

超高輝度微小焦点X線回折装置と2次元検出器による微小部X線回折測定

—SmartLab μ HR と HyPix-3000—

白又 勇士*

1. はじめに

X線回折法は、物質の結晶構造を評価する分析手法で、試料にX線を照射しながらX線源や検出器、試料を動作させることで角度情報 (2θ) とX線強度情報 (I) を得る。特に $2\theta \leq 10^\circ$ 以下の領域を小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 領域、 $2\theta \geq 5^\circ$ 以上の領域を広角散乱 (Wide Angle X-ray Scattering) 領域もしくは広角回折 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) 領域と呼ぶ。また、X線回折法は、様々な物性の評価が可能であり、定性分析 (結晶相同定)・定量分析・結晶構造解析・配向分析・粒径解析等に幅広く応用される。

通常、粉末X線回折法では、試料に対して約10 mm×数mm程度の幅広いエリアにX線を照射し、測定を行う。一方、微小な試料や、岩石などの局所的な一部分の分析を行う場合には、X線の照射野を0.01 mm～1 mm程度に絞る必要がある。このような測定を行う場合、従来は入射光学系において、スリットを用いてビームの形を小さく成型するスリットコリメーション方式を用いていたため、X線強度が低く、そのため長時間の測定が必要であった。しかし、最近のX線回折装置では、X線源、光学素子、検出器といった要素技術の目覚ましい進化により、微小部測定であっても高感度での測定が可能となってきている。そこで本稿では、これら最先端要素技術が盛り込まれた最新の超高輝度微小焦点X線回折装置SmartLab μ HRに多次元検出器HyPix-3000を搭載したシステムを用いることで実現できた、様々な評価事例を紹介する。

2. SmartLab μ HRの特長

2.1. 水平ゴニオメーター

SmartLab μ HRは、汎用機SmartLabのゴニオメーターに微小焦点回転対陰極式X線管とCMF (Confocal

Max-Flux) ミラーを組み合わせた装置である (図1)。

ゴニオメーターは、試料水平保持方式であるため、粉末はもちろん、液体やバルク体でも試料の設置が簡単であり、試料の脱落を気にすることなく簡単に測定できる。また、アタッチメントを装着すれば、カメラで試料の測定したい場所を指定してマッピング測定を行うことや、温度や湿度などを変化させながら測定する *in-situ* 測定なども行うことが可能である。次項から、SmartLab μ HRを特長付ける各要素技術・要素部品について詳しく説明する。

2.2. X線源およびCMFミラー

X線源としては、封入式管球と回転対陰極式管球がよく知られている。一般的に回転対陰極式管球は封入式管球より投入電力量を大きく設定することが可能なため、高強度を得ることができる。

X線焦点は取り出し方によって、ライン焦点とポイント焦点に分かれる (図2)。一般的にライン焦点取り出しの場合は、X線発生ターゲット上の焦点形状の長手方向と直交する方向にX線を取り出す。この光学系は、集中法や平行ビーム法などの測定に使用される。ポイント焦点取り出しの場合は、焦点形状の長手方向からX線を取り出し、X線源を見かけ上、ポイント焦点として利用する。よって、ポイント状のビームを作り出す際にロスが少ないため、コリメーターを使

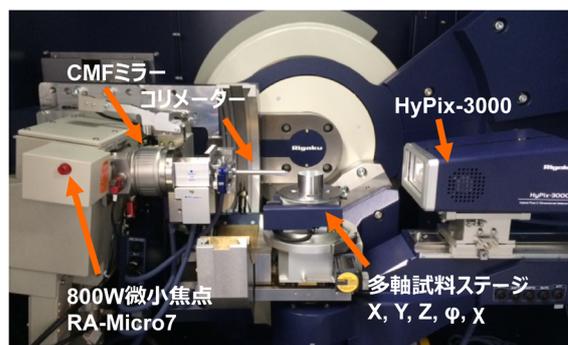


図1. SmartLab μ HR.

