

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) : BL03XUの概要

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 杉原 保則
運営委員長 櫻井 和朗
財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
増永 啓康・小川 紘樹

1. 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

高分子産業は我が国を代表する基幹産業であり、汎用樹脂や繊維を製造すると同時に、先端電子・情報機器から航空機、医療用品までの広い範囲に特殊機能を有する材料を提供し豊かな現代社会を支えてきた。将来大きな産業に成長すると予測されるナノ&バイオテクノロジーや環境の分野でも高分子科学は重要な役割を果たすと考えられる。近年放射光を利用した構造・物性解析が盛んに行われてきていた。

SPring-8はESRFやAPSと比較して高輝度、低発散角のX線が使用可能でありながら、ソフトマター材料をターゲットとした高速構造変化の追跡、極小角散乱測定、薄膜構造測定などが可能な、高分子材料専用ビームラインは存在しなかった。高分子科学やソフトマテリアルの分野で、世界をリードする地位にある日本において、ソフトマター開発専用ビームラインの設置は今後の高性能有機高分子材料の開発研究に必要不可欠であった。

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン (Frontier Softmaterial Beamline : FSBL) 産学連合体は、我が国のソフトマター・高分子材料の基礎・応用研究の発展およびそのための放射光技術の高度化に資することを目的とした専用ビームラインの建設と運営を行うために結成された。連合体は学術の「知」と産業の「技」を結集する新たな産学連携の形が必要であるという認識に基づき、日本の代表的化学・繊維企業を中心とした19企業と学術研究者とが連合し、形成した19研究グループで構成されている。(図1) 参加企業は新たな専用ビームラインを建設・運営するために、2008年2月に協定書を締結した。この調印を行った各企業が幹事企業となり、ビームラインの建設資金およびビームラインの維持管理に要する予算を均等に投資している。連合体の研

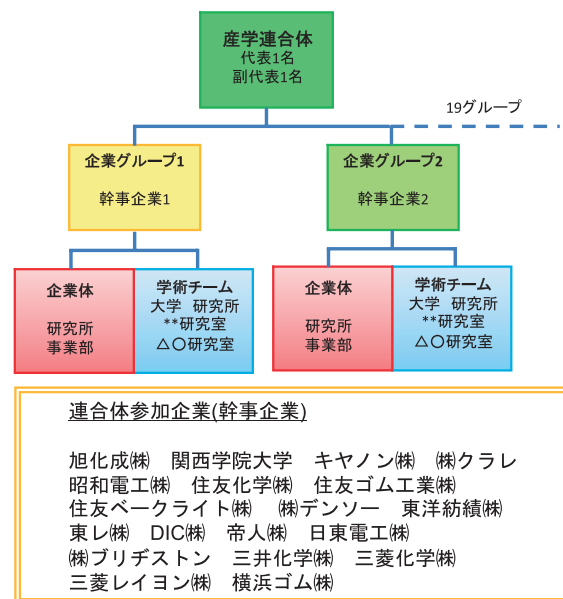


図1 19参加企業メンバーおよび連合体の構成図

究体制は幹事企業の関連企業などの事業者および共同研究関係にある学術研究者が研究メンバーとなり、それぞれの研究グループを組織している。

2. フロンティアソフトマター開発産学連合ビームラインの概要

FSBL建設は、SPring-8に利用者懇談会の高分子科学研究会や高分子薄膜・表面研究会のメンバーであるSPring-8ユーザーが中心となり、専用ビームライン設置計画趣意書を取りまとめ、SPring-8専用施設審査委員会へ提出したことに始まり、2007年12月に専用施設設置実行計画書が承認された。そして2008年5月から財団法人高輝度光科学センター(JASRI)と独立行政法人理化学研究所(理研)の技術協力を得て、設置場所BL03XUでFSBLの建設が始まった。

