

●ラボ用 X 線回折装置を用いた小角 X 線散乱測定の見直し

Small-angle X-ray scattering analysis using laboratory equipment for X-ray diffraction

飯田 美樹
Miki Iida

Key Word : SAXS, scattering, microphase separation

1 はじめに

SAXS (Small-angle X-ray scattering, 小角 X 線散乱) は、数 nm ～数百 nm 程度の構造に照射された X 線が小さな角度で散乱する現象を観測する分析手法であり、微粒子分散体や高分子マイクロ相分離などを非破壊で分析できるという特徴をもつ。SAXS の測定には高輝度の X 線源を用いた大型放射光施設を利用することが多いが、大型放射光施設までのアクセスが不便であったり、利用時間に限りがあるために測定数を限定する必要があったりと気軽に測定できるものではない。そこで、ラボ用 X 線回折 (XRD) 装置を用いた SAXS 測定を試み、大型放射光施設で観察される結果や顕微鏡を用いた観察結果と比較して妥当な結果が得られるのかを検証することにした。

サンプル中の電子密度分布に周期的な構造があるとき、X 線の散乱は、X 線の波長を λ 、構造間距離を d 、散乱角 2θ とすると、

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

となるときに検出される散乱強度が強くなる (Bragg の条件)。X 線の波長が一定のとき、大きな構造ほど散乱角は小さくなる関係にある。SAXS 測定が対象とする散乱角は一般的に $2\theta < 5^\circ$ 程度であり、構造の大きさとして 1～100nm 程度である。このような微小サイズの構造を分析する他の手法としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査プローブ顕微鏡 (SPM) による観察が挙げられるが、これらはサンプルのごく一部の断面や表面を観察しているに過ぎないのに対し、SAXS ではより広範囲にバルクの平均的な構造を評価できることを特長とする。

2 分析の原理

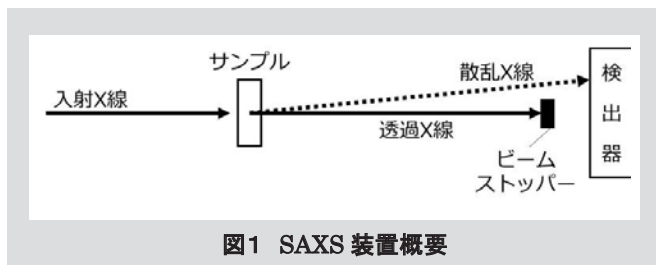


図1 SAXS 装置概要

図 1 に SAXS 測定装置の概要を示す。サンプルに X 線を照射すると、その多くは透過するが、サンプルの電子密度分布を反映した散乱 X 線もわずかに発生する。散乱 X 線のパターンは、サンプル中に存在する構造の形状や大きさ、構造間距離を反映して変化するため、逆に検出された散乱 X 線のパターンを解析することによりサンプルの構造を推定するというのが SAXS 測定の意図するところである。なお透過 X 線は非常にエネルギーが高く検出量が飽和する、あるいは検出器を損傷させるおそれがあるため、ビームストッパーの設置等、検出器に透過 X 線が入射されない工夫を施す。

Bragg の式(1)から、同じサンプルでも X 線の波長が変化すると散乱角は変化する。SAXS 測定結果について縦軸に散乱 X 線強度をプロットするとき、横軸が散乱角では装置の X 線波長が異なる場合の結果を比較することが難しい。そこで SAXS 測定の結果は以下に定義される散乱ベクトル (図 2) の大きさ q (式 2) を用いて解析することが多い。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

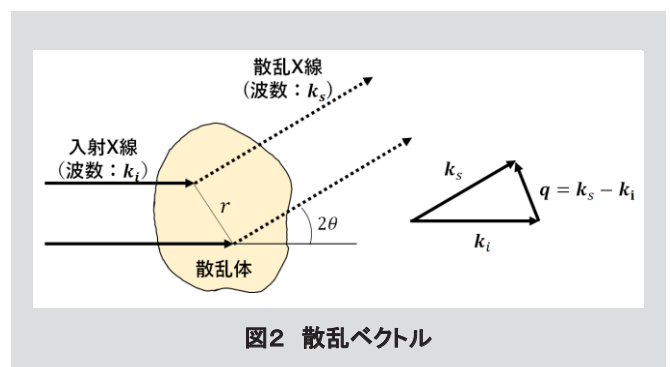


図2 散乱ベクトル




東亜合成株式会社 R & D 総合センター 基盤技術研究所

Base Technology Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

3 実験

SAXS 測定の対象となるものの一つとして、高分子のマイクロ相分離構造が挙げられる。異種の高分子鎖が共有結合で連結した一次構造をもつブロック共重合体やグラフト共重合体は、同種高分子鎖同士で凝集相を形成するものの、異種高分子鎖との共有結合の存在により巨視的に相分離することができず、分子鎖の広がり程度のサイズのマイクロドメイン構造を形成する¹⁾。マイクロドメインの形態として球、シリンダー、ラメラ等があり、規則正しく配列された構造を SAXS 測定するとピーク位置に特有のパターンを示すことが知られている。表 1 に相分離構造と散乱パターンの一例をまとめる。

表1 ミクロ相分離構造と散乱パターン例

相分離構造	ピーク位置(q)の比
球 	1 : $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$...
シリンダー 	1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$...
ラメラ 	1 : 2 : 3 : 4 ...

ここで、当社現有のラボ用 XRD 装置の光学系を図 3 に示す。X 線発生器と検出器はゴニオメーターで作動し、XRD 測定時にはサンプルをそれらの間に設置して反射法で回折角を測定する。SAXS 測定のためには X 線発生器をサンプルに対し鉛直方向に固定し、サンプル下部に配置した検出器をゴニオメーターで作動させ散乱 X 線をスキャンする。大型放射光施設と比較して X 線源の輝度が低いため、検出感度はより低くなる。しかし、社内所有装置であることによるアクセスの良さ、利用時間の自由度の高さというメリットは大きいため、どの程度の精度で SAXS 測定できるのかを確認することを目的として本研究を実施した。

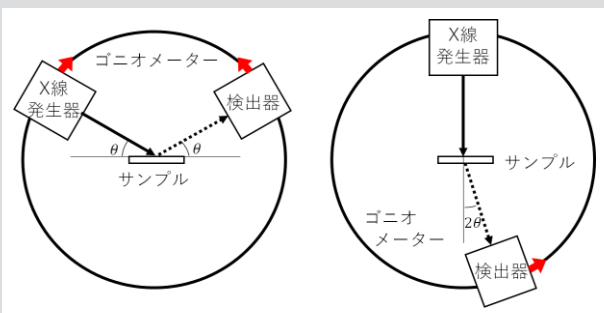


図3 ラボ用 XRD 装置の光学系
XRD 測定時(左)と SAXS 測定時(右)

3.1 サンプル

測定対象としてマイクロ相分離構造の形成が期待されるブロックポリマーを採用した。セグメントは Hard-Soft-Hard のトリブロックとなっており、表 2 にその概要を示す。ポリマーを溶剤に溶解して平らな容器に入れ、室温で 5 日間キャストした後、加熱真空乾燥 (No. 1、2 は 175°C、No. 3、4、5 は 140°C) し、徐冷することで膜厚 1mm のサンプルを得た。

表2 サンプル

No.	Soft	Hard	Hard / Soft / Hard (重量比)	相対分子量
1	BA	ACMO	10 / 80 / 10	中
2	BA	ACMO	10 / 80 / 10	大
3	BA	MMA	10 / 80 / 10	小
4	BA	MMA	10 / 80 / 10	中
5	BA	MMA	25 / 50 / 25	小

BA : Butyl Acrylate

ACMO : Acryloylmorpholine

MMA : Methyl Methacrylate

3.2 SPM 測定

サンプルをマイクロトームで切削して得られた精密断面を SPM で測定することによりマイクロ相分離構造を観察した。SPM 装置はオックスフォード・インストルメンツ製 MFP-3D Infinity を用いてタッピングモードで測定し、位相像を取得した。カンチレバーは AC-160TS-C3 (共振周波数 300-400 kHz, バネ定数 27N/m)、Target point を 1.0V とし、斥力領域 (Phase < 90°) にて測定した。

3.3 ラボ用 XRD 装置による SAXS 測定

ブルカー・ジャパン製 XRD 装置 D8 ADVANCE を用いて SAXS 測定した。X 線源は Cu K α ($\lambda=0.154\text{nm}$)、40kV、40mA、Göbel mirror を用いた平行光とし、線幅を 0.05mm とした。検出器は LYNXEYE 一次元検出器、カメラ長 0.28m であり、0.05mm スリットを用いた。露光時間は $0.1 \leq 2\theta \leq 0.4$ では 12s/step、 $0.4 < 2\theta \leq 1.0$ では 128s/step とした。データ間隔は、 $0.1 \leq 2\theta \leq 0.7$ では 0.01° 、 $0.7 < 2\theta \leq 1.0$ では 0.02° とした。

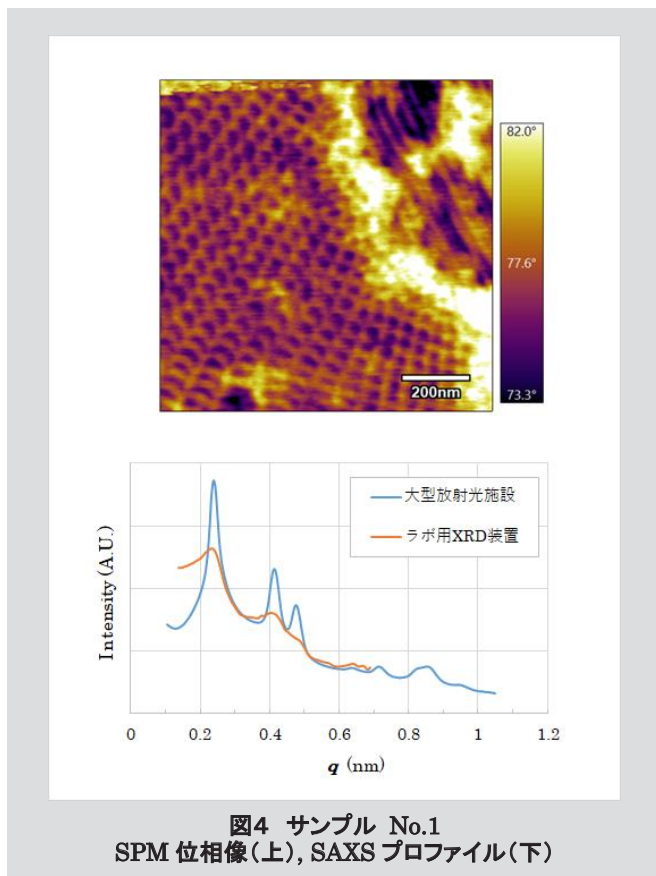
3.4 大型放射光装置による SAXS 測定

あいちシンクロトロン光センター (AichiSR) の BL8S3 を

用いて SAXS を測定した。X 線源は $\lambda=0.150\text{nm}$ 、ビームサイズは $0.32\times 0.57\text{mm}$ であり、露光時間は 120s とした。検出器は R-AXIS 二次元検出器を用い、カメラ長 4m、ピクセルサイズ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ とした。

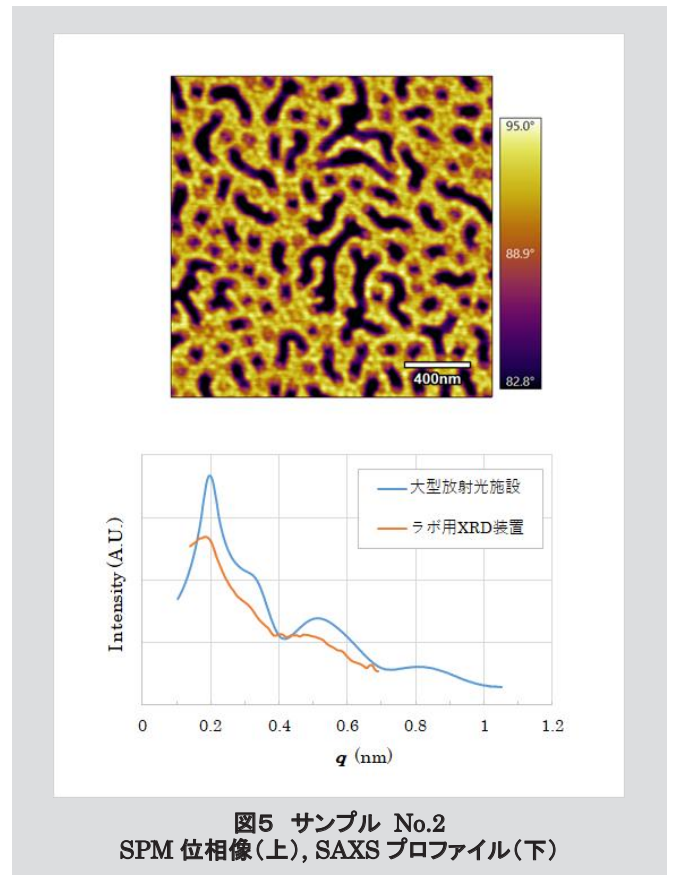
4 結果

図 4～8 にサンプルの SPM 位相像と SAXS プロファイルを示す。SPM 位相像とは、探針と試料の相互作用により探針の振動の位相ずれを反映したものであり、サンプルの粘弾性の違いによって位相ずれの大きさは変化する。サンプルが硬い場合は位相ずれが小さく、より軟らかい場合は位相ずれが大きくなる。図に示した SPM 位相像においては、色が明るい部分は位相ずれが大きいことを表すためより軟らかく、暗い部分は位相ずれが小さいことを表すためより硬いということを示唆している。SAXS プロファイルはサンプル測定値からブランク測定値を差し引いたものである。



サンプル No.1 (図 4) は SPM 位相像より直径 30nm 程度のより硬い球状の構造と棒状の構造が見られることから ACMO セグメントがシリンダー構造を形成していると判断した。SAXS プロファイルは、測定装置が違って横軸 q に対

するピーク位置はよく一致しており、ラボ用 XRD 装置による測定でも大型放射光施設による測定と矛盾しないデータが得られた。1st・2nd・3rd ピークまで確認でき、その q 値の比 ($1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$) からもシリンダー構造の散乱パターンであることが確認できた。



サンプル No.2 (図 5) は No.1 のモノマーの種類と組成比は同じとし、分子量を大きくしたものであるが、SPM 位相像から ACMO セグメントが島、BA セグメントが海となる不均一な形状の海島構造が確認された。シリンダー構造と球状構造の間のような構造とも見える。No.1 と同じモノマー組成比にも関わらずマイクロドメイン形状が違うのは、分子量や分子量分布が違うことが原因である可能性がある。また完全な球状構造ではなく不均一な形状となっていることから、熱アニール時間が不足している等、相分離構造が安定化する前に取り出したサンプルである可能性もある。球状の島の直径は 70nm 程度あり、構造間距離は 100nm 前後であった。SAXS プロファイルにおいては、ラボ用 XRD 装置では 1st ピーク位置は大型放射光施設の結果とよく一致しているものの、2nd ピーク以降は不明瞭であった。

