

5 県有ビームラインⅢ (BL15)

近浦 吉則 九州工業大学工学研究科機能システム創成工学専攻
 <協力> 岡島敏浩¹、副島雄児²、原 一広³、鈴木芳文⁴、永田潔文⁵、
 平松信康⁵、香野 淳⁵、春木理恵²、田端正明⁶

¹九州シンクロトロン光研究センター、²九州大学高等教育総合開発研究センター、³九州大学工学研究院、
⁴九州工業大学工学研究科、⁵福岡大学理学部、⁶佐賀大学理工学部

1. はじめに

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（以下、「SAGA-LS」と略称）では、「材料加工プロセス開発ビームライン」(BL09)、「軟X線利用ビームライン」(BL12) および「X線利用ビームライン」(BL15) の3本の県有ビームラインが整備され、供用を目指して整備が急速に進んでいる。その中のBL15は、構造物性と構造可視化ならびに分析を行う「構造科学」ビームラインである。実験ステーションにおいて特定の機能を有する複数の測定装置がそれぞれの機能を単独で発揮させ利用をすることは当然のこととして、装置要素の2つを有機的に組み合わせたシステム化により、単独で利用する場合とは異なる高機能または高次元の測定実験技術を開発して、物質構造に関する産業（半導体、鉄鋼、高分子化学工業等）、民業（佐賀県考古学、各県警捜査鑑定、理工系大学高専教育（インターンシップ））等への利活用を総合的に図ろうとするビームラインである。

2003年度より加速器の建設が、2004年度より各ビームラインの建設がスタートした。BL15では整備完成に向けた作業がこの1年間進められ、所期の機能を有する実験測定装置群が整備されてきた。2005年末頃から2006年初め頃より、整備作業と同時に、実際の実験や研究、産業界等でのパイロットユースに供する試験運転を行う段階となり、いくつかの結果が判明しつつある。

ここでは、これから利用していただくことになるかもしれない多くの一般読者に理解してもらうために、まず簡単にBL15のアウトラインを述べて、実験

ステーション内部の紹介をすることにする。そして、試運転で得られた成果や判明した事柄のいくつかを紹介することにする。

2. 構造科学ビームラインBL15の概要

2-1 ビームラインのレイアウト

(a) BL15のサイト

実験ホールのレイアウトを再掲する（図1）。この中で、県有BL3は施設ビームライン番号BL15に当たる。

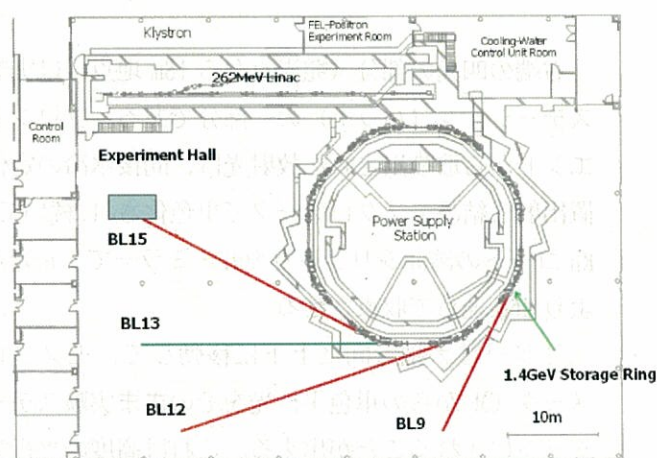


図1 実験ホールのレイアウト

(b) 輸送チャンネルのレイアウト

BL15の実験ステーション（3m×6m）は、発光点から18m～24mの位置に設置した。BL15の輸送チャンネルは、そのレイアウト（図2）の通り、2結晶モノクロメータ（図中のCM）とRhコート・ミラー（湾

曲シリンドリカル・ミラー) (図中の MR) からなる。

＜軸の定義＞

y 軸：フロントエンドから放射光の直進する方向、

z 軸：垂直上向き、

x 軸：y 軸、z 軸とともに右手系を構成する方向

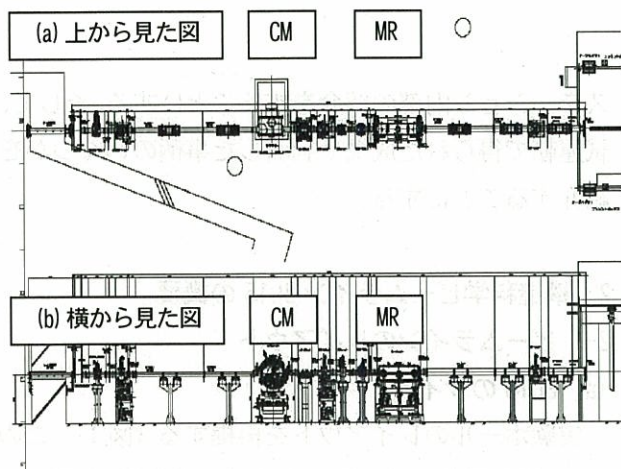


図2 輸送チャンネルのレイアウト

(a) 上から見た図、(b) 横から見た図

右端の四角の部分（発光点から 18m 地点）は実験ステーション（ハッチ）の一部である。フロントエンドから取り出された放射光は、間接水冷の定位置出射 2 結晶モノクロメータで単色化され、続いて、Rh コートの湾曲シリンドリカル・ミラーで、発光点より 26m 地点で収束させる。

