

5 住友電工ビームライン (BL16、BL17 : 住友電気工業株式会社)

1. はじめに

住友電気工業株式会社 (以下、当社) では、放射光を用いた原子レベルの分析や製造プロセスのその場評価などの高度な材料分析を光ファイバや切削工具など製品の信頼性や性能の向上、超電導線材や電池材料など新製品の開発促進に活用してきた。これを更に推し進めるためには、放射光を用いた高度な材料分析技術を日常的に利用できる環境整備が必要と考え、佐賀県立九州シンクロトン光研究センター (以下 SAGA-LS) に2本のビームライン (以下、BL) の建設を進め、2016年11月に社内の実際の製品や開発品の課題解決に活用を始めた。^[1]

なお、2020年1月には期間満了に伴って設置再契約を締結している。

住友電工BLではLiより重い全ての元素のXAFS測定を実施出来るように、ウィグラを光源とする硬X線用 (BL16) と偏向電磁石を光源とする軟X線用 (BL17) の2本立ての構成とし、X線エネルギーとしては、50 eV ~ 35 keV をカバーしている。各BLの基本仕様を表1に、平面図を図1に示す。

2. ビームラインの利用状況

ビームライン稼働からの利用技術・利用分野毎の利用時間の推移を図2に示す。

表1 ビームラインの仕様

	BL16 (硬X線BL)	BL17 (軟X線BL)
光源	4T 超伝導ウィグラ	偏向電磁石
分光器	二結晶分光器 : Si111 / Si311 / InSb111	可変偏角型回折格子分光器 : 400 / 1000 / 1400 / 2200 Lines / mm
エネルギー範囲	2 keV ~ 35 keV	50 eV ~ 2000 eV
光子数	2.7×10^{10} photons/s @ 7 keV > 10^{10} photons/s @ 3.2~11 keV	3.9×10^9 photons/s @ 160 eV > 10^9 photons/s @ 50~1400 eV
エネルギー分解能	$E/\Delta E > 5000$ @ 10 keV	$E/\Delta E > 3480$ @ 400 eV
ビームサイズ	1.0 mm(H) × 0.2 mm(V) : 回折 1.7 mm(H) × 0.5 mm(V) : XAFS	0.95 mm(H) × 0.05 mm(V)
測定装置	XRD、SAXS、 XAFS (透過/蛍光/転換電子/試料電流)	XPS、XAFS (蛍光/試料電流)

