

BL16XU (産業界専用ID) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

産業界専用IDビームライン (BL16XU) は、産業界専用BMビームライン (BL16B2) とともに13企業グループ [脚注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、サンビーム (SUNBEAM) とも称する。1999年10月より各社利用に供され^[1]、2003年の専用ビームライン中間評価を経て2005Aの終了で満6年が経過した。

2. ビームライン・実験装置の概要^[2]

BL16XUの基本仕様は、表1の通りである。実験ハッチの中には、光源の上流から順に蛍光X線分析装置 (検出系として波長分散系 (結晶分光) とエネルギー分散系 (SSD とSDD) を装備)、X線回折装置、マイクロビーム形成・

表1 BL16XUの基本仕様

光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長40mm、周期数112
光子エネルギー	4.5keV ~ 40keV
単色器	回転傾斜型二結晶 (S(111))
光子数	~ 10 ¹² photons/s (μビーム ~ 10 ¹⁰)
ビーム径	0.9mm(H) × 0.6mm(V) (μビーム 1μm角)

利用装置 (試料走査型X線顕微装置、回折/蛍光/透過測定に対応) が設置されている (図1)。

BL16XUでは2003~2004年に円偏光X線生成・利用装置を導入した。本BLの広範囲産業利用という特長を満たせるように円偏光X線生成装置は光学ハッチ内に設置し、直線偏光した通常ビームとの切替が迅速・簡単に行える構造とした。対応エネルギーは6.5~9keVである。2005年度前半に講習会を実施し各社利用に供する予定である。

3. 利用の状況

BL16ではユーザータイムを各社均等に配分している。2001年以降はユーザータイムのほぼ80%を各社利用に供していたが、2004年度は04B期の暴風警報発令に伴う運転停止と単色器系統トラブルなどのロスタイムのため各社利用は70%弱となり、1社当たりの利用日数は9日と例年に比べ約1日少なかった。

装置別の利用割合 (図2) は、X線回折利用が増加し80%を占めた。利用分野の割合は図3に示すように半導体が60%であり、記録・表示デバイスが17%、電池、触媒・燃料電池、素材関連がそれぞれ10%弱、環境関連が1課題実施された。

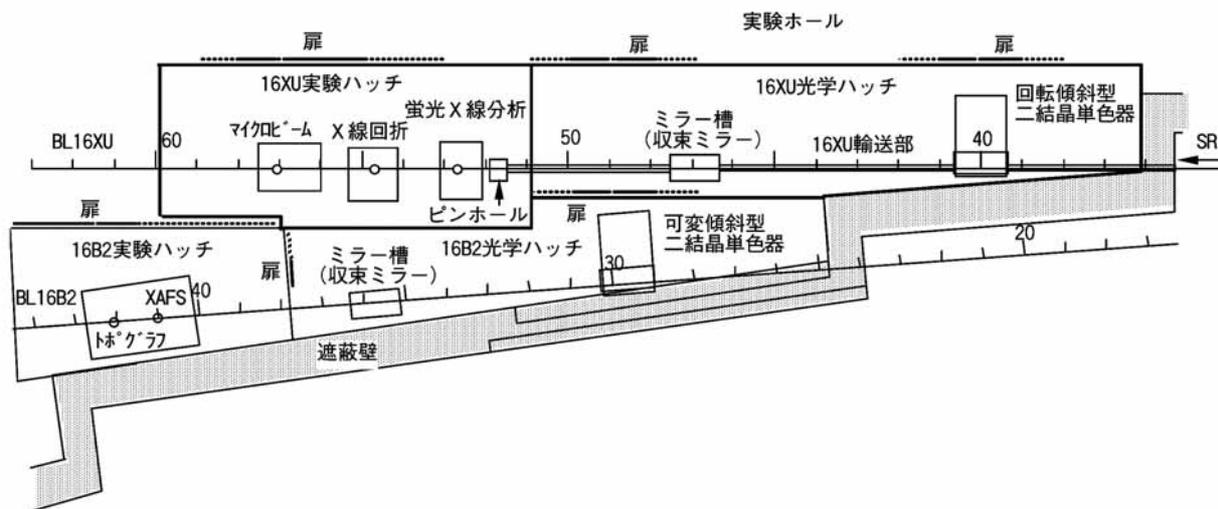


図1 BL16XU、BL16B2の光学ハッチ/実験装置配置図

[注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)

