

## 産業活用の事例

(財)佐賀県地域産業支援センター  
九州シンクロトン光研究センター

平井康晴



## 応用分野

### ■ 広範囲な分野の利用

電子デバイス



エネルギー・環境



ディスプレイ



バイオメディカル



ストレージ



農林水産・食品



情報通信



素材(金属, 高分子)



電池・触媒

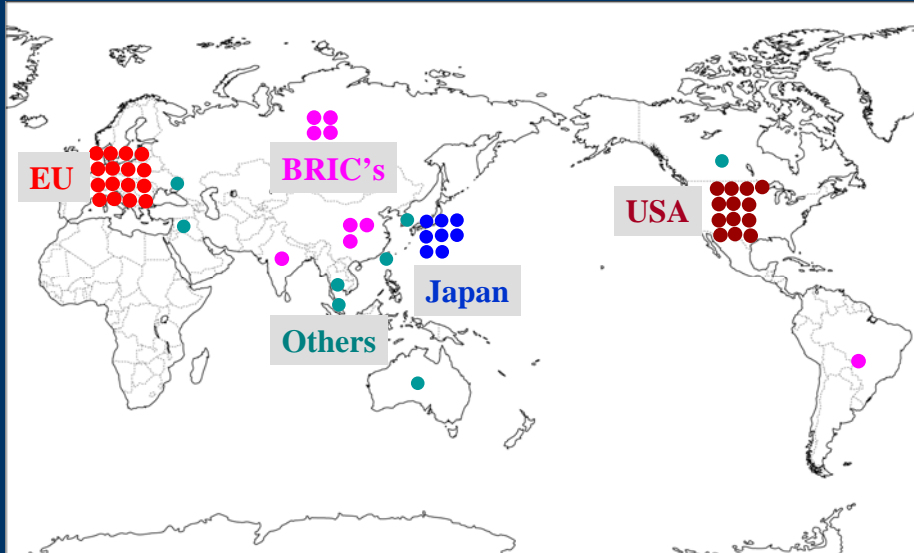


新材料・プロセス



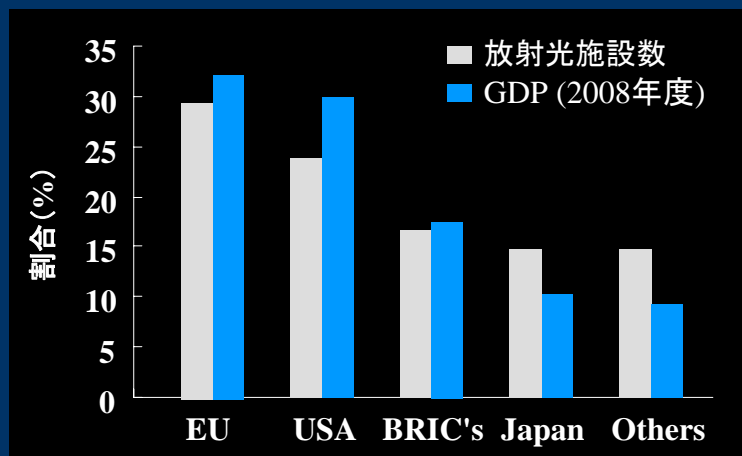
# 世界の放射光施設

■ 施設数 ~五十数ヶ所



# 放射光施設のマクロな存在意義

■ 施設数と国内総生産 (GDP :Gross Domestic Product)



両分布に相関<sup>1)</sup>

1) 平井康晴: インフォSAGA 47 (2007) 4.



## 放射光施設のマクロな存在意義

### ■ GDP

$$\begin{aligned}
 \text{GDP} &= (\text{総売上額} - \text{総仕入額}) : \text{付加価値の総額} \\
 &= \text{租税} \rightarrow \text{公共サービス, ...} \\
 &\quad + \\
 &\quad \text{設備投資} \rightarrow \text{設備費, 研究費, ...} \\
 &\quad + \\
 &\quad \text{人件費} \rightarrow \text{消費財, 貯蓄, ...} \\
 &\quad + \\
 &\quad \dots
 \end{aligned}$$

→ 付加価値の総額と施設数に相関

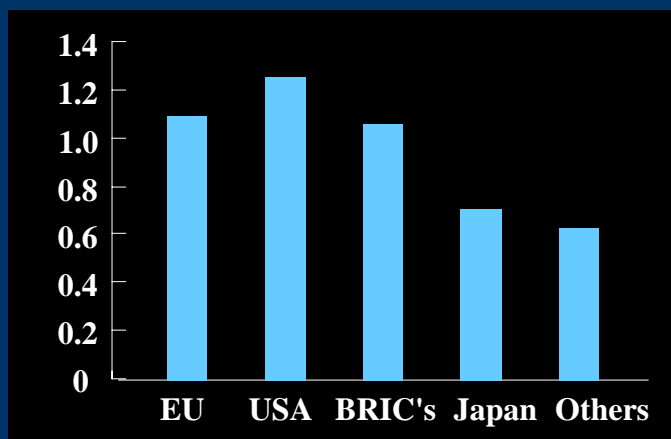
社会のインフラストラクチャ<sup>1)</sup>

1) 上坪宏道: 日経サイエンス 3 (2007) 1.



## 放射光施設のマクロな存在意義

### ■ GDPを施設数で割った比率 (2008年度)



事業投資比率に対しGDP比率大 → 競争力高い

「科学インフラ」の強さ+「税制, 規制, 市場整備 (起業と立地等)」+「企業システム, 人材と教育」

### 国際競争力ランキング (from IMD 2009.5.22)

- 1 米国
- 2 香港
- 3 シンガポール
- 4 スイス
- 5 デンマーク
- 6 スウェーデン
- 7 オーストラリア
- 8 カナダ
- 9 フィンランド
- 10 オランダ
- 11 ノルウェー
- 12 ルクセンブルグ
- 13 ドイツ
- 14 カタール
- 15 ニュージーランド
- 16 オーストリア
- 17 日本
- 18 マレーシア
- 19 アイルランド
- 20 中国
- 21 英国
- 23 台湾
- 27 韓国
- 30 インド



## 国内共同利用施設



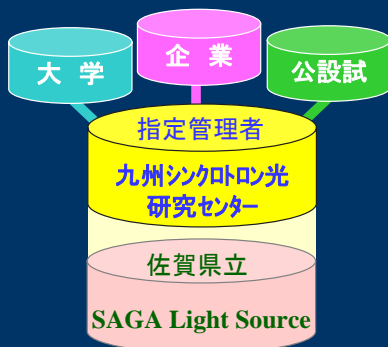
## SAGA-LSの運営システム

### ■ 佐賀県立

### 九州シンクロトン光研究センター (SAGA Light Source: SAGA-LS)

◇ 佐賀県が保有する九州唯一の放射光施設

2006.02 開所  
2008.07 増築(1.5倍)

