

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.5 2015



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 鈴木 教洋

Part 1 サンビーム活動報告

- 1.1 サンビーム共同体 活動トピックス 3
- 1.2 サンビームBL16XU 6
- 1.3 サンビームBL16B2 10
- 1.4 サンビームにおけるX線異常分散回折測定技術の開発 14
- 1.5 圧電素子を用いたX線顕微鏡の高速化 18
- 1.6 サンビームにおけるイメージング機器の活用検討 22

Part 2 サンビーム成果集

- 2.1 SrTiO₃単結晶のTi-K偏光XANES および蛍光X線評価 29
上原 康 他 三菱電機株式会社
- 2.2 InAlNエピタキシャル薄膜の構造解析 32
本谷 宗 他 三菱電機株式会社
- 2.3 硬X線光電子分光法を用いたGaN-HEMTのバンド構造解析技術開発 36
野村 健二 他 株式会社富士通研究所
- 2.4 ニッケル水素電池正極用高次Co化合物被膜の放射光分析 41
土井 修一 他 株式会社富士通研究所
- 2.5 硬X線磁気顕微鏡による焼結ネオジウム磁石の磁化反転過程の観察 45
上田 和浩 他 株式会社日立製作所
- 2.6 サブピクセルシフト法を用いた超解像X線CTの開発 49
米山 明男 他 株式会社日立製作所
- 2.7 硬X線光電子分光法による保存試験前後における
リチウムイオン二次電池の負極表面解析 53
大川 真弓 他 パナソニック株式会社
- 2.8 XAFSを用いた新規ニオブ窒化物中のニオブ価数分析 56
藏淵 孝浩 他 パナソニック株式会社
- 2.9 *In situ* XRDを用いた充放電中のSiO/C電極における
各活物質の反応挙動解析 59
高橋 伊久磨 他 日産自動車株式会社
- 2.10 放射光マイクロビームX線による高効率LED発光層の評価 63
榊 篤史 他 日亜化学工業株式会社

2. 11	偏光XAFS及びFEFFを用いたInGaN結晶のIn分布可視化.....	67
	吉成 篤史 他 日亜化学工業株式会社	
2. 12	Detection of Pr in Cs ion-implanted Pd/CaO multilayer complexes with and without D ₂ gas permeation.....	71
	Naoko Takahashi et al. TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.	
2. 13	微小角入射X線散乱 (GIXS) によるDLC膜の構造解析.....	76
	伊関 崇 他 株式会社豊田中央研究所	
2. 14	強誘電性Hf(Si)O膜の構造解析.....	80
	高石 理一郎 他 株式会社東芝	
2. 15	硬X線光電子分光法による ゲルマニウムスズ薄膜結晶の深さ方向状態評価.....	83
	臼田 宏治 他 株式会社東芝	
2. 16	ガラス中アンチモンの価数評価手法の開発.....	87
	沖 充浩 他 株式会社東芝	
2. 17	Williamson Hall法による ガスタービン動翼用Ni基超合金のクリープ損傷評価.....	90
	向井 康博 他 関西電力株式会社	
2. 18	XAFSによる微量な水銀の化学形態分析法.....	93
	山本 融 他 一般財団法人電力中央研究所	
2. 19	Ruコア/Ptシェル触媒ナノ粒子における粒子サイズ効果.....	97
	後藤 習志 他 ソニー株式会社	
2. 20	Sn系ナノ粒子の電気化学的in situ XAFS測定.....	100
	細井 慎 他 ソニー株式会社	
2. 21	X線散乱による非晶質炭素材料の構造解析.....	104
	斎藤 吉広 他 住友電気工業株式会社	
2. 22	非晶質IGZO膜の構造解析.....	108
	飯原 順次 他 住友電気工業株式会社	
2. 23	Si添加鋼の加熱中のスケール生成挙動の観察.....	112
	中久保 昌平 他 株式会社神戸製鋼所	
2. 24	XAFSとSANSを併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (2).....	115
	横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研	
2. 25	積層造形品の残留応力評価.....	119
	日比野 真也 他 川崎重工業株式会社	
2. 26	ガス雰囲気変動下における三元触媒中の酸化セリウムの価数評価.....	122
	松田 千明 他 川崎重工業株式会社	

Part 3 第15回サンビーム研究発表会

- 3.1 硬X線光電子分光法による化合物半導体の表面状態評価 130
清井 明 他 三菱電機株式会社
- 3.2 窒化物半導体の表面構造解析 132
本谷 宗 他 三菱電機株式会社
- 3.3 硬X線光電子分光法を用いたGa_N-HEMTのバンド構造解析技術開発 134
野村 健二 他 株式会社富士通研究所
- 3.4 放射光を用いたリチウムイオン電池反応挙動のその場計測 136
高松 大郊 株式会社日立製作所
- 3.5 硬X線結像型磁気顕微鏡の開発 138
上田 和浩 他 株式会社日立製作所
- 3.6 XAFS測定による酸化物薄膜材料の構造解析 140
相良 暁彦 他 パナソニック株式会社
- 3.7 In situ XAFS による超格子構造をもつPtFeNi系燃料電池触媒の構造解析 142
松本 匡史 他 株式会社日産アーク
- 3.8 In situ XAS測定を用いたTi置換Li過剰層状正極における
サイクル特性向上メカニズムの解析 144
高橋 伊久磨 他 日産自動車株式会社
- 3.9 放射光マイクロビームX線による高効率LED発光層の評価 146
榊 篤史 他 日亜化学工業株式会社
- 3.10 偏光XAFS及びFEFFを用いたInGa_N結晶のIn分布可視化 148
吉成 篤史 他 日亜化学工業株式会社
- 3.11 薄膜中微量不純物の蛍光X線分析 150
小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.12 Ga_N単結晶の転位の熱処理挙動解析 152
山口 聡 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.13 微小角X線散乱 (GIXS) によるDLC膜の構造解析 154
伊関 崇 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.14 硬X線光電子分光法によるゲルマニウムスズ薄膜の深さ方向結合状態評価 156
白田 宏治 他 株式会社東芝
- 3.15 ガラス中アンチモンの価数評価手法の開発 158
盛本 さやか 他 株式会社東芝

3.16	Williamson Hall法による ガスタービン動翼用Ni基超合金のクリープ損傷評価	160
	向井 康博 他 関西電力株式会社	
3.17	リチウムイオン電池の 層状酸化物正極の吸収端定量解析による劣化挙動の解明	162
	小林 剛 他 一般財団法人電力中央研究所	
3.18	電気化学的なNa脱離・挿入の繰り返しによるNaCoO ₂ の不可逆反応の解明	164
	小林 剛 他 一般財団法人電力中央研究所	
3.19	Sn系ナノ粒子のin situ XAFS解析	166
	細井 慎 他 ソニー株式会社	
3.20	In situ二次元XRDを用いたナトリウム二次電池の充放電状態分布解析	168
	福永 篤史 他 住友電気工業株式会社	
3.21	Si添加鋼の加熱中のスケール生成挙動の観察	170
	中久保 昌平 他 株式会社神戸製鋼所	
3.22	XAFSとSANSを併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (2)	172
	横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研	
3.23	耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価	174
	日比野 真也 他 川崎重工業株式会社	
3.24	サンビームにおけるX線異常分散回折測定技術の開発	176
	野村 健二 株式会社富士通研究所 回折装置サブグループ	
3.25	圧電素子を用いた走査型X線顕微鏡の高速化	178
	米山 明男 株式会社日立製作所 マイクロ・円偏光サブグループ	
3.26	サンビームにおける2次元XAFS法の検討 その2	180
	高尾 直樹 株式会社日産アーク イメージングサブグループ	

Part 4	サンビーム成果発表一覧	185
--------	-------------	-----

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 鈴木 教洋

(株式会社日立製作所 社会イノベーション協創統括本部 統括本部長
中央研究所 所長)

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)を代表して、サンビーム年報・成果集 Vol.5の刊行にあたり、その趣旨と内容について一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、電機、自動車、通信、情報、電力、素材などを基幹ビジネスとする12社・1グループ(13社)により1996年12月に結成され、SPring-8の専用施設として2本のビームライン(サンビーム)の建設を1997年より開始し、1999年6月に竣工、同年9月より共同体各社による利用を開始しました。その後、2007年度と2008年度の2か年度にわたる大幅な設備更新・改造を経て今日に至っています。これまでにサンビームを利用して数多くの成果を生み出してこれましたのも、ひとえに文部科学省、理化学研究所、高輝度光科学研究センターなどの関係諸機関の皆様によるご指導、ご支援の賜物であると存じ、心より御礼申し上げます。

サンビーム共同体では、サンビームの利用成果を産業界をはじめとした関係者に知って頂くために、2001年度よりサンビーム研究発表会を年1回開催しております。2004年度からは、SPring-8全体の産業利用の成果発表の場であるSPring-8産業利用報告会に発展させ、より広くサンビームの成果をアピールすることに努めております。2015年度には川崎にて、15回目を開催し、成果を報告いたしました。

当初よりサンビーム研究発表会の報告書とその都度発行して参りましたが、SPring-8での成果非専有課題の成果公開の規定が改定されたことを受けて、サンビームの成果を論文形式で公開する媒体を兼ね備えるように同報告書を大幅に拡充し、サンビーム年報・成果集として2011年度より新たに発行することに致しました。2012年度にはSPring-8の成果非専有課題の成果公開の媒体として認定されました。本年報・成果集Vol.5は、サンビーム共同体全体のトピックスと活動概要(Part 1)、各社成果非専有課題の成果公開となる成果報告論文(Part 2)、前述の第15回サンビーム研究発表会の報告書(Part 3)および対外発表リスト(Part 4)から成っております。これだけで一年間(2014年度下期から2015年度上期)のサンビームの成果と活動をまとめて閲覧できる冊子となっており、皆様に共同体を構成する各社の最新成果と活動を知って頂く一助となれば幸いです。

2015年度の産業利用報告会において、サンビーム共同体からは、日亜化学工業株式会社の榑殿が最優秀発表賞を、株式会社東芝の臼田殿、株式会社日立製作所の高松殿が優秀発表賞をそれぞれ受賞されました。サンビーム共同体の放射光技術が、参画している各社の課題解決に寄与できている1つの証であると考えられます。

各社の抱える技術課題は近年益々多様で高度化しつつあり、新計測技術として硬X線光電子分光装置と多次元検出器類を立ち上げ、2014年度から利用開始するにいたりました。また、サンビームで利用の多いX線吸収微細構造解析(XAFS)とX線回折技術を強化するため、マイクロXAFS計測系と回折計用アナライザ結晶を導入しました。現在は、中長期的な観点に立ち、SPring-8の次期計画の進捗と最新分析技術の動向について調査、検討を進めています。今後このような新たな設備も活用しながら、より広く一般社会へ還元できるような産業利用の成果をさらに挙げていく所存です。引き続き、関係諸機関の皆様にはご指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

Part 1 サンビーム活動報告

2014年度下期～2015年度上期



サンビーム共同体 活動トピックス

1. はじめに

2014年8月に、サンビーム共同体（13社・グループ^[脚注]）は第二期専用施設設置契約（2008年8月～2018年8月）の中間評価を受け、2014年2月に継続の評価を得て、設置契約の後半期間5年間の利用拡充に向け、諸取組を進めている。

本稿では2014年10月～2015年9月の1年間における主な活動をトピックスとして報告する。なお、サンビームBL16XUとBL16B2の現況、利用状況、研究事例などについては、本稿以降に詳述されている。

2. サンビームの運営、技術WG活動

サンビームの2015年度の運営体制をFig. 1に示す。BL16XUとBL16B2の2本のビームラインを有効に活用し、参画13社の事業展開に有用な研究開発を進めるべく、13社均等に分担して運営している。

