

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2006Aの終了で満7年が経過した。

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 (Si(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1mm角)

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 (WDS) 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・利用装置 (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年から2004年にかけて、円偏光X線生成・利用装置を導入してきた。2005年度は、装置立ち上げグループから共同体各社への利用講習会を開催し、光子エネルギー6.5keV~9keVの範囲で利用モードに入った。

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。2005年度は、ユーザータイムの80%を各社利用に供することが出来た。これは、ほぼ例年通りであり、各社の利用時間は約10日/年となっている。

装置別の利用割合を図2に示すが、X線回折利用が増加し約90%を占めるようになってきている。一方で利用分野の割合は図3に示すように半導体が40%、素材が30%を占めている。また、件数は少ないが環境関連の課題が昨年度に続いて実施されていることが近年の産業界の動向を現しているものとする。

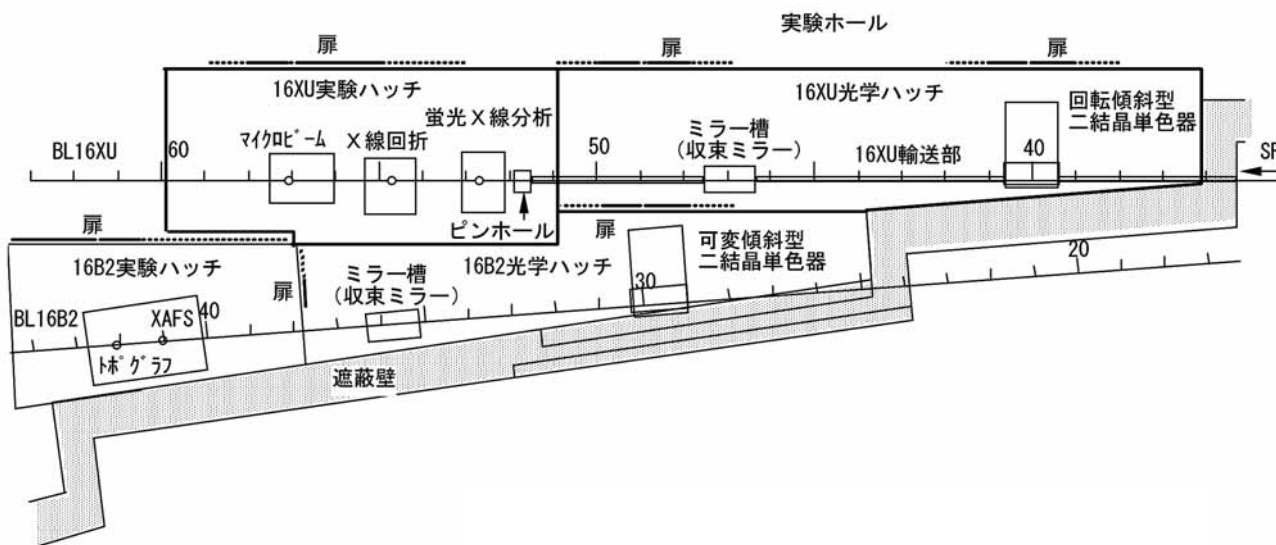


図1 BL16XU、BL16B2の光学ハッチ/実験装置配置図

[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)。

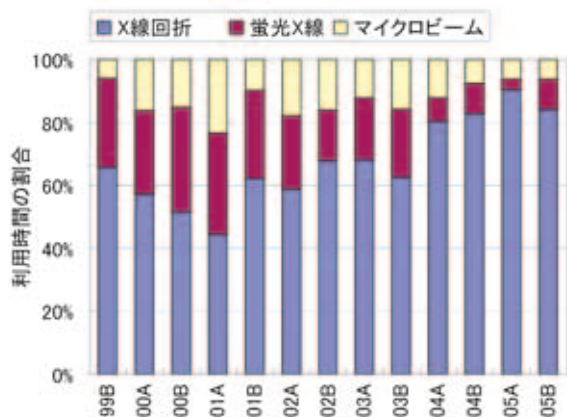


図2 装置の利用割合 (BL16XU)

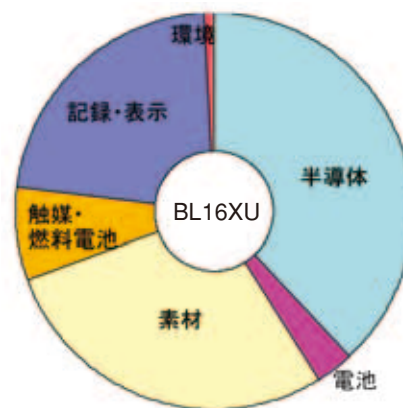


図3 利用分野の割合 (BL16XU)

