

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

兵庫県では、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設置している。この運営ならびにユーザーへの利用支援を兵庫県立大学放射光ナノテクセンターが行っている。2 本のビームラインそれぞれに特徴的な機能を整備し、材料研究の目的に応じた使い分けがなされている。その中で BL24XU ではアンジュレータ光源の特性を活かした X 線マイクロビームや高平行 X 線ビームを技術的な核として、半導体、金属、ソフトマター等の分野における構造評価等で成果を創出している。これに対し BL08B2 では、産業界においてスタンダードな分析法として活用されている X 線吸収微細構造 (XAFS), 小角 X 線散乱 (SAXS), 粉末 X 線回折, 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。

2016 年度も様々な産業分野において BL08B2 が利用された。さらに新たなユーザーに対する分析機能の高度化・改良に関しても様々な取り組みを行った。光学系および測定系の自動操作化による実験の高効率化、その場観察測定を目的とした試料環境の整備、分析機能の複合化促進の整備を行い、ユーザーにとって使い易い実験環境を整えることを目的として計画的に進めてきた。

以下では 2016 年度における BL08B2 の活動の詳細を報告する。

2. 産業界ユーザーによる BL08B2 利用

2016 年度もこれまで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。2016 年度の産業界ユーザーの一般利用の統計を図 1 に示す。ゴムや高分子材料を含む工業材料、半導体材料、電池材料が主な利用分野である。近年はこれらの分野が利用の大半を占める傾向にある。

測定手法の点では、XAFS, SAXS, X 線トポグラフィの利用が占め、2016 年度は粉末 X 線回折の手法単体での利用はなかった。産業界としては複合的分析の利用やその場観察に対するニーズが増えており、現有の高分解能粉末 X 線回折の装置性能の変更を検討し、計画的に装置改造を行っていきたい。

受託研究では、XAFS, SAXS, イメージング利用にて 14 件の実験を実施した。いずれも数時間の利用時間で完了している。試料数が限られており、かつ一般利用に及ばない実験や迅速な分析実施が求められる場合において、受託研究が利用されている。

一般利用と受託研究のどちらの利用形態においても、ユーザーと実験ステーションの担当スタッフが密にコンタクトを取りながら支援を行っている。支援内容としては幅広く、実験計画の立案、利用手続きや各種申請登録に関するアドバイス、実験準備、測定、データ解析等である。利用課題の募集は隨時受け付けており、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。産業界が求めるタイムリーな放射光利用に配慮した利用支援、ビームライン運営としている。

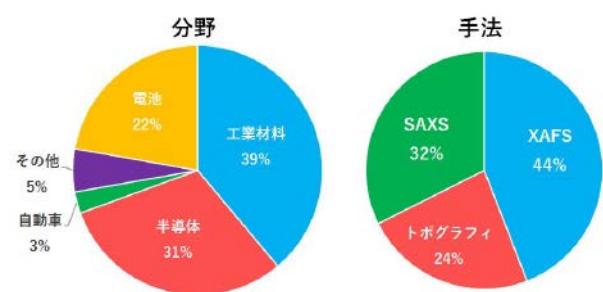


図 1. 2016 年度一般利用の統計。

3. 各実験ステーションの現状

3. 1 XAFS

兵庫県ビームライン BL08B2 は、質の高い XAFS 測定の提供を目的として設計・建設されたビームラインである。産業界ユーザーの使い易さを優先し、ユーザーニーズの高い低温・高温加熱炉等のユーティリティ

設備の拡充に努めてきた。特に環境・エネルギー分野問題への応用テーマに対しては、実環境下でのその場測定が行えるよう反応性ガス供給・排気装置を整備した。その場測定だけでなく、ルーチン的な測定ニーズにも対応するため、多数の試料を自動的に連続測定可能とする簡易サンプルチェンジャーも導入している。2016年度の取り組みとして、ユーザーの利便性の向上を目的とした XAFS 光学調整の自動化および検出器（イオンチャンバー）用のガス混合システムの導入を行った。

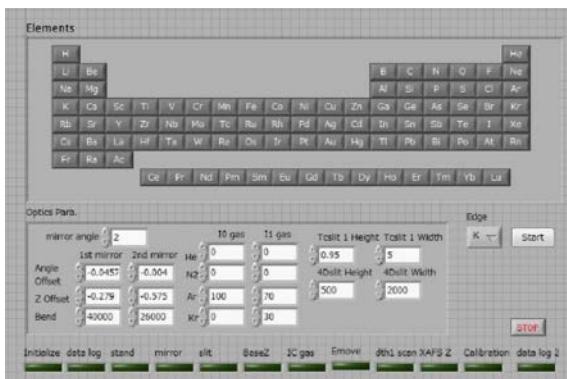


図 2. XAFS 光学系自動調整用ユーザーインターフェース。



図 3. イオンチャンバー用ガス制御用ユーザーインターフェース。

BL08B2 では、2 結晶分光器の上流側にコリメーション用ミラー（前置ミラー）を配置し、分光器との組み合わせにより、エネルギー分解能の向上と高調波除去を実現している。分光器の下流側には集光用ミラー（後置ミラー）を配置し、水平ならびに鉛直方向におけるビーム集光を実現している。分光器および後置ミラーと、飛び地の配置であるハッチ間を接続するための遮蔽配管については、前置ミラー反射による X 線光軸方向の変位に追従できるよう傾斜架台および昇降架台を備えている。架台はプログラム上で制御可能であ

