

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.7 2017



サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol. 7 2017



Table of Contents

巻頭言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 濱上 宏幸

Part 1 サンビーム活動報告

1.1	サンビーム共同体 活動トピックス	3
1.2	サンビーム BL16XU	8
1.3	サンビーム BL16B2	13
1.4	サンビーム BM における透過イメージング設備の充実化	16
1.5	サンビーム HAXPES 装置における X 線エネルギー掃引測定の可能性	20

Part 2 サンビーム成果集

2.1	金属/AlGa _N 界面 Schottky 障壁の硬 X 線光電子分光評価	29
	清井 明 他 三菱電機株式会社	
2.2	放射光 X 線トポグラフィによる SiC エピタキシャル層の評価	32
	中村 勇 他 三菱電機株式会社	
2.3	人工光合成用 GaN-ZnO ナノ粒子アノード電極膜の XAFS/HAXPES による分析	36
	淡路 直樹 他 株式会社富士通研究所	
2.4	強誘電体メモリ用 PLZT 薄膜の結晶化メカニズム	41
	野村 健二 他 株式会社富士通研究所	
2.5	X 線反射率によるリチウムイオン電池電極/電解液界面のその場計測	46
	高松 大郊 他 株式会社日立製作所	
2.6	XAFS によるフルホイスラ合金 Fe ₂ (TiV)Si 薄膜の微細構造評価	50
	西出 聡悟 他 株式会社日立製作所	
2.7	リチウムイオン電池正極活物質における化学状態解析	54
	名嘉真 好政 他 三洋エナジー南淡株式会社	
2.8	La ₃ Si ₆ N ₁₁ :Ce ³⁺ 系蛍光体における Ce ³⁺ 近傍局所構造の解析	60
	長尾 宣明 他 パナソニック株式会社	

2.9	燃料電池用新規アノード触媒の XAFS による CO 吸着解析	64
	矢野 啓 他 山梨大学 (共同研究: 株式会社日産アーク)	
2.10	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy を用いた Li イオン電池における Si 系負極の表面分析	67
	高橋 伊久磨 他 日産自動車株式会社	
2.11	サファイア層に埋もれた界面の X 線回折測定	72
	宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社	
2.12	蛍光 X 線ホログラフィ法を用いた MQW (InGaN/GaN) の解析 (1)	76
	川村 朋晃 他 日亜化学工業株式会社	
2.13	GaN 単結晶基板の X 線トポグラフィおよびダイオード評価	80
	兼近 将一 他 株式会社豊田中央研究所	
2.14	アモルファスシリコンの固相結晶化現象のその場観察	83
	河井 友也 他 株式会社東芝	
2.15	次世代磁気抵抗メモリ向けタングステン薄膜の局所構造解析	87
	藤井 景子 他 株式会社東芝	
2.16	透過法 XAFS を用いた石炭およびチャーに含まれる鉄の形態分析	90
	池田 敦 他 一般財団法人電力中央研究所	
2.17	リチウム二次電池正極材料の局所構造解析	94
	橋上 聖 他 関西電力株式会社	
2.18	黒鉛上負極電解液分解過程の HAXPES 解析	97
	西 寿朗 他 ソニー株式会社	
2.19	in-situ XAFS 自動解析プログラムの開発およびリチウムイオン二次電池 正極活物質の解析への応用	100
	稲葉 雄大 他 ソニー株式会社	
2.20	硬 X 線光電子分光を用いた Cr/ポリイミド界面の化学状態解析	104
	久保 優吾 他 住友電気工業株式会社	
2.21	その場 X 線回折による SiGe 薄膜中ナノ結晶成長過程の観測	110
	豊島 遼 他 住友電気工業株式会社	
2.22	XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響	114
	横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研	
2.23	浸炭歯車の残留応力測定技術の開発	119
	今村 嘉秀 他 川崎重工業株式会社	

2.24	三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響	123
	松田 千明 他 川崎重工業株式会社	

Part 3 第 17 回サンビーム研究発表会

3.1	放射光トポグラフィによる SiC 単結晶基板の評価	132
	中村 勇 他 三菱電機株式会社	
3.2	硬 X 線光電子分光法による酸化膜/Si 基板界面の欠陥密度評価	134
	田中 政幸 他 三菱電機株式会社	
3.3	IoT 市場向け強誘電体メモリ (FRAM) における PLZT 薄膜の 結晶化メカニズム	136
	野村 健二 他 株式会社富士通研究所	
3.4	人工光合成用 GaN-ZnO ナノ粒子アノード電極膜の XAFS/HAXPES による分析	138
	淡路 直樹 他 株式会社富士通研究所	
3.5	SiC-MOSFET の X 線トポグラフィ評価	140
	小西 くみこ 他 株式会社日立製作所	
3.6	走査型 X 線顕微鏡を用いたマイクロトポグラフィの検討	142
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
3.7	全固体電気二重層電界効果による金属薄膜のキャリア濃度の変調、及び、 その非線形動的挙動	144
	浅野 哲也 パナソニック株式会社	
3.8	燃料電池用新規アノード触媒の XAFS による CO 吸着解析	146
	矢野 啓 他 山梨大学 (共同研究: 株式会社日産アーク)	
3.9	HAXPES を用いた Li イオン電池における Si 系負極の表面分析	148
	高橋 伊久磨 他 日産自動車株式会社	
3.10	InGaN/GaN 量子井戸における下地基板の影響評価	150
	榊 篤史 他 日亜化学工業株式会社	
3.11	サファイア層に埋もれた界面の X 線回折測定	152
	宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社	
3.12	SR-XRF による極微量貴金属の分析	154
	小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所	

3.13	HAXPES によるトライボ表面の分析	156
	高橋 直子 他 株式会社豊田中央研究所	
3.14	サーファクタント効果利用 MOCVD 成長 GeSn 薄膜の HAXPES 解析	158
	臼田 宏治 他 株式会社東芝	
3.15	次世代磁気抵抗メモリ向けタンゲステン薄膜の局所構造解析	160
	藤井 景子 他 株式会社東芝	
3.16	リチウムイオン二次電池負極上の正極溶出物質の XAFS 解析	162
	盛本 さやか 他 株式会社東芝	
3.17	Ni 基超合金の変形挙動に及ぼす γ/γ' 微視組織の影響	164
	向井 康博 他 関西電力株式会社	
3.18	XAFS による微量元素の化学形態分析	166
	山本 融 他 一般財団法人電力中央研究所	
3.19	リチウムイオン二次電池 LiCoO ₂ 正極の XAFS 解析	168
	稲葉 雄大 他 ソニー株式会社	
3.20	硬 X 線光電子分光による金属/高分子界面の密着機構の調査	170
	久保 優吾 他 住友電気工業株式会社	
3.21	その場 X 線回折による薄膜中ナノ結晶成長過程の観測	172
	豊島 遼 他 住友電気工業株式会社	
3.22	HAXPES を用いた Al 合金表面の改質と変質挙動の評価	174
	北原 周 他 株式会社コベルコ科研	
3.23	XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価	176
	横溝 臣智 他 株式会社コベルコ科研	
3.24	排ガス浄化触媒の in-situ XAFS 評価	178
	中山 耕輔 他 川崎重工業株式会社	
3.25	耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価	180
	根上 将大 他 川崎重工業株式会社	
3.26	X 線・中性子線反射率解析ソフトウェア AXRef	182
	土井 修一 (株式会社富士通研究所) 他 ソフトサブグループ	
3.27	サンビームによる X 線異常分散回折測定技術の開発 (2)	184
	徳田 一弥 (住友電気工業株式会社) 他 回折装置サブグループ	
3.28	サンビームでの XAFS 測定環境の整備	186
	黒岡 和巳 (パナソニック株式会社) 他 XAFS 装置サブグループ	

Part 4 サンビーム成果発表一覧 193

編集後記

巻頭言



産業用専用ビームライン建設利用共同体
代表 運営委員長 淵上 宏幸
(三菱電機株式会社 先端技術総合研究所
環境・デバイス技術部門統括)

『サンビーム年報・成果集 Vol. 7』の刊行にあたり、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）を代表し、本誌について御説明申し上げます。

サンビーム共同体は、財団法人(当時)高輝度光科学研究センター(JASRI)及びSPring-8利用推進協議会の呼掛けに応募した参加企業が、産業用専用ビームライン(BL)の建設及びその利用を共同で行うため、SPring-8のビーム供用開始の1年前の1996年に発足しました。以来20年超に亘り、サンビーム共同体参加企業は、特定放射光施設の共用促進に関する法律改正や経済環境の変化に柔軟に対応しながら、BL16XU及びBL16B2の2本のBLを用いて、放射光の産業利用促進、材料評価基盤技術の開発及び放射光技術分野の企業人材育成に邁進して参りました。

外部への情報発信活動は、2001年8月の第1回サンビーム研究発表会に始まり、以降毎年研鑽を重ね、第4回からはSPring-8産業利用報告会(SPring-8利用推進協議会、JASRI産業用BL、兵庫県BL及び豊田BLの共催)の1セッションとなりました。この報告会は、SPring-8を利用する幅広い産業分野から多くの企業研究者が集う場であり、産業応用の視点で放射光利用の成果を発表し、議論できる数少ない情報共有の場であります。

一方、2010年のSPring-8選定委員会で提言されたように^[1]、科学技術の発展と産業の振興に向けてSPring-8を継続的に利用するためには、SPring-8の運転管理に投じられた国費に見合う成果を、分かりやすく示すことが必要と認識しております。しかし、学術研究の成果が明確な一方で、産業利用の成果を明確に示す統一的な指標はないと考えております。新産業の創出、種々の産業における基盤技術の創出や進歩(改良及び高度化)、各企業における事業貢献(製品開発、品質向上、生産コスト低減等)はいずれも産業振興の成果ですが、SPring-8利用の寄与度を明確に示すことは容易ではありません。

このサンビーム年報・成果集は、サンビーム共同体が産業振興への利用成果を外部に分かりやすく示すことを目的として企画されたもので、2012年度にはJASRIより公開技術報告書の認定を頂き、各社成果非専有課題の実施に伴う成果公開義務を果たすための媒体の一つとして活用して参りました。

サンビーム共同体は環境問題を解決しながら、様々な社会問題を解決することで、ゆとりある豊かな社会の実現を目指しています。高輝度放射光でなければ得られない知見を各社の事業に適用し、製品開発力の強化や製品の高品質化を強力に推進することで、国際競争力の強化に貢献しています。本誌を御一読の上、共同体各社のアクティビティを感じて頂ければ幸いです。高度化し続けている放射光利用分析技術を産業界が直面する技術課題の解決に速やかに適用するため、今後ともサンビーム共同体への御指導・御鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

引用文献

[1] 坂田 誠, SPring-8/SACLA 利用者情報:15(4), pp. 313-317(2010).

