

2009.4.23

SPring-8ワークショップ・大阪国際会議場

## SPring-8兵庫県ビームラインにおける産業利用

- ① BL08B2-SAXSステーション概要
- ② 研究テーマ・応用例

(財)ひょうご科学技術協会  
兵庫県放射光ナノテク研究所  
SPring-8 BL08B2

桑本 滋生



Hyogo Prefecture, JAPAN



# 兵庫県ビームラインの概要

ユーザーフレンドリかつ柔軟な運用システムのもと、アクセスしやすい放射光産業利用を展開する

BL24XU



BL08B2



ナノテク研究所



BL22XU JAEA 量子構造物性  
(日本原子力研究開発機構)  
BL23SU JAEA 重元素科学

兵庫県BL24XU

- BL26B2 理研 構造ゲム II
- BL27SU 軟X線光化学
- BL28B2 白色X線回折
- BL29XU 理研物理科学 I
- BL32XU 理研ターゲットタンク
- BL32B2 創薬産業  
(蛋白質構造解析コンソーシアム)
- BL33XU 豊田  
(豊田中央研究所)
- BL33LEP レーザー電子光  
(大阪大学核物理研究センター)
- BL35XU 高分解能非弾性散乱
- BL37XU 分光分析
- BL38B1 構造生物学 III
- BL38B2 加速器診断
- BL39XU 磁性材料
- BL40XU 高フラックス
- BL40B2 構造生物学 II
- BL41XU 構造生物学 I
- BL43 IR 赤外物性
- BL44XU 生体超分子複合体構造解析  
(大阪大学蛋白質研究所)
- BL44B2 理研 構造生物学 II
- BL45XU 理研 構造生物学 I
- BL46XU 産業利用 III
- BL47XU 光電子分光・マイクロCT



ビームライン総数 : 62本(61本+1本)  
 ・挿入光源 (6 m) : 34本 ( — )  
 ・挿入光源 (30 m) : 4本 ( — )  
 ・偏向電磁石 : 23本 ( — )  
 ・その他 : 1本 ( ..... )



- (日本原子力研究開発機構)  
表面界面構造解析 BL13XU
- NSRRC BM BL12B2  
(台湾 NSRRC)
- NSRRC ID BL12XU  
(台湾 NSRRC)
- JAEA 量子ダイナミクス BL11XU  
(日本原子力研究開発機構)
- 高圧構造物性 BL10XU  
(日本原子力研究開発機構)

兵庫県BL08B2

- (国立大学法人東京大学)  
加速器診断 BL05SS
- 高エネルギーX線回折 BL04B2
- 高温高圧 BL04B1
- フロンティアソフトマター開発産学連合 BL03XU  
(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)
- 粉末結晶構造解析 BL02B2
- 単結晶構造解析 BL02B1
- XAFS BL01B1

SPRING-8ホームページより

# BL08B2-SAXSステーション



兵庫県地域結集型共同研究事業

ナノ構造材料の長周期構造や凝集体構造の  
ナノオーダーの構造評価に利用



BL08B2-SAXSステーションの概観

- **カメラ長の広い選択性と迅速な交換！**  
Normal-SAXS カメラ長 0.3 ~ 6.2 m  
Ultra-SAXS カメラ長 15 ~ 17 m  
数百ナノメートルの超長周期構造解析に対応！
- **多様な測定手法を提供！**  
小角/広角同時測定 (SAXS/WAXS)  
斜入射小角散乱測定 (GI-SAXS)  
レオロジー相関測定 (Rheo-SAXS)  
XAFS/SAXS同時測定 (8~17keV)
- **大型装置 (試料台等) の持込が可能！**

