

身近な放射光利用を目指した エンジニアのための『分かりやすいプレゼン資料』



宮城県産業技術総合センター



次世代放射光施設 NanoTerasu

(写真：東北大学提供)

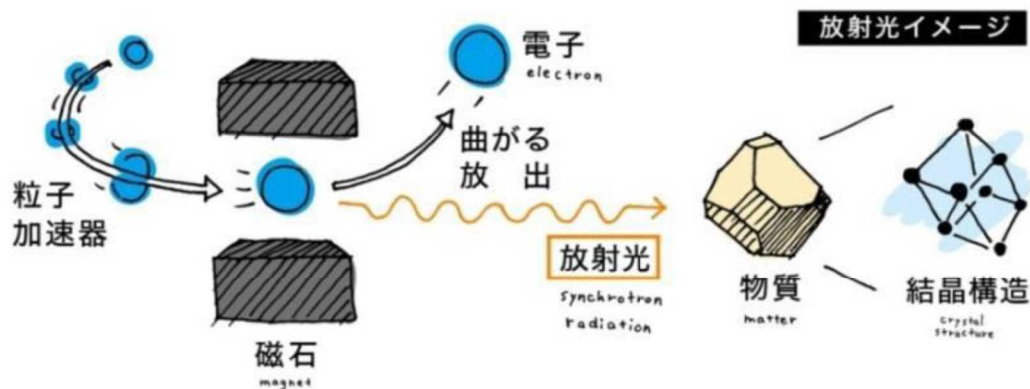
宮城県産業技術総合センター

※本資料は許可無く複製及び再配布することを禁じます。

放射光とは？

放射光とは？

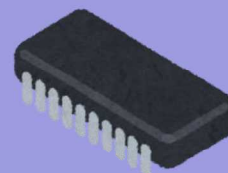
- ・ 光速近くまで加速した電子を磁場で曲げた時に発生する極めて明るい光 (X線)
- ・ 微細な物質構造や状態解析が可能となる



様々な研究開発に活用

エレクトロニクス

- ・ 半導体
- ・ ディ스플레이
- ・ 記録媒体



素材 (金属・高分子)

- ・ 鋼材
- ・ 繊維
- ・ ゴム



放射光施設とは？

- ・ 放射光を使った巨大な顕微鏡
- ・ 国内では9つの施設が稼働
- ・ **SPring-8** (兵庫県) が代表的施設



<SPring-8>

- ・ 硬X線向け
- ・ 電子エネルギー： 8 GeV
- ・ 蓄積リング長： 1,436m

環境、エネルギー

- ・ 燃料電池
- ・ 二次電池
- ・ 排ガス触媒



創薬、生活用品

- ・ 医薬品
- ・ 特定保健用食品
- ・ ヘアケア商品

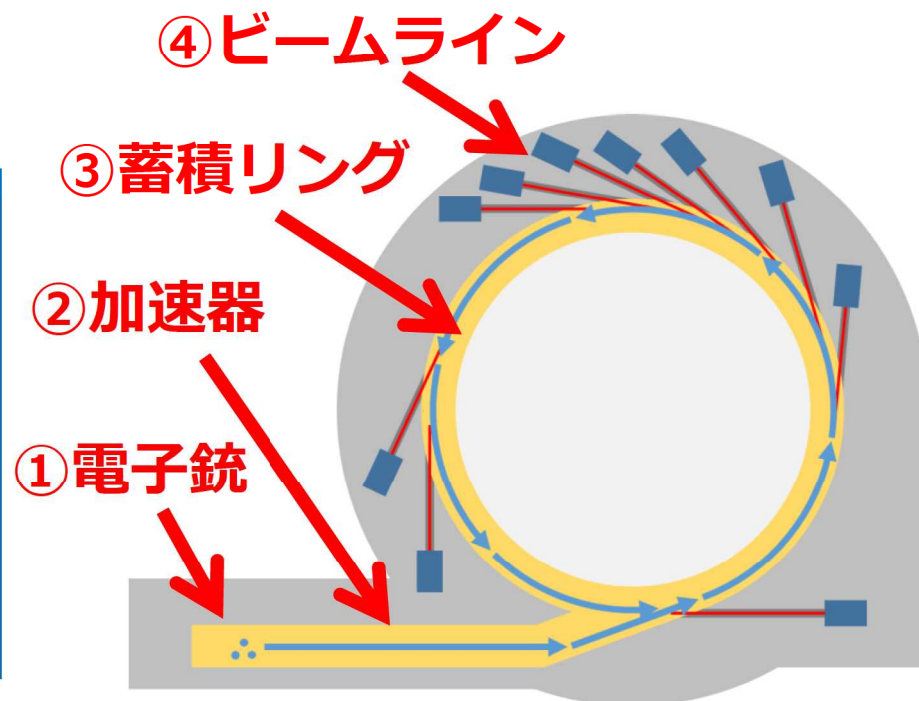


放射光施設とは？

強力な光を使った 巨大な顕微鏡

◆大きく分けて **4つの設備**で構成される

- ① **電子銃**：電子を発生させる
- ② **加速器**：電子を光速近くまで加速する
- ③ **蓄積リング**：電子を周回させるリング
- ④ **ビームライン**：放射光（X線）を取り出す



	NanoTerasu	SPring-8（兵庫県）
施設概要	○加速エネルギー： 3GeV ○蓄積リング長： 349m	○加速エネルギー： 8GeV ○蓄積リング長： 1,436m
特徴	○ 軟X線 (Soft X-ray) ○主に 材料表面 の観察	○ 硬X線 (Hard X-ray) ○主に 材料内部 の観察



