

# あいちシンクロトロン光センターのビームラインの概要

○陰地宏、森本浩行、眞野篤志、岡本渉

教育・研究技術支援室 計測制御技術系

## 概要

あいちシンクロトロン光センターは愛知県が地域の共同研究拠点として整備を行う「知の拠点あいち」内に設置されるシンクロトロン光実験施設である。我々計測制御技術系第4技術班メンバーは、光源装置の運転・維持管理・制御システムの開発や、ビームラインにおける利用支援業務・維持管理・高度化、等の業務を、他の所属機関職員と共に行っている。本発表では本施設のビームラインに焦点をあて、我々が担当しているビームライン（BL6N1, BL7U, BL5S1）や現在立ち上げ中の（BL11S）を中心に、ビームライン光学系やエンドステーションに設置される実験装置、装置高度化の計画、等について説明する。

## 1 あいちシンクロトロン光センターについて

愛知県は、大学等の研究成果をモノづくり産業の技術革新につなげ、既存産業の高度化や次世代産業を創出するための研究拠点として、「知の拠点あいち」を「愛・地球博」の跡地（敷地は瀬戸市と豊田市をまたぐ）に整備している。あいちシンクロトロン光センターは、この「知の拠点」内に、次世代モノづくりに不可欠な先端計測分析施設として、産・学・行政が連携した「地域共同利用施設」として設置された。本施設は計画段階から「シンクロトロン光の産業利用」を前提とした設計を行っており、生まれる成果を新しい産業の創造や地域産業の高度化へと繋げることを目的としている。また、本施設に隣接して設置されている「あいち産業科学技術総合センター」で利用可能な高度計測分析機器との相互利用により、より強力に地域産業における課題解決にあたることができる。

本施設に実験に来られる研究者は愛知県を中心に中部地区の方が多いが、関東や関西など中部地区以外の研究者の利用も多い。利用が多い理由をご来所頂いた研究者の方に伺ってみると、名古屋駅から約1時間というこの手の施設としては比較的良い立地条件に加えて、2か月毎という早いサイクルで次のステップの実験が可能な本施設の利用制度が、企業における研究開発のペースにマッチすることも大きいようである。

運営は、運営主体である（公財）科学技術交流財団の職員や、県・大学・企業等から財団に派遣された職員が共同して行っている。我々名古屋大学技術職員もその一員である。

## 2 各ビームラインの概要

あいちシンクロトロン光センター（あいちSR）のビームラインの一覧を表1に示す。現在8本のビームラインが稼働中で1本が建設中である。分光ビームラインは5本、回折・散乱ビームラインは4本ある（BL5S2は回折・散乱ビームラインとした）。手法別にさらに細かく分類し重複を許して数えると、XAFS（X線吸収分光）が6本、光電子分光が3本、回折が3本、散乱が1本、そして反射率が1本となる。一方、利用可能なエネルギー領域で分類すると硬X線が6本、軟X線・真空紫外が3本である。

