

産業界専用ビームライン (BL16XU/B2) の現状

日本電気(株) システムデバイス・基礎研究本部 基礎研究所
 (産業用専用ビームライン建設利用共同体 幹事長)
 久保 佳実

1. はじめに

BL16XU及びBL16B2の二本のビームライン(サンビーム)は、産業界専用ビームラインとして、13社・グループ^[1]が参加した「産業用専用ビームライン建設利用共同体」(以下「共同体」という)によって計画・建設され、1999年10月(1999B期)から各社の利用に供されている^[2-5]。BL16XU(挿入光源)にはX線回折、蛍光X線分析、マイクロビーム利用の各装置が、また、BL16B2(偏向電磁石)にはXAFS、X線トポグラフィ(X線反射率測定)の各装置が設置されている^[6]。初期の試用期間を除くと、参加企業による本格的な利用実験が始まってほぼ1年が経過したことになる。幸い、この間の運用は比較的順調であった。本稿では、現在までの運用状況を報告するとともに、各社から出始めた研究成果のいくつかを紹介する。

2. 利用状況

表1に、これまでの利用状況の概略を示す。期毎に多少の変動はあるものの、平均すると全ビームタイムの7割以上が各社利用に供され、3割弱が調整および共同作業に当てられている。調整は、測定装置の入れ替えに伴うもので、入れ替え時の最初の利用会社が行うことになっている。利用計画は、なるべく同種の実験をまとめるように組んではいるが、期中に数回の入れ替え作業は避けられない。共同作業というのは各社から交代で人を出して行う作業で、ビームラインの立ち上げ、立ち下げ、新規設備導入に伴う立ち上げ調整、施設側変更に伴う調整作業などがある。また、新規利用者向けなどにオンライン講習会も随時行っている。2000B期に共同作業が増えているのは、施設側変更に伴う調整作業や建設時に積み残した作業が重なったためである。定期的に

表1 サンビームの利用状況

BL16XU	全ビーム 時間(X) (hr)	各社利用時間			調整・共同 作業(W) (hr) W/X
		計画(Y) (hr) Y/X	実績(Z) (hr) Z/Y	ロス時間 (hr)	
1999B	1392	828 (59%)	786 (95%)	42	564 (41%)
2000A	2016	1512 (75%)	1462 (97%)	50	504 (25%)
2000B	1560	792 (51%)	756 (95%)	36	768 (49%)
2001A	2376	2040 (86%)			336 (14%)
合計	7344	5172 (70%)			2172 (30%)

BL16B2	全ビーム 時間(X) (hr)	各社利用時間			調整・共同 作業(W) (hr) W/X
		計画(Y) (hr) Y/X	実績(Z) (hr) Z/Y	ロス時間 (hr)	
1999B	1392	792 (57%)	671 (85%)	121	600 (43%)
2000A	2064	1488 (72%)	1417 (95%)	71	576 (28%)
2000B	1560	864 (55%)	844 (98%)	20	696 (45%)
2001A	2376	2208 (93%)			168 (7%)
合計	7392	5352 (72%)			2040 (28%)

は、調整・共同作業の部分は2割以下になり、全ビームタイムの8割以上を各社利用に供することが出来るものと思われる。

各社利用時の状況は比較的順調に推移している。初期のころには分光器の破損、水漏れ等があったが、最近はかなり落ち着いてきた。数%のロスタイムは、ビームアポートなどが中心である。

建設時に予想しなかった比較的大きなトラブルが二つあった。一つは、BMの第一分光結晶（直接水冷）の水漏れである。これは、強力放射光によるリングの硬化が予想外に激しかったために起こった。これに対しては、2000A期にはサイクル毎にリングを交換するという人海戦術でしのぎ、その後、間接冷却方式に変更することによって解決した。もう一つは、トポグラフィの不調である。SPring-8では、従来よりもはるかに高精度のトポグラフィが期待されていたが、実際には上流に置かれたBe窓の表面平滑度が十分でないために本来の性能が得られなかった。この問題は共用ビームラインでも同様に見られることで、トポグラフィに限らずきれいなイメージングのためには早急な解決が必要である。しかし、Be窓の精密研磨技術はいまだ確立しておらず、もう暫くの研究開発が必要である。共同体としては、現在トポグラフィに対する各社のニーズがあまり大きくないこともあって、当面は独自開発はせずに、施設側の研究開発がある程度進んだ段階での技術導入を考えている。現在、トポグラフィ装置は主に反射率測定に使われている。

