

# 広角 X 線回折測定装置 NANOPIX-WE



## 1. はじめに

近年、各国で環境問題への関心が高まっており、カーボンニュートラルを目指して化石燃料（石炭、石油）依存を低下させるといった、環境低負荷化への取り組みが加速している。また、政府・産業界は、より環境低負荷な社会政策・製造技術への志向を強めている。そうした中、電気自動車、燃料電池、生分解性プラスチックなどの省エネ製品の需要は年々増加する傾向にある。

このような製品のうち、燃料電池の高分子電解質膜、電池のセパレーター、生分解性・生物産生ポリマー、強化プラスチックなどのバルク、フィルムや繊維などの機能性高分子材料にとって、結晶構造スケール（サブナノ～ナノスケール）の構造制御がその開発・製造における重要な課題の1つとなっている。

機能性高分子材料の構造分析には広角 X 線散乱法（WAXS, Wide Angle X-ray Scattering）／広角 X 線回折法（WAXD, Wide Angle X-ray Diffraction）が広く用いられている。この手法は結晶構造、配向、結晶化度などの構造情報が得られるものであり、特に2次元（2D）検出器を用いた2D-WAXS測定とその解析は、結晶構造の同定と選択配向の評価や高分子の結晶化度の計測に広く用いられる。一般的には、高分子の周期構造は約0.2 nm～1.8 nmの大きさを有し、回折線はCu K $\alpha$ 線（ $\lambda=0.15418$  nm）を用いた場合に散乱角 $2\theta$ の $5^\circ\sim 45^\circ$

の間に観測されるため、散乱角の大きい領域の測定が必要となる。

本稿では、リガクの最新の広角 X 線散乱測定装置 NANOPIX-WEを紹介する。製品名は小角散乱測定装置 NANOPIXの「広角専用機版」に由来する。NANOPIXは先進の小角散乱測定が実現できるようにデザインされているが、NANOPIX-WEは散乱角 $2\theta$ が $3^\circ\sim 65^\circ$ のWAXS測定に最適化されており、さらに、高強度 X 線により静的測定だけではなく、温度や外場が制御されたその場環境（in situ）での測定や高速時分割測定が可能である。この新製品は、フィルム、繊維やバルクなどの高分子材料の構造評価をさまざまな環境下で実施できるように開発されたものであるが、粉末・粉体や金属材料のような無機材料に対する2D-WAXS測定も可能である。

## 2. NANOPIX-WEの特徴

### 2.1. 2D-WAXS測定への最適化

NANOPIX-WEは、透過とGI-WAXS（反射）の両方の測定配置をサポートしている（図1）。特に、2D-WAXS測定に最適化された光学系は、1.2 kWの定格出力、70  $\mu\text{m}$ 径の実効焦点サイズを有する高輝度回転対陰極型 X 線発生装置 MicroMax-007 HFと、600 mmの焦点距離を有する高性能共焦点多層膜ミラー Vari Maxを用いて試料位置に最大の X 線強度と最小の集光ビー

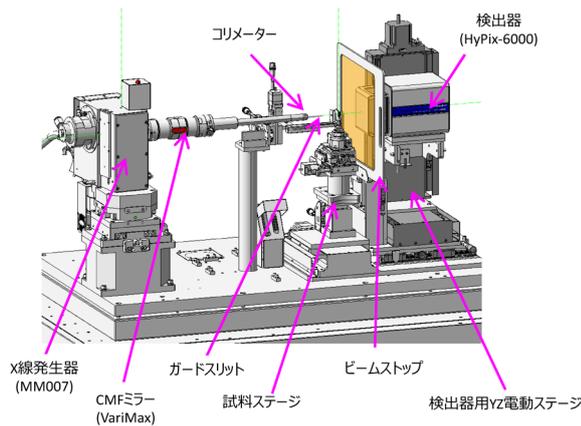


図1. NANOPIX-WEの光学系.

ム径が得られるように設計された入射光学系の組み合わせにより、試料位置で $10^9$  cps を超える X 線強度、半値幅  $220 \mu\text{m}$  のビームサイズ (標準コリメータ  $0.5\text{mm}\phi$  使用時) を実現している。

一般的に、透過配置における回折ピークの形状は、入射 X 線ビームの単色性、発散角、照射面積、および試料の形状 (厚み、幅)、検出器の空間分解能の影響を受ける。NANOPIX-WE の入射光学系は、上記の小ビームサイズと高強度を両立しているだけではなく、高度なビーム成形も備えたものとなっている。試料へ照射される X 線ビームは、コリメーターと散乱除去ピンホール・スリットの組合せによるビーム整形が施されている。さらに、散乱防止円筒により、コリメーターと散乱除去ピンホール・スリット間で生じる寄生散乱を抑制している。ビームストップにはワイヤーや固定治具の影が測定視野に入らないフライング型を採用し、 $360^\circ$  の方位角全域の測定が可能である。

## 2.2. 大面積ハイブリッド光子計数型検出器：HyPix-6000

検出器は 2D-WAXS 測定装置の最も重要な構成要素であり、NANOPIX-WE には、大面積ハイブリッド光子計数型検出器、HyPix-6000 が標準搭載されている (図2)。HyPix-6000 は、 $100 \mu\text{m}$  角の画素  $775 \times 770$  個を持ち、検出モジュール間の不感領域を含め、

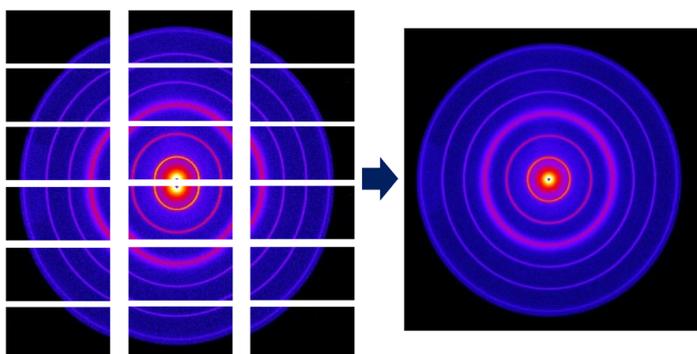
$77.5\text{mm} \times 80.3\text{mm}$  の検出面積を実現している。また、NANOPIX-WE では標準で検出器は水平・垂直の電動 2 軸ステージ (水平  $100\text{mm}$ 、垂直  $100\text{mm}$ ) に搭載され、専用の制御ソフトウェアにより、複数の測定画像から大面積の測定画像を自動的に再構成する機能 (拡張測定機能) を備える。拡張測定機能により最大  $200\text{mm}$  角以上の有効検出面積の測定画像が得られることで、最小の試料-検出器距離 (カメラ長)  $40\text{mm}$  との組合せにより散乱角  $60^\circ$  以上まで測定することが可能である (図3)。

## 2.3. 多様な試料アタッチメント

NANOPIX-WE では、温度、湿度、延伸・圧縮などの外場の制御や、透過配置での示差走査熱量計との同時測定、せん断応力下やダイヤモンドアンビルセルによる超高压下での測定など、さまざまな試料アタッチメントのオプションによって多様な条件下での測定ができる。また、キネマティック・ベース・マウントと電動 2 軸試料ステージ (水平  $100\text{mm}$ 、垂直  $20\text{mm}$  の可動域、 $1 \mu\text{m}$  のステップ精度) の組合せにより、試料アタッチメントの交換を簡単に行うことができる。



図2. 可動域の広い YZ 電動ステージと大面積ハイブリッド光子計数型検出器 HyPix-6000.



異なる測定範囲の画像データを統合して幅広い  $2\theta$  の 1 枚の画像データを生成する機能

HyPix-3000 を用いた例

図3. 拡張測定機能.

また、各アタッチメントは専用の制御ソフトウェアにより測定・制御が可能である。図4に英国Linkam社製の加熱・冷却延伸試料ステージ（MFS）の多目的アタッチメントへの搭載例を示す。



