

BL24XU 実験ハッチの改造と 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置の整備

兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター

横山 和司、松井 純爾

マツダ株式会社 技術研究所

住田 弘祐

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

梶野 雄太、渡邊 健夫

スプリングエイトサービス株式会社 技術部

野瀬 惣市、首藤 大器、竹内 和基

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科

兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター

籠島 靖、津坂 佳幸、高山 裕貴

Abstract

兵庫県立大学が管理運営するビームライン BL24XU は、様々な産業分野に対して放射光の高精度分析技術を提供してきた。また同大学の理学部エックス線光学講座が中心となって放射光利用技術の基礎研究に取り組み、その成果を産業界が求める材料評価の手法へと応用してきた。

BL24XU における放射光産業利用の新たな取り組みとして、兵庫県立大学とマツダ株式会社は、次世代自動車材料開発に向けた放射光分析、解析技術の活用研究を開始した。効率良い材料開発のため、元素レベルでのモデル化を目的とした最初の取り組みとして、BL24XU に専用実験装置である雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置を整備した。複合材料の界面を評価し、材料因子を精密に取得することで構造モデルの精密化と特性発現のメカニズム解明を目指している。

本報告では上記取り組みの中で、2016 年度に実施した BL24XU の装置改造ならびに整備状況、今後の研究計画について報告する。

1. はじめに

SPring-8 BL24XU は、建設当初より放射光技術の基礎研究をベースとして放射光の産業利用を展開してきたビームラインである^[1]。基礎研究では高輝度放射光源を活かした X 線マイクロビーム技術をコアにして、走査型 X 線顕微鏡、結像型 X 線顕微鏡、高感度歪み解析のためのマイクロビーム X 線回折、マイクロ XAFS などに取り組み、その中で整備された実験装置は産業界における材料評価へ提供してきた。またナノ構造評価用として小角 X 線散乱ならびに超小角 X 線散乱装置を、薄膜構造解析用として大型精密回折装置を備えている。

その中で大学と企業が製品開発を意識した本格的な共同研究のスタイルとして、マツダ株式会社と兵庫県立大学とが協力し、次世代自動車材料の開発

に向けた研究に着手した。マツダ株式会社が目指す材料のモデルベース開発スタイルの基盤技術の一つとして放射光による精密分析技術に注目し、その最初の取り組みとして 2016 年度は BL24XU の改造を行い、専用の実験システムを整備した。

2. BL24XU 改造の目的

日本の輸出総額の 20% を占める自動車製造事業は、日本における基幹産業の一つとして持続的な成長が期待されている。将来にわたり地球や社会とクルマが共存していくためには、環境保全と顧客満足を両立させる商品の開発が必要となっている。環境保全の観点から、クルマの開発では熱エネルギー利用効率の最大化、軽量化、電動化、再生可能エネルギー利用などの取り組みが進められているが、主要

な開発部分では燃料電池の電極や光触媒など、従来にはない機能を持つ部品や材料を創出することが不可欠となっている。それらの研究事例では、材料機能メカニズムを微細複合化で成立させていることが多い。特に複合化された成分間界面の化学結合や電子状態が機能向上要因となっている^[2,3]。また、従来より使用されてきた構造材料の接合部や、ゴム材料の使用部位においても、異種材料同士の界面状態がその特性に大きく影響することが分かっており、この場合も界面制御が重要となっている。

一方で、複雑化する材料構成と微細化する構造要件に対して、品質を維持しながら最大機能を得るためには、従来からの経験的手法に頼る開発では限界がある。電子状態計算や分子動力学法などの理論計算が重要視されている所以である。計算科学的手法で材料界面の構造を予想する場合、実使用条件における多くの不確定要因をも含めることが難しく、精度良い計算を実行できないことが多い。このため、その場観察の方法により材料の界面情報を分析することが期待されている。放射光を用いたX線光電子分光法は、電子的な情報を得るのに適した手法の一つであり、化学反応や電位変動に伴う界面成分間の電子分布を“視覚化”することが可能である。界面情報を理解しやすく、得られる情報を基にした理論計算も円滑に行えるものと期待される。

以上を踏まえて、界面構造、その場観察をキーと

して、BL24XUにおいて新しい実験装置を2016年度に導入した。SPring-8 先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン BL36XU のグループが開発し、シエントオミクロン社が製作する雰囲気制御型硬X線光電子分光装置 NAP-HAXPES (Near-Ambient-Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) の実験システムである^[4]。この装置を配置可能とするために、BL24XU の実験ハッチについても改造を施した。新しいビームラインのレイアウトを図1に示す。

