

BL16B2 産業用専用ビームライン建設利用共同体 (産業界BM)

1. はじめに

産業界専用BMビームライン (BL16B2) は、産業界専用IDビームライン (BL16XU) とともに13企業グループ^[1]とJASRIからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体が管理・運営するビームラインであり、1999年10月より各社利用に供されている^[2]。2003年6月の専用ビームラインとしての中間評価では、利用状況や研究成果が評価され、「継続」が認められた。

2. ビームライン・実験装置の概要^[3]

BL16B2の基本仕様は、表1の通りである。実験ハッチ内には大型定盤が設置され、その上に3台のゴニオメータを配備し、XAFS測定、X線トポグラフィや反射率測定などの精密X線光学実験を行うことができる(ビームラインの配置図はBL16XUの図1に示す)。

表1 BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5keV ~ 113keV
単色器	可変傾斜型二結晶 S(111) S(311) S(511)
光子数	~ 10 ¹⁰ photons/s
ビーム径	5 ~ 60mm (H) × 2mm (V)

3. 利用の状況

ユーザータイムの9割以上を各社利用に供しており、1

社当たりの利用日数は12日と2002年度とほぼ同じ日数を確保した。装置別の利用割合(図1)は、XAFSが約8割で、残りが反射率とトポグラフィである。利用テーマの割合は図2に示すように半導体が4割であり、電池、触媒・燃料電池、素材関連の順となっている。BL16XUと比較すると電池と触媒・燃料電池の割合が多く、XAFSがこれらの解析に活用されていることが伺える。

4. 主な研究成果

BL16XU/B2を用いた実験に関する成果報告会を2001年から始め、昨年9月に第3回目を開催した^[4]。発表内容を英文表記として国外にも紹介した。また、SPRING-8利用推進協議会研究開発委員会の支援によりLucent Technologies社のDr. Isaacsを招聘し、APSでのマイクロビームを利用した強誘電体のドメイン観察などに関する講演が行われた。さらに、共同体の発案により、2004年春の応用物理学会において「新材料・デバイス開発における高輝度放射光の役割」と題するシンポジウムを開催するなどの活動を行ってきた^[5]。以下に、BL16B2を利用した研究成果について概説する。

半導体分野では、CVDシリコン酸化膜を酸素雰囲気プラズマで処理することによる変化を、BL16B2を用いたX線反射率により調べた^[6]。CVD酸化膜は電子デバイスに極めて有用な膜であるが、熱酸化膜に比べてリーク電流が大きいという欠点があった。約3nm厚のCVD酸化膜を

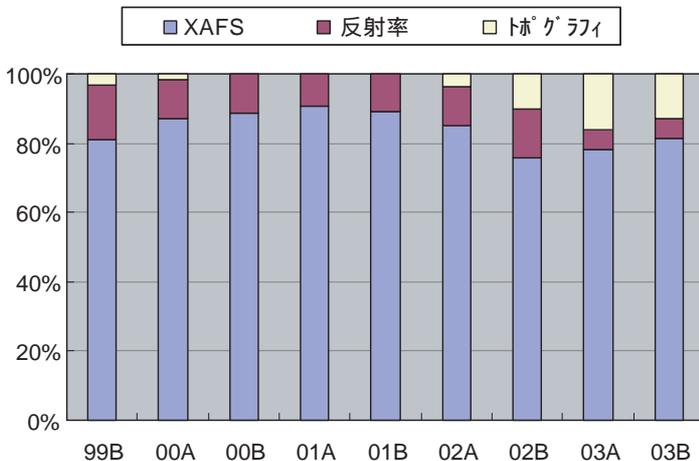


図1 装置毎の利用割合 (BL16B2)

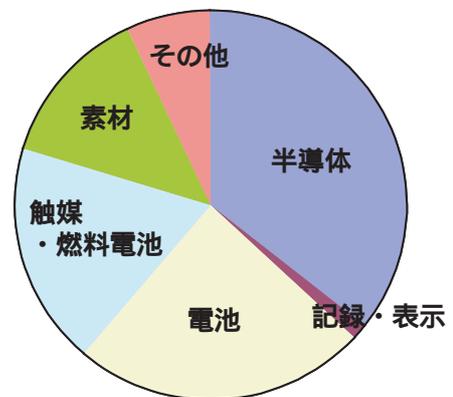


図2 利用テーマの割合 (BL16B2)

シリコン基板上に形成後に酸素雰囲気プラズマ処理することにより、リーク電流が1/10以下に抑えられることが見出された^[6]。プラズマ処理有無の膜をX線反射率により調べたところ、表面粗さにはほとんど変化がないが、膜密度が10%以上高くなり、熱酸化膜とほぼ同じになることがわかった。この膜の高密度化がリーク電流低減の原因であると考えられ、これを元にプラズマ処理プロセスの最適化を行うことができた。このような薄膜の高精度解析は、SPring-8の高強度光を用いることで初めて可能になったものである。

ゲート絶縁膜のアモルファス構造の解析においても、SPring-8放射光を使った高感度XAFSが重要な手法となっている。BL16B2において半導体薄膜に有効なX線吸収スペクトル検出手法として簡易真空セルによる電子収量検出技術を立ち上げ^[7]、次世代半導体ゲート絶縁膜用高誘電体薄膜に応用した。その最有力候補であるHfシリケート薄膜については窒素添加が結晶化を防止し、ポロンのつき抜けを防ぐ効果があることが知られている。スパッタ成膜した窒素添加Hfシリケート薄膜についてHf L-EXAFS解析を行い、窒素添加によりHf周りのアニオン配位数が顕著に減少するなど、その特性改善にとって重要な知見が得られた^[8]。

また、次世代のパワーエレクトロニクス素子として期待されているSiC半導体の研究では、短時間で高分解能の広範囲観察が可能なX線トポグラフ手法を開発した。この手法はSiC結晶成長過程の非破壊評価や各種の結晶欠陥の可視化解析などに有効な手法の一つであることがわかった(図3)^[9]。

電池の分野では、XAFSによりリチウムイオン電池用Sn系負極の構造解析を実施した^[10]。SnCo負極のCo周辺の動径分布を調べ、Co濃度20wt.%の試料では充放電により原子間距離がCo金属に近づくという構造変化が見られた。

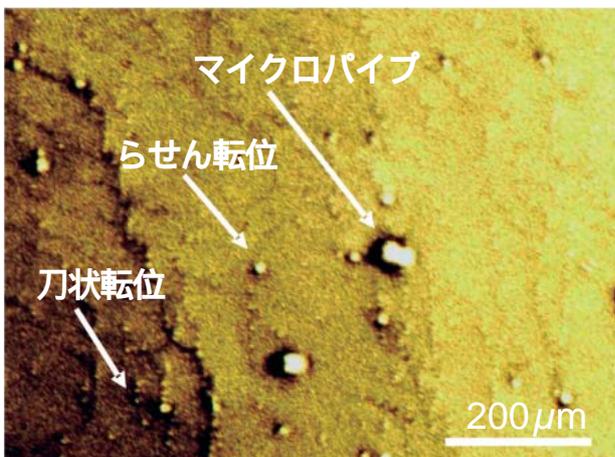


図3 X線トポグラフによるSiC単結晶膜中の結晶欠陥の評価例

一方、Co濃度7wt.%の試料は未使用状態での原子間距離は20wt.%の試料よりCo金属に近いが、充放電を繰り返してもピーク位置にほとんど変動はなく、構造変化の少ない組成であることが判明し、負極材料として期待できる組成であることがわかった。

触媒・燃料電池の分野では、XAFSとX線回折による白金触媒表面上での電気化学反応のその場観察を行い、燃料電池のPt微粒子について酸素還元反応時の表面構造を明らかにした^[11]。触媒表面での化学反応は表面数原子層に限定されるため、XAFSとX線回折の組み合わせによる高い精度での解析技術がこれを可能にした。酸素還元反応がおこる領域では、Pt表面に数原子層からなるアモルファス状の酸化物または水酸化物が形成されるということが、X線回折強度の減少およびXAFSによるPt配位数の減少として明確に捉えられた。XAFSから得られたPt-Oの結合距離は理論計算との比較によりPt-OH種であると考えられる。この表面OH種の形成は酸素分子の吸着を阻害するため酸素還元反応の進行を抑制すると考えられ、これを回避するような触媒設計が燃料電池の特性改善には重要であることがわかった。

