

利用系活動報告

放射光利用研究基盤センター
産業利用・産学連携推進室 材料構造解析チーム

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室

小金澤 智之、大坂 恵一、梶原 堅太郎

ロシャンタ クマール、渡辺 剛

1. はじめに

産業利用・産学連携推進室、材料構造解析チームは、SPring-8の産業利用・産学連携利用の促進をミッションとしている。産業界が抱える多様な課題の解決のために、利用技術開発、利用支援を行い、最適な分析技術を提供すること、またそれらの普及啓発が活動の中心となる。活動の場は表1にまとめているように、3本の産業利用ビームライン BL14B2・BL19B2・BL46XUにおける、X線回折・散乱測定技術、X線イメージング測定技術の利用技術開発および利用支援である。本稿では過去5年程度のチームの活動状況について紹介する。

2. 粉末X線回折装置 (BL19B2)

高輝度・大強度の放射光X線を利用した粉末回折は、極微量の検体でも良好なデータを取得できるため、学術のみならず、産業界、ものづくりの分野においても利用されてきた。主な利用用途は、新奇材料開発の指針となる構造解析や、微量物質の検知などである。その際、多数の検体の測定はルーチン化され、さらにそれが人手を介さずに自動化されることは、産業界ユーザーにとって重要である。BL19B2(産業利用I)の粉末回折装置は、試料交換ロボットを利用した測定自動化をいち早く進めた実験技術である。2017年度に第1実験ハッチに設置した新型粉末回折装置「Polaris」¹⁾は、フォトンカウンティング型Si半導体1次元オンライン検出器 MYTHEN を多連装化して広角の粉末回折プロファイルを測定できる(図1)。Polarisでは、従前の大型デバイセラーカメラ(2017年度で共用終

了)において開発した試料交換ロボット「JukeBox」を発展させ導入した。試料自動センタリング機構や吹付温度変化装置(100–1000 K)と組み合わせることによって、最大100検体の完全自動測定を実現させ、ビームタイムの効率的な運用につながっている。

測定の高効率化だけでなく、高品質データの創出にも力を注いでいる。回折ピークのプロファイルをより

表1 産業利用・産学連携推進室、材料構造解析チームが担当するビームラインと装置

BL名	光源	ハッチ	装置
BL14B2 (産業利用II)	BM	EH1	X線イメージング装置
BL19B2 (産業利用I)	BM	EH1 EH2 EH2-3	粉末X線回折装置 多目的6軸回折計 小角・超小角散乱装置
BL46XU (産業利用III)	ID	EH1 EH1 EH1	多目的6軸回折計 X線イメージング装置 オープンスペース

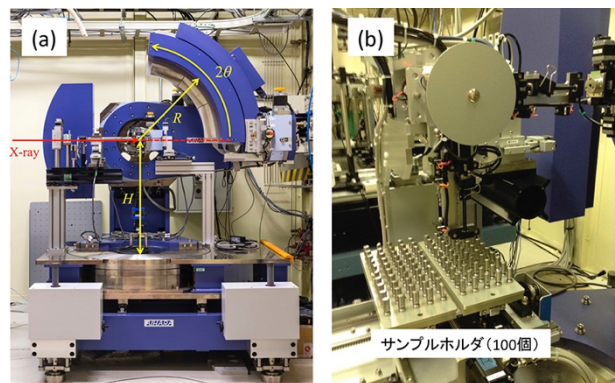


図1 (a) BL19B2の粉末X線回折装置 Polaris、
(b) 粉末回折試料交換ロボット JukeBox。

正確に測定するために、検出器の微動機構を利用して高角度分解能のデータを取得する方法を開発した^[2]。また、多くの実用材料に見られる多結晶試料からの回折強度を平均化して、精密な粉末回折データを測定するための多軸試料揺動機構を利用できるようにした^[3]。今後は、実用材料の生成過程と関わりの深い 1000 K 以上の環境下で粉末回折を測定するための新しい高温吹付温度変化装置を導入し、新規ユーザーの開拓につなげていきたいと考えている。

3. 小角・超小角散乱装置 (BL19B2)

