

多目的X線回折分析システムの 管理運営と利用成果

星井進介¹・柳澤宏昭¹・小柳久也¹・大石耕一郎²・片桐裕則³

¹教育研究技術支援センター (Technical Support Center for Education and Research, Nagaoka National College of Technology)

²機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Nagaoka National College of Technology)

³電気電子システム工学科 (Department of Electrical and Electronic Systems Engineering, Nagaoka National College of Technology)

ADMINISTRATION OF MULTI-PURPOSE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS SYSTEM AND ITS CONTRIBUTION TO SHARED USE

Shinsuke HOSHII¹, Hiroaki YANAGISAWA¹, Hisaya OYANAGI¹,
Koichiro OISHI² and Hironori KATAGIRI³

要旨

長岡工業高等専門学校には、教育研究の充実や地域社会の発展に寄与するために地域共同テクノセンターが設置されている。テクノセンターにはNCワイヤ放電加工機や走査型電子顕微鏡など、様々な分析測定機器が設置されており、教育研究活動や産学連携事業に利用されている。その中の一つ、多目的X線回折分析システムは、平成18年に導入されて5年目を迎えた。この多目的X線回折分析システムを構成する2台のX線回折装置、リガクRINT-Ultima-IIIならびにMiniflexの総使用時間は、それぞれ平成21年度までで893時間と1960時間に達しており、それに伴い教育研究分野で多くの利用成果が報告されている。本報告では、多目的X線回折分析システムを構成するX線回折装置についての概要、これまでの利用状況、公表された利用成果を示して、同機器に関する管理運営ならびに外部機関などとの共同利用に対する貢献状況について述べる。

Key Words : *multi-purpose x-ray diffraction analysis system, shared use, regional technology research center*

1. 緒言

長岡工業高等専門学校 (以下、長岡高専と略記) の地域共同テクノセンターは、産学官連携を促進することで長岡高専の教育研究の充実と地域社会の発展に寄与することを目的として平成14年に設置され、

産学連携や学外機関との共同研究などの面で活発な活動を行っている^{1),2),3)}。当センターには、NCワイヤ放電加工機や走査型電子顕微鏡、超伝導多核NMR装置などの各種分析測定装置が導入され、長岡高専の学生教育や教員の研究活動、地域企業との共同研究などに活用されている。それら主要設備の

一つに多目的X線回折分析システムがある。このシステムは平成18年6月に導入されたもので、主として材料科学分野で利用される分析装置である。

本報告は、多目的X線回折分析システムの管理・運用状況と利用成果について述べる。本報は、本節（緒言）を含めて5節で構成されている。次節（2節）では多目的X線回折分析システムの概要及び当システムの利用者向けに開催している利用説明会について述べる。3節では当システムの利用状況について、4節では当システム利用に伴う種々の成果について報告する。そして、5節ではまとめとして結言を記す。

2. 多目的X線回折分析システムの概要と利用説明会について

2. 1 多目的X線回折分析システムの概要

多目的X線回折分析システムは、株式会社リガク製の2台のX線回折装置、RINT-Ultima-IIIならびにMiniflexにより構成されている。

RINT-Ultima-IIIを写真-1に示す。RINT-Ultima-IIIは、薄膜試料の結晶構造評価を主目的とした高精度X線回折装置である。光学系は、集中（Bragg-Brentano）法と多層膜平行ビーム（Parallel Beam）法の切り替えができ、Out-of-Plane2軸（ $\theta s/\theta d$ ）とIn-Plane駆動軸（ $2\theta \chi$ ）、4軸試料台（Rx, Ry, Z, Φ ）により多彩な光学系が実現可能である。RINT-Ultima-III測定軸を写真-2に示す。通常は、多層膜平行ビーム仕様の薄膜高精度光学系に設定されている。RINT-Ultima-IIIは、目的に応じた光学系ユニットやアタッチメントの切り替えが可能であるが、共同利用設備であるため、利用者がその取り扱いに不慣れである場合が多い。そのためRINT-Ultima-IIIでは、利用者が光学系の構築や変更を行うこと、学生のみが使用すること（試料交換や測定中の監視は除く）が禁止し、その対応は管理責任者ならびに保守管理者が行っている。

Miniflexを写真-3に示す。Miniflexは、粉末X線回折による定性分析のために主として用いられ、求める測定精度や分解能にもよるが、一般的な定性分析であればMiniflexで十分対応可能である。そのため、学生の卒業研究のための測定などに幅広く利用されている。Miniflexは、装置が小型でメンテナンスフリーの光学系を有し、インターロック付き防X線カバーの採用による安全設計が特徴である。主な仕様は、光学系が集中（Bragg-Brentano）法、ゴニオ半径は150mm、管電圧及び管電流はそれぞれ30kVと

