

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.2 2012



Table of Contents

巻 頭 言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 矢野 映

Part 1 サンビーム活動報告

1.1	サンビーム活動報告	3
1.2	サンビーム16XU	5
1.3	サンビーム16B2	8
1.4	XAFS測定装置の現状	11
1.5	サンビームのイメージング機器	14

Part 2 サンビーム成果集

2.1	炭素繊維の回折光を利用したCFRPの応力評価	19
	井頭 賢一郎 他 川崎重工業株式会社	
2.2	X線小角散乱法によるAl-Zn-Mg合金中析出物の解析	22
	北原 周 他 株式会社コベルコ科研	
2.3	タングステンリサイクル技術開発のための放射光利用分析	25
	飯原 順次 他 住友電気工業株式会社	
2.4	斜出射XAFS法による材料表面および界面の化学状態解析	29
	飯原 順次 他 住友電気工業株式会社	
2.5	有機半導体ペンタセン薄膜のX線回折評価	32
	越谷 直樹 他 ソニー株式会社	
2.6	XAFSによる遷移金属ナノ粒子の状態評価	35
	細井 慎 他 ソニー株式会社	
2.7	二酸化炭素吸収液に用いられるアルカノールアミン分子の配座解析	38
	出口 博史 他 関西電力株式会社	

2. 8	石炭灰中の微量成分の化学状態分析	41
	出口 博史 他 関西電力株式会社	
2. 9	表面加工硬化層分布を持つ316Lステンレス鋼の応力評価	43
	三浦 靖史 他 一般財団法人電力中央研究所	
2. 10	蛍光XAFSによる微量金属元素の化学形態の解明	45
	山本 融 他 一般財団法人電力中央研究所	
2. 11	低温斜入射XAFSによる酸化物薄膜の局所構造解析	47
	吉木 昌彦 他 株式会社東芝	
2. 12	半導体デバイスの応力分析	50
	高石 理一郎 他 株式会社東芝	
2. 13	放射光CTを用いたパワーモジュール内部ひずみ分布計測	52
	浅田 崇史 他 株式会社豊田中央研究所	
2. 14	マイクロX線回折による全固体リチウムイオン電池の界面解析	54
	太田 慎吾 他 株式会社豊田中央研究所	
2. 15	X線マイクロビームによる 低エネルギー蛍光X線組成分布測定法の開発	56
	榊 篤史 他 日亜化学工業株式会社	
2. 16	二次元検出器を用いたLEDチップの残留応力評価	60
	宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社	
2. 17	Combined in-situ X-ray Absorption Spectroscopy and First Principles Calculation for Investigation of Charge Mechanism Analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	64
	M. Mogi et al. NISSAN ARC Ltd.	
2. 18	全反射偏光蛍光XAFSによるサファイア基板上に形成された AlGaIn層のGa K-edgeの観測と第一原理計算によるスペクトル解析	68
	久保渕 啓 他 株式会社日産アーク	
2. 19	高容量Liイオン正極材料の劣化後挙動解析	70
	伊藤 淳史 他 日産自動車株式会社	

2.20	XAFSによるGaInN単一量子井戸構造のIn偏析の評価	73
	平岩 美央里 他 パナソニック株式会社	
2.21	SR-XRDによるGaInN単一量子井戸構造の評価	76
	平岩 美央里 他 パナソニック株式会社	
2.22	Liイオン電池正極材料のマイクロXAFS解析	79
	岡野 哲之 他 パナソニック株式会社	
2.23	リチウムイオン電池材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のサイクル劣化解析	82
	河野 聡 他 日立マクセルエナジー株式会社	
2.24	硬X線磁気顕微鏡によるNd-Fe-B/Ta薄膜積層体の観察	85
	上田 和浩 他 株式会社日立製作所	
2.25	XASによるリチウム電池正極材の価数分布評価	89
	平野 辰巳 他 株式会社日立製作所	
2.26	新規光触媒TiCrドープ・ヒドロキシアパタイトのXANES評価	92
	野村 健二 他 株式会社富士通研究所	
2.27	微小角入射X線回折による有機太陽電池の構造評価	95
	土井 修一 他 株式会社富士通研究所	
2.28	微小角入射X線回折を用いたZnO薄膜の深さ方向結晶構造解析	99
	本谷 宗 他 三菱電機株式会社	
2.29	第6周期元素のL吸収・発光スペクトルの挙動	103
	上原 康 他 三菱電機株式会社	

Part 3 第12回サンビーム研究発表会

- 3.1 XAFSを用いた系統連系用大型Ni-MH電池の材料評価 110
中山 耕輔 川崎重工業株式会社
- 3.2 Ni表面にUPDしたPb単原子層のin-situ XAFS解析 112
瀬尾 眞浩 他 株式会社神戸製鋼所
- 3.3 小角散乱法による金属ナノ粒子の評価 114
北原 周 株式会社神戸製鋼所
- 3.4 低環境負荷タングステンリサイクル技術開発 116
飯原 順次 住友電気工業株式会社
- 3.5 RuPtコアシェルナノ粒子のXAFS解析 118
細井 慎 ソニー株式会社
- 3.6 有機半導体薄膜のX線回折法による構造評価 120
越谷 直樹 ソニー株式会社
- 3.7 二酸化炭素吸収液用アルカノールアミン分子の配座解析 122
出口 博史 関西電力株式会社
- 3.8 水溶性セレン化学種のXAFS解析 124
秋保 広幸 一般財団法人電力中央研究所
- 3.9 低温全反射XAFSによる絶縁薄膜の局所構造解析 126
吉木 昌彦 株式会社東芝 研究開発センター
- 3.10 放射光CTによるパワーモジュール内部変形計測 128
浅田 崇史 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.11 波長分散法によるPd中不純物の蛍光X線分析 130
小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.12 二次元検出器を用いたLEDチップの残留応力評価 132
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 3.13 In situ XAFSと第一原理計算によるLiイオン電池充放電挙動の解析 134
今井 英人 日産自動車株式会社

3.14	InGaN単一量子井戸構造における相分離の評価	136
	平岩 美央里 他 パナソニック株式会社	
3.16	マイクロビーム走査型X線顕微鏡による肝細胞の観察	138
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
3.17	富士通研究所におけるSPring-8放射光の利用	140
	淡路 直樹 株式会社富士通研究所	
3.18	微小角入射X線回折による有機薄膜太陽電池の構造評価	142
	土井 修一 株式会社富士通研究所	
3.19	酸化亜鉛結晶薄膜のZn-K吸収端分光における偏光依存性評価	144
	上原 康 三菱電機株式会社 先端技術総合研究所	
3.20	サンビームXAFS装置の現状	146
	南部 英 株式会社日立製作所 (XAFS装置SG主査)	
3.21	サンビームにおける2次元XAFS法の検討	148
	高尾 直樹 スプリングエイトサービス株式会社 (イメージングSG)	

Part 4	外部発表リスト	151
--------	---------------	-----

編集後記



巻 頭 言

産業用専用ビームライン建設利用共同体
運営委員長 矢野 映
(株式会社 富士通研究所 取締役)

産業用専用ビームライン建設利用共同体（サンビーム共同体）年報・成果集vol.2,2012の発刊にあたり、その経緯・趣旨についてご説明申し上げます。

1996年に発足したサンビーム共同体は、1997年よりビームラインの建設に着手し、基幹設備は1998年7月に完成いたしました。その後、基幹・実験両設備の導入調整を経て、1999年6月に竣工、同年下期より利用を開始いたしました。以来、科学技術はもちろんのこと、電力・電気、情報、材料、自動車・輸送等、様々な産業の発展を支えてきたものと思っております。多大なるご支援をいただいた文部科学省、理化学研究所、高輝度光科学研究センター等、関係機関の皆様にご心より御礼申し上げます。