各測定装置の使用時間を1999Bから2001A（計画）までの平均で見ると、IDではX線回折が53%と半分以上である。次いで、蛍光X線分析が30%、マイクロビーム利用が17%となっている。マイクロビームは測定技術が固まってきたこともあり、これから利用が増えると思われる。BMではXAFSが86%と圧倒的であり、残りが反射率測定（トポグラフィ）である。

各社の研究テーマは、公表されているUser Experiment Report（1999Bおよび2000A）によると以下のようなものである。まず、電気会社が多いこともあり、約37%が半導体関係の材料である。（このうち半分は現在最もホットなゲート絶縁膜関連。この他に、銅配線、シリコンウェハ汚染分析、強誘電体、化合物材料など。）次いで、リチウム二次電池（17%）や燃料電池・触媒（11%）などのエネルギー・環境関連がある。また、ハードディスク・光ディスクな

どの記録ファイル関係も15%と多い。この他には、鉄鋼関係（7%）、マイクロビーム技術開発（6%）などがある。

3. 成果紹介

サンビームのビームラインと測定系は13社の共同作業によって建設され維持管理されているが、完成後の利用は各社独立に行われており、「共同体」としての研究テーマがあるわけではない。しかし、蛍光X線分析（BL16XU）については、共同で行われた立ち上げ実験の結果が13社連名の論文として発表されているので、まずそれを紹介したい^[7]。サンビームの測定系は、使いやすいツールであることを目指したので特に変わった特徴があるわけではないが、蛍光X線分析については通常のエネルギ分散型の他に、元素分離を良くするために波長分散型の検出器も備えたという特徴がある。波長分散方式は、エネルギー分解能は高いものの検出効率が低いために、これまで全反射蛍光X線分析には使われてこなかった。今回、SPring-8の強い光と組み合わせることにより、波長分散全反射蛍光X線分析（WD-TXRF）において、 $\sim 10^{-9}$ atoms/cm²（ ~ 100 fg）という当時最高レベルの検出限界が得られた。最近、金材研の桜井氏らはBL40XUのさらに強い放射光を使うことにより、数fgオーダーという驚異的な検出限界を報告しており、この分野の一層の発展が期待される^[8]。共同体の有志会社数社では、近々、蛍光装置をBL40XUに持ち込んで施設側と共同で実験する予定である。桜井氏らの装置はエネルギー検出範囲が5～10keVの範囲であるが、我々の装置は、4種類の平板結晶を利用することでBからUまでの広い元素について測定可能、検出器が真空チャンパー中にあり軽元素測定に適している、12インチウェハがそのまま入りマッピングも可能、という特徴を備えているため、産業界へのインパクトは大きいと思われる。このような共用ビームラインとの研究レベルでの交流は、これからも積極的に進めていきたいと考えている。

この蛍光X線装置（BL16XU）を用いて、富士通の淡路らはGMRヘッド用金属多層膜の評価を行った^[9]。彼らは、いわゆるスピンバルブといわれるTα(6)/PdPtMr(25)/CoFeB(2)YCu(3)CoFeB(2)/NiFe(4)Tα(5)Si-sub多層膜（括弧内は膜厚nm）について、構成元素であるCo, Ni, Cu, TaおよびPtの蛍光X線強度を斜入射角度に対して測定した

(図1)。周知のように、Co, Ni, CuのK線および Ta, PtのL線のエネルギーは近接しているため、それらを分離測定することは従来のエネルギー分散では不可能であり、今回サンビームで開発した波長分散蛍光X線分析によって初めて可能になった。彼らは、その蛍光X線データと反射率データを解析することにより各金属層のプロファイルを求め、界面の急峻さが熱処理によって弱くなっていることを明らかにした。彼らはまた同じ手法によって、Ta₂O₅ゲート絶縁膜のTiN/Ta₂O₅(5nm)/Si構造についても調べ、900 以上の急速熱処理によってTaがTiN層中に拡散する様子を明らかにした^[10]。

マイクロビーム利用 (BL16XU) では、日立の平井らによって精力的に技術開発が進められており、サブミクロンビーム (0.51μm × 0.86μm) の生成、毛髪断面やCu配線の蛍光マッピングなどが報告されている^[11]。強誘電体PZT薄膜では、薄膜の中央部とコーナー部でXANESプロファイルに差があり、コーナー部が劣化していることが指摘されている^[12]。

