

3. 6 放射光計測技術の開発と先進材料応用

サブテーマリーダー:桜井健次

3. 6. 1 背景

わが国を取り巻く環境は、これまでになく複雑になってきており、多くの新たな課題が続々と生まれている。2011年3月に起きた東日本大震災の後も、日本列島の各地で大きな自然災害が発生した。今後もおそらく収まることはなく、必ず起きるだろうという警戒的な認識のもとに備える必要がある。そのような防災には、いろいろな点からの対策が必要であるが、最先端の材料科学に期待する部分が多くある。高信頼性の構造材料を社会インフラに採用することや、その検査技術、余寿命評価技術などが、これまで以上に重要になってきている。2020年の東京オリンピック・パラリンピックは、わが国にとっては国際的な存在感、信頼感を確かなものとし、社会改革を一層進めるための契機ともなる重要課題である。その根幹にも同じく最先端の材料科学が貢献できる領域が多数ある。コンセプトとしてのサステナビリティ（持続成長能力）を現実のものとするのは、紛れもなく科学技術の水準と質である。わが国の国民の平均年齢は近隣諸国に比べ圧倒的に高い。平均寿命が延び、他方、小児化が進行している。歴史的に見てもこれまでにわが国が経験したことのない超高齢化社会が到来しつつある。そのような新しい経験は必ずしもネガティブにとらえる必要はない。年齢構成の上でまったく対極にある東南アジア諸国などの活気あふれる人々と良い意味での相補関係を築きつつ、これまでよりも少ない労働力で高い生産力を実現する豊かな国家を築く機会でもある。ここでも最先端の材料科学には大きな期待がかかる。インダストリー4.0に代表される高度に知識・情報が集約され、ロボット等を駆使した自動化とあらゆるデータの管理が基本となる製造業の根底を支えるのは新しい材料である。

以上のような情勢のもとで、NIMSは、新たな物質・材料に関する基盤的研究を通じた最先端の知識と技術の開発と提供というミッションを通し、わが国をこれまでよりも強靱で豊かにするために貢献することが求められている。もちろん、魅力的な機能を持つ新たな物質・材料を決して易々と得られるものではない。その探索において、粘り強い試行錯誤の連続と専門家のインスピレーションが結びつくことの効果はしばしば指摘されるが、そこで「試行錯誤」と一言で呼ぶ中身、その質が実際には決定的な役割を果たす。単に「探す」「試す」ではすまないものを、NIMSの研究者が解決しようとする構図を理解する必要がある。そこに高度な計測・解析技術を開発・確立することの意義がある。

本研究は、次の時代のナノ物質・材料研究に必須となる計測・解析技術の開発・確立の課題の一部を抽出して、第4期科学技術基本計画期間中に実施されたものである。具体的には、マテリアルの研究開発においてルーチン分析のツールとして利用されているX線分析に、これまでは困難度が高いことから一般的ではなかった時間軸を付与し、変化の過程を計測できるようにすることにより「分析がものづくりと融合する」新段階をめざしている。

「分析がものづくりと融合する」段階を生むための新技術には、目の前で時々刻々変化するものをそのまま追跡するライブ計測と、もっと短い時間領域における変化の本当の始まり、素過程を研究するためのパルスX線を用いたポンプ・プローブ計測の2つがある。今日重視されているオペランド計測を実現するために特に有用なのは、前者のライブ計測のほうである。本研究では、「蛍光X線イメージングのライブ計測」（元素イメージングの動画）や、「X線反射率のライブ計測」（薄膜・多層膜の埋

もれた層・界面の時々刻々の変化の検出)の主に2つの課題に取り組んだ。パルスX線を用いたポンプ・プローブ計測については、まさにプロジェクト研究期間中にX線光源の革命的な進歩が進行し、高繰り返しX線自由電子レーザー施設の到来により大きく歴史が塗り替えられそうになってきた。KEK PF-ARのシングルバンチ大電流の放射光のビームラインやSPring-8において、予備研究を実施していたところであったが、その後の研究展開は、国際的な研究動向をみながら行ってゆく必要がある。

3.6.2 目的

放射光は最先端の材料科学に対して多くの側面で貢献している。採用される技術もX線回折・散乱・反射、X線分光、X線イメージング等と多岐にわたり、応用のなされ方も多様化し、裾野はさらに広がっている。他方、材料科学の将来を見据えると、機能の発現や反応の機構をよりよく理解することが本質的に重要になってきており、これらの放射光利用技術に、これまでは一般的ではなかった時間軸を付与し、構造や化学組成、それらの位置的な分布だけではなく、その変化をとらえられるように革新することが求められている。本研究では、化学組成の分布の時々刻々の変化を蛍光X線の動画像としてとらえる技術、および薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の時々刻々の変化をX線反射率プロファイルの動的変化としてとらえる技術の開発を行うことを目的とする。

3.6.3 計画

化学組成の分布の時々刻々の変化を蛍光X線の動画像としてとらえるには、従来の微小ビームで試料上を走査する方法では困難である。また、薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の時々刻々の変化をX線反射率プロファイルの動的変化としてとらえるには、従来の微小角での $\theta/2\theta$ 角の精密走査を行う方法では困難である。本研究では、時々刻々の変化を追うという1点のために、これまで常識と考えられている方法をあえて使用せず、別の原理に基づいて等価な測定を行う手法を採用する。また、それらを用いて実際に時々刻々の変化を追う研究を実施する。これらの時間スケールは、研究対象によって選択するものではあるが、技術としては1秒程度を主に念頭に置き、10ミリ秒から10分レベルをカバーできるようにする。