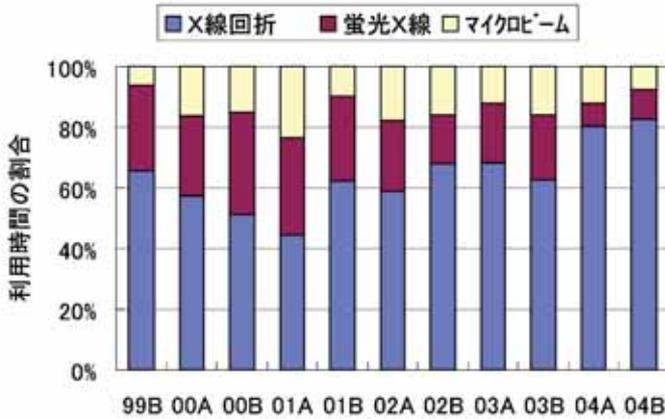


図2 装置の利用割合 (BL16XU)

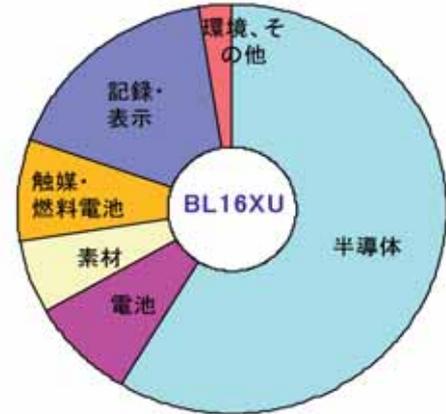


図3 BL16XU利用分野の割合 (利用時間による)

4. 主な研究成果

BL16XU/B2成果報告会 (サンビーム研究発表会) を2001年から開催してきたが、2004年9月7日に第4回目を開催した^{[3][4]}。今回の発表会はトライアルユース報告会 (JASRI主催) と兵庫県ビームライン成果発表会 (兵庫県主催) の2企画とのジョイント企画「SPring-8産業利用報告会」として9月7-8日に開催した。これは (財) 高輝度光科学研究センターへの共同体成果発表、共同体各社相互の成

果発表という従来の開催趣旨に加え、SPring-8内の他ビームラインにおける産業利用状況を知り関係者と相互交流することを趣旨としたものである。当日は大型台風の到来にもかかわらず約200名の参加があり盛況であった。表2に各社発表課題を示した。発表分野比率は図3の利用分野比率 (次章BL16B2の図2も参照) とほぼ一致している。以下にBL16XUを利用した研究成果について概説する。

BL16XUでは各社利用と共に複数社による共同利用実験

表2 第4回サンビーム研究発表会の各社発表一覧

分野	発表課題名	発表企業名
半導体	シンクロトロンX線トポグラフィによる4H-SiCエピタキシャル膜の評価	(財)電力中央研究所
	フレネルゾーンプレートX線像拡大法によるサブミクロン領域の半導体歪み解析	富士電機アドバンステクノロジー(株)
	新しい微小角入射小角X線散乱技術によるNano-Clustering Silica膜の空孔構造評価	(株)富士通研究所
	X線反射率測定によるゲート絶縁膜の構造解析	(株)東芝
	X線微小ビームを用いた微細Cuダマシシ配線の結晶粒観察	(株)日立製作所
	Hf系高誘電体薄膜のXAFSによる局所構造解析	三菱電機(株)
	XAFSと第一原理計算による新規デバイス用材料評価	(株)日立製作所
素材	窒素添加量変化によるHf系high-k膜構造変化のXAFSによる解析	(株)東芝
	鋼板表面さび層を制御するためのSR利用研究	(株)コベルコ科研
触媒	光ファイバ中添加元素の局所構造解析	住友電気工業(株)
	グリコサーマル法で合成された脱硝触媒の局所構造解析	関西電力(株)
	XAFSおよびXRDによるCeO ₂ -ZrO ₂ 助触媒の熱劣化挙動の解析	(株)豊田中央研究所
電池	電位制御下でのX線回折、XAFSによるPt触媒表面の構造と電子状態	日本電気(株)
	二次電池及び燃料電池材料の構造解析	三洋電機(株)
	全電子収量法、転換電子収量法、蛍光法によるXAFS分析深さの評価	三洋電機(株)
表示	リチウムイオン二次電池オリピン正極材料のXAFS法による状態分析	ソニー(株)
	青色蛍光体BAM中、Euの化学状態分析	松下電器産業(株)
環境	X線吸収分光法による石炭および石炭灰中微量元素の形態分析	(財)電力中央研究所

も行っている。回折装置の4軸化改造後試用実験として共同で行った水素吸蔵合金の応力評価結果について2005年1月開催の第18回日本放射光学会では共同発表を行った^[5]。また非晶質薄膜構造評価のための微小角入射X線散乱(GIXS)実験を行うためJASRIのご指導・ご協力をいただき5社共同でBL16XUの回折装置改良を行い各種薄膜に応用した^[6]。