また、火力発電所の排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去するために新しい脱硝触媒の研究が行われており、グリコサーマル法で合成した垂鉛修飾ガリア・アルミナ触媒が高い活性を有することが見出されている。この触媒についてのEXAFSによる局所構造解析を実施した。その結果、GaもZnもスピネル構造のAサイト(4配位)を占める傾向があるが、Znの方がより強いこと、含浸法と比べてグリコサーマル法で合成した触媒ではGaが広濃度範囲でAサイトを占めることなどの新しい知見が得られた。触媒活性はAサイトに存在するGaによってもたらされると考えられており、この結果は触媒合成法を改良していく上で重要な結果であり、合成法の最適化を図っている。

素材分野では、ゴムメタルの偏光XAFS実験を実施した^[12]。ゴムメタルはTiベースの合金で、低弾性率と高強度とを両立させた、従来材にない巨大弾性変形能を有する新合金である^[13]。その物性発現メカニズムは、未だ完全には明らかになっていない。放射光の直線偏光性を利用して、試料に引張応力を加えながら、これに平行および垂直な方向の添加元素ZrのEXAFSスペクトルを測定した。歪みとともに引張方向に平行なZr-Ti距離は増大し、垂直の場合は減少した。また、歪みに伴ってZr周辺の酸素原子が移動する可能性があることが示唆された。これらの知見は、ゴムメタル特性発現機構の解明に役立つものと思われる^[14]。

その他、光ファイバ中の添加元素の局所構造と材料特性の関係について評価を実施した。光ファイバのコア材として用いられるGeO₂添加SiO₂ガラスではGeO₂の高濃度化に伴って伝送損失が増大することが知られている。XAFS測定によりGe-K吸収端のピークがGeO₂濃度が高くなるに従

って高エネルギー側にシフトすることを発見し、このピークシフトが GeO_2 のクラスタ化に伴って生じることをシミュレーションにより説明できた。これにより GeO_2 のクラスタ化が伝送損失増加の一因であることが明らかとなった。さらに増幅用ファイバの評価に着手し、ガラス体積比0.05~0.4%である数 μm のコア部に含まれる数百ppmの微量添加元素の測定技術を検討した。添加元素を含むコア部を濃縮することで600ppmの添加元素のXAFS測定が可能であることを見出し、ファイバ評価の目途付けができた。

参考文献

- [1] 神戸製鋼所、三洋電機、住友電気工業、ソニー、電力グループ(関西電力、電力中央研究所)、東芝、豊田中央研究所、日本電気、日立製作所、富士通研究所、富士電機アドバンステクノロジー、松下電器産業、三菱電機(50音順)。
- [2] 泉弘一、他：SPRING-8利用者情報 **4** 4 (1999) 20；久保佳実：ibid. **6** (2001) 103.
- [3] 第13回日本放射光学会年会(2000/1/8、岡崎)で報告。
- [4] 上原康：SPRING-8利用者情報 **8** 6 (2003) 416.
- [5] 第51回春季応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.0 (2004) 47.
- [6] 河瀬和雅、他：三菱電機技報 78 (6), (2004) 421.
- [7] 竹村モモ子、他：第39回X線分析討論会講演要旨集 (2003) 103.
- [8] 竹村モモ子、他：第51回春季応用物理学関係連合講演会 講演予稿集No.0 (2004) 49.
- [9] H. Tsuchida et al. : Mater. Sci. Forum, **457-460** (2004) 229.
- [10] A. Mikami et al. : SPRING-8 User Experiment Report No. 12 (2003B) 261.
- [11] H. Imai et. al. : 206th Electrochemical Society Meeting Abstract, Oct. 2004.
- [12] T. Nonaka et. al. : SPRING-8 User Experiment Report No. 12 (2003B) 260.
- [13] T. Saito et. al. : Science **300** (2003) 464.
- [14] T. Nonaka et. al. : 第7回XAFS討論会(2004/7/29).

富士電機アドバンステクノロジー(株)
松山 秀昭