

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：84314

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14659

研究課題名（和文）規則性多孔質ナノ構造を有する新規X線光学素子を用いたX線回折イメージング法の開発

研究課題名（英文）Development of Full field XRD (FFXRD) imaging method using X-ray optical elements with regular porous nanostructures

研究代表者

山梨 眞生 (YAMANASHI, Masaki)

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・次席研究員

研究者番号：80802610

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：材料表面近傍の広視野領域に対する結晶構造分布を高空間分解能かつ短時間に可視化する技術（X線回折イメージング）の実現を目指し、電気化学的アプローチからアノード酸化法（ポーラス型）による新規X線光学素子を提案した。具体的には、試料の広視野領域から発生するX線を取り込める素子面積、細孔以外に入射するX線を透過させない膜厚、ナノスケールの細孔径をもつポーラス型アノード酸化皮膜の作製を検討した。作製した酸化皮膜をX線回折装置に組み込んだ結果、X線回折イメージング法として空間分解能が向上することを実証し、さらに、相変態や酸化のような金属材料の結晶構造分布変化のその場観察へと応用させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、アノード酸化法により作製したポーラス型アノード酸化皮膜をX線光学素子として提案し、X線回折イメージング法としての性能を向上させた。従来、X線光学素子として一般的に用いられてきた機械工作によるガラスキャピラリの細孔はマイクロスケールであり、製造限界上、空間分解能の向上に制限があった。また、酸化皮膜の用途としてX線光学素子に利用する着想はなかった。よって、電気化学的アプローチによるナノスケールの細孔をもつX線光学素子の開発は、極めて独創的な原理に基づいており、学術的意義は大きい。さらに、本研究は実験室環境で実現可能であり、広範な分野の研究者が利用可能なことから社会的意義が高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, a novel X-ray optical component employing anodic oxidation (porous type) was proposed to achieve high spatial resolution and rapid visualization of crystal structure distribution in the wide-field of vicinity near material surfaces for the analytical area (X-ray diffraction imaging). Specifically, the study examined the fabrication of a porous anodic oxide film with nanoscale pore diameter, the area of the component capable of capturing X-rays emitted from the wide-field region of the sample, and the film thickness to prevent penetration of X-rays except those from pores. As a result of incorporating the fabricated oxide film into the X-ray diffraction apparatus, it was demonstrated that the spatial resolution improved as an X-ray diffraction imaging method. Furthermore, this was further applied to enable in-situ observation of changes in crystal structure distribution of metal materials such as phase transformation and oxidation.

研究分野：X線分析

キーワード：X線イメージング X線光学素子 X線回折 アノード酸化 ポーラス型

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属材料の製造過程に生成する μm サイズの微細介在物(酸化物や硫化物など)の解析など、巨視的な化学反応下における微細領域の結晶構造分布観察、すなわち広視野領域を高空間分解能に解析するといった、さらなる X 線回折イメージング技術の高度化に対する要請が高まっている。これに応えるには、高空間分解能化、広視野化、短時間化の3つを同時に達成する必要があり、X 線回折装置の光学系に X 線光学素子の一つである素子面積の大きなガラスキャピラリーを活用した X 線回折イメージング法の開発が取り組まれてきた。ガラスキャピラリーは、ガラスを熱し、引き伸ばす工程を経て作られた細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 程度のガラス単管を束ねたハニカム構造をもち、ここを通過する X 線が微細かつ平行化されることで試料の位置情報が保持される。高感度な二次元検出器と組み合わせることで広視野領域の結晶構造分布を短時間に得られたものの、光学系配置や検出器の受光素子サイズの影響から X 線の拡がりを抑制しきれず、空間分解能は数 $100\ \mu\text{m}$ となり、マクロな解析しかできなかった。高空間分解能化を実現するためには、細孔径を小さくすることで X 線の拡がりが抑制できると考えられる。しかし、ガラスキャピラリーの製造過程においてガラス管を物理的・機械的に工作して束ねるという工程に頼らざるを得ず、今以上の微細化は技術的に限界である。つまり、X 線回折イメージング技術の高度化には、回折 X 線の位置情報を保持しつつ、より微細化が可能な新しい X 線光学素子が必要である。

2. 研究の目的

上記課題を解決するために、機械工作に頼らない電気化学的なアプローチであるアノード酸化法により作製した規則性多孔質ナノ構造を有するポーラス型アノード酸化皮膜の X 線光学素子への活用を提案する。アノード酸化法(ポーラス型)は電解液中で電気化学反応により電極表面の金属を金属酸化物へ変換すると同時に、ナノスケールの細孔が無数に配列した多孔質酸化皮膜を自己規則的に形成できる。また、この酸化皮膜はガラスキャピラリーと同様に規則性ハニカム構造をとるため、次のような革新的な特徴を付与した X 線光学素子になりうる。

<新規 X 線光学素子としての特徴>

- ・ 規則性多孔質ナノ構造を有し、細孔径が数 $100\ \text{nm}$ 以下かつ開口率がガラスキャピラリーと同等以上なこと(60%以上=細孔径/細孔間距離が0.6以上)。
- ・ 広視野領域に対応可能な素子面積を有すること(直径 $10\ \text{mm}$ 以上)。
- ・ 位置情報の保持のため、細孔内以外に入射する回折 X 線を透過させない膜厚を有すること。

したがって本研究では、ポーラス型アノード酸化皮膜による新規 X 線光学素子の作製法を確立し、X 線回折イメージング法への応用を図ることを目的とする。3つの特徴(細孔径と開口率、素子面積、膜厚)を満たす皮膜作製法を確立するとともに、X 線回折装置に組み込み、分析特性を評価することで本イメージング法の有効性、特に高空間分解能の達成を実証する。

3. 研究の方法

本研究では線光学素子への応用を視野に規則性多孔質ナノ構造を有するポーラス型アノード酸化皮膜の作製法を検討し、作製した皮膜を X 線回折装置に組み込み、X 線回折イメージング法としての分析特性を評価した。具体的には、以下の(1)、(2)の研究に取り組んだ。

(1) X 線光学素子の特徴を満たすための基材探索とポーラス型アノード酸化皮膜の作製法の検討
通常、バルブ金属と呼ばれる Al や Ti、W などにおいてポーラス型アノード酸化皮膜が形成される。これまでの研究成果から最も先行研究例のある Al(99.99%以上)を基材として選択した。

X 線光学素子の性能向上に有効な要因は、細孔径の微細化、素子面積の大面積化、厚膜化、の3つであることから以下の作製方針を採用した。細孔径はアノード酸化時の電解液種や電圧に依存するため、比較的低い電圧で細孔径 $100\ \text{nm}$ かつ開口率 60%以上を達成できる硫酸やしゅう酸を電解液の候補とした。また、皮膜成長率を向上させるため、電解液に有機溶媒(アルコール系)を添加した。素子面積は対極の面積によって決定され、十分な電極面積を安価に準備できる Al を対極として用いた。また、試料セルによって反応面積を直径 $12\ \text{mm}$ とした。導入を想定した X 線回折装置の X 線源は Cu ターゲットのため、酸化皮膜の膜厚を Cu K α 線に対応するよう設計した。基材が Al の場合、 Al_2O_3 として $500\ \mu\text{m}$ 以上(X 線透過率 0.25%以下)の膜厚であれば、細孔内以外に入射する X 線の透過を軽減できると考えた。作製した酸化皮膜は、電子顕微鏡や渦電流膜厚計を用いて、表面・断面観察や膜厚測定を行い、X 線光学素子として適用できるか確認した。また、裏面に残った基材は機械研磨により除去し、貫通孔化を行った。

(2) 新規 X 線光学素子を用いた X 線回折イメージング法の分析特性評価

作製した新規 X 線光学素子を、X 線回折装置に組み込み、X 線回折イメージング法としての分析特性評価を行った。具体的には、空間分解能値の算出による本イメージング法の有効性と金属材料を中心とした実試料への応用展開について検証した。

4. 研究成果

(1) X線光学素子の特徴を満たすための基材探索とポーラス型アノード酸化皮膜の作製法の検討
 アノード酸化反応では、細孔表面の化学溶解と皮膜成長が競合している。プロセスの初期には細孔の形成とともに酸化皮膜が成長していくが、次第に化学溶解が皮膜成長よりも優先する結果、厚膜化の限界に到達する。よって、化学溶解を抑制し、酸化皮膜が持続的に成長可能なアノード酸化条件を検討した。図1に0.3Mしゅう酸を電解液に用いて、浴温度を(a)5°C、(b)10°C、(c)20°Cと変化させながら、定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの表面SEM像、表1に平均細孔径と膜厚を示す[引用文献]。浴温度の上昇に伴い表面の化学溶解が促進されるため、膜厚は減少し、細孔径が拡大した。また、図2に0.3Mしゅう酸にエチレングリコール添加量を(a)0 vol%、(b)20 vol%、(c)50 vol%と変化させながら、浴温度5°C、定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの表面SEM像、表2に平均細孔径と膜厚を示す[引用文献]。電解液へのアルコール添加により、化学溶解が抑制されることが知られている[引用文献]。エチレングリコールの添加量が多いほど、その傾向が現れたため、皮膜成長率が向上したことがわかる。このように皮膜成長に及ぼす要因を探索しながら、浴温度や電解液組成といったアノード酸化条件の最適値を見出した。その結果、0.3 Mしゅう酸にエチレングリコールを20 vol%添加し、浴温度5°C、定電流100 A・m⁻²の条件で、27 hアノード酸化すると、平均細孔径110 nm、膜厚620 μmのポーラス型アノード酸化皮膜が得られた。図3に実際の写真と表面/断面SEM像を示す[引用文献]。ナノスケールの細孔径を保ちながら、成長していることがわかる。また、開口率は60%以上となり、一般的なガラスキャピラリと同等である。したがって、新規X線光学素子としての3つの特徴を満たす、酸化皮膜の作製に成功した。

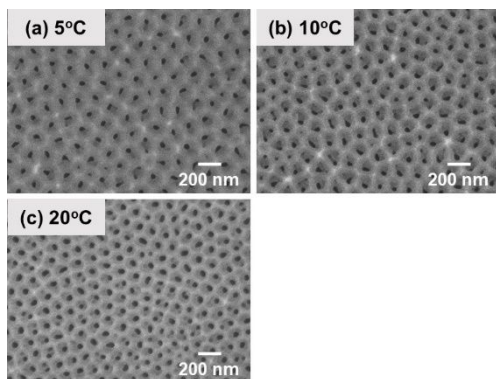


図1 0.3 Mしゅう酸、浴温度(a) 5°C、(b) 10°C、(c) 20°Cと変化させながら定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの表面SEM像[引用文献より一部改変]

表1 0.3 Mしゅう酸、浴温度(a) 5°C、(b) 10°C、(c) 20°Cと変化させながら定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの平均細孔径と膜厚[引用文献より一部改変]

浴温度 / °C	細孔径 / nm	膜厚 / μm
(a) 5	38.0±5.4	120±1.7
(b) 10	41.0±4.6	114±0.4
(c) 20	48.8±5.1	103±0.7

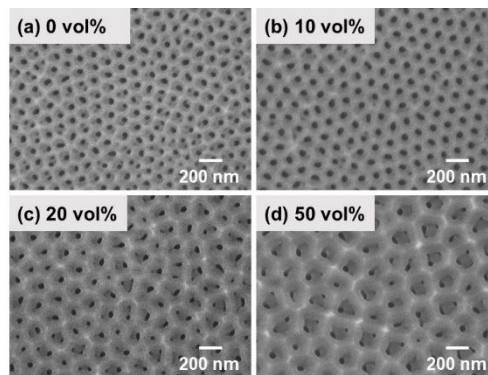


図2 0.3 Mしゅう酸、エチレングリコール添加量を(a)0 vol%、(b)10 vol%、(c)20 vol%、(d)50 vol%と変化させながら浴温度5°C、定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの表面SEM像[引用文献]

表2 0.3 Mしゅう酸、エチレングリコール添加量を(a)0 vol%、(b)10 vol%、(c)20 vol%、(d)50 vol%と変化させながら浴温度5°C、定電流100 A・m⁻²で6hアノード酸化したときの平均細孔径と膜厚[引用文献]

エチレングリコール添加量 / vol%	細孔径 / nm	膜厚 / μm
(a) 0	38.0±5.4	120±1.7
(b) 10	41.5±4.9	117±0.9
(c) 20	40.0±5.1	131±2.4
(d) 50	46.4±5.1	139±2.0

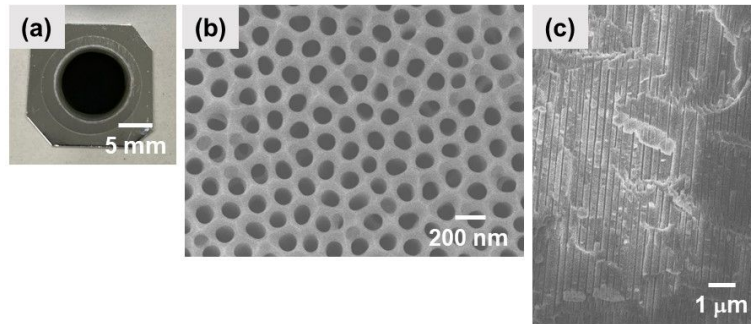


図 3 0.3 M しゅう酸溶液にエチレングリコールを 20 vol%添加し、浴温度 5°C、定電流 100 A・m² で 27 h アノード酸化したときの(a)試料写真、(b)表面 SEM 像、(c)断面 SEM 像[引用文献 より一部改変]

(2) 新規 X 線光学素子を用いた X 線回折イメージング法の分析特性評価

図 4 に酸化皮膜を X 線回折装置に組み込んだ写真を示す。試料から発生した回折 X 線は X 線光学素子 (ガラスキャピラリと酸化皮膜) により、位置情報を保持したまま微細化され、二次元検出器 (1 辺の素子サイズ: 55 μm × 55 μm) によって可視化される。まず、X 線回折イメージング法の分析特性評価として、空間分解能を算出した。酸化皮膜の効果を検証するため、X 線光学素子はガラスキャピラリのみと、ガラスキャピラリ + 酸化皮膜の場合の空間分解能値を比較した。試料は Cu 板を用い、回折角度を Cu(111)に合わせ、X 線露光時間は 900s とした。図 5 に Cu(111)の結晶構造分布像と、算出した空間分解能値を示す[引用文献]。二次元検出器の素子半分を Pb 板で覆ったため、得られる結晶構造分布像は半割像となり、その境界部分の強度プロットから空間分解能を算出した。また、回折 X 線の拡がりを考慮し、水平・鉛直方向の空間分解能値を示す。X 線光学素子にガラスキャピラリのみを使用した場合と比較すると、酸化皮膜を組み合わせた方は値が小さくなった。空間分解能はその値が小さいほど性能が向上していることを示すため、酸化皮膜により回折 X 線がさらに微細化されたことがわかる。本成果により、数 10 μm の空間分解能を達成した。よって、新規 X 線光学素子により空間分解能が向上することを示し、本イメージング法の原理と有効性を実証した。

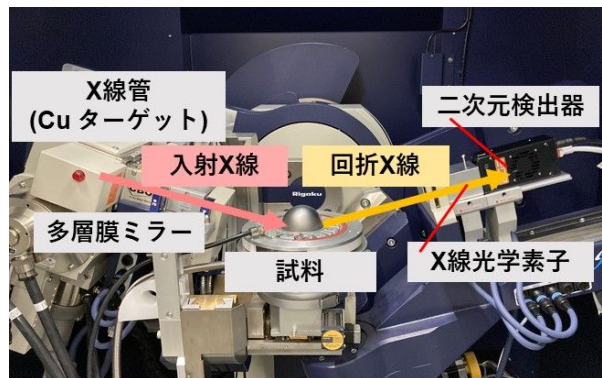


図 4 新規 X 線光学素子を組み込んだ X 線回折イメージング装置

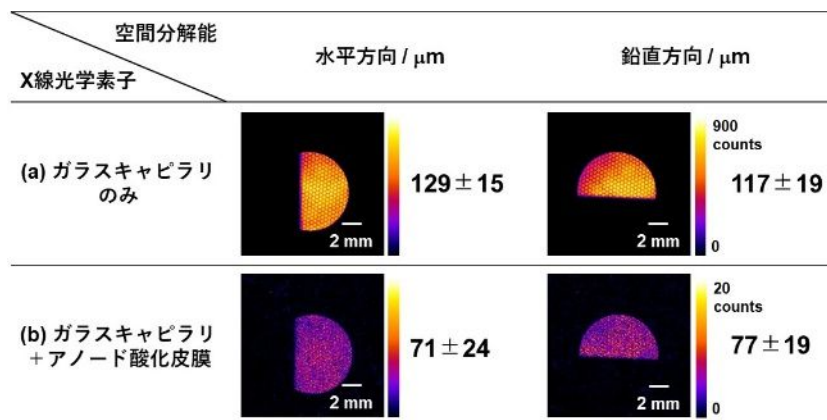


図 5 X 線光学素子に(a)ガラスキャピラリのみ、(b)ガラスキャピラリ + アノード酸化皮膜を用いたときの Cu(111)の結晶構造分布と算出された水平 / 鉛直方向の空間分解能値[引用文献]

そして、本イメージング法の実試料への応用展開として、試料ステージに設置された加熱機構を用い、Cu の高温酸化過程のその場観察を行った。試料に Cu 板を用いて、回折角度を Cu、Cu₂O、CuO の各格子面に合わせ、X 線露光時間は 900 s とした。熱処理条件は 300°C、3h とし、熱処理前後で結晶構造分布を取得した。図 6 に(a)Cu、(b)Cu₂O、(c)CuO の結晶構造分布を示す(Cu₂O、CuO は熱処理後のみ)。300°C、3h の熱処理により、Cu は各格子面において均一であった分布が大きく減少した。その一方、Cu₂O、CuO はそれぞれの分布が拡大していった。また、Cu₂O の方が CuO に対して強度値が高く、優先的に反応が進行していることが示唆された。これは、金属材料の酸化反応の安定性を示すエリンガムダイアグラムからも同様のことがいえるため、本イメージング結果の妥当性を示している。図 5 から、表面にはおおよそ均一に酸化されながらも、熱処理ムラや表面形状によって、わずかに酸化されていない部分があることが推測できた。このように、実際にイメージングを行うことで、どこで・どのような反応が起きているか明らかにすることができ、本イメージング法の実試料への応用性を実証した。

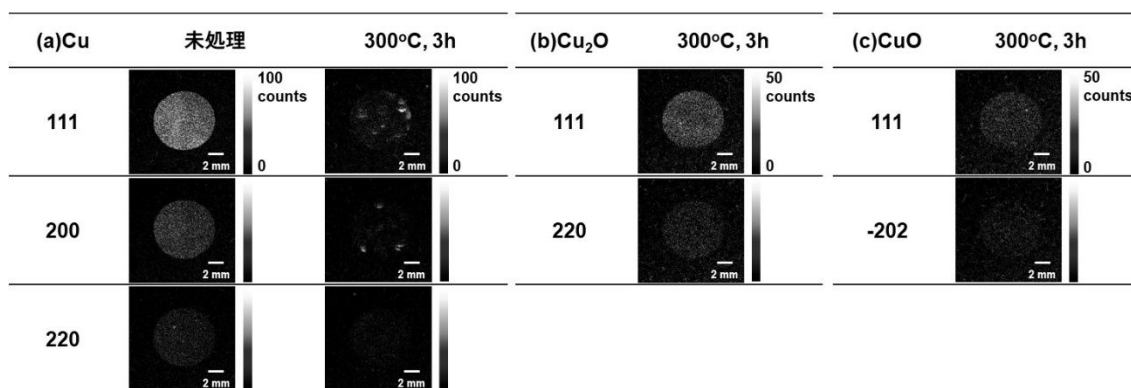


図 6 Cu 板を 300°C、3h 熱処理したときの(a)Cu、(b)Cu₂O、(c)CuO の各格子面の結晶構造分布

(3) 得られた成果の位置づけと今後の展望

大きな素子面積をもつスリットを用いた広視野領域に対する X 線イメージング法の研究など、分析視野領域の拡大化に関する研究は報告されているが、その空間分解能は数 100 μm - 数 1000 μm となってしまう[引用文献]。他方、X 線源や試料、検出器といった光学系配置を近づけることで空間分解能を向上させた例もあるが、物理的制限があり、空間分解能を改善するための根本的な解決方法とはならない[引用文献]。また、ポーラス型アノード酸化皮膜はナノスケールの規則性構造や高表面積に注目が集まり、様々な用途に応用されてきたが、その膜厚は最大 100 μm 程度で十分なため、X 線光学素子として利用するといった発想がなかった。本研究で提案する電気化学法を活用したポーラス型アノード酸化皮膜による新規 X 線光学素子の開発は、従来になかった酸化皮膜の厚膜化を達成すると同時に、X 線光学素子の各種性能(細孔径など)を大幅に改善した画期的な手法である。アノード酸化法という一般的な手法を従来の用途に限定せず、その規則性構造創成に着目し、X 線イメージング法の要素技術として確立するアプローチは今までにない独創的な研究であり、学術的かつ産業的に意義があると言える。

本イメージング法の実用化を視野に入れたとき、広い分析対象領域の中で結晶構造の位置と種類をできるだけ細かく特定するための観察視野拡大と空間分解能向上、反応中の結晶構造の出現・変化・消滅などの各事象を瞬時的かつ連続的に検出するための時間分解能向上がさらに必要である。本研究成果から、新規 X 線光学素子の作製により広い観察視野と空間分解能の向上を達成し、図 6 に示すような金属材料の高温酸化における結晶構造変化を捉えた。今後、光学系配置の見直しや専用の反応セルを作製し、材料の腐食過程の経時変化を例として、実際にイメージングするなどの応用研究を基礎に、広視野化や高空間分解能化だけでなく時間分解能でも優位な解析が可能であることを実証していく。そして、新分析手法としての XRD イメージング技術の確立を目指す。

< 引用文献 >

- M. Yamanashi, J. Appl. Crystallogr. (in press).
- H. Asho, et al., J. Electrochem. Soc. 168, 103506 (2021).
- S. Aida, et al., Adv. X-ray Anal., 61, 180 (2018).
- F. P. Romano, et al., Anal. Chem., 88, 9873 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaki Yamanashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Exploring the X-ray optical device with nanostructures for improved spatial resolution in Laboratory X-ray diffraction imaging	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山梨眞生
2. 発表標題 X線回折イメージング法の高空間分解能化を目指した新規X線光学素子の検討
3. 学会等名 第83回分析化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山梨眞生
2. 発表標題 規則性多孔質ナノ構造をもつX線光学素子のFFXRDイメージング法への応用
3. 学会等名 第59回X線分析討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山梨眞生
2. 発表標題 ナノ微細化したキャピラリ光学素子のX線回折イメージングへの応用
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

第5回使えるセンサ技術展（2023年7月19-20日、マイドームおおさか）
「規則性多孔質ナノ構造をもつX線光学素子の開発」
<https://www.facebook.com/photo/?fbid=739035354898554&set=a.502515641883861>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------