

成 果 集

XAFS 実験ステーションの現状 Current Status of XAFS Station at BL08B2

李 雷
Lei Li

(公財) ひょうご科学技術協会 放射光ナノテク研究所

Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association

概要： BL08B2 の XAFS ステーションは、透過法、蛍光法、転換電子収量法と全反射 XAFS を備えている。利用可能な光子エネルギーの範囲は 4.0-72 KeV である。高精度な測定を実現できるよう、光学系には標準型シリコン二結晶分光器と前後のミラーとを組み合わせたものを採用している。蛍光法では、Lytle 型の検出器と 19 素子ゲルマニウム半導体検出器を整備している。またクライオスタットによる試料の温度調整や、*in-situ* 反応性ガスや、自動試料交換器を利用した連続測定も可能である。

キーワード： XAFS, クイック XAFS, *in-situ* 観察

背景と研究目的

材料の性能高度化にともなって、新しい機能を有する材料の開発等が盛んになってきている。産業界においては、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しており、これらに応えるように、ビームライン BL08B2 において X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定装置を整備してきた。

BL08B2 の XAFS 測定装置では、SPring-8 において BL01B1 や BL14B2, あるいはサンビーム BL16B2 を併用するユーザーの使い易さを考慮して、これらビームライン共通の機器構成で整備を行った。XAFS 整備では JASRI からの指導や測定用ソフトウェアの提供等のサポートを頂きながら運転の安定化を図ることができた。

触媒や電池材料等の反応過程における構造変化を時分割測定できるよう、クイック XAFS (Quick XAFS) のための機器整備を行い、測定時間の短縮化が図られた。また、電池及び触媒開発における利用ニーズの増大化を推測し、XAFS による *in situ* 観察に対応するため、ビームライン建設当初において反応性ガスの設備を整備した。以上の整備により、測定の高効率化を図った。

光学系および測定用ビームの特質

BL08B2 では、偏向電磁石を光源として、主に前置ミラー、SPring-8 標準型シリコン二結晶分光器、後置集光ミラーから成る輸送部を整備した。BL08B2 のレイアウトでは、XAFS ビームラインの代表である BL01B1 を参考とした [1, 2]。

分光器は可変傾斜型機能の構造を採用し、Si 111 反射と Si 311 反射を切り替えて利用可能とすることで高いエネルギー選択性を可能とした。そのため、ビームライン BL08B2 の XAFS 装置は、4.0~72 keV の広いエネルギー領域で汎用的な XAFS を行うことが可能である。結晶面 Si(111) は 4.0~37 keV エネルギー領域を、結晶面 Si(311) は 7.6~72 keV エネルギー領域をカバーできる。エネルギー分解能、ビームフォトン数は結晶面によって異なるので、測定目的に合わせて選択することになる。前置および後置ミラーはビームをコリメートおよび集光すると同時に、高調光の除去という重要な役割がある。ミラーの傾き角は各エネルギー領域における、1 次光反射率と 3 次光の混入比を考慮して、0~8 mrad の間で設定される。ビームフォトン数は約 $10^9 \sim 10^{11}$ photons/sec が得られている。エネルギー分解能は分光器の結晶面に依存する。Si 111 反射を使用したときのビームのエネルギー分解能は最小 $\Delta E/E$ は 10^{-4} 台で、Si 311 反射の場合の

$\Delta E/E$ は 10^{-5} 台である。ビームサイズは、上下方向を集光条件および試料前スリットで、また、水平方向のサイズは試料前スリットで決定され、よく使われるサイズは 2 mm 程度である。

測定モードおよび検出系など

Fig. 1 に示すように実験ハッチ内 1 には、昇降架台付定盤上に、基本的な XAFS 計測システムである試料周辺機器および検出器系が設置されている。上流から入射 X 線を整形するスリット、 I_0 測定用のイオンチェンバー、試料固定および位置調整用 XZ ステージと、全反射配置用多軸構成である精密ゴニオステージ、 I_1 測定用のイオンチェンバーとビーム位置用レーザーが順番に設置されている。また試料温度調整用クライオスタットと希薄試料を測定する 19 素子 SSD も同定盤上に設置されている。



Fig. 1. XAFS experimental set-up.

透過法は X 線吸収分光における直接法である。検出器としてはダイナミックレンジが大きく、電極長さ 14 cm、28 cm のイオンチェンバーが用意されており、イオンチェンバー用のガスは、He, N₂, Ar, Kr ガスおよび混合ガスが用意されている。測定例として CeO₂ の XAFS 吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。XAFS 振動が明瞭に検出できることが確認された。

蛍光 XAFS 測定用には Lytle 検出器と 19 素子 SSD 検出器が用意されている。また各種の散乱光吸収用フィルターが用意されている。薄膜試料や希薄試料の蛍光 XAFS 測定には 19 素子 SSD を用いることが不可欠となってくる。また短時間で簡単なデータ処理が

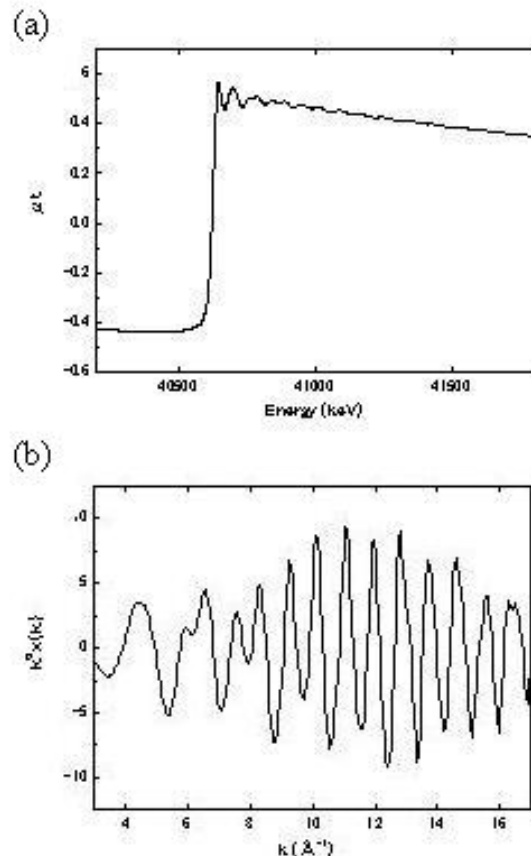


Fig. 2. (a) Experimental K-edge XAFS spectrum and (b) $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra of CeO₂.

できるシステムとして XIA 社製 XMAP を導入した。アナログ計測システムにおけるアンプ調整や、SCA の選択、カウンタの計測を XMAP の測定台上に備えている。XMAP システムを用いることにより、これまで時間を要していた 19 素子 SSD の調整が、全てパソコンから行うことができるようになり、そのため調整が極めて容易に行えるようになった。

Quick XAFS 法は、分光器を連続的に走引しながら、X 線強度データ (I_0 , I_1 と I_2) と分光器角度データ (エネルギー) を同時に測定する XAFS 測定方式である。Quick XAFS 法を用いることにより、通常に比べ短時間で XAFS 測定が実現され *in situ* 観察が可能になった。つまり、十数秒から数分の時間において十分に解析にできる XAFS スペクトルが取得できる。

測定目的である元素の濃度が高い薄膜試料や塊状金属試料は、汎用的に使用されている透過法 XAFS では扱い難い試料である。これらの試料に対して、容易に XAFS 測定を可能にするのが転換電子収量検出器で

ある。X線を吸収した試料表面からオージェ電子が放出されるが、そのオージェ電子強度はX線吸収量に比例するので、オージェ電子を検出することよりXAFSスペクトルを測定することを可能にするのが転換電子収量(CEY)法である。CEY法は蛍光法に比べ、表面敏感で、かつ検出効率が高いという利点がある。

今後の課題

XAFS法では、*in situ*観察の測定法が主要な利用方法のひとつである。このため、触媒や材料開発へのXAFS応用の研究が早期から取り上げられてきた。その理由は環境問題やエネルギー問題が深刻化する中で高機能材料が求められているからである。

このような触媒や材料を開発する上で、その場観察による構造観察を行うことは、反応時の構造変化を解明する有用な手段となっている。汎用タイプ高温反応用XAFS実験セルなどの試料周辺機器設備を整備することで、産業利用をさらに拡大できるものと考える。

BL08B2で整備した反応性ガスシステムと組み合わせた利用機会の増加が期待される。電池などの開発においては、高位置分解能XAFSの必要性が高く、局所的な情報を得ることを目的に、BL08B2ではEXAFS領域までの高質なデータ計測ができるマイクロビームXAFS法を検討している。また他の手法(SAXS, CT, XRD)を組み合わせることで、より高精度にして、より多くの情報取得、より便利な測定手法の確立と整備を行っている。

参考文献

- [1] 江村修一, 宇留賀朋哉, 谷田 肇: 日本結晶学会誌 **42**, 5-11 (2000).
- [2] T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, K. Takeshita, S. Emura, M. Takahashi, M. Harada, Y. Nishihata, Y. Kubozono, T. Tanaka, T. Yamamoto, H. Maeda, O. Kamishima, Y. Takabayashi, Y. Nakata, H. Kimura, S. Goto, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143-145 (1999).

BL08B2 小角X線散乱測定の現状と XAFS/SAXS 同時測定の整備について Combined XAFS/SAXS measurement at BL08B2

桑本 滋生
Shigeo Kuwamoto

(公財) ひょうご科学技術協会 放射光ナノテク研究所
Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association

概要： 兵庫県ビームライン BL08B2 では、現在産業界にて盛んに研究開発が行われている金属触媒・電池材料・金属ナノ粒子コンポジット材料を対象に、電子・化学状態と構造との相関性評価を目的としたX線吸収微細構造 (XAFS) 測定と小角X線散乱 (SAXS) 測定の同時測定システムの整備を進めている。本報告では、BL08B2 の SAXS 測定の現状と XAFS/SAXS 同時測定の整備状況について報告する。

キーワード： SAXS, XAFS, Quick-XANES

背景

機能性材料が有する長周期構造や凝集体構造のナノメートルオーダーの構造情報を高精度に取得・評価することを目的として、兵庫県ビームライン BL08B2 では SAXS 測定装置を設置している。SAXS 実験時の光学系は、分光器前後にコリメーション用フラットミラーと集光用ベントシリンドリカルミラーを配置した集光光学系を採用している (Fig. 1)。この光学系は、SPring-8内の XAFS ビームライン (BL01B1) [1] や海外の異常分散測定を目的としたビームライン [2] で採用されており、高いエネルギー分解能と幅広いエネルギー選択性が得られる。また、X線ビームの傾

斜が生じないことから SAXS 分解能を左右するカメラ長 (測定試料から検出器までの距離) の変更が容易になるとともに、長い真空パイプを要するカメラ長のセッティングが可能となる。これにより BL08B2 では、数百ナノメートルオーダーの構造評価が可能な 6,000 mm のカメラ長や、二つの実験ハッチを連結して構築する 15,600 mm のカメラ長を用いた極小角X線散乱 (Ultra-SAXS) 測定が可能である。現在の SAXS 測定の特性を Table 1 に示す。

上記のようなカメラ長とエネルギーの広い選択性を有する SAXS 光学系と BL08B2 既存の XAFS 測定系を組み合わせることで、BL08B2 では XAFS/SAXS 同時測定が可能となる。この XAFS/SAXS 同時測定は、

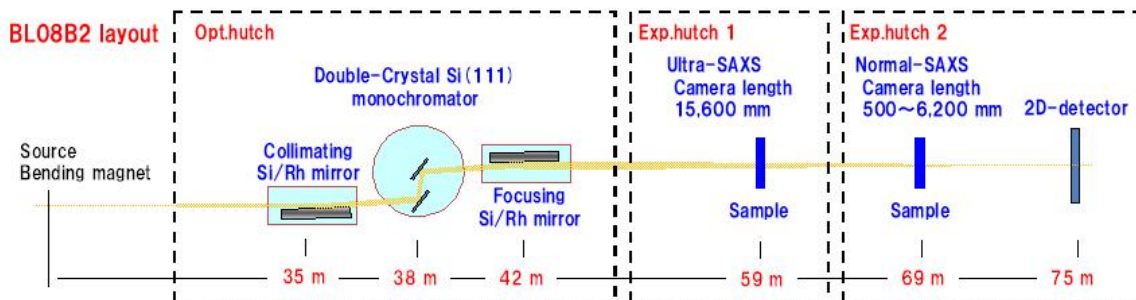


Fig. 1. Beamline layout and SAXS optics.

Table 1. Characteristics of SAXS optics and apparatus.

Energy range	8 ~ 15 keV (5.3 ~ 25 keV)*
Mirror angle	4 mrad ~ 7 mrad
Photon flux	1.0×10^{10} photons/sec (12.4 keV)
Beam size	0.15(H) \times 0.25(W) mm at detector position
SAXS camera length	500 ~ 6,200 mm, 15,600 mm
SAXS detectors	Imaging plate (R-AXIS4++), PILATUS, XRII-CCD, Flat panel sensor
Measurement methods	SAXS/WAXS, GI-SAXS, A-SAXS, Rheo-SAXS, XAFS/SAXS

*Preparation of mirror angle is required.

現在産業界で盛んに研究・開発が行われている金属触媒・電池材料分野において、電子・化学状態と構造との相関性を評価する新たな分析ツールとなると考える。本課題では、標準試料を用いた XAFS/SAXS 同時測定ならびに *in-situ* 実験を想定した Quick-XANES/SAXS 同時測定の予備実験を行ったので、その結果について報告する。

実験

SAXS 測定は、カメラ長 1,800 mm、波長 0.139 nm (8.94 keV)、検出器に二次元半導体検出器 PILATUS を使用した。XAFS 測定は、透過測定用に I_0 , I_1 計測用イオンチャンバーを SAXS 試料台前後に配置して行った。測定試料は EXAFS 測定用に標準試料として白金薄膜を、Quick-XANES/SAXS 同時測定には電子配線等で使用される銅ナノ粒子ペースト（株）ナノ・キューブ・ジャパン製）を用い、加熱炉を利用し 40 °C~200 °C の加熱による変化を観察した。Quick-XANES/SAXS 同時測定は、SAXS 測定時間を 5 秒、Cu-K 吸収端付近のエネルギー範囲 8.94~9.06 keV の Quick-XANES 測定を 10 秒、エネルギーが 8.94 keV に戻る時間（分光器 θ 軸の移動時間）と測定待機時間を合わせたデッドタイムを 5 秒とした 20 秒時分割測定となるように調整した [3]。この *in-situ* 測定のフレームダイアグラムを Fig. 2 に示した。測定間隔は、Quick-XANES 測定のエネルギー範囲の調節によりさらに短時間化することも可能である。

結果

Fig. 3 は、SAXS 試料台位置にて測定した白金薄膜の XAFS スペクトルである。SAXS 測定用に寄生散乱除去を十分に行った細かい X 線ビーム (0.3 \times 0.4

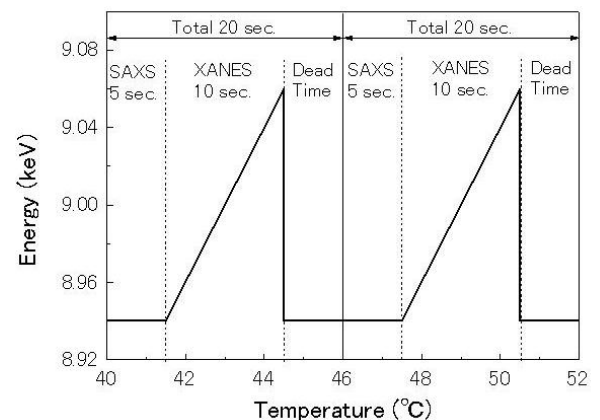


Fig. 2. Time frame diagram for combined quick-XANES/SAXS measurements.

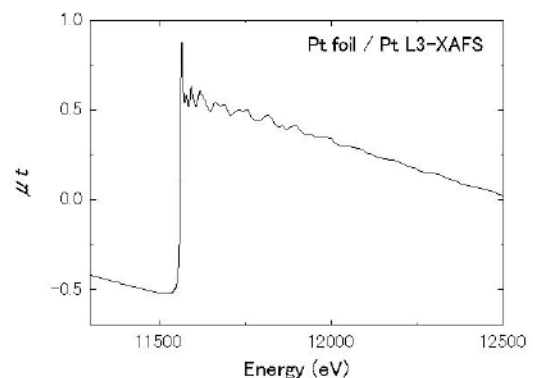


Fig. 3. XAFS spectrum of standard sample obtained by XAFS/SAXS measurement.

mm ; 試料位置) でも EXAFS 領域まで解析に十分なスペクトルを得ることができた。

Fig. 4, 5 は、銅ナノ粒子ペーストを 40 °C から 200 °C に加熱した際の 20 秒時分割 Quick-XANES/

SAXS 同時測定の結果である。加熱・時間経過により SAXS プロファイルに大きな変化が観察された。加熱初期に試料中に含まれる高分子分散剤由来のピークが小さくなり、その後、小角領域の散乱強度の上昇が観察された。このことから、高分子分散剤が加熱により焼却された後にナノ粒子の会合・融着が生じていると考えられる。また、同時に測定した Quick-XANES でも加熱・時間経過に伴う XANES スペクトルのエネルギーシフトが観察された。

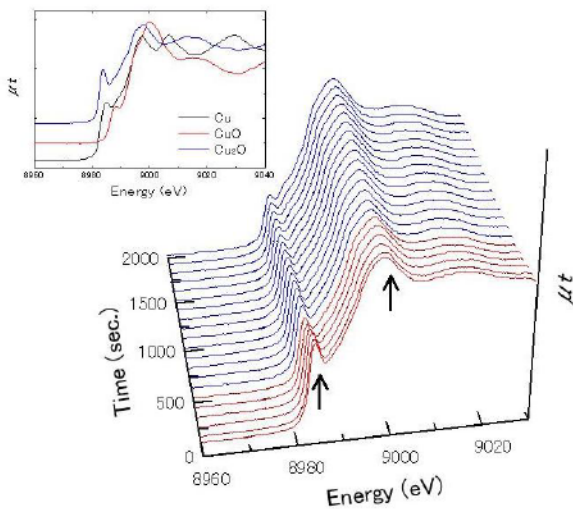


Fig. 4. Quick-XANES spectra collected during the heating of copper nanoparticles.

標準試料 (Cu, CuO, Cu₂O) のスペクトルと比較すると、銅ナノ粒子ペーストは加熱初期で既に酸化が進んだ Cu₂O 状態であり、加熱・時間経過により試料の電子状態が Cu₂O から CuO へシフトしていることが分かった (Fig. 4 中の矢印部のエネルギーシフト)。これらのことから、加熱により銅ナノ粒子の融着と同時に酸化反応も進行していることが分かった。今後は、XANES スペクトルの変化と SAXS プロファイルの変化の詳細な関連付けを行い相関的な評価を行う予定である。

本報告では透過 XAFS 測定の結果について報告したが、Lytle 検出器を用いた蛍光 XAFS 測定での測定系の整備も完了している。SAXS 測定では、測定試料下流側の I₁ 計測用イオンチャンバーやガス層が散乱データに大きく影響するため、I₁ 検出器としてイオンチャンバーを使用することができない場合は、Lytle 検出器を利用した蛍光 XAFS 測定と SAXS 測定との

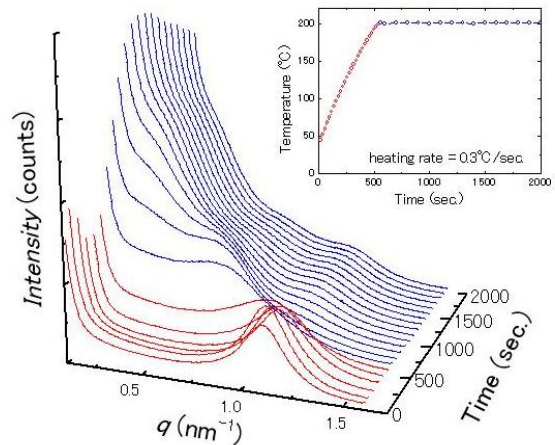


Fig. 5. Time-resolved SAXS profiles collected during the heating of copper nanoparticles.

同時測定も可能である。蛍光 XAFS 測定との組み合わせにより、対象元素の濃度が低い試料に対しても XAFS/SAXS 同時測定が可能である。

今後の課題

今回の実験により、BL08B2 既存の XAFS 測定系と SAXS 測定を組み合わせた XAFS/SAXS 同時測定、ならびに、*in-situ* 測定を目的とした 20 秒時分割の Quick-XANES/SAXS 同時測定を実現できた。BL08B2 の光学系の特徴を活かした幅広いエネルギー範囲による多種元素への対応と SAXS 分解能の広い選択性から、さまざまな機能性材料に対応可能な XAFS/SAXS 同時測定系を整備することができた。金属触媒材料や電池材料、ナノ粒子コンポジット材料開発分野において、対象元素の電子・化学状態と構造との相関性を評価する効果的なツールになると考える。

今後は、広角散乱を組み合わせた XAFS/WAXS/SAXS 同時測定系の整備を進めるとともに、さまざまなエネルギー (特に 5~6 keV の低エネルギー領域と 20~25 keV の高エネルギー領域) での基礎データの取得、Quick 測定の高速度を進める。また、複雑な測定システムのソフトウェアによる簡易化・ユーザーフレンドリィ化を行い、ユーザー利用を展開していく予定である。

参考文献

- [1] T. Uruga *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143-145 (1999).

-
- [2] J. Ferrer *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1346-1356 (1998). [3] S. Nikitenko *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **15**, 632-640 (2008).

BL08B2 X線イメージングステーションの整備 Tuning of BL08B2 X-ray Imaging Station

漆原 良昌
Yoshimasa Urushihara

(公財) ひょうご科学技術協会 放射光ナノテク研究所

Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association

概要： BL08B2のX線イメージングステーションでは、偏向電磁石光源からのワイドビームの特徴を生かした広視野・高分解能イメージング・CT実験を行っている。X線イメージング・CT装置は大型定盤上に構築されているため、試料ステージ用の広いスペースが確保されており、ユーザー持込の装置を用いた *in situ* 観察が可能である。本ステーションでは、試料-画像検出器間距離を 30-1000 mm まで変更することができ、合金内粒界、ポリマー内粒子界面等の反応や空洞などの内部観察に適した屈折コントラストイメージングを行うことができる。

キーワード： 広視野 X 線イメージング, X線マイクロ CT, 屈折コントラストイメージング

背景

X線イメージングは、物質内部の状態を画像化する計測手段として知られている。X線画像検出器および計算機器の発達に伴い、X線コンピューテッドトモグラフィ (CT) による 3次元可視化技術の利用が進み、医療分野だけでなく産業分野の工業材料などに対しても広く用いられるようになった。BL08B2では、2010A 期に実験ハッチ 1 下流側に X線イメージング・CTステーション (Fig. 1) を整備し、偏向電磁石光源からのワイドビームの特徴を生かした広視野イメージング・CT実験を開始した [1]。これにより、兵庫県ビームラインとして、BL24XUでのナノイメージング・CTと併せて、幅広いスケールでの材料観察手法を提供できるようになった。本手法のような実空間イメージングは、フーリエ変換を必要としない材料内部構造評価が可能であるため、必ずしも放射光に馴染みのない産業界技術者にも放射光の有用性をアピールできる。そこで利用開始に当たり、産業界技術者に対してCT利用の実用性を見極めを目的としたCT研修会 (2010年4月20日) を設けた。研修会には11社に神戸大学を加えた計15名が参加し、各社が持参した試料を測定することで、CT利用の可能性を確認することができた。

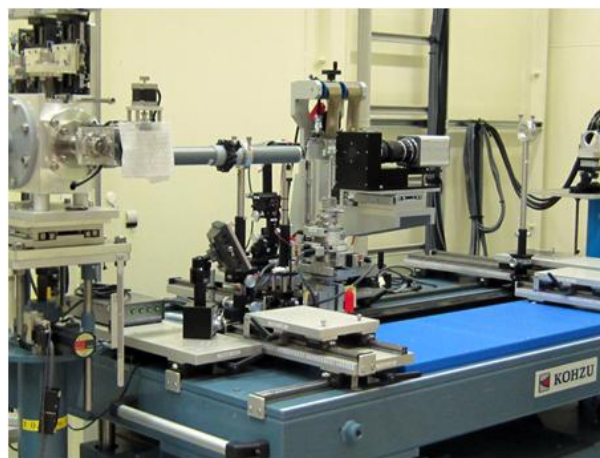


Fig. 1. Overview of X-ray imaging and CT station.

測定系および観察例

実験には、シリコン二結晶分光器により単色化された 5-30 keV の X線が利用できる。高次光は、分光器の二つの結晶の平行性をわずかにずらすデチューンにより除去しているが、より効果的に除去するために、光学ハッチ内に設置された二つの全反射ミラーを利用することもできる。このように単色性の高い X線ビームを用いることで、定量性に優れた X線吸収係数分布の可視化を行うことができる。

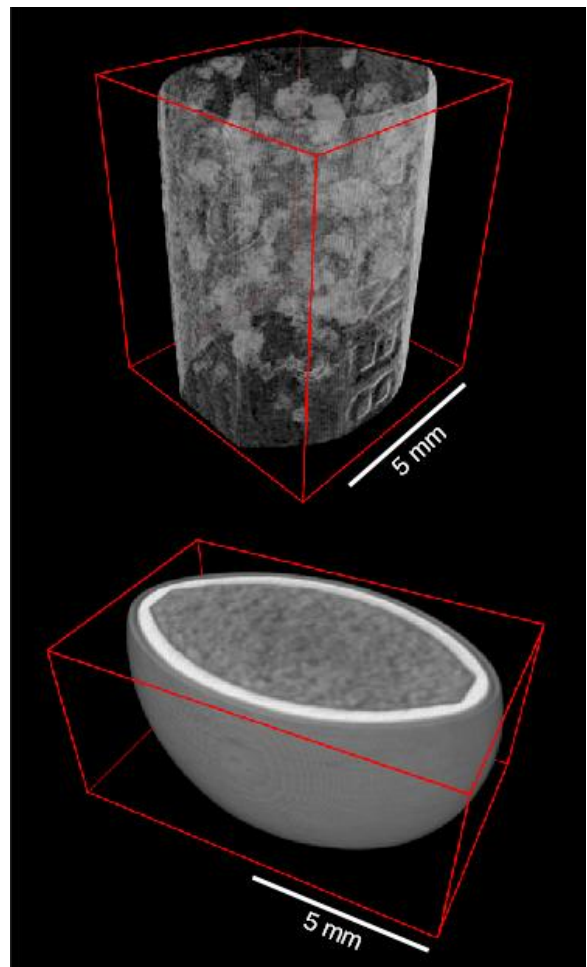
Table 1. Properties of X-ray imaging detector at BL08B2.

Scintillator	P43 fine powder :	diameter = 25 mm, thickness = 10 μm
	YAG;Ce single crystal :	diameter = 10 mm, thickness = 15 μm
Relay lens	Nikon F mount lens :	$f = 35 \text{ mm (F1.4)}$, $f = 50 \text{ mm (F1.2)}$, $f = 105 \text{ mm (F2)}$, $f = 180 \text{ mm (F2.8)}$
	Kenko teleconverter :	$\times 1.4$, $\times 2$
Digital Camera	BU-53LN (Bitran Co.) :	CCD image sensor 4008 \times 2672 pixel, 9 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 16 bit A/D, 1.0 frame/sec
	Orca-Flash2.8 (Hamamatsu photonics) :	CMOS image sensor 1920 \times 1440 pixel, 3.63 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 12 bit A/D, 45 frame/sec

標準の試料ステージは、精密に位置調整可能な自動ステージで構成されている。特に試料回転ステージは、180度走査における回転軸の偏心は1 μm 以内に収まっており、高精度のCT画像再構成が可能である。また、ユーザー持込の装置が設置可能なスペースも確保されており、要望に応じた *in situ* 観察を行うことができる。その他にもイメージング実験では、ビームライン保有の汎用加熱炉およびレオメーターセルを利用することもできる。

投影像の撮影には、X線-可視光変換シンチレータ、リレーレンズ(タンデムレンズ)、高解像度・高感度デジタルカメラで構成される間接型X線画像検出器を使用しており、観察対象に合わせて視野・空間分解能を調節する。Table 1には、画像検出器の仕様を示した。通常、シンチレータはP43 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S};\text{Tb}$) 粉末スクリーンを用いているが、高空間分解能撮影時には、YAG;Ce単結晶スクリーンを利用することができる。投影像はシンチレータにより可視光に変換された後、リレーレンズにより1-10倍に拡大され、デジタルカメラで記録される。BL08B2では、広視野撮影用に10メガピクセルCCDカメラ、および高速撮影用に最大45フレーム/秒のCMOSカメラを整備しており、実験条件により使い分けている。画像検出器は光軸と平行な並進レール上に設置されており、光の伝播による屈折コントラストの効果を得るために、試料-画像検出器間距離を30-1000 mmまで容易に変更することができる。本システムで利用できる最大視野はおおよそ横20 mm \times 縦10 mmであり、10 mmを超えるサイズの工業製品に対しても2次加工することなく、そのままの状態でもCT撮影することが可能である。

観察例として、幅6 mmおよび10 mmの2種類の市販医薬品錠剤のCT像をFig. 2に示した。CT撮影により、錠剤中に分散している薬効成分、賦形剤、お



(4.28 mm/pixel, 1000 projections, Measurement time 1.2 h)

Fig. 2. Volume rendering images of drug tablets.

よびコーティング層を可視化することができ、錠剤の品質を左右する薬効成分のサイズ・分布の均一性、あるいはコーティング層の厚さなどの重要な情報を得ることができる。

今後の計画

現在、高空間分解能撮影を希望するユーザーに対して、YAG:Ce単結晶スクリーンを用いた構成の画像検出器を提供している。しかしながらP43粉末スクリーンを用いた場合に比較して、本構成では、1枚の投影像を撮影するために30倍以上の露光時間が必要であるため、多数の投影像を撮影するCTのスループット性は非常に悪い。そこで、画像検出器の高効率化を図る。具体的には、単結晶シンチレータの材質、厚さおよびリレーレンズを見直し、空間分解能を落とさず、露光時間を1/2以下へ短縮することを目標としたい。

BL08B2は、X線吸収端微細構造(XAFS)分析に適した光学系を有する。そこで、XAFSとイメージング

とを融合した測定システムを構築する。XAFSの検出系に画像検出器を用いることで、広領域かつ数 μm の位置分解能でのXAFS測定が可能になる。本手法は、マイクロビームを利用した走査型手法に比較して、短時間で広領域の2次元XAFSマップを得ることができ、電池分野での電極周辺の局所構造解析等への有効利用が期待できる。しかしながらXAFSイメージング測定は、上記の利点の半面、1回の測定で収集されるデータが膨大な量となるため、測定後のデータ処理が問題になることが懸念される。そこで産業利用展開に当たり、ハードウェアの整備だけでなく、データ処理等のソフト面で、ユーザーがルーチン的に利用できるシステムの構築を目指す。また本手法を2次元イメージングからCT法による3次元イメージングへの拡張も検討したい。

参考文献

- [1] H. Takano, Y. Urushihara and J. Matsui: *SPring-8 Research Frontiers* **2010**, 140 (2011).

小角 X 線散乱 (SAXS) による アクリル系エマルジョン粒子および皮膜の構造解析

Structure Analysis of Acrylic Emulsion Particles and Films by Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

山本 友之, 井上 俊満, 木田 要, 西原 優子, 田村 直久, 鈴木 恵太, 村上 正
Tomoyuki Yamamoto, Kaname Kida, Yuko Nishihara, Naohisa Tamura, Keita Suzuki,
Tadashi Murakami

日本合成化学工業株式会社 中央研究所
Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

概要： 小角 X 線散乱 (SAXS) を用いてポリマーエマルジョン粒子の構造から皮膜の形成過程および構造の解析を行った。動的光散乱 (DLS) からの粒子径 (d_{DLS}) と SAXS からの粒径 (d_{SAXS}) を用いて、水中での界面活性剤の広がりであるコロナサイズ (C_s) を評価した。 C_s は界面活性剤分子鎖長と共に増加したが、鎖長が長くなるに従って飽和傾向を示した。皮膜形成過程では、粒径は変化せずに粒子間距離が短くなることによってフィルムが形成されることが明らかとなった。最終的にできた皮膜中では、粒子は六方最密充填構造をとっていた。製膜直後のフィルムでは粒子痕は明瞭だが、経時的に融着が進行し粒子痕が不鮮明になっていくことも確認された。

キーワード： エマルジョン, 界面活性剤, 小角 X 線散乱, 動的光散乱, コロナ, 六方最密充填

背景と研究目的

近年、環境問題への関心の高まりから有機溶剤系から水系へ移行が急速に進行している。本報で扱うポリマーエマルジョンとは 50 - 500 nm の高分子微粒子が界面活性剤によって水中に分散したもののことであり、有機溶剤を使用しない環境にやさしい素材である。この特徴を活かしてコーティング剤や塗料、粘着剤など、その用途と需要は年々拡大している。エマルジョンの大きな特徴は、コーティング過程では液体であるのに対し、最終用途では固体に変化することである。それ故、高機能性エマルジョンの開発に当たっては粘度安定性、塗工性のような溶液物性から皮膜強度のような固体物性までの把握が必要である。

エマルジョンの構造解析の手法としてレーザー顕微鏡 [1] や走査型あるいは透過型電子顕微鏡観察等 [2] がある。それらの手法は実空間観察でありその解釈は容易である。しかし観察領域が局所的であること、変形下での測定に困難さを伴うなどといった課題がある。

また、DLS は測定対象が溶液に限定されることやコア・シェルといった粒子内構造に関する知見が得られないという問題がある。

近年、放射光利用が盛んになり SAXS も比較的利用しやすくなってきたことから、エマルジョンの評価に活用されている [3]。ただし、SAXS の情報は逆空間のものになるので解釈は多少難しくはなるが、平均的な情報が得られること、粒子形状や粒子内構造あるいは溶液/固体の相を問わずに測定可能であるといった特徴がある。また、時分割測定を行えば動的な過程の情報も得られる [4,5]。ここでは SAXS を用いてエマルジョンの粒子構造、皮膜の形成過程および構造といった溶液から固体に至るまでの構造の解析結果について報告する。

実験

界面活性剤分子鎖長とコロナサイズ C_s との関係を調べるために用いた試料を Table 1 に示す。SAXS 測定は

Table 1. Emulsion specimens having the surfactants with various molecular length

code	polymer	surfactant	extended molecular length / nm
2EHA-ANR	2EHA	anionic non-reactive	6.3
2EHA-AR	↑	anionic reactive	7.5
2EHA-NR	↑	nonionic reactive	17.7
2EHA-PVOH	↑	anionic polyvinyl alcohol	31.5

2EHA: 2-ethylhexyl acrylate

Table 2. A specimen for monitoring drying process

code	surfactant	Tg / °C	d_{SAXS} / nm	d_{DLS} / nm
2EHA/AA-AR	anionic reactive	-70	153.7	174.0

AA: acrylic acid

Table 3. Specimens for structure analysis of the films

code	surfactant	d_{SAXS} / nm	d_{DLS} / nm
2EHA/AA-AR	anionic reactive	153.7	174.0
BA/AA-AR	anionic reactive	135.9	143.8
2EHA/MAA-ANR	anionic non-reactive	89.4	111.1

BA: butyl acrylate, MAA: methacrylic acid

SPring-8のBL08B2を使用し、約6mのカメラ長で行った。測定したエマルジョン濃度は5mass%である。また、エマルジョン希薄溶液を用いてDLS(NICOMP™ 380 ZLS, Particle Sizing Systems)測定もを行い、 d_{DLS} を評価した。

皮膜形成過程の追跡にはTable 2の試料を用い、種々の濃度に調製した試料を用いた。さらに、製膜後7か月経過した試料の測定もを行い、経時的な皮膜構造変化も評価した。Table 3に示す試料を用い、室温で風乾により製膜した試料のSAXS測定から皮膜構造の解析を行った。

結果および考察

エマルジョン粒子構造 得られた散乱曲線をガウス分布にしたがう球モデルで解析して d_{SAXS} を算出した。Fig. 1は d_{SAXS} , d_{DLS} , C_s から得られたエマルジョン粒子構造を模式的に示したものである。斜字が d_{SAXS} を、太字が d_{DLS} を示している。

Fig. 2は、界面活性剤の伸びきり分子鎖長と C_s の関係を示したものである。2EHA-ANR, 2EHA-ARの

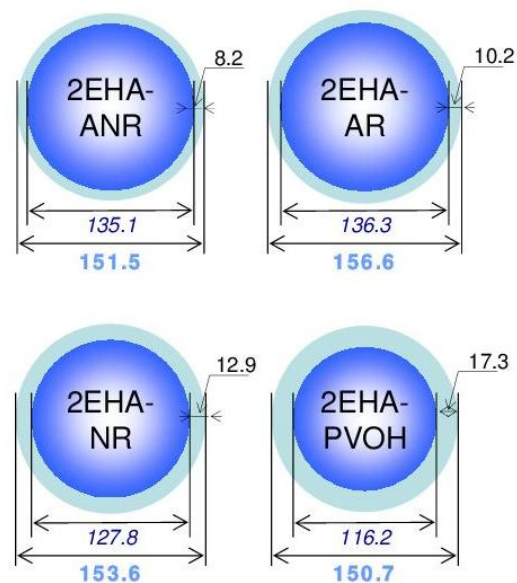


Fig. 1. Schematic models of the emulsion particles having the surfactants with various molecular length. Deep and light blue areas indicate the sizes of the core and the corona of the emulsion particles, respectively.

ように界面活性剤の分子鎖長が短いと C_s はその伸びきり分子鎖長とほぼ対応していた。一方、界面活性剤の分子鎖長が長くなるに従って C_s は増大していくが、比例的に増大するのではなく飽和傾向を示した。この挙動から界面活性剤分子鎖長が比較的短い場合、末端イオンの静電反発により比較的伸びきった構造をとっているのに対し、その分子鎖長が長くなるとエントロピー効果の寄与のため屈曲した構造をとっていると推定される。従来、コア粒子から界面活性剤が長い毛のように生えているモデルが多く示されているが、2EHA-ANR、2EHA-AR の界面活性剤はコア粒子から短い刺のように生えている実態が明らかとなった。

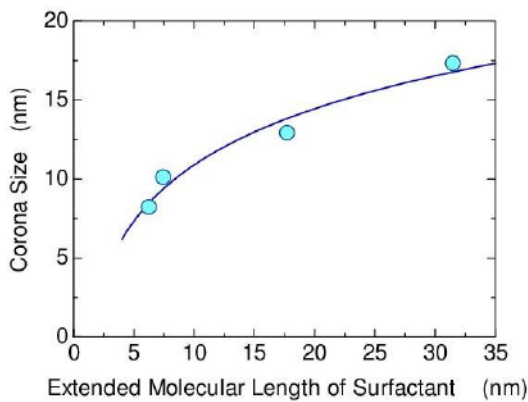


Fig. 2. Relationship between corona size and extended molecular length of surfactants.

乾燥過程 濃度の異なるエマルションの散乱曲線を Fig. 3 に示す (ピーク位置の変化を見やすくするために、縦軸に関してはシフトしてプロット)。濃度 99.7 mass% のものは乾燥皮膜に相当する。濃度が 6.25 mass% で $q = 0.03 \text{ nm}^{-1}$ 付近に粒子間干渉効果によりピークが出現し、濃度が高くなるに従ってこのピークは高 q 側へシフトしていった (図中の点線)。そして、最終的に皮膜の粒子間距離に相当する $q = 0.048 \text{ nm}^{-1}$ になった。一方、エマルション粒子自身からの散乱は $q = 0.078 \text{ nm}^{-1}$ 付近に出現するが、濃度が増加してもその位置はほとんど変化しなかった (図中の二点鎖線)。このことからエマルション皮膜の形成過程では粒子サイズは変化せずに、粒子間距離が近接することにより皮膜が形成されることが分かった。製膜後 7 か月経過 (室温保管) したものは $q = 0.048 \text{ nm}^{-1}$ のピークが消失した。これは試料のガラス転移温度 (Tg) が室温以下であるため、ポリマー分子鎖が互いに拡散し

て経時的に粒子間の融着が起こり、界面のコントラストが不鮮明になり SAXS ピークが出難くなったためであると考えられる。

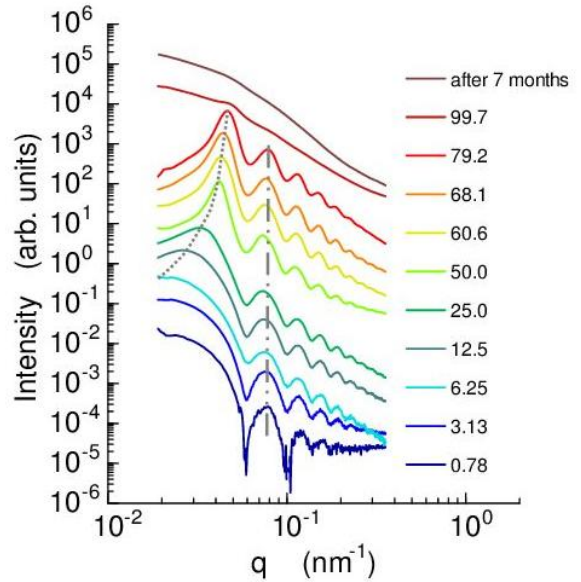


Fig. 3. SAXS profiles at various sample concentrations during dry process. Numerical values in the figure represent nonvolatile content of the polymer emulsions. Dark gray broken line and light gray chain line represent the shift of the peaks upon close packing and the position of the peaks by scattering due to the particles themselves, respectively. Curves are vertically shifted. “After 7 months” in the figure represents the sample stored for 7 months after casting a film at room temperature.

皮膜構造 Fig. 4 は Table 3 の試料の $Iq^2 - q$ プロットである。一番大きなピークの位置に対する高次ピークの位置の比も図中に示した。ピーク比が $1: \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: 3 \dots$ の場合、六方最密充填構造を意味する。今回の散乱強度曲線ではピークがブロードであり全てのピークが観察されていないが、ピーク位置比が六方最密充填のそれに近いので、皮膜中で粒子は六方最密充填構造をとっているものと推察された [6]。

まとめと今後の課題

SAXS を用いてエマルション粒子の構造、皮膜の形成過程および構造を解析した。その結果、界面活性剤は分子鎖長が短いと伸びきった構造、長いとやや屈曲

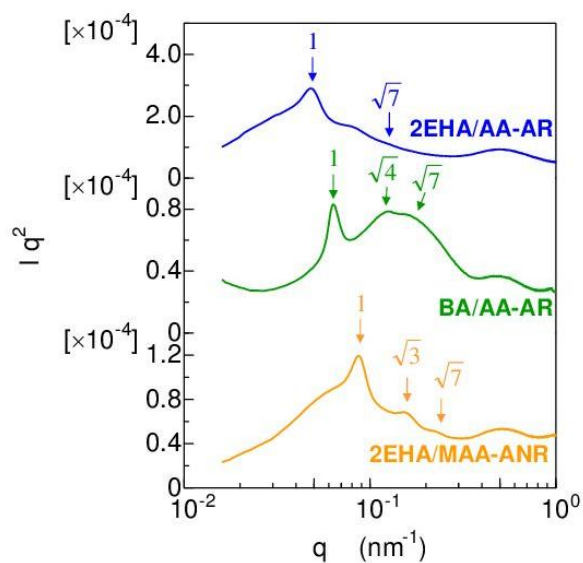


Fig. 4. $Iq^2 - q$ plot for emulsion films. Ratios of the position of higher order peaks or shoulders to that of the first peak are also indicated.

した構造をとっていると考えられた。皮膜形成過程では粒径は変化せず、粒子間距離が短くなって皮膜が形成されることが分かった。最終的に形成された皮膜中の粒子は六方最密充填構造をとっていた。そして時間経過とともに融着が進行し、粒子境界が不鮮明になっていくことも明らかとなった。

今後は高輝度な放射光の特徴を活かして、時分割測定による変形下での皮膜の構造変化を追跡することで、皮膜構造と物性との相関がより明らかにできると期待している。

謝辞

SAXS 測定を行うに当たり、ひょうご科学技術協会の桑本滋生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上げます。

参考文献

- [1] G. Balakrishnan, T. Nicolai, L. Benyahia, and D. Durand: *Langmuir*, **28**, 5921-5926 (2012).
- [2] 林由紀子, 的場千歳, 矢部政実: *塗料の研究*, **147**, 7-11 (2007).
- [3] F. C. Giacomelli, I. C. Riegel, P. Stepánek, C. L. Petzhold, M. D. Ninago, Á. J. Satti, A. E. Ciolino, M. A. Villar, V. Schmidt, and C. Giacomelli: *Langmuir*, **26**, 14494-14501 (2010).
- [4] S. Hu, J. Rieger, Y. Lai, S. V. Roth, R. Gehrke, and Y. Men: *Macromolecules*, **41**, 5073-5076 (2008).
- [5] X. Chen, S. Fischer, and Y. Men: *Langmuir*, **27**, 12807-12814 (2011).
- [6] 室井 宗一: *高分子ラテックスの化学*, 高分子刊行会, p235 (1970).

トポグラフィーによる 4H-SiC エピタキシャル膜中の刃状転位の評価

Investigation of Threading Edge Dislocation
in 4H-SiC Epitaxial Layers by X-Ray Topography鎌田 功穂¹, 長野 正裕¹, 野口 真一², 山本 健一², 小野 喜芳², 寺田 圭介², 土田 秀一¹Isaho Kamata¹, Masahiro Nagano¹, Shininchi Noguchi²,
Ken-ichi Yamamoto², Kiyoshi Ono², Keisuke Terada², Hidekazu Tsuchida¹¹(一財) 電力中央研究所, ²(株) 電カテクノシステムズ¹CRIEPI, ²Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

概要: X線トポグラフィー測定を用いて, 4H-SiC エピタキシャル膜中に含まれる刃状転位 (Threading Edge Dislocation: TED) の転位像形状について調査を行った. トポグラフィー測定で得られる 6 種類の異なった TED 像は, TED のバーガースベクトルと回折ベクトルのなす角度によって生じることが, シミュレーションと実際の転位像との照合結果から明らかになった.

キーワード: X線トポグラフィー, 4H-SiC, 刃状転位, TED, バーガースベクトル

背景と研究目的

我々は, 将来の電力安定供給技術の高度化およびエネルギー高効率利用の推進ため, 高性能パワーエレクトロニクス機器に適用可能な高耐圧・低損失 SiC パワー半導体素子の研究開発を行っている.

SiC 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持つことから, 耐高温, 低損失半導体パワーデバイス材料として注目されている.

しかし, SiC 基板やエピタキシャル膜 (エビ膜) 中に結晶欠陥や転位が高密度に存在することが, SiC パワー半導体素子の実用化拡大を阻害する一つの要因となっている. SiC 基板やエビ膜中には, らせん転位 (TSD), 刃状転位 (TED), 基底面内転位 (BPD), 積層欠陥など多くの転位や欠陥が含まれており, 素子領域に存在すると, 素子特性を悪化させると言われている. そのため, 転位や欠陥の性質を明らかにして, 密度を減少させる方策を講じることが重要である.

今回は, X線トポグラフィー測定を用いて, 4H-SiC エピタキシャル膜中に含まれる TED の転位像形状について調査を行った結果を報告する.

実験

実験は BLO8B2 において, ビームを試料表面すれすれに入射させる (grazing incident beam topography) 手法を用いて行った. 測定は 1128 反射を用いて, 表面へのビーム入射角は約 5° として行なった.

ビームは, Si(111) モノクロメータによって単色化し, 波長 1.541 Å を用いた. 2θ - θ ゴニオメータ中心に試料をセットし, 2θ アームに設置したイオンチャンバにて, ロッキングカーブをとり, 位置合わせを行なった.

試料は, 輻射熱加熱 CVD を用いて, 成長条件, 1545 °C, 42 Torr にて, Si 面 8° オフ基板上にエビ成長させた厚さ 20 μm のものを使用した [1].

結果および考察

4H-SiC エビ膜表面上に存在する TSD は, バーガースベクトルとして, 基底面に垂直な方向の $1c[0001]$ を持つ. 今回の試料は, (0001)Si 面 8° オフ基板であるため 8° だけ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に傾斜している.

TED はバーガースベクトルとして, $\frac{1}{3}a \langle 11\bar{2}0 \rangle$ のタイプを持つことが知られており, 4H-SiC のような

六方晶の結晶中では、6方向のバーガースベクトルを持つと考えられる。

Fig. 1に、トポグラフィー測定で得られた4H-SiCエピ膜表面上に存在するTED(a-f)とTSD(g)の転位コントラスト像を示す。Fig. 1の6種類のTEDとTSDのトポグラフィー像は、全て1回の撮影で得られた同一のトポグラフィー写真上において観察されたものである。転位像のコントラストから、6種類のTEDの転位像が識別可能であることがわかる。

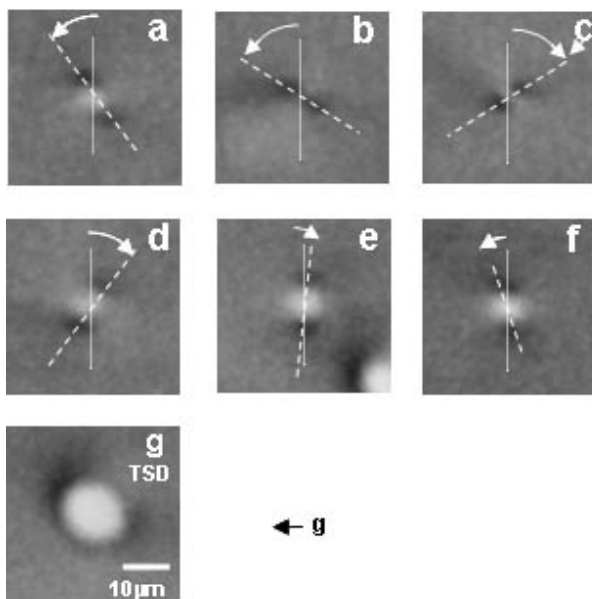


Fig. 1. Synchrotron X-ray topography images of (a)-(f) TEDs and (g) TSD in 4H-SiC epilayer.

これまでKOHエッチング法や汎用トポグラフィーでは、6種類のTEDは識別されず、1種類のエッチピットやトポ像しか観察されていなかった。しかし、今回のトポグラフィー手法によって、6種類の識別が可能となることが明らかになった。

Fig. 2に、シミュレーションによって得られたTED転位像を示す。TED転位のバーガースベクトルと回折ベクトルのなす角度により、6種類の転位トポグラフィー像が得られた。回折ベクトル \vec{g} と、TEDのバーガースベクトル \vec{b} の相対的な角度は、各図の下に記載してある。Fig. 1とFig. 2を照合すると、記号(a

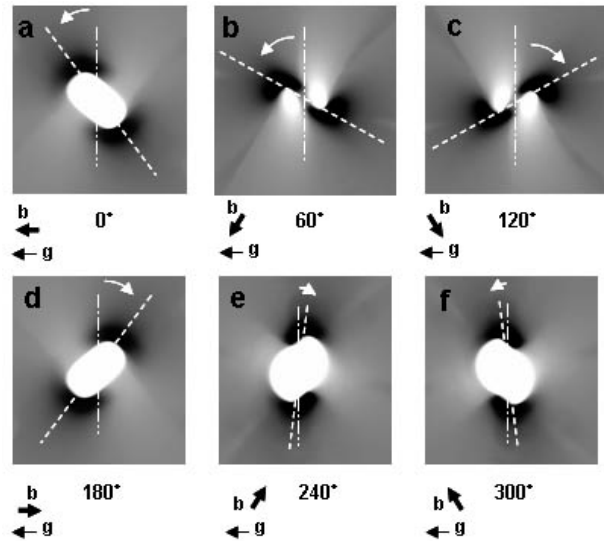


Fig. 2. Simulation result of topography images of TED seach having an $\frac{1}{3}a \langle 11\bar{2}0 \rangle$ Burgers vector with six different directions.

-f)は、Fig. 1の記号(a-f)に対応していることが分かる。

以上の結果から、実験で得られた6種類のTED像が、バーガースベクトルの違いによる像であることが確認された[2,3].

今後の課題

これまで判別不可能であったTEDのバーガースベクトル方向を、転位像の形状から判別することに成功した。今後は、TED以外の様々な欠陥についても測定を進めていく。

参考文献

- [1] H. Tsuchida, I. Kamata, T. Jikimoto, and K. Izumi: *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1206 (2002).
- [2] I. Kamata, M. Nagano, H. Tsuchida, Y. Chen, and M. Dudley: *J. Cryst. Growth* **311**, 1416 (2009).
- [3] I. Kamata, M. Nagano, H. Tsuchida, Y. Chen, and M. Dudley: *Mater. Sci. Forum* **600-603**, 305 (2009).

有機半導体材料のX線散乱構造解析

Structural Analysis of Organic Semiconductor Materials
by X-ray Scattering鈴木 拓也, 伊村 宏之, 小島 優子*
Takuya Suzuki, Hiroyuki Imura, Yuko, Kojima*

三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

概要: 有機薄膜太陽電池において、活性層であるバルクヘテロジャンクション (BHJ) のナノ構造が電荷発生、電荷輸送等の物性を大きく左右していると考えられる。本研究では、p型半導体が P3HT, n型半導体であるフラーレン誘導体が C60PCBM である BHJ 薄膜の構造を、アニール温度依存性に着目し、微小角入射小角 X線散乱法 (GI-SAXS) により評価した。

キーワード: GI-SAXS, バルクヘテロジャンクション, 有機薄膜

背景と研究目的

近年、シリコン系太陽電池に代わる次世代太陽電池の有力候補として、有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池 (OPV) が軽量性や柔軟性といった特性から注目されている。特に、電荷ドナーである π 共役高分子と電荷アクセプターであるフラーレン誘導体を混合した構造から成るバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造型薄膜の出現により、OPV の発電効率は飛躍的に向上した [1,2]。高特性を実現するために最適な BHJ 構造においては、導電性高分子とフラーレン誘導体が自己組織的に相分離し、相互に網目構造を形成することで効率的に輸送パスを作る状況が望ましいと考えられている。また相分離サイズは励起子の拡散長である 10nm 程度が望ましいとされている。そのようなナノスケール領域の BHJ 構造を定量的に評価するための手法として、X線をプローブとして用いた小角 X線散乱術が有用である。本研究では、OPV 薄膜中の BHJ 構造の定量解析を目的とし、斜入射小角 X線散乱法 (GI-SAXS) を用いて OPV 薄膜中のナノ構造のアニール温度依存性を評価した。

実験

試料

導電性高分子; Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), フラーレン誘導体; phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) (P3HT:PCBM = 1:0.85 wt%)。アニール温度; アニールなし, 120°C, 150°C, 180°C。

装置

BL08B2 (SPring-8, 兵庫県たつの市)

測定条件

波長; 1.5 Å, カメラ長; 6.187 m, 検出器; IP, 入射角; 0.20°。

シリコン基板上にスピコート法により作成した厚さ約 200nm の薄膜試料に X線をすれすれ入射させ、二次元検出器 IP により X線の散乱像を得た。その後、散乱像の in-plane 方向の散乱プロファイルの評価した。

結果および考察

Fig. 1 に、P3HT:PCBM 薄膜の散乱プロファイルの温度依存性を示す。両対数プロットでデータの縦軸はシフト済みである。 $q = 0.2 \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に、明瞭な肩が観測された。これは BHJ 構造において、フラーレン誘導体が凝集して特徴的なサイズを持ったド

*現在の所属: 三菱化学科学技術研究センター分析物性センター
Present Address: Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Materials Analysis Center

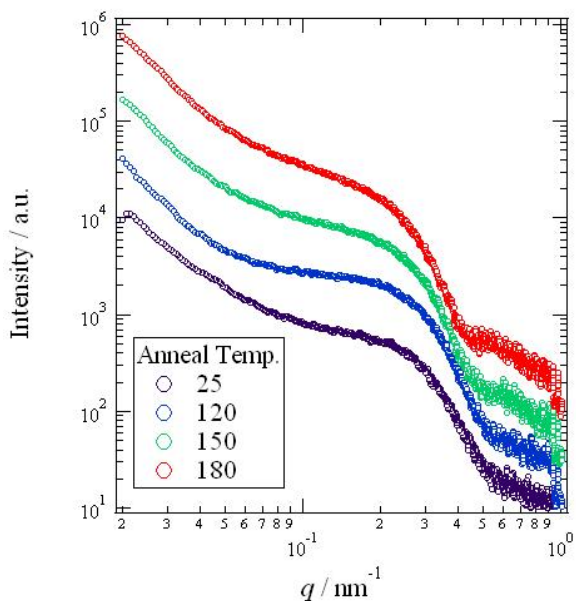


Fig. 1. GI-SAXS profiles of P3HT:PCBM films.

メインを形成していることを示唆している [2]. また high- q 側においては、傾きが -4.0 のべき乗則が観測された。これはフラレンの凝集体がシャープな界面を持って相分離していることを示唆している。low- q 領域においては、べき乗則を有する立ち上がりが観測された。これは凝集したフラレン分子がフラクタル的な高次凝集構造を形成していることに由来すると考えられる。

Fig. 2 に、P3HT:PCBM 薄膜の散乱プロファイルのフィッティング結果を示す。形状因子に球状モデル、球半径の多分散度に Schultz 分布、構造因子にフラクタルモデルを仮定することで、良好なフィッティング結果を得た。この時のフラレン凝集体の半径は、 25°C において約 8 nm であり、 180° においては約 10 nm に増大することが示された。フラクタル次元は、 25°C において約 2.7 であり、 180° においては約 2.9 に増大することが示された。これは、昇温により、BHJ 構造中において nm スケールでフラレン分子が凝集して相分離サイズが大きくなると共に、より大きなサイズ領域においても相分離の進展が生じていることを示唆している。

今後の課題

今回、BHJ 構造中の相分離サイズのアニール温度依存性の評価に成功した。今後は、相分離構造と高分子の結晶性の変化の相関を、GI-SAXS/WAXS 同時測定を検討することで解明していくことが課題と考える。

参考文献

[1] M. Y. Chiu *et al.*: *Adv. Mater.* **20**, 2573-2578 (2008).
 [2] J. M. Szarko *et al.*: *Adv. Mater.* **22**, 5468-5472 (2010).

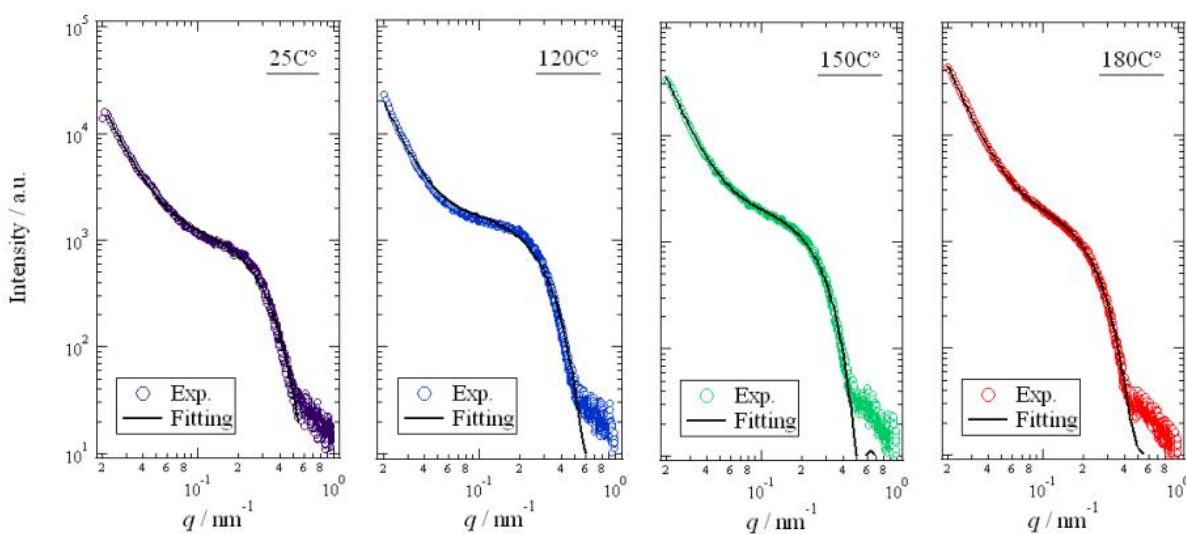


Fig. 2. Model fitting results of GI-SAXS profiles of P3HT:PCBM films.

X線CTによるポリマーフォームのセル構造観察

Cell Structure Observation of Polymer Foam by X-ray Computed-Tomography

立石 純一郎, 北山 裕教, 山田 佳祐
Junichiro Tateishi, Hironori Kitayama, Keisuke Yamada

株式会社アシックス スポーツ工学研究所
Asics Corporation, Institute of Sport Science

概要： 圧縮変形下におけるポリマーフォームのセル構造をX線CTにより観察した。CT像から、圧縮負荷によりセル構造を形成するポリマー壁は座屈変形することが分かった。また、高ひずみ域においてセル構造は消滅し、ポリマーフォームは中実化した。これら観察結果と圧縮変形下におけるポリマーフォームの応力-ひずみ特性との対応を検討した結果、圧縮変形初期の応力増大はセル壁の圧縮変形と座屈変形に、高ひずみ域での急激な応力増大は気泡の消失による中実化に起因することが明らかとなった。

キーワード： X線CT, ポリマーフォーム, セル構造, 応力-ひずみ特性

背景と研究目的

シューズソールには、人体保護や競技パフォーマンス向上のため、衝撃緩衝性をはじめとして耐久性、軽量性等の多様な性能が求められる [1, 2]。現状、これら要求性能を同時に満たすため、ソールの構成材料には架橋したポリマーから成るフォームが汎用される。このフォームは、架橋したポリマーを壁とし、気体を内包した気泡（セル）が三次元的に連結することで形成された材料である。

ポリマーフォームにおいて、既述の性能を設計するためには、圧縮負荷下における力学特性を把握することが重要となる。また、顕微鏡によるポリマーフォーム表面の二次元観察から、その力学特性はセル構造に影響されることが知られている。しかしながら厳密には、表面ではなく内部における三次元的なセル構造の評価と、それを元にした力学特性の理解および材料設計が望まれるところである。そこで本研究では、ポリマーフォームの力学特性を制御しうる材料設計指標を見出すべく、圧縮変形下におけるポリマーフォーム内部のセル構造をX線CTにより観察し、セル構造が力学特性に及ぼす影響に関して基礎的な知見を得ることを目的とした。

実験

供試材はエチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）の架橋フォームとした。供試材の密度は 0.20 g/cm^3 であり、シューズソールに汎用されるポリマーフォームと同様なものである。供試体形状は縦 5 mm × 横 5 mm × 高さ 10 mm の角柱とし、あらかじめシート状に発泡成形したフォームから切り出した。

X線CT装置の概要を Fig. 1 に示す [3]。ローテーションステージ上に固定したアクリルチューブ内に供試体を静置し、ボルトのねじ込みによって圧縮ひずみ

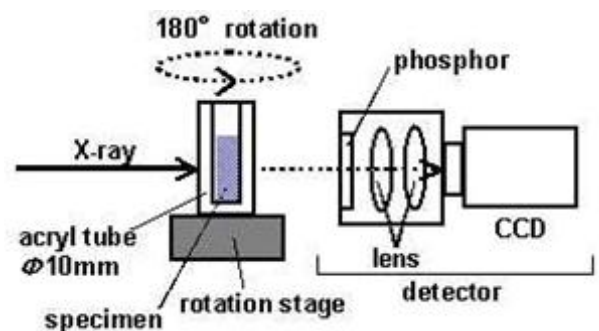


Fig. 1. X-ray CT system for cell structure observation.

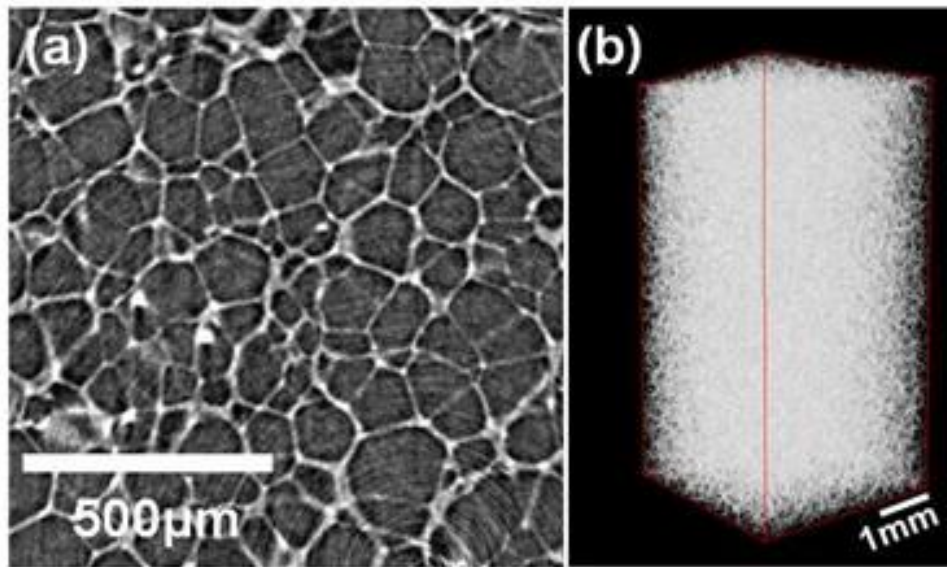


Fig. 2. CT image of polymer foam, (a) tomogram and (b) volume-rendering view.

を付与した。このとき、供試体にねじれは生じていない。透過像は、P43 蛍光体を用いリレーレンズを介して冷却 CCD (4008 pix × 2672 pix) により撮像した。

X線のエネルギーは 12.4 keV, 露光時間は 0.1 秒, 投影枚数は 1000 枚/180° とした。供試体-蛍光体間の距離は 100 mm である。1 回の CT 測定に要した時間は 90 分程度であった。透過像を Back Projection 法により再構成することで断層像を得た。圧縮変形下におけるポリマーフォームの力学特性は、CT とは別途、一軸圧縮試験により評価した。供試体形状は直径 10 mm, 高さ 10 mm の円柱とし、クロスヘッド速度 6 mm/min. にて圧縮ひずみを付与し、サンプリングタイム 50 ms で荷重及び変位を計測した。

結果および考察

Fig. 2 に、無ひずみ状態におけるポリマーフォームの断層像および三次元像をそれぞれ示す。いずれの図においても白色部はポリマー、黒色部は空隙を表しており、実験装置はセル構造観察に十分な空間分解能を有していることが分かる。Fig. 2(a) によれば、本検討で用いたポリマーフォームは、セルの直径が 100 μm 程度、セル壁の厚さが 10 μm 程度であることが分かった。加えて、互いのセルは貫通することなく、いわゆるクロズドセル構造を形成していることが確認できた。また Fig. 2(b) によれば、セルは 3 次的に連結している様子も確認できる。

Fig. 3 には、ポリマーフォームの圧縮変形下における応力-ひずみ曲線と CT 像 (a-f) をそれぞれ示す。CT 像は圧縮方向と平行面のものである。また、応力-ひずみ曲線中の矢印は、CT を実施したひずみを示している。応力-ひずみ曲線によれば、ポリマーフォームは力学特性に大きな非線形性を有し、ひずみに応じて特徴的な 3 つの領域を有することが分かる。つまり、微小変形域において初期剛性を発現する Stage 1, その後、ひずみの増大によっても応力の増大が小さい Stage 2, 高ひずみ域では急激に応力が増大する Stage 3 が存在する。

一方 CT 像によれば、 $\epsilon = 0.0$ において、セルはほぼ等方的な形状を有しているものの、 $\epsilon = 0.1$ となると、薄いセル壁から優先的に座屈している様子が確認できる。応力-ひずみ特性においては、このひずみ ($\epsilon = 0.1$) 付近において Stage 1 から Stage 2 へ移行する。さらにひずみが増大すると ($\epsilon = 0.1 \sim 0.6$)、セル壁の座屈現象は多くのセルにおいて生じた。この結果によれば、Stage 2 はセル壁の座屈現象に起因するものであることが推察できる。換言すれば、Stage 2 においては、座屈したセル壁が応力を伝達しないため、ひずみの増大によっても応力の増大が小さくなるものと思われる。 $\epsilon = 0.8$ に達すると、上下のセル壁が接触し、見かけではセル構造が消滅し、中実体（非発泡状態）となることが分かった。つまり、Stage 3

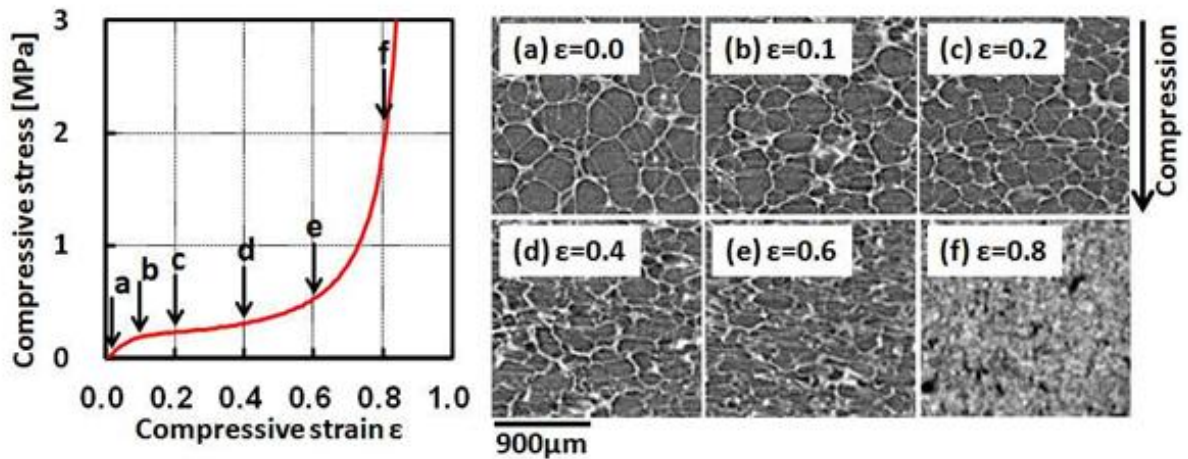


Fig. 3. Stress-strain curve of specimen and CT images of inner layer in parallel to compressive direction. Arrows positions denote strain values corresponding to CT images.

に見られる応力の急激な増大は、中実体の圧縮に対応するものと考えられる。

これらの結果から、ポリマーフォームの力学特性はセル壁の座屈挙動に影響されることが実験的に示された。ポリマーフォームの力学特性を制御する上では、セル壁の座屈特性が重要な設計パラメータの一つとなるものと考えられる。

今後の課題

本検討では、ポリマーフォームの力学特性を制御する指標を見出すべく、圧縮変形による材料内部のセル構造変化をX線CTにより観察し、力学特性との対応を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- 圧縮変形下におけるポリマーフォームの力学特性は非線形性を有し、ひずみに応じて3つの特徴的な領域を有する。
- 圧縮負荷によりポリマーフォームを構成するセル壁に座屈が生じる。

- 座屈したセル壁は応力伝達をしないため、ひずみの増大によっても応力の増大が小さいStage 2が発現する。
- 高ひずみ域に見られる応力の急激な増大 (Stage 3) は、セル構造が消失した中実体の圧縮挙動に対応する。

今後、さらなる詳細検討のためには、実用中の応力、速度に即した条件でのCT測定や、得られた結果を基にしたコンピュータシミュレーションの実施等が挙げられる。また、実用上重要な問題となるポリマーフォームの耐久性を理解する上では、本手法によるセル構造観察は有用な知見となるであろう。

参考文献

- [1] T.Nishiwaki: *Sports Technology* **1**, 76-82 (2008).
- [2] 仲谷政剛: *バイオメカニズム学会誌* **33**, 187-192 (2009).
- [3] H. Takano, Y. Urushihara, and J. Matsui: *SPring-8 Research Frontiers* **2010**, 140-141 (2011).

ナノフィラーコンポジット材の構造と物理特性との相関解明

Elucidation of Correlation Between Structure and Physical Properties of Nano-Composite

首藤 靖幸¹, 三宅 麻代¹, 佐藤 健太¹, 妹尾 政宣¹, 桑本 滋生²
Yasuyuki Shudo¹, Mayo Miyake¹, Kenta Sato¹, Kazunobu Senoo¹, Shigeo Kuwamoto²

¹住友ベークライト株式会社, ²公益財団法人ひょうご科学技術協会

¹Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,

²Hyogo Science and Technology Association

概要: ナノシリカ粒子を高充填した構造発色透明複合基板の構造と光学特性の関係を解明するため, 複合基板の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った. SAXS プロファイルにおける形状因子と構造因子を解析した結果, ナノシリカ粒子の分散状態は, 検討した充填量 0.1-55 vol% において, 粒子同士が凝集せず短距離秩序性を有し, この分散構造が構造発色性の発現に寄与していることが明らかとなった.

キーワード: 小角 X 線散乱, 構造発色, ナノコンポジット

背景と研究目的

われわれは高分子架橋ネットワーク中にナノシリカ粒子を充填させることによって, 高耐熱性および低線膨張率を有する透明プラスチック複合基板の開発に成功した [1,2]. この透明複合基板の光学特性は, ナノシリカ粒子の分散状態によって制御可能であり, 複合基板のさらなる高性能化には, 分散状態の解明が重要である. ナノ粒子の分散状態の解析は SPring-8 における高輝度放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) がとくに有効であり, ナノ粒子間の干渉効果に起因する構造因子が SAXS プロファイルから得られる.

われわれの開発した透明複合基板ではナノシリカ粒子が擬似的な結晶構造を形成し, 互いに凝集することなくランダム分散していることを示唆する結果がこれまでの SAXS 測定によって得られている. さらに, 特定の粒子径および粒子充填量において, 色素等を含有していないにも関わらず可視光の特定波長のみを反射可能な発色性透明フィルムが得られた. この発色現象は構造発色として知られるものであり, 一般には, ナノ粒子のコロイド結晶の規則配列による光の回折反射などが知られている [3]. しかしながら, ナノ粒子の配列形成や構造発色性発現のメカニズムについては未だに解明されていない点も多い.

本研究では高分子架橋ネットワーク中にナノシリカ粒子を分散させた複合フィルムにおける粒子分散状態と構造発色性の相関を解明するため, SAXS による構造解析を行った.

実験

二官能アクリレートモノマー, メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ (平均粒子径約 200 nm), および光重合開始剤からなるワニス进行调整し, 溶媒を減圧下にて除去した. シート状に成形した試料に, 紫外光照射 (積算光量約 700 mJ/cm²) し架橋反応を進行させた後, 230 °C で 3 時間の熱処理をすることにより膜厚約 200 μm の複合フィルムを得た.

上記のように得られたフィルムの波長依存性の全光線透過率および反射率は, 紫外可視赤外分光光度計 (日本分光社製 V-670) を用いて測定した.

SAXS 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. 検出器には 2 次元検出器 PILATUS を用い, カメラ長および波長は 6.2 m, 1.5 Å と 1.6 m, 1.0 Å の 2 条件で行った. X 線の露光時間はサンプルの散乱強度によって 2-60 秒の範囲で変化させておかない, それぞれの散乱プロファイルを繋げた.

結果および考察

まず、用いたナノシリカ粒子の平均粒子径およびその粒度分布を調べるため、ナノシリカ充填量 0.1 vol% (体積分率 $\eta = 0.001$) のフィルムの SAXS プロファイルを一次元化し、粒子間干渉効果が無いものと仮定して次に示す関数でフィッティングを行った。

$$P(q) = \int_0^\infty p(R)|F(q, R)|^2 dR$$

ここで、 $p(R)$ は次式で示す Gauss 分布関数であり、 R_0 は粒子の平均半径、 σ は粒子半径の標準偏差である。

$$p(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\left(\frac{R-R_0}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2\right]$$

また、 $|F(q, R)|^2$ は半径 R の剛体球の形状因子であり、次式で示される。

$$F(q, R) = 3 \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]$$

Fig. 1 にナノシリカ粒子を 0.1 vol% 含有する複合フィルムの SAXS プロファイルおよび前述の式によるフィッティングカーブを示す。 $q = 0.04\text{--}0.20 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で、最小二乗法を用いてフィッティングを行った結果、粒子径の平均値は $2R_0$ は 197 nm, CV 値 ($2\sigma/2R_0 \times 100$) は 5.2 % とほぼ単分散の粒度分布であることがわかった。 $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ では理論関数との乖離が見られるが、これは 0.1 vol% の稀薄状態においても粒子間の干渉効果が残存しているためであると考えられる。

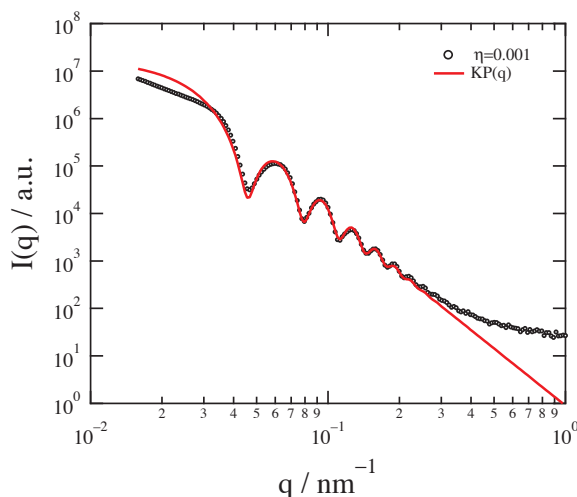


Fig. 1. SAXS profile of composite film that contains 0.1 volume percent ($\eta = 0.001$) nanosilica particles and its fitting curve assuming a Gaussian sphere.

次に、ナノシリカ粒子を 10 vol% 以上充填した複合フィルムの SAXS プロファイルの解析を行った。複合フィルムにおいて、ナノシリカ粒子の電子密度が相対的に非常に高いため、ナノシリカ粒子に起因する散乱以外は無視できると仮定すると、散乱関数 $I(q)$ は次式のように記述することができる [4]。

$$I(q) = KP(q)S(q)$$

ここで K は粒子数および粒子体積に関する定数、 $P(q)$ は粒子形状因子、 $S(q)$ は粒子間相関を表す構造因子である。

Fig. 2 に、シリカ粒子を 10–55 vol% 有する複合フィルムの SAXS プロファイルを示す。 η は体積分率を示す。 $q > 0.04 \text{ nm}^{-1}$ ではいずれの充填量においてもシリカ粒子の形状因子 $P(q)$ に起因した特徴的な散乱プロファイルが確認されたことから、ナノシリカ粒子を高充填量した複合フィルムナノシリカ粒子に由来する SAXS を観測することができていることが確認された。一方、 $q < 0.04 \text{ nm}^{-1}$ の領域においては極大値が現れ、そのピーク位置は粒子の充填量が増すにつれて広角側へシフトしていることが確認できる。これは $P(q)$ では表すことができないため、ナノシリカの粒子間相関に由来するものと推定され、ナノシリカの粒子配列が充填量によって変化していることが示唆される。

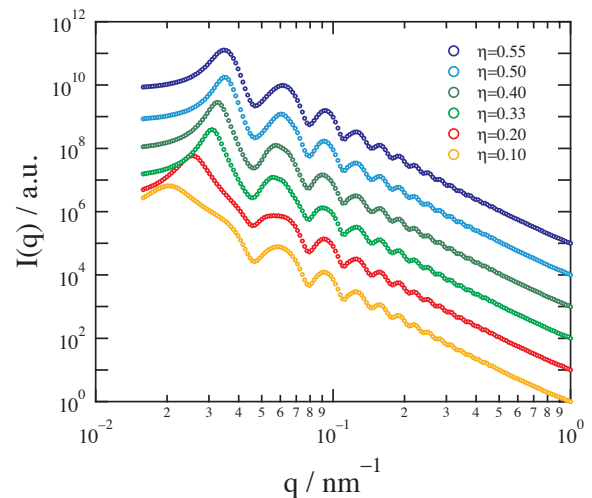


Fig. 2. SAXS profiles of composite film containing volume fractions (η) of nanosilica particles.