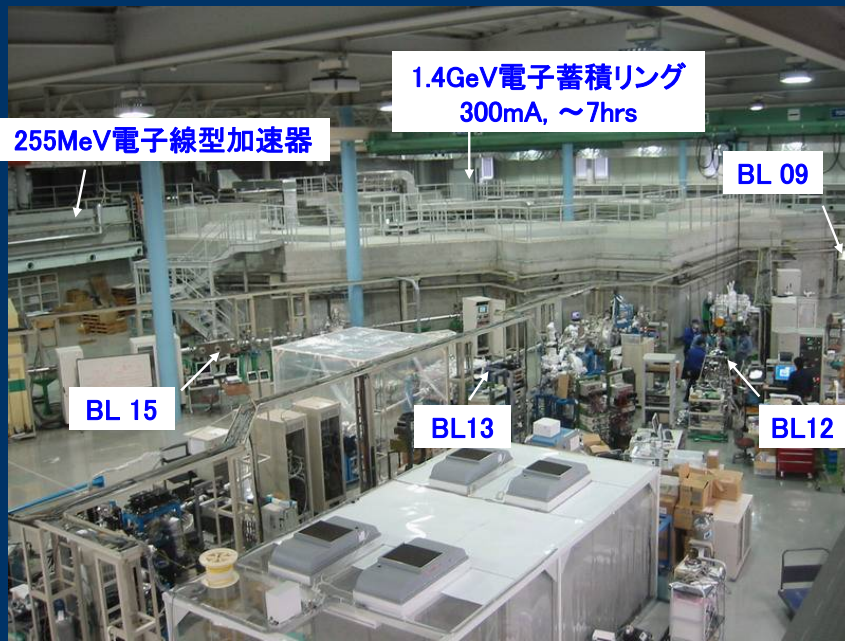


### ■ 財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトン光研究センター (Kyushu Synchrotron Light Research Center)

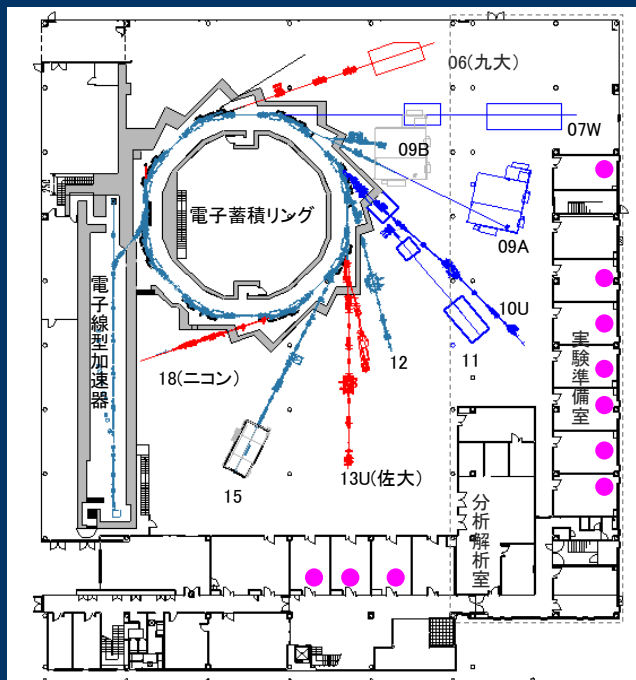
◇ SAGA-LSを管理運営する指定管理者  
職員数 25名



## 実験ホール及びビームライン (SAGA-LS)



## 実験研究施設 1F (SAGA-LS)



- ◇ 実験ホール  
2313 m<sup>2</sup>
- ◇ 実験準備室 ●  
10 室
- ◇ 分析解析室  
オフライン実験, 解析
- ◇ ビームライン(9本)

	県有	専用
既設	5	3
予定	1	0

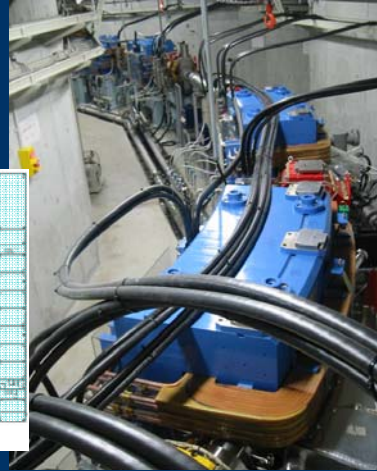
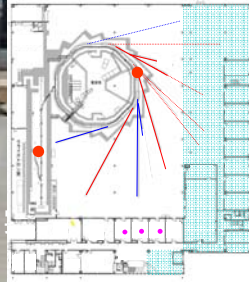
(2010までに9本稼働予定)



## 電子線型加速器と電子蓄積リング (SAGA-LS)



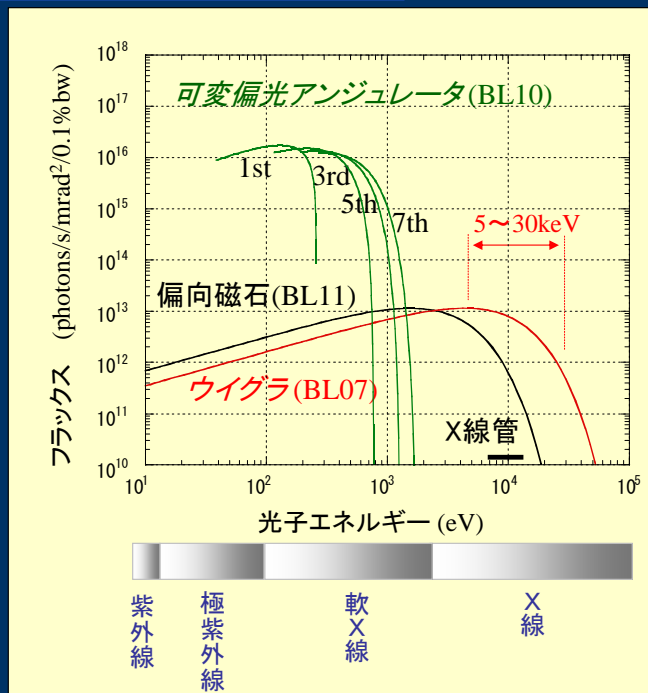
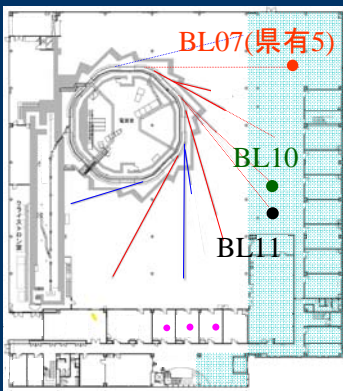
255MeV 電子線型加速器  
・全長30m



1.4GeV 電子蓄積リング  
・蓄積電流値 300mA  
・蓄積寿命 5 hrs



## 放射光スペクトル (SAGA-LS)





## ビームライン一覧 (SAGA-LS)

ビームライン	光源	光子エネルギー (単色器)	実験装置	状況	設置者
BL07	ウイグラー	5 keV - 35 keV (二結晶)	回折, XAFS, imaging	2010	佐賀県
BL09A	偏向磁石	白色(Li <sup>+</sup> -K 4keV) (なし)	微細加工, 白色トポ	稼働	〃
B	〃	10 eV - 50 eV (瀬谷・波岡)	光化学反応	稼働	〃
BL10	アンジュレータ	30 eV - 1200 eV (VLS-PGM)	PEEM, ARPES, etc.	2009	〃
BL11	偏向磁石	1.75 keV - 23 keV (二結晶)	XAFS, 小角散乱, et.	稼働	〃
BL12	〃	40 eV - 1500 eV (VLS-PGM)	XPS, 軟X線XAFS,	稼働	〃
BL15	〃	2.1 keV - 23 keV (二結晶)	回折, imaging	稼働	〃
BL06	〃	2.1 keV - 23 keV (二結晶)	XAFS, 小角散乱	稼働	九州大学
BL13	アンジュレータ	15 eV - 600 eV (VLS-PGM)	ARPES, etc.	稼働	佐賀大学
BL18	偏向磁石	~92 eV (多層膜ミラー)	EUV露光	稼働	(株)ニコン

VLS-PGM : Varied-line-spacing plane grating monochromator



## 利用方法 (SAGA-LS)

### ■ 利用区分 (2008年度)

区分	一般	公共等	ナノテク*)	地域戦略
料金	¥ 200,000/10hrs	¥ 90,000/10hrs	¥9,000/10hrs	県が措置
対象	産・学・官	学・官	産・学・官	県立機関
成果	非公開可	公開	公開	公開

