

V 利用研究等の事例

1 利用研究

2008年度は、4本の県有ビームラインを用い、III章で述べたように93件(1,760時間)の利用実験の支援を行った。利用分野の分布(利用時間数の割合)を図1に示す。広い分野で放射光が利用されており、各分野で利用研究の事例が報告されている。

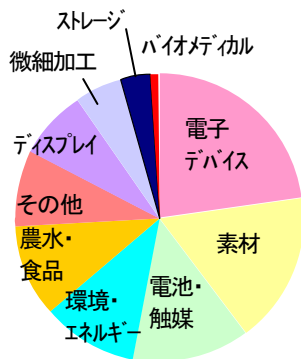


図1 利用分野の分布

ここでは利用研究の事例として、III章の表3に示す利用区分のうち、ナノテク利用、共同研究、整備チーム利用、および地域戦略利用において、様々な利用分野や実験手法の特長を示す観点から5件紹介する。

上記の利用事例のうち1件について2009年3月25日に株式会社日立製作所により以下の通り新聞発表が行われた。

[標題]

高エネルギーのX線を用いた「屈折コントラストX線CT法」により、信号ケーブルの内部構造を可視化

[共同発表者]

株式会社日立製作所

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

国立大学法人筑波大学

日立電線株式会社

財団法人佐賀県地域産業支援センター

九州シンクロトロン光研究センター

[発表の概要]

密度の低い有機材料を高感度で可視化するために用いられている「屈折コントラストX線CT法」を、密度の高い金属材料に対しても透過力の強い高エネルギーのX線に対応させることで、大きく密度が異なる材料で構成される製品を破壊することなく観察することを可能にした。

なお、上記の利用研究事例を含めて利用に関する成果は、XI章 出版物、論文発表等に、タイトル、所属、氏名等をまとめて記載している。

(1) 超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜の
NEXAFSおよびXPSによる化学結合構造の評価
文部科学省 先端研究施設共用イノベーション創出事業交付金

吉武 剛 九州大学大学院総合理工学研究院

近年、直径10 nm以下のダイヤモンド結晶からなる集合体（ダイヤモンド微結晶の間には水素化アモルファスカーボンが存在する）の超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)/水素化アモルファスカーボン(a-C:H)混相膜が、物理的および工業的に注目を集めている。UNCD/a-C:H膜の成長は、単結晶・多結晶ダイヤモンドの研究の延長として、ほとんどが化学気相成長(CVD)法によって行われてきた。それに対して、我々はこれまでの研究で、直径約5 nmの無数のダイヤモンド結晶が水素化アモルファスカーボン(a-C:H)マトリックスに存在するUNCD/a-C:H膜の成長にPLD法を用いて成功している。

UNCD/a-C:H膜の特徴としては、a) ダイヤモンドライクカーボン(DLC)同様に異種基板への成長が可能であること、b) 多結晶ダイヤモンドとは対照的に平滑な膜を有すること、c) 高い温度安定性、d) 膜中に内在する無数のUNCDの粒界により、大きな光吸収係数が発現すること¹⁾やn型化がNドープで容易に実現できること等が挙げられる。UNCD/a-C:H膜は複雑な構造を有するが、特に膜中にUNCD結晶の結晶表面が多く内在することが特徴である。結晶表面はダングリングボンドを有しており、これらの結合状態の具合によりダイヤモンドのバンドギャップ間に新たなエネルギー準位が発現することが理論的に予測されている。特徴d)はこのことに因ると考えられる。結晶粒界を含めた膜の微細構造は大変興味深い。今回、膜内部の化学結合構造を明らかにするため吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)、光電子分光(XPS)、フーリエ変換赤外分光(FTIR)で評価を行った。

UNCD/a-C膜はレーザーアブレーション法により作製した¹⁾。化学結合構造を相対的に比較するために、基板温度550°C、真空中でアモルファスカーボン(a-C)膜を、基板温度が室温で水素圧力53.3 Paで水素化ア

モルファスカーボン(a-C:H)膜を作製した。BL12にて、吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)とX線光電子分光(XPS)の測定を行った。NEXAFSに関しては、炭

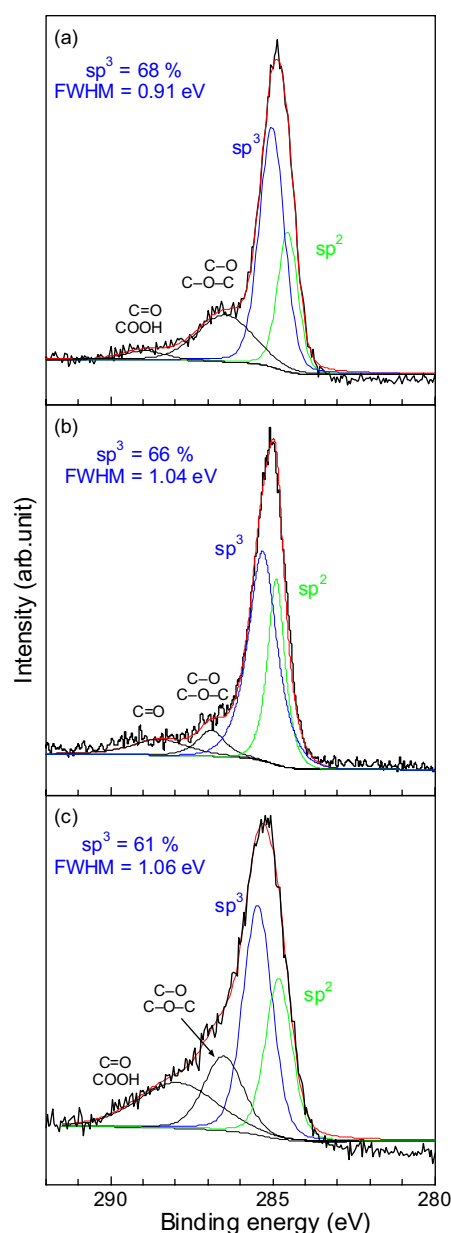


図1 (a) UNCD/a-C:H膜、(b) a-C膜、(c) a-C:H膜のC1s光電子分光スペクトル

素の吸収端を考慮して測定範囲を280 ~ 330 eVとし、全電子収量法(TEY)で測定した。XPSに関しては、炭素の結合エネルギー(285 eV)を考慮して、入射エネルギーを350 eVとして測定を行った。

XPS測定の結果²⁾を図1に示す。測定されたスペクトルはShirley法によりバックグラウンドを差し引いた後、Voigt関数によりピーク分離を行った。XPS測定は、膜表面に極めて敏感なスペクトル計測であり、表面近傍(1 ~ 2 nm)の膜構造を反映する。ピーク分離より、 sp^3 、 sp^2 に起因するピークに加え、286.5 eV付近にC-O、C-O-Cピーク、289 eV付近にC=O、COOHピークが観測された。これらのピークはArイオンスパッタリングにより直ちに消滅することから、膜表面に付着した不純物であると考えられる。ピーク面積から算出した $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ はa-C、a-C:Hではそれぞれ66%、61%であったのに対し、UNCD/a-C:H膜では

68%と最も高い値をとった²⁾。また半値全幅に関してはa-C、a-C:Hで1.04 eV、1.06 eVであるのに対し、UNCD/a-C:H膜は0.96 eVと最も小さな値になることがわかった。これらのことは、膜中に無数存在するUNCD結晶に起因すると考えられる。UNCD結晶の内部は sp^3 結合100%でありUNCD結晶の存在は sp^3 の割合増加に大きく寄与する。また、UNCD結晶の内部は sp^3 結合が正四面体構造を形成するように並んでおり、ランダムなアモルファス中の sp^3 結合より規則的に配列している。規則的な配列はフェルミ準位付近のバンド構造の広がりを小さくし、XPSピークの半値全幅を小さくすると考えられる。

図2に3つの試料のNEXAFSスペクトル³⁾を示す。測定範囲は280 ~ 330 eVとし、330 eVの値でスペクトル強度を規格化した。スペクトルはstep関数でバックグラウンドを差し引いたのち、以下のルールに従いGaussian関数でフィッティングを行った²⁾ : i) ピークプロファイルはだまかに波動関数に対応する。似通った3つの試料の間では大きく変化しないと考えられるので、ピークプロファイルを固定した ; ii) それぞれのピーク位置は主に結合の距離により変化するので、各ピーク位置は3試料間で同じとした。

フィッティングの結果、それぞれ $\pi^*C=C$ 、 σ^*C-H 、 $\pi^*C\equiv C$ 、 σ^*C-C 、 $\sigma^*C=C$ 、 $\sigma^*C\equiv C$ の結合に起因するピークに分離された。a-C膜では $\pi^*C=C$ ピークが他の2サンプルと比べて明らかにブロードになっていることが分かる。2つのピークが重なっていると考える $\pi^*C=C$ ピークは2つに分離した。ボンド長が異なる結合が混在している可能性が高い。

UNCD/a-C:H膜とa-C膜を比較すると、まずUNCD/a-C:H膜では $\sigma^*C\equiv C$ ピークが弱まりa-Cにはない σ^*C-H 結合が現れた。これはUNCD/a-C:H膜中の $\sigma^*C\equiv C$ の一部が水素化されることによって σ^*C-H 結合に置き換わったことによるものである。またUNCD/a-C:H膜には大きな σ^*C-C ピークが見られ、このピークは σ^*C-H と $\pi^*C\equiv C$ と比べて相対的に大きくなっている。この関係は他の2サンプルには見られない特徴である。

その他、3サンプルを比較して次のようなことが分

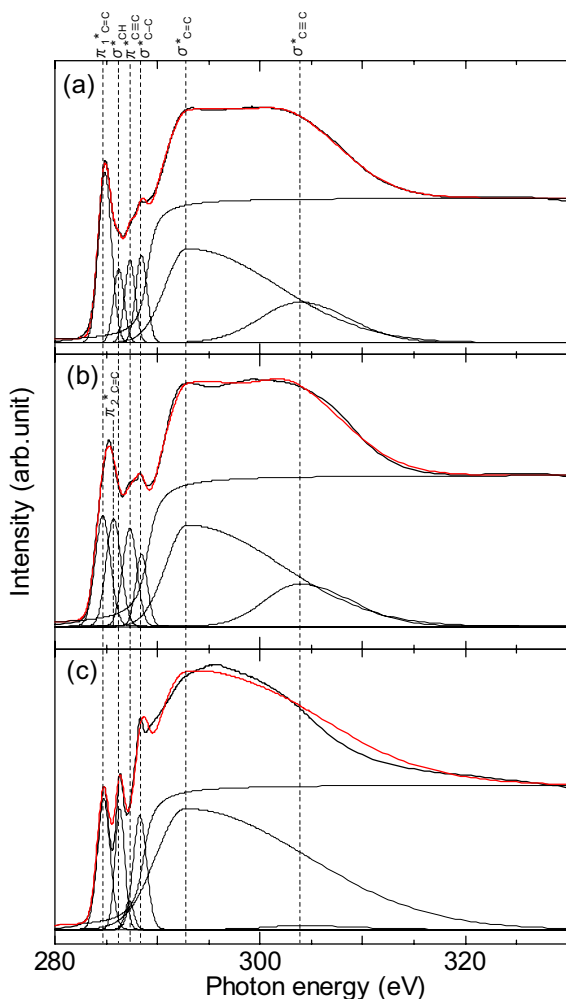


図2 (a) UNCD/a-C:H膜、(b) a-C膜、(c) a-C:H膜のNEXAFSスペクトル

かった：a) 基板温度550 °Cで成長したUNCD/a-C:H膜とa-C膜では、室温で成長したa-C:H膜と比べて強い π^* 、 $\sigma^*C\equiv C$ ピークが観測された。堆積温度の上昇により $C\equiv C$ の結合割合が増えたことが分かる；b) a-C:H膜では、 σ^*C-H と σ^*C-C ピークが π^* 、 $\sigma^*C\equiv C$ ピークと比べて大きくなっている。これは室温で成長したa-C:HがUNCD/a-C:H膜中に含まれるa-C:Hよりも多く水素を含んでいること、およびアモルファス膜中では室温で $C=C$ 結合よりむしろ σ^*C-C 結合を形成しやすいことを表している。

膜中の水素原子の状態 CH_n ($n = 1 \sim 3$) を調べるために行ったFTIR測定²⁾では、UNCD/a-C:H膜が波数2900 cm^{-1} 付近で他とは明らかに異なるプロファイルを示した。ピーク分離による解析の結果、強い sp^3-CH ピークに因ることがわかった。無数のUNCD結晶によって生じた粒界が水素で終端されていることを示唆していると考えられる。

この他、UNCD/a-C:HはBドーピングによりp型化しかつ電気伝導度も大幅に増加する結果を得ており⁴⁾、そのドーピング機構を明らかにするために膜の化学結合構造の評価を進めている。NEXAFS測定で、Bドーピング量の増加にともない粒界中の水素に起因する σ^*C-H 結合が減少する結果を得た。ボロン原子は粒界中の水素もしくはダングリングボンド終端の水素の一部と置き換わったと考えられる。

Nドーピングによるn型化および電気伝導度の大幅な増加も得られており、その起源を解明するため、化学結合構造の評価を進めている⁵⁾。XPS測定から、ドーピングされたNはUNCD結晶間の粒界に集まっている可能性が高い。

産業应用到適する同軸型アークプラズマガンでのUNCD/a-C:H膜の創製を試み成功した^{6,7)}。UNCD結晶が生成していることの確認を、BL15でのX線回折で行った⁸⁾。硬度23 GPa、ヤング弾性率184 GPaの機械特性を得ている。機械特性と化学結合構造との相関を詳細に調べ、機械特性を決定づける因子を調査中である⁸⁾。

参考文献

[1] T. Yoshitake, et al., "Spectral absorption proper-

ties of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **46**, pp. L936 - L938 (2007).

[2] T. Yoshitake, et al., "Near-edge X-ray absorption fine-structure, X-ray photoemission, Fourier transfer infrared spectroscopies of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 020222 (2009).

[3] S. Ohmagari, et al., "Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition", *J. Nanomater.* 2009 876561 (2009).

[4] S. Ohmagari, et al., "Formation of p-Type Semiconducting Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Boron Doping", *Jpn. J. Appl. Phys.* in press

[5] S. Al-Riyami, et al., "X-ray Photoemission Spectroscopy of Nitrogen-Doped UNCD /a-C:H Films Prepared by Pulse Laser Deposition", *Diamond Rel. Mater.* in press

[6] T. Yoshitake, et al., "Structural and physical characteristics of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited using a coaxial arc-plasma gun", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 015503 (2010).

[7] K. Hanada, et al., "Time-Resolved Spectroscopic Observation of Deposition Processes of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by Using a Coaxial Arc Plasma Gun", *Jpn. J. Appl. Phys.*, to be published

[8] Y. Nakagawa, et al., "Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by a Coaxial Arc Plasma Gun", *Mater. Sci. Forum* **638-642**, 2927-2932 (2010).

(2) 屈折コントラストX線イメージング法による有機材料の観察

米山 明男、¹隅谷 和嗣、²山崎 孝則、上田 和浩、¹平井 康晴
(株) 日立製作所基礎研究所、¹九州シンクロトロン光研究センター、
²日立電線(株) 技術本部技術研究所

1. はじめに

屈折コントラストX線イメージング法(DEI: Diffraction Enhanced Imaging)は、X線がサンプルを透過する際に生じたX線の進行方向の僅かなずれを画像化する手法で、吸収による強度変化を画像化する従来の手法に比べて軽元素に対して10倍以上高感度である。このため、短い測定時間で高精細に有機材料や生体試料等を観察することができる。本研究では、上記イメージング法により電線の絶縁材料である発泡ポリマーの観察を行い、材料評価への適用可能性について検討を行った。

2. 屈折コントラストX線イメージング法(DEI)の原理

空間的に密度が不均一なサンプルをX線が透過すると、屈折によりX線の進行方向が $d\theta$ だけ変化する。 $d\theta$ はサンプルによって生じるX線の位相シフト p の空間的な微分 dp/dx の関数として

$$d\theta = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{dp}{dx}$$

で与えられる。ここで、 λ はX線の波長である。したがって、 $d\theta$ を検出し積分することによって、位相シフト p (密度に比例)を求めることができる。

$d\theta$ は一般に数 μrad 程度と非常に小さいため、単結晶によるX線の回折などを利用して検出する必要がある。図1に示すようにサンプルの下流に単結晶(アナライザー結晶)

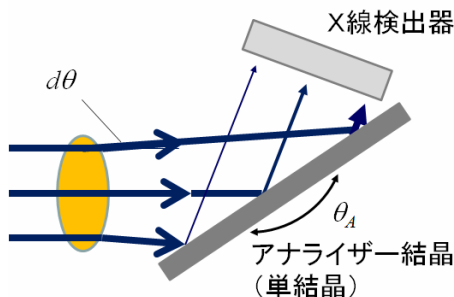


図1 DEIの原理。アナライザー結晶による回折X線の強度変化から $d\theta$ を検出する

ライザー結晶)を設置し、X線の入射角 θ_A をブラッグ角 θ_B から極僅かだけ低角の θ_L あるいは高角の θ_H に設定する。 $d\theta$ が0における回折X線の強度を I_r とすると、 θ_A が θ_L の場合、 $d\theta > 0$ では I_r が増加し、逆に $d\theta < 0$ では減少することになる(θ_A が θ_H の場合は、 I_r の増減が反対になる)。したがって、回折X線の強度変化から $d\theta$ を求めることができる[1]。しかし、 θ_A が1点だけでは回折X線の強度変化が $d\theta$ の変化によるものか、サンプルの吸収によるものか区別することができない。このため、一般にはアナライザー結晶を θ_B の近傍で回転させ、複数の角度で取得した強度から $d\theta$ を計算により求める[2]。

3. イメージングシステム

図2に本観察に使用したイメージングシステムの概要を示す。本システムは、非対称結晶、サンプルホルダー、アナライザー結晶、二次元画像検出器から主に構成される。システムに入射した放射光は、非対称結晶で縦方向に拡大されたのち、サンプルホルダーによって保持されたサンプルに入射する。サンプルを透過したX線は、アナライザー結晶で回折され、画像検出器で $d\theta$ の分布像として検出される。観察視野は最大で横40 mm、縦10 mmである。

非対称結晶には非対称度が8.5度の表面にメカノケミカル研磨を施したSi(220)の結晶を用いた。X線のエネルギーが13.4 keVの場合、縦方向の拡大率は11倍であ

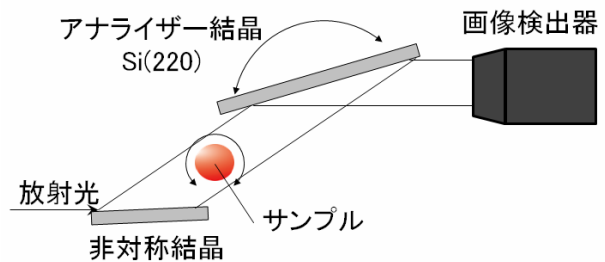


図2 イメージングシステムの概要。非対称結晶、サンプルホルダー、アナライザー結晶、検出器から構成。

る。アナライザー結晶にはSi (220)の対称結晶を用い、タンジェンシャルバーを用いた回転精度1/100秒のゴニオメータにより高精度に θ_A の制御を行った。サンプルは水平方向から保持する構成とし、Computed Tomography (CT)による3次元断層撮影では、サンプルを水平に回転させるようにした。2次元の画像検出器として、蛍光体にGd₂O₂Sを使用したレンズカップリングのCCDカメラを用いた。画素数は1300×1000、実効ピクセルサイズは20 μm、転送レートは6 frame/secである。

4. イメージング結果

上記システムをBL-15に設置し、エネルギー13.4 keVのX線を用いて、電線の絶縁材料である発泡ポリマーの三次元観察を行った。その結果を図3に示す。X線のエネルギーが比較的低いため、銅線等を取り除き、ポリマー単体で観察を行った。アナライザー結晶のスキャン数は19、CTのプロジェクション数は200、1枚の回折像の露光時間は3秒、合計の測定時間は4時間である。この結果から、内部の気泡を非常に鮮明に可視化できていることがわかる [3]。

図4(a)には図3のスライス断面像を、(b)には同一線量の従来法によって得られた同一の断面像を示す。(a)では大きさ100 μm程度の気泡まで可視化でき、また、輪郭も鮮明で気泡のサイズ等の解析も可能と考えられる。一方、(b)ではX線のエネルギーが比較的低いため気泡の外形を捉えることはできるが、輪郭がぼやけており、定量的な解析の適用は難しいと考えられる。両画像のS/Nを計算した結果、(a)は40であるのに対して、(b)では5程

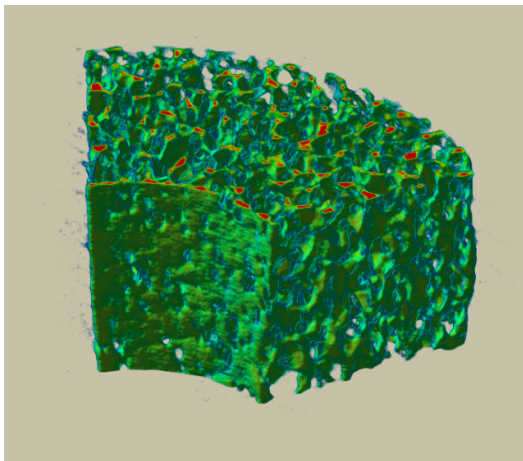


図3 発泡ポリマーの3次元ボリュームレンダリング像。

度であった。従って、今回使用したシステムの条件では、DEIの感度は従来法に比べては8倍程度高いと考えられる。

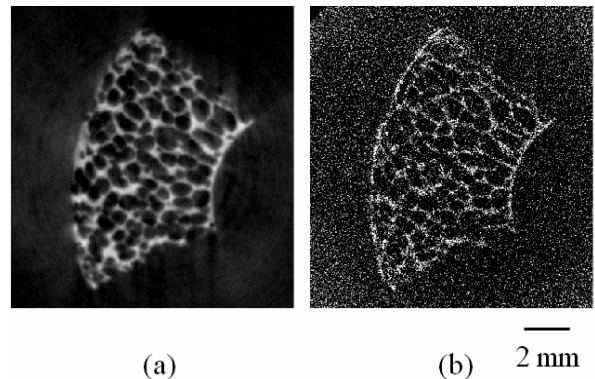


図4 (a)本手法による発泡ポリマーの断面像、
(b)従来法による同一サンプルの同一断面像

5. まとめ

屈折コントラストX線イメージング法を用いて高分子材料（発泡ポリマー）の観察を試みた。この結果、高精細な三次元像の取得に成功し、本手法がポリマーを含めた有機材料の評価に有効であることがわかった。今後は、発泡ポリマーの構造と電気的な特性との関連について評価を行うと同時に、各種有機材料への適用を試みる予定である。

参考文献

- [1] T. J. Davis *et al.*, Nature 373, 595 (1995).
- [2] I. Koyama *et al.*, Jap. J. Appl. Phys. 44, 8219 (2005).
- [3] 米山明男他, 第3回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会,60 (2009).

(株)日立製作所 基礎研究所
米山 明男

(3) 軟 X 線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システムの開発と性能評価

栗崎 敏, 迫川 泰行, 脇田 久伸 福岡大学理学部

1. 序論

水溶液中の金属イオンや金属錯体などの立体構造や電子構造を明らかにするために、X 線吸収分光法がしばしば用いられている¹⁾。しかしながら、一般に軽元素の XANES スペクトルは軟 X 線を用いるため測定試料を超高真空下(1×10^{-6} Torr 以下)で測定する必要がある。そのため、生体試料や水溶液中の軽元素の XANES スペクトル測定は非常に困難である。これまで、Wilson²⁾や Aziz³⁾らにより溶液中の軽金属の軟 X 線 XANES スペクトル測定が行われている。しかしながら、これらの方法では温度、圧力などの物理条件を変化させた測定や、生体試料などの真空下におけない試料の測定は困難である。このような測定を行うには試料周りが大気圧であることが望まれる。そこで本研究では、新たに開発した生体試料用の新規溶液セルシステムを用い塩化ナトリウム水溶液の Na-K XANES スペクトル測定を行う。得られた結果を DV-X α 分子軌道法を用いて解析し水溶液中のナトリウムイオンの溶存構造解析をおこない、今回作製した溶液セルシステムの性能評価を行う。

2. 実験

2-1 軟 X 線分光スペクトル測定システムの開発

今回開発した溶液セルシステムの構成を Fig. 1 に示す。本装置の特徴は、軽元素の XANES スペクトルを大気圧下で測定可能な点である。また、この溶液セルは 7 軸の可動試料ステージを有しており生体試料のイメージング測定にも対応可能である。

本装置の光路内の圧力は、真空ポンプを使って約 1.0×10^{-7} Torr に保つようにしている。その真空パスの末端(コリメータ先端)には窒化ケイ素(Si_3N_4)薄膜の窓を有したケイ素基盤 (Fabrication Services & Technology Ltd.) を Torr Seal を用いて固定している。ケイ素基盤の大きさは 5mm 四方で厚みは 381 μm である。その中央に位置する窓の大

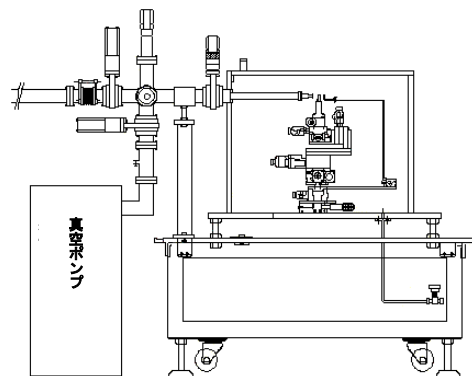


図 1 溶液セルシステムの構成図

きさは 1.5mm 四方で厚みは 150nm である。真空パスの末端から試料ステージの全体は、アクリルとアルマイト製のケースで覆われている。これにより、ケース内の空気を He ガスに置き換えることが出来る。

2-2 XANES スペクトル測定

測定試料の塩化ナトリウム(和光純薬 特級試薬)は精製せずそのまま使用した。塩化ナトリウムの粉末を蒸留水に溶かし 5.0M 水溶液を調製した。低濃度溶液は 5.0M 水溶液を蒸留水で希釈し調製した。水溶液試料の測定は室温で溶液セルシステムを用いて蛍光法で行った。試料測定の際には、溶液セルシステムのケース内にヘリウムガスを流し、ケース全体を暗幕で覆った。測定は Na K XANES スペクトルを 1065~1085eV の範囲で、0.2~0.5eV の間隔で、各測定点を 3 回積算し行った。

3. 結果と考察

図 2 に溶液セルシステムを用いて測定した、約 1.0~5.0 M の濃度の NaCl 水溶液の Na K XANES スペクトルを示す。得られたスペクトルは粉末試料の XANES スペクトルと形状が異なっており、今回作製した溶液セルシステムは水溶液中の軽元素の XANES スペクトル測定が可能であることが示された。また、1.0~5.0M までの濃度で有意な XANES スペクトルが得られ、現状において本システムを用

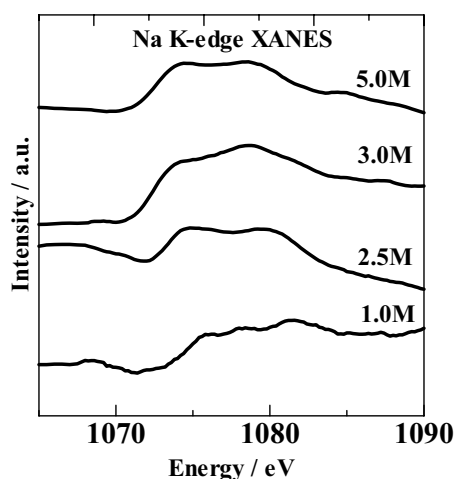


図2 各濃度で測定した塩化ナトリウム水溶液のNa K XANES スペクトル

いた際のナトリウムイオンの検出下限は約 1.0M であることが示された。

1.0~5.0 M の NaCl 水溶液の XANES スペクトルを比較すると 2.5~5.0M までは XANES スペクトルの形状やピーク位置に大きな変化は観測されていない。しかしながら、1.0M の場合得られた XANES スペクトルは他の XANES スペクトルと比較してピーク位置や形状が異なっている。濃度変化により Na K XANES スペクトルが変化することは E. F. Aziz らによっても報告されている³⁾。Aziz らは、ドイツ・ベルリンの放射光施設 BESSY-II を用いて、NaCl 水溶液の Na K XANES スペクトルの測定を行い、測定試料の濃度が薄くなるにつれメインピークが 2 本から 3 本に分裂しピークシフトが生じると報告している。一方、われわれの測定結果は、濃度が 1.0M のときにメインピークが 3 本に分裂しており Aziz らの結果と同様の結果が得られた。

そこでこの濃度変化による XANES スペクトルの形状変化の原因を明らかにするために水溶液中のナトリウムイオンの溶存化学種として報告されている $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルを用いて DV-X α 分子軌道計算法を用いて、塩化ナトリウム水溶液中の Na-K XANES スペクトルの解析を行った。 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルを用いた理論スペクトルはすべての濃度範囲において実測スペクトルを十分には再現しなかった。一方、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルを用いた理論スペクトルは 5.0-2.5M の実測スペクトルを再現していないが、1.0M の実測スペクトルのピーク

位置や形状をほぼ再現している。そこで 2 つのモデルの存在比を変化させた混合スペクトルを作成し 2.5M と 1.0M の実測スペクトルとの比較を行った (図 3)。得られた混合スペクトルは $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比が高くなるにつれて、1082 eV 付近のピークが徐々に増加し、1080 eV 付近のピークが低エネルギー側にシフトしている。また、1074 と 1077 eV 付近の 2 本のピークは 1075 eV 付近の 1 本のピークに変化している。その結果、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの比が 0.5:0.5 近辺では比較的 2.5M の実測スペクトルのピーク位置を再現している。一方、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比が $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ のモデルの存在比より高くなった場合には 1.0M の実測スペクトルを良く再現している。

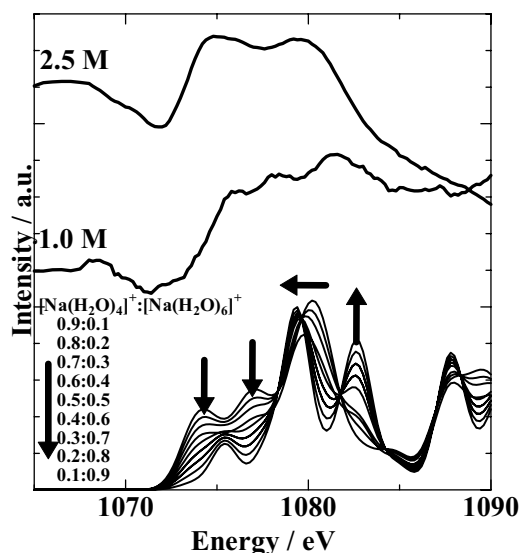


図3 塩化ナトリウム水溶液中のNa-K XANES スペクトルと理論 XANES スペクトル

これらの結果から、水溶液中では $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O}_4)]^+$ と $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の二つの錯体種が平衡状態で存在し、高濃度溶液では $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の濃度が増加する方に平衡が傾き、低濃度になると $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ が主成分となる方向に平衡が傾くことが明らかとなった。

参考文献

- [1] T. Kurisaki et al., Ancl. Sci., **24**, 1385 (2008)
- [2] K. R. Wilson et al., J. Phys. Chem., **B105**, 3346 (2001)
- [3] E. F. Aziz et al., J. Chem. Phys. **124**, 114502 (2006)

(4) 有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発

文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金

白石 敦則、吉田 秀治、寺崎 信、勝木 宏昭 佐賀県窯業技術センター

1. はじめに

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされていない。陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明することにより、任意に陶磁器の発色を安定して再現することが可能となると考えられる。また、発色メカニズム解明によって新たな陶磁器の発色技術を創造する可能性があり、陶磁器に新規発色による付加価値を付与することが期待できる。本研究では、シンクロトロン光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。陶磁器の発色材には古くから遷移金属が利用されているが、代表的な発色材である鉄は釉薬や下絵付け、上絵付けの発色材として広く用いられ、焼成条件やガス雰囲気などにより赤、黄、緑、青、黒等の様々な色を示す。この中でも、酸化鉄を釉薬に添加して発色させた青磁釉は代表的な色釉の一つで、釉の組成や焼成条件（還元濃度、温度、時間）によって青色、暗緑色、黄緑色・・・等に発色が大きく変化する（図1）。



図1 青磁釉の発色変化の例

青磁釉の発色は、釉（ガラス）中に含まれる鉄が発色を呈している。従って今回の実験では、焼成時の還元ガス濃度の変化や基礎釉の変化による青磁釉の発色変化と青磁の発色源である鉄の状態変化（価数変化、隣接原子間距離等）の関連を調べることにした。

2. 実験方法

表1に示す4種類の組成（ゼーゲル式）の基礎釉にFe₂O₃を2wt%添加させ青磁試験用釉薬を作製した。

表1 青磁試験用基礎釉組成

MG	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.4CaO 0.3MgO 0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
CA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7CaO 0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
SR	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7SrO 0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
BA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7BaO 0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

これらの釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、ガス炉によって、還元ガス濃度を変化させ1300℃焼成を行い、評価用青磁試料を作製した。また、この青磁試験用釉薬をろつぽに入れ、上記の評価用青磁試料同様に1300℃焼成し、これを粉砕して軟X線測定用の釉試料（ガラス粉末）を作製した。

これら試料を用い、青磁の発色に影響を及ぼしているFeの状態を調べるため九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)でXAFS測定を行った。

青磁釉試料のFe K-edgeのXAFS測定(Lytle検出器使用)は陶板形状の青磁釉試料を用い行った。また、ガラス粉末状の青磁釉試料を用いFeのL₃-edgeのXAFS測定を行った。

XAFS測定データ解析はリガク製のXAFS解析ソフトウェアREX2000を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1 発色変化

今回の測定では、表1に示した組成のタルク釉(MG)、石灰釉(CA)、バリウム釉(BA)、ストロンチウム釉の青磁釉試料(SR)を用いた。これら試料全て、焼成時の還元ガス濃度が高くなることで黄色→青色に変色した。

また、基礎釉のアルカリ土類金属を変化させた場合、アルカリ土類成分であるMg, Ca, Sr, Baと原子量が大きくなるほど、青磁釉の発色が黄緑→青に変化した。

3-2 Fe K-edge XANES

(1) 還元ガス濃度の影響

図2にCA釉を用い焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した青磁釉試料および標準物質の高純度 Fe_2O_3 、 FeO 試料のFe K-edge XANESパターンを示す。これから焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が、Fe K-edge XANESの立ち上がりが低エネルギー側にシフトしている事がわかる。

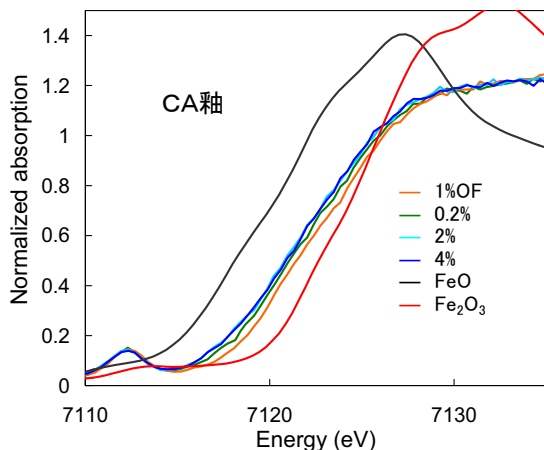


図2 Fe K-edge XANES 測定結果
(還元ガス濃度の影響)

これは、焼成時の還元ガス濃度が高い試料（より青い釉）が、鉄の2価の状態（ FeO ）に近づいていることを示す。また、他の3種類の基礎釉試料（MG釉、SR釉、BA釉）でも同じ傾向であった。さらにCA釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した青磁釉試料中の鉄のK端のEXAFS測定の結果から、焼成時の還元ガス濃度が高い試料（より青い釉）の方が隣接原子数（酸素と仮定した場合）が減少する傾向を示した（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ ）。従って、同一組成の青磁釉の場合は、一般的に言われている「青磁釉中の鉄の一部は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が3価から2価に変化する。これによって青磁釉の発色が黄色から青（緑）色に変化する。」ことをXAFS測定でも確認することができた。

(2) 基礎釉組成の影響

基礎釉組成の変化によっても青磁釉の発色は大きく異なる。これは基礎釉の違いによる鉄の価数変化

が起きていることや、鉄原子の周りの構造の変化によって鉄の3d軌道のエネルギー準位差に変化が起き、光の吸収波長が異なるため¹⁾等が言われている。そこで、基礎釉組成の違いによる青磁釉中の鉄の状態変化をXAFS測定によって調べた。

図3に基礎釉を変化させて作製した青磁釉中の鉄のK端のXAFS（XANES）測定結果を示す。この結果から、より青色が強い試料（BA釉）が鉄のXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、鉄の価数が3価（ Fe_2O_3 ）により近づいている。これは前述の同一組成青磁釉で還元ガス濃度を変化させた場合（より青色を呈する試料の方が鉄のXANESの立ち上がりが低エネルギー側にシフトする）と逆の結果になった。従って、基礎釉の違いによる青磁釉の発色の変化（黄緑色→青緑色）は、鉄の価数変化だけの影響ではないと思われる。今後、これら試料の鉄のK端のEXAFS測定を行い、デー

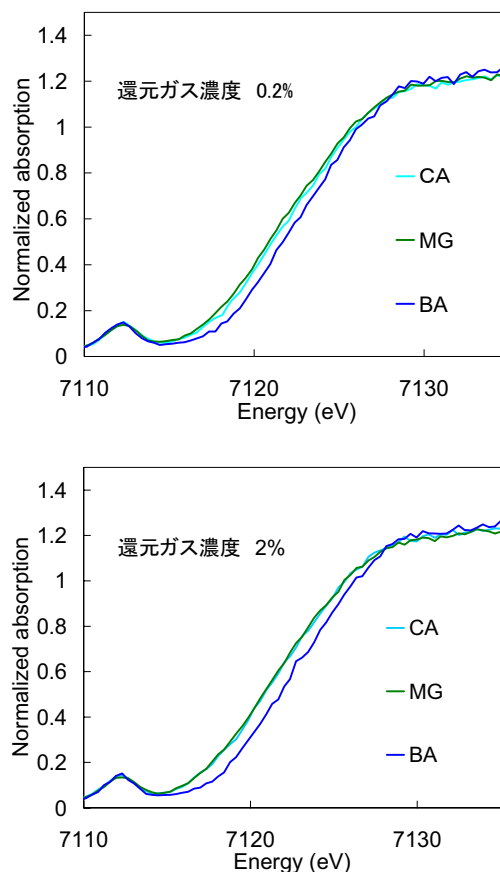


図3 基礎釉の変化による青磁釉のXANES結果
(還元ガス濃度 上; 0.2%, 下; 2%)

タ解析によって鉄原子と隣接原子の原子間距離の変化等を調査し、色変化との関係を調べる予定である。

3-3 Fe L3-edge XANES

図1の結果から焼成時の還元ガス濃度変化により、Fe K-edge XANESの立ち上がりが低エネルギー側にわずかにシフトし、鉄の価数が変化している事がわかったが、この事をより明確に証明するため、より鉄の3d電子の状態が反映されるFe L3-edge XANESを測定した。

図4に同一種類の釉で焼成時の還元ガス濃度を変化させた試料(CA釉)のFe L3-edge XANESパターンを示す。

これから還元ガス濃度が高い試料が約707eVの吸収ピークが大きくなっているのに対し、酸化焼成の試料は、約709eVの吸収ピークが大きくなっている。このエネルギーの変化と発色変化の関連性を今後確認して、鉄の価数等の状態変化との関連性を調べていく予定である。

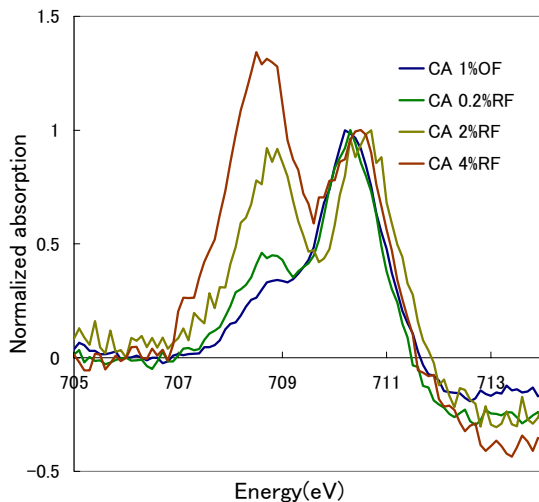


図4 Fe L3-edge XANES 測定結果
(還元ガス濃度の影響)

4. まとめ

同一の釉組成の場合、青磁釉は焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって発色が黄色→青(緑)色に変化する。XAFS測定の結果から青磁釉中の鉄は焼成時の還元ガス濃度が大きくなることによって価数が3価から2価に変化していると考えられる。これが青磁釉発色の変化要因と推察される。

一方、青磁釉(基礎釉)のアルカリ土類金属を変化させた場合は青磁釉中のアルカリ土類金属の原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色→青緑色に変化する。XAFS測定の結果から、青磁釉の発色は発色源である鉄のただ単なる価数変化のみが発色を支配しているのではないという結果になった。

青磁釉の色変化の要因として、鉄原子の周りの構造変化が起因している可能性があるため、今後、これらをXAFS測定によって解析し、青磁釉の発色変化と鉄の状態変化の関連性を調べる予定である。

5. 謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトロン光研究センター副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の石地氏、瀬戸山氏、隅谷氏をはじめ九州シンクロトロン光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。御礼申し上げます。

参考文献

[1] 高嶋廣夫、陶磁器釉の科学

(5) 茶におけるシンクロトロン光の利用法に関する研究
 文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金

明石 真幸、宮崎 秀雄 佐賀県茶業試験場

1. はじめに

シンクロトロン光の利用により非破壊での無機元素分析や、これまで困難であった各部位における元素の分布を把握することが可能であるが、茶や果樹などの永年作物において、シンクロトロン光の利用はほとんどされていないのが現状である。そこで、シンクロトロン光の特性を活用した蛍光X線分析法による、「茶」の新しい評価技術について検討した。

2. 材料および方法

2-1 供試試料

佐賀県内3産地（嬉野市、武雄市、唐津市）の品評会出品茶（2008年度、蒸し製玉緑茶、品種は‘やぶきた’）を供試した（n=11）。

2-2 蛍光X線分析試料の作成

荒茶サンプルをサイクロンミル（UDY）で粉碎し、200mgを精秤した後、錠剤成型器（日本分光）を用いて数種の整形条件で錠剤化した¹⁾（図1）。

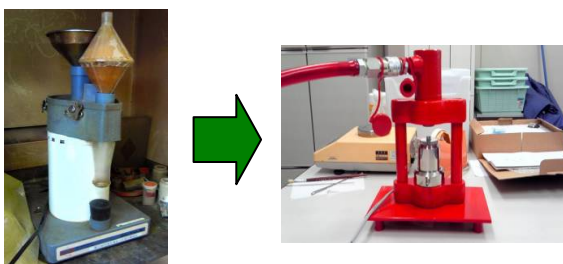


図1 試料作成方法

2-3 シンクロトロン光を利用した蛍光X線分析

SAGA-LSビームライン（BL15）において、試料にシンクロトロン光（12keV）を300秒間照射し、発生する蛍光X線をSiマルチカソードX線検出器（試料と検出器の距離は15mm）で検出した（図2）。

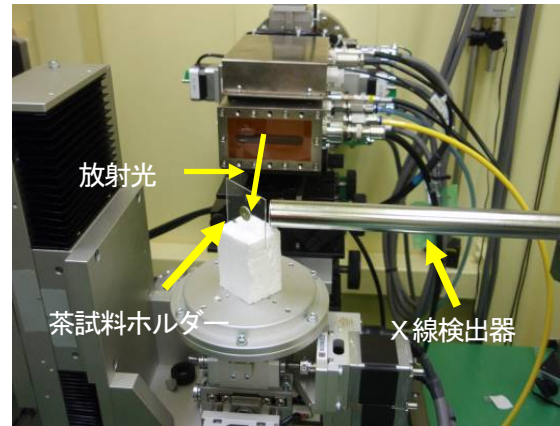


図2 蛍光X線分析の様子

2-4 ICP発光分光分析（ICP-AES）

粉碎試料0.5gを秤量し、マイクロ波分解装置（Multiwave3000）で酸分解後、乾固させ、硝酸0.5mLに溶解し水で10mLに定容した。その後、ICP-AES装置（Optima4300D）で無機成分を定量した¹⁾。

3. 結果

3-1 試料作成条件が蛍光X線分析結果に与える影響

同一の荒茶サンプルを用いて、錠剤化時、加圧力および処理時間を変化させて分析試料を作成し（表1）、蛍光X線分析を行った結果、得られた蛍光X線スペクトルに有意な差は認められなかった（図3）。

表1 試料作成条件

条件	加圧力 (MPa)	処理時間 (min)	成形後厚さ (mm)
1	20	10	1.927
2	20	10	1.927
3	20	10	1.927
4	20	10	1.938
5	20	10	1.933
6	20	10	1.936
7	30	10	1.930
8	30	5	1.944
9	40	10	1.933
10	40	5	1.936

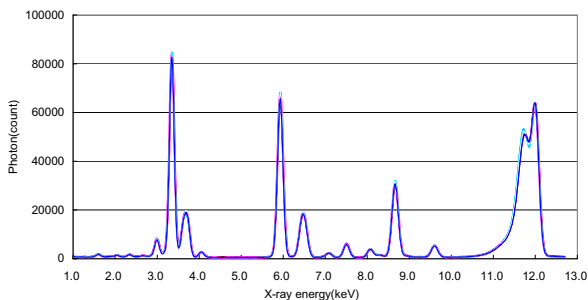


図3 分析の再現性および試料作成条件の影響

3-2 茶の蛍光X線スペクトル

それぞれの荒茶サンプルにおいて、1keV-12keVの範囲で蛍光X線を検出した結果、7元素(K、Ca、Mn、Fe、Ni、CuおよびZn)の蛍光X線スペクトルを検出した(図4)。K、Mnで高いピークが得られ、特にMnについては、試料間の差が大きかった。

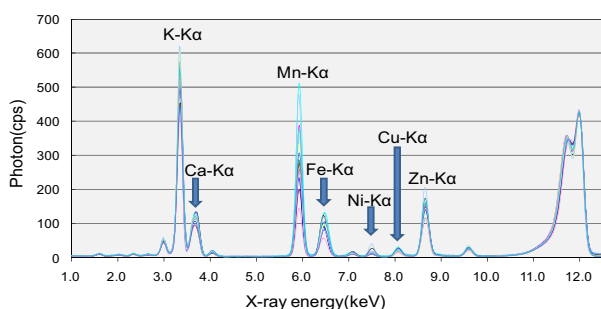


図4 茶の蛍光X線スペクトル (n=11)

3-3 蛍光X線分析とICP-AES分析の比較

蛍光X線分析とICP-AES分析の分析値の相関関係は元素によって異なり、4元素(Mn、Fe、Ni、Cu)については1%水準で、Caについては5%水準で有意な正の相関が認められた。K、Znについては有意な相関は認められなかった(表2)。

表2 蛍光X線分析とICP-AES分析による分析値の相関 (n=11)

元素	蛍光X線分析値							
	K-Kα	Ca-Kα	Mn-Kα	Fe-Kα	Ni-Kα	Cu-Kα	Zn-Kα	
ICP 分析 値	K	0.15	0.13	0.41	0.45	0.05	0.00	0.25
	Ca	0.10	0.72*	0.26	0.26	0.43	0.42	0.27
	Mn	0.43	0.15	0.93**	0.30	0.26	0.36	0.49
	Fe	0.10	0.02	-0.06	0.87**	0.35	0.31	0.32
	Ni	0.60	0.58	0.33	0.22	0.97**	0.68*	0.68*
	Cu	0.10	0.19	0.18	0.08	0.48	0.92**	0.16
	Zn	0.26	0.15	0.16	-0.11	0.73*	0.59	0.48

注) *は5%、**は1%水準で有意であることを表す。

3-4 蛍光X線分析による原産地判別

蛍光X線分析によって得られた7元素の分析値を説明変数とし、産地の異なる3群(嬉野市、武雄市、唐津市)の試料について判別分析を行った結果、明瞭に判別が可能であった²⁾(図5)。

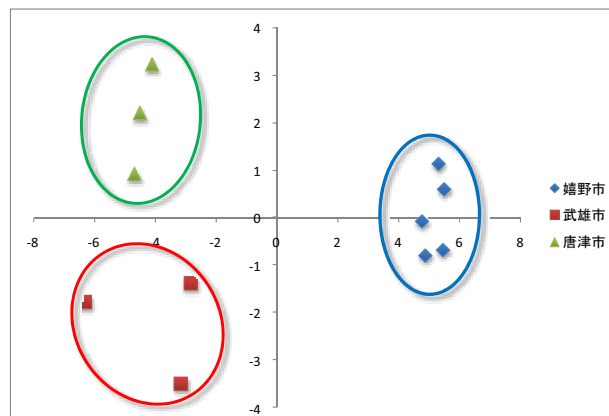


図5 蛍光X線分析による佐賀県内茶産地の判別結果

5. まとめ

シンクロトロン光を利用した茶の蛍光X線分析では、分析時に酸処理等の必要が無く、測定が比較的簡便かつ短時間に行えることから、原産地判別や品質評価への利用が期待される。本試験では、シンクロトロン光を利用した蛍光X線分析とICP-AES分析の測定値から、測定方法の違いによる特徴が確認されており、分析値の取り扱いについては検討を要する。

今後は、茶の品質・成分について、現在行われている官能審査および各種分析との比較を行い、シンクロトロン光を用いた新しい品質評価技術を確立したい。

参考文献

- [1] 明石ら：茶業研究報告,108(別).134~135.2009
- [2] 宮崎ら：日本食品科学工学会西日本支部等合同学会要旨集,81.2009

2 試験研究

当研究センターの 2008 年度の試験研究について報告する。

1. 研究テーマ等

1-1 放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進事業

2007 年度から、佐賀県が、文部科学省の放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進事業を受託事業として実施しているが、その 1 つである試験研究事業の中の、シンクロトロン光利用技術の研究については、県から当研究センターに再委託がなされた。

実施されたテーマを表 1 に示す。

表 1 研究テーマ

テーマ名	主体
X 線利用計測技術高度化のための試験研究	ビームライングループ
軟 X 線利用計測技術高度化のための試験研究	ビームライングループ
電子蓄積リング最適化・高度化のための試験研究	加速器グループ

1-2 科学研究費補助金

研究センターは、2006 年度から、科学研究費補助金取扱規程による学術研究機関の指定を受けており、研究員は科学研究費補助金の応募が可能である。2008 年度の補助金交付決定分は表 2 のとおり。

表 2 補助金交付決定を受けた研究

研究種目	研究課題名	研究代表者
若手研究 B	多電子相関解析で探る原子分子の多重電離ダイナミクス	金安達夫

2. テクニカルレポート

研究等により新たな知見が得られた場合、テクニカルレポートとして研究員から報告を受けることになっている。

報告件数は 2008 年度は 2 件であった。

表 3 テクニカルレポート一覧

内容	報告者
放射光干渉計によるビームサイズ測定	高林 雄一
白色 X 線トポグラフィーの立ち上げ・デモ実験	石地 耕太朗 川戸 清爾