ミラーは z 軸方向に上下に移動して、モノクロメータ CM からの単色平行光をそのまま実験ステーションに入れることが出来る。これは高度の平行光を必要とするイメージング等の実験を行うためである。

(c) 実験ステーションの計測等実験装置のレイアウト

実験ステーションの横から見た概略図が図3である。図4に、架台上の装置要素が特別な実験構成を想定せずに置かれた場合の様子を示す。

＜実験ステーション内の装置要素＞

- | | |
|------|--|
| 番号 1 | (名称) フロントユニット |
| 番号 2 | (名称) ゴニオメータ A
(機能) $\theta x - \theta y - \theta z - z$ 、 $\theta x - 2\theta x$ |
| 番号 3 | (名称) ゴニオメータ B
(機能) 2 連極精密 |
| 番号 4 | (名称) イオンチャンバー
(機能) (透過 I_t 強度計測) |
| 番号 5 | (名称) レーザーアラインメント
(機能) 光軸、試料のセッティングツール |
| 番号 6 | (名称) ゴニオメータ C
(機能) 多軸 $\theta x 340^\circ - \theta y 330^\circ - \theta z 270^\circ$
$- 2\theta x 260$ |
| 番号 7 | (名称) SSD+回転保持台
(機能) エネルギー分析 |
| 番号 8 | (名称) 2 次元検出器+保持台
(機能) 場所分析 |
| 番号 9 | (名称) シンチレーション検出器
(機能) 強度計測に特化 |

＜輸送チャンネル上の要素＞

記号 CM: 定位置出射 2 結晶マイクロメータ

記号 MR: シリンドリカル・ミラー

実験架台の全ての装置は、x-y 軸上で移動可能なレール上に搭載されているので、装置要素の組み合わせで想定する実験を構成することが容易になるようにしている。

架台の下流 (+y 軸)、発光点から 26m 地点にミラーの焦点を設定した。この地点は、例えば小角散乱の計測位置 (2 次元検出器の設置位置) となる。また、この位置では放射光は $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度のマイクロビームになっているので、相対的な高輝度光の実験を行うことが出来る。また、付近のクリアレンズを大きく取っているため、今後の新しく開発装置を使用する新規の実験企画に発展性を担保している。これは、仮に「小角散乱・ナノ実験スペース」と称している。