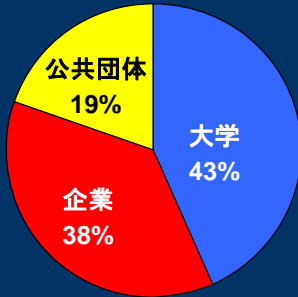
\*) 文部科学省委託事業 (2007~2011)

- 課題募集 随時受付 (「一般利用」は、受付から実施まで最短2週間)  
(「公共等利用」, 「ナノテク利用」は最短1ヶ月)
- 利用時間 ~1500 時間/年  
10 時間/日 (10:00~15:00, 16:00~21:00)
- 講習会等 利用支援の一環として随時実施



## 利用支援の実績(SAGA-LS:2008年度県有ビームライン分)

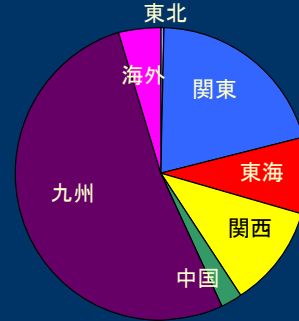
所属別(利用時間数)



分野別



地域別



年度	課題数(ナノテク)	利用時間数(ナノテク)
2006	44 ( 0 ) 件	665 ( 0 ) hrs
2007	94 (24) 件	1526 (506) hrs
2008	93 (35) 件	1760 (680) hrs

◇ 専用ビームライン(佐賀大学, ニコン)のアクティビティは別途



## ネットワーク

### ■ 多様な計測手法のネットワーク

案件を持つ企業の研究者, 材料研究者等が知りたいこと



他の計測手法と比べての格段の有用性  
(ベンチマークテスト)



放射光利用と多様な計測手法のネットワーク



◇ 先端研究施設共用イノベーション創出事業(文部科学省)  
ナノテクノロジー・ネットワークプログラム (2007-2011)

### ■ 施設間のネットワーク

「放射光産業利用セミナー SPring-8/SAGA-LSコラボレーション」

個別相談会, 講演会, 見学会等を実施 2008/11/07(於:サンメッセ鳥栖)





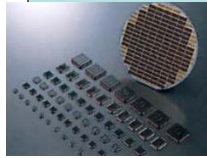
# 産業界における利用企業及び利用分野

NTT、住友電工、ソニー、東芝、NEC、日立、富士通研、富士電機総研、松下電器、三菱電機、三洋電機、キャノン、リコー、など

川崎重工、神戸製鋼、新日鉄、住友金属、住友電工、ダイソー、三菱マテリアル、など

・半導体  
・ストレージ

エレクトロニクス

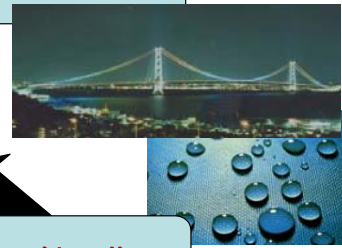


旭化成、クラレ、住友ゴム工業、帝人、東洋紡、三菱レイヨン、三菱化学、ユニチカ

・繊維  
・ゴム

素材  
金属・高分子

・鋼材  
・耐熱被膜  
・メッキ



・二次電池  
・燃料電池  
・環境分析  
・触媒

環境  
エネルギー



豊田中研、ダイハツ、関西電力、ソニー、東京ガス、松下電池、東邦ガス、NKK 三洋電機、

自動車関連

深層水、建材、殺虫剤

赤穂化成、旭化成、アース製薬、大関化学

創薬

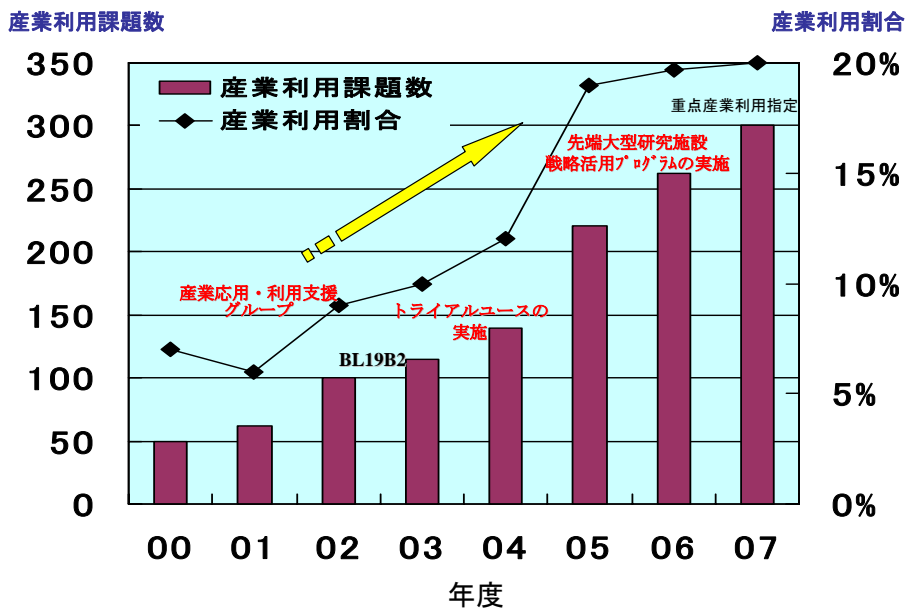


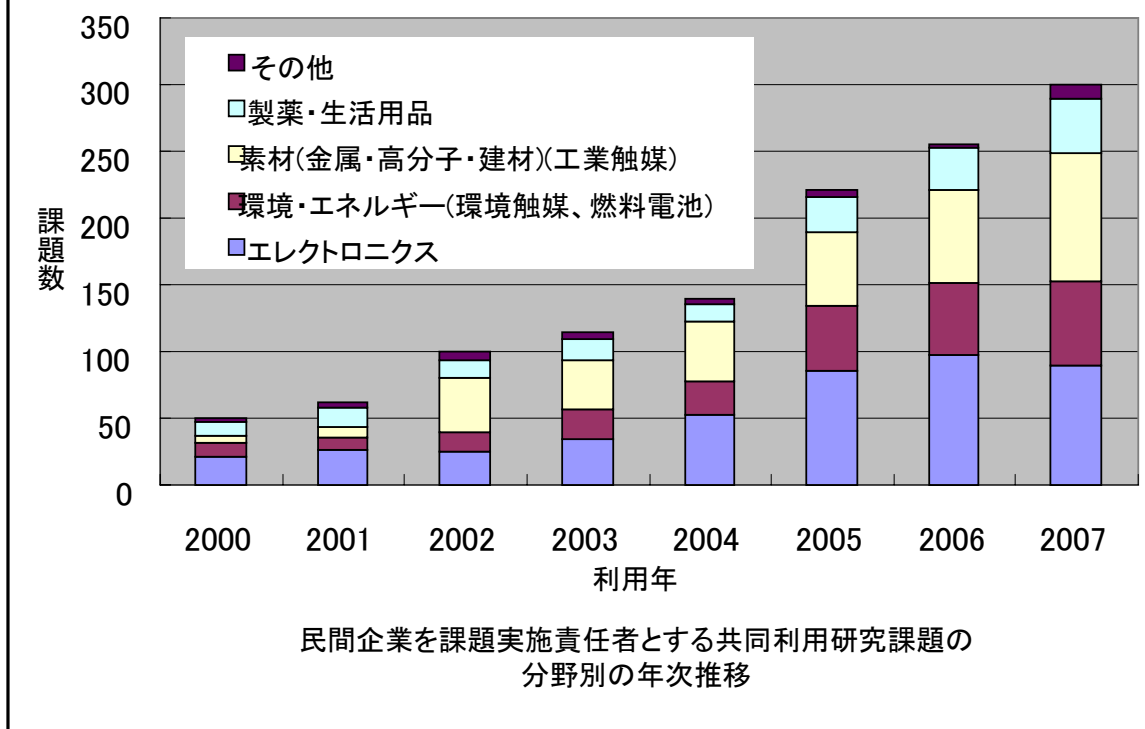
武田薬品工業  
三共、大塚製薬  
塩野義製薬  
藤沢薬品  
帝人、中外、大正  
持田製薬  
山之内製薬