最近の、LSIデバイスの分野では、ナノ粒子やナノ空洞を利用した新材料が多く開発されている。LSIの層間絶縁膜には、配線遅延を減少させるために、膜中に1~2nmのサイズの空洞を導入した低誘電率(Low-k)材料が開発されている。また、磁気記録媒体では、3nm付近のFePtナノ粒子を使った新材料が開発されており、燃料電池の触媒にはPtナノ粒子が使われている。これら材料の電気・磁気特性や機械的強度は、そのサイズ分布に関係している。基板上に形成された薄膜中の、直径1~100nmのナノ粒子や空洞のサイズ分布を評価するため、微小角入射X線小角散乱技術(GISAXS)による精密測定手法が確立された^[7,8]。この方法は、X線を試料に浅く入射することにより有効膜厚を増やすこと及び、薄膜試料に特有な、表面・界面からの鏡面散乱や表面凹凸に由来する散漫散乱の影響を避け、小角散乱のみを測定することで、分析精度を向上させることを特徴とする。この技術開発の結果、従来では、1000nm以上の膜厚でなければ測定できなかったLow-k薄膜の空洞分布が、デバイスレベルの100nm付近の薄いLow-k膜でも空洞サイズ分布解析が可能になり、実際のLow-k材料の評価や、FePtナノ粒子薄膜のサイズ分布評価に適用した。本成果については株式会社通研究所から新聞発表が行われた^[9]。

磁気記録媒体は高密度化のために垂直記録方式が主流になるうとしている。中でもCoPtCr-SiO₂/Ru媒体は磁気異

方性定数Kuが大きいことから最も有望視されている。KuはPt濃度とともに増加するが30at%Pt以上では逆に減少することがわかっている。このメカニズムを解明するために、4軸X線回折装置を用いた微小角入射X線回折法によりCoPtCr-SiO₂/Ru薄膜の結晶構造解析を行った。その結果、図5に示すようにPt濃度30at%以上でCo結晶のhcp構造が磁性を示さないfcc構造に大きく変化することをつきとめ、これがKuのPt濃度依存性の原因である可能性が高いことを示した^[10]。

磁気デバイスや電子デバイスは微小領域に積層膜構造を形成しており、微小領域での膜厚、密度、界面粗さ等の評価が求められている。これらの評価はX線反射率法を用いて行うことが出来るが、従来はmm領域の評価が主であった。そこで、BL16XUのマイクロビーム形成装置により得られた1μm角サイズのX線微小ビーム(E=10keV)を用いて500μm×50μmサイズの磁性多層膜(Pt-Mn、Ni-Fe、Co-Fe;各膜厚~1nm)の反射率測定を行った。測定領域は光軸方向に約100μm、幅1μmである。図6に、同じ膜構造試料を実験室系での反射率測定(mm領域)と比較した結果を示す。この結果はX線微小ビームを用いてμm領域の膜評価が可能であることを示している^[11]。

スリットで成形した幅mmオーダーのビームを用いた反射率測定では、10桁以上の反射率変化を測定でき、半導体ゲート絶縁膜用薄膜の数nmの膜厚内での密度勾配や界面構造に関する評価が行われている^[12]。

BL16XUで開発された波長分散蛍光X線装置^[2]を活用して蛍光XAFS測定が行われた。波長分散検出の高感度・高分解能の特長を生かして、石炭灰中の数ppmのAs、Cr、Se^[13]、青色蛍光体中に微量添加されたEu^[14]など多種元素共存試料中微量元素に適用され、価数評価など状態構造解析が行われた。波長分散検出蛍光X線スペクトルの精

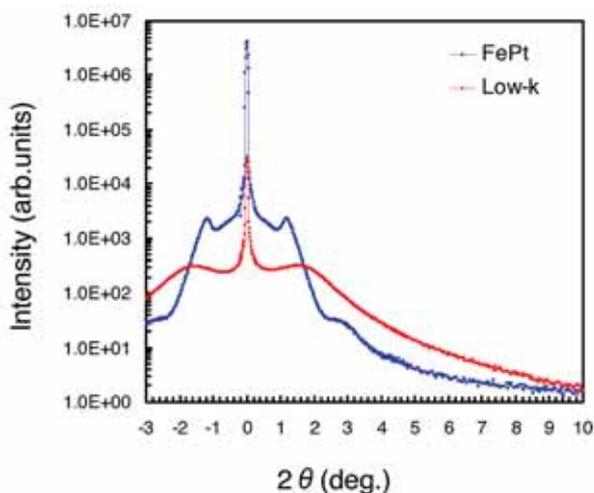


図4 FePtナノ粒子膜とナノ空洞Low-k膜の小角散乱データ(粒子間/空洞間干渉効果による構造が見られる。)

