兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results Vol. 5 (2016)

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

欠
2

年	報	Ι
	兵庫県ビームライン BL08B2	III
	兵庫県ビームライン BL24XU	VII
	施設運用および利用状況	XII
成	果 集....................................	1
	DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの高次構造解析	3
	cos α 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力その場解析 (住友ベークライト)加々良剛志,若林みどり,中井戸宙,長島大,和泉篤士	7
	Li イオン電池正極材断面の X 線マイクロビームによる反応分布解析	12
	<i>In-situ</i> XAFS/SAXS 同時測定による Au ナノ粒子生成過程解析	15

年 報

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

SPring-8 にある兵庫県専用ビームライン BL08B2 は,兵庫県立大学放射光ナノテクセンターが管理運 営している. 偏向電磁石光源を有するビームライン である.産業界における材料研究開発に対して、スタ ンダートな分析法を基本とした実験ステーションの利 用機会を産業界に対して提供している.小角X線散乱 (SAXS), X線吸収微細構造 (XAFS), CT, イメー ジング、単色X線トポグラフィ、粉末X線回折の各実 験ステーションでは、ユーザの利用とともに、高機能 化の整備にも取り組んでいる.利用分野としては、高 分子材料,金属材料,触媒材料,蓄電池材料等と幅広 い. 各分野が求める新機能として,反応性ガス雰囲気 中でのその場観察や、小角X線散乱と高角X線散乱, さらには XAFS 機能も組み合わせた複合的な測定機 能を提供している. 限られたマシンタイムの中でユー ザーが様々な情報を得ながら材料研究に取り組むよう 支援している.

2. 実験ステーションの現状

各実験ステーションには専任の技術スタッフがおり, 装置の維持管理やユーザー利用に対応している.ユー ザーの利用相談や課題検討時の相談は随時受け付けて いる.また実験前の装置のセットアップや実験時のサ ポート,さらには実験後においてもデータ解析の相談 など幅広く支援活動に取り組んでいる.ユーザーから の要望に応じて,実験ステーションへの機能追加等の 整備も行っている.2015年度においても産業界が利 用し易い実験環境の維持に努めてきた.

2015 年度における各実験ステーションの状況,利 用状況や整備活動について以下に紹介する.

2.1 小角 X 線散乱(SAXS)

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て,産業界ユーザー を中心に SAXS ステーションが利用されている.

BL08B2のSAXSカメラ長は標準配置で0.5~6m, 極小角X線散乱測定の長尺配置で16mが可能である. 幅広いSAXS分解能の選択性を有する.利用可能で ある光子エネルギーは7~25.5 keVの範囲である. SAXS/WAXS同時測定,GI-SWAXS,Rheo-SAXS, ASAXS,Quick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定の各 種分析モードを提供し,産業界の様々な材料構造の分 析評価に対応している.



図 1. BL08B2の構成概略.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)

2015 年度も高分子材料を中心として,幅広い産業 分野の研究テーマが実行された.装置利用の観点で は,従来と同様,加熱炉や引張機等を用いたその場観 察の測定や,多検体分析を目的としたサンプルチェン ジャーを利用する研究テーマが大半を占めた.特に加 熱炉利用のユーザーは多くあるが,現状の設備では ユーザーが要求する一部の温度条件には対応できな い状況となりつつある.このため温度範囲 –190°C ~ 600°C,高速温度調整が可能である小型冷却・加熱炉 を新たに導入する計画を検討し,2016 年度に整備す ることとした.

X線透過率が小さい試料(高密度試料)や金属材料 へも応用するため, 20~25 keV の光子エネルギーを 利用した測定も増えつつある.基本的な運転条件であ る 8 ~ 15 keV の範囲内では、エネルギー変更に伴う 装置セッティングの切り替えは比較的短時間で実施で きる. 一方で 15 keV を超える条件へ変更の場合には, X線ミラーの反射条件に起因して光軸位置が大きく変 位するため,装置セッティングの切り替えに長時間を 要した.今年度はこの調整作業の効率化を図るために, SAXS 専用であるビーム輸送用真空パイプの位置決め ステージを全て自動操作化とする改造を施した. これ により広いエネルギー範囲の間での,装置セッティン グの切り替えについて調整時間を大幅に短縮すること ができた.X線ミラーや分光器等の各コンポーネント も含めた自動操作化の改造も引き続き取り組む.以上 の整備により、7~25.5 keVの全エネルギー範囲に おいて SAXS 調整の完全自動化を目指す.

以上のように比較的高いエネルギー利用が増えてい ることから,現在の0.5~6m,16mのSAXSカメ ラ配置に加えて,新たに10mのカメラ配置を2016 年度に新設することとした.これにより高エネルギー 利用時のSAXS分解能の選択性拡張が期待できる.ま た,高エネルギー測定の高効率化を目的とし,検出素 子であるシリコンセンサーの厚みが1mmを有する PILATUS-300Kの導入を検討し,2016年度下期に整 備することとした.

2. 2 XAFS

材料の構造変化を捉える上で注目されているその場 観察では、放射光を利用することで、より精密に、よ り迅速に計測を行うことが可能となる. SPring-8 にお いても、産業界が盛んに利用している測定方法である. 特に触媒開発においては XAFS によるその場観察の 利用ニーズが高い.環境問題やエネルギーに伴い触媒 の高機能化が求められ,高活性化や選択的な反応を示 す材料開発が求められている背景がある.この状況に 対して,反応条件を変えながら局所構造を解析し,反 応のメカニズムと材料特性との相関性を解明すること が必須となっている.蓄電池の研究開発においても, 合成や高温焼結などの製造過程の状況把握が必要とさ れており, XAFS におけるその場観察の利用ニーズは 高い.

以上の状況の中で,2015年度は反応性ガス雰囲気 を利用したその場観察機能の整備を進めた.BL08B2 では,建設当初においてガス供給装置と排ガス処理装 置を整備した.反応性ガス供給設備では可燃性系,支 熱性系の2つの取付筐体を備えている.実験用途とし て申請済みであるガス種は,可燃性ガスとして一酸化 炭素,水素,シクロプロパンが,支燃性ガスとして一 酸化窒素,酸素がある.反応性ガスの供給ラインを4 系統備えている.この状況に対して2015年度はガス 精密制御混合装置,その場観察用反応セルの導入をは かった.

触媒や蓄電池の実験でガスを使用する場合,反応 セルへの供給流量の精密コントロールが重要である. 実験ハッチ外からの遠隔操作機能も必要となる.こ の機能を実現するために,KOFLOC 製ガス混合装置 BRENDA シリーズのガス混合装置を新たに導入した. 高精度デジタルマスフローコントローラによって高い 精度で高速応答が可能である.供給ラインごとの流 量設定に要する比率制御等を可能とした.装置制御は ネットワークを介して遠隔で行う.

試料環境としては,透過 XAFS 法に使用する石英製 セルを整備した.最高設定温度は 800°C である.図2 に石英製セルを利用したその場観察のスタディを行っ た際の様子を示す.

もう一つの試料環境として時間分解 XAFS 用フロー セルを整備した.これはガスフロー環境下で試料とガ スを反応させながら,透過法の時分割測定を行う用途 のものである.カートリッジヒーターを用いて室温か ら700°Cの範囲の温度設定ができる.特徴として,セ ル内部の試料空間が極めて狭いため,ガスフロー時に 速やかに試料表面における反応を進行させることがで きる.これにより短時間の間での反応を観察対象とし うる. 構造変化の時分割測定を行うための整備として, Quick XAFS 機能の改良を進めた.測定時間の短縮 化を目指し,十数秒から数分の時間において十分に解 析にできる XAFS スペクトルを取得可能とした.

今後も産業界ユーザーの利用動向を捉えながら,ソ フトとハードの両面において高機能化の整備に取り 組む.



図 2. 透過 XAFS 用石英セルの実験配置.

2.3 イメージング

CT, イメージングの手法は, 材料を非破壊のまま にその内部の実空間解析を行うことを目的として整備 してきた. 兵庫県ビームラインではアンジュレータ光 源を備える BL24XU においてこの手法を提供してい たが, 偏光電磁石光源の波長可変性やワイドビームの 特徴を活かして BL08B2 においても産業界の利用を 今後募る予定である. 特に CT, ラミノグラフィ法で は, 三次元的な構造情報を視覚的に理解し易い画像と して表示できるため, BL24XU においても利用ニー ズが高い.

BL08B2 では通常のイメージング観察に留まらず, 二次元面内の XAFS 情報を取得できるイメージング XAFS にも注目し,整備を進めた.イメージング XAFS の実験では,単色ビームが有する波長を分光器により 走査させながら,ワイドビームを試料に照射する.試 料後方には二次元検出器を配し,波長を走査させなが ら試料からの透過ビームの二次元強度分布を連続的に 収集する.