蛋白コンソーシアム:22社  
キリンビール、日本ロシュ

## 共用BLにおける産業利用の変遷

### 共用ビームラインにおける文部科学省施策





## PFの利用

### 共同利用

- ・ 課題審査の上利用（学問上の価値、技術的な実行の可能性、実験組織の能力、全体の実験計画との関連）
- ・ 大学、国研等の研究者を対象（科研費申請資格を有する機関の研究者が成果公表とする研究も可）
- ・ 海外にもオープン
- ・ 年2回の申請（緊急かつ重要な課題は随時）

### 施設利用

- ・ ビームライン・実験装置の時間貸し
  - ・ 成果公開義務なし
- 1時間当たり 27300円(標準性能BL)  
53550円(高性能BL)

### 民間等との共同研究

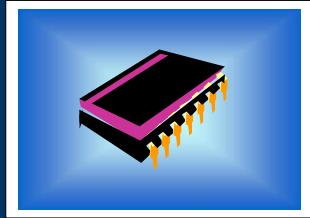
- ・ PFと企業の共同研究
  - ・ 共同研究契約書
  - ・ 成果公開
- 研究経費・研究員研究料(42万/年)

### 先端研究施設共用促進事業「フォトンファクトリーの産業利用」

- ・ 産業界による先端的な研究施設の利用を促進し、イノベーションを創出
- ・ 国が費用負担
- ・ 支援要員

# 電子デバイス分野

## 半導体デバイスの高集積化に伴う課題



IC (ULSI)

高速化  
 <RC遅延低減>  
 Cu配線, Low-k材料

低消費電力化  
 <リーク電流阻止>  
 High-k材料

新材料  
 新プロセス  
 新デバイス設計

高信頼性  
 <断線・劣化フリー>  
 拡散防止層

新材料の研究開発  
 新プロセスの研究開発  
 新デバイスの設計

放射光の活用により  
 開発を支援



## 電子デバイス分野 IC(ULSI)に関する活用事例

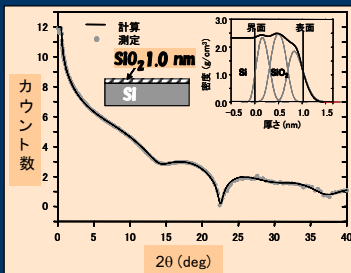


図 反射率測定結果と密度分布

Spring-8 Research Frontiers 2001B/202A p92

SiO<sub>2</sub>ゲート酸化膜  
 の反射率測定  
 ↓  
 1nmレベル膜厚と  
 界面状態の解析

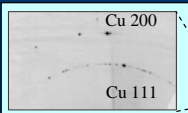


図 X線回折顕微  
 イメージング

Cuダマシン配線  
 の結晶粒配向解析

↓  
 ストレスマイグレーション  
 等による断線阻止  
 RC遅延低減

J.Appl.Phys. 90 (2001) 2792.

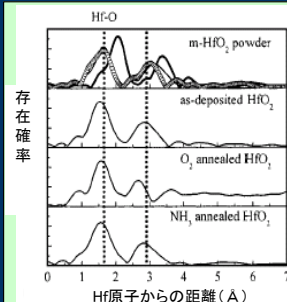
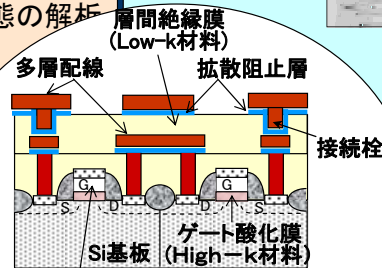


図 EXAFS測定結果

J.Appl.Phys. 97 (2005) 023704

HfOゲート酸化膜  
 のEXAFS解析  
 ↓  
 リーク電流の小さい膜の  
 形成



ICの断面構造  
 (S:ソース, D:ドレイン, G:ゲート)

SOI基板の歪観察  
 ↓  
 RC遅延低減等を  
 可能とする基板技術

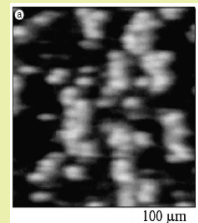


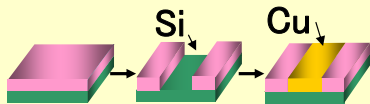
図 SOI膜中の格子面の  
 揺らぎ像

NIM B199 (2003) 19.

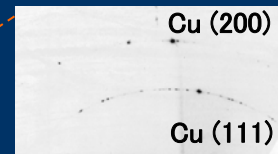
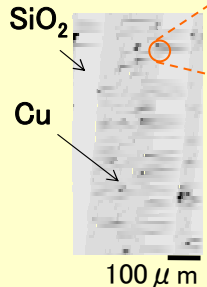


# 電子デバイス分野 Cuダマシンプロセスの結晶粒解析

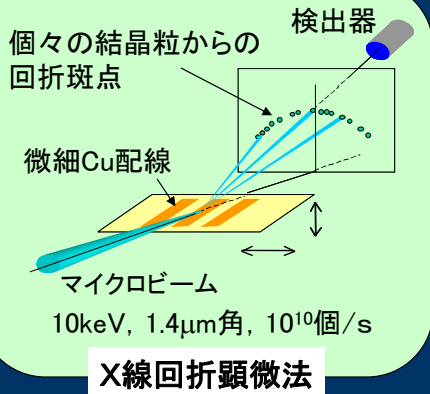
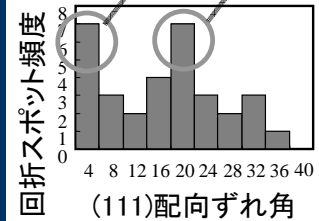
## ダマシンプロセス



## Cu(111)結晶粒分布



## 側壁成長



## X線回折顕微法

M.Hasegawa and Y.Hirai, J.Appl.Phys. 90(2001)2792



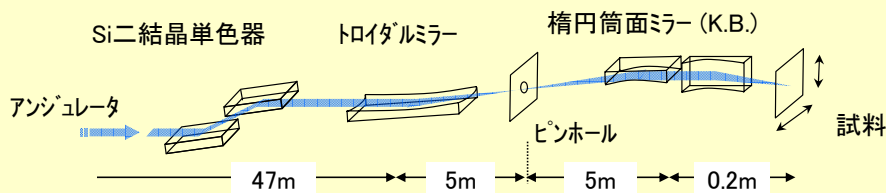
© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

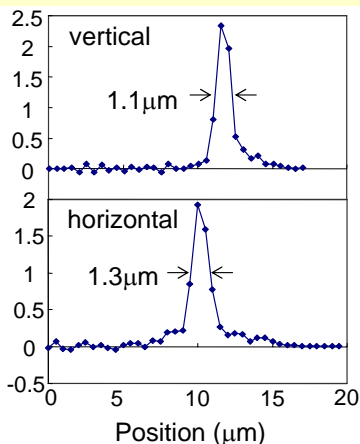
23

# 電子デバイス分野 Cuダマシンプロセスの結晶粒解析

(X線マイクロビームの形成)



楕円筒面ミラーを用いたX線マイクロビームの形成 (BL16XU SPring-8)



