

サンビームにおける放射光の産業利用

上田和浩

産業用専用ビームライン建設利用共同体（日立製作所）

産業用専用ビームライン建設利用共同体（以下、サンビーム）は、電機、自動車、通信、情報、電力、素材などを基幹ビジネスとする 12 社・1 グループ(以下 13 社)で構成されている任意団体である。SPring-8 に設置されているサンビームのビームライン（以後サンビーム BL）はアンジュレータ光源の BL16XU と偏向電磁石光源 BL16B2 の 2 本からなり、主に 6 つの分野で、13 社の技術開発課題の解決に活用されている。

- 1) X 線回折・散乱による各種材料の構造解析
- 2) 蛍光 X 線分析による元素分析
- 3) マイクロビームの形成とその応用（蛍光 X 線分析、X 線回折、XAFS 等）
- 4) 硬 X 線光電子分光法による化学状態分析
- 5) XAFS による局所構造解析
- 6) X 線イメージングによる材料評価（X 線トポグラフィ、X 線 CT 等）

さらに、反応性ガス供給・排気装置を備え、どちらのビームラインでも、ガス雰囲気中でのその場測定を行える。

図にサンビームBLの利用技術の推移を示した。利用開始以来、BL16B2は、白色光源である特性を利用したXAFS実験が利用の約80%を占めている。XAFS測定は、結晶/非晶質に関係なく、局所情報が得られるため、LIB用材料、燃料電池用触媒等の材料開発に活用されている。BL16XUの利用は、マイクロビーム、蛍光X線の利用もあるが、X線回折が70%を占めていた。これは半導体等の結晶質材料への需要を反映している。2014年度は、新たに導入した硬X線光電子分光装置（HAXPES）の利用がBL16XU利用全体の24%を占め、BL16XUの電池材料への利用も増加した。結晶/非晶質に関係ない新たな手法による材料解析への需要は、今後も続いていくと考えられる。

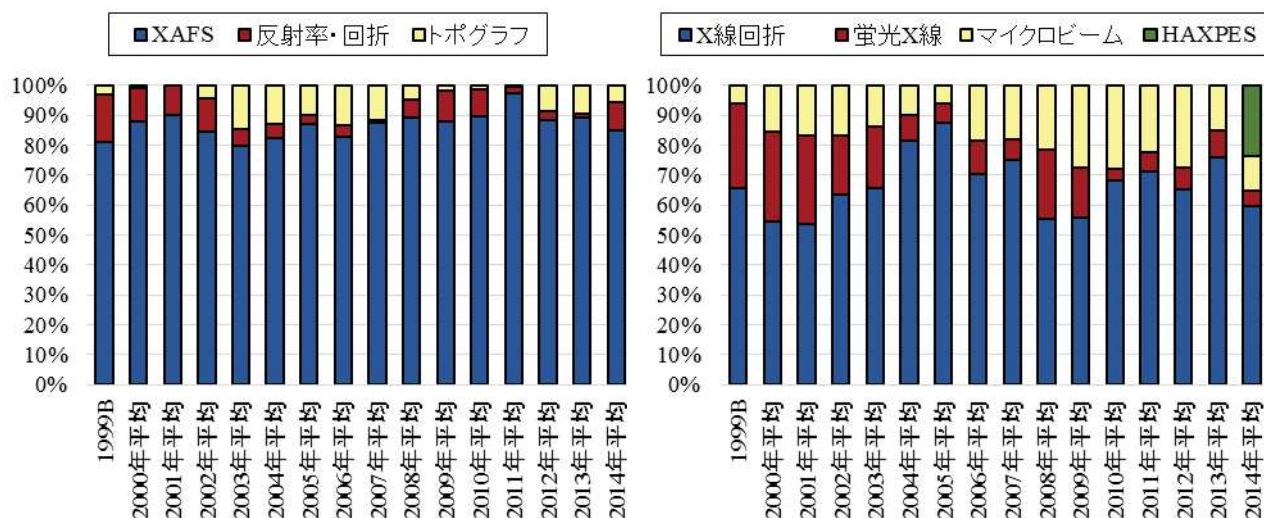


図 技術別の利用割合の推移（左：BL16B2、右：BL16XU）

SUNBEAM

サンビームにおける放射光の産業利用

2015年8月28日
上田 和浩
産業用専用ビームライン建設利用共同体
合同部会長・(株)日立製作所

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 産業用専用ビームライン建設利用共同体

企業グループ13社(企業12社及び電力グループ)で構成する任意団体。
ビームラインBL16XU/B2を建設、利用、運営。
相互に協定書を締結し、事業の実施に必要な資金を13社が均等に負担、
ビームラインの所有権、利用権も13社均等に保有。