X線回折 (BL16XU) でもSPring-8の特徴を生かした研究がいくつかある。日立の上田らは、格子定数のよく似たCo, Cu, NiFeを含むGMR極薄多層膜 Ta(20 Å)Cu(22 Å)Co(5 Å)NiFe(30 Å)Co(5 Å)について、異常分散効果を用いることにより、Cu膜とNiFe膜からの回折ピークの分離に成功した^[13]。彼らは、CuとNiのK吸収端波長とそこから外れた波長について斜入射面内回折を行い、回折パターンの差分からそれぞれの回折ピークを求めた。このような極薄膜の評価はSPring-8でなければ不可能であろう。

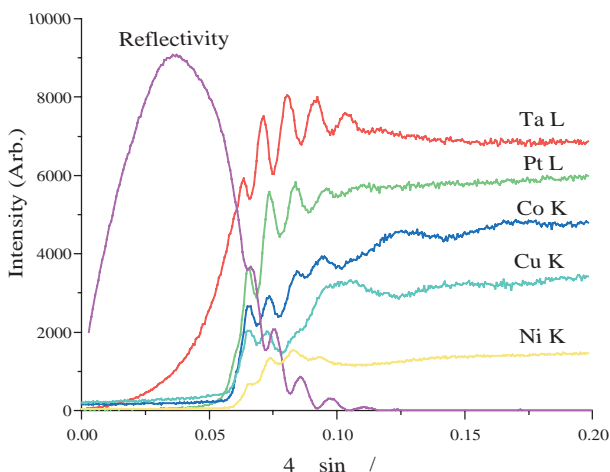


図1 GMR多層膜の蛍光X線と反射率の斜入射角度依存性

住友電工の山口らは高炭素鋼中のセメントイト (Fe₃C) の結晶性を評価した^[14]。通常のX線回折では十分なピーク強度が得られないが、平行度が高く強度が大きい放射光を用いることによって、セメントイト相の回折ピークの半値幅を精度よく測定することが出来た。その結果、伸線後の熱処理温度の上昇とともに半値幅が小さくなり結晶性が回復していることが判った。

豊田中研の加藤らは、PSPCを用いて、相変化型光ディスク材料であるGe₂Sb₂Te₅(厚さ20nm)の結晶構造を400 Åまでその場観察することに成功した^[15]。強い放射光を用いることにより、実際の光ディスクの膜構成のまま測定することが可能になった。試料の温度誤差は2 Å以下で、1回の測定に要する時間は2秒であった。160 Åでのアモルファスからfccへの相転位と、280 Åでのfccから六方晶への相転位が明瞭に観察された。

反射率測定 (BL16B2) では住友電工の芳賀らによるGaAs基板上アモルファスSiNx膜の界面構造解析がある^[16]。種々のプラズマCVD条件で作製したSiNx/GaAs膜のX線反射率を入射角2.5度以下で測定し、構造モデルにフィッティングすることによって界面構造の違いを解明した。作製条件に応じて、SiNx/GaAs界面に数nm以下のSi-rich層やGa₂O₃層が形成されることが判明した。

XAFS (BL16B2) では、電池、触媒、鉄鋼などのバルク材料の研究が多く行われている。豊田中研の野中らは、Co添加によって安定性を高めたりリチウム二次電池正極材料LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂について、サイクル劣化と高温保管劣化の原因を調べるために、Ni及びCoのin situ XAFS測定を行った^[17]。彼らは電池を組んだ状態で (正極材料を取り出さずに) 測定するために、上下面にBe窓を設けた特別なコイン型電池を工夫した。初期状態の試料では、Ni及びCoのK吸収端XANESスペクトルは、電池の充放電に伴うイオン価数の変化 (Ni³⁺/Ni⁴⁺, Co³⁺/Co⁴⁺) を反映した明瞭な化学シフトを示した (図2)。しかし、充放電サイクルあるいは高温保管によって電池容量が減少した試料では、化学シフトは非常に小さくなりスペクトル形状は充電状態に近いものであった。一方、NiのEXAFSからは、最近接Ni-O距離に相当するフーリエ変換ピークの大きさが充放電に伴い大きく変化することが観察された。これは、充電によって、ヤン・テラー効果の大きなlow spin Ni³⁺(3d⁷) からヤン・テラー効果のないNi⁴⁺(3d⁶) に変わることにより、NiO₆八面体の歪みが解消さ

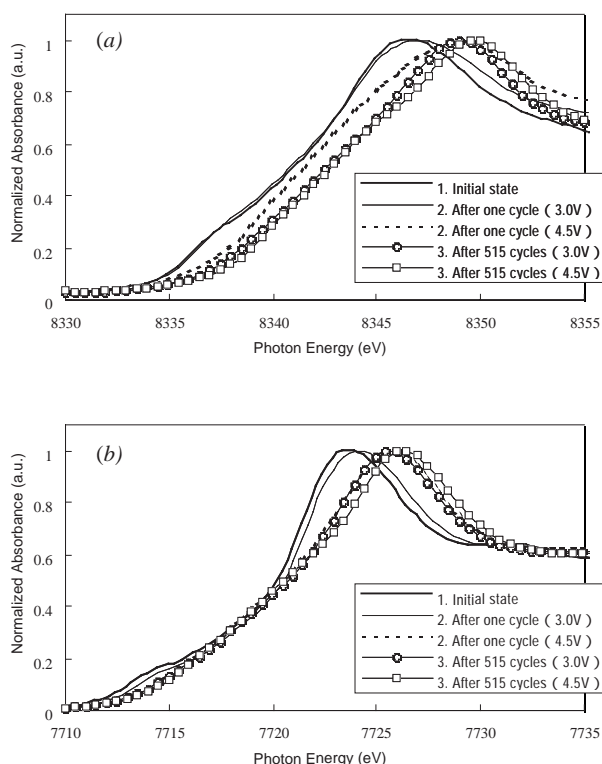


図2 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂のXANESスペクトル、
(a) Ni K吸収端、(b) Co K吸収端。

れるためであると解釈される。この場合も、劣化した試料についてはピークの大きさは充電状態（歪みのない状態）に近いままほとんど変化せず、XANESの場合と同様の傾向を示した。

同じく豊田中研の長井らは、自動車用三元触媒の助触媒として重要なCeO₂-ZrO₂複合酸化物の構造をXAFSによって調べた（BL01B1も併用）^[18]。Ce及びZrのK吸収端EXAFSからそれぞれの周りの局所構造を求めた。酸素貯蔵・放出能（OSC）の異なる3つの試料を調べた結果、最も高いOSCを持つ試料では、CeとZrが原子レベルで均一に固溶していることが判明した。

神戸製鋼所の中山らは鉄さびの局所構造をXAFS（BL16B2）で分析した^[19]。鉄鋼にTiを添加すると耐食性が改善されるが、その機構を解明するためにTi含有FeOOHさびのTi周りのXANESスペクトルを測定した。その結果、Tiの状態はアモルファス型のTiO₂に近いことが判明した。

以上、最近の成果をいくつか紹介したが、あくまでも外部公表されている中から筆者が主観で選んだものであり、この他にも様々な成果が蓄積されていることをお断りしておく。

4. 運営体制と今後の課題

サンビームは13社からなる共同体によって運営されているが、運営に関してはまだ多くの問題が残されているのも事実である。一番大きな問題は、関係者が全国に散らばっているために、必要な現地作業を出張ベースで行わなければならないということである。理想的には現地に1~2名の常駐者がいればかなりの部分が賄えるのであるが、適切な人材を確保することが必ずしも容易ではなかった。その代償として、調整作業や保守点検のために、去年は延べ300日近くの出張作業があった。1社あたりになると20日以上になるわけで、各社にとってかなりの負担である。また、常駐者がいないことは施設側との連絡にも支障をきたすことになる。幸い、施設側にはこのような共同体の特殊事情をご理解いただき、なんとか運用を続けて来ることが出来た。この場をお借りして改めて御礼申し上げる次第である。

来年度以降については、JASRIとの間で業務委託契約を結ぶことにより、専任の常駐者を1名確保できる見通しを得ている。この体制がうまく機能するようになれば、各社の負担が大幅に軽減するとともに、施設側との連絡調整にも迅速に対応できるようになるであろう。

このような経緯を辿った背景には「専用ビームライン」のあり方に関わる一般的な問題があるように思われる。現行の枠組みにおいては、専用ビームラインはあくまでも私的なものであって、施設側からのサポートは最小限のものに限られている。というよりも、公的な性格を持つ財団が私的な専用ビームラインに関わることで自身が制度的に難しいのである。例えば、ビームライン管理の一部業務を有償でお願いしようとしても制度的な道が用意されていない。これは、専用ビームラインとしては非常に困惑するところである。というのは周知のように、ビームラインの維持管理という仕事は非常に波が大きいからである。定期点検や故障時・緊急時には多数の人手がいる一方で、その他の多くの時間はいわゆる待機業務になってしまう。この波を平滑化するために、共用ビームラインの場合には複数のビームラインを複数の人間で管理する、という体制がとられている。しかし、専用ビームラインではそうはいかない。現実問題として、来年度は常駐者1名を確保することになっているが、年間を通した平均的な作業量は1名で十分であるにもかかわらず、繁忙期には各社からの応援が絶対必要である。

