



# 放射光分析用住友電工ビームライン

Sumitomo Electric Beamlines for Materials Characterization Using Synchrotron Radiation

山口 浩司\*  
Koji Yamaguchi

飯原 順次  
Junji Iihara

上村 重明  
Shigeaki Uemura

斎藤 吉広  
Yoshihiro Saito

強力なX線である放射光を用いることで、材料やデバイス中の構成元素の化学結合状態や原子レベルでの構造、プロセス中の反応解析など、高度な分析を実施することができる。これらを日常的に利用して、開発の加速、製品の信頼性向上などを図るため、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターに、当社が利用できる放射光ビームラインを建設した。本ビームラインは「住友電工ビームライン」と称し、軟X線用と硬X線用の2本より構成されており、X線吸収分光、光電子分光、X線回折、小角散乱の測定が可能な構成となっている。2015年2月に設置工事に着工し、2016年11月より実際の解析に供している。

Using strong synchrotron x-rays, advanced characterization can be performed for chemical-bonding states, atomic structures, and chemical reactions. We have constructed beamlines of our own called "Sumitomo Electric Beamline" in the SAGA Light Source to develop new materials and devices as well as improve existing products with advanced characterization. In our two beamlines using hard and soft x-ray, absorption spectroscopy, diffraction measurement, small-angle scattering, and photoelectron spectroscopy are performed. We began the construction of the beamlines in February 2015 and started operation in November 2016.

キーワード：放射光、X線吸収分光、X線回折、小角散乱、光電子分光

## 1. 緒言

極めて強力なX線源である放射光<sup>\*1</sup>を用いることで、材料中の化学結合状態や原子レベルの構造、プロセス中の反応などの高度な解析が可能となる。当社でも、これまで様々な材料・デバイス・プロセスについて放射光を用いた解析を行ない、製品開発や不良解析に活用してきた<sup>(1)~(4)</sup>。製品の高機能化に伴って放射光分析を日常的に活用したいというニーズが高まっていたが、共用のビームライン（放射光を利用するための実験設備）では、利用機会に制約があることがネックとなっていた。

そこで当社および当社グループが利用できるビームラインの設置に関し、2011年より検討を開始した。その後、2015年に佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター<sup>(5)\*2</sup>内に「住友電工ビームライン」と称する設備の設置を着工、2016年11月から稼働し、種々の解析に供している。

本稿では、ビームラインの構成及び実施できる分析について詳しく述べる。

## 2. ビームラインの構成

住友電工ビームラインでは、0.05 keV~35 keVという広範囲のエネルギーのX線を利用できるように設計した。これは、後述するX線吸収分光を用いて元素の化学結合状態を解析するには、その元素に固有の吸収端と呼ばれるエネ

ルギーのX線が必要であるが、当社および当社グループの製品の構成元素が多岐にわたるため、幅の広いエネルギーの利用が必須となっているためである。

このような幅の広いエネルギー領域を一つのビームラインでカバーすることは不可能である。このため、2 keV~35 keVをカバーする硬X線ビームライン（BL16）と0.05 keV~2 keVをカバーする軟X線ビームライン（BL17）の2本のビームラインを設置することとした。ビームライン全体の平面図を図1に、緒元を表1に示す。

以下、測定に適したX線を測定機器に導く光源・輸送部、測定機器について述べる。

## 3. 光源・輸送部

光源から出るX線は様々なエネルギーの混じりあった白色X線であり、発散光であるため、ここから各測定に適したエネルギーのX線を選別し、測定機器の試料位置で十分な強度を持つように集光・成形する機能を持つのが輸送部である。以下、各ビームラインについて述べる。

### 3-1 硬X線用ビームライン：BL16

硬X線ビームライン（BL16）では、よりエネルギーの高いX線を得るため、4 Tの超電導電磁石を用いたウィグラ<sup>(6)\*3</sup>を電子蓄積リングの直線部に増設し、これを光源としている。