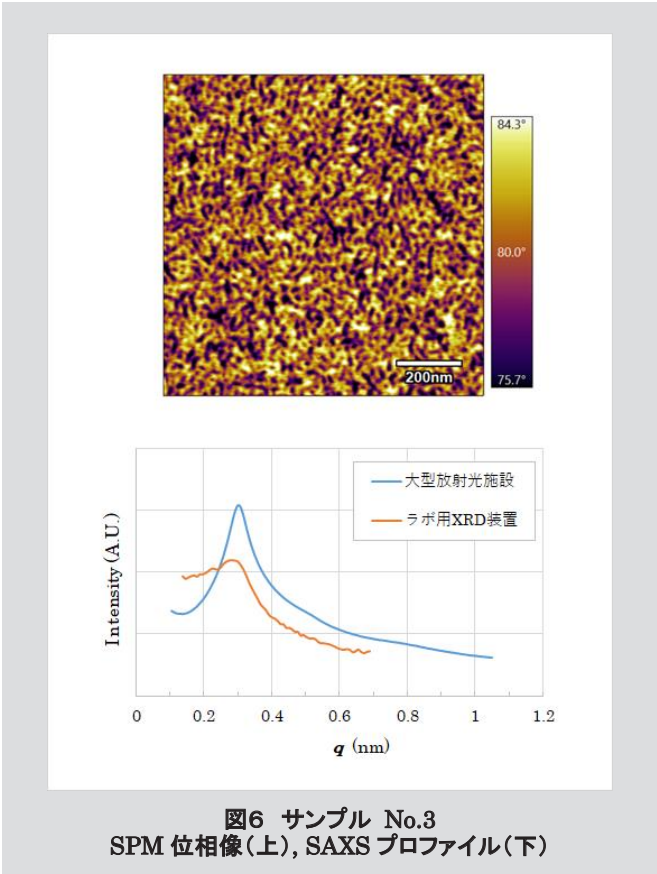


図6 サンプル No.3
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

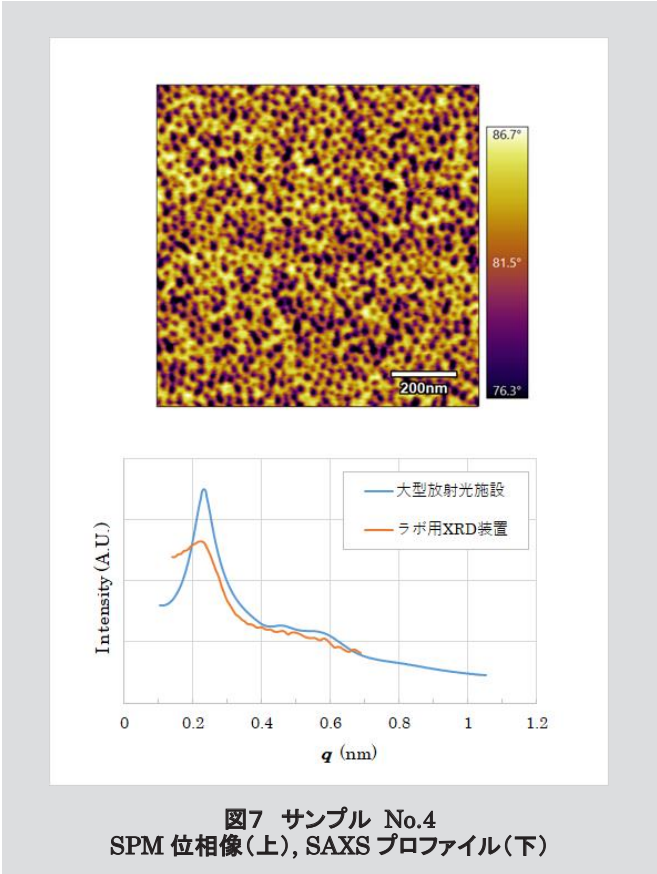


図7 サンプル No.4
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

サンプル No.3 (図6)、No.4 (図7) は SPM 位相像から MMA セグメントが島となる球状に近い海島構造であることが確認された。球状構造は一部連結しているようにも見える。マイクロドメインサイズは直径 20nm 前後であり、No.3 よりも No.4 の方がやや大きく、ドメイン間隔も大きい。No.4 は No.3 と同じモノマー組成でより分子量が大きいものであり、それにともないマイクロドメインサイズも大きくなっているものと考えられる。SAXS プロファイルは 1st ピーク位置は大型放射光施設とラボ用 XRD 装置とでよく一致していた。それより広角側のピークは不明瞭であり、 q 比を用いて相分離構造の形状を推定することはできなかった。