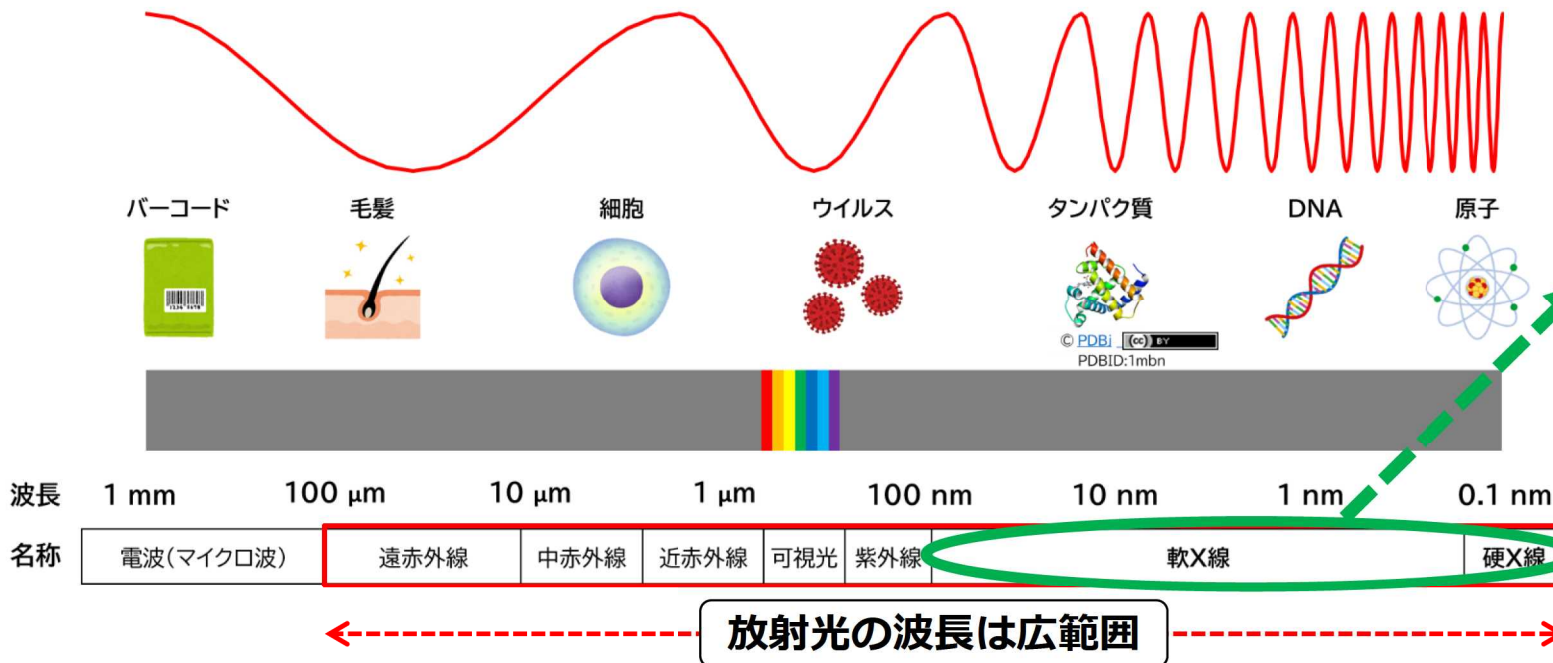
(写真：東北大学提供)