3. フロントニアソフトマター開発産学連合ビームラインの基本性能

(1) 光源・光学系

ビームライン光学系には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の構成を採用した。光学ハッチ内には液体窒素循環冷却型二結晶分光器(Si(111))を配し、下流に設置したKirkpatrick-Baez(KB)ミラーにより二次元集光を行う。図2に光学系コンポーネント配置図を示す。集光ミラーはSiO₂を基板材質とし表面はRhとPtの二色コーティングされており、使用するエネルギーによりミラーを並行移動させることにより使い分ける。ミラー調整機構に備え付けられた湾曲機構により二結晶分光器で分光されたX線を第一ハッチおよび第二ハッチの希望する位置に集光させることができる。フロントエンドスリット(FE Slit)を0.5 mm×0.3 mm(H×V)とし、エネルギー12.4 keV、ミラー視斜角4 mradでの第二ハッチ最下流(検出器面)におけるビーム形状は、0.170 mm×0.08 mm(H×V、FWHM)の楕円状になる。利用できるX線のエネルギー範囲は6~35 keVで、長波長のX線を用いた小角散乱測定、短波長のX線を用いた広角回折測定、異常分散効果を用いた散乱測定などの実験に対応している。前述のFE Slit開口サイズにおける実験ハッチでのフォトンフラックス総量は>10¹³ photons/sec、エネルギー分解能は E/E~10⁻⁴である。光学ハッチ最下流にKBミラーを配置し、第一ハッチ最上流に四象限スリット、アッテネータ、シャッター、イオンチャンバ、第二ハッチ最上流に四象限スリット、イオンチャンバを配置している。

(2) 第一ハッチ(ナノ薄膜・表面構造測定システム)

第一ハッチには、試料水平配置型薄膜回折計を用いて、ダイレクトX線を試料表面すれすれに入射する

微小角斜入射X線回折(GIXD)測定、微小角斜入射小角X線散乱(GISAXS)測定、それらの時間分割測定と同時測定、そしてX線反射率測定が可能な計測システムが装備されている。薄膜回折計は薄膜、フィルムなど試料表面をX線に対して位置・角度調整するための、X、Y、Z軸およびSwivel X、Y軸の調整用5軸、および回折測定を行うための ψ 、 2ψ 、 H 、 $2H$ の回折用4軸を有している。 2ψ の駆動範囲は0~70°、角度分解能は1"以下、4軸の交差精度は30 μm以下でエンコーダにより絶対的な角度取得が可能である。X線ダメージを低減させるために試料は真空チャンバ内に置き、その調整用5軸および試料回転軸(ψ)も同一真空チャンバ内に設置される。薄膜回折計上のアームには四象限スリット2台およびソーラスリットおよびポイントディテクタであるYAPシンチレーションカウンタが設置されており、LabViewにより作成されたGUIソフトウェアにより制御される。また、オプションによりPILATUS 100 K¹⁾、²⁾などの二次元検出器などを設置できるような設計となっている。薄膜回折計と組み合わせてGISAXS測定を行うための真空パス架台は、2本の真空パイプ、ビームストップ調整機構チャンバ、検出器自動切り替え機構を有し、試料 検出器距離(カメラ距離)が0.4 m、1 mおよび2 mの実験が可能である。真空パイプを薄膜回折計の真空チャンバと連結させることで、試料部から検出器直前までを同一真空下にすることが可能となり、窓材や空気散乱などの影響の無いGISAXS散乱測定が可能となる(図3(a))。また、第二ハッチでの実験の際には光軸から真空パイプ、ビームストップ、検出器を大きく退避させる機構を有している(図3(b))。GISAXS用検出器としてイメージングプレートX線検出器R-AXIS ++;(株)リガク製)、Image intensifier+CCD(+CCD; 浜松ホトニクス(株)製)が用意されている。

第一ハッチは、温度、湿度あるいは応力など様々な外部環境下における有機・高分子薄膜および表面・界面の動的構造物性を解明する国内で唯一の計測システムで、有機EL、有機FET、有機メモリ、有機燃料電池、有機太陽電池材料などの電子デバイス分野、電池分野、接着・塗装分野、印刷分野、生体材料分野など広範な分野の高分子材料・ソフトマターの高性能化において、多大な貢献が期待される。表1にターゲットとする試料、測定法、評価を示す。計測システム立ち上げは2010年6月以降を計画しており、現在オフラインでの機器調整等が実施されている。