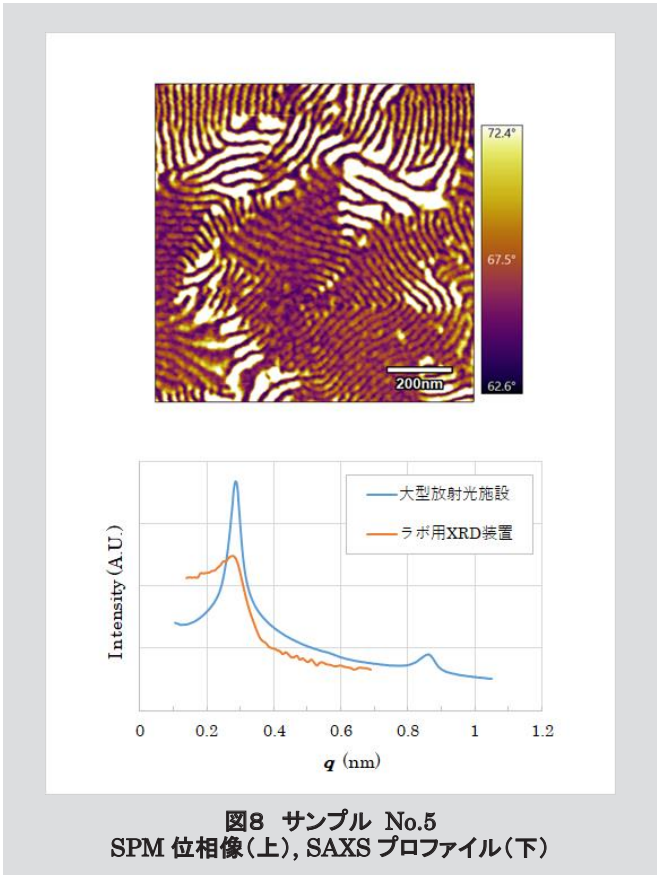


図8 サンプル No.5
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

サンプル No.5 (図8) は SPM 位相像よりラメラ構造であることが確認された。大型放射光施設での SAXS プロファイルにおいて q 比が 1 : 3 の位置に明瞭なピークが出現していることからマイクロ相分離構造がラメラ構造であることが示唆された。2nd ピークが不明瞭であるが、これは二元系ブロックポリマーにおいて体積分率 $\phi=0.5$ であるため 2nd ピークが消滅したものと考えられる²⁾。ラボ用 XRD 装置での SAXS プロファイルは 1st ピークのみ出現しそれより広角側には明瞭なピークが現れなかった。

どのサンプルにおいても、ラボ用 XRD 装置での SAXS プロファイルは広角側になるほど、大型放射光施設による測定では見られたピークが見られないという傾向があった。サンプルにもよるが、 q 値にして 0.4 以上程度の領域ではピークが不明瞭となる。これはサンプルに照射する X 線の輝度の違いによると考えられる。つまり、ラボ用 XRD 装置では照射 X 線の輝度がより弱いため、その散乱 X 線はさらに弱く、ノイズに対し十分なシグナルが得られなかったと考えられる。広角側のシグナルはラボ用 XRD 装置での露光時間を長時間化しても現れなかったことから、前述の推察を裏付けることができる。広角側のシグナルが得られない場合、1st ピークと 2nd ピークの出現する q 値の比からマイクロ相分離構造の形状を推察することが困難となる。

構造の大きさを推定する手法として Guinier の法則を利用した解析が知られているが、この手法は構造の回転半径を R_g としたとき $q < 1/R_g$ を満たす小角領域で成り立つ³⁾。サンプルの構造が $R_g = 10$ nm であると仮定した場合、 $q < 0.1$ の領域の散乱 X 線を検出する必要がある。しかしラボ用 XRD 装置での測定の場合、 q が 0.14 程度より小角の領域においては、プロットの形状に測定再現性がないことがわかった (図 9)。これは、 $q < 0.14$ の領域においては透過 X 線が散乱 X 線に対し大過剰に存在するため、検出誤差が大きくなるものと考えられる。マイクロ相分離構造のサイズとして 10 nm 以上のものを扱う場合が多いことを考慮すると、ラボ用 XRD 装置では Guinier の法則による構造の大ききの推定は困難であると判断した。一方、大型放射光施設においては q が 0.05 程度の小角領域でも測定再現性があるようだった。大型放射光施設ではカメラ長がより長い為、より小角側での測定が可能であるものとする。

