

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.6 2016



サンビーム年報・成果集

**SUNBEAM Annual Report
with Research Results**

Vol.6 2016



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 竹内 要二

年報・成果集略語集(測定手法関連)

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 BL16B2 ビーム強度むらの低減 13
- 1.5 多物性同時計測可能な走査型 X 線顕微鏡の開発 17

Part 2 サンビーム成果集

- 2.1 耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価 25
根上 将大 他 川崎重工業株式会社
- 2.2 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 (2) 29
中山 耕輔 他 川崎重工業株式会社
- 2.3 硬 X 線光電子分光法を用いたアルミ合金上の自然酸化膜の測定 33
北原 周 他 株式会社コベルコ科研
- 2.4 XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (3) 38
横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研
- 2.5 ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (1) : XRD 42
徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社
- 2.6 ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (2) : XAFS 46
徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社
- 2.7 燃料電池電解質の Ni 拡散評価 51
上村 重明 他 住友電気工業株式会社
- 2.8 充電状態における LiCoO₂ 薄膜正極表面層の HAXPES 解析 56
細井 慎 他 ソニー株式会社
- 2.9 リチウムイオン二次電池正極活物質の in situ XAFS 解析 59
後藤 習志 他 ソニー株式会社

- 2.10 Ni 基超合金の引張変形挙動に及ぼす試験温度の影響…………… 62
向井 康博 他 関西電力株式会社
- 2.11 蛍光 XAFS 法を用いた脱硫石膏中セレンの化学形態分析……………65
秋保 広幸 他 一般財団法人電力中央研究所
- 2.12 硬 X 線光電子分光法による半導体積層構造の深さ方向分析……………69
吉木 昌彦 他 株式会社東芝
- 2.13 リチウムイオン二次電池負極上の正極溶出物質の X 線吸収微細構造解析… 73
盛本 さやか 他 株式会社東芝
- 2.14 リチウム二次電池負極被膜の HAXPES 分析…………… 76
高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所
- 2.15 溶液法高品質 4H-SiC バルク単結晶の X 線トポグラフィによる評価…………… 80
山口 聡 他 株式会社豊田中央研究所
- 2.16 完全結晶に近い高結晶性試料の X 線回折測定…………… 84
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 2.17 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化 (2) …………… 88
吉成 篤史 他 日亜化学工業株式会社
- 2.18 オペランド共焦点 XRD によるリチウムイオン二次電池の反応分布解析…… 93
高尾 直樹 他 株式会社日産アーク
- 2.19 燃料電池用新規 Pt 系触媒の構造解析及び電子状態計測…………… 96
青木 誠 他 山梨大学 (共同研究：株式会社日産アーク)
- 2.20 硬 X 線光電子分光および in-plane X 線回折による固体電解質／正極活物質
界面の解析…………… 99
大内 暁 他 パナソニック株式会社
- 2.21 Pd 含有多孔質材料の X 線吸収微細構造測定…………… 103
上野 巖 他 パナソニック株式会社
- 2.22 結像型硬 X 線磁気円二色性顕微鏡の開発…………… 107
上田 和浩 他 株式会社日立製作所
- 2.23 スキャントポグラフィ法を用いた SiC ウェハの定量的な結晶歪みの評価
…………… 113
米山 明男 他 株式会社日立製作所
- 2.24 BaTiO₃ ナノ粒子膜の放射光による構造評価…………… 118
淡路 直樹 株式会社富士通研究所
- 2.25 高次 Co 化合物被覆 Ni(OH)₂によるニッケル水素電池の高耐久化…………… 124
土井 修一 他 株式会社富士通研究所

- 2.26 酸化物半導体薄膜の構造・電子状態解析…………… 128
 本谷 宗 他 三菱電機株式会社
- 2.27 サンビームにおける冷凍食品中氷粒子の 3D 観察技術開発…………… 132
 須藤 和幸 他 三菱電機株式会社

Part 3 第 15 回サンビーム研究発表会

- 3.1 ガス雰囲気変動下における三元触媒の XAFS 評価…………… 142
 松田 千明 他 川崎重工業株式会社
- 3.2 積層造形品の残留応力評価…………… 144
 日比野 真也 他 川崎重工業株式会社
- 3.3 XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (3)…………… 146
 横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研
- 3.4 硬 X 線光電子分光法を用いたアルミ合金上の酸化膜の測定…………… 148
 北原 周 他 株式会社コベルコ科研
- 3.5 放射光を用いた金属／樹脂界面の化学状態分析…………… 150
 久保 優吾 他 住友電気工業株式会社
- 3.6 放射光分析を用いた電池材料の構造解析…………… 152
 徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社
- 3.7 リチウムイオン二次電池正極活物質の in situ XAFS 解析…………… 154
 後藤 習志 他 ソニー株式会社
- 3.8 X 線回折法によるガスタービン動翼の損傷評価…………… 156
 向井 康博 他 関西電力株式会社
- 3.9 蛍光 XAFS 法を用いた脱硫石膏中セレンの化学形態分析…………… 158
 秋保 広幸 他 一般社団法人電力中央研究所
- 3.10 XAFS 測定によるリチウムイオン電池の混合正極における劣化反応解析…………… 160
 小林 剛 他 一般社団法人電力中央研究所
- 3.11 XAFS 法による MOCVD 成長 GeSn 薄膜の局所構造評価…………… 162
 臼田 宏治 他 株式会社東芝
- 3.12 HAXPES による半導体薄膜の深さ方向分析…………… 164
 吉木 昌彦 他 株式会社東芝
- 3.13 HAXPES によるリチウム二次電池被膜の分析…………… 166
 高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.14 SR-XRF によるパワーコントロールユニット用半導体素子の分析…………… 168
 小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所

- 3.15 溶液法 SiC 単結晶の X 線トポグラフィ観察 170
山口 聡 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.16 完全結晶に近い高結晶性試料の X 線回折測定 172
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 3.17 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化 (2) 174
吉成 篤史 他 日亜化学工業株式会社
- 3.18 オペランド共焦点 XRD によるリチウムイオン二次電池の反応分布解析 176
高尾 直樹 他 株式会社日産アーク
- 3.19 精密合成された新規燃料電池用触媒の構造及び電子状態計測 178
青木 誠 他 山梨大学 (共同研究: 株式会社日産アーク)
- 3.20 Pt/Y:BaZrO₃ 界面における高プロトン濃度空間電荷層の自発的形成:
ナノイオニクス効果 180
浅野 哲也 他 パナソニック株式会社
- 3.21 架橋ポリエチレン被覆材の銅拡散状態分布の解析 182
百生 秀人 他 日立金属株式会社
- 3.22 スキャントポグラフィ法による SiC ウェハの定量的な結晶歪みの検出
..... 184
米山 明男 他 株式会社日立製作所
- 3.23 BaTiO₃ ナノ粒子膜の放射光による構造評価 186
淡路 直樹 株式会社富士通研究所
- 3.24 原子層堆積法および熱処理における界面反応の酸化種依存性 188
諏訪 智之 他 東北大学 (共同研究: 三菱電機株式会社)
- 3.25 冷却過程による食品の構造変化 190
須藤 和幸 他 三菱電機株式会社
- 3.26 BL16B2 ビーム強度むら低減の検討 192
川村 朋晃 日亜化学工業株式会社 輸送部サブグループ
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
- 3.27 サンビームにおける多機能走査型 X 線顕微鏡の開発 194
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

Part 4 外部発表リスト 201



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 竹内 要二
(株式会社豊田中央研究所 分析部 部長)

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.6 の刊行にあたり、本誌について一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体の発足は SPring-8 が稼働を開始する 1 年前の 1996 年に遡ります。電機、通信、情報、電力、素材、自動車など、様々な分野の民間企業 13 団体（12 社+1 グループ）がコンソーシアムを組み、1997 年より SPring-8 の専用施設として 2 本のビームライン（サンビーム）の建設を開始しました。1999 年 6 月に竣工し、同年 9 月より各社による利用を開始しております。外部への情報発信もかなり早い時期に着手しており、2001 年 8 月に第 1 回のサンビーム研究発表会を SPring-8 の普及棟大講堂で開催しております。ただ、この発表会はサンビームの産業利用の活動を SPring-8 の運営管理を行っておられる財団法人（当時）高輝度光科学研究センター（JASRI）の幹部の方々に認めていただくことが主目的だったようです。産業利用そのものがまだその価値を十分認められていなかったと考えられます。現在では産業利用は SPring-8 の活動の柱のひとつに数えられるようになっております。ここまで到達できたのも、ひとえに文部科学省、理化学研究所、JASRI など諸機関の皆様のご指導・ご鞭撻の賜物であり、心より御礼申し上げます。

言うまでもないこととは存じますが、現在では SPring-8 での研究活動の成果を広く情報発信することはサンビーム共同体の非常に大きな責務です。2010 年 10 月に SPring-8 選定委員会より「成果公開の促進に関する選定委員会からの提言」が提出され、SPring-8 における成果非専有の研究課題の成果は査読付き論文またはそれに相当する文書に発表することが義務付けられるようになりました。このサンビーム年報・成果集は本提言に対応する文書として企画したものです。情報発信の歩みは、前述の第 1 回研究発表会から毎年のサンビーム共同体における大きな行事としてたゆまず続けており（現在は SPring-8 産業利用報告会の中の 4 つの報告会の中のひとつ）、またその文書への記録もずっと残しておりました。サンビーム年報・成果集はこの記録を大幅に拡充したもので、Part 1 が共同体の最近のトピックスとビームラインの紹介、Part 2 が論文形式の各社成果非専有課題の成果報告、Part 3 が 2016 年度開催の第 16 回サンビーム研究発表会の抄録、Part 4 が 2015 年度下期～2016 年度上期のサンビーム共同体における成果発表の一覧、という構成になっております。この構成は 2011 年度発刊の Vol.1 からのものであり、2012 年度にはサンビーム年報・成果集は SPring-8 成果非専有課題の成果公開の媒体として認定をいただきました。