この手法ではビームの断面強度分布が均一であるこ とが望ましい. しかしながらビームライン上にあるグ ラファイトフィルタや分光結晶の汚染に起因し, 断面 プロファイル上には強度ムラが存在していた. このた めデータの解析が複雑になる問題があった.この課題 を解決するために、2015年度は断面強度分布を均一 とすることを目標とした整備を行った. デフューザー を利用したビームの拡散による均一化の方法を採用 し、ディフューザーシステムを実験ハッチの最上流に 設置した. ビームの拡散効果が大きく得られるよう, 実験ハッチ内の装置レイアウトも変更した. 出来る限 りディフューザーから離した位置に実験ステーション を移動させた.整備の結果として、均一な断面強度を 有するビームを整形することに成功した. イメージン グのデータにおいて画質の向上を確認した. CT, ラ ミノグラフィにおいても高画質化の効果を得ることが できた.

今後はグラファイトフィルタなどをビームライン上 から除くなど,さらなる断面強度分布の均一化の向上 の対応を行う.産業界ユーザーが解析を行い易いよう, イメージングデータの高品質化を進める.イメージン グ XAFS についても操作性を高めて産業界ユーザー に利用提供する.

2.4 単色 X 線トポグラフィ

シリコンカーバイド(SiC)の結晶欠陥の評価研究 が取り組まれた.SiCは広バンドギャップ,高熱伝導



図 3. 実験ハッチ内でのビーム観察結果 a:ディフュー ザー無しの場合, b:ディフューザー有りの場合. 率,高絶縁破壊電圧強度などの優れた特性を有すると 期待されるが,エピタキシャル膜や基板に存在する結 晶欠陥が素子の大面積化の際に問題となる.高品質結 晶のプロセス検討において,BL08B2の単色X線トポ グラフィが活用され,SiC結晶中の欠陥観察が行われ ている.SiC結晶中において,らせん転位,刃状転位, 基底面内転位などを詳しく調べるためには,X線トポ グラフィが極めて有効な手段となる.BL08B2の実験 ステーションでは,ゴニオメータ,X線フィルムやX 線カメラ,現像手段などが利用可能であり,実験に適 する環境を備えている.コントラスト像が鮮明に得ら れるよう,イメージングの場合と同様に,ビームのク オリティを挙げるための工夫も施していく.

3. 産業利用の状況

BL08B2のユーザーにおいては、その場観察のニー ズや複数の分析手法を同時に利用したいとするニーズ が増えている.この状況に対して今後も利用支援を継 続していく.

2015 年度におけるユーザーは,企業が16社,大学 が1機関であった.マシンタイムの内訳に目を向ける と小角X線散乱の利用が52%,XAFSが28%,単色 X線トポグラフィが15%,粉末X線回折が5%であっ た.CT,イメージングは高機能化の整備を進めてお り,ユーザーによる活用が期待される.粉末X線回折 についてはSAXSと組み合わせた利用やBL24XUの マイクロビームと組み合わせた利用なアドバンスな使 い方が増えており,他の実験ステーション上で利用さ れる傾向にある.利用課題数としては多くが成果非専 有で実行された.総課題数18件のうち14件が占める.

BL08B2の利用ユーザーの中にはBL24XUとの併用 により研究テーマに取り組むケースがあった.BL08B2 当初に提案していた BL24XU との相補的利用が実現 している状況にある.

4.2016年度の計画

2015 年度は実験装置の切り替え操作の自動制御化 などの課題が残った.これについて引き続き取り組み, ユーザーのマシンタイムを出来る限り確保するように 努めたい.

XAFS のその場観察機能は、スタディで性能検証を 行いながら実用化を進めていく.また SAXS 等で利 用される二次元検出器を用いた測定システムについ ても高度化に向けた計画を立てて進める予定である. CT、イメージングについては画像データの精度を上 げるなどの整備を行いながらユーザー利用を受け入れ ていく.

産業界における材料開発に対して新たな取り組みも 検討したい.これまでも計算材料科学の利用に注目し, 放射光利用に役立つよう実習機会を設けてきた.新た に情報科学の利用に注目し,材料構造データを有効活 用するためのネットワークシステムの可能性を調査し たい.これについては外部機関の動きに注視しながら 放射光分析との融合利用を検討する.

業界における製品開発へ役立つビームラインである ことを重要なミッションとした運営を続けてきたが, 産業界と連携するアカデミアへの利用機会の提供も検 討する.ユーザー利用が比較的少ない年初において実 現の可能性がある.この利用システムを検討したい. また成果公開の実績として論文の形で残すことを今後 は意識しながら利用の在り方を検討する.

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 横山和司,桑本滋生,漆原良昌,李 雷,野瀬惣一,

津坂佳幸,松井純爾,篭島靖

兵庫県ビームライン BL24XU

BL24XUは、放射光の産業利用推進を目的として 兵庫県が設置した,SPring-8初の専用ビームライン である.平成10年6月の供用開始時より、高輝度ア ンジュレーター光源の特性を活かすべくマイクロビー ム光学系やマイクロイメージング光学系に特化した測 定ステーションを配備し、継続的に高度化を進めてき ている.特にマイクロビーム利用に関しては、兵庫県 立大学大学院物質理学研究科X線光学分野による専 門的な運用を行っており、高度な技術をユーザー利用 光学系として提供している.

ビームラインの概略を図1に示す.2本のブランチ (ブランチ A, B) で構成されており,ダイヤモンド 薄板結晶を利用した長オフセット2結晶分岐分光器に より,モノクロ光をブランチ A,透過光をブランチ B へ同時に供給する.各ブランチにはそれぞれ2つの実 験ハッチをタンデムに配置(実験ハッチ A1, A2;光 学ハッチ B2,実験ハッチ B1)している.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 荷を両立するだけでなく,半整数次の高調波を利用す ることで垂直,水平偏光の選択を可能としている.

1. 各実験ステーションの状況

1.1 ブランチ A

ブランチ A では,ダイヤモンド結晶分光器による 10 keV の単色光が利用できる.実験ハッチ A1 では Bonse-Hart 型超小角X線散乱 (USAXS) ステーション, 実験ハッチ A2 では斜入射X線回折ステーションの運用を行っている. Bonse-Hart 型 USAXS では図2 に示すように,単結晶を用いた角度分解光学系を利用するため一次元方向のみの測定に限られるが,通常の小角X線散乱 (SAXS) 光学系では測定が困難な数ミクロンの周期構造の観察が可能である.現在の測定領域はq (nm⁻¹) = 0.001~0.4, 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.

斜入射X線回折ステーションでは4軸表面回折計を 設置しており,斜入射条件で試料の回折測定を行なっ ている.表面・界面の結晶構造や薄膜構造の評価,カ ウンタ法を用いた粉末回折測定を行っている.さらに は,回折計に加熱炉を搭載し二次元検出器を利用する ことで半導体試料等の反応過程のその場観察への応用 も行われている.

上記に加え,実験ハッチ A2 にてマイクロビーム SAXS (μ-SAXS) の整備を 2015A 期に完了し, 2015B 期よりユーザー利用を開始した. 装置構成と概観を 図 3 に示す. μ-SAXS では,集光素子に屈折レンズを 利用し,試料位置にて約 5 μm,フォトン数 1~3×10⁹ photons/sec. 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. SAXS カメラ長は 0.5~1.5 m の範



図 1. BL24XU ハッチ構成概略.



図 2. Bonse-Hart 型極小角散乱測定光学系.



図 3. µ-SAXS 装置.

囲を選択でき, WAXS との同時測定も可能である.現 在は毛髪や細繊維の1本測定,電線材料等へ応用して る.また 2016A 期にビームサイズ2μmのスタディを 予定しており, 2016B 期から利用開始する予定である.

1.2 ブランチ B

ブランチBは水平オフセットのシリコン2結晶分光 器を採用しており、5 keV~30 keV の単色光を利用す ることができる.タンデムハッチの上流側(光学ハッ チB2)は光学ハッチ仕様であり、分光器Bの第一結 晶を退避することによりアンジュレーター白色光の利 用が可能である.光学ハッチB2には、マイクロビー ム XAFS に特化した XAFS ステーション、空間分解 能に特化したマイクロビーム利用光学系や高分解能イ メージング光学系を利用できるX線顕微鏡ステーショ ンを設置しており、各種材料評価に利用されている. 下流側の実験ハッチB1 では高平行度マイクロビーム 光学系を用いた精密X線回折ステーションを運用し ており、主に次世代半導体基板や電子デバイス評価に 応用されている.

1) XAFS ステーション

XAFS ステーションは図4に示す光学系構成をし ており、全反射集光ミラーにより1~2ミクロンサイ ズに整形したX線ビームを利用した微小領域におけ る構造評価法として提供している.チャネルカット結 晶を集光光学系に採用し、高エネルギー分解化での測 定も可能となっている.本光学系は,主に第一遷移金 属の化学状態を調べ,酸素の配位構造を探るために利 用されており,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等に応用されている.

さらに、同一ステーション上で局所構造および結晶 構造の両評価を実現する目的で、Pilatus 100K を利用 した二次元粉末 X 線回折機能も追加搭載する予定で ある.今後、NewSUBARU における軟 X 線吸収分光 法、スペクトルの理論計算法と併せて、統合構造評価 ステーションのひとつとしての活用の可能性を探る.