# あいちSRのビームライン

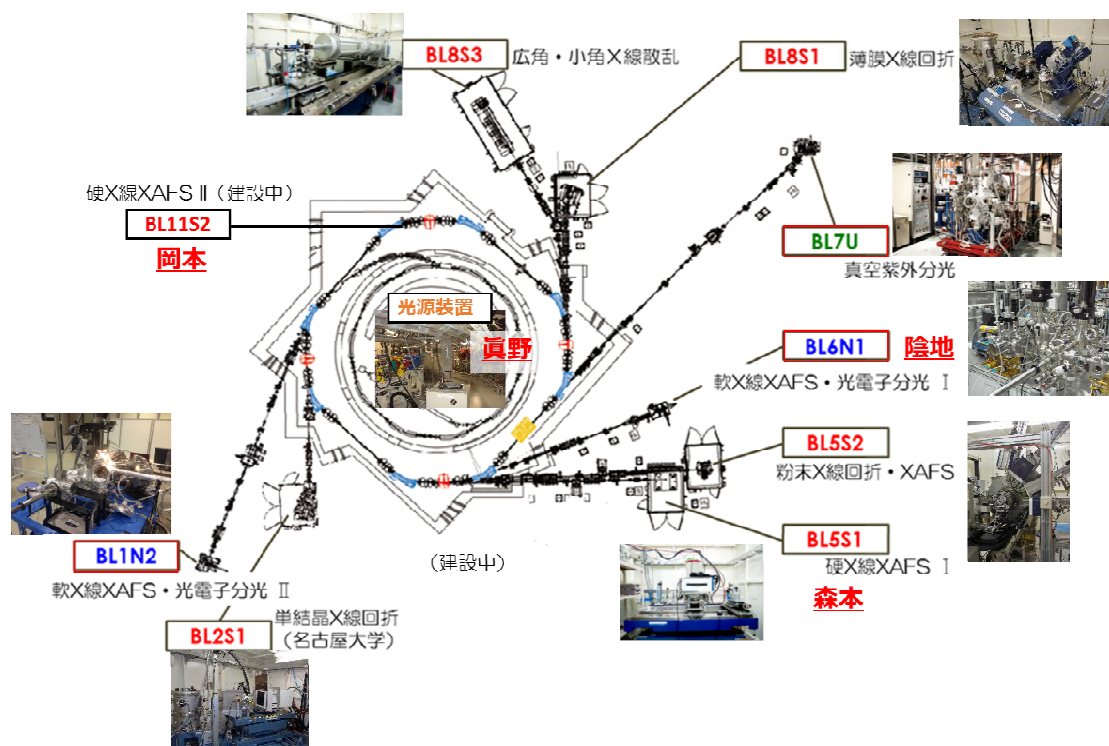


図1 あいちシンクロトロン光センターのビームライン

表1. あいちシンクロトロン光センターのビームライン一覧 (\*は現在建設中)

ビームライン	名称	測定手法
BL1N2	軟 X 線 XAFS ・ 光電子分光 II	軟 X 線 XAFS ・ 光電子分光
BL2S1	単結晶 X 線回折 (名大)	単結晶 X 線回折
BL5S1	硬 X 線 XAFS I	硬 X 線 XAFS
BL5S2	粉末 X 線回折 ・ XAFS	粉末 X 線回折 ・ 硬 X 線 XAFS
BL6N1	軟 X 線 XAFS ・ 光電子分光 I	軟 X 線 XAFS ・ 光電子分光
BL7U	真空紫外分光	真空紫外～軟 X 線 XAFS 光電子分光
BL8S1	薄膜 X 線回折	X 線反射率 ・ 薄膜表面回折
BL8S3	広角 ・ 小角 X 線散乱	広角 ・ 小角散乱
BL11S2*	硬 X 線 XAFS II	硬 X 線 XAFS

## 2.1 BL1N2 (軟 X 線 XAFS ・ 光電子分光 II)

BL1N2 は既存の BL6N1 と BL7U がカバーできないエネルギー領域を補完するために建設され、2015 年 7 月より供用を開始した比較的新しいビームラインである。斜入射回折格子分光器により、1.0～1.9 keV の光を利用可能で、K 吸収端で Na, Mg, Al、L 吸収端で Zn, Ga, Ge, As, Se, Br が測定できる。測定は超高真空に保たれた測定チャンバーに試料を移送して行う。試料電流法による全電子収量 XAFS とシリコンドリフト検出器による部分蛍光収量 XAFS の同時測定が可能である。また電子分光器 (VG-Scienta 製 R3000) による光電子分光測定も可能である。

超高真空下で行う実験では試料導入にともなう真空引きに時間が掛かるが、最大 7 枚のサンプルプレートを格納可能なサンプルバンクをロードロックに整備し、多数の試料を一度に導入することによる測定効率の向上を図っている。サンプルプレート及び大気非暴露試料導入用トランスファーベッセルは、他の軟 X 線ビームライン (BL6N1、BL7U) と共通型としている。このことにより、3 つの軟 X 線ビームライン間で試料を大気非暴露で移送し測定することができる。近年盛んな二次電池電極の分析においては、トランスファーベッセルは必須の装備で利用頻度も高い。