実用材料の性能には、原子レベルの構造だけではなく、それよりも大きいナノスケールの分子集合体や析出物などのサイズや形状および分散状態も大きく関わってくる。これらを評価する際に、電子顕微鏡などによる直接観察に加え、小角散乱を利用した平均構造評価も有用である。BL19B2 では、第 3 実験ハッチに設置した Si 半導体 2 次元検出器 PILATUS 2M を利用した小角 X 線散乱 (SAXS) 装置を共用している。この装置は、第 2 および第 3 実験ハッチを一体化させてカメラ長約 41 m の長大な小角散乱カメラを構成し、サブミクロンスケールに対応する q 領域を観測する「超小角 X 線散乱 (USAXS) 装置」として利用できるのが特徴である。

BL19B2 の SAXS・USAXS のもう一つの特徴は、試料交換ロボット「*HummingBird*」^[4]である (図 2)。多数の試料を比較するような測定が多い SAXS・USAXS 測定の高効率化に大きく貢献している。様々な形態の試料 (薄膜、バルク、繊維、液体など) に対応できるようなアタッチメントの工夫も施されている。当初、USAXS 装置は仮設で運用していたが、USAXS の q 領域の解析ニーズが高まって、稼働率が高くなった。これを受けて、現在は USAXS 装置を第 2 実験ハッチに常設化し、さらに SAXS 装置用の *HummingBird* を追加導入^[2]、SAXS・USAXS の測定はロボット 2 台体制で運用している (2019 年度～)。これによって、SAXS・USAXS の両セットアップを切り替えて利用し、幅広い q 領域のデータを測定するユーザーが増加する傾向にある。

今後は、他の SAXS ビームラインと比較して貧弱であった試料環境の多様化を進める一環として、試料温

度変化装置を整備していく。また、XAFS など他の実験と組み合わせた複合測定技術の発展も期待できる。

4. 多目的多軸 X 線回折計 (BL19B2、BL46XU)

BL19B2 第 2 実験ハッチと BL46XU 第 1 実験ハッチには HUBER 社製 6 軸回折計が設置されている。この装置では粉末 X 線回折装置のような試料形状や測定内容がある程度定型になっている装置では対応できないような回折・散乱測定を受け入れている。偏向電磁石光源である BL19B2 と挿入光源である BL46XU の両光源のビームラインにほぼ共通の回折計を設置していることや、検出器には 0 次元 (シンチレーションカウンター)、1 次元 (6 連装 MYTHEN)、2 次元検出器 (PILATUS 300K、2M) を整備しており、ユーザーの測定試料や測定目的に応じて光源・検出器を選択することができる。また試料周辺の比較的広い空間を活かして、各種のその場観察測定が実施可能であり、利用者の多様な課題の解決のために最適な回折・散乱技術を提供することを目指している。以下では多目的 6 軸回折計の代表的な利用例を紹介する。

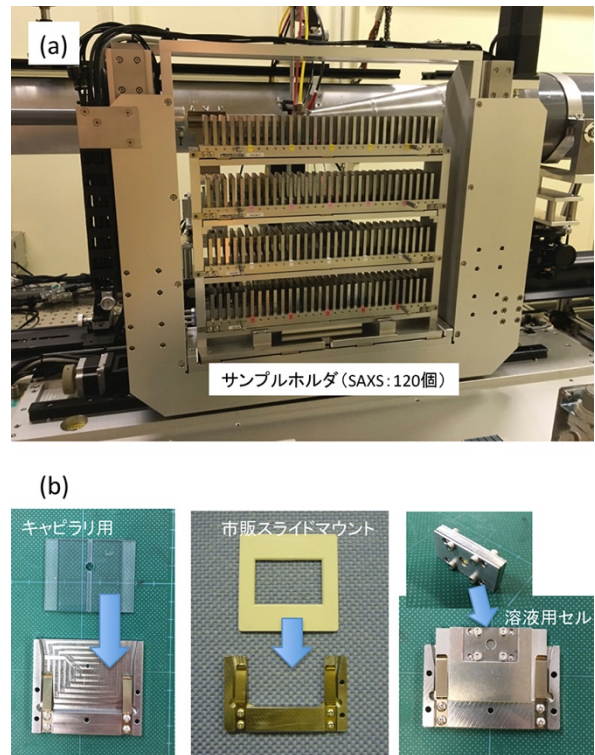


図 2 (a) BL19B2 の小角・超小角 X 線散乱測定用試料交換ロボット *HummingBird* (写真は第 3 実験ハッチ小角散乱用)、(b) 様々な形態の試料に対応した各種試料ホルダアタッチメント。