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

用するような微小部測定に適している。

SmartLab μ HR の X 線源には、ポイント焦点取り出しの微小焦点回転対陰極式 X 線管 RA-Micro7⁽¹⁾ が使用され、最高出力 800 W かつ焦点サイズが $\phi 0.07$ mm で世界最高レベルの輝度 18 kW/mm^2 を有する。この X 線源から出射された発散 X 線ビームは、図 3 に示したように微小焦点光学素子 CMF ミラー⁽²⁾⁻⁽⁵⁾ によって集光・平行化され、発散角度は進行方向に直交する 2 方向のどちらについても約 0.05 度に平行化された、 $1.2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ のサイズのビームに成形される。さらに後段にコリメーターやピンホールを搭載し、CMF ミラーと組み合わせて使用すれば、 $\phi 0.05 \text{ mm} \sim 1.2 \text{ mm}$ のビームを簡単に作り出すことができる。

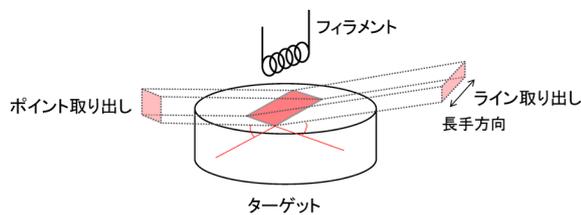


図 2. X 線焦点のライン・ポイント取り出し。

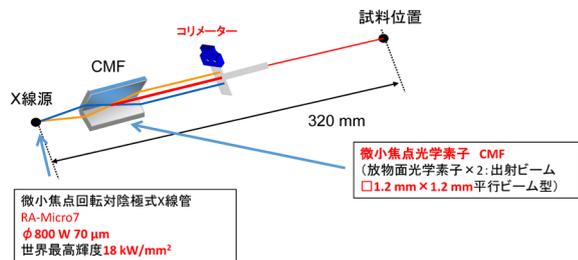


図 3. SmartLab μ HR の入射光学系の構成例。

これら X 線源と光学素子の組み合わせにより、従来の装置と比較して格段に輝度が高く、かつ平行性のよい X 線を得ることができる。

図 4 に $\phi 0.05 \text{ mm}$ のコリメーターを使用し、SmartLab (ライン焦点)、SmartLab μ HR (ポイント焦点) の装置にて強度比較した結果を示す。投入電力量を同等に設定した SmartLab での測定結果に比べて SmartLab μ HR では、約 100 倍の強度が得られていることがわかる。

2.3. ハイブリッド型多次元ピクセル検出器 HyPix-3000

HyPix-3000 は約 3000 mm^2 の広い有感検出面積を有し、0, 1, 2 次元モードで測定することができるハイブリッド型多次元ピクセル検出器である^{(6),(7)}。検出器が位置分解能を有しているため 2 次元モードで測定するとデバイリングの形状を直接的に観測することができる。そのため、試料の配向や粒の粗さ／細かさの度合いを簡単に把握することができる。図 5 に状態の異なる

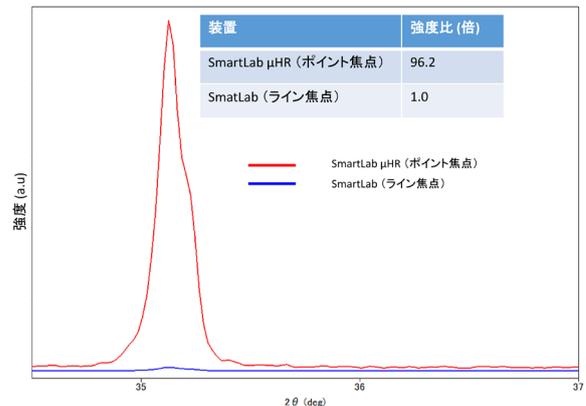


図 4. SmartLab と SmartLab μ HR の強度比較。

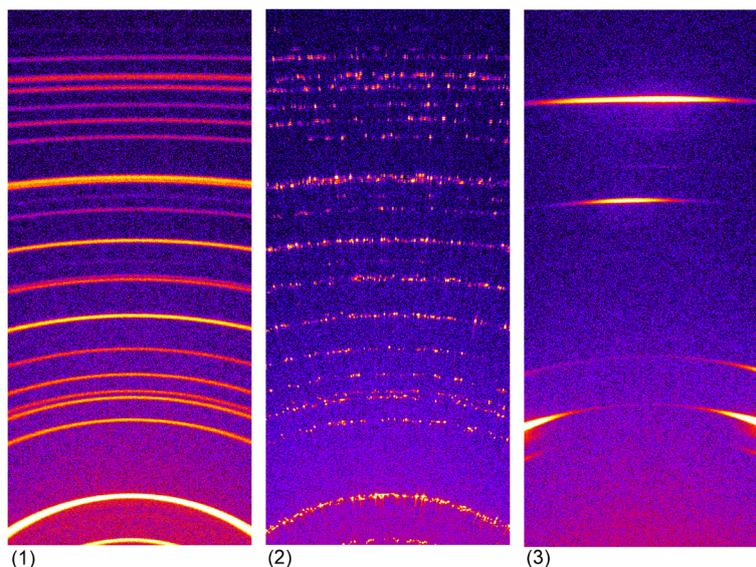


図 5. 状態が異なる試料のデバイリングの比較。

- (1) Quartz (粒径 $10 \mu\text{m}$).
- (2) Quartz (粒径 $100 \mu\text{m}$).
- (3) Al (圧延板).

る試料の測定例を示した。十分に結晶粒が細かい場合は、一様なデバイリングが得られているが (図5(1)), 結晶粒が粗い場合には、分散したスポットで構成された不連続なデバイリングとして観測されている (図5(2))。また、配向した粒子で試料が構成されている場合には、デバイリングは、その強度分布に偏りがある円弧として観測されるようになる (図5(3))。

HyPix-3000 は、

- ・低バックグラウンド
- ・データの高速読み出し
- ・測定モードの切り替えが可能 (0, 1, 2次元)

等の多くの特長を持つ検出器である⁽⁶⁾。今まで、2次元検出器を用いた測定では、検出器を固定したまま測定する露光測定が主流であった。しかし、HyPix-3000

は1次元モードの場合だけでなく、2次元モードでもTDI (Time Delay Integration) 測定⁽⁸⁾を行うことができる。したがって、広範囲な2次元情報を収拾しなくてはならないような測定であっても、HyPix-3000では2次元モードのTDI測定を行うことで信号強度を積算でき、短時間の測定で良質なデータの取得が可能となる。

この測定モードで $2\theta/\theta$ 測定を行う場合、各測定角度において常に試料表面とほぼ平行な格子面からの情報を得ることができる (図6(1))。図6(2)に示した露光 (2θ) 測定では、回折に寄与する格子面は 2θ 位置によっては試料表面から大きく傾いた格子面を観測することになるため、配向している試料の場合、ピークが観測されない場合があるので注意が必要である。