光の種類と波長

光とは？
波長とは？

- 「光」は、空中を伝わる電気の波（電磁波）
- 「波長」によって名称も用途も異なる
- 「放射光」は赤外線～硬X線の波長を持つ高強度な電磁波

光の波長と名称、大きさ比較



軟X線と硬X線の違い

NanoTerasu

- 軟X線は
 - ・波長が長く
 - ・エネルギーが低い
 - ・サンプルへのダメージ少ない

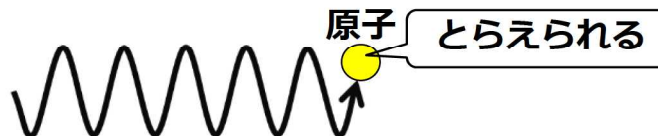
SPring-8

- 硬X線は
 - ・波長が短く
 - ・エネルギーが高い
 - ・透過力高い

○ 波長が原子サイズより長い場合



○ 波長が原子サイズと同等の場合

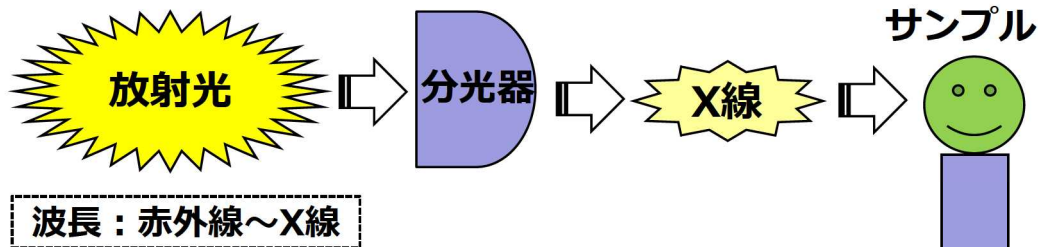


調べたいものの大きさに合った波長の光を使うことで観察できる

※波長の半分より小さいものは観察できない

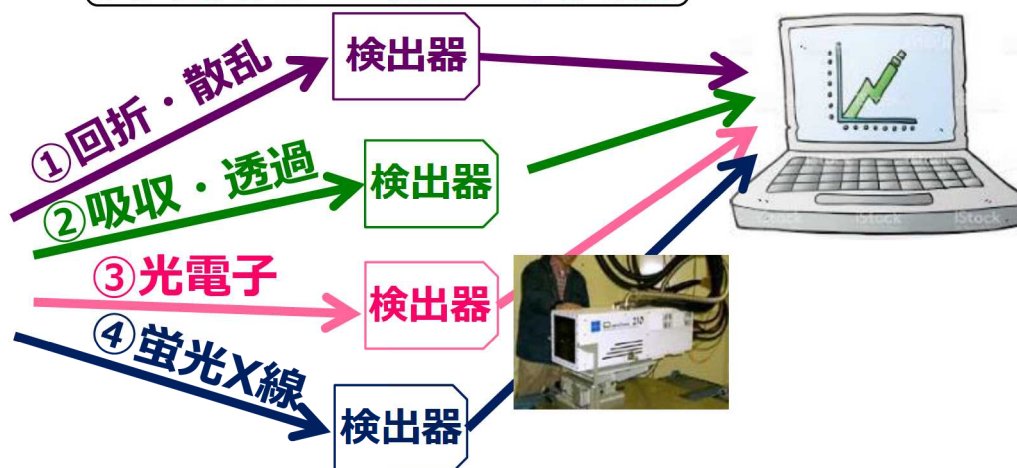
放射光施設で分かること

放射光で何が見える？



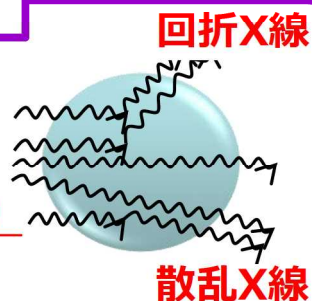
光を見る「眼」=検出器

データ解析



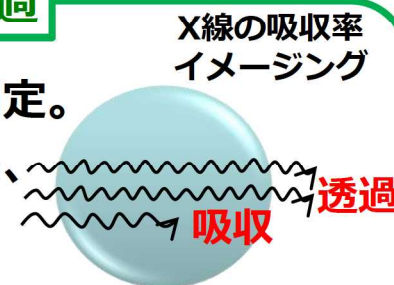
①回折・散乱

- 物質に当たって回折・散乱されたX線を測定。
- 原子・分子の並び(結晶構造)が分かる。



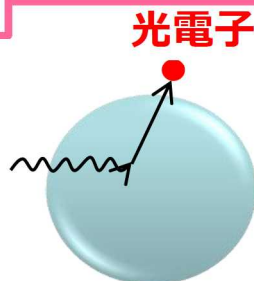
②吸収・透過

- 物質のX線の吸収・透過を測定。
- 物質のX線吸収率の違いから、内部構造(CT画像)が分かる。



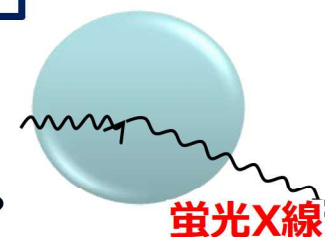
③光電子

- X線を吸収した物質から出てくる電子(光電子)を測定。
- 物質表面及び内部の電子状態や化学結合状態が分かる。



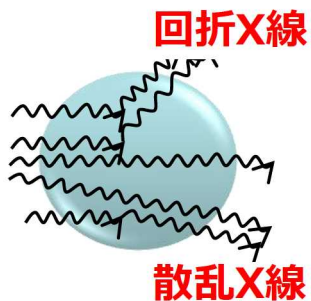
④蛍光X線

- X線を吸収した物質から出てくる蛍光X線を測定。
- 元素の種類と含有量が分かる。(極微量の元素分析が可能)

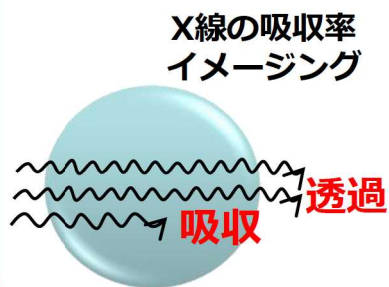


5つの分析手法

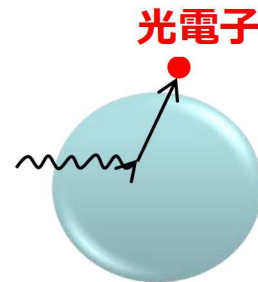
①回折・散乱



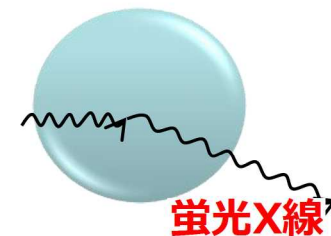
②吸収・透過



③光電子

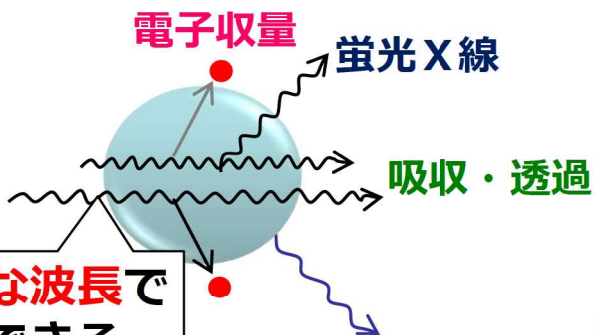


④蛍光X線



XAFSを加えた **5** つの分析手法について、産技セならではの視点で解説

⑤XAFS (ザフス)



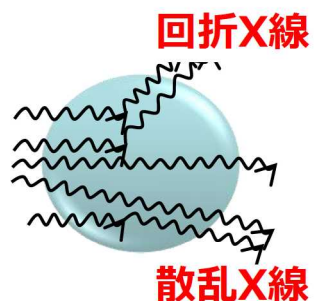
色々な波長で
実験できる

『公設試（産技セ）ならではの視点』

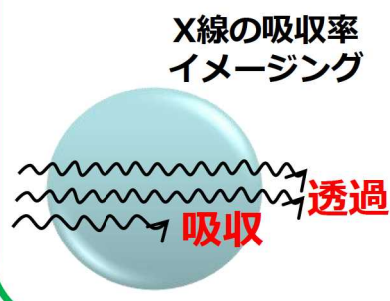
- **ラボ機**は産技セの保有機
(XRD、CT、XPS、XRF)
- **正確さより分かりやすさ**を重視
(一般的な違いを表す)

放射光橋渡しし機器 (R3年度導入)

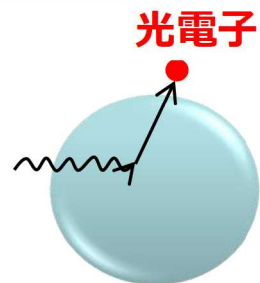
① 回折・散乱



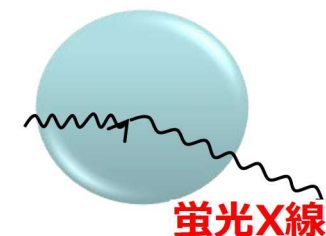
② 吸収・透過



③ 光電子



④ 蛍光X線



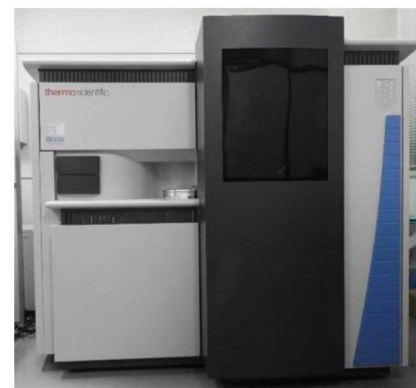
産技セ ラボ機



**2D透過SAXS/WAXS
アタッチメント(XRD)**
物質の構造解析
(小角散乱・広角散乱測定)



**サブミクロン
三次元X線顕微(XRM)**
サブミクロン領域
の3D内部形態解析



**X線光電子分光分析装置
(XPS)**
深さ1nmオーダーの分析

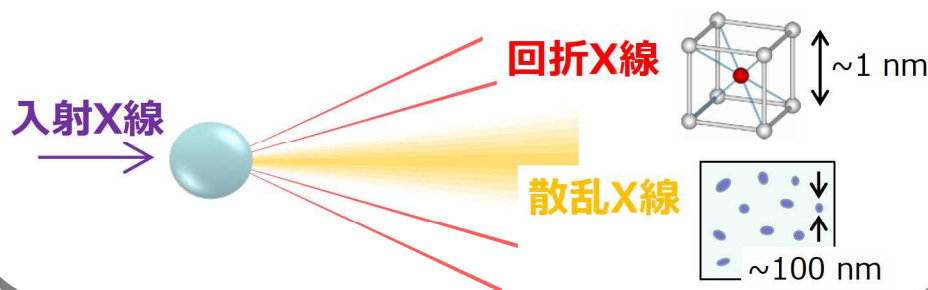


**微小部蛍光X線分析装置
(μ-XRF)**
前処理無しでの元素分析

回折・散乱

原理

○物質にX線を入射すると、物質を構成する原子によってX線が**回折・散乱**される。その角度や分布から、**原子・分子の並び** (**結晶構造**)を知ることができる。

