

# NanoTerasuの概要と 測定事例の紹介 (XAFSおよびHAXPES)



令和7年12月5日  
株式会社日産アーク

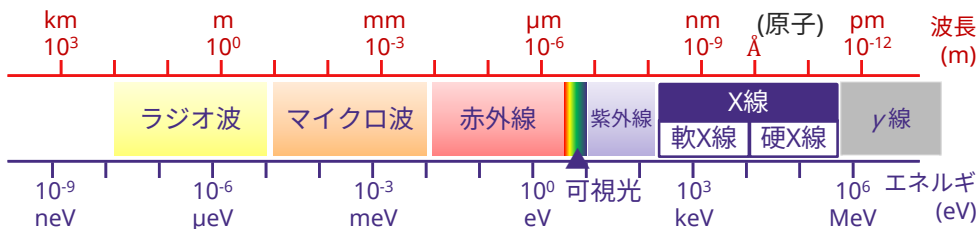
# NanoTerasuの概要



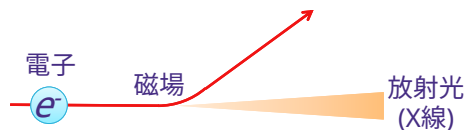
2 © 2025 NISSAN ARC, LTD.

## X線、放射光とは、

■ **X線**：原子や分子の結合距離レベルの波長を持ち、原子内の電子を励起できるレベルのエネルギーを持つ光

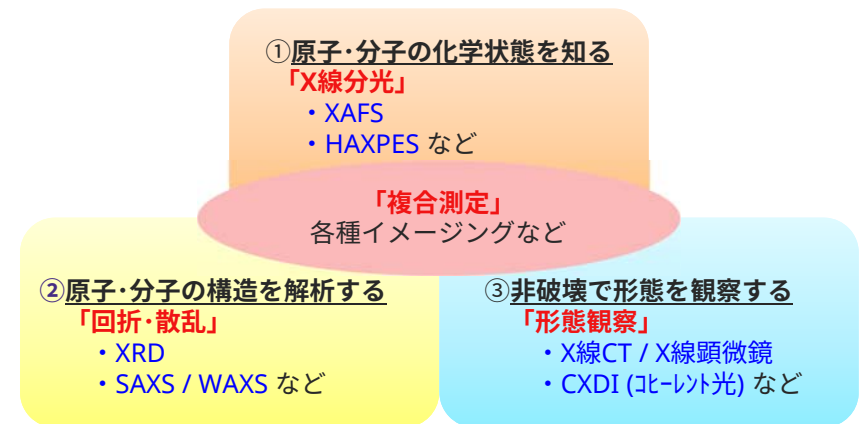


■ **放射光**：電子の進行方向を変えたときに放射される光 (X線)



## 放射光で計測でできること

■ 実験室系のX線装置でできる手法に加え、放射光ならではの手法、*in-situ / operando* 計測の自由度が高く、複合的な測定も可能



3 © 2025 NISSAN ARC, LTD.

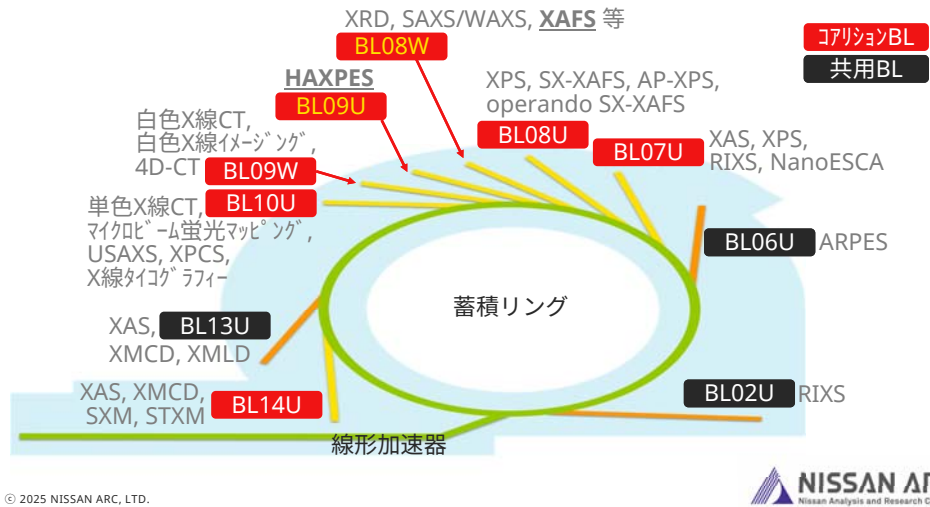


4 © 2025 NISSAN ARC, LTD.



# NanoTerasu ビームライン概要

- NanoTerasuでも数多くの測定手法を利用することが可能
- 今回の測定研修会では、BL08W (XAFS) とBL09U (HAXPES) を利用



## 測定事例の紹介 (XAFSおよびHAXPES)

## 測定事例の紹介

### ■ XAFSの測定事例：

事例	着目点	吸収端	事例
1	化学状態 (価数)	Fe-K	酸化鉄の化学状態 (価数) 評価
2	配位構造	Ti-K	酸化チタンの配位構造判別
3	サンプルの自由度	As-K	殻付きホタテに含まれる微量元素量の検出
4	分子の配向	S-K	有機半導体薄膜の分子配向

### ■ HAXPESの測定事例：

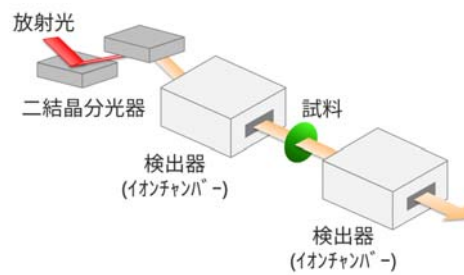
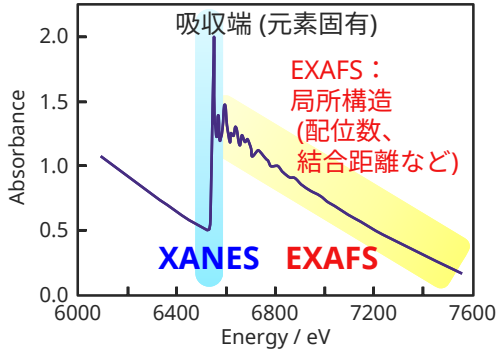
事例	着目点	元素	事例
1	組成分析 (定性分析)	Fe, Ni等	ステンレス板の組成調査
2	化学状態分析	C	ポリプロピレン (PP) 中炭素の化学結合状態
3	組成分析の応用	Si, O	SiO <sub>2</sub> 薄膜の膜厚推定

## XAFS (X線吸収微細構造解析) と 測定事例の紹介

## XAFS (X線吸収微細構造解析) の概要

- 試料にX線を照射し吸収スペクトルを測定することで、特定元素の電子状態 (価数) や吸収原子周辺の局所構造を解析する手法
- 入射X線エネルギーを連続掃引し、X線吸収スペクトルを取得

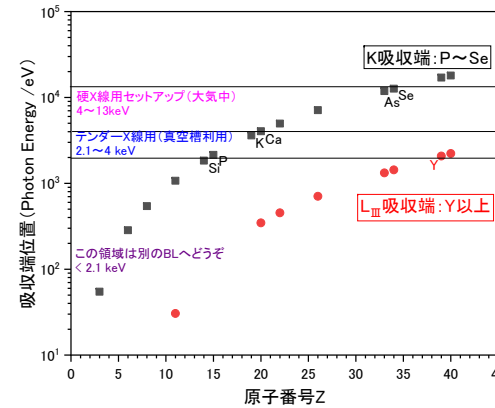
XANES: 特定元素の電子状態 (価数など)



XAFSの基本的な測定方法

## X線エネルギーと元素・吸収端について

- 吸収端エネルギーは元素ごとに定まっており、感度良く測定できる条件はエネルギー帯によって異なる
- BL08Wでは4 keVを境に真空チャンバ利用を使い分けている (濃度次第のところもあるので、事前相談いただくと助かります)



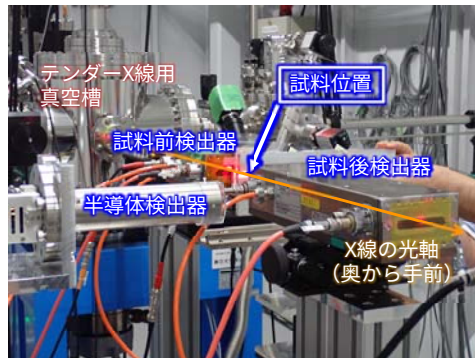
- X線エネルギー大 (硬X線、短波長)
  - ⇒物質透過能大
  - ⇒真空チャンバ不要、実験ハッチ必要
- X線エネルギー小 (軟X線、長波長)
  - ⇒物質透過能小
  - ⇒真空チャンバ必要、実験ハッチ不要