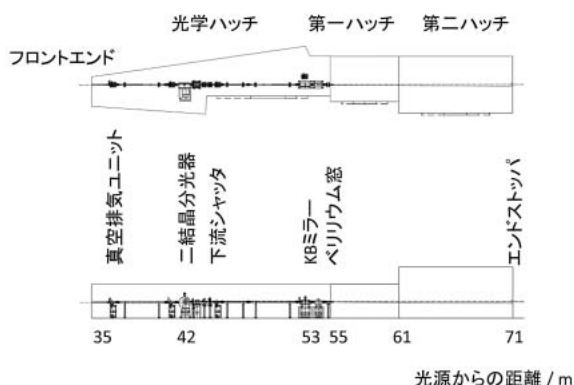


図2 FSBL(BL03XU)の光学機器コンポーネント配置図

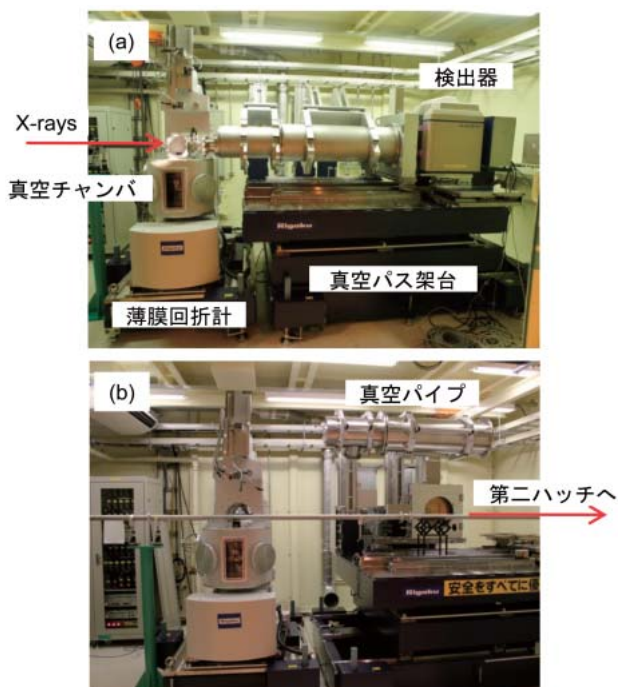


図3 第一ハッチにおける薄膜回折計、真空パイプおよび検出器架台の写真。(a)カメラ長2 mでのGISAXSレイアウト、(b)第二ハッチ実験時の真空パイプ、検出器退避レイアウト

表1 第一ハッチ(ナノ薄膜・表面構造測定システム)におけるターゲット試料、測定法

試料	フィルム、薄膜、超薄膜(単分子膜)、自己組織化膜、積層膜、粉末・塊状固体 など
測定法	微小角斜入射X線回折(GIXD)、微小角斜入射小角X線散乱(GISAXS)、X線反射率(XR)、精密広角X線回折(WAXD)、時間分割測定、外部環境変化下の <i>in-situ</i> 測定 など
評価	分子配向、結晶構造、積層構造、膜厚、結晶化度、相分離構造、表面・界面構造の評価 など

(3) 第二ハッチ(小角・広角X線散乱(SAXS・WAXS)同時計測システム)

第二ハッチには、小角X線散乱(SAXS)測定、広角X線散乱(WAXS)測定の同時測定、そしてそれらと種々の物理量との同時時間分解測定が可能な計測システムが装備されている。様々なカメラ長の実験レイアウトがスムーズに変更できるように、長さ4.6 mの高精度リニアガイドが架台上に設置され、ガードピンホール、移動ステージ、試料位置調製用XZステージ、ビームストップチャンバ、検出器をレールに滑らせて100 μm以下の位置精度で変更することが可能である。この架台は4種類6本(0.25 mと0.6 m各