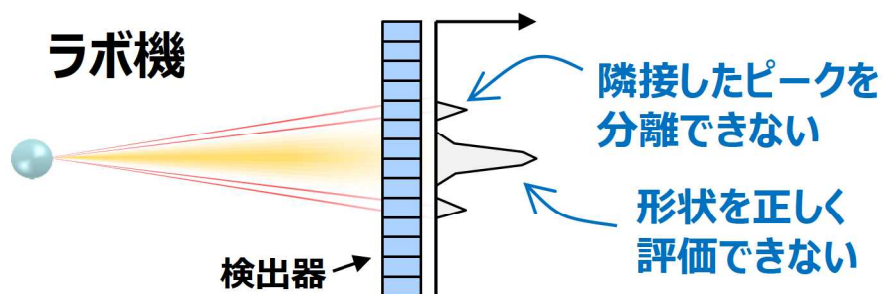


こんなことができます！

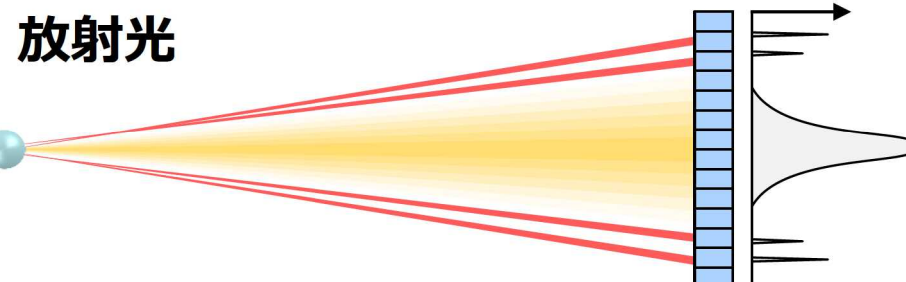
- 物質の**原子配置**や**組成の同定**
⇒ 新材料の開発、既存材料の改良
- フィラーや空孔の**分散状態**評価
⇒ 分量や製造工程の最適化
- 食品の**加熱**や**保存に伴う変化**の調査
⇒ 食品の味・食感・日持ちの改善

ラボ機と放射光の違い

放射光はラボ機より
X線の**輝度**と**角度分解能**が高い
→ 短時間で精度の高い測定が可能！
大きな構造の測定が可能！



ラボ機はX線の輝度が小さいため、信号がノイズに埋もれないように検出器を近づける必要がある。
→**角度分解能が低い**。



放射光は遠くでも**輝度の高いX線**を検出できる。
→**角度分解能が高い**！

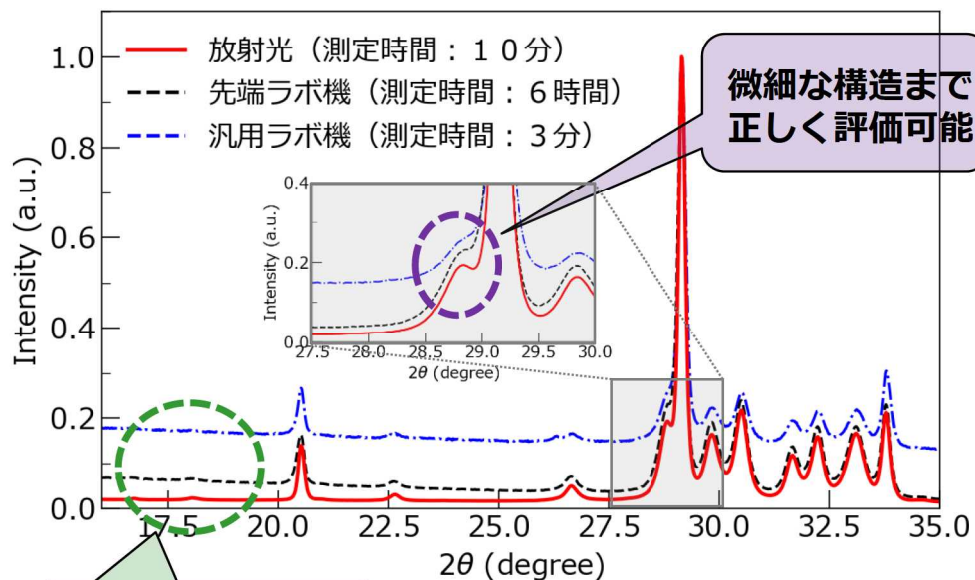
工業系

『セラミックスの材料評価』

X線回折による構造解析
(結晶構造、結晶子サイズの評価)

【ラボ機】 プロファイルがいびつとなってしまう、
精密な解析は困難

【放射光】 高速かつ精緻なデータ取得が可能
となり、正しい評価が可能となった。



非常に低い
バックグラウンド

セラミックス試料のX線回折(XRD)
測定結果

宮城県産業技術総合センター (R3FS)

工業系

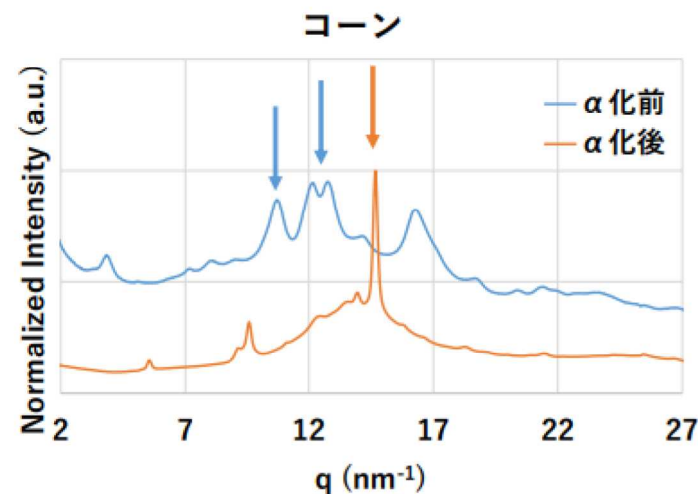
『可塑化澱粉を用いた バイオマス複合材料の構造解析』

【試料】 バイオマス複合材料

【測定内容】 各製造プロセスにおける
バイオマス複合材料の結晶構造

【ビームライン】 あいちSR BL8S3

【測定手法】 広角X線散乱 (WAXS)

