

# 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)”が管理・運営している。

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。2013年度、界面・薄膜構造評価のためのシステムが構築されている第一ハッチにおいては、塗布・スピコート、温度変化などの薄膜成形プロセス過程における構造変化の追跡のための、in-situ測定システムの環境整備を主に実施した。透過型X線散乱測定が実施される第二ハッチでは、局所領域における構造の違いを評価するための走査マイクロビーム小角/広角X線散乱測定法の検討を行うとともに、高SN比の散乱測定のためのバックグラウンド散乱低減化を実施した。本稿では主に第二ハッチにおける整備について記載する。

## 2. 第一ハッチ

第一ハッチにおけるin-situ測定のための環境整備は、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評価をよりユーザーフレンドリーにするものであり、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。測定環境の整備として、試料成形装置設置に伴う電気ノイズ発生の抑制及び散乱測定との同期システム整備、試料温度変化条件下における散乱像取得のためのソフトウェア整備、等を実施した。

## 3. 第二ハッチ

### 3-1 走査マイクロビーム小角/広角X線散乱測定法の構築

ソフトマター材料における不均一階層構造可視化を達成

するための、マイクロビーム小角/広角X線散乱 ( $\mu$ SAXS/WAXS) 測定法を用いた走査マイクロビーム小角/広角X線散乱 (Scanning  $\mu$ SAXS/WAXS) 測定法の構築及び検証を行った。フレネルゾーンプレートにより集光された $\phi 1\mu\text{m}$ のX線を用い、試料を移動させながら小角/広角X線散乱像を取得し解析することで、 $1\mu\text{m}$ の分解能にてサブナノメートルから数十ナノメートルの階層構造の不均一性を評価することが可能となった。

フレネルゾーンプレート (FZP-200/206、NTT-AT社製)を用いてエネルギー9.5 keVのX線の集光を実施した。集光点である試料位置から20, 60, 320 mm上流にそれぞれ $\phi 60\mu\text{m}$ のguard pinhole、 $\phi 50\mu\text{m}$ のorder sorting aperture、FZPを設置し、13 m上流に水平開口が $30\mu\text{m}$ のスリットを仮想光源として配置した。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 $100\mu\text{m}$ のセンタービームトップを設置することで0次光を除いた。Fig.1に試料位置で計測したX線強度プロファイルを示す。X線サイズとFluxはそれぞれ、 $0.96 \times 1.1\mu\text{m}^2$  (V×H)、 $1.0 \times 10^{10}$  ph/sである。この微小X線を用いた炭素繊維のScanning  $\mu$ SAXS/WAXS測定により、試料の位置に依存した小角領域及び広角領域における散乱プロファイルを得た。得られた散乱プロファイルのピーク位置や強度について、試料位置についてのマッピングを行うことにより、試料における0.3~20 nmの構造体の不均一分布を可視化することが可能となる。

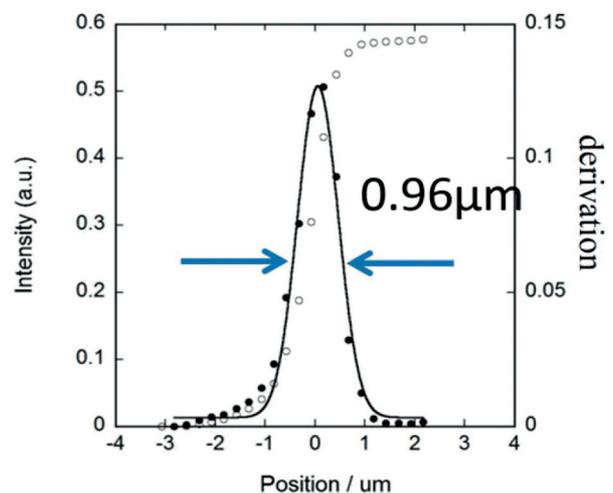


Fig. 1 ナイフエッジスキャンにより得られた縦方向のX線強度プロファイル。

直径5  $\mu\text{m}$ の炭素繊維（弾性率380 GPa）の一部を集束イオンビーム装置（FIB、セイコーインスツル社製SMI500R）で加工し、Scanning  $\mu\text{SAXS}$ /WAXS測定を実施した。小角と広角のカメラ距離はそれぞれ644 mmと43.3mm、検出器としてII + CCDとFlat Panel Detectorを用い、1点あたり10秒のX線照射時間にて実施した。繊維径方向及び繊維軸方向の走査ステップはそれぞれ0.5  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ である。Fig.2に炭素繊維1本のX線散乱イメージング像を示す。SAXS測定から得られた散乱強度のKratky plotにおけるピーク強度マッピングを (a) に、WAXS測定から得られた炭素繊維の(002) 反射のピーク強度マッピングを (b) に示す。それらはナノボイド及びグラファイト結晶の存在量分布に対応しており、繊維中心付近は表層と比較しナノボイドの量が多いことが明らかとなった。