現在では放射光の利用は私たちの活動に無くてはならないものになっております。本誌をご一読の上、そのような点を実感していただければ大変幸いです。またそれとともに、至らない点、将来への課題なども浮き彫りになるはずです。そのような点もぜひご指摘いただければ、と存じます。今後とも私たちサンビーム共同体へのご指導・ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

測定手法関連略語一覧

略語	英語名称	日本語名称
CT	Computed Tomography	断層撮影法
ESMH	Element Specific Magnetic Hysteresis	元素識別磁気ヒステリシス
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	広域 X 線吸収微細構造
FEFF	(F_{eff} に由来する固有名詞)	←
FEM (解析)	Finite Element Method	有限要素 (解析)
FIB (加工)	Focused Ion Beam	収束イオンビーム (加工)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	フーリエ変換赤外分光法
FWHM	Full Width Half Maximum	半値幅
FZP	Fresnel Zone Plate	フレネル・ゾーン・プレート
HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	硬 X 線光電子分光法
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy	誘導結合プラズマ - 発光分光分析法
RDF	Radial Distribution Function	動径分布関数
ROI (設定)	Region of Interest	関心領域 (設定)
SANS	Small Angle Neutron Scattering	中性子小角散乱法
SEM	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡
SPM	Scanning Probe Microscope	走査型プローブ顕微鏡
SSD	Solid State Detector	半導体検出器
TEM	Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡
TOA	Take off Angle	(光電子) 検出角度
VSM	Vibrating Sample Magnetometer	振動試料型磁力計
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	X 線吸収微細構造
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure	X 線吸収端近傍微細構造
XGA	X-ray Grazing Angle	X 線視斜角
XMCD	X-ray Magnetic-Circular Dichroism	X 線磁気円二色性
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	X 線光電子分光法
XRD	X-ray Diffraction	X 線回折
XRR	X-ray Reflectivity	X 線反射率
YAP (検出器)	(YAIO_3 結晶の呼称)	←

Part 1 サンビーム活動報告

2015年度下期～2016年度上期



サンビーム共同体 活動トピックス

1. はじめに

本報告では、主に 2015 年度後半から 2016 年度前半にかけての活動について紹介する。サンビーム共同体は 12 社と 1 グループの 13 団体[注(末尾)]からなる任意団体であるが、主な特徴、発足の経緯、発展の足取り等はこれ以降の BL16XU および BL16B2 の報告記事に譲る。本報告は、最近の特徴的な活動に焦点を当てる。

2. サンビーム共同体の運営体制

サンビーム共同体の運営体制は、2015年度までと大きな差異はない。Fig.1にその体制概略図を示す。図中の中長期計画プロジェクトが、2014年度以降での特徴的な組織である。次項でそのことについて述べる。

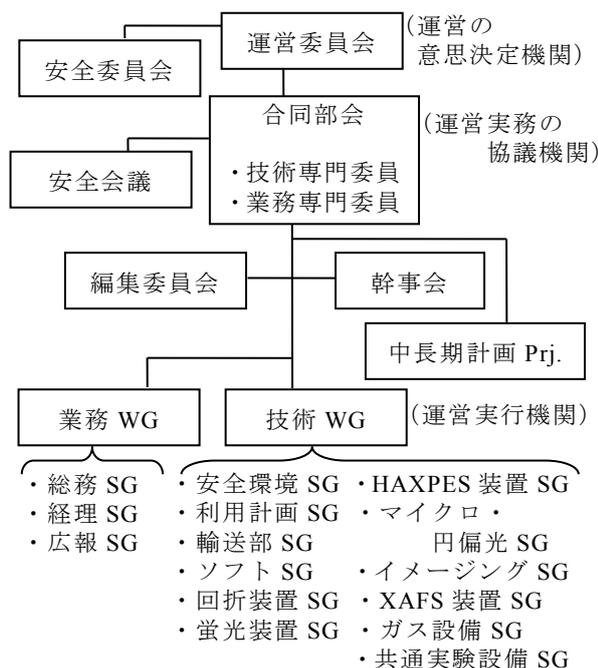


Fig. 1. サンビーム運営体制概略図

3. 中長期計画プロジェクトの活動

サンビーム共同体ではこれまで、ビームラインの設置契約の更新や中間評価を契機として、実験設備の大幅な更新を図ってきた。毎年の小規模な設備更新の積み上げだけでは共

同体各社の技術課題の解決や設備の老朽化への対応が難しいことから、これまで、2008年度の契約更新、2013年度の中間評価を機に、各社に大型投資を要請して設備増強を図ってきた。現在のサンビームの契約は2018年度に満期を迎える。それに対し、共同体実務協議機関である合同部会において

(1) 2018年度に再度契約を更新する

(2) 再契約を機に大型設備投資を行う

の2点を念頭において準備を進めてきた。これらの活動を担う協議体が中長期計画プロジェクト（2014年度は中長期計画検討WG）である。2015年度以前の活動は以下のとおりである。

<2014年度>

☆中長期計画検討WG

再契約後の各社ニーズ確認、SPring-8-II計画の調査、同計画に伴う契約上のオプション確認

☆技術WG

設備増強具体案募集（結果⇒60以上のアイテム）

<2015年度>

☆中長期計画Prj+技術WG

再契約方針確認、SPring-8-II計画の調査、設備増強案の統合整理・内容調査・投票による絞り込み（結果⇒BL16XUに2アイテム、BL16B2に2アイテム、共通で1アイテム）、さらに検討継続（落選アイテムの復活など）

2008年度の契約更新の時との大きな相違は、SPring-8-II計画が存在していることである。今回は、同計画のサンビームへの影響を理化学研究所、JASRIの方々に確認させていただきながら、計画立案を進めてきた。

2015年度末の2016年3月9日に開催されたサンビーム共同体最高議決会議である運営委員会において、前記(1)および(2)の方針が共同体の正式方針として承認された。中長期計画プロジェクトはBL16XU担当とBL16B2担当

の2チームに分かれ、各社1名から構成されるメンバーの中から、チームリーダーと中核メンバーを選出し、2016年度のプロジェクト主査のもと、さらなる調査・検討を進めた。候補アイテムの整備、投票による各社からの意向確認、投票結果の整理を経て、候補アイテムを合同部会、運営委員会への提案議題としてまとめた。アイテムは再契約の時期に実施するものと、SPring-8-II計画の実施に合わせて行うものに分けられており、今後の計画推進役としての各アイテムに対する主担当者、副担当者の選任も行った。今後、2016年度末にかけて内部での詳細検討を経て、設備投資案を確定させる予定である。

4. 安全衛生活動

安全維持は当然日常的に行われるべき活動ではあるが、サンビームでは毎年、恒例の大きな行事として安全総点検を行っている。日常の活動では見落としがちな危険要因の発見、安全確認を年一回の大きなイベントとして実施し、同時に私たちの安全意識も改めて覚醒させようとするものであり、2001年度より開始されている。最近の安全総点検では通常SPring-8の実験には参加されない各社の安全担当の方々にも加わっていただき、新鮮な目で実験場所の点検を行っていただくようにしている。総点検ののちは指摘されて出てきた危険要因の対策を2回程度に分け、なるべく多くのメンバー参加のもとにそれらへの対策を実施するようにしている。

2016年度の安全総点検は2016年7月29日に実施された。点検に先立ち、まずJASRI安全管理室室長花木様より過去の事故事例を交えた安全講話をいただき、その後総勢45名（関係会社を含めた17社より）が5班に分かれてすべての班がすべての場所を点検する要領で実験場を巡視した。その結果、例年同様100件あまりの危険要因や整理・清掃の不備に関する指摘事項があった。指摘件数は毎年あまり変わらないが指摘の質が徐々に高度になってきているように感じられる。例えば、ものを置いてはいけない場所とものを置くべき場所の指示が同じ色（柄）のテープでなさ

れている、という指摘が今年度初めて出されたが、おそらくその典型例であろう。2016年度安全総点検時の集合写真をFig.2に示す。2016年度の第1回目の対策作業は9月9日に11名の参加のもと行われた。

サンビームでは毎年、無事故無災害を年間の大きな目標のひとつに掲げて活動を行っている。今後も安全意識を高く保ちながらSPring-8における業務を続けていきたいと考えている。

5. 対外発表

サンビームでは2015年度後半期から2016年度前半期にかけて対外的に以下のような発表を行った。

☆サンビーム年報・成果集Vol.5

2016年3月に、本誌の前巻であるVol.5を発売した。論文形式の各社の研究成果発表26編を掲載した。また、2015年度開催の第15回サンビーム研究発表会の記録として26編の研究発表の抄録を掲載した。

☆第16回サンビーム研究発表会

2016年9月7日、8日の両日、兵庫県民会館を会場として第13回SPring-8産業利用報告会が開催され、その一環として同研究発表会を開催した。口頭発表として、各社からの研究成果を3件、マイクロ・円偏光SGからの共同作業の成果を1件、またポスター発表として、各社からの研究発表を25件（口頭発表分も含む）、輸送部SGとマイクロ・円偏光SGからの共同作業の成果をそれぞれ1件、合計27件を発表した。

☆SPring-8シンポジウム2016

2016年8月29日、30日の両日、関西学院大学神戸三田キャンパスにおいて開催され「サンビームBL16XUとBL16B2の現状」と題したポスター発表を行った。

☆SPring-8・SACLA年報2015年度版

年間の活動を報告する同報告の2015年度版が2016年度に刊行された。その中に「BL16XU（サンビームID）」、「BL16B2（サンビームBM）」と題してそれぞれの2015年度の活動報告を掲載した。

☆第24回SPRING-8/SACLA施設公開

2016年5月1日、一般市民向けに施設公開が実施され、サンビーム共同体も共同体の説明等を記したポスターを展示するとともにBL16XUおよびBL16B2の施設を見学可能な状態にして一般の方々の訪問に対応した。

☆第29回日本放射光学会年会

・放射光科学シンポジウム

2016年1月9日～11日の3日間、柏の葉カンファレンスセンター（千葉県）を中心とする複数の会場で開催され、マイクロ・円偏光SGが「圧電素子を用いた高速走査型X線顕微鏡の開発」と題して2014年度に実施した設備更新の成果に関するポスター発表を行った。