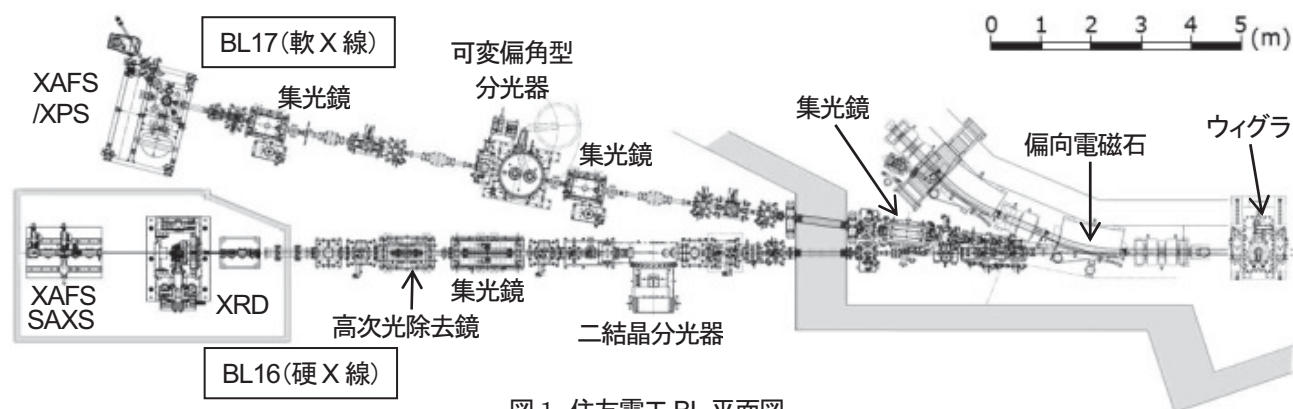


図1 住友電工 BL 平面図

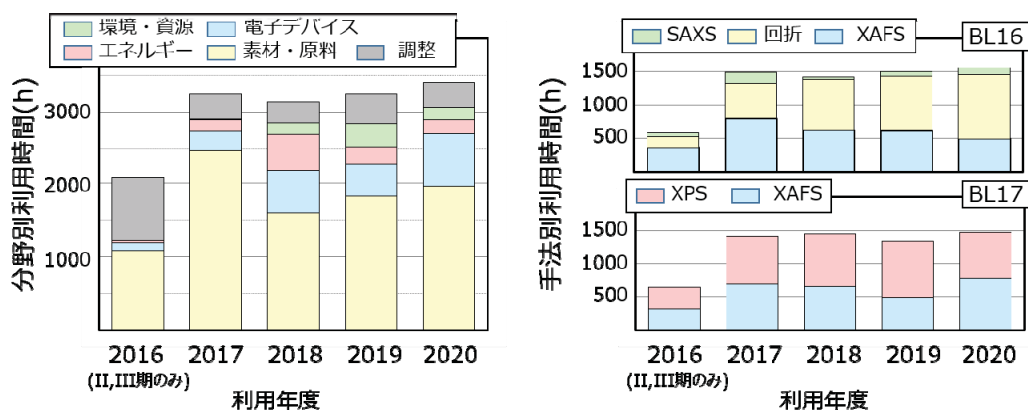


図2 利用分野・利用手法

2020年度は、供給されたビームタイムの内、90%を利用実験に供しており、残りの10%は期初の上り調整、新装置の上り調整、作業員教育に活用しており、有効にビームタイムが利用出来ていると考えている。

利用分野については、当社グループの特徴である素材・原料分野が半分以上を占め、続いて電子デバイス分野が占める傾向は今年度も継続している。

一方、測定手法については、BL16における回折測定の比率が2017年度より年々増加している。これはその場測定による実験長時間化と、適用対象増加が要因と考えられる。BL17については、XAFS測定割合が昨年度と比較して増加している。これは電子デバイス分野および素材・原料分野での利用増加が要因の一つと考えられる。

3. ビームラインの整備

2020年度については、3月に光源（ウイグラ）の励磁が途中停止するトラブルが発生した。加速器Gの方々のご協力を頂き、励磁パターンを記録したメモリカードのエラーが原因と判明し交換後復旧している。輸送部やエンドステーションは安定して順調稼働しており、大幅な修繕や改造は実施していない。

実験装置に関しては、ハード面では、BL16の回折計に高精度試料位置合わせシステムを導入した。ソフト面では、BL16のその場測定のデータやBL17における複数エネルギーおよび取り出し角度のデータを迅速に処理するソフト開発を進めており、一部を紹介する。

3-1 BL16 回折計高精度試料位置合わせシステム

原料粉末や細線（ $<500\ \mu\text{m}$ ）に対して、残留応力や、結晶欠陥（転位密度等）または、微量相同定等の測定ニーズがある。粉末や線材では、試料をガラスキャピラリに入れ、透過配置でX線回折測定することで高分解能かつ短時間に測定可能である。なお、粒度が粗い試料では粒子統計が悪化するため、揺動等で回折条件を満たす粒の数を増やす必要があるが、煽りを含めた高精度（偏芯量 $5\ \mu\text{m}$ 以下）な位置決めが必要となる。

このため2020年度に顕微カメラと画像処理を組み合わせたシステムを導入した。図3に測定系概要、図4に位置決め時のシステム外観を示す。

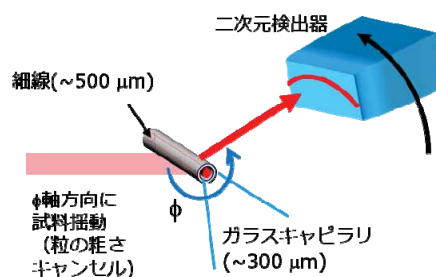


図3 測定系概要

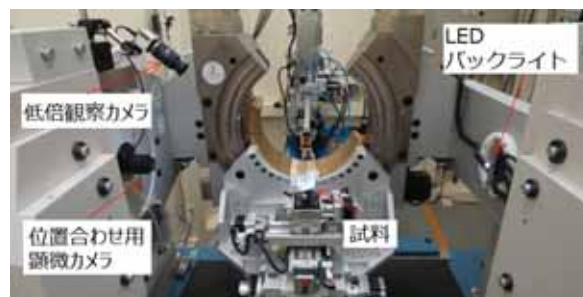


図4 システム外観

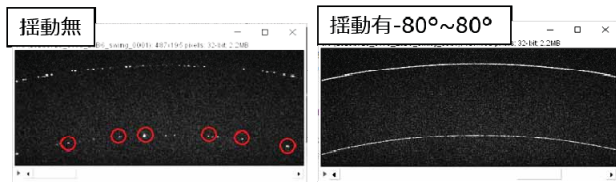


図5 LaB₆粉末試料の二次元検出器測定事例

画像処理は以下の手順で行われる。①画像認識モジュールでエッジ情報取得。②回転中心とサンプル傾斜のズレを算出。③試料を $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ の2方向で適正位置に調整。①から④の処理時間は30秒である。