高分子材料、ナノテク材料(ナノ粒子・ナノ粒子コンポジット材料等)、  
薄膜材料、タンパク質溶液等の構造評価にて利用展開中！

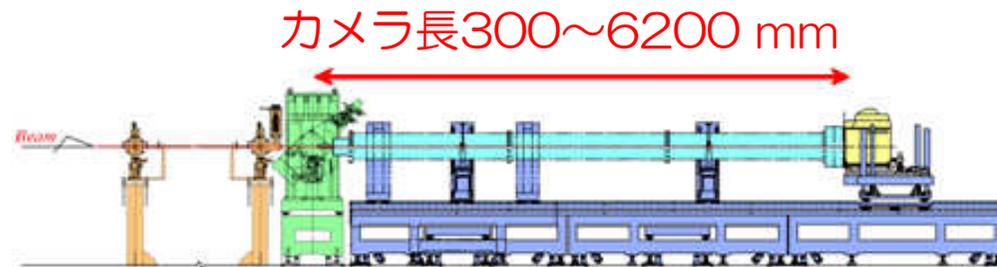
# BL08B2-SAXS測定手法

NPC参画企業ユーザーの要望・実験計画に沿って整備を進めている

## 現在利用可能な測定手法

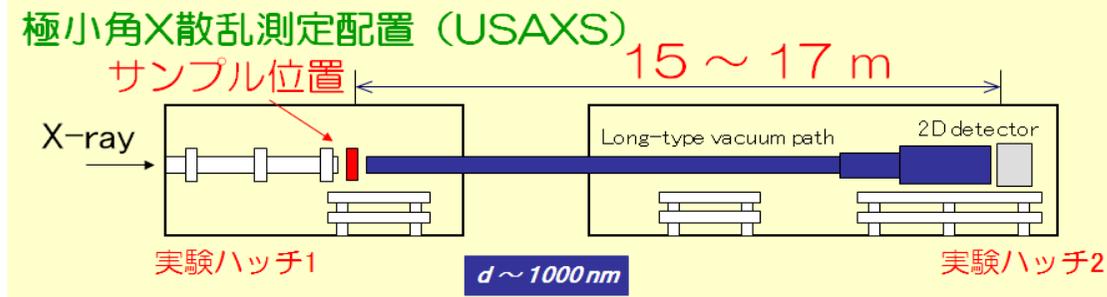
### ① 通常小角X線散乱(SAXS)

- ・カメラ長の広い選択性(300~6200 mm)
- ・迅速なカメラ長の切り替え機構



### ② 極小角X線散乱(USAXS)

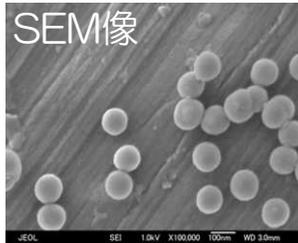
- ・15~17mカメラ( $d \sim 1000$ nm)



