

BL16XU (サンビームID) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16XU (サンビームID) は、BL16B2 (サンビームBM) と共に13企業グループ〔脚注1〕と(財)高輝度光科学研究センター(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る。1999年10月より各社利用に供され^{〔1〕}、2007Aの終了で満8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(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。また、円偏光X線生成のためのダイヤモンド位相子が輸送部に設置されている(図1)。

3. 設置契約期限への対応

BL16XUおよびBL16B2は、2008年8月に10年間の設置契約期限を迎える。これ以降の対応を共同体で議論した結果、13社共同で専用ビームラインを保有することは、ビームタイムを確保でき計画的な実験が可能であることや、参加各社は1/13の設備投資で実験に必要な機器や環境を整備することができるなどメリットが大きいと考え、2本の専用ビームラインを継続維持することで合意した。このため、共同体は

JASRIに再契約を申し入れ、審査を受けた結果、これまでの実績が高く評価され、さらに10年間利用を継続できることになった。

4. 設備更新計画の立案

共同体では再契約を行うことを機にBL16XU及びBL16B2に対し大幅な設備更新を行うこととした。BL16XUでは単色器を水冷から液体窒素冷却に改造し、ビームの高輝度化を図る。X線回折装置については現在の4軸回折計から8軸回折計に更新し、蛍光X線分析装置については主として試料まわりの改造を行う。これらにより、より自由度の高い測定を実用サイズ大型試料にも適用可能とする。マイクロビーム形成装置では回折・蛍光といった利用面での機能を充実させると共にFZPの導入を行い、マイクロ・サブマイクロビームの汎用利用を目指す。その場計測用ガス設備を拡充し、BL16XU実

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	$\sim 10^{12}$ photons/s ($\mu\text{e}^-/\text{s}$ $\sim 10^{10}$)
ビーム径	0.9mm(H) x 径0.6mm(V) ($\mu\text{e}^-/\text{s}$ 1m角)

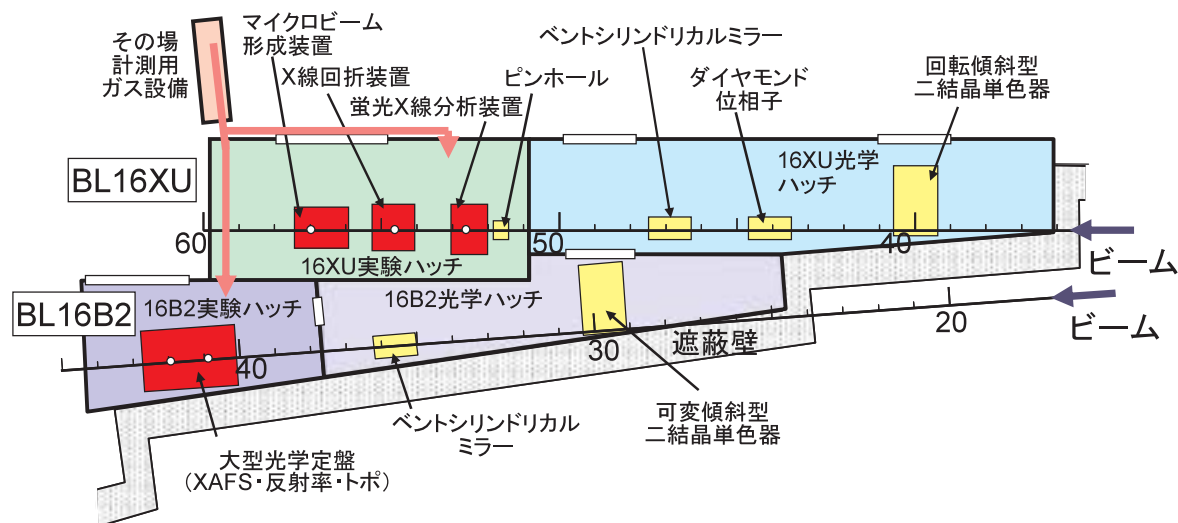


図1 BL16XU、BL16B2の光学ハッチ／実験ハッチ配置図(2007年10月現在)

〔注1〕 川崎重工業、神戸製鋼所、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、日亜化学工業、日本電気、日立製作所、富士通研究所、松下電器産業、三菱電機(2007年10月現在、50音順)。

