



コンビケミ合成試料の高速 XRD 解析

田島伸 松原賢東 鈴木彰敏 間広文 吉川信明
(株)豊田中央研究所

キーワード：マテリアルズインフォマティクス、コンビナトリアル合成、ハイスループット評価

1. 測定実施日

2017 年 8 月 22 日 BL8S1 (2 シフト)
2017 年 9 月 28 日 BL8S1 (2 シフト)

2. 概要

コンビケミ合成法により、基板上に組成を変えた材料を点ごとあるいは傾斜組成で成膜して、材料の高速合成・高速評価を行う。今回の XRD 測定はその高速評価の一つである。この高速合成・評価で得られた大量のデータを解析して、マテリアルズインフォマティクスの活用により材料探索を従来より高速で行うことを目的とする。

3. 背景と研究目的

現在、マテリアルズインフォマティクスを利用した機能性酸化物材料の探索を行っている。マテリアルズインフォマティクスによる材料探索および材料改良[1,2]は現在ますます盛んになっており、創薬分野ではかなりの成功を収めている。一方、無機材料や金属材料では、マテリアルズインフォマティクスによる明確な成果が報告されていない。その理由は、下記のようにいくつか考えられる。

- (1) 有機材料に比べて、無機・金属材料はメガデータが存在しない。すなわち、酸化物材料といっても、構造材料、誘電体材料、磁性体材料、イオン伝導体材料などいろいろあるため、ある特定の材料系に絞ると、それほど大容量のデータベースが存在しない。
- (2) 有機材料系は、評価システムが比較的そろっているため、文献からデータを抽出するのが簡単である。一方、無機・金属材料系は、組成と一番注目している特性値は論文などに報告されているが、それ以外の特性値は、研究者や研究機関によって報告内容がまちまちであり、比較できない場合が多い。
- (3) 有機材料は、分子構造であるため、いったん分子が合成されれば、プロセスやわずかな不純物に影響されない。一方、無機・金属材料の特性は、プロセス条件（とそれによって影響を大きく受ける微細構造）やわずかな不純物に大きく影響される。これらの影響は、研究者の意図しない場合もあり、文献からは読み取ることができない。また、合成装置に依存するパラメータもあるが、たいてい文献では、装置型番や試作装置の場合の詳細な設計図などは省略されており、このパラメータは不明となってしまう。

これらの理由により、無機・金属材料では、マテリアルズインフォマティクスによる材料探索がまだ成果を収めていないと考えている。しかしながら、自動車材料の多くは、無機・金属材料系であり、我々にとって、この分野での新規材料探索は極めて重要である。そこで、上記の課題に対する対策として、以下のことを行う必要がある。すなわち、①文献などの世の中のデータベースから、必要な情報を取り出す。これには、データアナリティクス技術と材料に精通した研究者の目利きが必要である。②第一原理計算などで、実験されていない材料系に関するデータベースを構築する。現在の計算科学の発展により、組成や結晶構造が決まれば、比較的容易に各種特性値を計算することが可能になっているためである。ただし、計算しやすい特性値とそうでない値があることに注意する必要がある。③研究者自身で実験により、必要かつ良質なデータベースを直接構築する。一番手間がかかるが、条件などが明確であるため、一番信頼でき、かつ活用しやすい。

今回は、この③でデータベースを構築するために、ハイスループット (HT) 測定法、特に、放射光施設を利用した X 線回折 (XRD 結晶相の同定、結晶構造の解析) を検討した。放射光施設の強力 X 線源を利用すれば、ラボ設備に比べてはるかに高速に測定評価が行える。本報告では、あいち SR の BL8S1

