

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

基盤科学研究系 物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

高分子界面の構造解析における  
X 線散乱法の応用

2008 年 1 月 29 日提出

指導教員：雨宮 慶幸 教授



66113 神原 一暁

# 目次

第1章 序論	3
第2章 X線散乱法	5
2.1 X線散乱法の原理	5
2.2 マイクロビームX線散乱法	8
2.3 斜入射小角X線散乱法	12
第3章 シンクロトロン放射光	15
3.1 放射光の発生原理と特性	15
3.2 放射光光源	17
3.2.1 偏向電磁石	17
3.2.2 アンジュレーター	18
第4章 X線検出器	19
4.1 Image Intensifier 付き CCD 型 X線検出器	19
4.2 Fiber-Optic Taper 付き CCD 型 X線検出器	21
第5章 高分子界面	23
5.1 ポリプロピレン	23
5.2 結晶性高分子の階層構造とX線散乱法	24
5.3 ポリプロピレンとエチレン-オクテンゴムの界面	25
第6章 光応答性高分子薄膜	27
6.1 ブロックコポリマーのミクロ相分離構造	27
6.2 p(S <sub>76</sub> -Az <sub>140</sub> )の性質	28
6.3 光配向の原理	30
第7章 マイクロビームX線散乱法	32
7.1 マイクロビームWAXS	32
7.1.1 光学系	32
7.1.2 試料	33
7.1.3 測定方法	34

7.1.4	測定結果	35
7.2	マイクロビーム SAXS-WAXS	41
7.2.1	光学系	41
7.2.2	試料	42
7.2.3	測定方法	43
7.2.4	測定結果	43
<b>第 8 章</b>	<b>斜入射小角 X 線散乱法</b>	<b>50</b>
8.1	温度調節機構付き GI-SAXS ステージ	50
8.1.1	ステージの構成	50
8.1.2	性能評価	54
8.2	光配向ポリマーへの応用	57
8.2.1	光学系	57
8.2.2	試料	59
8.2.3	測定方法	59
8.2.4	測定結果	60
<b>第 9 章</b>	<b>考察</b>	<b>64</b>
9.1	マイクロビーム SAXS-WAXS	64
9.1.1	界面厚みの評価	64
9.1.2	PP の結晶構造の評価	67
9.1.3	二相構造の評価	70
9.2	時分割 GI-SAXS	79
9.2.1	偏光照射	79
9.2.2	非偏光照射	80
<b>第 10 章</b>	<b>総括と今後の課題</b>	<b>82</b>
10.1	総括	82
10.2	今後の課題	83

# 第1章 序論

高分子の界面や薄膜はいずれもバルクと異なり空間領域が限られているのが特徴であり、電子デバイスをはじめ多くの産業分野で重要な役割を果たしている。構造解析を通してこれらの特性を深く理解することは極めて意義深い。

高分子の構造解析の手法の1つにX線散乱法がある。X線を物質に入射すると物質中の電子により散乱されるが、この散乱X線を観察することで物質の構造情報を得るのがX線散乱法である。特に散乱角の小さい領域の散乱像を観察する小角X線散乱法はナノからサブミクロンの構造情報が得られるため、数Åの結晶パッキング構造から数十 nm のラメラ構造やシリンダー構造まで階層的な構造をもつ高分子の構造解析に用いられてきた [1-4]。しかし従来のX線散乱法（透過法）で高分子の界面や薄膜を測定すると基板など測定対象以外の散乱が加わり、界面や薄膜そのものの構造を精度良く引き出すことができない。そこで高分子の界面や薄膜に適した新たな測定手法の開発が必要となる。

ビームを利用する研究では、線源の技術革新が飛躍的な発展をもたらすことが多い。X線を用いた研究は1900年頃から始まったが、当時用いられていたX線源は専ら封入式X線管であった。X線結晶学を中心に光学素子の開発は進んだが、何十年もX線源の発展がなかったため強度不足に悩まされていた。この状況が変わったのは1960年代で、回転陽極型X線管が開発されたことによりX線源の輝度が向上するようになった。さらに1980年代からはシンクロトロン放射光の出現により高輝度化が一気に加速した。初めは偏向電磁石が用いられていたが、アンジュレーターなどの挿入光源の出現により最終的には5~8桁くらい輝度が向上した。このようにX線源の輝度が向上したことで、小角X線散乱法を応用した先端的な測定が可能になった。本研究では高輝度な放射光X線を活かして、高分子の界面や薄膜の測定に適した2種類の応用的なX線散乱法を開発した。

1つ目はマイクロビーム小角・広角X線散乱同時測定法（マイクロビーム SAXS-WAXS）である。 $\mu\text{m}$  オーダーに絞ったX線で高分子界面の近傍を走査することで、局所的なナノ構造の空間分布を観察できるのがこの手法の特徴である。測定対象にはポリプロピレン（以下PPと略す）とエチレン-オクテンゴム（以下EORと略す）の熱融着フィルムを選んだ。PPとEORの系は非相溶であるにもかかわらず、熱融着するとEORがPP中に $\mu\text{m}$  オーダーで染み込むことが赤外分光法で明らかにされている。すなわち $\mu\text{m}$  オーダーの界面層を形成することが期待されるため、マイクロビームX線で観察する系として適している。マイクロビーム SAXS-WAXS によ

る PP/EOR 界面の研究は住友化学（株）との共同研究である。

2 つ目が時分割斜入射小角 X 線散乱法（時分割 GI-SAXS）である。GI-SAXS は試料に対して極浅い角度で X 線を入射することで、基板上の薄膜からも強い散乱を得られるのが特徴である。散乱が強いゆえの短い露光時間を活かして時分割測定を行うことで、高分子薄膜がナノ構造を形成する過程を観察することができる。測定対象には光応答性高分子  $p(S_{76}-Az_{140})$  を選んだ。これはポリスチレンとアゾ基含有液晶性ポリマーのブロックコポリマーで、波長 436 nm の偏光を照射しつつ冷却するとシリンダー構造を形成することが紫外可視吸収スペクトルと AFM の観察により知られている [5]。照射する光の偏光面とシリンダー構造の配向方向の関係は解明されているが、シリンダー構造の形成過程は未観察である。そこで時分割 GI-SAXS を用いてこの形成過程を観察することを試みた。時分割 GI-SAXS による光応答性高分子薄膜の研究は名大工の関研究室との共同研究である。

本論文の構成としては、まず第 2 章で X 線散乱法の原理を説明したのちに、マイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS の各手法の特徴を述べる。次に第 3 章で放射光 X 線の基本的な原理を説明する。第 4 章では本研究で用いた 2 種類の検出器について各々の特徴を整理する。さらに第 5 章と第 6 章で本研究の測定対象である PP/EOR 界面と光応答性高分子  $p(S_{76}-Az_{140})$  について説明する。そして第 7 章と第 8 章ではマイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS の実験内容と得られた結果を報告し、第 9 章でこれらの実験結果に考察を加える。最後に第 10 章で本研究の総括と今後の展望を述べる。

## 第2章 X線散乱法

### 2.1 X線散乱法の原理

X線を物質に入射すると振動する電場が物質中の電子の振動を誘起する。電気双極子放射により、振動する電子からは同じ周波数をもつ新たな電磁波が放射される。これが散乱X線の発生原理である。物質中の電子密度に周期的構造が存在する時、特定の方向の散乱X線は干渉により強め合い回折X線となる。このとき周期的構造の構造スケール  $d$  と回折X線の散乱角  $2\theta$  の間にはブラッグの条件式

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

が成り立つ。ただし  $\lambda$  はX線の波長を表し、 $10^{-10}$  m のオーダーである。散乱角が小さい領域の散乱像を観察するのが小角X線散乱法であり、ナノからサブミクロンの比較的大きな構造情報が得られる。逆に散乱角が大きい領域を観察するのは広角X線散乱法とよばれ、サブナノの小さな構造情報が得られる。着目したい構造のスケールにあわせて散乱角の範囲を適切に選択することで、幅広いオーダーの構造情報を観察しうることがX線散乱法の特徴の1つである。

まず散乱X線強度の一般式を求める [6]。物質からの散乱波は、物質中の各電子からの散乱波を電子の位置による波の位相のずれを考慮して足し合わせたものになる。いま入射波と散乱波の波数ベクトルを  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  とおき、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  を2つの波数ベクトルの差で定義する。

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (2.2)$$

このとき位置が  $\mathbf{r}$  だけ離れた2点で散乱したX線の位相差は Fig. 2.1 のように  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  で与えられる。物質の電子密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とおくと、散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (2.3)$$

と電子密度のフーリエ変換の絶対値の2乗で表される。

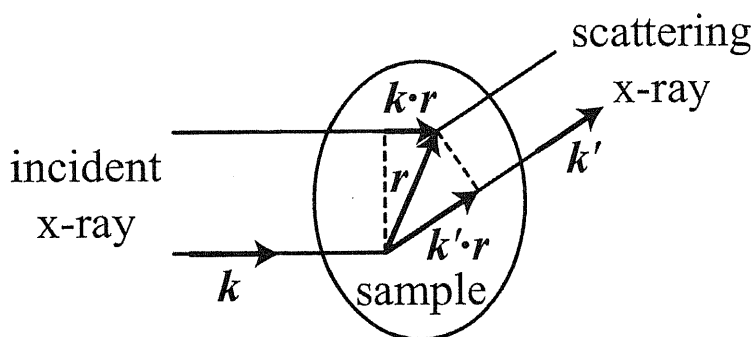


Fig. 2.1: 2点で散乱したX線の位相差を表す図。原点で散乱したX線と位置  $r$  で散乱したX線の位相差は  $(k' - k) \cdot r$  で与えられる。散乱体内の各位置における散乱を積分することで散乱強度が得られる。

さらにこの散乱強度の式を書き換えると

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \int \rho(r_1) e^{-iq \cdot r_1} dr_1 \cdot \int \rho(r_2) e^{iq \cdot r_2} dr_2 \\
 &= \iint \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-iq \cdot (r_1 - r_2)} dr_1 dr_2 \\
 &= \iint \rho(r_2 + r') \rho(r_2) e^{-iq \cdot r'} dr' dr_2 \\
 &= \int \left[ \int \rho(r_2 + r') \rho(r_2) dr_2 \right] e^{-iq \cdot r'} dr' \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

となり、散乱強度は電子密度の自己相関のフーリエ変換で表されることが分かる。ただし  $r' = r_1 - r_2$  とおいた。

次に小角X線散乱における典型的な散乱体の構造モデルと対応する散乱強度の式について述べる。まず慣性半径  $R$  の粒子や空隙が存在する系を考える。慣性半径  $R$  は

$$2R = \frac{\int_0^\infty r^2 \gamma(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \gamma(r) 4\pi r^2 dr} \quad (2.5)$$

で定義される。ただし  $\gamma(r)$  は規格化された電子密度の相関関数である。一方、散乱強度  $I(q)$  は

$$I(q) = \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.6)$$

と表される。ここで  $\frac{\sin qr}{qr}$  をべき級数に展開すると

$$\frac{\sin qr}{qr} = 1 - \frac{1}{6}(qr)^2 + \frac{1}{120}(qr)^4 - \dots \quad (2.7)$$

となるので、これを散乱強度の式に代入すれば

$$\begin{aligned} I(q) &= \int_0^\infty \gamma(r) 4\pi r^2 dr \left[ 1 - \frac{q^2}{6} \frac{\int_0^\infty r^2 \gamma(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \gamma(r) 4\pi r^2 dr} + \dots \right] \\ &= I(0) \left[ 1 - \frac{q^2}{3} R^2 + \dots \right] \\ &\simeq I(0) \cdot \exp\left(-\frac{R^2}{3} q^2\right). \end{aligned} \quad (2.8)$$

これを Guinier の法則という [7]。最後に近似した部分で  $q^4$  の項までは正確であるが、 $q^6$  以降の高次の項には正確な式とのずれがある。このため Guinier の法則は  $qR \ll 1$  を満たす小角領域においてのみ成り立つことに注意しなければならない。Guinier の法則が成立する系では  $q^2$  に対して  $\ln I(q)$  をプロットするとグラフが直線になり、その傾きから慣性半径  $R$  を求めることができる。

次に 2 つの相がランダムに混合している二相構造の系を考える。まず相関関数を

$$\gamma(r) = \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.9)$$

と表す。ただし  $\xi$  は距離の定数で相関長という。このとき散乱強度は

$$I(q) = A' \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.10)$$

と表される。ただし  $A'$  は定数である。この積分を計算すると

$$\begin{aligned} I(q) &= A' \cdot \frac{4\pi}{q} \cdot \frac{2\xi^3 q}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \\ &= \frac{A\xi^3}{(1 + \xi^2 q^2)^2}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

ただし  $A = 8\pi A'$  である。これを Debye-Bueche の法則という [8]。Debye-Bueche の法則が成立する系では  $q^2$  に対して  $\frac{1}{\sqrt{I(q)}}$  をプロットすると

$$\frac{1}{\sqrt{I(q)}} = A^{-\frac{1}{2}} \xi^{\frac{1}{2}} \cdot q^2 + A^{-\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{3}{2}} \quad (2.12)$$



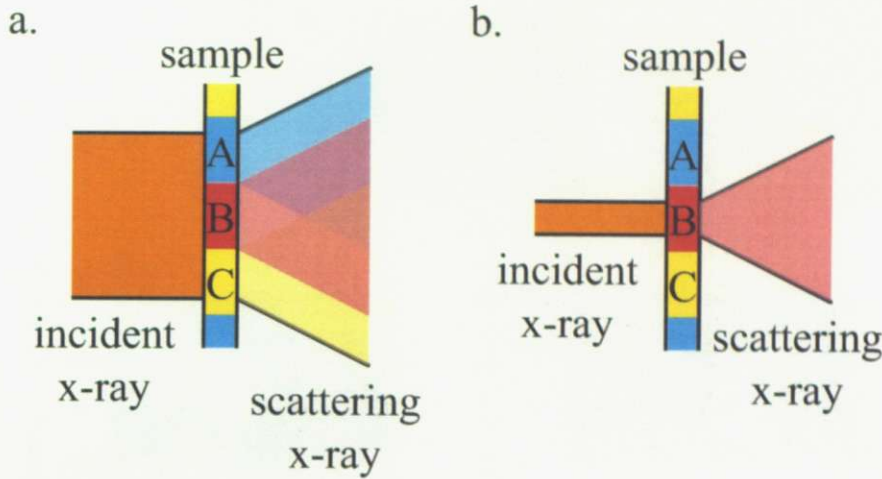


Fig. 2.2: マイクロビーム X 線散乱法による不均一な試料の局所構造観察。a は従来の X 線散乱法で、散乱像には A, B, C の構造情報が混ざっている。b はマイクロビーム X 線散乱法で、X 線が照射されている B の構造情報のみを取り出せている。

となり、グラフが直線にのる。この直線の傾きを  $a$ 、 $y$  切片を  $b$  とおけば

$$a = A^{-\frac{1}{2}}\xi^{\frac{1}{2}}, \quad b = A^{-\frac{1}{2}}\xi^{-\frac{3}{2}} \quad \Rightarrow \quad \xi = \sqrt{\frac{a}{b}} \quad (2.13)$$

と相関長  $\xi$  を求めることができる。

## 2.2 マイクロビーム X 線散乱法

マイクロビーム X 線散乱法は  $\mu\text{m}$  オーダーに絞った X 線を試料に照射して、X 線散乱を観察する手法である。X 線の照射領域を  $\mu\text{m}$  オーダーに限定することで、局所的なナノ構造を観察できるのが特徴である。例えば高分子材料のナノ構造は  $\mu\text{m}$  オーダーの不均一性をもち、その不均一性が材料の機械的、光学的物性に影響を及ぼす重要な要素であることが多い。このような高分子材料を従来の X 線散乱法で測定しても広い照射領域について平均化された情報しか得られず、マイクロビーム X 線散乱法を用いて初めて不均一性を含めた構造解析が可能となる (Fig. 2.2)。このマイクロビーム X 線散乱法はおよそ 50 年の歴史をもち、1948 年に Kirkpatrick らが全反射ミラーを用いて X 線を集光する実験を報告している [9]。また 1955 年には Keller らがマイクロビーム X 線回折法を用いて結晶性高分子の球晶構造を観察している [10]。

マイクロビーム X 線散乱法の測定法は主に 2 種類あり、1 つ目はマイクロビーム X 線で試料を走査する方法である。X 線の照射位置を数  $\mu\text{m}$  刻みで動かしながら散

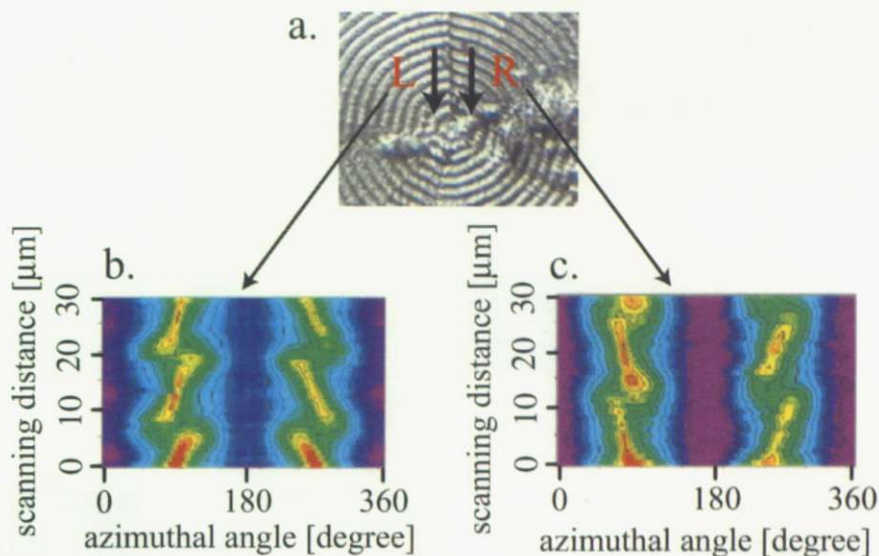


Fig. 2.3: PCL/PVB 巨大球晶におけるラメラの振れの回転方向の観察 [11]。a. 偏光顕微鏡で観察した球晶。動径方向に線が走っており、その左右でマイクロビーム WAXS の走査測定を行った。b. 線の左で走査測定を行ったときの 110 回折の方位角分布の変化。c. 線の右で走査測定を行ったときの 110 回折の方位角分布の変化。

乱像の変化を観察することで、ナノ構造の  $\mu\text{m}$  オーダーでの不均一性を調べることができる。Nozue らは走査型マイクロビーム WAXS を用いて PCL/PVB 巨大球晶におけるラメラの振れの回転方向を観察した [11]。PCL/PVB 巨大球晶を偏光顕微鏡で観察すると動径方向に線が走っているのが観察されるが、その線の左右で球晶を動径方向に走査して 110 回折の方位角分布が変化する様子を観察した。その結果、Fig. 2.3 のように 1 つの球晶中に左巻きと右巻きのラメラが共存していることが明らかになった。

2 つ目はマイクロビーム X 線の照射位置を固定して、試料の局所的なナノ構造の時間変化を観察する方法である。結晶化や相転移など時間発展を伴う現象において、不均一な構造をもつ試料の各領域がそれぞれどのように現象に寄与しているのかを個別に調べることができる。Nozue らはマイクロビーム SAXS-WAXS を用いて加熱延伸過程における PP 球晶の変形挙動を観察した [12]。加熱延伸過程における偏光顕微鏡像、SAXS、WAXS の変化は Fig. 2.4 のようになり、PP のラメラが変形する過程のモデルが確立された (Fig. 2.5)。

またマイクロビーム X 線散乱法には、不均一性を観察する空間分解能と観察される構造のスケールが大きく異なるという特徴がある。AFM や SEM など実空間の像を観察する手法では、観察する構造スケールにあわせた刻み幅で走査しなければならないので、走査範囲も同程度のオーダーに制限される。例えばナノ構造を観察す



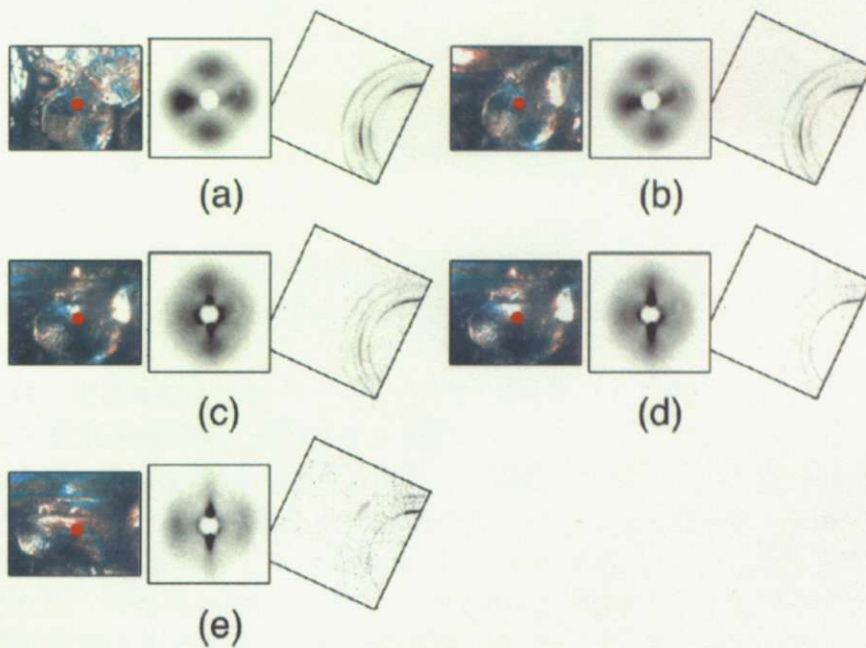


Fig. 2.4: 加熱延伸過程におけるPP球晶の変形挙動の観察 [12]。偏光顕微鏡像（左）、SAXS（中央）、WAXS（右）が(a) → (e)の順番で変化していった。偏光顕微鏡像の赤い点はマイクロビームX線の照射位置を表す。

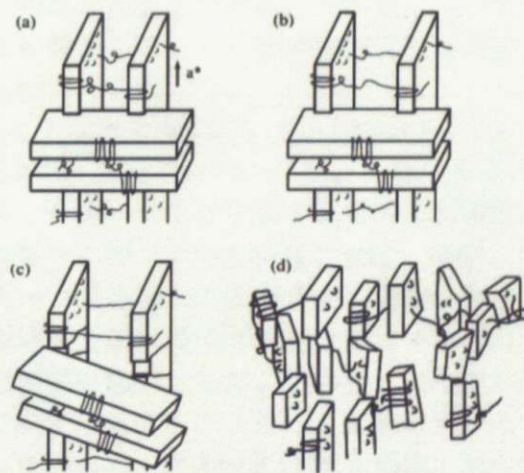


Fig. 2.5: 加熱延伸過程においてPPのラメラが変形する過程のモデル [12]。(a) 初期状態。(b) 非晶部の高分子鎖が伸びる。(c) 親ラメラの配列が乱れ、娘ラメラが回転する。(d) ラメラが細かく碎ける。

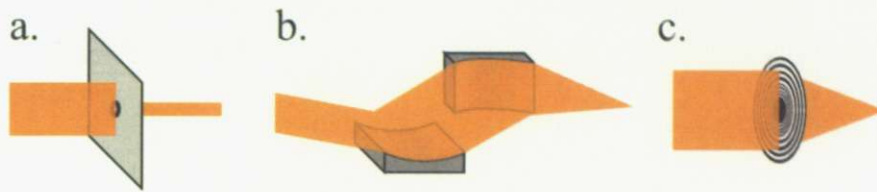


Fig. 2.6: マイクロビーム X 線を生成する光学系の模式図。a が pinhole、b が Kirkpatrick-Baez mirror、c が Fresnel zone plate である。

る場合には、走査範囲も nm オーダーかせいぜい数  $\mu\text{m}$  が限界である。一方マイクロビーム X 線散乱法では、観察できる構造スケールが走査の刻み幅ではなく散乱角で決まるため、数  $\mu\text{m}$  刻みで走査してもナノ構造の不均一性が観察できる。

次にマイクロビーム X 線を生成する光学素子について説明する。X 線に対する物質の屈折率  $n$  は 1 より小さく、また  $n = 1 - \delta$  とおくと  $\delta$  が  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  と極めて小さいため、可視光領域のようにレンズを用いて集光することができない。マイクロビーム X 線を生成する 1 つ目の光学素子はピンホールである (Fig. 2.6 の a)。数  $\mu\text{m}$  の穴が空いたピンホールを入れることで、X 線を  $\mu\text{m}$  オーダーのビームサイズに切り出すことができる。この手法ではビームサイズに比例して X 線の強度が小さくなるので、極めて高輝度な X 線源が必要となる。またフラウンホーファー回折が発生するため、ピンホールから離れるほどビームサイズが大きくなってしまう。SPring-8 の BL40XU は光源がヘリカルアンジュレーターで分光器を用いずに準単色光が得られるため、二結晶分光器を用いるビームラインと比べて輝度が 100 倍以上である。この高輝度な X 線を活かして、BL40XU ではピンホール光学系を用いたマイクロビーム実験が行われている [12]。

2 つ目の光学素子として全反射を利用した Kirkpatrick-Baez ミラー (以下 K-B ミラーと略す) が挙げられる (Fig. 2.6 の b) [9]。X 線に対する物質の屈折率は 1 より小さいので、臨界角より浅い角度で X 線を入射すると物質の表面で全反射を起こす。特に湾曲させた表面で X 線が全反射を起こせば、湾曲した方向について X 線が集光される。K-B ミラーは垂直方向と水平方向に湾曲した 1 対の全反射ミラーからなり、それぞれが独立に縦と横に集光することでマイクロビーム X 線を生成する。集光するため大強度の X 線が得られるが、その分ビームの角度発散は大きくなってしまう。K-B ミラーで集光したマイクロビーム X 線のビームサイズは、ミラーの表面粗さと形状精度により決まる。表面粗さは数  $\text{\AA}$  程度、形状精度はサブミクロンの精度が要求されるが、特に形状精度については要求精度の達成が困難である。偏向電磁石を光源とするビームラインでは約  $5 \mu\text{m}$  のマイクロビーム X 線が得られている。本研究では Photon Factory の BL-4A で K-B ミラーの光学系を用いた。

3 つ目の光学素子は回折を利用した Fresnel Zone Plate (以下 FZP と略す) であ

る (Fig. 2.6 の c)。FZP は入射 X 線に対して位相差を生じる 2 相のリングを交互に繰り返した透過型の回折格子である。中心から  $n$  番目のリング幅は波長  $\lambda$  と焦点距離  $f$  を用いて

$$\Delta r_n = \sqrt{n f \lambda} - \sqrt{(n-1) f \lambda} \quad (2.14)$$

と表される。このように外側に行くほどリングの幅が狭いため回折角が大きく、FZP 全体で回折された X 線が一点に集光するよう設計されている。ただし透過 X 線や高次の回折 X 線も存在するため、order selecting aperture (以下 OSA と略す) を用いてそれらを遮らなくてはならない。FZP で集光したマイクロビーム X 線のビームサイズ  $d$  は

$$d = 0.61 \cdot \frac{\lambda f}{r_N} = 1.22 \cdot \Delta r_N \quad (2.15)$$

と最外輪帯幅  $\Delta r_N$  で決まり、最外輪帯幅を小さくするほど高い分解能が得られる。Ni 位相型ゾーンプレートを用いて  $0.6 \mu\text{m}$  のビームサイズを得た報告例もある。ただし X 線領域で回折効率を上げるためには FZP を厚くする必要があり、アスペクト比の問題から分解能と回折効率の両立が困難である。本研究では SPring-8 の BL45XU で FZP の光学系を用いた。

## 2.3 斜入射小角 X 線散乱法

斜入射小角 X 線散乱法 (GI-SAXS) は 1989 年に Levine らにより初めて提案された比較的新しい手法であり [13]、入射 X 線に対して試料を極浅く傾けて散乱像を測定する。GI-SAXS は基板上に作製された薄膜に適用されることが多い。基板上的薄膜を従来の X 線散乱法 (透過型) で測定しようとする以下の問題点があり、試料の散乱を精度良く測定することができない (Fig. 2.7 の a)。

1. 試料が薄いため散乱強度が小さい。
2. 基板を透過する際に入射 X 線が吸収されて減衰してしまう。
3. 基板からの散乱 X 線があわせて観測される。

一方 GI-SAXS では試料に斜めから X 線を入射するため、以下のように問題点が解決する (Fig. 2.7 の b)。

1. X 線が試料内を透過する距離が長くなる、すなわち試料の実効的な厚みが増すため、散乱強度が大きくなる。
2. 入射 X 線に対する試料の傾き (これを視射角という) を基板の臨界角以下に設定することで、試料を透過した X 線は基板との界面で全反射する。基板を透過しないため X 線は減衰しない。



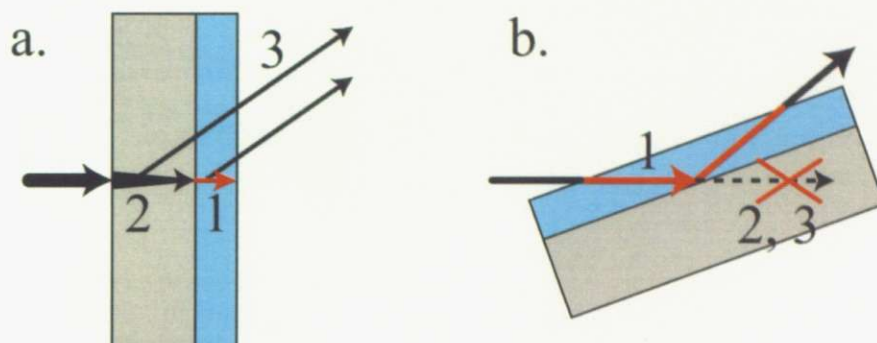


Fig. 2.7: 基板上の薄膜を測定する際の斜入射小角 X 線散乱法の利点を表す模式図。a は従来の X 線散乱法、b は斜入射小角 X 線散乱法である。1. X 線が試料を透過する距離の違い、2. 基板を透過することによる X 線の減衰の有無、3. 基板からの散乱 X 線の有無、をそれぞれ表す。

3. 基板を透過しないため、基板からの散乱 X 線は観測されない。

このような特徴をもつ GI-SAXS は基板上の薄膜の静的な測定手法としても十分有効である。しかし散乱強度が大きく露光時間が短くて済むことを最大限に活用して時分割測定を行えば、さらに有益な情報を引き出せる。薄膜中のナノ構造の時間変化を追うことができる時分割 GI-SAXS は、薄膜の自己組織化や外場応答を観察するのに最適な手法である。Lee らは時分割 GI-SAXS を用いて有機ケイ酸塩誘電体中におけるナノ細孔の形成過程を観察した [14]。面内方向の散乱強度プロファイルを理論式で fitting することにより、ナノ細孔の形成過程で細孔の粒径とサイズ分散が変化する様子が観察された (Fig. 2.8)。また面外方向の散乱強度プロファイルに現れる薄膜の臨界角の変化から、ナノ細孔が形成されて薄膜の電子密度が低下する様子が観察された (Fig. 2.9)。

また GI-SAXS の特徴である全反射を活かして、多層膜において層間の界面で全反射するように視射角を設定すれば、埋もれた界面の構造情報を取り出すことができる。ただし層同士の屈折率の差が大きくなければ層間の界面で全反射する条件を満たすのが難しく、測定対象は主に無機材料の多層膜である。

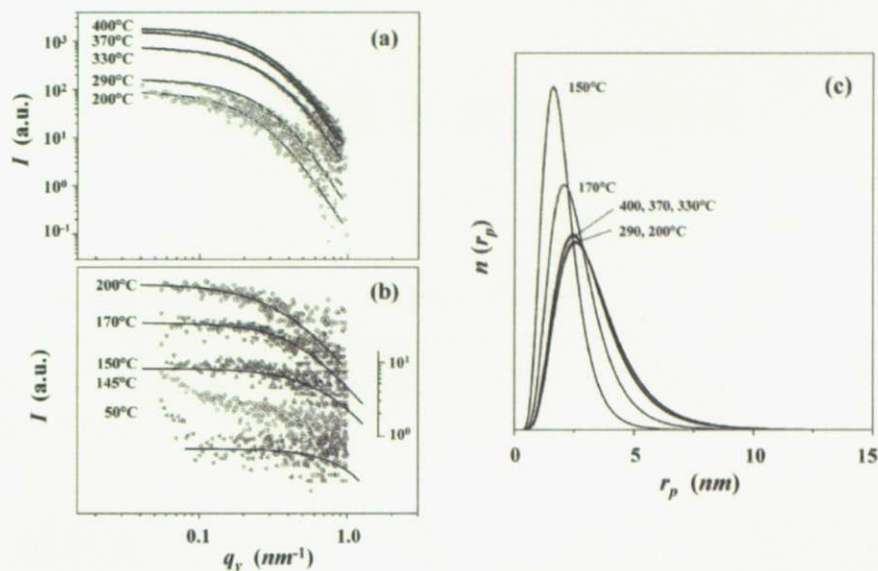


Fig. 2.8: 時分割 GI-SAXS を用いた有機ケイ酸塩誘電体中におけるナノ細孔の形成過程の観察 [14]。(a) と (b) は加熱過程における面内方向の散乱強度プロファイルの変化と理論式による fitting。(c) は fitting で求めたナノ細孔の粒径とサイズ分散の変化。

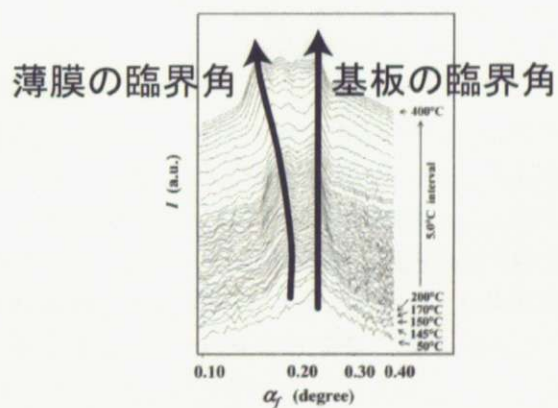


Fig. 2.9: 時分割 GI-SAXS を用いた有機ケイ酸塩誘電体中におけるナノ細孔の形成過程の観察 [14]。面外方向の散乱強度プロファイルには薄膜の臨界角に由来するピークが現れるが、ナノ細孔が形成されて薄膜の電子密度が低下したことで臨界角が低下している。

## 第3章 シンクロトロン放射光

本研究では高輝度なシンクロトロン放射光 X 線を光源として利用しており、マイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS はともに放射光 X 線があればこそ実現した応用的手法である。本章ではこの放射光 X 線の原理と特性、さらに光源の種類について説明する。

### 3.1 放射光の発生原理と特性

円形加速器において高エネルギーの電子が磁場により進行方向を曲げられ円運動をするとき、電子は円軌道の中心方向に加速度を受けているため電気双極子放射を行う。このとき円軌道の接線方向に放射される電磁波をシンクロトロン放射光、あるいは単に放射光という [6]。

まず放射光の角度分布について考える。電子が光速より十分に遅い速度で回転している場合は電気双極子放射の放射パワーの角度分布が Fig. 3.1(a) のような  $\sin^2$  乗型になるが、光速に近い速度で回転している場合には相対論的な効果によりこの角度分布が歪み Fig. 3.1(b) のようになる。放射光では電子を光速の 99.99998 % まで加速し (SPRING-8 の場合)、円軌道の接線方向を中心とした極めて鋭い円錐内に集まった光を用いている。

次に放射光のスペクトル分布について考える。非相対論的な電気双極子放射では回転する電子から放射される光の角振動数が電子の回転角振動数に等しい。しかし放射光の場合には相対論的な効果により光の発散角が小さいので、ある観測点でみられる電場の時間変化は Fig. 3.2(a) のように極めて短いパルス状になる。この電場の時間変化をフーリエ変換することで得られるスペクトル分布は、非相対論的な場合と比べてはるかに高エネルギーな成分を主要とする連続スペクトルになる (Fig. 3.2(b))。

最後に放射光の偏光性について考える。回転する電子は円軌道の中心方向に加速度を受けており、加速度ベクトルは常に軌道面内にある。それゆえ放射される電磁波も軌道面上で観察すると水平方向の直線偏光となる。



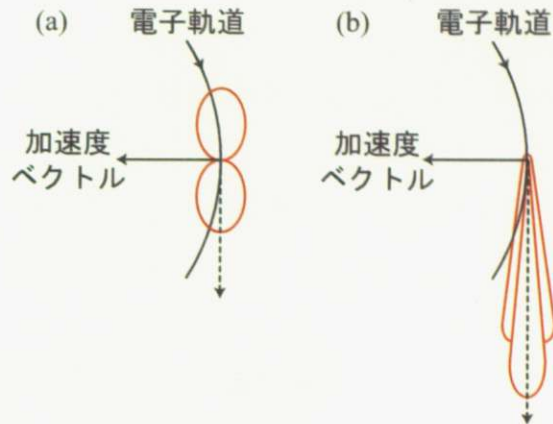


Fig. 3.1: 電気双極子放射の放射パワーの角度分布 [6]。(a) は電子の速度が光速より十分に遅く非相対論的な場合で、(b) は電子の速度が光速に近く相対論的な効果が含まれる場合。

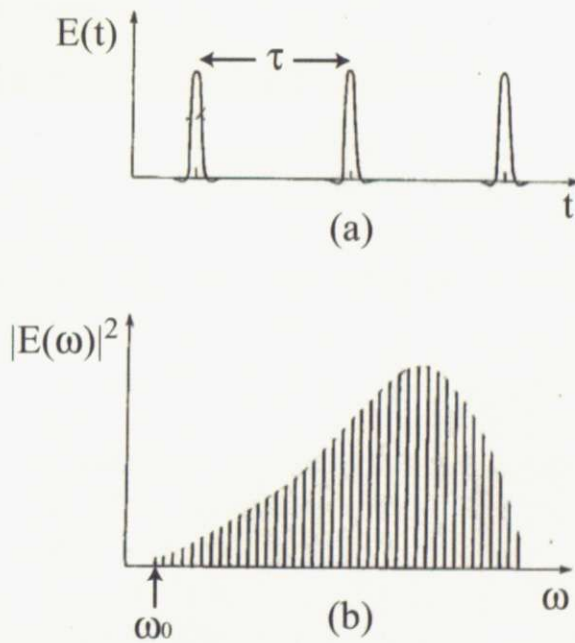


Fig. 3.2: 放射光電場の (a) 時間変化と (b) スペクトル分布 [6]。 $\tau$  は電子の回転周期、 $\omega_0$  は電子の回転角振動数を表す。

以上をまとめるとシンクロトロン放射光は次のような特性をもつ優れた光源であることが分かる。

- 強度が従来の封入式 X 線管などの光源と比べて  $10^3 \sim 10^6$  倍と桁違いに大きい。
- 指向性が極めて高くビームの発散角は mrad 程度である。
- 連続スペクトルをもち、電波から X 線まで幅広い波長領域の電磁波を利用できる。
- 軌道面内に電場ベクトルをもつ直線偏光である。
- パルス幅が 0.1 ns 程度と極めて短い周期的なパルス光である。

特に最初の 2 点、すなわち大強度かつ高指向性であることを併せて高輝度という。本研究で開発したマイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS は、いずれも放射光 X 線の高輝度な性質を活かした手法である。

## 3.2 放射光光源

### 3.2.1 偏向電磁石

偏向電磁石 (Fig. 3.3) は電子の軌道を円形に曲げる機能と放射光を取り出す光源としての機能を兼ねており、得られる放射光は前節で述べたとおり連続スペクトルとなる。本研究で用いたビームラインでは Photon Factory の BL-4A と BL-15A が偏向電磁石を光源としている。偏向電磁石の磁場  $B$ 、電子の円軌道の半径  $R$ 、電子のエネルギー  $E$  の間には

$$B [\text{keV}] \cdot R [\text{m}] = 3.34 \cdot E [\text{GeV}] \quad (3.1)$$

の関係式が成り立ち、磁場が大きいほど軌道半径を小さく抑えつつ高エネルギーの電子を蓄積することができる。偏向電磁石で得られる放射光のエネルギー領域の指標となる臨界エネルギー  $\varepsilon_c$  は

$$\varepsilon_c [\text{keV}] = \frac{2.22 \cdot E^3 [\text{GeV}]}{R [\text{m}]} \quad (3.2)$$

で与えられるので、偏向電磁石の磁場が大きいほど高いエネルギー領域の放射光が利用可能になる。

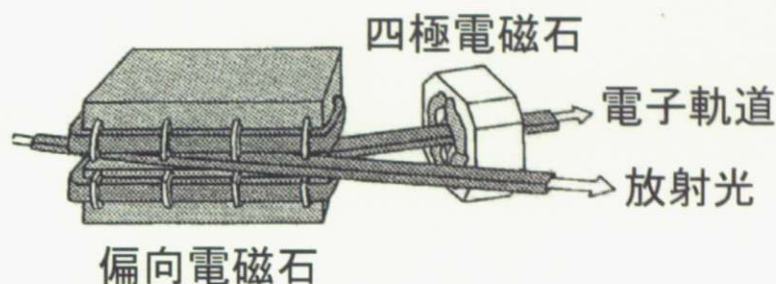


Fig. 3.3: 電子軌道上の偏向電磁石の模式図 [6]。四極電磁石は電子ビームに収束性をもたせ、軌道を安定させる装置である。

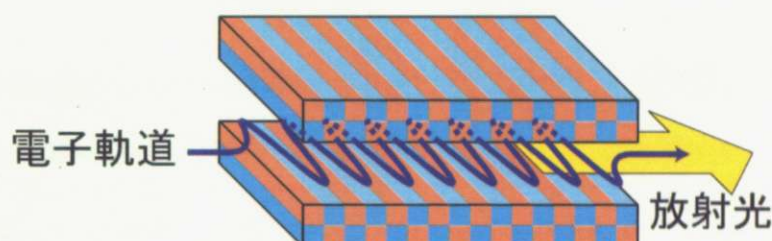


Fig. 3.4: アンジュレーターの模式図。

### 3.2.2 アンジュレーター

円軌道を描く電子がX線を放射する偏向電磁石に対して、蓄積リングの直線軌道上でX線が放射される装置として挿入光源のアンジュレーターがある。アンジュレーターはFig. 3.4のように極性を交互に変えて配列した磁石列を電子軌道の上下に設置したもので、得られる放射光のスペクトルが基本波と奇数次の高調波のみと離散的であることが特徴である。電子が正弦波的な蛇行運動をして、その軌道上で放射された電磁波が干渉した結果、電子の進行方向にて放射光が観測される。磁石の周期数、すなわち電子が蛇行する回数を  $N$  とおくと干渉効果で強度が  $N^2$  倍になるため、偏向電磁石よりさらに桁違いで高輝度な放射光が得られる。また Fig. 3.4のように電子が水平面内で蛇行するアンジュレーターでは、放射光は電場が水平方向の直線偏光となる。

本研究で用いたビームラインではSPRing-8のBL45XUがアンジュレーターを光源としているが、タンデム垂直アンジュレーターという特殊なタイプを用いている。まず磁石列が電子軌道の左右に設置されており、電子が垂直面内で蛇行するため得られる放射光も垂直偏光である。さらにこのようなアンジュレーターが2台直列で設置されており、異なる波長のX線を同時に用いることができるのが特徴である。

## 第4章 X線検出器

本研究で測定対象となる PP/EOR 界面と光配向ポリマーはいずれも異方的な構造をもっており、測定される散乱像も異方的である。このため2次元の位置分解能をもつ X 線検出器が必要となる。本章では実験で用いた2種類の2次元 X 線検出器について、その構成や特性を説明する。

### 4.1 Image Intensifier 付き CCD 型 X 線検出器

Image Intensifier 付き CCD 型 X 線検出器（以下 II+CCD と略す）は X-ray Image Intensifier (II) と CCD カメラをリレーレンズで組み合わせた検出システムである。2次元検出器に CCD を用いる利点としては、まず積分計数型であるゆえに高計数率における数え落としがない点が挙げられる。放射光のような高輝度な X 線を用いた測定では、単位時間に計測できる光子数の限界が高い方が有利である。2 つ目に画像の読み出しが速くリアルタイム計測や時分割測定に適している点が挙げられる。積分計数型の2次元検出器としては他に Imaging Plate が広く用いられているが、X 線フィルムと同様に現像に時間がかかるため一般には時分割測定などの目的には適さない。

しかし CCD 自体は検出面積を大きくするのに限界があり、また可視光領域に比べて X 線に対する感度が悪いという欠点がある。そこで大面積の散乱像を CCD の検出面積にあわせて縮小し、なおかつ X 線の光子を可視光領域の多数の光子に変換して検出効率を上げる役目を果たすのが II である。この II の構造について説明する (Fig. 4.1) [15]。まず X 線の入力面は直径 150 mm、厚さ 1 mm のベリリウムであり、球面状になっている。従来はアルミが主流であった入力面にベリリウムを用いたのは画期的であり、X 線の透過率が高いため検出効率の改善に貢献している。その内側には CsI 蛍光体 150  $\mu\text{m}$  が蒸着されていて、ここで X 線は可視光に変換される。CsI 蛍光体のさらに内側には RbCsSb 光電陰極が蒸着されていて、可視光はさらに光電子へと変換される。光電子は II 内の 20 keV の電場により加速しつつ集光されて、出力面の蛍光体で再び可視光へと変換される。この可視光がリレーレンズを通して CCD で検出されるのである。