図4. 様々な試料環境ステージを搭載可能な汎用アタッチメント。(Linkamの延伸ステージMFSを搭載した例)。

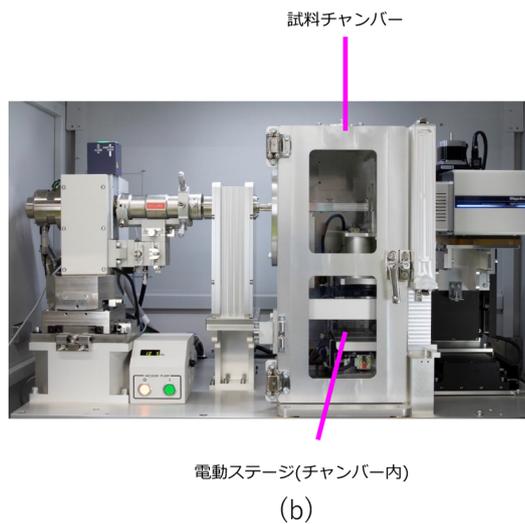
#### 2.4. 大型真空チャンバー・オプション

極薄のポリマー・フィルムや単繊維の2D-WAXS測定を行う場合、できるだけ空気散乱を低減することが求められる。この空気散乱は、入射X線ビームが、入射コリメーターと検出器間に存在する空気と相互作用することにより生じる。特に試料そのものからの散乱強度が弱い場合、測定データからのバックグラウンド除去がうまくいかないことも多い。そこで、NANOPIX-WEでは、入射光学系から試料ステージを含めて検出器の直前まで全真空かつ試料以外に散乱源となるものがない大型真空チャンバー・オプションが用意されている(図5)。

この大型真空チャンバー・オプションには真空下で試料アタッチメント位置の制御ができる電動2軸試料ステージも標準搭載されている。図6に単繊維からの2D-WAXS像を示す。大型真空チャンバー・オプションを使用することにより、構造の規則度の低い単繊維であっても明瞭に構造観察が可能となる。



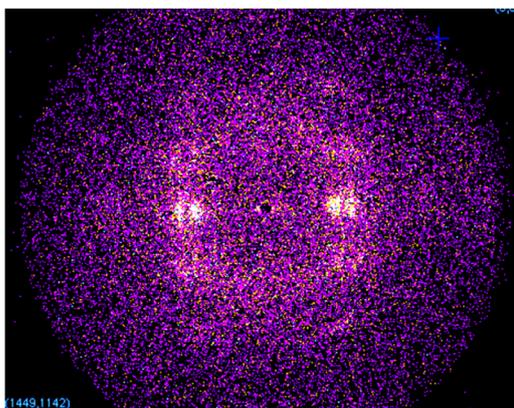
(a)



(b)

