

BL08B2 兵庫県

1. はじめに

兵庫県立大学では、産業界における放射光の利用促進を目的としてSPring-8内にBL08B2およびBL24XUの2つのビームラインを保有している。最初に建設されたBL24XUではX線マイクロビームや高平行X線ビームの先端技術を核として、半導体、金属、製薬等の産業分野における構造評価への応用と支援で成果を得てきたのに対し、BL08B2では産業界においてスタンダードな構造評価法として活用されているX線吸収分光(XAFS)、小角X線散乱(SAXS)、粉末X線回折、単色X線トポグラフィ、イメージングの各分析手法を提供している。

BL08B2は供用開始より10年目を迎え、これを機に新たな産業界支援の方向を目指しつつある。兵庫県立大学の特徴を活かし、軟X線実験施設であるNewSUBARUにおけるX線吸収分光法との連携利用や、計算科学との併用、学内における材料工学の知の活用など、新たな産業利用体制の構築とともに、産学連携機能の強化を図ることを意識した取り組みを開始した。またユーザーにとってより使い易い実験環境を整えることを目的とした、ビームライン高度化の改造を計画した。具体的には、X線エネルギー変更や光軸アライメントの自動操作化の改造、多数の試料の自動測定への対応といった整備内容を含む。また各種測定法で得られるデータを基に、材料構造を精密解析することを目的とした、放射光と計算科学との融合利用等を推進することも挙げられる。

以下では2014年度におけるBL08B2の活動を報告する。

2. 産業界ユーザーによるBL08B2利用

2014年度においては電池材料、高分子材料、化合物半導体材料、金属材料が主な利用分野であった。これまでと同様に利用課題の多くは産業界ユーザーから提案されたものが占めた。利用形態としては、ユーザーが実験責任者となって自ら利用する「一般利用」と、測定代行に相当する「受託研究」の両方において利用実績があった。ユーザーに提供するマシンタイムの合間に、分析手法の複合化整備やイメージングXAFS等の新機能整備が、管理組織である放射光ナノテクセンターのビームラインスタッフにより行われた。

兵庫県ビームラインの機能整備以外においても、産業界ユーザーと密にコンタクトを取りながら支援を行って

いる。実験計画、ユーザーの利用手続きや登録申請等に関するアドバイス、実験準備、測定、データ解析等、幅広い支援メニューを備えている。利用課題の募集は随時受け付けており、マシンタイムもSPring-8のサイクル毎にユーザーの要望を最大限取り入れながらスケジューリングしている。いずれも、産業界ユーザーがタイムリーに放射光を利用できるよう配慮したものである。

3. 実験ステーションの現状

(1) 小角X線散乱(SAXS)

SAXSステーションでは、高分子材料・金属材料・ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的とし、産業界ユーザーを中心に利用展開している。SAXS分解能は幅広い選択性を有する。標準カメラ配置の場合、カメラ長は5～6 mより選択可能である。また超小角X線散乱モードにおいては、カメラ長は15.6 mと長尺配置である。X線エネルギーは6～25.5 keVから選択可能である。また、SAXS/WAXS同時測定、GI-SWAXS、Rheo-SAXS、ASAXS、Quick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定の各種複合分析モードを提供しており、これにより産業界の様々な材料構造評価ニーズに対応している。

2014年度も高分子材料を中心に、幅広い産業分野での材料開発に利用された。その中でも、引張機、透過型または反射型配置の加熱炉、せん断セル等の特殊試料台を利用した試料の状態変化の動的測定がユーザー利用の大半を占めている。多くの試料分析に対応している試料チェンジャーを用いた自動測定の利用機会も増えている。特に2014年度はユーザーの要望に従い、試料チェンジャーを利用したXAFS/SAXS/WAXS同時測定の整備を行った。XAFS/SAXS/WAXS同時測定では、試料台周辺に多数の機器や検出器(試料観察カメラ、WAXS用検出器、入射強度および試料透過強度モニター用のイオンチェンバー、蛍光測定用Lytle検出器等)を設置しているため、試料周りのワークスペースが狭く、大型の試料チェンジャーを配置させることができない。そこで小型・軽量で、かつ設置・調整が容易である21連装試料チェンジャーを整備した。さらに多くの試料数にも対応可能とすべく、2015年度において整備を継続する。

限られたビームタイム内で、実験条件(測定手法、カメラ長、波長、試料台)の頻繁な変更を伴う実験を希望するユーザーが増えている。これに対応するために、カメ

ラ調整時間のさらなる短縮化が図られている。これまでもカメラ長変更の時間短縮、8～15 keVにおけるX線エネルギー変更・調整の自動化の整備は行ってきたが、ミラー反射条件の変更を要する15～25.5 keVのエネルギー帯への切り替えについては、光軸位置の変位に伴うビーム輸送真空パイプの位置調整等も伴い調整時間を長く要しているのが現状である。この高エネルギー領域はニーズが高く、透過率の小さい試料や、Zr、Mo、Rh、Pd、Agの重元素分析を目的としたASAXSやXAFS/SAXS/WAXS同時測定で必須であるため、2015年度はこのエネルギー領域への切り替えも自動化とする整備に取り組む。限られたビームタイム中で、ユーザーがより多くの測定データを取得できるよう、今後も調整時間の短縮化の工夫に取り組む。

(2) XAFS

各種蓄電池などのエネルギー分野における材料開発において、位置分解XAFSによる構造解析が必要とされている。X線集光ビームを利用した微小領域の評価では、偏向電磁石光源との組み合わせで実用的なビーム強度を得ることを考慮し、ポリキャピラリー集光素子を採用した。試料位置において径が約20 μm の集光サイズを得ており、これを用いた透過法、蛍光法やQuick XAFSへの応用、化学状態マッピング測定などの実用性の検証を行った。

高位置分解能で二次元面内の情報を取得する別の測定法として、CCDカメラ素子とビームモニタとを組み合わせたタイプの二次元検出器を使用するイメージングXAFSを整備した。断面強度分布が比較的均一であるワイドサイズのビームをプローブとして用いる。二次元X線検出器を試料後方に配して透過X線の二次元強度分布を取得する。大容量データの処理についても独自にソフトウェアを開発したものをユーザーに提供している。

またXAFSとX線回折等との複合的分析機能の整備も進めている。この測定システムを整備し、測定手法を確立させることで、ユーザーにとって簡単に必要な材料構造情報が入手できる環境を整備していく。

(3) イメージング

X線CT法は、物質内部の構造を非破壊で三次元的に計測できる強力なツールである。偏向電磁石光源により得られるワイドサイズのビームを利用し、広視野X線CTと、平板型試料を観察対象としたX線ラミノグラフィの手法を提供してきた。2014年度は、時分割測定にも対応できるようCTの高速測定の整備を行った。

試料を連続回転させることが可能な高精度スピナーと、秒間100フレーム以上撮影できる高感度カメラを組み合わせることで、視野13 mm四方において、10秒/CT程度で

の測定が可能となった。独自に試作した測定用ソフトウェアには、撮像の時間間隔を調整できる機能を追加搭載した。また時分割測定では膨大な画像データが発生するが、これについても再構成計算の処理ソフトウェアを、バッチ処理で利用できるように改良したうえでユーザーに利用提供している。

今後もユーザーの要望を捉えながら、使い易いイメージング測定環境を整備していく。

(4) X線トポグラフィ

耐高温、低損失パワーデバイスの材料として注目されているシリコンカーバイド(SiC)の結晶欠陥の評価が継続された。SiCは優れた物性を示すが、エピタキシャル膜や基板において存在する結晶欠陥により、素子の大面積化において歩留りが低下する問題がある。この結晶欠陥の非破壊評価法としてトポグラフィ測定が利用され、らせん転位、刃状転位、基底面内転位などの分布や挙動が調べられた。SiCエピタキシャル膜の特定指数の反射トポグラフィ像で得られたコントラストから、膜に含まれる貫通らせん転位および貫通刃状転位が詳細に解析された。

また高輝度青色発光ダイオード用として開発される窒化ガリウム(GaN)についてもトポグラフィ測定が応用された。サファイア基板上に成長させたGaNエピタキシャル膜は大量の転位が存在するため、低歪低転位であるGaN基板が要求されるようになってきている。新たな成長法であり低歪低転位が期待されるNaフラックス法で成長させたGaN結晶について測定が行われた結果では、顕著な面内傾斜は観測されなかったが、一部のトポグラフィにおいては成長時の温度や溶液密度の揺らぎによる縞状のコントラストが観測できたほか、転位線周りの原子配列の不一致の向きを示すバーガースペクトルを決定できる鱗状の転位が観測された。

(5) 粉末X線回折

2014年度はリチウムイオン二次電池のその場観察が行われた。測定でのX線エネルギーは16 keV、検出器には二次元ピクセル検出器(PILATUS 100K)が利用された。

充電過程のその場観察では、正極材(NC:Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂)、負極材(天然黒鉛)ともに、結晶のc軸方向の格子面間隔の情報を与える回折ピークを捉えた。この回折ピークの動的観察により、リチウムイオンの挿入脱離に伴う層方向の結晶構造変化についての情報を得ることができた。特に正極材については充放電レートに依り、異なる変化を示す結果が得られた。負極材については近接するLiC₆、LiC₁₂に帰属される回折ピークを捉えることができた。高レート充電に伴うそれぞれの回折ピークの挙動を評価し、活物質の一部が優先的に

反応することを解明した。

高温状態における充放電において、電極活物質のその場観察も実行された。高温（80℃）における充電時の測定結果は、室温時のデータと比較すると充電容量の増加、充放電曲線の変化とともに、正極活物質の回折ピークの変化が観測された。特に充放電曲線の変化と正極材の結晶構造の挙動変化が解析され、相関性が示唆された。今後、詳細な実験を行い、温度条件による結晶構造の変化の違いから、リチウムイオン授受の状況等を考察する。

4. 今後の計画

兵庫県ビームラインBL08B2では供用開始より10年目が経過するに伴い、産業界ユーザーが求める実験の高効率化のニーズに応じた、ビームライン高機能化の取り組みを実行する。光学系および測定系においては自動化を極力図る。その場観察の試料環境や分析機能の複合化についても整備を継続していく予定である。

兵庫県立大学では、軟X線が利用できるNewSUBARUと硬X線の兵庫県ビームラインを保有している。両設備の融合利用の促進活動を2014年度において本格的に開始したところであるが、今後、産業界における利用事例の蓄積を図りながら活用のPRを図りたい。材料構造の解析技術の強化に関してはこれまでも計算科学との融合利用の可能性を探ってきた。これについても、電池、触媒等の産業分野に的を絞って、ユーザーと協力して有効性を示す事例を蓄積していきたい。

兵庫県立大学

¹産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター

²物質理学研究科

横山 和司¹、桑本 滋生¹、李 雷¹

漆原 良昌¹、首藤 大器¹、野瀬 惣市¹

竹田 晋吾¹、松井 純爾¹

高野 秀和^{1,2}、津坂 佳幸^{1,2}、籠島 靖^{1,2}