



## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 より良き XRD の測定のための技術支援

受賞者 東京大学 微細構造解析プラットフォーム 府川 和弘氏に聞く

“全国 25 の大学・研究機関の最先端共用設備を自由に利用して、課題を速やかに解決しよう!!”と、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (NPJ) は、ナノテクノロジー関連科学技術において基本となる「微細構造解析」、「微細加工」、「分子・物質合成」の 3 技術領域に、最先端の研究設備とその利用・解析のノウハウを提供することにより、異分野融合を図り、イノベーションの創出に寄与することを目指してきた [1]。NPJ の最先端研究設備共用が根付き、異分野融合が進んで、毎年 3,000 件の利用、1,000 件の論文、3,000 件の発表という成果が産まれた。多くの成果が産まれたのは、設備の共用だけでなく、利用・解析のノウハウを提供があったことによる。研究設備の管理・運営を担当する支援スタッフは、ノウハウを積み上げ、利用者に提供してきた。これにこたえて、NPJ は支援スタッフ表彰を行い、令和 3 年度 (2021



XRD 装置前の府川 和弘氏

年度) は 7 人の支援スタッフが表彰され、技術支援貢献賞が東京大学 微細構造解析プラットフォーム 府川 和弘 (ふかわかずひろ) 氏に贈られた [2]。表彰式は、第 21 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2022) の併催会議 (nano week 2022) として、2022 年 1 月 26 日に、東京ビッグサイトで行われた。受賞題目は、「より良き XRD 測定のための技術支援」であった。表彰式の司会者は、“1998 年 (昭和 63 年) から東大で X 線に関する業務に従事して、サブナノレベル測定用の XRD (X-ray Diffraction X 線回折) 装置性能を維持し、ユーザー支援、講習会を行って、技術の裾野を広げることに貢献した”と紹介した。コロナ禍が続くため Web 会議により、どのような技術支援が行われたか、受賞者 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 府川 和弘氏に伺った。

.....



### 1. 東京大学微細構造解析プラットフォームの活動

#### 1.1 東京大学微細構造解析プラットフォームの成り立ち [3]

東京大学 (東大) は NPJ の三つの技術領域のうち、微細構造解析、微細加工の 2 領域に参画する。東大微細構造解析プラットフォーム (PF) は、「先端ナノ計測プラットフォーム拠点」(ACNP: Advanced Characterization Nanotechnology Platform) と称し、学内組織の大学院工学系研究科 総合研究機構 ナノ工学研究センターが、実施機関となって運営されている。総合研究機構は、工学系

研究科全体を支える共通基盤技術共用、社会連携プロジェクトなどの新しい試みを推進する、工学系研究科の戦略拠点と位置付けられる。その中で、ナノ工学研究センターは、工学系研究科の共通基盤技術を軸とした研究展開を行うとともに、超高压電子顕微鏡、分析電子顕微鏡群、X 線分析装置群などと密接に連携し、学内外を問わず多数のユーザーが利用できる全国的な共用体制を構築した。さらに、同センター内に設置された東大・日本電子産学連携室や東大・リガク産学連携室とも連動し、効率的な運用を展開するとしている [3][4]。ナノ工学研究センターのメンバーは、結晶界面工学研究室、大矢研究室 (スピントロニクス)、超高压電子顕微鏡室、電子顕微鏡室、X 線実験室に配置され、府川氏は、平成 28 年度に「ネットワークを重視した X 線装置利用支援体制」で技術支援貢献賞

を受賞した沖津 康平氏 [5] と共に、X線実験室に所属する。

携わせて運用・管理してきた。

## 1.2 東大微細構造解析 PF の構成 [3]

東大微細構造解析 PF は 2012 年に発足し、既存の大型共有設備と新たに導入した最先端ナノ計測関連装置を連

NPJ の活動は、(1) 最先端計測解析設備群と高度な研究支援の推進、(2) 多元的なナノ計測解析機能による多様な計測ニーズへの対応、(3) 共用施設を中核とした産官学の人材交流や効果的な人材育成、(4) 我国のナノテクノロジー研究の高度化と拡大、(5) 産業界におけるナ

表 1 東大微細構造解析 PF 共用装置

装置分類	台数	装置例(名称/型式・メーカー/仕様・機能)		
走査透過型電子顕微鏡/透過型電子顕微鏡	10	環境対応型超高分解能走査透過型電子顕微鏡	JEM-ARM200F Cold FE Dual SDD STEM 日本電子	加速電圧 200 kV, 収差補正, 0.1nm 分解能 原子コラムの元素分析
走査型電子顕微鏡/集束イオンビーム走査電子顕微鏡複合装置	6	高分解能走査型電子顕微鏡	JSM-7000F 日本電子	像分解能 ~ 1.2 nm 試料表面形態の高分解能観察
クライオ透過型電子顕微鏡/有機材料ハイコントラスト透過型電子顕微鏡	2	クライオ透過型電子顕微鏡	JEM-2100F 日本電子	加速電圧 200 kV 生体試料, 有機材料等の低温凍結試料観察
X線回折装置	8	微小結晶構造解析装置	VariMax Dual リガク	Mo, Cu 線源 極微小結晶構造解析
超微量元素分析システム	1	超微量元素分析システム	NanoSIMS 50L Cameca 社	二重収束型質量分析計 微量元素分布可視化
物理特性/電気特性/表面計測装置	6	多機能走査型 X 線光電子分光分析装置	PHI500 VersaProbe アルバック・ファイ	化学結合状態の分析, 元素分析
試料作製装置	6	クロスセクションポリシャ	SM-0900, SM-090020 日本電子	Ar イオンミリング TEM, SEM 試料作製

表 2 東大微細構造解析 PF の X 線回折装置

装置名	微小結晶構造解析装置	高輝度 In-plane 型 X 線回折装置	粉末 X 線回折装置 (K $\alpha$ )	粉末 X 線回折装置 (3 kW)
型式	VariMax Dual	SmartLab (9 kW)	SmartLab (K $\alpha$ )	SmartLab (3 kW)
外観				
概要	極微小結晶の構造解析, 絶対構造決定	高輝度 X 線源, 高速二次元検出器搭載	単色 X 線で高強度, 高分解能測定	900 °C までの高温と, インプレーン測定
装置名	表面構造評価用多機能 X 線回折装置	超精密三次元構造解析装置	タンパク質結晶構造解析装置	粉末 X 線回折装置
型式	ATX-G Ultra18	SuperLab	Micro7 HFM-AXIS VII	Geigerflex
外観				
概要	薄膜材料の高精度評価, インプレーン測定	高精度解析, 半導体薄膜試料超精密解析	タンパク質の構造解析に利用	単結晶方位決定や多結晶配向評価

ノテクノロジー・材料分野の技術競争力の強化を主な目的とした。

東大微細構造解析 PF は、走査透過型電子顕微鏡 / 透過型電子顕微鏡 10 台をはじめ、X 線回折装置 8 台など多数の共用設備を提供する (表 1)。本稿の対象となる X 線回折装置の詳細は別表に示した (表 2)。これにより、最先端電子顕微鏡による原子構造解析や軽元素観察、多機能・高性能 X 線回折装置による結晶構造解析、NanoSIMS による高分解能微量元素分析を中心に各種の分析を行うことができる。

### 1.3 東大微細構造解析 PF の技術支援 [3]

東大微細構造解析 PF の利用者は、設備利用者を交えた技術相談を行ったのち、利用申請して、設備を利用する。支援内容は表 3 のような形態に分かれている。利用者単独で計測を行う機器利用では、XRD など安全対策や機器操作の事前習得を要するものについて、講習会を開催している。講習会、講演会等の開催は NPJ PF の活動として実施し、最新の解析技術を利用者間で共有するようにしている。東京大学日本電子産学連携ユーザーズミーティング、東京大学リガク産学連携各種装置利用講習会、XPS 講習会、ナノテクノロジープラットフォーム公開講演会を開催し、東京大学リガク産学連携各種装置利用講習会の中に X 線回折解析講習会がある。

東大微細構造解析 PF は、日本全国の大学、公的研究機関、企業、学内の研究者に利用され、利用件数は、平成 24 年の NPJ 発足時の 2,000 件弱から年々増加し、平成 27 年以降は 3,000 件を超えている (図 1)。

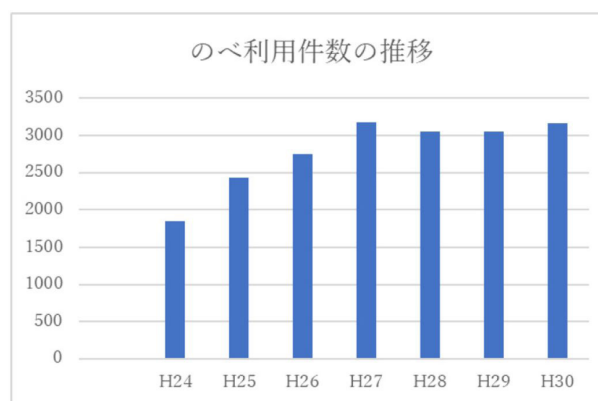


図 1 東大微細構造解析 PF 利用件数



## 2. X 線回折測定

### 2.1 X 線回折装置の概要 [6]

X 線回折装置は、試料に X 線を照射した際、X 線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果起こる回折を解析することを測定原理とする [6]。

原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔  $d$  と同程度の波長  $\lambda$  を持つ X 線が入射すると、各原子に所属する電子により X 線が散乱され、干渉し合って特定の方向で強め合う (図 2 左)。X 線の入射角を  $\theta$  とすると、 $2d \sin\theta = n\lambda$  ( $n$ : 整数) の条件 (ブラッグ条件) を満たすときに回折 X 線が観測される。回折角  $2\theta$  とその X 線強度を測定すると、X 線回折パターンが得られる。図 2 右は多結晶体を試料として扱う粉末 X 線回折法の例で、X

表 3 東大微細構造解析 PF の支援内容

利用形態	内容
共同研究	学内研究者との共同研究契約に基づく研究形態。
技術支援(補助)	利用者が設備担当者の補助のもと、計測を行う。
技術代行	利用者の試料を設備担当者が計測する。
機器利用	利用者が単独で計測を行う。XRD に関しては講習会等の受講が必要。
技術相談	計測に関する種々の技術相談に応じる。

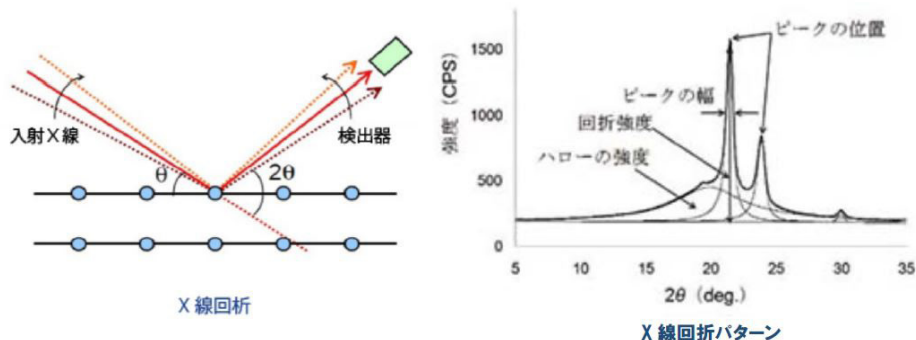


図 2 X 線回折測定の原理

表4 X線回折パターンから得られる情報

回折パターンの情報	得られる試料情報
回折線の位置と強度	定性分析
回折線の幅	結晶子サイズ・格子歪
回折線の積分強度	定量分析
回折線の積分強度とハローの強度比	結晶化度
回折線の有無	集合組織の有無・配向度

線回折パターンを解析して表4のような試料に関する情報が得られる。

## 2.2 X線回折装置の構成 [7]

X線回折装置は大きく分けてX線発生部(入射側)、試料部、検出部(受光側)で構成される(図3)。各部分は試料部の中心を軸に回転でき、ゴニオメーターと呼ばれる。

X線発生源には、封入式管球と回転対陰極があり、一般的に回転対陰極は5~7倍のX線強度が得られ、微小ピークをより短い測定時間で検出できる。XRD測定には、反射法と、透過法があり、入射ビームは発散、平行、集光を、目的に応じて使い分ける。また、入射角が広角か小角かで得られる情報に違いがある。

X線の検出には、0次元、1次元、2次元測定(0D, 1D, 2D)の3種類がある(図4)。0次元測定では、検出器に2θ位置の情報がなく、X線がどこに入っても強度

情報しか得られない。分解能を得るためには検出器の前にスリット(通常0.15mmもしくは0.3mm)が必要になる。1次元検出器は、2θ方向に垂直となるように並んだ細長いストリップ状の素子列でX線を検出し、2θ位置の情報を有しているため検出器の前で受光スリットを絞る必要がないため、0次元検出の数十倍高い強度が得られ、分解能(ピーク幅)も良くなる。このため、粉末試料の測定に広く使われるようになった。2次元検出は、100μm程度のピクセルが縦横に整列している検出器を用い、広い範囲を直接観測できるため、配向や粗大粒など試料の状態の把握が容易になる。ピクセルに分けてX線を検出するのでピクセルあたりのX線強度が下がるので、より強力なX線源を使う必要がある。

## 2.3 薄膜X線測定法 [8]

情報化社会を支える機器の多くは薄膜材料で作られる機能デバイスで構成されるようになり、薄膜材料の評価、



図3 X線回折装置の構成

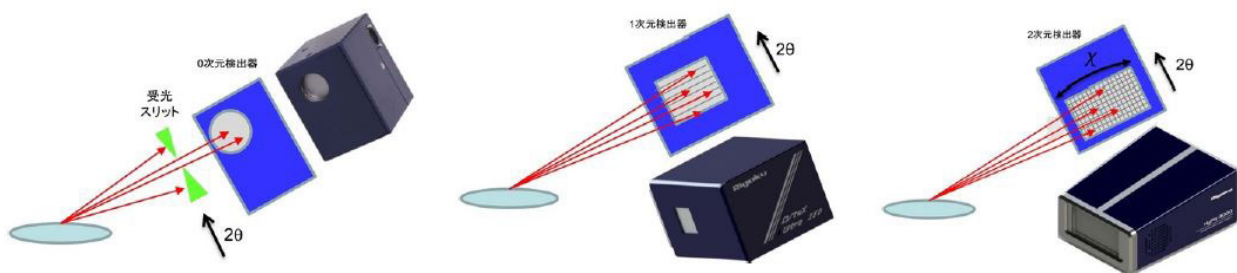


図4 X線検出器の構成(左から0次元, 1次元, 2次元)

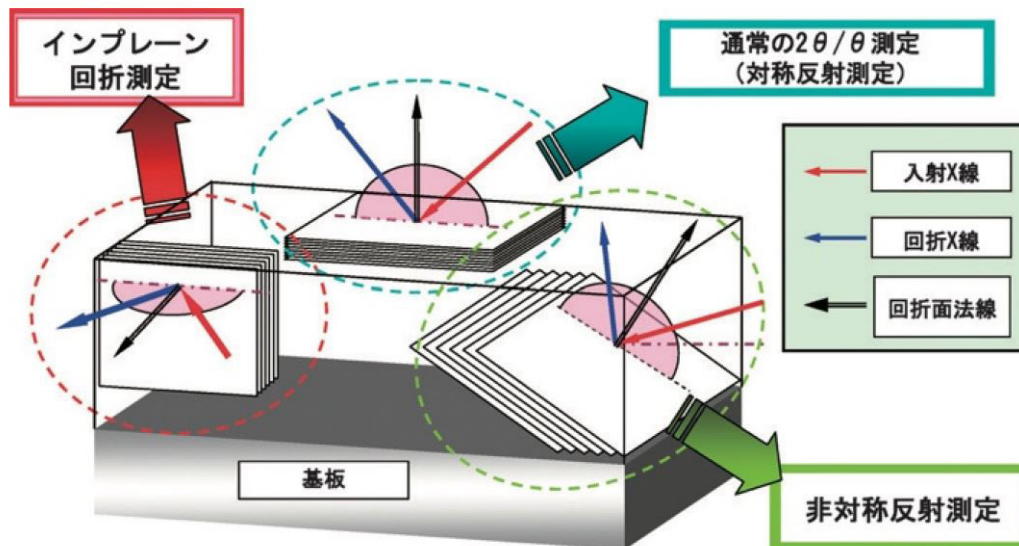


図5 薄膜X線回折測定配置模式図 [8]