4-1 引張変形中の *in-situ* X 線回折

鉄鋼や非鉄金属中の転位挙動を評価するには、引張変形中の *in-situ* X 線回折は有望なアプローチである。バルクの引っ張り変形中の組織変化情報を得るために、透過配置で X 線回折を短時間で測定する必要があることから、放射光の高エネルギー・高輝度 X 線の利用が必須となる。この引張変形中の *in-situ* X 線回折技術の環境整備を、BL19B2 と BL46XU の多目的 6 軸回折計において行ってきた (図 3)。

引張試験機は回折計のゴニオメータに設置し、試料である試験片は回折計の中心に位置する。試料からの回折線は、6 つのモジュールが 1 列に並んだ 6 連装 MYTHEN で検出する。典型的な測定条件は、試験片の厚さ 0.3~0.5 mm、X 線エネルギーが 30 keV、試料-検出器間距離が 700 mm、回折プロファイル測定時間は約 1 秒である。

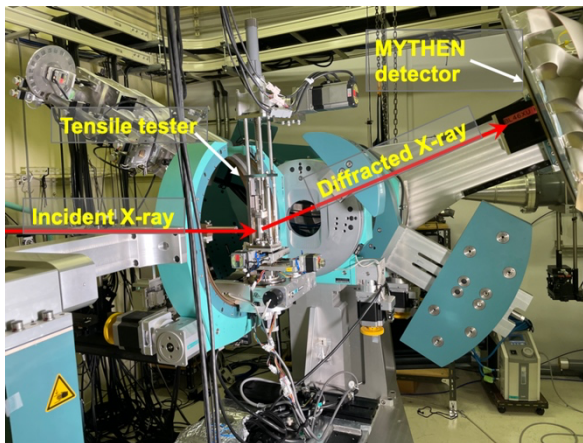


図 3 回折計に取り付けた引張試験機と 6 連装 MYTHEN

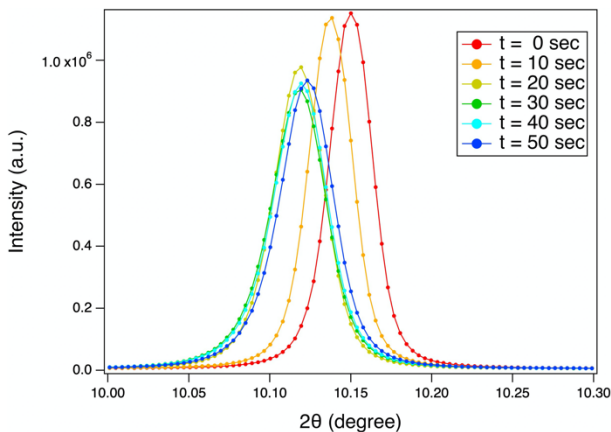


図 4 Al 合金 (組成 Al-0.8Fe-0.05Si(mass%)) の 111 回折ピークプロファイルの経時変化 (X 線エネルギー = 30 keV)

本測定系で得られる結果の一例として、Al 合金 (組成 Al-0.8Fe-0.05Si(mass%)) の試験片の測定結果を示す。図 4 は Al 合金の 111 回折ピークの経時変化の様子である。このような回折ピークプロファイルについて複数の指数の回折ピーク幅から Williamson-Hall 法を用いて試験片の結晶組織中の不均一歪みを求める。この不均一歪みから変形中の転移密度の変化を推定することによって、マクロな変形挙動とマイクロな結晶組織変化 (転位挙動) の相関を評価することが可能となる^[58]。本技術は高温加熱中の変形挙動の研究に応用するため、引張試験機と組み合わせることができる窒素ガス吹付試料加熱装置も整備している。このように今後、本技術の応用を広げて金属材料などの構造材料分野のニーズに応えるために、当該分野のユーザーと協力して技術開発を進めていく予定である。