2) X 線顕微鏡ステーション

X線顕微鏡ステーションでは,X線集光ビーム,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 のユーザー利用を展開している.また,兵庫県立大学 X線光学分野の学術研究として,次世代X線集光素 子である多層膜ゾーンプレート,全反射ゾーンプレー ト等の開発評価や,新規X線イメージング法の開発, 高度化も行われており,ユーザー利用光学系へフィー ドバックされている.測定光学系や測定条件は,技術 相談内容によりオーダーメイド的に設定可能で,測定 光学系の準備調整,実験サポート,解析アドバイスま で一貫して行っている.

集光ビームは,基本的にフレネルゾーンプレート (FZP)を用いて形成する.表1に代表的なマイクロ ビームの性能及びその応用測定系について示す.蛍光



図 4. 高エネルギー分解マイクロ XAFS 光学系.

Energy	焦点距離	集光サイズ	発散角	強度	応用測定系
(keV)	(mm)	(縦×横 μ m)	$(\operatorname{arecsec})$	(光子/s)	
10	72	$0.15{ imes}0.3$	500	$4{\times}10^8$	XRF, Imaging
	286	$0.3{ imes}0.7$	290	$3{\times}10^9$	XRF, WAXD
	800	0.6×1.7	50	$2{\times}10^9$	XRF, WAXD
	2000	1.5×9	25	$4{\times}10^{10}$	WAXD
15	108	0.2×0.4	333	3×10^{8}	XRF, Imaging
	108	0.2×4	10	$5{ imes}10^6$	精密回折
	3000	2.5×8.5	13	$5{ imes}10^9$	WAXD, SAXS

表 1. 代表的なマイクロビーム性能.

X 線マッピング (μ–XRF), 2 次元検出器を用いた広 角回折 (μ–WAXD), 等倍位相コントラストイメー ジング (CT も可能), X 線結像光学系を利用した高 空間分解能 CT の利用が可能である.

イメージング光学系では,ユーザー利用の多い CT 測定系の高度化を行った.試料を回転走査するステー ジを偏心精度が0.5 ミクロン/360°の高精度回転ステー ジへと交換した.さらに試料の回転中心位置調整を容 易にするため,高精度回転ステージ上に自動並進 XY ステージに搭載した.また測定時間の短縮に有効な On-the-fly スキャン型の測定プログラムを整備した. ユーザーインターフェイスも抜本的な改良を行い高効 率かつユーザーフレンドリーな測定環境を整えた.フ レネルゾーンプレートを対物レンズとして用いた結像 顕微鏡光学系では,光学ハッチ B2 内で展開していた 装置を実験ハッチ B1 まで拡張した.図5に光学系を 示す.対物レンズの拡大倍率に直結する試料-X線画 像検出器間距離を最長6mまで(従来は3m程度) 確保することが可能となり,X線画像検出器面上での 視野が拡大され,空間分解能が向上した.図6にテ ストチャートであるジーメンスパターンの顕微鏡像を 示す. 左図が広い視野であり,白い点線枠内のズーム アップ像が右図である.200 nmの lines-&-spaces ま で解像できていることがわかる.

3) 精密 X 線回折ステーション

昨年度までは主に半導体結晶の微小領域高感度歪み 計測を目的に,高平行度マイクロビーム光学系を用い た微小領域精密回折実験を行ってきたが,今年度新た



図 5. 結像型 X 線顕微鏡 CT の光学系.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



図 6. ジーメンスパターンの顕微鏡像.

に前方透過型多波回折トポグラフ法を開発・導入した. その光学系を図7に示す.これまでトポグラフの撮像 には主にX線フィルムや原子核乾板などが用いられて きたが,これを CMOS センサーに置き換えることで, 検出器の線形性が高くなり,結果として位置分解能を 改善することができる.また,通常は回折したビーム のイメージから格子欠陥像を得るが,前方に透過した ビームのイメージを撮像することで,変形のない格子 欠陥像が得られる.ただしこの場合,コントラストは 通常のトポグラフの反転像となる.



図 7. 前方透過型トポグラフの光学系.

前方透過型トポグラフ実験を同時回折条件(多波近 似条件)近傍で行えば、回折ベクトルの変更を容易に 行うことができる.図8(a)は表面がc面のサファイ ア結晶で、4-2-20反射(A)が起きるときに、3-30 0反射(B)、30-30反射(C)、1-210反射(D)、11



図 8. 同時回折の回折スポット写真. (a) 6 波近似, (b) 2 波近似.

-20反射 (E) も同時に起きている様子を蛍光板で記録 した写真である.図8(b) は図8(a) の状態から結晶を OB 軸まわりに約0.1 度回転したときの回折スポット であり,それぞれ動力学的回折理論の6波近似と2波 近似の場合に対応している.図9(a),(b)は,図8(a), (b) に対応して撮られたトポグラフ,図9(c)は通常の 回折ビームのイメージをX線フィルムで取得したも



図 9. サファイア結晶のトポグラフ像. (a) 6 波近似条 件での前方透過トポグラフ像. (b) 2 波近似条件での 前方透過トポグラフ像. (c) 実験室のラングカメラで 得られたトポグラフ像. X 線フィルムで撮影.

のであり, (a), (b) の位置分解能が格段に向上してい ることが分かる.また,図9(b) では[1-100]方向の 転位線がみられないことから,透過像でも $g \cdot b = 0$ (gは回折ベクトル,bはバーガースベクトル)による 転位像の消失ルールが成立していることが分かる.こ の多波回折トポグラフィは,Si 結晶,SiC 結晶,GaN 結晶などの結晶でも適用可能である.

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 竹田晋吾,横山和司,漆原良昌,桑本滋生,高野秀和*,

津坂佳幸, 篭島 靖

*現所属:東北大学多元物質科学研究所

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,2013 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,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設置され、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 NewSUBARU 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ピュータ「京」や産



図 1. 兵庫県ビームラインの利用体制



図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

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きている.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 随時受付けており,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 Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)

ンの効率的な運用を考慮しつつ,企業の意向をなるべ 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.



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 福永敏広



図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合

成果集

本成果集は,SPring-8 成果審査委員会において公開技術報告書の認定を受けております.

2014B3381

DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの 高次構造解析

Higher Order Structural Analysis of a Polyamide 66 Nanofiber by DSC/USAXS-SAXS-WAXS

長谷川 利則, 高尾 直樹, 石川 大輔, 今井 英人 Toshinori Hasegawa, Naoki Takao, Daisuke Ishikawa, Hideto Imai

> 株式会社日産アーク NISSAN ARC, LID.

概要:高融点結晶を有するポリアミド 66 ナノファイバーの構造変化を調べるため,示差走査熱量測定(DSC) と小角 X 線散乱測定(SAXS)および広角 X 線散乱測定(WAXS)の同時測定を実施した.昇温過程におい て既存のラメラ構造の成長や融解によるピークの消失が DSC 曲線とともに観察された.さらに,ナノファイ バーの DSC 曲線で観測された高温の融点は既存のラメラ構造より大きな,伸びきり鎖結晶のような構造体で あることが示唆された.

キーワード: ナノファイバー, ポリアミド, DSC, SAXS, USAXS, WAXS, in-situ

背景と研究目的

高性能な LIB バッテリ用セパレータや,高強度な繊 維への応用を視野に、新規ナノファイバーの開発が進め られている. 高分子の高次構造は力学特性や熱特性等 に大きく関与するため、その詳細の把握が欠かせない. 前報告にて、CO2 レーザー超音速延伸 (CLSD) 法で作 製したポリアミド 66(PA66) ナノファイバーについて 示差走査熱量測定 (DSC) を実施したところ, ナノファ イバーには原繊維に存在しない高温の融点(279°C)が 観測された(Fig. 1). PA66の Gibbs-Thomson プ ロットから高温の融点は数百 nm サイズの構造体であ る可能性が示唆された (Fig. 2) [1,2]. また, TEM 観 察の結果 Fig. 3 に示すように厚さ 100~200 nm の構 造体が確認された.しかし、DSC 測定時の試料は熱的 に非平衡な状態にあり,高温の融点に由来する構造の 解析は昇温中に実施する必要がある.また,TEM に て観察された構造体は結晶由来かどうは判断できない ため,結晶構造と熱的挙動を同時に観察することが可 能な, DSC-SAXS-WAXS 同時測定が有効である. 一 般に SAXS は 100 nm 以上の構造体の評価は測定範囲 外となるため、本研究においては、高輝度な放射光を 用いた DSC/USAXS-WAXS 同時測定により、PA66



Fig. 1. DSC curves of (a) original fiber and (b) $nanofiber^{1}$.

ナノファイバーの結晶融解挙動の観測と 100 nm を超 える構造体の結晶性を含めた高次構造変化の解析を実 施した.



Fig. 2. Gibbs-Thomson $plot^1$.



Fig. 3. TEM observation image of nanofiber.

