

BL19B2 産業利用

1. はじめに

産業利用ビームライン BL19B2は、1999年度補正予算により整備された21本目の共用ビームラインである。2001年5月の第6サイクルに初めてビームラインに放射光が導入され、その後、光学系の調整および XAFS 測定装置、蛍光 X 線分析装置、多軸回折計、大型デバイシェラーカメラの立上げが順次行われた。2001年度末には各装置を使用し、トライアルユースによる実験が行われた。その際、屈折コントラストによるイメージング装置が一部追加された。本稿では、ビームラインの概要、実験ステーションの概要について報告する。

2. ビームラインの概要

2.1 ビームラインの構成

本ビームラインは産業界による放射光利用の拡大を主な目的とした汎用的な偏向電磁石ビームラインである。

本ビームラインの実験ハッチは、光学ハッチに隣接した実験ハッチ 1 と飛び地の格好で下流側に実験ハッチ 2、そして蓄積リング附属施設 W 棟内に実験ハッチ 3 が設置されている。実験ハッチ 1 には XAFS 測定装置と蛍光 X 線分析装置が、実験ハッチ 2 には多軸回折計と大型デバイシェラーカメラが、実験ハッチ 3 にはイメージング測定装置がそれぞれ設置されている。

光学ハッチには標準二結晶分光器とその下流側に 2 枚の平板ミラーが設置され、分光器からのストレート光と、それと平行な反射光を利用することができる。分光結晶は Si (311) を使用し、結晶を傾斜して使用することによって 111 面と 511 面が利用できる。当初第 1 結晶にはフィン式直接冷却方式の結晶を使用し、第 2 結晶は間接冷却の平板結晶を採用したが、使用したフィン式結晶の歪みがやや大きかったため平成 14 年 1 月の第 1 サイクルから第 1 結晶を間接冷却の平板結晶に交換して使用している。ミラーは共に 1 m 長の平面鏡で、石英を母材とし白金をコーティングしている。カットオフエネルギーに応じてミラーの視射角を 0 ~ 6 mrad の範囲で設定可能である。本ミラーは高調波除去の他、子午線方向の湾曲機構によって縦方向の集光が可能である。

2.2 光学系の現状

本ビームラインは 2001 年 5 月 10 日に運転前検査に合格し、5 月 15 日までに実施された光学ハッチ、および実験ハッチの放射線漏洩検査合格後、光学系の調整を開始した。本ビームラインでは現在、およそ 5 ~ 100 keV の範囲で X 線のエネルギーが選択可能である。定位置出射は θ_B が 5°

~ 25° の範囲で、光の移動量が垂直方向に 0.1 mm、水平方向に 0.2 mm 程度で実現している。この範囲を外れると光軸の位置が急激に変化するので、実験装置のセッティング等には十分注意する必要がある。

3. 実験ステーションの概要

3.1 XAFS

XAFS 装置は実験ハッチ 1 上流側に設置されている。高さが固定された定盤上にビーム整形用 4 象限スリット、計測機器および試料周辺機器が設置されている(図 1)。ミラーの視射角によって光の高さが変わるが、全ての機器が自動 Z ステージ上に設置されており、光の高さに応じて自動調整が可能である。

測定方法は、標準的な透過法と蛍光法が可能である。検出器は、入射 X 線強度モニター用に 17 cm のイオンチャンバーを設置し、透過 X 線強度測定用のイオンチャンバーは、6.5 cm, 17 cm, 31 cm のものが用意されている。また、蛍光 XAFS 測定には Lytle 検出器、単原子 Ge 半導体検出器 (SSD) \ Si ドリフト検出器 (SDD) が用意されている。イオンチャンバー等に使用するガスは、ガス混合器によって任意の混合比でヘリウム、窒素、アルゴン、クリプトンの混合ガスが使用可能である。特に、産業界において電子材料等に使用される薄膜試料に対するニーズが比較的多い。そこで、薄膜試料に対応するために斜入射蛍光 XAFS 測定が可能で試料ステージ (自動 Z, X, Y ステージ) が用意されている。試料に対する X 線の入射角度を θ 軸で、入射 X 線に対する試料位置を Z, X 軸で調節する。更に、試料・基板等の回折 X 線による影響を除く目的で θ 軸によって試料を回転しながらの測定が可能である。SSD および SDD 検出器は、専用ステージによって試料と検出器間の