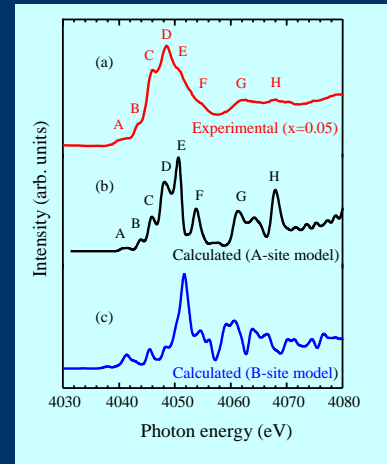
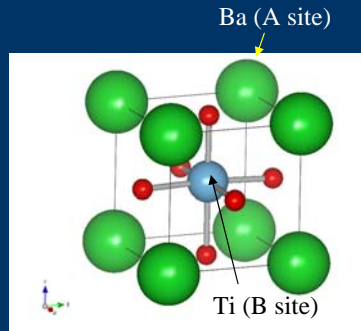
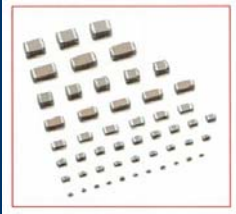
## <結果>

- ビームサイズ : 1 μm (V) x 1 μm (H)
- 倍率 : 1/21 (V) x 1/40 (H)
- ピンホールサイズ : 25 μm (V) x 40 μm (H)
- 光子エネルギー : 4.5 - 13 keV
- ビーム強度 : 10<sup>10</sup> photons/s

Y.Hirai *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A521(2004)538.

## 電子デバイス分野 誘電体材料(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>の局所構造解析

- ・BaTiO<sub>3</sub>をベースに一部をCaで置換した材料
- ・高信頼性(長寿命化)と構造との関係
- ・応用: 小型・高容量積層セラミックスコンデンサ



XAFS測定から, Ca原子はA-site (Ba)を置換していることが判明

安川勝正, 他: 2006年度SAGA-LS研究成果報告会報告書



© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

25

## ストレージ分野

### ハードディスクの大容量・小型化に伴う課題



高速読出し・書込み  
〈高感度ヘッド〉  
GMR, TMRヘッド

高記録密度  
〈熱ゆらぎ低減〉  
熱アシスト、ハターント  
メディア

新材料  
新プロセス  
新方式設計

高信頼性  
〈クラッシュフリー〉  
潤滑膜、サーボ機構

新材料の研究開発  
新プロセスの研究開発  
新方式の設計

放射光の活用により  
開発を支援

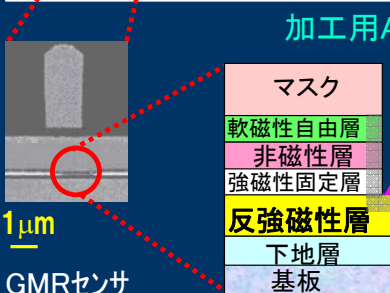


© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

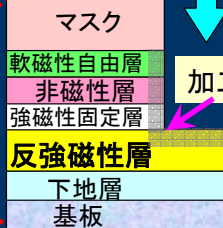
26

# ストレージ分野 ハードディスク用GMRセンサ積層膜の評価

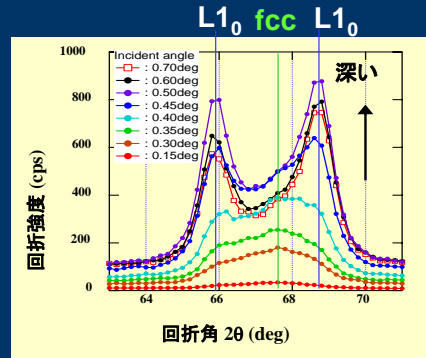


GMRセンサ (読み出し)  
磁気センサ多層膜 (各層は数nm厚さ)

加工用Ar<sup>+</sup>ビーム



加工ダメージ



反強磁性層の加工ダメージを評価

<結果>

- ・ L<sub>10</sub>構造 → fcc構造に変化
- ・ 変化は表面から約2nm深さ
- ・ 格子歪の深さは約7nm深さ

→ 加工条件最適化の指針を得た。

上田和浩: SAGA-LSナノテクセミナー報告書 (2007.12)



© Kyushu Synchrotron Light Research Center

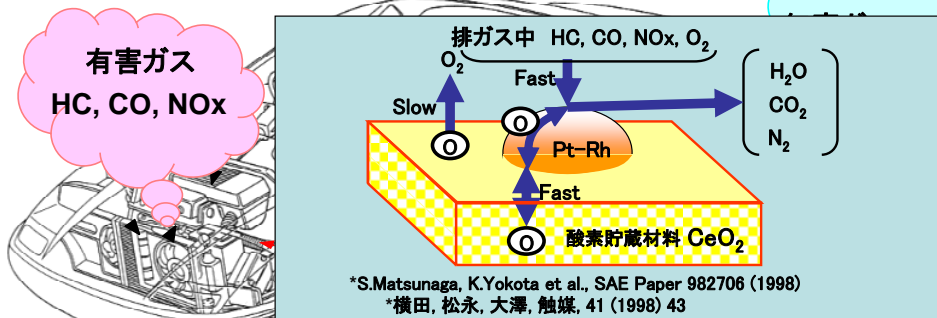
2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

27

電池・触媒分野

# 大量酸素貯蔵放出型三元触媒の開発

SPring 8



トヨタ・豊田中研

## 触媒の主成分

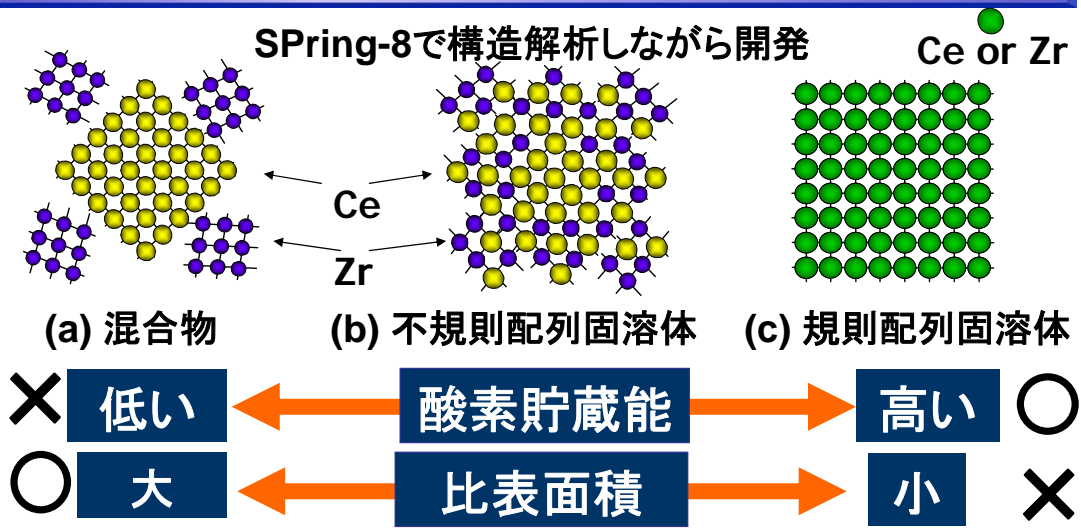
- ・ Pt, Rh, Pd等の貴金属
- ・ 触媒担体(γアルミナ等)
- ・ 酸素貯蔵材料(セリア-ジルコニア固溶体)
- ・ セラミックハニカム基材



自動車触媒はその表面で酸素のやりとりをしている  
⇒ 加減速時でも理論空燃比を保つ



## 酸素貯蔵材料CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の局所構造



Y.Nagai et al., J. Synchrotron rad., 8 (2001) 616.  
 Y.Nagai et al., Catal. Today, 74 (2002) 225.