粒子配列状態をより詳細に解析するため、各散乱プロファイルに対し構造因子 $S(q)$ の抽出を行った。本

検討では、0.1 vol%の稀薄状態では粒子間相関が無視できるとみなし、ナノシリカ粒子の形状因子 $P(q)$ とした。各散乱関数 $I(q)$ を 0.1 vol%の散乱関数で割り、 q が十分大きな遠方において $S(q)$ が 1 に収束するように規格化を行なうことによって構造因子 $S(q)$ を求めた。

Fig. 3 に各充填量における構造因子を示す。 $q = 0.02\text{--}0.04 \text{ nm}^{-1}$ に強いピークが存在し、粒子充填量の増大とともに広角側へシフトする様子が確認された。この強いピークが粒子間相関の第一ピークであると推察され、粒子充填量の増大とともに粒子間距離が小さくなっていることが示唆される。この傾向は Percus–Yevick モデル [5] で表されるランダム分散系とは異なるものであり、充填量が高くなっても粒子同士が凝集することなくある距離を保ったまま分散した、秩序性のある構造を形成しているものと推察される。

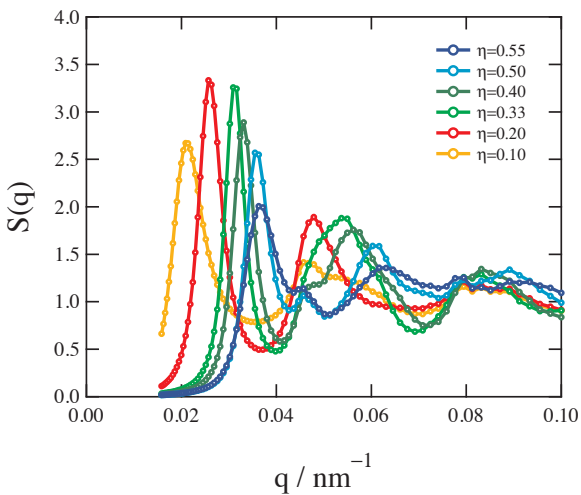


Fig. 3. Structure factors of composite film containing various volume fractions nanosilica particles.

Fig. 4 に充填量 33 vol% (体積分率 $\eta = 0.33$) のフィルムの表面を FE-SEM で観察した結果を示す。この局所観察像に見られるように、いずれの充填量でもシリカが最近接粒子間で一定の距離を維持した短距離秩序性を有する分散状態を形成していると考えられる。

Fig. 5 に、構造因子の第一ピーク q_{peak} に相当する実空間サイズ $\Lambda_{\text{peak}} = 2\pi/q_{\text{peak}}$ 、および紫外可視赤外分光光度計で測定した各サンプルの可視光領域の反射スペクトルにおける反射ピーク波長 λ_{peak} の充填量による変化を示す。充填量が増加するにつれ、 Λ_{peak} および λ_{peak} がいずれも減少する傾向を示すことから、

粒子配置に短距離秩序性を有するナノシリカ分散構造が構造発色性の発現に寄与していることがわかった。

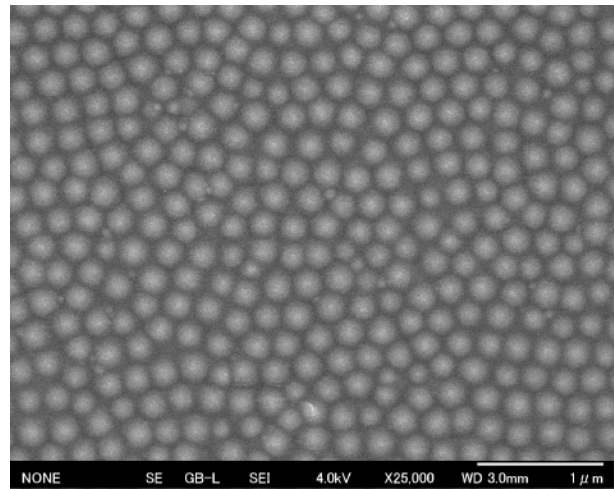


Fig. 4. FE-SEM image of composite film containing 33 volume percent nanosilica particles.

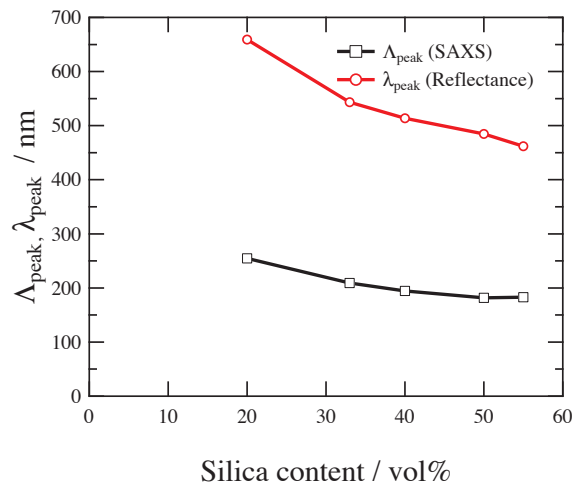


Fig. 5. Changes in Λ_{peak} and λ_{peak} that were obtained from $S(q)$ and reflectance spectra in the visible light range, respectively.

今後の課題

ナノシリカ粒子を架橋ポリマーネットワーク中に凍結させることにより構造発色透明基板を作成し、その構造と光学特性の関係を解明するため小角 X 線散乱測定による構造解析を行った。形状因子と構造因子を分離し構造因子を解析した結果、シリカは高充填状態においても凝集することなく分散状態を保っていること

がわかり、シリカ粒子間の短距離秩序性が構造発色性の発現に寄与していると思われる結果を得た。

今後は構造秩序性を更に詳細に解析するため、今回行った構造因子の解析に加え、三次元パラクリスタル理論 [6] を用いた散乱関数の解析や計算シミュレーションによる構造評価によって、構造秩序性をより定量的に解析する予定である。

また、今回は未検討である複合フィルムの透明性については、可視光の波長オーダーの構造に相関があるものと推察されることから、今後は更なる超小角領域の構造観察を実施し、ナノシリカが形成する階層構造や巨視的な不均一性と光学特性との相関を明らかにしたい。

参考文献

- [1] K. Senoo, T. Takeuchi, W. Oka, Y. Shimobe, S. Kuwamoto, Y. Urushihara, J. Matsui, and K. Nakamae: *J. Network Polym., Jpn.*, **30**, 16 (2009).
- [2] K. Senoo, T. Takeuchi, W. Oka, Y. Shimobe, S. Kuwamoto, Y. Urushihara, J. Matsui, and K. Nakamae: *J. Network Polym., Jpn.*, **31**, 19 (2010).
- [3] S. Kinoshita, S. Yoshioka, and J. Miyazaki: *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 076401 (2008).
- [4] H. Matsuoka, T. Harada, K. Kago, and H. Yamaoka: *Langmuir*, **12**, 5588 (1996).
- [5] J. K. Percus and G. J. Yevick: *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958).
- [6] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, and N. Ise: *Phys. Rev. B*, **36**, 1754 (1987).

放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡

Analysis of Hierarchical Structure of Rubber Using Ultra Small Angle X-ray Scattering

大江 裕彰, 小島 正章, 上林 宏, 柘本 雄貴, 酒井 秀之

Hiroaki Oe, Masaaki Kojima, Hiroshi Uebayashi, Yuuki Masumoto, Hideyuki Sakai

東洋ゴム工業株式会社

TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要: 放射光 X 線小角散乱法を用い, ゴム材料中の補強剤配置構造を静的・動的条件下で評価した. 補強剤の分散・凝集を広く階層別に構造観察することで, 具体的な相対評価が可能となり, 物性との相関性も確認できた. また, ゴム材料評価時に散見される配向性に着目し検討した結果, 補強剤由来の配向構造形成が示唆され, ゴムの配向方向を選別することで機械特性が制御できることを見出した.

キーワード: ゴム, 小角散乱, フィラー, 凝集, 分散, 階層構造, 配向

背景と研究目的

ゴム材料は, 各種ゴム製品に求められる性能を満足させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ, 種々の相から形成される構造を持った複雑材料である. そのさまざまな挙動や現象は, 近年の分析・解析技術の進歩にもかかわらず, 材料が不均一かつ 3 次元の階層構造を有しているため, いまだブラックボックス的な要素が多い. 一方でゴム製品の環境・安全に対するニーズは高まり, 材料の高性能化・高機能化に向けた開発が急務であることから, より精密な分析・解析技術が必要不可欠である.

そこで, 放射光 X 線小角散乱法を利用することにより, ゴム材料中のナノ～ミクロスケールにわたる階層構造, 特にゴム物性を大きく決定する因子の一つである補強剤 (カーボンブラックやシリカ等) の分散・凝集挙動を種々の条件の下で測定・解析し, 直接観察などの解析データ, および機械特性と並行して考察することで新たな知見を見出し, 高性能材料開発へとつなげたい.

実験

ゴム材料中の階層構造をより広い範囲で評価するため, 異なるレンジデータを採取できるよう次に示す種々の条件の下, X 線小角散乱実験を実施した.

BL08B2 における試験条件は, X 線の波長を 1.5 Å, カメラ長を 15930 mm, 6094 mm の 2 水準とし, ディテクターには PILATUS を使用した. またサンプルへの X 線照射時間は 15 sec とし, 得られた 2 次元散乱像から幅 40° の範囲で円環平均し 1 次元データに変換, 散乱曲線を得た. 本条件での q レンジは, $0.005\sim 0.5\text{ nm}^{-1}$ であった.

より小角側のデータを得るために, Bonse-Hart 型の光学系を有する BL24XU にて試験を実施した. X 線エネルギーは 10 keV, ディテクターには YAP シンチレーションカウンターを使用し, 測定中アテネータを利用しながら角度操作ステップを範囲毎に可変しデータを採取した. サンプルへの X 線照射時間は 20 min で, 得られた散乱データの q レンジは, $0.0009\sim 0.13\text{ nm}^{-1}$ であった.

また, リガク社製 X 線小角散乱装置 MicroMax-007 にて高 q レンジの評価を実施した. X 線波長は 1.54 Å, カメラ長 1138 mm とし, この際得られた q レンジは $0.04\sim 5.43\text{ nm}^{-1}$ であった. サンプルは, バンバリーミキサーによってゴムと配合剤を混練し, 金型モールドでプレス加工することで, 厚さ 1.0 mm のゴムシートに成型した. また, サンプルの外部刺激による構造変化を評価するため, サンプル伸長時の小角散乱実験を実施した. 引張試験は, 変位を任意で設定できる引

張装置にサンプルをセットし、両端に変位をかけることで放射光照射位置が変位によらずサンプルの中央となるようにした。

結果および考察

Fig. 1は、スチレンブタジエンゴム (SBR)/シリカ配合系におけるゴム材料の散乱プロファイルを示したものである。採取したデータを重ね合わせ、 $0.001 < q < 5$ の広い範囲で構造解析を実施した。シリカ分散による材料構造と物性の関係を評価するため、図中 Sample2 にシリカ分散処理を施し、Sample1 は未処理とした。解析には、Unified function [1,2] を利用し、シリカ粒子～凝集体～シリカネットワークの構造情報を階層毎に評価した。結果、シリカ一次粒子径に起因したピーク ($q = 0.5$ 付近) は、Sample1, 2 で差は見受けられず、シリカ分散処理の有無に影響を受けないことが確認できた。 $q < 0.1$ では、シリカの凝集体由来のピークが観測され、Sample2 の方がシリカの分散効果により凝集体サイズが細くなる傾向にあった。

さらに、シリカネットワークの構造情報を反映した質量フラクタル次元 [3] も Sample2 の方が大きいことから、シリカ分散処理により均一化が図られたことを支持する結果となった。また、ゴム材料の動的粘弾性試験におけるヒステリシスロスも Sample2 の方が小さくなり、材料構造との良好な相関性を示した。

動的条件下での材料構造の変化をみるために、伸長時における散乱測定を実施した。Fig. 2は、SBR/シリカ配合系におけるゴム材料の各伸長率における2次元散乱像と円環平均により算出した散乱曲線である。

散乱像からは、伸長率の増大に伴いバタフライパターンがより鮮明に現れ、かつ引張方向とは垂直方向に配向が形成されている可能性を示唆する結果となった。また散乱曲線より、シリカ凝集体由来のショルダーピークが伸長とともにシフトしていることから、材料中のシリカ構造に由来した構造変化が起こっていると考えられる。

一般的に引張方向に対してポリマー鎖が配向すると考えられているが、あわせてシリカの配向構造を考慮することで、より詳細に変形時の構造決定を考察できる手がかりの一つとなる。また、300%伸長時の散乱プロファイルがそれまでのものより大きく変化していることから、破断に至る構造変化の前触れをとらえている可能性も考えられ大変興味深い結果となった。

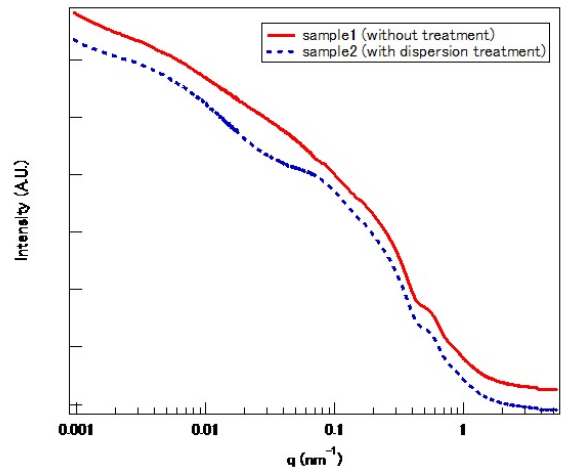


Fig. 1. Combined SAXS profiles for SBR/Silica.

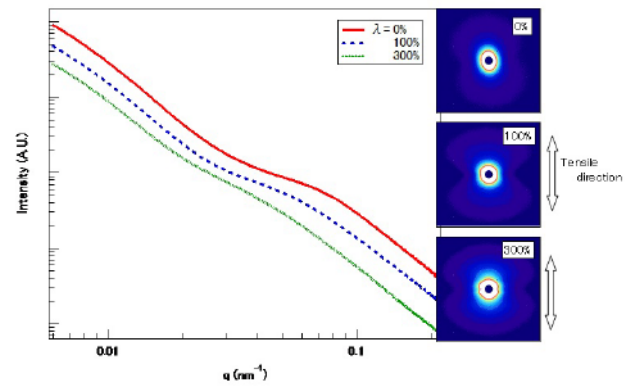


Fig. 2. SAXS profiles under tensile test.

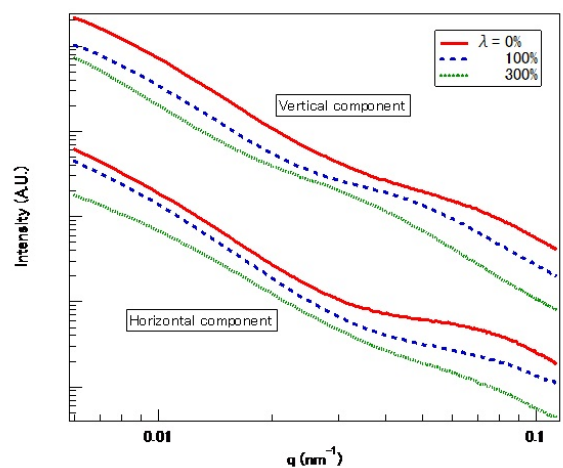


Fig. 3. SAXS profiles analyzed by vertical and horizontal component in scattering image.

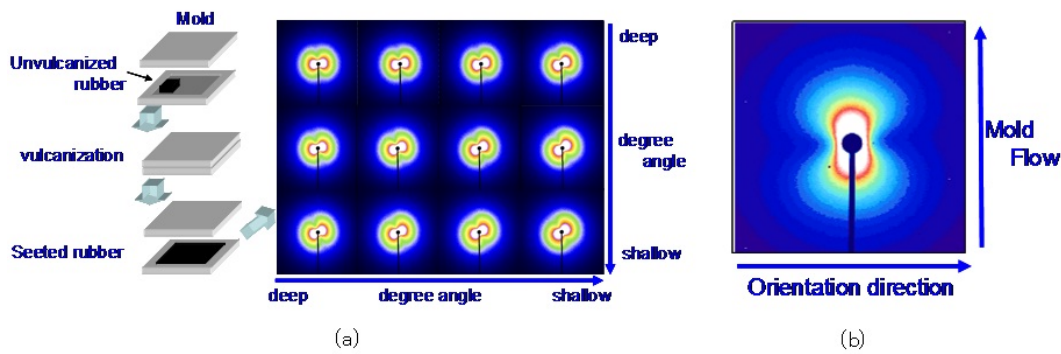


Fig. 4. (a) Correlation between oriented rubber and mold flow. (b) Scattering image of oriented rubber.

散乱像の水平方向と垂直方向のデータをそれぞれに取り出し、散乱曲線に返した結果を Fig. 3 に示す。垂直・水平方向のそれぞれのデータで、ショルダーピーク位置、ピークシフト量、質量フラクタル次元等々プロファイルが大きく異なる。垂直方向データ中のショルダーピークは、伸長率に応じたピークシフトがみられ、伸長に伴うシリカ凝集体間距離を反映していると考えられる。対して水平方向のデータは、シリカ凝集体サイズ由来のプロファイルであると推定できるため、総じて変形における材料構造決定が具体的に可能となった。

また、Fig. 4(a) は、SBR/シリカ系ゴムの同一サンプルシート内を分割測定し、その際得られた 2 次元散乱像を測定箇所毎にまとめたものである。散乱像のパタフライパターンから配向性が認められ、これが q 値より 100~200 nm スケールで配向構造を形成していると推察できるため、シリカ凝集体由来の配向が示唆される。

さらに測定箇所による角度依存性が見受けられることから、加硫操作時における金型内でのゴムの流れ (Mold Flow) と相関している可能性がある。このこ

とを詳細に検討した結果、Mold Flow とは垂直の方向にシリカ凝集体由来の配向が形成されるのを確認できた (Fig. 4(b))。ゴムの機械特性に関しても、配向方向に水平、垂直の 2 水準で各種試験を実施したところ、引張特性、粘弾特性に有益な差がみられた。

今後の課題

材料構造評価に対して強力なツールである放射光 X 線小角散乱を駆使して、物性と構造の相関を考察し、各製品に対する最適構造をスケール毎に提案、展開できるようにデータベースを構築したい。また、ゴム製造時における配向性の制御により、さらなる製品の高性能化、高機能化へと期待できることから、今後詳細に解析する予定である。

参考文献

- [1] G. Beaucage: *J. Appl. Cryst.* **28**, 717-728 (1995).
- [2] T. Koga *et al.*: *Macromolecules* **41**, 453-464 (2008).
- [3] D. Yamaguchi *et al.*: *Eur. Phys. J. B*, **63**, 153-163 (2008).

2011B3325, 2012A3325, 2012A3220

BL08B2, BL24XU

XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 Structure Analysis of Energy Device Materials by XAFS

高橋 照央, 福満 仁志, 木村 宏, 末広 省吾, 島田 真一, 中津 和弘
Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Syougo Suehiro, Shin-ichi Shimada,
Kazuhiro Nakatsu

住化分析センター 技術開発センター
Sumika Chemical Analysis Service Co. Ltd,
Technology Innovation Center

概要： エネルギーデバイスとして用いられているリチウムイオン2次電池 (LIB) の正極材を XAFS(X線吸収微細構造解析) により行った。透過力の高い高輝度放射光を利用することで、充放電しながら正極活物質中の遷移金属の価数、構造変化を *in-situ* で追跡することができた。また電池面内の挙動だけでなく、電極断面における分析についてもマイクロビームを利用することで実施可能であることが確認できた。

キーワード： 兵庫県 BL, リチウムイオン電池, XAFS, マイクロビーム

背景と研究目的

再生エネルギーに対する社会的要望により、エネルギーデバイスとしてリチウムイオン2次電池 (LIB) に対する期待・要望が高まっている。LIB の性能向上には作製した電池電極と電池性能の相関を理解することが必要である。電池電極は活物質、バインダー、導電助剤からなる複雑な構造をとっており、特性の理解には前処理を含めた適切な分析手法の適用が重要となる。

本課題では特に LIB 正極材料に着目し、価数や結合距離などの重要な構造情報を得ることができる XAFS を利用した実験を行なった。放射光を利用する XAFS では特に電池稼動状態での *in-situ* 分析に威力を発揮する。アルミラミネート型電池を作成し、充放電しながらの *in-situ* XAFS 測定による正極材の局所構造解析を実施した。また LIB 電極は厚み方向に電子、イオン伝導することから、面内だけでなく断面方向の充放電状況の把握も重要と考えられる。そこで断面におけるマイクロビームを利用した XAFS 測定が可能かどうかについても検討を実施した。

実験

1) ラミネートセルを利用した *in-situ* XAFS 測定
測定に利用するリチウム電池電極試料は以下の手順

にて作成を行った。正極には NCA(ニッケルコバルトアルミ) 正極材、負極にはカーボン、電解液に非水系電解液 (電解質 1M LiPF₆ を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比 1 : 1 混合溶液) を用いたラミネートセルを製作した。これを BL08B2 に持ち込み、充放電装置と接続、0.2C の条件で充放電しながら電極の中心付近を XAFS 測定した。測定はニッケル、コバルトのそれぞれの吸収端で透過法にて行った。

2) マイクロビームを利用した断面 XAFS 測定

1) と同様に正極には NCA(ニッケルコバルトアルミ) 正極材、負極にはカーボン、電解液に 1) と同じ非水系電解液を用いたラミネートセルを製作した。これを所定の充電状態まで充電後、電池を解体、正極を取り出して電解液で洗浄した。電池の解体はグローブボックス内部で実施した。試料は未充電、50 % 充電、100 % 充電の 3 種類を準備した。

正極シートを樹脂で抱埋し、アルゴンイオンを利用した断面加工装置にて電極断面試料を作成した。この試料を BL24XU においてマイクロ XAFS 実験に供した。試料はまずはニッケル、およびコバルトの蛍光 X 線マッピングを行い測定位置を決める参考データとした。測定位置を決めた後、マイクロビーム X 線 (3 μm

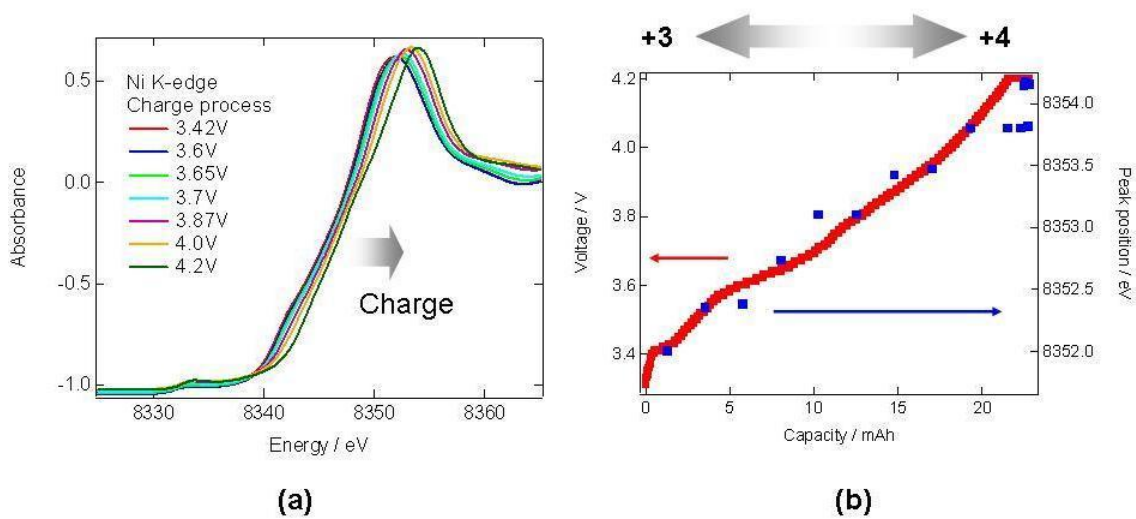


Fig. 1. (a) Ni K-edge XANES spectra of NCA electrode (charge process). (b) Charging curve of NCA electrode (red square; left axis) and XANES peak position (blue square; right axis).

× 1 μm) を利用し、蛍光法にて XAFS スペクトルを取得した。

結果および考察

1) ラミネートセルを利用した *in-situ* XAFS 測定

Fig. 1 にニッケル K 吸収端における XAFS 測定結果を示した。充電に伴い吸収端が連続的に高エネルギー側にシフトしていく様子が確認できた。充放電カーブと XANES スペクトルのピークトップ位置をプロットすることでニッケルの価数との連動性も確認できている。Fig. 2 には EXAFS 解析の結果を示した。

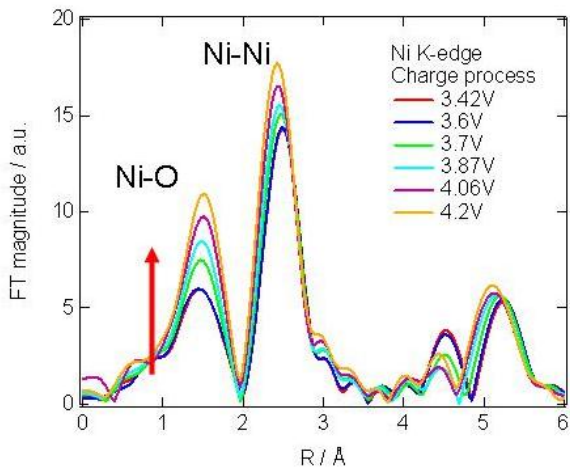


Fig. 2. Fourier-transform of *in-situ* Ni K-edge EXAFS spectra of NCA electrode.

1.5 Å 付近に Ni-O 結合, 2.5 Å 付近に Ni-Ni 結合のピークが確認できる。Ni-O 結合ピークは充電に伴い強度が大きくなっている様子が見られた。これは Ni イオンはヤーンテラー効果により歪んだ酸素 6 配位構造であるが、充電によりこの効果が消失、Ni-O 結合距離がそろい、ピーク強度が増強することが知られている [1]。コバルトではこのような効果が見られないことも確認できている。このように元素ごとの局所構造の変化を *in-situ* で追跡することができた。

2) マイクロビームを利用した断面 XAFS 測定

Fig. 3 に 50 % 充電試料の断面 XAFS 測定結果を示した。蛍光 X 線マッピングで特徴的な断面の 3 箇所それぞれマイクロビームを利用した XAFS スペクトルを取得した。この試料においては断面での場所依存性は見られなかった。NCA 系正極材では充電状態で電池を放置するとリチウムが拡散し、電位分布が平均化されてしまうとされている。今回の実験では、充電後、解体するまでの時間が長かったために電極内部でリチウムの拡散が起こってしまい、場所依存性が見られなかった可能性が考えられる。

Fig. 4 に示すように、未処理, 50 % 充電, 100 % 充電それぞれの試料における XAFS スペクトルを比較すると、充電にともない高エネルギー側へシフトしていく様子が確認できており、試料間での比較は問題なくできることが確認できた。

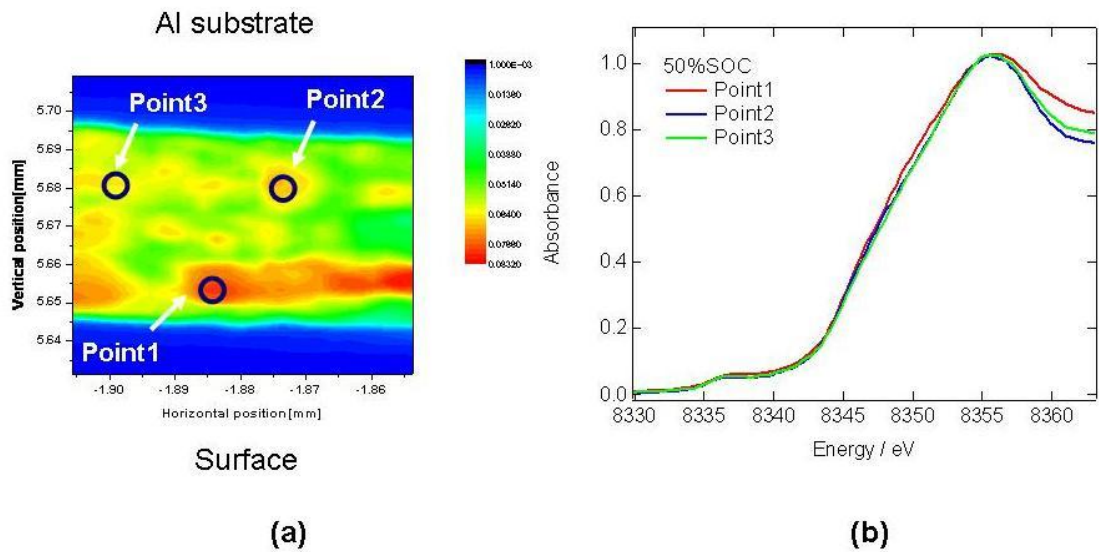


Fig. 3. (a) Fluorescence X-ray mapping and (b) microbeam XANES spectra of NCA electrode (SOC 50 %).

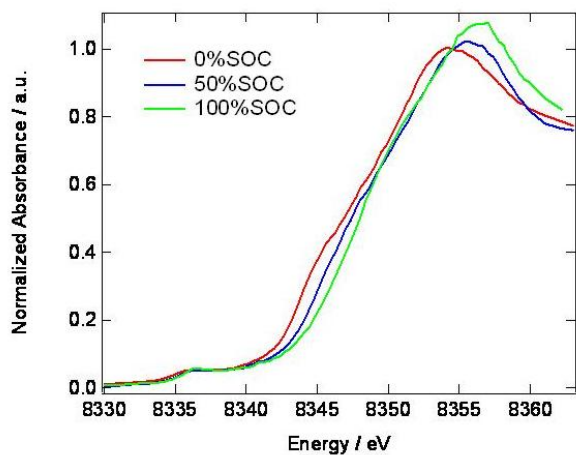


Fig. 4. Microbeam XANES spectra of NCA electrode.

まとめと今後の課題

以上の結果から、LIBを充放電しながらの挙動、および断面における価数変化について知見を得ることが

できた。

今後の課題として下記の2点について検討を実施する。

① 2次元 XAFS

自動車用をはじめとして電極面積の大型化が進行している。電極面内における充放電の不均一、およびその原因の解明に向けて2次元での充放電震度の把握が必要になる。なお、この場合でも充放電しながらの*in-situ*分析が望まれる。

② 大気非暴露での断面 XAFS 測定

本課題では電池を解体後、大気中でマイクロビームを利用した断面 XAFS 測定を実施した。実際の電池材料は大気との反応により変質するため、雰囲気遮断セルを作製して測定を行なう必要がある。

参考文献

[1] 太田俊明：X線吸収分光 XAFS とその応用。

硬 X 線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能評価 Circular Multilayer Zone Plate for High-energy X-ray Nano-imaging

籠島 靖¹, 小山貴久^{1*}, 高野秀和¹, 小西繁樹^{1†}, 辻 卓也^{1*}, 竹中久貴^{2‡}, 市丸 智², 大知渉之²
Yasushi Kagoshima¹, Takahisa Koyama^{1*}, Hidekazu Takano¹, Shigeki Konishi^{1†}, Takuya
Tsuji^{1*}, Hisataka Takenaka^{2‡}, Satoshi Ichimaru², Tadayuki Ohchi,²

¹ 兵庫県立大学大学院物質科学研究科多重極限物質科学センター, ²NTT アドバンステクノロジー株式会社

¹Center for Novel Material Science under Multi-Extreme Conditions, Graduate School of Material Science,
University of Hyogo,

²NTT Advanced Technology Corporation

概要: X線円形多層膜ゾーンプレート(MZP)を製作し, 20 keVのX線を用いてその集光性能を評価した. MoSi₂とSiを多層膜材とし, DCマグネトロンスパッタリングにより芯線上に交互に成膜した. 線像関数を測定し, トモグラフィの手法を用いて点像関数に変換した. その結果, 製作したMZPは回折限界性能(回折積分で得られた値である35 nm)を達成できることを示した. さらに, 走査型顕微鏡に適用し, 50 nmのline-&-spaceを解像することができた. 尚, 本報告書は原著論文(T. Koyama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013705 (2012).)を日本語化し, 改編したものである.

キーワード: 高空間分解能硬X線レンズ, X線顕微鏡, フレネルゾーンプレート, 線像分布関数, 点像分布関数

背景と研究目的

フレネルゾーンプレート(FZP)は, X線顕微鏡のX線レンズとして広く用いられている. その空間分解能は最も外側のゾーン幅で決まり, ゾーン幅が狭いほど高い空間分解能が得られる. 回折効率もゾーンの厚さで決まり, 硬X線領域で実用的な回折効率を得るには重金属を用いても数十マイクロメートルの厚さが必要である. 従って, 高い空間分解能と高い回折効率を同時に実現するには, 非常にアスペクト比の大きいゾーン構造が必要となる. FZPは通常電子ビームリソグラフィ法で作られるが, 同法ではアスペクト比の大きい微細構造の作製が極めて困難である. この問題を克服するために, 細いワイヤーの側面に軽元素と重元素の組み合わせからなる多層膜を蒸着して, それを薄膜状に研磨するスパッタースライスゾーンプレート(多層膜ゾーンプレートともいう)がRudolphら

によって提案された[1]. 我々のグループも, 同様の方法を用いてX線円形多層膜ゾーンプレート(MZP)の開発を進めてきた. 本稿では, 我々が開発したMZPの製作法と集光特性評価について述べる.

多層膜ゾーンプレートの製作

多層膜材にはMoSi₂とSiを選択した. この組み合わせには, 耐熱性が高く界面の拡散が少ないという特長がある[2]. Fig. 1に示すように, MZPはガラス微細芯線上にDCマグネトロンスパッタリングにより多層膜を成膜し, その後, 切断・研磨・薄片化し, 所望の厚さとする. 芯線の直径は, 市販のレーザー測定器を用いた計測により50.192 μmと決めた. N番目のゾーンの半径 r_n と焦点距離 f は次式で与えられる.

$$r_n = \sqrt{nf\lambda} = \sqrt{nr_1}, \quad f = \frac{r_1^2}{\lambda}.$$

ここで, r_1 は第1ゾーンの半径, λ は波長である. 最内半径 r_{im} (im=251)は上述の芯線直径の半分とした.

*現在の所属: JASRI/SPring-8

†現在の所属: スプリングエイトサービス株式会社

‡現在の所属: 株式会社トヤマ

これにより, $r_1 = 1.584 \mu\text{m}$ となる. 最大 (最内) ゾーン幅 Δr_{im} , 最小 (最外) ゾーン幅 $\Delta r_{\text{om}} (\text{om}=385)$, 全多層膜厚 $r_{\text{om}} - r_{\text{im}}$, 形成ゾーン数 N はそれぞれ, 50.0 nm, 40.4 nm, 5.985 μm , 134 (=385-251) である. 光軸方向の厚さは, ゾーン幅が 40 nm で X 線のエネルギーが 20 keV のとき最大回折効率を与える 32 μm とした. このときの回折効率は, coupled wave theory [3, 4] に基づく計算によると 35.6% である. 20 keV における焦点距離は 40.5 mm である. Fig. 2 に製作した MZP の断面の走査電子顕微鏡像を示す.

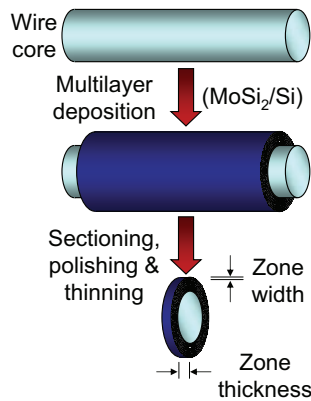


Fig. 1. Fabrication process of MZP.

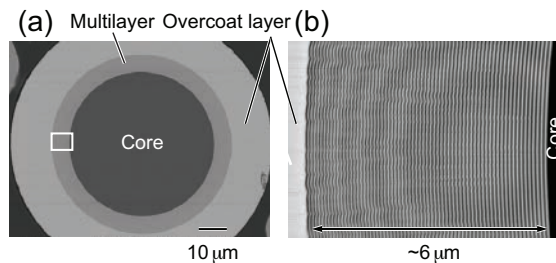


Fig. 2. Micrographs of the fabricated MZP obtained using a scanning electron microscope: (a) whole structure and (b) enlarged image of the multilayer region (region indicated by the white rectangle in (a)).

集光特性評価

Fig. 3 に集光特性評価実験の光学系を示す. X 線のエネルギーはシリコン 2 結晶分光器 (分光器 B) で 20 keV を選択した. これは Mo の K 吸収端直下のエネルギーであり, Mo の吸収を避けて回折効率をでき

るだけ高くするためである. MZP を空間的にコヒーレントに照明するために, 光源から約 30 m の位置にある 4 象限スリットの開口サイズを約 10 μm 四方とした. 最下流の CCD カメラを用いて集光ビームの Far-field beam pattern を観察しながら, 光学系を調整した. 他の詳細は Fig. 3 を参照されたい. 空間分解能は, 直径 300 μm の白金ワイヤーをナイフエッジに用いた暗視野ナイフエッジ走査法により測定した. これにより得られるビームプロファイルは線像分布関数 (line spread function: LSF) である. ナイフエッジの精密走査には分解能 2 nm のピエゾステージを用いた. 測定で得られた LSF の半値全幅 (FWHM) は 110

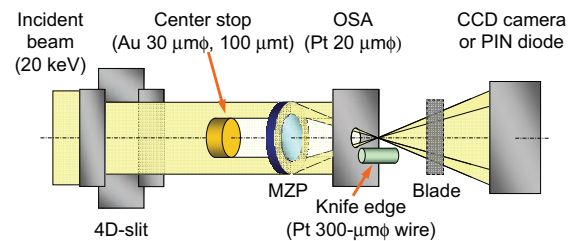


Fig. 3. Optical system for evaluating focusing properties of the MZP constructed at the Hyogo ID-BL (BL24XU) of SPring-8.

nm であった. 円形開口レンズの場合, 点像分布関数 (point spread function: PSF) の動径方向のビームプロファイルと LSF の形状がほぼ一致するため, LSF の FWHM を集光ビームサイズとすることが多い. しかしながら本 MZP の場合, 作製上の制約から狭い輪帯開口を持ち, LSF は強いサイドピーク (副極大) の影響を受けるため, PSF とは大きく異なるビームプロファイルとなる. すなわち, LSF の FWHM は PSF のそれよりかなり大きくなる. そこでコンピュータトモグラフィー (CT) の再構成原理を応用して, LSF から PSF を求めた. その原理の概念を Fig. 4 に示す. ナイフエッジ (Nanoslit) を X 方向に走査して得られる強度分布が LSF である. ナイフエッジの回転角を θ とすれば, ナイフエッジの位置 X での LSF の値は, 焦点周りの強度分布 (PSF) の Y 方向への積分値なので, $LSF(X, \theta)$ は X 線トモグラフィーにおける線吸収係数の投影に対応する. 従って, 焦点周りの強度分布を線吸収係数分布とみなせば, CT 再構成の原理をそのまま適用することによって PSF を計算できる. 本研究ではまず第一段階として, 1 つの LSF を

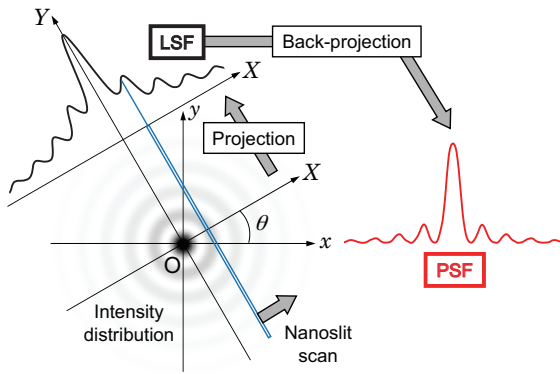


Fig. 4. Diagram showing calculation of PSF from LSF based on tomographic reconstruction.

全投影方向で等しいとして CT 再構成計算を行った。その結果を Fig. 5 に示す。得られた PSF の FWHM は 33 nm となり、Fresnel-Kirchhoff の回折積分により求めた値 (35 nm) とほぼ等しいことを確認した。

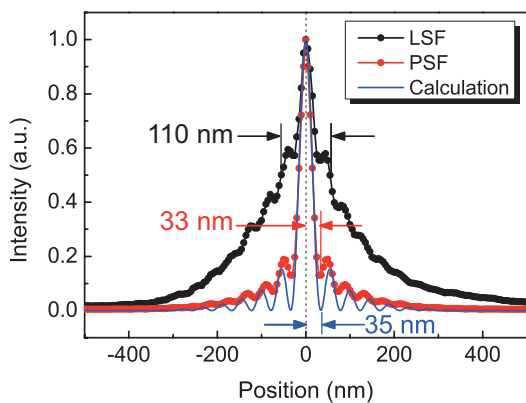


Fig. 5. Measured LSF (black), tomographically reconstructed PSF (red), and PSF calculated using Fresnel-Kirchhoff diffraction integral (blue).