図5は、NIST LaB₆粉末（100 $\mu\text{m}\phi$ キャピラリ）試料を二次元検出器で測定した事例を示す。揺動無しでは、粗大粒により不連続なデバイリングとなるが、揺動により連続的で解析可能なデバイリングを取得可能となり、揺動測定の効果を確認出来た。

3-2 その場 X 線回折データの解析高速化事例

当社は、これまで、超伝導線材や燃料電池用触媒等に放射光その場測定技術を適用し、製造条件最適化に活用してきた。住友電工ビームライン²⁾では、硬 X 線ビームラインで利用可能な X 線回折、X 線吸収、X 線小角散乱の3手法に対応可能な環境制御ステージを整備している。表2に導入した高温ステージの仕様を示す。-190°Cから600°Cおよび室温から1500°Cまでの幅広い温度領域で、高精度の温度制御と実測値の出力を可能としている。

二次元検出器と高温ステージの組み合わせによるその場 X 線回折実験を実施すると高角度分解能、短時間の測定が可能となる。例えば、1点1秒のその場測定を1時間繰り返した場合、二次元検出器の画像が3600枚生成され、膨大な量のデータ解析が課題となる。

データ解析は、①二次元データの一次元(強度 vs 回

表2 導入した高温ステージの使用

項目	2020年度	2019年度	2018年度
装置型番	Linkam社製		
	10042D	10002L	10073B
雰囲気	真空	大気・不活性ガス	
温度範囲	室温~1500°C	-190°C~600°C	-100°C~350°C
荷重	不可		引張：0.1N~200N
試料サイズ	5 mm ϕ	16 mm ϕ	10 mm × 25 mm

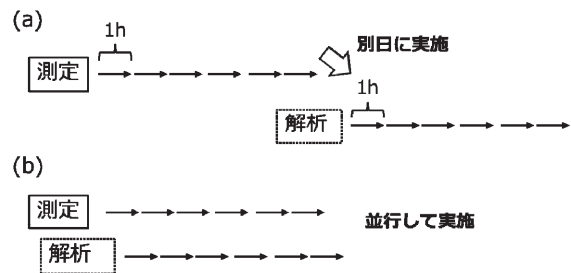


図6 (a) 従来及び (b) 開発プログラム使用におけるデータ解析の概要図

折角)化、②ピークフィット、③物理量計算、④実測温度データ比較、の手順で実施される。従来は①から④の動作を実験終了後に実施し長時間を要していたが、図6(b)のように、測定と「並行」して処理する自動解析プログラム (Wavemetrics 社 Igor Pro 8 で作成) を開発した。

開発プログラムでは、図7(a)に示すように、条件指定後、連番形式で出力される二次元検出器の先頭ファイルを選択することで、フィッティングが行われる。以降は次データが生成されると①②が自動的に処理される。処理に必要な時間は0.5秒以下であり、露光時間1秒の測定でも追従解析可能である。実測データとそれに対応するフィッティング曲線やピーク位置やピーク面積、半価幅や積分幅等のパラメータ変化のトレンドは図7(b)のようにGUI上でリアルタイム表示される。これにより直前実施条件の解釈を直後の昇温条件にフィードバックすることも可能である。

ここでは銅の熱処理工程を模擬した例⁴⁾について自動解析プログラムを適応した結果を紹介する。試料は0.05 mm厚の純銅(純度4N)と0.07 mm厚のCu-Fe合金(Feを9 wt%含有)を用いた。BL16にてX線の光子エネルギーを18.0 keVとし、二次元検出器はDectris製PILATUS 100Kを用いた。カメラ長はCeO₂(NIST SRM674a)で校正し、148.1 mmであった。測定間隔は10秒とした。環境制御ステージは2019年度導入の最高温度600°Cタイプを使用した。窒素ガスをフローしながら30°C/minで室温から600°Cまで昇温した。