BL08B2-SAXSステーションの概観

# SAXS装置性能

標準試料のSAXS測定  
～分解能評価～

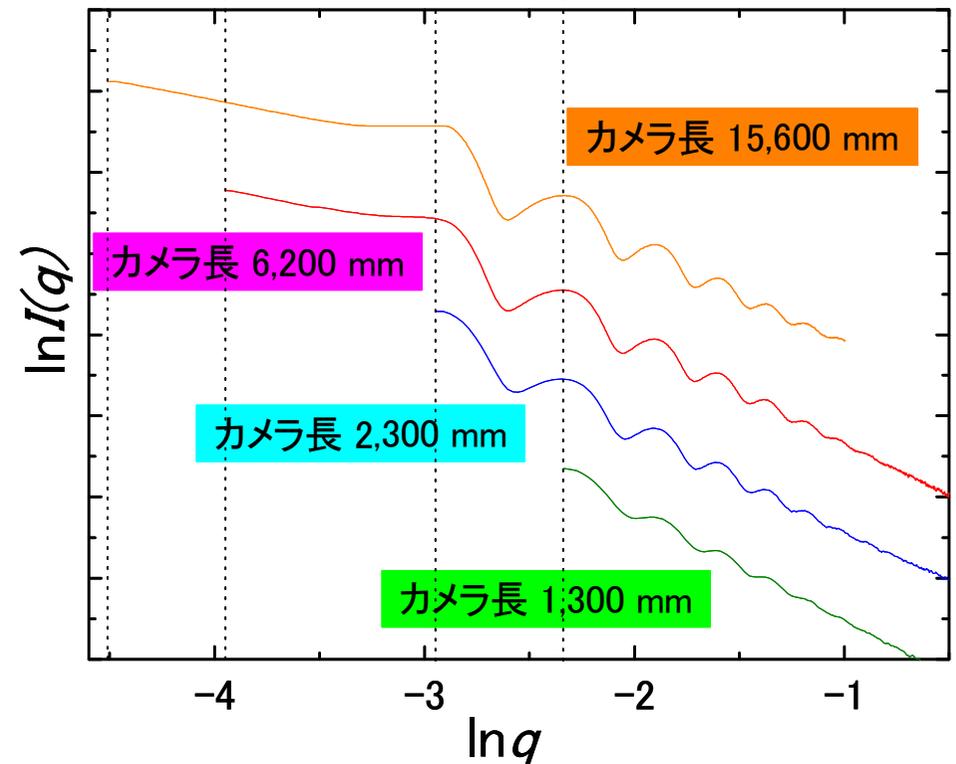


SAXS  
測定



小角分解能の評価

$d = 530 \quad 330 \quad 120 \quad 65 \text{ nm} \quad 12.4 \text{ keV}$



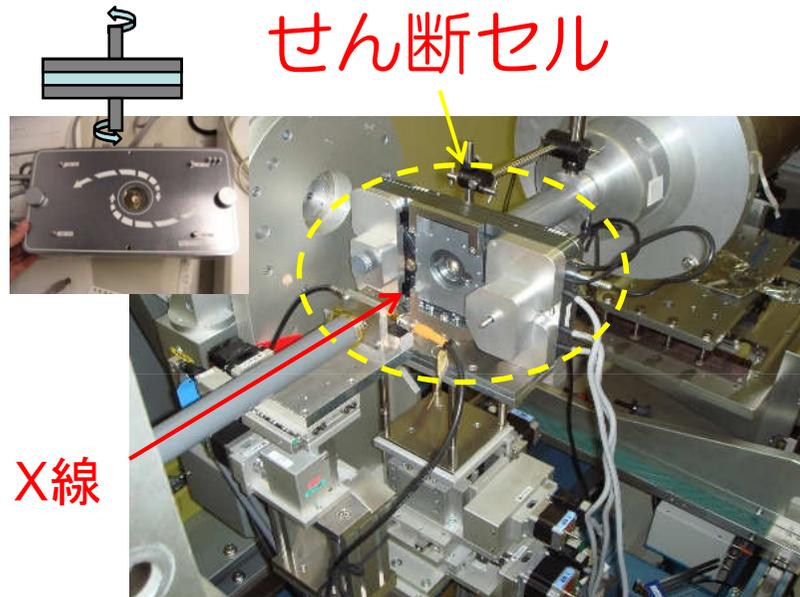
SiO<sub>2</sub>粒子 (粒子径約120nm) のSAXS曲線

Normal-SAXS, Ultra-SAXSの測定レンジテーブル

q range table	wavelength : 0.15 nm	
Camera length (mm)	q range (/nm)	d spacing (nm)
500	0.260 ~ 11.4	0.55 ~ 24.2
1300	0.0966 ~ 2.11	2.98 ~ 65.0
2300	0.0527 ~ 1.35	4.65 ~ 119
6200	0.0189 ~ 0.963	6.52 ~ 332
15600	0.007 ~ 0.032	196 ~ 897

BL08B2だけで非常に広角度領域の測定が可能！

# レオロジー相関SAXS (Rheo-SAXS) 整備状況



せん断流動場下での  
SAXSによる構造評価



ナノテク研究所  
レオメーター (TA製 AR-G2)



レオメーターによる  
レオロジー特性評価

粘弾性流体、高分子溶液、ナノ粒子分散液、  
配向性溶液試料等の構造と物性との相関性評価

NPC研究テーマ

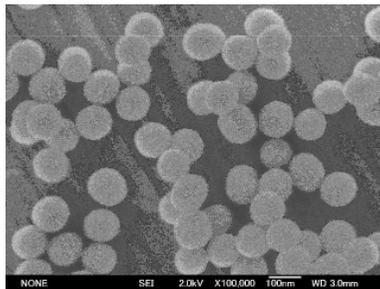
せん断流動場におけるシリカ粒子分散液の SAXSによる構造評価

# Rheo-SAXS応用例

せん断セルを用いたSAXS測定を行い、せん断流動場下でのナノ粒子分散液の構造評価を行う

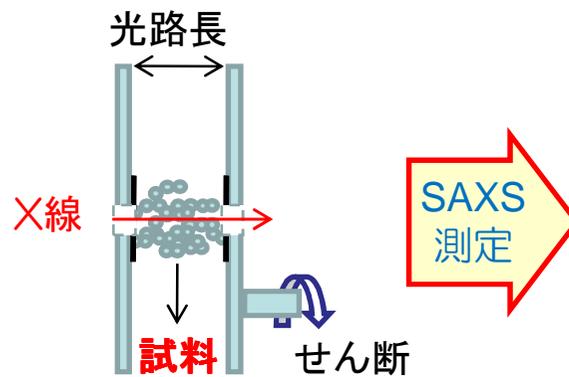
標準的なシリカ分散液

KE-P10 (粉体を水で分散したもの)

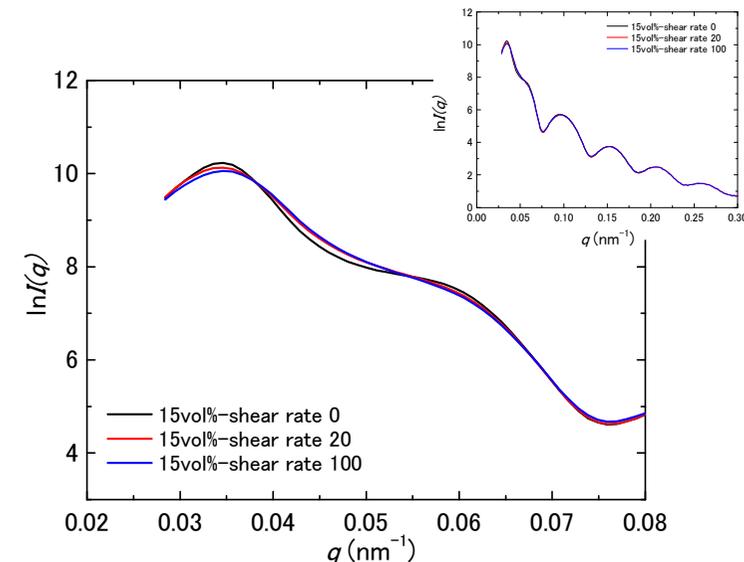


平均粒子径120nm

分散・凝集状態の評価と  
レオロジー特性との相関性評価



SAXS  
測定



シリカ分散液(KE-P10)のせん断流動場でのSAXSプロファイル

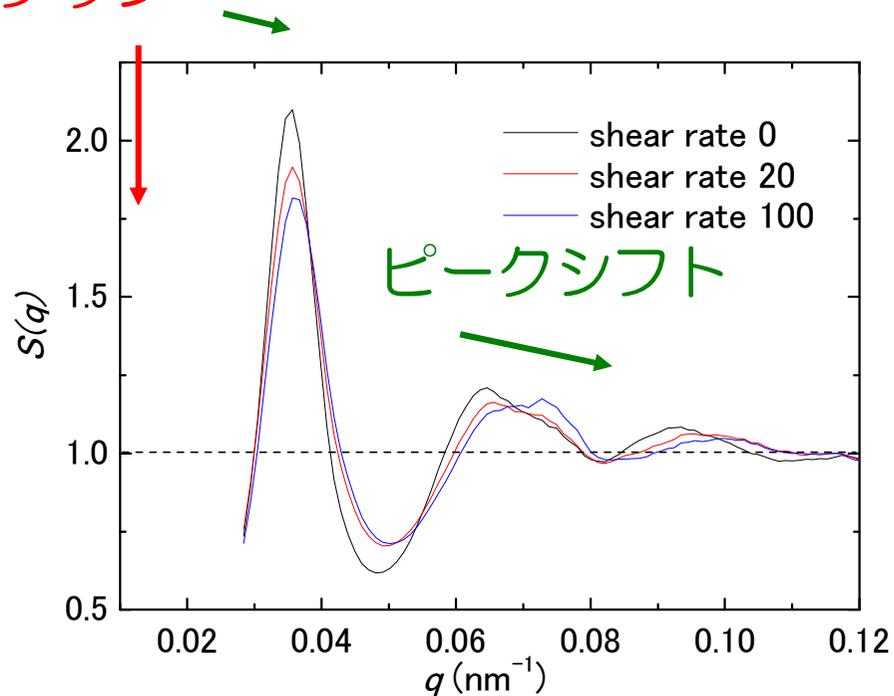
せん断により

粒子形状に変化はなく、粒子間距離、会合体(クラスター)構造が変化している

# せん断流動場でのSAXS測定(Rheo-SAXS)

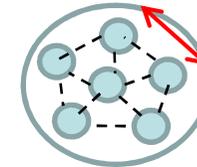
シリカ分散液の構造因子 $S(q)$ を算出

ピークダウン



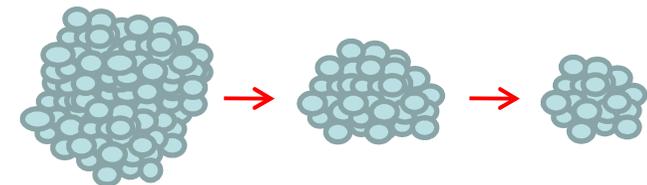
ピークシフト

粒子間距離の変化  
広角へのシフトから粒子間距離が小さくなる



ピークダウン

クラスターサイズの減少



シリカ分散液(KE-P10)の構造因子 $S(q)$

# パラクリスタル理論による $S(q)$ のモデルフィット

$$S(q, N_c) = \left\langle \prod_{k=1}^3 [S_k + (I_{ck} / N_k)] \right\rangle_{\text{random - orient}}$$

$S_k$  :  $k$ 方向 構造因子     $N_k$  :  $k$ 方向 パラクリスタルサイズ

体心立方 (bcc) 構造場合:

$$S_1(q, \theta, \phi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \left\{ 1 - 2 \exp(-\frac{1}{2} q^2 \Delta a^2) \cos \left[ \frac{1}{2} qa (\sin \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi + \cos \theta) \right] + \exp(-q^2 \Delta a^2) \right\}$$

$$S_2(q, \theta, \phi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \left\{ 1 - 2 \exp(-\frac{1}{2} q^2 \Delta a^2) \cos \left[ \frac{1}{2} qa (-\sin \theta \sin \phi - \sin \theta \sin \phi + \cos \theta) \right] + \exp(-q^2 \Delta a^2) \right\}$$

$$S_3(q, \theta, \phi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \left\{ 1 - 2 \exp(-\frac{1}{2} q^2 \Delta a^2) \cos \left[ \frac{1}{2} qa (-\sin \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi - \cos \theta) \right] + \exp(-q^2 \Delta a^2) \right\}$$

$a$  : 格子間距離

$\Delta a$  : 格子の変動量

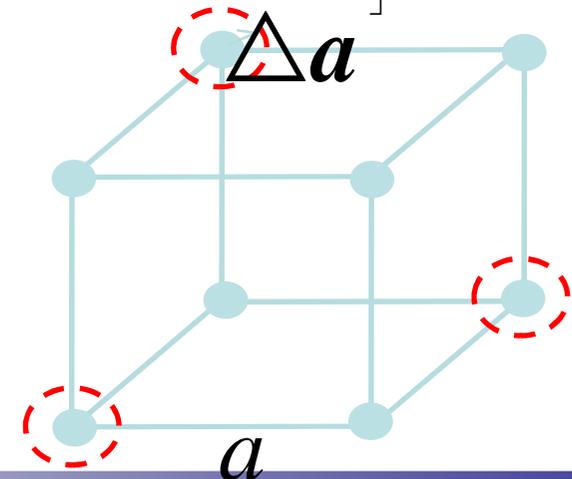
$q$  : 散乱ベクトル

ひずみ  $g$

$$g \equiv \Delta a / a$$

Matsuoka et al., *Phys.Rev.*, B36, 1754-1765(1987)

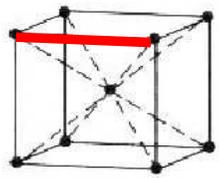
Matsuoka et al., *Phys.Rev.*, B41, 3854-3856(1989)



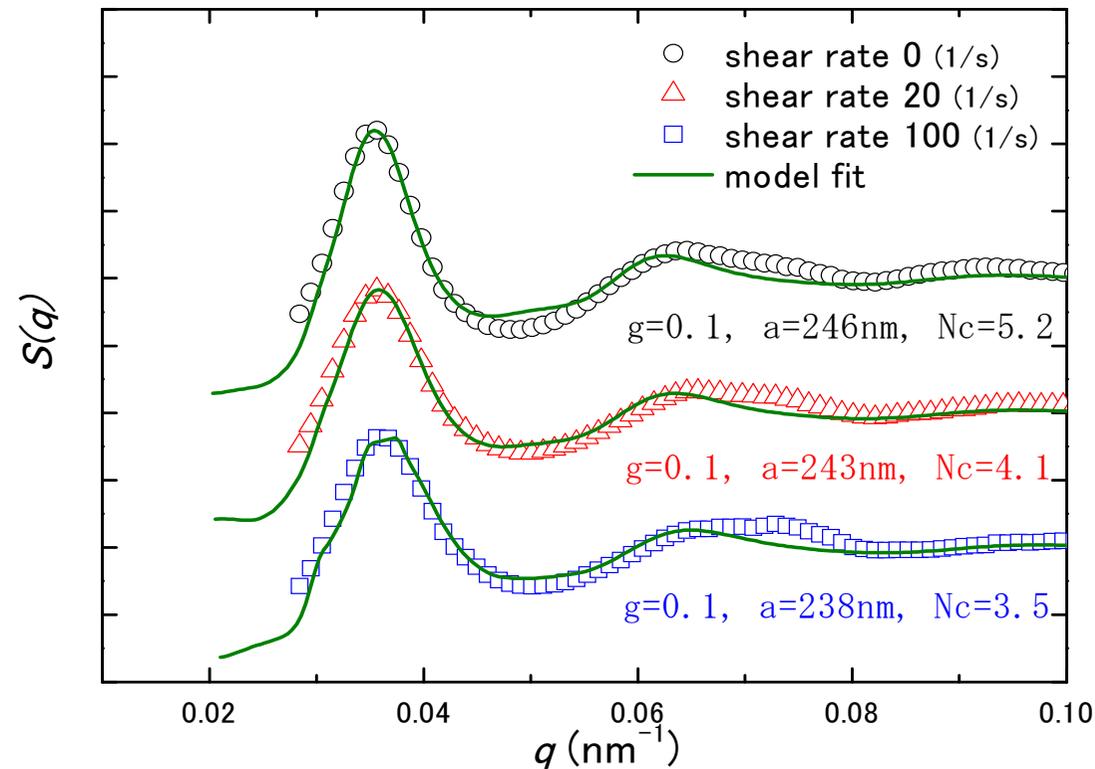
# せん断流動場でのSAXS測定(Rheo-SAXS)

