

高精度超小角散乱による無機ナノ凝集体解析（2）

石本 竜二, 有行 正男

株式会社トクヤマ

背景： シリカ超微粒子等の無機ナノ粒子は、樹脂、塗料、シール剤、ゴム、コート剤等の各種マトリックスに添加され、補強剤、粘度調整剤等としての機能を発揮する。これらの機能発現はマトリックス中の無機ナノ粒子の凝集・分散状態に大きく依存するため、当該物性のコントロールにはマトリックス中の凝集・分散状態の解析が必要である。凝集・分散状態解析の手法としては、電子顕微鏡と画像解析の併用が一般的であるが、解析対象試料に制限がある（固体のみ）、解析精度向上には多大な労力を要する、等の難点がある。解析試料の状態を問わず高解析精度を期待できる手法としては小角散乱に可能性があると考えられる。しかしながら、解析の対象となる凝集・分散の大きさは nm から μm のオーダーであり、実験室系の小角散乱装置（測定可能領域は通常数百 nm 以下）では測定不可能な領域がある。そこで、その領域をカバーする高精度超小角散乱測定が望まれ、そのためには単色化平行光源および高精度小角散乱装置（もしくは高分解能回折装置）が必要であると考えられる。また、マトリックスへのナノ粒子の添加率が数質量%以下と低いために従来のX線発生装置では輝度が不足であり、高輝度光源の利用がこの問題を解決すると考えられる。

本研究の目的は、希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散状態を解明するため、高輝度単色化平行光源および高分解能回折装置を用いて超小角散乱を行うことで nm から μm オーダーの周期構造解析を実現することである。本研究の実施により、マトリックス中におけるナノ凝集体の存在状態が明らかとなり、各種複合体の諸物性発現機構の解明が期待される。応用産業分野は、無機ナノ粒子が関わる、電子材料、高分子、プラスチック、ゴム、紙、印刷、食品、医薬品等、

極めて多岐にわたる。

本実験の位置付け： 2001 年 11 月に行った予備検討で、粒子径 $1\mu\text{m}$ の球状シリカの平均重心間距離に相当する散乱ピークを検出できており、高輝度単色化平行光源と高分解能回折装置との組合せが超小角散乱に適用可能であることは既に確認済みである¹⁾。2002B 期の実験では、希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散状態解析に対応すべく、周期構造を観測可能な充填密度を見積るために予備検討時よりも低充填密度の試料の測定を行ったが、周期構造に由来する散乱ピークを観測することはできなかった^{1),2)}。原因としては、試料の充填密度不足による散乱強度の低下や、入射ビームの絞り込み不足による散乱ピークのブロードニングなどが考えられた。

そこで本実験では、2002B 期の実験よりもフロントーエンドスリットのギャップを狭くすることで細くした入射ビームを用いて、充填密度の異なる数試料の測定を行った。

実験： BL15XU の超高分解能回折装置（理学電機株式会社製 SOR-PD1）を用いてビームエネルギー 8keV で実験を行った。フロントーエンドスリットのギャップは $0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ に設定した（予備検討時、2002B 期ともに $0.3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ ）。試料は、粒子径 $1\mu\text{m}$ の球状シリカをポリプロピレンフィルムに挟み込んだものを用いた。線吸収係数と試料厚さの積 μt は $0.4 \sim 2.0$ であった（予備検討時は $\mu t = 2.5$ 、2002B 期は $\mu t = 1.5$ ）。なお、測定には透過法を採用した。

結果および考察： 今回の実験で用いた測定試料には、2002B 期の実験よりもかなり小さい μt のものも含まれていたにもかかわらず、全ての

試料で周期構造に由来する 3 本の散乱ピークが観測された。このことは、2002B 期に散乱ピークが観測されなかった原因が、充填密度不足だけではなく散乱ピークのブロードニングにもあったことを示すものである。今回は、フロント・エンドスリットのギャップを狭めて入射ビームの半価幅 $=0.003^\circ$ を実現したことが功を奏したと言える（2002B 期は半価幅 $=0.005^\circ$ ）。以上のことは、シャープな入射ビームを用いれば希薄な系での周期構造解析も可能であることを示す。