図7に実例を示す。試料はSi基板上的のAu薄膜で、

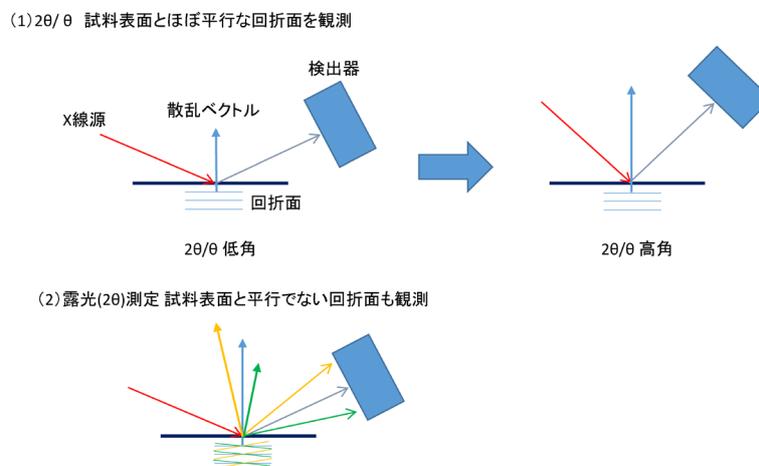


図6. $2\theta/\theta$ および 2θ (露光) 測定 の概念図。

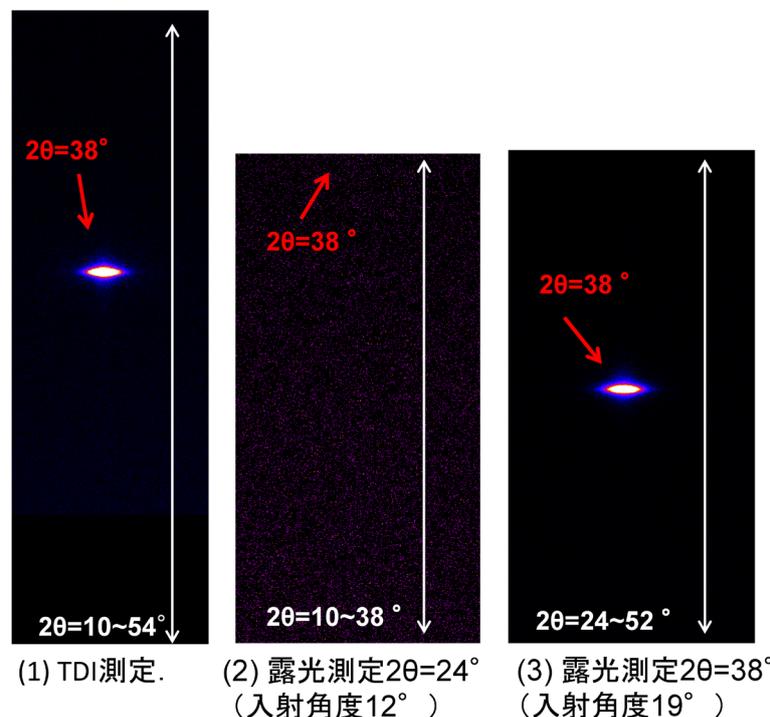


図7. Si基板上的のAu薄膜に対するTDI ($2\theta/\theta$) 測定と露光 (2θ) 測定。

試料表面と Au の (111) 格子面が平行に配向している。TDI ($2\theta/\theta$) 測定を行うと、入射角が連続的に変化するが、 $2\theta/\theta$ 連動スキャンであるため、表面にほぼ平行な回折面を観測することができ、Au111 の回折ピークが観測される (図7(1))。これに対し露光 (2θ) 測定では、固定する入射角度によっては Au111 の回折条件を満たす格子面が存在しないため、回折ピークが観測されないことがある (図7(2), (3))。このように、露光測定を使って配向試料を測定する場合には、入射角度によっては回折ピークが観測されない場合があるので、注意する必要がある。

このように HyPix-3000 で 2 次元モードの TDI 測定を行うということは、多連装された検出器を使って個々の検出器が強度積算しながら測定していることと同じになるので、0 次元検出器で測定するよりも、短時間で測定することが可能となり、信号強度が弱いことが多い微小部測定においてもまた威力を発揮する。2 次元モードでの測定では、通常、ポイント状のビームを必要とするため、ポイント状かつ高強度な X 線ビームが得られる SmartLab μ HR と HyPix-3000 を組み合わせたシステムは、最良の組み合わせであると言える。

3. 測定例

3.1. Au 薄膜のマッピング測定を用いた配向性評価

通常の X 線回折法のように、サイズの大きな入射 X 線ビームを試料に照射すると、広い照射エリア内の平均情報を得ることになる。一方、微小部光学系を用いれば、試料の局所的な情報を得ることが可能である。本測定では、Si 基板上的 Au 薄膜試料に対して、 $\phi 0.05$ mm のコリメーターを用いて、0.1 mm ステップで 1.7 mm \times 1.7 mm の領域の 289 点についてマッピング測定を行い配向性のばらつきを評価した。

測定は、1 点あたり、5 秒の露光時間で行った。なお、マッピング測定の際には、測定ソフトウェアの Smart-Lab Guidance と試料観察カメラを組み合わせることで試料画像を取り込み、測定部位を指定することも可能である。実測した Au111 の 2 次元回折像の一例を図 8 に示す。

このデータから、あおり (β) 方向の角度を変数とした強度変化のプロファイル (β -I プロファイル; 図

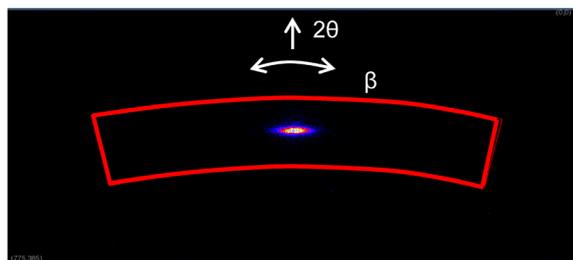


図 8. Si 基板上的 Au 薄膜の 111 反射の 2 次元回折像。

9) を作成し、各測定点の半値幅を算出した。その結果をマッピング表示した結果を図 10 に示す。

この結果から、試料は部位によって $1.58 \sim 1.69^\circ$ の半値幅のばらつきを持ち、測定中央部で半値幅がやや広がっていることがわかった。よって、相対的に中央部は配向性が低くなっていることがわかる。