る。特に XAFS 実験では、測定吸収端（測定エネルギー）に応じて前置ミラーと後置ミラーの角度、二つの分光結晶の平行性、傾斜・昇降架台の角度・高さ、ビーム成形用スリットおよび XAFS 測定系位置等を、上流側より順次調整していく必要がある。また標準試料を用いた測定エネルギーの校正も要する。このように XAFS 用光学調整は測定条件の変更の都度、多数のコンポーネントの調整と仕上げ状態の判断が必要であるため、操作に熟練した者しか行うことができなかつた。この状況に対してユーザーが簡単に XAFS 用光学調整を行えるよう、機器セッティングの自動化システムを開発した。図 2 に、自動調整用プログラムのユーザーインターフェースを示す。ユーザーは本プログラム上で測定元素ならびに吸収端のタイプを選択し、プログラムの実行ボタンを押すのみとなる。データベース化されたパラメータに基づいて各コンポーネントの自動調整が行われる。その進行状況はプログラムの画面上で確認できる。

XAFS 測定における基本的な検出器はイオンチャンバーである。検出感度を考慮して、計測する X 線のエネルギーごとに検出ガスを選択する必要がある。広い計測エネルギー範囲に対応できるよう、複数のガス種および混合比を調整したガスピボンベをビームラインに常備していた。高圧ガスの貯蔵量は極力減らす必要がある事情があり、この方針に沿ってイオンチャンバーに流すガス種 (He, N₂, Ar および Kr) の流量および混合比を任意の値に調整可能とするためのガス混合システムを導入した。本システムは制御プログラム（図 3）を通じて、3 か所のイオンチャンバー (I₀, I₁, I₂) に対して独立に供給するガスを調整することが可能である。今後 XAFS 自動光学調整システムと組合せた操作環境を整備し、自動測定システムの実現を目指す。

3. 2 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 カメラ長は、標準配置で 0.5~6 m、極小角 X 線散乱測定の長尺配置で 16 m を利用可能であり、幅広い SAXS 分解能の選択性を有する。実験で使用する X 線エネルギーは 7~25.5 keV の範囲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。

2016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・分析に利用された。例年通り加熱炉や引張機等を使用したその場観察測定や多検体分析を目的としたサンプルチェンジャーの利用が大半を占めている。特に加熱炉の利用が多く、ビームライン整備の加熱炉ではユーザーから要求される温度変化範囲・速度に対応できない状況となっている。そこで温度制御範囲が-190~600°Cである小型冷却加熱炉（リンカム社製10033L）を導入した。この加熱炉は150°C/min.の高速温度変化が可能であり、液体窒素を利用し室温以下でも精密な温度制御が可能である。同時に、SAXS測定時にX線透過率と試料温度を同時計測する自動データロガー、ならびに、加熱炉をホール側へ退避し試料交換を容易にする加熱炉退避機構を導入した。このように加熱炉を使用したその場観察 SAXS 測定にユーザーが取り組みやすいシステムを構築している。

また、X線低透過率試料（高密度試料）や金属材料の評価を目的とした比較的高いエネルギーでの測定ニーズの増加と、PILATUS-100Kからの検出面積増大を目的とし、Siセンサー厚1 mm の PILATUS3-X-300K を導入した。これまでの Si センサー厚 0.45 mm の PILATUS と比べて 20 keV 以上で約 2 倍の量子効率となり、20~25.5 keV のエネルギー域でも短時間露光で良質な SAXS データが得られるようになった。また、検出面積の増大による積分情報量の増加により、SAXS 散乱曲線において中角度域のノイズ低減と露光時間の短縮が可能となった。特に前述の加熱炉と組み合わせることで、高速な温度変化によるその場観察測定が可能となっている。

3. 3 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）結晶は広いバンドギャップ、高い熱伝導率、高い絶縁破壊電圧強度など優れた物性値を有しているものの、結晶欠陥の存在により素子面積の拡大が困難となっている。そこで高品質 SiC 結晶の開発を目的として、結晶欠陥や転位の分布を評価できる X 線トポグラフィ実験が実施された。4H-SiC エピタキシャル膜のトポグラフ像から、形状の異なるコントラストを持つ刃状転位を捉えることで、転位の位置情報と種類情報を得ることができ

た。これらの結果を基にして、成膜条件等のプロセスの改良を図り、高品質 SiC 結晶の開発を行っていく。一方、大面積 SiC 結晶の評価には、そのサイズ（4インチウェハ以上）に対応した測定系が必要となる。現在、幅 50 mm のワイドビームを利用しているが不十分である。今後、長ストロークの試料並進ステージを装置に組込み、検出器と連動する測定システムを構築する予定である。

3. 4 イメージング

X 線イメージングは物質内部の構造を非破壊で可視化できるツールである。中でも三次元空間構造評価が可能な CT 法は産業界における利用ニーズが大きい。平板状の試料においても CT 法を利用できるよう、試料回転軸を傾斜させて測定する X 線ラミノグラフィの観察機能も供与している。装置上にはユーザーが持込む試料環境制御装置を設置するためのスペースもあり、その場観察による観察も可能である。