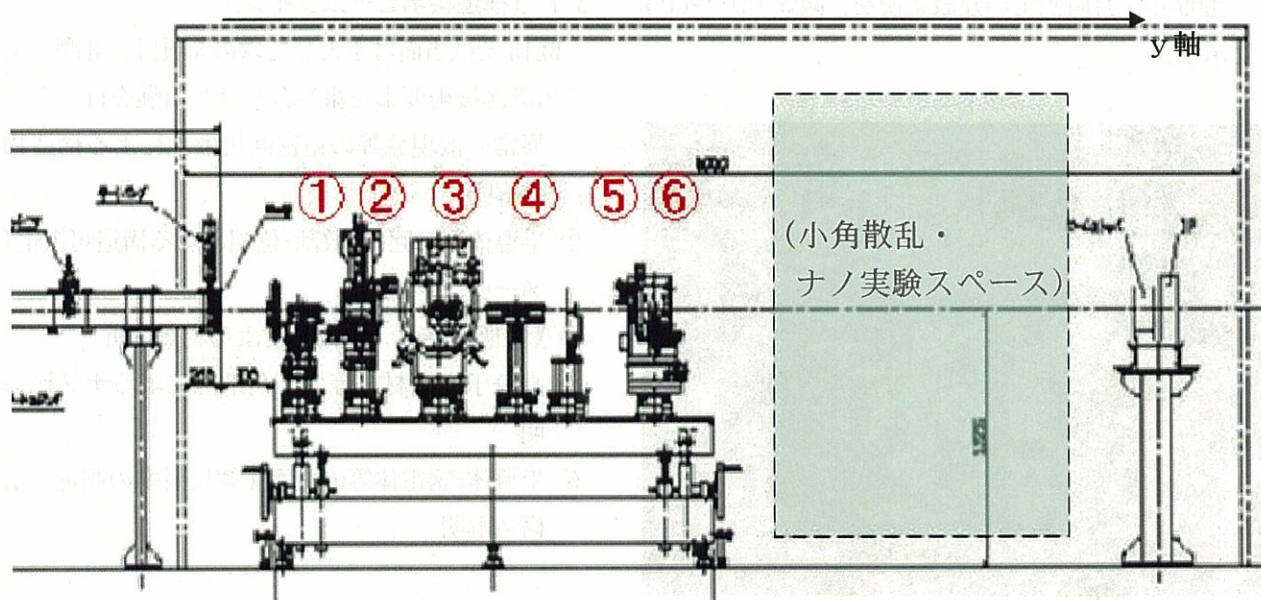


図3 実験ステーション（x軸方向から見たレイアウト）

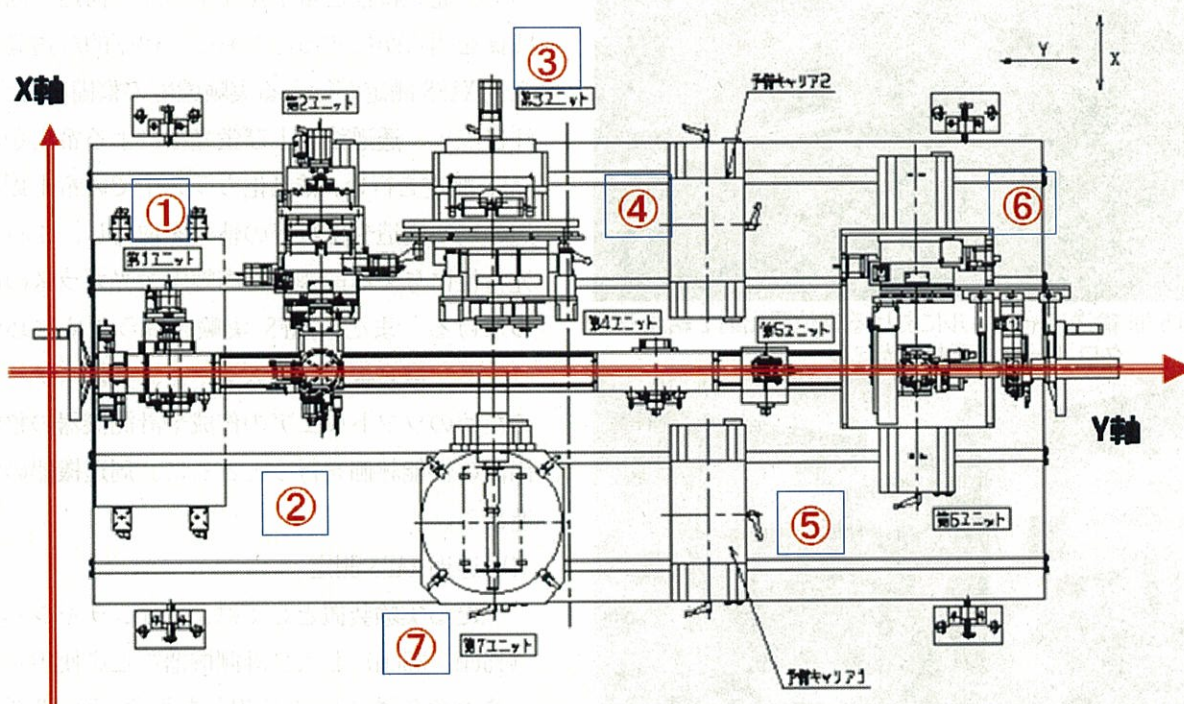


図4 実験架台上の装置要素

2-2 BL15 建設整備の現状

2006 年 7 月時点での建設状況を、図 5 (a) ～(c) に示す。



図 5 (a) 実験ホール内の BL15 の実験ステーション



図 5 (b) 輸送チャンネルにおける定位置出射 2 結晶モノクロメータと湾曲集光ミラー



図 5 (c) 実験ステーション内部

3. 当面するビームライン調整実験の概要

3-1 「構造科学ビームライン」

BL15 では当面は主として次の 5 項目の計測およびその計測技術要素を組み合わせた実験を行う。

- ① 異常分散現象等の精密回折散乱による構造物性の解明
- ② 半導体等の回折・散乱・位相による構造可視化(イメージング)
- ③ X線吸収特性 (XAFS) による物質分析
- ④ 高分子先端材料等の小角散乱によるナノ構造解明
- ⑤ 半導体、誘電体等の表面 X 線反射率の測定による構造解明

3-2 XAFS 実験 —調整実験 5—

ねらい： 高輝度蛍光ガラス中に含まれる希土類元素の局所構造解析

注目点： 希土類元素を含む高輝度蛍光ガラスにおいて、発光特性と希土類元素の局所構造や価数との関係を明らかにするとともに、標準的な透過 XAFS、蛍光 XAFS 測定が行える実験環境の整備を行う。

注目点： 透過法および蛍光法による希土類元素の XAFS 測定を行い、結晶化ガラス中での希土類元素周辺の局所構造や価数等の情報を取得し、これらが蛍光特性に与える影響から高輝度蛍光ガラスの開発につなげる。また、XAFS 実験を行うために必要なスリット、減衰板や試料ステージ、実験ステージ駆動のためのソフトウェアの作成や計測機器の整備、検出器の性能評価を行うとともに、周辺機器の整備を進める。

(1) 透過 XAFS 測定

主たる実験装置としては、イオンチャンバー 2 台 (15cm、30cm) および計測機器などを使用する。

希土類金属に Eu を使用した場合、Eu-L3 吸収端のエネルギーは約 7keV であるので、I₀ モニター用 (試料透過前の X 線強度) に用いるイオンチャンバーには He50%-N₂50% の混合気体を充填し、I モニター用 (試料透過後の X 線強度) のイオンチャンバーには

N₂85%-Ar15%の混合気体を充填し、X線強度をモニターする。検出された電流を、電流アンプで増幅し、V-Fコンバータにより周波数変換し、タイマ／カウンタで数値として吸収強度を検出する。モノクロメータで入射するX線のエネルギーを変化させながら、上記の計測をおよそ1000eVのエネルギー範囲で行う。試料は $\mu t=2.5$ となるように粉末試料の濃度をBN粉末等で希釈を行う。

