

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. フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン

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18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専用ビームライン産学連合 (FSBL)”が管理・運営している (図



図1 FSBLのロゴ

1)。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および構造評価が重要となる。BL03XUにおいては、このようなソフトマターの構造を明らかにするという課題に対して、小角X線散乱法、広角X線回折法を中心とした実験系の整備を進めてきた。本報告では、BL03XUの特徴を述べた後、2016年度に実施した第一ハッチの高度化『GI-SAXSとCTを組み合わせた表面構造の可視化』について記す。

2. 実験ハッチ

BL03XUでは、SPRING-8に標準装備された真空封止アンジュレータおよび標準的な輸送チャンネル、二結晶分光器、KBミラーの構成を採用しており、高輝度かつ波長のそろったX線を集光しつつ使用することが可能である。実験ハッチは、上流から、光学ハッチ、第一実験ハッチ、第二実験ハッチの順番でタンデム配置となっている。



図2 FSBLの設備。(A)第一ハッチ内の試料水平配置型薄膜回折計、(B)第二ハッチの実験スペースと大型観音屏

第一ハッチ^[1]には、試料水平配置型薄膜回折計 (図2A) が常設されており、これを用いた微小角斜入射小角X線散乱 (GISAXS) 測定、加熱などを行うことで変化する薄膜の構造を追跡する時間分割測定、持ち込み分析装置との同時測定などが可能である。

第二ハッチ^[2]には、3 m × 3 m × 高さ4 mの大型装置設置用スペースおよびそのサイズの装置搬入可能な観音屏をハッチに配置している (図2B)。このため実験レイアウト的に高い自由度を有しており、これまででは行うことが難しかった大型加熱炉や溶融紡糸機などのその場分析が可能となっている。

3. GI-SAXSとCTを組み合わせた表面構造の可視化^[3]

GI-SAXSとは、斜入射小角X線散乱法ともよばれる手法である。シリコン基板上の高分子薄膜などの平滑な試料に対して、わずかに試料を傾けることで微小な入射角をつけて、散乱測定を行う。こうすることで、透過力の強いX線を全反射させることが可能であり、薄膜試料内部の構造情報を計測する手法である。このように、GI-SAXSは薄膜の内部構造などを調べる場合、強力なツールとなる。一方、全反射散乱だけではなく、表面で生じる屈折や多重散乱などを考慮しなければならず、解析方法や解釈が困難であることが問題となっていた。そこで我々は、散乱パターンからコンピュータトモグラフィ (CT) による像の再構築を行うGISAXS-CT法の開発を行った。GISAXS-CT法 (図3) では、GISAXS測定を行ったのち、サンプルを並行に少し動かし (ΔY)、再度GISAXS測定を行う。これをサンプルの端から端まで行い、測定が終わったら、サンプルの配置をわずかに回転させ ($\Delta \theta$)、再度、端から端まで測定を行う。GISAXS-CT法はこれらの散乱像からCT像を再構成する手法である。図4に、本研究で測定したサンプルの顕微鏡図と散乱パターンを示す。中心の顕微鏡図にある、

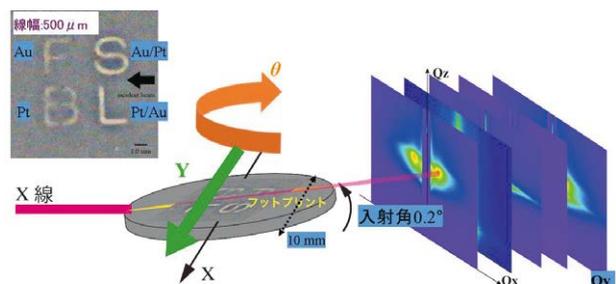


図3 GISAXS-CT法の概略図

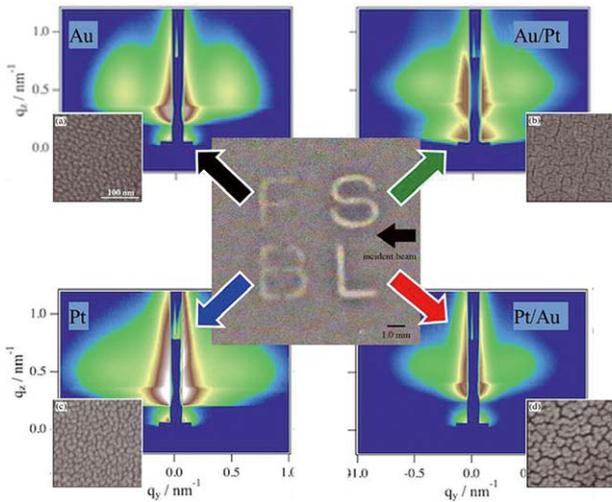


図4 各文字の散乱パターンと顕微鏡図

文字はスパッタ蒸着された金属粒子であり“F”、“S”、“B”、“L”はそれぞれ、金、金/プラチナ、プラチナ、プラチナ/金で構成されるため散乱能が高い。それぞれの粒子のGISAXS像には異なる散乱パターンが出ており、粒子間距離や形状などが“F”、“S”、“B”、“L”でそれぞれ異なっていることが分かる。次に、大量に測定したGI-SAXS像をCT法によって再構築した結果が図5である。これは、測定した全てのGI-SAXS像における特定のピクセル位置から散乱強度を抽出し、これを再構築することで得られた。特定のピクセル位置における散乱強度は、特定の周期距離や形状因子に由来する散乱を意味しており、例えば、金粒子に由来する散乱強度を抽出・再構成することで主に”F”だけが再構成された像を得ることに成功した(図5a)。

通常は一次元解析などでは利用しない微弱な散乱が出現する高波数側のピクセル位置から散乱強度を抽出し、像の再構成を試みた結果、はっきりとしたサンプルの像が出現した(図5d)。これは非常に興味深く、我々が意味のないノイズだと思っていた散乱も、多くの情報を有していることを示唆している。今後は、解析アルゴリズムの選定や効率的な測定系を構築し、最終的には構造の異なる高分子薄膜で同様なGISAXS-CT像の撮影手法構築を目指す。

参考文献

- [1] Ogawa H, Masunaga H, Sasaki S, Goto S, Tanaka T, Seike T, et al.: Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system. Polym J. 2012;45: pj2012194.
- [2] Masunaga H, Ogawa H, Takano T, Sasaki S, Goto S, Tanaka T, et al.: Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8. Polym J. 2011;43:pj201118.
- [3] Ogawa H, Nishikawa Y, Fujiwara A, Takenaka M, Wang Y-C, Kanaya T, et al.: Visualizing patterned thin films by grazing-incidence small-angle X-ray scattering coupled with computed tomography. J Appl Crystallogr. 2015;48:1645-50.

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 石井 孝浩
 運営委員長 田中 敬二

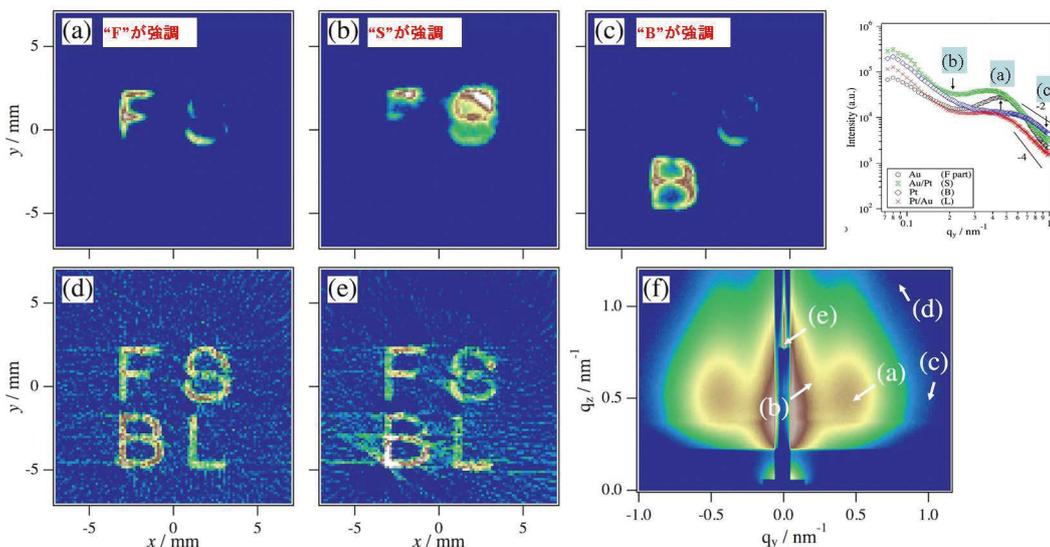


図5 再構成されたCT像。(a,b,c,d,e)の図は(f)の散乱パターンにおける各箇所から再構成された。