前述の自動フィッティングで解析したパラメータと温度パラメータの比較を行った。図8(a)はピーク位置であり、Cu-Fe合金では一定速度の温度上昇に対

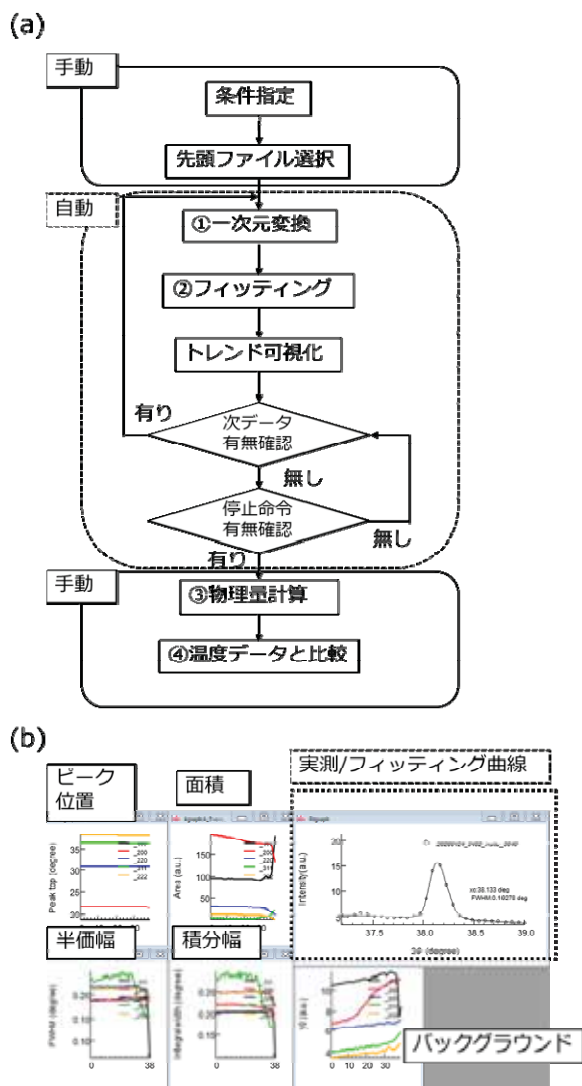


図7 開発プログラムの (a) フロー及び (b) 動作画面例

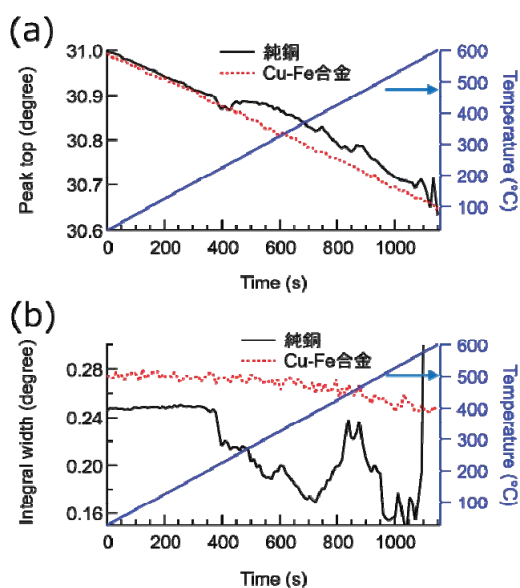


図8 純銅及び Cu-Fe 合金 220 回折線の (a) ピーク位置及び (b) 積分幅の経時変化

応して、一定の変化量で低角にシフトするが、純銅では 400 秒以降 (200°C) では概ね低角に変化しつつも不規則な挙動を示している。図 8 (b) は 220 ピークの積分幅であり、Cu-Fe 合金では 600 秒付近 (350°C) から緩やかに変化して不均一歪の減少および結晶子サイズの増加を示す。一方、純銅では 400 秒以降では減少方向ではあるが不規則な変化が起こっている。純銅で見られるこのような不規則な変化は、結晶の粗大化により X 線ビーム照射領域に含まれる結晶の数が少なくなるため (粒子統計の悪化) であると考えられる。

このように、放射光その場測定を用いることで、従来不明であった熱処理「中」における金属材料の挙動を捉えられることが明らかになった。また、今回ご紹介したデータは自動解析プログラムを活用して、2つの測定終了後 10 分以内に得たものであり、その有用性が確認できた。

4. まとめ

2016年11月から稼働した住友電工BLはSAGA-LSのスタッフの方々の協力を得て、順調に稼働している。この場をお借りして謝意を表したい。

今後も、ソフトウェア開発およびハードウェアのアップグレードを行ない、社内の諸問題の解決に活用していく。

参考文献

- [1] 山口浩司, 飯原順次, 上村重明, 斎藤吉広, "放射光分析用住友電工ビームライン", SEIテクニカルレビュー, **192**, 143 (2018).
- [2] 山口浩司, 九州シンクロトロン光研究センター年報 2018, 33-36 (2020).
- [3] 山口浩司, 九州シンクロトロン光研究センター年報 2019, 33-36 (2021).
- [4] 徳田一弥, 後藤和宏, 山口浩司, "放射光を用いた金属材料熱処理過程のその場解析", SEIテクニカルレビュー, **199**, 73 (2021).

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター
上村 重明