BL24XU 兵庫県

# 1. はじめに

兵庫県ビームライン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BLである。管理、 運営は兵庫県立大学放射光ナノテクセンターが行ってお り、同大学院物質理学研究科エックス線光学分野と連 携して、産業界を中心とした県内外ユーザーの受け入れ 並びに利用支援を行っている。マイクロビームやイメー ジングによる微小領域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)、バルク状態の試 料の観察向けである兵庫県ビームラインBL08B2に対し て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を採用しており、高強 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岐分光器によ 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)、マイクロビーム小角・広角X線散乱 (µ-SWAXS)、ブランチBではイメージング・X線顕微 鏡・コヒーレント回折、精密X線回折・トポグラフィ、 雰囲気制御型硬X線光電子分光(NAP-HAXPES)の各 実験ステーションを運用すると共に、高度化や新規計測 技術の開発を継続して進めている。 2017年度末には、内閣府地方創生拠点整備事業とし て、ブランチBに間接液体窒素冷却方式Si (111) 二結 晶分光器を導入した。これにより従前の直接水冷方式分 光器で問題となっていた余剰熱負荷を解消し、実験ス テーションにおいて単色化ビームの平行性向上と2~3 倍の高強度化を実現した。本稿では、産業界ユーザー利 用状況 (2節) と各実験ステーションの現状 (3節)、上 記ブランチB輸送部の高度化 (4節) について報告する。

### 2. 産業界ユーザーによる利用状況

兵庫県ビームラインの利用形態は、「一般利用」と測 定代行にあたる「受託研究」がある。いずれにおいて 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成果の創出と利用の拡大に努 めている。

2017年度の産業界ユーザーによる一般利用の統計を 図2に示す。半導体、自動車、エネルギー、ソフトマ テリアルやヘルスケアと、利用はハードからソフトマ ターまで多岐に亘った。測定手法は回折・散乱が全体の 44%、イメージングが23%であった。また、マツダ株式 会社と兵庫県立大学の共同研究事業として2016年度後 半に整備したHAXPES<sup>[1]</sup>が本格的に稼働し、その利用 が33%となった。受託研究はμ-SWAXSとイメージング が対象であり、2017年度は3件のμ-SWAXS測定と2件 のイメージングCT測定が実施された。



新たな試みとして、産業界ユーザーにおける新規計測 技術の習得を目的とした技術研修会を実施した<sup>[2]</sup>。兵庫 県ビームラインの特徴として、複数の計測手法を組み合 わせることで、広い空間スケールの複合評価が可能な点 がある。しかし、既存ユーザーであっても、試料調整や 計測条件検討、データの解釈等、複数の手法を利用す る上でのハードルは多い。2017年度は結像型X線顕微 CT、μ-SWAXSおよび明視野X線トポグラフィについ て講習と実習を行った。延べ14社が参加し、新規ユー ザーの利用や異なる計測手法への利用展開に繋がった。

# 3. 各実験ステーションの現状

# 3-1 ブランチA (USAXS/μ-SWAXS)

ブランチAは、長オフセット二結晶分岐分光器を利 用しており、ブランチBとの同時運転のために、利用エ ネルギーを10 keVに固定して運用している。実験ハッ チA1ではBonse-Hart型USAXS、実験ハッチA2では μ-SWAXSが利用可能である。

Bonse-Hart型USAXSでは、Siチャンネルカット結晶 を入射ビームの平行化および受光部における高角度分解 能での角度走査に用いる。これにより、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。q = 0.001~0.4 nm<sup>-1</sup>に対応する角度範囲を約 5分で測定可能であり、測定する角度範囲を更に限定す ることで、約90秒間隔の時分割測定も実施されている。 他ビームラインで取得したSAXSデータの超小角領域を 補完する目的での利用が多い。Bonse-Hart型USAXSで 得られるデータをSAXS領域と繋ぎ合わせて広い角度域 に亘って解析を行うことで、数ナノから数ミクロンにお よぶ階層構造試料の構造評価が可能となる。

 $\mu$ -SWAXS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2.5~3  $\mu$ m角 あるいは5~6  $\mu$ m角、フォトン数4~5×10<sup>9</sup> photons/sの マイクロビームを利用した微小領域評価が可能である。 SAXSカメラ長は現在0.5~1.1 mを利用できるが、小角 分解能向上を目的として1.8 mまでの伸長を計画してい る。2017A期から、測定ソフトウェアにより2Dマッピ ング測定、多検体測定を自動化した。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 微小領域分析で利用されている。

# 3-2 ブランチB

ブランチBは、Si (111) 二結晶分光器を備えており、 基本波として7 keV以上の単色光を利用可能である。ブ ランチAの運用時に限り、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。2017 年12月までは従前の直接水冷・水平分散型分光器で運 用し、2018年1~3月にかけて液体窒素間接冷却・垂直 分散型分光器への更新を含む、輸送部の高度化整備を実 施した(4節)。

