

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390124

研究課題名(和文)放射光微小ビームを利用した粒子間干渉効果低減化による孤立粒子構造評価法の開発

研究課題名(英文) Development of an isolated particle structure evaluation method by reducing the interference effect using synchrotron radiation X-ray

研究代表者

増永 啓康 (Masunaga, Hiroyasu)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：50398468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Si単結晶を用いた寄生散乱除去法を開発し、マイクロビーム極小角X線散乱を行うための装置を製作した。この装置を利用することにより、従来観測できなかった数マイクロメートル領域における数百ナノメートルの構造を散乱法により評価できるようになった。また、SPring-8 BL03XUにて共用装置として一般に利用された。企業ユーザーによってゴム材料の不均一性評価、動的構造評価などに利用された。

研究成果の概要(英文)：We developed a method to remove parasitic scattering using Si crystals and produced a device for microbeam X-ray ultra-small angle scattering. By using this apparatus it became possible to evaluate the structure of hundreds of nanometers in the several micrometer range which could not be observed conventionally by the scattering method. It was also commonly used as a shared apparatus at SPring-8 in BL03 XU. Corporate users evaluated heterogeneity of rubber materials, dynamic structure and so on.

研究分野：放射光科学

キーワード：マイクロビーム 極小角X線散乱 Si単結晶 寄生散乱

1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロメートルの細孔を膜内に有し、細孔が膜厚方向に連続的につながったナノ・マイクロポーラス膜は、細孔サイズや分布に依存してさまざまな物質を吸着・脱着できる。そのため物質貯蔵や徐放のための基材として利用することが可能である。また、そのサイズ選択性を利用して過膜として利用することができ、海水淡水化膜や微小粒子状物質(PM10, PM2.5)フィルターなどに用いられている。これらの材料に関しては利用開発研究が先行しており、構造評価からの開発研究は十分にはなされていない。新規・高性能なポーラス膜の開発のためには、詳細な構造評価を欠かすことはできない。数十ナノメートル~数マイクロメートルの細孔構造評価法としては、実空間観測である電子顕微鏡観測とフーリエ空間観測である小角X線散乱法が代表的な評価法として存在する。USAXS法では観測される構造がフーリエ空間による情報であるため、構造解析がそれほど容易ではなく分かりにくいという欠点がある。しかしながら、数十ミリ秒から数分という非常に短時間で測定を行うことができ、細孔サイズやその秩序性などを統計精度高く評価できるため、USAXS法を用いた構造評価利用がさらに進むことが想定される。

2. 研究の目的

USAXS測定装置を利用することでナノ・マイクロメートルの構造スケールを有する材料の構造解析を行うことができる。しかしながら散乱測定においては、材料中に存在する構造(細孔、粒子など)自身に由来する粒子散乱因子と粒子間の干渉効果(配列や粗密)に由来する構造因子が同時に観測され、それらを実験的には分離することができない。そこで、本研究ではX線を微小化し散乱に寄与する粒子の数を減らし粒子同士の干渉を低減させるUSAXS測定法を開発し、細孔(粒子)濃度が高い材料の構造評価を実施することを目的とする。

3. 研究の方法

材料中における細孔のサイズ・分布のみを定量評価するためには、細孔同士の干渉による散乱を低減させることが必要である。試料に照射されるX線の散乱断面積を小さくし、散乱断面積内に存在する細孔の量を少なくすることで細孔同士の干渉による散乱を低減させ、細孔自身のみによる散乱測定を達成する。ピンホールを用いて微小X線を成形し試料に照射される散乱断面積を低減させるとともに、マイクロメートルサイズの細孔の散乱測定を達成するために、マイクロビーム超小角X線散乱(μ USAXS)測定光学系を構築する。

μ USAXSの構築はSPring-8 BL03XUで実施する。ビームラインにおけるミラーを用いてX線を集光する方法では、X線のサイズは30 μm^2

程度に留まる。ミラーなどの集光素子を試料に近づけることで、更に小さいX線を得ることは可能となる。しかしながら、このように集光したX線は縮小比に応じた角度で光が広がるため、超小角領域の散乱測定を行うことは出来ない。そこで、微小孔径のコリメートピンホールを用いて光を整形し微小X線を得ることとする。