0 次元検出器を用いた配向性評価では、各点において ロッキングカーブ測定 (ω スキャン) を行うことでデータ取得する。一方、高輝度 X 線源と多次元検出器を組み合わせれば、信号の弱い微小部測定であっても、短時間の露光測定だけであおり方向の情報 (ロッキングカーブ) だけでなく、 2θ 方向の情報も同時に取得できるため、短時間で多くの情報を得ることが可能である。

3.2. 微小部測定を用いた岩石の定性分析

一般に、鉱物は天然に産出する決まった化学組成を持つ結晶性無機物と定義される。また、岩石は鉱物の集合体で、1 つ 1 つの粒が小さい場合が多い。そのため、岩石に含まれる微小な鉱物を測定するためには、それぞれの部位のみを選択的に測定できる光学系が必要になる。本測定では、 $\phi 0.05$ mm のコリメーターを用いて、図 11 のような天然の玄武岩の黒色部、白色部を約 40 分で測定し、得られた 2 次元回折像から定性分析 (結晶相の同定) を行った。

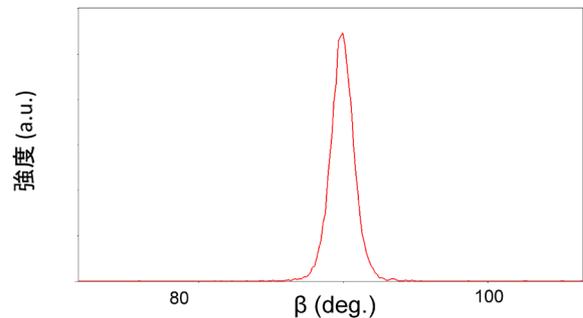


図 9. Si 基板上的 Au 薄膜の 111 反射の β -I プロファイル。

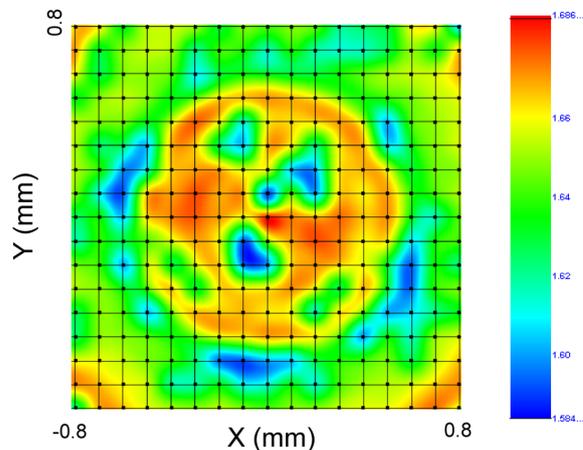


図 10. Si 基板上的 Au 薄膜の 111 反射の各測定点に対する半値幅マッピング。

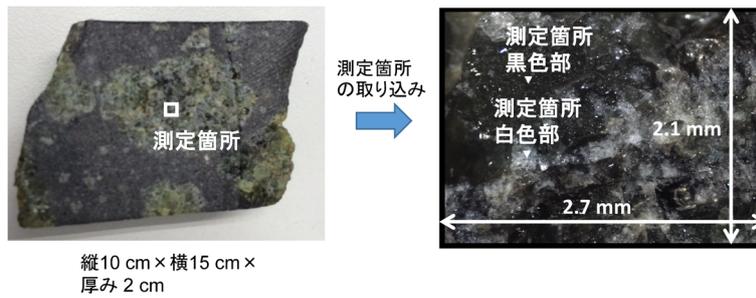


図11. 岩石試料の写真.

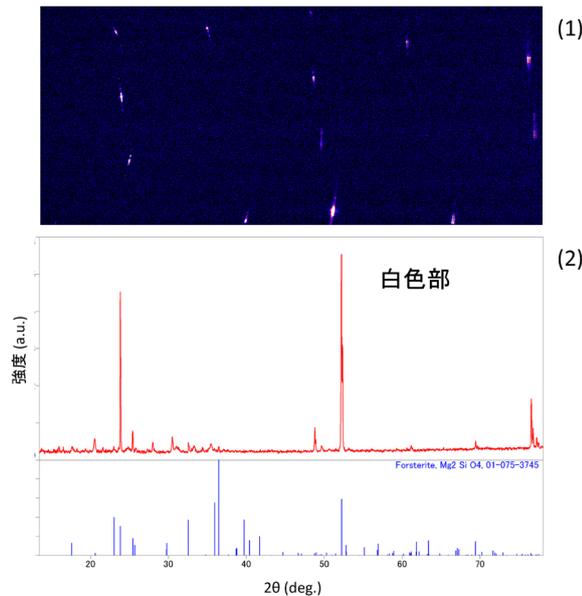


図12. (1) 揺動して測定した白色部の2次元回折像.
(2) 白色部の定性分析結果.