(2) 蛍光 XAFS 測定

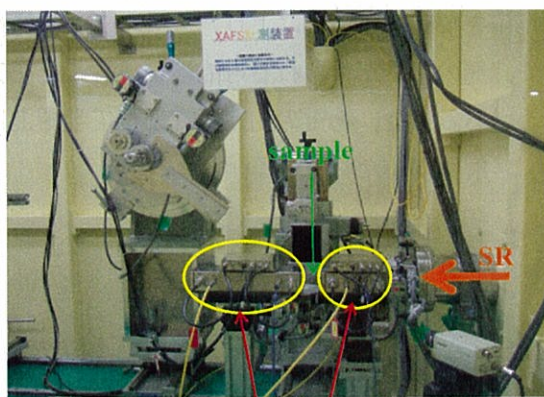
主たる実験装置としては、イオンチャンバー1台(15cm)、Ge-type SSD および計測機器などを使用する。

蛍光 XAFS では、I₀モニターにイオンチャンバーを、Iモニターに Ge-type+SSD を使用する。SSDからの信号はマルチチャンネルアナライザ、シングルチャンネルアナライザにより、目的のエネルギーの蛍光X線のみを検出する。Eu-L3 端であれば Eu-L α 線(約5850eV)を検出することになる。その他の検出方法は透過 XAFS 測定時と同じである。

蛍光 X 線を検出する場合には、試料の作成方法にも十分注意する。試料は自己吸収による効果が現れないよう、BN 粉末等で十分に希釈したものを用いる。Ge-type SSD の dead time 補正を行うため、数種類の厚みの違う Al の減衰板を用意する。

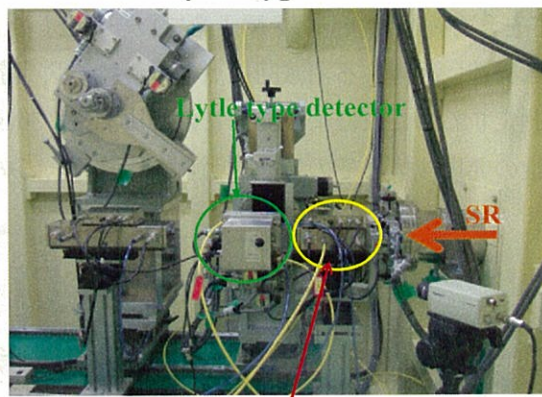
XAFS measurement apparatus

Transmission mode



ionization chamber

X-ray fluorescence mode with Lytle type detector

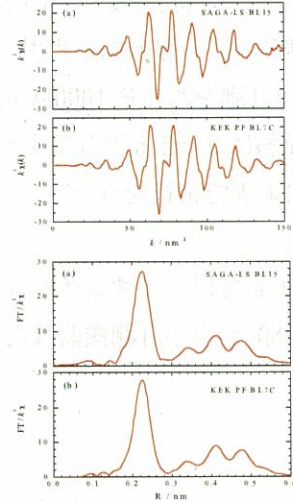
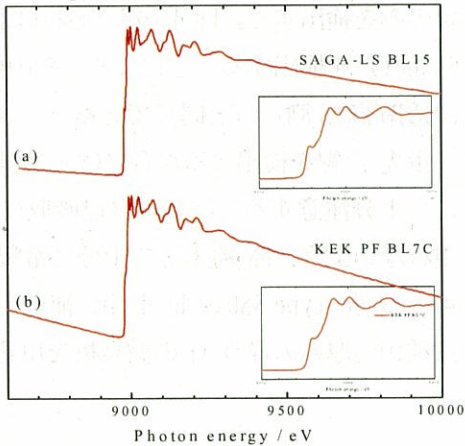


