動的変化を捉えた実験がこれまでに実施されている。

2017年度は、光子エネルギーが10 keV以下の低エネルギー条件での高空間分解能イメージング用の整備を行い、その検出性能を検証した。従来は、比較的高い光子

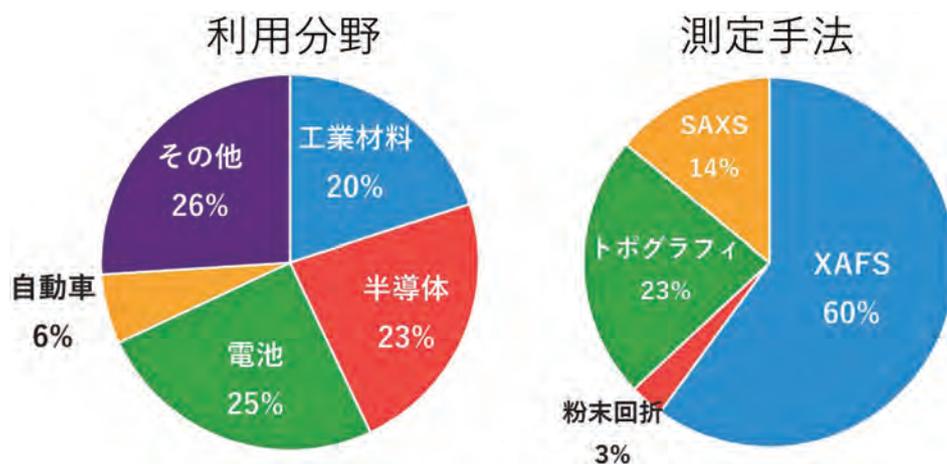


図2 2017年度一般利用の統計

エネルギー領域（12.4 keV以上）に限定して利用提供してきたが、食品分野への利用展開を図る中、軽元素で構成された試料の高空間分解能イメージングの必要性が高まった。これまでの装置構成のうち撮像システム部においては、カメラ素子の手前でX線を可視光に変換するための受光素子として、GAGG:Ce（Ce添加 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ ）単結晶シンチレータを使用していた。新たに利用提供する10 keV以下の条件で同じGAGG:Ce単結晶シンチレータを使用した場合、感度特性に依存して発光量が著しく低下する。このため、露光時間を稼がねばならない。そこで低エネルギー領域においても発光量が十分得られる、CsI:Tl単結晶シンチレータを導入して、撮像システムの性能検証を行った。CsI:Tlシンチレータの厚さは1 mmであり、高効率化のため片面アルミニウムコートを施している。CsI:Tlシンチレータは密度が低く、薄片化することが困難な材料である。一方で、高空間分解能のイメージング像を得るには、可視光変換領域の厚さがミクロンオーダーと薄いものが必要であるが、光子エネルギーを考慮すると、シンチレータ材における減衰長（X線強度が1/eとなる長さ）は5~13 μm 程度であり、厚さ全域が発光領域とはならない。このため、シンチレータによる分解能の劣化は問題にならないものと予想した。8 keVのX線を用いてX線チャートを撮像したところ、空間分解能としてGAGG:Ceシンチレータと同等の1 μm のラインスペースの解像を確認できた。またX線から可視光への変換効率は、GAGG:Ceシンチレータに対する比でおよそ250%と非常に高い性能を示した。CsI:Tlシンチレータの導入により、低エネルギー領域においても高空間分解能イメージング・CTが実用的な時間範囲で実施可能となった。今後、ユーザー利用分野や利用者が拡大するものと予想している。

3. 産業界ユーザーによるBL08B2利用

産業利用を主とする方針に沿い、2017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。2017年度の産業界ユーザーの一般利用（ユーザーが実験責任者）の利用課題について分野別に集計したものを図2に示す。ゴムや高分子材料を含む化学工業材料、半導体材料、電池材料が主な利用分野である。測定手法では、XAFSの利用が半分以上を占める。受託研究（企業から依頼されてスタッフが実験責任者となって測定代行を行う）は、XAFS、SAXS、イメージングで利用され、特にSAXSの利用割合が高い。いずれも成果占有2~4時間で完了する測定が主であり、企業ユーザーから測定試料の迅速なデータ取得・評価が求められる場合に用いられている。受託研究の依頼は年々増加する傾向がある。

兵庫県ビームラインでは、産業界ユーザーが希望するテーマに関して随時事前相談や課題募集および審査を行っており、製品開発や課題解決に対してタイムリーな放射光利用が可能である。また、ユーザーの実験準備の段階からビームラインのスタッフが最大限のサポート支援を行っている。利用課題に応じて異なる実験ユーティリティの整備についても可能な限り応じている。ビームタイムスケジュールについては、各ユーザーが希望するタイミングを極力反映させた日程調整を各サイクルの直前に行っている。このようなユーザーサイドに立った運営を特徴としており、放射光への取り組みやすさを実現することで、産業界での利用促進を行っている。

4. 今後の計画

2018年度は、国の地方創生拠点整備交付金を活用として金属材料向けの実験ステーションを整備する予定である。兵庫県地域における。鉄、アルミ、あるいは樹脂との複合材料（マルチマテリアル）の産業分野を対象として取り組み、次世代材料開発や新製品開発に貢献するための分析・評価拠点を構築していく。これまでSAXS、X線イメージング・CT、粉末X線回折などの

手法は、ソフトマター等の比較的軽元素から成る材料を主な対象としており、相対的に低い光子エネルギー用として最適化された光学系や実験装置を整備してきた。今後、金属材料向けに新たに多軸回折装置計を整備する予定である。高エネルギーに対応したX線回折・散乱実験ステーションを整備する。また、既存の実験装置であるSAXS、X線イメージング・CTも高エネルギー X線への対応化を図る。試料環境を制御するユーティリティ装置や測定直前に行う試料調整の設備の充実も検討している。BL08B2高度化の整備は、産業界ユーザーの協力を得て、企業側のニーズを反映させながら進めている。マテリアルズ・インフォマティクスの取り組みと、分析拠点の整備事業を通じて、特定産業分野にターゲットを絞り、産学が協力して共通課題を解決するためのコンソーシアム体制の構築と成果の創出を目指す。

参考文献

- [1] 漆原ら、兵庫県ビームライン年報・成果集 6, 41-47 (2018).

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}、籠島 靖^{1,2}