サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.9 2019



サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.9 2019



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 木村 淳

Part 1 サンビーム活動報告

- 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 2 ………………………13
- 1.5 サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ ……………………………………………17

Part 2 サンビーム成果集

 2.3 Ar イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析 ……… 33

 土井 修一 他 株式会社富士通研究所

 2.5 X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測
 41

 高松 大郊
 他
 株式会社日立製作所

 2.6 XANES 測定によるマグネシウムイオン固体電池の駆動検証 …………45

 矢部 裕城 他 パナソニック株式会社

 2.10 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) ………… 59 小林 裕 他 日亜化学工業株式会社

2.13 X線回折によるガスタービン用 Ni 基超合金の塑性変形分布の評価………… 71
 向井 康博 他 関西電力株式会社

Part 3 第 19 回サンビーム研究発表会

 3.5 X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中 in vitro 計測
 100

 高松 大郊
 他
 株式会社日立製作所

 3.6 オペランドトポグラフィーを用いた SiC MOSFET の積層欠陥成長の

 電流密度依存性評価

 藤田 隆誠 他
 株式会社日立製作所

3.7 HAXPES による有機一無機ハライドペロブスカイト太陽電池の 関本 健之 他 パナソニック株式会社 宮田 伸弘 パナソニック株式会社 宋 哲昊 他 株式会社日産アーク 3.10 高エネルギーバッテリー開発における放射光利用解析技術 ……………110 秦野 正治 他 日産自動車株式会社 3.11 X線回折による照明用 LED 実装時の応力評価(2) …………………………112 宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社 3.12 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) ………114 小林 裕 他 日亜化学工業株式会社 3.13 GaN 基板上 PN ダイオードの電極下の転位可視化 ………………………116 兼近 将一 他 株式会社豊田中央研究所 3.14 リチウムイオン二次電池電極被膜の HAXPES 分析 ………………………118 高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所 小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所 3.16 リチウムイオン電池用新規負極材料の XAFS 解析 …………………………122 沖 充浩 他 株式会社東芝 吉木 昌彦 株式会社東芝 3.18 充放電サイクルによるリチウムイオン電池の正負極における 小林 剛 他 一般財団法人電力中央研究所 3.19 硫酸ミスト環境において金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼に形成した 林田 将汰 他 大阪大学 (共同研究: 関西電力株式会社) 3.20 X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN単一量子井戸の解析 ……130 稲葉 雄大 他 ソニー株式会社 3.21 プロトン伝導性固体電解質における添加元素の局所構造解析 …………132 後藤 和宏 他 住友電気工業株式会社 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 代表 運営委員長 木村 淳 (住友電気工業株式会社 解析技術研究センター センター長)

サンビーム年報・成果集 Vol.9 の刊行にあたり、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、一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、高輝度光科学研究センターと SPring-8 利用推進協議会の呼びかけに応じ、電 機、機械、自動車、材料、電力などの13社・グループで1996年に発足しました。我々は2本のビー ムライン(BL16XUおよび BL16B2、サンビーム)を建設、運営して、各社の課題解決に活用すると ともに、放射光の産業利用の促進、放射光分野で活躍できる人材の育成に努め、今日に至っておりま す。

このような計画から建設、利用まで我々の活動は、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、関係諸機関の皆様のご指導、ご支援に支えられたものであり、深く感謝いたします。

サンビームを用いた各社の利用実験は 1999 年 10 月にスタートしており、既に 20 年が過ぎており ます。この間、我々が SPring-8 で得た成果を外部に発信し、様々な方からご指導を頂き、関連分野の 方々と交流させて頂く場として、2001 年より「サンビーム研究発表会」を毎年開催しております。こ の発表会は、2004 年からは産業利用を推進する 4 団体と共催する「SPring-8 産業利用報告会」の一つ のセッションとして継続しております。

本誌、サンビーム年報・成果集は、サンビーム共同体の活動を年次ごとにまとめた Part1 と Part4、 上述のサンビーム研究発表会の抄録(Part3)の年報部分に、論文形式の成果報告を集めた Part2 で構成されています。Part2 については、成果非専有課題の公開技術報告書として認定されております。このように、この1年間の活動と成果を分かり易くまとめたものとなっており、冊子として配布する以外に、サンビームの公開サイト[1]からも閲覧できるようになっております。

仙台に新しい放射光施設が着工されるなど、放射光関連の諸技術は益々進展しており、産業界にお いては、放射光を用いた分析は必須の技術となっています。サンビーム共同体も SPring-8 で得られる 知見を最大化し、これを活かした課題解決を進めていきたいと考えております。本誌をご一読頂き、 我々の活動を知って頂くとともに、これらが放射光の産業利用拡大の一助となれば幸いです。

今後とも、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。

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 公開サイト http://sunbeam.spring8.or.jp/

Part 1 サンビーム活動報告

2018年度下期~2019年度上期



サンビーム共同体活動トピックス

1. はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体 (以下、サンビーム共同体)[1]は、SPring-8 の高輝度放射光を産業界で活用するため、13 社・グループにより、1996 年 12 月に発足し た。サンビーム共同体では、BL16XU(サン ビーム ID)と BL16B2(サンビーム BM)の2 本のビームラインを建設し、1999 年 10 月よ り各社の利用を行なっている。

2018年4月1日には、理化学研究所と高輝 度光科学研究センター、サンビーム共同体と の三者間で専用施設に関する契約書を締結し、 第三期の利用を開始している。

サンビーム共同体では、再契約や中間評価 等の節目に大型の投資を実施してきており、 後述するように、2018 年度にも大型の投資を 実施した。また、2019 年度についても 2018 年度の大型投資の効果をより向上させるなど の目的で設備投資を実施している。

本稿では、2018年度後半から、2019年度前 半にかけての主な活動について報告する。

2. 運営体制

Fig.1に2019年度のサンビーム共同体の運 営体制を示す。2018年度との違いは、複数の 大型の設備を導入する際の調整等を行ない、 設備導入を円滑に実施するために設置した 「設備導入プロジェクト」をその役目を終え たことから、廃止したことである。

2019 年度については、設置した各装置の調整などは担当する装置 SG により実施されている。

3. 設備導入

Table 1 に 2018 年度に導入した大型設備の 一覧を、Table 2 に 2019 年度に導入した設備 の一覧を示す。

2018年度に導入した設備は、各社の利用ニ



Fig. 1. 2019 年度サンビームの運営体制

ーズへの対応、測定機器の進歩に対応した内容としている。一方、2019年度の投資内容は、 今後の利用に耐えうる経年劣化への対応や従来設備の効率化に対応したものとした。これらの具体的内容については、BL16XU、 BL16B2の項で紹介する。

4. 安全衛生活動

サンビーム共同体では、安全を最優先とし てビームラインの運用を行なっている。日常 の整理整頓等の活動に加え、毎年、以下の活 動を実施している。

年に一度「安全総点検」と称する巡視・点 検を実施している。これは、実験で施設に立 ち入るメンバーではない、各社の安全担当者 などを招いて、ビームライン及び避難場所等 の周辺の安全衛生面での指摘を頂いている。

これらの指摘事項は、安全維持活動として 全社メンバーで対応を実施している。指摘事 項のうち、準備に時間を要するもの以外は可

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) 五十音順

設備名	設備概要と導入の効果
共焦点X線顕微鏡	高エネルギー対応二次元検出器とスパイラルスリットにより、材料深部を空間分 解能100 µmで連続的に任意の方向から非破壊評価可能。 ⇒材料深部の結晶構造や歪を迅速、精密に評価することで高機能化に寄与。
分光・マイクロ X線CT装置	空間分解能100 nm、観察視野100 mmの結像型X線顕微鏡システム ⇒X線CT(空間3軸)+エネルギーの4軸を駆使し、酸化還元状態、触媒反応、劣 化反応など動的な変化を把握することで、材料・デバイスの高機能化に寄与
ノイズフリーX線 イメージングシステム	現有システムに比べて観察視野を2倍以上(40 mm×20 mm)、S/Nを1桁向上させ、 数100 μmオーダーの空間的強度ムラを10%以下に低減 ⇒マイクロクラック、結晶欠陥、転位等を、現状の10倍高感度に検出できるとと もに、大きな構造体の内部構造を可視化可能。
大気非暴露実験装置	ガス精製装置内蔵Arパージ式グローブボックス ⇒大気による試料の変質を抑制して電池・触媒反応を評価でき、実際の材料・デ バイスの働きを解明して高性能化に寄与
多素子検出器	25ピクセルGeアレイ検出器とデジタルアンプにより、エネルギー分解能および 係数率を現有19素子検出器より10%以上向上 ⇒2007年導入の現有設備の故障によるXAFS実験停止リスクの回避と係数率、エ ネルギー分解能の向上による測定対象の拡大および測定時間短縮。

Table 1. 2018年度に導入した設備

Table 2. 2019年度に導入した設備

LabView 更新/追加	サンビームの機器制御用PCをWindows10に対応させる ⇒今後も安心して使える環境を整備
X線シャッター用 ステージ	試料へのX線照射を高速でOn/Offすることを可能とする ⇒帯電を抑制した測定、過渡現象の評価を可能とする
フラットパネル検出器	トポ実験時の試し撮り等に用いている2次元検出器が導入後13年を経て老朽化し ているため更新する ⇒測定の効率化を図る
V/Fコンバーター	計測機器をマイクロ専用とする ⇒切替/調整作業の効率化と操作ミスを防ぐ
中分解能 スパイラルスリット	2018年度に導入した共焦点X線顕微鏡で使用するスパイラルスリットについて、 空間分解能は低下するが強度がアップするものを導入する ⇒高速測定、高S/N測定を可能とする

能な限り速やかに対応し、準備に時間を要す るものは後日、二回目として実施している。 なお、共同体だけでは対応できない案件につ いては、JASRIへその対応を依頼している。

2018 年度の安全総点検は 2018 年 9 月 21 日 に 46 名の参加で実施し、134 件の指摘事項が あった。これに対し、11 月 12 日及び 2019 年 2 月 15 日に安全維持活動を実施し、全項目の 対応を完了している。

2019 年度の安全総点検は 8 月 2 日に 50 名 の参加で実施し (Fig. 2.)、131 件の指摘があ った。9 月 13 日に一度目の安全維持活動を実 施し、第二回目を 2020 年 2 月に実施し、全件 の対応を完了させる計画である。

サンビーム共同体はその発足以来、無事故 無災害を継続してきた。今後も諸活動を通じ てハード面での安全な環境の維持・向上とと もに、利用者の意識の啓発を行ない、無事故 無災害を継続していく。

5. 成果の創出と広報

サンビームの各社利用で得られた成果は各 社の責任の下で論文投稿や学会発表等で公開 されている。2018 年度後半から 2019 年度前 半に公開された各社成果は本誌 Part 4 に一覧 を掲載している。



Fig. 2. 2019 年度安全総点検の参加者(2019 年 8 月 2 日 撮影)

このような各社成果とは別に、以下のよう に、共同体として成果をアピールしている。 2018 年度後半から 2019 年度前半にサンビ ームとして実施した対外発表は以下のとおり である。なお、各社が個別に実施した発表に ついては、本書の Part 4 にまとめている。