走査型顕微鏡

製作した MZP を走査型顕微鏡に応用した。Fig. 6 はテストチャートの透過強度像である。チャートのパターンは厚さ 500 nm のタンタル製で、20 keV における吸収率はわずか 5% である。2 次元走査のピクセル数は 80×80 で、ピエゾステージのステップピッチが 25 nm、測定時間は 0.5 秒/ピクセルである。光束密度は約 1.5×10^7 photons/s であった。像が歪んでいるのは、測定中のドリフトのためである。鉛直方向と水

平方向で line-&-space (L&S) のコントラストが若干異なるが、これは MZP の非点収差のためではなく、光学系のドリフトの影響により測定に長時間を要する方向の解像力が見かけ上劣化したためである。走査方向を変えることで、鉛直・水平両方向で 50 nm の L&S が解像できたことがその証左である。

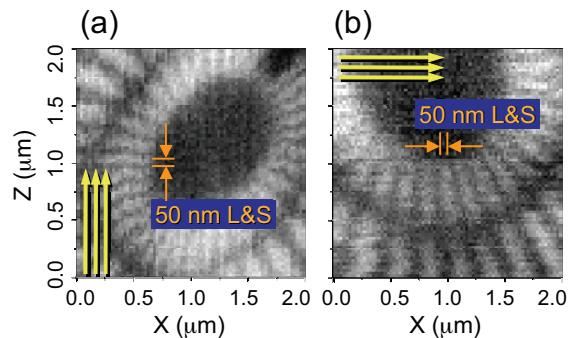


Fig. 6. Scanning transmission images of a Siemens star pattern. Yellow arrows indicate the scanning sequence.

謝辞

この開発は独立行政法人科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業による成果である。本開発による成果は、複数の論文として公表済みである [5]。それらは、課題番号 2007B~2010B3200 で行われた実験による成果である。

参考文献

- [1] D. Rudolph, B. Niemann, and G. Schmahl: *Proc. SPIE* **316**, 103 (1981).
- [2] H. Takenaka, T. Kawamura, Y. Ishii, and S. Asagiri: *J. Appl. Phys.* **78**, 5227 (1995).
- [3] J. Maser and G. Schmahl: *Opt. Commun.* **89**, 355 (1992).
- [4] G. Schneider: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2242 (1997).
- [5] T. Koyama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013705 (2012), T. Koyama *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1365**, 24-27 (2011), T. Koyama *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1365**, 100-103 (2011), H. Takenaka *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **186**, 012066 (2009), T. Koyama *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **186**, 012074 (2009), T. Koyama *et al.*, *Applied Physics Express* **1**, 117003 (2008).

2009A3202, 2009B3202, 2010A3202, 2010B3202,
2011A3202, 2011B3202

BL24XU

高平行度 X 線マイクロビームの形成とその応用研究 Formation and Application of Highly Parallel X-ray Microbeam

津坂 佳幸¹, 衣笠 陽揮¹, 荒井 美智子¹, 澤田 沙希¹, 下田 麻由¹, 尾上 貴洋¹, 裕 和輝¹,
高野 秀和¹, 籠島 靖¹, 松井 純爾², 石川 靖³, 和田 一実³

Yoshiyuki Tsusaka¹, Haruki Kinugasa¹, Michiko Arai¹, Saki Sawada¹, Mayu Shimoda¹,
Takahiro Onoue¹, Kazuki Hazama¹, Hidekazu Takano¹, Yasushi Kagoshima¹,
Junji Matsui², Yasushi Ishikawa³, Kazumi Wada³

¹ 兵庫県立大学大学院物質理学研究科, ² (公財) ひょうご科学技術協会, ³ 東京大学大学院工学研究科

¹Graduate School of Material Science, University of Hyogo,

²Hyogo Science and Technology Association,

³Graduate School of Engineering, The University of Tokyo.

概要: SPring-8 BL24XU 実験ハッチ B1 に 3 種の高平行度 X 線マイクロビームを形成した。Si チャンネルカット結晶と X 線ミラーを組み合わせて、ほぼ回折限界に達したマイクロビームを形成することに成功した。このビームを用い、フォトニクス用のシリコン上 Ge メサ (台形構造) および梁構造シリコンの歪み評価を行なった。シリコン上 Ge メサの測定では、Ge メサがシリコン基板からの引っ張り応力を受け、約 0.17 % 格子収縮していることを明らかにした。これは有限要素法によるシミュレーション結果とよく一致している。梁構造シリコンの歪み測定では、梁上で格子定数がほぼ一定であることを明らかにした。また、梁の付け根から 8 μm 上では格子面間隔が 0.03 % 程度縮小していることが判明した。このとき、Si のバンドギャップへの寄与は -1.7×10^{-4} eV 程度である。

キーワード: X 線マイクロビーム, 半導体結晶, 歪み計測

背景と研究目的

近年の半導体デバイスの構造は、高機能化、高集積化の要求にともなって、極めて微細かつ複雑になりつつある。半導体デバイスとして例えば、シリコン LSI における絶縁膜エッジや SOI (Silicon-on-insulator) ウェーハ、化合物半導体を使った LED や LD などの発光素子、歪み超格子や量子井戸 (MQW) エピタキシャル層を含む光集積回路など、意図的あるいは非意図的を別にして、歪みの局在が素子特性や結晶成長に影響を与えているものが少なくない。これらの局所的な歪みを高精度に測定するには微小領域高精度 X 線回折が有用であり、それを実現するには、平行度の高い X 線マイクロビームが必要である。

本課題では、ビームサイズや発散角の異なる 3 種の X 線マイクロビームを整備し、ユーザーは、それぞれ

試料の特性に従って選択できるよう準備した。また、半導体デバイス評価への応用として Si フォトニクス用単結晶の歪み評価を行った。

実験

1) 高平行度 X 線マイクロビームの形成

高平行度 X 線マイクロビームは SPring-8 BL24XU 実験ハッチ B1 に形成した。高平行度 X 線マイクロビーム光学系を Fig. 1 に示す [1]。

二結晶分光器により 15 keV に単色化されたアンジュレータ光を、水平 30 μm \times 鉛直 100 μm のスリットによって整形する。その後、(111) 表面を持つ 2 つの Si チャンネルカット結晶を用いて、4 回の 333 反射を行い、X 線ビームのエネギー幅を制限する。このビームを水平方向にベントした曲率半径 4 mm のシリ

Table 1. Characteristics of microbeams.

	Beam 1	Beam 2	Beam 3
Concave curvature	4 mm	8 mm	-
Beam size (Hor.)	0.9 μm	1.7 μm	35 μm
Beam size (Ver.)	0.4 μm	0.7 μm	35 μm
Beam divergence (Hor.)	45 μrad	25 μrad	3.5 μrad
Emittance (Hor.)	0.41 \AA	0.43 \AA	1.23 \AA

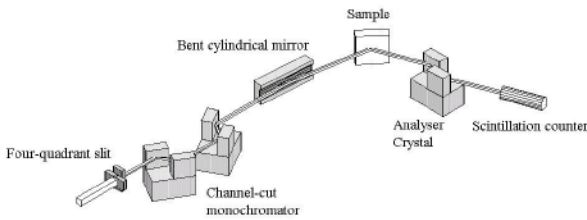


Fig. 1. Highly parallel X-ray microbeam optics.

ドリカルミラーでサンプル上に集光する。ミラーへの斜入射角は 0.24° であり、前置スリットにより制限したX線ビームのミラー表面上の照射領域は $7\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 程度の狭い範囲である。このため、回転楕円面ミラーとの形状差はほとんどない。得られたビームのサイズは $0.9\text{ }\mu\text{m}$ (水平) \times $0.4\text{ }\mu\text{m}$ (鉛直)、水平方向の発散角は $45\text{ }\mu\text{rad}$ である。またビームの強度は約 10^6 cps である(ビーム1)。

上記光学系のミラーを、曲率半径 8 mm のベントシリンドリカルミラーに交換することでビームサイズ $1.7\text{ }\mu\text{m}$ (水平) \times $0.7\text{ }\mu\text{m}$ (鉛直)、水平方向の発散角は約 $25\text{ }\mu\text{rad}$ のビーム(ビーム2)が得られる。さらに、より結晶性の高い試料測定用に、集光ミラーを退避し、サイズ $35\text{ }\mu\text{m}$ (水平) \times $35\text{ }\mu\text{m}$ (鉛直)、水平方向の発散角 $3.5\text{ }\mu\text{rad}$ のビーム(ビーム3)も利用可能である。これら、3つのマイクロビームの特性をTable 1にまとめる。

ビーム1とビーム2の水平方向のビームサイズと発散角の積は 0.4 \AA 程度であり、用いているX線の波長(0.827 \AA)以下になっている。これは、既に光の回折限界に達していることを意味し、これ以上のビームサイズと発散角の縮小を同時に達成することは原理的に不可能である。

2) フォトニクス用シリコン上メサの格子歪み評価

Si フォトニクスは、チップ内配線を光通信へ移行し、LSI の高性能化を図るための技術として期待され

ている。光ファイバ通信に用いられる光のエネルギー領域は 0.95 eV および 0.83 eV で、前者が $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 帯、後者が $1.55\text{ }\mu\text{m}$ 帯であるが、チップ内受信器としてGeを利用する場合、その感度の波長依存性が重要である。Fig. 2にGeの歪み量に対する波長感度依存性を示す[2]。Fig. 2から分かるように、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ の波長域では、無歪みのGeより0.1%以上の引っ張り歪が印加されたGeの方が高い感度を持つことが分かる。そこで、上述のビーム2を用いて、シリコン上に選択成長されたGeメサの格子定数測定を行った。

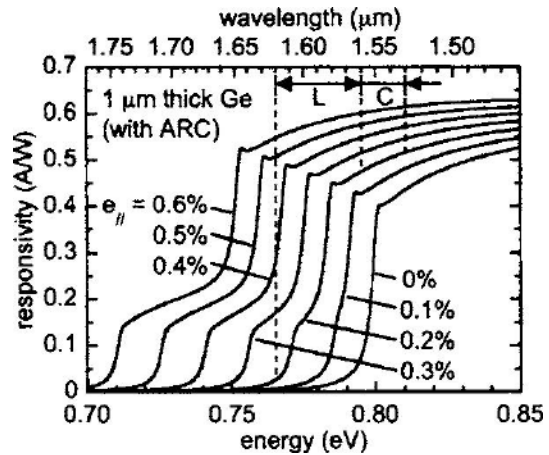


Fig. 2. Responsivity of strained Ge.

用いた試料の模式図をFig. 3に示す。シリコン基板上に SiO_2 マスクを形成し、その後Ge層が選択成長されている。成長温度は $600\text{ }^\circ\text{C}$ である。

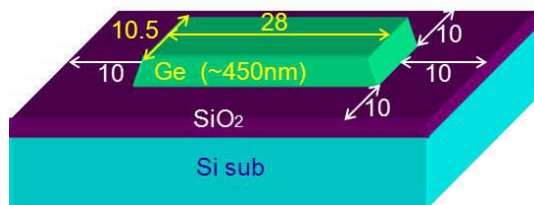


Fig. 3. Area selective Ge layer on Si.

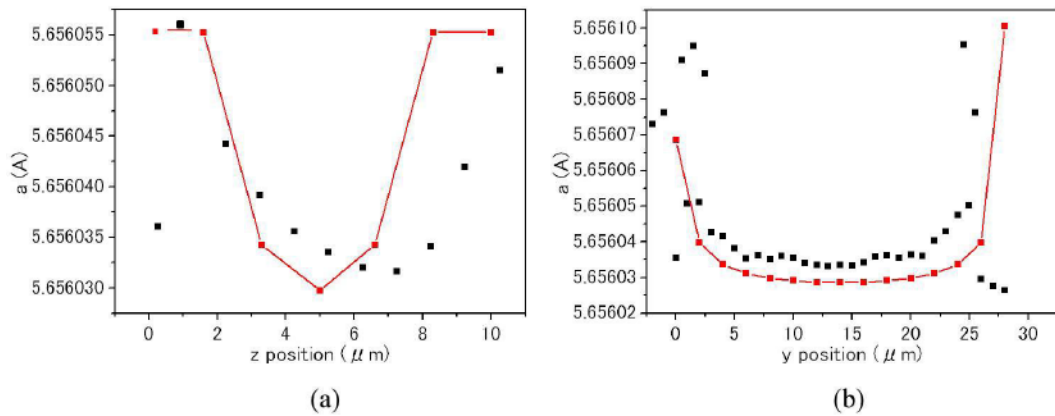


Fig. 4. Lattice parameter changes along (a) the long side and (b) short side of a rectangle.

Ge層の格子定数は、逆格子マップ測定より求めた。Fig. 3のGe層に対して、短手方向、長手方向にX線の照射位置を変えながら逆格子マップ測定を行い、Ge層の格子定数分布もあわせて測定した。その結果をFig. 4に示す。Fig. 4の(a)は短手方向、(b)は長手方向に沿った格子定数の変化である。また、黒のデータ点が測定から求めた格子定数である。

Fig. 4からGeの格子定数は、バルク結晶のそれと比べて小さく、さらに、端部に比べて中心部ではより大きな格子収縮が起きていることが分かった。格子収縮の最大値はGeのバルク結晶に比べ0.171%小さい。この格子収縮は、SiとGeの熱膨張係数の違いが原因である。Si基板上にGeをエピタキシャル成長させ、結晶成長時の高温から室温に冷却する過程で、Geには引っ張り応力が生じ、<001>方向の結晶収縮が起こる。Fig. 4の赤のデータ点は、有限要素法を用いたシミュレーション結果であり、測定値とよく一致している [3]。

3) フォトニクス用梁構造シリコンの歪み評価

フォトニクス用受信器の別の候補として、梁構造シリコンの格子定数評価も行った。Si固有のバンドギャップは1.11 eVで、通信に用いられる波長帯の光には感度をもたない。この問題は、Si結晶に歪みを付加することで対応できる可能性がある。それには、受光素子用歪みSiの歪み制御が重要である。

そこで、上述のビーム1を用いて、フォトニクス用梁構造シリコンの歪み評価を行った。用いた試料は、SOI層とSiO₂層がコの字のパターンでくりぬかれた

SOIウェーハで、くりぬかれた部分はFig. 5に示すような中空の梁状Siの構造を持つ。

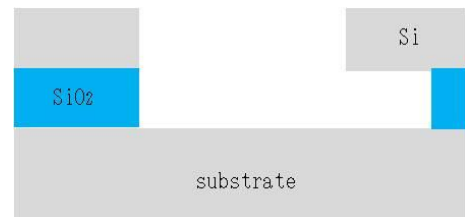


Fig. 5. Beam structure of Si.

梁の長さおよび幅は、20 μm、5 μmであり、梁に力を加えることでSiに歪みを加えることが可能であるが、今回は意図的な歪みは加えていない。この梁構造SiにX線を照射し、ロッキングカーブ測定と逆格子マッピングにより結晶性および格子定数を測定した。

X線の照射位置を変えながら、ロッキングカーブ測定を行ったところ、梁の付け根近傍数μmでSOI層が凹凸構造をとっていることが判明した。SOIウェーハ作製の工程でSiとSiO₂との熱膨張係数の違いから、SOI層では格子収縮が生じることが知られている。そこへパターンを描くことにより、梁の付け根上部で局所的な格子面傾斜が生じたと考えられる。

また、照射位置を変えながら逆格子マッピングを行い、<004>方向の格子定数の変化を測定した。Table 2に逆格子マップ測定から求めた格子定数の結果を示す。

梁上での格子面間隔はほぼ一定であるが、梁の付け根から8 μm上では格子面間隔が0.03%程度縮小し

Table 2. Results of lattice parameter measurements.

Distance from the base of Si beam	Lattice parameter
+37 μm	1.35785 [\AA]
+8 μm	1.35725 [\AA]
+1 μm	1.35773 [\AA]
0	1.35774 [\AA]
-2 μm	1.35791 [\AA]
-3 μm	1.35789 [\AA]
-8 μm	1.35786 [\AA]
-13 μm	1.35790 [\AA]

ていることが判明した。このとき、バンドギャップへの寄与は -1.7×10^{-4} eV 程度である。

今後の課題

SPring-8 BL24XU 実験ハッチ B1 に 3 種の高平行度 X 線マイクロビームを形成した。このうち、X 線ミラーを用いたマイクロビームはほぼ回折限界に達した

が、X 線ミラーを用いない場合は、回折限界に達しておらず、さらなる工夫の余地があると思われる。

形成したマイクロビームを用いて、フォトニクス用のシリコン上 Ge メサおよび梁構造シリコンの歪み評価を行った。今回の測定で、十分な位置分解能で Ge および Si の格子定数が測定できることが分かった。今後、意図的な歪みを印加した梁構造シリコンやその他のフォトニクス試料の格子定数測定および歪み測定を行う予定である。

参考文献

- [1] S. Takeda, K. Yokoyama, Y. Tsusaka, and Y. Kagoshima, J. Matsui, and A. Ogura: *J. Synchrotron Rad.* **13**, 373 (2006).
- [2] Y. Ishikawa, K. Wada, J. Liu, D. Cannon, H. Luan, J. Michel, and L. Kimerling: *J. Appl. Phys.* **98**, 013501 (2005).
- [3] Y. Tsusaka, H. Takano, K. Kagoshima, J. Matsui, S. Park, Y. Ishikawa, and K. Wada: *Diamond Light Source Proceedings 1/SRMS-7*, e117 (2010).

2009A3203, 2009B3203, 2010A3203, 2010B3203,
2011A3203, 2011B3203

BL24XU

BL24XUにおけるマイクロビーム，マイクロイメージングの高度化 Development of X-ray Microfocusing and Microimaging Station at BL24XU

高野 秀和
Hidekazu Takano

兵庫県立大学大学院物質理学研究科
Graduate School of Material Science, University of Hyogo

概要： BL24XU の B2 ハッチにおいて展開されているマイクロビーム技術，マイクロイメージング技術の高度化研究について報告する．実験課題は兵庫県立大学X線光学講座による学術研究として行なわれており，関連するさまざまな実験を行っている．これらによる技術開発はユーザー利用光学系の高度化にも密接にかかわっている．本稿ではいくつかのトピックスについて，得られた成果の紹介を行う．

キーワード： X-ray focusing, X-ray microscopy, X-ray tomography, Phase contrast imaging

背景と研究目的

BL24XU の B ブランチでは，マイクロビーム利用に特化したステーションの構築および運用を行っている．中でも上流側のハッチである光学ハッチ B2（以下ハッチ B2）は，試料の高空間分解能観察を目的としており，マイクロビームだけでなくマイクロイメージングについての装置展開を行っている．これらの装置開発における要素技術として，X線光学素子開発，X線集光評価，光学系評価が非常に重要であるが，十分に確立されている技術ではないために極めて専門性が高い．われわれ兵庫県立大学X線光学講座は，これらの要素技術開発を学術研究として行っており世界的にも高い水準の技術を有している．また本講座では，ハッチ B2 におけるステーション管理，運営について主体的に携わっており，ユーザー利用光学系の準備，実験サポートを行っている．技術相談等によりユーザーの要望に対して要素技術を応用したソリューションの提案ができるため，ユーザー利用光学系や測定方法への要素技術の直接的なフィードバックを可能としている．本稿では，2011B 期までに行ってきた学術研究およびユーザー利用光学系開発のうち，以下のトピックスについて紹介する．

1) 新規 X 線光学素子の開発

X線を集光または光学結像する機能を持つ光学素子は，高空間分解能イメージングにおいて非常に重要である．現在，硬X線領域における集光サイズの最小値は 7 nm に達しており [1]，さらなる微小化に向けて様々な光学素子が提案，開発されている．われわれは，既存の光学素子に比べて作製が容易かつ，ナノメートルオーダーの集光が原理的に可能な新しいX線集光素子開発である，全反射ゾーンプレート (Total reflection zone plate: TRZP) の開発を行っている [2]．TRZP は Fig. 1(a) のように，平面基板に反射型不等間隔回折格子を描画したものであり，X線を斜入射することで見かけ上の格子間隔が小さくなる効果を利用することで，描画サイズに比べて非常に小さい集光サイズを可能にする．通常のリソグラフィ技術を用いて

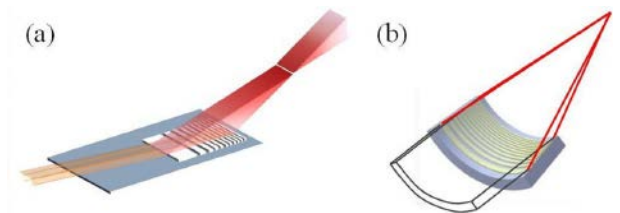


Fig. 1. Schematic drawing of the TRZPs. (a) linear focusing type, (b) point focusing type.

作製可能であるにもかかわらず、多層膜非球面鏡、ラウエレンズのような次世代型X線光学素子と同等の高い理論集光性能を有する。また、Fig. 1(b)のような円錐基板を用いることにより、2次元集光が可能となる。

2) マイクロビーム応用光学系の開発

X線集光ビームを試料に照射し、試料を走査することで高位置分解能でのマッピング測定ができる。試料からは様々な信号が得られるため、それらを利用することで多角的な測定が可能となる。

現在、ユーザー利用光学系として、広角回折(Wide angle x-ray diffraction: WAXD)および蛍光分析(X-ray fluorescence analysis: XRF)測定が可能である。WAXD測定では、内部応力、結晶化度等について局所的に評価することができ、XRFでは試料の元素組成のイメージング測定ができる。WAXD測定にフラットパネル検出器(FPD)を用いることで、WAXD、XRFを同時に測定することも可能となっている。

また、新しいイメージング光学系として走査型微分位相顕微鏡光学系(Differential phase contrast: DPC)の整備を行った。非常に簡単なセットアップの光学系を考案し、従来の光学系に組み込んで使用できるため、XRFとの同時測定や、オフセット(回折角に対して)条件であればWAXDとも同時測定が可能である。

X線の位相変化を利用することで、吸収差の少ない試料を高コントラストで観察することができるため、軽元素試料や薄板試料のイメージングや位置モニターとして利用できる。さらに、試料を回転して走査を行うことで、試料断面の屈折率分布が得られる位相トモグラフィ測定への応用が可能であり、通常の吸収法では観察が困難な試料の内部構造を非破壊で得ることができる。

3) 高空間分解マイクロトモグラフィおよび4次元トモグラフィ法の開発

X線計算機トモグラフィ(CT)法は、物体内部構造を非破壊で観察する手法であり、医療診断のみならずさまざまな分野で利用されている。放射光を利用したCTは、高い空間分解能が得られるだけでなく、屈折コントラストの利用により高い密度分解能が得られる。われわれは高分解能シンチレーターを用いた可視光変換型X線画像検出器を開発し、高分解能CT光学系を構築、運用している。さらに、放射光の大強度を

利用するため、高速度カメラを組み合わせたX線画像検出器を開発し、高速でCT測定が可能な光学系の構築を行っている[3]。時系列の連続測定が可能であり、従来の3次元空間情報に時間の次元を付与した、4次元CTの測定が可能となる。試料の動的変化を捉えることができ、加熱や冷却、応力印加等の*in-situ*測定への応用が可能である。

実験

ブランチBでは、シリコン水平オフセットの二結晶分光器を有しており、単色X線を使用できる。ただし、光源をブランチAと共用しているためアンジュレーターの定格ギャップ値を11.3 mmに固定している。このとき、基本波のエネルギーは10 keVであるが、8の字アンジュレーター由来の半整数次の高次高調波を使用できるため、5~35 keVのエネルギー範囲で5 keV毎のX線エネルギーを任意に利用できる。また、ハッチB2では分光器を退避させることにより、強力なアンジュレーター放射を直接使用できるモードがある。ハッチ内のステーション構成は、上流よりX線吸収端微細構造分析(X-ray absorption edge fine structure analysis: XAFS)ステーション、多目的ステーション、マイクロビーム応用ステーションとなっている。光学素子評価、新規光学系のテスト開発等の先進性の高い学術研究および、高空間分解能CT、4次元CTなどのイメージング法開発、ユーザー利用の光学系については多目的ステーションにスクラップ&ビルドで構築され、集光ビームを用いたWAXD、XRF等の応用光学系は、汎用マイクロビームステーションに常設されている。ただし、ユーザーによってエネルギー、ビームサイズ、発散角等のビームパラメーターや、測定試料が異なるため、ユーザーごとに光学系の調整を行う。

1) TRZPの集光サイズ評価

平面基板を用いた1次元集光型TRZPについて集光サイズ評価実験を行った。TRZPは、シリコン基板上に形成された厚さ10 nmの白金の不等間隔格子であり、電子線リソグラフィにより作製した。格子の最小線幅は700 nm、ゾーン数は1000であり、10 keVのX線を斜入射角6 mradで入射したときに、最小線幅のゾーン位置より1.72 mm下流において、白金パターンからの反射回折光が集光するように設計した。このときの光学系の開口数より決まるレーリー限界

は 13 nm である。集光サイズは暗視野ナイフエッジスキャン法によって測定された。ナイフエッジからのエッジ回折光のみを検出することにより、高い空間感度で線像分布関数が得られる [4]。ナイフエッジには直径 300 μm の白金ワイヤーを使用し、静電容量変位計を内蔵したクローズ制御のヒエゾステージにより駆動した。ステージの駆動精度は 1.7 nm であった。

2) マイクロビーム応用光学系

汎用のマイクロビーム光学系では、X線の集光にフレネルゾーンプレート (FZP) を用いている。基本的に 3 種類、最大 8 種類の FZP を光学系や試料に応じて選択可能である。集光サイズは最小 100 nm、ビーム発散角は 0.05~2.5 mrad で任意に設定可能である。ビーム強度は、サイズ、発散角とトレードオフとなり、最大で 1011 光子毎秒程度が可能である (このときのビームサイズは 3 μm \times 10 μm)。FZP では集光ビーム以外の光を抑制するためにピンホールが必要であり、このために試料周りの作動長が数 mm に制限される。なお、アンジュレーターの高次高調波による高エネルギー成分は FZP 上流の全反射ミラーによってカットされる。測定光学系の概要を Fig. 2 に示す。

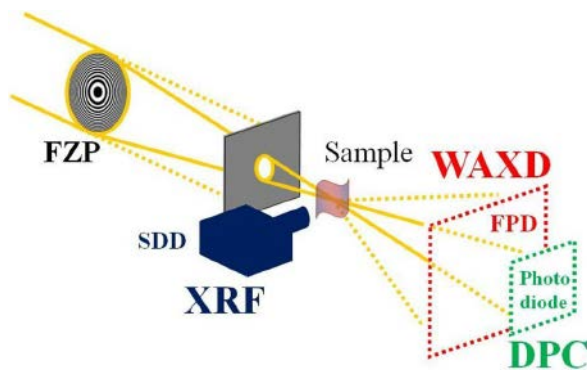


Fig. 2. Schematic diagram of a measurement system using an X-ray focusing beam.

試料からの蛍光 X 線、散乱 X 線はシリコンドリフト検出器によって検出され、マルチチャンネル分析器 (MCA) で弁別される。走査点ごとに MCA で得られるスペクトルを取得する測定モードを用いれば、励起可能な全元素マッピング測定が可能である。試料からの回折線は FPD で検出され、 2θ で最大 30 度程度の全周測定が可能である。高角度分解能測定にはイメージングプレートも利用できる。また、試料は θ - 2θ 回

折計 (水平方向) に設置されており、カウンターを用いた測定も可能である。DPC 測定では強度検出器を 2 つ使い、一つを試料透過光 (イオンチェンバーなどの透過型検出器)、もう一つは試料透過光を半分遮蔽して検出する。これらを利用すると、試料による屈折の変化を強度変化に変換できるため、試料での位相変化の位置微分情報が抽出できる。微分位相を積算することで位相コントラスト像が得られる。

3) 高空間分解能 CT および 4 次元 CT 光学系

高空間分解能 CT は、YAG 単結晶シンチレーターと冷却 CCD カメラを利用した画像検出器を用いる。リレー光学系には光学顕微鏡用対物レンズを使用し、20 倍において実効画素サイズは 0.68 μm となる。通常の測定 (1200 投影) に要する測定時間は 40 分程度である。

4 次元 CT 光学系では、発光減衰の早い P46 粉末蛍光体と CMOS ベースの高速度カメラを組み合わせる。リレー光学系は、取り込み効率の高いカメラレンズ系を使用し、実効画素サイズを 3~5 μm に設定する。このとき、高速度カメラにおいて 1500~6000 フレーム毎秒での撮影が可能となる。試料を高速に回転 (最速 17.3 回転毎秒) させ、連続画像取得を行うことで時系列の CT 測定が行われる。CT 光学系における最大視野のサイズは入射ビームによって決まっており、縦 1.2 mm、横 1.7 mm である。

結果および考察

上述の実験で得られた結果について紹介を行う。以下はすべて 10 keV の X 線 (結晶分光器による単色光) を使用した。

1) TRZP の集光サイズ評価

Fig. 3(a) に 1 次元集光型 TRZP の集光サイズ評価結果を示す [5]。メインピークの半値全幅は 14.4 nm であり、すべてのゾーンについてフレネル・キルヒホフ回折積分した計算結果 (赤線) とほぼ一致した。メインピークはほぼ回折限界の集光サイズを示しているが、いくつかのサイドピークにパワーが分散されている。描画されたゾーンの位置誤差は許容内であるため、基板の平坦度に起因しているものと考えている。

1 次元型 TRZP と同じパラメーターをもつゾーンを円錐基板に描画した 2 次元集光型 TRZP について、集光点の計算をしたものを Fig. 3(b) に示す [6]。こ

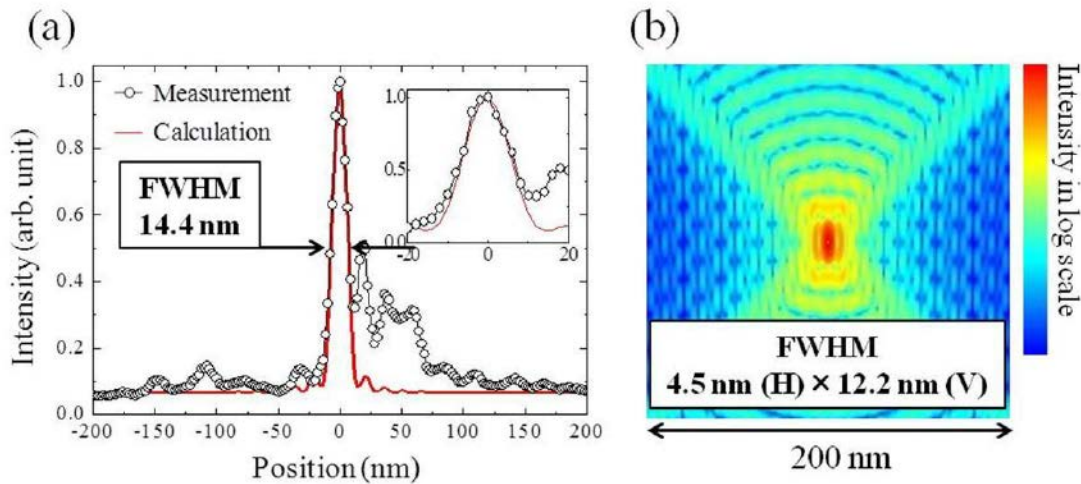


Fig. 3. (a) An experimental focusing result of a linear focusing type TRZP. (b) A focusing calculation result of a point focusing type TRZP.

のとき、円錐の曲率半径はゾーンの upstream 側で $50\ \mu\text{m}$ 、downstream 側で $35\ \mu\text{m}$ であるため、作製を考慮して開放型の円錐基板を想定し、動径角 90 度分を開口領域とした（部分輪帯開口）。計算結果では半値全幅で $4.5\ \text{nm} \times 12.2\ \text{nm}$ の集光サイズが得られ、極めて微小な 2 次元集光が可能であることが示唆された。

2) マイクロビーム応用光学系

マイクロビーム光学系で得られるデータの例について手法別に示す。試料はすべて未処理の毛髪である。Fig. 4 は、下側の図に対応する部位にビームが入射したときに得られたそれぞれの WAXD 像である。Fig.

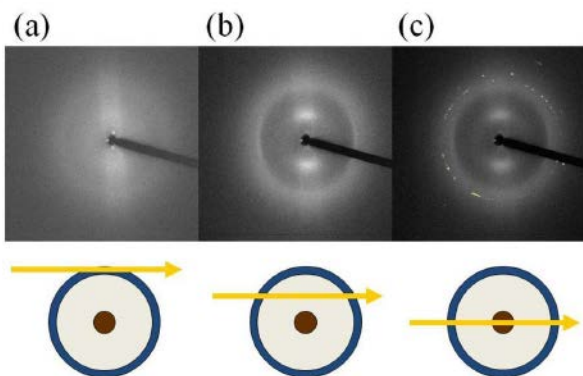


Fig. 4. Local WAXD images of a human hair using an X-ray focusing beam. Each image shown in (a), (b), (c) was obtained at different positions of sample shown in the lower figure, respectively.

4(a) ではキューティクル構造由来の散乱が小角領域に見られ、Fig. 4(c) では、毛髪中心部のメデュラ領域における微量含有金属由来の回折点群が観察されている。定による多元素同時マッピング像である。元素による分布の違いを高い分解能で観察できている。

Fig. 5 は、樹脂包埋して薄片化した試料の XRF 測定による多元素同時マッピング像である。元素による分布の違いを高い分解能で観察できている。

Fig. 6 は DPC 測定を位相 CT に応用して得られた

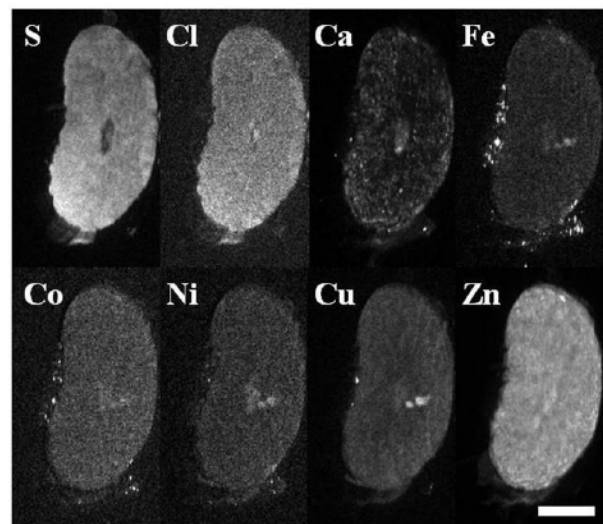


Fig. 5. Multi-elemental images of a cross-sectional slice of a human hair obtained by a scanning XRF measurement.

再構成像である。試料を併進（水平方向）と回転（垂直軸周り）で2次元走査することで測定し、その走査断面の屈折率分布（実数部）が得られている。通常の吸収コントラストでは観察が難しいコルテックス細胞間の空隙などが観察できている。

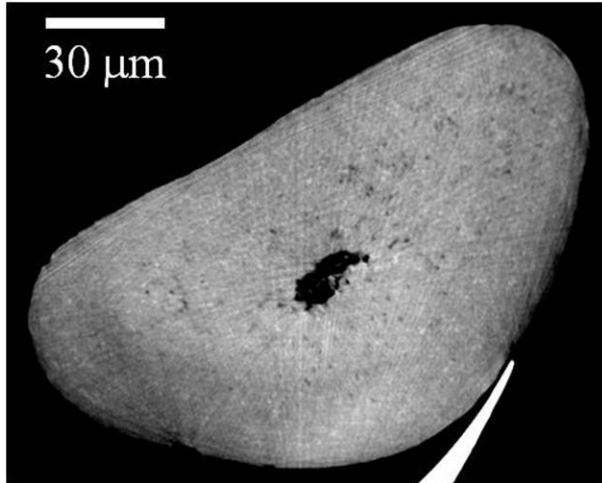


Fig. 6. A reconstructed cross-sectional image of a human hair obtained by phase contrast X-ray scanning tomography.

3) 高空間分解 CT および 4 次元 CT 光学系

高空間分解 CT 光学系で得られた植物組織（爪楊枝）の断層再構成像を Fig. 7 に示す。数ミクロンの微小管を解像できており、高い空間分解能が得られている。

Fig. 8 は、発泡の様子を 4 次元 CT で観察した結果を示している。直径 1 mm のガラスキャピラリー内に保持したホットケーキミックス水溶液をビーム照射によって発泡させた。実効画素サイズ $3.4 \mu\text{m}$ において撮影速度は 3000 フレーム/秒、試料を 10 回転毎秒の速度で回転させたため、投影数 150 の CT 像を秒間 20 取得できた。Fig. 8 は同じ高さの断層再構成像を抽出して時系列に表示したものであり、各画像の左上に撮影開始からの経過時間を示している。

今後の課題

TRZP の今後の開発について、まず 1 次元型においては、厚い平面基板を使用することでパターンニングによる平坦度の乱れを回避する。ゾーンパターンにラ

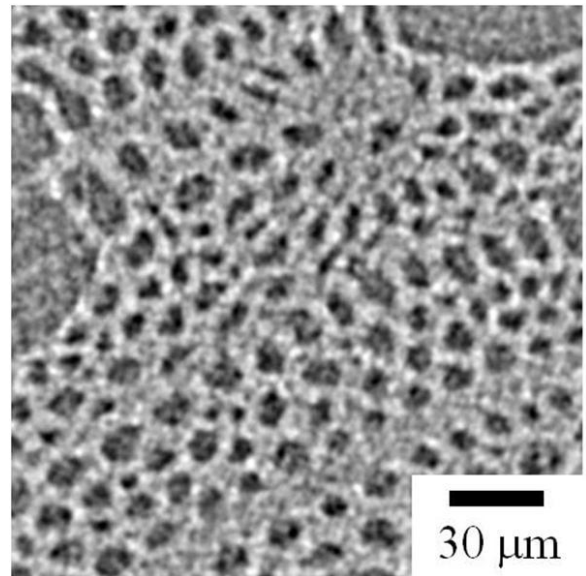


Fig. 7. A reconstructed slice image of a wooden tissue obtained by a high-resolution CT system.

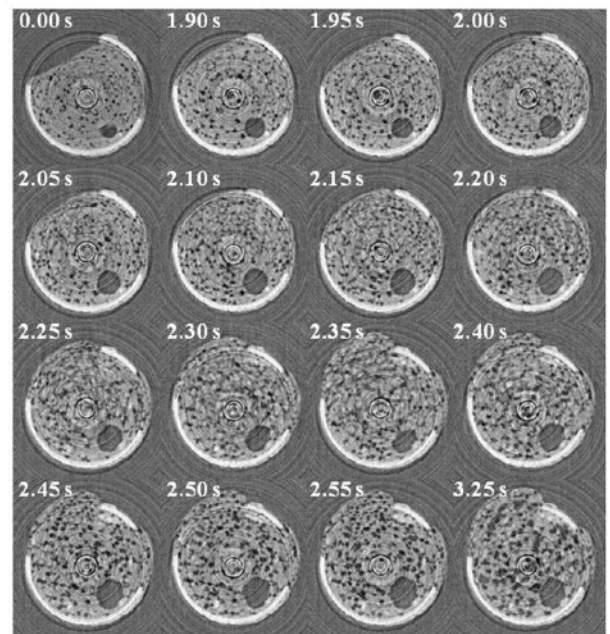


Fig. 8. A experimental result of four-dimensional CT measurement. The sample is water solution of baking powder in a glass capillary with outer diameter of 1 mm. Reconstructed cross sectional images in time series were shown in the figure.