図5. 全真空光学系(大型真空チャンバー・オプション搭載例)。(a)装置外観、(b)光学系全景、X線進行方向は紙面左から右。

(a) シルク



(b) 炭素繊維

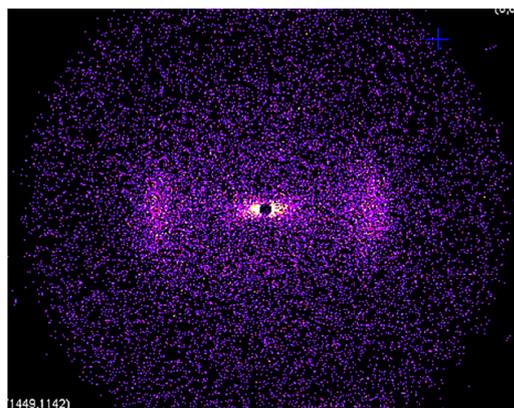


図6. 大型真空チャンバー・オプションを使用して測定した単繊維試料。(a) シルク、(b) 炭素繊維、露光時間はそれぞれ10秒。

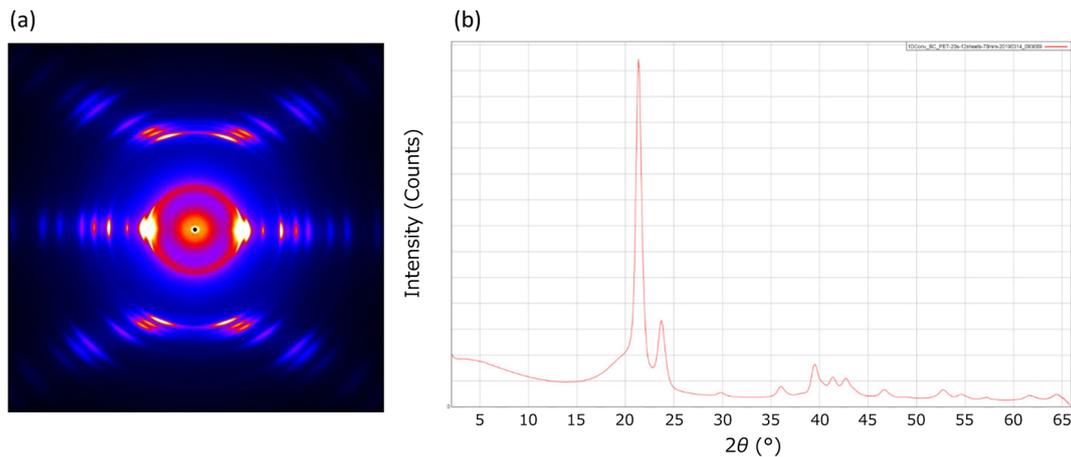


図7. PEフィルムからの回折像（露光時間40秒）. (a) 2次元測定データ, (b) 円環平均処理後の1次元プロファイル.

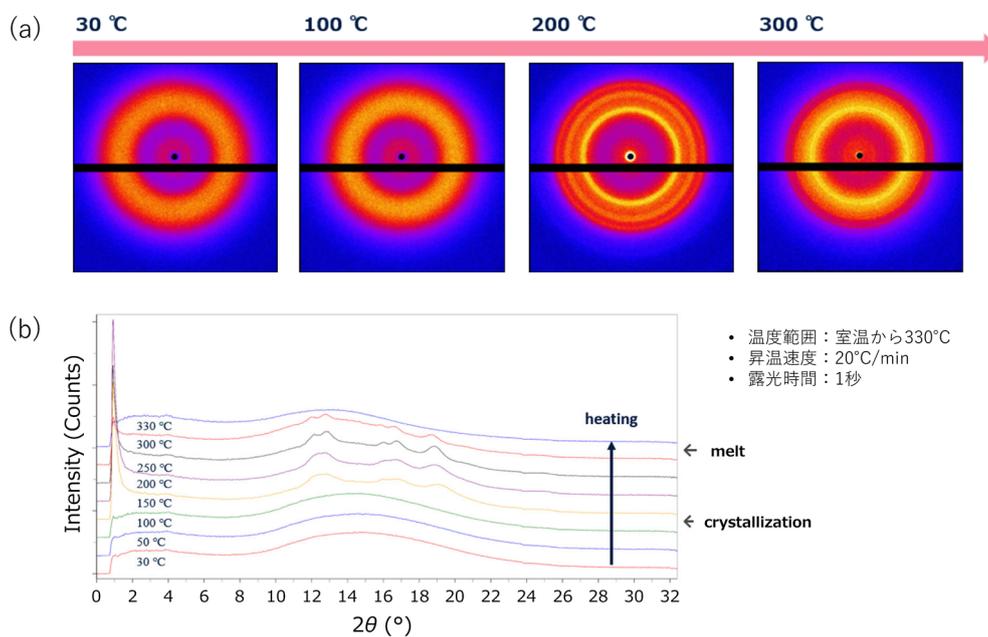


図8. 加熱時のPETフィルムの1秒毎の構造変化を高速時分割測定にて観察. (a) 2次元測定データ, (b) 円環平均処理後の1次元プロファイル（縦軸をシフトして表示）.

### 3. 応用例

#### 3.1. 高分子フィルム試料

ポリエチレン (PE, polyethylene) は、高分子材料の中でも最も知られている材料であり、工業的にも広く利用されている。図7(a) に拡張測定によって得られた2D-WAXS像を示す。散乱角 $2\theta$ は $3^\circ \sim 65^\circ$ をカバーし、 $360^\circ$ の完全な方位角方向の測定を実現している。図7(a)の像を円環平均処理した1D散乱データを図7(b)に示す。NANOPIX-WEの大強度線源と高分解能検出系のため、回折ピークはシャープであり、散乱強度が弱い高次の回折ピークも観察できている（図7(b)）。

#### 3.2. 温度・延伸制御下での時分割測定

その場 (in-situ) 観察・動作下 (operando) 測定は、高分子材料研究においても重要である。特に、温度や

力学的変形を印加しながらの in-situ 測定は、高分子製品の加熱・冷却・加工プロセス中の環境再現に通じるものであり、数多くの放射光を用いた研究が行われてきた。NANOPIX-WEでは、大強度X線と高速・高性能検出器の組合せにより、これまで放射光でしかできなかったような in-situ 測定や operando 測定が実現可能である。