BL08B2 では偏向電磁石光源からのワイドビームの特徴を活かし、広視野イメージングが可能である。基本的な測定機能としては、X 線エネルギーは 5~37 keV から選択可能であり、視野は 3~10 mm 角程度を有する。兵庫県ビームライン BL24XU が提供している高空間分解能イメージング（視野：1.3 mm 角、0.65 μm/pixel）と相補的に利用することで、幅広い視野レンジでのイメージング計測が可能である。これは兵庫県ビームラインを利用するうえでの利点としているが、広視野と高空間分解能の計測で 2 つのビームラインを使い分ける必要があるため、同一ビームタイムの間で両機能の利用は難しい。ユーザーの利便性を考慮し、2016 年度は BL08B2 における高空間分解能化を検討し、その検証実験を行った。高空間分解能イメージング用の画像検出器には BL24XU のものを使用した。本画像検出器は、X 線を可視光に変換するための単結晶シンチレータ部（GAGG;Ce: Ce 添加 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂），光学顕微鏡ユニット部、高感度デジタルカメラ部（浜松ホトニクス製 ORCA-Flash4.0）で構成されている。光学顕微鏡ユニット部にある対物レンズは Nikon 製 CFI Plan Apo 10×（開口数 0.45）を採用している。BL08B2 における高空間分解能イメージングの問題点は 1 枚撮影当たりの長い露光時間である。CT 測定では、試料を 180 度回転させる間に 1000 枚を超える撮影を行う場合がある。ひとつの

CT 測定にかける時間を 1 時間とした場合、構成する 1 撮影の露光時間が 3 秒程度となる。この露光時間条件で画像検出器の感度検証を行った。X 線エネルギーが 12.4 keV 以上の条件で、カメラの中心部分の平均計数の飽和度が 50 % に達した。一方 10 keV 以下の X 線エネルギーの場合は、使用したシンチレータの発光効率が著しく低いため実用的ではなかった。低エネルギー領域でも十分な検出効率を有するシンチレータを整備し、ユーザーの利用に備えたい。

4. 今後の計画

兵庫県ビームライン BL08B2 は、様々な産業分野における材料開発を目的に複数の分析手法を産業界に提供している。特に近年では、工業材料、半導体材料、蓄電池材料の各分野における利用が占めている。食品などのその他の産業分野における潜在的ニーズを開拓するため、2017 年度からは研修会の開催機会を増や

していく。産業利用では、迅速な材料分析ニーズも高く、受託研究の依頼件数が増加している。来年度以降もこの傾向は続くものと予想されるため、多検体サンプルチェンジャーの整備や、様々な実験条件を想定した試料ホルダーや測定システムの整備も、ユーザーへの調査を行いながら進める。

産業界のニーズを先取りするビームライン高度化計画を検討し、ビームライン高度化を実行するための競争的資金の獲得等もユーザーと協力して取り組んでいく。また新たな材料探索のための基盤技術の整備にも目を向けていきたい

兵庫県立大学 产学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター

李雷、桑本滋生、漆原良昌、野瀬惣市、横山和司、松井純爾、高山裕貴、津坂佳幸、籠島 靖

兵庫県ビームライン BL24XU

1. はじめに

兵庫県 ID ビームライン BL24XU は放射光の産業利用推進を目的とし、兵庫県が設置した専用ビームラインである。管理、運営は兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンターが行っており、産業界を中心とした県内外ユーザーの受け入れ及び利用支援を行っている。マイクロビームやイメージングによる局所構造の高分解能評価に特化したエンドステーションを整備しており(図 1)，比較的バルクな試料を観察可能な兵庫県 BM ビームライン BL08B2 と相補的な構造情報を提供する。

光源には 8 の字アンジュレーターを採用しており、大強度と低負荷の両立のみでなく、半整数次の高調波を利用することで、垂直、水平偏光を選択可能である。ビームラインはタンデムハッチ構成の 2 本のブランチ(ブランチ A, ブランチ B) から成り(図 1)，ダイヤモンド薄板結晶を利用した長オフセット二結晶分岐分光器により、単色光をブランチ A，透過光をブランチ B へ同時に供給できる。ブランチ A では Bonse-Hart 型超小角 X 線散乱(USAXS)，斜入射回折，マイクロビーム小角 X 線散乱(μ -SAXS)，ブランチ B では X 線吸収分光，X 線顕微鏡，精密 X 線回折・トポグラフィの各ステーションを運用すると共に、高度化や新規測定技術の開発を継続して進めている。また、産業利用の新たな取り組みとして、2016 年度からマツ

ダ株式会社と兵庫県立大学による次世代自動車材料開発を目的とした共同研究が開始され、その専用基盤としてブランチ B に硬 X 線光電子分光(HAXPES)ステーションを新たに整備した。

2. 産業界ユーザーによる利用状況

兵庫県ビームラインでは、「一般利用」の他、測定代行にあたる「受託研究」を行っている。いずれの利用形態においても、スタッフがユーザーと利用計画を密に議論し、装置整備・高度化を行うことで利用成果の創出に努めている。

2016 年度の産業界ユーザー一般利用の統計を図 2 に示す。半導体、素材、自動車、エネルギー、有機材料やヘルスケアと、利用はハードからソフトマターまで多岐に亘った。ただし、ソフトマター系の利用は全体の 20%程度であり、今後は利用の少ない食品等の産業分野への支援も検討したい。測定手法は回折・散乱が全体の半数を占め、イメージングと分光がそれぞれ 25%程度であった。

受託研究は μ -SAXS とイメージングが対象であり、2016 年度は 7 件の μ -SAXS 測定が実施された。不均質系試料の 100 nm 以下の構造へ高い関心があることが伺える。