ミナー型格子を採用し、回折効率の向上を狙う。さらに、最小線幅を 70 nm 程度に設定することで、5 nm 以下の集光サイズ実現を目標とする。また、焦点が一

致するようにした 1 次元型 TRZP をタンデムに直交配置し、2 次元集光を試みる。2 次元型においては、曲率半径の大きい円筒基盤を利用したプロトタイプについて試作を行い、集光評価を行う。曲面基板へのパターン描画については、長焦点深度の X 線集光ビーム利用を検討する。

マイクロビーム応用光学系については、試料からのコンプトン散乱を利用した、重元素中の軽元素弁別イメージング法について開発を行う。また、試料走査で得られた WAXD 像から結晶粒、粒界、応力分布等の情報を抽出してマッピングするシステムの構築を行い、より多角的な分析が可能なステーションへの拡張を行う。

高分解能 CT 光学系では、検出器の高度化を行い、より高い濃度分解能で短時間計測が可能なシステムへの改良を行う。4 次元 CT システムでは、時間分解能、空間分解能の高度化を行っていく。試料についても、加熱、冷却、応力印加等の測定環境整備を行っていく。また CT 再構成について、GPU による並列計算を利用したシステムを導入し、計算速度の向上を行う。

その他、ここでは紹介していない事例として、X 線結像顕微鏡、エッジ回折イメージング [7] 等の開発も本課題で行なっており、引き続きこれらを含めた X 線

領域における集光技術、イメージング技術についての開発高度化を行っていく。

参考文献

- [1] H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi: *Nat. Phys.* **6**, 122-125 (2010).
- [2] T. Tsuji, H. Takano, T. Koyama, Y. Tsusaka, and Y. Kagoshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 030207 (2010).
- [3] H. Takano, K. Yoshida, T. Tsuji, T. Koyama, Y. Tsusaka, and Y. Kagoshima: *J. Phys. Conf. Ser.* **186**, 012049 (2009).
- [4] H. Mimura, H. Yumoto, S. Matsuyama, S. Handa, T. Kimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi: *Phys. Rev. A* **77**, 015812 (2008).
- [5] H. Takano, T. Tsuji, T. Hashimoto, T. Koyama, Y. Tsusaka, and Y. Kagoshima: *Appl. Phys. Express* **3(7)**, 076702 (2010).
- [6] H. Takano, T. Tsuji, and Y. Kagoshima: *Proc. SPIE* Vol. 8139, 81390D (2011).
- [7] H. Takano, T. Hashimoto, T. Tsuji, T. Koyama, Y. Tsusaka, and Y. Kagoshima: *Rev. Sci. Instrum.* **81(7)**, 073702 (2010).

微小角入射 X 線回折法によるポリ- α -オレフィン/接着剤界面の微細構造Microstructures of Poly- α -olefin/Adhesives Interface
Using Grazing Incidence X-ray Diffraction

小寺 賢¹, 駒田 めぐみ¹, 横山 和司², 竹田 晋吾³, 松井 純爾², 西野 孝¹
Masaru Kotera¹, Megumi Komada¹, Kazushi Yokoyama², Shingo Takeda³,
Junji Matsui², Takashi Nishino¹

¹ 神戸大学大学院工学研究科, ² (公財) ひょうご科学技術協会放射光ナノテク研究所,

³ スプリングエイトサービス株式会社

¹Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University,

²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association,

³SPring-8 Service Co. Ltd.

概要: アイソタクチックポリプロピレン (*it*.PP) に対するプライマー処理の効果を, 微小角入射 X 線回折測定により微細構造 (特に *it*.PP 結晶の配向変化) の観点より検討した. その結果, プライマー処理により *it*.PP 結晶の 111 反射の相対強度比が in-plane 方向のみで増加した. これより, *it*.PP 結晶はプライマー処理により配向変化し, この変化が接着強度上昇に結びついたものと考えられた.

キーワード: ポリ- α -オレフィン, プライマー, 配向変化, 接着表面/界面

背景と研究目的

工業的に最も汎用される高分子材料は, ポリエチレンやポリプロピレンなどに代表されるポリ- α -オレフィン類であるが, これらは極性官能基を持たないことから, たとえば, 瞬間接着剤として代表的なシアノアクリレート (CA) 系接着剤では一般に接着が困難である. そのため, 予め被着面に対してプライマーと呼ばれるアミン類などの低分子溶液を塗布・乾燥処理を施した後, 接着剤を塗布する. この手法により, 接着強度は 1.8 N/cm (粘着テープ程度) から 30 N/cm 以上 (基材の凝集破壊) と約 15 倍も増加する [1]. また, プライマー溶液塗布から接着剤塗布までの乾燥時間を「オープンタイム」と呼び, この接着強度はオープンタイムに依存することも知られている.

一般的に接着という現象の原因としては, アンカー効果や化学結合, 静電的相互作用, 分子間力, 分子拡散などが考えられているが, 実験的な証明はなされておらず, その詳細は未だ不明である. これは, プライマー溶液の塗布により影響を受ける領域が基板の極表面近傍のみと考えられ, プライマー処理層及び接着剤

層を含めた被着体の界面領域は全体積から比較するとその体積分率がわずかとなるのみならず, 埋もれた界面層であるため, 高 S/N 比で構造情報を捉えることは極めて困難である.

本実験では, X 線を試料表面に対してすれすれの角度で入射する微小角入射 X 線回折法を用い, 基板としてポリ- α -オレフィン類のなかでも耐熱性や耐薬品性に優れるアイソタクチックポリプロピレン (*it*.PP) を取り上げ, プライマー処理が与える接着力増加のメカニズム解明を目的とし, *it*.PP 結晶の微細構造を検討した.

実験

アタクチック成分の除去を目的にソックスレー抽出した *it*.PP (住友化学 (株), NOBLEN HD 100G2) を 170 °C にてテトラリンに溶解 (0.3 wt%) させ, 170 °C に保温した Si ウェハ上へスピンコート法 (1500 rpm, 1 2sec + 2500 rpm, 60 sec) により成膜した. なお, X 線反射率測定より評価した膜厚は 40 nm であった. N,N-ジメチル-n-オクタデシルアミンのエタノール溶

液 (0.1 wt%) をプライマー溶液として用い、*it*.PP 薄膜上にスピコート法 (800 rpm, 12 sec + 1500 rpm, 60 sec) により塗布した。

微小角入射 X 線回折測定は、BL24XUA2 ハッチに設置した回折計を用い、自作チャンバーにより試料雰囲気 He 置換した。入射側スリットにより整形した X 線 (X 線エネルギー: 10 keV, 0.15 mm (Horizontal) × 0.15 mm (Vertical)) を、*it*.PP の X 線臨界角 ($\alpha_c = 0.12$ deg.) 以上である $\alpha = 0.16$ deg. にて入射し、受光側ソーラーズリット (0.4 deg.) を搭載した NaI シンチレーション検出器で試料面内および面外方向にスキャン (スキャン条件: 0.1 deg./step, 2 sec/step) した。

接着試験については、プライマー溶液を塗布した *it*.PP フィルム (20 mm × 50 mm) 2 枚に対して、オープンタイムを変化させてシアノアクリレート系接着剤を塗布・接着させることで試料を作製し、180° 剥離試験により、その剥離強度の平均値を接着力とした。

結果および考察

Fig. 1 には、プライマー溶液塗布前後 (塗布後 3 時間後) における *it*.PP 薄膜の (a) 面内および (b) 面外 X 線回折プロファイルを示した。Natta らによると *it*.PP の結晶構造は単斜晶系に属し、その格子定数は $a = 6.65$ Å, $b = 20.96$ Å, c (繊維軸) = 6.50 Å, $\beta = 99.3$ deg. と報告され、分子鎖が 3 モノマーで 1 回転する α 型 3/1 らせん構造を有する [2]。回折プロファイルより、*it*.PP 薄膜は α 型として結晶化していることが分かった。しかし、面内および面外の回折プロファイルにおいて各反射の相対強度比が異なることから、今回作製した *it*.PP 薄膜は a 軸が基板に対してほぼ垂直となるように結晶配向していることが明らかとなった。この薄膜にプライマー溶液を塗布すると、面内回折における 111 反射強度のみが大きく増加した。ただし、各反射の回折ピーク位置および半値幅の大きな変化は見られないことから、*it*.PP 結晶の面間隔および微結晶サイズに変化はなかった。

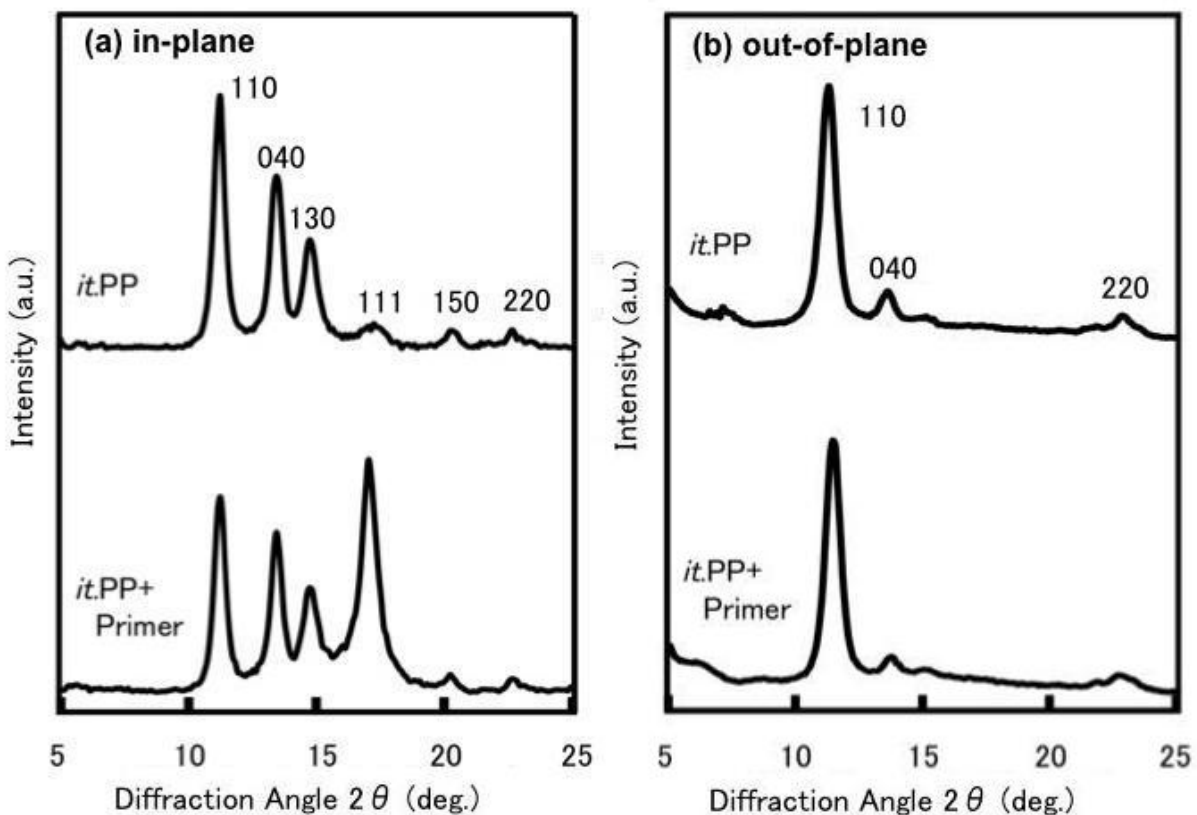


Fig. 1. Grazing incidence X-ray diffraction profiles of *it*.PP+Primer thin films.

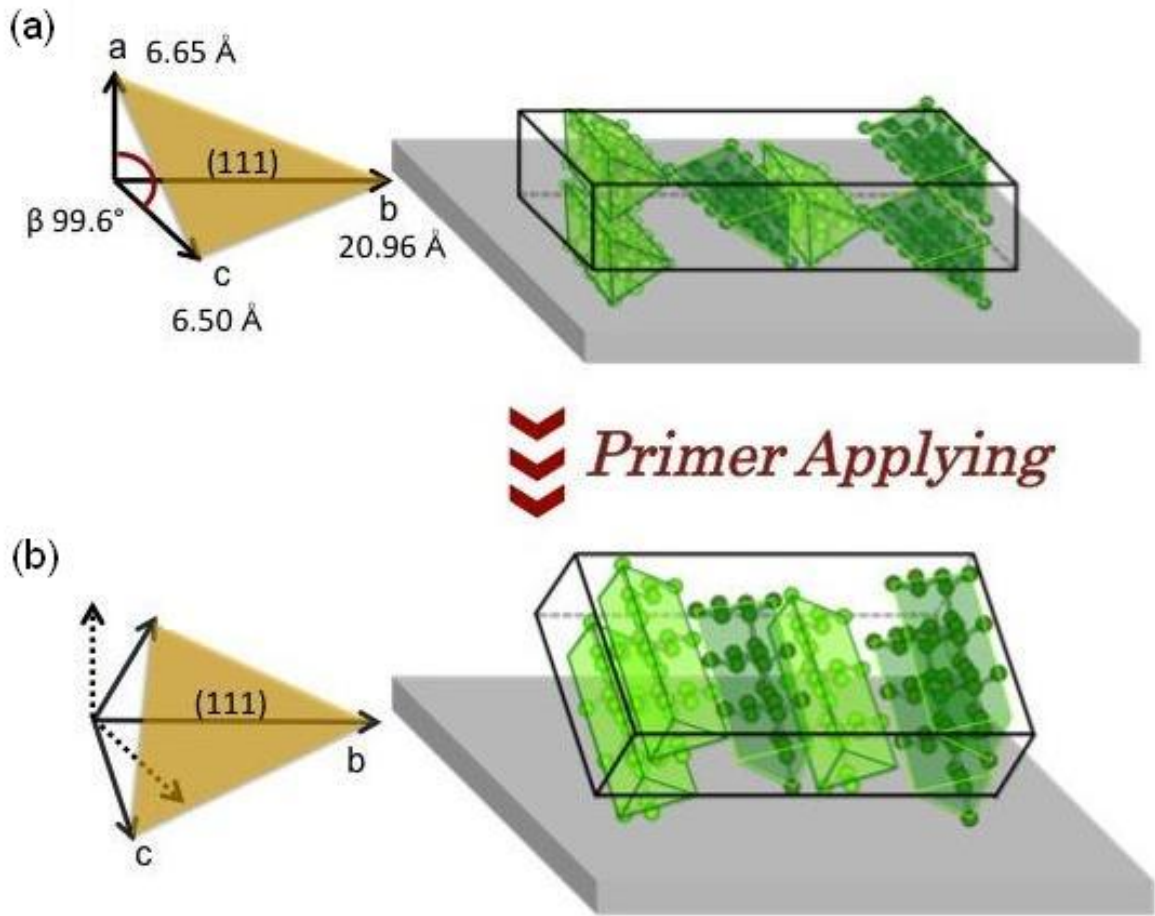


Fig. 2. *it*.PP molecular models in surface before and after applying primer.

Fig. 2には、プライマー溶液塗布前後における薄膜中での *it*.PP 結晶の配向変化模式図を示した。プライマー溶液の塗布により面内回折 111 反射強度のみが大きく増加したことから、111 反射の散乱ベクトルが試料表面とほぼ平行となるように配向変化したものと考えられた。つまり、*it*.PP 結晶の a, c 軸が b 軸周りに回転した。

Fig. 3には、オープンタイムの経時変化に伴う、(a) 面内回折プロファイルおよび (b) 面内回折プロファイルにおける全ての結晶回折ピーク面積に対する 111 反射の回折ピーク面積比と接着強度の関係を示した。プライマー溶液の塗布により、わずか 0.3 時間という短時間のオープンタイムで面内 111 反射強度は急激に増加し、その後わずかな増加が見られた。しかし、およそ 5 時間後以降では緩やかに減少し、オープンタイム 10 時間においても初期の回折強度まで戻ることにはなかった。また、接着強度についてもオープンタイ

ムおよそ 4 時間を最大値とするよう未処理に比較し約 15 倍増加したが、その後は接着強度の低下がみられ、オープンタイム 10 時間では最大値の半分程度の接着強度しか示さなかった。この接着強度の挙動は面内 111 反射強度の挙動とほぼ対応していることから、プライマー溶液塗布による *it*.PP 結晶の配向変化が接着力増加の一因になっていると考えられた。このメカニズムの詳細については検討中であるが、低分子であるプライマー溶液は塗布後ただちに *it*.PP 薄膜表面から内部へ浸透すると考えられる。しかし、*it*.PP 結晶の面間隔および微結晶サイズは変化しなかったことから、プライマー分子である N, N -ジメチル- n -オクタデシルアミンは優先的に *it*.PP の非晶領域に拡散することで、このようなモルフォロジー変化が *it*.PP 結晶の配向変化をもたらしたと推測している。

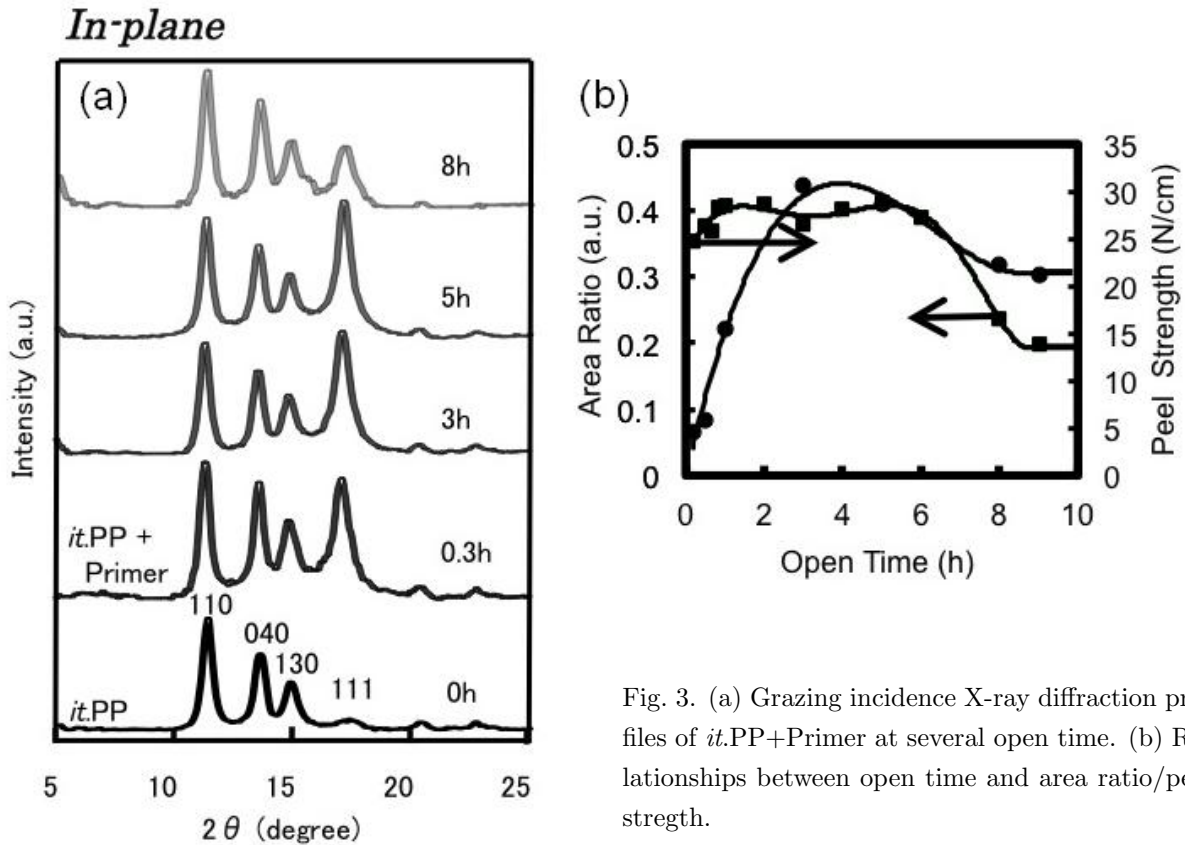


Fig. 3. (a) Grazing incidence X-ray diffraction profiles of *it.PP*+Primer at several open time. (b) Relationships between open time and area ratio/peel strength.

まとめと今後の課題

難接着性高分子であるポリ- α -オレフィン類のなかでも、今回は特に *it.PP* を取り上げ、プライマー処理による接着力増加のメカニズム解明を目的に微小角入射 X 線回折法により *it.PP* 薄膜の微細構造を検討した。その結果、プライマー処理により *it.PP* 結晶に配向変化が生じ、これが接着強度の増加をもたらしたと考えられた。今後は、この配向変化の経時変化を二次元検出器（プライマー溶液塗布直後は急激に変化すると予想されるため、高検出効率かつ時分割測定可能な検出器として、たとえば PILATUS 検出器など）の利用により、メカニズムの詳細を検討する。また、*it.PP* は結晶化速度が比較的大きく、成膜直後でも高い結晶化度を有する。そのため、薄膜表面は結晶化モルフォロ

ジーに起因する表面ラフネスが大きく、全反射条件での測定が困難である。今回の実験では、膜厚 40 nm の膜全体を測定し、これを「材料表面近傍」と仮定しているため、さらに超薄膜試料での測定も必要である。また、*it.PP* 内部へのプライマー分子の浸透・拡散状態を検討するため、たとえば X 線反射率測定を用いた密度分布評価や、X 線光電子分光法などの分光手法によりプライマー分子の結合状態などについて検討を行う予定である。

参考文献

[1] Y. Okamoto and T. Philip: *J. Adhesion* **40**, 81-91 (1993).
 [2] G. Natta and P. Corradini: *Nuovo Cimento Suppl.* **15**, 40 (1960).

広角散乱光学系の構築と粘着剤の剥離過程における構造変化のその場観察

Establishment of WAXS System and *In-situ* Observation of Structural Change in Pressure-Sensitive Adhesive during the Peeling Process

竹田 晋吾^{1,3}, 中前 勝彦², 山下 恵輔³, 石田 成¹, 野瀬 惣市¹, 日山 さおり², 李 雷²,
桑本 滋生², 漆原 良昌², 横山 和司², 松井 純爾^{2,3}
Shingo Takeda^{1,3}, Katsuhiko Nakamae², Keisuke Yamashita³, Shigeru Ishida¹, Souici Nose¹,
Saori Hiyama¹, Lei Li², Shigeo Kuwamoto², Yoshimasa Urushibara², Kazushi Yokoyama²,
Junji Matsui^{2,3}

¹ スプリングエイトサービス株式会社, ²(公財)ひょうご科学技術協会放射光ナノテク研究所,

³ 兵庫県立大学大学院物質理学研究科

¹Spring-8 Service Co. Ltd.,

²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association,

³Graduate School of Material Science, University of Hyogo

概要: SPring-8 BL24XU の実験ハッチ A において, ゴンプレート (ZP) を集光素子としたマイクロ広角 X 線散乱装置の整備を行った. 本装置では, 集光サイズ, 横方向 43 μm , 縦方向 12 μm を達成しており, 微小領域の X 線散乱測定をおこなうことができる. 本装置を用いて, 粘着剤の剥離過程における微細構造変化のその場観察を行ったところ, 粘着剤中の天然ゴム結晶化現象の観察にはじめて成功した.

キーワード: マイクロ広角 X 線散乱, 粘着剤, *in-situ* 観察

背景と研究目的

兵庫県ビームライン (BL24XU および BL08B2) では, マイクロビーム・X 線顕微鏡等の革新的な研究開発, 産業界の広範囲の分野での研究課題を中心に放射光の産業利用を支援してきた. ナノコンポジット材料研究などのプロジェクトへの取り組みもその一環である. 特に BL24XU では, マイクロビーム形成の基礎研究とともに, WAXS, SAXS, 蛍光分析, イメージング等を総合的に活用した産業利用を進めている.

従来の研究を通じて, 蓄積した経験や知見を活用することで, 産業界におけるさまざまなニーズに応えるべく, BL24XU の実験ハッチを改造し, 小角・広角散乱モードを実現可能とした. 具体的には BL24XU における新たな測定モードとして, マイクロ小角 X 線散乱 (マイクロ SAXS), マイクロ広角 X 線散乱 (マイクロ WAXS), Bonse-Hart 型高分解能 SAXS 等の整備を進め, ユーザへの供用を開始している.

ここでは特に, マイクロ広角散乱装置の性能と, 装置のデモンストレーションとして行った, 粘着剤の剥離過程における微細構造変化のその場 (*in-situ*) 観察の研究成果について報告する.

マイクロ広角 X 線散乱光学系

マイクロ広角 X 線散乱光学系は大きく分けて 4 つのコンポーネントで構成され, 上流から, 光源, 集光光学系, 試料台 (ゴニオメータ), 検出器となる. 光源からの放射光をダイヤモンド二結晶分光器で 10 keV の X 線に分光し, 実験ハッチに入射する. 実験ハッチでは 4 象限スリットを使用して X 線を整形し, ZP に入射する. ZP によって集光された X 線の焦点位置に試料を配置し, 測定を行う. 各コンポーネントに関する詳細を下記に示す. また, 本マイクロ広角 X 線散乱の概略を Fig. 1 に示す.

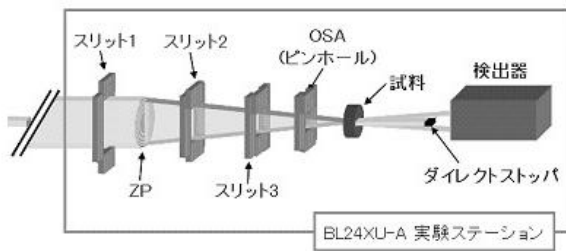


Fig. 1. Schematic of the micro-WAXS system.

● 光源

マイクロビームを用いた局所領域のX線散乱測定には、高輝度かつ指向性の良いX線が要求されるため、光源としてSPring-8のアンジュレータを用いた。アンジュレータを光源として用いることにより、X線の集光効率の向上や集光サイズの縮小が可能となった。

● 集光光学系

X線散乱測定では、X線によって照射された試料領域の平均情報が得られる。試料に入射するX線のサイズを縮小しマイクロビーム化することにより、高位置分解能で微小な領域の評価を行うことが可能になる。また、単位面積あたりの光子密度が高くなるために、微小な試料からの信号を効率よく取得することができる。本マイクロ広角散乱装置では、X線マイクロビームの光学素子としてZPを用いた。形成されたX線マイクロビームのサイズは、横方向43 μm、縦方向12 μmを達成した。ナイフエッジスキャン法でのビームサイズの評価結果をFig. 2に示す。また、試料に入射するX線の強度は 1×10^{10} photons/secであり、集光光学系が無い場合と比較して、X線光子密度を一倍以上向上させることができた。

● 試料台 (ゴニオメータ)

集光X線の焦点位置に試料がマウントされるように設計されている。試料台の駆動機構はマイクロビームに対応できるよう1 μm以下の精度を有したゴニオメータを使用しており、試料の並進や回転走査を再現性良く行うことができる。また、高倍率の可視光CCDカメラをX線と同軸に配置しており、試料の測定位置を精度良く決定することが可能である。

● 検出器

本光学系では検出器として比較的検出面積が大きいイメージングプレートを採用した。また、試料から検出面までのカメラ長は、約300 mmから950 mmま

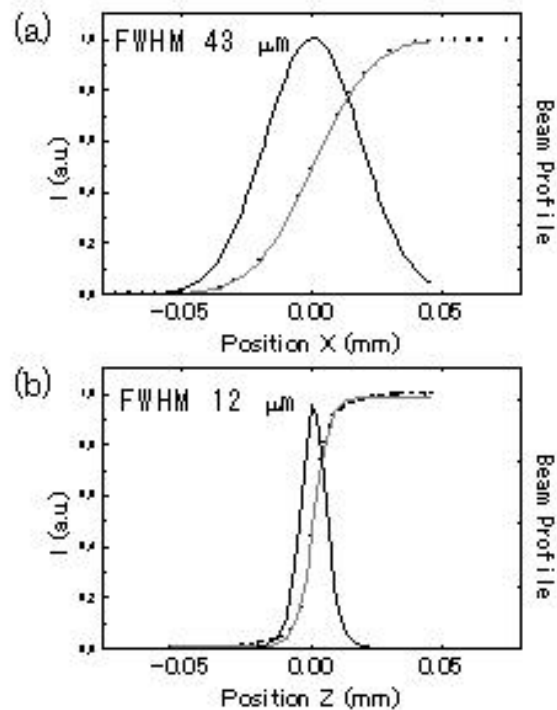


Fig. 2. Profiles of the focused X-ray beam. (a) Horizontal direction and (b) vertical direction.

で可変である。これにより、数 nm から数 10 nm までのサイズ及び周期構造に関する情報を得ることができる。

実験の背景

本マイクロ広角散乱光学系のデモンストレーションとして、粘着剤の剥離過程における微細構造変化のその場観察を行った。感圧粘着剤は、日常生活において産業や薬剤分野で広く用いられている。天然ゴムを原料とした感圧粘着剤は、高い剥離強度を有する。これは剥離過程において粘着剤中の天然ゴムの構造が変化するからであると推測される。天然ゴムのアモルファス鎖は一方向に約400%延伸されることにより結晶化が始まることは、良く知られている現象である [1]。この現象は引っ張り応力が原因であると推測されているが、これまで感圧粘着テープの剥離過程における粘着剤中の天然ゴム結晶化のその場観察には成功していなかった。そこで、本光学系を用いて、この構造変化のその場観察を試みた。

実験

試料にはベース厚さ $40\ \mu\text{m}$ 、粘着剤厚さ $10\ \mu\text{m}$ の市販されている天然ゴム系粘着テープを用いた。テープの粘着剤面を張り合わせ、それぞれのテープ端を90度方向に延伸・剥離し、その過程における粘着剤のX線広角散乱測定を行った。また、延伸は小型ベアリングを用いた粘着テープ引っ張り試験器を用いて行い、粘着材にかかる応力が一定に保たれるよう調整した。

Fig. 3に剥離過程における感圧粘着剤の光学顕微鏡写真を示す。白四角で示した領域がX線の照射領域であり、そのサイズは $50\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ である。Zで示した値がX線の照射位置であり、 $Z = 0\ \mu\text{m}$ は剥離過程において粘着剤が最も延伸された位置である。一方、 $Z = 240\ \mu\text{m}$ は剥離前の状態で粘着剤が延伸されていない位置を示している。 $Z = 0\ \mu\text{m}$ の位置から $Z = 240\ \mu\text{m}$ に向けて $30\ \mu\text{m}$ ステップで、X線の回折パターンを測定することにより、剥離過程における粘着剤の延伸率と構造変化の相関を観察した。

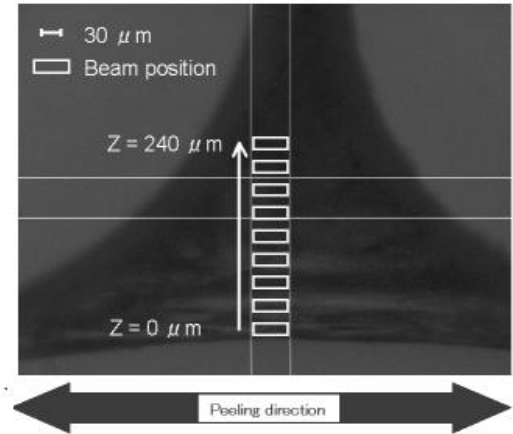


Fig. 3. Optical microscope image of the adhesive.

結果および考察

粘着剤が剥離・延伸されていない $Z = 240\ \mu\text{m}$ の位置では、アモルファスパターンのみしか観察されなかった。これは、天然ゴムは延伸されていない状態ではアモルファスであり、粘着付与剤は粘着状態の天然ゴム中に溶解しているからである。延伸率の違う各位置におけるX線の回折パターンを Fig. 4に示す。

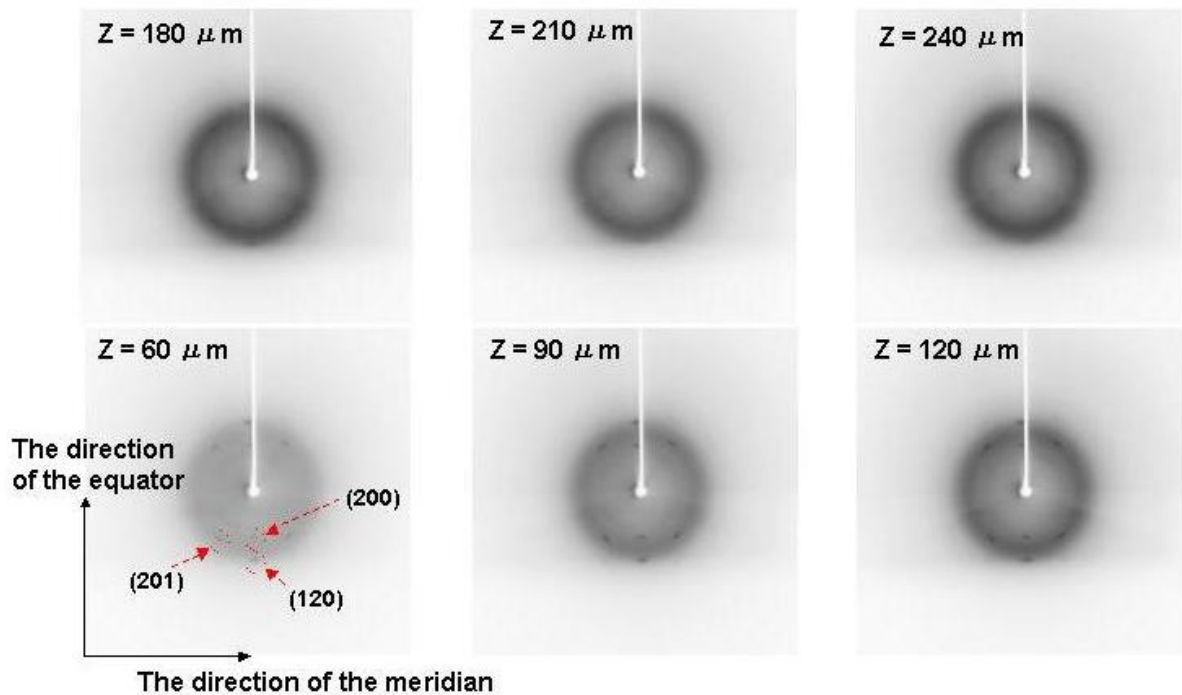


Fig. 4. Diffraction patterns of the adhesive during peeling process.

図から分るように、延伸率が大きい位置では、200, 102, 201 の回折が観察された。これらの回折強度は粘着剤が剥離されていない延伸率 100 % ($Z = 240 \mu\text{m}$) の位置では観察されず、剥離が進行し粘着剤の延伸率が大きくなるにつれ徐々に増大し、延伸率約 800 % ($Z = 60 \mu\text{m}$) の位置で最大となった。逆に、Fig. 4 でリング状に観察されるアモルファス散乱は粘着剤の延伸と共に徐々に減少している。これは、粘着剤が延伸されるにつれて粘着剤中のアモルファス成分が結晶化し結晶化度が増していることを意味している。延伸率が最大となる $Z = 0 \mu\text{m}$ の位置で結晶からの回折強度が小さくなったが、これは粘着剤が少しずつ界面から剥離することにより、X線の被照射体積が減少したことの結果であると考えられる。一方、延伸率の異なる各位置において、結晶からの回折ピークの半価幅にほぼ変化が見られない。これは、粘着剤の延伸と共に結晶化度は増加するが、結晶相の配向度は結晶相が出現したときからほぼ変化が無いことを示している。つまり、結晶相は出現と同時に配向しており、配向度は一般的な結晶性高分子の延伸配向性に比べて、引っ張り方向に高度に配向していることが明らかになった。こ

の結晶相が剥離強度の向上に寄与していると考えられる。

まとめと今後の課題

SPring-8 BL24XU にマイクロ広角散乱装置を構築した。本装置の位置分解能は横方向 $43 \mu\text{m}$ 、縦方向 $12 \mu\text{m}$ を達成している。試料位置に照射される X 線の強度は 1×10^{10} photons/sec である。

また、本光学系を用いて、剥離過程における粘着剤の構造変化のその場観察を行ったところ、感圧粘着テープ中の天然ゴム結晶化過程を初めて観察することができた。これらの結晶化相は、感圧粘着テープの剥離強度の補強剤として働いていると考えられる。今後は、定量的にも更なる測定を行う予定であり、天然ゴム系以外の粘着剤の挙動についても検討したい。

参考文献

- [1] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, Hsiao S. Benjamin, S. Murakami, K. Senoo, and S. Kohjiya: *Macromolecules* **35**, 6578-6584 (2002).

マイクロ XAFS 光学系と実験装置のスタディ

Study of X-ray Optics and Experimental Setup
for Micro-XAFS Measurement

裕 和輝¹, 尾上 貴洋¹, 横山 和司^{2,3}, 竹田 晋吾⁴, 津坂 佳幸¹, 松井 純爾^{2,3}
Kazuki Hazama¹, Takahiro Onoue¹, Kazushi Yokoyama^{2,3}, Shingo Takeda³,
Yoshiyuki Tsusaka¹, Junji Matsui^{2,3}

¹ 兵庫県立大学大学院物質理学研究科, ² (公財) ひょうご科学技術協会放射光ナノテク研究所,
³ (国大法) 神戸大学連携創造本部, ⁴ スプリングエイトサービス株式会社

¹Graduate School of Material Science, University of Hyogo,

²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, Hyogo Science and Technology Association,

³Center for Collaborative Research and Technology Department, Kobe University,

⁴Spring-8 Service Co. Ltd.

概要: 本課題では, クリーンエネルギー分野において, 特にリチウムイオン二次電池の正極や, 固体燃料電池のイオン伝導体の材料開発に向けた評価手段として, マイクロ XAFS の機能実現を目的として取り組んでいる. BL24XU の高輝度光源を活用し, 最初の試みとしてミクロンサイズの位置分解性能を有する専用光学系を試作し, 性能評価を行った. 評価にはリチウムイオン二次電池の実材料を用いて実施した. 課題や高機能化の対応についても整備を進めつつ, 産業界ユーザーに対して本機能を提供する予定である.

キーワード: マイクロ XAFS, 蓄電池, リチウムイオン二次電池, 燃料電池, 構造評価

背景と研究目的

X線吸収分光法では, X線回折による結晶構造評価では得られない局所構造に関する情報が解析できるとともに, 電子系の状態を考察するための情報も引き出すことが可能である. 兵庫県ビームラインにおいて, 産業界向けとして提供している XAFS に関しては, クリーンエネルギーに関係する各種蓄電池への利用が増えている (Fig. 1). 蓄電池材料の開発では, 電池の高容量化や長寿命化を実現するための材料開発を効率よく進める目的で, XAFS を利用した構造解析が利用されている. 原子レベルの局所構造情報, あるいは電子系の状態に関する情報を探ることで, 反応のメカニズムを解明する狙いがある. このような状況において, 高位置分解能の性能を有する X線回折法や X線吸収分光法が有効なツールとなりうる.

以上の背景のもとで, 本利用課題は BL24XU [1] が有する X線集光技術を応用したマイクロ XAFS 機能

の整備を行い, 産業界ユーザーの協力を得ながら実材料への応用を取組むことを目的としている.

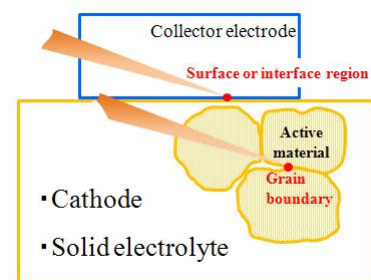


Fig. 1. Schematic image for X-ray microbeam application.

実験

蓄電池材料をはじめとする材料の微小領域分析では, 目的に応じてミクロンサイズからナノサイズに至るさまざまなスケールでの位置分解能が求められてい

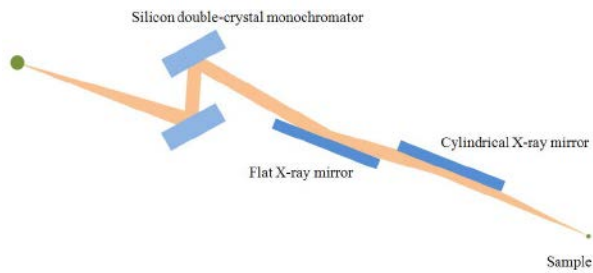


Fig. 2. Schematic view of X-ray optics for micro-XAFS measurements. Using a double mirror system, the content of higher order harmonic can be reduced sufficiently low. A monochromatic X-ray beam is focused on a sample using a bent-cylindrical mirror.