ウィグラから出たX線から、測定に用いる特定のエネル

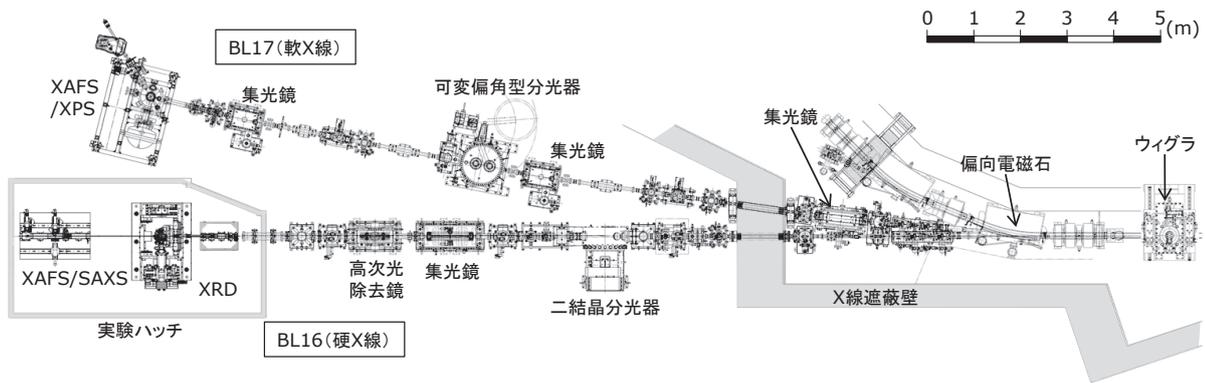


図1 ビームラインの構成

表1 各ビームラインの緒元

	硬X線用ビームライン：BL16	軟X線用ビームライン：BL17
光源	4 T 超伝導ウィグラ	偏向電磁石
分光器	二結晶分光器 InSb111、Si111、Si311	可変偏角型回折格子分光器 400/1000/1400/2200 本/mm
光子エネルギー	2 keV ~ 35 keV	0.05 keV ~ 2 keV
光子数	$10^{10}$ 個/s @ 10 keV	$10^9$ 個/s @ 0.6 keV
エネルギー分解能	$E/\Delta E = 5000$ @ 10 keV	$E/\Delta E = 3600$ @ 0.4 keV
集光サイズ	1 mm (水平) × 0.2 mm (垂直)	1 mm (水平) × 0.05 mm (垂直)
測定手法	X線吸収分光、X線回折、小角散乱	X線吸収分光、光電子分光

ギーを持つX線を選別するため、二結晶分光器を設置している。分光結晶としてInSb111、Si111、Si311の3種を用意して、これらを取り換えることで、2 keV~35 keVという広範囲のエネルギーを持つX線の利用を可能としている。

エネルギーを選別したX線は光源から発散しているため、円筒形状の集光鏡を用いて測定機器の位置に集光するように設計している。更に余分なX線である高次光を除去するための平面鏡を設置している。

BL16の実験ハッチ内の試料位置で測定した、実際に測定に供することのできるX線の強度（光子数、Photon Flux）

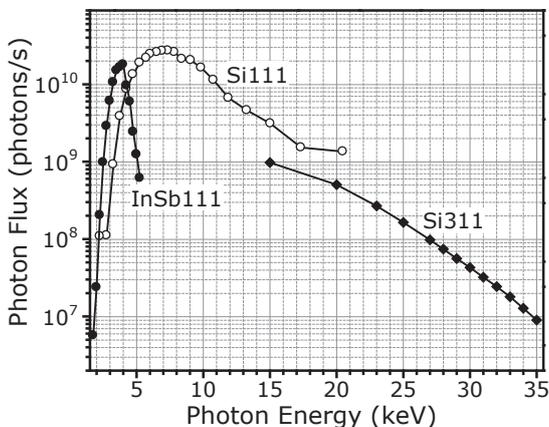


図2 BL16のX線強度（光子数）

を図2に示す。X線強度は実験ハッチ内に設置したイオンチャンバーで得られる電流から光子数に換算したものである。このように、35 keVまでのX線発生を確認し、エネルギー分解能 $E/\Delta E$ は10 keVで、5000であった。

### 3-2 軟X線用ビームライン：BL17

BL17の光源は電子蓄積リングの1.46 T偏向電磁石である<sup>(5)※4</sup>。ここから出た白色X線は3枚の集光鏡と可変偏角型分光器と呼ばれる回折格子を用いた分光器を用いて必要なエネルギーを選別すると同時に測定装置の試料位置に集光させている<sup>(7)</sup>。