参加企業・機関
川崎重工(株) 神戸製鋼所 住友電気工業(株) ソニー(株)
電力グループ(関西電力(株) (一財)電力中央研究所) 東芝(株)
豊田中央研究所 日亜化学工業(株) 日産自動車(株) パナソニック(株)
(株)日立製作所 (株)富士通研究所 三菱電機(株) (アイウエオ順)

1996年3月	産業用専用ビームライン建設利用共同体発足
1998年4月	ビームラインの建設、実験設備設置
～1999年9月	
1998年8月	専用ビームライン据付工事着工申請書承認(設置・利用期間開始)
1999年7月	全設備竣工、9月 各社利用開始
2007年3月	第2期研究計画が承認
2007、2008年	大規模設備更新
2008年8月	専用ビームライン利用契約書再契約締結
2013年	第2期設置契約から5年、中間評価「継続」

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 共同体組織表 2015年4月

●12の装置SGを構成し、年度毎の設備の導入・活用他、諸環境の維持改善に取り組んでいる。
●中長期計画Projでは、中長期的視点に立ち、大型設備の導入に関して検討している
●安全委員会、安全会議、安全環境SGを設置し、日々の安全維持に努めている。

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM サンビーム年報・成果集

- 2012年「公開技術報告書」として刊行
SPRING-8成果審査委員会にて、
SPRING-8の定める成果公開の媒体として認定。
- 2015年3月、Vol.4を発刊
- 内容
 - part1: サンビーム活動報告
 - part2: 成果集←成果公開認定の対象
19報、掲載
 - part3: 第13回サンビーム研究発表会概要
口頭発表 6件、ポスター発表 23件
 - part4: 外部発表リスト
13社 77件

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM サンビームBL16XU/B2全体構成

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM HAXPES装置

2013年度 BL16XU導入
2014年度 利用開始

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy(硬X線光電子分光法)の略で表面の元素、結合状態分析に使われるXPS(X線光電子分光法)の1種。

比較項目	実験室XPS (Al-Kα励起)	HAXPES (BL16XU)
励起X線	1.5 keV	6～10 keV
エネルギー分解能	> 0.4 eV	< 0.25 eV
最大検出深さ	～10 nm	～50 nm
測定可能な光電子ピーク	少ない	多い 解析が容易なピークを利用可能
オージェ電子ピークなどの干渉	多い 多元素を含む試料で解析困難	少ない
解析技術	光電子ピークの幅、位置、波数分離などはほとんど同じ	

広く普及している実験室XPSより応用範囲が広く、解析精度も向上
⇒ 産業分野において極めて有効な表面分析技術

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM サンビームHAXPESの特長

各ニーズをふまえ、産業利用を想定した基本性能+独自機能

- 25μm集光X線で高感度が全反射測定に対応
- 大型試料ホルダー+自動測定で高スループット
- 電子・イオン併用の帯電中和で幅広い試料に対応
- 搬送ベッセルで大気中劣化しやすい試料に対応
- アッテネータで検出器飽和を抑制し、高精度測定
- 4端子法を用いた高精度の電圧印加測定に対応

アッテネータ 試料

電子銃 イオン銃 電圧印加スロット

アナライザー

HAXPES 本体

シリンダリカルミラー & アッテネータ

大型試料ホルダー 電圧印加スロット

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 測定例 1 - 大きな検出深さ

膜厚が異なるシリコン酸化膜のSi1sスペクトル

Si1sスペクトルのX線視射角依存

膜厚が異なるシリコン酸化膜のSi1sスペクトル

SiO₂ Si基板 酸化膜厚

1.0 nm

5.5 nm

9.4 nm

51.6 nm

50 nm以上の深さにある、Si基板からの信号を検出

・表面の汚染、反応層下の分析

・埋もれた界面層の非破壊分析

Si1sスペクトルのX線視射角依存

X線入射角 SiO₂(5.5nm) Si基板

10.0°

5.0°

2.0°

1.0°

0.2°

0.2°ではX線全反射によって検出深さが減少し、表面側のSiO₂が強調される

・微量表面汚染の結合状態分析

・非破壊深さ方向分析

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 測定例 2 - 高い測定感度と試料帯電対策

シリコン中に注入されたヒ素のAs2pスペクトル

PVDF(電池のバインダー材料)のF1sスペクトル

4配位 (Si置換サイト)