る。BL24XU では、産業界ユーザーのニーズを伺いつつ、操作の簡便性、試作的な試み、整備コストといった点を考慮し、ミクロンサイズの位置分解性能を有するマイクロ XANES を整備することを目標とした。

対象とする産業分野は、リチウムイオン二次電池の正極材や、燃料電池のイオン伝導体であり、材料に含まれる第一遷移金属元素（主にマンガンからニッケルの範囲）の K 吸収端近傍での XANES 評価である。

1) マイクロ XAFS の X 線光学系の整備

マイクロ XAFS 測定に要する光学系機器については、本年報「兵庫県ビームライン BL24XU」図 1 (13 ページ) に示す「高分解能 XAFS ステーション」、すなわち、シリコン二結晶分光器の下流にある実験ハッチ B2 内に配置している。Fig. 2 に示すように、集光光学系の主な構成要素は、Insync Inc. 製である X 線全反射ミラーを採用している（株式会社アバンセ）。X 線全反射ミラーの仕様は、石英を基板としてその表

面にロジウム層をコートしたものを採用し、配置空間を考慮して 100 mm 長とした。2 枚を水平分散配置とする構成としている。これにより、効果的に高次光成分を抑制することが可能であるとともに、ミラー光学系の前後における光軸の平行性を確保している。

2 枚の X 線全反射ミラーは、上流側が平板タイプ、下流側がシリンドリカル形状のものである。いずれも神津精機製モンブランステージ上に搭載し、精密な位置制御を可能としている。特に下流側ミラーについては、トヤマ製のミラー湾曲装置を使用して試料位置における 2 次元集光を実現している。シリンドリカル形状の曲率半径は 4 mm と小さい設計値を採用した。

実験ハッチ B2 内の光学系部分は、旭工業所製アクリルチャンバに収納し、ヘリウム雰囲気とすることが可能である。測定系部分と分離した実験架台上に光学系を配置した。

光学系には、チャンネルカット結晶も併設している。分光器との間で (+ - - +) 配置の構成であり、後述のようにエネルギーの拡がり小さい X 線ビーム形成も可能としている。

2) 試料測定部分の整備

試料測定部についての全体概略図を Fig. 3 に示す。ここでは、光学系と分離する形で専用架台を準備し、この上に検出器、試料ステージを配置している。

集光ミラーが示す集光距離は 250 mm 前後であり、この限られたワーキングスペースに入射強度モニタ用のイオンチェンバ、ガードスリット、試料ステージを配置する必要がある。入射強度モニタ用とするイオンチェンバには、実効電極長が 33 mm である小型タイプを採用した（応用光研製 S-1329A）。ガードスリッ

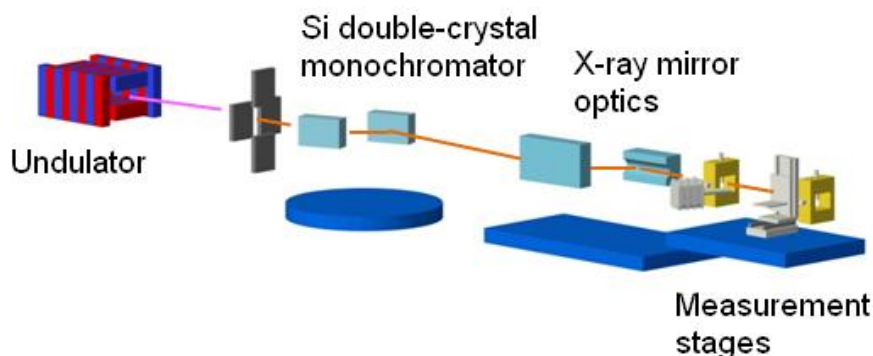


Fig. 3. Overview diagram of the experimental apparatus for micro-XAFS measurement.

トの機能もコンパクトに収めるため、イオンチェンバの窓部にスリット搭載部を設けて、検出器全体を位置制御できる自動ステージ上に搭載している。これにより、光学系調整と測定を効率よく実行可能としている。

マイクロビームの分析位置を決定するために、試料上の測定領域付近で蛍光X線マッピングを利用している。このため、モーターの発熱対策を施した精密駆動ステージを採用している。評価対象元素が第一遷移金属元素であるため、蛍光XAFS測定時を考慮して、試料周辺部にはテフロン材等の樹脂材料を採用した。実際に使用された試料ステージ周辺の様子を Fig. 4 に示す。

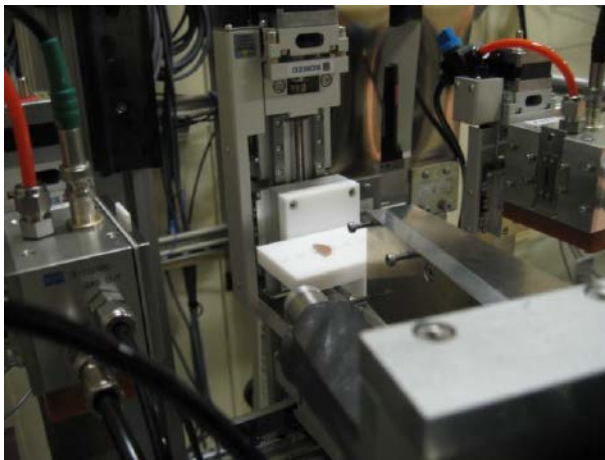


Fig. 4. Photograph showing the sample stage. Samples were mounted on the Teflon[®] plate to avoid background signals for fluorescence-XAFS experiments.

XAFS 信号の検出は、透過 XAFS 用としてイオンチェンバを使用する。蛍光 XAFS 用には2つの検出器を備えており、RONTEC 製 XFlash 検出器（セイコー・イージーアンドジー株式会社）、キャンベラ製 19 素子半導体検出器（Ge 素子）を利用可能とした。19 素子半導体検出器についてはユーザーによる操作の簡便性を考慮し、XIA 製のデジタル信号処理システムを採用している（仁木工芸株式会社）。蛍光 XAFS 測定時では弾性散乱の信号成分を抑制する目的で、Lytle 検出器タイプの形状を有するアルミ製ソーラースリットを設計、製作した。検出器については、斜出射配置を容易に設定可能とするため、ロングストロークを有するスライドステージ上に搭載し、検出器の固定位置を設定しやすくしている。蛍光 X 線検出器についても試料ステージ部の架台と分離配置している。

XAFS 測定の実行には、JASRI の XAFS グループが開発した GUI 仕様のプログラムを採用している。このほか操作性を考慮したプログラムを逐次整備し、産業界ユーザーが極力利用し易い環境を提供している。

結果

1) マイクロビームの性能評価

鉄元素の K 吸収端エネルギー付近において集光調整を行った。光子エネルギー 7100 eV で集光調整を行い、ビームプロファイルの評価を実行した。直径 100 μm であるプラチナ製細線を利用したナイフエッジ走査法である。集光スポットを横断するよう細線を試料ステージで走査し、細線後方への透過 X 線強度を測定し、解析処理を行うことでビームプロファイルを確認した。

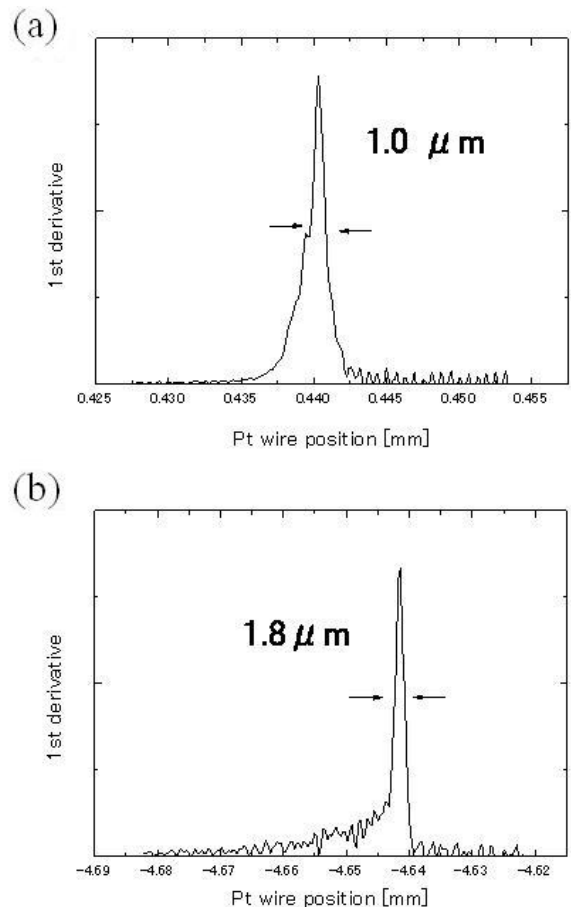


Fig. 5. Profiles of X-ray microbeam evaluated. To evaluate the beam profiles, knife-edge scans are performed using a 100- μm -diameter platinum wire in (a) vertical and (b) horizontal directions.

X線全反射ミラーの視斜角条件は0.4度である。透過強度の微分処理によって得たビームプロファイルをFig. 5に示す。鉛直方向および水平方向それぞれのビーム幅は、半値全幅で1.0 μm および1.8 μm であった。この場合の、下流側ミラーの中心から集光位置までの距離は約280 mmである。ビーム強度は 2.9×10^9 photons/secである。

マイクロ XAFS 測定の間は、常に試料上の同一位置をX線が照射する必要がある。これを乱す要因としては光学素子のアライメント不足、ステージモータからの発熱によるステージのドリフト、ハッチ内の室温や空気の対流の影響などが考えられる。

光学素子のアライメント作業について、ニッケルのK吸収端近傍で実行した結果を示す。Fig. 6は、アラ

イメント作業前に光軸評価を行った結果である。ニッケルのXANES領域付近に対して、試料位置における光軸位置を鉛直および水平の両方向で測定した。いずれも滑らかなドリフト挙動を示している。鉛直方向のドリフト挙動に関しては、シリコン二結晶分光器の第一結晶の操作に使用する並進軸が有するヨーイング、ピッチングに依るものと考えた。水平方向については定位置出射のミス・アライメントと思われる。

この光学系の初期状態に対して、幾何光学的な検討を行いながら光学系のアライメント作業を実行した。調整後の結果をFig. 7に示す。光子エネルギーの操作範囲において、ドリフト量をビームサイズよりも1桁小さいサイズに抑えることができた。ドリフト量をさらに抑制するため、光子エネルギーをステップ走

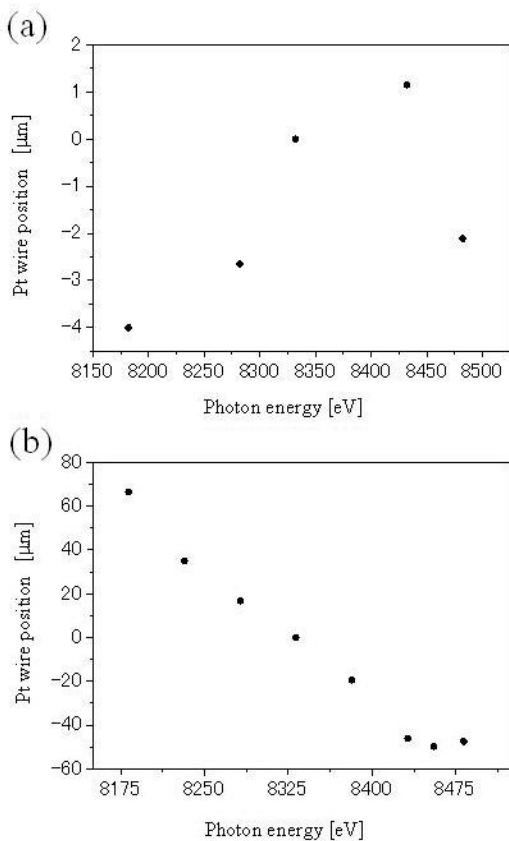


Fig. 6. Microbeam stability measurement showing position drift features of optical axes in (a) vertical and (b) horizontal directions against photon energy before precise optical alignment. Knife-edge scans are performed at several points in the 8150-8500 eV energy range.

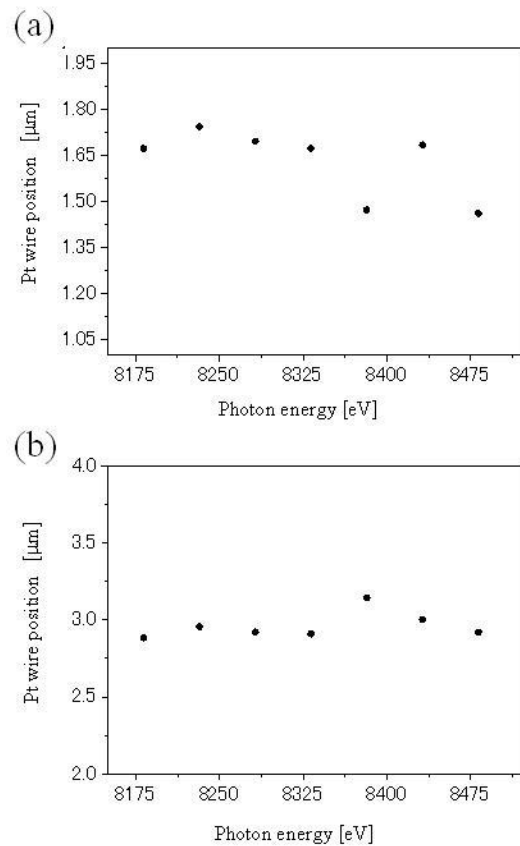


Fig. 7. Microbeam stability measurement showing position drift features of optical axes in (a) vertical and (b) horizontal directions against photon energy after precise optical alignment. The stability is found to be improved.

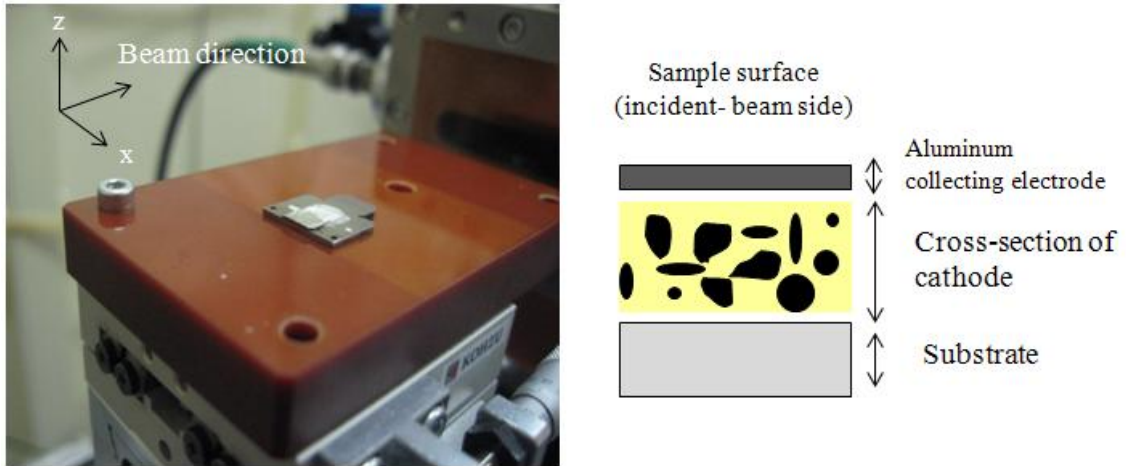


Fig. 8. Sample for the first feasibility study of X-ray microbeam. Cathode materials of LiNiO_2 -based lithium-ion battery is used.

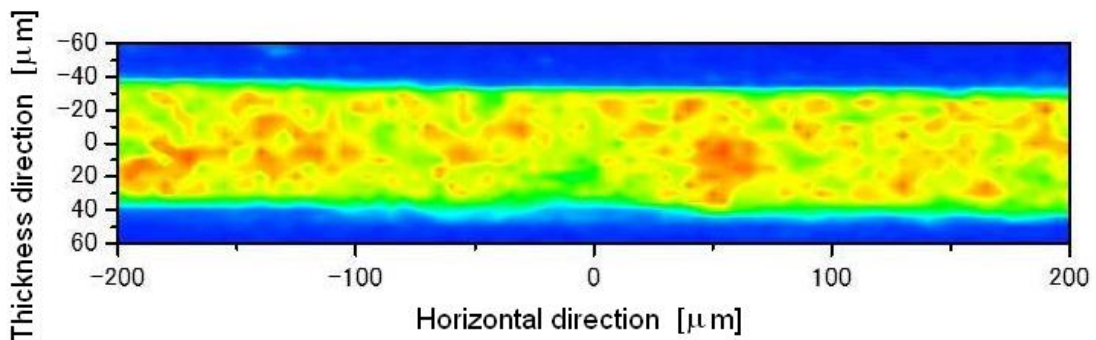


Fig. 9. Nickel X-ray fluorescence intensity distribution map of the sample when the X-ray microbeam is scanned over the sample cross-section.

査する都度、各光学素子の位置の補正量を調整した。集光性能については、光子エネルギー走査範囲で $0.3 \mu\text{m}$ の変動幅内にあることを確認した。

マイクロビームによる蛍光マッピング測定では、長時間、試料ステージを連続操作させる。このためモーターからの発熱の影響が予想されたが、この点についてはモーター本体とステージ部との間に断熱材を挿入する対策を採用した。

ハッチ内の環境対策については、一連の測定の間は極力、実験ハッチの開閉操作を避けるように注意を払っている。

2) リチウムイオン二次電池材料への応用

BL24XU において構築したマイクロ XAFS の性能を評価する目的で、リチウムイオン二次電池の正極材の測定を試みた。

光軸の安定性評価では、 LiNiO_2 活物質が樹脂中に埋め込まれたものを使用した。充放電サイクルは未実施である。このマッピング測定を実施し、観察領域の表面層の粒子分布の観察を、蛍光 X 線マッピング測定で試みた。測定用試料は、Fig. 8 の写真および断面模式図に示すように正極断面である。入射 X 線の光子エネルギーはニッケルの K 吸収端近傍で選択した。SDD 検出器を使用し、ニッケル元素からの $K\alpha$ 線を観察した。その結果を Fig. 9 に示す。蛍光 X 線強度の 2 次元コントラストパターン上で、粒子の分布の様子を確認することができた。

LiCoO_2 正極材に対してマイクロ XAFS を応用した結果を次に示す。測定値を決定するため、コバルト元素からの $K\alpha$ 線を利用した蛍光 X 線マッピングを行った。励起に使用した X 線の光子エネルギーは 7800 eV

である (コバルトの K 吸収端エネルギーは 7709 eV). Fig. 10 にその結果を示す. コントラストイメージ上で活物質粒子の分布の様子を捉え, このデータ上でマイクロ XAFS の測定位置を決定した.

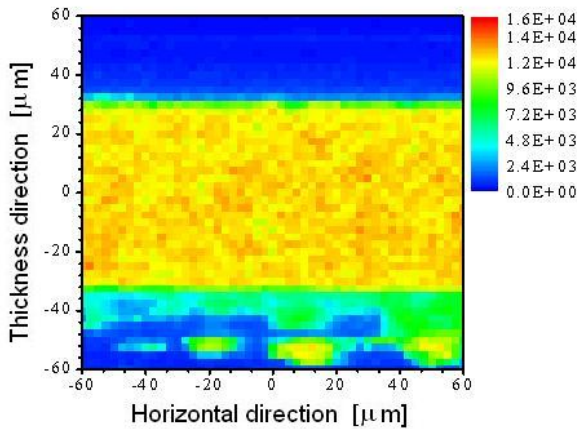


Fig. 10. Cobalt X-ray fluorescence intensity distribution map of the sample when the X-ray microbeam is scanned over the sample cross-section. Cathode materials of LiCoO₂-based lithium-ion battery is used in this case.

蛍光 XANES の測定結果を Fig. 11 に示す. K 吸収端が現れる光子エネルギー位置に注目すると, 殆どの場所で充放電に伴うコバルトの価数変化と一致する挙動であった. ただし充電後に評価を行った試料については, 表面近傍において選択した分析位置において放電状態に相当するプロファイルを確認した.

以上の結果は, マイクロ XAFS が充放電プロセスにおける構造変化を, 位置を区別して評価可能であることを示すものと考えられる. 劣化過程や高容量化と構造との相関性を, 電極上の位置を区別して詳しく調べることができるものと期待される.

まとめと今後の課題

蓄電池分野のユーザーニーズを意識し, 微小領域の評価を可能とするマイクロ XAFS の測定系を整備した. ミクロンサイズの位置分解能を最初の目標とし, シリンドリカルミラーを利用した集光光学系を採用した. 光学系調整を行い, 光軸の安定化を図った.

最初の試みとして, リチウムイオン二次電池の正極材評価に応用し, 蛍光 X 線マッピング, マイクロ XAFS 測定の有効性を確認することができた.

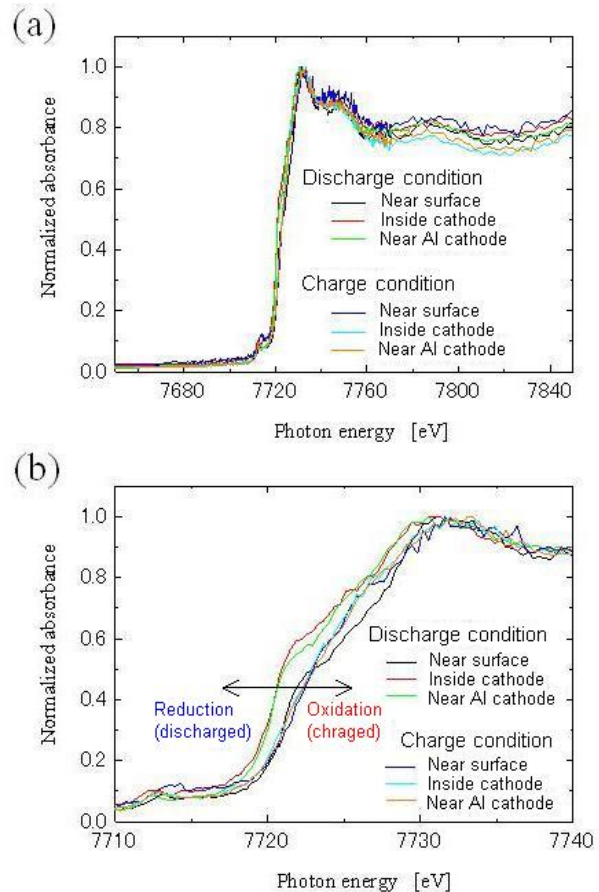


Fig. 11. (a) Cobalt K-edge XANES spectra after charge and discharge reactions and (b) their detail around the absorption edge.

BL24XU のマイクロ XAFS について, 産業界ユーザーへの利用拡大を図るため以下の取り組みを進める.

1) XAFS スペクトル測定のエネギー高分解能化

材料中でのイオン伝導については, 活物質粒子全体あるいは表面層の構造歪みが影響し, デバイス性能を支配する可能性が考えられる. この歪みの様子を詳しく調べる目的で, エネギー分解能性能を高める光学系の採用を検討する. 例えば注目元素の周りにある酸素について, 立体的な配位対称性を反映した信号を取得可能とする. エネギー分解能を高めた光学系で, pre-edge 領域に現れる吸収ピークの精密観察については, BL24XU において既に取り組んでいる.

Fig. 12 は標準的な光学系配置での XAFS 測定の模式図である. この場合, デュモンド図 (Du-Mond diagram) に示すように, 分光器とスリット配置とで決まる特性窓が示す波長広がりを有するビームでの分析評価となる.

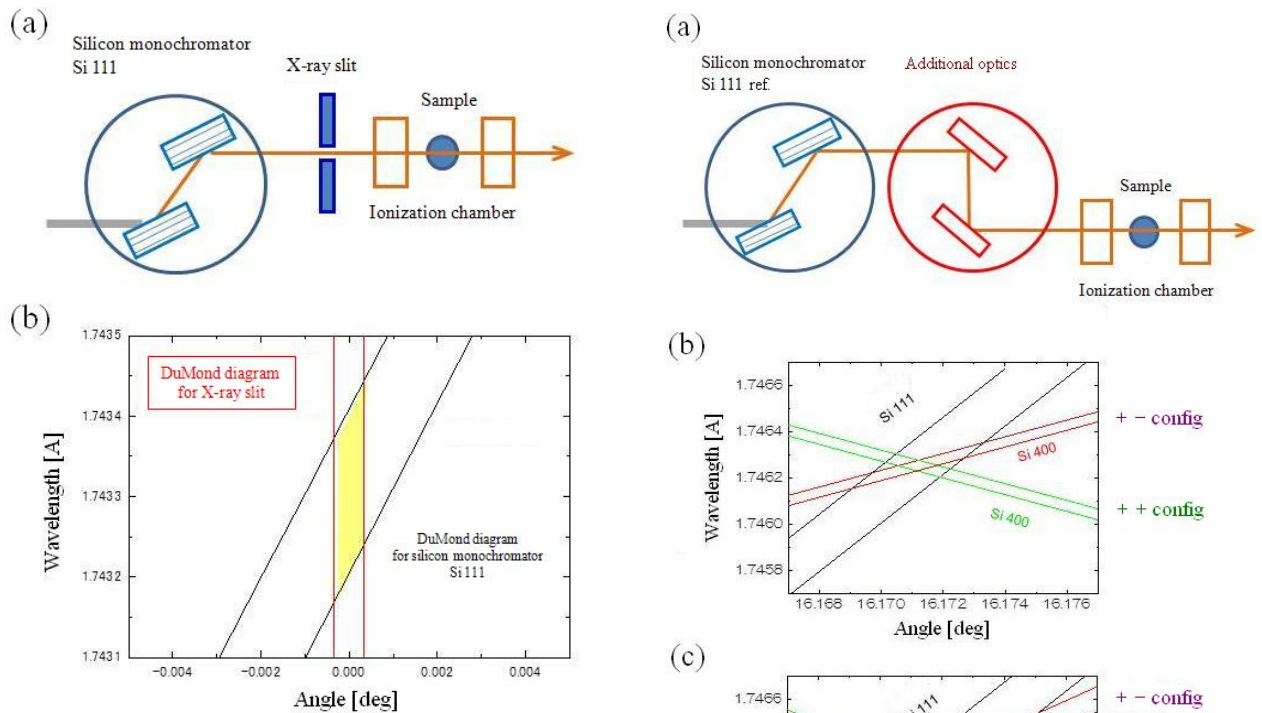


Fig. 12. (a) Schematic view of X-ray optics in a standard XAFS measurement case and (b) a Du-Mond diagram of the reflected X-rays.

波長の拡がりを抑制する手段として、Fig. 13 に示すように、Si 111 反射の分光結晶と、Si 400 反射あるいは Si 220 反射の追加結晶を (+, +) 配置として採用すれば、測定系が示す分解能を高めることが可能となる [2,3] (Fig. 13(b) および (c) 参照)。追加する分光素子の反射指数により、分解能が決定される。酸素配位によって pre-edge 領域に現れる吸収ピークを対象とする場合、ピークが有するエネルギー幅を考慮した選択が可能である。

集光光学系に対して高分解能化の性能を付加した場合、実用的なレベルの X 線強度が得られるか否かが問題となる。位置分解能とエネルギー分解能を併せ持つ光学系について、スループット性能等の評価を今後行う予定である。

2) XANES データ解析体制の整備

測定後において構造を議論する際、比較可能なデータベースがほしい。これはマイクロ XAFS に限らず今後の課題と考えている。標準試料の作成がポイントになる。

また、計算科学的な手法によるシミュレーション [4] も活用を考えたい。これについても、構造既知である

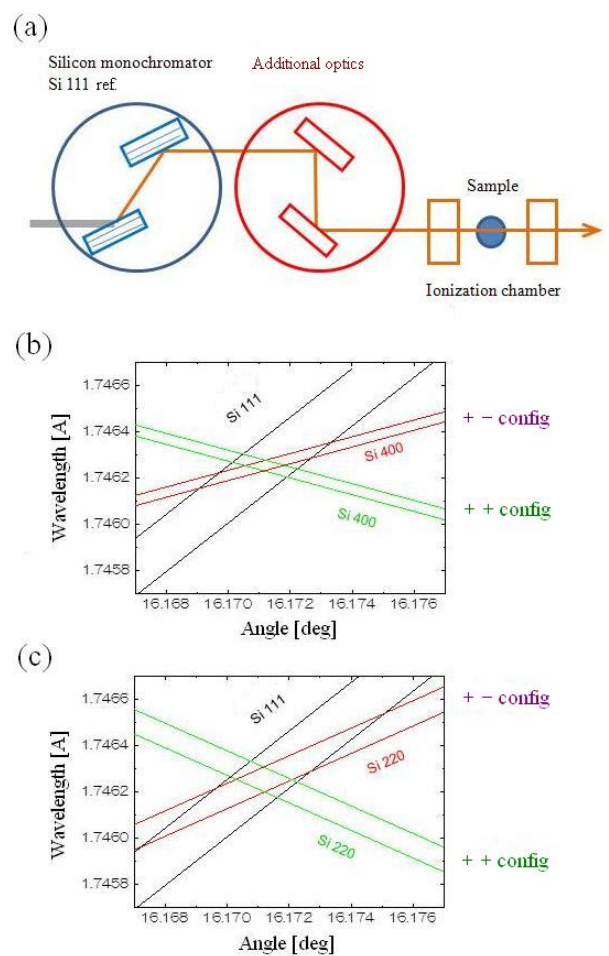


Fig. 13. (a) Schematic view of X-ray optics in a high-energy-resolution XAFS measurement case and Du-Mond diagrams of the reflected X-rays for (b) Si 111 + Si 400 reflections and (c) Si 111 + Si 220 reflections.

試料を用いて、適用するアルゴリズムごとに計算精度の確認を行うことが必要と考えられる。

3) 集光ビームのサブミクロン化

粒界領域の評価など、サブミクロンの位置分解能を求められる場合に対応するため、集光光学系の改造を検討する。システム整備に向けたプロジェクト提案もユーザーと相談しつつ実施したい。

4) 化学状態マッピング機能

例えば、電池の充放電過程に対する構造変化や構造歪みの分布の様子を、イメージング手法を利用して視覚的データとして表示すれば、電池特性との相関性をより詳しく理解できると考えられる。これを実現する

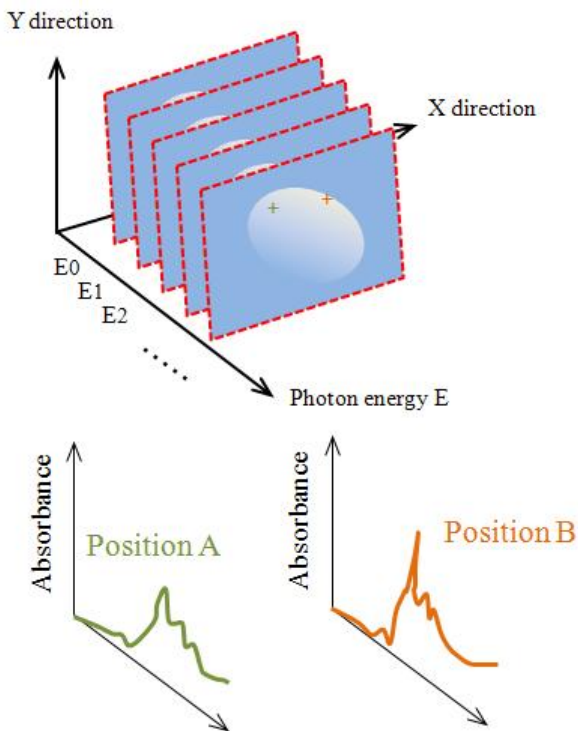


Fig. 14. Schematic image of 2-dimensional XAFS.

手段として、光子エネルギー走査とビーム照射位置の2次元マッピングとを組み合わせる測定方法も検討したい。価数の違い等、異なる状態が分布している場合、吸収端前後の光子エネルギーにおいて取得するマッピングデータ間で差分処理を行えば、2次元のコントラストパターンとして状態分布を表現できるものと考えられる [5].

イメージング的な測定手段として2次元検出器を採用すれば、広範囲の XAFS 情報を迅速に取得可能である (Fig. 14). その結果を基に、特定位置についてマイクロ XAFS を適用する方法も有効であると考えられる。

5) 材料への応用研究

マイクロ XAFS の有効性を生かして、今後は固体燃料電池材料、リチウムイオン二次電池材料などへの応用研究に取り組むこととしたい。

謝辞

実験を進めるにあたり、株式会社住化分析センター高橋様からは貴重な評価用試料の作成とご指導を頂いた。また、本利用課題に関係する研究において、多くの方々にご協力頂いた。放射光に関する技術、X線光学および測定技術に関して、兵庫県立大学大学院物質理学研究科 籠島教授、津坂准教授、高野助教からご指導頂いた。ビームラインの利用に関して、兵庫県庁の関係者の皆様、公益財団法人ひょうご科学技術協会 野瀬研究員、桑本研究員、李研究員、漆原研究員、首藤様、小林様、日山様のご協力、ご支援を頂いた。

学部在籍時からこれまでの2年間における研究活動において、ご指導、ご協力頂きました皆様に心より感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, K. Takai, S. Takeda, Y. Kagoshima, and J. Matsui: *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468**, 670 (2001).
- [2] L. Galois, G. Calas and M. A. Arrio: *Chemical Geology* **174**, 307 (2001).
- [3] F. Farges, S. Rossano, Y. Lefrère, M. Wilke, and G. E. Brown Jr.: *Physica Scripta*. **T115**, 957 (2005).
- [4] T. Tamura, T. Ohwaki, A. Ito, Y. Ohsawa, R. Kobayashi, and S. Ogata: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20**, 045006 (2012).
- [5] S. Iida, T. Noma, S. Hayakawa, M. Takahashi, and Y. Gohshi: *Japan. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-2 160 (1993).

X線 3D トポグラフィーによる 4H-SiC 基底面転位および 貫通刃状転位のイメージング

X-ray Three-Dimensional Topography Imaging of Basal-Plane and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC

田沼 良平¹, 森 大輔², 鎌田 功穂¹, 土田 秀一¹
Ryohei Tanuma¹, Daisuke Mori², Isaho Kamata¹, Hidekazu Tsuchida¹

¹(一財) 電力中央研究所, ² 富士電機 (株)

¹CRIEPI, ² Fuji Electric Co., Ltd.

概要: X線 3D トポグラフィーにより 4H-SiC の基底面転位 (BPD) および貫通刃状転位 (TED) の解析を行った。転位の立体画像から BPD の 1 つはエピ/基板界面で TED に変換し, 他の BPD は基板からエピ層まで連続していることが明瞭に観察できた。X線 3D トポグラフィーが 4H-SiC の BPD および TED に十分適用できることがわかった。

キーワード: X線トポグラフィー, 三次元, 3D, 4H-SiC, 刃状転位, 基底面転位

背景と研究目的

次世代電力変換・制御素子として実用化が期待されている SiC バイポーラデバイス (IGBT, p-n ダイオードなど) において, オン抵抗増大の原因となる基底面転位 (BPD) [1] を貫通刃状転位 (TED) に変換することによって, その密度を低減する方法が注目されている [2]。しかし実用上は変換効率のさらなる向上が必要で, そのためには BPD-TED 変換のメカニズム解明が不可欠である。

X線 3D トポグラフィーは貫通らせん転位 (TSD) の解析に大きな効果を発揮することが分かっている [3,4]。今回の研究 [5] はこの手法を BPD および TED に適用して BPD-TED 変換のメカニズム解明につなげることを目的としている。

実験

測定に用いた試料は, 厚み 20 μm のエピ層を有する 4H-SiC ウエハ (オフ角 8°, Si 面) である。実験は SPring-8 兵庫県ビームラインで実施した。X線 3D トポグラフィーの測定に先立ち, BL08B2 において通常反射 X線トポグラフィーを測定した ($\vec{g} = [11\bar{2}8]$, $E = 8.046 \text{ keV}$)。

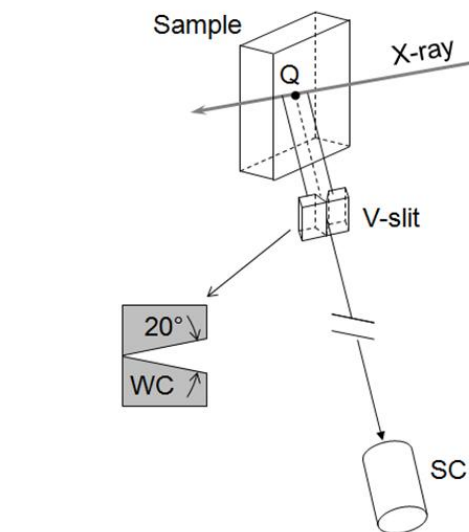


Fig. 1. Setup of microbeam X-ray diffraction for the 3D topography.

X線 3D トポグラフィーの測定は BL24XU で実施した (Fig. 1)。測定には X線マイクロビーム [集光径 1.9 μm (H) \times 0.6 μm (V), $E = 15 \text{ keV}$, 発散角 25 μrad] を用いる [6]。発生する回折 X線 ($\vec{g} = [11\bar{2}12]$) を微細スリット (V-slit) [4,5] に通し, V-slit を透過するビームをシンチレーションカウンタ (SC) に導いて

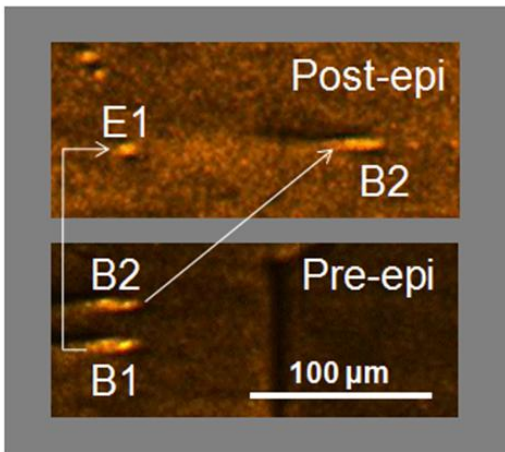


Fig. 2. Back reflection X-ray topographs obtained before and after 4H-SiC epitaxial growth for the same position.

その強度を測定する. 今回用いた V-slit は開き角 20° のものである. この方法で試料内部の点 Q における回折強度をピンポイント測定し, 試料を 3D スキャンすることによって 3D トポグラフィーを得る [5].

結果および考察

Fig. 2 は通常の反射 X 線トポグラフィーをエピ成長の前後で測定したものである. これらの比較により, 基板中の 2 つの BPD(B1, B2) のうち B1 はエピ/基板界面で TED(E1) に変化し, B2 はそのままエピ中を伝播して表面まで達していることがわかる.