ionization chamber

Obtained XAFS spectra

(1) Cu K-edge XAFS spectra

sample : Cu foil



PF との比較をしたものである。この測定から、佐賀 LS は XAFS 測定に関して PF と遜色のない実験ステーションであることが証明されたと考えてよい。

3-3 回折・散乱測定による構造解析

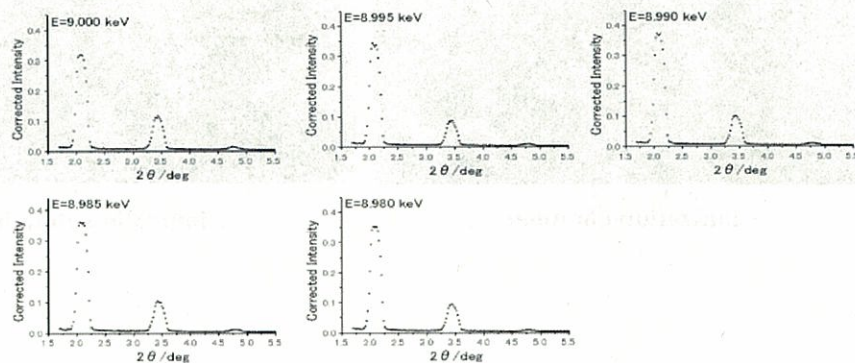
ー調整実験 1ー

テーマ： 硫黄 S 原子を含む強誘電液晶の共鳴散乱実験

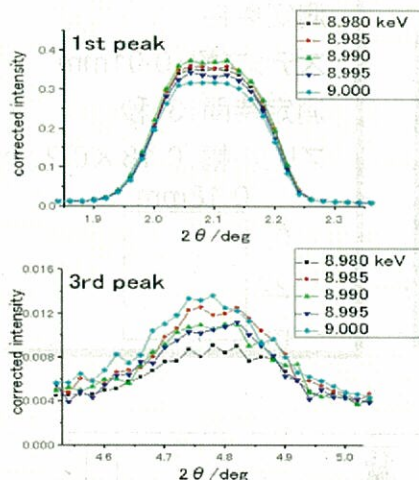
S 原子を含む強誘電液晶の S 原子をプローブとした、らせん構造に起因する消滅回折点に見られる共鳴散乱を測定する。これによって、この物質が持つ強誘電物性の発現機構とその特性を明らかにする。この

物質がそのスイッチング特性に注目されているが、この研究の成果により、その性能向上開発に貢献することを期待している。

強誘電液晶として注目されている物質のナノ構造を解明することにより、スイッチング特性の改善開発の指針が得られる可能性があることをアピールする。また、物質の物性研究として学術上においても解明が待たれている。



Examples of measured diffraction profile of a liquid crystal specimen in which Cu ions are adsorbed. The measurements were made around Cu K absorption edge in a step of 5 eV. Integrated time is 1 second at each $\omega - 2\theta$ scan in a step of 0.01 deg in ω .



Energy dependences of the peak intensities around Cu K absorption edge. The behavior is characteristic in each order of the peaks and that informs us on structural relation of adsorbed Cu ions and conformation of liquid crystal molecular.

3-4 物質のイメージングー調整実験 2ー

テーマ： イメージング機能の評価

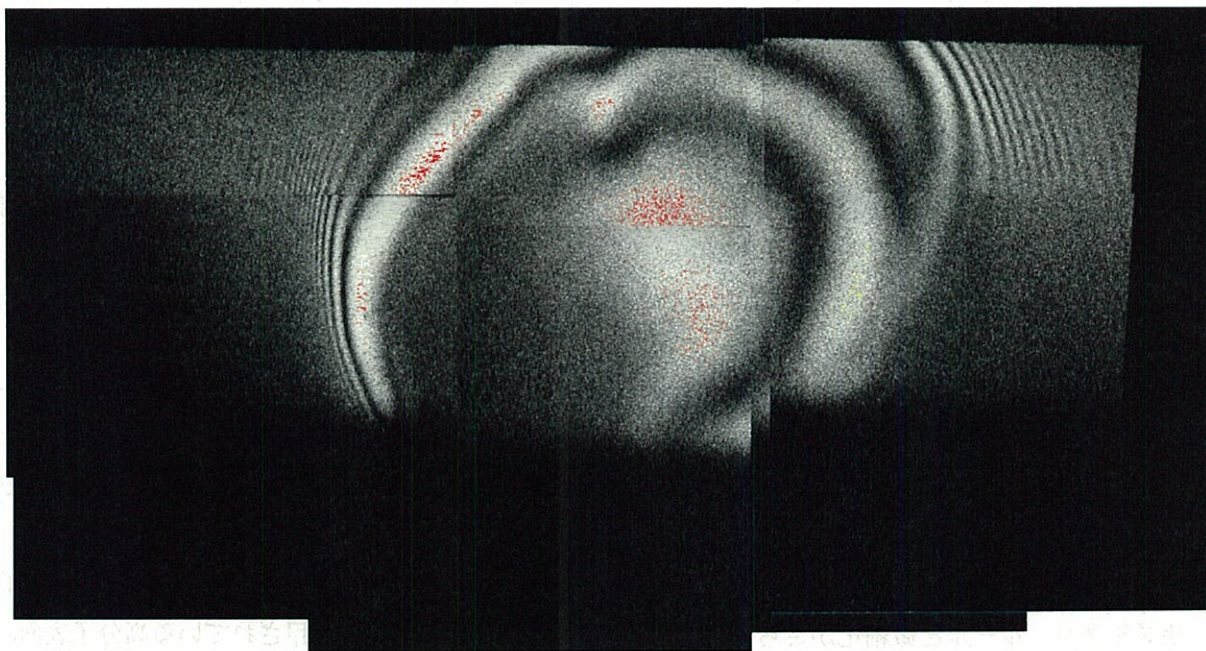
ねらい： BL15 の物質構造可視化（イメージング）の諸機能の評価するとともに、X 線の位相または屈折率情報による可視化を行う X 線干渉計を立ち上げる。

(1) シリコン中の転位の観察、(2) X 線の干渉によるイメージング

前置ゴニオ②に置いた Si (220) 非対称モノクロメータによって作った平面波を入射ビームとして、

精密ゴニオメータ③第 1 結晶部の X 線干渉計の機能の評価する。数 10 ミクロン程度の考古学試料をテストングマテリアルとして位相イメージングの試みを行う。

(2) Si (220) 非対称モノクロメータを前置ゴニオ②に置き、平面波をつくる。精密ゴニオメータ③第 1 結晶部に有転位試料を置き、220 反射トポグラフ観察を行う。検出器は CCD および高分解能フィルムを使用する。