1本及び0.5 mと1 m各2本)の自動昇降可能な真空パイプを有し、リニアガイド上のビームストップチャンバ、入射窓付きフランジとを接続することで、カメラ距離0.25 m~4.1 mの散乱測定が可能である。また、オプションの真空パイプを接続することでカメラ距離6.1 mの小角散乱測定が可能である。検出器としてイメージングプレートX線検出器R-AXIS + CCD およびFlat Panel Detector(FPD; C9728DK-10、浜松ホトニクス(株)製)が用意されている。精密構造評価および広角散乱測定用にR-AXISが、時間分割測定などの高速散乱測定用に + CCD が用いられ、それら2台の検出器は30秒程度で自動切り替え可能なシステムとなっており、実験に応じてユーザーが検出器を切り替えることが可能である。また、試料直下流の小角散乱領域を干渉しない位置に広角散乱測定用検出器としてFPDが設置され、小角・広角X線散乱同時測定が可能なレイアウトとなっている(図4(a))。FPDおよび + CCDを用いた同時散乱実験では最速で3 Hzの時間分割測定が可能であり、測定時間、周期は外部TTLトリガによって制御され、ユーザーの持ち込み装置等の同期が可能なシステムとなっている。第二ハッチの大きな特徴として、ハッチ内に3 m×3 m×高さ4 mの

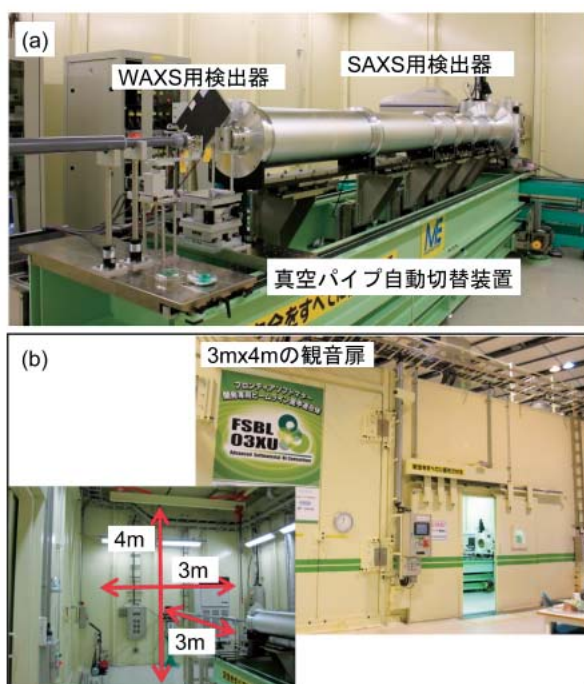


図4 第二ハッチ写真および小角散乱装置写真。(a)小角・広角X線散乱測定装置、(b)ハッチ外観および内部の大型装置設置用スペース

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扉をハッチに配置しており、例えばユーザーが成形加工用の大型装置を設置して、材料プロセスに踏み込んだ動的構造物性研究も可能である(図4(b))。第二ハッチでターゲットとする試料、測定法、評価を表2に示す。

図5にカメラ長および波長を変更しFSBLで測定を行った直径570 nmのシリカ微粒子の散乱プロファイルを示す。USAXSのレイアウトではシリカ微粒子の形状に起因するフリンジ、SAXSのレイアウトでは表面の形状に起因する $(q) \sim q^{-4}$ のポロッド則、

表2 第二ハッチ(小角・広角X線散乱(SAXS・WAXS)同時計測システム)におけるターゲット試料、測定法

試料	パルク固体、極細繊維、フィルム、ゴム、ゲル、コロイド、稀薄溶液、複合材料、多孔質材料 など
測定法	WAXS・SAXS同時測定と熱分析、ラマン、光散乱などを組み合わせた高速時間分割測定、異常散乱測定、延伸・紡糸・温度成型過程などの外部環境変化下における <i>in-situ</i> 測定、マイクロビームによる局所構造観測 など
評価	階層構造、ラメラ構造、結晶構造、相分離構造、構造欠陥、混合物の分散状態と形状、分子鎖形態、結晶化度、分子配向、微結晶サイズと配向性、成型過程での動的構造、分子運動性、局所歪 など

