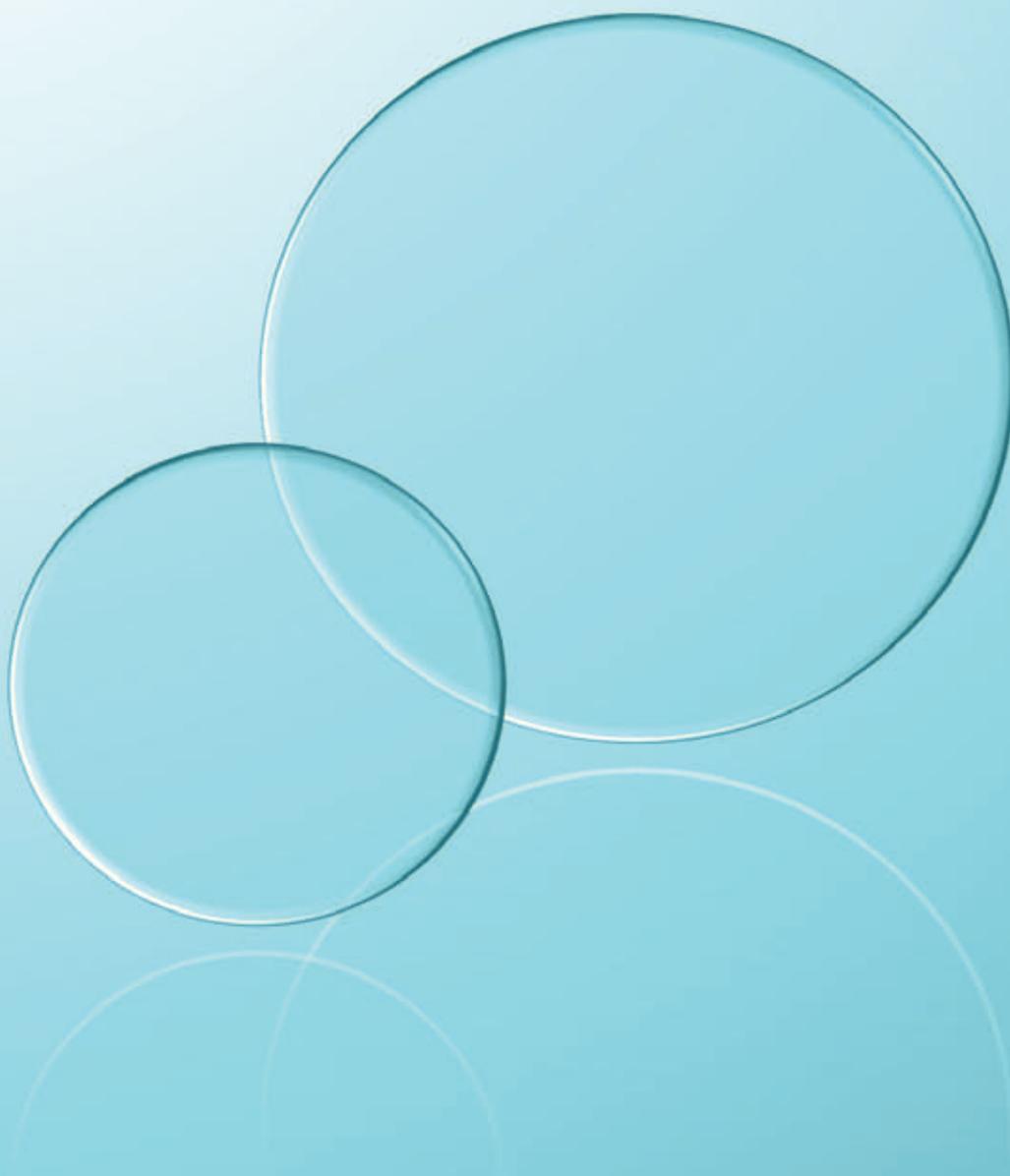


# フotonファクトリーの産業利用

フotonファクトリーの産業利用

Industrial Application Program of Photon Factory



大学共同利用機関法人  
高エネルギー加速器研究機構 (KEK)



物質構造科学研究所  
放射光科学研究施設 (PF)

# フォトンファクトリー (PF)と放射光

## Photon Factory

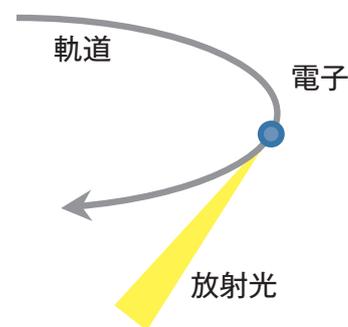
フォトンファクトリー(Photon Factory, PF)は高エネルギー加速器研究機構(KEK)にある放射光施設です。

25億電子ボルトのPFリングと65億電子ボルトのPF-ARを光源として最新の研究に対応した高性能の光を供給しています。PFリングではtop up入射で蓄積電流値を一定に保ち、高い安定性を確保しています。



## Synchrotron Radiation

放射光とは、相対論的な荷電粒子(電子や陽電子)が磁場で曲げられるとき、その進行方向に放射される光(電磁波)です。PFでは主に真空紫外からX線領域の光を提供しています。