3. BL24XU 整備内容

(1) 実験ハッチの改造

BL24XU は、8 の字アンジュレータを光源としたビームラインである。輸送部の上流に配置しているダイヤモンド二結晶分光器により A ブランチラインに単色ビームを供給している。A ブランチラインにはタンデム配置された実験ハッチ A1 および A2 があり、小角 X 線散乱、超小角 X 線散乱、斜入射 X 線回折の各手法が利用可能である。輸送部のメインストリームにおいてダイヤモンド分光素子を透過した放射光ビームは、下流に配置してあるシリコン二結晶分光器で分光される。光学ハッチ B2 および実験ハッチ B1 ではこの分光された単色ビームを利用した実験が可能である。またシリコン分光素子を光軸上から退避させることで、光学ハッチ B2 では

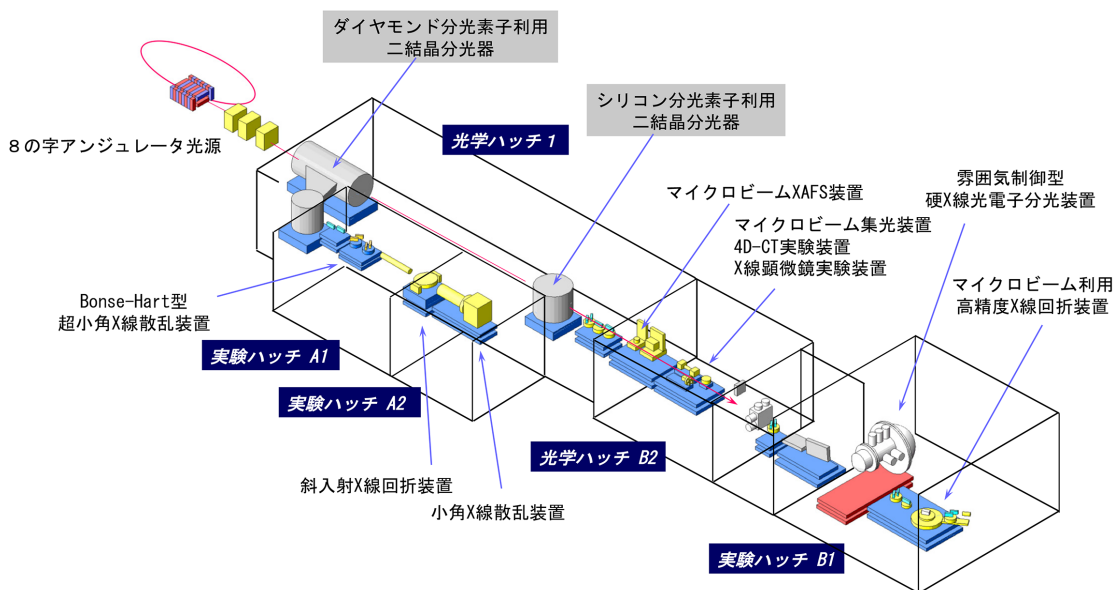


図1 新しいBL24XUの構成

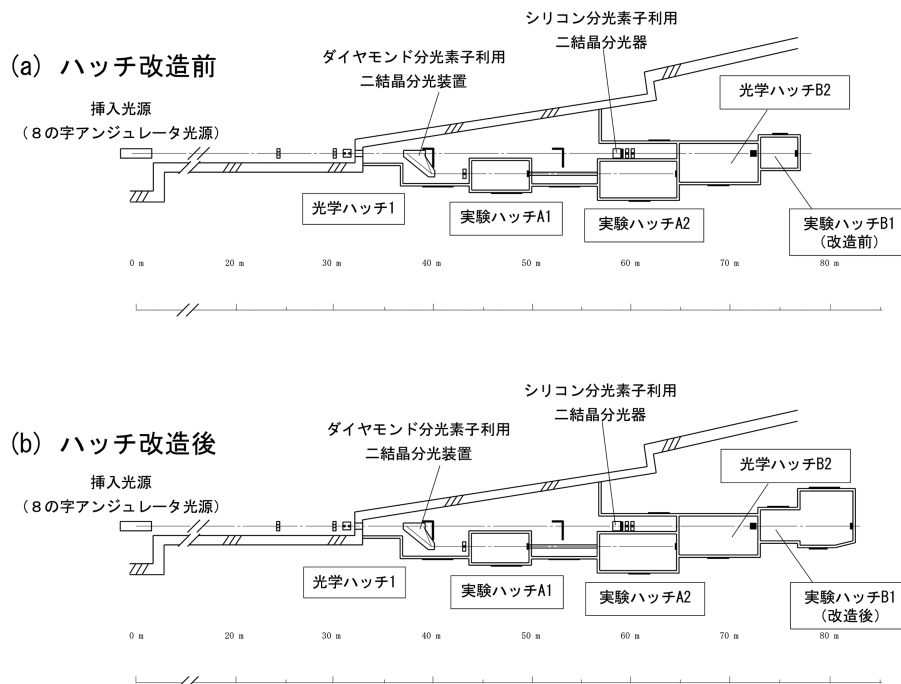


図2 実験ハッチ B1 の改造

白色ビームを利用した実験も可能である。

今回の整備対象である NAP-HAXPES 装置は、メインストリームの最下流にある実験ハッチ B1 に配置することとした。配置スペースを確保するために、実験ハッチ B1 を改造し拡大した。図2は改造前と改造後のハッチレイアウトを比較した図である。拡張領域は、幅を約 5 m とし、光軸方向に沿った長さを約 6 m 伸ばした。装置導入やメンテナンス性を考慮し、大型の手動扉を配置させるなど工夫を施した構造である。

ハッチ改造の経過としては、新しいハッチレイアウトでの遮蔽能力計算を反映させた申請資料を作成し、これを基に原子力規制庁への第 39 次変更申請を行うとともに、ビームライン改造に関する専用ビームライン審査委員会に諮った。以上の手続きに関しては、JASRI にご協力いただきながら進めることができた。建設の許可を得たうえで半年間の準備期間を経て夏季停止期間の 1 ヶ月間を費やしてハッチの改造工事を実施した。この改造工事と並行して HAXPES 運転のために必要となる電源容量の増設工事を行い、次いでハッチ改造に伴うインターロックの改造工事を実施した。改造後に課されている諸検査に合格し、下期のマシントイム開始と同時に新ハッチの利用運転も開始した。