Part 1 サンビーム活動報告

2016年度下期～2017年度上期



サンビーム共同体 活動トピックス

1. はじめに

サンビーム共同体は、1996年に13企業グループから構成される任意団体として発足し、第Ⅰ期契約期（1998～2008年）を経て、現在は第Ⅱ期契約期（2008～2018年）の終盤にある。専用ビームラインであるサンビームの建設、利用、維持、管理を13社が協力し合って進めることで、1社だけでは成し得ない新たな価値を創出し、基礎的な技術を確認してきた。現在グローバルビジネスの戦略上必要不可欠となっている「オープンイノベーション」の考え方を、約20年間続けてきた。また、その技術を各社の課題解決に適用する際は、情報のコンタミネーションを防止し、適正な競争環境を維持してきた。このような、協調と競争、もしくはオープン&クローズ戦略が、共同体の基本的な考え方である。

この考え方の推進を通して、放射光利用分野における人材を育成し、次世代に継承してきた。また、人口減少社会に突入した我が国の産業の生産性と国際競争力を高め、市場製品のパラダイムシフトを先導するイノベーション創出のためには、この考え方が必須であり、これを今後も継承・進化させることにより、社会問題の解決に貢献し続けなければならない。そこで、2018年以降も放射光を利用し続けるため、2017年4月に第Ⅲ期契約の申し入れを行った。

2. 共同体の運営体制

共同体は、意思決定機関である運営委員会、実務協議機関である合同部会、実行機関であるワーキンググループ（WG）、プロジェクトグループ（PJ）及びサブグループ（SG）から構成されている（Fig. 1）。これらは、

- ・責任及び権利を均等配分することで資金力のある社による寡占を防止し、対等な立場で協力（協調）
- ・技術系SGには専門性の高い人材を配置し、技術的なアウトプットを最大化（競争）
- ・新規導入設備はコンペ方式で決定し、産業

により有用な提案を採用（競争）等、協調と競争による効率的な運営を行っている。

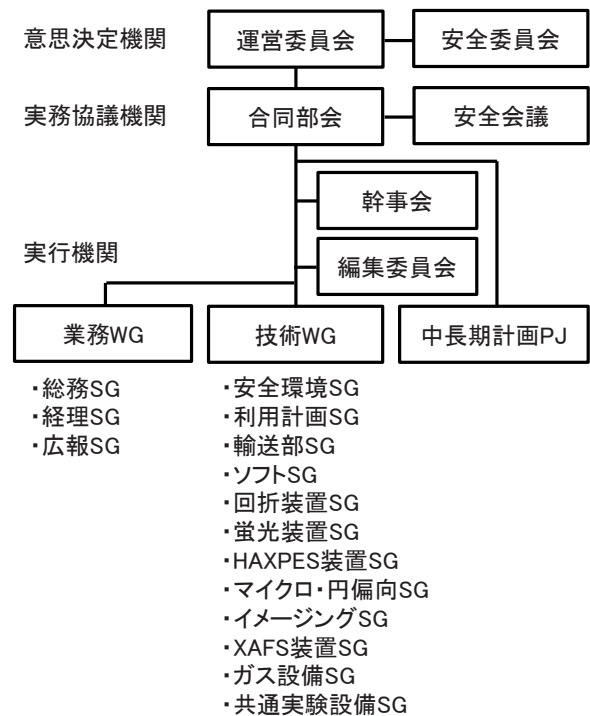


Fig. 1. 共同体の運営体制概略図

3. 基本方針策定と重点取り組み

第Ⅱ期契約最終年度を迎え、これまでの取り組みをまとめ、また第Ⅲ期契約の準備を進めるにあたり、サンビーム共同体の目的を13社が再認識するため、基本方針を策定した。各社の企業理念（基本理念、経営理念、行動指針、ミッション等を含む）に共通する、「環境問題の解決」、「社会問題の解決」、「ゆとりある豊かな社会の実現」を元に、サンビーム共同体の2017年度の基本方針を以下のように定めた。

「人口減少や資源枯渇等により今後我が国が直面する様々な社会問題をテクノロジーで解決し、ゆとりある豊かな社会を実現するため、新材料・新デバイス等の開発を支援、イノベーション創出の基盤となる放射光利用

分析・評価技術を開発し、最大限活用する。サンビームを持続的に強化し、技術価値を更に高めた第Ⅲ期計画を提案することで、社会問題の解決に貢献し続ける。」

また、活動計画として、以下の4つを重点的に取り組むこととした。

- (1) 研究に集中できる安全な環境の構築
【安全衛生活動の推進】
- (2) オープンイノベーションの推進と成長を牽引する人材の育成【外部との連携促進】
- (3) サンビーム第Ⅱ期の成果の最大化と社会への貢献【成果公開の推進】
- (4) サンビーム第Ⅲ期計画の承認取得と再契約に関わる業務の確実な遂行
【次期計画の策定】

4. 安全衛生活動の推進

共同体は、創設以来、無事故無災害を継続している。安全は全てにおいて優先されるもの（安全第一）であるが、安全衛生活動の形骸化を防ぐため、2017年度の活動計画では、「成果の最大化に向けて研究に集中できる安全な実験環境を構築」することを掲げ、安全を維持するための活動は、研究開発の生産性向上のためであり、全力で取り組まなければならないものであることを再確認した。

また、日常の活動では見落としがちな危険要因を発見し、安全意識を更に高めるため、2001年度以降、年1回継続している「安全総点検」を、安全環境SGが中心となって8月4日に実施した。点検に先立って、理化学研究所播磨事業所安全管理室室長より安全講話を賜り、ツールボックスミーティング等の危険予知活動により、実際に人的災害が防止できた例等を紹介頂いた。

点検では、各社の総務部門等の安全・衛生担当者が中心となり、専門的な視点で実験エリアの安全点検を実施した（Fig. 2）。参加者全員が数班に分かれて、全ての班が全ての場所を点検し、極めて軽微な内容まで含めて、153件の改善余地のある項目を抽出した。安全に関する他社の厳しい取り組みをお互いに知ることによって、安全について改めて考える良い機会となった。9月8日に12名で88件の応

急対策を実施し、2017年度末までに抜本対策を完了した。

5. 外部との連携促進

オープンイノベーション推進のためには、共同作業、議論、情報交換まで含めた広い意味での連携が必要である。共同体内の13社間だけでなく、大学、企業、共用BL、その他の放射光施設との連携を活発化させ、その活動を通して、持続的な成長を牽引する人材を育成することを活動計画に掲げた。特に密な連携である第三者とのサンビームの共同利用は、2009B～2017A期までの16期において、46機関との間で実施された。特に大学との連携が活発で、41の研究室との共同利用が行われた。これらの共同利用を共同研究に高めると同時に、さらに連携先を広げることを目標とした。

そのための手段の一つとして、広く参加者を募った共同体主催の研究会等の開催を進めた。2013年度から継続しているマイクロビーム研究会に加えて、HAXPES研究会とXRR解析ソフト講習会を開催した。マイクロビーム研究会では、共用BLや大学の有識者と利用拡大や将来展望について議論することで、結像型X線顕微鏡の原理・応用に関する知識を底上げし、マイクロビーム形成装置を、複数の分析手法を同時に行える走査型X線顕微鏡に発展させることができた。HAXPES研究会は、6月に第1回を開催し、JASRIやアナライザーメーカー等と技術交流を行った。今後、バイアス印加、帯電中和、検出器のリニアリティ性向上等に取り組むと同時に、HAXPESを利用したオージェ収量XAFS分析技術の高度化にも取り組んでいく。ソフトSGが主催したXRR解析ソフト講習会では、共同体外部（JASRI、NIMS等）からの参加者も交えて、薄膜・多層膜材料の分析に有効なX線反射率の測定・解析上のノウハウ等について情報交換を行った。

共同体は、1社だけでは成し得ない新たな価値を創出するため、13社が協力し、オープンイノベーションを推進することを目的の1つとしているが、より大きなイノベーションを起こすため、13社内に留まらず、大学、共用BL、他の放射光施設等に連携を拡大し始め

ている。そしてこのような取り組みを通して、共同体を持続的に牽引する次世代の人材の育成に繋げようと考えている。

6. 成果公開の推進

共同体としては、以下の活動を行った。3月に本誌の前号(vol.6)を発刊し、27編の論文形式の研究結果と、第16回サンビーム研究発表会の抄録等を掲載した。4月12日には、SPring-8 利用推進協議会総会(神戸クリスタルタワー)で共同体の活動状況を報告した。8月31日～9月1日に、第14回SPring-8 産業利用報告会(川崎市産業振興会館、参加者258名)の1セッションとして、第17回サンビーム研究発表会を開催し、5件の口頭発表と、28件のポスター発表(3件の共同体SG報告含む)を行った。9月3日～4日には、SPring-8 シンポジウム2017(広島大学東千田未来創生センター)で共同体SGの活動を紹介し、共同体内の連携だけでなく、今後は共同体外との連携を強化することで更なる発展を目指していることをアピールした。

共同体参加各社は、2011B期以降、成果をより広く公開するよう努めてきた。サンビーム研究発表会以外の、一般の学会・研究会等での発表を増やした(2010年度11件→2015年度37件)ところ、招待講演(2010年度1件→2016年度12件)や受賞(2010年度0件→2015年度6件)件数の増加として、目に見える効果が現れた。2013年度以降は、最も説得力のある成果である査読論文にも力を入れ、2016年度は23件(ID:13件、BM:10件)、2017年度は22件(2017年8月末時点で実績7件、予定15件)と大幅に増加した。

共同体には優れた技術とその実績があることを示す、すなわち共同体のプレゼンスを向上することにより、共同体外の有効な機関、優れた研究者との共同研究をより促進することができると考えている。

7. 次期計画の策定

基本方針に示したように、共同体は、様々な環境問題や社会問題をテクノロジーで解決し、ゆとりある豊かな社会を実現することを目的としている。我が国が直面している問題

には、人口問題、労働問題、経済問題、安全・安心に関する問題、食料問題等の社会問題の他、有害物質規制問題、エネルギー問題、気候変動問題等、多くの環境問題がある。これらの問題は密接に絡み合っているが、環境問題を克服しながら社会問題を解決することが、SDGs(サステイナブルな開発目標)であり、これにより実現する、ゆとりある豊かな社会が、Society 5.0(超スマート社会)であると考えている。

人口問題、労働問題、経済問題、安全・安心に関する問題、食料問題等の解決には、IoT(Internet of Things)、ロボット、AI(人工知能)、高度道路交通システム(自動走行システム)等の実現が有効である。そのためには、センサー、ロジック、高周波、光、メモリ、HMI(Human Machine Interface)等のデバイスの開発が重要となる。

有害物質規制問題の解決には、自動車や火力発電所の排出ガス浄化装置の高性能化や、EV(Electric Vehicle)、FCV(Fuel Cell Vehicle)の普及が有効である。そのためには、三元触媒、リチウムイオン電池、燃料電池、インバータ等の高性能化、高信頼性化、低コスト化が重要となる。

エネルギー問題、気候変動問題の解決には、創エネ、蓄エネ、省エネの全ての分野で大きな発展が求められている。創エネは、火力発電、PV(太陽電池)、有機PV、風力発電、HVDC(高電圧直流送電)、燃料電池等、蓄エネは、ナトリウムイオン電池、リチウムイオン電池等の普及が有効である。省エネは、輸送機器のエネルギー消費量削減が最も有効である。軽量かつ高強度な鋼板の開発、軽量かつ高変換効率なSiC・GaNパワーモジュール搭載インバータの開発、軽量かつ高変換効率なモータージェネレーターの開発に加え、モータージェネレーターのハウジングを始めとした金属製品を高精度、高品質に切削加工するための長寿命硬質材料の開発等が課題であり、そしてそれらを利用・搭載することでエネルギーロスを最小限に抑えたEV及びFCVを開発、普及させることが重要である。

これら、環境問題と社会問題を解決するためのデバイスや製品・部品の開発の加速、性

能向上、開発期間短縮、開発コスト削減、もしくは品質・信頼性確保のため、中長期計画PJが中心となり、第Ⅲ期の初年度(2018年度)に以下の技術及び設備の導入を計画した。

- ①共焦点 X 線顕微鏡
- ②分光・マイクロ X 線 CT 装置
- ③ノイズフリー X 線イメージングシステム
- ④大気非曝露実験装置
- ⑤多素子検出器

①は、高エネルギー対応のピクセルディテクタと、スパイラルスリットを併用することにより、材料内部の X 線回折測定を実現する。高張力鋼板(軽量鋼板)、ガスタービン部品、切削用硬質材料等の内部の残留応力評価等が可能になる。

②は、既存の走査型マイクロ X 線顕微鏡に、FZP(フレネルゾーンプレート)と高精細カメラを追加することにより結像型 X 線顕微鏡を実現する。デバイスのパッケージ内部や電池内部のオペランド観察が可能になる。

③は、ビーム強度のムラを解消し、質の高いイメージング観察環境を実現する。SiC や GaN 等の半導体基板や、食品や樹脂等のソフトマテリアルのトポグラフィ、X 線 CT、ラミノグラフィ観察が高分解能で可能になる。