Fig. 2. 安全総点検（2016年7月29日実施）の参加者

サンビーム共同体 合同部会長
株式会社豊田中央研究所 妹尾与志木

[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）（2016年10月現在、50音順）

BL16XU (サンビーム ID) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16XU (サンビーム ID) は BL16B2 (サンビーム BM) とともに、産業用専用ビームライン建設利用共同体 (略称: サンビーム共同体) が建設し、管理・運営を行っているビームラインである。同共同体は 12 社と 1 グループの 13 団体が集まり、SPring-8 が稼働を始める 1 年前の 1996 年に発足した任意団体で、代表責任社である幹事会社を 1 年任期の各社持ち回りとし、必要資金、ビームタイム等もすべて 13 分の 1 を原則とする特徴的な団体である。発足から現在までに 3 社のメンバー交代を経験しているものの、全体としては順調に運営を続けている。BL16XU は BL16B2 とともに、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、1999 年 9 月より各社への供用が開始され[1]、2008 年の再契約を挟んで現在に至っている。再契約を契機として 2007 年度から 2008 年度にかけて大規模な設備更新・改造を実施し[2]、また 2013 年度の間評価の際にも新たに硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 装置を導入するなど、各社のニーズに合わせた新技術導入および機能向上を図っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16XU の基本仕様を Table 1 に、また実験装置などの機器配置の概略図を Fig.1 に示す。アンジュレータには標準の磁石周期長 32mm より長い 40mm の周期長を有する真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータを、また単色器には液体窒素循環間接冷却方式の Si (111) 二結晶単色器をそれぞれ採用している。前者はより長波長の光を用いるためのビームライン創設時からの措置であり、後者はより明るい光を得るための 2007-2008 年の大規模設備更新時に従来の水冷式回転傾斜型の形式を改造したものである。本分光器とベントシリンドリカルミラーとの組み合わせにより、実験ハッチにはサイズが 1mm 角以下で高い

位置安定性を有する高フラックスの光が導入されている。光学ハッチには、ほかに X 線磁気円二色性 (XMCD) 実験を行うためのダイヤモンド位相子、HAXPES 実験のためのチャンネルカット結晶を装備している。実験ハッチには、上流から順に、HAXPES 装置、8 軸 X 線回折装置、マイクロビーム形成装置、蛍光 X 線分析装置を設置している。HAXPES 装置上流のピンホールチャンバー内に HAXPES 用ビーム形成のためシリンドリカルミラーを設置しているほか、ガス雰囲気下でのその場測定用に、反応性ガス供給・排気装置も備えている。また高エネルギー X 線回折のための CdTe 検出器や効率的な実験のための 2 次元検出器 (PILATUS 100K)、1 次元検出器 (MYTHEN 1K)、さらに昇温過程をその場実験するための試料加熱装置 (Anton Paar 社製) などを使用することができる。

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	$\sim 10^{12}$ photons/s (マイクロビーム $\sim 10^{10}$)
ビームサイズ	1.0 mm (H) \times 1.0 mm (V) 以下 (マイクロビーム 0.5 μ m (H) \times 0.5 μ m (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

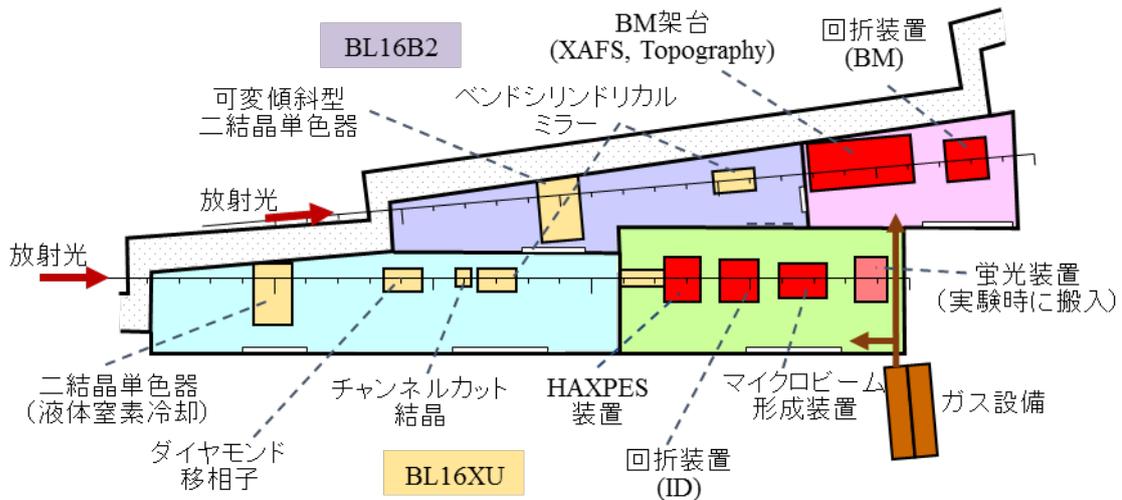


Fig. 1. BL16XUおよびB2における機器配置概略図（2016年10月時点）

3. 利用状況

BL16XUにおける利用ビームタイムの内訳を Fig.2 に示す。左図は適用分野別の内訳であるが、実際にはこれ以外に測定手法高度化のための検討やビームラインの保守・調整作業などの共同作業のための約 550 時間（2015 年度時）が加算される。右図は共同作業時間も含めた手法別の内訳で、相対的な利用割合を明確にするために百分率での表示としてある。Fig.2 によれば、BL16XU は X 線回折を主体としたビームラインであり、半導体と素材とが使用目的として常に一定割合を占めていることがわかる。近年の特筆点は、2013 年度に設備導入した HAXPES 装置の利用時間増大である。多くの社の要望で導入した同装置は 2014B 期より各社利用を開始しているが、2015 年度には全利用ビームタイムの 47% を占めるまでに至っており、それに呼応するように、電池の分野での利用割合が増大している。

4. サンビーム共同体における成果公開

本項の内容は、BL16B2（サンビーム BM）ビームラインにおける活動を含めた、「サンビーム共同体」全体として行っている活動の概略である。

サンビーム共同体における各社個々の実

験は企画、実施、成果公開すべて各社責任においてなされることを基本としているが、成果公開については、共同体として年 1 回開催の「サンビーム研究発表会」と年 1 巻発刊の「サンビーム年報・成果集」のふたつの発表の機会を用意しており、これらの中でも各社の成果公開を行うことを推奨している。前項で述べた共同作業においても、得られた成果を学会等で発表するとともに、このふたつの発表の機会においても積極的に成果を公表し、アピールするように心がけている。

「サンビーム研究発表会」は 2001 年度にサンビーム共同体主催の単独発表会として始動しているが、現在では公益財団法人高輝度光科学研究センター（主体は産業利用推進室）、兵庫県（主体は放射光ナノテクセンター）、株式会社豊田中央研究所との 4 団体合同の「SPring-8 産業利用報告会」の中のひとつの発表会の形に変化を遂げており、SPring-8 産業利用を代表する同報告会の中核を担っている。2015 年度は第 12 回 SPring-8 産業利用報告会が 9 月 3 日、4 日の両日、川崎市産業振興会館にて開催され、その一環として第 15 回サンビーム研究発表会を実施した。口頭発表 6 件、ポスター発表 26 件（口頭発表のポスターを含む）を行い、共同作業の成果も 3 件のポスター発表として報告を行った[3]。

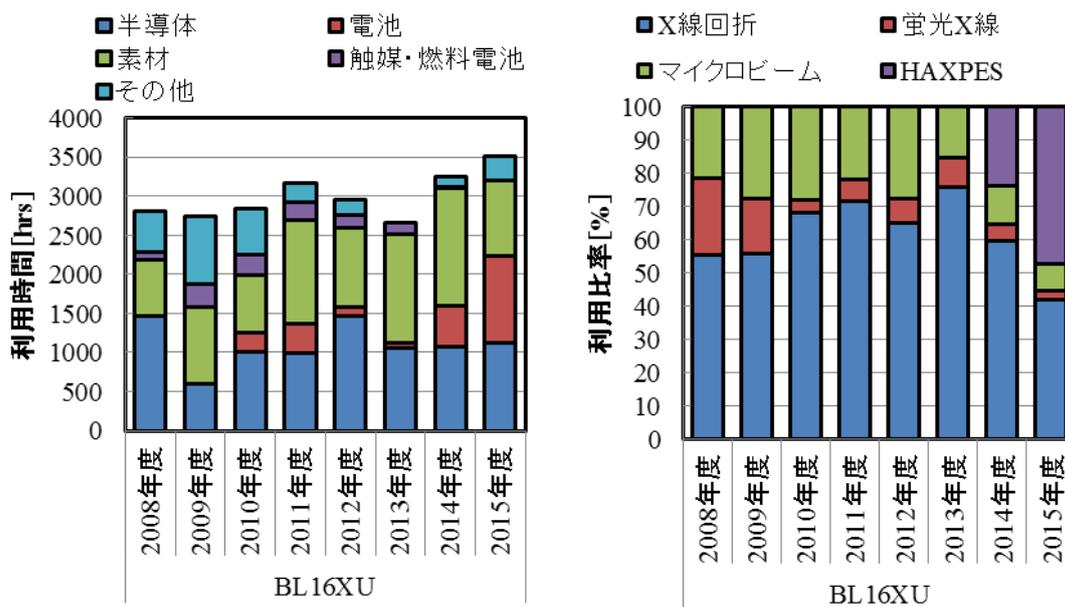


Fig. 2. BL16XUにおける利用ビームタイムの内訳の推移 適用分野別（左）と手法別（右）

「サンビーム年報・成果集」は 2010 年に SPring-8 選定委員会より提出された成果公開促進に関する提言に沿って共同体独自の論文形式の報告書として企画したものであり、2011 年度末に Vol.1 を発刊している。内容は、論文形式の研究報告書のほかに、同年度のサンビーム研究発表会の抄録、および過去 1 年間の活動報告、論文・口頭発表等の一覧から構成されており、2012 年度には 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 年度は、Vol.5 を発刊し、そこに 26 編の研究報告を掲載した。本年報・成果集は、他の成果と合わせてサンビーム共同体のホームページにて公開されている[4]。