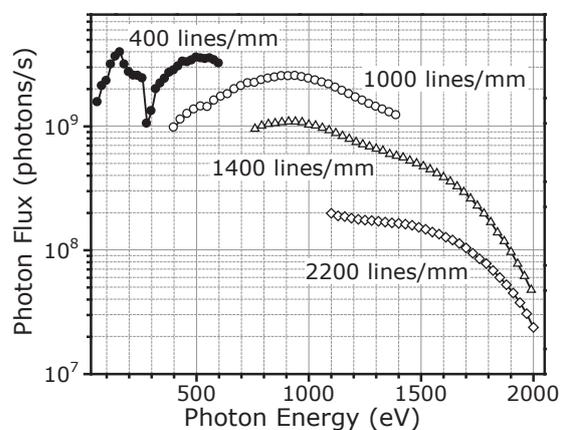


図3 BL17のX線強度（光子数）

回折格子としては、400 本/mm、1000 本/mm、1400 本/mm、2200 本/mmの4種を、使用するエネルギーと必要なエネルギー分解能に応じて切替えて使用している。

軟X線は希薄なガスでも吸収されて強度が低下するため、ビームライン全体を超高真空としている。

試料位置でのX線強度（光子数、Photon Flux）を図3に示す。X線強度は測定機器用の超高真空チャンバー中に設置したフォトダイオードの電流から求めた値である。また、エネルギー分解能については、窒素ガスの透過スペクトルから、 $E/\Delta E$ は3600であった。

#### 4. 測定装置

以下、各々のビームラインに設置した測定装置の概要と試用測定の結果を示す。

##### 4-1 硬X線吸収分光 (XAFS)

XAFSはエネルギーを走査しながら、試料のX線吸収率を測定し、各元素の吸収端近傍のX線吸収スペクトルからその元素の結合状態や配位に関する情報を得るものである。このため、精密に入射/透過X線強度を測定するためのイオンチャンバーと計測系を備え、透過XAFS測定を可能としている。更に、バルク試料等でX線が透過できない場合には、蛍光X線を用いる蛍光XAFSや放出される二次電子を用いる電子収量XAFS測定を行なうため、四素子のシリコンドリフト検出器 (SDD: Silicon Drift Detector) と転換電子検出器を設置している。

また、試料表面を測定する際に用いられる斜入射測定を実施するために、試料へのX線の入射角が精密に設定できる試料台を採用している。

これらの検出器や試料台は実験ハッチ内の下流側に設置した光学架台上に目的や試料に応じて自由に配置できるようにしている。

更に、吸収端エネルギーが低く、大気中で減衰が大きい硫黄やリン等の測定のため、上流の架台上にヘリウム雰囲気下で蛍光XAFSと電子収量XAFSが測定できるチャンバーを設置している。

BL16で測定されたXAFSスペクトルを図4と図5に示す。

図4は、BL16で利用可能なエネルギーの下限に近い吸収端エネルギーを持つリンをHe雰囲気下で測定した結果である。一方、図5は上限に近い吸収端を持つ錫の測定結果である。何れも、良好なスペクトルが得られており、化合物による形状の違いが明瞭に見えている。

##### 4-2 X線回折 (XRD)

X線回折は、結晶性の試料にX線を入射させ、回折されてきたX線の向き（回折角）や強度を精密に測定することで、結晶の乱れ（歪）や残留応力を測定する手法である。このための装置（回折計）は、市販の回折計と機能的には大きくは変わらないが、大型の部品等の測定やその場測定で雰囲気を制御する試料台を搭載するため、試料周りの自

由度を上げ、100 mm×100 mm×100 mm・10 kgまでの試料を搭載できるようにしていることが特徴である。また、装置自体が大型であり、入射X線の平行度が高いことから、高精度の測定ができることが放射光を利用する長所となる。