2015年度は、中長期計画WGを中長期計画Prjとして、第3期の設置契約を視野に入れて、新たな計測技術等の必要性や技術的可能性の検討を目的とした。2014年度に設置した多次元検出器装置SGは、回折装置とまとめて、回折装置・多次元検出器SGとし、PILATUS、MYTHEN検出器を回折装置で円滑に利用できるように環境を整えることを目的として再編した。HAXPES装置SGを含む他の11のSGには、HAXPES装置および多次元検出器装置の導入に伴う諸調整業務と、2014年度に導入した設備の立ち上げ調整を分担して進めた。

サンビームのBL16XUとBL16B2の維持管理は、12SGによる日々の活動によっている。各SGはビーム停止期間や運転中に調整ディ時間を捻出確保して、年間を通じ安全環境の

維持向上や諸装置の利用技術向上と保守に取り組んでいる。各SGの調整スタディに参加することにより、装置に関わる技術を習得でき利用者拡大を図れ、また、新たな改善課題の発掘共有ができ、次への装置環境の計画につながることも図れている。これらSG活動が13社の各社研究課題にビームライン設備や新たに導入した設備の円滑な活用につながっている。

2014年B期から本格的な各社利用を始めたHAXPES装置の利用は、2014B期のBL16XU全体の24%を占めた。これは各社のHAXPES装置への期待の大きさと利用向けてのSG作業の結果と考えられる。また、2014年度は、マイクロビーム装置の3軸ステージ制御の高速高精度化、大容量多次元データ処理を伴うPILATUSでのin situ解析の効率化、イメージングやXAFS解析の効率化などを図るべく、新たな装置導入を進めた。

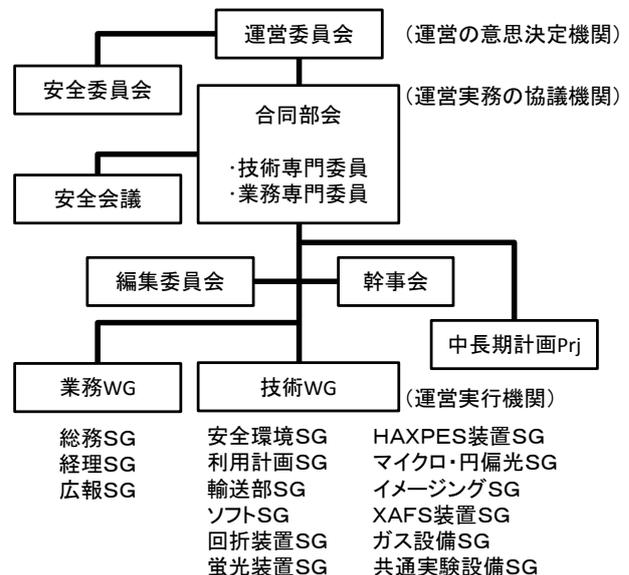


Fig. 1. サンビーム運営体制 概略図

[注] 川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニー（株）、電力グループ（関西電力（株）、（一財）電力中央研究所）、（株）東芝、（株）豊田中央研究所、日亜化学工業（株）、日産自動車（株）、パナソニック（株）、（株）日立製作所、（株）富士通研究所、三菱電機（株）（2015年3月現在、50音順）

DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)等異常分散を利用した回折測定を可能とすることを目的として、エネルギー走査しながら回折測定を可能とする設備を導入した。導入の詳細は本章1.4を参照頂きたい。

また、X線顕微鏡技術の高度化としてピエゾ駆動高速位置決めステージの導入と立ち上げを実施した。この技術の詳細は本章1.5を参照頂きたい。

2015年度は、XAFS技術の強化を目的に、2014年度に導入したピエゾステージを利用してマイクロXAFSの高速計測可能とする制御系、BL16B2 MOSTABの更新を、回折技術の強化として、回折装置用のアナライザー結晶の導入を、それぞれSG主導で進めている。

3. 安全衛生活動

この一年間もサンビーム共同体において無事故・無災害を継続している。2015年3月に、2014年度の2回目の安全環境維持活動を行い、同年度の安全総点検での指摘事項139件への対応を終えた。2015年度も7月31日に、各社の実験・技術担当者に加えて、安全管理担当者18名を加えた計46名で、ビームラインとその周辺、及び準備室の安全総点検を実施した。参加者の集合写真をFig. 2に掲載した。全体的には良好な安全対策と環境が維持されていたが、4S中心に100件の指摘を頂いた。安全環境維持活動として、9月11日に指摘事項への対策を施した。一部、時間を要する残件を含め、2016年1月に、再度安全環境維持活動を行い、全ての対策を終える予定である。このような安全衛生活動は今後も継続し、安全環境の維持、向上を図っていく。

4. 対外発表

サンビームとして以下のような対外発表を行った。

1) サンビーム年報・成果集Vol.4 (2014) を発行した。2013年10月～2014年9月の1年間にわたるサンビームの活動と研究成果をまとめた。4つのPartで構成し、Part 2は、実施後3年以内の成果非専有課題成果公開の取決めにそって各社成果を報告し、Part 1

は概況、Part 3は第14回サンビーム研究発表会 (2014年) の発表概要、Part 4は対外発表リストを掲載した。

- 2) 「第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム」(2015年1月10～12日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス)にて「SPRING-8 BL16XU/B2 サンビームの多次元検出器立ち上げ」と題してポスター発表を行った[1]。
- 3) 「第62回応用物理学会春季学術講演会」(2015年3月11～14日、東海大学湘南キャンパス)にて「硬X線光電子分光測定における電子・イオン同時照射を用いた帯電中和」と題してポスター発表を行った[2]。
- 4) 「第23回SPRING-8施設公開」(2015年4月26日)にて、サンビームのパネル展示を行った。
- 5) 「九州大学先導物質化学研究所—九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム (第9回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会)」(2015年8月28日、サンメッセ鳥栖)にて、「サンビームにおける放射光の産業利用」と題して特別講演をした[3]。
- 6) 「第15回サンビーム研究発表会」(2015年9月3、4日、川崎市産業振興会館)を「第12回SPRING-8産業利用報告会」において開催し、サンビームから、口頭6件、ポスター26件を発表した。これらの発表概要は本年報・成果集のPart 3に掲載されている。「第11回SPRING-8産業利用報告会」より選出されることになった最優秀発表賞を榊氏(日亜化学)の講演が、優秀発表賞を臼田氏(東芝)の講演と高松氏(日立)のポスター発表が、それぞれ受賞した。
- 7) 「SPRING-8シンポジウム2015」(2015年9月13、14日、九州大学 伊都キャンパス カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)にて、「サンビームBL16XUとBL16B2の現状」と題してポスター発表を行った[4]。

参考文献

- [1] 北原ほか、第28回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム、12P073 (2015.1.10~12、立命館大学)
- [2] 吉木ほか、第62回応用物理学会春季学術講演会、13p-P8-1 (2015.3.11~14、東海大学)
- [3] 上田、九州大学先導物質化学研究所—九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム、特別講演 (2015.8.28、サンメッセ鳥栖)
- [4] 上田、SPring-8シンポジウム2015、P-056 (2015.9.13~14、九州大学)

サンビーム共同体 合同部会長
株式会社日立製作所 上田 和浩



Fig. 2. 安全総点検 (7月31日実施) 参加者

Table 1. BL16XUの基本仕様

光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長 40 mm、周期数 112
光子エネルギー	4.5～40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却二結晶(Si(111))
光子数	～10 ¹² photons/s (マイクロビーム ～10 ¹⁰)
ビームサイズ	1.0 mm(H) × 1.0 mm(V) 以下 (マイクロビーム 0.5 μm(H) × 0.5 μm(V) 以下)
実験装置・手法	HAXPES装置 8軸X線回折装置 マイクロビーム形成装置(マッピング機構、X線回折/ 蛍光X線分析/XAFS/XMCD) 蛍光X線分析装置(波長分散型/エネルギー分散型) その場計測用ガス設備

3. 利用状況実験

BL16XUにおける2014AB期（2014年度）の各社の実験装置別利用割合をFig. 2の右端に示す。それまでの年度は、装置別利用割合の大小関係は変わらないが、X線回折が利用の中心であった。2014年度の大きな特徴は、硬X線光電子分光（HAXPES）法が新たに加わり、全体利用の24%を占めたことである。

一方、2014AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2013AB期と比較してFig. 3に示した。2014AB期では、2013AB期から「触媒」分野の利用割合が減り、「電池」分野の割合が増加した。これは硬X線光電子分光（HAXPES）法の導入により、窒化物系化合物半導体や有機半導体などの多様な結晶性材

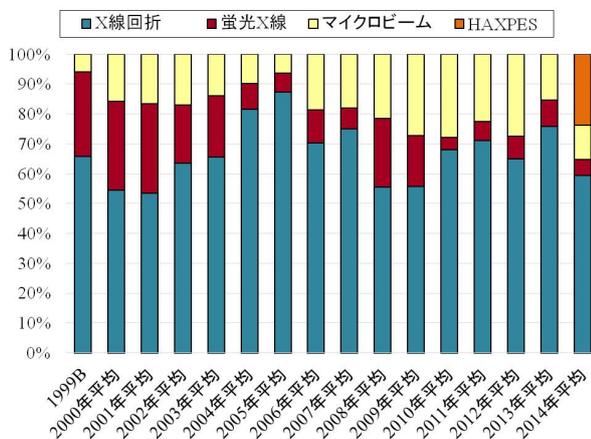


Fig. 2. BL16XUにおける実験装置別利用割合の年度別推移

料だけでなく、環境・エネルギー関係分野で微結晶・非結晶性材料への利用が進んだことを表している。

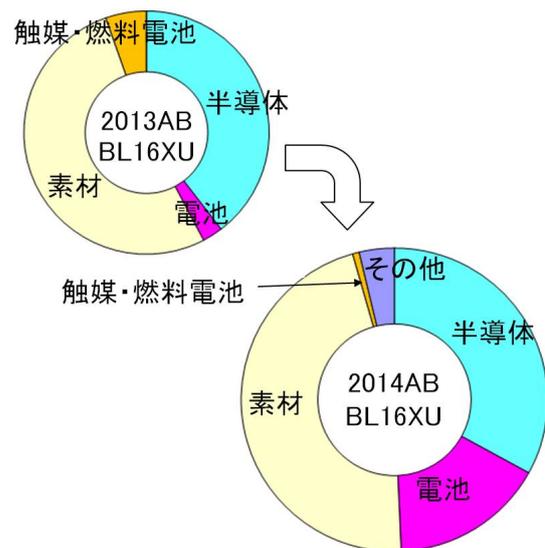


Fig. 3. BL16XUにおける利用研究課題の適用分野別比率

4. サンビームの成果公開

各社の利用研究課題を通じてサンビームで得られた成果は、各社から学会発表、論文投稿などで対外的に適時報告されている。そのような報告を基本としながら、サンビーム共同体としては、サンビームの対外的な発表の場として、「サンビーム研究発表会」と「サンビーム年報・成果集」の2つを用意している。

「サンビーム研究発表会」は、2001年度よりサンビーム共同体が毎年主催して、直近の1年間に共同体各社のサンビームで得られた成果を発表する会である。2004年度からは、「SPring-8産業利用報告会」をJASRI、兵庫県と共催している。「SPring-8産業利用報告会」は、2010年度から（株）豊田中央研究所が加わり、SPring-8の産業利用に関する最も規模の大きな報告会となっている。2014年度は、第14回サンビーム研究発表会（第11回SPring-8産業利用報告会）（2014年9月4～5日、姫路市商工会議所ビル）にて、ポスター23件、口頭6件の発表を行った[3]。発表会終了後にサンビームID・BMの見学会を開催した。また日常的な見学に対応するため、サンビームの説明ポスターを更新した。

一方、「サンビーム年報・成果集」は、サンビームでの各社利用実験課題の成果を論文形式で公開する媒体を提供する目的で2011年度より刊行を開始した冊子である。同年報・成果集は、JASRIの「重点産業利用報告書」の形式に倣った各社の成果報告論文、前述のサンビーム研究発表会の報告書、及びそれ以外のサンビーム共同体の年間活動記録などで構成されており、一年間のサンビームの成果と活動をまとめて閲覧できる内容となっている。2012年度に、同年報・成果集は、SPring-8の成果非専有実験課題の成果公開の媒体の一つである「公開技術報告書」としてSPring-8成果審査委員会にて認定された。2015年3月には、同年報・成果集のVol.4を発刊した[3]。サンビーム共同体の研究成果については、同年報・成果集とそれ以外の成果も含めて、サンビーム共同体ホームページで公開されている[4]。

5. 研究・技術検討事例

以下に新規技術検討事例として、走査型蛍光X線顕微鏡用ピエゾ高速位置決めステージの導入に関して紹介する。

サンビームでは、KB配置の楕円筒面ミラーを用いたマイクロビーム形成装置と高精度な垂直回転軸試料台を組み合わせ、走査型蛍光X線顕微鏡やCT計測技術の検討を進めてき

た。走査型蛍光X線顕微鏡はサブミクロン空間分解能で、試料の元素マッピングが可能な顕微鏡技術である。しかし、Fig. 4に示すように、ステッピングモーター制御のX-Y-Zステージで、Radial Patternを測定した際、位置決め精度の誤差により直線がジャギーに計測されていた。このため高い位置決め精度が求められていた。またステージをこの精度で駆動した場合、モーターの駆動時間を0.4 secより短縮することが困難であり、広い領域を高分解能で測定する場合、測定時間の短縮を困難にしていた。

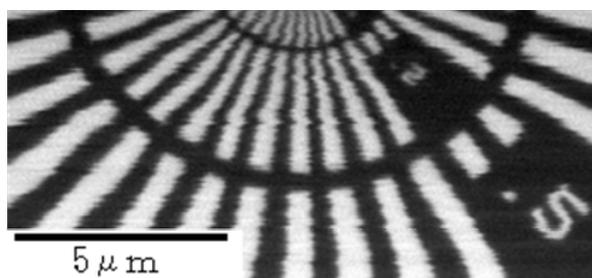


Fig. 4. モーターステージでのパターン測定結果

今回、測定時間の大幅な短縮を目的として、高速かつ高精度な位置決めが可能な圧電素子（PZT）を用いた試料ステージと制御系を新たに導入した。Fig. 5に導入したピエゾステージとその制御系の模式図を示した。ピエゾステージはX-Y-Zの3軸構成で各軸のストロークは250 μm、位置決め精度は10 nm、位置決め時間は数10 msである。本ステージの伸縮はコントローラを介してDAQの電圧で制御する。また、試料を透過したX線強度、及び試

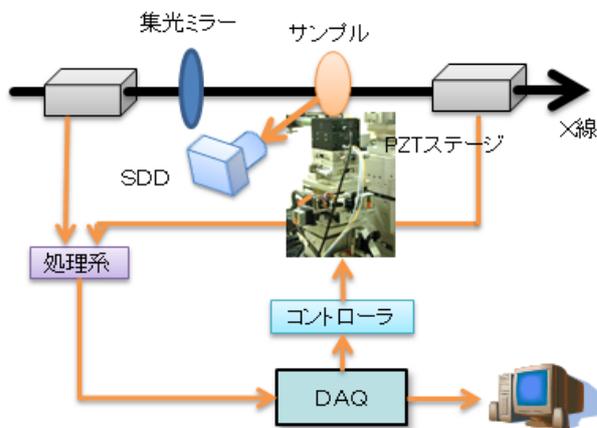


Fig. 5. ピエゾステージと制御系の模式図

料から発生した蛍光X線をデジタル信号処理し、同DAQにデジタル入力することにより、一層の高速化を図ったシステムとした。

Fig. 6に銅メッシュ（2000本/インチ）を試用測定した銅の蛍光X線マッピング像を示す。使用したX線のエネルギーは10 keV、ビーム径は縦横共に0.5 μm である。像サイズは250 \times 250 μm 、送りは1 μm 、各点の測定時間は200 msで、合計の測定時間は3.5時間である。従来のステージ系では同様の測定に15時間を要していたので、本系の導入により、測定時間を1/5に短縮できたことになる。

今回の設備導入により走査型蛍光X線顕微鏡の試料走査が高速化でき、試料の位置合わせ、本測定ともに短時間化が進んだ。また測定時間の短時間化により、広い視野を高い分解能で計測可能となった。今後はエネルギー走査を追加し、二次元XAFS測定機能を拡張する予定である。サンビームの今後の活用と各社成果の創出が期待される。

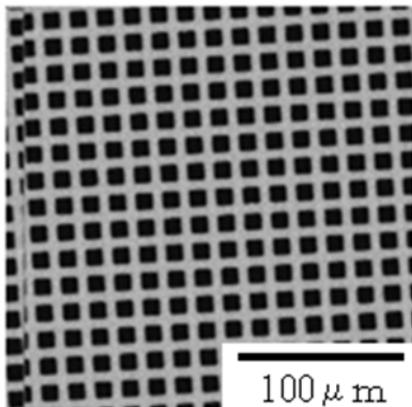


Fig. 6. Cuメッシュの蛍光像。3.5時間で250 μm 角を1 μm 分解能で測定できる。

参考文献

- [1] 平井 康晴: SPring-8 利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) p.16-19; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) p.103-107.
- [2] 飯原 順次、他: 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 11P012 (2009.1.9~12, 東京大学); 他 同合同シンポジウム 11P021, 12P027, 12P028, 12P029, 12P030, 12P031, 12P032.
- [3] 産業用専用ビームライン建設利用共同体: サンビーム年報・成果集 Vol.4 (2015) p.23-86.
- [4] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 研究成果公開 WEB サイト <https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html>

サンビーム共同体 合同部会長
株式会社日立製作所 上田 和浩

BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、BL16XU の項に記したように、BL16XU (サンビーム ID) とともに、13 社・グループで構成され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、運営する専用ビームラインである。1998 年 8 月に専用ビームライン据付工事着工申請書が承認され、BL16XU/B2 とともに設置・利用が開始され、1999 年 9 月よりサンビーム共同体各社への供用が開始された[1]。2006 年度に、供用開始からのサンビームの成果をまとめるとともに、2008 年度からの 10 年間の次期計画を申請した。2007 年度に次期計画が承認されたことを受け、2007 年度と 2008 年度の 2 ヶ年度にわたって、大幅な設備更新・改造を実施した[2]。2013 年度には、中間評価を受け、「継続」の評価結果を得た。また、回折計の高度化のため、多次元検出器装置 (二次元検出器 PILATUS と一次元検出器 MYTHEN)、及び、同多次元検出器を有効活用するため、in situ 実験に適した高温雰囲気制御が可能な加熱試料台を導入し、サンビーム共同体各社のニーズに合わせて、機能向上を継続的に行っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16B2 の基本仕様を Table 1 に示す (実験装置などの機器配置の概略は BL16XU の項の

Fig. 1 参照)。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 Si 二結晶単色器により、広いエネルギー範囲で単色 X 線を利用できる。光学ハッチ内には集光及び高次光除去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、上流側に大型実験架台、下流側に 6 軸 X 線回折装置が設置されている。

大型実験架台は、表面を平滑仕上げとし、エアパッド浮上式のステージを採用し、測定装置類の配置を比較的容易に変えられる仕様となっている。その実験架台上で、イオンチャンバーや θ -2 θ 型ゴニオメータなどを用いて XAFS 測定を行える。XAFS 測定用の検出器としては、他にライトル検出器、転換電子収量検出器を備え、さらに、液体窒素の自動供給装置を備えた 19 素子 Ge 半導体検出器を装備し、利便で高感度な蛍光 XAFS 測定に対応する。また、同じ大型実験架台で、X 線イメージングやイメージングと XAFS を組み合わせたイメージング XAFS 測定が行われている。タンジェンシャルバー式ゴニオメータを用いて X 線トポグラフィなどの精密 X 線光学実験を行うことができる。

一方、6 軸 X 線回折装置では、通常の X 線回折はもとより、高エネルギー X 線回折を行える。また、BL16XU と同様に、CO や NO などの毒性ガスや、H₂ や CH₄ などの可燃性ガスを実

Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5~113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si(111), Si(311), Si(511))
光子数	~10 ¹⁰ photons/s
ビームサイズ	0.1 mm (H) × 0.1 mm (V) (ミラー使用) 60 mm (H) × 5 mm (V) (Si(311)、ミラー不使用)
実験装置・手法	大型実験架台 (XAFS、X 線トポグラフィ、X 線イメージング) 6 軸 X 線回折装置 その場計測用ガス設備

験ハッチに安全に供給し排気するその場計測用ガス設備を使用でき、クイックスキャンXAFS計測系と組み合わせ、材料の反応過程のその場XAFS測定を行える。

2014年度は、X線カメラの高分解能化のため、新たなシンチレータを導入した。またBL16B2モノクロメーター付近の真空排気系の強化や、BL16B2でPILATUSを利用する際に使用するドライバーコントローラ等の実験の利便性向上の施策をいくつか実施した。

3. 利用状況実験

BL16B2における2014AB期（2014年度）の各社の実験装置別利用割合をFig. 1の右端に示す。それまでの年度と同様に、XAFS装置の利用が圧倒的に多いことには変わりはないが、XAFS装置利用が85%程度まで減り、X線回折装置利用が10%に増加し、残りをX線トポグラフィ装置の利用が占めた。これは、2014年度からBL16XUに硬X線光電子分光（HAXPES）装置が入り、BL16XUの利用希望が過多となり、BL16XUのX線回折装置利用の一部がBL16B2のX線回折装置利用に移ったためと考えられ、今後も継続することが予想される。

一方、2014AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2013AB期と比較してFig. 2に示した。2013AB期に比べて、2014AB期では、大電力用の化合物半導体や磁性薄膜など

の「半導体」分野の利用比率が最も高くなった。大きな特徴として、リチウムイオン二次電池をはじめとした「電池」分野への適用が大幅に減り、「燃料電池・触媒」分野の比率は大幅に増加したが、詳細にみると環境・エネルギー分野で研究対象とする材料がシフトしたわけではない。

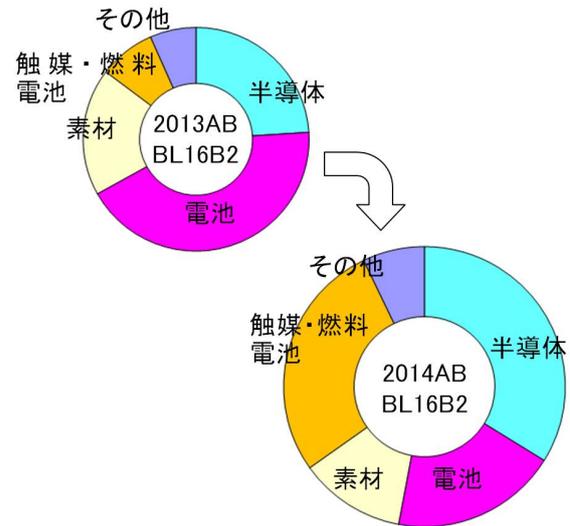


Fig. 2. BL16B2における利用研究課題の適用分野別比率

4. 成果の紹介、研究・技術検討事例

BL16XUの項で記したように、BL16B2で得られた成果は、毎年主催している「サンビーム研究発表会」で報告するとともに、実験課題の成果公開の媒体である「サンビーム年報・成果集」にて論文形式で発表している。2014年度には、第14回サンビーム研究発表会（第11回SPring-8産業利用報告会）（2014年9月4～5日、姫路市商工会議所ビル）にて、ポスター発表23件、口頭発表6件を行うと共に、「サンビーム年報・成果集Vol.4 2014」を発売した[3]。発表会終了後にサンビームID・BMの見学会を開催した。サンビーム共同体の研究成果については、同年報・成果集とそれ以外の成果も含めて、サンビーム共同体ホームページ[4]及びビームラインに展示したポスターにて公開されている。