比面積の大きい  
酸素貯蔵材料を開発した

成果 NOx低減効果: 1/5、貴金属低減: 1/2 (基準触媒に対して)

## 新材料分野 超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の構造解析

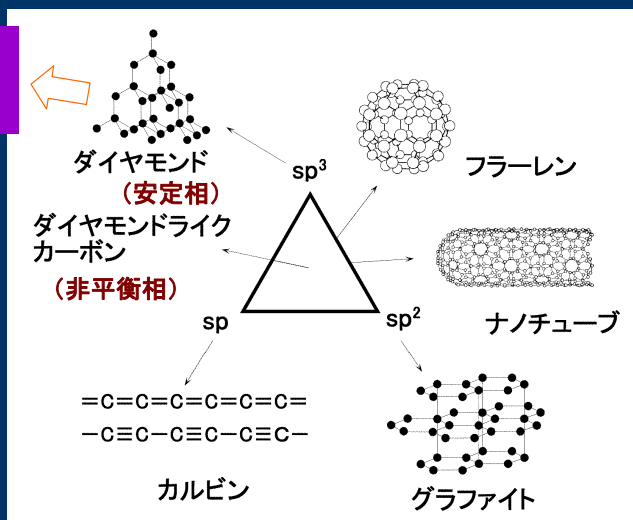
### 特徴

UNCD膜: Ultrananocrystalline Diamond  
 <10nm以下のダイヤモンド結晶の集合体>

超ナノ微結晶ダイヤモンド  
 (UNCD)

ダイヤモンドライクカーボン (DLC), 多結晶・単結晶ダイヤモンドの良い点を併せ持つ

温度安定性, 硬度,  
 平滑性等に優れる

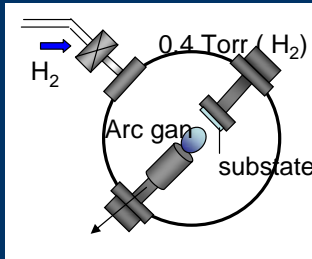


吉武剛, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書



# 新材料分野 超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の構造解析

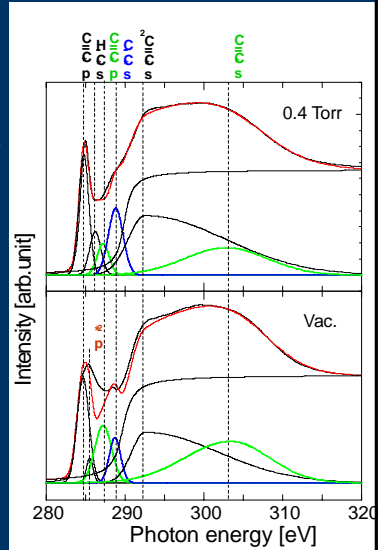
成膜：炭素棒アークプラズマ法(水素ガス中)  
 応用：金型の離型剤, デバイス用薄膜



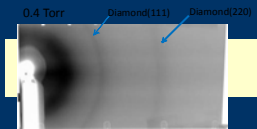
<C-K吸収端でのXANES測定>  
 BL12

↓ 水素添加

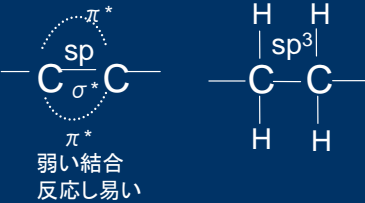
- ・(C1s- $\pi^*$ )sp ピークの消滅
- ・(C-H) $\sigma^*$ 軌道のピーク出現



アークプラズマ法



UNCD膜のX線回折像



水素化による高硬度で安定な膜を作製 → 応用展開へ

吉武剛, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書



# 新プロセス分野 イオン交換法を用いた光選択透過部材の設計

伝統的なガラス着色技法

ステイン法  
 (イオン交換法)



高度な物理&化学特性を有する

高機能性ガラス  
 の創成

ガラス表面層に金属ナノコロイド粒子を生成させ、ナノ粒子の表面プラズモン効果を利用して光吸収特性や非線形光学特性を有するガラス材料の設計を可能とする。本研究では300~400nmの紫外光領域の完全遮断を目指す。

ガラス表面に金属ペーストを塗布(印刷), 焼成。

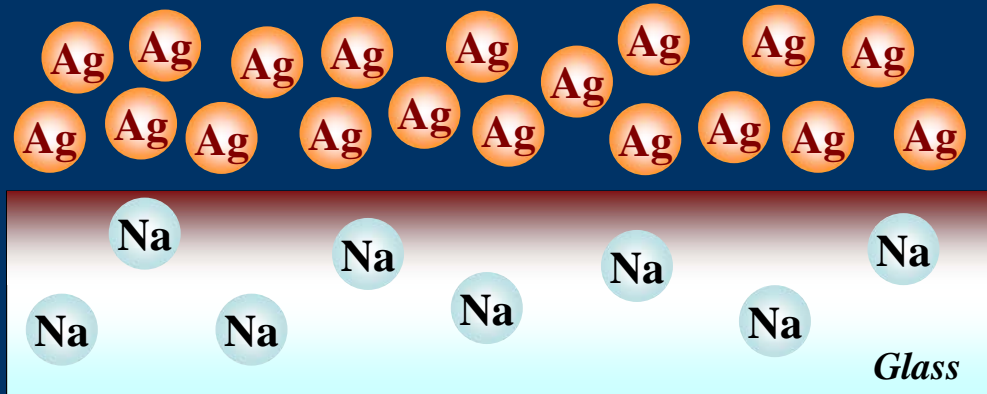
↓  
 微細パターン(屈折率変化パターン)形成可能 <導波路, 光学部品>

阪本尚孝, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書



新プロセス分野 **イオン交換法を用いた光選択透過部材の設計**

イオン交換法: 金属イオンがガラス中に侵入することでガラス中のアルカリイオンが放出される



阪本尚孝, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書

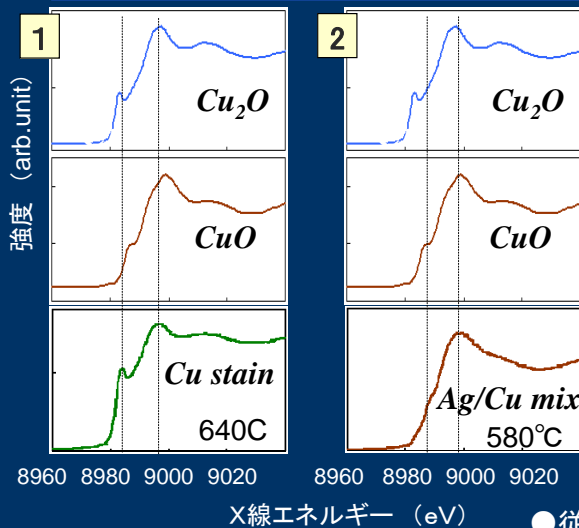


© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

33

新プロセス分野 **イオン交換法を用いた光選択透過部材の設計**



1 Cu単成分系のイオン交換試料  
Cuが1価イオンとして存在

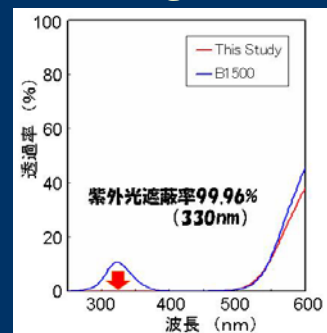
2 Ag/Cu複合系のイオン交換試料  
Cuが2価イオンとして存在

AgとCuが共存するとCuの電荷がAgに移動, Agの金属コロイド生成が加速



Cu-K吸収端でのXAFS測定 (BL15)