実験

・ナノファイバーの作成

試料には、CLSD 法で作製した PA66 ナノファイバー (平均繊維径 0.6 μm, 279°C×10 min 熱処理)と延 伸前の原繊維を用いた [1]. CLSD 法は,真空チャン バーに設置したオリフィス直下で発生する超音速の空 気ジェットと炭酸ガスレーザーを利用して,原繊維を 数万 ~ 数十万倍に超延伸させ,ナノファイバーを作製 する新規の延伸法である [3]. ナノファイバーの作製 にあたり,特別に材料を準備する必要はなく,環境や 生体への影響が懸念される薬品類は一切使用しない. 適用材料は熱可塑性樹脂全般であり、フッ素系樹脂に も適用可能である.

・DSC/SAXS 測定

DSC/SAXS 測定は, SPring-8の BL08B2 にて実施し た.X線入射側光学系は3スリットピンホール光学 系を用いた.試料部に DSC 装置を設置し,試料を Al 泊に挟んで保持した.検出器は PILATUS-100K を用 いた.X線の波長は λ =0.1 nm,試料から検出器まで のカメラ長を約2mとし,qレンジで0.0664~2.18 nm⁻¹の範囲を測定した.検出器の角度キャリブレー ションにはコラーゲンを用いた.ビームストップ兼用 の PIN-photodiode 検出にて試料の透過率を測定し, 透過率を補正後に Al 泊のみの散乱曲線にてバックグ ランを除去した.DSC の昇温速度は 10°C/min,測定 は6秒間隔にて実施したため,1°C 毎の SAXS 測定 が可能であった.また,DSC は Sn および In を用い て校正を実施した.

・DSC/USAXS-WAXS 測定

DSC/USAXS-WAXS 測定は,前述の BL08B2 にて 実施した. low-q 側まで測定するため,X線の波長は λ =0.15 nm,試料から検出器までのカメラ長を約 16 m とし, q レンジで 0.006~0.198 nm⁻¹ の範囲を測定 した. 検出器のキャリブレーションや DSC の昇温速 度などは前述の DSC/SAXS 測定と同じ方法にて実施 した. WAXS 測定は USAXS 測定と同時に実施する ため,カメラ長約 15 cm の位置に PILATUS-100K 検 出器を設置し,2 θ =15~36 deg のレンジにて実施した. WAXS 測定の際の PILATUS 検出器の角度キャリブ レーションは Si を用いて実施した.

結果および考察

ナノファイバーの測定結果を Fig. 4 に, 原線維の DSC/SAXS 曲線を Fig. 5 に示す. Fig. 5 の原線維 にはラメラ構造由来の散乱ピーク(20=0.6~0.8 deg) が確認され,昇温とともにピーク位置が低角側に移動 している.強度も増加していることから,ラメラが厚 くなり,ラメラの量が増加していると考えられ,ラメ ラの成長が確認された.融点以上(260°C)ではラメ ラ由来のピークは消失し,DSC 曲線と SAXS 曲線共 に結晶の融解が確認された.



Fig. 4 DSC/SAXS measurements of nanofiber.



Fig. 6 DSC/USAXS-WAXS measurements of nanofiber.

一方, Fig. 4のナノファイバー測定結果より, ラメ ラ構造に由来する散乱ピーク(2 θ =0.6~0.8 deg)と, さらに低角側(2 θ =0.2~0.3 deg)に散乱が確認され た.その低角度側の散乱はラメラ融解後も存在してい た(Fig. 4の※).ラメラ融解後も散乱体が存在し, 低角度側に散乱があることから, ラメラ構造より大き な散乱体の存在が示唆される.

ナノファイバーの DSC/SAXS 測定にて確認された, 大きな構造体の確認ため DSC/USAXS-WAXS 測定を 実施した.ナノファイバーの結果を Fig. 6 に,原線 維の結果を Fig. 7 に示す.

Fig. 7 の原線維では,260°C 付近のラメラ融解に よる DSC ピークより高温側においては,USAXS の 散乱強度に変化がなかった.Fig. 6 のナノファイバー においては,260°C 付近のラメラの融解ピークより 高温側でも散乱体が存在していることが確認された (Fig. 6–II).この結果は SAXS の結果と一致する. その散乱体の評価のため,280°C の散乱曲線と285°C の散乱曲線 (Fig. 6 の A–B)の差をとった散乱曲線



Fig. 5 DSC/SAXS measurements of original fiber.



Fig. 7 DSC/USAXS-WAXS measurements of original fiber.

を Fig. 8 に示す. 散乱強度は q^{-2} にて減衰が見られ disk 状の散乱体であると考えられる. disk 状の散乱 体の断面の厚さの回転半径 R は式 (1) にて求めるこ とができ,回転半径より断面厚さを算出できることが 知られている [4]. Fig. 9 に $\ln(I_q^2)$ vs q^2 プロット (thickness-plot) の結果を示す. Fig. 9 の傾きより求 めた disk の厚さは約 150 nm と算出された. 前報告 中 [1] の TEM 観察により確認された構造体 (Fig. 3) の大きさとよく一致していた.

更に、同時に測定した WAXS の結果より、ピーク強 度は弱いが、結晶性のピークが確認され(Fig. 6–I)、 前述の約 150 nm 厚の disk 状散乱体は結晶を有して いることが分かった.以上より、ナノファイバーに確 認される高温側の DSC ピークは前述の報告 [1] を支 持する伸びきり鎖のような大きな散乱体である可能性 があると考えられる.

$$\ln(I(q)q^2) = \ln(I(0)q^2) - R^2 q^2, \quad t = \sqrt{12}R \qquad (1)$$



Fig. 8 Scattering curve difference of 280°C and 285°C on USAXS measurements of nanofiber.

放射光の高輝度な X 線を用いた DSC 測定中のダイ ナミックな構造解析と, USAXS による 100 nm を超 える散乱体の測定および, WAXS による結晶性の観 察により, ナノファイバーではラメラの融点以上でも 150 nm 程度のディスク状の大きな散乱体が存在し, なおかつその散乱体は結晶を有することが判明した. この散乱体は伸びきり鎖である可能性が高いことが示 唆された.

今後の課題

今回の DSC/SAXS 同時測定によって,ナノファイ バーの高次構造の一端を明らかにすることができた. また今回の測定結果は,ナノファイバーの高次構造と 熱特性の相関関係を確立する一助になると期待でき, 今後詳細に解析する予定である.

事業への貢献

今回実施した放射光 SAXS など,放射光を利用した 分析評価はなくてはならない手法となってきている. 今課題の DSC/SAXS では,実験室系評価手法では得 ることが出来ない評価結果を得ることが出来た。今後 は DSC/SAXS を新規材料開発のニーズに応用してい きたい.



謝辞

今回の研究を行うに当たり,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の桑本滋生氏, 漆原良昌氏,李 雷氏をはじめ多くの方々にお世話に なりました.この場を借りてお礼を申しあげます.

本成果は SPring-8 課題番号 2012B5090/BL16XU での結果を基に, 2014B3381/BL08B2 にて実施した ものである.

参考文献

- T. Hasegawa and T. Mikuni: J. Appl. Polym. Sci.131, 40361 (2014).
- [2] B. Wunderlich: Macromolecular Physics vol.3, 161-162 (Academic Press, New York, 1980).
- [3] A. Suzuki and K. Aoki: Eur. Polym. J., 44, 2499 (2008).
- [4] O. Kratly and O. Glatter, *Small-angle X-ray Scattering*, (Academic Press, New York, 1982).

2015A3330, 2015B3330

cos α 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力 その場解析

In-situ residual stress analysis at the interface between semiconductor package encapsulation resins and copper during heating process by using $\cos \alpha$ method

加々良 剛志, 若林 みどり, 中井戸 宙, 長島 大, 和泉 篤士 Takeshi Kakara, Midori Wakabayashi, Hiroshi Nakaido, Dai Nagashima, Atsushi Izumi

> 住友ベークライト株式会社 Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

概要:X線回折法を用いた半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術について検討した.Cu 箔/封止樹脂/Cu箔の三層構造からなる試料を半導体パッケージのモデル材として用い,イメージングプレー トにより測定した Cu(331)面の2次元回折環の歪を cos α 法により解析することで,樹脂/Cu界面における 数十 MPa オーダーの残留応力評価に成功した.更に,加熱ステージを用いた熱時その場観察により,熱プロ セス過程における樹脂/Cu界面の残留応力変化は,樹脂の熱膨張,硬化収縮,樹脂と Cuの線膨張係数差など によって説明可能であった.以上より,当手法は半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術と して有効であることが確認された.

 $\neq - \nabla - \kappa$: residual stress, semiconductor package, resin-copper-interface

背景と研究目的

半導体パッケージの高信頼性・薄型化・高密度実装 化を実現する上で、半導体パッケージ封止用樹脂は必 須の材料である.半導体の高性能化に伴い、その半導 体パッケージ封止用樹脂にも更なる寸法安定性、低熱 膨張率、耐熱性、電気絶縁性、熱伝導性、耐湿性など の特性が求められ、これらは半導体パッケージの長期 信頼性にも影響する重要因子である.