(1) サンビーム年報・成果集

「サンビーム年報・成果集」は 2011 年に Vol. 1 が刊行された。これは、公開技術報告 書として、20 編程度の報告を掲載するととも に、サンビーム共同体の 1 年間の活動の報告、 サンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一 覧を掲載している。これらは共同体関係者に 冊子を配布するとともに、SPring-8 産業利用 報告会や施設一般公開等の場で広く一般の方 への配布を行なっている。更に共同体の Website にも公開している。

2019年3月には、21件の公開技術報告書を 含む Vol.8を発刊した。

(2) SPring-8/SACLA 施設公開

例年の施設の一般公開にあわせ、サンビー ムおよびその活動の紹介を行なっている。

2019 年 4 月 27 日に開催された施設公開で は、サンビーム共同体の概要と成果について、 2 枚のポスターを掲示して紹介を行なった。

(3) SPring-8 シンポジウム

毎年のシンポジウムにおいて、専用ビーム ラインの現状紹介の一つとしてサンビームの 現状を紹介している。

2019 年 8 月 30 日~31 日に岡山大学で開催 された SPring-8 シンポジウム 2019 において、 「サンビーム (BL16XU/B2)の現状」と題し てポスター発表を実施した。

(4) サンビーム研究発表会

サンビームの成果の報告と外部との交流を 目的として、2001 年から毎年開催しており、 2004 年の第4回からは、JASRI、兵庫県、豊 田ビームラインとの共催である SPring-8 産業 利用報告会内で継続している。

2019 年度の第 19 回サンビーム研究発表会

は、2019年9月5日~6日に川崎市産業振興 会館にて開催された第16回 SPring-8 産業利 用報告会内で実施し、口頭5件、ポスター28 件の報告を行なった。このうちロ頭報告1件 が優秀発表賞に選ばれている。

(5) SPring-8/SACLA 年報 2018

毎年発刊される SPring-8/SACLA 年報でビ ームラインの現状を報告している。

2019年度については、2019年12月発刊予

定の年報に BL16XU および BL16B2 の活動内 容を報告した。

参考文献

- [1] 産業用専用ビームライン建設利用共同 体:http://sunbeam.spring8.or.jp/
 - サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司

BL16XU (サンビーム ID)

1. はじめに

BL16XU(サンビーム ID)は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する2本のビームラインの一つである。 光源として、挿入光源の一つであるアンジュ レータを採用し、この特徴である高輝度を活 かして各社のニーズに対応するべく、種々の 機器を整備している。

各社の変化するニーズに対応するため、 2018 年度の設備として、共焦点 X 線顕微鏡、 分光・マイクロ X 線 CT を導入している。

2. ビームライン概要

BL16XUの基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源は真空封止型アンジュレータを用いて いるが、磁石周期長を SPring-8 標準の 32 mm より長い 40 mm として、低エネルギーX線の 利用を可能としている。分光器には、液体窒 素循環型の Si(111)二結晶分光器を用い、ベン ドシリンドリカルミラー(集光鏡)との組合 せにより、測定試料位置で1 mm 角以下のビ ームサイズで高いフラックスと安定性を得て いる。この他、光学ハッチ内には、X線磁気 円二色性(XMCD)測定のためのダイヤモン ド移相子、硬 X線光電子分光(HAXPES)測 Table 1. BL16XUの基本仕様.

光源	真空封止アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112		
エネルギー	$4.5 \mathrm{keV} \sim 40 \mathrm{keV}$		
単色器	液体窒素循環間接冷却式二結晶 Si(111)		
光子数·	~10 ¹² photons/s • 1.0 mm 角以下		
ビーム	マイクロビーム		
サイズ	~10 ¹⁰ photons/s • 0.5 µm 角以下		
実験装置	HO photolis/s 20.5 µll 月以中 HAXPES 装置 8 軸 X 線回折装置 マイクロビーム装置 走査型: X 線回折 / 蛍光 X 線 / XAFS / XMCD 結像型: XAFS / CT 蛍光 X 線装置 波長分散型/エネルギー分散型 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置		

定時にエネルギー分解能を上げるためのチャ ネルカット分光器が備えられている。

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム装置の仮想光源に用いるピンホール、HAXPES 用のベンドシリンドリカルミラーやアッテネ ータが He チャンバー内に設置されている。



Fig. 1. BL16XUの機器配置(2019年10月時点).

測定装置としては、上流から、HAXPES、 X線回折計、マイクロビーム装置、蛍光 X線 装置が常設されており、各装置の切替が短時 間で実施できるようになっている。また、 BL16B2 との共用設備として、反応性や毒性 を持つガスの供給排気の設備があり、様々な 雰囲気下でのその場測定が実施されている。

3. 利用状況

Fig. 2 に直近 10 年間の BL16XU の利用割合 を示す。縦軸は、各年の各社利用時間の合計 に対する割合であり、調整時間やスタディの 時間は含まれていない。上は利用分野による 分類、下は利用手法による割合である。

利用分野別では、10年前に比べて電池分野 が大きく伸び、約20%に達し、半導体と素材 と三分するに至っている。但し、この4年ほ どは大きな変動はない。

手法別でみると、2014 年に導入した HAXPES が立上直後から急増し、2018 年度も 微増ではあるがまだ増えており、約半分が HAXPES 利用という状況になっている。その 他の手法については、大きな割合の変化はな く、HAXPES と X 線回折が二分している状況 である。

4. 研究・技術検討



Fig. 2. BL16XU の利用の推移.上:利用分野 別、下:手法別.