# (1)イメージング・X線顕微鏡・コヒーレント回折

集光ビームや結像光学系、コヒーレント回折を利用した、数十nm ~サブミクロンの高い空間分解能を有する 実空間構造解析法を展開している。

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 μm/pixel)、ゾーンプレート結像 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。

また、従来SAXSで評価されるミクロンから数nmス ケールの構造の実空間評価に向けて、コヒーレントX線 回折イメージング法の実用化を進めている。これまでに 2 μm以下の粒子試料を30 nmより高い空間分解能で可 視化している<sup>[3]</sup>。2017年度は非粒子試料への応用に向 けてタイコグラフィー法への高度化を進め、50 nm線幅



を十分解像したデータが得られている。

集光ビーム応用では、ゾーンプレートにより形成し たマイクロビームでの広角回折・蛍光X線同時測定に よる、結晶相・元素分布の相関マッピング等が行える。 ビームサイズやビームが有する発散角は測定目的に応 じて選択可能である。10 keVや15 keVで0.2~2 μm程 度、~10<sup>9</sup> photons/sのビームが主に利用されている。特 に2017年度は微小な多結晶試料を対象として、回折パ ターンの一次元化処理に回折ピーク重心検出・バックグ ラウンド補正アルゴリズム<sup>[4]</sup>を導入した。これにより、 角度分解能と微弱回折ピークのS/N向上を果たし、従 来見出すことができなかった試料中の微量第2結晶相由 来の回折ピークを同定することに成功した。

# (2)精密回折・トポグラフィ

主に半導体結晶の微小領域における高感度歪み計測を 目的に、微小領域回折実験を行っている。評価に用いる 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  $\mu$ m×1.7  $\mu$ m、発散角25  $\mu$ rad)、光学系2(0.4  $\mu$ m×1.0  $\mu$ m、発散角50  $\mu$ rad)、光学系3(35  $\mu$ m×35  $\mu$ m、発 散角 3.5  $\mu$ rad)の3種から選択して実験に使用する。集 光光学系の焦点位置には $\theta$ -2 $\theta$ 回折計を設置しており、 単結晶試料の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、多波回折条件を利用し、前方透過ビームを撮 像対象としたX線トポグラフ法(明視野トポグラフ法) を整備している。検出器にCMOSカメラを用いるため、 現像の必要がなく、高空間分解能のX線トポグラフ像 が取得できる。多波回折条件が成り立つ試料方位を基準 として、それぞれの回折条件を迅速に切り替えることが 可能であるため、回折ベクトルを容易に変更できる。こ のため、速やかなバーガースベクトルの決定が可能であ る。

#### (3)NAP-HAXPES

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2016年度に開始した。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、高温加熱条件における反応過程のその場観察技 術や、マルチマテリアル界面における電子状態の評価技 術等を確立するとともに、反応過程のモデル構築とそれ に基づいた高機能材料開発を目指した材料研究を進め る。2016年度のNAP-HAXPES立ち上げ整備<sup>[1]</sup>を受け、 2017年度より本格的な装置利用研究を開始した。

2017年度の利用テーマの一例として、Au金属薄膜/ Si基板表面上での低温SiO<sub>2</sub>形成反応の研究を紹介する。 Si基板上にAuを成膜すると、室温~300℃程度の低温 環境であっても、Au薄膜中をSiが拡散し、Au薄膜表面 にSiO<sub>2</sub>層を形成する現象が報告されている(図3(a))<sup>[5]</sup>。 しかしながら、Si基板とAu薄膜層の界面付近の構造変 化の詳細やSi拡散メカニズムは依然として不明な点が 多い。そこで、NAP-HAXPESによるAu薄膜中のSi拡 散過程の可視化を試みた。

Si基板の(100)面上に17 nm厚のAuを真空蒸着した試料を用いた実験を行った。評価用のビームとしては、Si(111)二結晶分光器、Si(333)チャネルカット分光器、K-Bミラーによって光子エネルギー8 keVに単色化したものを30 µmのサイズに集光した単色X線を用いた。単一試料に対して、加熱無しおよび酸素雰囲気中で150、200、250、300℃とステップ昇温しながらの加熱処理を施した。各温度条件での処理の都度、光電子スペクトルを取得した(図3(b))。Si1sピーク近傍において、加熱温度に依存したSi基板およびSiO2由来の光電子ピークを観測できた。両ピークの強度比の変化



(a)予想される反応過程の模式図。(b) Si 1s近傍の光電子スペクトル。図中のピーク比はバックグラウンド補正後のSiO<sub>2</sub>薄膜およびSi基板由来ピーク強度の比。

は、昇温に伴ってSiO<sub>2</sub>膜厚が増加したことを示唆して おり、低温域でのAu薄膜中のSi拡散並びに低温での酸 化膜の形成を間接的に捉えたものと結論付けた。

今後、硬X線角度分解光電子分光(HARPES)測定 による深さ分析技術の開発や、他の深さ分解の分析手法 で得られる情報と組み合わせることで、詳細なSi低温 拡散メカニズムに迫ると共に、本系で構築する技術の、 次世代自動車向け触媒や軽量化複合材料、塗膜等のマル チマテリアル界面設計への活用が期待される。