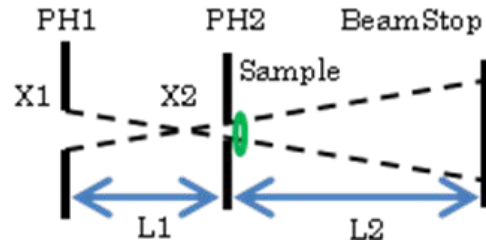


図1 スリット(ピンホール)光学系模式図。

コリメートピンホールにより光を整形すると、ピンホールエッジから強い寄生散乱が発生される。小角領域の散乱測定を行うためには、この寄生散乱を低減させる必要がある。図1に一般的なピンホールマイクロビーム小角散乱光学系の模式図を示す。コリメートピンホール(PH1)から発生される寄生散乱を試料直前のガードピンホール(PH2)で止める。寄生散乱が観測される領域はPH1とPH2の対角を結ぶ点線で示す範囲となる。この範囲よりも大きなビームストップを設置し、ビームストップよりも外側の散乱像を検出器で取得することによって散乱測定が行われる。PH1とPH2の距離を遠ざけることにより、ビームストップのサイズを小さくすることができる、つまり、より小角領域の観測が可能となる。一方、PH1によりコリメートされた微小X線はフラウンホーファー回折により、距離が遠ざかるほどそのサイズを大きくする。小さいX線を利用するためにはPH1とPH2の距離を近づけなければならないが、そうすると小角領域を観測することができない。よってピンホールコリメートの超小角散乱測定は、スリット(ピンホール)光学系では構築することが困難である。そこで本研究では、スリット(ピンホール)光学系とは異なる方法で寄生散乱除去を達成する。

単結晶に入射されたX線はブラッグ条件により回折される。これは、ブラッグの条件を満たさない角度で結晶に入射された単色X線は回折されないことを示している。コリメートピンホールの下流に単結晶を設置することで、入射X線と異なる角度の光軸のX線である寄生散乱は単結晶により除去できる。6~20 keVのX線に対するシリコン111反射の回折幅は、1~100 μrad のオーダーである。よって、入射X線の光軸から100 μrad 以上角度が異なる散乱は回折されない。つまり100 μrad 程度の超小角領域の散乱測定が可能となる。

4. 研究成果

マイクロビーム超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定光学のための装置を作成し評価を行った。X 線光軸に直径 $9\ \mu\text{m}$ のピンホールを設置し光を成形し、ピンホール直下流に Si 二結晶を水平及び垂直に配置した。Si 結晶を水平と垂直方向に配置することで、全方位の寄生散乱を除去することが可能である。また、結晶面が平滑でない場合にはそこからの寄生散乱が発生してしまう。よってチャンネルカット結晶ではなく、結晶面を平滑に加工できる平板結晶を精度良く平行に配置することのできる装置を設計した。結晶面を平行化する軸、2 結晶を回折角に調整する軸、結晶位置を光軸に合わせるための並進軸の 3 軸をそれぞれ水平配置、垂直配置の結晶位置調整に有する。図 2 に構築したコリメート装置を示す。コリメートピンホールと試料との距離が長くなると試料位置における X 線サイズが大きくなるため、出来る限り光路長を短くした。コリメートピンホールと試料位置の最短距離は $180\ \text{mm}$ である。

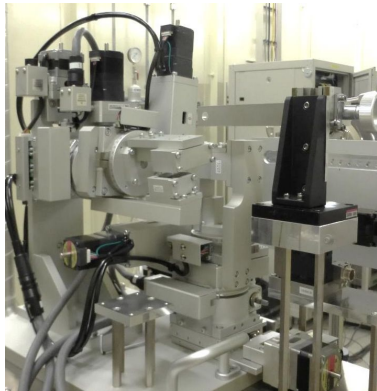


図 2 μBeam USAXS 用寄生散乱除去装置。

図 3 に試料位置における X 線強度プロファイルを示す。プロファイルはワイヤースキャン法により計測した。X 線のエネルギーは $12.4\ \text{keV}$ である。Si (111) 結晶の回折幅は $20\ \mu\text{rad}$ 程度であるため、光軸に対して $20\ \mu\text{rad}$ 以上異なる角度の寄生散乱は Si 結晶により除去される。入射 X 線光軸からの角度ズレが $20\ \mu\text{rad}$ 以下の寄生散乱は検出器直前に設置された直径 $3\ \text{mm}$ のビームストップにより止められる。X 線サイズは $5.0 \times 6.9\ \mu\text{m}^2$ (V x H, FWHM) であり、フラックスは 1×10^{10} photons/s であった。X 線サイズは試料位置がピンホールから遠ざかるにつれ、フランホーファ回折の影響により大きくなるが、概ね $10\ \mu\text{m}$ 以下の X 線サイズとなった。