このような光電子の加速による増幅効果で 8 keV の光子 1 つあたり 550 個の可視光の光子が CCD で検出されるため、II+CCD は高い検出量子効率 (Detective



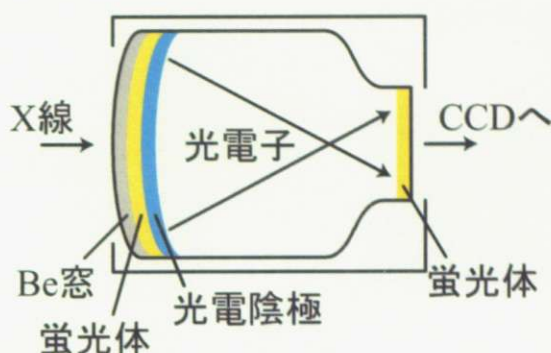


Fig. 4.1: 2次元検出器 II+CCD における Image Intensifier の構造。

Quantum Efficiency : DQE) が得られる。なお DQE は入力と出力の S/N 比の 2 乗同士の比で定義され [16, 17]、検出過程で追加されたノイズの指標となる。理想的なノイズのない検出器は  $DQE = 1$  であり、値が小さくなるほどノイズが多くて質の悪い検出器ということになる。

次に II+CCD の欠点とその対処法を述べる [18]。まずベリリウム窓が球面状であるため得られる散乱像に画像歪みがあるという点が挙げられる。ベリリウム窓の中心付近はほぼ平面で近似できるが、外側に行くほど画像歪みの影響が大きくなる。この画像歪みの影響を補正するためには、格子状に穴が空いたグリッドマスクとよばれる真鍮板を検出器の直前に置いてガラス状炭素などの散乱を測定する。測定した散乱像にはグリッドマスクの穴が歪んで並ぶはずなので、そのデータを基に画像歪みを補正することができる。2つ目の問題点はリレーレンズの口径食 (vignetting)、ベリリウム窓の吸収率や蛍光体の蒸着量の不均一性、蛍光体に対する X 線の斜め入射などによって起こる検出器の感度の不均一性である。これはガラス状炭素などの標準試料を II+CCD と IP など他の不均一性の少ない検出器で測定して両者のデータを比較することで補正することができる。

最後に CCD の画像読み出し形式について述べる。CCD にはフルフレームトランスファー型 (FFT 型) とインターライン型 (IT 型) の 2 種類がある。FFT 型は露光と画像読み出しの過程が分かれており、露光が終了してから初めて画像情報の転送を始めるため、画像を読み出している間が不感時間になる。これに対して IL 型は撮影素子の間に電子を転送するための回路が備えられているため、露光と画像読み出しを同時並行で行える。その反面 IL 型は撮影素子が開口部の 70 % しかないため、検出器の感度では FFT 型の方が勝る。本研究では IL 型を必要とするほど測定間隔の短い時分割測定は行わなかったため、主に感度で勝る FFT 型を使用した。

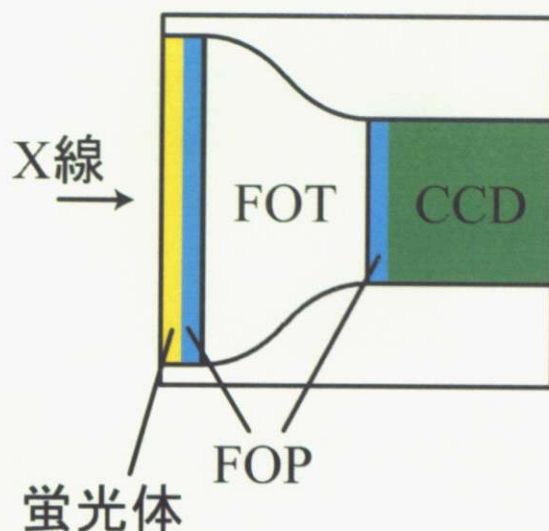


Fig. 4.2: 2次元検出器 FOT+CCD の構造。

## 4.2 Fiber-Optic Taper 付き CCD 型 X 線検出器

Fiber-Optic Taper 付き CCD 型 X 線検出器（以下 FOT+CCD と略す）も、散乱像を FOT で CCD の検出面積にあわせて縮小し、大面積の散乱像を測定できるようにするという点では II+CCD と同様である。ただし FOT に II のような増幅効果はないので検出量子効率 II+CCD と比べて小さい。その反面、FOT+CCD を 1 ユニットとしてこれを並列することで、位置分解能を損なわずに検出器の大面積化を図れるという利点がある。また全て固体素子を利用しているので動作が安定しており、自動測定に適している。さらに II+CCD に比べれば画像歪みや感度の不均一性は少ない。

この FOT+CCD の構造について BL45XU で用いた WAXS 検出器を例にとって説明する (Fig. 4.2) [19,20]。まず入力面は蛍光体 CsI:Tl が 80  $\mu\text{m}$  蒸着された Fiber-Optics Plate (FOP) であり、ここで X 線は波長約 560 nm の可視光に変換される。次に縮小率 2:1 の FOT によって可視光の像が縮小される。縮小率が高いほど大面積の散乱像を CCD に結像させられて有効面積を稼ぐことができるが、その分 FOT の透過率が低下するため検出器の感度の低下を招いてしまう。そしてもう 1 枚の FOP を挟んで FOT と CCD が接合されており、縮小された可視光の像が CCD で検出されるのである。なお BL45XU ではインターライン型の CCD が用いられているが、IL 型は FFT 型と比べて表面の電極構造が複雑なので、これを FOT と接合できたのは画期的である。

また BL45XU の WAXS 検出器は SAXS-WAXS 同時測定を前提として設計されており、中心には真空パイプが通っていて direct beam や SAXS が後方へ通り抜ける構



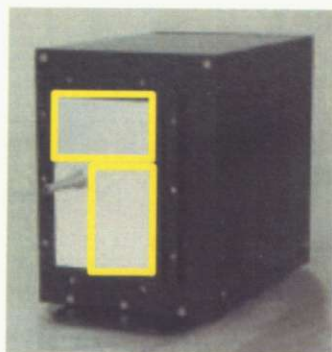


Fig. 4.3: BL45XU で WAXS 測定に用いられている FOT+CCD の写真 [19]。黄色い四角は 2 ユニットの FOT+CCD の配置を表す。

造になっている。このため 2 ユニットの FOT+CCD を上と横に並べることで、 $180^\circ$  以上の方位角の散乱を測定できるようにしている (Fig. 4.3)。画像歪みや感度の不均一性の補正方法は II+CCD と同様なので省略する。

なおこの検出器の CCD は 1 回の読み出しあたりの最大の露光時間が 1 s に制限されており、1 s を超える露光が必要な場合には 1 s ごとに読み出した画像を積算した。例えば 50 s の露光時間が必要な場合は  $1 \text{ s} \times 50 \text{ frame}$  とした。このため読み出しノイズが露光時間に比例して増えてしまうという欠点がある。既に述べた通り FOT には II のような増幅効果がないため X 線の感度が低く、さらに CCD の読み出しノイズが大きいので、FOT+CCD は散乱像の定量的評価には適さない。本研究では BL45XU で FOT+CCD を用いて測定した WAXS を、PP 領域と EOR 領域の区別と回折の方位角の判断という定性的評価のみに用いた。そして散乱強度の変化などの定量的評価には、BL-4A で II+CCD を用いて測定した WAXS を用いた。

## 第5章 高分子界面

### 5.1 ポリプロピレン

ポリプロピレン (PP) はプロピレンを重合させたポリマーであり、1954年にイタリアの Giulio Natta により発明された。比重は 0.9 程度と汎用プラスチックでは最も軽く、また融点が 170 °C とポリエチレンなどと比べると高いのが特徴である。熱可塑性が高く成形が容易なため、タッパーウェアを始め食品容器として広く用いられている。また絶縁性に優れ、耐薬品性も高いことから電化製品や通信機器の絶縁体や薬品の容器として用いられることも多い。ただし他の高分子材料との濡れ性が悪く、塗装や接着が困難であるのが欠点として挙げられる。

PP の構造式は Fig. 5.1 のように表され、主鎖から 1 つ置きにメチル基の側鎖が出ている。このメチル基の側鎖が全て立体的に一方向にのみ出る立体規則性はアイソタクチック (isotactic)、交互に出る場合はシンジオタクチック (syndiotactic)、全く無秩序に出る場合はアタクチック (atactic) とよばれ (Fig. 5.2)、アイソタクチックの場合は螺旋状でシンジオタクチックの場合は直線状などと高分子鎖の立体構造が立体規則性により変わる。さらにアイソタクチックの場合のみ結晶化が起こることが知られている。本研究では PP/EOR 界面の試料の材料としてアイソタクチックな PP を用いた。

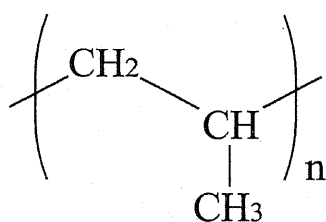


Fig. 5.1: ポリプロピレンの構造式。



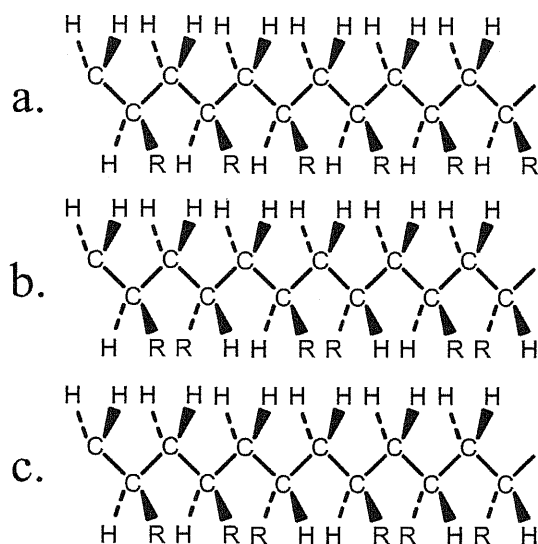


Fig. 5.2: ポリプロピレンの立体規則性 [21]。a がアイソタクチック、b がシンジオタクチック、c がアタクチックである。R はメチル基を表す。

## 5.2 結晶性高分子の階層構造と X 線散乱法

PP などの結晶性高分子は階層構造をもち、様々な構造スケールで異なる規則性を併せ持っている。まず  $1 \sim 10 \text{ \AA}$  のミクロスケールでは高分子鎖が規則正しく並んだ結晶パッキング構造 (Fig. 5.3 の a) を形成している。これをもう少し大きい  $10 \sim 100 \text{ nm}$  のメゾスケールで観察すると、結晶パッキング構造が形成されている結晶部は板状になっており、板と板の間には高分子鎖が乱れている非晶部もあることが分かる。このように結晶部と非晶部が交互に並んでいる構造をラメラ長周期構造 (Fig. 5.3 の b) という。さらに大きい  $1 \text{ }\mu\text{m}$  以上のマクロスケールで観察すると、ラメラ長周期構造が中心核から放射状に成長した球晶構造が観察される (Fig. 5.3 の c)。これらミクロ、メゾ、マクロの 3 つの階層構造がお互いに関連しながら結晶性高分子のもつ性質を決定していくと考えられるので、PP の構造を観察する際には各階層の構造同士の対応関係を把握する必要がある。

X 線散乱法で観察する場合にはブラッグの式  $2d \sin \theta = \lambda$  から分かるとおり、散乱角  $2\theta$  と構造スケール  $d$  が対応している。広角 X 線散乱法 (WAXS) ではミクロスケールの結晶パッキング構造が、小角 X 線散乱法 (SAXS) ではメゾスケールのラメラ長周期構造がそれぞれ観察される。すなわち各階層の構造同士の対応関係を把握するためには、SAXS と WAXS を同時測定して幅広い構造スケールの構造情報を観察することが重要となる。

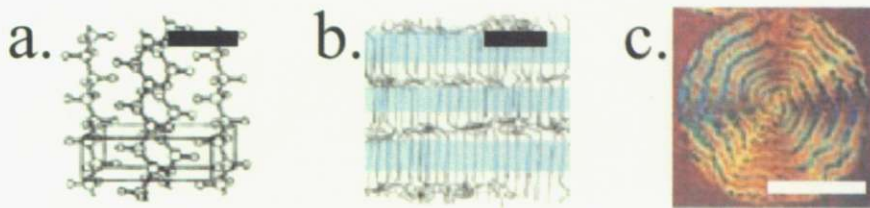


Fig. 5.3: 結晶性高分子の階層構造について。aは結晶パッキング構造を表す模式図である。黒線はスケールバーで $\sim 1 \text{ \AA}$ を表す。bはラメラ長周期構造を表す模式図で、結晶部（水色の部分）と非晶部（白色の部分）が交互に並んでいる。黒線はスケールバーで $\sim 10 \text{ nm}$ を表す。cは球晶構造の偏光顕微鏡像。ただし試料はPCL/PVB巨大球晶である。白線はスケールバーで $100 \text{ }\mu\text{m}$ を表す。

### 5.3 ポリプロピレンとエチレン-オクテンゴムの界面

高分子材料は複数の高分子をブレンドすることで機械的、熱的特性を改善して用いられることが多い。PPの場合には自動車のバンパーの材料として用いる際に、剛性と弾性という本来ならば相反する性質を両立するためにエチレン-オクテンゴム（EOR）というゴムをブレンドする。このときPPとEORの界面は複合材料の物性に影響を及ぼす重要な要素である。またPPとEORという組み合わせは学術的にも興味深く、非相溶な系であるにも関わらず熱融着することでEORがPP中に $\mu\text{m}$ オーダーで染み込むことが赤外分光法で確認されている。しかし従来の研究は界面厚みの評価に留まっており構造解析まで踏み込めていない。PPとEORの界面の構造解析を行えば、PPを用いた新規複合材料を開発する指針が得られると期待される。またPP/EOR界面の構造に影響を及ぼすパラメーターとしてPPフィルムの表面状態とEORの分岐鎖長が挙げられる。

PPフィルムの表面状態については、成形法により異なることが知られている。PPのフィルムを作製する際には、ペレットと呼ばれる米粒状のPPを一旦溶かしてから薄く伸ばしてフィルムに成形する。その成形法は主に3種類あり、成形法ごとにPress PP、Cast PP（CPP）、Oriented PP（OPP）と区別される。Press PPは2枚の板でPPを挟み、加熱して溶かしながら圧力をかけて薄くしたフィルムである（Fig. 5.4のa）。フィルム中には球晶が形成されるため、表面をAFMで観察すると球晶の凹凸が観察される。次にCPPは溶かしたPPを細い穴から引き出し、冷却用のロールで巻き取りつつ急冷したフィルムである（Fig. 5.4のb）。フィルム中には球晶が形成されるため、表面をAFMで観察すると球晶の凹凸が観察される。またロールで巻き取られた面（チルロール面）とその裏面（自由表面）では結晶化度に差がある。最後にOPPはCPPで成形したフィルムをさらに2方向に延伸させたフィルムである（Fig. 5.4のc）。延伸により球晶構造が壊れてフィブリルが形成さ