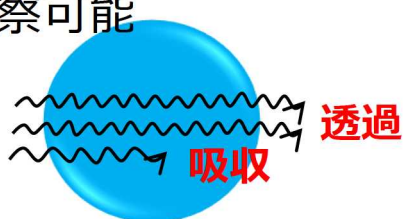


データ提供：(株)コバヤシ様 (R4ATU)

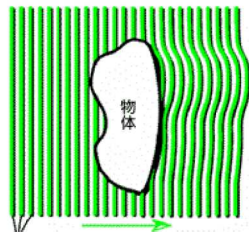
吸收／透過

原理

- 物質の**X線吸収率**の違いから、**内部構造** (CT画像) を**非破壊**で観察
- 屈折 (位相差)** を利用すると、さらに**高感度**に観察可能



【吸収・透過】



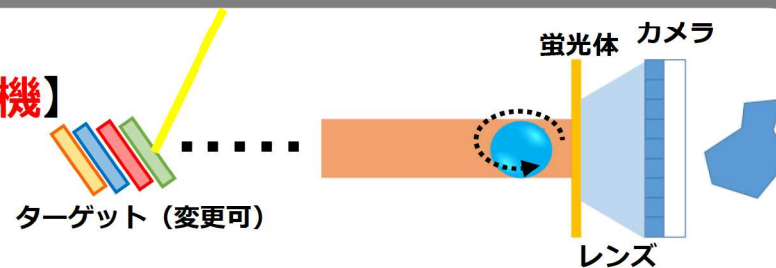
【位相差】

こんなことができます！

- 様々な材料の**内部の空洞**、**異物**を**非破壊**で観察 ⇒不良発生原因の解明
- 金属・樹脂等の**疲労き裂の進展**の様子を**三次元的に可視化** ⇒材料の寿命予測
- 冷凍食品**の**凍結組織**を非破壊で観察 ⇒冷凍条件の検討
- 位相差**を利用すると、軽元素からなる生体組織を**高感度**に観察

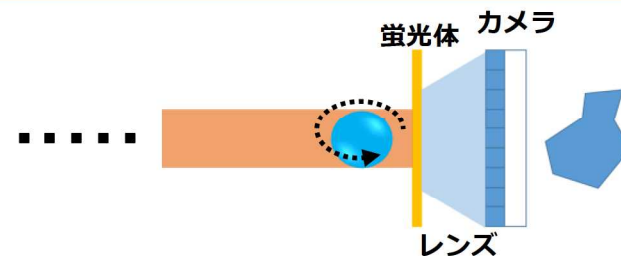
ラボ機と放射光の違い

【ラボ機】



暗く、決まった波長のX線 (対象試料が狭い)

【放射光】



明るく、さまざまな波長のX線 (対象試料が広い)

	輝度	測定時間	S/N比	解像度 (μm)	最大試料サイズ	対象試料
ラボ機	暗い 10 ^{7~8}	長い	普通 ↓ 低密度差 weak	0.3~50	10mm	樹脂 軽金属
放射光	明るい 10 ^{13~19}	15分	高い ↓ 低密度差 good	1~10	10mm	金属 樹脂
		60分		0.1~1		

- ラボ機：測定時間長い、対象試料狭い
- 放射光：測定時間短い、対象試料広い

工業系

『樹脂中の難燃剤の分散状態解明』

【試料】 樹脂

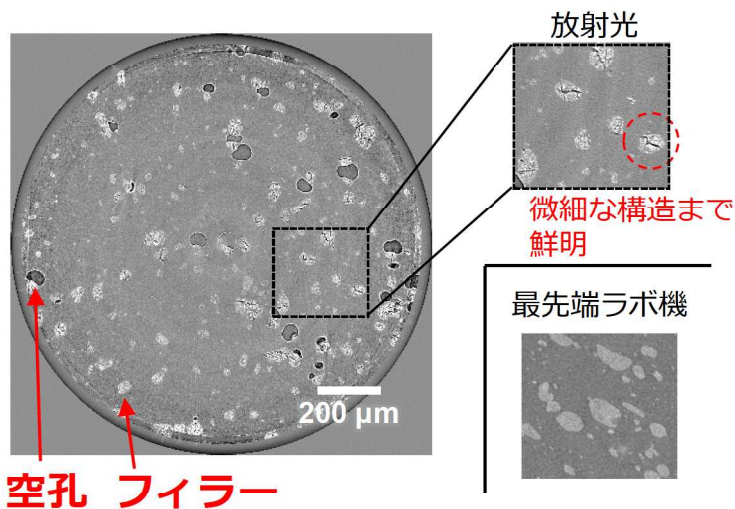
【測定内容】 樹脂に練りこんだフィラーの分散状態を観察

【ビームライン】 あいちSR BL8S2

【測定手法】 X線CT（トモグラフィ）

【照射X線】 白色 X線

樹脂内に存在するフィラー，空孔



データ提供：リコーテクノロジーズ（株）様（R2 ATU）

食品系

『しめ鯖の構造観察』

【試料】 しめ鯖

【測定内容】 しめ鯖加工工程ごとの内部構造を観察

【ビームライン】 あいちSR BL8S2

【測定手法】 X線CT（トモグラフィ）

【照射X線】 単色 X線

	生	塩水漬け	しめ鯖
上スライス			
横スライス			

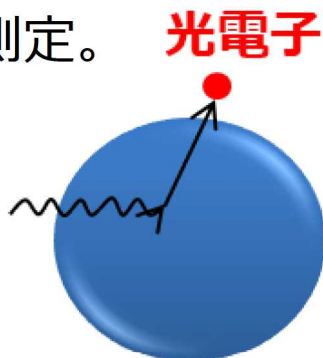
・内部構造の違いを確認
（明るい部分：筋組織、暗い部分は脂肪分と推察）
宮城県産業技術総合センター（R3FS）