3配位 (格子間サイト)

As注入層 (深さ~10nm)

Si基板

As (個/cm²)

3×10^{15}

2×10^{14}

5×10^{13}

5×10^{12}

注入量によるAsの結合状態変化を検出 (5×10^{12} 個/cm² ~ 0.005 原子層)

・1/1000原子層レベルの極微量元素の結合状態分析

・高性能な帯電中和システムによる正確なスペクトル測定

電子・イオン照射電

子のみ照射

中和なし

部分剥離により帯電

本来の形状

ピークの変形とシフトをもたらす帯電を電子・イオンの同時照射で中和

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

放射光の産業利用

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 放射光利用のトレンド(産業界専用BL)

挿入光源(BL16XU)

偏向光源(BL16B2)

高輝度放射光を利用したX線回折の需要が約70%

マイクロビーム、蛍光X線の利用もあるが、挿入光源利用は主に回折が測定できる、結晶質試料に関する需要を反映

2014年度からBL16XUに加わったHAXPESの利用が24%を占めた。BL16XUの回折利用がBL16B2に移ったと考えられる。

白色光源である特性を利用したXAFS実験の需要が約80%

XAFS測定は、結晶/非晶質に関係なく、局所情報が得られる。回折測定できない非晶質試料に関する需要を反映

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 放射光の分野別利用状況 (2013-14産業界専用BL)

[2013年度AB期の利用時間による統計]

[2014年度AB期の利用時間による統計]

触媒・燃料電池

電池

半導体

素材

その他

触媒・燃料電池

電池

半導体

素材

その他

触媒分野が減少し、LIB等の電池分野が増加。HAXPESの導入により、半導体等結晶材料だけでなく、微結晶・非結晶性材料の利用が進んだ。

LIB等の電池分野が大幅に増加、燃料電池・触媒分野が大幅に減少。環境・エネルギー分野を研究対象が多い。

九州大学先導物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

放射光の産業利用事例 (日立の活用事例)

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

放射光の産業利用

	モノづくりプロセス		
	研究・開発	生産・品証	保守・点検
効果	開発期間短縮 ロバスト設計	高歩留り 高信頼性	稼働率向上 事故防止
計測技術	設計基盤計測 電子顕微鏡 放射光計測 等	インライン計測 CD-SEM 光計測 等	非破壊検査技術 ECT、ロボット レーザシェアログラフィ 等
主な貢献事業例	ストレージ パネル 半導体 家電 社会基盤 電力 交通		

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

放射光の産業利用

	モノづくりプロセス		
	研究・開発	生産・品証	保守・点検
効果	開発期間短縮 ロバスト設計	高歩留り 高信頼性	稼働率向上 事故防止
計測技術	設計基盤計測 電子顕微鏡 放射光応用計測 等	インライン計測 CD-SEM 光計測 等	非破壊検査技術 ECT、ロボット レーザシェアログラフィ 等
主な貢献事業例	ストレージ パネル 半導体 家電 社会基盤 電力 交通		

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

浸水環境下で使用される電力ケーブル における絶縁不良

■課題 地中に埋設されて使用される送電用の電力ケーブルは、
 湿潤もしくは浸水環境下で、時間経過とともに、外部からの
 水の浸入により、絶縁体中に樹枝状の欠陥 "水トリー" が
 生成し、絶縁破壊強度の劣化を招く。

・水トリーの発生・進行メカニズムの解明が必要

電力ケーブルの構造 (例)

電力ケーブルに発生する水トリーの模式図 (例)

絶縁体: 架橋ポリエチレン (XLPE)
 架橋ポリエチレン: 温度上昇に伴う流動防止、架橋構造形成 (三次元化)

水トリーの例

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

電力ケーブル絶縁材料の水トリー現象の明確化

コア技術: SPring-8高輝度放射光源と微小X線ビーム形成技術による
 サブμm分解能での蛍光X線顕微鏡/X線回折技術

絶縁材料 (架橋ポリエチレン)