前述のようにサンビーム共同体は、様々な異なる産業界から構成されています。日本産業の国際競争力が厳しさを増す中で、産業を支える先行・差別化技術の開発は、全ての業界共通の重要課題であることは言うまでもありません。これを実現するための強力な武器が、世界最高レベルの高輝度放射光施設であるSPring-8を用いて得られる情報・知見です。他の手法では得難い情報・知見、ならびにそれによって実現される製品・サービスが、日本の技術や産業の国際的地位を確固たるものとするために不可欠であるのは疑う余地がありません。

このような様々なニーズと期待に対して、サンビーム共同体の成果を広く知っていただくため、昨年度（2011年）より、サンビーム年報・成果集を刊行しました。ここではサンビームの年間活動報告に加え、得られた成果を論文形式で収録すると共に、サンビーム研究発表会資料や共同体各社からの外部発表リストも掲載し、サンビームの活動と成果をトータルに公開することを意図しております。今年度（2012）もvol.2を刊行する運びとなりました。本書のpart2には実験課題番号に対応する成果が論文形式で報告されています。また本年、名古屋で開催された第12回サンビーム研究発表会（第9回SPring-8産業利用報告会併催）の関連資料もpart3に収録しています。本書により、サンビーム共同体の活動状況や、共同体を構成する各社が、いかなる成果を収めているかについて、より理解を深めていただく一助になれば幸いです。

さて、サンビームは利用開始から14年目を迎えます。その間、日本の産業構造も大きく変化しており、これに呼応して参加各社のニーズも変化してきています。この状況に対応し成果を継続するため、参加各社のニーズや放射光による最新分析技術の動向について調査を行ってきました。今年度（2012年）は、これらをベースに技術検討を行い、材料の電子構造の分析（硬X線光電子分光装置）、測定の迅速化やその場測定に対応できる新しい実験設備（高速多次元検出器）について、来年度（2013年）導入に向けた計画を具体化することができました。これらの設備導入により、サンビーム共同体は、これまでも増して多くの成果を実現できるものと考えます。今後も関係機関の皆様の更なるご指導、ご支援を賜りたく、何卒よろしくお願い申し上げます。

Part 1 サンビーム活動報告

2011年度～2012年度上期



2012年7月20日 安全総点検



サンビーム活動報告

1 はじめに

サンビーム共同体は、組織の運営方式として、各社が交代で2年間にわたり正／副運営委員長会社を勤め、1年目に副運営委員長会社として技術WGを取りまとめ、2年目に運営委員長会社として合同部会を取りまとめるという手順で、サンビーム運営の継続性を保ちつつ、各社の負担を均等化しています。

㈱富士通研究所は、昨年（2011年度）の副運営委員長会社を担当したのに引き続き、今年（2012年度）は運営委員長会社を担当しております。振り返れば、当社はサンビーム第一期の運営委員長会社を担当しており、それから14年が経過し、2巡目が回ってきたこととなります。このような長期にわたり任意団体であるサンビーム共同体が継続できている理由には、SPRING-8の世界最高レベルである放射光の存在および施設各位のご協力に加え、構成メンバー13社の均等な貢献をベースとして負担を低減した運営方針にあるのではないかと考えています。

共同体の具体的な活動内容については、以降のセクションにおいて報告していますが、ここでは全体の活動状況について報告します。

2 副運営委員長会社としての活動

サンビーム設備の長期にわたる利用により、ビームラインや設備保守の負担も大きくなってきました。そのため、2011年度においては、保守・修繕の効率化と見直しを行いました。また、各社が利用する実験環境の高効率化を目指して活動を行いました。2011年には東日本大震災の発生に伴う電力不足とそれに関連するビーム利用時間の減少を懸念しましたが、施設各位のご尽力により、幸いなことに例年と変わらない利用時間を確保することができました。

また同年には、巻頭言にもありますように、「事業仕分け」に端を発した成果公開に対応すべく、本誌刊行の企画を行い、今年はそのvol.2を刊行する運びとなりました。

一方、近年、放射光利用を取り巻く環境にも

大きい変化がありました。各社の開発テーマには環境・エネルギー関係の比重が増え、それに対応する分析技術が要求されるようになりました。一方、放射光を取り巻く周辺技術も急速に進歩し、新しい検出装置や分析装置なども出現してきました。これらを反映し、サンビーム共同体のメンバーからは、新しい設備の導入を希望する声が多くなってきました。

3 運営委員長会社としての活動

2012年度は上記を踏まえ、基本方針として「変化する産業開発に貢献できる、魅力あるサンビームであることを継続する」を掲げ、以下の活動計画に基づき活動を行いました。

（1）「基本方針の、長期的視野に基づいた計画と具体化」として、各社の利用分野の変化に応じた先端放射光分析の提供および新技術の導入を目的として、設備検討サブグループを立ち上げました。その結果、現状では硬X線光電子分光装置および高速多次元検出器の要望が高いことが判明し、それらの設備の2013年度の導入計画を策定し、共同体各社の同意を得ることができました。

（2）「サンビーム共同体の研究成果を広く内外に発信する」については、5月22日に神戸で開催された日英放射光産業利用ワークショップおよび8月26日に大阪大学で開催されたSPRING-8シンポジウム2012において、サンビームの運営と利用状況について報告しました。また、9月6日には、名古屋市で開催されたSPRING-8産業利用報告会において、サンビーム研究発表会を開催し、多数の方が参加するなか、多くの成果を発表することができました。

（3）「無事故・無災害の継続ならびに作業環境の向上」については、7月20日に共同体ビームライン付近の実験環境の安全総点検を行いました。そこには各社からの実験メンバーと安全担当者が参加し、JASRIの長岡安全管理室長の安全講話を受講後、実験エリアの総点検を実施しました。Part 1中表紙に掲載している写真は、

このときの参加者の集合写真です。また、9月14日には、安全総点検のフィードバックとして、指摘された各項目について、安全環境維持活動を行い改善策を講じました。

4 利用推進協議会による海外調査に参加

今年度は、利用推進協議会による海外放射光施設調査の催しがあり、参加させていただきました。調査は、米国の代表的な放射光施設であるブルックヘブン国立研究所の NSLS およびアルゴンヌ国立研究所の APS を訪問し、放射光の産業利用についての会議に参加し情報交換を行いました。その後、カナダの放射光施設である CLS にも訪問させていただき、個性の異なる施設との有益な情報交換を行うことができました。これらの内容は、放射光海外施設調査報告書にまとめられていますが、個人的には、改

めて SPring-8 という世界最高レベルの放射光を安定に利用させていただいているという事を再確認する良い機会となりました。

5 現状について

サンビーム共同体は、現在、放射光を産業利用に 100% 有効活用することを目標として、新規設備の 2013 年度のビームライン導入に向けて準備を進めております。この作業に関しまして、施設の皆様には、いろいろお手数をお掛けすることもあるかと思いますが、これまでも増してご支援、ご指導、ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

サンビーム共同体 合同部会長
（株）富士通研究所 淡路 直樹

サンビーム 16XU (サンビーム ID)

1. はじめに

BL16XU (サンビーム ID) は、BL16B2 (サンビーム BM) とともに 13 企業グループ[脚注 1] からなる産業用専用ビームライン建設利用共同体 (サンビーム共同体) が管理・運営するビームラインである。1999 年 10 月から各社利用を開始し、2008 年 8 月には、今後 10 年間のビームライン利用に関する契約更新を行い、併せて HUBER 回折装置の導入など、実験装置の大幅な更新・機能アップを行った。

BL16XU においては大幅な更新後にも、毎年、機能アップのための設備の導入や更新を行うとともに、基盤となる測定技術を共同で開発している。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16XU の光源は磁石周期長が 40mm の真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータであり、仕様の波長範囲内で、スムーズなビーム強度分布を得ている。光学ハッチ内には、熱負荷によるモノクロ結晶の歪が少ない液体窒素循環冷却方式の二結晶単色器を設置している。さらに、円偏光 X 線生成のためのダイヤモンド位相子及び高調波除去・集光用のベントシリンドリカルミラーが設置されている。実験ハッチ内には、光源に近い上流側から順に、蛍光 X 線分析装置 (検出系として波長分散: WDX とエネルギー分散: EDX を装備)、多軸 X 線回折装置、マイクロビーム利用測定装置 (走査型 X 線顕微装置、回折/蛍光 X 線/XAFS/XMCD に対応) が設置されている。

2011 年度には、図 1 に示すように、金属材料の残留応力測定において、試料結晶粒の配向を平均化するための揺動ステージを HUBER 回折計に導入した。

一方、共同作業として図 2 に示す蛍光 X 線分析装置を利用した斜出射 XANES、XAFS 測定技

術を開発した。

試料表面の化学状態分析方法として、全反射法による XAFS 測定が行われているが、この方法では試料表面でのフットプリントが広がるため面積の大きい試料が必要になる。一方、斜出

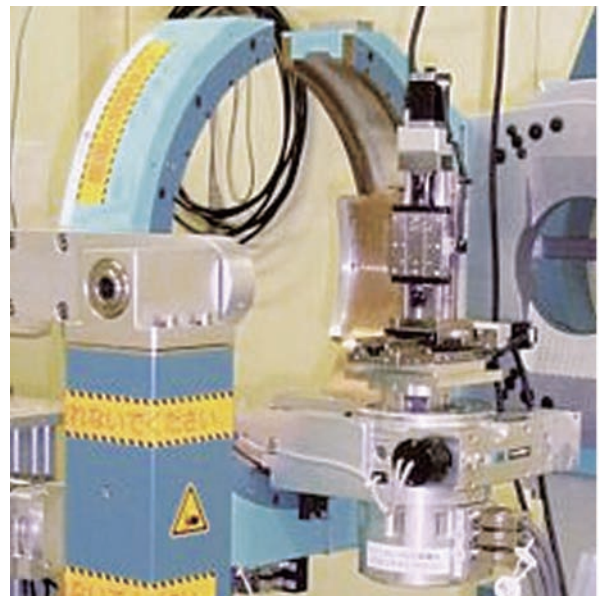


図 1 HUBER 回折計に設置した試料揺動ステージ

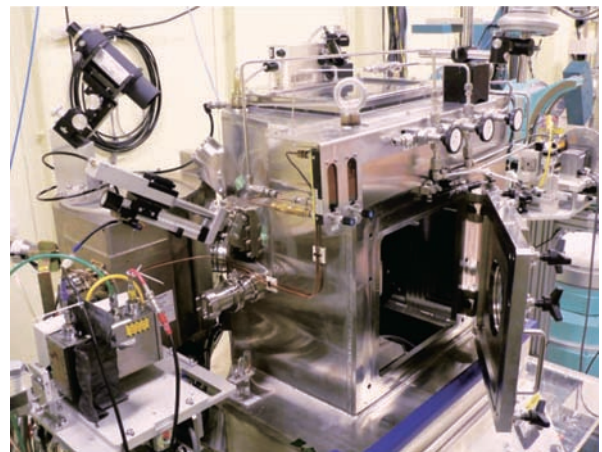


図 2 BL16XU 蛍光 X 線分析装置

[注 1] 川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニー、電力グループ (関西電力、電力中央研究所)、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機 (2012 年 8 月現在、50 音順)。

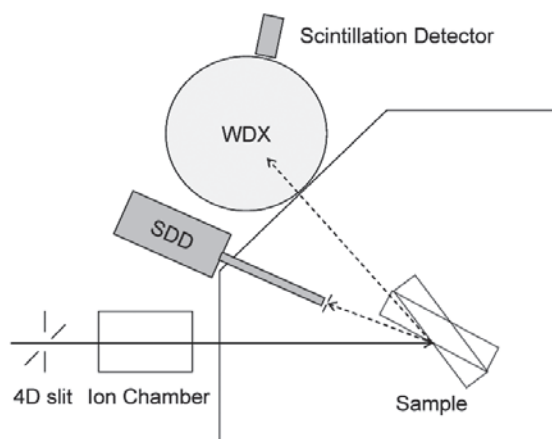


図3 斜出射蛍光測定配置

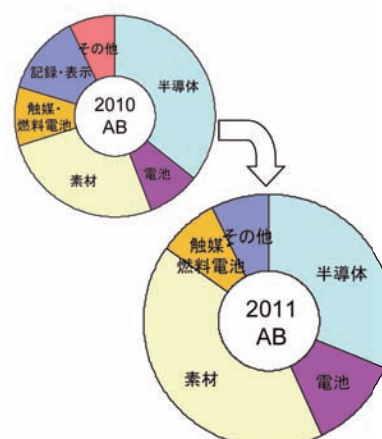


図5 BL16XUの利用分野

射 XAFS 法は試料に直入射に近い角度で X 線を入射するため、微少領域の表面 XAFS の測定が可能な手法であるが、浅い出射角度の蛍光 X 線を用いるため、検出効率は低くなる。斜出射 XAFS 法の有用性を確認するため、BL16XU において、EDX 検出法と WDX 検出法を用いた検討を実施した。

図3の斜出射蛍光測定配置において、検出角度分解能は、検出器前に取り付けたアパーチャサイズにより決まる。測定により図4の結果が得られ、斜出射法により表面 2nm 以下の酸化膜が検出できることが分かった。[1]

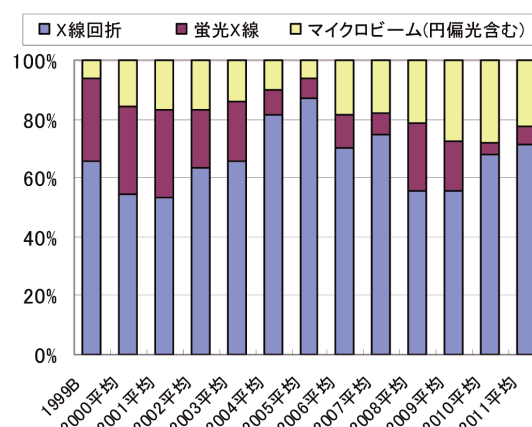


図6 BL16XU 実験装置の利用割合の変化

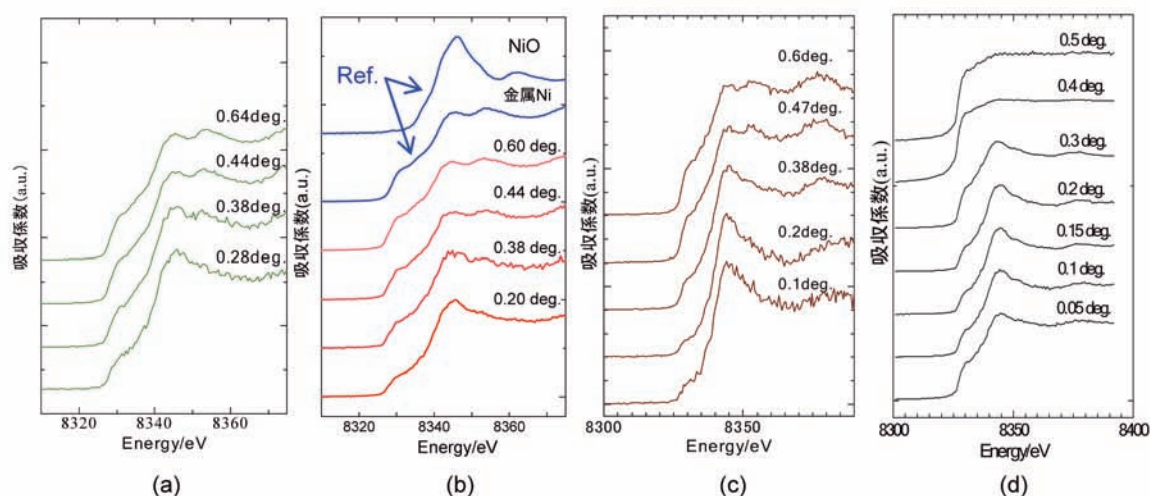


図4 測定結果

(a)WDX 角度分解 0.17° , (b)EDX 角度分解 0.08° , (c)EDX 角度分解 0.02° , (d)全反射 XANES

表 1 サンビーム年報・成果報告書 vol.1 (2011) part.2 BL16XU 関連論文リスト

タイトル	著者	所属	ページ
X-ray Reflectivity Study of Chemical Vapor Deposition Silicon Dioxide Film Densified with Ozone Gas	Kazumasa Kawase et al.	Mitsubishi Electric Corporation	24
Development of X-ray Fourier transform holography technique for investigation of nanoscale materials	N. Awaji et al.	Fujitsu Laboratories Ltd.	28
X線反射率による MnIr/CoFe 交換結合膜の構造解析	土井 修一 他	株式会社富士通研究所	32
マイクロビーム走査型高速蛍光X線顕微鏡の開発	米山 明男 他	株式会社日立製作所	38
リチウムイオン電池正極における面内結晶性評価	神前 隆 他	パナソニック株式会社	41
Li イオン二次電池材料のマイクロ XAFS 測定	浅田 敏広 他	日産自動車株式会社	48
放射光マイクロビームX線を用いた蛍光体フリー白色LEDの評価	榊 篤史 他	日亜化学工業株式会社	52
円偏光X線を用いた Nd ₂ Fe ₁₄ B 磁石の磁気特性評価	野崎 洋	株式会社豊田中央研究	60
半導体デバイスの Crystal Truncation Rod 分析	高石理一郎 他	株式会社東芝	65
X線散乱による水酸化カリウム水溶液中の炭酸イオンの構造解	出口 博史 他	関西電力株式会社	67
X線トポグラフィーによる 4H-SiC エピタキシャル膜中の欠陥評価	鎌田 功穂 他	財団法人電力中央研究所	74
有機半導体薄膜のX線回折評価	越谷 直樹 他	ソニー株式会社	80
X線回折による Si 添加鋼の高温酸化挙動の観察	北原 周 他	株式会社神戸製鋼所	92
X線回折手法を利用したガスタービン用ニッケル基超耐熱合金のクリープ損傷評価	井頭賢一郎 他	川崎重工業株式会社	95

3. 利用状況

サンビームではユーザータイムを各社均等に配分している。2011 年度は、共同調整作業の時間を除くと、BL16XU と BL16B2 を合わせた各社の利用日数は年間 21 日であった。図 5 に 2010 年度から 2011 年度における BL16XU の利用対象分野の変化を示す。記録・表示分野に関する利用がなくなり、素材分野の割合が大きく増え、電池関係も増えている。図 6 は過去から 2011 年までの BL16XU における実験装置別の利用割合を示している。X 線回折が 60%以上を占め、残りが蛍光 X 線やマイクロビームとなっている。

4. 成果の紹介

サンビーム共同体としては成果公開の促進という観点から 2011 年に「サンビーム年報・成果集 vol.1」[2] を刊行した。表 1 は part.2 成果

集において報告されている BL16XU 関連の論文リストである。この冊子には 2011 年に開催された第 11 回サンビーム研究発表会の発表資料も掲載されている。PDF ファイルはサンビームのホームページ <http://sunbeam.spring8.or.jp/> の「研究成果」からダウンロードすることが可能である。

参考文献

- [1] 梅本慎太郎、他：第 47 回 X 線分析討論会 講演要旨集、p156-157 (2011)
- [2] サンビーム年報・成果集 vol.1 2011
編集発行：サンビーム共同体、2012 年 3 月発行

サンビーム共同体 合同部会長
(株)富士通研究所 淡路 直樹

サンビーム 16B2 (サンビーム BM)

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、BL16XU (サンビーム ID) とともに 13 企業グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体 (サンビーム共同体) が管理・運営するビームラインである。1999 年 10 月から各社利用を開始し、2008 年 8 月には、今後 10 年間のビームライン利用に関する契約更新を行い、併せて 19 素子 SSD の導入など、実験装置の大幅な更新・機能アップを行った。また、BL16B2 では大幅な更新後にも、機能アップのための設備の導入や更新を毎年行うとともに、基盤となる測定技術を共同で開発している。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16B2 の光源は偏向電磁石であり、光学ハッチ内に配された可変傾斜型二結晶単色器との組み合わせにより、広い波長範囲の X 線が利用可能になっている。光学ハッチ内には高調波除去・集光用のベントシリンドリカルミラーを設置している。実験ハッチ内には、光源に近い上流側に大型実験架台を設置し、下流側に X

線回折装置を設置している。大型実験架台は、実験配置の自由度を上げるために表面を平滑仕上げとし、XAFS 測定、X 線トポグラフィ、CT などの精密 X 線光学実験を行うことができる。また、CO や NO などの毒性ガスや、H₂ や CH₄ 等の可燃性ガスを BL16B2 実験ハッチに安全に供給・排気するための「その場計測用ガス設備」を備えており、Quick XAFS 計測系と併用することで、触媒などの材料の反応ガス中での変化過程を時分割で解析することも可能である。図 1 は 2011 年度に導入した低温 XAFS 用の新しい試料ホルダを設置した写真である。

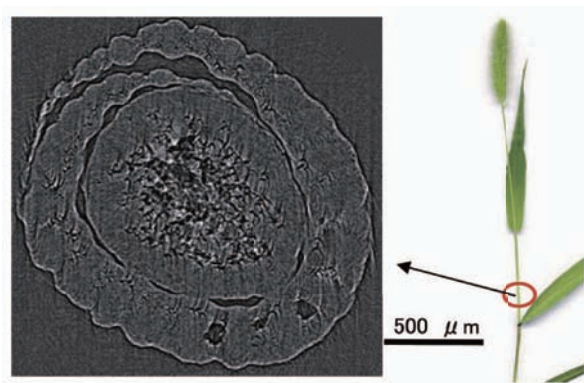


図2 エノコログサの茎の CT 像



図1 低温 XAFS 用試料ホルダ

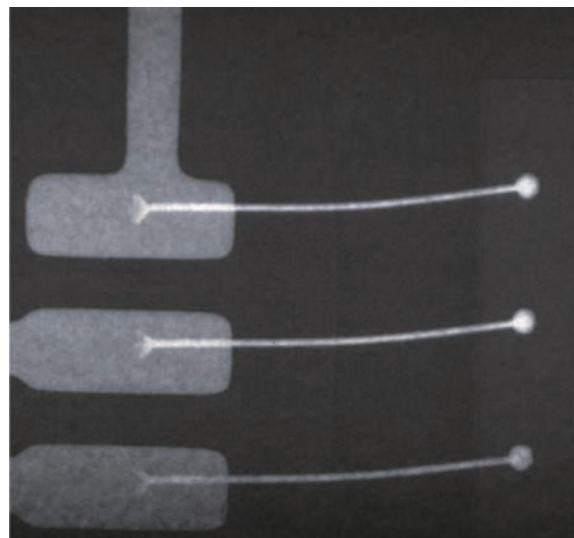


図3 スマートメディアの配線部分の透過像

一方、X線回折装置では、高エネルギーX線を用いた回折実験や反射率測定などへの利用が可能である。2011年度には、イメージング用のCMOSカメラ（ORCA-flash28、浜松ホトニクス社製）を新たに導入した。また、低温XAFS用に大型カプトン窓を持った多試料測定用の試料ホルダを導入した。ここで、図2は同カメラによるエノコログサの茎のCT像である。また、図3はこのCMOSカメラによるスマートメディアの透過像である。