## パラクリスタルモデルによるモデルフィッティングの結果

bcc:体心立方構造



bccパラクリスタルモデルによる結果



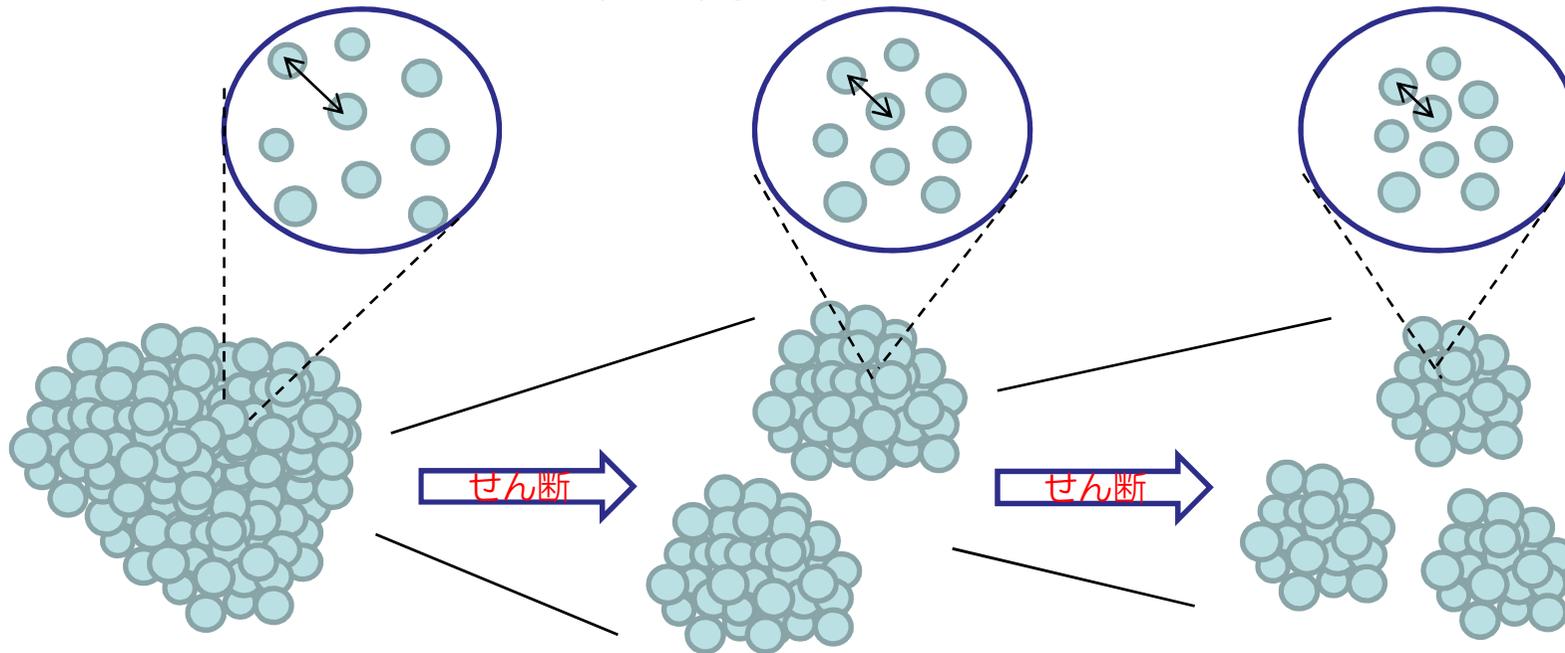
クラスタサイズの減少

シリカ分散液  $S(q)$  のモデルフィッティング

# せん断流動場でのSAXS測定(Rheo-SAXS)

● シリカ粒子

粒子間距離が小さくなる



クラスターサイズが小さくなる

レオメーター装置でのレオロジー特性評価から、このクラスターサイズの減少がシリカ分散液の粘性低下に関係していることが分かってきた。

コア研究室 李研究員・藤村氏(帝国電機)による成果

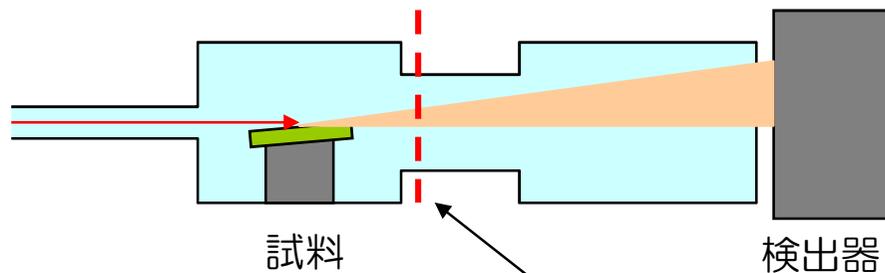
# GI-SAXS装置の整備状況

## X線全反射条件でのSAXS

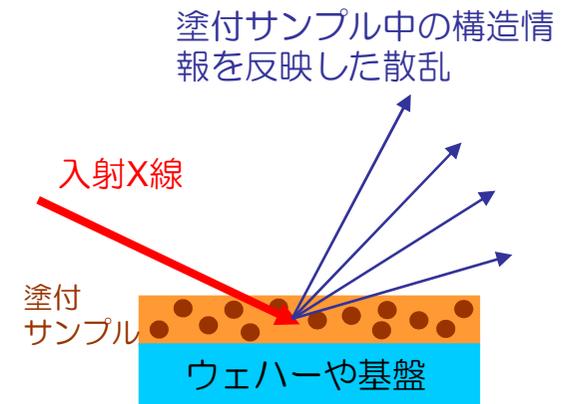
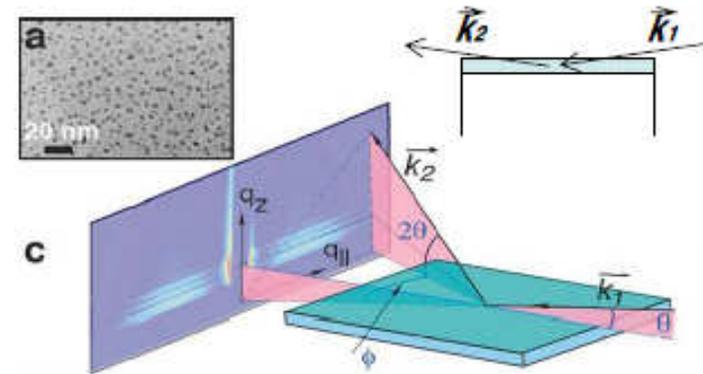
数10~数100nm薄膜中の粒子サイズ、  
周期構造、埋もれた界面構造評価