④は、グローブボックスを用いて嫌気性試料の調製環境を実現する。電池や触媒等の反応状態の正確な評価が可能になる。

⑤は、高感度、高エネルギー分解能な XAFS 測定を実現する。既存の 19 素子 SDD (Solid State Detector) よりも、エネルギー分解能と

計数率が 10%以上向上する。デジタルアンプの導入により複数吸収端の同時計測や干渉ピーク分離等による測定効率化が可能になる。

この他、スキャン時間を 2 桁高速化したリアルタイム XAFS システムの導入や、実験ハッチ内への各社試験設備持込みに対応するためのハッチ増設を検討しており、SPring-8 次期計画の供用開始時期に合わせて、今後検討を深めていく予定である。

8. まとめ

2017 年度は以上の取り組みに注力し、一定の成果を挙げてきたが、第Ⅲ期に一層飛躍するためには、第 2 章で述べた「協調と競争による効率的な運営」を維持、継続しながら、オープンイノベーションの考え方を共同体の外部に拡大していかなければならない。特に、(1)外部との技術的交流の促進、(2)オープンイノベーションの推進を通じた人材の育成、(3)成果の最大化と社会への発信について、(1)→(2)→(3)→(1)のサイクルを回して、好循環を生み出すことが、共同体の発展に繋がると考えている。その上で、各社の事業計画や SPring-8 の次期計画にフレキシブルに対応しながら放射光を最大限活用し、様々な社会問題を解決することで、「ゆとりある豊かな社会の実現」に向けて、共同体は今後も発展を続けて行く (Fig. 3)。

サンビーム共同体 合同部会長
三菱電機株式会社 河瀬和雅



Fig. 2. 安全総点検集合写真 (2017年8月4日 BL16B2/XU 実験ホールにて)

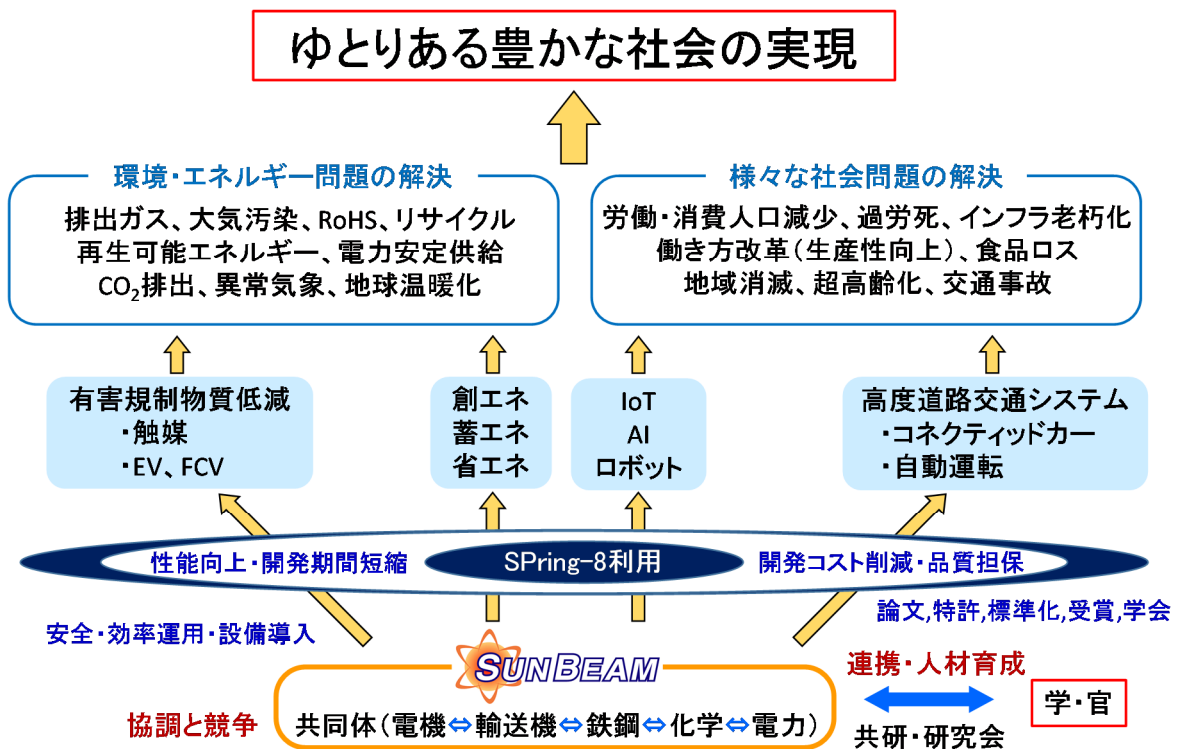


Fig. 3. 共同体が目指す「ゆとりある豊かな社会の実現」に向けた活動を示した概念図

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 と共に、産業用専用ビームライン建設利用共同体 (略称：サンビーム共同体) が建設し、管理運営を行っているビームラインである。サンビーム共同体は 12 社と 1 グループの 13 企業グループが集まり、SPring-8 の供用開始 1 年前の 1996 年に発足した任意団体で、代表幹事会社を 1 年任期の各社輪番制とすることで、全ての参画社が当事者意識を有し、その責任を公平に分配することを特徴としている。発足から現在に至るまで複数の社の交代を経験しているものの、20 年超の期間に渡って各社の企業活動において直面する技術課題の解決に寄与し続けている。BL16XU は BL16B2 と共に、1998 年 8 月に専用ビームライン据付工事着工申請書が承認され、1999 年 9 月より各社の供用利用が開始され^[1-2]、2008 年の再契約を挟んで現在に至っている。再契約を契機として 2007 年度から 2008 年度にかけて大規模な設備更新・改造を実施し^[3]、また 2013 年度の間評価を機に、Pilatus 検出器、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 装置を導入するなど、各社のニーズに合わせた新技術導入および機能向上を図っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16XU の基本仕様を Table 1 に、BL16 実験ハッチの概略及び内部の機器配置を Fig.1 に示す。アンジュレータは施設標準の磁石周期長 32 mm より長い 40 mm の周期長を有する真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータを、またモノクロメータには液体窒素循環間接冷却方式の Si(111)二結晶単色器を採用している。アンジュレータの仕様は、標準より低いエネルギー範囲の光を求めた創設当初の措置により、モノクロメータの仕様は、より高輝度の光を得るための改造 (2007~2008 年) による。本モノクロメータとベントシリンドリカルミラーとの組み合わせにより、実験ハッチにはサイズが 1 mm 角以下の高い位

置安定性を持った高フラックスの光が導入されている。

Table.1 BL16XU の基本仕様

項目	事項
光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112
光子エネルギー	4.5~40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却二結晶 (Si(111))
光子数	~10 ¹² photons/s
ビームサイズ	1.0 mm(H) × 1.0 mm (V)
実験装置	HAXPES装置、8軸回折計、 マイクロビーム形成装置、 蛍光X線分析装置(WDX/EDX) その場計測用ガス設備、加熱ステージ
マイクロビーム形成時	光子数: ~10 ¹⁰ photons/s ビームサイズ: 0.5 mm(H) × 0.5 mm(V) 各マッピング機構 X線回折/蛍光X線分析/XAFS/XMCD

光学ハッチには、他にも X 線磁気円二色性 (XMCD) 実験を行うためのダイヤモンド位相子、HAXPES 測定のためのチャンネルカット結晶分光器を備えている。実験ハッチ内の設備は、上流から HAXPES 装置、8 軸回折計、マイクロビーム形成装置および可搬式の蛍光 X 線分析装置を設置している。実験ハッチの最上流にはピンホールチャンバーを設け、HAXPES 測定用の縦集光のためのシリンドリカルミラーを設置している。また、ガス雰囲気下や昇温過程のその場測定を行うための、反応性ガス供給・排気装置や試料加熱装置を備え、X 線検出器も高エネルギー回折用途のテルル化カドミウム (CdTe) 検出器や、実験効率化に資するピクセル検出器 (Pilatus 100K, Mythen 1K) を準備している。

3. 利用状況

BL16XU の第 II 契約期間中の利用状況の統計データを示す。各社利用時間と共同利用時間の推移を Fig.2 に示す。近年、各社利用時間は、ユーザータイムの増加に伴って、増加傾向にある。一方で、サンビーム共同体の協調活動である共同利用時間は 2012 年度以降横ばいとなっており、HAXPES 装置の立上が順調に終了したことが読み取れる。2018 年度は

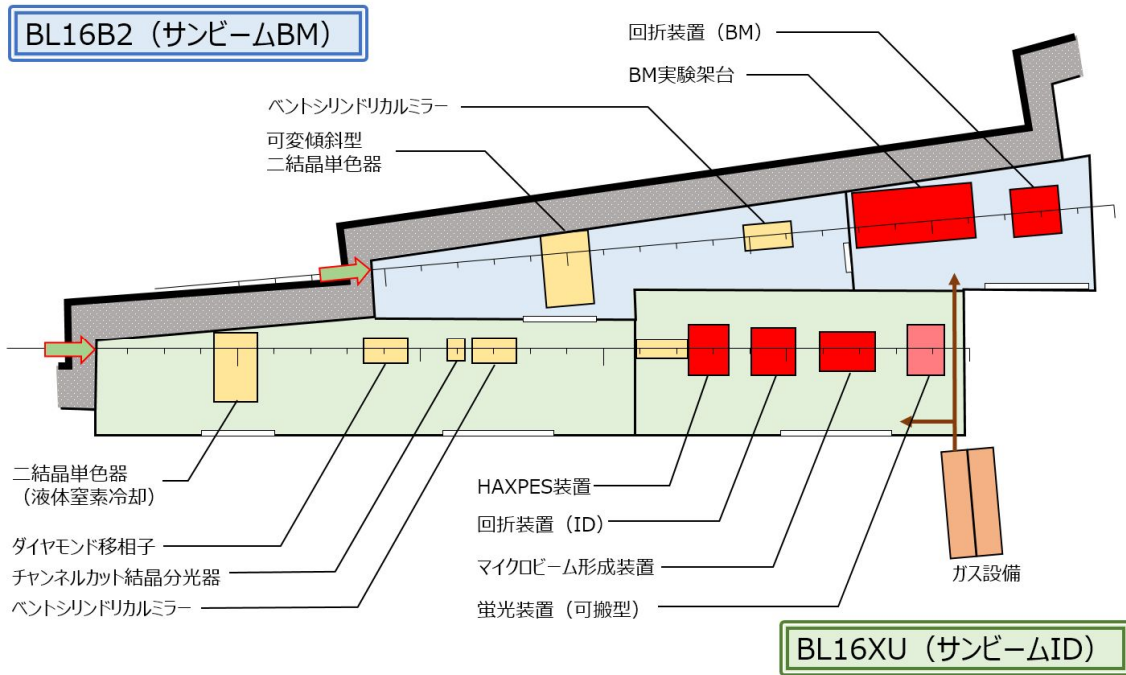


Fig.1. BL16XU および B2 の実験機器配置概略 (2017年10月時点)

新たな研究計画を始動させる時期であることから、参画企業が連携した実験環境の整備計画を予定している。

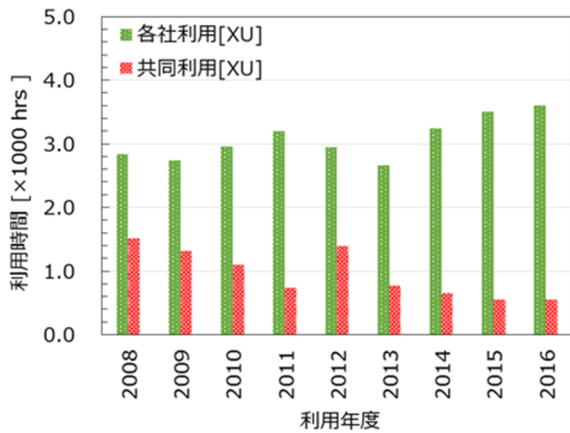


Fig.2. 各社利用/共同利用時間の推移

HAXPES 装置は、2014A 期に各社利用を開始し、2015A 期にかけて順調に利用割合を増加させている。

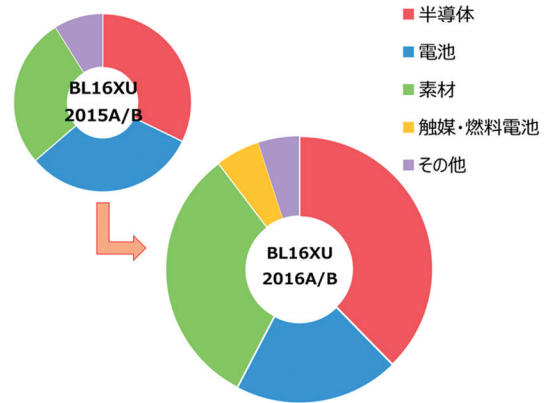


Fig.3. 2015年度から2016年度の適用分野の変遷

2015年度から2016年度にかけての各社利用分野の変遷を Fig.3 に示す。共同体では、これまでも各社利用時間の適用分野を半導体、電池、素材、触媒・燃料電池およびその他に大別し、その推移を確認してきている。2016年度は、昨年度3割超を占めていた電池利用が減退し、素材や触媒・燃料電池の利用率が増加していることが読み取れる。

次に Fig.4 に利用技術分野の割合の推移を示す。Sambium ID は大きく4つの機能を有している。第Ⅱ期研究計画で導入した

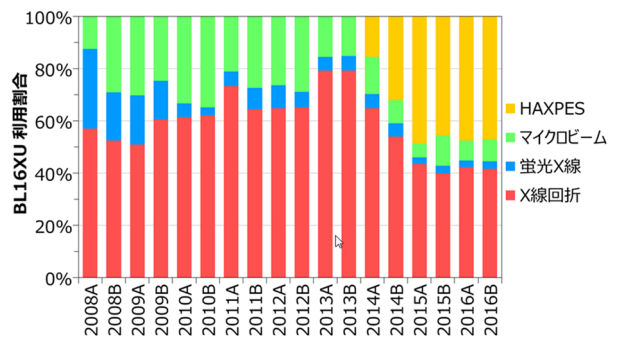


Fig.4. 利用技術の時間割合の推移

現在に至っては X 線回折と HAXPES がサンビーム ID の利用の大部分を占めており、今後の利用成果拡大のためには、X 線回折手法の効率化が有効であると考えられる。

4. サンビーム共同体の成果公開

本項では後述する BL16B2 (サンビーム BM) の活動も含め、『サンビーム共同体』全体の広報活動の概略を示す。

原則的に、参加企業の各社利用実験については、計画立案から成果公開に至る全ての範囲で各社の責任でなされることとしている。しかし、輸送機器や電機機器から化学に至る幅広い事業分野にまたがるサンビーム共同体が連携してビームライン運営を進める相乗効果を示すための広報活動として、SPring-8 産業利用報告会に併催する『サンビーム研究発表会』と、2011 年から年 1 巻発刊している『サンビーム年報・成果集』を企画している。

『第 1 回サンビーム研究発表会』は 2001 年度に開催するなど、SPring-8 産業利用報告会 (2004 年度から) にも先駆けた広報活動を展開している。2016 年度は、第 13 回 SPring-8 産業利用報告会が 9 月 7 日、9 月 8 日にかけて兵庫県民会館にて開催され、セッションオーガナイザとして参画し、『第 16 回サンビーム研究発表会』を実施した。口頭発表は、共同作業の内容 1 件を含む 5 件の報告を実施し、ガスタービン、電池および電線ケーブルに至る幅広い産業に、放射光利用分析技術が有効であることを示した。ポスター発表は全体 93 件の約 30%にあたる 27 件を報告しており、この報告数は、参加団体として最大数である。

『サンビーム年報・成果集』は、2010 年の SPring-8 選定委員会の提言^[4]に沿って、共同体独自の論文形式の成果報告書として企画したもので、2011 年度末から発刊を開始している。内容は、当年度の共同体幹事会社による活動報告、産業貢献度を重視した各社利用成果の論文形式の報告書、先のサンビーム研究発表会の抄録および年度間で創出された広報活動、論文、口頭発表等の一覧から構成されており、2012 年度には SPring-8 の成果非専有実験課題の成果公開義務を果たす媒体の一つである公開技術報告書として、SPring-8 成果

審査委員会にて認定された。2016 年度は、Vol.6 を刊行し、27 編の利用成果報告を掲載した。年報・成果集は初版 300 部の発行に加えて、全ての内容をサンビーム共同体のホームページにて公開している^[5]。

5. 研究・技術検討事例

BL16XU における近年の共同検討事例として、Vol.5 にて報告の X 線異常分散回折測定^[6]の現在の進捗状況について報告する。

試料物質構成元素の吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用する MAD (Multi-length Anomalous Diffraction) 法や DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) 法を用いた測定は、物質の相や原子配置のサイト選択性を備えた XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) に繋がることから、蓄電池、半導体および磁石等への応用が盛んに検討されている。サンビームから既報のシリコン (Si) 基板上白金 (Pt) 配向膜を検証用試料とした DAFS 測定結果と転換電子収量 XAFS 測定結果から得られる EXAFS 振動構造 (Fig.5) が、概ね一致している^[6]ことから、入射光学系のエネルギー制御と、回折計の制御を連動させた DAFS 計測が達成できていると判断できる。

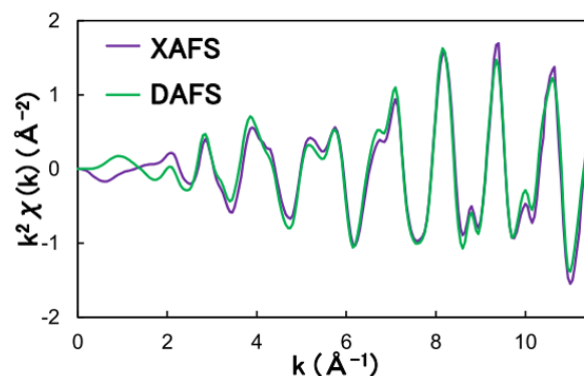
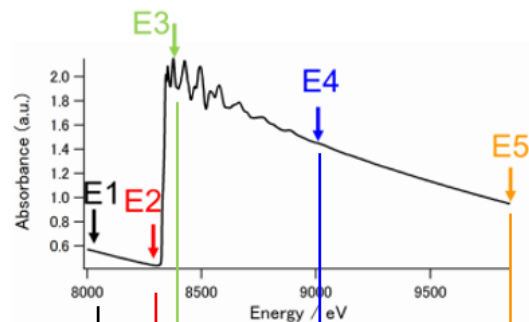


Fig.5. Si 基板上 Pt 膜の EXAFS 振動構造
TEY-XAFS と Pt444-DAFS との比較

当時の残課題として、回折強度の弱い粉末試料の DAFS 測定が非効率であることが挙げられており、測定効率向上のための活動を進めてきた。ここでは 2013 年に導入の DECTRIS 社製ピクセルディテクタ Pilatus 100K の DAFS 検出器への利用可能化に向けた検討結果を示す。

Fig.6 に Pilatus を検出器に組み込んだ測定系を用いて測定したニッケル (Ni) 箔の透過 XAFS 測定結果および、Pilatus を用いて検出した特徴的な任意のエネルギーにおける Ni(220)回折ピークの変化を示す。入射 X 線エネルギーの変化による回折ピーク位置のシフトとともに、異常分散効果による顕著な強度変化を捉えている。

(a) 透過 XAFS



(b) 回折ピーク

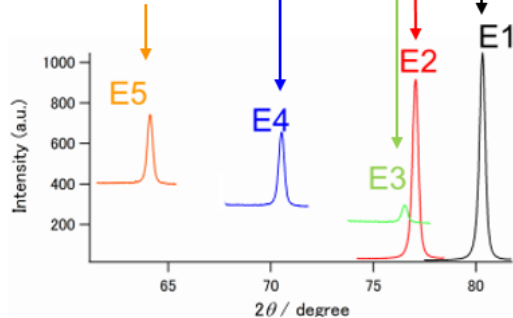


Fig.6. Ni 箔を用いた Pilatus 利用 DAFS 測定系の検証結果

(a) 透過 XAFS 測定結果、(b) 各測定エネルギー位置の Ni (220) 回折ピーク位置および回折強度の変化

次に粉末試料を用いた測定系の検証結果を示す。検証用試料には“黒さび”となる酸化鉄 (Fe_3O_4) 粉末と透過率調整用の窒化ホウ素 (BN) 粉末とを混練した試料を用いた。 $\Delta\mu t$ を 1 程度に調整したペレットを形成し、測定に供した。 Fe_3O_4 は Fig.7 のようなスピネル構造を有し、Fe 原子には 2 種類のサイト (16d: 八面体サイト、8a: 四面体サイト) が存在する。これを用いてサイト選択性の検証を行った。Fig.8 に、Pilatus 100K の測定視野から得

られる典型的な回折ピークを示す。3 つの回折ピークが得られ、その回折角から、低角側から BN 由来、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(220)$ 回折ピークおよび $\text{Fe}_3\text{O}_4(311)$ 回折ピークである。8a のみが寄与する $\text{Fe}_3\text{O}_4(220)$ 回折ピークと、8a と 16d とが

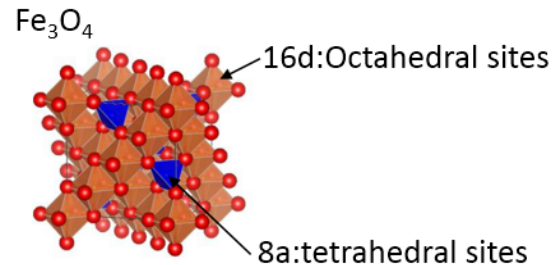
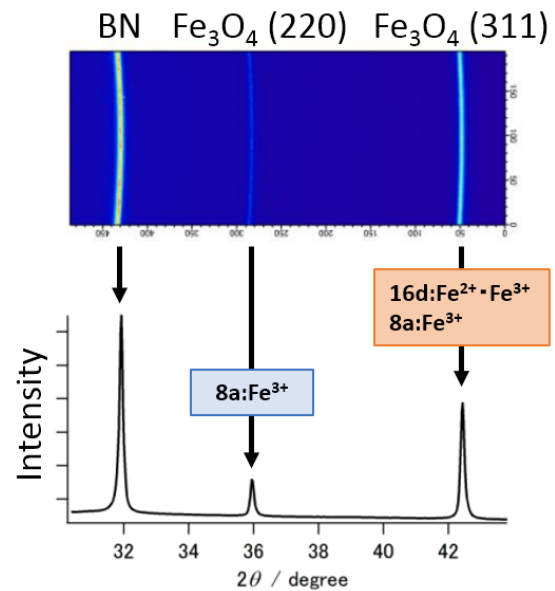
Fig.7. Fe_3O_4 の結晶構造概略

Fig.8. Pilatus による典型的な X 線回折ピーク測定結果

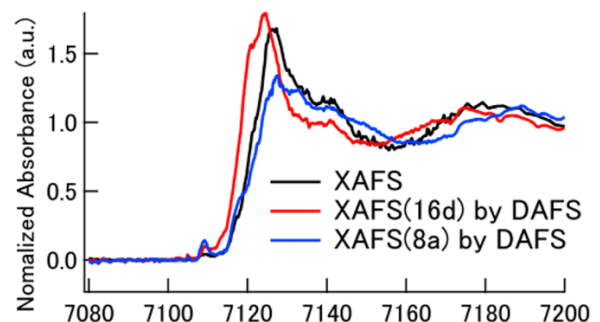


Fig.9. Fe_3O_4 粉末の X 線吸収スペクトル透過 XAFS、16d-DAFS、および 8a-DAFS

寄与する $\text{Fe}_3\text{O}_4(311)$ 回折ピークの強度を、入射エネルギーに対してプロットすることで、Fig.9 に示す DAFS 測定結果の取得に成功した。この結果は、先行して同様な実験を行っている BL28XU の実験結果^[7]と同様の傾向を示していることが確認できた。

以上のように、サンビーム ID における DAFS 測定の検出器として Pilatus 100K を利用可能にし、回折強度の弱い粉末試料に対しても効率的な計測を可能とすることが出来た。

今後は、測定の更なる高精度化及び短時間化等の高度化を目指すと共に、電池・半導体・磁石材料をはじめとする産業応用範囲の広い実験系に対し、DAFS の有する相選択性、サイト選択性の有用性を検証し、その結果を共同体内外に発信していく。

参考文献

- [1] 平井 康晴 :SPring-8 利用者情報, **4**(4), p.p.16-19, (1999).
- [2] 久保 佳実 :SPring-8 利用者情報, **6**(2), p.p.103-107, (2001).
- [3] 飯原 順次他 : 第 22 回日本放射光学会 年会・放射光科学合同シンポジウム 11P012. (2009.1.9~12, 東京大学)
- [4] 坂田 誠 :SPring-8 利用者情報, **15**(4), p.p.313-317, (2010).
- [5] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 研究成果公開ホームページ <https://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [6] 野村 健二 :サンビーム年報・成果集, **5**, p.p. 14-17, (2015).
- [7] T. Kawaguchi *et al*: J. Synchrotron Rad. **21**(6), p.p. 1247-1251, (2014).

サンビーム共同体 合同部会長補佐
三菱電機株式会社 本谷宗

BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設・利用共同体

1. はじめに

BL16XU の項でも述べたように、BL16B2 (サンビーム BM) も産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)が建設し、管理・運営を行っている^[1-2]。同共同体は12社と1グループの民間13企業グループで構成する任意団体で、参画企業の事業分野には競合する領域もありながら、放射光利用研究の基盤となる領域については協調して研究開発を推進している、世界にも類をみないユーザーグループである。1996年の発足以来20年超に渡り、権利と義務を公平に分担することを原則とした運営方針に則ることで、今日にまでの継続を達成している。

今日の、放射光利用分析技術は多岐に渡るため、測定手法の高度化は、各社の得手・不得手を補完しあって活動を行っている。今後、益々の普及が見込まれるEV(Electric Vehicle)のような、異なる産業構造の事業者間の交流が不可欠な事業分野において、効率的な研究開発を推進可能なビームラインとなることを目指している。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16B2の基本仕様をTable 1に示す。実験機器のレイアウトは、BL16XUの近況報告Fig.1を参照されたい。光源は偏光電磁石で、光学ハッチに設置した可変傾斜型Si二結晶単色器により、4.5~113 keV(一次光)までの広いエネルギー範囲の単色X線を利用することができる。単色器の下流には、集光機能と高次光除去機能を備えたベントシリンドリカルミラーが設置されている。実験ハッチには、上流から大型実験架台、6軸回折計を設置している。大型実験架台の天板は平滑な定盤で、実験に必要なステージなどのコンポーネントをエアパッド浮上式とし、簡易に動かせるようにしているため、各種測定法に対応可能なXAFS、X線トポグラフィおよびその他のX線イメージングを短時間で切り替えることが出来る。大型実験架台上では主にXAFS測定

を行っている。XAFS用検出器にはイオンチャンバ、ライトル検出器、転換電子収量検出器および19素子Ge半導体検出器を整備している。イメージング用の2次元検出器には、Pilatus検出器、フラットパネルディテクタ、X線イメージインテンシファイア(12インチ径)およびCMOSカメラを整備している。試料ステージは、 $\theta/2\theta$ 型ゴニオメータと、カメラ用ステージを備えている。これらを適宜組み合わせることで、mm \square 領域の2次元XAFSを行うことができる。

6軸X線回折計は、高エネルギーX線回折が行える他、サンビームの回折装置SG(サブグループ)で整備を進めているDAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)も行えるように制御系も整備している。

共通して、BL16XUと同様、ガス雰囲気下や昇温過程のその場測定を行うための、反応性ガス供給・排気装置や試料加熱装置を備えており、クイックスキャンXAFS(QXAFS)計測系と組み合わせることで、材料の反応過程のその場XAFS測定を行えることも大きな特徴としている。

Table.1 BL16B2の基本仕様

項目	事項
光源	偏光電磁石
光子エネルギー	4.5~113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si(111)、Si(311)、Si(511))
光子数	~10 ¹⁰ photons/s
ビームサイズ	0.1 mm(H) × 0.1 mm(V) (ミラー集光時) 60 mm(H) × 5 mm(V) (Si(311)配置)
実験装置	大型実験架台 (各種XAFS測定、X線イメージング) 6軸回折計 雰囲気制御用ガス設備

3. 利用状況

BL16B2の利用状況について、第II契約期間中の利用状況についての統計データを示す。各社利用時間と共同利用時間の推移をFig.1に示す。共同利用時間は、サンビーム参画各社が協調し、実験装置等の整備を行った活動

時間を示す。年度単位の変動は有するものの12%程度の時間を利用している。この時間を用いて産業ニーズの高まった新たな実験手法の整備や産業界が求める測定データ品質を担保するための機器整備や測定系確認なども行っている。

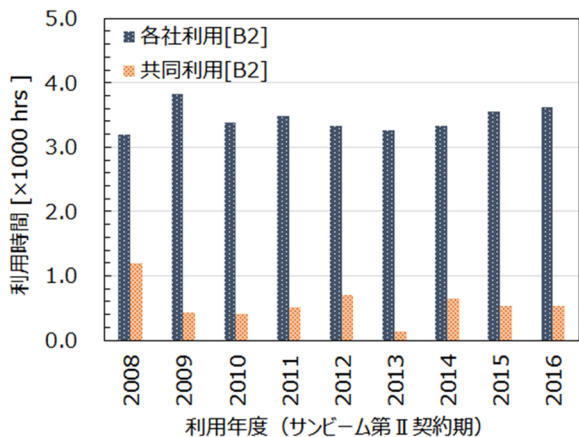


Fig.1. 各社利用/共同利用時間の推移

2015年度から2016年度にかけての各社利用分野の変遷を Fig.2 に示し、Fig.3 には第II研究計画期(2008~2016年度)における利用技術の推移を示した。各社利用分野の分類は、これまでに準じて半導体、電池、素材、触媒・燃料電池およびその他に大別している。

適用分野の変遷から、前年度比では半導体

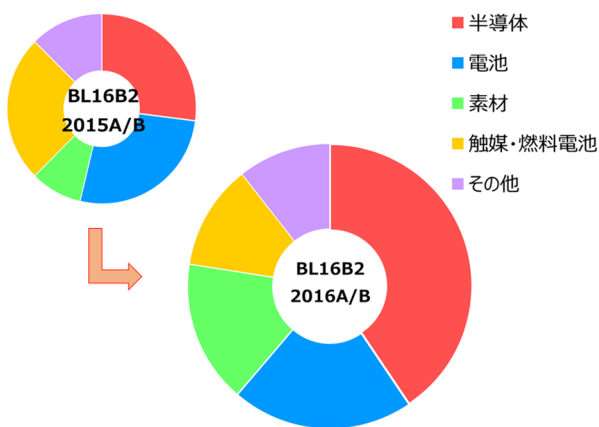


Fig.2. 2015年度から2016年度の適用分野の変遷

と素材分野が増加し、その一方で、触媒・電池等への適用が減少している。

また利用技術の推移から、BL16B2 で最も利用頻度の高い技術は XAFS 法であることに変化は見られないが、2014B 期以降で 8 割を超えていないことが分かった。利用分野と利

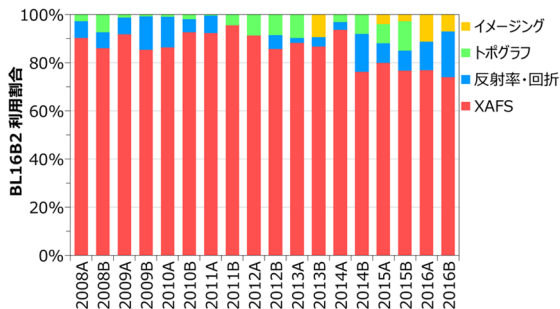


Fig.3. BL16B2 における利用技術の時間割合の推移

用技術の前年度差分を統合的に解釈すると、半導体や素材に対する回折・反射率実験が増加していることが推察され、サンビーム共同体の回折装置サブグループとソフトサブグループが共同で整備を進めた試料構成元素の吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用した DAFS 測定の利用が広がっていることが推察される。今後も、サンビーム共同体の利用状況を読み解くことで、刻々と変化する産業ニーズを把握でき、これに最適な実験環境整備を進めていくことができると考えている。

4. 研究・技術検討事例

サンビーム ID/BM の利用開始より約 20 年を迎えようとしている現在において、基幹設備に対する老朽化対応やこれらの代替品検討は、高精度な実験データを継続的に得るために必要不可欠な作業である。

ここでは、サンビームの XAFS 装置サブグループが主導的に行ったプログラブル電流増幅器 (Keithley428) の代替機選定活動を報告する。周知の通り Keithley428 は SPring-8 供用開始時からサイト内の多くのビームラインで用いられてきたカレントアンプであったが、メーカーの生産終了に伴って、近年では新規購入ができない、修理対応が極めて困難といった課題がある。

今後も安定した XAFS 測定環境を維持するため、Keithley428 と同等以上の性能をもつカレントアンプを確保する必要があり、ここでは、都合 3 機種 (#A,#B および #C と表記) のカレントアンプについて、現行品と性能比較を実施した。

評価試料に標準 Cu 箔を用い、Fig.4 に示す透過 XAFS 測定配置で QXAFS 測定を実施した。AMP-1 は Keithley428 を用い、AMP-2 には Keithley428 および前記#A, #B および#C を

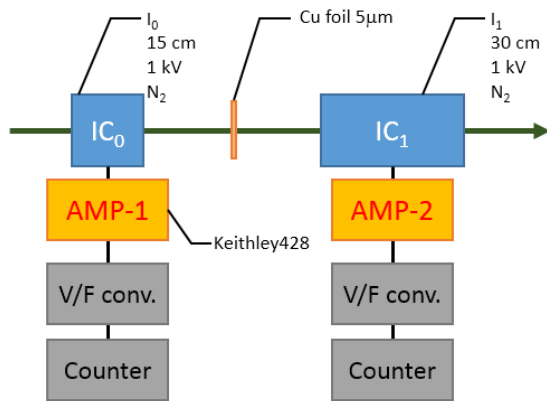


Fig.4. カレントアンプ評価のための XAFS 測定レイアウト

変えながら測定を行った。なお、カレントアンプに応じて、V/F コンバータの極性などは調整している。その結果を Fig.5 に示す。積算時間は全て 120 秒とした。

EXAFS 振動スペクトルの波数 10 以上の領域で機種間差異を確認することが出来たが、

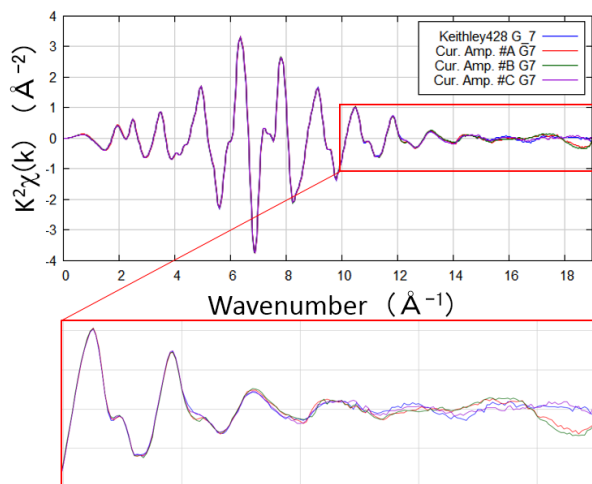


Fig.5. Cu 箔の EXAFS 振動スペクトル カレントアンプ依存性 (ゲイン 7)

そのノイズレベルには大きな違いは認められなかった。代替機種選定をさらに進めるため、ノイズフィルタ機能を持った機種#A, #B について、ゲインを上げて測定したときのノイズレベルの変化を評価した結果を Fig.6 に示す。なおノイズフィルタのパラメータ値は同一である。