を利用して、HT 合成により作成した材料ライブラリの HT-XRD 測定を行い、その特徴や課題を明らかにしたので報告する。

4. 実験内容

試料は、インクジェット法[3,4]もしくは MOD 剤（高純度化学製酸化物薄膜作製の溶液）の滴下法でアルミナ基板上に成膜した酸化物材料ライブラリである。図 1 に代表として、インクジェット法により成膜した試料ライブラリの例を示す。基板の大きさは $\square 30 \times 30 \text{ mm}$ とした。インクジェット法の場合、各試料は $\phi 2 \text{ mm}$ のドット状で、ドット間の隙間は 1 mm 、1 枚の基板上に 9 行 $\times$ 9 列の合計 81 点の試料が成膜してある。

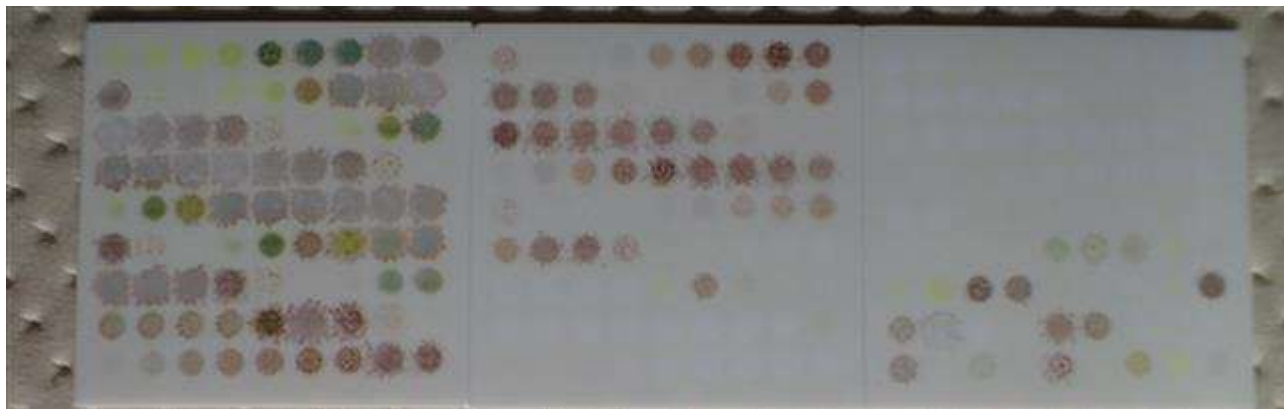


図 1 インクジェット法により成膜した材料ライブラリの例
(基板：アルミナ、 $\square 30 \times 30 \text{ mm}$ 、試料： $\phi 2 \text{ mm}$ のドット状、各基板ごとに 9 行 $\times$ 9 列の 81 点)