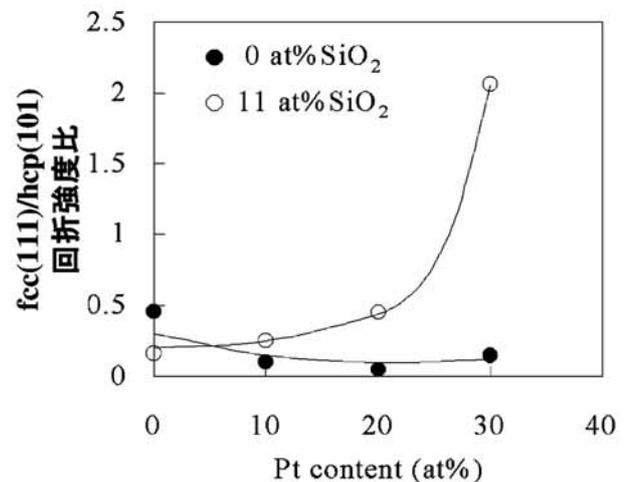


図5 fcc(111)/hcp(101)回折強度比とPt濃度との関係

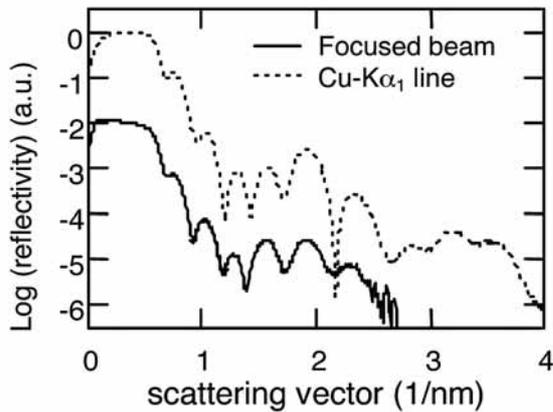


図6 反射率測定結果（実線は本実験結果、破線は実験室装置での測定結果を示す。）

密評価による状態解析も検討された。Hf系high-k超薄膜においてHf-L1吸収端前後のエネルギーで励起した蛍光X線スペクトルを詳細に調べたところ、複数ある蛍光X線スペクトルの強度比が薄膜のSi含有の有無によって変化することが明らかになった^[15]。蛍光X線は、注目する薄膜の上に別の層が形成されても検出できることから、各プロセスにおける薄膜の状態変化を調べる方法として注目される。

株式会社 研究開発センター
竹村 モモ子

参考文献

- [1] 平井康晴、他：SPring-8利用者情報、**4** (1999) 16；
久保佳実：ibid. **6** (2001) 103.
- [2] 平井康晴、他：第13回日本放射光学会年会（2000/1/8、
岡崎）で報告； N. Awaji et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **39**
(2000) L1252； Y. Hirai et al.: Nucl. Instr. and Meth.
A521 (2004) 538.
- [3] 産業用専用ビームライン建設利用共同体編集・発行
“Proceedings of the 4th SUNBEAM Workshop”
- [4] <http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [5] 野崎洋、他：第18回日本放射光学会年会（2005/1/7-9、
鳥栖）で報告 (9P109)
- [6] M. Takemura et al.: SPring-8 User Experiment Report
No.14 (2004B) 266.
- [7] N. Awaji et al.: Proceedings of Advanced Metallization
Conference 2004, AMC2004, Tokyo.
- [8] N. Awaji et al.: MRS(2005) p.609-614
- [9] 日刊工業新聞2004年9月27日、電波新聞10月2日
- [10] T. Kubo et al.: J. Appl. Phys. 97, 10R510 (2005)
- [11] K.Ueda et al.: SPring-8 User Experiment Report No.13
(2004A) 288.
- [12] H. Ohmori et al.: SPring-8 User Experiment Report No.13

(2004A) 285.; H. Yamazaki et al.: ibid.286.

- [13] 山本、他：電力中央研究所報告 (W03034) (2004).；
T. Yamamoto et al.: SPring-8 User Experiment Report
No.13 (2004A) 285.
- [14] S. Ozaki et al.: SPring-8 User Experiment Report No.13
(2004A) 290.
- [15] Y. Uehara, et al.: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.
148 (2005) 74-78.