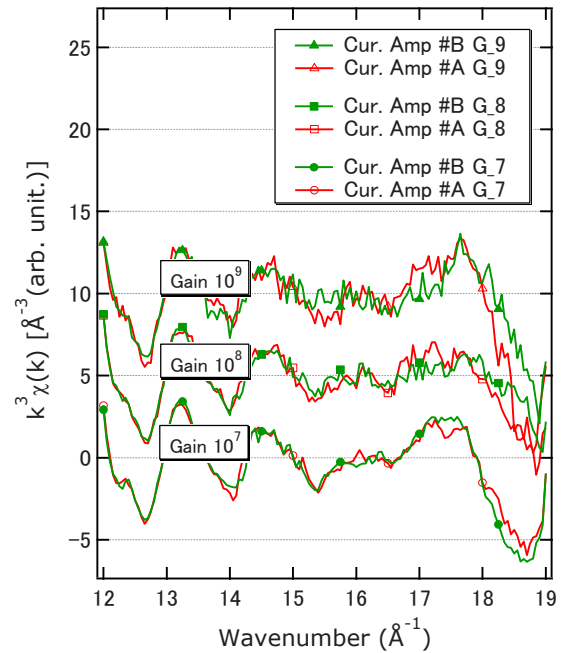


Fig.6. Cu 箔の EXAFS 振動スペクトル ゲイン値依存性

ゲインの増加に伴って両カレントアンプともにノイズレベルの増加が確認されるが、相対的にはカレントアンプ#Bの方が小さいと判断できるため、Keithley428の代替機種としてカレントアンプ#Bを用いることを決めた。

高輝度放射光のような極限的な分析プローブを、産業界が抱える技術課題の解決に使い続けるには、これらの高度な分析技術の原理を理解するだけでなく、今回示したような、その計測に至るまでの測定系の成り立ちを把握し、測定精度や測定の信頼度についても理解していることが肝要と考える。

各社の極めて重要な事業判断を左右しかねない実験データの提出や、実験データから考察を進める上で、上記の教育は極めて重要であり、サンビーム共同体の共同体参画各社が連携した実験環境整備活動を今後も推進することで、サンビーム新規ユーザーの教育的観点からも効率的であると考えている。

サンビーム共同体 合同部長補佐
三菱電機株式会社 本谷宗

サンビーム BM における透過イメージング設備の充実化

1. はじめに

偏光電磁石を光源とする BL16B2 は、アンジュレータを光源とする BL16XU と比較して、幅広い大きな平行ビームが得られる。この特徴を活かす測定手法に、トポグラフや CT 等に代表される X 線イメージング技術がある。サンビーム共同体では、単色 X 線イメージング技術をより産業の発展に活かすため、昨今の検出器性能の検証・導入や高性能シンチレータの更新といった測定系の改善から、光学ハッチ内の分光結晶や Be 窓等のビームパス上のコンポーネント評価・交換によるビームの質向上に至る検討を進め、2次元 XAFS 測定の整備や SPS (Sub-pixel shift) 法の活用検討や技術共有といった活動を行ってきた^[1-3]。

輸送部 SG と連携した活動により、BL16B2 利用に占めるイメージング実験の割合は 2014 年度以降増加している。実験室レベルでは実現困難な、単色 X 線イメージング技術をより一層、産業的成果を創出する技術とするため、共同体内ニーズの高まる高エネルギー X 線イメージングにおける高分解能シンチレータと、3次元非破壊内部観察のバリエーションの一つとしてラミノグラフィシステムの立ち上げを行った。ここでは装置の導入・試用の結果を報告する。

2. GAGG シンチレータの導入

高エネルギー対応の高分解能シンチレータとして、GAGG (Ce 添加 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$)^[4] シンチレータを導入した。シンチレータの寸法について、厚さは面分解能を向上させるため 0.02 mm の両面研磨とし、平面サイズは、幅広いビームを活かすため 18 mm ϕ とし、応用光研工業から購入した。

従前に用いていたシンチレータ (浜松ホトニクス製 P20E) との性能比較のため、各シンチレータの検出光量の入射エネルギー依存性を評価した。検出器には CMOS カメラ ORCA-Flash 2.8 (浜松ホトニクス) を使用し、拡大レンズは等倍のものを用いた。測定試料に 10

LP/mm のテストチャートを用い、シンチレータまでの距離はおおよそ 20 cm に設定した。モノクロメータのブラッグ反射は Si(311) を使用し、高次光はカットしていない。

Fig.1 に GAGG と P20E の感度比較を行った結果を示す。入射 X 線エネルギーを 10 keV から 60 keV まで 10 keV 刻みで変化させ、テストチャートの透過撮影を行った。検出光量として、CMOS カメラの検出強度 [cps] を用い、カメラ設定として、ゲイン値を最低、露光時間を 1 秒に固定して透過撮像したときの 1 ピクセル当たりのカウント値を強度として扱った。尚、面内のバラつきを考慮して、縦 10 ピクセル \times 横 100 ピクセルの計 1000 ピクセルの平均値を用いた。

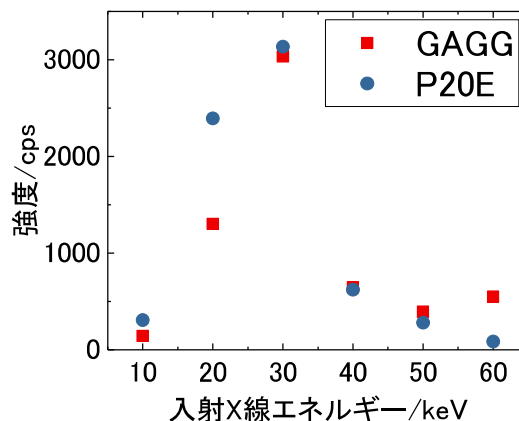


Fig.1. シンチレータの性能比較
GAGG と P20E の入射エネルギー依存性

Fig.1 から、特に 20 keV 付近で P20E の感度が高く、40 keV 以上のエネルギー範囲で GAGG の感度が高くなっていることが分かった。

次に、Fig.2 に 20 keV と 60 keV のチャート撮像結果を示す。撮像結果をトリミングし、撮影箇所を中心付近を表示し、画像コントラストを適宜調整している。視野内のスリット幅は 50 μ m である。入射エネルギー 20 keV とした観察結果 (Fig.2(a), (b)) から、GAGG、P20E とともにスリットが明瞭に観察されている。しかし、P20E の結果には、粉末蛍光体由

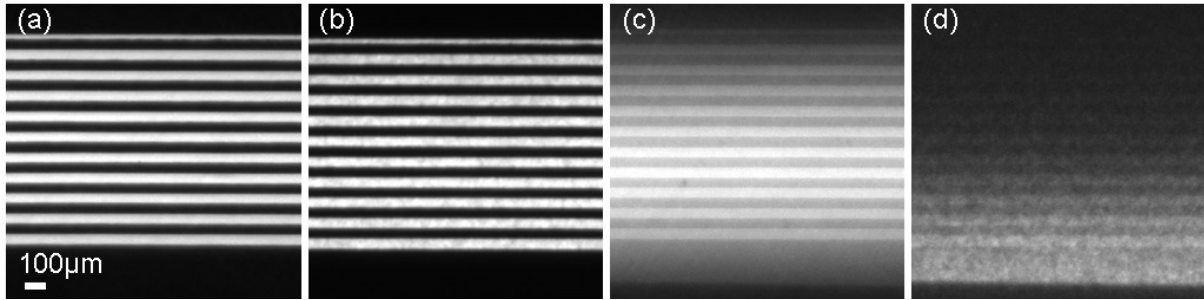


Fig.2. 10LP/mm チャート観察像

(a) GAGG 20 keV

(b) P20E 20 keV

(c) GAGG 60 keV

(d) P20E 60 keV

来と思われる粒状ノイズが見られた。また入射エネルギー60 keV の観察結果 (Fig.2(c), (d)) からは、P20E の観察像が不明瞭で粒状ノイズも目立った一方で、GAGG ではスリット境界も明瞭に観察できている。

Fig.3 には、Fig.2 より抽出したスリットを跨ぐ方向に沿ったラインプロファイルを示す。20 keV の結果は、同等でプロファイルの半値幅は共に約 50 μm であった。一方、60 keV の結果には有意差が見られ、GAGG では、ノイズレベルが増加しているものの、スリットを識別できている。対する P20E ではノイズレベルの増加が非常に大きくスリットの判別ができなくなっている。

以上の検証を通じて、低エネルギー領域では、P20E シンチレータの方が明るい観察像が得られるが、蛍光体粉末で構成されていることに起因した粒状ノイズが含まれることを明

確にした。一方、Ce 添加 GAGG 結晶からなる GAGG シンチレータは低エネルギー領域の感度は劣るものの、前記の粒状ノイズはなくまた 40 keV 以上のエネルギー領域で感度が高いことを確認できた。サンビーム BM においてニーズが高まる高エネルギー・高分解能の透過 X 線イメージング技術を支えるシンチレータであることを確認することができた。

3. ラミノグラフィシステムの導入

サンビーム BM ではこれまでも X 線 CT 観察の利用は行われていたが、トモグラフィに必要な試料回転に伴って X 線透過経路長が大きく変化するアスペクト比の大きな試料、例えば平板試料は、X 線が透過できず測定できない。測定ができていても回転角によって情報精度が大きく変化するため、再構成情報が損なわれてしまうといった課題があった。

ラミノグラフィシステム^[5]は、Fig.4 に示す

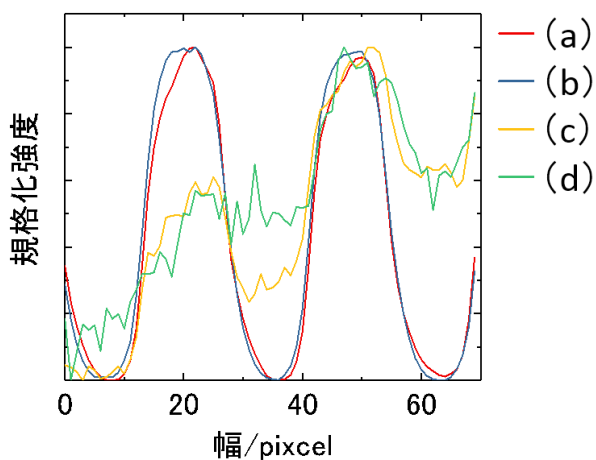


Fig.3. 10 LP/mm チャート観察像のラインプロファイル

(a) GAGG 20 keV (b) P20E 20 keV

(c) GAGG 60 keV (d) P20E 60 keV

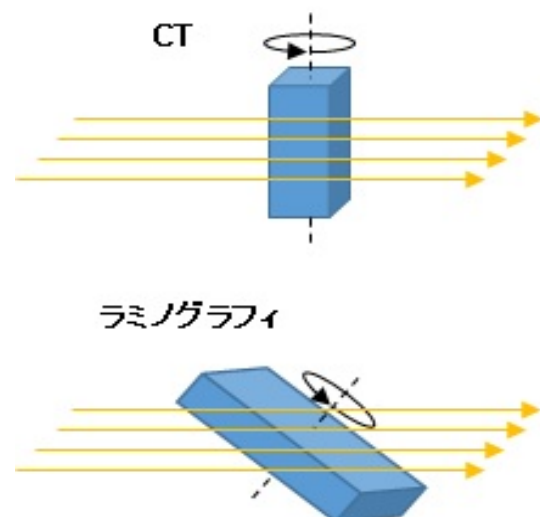


Fig.4. CT とラミノグラフィの測定概念図

ように X 線の透過軸に対して試料回転軸を傾斜することで、平板試料が試料回転しても、透過光量が大きく変化しない特徴を有する。

平板試料には、各種電子基板をはじめとする多くの応用範囲が広がっているため、ラミノグラフィシステムの導入を通じて、サンビーム BM の透過 X 線イメージングのバリエーションの拡大と 3 次元イメージング全体の高精度化、高速化、高効率化を図ることとした。