2018 年度には、大型の設備投資を実施した。 以下、二つの設備の内容と現状について紹介 する。なお、BL16B2 との共用設備である大 気非暴露実験装置は BL16B2 の項で紹介する。

また、ここに紹介した2件以外に、HAXPES で過渡現象を評価するためのX線シャッター、 マイクロ装置と他装置との切替の簡易化を目 指した計測機器を2019年度設備として導入、 調整している。

(1) 共焦点 X 線顕微鏡

材料内部の X 線回折測定を行なう場合、入 射側のスリットと検出器側のスリットの見込 みの交差する領域を測定する手法が取られて いる。一方、粗大粒を評価する場合には二次 元検出器が有効であることが知られている。 この二つを組合わせ、材料内部の結晶情報を 得るため、スパイラルスリット[1]を用いた共 焦点 X 線顕微鏡を導入した。

また、内部を評価するには高エネルギーの X線を使用する必要があるが、これまで用い てきた Si 素子の二次元検出器では、感度が低 下するため、CdTe 素子の検出器(Dectris 社 製 PILATUS 300K CdTe)を導入した。効果を 見るため、高エネルギーで回折測定を行なっ た結果、40 keV で約 10 倍、70 keV で約 30 倍 の感度を持つことが明らかとなった。

Fig.3に実験の配置を、Fig.4にこのシステ ムを用いて、測定した Al/樹脂積層体の結果 を示す。

ここで示すように、材料内部の特定個所の X線回折測定が可能であることがわわる。空 間分解能は、X線の入射方向で0.7mm、それ に直交する方向で1.0mmである。

なお、2019 年度には、スパイラルスリット のスリット幅を大きくすることで、空間分解 能はやや劣るが、強度を大きくとれるスリッ トを導入しており、利用に向けた調整を進め ている。

(2) 分光・マイクロ X 線 CT

サンビームのマイクロビーム装置(顕微シ ステム)は、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕 円筒面反射鏡を用いて、細く絞った X 線を試 料上で走査して各種の信号を検知する「走査



Fig. 3. 共焦点 X 線顕微鏡の配置.



Fig. 4. Al/樹脂積層試料の測定結果.

型」のシステムを採用していた。この手法は 空間分解能には優れるが、測定時間に難があ った。このため、2018 年度には Fig. 5 に示す フレネルゾーンプレート (FZP)を用いた「結 像型」システムを導入した。これにより、CT 撮影や Fig. 6 に示す XAFS 測定を可能として いる。

装置の内容、立上げの状況と成果について は、マイクロ・円偏光 SG による「サンビー ムにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ」に







Fig. 6. 結像型 X 線顕微システムで撮影した銅 メッシュの透過像(左)と銅の XANES スペク トル(右).

詳細に記している。

参考文献

[1] 鈴木賢治、菖蒲敬久、城鮎美、張朔源、 材料, **63**, 527, (2014).

サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司

BL16B2 (サンビーム BM)

1. はじめに

BL16B2(サンビーム BM)は「活動トピッ クス」で紹介したように、サンビーム共同体 が運営する2本のビームラインの一つである。 光源として、偏向電磁石を用いており、この 特徴である白色性とビーム幅を大きくとれる ことを活かして各社のニーズに対応するべく、 種々の機器を整備している。

各社の変化するニーズに対応するため、 2018 年度の設備として、ノイズフリーX線イ メージングシステム、多素子検出器、大気非 暴露実験装置(BL16XUと共用)を導入して いる。

2. ビームライン概要

BL16B2の基本仕様を Table 1 に、機器配置 を Fig. 1 に示す。

光源は偏向電磁石を用い、分光器には、可 変傾斜型の分光器を用い、Si(111)、Si(311)、 Si(511)を利用することで、広帯域のX線の利 用を可能としている。光学ハッチ内の集光鏡 を用いることで、XAFS や回折測定時のフラ ックスを稼ぎ、イメージングで幅の広いビー ムが必要な場合には、これを退避させている。

測定装置として、実験ハッチ上流に大型の 実験架台を設置し、この上で様々な機器を配 置させることで、XAFS 測定やイメージン Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石		
エネルギー	4.5 keV \sim 113 keV		
単色器	可変傾斜型二結晶 Si(111)、Si(311)、Si(511)		
光子数・ ビーム	~10 ¹⁰ photons/s 60 mm ^(H) ×5 mm ^(V) : 集光鏡なし		
サイズ	0.1 mm ^(H) ×0.1 mm ^(V) : 集光鏡あり		
実験装置	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 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置		

グ・トポグラフィ測定を実施している。下流 側には、6 軸回折計を設置し、高エネルギー を用いた回折測定等を実施している。

3. 利用状況

Fig. 2 に直近 10 年間の BL16XU の利用割合 を示す。縦軸は、各年の各社利用時間の合計 に対する割合であり、調整時間やスタディの 時間は含まれていない。上は利用分野による 分類、下は利用手法による割合である。

利用分野別ではこの10年間、年度ごとの変



Fig. 1. BL16B2の機器配置(2019年10月時点).





Fig. 2. BL16B2 の利用の推移.上:利用分野 別、下:手法別.

動はあるが、特定の分野が増減するような傾向はみられていない。

一方で手法別では、XAFS の利用が 2018 年 度で 80%近くを占めており、XAFS が BL16B2 利用の中心であることは変わっていない。分 野別と併せて考えると、XAFS が様々な分野 の産業利用で大きな役割を果たしているもの と考える。

但し、最近では、イメージングや回折散乱 が増加傾向にあり、BL16B2 の利用分野が広 がってきていることがわかる。

4. 研究・技術検討

2018年度には、大型の設備投資を実施した。 以下、三つの設備の内容と現状について紹介 する。

なお、これ以外にトポグラフィ実験等の試 し取りで使用している二次元検出器の老朽化 更新を 2019 年度設備として導入している。

(1) 多素子検出器

XAFS は BL16B2 の 80%を占める実験手法 であり、この高効率化・高品位化はビームラ イン全体の高効率化・アウトプットの質向上 に繋がると考えている。これに従い、7 素子 検出器、19 素子検出器の導入を行なってきた。 2018 年度には検出器として、25 素子 SSD 検出器を導入すると同時に、信号処理系をア ナログからデジタルに変更した。

これらにより、エネルギー分解能と係数率 を従来より10%向上させること、および老朽 化した19素子検出器の故障による実験停止 を起こさないことを目指している。基本的な 性能を確認して各社利用に供されており。測 定対象の拡大と測定時間短縮が図られている。

なお、従来用いてきた 19 素子検出器につい ては、故障時のバックアップとして用いる計 画である。

(2) ノイズフリーイメージングシステム

2018 年度には、実験ハッチ上流の光学架台 上に非対称反射を用いた拡大光学系を設置し、 同時に導入した広視野のカメラを導入するこ とで、Fig. 3 に示すように、従来と比べて数 倍広い視野を得ることが出来た。これを用い ることで、大きな試料の観察が可能になると ともに、CT をはじめとする各種のイメージ ングの効率的なデータ取得が可能となった。

一方で、輸送部の光学系に由来するノイズ を低減することはデータの質、例えばトポグ ラフィで結晶欠陥が認識できるか否など、を 考えると非常に重要である。このため、従来 より、Be窓の定期的な交換を実施するなどの 対策を実施してきた。2018年度には、共用ビ



Fig. 3. 拡大光学系とその効果.

ームラインで実績のある、輸送部分光器に微量のヘリウムガスを流すことで、分光結晶の 汚染(カーボンコンタミ)を防止する環境の 整備に着手している。2019年8月には分光器 の排気系の整備を完了し、試運転に着手して いる。これについては、輸送部の真空に関わ るため、施設側と十分に協議しながら進めて いく。

(3) 大気非暴露装置

リチウムイオン電池の材料など、大気中の 酸素や水分との反応が激しく、大気中に試料 を置くことで、材料の真の姿を解析できない 材料は多く存在する。これらを適正に解析す るためには、大気に曝すことなく測定するこ とが必要である。

2018 年度には、このような大気非暴露の測 定をサンビームで実現するため、BL16B2 試 料準備室内に Fig. 4 に示す、ガス循環装置を 内蔵する Ar パージ式のグローブボックスを 設置した。

この導入にあたっては、ガスボンベを狭い 空間で使用することから、酸欠の危険性があ るため、室内に酸素濃度センサを設置し、Ar ボンベの自動閉、アラートメールの自動送信 などハードウエア面での対策を打ち、利用予 定社には設備導入を主導し、機器に詳しい担 当者より教育を行なうことでソフト面の対策 を実施している。

既に各社利用に供され、主に HAXPES や XAFS 測定の試料準備に用いられている。

サンビーム共同体 2019 年度 合同部会長 住友電気工業株式会社 山口 浩司



Fig. 4. BL16B2 試料準備室に設置したグロー ブボックス

サンビームにおける X 線異常分散回折測定技術の開発 2

1. はじめに

サンビーム共同体・回折装置サブグループ では、X線回折の測定技術高度化を進めてい る。中でもDiffraction Anomalous Fine Structure (以下、DAFS)は、構成元素の吸収端近傍の異 常分散効果を利用して相選択/サイト選択的 な X-ray Absorption Fine Structure (以下、 XAFS)測定が可能な手法であり、蓄電池、半 導体、磁石等の製品分野への活用が期待でき ることから、精力的に導入及び開発を進めて いる。

サンビーム年報・成果集 Vol.5[1] では、入 射エネルギーと回折計を高度に連携制御させ たシステムの構築、及び、Si 基板上の Pt 配向 膜への適用例について報告した。今回はその 続報として、回折強度が弱い粉末状試料向け に、二次元検出器との連動に対応させた結果 を述べる。二次元検出器を用いた粉末試料 DAFS 測定は BL28XUによる先行例があり[2]、 コンパクトチャンネルカット分光器を用いた 光学系で単サイト物質として Ni 金属、複サイ ト物質として Fe₃O₄ を測定している。我々も 同様の試料を用いた妥当性確認を実施すると 共に、二結晶分光器の特徴を活かしたエネル ギー制御モードの使い分けについても検討を 行った。

2. 制御装置の概要

既報の通り[1]、サンビームのソフトサブグ ループは LabVIEW の GUI による簡便操作可 能な回折計制御ソフトを独自開発しており、 これにX線エネルギー制御部を統合させるこ とで以下の機能を実現した:

・神津製コントローラ兼カウンタを通じて Huber 製回折計を操作可

・二結晶分光器の角度(X 線エネルギー)、
 Δθ₁(分光器平行度)、アンジュレータギャップを操作可

・エネルギー制御は、①高調波制御モード(各 エネルギーでピエゾ($\Delta \theta_1$)チューン実施後に、 所望量のデチューンを実施)及び②測定時間 短縮モード(MOSTAB [3]と連動させ、ピエゾ チューンを行わない)、の2つより選択可

さらに今回は0次元検出器に加えて、二次 元検出器(Dectris 製 PILATUS 100K)との連動 機能を追加し、粉末試料を高効率に、粒子統 計精度も高い状態で測定することを可能とし た。