この試料を、BL8S1 にて、図 2 に示すような機器配置で XRD 測定した。

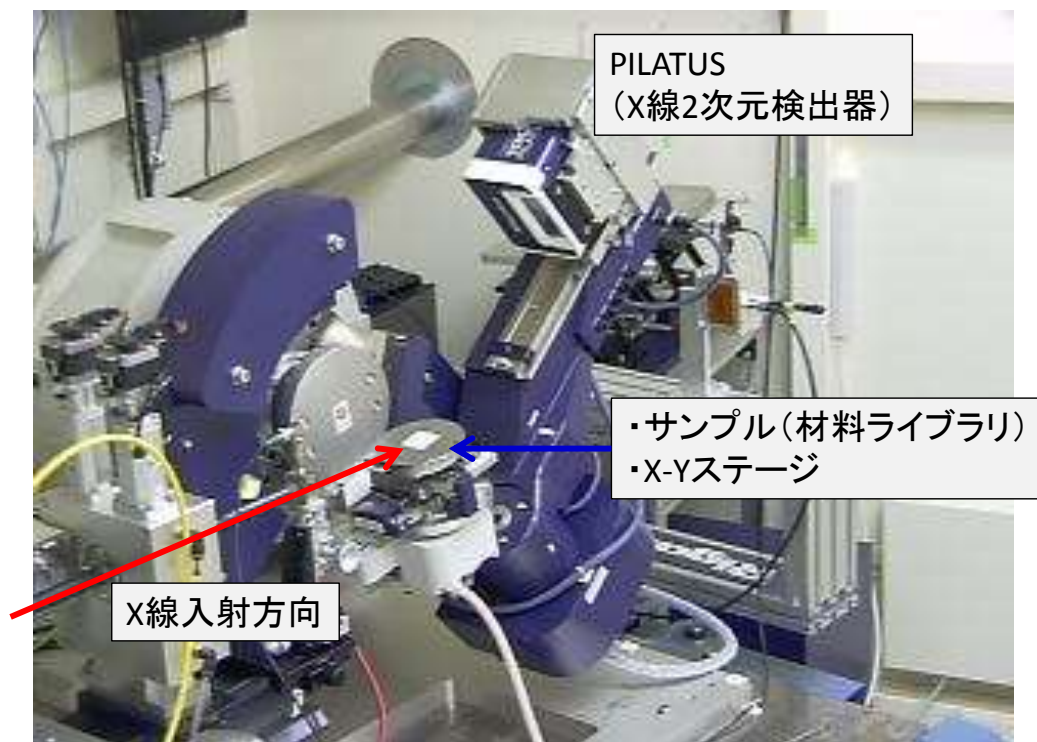


図 2 あいち SR の BL8S1 の薄膜 XRD 測定機器の配置状況

測定に利用した X 線の波長は、 $0.87\text{\AA}$ とした。あいち SR の BL8S1 は、もともと薄膜 XRD 用である。図 1 に示すように試料をサンプル台の上に載せて、このサンプル台が X-Y ステージ上にセットされているため、X-Y ステージの動きと XRD 測定を制御することにより、高速測定が可能となっている。このビームラインでは、これらの装置が標準設定となっており、治具セットやサンプルセットに余分な時間が不要なため、ビームタイムを有効に活用した高速 XRD 測定が可能である。測定した 2θ 角の範囲は、Cu K α で 20 から 60° の範囲と同等になるように、 $12\sim 40^\circ$ とした。この場合、PILATUS を 1 か所で固定しては全角度範囲を測定できない。そのため、PILATUS を 3 回に分けて同心円状に移動させて測定することになる。今回は、1 回あたり 10 sec で測定した。

5. 結果および考察

測定した XRD パターンのひとつを図 3 に示す。ここでは、分かりやすくするために、 $2\theta : 16\sim 30^\circ$ の範囲を示している。ラボレベル以上の S/N 比の XRD 図形を測定するためには、今回の測定範囲の場合、サンプルや PILATUS の移動も含めて、平均で 1 点あたり約 80 秒かかることが分かった。その結果、81 点/基板のライブラリの場合、実測定時間は、約 2 時間であり、解析に十分な質を有する XRD 図形をラボ機より 10 倍以上高速で測定可能であることが分かった。