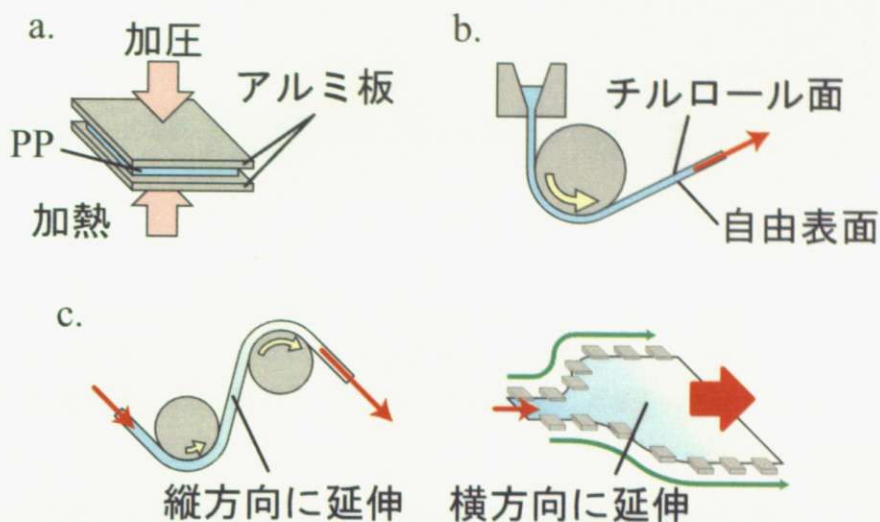


Fig. 5.4: ポリプロピレンの成形法の概念図。a は Press PP、b は Cast PP、c は Oriented PP である。

れるため、表面を AFM で観察すると繊維状の凹凸が観察される。本研究では Press PP のみを用いた。

また分岐鎖長については、EOR はエチレンとオクテンのランダムコポリマーであり、主鎖からランダムでヘキシル基の側鎖が出ている構造である (Fig. 5.5 の a)。この側鎖の長さが EOR の PP への染み込み易さや PP との絡み易さに影響を及ぼしている可能性がある。側鎖を短くしたものとしては、ヘキシル基がエチル基に変わったエチレン-ブテンゴム (EBR) がある (Fig. 5.5 の b)。本研究では PP/EOR 界面と PP/EBR 界面を両方用意して比較した。

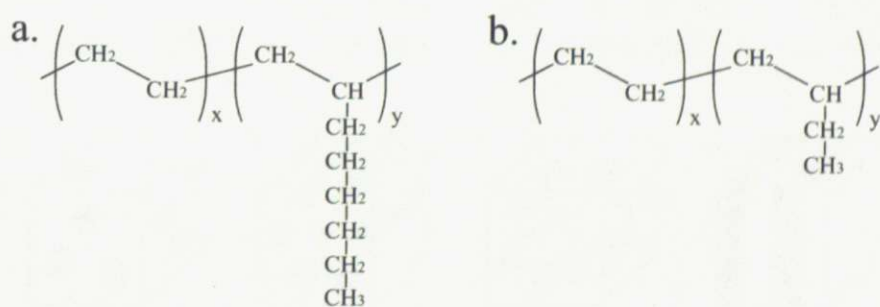


Fig. 5.5: a. エチレン-オクテンゴムの構造式。b. エチレン-ブテンゴムの構造式。いずれも  $x:y = 9:1$  である。



## 第6章 光応答性高分子薄膜

本研究で時分割 GI-SAXS 実験の測定対象となる  $p(S_{76}\text{-}Az_{140})$  は光応答性高分子であり、光を照射するとシリンダー構造を形成することが知られている。本章ではこの光応答性高分子が注目されるようになった背景と、光配向の原理を説明する。

### 6.1 ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造

ブロックコポリマーとは互いに非相溶な高分子鎖を化学結合により連結した高分子であり、同一のポリマー鎖同士が集まるためナノオーダーのマイクロ相分離構造を形成するのが特徴である。マイクロ相分離構造の形状はブロック鎖の長さの比で一意に決まり、非対称的である場合から順番に球状構造、シリンダー構造、ジャイロイド構造、ラメラ構造である (Fig. 6.1)。

従来はブロックコポリマーの産業応用という点で接着剤やゴムの材料として用いるなど機械的特性を活かしたもののばかりであったが、最近になってようやくいわゆる「ナノテクノロジー」に応用する研究が出てきた [23]。例えばブロックコポリマーから一方の成分のみを選択的に取り除くことでナノドットやナノワイヤなどを作成する鋳型にしたり、規則正しい構造の周期を活かしてフォトニック結晶として用いたり、リソグラフィのマスクに用いて超高密度のストレージデバイスを作製することができる。ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を活用する利点は、ブロック鎖の長さを変えることで構造の周期や形状を自由に設計できることにある。

ブロックコポリマーをナノテクノロジーに活かす際には、膜全体でマイクロ相分離構造が均一に形成されていることが望ましい。ただ膜を作製しただけでは不均一な

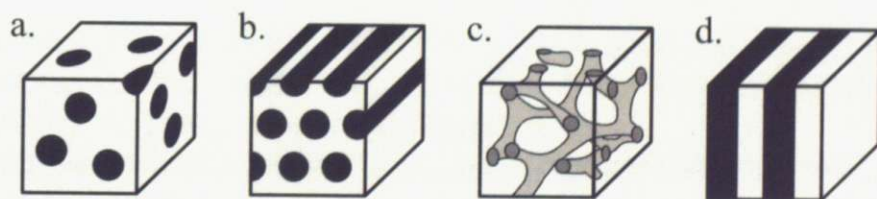


Fig. 6.1: ミクロ相分離構造の形状 [22]。a が球状構造、b がシリンダー構造で、c がジャイロイド構造、d がラメラ構造である。

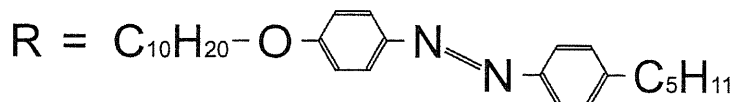
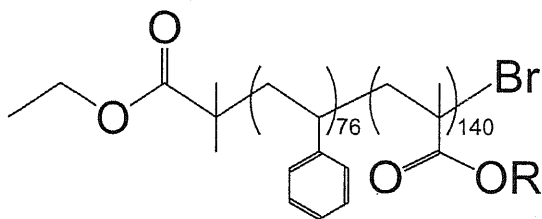


Fig. 6.2: 光応答性高分子 p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) の構造式 [5]。

場合が多いので、ミクロ相分離構造を綺麗に配列させる操作が必要となる。ミクロ相分離構造を配列させる試みとしては PS-*b*-PMMA に外部電場を印加して PMMA のシリンダー構造を面外配向させたり [24]、リソグラフィでパターンを形成した基板の上でラメラ構造を形成させる [25] などの研究例が報告されている。光応答性高分子の光配列もミクロ相分離構造を整列させる技術の 1 つであり、ポリエチレンオキサイド (以下 PEO と略す) とアゾベンゼン (以下 Az と略す) 含有ポリメチルメタクリレートからなるブロックコポリマーに偏光を照射して PEO のシリンダー構造を配向させた研究が最近報告されている [26, 27]。

光で配向を制御できる光応答性高分子は、光で繰り返し書き込めるメモリなどへの応用が考えられるため大変興味深い。しかし材料としての丈夫さまで考慮すると、PEO はガラス転移温度が低く軟らかいのが欠点となる。その欠点を克服したのが PEO のかわりにポリスチレン (以下 PS と略す) を用いたブロックコポリマー p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) である。

## 6.2 p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) の性質

p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) は PS と Az 含有液晶性ポリマーのブロックコポリマーであり、その構造式は Fig. 6.2 のように表される。PS のガラス転移温度は 102 °C であり、Az 含有液晶性ポリマーは Fig. 6.3 のような相転移をする。

また光配向については、まず波長 436 nm の直線偏光を照射しながら 130 °C で 50 分保持し、その後 2 °C/min で 30 °C まで冷却して、さらに 107 °C で 12 時間アニールする。すると照射した直線偏光の偏光面と形成される PS のシリンダー構造の配向方向に Fig. 6.4 のような関係があることが紫外可視吸収スペクトルと AFM による観察で明らかになっている [5]。

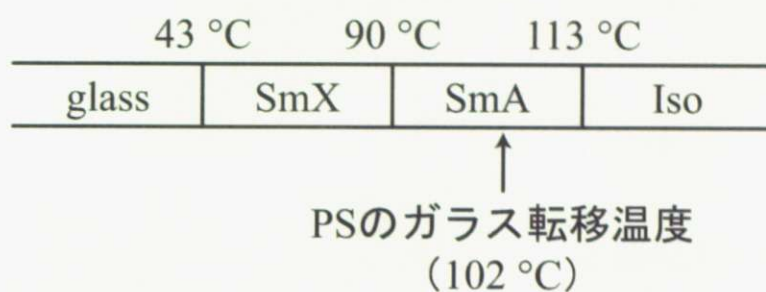


Fig. 6.3: アゾベンゼン含有液晶性ポリマーの相転移 [5]。

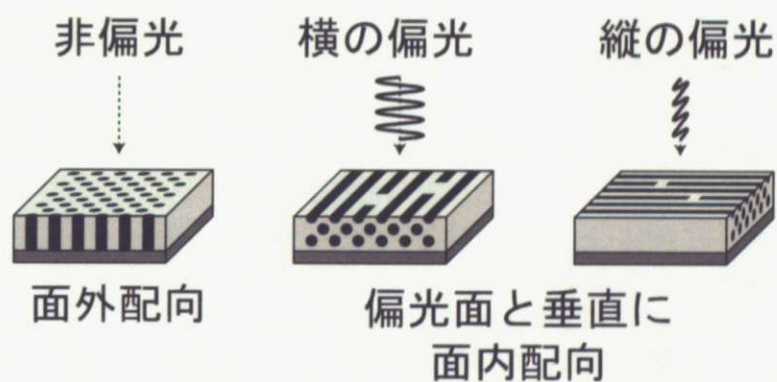


Fig. 6.4: 照射した直線偏光の偏光面と PS のシリンダー構造の配向方向の関係 [5]。

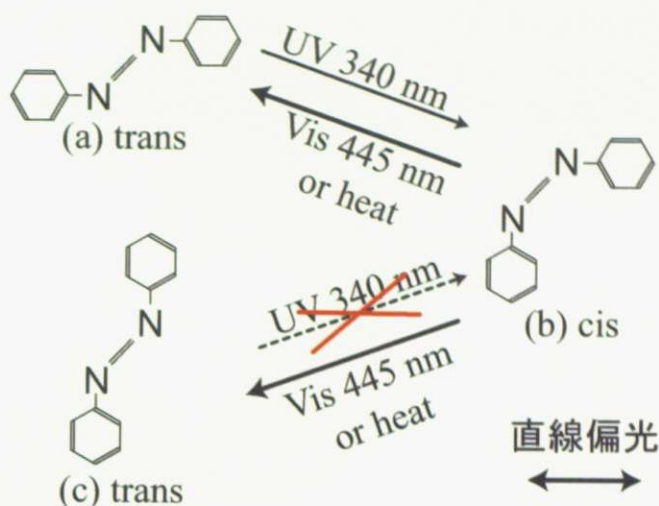


Fig. 6.5: アゾベンゼンの光配向の原理。シス体 (b) からトランス体に異性化する時に2通りの分子の方向 (aまたはc) が考えられるが、直線偏光を吸収して再度シス体に異性化できるのは一方の方向を向いた分子 (a) のみなので、やがて全ての分子が他方の方向 (c) を向いて揃う。

### 6.3 光配向の原理

光応答性高分子  $p(S_{76}\text{-}Az_{140})$  の構造にはアゾベンゼンが含まれている。アゾベンゼンにはシス体とトランス体の配座異性体が存在し、特定の波長の光を照射することで異性化させることができる (Fig. 6.5)。シス体からトランス体へ異性化させるには波長 445 nm の青色の光が、逆にトランス体からシス体へは波長 340 nm の紫外線が必要である。このような性質を光異性化という。なおシス体は2つのベンゼン環が近く互いに反発するためトランス体の方が安定であり、シス体からトランス体へは光を照射せずとも熱的反応で異性化する。

本研究では 436 nm の光を照射したが、これは 340 nm の吸収の裾と 445 nm の吸収を同時に励起する。そのためアゾベンゼンはシス体とトランス体の間で光異性化を繰り返し、トランス体に少しシス体が含まれた状態で定常状態となる。またトランス体の方が熱的に安定なので、熱をかけることは定常状態をトランス体が増える方向に動かす。トランス体は Fig. 6.5 の (a) と (c) のように2通りの方向の分子が存在し、光異性化を繰り返す過程で分子の向きが変わる可能性がある。ただし直線偏光を照射した場合はトランス体の向きが偏光面と揃っていないと光を吸収してシス体に戻ることができないため、偏光を吸収できる方向の分子のみが光異性化を続けて、やがて偏光を吸収できない方向に全ての分子が揃って安定する。 $p(S_{76}\text{-}Az_{140})$  の場合には PS のシリンダー構造もアゾベンゼンに引きずられて同じ方向に揃うた

め、照射した直線偏光の偏光面と垂直な方向に配向するのである。なお非偏光を照射した場合は両方向の偏光成分が含まれていると考えられるので、アゾベンゼンがどちらの偏光成分を吸収できない向き、すなわち面外に配向する。



## 第7章 マイクロビーム X 線散乱法

高分子界面近傍の局所的ナノ構造の空間分布を観察するために、マイクロビーム X 線散乱法の測定を行った。試料には PP と EOR の熱融着フィルムを用いた。実験は高エネルギー加速器研究機構にある Photon Factory のビームライン BL-4A と、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL45XU で行った。

### 7.1 マイクロビーム WAXS

Photon Factory の BL-4A ではマイクロビーム WAXS 実験を行った。予備実験としてマイクロビーム X 線のビームサイズをナイフエッジスキャンで評価し、X 線の照射が PP に与える熱ダメージを評価した。その後、試料の回転角を振りながら PP/EOR 界面の走査測定を行った。なお BL-4A は小角分解能が足りないため SAXS は測定しなかった。この実験結果を基に PP/EOR 界面における界面厚みを評価し、さらに界面層の形成が PP の結晶構造に及ぼす影響を調べた。

#### 7.1.1 光学系

BL-4A は主に蛍光 X 線分析実験による生物、岩石、環境試料などの元素分析を目的としたビームラインである。微小領域の分析を行うために Kirkpatrick-Baez ミラー（以下 K-B ミラーと略す）を用いた集光光学系が用意されており、これを活かしてマイクロビーム X 線散乱法の実験も行うことができる。

このビームラインの光学系の配置を説明する [28]。まず光源は偏向電磁石であり、エネルギー領域 5 ~ 30 keV の X 線を用いることができる。光源から約 10 m の地点に 2 結晶分光器と多層膜分光器が設置されており、どちらか一方を選んで X 線を単色化する。2 結晶分光器は Si 単結晶の (111) を反射面として用いており、 $10^{-4}$  程度のエネルギー分解能が得られる。これに対して多層膜分光器は重・軽元素の層を交互に積層した人工多層膜を用いており、反射幅が広くエネルギー分解能は落ちる反面、1 桁以上の強度増加が見込める。XAFS などエネルギー分解能が重要な測定では 2 結晶分光器を用いるが、マイクロビーム X 線散乱法では集光により強度が不足しがちなので多層膜分光器を用いた。単色化した X 線のエネルギーは 14.2 keV とした。