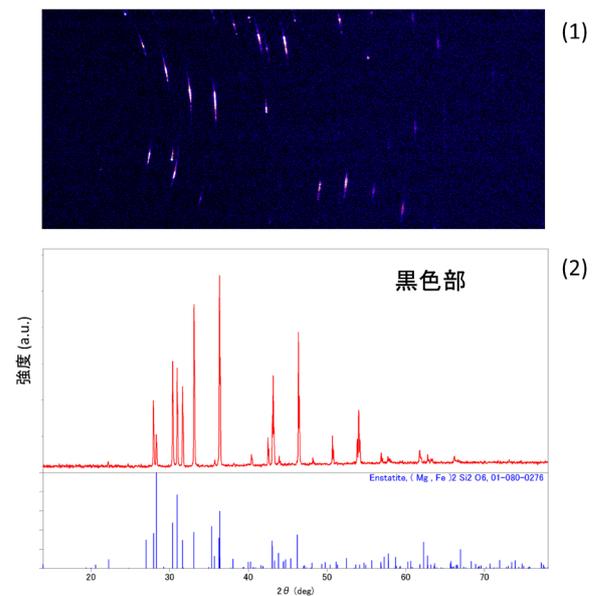


図13. (1) 揺動して測定した黒色部の2次元回折像.
(2) 黒色部の定性分析結果.

2次元回折像を確認すると、まばらに点在するスポットで構成された不連続なデバイリングが観測されており、粒がかなり粗いことがわかった。そこで、回折に寄与する結晶子の数を増やすために、 ϕ 軸（面内回転軸）や χ 軸（あおり軸）を揺動しながら測定した（図12(1)、13(1)）。

本測定においては、2.3.節で説明した2次元モードのTDI測定を行っており、HyPix-3000の広い有感検出面積と試料の揺動の効果の結果、広範囲な2次元情報を短時間で収集し、結晶相の同定に必要なデータを得ることができた。その結果、白色部はMgに富むカンラン石 (forsterite)、黒色部はMgに富む輝石 (enstatite) であることがわかった（図12(2)、13(2)）。

図12(1)を見るとわかるが、白色部を形成するMgに富むカンラン石はかなり粒度が粗く、2次元回折像には、点在するスポットで構成された不連続なデバイリングしか観測されていない。しかし、広範囲な2次元情報から求められた1次元プロファイル（図12(2)）では、かなり多くの回折ピークが確認でき、主要ピーク位置の検討から、構成物質はMgに富むカン

ラン石であることを特定できた。

また、黒色部は白色部と比較すると、1次元プロファイルが粉末回折パターンに近づいており、かつ2次元回折像がデバイリングに近づいている。そのため黒色部はX線照射領域内に、より多くの結晶粒が存在していることを反映していると考えられる。

このように測定微小部位が多結晶でなく、単結晶粒子や個体数の少ない結晶粒で構成されている場合であっても、SmartLab μ HR+HyPix-3000のシステムを使用することで測定・解析が可能となることが期待される⁽⁶⁾。

3.3. 2D-WAXS, 2D-SAXS を用いたポリプロピレンの配向組織の解析

ポリプロピレンは、プロピレンを重合させた熱可塑性樹脂で、包装材料や容器等に幅広く利用されている。また、加熱加工のプロセスの違いが配向性や高次構造組織の変化をもたらす、結果として、材料物性に影響してくる可能性がある。