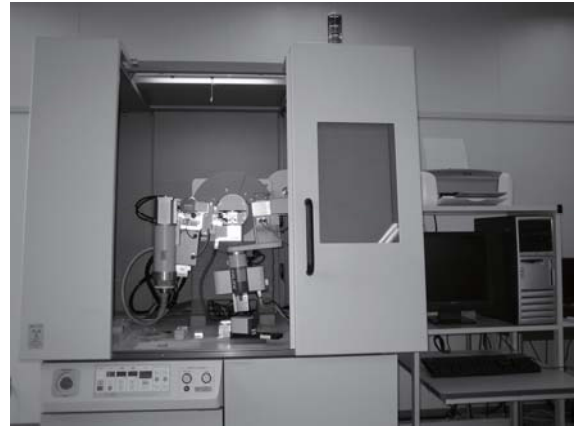


写真-1 RINT-Ultima-III

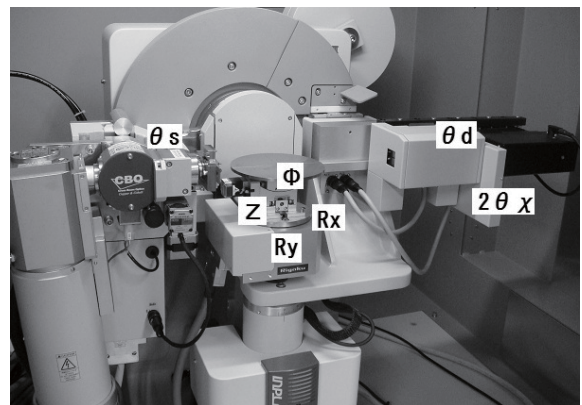


写真-2 RINT-Ultima-III測定軸

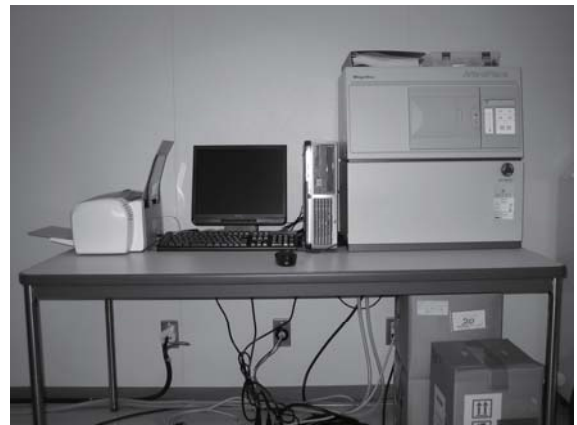


写真-3 Miniflex

15mAである（固定）。スリットはDSが θ 軸連動可変スリット、SSは 4.2° （固定）、RSは0.3mm（固定）である。

RINT-Ultima-IIIやMiniflexで測定したデータは、粉末X線回折パターン総合解析ソフト（JADE）によるICDDデータベース（PDF）を用いた定性分析をはじめ、各種測定の分析やシミュレーションが可能となっている。

X線回折装置は、X線を使用して物質の分析、測定を行うものであり、安全管理上の配慮が必要とな

<p style="text-align: center;">システム構成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 薄膜・粉末構造評価用X線回折装置 リガク社製 RINT-Ultima III ・ 粉末X線回折補助装置 リガク社製 MiniFlex <p>設置場所： 3号館2階 テクノセンター基盤測定室</p>	<p style="text-align: center;">測定データの表示・解析・処理</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 基本データ処理 アスキー変換、積分強度計算、多重記録、ピークサーチなど (Rint-Ultima III制御コンピュータに内蔵) ・ 粉末X線回折パターン総合解析ソフト JADE 定性分析、結晶子サイズ計算、 ICDDデータベース(PDF)へのアクセスなど ・ ロッキングカーブシミュレーションソフトウェア ・ X線反射率解析ソフトウェア GXRR ・ 極点、逆格子マップデータ表示・処理プログラム 3D Explore ・ 逆格子シミュレーションソフトウェア CrystalGuide
<p style="text-align: center;">Ultima IIIとMiniFlexを どのように使いわけるか？</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 粉末X線回折測定のスクリーニング処理 <p>MiniFlex → 粉末X線回折(定性分析)</p> <p>Ultima III → In-Plane測定(試料ごとに調整が必要) 極点測定(測定に時間がかかる) 逆格子マップ測定(長時間測定)など</p> <p>MiniFlexでできることはMiniFlexで、Ultima IIIはUltima IIIでなければできない測定をメインに考える</p> <p>求める測定制度、分解能にもよりますが、一般的な定性分析であれば、MiniFlexで充分対応可能です。</p>	<p style="text-align: center;">管理・運用1</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 安全設計 防X線カバーとX線シャッターのセーフティ機構あり。 ただし、過信・油断は禁物。 ・ テクノセンター基盤測定室 テクノセンターの使用ルールにしたがう。 部屋の開錠→保守管理者(星井、柳澤、小柳) ・ 利用可能日・時間 月一金(休日及び祝祭日を除く)9:00-17:00 ただし、保守管理や研修が常に優先されます。また、複数日に渡る装置の占用は制限させていただくことがあります。

図-1 多目的 X 線回折分析システム利用説明会資料

る。当センターに設置されている多目的X線回折分析システムを構成する2台の装置は、共に管理区域の設定は不要であるが、安全シャッターが装備されてX線照射中は開かないようになっているなどX線の被爆を防止する安全対策がなされている。そして、この機器の管理運営には4名の教職員（管理責任者：大石、保守管理者：星井、柳澤、小柳）が携っており、円滑な管理運營業務の遂行に取り組んでいる。筆者ら保守管理者は株式会社リガクのX線回折装置講習会に参加するなど、機器利用技術の習得、向上に努めている。

2. 2 利用説明会について

多目的X線回折分析システムの利用者に対しては、毎年1回、利用説明会が開催されており、当該機器の利用者は受講が求められる。利用説明会の資料の一部を図-1に示す。当システムの管理責任者が各機器の特徴と機能、管理運用上の注意点などに関する全体説明を行い、さらに個々の利用者に対して、小グループごとに保守管理者から実際の装置を用いた講習会が実施される。講習会では、再度当該機器使用上の注意点を述べた後に、実際の機器を使用して起動から測定、終了までを概説し、測定データの変換方法やファイルサーバを用いたデータファイルの

取りだし方法などについて説明が行われる。

当システムは、地域共同テクノセンター基盤測定室に他の分析機器とともに設置されている共同利用設備であり、各利用者の適切な管理運用が求められる。利用者向けの説明会を行うことで機器の特性の理解を深めるとともに、安全面や使用上のマナーなどを遵守する必要性を説くことによって、トラブルの発生を未然に防ぐことが期待される。これまでに大きなトラブルや事故などは起きておらず、利用説明会や講習会を通じて当システムについての理解を深めていることが円滑な運用に寄与しているものと考えられる。

3. 利用状況について

多目的X線回折分析システムの利用状況を把握するために、全ての利用者に対し、当該機器の利用状況を使用簿に記入することを求めている。利用者は、この使用簿に使用者名、所属、使用日時、使用時間、測定した試料、分析方法、使用中のトラブルなどを記入する。そして、保守管理者が毎月末に、これらの履歴を集計し、使用状況集計表を作成、学内LANシステム上で報告している。使用状況集計表