平面波による FZ シリコンウェーファ単結晶の構造である。干渉フリンジの存在により完全性は高いことが分かる。このような構造をイメージングできる平面波機能を有していることが分かった。



測定条件

ステップ幅: 0.01mm

測定時間: 3 秒

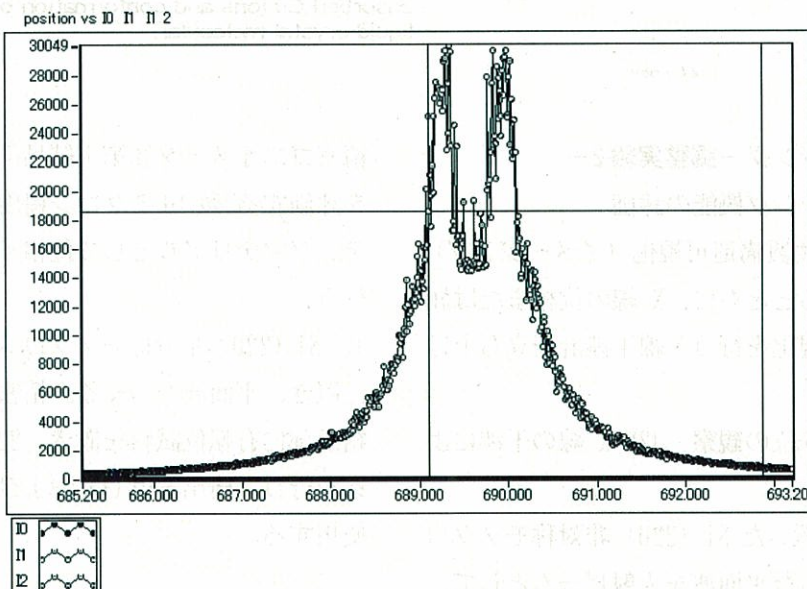
スリット幅: 0.18 × 0.22 mm

0.18mm

0.

22

m



その結晶の局所（約 200 ミクロン角の領域）の構造による固有反射曲線の測定例である。
動力学的回折理論のシュミレーションがこの測定結果と一致する結果を得ている。

3-5 X線の反射率と表面構造—調整実験 3—

テーマ： X線の反射率と表面ナノ構造の測定

- ① シリコンウェーハ表面のナノトポグラフィ観察
- ② 強誘電体薄膜メモリの表面観察
- ③ 反射率測定による高分子単分子膜のナノ構造解析
- ④ 反射率測定による半導体ナノエピタキシャル膜の構造解析

ねらい：

- ① サブミクロンルールと微細化がさらに進み、ウェーハ表面の精密度の要求条件も高くなってきた。各種ドーパント試料、各種 SOI 試料等に対し

てプロセス（熱処理や加工）依存性と表面状態を評価する。

- ② 将来の強誘電体薄膜メモリ材料として注目されている Metal-Ferroelectric-Semiconductor 型のメモリデバイスを作製するために薄膜の結晶成長、薄膜界面の制御が不可欠であり、その評価法の開発が急務である。本実験において反射率ならびに表面観察を行う。
- ③ マテリアルサイエンスのみならず生体・医用材料への応用などに注目されている高分子表面・界面の評価を X 線反射率法により行う。これは、反射率法により非破壊で表面・界面の粗さ、膜の密度、

結晶・非晶質を問わず、広い範囲の材料に適用できる特性を生かしたものである。

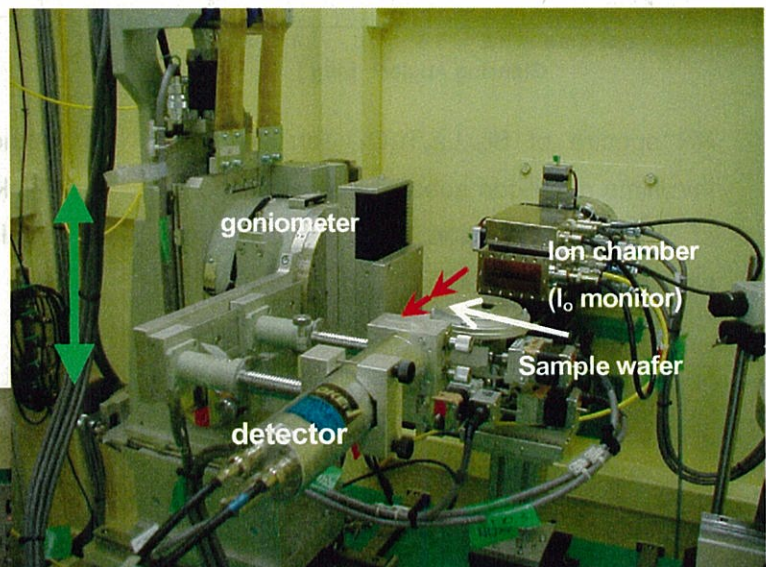
- ④ 材料ナノテクノロジーの1領域に現在、ナノ加工を施した表面に各種半導体ナノエピタキシャル膜の作製が試みられている。これら成膜前後の界面の様子ならびに薄膜の結晶性を評価法の開発が求められている。反射率法の特性を生かし、各種ナノテクノロジー薄膜材料の評価を行う。