## XAFS 測定装置

- 硬X線XAFS (透過法) での測定



測定に硬X線を利用する場合は、実験装置は管理区域内となる

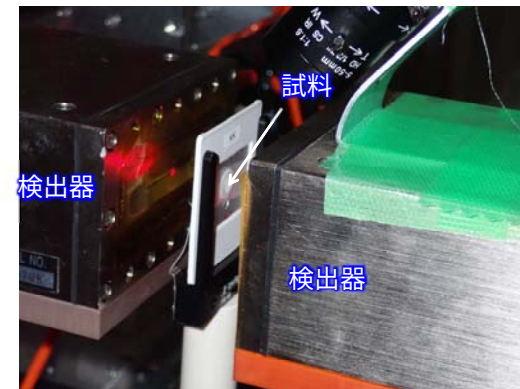


測定装置はシンプルで、試料配置等の自由度が高い

※ 硬X線を利用した硬X線XAFS、軟X線を利用した軟X線XAFS (主に軽元素を対象) などがある  
 ※ 透過法以外に、蛍光法、電子収量法などがある

## XAFS 測定試料

- 硬X線XAFS (透過法) では、試料を検出器間の光軸上に配置するだけでよく、大気圧下での測定が可能
- 試料選択の自由度が高く、固体、粉体、液体、気体の測定も可能



※ 測定研修会では、測定時間の関係から測定試料は固体、粉体とします

## XAFS 測定事例の紹介

■ XAFSの特徴を活かした4つの測定事例を紹介

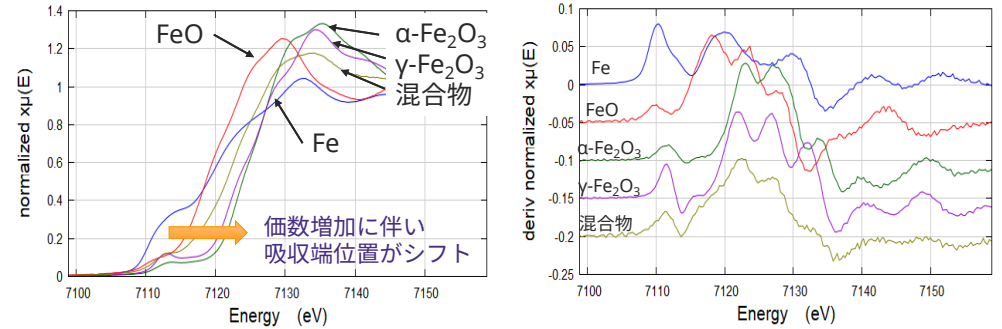
事例	着目点	吸収端	事例
1	化学状態 (価数)	Fe-K	酸化鉄の化学状態 (価数) 評価
2	配位構造	Ti-K	酸化チタンの配位構造判別
3	サンプルの自由度	As-K	殻付きホタテに含まれる微量元素量の検出
4	分子の配向	S-K	有機半導体薄膜の分子配向

## 事例1) 酸化鉄の化学状態 (価数) 判別

- Fe, FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在する試料を測定し、鉄の化学状態 (元素の価数)と結合距離を解析
- 詳細な解析を行うことで混合物の組成比等を求めることも可能

XANES (Fe K端) :

Feの電子状態 (価数) や結合対称性を反映 ⇒一階微分でさらに明瞭に



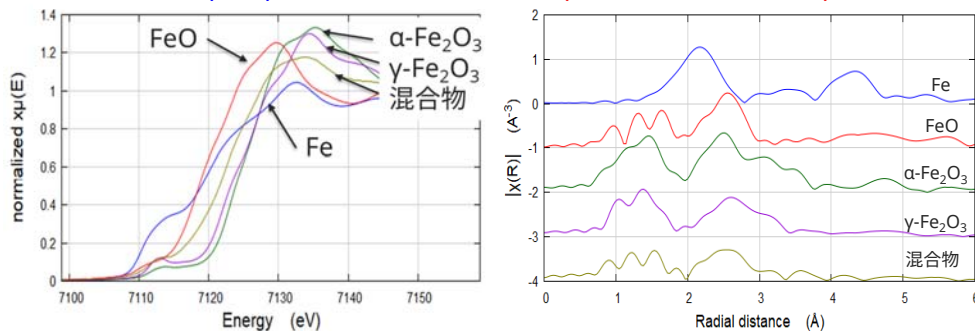
## 事例1) 酸化鉄の化学状態 (価数) 判別

- Fe, FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在する試料を測定し、鉄の化学状態 (元素の価数)と結合距離を解析
- 詳細な解析を行うことで混合物の組成比等を求めることも可能

XANES (Fe K端) :

Feの電子状態 (価数) や結合対称性を反映

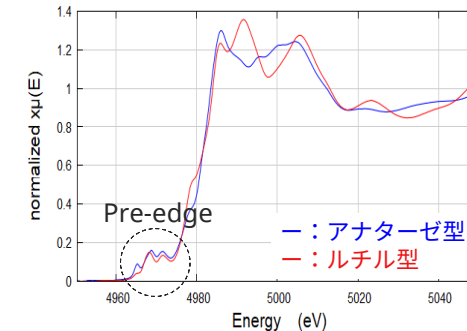
EXAFS (Fe K端) から、局所構造 (近接するFeやOの距離) を算出



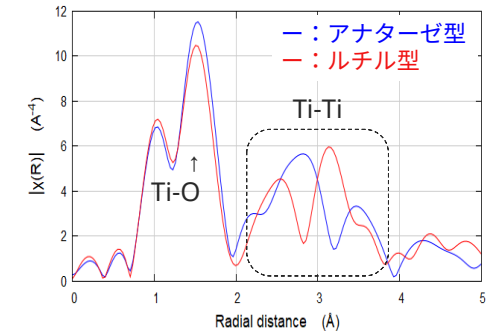
## 事例2) 酸化チタンの配位構造判別

- 結晶構造が異なる酸化チタン (アナターゼ型、ルチル型) を測定
- Pre-edge部を含めた吸収端近傍の違いや結合距離から配位構造を判別することが可能

XANES

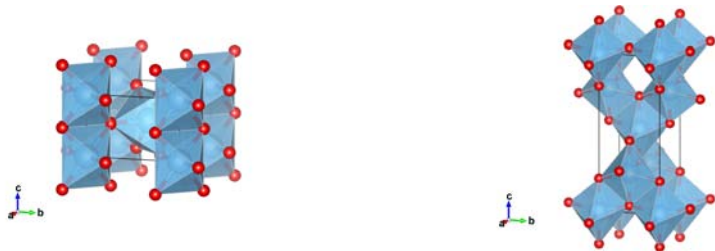


EXAFSから、局所構造を解析



## 事例2) 酸化チタンの配位構造判別 (続き)

- 同じ八面体でも配位構造が幾分異なる酸化チタン (アナターゼ型、ルチル型) を判別可能
- XRDでは評価困難なアモルファス状態やナノ粒子でも評価可能

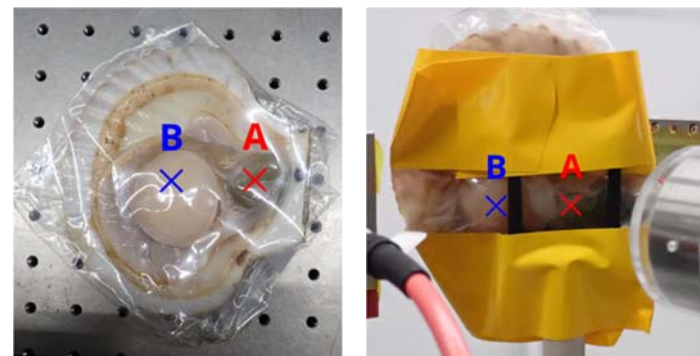


	配位子	結合距離 (Å)	配位数
ルチル	O	1.97	6
	Ti	2.95	4
	Ti	3.57	8
アナターゼ	O	1.95	6
	Ti	2.99	4
	Ti	3.73	4

結晶構造の描画にはVESTAを利用しました。K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

## 事例3) ホタテ中の微量元素量の検出

- 殻付きホタテに含まれる微量元素を測定。部位により含有元素に差異があるかを確認

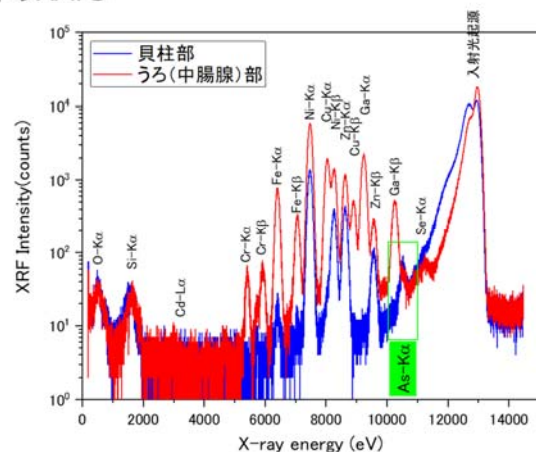


A: うろ (中腸腺)  
B: 貝柱

- ハーフシェル状態のホタテをチャック袋に密封
- ガムテープで試料ホルダに固定し、検出器間の光軸上に配置。A, Bの二カ所を測定

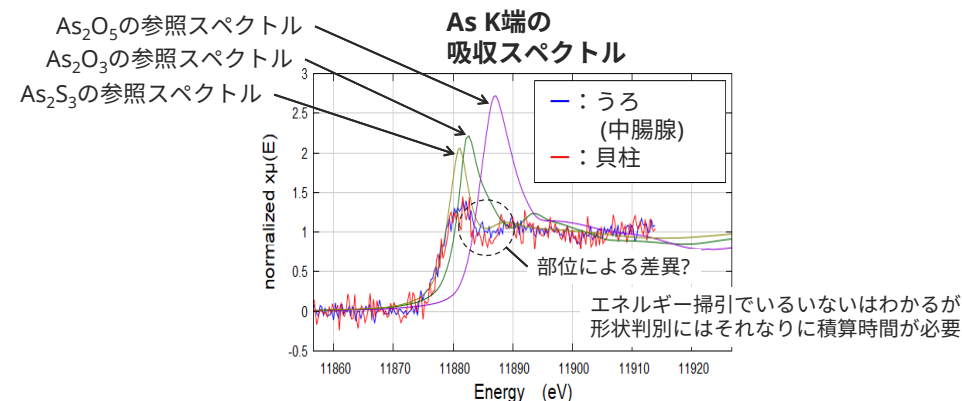
## 事例3) ホタテ中の微量元素量の検出 (続き)