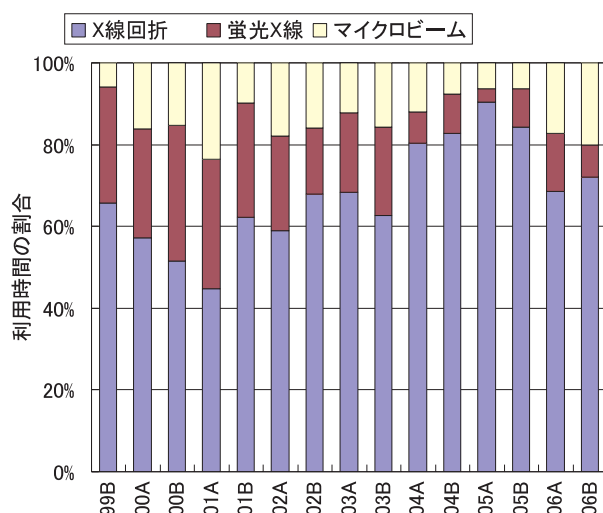


図2 装置の利用割合 (BL16XU)

験ハッチにも反応ガスを供給することでアンジュレーター光を用いたin-situ分析を可能とする。更新はいずれも2007年度に開始し、再契約後の10年を新しい設備で開始する予定である。BL16B2の更新内容については次節BL16B2に記す。

5. 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。2006年度は、ユーザータイムの80%を各社利用に供することができた。これは、ほぼ例年通りであり、各社の利用時間はBL16XU

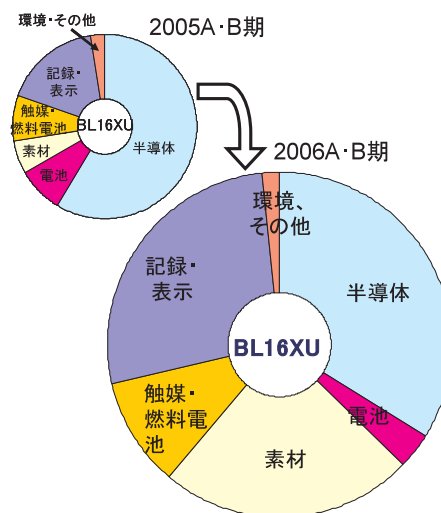


図3 利用分野の割合 (BL16XU)

とBL16B2を合わせて約20日／年となっている。

装置別の利用割合は、図2に示す通り、全体としてX線回折の利用が多いが、2006A・B期はややマイクロビーム装置の利用が増加した。利用分野については、図3に示すように、これまで主流であった半導体分野での利用から素材など他分野での利用に移行しつつあり、分野的には均等化が進んでいることがうかがえる。

表2 第6回サンビーム研究発表会の発表一覧

分野	発表課題名	発表企業名
半導体	SR-XRDによる銅薄膜中残留応力分布の評価	(株)神戸製鋼所
	蛍光収量法によるSi中AsのXAFS解析	(株)東芝
	LSIパッケージ封止後のSiチップの非破壊応力評価	(株)富士通研究所
電池	リチウムイオン二次電池Sn系負極材料のXAFS解析	ソニー(株)
	低温作動固体酸化物型燃料電池実用サイズセルの残留応力解析	関西電力(株)
情報	斜入射面内X線回折法によるイオンビーム照射ダメージの深さ分布評価	(株)日立製作所
	放射光によるCoPtCr-SiO ₂ 垂直磁気記録媒体の積層欠陥定量化	富士電機アドバンステクノロジー(株)
環境	メタノール合成触媒CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ のin-situ XAFSによる化学状態解析	関西電力(株)
	in-situ XAFS測定による希薄な溶液中セレンの酸化挙動の解析	(財)電力中央研究所
	自動車用排ガス浄化触媒のin situ XAFS分析	(株)豊田中央研究所
素材	XAFSによるNb酸化物の評価	三洋電機(株)
	増幅用光ファイバ中の添加元素の局所構造解析	住友電気工業(株)
	Bi系超電導線の焼結過程のin-situ評価2	住友電気工業(株)
	X線散乱による非晶質カーボンの構造解析	住友電気工業(株)
	エアロゾルデポジション法による強誘電体膜構造	日本電気(株)
	X線吸収スペクトルによる臭素化合物の同定法の検討	三菱電機(株)
共通技術	Quick scan XAFS計測システムの立ち上げ	(株)豊田中央研究所