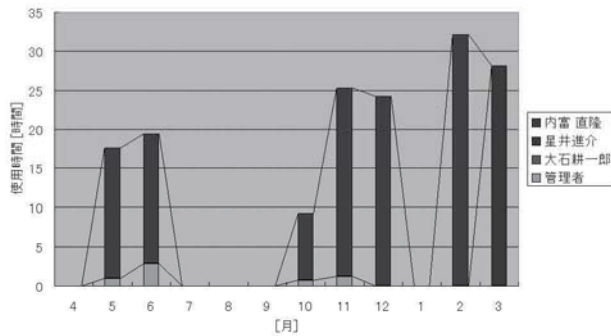


図-2 RINT-Ultima-IIIの利用実績（平成21年度）

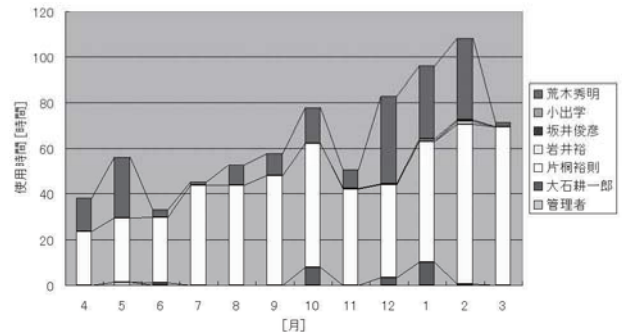


図-3 Miniflexの利用実績（平成21年度）

には使用者と使用時間の内訳がグラフで表示され、各使用者の使用頻度を把握できるようになっている。

この集計表から、昨年度（平成21年度）のRINT-Ultima-IIIの利用実績を図-2に、Miniflexの利用実績を図-3に示す。平成21年度のRINT-Ultima-IIIの利用実績内訳は、長岡技術科学大学が78%、長岡高専が18%、そして、動作確認や光学系変更などの保守管理が4%であった。一方、Miniflexの利用実績内訳は、利用者全てが長岡高専であり、所属別では機械工学科が3%、電気電子システム工学科が71%、物質工学科が26%であった。また、月別の使用時間を見ると、両者とも2月が最も多くなっている。これは、卒業研究発表会や年度末に開催される学会などで発表するためのデータ収集を行うために、当システムの使用時間が多くなっているものと推察される。

また、この集計表より、多目的X線回折分析システムが導入された平成18年度から平成21年度までの各年度のRINT-Ultima-III及びMiniflexの使用時間ならびに累計総使用時間を表-1に示す。RINT-Ultima-IIIの累計総使用時間は893時間に、Miniflexの累計総使用時間は1960時間にのぼっている。特に学生の卒

表-1 RINT-Ultima-III及びMiniflexの使用時間

	RINT-Ultima-III	Miniflex
平成18年度	235.3(時間)	173.5(時間)
平成19年度	285.8	427.9
平成20年度	216.4	590.2
平成21年度	156.1	768.5
累計総使用時間	893.6	1960.1

業研究遂行のための測定分析などに幅広く使用されるMiniflexは年々使用時間が増加し、平成21年度は年間の使用時間が768時間に達した。これらの利用状況に関する集計データは、X線管球などの消耗度を把握したり、メンテナンスを行う上で必要な情報である。

4. これまでの利用成果

前節で述べたようにリガクRINT-Ultima-IIIならびにMiniflexで構成される多目的X線回折分析システムの利用実績は、平成21年度までに累計総使用時間

表-2 多目的X線回折分析システムの利用成果

(1) 修士論文・専攻科修了論文・卒業論文（全45件）
・長岡技術科学大学 修士論文 平成19年度：3件，平成20年度：2件，平成21年度：4件
・長岡工業高等専門学校 専攻科修了論文 平成18年度：3件，平成19年度：3件，平成20年度：3件，平成21年度：2件
・長岡工業高等専門学校 卒業論文 平成18年度：6件，平成19年度：6件，平成20年度：6件，平成21年度：7件
(2) 口頭発表（全58件，うち12件を記す）
・大島 穰，モハマドハニフ，片桐裕則，神保和夫，黒木雄一郎，増田 淳，高田雅介，安井寛治：「加熱タングステンメッシュを用いた ZnO 透明導電膜の水素アニール効果」，第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム講演予稿集（2009），pp.339-342，2009.07.