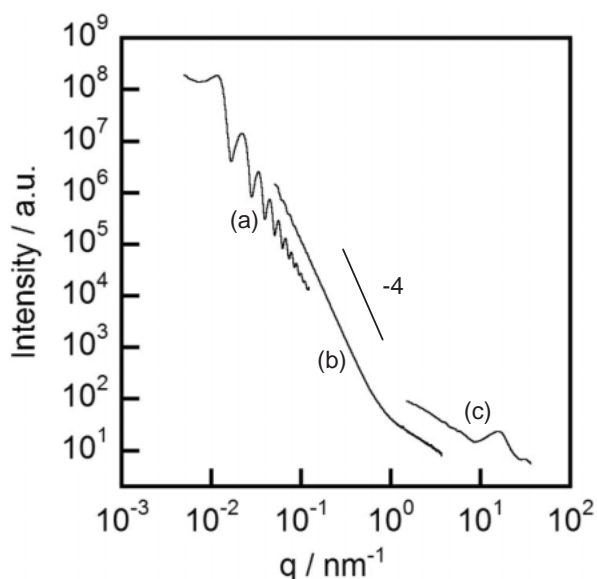


図5 シリカ微粒子の散乱プロファイル。それぞれの実験条件におけるサンプルと検出器との距離および波長は、(a); 9.3 m、2.067 Å、(b); 2.2 m、1.033 Å、(c); 0.25 m、0.775 Åである。

WAXSのレイアウトではシリカのアモルファスが観測されている。この図に示されるようにFSBLでは、1.2 μmから1.8 ÅまでのUSAXS、SAXS、WAXSの約4桁の階層構造を一つのビームラインで測定することが可能である。今後、マイクロビームを用いた局所構造評価とメソ構造評価を実現する光学系と計測システムへと段階的に高度化する予定である。

4. フロンティアソフトマター開発産学連合ビームラインのFirst Scattering

2009年11月中旬、FSBLでアンジュレータ放射光の発振に成功して最下流のハッチまでビームが貫通し、12月には単色化したX線ビームを用いての実験が可能となった。その最初のテスト計測の試料として、日本での純国産第1号の合成高分子繊維ビニロンの1955年頃の工業化当時に試作された直径約15 μmの極細繊維1本が選ばれた。

実験室のX線装置によるX線回折写真撮影は、1950年代当時としては最先端計測の一つであった。図6のX線写真は、何本ものポリビニルアルコール繊維の束から得られた写真である。その写真に基づき、繊維を形成する高分子鎖の並び具合や、これら高分子が形成する階層組織構造のモデル作りが行われてきた。このような基礎研究の積み重ねが、鉄よりも強い超強力繊維など、現代の様々な最先端ソフトマターの開発へとつながってきたわけである。しかし、この写真の撮影には当時の最先端装置を使ってもゆ



図6 1950年代に報告されたポリビニルアルコールの繊維写真(「X線結晶学」仁田勇監修、丸善(1959)より)

うに数時間から一日はかかった。今回完成した新しいビームラインでは、この繊維の姿を、瞬く間に、しかも、これまで不可能であった「極細単繊維」(図7(a))から明らかにすることができる。図7(b)は、わずか20秒のX線照射で2次元のデジタル検出器に可視化されたX線小角散乱イメージである。矢印で示す2つのピークが散乱ベクトル 0.34 nm^{-1} 付近の子午線方向(繊維軸方向)に単繊維ながらはっきりと観測されていることから、電子密度の高い微結晶と電子密度の低いアモルファス(非晶)が繊維軸方向に交互に18.5 nmの周期で規則正しく並んだ、整然とした秩序構造(図8 メソ構造)を有していることが判った。また、図7(c)のシャープ且つ鮮明なX線広角散乱パターン(繊維回折写真)から、微結晶中の高分子鎖が繊維軸方向に分子配向していることが明らかになった(図8 ナノ構造)。この新しい装置により、半世紀前に製造された国産第1号のビニロンの、整然とした規則的なマイクロ構造が、わずか20秒で明らかになり、当時の高分子繊維製造技術の高さを、分子レベルで証明したのである。

5. フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン 今後の展望

FSBLの竣工式が2010年2月4日に執り行われ(図9) 2010年4月から、連合体産学メンバーが互いの立場を尊重しながら、FSBLの性能を十分に活用した基礎および産業応用研究を本格化させた。この新しい超強力構造解析ツールは、従来推定モデル