同じ領域で 3D トポ像を測定した結果を Fig. 3 に示す. 測定領域の深さは $30 \mu\text{m}$ である. 平面図 (Fig. 3(a)) に見られる 2 つのピットは E1 と B2 に対応している. Fig. 3(b), 3(c) は B1 が深さ $20 \mu\text{m}$ のエピ/

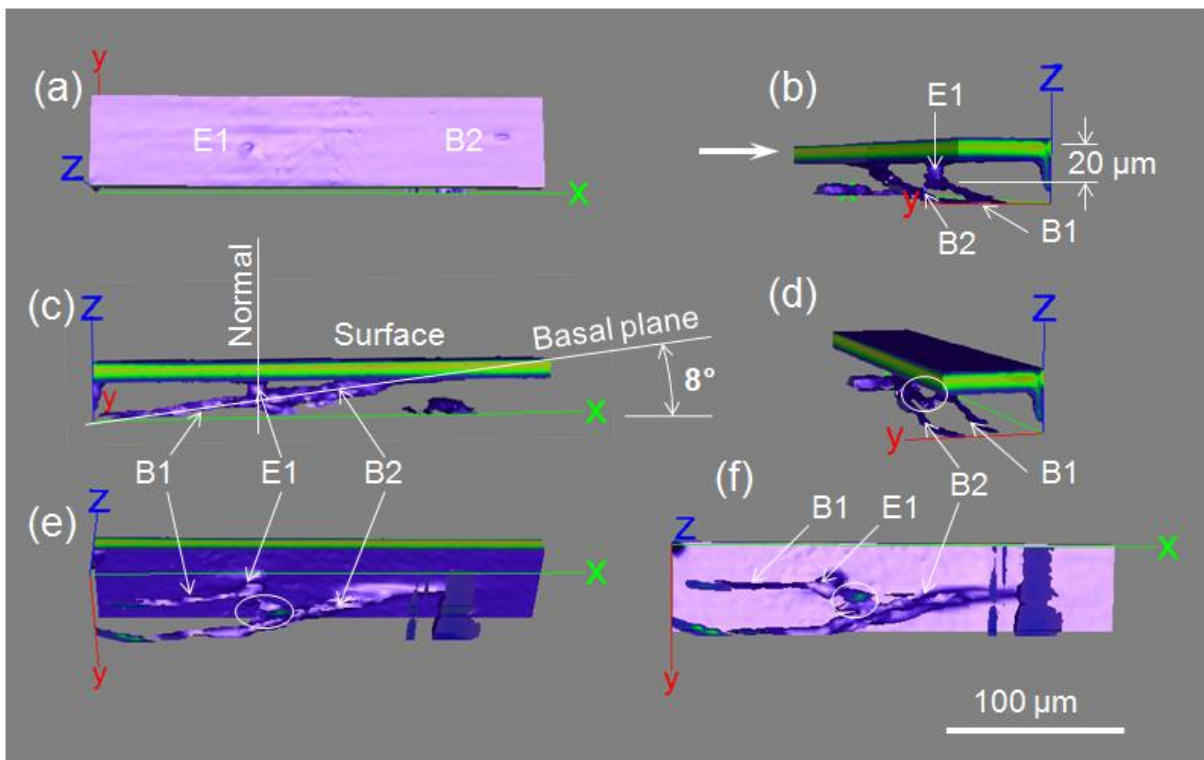


Fig. 3. Stereographic views of BPDs (B1, B2) and a TED (E1). (a) The two pits visible in the top view correspond to E1 and B2, (b) B2 propagates from the deep substrate to the epilayer, and B1 converts to E1 near the epilayer/substrate interface ($20 \mu\text{m}$ deep). The high-intensity region (arrow in (b)) will be caused by surface strain. (c) B1 and B2 lie on the basal plane at an angle of 8° with the surface, and E1 is almost parallel to the surface normal. (d)-(f) Based on the complicated morphologies between E1 and B2 (circles), we anticipate the interaction of dislocations with other defects, or with the epilayer/substrate interface.

基板界面付近で E1 に変化し, B2 は基底面 (Basal plane) に沿って表面まで伝播していることを示している.

表面付近の高反射強度部分 (Fig. 3(b) の矢印) は表面歪みによる消衰コントラストに起因すると考えられる. さらに Fig. 3(d), 3(e), 3(f) の楕円で示した部分は, 転位と他の欠陥, あるいは転位とエピ/基板界面との相互作用を疑わせるものである.

今後の課題

以上の結果, X線 3D トポグラフィーが 4H-SiC の BPD および TED の解析に十分適用できることがわかった. 今後はこの手法を BPD-TED 変換のメカニズム解明に活用する予定である.

謝辞

X線マイクロビームの高度な調整を遂行して頂いている兵庫県立大学の津坂佳幸准教授に感謝致します.

本研究の一部は, 総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより, 日本学術振興会を通して助成されたものです.

参考文献

- [1] M. Skowronski and S. Ha: *J. Appl. Phys.* **99**, 011101 (2006).
- [2] H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata, and M. Nagano: *Phys. Status Solidi B* **246**, 1553 (2009).
- [3] R. Tanuma, T. Kubo, F. Togoh, T. Tawara, A. Saito, K. Fukuda, K. Hayashi, and Y. Tsusaka: *Phys. Status Solidi A* **204**, 2706 (2007).
- [4] R. Tanuma, T. Tamori, Y. Yoneawa, H. Yamaguchi, H. Matsuhata, K. Fukuda, and K. Arai: *Material Sci. Forum* **615-617**, 251 (2009).
- [5] R. Tanuma, D. Mori, I. Kamata, and H. Tsuchida: *Material Sci. Forum* **717-720**, 323 (2012).
- [6] S. Takeda, K. Yokoyama, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, J. Matsui, and A. Ogura: *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 373 (2006).

原子燃料被覆管材の酸化膜・金属界面部の サブマイクロビームによる微細構造解析

Micro Structure Analysis of Oxide Films and Interface Formed on Zirconium Alloys by X-ray Micro-Beam

澤部 孝史, 園田 健, 古谷 正裕, 北島 庄一

Takashi Sawabe, Takeshi Sonoda, Masahiro Furuya, Shoichi Kitajima

一般財団法人 電力中央研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry

概要： 燃料被覆管の耐食性と耐水素吸収特性を向上させるため、当所ではジルコニウム合金の表面を酸化と炭化を同時に進行させ炭素ドーパ酸化ジルコニウムとする表面改質技術フレッシュグリーン (FG) を開発した。FG 処理を施した被覆管材はオートクレーブによる炉外腐食試験において腐食量と水素吸収量の低減が確認された。この FG 酸化膜 (膜厚 1~2 μm) の良好な耐食性・耐水素吸収特性の要因を明らかとするため、FG 酸化膜と大気中および高温水中で形成した酸化膜の結晶構造をサブマイクロ領域の局所 X 線回折測定により比較した。FG 処理による酸化膜の形成は緩やかであり、他の酸化膜と比較して緻密性が高いと推定された。

キーワード： 燃料被覆管, 酸化膜, ジルコニウム合金, 放射光, X 線回折

背景と研究目的

原子燃料を軽水炉で長期間利用することを目的に、耐腐食と耐水素吸収性に優れた被覆管材の開発が進められている。当所は耐腐食・耐水素吸収性の向上策として表面改質技術を提案しており、ジルコニウム合金の表面にカーボンドーパ酸化ジルコニウム皮膜を形成させるフレッシュグリーン (FG) 処理を開発した [1]。これまでの炉外腐食試験から、FG 処理を施した被覆管材の多くは、未処理材や大気酸化処理材と比較して、優れた耐食性と耐水素吸収性を示した。一方で高温で FG 処理した被覆管材は、耐食性・耐水素吸収特性ともに低下したため、FG 処理条件には最適値があると推測された。今後、FG 処理を最適化するにあたっては、FG 酸化膜組織と耐食性・耐水素吸収特性との相関を理解する必要がある。

FG 酸化膜は厚さ 1~2 μm において特に高い耐食性を示すことから、酸化膜組織の測定にはサブマイクロオーダーの高い空間分解能が求められる。そこで本研究では、FG 酸化膜の特徴を明らかとするため、放射光により実現できる微小径 X 線ビームを用いた X 線回折測定 (以下、 $\mu\text{-XRD}$ 測定) に着目し、複数の条

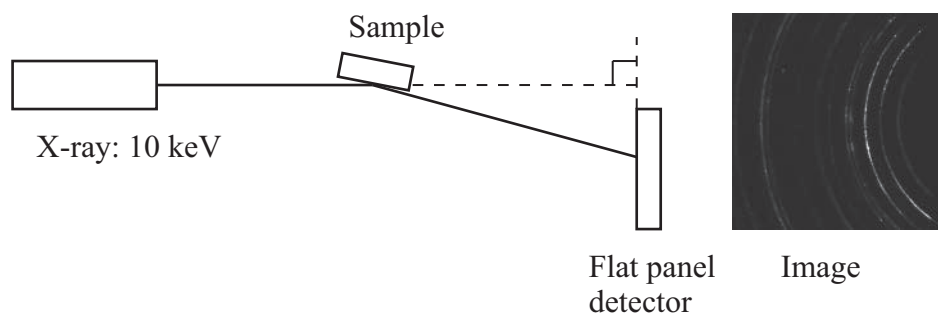
件にて FG 処理した酸化膜の断面を結晶構造解析、および大気酸化膜および高温水酸化膜の解析結果との比較を実施してきた [2,3]。本成果報告書では、これまでに $\mu\text{-XRD}$ 測定から明らかとした FG 酸化膜の特徴および今後の検討課題をまとめた。

実験

試験片とするジルコニウム合金は厚さ 0.6 mm のジルカロイ-2 板材を用い、Table 1 に示す条件で表面を酸化処理した。酸化処理方法の記述は、FG がフレッシュグリーン処理、OD が大気酸化処理、AC が高温水酸化処理を示す。酸化膜の厚さは、試料の重量増加と単斜晶酸化ジルコニウム ($m\text{-ZrO}_2$) の密度 (1.47 g/cm^3) から算出した。また、厚さは本測定からも ZrO_2 の回折が検出される範囲から評価でき、他に透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察からも測定が可能である。Table 1 に示すように、これらの結果はよく一致している。本測定では試料台を上下に移動して厚さ方向での結晶相の変化を測定するが、Table 1 の結果から、試料の移動は十分な精度であると判断される [3]。

Table 1. Surface treatment conditions of Zircaloy-2 and thickness of their oxide films

Treatment	Temperature (°C)	Time	Thickness (μm)		
			weight gain	$\mu\text{-XRD}$	TEM
FG	500	2 h	0.92	0.8	0.8 ~ 1.0
FG	500	10 h	1.89	1.7	1.7 ~ 2.0
FG	630	20 min	2.05	2.8	-
FG	815	2 h	19.27	15.3	-
OD	500	2 h	0.89	1.3	1.0 ~ 1.2
OD	630	20 min	2.27	3.3	-
AC	360	14 days	-	1.9	2.2 ~ 2.4

Fig. 1. Layout of $\mu\text{-XRD}$ measurement and 2D image of the Debye-Scherrer ring.

$\mu\text{-XRD}$ 測定は、兵庫県ビームラインの BL24XU にて実施した。X線のビーム径は $0.3 \mu\text{m}$ であり、X線のエネルギーは 10 keV ($\lambda = 0.1240 \text{ nm}$) である。試験片は樹脂に包埋して高速カッターで切断後、断面を鏡面研磨して測定面とした。試験片からの回折波は二次元検出器を用いて、デバイリングの一部を検出した。測定は反射法によって実施し、試験片を上下方向に移動させて酸化膜表面側から基材までを、 $0.125 \mu\text{m}$ または $0.250 \mu\text{m}$ のステップで測定した。測定時間（露光時間）は1ステップあたり10秒とした。Fig. 1に $\mu\text{-XRD}$ 測定系のレイアウトを示す。測定面から二次元検出器までの距離（カメラ長）は5~6 cm であり、回折波が試験片に遮られないよう調整した結果、入射X線と測定面のなす角は 11° とした。

X線ビーム中心およびカメラ長はZrの回折リングを基準として決定した。ZrO₂の回折リングは周方向に積算して回折プロファイルを求めた。

結果および考察

FG 処理条件が 500°C , 10h および 815°C , 2h のジルカロイ-2 酸化膜の断面を $\mu\text{-XRD}$ 測定した。Fig. 2

にこれらの酸化膜表面から基材までのX線プロファイルを示す。 500°C , 2h でFG 処理した酸化膜からは、m-ZrO₂ とともに比較的大きな正方晶酸化ジルコニウム (t-ZrO₂) のピークを検出した。一方、 815°C , 2h でFG 処理した酸化膜では、t-ZrO₂ の回折ピークは小さく殆ど検出されなかった。t-ZrO₂ は圧縮応力下において安定に存在し、低温処理で形成したFG酸化膜の圧縮応力は高温処理の場合よりも大きいと推定される。圧縮応力の大きい酸化膜は緻密であることから、酸素拡散を抑制すると考えられており [4, 5], 低温FG酸化膜での耐食性を向上させたと考えられる。

酸化膜と基材の界面では、ジルコニウムの亜酸化物である Zr₃O (PDF #22-1025) が確認された。Zr₃O はZrの構造空孔にOが浸入した酸素固溶体で、結晶格子サイズはZrよりわずかに大きくなる。このため、Zr₃Oの回折線はZrの回折線よりわずかに低角側に現れる。 $\mu\text{-XRD}$ 測定では、単色に近いX線を用いることでZrとZr₃Oの回折線を分離して検出することができた。Zr₃OはFG酸化膜、大気酸化膜および高温水酸化膜で検出された。

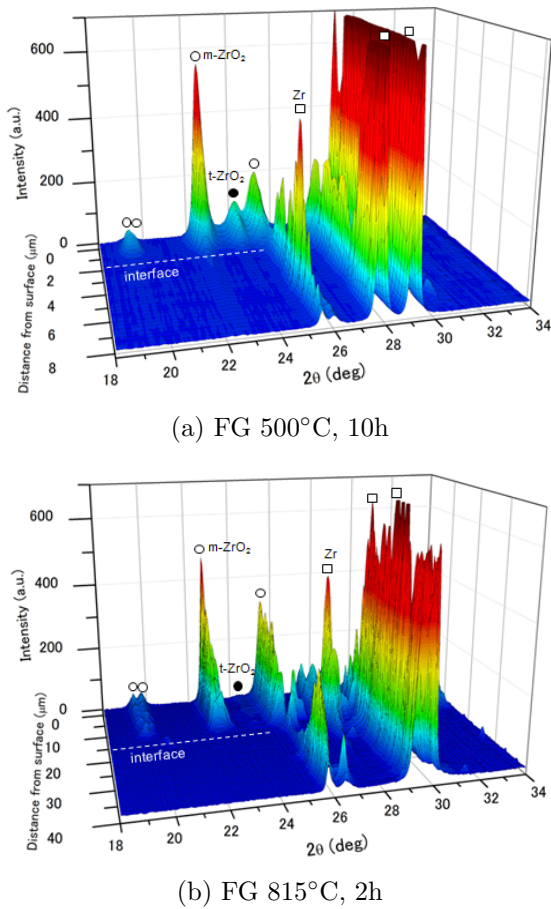


Fig. 2. XRD profiles of FG samples from surface to matrix. (a) FG 500°C, 10h and (b) FG 815°C, 2h.

検出した m-ZrO₂, t-ZrO₂, Zr₃O, Zr について、酸化膜厚さ方向への回折強度の変化を Fig. 3 に示す。回折ピークには、m-ZrO₂ ($\bar{1}11$), t-ZrO₂ (101), Zr₃O (0 $\bar{2}2$ 10), Zr (10 $\bar{1}2$) を用い、各結晶相ごとに相対強度変化として示している。Fig. 3 より、酸化膜表面から基材にかけての結晶構造は、m-ZrO₂ > t-ZrO₂ > Zr₃O > Zr の順に遷移することが分かる。m-ZrO₂ と t-ZrO₂ の回折ピークが検出される範囲が酸化膜厚さに相当し、同処理条件 (温度・時間) の FG 酸化膜と大気酸化膜では FG 酸化膜の方が薄く、また Zr₃O 相も FG 酸化膜の方が薄いことが確認された。低温で処理した FG 酸化膜 (500°C, 2h, 10h) では、Zr₃O 相が酸化膜の一部と重なって観測され、大気酸化膜では Zr₃O 相が酸化膜と基材の間に観測された。低温 FG 酸化膜では Zr₃O 相の形成 (酸素の基材への浸入) が Zr₃O 相の酸化よりも遅く、Zr₃O 相と酸化膜が重なるように検出されたと考えられる。一方、酸化膜は Zr₃O を経

て形成されるため、大気酸化膜では Zr₃O 相の形成が Zr₃O 相の酸化よりも速いことを示している。低温 FG 処理では酸化膜がゆっくりと成長するため、大気酸化膜と比べて緻密な酸化膜を形成すると考えられる。

高温水酸化膜の結晶相の遷移では、FG 酸化膜や大気酸化膜の結果と比較して、t-ZrO₂ 回折強度が表面付近で大きく低下した。酸化膜中の t-ZrO₂ の体積割合 f_T は、以下の Garvie-Nicholson の式 [6] により表される。

$$f_T = \frac{I_{t101}}{I_{m\bar{1}11} + I_{t101} + I_{m111}}$$

ここで、 $I_{m\bar{1}11}$, I_{m111} , I_{t101} は、それぞれ m-ZrO₂ ($\bar{1}11$), m-ZrO₂ (111), t-ZrO₂ (101) の回折強度である。ただし、Garvie-Nicholson の式は酸化ジルコニウムの結晶方位がランダムな状態で定量的に適用される。一般にジルコニウム合金表面に形成する酸化膜は配向性があり、算出値は実際よりも大きい傾向を示す [7]。Fig. 4 に各酸化膜の厚さ方向 (界面からの距離として示している) に対する t-ZrO₂ の体積割合の変化を示す。FG 酸化膜と大気酸化膜では、t-ZrO₂ は界面で多く存在し、界面より 0.5 μm 付近まで減少して、以降は表面まで一定である。一方、高温水中酸化膜では、界面から表面まで t-ZrO₂ の体積割合は単調に減少した。この理由は明らかではないが、FG 酸化膜と大気酸化膜においての変化が似ていることから、気中と水中の酸化環境による酸化機構の違いが要因として考えられる [8]。

μ -XRD 測定より、低温の FG 処理はジルカロイ-2 表面に t-ZrO₂ が多い緻密な酸化膜を形成させることが分かった。FG 処理を行わない場合に形成する酸化膜は高温水中酸化膜であり、その表面では t-ZrO₂ の減少により緻密性が低下していると考えられる。FG 処理は表面の t-ZrO₂ を維持し、緻密性を高めることで耐食性を向上させていると考えられる。

今後の課題

ジルコニウム合金に形成した FG 酸化膜の結晶構造と耐食性との関係を調べるため、放射光を利用した μ -XRD 測定を実施した。耐食性に優れる低温処理した FG 酸化膜では t-ZrO₂ が多く存在し、緻密な酸化膜を形成することが分かった。一方、耐食性の向上が見られない高温処理した FG 酸化膜では t-ZrO₂ がほ

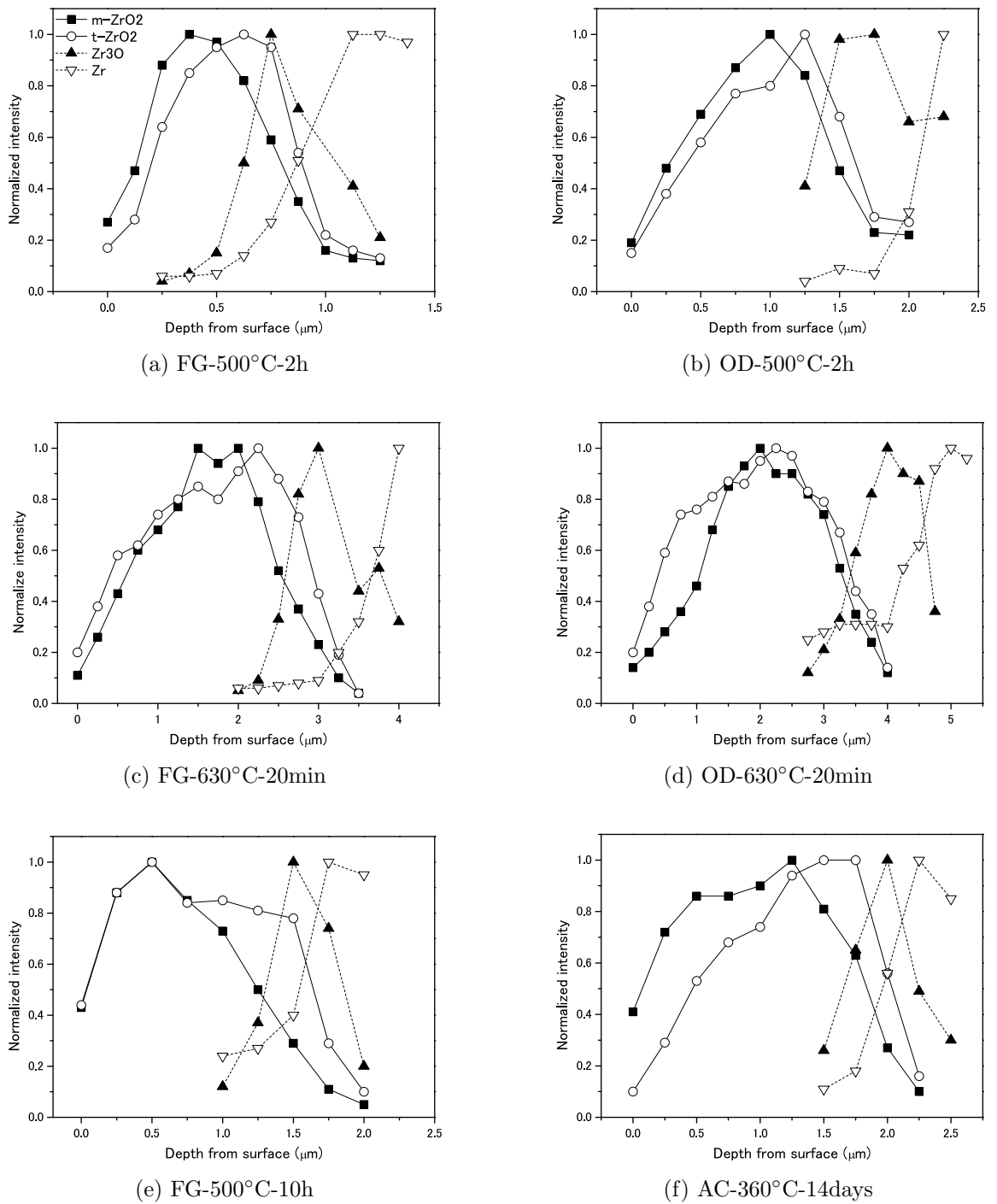


Fig. 3. Changes in normalized intensities of $(\bar{1}11)_m$, $(101)_t$, $(0\bar{2}2\ 10)$ Zr₃O and $(10\bar{1}2)$ Zr peak from the surface to the matrix [3].

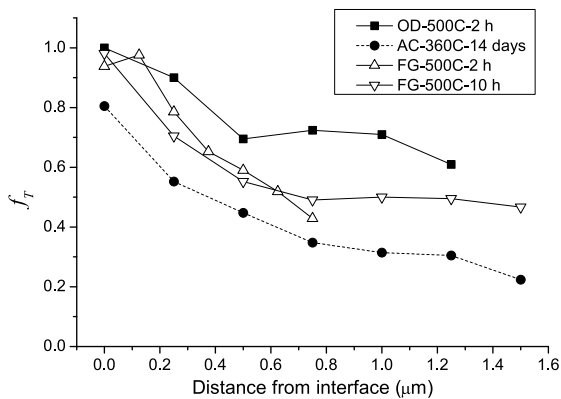


Fig. 4. Tetragonal fraction of the oxide layers, as a function of distance from interface [3].

とんど検出されなかったことより、酸化膜は緻密でなく耐食性の向上を得られなかったと結論づけた。

μ -XRD 測定からは酸化膜の結晶構造の遷移が明確に観測され、表面から基材まで $m\text{-ZrO}_2 > t\text{-ZrO}_2 > \text{Zr}_3\text{O} > \text{Zr}$ の順に変化した。FG 酸化膜の界面では Zr_3O 相が酸化膜と重なるように検出されたことから、FG 酸化膜では酸化膜から基材への酸素拡散が大気酸化膜と比較して遅いと推定された。また、FG 酸化膜表面での $t\text{-ZrO}_2$ の体積割合は、高温水酸化膜と比較して大きく、FG 処理がジルコニウム合金の表面に緻

密な酸化膜を形成して耐食性を向上させると考えられる。

今回の実験より、FG 処理はジルコニウム合金の表面に緻密な酸化膜を形成し、酸素の拡散を抑制すると考えられた。この緻密さの評価方法として、膜応力の測定が挙げられる。今後は FG 酸化膜の応力状態（特に表面や界面）を把握し、酸素拡散を抑制するメカニズムを解明していく。

参考文献

- [1] 古谷正裕, 常磐井守泰他: 日本原子力学会 2009 秋の大会 予稿集 **N19** (2009).
- [2] 澤部孝史, 園田健他, 日本原子力学会 2010 秋の大会 予稿集 **G14** (2009).
- [3] T. Sawabe, T. Sonoda, M. Furuya, S. Kitajima, M. Kinoshita, and M. Tokiwai: *J. Nucl. Mater.* **419**, 310-319 (2011).
- [4] W. Qin, C. Nam, H.L. Li, and J.A. Szpunar: *Acta Mater.* **55** 1695-1701 (2007).
- [5] B. Wadman⁹⁴, Z. Lai, H.-O. Andren, A.-L. Nysrom, P. Pudling, and H. Pettersson: *ASTM STP 1245* 579-598 (1994).
- [6] R.C. Garvie and P.S. Nicholson: *J. Am. Ceram. Soc.* **55** 303-305 (1972).
- [7] A. Yilmazbayhan, A.T. Motta, R.J. Comstock, G.P. Sabol, B. Lai, and Z. Cai: *J. Nucl. Mater.* **324** 6-22 (2004).
- [8] D.G. Franklin and P.M. Lang: *ASTM STP 1132* 3-32 (1991).

Real-time Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction from Erbium Silicate Formations on SiO₂/Si Substrates

Hiroo Omi^{1,2}

¹NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,

²NTT Nanophotonics Center, NTT Corporation

Abstract : The erbium silicate formation processes during annealing in Ar gas were monitored by synchrotron radiation grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) in real time. The GIXD measurements show that erbium silicates and erbium oxide are formed by interface reactions between silicon oxide and erbium oxides deposited on silicon oxide by reactive sputtering in Ar gas and O₂/Ar mixture gas ambiances. The erbium silicates are formed above 1060 °C in Ar gas ambience and above 1010 °C in O₂/Ar gas ambience, and erbium silicides are dominantly formed above 1250 °C.

Keywords : Real-time grazing incidence X-ray diffraction, Erbium silicate, thin film, silicon

Introduction

Erbium silicates and erbium oxide, such as Er₂SiO₅ and Er₂Si₂O₇, are promising materials as light emitters at the telecommunications wavelength and as optical amplifiers in the field of silicon photonics [1–8]. In the erbium compounds, the density of erbium ions is 10²² atoms/cm³, which is orders of magnitude greater than that typically obtained by Er ion implantation in silicon substrate, allowing access to a huge number of emitting centers.

A variety of growth methods are used to fabricate erbium silicates and erbium oxides on the surfaces of SiO₂ and Si substrate, including sole gel methods, reactive sputtering, pulse laser deposition, and thermal annealing in Ar, N₂, and oxygen gas ambiances. Previous work revealed that the processes in the growth methods significantly affect the photoluminescence (PL) intensities of Er⁺³ ions in the materials [1–8]. According to Ref. 7, for example, the PL intensity of Er₂O₃ grown on Si and SiO₂ by magnetron sputtering becomes large with an increase of annealing temperature up to 1200 °C, depending on

the duration of the thermal annealing. The relationship between the structural features and the increase of PL intensity is, however, not clear. Furthermore, it has been reported that the crystal structure of erbium silicates strongly depends on the growth method and thermal annealing procedures, but it has been reported that there exist several phases of mono-silicates and di-silicates [5].

For more precise control of the silicate formation and a better understanding of the behavior of the PL intensities, it is therefore necessary to investigate the formation processes in order to tune the growth conditions appropriately and obtain intense Er³⁺ photoluminescence from the resultant crystal of erbium silicates. We have previously developed a grazing incidence synchrotron X-ray diffraction (GIXD) apparatus that can monitor the annealing behavior in real time in O₂/Ar mixture gases [9]. The real-time GIXD is promising for characterizing the structures and silicate formation processes.

In this work [10], we performed real-time GIXD experiments to reveal formation processes of erbium silicates on silicon substrate. We determined the crystallographic structures and the temperature of

crystallization, and assessed the possible reactions for the silicate formation on silicon.

Experimental

The 100-nm-thick erbium oxides were deposited on 100-nm-thick silicon oxide film grown on Si(001) substrates by reactive sputtering at room temperature. The samples are then annealed at up to 1300 °C in Ar and O₂/Ar mixture gases. The deposition rate of erbium oxide was ~ 0.1 nm/s.

Grazing incidence X-ray diffraction experiments were performed during the annealing in real time at beam line BL24XU in SPring-8 using the X-ray wavelength of 1.24 Å [9]. The incidence angle of the X-ray was 0.2~1.0°. The gas flow rates of Ar and oxygen gases were 2 L/min and 50 – 500 cc/min, respectively. The duration of the X-ray diffraction was about 30 minutes. The temperature rise time was about 10 °C/min. The annealing experiments above 1200 °C were done in a high-temperature SiC furnace like the one in the synchrotron radiation

system (SPring-8). Anneal temperatures were calibrated by measuring the thermal expansion coefficient of Er₂O₃ in the real-time GIXD measurements.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the powder diffraction pattern obtained by the synchrotron radiation GIXD at room temperature from a sample annealed at 1060 °C in Ar gas ambience. The peaks can be assigned to Er₂O₃, Er₂SiO₅, and Er₂Si₂O₇ phases, indicating the formation of mixtures of these phases as a result of the annealing. The peaks at 26.78°, 33.1°, 34.73°, 38.65°, 42.84°, 43.83°, and 45.65° are from (400), (422), (431)/(134), (440), (611), (026), and (622) planes of cubic Er₂O₃ (JCPDS card no. 40-384), space group *I*_a3. The peaks at 11.82°, 16.12°, 17.31°, 18.21°, 19.3°, 20.13°, 21.39°, 22.61°, 24.44°, 25.82°, and 28.06° are from (200), ($\bar{2}02$)/($\bar{2}11$), ($\bar{1}12$), (211), (112), (202), (020), ($\bar{1}21$), ($\bar{4}02$), (622), and (411) planes of monoclinic Er₂SiO₅ (JCPDS card no. 43-1007), space group *I*_{2/a}, and the peaks at

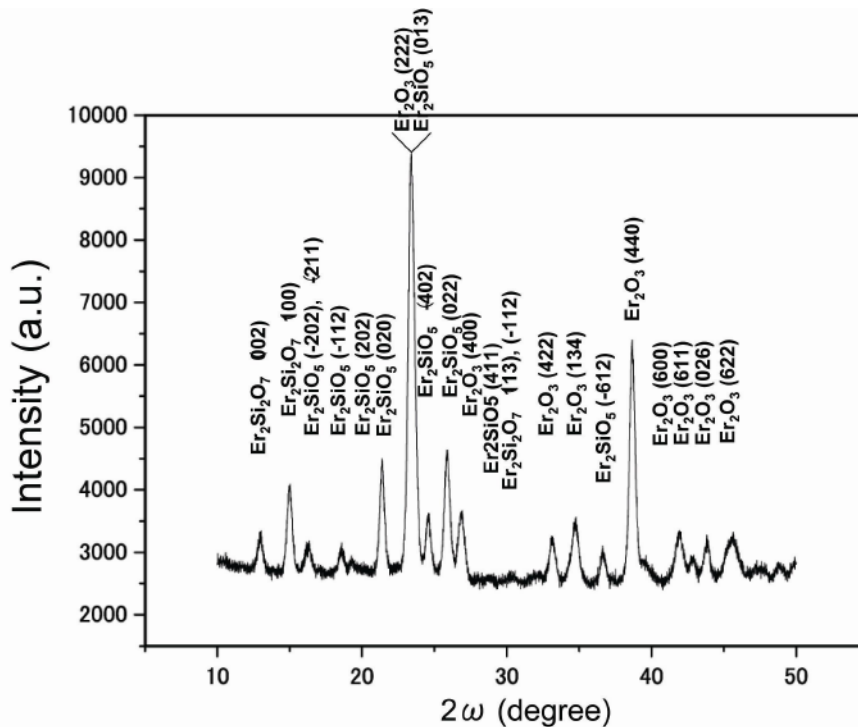


Fig. 1. X-ray powder pattern obtained from samples annealed at 1060 °C in Ar gas ambience.

12.94°, 15.02°, and 29.16° are from (002), (100), and (113)/($\bar{1}$ 12) planes of $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS card no. 24-62), space group $P_{21/b}$, respectively. The main peak at 23.64° is from (222) plane of Er_2O_3 and (013) plane of Er_2SiO_5 .

Fig. 2(a) and (b) show real-time diffraction patterns obtained during thermal annealing in Ar gas and O_2/Ar gas ambiances. In the Ar gas ambience (Fig. 2(a)), the broad peaks at 23.45° obtained at room temperature are from the as-grown amorphous erbium oxide. The thermal annealing at 415 °C sharpened the broad peak, indicating the crystallization of erbium oxide on the 100-nm-thick silicon oxide layers. The feature of the diffraction pattern remains up to 815 °C. The thermal annealing at 1011 °C suddenly produces new small peaks at 21.26° and 25.74°, which can be assigned to (020) and (022) reflections of the mono-silicate phase of Er_2SiO_5 (Fig. 1). This clearly shows that the interface reaction occurs between crystal Er_2O_3 and amorphous SiO_2 as $\text{Er}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{a}) \rightarrow \text{Er}_2\text{SiO}_5$. Further thermal annealing up to 1060 °C produces additional

peaks at 12.84° and 14.84°, which can be signed not to mono-silicate but to di-silicate $\text{E}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (See Fig. 1).

A comparison between Fig. 1 and 2(a) shows that the peaks at 18.56° from the (012) planes of the di-silicate appear after the thermal annealing. Possible reactions at this temperature are as follows: $\text{Er}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ or $\text{Er}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Noted that the mono- and di-silicate structures are not stable during thermal annealing above 1250 °C in the Ar gas ambience, because we observed ErSi_2 at the 1250 °C as a dominant phase.

In the 2.4 % O_2/Ar ambience, on the other hand, pattern evolution is similar to that in the Ar ambience. It should be noted, however, that the onset temperature of the formation of mono-silicate and di-silicate becomes lower than that in the Ar ambience. The erbium silicate formation temperatures are compared in Table 1.

The results support desorption of Si from the surface via SiO gas during the thermal annealing. The additional oxygen insertion prevents desorption of

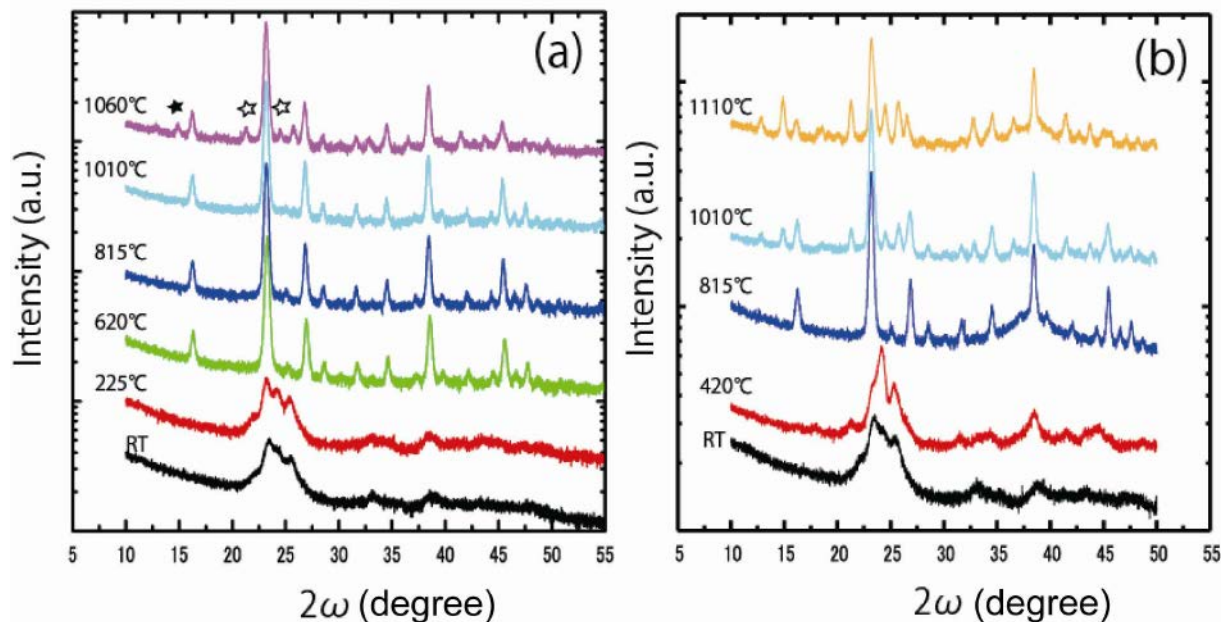


Fig. 2. X-ray powder patterns obtained during thermal annealing (a) in pure Ar gas ambience and (b) 2.4 % O_2/Ar mixture gas ambience. White and black stars represent the reflection from mono- and di-silicate, respectively.

Table 1. Nucleation temperatures of crystalline Er_2O_3 , Er_2SiO_5 , and $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in pure Ar and Ar/ O_2 mixture gas ambiances.

	Crystalization in Ar ambience	Temperature in O_2/Ar ambience
Er_2O_3 :	225 ~ 620 °C	~ 620 °C
Er_2SiO_5 :	1010 ~ 1060 °C	~ 1010 °C
$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$:	1060 °C	~ 1010 °C

SiO, meaning oxygen plays an important role in the mono- and di-silicate formation.

To see the effect of annealing at higher temperature on the silicate formation, we obtained the powder diffraction pattern from the sample annealed at 1250 °C in the Ar gas ambience for 1 h. The peaks at 17.23°, 21.63°, 27.93°, and 35.17° are assigned to (001), (100), (101), and (002) planes of hexagonal ErSi_2 phase (JCPDS card no. 12-37), space group $P6_3/mmm$. This indicates that erbium oxides and silicates at 1060 °C (Fig. 1) disappear but ErSi_2 appears on the film, which means that oxygen atoms are preferentially desorbed from the erbium oxide and silicates.

The X-ray diffraction results indicate that the thermal stability of erbium oxide and silicates on silicon depends on the annealing temperature, which supports the finding that the oxygen desorption is critical during thermal annealing as seen in Fig. 2(a) and (b).

Conclusion

We grew Er_2SiO_5 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, and Er_2O_3 on silicon substrates using the interface reaction between Er_2O_3 and SiO_2 film grown on Si(001) substrates in Ar and 2.4 % O_2/Ar gas ambiances. The Er_2SiO_5 and $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phases are assigned to JCPDS card no. 43-1007 and no. 24-62, respectively. The formation of erbium mono- and di-silicate prefers the O_2/Ar mixture gas ambience. Annealing above 1250 °C produces erbium silicides, which are optically inactive.

The distances between Er ions in the silicates are one of significant parameters which govern efficiency of light emission from Er ions through energy migrations between Er ions. We are estimating the distance using extended X-ray absorption measurements at present. We hope that the precise determination of the Er ions will help us to improve quantum efficiency of Er emissions from the Er silicates.

References

- [1] F. Iacona, G. Franzo, M. Miritello, R. L. Savio, E. F. Pecora, A. Irrera, and F. Priolo: *Optical Materials* **31**, 1269 (2009).
- [2] M. Miritello, R. Lo. Savio, A. M. Piro, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno: *J. Appl. Phys.* **100**, 013502 (2006).
- [3] R. Lo. Savio, M. Miritello, P. Cardile, and F. Priolo: *Appl. Phys.* **106** 043512 (2009).
- [4] K. Suh, J. H. Shin, S.-J. Seo, and B.-S. Bae: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223102 (2006).
- [5] R. L. Savio, M. Miritello, A. M. Piro, F. Priolo, and F. Iacona: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021919 (2008).
- [6] X. J. Wang, T. Nakajima, H. Isshiki, and T. Kimura: *Appl. Phys. Lett.* **95**, 041906 (2009).
- [7] M. Miritello, R. L. Savio, F. Iacona, G. Franzo, C. Bongiorno, A. Irrera, and F. Priolo: *J. Luminiscence*, **121**, 233 (2006).
- [8] C. P. Michael, H. B. Yuen, V. A. Sabnis, T. J. Johnson, R. Sewell, R. Smith, A. Jamora, A. Clark, S. Semans, P. B. Atanackovic, and O. Painter: *Optics Express* **16**, 19649 (2008).
- [9] H. Omi, T. Kawamura, Y. Kobayashi, S. Fujikawa, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, and J. Matsui: *App. Phys. Exp.* **2**, 126503 (2009).
- [10] H. Omi, T. Tawara, and M. Tateishi: *AIP Adv.* **2**, 012141 (2012).