光電子分光

原理

○光の照射により物質表面から飛び出す**電子(光電子)**を測定。

○物質表面及び内部の**電子状態**や**化学結合状態**が分かる。



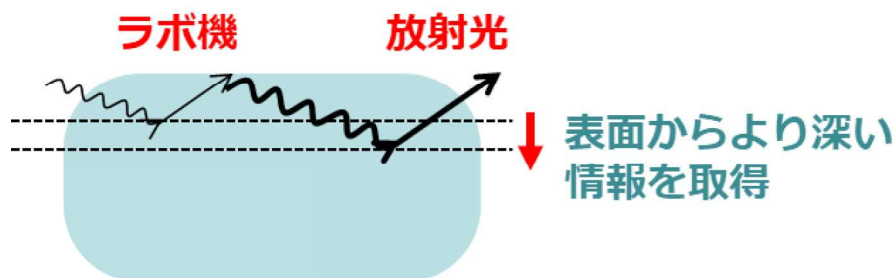
こんなことができます！

光電子は物質**表面**から飛び出し、**特有の情報**を持っているので、

- **物質表面の元素組成**
- **化学結合状態**
を分析することができ、
- **機能性材料などの表面特性の評価**
- **部品の変色・劣化のような品質管理**
などに活用することができます。

ラボ機と放射光の違い

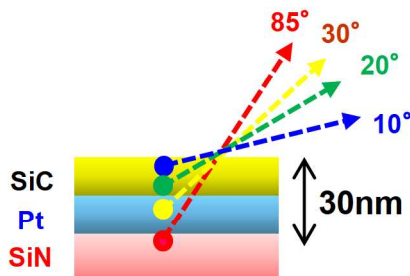
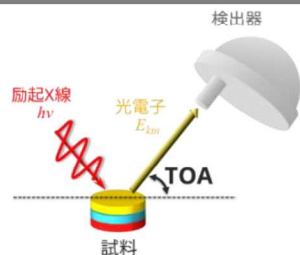
- **ラボ機**：サンプルの比較的広いエリアで、**界面**の分析
- **放射光**：高エネルギーのX線により、**比較的表から深い情報**を非破壊で取得



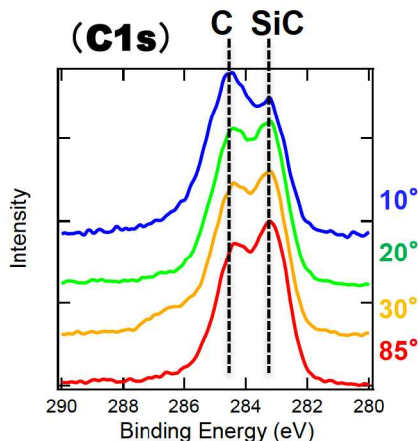
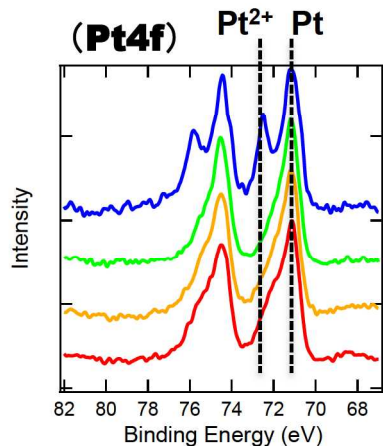
	光源	S/N	実用プローブ径	非破壊での分析深さ
ラボ機	Al 約1.4keV He 22, 40eV	低い	数百μm	数nm
放射光	1~10keV	高い	数十μm	数nm~ 数十nm※ ※入射エネルギーによる

工業系

【薄膜材料】 放射光 (AR-HAXPES)



TOA (°)	検出位置		
	SiC	Pt	SiN
10	SiC上部	SiC界面	Pt界面
20	内部	内部	内部
30	内部	内部	内部
85	Pt界面	SiN界面	内部

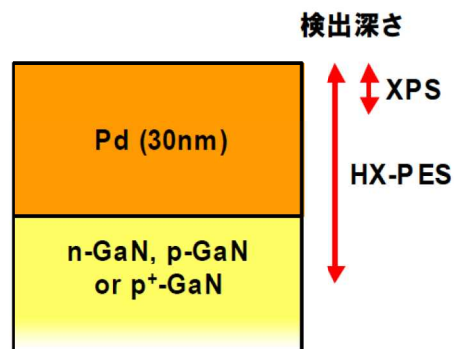
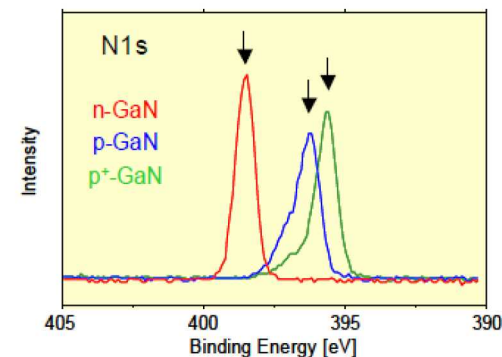


⇒ 放射光では、薄膜の元素成分等を非破壊で分析できるため、薄膜形成状況（膜厚や界面状況等）の情報が取得できる。

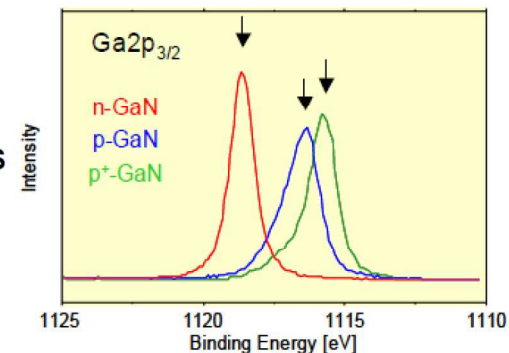
データ提供：(株)ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ様(R2STU)

工業系

【半導体基板】 窒化ガリウム 放射光 (HX-PES) ラボ機 (XPS)



【半導体基板の
構造と分析深さ】



【放射光による下層の分析】
上：N1s 下：Ga2p

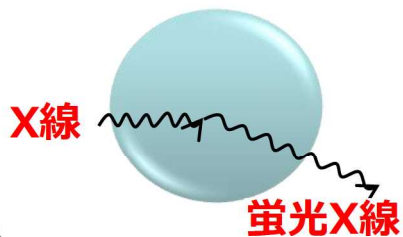
⇒放射光では、ラボ機でエッチングしないと取得できない下層の化学結合の情報がエッチングなし（非破壊）で取得できる。

引用元：吉木ら. 2005, 文献(1).