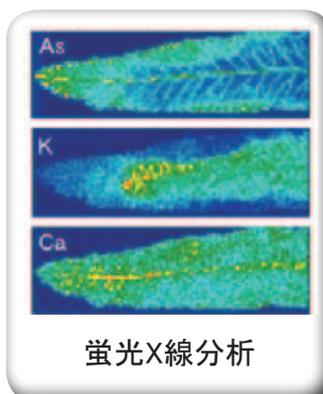
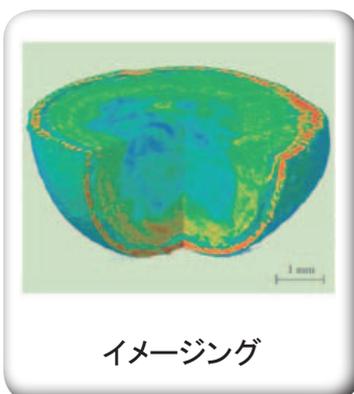
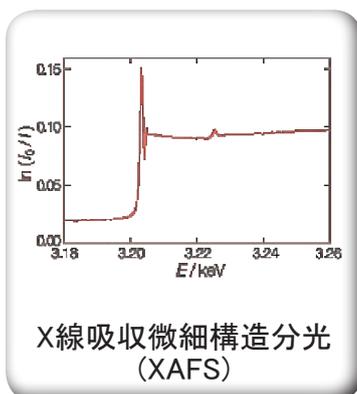
### 放射光の特徴

- ・ 高輝度(極めて明るい)
- ・ 指向性が高い(拡がりにくい)
- ・ 広い波長領域(必要な波長を選べる)
- ・ 偏光性
- ・ パルス性(短いパルス光の繰り返し)

### 放射光を用いる利点

- ・ 微量、微小部分分析が可能
- ・ 高感度、高精度
- ・ 波長を変えた測定が可能(XAFS, 異常散乱など)
- ・ 時分割測定による変化過程の観察
- ・ 放射光ならではの評価方法(磁気円二色性など)

### 産業利用事業で提供する主な分析方法



その他の手法  
軟X線XAFS  
光電子分光  
粉末X線回折  
X線小角散乱  
など

詳細は4ページ以降をご覧ください。

# PFの産業利用 トライアルユース

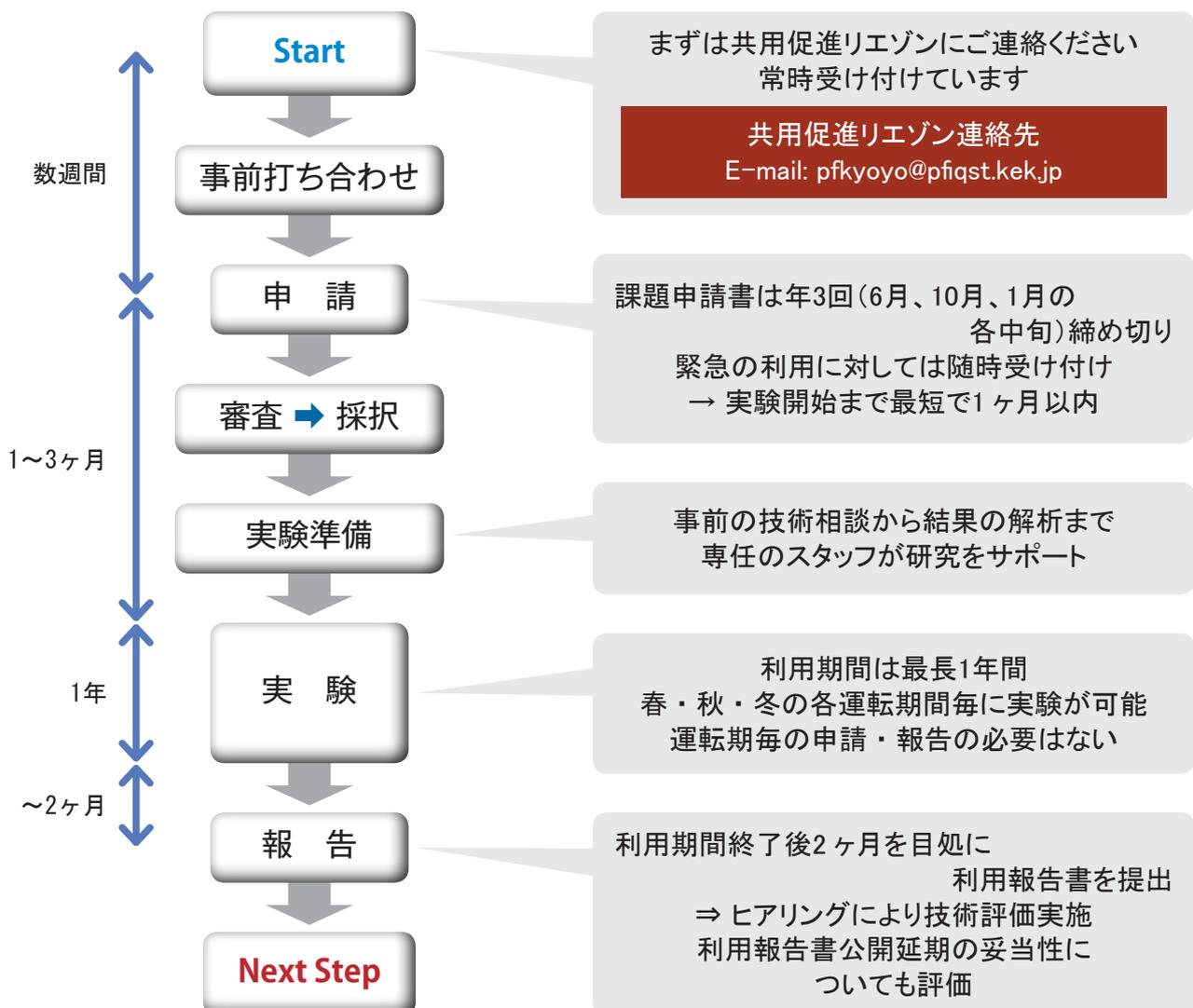
## Industrial Application Program

この事業は、文部科学省の補助による「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」\*の一環として行うもので、PFが培ってきた放射光による材料評価・解析技術を、企業の研究開発に活用していただくことを目的とします。放射光利用に馴染みがなかった企業の方にも容易に利用いただけるよう、専任のスタッフによる支援体制を充実させ、PFの知恵と技術により産業界の技術課題の解決に寄与することを目指します。