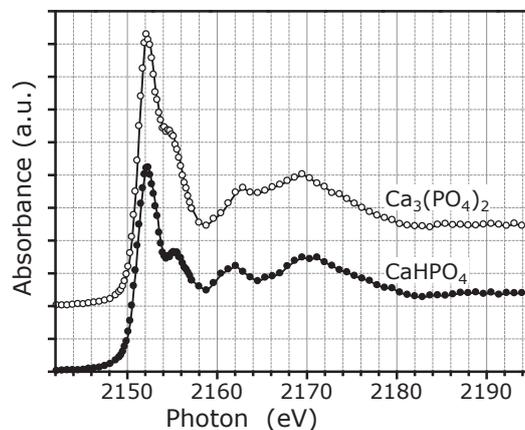


図4 BL16で測定したリンの電子収量法XAFSスペクトル

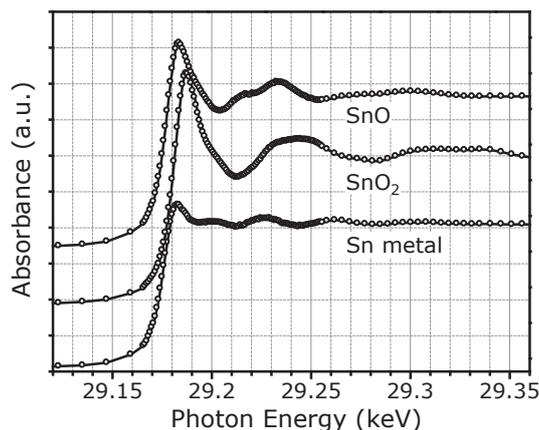


図5 BL16で測定した錫の透過法XAFSスペクトル

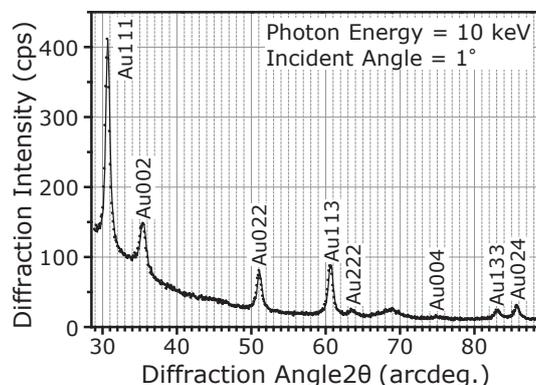


図6 BL16で測定した金薄膜のX線回折パターン

図6には、測定例として、Siウエハ上に約10 nm厚さに成膜した金薄膜からの回折パターンを示す。このような薄膜でも十分な回折強度が採れることがわかる。

#### 4-3 X線小角散乱 (SAXS)

小角散乱は樹脂等でマイクロ組織を定量化するのに用いられている手法であり、X線回折よりも低角度側に散乱されてくるX線の強度分布から組織のサイズや分散を定量化することが可能である。

BL16では、実験ハッチ内の下流の光学架台上に二次元検出器を設置し、上流の光学架台に試料を設置して、その間に空気による散乱を抑えるため、減圧されたパイプを設置するようにしている。二次元検出器は縦横に走査する機能を持ち、大凡200 mm角の撮影範囲を持つ。

なお、上述の標準的な配置では、試料から検出器間の距離（カメラ長）は3 mであるが、試料を回折計や下流光学架台上に設置することで、0.3 m~3 mのカメラ長を選択できるようにしている。

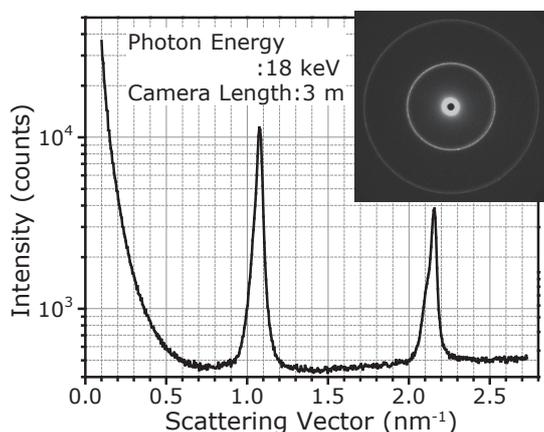


図7 BL16で測定したベンゼン酸銀の小角散乱プロファイルと散乱パターン（右上）

図7は小角散乱で標準試料として用いられるベンゼン酸銀の測定結果であり、二次元の散乱パターンから、散乱プロファイルが取得できることを確認した。

#### 4-4 軟X線吸収分光 (XAFS)

軟X線は一般には、試料を透過することが不可能である。このため、XAFS測定は試料から放出される蛍光X線または試料に流れる電流の何れか若しくは両方を測定できるようにBL17の超高真空測定チャンバーに計測機器を設置している。

