

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、材料の原子レベルでの分析や製造プロセスのその場評価など、放射光を用いた高度な解析技術を積極的に活用し、光ファイバ、切削工具、超電導線材、化合物半導体デバイスなど各種製品の開発や信頼性向上に役立ててきた。これを更に推し進めるには、放射光を用いた分析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ロン光研究センター（以下

SAGA-LS）に住友電工ビームラインと称した、当社グループ専用のビームライン（以下、BL）を建設し、2016年11月から社内の実際の製品開発やモノづくりの課題解決に活用している。^[1]

当社製品には軽元素から重元素まで多様な元素が用いられている。そこで、住友電工BLではLiより重い全ての元素のXAFS測定が実施できるように、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本立ての構成として、

表1 住友電工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 @ 7keV > 10^{10} photons/s @ 3.2 keV~11 keV	3.9×10^9 photons/s @ 160 eV > 10^9 photons/s @ 50 eV~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)

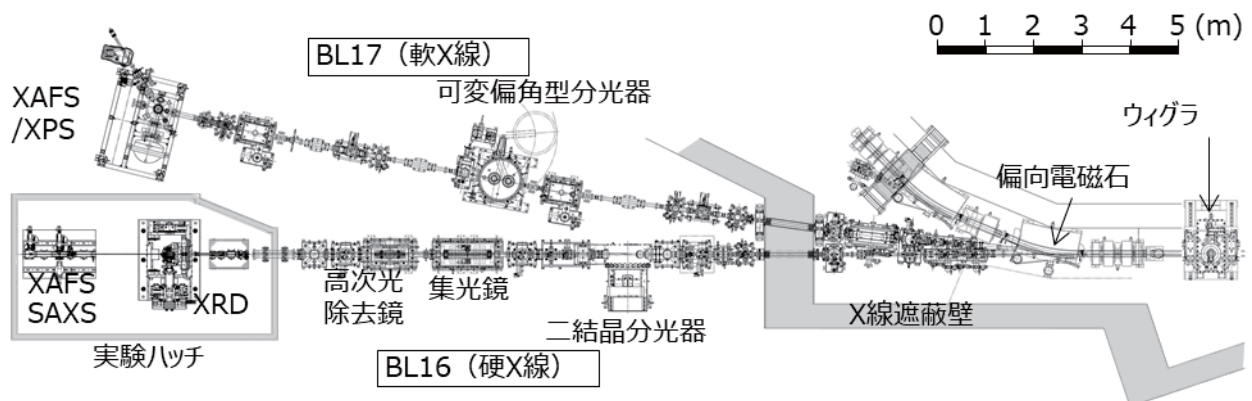


図1 BL16/BL17の構成

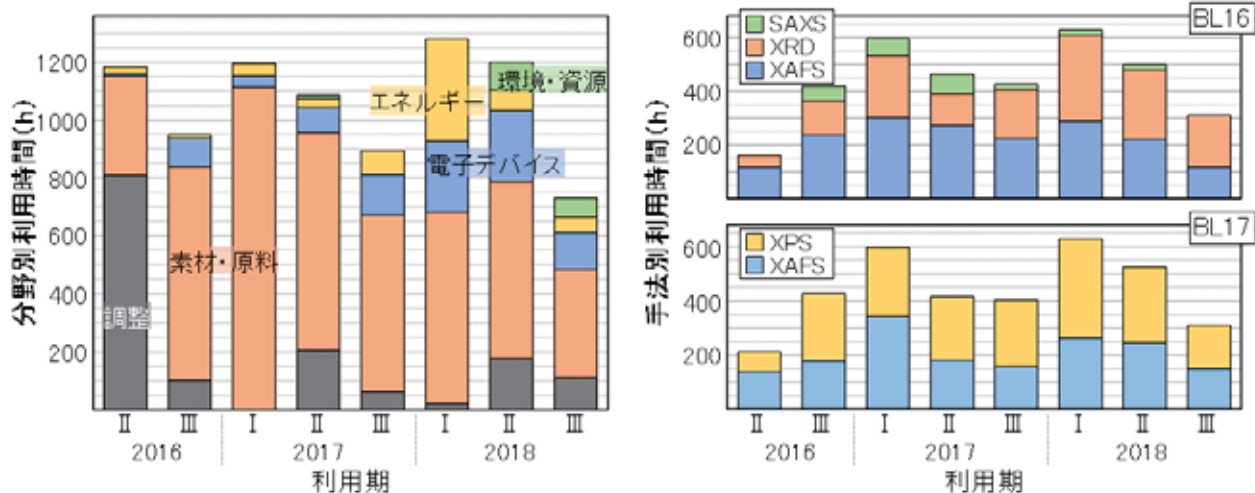


図2 利用分野・利用技術

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・利用分野ごとの利用時間の推移を図2に示す。

2018年度については、供給されたビームタイムのうち、91%を利用実験に供しており、有効に活用できているものと考えられる。

利用分野については、当社グループの特徴である素材が半分以上を占めているが、電子デバイスやエネルギー、環境・資源のテーマについても一定の割合で利用している。

一方、手法については、BL16で回折測定比率が徐々に大きくなっている。これは後述するその場測定などの長時間を要する測定が多く実施されたことが原因と考えている。BL17については、大きな変化は認められていない。

3. ビームラインの整備

BL16、BL17ともに計画していた諸性能を確認できたことから、2018年度は光源や輸送部、エンドステーションの大幅な改造等は実施していない。

実験装置に関しては、その場測定装置をBL16に導入したので以下で紹介する。

樹脂材料や金属線の製造プロセスを模した環境制御下での各種測定を行なうため、XAFS/回折/SAXSで共用できる加熱/冷却/延伸ステージを導入した。

導入したステージはLinkam社製10073Bであり、大気若しくは不活性ガス雰囲気下で、 -100°C ～ 350°C の温度範囲で、試料を0.1 N～200 Nの荷重で引っ張ることが可能なステージである。図3にその試料周りの内部構造を示す。

このステージは、元々は光学顕微鏡用その場観察ステージとして市販されている装置で、窓材を石英からポリイミドに替えることで各種の放射光分析に対応させている。更に、金属材料では、雰囲気中に残留した酸素により、酸化する恐れがあるため、横河電機製OX400型の酸素濃度計をステージの排気側に設置できるようにしている。

また、その場測定では、非常に多くのデータが得られるため、データを自動的に解析することが求められる。このため、ハードウェアの導入と並行して、二次元検出器のデータ変換、フィッティング、配向度等の

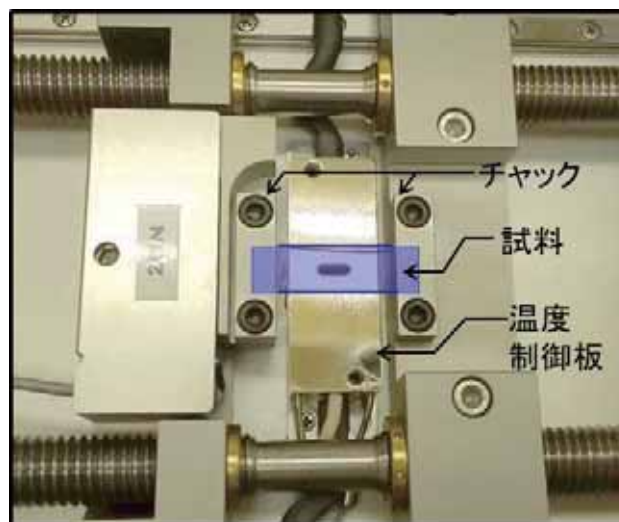


図3 加熱冷却延伸ステージの内部構造

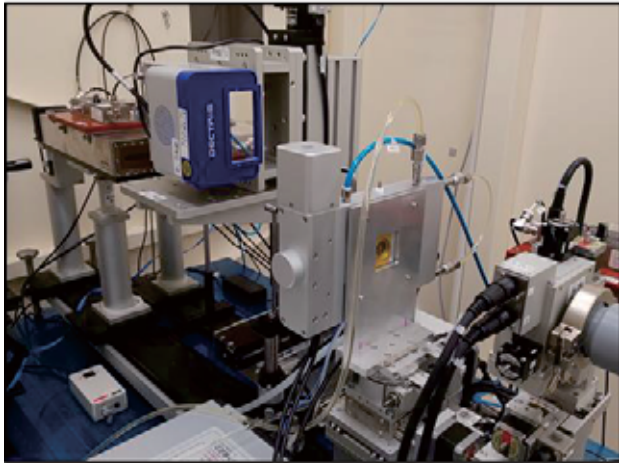


図4 2次元検出器を用いた加熱冷却延伸
その場回折測定

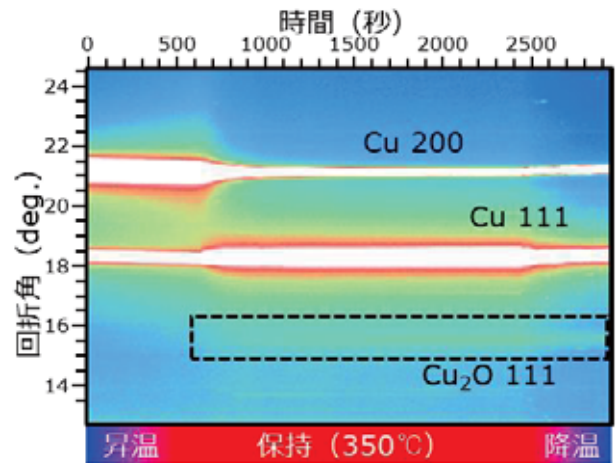


図5 銅箔の加熱 X 線回折測定結果

物理量の算出を測定とほぼ同時に実施できるソフトウェア環境を整えている。

このステージを用いて、厚さ約 50 μm の銅箔を大気中で加熱しながら X 線回折測定を行なった。図4は、この際の配置を示したもので、BL16 下流架台にステージを設置し、2次元検出器を用いて測定を実施している。

測定結果を図5に示す。回折ピークの強度と半値幅が昇温と温度保持の間に変化しており、この温度・時間で配向性の変化や歪の回復が起こっていることが捉えられた。

今後はこの装置・手法を種々の樹脂材料や金属線の材料開発、プロセス開発に活用していく。

4. 応用研究事例：銅合金中の添加元素の状態解析

BL16 で実施した表題の事例を紹介する。^[2]

銅は工業的に最も多く電線用に使われている金属材料である。近年の各種製品の軽量化に伴い、電線についても細径化による軽量化が求められている。このため、種々の添加元素を加え、それに適した加工プロセスを経ることで細線でも十分な導電性と強度を確保することが試みられている。この中で、添加した元素の存在状態が評価できていない、例えば固溶比率の測定ができないことが一つの課題であった。

今回、我々は、銅中に 0.6 重量%の鉄を添加した銅合金を準備して、溶解鑄造、伸線、熱処理、伸線を行ない、その過程で導電率、強度を測定し、XAFS 測定

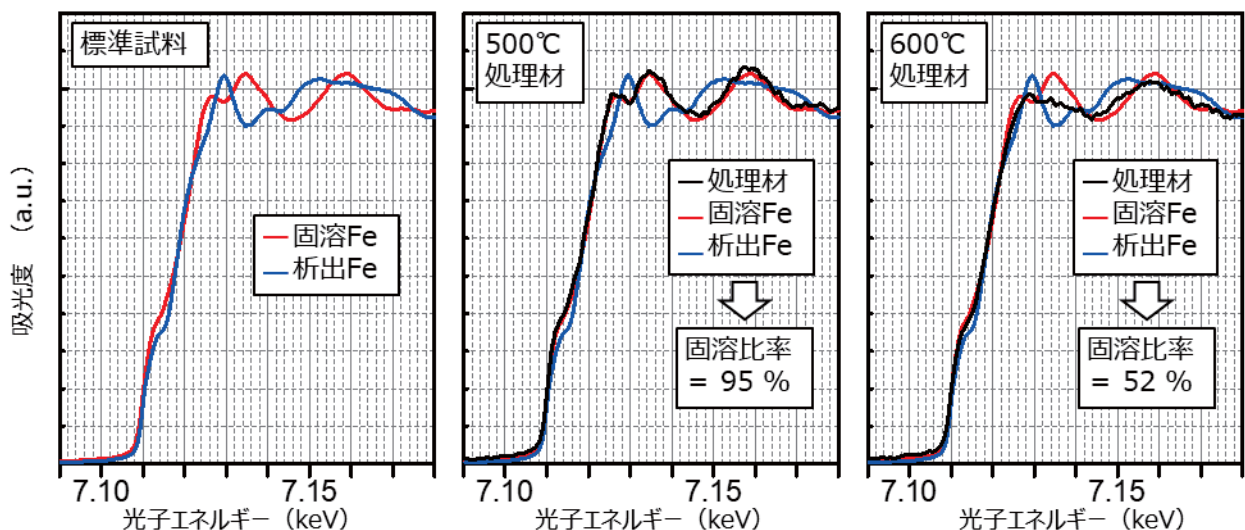


図6 銅線中の鉄の XAFS 測定結果。左：標準試料、中：500°C処理材、右：600°C処理材

による固溶比率の測定を試みた。

図6の左は固溶した鉄と析出した鉄の標準試料の測定結果であり、XAFS スペクトルが明確に異なっていることがわかる。この標準スペクトルを基にして、実試料のXAFSを測定し、標準試料の線形結合計算により、固溶比率を求めた。図6の中と右はそれぞれ500℃、600℃で処理を行なった試料の測定結果であり、固溶比率はそれぞれ95%、52%と見積もることができた。この手法により、各熱処理材の線径に対する固溶比率を特性と並べたものが図7である。なお、これらの結果は、TEMによる組織観察とのクロスチェックをおこなって確認している。

今回の検討により、

- ・XAFS測定により、銅合金中の鉄の固溶比率の測定が可能であることを明らかにした。
- ・伸線加工により、銅合金中の鉄の固溶比率が大きくなることを明らかとした。

今後は、より良い材料を目指して、鉄以外の第三の元素を添加した材料における特性制御へのフィードバックを実施する。また、その他の合金系への適用を検討する。

5. まとめ

住友電工BLは稼働から約3年を経て、有効に活用されている。

現在の契約が2020年1月に現在の設置契約の設置期限が満了となる。我々としては、継続して利用したいと考えており、契約の更新に向けた手続きを実施している。

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] 後藤和宏 “X線吸収分光を用いた銅合金の添加元素状態解析”, 第12回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会実施報告書, **72** (2018).

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター
山口 浩司

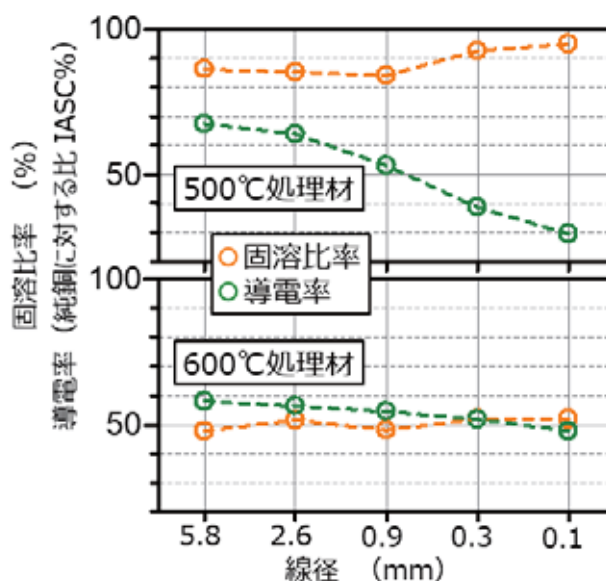


図7 伸線加工による固溶比率と導電率の変化