# 4. ブランチB輸送部の高度化

メインブランチBでは、SPring-8蓄積リングの低エ ミッタンス化に伴い、従前の直接水冷方式ではSi (111) 二結晶分光器への熱負荷に対応できず、余剰熱負荷に起 因する水平方向への大きなビーム発散と強度低下、仮想 光源生成やコヒーレンス低下といったビーム特性の劣化 が問題となっていた。その対策として、内閣府地方創生 拠点整備事業の一環で、ブランチB輸送部光学系の高度 化整備を行った。2017年度1~3月に運転を停止し、そ の改造工事を実施した。

高度化前後の輸送部光学系配置を図4(a)に示す。 分光器をSPring-8標準の間接液体窒素冷却方式・垂直分 散型へ更新すると共に、輸送部スリットと併せて従前よ り約18 m上流に設置することで効果的なコヒーレンス 制御を可能とした。図4(b)は高度化前後での第1結晶 走査によって得られたロッキングカーブの比較である。 非対称的に裾野の尾を引いていたロッキングカーブ形状 が改善し、ピーク強度も1.6倍に向上した。また、FEス リット開口を最大とした高熱負荷条件でもロッキング カーブ形状の劣化は生じず(図4(c))、光子フラック ス5×10<sup>13</sup> photons/s、ビーム中央0.5×0.5 mm内の強 度重心位置の揺動は0.8 µm(鉛直方向)×0.3 µm(水 平方向)(いずれもSD)程度と、高強度かつ高い位置安 定性が得られた。以上の結果は、新規導入した二結晶分 光器により、ビーム特性を概ね損なうことなく単色ビー ムを提供できていることを示唆する。各計測手法の性 能は2018年度のコミッショニングで確認予定であるが、 いずれの手法においても2倍程度のビーム強度向上が見 込まれる。

# 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。放射光計測をより強力にものづくりのス キームへ活用していくには、計測と製品開発の現場を繋 ぐ技術支援が重要と考えられる。放射光計測やその他計 測で得られるデータ群を基にして、製品開発に資する情 報を抽出する新技術を構築していく。より高度な産業支



図4 ブランチB輸送部の高度化

(a) 高度化前後の分光器およびTCスリット配置。(b) 高度化前後のロッキングカーブ比較。1.5次光15 keV。TC2スリット1開口 を2 mm(鉛直方向) × 0.2 mm(水平方向)に設定。(c) 高熱負荷条件(1次光8 keV)でのロッキングカーブ。

援に向けて、放射光計測、データサイエンス、材料工学、 計算科学の融合によるマテリアルズ・インフォマティク スをものづくり支援の基盤とする。この方針に沿ってコ ンソーシアムの構築を開始した。重点産業分野として、 マルチマテリアルや食品プロセス、先端デバイス等を想 定し、分野毎に協業による共通基盤技術の構築とそれを 活用した各社個別の製品開発を進める計画である。放射 光計測とインフォマティクス、製品開発の三位一体での 基盤構築を推進していく。

# 謝辞

本稿で紹介したNAP-HAXPES利用研究は、兵庫県 立大学 豊田智史 客員研究員(京都大学大学院工学研究 科)、大学院物質理学研究科 山本知樹氏らによる成果で す。

また、ブランチB輸送部の高度化では、国立研究開発 法人理化学研究所並びに公益財団法人高輝度光科学研究 センター(JASRI)の関係者の皆様にお世話になりまし た。特にJASRI光源基盤部門後藤俊治様、竹下邦和様、 成山展照様、大橋治彦様、山崎裕史様、竹内智之様、制 御・情報部門 古川行人様、石澤康秀様、安全管理室 都 筑之彦様をはじめとする皆様には、審査・諸手続きから 装置導入、建設、諸検査、ビームライン運転に至るまで 多くのご指導、ご協力を頂きました。皆様に深く謝意を 表します。

# 参考文献

- [1] 横山ら、SPring-8利用者情報 22, 30-35 (2017).
- [2]漆原ら、兵庫県ビームライン年報・成果集 6,41-47 (2018).
- [3] Takayama et al., J. Synchrotron Rad. 25, 1229-1237 (2018).
- [4] Zaefferer J. Appl. Cryst. 33, 10-25 (2000); Rossmann, J. Appl. Cryst. 12, 225-238 (1979).
- [5] 平木昭夫、岩見基弘、日本金属学会会報 15,665 (1976).

兵庫県立大学

- 1物質理学研究科
- <sup>2</sup>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<sup>12</sup>、津坂 佳幸<sup>12</sup>、篭島 靖<sup>12</sup>
  漆原 良昌<sup>2</sup>、桑本 滋生<sup>2</sup>、李 雷<sup>2</sup>
  野瀬 惣市<sup>2</sup>、首藤 大器<sup>2</sup>、水野 勇<sup>2</sup>
  横山 和司<sup>2</sup>、松井 純爾<sup>2</sup>