図8はLiの測定例であるが、水素とヘリウムは原理的にXAFS測定ができないため、XAFSの対象となる最も軽い元素の測定が可能であることが確認できた。

一方、図9はBL17のエネルギー範囲の上限近傍に吸収端がある、Siの測定結果を示す。試料電流法 (Electron

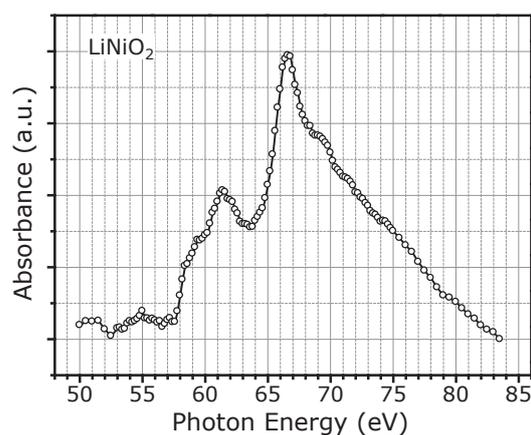


図8 BL17で測定したLiNiO<sub>2</sub>中のLiの試料電流法XAFSスペクトル

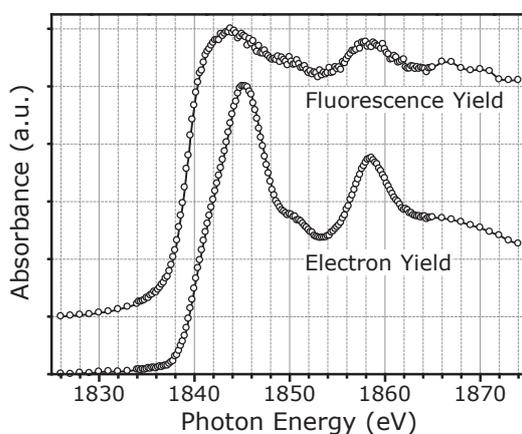


図9 BL17で測定したSiCのSiの蛍光法 (Fluorescence Yield) および試料電流法 (Electron Yield) XAFSスペクトル

Yield) と蛍光法 (Fluorescence Yield) でスペクトル形状が異なっているが、これは測定深さによる化学結合状態の違いを反映している。

#### 4-5 光電子分光 (XPS)

光電子分光法は試料にX線を照射して、放出される光電子のエネルギー分布から試料表面近傍の組成や化学状態に関する情報を得る手法である。市販装置も多くあり、当社内でも活用されているが、放射光を用いて入射するX線のエネルギーを変えることで、光電子の脱出深さを制御し、これにより、市販装置では実施できない極表面の分析を実施できることが放射光を用いる最大の利点である。

図10は入射X線のエネルギーを700 eVとして測定したXPSスペクトルである。As receivedの状態では表面に自然酸化膜が存在していることが明瞭に観察される。更に、Si2pピークが分裂して見えており、エネルギー分解能が高いことがわかる。このウエハを測定チャンバー内でイオンスパッタすることで、表面の酸化膜が消失していく様子もわかる。

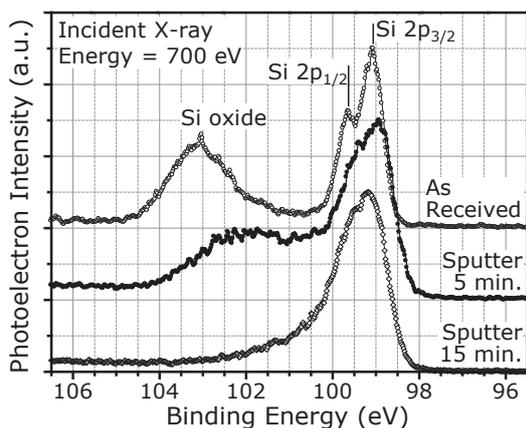


図10 BL17で測定したSiウエハ表面のXPSスペクトル

#### 4. 結 言

以上、我々が佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターに放射光分析を目的として設置した住友電気ビームラインの概要を紹介した。