そのため、有機高分子材料やそのコンポジット系材料の評価においては、WAXSを用いた分子構造の配向

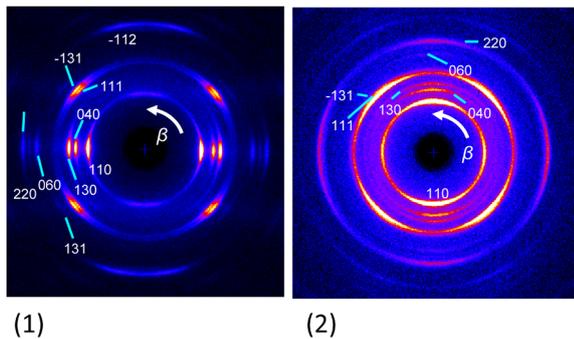


図14. 1・2軸延伸ポリプロピレンフィルムの2D-WAXS測定結果。
(1) 1軸延伸フィルム。
(2) 2軸延伸フィルム。

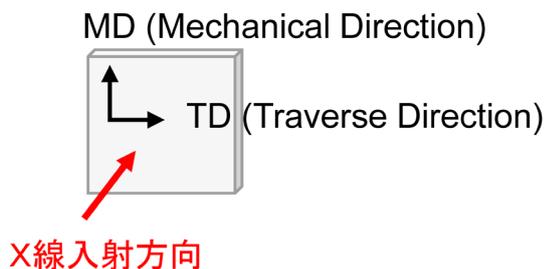


図15. 試料の延伸処理の方向と入射 X 線との配置。

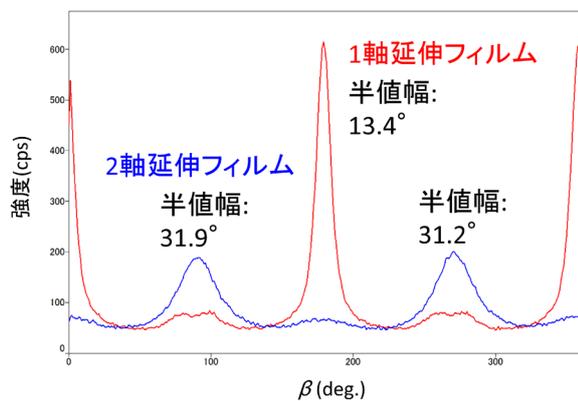


図16. ポリプロピレンフィルム110反射の β -1プロファイル。

組織の解析と SAXS による高次構造組成や長周期構造の解析，という2種類の測定から材料評価を行う必要がある。さらに，有機材料の特長から透過法での測定が有効である。SmartLab μ HR では，HyPix-3000 の大きな有感面積を活かした透過2D-WAXS, 2D-SAXS の測定が可能であり，このニーズに対応することができる。カメラ長を27 mm にすることで，露光測定で $2\theta = 7.0^\circ \sim 55.5^\circ$ の範囲を測定でき，2D-WAXS の測定が可能である。また，カメラ長を300 mm にすることで， $2\theta = 0.2^\circ \sim 7.0^\circ$ までの2D-SAXS の測定が可能である。