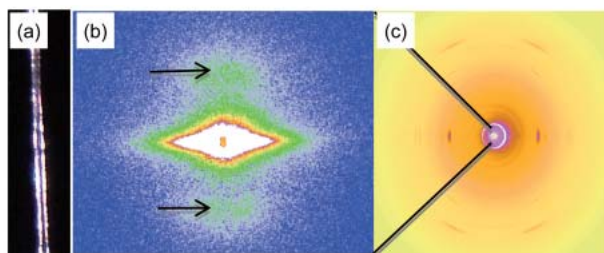


図7 (a)直径約15 μm のビニロン繊維の光学顕微鏡写真。繊維1本からの(b)SAXS および(c)WAXSパターン。計測条件：波長0.1 nm、真空パス長(b)3 m、(c)0.3 m、検出器：(b)Image Intensifier + CCD検出器(ORCA R2) 浜松ホトニクス(株)製、(c)Imaging Plateシステム(R-AXIS VII、(株)リガク製) 試料：昭和30年代試作品、日本でビニロンの合成に成功した京都大学桜田一郎教授の門下生(高槻会)より京都大学化学研究所(金谷利治教授)に寄贈された繊維(借用品)。 (b)は(c)の中心付近を角度分解能良く計測した散乱パターンである。

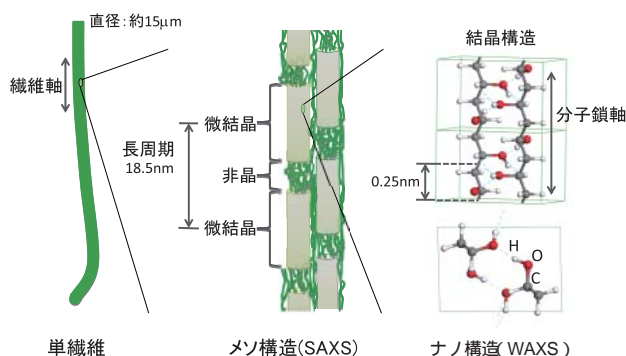


図8 散乱パターン(図7)から構築されたビニロン繊維の階層構造モデル



図9 平成22年2月4日 竣工式記念写真

に基づく作業仮説が中心であったソフトマター研究を、より明確な分子レベルの構造可視化に基づく研究へと一気に変革させていくものと期待されている。具体的には、超微量・極小試料に対する適用のみならず、様々な修飾されたソフトマターの微細構造や、製造プロセスにおけるソフトマターのマイクロレベルの動的構造変化などを明らかにできる。FSBLは、ナノ・メソレベルの構造解析・制御を通して、ソフトマター研究に新しい時代をもたらし、ひいてはわが国の「ものづくり」研究開発拠点ビームラインとして今後重要な役割を果たしていくものと確信している。

謝辞

FSBLは理化学研究所とJASRIの多大な協力を得たことにより、竣工を迎えることができた。ビームラインの建設のみならず、連合体の結成から運営にかかわる様々な局面において、適切なお指導をいただいた。

ここにこれまでのご協力に厚く御礼申し上げますとともに、今後のビームライン利用に関してもこれまで同様のご協力ご支援をお願いしたい。

参考文献

- [1] B. Henrich, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, I. Johnson, M. Kobas, P. Kraft, A. Mozzanica and B. Schmitt : PILATUS : A single photon counting pixel detector for X-ray applications. *Nucl. Instr. and Meth. A* **607** (2009) 247-249.
- [2] P. Kraft, A. Bergamaschi, Ch. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott and B. Schmitt : Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules. *J. Synchrotron Rad.* **16** (2009) 368-375.

杉原 保則 *SUGIHARA Yasunori*

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

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-1911

e-mail : fsbl@spring8.or.jp

櫻井 和朗 *SAKURAI Kazuo*

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
運営委員長

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-1911

e-mail : fsbl@spring8.or.jp

増永 啓康 *MASUNAGA Hiroyasu*

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-1911

e-mail : masunaga@spring8.or.jp

小川 紘樹 *OGAWA Hiroki*

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-1911

e-mail : ogawa@spring8.or.jp