3.6.4 成果

3.6.4.1 時々刻々成長する化学パターンのリアルタイム蛍光X線イメージング

3.6.4.1.1 NIMSにより独自開発された蛍光X線イメージングの方法・装置

蛍光X線分析において、元素の空間分布を画像として得る技術は、これまで長い間、放射光マイクロ・ナノビーム形成を主な柱とする走査型の思想に基づくものが主流であった。これに対し、NIMSが世界に先駆けて開発した図1に示すような非走査型(投影型)のイメージング技術(特許第3049313号、3663439号、3834652号他)は、試料も装置のどの部分も動かすことなく、およそ15~20ミクロンの空間分解能で、1000×1000程度の画像を0.03秒~3秒程度の撮像時間で取得することができる[1-13]。

このイメージング技術の初期の検討には実験室系X線源[1]や第2世代放射光施設の偏向電磁石光源[3-8]が用いられたが、その後、多極ウィグラー光源やアンジュレータ光源の利用[10, 13]更に大きな

進展を遂げた。元素別の画像を得るための検出器としては、NIMS で用いられている CCD または CMOS カメラ等の蓄積型 2 次元検出器のほか、他のグループがその後提案したように、エネルギー識別を行う信号回路を搭載したピクセル検出器 [14, 15]、さらには波長分散型分光器を組み合わせる方法

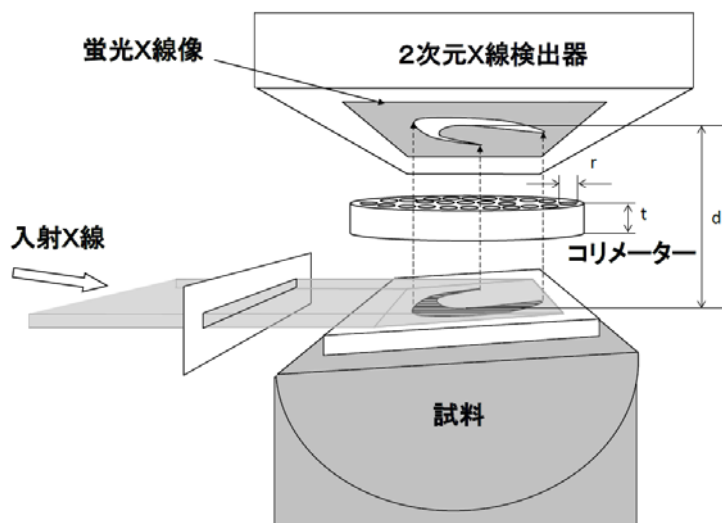


図1 投影型蛍光 X 線イメージングの原理図

水平方向に長い形状をしたビームを使用し、試料の広い領域を一度に照射する。試料は入射ビームに対して $1 \sim 2.5^\circ$ 傾いている。コリメーターを通過する特定の平行な成分の X 線のみが 2 次元検出器に到達するため、試料上の位置と画像とが対応づけられる。2 次元検出器、コリメーター、試料は互いに密着している。

[16] 等も用いることができる。蓄積型 2 次元検出器の場合は、吸収端をはさんでエネルギーの異なる単色 X 線により得られる複数の画像比較する方法や、実質的に蓄積を行わず高速読み出しを頻繁に繰り返すことによりエネルギー識別を行う方法（シングルフォトンカウンティング）が用いられる。

試料の XY スキャンを必要としない、この投影型蛍光 X 線イメージングは、典型的には 1 cm 角程度のやや広めの視野をやや粗い分解能ながらも、高画素数で、しかも迅速に撮像するのが得意である。そのため、放射光ナノビームと試料の XY スキャンを組み合わせる従来の走査型蛍光 X 線イメージングとは異なる応用展開が可能になる。

3. 6. 4. 1. 2 成長する化学パターンのイメージング

非平衡反応における化学パターンの形成、リズムの発生について、多くの物理化学的研究がなされてきた [17]。1950 年代に見出された Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応の周期的変化を伴う振動化学反応や、さらに古く、19 世紀末に報告された Liesegang 現象（規則的な縞模様を描いて沈殿が生成する）等は、典型的な非線形現象である。こうした反応において形成される化学パターンは、いわゆる散逸構造（dissipative system、物質やエネルギーの出入りがある環境における平衡状態から乖離した熱力学的開放系）として理解され、反応拡散モデルで記述することにより解釈されている。理論的研究とシミュレーションが成功をおさめており、例えば、上述の BZ 反応は、いくつもの素反応からなる FKN メカニズムにより説明されている [18]。他方、実験的な研究、特に化学パターンの詳しい構造については、種々の光学顕微鏡による観察が圧倒的多数をしめ、化学パターンの各部分の形態、大きさ、

色等、またその時々刻々の変化が観察されている。光学顕微鏡では得られない情報、例えば詳しい化学組成、結晶構造については、ほとんど研究されていないが、その理由は、単にそのような分析手法が未確立であったということに尽きるであろう。特に、時々刻々の元素毎の分布の変化等を分析できれば、化学パターンの変化の本質を理解するのにきわめて有用である。

硫酸銅水溶液を充填したリング状溶液セルの中心と外周部の間に直流電圧をかけると図2に示すように銅イオンが時々刻々と析出し、特徴ある化学パターンを形成する[19]。この枝分かれを繰り返す (ramified) パターンは、直流電圧 2.8V、濃度 0.1M の時に得られた。入射X線のエネルギーを 9200 eV (CuK 吸収端の上) にセットし、電解の開始と同時に、蛍光X線像を連続的に撮像し、化学パターンの成長過程を動画像として取得した。これらの画像は、パターンの形状だけでなく、化学組成や元素別の濃度の情報を含んでいるため、将来は、他のタイプの顕微鏡観察では詳細な検討が行いにくい複雑な系への適用も期待される。最近、SPring-8 の電池のビームラインで電極反応の観察への応用も行った[12]。