本節では，2種類のポリプロピレンの評価事例を紹介する。

まず，1軸および2軸延伸処理が施されたポリプロピレンフィルム（約20 mm×20 mm×0.1 mm）に対し

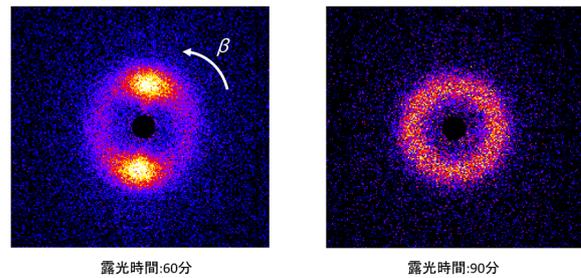


図17. ポリプロピレン平板の2D-SAXS測定結果。
(1) ポリプロピレン平板。
(2) ポリプロピレン平板（プレス成形）。

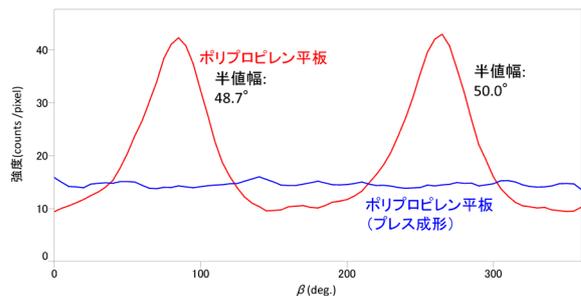


図18. ポリプロピレン平板の長周期ピークに対する β -1プロファイル。

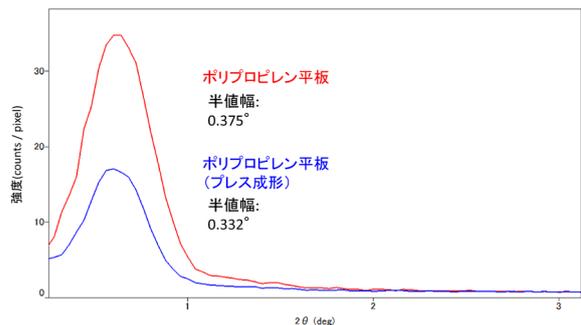


図19. ポリプロピレン平板の 2θ -1プロファイル。

て，カメラ長を27 mm に設定し2D-WAXS 測定を露光時間3分で測定した2次元回折像を図14に示す。また，試料の延伸処理の方向と入射 X 線との配置の関係図を図15に示す。

1軸延伸したフィルムの2次元回折像を図14(1)に示した。110, 040, 130などの反射がTD方向に偏って観測されていることがわかる。一方，2軸延伸したフィルムの2次元回折像（図14(2)）では，110の反射がMD, TD方向の4箇所の特長として観測されており，1軸延伸の試料とは配向組織が異なっていることが簡単にわかる。それぞれのポリプロピレンフィルムの110反射の β 方向の強度分布から，ピークの半値幅を求めることにより，配向性を評価することができる（図16）。

次に，プレス成形を行ったポリプロピレン平板（約20 mm×20 mm×2 mm）に対して，カメラ長300 mm に設定した2D-SAXS 測定を露光時間60, 90分で測定

した 2 次元回折像を図 17 に示す。

図 17(2) に示した、プレス成形のポリプロピレン平板の 2 次元回折像では、強度の様なデバイリングが観測されているのに対し、図 17(1) のプレス成形処理のないポリプロピレン平板の 2 次元回折像では、デバイリングの強度は一定ではなく、二箇所にて極大が観測されている。この 2 次元回折像の比較から、両試料間には、表面の面内方向の長周期構造の配向性に明瞭な違いがあることが確認できる。また、2 次元回折像からそれぞれの試料の長周期ピークに対して β 方向の強度分布プロファイルを切り出し、長周期構造の面内方向の配向性の程度を定量的に評価することも可能である (図 18)。

さらに、図 19 のように、2 次元回折像から 2θ プロファイルを切り出し、ピークの位置から長周期構造の周期長の d 値を求めることができ、ピークの半値幅を算出すれば長周期構造の d 値のばらつきがわかり、試料間の比較も可能である。本試料においては、プレス成形した試料の方が半値幅が狭く、 d 値のバラつきが少ないと考えられる。

4. 終わりに

SmartLab μ HR と HyPix-3000 は非常に相性の良いシステムであると同時に、「高輝度 X 線源」, 「CMF ミ

ラー」(入射 X 線ビームの質の良さ), 「使い勝手の良いゴニオメータシステム」(試料水平保持, ソフトウェアなど), 「多次元検出器 HyPix-3000」といった最先端要素技術や要素部品が採用されている。これらの特長をうまく活かせば、従来は放射光施設でしか実現できなかったような様々な測定や、従来装置では実現が困難であったような複雑な評価方法を実現できる可能性がある⁽⁹⁾。このシステムを用いることで、材料評価に要する時間が格段に短縮され、また、新しい材料開発の可能性が大きく広がってゆくことが期待される。

参考文献

- (1) 理学電機ジャーナル, **33 & 34** (2003), 36–41.
- (2) L. Jiang, Z. Al-Mosheky, and N. Grupid: *Powder Diff.*, **17** (2002), 81–93.
- (3) 原田仁平: 日本結晶学会誌, **45** (2003), 306–313.
- (4) 清水一明, 表和彦: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 1–9.
- (5) 伊藤義泰: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 10–16.
- (6) リガクジャーナル, **45** (2008), No. 1, 26–28.
- (7) P. Maj, R. Szczygieł, P. Gryboś, T. Taguchi and Y. Nakaye: *J. Instrum.*, **10** (2015), C02006.
- (8) 小林信太郎, 稲葉克彦: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 9–14.
- (9) P. Zaumseil: *J. Appl. Cryst.*, **48** (2015), 528–532.