●従来最も透過率が高い330nmにおいて99.96%の高い遮光率を実現。



阪本尚孝, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書



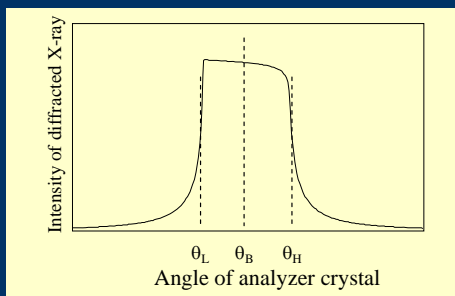
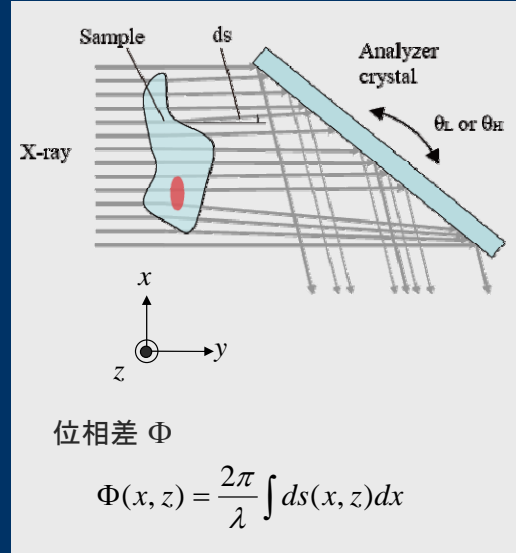
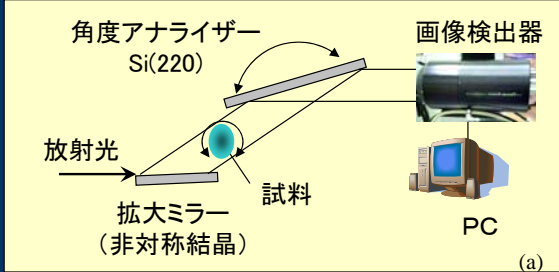
© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

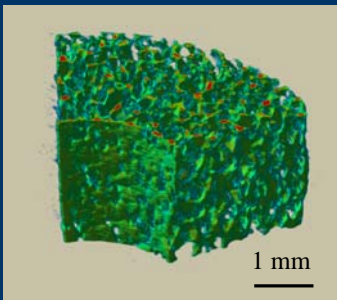
34

素材分野 発泡ポリエチレン材料の非破壊三次元観察

X線回折強調イメージング法 (DEI; Diffraction Enhanced Imaging)  
(位相コントラストイメージング)



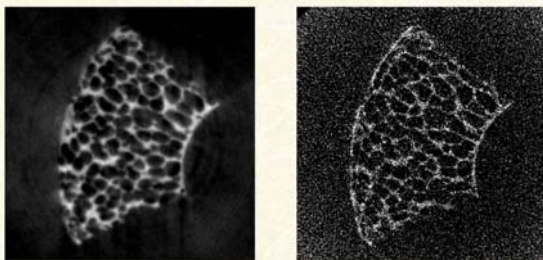
素材分野 発泡ポリエチレン材料の非破壊三次元観察



SAGA-LS BL15	
X線エネルギー	13.75 keV
視野	40 mm(H) × 10 mm(V)
空間分解能	40 μm
CT測定時間	4 hrs

米山明男, 他: 2008年度SAGA-LS研究成果報告会報告書

従来法との比較



位相コントラスト

吸収コントラスト

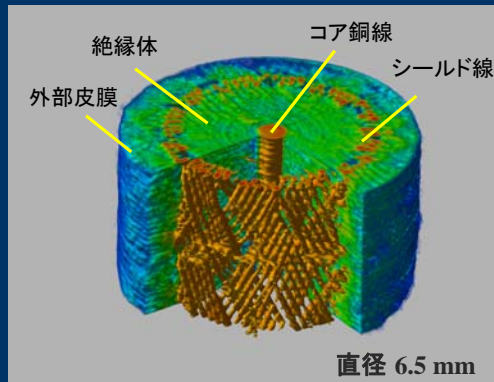
Photon Factory BL15C	
X線エネルギー	17.8 keV
視野	40 mm(H) × 30 mm(V)
空間分解能	40 μm
CT測定時間	2 hrs

米山明男, 他: 先端研究施設共用促進事業  
「フォトンファクトリーの産業利用」



特徴

- ・外部被覆・絶縁体 → 高分子材料
  - ・コア銅線・シールド線 → 金属
- 密度の大きく異なる材料で構成される信号ケーブルを非破壊で観察



信号ケーブルの  
三次元観察結果

Photon Factory BL14C

X線エネルギー	70 keV
視野	15 mm(H) × 30 mm(V)
空間分解能	40 μm
CT測定時間	3-6 hrs

バイオメディカル分野の観察手段としても有用

2009.03.25 プレスリリース (日刊工業, 日経, 電波, 佐賀, 他)  
 (株)日立製作所, 高エネルギー加速器研究機構, 九州シンクロトロン光研究センター, 筑波大学, 日立電線(株)



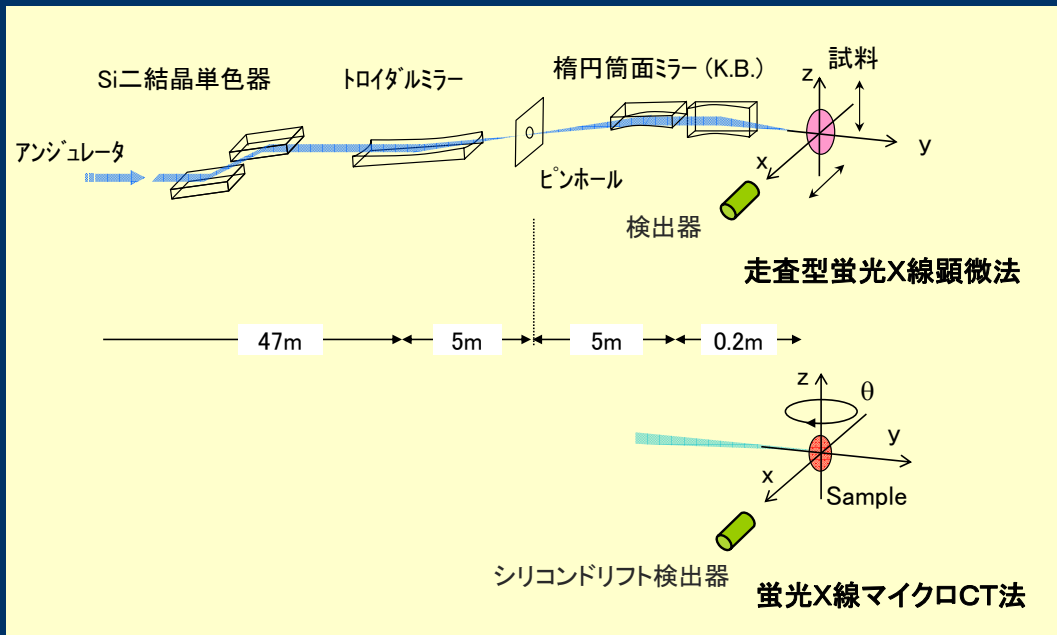
■ *Adiantum capillus-veneris* (シダ孢子) 元素分布イメージング

- ◇ モチベーション  
 生体の恒常性 (homeostasis) 維持 → 細胞レベル  
 多量元素 Ca, K, P, . . .  
 微量元素 Fe, Mn, Zn, . . .
- ◇ 課題  
 元素は細胞内の小器官に局在し、濃度は組織と同じレベル?
- ◇ 応用  
 植物体 (農作物) の組織レベル分析 ← 細胞レベルの知見を与える。



バイオ分野 単一細胞 *in vivo* 観察

X線マイクロビームの利用 (BL16XU SPring-8)