- 入射エネルギーを固定し各部位の蛍光スペクトルを取得 (XRF)
- 元素有無、量の多寡はわかるが、存在形態に差異があるかは不明  
→ 元素着目のXAFS



## 事例3) ホタテ中の微量元素量の検出 (続き)

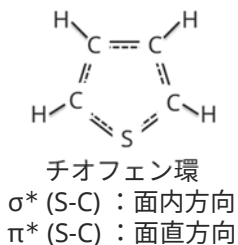
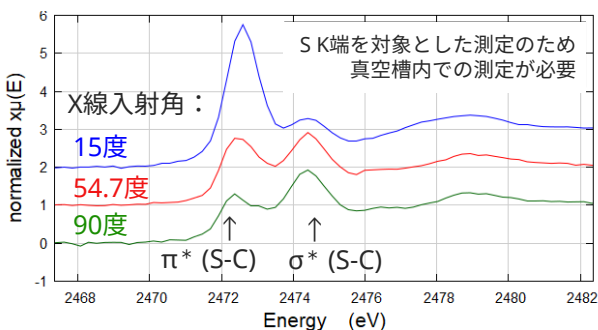
- As K端の吸収スペクトルから指紋認的にAsの化学状態を推定
- 詳細な解析には、スペクトルの線形結合への分解などの解析が必要



参照スペクトルとして、SPRING-8 XAFS標準試料データベースに登録されているデータを使用しました。  
Hironori Ofuchi, Takahiro Matsumoto, and Tesuo Honma. "Construction of XAFS Standard Sample Database at BL14B2 in SPRING-8" Radiation Physics and Chemistry **218**, 111581 (2024);  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.111581>

## 事例4) 有機半導体薄膜の分子配向

- Si基板上に生成された有機薄膜 (チオフェン環) を X線の入射角を変え測定し、分子配向を考察
- X線の入射角とS-C結合の $\pi^*$ と $\sigma^*$ 由来のピークの強弱との関係から、分子面は基板に対して水平に配向していると考えられる



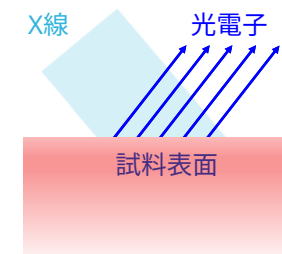
## XAFS 測定研究会に向けた留意事項

- 測定試料は以下のものをご準備ください。※各社 2 検体程度を想定
    - 10mm角程度の固体形状  
(可能であれば、測定対象元素の濃度がわかると良いです。組成や結晶構造、化合物状態が既知の比較試料があれば、解釈がしやすくなります)
    - 粉末でも可 (測定前にホルダ固定やペレット化などします)
    - 溶液は今回不可 (調整項目が多いため)
    - 測定現場で加工しても良いもの
    - 安全上・法規上問題ないもの (毒劇物などをご相談ください)
    - 他の参加者に見られても問題ないもの
- 疑問点等は、事前にご相談いただければ、測定可否を回答いたします  
当日は、データ持ち帰り用のストレージをご用意ください

## HAXPES (硬X線光電子分光法) と 測定事例の紹介

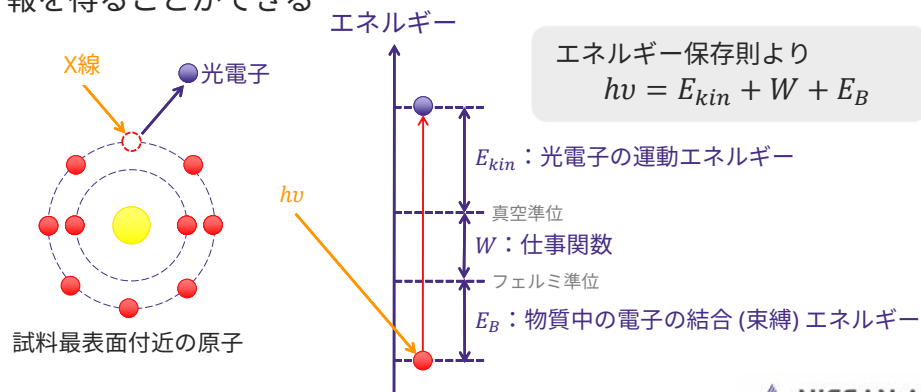
## HAXPES (硬X線光電子分光法) の概要

- X線を試料表面に照射し、試料表面に含まれる元素の種類や組成・化学結合状態などを調べる手法。測定原理は、XPS (X線光電子分光法) と同じ
- 試料表面から数10nm程度までに含まれる元素の種類や、それらの組成比、化学結合状態などを分析することが可能
- 固体の試料であれば、ほとんどのものを分析することが可能。測定を超高真空中で行うことから、一般に液体や気体は困難
- 導電性が低い試料の場合は、チャージアップ (帯電) 防止に留意する必要があり、試料表面が別の物質で汚染されている場合は、事前に汚染物質の除去が必要



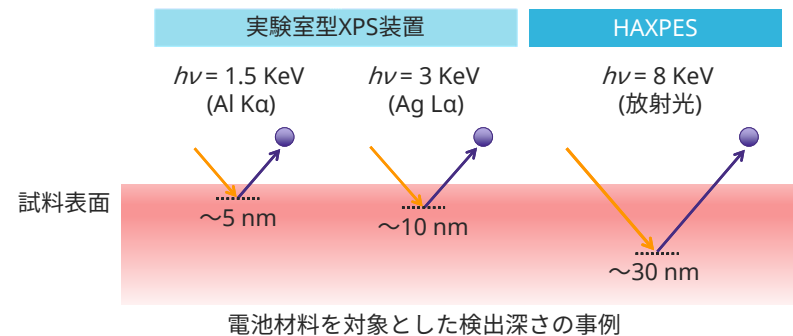
## HAXPES 測定原理

- 硬X線を試料表面に照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定し、物質中の電子の結合(束縛)エネルギーを求める
- 束縛エネルギーは、元素固有であり、元素の結合状態を反映することから、元素の種類や化学結合状態(元素の酸化状態など)に関する情報を得ることができる



## HAXPES メリット

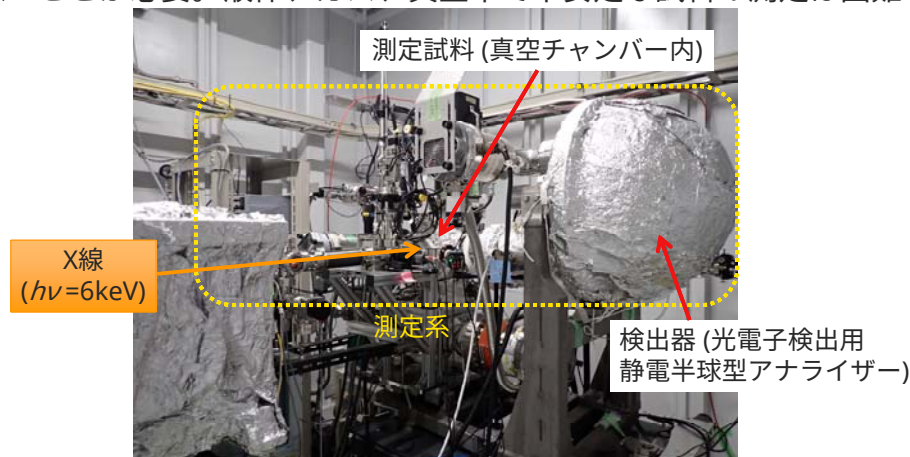
- 通常のXPS装置で使用されるX線のエネルギーは最大3keV程度で、試料表面から10nm程度までの情報に限られるが、放射光を利用することで数十nmまで可能



※ 測定研修会で利用予定のBL09Uでは、 $h\nu = 6 \text{ keV}$ を用いて通常のXPS装置の数倍の深さまでの分析が可能

## HAXPES 測定装置

- 光電子と大気中の分子との衝突を避けるため、測定系を高真空状態を保つことが必要。液体、ガス、真空中で不安定な試料の測定は困難



NanoTerasu BL09U ハッチ内部の様子

## HAXPES データ解析

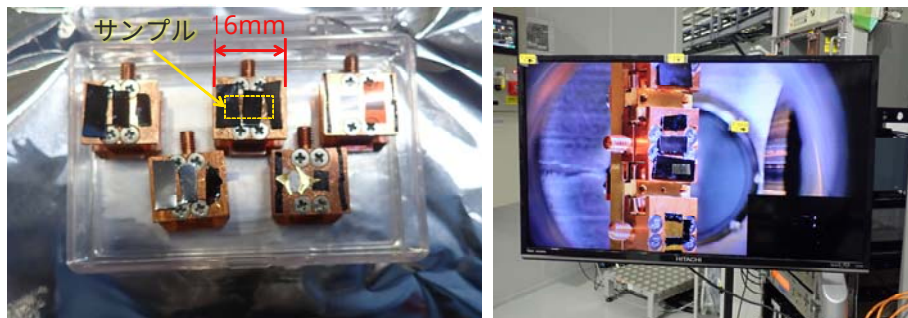
- 試料表面に存在する元素の特定、それらの組成、結合状態の解析が可能。複雑な組成を持つ試料の解釈には参考文献等との比較も必要



NanoTerasu BL09U ハッチ横の測定・解析エリア

## HAXPES 測定試料

- 試料は専用のサンプルホルダーにカーボンテープなどを用いて固定。装置内に導入後、測定系を超高真空 (真空引き) にして測定
- 試料サイズは10mm角×厚さ1mm以下が目安。板状などホルダーに固定しやすいもの。導電性が低い試料は、帯電防止に留意が必要



ホルダーに試料をカーボンテープで固定 測定試料や測定位置の調整・確認

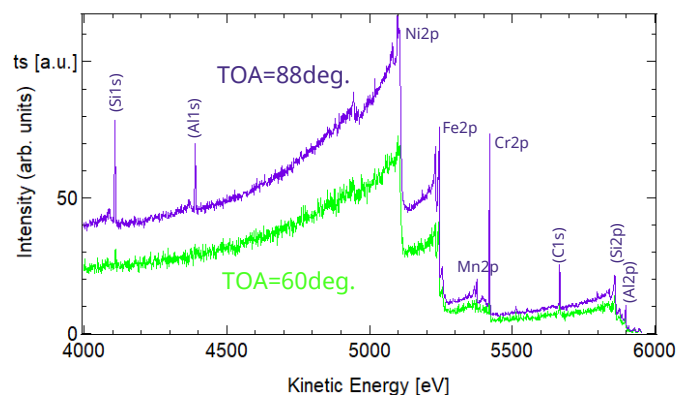
## HAXPES 測定事例の紹介

- HAXPESの特徴を活かした3つの測定事例を紹介

事例	着目点	元素	事例
1	組成分析 (定性分析)	Fe, Ni等	ステンレス板の組成調査
2	化学状態分析	C	ポリプロピレン (PP) 中炭素の化学結合状態
3	組成分析の応用	Si, O	SiO <sub>2</sub> 薄膜の膜厚推定

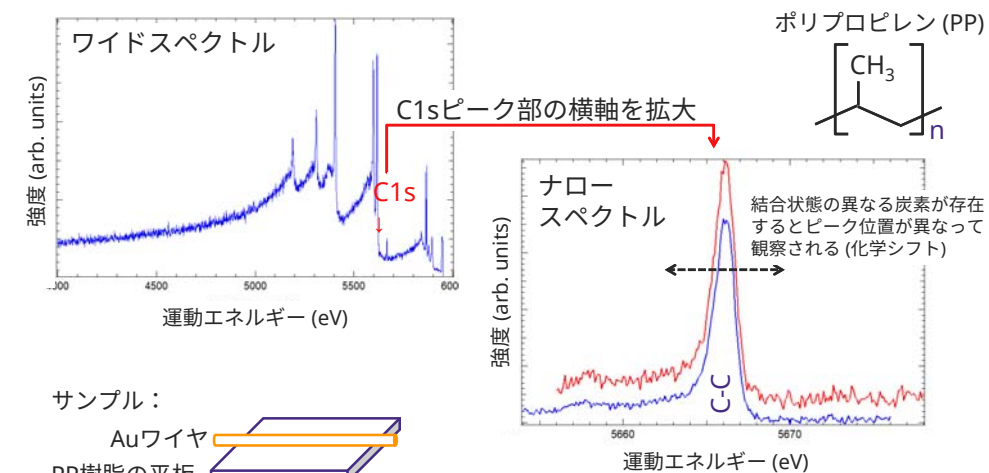
### 事例1) ステンレス板の組成調査 (定性分析)

- 鋼種不明のステンレス板を測定し、含有される元素の種類を特定
- Fe, Ni, Crに加え微量Mnが検出されたことからSUS304と推定
- 表面汚れとしてAl, Siが認められた。



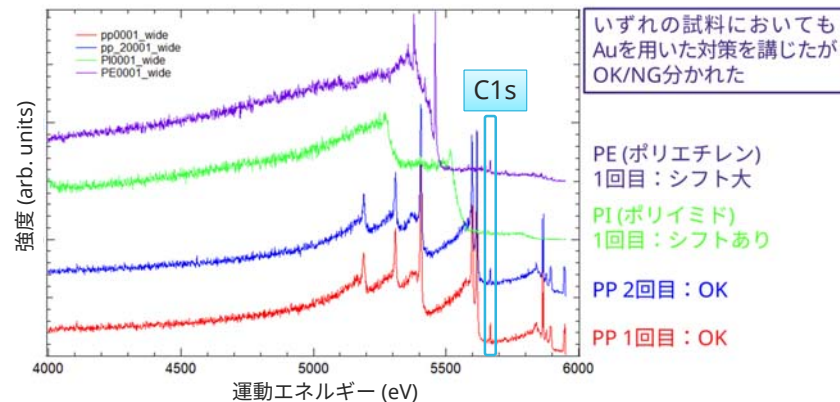
### 事例2) 化学状態分析：PP中炭素の化学結合状態

- ポリプロピレン (PP) に含まれる炭素の結合状態を分析



## 事例2) 高分子材料のチャージアップについて

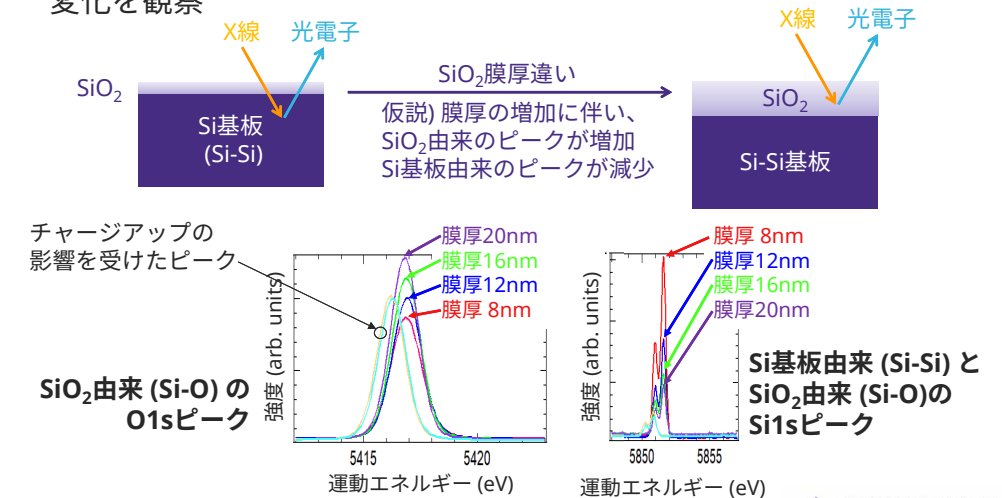
- 高分子材料ではチャージアップが生じやすく、試料表面の帯電により放出された光電子の運動エネルギーが正しく計測できない



※ 利用予定のBL09Uでは中和銃がないため、試料固定方法に工夫が必要

## 事例3) 組成分析の応用：薄膜の膜厚の推定

- Si基板上に膜厚違いのSiO<sub>2</sub>薄膜を生成。膜厚違いによるスペクトル変化を観察



## HAXPES 測定研究会に向けた留意事項

- 測定試料は以下のものをご準備ください。 ※ 各社2検体程度を想定
  - 10mm角×厚さ1mm以下の板状固体 ※粉末でも可 (測定前にカーボンテープによるホルダ固定を行います)
  - できるだけ導電性のあるもの (低い場合は事前にご連絡ください)
  - 真空引きできるもの (超高真空中 (10<sup>-7</sup> Pa以下) で固体として安定に存在できるもの。揮発しやすい液体や不安定な試料 (高蒸気圧、脱ガス、潮解性など) は測定できません)
  - 表面汚染のないもの (基本的に表面分析のため、測定したい箇所に汚れなど評価対象外の物質が多量に残っている場合は測定できません。可能であれば洗浄除去をお願いいたします)
  - 測定現場で加工しても良いもの
  - 安全上/法規上問題ないもの (毒劇物などは要相談)
  - 他の参加者に見られても問題ないもの

疑問点等は、事前にご相談いただければ、測定可否を回答いたします。当日は、データ持ち帰り用のストレージをご用意ください。

## 測定研修会に向けたサマリー

	HAXPES ( $h\nu = 6\text{keV}$ )	XAFS (硬X線XAFS透過法)
分析できること	試料表面から数10nm程度までに含まれる元素の種類や、それらの組成比、化学結合状態	試料に含まれる特定の元素の電子状態 (価数) や吸収原子周辺の局所構造
試料	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10mm角×厚さ1mm程度の板状の固体、もしくは粉末 (いずれもサンプルホルダーに固定が可能もの)</li> <li>• 導電性があり、高真空に耐えられるもの</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10mm角程度の固体、もしくは粉末 (今回の測定研修会では、測定時間の関係から、溶液、ガス等は不可とします)</li> </ul>

測定研修会では、1社あたり実質1時間程度で

- 測定装置に関する簡単な説明
  - 必要に応じて現場での前処理
  - 試料の測定 (1~2試料程度)
  - 取得データに関する簡単な説明 (データの見方など)
- までを行うことを予定しています。

---

ご清聴ありがとうございました。



**NISSAN ARC**  
Nissan Analysis and Research Center