5. 研究・技術検討事例

2015 年度の技術開発事例として、 μm オーダーの 2 次元マイクロ XAFS 法の開発事例を以下に紹介する。本技術開発は、Fig.1 の「マイクロビーム形成装置」にかかわる部分である。本部分には KB 配置の楕円筒面鏡ミラーを用いたマイクロビーム形成装置と高精度な

垂直回転軸試料台とが設置されているが、2014 年度にステッピングモーター駆動の試料台に圧電素子 (PZT) を用いた制御系を追加し、高精度かつ高速なマッピングを可能にした。2015 年度においては、まず、本試料台を He 雰囲気で計測できるチャンバーに変更して低エネルギーの蛍光 X 線の計測を容易にし、更にそのうえで、この制御に単色器分光結晶の角度制御と連動させる機構を追加し、短時間で 2 次元マイクロ XAFS の観測ができるように改良を加えた。Fig.3 に透過型電子顕微鏡の試料台として用いられる Cu メッシュ (1500 mesh) をモデル試料として、2 次元マイクロ XAFS 計測を行った例を示す。2 次元像取得に際しては、 $1\ \mu\text{m}$ ステップにて 10 Hz で試料台を移動させながら、 $50\ \mu\text{m}$ 角の蛍光 X 線像と透過 X 線像の双方を得ている。入射光エネルギーを適当な間隔のステップで刻みながら、この 2 次元像取得を繰り返し、得られたデータの中から任意の試料位置におけるデータを取り出し XAFS スペクトルを描かせることができる。Fig.3(c)の例においては、蛍光 X 線スペクトルは 7×7 点の平均値を、また透過 X 線スペクトルは 5×5 点の平均値をそれぞれ用いてある。

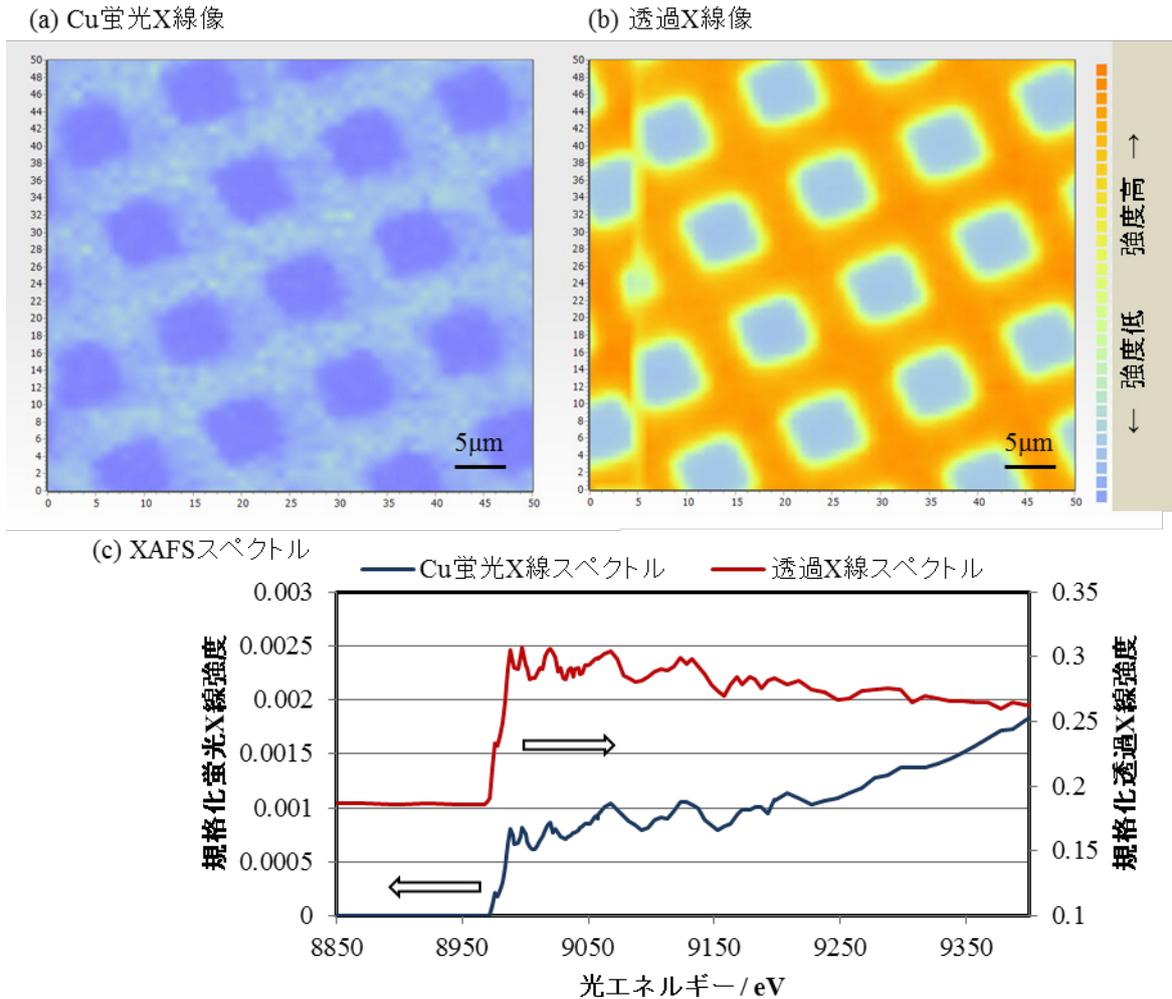


Fig. 3. 2次元マイクロ XAFS 法の計測例 (a)は Cu 蛍光 X 線像の例、(b)は透過 X 線像の例、(c)は各像から抽出した XAFS スペクトルの例で、蛍光、透過それぞれ、7 \times 7 点、5 \times 5 点の平均値を示す

顕微鏡的な視点を加えながら放射光利用を進めていくことは、この分野における今後の大きな潮流であると考えられる。サンビームでも今後このような機能を応用しながら材料の微細部分のより詳細な解析を進められる体制を整えていきたいと考えている。

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.5 (2015) p.127-181.
- [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
株式会社豊田中央研究所 妹尾与志木

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) も BL16XU (サンビーム ID) と同様、産業用専用ビームライン建設利用共同体 (略称: サンビーム共同体) が建設し、管理・運営を行っているビームラインである[1]。BL16XU の報告の中でも述べたように、同共同体は 12 社と 1 グループの 13 団体で構成する任意団体で、競争相手も共存する中で権利・義務すべて平等を原則とする、世界でもあまり例を見ない企業ユーザーグループであると言える。発足等の経緯は BL16XU の報告を参照されたい。ビームラインのメンテナンス、調整作業などの共同作業についても平等の原則のもとに全社で担当を持回りながら行っているが、実験手法の高度化のような非常に専門的な作業に関しては会社によって得手不得手があり、すべての担当をすべての社で持回することはできない。しかしながら、自身で興味のある技術については自身の手で開発したいとの各社の思いなどもあり、発足後 20 年もの間、設備更新などによる実験手法の高度化を少しずつ図りながら運営を続けることができています。2018 年には現契約の満了を迎えるため、現在、次の契約に向かって準備を進めている。

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。実験機器配置は、BL16XU の報告の Fig.1 に示したとおりであり、そちらを参照されたい。光源は偏向電磁石であり、光学ハッチに設置された可変傾斜型 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。その下流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。実験ハッチには 2 台の機器が設置されている。上流側は大型実験架台で、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て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。下流側は 6 軸 X 線回折装置で高エ

ネルギー X 線回折が行えるほか、BL16XU での回折実験ビームタイムの補完の役目も担っている。

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

大型実験架台での実験は、主に XAFS 測定とイメージングである。XAFS 用の検出器としては、イオンチャンバー、ライトル検出器、転換電子収量検出器のほか、液体窒素の自動供給装置を備えた 19 素子 Ge 半導体検出器があり、用途に応じた XAFS 測定が可能となっている。イメージング用の 2 次元検出器としては、PILATUS 検出器、フラットパネル検出器、X 線イメージインテンシファイア (12 インチ径) および高感度/高ダイナミックレンジの CMOS カメラがあり、試料台としての θ -2 θ 型ゴニオメーターと CMOS カメラがある。試料台と CMOS カメラを組み合わせることにより、観察部位を特定した mm オーダーの領域における 2 次元 XAFS 測定をおこなうことができる。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測定を行えることも大きな特徴である。

3. 利用状況

BL16B2における利用ビームタイムの内訳をFig.1に示す。左図は適用分野別の内訳、右図は手法別の内訳で、相対的な利用割合を明確にするために百分率での表示としてある。左図には測定手法高度化のための検討やビームラインの保守・調整作業などの共同作業のための時間、約450時間（2015年度時）が計上されていないが、右図にはそれが含まれてい

る。BL16B2で用いられている測定手法は圧倒的にXAFS法が多い。適用分野では触媒・燃料電池と電池が常に一定の割合を占めており、触媒、電池分野にはXAFS法が多く使用されていることが伺える。サンビーム共同体が運営するもうひとつのビームライン、BL16XUには2013年度にHAXPES装置が導入されており、そこと比較すると測定の多様性の点でやや不足する問題が最近顕在化してきている。両ビームラインの均等利用の観点から、BL16B2の測定手法の多様化はサンビーム共同体のひとつの課題である

