

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) とともに13企業グループ [脚注1] 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。1998年8月の専用ビームライン据付工事着工申請書承認をもって設置利用を開始 (各社利用は翌年10月から開始) し^[1]、2008年8月に満10年を迎えた。

2. ビームライン・実験装置の概要^[2]

BL16XUの基本仕様を表1に、機器配置を図1に示す。光源は磁石周期長を標準型 (32mm) より長い40mmとした真空封止型水平直線偏光アンジュレータであり、長波長ビームを出し易くしている。光学ハッチ内には、高輝度・高強度のX線ビームが得られる液体窒素循環冷却方式二結晶単色器と、円偏光X線生成のためのダイヤモンド位相子および高調波除去・集光用ベントシリンドリカルミラーが設置されている。実験ハッチ内には、光源に近い上流側から順に、蛍光X線分析装置 (検出系として波長分散系とエネルギー分散系を装備)、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X線/XAFS/XMCDに対応) が設置されている。

3. 利用の状況

サンビームではユーザータイムを各社均等に配分している。2008年度のBL16XUでは、年度初頭に設備更新に関するオンライン作業が多く実施されたことから、各社利用に

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	液体窒素循環冷却二結晶 (Si (111))
光子数	~10 ¹² photons/s (μ ビーム ~10 ¹⁰)
ビーム径	1.0mm (H) × 1.0mm (V) 以下 (μ ビーム時1 μ m (H) × 1 μ m (V) 以下)
設置装置 手法	蛍光X線分析装置 (波長分散系/エネルギー分散系) 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X線/XAFS/XMCD) その場計測用ガス設備

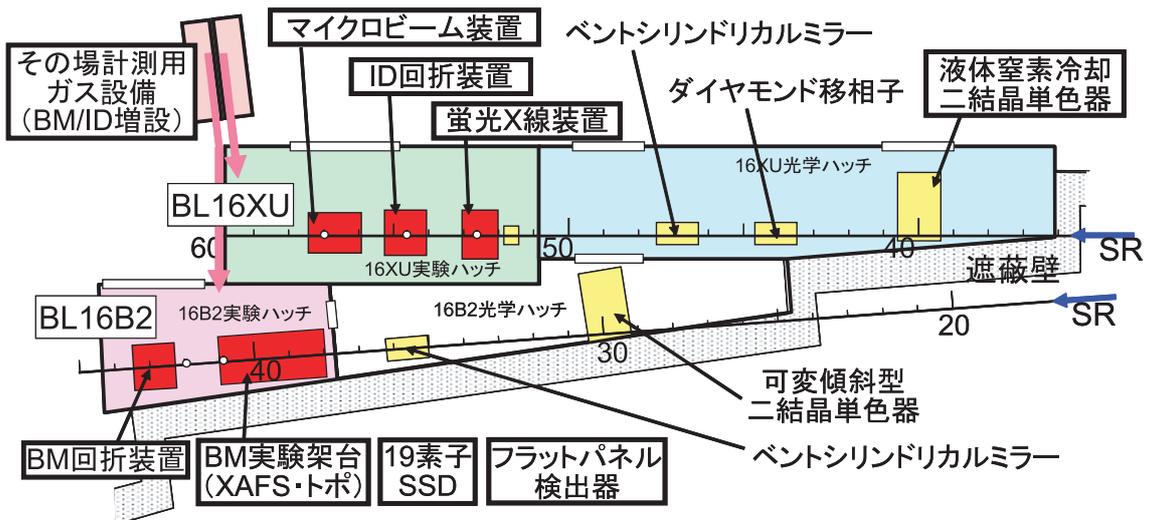


図1 BL16XUおよびBL16B2の光学ハッチ/実験ハッチ内機器配置図
(2008年10月時点、四角で囲んだ設備が更新された)

[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、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機 (2009年9月現在、50音順)

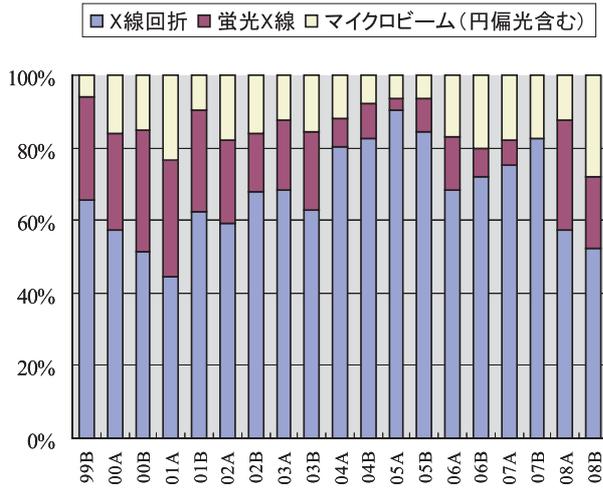


図2 BL16XU設置装置の利用割合

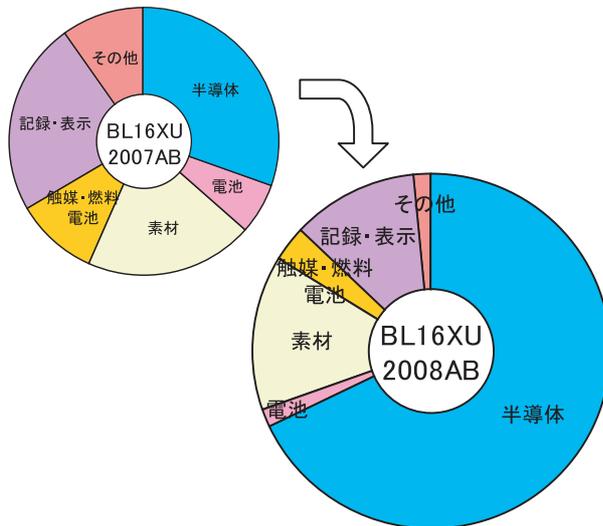


図3 BL16XUの利用分野

供することができた割合はユーザータイムの64%程度にとどまった。その結果、BL16XUとBL16B2を合わせた各社の利用日数は年間19日となった。

装置別の利用割合を図2に示す。これまでと同様にX線回折の利用が多いものの、設備更新にともなう装置使用期間短縮の影響もあり、蛍光X線・マイクロビーム利用の割合は例年より増加していた。利用分野については、図3に示すように、半導体分野が多くなっているものの、素材など他分野においても一定数の利用があり、広範な分野においてBL16XUの利用が定着しつつあるものと考えられる。

4. 再契約の締結

BL16XUおよびBL16B2が10年の設置契約期限を迎える

にあたり、共同体において今後の対応についての検討がなされた結果、両ビームラインを継続維持することが合意された。そこで再契約申請書をJASRIに提出するとともに、「専用施設成果報告および次期研究計画書」をとりまとめた。内容について、専用施設審査委員会による審査を受けた結果、これまでの成果と今後10年間の利用の意義を認めていただけたため、2008年8月にJASRIと「専用施設に関する契約書」を取り交わし、再契約を締結するに至った。これを記念して、2008年9月にはプレス発表^[3,4]と記念式典を挙行政した。

5. 設備更新の実施^[5]

共同体では再契約を機にBL16XUおよびBL16B2に対し大幅な設備更新を行った。更新作業は2008年夏期ではほぼ完了し、2008B期より各社利用に供されている。BL16XUで実施した更新の概要を以下に列記する。

- ①単色器の液体窒素冷却化。冷却方式変更により、入射X線の質向上、高輝度化を図った。
- ②蛍光X線装置改造。試料まわりに重点を置いた改造を行い、自由度の高い実験を可能にした。
- ③新型X線回折装置導入。動作軸を増やすことにより、自由度の高い測定を可能にするるとともに、実用サイズ大型試料にも適用可能とした。
- ④マイクロビーム形成装置更新。回折・蛍光といった利用面での機能を充実させるとともにフレネルゾーンプレートの導入を行い、マイクロ・サブマイクロビームの汎用利用を可能にした。
- ⑤その場計測用ガス設備拡充。BL16B2のみ利用可能であったガス設備を、BL16XU実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光を用いたin-situ分析を可能とした。

6. 成果のアピール

共同体では、JASRIへの共同体成果の報告、共同体参加各社の相互成果アピールという趣旨で2001年から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との3者共催となり、SPring-8における産業利用のほとんどを対象とする「SPring-8産業利用報告会」として開催されるようになった。2008年は「第8回サンビーム研究発表会(第5回SPring-8産業利用報告会)」として9月18日～19日に東京・お台場の日本科学未来館で開催された。総参加者は284名と過去最高を記録し、盛況のうちに終わることができた^[6,7]。表2に発表タイトルを示す。なお設備更新の内容については、第22回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2009年1月9日～12日、東京大学)においてもポスター発表を行った^[8]。

表2 第8回サンビーム研究発表会における発表一覧

分野	発表課題名	BL	発表企業名/担当SG
設備更新報告	ID単色器の液体窒素冷却化	XU	輸送部SG
	蛍光X線装置改造	XU	蛍光SG
	ID 8 軸回折計の導入と性能評価	XU	回折装置SG
	BM 6 軸回折計の導入と性能評価	B2	回折装置SG
	マイクロビーム装置の更新と特性評価	XU	マイクロ・円偏光SG
	XAFS測定装置の更新	B2	XAFS装置SG
	フラットパネル検出器の性能評価と回折マッピングへの応用	B2/XU	イメージングSG
	その場計測用ガス取扱い設備	B2/XU	ガス設備SG
半導体	FEFFによる半導体材料のEXAFS解析	B2	(株) 東芝
	半導体用シリサイド電極の局所構造解析	B2	(株) 日立製作所
	新回折装置による1nm CMOSゲート酸化膜の12桁反射率測定	XU	(株) 富士通研究所
	新蛍光装置による半導体パターンの10 μ m領域のXAFS測定	XU	(株) 富士通研究所
	L特性X線を用いた第六周期元素化合物の状態分析法の検討 (2)	XU	三菱電機 (株)
電池	リチウムイオン二次電池Sn系負極活物質のXAFS解析	B2	ソニー (株)
	実用サイズ低温作動固体酸化物形燃料電池セルの残留応力解析	XU	関西電力 (株)
	Liイオン二次電池正極材料in-situ XAFS測定	B2	日亜化学工業 (株)
	カーボン担持金属微粒子のin-situ 局所構造解析	B2	日本電気 (株)
情報環境	非白金系燃料電池触媒の局所構造解析	B2	日本電気 (株)
	松下のサンビーム10年を振り返って	B2/XU	(株) 松下電器産業
素材	in-situ XAFSを用いた微量金属の液相反応過程解析	B2	(財) 電力中央研究所
	X線回折法によるガスタービン用Ni基超耐熱合金のクリープ劣化診断	XU	川崎重工業 (株)
	さび生成過程における微量添加元素のin-situ XAFS測定	B2	(株) 神戸製鋼所
	X線散乱、XAFS、MDシミュレーションを用いた増幅用ファイバの構造解析	B2/XU	住友電気工業 (株)
	XAFS法を用いたタングステンめっき浴中のイオン状態解析	B2等	住友電気工業 (株)
シリコンナノシートの合成と面内構造解析	XU	(株) 豊田中央研究所	

7. 研究事例・成果の紹介

BL16XUを利用した研究事例・成果について、以下に3例紹介する。なお、ここで紹介しきれない研究事例・成果も数多くある。サンビームWEBサイト^[9]やサンビーム研究発表会報告書等で紹介しているので、参照していただきたい。

(1) L特性X線を用いた第六周期元素化合物の状態分析法の検討^[10]

これまでに、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta) やタングステン (W) など、電子デバイスの中で重要な役割を果たしている第6周期元素を含む非晶質薄膜の化学結合解析手段として、高輝度放射光励起蛍光X線分光が有用であることを示してきた^[11]。今回、上述の元素と並んで重要なビスマス (Bi) に関し、L吸収・発光分光による状態分析の可能性を調べた。

ビスマス金属と酸化物との比較において、Bi-L₃ XANES、Bi-L₁ XANES (図4) 共に、結合状態差を反映するような違

いは認められなかった。一方で、Bi-L₁吸収端直上の単色X線で励起したときに得られた蛍光X線スペクトルにおいて、

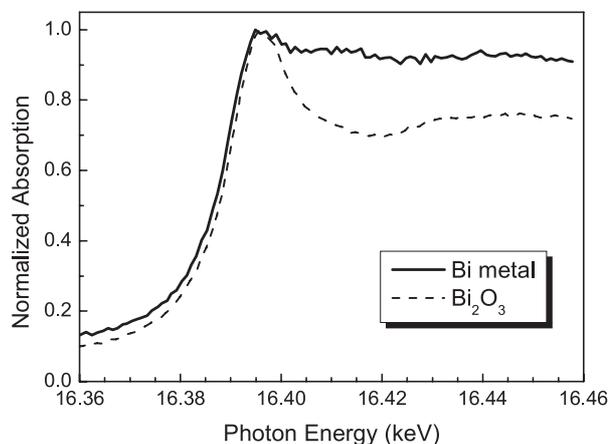


図4 金属BiとBi₂O₃のBi-L₁吸収端XANESスペクトル

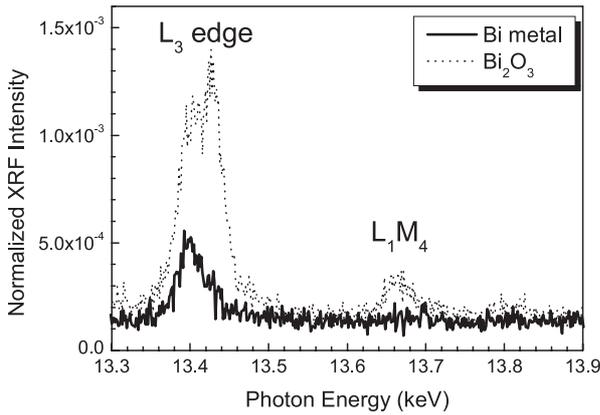


図5 金属BiとBi₂O₃のBi-L₃ 蛍光X線スペクトル (入射エネルギー16.42keV)

図5に示すように、Bi-L₃吸収端の弾性散乱に対応するピークが酸化物で相対的に強く検出された他、酸化物においてのみM₄→L₁遷移に対応する蛍光X線が認められた。XANESに違いが現れない原因として、吸収端の自然幅の影響が考えられる。一方、L₃吸収端の弾性散乱ピークやL₁M₄蛍光X線は放射光励起で初めて検出されたものであり、高輝度放射光励起蛍光X線分光が第6周期元素の結合状態解析に適用可能であることを示していると考えられる。

(2) X線散乱/XAFS分析とシミュレーションによる増幅用ファイバ解析^[12]

エルビウム (Er) を添加したSiO₂ファイバ (EDF) は、波長1.55μm帯の光増幅器に広く用いられている。EDFでは、Al共添加により増幅利得の平坦化と帯域拡大を実現できることが知られているが、その詳細な機構は解明されていない。そこで、放射光分析とシミュレーションを組み

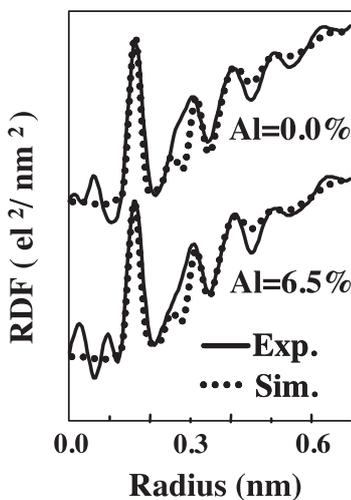


図6 X線散乱とMDシミュレーションによるEDFの動径分布関数

合わせてEDFの構造解析を行い、更に得られた構造モデルからErの蛍光スペクトルを計算し、実測との比較を行った。

Al添加量0~6.5wt%のEDFに関し、X線散乱とXAFSの測定を行った。試料には、Erが添加されている15μm径のコア部のみを精密エッチングで抽出したものをを用いた。Er吸収端近傍でのXAFS分析から、Al添加によりEr-Oの配位数増加と距離拡大が生じていることが確認された。また、分子動力学 (MD) シミュレーションにより作製したEDF構造モデルは、放射光分析の結果を定性的に再現できることを確認した。図6に放射光分析とMDシミュレーションで得られたEDFの動径分布関数を示す。更に、構造モデルを用いてEr蛍光スペクトルを計算した結果 (Judd-Ofelt解析)、Al共添加による長波長側でのスペクトルブロード化の傾向を再現できることが分かった。EDFの構造と特性の制御においては、Erに対する第二近接原子の性質が重要な役割を果たしていると考えられる。

(3) XMCDによるネオジム磁石の磁気評価^[13]

高い保磁力と経済性を有するネオジム焼結磁石は、エレクトロニクス/情報通信/医療/工作機械/産業用・自動車用モーター等広範な分野で利用されている。環境問題への関心が高まる中、ハイブリッド電気自動車・産業分野での省エネ・発電効率の向上等で、更なる高性能永久磁石開発への期待が高まっている。また、SPring-8の高輝度放射光とX線磁気円二色性 (XMCD) を利用した元素別の磁性計測技術の開発が進められている。そこでBL16XUに設置された、ダイヤモンド位相子を利用したXMCD計測システムと微小ビーム形成装置を利用し、ネオジム磁石中のNdの濃度分布と磁化状態を計測した。

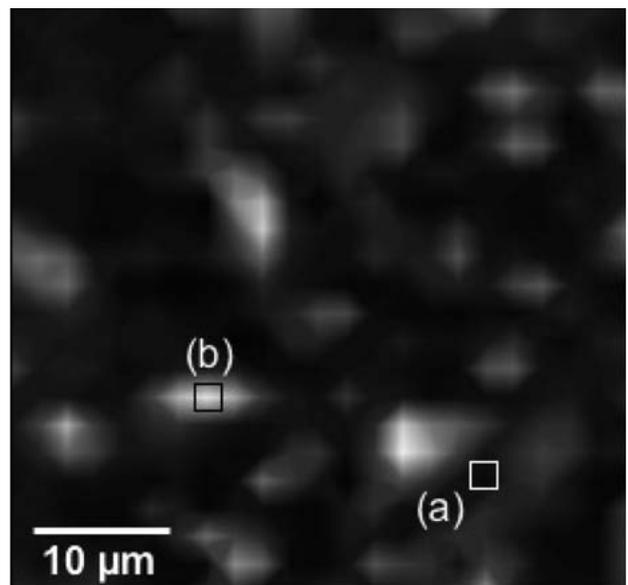


図7 Nd-L_α 蛍光X線の強度分布像

結果を図で示す。図7は、Nd-L α 蛍光X線の強度分布像である。Nd蛍光強度の小さい、Nd濃度の低い領域 (a) では、Nd-L $_2$ XMCD強度が大きく (図8 (a))、ネオジム元素が磁性を持っていることから、Nd $_2$ Fe $_{14}$ B結晶であることが分かった。また、Nd濃度の高い領域 (b) は、Nd-L $_2$ XMCD強度が小さく (図8 (b))、常磁性的であることから、Nd析出物と考えられる。以上のように、マイクロ円偏光ビームを利用することで、ネオジム磁石中のネオジムの濃度と磁化に相関があることが分かった。

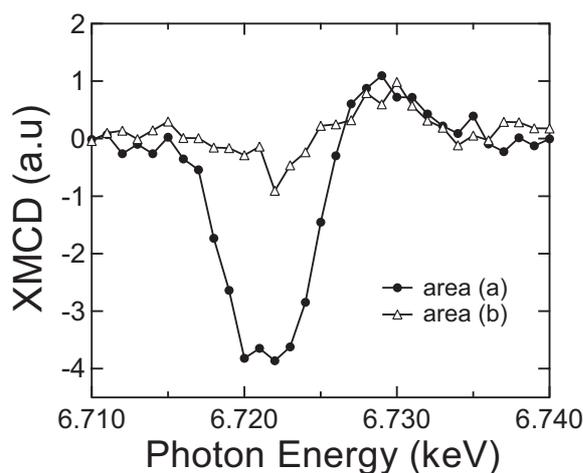


図8 入射エネルギーによるNd-L $_2$ XMCD強度変化

- 業利用報告会) 講演番号S-11 2009年9月
 [13] 上田和浩: 第9回サンビーム研究発表会 (第6回産業利用報告会) 講演番号S-04 2009年9月

(株) 神戸製鋼所
 材料研究所 表面制御研究室
 稲葉 雅之

参考文献

- [1] 平井康晴、他: SPring-8利用者情報 Vol.4 No.4 (1999) pp.16; 久保佳実: ibid. 6 (2001) 103.
 [2] 稲葉雅之、他: SPring-8シンポジウム (2008/10/31、東京)
 [3] SPring-8 Webサイト ニュース・刊行物>プレスリリース・トピックス>2008年
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2008/080902
 [4] 例えば日本経済新聞2008年9月3日近畿経済B (31面) など
 [5] 尾崎伸司: SPring-8年報 (2007) pp.129.
 [6] 産業用専用ビームライン建設利用共同体編集・発行「第8回サンビーム研究発表会 (第5回SPring-8産業利用報告会) 報告書」
 [7] 廣沢一郎: SPring-8利用者情報 Vol.13 No.5 (2008) pp.386.
 [8] 稲葉雅之、他: 第22回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集
 [9] サンビームWEBサイト URL <http://sunbeam.spring8.or.jp/>
 [10] 上原、河瀬: X線分析の進歩 40 (2009) pp.163.
 [11] 上原、河瀬: X線分析の進歩 38 (2007) pp.99.
 [12] 齊藤吉広: 第9回サンビーム研究発表会 (第6回産