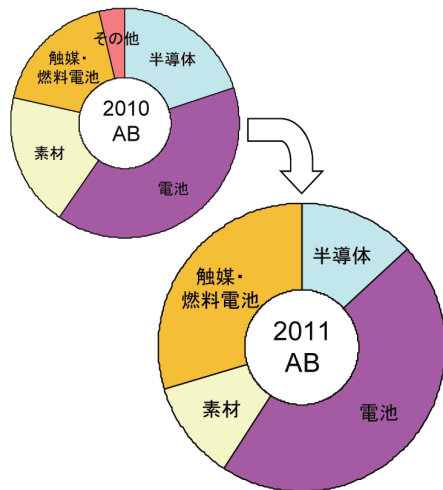


図4 BL16B2の利用分野

3. 利用状況

サンビームではユーザータイムを各社均等に配分している。2011年度は、共同調整作業の時間を除くと、BL16XUとBL16B2を合わせた各社の利用日数は年間21日であった。図4に2010年度から2011年度におけるBL16XUの利用対象分野の変化を示す。素材や半導体関係が減少し、逆に触媒・燃料電池や電池関係が増加しており、環境・エネルギー関連分野の増加傾向が続いている。

一方、過去から2011年までのBL16B2における実験装置別の利用割合を図5に示している。XAFSが80%以上と大部分を占め、残りがX線回折やトポグラフとなっている。

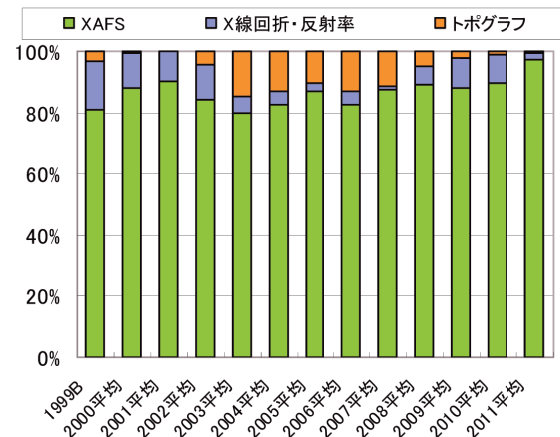


図5 BL16B2 実験装置の利用割合の変化

表1 サンビーム年報・成果報告書 vol.1 (2011) part.2 BL16B2 関連論文リスト

タイトル	著者	所属	ページ
XANESによる絶縁油中の硫黄化合物と銅の反応解析	上原 康 他	三菱電機株式会社	21
新規光触媒 Ti アパタイトの XAFS による局所構造評価	野村 健二 他	株式会社富士通研究所	35
リチウムイオン電池用 LiNiO ₂ 系正極材料の XAFS 測定	神前 隆 他	パナソニック株式会社	45
In situ X-Ray Absorption Spectroscopic Study of Li-rich Layered Cathode Material Li [Ni _{0.17} Li _{0.2} Co _{0.07} Mn _{0.56}] O ₂	A.Ito et al.	Nissan Motor Co., Ltd.	50
in-situ XAFS/XRD 測定による Li 二次電池正極材料の構造解析	吉田 泰弘 他	日亜化学工業株式会社	55
排ガス浄化触媒の in situ XAFS 解析	堂前 和彦 他	株式会社豊田中央研究所	58
XAFSによる工業材料中六価クロムの定量分析	沖 充浩 他	株式会社東芝	62
銅・亜鉛系触媒に添加した微量 Ga の化学状態解析	出口 博史 他	関西電力株式会社	69
in situ XAFS を利用した溶液中微量金属の反応解析	秋保 広幸 他	財団法人電力中央研究所	72
燃焼排ガス中ガス状セレンの測定法の開発	野田 直希 他	財団法人電力中央研究所	76
蛍光 XAFS による微量金属元素の化学形態の解明	山本 融 他	財団法人電力中央研究所	78
酸化物半導体 In ₂ O ₃ :Sn の局所構造と電気伝導特性	細井 慎 他	ソニー株式会社	82
タングステンめっき用溶融塩浴中のタングステンイオンのその場状態解析	飯原 順次 他	住友電気工業株式会社	85
光増幅器用 Er 添加 SiO ₂ ファイバの構造解析	斎藤 吉広 他	住友電気工業株式会社	88
Performance of Ni-MH Batteries with Pretreated Positive Electrodes	K.Nakayama et al.	Kawasaki Heavy Industries, Ltd.	99

4. 成果の紹介

サンビーム共同体は、成果公開の促進という観点から、2011年に「サンビーム年報・成果集 vol.1」[1]を刊行した。表1は part.2 成果集において報告されている BL16B2 関連の論文リストである。この冊子には2011年に開催された第11回サンビーム研究発表会の発表資料も掲載されている。PDF ファイルはサンビームのホームページ <http://sunbeam.spring8.or.jp/> の「研究成果」からダウンロードすることが可能である。

参考文献

[1] サンビーム年報・成果集 vol.1 2011、
編集発行：サンビーム共同体、2012年3月発行

サンビーム共同体 合同部会長
(株)富士通研究所 淡路 直樹

XAFS 測定装置の現状

偏向磁石を光源とする BL16B2 は、輝度に関しては挿入光源を光源とする BL16XU に及ばない。しかし、得られる X 線のエネルギースペクトルは 4.5 keV ~ 100 keV と広範囲に及び、且つエネルギースペクトルがパルス的になる BL16XU に対し白色的な連続スペクトルを与える。このような光源の特徴を最も活用できる実験の 1 つが X 線吸収微細構造法 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) [1] であり、実際 BL16B2 のビームタイムの 8 割程度以上は XAFS 実験に配分される。XAFS は X 線吸収スペクトルに現れる微細構造から目的元素の価数・結合状態 (XANES) または最近接原子間距離 (EXAFS) に関する情報を与える手法であり、元素選択的計測が可能な事、様々な形態の試料に適応可能な事等が特徴として上げられる。

1. XAFS 測定装置の整備

上記のような XAFS の特徴を生かし、BL16B2 では二次電池電極材料 [2,3]、透明電極

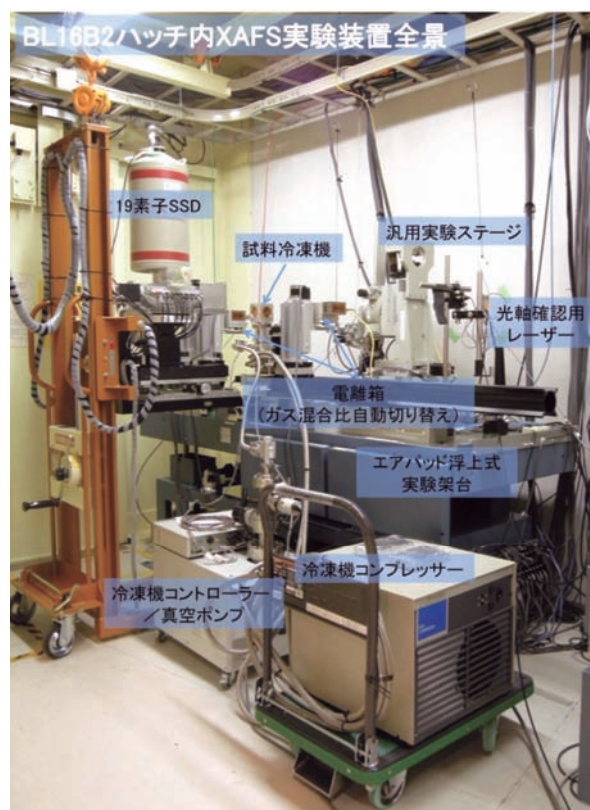


Fig. 1. XAFS system @ BL16B2

Table 1. Information of XAFS system @ BL16B2

項目	性能・設備	備考
エネルギー領域	4.5 ~ 113 KeV	Ti ~ U に相当
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 10^{-4}$	
光子数	$\sim 10^{10}$ ph/s	
検出器	電離箱	
	19 素子 SSD	
	転換電子セル	
	大面積 SDD	
	フラットパネル	
その他設備	MOSTAB	Quick XAFS
	有毒ガス除害設備	in-situ 測定
	高速多チャンネルカウンターボード	19 素子 SSDQ-XAFS
	電離箱ガス混合機	電離箱ガス混合比最適化
	(改造) 冷凍機	低温・多試料測定 (~ 10 K)
	オートサンプラー	~ 15 試料