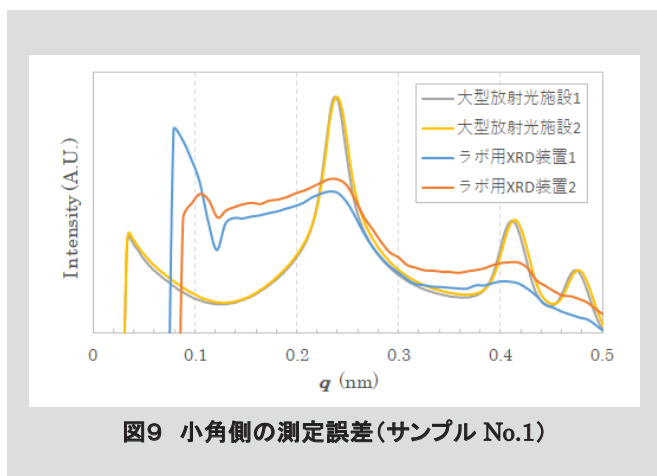


図9 小角側の測定誤差(サンプル No.1)

サンプル No.1~5 について、1st ピーク位置 q_1 を用いて式

3にてドメイン間隔 D を推定した。また、2nd ピーク位置 q_2 が $0.1 < q_2 < 0.4$ の位置に出現した場合はマイクロ相分離構造の形状推定のため q_2/q_1 比を計算した。計算結果を表 3 にまとめる。

$$D = 2\pi / q_1 \quad (3)$$

ドメイン間隔 D についてはラボ用 XRD 装置の測定結果と大型放射光施設の測定結果で同様の値となり、分子量の違いによる D の大小関係はサンプル No.1 < No.2, No.3 < No.4 と矛盾しない結果となった。 D の絶対値が SPM 観察で得られたドメイン間隔の大きさと一部違うのは SPM 測定がごく局所的な観察であるのに対し、SAXS 測定ではバルク全体の様々な周期構造が重なって検出されるという特性の違いによるものと考えている。

表3 SAXS 解析結果

No.	ラボ用XRD装置		大型放射光施設		相分離構造
	D (nm)	q_2/q_1	D (nm)	q_2/q_1	
1	26	1.71	26.3	1.73	シリンダー
2	33	1.63	31.7	1.62	-
3	21	-	20.8	1.66	-
4	27	-	27.2	1.97	-
5	22	-	22	2.11	ラメラ

5 まとめ

高分子マイクロ相分離構造についてラボ用 XRD 装置による SAXS 測定を行い、その有用性を確認した。大型放射光施設での測定結果と比較し、ピークの感度は劣るものの 1st ピーク位置は一致し、ドメイン間隔の大きさを評価できることがわかった。ラボ用 XRD 装置で測定解析できる範囲としては $0.14 < q < 0.4$ 程度であり、構造の大きさにして 15~60nm 程度である。 q が 0.14 以下の場合には透過 X 線の影響が大きく、 q が 0.4 以上の場合にはノイズの影響が大きくサンプルによってはピークが出現しない場合があった。測定可能な範囲は限られているものの、まずラボ用 XRD 装置で測定し、サンプルを選定してから大型放射光施設で測定するという利用も可能である。本検討の測定条件ではラボ用 XRD 装置での測定時間は 1 サンプルあたり 1 時間半程度と大型放射光施設での測定時間よりも長くなったが、オートサンプラーを利用でき、かつ社内で所有している装置へのアクセスの良さを考慮するとラボ用 XRD 装置の利用価値は高い。今回は

現有 XRD 装置を利用したが、SAXS 測定専用のラボ型装置もいくつか市販されているため、より詳細な分析を要する場合はそれらの利用も視野に入れたい。

引用文献

- 1) 高分子学会, “新高分子実験学 6 高分子の構造(2) 散乱実験と形態観察”, 共立出版 (1997) p.214.
- 2) 橋本竹治, “X 線・光・中性子散乱の原理と応用” 付録, 講談社 (2017) p.411.,
<https://www.kspub.co.jp/download/4241b0f4b627591a1589f815c46138fc2bbbfd8.pdf>, (参照 2023-09-22)
- 3) 雨宮慶幸, 篠原佑也, “X 線小角散乱の基礎と今後の展開”, Journal of the Japanese Society for Synchrotron Radiation Research (JSSRR), Vol.19, No.6 (2006),
<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/19/p338.pdf>, (参照 2023-09-22)