薄膜のため信号強度が弱い  
散乱ノイズに信号が埋もれてしまう

試料から検出器まで  
全て真空層にするチャンバーを製作中

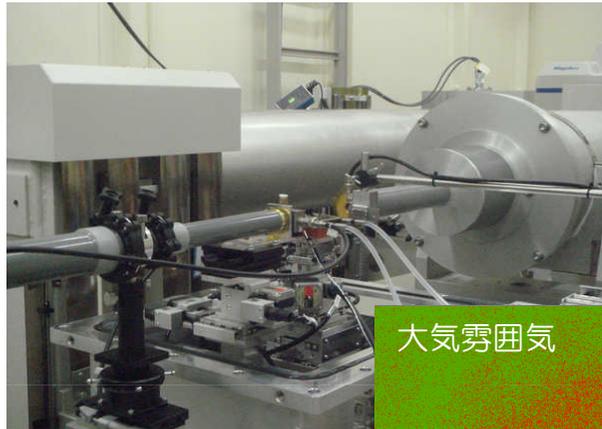


従来はここで切れている



# GI-SAXS装置の整備状況

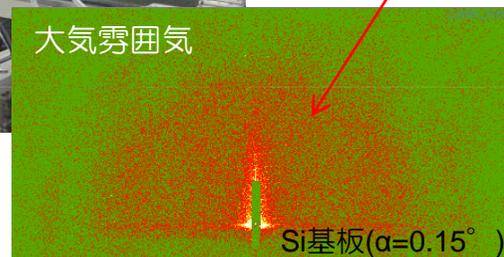
## 大気仕様



窓材・空気層  
からの散乱

大気雰囲気

エネルギー12.4keV  
10秒露光



- ・ヒーターステージ
- ・温湿調ステージ(開発中)
- ・WAXS同時測定系(開発中)

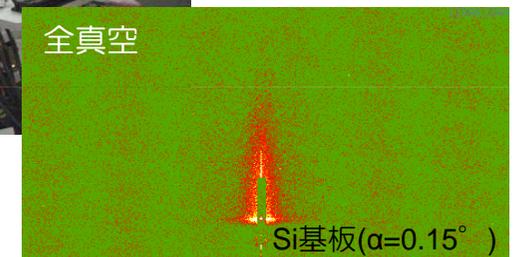
## 全真空仕様



余分な散乱なし

全真空

エネルギー12.4keV  
10秒露光



空気層や窓材からの余分な散乱除去に非常に効果的

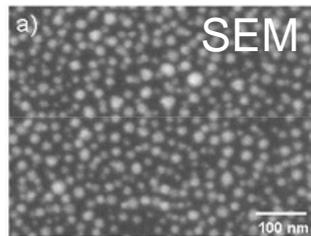
- ・精密構造解析に有利なデータ取得
- ・試料交換のスループット性が悪い
- ・湿試料の測定が困難

2008B(10月)からカメラ長6000mmで利用開始!