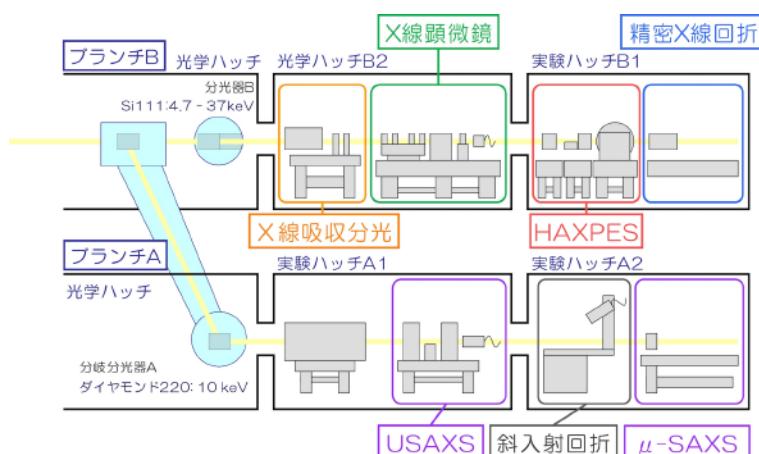


図 1. BL24XU の概要。

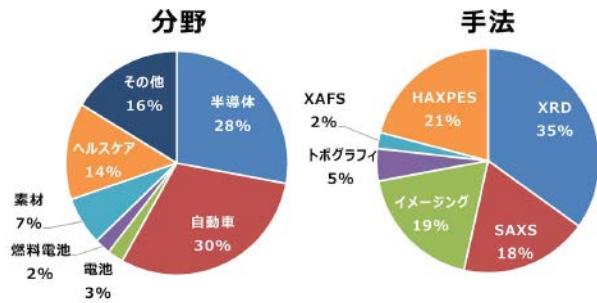


図 2. 2016 年度一般利用の統計.

3. 各実験ステーションの現状

3. 1 ブランチ A

ブランチ A は、長オフセットダイヤモンド二結晶分光器のエネルギー変更が困難なため、10 keV 固定にて運用している。

Bonse-Hart 型 USAXS は、シリコンチャンネルカット結晶を利用したスキャン方式であり、一次元方向のみの測定に限られるが、通常の SAXS 光学系では測定が困難な数ミクロンの秩序構造の観察が可能である。現在の測定領域は $q = 0.001 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 、測定時間は約 5 分である。測定領域を限定することで約 90 秒間隔の時分割測定を実現しており、試料の経時変化の追跡も可能である。試料中の凝集体構造や階層構造試料のミクロンオーダーの秩序構造評価に利用されている。

μ -SAXS では、屈折レンズを利用した集光光学系を採用しており、試料位置にてビームサイズ $5 \sim 6 \mu\text{m}$ 角、フォトン数 $4 \sim 5 \times 10^9 \text{ photons/s}$ のマイクロビームを利用した局所構造評価が可能である。2016 年度からは、焦点距離の短い屈折レンズに変更することで、新たに $2.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 角のマイクロビームも選択可能となった。また、小型ズーム顕微鏡を導入し、モニター上で試料へのビーム照射位置を簡便かつ迅速に調整可能となった。SAXS カメラ長は現在 $0.5 \sim 1.1 \text{ m}$ を利用でき、WAXS との同時測定も可能である。カメラ長は、小角分解能向上を目的として、2017 年度に 1.8 m までの伸長を計画している。毛髪、カーボンファイバー等の細纖維、電線材料、電池材料、自動車材料の局所構造分析で利用されている。

斜入射 X 線回折では、試料の表面・界面の結晶構造評価を行っている。回折計に加熱炉を搭載することで半導体試料等の反応過程の観察も可能である。

3. 2 ブランチ B

ブランチ B は、直接水冷型水平分散シリコン二結晶分光器を備えており、基本波で 8 keV 以上の単色光を利用可能である。ブランチ A 運用時の利用エネルギーは、基本波 10 keV とその半整数次を含む高調波に制限される。

(1) X 線顕微鏡ステーション

X 線集光ビームや X 線イメージング光学系を利用した、サブミクロン～ミクロンの空間分解能と高い時間分解能を有する測定を展開している。また、産業界から需要の大きい数十～数 nm 分解能での非侵襲観察実現に向けて、2016 年度からコヒーレント X 線回折イメージング法の開発に着手した [1] (§4.1)。

集光ビームはゾーンプレートにより形成し、広角回折、蛍光 X 線の点分析、実空間マッピング測定が可能である。ビームサイズや強度、発散角は測定目的に応じてオーダーメイドで最適化可能であり、10 keV や 15 keV で $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度、 $\sim 10^9 \text{ photons/s}$ のビームが、工業・エネルギー材料、機能性繊維の局所構造分析に利用される。

イメージングでは、投影 CT やラミノグラフィ（視野 1.3 mm 、空間分解能 $0.65 \mu\text{m}/\text{pixel}$ ）、ゾーンプレート結像光学系による顕微 CT（視野 $200 \mu\text{m}$ 程度、空間分解能 $75 \text{ nm}/\text{pixel}$ ）を整備している。数秒の時間分解能での高速投影 CT 測定も可能である。2016 年度には X 線画像検出器を高度化し、像品質の改善を達成した。検出器は間接型を採用しており、投影 CT ではリレー光学系に高倍率の光学顕微鏡ユニットを用いているため、画像周辺部の歪曲収差が生じていた。そこで、光学顕微鏡ユニットを結像面のイメージサークルが $25 \text{ mm}\phi$ と十分大きいものに変更した。一方、結像 CT ではシンチレータに X 線-可視光変換効率の高い $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ (P43) を用いていたが、粉状材料である P43 は粒状の感度ムラを生じ、特に低コントラスト試料の測定において試料領域の視認が極めて困難であった。今回、透明単結晶である CsI:Tb を導入することで、ほぼ感度ムラの無い均質な画像が得られ、視認性を大幅に改善した。感度も従来の P43 と比べて 7 keV で 114%、8 keV で 80% と高い値を実現した。