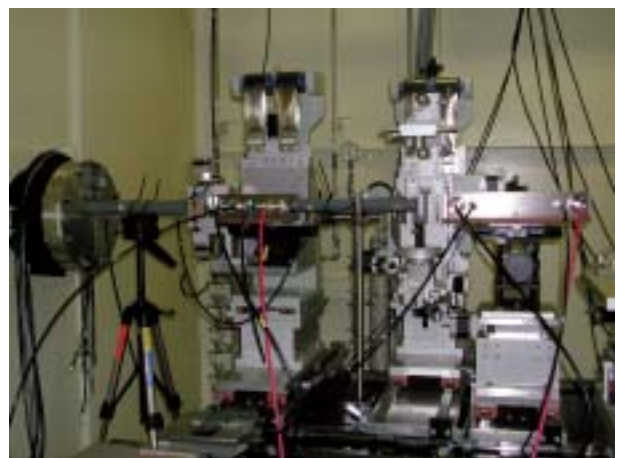


図 1 XAFS 測定装置 (透過法)

距離と高さの調整が可能である。ビームラインで用意している標準試料（K 吸収端測定用）は、現状で金属箔（Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au）がある。今後、酸化物等の試料も順次用意していく予定である。

測定プログラムは、BL38B1の担当者である谷田氏により作成され XAFS 測定ビームライン BL01B1において実績のあるソフトウェアを使用している。

3 2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

実験ハッチ 1 下流側に、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を導入した。特に、希土類元素の微量分析に威力を発揮する。装置の構成は、Ge 半導体検出器（もしくはシリコンドリフト検出器）と、試料及び検出器用自動ステージ、試料観察用顕微カメラ、制御・解析用 PC からなる。試料ステージの稼動範囲が、垂直、水平方向にそれぞれ300mm であるために比較的大きな試料の測定を可能にしており、また、測定は大気中にて行う。このため、分析を行うサンプルを、全く前処理せずに試料ステージに固定するだけで測定が可能になっている。検出下限は、希土類元素において 2 ppm である（火成岩標準試料（JB-3）による評価）。

3 3 多軸（8 軸）回折計

BL19B2の多軸回折計は実験ハッチ 2 上流側に設置されている。基本的にはアナライザー結晶用 2 軸ゴニオ付きの 4-circle ゴニオで、軸（結晶角）2 軸（回折角）がそれぞれ垂直回転と水平回転の 2 組装備されている Huber 製の 8 軸回折計である。（図 2）

光学系は入射光および回折光を整形するための自動 4 象限駆動の divergence-slit, receiving-slit を装備、また平行光学系を作るためのアクセサリとして Ge (111) のアナライザー結晶及び発散角 0.1° (FWHM) のソーラスリットを準備している。

試料ステージに自動 z 軸ステージ（ストローク25mm）を



図 2 8 軸回折計（Huber 製）

装備した。これにより試料のセッティング作業が非常に効率的になった。さらに、入射光を装置後方からモニターするための X 線モニターカメラも装備した。このため、実験開始前の光軸調整および on beam での試料位置調整が視覚的に現状を把握できるようになり、作業能率を格段に上げることが出来た。

試料マウントは標準の Huber 製マニュアルゴニオメーターヘッド（1003）の他に、大型自動 XY ステージ（ステージ上面約150 , ストローク ± 75 mm）も準備しており、これにより加熱炉など試料環境制御装置を使用する場合や、企業ユースで想定される試料が実際のデバイスに組み込まれている場合の試料位置調整の効率化を図った。試料位置を目視で調整するための長焦点小型顕微鏡カメラ（開口部直径約35mm , 焦点距離80~100mm, 最大倍率280倍）も装備し、これにより試料位置を目視で確認しながら回折信号の試料位置マッピングを測定することが可能になった。

制御システムは CSS 社製の SPEC (OS: LINUX) を採用した。この SPEC は SPring-8 内でも利用しているビームラインは多く、非常に汎用性が高く様々な実験条件に対応できる利点があるが、コマンドライン制御であるため慣れていない新規ユーザには使いにくいであろうと想定された。そのため、初心者使いやすいグラフィカルな利用環境を提供するため、WINDOWS 環境で動作し、LAN 経由で接続してグラフィカル・ユーザー・インターフェース (GUI) から SPEC を制御するプログラムを外注して開発した。

現在、当装置を開発する上で主なターゲットとしている対象は X 線回折による残留応力測定、微小角入射 X 線回折および X 線反射率測定による薄膜などの構造解析である。

応力測定においてまず工夫した点としては クレードルを C 型の物を採用した点が挙げられる。オーソドックスな 4-circle 回折計による単結晶構造解析の場合、真円型のクレードルで死角が生じたとしても形状が等方的な球形に整形された試料は入射光に対し完浴条件でセッティングされていて等価な幾何学的配置を選択することにより回避することが出来る。しかしながら応力測定の試料セッティングの場合、試料の外形およびそれに対する応力の発生方向という制限が生じるため、回折計に死角をできるだけ無くす必要性が生じる。この要求から C 型 クレードルを採用した。これにより、X 線の試料表面に対する入射角、出射角を , , 軸を用いてコントロールすることにより侵入深さを制御して試料表面から深さ方向に分布する応力勾配を測定することが可能になった。

また、材料深部の応力を測定したいというユーザーの要求から 100keV 程度の高エネルギー回折実験に対応するため、自動 4 象限スリットのブレードは 5 mm 厚のタングステン合金製を採用した。さらに応力測定で扱われる多結晶試料の結晶粒配向異方性の平均化のための試料スピナーも準備し

ている。

微小角入射 X 線回折をこの 8 軸回折計で行う利点としては 2 組ある 軸、2 軸を利用し、一組の軸を用いて試料表面に対する X 線の入射角、出射角を固定しながらもう一組の軸で回折条件を作りやすい点である。さらに、横に広い偏向電磁石光源の光をできるだけ広く使って強度を稼ぐために、試料表面を水平に置き垂直回転軸を使って反射条件を作り、水平回転軸を使って回折面を水平にとる幾何学的配置を取ることができる。この際、試料表面に入射した光のフットプリントが広がるために、光学系が自動 4 象限スリットだけでは角度分解能の劣化を招く。この点は、前述のソーラスリットを用いて平行光学系を作ることによって解決している。微弱な信号への対応として、試料用の真空チャンパー及び真空ビームパスを準備し、ソーラスリットも真空対応にしている。

反射率測定については現在立ち上げ中であり、アッテネータの自動チェンジャー等測定の自動化を施し、まずはダイナミックレンジが 10 の 7 乗 ~ 8 乗のオーダーの信号を簡便に測定できるようにする予定である。

3 4 大型デバイセラーカメラ

実験ハッチ 2 下流側に設置された大型デバイセラーカメラは BL02B2 と同型のものである。使用可能なエネルギー範囲は Si の 111 面を用い 8 keV ~ 30 keV (波長約 1.5 ~ 0.5) である。BL19B2 の光学系の特徴から波長の変更に伴い光の高さが大きく変わるためシャッターステージおよびビームストッパーに X および Z の軸を追加する改造を施した。最終的な状態では、現在、実験前にシャッターステージの X および Z 軸、コリメータの X および Z 軸、2 回折計の X および Z 軸、さらにビームストッパーの X および Z 軸の調整を行い実験が可能となる。所要時間としてはミラーの入射角の変更を伴う場合、3 時間程度。波長のみの変更の場合 2 時間程度必要となる。

コリメーターに関しては、220mm の正方形スリットのものに加え 310mm のロングコリメーターも導入した。現在、ロングコリメータのスリット径は長方形型、0.1 × 0.1mm、

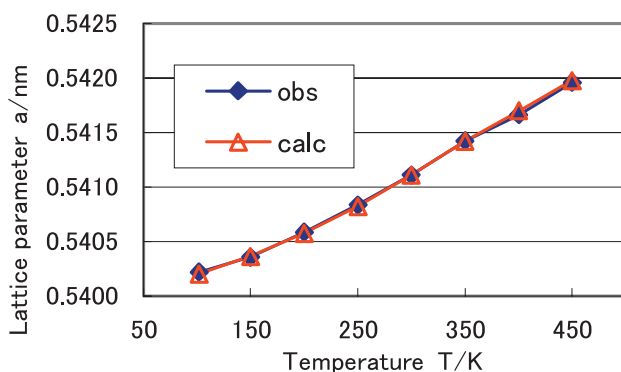


図 3 CeO₂ 格子定数の変化 (低温装置)

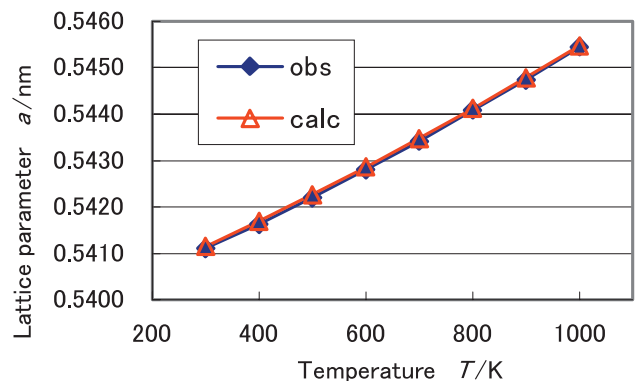


図 4 CeO₂ 格子定数の変化 (高温装置)

0.3 × 3.0mm, 0.5 × 3.0mm の 3 本を備えている。

高温低温実験に対応するべく窒素ガス吹付け型の低温装置および高温装置を備えている。性能は低温が 100K ~ 450K。高温が 300K ~ 1000K である。図 3 および、図 4 に NIST の標準試料 CeO₂ で測定した高温低温での格子定数の変化を示す。