XRD 測定のニーズが高まった。しかし、薄膜は半導体薄膜のエピタキシャル成長のように基板と結晶方位を合わせて成長させるなど、配向性を持ち、面内と積層方向で特性が異なる異方性がある場合が多い。一般的な粉末用の XRD 装置を用いた測定では試料表面に平行な格子面からの情報しか得られない。この測定は、格子面法線が試料表面から外側に出ていることから、「アウトオブプレーン (Out-of-Plane) 測定」と呼ぶ。薄膜 XRD 測定 (図 5) では、格子面の法線が試料表面内にある「インプレーン (In-Plane) 測定」や、斜めの格子面を、斜め入射の X 線で捉える「非対称反射測定」が行われる。また、微小角入射を用いる X 線反射率法や X 線小角散乱法により、非晶質も含め、様々な情報が得られる。

## 2. 4 XRD による測定・評価

XRD による測定は、回折パターンから成分を同定したり格子定数を決めるといった材料評価から、対象試料、目的によって新たな測定法を開発して、進化してきた。XRD により表 5 のような評価項目が様々な測定手段によって測定・評価される。

XRD 測定で適用される評価項目は材料によって異なり、その例を表 6 に示した

XRD による評価には、様々な手法が開発され、評価対象により適切な手法は異なる。材料の形態、種類、評価の目的等を考慮して、手法を選び、測定間隔や時間等に注意を払って、XRD 測定を行わねば、有用な信頼性ある

表 5 XRD 測定評価項目

粉末測定	広角領域	定性分析	薄膜測定	アウトオブプレーン	定性分析	
		定量分析			結晶構造	
		格子状数			定性分析	
		残留応力		結晶構造	薄膜法	
		結晶化度		配向		
		結晶子サイズ		配向	ロッキングカーブ	
		格子ひずみ		逆格子マップ	配向	極点測定
		配向			方位関係	
		粒径・空孔径分布			歪	
	小角領域	密度揺らぎ		結晶性	反射率	膜厚
		長周期構造				密度
						ラフネス

表6 XRDで測定される粉末・バルク材料と適用される評価項目の例

測定試料	定性	定量	結晶化度	結晶子サイズ	構造情報	精密結晶構造解析	その場分析	粒径・空孔径解析	配向評価	残留応力	PDF解析
医薬品	○	○	○	△	—	○	○	—	△	—	△
インク材料	○	△	—	—	—	—	—	○	—	—	—
液晶	○	—	—	—	○	—	○	—	○	—	—
紙・パルプ	○	○	△	—	—	—	—	—	—	—	—
環境粉塵	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
金属錯体	○	—	—	△	○	○	○	△	—	—	—
軽金属材料	○	△	—	—	—	—	○	—	○	○	—
鉱物	○	○	△	—	△	○	△	—	—	—	—
ナノ粒子	○	—	—	○—	—	—	△	○	—	—	○
ポリマー	○	—	○	△	△	—	△	○	○	—	—
メッキ膜	○	—	—	○	—	—	—	—	○	○	—
誘電体	○	○	○	△	—	○	○	○	△	○	—
油脂	○	—	○	△	△	—	○	—	△	—	—

○よく評価する △時々評価する —殆ど評価しない

結果は得られない。受賞者の支援はこの認識に基づくものであった。



### 3. 東大微細構造解析 PF における XRD 測定の技術支援 [9]

#### 3.1 受賞者が技術支援に当たる主な XRD 装置

受賞者が担当している XRD 装置群の中で中核となっているのは、表 1 上段右に示す 3 台の SmartLab で、図 6 のように設置されている。メーカーのリガクは、「全自動

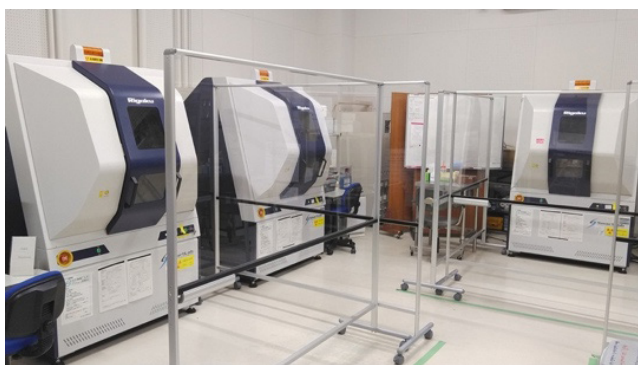
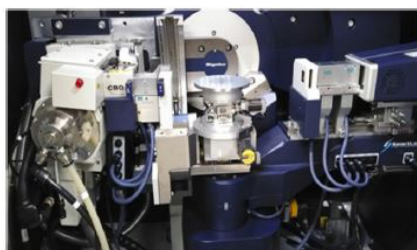


図6 技術支援に用いた XRD 装置

多目的 X 線回折装置 SmartLab」と名付け、「装置が最適条件を教えてくれるガイダンス機能を実現」したとしている [10]。ガイダンス機能は、X 線分析機器の専門メーカーであるリガクの分析ノウハウを凝縮したソフトウェアが、各アプリケーションに最適な光学系ユニット（装置のパーツ）の選択から、測定条件の設定・実行までの測定シーケンスを自動的に設定するという。東大 PF の SmartLab 3 台は、いずれも X 線発生に Cu 線源を用いるが仕様が異なり、XRD 測定部は図 7 のような違いがある。

SmartLab (9kW) は、X 線源に 45kV-200mA の Cu ローターターゲット（回転対陰極）を用いて、3 台の中で最も X 線が高強度である。写真の赤ランプ近辺のミラーで X 線を平行ビームにしている。2 次元検出器を搭載し、0D, 1D, 2D の測定ができる。また、インプレーンアームを搭載する。この装置は 3 台の中で最も薄膜測定に適する。

SmartLab (3kW) は 40kV - 50mA の Cu セラミック管球、1 次元検出器、インプレーンアームを搭載する。写真中央の試料台にドーム状に見える 900℃ まで昇温可能な高温炉を搭載し、試料温度を変えた測定ができる。高温炉を使わない時は通常の試料台を搭載する。XRD では集中法の場合、入射角  $\theta$  に対して、 $2\theta$  に回折線が出るが、 $2\theta + \alpha$ 、 $2\theta - \alpha$  にも回折線が出る。1D 測定ではスリットごとにその位置を記憶しており、スリットの数だけ同角度の強度を足し合わせることができるので、高強



SmartLab (9 kW)



SmartLab (3 kW)



SmartLab (Kα1)

図7 3 台の SmartLab 測定部

度が得られる。さらに、スリットが細いため精度が上がり、集中法測定に効果的である。この装置は主に集中法測定に使われている。

SmartLab (K $\alpha$ 1) は、SmartLab (3kW) と同じ線源、検出器を搭載するが、写真左の赤ランプ付近にあるように対称ヨハンソン型結晶を用いた光学系を入れることができ、Cu 線源を K $\alpha$ 1 線のみで単色化できる。通常は、K $\alpha$ 1 線によるピークのごく近くに K $\alpha$ 2 線によるピークが出るため両者の分離が難しいが、ミラーで K $\alpha$ 1 線のみで単色化することができる。単色化によって綺麗な回折パターンが得られ、分解能が上がる。ミラーを経由するので入射 X 線強度が下がり測定時間は増える。これを補うために、集光光学系での測定が可能である。試料部分には粉末試料を保持するキャピラリー（毛細管）を取り付けられるようになっていて、回しながら回折パターンをとることにより、粉末の試料の配向をなくして測定することもできる。またフィルムを取り付けて透過測定できるアタッチメントもある。この装置は主に集光光学系による透過測定に使われている。

以上のように同じ SmartLab であっても、装置構成は大きく異なる。2次元検出器、昇温可能な試料台、単色化のミラー等、オプションを加えると、装置は大型化し、高額になる。しかし、これによって XRD 測定の性能は向上する。逆に利用者は、試料形状や測定目的を明確にし、それに合った装置を選び、装置性能を発揮できるよう操作・測定することが求められる。

### 3.2 より良き XRD 測定のための技術支援活動

#### (1) 装置の性能維持・安全管理

本稿冒頭に表彰式の受賞者紹介を手短かに記したが、「サブナノレベル測定のため、特性劣化、経年変化により性能が劣化するので、常に装置性能を確認、維持し続け

ることが重要で、これを行ってきた。」と述べている。装置の経年変化に対応し、新しい測定法も利用できるようなパーツの変更など行って、可能な限り最善の測定ができるよう性能の維持に努めてきた。

一方、X 線は人体に影響を与える放射線の一つであるため、安全管理に万全を期す必要がある。利用者、特に学生には、X 線に関する基礎知識を与え、放射線取扱者登録を行い、講習会などセミナーを実施し、さらに利用の際に個別指導をしてきた。放射線取扱者登録は各企業や大学で行われている場合もあるが、施設ごとに求められるものが異なる部分もある。東京大学の場合は、理学部で登録していても、工学部の装置を使うときは、工学部で改めて講習を受け、登録する必要がある。

SmartLab は、X 線管球から検出器までの各パーツを含めた光学系全てを囲ってシールドしている。このため部屋全体を放射線管理区域にする必要はなく、装置内のみが放射線管理区域になった。しかし、年 2 回の漏洩検査を行い、装置の劣化や違法改造による漏洩がないかを検査している。装置全体の整備や調整も同様の頻度で行っており、エラーや故障発生時の対応は随時行っている。

最近はこちらに、コロナウイルス感染対策が加わった。装置ごとに、図 6 に見られるアクリル板衝立の間仕切りを設けた。装置の使用人数等に対応して作業スペースを変更できるよう、間仕切りは可動式にした。アルコール消毒、換気、加湿を行い、利用者には手袋・スリッパの着用、体温測定を求めた。入退出者及び時刻を記録して入退出管理を行った。装置使用時間は、24 時間随時だったのを制限せざるを得なかった。

#### (2) 講習会；X 線セミナー開催 [11]

XRD 測定には様々な手法があり、それぞれに測定上で注意すべきことは異なる。利用者のすべてが XRD に関して十分な知識を持っているとは限らない。測定者自身が

**東京大学・リガク産学連携室 2019 年度冬学期 X線解析セミナーシラバス**

会場：(講義：初日) 東京大学情報基盤センター 遠隔講義室 (粉末・薄膜)  
(実習：2 日目) 東京大学工学部 9 号館 3 階 ナノ工学研究センター 331 室 (粉末・薄膜)