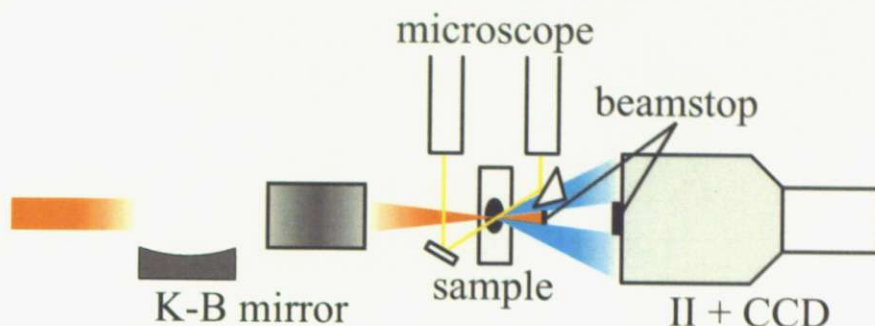


Fig. 7.1: Photon Factory BL-4A の実験ハッチ内の光学系。

光源から約 14 m の地点に実験ハッチがあり、K-B ミラー以降の光学系はこの実験ハッチ内に設置されている (Fig. 7.1)。まず K-B ミラーは楕円筒形状であり、表面は Rh コートされている。集光されたマイクロビーム X 線のビームサイズは  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  程度である。集光位置には試料ステージが設置されており、実験ハッチ外の PC から試料の位置を遠隔制御できる。また試料を観察する光学顕微鏡も設置されており、マイクロビーム X 線の照射位置を確認しながら測定を行えるようになっている。

検出器は直径が 6 インチの X 線イメージインテンシファイアを組み合わせた CCD 型 X 線検出器 (以下 6-inch II+CCD と略す) を用いた。CCD カメラは浜松ホトニクス の C4880-50 という形式で、画像の読み出し形式はフルフレームトランスファー型である。この検出器をカメラ長 160 mm の位置に設置し、WAXS を測定した。

また X 線散乱法では散乱 X 線に比べて透過 X 線が桁違いに強いため、鉛のビームストップを設置して透過 X 線が検出器に入らないようにする。この実験では検出器直前に置く通常のビームストップ以外に、試料直後にもう 1 つ直径 2 mm のビームストップを設置した。一般に X 線が空气中を透過すると、空气中の気体分子により X 線が散乱される。これを空気散乱といい、散乱像の S/N 比を悪化させる原因の 1 つとなりうる。SAXS のようにカメラ長が十分に長い実験では、パイプで真空パスを作り空気散乱を減らす。しかしこの実験ではカメラ長が 160 mm と短いため、真空パス用のパイプは設置できなかった。かわりに試料直後にビームストップを置くことで、透過 X 線を早い段階で止めた。これにより空気散乱が減少し、散乱像の S/N 比が改善された。

### 7.1.2 試料

この実験では PP と EOR の熱融着フィルムの断面をマイクロトームで切削した試料を用いた。この試料は住友化学 (株) の桜井孝至博士に提供していただいたもので

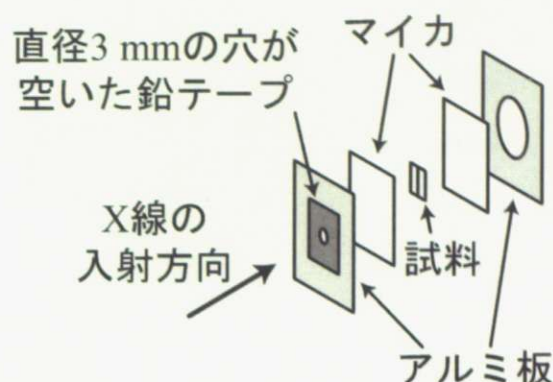


Fig. 7.2: マイクロビーム WAXS 実験で用いた試料セルの模式図。鉛テープは上流からの寄生散乱を減らすのが目的である。

ある。作成法としては、まず PP フィルムの上に EOR のペレットをのせて 120 °C で 4 時間熱融着した。次にミクロトームで界面と垂直に熱融着フィルムの断面を切り出した。切削した試料の厚みは約 30  $\mu\text{m}$  とした。測定時にはこの試料を 2 枚の薄いマイカで挟み、さらにマイカごと穴の空いたアルミ板で挟んで試料ステージに設置した (Fig. 7.2)。

### 7.1.3 測定方法

まず 1 つ目の予備実験として、マイクロビーム X 線の試料位置でのビームサイズをナイフエッジスキャンで実測した。ナイフエッジとよばれるタンタルの刃を試料ステージに設置し、刃で X 線を遮るように移動させながら透過 X 線の強度変化を観察した。なおこの予備実験のみ検出器は CCD ではなく PIN フォトダイオードを用いた。測定した強度変化のデータを微分することで、マイクロビーム X 線のビームプロファイルが得られた。この測定を水平方向と垂直方向についてそれぞれ行った。水平方向は 0.25  $\mu\text{m}$  刻みで、垂直方向は 0.2  $\mu\text{m}$  刻みでそれぞれ刃を動かした。

2 つ目の予備実験として、マイクロビーム X 線が PP に与える熱ダメージの影響を調べた。X 線を試料に照射し続けると、照射領域の温度が局所的に上昇して PP の結晶構造が溶けて壊れてしまう。マイクロビーム X 線を用いる実験では微小領域に X 線のエネルギーが集中するため、特に熱ダメージの影響が出やすい。なお入射 X 線が物質中の電子を叩き出してしまう照射損傷とよばれる現象もあるが、高分子のような比較的融点の低い材料では熱ダメージの影響の方が大きいと考えられる。マイクロビーム X 線を PP に照射し続けた時に、どの程度の時間が経つと PP の回折強度が減少し始めるのかを観察した。CCD の 1 回の露光時間は 5 s で、15 s 間隔で 100 回測定を行った。この測定では露光時間以外も X 線を照射し続けた。



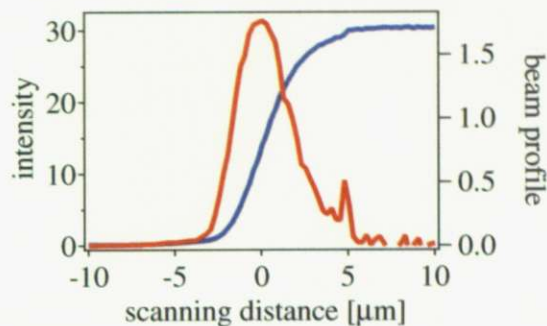


Fig. 7.3: BL-4A にてナイフエッジスキャンで測定した水平方向の透過 X 線の強度変化（青線）とビームプロファイル（赤線）。水平方向の FWHM は  $4\text{ }\mu\text{m}$  であった。

次に PP/EOR 界面をマイクロビーム X 線で走査する測定を行った。界面と垂直な方向に  $1\text{ }\mu\text{m}$  刻みで  $50\text{ }\mu\text{m}$  試料を動かして、界面近傍で PP から EOR にかけて WAXS が変化する様子を観察した。CCD の 1 回の露光時間は  $10\text{ s}$  とした。この測定では露光時間以外（試料の移動時間など）は X 線をシャッターで遮り、熱ダメージの影響を最小限に抑えた。また、この走査測定では試料の界面がマイクロビーム X 線の光軸と平行でなければならない。界面が光軸に対して斜めだと、界面層の厚みを正しく評価できないし、界面層のみの局所的な構造情報が得られない。しかし試料の切削面と界面が垂直であるとは限らない。そこで試料をマイクロビーム X 線と垂直かつ界面と平行な軸の周りに回転させて、同様の走査測定を行った。試料の回転角  $\phi$  は  $-20^\circ$  から  $+20^\circ$  まで  $5^\circ$  刻みで振った。

#### 7.1.4 測定結果

まずナイフエッジスキャンの測定結果を示す。刃を水平方向に移動させた時の透過 X 線の強度変化と、それを微分して得られる水平方向のビームプロファイルは Fig. 7.3 のようになった。強度が最大値の半分となる FWHM でビームサイズを定義すると、マイクロビーム X 線の水平方向のビームサイズは  $4\text{ }\mu\text{m}$  となった。一方、垂直方向の透過 X 線の強度変化とビームプロファイルは Fig. 7.4 のようになった。水平方向と同様に FWHM でビームサイズを定義すると、マイクロビーム X 線の垂直方向のビームサイズは  $5\text{ }\mu\text{m}$  となった。

次に熱ダメージの影響を調べる実験の測定結果を示す。まず測定開始直後と 25 分後の WAXS 像は Fig. 7.5 のようになった。X 線を照射し続けたことで、25 分後の WAXS 像は測定開始直後と比較して明らかに PP の回折強度が減少している。次に WAXS 像の円周平均を取って 1 次元の散乱強度プロファイルを求めた。15 s 刻みの散乱強度を全て並べてイメージプロットすると Fig. 7.6 のようになった。4 本の縦線

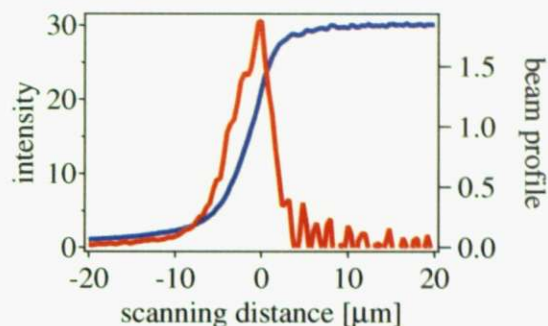


Fig. 7.4: BL-4A にてナイフエッジスキャンで測定した垂直方向の透過 X 線の強度変化（青線）とビームプロファイル（赤線）。水平方向の FWHM は  $5\ \mu\text{m}$  であった。

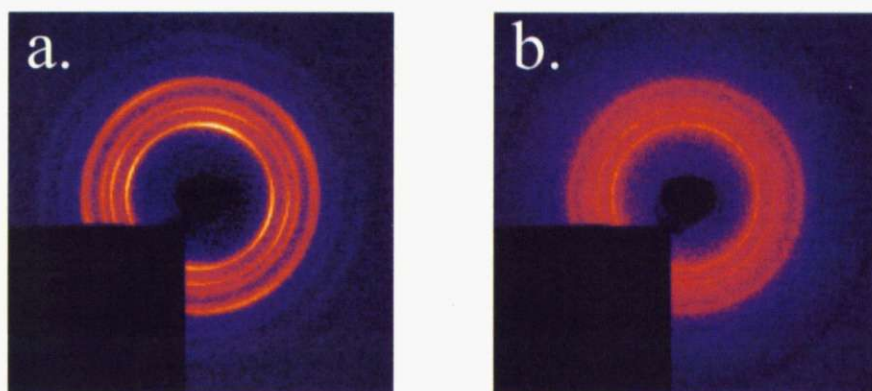


Fig. 7.5: BL-4A にて熱ダメージの影響を調べる実験の WAXS 像。a は測定開始直後、b は 25 分後の WAXS 像である。

は PP の回折を表しており、回折の指数は散乱ベクトルの小さい方から順番に 110、040、130、111 である。時間が経つほど（グラフ上では上に行くほど）全ての回折強度が減少することが確認できた。さらに 110 と 040 の回折について強度変化を時間に対してプロットすると Fig. 7.7 のようになった。回折強度の減少が 1 % 以内であれば熱ダメージの影響は十分小さいと考えると、このグラフよりマイクロビーム X 線を PP のある 1 点に照射できる時間は、最大で 240 s 程度であることが分かった。

走査測定ではマイクロビーム X 線のビームサイズが  $5\ \mu\text{m}$  なので、 $1\ \mu\text{m}$  刻みで走査するとある地点に最低 5 回は X 線が照射されることになる。さらにビームサイズは FWHM で評価しており、実際にはその外側でも若干 X 線が照射される。そこで余裕を見て、X 線がある地点 10 回照射されると見積もった。すると走査測定において 1 回の露光時間は  $240 \div 10 = 24\ \text{s}$  以内にする必要がある。走査測定の実際の

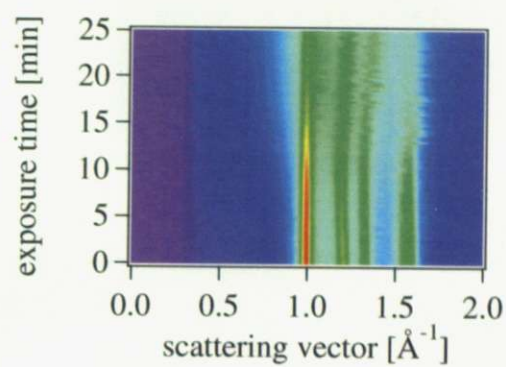


Fig. 7.6: BL-4A にて熱ダメージの影響を調べる実験の WAXS の散乱強度のイメージプロット。

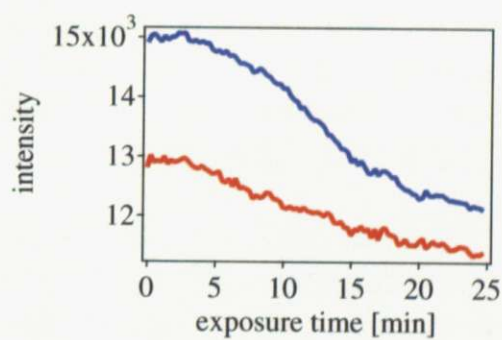


Fig. 7.7: BL-4A にて熱ダメージの影響を調べる実験における 110 (青線) と 040 (赤線) の回折強度の変化。



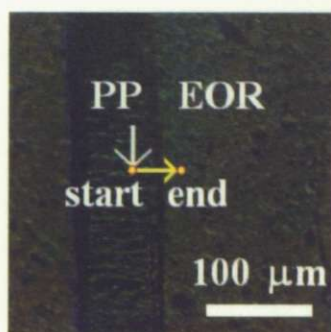


Fig. 7.8: BL-4AにてPP/EOR界面の走査測定を行った時の試料の顕微鏡像。黄色の矢印が走査した範囲を示す。

露光時間は 10 s であり、熱ダメージの影響が十分小さいとみなせる条件は満たしている。

最後に PP/EOR 界面の走査測定の結果を示す。まず試料を回転させない  $\phi = 0^\circ$  の場合について。測定した試料の顕微鏡像は Fig. 7.8 である。黄色の矢印に沿って PP 領域から EOR 領域までマイクロビーム X 線で走査した。なお、水平方向に走査することを選んだ理由は 2 つある。1 つ目は試料を回転させるゴニオメーターが BL-4A には予め設置されており、その回転軸が垂直方向だったからである。試料の回転軸と走査方向は直交していなければならない。2 つ目は水平方向のビームサイズが垂直方向より僅かに小さく、水平方向に走査した方が空間分解能が良くなるからである。

このとき各領域での WAXS 像は Fig. 7.9 のようになった。PP 領域では PP の結晶構造に由来する 4 本の回折が観察された。前述したとおり、これらの回折の指数は内側から順番に 110、040、130、111 である。一方 EOR 領域では非晶由来の幅広いリング状の散乱が観察された。EOR は非晶質なので結晶に由来する回折は現れない。また界面近傍では PP と EOR の散乱パターンを足し合わせたような WAXS 像が観察された。

次に WAXS 像の円周平均を取って 1 次元の散乱強度プロファイルを求めた。Fig. 7.9 の WAXS 像に対応する 3 つの位置での散乱強度は Fig. 7.10 のようになった。また  $1 \mu\text{m}$  刻みの散乱強度を全て並べてイメージプロットすると Fig. 7.11 となった。