以下に、in situ二次元XAFS技術を実用材料に適用する技術検討事例を紹介する[5]。

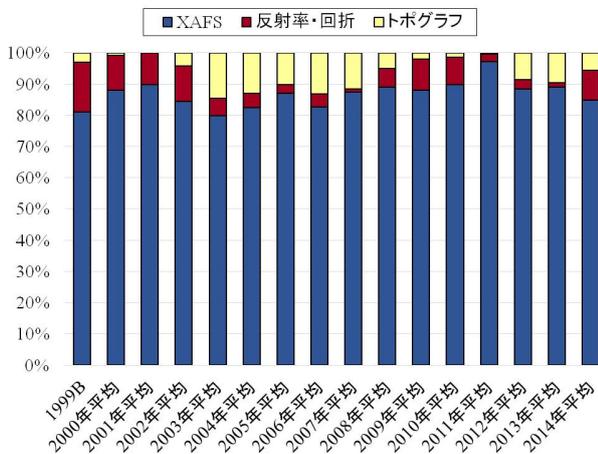


Fig. 1. BL16B2における実験装置別利用割合の年度別推移

二次元XAFSはX線イメージングとXAFSを組み合わせた測定手法である。面内スペクトルの同時測定が可能であり、多点測定を行うことなく位置分解データの取得が可能となるため、電池材料における反応分布評価等への活用が期待される。サンビームにおける技術領域拡大を目指し、各社において実用的な二次元XAFS測定を行う際の事前検討に資するため、共同作業として実用材料を用いたin situ二次元XAFS測定を実施した。

試料として産業分野における測定ニーズの高い電池材料を取り上げた。Li(Mn, Co, Ni)O₂系正極をラミネートパックに封止し大気非曝露で測定に供した。また正極の反応分布における位置関係を確認できるように、Li対極の大きさを正極よりも小さくした。測定中は3.9 Vから4.2 Vまでの充電と4.2 Vから3.0 Vまでの放電を3Cレートで行った。

測定は電荷補償における寄与の大きいNiに着目して行い、入射X線エネルギーをスキャンした二次元XAFS (XANESのみ) と、吸収端位置で固定した透過像連続撮影を行った。試料を透過したX線は浜松ホトニクス製シンチレータP20Eで可視光に変換後、CMOSカメラで検出した。

XANESスペクトルは取得画像から1点あたり100 μm 四方の範囲を切り出して抽出した。Li対極と対向する部分、境界付近及び対向しない部分 (1.8 mm離れた部分) の3点におけるNi-K吸収端XANESスペクトルをFig. 3に示す。位置による価数変化有無の確認可能なスペクトルであることがわかる。

Fig. 4に、入射エネルギーを吸収端位置で固定して連続撮影した画像を処理して得た吸収率の分布を示す。画像左側の点線枠がLi対極の位置にあたる。充電状態に応じた顕著な吸収率変化が確認され、高レート充放電時のNi価数変化分布を可視化することができた。

今回の共同作業を通じてin situ二次元XAFSを実施する際のセットアップ、必要時間及び取得データの質についての情報共有が進んだ。手法及びサンビームの今後の活用推進と各社成果の創出が期待される。

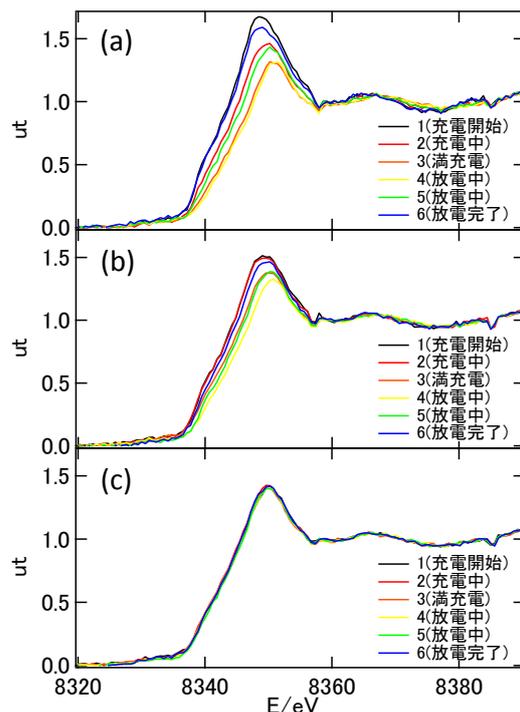


Fig. 3. 充放電時のNi-K吸収端XANESスペクトル変化。(a)対向Liあり、(b)境界付近、(c)対向Liなし。

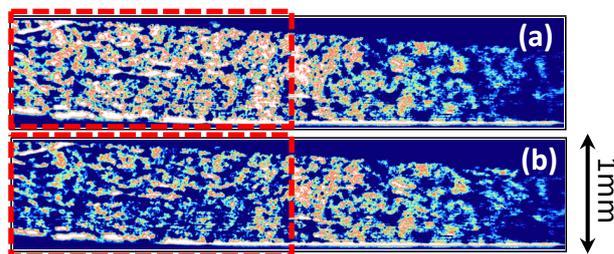


Fig. 4. Ni-K吸収端XANES吸収端位置での吸収率分布。(a)充電開始時、(b)満充電。

参考文献

- [1] 泉 弘一: SPring-8 利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) p.20-22; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) p. 103-107.
- [2] 飯原 順次、他: 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 11P012 (2009.1.9~12, 東京大学); 他 同合同シンポジウム 11P021, 12P027, 12P028, 12P029, 12P030, 12P031, 12P032.
- [3] 産業用専用ビームライン建設利用共同体: サンビーム年報・成果集 Vol.4 (2015) p.23-86.

- [4] 産業用専用ビームライン建設利用共同体
研究成果公開 WEB サイト
<https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html>
- [5] 高尾直樹、他：第 15 回サンビーム研究発表会（第 12 回産業利用報告会）予稿集，
S26/P65（2015.9.4、川崎市産業振興会館）。

サンビーム共同体 合同部会長
株式会社日立製作所 上田 和浩

サンビームにおける X 線異常分散回折測定技術の開発

1. はじめに

サンビーム共同体では、放射光の特徴である、高強度、高輝度、高平行性、高干渉性、エネルギー可変性、偏光性などを利用した、各種測定技術の開発を推進している。今回、回折装置 SG が主体となりソフト SG の協力を得て、放射光の特徴の 1 つであるエネルギー可変性を利用した回折測定、特に吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用する MAD (Multi-wavelength Anomalous Diffraction method) 法や DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) 法を用いた測定を可能とするための測定技術の開発を行ったので報告する。

2. 制御装置の開発

本技術開発はBL16XUで先行して実施され、ほぼ同時にBL16B2にも展開された。ここでは、BL16XUにおける開発や測定データを基に紹介する。

LabVIEWソフトを用いて、Fig. 1に示したX線エネルギー制御部を新規開発した。同じくLabVIEWソフトを用いて開発した既存の回折計制御ソフトに組み込むことで、異常分散回折測定などのエネルギー可変性を利用した回折測定を可能とした。開発したX線エネルギー制御部を利用することで、RS-232C経由でエンコーダよりX線エネルギー値を取得し、TCP/IP経由でX線エネルギー、IDギャップ、単色器の $\Delta\theta 1$ の制御が可能である。また、CONTEC 製 アナログ入出力ボード AIO-160802LIを介して、ピエゾの制御も可能である。これらの制御の自由度を高める為に、各種モードの選択を可能とした。例えば、高調波の影響を低減させる為に、X線エネルギー制御部では、各エネルギーでピエゾチューン実施後、所望の量のデチューンを行う制御（高調波低減モード）や、測定時間を短縮する為に、MOSTABと連動させピエゾチューンを行わない制御（測定時間短縮モード）等の選択が可能である。また、X線エネルギーを

大きく変更した場合に入射X線を見失わないように、ピエゾスキャンを繰り返す行うことでピークを探し出す機能（ビーム探索機能）を付加する等、測定ミスを抑減させる工夫を図った。Huber製回折計の制御においては、神津精機製コントローラ兼ドライバSC410/210を利用し、連続測定モードを採用することで測定時間の短縮化を図った。

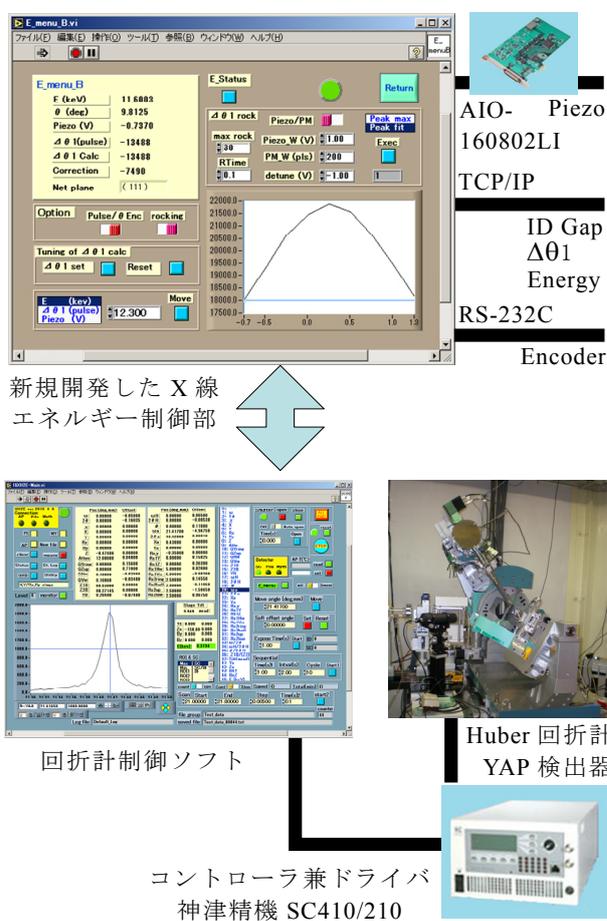


Fig. 1. 構築した制御装置

3. 検証実験

3-1. LiNiCoMnO₂へのMAD法の適用

構築した制御系において、所望の制御を行うことが可能かを調べるために、比較的制御が容易な MAD 法を用いた測定を LiNiCoMnO₂ に適用した。Fig. 2(a)に示したように、Mn-K 吸収端 (6.537 keV) 及び、Co-K

吸収端 (7.709 keV) の各吸収端より低エネルギー側の 2 点で回折測定を行った。測定には $2\theta/\omega$ 法を用いた。Mn-K 吸収端近傍の結果を Fig. 2(b)、Co-K 吸収端近傍の結果を Fig. 2(c) に示す。Mn-K 及び Co-K 吸収端近傍において、異常分散効果に伴う強度の相違が観測され、構築した制御系において、問題なく MAD 法を用いた回折測定を行うことが可能であることが確認できた。MAD 法の場合、制御は比較的容易であるが、いくつかの吸収端を跨いで大きく X 線エネルギーを変える場合がある。前記ピーク探索機能は、このような測定において特に威力を発揮する。