半導体パッケージは主に,シリカなどの無機フィラー を含有した熱硬化性樹脂と,それにより封止される配 線やリードフレームといった金属からなる複合部材で ある.半導体パッケージは,その製造工程において樹 脂成形・熱硬化・半田リフローなどの複数の加熱冷却 プロセスを経るため,樹脂と金属といった弾性率や線 膨張係数 (CTE) などの物性値が大きく異なる材料間 の界面には熱応力が残留応力として蓄積する.残留応 力は半導体パッケージの歪みや反りとなって現れ,界 面剥離という半導体パッケージにおける致命的な不良 モードの要因となる.半導体パッケージにおける配線 やリードフレームは主に Cu であるため,樹脂/Cu 界 面における残留応力の評価技術の確立,および残留応 力発生メカニズムの解明は,半導体パッケージの不良 発生を抑制し,高信頼性製品の開発において極めて重 要な課題となる.

残留応力は X 線回折角から求まる結晶格子歪と材 料の弾性率より算出可能である.平面応力状態を仮 定できる場合の解析手法としては,試料表面と Cu 結 晶格子面法線のなす角 Ψ と回折角の関係を評価する $\sin^2 \Psi$ 法が有効である [1–3].たとえば樹脂/Cu 界面 に引張応力が存在する場合の Cu 結晶格子の状態を考 えると, $\Psi = 0^{\circ}$ に対応する格子面の間隔は無歪状態 に対してポアソン比に従い小さくなり, Ψ が大きくな るつれ面間隔は広がり, $\Psi = 90^{\circ}$ で最大となる.

我々はこれまでに多軸回折計と0次元シンチレー ションカウンターを用い,sin²Ψ法による半導体パッ ケージにおける樹脂/Cu界面の残留応力評価を検討 してきた [4-6].しかしながら,複数のΨに対する回 折プロフィールをスキャンする必要があるため,1測 定に数十分間もの時間を要し,数-数十分オーダーの 熱プロセスの各工程における応力変化を詳細に解析す るためには,測定時間を数分オーダーに短縮すること が課題である.そこで,0次元検出器を用いた sin²Ψ 法に代わる短時間での応力評価手法として,2次元検 出器を用いた cosα法に注目した [1,7,8]. cosα法は 2次元検出器で得られる回折環全体の歪情報より応力 を算出する手法であり,更に1種類のX線入射角で の回折データのみで解析可能であるため,大幅な測定 時間短縮が期待される.今回, cosα法を用いた半導 体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/Cu界面における残 観応力評価技術の検証,および熱時の残留応力その場 観察について検討した.



Fig. 1. (a) Schematic image of semiconductor package model for residual stress analysis comprising of Cu/Resin/Cu three-layered sample. (b) Photo image of the specimen for the residual stress analysis.
(c) X-ray CT image of a semiconductor encapsulation resin containing SiO₂-fillers (pale-colored region) by using CCD detector measured at BL08B2 beamline

実験

半導体パッケージのモデル材料として,Cu 箔 (12 μ m)/半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂 (1.3 mm)/ Cu 箔 (12 μ m)の三層構造からなる平板状試料を 200°C での加熱圧縮成形により作製し,20 mm × 20 mm に 切出した (Fig. 1a, b).熱硬化性樹脂として樹脂 a およ び樹脂 b を用いて作製したモデル材料を各々 sample-A, sample-B とする.ここで,半導体パッケージの冷 熱衝撃試験における Cu との界面密着信頼性は樹脂 a よりも樹脂 b が優れる.また,いずれの樹脂もシリカ フィラーを約 70 wt%含み (Fig. 1c),硬化樹脂の CTE は 200°C 以下において Cu とほぼ同等の値を示すよう に設計されているが,200°C 以上においては大きく変 化し,樹脂 b は樹脂 a より大きな値を示す (Fig. 2).

測定のレイアウトを Fig. 3 に示す. 試料加熱炉には ビームライン保有の小型セラミックヒーターを用い, 入射 X 線と試料表面法線のなす角 (φ) が 30° となる ように設置した. 表面 Cu 箔からの回折 X 線は, 試 料より上流側に設置した X 線透過穴を有するイメー ジングプレート (IP)(BAS-SR2025)を用いて背面反射 配置で測定した. 続けて同じ IP に無歪回折環および ビームセンターを求めるための標準試料としてアルミ ニウム粉末の回折環を多重露光した. 測定試料と標準 試料の交換操作は自動 X 軸ステージを利用すること でハッチ外より行った.



Fig. 2. CTE of resin-a and resin-b cured at 250° C as a function of temperature obtained by TMA analyses. The value of copper (16.8 ppm/K) is from literature data.



Fig. 3. Instrumental setup for residual stress measurements with an imaging plate detector by using $\cos \alpha$ method.

測定に用いた X 線のエネルギーは 8.0 keV, ビー ムサイズは 0.4 mm × 0.4 mm とし, X 線照射時間 は測定試料 2 min,標準試料 3 min とした.加熱プ ロセスは,40°Cから 250°Cへの昇温,250°C保持, 250°Cから 40°Cへの降温のサイクルを 2 回繰り返 した.250°Cでの保持時間は,1サイクル目は半導体 パッケージ成形後の熱硬化処理を想定した1h保持, 2サイクル目は硬化処理後の熱プロセスを想定した 30 min保持とした (Fig. 7).試料全体を均一加熱するた めに,試料とヒーターをカプトンフィルムで覆い,試 料温度はシート状熱電対を用いて Cu 箔上の温度とし て計測した.

樹脂/Cu界面の残留応力 (σ) は式 (1) を用いて算出 した [5]. 応力符号が正の場合は引張応力,負の場合 は圧縮応力である.

$$\sigma = \left(\frac{\cos^2 2\theta_0 \tan 2\theta_{0,\text{std}}}{2L_{\text{std}} \tan \theta_0}\right) \cdot \left(\frac{E}{1+\nu}\right) \\ \cdot \left(\frac{1}{\sin^2(\varphi - \eta) - \sin^2(\varphi + \eta)}\right) \cdot \left(\frac{d\Delta L}{d\cos\alpha}\right) (1)$$

ここで, 2 θ_0 および 2 $\theta_{0,std}$ は測定試料 (Cu) および標 準粉末 (Al) の無歪状態の回折角, L_{std} は標準粉末回 折環半径, E および ν は Cu 箔の弾性率 (65.0 GPa) お よびポアソン比 (0.343), 2 η は測定試料の回折角 2 θ_0 の補角である. α は Fig. 3 および Fig. 4 に $-\eta$ 側とし て示した検出面における 9 時方向から時計回りの方位 角, ΔL は式 (2) で定義されるパラメータであり, 式 (2) 中の ΔL は添字で示す方位角における標準試料と 測定試料の回折ピークトップの動径距離差であり,方 位角 α における回折ピークトップは,方位角 $\alpha \pm 0.5^{\circ}$ の範囲でセクター平均して得た1次元プロフィールの ローレンツ関数フィッティングにより算出した.

$$\Delta L = \frac{(\Delta l_{\alpha} - \Delta l_{\pi+\alpha}) + (\Delta l_{-\alpha} - \Delta l_{\pi-\alpha})}{2} \qquad (2)$$

解析には Al(422) 面と Cu(331) 面の回折環を用い, 8.0 keV における無歪状態での回折角を各々139.0° および 138.0° とした. 試料–検出器間距離は, 測定試料 74 mm および標準粉末 66 mm とし,式(1)における標 準粉末の回折角 2 $\theta_{0,std}$ は,標準粉末–検出器間距離を 74 mm と仮定した見掛けの回折角 142.5° を用いた. IP データの読取りには BAS-1800II を用い,読取画像 のピクセルサイズは, IP をサイズ既知の Al 箔でマス クした状態で X 線を露光して得た画像データから算 出した校正値 (49.88 μ m/pixel × 49.49 μ m/pixel) を 使用した.

結果および考察

Fig. 4に sample-A の硬化処理後 40°C における 2 次元回折プロフィールを示す.更に, Fig. 5に Al(422) 面および Cu(331) 面からの回折プロフィールについ て 1 次元化したものを α の関数として示す. 試料は



Fig. 4. Two-dimensional diffraction profiles of Cu (cured sample-A at 40°C before second heating process) and Al-powder measured on a single imaging plate at different sample-to-detector distances of 74 and 66 mm, respectively.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



Fig. 5. Diffraction peak profiles of Cu(311) and Al(422) as a function of azimutial angle α for cured sample-A at 40°C before second heating process.



Fig. 6. $\Delta L - \cos \alpha$ plot for cured sample-A at 40°C before second heating process.

Cu 箔/樹脂/Cu 箔の三層構造であるが、ピーク分裂の ない明瞭な Cu の回折環が得られてることより,裏面 Cu 箔からの X 線回折の寄与はシリカフィラーを含有 する樹脂層での X 線吸収によって無視できると考え られる. Fig. 5 および式 (2) より求めた $\Delta L - \cos \alpha$ 線 図を Fig. 6 に示す. $\Delta L - \cos \alpha$ 線図は全ての方位角 α , すなわち $\cos \alpha = 0 \sim 1$ の範囲でよい直線性を示 し,線形フィッティングより求めた傾き 0.221±0.005 mm および式 (1) より残留応力は 26.1±0.6 MPa と算 出された. この結果より,樹脂/Cu 界面には引張応力 が存在することが明らかとなった. IP および $\cos \alpha$ 法 を用いた本手法により,樹脂/Cu 箔界面における数十 MPa オーダーの残留応力を数分オーダーで測定する という課題に対し,試料への X 線照射時間 2 min と いう短時間での応力解析が可能となった.