3 5 イメージング

平成 13 年度のトライアルユースにおいて、BL19B2 実験ハッチ 3 に屈折イメージングを目的とした実験装置を立ち上げた。実験ハッチ 3 は W 棟の中であり、光源からの距離は 111m である。試料の位置調整用の自動 X ステージおよび自動 Z ステージ、カメラ位置調整用の自動 X ステージおよび自動 Z ステージを準備した。入射光のエネルギーごとに屈折コントラストの効果を十分に引き出すために試料 - カメラ距離は自由に変更できる。また、ユーザ持込の低温槽などの試験機に対応するため耐荷重 100kg 以上の自動 X ステージおよび自動 Z ステージを準備している。カメラシステムは SPring-8 で標準的に用いられているビームモニタシステムであり、CCD カメラは浜松ホトニクス社製 C4880 と C4742 を選択して使用することが可能である。このシステムでの最小空間分解能は 10 μm 程度である。

観察例としてトライアルユースでの実験結果を示す。図 5 (a) は緩衝材などに用いられる発泡アルミの観察像である。屈折コントラストより吸収コントラストの影響が強いが、泡の形状が明確に観察できる。上下方向からの加圧による泡の形状の変化を約 2 秒間隔で観察した。上端および下端の泡が最初に変形を始めることが分かった。図 5 (b) は発泡ゴムである。この材料に関しても上下方向の圧縮による泡形状の変化を 2 秒間隔で観察した。図 5 (c) はホウ酸ダンゴを喫食し、致死したチャバネゴキブリである。殺虫剤によって致死したゴキブリの体内における気泡の発生源を調査した。図中の矢印がその気泡である。自然死したゴキブリの体内では大きな気泡は観察できないことが分かった。

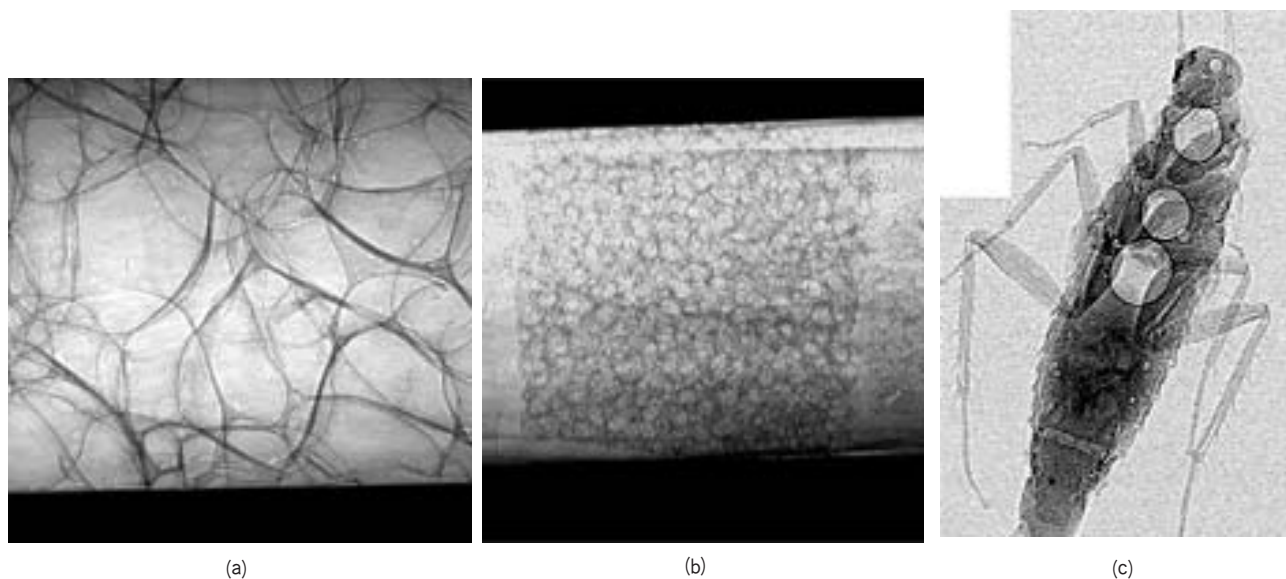


図5 (a)発泡アルミ、加圧なし、33KeV。(b)発泡ゴム、加圧なし、20KeV。(c)チャバネゴキブリ、ホウ酸団子喫食による致死、20KeV。

利用研究促進部門
分光物性 グループ・XAFSチーム
本間 徹生

利用研究促進部門
顕微・分析グループ・分析チーム
伊藤 真義

利用研究促進部門
産業応用・利用支援 グループ
佐藤 真直・北野 彰子
梶原堅太郎・広沢 一郎

三菱電機(株)先端技術総合研究所
環境・分析評価技術部
岡島 敏浩