測定系の概要

DAFS 測定は前述の通り異常分散回折の一 種であり、構造因子二乗和のエネルギー依存 性を得るために、複数のX線エネルギーでX 線回折測定と、試料吸収の影響を補正するた めのデータ取得が必要である。今回は、試料 上下流のイオンチェンバーを用いてXAFS測 定を行い補正データとする、透過DAFSの配 置で実施した(Fig. 1)。エネルギーの走査と連 動して、PILATUSを搭載した20アームを走査 し、PILATUS及びイオンチェンバーが露光を 行うことでXRDとXAFSを同時に取得した。

測定はBL16XU及びBL16B2で実施した。い ずれのビームラインもSi 111二結晶分光器を 用い、Rhコートミラー及びデチューンで高次 光除去を行った。

4. 実験結果

4.1 Ni金属(単サイト物質)の評価

Ni金属(fcc)は単一サイトの物質であり、 DAFS測定・解析から得たXAFSスペクトルと、 「通常通りに」測定した透過XAFSスペクト ルは一致するはずである。試料として5 µmの 箔形状を用いて検証を行った。実験はBL16B2



Fig. 1. 二次元検出器を用いた透過 DAFS 測定の測定配置



Fig. 2. Ni 箔の(a)透過 XAFS スペクトル及び
 (b)代表的なエネルギーにおける Ni
 220 回折強度プロファイル



Fig. 3. Ni 箔の透過 XAFS (黒線) 及び DAFS から得た XAFS (赤線)の(a)XANES スペクトル及び(b)EXAFS 振動

で実施し、Rhコートミラー入射角は3 mrad、 デチューンは約10%、MOSTABは不使用、カ メラ長(試料-検出器距離)は450 mmとした。は じめに、Fig. 2 (a)にイオンチェンバーから得 られた透過XAFSスペクトル、(b)に代表的な エネルギーにおけるNi 220回折強度プロファ イルを抜きだしたものを示す。エネルギーが 高くなるとブラッグ則に従ったピークの低角 シフト、及び原子散乱因子の実数項(散乱能) 及び虚数項(吸収及び蛍光発生)に従ったピ ーク強度変化、バックグラウンド強度変化が 見られており、定性的に妥当なデータが取得 できている。

次にFig.3 (a)にDAFS測定から得たXANES スペクトル、(b)にEXAFS振動を示す。いずれ も同時に取得した透過XAFSと良い一致を示 しており、測定及び解析の妥当性が確認でき た。

なおDAFSの解析にはBL28XUで河口らに よって開発された、構造因子二乗和の対数を 取り、絶対値と位相間のKramers-Kronig関係 を利用する手法[3]を用いた。

4.2. Fe3O4ペレット(複サイト物質)の評価

続いてDAFSのサイト選択性を生かした試



Fig. 4. Fe₃O₄の結晶構造 (VESTA3 を用いて 作図[4])



Fig. 5. Fe₃O₄ ペレット測定時の典型的な XRD プロファイル

料として、Fe₃O₄を測定した。Fig. 4の結晶構 造に示すように、Feは八面体サイト(16d)と四 面体サイト(8a)の2つの結晶学的に異なるサ イトに属している。通常の透過XAFSでは2サ イトの混合状態を反映するが、2サイトの寄与 が異なる(構造因子の異なる)回折線でDAFS を測定して連立方程式を解くことで、サイト 選択的なXAFSスペクトルを得ることが可能 である。

今回はFe₃O4粉末を、XAFSにおける吸収ジ ャンプ量 $\Delta\mu$ tが1程度になるようにhBNで希釈 してペレット成型した試料を用いた。測定は BL16XUで実施し、Rhコートミラー入射角は5 mrad、デチューンは無し、MOSTABは不使用、 カメラ長は350 mmとした。露光時間は吸収端 前5 s、吸収端後は10 sとした。

Fig. 5に典型的なXRDプロファイルを示す。 測定効率化のため、PILATUS 100Kの一視野で 220回折と311回折(及びhBN)が同時に見込 める条件で実施した。

Fig. 6 (a)に220、311の構造因子二乗和、及び(b)サイト分離して得たXAFSスペクトルを



Fig. 6. Fe₃O₄ペレットの(a)311 及び 220 回 折線の構造因子二乗和(b)DAFS から サイト分離して得た 16d,8a サイトの XAFS スペクトルと透過 XAFS スペ クトル(平均情報)

示す。S/N及び補正の面で改善の余地はある が、吸収端の位置は16d<平均(透過)<8aと なっており、それぞれの形式価数が2.5、2.67、 3である点と比較して妥当な結果が得られた。

4.3. エネルギー制御モードによる差異調査

 2.で述べたように、エネルギー制御では MOSTAB を利用することで測定時間の短縮 が可能である。ここでは 4.2 で使用した Fe₃O₄ 試料を MOSTAB 無/有で測定し、時間及びデ ータの質を比較した(露光時間:各点 1s)。

結果を Fig.7 に示す。(a)では入射光強度の エネルギー依存性を示しており、MOSTAB 無 しでは不規則であるのに対して、有りでは「滑 らか」な変化をしていることが分かる。これ は(b)XAFS スペクトルでは概ね割り切れてい



Fig. 7. MOSTAB 無し(黒線)及び有り (赤線)の Fe₃O₄ 311DAFS 測定にお ける(a)入射光強度(b)透過 XAFS スペ クトル(c)構造因子二乗和

るものの完全では無く、(c)構造因子二乗和で も MOSTAB 無しの方が不規則な変化が目立 っており、最終的に得られるサイト選択 XAFS スペクトルにも影響があると考えられ る。

測定時間に関しては、540 個のエネルギー ステップで総露光時間が 9 min であるが、総 測定時間が MOSTAB 無しでは 57 min、有り では 45 min であり、12 min 程度の時間短縮に 寄与している。

なお MOSTAB 不使用時の入射光強度不安 定性の理由は明確でないが、ピエゾモータに よる $\Delta \theta_1$ スキャンのステップ幅や露光時間 の調整で改善する可能性はあると考えている。 ただし測定時間は長時間化の方向であり、 MOSTAB 利用の優位性は明らかと考えてい る。

以上により、Rh コートミラーで高次光除去 が十分出来ている場合は MOSTAB を用いる 方が入射光強度変動及び測定時間の観点から 有利であることが確認できた。

5. まとめと今後の展望

蓄電池、半導体及び磁石等の実用材料の相/ サイト選択的な XAFS スペクトルが得られる DAFS 測定に関して、サンビームに独自構築 した測定システムに二次元検出器を対応させ、 回折強度が弱い粉末試料に適用範囲を広げる ことが出来た。また MOSTAB を組み合わせ ることで入射光変動を低減、測定時間を短縮 できることも確認できた。

今後は 2018 年度に導入した CdTe 素子の PILATUS 300K を用いて高エネルギー(20 keV 以上)に吸収端を持つ材料での高効率測定を 可能とする等、さらに適用範囲を広げて活用 を進めていく予定である。

参考文献

- [1] 野村健二: サンビーム年報・成果集 5,14 (2015).
- [2] T. Kawaguchi et al.,: J. Synchrotron Rad.21,1247 (2014).
- [3] 工藤 統吾 他: 放射光 16, 173 (2003).
- [4] K. Momma et al.,: J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).

サンビーム共同体 回折装置 SG 副主査 住友電気工業(株) 徳田 一弥

サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ

1. はじめに

SPring-8 BL16XU (サンビーム ID) におけ るマイクロビーム形成実験装置は、実験ハッ チ最上流のピンホールを仮想光源とし、 Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕円筒面反射鏡、 または Fresnel Zone Plate (FZP) の両者より集 光光学系を選択できるシステムとなっている。 いずれの光学系も、高輝度でビーム位置の安 定した微小 X 線ビームの形成が可能であり、 10 keV における最小ビームサイズは、0.20 μ m \times 0.23 μ m (KB), 0.16 μ m \times 0.17 μ m (FZP) をそれぞれ実現し、これらを活用した 様々な材料評価を推進してきた。具体的には、 マイクロ X-ray magnetic circular dichroism (µ-XMCD) [1,2]、マイクロ X-ray diffraction (µ-XRD) [3]、マイクロ X-ray fluorescence (µ-XRF) [4]、等の手法を用い、モータ用磁気 材料や高品位窒化物半導体、蛍光体フリー白 色 LED などのキーマテリアルを解析する事 で、サスティナブルな社会を実現するための エネルギー問題解決に成果を発信してきた。 更に近年においては、圧電素子駆動の高速試 料ステージ導入、PILATUS 検出器との連動、 光源系と連動したマイクロ X-ray absorption fine structure (u-XAFS)、等のシステムを構築 し活用を継続している [5]。

しかしながら、これらいずれの成果も走査 型システムを用いた手法によるものであり、 多物性の評価やマッピング測定を詳細に実施 する事が可能であるものの、測定に時間を要 する事は否めない。近年、種々の産業用キー マテリアルにおいては、時間変化を捉える事 が要望されており、ワンショットでの投影像 や時間分解能を向上させた in-situ 測定が標準 となりつつある。そこで我々は、X線 CT(空 間3軸)と化学状態変化(エネルギー軸)の 4 軸で、材料・デバイスの挙動を把握する事 を目的とし、結像型システムの実験系を立ち 上げた為、本報告を行う。尚、集光光学系と 結像光学系のそれぞれの特徴を Table 1 に示 すが、今後も両者を効率良く併用していく。 Table 1. 集光光学系と結像光学系の特徴.

集光光学系	手法	結像光学系
Ø	µ-XRDマッピング	×
O	µ-XRFマッピング	×
×	1ショット拡大像	O
×	3D(CT)像	O
△ (長時間)	µ-2次元XAFS	0

2. 装置概要

Fig. 1 に FZP と高分解能カメラ、各種スリ ットにより構築される、結像型 X 線顕微鏡の 概要図を示す。目標とする数値は、エネルギ 一範囲 6-10 keV において、空間分解能 100 nm、観察視野 100 μm である。また、精密ゴ ニオステージに更新し、試料回転における偏 芯を 1 μm 以下に抑える。

FZP は NTT-AT 社製型式: FZP-C100/200 を 用いた。最外殻線幅は 100 nm ± 20% の設 計である。また、高分解能カメラには、Rigaku Innovative Technologies Europe (RITE)社製の Xsight Micron LC を用いた。~35 keV までの X 線に対応した、高空間分解能 X 線検出器であ る。蛍光体により X 線像を可視光に変換した 後、光学レンズにより像を拡大するシステム であり、2 種のレンズにより視野を 1.33×1.33 mm² または、 2.66 × 2.66 mm² に、ピクセルサ イズを 0.65 µm または、 1.30 µm と選択でき るようになっている。

まず本光学系において、精密ゴニオステージ、制御 PC との連動を確認する為の立ち上 げスタディを行った。試料に Cu1000 メッシ ュを用いた結果を Fig. 2 に示す。この結果か ら、本光学系にて約 10 倍の拡大像が得られる 事が確かめられた。



Fig. 1. BL16XU における結像型システムの光学系模式図.



Fig. 2. BL16XUの結像光学系にて撮像したCu メッシュの拡大像.

3. 評価実験

①CT 像取得

次に、構築した測定系にて CT 像の取得を 試みた。試料は 3000 系 AI 合金を破断付近ま で引張延伸させたものを用いた。測定条件は、 エネルギー 9.04 keV、1 秒積算、0.36°ステッ プで -180°から +180°まで合計 1002枚の像を 取得したのち、3 次元構築を行った。結果を Fig. 3 に示す。



Fig. 3. Al 引張延伸試料の CT 像.

母材とはコントラストの異なる領域が、不純 物として確認される。またこれらの不純物は 引張延伸された影響にて、縦延びしている事 が確認された。

参考までに、同じ試料を用いて、集光光学 系でマイクロ X-ray fluorescence (μ-XRF)の 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。CT 像と同 じように、ボイドや Fe、Mn、Cu 等の不純物 が縦延びしている事が確認される。

Fig. 4. (左)透過強度像、(中) Fe+Mn の蛍 光 X 線強度像,(右) Cu の蛍光 X 線強度像.

更に、CT 実験においては放射光のエネル ギー可変の特徴を活かし、元素選択性のある CT 像の取得を試みた。Fig. 5(a) – (d) につい ては、それぞれ 7.05 keV、7.20 keV、8.94 keV、 9.04 keV、で取得した CT 像であり、前者 2 つは Fe-K吸収端エネルギー(7.11 keV)前後、 また後者 2 つは Cu-K 吸収端エネルギー(8.98 keV) 前後での CT 断層像である。



Fig. 5. 種々の X 線エネルギーで取得した Al 引張延伸試料の CT 像.

②2 次元 XAFS 取得

先に述べたように、集光光学系に対する 結像光学系の優位点は、測定時間の短縮化、 in-situ 測定の実現である。この点を明確にす るべく、2次元 XAFS の測定を実施した。試 料は Cu1000 メッシュである。測定は 8.9 -9.2 keVまで、5秒積算、エネルギース テップは 1 eV で行った。エネルギー走査を 行い、各エネルギーにおいて拡大像を取得し ていく。その後、赤■部の強度変化を抽出し た。Cu·K端の XANES 結果を、Fig. 6 に示 す。測定時間は 1時間未満で終了した。位 置走査、且つ、エネルギー走査が必要な集光 光学系による測定に比べ、空間分解能、測定 時間ともに、1 桁向上できる事が確認され た。



Fig. 6. BL16XUの結像光学系にて撮像した Cu メッシュの拡大像と XANES スペクトル

次に、応用として、Feの熱酸化膜について の測定を試した。試料構造と結果を Fig.7 に 示す。測定は 7.05 - 7.20 keV まで、5 秒積 算、エネルギーステップは 1 eV で行った。同 じように、エネルギー走査を行い、各エネル ギーにおいて拡大像を取得した後に、紫 \blacksquare 部 の強度変化を抽出した。ROI の大きさは、 0.8 × 22 μ m² である。これにより、測定位置依存 性を反映した XANES マッピングを実現でき る事が確認された。



Fig. 7. (左) 試料構造と(右) 位置依存性 XANES スペクトル

③実験セットアップの改善

BL16XUにおける本システムは、2019A 期 に試用実験を始め、まだ立ち上げたばかりで ある。その中でもいくつか改善の工夫を行っ たので、紹介しておく。

当初 Fig. 8 左図の様に、FZP ユニットは PILATUS 設置用湾曲レールを流用して固定 してあった。この方法では自重に対して不安 定であった。これを改善するべく、Fig. 8 右 図の様に、光軸上に垂直に立ち上げた太い円 柱による固定方法に変更した。FZP ユニット の揺れによる影響が低減され、CT 像質も改善 し、高精度化を図る事に成功した。



Fig. 8. FZP ユニットの固定方法改善

また、FZPのYステージ(上流下流方向)の駆動範囲を拡大させる事で、結像エネルギー範囲の拡大に繋げた。

更に、Feの K 吸収端 (~7.11 keV) 付近での
 測定に際しては、大気中、1atm、2m パスの条
 件下において、transmission は 3.2%であり、
 吸収による減衰が激しい。その対策として、
 最下流カメラ直前まで長距離パスを設置する
 事で、X 線エネルギー 7 keV の結像、XANES
 測定、CT 像の取得が可能になった。

4. まとめと今後の展望

マイクロビーム形成実験装置としては集光 光学系のみの利用であったサンビーム ID に おいて、結像型システムの実験系を立ち上げ た。これにより、マイクロ CT 像の取得、2 次元マイクロ XAFS の取得に成功し、走査型 の手法のみではなく、結像型の手法について も利用できる状態となった。

一方、残されている課題として以下が挙げ られる。まず、FZPホルダの窓材としてカプ トン膜を利用しているが、これの放射線照射 ダメージにより像質が悪化する。対策として、 窓材を SiN などに変更する事を検討している。 また、入射エネルギーに応じた、試料-FZP 間距離を自動で追従できるシステムの導入や、 入射 X線強度の揺らぎによる影響低減等の検 討が必要である。時間分解能の更なる向上と in-situ 測定への環境整備を進め、X線 CT(空 間 3 軸)と化学状態変化(エネルギー軸)の 4 軸測定を目指す。

参考文献

- K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki and M. Komuro: Appl. Phys. Lett. 97, 022510 (2010).
- [2] A. Sugawara, K. Ueda, T. Nakayama, N. Lee and H. Yamamoto: J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 425001 (2016).
- [3] A. Sakaki, M. Funato, T. Kawamura, J. Araki and Y. Kawakami: Appl. Phys. Express, 11, 031001 (2018).
- [4] A. Sakaki, M. Funato, M. Miyano, T. Okazaki and Y. Kawakami: Scientific Reports, 9, 3733 (2019).
- [5] 米山明男他、サンビーム年報・成果集、 Vol. 6, 17 (2016).

サンビーム共同体 マイクロ・円偏光 SG 日亜化学工業株式会社 榊 篤史