今後、低刻線密度の回折格子を増設してより低エネルギーの光も利用可能とし、さらに軽い元素の K 殻吸収端 (O, N, C など) も測定可能とする予定である。また、BL6N1 と同様に大気圧 XAFS 測定チェンバーを、超高真空チェンバーの下流に増設し、大気圧 He 雰囲気下での測定を可能とすることも計画している。

## 2.2 BL2S1 (単結晶 X 線回折、名古屋大学専用)

大面積の二次元検出器を用いた単結晶の X 線回折測定により、タンパク質や機能性有機分子などの結晶構造解析を行う。水平分散の非対称結晶分光器で複数の分光結晶を交換することにより、広いエネルギー (波長) 範囲の光を利用できる。試料結晶ゴニオは XYZ ステージ付き高精度高速回転軸ゴニオで、先端部は凍結タンパク質結晶用のクライオピンがそのまま磁石でマウント出来る標準的な構造であるが、特殊な先端部を整備することでさまざまな試料結晶にも対応可能とする予定である。

単結晶 X 線回折装置は  $2\theta$  光学台上に設置され、 $2\theta$  の回転範囲は 12.5 - 33.5 度である。カメラ長は 90 - 340 mm の範囲で可変で、2 種類の二次元検出器 (ADSC Q315r と PILATUS 1M) を必要に応じて交換する。凍結結晶用のコールド窒素ガス吹きつけ型冷却装置も利用できる。

## 2.3 BL5S1 (硬 X 線 XAFS I)

硬 X 線領域の XAFS 測定用ビームラインで、分光結晶に Si(111)を用いる二結晶分光器により 5~20 keV の光を利用可能で、K 吸収端で Ti~Mo、 $L_{III}$  吸収端で Cs~U の測定が出来る。検出器としては、透過測定用のイオンチェンバー、蛍光測定用の 19 素子ゲルマニウム検出器 (CANBERRA 製)・4 素子シリコンドリフト検出器・ライトル検出器、転換電子収量法用の検出器を備える。分光器を連続掃引しながら計測を行う Quick XAFS (QXAFS) による高速測定に対応している。QXAFS と自動試料交換装置により、短時間で多数の試料を自動で測定することが可能である。ガス供給排気装置を用いて、反応性ガス流通下での in-situ 測定も可能である。このような実験で反応に伴うスペクトルの経時変化を追う際にも QXAFS は有効である。クライオスタットによる低温測定や、キャピラリー集光 (集光径: 20  $\mu$ m) によるマイクロ XAFS 測定も可能である。

なお本ビームラインは、本発表の共同発表者である森本氏が担当をしている。

## 2.4 BL5S2 (粉末 X 線回折・XAFS)

主として粉末 X 線回折測定用のビームラインであるが、簡易な XAFS 測定も可能である。Si(111)二結晶分光器により 5~23 keV の光が利用できる。

X 線回折計は、半径 286 mm のデバイセラーカメラに幅 200mm×400mm のイメージングプレートと二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) を備え、高分解能測定と高速データ収集を可能とする。通常の試料軸 (キャピラリー) の他に、高速回転のスピナーと薄膜用アタッチメントを装備する。PILATUS 100K 用の固定アームはカメラ長の変更が可能である。最近 PILATUS 100K が四連装化され、測定効率が格段に向上した。SPRing-8 産業利用ビームラインの粉末回折装置と同等のセンタリングシステムおよび試料自動チェンジャーを装備し、多数の測定試料の連続自動測定が可能である。高温・低温吹き付け装置により試料温度を -130°C ~ 550°C まで変化できる。真空下やガス雰囲気下での in-situ 測定を行うための、ガス雰囲気測定システムが昨