用材料 [4]、環境関連物質 [5,6]、触媒 [7]、溶液中の反応解析 [8] 等広範囲を対象に XAFS 実験が行われている。Fig. 1 に現在の XAFS 測定装置の全体写真を示す。

このような XAFS 法に対する広範な要求に応えるため、BL16B2 では 2008 年の設備更新以降も積極的に種々の測定機器、制御装置等を初めとした XAFS 測定環境の整備・高度化を進めている。既に MOSTAB, 19 素子 SSD、有毒ガス除害設備等 SPring-8 の XAFS ビームラインで標準的となっている装置も一通り備えられており蛍光法による高感度微量元素測定、quick-XAFS 等の高度な測定も可能になっている。Table 1. に BL16B2 の諸現性能、整備されている設備についてまとめた。

2. 冷凍機の改造

以上のような背景から、今回我々は更に高度

な XAFS 測定環境整備の一環として現有のヘリウム冷却冷凍機の改造整備を行った。

よく知られているように、低温では Debye-Waller 因子が小さくなるため、XAFS 振動が大きくなり S/N 比のよいデータが得られる。また低温での物質の相変化は基礎科学的興味のみならず産業的にも重要な現象であり、以前から BL16B2 にもヘリウム冷凍機は整備されていた。しかし、試料ホルダー、X 線窓のサイズ等の制限から多試料測定には向かず、また汎用ステージへの取り付けが煩雑なことから十分に活用されている状況ではなかった。今回はこの冷凍機に対して、以下の 3 点の改良を加える事により、冷凍機のパフォーマンスを生かし高スループットな冷凍機実験を可能にした。

1. 専用ステージの整備
2. 多試料対応試料ホルダー、全反射測定専用ホルダーの整備
3. 大型カプトン膜窓チャンバーの整備

まず、専用ステージの整備については、これまで汎用実験ステージに冷凍機ヘッドを上に向けて装着していたものを、専用ステージに冷凍機ヘッドを下向きに装着するように、変更を行った (Fig. 2.)。従前は試料交換の度に汎用ステージから冷凍機ヘッドごと全体を外す必要があったが、ヘッド部を下にする事で試料部分へのアクセスが容易になり、試料交換の際も試料ホルダーだけの取り外しが可能になった。

次に、多試料測定に対応するべく 2 つの改良を行った。これまで多試料測定の制限となって

いた原因は 2 点が挙げられ、1 つがチャンバーに付いた X 線導入窓の大きさ、次が試料ホルダーの形状であった。従前のチャンバーには直径 2cm の透過測定用が 2 つと、直径 3cm の蛍光検出用が 1 つの、計 3 つの金属ベリリウム窓が備わっていたが、チャンバー本体と窓を大型化し、透過測定用、蛍光検出用も全て直径 6cm のカプトン窓に変更したチャンバーに作り直した。チャンバーと窓の大型化により、試料ホルダーの大型化も可能となり、従前の試料 2 個取り付けタイプから、最大 12 個の試料が取り付け可能な大型試料ホルダーの利用が可能になった。更に、これに加えて全反射測定専用の水平置き試料ホルダーも作製した。チャンバーを大型化した事により、水平置き試料ホルダーに装着可能な試料サイズも大型化され、全反射測定時のすれすれ入射で広がる放射光の射影も効率的に試料に照射する事ができる。更に、検出窓も大型になっているので、19 素子 SSD を用いれば大きな検出角を充分に活用した測定を可能にした。これらのチャンバーとサンプルホルダーの写真を Fig. 3. に示す。

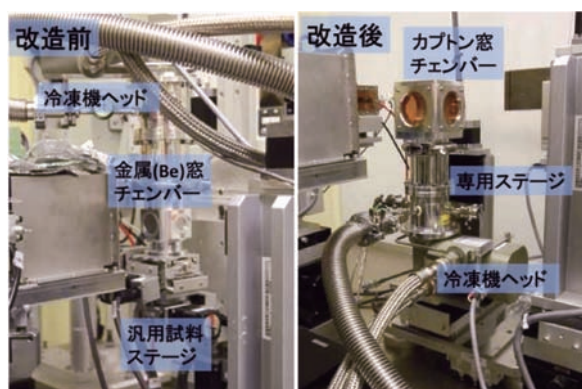


Fig. 2. Comparison of our cryo system before and after remodeling.

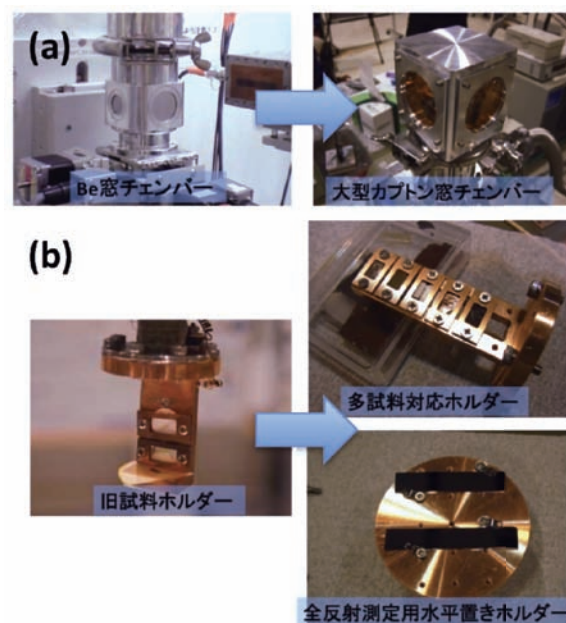


Fig. 3. (a) Former Be Window chamber and new Kapton Window Chamber. (b) Former two-sample holder and new six-sample holder and new total reflection measurement holder.

3. 測定例

既にこの改造した冷凍機を用いた実験はユー

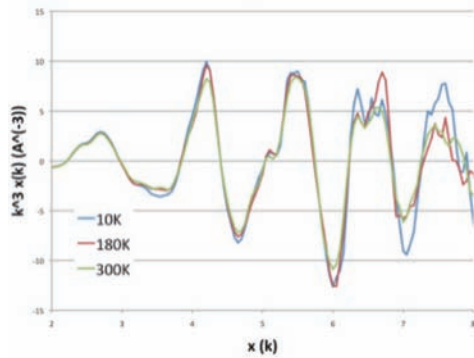


Fig. 4. Temperature dependence of EXAFS oscillation at Ba K edge of TiBaO_3

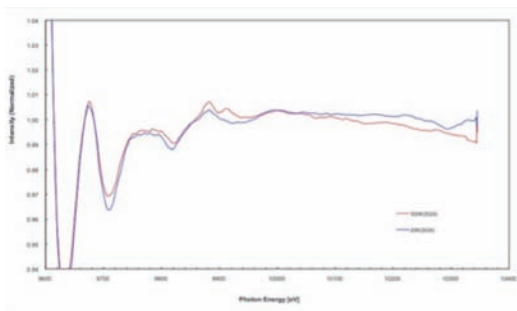


Fig. 5. Comparison of Hf L_3 -edge of HfO_2 at 300K (red line) and 10K (blue line).