4-2 X 線打ち下ろし型微小角入射 X 線回折測定の新技術開発

最近、気液界面に形成される金属有機構造体などの薄膜結晶を微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定で評価したいという要望が寄せられていた。液体表面に形成された薄膜結晶を対象に GIXD 測定を行う場合、固体試料のように試料を傾けて入射角を制御することができない。そのため上記の要望へ応えるには、何らかの方法で入射 X 線を打ち下ろすような測定システムの整備が必須となる。

そこで我々は、図 5(a),(b)に示すような X 線打ち下ろし型 GIXD 測定システムを構築した。この測定システムでは、入射 X 線強度モニター用の電離箱の下流に Ge 単結晶ミラーを設置した。入射 X 線をこの Ge 単結晶ミラーで全反射させることにより、試料への X 線打ち下ろしが実現する。さらに Ge 単結晶ミラーの下流では、バックグラウンドを低減するための 4 象限スリット、真空パス、手差しスリットが設置されている。また受光側は、2 基の 4 象限スリットまたはソーラスリットを通じて回折 X 線を検出器に導く構成とした。この技術開発によって、気液界面に形成された薄膜結晶からの回折を高 S/B 比で取得することが可能となっている^[9,10]。

現在、このシステムに X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 測定技術を組み合わせた GIXD、XAS 複合測定システムの開発を実施して