年度開発され、現在利用可能である<sup>[1]</sup>。

BL5S1 のビームタイム過密状態を緩和するために、透過法用のイオンチェンバーと蛍光 XAFS 用のライトル検出器が追加整備された。

## 2.5 BL6N1 (軟 X 線 XAFS・光電子分光 I)

軟 X 線領域の XAFS 測定及び光電子分光測定用の二結晶分光器ビームラインである。分光結晶は、InSb (111), Ge (111), Si (111)が利用可能で、使用するエネルギー帯や必要とされるエネルギー分解能に応じて交換する。利用可能なエネルギー範囲は 1.8~6 keV で、K 吸収端で Si~Cr、L 吸収端で Rb~Xe の測定が出来る。主発表者の陰地が担当しているビームラインであるので、以下、少し詳しく説明する。

本ビームラインのエンドステーションは、大気圧 XAFS 測定システムと、超高真空 XAFS・X 線光電子分光 (XPS) 測定システムの二つの部分に分かれる。

大気圧 XAFS 測定システムでは測定チェンバーを He で置換して大気圧下で XAFS 測定を行う。軟 X 線領域では大気による吸収が大きくなるので、大気中でそのまま XAFS 測定を行うことは難しい。そのため従来は真空下で実験を行うことが通例であったが、近年、測定チェンバーを X 線の吸収率の低い He ガスで置換し大気圧下で軟 X 線 XAFS 測定を行う手法が普及してきており、本ビームラインでもその方法を採用している。大気圧 XAFS 測定システムでは、製造現場や材料の実使用時に近い環境での XAFS 測定が可能で、液体試料の測定もできる。このチェンバーは蛍光収量用のシリコンドリフト検出器と転換電子収量用の引き込み電極を備え、部分蛍光収量と転換電子収量の二つのモードの XAFS 測定を同時に行うことができる。前者はバルク敏感 (~数 $\mu\text{m}$ )、後者は表面敏感 (~数十 nm) であるため、試料表面と試料内部の状態が同時に観測できる。