蛍光X線

原理

- X線を吸収した物質から出てくる**蛍光X線**を測定。
 - 元素の**種類**と**含有量**が分かる。
(**極微量**の元素分析が可能)



一定以上のエネルギーで
各元素特有のX線
(**蛍光X線**)が発生

こんなことができます！

物体中の**元素の種類と濃度**を
非破壊で分析

- ・微小異物の判別
- ・RoHS(六価クロムの定量など)
- ・産地識別
- ・CODEX規格(カドミウム・鉛・ヒ素の定量など)

ラボ機と放射光の違い

- ・**ラボ機**：簡単
- ・**放射光**：微量、微小試料

	ラボ機	放射光
照射エネルギー (元素)選択性	無	有
化学状態判別 (価数など)	不可	可
3次元マッピング	不可	可
マッピング分解能	~4 μm *1	~0.5 μm
測定可能濃度	~10 ⁻⁶ *2 (ppm単位)	~10 ⁻¹² (ppt単位)

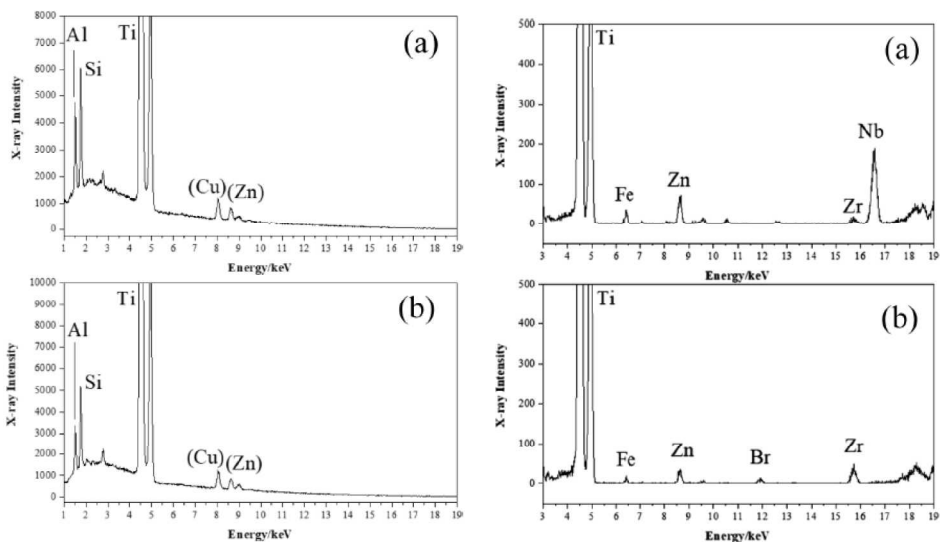
*1: μ -XRF

*2: WDXRF

工業系

微小異物分析(自動車塗装の異同識別)

自動車塗膜サンプル2種類(a, b)



SEM-EDSスペクトル
(ラボ機)

SR-XRFスペクトル
(放射光)

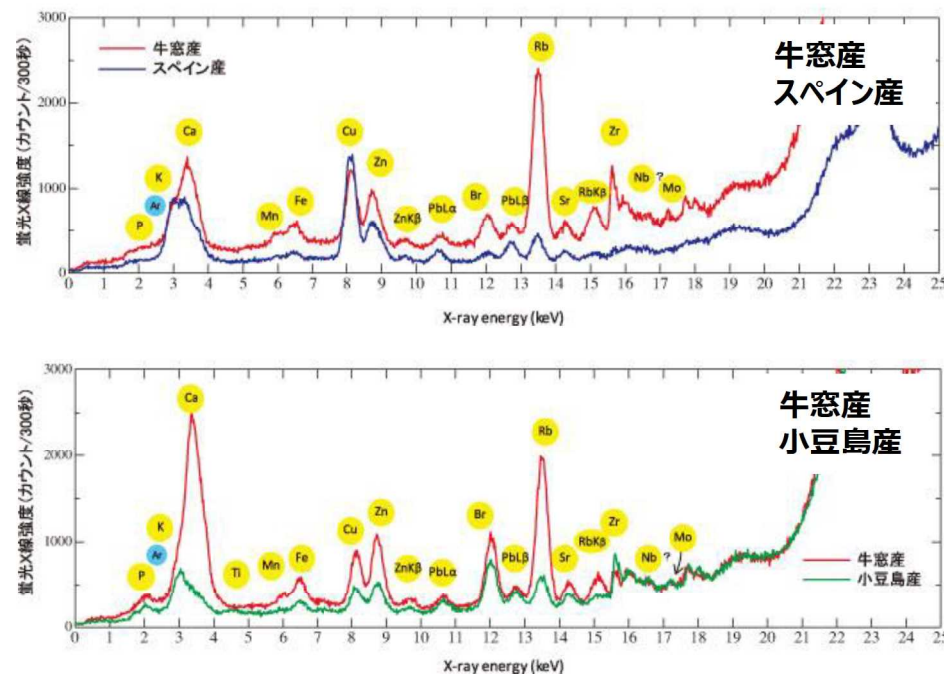
※注 (左)SEM-EDSスペクトルに出ている(Cu)(Zn)は試料ホルダ由来

放射光蛍光X線分析(SR-XRF)では、微量元素 (Nb、Br)の有無により判別できる。

引用元：西脇ら. 2020, 文献(2).

食品系

産地識別(SPring-8,オリーブの産地)



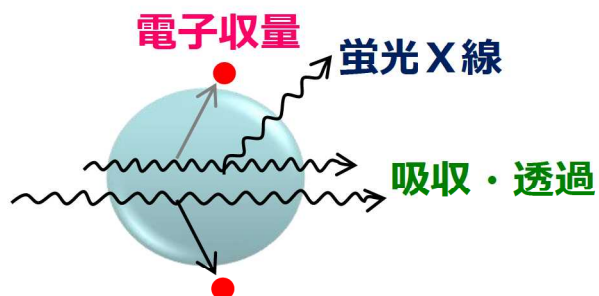
各元素の存在比により産地を判別できる。

引用元：服部ら. 2009, 文献(3).