前述の通り、ラミノグラフィは試料回転軸を傾斜させる必要があるが、試料重量等によらず回転軸の偏心がない（小さい）ことが前提になる。そのため、試料ステージ傾斜時でも偏心が小さい回転ステージとして、偏心精度 $1\ \mu\text{m}$ 以下が保証されている神津精機製 SPU-1 と、試料位置調整用のカウンターバネ付き自動並進ステージ神津精機製 QKSU-XZ を導入した。これらを一つのユニットとして構築し、装置切替の迅速化にも配慮した。サンビーム BM では頻繁に装置切替を実施するが、このような運用下においても 3 次元観察専用ユニットとすることで高精度な状態を維持することができる。と考える。

また測定高速化のため、制御部にも改良を加えた。ツジ電子製の PM16C-04XDL を導入し、3 次元観察時の回転ステージをトリガーパルス出力が可能なステッピングモーターコントローラで制御することで、ステップスキャンに加え、連続スキャンにも対応した。

ラミノグラフィ再構成は、出来るだけユーザーフレンドリーで、処理の早いもの求められていた。兵庫県ビームラインには、これに合致する環境が構築されており、そのソフトウェア等を提供いただくことで GUI 操作可能でユーザーフレンドリーな環境と、大容量の RAM を利用した高速データ処理可能な環境を得ることが出来た。なお再構成アルゴリズムは SPring-8 内で開発されたものを使用しており、他のビームラインで再構成したデータとの整合性も取れるようになっている。

4. ラミノグラフィ試用実験

導入したシステムの試用結果を示す。Fig.5 に実際の装置セッティング状況を示す。電子基板上の IC チップを試料として観察した。X

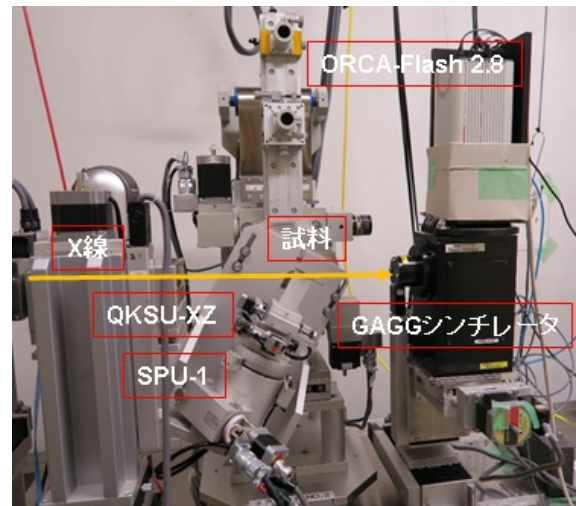


Fig.5.ラミノグラフィ測定のセッティング

線エネルギーは $52\ \text{keV}$ 、モノクロメータ前のスリットで縦 $1\ \text{mm}$ 、横 $4.5\ \text{mm}$ に切り出し、 30° 傾斜させた試料へ入射した。試料を透過した X 線は GAGG シンチレータで可視光へ変換後、等倍レンズで結像し ORCA-Flash 2.8 で検出した。画像は 1 秒積算で 0.1° ごとに 3600 枚を連続スキャンで取得した。

観察および再構成の結果として、断層像の一部を Fig.6 にまとめる。再構成画像の視野は約 $9\ \text{mm}\phi$ である。(a)が今回導入したステージ、(b)が従来使用していたステージで取得した像である。共にチップ内部のハンダとそのボイドが確認できる。ハンダの詳細に注目すると、今回導入したステージでは、従来のステージと比較してアーティファクトが減少しており、像の鮮明さが増している。その効果により微小なボイドの形状も鮮明に確認できる。今回確認できたボイドのサイズは最小で $10\ \mu\text{m}$ 程度であった。

次に、連続スキャンの効果を確認した。PM16C-04XDL から一定間隔で CMOS カメラをスタートさせるパルスを送ることにより、試料の回転を止めることなく、画像を取得することが可能になる。回転ステージの加減速と停止の期間を画像取得に回すことが出来るようになるため、測定の高速度化が期待できる。Fig6 (c)に連続スキャンではなく従来のステップスキャンで測定し、再構成した像を示す。Fig.6 (a)とは同視野である。画像取得は連続スキャンと同様に 1 秒積算で 0.1° ごととした。ただしステージの回転、停止、測定を繰り返

すため、測定に要した時間は連続スキヤンの1時間30分に対して、4時間30分である。画質の差は確認されず、今回の条件では連続スキヤンによる大幅な測定効率化が可能であり、得られる結果には影響がないといえる。

また、今回取得した像と実験室のX線CT装置で測定したものとを比較した。マイクロフォーカスX線CT装置SMX-160LTで撮影した像をFig.6 (d)に示す。こちらでもハンダとボイドが鮮明に確認できるが、ボイドが小さくなると形状の判別は難しい。エッジ付近も放射光で得た像の方がシャープである。これは放射光の単色性と平行性が分解能向上において活かされている例と言える。実験室の測定を実施し、より詳細を鮮明に観察したい場合は放射光で測定するといった使い方も期待できる。

5. まとめと今後の課題

今回の装置導入により、高エネルギーでの高分解能イメージング測定が可能になった。また、CT・ラミノグラフィ測定の高精度化、高速化、高効率化も実現できた。現状実施している実験のレベルアップと同時に、計画している大型の設備導入によるイメージングの

大視野化、高分解能化に対応する準備が進んだと言える。今後これらを用いたよりいっそうの成果創出が期待できる。

謝辞

ラミノグラフィシステム導入に当たり、ソフトウェアの提供をはじめ多くの助言をいただきました兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの漆原良昌様に変にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1]稲葉雅之: サンビーム年報・成果集 2, 14 (2012)
- [2]高尾直樹、稲葉雅之: サンビーム年報・成果集 5, 22 (2015)
- [3]川村朋晃、高尾直樹: サンビーム年報・成果集 6, 13 (2016)
- [4]吉川彰: FBNews, 463, 1 (2015).
- [5]M. Hoshino et al: AIP Conf. Proc 1365, 250 (2011).

サンビーム共同体 イメージングSG 主査
株式会社日産アーク 高尾 直樹

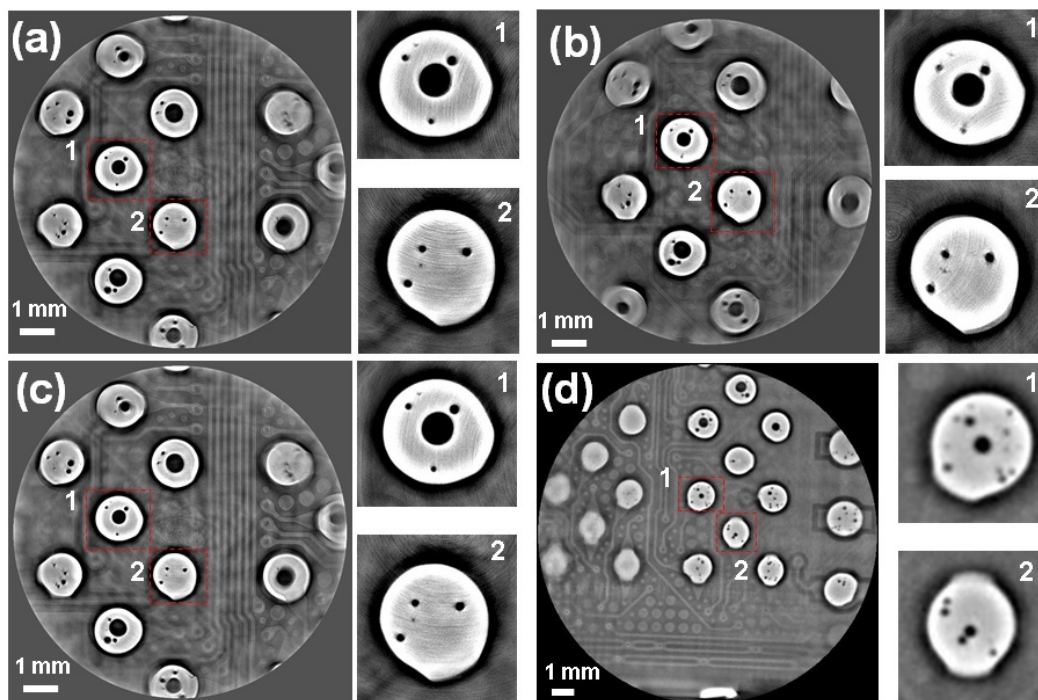


Fig.6.電子基板チップのラミノグラフィ再構成像

(a)新規導入ステージ・連続スキヤン
(c)新規導入ステージ・ステップスキヤン

(b)従来の汎用ステージ使用
(d)マイクロフォーカスX線CT装置

サンビーム HAXPES 装置における X線エネルギー掃引測定の可能性

1. はじめに

サンビーム共同体の硬 X 線光電子分光 (HAXPES) ニーズの高まりに応えるため、サンビーム ID に HAXPES 装置を導入 (Fig.1) し、2014 年 B 期より各社利用を開始した。導入より約 3 年経過し、現在ではサンビーム ID の各社利用時間の 40~50% を HAXPES 利用が占めており、HAXPES 測定が産業ニーズに合致した有用な放射光利用分析技術である事が伺える。

HAXPES は、アルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) を線源に用いる実験室型の X 線光電子分光 (XPS) 法に比べて、入射 X 線エネルギーが高いことから、光電子の検出深さが深く、より内殻のエネルギー準位の観測が容易といった利点を有する。また、SPring-8 の高輝度光源は、高エネルギー化により減少する散乱断面積を補って余りある測定感度を実現している。このような HAXPES 装置は SPring-8 内の他 BL でも急速に整備が進められ、現在では既に 10 台の HAXPES 装置が稼働している。加えて実験室用光源の進歩により、実験室型の HAXPES 装置の性能も急速に向上しており、低真空環境に対応するといった特徴をもつ設備もラインナップされ始めている。このような背景から、サンビーム ID の HAXPES 装置ならではの特色を改めて示す必要がある。

放射光光源には、実験室用光源に比べて極めて高輝度、かつ利用できるエネルギーの範

囲が広く容易に変更可能といったメリットがある。しかし、HAXPES 装置では高エネルギー分解能を達成するため、二結晶分光器の後段に角度を固定したチャンネルカット結晶分光器 (CC 分光器) を用いており、一般的に Si(333)、(444)、(555) 反射で得られる 6 keV、8 keV および 10 keV の中からエネルギーを選択して測定を行っている。このような入射エネルギーが限られたシステムでも多くの有益なデータが得られているが、放射光光源の特徴である連続的なエネルギーを利用することができれば、分析深さの自由度が増し、内殻軌道エネルギーに合わせた共鳴励起による非占有軌道の選択的解析が可能となり、その利用方法によっては元素選択性に加え、化学状態選択性を備えた構造評価が可能となる。複合的な物質が混ざりあい、また単離することも困難な産業用試料に対しても、内部に含まれた物質別に、詳細に構造解析を達成することができると考えられ、産業利用には極めて有効である。

2. 検討概要

二結晶分光器と CC 分光器を組み合わせた光学系で入射エネルギーを連続的に変える (エネルギー掃引する) には、2 台の分光器の角度を連動させて制御する必要がある。さらに、CC 分光器では角度によって X 線高さが変化するため、エネルギー掃引に合わせてアナライザーの高さも変化させる必要がある。