専用ビームラインは、特定の者が占有的に利用す

るものであり、そういう意味では私的なものに違いない。しかしそれは、SPring-8という莫大な国家投資によって作られた国民の共有財産を、それぞれの分野で有効に活用し、最終的には（企業活動を通じてであれ）国民の福利として還元しようという点において、共用ビームラインと些かも変わるものではない。まもなく、産業利用を目的とした「共用」ビームラインが稼動することになっている。これは即ち、産業利用がまさに「公的なミッション」の一つであることを高らかに宣言したものであり、産業界としては大いに期待したいところである。われわれは、そのような計画のない時から、先陣を切って産業利用を推進してきたという自負がある。そのために、建設資金を投入し、人を出し、そして漸く成果を出す段階に至った。言うまでもなく、われわれはこれからもサンビームの運営に責任を持ち必要な経費を賄っていく。しかし、SPring-8という施設の特異性から、ビームラインの維持管理ひとつとっても施設側の協力が欠かせないのである。無償のサポートを求めているのではない。数十本のビームラインの一つとして共通に管理されることによる計り知れないメリットを、正当な対価で得たいということである。このような希望が叶うような、フレキシブルな仕組み作りを切に願うものである。

最後に、サンビームの利用に関し日頃からお世話になっている、JASRIの上坪所長をはじめとする関係各位に御礼申し上げます。また、執筆にあたりご協力いただいたサンビーム共同体の関係各位に感謝いたします。

参考文献

- [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、電力中研）、東芝、豊田中央研究所、日本電気、日立製作所、富士通研究所、富士電機総研、松下電機産業、三菱電機（五十音順）。ホームページは、<http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [2] 古宮聰：SPring-8利用者情報Vol.2, No.4(1997)18.
- [3] 平井康晴ほか：SPring-8利用者情報Vol.4, No.4(1999)16；泉 弘一ほか：ibid. Vol.4, No.4(1999)20.
- [4] 川戸清爾：放射線と産業, No.86(2000)48.
- [5] 久保佳実：日本放射光学会誌13(2000)357.
- [6] 各装置の概要と使用結果は、[3]、[4]及び、第13回日本放射光学会年会（2000年1月8日、岡崎）、第4回SPring-8シンポジウム（2000年10月19日、SPring-8）で報告されている。
- [7] N. Awaji et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **39**(2000)L1252.
- [8] 桜井健次：SPring-8利用者情報Vol.6, No.1(2001)35.
- [9] N. Awaji et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)251. 淡路直樹、武石俊作、野村健二、古宮聰：第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(2000)581. SPring-8 Research Frontiers 1999/2000 (in press)
- [10] N. Awaji et al. : SPring-8 User Experiment Report No.5(2000A)373.
- [11] Y. Hirai et al. : SPring-8 User Experiment Report No.5(2000A)363.
- [12] K. Ogata et al. : SPring-8 User Experiment Report No.5(2000A)365.
- [13] K. Ueda et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)250.
- [14] K. Yamaguchi et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)247., ibid. No.5(2000A)381. 山口浩司、阿部望：材料とプロセス（日本鉄鋼協会講演論文集）**33**(2000)537.
- [15] N. Kato et al. : SPring-8 User Experiment Report No.5(2000A)387.
- [16] K. Haga et al. : SPring-8 User Experiment Report No.5(2000A)408.
- [17] T. Okamoto et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)264., ibid. No.5(2000A)396. T. Nonaka et al. : J. Synchrotron Radiation(2001)(in press). SPring-8 Research Frontiers 1999/2000 (in press)
- [18] Y. Nagai et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)276., ibid. No.5(2000A)399. Y. Nagai et al. : J. Synchrotron Radiation(2001)(in press). SPring-8 Research Frontiers 1999/2000 (in press)
- [19] T. Nakayama et al. : SPring-8 User Experiment Report No.4(1999B)269., ibid. No.5(2000A)414. 中山武典ほか：材料と環境2000講演集、121. 社団法人腐食防食協会(2000)

久保 佳実 *KUBO Yoshimi*

日本電気(株) システムデバイス・基礎研究本部 基礎研究所
〒305-8501 茨城県つくば市御幸ヶ丘34
TEL : 0298-50-1186 FAX : 0298-56-6137
e-mail : y-kubo@bc.jp.nec.com