

## 特集：放射光利用の広がり(3)

## 放射光の産業利用

古宮 聰

勸高輝度光科学研究センター放射光研究所利用促進部門 I \*

## Industrial Applications of Synchrotron Radiation

Satoshi KOMIYA

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

## Abstract

I introduce many works on characterization of materials as industrial applications. In a field of electronics, there are many structural analyses of various thin films for electric devices such as Si-LSI, HDD, DVD, etc. In materials, there are studies on crystalline structure of metals and fibers, and observation of inner structure with imaging technique. In energy and environment, there are works on cathode or electrolyte of batteries, catalyses and x-ray fluorescence analyses concerning with environment. Furthermore, I describe how useful are their works in industry.

## 1. はじめに

放射光の産業利用は、分析技術と製造技術の分野に大別される。製造技術は X 線露光、光励起反応プロセス（エッチングや製膜）などである。主に物質との反応が顕著な真空紫外線～軟 X 線領域が利用され、強度が要求される。従って、かつての SORTEC に代表される小型でフラックス重視の光源が適している。一方、分析技術は、構造解析や元素分析などである。基本的には真空紫外線～X 線のいずれも利用されるが、X 線領域が圧倒的に多い。理由は、実用的手法が多様であり、現場の実材料を評価したいこと、による。強度もさることながら質（輝度）が要求され、高輝度 X 線光源が適している。

一方、日本では、LSI 用 X 線露光技術を目的に、民間利用が開始された。その後、分析技術へ移行したものの、経緯から、エレクトロニクス業界の利用が多い。残念ながら製造技術で、まだ目の目をみえていないが、分析分野では、着実に実績を挙げている。この分析分野における産業利用の状況を紹介する。その際、技術的内容と共に、目的や意義から今後の動向などを併せ、最後に、成果について私見を述べたい。但し、紹介を日本に限りつつも見落としもあること（特に、真空紫外～軟 X 線領域分野）、最近急激に進みつつある蛋白結晶の構造解析など、製薬分野が省かれていることなど、私の力不足としてご容赦願いたい。

## 2. 産業利用事例

## 2.1 エレクトロニクス

広範な分野で利用されているが、電子デバイスの薄膜材料に関連する仕事を中心に紹介する。手法は、X 線の全反射現象の利用が特徴であり、X 線反射解析、斜入射 X 線回折、蛍光 X 線分析、斜入射蛍光法など、産業応用を中心として発展してきた。

(1) Si-LSI：ゲート絶縁膜、ウエハ汚染の微量分析

国際半導体ロードマップ委員会の指標<sup>1)</sup>を目標に、現在、1.2-1.5 nm のゲート絶縁膜が生産されようとしている。しかし、膜厚すら正確に計測できない。放射光による X 線反射が唯一の計測手段である<sup>2)</sup>。

X 線反射による干涉縞から、膜厚、凹凸、密度が求められることは良く知られていたが、放射光を利用した計測・解析技術の改良で、ナノ薄膜の実用的な評価技術となっている<sup>3)</sup>。最初、淡路等により熱酸化膜 SiO<sub>2</sub> に応用された。そして、高密度界面層の解析、～1 nm の自然酸化膜の定量など、プロセス技術の開発に利用されてきた。最近、挿入光源の利用により、更なる飛躍がなされ、1 nm 酸化膜における表層/中間層/界面層の三層構造すら定量できることが示された<sup>4)</sup>。Fig. 1 に示す。10<sup>12</sup> を越える驚異的なダイナミックレンジの反射強度測定により、広角領域の極薄膜の干涉振動が直接観察された。一目で単層でないことが見て取れる。

一方、SiO<sub>2</sub>/Si 界面の構造が X 線 CTR 散乱により調べられた。(1, 1, L) に沿ったロッドの測定から L=0.45 付近に明瞭な結晶起因のピークが観察された<sup>5)</sup>。解析結果は、クリスタルボライトが界面に 1 ユニット程度存在することを示し、X 線反射による密度と界面層厚ともよく一致する。さらに、熱酸化の X 線 CTR 散乱によるその場観察が実施され、界面結晶層が熱酸化初期から発生し、数 nm 程度で飽和気味になるが、室温への冷却後は 1 nm 程度に減少することが示された。これらの一連の結果は、界面の高密度層：結晶層の発生が Si 熱酸化に本質的な現象であることを示している。さらに、最新の實用プロセスである酸窒化による界面構造も調べられている。

一方、XPS による Si 酸化の研究も、昔から多くなされてきた。放射光利用による精度向上に伴い、Si-O 結合を

\* 勸高輝度光科学研究センター放射光研究所利用促進部門 I 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1  
TEL: 0791-58-0935 FAX: 0791-58-2752 E-mail: komiya@spring8.or.jp

Table 1. Detection Limits

	濃縮前 (atoms/cm <sup>2</sup> )	濃縮後 (atoms/cm <sup>2</sup> )
Ni	5 × 10 <sup>8</sup>	4 × 10 <sup>6</sup>
Cu	5 × 10 <sup>8</sup>	4 × 10 <sup>6</sup>
Al	2 × 10 <sup>11</sup>	8 × 10 <sup>8</sup>

Ultra-low detection limits are obtained by using undulator x-ray source, wave-dispersive x-ray fluorescence analysis and concentration technique of contaminations with HF drop.

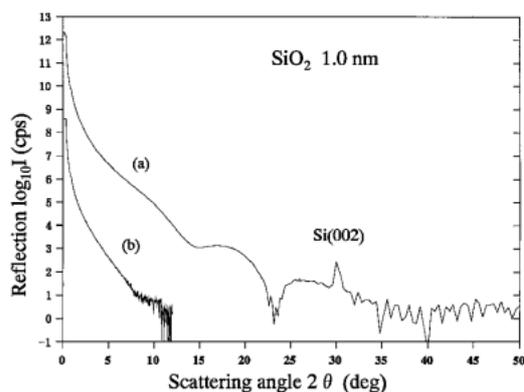


Figure 1. X-ray reflectivity profiles of 1nm ultra-thin film SiO<sub>2</sub> on a Si substrate. (a) With an undulator beamline, (The peak at about 30 deg is Si(002) diffraction), (b) With a bending beamline.

尺度に、界面の遷移構造が詳細に論じられるようになってくる<sup>6)</sup>。しかし、極表面の情報、清浄表面上への酸化など、実際の製造プロセスとは解離気味であった。最近、挿入光源の軟 X 線により数 nm 厚の膜の評価が可能となり、実際のプロセスによる薄膜が評価され、新たな展開が生まれつつある<sup>7)</sup>。

Si ウエハ表面汚染の蛍光 X 線分析による微量分析において、超高感度分析が実現された<sup>8)</sup>。ポイントは、強力な挿入光源、波長分散型蛍光 X 線分析技術<sup>9)</sup>およびフッ酸液滴による濃縮法である。Ni, Cu, Al について検出下限が 10<sup>6</sup> atoms/cm<sup>2</sup> 台の超高感度分析が実現された (Table 1)。さらに最近、同じ光源と装置の組合せで、ゲート絶縁膜用高誘電体薄膜の酸素濃度の定量が試みられ、実用的な数 nm 薄膜の評価の可能性も示された<sup>10)</sup>。酸化物中の酸素濃度は、デバイス特性に重要な影響を及ぼすと予測される材料物性である。薄膜では評価手法が皆無であり、更なる発展が期待される。

## (2) ストレージデバイス : HDD, DVD

ハードディスクの急速な大容量化を支えるポイントは、読取ヘッドと記録媒体にある。まず、ヘッドにおいては、微小な磁気変化の読取のため、巨大磁気抵抗 (GMR) 効果を利用した素子が開発されている。数 nm の金属多結晶の磁性・非磁性多層薄膜が GMR 特性を支配する。積層構造の精密制御が不可欠であるが、透過電子顕微鏡の断面観

察でも膜厚すら測れない。ここでも、X 線反射解析が有効であることが、GMR 多層薄膜で示された<sup>11)</sup>。しかし、GMR 特性に重要なスピンバルブ部は、Cu 非磁性層を同じ CoFe 磁性層が両側から挟む構造で、かつ、数 nm の同程度の薄膜であるため、区別が難しい。そこで、X 線異常吸収を利用した複数の X 線波長で反射解析を行う多波長解析技術が開発され、解析精度と結果の信頼性が向上した<sup>12)</sup>。最近、さらに優れた積層構造の解析手法として斜入射蛍光法が開発された<sup>13)</sup>。X 線反射の限界を打破する元素識別能を持つ手法である。Fig. 2(a), (b), (c)には、それぞれ Co, Cu, Ni について蛍光強度の X 線入射角依存性を示す。膜内部に発生する定在波の膜厚方向への移動に応じて、蛍光強度に干渉振動が観察される。これから、元素毎の深さ分布を求めることができる。GMR 多層膜の解析結果を Fig. 2(d)に示す。各元素の深さ分布がオングストロームの精度で、非破壊で評価できる。なお、手法は薄膜一般に利用可能である。

磁気記録媒体は、Al 基板上に NiP/下地金属/Co 系合金/非晶質保護層からなる。記録層 Co 系合金は六方晶型、容易磁化方向は c 軸である。円周方向に沿った記録のため、円周方向に c 軸を配向させることが求められる。結晶配向と磁気特性の相関が射入射 X 線回折法で求められた<sup>14)</sup>。Fig. 3(a)に示すように、下地 Cr 層の影響を避け、記録層のみの面内配向成分の測定に、斜入射 X 線回折が有効であった。Fig. 3(b)に配向異方性と保磁力との関係を示す。円周方向への結晶配向の増大にともない保磁力が増加しているのがわかる。さらに、配向異方性とテックスチャ、下地金属、成膜条件など、記録媒体に重要な保磁力を制御する製造条件が求められた。

一方、半導体レーザー光源は、大容量化のため、赤色の GaAlAs 系から青色の GaInN 系に移りつつある。Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N は、In 組成の増加に伴ってバンドギャップが減少するが、20%程度以上で、相分離が起こる。この組成不安定性は、寿命や発光特性に悪影響を及ぼすことが懸念されることから、原子周囲のミクロな状態が XAFS により調べられた<sup>15)</sup>。In k 吸収端の XAFS 測定から得られた動径分布関数の In 組成依存性を Fig. 4(a)に示す。InN 成分の増加に伴い、In-N, In-Ga(IN) の距離は変わらず、In-Ga(IN) のピーク強度はほぼ一様に減少している。この第二近接ピークから解析された In および Ga 周囲の配位数の組成依存性を Fig. 4(b)に示す。直線は各々無秩序に置換した場合に相当し、どちらの原子もずれている。従って、近接原子周辺では、マクロな相分離のかなり前から、偏りが発生している可能性が指摘された。

一方、相変態記録媒体では、AuGeSnTe, GeSbTe, AgInSbTe の三種類の結晶について、粉末 X 線回折による構造解析がなされた<sup>16)</sup>。その結果を Fig. 5 に示す。これらに共通した特徴は、基本的に擬立方格子を含む単純立方格子からなり、多元原子が無秩序に格子サイトを占有する

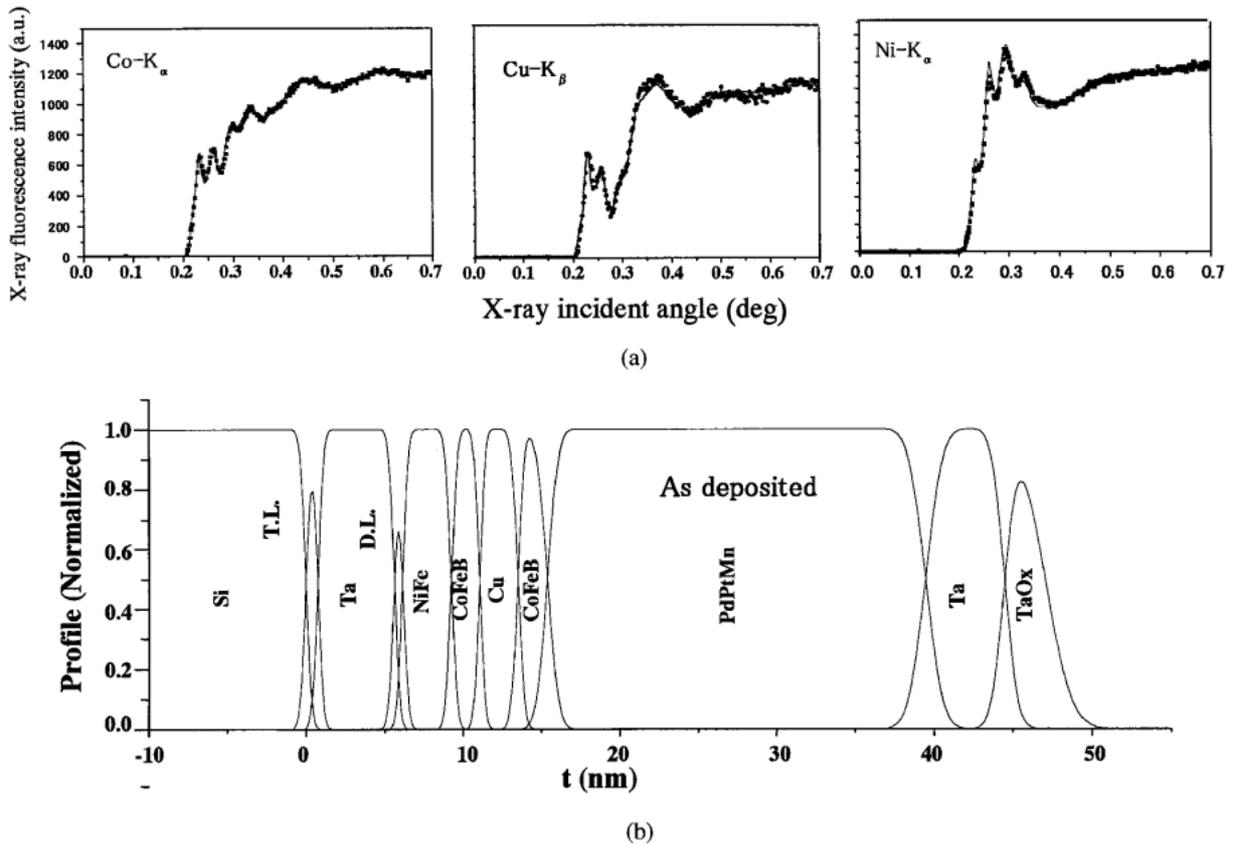


Figure 2. (a) X-ray incidence angle dependence of fluorescence of Co (a), Cu (b) and Ni (c) GMR multi-layers. (b) Layer profile of GMR multi-layers. GMR multi-layers: Si substrate/Ta/NiFe/CoFeB/Cu/CoFeB/PdPtMn/Ta.

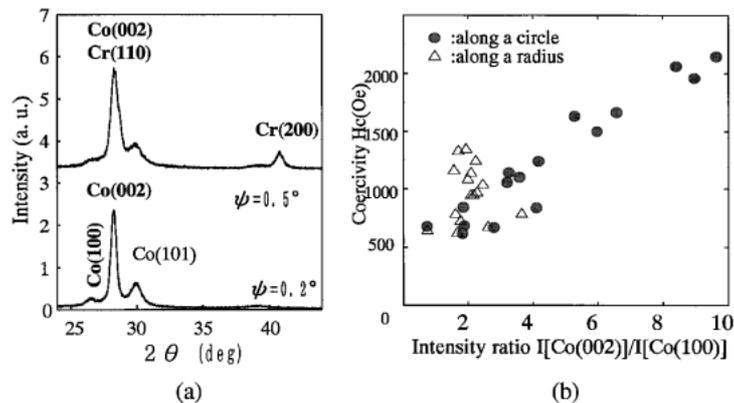


Figure 3. (a) X-ray diffraction profiles on the grazing incidence condition of 0.5 deg and 0.2 deg. Layer structure: textured-Al/NiP/Cr/Co-alloy (20 nm)/a-C. (b) Coercivity as a function of preferential crystalline orientation of Co-alloy layers along a circle and radius.

ことである。また、現在使われている GeSbTe, AgInSbTe では、結晶/非晶質転移前後での構造差が小さく、隙間の多い結晶構造であることも、高速相変態に有利であると考えられる。

### (3) 半導体レーザ

大容量光通信に向けて、波長多重用半導体レーザが InGaAsP 系材料で開発されている。その一つとして、幅

数  $\mu\text{m}$  のストライプ状発光部のみを選択成長するプロセスが開発された。成長技術の確立には四元混晶組成の成長条件依存性を正確に決定する必要がある、この微小領域 InGaAsP 発光層の格子定数が X 線マイクロビームを用いて求められた<sup>17)</sup>。これは結晶の非対称反射による高平行な X 線マイクロビームの特徴を活かしたものである。数  $\mu\text{m}$  のビームで格子定数のマスク幅依存性が正確に求めら

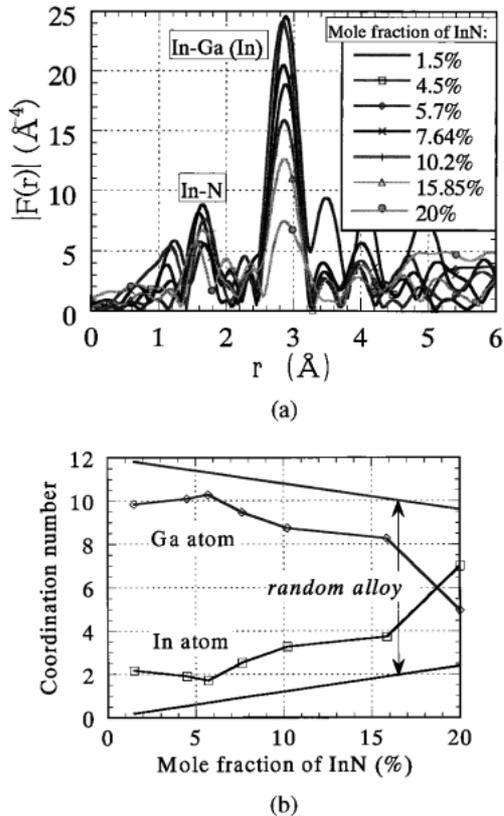


Figure 4. (a) Fourier transform of  $k^3\chi(k)$ . (b) InN composition dependence of coordination number.

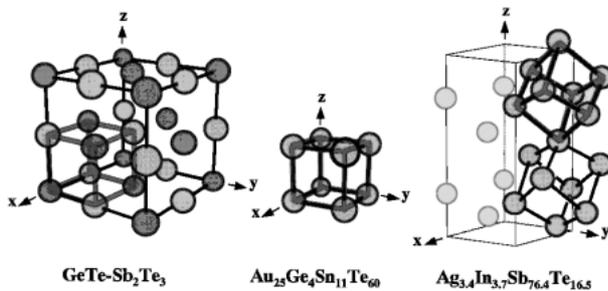


Figure 5. Crystal structure analyzed by power diffraction.

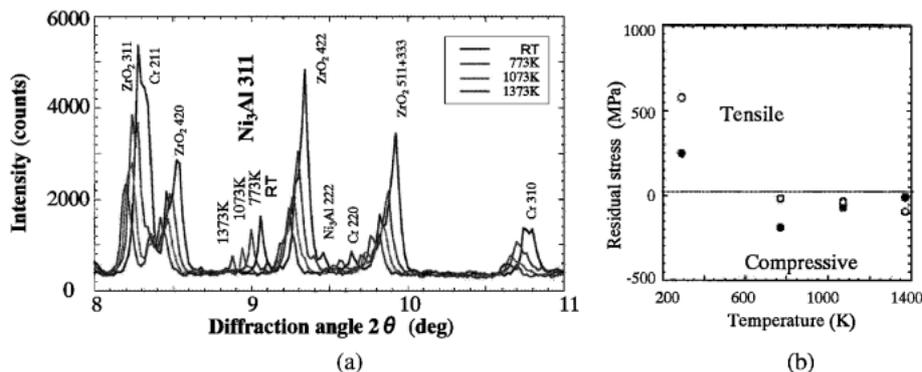


Figure 6. (a) Temperature dependence of x-ray diffraction of TBC coat. Sample: Ni-super alloy/NiCoCrAlY (0.2 mm)/ZrO<sub>2</sub> (0.24 mm). (b) Temperature dependence of residual stress in the bond coats.

れ、フォトルミネッセンス測定から求められるバンドギャップと合わせて、混晶組成のマスク幅依存性が求められた。

#### (4) その他

半導体結晶では、SiやGaAsの転位のX線トポグラフィによる評価、LSI用のチタンシリサイド電極の斜入射X線回折による高抵抗化原因究明、配線の応力や信頼性評価、液晶関連材料の評価などがある<sup>18)</sup>。

#### (5) 今後の動向

軟X線による光電子分光法で、実用的なプロセス・材料評価への応用が見えてきた。また、次世代ゲート絶縁膜用の高誘電体酸化物の重要な材料指標の一つと予測される酸素組成の定量に蛍光X線分析法の応用の可能性が出てきた。既に紹介した他の薄膜評価手法と併せ、実用的な成果につながるものと期待される。一方、平行X線マイクロビームの応用が広がりつつある。低消費電力に必須のSOI (Si on insulator) のSi結晶、GaNの欠陥低減のための部分開口部からの横方向成長結晶など、微小部の結晶性の精密評価が興味深い結果を生みつつある<sup>19)</sup>。

## 2.2 素材 (金属, 高分子)

エレクトロニクスに比べ、現状の利用者は少ない。鋼材の高温での結晶化や腐食などの研究が、PFで行われてきた。金属材料への応用について、同号で木村さんの報告があり、そこで紹介されると思う。ここでは、SPRING-8で行われつつある最近の例を紹介する。

#### (1) ガスタービン用遮熱コーティング

ガスタービンの熱効率向上の重要技術の一つが遮熱コーティング (TBC) である。Ni超合金にボンドコート (NiCoCrAlY) およびトップコート (ZrO<sub>2</sub>) がプラズマ溶射で形成され、熱バリアとなり、部材の高温と酸化による損傷を防ぐ。従って、その高性能化、信頼性向上には、残留応力、熱膨張差による熱応力、界面酸化などの解析が不可欠となる。

内部応力解析はX線回折による  $\sin^2\psi$  法が有効であるが、厚膜部材内部の測定のため、放射光の高エネルギーX線が必要となった。72 keVのX線で得られた回折曲線

を Fig. 6(a) に示す。X 線回折計に附設した加熱炉を使って測定した高温測定も同時に示してある。0.24 mm のトップコートを通して、ボンド層の回折が高温まで容易に測定された。Ni<sub>3</sub>Al(311)の回折線を使って得られた内部応力を、薄いトップコート層の結果と合わせ、Fig. 6(b) に示す。ボンド層の残留応力は、室温で引張り、高温で圧縮に変わる。しかし、1000 K 以上で減少し、実際のガスタービン動作温度1400°Cでは応力が開放されていることが分かった<sup>20)</sup>。

### (2) 溶融亜鉛メッキ

合金化溶融亜鉛メッキ鋼板は、耐食性に優れ、自動車用防錆鋼板として用いられている。メッキ被膜は、FeZn<sub>13</sub> (ζ), FeZn<sub>10</sub> (δ<sub>1</sub>) など Fe-Zn 金属間化合物を含む合金相からなり、その成分や一様性が被膜性能に影響を及ぼす。また、少量の添加元素や熱履歴なども合金相形成の重要な制御要因である。これまで様々な評価がなされてきたが、ほとんどが熱工程終了後である。しかし、さらなる性能向上や工程改良には、合金化反応の理解が不可欠となっている。

鋼板と亜鉛の合金化反応の X 線回折によるその場観察が行われた<sup>21)</sup>。純亜鉛の場合、反応初期、FeZn<sub>13</sub> (ζ) 相が形成され、時間と共に FeZn<sub>10</sub> (δ<sub>1</sub>) 相に遷移していく。一方、Al 添加亜鉛の場合、ζ 相の発生はほとんどなく、初期から δ<sub>1</sub> 相が形成される。さらに、δ<sub>1</sub> 相の形成量は時間の 1/2 乗に比例し、拡散律則であることが分かった。なお、配置から界面近傍の測定は困難であったが、Zn 融解直後に合金相が観測されないことから、逆に、合金相は界面付近から発生することが推測された。

### (3) 発泡 Al

自動車など輸送機関部材の軽量化および衝突時の衝撃吸収材用に、発泡金属の開発が進められている。その一つが発泡アルミニウム材料である。発泡材の機械的特性、衝撃吸収性能は、発泡形状やサイズ・量に依存すると予想され、部材内部の撮像技術が求められていた。そこで、最近発達してきた高輝度 X 線による撮像技術が利用された。結果を Fig. 7 に示す<sup>22)</sup>。泡が鮮明に観測されることが分かる。なお、図は、圧縮試験をしながら 2 秒間隔のコマ撮りを行い、泡が潰れる連続写真の内の 3 コマである。(a) は外観である。(b)~(d) の時間経過に従い、初期、直接力を受ける下端で泡が崩壊し（撮像の都合で上端は当初視野外であるが、上端でも同様）、やがて、両端から内部に崩壊が進む様子が観察された。圧縮応力の時間変化も同時に測定され、衝撃が吸収され、負荷が分散された過程と泡の崩壊の状況がよく対応している。また、泡の崩壊の際、一部で壁がはじける様子も観測された。

### (4) スタッドレスタイヤ

タイヤにファイバが内蔵されたスタッドレスタイヤが開発された。車の走行時にファイバがタイヤから突き出て、氷に刺さることで安全走行性を高める仕組みである。突き出したファイバを外観で見ることができたが、走行時のファ

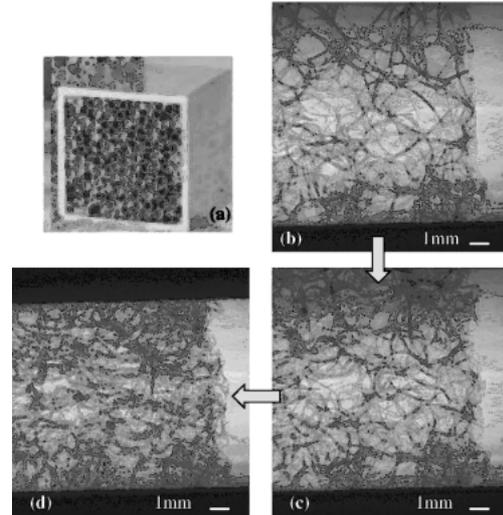


Figure 7. X-ray transparent images of bubbled Al during crushing by pressing. (a) The outside picture, (b) Crush starts at the bottom which touch the press rod, (c) Crush at the both sides, (d) Crush all.

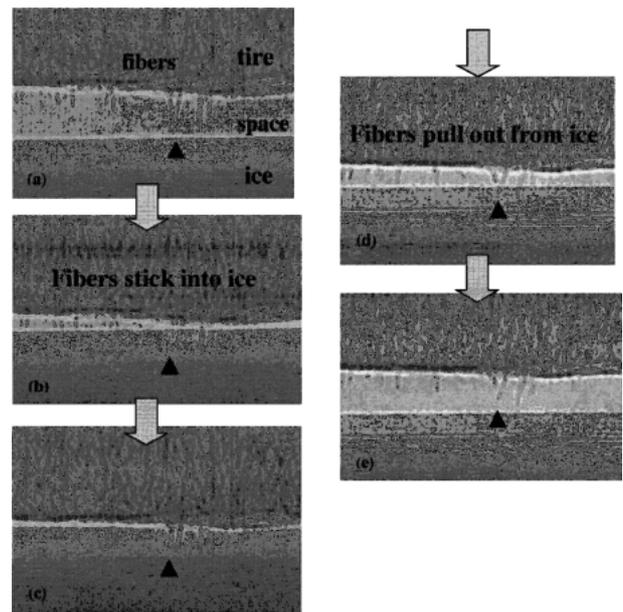


Figure 8. X-ray transparent images of fibers into a studless tire. (a)-(c) Fibers stick into ice during pressing tire on ice, (d)-(e) Fibers pull out from ice.

イバの振舞いを見ることはできず、シミュレーションで開発が進められてきた。最近、放射光の利用で、タイヤの試験片ながら、ファイバが氷に刺さり、抜け、あるいは氷を引っかく状況が、直接動画として観察された<sup>23)</sup>。一部を、Fig. 8 に示す。タイヤ内蔵およびタイヤから突出したファイバが、(a)~(c) と氷に突き刺さり、(d)~(e) と、そのまま抜ける状況が明瞭に観察される。

### (5) 繊維

最近ようやく利用が始まった。X 線マイクロビームに

よる単繊維の引張り試験下での構造解析の試みである。10  $\mu\text{m}$  のポリフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) 単繊維の X 線繊維図形が、破断する 5 GPa 近傍まで測定され、結晶弾性率が単繊維で正確に求められた。また、X 線を 1  $\mu\text{m}$  以下まで小さくすることにより、単繊維の表皮とコア部分の構造解析も出来ることが示された。ここでは、基本的に集光系のゾーンプレートによる X 線マイクロビームを使用した。高輝度光源の優れた特性から、繊維の X 線回折による解析が充分可能であった<sup>24)</sup>。

#### (6) 今後の動向

残留応力解析の分野では、高エネルギー X 線により厚膜に応用が広がってきた。他に、工具の耐磨耗性被膜や燃料電池内部など、実用製品を対象とした技術へと発展しつつある。一方、撮像技術もこれまで医学応用の専売と見られがちであったが、紹介したように実用的な応用が始まった。そして、最近、撮像への様々な問合せが寄せられており、潜在的なニーズが相当あると思われる。

また、金属材料では、鋼材の防錆技術関連の研究が堅実に進められており、さらに、軽量合金など対象の広がりが期待される。高分子分野は、液晶材料への応用<sup>25)</sup>が散見される程度で、今後の課題であろう。

### 2.3 環境・エネルギー

#### (1) 二次電池・燃料電池

二次電池も、携帯用から電力蓄積用と広範な用途があるが、サイクル寿命と容量特性の向上が最大の課題であり、材料開発がポイントとなっている。野中等は、XAFS による陰極材料の構造解析を通し、Li イオン電池の充放電能の劣化原因を明らかにした<sup>26)</sup>。陰極材料は  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  である。Be を窓にボタン型電池を作成し、電池動作させながら XAFS 測定を行っている。Ni 原子の K 吸収端 XAFS スペクトルは、充放電に応じて吸収端が移動する。この変動は、Ni 原子周辺の Li イオン数に応じた Ni の価数変化で説明され、変動量が充放電能を示す。そして、劣化に伴い、変動量が減少し、Li イオンの電極への出入りが抑制されることが判った。さらに、 $\text{NiO}_6$  の 8 面体構造は、初期にはヤーンテラー効果で歪んでいるが、劣化により、正 8 面体構造をとることが、動径分布関数から推測された。即ち、 $\text{NiO}_6$  の 8 面体構造が対象性の高い正 8 面体で凍結することが Li イオンの電極への出入りを妨げていることが明らかとなった。

燃料電池は環境問題解決の重要技術として、多くの業種にまたがっている。この状況を反映し、自動車、電力、ガス、エレクトロニクスと多くの業界で当該分野の利用が始まっている。これまでの報告は、電極と電解質の XAFS によるアプローチであったが<sup>27)</sup>、最近、高温動作の安全性の観点から内部応力の解析も試みられている<sup>28)</sup>。全体としては、様々な方式の燃料電池用に様々な材料が評価される状況が、しばらく続くものと思われる。

#### (2) 触媒

触媒は、環境上も工業上も大きな分野であり、かなり初期から、XAFS により吸着分子の構造解析がなされてきたが、ようやく自動車用排気ガス処理分野で実用材料への応用が出始めた。それは酸素吸蔵・放出材料である  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  複合材料および自己再生機能を有するペロプスカイト型複合酸化物である。前者では、XAFS による構造解析から、触媒性能に重要な酸素吸蔵・放出能が  $\text{CeO}_2$  への Zr 原子の固溶状況で律則されることが明らかにされた<sup>29)</sup>。後者では、XAFS および異常分散を利用した X 線回折による構造解析から、自己再生機能が明らかにされた。即ち、ペロプスカイト型複合酸化物に複合された触媒機能を担う Pd 原子が還元雰囲気では酸化物表面に析出して微粒子を形成するが、高温ではペロプスカイト型酸化物に固溶する。この繰返しが、排気ガスの酸化還元変動に応じて起こることで自己再生機能を発現するということが明らかになった<sup>30)</sup>。

#### (3) 環境分析

焼却灰の再利用では、重金属の無害化処理が必要となる。そのためには、実際の焼却灰中に含まれる金属の化合物形態を知る必要がある。含有不純物の定量分析には、多くの手法があるが、状態分析となると中々難しい。そこで、灰のまま含有金属の状態分析が可能な手法として、XAFS による解析が進められている<sup>31)</sup>。また、無害化処理の一環として、水に溶け出さないための不溶化処理についても、Pb のキシレート処理について、実際の焼却灰で調べられている<sup>32)</sup>。いずれも、実際の灰からのスペクトルを様々な化合物のスペクトルと比較することで、状態を推測する。しかし、実材料では様々な状態が混在し、解析が困難であることが多い。ただ、社会的に重要な課題であり、他に手法もなく、期待も大きい。

X 線マイクロビームによる微小領域の蛍光 X 線分析においても、空間分解能と感度が向上し、応用に入りつつある。フレネルゾーンプレートによるマイクロビームでは、最近話題の海洋深層水の飲用効果を調べる目的で、毛髪中の金属元素 (Cu と Zn) の分布と微量分析が行われた<sup>33)</sup>。深層水の影響は、明瞭ではなかったが、毛髪断面が 1 ミクロン程度の空間分解能で観察され、分布に差異が得られた。検出下限は、約 6 アトグラム ( $10^{-18}$ ) である。一方、KB ミラーによるマイクロビームでは、黄砂が分析され、数ミクロン程度の空間分解能で、Ni に対し、0.3 フェムトグラムの検出下限が達成された<sup>34)</sup>。ミラー系の利点は、同時に XAFS 測定が可能なことである。

#### (4) 今後の動向

エレクトロニクス、素材関連分野は、業界共通の課題が比較的明瞭で、それにそって研究開発がなされる。しかし、当該分野は、燃料電池で端的に現れているように、非常に広範な業種にまたがっており、業界共通といったキーワードは意味をなさない。一方で、地球規模の重要課題を含むこと、および社会的要請の観点からも、キッカケによ

っては、爆発的に利用が進むことも予想される。また、問題の性格から、国または地方自治体など公的関与が大きくなる可能性もある。

### 3. 産業界にどう役にたっているか？

高エネ研のPFの利用から10数年、SPring-8の利用から4年が経過して、放射光が産業界にどう役にたっているか？との声が、よく聞かれる。様々な見解は、漠然とした期待との対比で言われていることが多く、千差万別である。分析分野の性格上、製品開発への直接成果が見えにくい面はあるが、あえて、成果の性質を類型化し、一例ずつ提示することで、私見を述べたい。

#### 3.1 最先端の計測技術と利用成果

##### (1) ニーズが測定技術を引張る

X線反射解析は、LSI用ゲート絶縁膜の薄膜化に伴い、従来技術では正確な計測が困難となり、プロセス側の要求で開発が始まった。当初目標は、4nm膜厚であったが、優れた高輝度特性で、容易に達成された。但し、実用に耐える測定と解析技術が工夫されている。次いで、数nmのGMR膜への対応で、多波長解析および斜入射蛍光法が開発された。さらに、最新のゲート絶縁膜の薄膜化から、1nmの極薄膜中の多層構造すら定量できるところまで来た。この間、測定・解析技術を高めつつ、材料・プロセス開発に必要なデータが地道に提供されたことはいままでのない。さらには、現場でいつでも測りたいという要求に応え、検査装置が分析機器メーカーと共同で開発され、提供された。計測性能は劣るが、利便性は高く、普及されつつあると聞く。即ち、他手法では出来ない必要なデータの提供という地味ではあるが必須の対応と汎用技術の世の中への提供である。

##### (2) シーズが応用を生む

微小領域のX線回折のため、平行性を損なわずにマイクロビームを形成する技術が、結晶の非対称反射光学系を使って開発された。シーズ主導である。この技術が、波長多重通信用InGaAsP系半導体レーザの開発に生かされた。数マイクロン幅の発光部の組成が正確に求められ、レーザの発光効率向上という直接成果をもたらした。即ち、優れたシーズをうまく活かし、組成という一般的な材料物性値で製造条件(レシピ)を求めたことに意味がある。

#### 3.2 材料研究から開発指針

##### (1) 良好な材料の解析から開発指針

新材料が鍵となる製品分野で、現場が経験的に良好な材料(デバイス特性などの使用目的から見た)を見つけることが多い。しかし、材料物性に立ち返って(材料の言葉で)理由が明らかにされないと、早晚行き詰まりが来る。DVD用光記録媒体として、高速の相変態、繰返し特性(寿命)などの要求性能が先導して、幾つかの混晶系材料が開発されて来た。これらの複数の良好な材料の精密結晶構造解析から、性能に直結する共通の結晶学的特徴が抽出

され、開発指針として提示された。

##### (2) 障害解析から開発指針

前項と丁度表裏の関係にある。Liイオン電池のサイクル劣化の原因を究明した仕事が挙げられる。即ち、充放電能力の低下は、陰極へのLiイオンの出入りに伴う結晶構造の歪みの変化(復元力)の凍結によることが、電池のXAFSによるその場観察から明らかにされた。その逆が開発方向となる。

#### 3.3 その他

最後に、放射光により性能が一新され、用途が拡大されつつある撮像の分野から、従来とはかわった成果例を挙げる。ファイバを内蔵したスタッドレスタイヤで、ファイバが氷を刺す状況が始めて映像として観察された。これまで推測していたことが直接映像、しかも動画を見ながら開発できる効果は大きい。さらに、一般に訴え易いことからプロモーションビデオとして利用された。

#### 4. 今後の発展のために

利用の多くは分析など基盤技術に属することから、長引く不況下、相当に厳しい環境が続く。一方、昨年度末にSPring-8で実施された、産業利用促進のためのトライアルユースおよびその後の動向では、まだまだ多くのニーズがあるとの感触を得ている。そして、きちんと見れば地道な成果も挙がりつつある。最後に、今後の課題と方向について、少し述べてみたい。

##### 4.1 今後の課題

放射光の産業利用と一口で言われるが、経営層からみると(経営上の問題になるほど大きくはないが)、SPring-8もPFも他の諸施設も区別がない。一方、直接の利用者は、大きく異なったシステムに接している。特に、民間ユーザに差が大きいのが現状であろう。しかし、受ける相談の中には、他施設で実施する方が良いことも多々ある。従来技術に比して、放射光は、やはり優れた最新技術である。ユーザの立場では、最適な技術を使いたい。学会が音頭を取って、なんとかならないであろうか。

次に、成果を求める場合の重要な課題を述べる。確かに、幾つかは、実際の製品開発に結びついていると聞いている。しかし、そうした成果を本格的に求める場合、研究開発現場の計画に沿って、定期的なデータ提供が必須となる。即ち、質だけではなく、量の仕事も必要となる。専用ビームラインを有する企業はある程度可能である。しかし、見込みだけで設備投資をすることも難しく、光源に限りもある。こうした、産業応用に適した運用や機会増大が、当面の最も大きな課題である。

これまで、どちらかといえばシーズ主導型であった。即ち、放射光の特徴が活かされた測定・解析技術が各ビームラインで独自に開発され、それぞれ独自に応用されてきた。即ち、多少の誇張を含んでいうと、たまたまうまく結びつけたもので利用成果が得られていた。しかし、研究開

発はもちろん生産現場の要望に応えるには、課題解決型の対応が必須である。放射光ファミリーからニーズへ踏込むことも必要である。

#### 4.2 今後の展開

色々と難しい課題はあるものの、これまでの手法開発による蓄積は、やはりすばらしく、最先端製品の開発に大きく資するポテンシャルは高い。日本産業復活に向け、製造技術への回帰が云われる中、新材料開発がカギを握る分野が目白押しである。しかも、ナノテクで表現されるように、nm オーダーでの材料制御が求められるが、従来技術では評価不能になりつつある。例えば、LSI用ゲート絶縁膜。nm 薄膜で、界面を中心に、原子層レベルの制御が要求されている。これに対し、積層構造解析にX線反射解析と斜入射蛍光法、界面構造解析にX線CTR散乱、元素分析に蛍光X線分析、結合状態分析およびバンド構造解析に光電子分光と、現状でも非常に強力なツールがそろった。さらに、HDDやDVDでも薄膜化と新材料探索が課題であり、素材でもナノメタルや高分子フィルム。電池もさらに材料探索が続く、環境分析もより微小部・微量分析へ社会的要請が増大する。対して、前述した手法に加えて、多様なX線回折、XAFS、撮像技術、X線マイクロビーム利用など、すでに強力な手法がある。やり方次第で大きな展開があるように思えてならない。

#### 謝辞

本記事には、かなり最新の結果も紹介されております。快くご提供頂いた方々に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) <http://public.itrs.net/>
- 2) 淡路直樹：放射光 **13**, 239 (2000).
- 3) 公開特許公報，特開平 7-260712 (1995).
- 4) 淡路直樹：<http://pr.fujitsu.com/jp/news/2002/09/10.html> (富士通研究所プレリリース).
- 5) I. Takahashi, S. Okita, N. Awaji, Y. Sugita and S. Komiyama: *Physica B* **245**, 306 (1998).
- 6) J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi and A. Kakizaki: *Phys. Rev. B* **63**, 205310-1 (2001).
- 7) 西崎京子，高橋健介，野平博司，田村直義，日数谷健一，佐野精二，鎌倉望，高田恭孝，辛埴，小林啓介：第63回応用物理学学会学術講演会，24a-C-5.
- 8) 淡路直樹，竹村モモ子，尾崎伸司，飯原順次：SPRING-8利用者情報 **7**, 28 (2002).
- 9) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Shoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Komomi, S. Kumura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiyama, T. Hirose and T. Okajima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1252 (2000).
- 10) 竹村モモ子，高橋護，上牟田雄一，淡路直樹，野村健一，土井修一，尾崎伸司，飯原順次，井上勝晶，岡俊彦，八木直人，古宮聰：第63回応用物理学学会学術講演会，25p-C-

- 10.
- 11) 古宮聰：超精密 **11**, 83 (2001).
- 12) 淡路直樹：放射光の波長任意選択性とX線異常吸収端を使い、CoFeの情報が強調される三波長を選択してX線反射を測定し、解析の信頼性を向上させた.
- 13) N. Awaji: *Fujitsu Sci. Tech. J.* **38**, 82 (2002).
- 14) T. Hirose, H. Teranishi, M. Ohsawa, A. Ueda, O. Ishiwata, T. Ataka, K. Ozawa, S. Komiyama and A. Iida: *IEEE Trans. Mag.* **33**, 2971 (1997).
- 15) T. Miyajima, Y. Kudo, K.-Y. Liu, T. Uruga, T. Asatsuma, T. Hino and T. Kobayashi: *Phys. stat. sol. (b)* **228**, 45 (2001).
- 16) 松永利之，山田昇：放射光 **15**, 219 (2002).
- 17) 木村滋：放射光 **15**, 81 (2002).
- 18) 例えば  
T. Kitano, T. Ishikawa and J. Matsui: *Phil. Mag. A* **63** 95 (1991).  
H. Tomita, S. Komiyama, Y. Horii and T. Nakamura: *J. J. Appl. Phys.* **34** L876 (1995).  
To be published, T. Suzuki et al., 2003 IEEE Int. Interconnect Tech. Conf. Jyne 2-4, 2003.
- 19) 例えば  
西崎京子，高橋健介，野平博司，田村直義，日数谷健一，佐野精二，鎌倉望，高田恭孝，辛埴，小林啓介：第63回応用物理学学会学術講演会，24a-C-5.  
Y. Tsusaka, M. Urakawa, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Katou, H. Kurihara, F. Yoshida, K. Watanabe, Y. Kagoshima and J. Matsui: *Nuclear Scientific Instruments & Methods*, B (in press).
- 20) 鈴木賢治，田中啓介，秋庭義明，川村昌志，西尾光司，楠見之博：材料力学部門2002年春のシンポジウム，P-SC327-6.
- 21) A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, H. Kawata, M. Sato, I. Hirose, T. Fukuda and J. Mizuki: *SPRING-8 User Experiment Report No. 8* 2002A0658-NI-np.
- 22) 渡部孝：平成13年度トライアルユース報告書119頁.
- 23) 岸本浩通，土肥英彦，梶原堅太郎，小寺賢，籠島靖，松井純爾：The 6th SPRING-8 Symposium Abstract 11 (2002).
- 24) 小寺賢，飯野潔：高分子 **51**, 813 (2002).
- 25) 高橋由美子，飯田厚夫，高西陽一：放射光 **14**, 34 (2001).
- 26) T. Nonaka, C. Okuda, Y. Ukyo and T. Okamoto: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 869 (2001).
- 27) H. Deguchi, A. Mikami and T. Yamamoto: *SPRING-8 Research Frontiers* 2000/2001 80.
- 28) H. Yakabe: *SPRING-8 User Experiment Report No. 8* 2002A0688-NI-np.
- 29) 長井康貴：放射光 **15**, 37 (2002).
- 30) H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura, J. Mizuki and Y. Nishihata: *SAE Technical Paper Series* 2001-01-1301.
- 31) M. Takaoka, T. Yamamoto and T. Tanaka: *SPRING-8 Research Frontiers* 2000/2001 65.
- 32) 中原啓介，山本浩，品川拓也，名越正泰，藤澤能成，宮地常晴：NKK 技法，173, 1 (2001).
- 33) Y. Kagoshima, K. Takai, T. Ibuki, Y. Yokoyama, T. Hashida, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, N. Miyamoto, Y. Tsusaka and J. Matsui: *Nucl. Instrum. & Methods. A* **467-468**, 872 (2001).  
籠島 靖，横山佳行，新美敏弘，小川貴久，辰巳直人，山本美里，津坂佳幸，松井純爾，高井健吾，魚住嘉伸，中川光司：第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集，165.
- 34) S. Hayakawa and S. Tohno: *SPRING-8 Research Frontiers* 2000/2001 68.