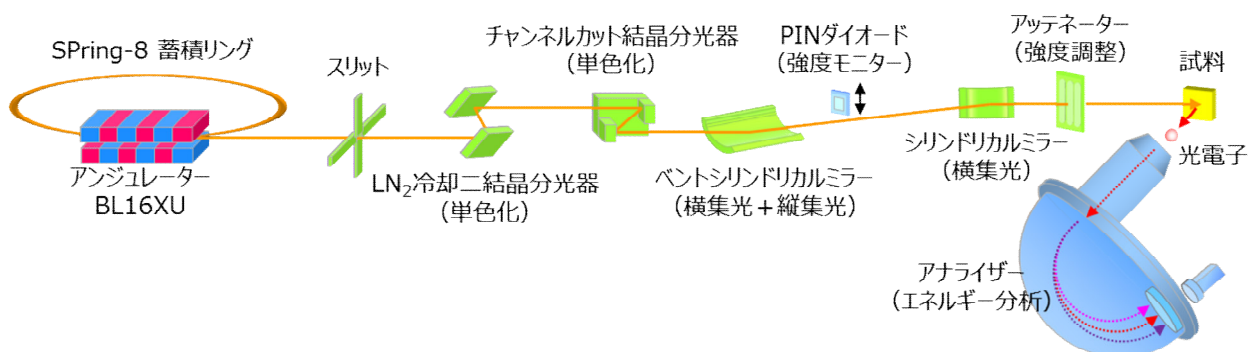


Fig.1. サンビーム ID の硬 X 線光電子分光装置の概略

三村らは BL09XU に設置した HAXPES 装置で、2 台の分光器とスペクトル測定を連動させた共鳴 HAXPES 測定を実現しているが^[1]、一度にエネルギー掃引できる範囲は、X 線高さの変化が小さい数 10 eV 程度に限られている。より広いエネルギー範囲を連続して掃引を行うには、分光器と連動したアナライザー高さの精密制御や、二段 CC 分光器による定位置出射などの技術開発が必要である。一方、CC 分光器を外し、定位置出射が可能な二結晶分光器のみを用いれば、エネルギー分解能は低下するが、アナライザー高さを固定したまま、より広範囲のエネルギー掃引が可能と考えられる。

サンビーム ID の HAXPES 装置は、その真空チャンバーを使った軽元素の蛍光収量 XAFS や試料電流による全電子収量 XAFS、さらにはオージェ電子収量による結合状態選別 XAFS に利用することも想定されており、CC 分光器を外した状態でもアナライザーの分析位置に X 線が入射できるよう設計されている。このため、二結晶分光器のみを用いた広範囲のエネルギー掃引による HAXPES 測定も、容易に実現できる可能性がある。

ここでは、CC 分光器を用いない HAXPES 測定の実用性を検討するため、エネルギー分解能の確認、および実際に入射エネルギーを連続的に変化させた実験を行った。

3. 評価実験

サンビーム ID において、CC 分光器の有無によるエネルギー分解能の差異を確認するため、それぞれの条件で入射エネルギーを 8 keV に設定し、金標準試料を用いて $Au4f_{7/2}$ 光電子スペクトルを測定した。CC 分光器の有無により X 線の高さが変化するため、アナライザー架台の高さ調整で対応した。Fig.2 にピーク高さで規格化した光電子スペクトルを示す。CC 分光器無でのピーク高さは、CC 分光器有の約 30 倍であった。エネルギー分解能の尺度として、 $Au4f_{7/2}$ ピークの半値全幅を比較すると、CC 分光器有での約 0.4 eV に対して、CC 分光器無では約 1.2 eV と 3 倍程度に大きくなることが分かった。

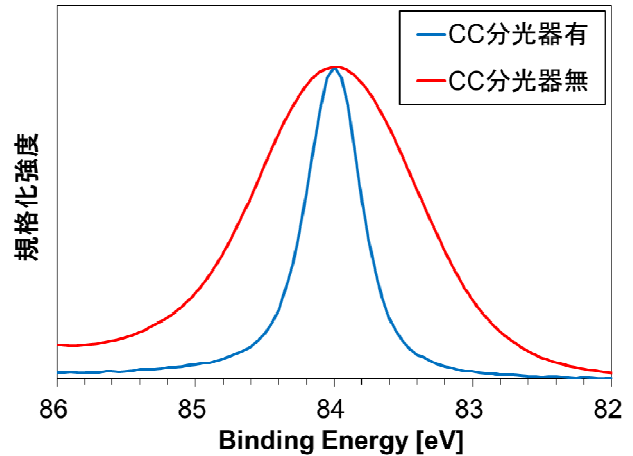


Fig. 2. $Au4f_{7/2}$ 光電子スペクトル

しかし、汎用的に用いられている実験室型の非単色化線源を用いた XPS 装置の標準的な半値全幅は約 1.2 eV (当社所有のアルバックファイ社製 XPS 装置における、 $Al K\alpha$ 非単色化線源、パスエナジー 23.50 eV で測定した $Au4f_{7/2}$ の値) で、これとほぼ同等な値であるため、光電子分光測定としては実用可能な水準と考えられる。また今後、入射 X 線側スリットを調整して発散角を小さくすれば入射 X 線のエネルギー幅が小さくなりエネルギー分解能は向上すると推察している。

次に、X 線エネルギーを掃引した測定が可能かを検証した。検証試料にはニッケル (Ni) を用いた。Ni K 吸収端近傍で入射 X 線エネルギーを変化させたとき、Ni KLL オージェピーク付近のサテライトピーク強度が変化することが報告^[2]されており、そのトレースを試みた。Fig.3 に、サンビーム ID の HAXPES 装置を用いて試料電流法により Ni K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) を測定した結果を示す。X 線入射角は、試料面に対して 5° に設定した。図中の A~G は、以降に示す光電子スペクトルの入射 X 線エネルギー値を示し、それぞれ XANES 構造の特徴的なエネルギー位置を抽出している。

次に、Fig.3 の A~G に示すエネルギーを用いて Ni $2p_{3/2}$ 光電子スペクトルを測定した結果を Fig.4 に示し、同様に Ni KLL オージェスペクトルを測定した結果を Fig.5 に示す。

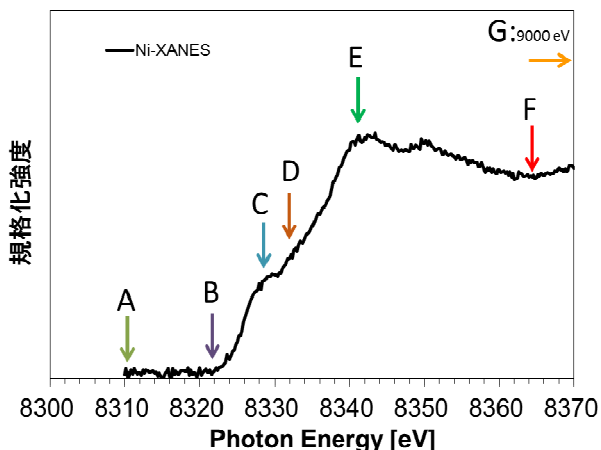


Fig.3. Ni K 吸収端の XANES 測定結果

XANES 測定結果と Ni2p_{3/2} スペクトルから、Ni K 吸収端や Ni2p_{3/2} ピークのエネルギー位置に文献値との乖離などはなく、表面の自然酸化膜の影響を受けず金属状態の Ni を評価できている。また、入射エネルギーによってそのスペクトル形状に大きな変化は見られていない。一方で、Ni KLL のオージェスペクトルには大きな変化が見られた。まず、K 吸収端よりも手前の入射エネルギーでは、(当然ながら)オージェピークは観測されていない。吸収端よりも高いCの入射X線エネルギー以降でオージェピーク(¹S₀, ¹D₂, ³P₀ および ³P₂) が観測され始め、またこれよりも低い運動エネルギーを持ったサテライトピークが形態を変えながら検出されていることが分かった。

また、これらの傾向が先行文献と概ね一致することも確認出来たため、サンビーム ID の HAXPES 装置は入射 X 線エネルギーを連続的に変化させた HAXPES 測定が可能であると判断できる。

なお、オージェピークまわりに発生するサテライトピークは、その発生過程が複雑で理論計算等による検証が不可欠ではあるが、一般的な光電子分光測定では評価できない非占有軌道が関与した情報を含むことから、これまでは実質的に得るのが困難な情報を抽出できることが期待される。

4. まとめと今後の展望

サンビーム ID の HAXPES 装置は、CC 分光器による単色化なしでも、非単色化線源を用

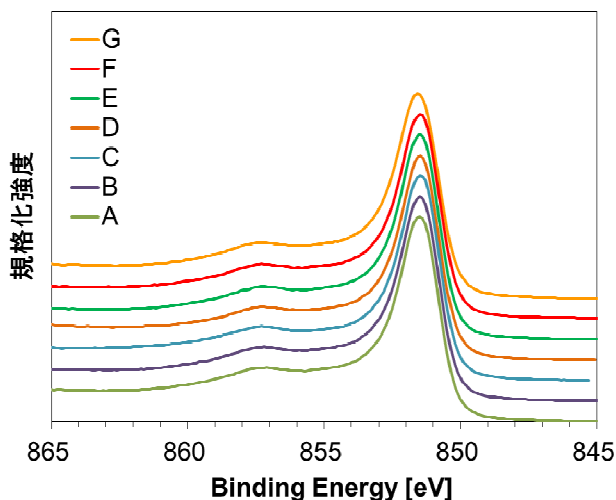


Fig. 4. Ni 2p_{3/2} 光電子スペクトル

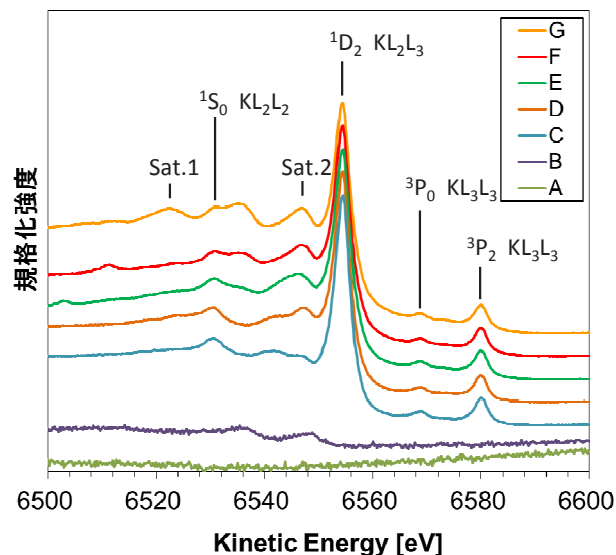


Fig. 5. Ni KLL オージェスペクトル

いた XPS 測定と同程度のエネルギー分解能 (約 1.2 eV) を確保できることを確認した。また、Ni 箔を用いた検証実験から、X 線エネルギーを連続的に変化させた測定が可能であることを確認した。HAXPES 測定において、X 線エネルギーを任意に変更できることから、埋もれた界面のような特定深さの情報をこれまでより強調した観測が可能になる。また、簡便に入射 X 線エネルギーを変化できる機能を活かして、光電子の脱出角は変えず、入射エネルギーのみを変化させた光電子スペクトルの差分情報から、平面的に限定された位置の特定深さ領域の状態分析が可能になる。

なお、今回、検証に用いたオージェスペクトルでは、エネルギー分解能が入射 X 線のエ

エネルギー幅に依存しないため、CC 分光器無での影響は小さかった。次回は共鳴 HAXPES 実験を行い、エネルギー分解能低下による影響を検証したい。

また今後、エネルギー掃引測定を効率的に活用していくには、分光器の角度制御とアナライザーによるスペクトル測定を連動させた制御ソフトウェアの開発が必要である。これが実現すれば HAXPES 装置を用いた XAFS 測定も実用的となり、オージェ電子収量法による状態選別 XAFS 測定など、産業上の応用範囲がさらに広がるものと考えている。

機能性薄膜や複合素材表層の接合界面、半導体薄膜の評価において、HAXPES は有力な結合状態解析手法である。これに X 線エネルギーといった自由度を付加することで、特定の深さ、着目したい結合にフォーカスした評価が可能となり、複雑に絡み合った結合状態の解析を効率的に進めるための新たな手段となることを期待する。

参考文献

- [1] 三村 功次郎他:SPring-8 利用課題実験報告書, 2017A0071, BL09XU (2017).
- [2] L. Kövér *et al.*: Phys. Rev. B. **73**, 195101 (2006).

サンビーム共同体 HAXPES 装置 SG 主査
株式会社コベルコ科研 横溝 臣智