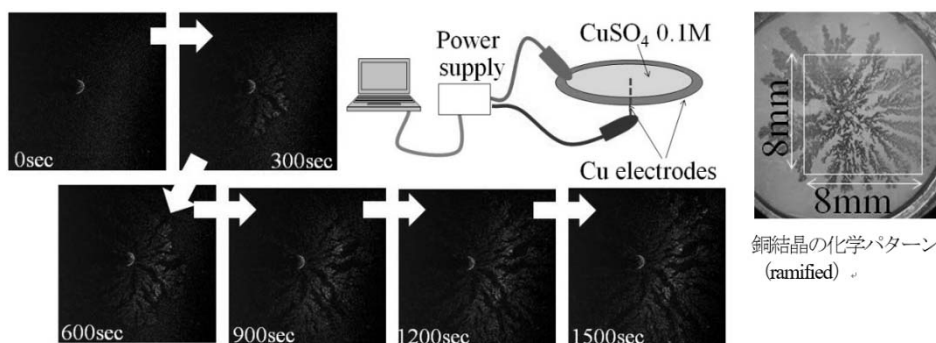


図2 電解結晶成長パターンの時々刻々の蛍光X線イメージング
硫酸銅水溶液の電解析出により成長する金属銅結晶の化学パターンの蛍光X線動画イメージング。1画像あたりの撮像時間1秒。

Liesegang リングは拡散過程で自発的に生じる振動構造を持つ周期的な環状もしくは帯状の化学パターンである[20]。K₂Cr₂O₇ を均一に含むゼラチンに AgNO₃ を滴下すると、そこを起点として振動構造を持つパターンが生じる。複数点において滴下を行うと、それぞれに生じたパターン同士が干渉する。このような現象は、蛍光X線イメージングを用いると Cr, Ag, K の濃度分布 (化学組成) という着眼点で解析することができ[21, 22]、図3はその測定例を示している。他方、拡散は3次元的に進行する

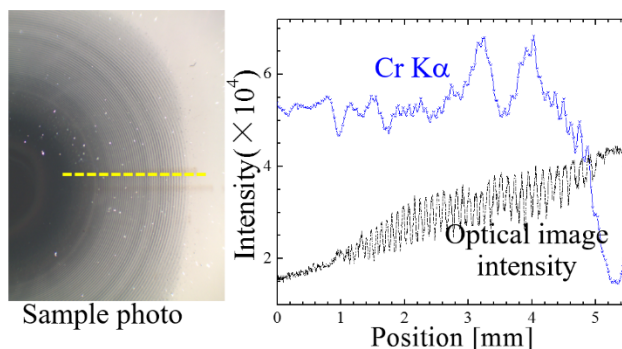


図3 リーセガングリングの蛍光X線イメージング
(左) 光学顕微鏡写真、(右) 蛍光X線像から抽出したラインプロファイル (光学顕微鏡の明暗プロファイルとの比較)

のに対し、蛍光X線像は、比較的表層部分を説明するものであることには注意を払う必要がある。

水溶液の液滴を乾燥させる際にも、その乾固、結晶析出によって化学パターンが得られる。図4はフェロシアン化カリウム水溶液について、7400 eV（鉄の吸収端の上）のX線を用いて連続的に観察したもので、X線像は主として鉄の濃度分布を反映している。乾固の初期は、丸い液滴の主に周辺部分で結晶化が生じているが、やがて中心方向に進んでゆく。濃度の不均一さを反映して、サイズの異なる針状晶が得られた。

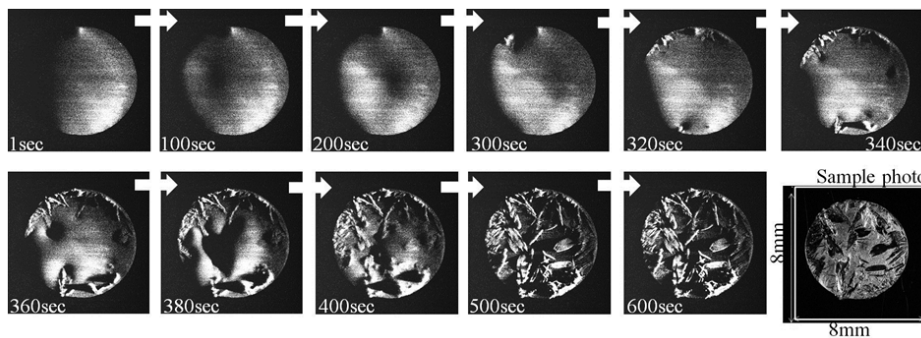


図4 沈殿析出パターンの時々刻々の蛍光X線イメージング
 溶液から沈殿析出する結晶（フェロシアン化カリウム）の時々刻々変化する化学パターンの蛍光X線動画イメージング。1画像あたりの撮像時間1秒。

硫酸銅の結晶粒をフェロシアン化カリウム水溶液に接触させると、その界面に赤褐色のフェロシアン化銅膜が生じ、袋状になって成長する（図5）。Moritz Traube（1826-1894）が見出したことから、「Traubeの人工細胞」と呼ばれている[23]。蛍光X線の動画イメージングによる観察を試みた結果、次のことが明らかになった。(1) 赤褐色膜は30秒以内に結晶粒のほぼ全面に生じ、周囲（液部分）に向かって延伸、成長する。最終的に1～4mm程度にもなる。(2) 成長は連続的ではなく、突発的な膨張、局所的な変形等の顕著な形状変化を伴いながら進行する。初期には1秒以下で早く変化するが、やがて緩慢になる。(3) 銅は赤褐色膜部分のみ見出され、その外側には見られない。これは膜が半透膜であることに対応するものと考えられる。

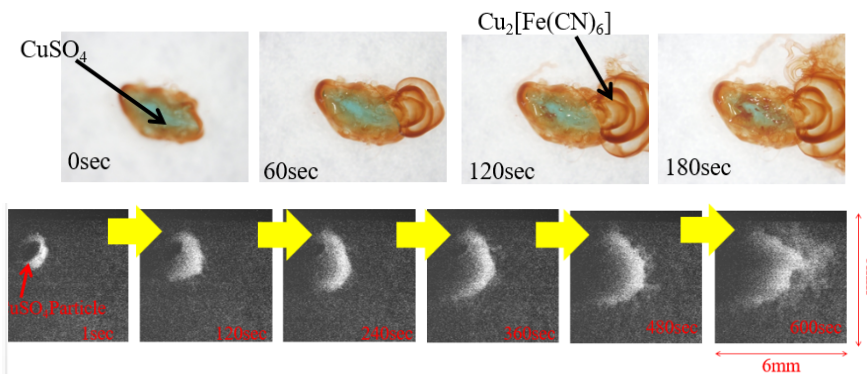


図5 トラウベ人工細胞化学パターンの時々刻々の蛍光X線イメージング
 (上) 光学顕微鏡写真 (下) Cu 吸収端の高エネルギー側で撮像した蛍光X線像

蛍光X線イメージングは、化学組成の情報を含みきわめて有用な技術であり、さまざまな化学パターンを理解することに貢献できる。投影型蛍光X線イメージングの方法を用いると、1つの画像を取得するのに必要な測定時間を劇的に短縮でき、30ミリ秒～1秒程度（本研究例では1秒）で取得できるため、連続的に撮像を繰り返すことにより、時々刻々の化学パターンの変化の過程を追跡できる。

3. 6. 4. 2 時々刻々変化する表面・界面のリアルタイムX線反射率計測

3. 6. 4. 2. 1 NIMSにより独自開発されたリアルタイムX線反射率計測の方法・装置

X線反射率法は、薄膜・多層膜の深さ方向の構造を非破壊的かつ高い信頼性で取得できる実用的な技術として知られている[24-27]。通常は、 $\theta/2\theta$ 角度走査法により、反射率のプロファイルを測定しているため、40分～90分程度の測定時間を要し、迅速性に欠け、また、測定時間の範囲内で十分安定な試料のみを測定対象としているのが実情である。試料や測定装置のほかの部分の固定したままでX線反射率のデータを取得する方法として、角度的に大きく分散させた単色X線を利用するものがある。図6に示すように、ピンホールカメラの原理を置き換えて考えるとわかりやすい。ピンホールカメラは、物体（ここでは有限の大きさをもつ発散光源と見なせる）と反対側に置かれたスクリーン上に倒立した拡大像を作る。この物体が単色X線を発する線状の（一方向に長く他の方向には大きさをほとんどたない）光源であり、もしこのピンホールの位置にナイフエッジと薄膜・多層膜の試料をわずかなすき間を作って置いたとすれば、どうであろうか。光源の各点と試料を結ぶ直線は、いずれも試料の表面と異なる角度をなす。これらの経路を通ったX線は反射した後、スクリーンに到達する。つまり、スクリーン上にはX線反射率のプロファイルが投影されるであろう。他方、従来の $\theta/2\theta$ 走査法による測定では一般的な受光スリットがないため、等角位置の反射スポット（鏡面反射）周辺に出現する弱い散乱X線（非鏡面反射、散漫散乱）やバックグラウンドは除去することができない。散漫散乱強度のプロファイル測定を、このレイアウトで行うこともできない。しかし、散漫散乱の強度が1.5～2桁下回ること、この配置を積極的にとる理由が迅速・ライブ計測にあることを考慮すると、あまり大きな問題ではないと考えられる。データの細部を含む全プロファイルの解釈を行うよりも、むしろ、サンプルの環境パラメータを変化させたときに、臨界角やBraggピークの位置、干渉縞の周期など、反射率データの特徴的な要素がどのように変化するかに着眼することが重要と考えられる。

上述の測定方法は、フランス、ポアチエ大学のNaudon博士が1980年代後半に先駆的に考案したことから「Naudonの方法」とも呼ばれる[28, 29]。本研究では、この方法の光学系レイアウトを改良し[30, 31]、Naudonらが用いなかったモノクロメータを導入し、試料と回転対陰極型X線源の狭い空間に設置して効率を稼ぐとともに、検出器やエレクトロニクスも独自の高速化を行った（特許3903184号）。後述するように、NIMSの開発した技術では、一切の角度走査を行うことなく、通常のX線反射率法と等価な情報をほぼ1秒前後で取得することができ、従来技術より約5000倍～1万倍近く迅速である。ミリ秒～10秒程度の時間スケールでの計測（かなり多くのアプリケーションが含まれそうである）に関しては、NIMSの技術を用いれば、放射光を使用する必要性はあまりないように思われる。

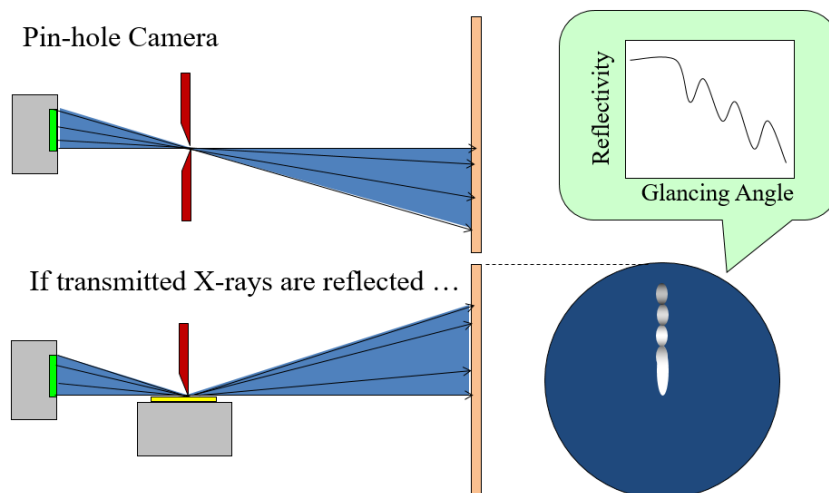


図6 角度走査を必要としないX線反射率法の考え方

水平方向に長い形状をしたビームを使用し、試料の広い領域を一度に照射する。試料は入射ビームに対して1~2.5°傾いている。コリメーターを通過する特定の平行な成分のX線のみが2次元検出器に到達するため、試料上の位置と画像とが対応づけられる。2次元検出器、コリメーター、試料は互いに密着している。

3. 6. 4. 2. 2 薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の迅速X線反射率解析

図7は、シリコン基板上にスパッタ法で製膜した金薄膜を用い、X線反射率の短時間計測を試みた結果である。先述の通り、通常の $\theta/2\theta$ 走査法では、40分~1時間半ほどかけて測定を行っているのに対して、膜厚に対応する干渉縞（プロファイル中の振動構造）が1秒程度で取得できていることがわかる。この技術の先駆者であるNaudonらが開発した機器と比較して100倍以上迅速である。測定時間の短さだけでなく、ライブ計測にとって本質的に重要なのは、すべての角度のデータが同時に取得されている点である。 $\theta/2\theta$ 走査法とは異なり、低角側と高角側でのデータ取得に時間差が生じない。

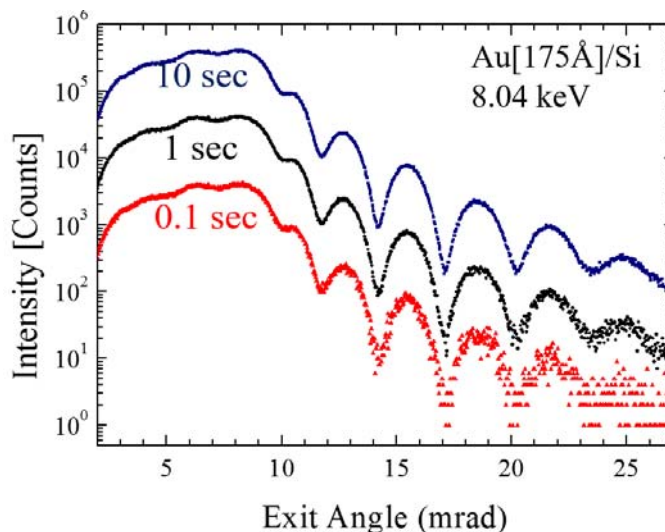


図7 Au/Si 薄膜のX線反射率プロファイル
きわめて短時間の測定で従来と等価なデータが得られている。

図8は、シリコン基板上にスパッタ法で製膜したニッケル/炭素周期多層膜のX線反射率を測定した結果である。高角側に周期構造に対応するブラッグ反射が得られ、その強度が強いため、10ミリ秒程度でさえも十分な検討を行うことができる。例えば、水素吸蔵合金の周期多層膜などでは、水素の取り込みによる時々刻々のピーク位置変化を読み取ることが可能と考えられ、今後、そのような実際的な応用展開も検討したい。

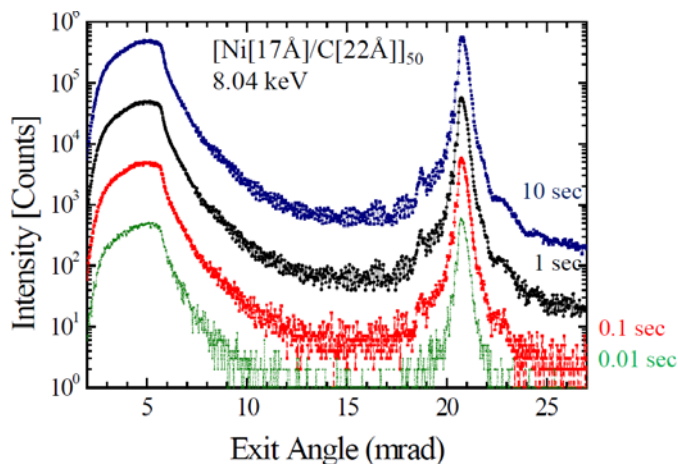


図8 Ni/C周期多層膜のX線反射率プロファイル
全反射領域からブラッグ反射まで含めたプロファイルが非常に短時間に取得される。

図9は、シリコン基板上にスピコート法で製膜したポリ酢酸ビニル薄膜のX線反射率を温度変化させながら測定した結果である[32]。薄膜の厚さは熱膨張によりわずかに変化する。多数の温度点での測定結果を整理すると、ガラス転移温度の高温側では明瞭な直線性が認められ、線膨張係数を決定することができる。本実験では、バルクについての報告値(713ppm)とあまり変わらない値が得られた。これに対し、低温側では変化が小さく(バルクについての報告値も280ppmと小さい)、実験上の困難もあり、確定的なところは不明である。本実験では、温度変化を非常に精密に行うことができ、将来は、ガラス転移温度近傍の挙動をさらに詳しく明らかにすることも重要と考えられる[33]。温度を制御し安定を待たうえでの計測であり、時々刻々の変化を追うライブ計測とは異なるが、短時間でX線反射率を取得できることの恩恵を受け、従来は非常に困難であった検討が可能になった。

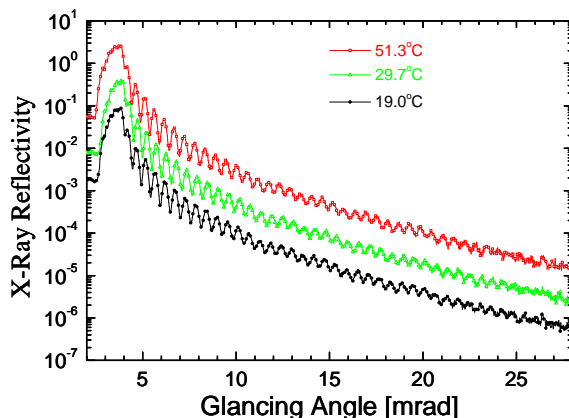


図9 高分子薄膜の熱膨張に対応するX線反射率プロファイル
熱膨張による膜厚変化の温度依存性をガラス転移温度(約30°C)近傍で測定した。

図10は、液体ガリウムの融点近傍での表面構造の変化をみるためにX線反射率を測定した結果である。金属ガリウムの融点の文献値は29.8℃である。実際に高温側からゆっくり冷却すると、27.35℃付近で凝固が生じる。温度測定をおこなっているが、凝固の瞬間、放熱があり、その結果、温度が制御範囲を超えて上下することため、その温度点は確認できる。このとき、これに対応してX線反射率も劇的に変化する。液体状態では平滑、平坦であった表面形状が凝固時に失われるためである。迅速にデータ取得ができるおかげで、その一瞬にあたる点を10個のX線反射率プロファイルでとらえ、その移行過程を見ることができた。実験室系のX線源で、このような計測が容易に達成できるようになったことの意義は大きい。他方、固体の薄膜・多層膜とは異なり、非常に安定な試料支持方法、振動対策などが必要である。解析に関しても課題がある。表面近傍の密度の変化と形状の変化を切り分けることが、現状、必ずしも容易ではない。今後は、このような点を解決する方向で研究を進める必要がある。

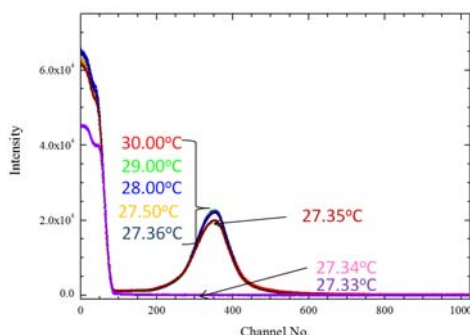


図10 液体金属ガリウムの凝固に対応するX線反射率プロファイル変化
27.35℃付近で劇的な変化を生じた。その過程も観測することができた。

図11は、温度によって疎水性、親水性が切り替わることで知られるポリノルマルイソプロピルアクリルアミド超薄膜についてX線反射率を測定した結果である[34]。この高分子はバルクでは細胞シートをはじめ、さまざまな応用で知られる物質である。また、表面に水滴を置いて接触角を測定すると、超薄膜も含め、明瞭な変化が認められる。本実験は、通常の大気にさらした状態で行ったものであり、積極的に表面近傍に水が存在するように仕向けていたりしていないので、変化が生じなくても驚きではない。現在の装置が完成するよりもずっと前、測定時間がもっと必要で、かつX線反射率の桁数もたいして取れなかった頃に、類似の実験を行ったことがある。その際、X線反射率のプロファイルがシフトし、また冷却と加熱では差がありそうであることを確認したが、データの品質の制約もあり、それ以上のことはわかっていなかった。この実験もまた試料条件などに制約のあるなかでのものではあったが、今度は、何桁も下までのX線反射率のプロファイルで変化が認められている。今後、さらに詳細な検討を実施し、構造面から疎水性、親水性がどのように切り替わるかという問題についての考察[35, 36]を深めたい。

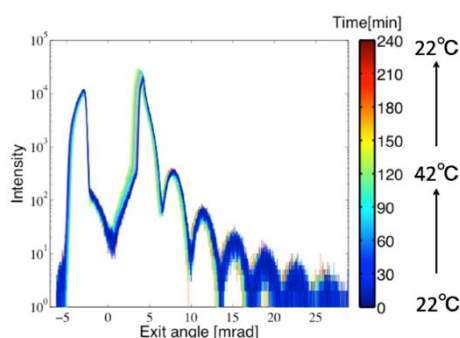


図 11 感温性ポリマー超薄膜の温度依存 X 線反射率プロファイル変化
水や水蒸気の積極的影響がないと考えられる条件下で測定した温度依存性
に変化が認められた。

3. 6. 4. 3 プロジェクト研究の遂行に際し遭遇した困難について

本研究では、化学組成の分布の時々刻々の変化を蛍光 X 線の動画像としてとらえる技術、および薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の時々刻々の変化を X 線反射率プロファイルの動的変化としてとらえる技術の開発を行ってきた。この研究は NIMS が長年にわたり継続的に蓄積してきた X 線・放射光の独自の計測・解析手法の知識、技術、機器を前提として行われた。ただ、その道は平坦ではなく、これまでになく困難をきわめたことをここに記しておく。

このプロジェクトが始まったのは 2011 年である。東日本大震災に見舞われて、放射光ビームラインも含め、多くの機器が損害を被った。つくば市内の放射光施設では、NIMS も復旧作業に協力した。外国人の若手メンバーは、この時期に散り散りに去って行き、研究体制が大きく傾いた。当時は計画停電が続き、電灯がつかない薄暗い部屋で細々と作業をしていたのがいまでも忘れられない。研究費も不足した。そのような時期、本研究にとって虎の子とも言える、リアルタイム X 線反射率測定装置の検出器が破損した。真空パスの窓が破れる事故があり、その際の衝撃波で検出器の Be 窓が壊れ、その破片が素子に刺さり、大損害になった。修理の費用の捻出も含め、復旧までに 1 年以上を要した。これまでの研究のペースに戻すことに苦心しているなかで、2012 年の秋、放射光実験の最中、実験参加メンバーの送迎で移動中、大型トレーラーと衝突する大きな交通事故に遭い、研究リーダーが重傷を負った。リハビリも含めて完治したのは 1 年を過ぎた後であるが、その後も裁判などで煩わされる日々が続いた。しかし、多くの方々のさまざまな形での支援を受け、2014 年以後は復調に向かった。本研究は、そのようななかで行われた。

参考文献

- [1] K. Sakurai, Spectrochim. Acta B54, 1497 (1999).
- [2] 桜井健次、江場宏美、水沢まり、まてりあ, 41, 616 (2002).
- [3] K. Sakurai and H. Eba, Anal. Chem., 75, 355 (2003).
- [4] K. Sakurai and M. Mizusawa, Nanotechnology 15, S428 (2004).
- [5] M. Mizusawa and K. Sakurai, J. Synchrotron Rad. 11, 209 (2004).
- [6] H. Eba and K. Sakurai, Chemistry Letters, 34, 872 (2005).
- [7] H. Eba and K. Sakurai, Materials Trans., 46, 665 (2005).
- [8] H. Eba and K. Sakurai, Appl. Surf. Sci., 252, 2608-2614 (2006).

- [9] 桜井健次、応用物理 73, 754 (2004).
- [10] K. Sakurai and M. Mizusawa, Anal. Chem. 82, 3519 (2010).
- [11] 桜井健次、まてりあ, 52, 567 (2013).
- [12] "Operando X-ray Fluorescence Imaging for Zinc-based Secondary Batteries", Akiyoshi Nakata, Katsutoshi Fukuda, Haruno Murayama, Hajime Tanida, Tomokazu Yamane, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Kenji Sakurai, and Zempachi Ogumi, *Electrochemistry*, **83**, 84-89 (2015).
- [13] "Combination of projection-based XRF, XAFS and XRD imagings for rapid spatial distribution analysis of a heterogeneous material", Hiromi Eba, Hitoshi Ooyama and Kenji Sakurai, *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 1105-1111 (2016).
- [14] L. Strider et al., Nucl. Instr. and Meth. A 614, 483 (2010).
- [15] O. Scharf et al., Anal. Chem. 83, 2532 (2011).
- [16] K. Tsuji, T. Ohmori, and M. Yamaguchi: Anal. Chem. 83, 6389 (2011).
- [17] 例えば「生物に見られるパターンとその起源」(三村昌泰監修、松下貢編、東大出版会、2005)
- [18] R. J. Field, E. Koros, and R. M. Noyes, JACS 94, 8649 (1972).
- [19] H. Eba and K. Sakurai, J. Electroanalytical Chem. 571, 149 (2004).
- [20] H. K. Henisch, "Crystals in Gels and Liesegang Rings", (Cambridge Univ Press, 1988)
- [21] M. Vysinka, M. Mizusawa and K. Sakurai, in WDS' 11 Proceedings of Contributed Papers: Part III -- Physics (eds. J. Safrankova and J. Pavlu), Charles University, Prague, Matfyzpress, p.147-154 (2011).
- [22] M. Vysinka and K. Sakurai, (投稿準備中).
- [23] M. Traube, Arch. Anat. Physiol. u. wiss. Med. 87-129 (1867).
- [24] 桜井健次編「X線反射率法入門」(講談社, 2009) .
- [25] 桜井健次、応用物理、**78**, 224 (2009).
- [26] 桜井健次、ぶんせき、(2), 86 (2010).
- [27] 桜井健次、ぶんせき、(8), 320 (2015).
- [28] A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau and J. Mimault, J. Appl. Cryst., **22**, 460 (1989)
- [29] A. Naudon, Analusis (France) , **18**, I22 (1992) .
- [30] K. Sakurai, M. Mizusawa and M. Ishii, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 32, 181 (2007) .
- [31] "Quick X-ray reflectivity of spherical samples", Krassimir Stoev and Kenji Sakurai, *Powder Diffraction*, **28**, 105-111 (2013).
- [32] D. Li 筑波大学大学院修士論文 (2016年2月).
- [33] "In-situ X-ray reflectivity measurement of polyvinyl acetate thin films during glass transition", Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **24**, 012013 (2011).
- [34] "Non-equilibrium swelling in spin-coated methylcellulose ultra-thin films: effect on surface topography and film structure", Vallerie Ann Samson and Kenji Sakurai, *Soft Matter*, **8**, 7351-7356 (2012).
- [35] "Hydrophobic switching nature of methylcellulose ultra-thin films: thickness and annealing effects", Vallerie Ann Innis-Samson and Kenji Sakurai, *J. Phys. : Condens. Matter* **23**, 435010 (2011)
- [36] Y. Katasyo, NIMS インターンシップ報告書 (2014年11月).

3. 6. 5 展望

2007年6月に閣議決定された「イノベーション25」では、5つの社会実現へ向けた研究開発ロードマップの1つ、「4. 世界的課題解決に貢献する社会」のなかで、ナノテクノロジー・材料分野の課題として「ナノ領域最先端計測・加工技術」の重要性を指摘し、2011年以降の研究目標(第4期以降)に「物性・機能の計測において、溶液も含むあらゆる環境下における計測をも可能とし、実時間・高

速計測も可能とする要素技術の確立」を挙げている。すなわち、材料イノベーションの観点では、「あらゆる環境下における計測」や「実時間・高速計測も可能とする要素技術」を「マテリアルを合成し機能評価する技術と融合する計測・分析」する視点が重要である。さらに、2015年6月19日に閣議決定された「科学技術イノベーション総合戦略 2015」では、経済・社会的課題の解決に向けた重要な5つの取組の1つとして「III. 我が国の強みを活かし IoT、ビッグデータ等を駆使した新産業の育成」を挙げ、そのなかで「ii) 新たなものづくりシステム」や「iii) 統合型材料開発システム（マテリアルズインテグレーションシステム）」を位置づけ、計測・分析の技術について課題が述べられている。マテリアルのあらゆる大量の知識の集積、ビッグデータベースをも取り込んださらに広い意味での「ものづくりと融合する計測・分析技術」が求められる。

X線・放射光の分野で続々登場する新たな光源技術とその利用技術は、まさにそのニーズにこたえるものである。ものづくりと融合するため、これまで以上に、時間軸を備えた計測技術の側面が重要になってくる。本研究は、いわば、その準備活動としての位置をもっていたと言ってよい。今後、この方向の研究はますます重要性を帯びてくる。時間軸を備えた計測技術のなかでも、本研究でとりあげたような、目の前で時々刻々変化するものをそのまま追跡する（ライブ計測）は、今後、ますます裾野を広げ、応用分野を拡大することが期待される。実のところ、ライブ計測は、単なる in-situ の計測ではない。これまでの in-situ の計測の多くは、温度や雰囲気気等の試料環境をパラメータとしながら通常の実験を行うもので、「ものづくり」側に大幅な譲歩、妥協を強いることが常であった。これまでの多くのX線分光・イメージング計測は、例えば、分光器の角度スキャンや試料のXYスキャンなどを必要とし、非常にゆっくりの in-situ の測定であっても、もちろん有意義ではあるが、時々刻々の変化を追うことは困難であった。試料環境の安定性等も、「ものづくり」の実際の条件とはまるで異なるものが用いられることが多かった。今後は、測定原理や方法の大幅な変更を行ってでも、時々刻々の変化を追ってデータを取得するようなライブ計測が求められる。エネルギー材料等への将来の応用も視野にいたれた固液界面等、他のいかなる技術を使ったとしても計測・解析が難しかった領域で、ライブ計測を実現することは非常に重要である。その技術が成熟すると、マテリアルの研究開発の現場における計測・分析機器のあり方さえも大きく変革される可能性がある。これまでは、専用の分析装置を分析室に設置し、それを前提にした活用が常であった。それが、時間分解能を持ち、あるいは小型・軽量化され、機能評価の装置群に実際に組み込み、目の前で起きている現象の時々刻々の変化を計測（ライブ計測）することができるようになれば、分析室ではない「ものづくり」の現場で、いわゆるオペランド計測が行えるようになる。この文脈では、従来の放射光利用の単純な延長線上ではない、ある種の軌道修正も模索されるようになるだろう。

もう1つの時間軸を備えた計測法は、ミリ秒以下からフェムト秒、もしくはさらに短い時間に至るさまざまな時間スケールでのポンプ・プローブ計測（外部トリガーをポンプ、X線・放射光をプローブとし、両者のタイミングを精密に変化させて行う計測）である。先に述べたライブ計測の時間スケールではとらえることのできない構造相転移や機能発現、各種の反応の詳細な機構の時分割解析を行い、相転移や化学反応の素過程、機能発現の本質に迫ろうとするものである。短パルスレーザーの発達している赤外～可視光～紫外域の光の世界ではポンプ・プローブ計測は既に常識である。短パルスレーザーを持たなかったX線領域では、これまで、相転移や化学反応の before と after はわかっても、その過程はあまりに速過ぎてほとんどわからなかった。繰り返し生じる現象に対象が限られるが、そのマ

NIMS 先端材料計測技術の開発と応用

リアルで何がどのように起きているのか、という物質合成や機能にかかわる根幹的なところを解析できるようになる。これまでも、放射光を用い、100 ピコ秒までの時間分解能で構造変化の素過程を追跡する研究自体は、X線回折法を中心に行われてきている。X線自由電子レーザーの登場によって、時間分解能は3桁もしくはそれ以上向上し、これまでほとんどわからなかった変化が日々研究対象に入る。特に2017年から本格稼働するEuro XFEL やスタンフォードで計画されている新施設 LCLS II のように高繰り返し周波数の光源の登場は大きなブレークスルーをもたらすと期待される。これまでとは比較にならない、圧倒的に短い時間で測定されるため、多数の試料が同じ方法で検討されるようになり、研究分野の大きな発展が期待される。また、X線回折法だけではなく、X線分光・イメージングの分野での超高速測定は、構造変化を引き起こす電荷移動を超高速の動画として描きだせる潜在能力を秘めており、今後の展開が待たれる。

本研究は、上述のような研究をよく準備する位置にあったと総括される。今後、これまでの成果を踏まえ、新たな光源をも視野に入れつつ、新たな技術開発への取り組みを継続し、将来の物質・材料研究に役立てられるようでありたい。