(2) HAXPES 専用光学系

BL24XU の NAP-HAXPES は光子エネルギーとして 8 keV の放射光ビームを利用する前提で設計を進めた。この光子エネルギー成分については、8 の字アンジュレータ光源の 1 次光（水平偏光）を利用して供給することとした。BL24XU の光源の 1 次光ピークの光源輝度は、8 keV の場合の計算値として 1.4×10^{20} photons/sec/mrad²/mm²/0.1% b.w. である。

実験ハッチ B1 に単色ビームを供給するためのシリコン二結晶分光器には冷却水循環方式を採用している。搭載する直接冷却タイプの分光素子は、表面が (111) 面であるシリコン単結晶であり、これの 111 対称反射を利用している。二枚の分光素子の反射配置は水平面内の分散としている。熱負荷による第一結晶の歪みを抑制することを考慮し、分光器への入射ビームについては水冷式四象限スリットによってサイズを制限している。

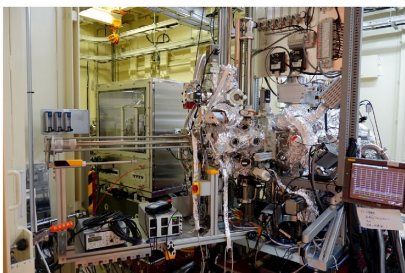
HAXPES 実験においてエネルギー分解能が高く、ビームサイズが数十マイクロメートルに集光されたビームを形成する目的で専用の光学系を整備した。主なコンポーネントは、チャンネルカット分光素子を利用した分光器と、楕円形状を有する二枚の X 線全反射ミラーで構成した KB ミラー (Kirkpatrick-Baez

mirror) の X 線集光用システムである。

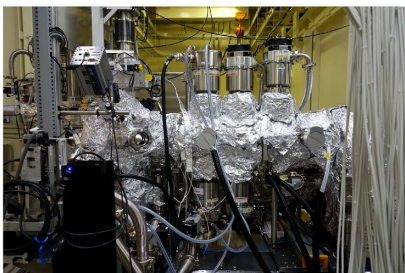
チャンネルカット分光素子は、シリコン (111) 面の高次反射として 333 反射と 444 反射の 2 種類を準備した。楕円形状ミラーについては、400 mm 長のシリコン基板表面を精密研磨したものにロジウムをコーティングしたものである。光学系の設計段階では、BL24XU で独自に開発した光線追跡コードを利用して各種パラメータを決定した。光学素子の組み合わせにより、光子エネルギー 8 keV において光学系が示すエネルギー分解能は 50~100 meV であると予想した。