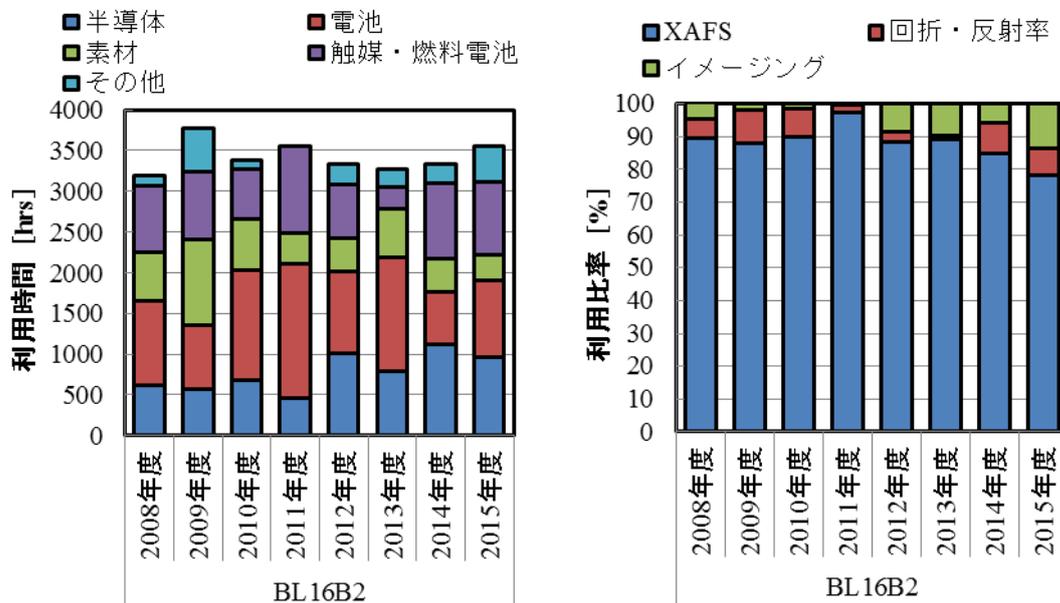


Fig. 1. BL16B2における利用ビームタイムの内訳の推移 適用分野別（左）と手法別（右）

4. 研究・技術検討事例

BL16B2の偏向電磁石ビームラインとしての特性を活かす測定手法のひとつとしてイメージング技術がある。イメージング技術によって、入射ビームの像がきれいな均一像であることは非常に重要な要因であるが、同ビームラインには最近数年の努力にもかかわらず消すことができない汚染像（顕著な陰影）が存在していた。2015年度に、JASRI光源・光学系部門のご協力のもとにビームライン創設以来初めて最上流のグラファイトフィルターの除去を試み、その結果やっとその汚染像の

除去にたどり着いた。Fig.2にその状況を示す。問題の汚染像（Fig.2に示すSiCトポグラフィ像参照）は、いわゆる「汚染」像ではなく、グラファイトフィルターそのものの陰影であると推定された。グラファイトフィルターは上流のBe窓の熱負荷低減のために設置されていたものであるが、多くのビームラインですでに除去されている現状の情報や、Be窓に対する熱負荷シミュレーションの結果等をJASRIよりいただき、今後、除去の状態で運用することに決定した。なお、Fig.2でも明らかのように、グラファイトフィルターの陰影

像が消えた結果として、分光結晶におけるカーボン汚染像が非常に鮮明に観測できるようになり、次の課題が明確になった。サンビーム共同体では、この点に対する対策として、分光結晶のローテーション、およびその定期的なクリーニング等の計画を立案し、2016年度より実行に移す予定を立てている。また、同一試料、同一条件のもとでのトポグラフィー像取得を半年に一度の頻度で行い、ビームラインの状況を判断する材料とすることも決

定した。

Fig.1に示されるように、BL16B2におけるイメージング手法の利用はまだ多いとは言い難いが、先に述べたようにXAFS法以外の柱となる計測手法を構築していくことは大きな課題であり、イメージング手法もその候補手法のひとつと考えている。今後上記のような活動を通じて同ビームラインでのイメージング像の質を向上させていく努力を継続していく予定である。

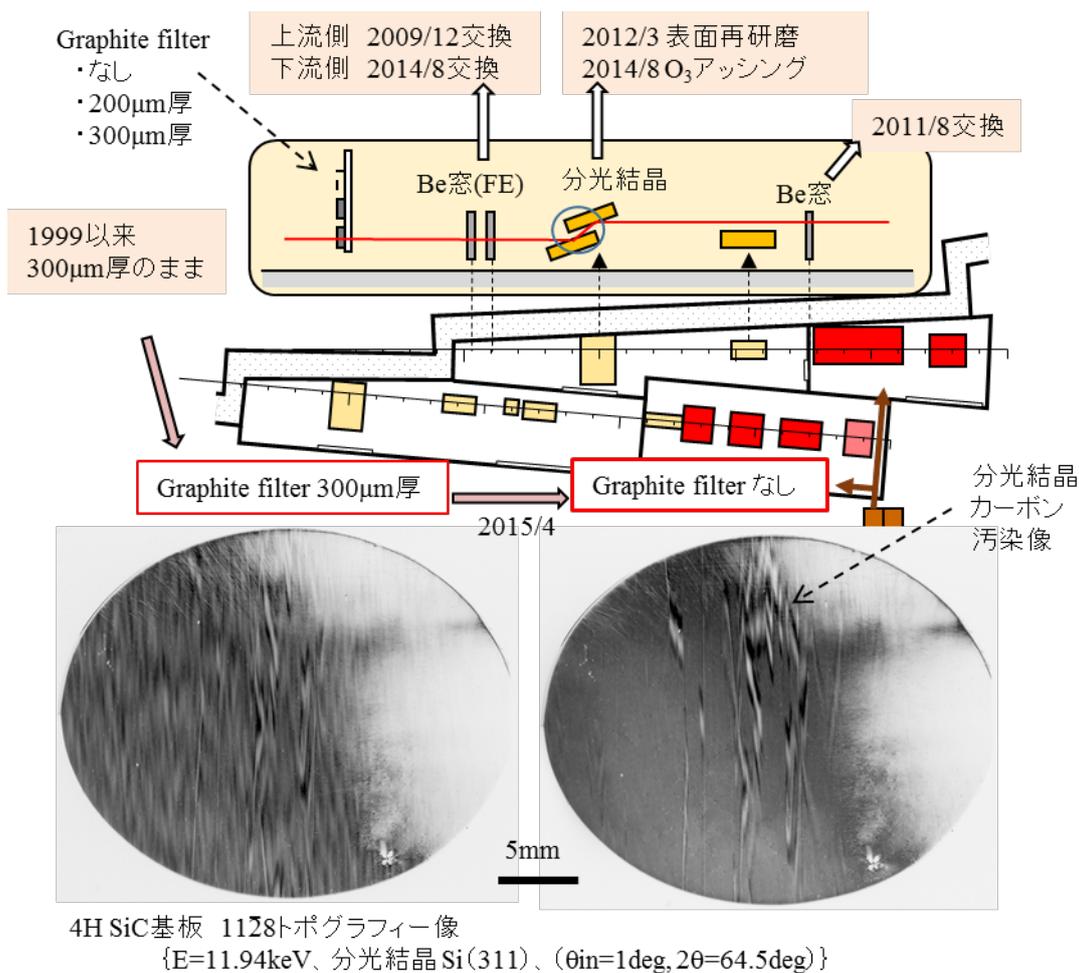


Fig. 2. イメージングの像における汚染像対策の変遷と、最後の2015年度のグラフィイトフィルター除去対策の前後におけるSiCトポグラフィー像の変化

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.

サンビーム共同体 合同部会長
 株式会社豊田中央研究所 妹尾与志木

BL16B2 ビーム強度むらの低減

1. はじめに

BL16B2 の広いビームを活かす測定手法のひとつとしてトポグラフ、CT 等のイメージング技術がある。イメージング技術にとって、強度が均一な入射ビームの利用は非常に重要であるが、SPring-8 はエミッタンスが小さく光源の干渉性が高いことからビームパス上に存在する各種コンポーネントによる干渉コントラストが生じやすい。BL16B2 は他のイメージング用ビームラインと比較すると、Fig. 1 に示すように輸送部の区間が 1/2 から 1/4 程度と短く、干渉コントラストによる強度むらが特に発生しやすいという問題がある。

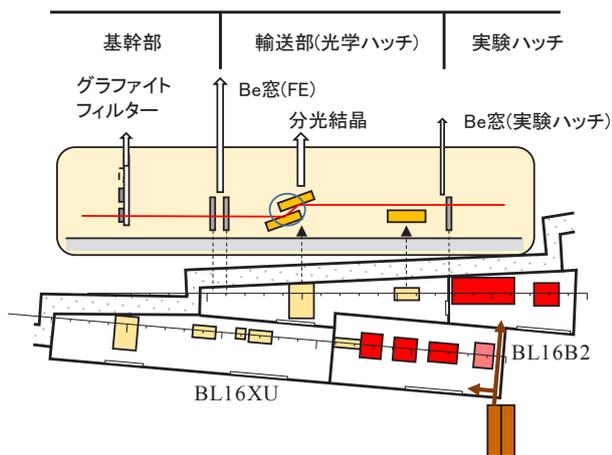


Fig. 1. BL16B2/XU のレイアウト

干渉コントラストを生じる可能性があるコンポーネントとして上流から(1)熱負荷低減用グラファイトフィルター、(2)蓄積リングとビームラインの真空遮断用 Be 窓、(3)白色光が照射される分光結晶、(4)実験ハッチ入り口の Be 窓がある。このためサンビームでは数年かけて各コンポーネントがビーム強度むらに与える影響の調査・改良を継続して行ってきた。近年ようやくイメージング技術として十分利用可能なビームが得られるようになってきたこともあり、今回これまでの経緯も含め報告する。

2. Be窓の影響評価

建設当初設置したBe窓は表面粗さが大きく屈折率の変動によるビーム強度むらが生じることがJASRIによるスタディによって判明していた。またBL16B2ではカーボン発生源となる分光器と基幹部最下流のBe窓の距離が近いこと、排気系のレイアウトの問題によりBe窓のカーボン汚染が生じやすいことも指摘されていた。2009年にBe窓を交換した際に取り外したBe窓の輸送部側の表面を示す(Fig. 2)。ビーム跡が明瞭に観察できるほどBe窓面上に深刻なカーボン汚染が生じている。