ザーによって精力的に行われており、その例を示す。

Figure 4. は低温度での相転移が知られているチタン酸バリウムの Ba K-edge 測定例であり、室温での測定に比べて低温で、特に高波数側の振動成分が大きくなる事が顕著に確認できる。

今後フーリエ変換等の更に詳しい解析を行い、低温での相転移が観察できているかを検討する予定である。

Figure 5. は全反射測定用水平置きホルダーを用いた HfO_2 薄膜の Hf L_3 -edge の測定例になっている。この場合も低温 (10K; 青線) での振動の増大が観測されており、低温測定の効果を確認できる。また、結晶性が異なる場合にこの低温での増大の効果が異なってくる事が期待されるので、結晶性評価に低温測定を用いる可能性が検討されている。[9]

4. まとめ

今回の冷凍機の改造前後での性能比較を表 2 に示す。冷凍機の到達温度が、おそらく熱シールド

が省かれた影響により、若干改造前より高くなったが、実際の実験上は殆ど影響がない程度と考えられる。前説で示した通り既に改造冷凍機システムを用いた実験が活発に行われており、今後もこの冷凍機システム、及びその他設備を活用した高度な研究が展開されると予想される。

Table 2. Comparison of our cryo system before and after remodeling.

	改造前	改造後
取付け可能 試料数	2	12 (最大)
全反射測定 ホルダー	対応困難	専用水平置き
到達温度	6K (シールドあり)	10K
窓材	Be	カプトン
試料交換	全体を取り外し	ホルダーのみ 取り外し

謝辞

今回の冷凍機の改造に際し、物質構造科学研究所の阿部仁准教授、仁谷浩明助教に資料の提供を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 太田俊明編、X 線吸収分光法、アイピーシー、東京、2002.
- [2] 神前隆、岡野哲之、サンビーム年報・成果集 1, 41 (2011) .
- [3] 吉田泰弘、森本譲太、サンビーム年報・成果集 1, 55 (2011) .
- [4] 細井慎、越谷直樹、工藤喜弘、サンビーム年報・成果集 1, 82 (2011) .
- [5] 上原康、瓦井久勝、河瀬和雅、サンビーム年報・成果集 1, 21 (2011) .
- [6] 沖充浩、盛本さやか、吉木昌彦、サンビーム年報・成果集 1, 62 (2011) .
- [7] 堂前和彦 他、サンビーム年報・成果集 1, 58 (2011).
- [8] 秋保広幸 他、サンビーム年報・成果集 1, 72 (2011).
- [9] 吉木 他、第 12 回サンビーム研究発表会 (第 9 回 SPring-8 産業利用報告会)、2012、名古屋.

サンビーム XAFS 装置 SG 主査
 (株)日立製作所 南部 英

サンビームのイメージング機器

サンビームでは高輝度 X 線を用いた各種実験を行えるよう、複数のイメージング機器を保有している。本項では保有機器の概要と管理・整備を担当するイメージング SG における最近の取組みについて紹介する。

1. 保有するイメージング機器

サンビームでは、ユーザーができるだけ自由にイメージング実験を行えるよう、性能の異なる 3 種類のイメージング機器を保有している。種類と主な仕様を図 1 に示す。これらを用いることにより、X 線イメージングやトポグラフィ、CT や回折実験を行うことができる。各機器の概要を以下に述べる。

フラットパネル検出器 (FPD) は蛍光体と一体となった薄型筐体による取り回しの容易さが

特徴である。観察視野が比較的広く、ピクセル数/サイズ、転送速度のバランスも良好であることから、光軸上に設置してのビームモニタをはじめ、回折・XAFS・イメージングなど様々な実験において適用可能である。

X 線カメラは可視光用 CCD カメラにレンズ系と蛍光体を組み合わせて X 線検出可能としたものである。CCD カメラ本体と蛍光体およびレンズの組み合わせを変更することで、測定対象に応じた検出系を構築することができる。サンビームでは一般的な仕様の CCD カメラと分解能/感度の異なる蛍光体 2 種を用意している。カメラ本体は最近更新を行い、CMOS カメラを導入している。(後述)

X 線イメージンシファイア (X 線 I.I.) は電子レンズによる大きな受光面積と増感機能

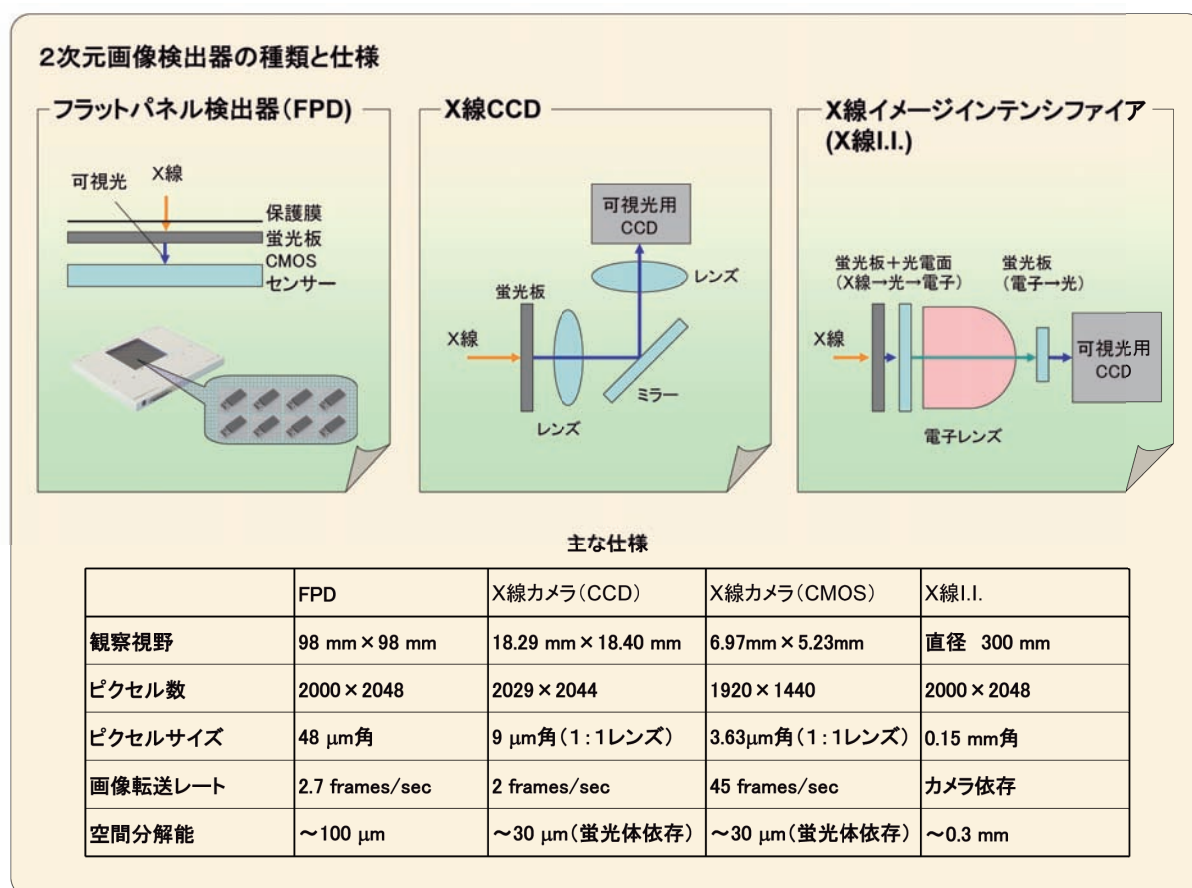


Fig. 1 Imaging devices owned by BL16XU/B2

が特徴であり、大面積イメージングやその場合回折実験などで利用される。大面積の実現に伴い筐体が大型化しているため、取り回しの点で他の機器より制限がある。

2. イメージング SG における取組み

2.1. 新型カメラの導入

半導体素子を含む電子機器の性能向上とコストダウンを背景に、イメージング機器のコストパフォーマンス向上は非常に目覚ましい。また、サンビームにおける各社利用実験の内容もその場環境下での時分割測定を指向する傾向が強まってきており、検出器には高い時間分解能と取得情報量拡張が望まれるようになってきている。2003 年度に導入した CCD カメラ主体のシステムでは性能不足が感じられるようになってきたため、イメージング機器の管理・整備（利用環境含む）を担当するイメージング SG において、新型 2 次元検出器の導入検討を行うこととなった。