コミッショニング段階では、水平方向 20 μm および鉛直方向 50 μm のサイズと、試料位置において 5×10^{10} photons/s の強度を有する単色ビームを形成し、これを用いて装置スタディを進めた。チャンネルカット分光素子は鉛直面内の分散配置とした 333 反射である。ビーム強度を高めることを目的として、分光器の液体窒素冷却方式化も検討中である。

(a) 分析チャンバ付近



(b) レンズ部付近



(c) 専用光学系ならびにエネルギー分析器付近

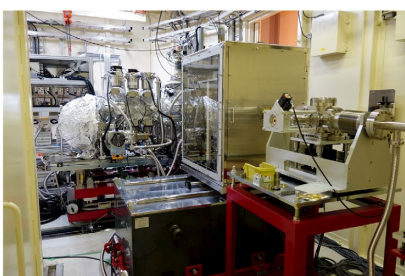


図 3 実験ハッチ B1 内の装置の様子

(3) NAP-HAXPES 装置の整備

NAP-HAXPES 装置については、2016 年度下期からの稼働を目指して設計、製作を進めた。BL36XU に整備された NAP-HAXPES 装置と同様のシステムを採用している^[3,5]。光電子アナライザは、レンズ部と半球型エネルギー分析器からなる。半球型エネルギー分析器はシエンタオミクロン社製 Scienta R4000 HiPP-2 を採用している。レンズ部の前段セクションには多段のターボ分子ポンプを搭載した差動排気システムを搭載している。アナライザ先端部には開口径の小さいアパーチャを取り付けている。以上の構成により、分析チャンバーでは数十 mbar 以下でのガス雰囲気条件を利用した測定が可能となっている。ユーティリティとして、分析チャンバーには加熱機能を備えている。サブチャンバーには予備加熱機能、蒸着処理機能がある。架台部には、NAP-HAXPES より下流にある装置の運転を考慮し、退避機構を設けている。これについても BL36XU の装置構成を参考とした。

図 3 に実験ハッチ B1 内の整備状況を示す。

4. 今後の利用計画

現在、2016 年秋のコミッショニング期間を経て利用実験を開始したところである。装置ならびに光学系の調整を 2016 年度に完了し、次年度より本格的な装置利用の研究を開始する予定である。最初の取り組みとして、自動車排気ガス浄化触媒に利用されるロジウム (Rh) 微粒子と金属酸化物 (SrTiO_3 、 CeO_2 など) との界面構造を調べる研究テーマの準備を進めているところである。触媒材料としての Rh 微粒子は、通常図 4 の TEM 像のように金属酸化物の表面に付している。この微粒子については、共存する成分やガス雰囲気、使用温度の条件によって図

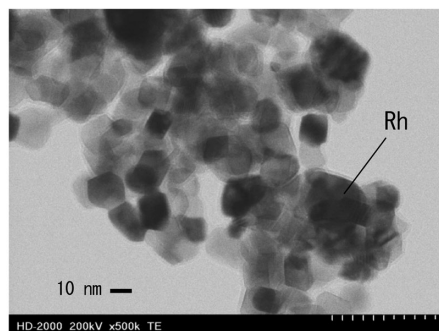


図 4 Rh 微粒子の TEM 像 (CeO_2 中)

5に示すように、粒子の表面層に修飾構造が形成されることが知られている。このような変化において、①ガス分子と表面修飾層の間、②表面修飾層とRh微粒子の界面層、③Rh微粒子と金属酸化物との界面のそれぞれの構造をNAP-HAXPESで解明し、機能制御と新たな機能付与の可能性を探る。特にガス分子との反応による電子の収受がRh3dの光電子ピークに与える影響については非常に良く研究されており¹⁶⁻⁸¹、その情報と比較を行いながら、また電子状態計算との比較を行いながら、3つの界面機能を演繹的に解析する。そこで得られる情報を実使用環境における最適機能を示す材料設計に活用していく予定である。

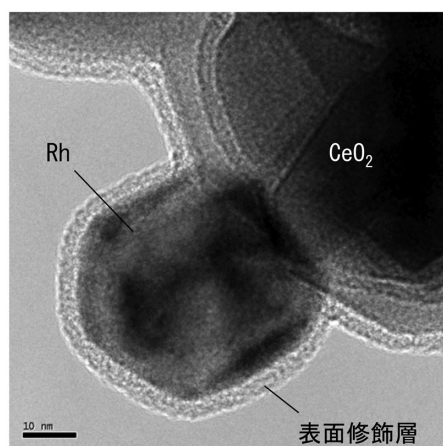


図5 表面修飾Rh微粒子 (CeO₂中)