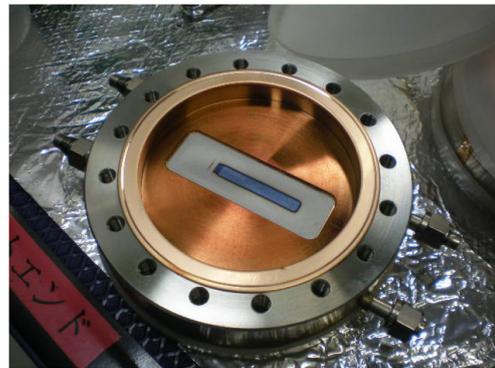


Fig. 2. Be 窓 (フロントエンド下流部分)

そこで BL16B2 の Be 窓を平滑度の高いグレードに交換するとともに Be 窓部分近傍の真空度を向上させるため TMP 排気系を追加した (Fig. 3)。この結果 Be 窓部分の真空度はビーム利用中でも 10^{-6} Pa 台まで向上した。

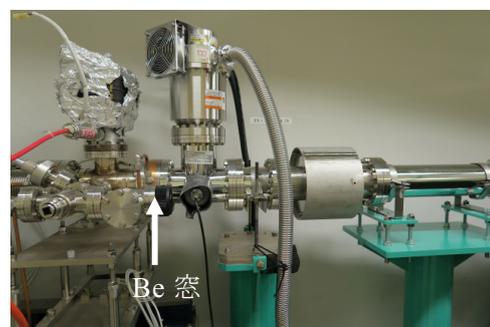


Fig. 3. 増設真空排気系 (フロントエンド下流部)

真空排気系を追加した後 Be 窓表面を定期的に観察したところ、従来半年程度で生じて

いた Be 窓表面のカーボン付着現象が一年以上経過しても発生しなかったことから、真空排気系の増強により Be 窓のカーボン汚染および Be 窓の長寿命化を実現することができた。

3. グラファイトフィルターの影響評価

グラファイトフィルターは Fig. 4 に示すように水冷 Cu 板に 200 ~ 300 μm のグラファイト板を取り付けた構造をしており、ビームライン建設当初はフロントエンドの Be 窓への熱負荷低減用として設けられた。しかしその後の JASRI のスタディによりグラファイトフィルターなしでもビームライン運用が可能であることが判明し[1]、現在では多くのビームラインでグラファイトフィルターを外した状態での運用がなされている。

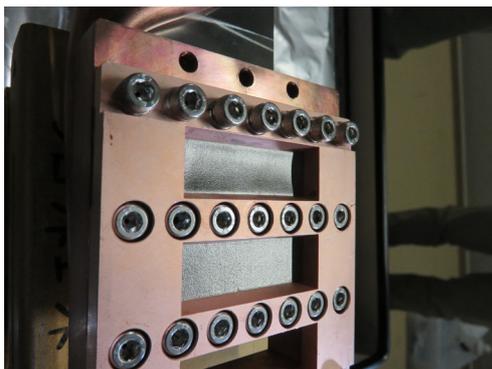


Fig. 4. グラファイトフィルター

またビーム強度むらに対する影響という観点からはビームパス上のコンポーネントはなるべく省いた方が良いため、次のステップとしてグラファイトフィルターの有無によるビームイメージを観察し、グラファイトフィルターがビーム強度むらに与える影響を評価した。

ビームイメージの取得は Fig. 5 に示すように実験ハッチ最上流に設置した CMOS 型 X 線カメラ（イメージングユニットは日本ローパー製、イメージセンサーは浜松ホトニクス製 ORCA Flash 2.8）で行った。分光結晶の Bragg 反射は Si(311)、X 線の入射エネルギーはシンチレーターの感度が高い領域である 12.5 keV を選択した。なおグラファイトフィルター（300 μm）の抜き外しは JASRI・FE グ

ループの協力により実施した。

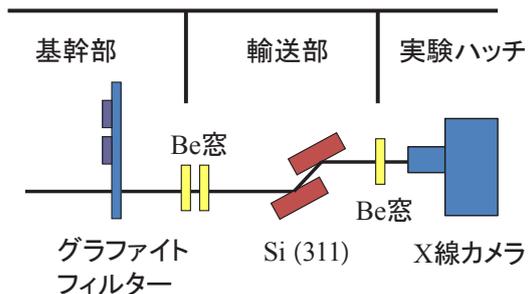


Fig. 5. ビームイメージの測定系。

グラファイトフィルターをビームパス上に挿入したビームイメージ (Fig. 6(a)) には鱗状の微細なコントラストが生じているのに対し、グラファイトフィルターを外した状態で観察したビームイメージ (Fig. 6(b)) では複雑なライン状構造を持つコントラストのみが観察されていることが判る。このことからビーム全体に生じていた鱗状コントラストはグラファイトフィルターによる屈折コントラストの可能性が高いと思われた。一方線状構造は分光結晶の並進移動に伴い移動したことから、分光結晶起因の強度むらと考えられた。

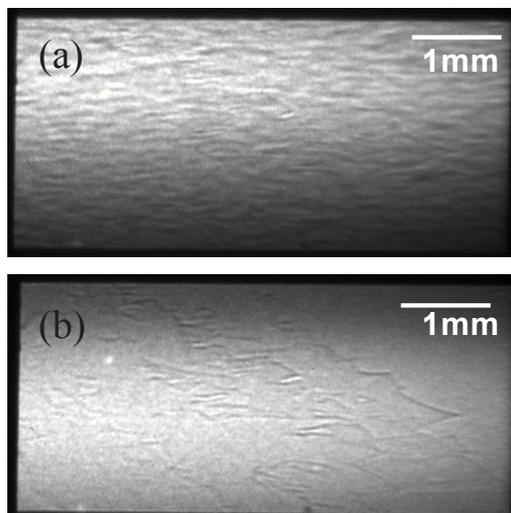


Fig. 6. グラファイトフィルターの有無によるビームイメージ:(a) グラファイトフィルターあり、(b)グラファイトフィルターなし

次にイメージング技術の応用の一つである X 線トポグラフにおけるビーム強度むらの影響を評価するため Si のトポグラフ測定を実施した。このときビーム強度むらの影響を

強調するため、Si(111)結晶の 331 非対称反射（入射角約 1.5 度）を用い入射 X 線を縦方向に拡大してトポグラフ像を観察した。測定配置を Fig. 7 に示す。

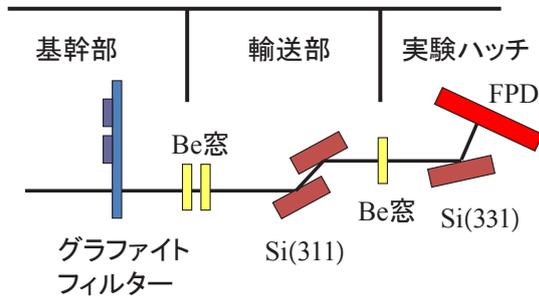


Fig. 7. 非対称 Si331 トポグラフ像測定配置

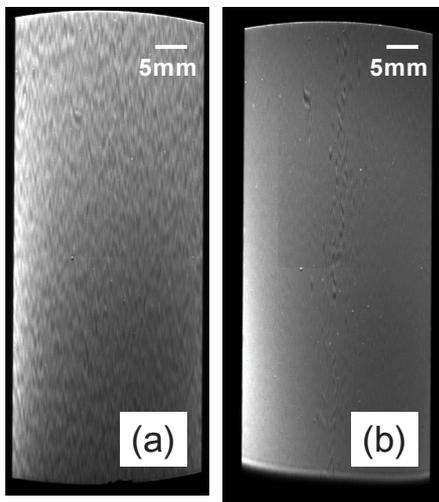


Fig. 8. Si331 トポグラフィイメージ: (a) グラファイトフィルターあり、(b) グラファイトフィルターなし

Fig. 8(a)、(b)にグラファイトフィルターの有無による Si(111)基板による 331 反射トポグラフ像を示す。今回試料として用いた FZ-Si 結晶は基本的には無欠陥であり、本来は均一なコントラストのトポグラフ像が得られるはずであるが、グラファイトフィルターを挿入したトポグラフ像では像中に多くの菱形状のコントラストが存在しているのが判る。一方グラファイトフィルターなしで観察したトポグラフ像では中心部に多少のビームコントラストが存在するものの、基本的にはほぼ均一なコントラストのトポグラフ像が得られている。以上の結果よりグラファイトフィルターを外すことにより X 線トポグラフ像の品質が

劇的に向上する可能性を示している。さらにトポグラフ像の中央部分に存在する分光器に起因する強度むらが低減できればほぼ均一なビームが得られることが判った。

4. 分光結晶の影響評価

分光器によるビーム強度むらの要因として分光結晶の表面に付着したカーボンが挙げられる。実際にビーム停止期間に分光結晶表面を観察すると、ビーム照射領域にカーボンが付着しており BL16B2 のビームイメージに存在する線状コントラストはカーボン汚染に起因する可能性が高いと思われる。

分光結晶表面に付着したカーボンの除去にはオゾンによるカーボンの分解を利用したオゾンアッシング法[2]および結晶表面の再研磨があり、前者は軽度なカーボン汚染、後者は深刻なカーボン汚染の除去に用いられる。そこで今回第一結晶のカーボンをオゾンアッシングにより除去した場合、第一結晶をカーボンフリーである新規結晶に交換した場合におけるビームイメージの比較を行った。なお第二結晶はオゾンアッシングのみ実施した分光結晶を使用した。

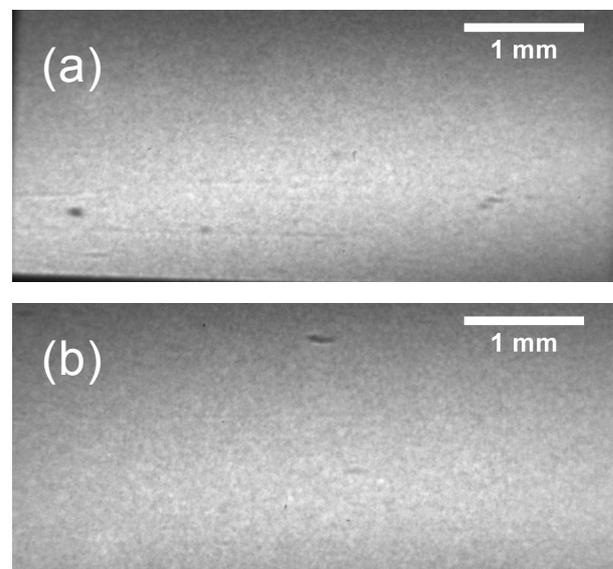


Fig. 9. (a)オゾンアッシング、および(b)結晶交換後に観察したビームイメージ

Fig. 9(a)、(b)はそれぞれオゾンアッシングおよびカーボンフリーである第一結晶を用いて取得したビームイメージを示す。両者ともカーボン汚染に起因すると思われる線状構造