6. 主な研究成果

共同体では、JASRI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2001年からBL16XU/B2成果報告会（サンビーム研究発表会）を開催している。2004年からはJASRI（産業利用推進室）、（財）ひょうご科学技術協会が共催として加わることで、SPring-8産業利用のほとんどすべての成果が報告される「SPring-8産業利用報告会」として開催されるようになった。2006年はサンビームとしては通算6回目の、産業利用報告会としては通算3回目の報告会を9月5日～6日に開催し、200名程度の参加者を迎え、盛況裏に終了した^[3, 4]。表2に各社の発表タイトルを示す。

以下にBL16XUを利用した研究成果について紹介する。

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）は、高硬度／低摩擦性など優れた特性を有しており、摺動部品や保護膜等として広く用いられている。DLCの構造と物性には大きなバリエーションがあるが、軽元素非晶質の薄膜であるため、ラマン分光やEELSなど従来の分析手法では、詳細な構造解析は困難であった。この問題を解決するため、SPring-8でのX線散乱測定を試みた。バックグラウンドを低減するため、サンプル室とソーラースリットのハウジングはHeガスで置換し、その他のX線パスにも減圧チューブを配置するなどの工夫により、図4に示すように十分S/N比の高い散乱スペクトルを得られ、製法の異なる2種類のDLC膜の構造の差異を捉えることに成功した^[5]。これらの知見を基に、製造条件と製品特性の関係を明らかとし、新製品開発等に活用してゆく。

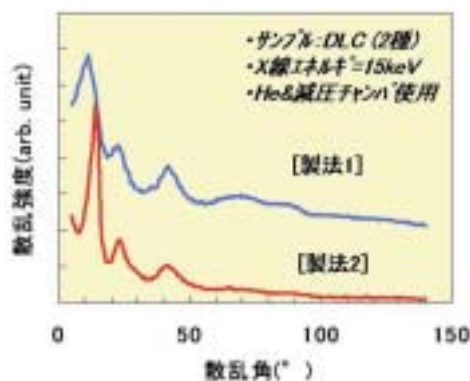


図4 製法の異なる2種類のDLC膜の散乱スペクトル

磁気記録媒体の分野では、斜入射XRDによりCoPt薄膜の解析が行われた。Ru等のシード膜上に非加熱のスバツパプロセスで成膜したCoPt薄膜は極薄膜領域（5nm以下）において磁気異方性エネルギーが増大することがわかっており^[6]、この現象は応力に起因すると考えられている^[7]。実験室XRD装置ではこのような極薄膜の測定が困難であるため、放射光X線を用いメカニズムの検証を行った。測定試料は、熱酸化膜付きのSi基板上にTa（5nm）Pt（10nm）プレシード、Ruシード（20nm）、Co15Pt磁性膜、Ptキャップを順次形成したもので、CoPt膜の膜厚は2～5nmの3水準とし、CoPt膜のhcp（100）及び（112）の回折ピークを測定した。

例として図5にhcp（100）のX線回折プロファイルを示す。CoPtのピークは（100）及び（112）ともに膜厚の薄化に伴い低角度側にシフトした。このことから、5nm以下のCoPt膜の磁気異方性エネルギー増大は応力に起因することが示唆された。

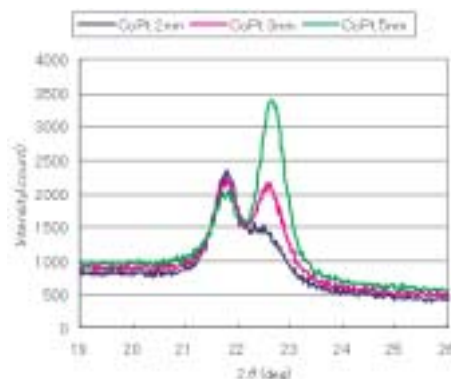


図5 Co85Pt15薄膜hcp（100）のXRDパターン

また、磁気円二色性を利用した磁性材料の評価も行われた。元素選択的なヒステリシスカーブ（ESMH）測定法を実用磁気テープ（メタル磁性体（3μm）／ベースフィルム（7μm）／バックコート膜（1μm））に適用した。図6にFeとCoのESMH測定の結果を示す。両元素のMHループは同形であり強磁性結合していることがわかった。Feと比較してCoのESMHのS/Nが高いのはロックイン検出法を用いたためであり、この手法がS/N向上に有効であることがわかった。