同様に試料を回転させて走査測定した結果も、WAXS 像の散乱強度をイメージプロットすると Fig. 7.12 のようになった。試料の回転角  $\phi$  が  $0^\circ$  から離れるほど PP と EOR の散乱パターンが重なって見える走査領域が広くなることが予想されたが、そのような系統的な変化は見られなかった。試料を回転させた時にマイクロビーム X 線の照射位置が垂直方向にずれ、界面と平行な方向の構造の不均一性が反映されてしまったのが原因であると考えられる。

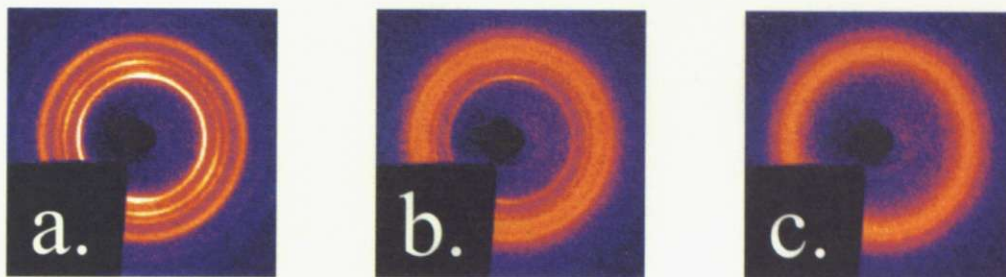


Fig. 7.9: BL-4AにてPP/EOR界面の走査測定を行った時のWAXS像。aはPP領域で測定開始地点。bは界面近傍で測定開始地点から  $29\ \mu\text{m}$  の位置。cはEOR領域で測定開始地点から  $49\ \mu\text{m}$  の位置、すなわち測定終了地点。

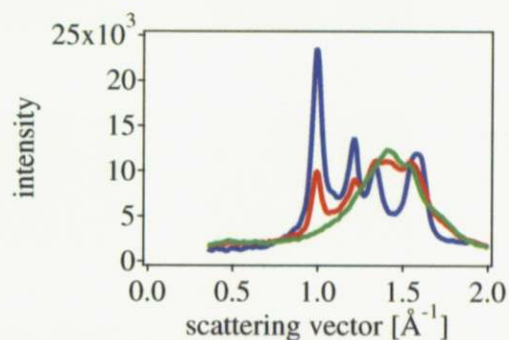


Fig. 7.10: BL-4AにてPP/EOR界面の走査測定を行った時の散乱強度。青線はPP領域で測定開始地点。赤線は界面近傍で測定開始地点から  $29\ \mu\text{m}$  の位置。緑線はEOR領域で測定開始地点から  $49\ \mu\text{m}$  の位置、すなわち測定終了地点。

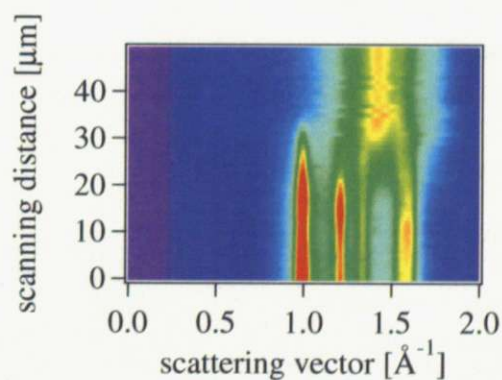


Fig. 7.11: BL-4AにてPP/EOR界面の走査測定を行った時のWAXSの散乱強度のイメージプロット。



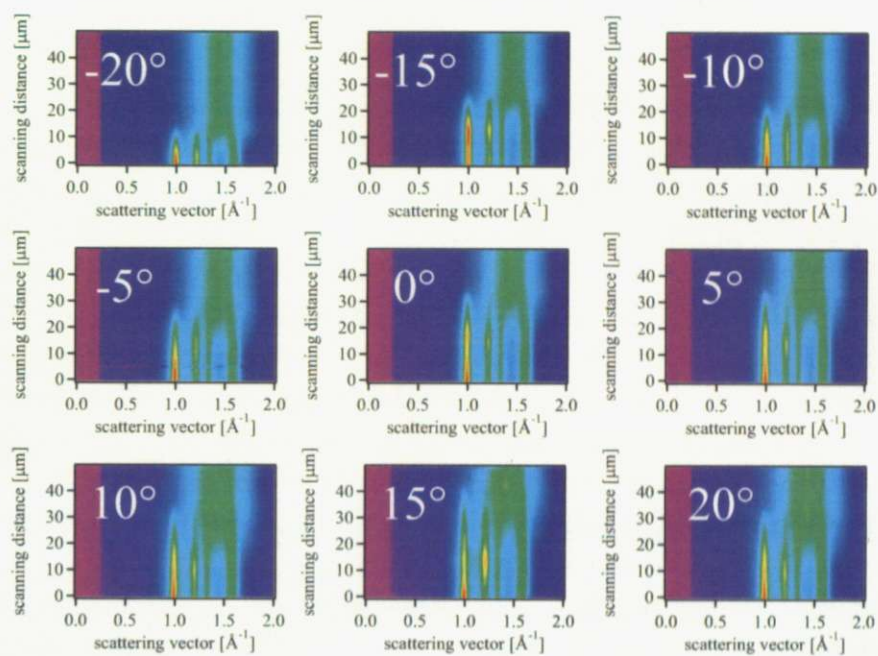


Fig. 7.12: BL-4A にて試料を回転させて PP/EOR 界面の走査測定を行った時の WAXS の散乱強度のイメージプロット。各グラフの左上に試料の回転角  $\phi$  を記してある。

## 7.2 マイクロビーム SAXS-WAXS

SPring-8 の BL45XU ではマイクロビーム SAXS-WAXS 実験を行った。予備実験としてマイクロビーム X 線のビームサイズをワイヤスキャンで評価し、X 線照射により PP が受ける熱ダメージの評価を行った。その後、PP/EOR 界面を走査しながら SAXS と WAXS の同時測定を行った。この実験結果（特に BL-4A では測定できなかった SAXS のデータ）を基に、界面近傍で PP と EOR が高次構造のオーダーでどのように混ざり合っているのかを調べた。

### 7.2.1 光学系

BL45XU は小角 X 線散乱による非結晶生物関連試料や高分子材料の構造解析を目的とする SAXS ステーションと、多波長異常分散法による生体高分子の結晶構造解析を目的とする PX ステーションという 2 つの実験ステーションを持つビームラインである。この実験では SAXS ステーションに我々自身で集光光学系を組むことで、マイクロビーム X 線散乱法の実験を行った。

このビームラインの光学系の配置を説明する [29]。まず光源はタンデム垂直アンジュレーターである。2 台のアンジュレーターが直列に並んでおり、SAXS ステーションと PX ステーションで異なる波長の X 線を同時に使用できるのが特徴である。また垂直なアンジュレーターなので発生する放射光 X 線は垂直偏光である。光源から約 35 m の地点にダイヤモンド 2 結晶分光器があり、SAXS ステーションの X 線はここで単色化される。なお、このダイヤモンド 2 結晶分光器を透過した X 線が PX ステーションで用いられる。すなわち分光器がビームスプリッターの役割も兼ねている。SAXS ステーション側は光源から約 40 m の地点に集光ミラーが設置されており、ここで X 線ビームが平行化される。なお SAXS ステーションで使用可能な X 線のエネルギー領域は 6.8 ~ 14.0 keV であるが、この実験では 10.4 keV の X 線を用いた。

光源から約 55 m の位置に実験ハッチがあり、ここに Fresnel Zone Plate（以下 FZP と略す）を用いた集光光学系を組んだ（Fig. 7.13）。まず FZP は 10.4 keV の X 線に対して焦点距離が約 200 mm である。FZP から 160 mm の位置に、直径 50  $\mu\text{m}$  の Order Selecting Aperture（以下 OSA と略す）を設置した。FZP は 1 次の回折光が 1 点に収束するように設計されており、マイクロビーム X 線が生成される。しかし FZP からは透過 X 線や高次の回折光も発生するので、それらを遮るのが OSA の役目である。さらに FZP から 190 mm の位置に直径 80  $\mu\text{m}$  の guard pinhole（以下 GP と略す）を設置した。GP は OSA が集光しない X 線を遮る際に発生した寄生散乱を止める役目を持っている。FZP から 200 mm の焦点位置には温度調節機構付きの試料ステージ（LINKAM 社の THMS600）を設置した。この実験では常温の測定のみ行ったが、今後の応用として温度制御しながらの測定も可能である。また試料

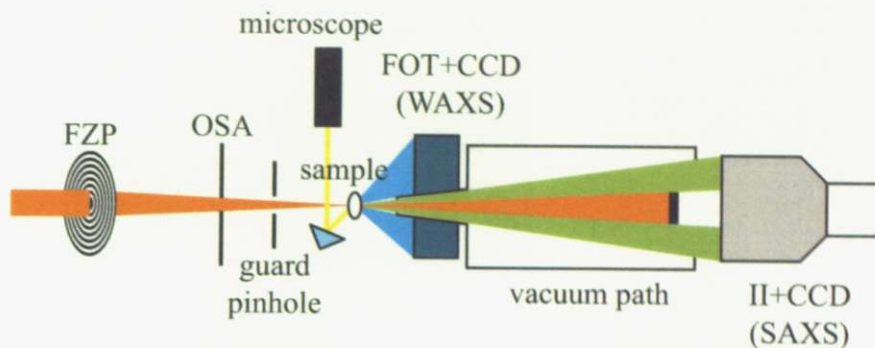


Fig. 7.13: SPring-8 BL45XU の実験ハッチ内の光学系。

ステージは試料の位置を実験ハッチ外の PC から制御可能である。試料を観察する光学顕微鏡も設置されており、マイクロビーム X 線の照射位置を確認しながら測定を行える。

SAXS-WAXS 同時測定を行うため、WAXS の検出器は Fiber Optics Taper を組み合わせた CCD 型 X 線検出器を用いた。CCD カメラの画像読み出し形式はインターライン型である。この検出器は中心部に真空パイプが通っているため、真空パイプを通り抜けた SAXS を後方の検出器で同時測定できるのが特徴である。この検出器をカメラ長 120 mm の位置に設置し、WAXS を測定した。一方 SAXS の検出器は 6-inch II+CCD を用いた。CCD カメラの画像読み出し形式はインターライン型である。この検出器をカメラ長 2300 mm の位置に設置し、SAXS を測定した。

## 7.2.2 試料

この実験では EOR を 2 枚の PP で挟んだ熱融着フィルムの断面をミクロトームで切削した試料を用いた。この試料は住友化学（株）の桜井様に提供していただいたものである。作成法としては、まず PP/EOR/PP とフィルムを 3 層に重ねて 120 °C で 4 時間熱融着した。次にミクロトームで界面と垂直に熱融着フィルムの断面を切り出した。切削した試料の厚みは 30  $\mu\text{m}$  とした。このように試料を 3 層構造にしたのは、BL-4A で用いた 2 層の試料に比べてミクロトーム切削時に界面で剥離し難くなり、試料作製が容易になるという利点があるからである。測定時にはこの試料を 2 枚の薄いマイカで挟んで試料ステージに設置した。



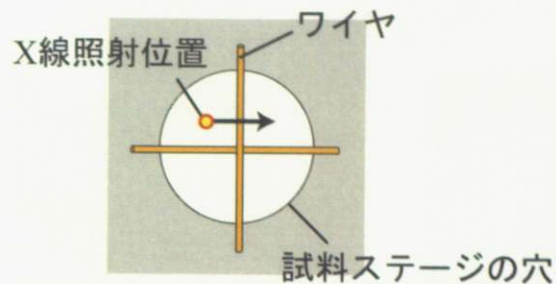


Fig. 7.14: BL45XU のワイヤスキャンにおけるワイヤの張り方と走査方法の模式図。

### 7.2.3 測定方法

まず1つ目の予備測定としてマイクロビーム X 線の試料位置でのビームサイズをワイヤスキャンで実測した。試料ステージに直径  $20\ \mu\text{m}$  の金ワイヤを十字状に張り、ナイフエッジスキャンと同様にワイヤを移動させた時の透過 X 線の強度変化を測定し (Fig. 7.14)、その微分からマイクロビーム X 線のビームプロファイル求めた。検出器にはイオンチェンバーを用いて、ワイヤの走査は  $1\ \mu\text{m}$  刻みで行った。

2つ目の予備測定として X 線照射による PP の熱ダメージの評価を行った。BL-4A では WAXS の回折強度の減少から露光時間の限界を見積もったが、この実験では SAXS に現れるラメラ長周期構造のピーク強度の減少に着目した。これは局所的な温度上昇で PP の構造が壊れる場合、高次構造であるラメラ長周期構造が結晶のパッキング構造より先に壊れると考えられるからである。II+CCD の1回の露光時間を  $5\ \text{s}$  として、 $12\ \text{s}$  間隔で 30 回測定を行った。この予備測定では露光時間以外も X 線を照射し続けた。

次に PP/EOR 界面をマイクロビーム X 線で走査する本測定を行った。界面と垂直な方向に  $1\ \mu\text{m}$  刻みで  $75\ \mu\text{m}$  試料を動かして (Fig. 7.15)、界面近傍で PP から EOR にかけて SAXS と WAXS が変化する様子を同時測定で観察した。II+CCD (SAXS) の1回の露光時間は  $60\ \text{s}$  で、FOT+CCD (WAXS) の1回の露光時間は  $1\ \text{s} \times 50\ \text{frame}$  とした。この本測定では露光時間以外 (試料の移動時間など) は X 線を止めて、試料の熱ダメージを最小限に抑えた。また PP/EBR 界面についても同様の走査測定を行った。PP/EOR 界面の結果と比較することで、EOR と EBR の分岐鎖長の違いが界面構造に及ぼす影響を考察した。

### 7.2.4 測定結果

まずワイヤスキャンの測定結果を示す。ワイヤを水平方向に動かした時の透過 X 線の強度変化と、それを微分して得られるビームプロファイルは Fig. 7.16 のようになった。ワイヤスキャンの場合には強度変化を微分すると、ワイヤが X 線を遮る過

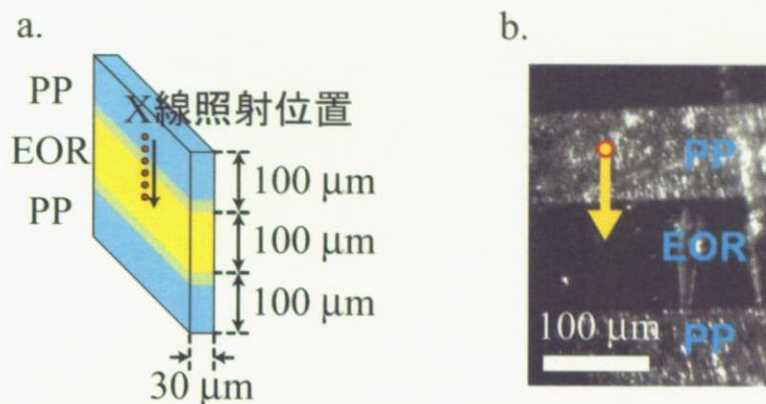


Fig. 7.15: BL45XU の PP/EOR 界面測定における試料。a は試料の形状および走査方法の模式図、b は試料の顕微鏡像。

程で負の方向に、X 線から抜け出す過程で正の方向に、ビームプロファイルが合わせて 2 回現れる。ビームサイズを FWHM で定義すると、マイクロビーム X 線の水平方向のビームサイズは  $12 \mu\text{m}$  となった。同様に垂直方向の強度変化とビームプロファイルは Fig. 7.17 のようになり、マイクロビーム X 線の垂直方向のビームサイズは  $5 \mu\text{m}$  となった。