## BL6N1エンドステーション

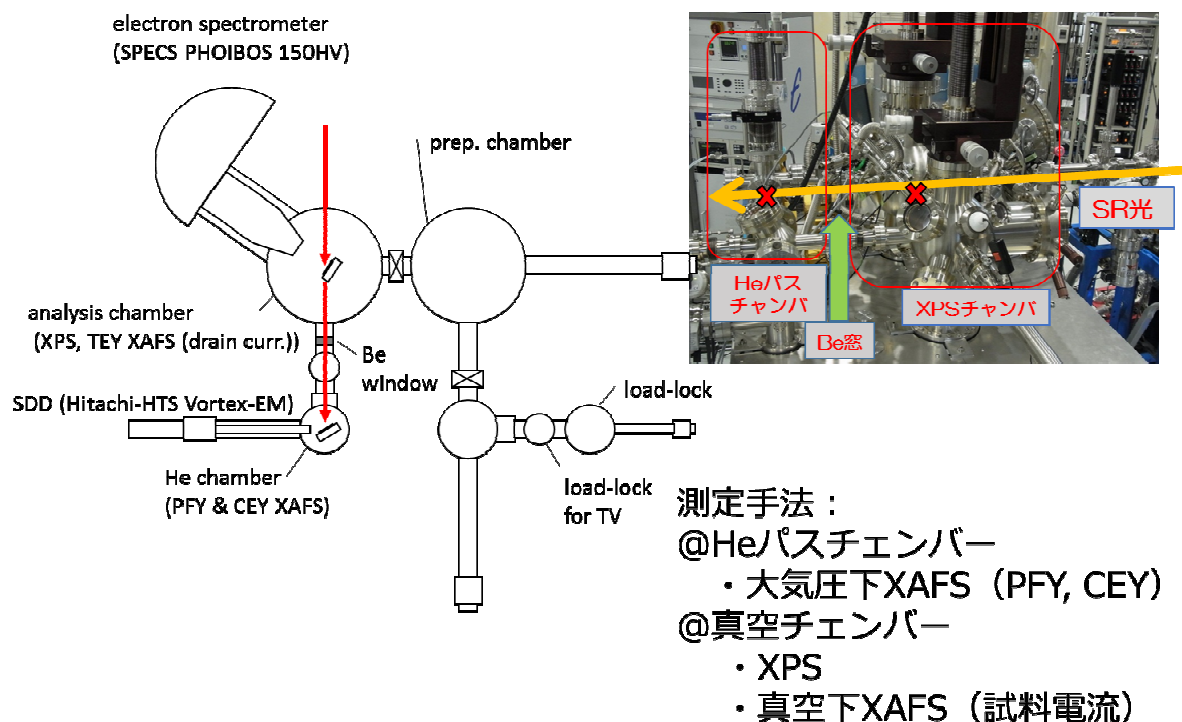


図 2 BL6N1

超高真空 XAFS・XPS 測定システムでは、試料電流測定による全電子収量 XAFS 測定と、静電半球型光電子分光アナライザ (SPECS PHOIBOS 150) による XPS の測定が可能である。本ビームラインの XPS では、ラボ XPS 装置で通常用いられる X 線源から発生する X 線 (< 1.5 keV) よりも高いエネルギー (実用的なエネルギー範囲は 1.8~4 keV 程度) の X 線を励起源として用いることができる。光電子分光では分析深さは光電子の脱出深度に依存するが、高いエネルギーの励起光を用いることで光電子の運動エネルギーが増し脱出深度が深くなることにより、通常の XPS より深い領域の分析が出来る。測定チェンバーには、その他、中和銃 (絶縁物等の測定でチャージアップにより発生した試料表面の生じた正電荷を、低速電子を照射し中和する) と電子衝撃による試料加熱機構が備わる。本システムには測定チェンバーの他、イオンスパッタ装置及び LEED 分析器を装備する試料準備チェンバーと、試料を最大 5 個導入できるロードロックチェンバーがあり、試料移送機構で互いのチェンバー間を移送することができる。サンプルプレート形状は BL1N2 と BL7U と共通で、2.2 項で述べたトランスファーベッセルによる大気非暴露試料導入にも対応している。

今後は実験装置の高度化についても取り組んでいきたい。具体的には以下のことを考えている。

大気圧 XAFS 測定システムについては、試料観察・位置調整用のカメラの導入を検討している。現状では試料を観察するポートがついていないため、試料導入後に試料の様子を直接観察することができず、試料形状によっては試料位置調整が困難な場合があった。よって試料観察用ポートを有する新規チェンバーを設計・製作し、このポートにカメラを装着することにより、試料位置調整をより確実なものとする。さらに試料マニピュレータ及び SDD 検出器をモーター駆動化し、測定位置調整の容易化及び自動測定を実現したい。

超高真空 XAFS・XPS 測定システムについては、光電子分光器を用いた部分電子収量 XAFS 測定システムの開発を行う。PHOIBOS 150 電子分光器は LabVIEW により制御可能であることを確認済みである。分光器とエンコーダの制御は BL7U の LabVIEW プログラムを流用すれば、比較的早く開発できると考えている。4 月の停止期間中に暫定版を完成させたい。加えて、試料マニピュレータのモーター駆動化を行いたい。現在手動マニピュレータにて測定位置調整を行っているが、精度に不安がある。また、いちいち高所に上ってマニピュレータを操作しなければならないため、効率的でないし安全性にも問題がある。モーター駆動化すれば、制御卓から試料位置調整ができるようになり実験効率及び安全性が向上する。またマニピュレータの XY 軸の方向に関係なく任意の方向に光電子強度のスキャンが可能となるため、位置調整の精度が格段に上がると思われる。メーカー純正のアップグレードで 300 万円弱の見積もりでかなり高額ではあるが、予算がつき次第、本改良を実施したい。

