

BL03XU フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン

1. はじめに

BL03XUは、我が国初のソフトマター専用ビームラインである。日本の代表的化学・繊維企業と大学等の学術研究者で構成される19研究グループで構成された“フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン(FSBL)^[1]”が管理・運営している。

2. BL03XU概要

高分子を含むソフトマターの構造的特徴は、非常に広い時間・空間スケールで階層構造を形成することである。それぞれの階層構造は独立に存在せず、むしろ構造相関を有しそれらが物性を大きく支配していることが多い。そのため、ソフトマターの構造と物性の相関を明らかにするためには、できる限り広い時間・空間スケールでのダイナミクス及び構造評価が重要となる。また、材料成形プロセスに依存した局所領域における構造の違いも物性に大きく影響する。そのため、2012年度は、第一ハッチでは斜入射超小角X線散乱法(GIUSAXS)システムの構築を行い、第二ハッチでは材料中の局所領域における階層構造評価を行うためのマイクロビームを用いた小角/広角散乱(μ SAXS/WAXS)測定システム整備を行った。

3. 第一ハッチ^[2]

3-1 第一ハッチ概要

第一ハッチにおけるGIUSAXS測定技術の確立は、薄膜中でのポリマーアロイの相挙動・脱濡れ挙動、導電性高分子ブレンド薄膜内の階層構造の解明を可能とし、連合体企業の重要な課題である表面の基礎物性、マイクロ流体工学、新規ナノ・マイクロパターン化表面の創製、高分子分離膜、有機EL、有機FET、有機太陽電池、バイオ

センシング材料などへの応用や展開が期待されるものである。BL03XUでは、第一ハッチと第二ハッチ間を真空パスで繋げる事で、試料と検出器間が12 m程度を確保することが可能となる。また、試料からの反射角が 0.3° まで対応可能なビームストッパーシステムを作成することで、Yonedaラインの小角分解能を向上させるシステム構築を行った。本システムを用いて、重水素化ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル(dPS/PVME)薄膜を脱濡れ時のGIUSAXS測定を行った(図2a)。 $q_x = 0$ 近傍において、散乱ピークが発現している。Yonedaライン($q_z = 0.29 \text{ nm}^{-1}$)において、in-plane方向にスライスしたところ(図2b)、実空間で $6 \mu\text{m}$ 近傍の脱濡れ構造の相関に対応するピークが発現しているのが観測された(X線波長 0.1 nm を使用)。

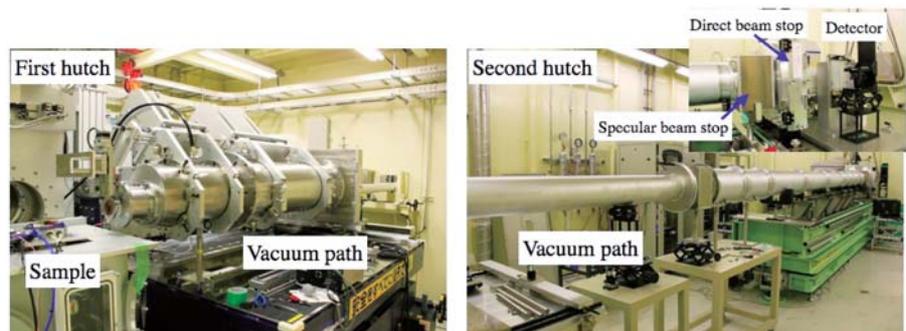


図1 2012期において構築したGIUSAXSシステム。第二ハッチにおいて、検出器の自動昇降システムと鏡面反射光用のビームストッパーシステムを導入した。

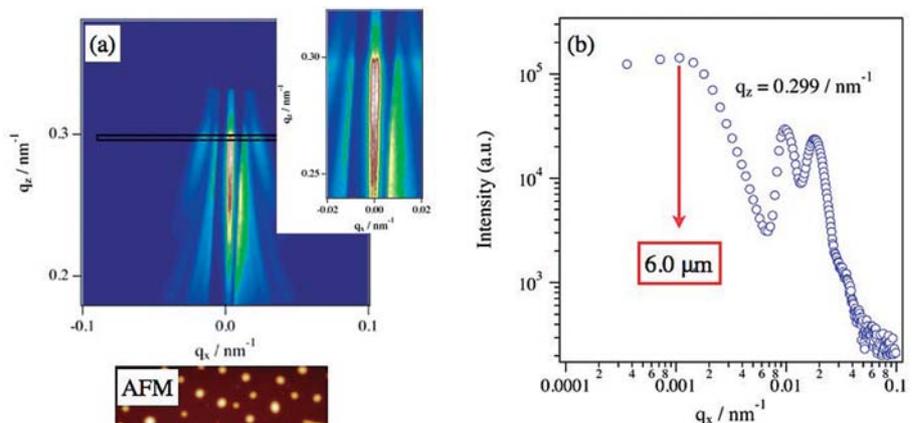


図2 dPS/PVMEの脱濡れ構造のGIUSAXS測定結果(a)。波長は 0.1 nm 、カメラ長 11.7 m の条件で測定した。ドロップレット相関に対応する散乱ピークが、 $q_x = 0.0011 \text{ nm}^{-1}$ に観測できた(b)。

