

超小角 X 線散乱法(U-SAXS)によるナノ粒子の粒度分布解析

Particle Size Distribution Analysis for Nanometer Particle using Ultra-Small Angle X-ray Scattering (U-SAXS)

橋本 久之^a, 南雲 敏朗^a, 稲場 徹^a, 古川 洋一郎^a, 奥井 真人^b, 福島 整^b
Hisayuki Hashimoto^a, Toshiaki Nagumo^a, Inaba Tohru^a, Yoichiro Furukawa^a, Masato Okui^b,
Sei Fukushima^b

^a電気化学工業（株）研究分析センター, ^b独立行政法人物質材料研究機構物質研究所

^aAnalytical Research Center DENKI KAGAKU KOUGYO K.K., ^bNIMS

ナノメートル粒子の粒度分布解析を目的に、大型放射光施設 SPring-8 の BL15XU を用いて超小角 X 線散乱 (U-SAXS) 実験を行った。試料は平均粒子径が 5nm から 1000nm の非晶質 SiO₂ を用いた。BL15XU では極めて高平行度、且つ超高輝度の X 線が得られることから、ダイレクトビームや入射 X 線の発散によるバックグラウンドの影響のない U-SAXS 測定が可能であった。各種試料より得られたスペクトルを解析した結果、粒子径 1nm から 200nm 以上の広範囲における粒度分布が測定可能であることを確認した。

Ultra-Small Angle X-ray Scattering (U-SAXS) was performed using BL15XU beamline at SPring-8 in order to analyse the particle size distribution for amorphous SiO₂ with nanometer size. The observed U-SAXS spectra are different from that already known using conventional SAXS equipment because very high flux and precisely parallel X-ray is available at BL15XU. As a result of analyzing the U-SAXS spectra observed the several amorphous SiO₂, it is confirmed that the particle size distribution analysis is possible to be measured from 1nm to 200nm or more in diameter.

背景と研究目的

半導体チップを保護するため、エポキシ樹脂に非晶質 SiO₂ などのフィラー（無機粉体）を混練した封止材（EMC: Epoxy Molding Compound）と呼ばれる複合材料が使用されている。昨今の技術革新により半導体チップ配線の狭ギャップ化が進み、最近では粒子径が最小で約 50nm のフ

ィラーが使用されている。フィラーとエポキシ樹脂を複合化する際にはその粒度分布が極めて重要であるが、現在主流のレーザー回折/散乱法では測定原理上 50nm 以下の粒度分布測定が困難である。このままフィラーのナノサイズ化が進行するとその粒度分布測定が不可能となるため、ナノメートル粒子の粒度分布解析法の確

立が急務となっている。そこで本課題実験者らは超小角 X 線散乱法 (U-SAXS) を用いた粒度分布解析技術の確立に着手した。

実験

実験は BL15XU に設置された高精度粉末回折計を用い、入射 X 線エネルギー 8000(1)eV の条件にて行った。比表面積が 50m²/g, 130m²/g, 200m²/g と異なる非晶質 SiO₂ (それぞれ Aerosil#50, #130, #200: 日本アエロジル社製) を試料に用いた。BL15XU 設置の回折計のゴニオメーター半径は 700mm と非常に大きいため、アッテネータ (Al) の厚さ、及び受光スリット径を最適化することで、 $2\theta \leq 0.1^\circ$ 以下の超小角散乱領域においてもほとんどバックグラウンドの影響のない、且つ装置由来の迷光が除去された U-SAXS スペクトルが測定可能であることを確認した。

結果及び考察

Fig. 1. に BL15XU と実験室設置の小角 X 線散乱装置 RAD-2X (理学電機製) より得られた非晶質 SiO₂ (Aerosil#200) の散乱スペクトルを示す。

高平行度の X 線を用いる BL15XU では、散乱角度 $2\theta \leq 0.3^\circ$ の低角度側においてダイレクトビーム及び入射 X 線の発散に起因するバックグ

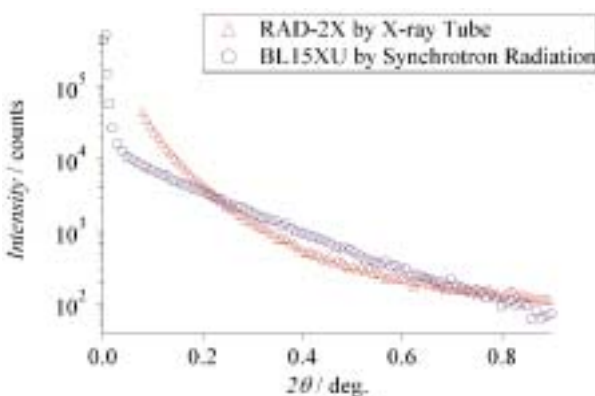


Fig. 1. SAXS spectra of the amorphous SiO₂ “Aerosil#200” using BL15XU by synchrotron radiation and RAD-2X by X-ray tube.

ラウンドの影響がほとんどないこと、さらに高輝度であるために広角側においても S/N 比が高く、精密な U-SAXS スペクトルを測定可能であることが確認された。

比表面積の異なる非晶質 SiO₂ より得られた U-SAXS スペクトルを、本課題実験者らが従来の解析手法である *Fankchen* 法¹⁾ に改良を加えた修正 *Fankchen* 法³⁾ を用いて解析した粒度分布を Fig. 2. に示す。各試料の比表面積の違いは、粒度分布の違いによるものであることが確認された。また、U-SAXS による粒度分布は透過型電子顕微鏡による観察像を画像解析して得られた粒度分布と良く一致した。

本課題にて実験を行った結果、BL15XU を用いた U-SAXS 測定で、粒子径 1nm から 200nm 以上の広範囲において粒度分布測定が可能であることを確認した。[1]

今後の課題

本技術を用いることで、ナノ粒子の粒度分布を正確且つ簡易的に計測できることから、ナノ粉体を扱う多様な分野にて適用されることが期待される。本課題にてフィラーとエポキシ樹脂を複合化した状態における粒度分布解析を試みたが、十分な散乱強度が得られず解析が不可能で

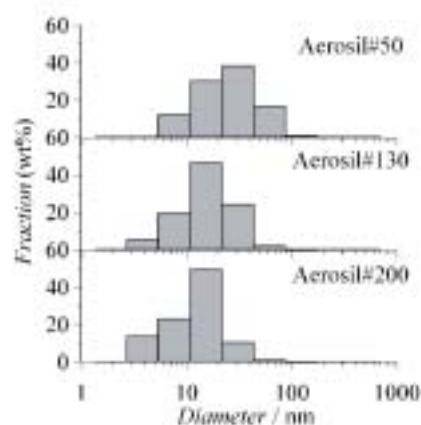


Fig. 2. Particle size distributions of the amorphous SiO₂s with different specific surface area.

あった。ファイラー充填密度を最適化し、再実験を計画したい。

参考文献

- 1) M. H. Jellinek and I. Fankchen, Ind. Eng. Chem. **37** 158-163 (1945)
- 2) H. Hashimoto and T. Inaba, Adv. X-ray Chem Anal. **35** (2004) in printing

論文発表状況・特許状況

- [1] H. Hashimoto et al., in preparation

キーワード

・超小角 X 線散乱法 (U-SAXS)

散乱角度が数度以下、特に 0.1° 以下にて得られる散乱 X 線を解析することで、ナノ領域 (数 nm ~ 数 100nm) の構造解析を行う分析手法。