実験ステーション内の装置構成要素①（スリット）、

②前段ゴニオメータ兼試料ステージ、③精密2結晶ゴニオメータ、および④半導体検出器またはシンチレーション検出器を用いる。②の試料セッティング角度精度が不足する場合は、③の第①結晶ゴニオメータに試料がセットされる。輸送系における2結晶モノクロメータはSi 1 1 1 反射による。主として用いる波長は、0.15nm 程度とする。これらの作業に平行して、測定系の制御ソフトのソフト作成を行う。

Reflectivity equipments

Equipments for reflectivity measurements in BL-15 hatch (during setting). →

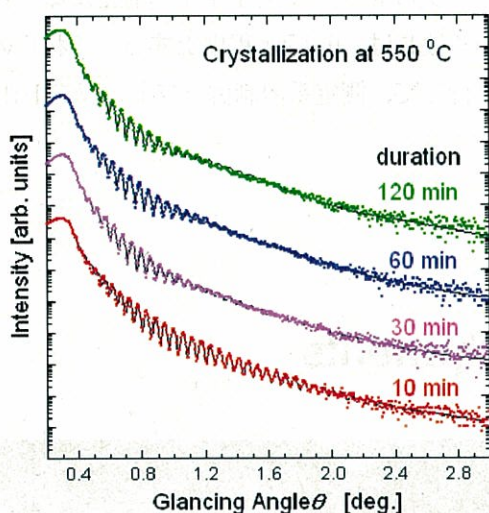


← Electronics and computers

完成した反射率測定装置を示す。

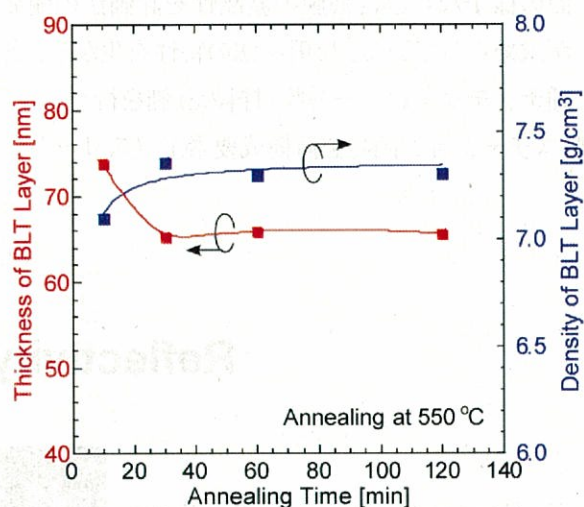
Thin Film Structure Analysis — crystallization of ferroelectric thin film on Si —

Change in XR spectra



XR spectra of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films on silicon substrate as a function of annealing duration. Results from simulation fitting is also shown.

Dependence of thickness and density on annealing duration



Annealing duration dependence of the thickness and density of the film evaluated by using simulation fitting.

3-6 高分子におけるナノ構造の小角X線散乱実験 —調整実験4—

ねらい: BL15 に設置したナノ構造評価セクションの機能検証の為、X線小角散乱による合成及び生体高分子におけるナノ構造測定を行う。

物体や現象はそれらを特徴づける大きさにより、大きい極限のマクロスコピックサイズ、原子・分子レベルの小さい極限であるミクロスコピックサイズのものの2つに大別される。従来の観測・研究の対象は、物理的解釈の際の取り扱いの容易さから主にこの2つの極限領域に集中していた。しかし近年、多くの高次機能を有する物体において、分割により機能の失われない最小サイズである素機能単位が両極限域の中間のナノ領域（数 nm から数 μm）に存在する事が明らかになり、多くの研究者により盛んに

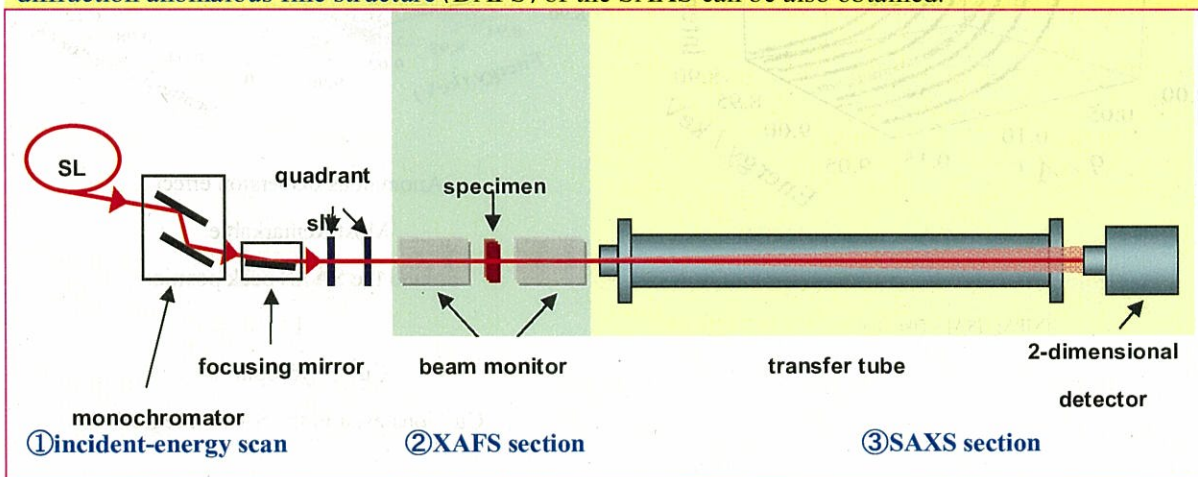
研究が行われて来ている。従って、今後ナノ領域における構造評価は必須となると考えられ、本ビームラインに設置されるX線小角散乱によるナノ構造評価セクションの機能は重要であると考えられる。本実験では、この様な状況下、ナノ構造評価セクションの機能検討を、生体材料等を構成する高分子により行う。

BL15 に設置したナノ構造評価セクションを用いて、合成高分子・生体高分子のX線小角散乱観測、環境制御に伴うナノ構造変化観測を行い、ナノ構造評価セクションの機能評価、及び、検出感度の検証を行う。環境制御装置の作成に4週間程度、その装置を用いたナノ構造評価セクションを用いたX線小角散乱観測に2週間程度が必要であり、データの解析に4週間程度を必要とする。

Contemplating project:

A united SAXS and XAFS apparatus

In this project, a unique apparatus is planned to construct for the simultaneous measurements of the SAXS profile and the XAFS spectrum. With this apparatus, the information in both the nano- and atomic-scale structures of the same specimen can be measured simultaneously. In addition, the diffraction anomalous fine structure (DAFS) of the SAXS can be also obtained.

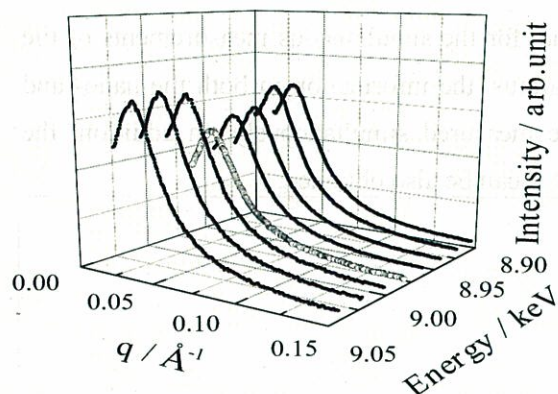


①+②: XAFS meas., ①+③: (DAFS of SAXS) meas., ①+②+③: siml. XAFS+SAXS meas.,
etc.

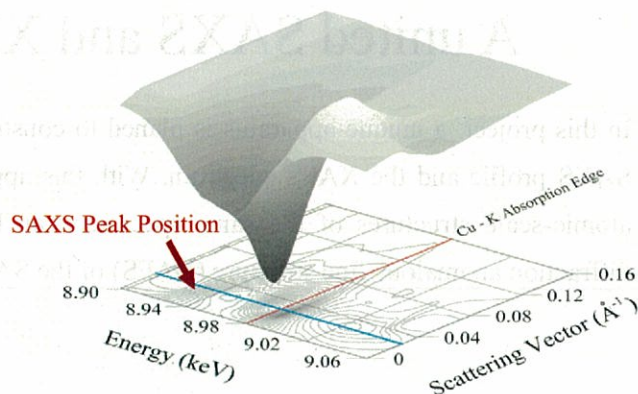
小角散乱と XAFS を組み合わせた新しい試みを行っている。

Example: DAFS in SAXS profile

SAXS Profile Change
with Incident X-ray Energy



[NIPA] / [SA] = 500 / 200



Anomalous dispersion effect

Most Remarkable

around the **SAXS peak position**



Cu^{2+} : hydrophilic

Cu^{2+} ions exist in the SA-rich region.

回折と小角散乱との組み合わせによる高機能で高次元の測定をおこなう DAFS/SAXS の予備実験の結果を示す。

4. まとめ

電子エネルギー1.4GeVのSAGA-LSのBL15は、小型放射光実験の光源（LS）でありながら、偏向電磁石ビームラインにおいて、放射光のエネルギー2.1～14.2keVをカバーし、大きい光子数と高いエネルギー分解能を有する世界最小規模の高輝度光源である。

偏向電磁石ビームラインであるBL15は、構造科学の研究と産業・民業への応用を目的としたビームラインである。BL15では、主として次の測定実験を行うことが可能である； ①精密回折散乱による構造物性の解明、 ②回折・散乱・位相による材料構造の可視化（イメージング）、 ③EXAFSによる物質分析、 ④小角散乱によるナノ構造分布解明、 ⑤その組み合わせ。

BL15は、[1]高分子材料関連企業、半導体産業関連企業の開発研究・材料評価等に応用する総合的構造科学ビームライン、[2]機能性材料の特性開発および機能改良に不可欠な広領域にわたる材料特性評価および分析を行うためのビームライン、[3]局所XAFS、位相可視化イメージング等による材質特性の考古学的分析が可能など、適用範囲が広範囲に亘る。材料特性評価においては構造物性の解明が基盤となる。

さらにまた、実験ステーション後方に（ミラー焦点位置を中心として）スペースを設置して、新規の実験開発等を行うための余地を設けている。