は見られないが、黒点状の強度むらが観察されている。

分光器の第一結晶および第二結晶を移動させたところ、Fig. 9(a)では黒点状の強度むらが第一結晶および第二結晶の両者に存在しているのに対し、Fig. 9(b)では第二結晶のみに存在することが判明した。このことから黒点状の強度むらはオゾンアッシングでは除去できない分光結晶表面に固着したカーボン汚染によると思われる。

5. X線トポグラフによる測定例

イメージング技術の応用例として SiC トポグラフ観察におけるビーム強度むらの影響評価を行った。測定は Si331 トポグラフ観察とほぼ同様の配置で実施した。Fig. 10(a)、(b)にグラフアイトフィルターの有無による SiC 11 $\bar{2}$ 8 反射のトポグラフ像を示す。Fig. 10(a)では観察が困難であったウェハー周辺部の欠陥が Fig. 10(b)では明確に観察できることが判る。なお Fig. 10(b)のトポグラフ像中央に存在する筋状のビームコントラストは分光器のカーボン汚染に起因しており、分光結晶のカーボン付着を低減することによりさらなるトポグラフ像の品質向上が期待される。

6. まとめおよび今後の課題

今回放射光ビームパス上の各コンポーネントの影響評価および改良を進めることによりこれまで懸案であった BL16B2 におけるビーム強度むらの改善を図り、実用的なトポグラフ測定が可能となった。次の課題として、(a)分光結晶へのカーボン付着の低減、(b)分光結晶の熱歪み低減が挙げられ、これらについても今後も改善を進めていく予定である。

謝辞

本研究を進めるに当たって多くの協力を頂いた JASRI 光源・光学系部門 大橋様、山崎様および FE グループ・高橋様に感謝致します。JASRI 利用促進研究部門・上杉様には多大なる助言を頂き深く感謝致します。また SiC トポグラフデータをご提供頂いた豊田中央研究所殿に感謝致します。

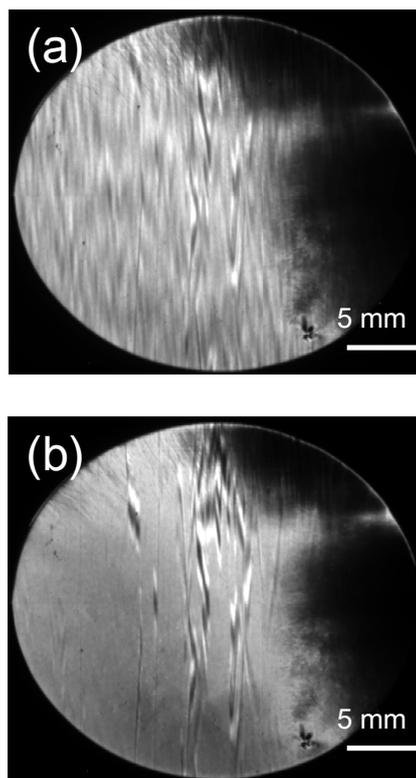


Fig. 10. SiC 11 $\bar{2}$ 8 トポグラフ像: (a) グラフアイトフィルターあり、および(b) グラフアイトフィルターなし

参考文献

- [1] S. Takahashi, T. Mochizuki, and H. Kitamura: MEDSI2004 Proceedings 04-16 (2005).
- [2] 恒川助芳, 鈴木芳夫 クリーンテクノロジー: 13, 36, (2003)

サンビーム共同体 輸送部 SG 主査
日亜化学工業株式会社 川村 朋晃
サンビーム共同体 イメージング SG 主査
株式会社日産アーク 高尾 直樹

多物性同時計測可能な走査型 X 線顕微鏡の開発

1. はじめに

走査型 X 線顕微鏡は、集光した X 線ビームを試料上で走査し、照射位置における各種の物理および化学情報をミクロン以下の空間分解能で取得する顕微鏡である。透過 X 線の強度変化を利用した電子密度情報に加え、回折 X 線による結晶状態、蛍光 X 線による元素組成、および X 線吸収微細構造 (XAFS) による化学状態など、X 線をプローブとした各種の計測法を適用することができる。

高機能材料やデバイスのより詳細な評価を行うためには、単一の物理量を対象とした計測ではなく、多物性を同時にオペランド(その場)で計測することが不可欠である。そこで、2014 年度に導入した圧電素子駆動の高速な試料ステージ[1]と PILATUS 検出器を連動したマイクロ X 線回折 (マイクロ XRD)、光源系と連動したマイクロ XAFS、および He チャンバーと組み合わせた軽元素イメージングが可能な系を新たに構築した。以下、本系の概要と試用観察の結果について報告する。

2. 顕微鏡の概要と多物性計測系

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 (Fig. 1)。液体窒素冷却の二結晶分光器 (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 象限スリット位置に一度集光され、整形された後に

集光ミラーにより試料位置に再度集光される。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 ミクロン角になる。利用可能な X 線のエネルギーは入射角度 5 mrad のミラーを利用した場合 6.5 keV から 12 keV である。

マイクロ XRD を実現するために、試料位置の下流リング側に PILATUS 100K 画像検出器を設置すると同時に、試料ステージの走査と同期して PILATUS 検出器の露光・読み出しを行う制御ソフトを新たに開発した (Fig. 2)。これにより、イオンチャンバー (試料下流に設置) による透過 X 線、半導体検出器 (SDD) による蛍光 X 線および PILATUS 検出器による回折 X 線を同時に計測することが可能になった。

また、マイクロ XAFS を実現するために、試料の位置決めと同期して光源系 (アンジュレーターのギャップ、分光器主軸の角度、および分光器 $\Delta\theta_1$ のチューン) をリモートで制御する系を追加した。これにより、X 線のエネルギースキャンと、各エネルギーにおける透過・蛍光・回折 X 線を用いた各種マッピングが可能になった。

さらに、2 keV 以下の低いエネルギーの蛍光 X 線を検出するために、試料周辺を He 雰囲気 (大気圧) に保つアクリル製の He チャンバーを設けた。本チャンバーには入射・透

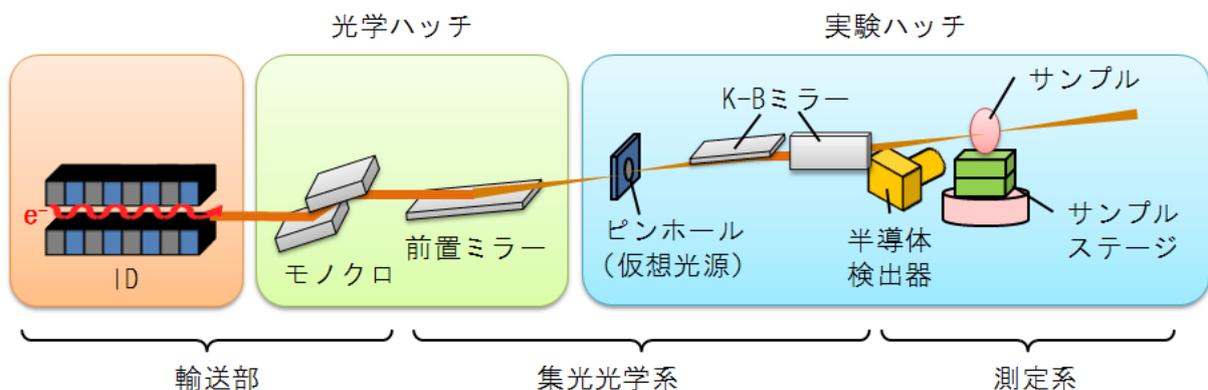


Fig. 1. BL16XU の走査型 X 線顕微鏡の概要

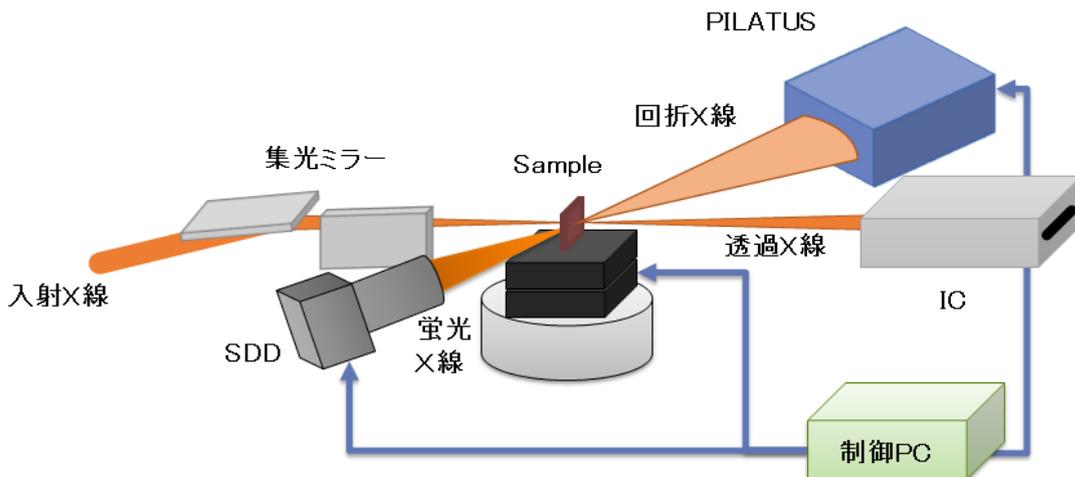


Fig. 2. マイクロ XRD の計測系 同時に透過 X 線強度、蛍光 X 線も計測できる

過 X 線用の窓に加えて、SDD 用取り付け穴、および回折 X 線用の長窓も設けてあり、上記いずれの計測も He 雰囲気で行うことができるようにした。

3. 試用実験の結果

上記システムの試用実験として、縦横ともに 0.5 μm に集光したマイクロビームを用いて、隕石（東北大学理学部中村教授ご提供）を対象としたマイクロ XRD の測定を行った。X 線のエネルギーは 10 keV、試料の走査範囲は 250 ミクロン角、ステップ幅は 1 μm、1 点あたりの露光時間は 1 sec である。解析は、(1) 全ての回折データを画素毎に加算して全回折マップを作成、(2) 全回折マップにおいて着