日程： 2019 年 11 月 5 日～6 日 (粉末 X 線回折コース)  
2019 年 11 月 12 日～13 日 (薄膜 X 線回折基礎コース)

主催： 東京大学・リガク産学連携室  
東京大学微細構造解析プラットフォーム

題目： X 線解析セミナー (入門コース)

定員： 粉末 X 線回折コース 講義：50 名 実習：12 名 (希望者：ただし講義の参加者)  
薄膜 X 線回折基礎コース 講義：50 名 実習：8 名 (希望者：ただし講義の参加者)  
※ 実習の参加者は、原則として民間の参加者は 1 社につき 1 名様、官庁大学の参加者は 1 研究室につき、1 名様までとさせていただきます。

図 8 2019 年度冬学期 X 線解析セミナーのご案内 (抜粋)



図9 X線セミナー実施状況 (左：装置実習，右：英語講義)

事前にXRD測定に関する知識を得ていたほうが有意義な測定が行える。知識習得の一助として「東京大学・リガク産学連携室」「東京大学微細構造解析プラットフォーム」の主催による「X線解析セミナー」と「留学生向け英語開催セミナー」をNPJ発足当初の平成24年度夏学期から毎年開催してきた。学内のXRD利用者には留学生も多く、英語によるセミナーを平成24年冬学期から始めた。英語セミナーには日本人も参加できる。それぞれ夏学期と冬学期に開催した。図8はコロナ禍直前、2019年度冬学期の開催案内のWebページを編集したものである[12]。「粉末X線回折コース」「薄膜X線回折基礎コース」の2コースがあり、共に講義1日・実機実習1日の構成である。「単結晶X線構造解析」「薄膜X線回折応用」などのコースを加えたこともある。募集定員は講義50名、実習8名または12名だが、実習は1組織1名の制限を設けている。粉末実習には状況に応じて複数台の装置を使用し、それぞれに講師がついてグループに分ける。グループ分けは参加者のレベルや測定に求めるもので行った。

このようなセミナーは他の機関ではやっていない。装置購入時にメーカーが講習会を行うことはあるが、一般の人が参加できる実習を伴うNPJのような無料講習会はない。このため、東京の本郷で行うが、北海道や九州からの参加もある。講習会参加は先着順で受け付けるが、募集するとすぐ満員になる。このため大学の1研究室、1企業あたり1名といった参加制限を設けた。図9は、実習風景で、英語セミナーの写真には髪を隠した女性の後ろ姿が見える。令和2年度はコロナ禍で中止、令和3年度は「粉末X線回折コース(初心者編 粉末X線回折法の基礎とアプリケーション紹介)」を、5月と12月にウェビナー形式によるオンライン講義(インターネット配信、3時間)で開催したところ、夏学期に400名超、冬学期に300名超の参加があった。一般に夏学期は、年度始めは学生が進級し、会社でも新しい人や装置が入るので、受講者も増える。セミナー開催後にPF利用者が増える傾向がある。

### (3) XRD 装置利用者の技術支援

東大微細構造解析PFのXRD利用年間課題数は210件

程度である。そのうち約1割の課題でSmartLab装置を利用している。課題数としては20件程度だが、SmartLab装置は毎日稼働していて、装置によっては年100回以上、全体では年200～300回利用されている。測定は1回で終わることもあれば継続して使うこともある。1回の測定時間はものによってまちまちで、数分のものであれば、1日かかるものもある。長いものでは3日かかったことがある。

利用形態は、「技術支援(補助)」「機器利用」が中心となる。技術代行は、基本的には受けていない。XRDは試料ごとに測定目的や測定手法が違うためである。技術代行では、測定の際に利用者が側にいない。テスト測定の結果から測定条件の再設定をすることが多く、支援者の主観で測定を進めることはできない。試料をよく知っている本人が測定し、装置や手法を知っている支援者が加わって測定法を見直すといった補助をする方が良い結果が得られる。10年間で代行は数件に過ぎない。

利用者の技術支援ではまず、ユーザーには試料の量、大きさ、形状、表面処理等と、測定目的を確認する。電子顕微鏡で測った試料をX線で測ろうと言ってくるユーザーもあるが、電子線とX線では測定に必要な試料の大きさが違う。X線回折には最低でも5mm角の試料が必要になる。粉末の場合、量は多いことが望ましいが、どうしても少量しか用意できないことも多い。少量の場合、何を優先するか決める必要がある。薄膜の捉え方は個人差が大きい。分野によってはメッキを薄膜ととる方もいるが、厚さは1mmくらいのこともあり、X線から見たらこれはバルク試料になる。試料の表面は鏡面が最も望ましい。板状の試料に反りがあったり、凹凸があたりすると満足なデータが取れない場合がある。バルク試料は加工してから測ることもある。粉末はガラス試料板のくぼみに詰めて測定するのが一般的である。くぼみに粉末を詰める時は偏心誤差や配向のないように詰める必要がある。試料の量や結晶構造によって詰め方が変わる。こういったことをユーザーに話し、試料と測定目的を確認して、評価手段・項目、装置とその装置で使う測定パーツ、測定条件を提案する。SmartLabは自動化されているので、装置が必要とする試料情報や測定目的を入力すると測定条件を装置が決めてくれる。しかし、試料は様々なので、



自動化された条件では十分でない場合も多く、東大 PF の測定では、ユーザーと支援者が話し合っただけで測定条件で測定を始める。支援者は、ユーザーが測定するのに立ち合い、装置の操作を補助し、測定状況により評価法や測定条件を見直して、測定を繰り返して、ユーザーがより良い XRD 測定を行うよう支援する。

支援者の技術、ノウハウを詰め込んだ XRD 測定が行われ、多数の支援実績、研究成果が上がっている。

### 3.3 XRD 技術支援の実績

#### (1) 支援実績の概要

表 7 に最近 5 年間の支援実績を件数で示した。年間 20 ~ 30 件の XRD 測定課題を支援し、その結果、課題数の倍近い学会発表が行われ、課題数に近い数の論文が公開されている。

表 7 最近 5 年間の XRD 支援実績 (件数)

年度	H28	H29	H30	R1	R2
課題	27	26	22	19	9
論文	9	19	13	15	10
発表	43	60	21	11	19

この支援実績に対し、府川氏は、支援の成果例を挙げて詳しく説明するのは難しいという。XRD は基礎的な材料評価としてデータをとることが多い。例えば、ある機能発現を目的に物質を合成したとき、XRD は成分や構造の確認に使われ、最終目的の機能評価は別の手段で行われる。XRD 測定そのものが論文の表に出たり、XRD 測定で何か違った結果になったことで論文になったりというものは最近少ないという。

この点を承知した上で、XRD の支援を受けた研究から生まれた論文に触れてみよう。

#### (2) 自己集合による高温安定な有機多孔性物質の合成 [13]

多孔質材料はガスの分離や触媒担持などに使われる。

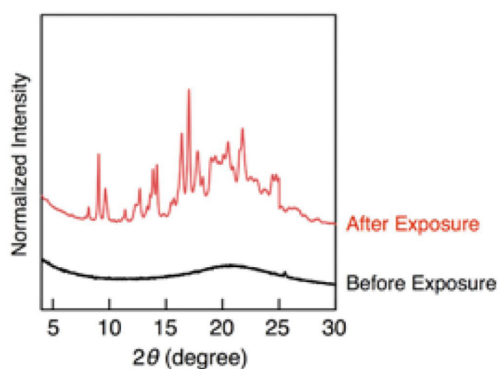


図 10 結晶化を示す X 線回折パターン

有機物質は高い有孔性を持ちうるが、高温で孔が潰れたり、化合物が分解する。この研究では、高誘電性溶媒からの結晶化により、芳香族分子を合成した。穴の壁が複雑な構造をした多孔性結晶が得られた。多孔性構造は 202℃まで安定で、一旦潰れても溶媒蒸気に曝すと回復する強さ (Robust) があった。図 10 は、溶媒蒸気に曝すと非晶質 (黒線) から結晶質 (赤線) に変化することを示す X 線回折パターンの例である。

#### (3) ナノグラフェン金属有機構造体 (MOF) の合成と吸着ガスによる構造変化 [14]

ジカルボン酸誘導体に  $Zn^{2+}$  を組み込んで大面積の層状ナノグラフェン MOF を合成した (図 11)。単結晶 XRD 解析で構造を調べると、二次元層が  $Zn^{2+}$  複合体からなり、層間の弱い結合によって多孔質になっていることが分かった。二酸化炭素や炭化水素ガスの吸着等温線はヒステリシスを示し、粉末 XRD 同時観察により構造変化が起こっていることを確かめた。

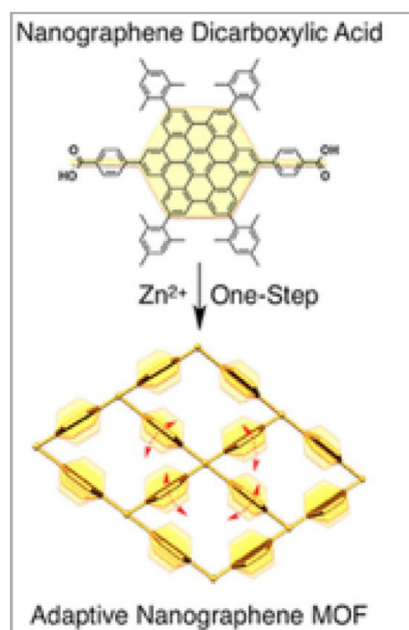


図 11 ナノグラフェン MOF

#### (4) 原子数を用いたスクリーニングによる量子材料の探索 [15]

エネルギー準位が帯状から離散的になる 10nm 程度以下の微粒子の量子ドットは、色素に用いればサイズによって色が変わり、半導体レーザーを作れば温度安定性が向上する。サブナノになると量子効果により機能性が増すが、サブナノ粒子を原子数や成分を制御して合成することは難しかった。原子レベル制御ができる、カゴ状の有機分子を鋳型にして複数金属をクラスター化する原子混合法 (AHM) が考案されたので、これを用いてインジウム-

## Quantum Materials Exploration for binary oxides

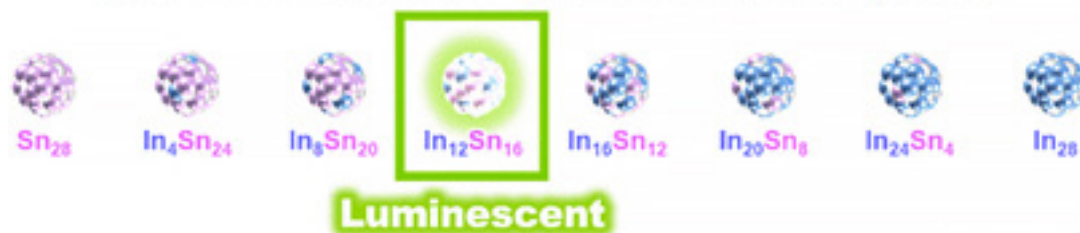


図 12 サブナノ量子材料の探索

錫 (In-Sn) 二元系で機能性を持ったサブナノ粒子のスクリーニングを試みた。この結果、熱力学的に不安定な構造で持続的発光機能を持った組成が見出された (図 12)。サブナノ粒子の最適な合成条件を得るため等に SmartLab (Kα1) でのキャピラリ回転測定を行った。



#### 4. おわりに

100 年以上の歴史ある XRD 測定の奥深さ、手法や評価項目の広がり、十分な知識と測定のノウハウの重要性を改めて感じさせる Web 取材であった。

セミナーでユーザーに基礎知識を持たせ、ユーザーから試料に関する情報、測定目的を聞き出し、30 年かけて積み上げたノウハウの惜しみない提供のもと、使用する装置、手法、測定条件を提案し、親身なコミュニケーション、ユーザーに寄り添った測定・解析の指導・補助で、XRD 測定をより良いものにしてきた。この結果、XRD は影に隠れがちだが、多くの研究成果が生まれている。

今後は、さらに新しい技術を習得し、持てる技術の幅や質を高めたいという。一方、NPJ の始まりに導入した装置の更新がどのように進められるか不安を感じている。後進の育成に努めたいが、人が集まらないという悩みもある。NPJ が根付かせた装置共用は、先端装置の利用を広めたが、知識や認識不足の利用者も生んだ。ユーザーには、試料への理解とともに、どのようなことがどこまでわかれば良いか目的を明確にし、条件を変えて繰り返し測定する時間をかけられるか、明らかにして欲しいという。ユーザーの目的意識が問われる。

「より良い XRD 測定のための技術支援」は、共用装置の活用、よりよき利用に向けて心すべき教訓を残すものとなった。



#### 参考文献

- [1] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業, <https://www.nanonet.go.jp>
- [2] 技術スタッフ表彰, <https://www.nanonet.go.jp/ntj/>

award/

- [3] 東京大学 微細構造解析プラットフォーム, <https://lcnet.t.u-tokyo.ac.jp>
- [4] 東京大学大学院工学系研究科 総合研究機構, <http://sogo.t.u-tokyo.ac.jp>
- [5] <平成 28 年度技術支援貢献賞> ネットワークを重視した X 線装置利用支援体制 NanotechJapan Bulletin Vol. 10, No. 3, 2017, <https://www.nanonet.go.jp/magazine/feature/outstanding-staff/7.html>
- [6] X 線回折装置の原理と応用 | JAIMA, <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [7] 長尾 圭悟, 「粉末 X 線回折法 基礎講座第 1 回」, リガクジャーナル Vol. 51, No. 1, 2020, pp. 13-17, <https://www.rigaku.co.jp/members/year/pdf/vol.51/J0511013TN3.pdf>
- [8] 稲葉 克彦, 「薄膜 X 線測定法 基礎講座 第 1 回」, リガクジャーナル Vol. 38, No. 2, 2007, pp. 11-15, <https://www.rigaku.co.jp/members/year/pdf/vol.38/J0382011TN1.pdf>
- [9] より良い XRD 測定のための技術支援, [https://www.nanonet.go.jp/pages/research\\_support\\_award/R03\\_Award\\_4.pdf](https://www.nanonet.go.jp/pages/research_support_award/R03_Award_4.pdf)
- [10] SmartLab 全自動多目的 X 線回折装置, <https://japan.rigaku.com/ja/products/xrd/smartlab>
- [11] 東京大学・リガク産学連携室 セミナー, <https://www.rigaku.co.jp/sangaku/seminar/index.html>
- [12] 東京大学・リガク産学連携室 2019 年度冬学期 X 線解析セミナー・シラバス, <https://www.rigaku.co.jp/sangaku/seminar/seminar1911.html>
- [13] Hiroshi Yamagishi, Hiroshi Sato, Akihiro Hori, Yohei Sato, Ryotaro Matsuda, Kenichi Kato, And Takuzo Aida, “Self-assembly of lattices with high structural complexity from a geometrically simple molecule”, Science • 21 Sep 2018 • Vol 361, Issue 6408, pp. 1242-1246
- [14] Shun Sugimoto, Hiroshi Sato, Akihiro Hori, Akio Mishima, Yuki Harada, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, and Takuzo Aida, “One-Step Synthesis of an Adaptive Nanographene

MOF: Adsorbed Gas-Dependent Geometrical Diversity”, Journal of the American Chemical Society, 2019, Vol. 141, Issue 39, pp. 5649–15655.

[15] Takamasa Tsukamoto, Akiyoshi Kuzume, Masanari Nagasaka, Tetsuya Kambe, and Kimihisa Yamamoto, “Quantum Materials Exploration by Sequential Screening Technique of Heteroatomicity”, Journal of

American Chemical Society, 2020, Vol. 142, Issue 45, pp. 19078–1908.

図は全て府川氏から提供された

(古寺 博)