図 1 に、今回観測された 3 本の散乱ピーク位置（周期構造の長さ）と充填密度との関係を示した。約 1000nm と約 800nm の周期構造の長さは充填密度によらず一定であるが、1500nm 付近の周期構造は充填密度の上昇に伴い短くなっている。測定に用いた試料は、極めて粒度分布が小さく、表面の平滑な、粒子径 $1\mu\text{m}$ の球状シリカであることから（図 2）、観測された周期構造はシリカの重心間距離を反映していると考えられる。すなわち、約 1000nm と約 800nm の周期構造は相互に接触しているシリカの平均重心間距離に対応し、1500nm 付近の周期構造は充填密度の上昇と共に短くなることから、相互に接触していないシリカの平均重心間距離に対応していると考えられる（図 3）。

充填密度から計算される重心間距離の算術平均は、充填密度 0.12g/cm^3 で約 1500nm、充填密度 0.24g/cm^3 で約 1200nm であり、充填密度の上昇と共に 1000nm の周期に近づく。今回の実験試料の場合、充填密度から計算される平均距離は、接触しているシリカ間の距離（1000nm 付近の散乱ピーク）と接触していないシリカ間の距離（1500nm 付近の散乱ピーク）との重み付き平均として説明できる。すなわち、充填密度の上昇と共に相互に接触しているシリカが増す分布状況の変化を検知していると考えられる。

今回の実験で、十分に細くした単色化平行光源を用いて高分解能回折装置での超小角散乱測定を行えば、数百 nm から $1\mu\text{m}$ オーダーの周期構造を高い精度で解析可能であり、希薄な系にも適用できる可能性があることが示された。このことは、希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散

状態の解析を進める上での重要なブレイクスルーになり得ると考えられる。

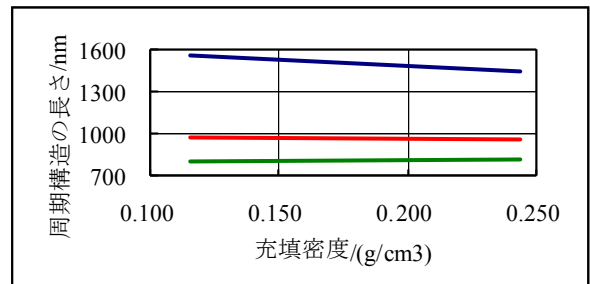


図 1 観測された周期構造と充填密度

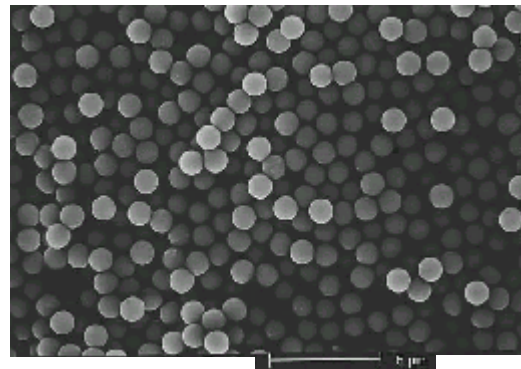


図 2 測定試料 ($1\mu\text{m}$ 球状シリカ) の走査電子顕微鏡像

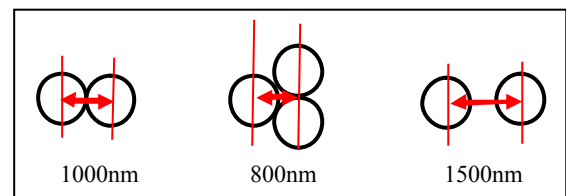


図 3 シリカの平均重心間距離の模式図

今後の課題： 種々のシリカ含有試料など実試料における凝集・分散状態の解析を中心に計画したい。また、数 μm 以上の長周期構造解析に対応すべく、超小角分解能向上のための条件検討も併せて計画したい。

参考文献

- 1) 石本竜二、有行正男、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト SPring-8 研究成果報告書, **Vol.1** (2003), 94
- 2) R.Ishimoto and M.Ariyuki, *SPring-8 User Exp. Rep.*, No.10 (2003), 87