次に X 線照射による PP の熱ダメージの評価実験について測定結果を示す。まず測定開始直後と 6 分後の SAXS 像は Fig. 7.18 のようになった。X 線を 6 分間照射し続けたが、ラメラ長周期構造のピーク強度にあまり変化はないように見える。次に SAXS 像の円周平均を取って散乱強度プロファイルを求めた。12 s 刻みの散乱強度を全て並べてイメージプロットすると Fig. 7.19 のようになった。 $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  近傍の散乱強度の大きい部分がラメラ長周期構造のピークである。さらに、このピークの散乱強度を照射時間に対してプロットすると Fig. 7.20 のようになった。やはり時間経過に伴う誤差範囲を超えた強度減少は確認できない。以上よりこの実験では少なくとも 300 s 程度ある 1 点に X 線を照射しても、熱ダメージによる PP の高次構造の崩壊は十分小さいことが分かった。

Figure 7.15 のように  $1 \mu\text{m}$  刻みで垂直方向に走査する場合、マイクロビーム X 線の垂直方向のビームサイズは  $5 \mu\text{m}$  なので、ある地点に最低 5 回は X 線が照射されることになる。すると走査測定における 1 回の露光時間は  $300 \div 5 = 60 \text{ s}$  以内にする必要がある。走査測定の実際の露光時間は 60 s であり、熱ダメージの影響は十分小さいとみなせる条件を満たしている。

最後に PP/EOR 界面と PP/EBR 界面の走査測定の結果を示す。まず PP/EOR 界面について。Figure 7.15 の顕微鏡像にある黄色の矢印に沿って、PP 領域から EOR 領域までマイクロビーム X 線で走査した。なお垂直方向のビームサイズの方が水



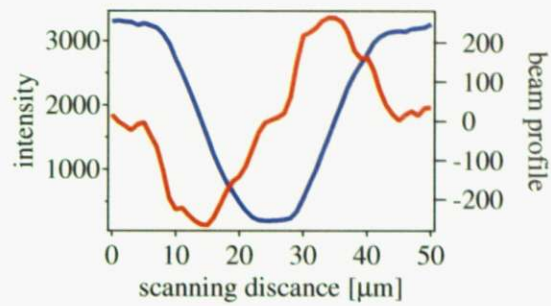


Fig. 7.16: BL45XU のワイヤスキャンにおける水平方向の透過 X 線の強度変化（青線）とマイクロビーム X 線のプロファイル（赤線）。水平方向の FWHM は  $12\ \mu\text{m}$  であった。

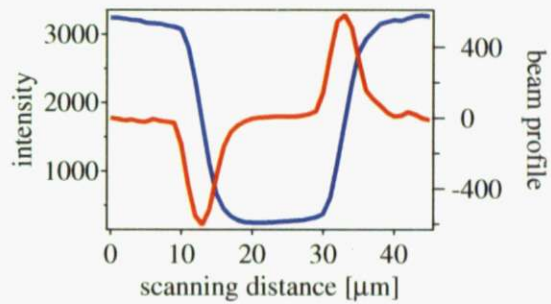


Fig. 7.17: BL45XU のワイヤスキャンにおける垂直方向の透過 X 線の強度変化（青線）とマイクロビーム X 線のプロファイル（赤線）。垂直方向の FWHM は  $5\ \mu\text{m}$  であった。

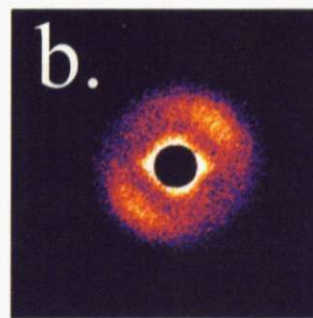
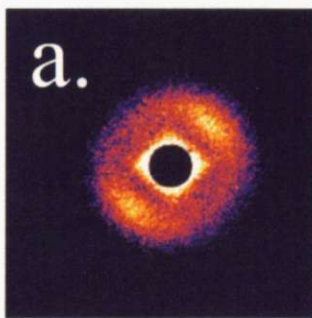


Fig. 7.18: BL45XU の熱ダメージ評価実験。a は測定開始直後の SAXS 像、b は 6 分後の SAXS 像。

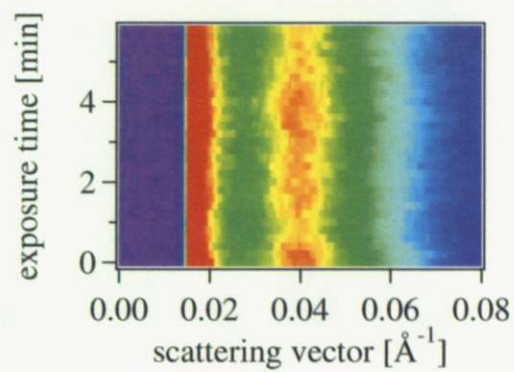


Fig. 7.19: BL45XU の熱ダメージ評価実験における SAXS 散乱強度のイメージプロット。

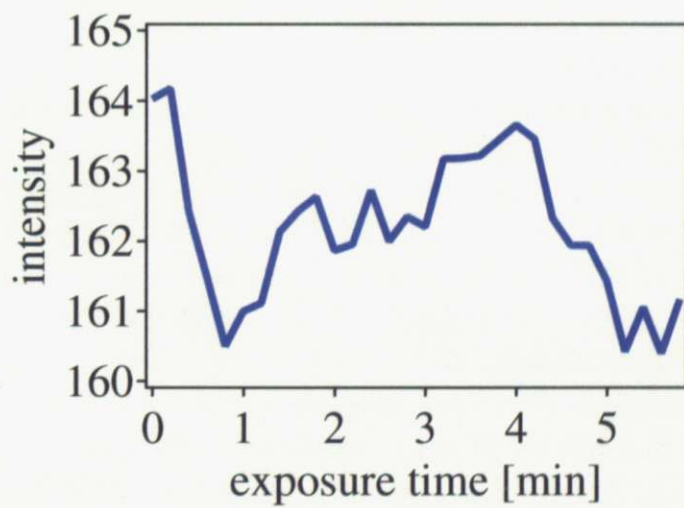


Fig. 7.20: BL45XU の熱ダメージ評価実験におけるラメラ長周期構造のピーク強度の時間変化。

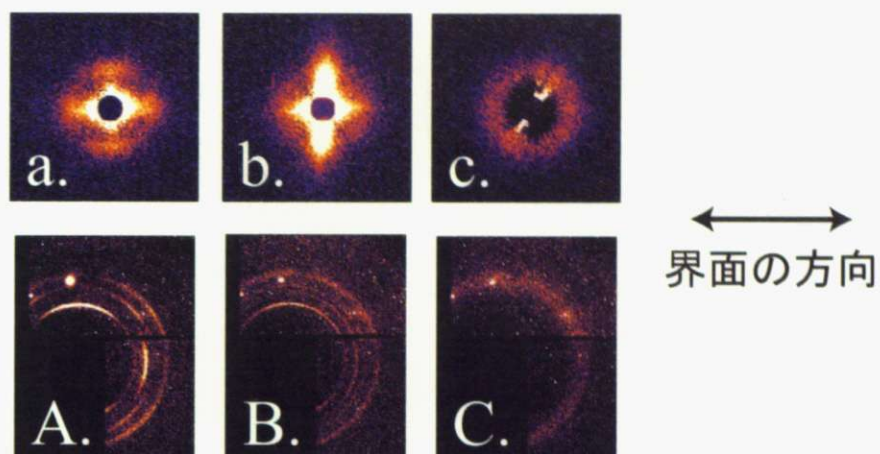


Fig. 7.21: BL45XU の PP/EOR 界面走査測定における SAXS 像 (a,b,c) と WAXS 像 (A,B,C)。a と A は PP 領域で測定開始位置から  $29\ \mu\text{m}$  の位置。b と B は界面近傍で測定開始位置から  $49\ \mu\text{m}$  の位置。c と C は EOR 領域で測定開始位置から  $59\ \mu\text{m}$  の位置。

平方向より小さく走査測定の空間分解能が良いため、垂直方向に走査することを選んだ。

このとき各領域での SAXS 像と WAXS 像は Fig. 7.21 のようになった。WAXS 像については、PP 領域で結晶パッキング構造に由来する 4 本の回折が観察され、EOR 領域に移動するのに伴い非晶由来の幅広いリング状の散乱に変化していった。これは BL-4A の測定結果と同じである。各領域の WAXS の散乱強度プロファイルは Fig. 7.22 のようになった。SAXS 像については、PP 領域で 4 方向にラメラ長周期構造のピークが観察された。これは PP で親ラメラと娘ラメラがクロスハッチ構造を形成していることを示す。EOR 領域では幅広いリング状の散乱が観察された。これは EOR の分岐鎖がない微小領域でポリエチレンと同じようにラメラ構造が形成されており、その微小なラメラ構造がランダムな方向を向いて EOR 内に分布しているためだと考えられる。そして界面近傍では、界面と垂直な方向にストリーク状の強い散乱が現れた。各領域の SAXS の散乱強度プロファイルを求めると Fig. 7.23 のようになった。また界面近傍での SAXS 像の  $1\ \mu\text{m}$  刻みでの変化を Fig. 7.24 に示す。

これに対して PP/EBR 界面では、各領域の SAXS 像と WAXS 像が Fig. 7.25 のようになった。PP/EOR 界面との大きな違いは界面近傍でも界面と垂直な方向のストリーク状の強い散乱が現れないことである。

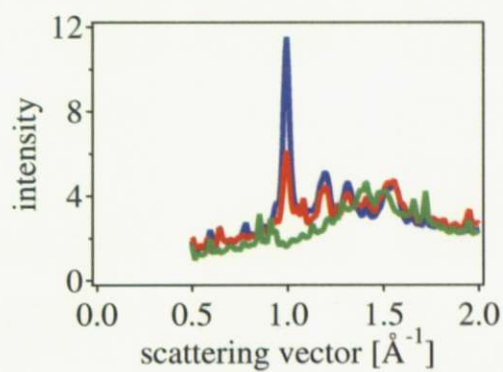


Fig. 7.22: BL45XU の PP/EOR 界面走査測定における各領域の WAXS の散乱強度プロフィール。青線が PP 領域、赤線が界面近傍、緑線が EOR 領域である。

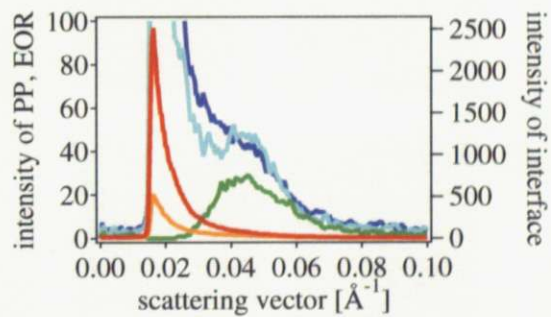


Fig. 7.23: BL45XU の PP/EOR 界面走査測定における各領域の SAXS の散乱強度プロフィール。PP 領域の水平方向が青線、垂直方向が水色の線、界面近傍の水平方向が橙線、垂直方向が赤線、EOR 領域が緑線。



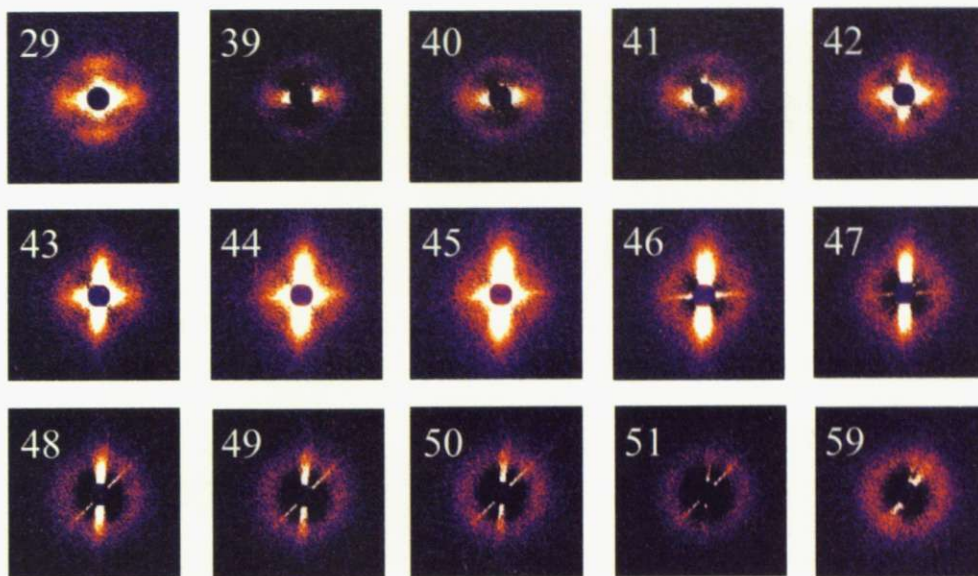


Fig. 7.24: BL45XU の PP/EOR 界面走査測定における界面近傍の SAXS 像。各散乱像の左上の数字は測定開始位置からの距離を表す。距離の単位は  $\mu\text{m}$  である。

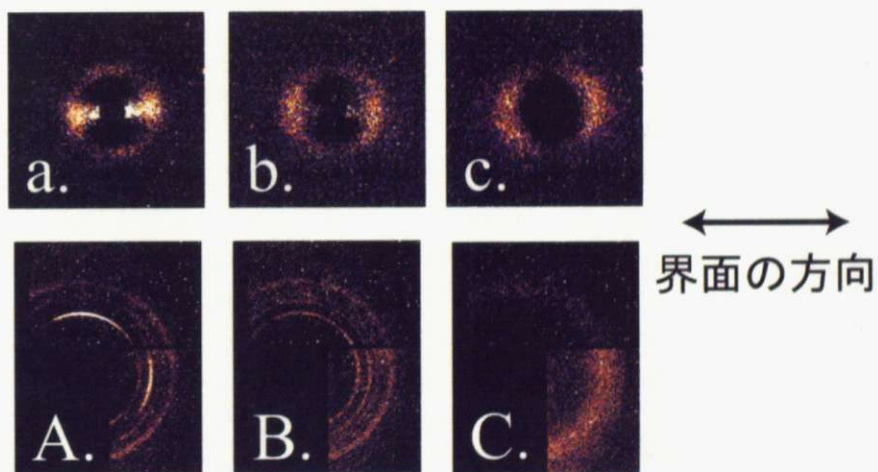


Fig. 7.25: BL45XU の PP/EBR 界面走査測定における SAXS 像 (a,b,c) と WAXS 像 (A,B,C)。a と A は PP 領域で測定開始位置から  $29 \mu\text{m}$  の位置。b と B は界面近傍で測定開始位置から  $39 \mu\text{m}$  の位置。c と C は EBR 領域で測定開始位置から  $49 \mu\text{m}$  の位置。