# GI-SAXS応用例

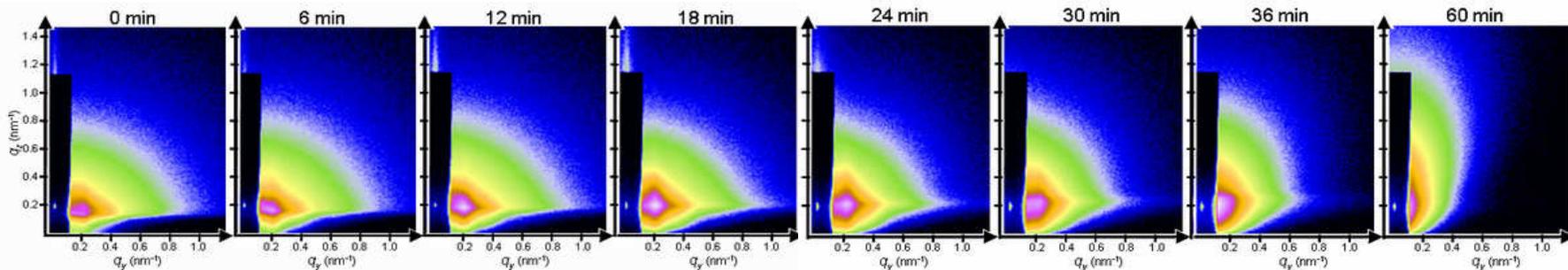
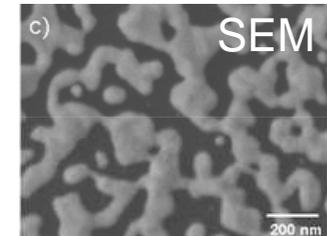
## 金属ナノ粒子形成薄膜の焼成過程追跡

金属ナノ粒子を利用した電子配線形成には焼成プロセスが必要  
この焼成プロセス中の金属ナノ粒子の構造をその場観察し、  
焼成メカニズムの解明と高導電率化のための構造的知見を得る



### Auナノ粒子形成薄膜

焼成 (GI-SAXSその場観察)



現在データ解析中/他の金属ナノ粒子試料のデータ取得中

コア研究室 漆原研究員・李研究員による成果

# BL08B2にて進行中のNPC研究テーマ



機能・材料特性と構造との相関性評価 → 新材料開発

いずれのテーマも新材料に密接に関係！

- ナノハイブリッド材料の精密分子設計と高次構造の解明
- ゴム変形下での耐摩耗性ナノフィラーの分散状態の変化の観察
- ゼルゲル反応によるナノシリカ粒子の構造形成過程の観察
- デンドリマーの基礎物性の検討
- ナフトール系化合物によるインク中のナノ粒子分散メカニズムの解明
- 放射光を利用したナノ粒子充填薄膜中のナノ粒子分散系の構造解析
- 金属ナノ粒子の反応溶液中での形成過程観察
- せん断流動場におけるシリカ粒子分散液のSAXS構造評価

# その他のSAXS測定手法

## 整備済・調整予定の測定手法

### ① 小角/広角同時測定(SAXS/WAXS) 装置整備完了

現在はWAXS用検出器としてイメージングプレートを利用  
高速二次元検出器利用については現在整備中

### ② 斜入射小角/広角X線散乱測定(GI-WSAXS) 整備完了

### ③ XAFS-SAXS同時測定

透過XAFSに限定して現在整備中  
エネルギー領域は8~17keV  
Quick-XAFS同時測定によるその場観察

現在整備中

### ④ 異常小角X線散乱測定(A-SAXS) 現在整備中

上記XAFS-SAXS測定と同時に整備中

# 連絡先

## 兵庫県ビームラインBL08B2 兵庫県放射光ナノテク研究所

利用のご相談、現場の見学は下記までご連絡ください。

兵庫県ビームライン事務局

E-mail : [hiyama@hyogosta.jp](mailto:hiyama@hyogosta.jp)

Tel : 0791-58-1961

Fax : 0791-58-1457

〒679-5165

兵庫県たつの市新宮町光都1-490-2  
(兵庫県放射光ナノテク研究所内)

兵庫県ビームライン BL08B2

BL責任者 松井 純爾

BL担当者 横山 和司

桑本 滋生

E-mail : [kuwamoto@hyogosta.jp](mailto:kuwamoto@hyogosta.jp)