## 2.6 BL7U (真空紫外分光)

あいち SR 唯一のアンジュレータを光源とするビームラインで、斜入射回折格子分光器により分光した真空紫外から軟 X 線領域の光による吸収分光および価電子帯の光電子分光が可能である。測定対象は、無機・有機材料、特に燃料電池や磁性材料の化学状態・電子状態の分析を行い、磁性体・超伝導体 (薄膜) 材料などの原子間結合の様式および伝導・磁気状態を詳細に解析する。エネルギー範囲としては 30~850 eV、吸収端で言うと K 端で Li~Ne、L~M 端で U までをカバーする。エンドステーションの測定チェンバーでは、2 次元検出器を備えた高分解能の静電半球型光電子分光装置 (MB SCIENTIFIC AB 製 A-1) により、電子エネルギーと試料からの電子放出角度 (および電子放出位置) を 2 次元マッピングできる。低温クライオスタットにより試料を 20 K 付近まで冷却して測定することもできる。マイクロスコープで X 線とほぼ同軸方向から試料を拡大して観察することができ、微小な試料でも正確に位置調整ができる。また測定チェンバーには劈開装置、試料準備チェンバーには、低速電子線回折/オージェ電子分光装置、試料加熱機構 (<1000°C)、アルゴンスパッタ銃、分子線セル (クヌーセンセル) が装備されており、様々な試料前処理及び評価が可能な構成になっている。

本ビームラインでは清浄表面の測定を行うためチェンバー内は  $10^9$  Pa 台の超高真空状態に保たれている必要があるが、実用材料の場合、試料から脱ガスが発生し、チェンバー内の真空度悪化を招いてしまうことがある。実用材料において Li, B, C, N, O, F といった軽元素の K 殻吸収端 XAFS 測定の需要は多いが、将来的には回折格子増設により BL1N2 で可能となる予定であるものの、現状では BL7U 以外では測定できない。そのため、真空度が多少悪くても測定が可能な測定チェンバーを 2016 年度中に新たに製作して、実用材料の軽元素 XAFS 測定用に用いることを計画している。

## 2.7 BL8S1 (薄膜 X 線回折)

有機・無機多層膜の X 線反射率測定や X 線 CTR 散乱測定を迅速・簡便かつ精度よく行う。回折装置はリガク製 SmartLab のシンクロトロン光仕様の改造機が整備されている。高次光カット用の二結晶または四結晶分光器と、シンチレーションカウンタの他に二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) を備え、表面すれすれ入射条件を利用した薄膜評価や半導体薄膜の結晶性評価、構造変化の解析、応力測定、照射実験を可能とする。BL8S1 は 1 結晶分光器を導入するため、回折装置は  $2\theta$  光学台に設置される。分光結晶 Si (111) (非対称カット) による利用可能なエネルギーは 9.15 keV ~ 14.4 keV となる。

## 2.8 BL8S3 (広角・小角 X 線散乱)

X 線小角散乱法により、数 Å から約 300 nm までの範囲の構造の測定が可能である。分子薄膜や繊維など、主に有機・高分子材料の構造を調べることが多い。自動読取イメージングプレート検出器 (R-AXIS IV++) と二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) により、高精度静的測定と時分割測定が可能であり、さらにフラットパネル検出器を併設することで小角と高角の同時測定ができる。その他、Be 窓 X 線イメージインテンシファイア付き CCD 検出器 (V7739P/ION)、サンプルチェンジャーを備える。カメラ長は最大 4 m とし、試料位置に自由度を持たせることでユーザー持ち込みの大型な試料環境装置にも対応する。