ビームラインの稼働から1年間、様々な材料やデバイスへの適用を行なっている。今後は、更に高機能で効率的な装置に改善を継続していくとともに、社内の様々な課題に適用し、開発の加速や製品の信頼性向上などに活用していく。

#### 5. 謝 辞

ビームラインの設置計画から設計および調整に関しては、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの平井所長、岡島・江田両グループリーダーをはじめとするスタッフの方々に多大な協力を頂きました。

機器の製作、設置に関しては、(株)日立製作所、(株)トヤマ、神津精機(株)をはじめとする機器メーカーの方々に協力を頂きました。

ここに謝意を表します。

#### 用語集

##### ※1 放射光

光速に近い速さで運動する電子の軌道を曲げると、その接線方向に極めて強い白色電磁波が生じる。これを放射光（軌道放射光、Synchrotron Radiation）と言う。

##### ※2 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県が鳥栖市に設置し、(公財)佐賀県地域産業支援センターが運営している、蓄積電子エネルギーが1.4 GeVの放射光施設。2006年2月に共用を開始した。

##### ※3 ウィグラ

放射光で利用できるX線のエネルギーには、電子の持つエネルギーと電子の軌道の曲率によって決まる上限がある。高いエネルギーのX線を得るには、電子のエネルギーを上げるか曲率を小さくする必要がある。前者は放射光施設に固有であり、同じ施設で高いエネルギーのX線を得るには曲率を小さくする必要がある。このため、電子の軌道上に強力な磁場を発生させる超電導電磁石を有するウィグラと呼ばれる装置を設置して曲率を小さくし、高いエネルギーのX線を得る。

##### ※4 偏向電磁石

蓄積リングに高速の電子を周回させるため、その軌道を曲げるために用いられる電磁石。軌道が曲げられる際に接線方向に放射光が発生する。

#### 参 考 文 献

- (1) 春名徹也、飯原順次、斎藤吉広、山口浩司、大西正志、石川真二、[Er添加ファイバにおけるEr配位構造の解析]、SEIテクニカルレビュー第172号、pp 125-129 (2008)
- (2) 飯原順次、山口浩司、松本純一、斎藤吉広、山崎浩平、山出哲、加藤武志、菊地昌志、綾井直樹、佐藤真直、[SPRING-8を利用したBi系超電導線材の焼成反応解析技術開発]、SEIテクニカルレビュー第172号、pp 66-70 (2008)
- (3) 飯原順次、[放射光分析を活用したタングステンリサイクルプロセス開発]、放射光、Vol.27、No.5、pp253-257 (Sept. 2014)
- (4) 上村重明、飯原順次、富永愛子、斎藤吉広、平岩千尋、真嶋正利、[中温型燃料電池用燃料極触媒のその場XAFS解析]、SEIテクニカルレビュー第187号、pp 96-101 (2015)
- (5) 平井康晴、[九州シンクロトロン光研究センターの現状と利用展開について]、放射光、Vol.20、No.6、pp.375-382 (Nov. 2007)
- (6) 江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫、仙波智行、山本勉、村田幸弘、阿部充志、[SAGA-LSにおける超伝導及び常伝導マグネットから成るハイブリッド型3極ウィグラーの開発と運用状況]、放射光、Vol.24、No.3、pp.141-151 (May 2011)
- (7) 雨宮健太、太田俊明、[不等刻線間隔回折格子を用いた高分解能の可変偏角斜入射分光器]、放射光、vol.18、No.1、pp.21-27 (Jan. 2005)

執筆 者

---

山口 浩司\* : 解析技術研究センター 主幹  
博士 (工学)



飯原 順次 : 解析技術研究センター 主幹  
博士 (理学)



上村 重明 : 解析技術研究センター 主席  
博士 (理学)



斎藤 吉広 : 解析技術研究センター グループ長  
博士 (工学)



---

\*主執筆者