(2) 精密回折・トポグラフィステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測のために、微小領域回折実験を行っている。評価ビームは、 $(+, -, -, +)$ 配置の 2 つのチャンネルカット結晶とベ

ントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。ユーザーは、光学系1（ビームサイズ $0.8 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$, 発散角 $25 \mu\text{rad}$ ），光学系2（ $0.4 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$, 発散角 $50 \mu\text{rad}$ ），光学系3（ $35 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$, 発散角 $3.5 \mu\text{rad}$ ）から選択して実験できる。焦点には $\theta - 2\theta$ 回折計が設置され、ロッキングカーブ測定や逆格子空間マッピングが可能である。

また、多波回折条件下での前方透過ビームを用いたX線トポグラフ法（明視野トポグラフ法）を整備した[2]（§4.2）。検出器にCMOSカメラを用いるため、現像の必要がなく、高位置分解能のX線トポグラフ像が取得できる。多波回折条件近傍では、回折ベクトルを容易に変更できるため、速やかなバーガースペクトルの決定が可能である。

（3）X線吸収分光ステーション

XAFSステーションでは、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ サイズに整形したX線ビームを利用し、微小領域の構造評価法を提供している。主には、第一遷移金属の化学状態を調べる目的である。応用分野はリチウムイオン二次電池、固体燃料電池、陶磁器釉薬の構造評価である。いざれも第一遷移金属を中心とした酸素の配位構造を探りたいとするニーズによる。PILATUS 100Kを利用した二次元粉末X線回折機能も搭載しており、同一ステーション上で局所構造及び結晶構造の両評価が可能である。

（4）HAXPESステーション

産業利用の新たな活動として、マツダ株式会社と当大学は次世代自動車材料の開発を目的とした共同研究を開始した。排ガス浄化用触媒や軽量化向けのカーボン・樹脂複合材料等を研究テーマとし、共同研究専用として霧開気制御型硬X線光電子分光装置(NAP-HAXPES)を整備した。気相霧開気、高温加熱条件における反応過程のその場観察技術や、複合材料の界面における電子状態の評価技術等を確立し、高機能材料のモデルベース開発を目指した材料研究を進める。2016年度夏期停止期間に実験ハッチB1の拡張工事を実施し、チャンネルカット分光素子およびK-Bミラー、NAP-HAXPES装置を整備して2016年秋にコミッショニングを行った[3]。2017年度より本格的な装置利用研究を開始する。

4. 新規測定法の開発整備

μ -SAXSの需要にも表れているように、電子顕微鏡では難しい材料内部の数十～数nmサイズの階層構

造や孔構造の可視化に高いニーズがある。また、パワーデバイス等に応用される次世代半導体材料は開発途上であり、高密度の転位を大面積で可視化し、迅速にバーガースペクトルを決定する手法が希求されている。これら産業界のより高度なニーズに応えるべく、大気環境下コヒーレントX線回折イメージング法[1]及び明視野トポグラフ法[2]の開発整備を行った。

4. 1 大気環境下コヒーレントX線回折イメージング法の開発

コヒーレントX線回折イメージング(CXDI)法は、アンジュレーター光の空間コヒーレンスを活用したレンズレスイメージング法である。ミクロンサイズ程度の非晶質試料に空間コヒーレンスの高いX線を照射してコヒーレント回折パターンを取得し、これに位相回復アルゴリズムを適用して試料投影電子密度像を再生する。像形成にレンズを用いないため、X線結像像素の加工技術に制限されない高い空間分解能で、試料内部を非侵襲観察できる。

BL24XUでの構成を図3に示す。微弱な回折パターンを高精度に観測するために、多くの場合試料は真空中に置かれるが、BL24XUでは比較的高エネルギーの8keVのX線を利用し、試料前後に窒化シリコン製の真空隔壁を置くことで大気中での測定を可能とした。ピンホール-スリット光学系により約 1×10^{10} photons/ $16 \mu\text{m}^2(\text{FWHM})/\text{s}$ のX線を照射し、試料下流約4.1mの位置のPILATUSにより空間周波数 $66 \mu\text{m}^{-1}$ （空間分解能15nm）までの回折パターンを取得できる。

図3は金コロイド集合体の測定例である。大気中の測定でも鮮明度の高いコヒーレント回折パターンを検出器の端まで観測できた。再生された投影像の空間分解能は29nmと見積もられ、電子顕微鏡では観察できない大きさ100nm程の内部空隙や粒子の重なりを明瞭に可視化できた。現状の適用試料はミクロンサイズの孤立粒子に限られるが、2017年度からゾーンプレート集光光学系を利用した走査型CXDI（タイコグラフィー法）の開発に取り組み、非孤立試料の観察へと拡張予定である。

4. 2 明視野トポグラフィのSiウェーハへの適用

一般にシリコン中に存在するミスフィット転位のバーガースペクトル**b**は、 $a/2 < 110 >$ であることが知ら

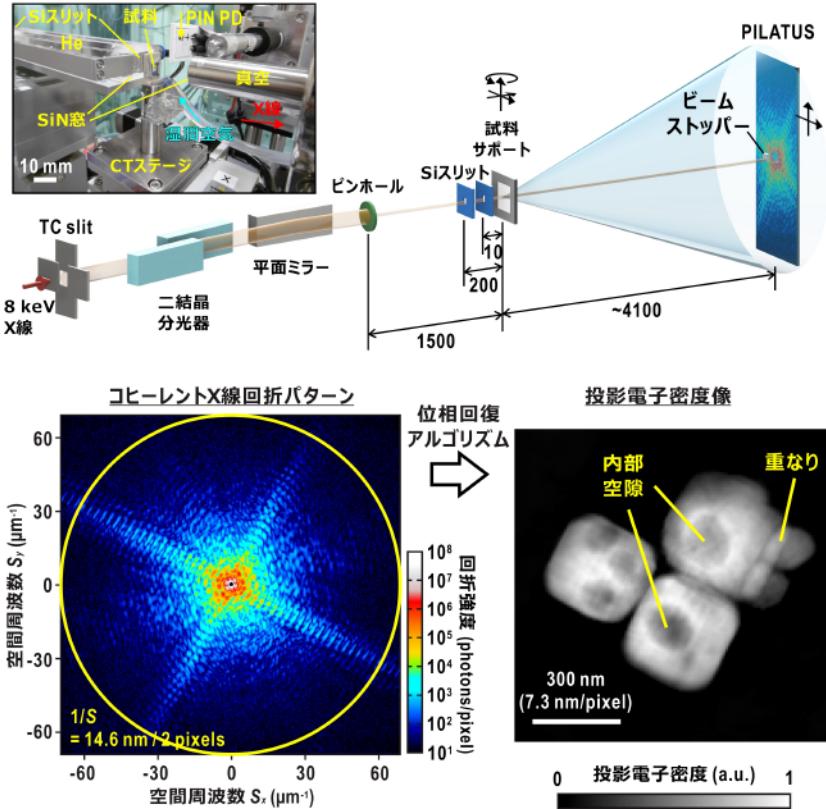


図 3. BL24XU に構築した大気環境下 CXDI.

れている。このバーガースベクトルの決定は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ だけでなく、 $\mathbf{g} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}] = 0$ (\mathbf{n} は転位線の方向) を満たす回折ベクトル \mathbf{g} で、コントラストが消失することから求められる。シリコンの場合、111 面からの回折像だけでなく 224 面からの回折像を取得する必要がある。これらの回折ベクトルを迅速に変更する多波回折としては、図 4(a) に示す組み合わせの 6 波回折が便利である。6 波回折の状態からわずか 0.1 度程度結晶を所定の方向に回転すれば、6 波回折から希望の 2 波回折の状態に調整できる。結晶の回転角が 0.1 度程度なので、回折ベクトルを変更しても透過像はほとんど変化無く、単純にコントラストの消失だけに注意すればよい。

図 4(b), (c) はそれぞれ、 $\bar{2}\bar{2}4$ と $2\bar{2}\bar{4}$ のトポグラフ像である。図 4(c) では、右下降方向の転位線のコントラストが消失しており、この転位線のバーガースベクトル \mathbf{b} は $a/2[110]$ と決定できた。

結晶中に存在するバーガースベクトルは、結晶系により大きく異なり、今後 GaN や SiC など六方晶系へ応用していく予定である。

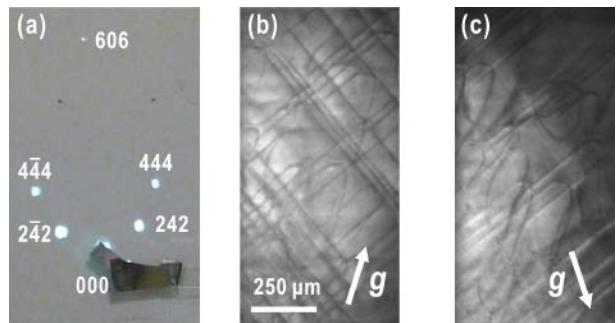


図 4. 明視野トポグラフ法。

4. 今後の計画

今後も産業界ユーザーのニーズを捉え、ユーザーと一緒にとなって利用成果創出とそれに向けた高度化整備を図っていく。材料開発技術の革新に伴い、より微量な成分や微細な構造要素が分析ターゲットとなっており、信号計数率やビームクオリティの向上が必須となる。これを受け、2017 年度にブランチ B への液体窒素冷却型二結晶分光器の導入と輸送部光学系配置の変更、大面積光子計数型検出器の導入等を計画して

いる。現状の直接水冷方式では、8の字アンジュレーター光であっても余剰熱負荷による第一分光結晶の湾曲が生じていることが³、2015～2016年度のビーム評価により示唆されている[4]。高度化したBL24XUとBL08B2の相補利用体制を強化し、放射光を軸とした新たな産業利用体制の構築を進めていく。

兵庫県立大学

¹ 物質理学研究科

² 産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター

高山裕貴^{1,2}、津坂佳幸^{1,2}、籠島 靖^{1,2}、漆原良昌²、

桑本滋生²、野瀬惣市²、首藤大器²、竹内和基²、

横山和司²、松井純爾²

参考文献 (References)

- [1] Y. Takayama *et al.*: submitted.
- [2] Y. Tsusaka *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 023701 (2016).
- [3] 横山ら : SPring-8 利用者情報 **22**, 30-35 (2017).
- [4] Y. Kagoshima *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 086110 (2017).

施設運用および利用状況

大型放射光施設 SPring-8 を活用した新材料開発等を促進するため、兵庫県では 2 本の県専用ビームラインを整備し、平成 25 年度からは公立大学法人兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター（以下「放射光ナノテクセンター」という。）が兵庫県から委託を受け管理・運営を行っている。放射光ナノテクセンターでは、兵庫県ビームラインの設置目的である放射光の産業利用推進を図るために、企業の研究開発へ利用提供するとともに、企業の利用支援や共同研究、受託研究を通して産業界の利用支援を実施している。

2 本ある兵庫県ビームラインは、異なる種類の光源を持ち、その得意とする分析手法も違っている。

まず、1 本目のビームラインはアンジュレータ光源の BL24XU である。

BL24XU は SPring-8 の供用開始とともに整備を始め、1998 年度に供用を開始、マイクロビームを使った各種イメージング、回折装置等を活用して、半導体材料、生体材料、高分子材料等幅広い材料分野での局所分析に対応し、具体的な研究成果を挙げてきた。

2 本目のビームラインは偏向電磁石光源の BL08B2 である。

BL08B2 は 2005 年度より供用を開始した。産業界において、より製品化に直結する技術開発段階での材料分析ニーズが増加、また材料利用技術の高度化に伴って、新しい機能を有する材料の開発等が盛んに

なってきたことなどから、BL24XU が有する手法に加え、小角 X 線散乱 (SAXS)、広域 X 線吸収微細構造解析 (XAFS)、高精度粉末 X 線回折、単色 X 線トポグラフィ等の手法についても対応している。

2008 年 1 月には、この 2 本の兵庫県ビームラインの産業利用推進拠点として、兵庫県放射光ナノテク研究所の供用を開始した。当研究所は、多くの産業界で実施されている新材料開発上必要な分析評価に放射光を積極的に適用することを目的に、電界放出型走査電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、共焦点レーザーラマン顕微鏡などの分析装置や試料準備室を備え、利用企業等を支援している。

また、大学や企業との共同研究を行うための共同研究室、会議室なども備えた多機能施設であり、コーディネーターや研究員が配置され、利用企業等からのさまざまな相談・要請に対応するとともに、兵庫県ビームラインの利用企業等に対し、各種申請、実験準備、分析アドバイス等を行っており、放射光利用が未経験である企業に対しても、技術相談・トライアル的な利用機会の提供を通じて技術的支援を行っている。

さらに、SPring-8 サイト内には同大学が保有する軟 X 線放射光施設である New SUBARU があり、組織的な連携を図ることにより、産学共同研究に対する体制を強化し、産業界における放射光利用の裾野の拡大にも取り組んでいる。一方、産業界における放射光の利用が進み、また世界トップレベルのスーパーコン

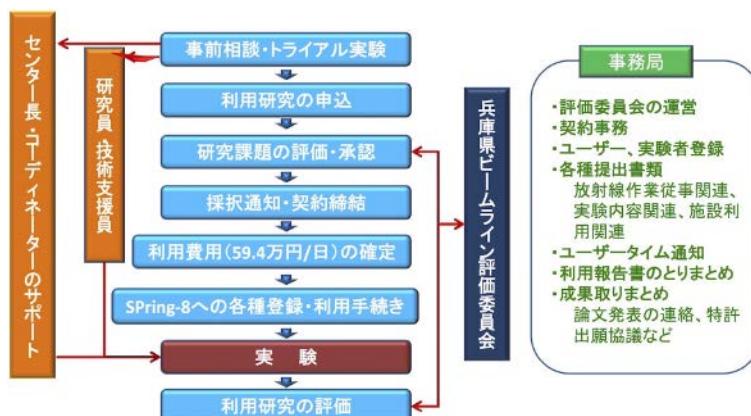


図 1. 兵庫県ビームラインの利用体系

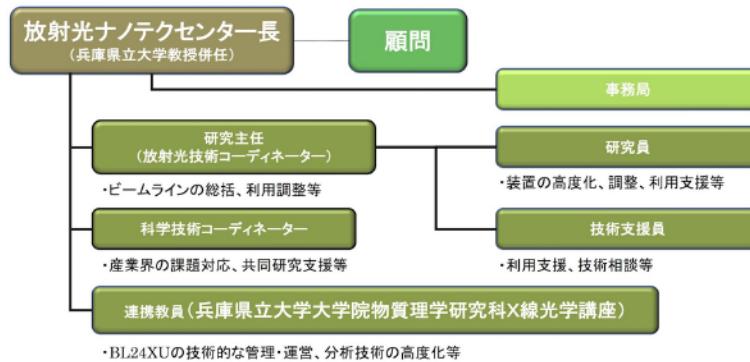


図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

ピュータ「京」や産業利用専用のスーパーコンピュータである「FOCUS」が兵庫県内に設置され、放射光の解析とスーパーコンピュータによるシミュレーション技術を組み合わせた革新的な材料開発のニーズが高まっている。放射光ナノテクセンターでは、放射光施設及びスーパーコンピュータの相互利用を促進するため、企業の技術者等に材料シミュレーション技術の習得支援を行ってきたところであり、今後も継続して支援していきたい。

これまで以上に、利用企業等にとって使いやすい環境を整え、産業分野における放射光の利用が円滑に進むよう努めるとともに、技術相談・受託研究等の実施を通じて、県内に立地する多数の中堅・中小企業や地場産業への放射光利用が進むよう、放射光利用の裾野の拡大にも取り組んでいく。

また、関西地域に止まらず、全国の先端的技術開発を進める企業にも兵庫県ビームラインを積極的に提供し、新材料の評価・開発等に多くの知見を蓄積することで、利用企業等のニーズに応じた高度な技術的課題に対応できるよう努めていく。

利用体制

兵庫県ビームラインの利用に至る過程を図1に示す。

運営体制

兵庫県ビームラインの利用に関わる運営体制を図2に示す。

受託研究（分析サービス）

兵庫県ビームラインが備える汎用的な分析ツールを活用し、産業界が放射光を利用しやすいシステムを提供するとともに、産業界における潜在的ニーズの開拓を進めるため、2009年度より、企業等からの委託を受けて放射光ナノテクセンターの研究員が、試料の測定・解析を行う受託研究を実施している。

分析の内容としては、当初、XAFSと小角X線散乱の両測定法を対象としてスタートしたが、産業界の要望を踏まえ、X線イメージング、トモグラフィなど、順次分析サービスの測定法を充実させている。

維持管理・経費負担

兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研究所の維持管理、機器整備、ユーザーサポートについては、放射光ナノテクセンターが一元的に管理を行っている。なお、BL24XUの技術的な管理・運営部分に関しては、同大学大学院物質理学研究科X線光学講座の教員が、放射光ナノテクセンターとともに担っている。

兵庫県ビームラインの維持管理にかかる費用については、設置者である兵庫県が負担しているが、実験に必要な機器等の整備費や研究費等については、利用企業等に負担いただいている。

なお、ビームラインの利用については、ユーザータイムの配分に応じた利用料金（59.4万円/日）を負担いただいている。

利用状況

兵庫県ビームラインの利用に当たって、利用申請は隨時受付けており、利用時期についても、毎月実施しているスケジュール会議において、兵庫県ビームラインの効率的な運用を考慮しつつ、企業の意向となるべく尊重する形で日程調整を行っており、SPring-8 の全ビームタイムに対する兵庫県ビームラインの稼働率は、ほぼ 100 % となっている。

兵庫県ビームラインにおける、最近 3 カ年の装置別利用割合を図 3 に示すが、マイクロビームを用いた局所分析や小角 X 線散乱 (SAXS)、X 線吸収微細構造 (XAFS) の利用が高い割合で推移している。

また、利用分野については図 4 のとおりであり、兵庫県の主たる産業である鉄鋼や金属関係の利用割合はごく僅かで、「関西イノベーション国際戦略総合特区」において、次世代省エネルギー関連材料の開発を最重点課題として取り組んでいることも関係していると思われるが、県内及び関西企業のニーズが高い電池や半導体といった省エネ、次世代エネルギー関連分野の利用が多い。

手法別利用割合

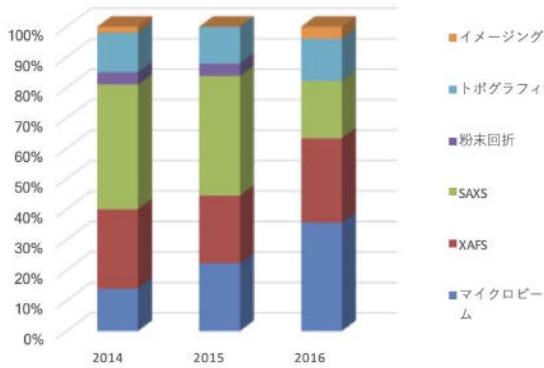


図 3. 兵庫県ビームラインの装置別利用割合

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構
放射光ナノテクセンター事務局
毛利泰樹

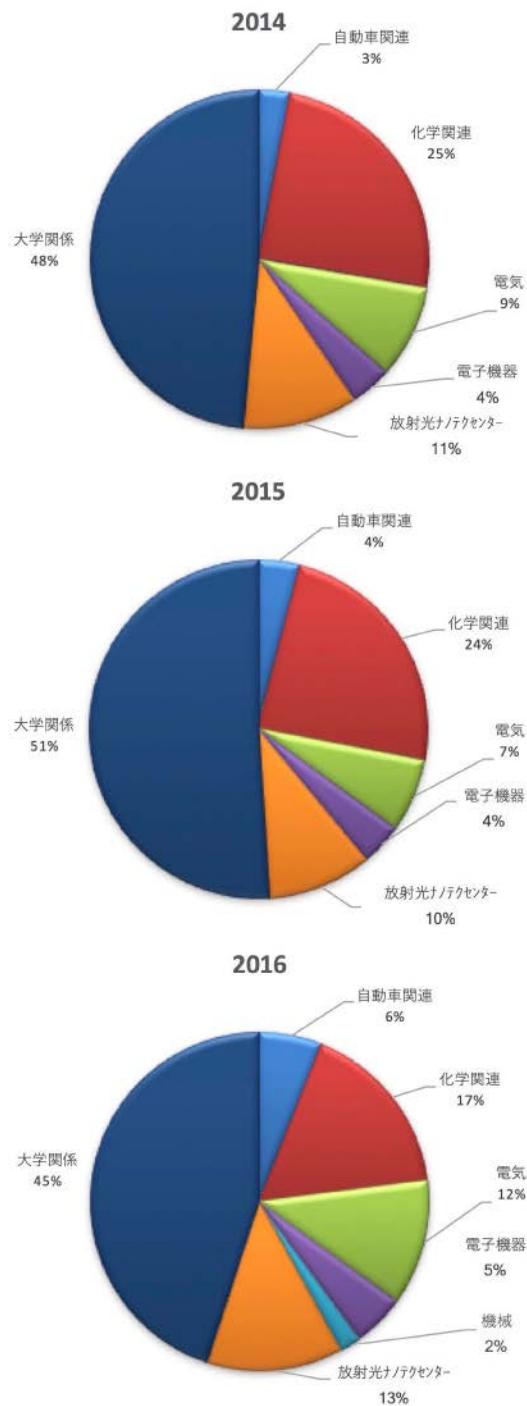


図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合