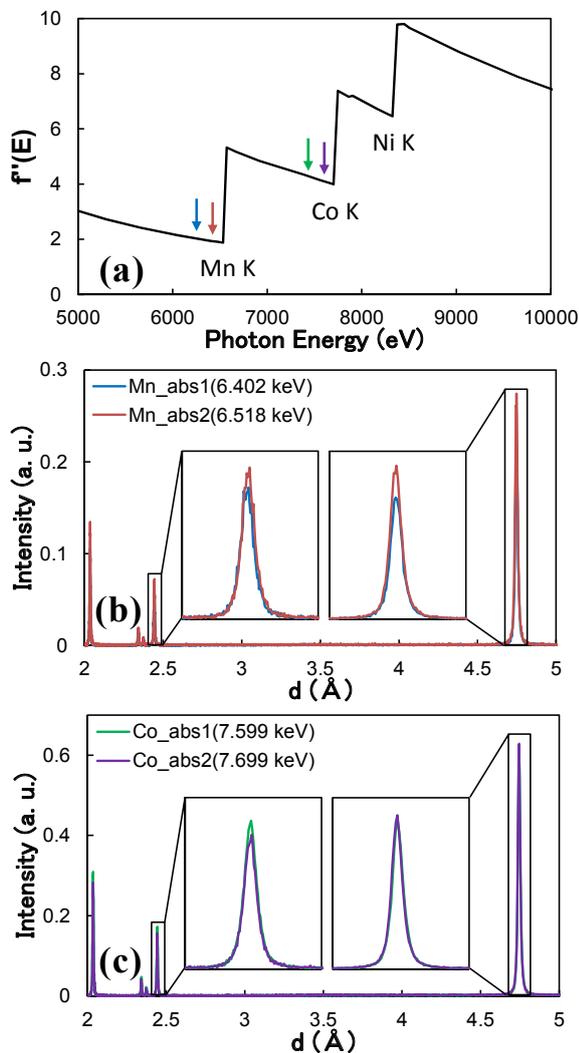
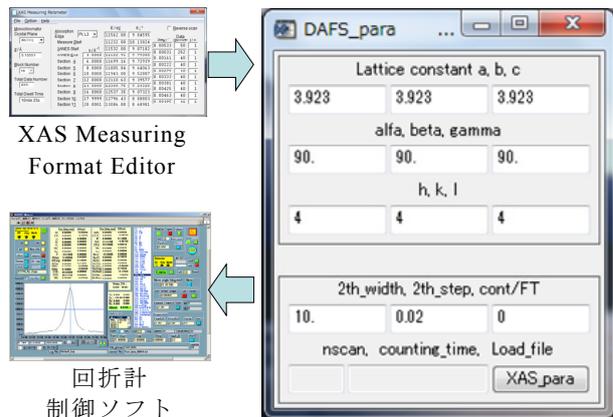


Fig. 2. LiNiCoMnO₂ への MAD 法の適用結果。(a)測定に使用した X 線エネルギー、(b)Mn-K、(c)Co-K 吸収端近傍の測定結果。

3-2. Si基板上Pt膜へのDAFS法の適用

DAFS法はMAD法に比べて、測定エネルギー数も多く制御がより複雑である。それ故、測定技術開発と並行して、Fig. 3に示すDAFS測定に有効な各種ツールの開発を行った。Fig. 3(a)に示した測定マクロ作成支援ツール DAFS_paraは、容易にDAFS測定を行うことが可能とする。XAS Measuring Format Editor出力ファイルをDAFS_paraに投入し、結晶構造、回折ピークの指数、スキャン幅を入力するだけで、複雑なDAFS測定用マクロを作成することが出来る。また、DAFS測定の場合、エネルギー毎に測定プロファイルが作成されるため、正しく測定が行われているか直ぐに判断することは困難である。Fig. 3(b)に示した簡易解析ツールDAFS速報は、自動的に測定プロファイルの積分を行うことが可能とする。それ故、DAFS測定後直ぐに振動構造を確認することが可能となる。

(a) 測定マクロ作成支援ツール DAFS_para



(b) 簡易解析ツール DAFS 速報

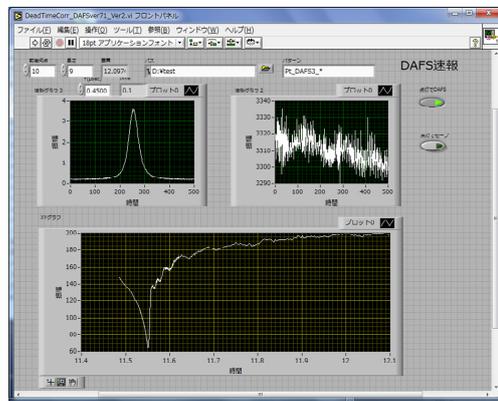


Fig. 3. DAFS 測定に有効な各種ツール

構築した制御系の検証を行う目的で、Si基板上Pt薄膜のDAFS測定を行った。スペクトルにはPt 444回折ピークを選定し、 $2\theta/\omega$ スキャン法でデータを取得した。検出器にはYAP検出器を選択し、検出器前スリットはオープンにして測定を行った。ピエゾ制御には、前記の高調波低減モードを採用した。測定結果をFig. 4(a)に示す。X線エネルギーの増加に伴い、吸収端までの強度低下及び吸収端以降の強度増加が観測されている。また、吸収端以降においては、蛍光Pt-L α の発生に伴うバックグラウンドの増加が観測されている。Fig. 4(a)に示した回折プロファイルをLorentz関数でフィッティングし、積分強度 I_{DAFS} 及びバックグラウンド I_{Back} を導出した。其々の結果をFig. 4(b)及びFig. 4(c)に示す。

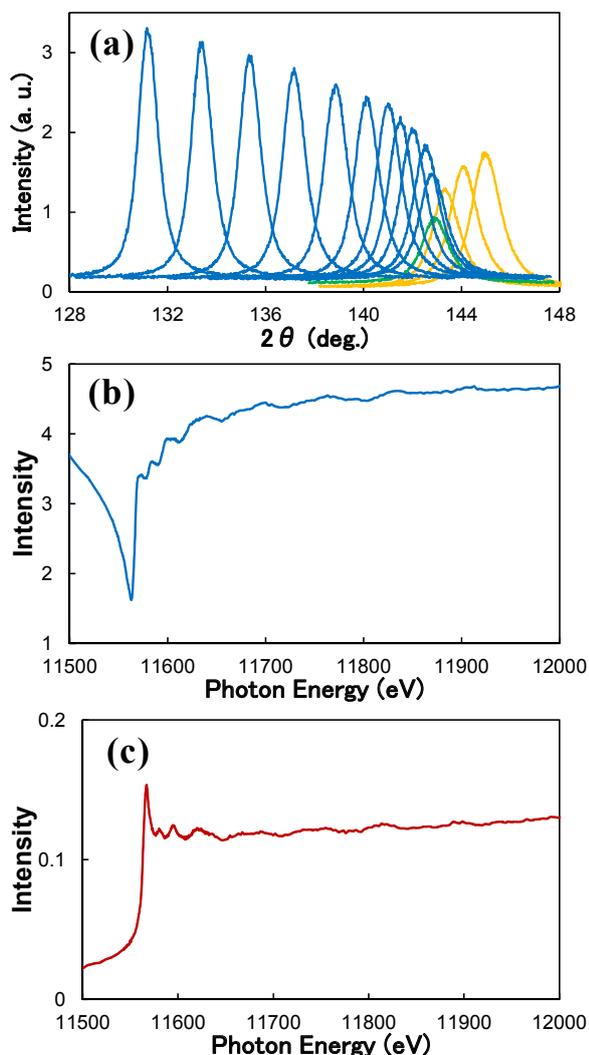


Fig. 4. Si基板上Pt膜へのDAFS法の適用結果。(a)Pt 444プロファイル、(b)ピーク、(c)バックグラウンドのX線エネルギー依存性。

Fig. 4(b)の結果は DAFS、Fig. 4(b)の結果は XAFS を表す。其々の振動構造が綺麗に観測されている。なお、本測定についてはBL16B2においても同様に実施した。BL16XU との結果を比較すると、BL16B2の方がよりノイズの小さな良い結果が得られた。理由としては、BL16B2の方が入射X線強度 I_0 の強度変動が小さいことが挙げられる。本サンプルのように十分大きな回折強度が得られるサンプルの場合はBL16B2、積算が必要なサンプルの場合はBL16XUが適していると考えられる。

Fig. 4(b)のDAFS測定結果を、Fig. 5に示したフローチャートに基づき解析を行った。ここでDAFSの解析とは、測定したDAFSプロファイルから、吸収スペクトル即ち $f''(E)$ を導出することを意味する。以下では、測定したDAFSプロファイルから、 $f''(E)$ を導出する方法について、Fig. 5のフローチャートを用いて説明する。

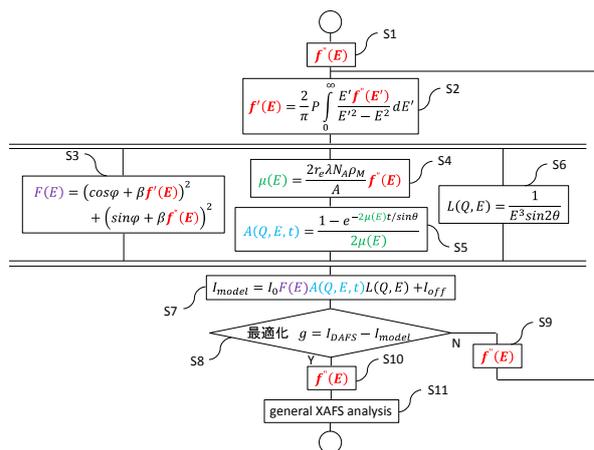


Fig. 5. DAFS 解析アルゴリズム

まずFig. 5のステップS1では、適当な $f''(E)$ を入力する。例えば、Cromer-Liberman式やFEFFによる計算値を用いることが出来る。続くステップS2では、異常分散項 $f'(E)$ と $f''(E)$ にKramers-Kronigの関係があることを利用して $f'(E)$ を算出する。さらに、それらを基にステップS3の構造因子 $F(E)$ 、ステップS5の吸収因子 $A(Q, E, t)$ 、ステップS6のローレンツ因子 $L(Q, E)$ を求め、ステップS7でモデル計算強度 I_{model} を導出する。ステップS8では、モデル計算結果 I_{model} と測定結果 I_{DAFS} が一致するように最適化が行われ、その結果

としてステップ S9 では $f''(E)$ が出力される。この $f''(E)$ を再度入力として利用する。この $f''(E)$ は、ステップ S1 における初期入力値よりも少しだけ真値に近いプロファイルとなっている。よって、本解析を繰り返し実施することで、 I_{model} と I_{DAFS} は最終的に Fig. 6(a) のように一致する。その結果、ステップ S10 では、Fig. 6(b) に示したような正しい吸収スペクトル $f''(E)$ を得ることが出来る。

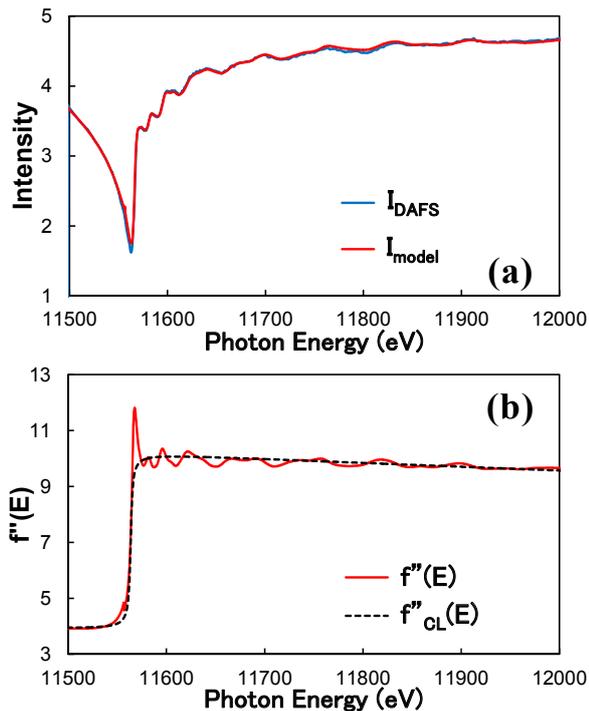


Fig. 6. Si 基板上 Pt 膜における、DAFS の解析結果。(a) DAFS 測定結果 I_{DAFS} とモデル計算結果 I_{model} 、(b) I_{DAFS} より導出された吸収スペクトル $f''(E)$ 。

上記で得た吸収スペクトル $f''(E)$ が本当に正しいかを確認するために、同じサンプルを用いて転換電子収量 XAFS 測定を行った。DAFS と XAFS の比較結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a) は、XAFS 測定より抽出された XAFS 振動構造と、DAFS 測定から Fig. 5 のフローチャートに基づき導出された XAFS 振動構造を比較した結果である。さらに両者をフーリエ変換して得られた動径分布が Fig. 7(b) である。DAFS と XAFS より得た動径分布は良く一致している。本サンプルは Pt 単層膜であるため、両者は一致することが期待される。本解析より、今回立ち上げた DAFS 法を用いた

測定が、正しく実施出来ていることが検証出来た。

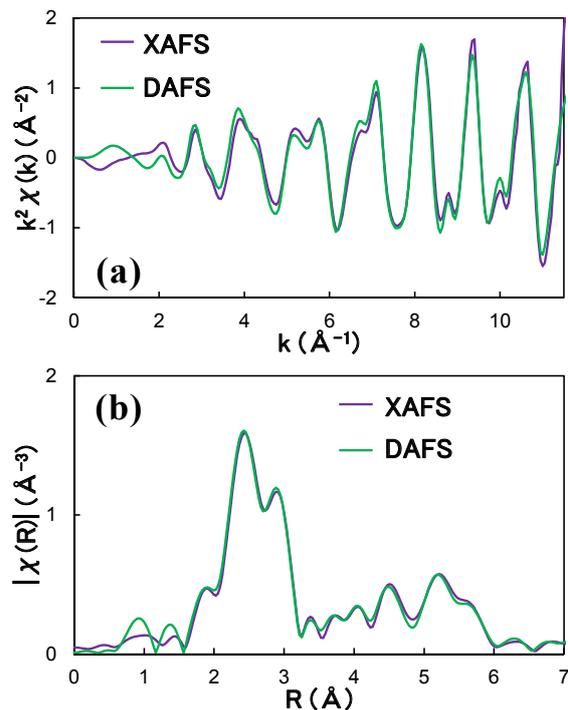


Fig. 7. Si 基板上 Pt 膜において、DAFS 測定と転換電子収量 XAFS 測定より得た、(a) XAFS 振動構造、(b) 動径分布の比較

4. まとめと今後の計画

サンビーム共同体における回折装置 SG 及びソフト SG の取り組みを紹介した。

今回、放射光の特徴であるエネルギー可変性を利用した、X 線異常分散回折測定を可能とするための測定技術開発を行った。また、LiNiCoMnO₂ への MAD 法の適用や、Si 基板上 Pt 膜への DAFS 法の適用などを通じて検証実験を実施し、開発した測定技術により所望の制御が可能なが確認できた。本測定技術に関しては、既に 2015A 期の途中より、各社実験での利用を開始している。

現在、強度が弱い粉末サンプルの DAFS 測定時間短縮のために、2013 年度に導入した多次元検出器を活用した測定の可能化や、DAFS の解析に必要な吸収補正用データの DAFS との同時取得可能化などの、さらなる高度化を推進している。

サンビーム共同体 回折装置 SG 主査
株式会社富士通研究所 野村 健二

圧電素子を用いたX線顕微鏡の高速化

1. はじめに

サンビーム共同で開発を進めている走査型X線顕微鏡（マイクロビーム形成装置）は、集光X線ビームを試料上で走査し、各照射位置における元素組成、密度、および結晶状態などをミクロン以下の空間分解能で計測する顕微鏡である。サンビーム（BL16XU）に建設当初より設置し、電線の絶縁材をはじめとする各種材料の元素マッピング[1]、マルチファセット構造のInGaN等の微小部回折マッピング[2]、X線磁気円二色性と組み合わせた磁気イメージング[3]、細胞スフェロイドの断面観察[4]など様々な分野で幅広く利用している。

今後、本系を各種オペランド計測（その場観察）や3次元観察に適用していくためには、試料走査時間の短縮が不可欠である。そこで、昨年度に従来のステップモータ駆動の試料ステージに替えて、より高速に駆動可能な圧電素子を用いたステージ（以下PZTステージ）を導入した。また、同時にデジタル信号処理系を導入し、一層の高速化と低雑音化を図った。以下、本系の概要と仕様観察の結果について紹介する。

2. 導入装置の概要

Fig. 1にX線顕微鏡の概要を示す。本顕微鏡は仮想光源となる4象限スリット、KB（Kirkpatrick-Baez）配置の集光ミラー系、試料ステージ系、および検出系から主に構成さ

れている。液体窒素冷却を利用した二結晶分光器（DCM）で単色化されたX線は、前置トロイダルミラーで仮想光源である4象限スリットに集光される。4象限スリットで形成されたX線はKB配置の2枚の楕円ミラーで反射され、試料位置に再度集光される。試料を透過したX線はイオンチャンバーで、試料から発生した蛍光X線は半導体検出器（SSD）で検出する。

集光ミラーの縮小率は縦方向が1/20、横方向が1/40であり、4象限スリットの開口幅を縦10 μm 、横20 μm に設定した場合、計算上の集光サイズは0.5 μm 角になる。仮想光源から集光ミラー中心まで距離は5100 mm、下流の第2集光ミラー端から焦点までの距離は80 mmで、磁石やHeチャンバーなど使用環境に合わせた各種持ち込み装置を設置することができる。利用可能なX線のエネルギーは5 mrad反射のミラーを利用した場合6.5 keVから12 keVである。

Fig. 2にPZTステージを用いた試料ステージ系の概要を示す。今回の改良では従来のチルトステージの代わりにPZTステージを搭載する構成とし、電動モータ駆動のX-Yステージは残存することで、7.5 mmの長いストロークと圧電素子による高速かつ高精度な位置決めを実現している。PZTステージの伸縮はX、Y、Zの3軸共に250 μm 、位置決め再現性は10 nm、位置決め時間は約50 msである。伸縮はドライバーユニットへの入力電圧で制御し、

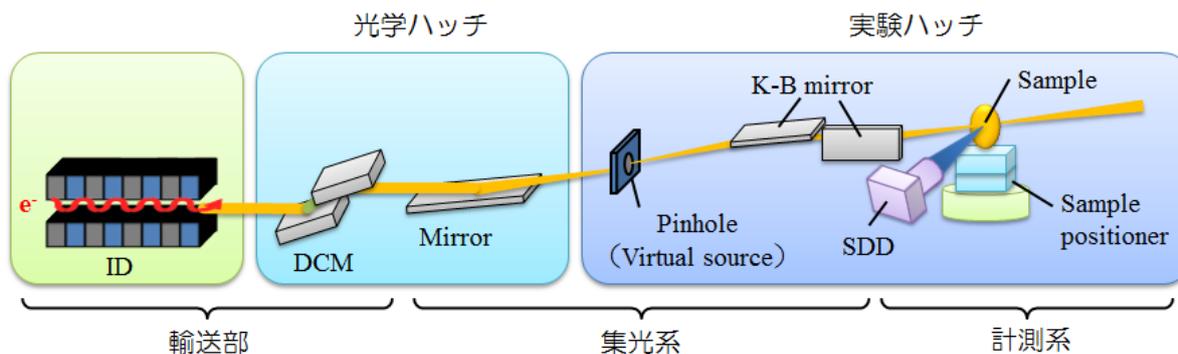


Fig. 1. BL16XU の走査型 X 線顕微鏡の概要

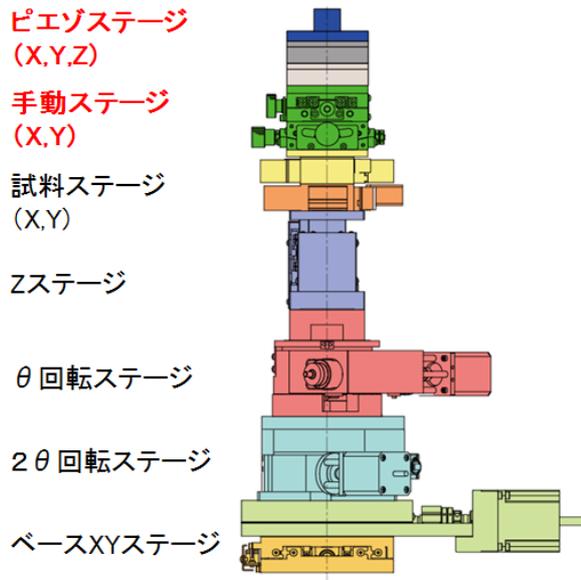


Fig. 2. PZT ステージを用いた試料ステージ系

サーボ機構が動作している条件では0~10 Vの入力に対して0~250 μm 伸縮する。サンプルホルダーはスペーサを介してPZTステージ上部に取り付ける構成となっており、予めオフラインの実体顕微鏡で調整した仮想照射位置に、集光X線が照射されるように系の位置

を調整してある。

Fig. 3 に信号処理系を示す。イオンチャンバーから出力された電流はカレントアンプで増幅した後にDAQのA/Dコンバータで、SSDから出力された蛍光X線の信号は増幅後にMCAで波形弁別して、それぞれデジタル信号として検出している。後者のチャンネル数は8 chであり、8種類の元素まで同時に検出することができる。また、USBを介してMCAから全スペクトルデータを転送し、保存することもできる。なお、従来どおりにモータコントローラは GPIB 経由で、単色器やミラーの制御はネット経由で制御を行っている。

3. 試用実験の結果

通常の集光調整で形成したマイクロビーム（エネルギー10 keV）を用いて、各種の試用実験を行った。Fig. 4にナイフエッジスキュン法で測定したビームの形状（ビームプロファイル）を示す。横方向のビームの半値全幅（FWHM）は0.6 μm 、縦方向は0.5 μm である。本実験において4象限スリットの開口幅は横40 μm 、縦20 μm であることから、ほぼ設計通りに集光できていることがわかる。

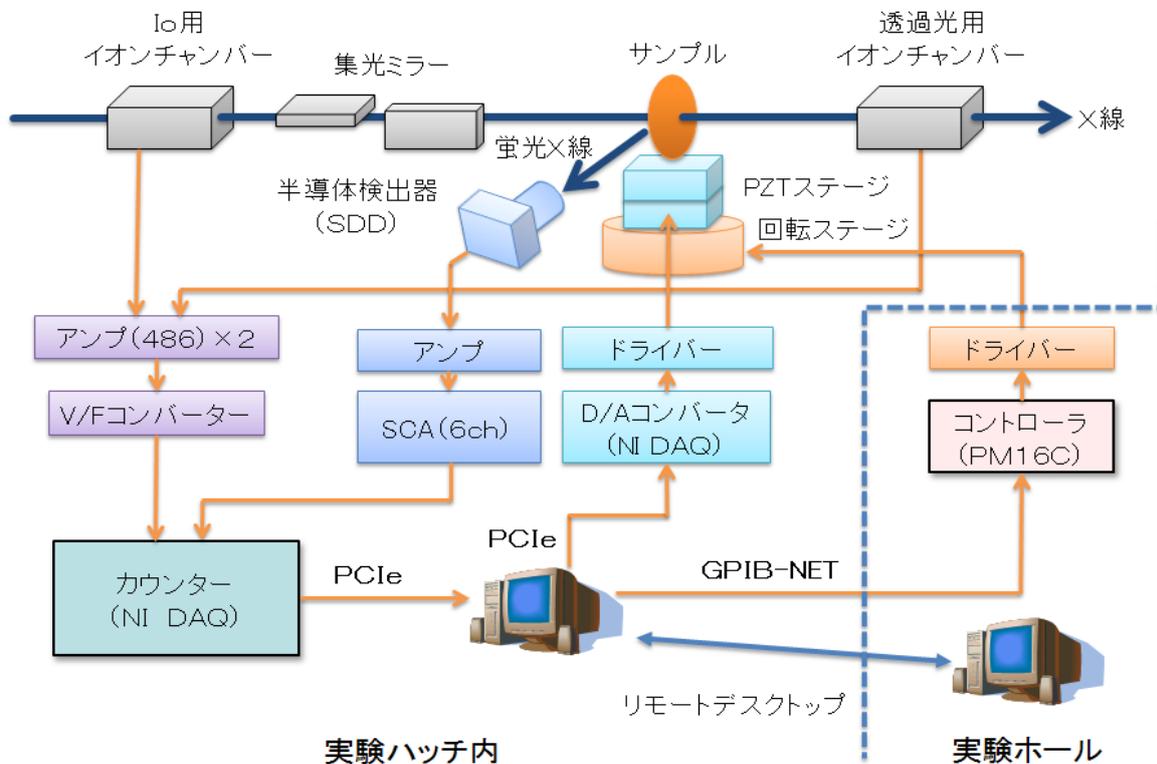


Fig. 3. X線顕微鏡の信号処理系の概要

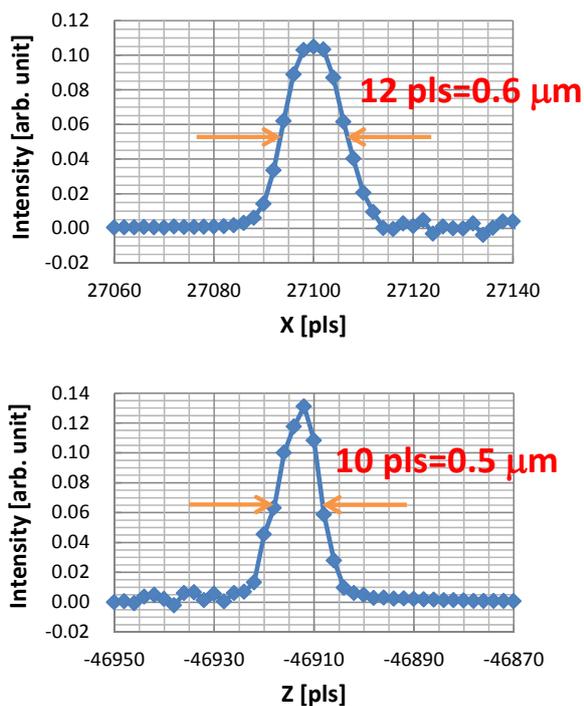


Fig. 4. ナイフエッジスキャンにより得られた横と縦のビームプロファイル

Fig. 5に銅メッシュ（2000 LS/インチ）をTable 1の条件を用いて測定した結果を示す。左が透過像、右が銅の蛍光X線強度分布像（蛍光マップ）で、両者のコントラストは正しく反転していることがわかる。測定時間は2050秒であり、従来のステップングステージを用いた同様の測定に比べて、測定時間を1/5以下に短縮することができた。

Table 1. Fig. 5 の測定条件

観察範囲	250 μm 角
測定点数	101×101 点
カウント時間	0.2 秒
合計測定時間	2050 秒

Fig. 6には直径が200 μm程度の火山灰を多数観察した結果を示す。測定対象の元素はシリコン、カリウム、カルシウム、マンガン、及び鉄である。また、Fig. 5と同様に同時に透過像（Tr）の測定も行った。本測定では粘着剤が塗布されたカプトン膜に火山灰を疎らに撒き、モータ駆動の粗動ステージで各灰の位置を確定した後、PZTステージを用いて測定した。

観察範囲と点数はTable 1と同じであるが、各点の測定時間は0.02秒とした。このため、1個当たりの測定時間は約200秒である。なお、従来のモータ駆動を用いたステージで同様な測定を行った場合、駆動時間が大きな律速となり、ステージの移動時間だけで3000秒以上を要していた。このため、本測定のような高速かつ多点スキャンの場合は測定時間を1/10以下に短縮できたことになる。なお、これまで火山灰には大きな元素分布の違いはなく、同一の元素組成と考えられていた。しかし、本測定結果が示すように、CaやFeは灰によって大きく分布が異なることがわかった。

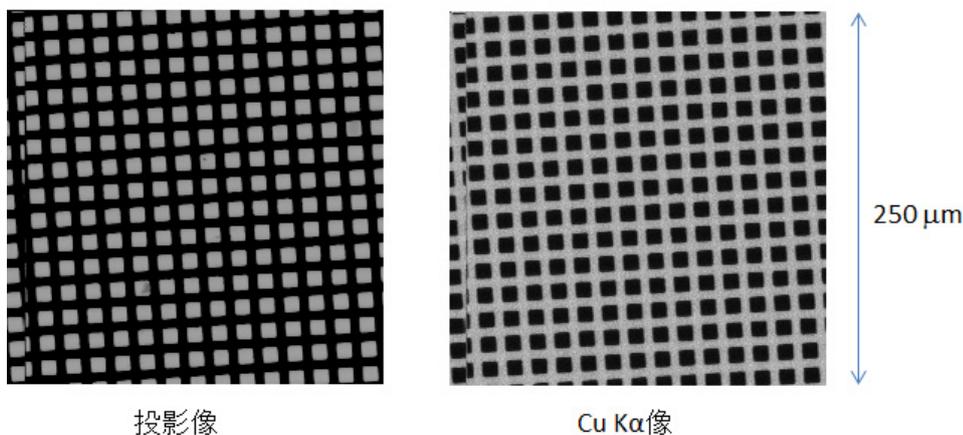
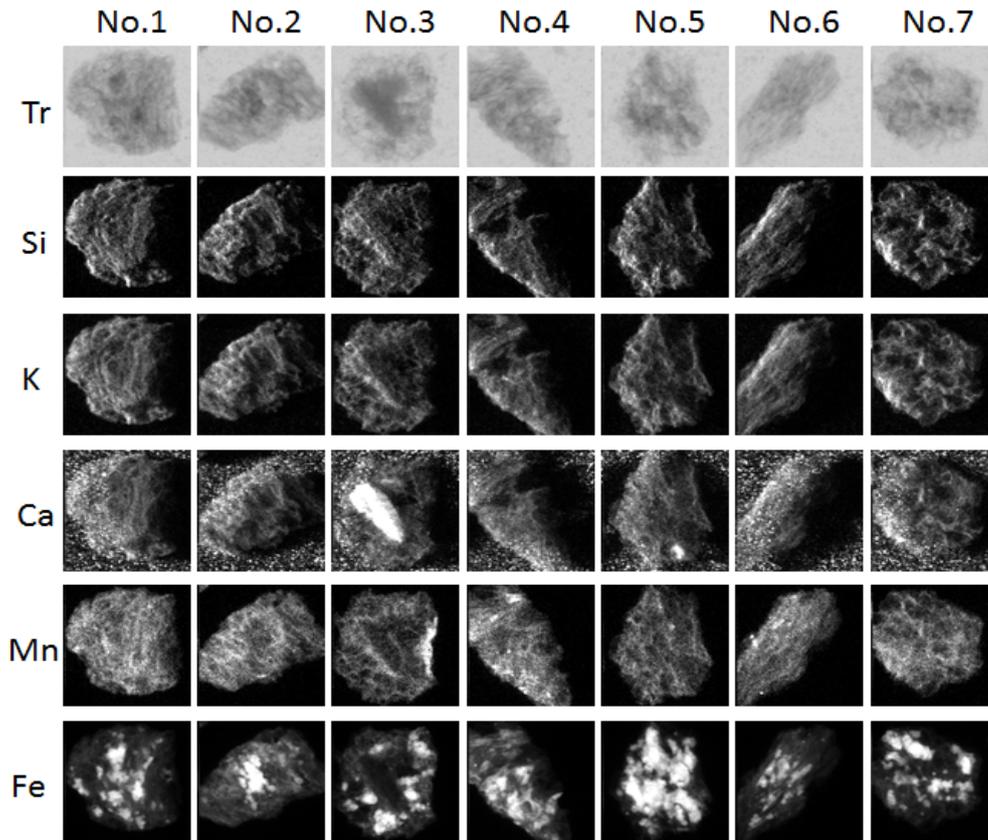


Fig. 5. 銅メッシュの観察例（左：投影像、右：Cu 蛍光像）。測定時間は 2050 秒（従来比 1/5）



資料提供: 里口保文氏(琵琶湖博物館)

Fig. 6. 火山灰の観察例 (250 μm 角)。Ca や Fe に大きな分布の違いがある。

4. まとめと今後の展望

本ステージの導入により測定時間を 1/5 以下に短縮することが可能となった。今後は、エネルギースキャンと組合せたマイクロイメージング XAFS や、PILATUS 検出器と組み合わせたマイクロ回折マッピングを進める予定である。また、各種のオペランド計測や、CT による断面計測などへの展開も検討している。

参考文献

- [1] 山崎孝則他、電気学会論文誌, **A 127**(6), 328-334, 2007.
- [2] 榊篤史他、サンビーム年報・成果集, Vol. 1 (2011) pp52-54.
- [3] K. Ueda, et al., Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 022510.
- [4] A. Yoneyama, et al., 11th International Conference on Biology and Synchrotron Radiation (2013).

サンビーム共同体 マイクロ・円偏光 SG
株式会社日立製作所 米山 明男

サンビームにおけるイメージング機器の活用検討

1. はじめに

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）では、ビームライン運営を技術面からサポートする技術ワーキンググループ（技術 WG）の下に装置・手法毎のサブグループ（SG）を設置している[1]。サンビームの保有する設備・装置の維持管理と活用方法・改善検討を SG が主体的に推進することで、参画する企業・Gr.における成果創出が可能な放射光利用環境の維持がなされている。一方で SG は参画企業・Gr から集まったメンバーで構成されるため、活動を通じて放射光関連技術・知見の展開や共有も進められる。

イメージング SG では当初 X 線トポグラフィや X 線 CT の利用環境維持整備を主に担当していた。しかし他 SG のように大規模な保全を必要とする大型設備を担当していないこと、イメージング機器が急速な発展を見せていること、PILATUS に代表されるピクセルアレイ検出器が出現・発展していることなどから、基本的な撮像機能の維持に留まらず、イメージング機器を軸とした手法横断的な活用検討と新型機器の性能把握の重要性が次第に増してきている。本稿ではこれら背景に基づいて行われた最近のイメージング SG 活動について述べる。

2. CMOSカメラ利用2次元XAFS

2次元XAFSはX線イメージングとXAFSを組み合わせた測定手法である。面内スペクトルの同時測定が可能で、多点測定を行うことなく位置分解データの取得が可能となるため、電池材料における反応分布評価等への活用が期待される。サンビームにおける技術領域拡大を目指し、各社において実用的な2次元XAFS測定を行う際の事前検討に資するため、SG作業として実用材料を対象としCMOSカメラを用いたin situ 2次元XAFS測定を実施した。

試料には産業分野における測定ニーズの高い電池材料を取り上げた[2]。Li(Mn, Co, Ni)O₂系正極をラミネートパックに封止し大気非曝露で測定に供した。また正極の反応分布における位置関係を確認できるように、Li対極の大きさを正極よりも小さくした。測定中は3.9 Vから4.2 Vまでの充電と4.2 Vから3.0 Vまでの放電を3Cレートで行った。

測定は電荷補償における寄与の大きいNiに着目して行い、入射X線エネルギーをスキャンした2次元XAFS（XANESのみ）と、吸収端位置で固定した透過像連続撮影を行った。測定時の機器配置をFig. 1およびFig. 2に示す。試料を透過したX線は浜松ホトニクス製シンチレーターP20Eで可視光に変換後、CMOSカメラで検出した。

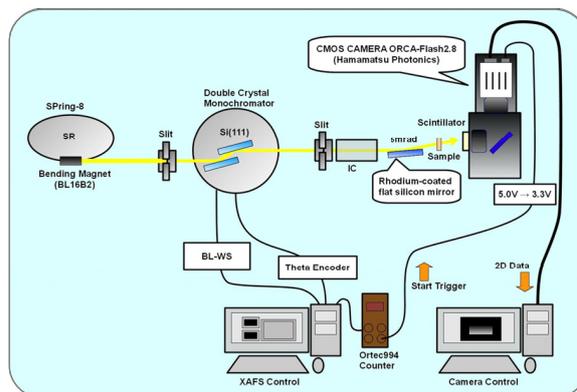


Fig. 1. Schematic view of 2-D XAFS in BL16B2.