いる。これによって、薄膜試料の結晶構造だけでなく化学状態を検討することが可能となり、より詳細な知見獲得が実現すると考えている。

4-3 薄膜 X 線回折

スマートフォン、タブレット、パソコン、ディスプレイ、通信機器などの電子デバイスを細かく分解していくと薄膜に辿り着く。薄膜とはシリコン基板やガラ

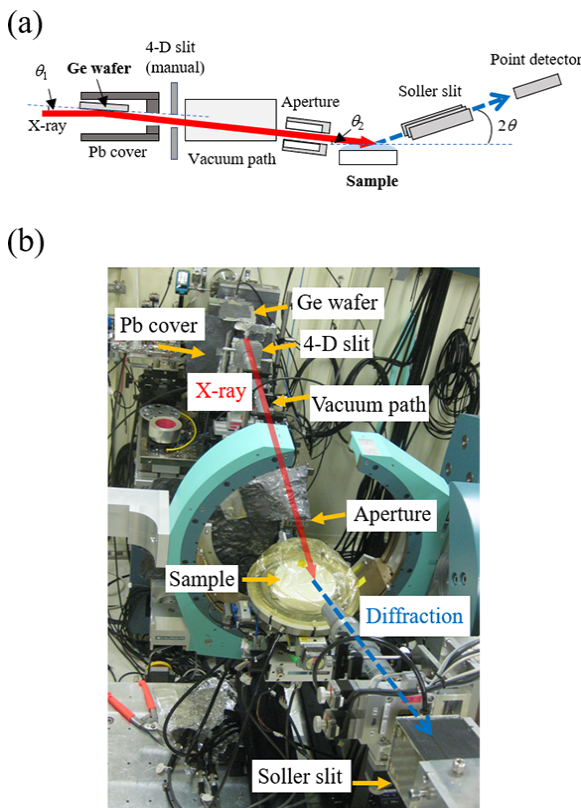


図5 打ち下ろし型 GIXD 測定システムの、(a) 概略図と、(b) 写真。

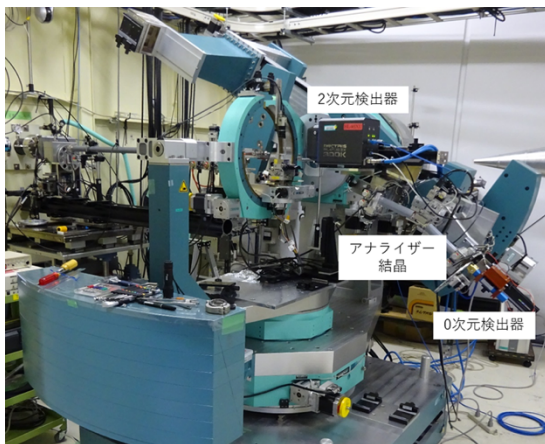


図6 0次元検出器と2次元検出器を併用したハイブリッド検出システム

ス基板など平坦な基板に原子や分子を堆積させたもので、その膜厚は数 nm から数 μm である。この薄膜において電子増幅、電子スイッチング、光電変換など、様々な機能が発現している。このような薄膜の構造評価には高輝度放射光が強力な武器となる。BL19B2、BL46XU に設置されている多軸 X 線回折計において薄膜 X 線回折・散乱測定環境を整備してきた。薄膜はバルク結晶とは異なる結晶構造を持つことが多く、測定時にはどこに回折線が出現するのか分からない。また異方性を持つことが多いため、2次元検出器で回折線を観察することが有効となる。一方、ピーク位置やピーク幅の精密決定にはダブルスリット光学系やアナライザ結晶光学系を採用した 0 次元検出器の利用も欠かすことはできない。異なる検出光学系を効率的に切り替えて測定を行うために、回折計検出器軸に2種類の光学系を併用したハイブリッドシステムを整備し、ユーザー利用に共用している (図6)。

また放射光の高輝度 X 線を活かした、*in-situ* 測定も数多く実施されている。高温・低温、電圧印加、光・レーザー照射、ガス雰囲気、湿度制御、溶液塗布乾燥過程、薄膜製膜過程、トランジスタ動作中など、ビームライン保有機器あるいはユーザー持ち込み装置で実施されている。*in-situ* 測定は放射光への期待が高いため、今後もユーザーと協力して測定環境整備に努めていきたい。

4-4 オープンスペース利用

BL46XU 第1 実験ハッチの下流側は、機器を常設とはせずオープンスペースとして運用している。ここでは後述する X 線イメージング測定に加えて、産業利用・産学連携推進室メンバーが新しい測定技術開発にチャレンジする場所として運用している。例えば、多目的6 軸回折計では試料回りや検出器軸の空間・耐荷重の制限のために実施できないような回折・散乱測定技術を提供している。マイクロビーム X 線回折による天然ゴム亀裂先端の XRD マッピング解析^[11]、GISAXS による高分子薄膜中の相分離構造評価^[12]、金属ハライドペロブスカイト製膜過程のリアルタイム X 線回折^[13] などを実施してきた。2020 年度には試料ステージとしてヘキサポッドを採用した回折装置を導入し、大型の持ち込み装置への対応力強化を目指している。

5. X線イメージング装置 (BL14B2、BL46XU)

産業利用・産学連携推進室では BL14B2 および BL46XU において X 線イメージング実験を実施している。それぞれのビームラインの光源の特徴を活かして試料ごとにビームラインを使い分けており、BL14B2 は試料サイズ 10 mm 以下の比較的大きな試料を評価対象とし、BL46XU では空間分解能 1 μm 程度の高分解能観察が必要な試料を評価対象としている。表 2 に X 線イメージング装置の主だった性能の一覧を示す。両ビームラインにおいて実験装置の構成はほぼ同一である。装置が互換性を持つことで一方のビームラインで実験経験を有するユーザーが他方のビームラインでも容易に実験を実施することが可能である。

近年はこれまであまり利用がなかったユーザー層の分野開拓を目的とした活動を行っている。具体的な開拓の候補の一つは複合材料として学会などでニーズ調査を行った。複合材料は運輸部門の二酸化炭素

表 2 BL14B2 と BL46XU における X 線イメージング装置の特徴

	BL14B2	BL46XU
光源	偏向電磁石	アンジュレータ
画素サイズ[μm]	2.86	0.37
視野サイズ[mm]	11 × 3	1.4 × 0.5(12.4keV)- 0.8 × 0.5(37keV)
測定時間[ms/画像]	数10-数100	数10-数100
X線のエネルギー[keV]	6-37	6-37
測定技術	測定方法: X線ラジオグラフィ、CT、ラミノグラフィ 画像コントラスト: X線吸収コントラスト、屈折コントラスト 試料環境: 冷凍装置、赤外線加熱など	