異物

100 μm

光顕写真(染色済)

ポウタイ状水トリーの元素分布

絶縁材料 (架橋ポリエチレン)

100 μm

光顕写真(染色済)

Cuの拡散状況

内導水トリー欠陥の元素分布

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

電力ケーブル絶縁材料の水トリー現象の明確化

コア技術: SPring-8高輝度放射光源と微小X線ビーム形成技術による
 サブμm分解能での蛍光X線顕微鏡/X線回折技術

放射光

前置集光鏡

ピンホール

K-B配置槽円筒鏡

試料

半導体検出器

回折X線

金属が発生源

正常部

水トリー部

電解質が発生源

Cu粉

NaCl粉

変化小

変化大

XRD強度 (A.U.)

2θ (deg)

水トリー進展メカニズム

異物からイオンの拡散

電界集中

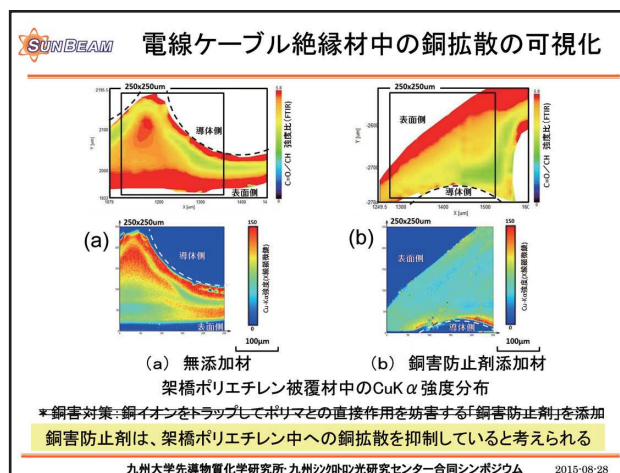
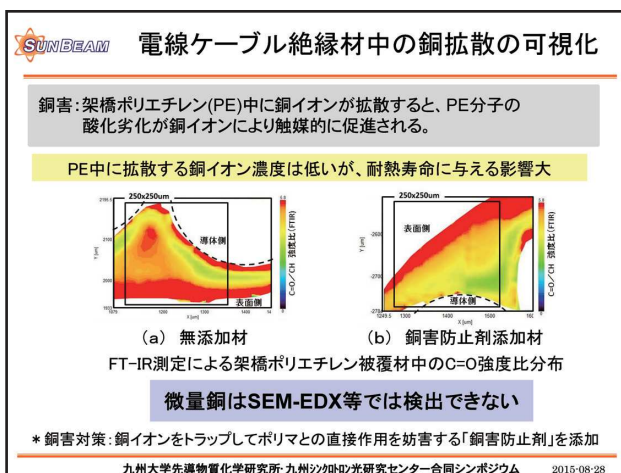
PE結晶中に欠陥生成、劣化