5. まとめ

マツダ株式会社と兵庫県立大学は、次世代自動車材料の開発のための放射光による分析、解析技術の確立を目指した共同研究の取り組みを開始し、その中で2016年度はBL24XUの改造とNAP-HAXPES装置の整備を行った。コミショニングならびに調整作業を行い、2017年度より本格的な利用研究を開始する。研究成果は、積極的に論文や学会発表などで発信していく予定である。

謝辞

BL24XUの実験ハッチB1改造では、国立研究開発法人理化学研究所ならびに公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の関係者の皆様にお世話になりました。特にJASRI光源・光学系部門の竹下邦和グループリーダーをはじめ、後藤俊治様、木村洋昭様、古川行人様、高橋直様、成山展照様、

石澤康秀様、坂川琢磨様、都筑之彦様、専用施設審査委員会の皆様には整備計画の段階から大変お世話になり、審査などの手続き、光源運転、建設、諸検査と、装置稼働に至るまでの間に多くのご指導とご協力を頂きました。NAP-HAXPES装置に関しましては、JASRIの宇留賀朋哉様、大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所 物質分子科学研究領域の高木康多先生には大変お世話になり、技術的指導や貴重なご助言を頂きました。

お世話になりました皆様に対しまして、ここに御礼を申し上げます。ありがとうございました。

なお今回の装置整備後の実験につきましては、課題番号2016B3231で実施しました。

参考文献

- [1] Y. Tsusaka *et al.*: *Nucl. Instr. and Meth. A* **467-468** (2001) 670-673.
- [2] A. Kudo and Y. Miseki: *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 253-278.
- [3] Y. Takagi *et al.*: *App. Phys. Lett.* **105** (2014) 131602.
- [4] M. O. M. Edwards *et al.*: *Nucl. Instr. and Meth. A* **785** (2015) 191-196.
- [5] Y. Takagi, T. Yokoyama and Y. Iwasawa: *SPring-8 Research Frontiers* (2014) 64-65.
- [6] R. Toyoshima *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 3033-3039.
- [7] M. Yoshida *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 14000-14006.
- [8] I. Nakai *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 13257-13265.

横山 和司 YOKOYAMA Kazushi

兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2
兵庫県放射光ナノテク研究所
TEL : 0791-58-1965
e-mail : yokoyama@hyogo-bl.jp

松井 純爾 MATSUI Junji

兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2
兵庫県放射光ナノテク研究所
TEL : 0791-58-1965
e-mail : matsui@hyogo-bl.jp

住田 弘祐 SUMIDA Hirosuke

マツダ株式会社 技術研究所
〒730-8670 広島県安芸郡府中町新地3-1
TEL : 082-565-1336
e-mail : sumida.h@mazda.co.jp

梶野 雄太 KAJINO Yuta

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
〒679-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-1-2
TEL : 0791-58-0249
e-mail : ykajino@lasti.u-hyogo.ac.jp

渡邊 健夫 WATANABE Takeo

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
〒679-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-1-2
TEL : 0791-58-0249
e-mail : takeo@lasti.u-hyogo.ac.jp

野瀬 惣市 NOSE Souichi

スプリングエイトサービス株式会社 技術部
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-20-5
TEL : 0791-58-1839
e-mail : nose@hyogo-bl.jp

首藤 大器 SUDOU Motoki

スプリングエイトサービス株式会社 技術部
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-20-5
TEL : 0791-58-1839
e-mail : sudou@hyogo-bl.jp

竹内 和基 TAKEUCHI Kazuki

スプリングエイトサービス株式会社 技術部
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-20-5
TEL : 0791-58-1839
e-mail : takeuchi@hyogo-bl.jp

籠島 靖 KAGOSHIMA Yasushi

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
〒679-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1
TEL : 0791-58-0230
兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2
兵庫県放射光ナノテク研究所
TEL : 0791-58-1965
e-mail : kagosima@sci.u-hyogo.ac.jp

津坂 佳幸 TSUSAKA Yoshiyuki

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
〒679-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1
TEL : 0791-58-0231
兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2
兵庫県放射光ナノテク研究所
TEL : 0791-58-1965
e-mail : tsusaka@sci.u-hyogo.ac.jp

高山 裕貴 TAKAYAMA Yuki

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
〒679-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1
TEL : 0791-58-0233
兵庫県立大学 放射光ナノテクセンター
〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2
兵庫県放射光ナノテク研究所
TEL : 0791-58-1965
e-mail : takayama@sci.u-hyogo.ac.jp