

# 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

BL16B2 (サンビームBM) は、BL16XU (サンビームID) とともに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<sup>[1]</sup>、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<sup>[2]</sup>

BL16B2の基本仕様は、表1の通りである。実験ハッチ内には大型定盤が設置され、その上に3台のゴニオメータを配備し、XAFS測定、X線トポグラフィや反射率測定などの精密X線光学実験を行うことができる (ビームラインの配置図は前節BL16XUの図1に示す)。また、2005年度にCOやNOなどの毒性ガスや、H<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>等の可燃性ガスをBL16B2実験ハッチに安全に供給し排気するための「その場計測用ガス設備」を設置し、2006年度にはXAFS測定時間の大幅短縮を可能にするQuick XAFS計測系を導入した。これらを併用することで、触媒などの材料が反応ガス中で変化する過程を時分割でXAFS解析することが可能となった。

## 3. 設備更新計画の立案

BL16B2においても、BL16XUと同様、再契約に合わせて設備更新を行う計画を立案し、再契約後の利用を新しい設備

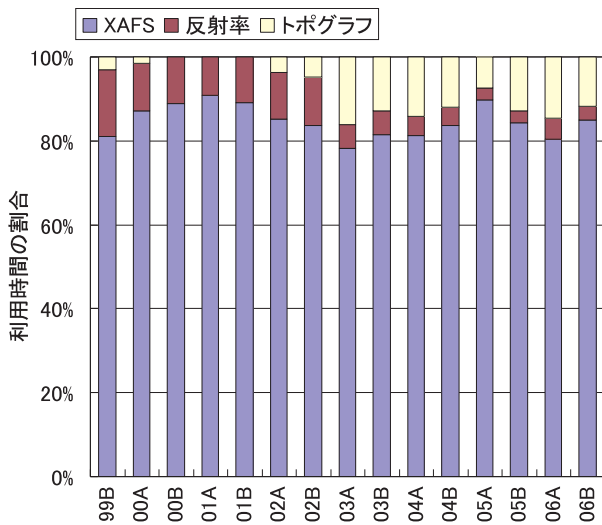


図1 装置の利用割合 (BL16B2)

表1 BL16XUの基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5keV~113keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si (111)、Si (311)、Si (511))
光子数	~10 <sup>10</sup> photons/s
ビーム径	0.1mm(H)×~0.1mm(V) ミラー使用 40mm(H)×~2mm(V) ミラー無し

でスタートすることとした。XAFSに対してはppmレベルの微量元素に対するニーズが高まっていることを踏まえ、新規に19素子SSDを導入する。また、現在の大型定盤をコンパクト化し、空いたスペースに4軸回折計を新設し、高エネルギーX線による材料深部の歪み解析などを可能とする。さらに、回折系の2θアームに搭載可能な小型X線カメラを導入し、自由な配置の下でトポグラフィやCTの実現を目指す。

## 4. 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。

装置別の利用割合を図1に示すが、XAFS測定が80%以上を占めている状況は2006A・B期でも変わらなかった。一方、

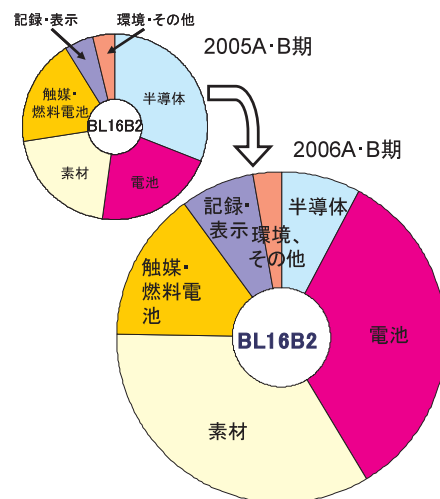


図2 利用分野の割合 (BL16B2)

[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)。

利用分野については図2のとおり、半導体分野が減少し、電池や素材分野での利用が主流となってきた。特に電池材料等のin-situ分析が積極的に行われている。

5. 主な研究成果

BL16XU/B2成果報告会（サンビーム研究発表会）を2001年から開催しており、本年度は第6回目として2006年9月5日～6日に開催した<sup>[3][4]</sup>。この発表会の詳細については前節BL16XUを参照されたい。