Fig. 7. Change in residual stress at the resin/Cu interface during heating process.

次に,加熱プロセス過程における sample-A および sample-B の樹脂/Cu 界面の残留応力変化の解析結果 を Fig. 7 に示す.加熱プロセス時間(t)に伴う明瞭 な応力変化が得られた.これらの挙動を,樹脂の熱膨 張,硬化収縮,CTE などの観点より以下のように考察した.

(i) $t = 0 \min ($ 加熱プロセス前): sample-A と sample-B ともに未硬化試料は圧縮応力を示した.モデル材料の成形温度 (200°C) において樹脂が熱膨張した状態で界面が形成されるため、 40° C への冷却に伴う未硬化樹脂の熱収縮が樹脂/Cu界面に圧縮応力をもたらしたと推定される.

(ii) t = 0 - 40 min (硬化温度までの昇温過程): 250°C への昇温過程において, sample-A と sample-B ともに応力が増加し, 圧縮応力から引張応力へと変化 した. これは, 加熱による未硬化樹脂の熱膨張によっ て樹脂/Cu 界面に引張方向の応力が加わったためと推 定される.

(iii) t = 40 - 100 min (硬化過程):いずれの樹脂も 250°C 到達時から保持過程において引張応力が約 10 MPa 減少し,最終的に sample-A, sample-B の応力 は各々27,24 MPa となった.樹脂の熱硬化反応進行 による硬化収縮によって,引張応力が緩和されたため と推定される.

(iv) t = 100 - 140 min (硬化終了後の冷却過程):
sample-A は 250°C から 200°C (t = 110min) への冷却過程で応力は 27 MPa から 14 MPa に減少し,その後はほぼ一定となった.一方, sample-B は 250°C から 150°C (t = 120min) への冷却過程で応力は 24

MPa から 3 MPa に減少し,その後はほぼ一定となっ た.これらの挙動は,Fig. 2 に示す硬化樹脂単独の CTE 変化から説明ができる.すなわち,250°C から の冷却過程においていずれの樹脂も CTE が低下する が,樹脂 a は 200°C 付近で,樹脂 b は 230°C 付近で それぞれ CTE が Cu と一致し,それ以下の温度では Cu と同じ CTE を維持する.更に CTE の値より,250 °C からの冷却過程においては樹脂 a よりも樹脂 b の 方が熱収縮量は大きくなると推察される.この硬化樹 脂単独の CTE 変化が樹脂/Cu 複合材料にもほぼ反映 されており,sample-A より sample-B の方が硬化処 理後の冷却過程における熱収縮量が大きく,引張応力 が大きく緩和されたと推定される.

(v) t = 140 - 250 min (硬化品の加熱冷却過程): 応 力と温度の関係は, t = 100 - 140 min における硬化終 了後の冷却過程とほぼ同様の結果が得られ,可逆的な 変化であると推定される.硬化処理後のモデル材料の 樹脂/Cu 界面の応力変化は,硬化樹脂と Cu の CTE 差 (CTE ミスマッチ)の温度依存性によって説明が可 能であることが確認された.

以上より,今回検討した半導体パッケージ用封止樹 脂における樹脂/Cu界面の応力発生メカニズムは硬 化樹脂と Cuの CTE ミスマッチが要因のひとつとし て推定される.また,sample-A は常に引張応力が掛 かっている状態であり,sample-B は室温付近では引 張応力が緩和された状態となることが明らかとなり, これらが半導体パッケージの熱サイクル信頼性に影響 を及ぼしている可能性が示唆された.

今後の課題

今回得られた応力の妥当性は,同様に X 線回折法を 用いた評価手法である sin² Ψ 法による解析や有限要素 法によるシミュレーションなど他の評価手法による結 果との比較検証が必要である.また,本検討では室温 から 250°C からにおける熱時の加熱プロセスに関して 評価を行ったが,半導体パッケージの冷熱衝撃試験で は −40°C での評価も実施されるため,−40 ~+250°C での冷熱測定が可能な試料ステージ開発,および冷熱 時の残留応力その場観察技術開発が今後の課題であ る.更に,今後は冷熱衝撃試験を 100,500,1000 サイ クルなど実施した後のモデル材料を用い,樹脂/Cu 界 面の密着信頼性と応力変化の相関解明を目指す.

事業への貢献

今回検討した cos α 法による残留応力評価技術は, 半導体パッケージ用封止樹脂/Cu 界面の状態を非破壊 で解析することが可能な極めて有効な手法である.更 に数分オーダーという短時間計測が可能であるため, 本検討によって半導体パッケージの密着信頼性に大き く影響すると推定される熱衝撃下の応力変化を迅速に 捉える技術目処が立った.今後,本評価技術を当社の 半導体パッケージ用樹脂材料開発に広く展開していく 予定である.

謝辞

本測定を行うにあたり,兵庫県立大学放射光ナノテ クセンターの桑本滋生博士,漆原良昌博士,李雷博士, その他関係者の皆様より多数の技術協力とご助言をい ただきました.また,残留応力解析にあたり,神戸大 学・西野孝教授にご指導いただきました.感謝申し上 げます.

参考文献

- [1] 田中啓介 他:「放射光による応力とひずみの評価」 養賢堂, 東京 (2009).
- [2] K. Nakamae et al.: J. Appl. Polym. Sci. 40, 2231 (1990).
- [3] T. Nishino *et al.*: J. Appl. Polym. Sci. 45, 1239 (1992).
- [4] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 3, 589 (2015).
- [5] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 4, 275 (2016).
- [6] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 4, 294 (2016).
- [7] 佐々木敏彦他:材料 44, 1138 (1995).
- [8] 王他:日立評論 95, 454 (2013).

2015B3231

Liイオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる反応分布解析

Reaction Distribution Analysis of Cathode Material of Lithium Ion Battery by X-ray Micro-Beam Imaging Method

三根生 晋¹, 首藤 大器², 竹田 晋吾², 横山 和司², 住田 弘祐¹, Susumu Mineoi¹, Motoki Sudo², Shingo Takeda², Kazushi Yokoyama², Hirosuke Sumida¹

¹マツダ株式会社 技術研究所,² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター ¹Mazda Motor Corporation Technical Research Center, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要:サイクル試験前および試験後のリチウムイオン電池から採取した正極を用いて,充放電過程における合 剤断面の反応分布をX線マイクロビームにより評価した.充放電レートを0.5 Cとした場合,試験後試料で はシグナル強度変化の程度はセパレータと接する表面と集電箔と接する内部で異なっていた.一方,試験前試 料では表面と内部のシグナル強度変化が同程度に生じた.サイクル試験後試料は,合剤内部でのリチウムイオ ン吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった

キーワード:X線マイクロビーム,イメージング分析,XAFS

背景と研究目的

リチウムイオン電池(Lithium Ion Battery: LIB) はエネルギー密度と入出力特性をバランスさせること により,小型機器から大型移動体まで幅広く適用が進 められている.LIBを用いた製品が,お客様のもとで 必要とされる機能を維持するためには,各製品で特徴 的なLIBの使い方とそれによる性能変化の原因を十 分に理解して製品設計することが求められる.著者ら は,2014B期にサイクル試験後の18650サイズ LIB から採取した正極を用い,分析セルを充放電しながら 正極合剤断面をX線マイクロビームでイメージング分 析して,活物質が状態変化する様子を報告した[1,2]. 本取組みでは,サイクル試験前後のLIBから採取し た正極を用いてX線マイクロビームでの分析を行い, 合剤断面での反応分布について比較解析することを目 的とした.

実験

正極は,露点管理されたグローブボックス内で LIB (18650 サイズ)を解体して採取し,ジメチルカーボ ネートでの洗浄,乾燥を行った.分析対象とする合剤 断面は,切り出した正極表面に対して垂直方向へ鋭利 な刃物で切断する方法で作製した.分析セルは切断加 工後の正極材を作用極,金属Li箔を対極としてグロー ブボックス内で組み立て,実験に用いた.

実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XUにて 実施した.実験時のビーム条件は、ビーム強度 5×10^9 photons/sec. (at 8333 eV)、ビームサイズは鉛直方向 1.6 μ m,水平方向 4.2 μ m であった. 検出器には Lytle 検出器を使用し、蛍光法 (Ar ガスフロー)で測定を 行った. イメージング分析は、試料ステージを 1 μ m ステップで作動させて X 線マイクロビームの照射位 置を制御しながら電極厚さ方向に 80 μ m, 面内方向 に 32 μ m のイメージング像を得た. このとき各点の acquisition タイムは 0.1 秒, 1 画像の取得時間は約 7 分であった. 画像データの規格化処理方法は前報 [2] の通りである.