- ・大島 穰, モハマドハニフ, 片桐裕則, 神保和夫, 黒木雄一郎, 高田雅介, 赤羽正志, 安井寛治: 「W メッシュにより生成した水素ラジカルによる ZnO:Al 薄膜のアニール効果」, 2009 年電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集 (2009), C-6-7, 2009.09
- ・ Y. Agatsuma, J.T.Asubar, Y.Jinbo and N.Uchitomi: “Effect of thermal annealing on the properties of narrow-bandgap ZnSnAs₂ epitaxial films on InP (001) substrates”, 14th International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Systems (NGSS-14), PTh-18, 2009.07
- ・ J.T.Asubar, Y. Agatsuma, S. Nakamura, Y.Jinbo and N.Uchitomi: “High-resolution X-ray Diffraction Studies of ZnSnAs₂ Epitaxial Films Nearly Lattice-matched to InP Substrates”, 14th International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Systems (NGSS-14), PTh-19, 2009.07
- ・羽子田賢, J.T.Asubar, 遠藤洋紀, 神保良夫, 内富直隆: 「Mn-doped ZnSnAs₂ 薄膜の Mn 濃度依存性に関する研究」, 第 19 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, P-6, p.79, 2009.11
- ・ H. Katagiri: “Development of CZTS-based abundant & non-toxic thin film solar cells”, The 2nd Workshop on Thin Film Solar Cells at GIST, Gwangju Korea, 2010.04 (Invited Talk)
- ・ H. Katagiri: “CZTS-based abundant & non-toxic thin film solar cells”, 6th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo, 2010.03 (Invited Talk)
- ・風間信均, 神保和夫, 片桐裕則: 「スパッタ・硫化法を用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製と評価」, 第 15 回高専シンポジウム in いわき, F-24, p.201, 2010.01
- ・酒井紀行, 神保和夫, 片桐裕則: 「E-B 蒸着・硫化法を用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製と評価」, 第 15 回高専シンポジウム in いわき, F-25, p.202, 2010.01
- ・星野雄斗, 大石耕一郎, 神保和夫, 片桐裕則, 山崎 誠, 荒木秀明, 竹内麻希子: 「多元同時真空蒸着法による Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の成長と評価 (III)」, 2010 年 (平成 22 年) 春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 20p-TE-8, pp.14-255, 2010
- ・ K. Oishi, M. Nagahashi, Win Shwe Maw, K. Jimbo, H. Katagiri, M. Yamazaki, H. Araki and A. Takeuchi: “Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films by elemental source evaporation”, 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, ID223, Berlin, Germany, 2008.09
- ・星井進介, 大石耕一郎, 小島 昭, 後藤政弘: 「SPS 炭素材の諸特性と構造解析」, 日本化学会第 3 回関東支部大会 (2009), P3-019, p.138, 2009.09
- (3) 原著論文 (全 15 件, うち 8 件を記す)
- ・ K.Yasui, A.Asano, M.Otsuji, H.Katagiri, A.Masuda, H.Nishiyama, Y.Inoue, M.Takata and T.Akahane: “Improvement of the uniformity in electronic properties of AZO films using an rf magnetron sputtering with a mesh grid electrode”, Materials Science and Engineering B, 148 (2008), pp.26-29, 2008.02
- ・ J.T.Asubar, S.Nakamura, Y.Jinbo and N.Uchitomi: “Fabrication and structural characterization of nearly lattice-matched p-ZnSnAs₂/n-InP heterojunctions”, IEEE Conference Proceedings of 2009 International conference on Indium Phosphide and Related Materials, Newport Beach, California, USA, May 10-14, 2009
- ・ J.T.Asubar, Y.Jinbo and N.Uchitomi: “Effect of thermal annealing on the properties of narrow-bandgap ZnSnAs₂ epitaxial films on InP (001) substrates”, Physics Procedia 3, pp.1341-1344, 2010
- ・ H. Toyota, S. Fujie, M. Haneta, A. Mikami, T. Endoh, Y. Jinbo and N. Uchitomi: “Growth and characterization of GaSb/AlSb multiple quantum well structures on Si (111) and Si (001) substrates”, Physics Procedia 3, pp.1345-1350, 2010
- ・ J.T.Asubar, Y. Agatsuma, Shin'ich Nakamura, Y.Jinbo and N.Uchitomi: “High-resolution X-ray Diffraction Studies of ZnSnAs₂ Epitaxial Films Nearly Lattice-matched to InP Substrates”, Physics Procedia 3, pp.1351-1356, 2010
- ・ H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, Win Shwe Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro: “Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique”, Applied Physics Express, Vol.1, No. 4, 041201-1,2, 2008
- ・ K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, Win Shwe Maw, H. Katagiri, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro: “CHARACTERIZATION OF Cu₂ZnSnS₄ THIN FILMS PREPARED BY CO-SPUTTERING AND SULFURIZATION TECHNIQUE”, Proceedings of 22nd EUPVSEC held in Milan, Italy, pp.2373-2376, 2007
- ・ K. Oishi, G. Saito, K. Ebina, M. Nagahashi, K. Jimbo, Win Shwe Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, H. Araki and A. Takeuchi: “Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation”, Thin Solid Films 517, pp.1449-1452, 2008
- (4) 著書・報告など (全 5 件, うち 3 件を記す)
- ・発行者 谷口彰敏: 「最新太陽電池技術の徹底検証・今後の展開」(片桐裕則 分担執筆), 第 2 部第 6 章第 2 節「In 代替材料を用いた薄膜太陽電池」, 株式会社 情報機構, 2008.11
- ・片桐裕則: 「多元系化合物 Cu₂ZnSnS₄ 光吸収層による新型薄膜太陽電池の開発」, 応用物理, 第 77 巻 第 7 号, pp.831-835, 2008
- ・米田 和弘, 大石 耕一郎, 山崎 誠, 吉田 理, 神保 和夫, 片桐 裕則, 荒木 秀明, 小林 敏志, 坪井 望: 「Cu (In,Ga) S₂ 結晶の作製と評価」, 応用物理学会多元系機能材料研究会 平成 18 年度 成果報告集 P11, pp.69-72, 2008.09