サンビームに適した仕様を見極めるために、SPRING-8 内の X 線イメージング関係者へのヒアリング、市場価格・カタログ調査、メーカーによるデモ実験を行った。ピクセルサイズ、撮像速度、感度・ダイナミックレンジを重視し、広範囲にわたる放射光利用実験環境をユーザーに提供するサンビームの特性も考慮して、現行機種より高性能かつコストパフォーマンスに優れた CMOS カメラを選定、2011 年度に導入を果たした。なお、検討過程で高機能の 2 次元検

出器として導入候補に挙げられた PILATUS は、サンビーム第二期後半に向けた新規設備導入計画に盛り込まれることとなった。

2.2. 新型カメラの活用方法検討 (2 次元 XAFS 法)

2 次元 XAFS 法は、X 線イメージング技術と XAFS を組み合わせた測定手法である。X 線カメラ等の 2 次元検出器を用いることで、入射ビーム径 / 観察視野内における XAFS スペクトルを一度のスキャンで取得できるため、特に面内で分布を持つ試料の状態評価に対して有効である。BL16B2 においてはこれまでも行われてきた手法であるが、新型カメラにおける感度・ダイナミックレンジ向上により、微小な振動を捉える必要がある EXAFS 領域までカバーしたデータ取得が期待されたため、カメラの性能確認を兼ねた実証実験を行った。

実験は BL16B2 で行った。セットアップを図

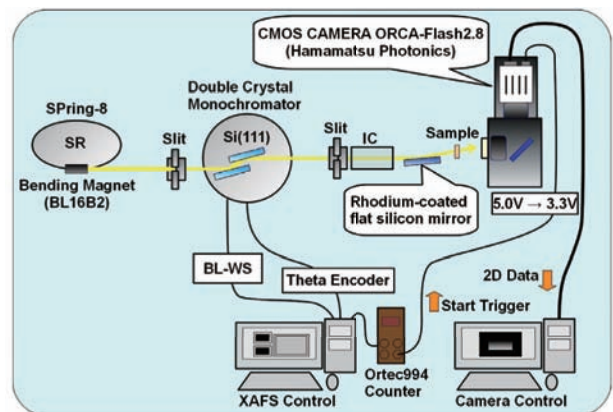


Fig. 2 Devices arrangement in 2D-XAFS

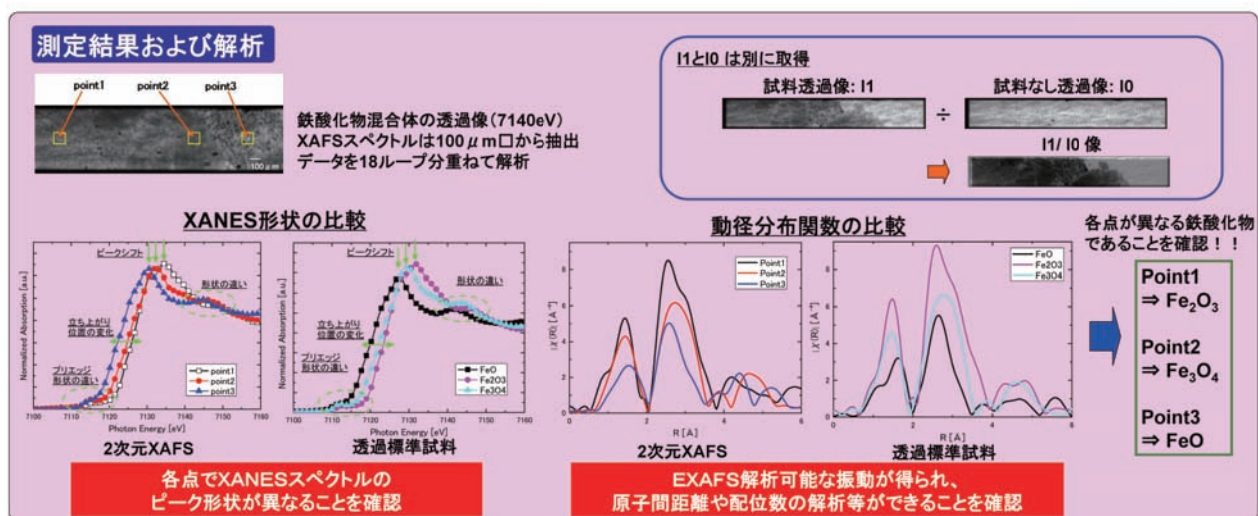


Fig. 3 Results of 2D-XAFS measurements

2に示す。透過法 XAFS 測定と同様に入射強度確認用イオンチャンバーと試料を光軸上に直列配置とし、試料下流側の吸収強度検出用イオンチャンバー位置にカメラユニットを設置した。なお XAFS スペクトルにおいてノイズとなる高次光を除去するため、試料上流には Rh コート Si ミラーを設置した。通常の XAFS 測定で使用しているカウンターのスタートトリガを用いてカメラでの画像取り込みと XAFS 測定（モノクロスキャン）を連動させている。

試料として異なる価数の鉄酸化物試薬を粉碎・混合したものを用いて、Fe-K 吸収端における XAFS 測定を行った。吸収スペクトルを得られるよう、同一点で試料有り/なしの2回測定を行った。

得られた透過像、XANES 形状および EXAFS 振動から導出した動径分布関数（RDF）を図3に示す。吸収端近傍での透過像における濃淡に対応する形で異なった XANES 形状と RDF が得られていることがわかった。また、別途測定した標準試料のデータとの比較により、異なる化学状態・局所構造が見分けられていることが明らかになった。これらの結果から、カメラの性能向上が取得可能なデータの質向上に寄与していることが確認された。なお、本成果は第12回サンビーム研究発表会（2012年）におい

て報告を行った。

3. まとめと今後の課題

サンビームにおけるイメージング機器の概要とイメージング SG の取り組みを紹介した。イメージング SG の取組みとしては、新型カメラを導入し、活用事例としての2次元 XAFS 法の検証実験を行った。その結果、サンビームにおいて2次元 XAFS 法の実施が可能であること、面内分布をもつ試料での局所構造解析が容易に行えることが確認できた。これにより、電池材料評価において電極シート面内での劣化状態のマッピング評価などが可能になると考えられる。

一方で、2次元 XAFS 法を適用したい試料は必ずしも透過法に適したものばかりではない。よって反射配置での2次元 XAFS 法（蛍光法）にも今後取り組むこととする。また、利用実験の動向に応じて、機器整備も随時行っていく。イメージングを軸にサンビームで実施可能な実験を拡張し、各社の成果創出に寄与できる活動を行っていく所存である。

サンビームイメージング SG 主査
（株）神戸製鋼所（株）コベルコ科研 稲葉雅之