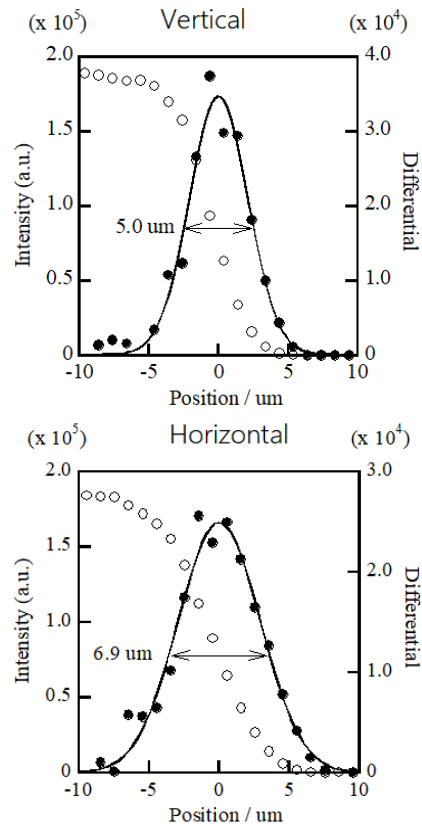


図 3 試料位置における X 線強度プロファイル。

試料から $8\ \text{m}$ 下流に X 線二次元検出器 Pilatus 1M を配置し散乱測定を行った。試料と検出器との間には X 線の減衰を防ぐために真空パイプを配置した。図 4 にそれぞれコリメートピンホール下流にガードスリットを設置した光学系 (図 1 に示す光学系) と μBeam USAXS 用寄生散乱除去装置を用いた光学系の場合におけるビームストップ近傍の空気散乱像及び一次元散乱プロファイルを示す。図 4(a) に示すようにスリット光学系の場合にはガードスリットブレードからの寄生散乱が強く観測された。スリット開口を大きくするとコリメートピンホールからの寄生散乱が観測された。スリット光学系を用いた場合には、 μBeam USAXS 光学系の構築は困難であった。一方、図 4(b) に示す μBeam USAXS 用寄生散乱除去装置を用いた場合には、寄生散乱は効果的に抑えられていることが確認できる。一次元プロファイルからも Slit 光学系に比較して空気散乱強度 (バックグラウンド) が 2 桁程度低い。小角領域は $q > 0.013\ \text{nm}^{-1}$ の領域が観測できることが確認でき、エネルギーを更に低くすることで更に低波数の領域 (大きな構造) を観測することが可能である。

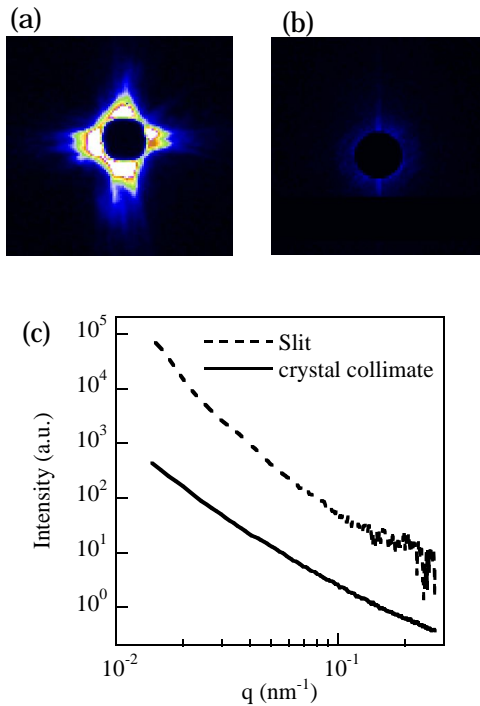


図4 スリット光学系と μ Beam USAXS用寄生散乱除去装置による空気散乱像(a),(b)及び散乱プロファイル(c)。

試料として直径 $2.5\mu\text{m}$ のシリカ微粒子をポリイミドフィルムに分散させたものを用いた。用いたX線エネルギーは 8keV である。得られた散乱パターンは等方的な散乱パターンではなく、図5に示すようなスペckルパターンが観測された。研究計画時に想定していたような散乱像ではなく解析が困難であった。

本研究にて開発した μ Beam USAXS用寄生散乱除去装置は、SPring-8 BL03XUにおいて共用装置としてユーザー利用を進めた。今回、解析までに至らなかったスペckルパターンの構造評価を行うとともに、ユーザーの研究を促進させる。

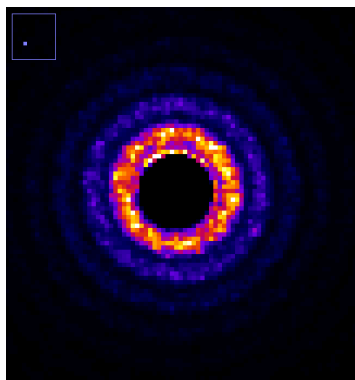


図5 直径 $2.5\mu\text{m}$ のシリカ微粒子からの散乱パターン。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

増永啓康、加部泰三、山崎浩史、木村繁
「マイクロビーム極小角散乱法の開発」
第30回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2017年1月8 - 10日、兵庫県、神戸市

増永啓康、加部泰三、山崎浩史、木村繁
「スリットレス小角散乱法の構築」
第29回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2016年1月9 - 11日、千葉県柏市

Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, Akihiko Fujiwara, Masaki Takata, Atsuhiko Takahara, Takeda Toshiro

「Instrumentation of SAXS for the Analysis of Heterogeneous Structure in Polymer」
IUCr2014, 2014/8/5-12, Canada Montreal

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増永 啓康 (MASUNAGA, Hiroyasu)

高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：50398468

(2) 研究分担者

山崎 浩史 (YAMAZAKI, Hiroshi)

高輝度光科学研究センター・光源基盤部門・副主幹研究員

研究者番号：60416386