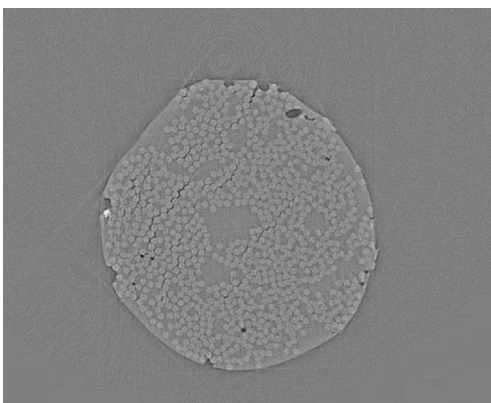


図 7 圧縮試験中における炭素繊維強化プラスチックの断面像の例¹⁴⁾。試料の直径は約 0.2 mm。

排出量削減を目的として自動車や航空機などの軽量化のために用いられている。学会においてまずは発表を行い、放射光で得られる結果をより正確に認識してもらうことに努めた。発表内容は、放射光イメージングの特徴の一つは高分解能かつ高速測定であることを主張した。これは実験室のイメージング装置でも高分解能観察は可能であるが測定に時間がかかることに対する差別化を図るためである。

学会発表後参加者から問い合わせがあり、圧縮試験中の CT 測定を行う課題を申請していただいた。図 7 は測定された炭素繊維強化プラスチックの断面像の例である。個々の炭素繊維とエポキシ樹脂の界面に生じた亀裂も観察されている。実験室の CT 装置では測定に時間がかかり CT 測定中に圧縮状態の試料が動いてしまうことが問題点であったが放射光では数分で測定が可能であるため試料が動くことなく CT 測定を行うことができた¹⁴⁾。また、この圧縮試験中の CT 測定とは別の課題において複合材料を 3D プリントしながら実時間で炭素繊維の分布をラジオグラフィ観察することも行っている¹⁵⁾。

一方で高分解能かつ高速測定の特徴を活かすべく高精細かつ高フレームレートのカメラである浜松ホトニクス社製 ORCA-Lightning の導入も行った。

今後はユーザーが実験結果を学会発表や論文にすることで更なるユーザー数の増加を期待するとともに、新たな分野の調査も併せて行っていく予定である。

6. 今後の展開

現在 Spring-8 ではビームライン再編、利用制度改革が進められている。分散している測定手法を集約し、また産業利用ビームラインを中心とした産業利用推進から全共用ビームラインでの産業利用推進へ転換される。2022A 期からは BL46XU 第 1 実験ハッチで運用していた多目的 6 軸回折計は BL13XU へ、また X 線イメージング装置は BL47XU へ移設され、2022B 期からは産業利用のみでなく学術ユーザーも対象とした利用支援となる。支援対象が広がることになるが、産業利用ビームラインで培った利用支援体制を継続させていきたい。今後は他推進室と協力し、利用技術開発、利用支援を行い、最適な分析技術を提供することおよび普及啓発を推進していく所存である。

参考文献

- [1] K. Osaka *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **2054** (2019) 050008.
- [2] K. Osaka and T. Koganezawa: *SPring-8・SACLA Annual Report FY2019* (2020) 40-42.
- [3] K. Osaka: *SPring-8・SACLA Annual Report FY2020*, to be published.
- [4] K. Osaka *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **1741** (2016) 030003.
- [5] H. Adachi *et al.*: *Mater. Trans.* **56** (2015) 671-678.
- [6] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.* **1** (1953) 22-31.
- [7] Y. Miyajima *et al.*: *Philos. Mag. Lett.* **96** (2016) 294-304.
- [8] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3173.
- [9] T. Ohata *et al.*: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 54570-54578.
- [10] 利用課題実験報告書 (<https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/29571/ja>)
- [11] M. Tosaka *et al.*: *Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan* **90** (2017) 359-362.
- [12] P. Chen *et al.*: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 4758-4768.
- [13] T. Miyadera *et al.*: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 22559-22566.
- [14] 利用課題実験報告書 (<https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/23781/ja>)
- [15] 利用課題実験報告書 (<https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/25630/ja>)

ロシャンタ クマール ROSANTHA Kumara

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : rosantha@spring8.or.jp

渡辺 剛 WATANABE Takeshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : t5511001@spring8.or.jp

小金澤 智之 KOGANEZAWA Tomoyuki

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : koganeza@spring8.or.jp

大坂 恵一 OSAKA Keiichi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : k-osaka@spring8.or.jp

梶原 堅太郎 KAJIWARA Kentaro

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : kajiwara@spring8.or.jp