### 3-2 バックグラウンド散乱の低減化

高SN比の散乱データを取得するためには、試料へのX線照射量を増大させることが望ましい。しかしながら、X線による試料ダメージを無視することができない高分子・ソフトマテリアル材料においては、試料へのX線照射量をあまり増大させることができない。そこで、精度の高い小角散乱データを取得するためには、ノイズである寄生散乱及びバックグラウンド散乱の低減が重要である。BL03XUにおいて、光軸上の光学素子に起因する寄生散乱は、スリット及びピンホールを最適な開口サイズ、光学距離に配置することで効率よく抑制されている。しかしながら、入射X線強度及び空気散乱の低減のために設置される真空パイプのX線透過窓材からの散乱は低減できていない。

そこで、厚さ1  $\mu\text{m}$ の窒化シリコン薄膜を真空パイプのX線窓材に導入することで、バックグラウンド散乱低減を達成した。Fig.3に窓材として用いられる厚さ12  $\mu\text{m}$ のポリエーテルエーテルケトンと窒化シリコンの散乱プロファイルを示す。真空窓材に窒化シリコンを導入することにより散乱強度を1桁近く低減させることが確認される。このバックグラウンド低減化によって細い繊維や薄膜などの散乱体積の小さい試料の測定も効率よく可能になると推測される。

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体  
 代 表 城戸 伸明  
 運営委員長 高原 淳

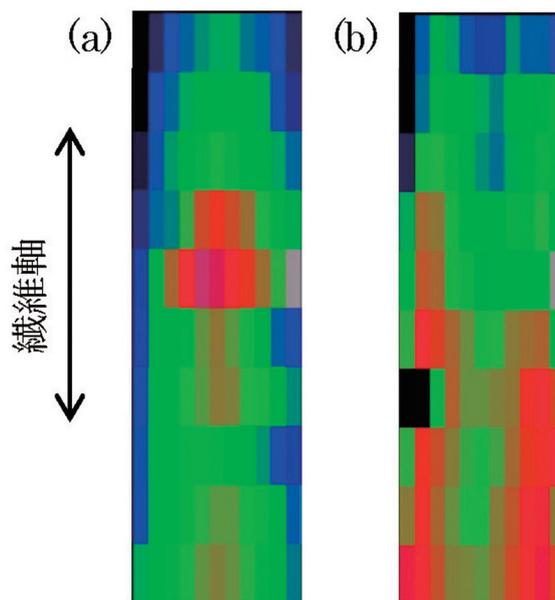


Fig. 2 Scanning  $\mu\text{SAXS}$ /WAXS法により得られた炭素繊維1本の構造不均一分布。(a); SAXS測定により得られたナノボイド由来の散乱強度分布。(b); WAXS測定により得られたグラファイト結晶の(002) 反射強度分布。

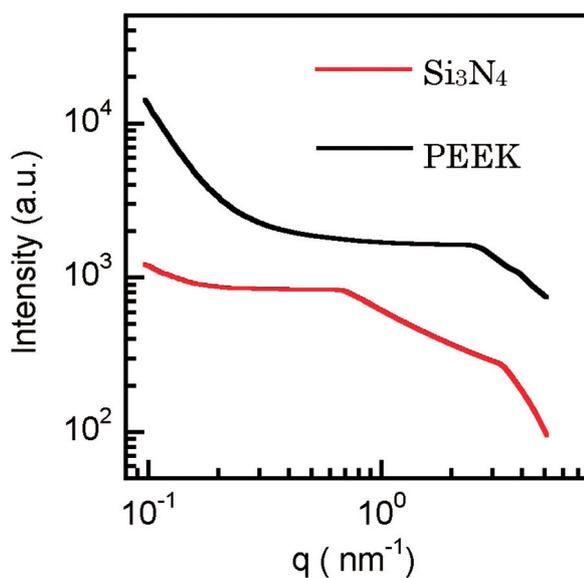


Fig. 3 真空パイプの窓材が窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の場合における空気散乱プロファイル。