目する回折の領域を選択、(3) 選択した領域の回折 X 線強度をコントラストとする像を作成、の順序で行った (Fig. 3)。本手順により算出した回折強度分布像、蛍光 X 線による Cr と Fe の分布、および透過像を Fig. 4 に示す。Cr と Fe の分布が比較的類似していることなど従来の解析に加えて、Fe が比較的少ない領域では選択した X 線回折の強度が強くなり、その方位の結晶性が高いことなど、これまでにない新しい情報が得られている。

次に Cu メッシュ (1 インチあたり 1500 L/S) を対象としてマイクロ XAFS の試用測定を行った。エネルギー範囲 8850 ~ 9400 eV、ステップは 1 ~ 4 eV (通常の XAFS 測定と同様にブロック毎にステップ幅を設定)、試料の走査

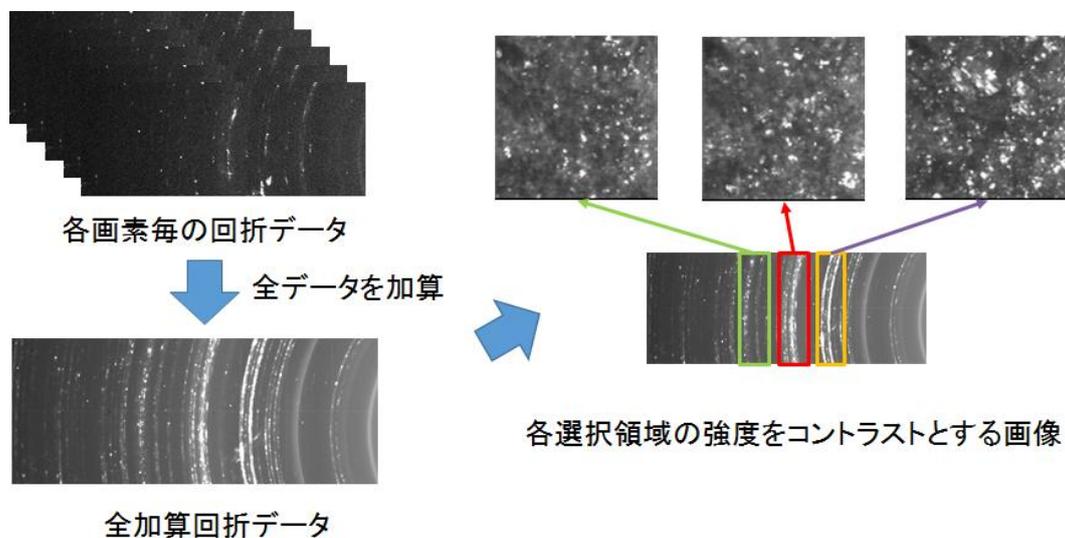


Fig. 3. マイクロ XRD の解析手順

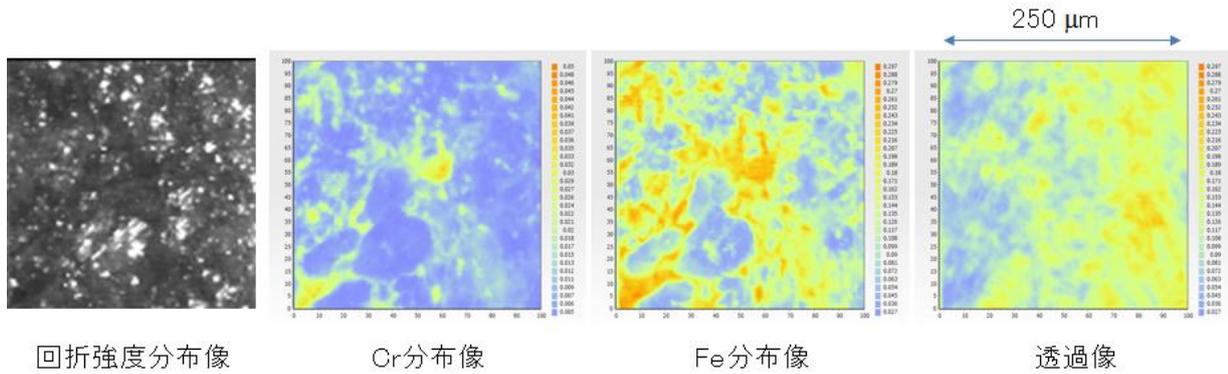


Fig. 4. 隕石のマイクロ XRD の計測結果 (東北大学理学部中村教授ご提供)

範囲は $50\ \mu\text{m}$ 、ステップ幅は $1\ \mu\text{m}$ 、1点当たりの計測時間は $0.1\ \text{sec}$ ($10\ \text{Hz}$) である。この結果、BL16XU の報告の Fig.3(c) のスペクトルが得られている。なお、計測時間が短く S/N が低いために、蛍光 XAFS では 7×7 点 (7 ミクロン角)、透過 XAFS では 5×5 点 (5 ミクロン角) の信号強度を合計して使用している。この結果から、どちらのスペクトルにも XAFS 振動が現れており、ミクロンオーダーの空間分解能で試料の化学状態を評価可能なことがわかる。

次に He チャンバーを用いて、Au メッシュ (1 インチあたり $400\ \text{L/S}$) を対象として、蛍光 X 線 (Au の M 線) による元素マッピングを行った。なお、Au M 線のエネルギーは $2.1\ \text{keV}$ と低く、空気中の半減距離は僅か $10\ \text{mm}$

である。このため、He チャンバーの利用が不可欠である。入射 X 線のエネルギーは $10\ \text{keV}$ 、試料の走査範囲は 250 ミクロン角、ステップ幅は $1\ \mu\text{m}$ 、1点あたりの露光時間は $100\ \text{msec}$ ($10\ \text{Hz}$) である。Fig. 5 (a) に蛍光 X 線像、(b) に透過 X 線像を示す。蛍光 X 線は遮蔽物の影響を受け易いために、メッシュ表面の加工による僅かな凸凹も可視化できている。一方、X 線のエネルギーが $10\ \text{keV}$ と蛍光 X 線のエネルギー ($2.1\ \text{keV}$) に比べて高いために、透過 X 線像ではメッシュ辺縁の厚さによる違いが可視化できている。

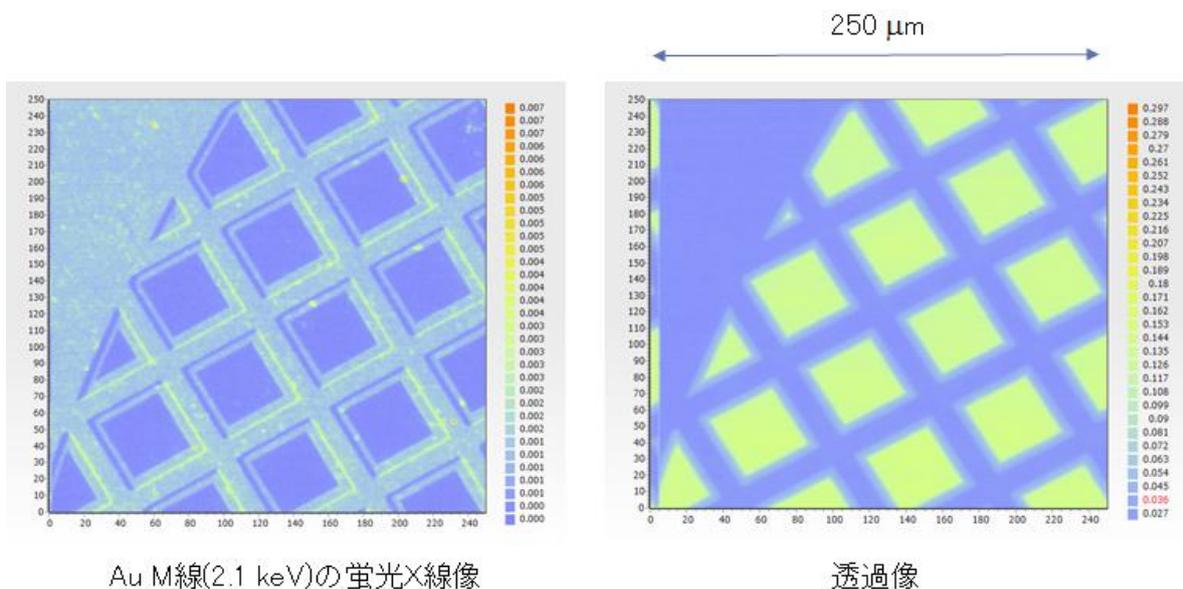


Fig. 5. Au メッシュ (#400) の蛍光 X 線像と透過像

3. まとめと今後の展望

本開発によりサブミクロンの空間分解能で透過 X 線による電子密度、蛍光 X 線による元素、および回折 X 線による結晶状態の情報を同時に計測することが可能になった。今後はオペランド観察に向けた系の最適化を進めると同時に、光学顕微鏡による試料の同時観察やサンプルホルダーの多機能化などユーティリティーの充実を図る予定である。また、2018 年度に予定しているサンビームの設備更新では、結像型 X 線顕微鏡を導入し、ワンショットでの撮像やマイクロ X 線 CT への展開を検討中である。

参考文献

- [1] 米山明男他、サンビーム年報・成果集、
Vol 5 (2016) pp.18-21.

サンビーム共同体 マイクロ・円偏光 S G
(株) 日立製作所 米山 明男