\* <http://kyoyonavi.mext.go.jp/>

## Trial Use

- ◇利用者：PFの新規もしくはそれに近い利用者  
(単独または複数の企業・業界コンソーシアム・地域公設試験所等)
- ◇課題：産業技術上の問題解決を目指し、放射光技術適用の有効性を確認する段階の課題
- ◇利用料：施設の利用、技術支援に対する利用者の費用負担はない
- ◇報告書：利用報告書は公開、ただし特許出願等の理由がある場合、最長2年間の公開延期可能  
※詳細はホームページ(<http://pfwww.kek.jp/innovationPF/index.html>)をご覧ください



# 硬X線吸収微細構造分光法(HX-XAFS)

## X-ray Absorption Fine Structure

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法は、X線吸収端近傍の吸収スペクトルの微細構造を解析することにより、対象とする原子の電子状態(価数や結合の対称性)や局所構造(配位数や結合距離などの結合状態)を元素選択的に知る手段です。対象元素、試料の状態(固体、液体、気体、結晶、非晶質)、測定環境(温度、圧力、雰囲気ガス)等の選択の自由度が大きく、様々な化学・材料研究の有用な手段です。

通常透過X線でXAFS測定を行います。蛍光X線で測定するとppmオーダーの微量成分解析が可能になり、また放出電子で測定すると比較的表面上に関する情報を得ることができます。

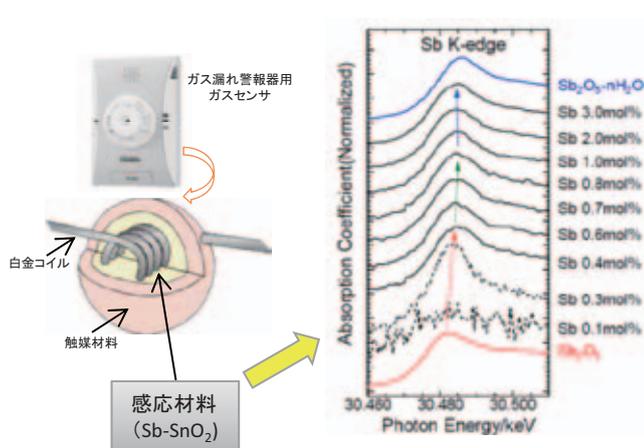


図1 蛍光XAFSによる感応材料分析

蛍光XAFS測定から微量成分解析が可能です。図はガス漏れ警報器用ガスセンサの感応材料に微量添加されたSbの価数を評価した結果です。添加量により3価から5価に変化していることがわかり、材料設計の指針が得られました。(新コスモス電機(株)の提供)

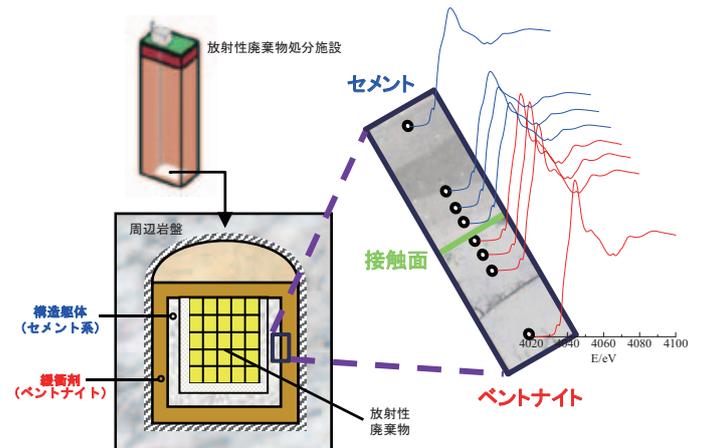


図2 人工バリア材の位置分解XAFS

放射性廃棄物の地層処分の際に利用が検討されている人工バリア材の模擬変質試料について、Ca-Kサブミリメートル位置分解XAFSを行い、C-S-H(カルシウムシリケート水和物)の生成を評価しました。

((株)太平洋コンサルタントの提供:本研究は、経済産業省資源エネルギー庁の委託で(公財)原環センターが平成24年度に実施した「人工バリア長期性能評価技術開発」の成果の一部である。)

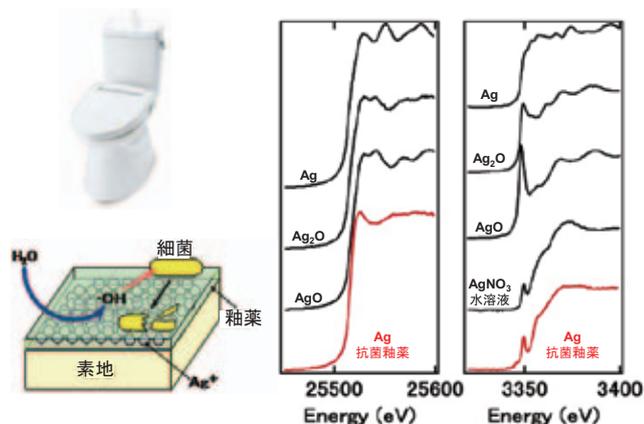


図3 蛍光XAFSによる抗菌釉薬表面のAgの状態分析

衛生陶器やタイルなどの水まわり陶器商品に施されている抗菌釉薬表面に微量に存在するAgの状態をAg-KおよびAg-L3蛍光XAFSより調べました。(株)LIXILの提供)

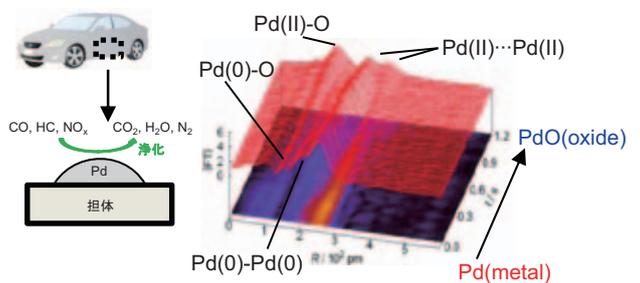


図4 DXAFSによる排ガス触媒の動的変化

DXAFSを用いると機械的動作なしでXAFSスペクトル全域を一度に測定できます。図は高温ガス雰囲気反応中におけるPd触媒の局所構造の動的な変化をDXAFSにより追跡した例です。PFのDXAFSはミリ秒オーダーの反応をin-situ条件で解析するのに威力を発揮します。

(新日鐵住金(株)の提供)

# イメージング

## Topography

X線トポグラフィーは、結晶内部の転位、欠陥、格子歪等によるX線回折強度の変化を画像化して観察する手法です。結晶であれば無機有機を問わず適用可能です。数ミクロン～サブミクロンの解像度が得られ、大型結晶の観察や重原子材料の観察、超高感度測定、実時間観察、高温等特殊条件下での観察、白色ラウエトポグラフィーによる観察等々も可能です。この方法は従来よりシリコン等、高品質の結晶素材・デバイスの製造法の開発に大いに貢献してきましたが、現在ではワイドギャップ化合物半導体の結晶評価等にもよく使われています。

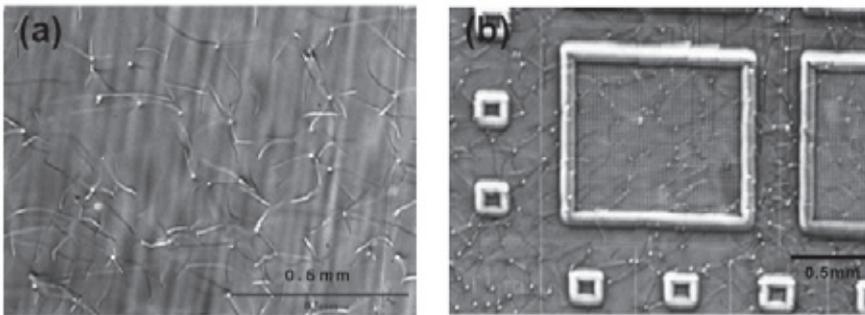


図1 SiC結晶の回折トポグラフィー

- (a) (0001) に近い方位 ( $8^\circ$  傾斜) の結晶表面から得られた表面反射タイプのトポグラフ (波長0.15 nm, 11-28 反射)。シャープな線状像は転位を示しています。
- (b) 格子状パターンを描画しエッチング後撮影したトポグラフ像。線像 (太、細) はエッチングにより生じた格子歪を反映しています。  
(産業技術総合研究所の提供)

## Phase contrast imaging

レントゲン写真として広く知られている透過X線像はもとより、位相コントラストイメージング、CT(Computer Tomography) やその再構成による3次元像観察が可能です。特に位相コントラスト法は、照射ビームを高度に単色・平行化することによりX線が物質を透過する際の位相シフトや屈折を検出する方法で、従来の透過X線像が不得手とする密度変化の小さな軽元素材料に対しても高感度なため、生体軟組織等の分析に威力を発揮してきました。最近では各種産業材料にも活躍の場を広めつつあります。

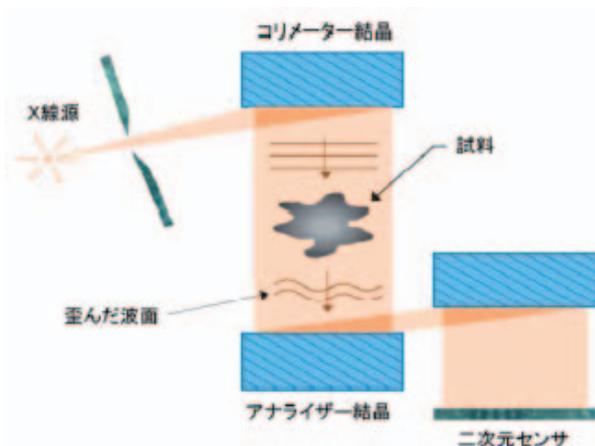


図2 位相コントラストイメージング(回折強調法)の模式図

試料を透過する際のX線のわずかな屈折をアナライザー結晶で検出することにより、屈折コントラスト像(微分位相像)が得られます。

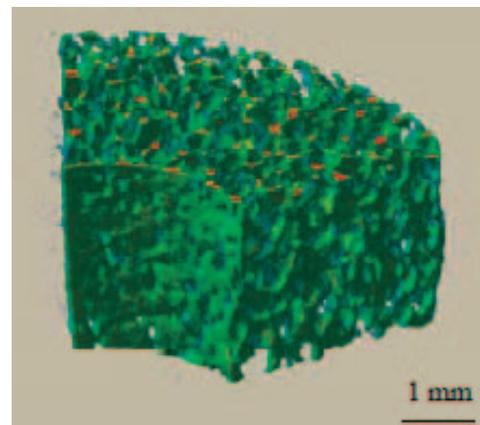


図3 電線絶縁材料(発泡ポリマー)の位相コントラスト三次元像

空隙率や密度分布、気泡のサイズを直接評価することが可能になりました。  
(株)日立製作所基礎研究所の提供)

# 蛍光X線分析

## X-ray fluorescence analysis

蛍光X線分析法は、X線照射により内殻電子が励起されてできた空孔に、外殻の電子が遷移する際に放射される蛍光X線(図1)を測定することにより、元素分析や化学状態分析を行う手法です。非破壊で、比較的高精度な分析が可能で、対象元素濃度のダイナミックレンジが広いなどの特徴があります。

X線管を線源とする市販装置が普及していますが、励起X線として放射光を用いると、X線管を線源とする装置に比べ分析感度が数10~10,000倍程度高いため、fgオーダーの微量試料、ppbオーダーの微量元素の分析が可能になります(図2)。また、フォトンファクトリーでは、約5 $\mu$ mの空間分解能での微小領域分析(元素マッピング)や微小領域化学状態分析が可能です(図3、4)。原材料の分析やプロセス管理、製品の機能解析などに利用することができます。

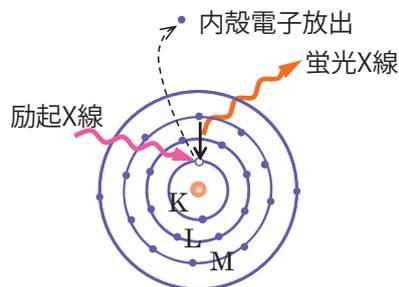


図1 蛍光X線発生原理

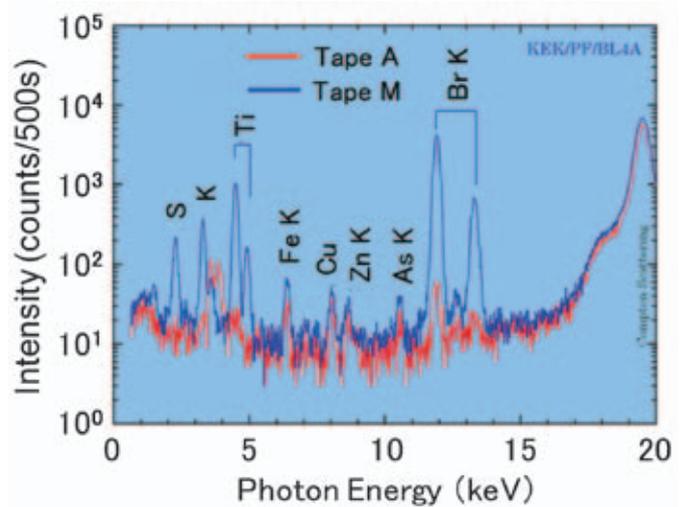


図2 微量元素分析の測定例

接着テープの接着面からの蛍光X線スペクトル。接着剤に含まれる微量元素のピークが示されています。

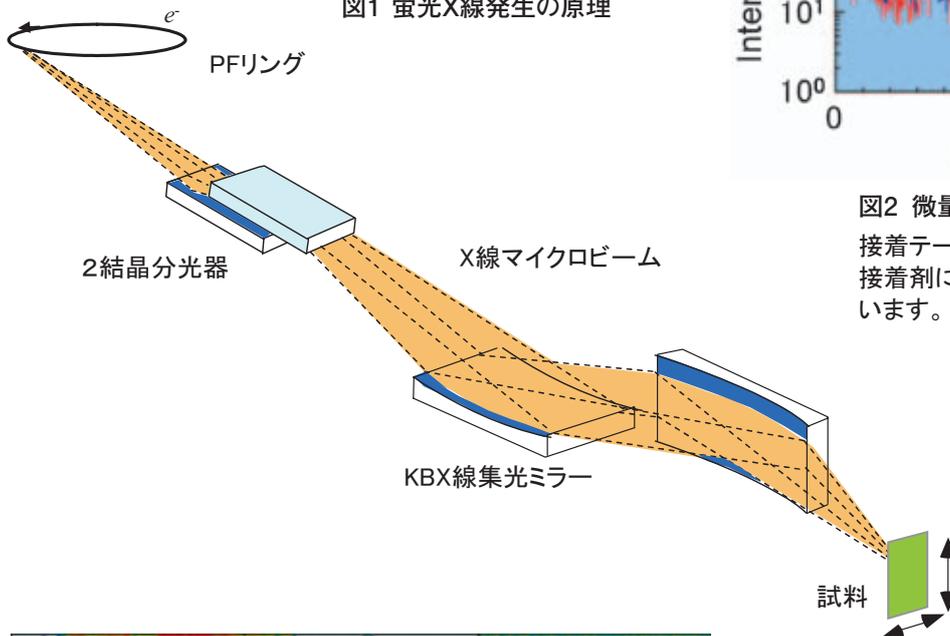


図3 X線マイクロビーム測定法

放射光を2結晶分光器で単色化した後、KB(カークパトリック・バエズ)型ミラーで集光することにより、試料上で約5 $\mu$ m角のマイクロビームが得られます。

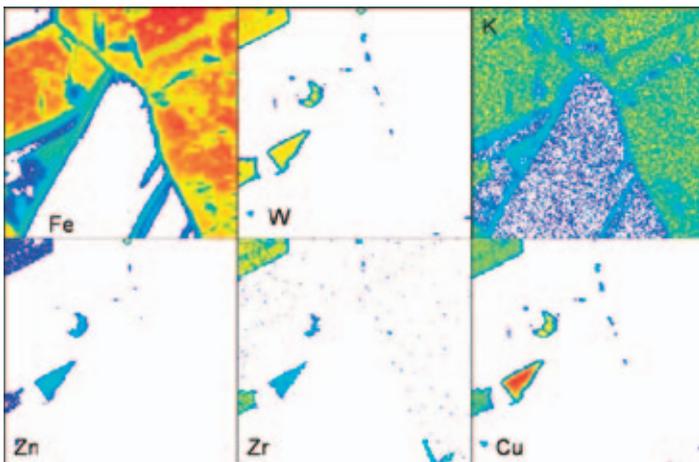


図4 元素マッピングの測定例

0.45mm角の岩石試料上で約5 $\mu$ m角のマイクロビームで走査(実際には試料を移動)しながら分析することにより得られた各元素ごとの2次元分布状態を示しています。

# その他の手法

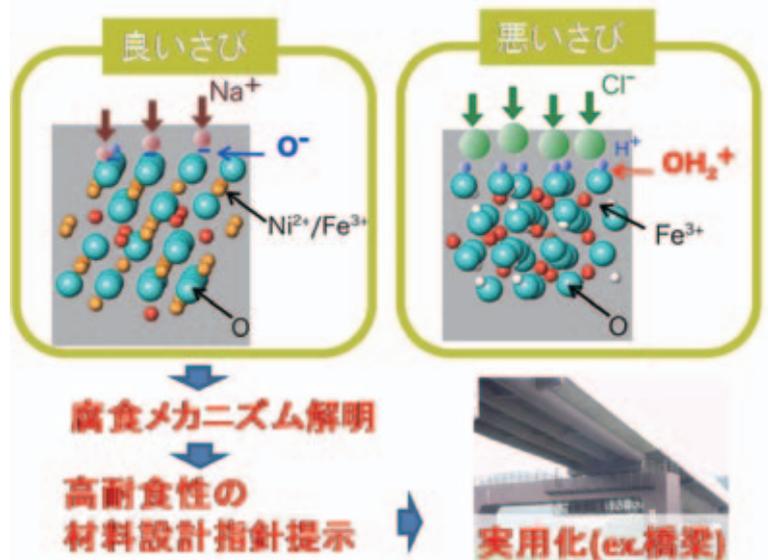
## 軟X線 XAFS

軽元素のX線吸収端は3 keV以下の軟X線領域にありますので、その周辺の電子状態や局所構造をXAFS法で解析する場合、軟X線分光ビームラインを利用することになります。軟X線は、硬X線に比べて物質との相互作用(吸収)が大きいため、試料の状態や測定手法には多少の制約がありますが、C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Clなどの軽元素について、電子収量法もしくは蛍光X線収量法による測定が可能です。

図1 鉄鋼材料腐蝕状態の分析例

塩素(Cl)のXAFSを用いて腐食生成物(さび)中の元素の存在状態を調べました。普通鋼では塩化物イオンが結合したさびが形成されるのに対して、Ni添加した高耐候性鋼では塩素を寄せ付けにくいさびが形成されるという耐食メカニズムが解明されました。

(新日鐵住金(株)の提供)



## 光電子分光

光電子分光法は、光電効果により物質の表面から飛び出してきた電子の運動エネルギーを測定することにより、物質中の化学状態や電子状態を調べる手法です(図1)。非破壊で、元素選択的な化学状態およびその表面・界面からの深さ分析が得られるという特長があります。この方法は従来より半導体デバイスの表面・界面分析を含め、あらゆる材料の分析に用いられています。X線管を線源とする市販装置が普及していますが、励起光として放射光を用いることで、高エネルギー分解能でかつ高効率・高精度な分析が可能になります。

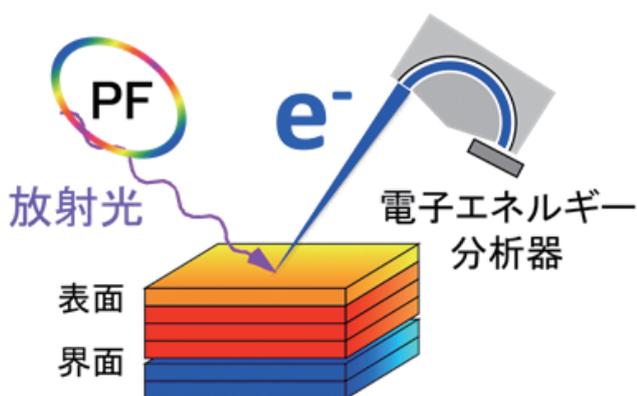


図1 光電子分光法の原理

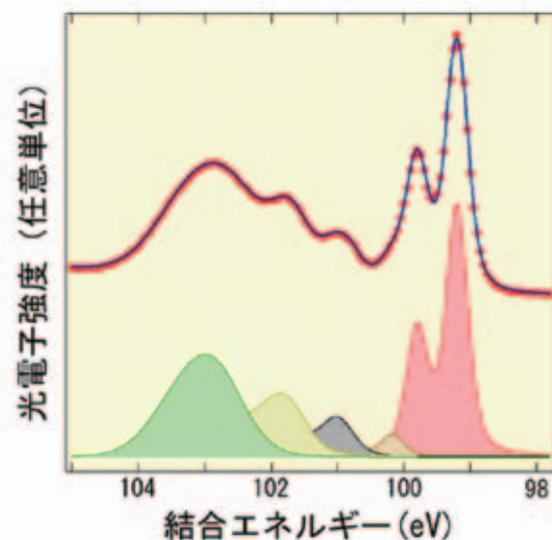


図2 放射光を用いた光電子分光の測定例

試料表面に異なる化学(価数)状態があることがわかる。

# その他の手法

## 粉末X線回折

X線回折(X-ray diffraction, XRD)は、規則的に並んだ結晶格子面にX線を入射すると、特定の方向に強いX線が散乱される現象(回折現象)を利用した測定法です。回折X線の位置や強度、ピークの線幅などから結晶固有の規則性に関する情報が得られ、結晶中の原子の位置、結晶性(結晶粒のサイズ)、結晶の配向性(結晶方位の分布)などの解析が可能です。

X線管を利用した測定装置でもおなじみですが、放射光を使った回折実験では、入射X線の強度が強く、ごく微量での測定が可能なおなじみですが、分解能が高く、測定波長が変更可能などの特徴があります。フロンファクトリーでは、二次元ディテクタを用いた微量試料での迅速な測定に加え、温度・圧力など外場による試料環境の制御を行った測定も可能です。試料空間は比較的自由度が高く、粉末試料以外に、単結晶、薄膜試料などにも対応可能です。



図1 多目的極限条件下回折計

主に構造解析(粉末・単結晶)に特化した回折計。その他多目的の回折実験が可能。

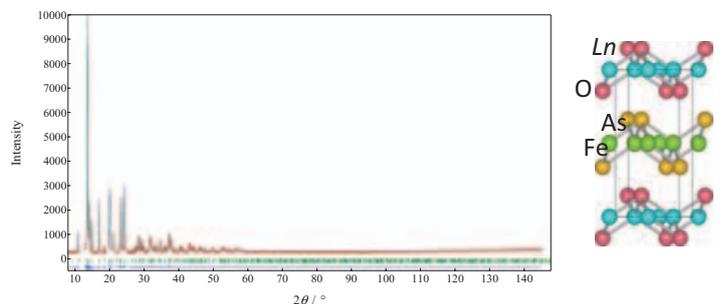


図2 粉末構造解析の測定例とX線回折の原理

超伝導体試料を用いた構造解析の例。試料に含まれる種々の格子面からの回折ピークと、構造最適化シミュレーションのピークが示されています。

## X線小角散乱

X線小角散乱(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)は、物質にX線を透過させた時、およそ5度以下の散乱角度領域に現れる散乱を小角散乱と呼び、その散乱角度に対応する数ナノ〜数百ナノメートルの空間スケールの物質の構造情報を解析する手法です。測定試料は、有機・高分子薄膜、結晶性高分子、ブロック共重合体、金属材料、生体高分子、脂質、繊維など多岐に渡り、それらの分子サイズ、形状はもちろん、周期構造、配向性などの情報を得ることが可能です。一方、散乱角10度以上、すなわち0.1ナノメートルスケールの空間情報を計測する高角散乱(回折)(Wide-Angle X-ray Scattering(Diffraction), WAXS(WAXD))をSAXSと同時に計測するSAXS/WAXS(WAXD)同時測定が一般的であり、電子密度レベルからナノ・メソスケールまでの構造・物性評価を行い、ソフト&ハードマテリアル分野における新規材料創成・開発に活用されています。

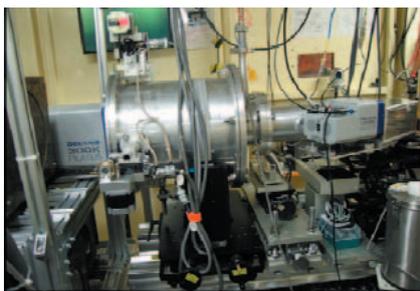


図1 SAXS/WAXS同時測定システム

真空パスに2台の検出器を配置して、広い空間領域のデータ収集が可能。

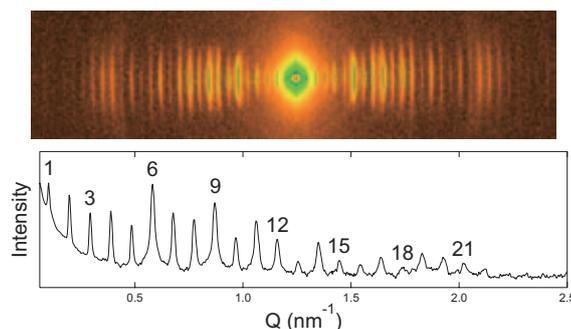


図2 ニフトリコラーゲンの回折パターン

3重らせん構造のコラーゲンにX線を当てると、周期構造に応じた回折ピークが観測されます(周期長65.3nm)。

# トライアルユース以外の産業利用

## Other Industrial Application Programs

トライアルユース以外に、**施設利用** **共同研究** 等も行っています。

これらの事務の窓口は

研究協力部 産学公連携・知財係

tel. 029-864-5125

e-mail: kenkyo2@mail.kek.jp

<http://www.kek.jp/ja/ForBusiness/Cooperative/>

### 施設利用

企業等が研究・研修・講習等のために放射光科学研究施設を利用する制度です。施設利用料を負担いただきますが、成果の公開は免除されます。通年利用、スポット利用が可能です。タンパク質の構造解析、XAFS等を中心に年間30件程度(延べ2000時間程度)が実施されています。手法はこのパンフレットに記したものに限定されません。

利用研究手法の例：タンパク質の構造解析、硬X線・軟X線XAFS、X線イメージング、マイクロビーム利用蛍光X線分析、X線トポグラフィ、高分解能粉末X線回折法

#### ◆施設利用料

通常ライン： 27,300円/時間

高性能ライン： 53,550円/時間

(アンジュレーター、マルチポールウィグラー等を光源とするラインに適用されます)

◆申請：常時受け付けていますが、各期のビームタイム配分を決める時期(2月、8月、11月)にあわせて申し込まれると、実施までの時間を短くできます。また、ビームラインによっては緊急の利用に対応出来る場合もあります。

### 共同研究

PFの職員と企業が共同で研究を行う制度で、研究費・研究員費を負担いただき、成果を公開する事が求められます。

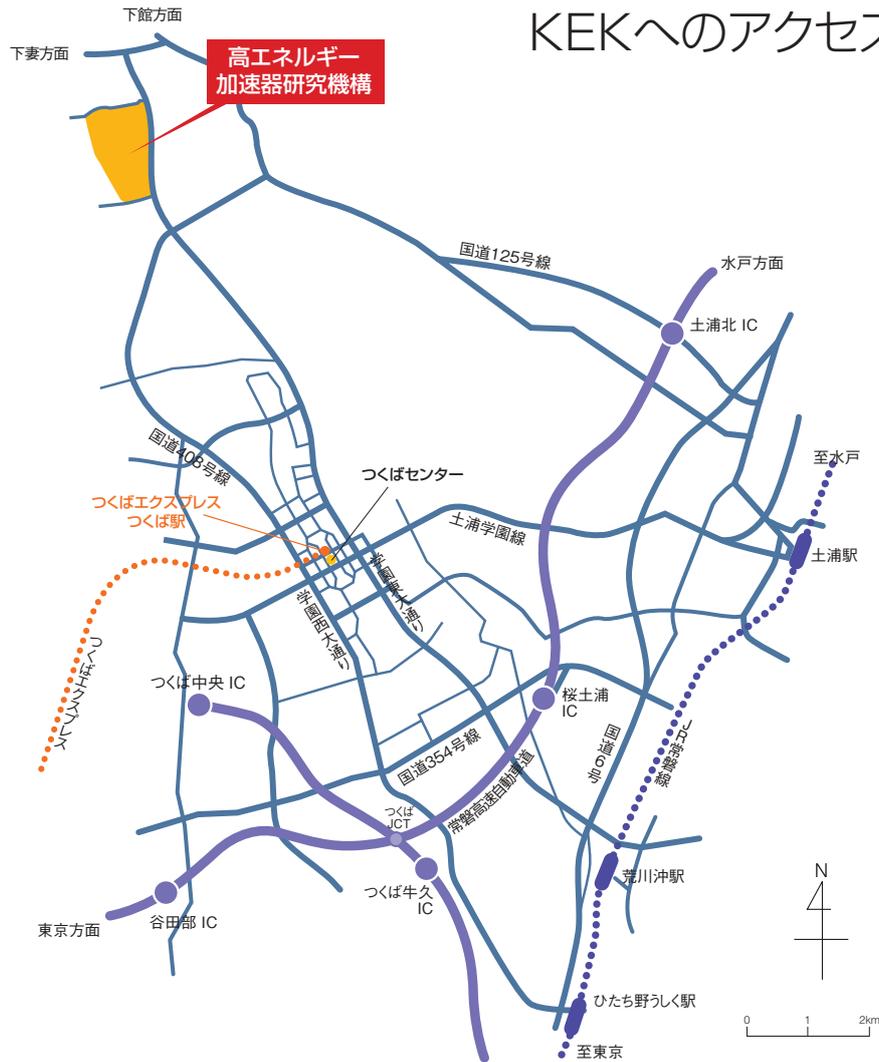
XAFS等を中心に年間15件程度が実施されています。多くは単年度ないし半年の契約ですが複数年に亘る研究契約も出来ます。手法はこのパンフレットに記したものに限定されません。

### PFを用いて行うことのできるその他の研究法

角度分解光電子分光、磁気円二色性(MCD)、高圧下X線回折実験、生物への照射効果、RIを試料とするXAFSなど

詳しくは<http://pfwww.kek.jp/indexj.html> をご覧ください。

# KEKへのアクセス



## ▶つくばエクスプレス

つくば駅下車

バス

隣接のつくばセンターから路線バスまたはつくバス(所要時間約20分)

⇒高エネルギー加速器研究機構下車

タクシー(約9km)

## ▶高速道路

常磐自動車道：桜土浦ICまたは谷田部ICから(所要時間約30分)

圏央道：つくば中央ICから(所要時間約20分)



大学共同利用機関法人  
高エネルギー加速器研究機構 (KEK)



放射光科学研究施設 (PF)  
先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業  
<http://pfwww.kek.jp/innovationPF/index.html>

〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

Tel. 029-864-5635 (PF事務室)

029-864-5298 (共用促進)

E-mail: pfkyoyo@pfiqst.kek.jp (共用促進リエゾン)