放射光 X 線散乱法を用いた毛髪の線維配向解析

Synchrotron Radiation X-Ray Scattering Analysis of
Filament Orientation in Hair久米 卓志, 徳原 志穂美*, 丹治 範文
Takuji Kume, Shihomi Takuhara*, Noriyuki Tanji花王株式会社解析科学研究所
R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation

概要： 毛髪構造は毛髪の強度や形状に寄与すると考えられ、その解析は毛髪ダメージ等の毛髪に関わるさまざまな現象の把握のために重要である。本課題では、マイクロフィブリル中のケラチン線維に着目し、マイクロビーム X 線広角散乱法を用いて化学処理や物理処理に伴うケラチン線維の構造変化を解析した。その結果、未処理毛髪と比較して、パーマ処理を行った毛髪では α -ヘリックス構造に特異な構造変化は起きていないが、延伸処理を行った毛髪では、 α -ヘリックス構造から β -シート構造への変化が生じていることが判明した。

キーワード： 毛髪, ケラチン線維, マイクロビーム X 線, 広角散乱

背景と研究目的

毛髪は、頭部を外的刺激や摩擦からの保護するための器官であると同時に、人の概観を左右する重要な役割も担っている。また、シャンプー・リンス等のヘアケア製品は、国内での売上が年間約 2,000 億円規模という大きな市場であり、毛髪の基礎的研究を商品開発への応用に繋げることは経済的な側面からも非常に重要である。

毛髪の構造解析は、これまでも主に電子顕微鏡や AFM, X 線散乱等の手法を用いて行われ、多くの成果が得られている。それらの各種形態観察により得られた情報から、毛髪は Fig. 1(a) に示したように、生体内の他の組織と同様、非常に複雑な階層構造を取っていることが判明している。すなわち、キューティクルに覆われた毛髪内部は芯部であるメデュラの周りをコルテックス細胞が占めており、各々のコルテックス細胞はマイクロフィブリルとマトリクス（非晶質球状タンパク）から形成される。さらに、マイクロフィブリルはケラチン線維（中間径フィラメント = IF）から構成される。

このような毛髪構造は毛髪の強度や形状に寄与すると考えられる。そのため、毛髪内部の構造解析は毛髪ダメージ等の毛髪に関わるさまざまな現象の把握のために重要である。本課題では、マクロフィブリル中のケラチン線維に着目し、マイクロビーム X 線広角散乱法を用いて、化学処理や物理処理に伴うケラチン線維の構造変化、とくに、ケラチン線維の α -ヘリックス構造から β -シート構造への変化の把握を目的とした。

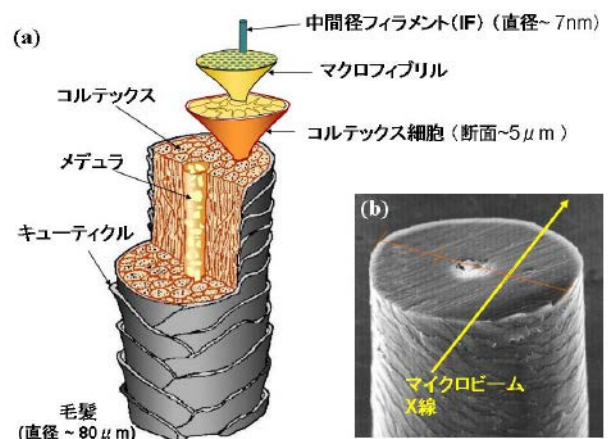


Fig. 1. (a) Structure of hair, (b) TEM section image of hair.

*現在の所属: 花王株式会社スキンケア研究部
Present Address: R&D - Skin Beauty Research, Kao Corporation

実験

本課題の実験では、①化学処理歴の無い毛髪（未処理毛）、②パーマ処理を施した毛髪（パーマ処理毛）、③延伸処理を行った毛髪（延伸毛）を試料として用いた。

パーマ処理毛は、化学処理歴の無い毛髪をチオグリコール酸水溶液中に一定時間浸漬後、過酸化水素水溶液中に一定時間浸漬し、イオン交換水で濯ぐことにより作製した。延伸毛は、化学処理歴の無い毛髪をチオグリコール酸水溶液中に一定時間浸漬後、約1.4倍の延伸処理を行い、イオン交換水で濯ぐことにより作製した。

これらの毛髪に対し、毛髪太さの1/3となる部位へ、毛髪軸に垂直な方向からマイクロビームX線（ビームサイズ $1.4 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ ）を入射し、2次元広角散乱像を測定した。マイクロビームX線を毛髪太さの1/3となる部位へ照射した意図は以下のとおりである。

Fig. 1(a)に示したとおり、毛髪内部は芯部のメデュラとその周りのコルテックス細胞とで形成されている。そのうち、本課題で構造変化を測定・解析したいマクロフィブリル中のケラチン線維は、コルテックス細胞の中に存在する。そこで、Fig. 1(b)の毛髪断面の電子顕微鏡像上に示したように、測定の際に中心部のメデュラを外してマイクロビームX線を毛髪に照射すれば、メデュラの影響を排し、ほぼコルテックスすなわちマクロフィブリル中のケラチン線維が主体の情報を得ることができると考えた。

なお、マイクロビームX線広角散乱測定には、SPring-8のビームラインBL24XUを用いた。X線の波長は0.124 nm (10 keV)、検出器にはフラットパネルディテクター (1032×1032 pixels, 1 pixel = $50 \mu\text{m}$) を使用、マイクロビームX線の集光にはフレネルゾーンプレート (FZP) 方式を使用した。試料-検出器間距離は58.1 mm、1点の照射時間は2秒で、測定温度は室温とした。

結果および考察

マイクロビームX線広角散乱測定により得られた2次元広角散乱像をFig. 2に示す。Fig. 2(a)が未処理毛、(b)がパーマ処理毛、(c)が延伸毛の結果である。

未処理毛およびパーマ処理毛は、赤道方向の矢印1の位置にスポットが観測されたのに対し、延伸毛は矢印1に加え矢印2の位置にスポットが観測された。

文献によると、矢印1のスポットはケラチン線維の α -ヘリックス間の距離 (0.96 nm)、矢印2のスポットはケラチン線維の β -シート間の距離 (0.47 nm) に相当する [1]。上記の結果より、未処理毛とパーマ処理毛は α -ヘリックス構造が主であり、延伸毛では α -ヘリックス構造に加えて β -シート構造が存在すると考えられた。以上のことより、化学処理歴の無い毛髪と比較してパーマ処理を行った毛髪では α -ヘリックスの特異な構造変化は起きていないが、延伸処理を行った毛髪では、 α -ヘリックスから β -シート構造への変化が生じていることが明らかとなった。

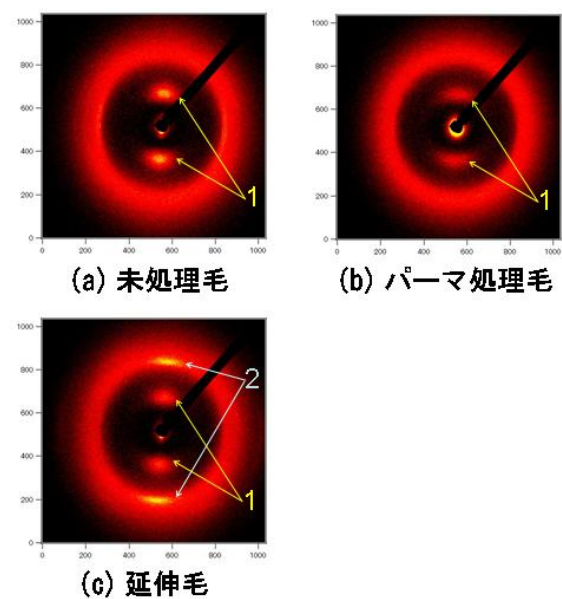


Fig. 2. 2D-images of microbeam wide angle X-ray scattering. (a) untreated hair, (b) hair with permanent wave treatment, (c) elongated hair.

まとめと今後の課題

本課題の検討で、パーマ処理を行った毛髪では α -ヘリックス構造に特異な構造変化は起きていないが、延伸処理を行った毛髪では α -ヘリックス構造から β -シート構造への変化が生じていることが判明した。

今後の課題としては、パーマ処理や延伸処理といったダメージの程度によるヘリックス構造の変化の把握や、分光学的測定法（ラマン測定等）など他の手法でのケラチン線維構造の変化の解析との比較といったことが挙げられる。

このような検討から、毛髪局所での構造の変化を捉えることで、毛髪のダメージの実態が把握でき、ダメージが進行していく過程をより詳細に理解できるものと期待される。

参考文献

- [1] L. Kreplak, J. Doucet, P. Dumas, and F. Briki: "New aspects of the α -helix to β -sheet transition in stretched hard α -keratin fibers." *Biophysical Journal* **87**, 640 (2004).

リチウムイオン二次電池の負極における
Mn分布のマイクロビーム XRF 法による評価
Distribution of Mn Ions in the Anodes of Lithium-Ion
Rechargeable Batteries by Micro-Beam X-ray Fluorescent
Spectroscopy

戸田 昭夫
Akio Toda

NEC スマートエネルギー研究所
Smart-Energy Research Laboratories, NEC Corporation

概要： マイクロ XRF を用いてリチウムイオン二次電池の負極表面と断面の Mn 分布を評価した。平面測定からは Mn が活物質の表面に付着していることや、付着量と電池の劣化度に対応があることがわかった。また、試行的に行った断面測定から、Mn 分布は電極表面から集電体に向かって減衰する分布であることが示された。

キーワード： リチウムイオン二次電池, マイクロ XRF, Mn 溶出

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion rechargeable Batteries: LiB) はエネルギー密度、出力密度や動作電圧が高いことなど優れた特性を持つ。このため、携帯電話やノート型パソコンをはじめとする携帯型情報端末や産業用機器に広く用いられている。近年、電気自動車や電力貯蔵などへの応用に向けて大型化が期待されており、研究開発が進められている。上記の応用においては、高容量化、安全性の確保や長寿命化が課題である。これらの課題の解決には電池劣化機構を明らかにすることが欠かせない。

マンガン酸リチウムを正極に用いた LiB では、充放電動作中や保存時に、一部の Mn イオンが電解液へ溶出するという現象が知られており、溶出 Mn 量と容量低下に相関があるとされている [1]。しかし、溶出した Mn イオンが関与する電池容量の低下メカニズムは必ずしも明らかではない。

本研究ではこのような電池劣化機構を明らかにする手段として、マイクロ XRF を用いて電極内の遷移金属原子分布を評価することを検討している。本報告では、正極から溶出し負極へ到達した Mn イオンについて、負極表面上での分布を評価して電池劣化度との対

応有無を検討した。加えて、断面試料を作製して Mn の断面分布の評価可能性も検討した。

実験

LiB の負極に付着した Mn の分布を評価するため、典型的なマンガン/カーボン系 LiB を作製し、充放電試験を行った。その後、電池性能の劣化度が異なる 2 つの電池から負極を取り出し測定に使用した (劣化度小: sample B, 劣化度大: sample C)。また参照試料として試験していない電池から取り出した負極も準備した (sample A)。断面試料作製には、クロセクションアルポリッシャを用いた標準的な方法を用いた。

マイクロ XRF 測定は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU にて行った。ゾーンプレートとスリットにより形成したマイクロビームのビームサイズは、横方向約 $0.4 \mu\text{m}$ 、縦方向約 $0.1 \mu\text{m}$ であった。試料ステージを縦横方向に $0.5 \mu\text{m}$ ないし $1.0 \mu\text{m}$ ステップでスキャンしながら各点で蛍光 X 線スペクトルを測定した。測定の後 Mn-K 特性 X 線強度をプロットし Mn 分布を得た。

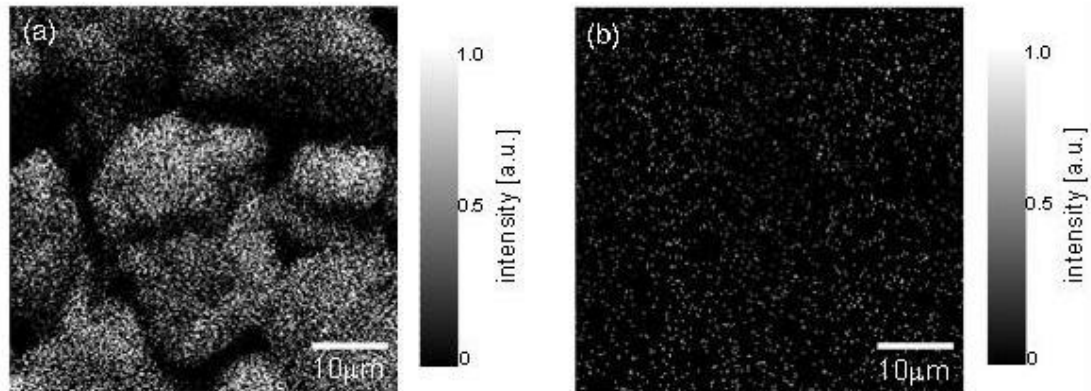


Fig. 1. Elemental mappings on LiB anode surface by SEM-EDX, (a) intensity distribution of C-K characteristic X-ray and (b) intensity distribution of Mn-K characteristic X-ray.

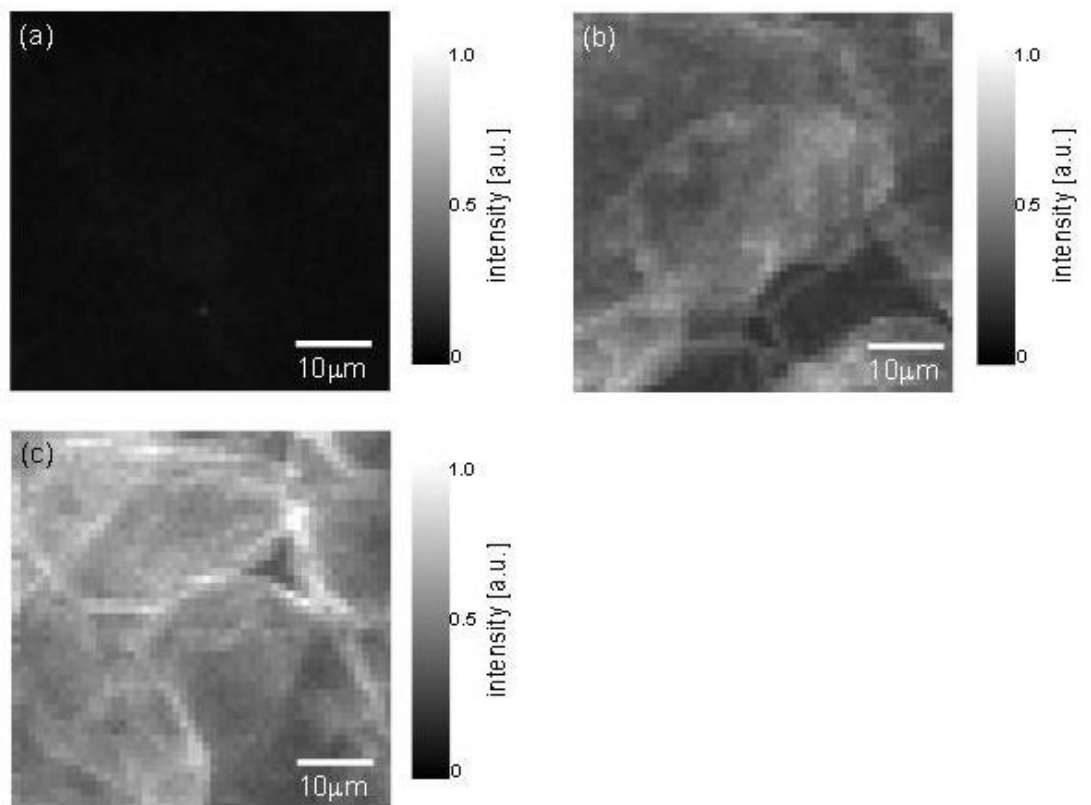


Fig. 2. Intensity distribution of Mn-K characteristic X-ray on LiB anode surface by micro-beam XRF, (a) sample A (before charge-discharge cycling test), (b) sample B (after charge-discharge cycling test, small capacity decrease case), and (c) sample C (after charge-discharge cycling test, large capacity decrease case).

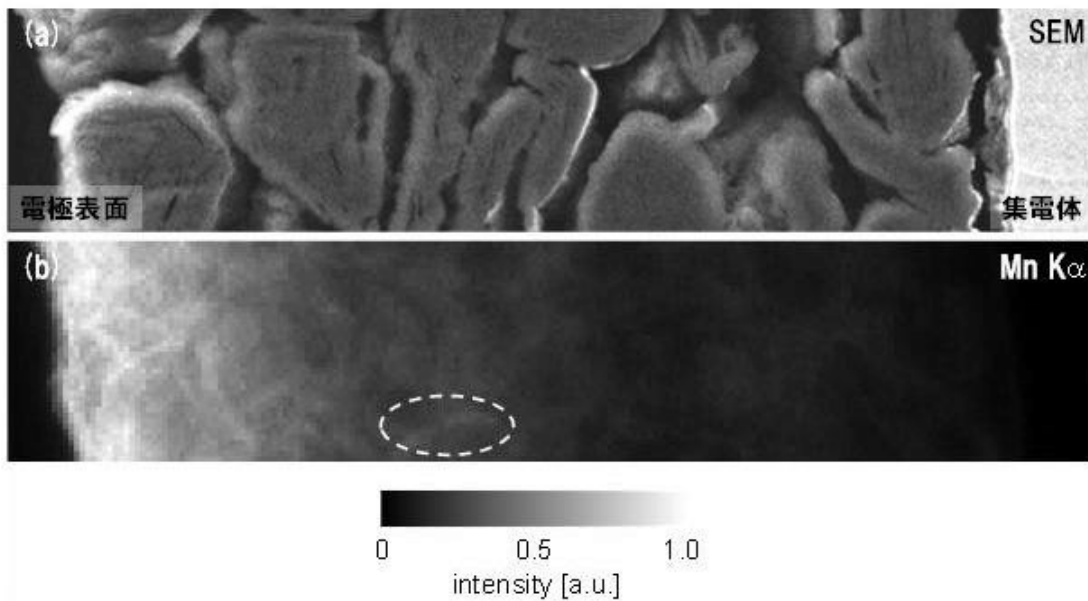


Fig. 3. Intensity distribution of Mn-K characteristic X-ray in LiB anode cross-section by micro-beam XRF, (a) SEM image of measured region and (b) intensity distribution of Mn-K characteristic X-ray.

結果および考察

元素分布を μm からサブ μm スケールで測定方法としては、マイクロビーム XRF のほかに電子プローブを用いた EPMA や SEM-EDX がある。Fig. 1 に予備的に行った SEM-EDX によるカーボン負極表面の元素マッピングの結果を示す。試料には最も劣化した電池から取り出した負極を用いた (sample C)。

Fig. 1(a) は C-K 特性 X 線の強度分布である。活物質 (カーボン粒子の) 形状を反映した分布が得られている。これに対し Mn-K 特性 X 線のマッピングはほぼ同様である。これは得られた特性 X 線の強度が小さいためであると考えられる。SEM-EDX では、Mn が存在することは明らかになるが、分布に関する情報を得ることは困難である。放射光を用いた XRF 測定では高輝度の X 線を用いることができる。よって、元素マッピングに十分な強度の特性 X 線を得ることができると期待される。

Fig. 2 に負極表面の Mn-K 特性 X 線の強度分布を示す (試料ステージは $1.0 \mu\text{m}$ ステップでスキャンした)。Fig. 2(a) から (c) はそれぞれ sample A (参照試料), sample B (劣化小), sample C (劣化大) の結果である。明るいほど Mn-K 特性 X 線の信号強度が大きい。sample A は信号強度が小さく、ほとんどコ

ントラストの変化が見られない。これに対し、試験後の試料 (sample B, sample C) では負極活物質の大きさを反映した粒状の分布が観察された。この結果は、sample B, sample C では、負極活物質の表面に Mn 原子が付着していることを示している。また、像の明るさから、sample B よりも sample C のほうが Mn 原子の付着量が多いこともわかる。すなわち、電池特性の劣化度と負極上に付着した Mn イオンの量との間に対応が見られた。

次に、sample C の断面試料を作製し、電極断面において Mn-K 特性 X 線の強度マッピングを試みた。Fig. 3(a) は測定領域の SEM 像である。向かって左側が電極表面であり、右側の帯状の白色の領域が集電体である。(b) は Mn-K 特性 X 線の強度分布である。電極表面に近い領域で強度が大きく、集電体へ向かうにしたがって強度が減衰していることがわかる。正極から到達した Mn イオンが活物質の表面に付着していると考え、活物質の端部で強度が大きいマッピング結果が得られるはずである。しかし、特性 X 線強度が大きい位置が活物質端部に一致していない領域も存在する。たとえば丸印で囲んだ領域の強度が大きい部分に対応する SEM 像で活物質の外形と一致していない。今回の測定においては入射 X 線の進行方向に数十 μm

の深さからの特性X線を検出している。よって、断面SEMでは観察されない内部の活物質形状も特性X線の強度分布に反映されている可能性がある。

今後の課題

リチウムイオン二次電池の劣化機構を解明する手段として、マイクロXRFを用いた遷移金属マッピングを検討した。負極表面上と断面のMn分布を評価した結果、以下のことを明らかにした。平面測定からはMnが活物質の表面に付着していること、付着量と電池の劣化度に対応があることが明らかになった。試行的に行った断面測定からは、Mnの分布が電極表面から集電体に向かって減衰する分布であることが明らかになった。

今後は、正極における遷移金属分布の評価や劣化度の異なる電極の遷移金属分布評価などに本手法を適用し、リチウムイオン二次電池の劣化機構を明らかにする予定である。

謝辞

本研究はSPring-8兵庫県ビームラインBL24XUにて行われました。実験全般において兵庫県ナノテク研究所各位、兵庫県立大学大学院物質理学研究科 籠島研究室各位にご協力いただきました。深謝いたします。

参考文献 (References)

- [1] H. Tsunekawa, S. Tanimoto, R. Marubayashi, M. Fujita, K. Kifune, and M. Sano: *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1326 (2002).

合成ゴムの構造と特性との相関性

－ X線散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察 －

Relationship Between Structure and Properties on Synthetic Rubber

－ Observation of Uniaxial Strain-Induced Crystallization by Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) Measurement －

岩瀬 勝弘¹、今泉 公夫²、松下 史忠²、坂本 直紀²

Katsuhiko Iwase¹, Kimio Imaizumi², Tadashi Matsushita², Naoki Sakamoto²

¹ 旭化成ケミカルズ株式会社, ² 旭化成株式会社

¹Asashi Kasei Chemicals Corporation, ²Asashi Kasei Corporation

概要： 合成ゴムの構造と物性との相関性を調べる目的で、種々のポリブタジエン系材料を用いて、一軸伸長変形時の構造変化をX線散乱手法によって解析した。その結果、ポリブタジエン系材料において一定の延伸倍率にまで伸長された試料について結晶化することが確認された。このことは、従来から知られている天然ゴムの伸長結晶化に相当する現象であることが示唆される。

キーワード： ポリブタジエン, 一軸伸長, 伸長結晶化, X線散乱

背景と研究目的

天然ゴムは、従来から様々な分野に用いられてきた代表的な汎用高分子材料である。近年、環境にやさしい、省資源・エネルギーに優れた素材として、天然ゴム並びに合成ゴムと種々の充填材とを複合化した材料が注目されている。

よく知られているように、天然ゴムは極めて優れた機械的な特性と耐久性とを合わせもち、例えば、引張応力を外場として印加することによって、伸長方向に結晶化する現象（伸長結晶化）が報告されている [1].

こうした特異的な物性を発現する理由として、天然ゴムの基本構造をなすポリ（シス 1,4-イソプレン）に非ゴム成分であるタンパク質や脂質が存在すること、ポリ（シス 1,4-イソプレン）のもつ高い立体規則構造が考えられている [2]. これらのマイクロ構造について、X線散乱（WAXS & SAXS）や中性子線散乱（SANS）による解析が行われており、上記のような特異的な物性発現との関係についても詳細な研究がなされている [3].

一方、上述の天然ゴムの基本構造を合成ゴムの精密な分子設計によって達成しようとする試みについても研究例が数多く報告されている。例えば、合成ゴムの代表的な例として、ポリブタジエンやポリイソプレン等の基本骨格構造を精密重合法によって制御し、さらに、それらの架橋体にカーボンブラックやシリカなどの無機充填材料を配合させる際の分散性を制御するなどの検討も行われており、材料としての特性をさらに向上させることが可能となっている。

われわれは、これらの高機能性材料を開発するに際して、高度に分子設計されたポリマーの構造と物性との関係を解明するために、大型放射光施設（SPring-8）をもちいた構造解析を行っている。

ポリブタジエン系材料の一軸延伸による結晶化挙動

市販の合成ゴム（Table 1）および天然ゴムを入手して、それぞれ以下の方法にて一軸方向への伸長過程を広角X線散乱法（WAXS）にて追跡した。Table 1において、“Micro-Structure” は各試料のシス構造単位モル分率 [%] を示し、 ML_{1+4} , M_w , M_n , M_w/M_n

Table 1. Samples (commercial products).

Sample	Micro-Structure	ML_{1+4}	$M_w [10^{-4}]$	$M_n [10^{-4}]$	M_w/M_n
Sample A	97	60	68	28	2.4
Sample B	97	25	42	18	2.3
Sample C	96	45	52	22	2.4
Sample D	97	42	47	19	2.5
Sample E	98	45	45	16	2.8
Sample F	97	45	51	14	3.7

はそれぞれ、ムーニー粘度 (100°C)、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布を表す。

実験は SPring-8 ビームライン : BL08B2 において測定実施した。

1) 試料

ポリブタジエン (未架橋) 試料を用いた。クロロフォルムまたは THF に溶解 (1 wt%) させた後、常温下に静置して溶媒を除去して薄膜を調製した (膜厚 : 0.2~2.0 mm)。

2) X線散乱測定 (Fig. 1 参照)

一軸伸長過程における散乱測定 (in-situ WAXS) を実施した :

波長 : 0.1 nm ; カメラ長 : 104.3 mm (WAXS) ; 検出器 : 二次元半導体検出器 (PILATUS) ; 測定時間 : 0.2, 1.0, 5.0 sec/回。

3) 一軸延伸配向

試料を専用の一軸延伸装置にて、延伸速度 : 0.1, 1.0, および 5.0 mm/sec で伸長させた (最大延伸倍率 : 1400 %)。

結果および考察

今回の測定に用いた未架橋ポリブタジエン試料では、延伸倍率依存性があり、延伸倍率が約 1,150 % では結晶化が見られず、非晶のハローが観察されるのみであった。それに対して延伸倍率が約 1,200 % 以上で結晶化することが分かった (Fig. 2 参照)。ここで述べた延伸倍率はチャック間距離から算出されたものであり、測定部位の延伸倍率とは異なる。実際、試料延伸過程をモニターすることにより、結晶化直前に試料

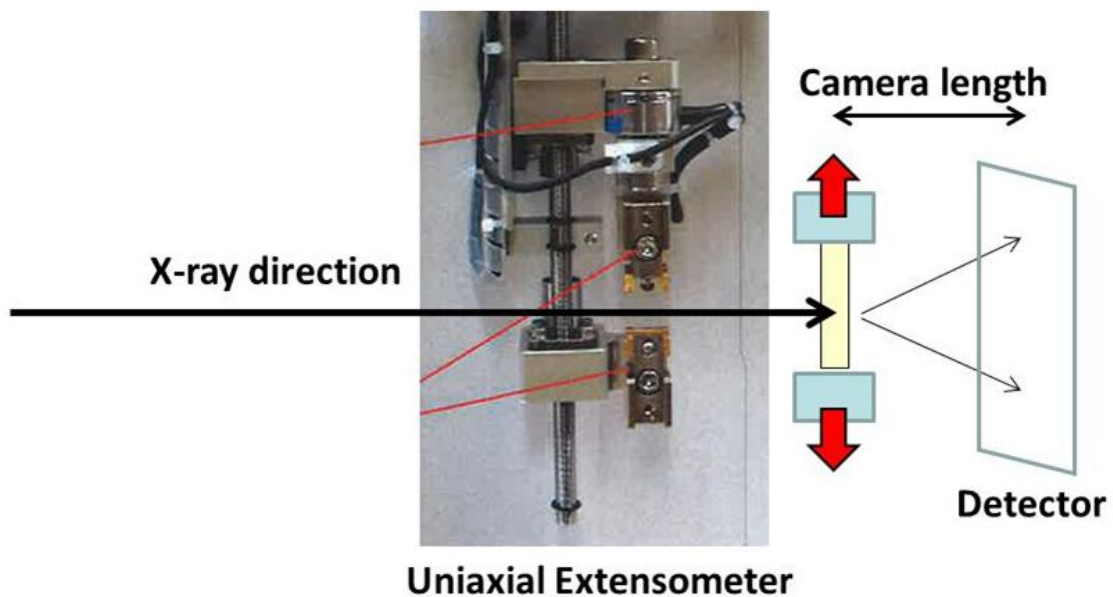


Fig. 1. Uniaxial extensometer for *in situ* WAXS measurement.

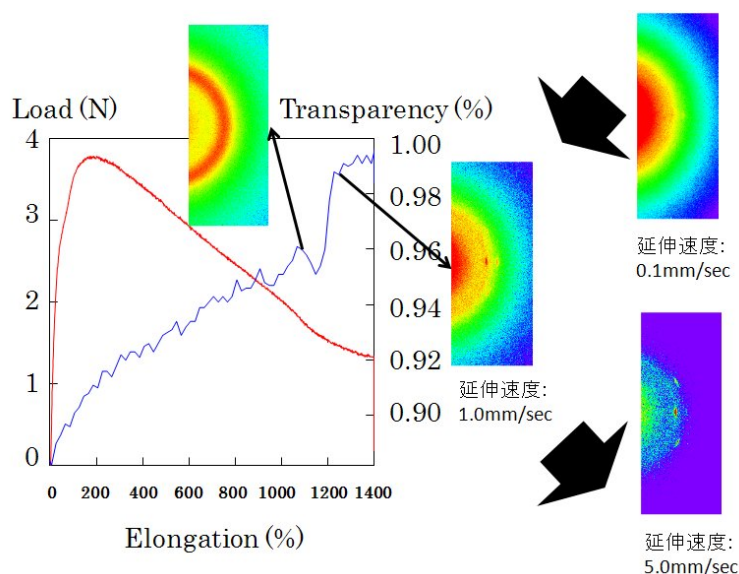


Fig. 2. Uniaxial strain-WAXS *in situ* measurement with Sample A.

がネッキングしていることを確認している。Fig. 2に示したように、結晶化前後で試料のX線透過率が大きく増加していることが分かる。因みに、天然ゴムについては比較的遅延伸倍率（300~400%）において延伸結晶化することが報告されている。

なお、今回の測定結果から、未架橋ポリブタジエン試料の延伸では、延伸速度依存性が顕著であり、極めてゆっくりと延伸した場合（延伸速度：0.1 mm/sec）では結晶化が認められなかった。一方、比較的高い延伸速度下（1.0, 5.0 mm/sec）では、明らかに結晶化が認められた（Fig. 2参照）。これは高分子鎖の緩和現象が影響しているものと考えられ、今後、試料の粘弾性特性との相関、特に緩和時間と延伸速度および結晶化の関係を調べていく必要があると考える。

今後の課題

今後、われわれは高度に分子設計されたポリブタジ

エン系材料の設計条件と物性との関係を明らかにするとともに、延伸結晶化挙動における天然ゴムとの挙動の違いを比較検討する予定である。

謝辞

公益財団法人ひょうご科学技術協会（放射光ナノテク研究所）桑本 滋生氏他の関係者の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Ikeda and S. Kohjiya: *J. Soc. Rheol. Jpn.* **36**, 9-17 (2008).
- [2] Y. Tanaka: *Rubber Chem. Technol.* **74**, 355-375 (2001).
- [3] T. Karino *et al.*: *Biomacromol.* **8**, 693-699 (2007).

リチウムイオン電池正極材の放電過程における局所構造変化 The Structure of LiCoO₂-Type Cathodes with the Discharge Process at the Local Areas in Li Ion Batteries

中川 武志, 青木 靖仁, 岡田 一幸
Takeshi Nakagawa, Yasuhito Aoki, Kazuyuki Okada

(株) 東レリサーチセンター
Toray Research Center Inc.

概要：本研究では、リチウムイオン電池正極材について、放電過程における電極合剤の厚み方向の Li 占有状態を知るために、放射光マイクロビームによるライン測定を行った。その結果、完全に放電した試料に関しては、層状岩塩構造の c 軸に相当する 003 ピーク位置は厚み方向で明確な変化はないが、完全放電になる前に放電を終了した試料に関しては、電極合剤の表面側で他の箇所よりも低角側に観察された。003 ピークの低角へのシフトは Li の脱離によって観察されるため、完全放電になる前に放電を終了した試料においては Li が脱離したままの箇所が電極合剤の表面側に存在すると思われる。つまり、Al 集電箔側から順に Li の吸蔵が行われ、電極合剤表面側は後から吸蔵されると思われる。

キーワード：放射光マイクロビーム, X線回折, リチウムイオン電池, 正極

背景と研究目的

リチウムイオン電池は2次電池として様々な用途で使用される。高容量、低劣化など、他の2次電池と比較して有利なリチウムイオン電池であるが、充放電の繰り返し、劣悪な使用環境、充電状態の放置等で劣化することが知られている。また、Coは稀少金属として高価な材料であり、その使用量を削減させる必要もある。現在では、組成を変化させた様々な組成の正極材が開発されており、層状岩塩構造をもつニッケル系や3元系 (Ni, Co, Mn), またスピネル系 (Li(Fe, Mn)PO₄) など多様な正極材が生み出されている。また、それぞれの材料の特徴を生かし、それらを混合して使用するなど様々な試みがなされている。

リチウムイオン電池の充放電は、Liの脱離、吸蔵、および電子の授受によってなされる。正極活物質のLiの脱離はその構造に変化を与えるため、Liの脱離の程度により、その構造変化の度合いが異なる。そのため、Liや電子の授受による正極活物質の構造変化が、電極合剤全体においてどのように分布しているかを評価することは、電池の性能、劣化を検討する上で重要であると思われる。正極活物質の構造変化に関しては、*ex*

situ や *in situ* XRD による結晶構造の変化が研究され報告されている [1, 2]。しかしながら、電極合剤の詳細な構造変化や構造分布に関しての研究例は少ない。

放射光マイクロビームX線回折では、1 μmφあるいはそれ以下のビームサイズが利用可能となっており、フィルムや繊維試料などの高分子材料から、セラミックスや金属材料など無機材料と様々な分野で、表層、内部の結晶性や結晶配向性など、試料の場所による違いがより詳細に解析されている。そこで、本研究では、放電経過の途中における電極合剤についてマイクロビームを用いたライン分析を行うことにより、電極合剤の厚み方向の構造差異を見出すことを目的とした。

実験

測定には、層状岩塩構造をもつ正極活物質で構成される市販の電極合剤を試料として用いた。充放電用ハーフセルを用い、4.2 V まで充電した。次に 3.5 V まで放電し、その電圧に達した後、電流の供給時間を変えたもの2試料 ((1)30分(以下 sample1), (2)完全

放電 (以下 sample2) をそれぞれ作製し、樹脂包埋し、断面作製を行った。

実験は BL24XU B2 ハッチにて行い、検出器には FlatPanel を用いた。入射ビームはゾーンプレートを用いた集光光学系で行い、入射ビームサイズは約 $0.3 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$ 、波長は約 0.827 \AA (15 keV)、カメラ長は約 55 mm である。

測定箇所は、Al 箔電極側から活物質表面側に向かって $10 \mu\text{m}$ ステップでライン測定した。露光時間は各位置において 60 秒である。得られた 2 次元回折像 (Fig. 1) は、強度の補正等を行い、円環積分をして一次元化 (Fig. 2) して解析に用いた。

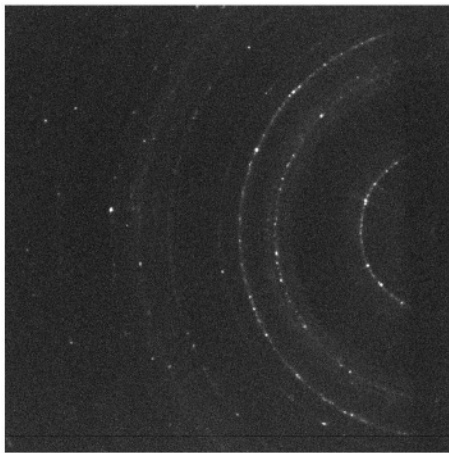


Fig. 1. The X-ray diffraction photograph of the sample1 at $60 \mu\text{m}$ from the Al electrodes.

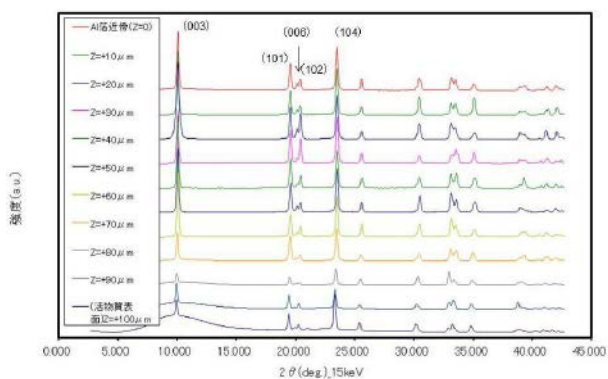


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns, which diffraction peaks are integrated circularly in Fig. 1.

結果および考察

sample1 の各箇所での広角 X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。各ピークは、層状岩塩型構造で指数付けされるピークが観察された。この構造の c 軸方向に垂直な面間隔に対応する 003 ピークに注目すると、sample1 と sample2 では、Li の入り具合が集電箔に近い箇所と離れた箇所では、異なることがわかった。Fig. 3 および Fig. 4 に、各試料の各測定箇所における広角 X 線回折パターン (003 ピーク付近) を示す。sample2 に関しては、層状岩塩構造の c 軸に相当する 003 ピーク位置は電極合剤の厚み方向で明確な変化はない。

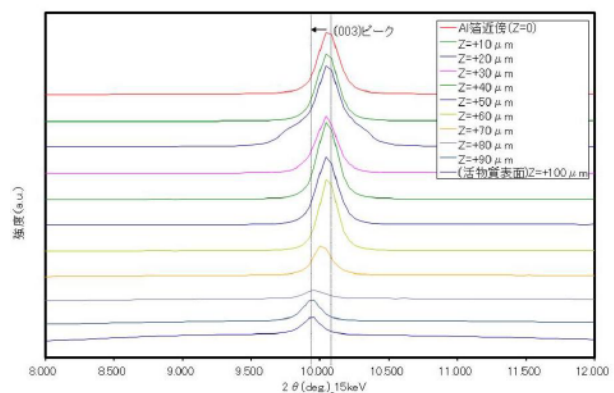


Fig. 3. The diffraction profile of the sample1 at 003 reflection.

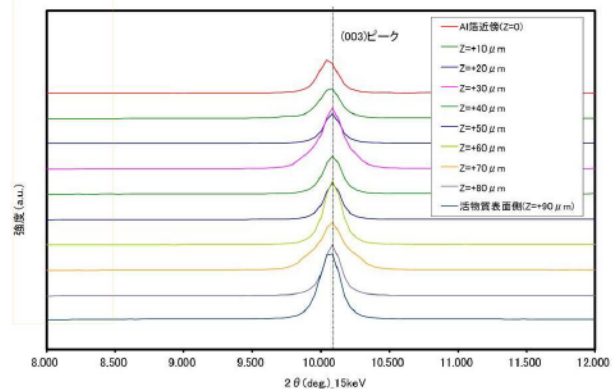


Fig. 4. The diffraction profile of the sample2 at 003 reflection.

一方、sample1 に関しては、電極合剤の表面側で 003 ピークが他の箇所よりも低角側に観察された。003 ピークの低角へのシフトは Li の脱離によって観察される傾向であり [1]、完全放電になる前に電流を途中で止めたものにおいては、Li が脱離したままの箇所が電極

合剤の表面側に存在すると思われる。つまり、Al 集電箔側から順に Li の吸蔵が行われ、電極合剤表面側は後から吸蔵されると思われる。

今後の課題

本研究において、正極活物質内の部材全体としての構造変化を放射光マイクロ XRD からとらえることができ、放電経過の途中における正極活物質の Li の占有状態の厚み方向の違いを見出すことができた。

今回は、層状岩塩型構造を有する活物質について行ったが、今後、スピネル構造をもつ Li(Fe,Mn)PO_4 や異なる組成の活物質に関しても行う必要があると考える。

参考文献

- [1] J. N. Reimers and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.* **139**, No.8, 2091 (1992).
- [2] T. Ohzuku and A. Ueda: *J. Electrochem. Soc.* **141**, No.11, 2972 (1994).