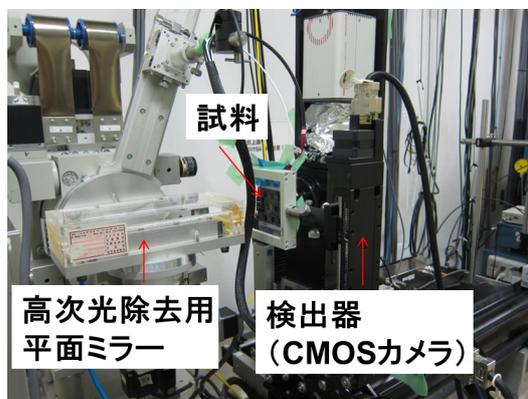


Fig. 2. Experimental setup for in situ 2-D XAFS in Li-ion battery materials.

XANESスペクトルは取得画像から1点あたり100 μm 四方の範囲を切り出して抽出した。Li対極と対向する部分、境界付近および対向しない部分（1.8 mm離れた部分）の3点におけるNi-K端XANESスペクトルをFig. 3に示す。位置による価数変化有無の確認可能なスペクトルであることがわかる。

Fig. 4に、入射エネルギーを吸収端位置で固定して連続撮影した画像を処理して得た吸収率の分布を示す。画像左側の点線枠がLi対極の位置にあたる。充電状態に応じた顕著な吸収率変化が確認され、高レート充放電時のNi価数変化分布を可視化することができた。

今回のSG作業を通じてin situ 2次元XAFSを実施する際のセットアップ、必要時間および取得データの質についての情報共有が進んだ。手法およびサンビームの今後の活用推進と各社成果の創出が期待される。

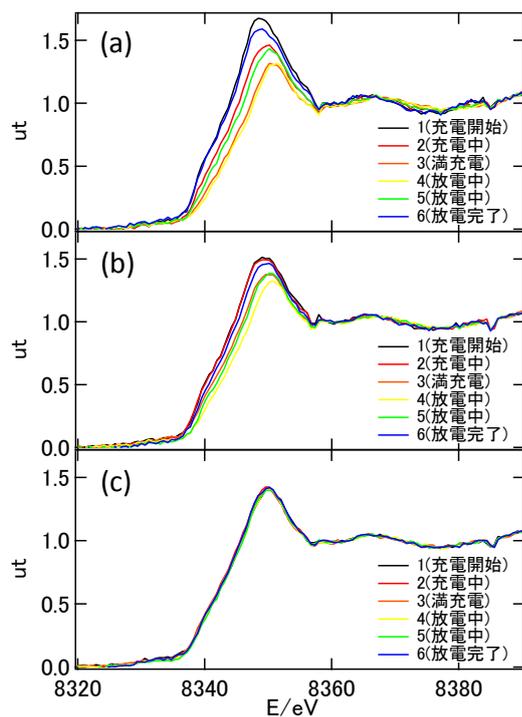


Fig. 3. Ni-K edge XANES spectra. (a) w/ Li counter electrode, (b) near boundary, (c) w/o Li counter electrode.

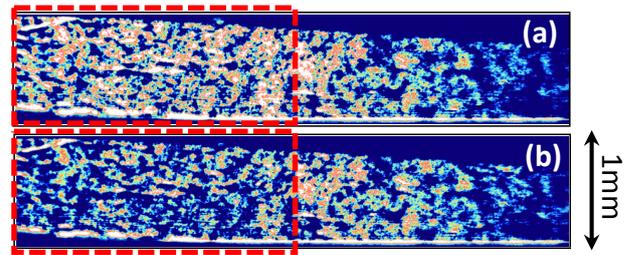


Fig. 4. X-ray absorbance distribution at Ni-K edge jump energy.

3. PILATUS 利用 CT

共同体に参画している企業・Gr.は自社課題解決に独自のアプローチを駆使して取り組んでおり、イメージング技術の活用・技術開発も行われている。2014年度は新たに確立された超解像X線CT手法であるSPS (Sub-pixel shift) 法[3]のサンビームでの立上げとデモ測定を行うこととした。SG作業として実施することで技術展開とベンチマークデータ共有を進め、イメージング技術の活性化と活用をはかる。

SPS法はCTの一方式であり、試料回転を行う際、画像検出器を画素サイズの $1/n$ (n は分割数)だけ移動してデータ取得することで、画素サイズ以下の空間分解能を有する断面像を再構成する方法である。画像検出器として最近サンビームに導入されたピクセルアレイ検出器であるPILATUSを用いた。PILATUSは低ノイズ/高ダイナミックレンジ、単フォトン計測、高速読み出しなど2次元検出器として多くの利点を有するが、画素サイズが約170 μm と画像検出器としてはやや大きい。SPS法と組み合わせることでCTにおける活用が進むと考えられた。

実験はBL16B2で実施した。PILATUSをCT実験に利用できるように計測系の整備を行ったうえで、20 keV入射による電解コンデンサのCT測定と70 keV入射による直径10 mmワイヤのCT測定を行った。分割数 $n=4$ として測定した結果をFig. 5に示す。ハードウェアとしての機能は変わらない(=大きな設備投資を必要としない)が取得画像の質は明らかに向上しており、SPS法の有用性が示された。なお、検出器を移動させてデータを

取得するため測定時間は長くなる。測定対象によって従来法と適宜使い分けることが望ましい。

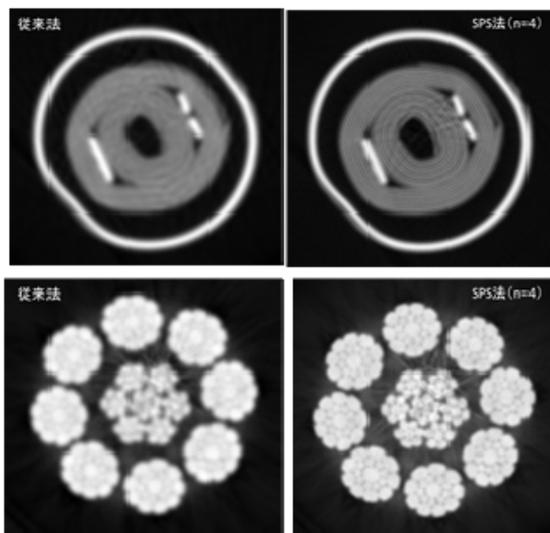


Fig. 5. CT images of electrolytic capacitor and steel wire. Left: conventional method, right: SPS method (n=4).

4. 新型イメージング機器の試用

昨今のイメージング機器の性能向上には目を見張るものがあり、数年でこれまで取得困難と考えられていたデータ取得が可能になる場合もある。またコストダウンも進んでおり、高性能カメラを比較的安価で入手可能になってきた。共同体として導入計画を検討する上で実測データによる性能把握は非常に重要であるため、新型機器の試用実験を行った。

X線トポグラフィの実験は解像度が重要であるため、原子核乾板等が長らく用いられてきた。CCDを用いたX線カメラの性能向上により実験で併用されるケースも出てきたが、完全移行には至っていない。そこで現状入手可能な新型高分解能カメラのX線トポグラフィにおける実地性能確認を行った。

実験はBL16B2で行った。入射X線を10.52 keV、入射角を 2.0° 、検出角を 74.52° として得た4H SiC基板のトポグラフ像をFig. 6に示す。カメラはリガク製高分解能カメラ(Xsight MICRON)であり、素子サイズ $0.5\ \mu\text{m}$ の機種である。取得画像では刃状や貫通など各種転移が確認でき、トポグラフに利用可能な性能

であることが確認された。また設置・取り回しが比較的容易であり、画像が直ちに確認可能で視野・撮像条件変更もできることから、特に実験時間に制限のあるSR実験における有用性が確認できた。

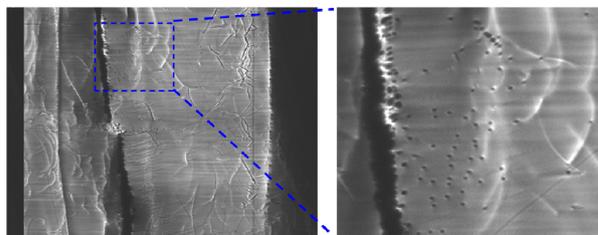


Fig. 6. X-ray topographic images by high-resolution camera.

また、CTにおける新型機器として、高速高感度タイプのカメラの試用も行った。カメラは画素サイズ $6.5\ \mu\text{m}$ 、蛍光体CsI $150\ \mu\text{m}$ のアドサイエンス製Zyla 5.5である。実験は3項のSPS法と同時に行い、20 keV入射で電解コンデンサーのCT像を撮影した。得られた画像をFig. 7に示す。PILATUSと比較しても非常にクリアな像が得られているため、CT用として今後導入検討が進められることとなった。

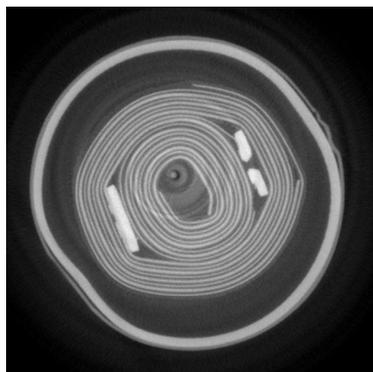


Fig. 7. CT image of electrolytic capacitor by high-speed / high-sensitive camera.

5. まとめと今後の課題

イメージング機器のSR実験における活用を検討し、以下の知見を獲得した。

- ・ 二次電池材料を対象としたその場2次元XAFS実験を行い、CMOSカメラの有用性

を確認した。

- ・ SPS 法を用いた CT 実験を行い、PILATUS の新たな活用方法を見出した。
- ・ 新型カメラの試用を行い、各社実験に利用可能なカメラ仕様を確認した。

上記成果を共同体内に展開・周知し、イメージング技術による各社成果創出を後押ししたい。

今後の課題としては、視野拡大・反射配置（透過不可試料）観察・データ処理自動化などを考えている。これまでは主として透過像取得を軸として活動を行ってきたが、特に素材系の企業・Gr.においては透過不可の試料を観察したいニーズも高い。また微小部観察についてはマイクロ・円偏光 SG で検討が進められている。そのため、イメージング SG としてはマクロ的なアプローチで、広視野確保や反射配置での観察を実現可能な蛍光イメージングなどに取り組んでいきたい。

6. 謝辞

実地での新型カメラ性能確認に際してご協力いただいた（株）リガクおよび（株）アドサイエンスの関係諸氏、イメージング技術検討において主導的に活動いただいた（株）日立製作所の米山様および（株）豊田中央研究所の山口様、および SG 作業を支援いただいた共同体関係諸氏に、紙面をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] サンビーム共同体パンフレット
- [2] サンビーム年報・成果集 vol.3 2013 p.11 など
- [3] A. Yoneyama, R. Baba, K. Sumitani, Y. Hirai, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 084102 (2015).

サンビーム共同体 イメージング SG
日産アーク株式会社 高尾 直樹
株式会社コバルコ科研 稲葉 雅之