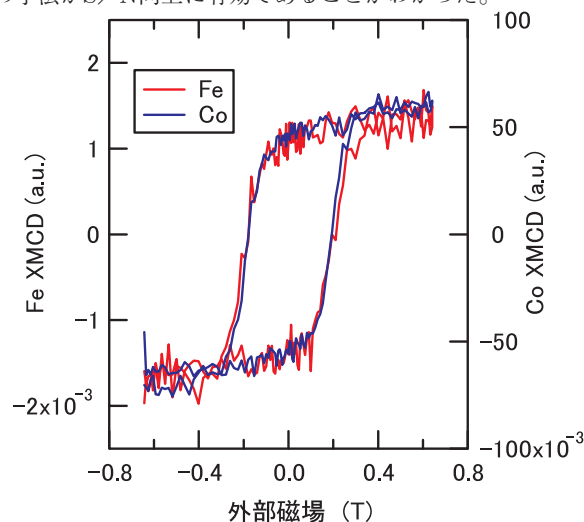


図6 Fe、Coの元素選択ヒステリス（ESMH）

燃料電池の分野では、固体酸化物形燃料電池（SOFC）セルの残留応力評価が行われた。SOFCでは運転中の熱応力によるセルの損傷が課題となっており、このような機械的評価は重要である。試料セルは、電解質にランタンガレート系化合物、燃料極にニッケルとセリアの複合体、空気極にサマリウムコバルタイト系化合物を使用した実用サイズ（直径120mm）の電解質支持型セルで、運転開始前後の残留応力を比較した。その結果、製作直後のセルでは電極には引張応力

が、電解質には圧縮応力が存在すること、燃料極の引張応力は運転によりほぼ緩和すること、燃料極側電解質については運転により圧縮応力が増大することなどがわかった^[8]。

水素を用いた燃料電池の実用化に向けては、高い性能を持つ水素を貯蔵する材料や、水素透過膜などが必要である。それと同時にこれらの材料を評価する手法の開発も必要とされている。BL16XUにおいて、高エネルギーのX線を用いたX線回折法により、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出過程を直接、in-situで観測する手法を開発した。Pd微粒子に应用して、約0.5秒の時間分解能で、水素の吸蔵・放出過程のX線回折を測定し、Pd微粒子が水素を吸蔵して格子が広がる様子、放出過程ではほぼ可逆的に元に戻ることを確認した。

半導体・デバイス分野では、LSI高速化や高集積化に向けた利用が行われている。近年、LSIの動作速度の向上への要求はとどまることなく、より高い動作速度を実現するためにSiより移動度の高い新規材料を導入することが検討されている。その代表的材料であるSiGe薄膜は、高周波デバイス用HBTのベース層や高速CMOS用歪みチャネルのバッファ層などへの応用展開が始まりつつある。SiGe薄膜には、その移動度が応力依存性を有する特性があるため、結晶構造を正確に把握することはデバイス設計上重要である。今回、SiGe薄膜の結晶構造の膜厚依存性を調べることを目的とし、BL16XUのX線回折装置を用いて θ - 2θ 法によりSiGe薄膜の格子面間隔を測定した。その結果、SiGe薄膜の結晶構造は膜厚200nm近傍を境にして膜厚依存性に変化があることが判明した^[9]。

高集積化が進むと分析領域の微小化も要求されてくる。結合状態の識別が可能な分析領域の大きさや絶対量を評価するため、Si基板上のNi薄膜を対象にマイクロXAFSを実施した。その結果、BL16XUのKBミラーによるマイクロビーム形成装置を用いれば、ビームサイズ数 μm 、Ni絶対量1pg以下で、Ni結合状態の識別が可能であることがわかった。

関西電力（株） 研究開発室 電力技術研究所
出口 博史

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6回サンビーム研究発表会（第3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、11（2006）389.
- [5] 齊藤：第6回サンビーム研究発表会（第3回産業利用報告会）2006年9月.
- [6] T.Shimatsu et al. : IEEE Trans Magn., 40, 2483 (2004).
- [7] T.Shimatsu et al. : Abstract of Intermag conference, CQ-04（2006）.
- [8] H. Deguchi et al. :SPRING-8利用報告2006B5050.
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport>
- [9] T.Goto et al.:SPRING-8利用報告2006A5020.
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport>