

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 (サンビーム共同体) 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年を迎えると共に、今後10年間のビームライン利用に関する契約更新を行った。また併せて実験装置の更新・機能アップを図っている^[2]。

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 (32 mm) より長い40 mmとした真空封止型水平直線偏光X線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)、多軸X線回折装置、マイク

ロビーム利用測定装置 (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。なおBL16XUでは契約更新の際に実験装置の更新・機能アップのための装置改造・入れ換えを上記3装置に対し行っており、各測定装置に関しては更新前とはほとんど別物となっ

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	4.5 keV~40 keV
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	1.0 mm (H) × 1.0 mm (V) 以下 (μビーム時0.5 μm (H) × 0.5 μm (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

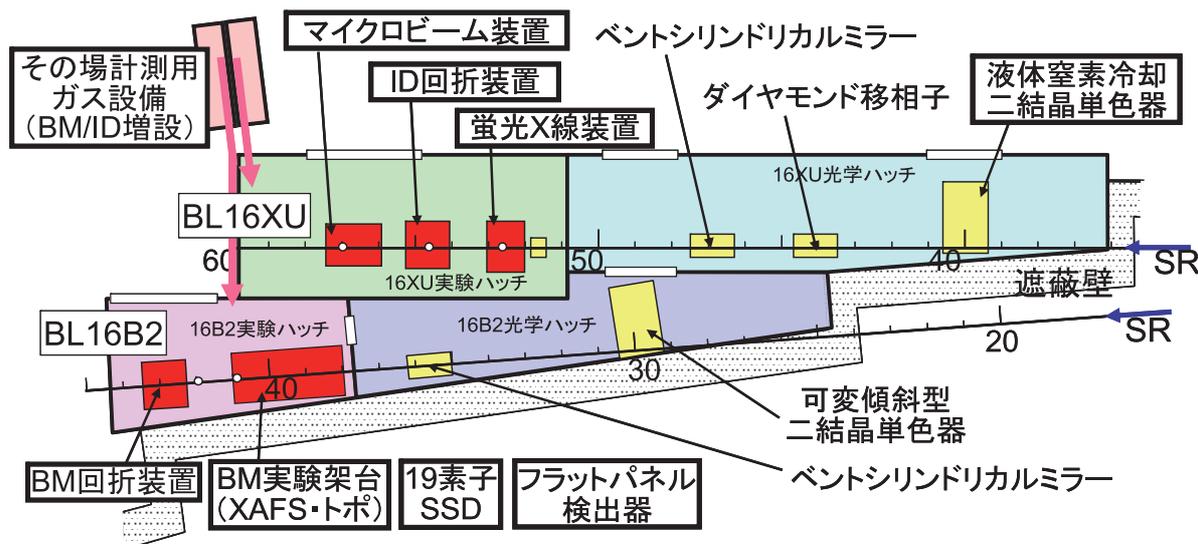


図1 BL16XUおよびBL16B2の光学ハッチ/実験ハッチ内機器配置図 (2008年10月時点)

[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, 日産自動車 (2010年4月より、2010年3月までは日本電気), パナソニック, 日立製作所, 富士通研究所, 三菱電機 (2010年4月現在, 50音順)。

ている。また装置入れ換えと同時にを行った分光器の冷却方式の変更（水冷方式→液体窒素冷却方式）はビーム特性に絶大な影響を与えており、トータルフラックスは変わらないもののビーム輝度が約2桁向上しており、ようやくアンジュレータ光源の本来の特性を發揮できるようになった。

3. 利用の状況

2009年度のBL16XUにおける装置別利用割合を図2に示す。依然としてX線回折の利用が多いものの、設備更新にともなう装置の性能アップの影響もあり、マイクロビーム利用の割合が2008年度より増加した。利用分野については、図3に示すように、半導体分野が半減し、素材、記録・表

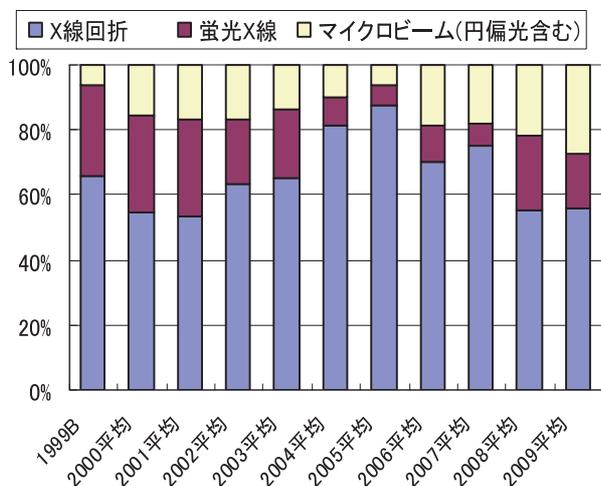


図2 BL16XU実験装置の利用割合

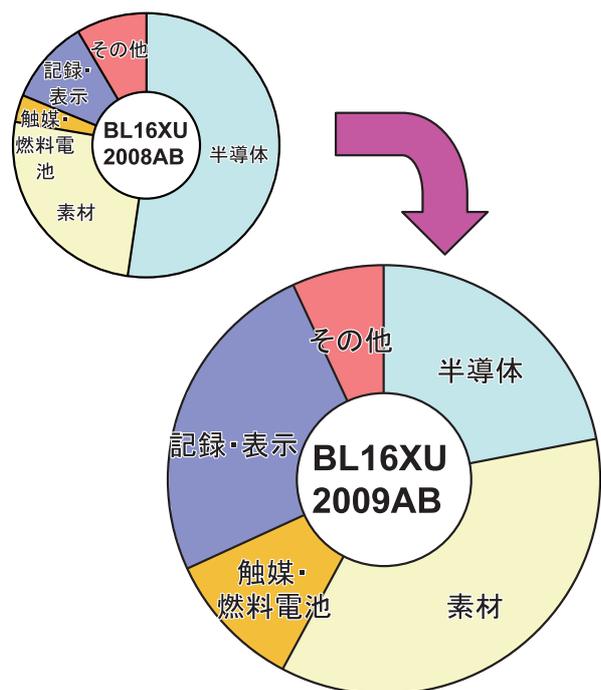


図3 BL16XUの利用分野

示材料および触媒・燃料電池材料が増加しており、従来とは異な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。特に記録材料については磁気記録材料の評価が増えており、現在の日本の産業動向変化を示唆しているとも思われる。

4. 成果の紹介・研究事例

サンビーム共同体としては成果の外部発表という観点から2001年よりサンビーム研究発表会を開催してきた。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、当時の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」を開催しており、以後毎年3者共催のもと、「SPring-8産業利用報告会」を催してきた。2009年度は「SPring-8産業利用報告会」と「SPring-8シンポジウム」を合同で開催することになり、「第1回SPring-8合同コンファレンス」の一枠として「第9回サンビーム研究発表会」を東京・ステーションコンファレンスで9月3日～4日に開催した。また契約更新を機としてサンビーム共同体の記録を残しておくために「サンビーム10年史」を2010年3月に刊行した。

BL16XUを利用した研究事例・成果については、各社より論文・学会発表等の形で発表されており、また前述のサンビーム研究発表会および研究会報告書^[3]においても紹介されている。以下に代表的な研究例を示すが、それ以外の研究事例・成果についてはサンビームWEBサイト^[4]やサンビーム研究発表会報告書^[3]等を参照していただきたい。

(1) 蛍光収量XAFSによるLa₂Hf₂O₇ゲート絶縁膜の局所構造解析^[5]

Si-LSIのスケーリングを追求する中で、従来のSiO₂ゲート絶縁膜に比べてリーク電流を低減できる高誘電率 (high-k) 絶縁膜のプロセス開発は焦眉の課題である。HfベースのLa₂Hf₂O₇膜 (LHO膜) は有望なhigh-k絶縁膜の一つである。最近の研究で、LHO膜を水素雰囲気中で熱処理を行うと、実効仕事関数が低下し、酸素中では増加することが明らかになっている。この原因として、膜中の酸素欠損を起因とするモデルが考えられている。上述のモデルを検証するため、蛍光収量XAFS分析を行い、LHO膜の酸素欠損の熱処理雰囲気依存性を評価した。実験試料は、LHO膜をSi基板表面に堆積させ、一部はFG雰囲気 (10% H₂/90% N₂) とFG熱処理後に酸素雰囲気 (100% O₂) で熱処理を施した。LHO膜 (膜厚 3 nm) のHf L_{III}-edge EXAFS測定は、BL16XU蛍光装置の波長分散型蛍光X線検出器を用いて行った。図4に波長分散方式で測定したHf L_{III}の蛍光スペクトルを示す。入射X線による散乱の影響を受けない良好なHf元素の信号測定ができていることが判る。また図5に各試料のEXAFSをフーリエ変換した後の動径分布および、FEFFシミュレーション結果を示す。

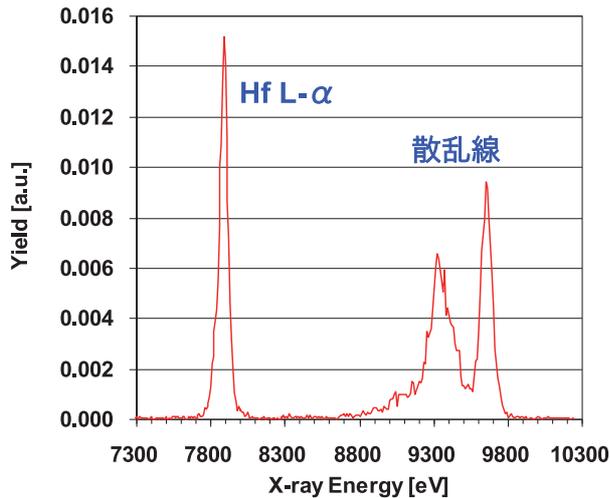


図4 波長分散検出器により測定したHfの蛍光X線スペクトル

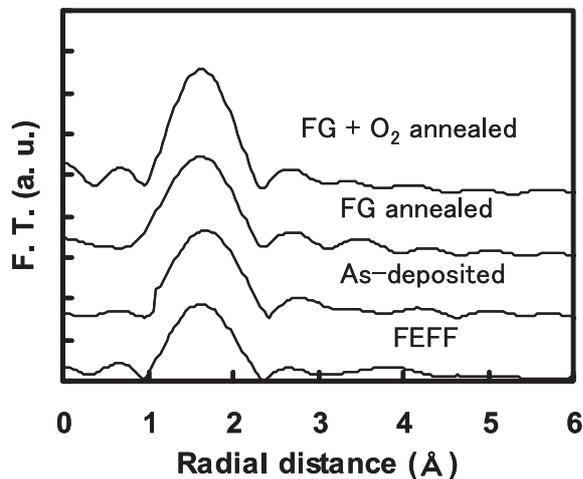


図5 Hf L_{III}吸収端で測定したEXAFSのフーリエ変換スペクトル

各試料ともに第一近接Hf-Oに由来するピークが確認できる。次に、Hf 原子周辺の酸素の配位数を解析した結果、FG熱処理を行った試料は、熱処理前と比較して減少するが、酸素熱処理を行うと15%程大きくなること判った。配位数の減少は酸素欠損によることが考えられるので、酸素熱処理は酸素欠損回復効果があると思われる。本実験によりLHO膜における実効仕事関数の熱処理雰囲気依存性のメカニズムを裏付けることができた。

(2) X線回折法による金属ガラス界面酸化物の非破壊分析法の開発^[6]

真空装置等への電極の導入部では、気密性、絶縁性を確保するために、金属リードをガラス封止した構造が良く使用される。封止部の密着強度はリードとガラス界面の状態、とくに金属酸化物層の厚さ、種類に依存することが知られている。これまで、界面酸化物の評価は、ガラスと金属リー

ドを剥離し、おのおのの表面を分析するのが通常であった。しかしながら、本方法では確実に界面のみの情報が得られないこと、剥離後にリード表面が再酸化する可能性があるなど真の界面を評価している保証がないという問題があった。そこで、われわれはSPRING-8の高輝度、高エネルギー放射光を用いて上記界面の非破壊分析方法を検討した。

図6に試料断面の模式図を示す。リード線としては直径約1 mmのコバルト線、ガラスとしてはシリカガラスを使用した。この試料をX線が透過可能な厚さとして平行研磨等により約200 μm厚さに薄膜化した。この試料に対しラウエ配置となるように25 keVのX線を入射し、散乱X線の測定を行った。図7に金属/ガラス界面およびガラス部分の散乱X線プロファイルを示す。金属/ガラス界面にX線を入射した場合、酸化鉄のBragg反射が明確に観測できており本手法によりX線回折を用いた微小部分の構造評価が可能であることを明らかにした。

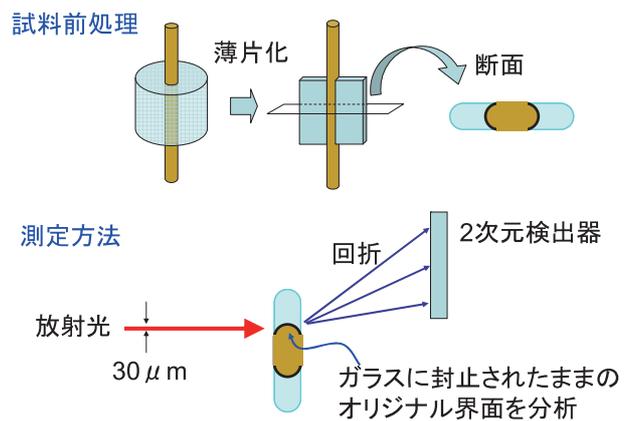


図6 測定用試料構造

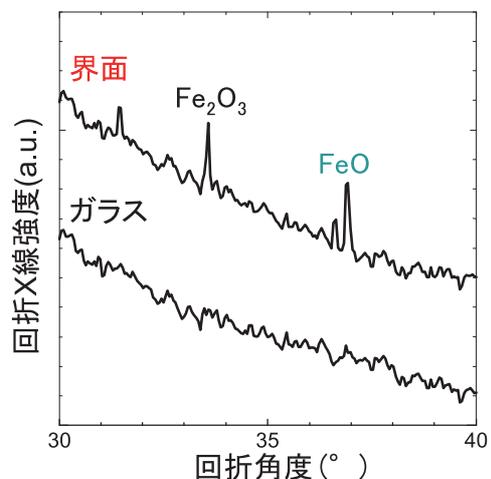


図7 金属/ガラス界面におけるX線回折プロファイル

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] 稲葉雅之、他：SPring-8シンポジウム（2008/10/31、東京）
- [3] 産業用専用ビームライン建設利用共同体編集・発行「第9回サンビーム研究発表会（第6回SPring-8産業利用報告会）報告書」
- [4] サンビームWEBサイト URL <http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [5] 山崎英之：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-15 2009年9月
- [6] 飯原順次：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-12 2009年9月

日亜化学工業株式会社 横浜技術研究所
川村 朋晃