バイオ分野 単一細胞 *in vivo* 観察

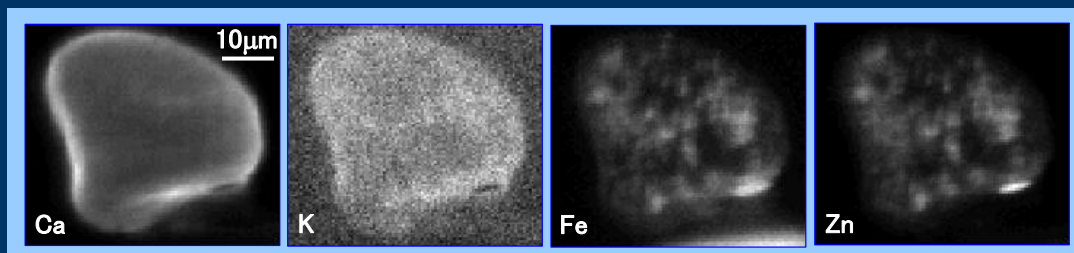
アジャントム胞子の二次元元素分布



<走査型蛍光X線顕微法>

光子エネルギー: 11.3 keV

ビームサイズ: 1.0 x 1.0 μm



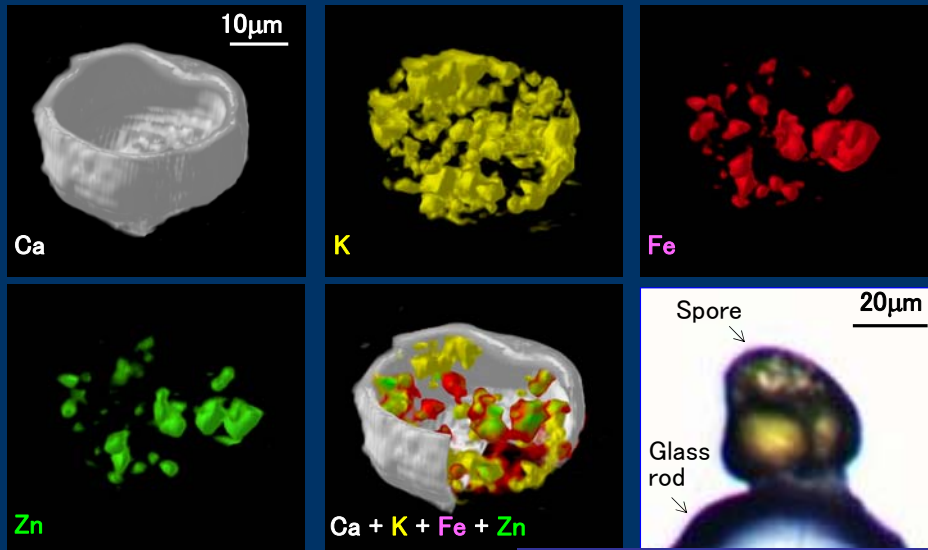
平井康晴, 他; 第17回日本放射光学会(2004)



バイオ分野 単一細胞 *in vivo* 観察

アジャントム胞子の三次元元素分布

<蛍光X線マイクロCT法>  
 光子エネルギー: 11.3 keV  
 ビームサイズ: 1.0 x 1.0 μm  
 ホウセルサイズ: 1.0 x 1.0 x 1.5 μm

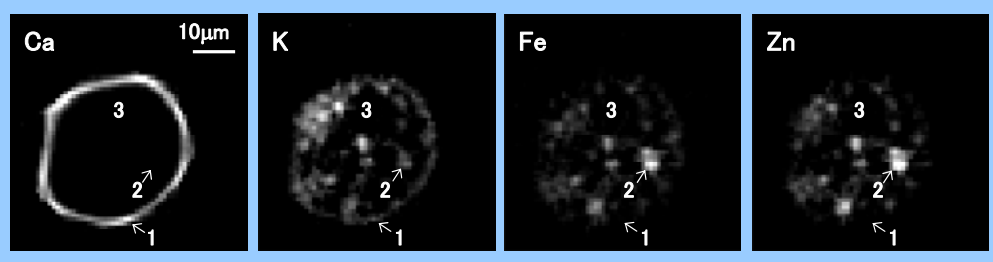


平井康晴, 他; 第17回日本放射光学学会 (2004)



バイオ分野 単一細胞 *in vivo* 観察

アジャントム胞子の元素分布断層像



元素の局所濃度分布(上図のpoint 1, 2, 3)

Atomic number densities  $N_j$  (atoms/μm<sup>3</sup>) at pixel points 1, 2, and 3, where  $j$ 's are Ca, K, Fe, and Zn.

Position	Ca	K	Fe	Zn
Point 1	$5 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$5 \times 10^6$	$2 \times 10^6$
Point 2	$< 1 \times 10^6$	$2 \times 10^8$	$3 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Point 3	$< 1 \times 10^6$	$6 \times 10^7$	$< 1 \times 10^6$	$< 1 \times 10^6$

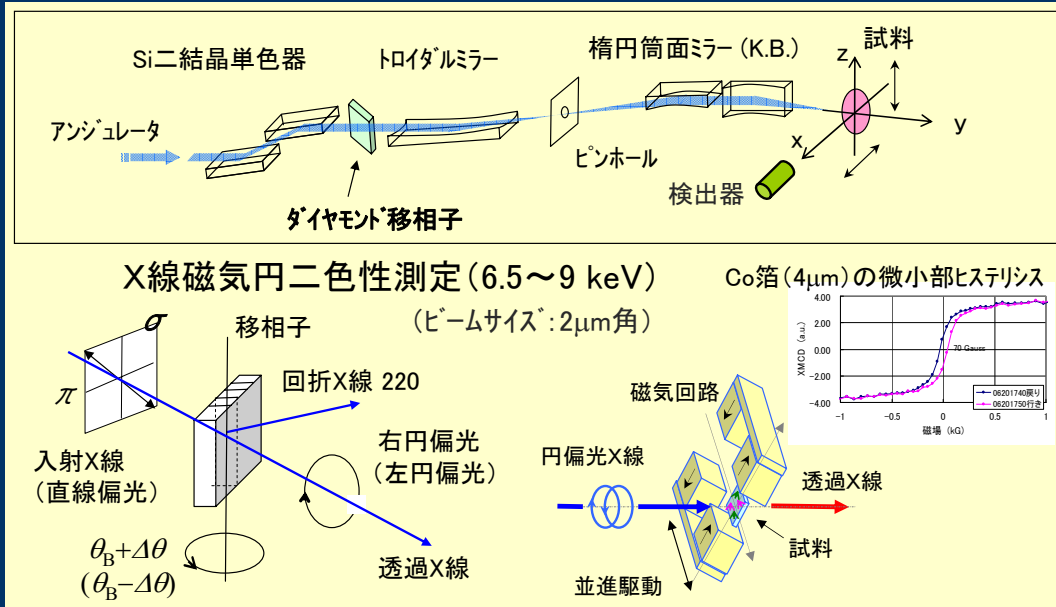
Y.Hirai, et al., AIP CP 879 (2007) 1345.





# 磁性材料分野 微小部ヒステリシスの観察

## 可変偏光X線マイクロビームの生成と利用 (BL16XU SPring-8)



平井康晴, 他; 第2回SP-8産業利用報告会 (2005)



© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

43

## 今後の展開

### ■ 持続可能性 (sustainability) の追求

- 強い科学インフラと技術イノベーション (産・学・官)
- 税制, 規制, 市場整備 (起業と立地等)
- 企業システム, 人材と教育

### (施設)

- ・動向ウォッチと持続的な研究開発の推進  
高度化技術の水平展開, 新規技術開発
- ・ユーザーニーズにマッチしたシステムの構築  
待ち時間の短縮, 簡便な手続き
- ・複合ネットワークの構築  
放射光施設間, 電顕・中性子等の重要技術との組合せ

利用支援のさらなる充実・拡張



© Kyushu Synchrotron Light Research Center

2009/09/07 第1回放射光基礎講習会

44



---

ご清聴ありがとうございました