水トリー進展

絶縁材料製造時に電解質の残留量の少ない絶縁材料、製造プロセスを開発

水トリー部のPE結晶が壊れている。特に電解質を起点とした水トリー部で破壊が顕著であることを確認

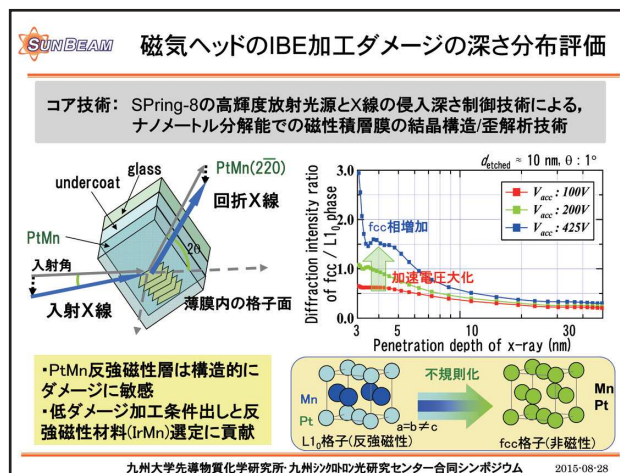
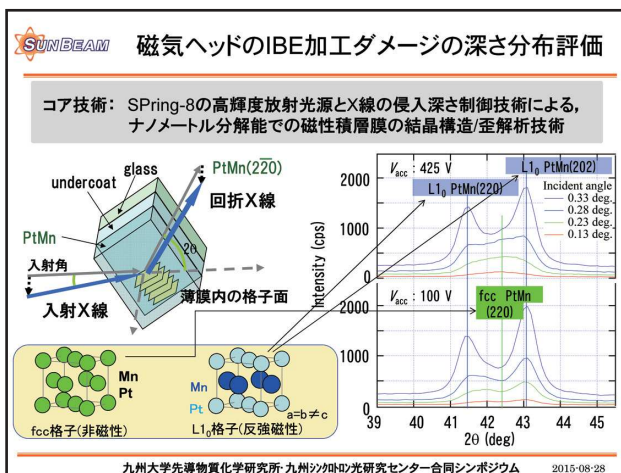
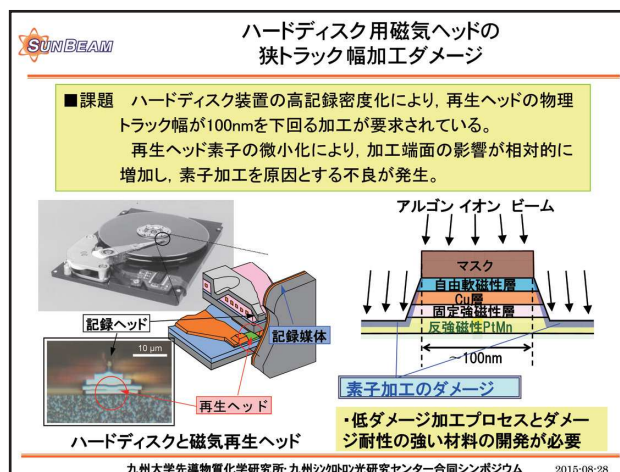
九州大学先端物質化学研究所 九州シン



SUNBEAM 放射光の産業利用

	モノづくりプロセス		
	研究・開発	生産・品証	保守・点検
効果	開発期間短縮 ロバスト設計	高歩留り 高信頼性	稼働率向上 事故防止
計測技術	設計基盤計測 電子顕微鏡 放射光応用計測 等	インライン計測 CD-SEM 光計測 等	非破壊検査技術 ECT、ロボット レーザシェアログラフィ 等
主な貢献事業例	ストレージ パネル 半導体 家電	社会基盤 電力 交通	

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28



SUNBEAM 放射光の産業利用

	モノづくりプロセス		
	研究・開発	生産・品証	保守・点検
効果	開発期間短縮 ロバスト設計	高歩留り 高信頼性	稼働率向上 事故防止
計測技術	設計基盤計測 電子顕微鏡 放射光応用計測 等	インライン計測 CD-SEM 光計測 等	非破壊検査技術 ECT、ロボット レーザーアログラフィ 等
主な貢献事業例	ストレージ		社会基盤
	パネル		電力
	半導体		交通
	家電		

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

放射光計測の活用 研究・開発

◎ リチウムイオン電池への利用

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM リチウムイオンバッテリー開発の課題

負極の課題

- (1) 材料組成(容量)
- (2) 体積変化(寿命)
- (3) 不活性Li
- (4) 電極酸化

電解質の課題

- (1) 高電位電解質
- (2) 分解
- (3) SEI形成
- (4) 添加剤(FEC等)

負極 セパレータ 電解液 正極

LiC6, Li4Si2 LiCo, Ni, Mn, O2

Liイオン拡散充電 放電

正極の課題

- (1) 材料組成(容量)
- (2) 充放電寿命
- (3) 結晶構造
- (4) Li析出, SEI
- (5) 添加元素

計測技術の課題
Liイオン、正極・負極材料劣化の可視化

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM マイクロXAFSによるLIB正極材の評価

課題: リチウムイオン電池の大型化に向けた電極内部の反応分布の解明

面内分布: X線カメラ利用2次元XAFSによるLi分布(遷移金属価数)の評価
深さ分布: マイクロビーム(0.5μm) XAFSによるLi分布(遷移金属価数)の評価

試料: オリン系(LiFePO4)。SOC(充電状態): 50%に充電および放電方向から調整。
電極厚み: 60μm。電極内部の反応分布を評価。

正極 セパレータ 負極

FePO4 LiFePO4

Fe2+ → Fe3+ Li+ 充電

X線カメラ利用2次元XAFSによるLiイオンの正極面内分布(SOC: 50%)
(∝Fe価数分布∝Li反応分布)