以下にBL16B2を利用した研究成果について紹介する。

2006年度に導入されたQuick XAFSにより、in-situでさび生成過程の追跡が行われた。耐食性を向上させた耐候性鋼は橋梁用構造材料として用いられているが、さびの生成機構自体は未解明な点も多い。さび生成挙動を時分割で直接的に評価できる手法が確立できれば、材料開発の効率化や製品品質の向上への寄与が見込める。そこで人工的に生成したさびに対してQuick XAFSによる測定を行った。測定の結果、図3に示す通り、Feさび生成過程の初期変化 $Fe(OH)_2 \rightarrow$ Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)を時分割で連続的に評価することができた。今後、耐食性向上に著しく効果のある微量成分添加時の生成挙動変化を詳細に解明できる見通しも得られたため、さび生成機構解明における大きな前進が期待されている。

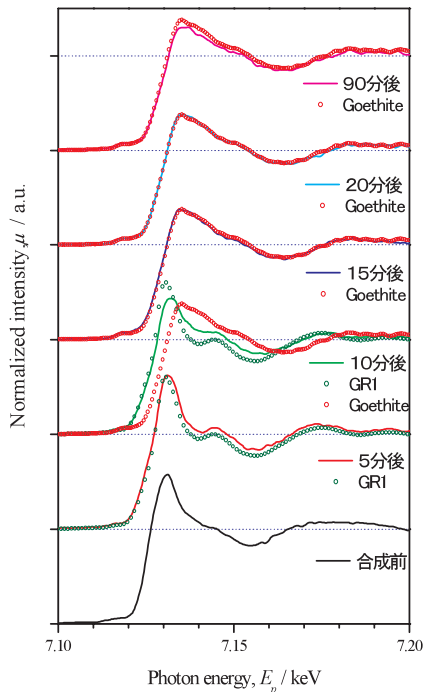


図3 Feさび生成過程におけるXANESスペクトル変化 (Fe K吸収端)

リチウムイオン2次電池電極材料の開発にとってXAFSは不可欠な手法となりつつあり、BL16B2においても積極的に利用されている。正極材料の一つである $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ は $LiCoO_2$ よりも高容量でかつ $LiNiO_2$ の弱点である熱不安定性を改良した材料であるが、長期の耐久性には課題が残る。

そこで、未耐久、繰り返し充放電試験後（60℃、1000回）、満充電保存後（60℃、1年間）の3種類の試料を準備し、転換電子収量法を用いた表面敏感XAFS法と通常の透過XAFS法とを併用して劣化機構の解明を目指した。その結果、図4に示すように、同じLi量であっても、繰り返し充放電試験後・満充電保存後では、未耐久試料よりもNi価数（Li量変化に起因する電荷変動を補償）が低下し、この傾向は表面でより顕著であることがわかった<sup>[5]</sup>。

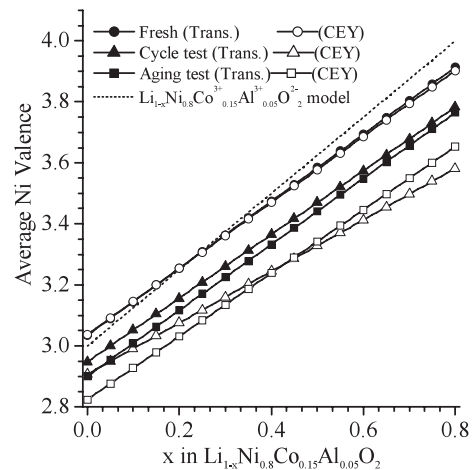


図4  $Li_{1-x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 中のXとNi価数との相関。(実験値をもとに最小二乗法で得た直線を示したもの。)

微量な物質の化学形態分析においては、石炭や石炭灰に含まれる微量化学物質の化学状態が分析されている<sup>[6]</sup>。BL16B2の多素子シリコンドリフト検出器(SDD)やBL16XUの波長分散型蛍光X線分析装置を蛍光XAFS法に適用することにより、1mg/kg (=1ppm)程度以下の分析下限濃度を達成でき、また標準物質との対比により、この濃度レベルにおいて多様な形態で混在する微量な物質の化学形態を特定可能であることを明らかにした(図5)。

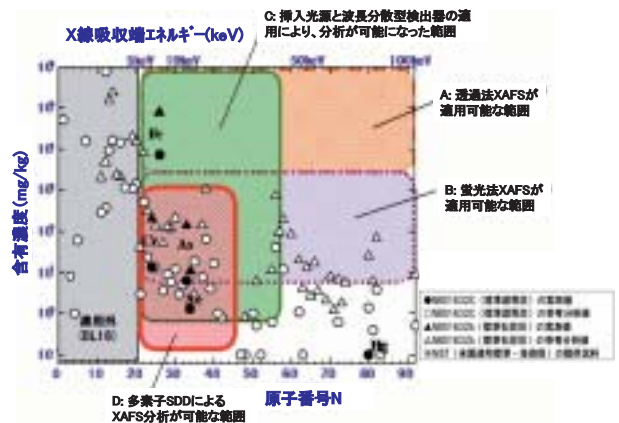


図5. 検出器の違いによるXAFS測定法と適用可能な濃度範囲

半導体・分野ではLSIの高速化や微細化に向けた研究開発が進んでおり、これにXAFSが利用されている。LSIのさらなる高速化実現のため至シリコン層の導入が進められており、

Geを少量含むSiGe層形成プロセス開発が盛んとなっている。Ge量増加と共にいわゆるVegard則に従って格子定数は大きくなるが、これが完全固融によるものかGeクラスタが形成されているかどうか、シリコン基板上的約100nm厚SiGe薄膜について転換電子収量XAFSにより調べられた。例として図6にGe濃度が10~20%で得られたGe原子回りの動径分布曲線を示す。解析の結果、Geが20%まではGe原子周りはSiが4配位しているが、これを超えるとGeが部分配位し、70%まで増加すると配位する4原子は全てGeになることがわかった。別途行った断面TEM解析ではGeが20%を超えると膜中に転位が観察され、Ge-Ge配位が生成始めると共に転位生成による歪緩和が生じる関係が見出された [7]。

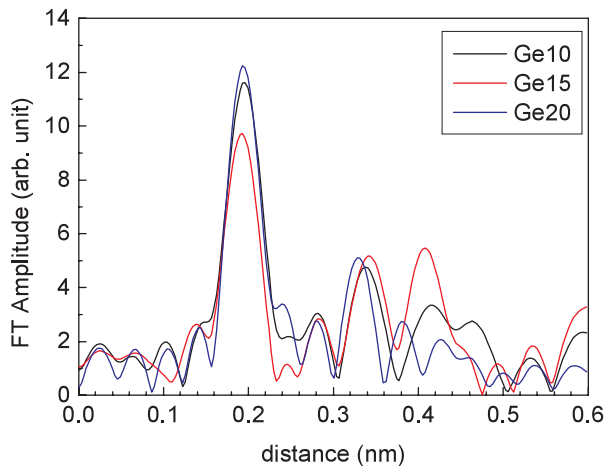


図6 Ge原子回りの動径分布関数 (Ge濃度10~20%)

LSI微細化に不可欠な高誘電体ゲート絶縁膜のXAFS解析も行われている。LaAlO<sub>3</sub>薄膜はSi基板との反応層を形成しにくい等の利点があり、次世代の高誘電体ゲート絶縁膜として有望視されているが、その物性は成膜、熱処理条件などにより大きく変化する。このような非晶質薄膜の物性を評価する方法として、EXAFSによる局所構造解析が検討された。膜厚10nmのLaAlO<sub>3</sub>薄膜について、7素子シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光収量法により測定したところ、図7に示すように、熱処理前後でLa-L<sub>3</sub> XAFSスペクトルに差異が認められた。残念ながら、エネルギーの近いLa-L<sub>2</sub>吸収端の影響により、通常のフーリエ変換を用いたEXAFS解析はできなかったが、標準スペクトルとの比較から、熱処理による結晶化の割合を定量的に評価できることが確認できた。結晶性に加えて、XANES領域からは結合状態や配向性に関する情報が得られることから、今後の応用が期待される [8]。

GaN系窒化物半導体を用いた青紫半導体レーザや青色及び緑色LEDは、高密度光記録システムや屋外ディスプレイのキーデバイスとして開発され、さらなる高性能化が期待されている。それには、GaN量子井戸発光層の物性評価とその制御が必要不可欠である。GaN量子井戸の物性評価法としてXAFS法が適用され、その有効性が調べられた。試料には、サファイア基板上にMOCVD法で成長したGaNN/

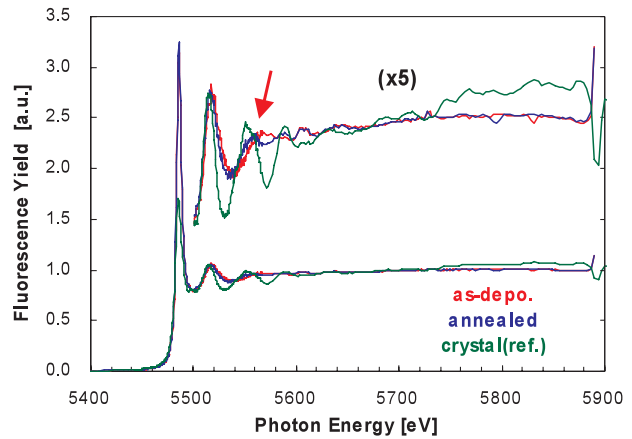


図7 LaAlO<sub>3</sub>薄膜およびLaAlO<sub>3</sub>単結晶のLa-L<sub>3</sub> EXAFSスペクトル

GaN多重量子井戸 (井戸数4) と、同一ウェーハ部を、窒素ガス雰囲気中、1000℃でアニール処理をしたものを用いた。図8に示したXANESスペクトルから、アニールにより吸収端がわずかに低エネルギー側にシフトすることがわかった。アニールにより、In単体成分がわずかに偏析したか、In周りの局所構造の乱れが引き起こされた可能性があり、この現象が光学的特性の低下の一因であると考えられる。

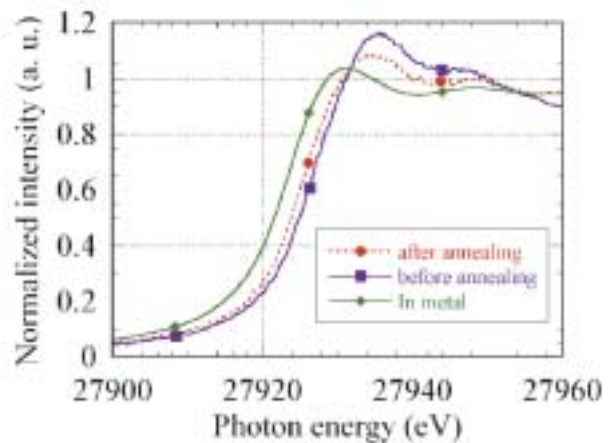


図8 GaInN/GaN量子井戸アニール処理前後およびInメタルのXANESスペクトル

BL16B2ではX線イメージングの実験も行われている。素子不良の原因としてLSIパッケージ封止によるひずみの影響が考えられるため、封止されたSiチップの形状及び歪の2次元分布を非破壊で迅速に評価することを目的として、高エネルギーX線 (20keV) による透過X線トポグラフィ法が開発された。図9および図10は各々、本手法により得られた試料形状および歪の2次元分布である。Siチップの形状および歪分布は、素子構造を反映していることが明らかになった。

関西電力 (株) 研究開発室 電力技術研究所  
出口 博史

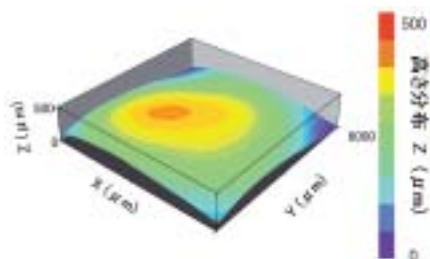


図9 封止されたSiチップの形状

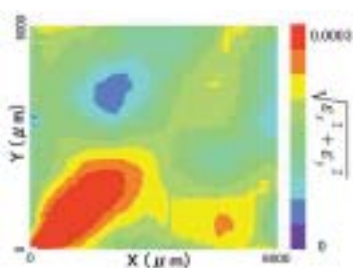


図10 封止されたSiチップの2次元歪分布

参考文献

- [1] 泉弘一、他： SPring-8利用者情報、 4 (1999) 20;  
久保佳実: ibid. 6(2001) 103.
- [2] 第13回日本放射光学会年会 (2000/1/8、 岡崎) で  
報告.
- [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] T.Nonaka et al. : J. Electrochemical Soc. 154 (2007)  
A353-358.
- [6] 山本、栃原：「XAFSによる電池・触媒材料の機能解明  
と火力発電技術への適用」、SPring-8の高輝度放射光  
を利用した先端触媒開発、ISBN4-86043-137-5、pp.  
373-381 (2006).
- [7] Y. Uehara, et al. : AVS 53rd International  
Symposium, EMTh-P28 (2006/11/12-18, San  
Francisco).
- [8] M. Yoshiki et al. : SPring-8利用報告書  
2006B5360.  
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport>