

BL03XU フロンティアソフトマター開発産学連合

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体 (FSBL)”が



図1 FSBLのロゴ

管理・運営している (図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、2017年度に実施した第二ハッチの高度化『数 μm 領域における数百nm ($q > 0.006 \text{ nm}^{-1}$)の構造評価を目的としたマイクロビーム極小角散乱光学系の構築』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



図2 薄膜回折装置;Aと第二ハッチ内部;Bの写真

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。

第一ハッチには、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。

第二ハッチには、3 m \times 3 m \times 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. 数 μm 領域における数百nmの構造評価を目的としたマイクロビーム極小角散乱光学系の構築

ゴムや樹脂といったソフトマターは様々な階層構造を有しており、これらの構造情報は高性能材料や高機能材料を創製する上で、必要不可欠である。材料によっては、通常のSAXS測定 (カメラ長1~4 m程度) で測定できる波数領域 ($q > 0.06 \text{ nm}^{-1}$) よりも小角領域で観測される散乱を取得する必要がある。より小角領域の散乱測定を行うためには、試料と検出器との距離をより長い極小角散乱 (USAXS) 光学系を構築する必要がある。一方、X線散乱測定において、得られる散乱パターンは、X線が照射された箇所の平均構造に由来する。つまり、広いビームでは広い領域に存在している構造の平均的な情報しか得ることが出来ない。複雑系であるソフトマターは、局所的な構造が機能性を発現している場合もあり、局所情報を得るためにX線のビームサイズを小さくすることが重要となる。もしも、大きなスケールで特徴的な構造が存在しながら局所的に構造が異なる場合には、

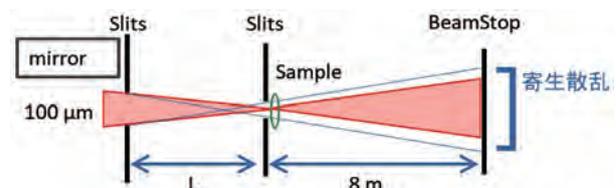


図3 USAXSレイアウトの時のスリットと寄生散乱の関係。上流のスリットから下流のスリットをつなぐ青線で囲まれた領域で寄生散乱が観測され、ビームストップはそれよりも大きいサイズとする必要がある。

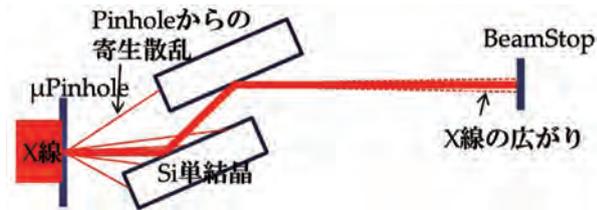


図4 結晶コリメート光学系。寄生散乱はダイレクトビームとは異なる角度で第一結晶に入射するため第二結晶より下流には照射されない。

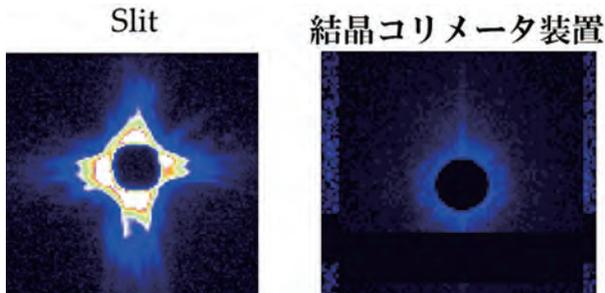


図5 スリット光学系(左図)と結晶コリメータ装置(右図)で撮影されたビームストップ周りの画像。サンプルは設置していない。

小さいビームでUSAXS測定を達成する必要がある。しかしながら、試料と検出器の距離が離れているUSAXS実験系においては、集光素子を用いて光を小さくすることは難しい。図3に示す模式図で、短い集光距離(L)で集光した場合には、散乱角よりも光の発散角が大きくなり、ビームストップにより小角領域の観測ができないため、USAXS測定が困難である。また、集光距離(L)が長い場合には、縮小比の関係で試料位置にて光を十分に小さくすることができない。そこで、微小ピンホールにより光を小さく切り出すことで、マイクロビームを生成する手法を用いる。この手法を利用することで発散角の小さいマイクロビームを用いることが可能となる。しかしながら、寄生散乱を除去するためにはガードピンホールやスリットなどを用いるが、サンプル位置が検出器位置と離れているUSAXS実験系では、図3のLが短い場合に相当するため、寄生散乱をこれらで除去することは出来ない。

そこで、本手法では、単結晶の全反射を用いた結晶コリメータ装置を開発した(図4)。結晶コリメータ装置は2枚1セットのSi単結晶2セット(合計4枚のSi単結晶)で構成されている。コリメータピンホールから生成された μ ビームは1枚目の第一Si単結晶に入射されると、ブラッグの回折条件を満たす特定の入射角度において回折する。この回折されたX線は第一Si単結晶と平行に配置されている2枚目の第二Si単結晶に入射し、再度、回折することで、最初に入射したX線と平行に射出される(照射される角度は一定だが、位置はずれる)。このときピンホールで発生した寄生散乱は、ダイレクトビームに

対してわずかに異なる角度を有しているため、ブラッグの回折条件を満たしていないため、回折することが出来ず除去される。これにより光をコリメータするマイクロピンホールから発せられた寄生散乱を除去することが可能となる。図5は通常のピンホール/スリットコリメータ実験系および本手法で測定されたビームストップ近くの空気散乱の測定結果である。ピンホールコリメータ系では激しく生じていた寄生散乱が、本手法で測定された散乱図においては大幅に低下しており、規制散乱の除去に成功した。また、ワイヤースキャンによって μ ビームのプロファイルを測定した結果、USAXS実験系にもかかわらずビームサイズは $5\ \mu\text{m}$ まで絞られており、このことから、マイクロビーム超小角散乱光学系の構築に成功した。

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体

代 表 中瀬古 広三郎
運営委員長 田中 敬二