ポリエチレンテレフタレート (PET, polyethylene terephthalate) フィルムを室温から  $330^\circ\text{C}$  まで  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で加熱しながら 2D-WAXS 像を測定し、1D 散乱データに変換したものを図8に示す。これらの 2D-WAXS 像の露光時間はそれぞれ1秒であり、それを繰り返し測定した。このように溶融過程と再結晶化プロセスが2D回折像と1D散乱データから明瞭に観察され、高速時分割測定が実験室で可能になった。

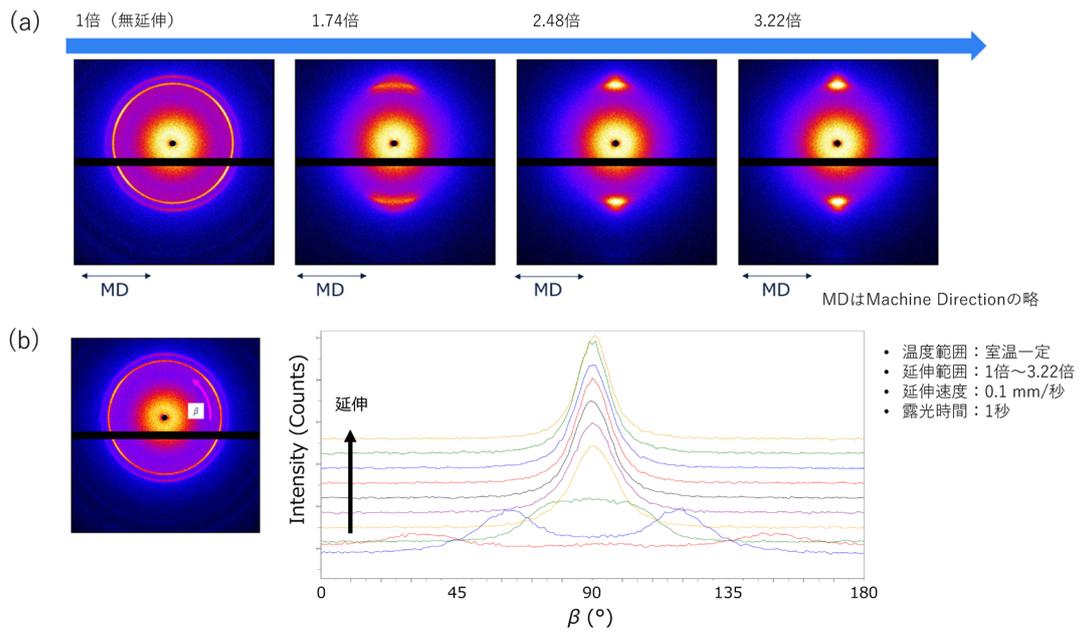


図9. 等温延伸時のPEフィルムの1秒毎の構造変化を高速時分割測定にて観察。(a) 2次元データ, (b) 円環平均処理後 (方位角 ( $\beta$ 方向)) の1次元プロファイル (縦軸をシフトして表示).

また、PEフィルムの異なる伸長度による配向・結晶化度の変化を観察した結果を図9に示す。2D-WAXS像から、2軸延伸によって2軸配向した状態が、1軸延伸を行うことにより1軸配向状態に変化する過程が観察された。NANOPIX-WEと加熱・延伸ステージとの組合せにより、延伸過程のin-situ構造評価が実験室で実施できることを示している。

#### 4. まとめ

NANOPIX-WEは、リガクがこれまで蓄積してきたX線発生装置、光学素子、そして高性能半導体検出器技術の最新の成果を応用した最新の広角X線回折測定

装置である。それらの技術を2D-WAXS測定に必要な光学系に最適化して組み合わせることで、NANOPIX-WEは放射光に近い感度・速度・空間分解能といった、これまでにない性能を持つラポ用2D-WAXS測定システムとなっている。また、幅広い試料環境制御アタッチメントとの組合せによるin-situ測定またはoperando測定が可能である。NANOPIX-WEは、機能性高分子材料だけではなく、粉末・粉体、金属材料なども含め、構造が等方・非等方であるかを問わず、幅広い材料のナノスケールの構造評価に最適な構造分析性能を提供する。