

(様式 2)

議事録番号

提出 2012 年 10 月 31 日

会合議事録

研究会名：2012 年度 第一回高分子科学研究会

日 時：2012 年 8 月 4 日 (土) 午後 1 時 30 分～午後 6 時 10 分

場 所：中央管理棟 上坪講堂

出席者：(議事録記載者に下線)

計 14 名

(豊田工大) 田代孝二、山元 博子、吉岡 太陽、田原大輔 (九州大学) 陣内 浩司 (JASRI) 鈴木芳生、増永啓康、小川紘樹、(クラレ) 浅田光則、(住友化学) 蔭山仁志、(帝人) 佐藤和彦、(リガク) 武田佳彦 (東洋紡) 船城健一、村瀬浩貴

議題： イメージング技術の最前線

議事内容：

高分子の構造解析技術としてこれまで散乱手法を中心に本研究会で議論してきたが、実空間構造を直接観測するイメージング技術もますます重要になってきている。そこで、放射光を用いたイメージング技術の最新的话题を JASRI の鈴木博士に、実験室用の高分解能 X 線 CT について(株)リガクの武田博士に、そして透過型電子顕微鏡の 3 次元トモグラフィーの最前線について九州大学の陣内教授にそれぞれお話いただいた。いずれもソフトマターの構造解析には今後ますます重要となる技術であることを改めて確認することができ、有意義な講演会であった。各講演の概要を以下に示す。

(1) SPring-8 における X 線マイクロビーム技術とイメージング技術

高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 鈴木芳生博士

SPring-8 における投影型 X 線顕微鏡、X 線 CT およびマイクロビームイメージングの最先端の研究例について基礎原理の説明も交えながら詳細に説明いただいた。以下、概要を記す。投影型 X 線顕微鏡の分解能は 1 ~ 100 μm であるが、鍵となる技術は高分解能検出器である。10 μm 厚の単結晶シンチレータと

CCD カメラの併用で分解能は $1 \mu\text{m}$ にまで達する。応用例として、ハンダボールのクラックの可視化データの紹介があった。ヒートサイクル中の鉛とスズの相分離の進行が原因で発生する微細なクラックの分布が見事に捉えられていた。また、マウスの動脈の内部の観察例や、有袋類（ワラビー）の胎児の肺の CT 画像、溶岩の内部のバブルを可視化した結果などを紹介いただいた。溶岩内部のバブル構造の観測例では、浜松ホトニクス製の 4 インチイメージンシファイアを用いて 0.05 秒間隔で 1000 枚の画像を収集して画像を構築している。 $1 \mu\text{m}$ の分解能ならば 5 分で全データを収集することができる。分解能を下げれば 20 秒で収集を完了することも可能である。時間分割 CT の例として、走行状態のタイヤをモデル化したゴムと路面の設置状態の観察例の紹介もあった。この場合は 1 つの CT 像をとるのに 20 秒かかるがタイヤの変形のようなシーケンシャルな場合は画像収集が可能となるとのことであり大変興味深かった。また、サンプルディテクター間距離を長くとることによる屈折コントラストの結像理論と像解釈について基礎から解説していただいた。その他、ボンゼハート光学系を用いたイメージングについても紹介いただいた。同光学系の精度は高いが回折系のなかにサンプルを置かなければならないことや界面があると適用できないなど応用範囲には制限があるとのことであった。

マイクロビームを用いた研究事例についても多数解説いただいた。BL20XU ではフレネルゾーンプレートを光源から 195 m の位置に設置することにより、47~120 nm のマイクロビームの集光が可能である。高分解能を得るためには、サンプルのドリフトの抑制が大変重要であることを経験に基づいた知見より指摘された。空調の影響の低減や装置のコンパクト化、装置のシメトリー化、材質の統一などがドリフト低減に有効とのことである。KB ミラーを用いた集光についても言及された。現在、FWHM で 100 nm のマイクロビームが得られている。KB ミラーを用いた場合の特徴は、エネルギーを任意に変えることができる点であるが、回折限界の波長依存性があるのでエネルギーによって分解能が変わる点には注意が必要である。生物試料の K, Cd, Zn, Fe のマッピングが $1 \mu\text{m}$ の分解能で可能となった事例（ハクサンハタザオのトライコーム）、スジイルカ脾臓切片の μ -蛍光 X 線分析の事例などを紹介いただいた。その他、結像型 CT や、Differential phase contrast による感度向上、角度をつけた平行光でサンプルを照明する擬ケーラー照明などの手法についても説明いただいた。擬ケーラー照明では視野はゾーンプレートの半分くらいになるが 230 nm の分解能を発揮し、さらに視野を絞れば 100 nm 以下の分解能も可能であるとのことであった。

放射光を用いたイメージング技術の最先端を多数の事例紹介を含めて紹介い

ただき、大変有意義な講演であった。

(2) ラボ X 線装置を利用した X 線イメージング技術の新しい開発

株式会社リガク X 線研究所 武田 佳彦博士

株式会社リガクにて開発した新しい高分解能 X 線顕微鏡について紹介いただいた。この X 線顕微鏡の特徴は、サンプルを光源から離して検出器の直前におくことにある。通常は光源の直後にサンプルを置くが、リガク式の配置では光源位置の変動の影響が少なくなるメリットがある。また、もうひとつの特徴は、発生器のターゲットを簡便に交換することができる点である。この機構により、5.4 keV, 8 keV, 17.5 keV を選択することができる。検出器のピクセルサイズは 0.54nm で、 $1800\mu\text{m} \times 1800\mu\text{m} \times 1400\mu\text{m}$ の視野の X 線 CT 像が構築できる。ただしデータサイズが 25GB と巨大であるため、ソフトを自社開発して 3D 表示できるようにした。X 線の光源サイズは $70\mu\text{m}$ で出力は 1kW である。二次元のレントゲン写真として $0.6\mu\text{m}$ の線分解能がある。特に光学系の長時間の安定性が重要であり、ドリフトを $1\mu\text{m}$ 以下に抑えた。蟻の節足や高分子積層フィルム、炭素繊維コンポジットの観察事例を紹介いただいた。蟻の例では、体液や腱、筋肉などが観察されていた。特に興味深いのは炭素繊維コンポジットでの事例である。複合材料の内部での 1 本 1 本の繊維の配列状態が詳細に観察することができるだけでなく、3 次元レンダリングによって繊維だけ、あるいはボイドだけを抽出して 3 次元画像として確認することができる。また、1 秒間隔程度であれば動的な観察も可能で、液中の油滴の観察事例の紹介などがあった。

(3) TEM を用いた 3 次元トモグラフィーの進歩

九州大学先導物質化学研究所 陣内浩司教授

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた 3 次元トモグラフィーの基礎から最先端の結果までを紹介いただいた。TEM-CT の問題点は以下の 3 点である。①電子線による試料損傷②試料傾斜させる際の傾斜軸の位置を正確に把握することが難しい③試料の傾斜角度が 60° 程度に制限される、という点である。特に③の問題は深刻である。傾斜角に制限があるためにデータを収集できない部分を Missing wedge と呼んでいるが、例えば試料に対して 90° 直交した 2 軸の傾斜軸でデータをとることにより Missing wedge の体積を減少させることができる。このようにして像の質を向上させることができるが、限界がある。そこで、サンプルを通常の切片ではなく、クライオ収束イオンビームによるエッチング法を用い

て角柱状に加工して観察することを検討し成功した。傾斜角 80° まで傾斜することができれば像質は大幅に改善し、分解能は 5\AA にまで達した。また、傾斜角を正確に測定することも重要で、TEM のゴニオメーターに傾斜計を設置し傾斜角補正を行うとさらに画質の改善に貢献することなどのテクニックも紹介いただいた。今の電子顕微鏡のトレンドは、大きな開口数、短焦点距離、無球面収差による分解能の追求で、ついには分解能は 50pm まで達成しているとのことであるが、高分子科学の今後のひとつの重要な研究領域としてメゾスケールイメージングがある。メゾスケールイメージングには、上記のトレンドとは逆の小さい開口数と長い焦点距離による深い焦点深度が重要であり、メゾスケールイメージングを指向した光学設定によって加速電圧 200kV でも $1\mu\text{m}$ 厚の ABS 樹脂のトモラフィーが得られる。ただし、切片の下面は多重散乱や色収差の影響でボケるため、ロッド状のサンプルを作成して 90° から -90° までデータを収集することで解決することを示していただいた。

(4) SPring-8 次期計画に関する意見交換

まず、JASRI 増永博士より次期計画の内容を現行 SPring-8 と比較しながら説明いただいた。光源が小さくなるため高フラックスの μ ビームが利用できる点、低発散角の効果で角度分解能が向上する点、ミラーレスで集光位置でのビームサイズが $100\mu\text{m}$ 程度になる効果によりスリットが不要となり極小角散乱測定が容易になる点などが、高分子科学の研究にどのような影響をあたえるか参加者で意見交換を行った。

高フラックスの μ ビームの効果について

現状の 100 倍のフラックスになると、高分子の場合はダメージの問題がさらに顕著になることが予想される。ダメージを受ける前に測定を実施するなどの工夫が必要となる。

高速測定について

現状ではナノ秒オーダーの測定が可能であるが、次期 SPring-8II ではピコ秒の高速測定が可能となるだろう。合成高分子の化学反応の追跡などには魅力的な効果である。

コヒーレンスについて

高コヒーレンスになることで分解能があがる訳ではない。フラックスはあがるが、その効果がユニバーサルに良いとは言えない。フォトンコリレーションの実験には有効であるかもしれないが、通常の小角散乱ではスペckルが増えるためにかえってデメリットになる可能性がある。

単結晶への応用について

最近の検討では、50nm の結晶でも完全性が良ければ大きな結晶と質的に変わらない回折データがとれることがわかってきた。ユニットセルで100個あれば十分とのこと。大きい結晶ではかえって結晶が歪む場合があり、小さい方がよいデータを与える場合もある。ただし、高分子結晶のように第二種の乱れのある場合は難しいかも知れない。完全性の高い結晶さえ得られれば小さな結晶でも十分な解析ができるならば、高分子科学への大きな貢献が期待できる。

検出器について

高フラックス化によるピコ秒レベルの時間分解能測定は興味があるが、検出器は現状のもので性能は十分か？光源のレベルアップにあわせた検出器の開発も必要である。

以上