X線吸収微細構造 (XAFS)

原理

○ X線エネルギー毎のX線吸収量を測定するもの。物質のX線吸収量が異なることを利用し、測定対象元素とその周り構造が分かる。



ラボ機と放射光の違い

- ・**ラボ機**：表面から数nmまでの元素分析が可能（産技セにはラボXAFSがないので、XPSをラボ機とした）
- ・**放射光**：表面から数nmから数 μm の範囲で価数、配位構造、周りの配位原子数等の解析が可能。

こんなことができます！

- ・ 材料の物性や理解を基にした改良・改善
 - ・ そこから展開する新しい応用製品開発に生かすことができます。
- 例えば
金属表面にコーティングした異種金属の価数分析ができました。

	ラボ機 (XPS)	放射光 (XAFS)
価数分析	○	○
配位構造	○	○
周囲原子構造	×	○
分析深さ ※測定方法に依存	数nm	数nm～数mm
実用プローブ径	数百 μm	数十 μm 以下

X線吸収微細構造 (XAFS) 【具体例】

工業系

『銅と防錆剤の反応解析』

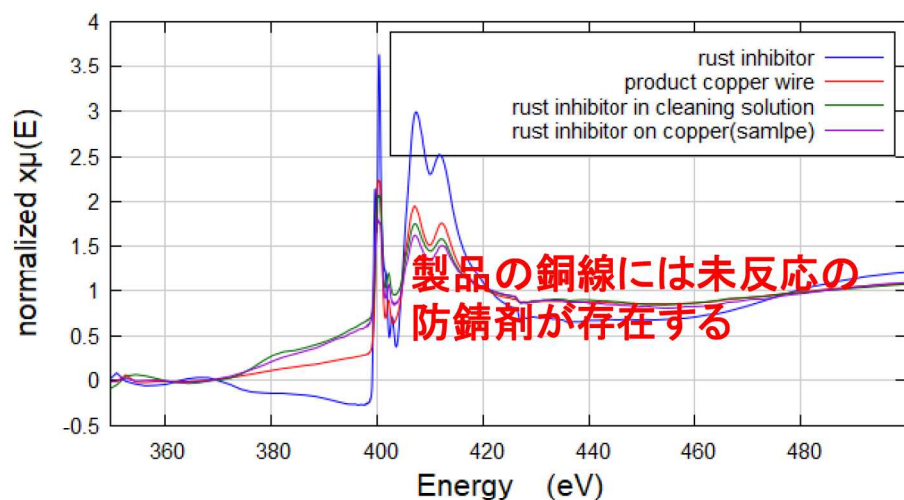
【試料】 銅線

【測定内容】 防錆剤にある窒素のX線吸収端を測定

【ビームライン】 あいちSR BL1N2

【測定手法】 X線吸収微細構造(XAFS)

防錆剤にある窒素X線吸収端



データ提供：北日本電線（株）様 (R2 ATU)

工業系

『溶射皮膜の局所構造解析』

【試料】 酸化イットリウム溶射被膜

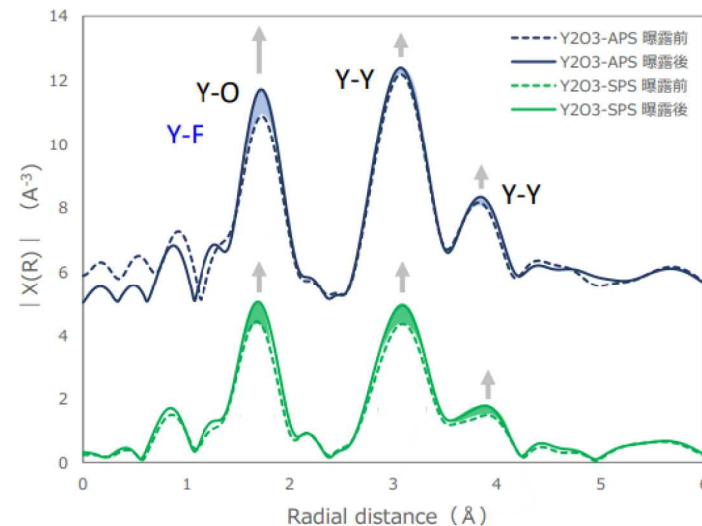
【測定内容】 プラズマ暴露前後の局所構造変化

【ビームライン】 あいちSR BL11S2

【測定手法】 XAFS

【照射X線】 硬X線 (16.8 – 18.2 KeV)

動径分布関数 (溶射皮膜 曝露前後)



プラズマ暴露によるY-F結合の増加を捉えた

データ提供：トーカロ（株） (R3 ATU)

引用文献

番号	測定対象	タイトル	著者	雑誌	巻	号	ページ	年
(1)	Pd/GaN基板	高エネルギーXPSによる電極/化合物半導体界面の解析	吉木 昌彦	SPring-8利用報告書	-	-	2005B0807	2005
(2)	塗膜	放射光XRFイメージングによる科学捜査のための自動車塗膜片の層構造評価	西脇 芳典, 石井 健太郎	分析化学	69	9	481-485	2020
(3)	オリーブ	SR-蛍光X線分析法によるオリーブの元素分析	服部 恭一郎, 松村 慎吾, 吉田 靖弘, 小笠原 茂, 徐 恵美	SPring-8/SACLA利用者情報	14	4	312-321	2009

表記

ATU: 宮城県放射光利用実地研修（あいちトライアルスース）

STU: 仙台市既存放射光施設活用事例創出事業

FS: 宮城県産業技術総合センター 活用支援FS事業

トライアルユース【R1-R4宮城県・仙台市事例】

全44事例

分析手法	宮城県放射光利用実地研修 (補助事業 ⇒ 人材育成)	仙台市既存放射光施設活用事例創出事業 (委託事業 ⇒ 事例創出)
回折・散乱	[R2]リコーテクノロジーズ [R3]東北アグリサイエンス イノベーション [R4]コバヤシ	[R1]アイリスオーヤマ [R2]亀山鉄工所、阿部亀商店、仙台農業協同組合、 兵庫県手延素麺協同組合 [R3]アヒコファインテック、東北整練、東日本機電開発、ゼライス [R4]東成エレクトロビーム、東北アグリサイエンスイノベーション、 東日本機電開発
吸収・透過	[R1]真壁技研 [R2]リコーテクノロジーズ、 太子食品工業 [R3]極洋	[R1]アヒコファインテック、斎藤光学製作所、仙台農業協同組合、 東洋刃物、マルセ秋山商店 [R2]東北アグリサイエンスイノベーション、兵庫県手延素麺協同組合 [R3]青葉化成、三和油脂、東日本機電開発、三井光機製作所、 理研食品、はたけなか製麺 [R4]東日本機電開発
光電子分光	[R4]東北特殊鋼	[R2]ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ [R4]河野光学レンズ、山形メタル
蛍光X線		
XAFS	[R1]ケディカ [R2]北日本電線 [R3]トーカロ [R4]東北特殊鋼	[R3]ウエキコーポレーション [R4]会津天寶醸造、河野光学レンズ