## 2.9 BL11S2 (硬 X 線 XAFS II)

硬 X 線 XAFS ビームラインである BL5S1 は、あいち SR で最も需要が多く、利用申請期間の初日に申し込みが殺到しその日の内にビームタイムが「完売」してしまう状況が続いている。臨時措置として夜間の運転時間を延長しての対応も行っているが、それでもすべての利用希望を満たすには至っておらず、BL5S1 と同等なスペックを持つ硬 X 線 XAFS ビームライン増設の強い要望が寄せられるようになった。この要望に応えるため、多機能型の硬 X 線 XAFS II ビームラインを新規建設することとなった。具体的には、BL5S1 との差別化も図りつつ、次の仕様及び機能で整備を進めている。

- ・光の波長領域を高エネルギー側に拡げ、Ru ~ Cd の K 吸収端など測定対象元素を拡大。
- ・高次光除去ミラーを導入し、低エネルギー領域 (5 ~ 7 keV) における吸収端測定データの高信頼化。
- ・2次元検出器を利用した透過型 2次元 XAFS 測定を実現。
- ・多機能型実験システムを整備することにより、ユーザーの実験装置の持ち込みができ、二次電池の充放電中 (実使用環境下) の経時変化 (動的測定) の実験が可能。また、2次元検出器を利用した製品レベル (大型試料) の測定実験が可能。

なお本ビームラインの設計には、共同発表者の岡本氏と眞野氏が携わっている。

## 3 所感 ~この一年を振り返って~

名大技術職員として昨年 4 月に採用され、早一年が経とうとしている。まさにアツという間の一年間であった。仕事は大変だが、よき同僚にも恵まれ、充実した日々を送っている。

私がたまたま担当することになった BL6N1 は（県からの出向職員と二人で担当している）、あいち SR でも人気の高いビームラインの一つであり、ここ数か月の利用率は常に 100%である。ユーザーの方々の研究課題に対する有用なデータが得られるビームラインであることは、この 1 年このビームラインで実験支援をしてきて、私自身が実感している。

一方で、様々な問題点があることもこの一年で分かってきた。例えば、エネルギー安定性に問題があることが分かっている。まず、シンクロトロン光をビームラインに導入してから光のエネルギーが安定するまで、2 時間以上時間がかかる。これは主に二結晶分光器が水冷されていないため、分光結晶が光で温められて温度が安定し結晶の格子間隔が一定になるまでに時間がかかるためと考えている。本ビームラインの二結晶分光器は分光結晶を真空中で交換する機構になっていて非常に便利なのであるが、分光結晶が脱着式で熱的接触が取りづらい構造であるため、本分光器を改造しての水冷化は難しいと思っている。根本的には水冷の二結晶分光器の導入が必要に思うが高額の予算が必要であるため、しばらくは実施できないであろう。当面は標準試料の測定をこまめに行い、エネルギー較正を行って頂くより手がない。一方で分光器角度を大きく変化させると、エネルギー軸がずれるという問題もある。これに関しては今のところ理由がはっきりとしないが、分光器の動作自体に問題があるのかもしれない。もしそれが理由であれば、4 月に実施を予定しているガイドレールの交換により症状が改善される可能性がある。また、同じ試料の測定においても測定ごとに微妙にスペクトル形状が異なることがあることが分かっている。これは EXAFS 測定など微小なスペクトル形状が重要である際に問題となる。この理由もまだ不明だが、分光器の動作不具合あるいは光源の不安定性があるのかもしれない。また、転換電子収量測定における引き込み電極と試料との位置関係がスペクトル形状に大きな影響を及ぼすことも最近わかってきた。これは転換電子収量で偏光依存性測定をする際に影響が大きいため、今後精査する必要がある。

現状では実験支援でもほぼ手一杯の状況で、上述した測定の基本的な部分についての問題や装置の高度化案件など、やるべきことは山積している。しかしあいち SR で働く皆さんと協力しつつ、問題を一つずつ解決して、研究者の皆さんから信頼されるビームライン・信頼される実験施設にしたい。

## 参考文献

- [1] 眞野篤志, “粉末 X 線散乱用簡易型ガス雰囲気測定システムの開発”, 平成 26 年度第 10 回名古屋大学技術研修会報告, 平成 27 年 3 月, P12