結果および考察

サイクル試験前の試料について,0.5 C で充放電し た場合の充放電曲線と規格化処理後のイメージング分 析結果を Fig. 1 に示す.なお, Fig. 1 中の添字 1~10 は分析を実施したタイミング, Fig. 1(C) は電極合剤



Fig. 1. Imaging results of cathode cross section at 0.5 C : (A) sample setting, (B) voltage curve and (C) normalized images.

部分のみを切り出した画像である.充電を開始すると, 先ずセパレータ側でシグナル強度が低下した.充電を 継続すると,電極材のセパレータ側から Al 集電箔側 に掛けて全体的にシグナル強度の低下していく様子が 確認された.充電停止後の開回路保持中,シグナル強 度の分布には顕著な変化が見られなかった.次いで放 電を開始すると,シグナル強度が全体的に上昇した.

サイクル試験前試料と試験後試料の充放電過程での 反応分布を解析するため、イメージング分析により取 得したデータをラインプロファイル化して、その形状 変化を比較した.サイクル試験後試料を 0.5 C で充 放電した場合の充放電曲線を Fig. 2 に示す. Fig. 2 中の添字 11~20 はイメージング分析データを取得し



Fig. 2. Voltage curve of cycle tested cathode at 0.5 C.

たタイミングである. ラインプロファイル化の詳細は Fig. 3 に示すようにセパレータ側から集電箔側に掛 けてデータを読み取り,これを平均化した.

サイクル試験前試料および試験後試料のラインプロ ファイルを Fig. 4 に示す. 充電を開始すると,サイ クル試験前,試験後どちらの試料も先ずセパレータ側 でシグナル強度が低下している.



Fig. 3. Line profiling from imaging results.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



Fig. 4. Line profiles of imaging results at 0.5 C : (A) new cathode during charging, (B) new cathode during discharging, (C) cycled cathode during charging and (D)cycled cathode during discharging.

充電を継続すると試験前試料はシグナル強度が全体 的に低下する様子が確認された.一方,試験後試料で は電極材表面のシグナル強度が低下し,電極材内部の シグナル強度低下は小さい.次いで放電を開始すると, 試験前試料および試験後試料ともシグナル強度が充電 前の状態まで上昇した.このラインプロファイル比較 から,サイクル試験後の正極合剤では,集電箔に近い 合剤内部でリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害さ れていると考えられる.また,サイクル試験前試料の ラインプロファイル形状をほぼ保ったままシグナル 強度変化しているが,充電時はやや電極合剤内部のシ グナル強度変化が小さい.本取組みで用いた正極は充 電時に反応分布が発生し,表面側に存在する活物質に 負荷が掛かる可能性が考えられる.

まとめと今後の課題

LIB から採取した正極合剤内部での反応分布を解析 するために、X線マイクロビームによるイメージング 分析を適用することで、合剤内部でのリチウムイオン 吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった。更に 高レートにおいても、データの精度を確保しつつ分析 可能とすることで、電池材料の変質や状態評価を詳細 に検証可能となることが期待される。

事業への貢献

本研究から得られた技術により,リチウムイオンニ 次電池の電極合剤内部における反応分布を解析するこ とができる.車両から求められる幅広い入出力条件下 での反応挙動を解析し,制御因子の明確化やメカニズ ム解明に利用する予定である.

参考文献

- [1] 住田弘祐: SPring-8 利用課題実験報告書 2014B3231.
- [2] 三根生晋 : 兵庫県ビームライン年報・成果集 4, 18 (2015).

2013B3320, 2014A3320,2014B3320,2015A3320

BL08B2

In-situ XAFS/SAXS 同時測定による Au ナノ粒子生成過程解析

Formulation Process Analysis of Au Nano-particle by Coupled In-situ XAFS and SAXS

東口 光晴,坂本 直紀 Mitsuharu Higashiguchi, Naoki Sakamoto

¹ 旭化成株式会社 Asashi Kasei Corporation

概要:液相からのナノ粒子の生成過程を評価する手法として,価数変化と粒子成長過程を XAFS/SAXS 同時 測定にて観察する手法確立を目指した.HAuCl₄ 溶液の還元による Au ナノ粒子生成を例として,金属への価 数変化,粒子生成,溶液の見た目の変化が対応した一連の解析結果を取得することができ,ナノ粒子の生成過 程を俯瞰する測定技術の確立を達成した.

キーワード:ナノ粒子, XAFS, SAXS, in-situ

背景と研究目的

金属ナノ粒子は、比表面積が極めて大きいことや、 電子の閉じ込めに由来した量子効果により通常の材料 とは異なる光学特性等を示すことから、触媒、塗料、 構造改質剤、電子材料等様々な分野で用いられてい る [1]. 金属ナノ粒子の特徴として、粒径や分布、モ ルフォロジーの違いが物性に直結するため、これら粒 子特性の精密制御が工業的に重要な課題となる.

金属ナノ粒子は液相法や気相法で作られるが[1],液 相法は大量生産に適しており,また濃度や温度の管理 が容易であるため広く用いられている.液相法の中 でも還元剤を用いて,金属イオンを再析出させる還元 法は,手法の簡便さから工業的にも利用しやすい.金 属ナノ粒子の生成は,金属イオン溶液へ還元剤を投入 後すぐには起こらず,誘導期間を経て粒子の生成が生 じる.誘導期には,金属イオンの還元と核の生成が起 こっていると考えられるが,製造での評価は,生成後 の金属ナノ粒子で行うため,誘導期に関する知見は少 ない.そのため,新規の粒子特性を持つ,金属ナノ粒 子を製造する際には,その都度,製造条件の見直しが 必要となる.誘導期を理解し,粒子の生成,成長がど のようなタイミングで起こっているか知ることができ れば,試作時間の短縮に寄与できると期待される. 今回,金属ナノ粒子の中でも、多くの報告例がある Auナノ粒子の生成過程を利用し、XAFS/SAXS 同時 測定により、ナノ粒子の生成過程に重要な還元と粒子 成長過程を同時に観察する手法の確立を目指した.本 手法は、Au以外のナノ粒子への展開や、価数変化と 構造変化が起こる触媒反応にも展開が見込まれるた め、多くの製品開発に寄与できると期待している.

実験

Au ナノ粒子の作成は,一般的に用いられている, HAuCl₄ 溶液にクエン酸ナトリウムを加え,還元によ り析出させる方法を選択した.HAuCl₄ 溶液とクエン 酸溶液の濃度は,過去の類似の測定の文献を参考にそ れぞれ,0.25 mmol/L と 2.5 mmol/L とした [2]. 試 料の調整は,放射光ハッチ外で行い,両溶液をバイア ル瓶中で良く混合させた後, φ2mmの石英キャピラ リーに入れ測定に供した.試薬類は,混合直前まで冷 蔵しておき,混合は室温で行っている.

XAFS/SAXS 同時測定は,兵庫県ビームライン BL08B2の第2ハッチにて実施した.Fig.1に測定の セットアップ図を示す.試料温度は室温(25°C)とし た.XAFS測定は,Si(111)-2結晶分光器を使用し,Au-L_{III}端(11920 eV)にて蛍光法の Q-XAFS を行った. 蛍光 X 線の検出器には Lytle 検出器を用いた.SAXS

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



Fig. 1. Schematic view of coupled *in-situ* XAFS and SAXS experimental set-up.

測定は, 試料からのカメラ長 1940 mm とし, 検出器 には PILATUS-100k を利用した. Au 吸収端の影響 を避けるため, 測定は吸収端よりエネルギーの低い 11810 eV (波長:0.105 nm)とした. 得られた2次 元 SAXS パターンは透過率, 空セル散乱補正をおこな うとともに, 円環平均により1次元化して解析に供し た. 空セル散乱としては未反応の液の散乱を用いた. 本実験では金ナノ粒子生成に伴い, 溶液が濃い赤色を 呈してくる. そこで, 石英キャピラリーに試料をセッ トした後にバイアルビンに残った溶液についてビデオ 撮影を行い, 目視で着色する時間を計測した. また, XAFS/SAXS 同時測定に供した石英キャピラリー中 の溶液の色の変化についてもカメラによりモニター した.

本時分割 XAFS/SAXS 同時測定における測定サイ クルは、3.5 分である.下記に各サイクルでは以下の 順に試料の外観、SAXS、XAFS 測定を実施した.

① 溶液の画像撮影

- ② XAFS 開始エネルギーにて SAXS を 10 秒露光で 測定
- ③ Q-XAFS 測定

混合から測定までのタイムラグが発生するため,別途 時刻を計測し結果に反映させている.

結果および考察

Fig. 2に Au ナノ粒子生成過程の Au- L_{III} 端 XAFS スペクトルの重ね書きを示す.赤から青へと時間が経 過している.矢印で示した,11923 eV 付近の Au- L_{III} 吸収端スペクトルピークが,時間と共に減少してい く様子が観測されている.参照試料 (HAuCl₄(Au³⁺), AuCl(Au¹⁺), Au 箔 (Au⁰⁺))の測定から,Au- L_{III} 吸 収端スペクトルピークは,高価数ほど鋭く,一方で金 属になると消失する傾向が見られた.そのため,Fig. 1 の変化は,還元過程を見ていると考えられる.また, 経時変化の最終スペクトルは,Au 箔とほぼ一致して



Fig. 2. Normalized $Au-L_{III}$ -edge X-ray absorption spectra during formulation process of Au nanoparticle.