でUltima-IIIが893時間、Miniflexでは1960時間に達している。この装置利用に伴い種々の利用成果が生み出されている。当節では、卒業研究や専攻科特別研究など教育分野で、そして学会発表や学術論文など研究分野で報告された多目的X線回折分析システムの利用成果を記して、本装置の教育研究分野での具体的な貢献状況を明示する。

当該機器の使用者5名から利用成果報告が提示された。この報告に基づき、教育分野での利用成果として(1) 修士論文・専攻科修士論文・卒業論文に関するもの、そして研究分野での利用成果として(2) 口頭発表、(3) 原著論文、(4) 著書・報告などに関するものに分類し、表-2に示す。なお、

(1) の修士論文・専攻科修士論文・卒業論文に関する報告は、年度別の件数のみとし、その他の(2)、(3)及び(4)の各項目は、長岡高専研究紀要の研究業績目録の掲載事項に準じて記述し、主要なもの数件を記した。

表-2のとおり、多目的X線回折分析システムの教育分野における利用成果として45件、研究分野の利用成果として口頭発表が58件、原著論文が15件、著書・報告などが5件の計78件であり、すべて合わせて121件の成果があった。これは、多目的X線回折分析システムが、長岡高専ならびに他機関の教育研究活動の推進において重要な役割を果たしていることを明確に示している。

5. 結言

長岡高専地域共同テクノセンターに設置されている多目的X線回折分析システムに関して、(1) 多目的X線回折分析システムの概要、(2) 当システムのこれまでの利用状況、(3) 教育研究分野での利用成果の3点について述べた。報告内容は以下のとおりである。

(1) 多目的X線回折分析システムは、株式会社リガク製のRINT-Ultima-IIIとMiniflexの2台のX線回折装置により構成されており、両者の主要な特徴や機能などについて述べた。そして、管理責任者及び保守管理者により適切な管理運用が遂行されていること、また、利用者向けの説明会を実施することによって当システムに関する安全上の理解が深まり、このことが円滑な機器利用に寄与していることを報告した。

(2) 当システムの利用者には、機器使用に際して

使用簿に所定事項の記入を求めている。その使用簿の記入事項は保守管理者によってまとめられ、長岡高専の学内LANシステム上に報告されている。導入以降の累計総使用時間はRINT-Ultima-IIIが893時間、Miniflexが1960時間に達している。

(3) 当システムの利用に伴い、数多くの教育研究上の成果が創出されている。本報では使用者5名から利用成果報告の提示を受けた。その結果、卒業論文など教育分野における利用成果が45件、学会などでの口頭発表が58件、学会誌などに掲載された原著論文が15件、著書・報告などが5件、すべて合わせて121件の利用成果が示された。

この多目的X線回折分析システムが設置されている長岡高専の地域共同テクノセンターは、外部機関等との共同研究などを通して長岡高専の技術教育及び研究の充実発展を図ることが目的と謳われている^{2),3)}。中央教育審議会は平成20年12月の答申で「高等専門学校教育の充実について」と題して、今後の高等専門学校教育の充実の方向性を示している。その中の具体的方策として、地域産業界との幅広い連携の促進や技術科学大学との連携強化を挙げている⁴⁾。このような答申が出されたことで、地域共同テクノセンターの意義や果たすべき役割の重要性が高まることが予想される。

筆者らは地域共同テクノセンターに設置された当システムの管理運営などに携わる者として、引き続き当該機器の円滑な運用に取り組み、利用成果創出に寄与できるような役割貢献を果たすことを目指して業務遂行に取り組んでいきたい。

謝辞：本報告の作成に際して、長岡技術科学大学安井寛治先生、内富直隆先生から多目的X線回折分析システム使用に伴う成果報告を提示いただいた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 地域共同テクノセンター：年報「悠久の風」第7号、平成22年5月発行
- 2) 長岡工業高等専門学校 地域共同テクノセンターウェブサイト：<http://www.nagaoka-ct.ac.jp/kigyuu/chiiki/>
- 3) 長岡工業高等専門学校：平成22年度学校要覧、平成22年7月発行
- 4) 中央教育審議会：高等専門学校教育の充実について（答申）、平成20年12月

(2010. 10. 4 受付)