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年から開催しており、2005年度は第5回目として2005年9月5日～6日に開催した^[3, 4]。この発表会は(財)高輝度光科学研究センターへの共同体の成果報告、共同体各社相互の成果発表という趣旨で継続してきたものである。これに加え、他ビームラインにおける産業利用状況を知り、

関係者との交流を趣旨として、2004年度には(財)高輝度光科学研究センター(産業利用推進室)、(財)ひょうご科学技術協会とのジョイント企画「SPRING-8産業利用報告会」として開催された。2005年度はこれを更に発展させ、3者共催として開催し、両日で約200名の参加があり盛況であった。表2に各社の発表タイトルを示した。

以下にBL16XUを利用した研究成果について紹介する。

表2 第5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	SiGe薄膜の結晶構造解析	三洋電機(株)
	トポグラフィによる4H-SiCエピタキシャル膜中の結晶欠陥評価	(財)電力中央研究所
	超高品質SiC単結晶のトポグラフを用いた欠陥評価	(株)豊田中央研究所
	X線反射率法によるHfSiON膜の構造解析	(株)東芝
	X線反射率によるCVDシリコン酸化膜の改質状態解析	三菱電機(株)
	吸収端近傍励起XRFによるHfSiO _x 超薄膜の評価	三菱電機(株)
素材	SDDによるβ-FeOOH及び中極微量TiのXAFS測定・評価	(株)神戸製鋼所
	in-situ XRDによるSi添加鋼の2次スケール生成挙動の解析	(株)神戸製鋼所
	Bi系超電導線材の焼結過程のin-situ評価	住友電気工業(株)
	X線散乱法およびXAFS法による非晶質材料の構造解析	住友電気工業(株)
	ゴムメタルの引張負荷下偏光XAFS解析	(株)豊田中央研究所
	エアロゾルデポジション法による強誘電体膜の構造	日本電気(株)
電池	X線マイクロビームを用いた電線絶縁材料の微小部分分析とイメージング	(株)日立製作所
	CoO _x 膜のXAFSにおける分析深さの推定	三洋電機(株)
	リチウムイオン二次電池オリビン系正極材料Li _x Mn _y Fe _{1-y} PO ₄ のXAFS解析	ソニー(株)
情報	電気化学キャパシタ電極材料のin-situ XAFS解析	関西電力(株)
	CoPtCr-SiO ₂ 垂直磁気記録媒体高密度化のための放射光X線およびTEMによるナノ構造解析	富士電機アドバンステクノロジー(株)
環境	XAFSによる希薄な溶液中セレンの酸化挙動の直接解析	(財)電力中央研究所
	電子部品グリーン調達用クロメート膜中6価クロムのXANES分析	(株)富士通研究所
新技術・他	その場計測ガス供給排気設備の立ち上げ	(株)豊田中央研究所
	微小角入射X線散乱技術立上げと応用	(株)東芝
	二次元XAFSによる価数分布評価	(株)豊田中央研究所
	円偏光X線生成とXMCD測定法立上げ	(株)日立製作所
	7素子SDDのXAFSへの応用-検出器間の比較-	松下電器産業(株)

環境問題は21世紀の重要なキーワードの一つである。RoHS規制として知られる欧州規格では、電子部品などの防錆めっきとして広く利用されるクロメート膜中の六価クロムの含有量の測定が必須となっている。しかし、規定されている湿式化学分析法には抽出効率や化学状態変化の恐れなど定量性への懸念があり、XAFS法を用いた非破壊定量分析法が開発された^[5]。本手法は、図4に示したように、CrのK吸収端に現れるプリエッジピークが六価クロムに特有のものであることを利用した手法である。さらに斜入射測定で入射角度依存性を解析することでめっき膜中の深さ方向分析も可能であることが示されている。

産業用素材やデバイスの評価では、その使用環境下や製造環境下でのin-situ評価が求められており、これに対し高輝度放射光は極めて有力な手段となりうる。酸化物超伝導

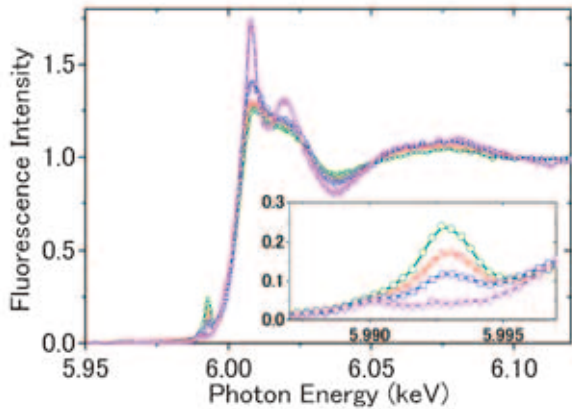


図4 クロメート皮膜のCrK-X線吸収端近傍のXANESスペクトル。△・○・□は異なるクロメート膜、▽は3価クロメートの結果。挿入図はCr⁶⁺を示すプリエッジピーク領域の拡大図。

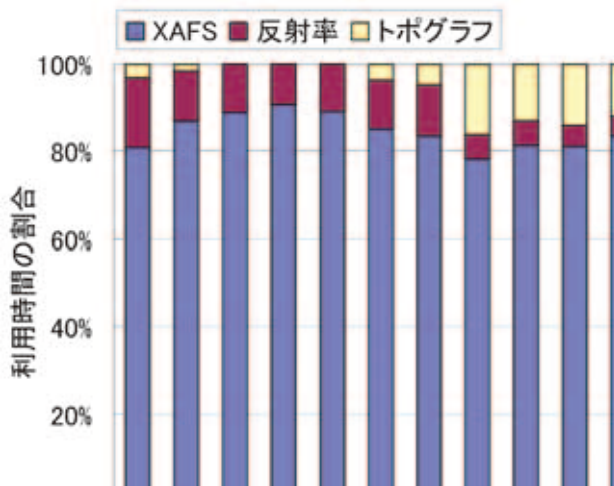


図5 焼成過程のin-situ解析による、超伝導線材中の超伝導相の反応と生成。(Bi2212：原料相、Bi2223：目的相)

線材では、超伝導相の脆さを克服するため、原料粉末を金属パイプに詰めた後に焼成して超伝導相を得るという製造法を採用している。この焼成条件の最適化には、試行錯誤を繰り返していたが、放射光を用いることで、雰囲気と温度を制御した焼成環境下でのin-situ X線回折測定が可能となり、図5に示すように焼成過程での結晶相の変化を捉えることに成功している^[6]。

また、X線CCDカメラを用いて、高速時分割X線回折により、固体高分子燃料電池の触媒に用いられる白金の構造を電位制御下でかつリアルタイムで観測することに初めて成功し、表面1層分の白金が酸化物に変化した様子をとらえることができた。これにより、触媒活性との関係があることを示唆する結果を得ている^[7]。

2003年度から行ってきた円偏光X線利用の整備が完了し、実試料への適用が開始された。磁気デバイスでは、外部磁場を走査して得られるヒステリシスカープから磁気特性を評価している。しかし、この方法では、合金系の磁性材料において、元素毎の磁気特性を評価することはできない。そこで、磁気円二色性を利用し、Fe₆₄Ni₃₆合金の元素選択的測定を行った。図6に示すように、Niの残留磁化はFe₆₄Ni₃₆合金になることで小さくなるが、Feについては合金でもほとんど変化しないことが分かった。このように、本手法により、合金系の磁性材料の磁気特性を元素選択的に測定することが可能となった^[8]。

磁気記録媒体は高密度化のため、垂直記録方式が主流になろうとしている。CoPtCr-SiO₂/Ruは最も有望視されている媒体の一つであり、この中の積層欠陥(SF)が、微小角入射X線回折の χ -2 θ スキャンによる逆格子空間マップ(RSM)測定により、評価されている。異なるPt濃度におけるRSM測定結果を図7に示す。SFの影響を受けないhcp(112)ピークには変化が見られないのに対し、SFに影響されるhcp(101)ピークはPt濃度とともに広がっており、Pt濃度とともにSFが増加することを示している。この傾

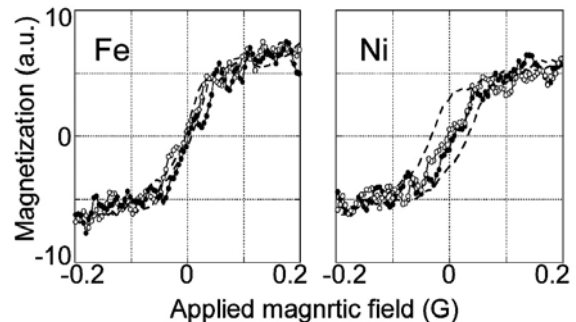


図6 Fe₆₄Ni₃₆膜からの元素選択的ヒステリシスループの測定結果。破線はそれぞれFeとNiの純金属膜の測定結果。

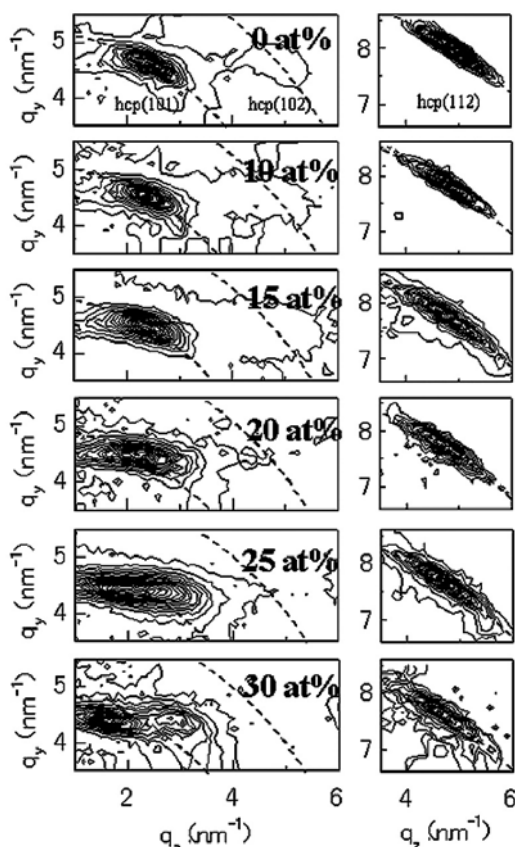


図7 異なるPt濃度におけるCoPtCr-SiO₂/Ru媒体の逆格子空間マップ

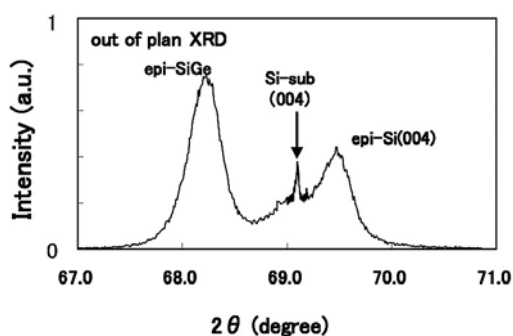


図8 out-of-plan X線回折によるSi/SiGe/Si基板の測定結果

向はPt濃度の増加にともなう磁気異方性定数 K_u の低下と一致することから、CoPtCr-SiO₂/Ru媒体における K_u のPt濃度依存性はSFに起因すると考えられる^[9]。

半導体材料・デバイス関係では、薄膜やドーパント等の極微量元素の解析等が行われている。エピ成膜したSi/SiGe/Si基板のout-of-planおよびin-plan測定により、表面のエピSi膜の歪が測定されている。図8に結果の一例を示すが、測定の結果、エピSi膜の面内方向の格子定数はSi基板よりも大きく、引っ張り方向に約0.5%歪んでいること

が判明した^[10]。

LSIの高集積化と低消費電力化の要求に応えるため、As注入による浅い接合形成技術が検討されている。Asの活性化率と周りの構造との関係を明らかにするにはAsのEXAFS解析が有効である。イオン注入された微量AsのEXAFS測定を行うため、蛍光X線装置の波長分散検出システム(WDX)が利用された。アンジュレータの高輝度ビームによる信号強度向上に加え、結晶分光による高分解能検出によりS/Nが著しく向上し、さらに検出系スリットの工夫により、 10^{14} 個/cm²という微量のAsのEXAFS測定を行うことができた^[11]。

住友電気工業(株) 解析技術研究センター
山口浩司

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); 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「第5回サンビーム研究発表会 (第2回SPring-8産業利用報告会) 報告書」.
<http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [4] 廣沢一郎：SPring-8利用者情報 **6** (2005) 383.
- [5] K. Nomura et al.: Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **45** (2006) L304.; 日本分析化学会第54年会 (名古屋大学) 2005.09.16 F 3017 「クロメート皮膜中6価クロムのXANES 測定」野村健二、肥田祐子、土井修一、淡路直樹; 日経産業新聞 (2005.09.26 掲載); 日経ものづくり (2005年11月号 p 30-31).
- [6] 第5回サンビーム研究発表会 (第2回SPring-8産業利用報告会) 2005年9月; SPring-8産業利用研究会 (2006/2/24、メルパルク大阪) 「Bi系酸化物超電導線材の焼結過程の解析」.
- [7] 今井 他：電気化学会、第73回大会講演概要集、p398.
- [8] Y.Hirai et al. : SPring-8 User Experiment Report, No.15 (2005A) 271.
- [9] T. Kubo et al. : J. Appl. Phys., 99, **8** (2006) 08G991.
- [10] T.Goto et al. : SPring-8 User Experiment Report No.15 (2005A) 268.
- [11] H. Yamazaki et al. : SPring-8 利用報告 2005B5060.
<https://user.spring8.or.jp/ja/exprepor>