おり金属まで還元が進んでいると推測された. 還元過 程をさらに詳しく見るために,吸収端の経時変化を導 出した.吸収端の位置は、スペクトル規格化後のエッ ジジャンプの強度 0.5 となるエネルギーで定義した. Fig. 3に Fig. 2のスペクトルから導出した吸収端エネ ルギーの経時変化を示す. 横軸は溶液を混合した時か らの時刻としている.最終的に金属まで還元が進むと して、価数変化が一定となったところを+0価、AuCl 標準試料の吸収端位置を+1 価として図に示した. 混 合からの時間をゼロに外装して,およそ1価分,価数 変化していると推測された.また,混合から50-60分 後以降は、吸収端位置はほぼ一定で、それ以上還元が 進行していないと推測される. 原料の HAuCl₄ は, +3 価であるため,混合後すぐに+1価まで急激に還元が 進み、その後緩やかに+0価に向け還元が進むのでは ないかと推測される.

Fig. 4 に Au ナノ粒子生成過程における SAXS プ ロフィール変化を示す. 横軸は式1 で表される散乱ベ クトルの絶対値である. なお, θ は Bragg 角, λ は X 線波長である.

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \tag{1}$$

反応開始後,40分程度まではほとんど散乱が観測され ておらず,SAXSで捉えられるようなナノ構造は形成 されていないと考えらえる.一方,40分以降Auナノ 粒子由来の散乱強度の増大が観測されている.なお,



Fig. 3. Time-dependent absorption-edge energy of Au- $L_{\rm III}$, in which energy of Au-foil(+0) and AuCl(+1) are also represented as references.

より詳しく SAXS プロフィール変化を見ると 40 分以 降47分程度まで小角領域の散乱が増加した後,54分 程度まで一度散乱強度が減少している. さらに, その 後再び散乱強度は増加に転じるが、散乱ショルダーの 位置は 40-51 分のものよりも広角に存在している.形 成される Au ナノ粒子のサイズを定量的に考察するた めに, Fig. 4の40分以降のSAXSプロフィールを 式2で表される半径分布を考慮したランダム配向シリ ンダー構造を持つ孤立粒子の理論散乱式でフィッティ ングし,各種パラメータを得た.半径の分布は体積分 率が Schultz-Zimm 分布に従っていると仮定した.な お、 $\Delta \rho_e$ は溶媒と金粒子の電子密度差、N は粒子の 数密度, r, l はシリンダー(ひも)状構造の半径と長 さ、 σ は半径 rの標準偏差、 J_1 は1次のベッセル関 数、Si(x) は積分正弦関数である. $l \gg r$ を仮定して いる.



Fig. 4. SAXS profiles during formulation process of Au nano-particle.

なお, Fig. 4の SAXS プロフィールは球状粒子を仮定 した理論散乱式ではうまくフィッティングできず,ひ も状構造を仮定したほうがよく実測 SAXS プロフィー ルを再現できた. Fig. 4には式 (2) により行ったフィッ ティングの結果についても合わせて示している. 実際 の粒子形状について電子顕微鏡による確認は行ってい ないが,文献ではひも状の構造が形成される例も報告 されており [3],ここではひも状構造を仮定して解析 を行った.また,Auナノ粒子の量(体積)の指標と して,式(3)で表される Invariant Q を計算した.な お,積分範囲は $0.07 < q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$ とした.特に 小角領域の積分範囲が不十分だが,生成したAuナノ 粒子の量(体積)の傾向は追えると考えられる.

こうして計算されたひも状構造の平均直径 *d*,及び Invariant *Q*の時間変化を Fig. 5 に示す.反応後 40

$$I(q) = \Delta \rho_e^2 N \int_0^\infty P(r) F^2(q, r, l) dr$$

$$F^2(q, r, l) = \frac{8(\pi r^2 l)^2}{ql} \left[\operatorname{Si}(ql) - \frac{1 - \cos(ql)}{ql} \right] \left[\frac{J_1(qr)}{qr} \right]^2$$

$$P(r) = \frac{P'(r)/V(r)}{\int P'(r)/V(r) dr}$$

$$P'(r) = \frac{M^M}{\Gamma(M) r_0^M} r^{M-1} \exp\left(-\frac{M}{r_0}r\right)$$

$$M = \sigma^{-0.5}$$

$$(2)$$



Fig. 5. Time-dependent diameter of particles (left axis) and Invariant Q (right axis), assume that shape of nano-particle is wire.

分の SAXS プロフィールについてはうまく式 (2) で フィッティングできておらず,得られた平均直径 *d* の 精度が低いと考えられることに注意して欲しい.

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I(q) q^2 dq \tag{3}$$

Fig. 2~5を見ると,まず,XAFSから得られるAu 元素の価数変化とSAXSから得られるナノ粒子成長 とで時間変化が異なることがわかる.Fig. 3,5より, Au 原子の還元は反応開始直後から進行するが,ナノ 粒子の形成はかなりAu 原子の還元が進行した後に初 めて開始することがわかる.さらに,Fig.5のdとQ の変化を見てみると,dは一度15nm程度まで増加し た後,一度8nm程度まで小さくなった後,再び増加 に転じている.一方,Qについては同様に途中で一度 減少しているが,その減少の程度は小さい.Invariant を求める際の小角側の積分範囲が不十分であることを 考慮するとInvariantについてはほぼ時間と共に単調 増加している可能性もある. *d*と*Q*の時間変化は,40 分以降に形成されたナノ粒子は凝集構造を形成してお り,それが一度,分裂した後,再び成長するという過 程を示しているのかもしれない.40分以降は,価数 変化がほぼ金属として一定になっていることから,金 属状態の核が溶液全体に生成したのち,徐々にそれら が結合してナノ粒子として成長する過程を見ている可 能性が推測される.なお,今回,SAXSの解析ではひ も状の構造が形成されると仮定して行ったが,Fig.4 のSAXSプロフィールの形状変化から考えて,仮に 実際のAu粒子の形状が別のモルフォロジーであった としても Fig. 5の*d* の変化は定性的には正しいと考 えらえる.

最後に,バイアルビンに残った溶液についてビデオ 撮影結果について言及する.Fig.6にビデオからキャ プチャーした画像を示した.数字は混合からの時間を 示している.およそ30分後程度から溶液の色が変化 し始め,45分程度には,ほぼ液全体が黒く変色し,ナ ノ粒子が析出したことが推測される.この色の変化が 起こるタイミングは,XAFSの価数変化がほぼ一定値 に落ち着き,SAXSの散乱が観測され始める時刻とお よそ一致する.以上の事から,溶液の見た目の変化, 価数変化,粒子生成を対応付けることができ,本手法 が目的通り還元と粒子成長過程を同時に観察する手法 として確立されたとした.

今後の課題

今回,XAFS/SAXS 同時測定手法の確立を目的に 実験を行い,数十分程度で起こる粒子生成過程の観察 が可能であることを確認した.一方で,希釈溶液のた め XAFS 測定の感度が小さく,それが時間分解能の 律速になっている事や,放射光ハッチ外での事前の均 一混合が必要なことから,価数変化の初期からの測定



Fig. 6. Time-dependent color of residue in a vial container (Numbers show time from mixing).

は現状できないことが課題として挙げられる.工業的 な応用を念頭にした場合,プロセス上,迅速な粒子成 長過程や混合タイミングが課題となるような系が存 在する.今回の測定で,ナノ粒子生成過程を観察する のに適切な手法であることが分かったため,今後は, XAFS 感度を高める方法や放射光ハッチ内での溶液混 合手法を開発することも念頭に手法の開発を進めたい.

事業への貢献

弊社では,経営多角化に伴い,様々な商品を取り 扱っている.今回解析対象とした液中の粒子生成過程 を用いる工業製品も触媒,塗料,構造改質剤,電子材 料等多岐にわたる為,それらの製品開発を加速するた め,生成メカニズムの提供という形で貢献できると考 えている.

謝辞

今回の研究を行うに当たり,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の桑本滋生氏, 野瀬惣市氏,李雷氏をはじめ多くの方々にお世話にな りました.この場を借りてお礼を申しあげます.

参考文献

- [1] 小石眞純,石井文由著:「ナノ粒子のはなし」初 版第1刷,日刊工業新聞社 (2006).
- [2] J. Polte et al.: J. Am. Chem. Soc. 132, 1296-1301 (2010).
- [3] X. Ji et al.: J. Am. Chem. Soc. 129, 13939-13948 (2007).

兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol. 5 2016

2017年3月22日 オンライン 発行

編集 兵庫県ビームライン成果集編集委員会 編集委員長 篭島 靖 編集副委員長 横山和司 編集委員 松井純爾 古宮 聰 中前勝彦 津坂佳幸

発行・印刷 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

〒 679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1丁目 490-2 Phone: 0791-58-1415 Fax: 0791-58-1457 URL: http://www.hyogo-bl.jp