4. 第二ハッチ

第二ハッチでは、カメラ距離を0.25 m～8 mに変更可能なシステムを整備しており、小角及び広角X線散乱法を用いて、材料の0.2 nm～1.5 μm までの幅広い階層構造を評価することが可能である。2011年度は、積層フィルムにおける局所構造や単繊維・微小材料の階層構造を評価するシステムとして、直径9 μm のピンホールを用いて光を整形することによる7×4 μm^2 (H×V, FWHM)のマイクロビームを用いた $\mu\text{SAXS/WAXS}$ 測定システム構築した。2012年度は、さらに微細な領域の階層構造評価を行うことを目的とした、集光型 μBeam を用いたSAXS/WAXS測定システムの構築を行った。

集光X線を得る光学素子としては、KBミラー、屈折レンズ、ゾンプレートなどが存在する。ゾンプレートは入射光と同じ同軸上に集光点があるため、容易に集光/非集光ビームの切り替えが行える、ピンホールコリメート型マイクロビームとの併用が可能であるという利点がある。SAXS測定の達成には発散角の小さなマイクロビームが要求されるため、集光距離の比較的に長いフレネルゾンプレート (FZP-200/206、NTT-AT製)を用いてX線の集光を実施した。 $\mu\text{SAXS/WAXS}$ 測定のための μBeam 生成・試料観測ユニットを図3に示す。フレネルゾンプレート (FZP)による1 μm Beam及び $\mu\text{Pinhole}$ による $\phi 7 \mu\text{m}$ Beam成形機能、光学倍率20倍の同軸試料観測顕微鏡及び光学倍率4倍のオフセット試料観測顕微鏡を有する。高倍率顕微鏡とX線光軸との切り替えは、リニアエンコーダを有する精密ステージにより0.1 μm の位置再現性でなされる。また光軸近傍に配置されたプリズムを介して、X線散乱測定と同時に低倍率顕微鏡観測を可能としている。

測定に用いたFZPは最外周ゾーン幅：200 nm、直径：206 μm 、アスペクト比：8、集光距離：316 mm (9.5 keV)である。評価実験は、X線エネルギー：9.5 keV、FE Slit：0.15×0.5 mm^2 (V×H)、第一スリット (FZPから13 m上流位置)：0.2×0.03 mm^2 (V×H)で行った。X線の縦と横の収差を無くすためにFZPを水平に約8度傾け、FZPの直上流に直径100 μm のセンタービームトップを、試料の30 mm上流に直径60 μm のOrder sorting apertureを設置することで試料位置に一次光のみを導いた。図4に試料位置で計測したX線強度プロファイルを示す。X線サイズ：0.96×1.1 μm^2 (V×H)、Flux：1.0×10¹⁰ ph/sのX線が得られた。図5にカメラ距離0.6 mのレイアウトで測定した鶏の腱コラーゲンの散乱パターン及びその一次元プロファイルを示す。バックグラウンドの低い散乱像が得られ、33 nmに対応する規則正しく並んだコラーゲンの回折の二次ピークをはっきり観測することができた。マイクロビームの発散角は約0.6 mradであったが、これについては広角用標準結晶 (CeO₂)及び鶏の腱コラーゲンをを用いてピーク分離ができることを確認し、比較的ブロード

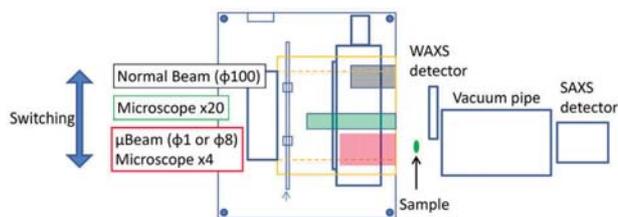


図3 μBeam 生成・試料観測ユニットのレイアウト。 μBeam 生成ユニット、試料観測ユニットは精密自動ステージ上に設置されており、リニアエンコーダを利用して0.1 μm の精度で切り替え可能である。

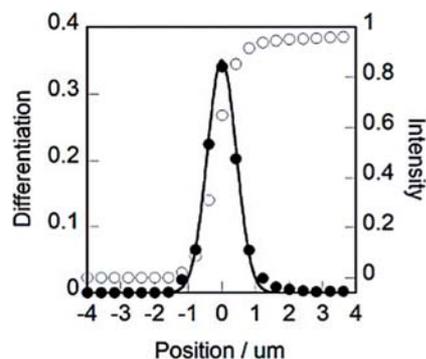


図4 ナイフエッジスキャンにより得られた縦方向のX線強度プロファイル。

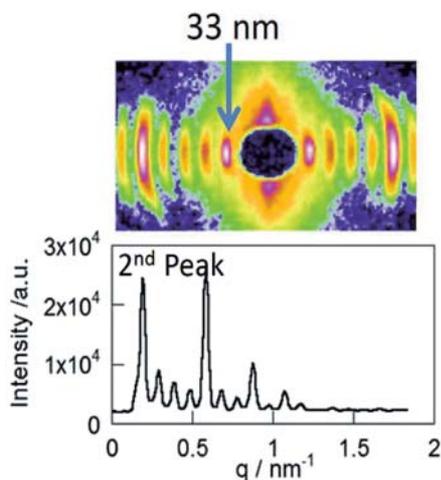


図5 鶏の腱の散乱パターン。

な散乱が観測される高分子材料では測定に大きな支障はないと判断された。

参考文献

- [1] H. Masunaga and K. Sakurai, et al.: *Polymer Journal*, **43** (2011) 471-477.
- [2] H. Ogawa and A. Takahara, et al.: *Polymer Journal*, **45** (2013) 109-116.

フロンティアソフトウェア開発専用ビームライン産学連合体
代表 竹田 敏郎
運営委員長 高原 淳