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 電極断面のFe価数分布評価

セパ側
Al側

FeのXANES

Al側 セパレータ側

Valence Position (μm)

Al側 セパ側

● Charge ● Discharge

正極 セパレータ 負極

アルミ集電体 充電 金属リチウム

LiFePO4 (2価) FePO4 (3価)

■ セパレータ側で反応が進行。
■ 電解液中のリチウムイオン電導度の差異に起因。

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM 正極材粒径とLi⁺のイオン伝導

(a) 大粒径 (b) 小粒径

Al sheet

Electrolyte Positive material

Large Small Large Small

Peak energy 8279 eV 8282 eV
Ni valence 2.90 4.19

二次元μ-XAFSによる正極断面のNi吸収ピークエネルギー分布(∝Ni価数分布∝Li反応分布)
(a)大粒子 (b)小粒子の

放電曲線シミュレーション結果
正極粒径が異なる場合、Li+パスの屈曲率が異なる場合

正極材粒径の違いによるLiイオン伝導の差を可視化

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

放射光計測の活用 研究・開発

◎ 希土類磁石への利用

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

強磁石材料開発の課題

最大エネルギー密度 (KJ/m³)

図 セラミックス組織

焼結磁石=セラミックスは欠陥の集まり。平均特性と局所構造等との相関が極めて重要

計測技術の課題
マルチスケール計測、局所磁気構造の計測

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

X線磁気顕微鏡の開発

微小領域の元素毎の濃度と磁化をマッピング
磁性結晶と非磁性析出物の違いをイメージング
微小領域の磁気ヒステリシスを測定

磁気吸収量 (A.U.)

入射X線 (keV)

Nd濃度

NdFeB結晶粒内

Nd析出物

Nd磁化量

10μm

ネオジム磁石のNd濃度分布と磁化分布
(a) 非磁性析出物, (b) Nd₂Fe₁₄B微結晶

集光X線によるサブミクロンレベル元素別磁気構造評価が可能

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

ネオジム磁石の微小部ヒステリシス

ネオジム焼結磁石のX線磁気顕微鏡観察結果
(a) Fe-Kα蛍光像
(b) Nd-Lα蛍光像
(c) 減磁状態でのNd-L₂ XMCD像
(d) 微小領域の磁気ヒステリシス曲線 (ESMH)
矢印はNd酸化析出物

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

磁化反転マッピング(2次元ヒステリシス)

10μm

(a) +1.0T (b) +0.4T (c) +0.2T (d) ±0.0T

(e) -0.2T (f) -0.4T (g) -0.8T (h) -1.5T

Nd-L₂ XMCD

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

SUNBEAM

まとめ と 放射光への期待

- サンビームでは、民間企業13社が共同でビームライン2本を維持・管理している。サンビームが放射光利用分野も、「半導体」中心から「エネルギー・環境材料」に変化している。利用計測技術も定期的に、更新・新設することで、競争力を維持している。
- 放射光利用は、産業分野、特に材料開発に有用であり、これからも増加すると考えられる。一方で、これまでの放射光ではできない新たな先端計測を実現するため、SACLAの利用推進や、Spring-8の高輝度化計画が進められている。しかし、施設の高輝度化にともない、現在より利用しにくくなる放射光技術があるのではないかと考えている。佐賀LS等の中小型放射光施設には、Spring-8-II等の先端施設とは、差別化を図り、産業界や材料研究者が使いやすい、計測技術を充実して頂きたい。
- タイムリーに利用するため、申請から利用までの期間短縮を要望したい(分析会社等の場合、発注から測定まで1ヶ月以内)。
- 産業分野では、多種多様な材料が多くの評価技術で解析されている。また、時間とともに放射光利用に参加する業種、製品分野も多様化し、必要とされる評価技術も変化している。今回紹介した研究は、成果非占有課題の成果であり、優れた研究成果が公開されていることは、日本の産業界全体の分析技術が底上げされることになり、国際競争力の向上につながると考えられる。

九州大学先端物質化学研究所 九州シンクロ放射光研究センター合同シンポジウム 2015-08-28

END

サンビームにおける放射光の産業利用

2015/08/28

産業用専用ビームライン建設利用共同体
合同部会長

上田 和浩(日立)