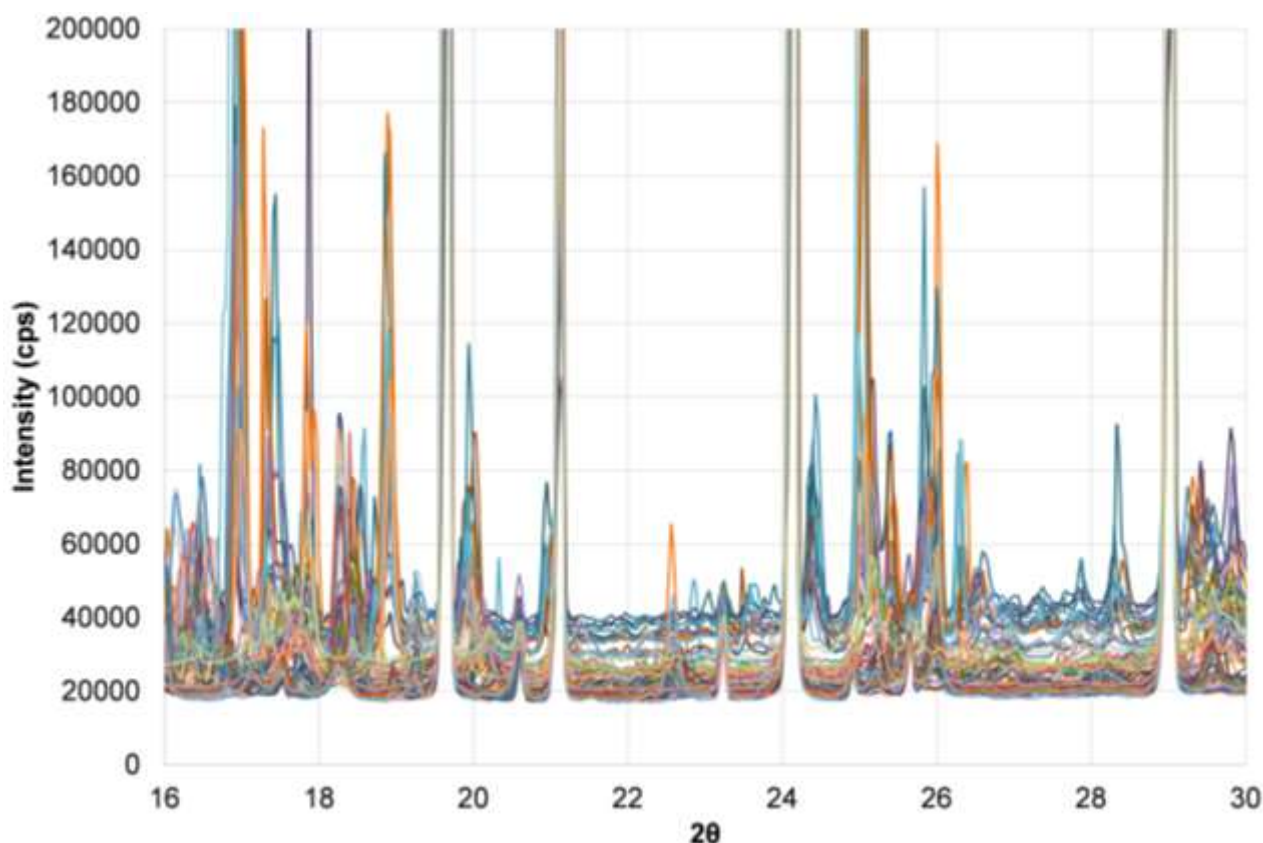


図 3 高速 XRD の測定結果の一例（測定 X 線波長： $0.87\text{\AA}$ ）
薄膜試料（ $9\times 9=81$ 点）とアルミナ基板のピークが観察される。すべての試料で重なっているピークがアルミナ基板となる。

6. 今後の課題

あいち SR の BL8S1 を利用することにより、基板上に成膜した材料ライブラリを、ラボ装置より高

速で測定することができることがわかった。解析可能である良質な XRD パターンの測定時間は、81 点の材料ライブラリの場合、約 2 時間であった。

課題としては、この多量の XRD パターンをどのように解析するかである。解析に時間がかかってしまっは、HT 測定した利点がなくなってしまう。本研究の目的では、測定と解析ともに高速で行う必要がある。解析方法としては、①従来通り XRD のデータベースと突き合わせて同定する、②データを数値的に解析して、スペクトル分離を行う、がある。現在、従来より高速に XRD データの解析を行える方法を検討中である。

5. 参考文献

[1] 例えば、アメリカでは 2011 年にマテリアルズ・ゲノム・イニシアティブプロジェクトが発足。

<https://www.mgi.gov/>

日本では、NIMS が拠点となり情報統合型物質・材料イニシアティブ(MI2I)を進めている。

http://www.nims.go.jp/MII-I/about/index_m.html

[2] R. Kondo et al., Acta Materialia, 10.1016/j.actamat.2017.09.004

[3] E. Reddington et al., Science 280 (1998) 1735

[4] J. M. Gregoire et al., J. Electrochemical Soc. 160 (2013) F337