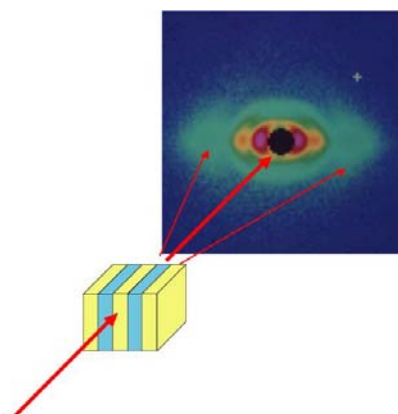


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-1. 基本物性の評価法
小項目	2-1-6. 結晶・高次構造

概要（200字以内）

高分子鎖のコイルは数十ナノメートル程度の広がりを持つが、それらが集合して形成する結晶や高次構造もまた、同程度の長さスケールを持つ場合が多く、それらを利用したナノテクノロジー材料が注目されている。このようなナノ構造の評価にはX線や中性子線の小角散乱法が有効であり、近年は線源強度の増大によりGI-SAXSやマイクロビームSAXSなど、新しい方法が開発され、ナノテクノロジーの発展に寄与している。



現状と最前線

高分子材料の結晶構造や高次構造はその物性や機能と密接に関連しており、材料やデバイスの性能向上のためには、結晶・高次構造の正確な評価を欠くことはできない。特に高分子の結晶/非晶構造、ブロックあるいはグラフト共重合体のマイクロ相分離構造、ゲル、ミセルなどはナノメートルオーダーの高次構造を形成するため、近年これらに様々な機能を付与することによりナノテクノロジー材料としても注目を集めている。これらナノ構造の評価方法は、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡 (SPM) による顕微鏡観察とX線や中性子線による小角散乱法 (small-angle scattering) とに大別できる。前者は局所構造の実空間観察、後者は逆空間における統計的構造解析という相補的な手法であり、両者を併用することが望ましい。近年それぞれの方法で目覚ましい技術的発展があり、ナノテクノロジーの進歩に貢献しているが、ここでは小角散乱法に注目して解説する。

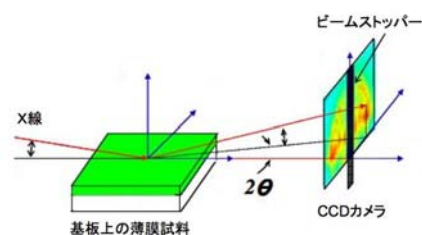


図1 GI-SAXSの光学系

2006年7月に京都で第13回小角散乱国際会議が開催され、過去最高の参加者数と発表論文数を記録した。中でも注目されるのは、多層膜ミラーを用いた集光系やSPring8などのシンクロトロン放射光による高強度のX線を用いた斜入射X線小角散乱法 (Grazing Incidence Small

Angle X-ray Scattering: GI-SAXS) とマイクロビーム SAXS の新技法である。

GI-SAXS は図 1 に示すように、基板上に作製した薄膜試料に対し X 線を斜め (通常、全反射臨界角の 2-3 倍程度の入射角を用いる) に入射し、反射された X 線の強度分布をイメージインテンシファイアと CCD カメラで検出する。GI-SAXS では直射ビームに加え、鏡面反射を止めるビームストッパーも必要となる。GI-SAXS によれば厚さ数十ナノメートルの薄膜試料からでも十分な散乱パターンを得ることができ、薄膜内の構造、特に面内方向のナノ構造の解析に有効である。近年パターンドメディアのテンプレートとしてブロック共重合体の薄膜が注目されているが、そういったマイクロドメイン構造やナノ多孔体、ポリマーブラシ、分子集合体などの構造解析に応用することができる。ただ、通常の SAXS とは異なる幾何学的配置をとるため、構造解析には専用の散乱理論が必要となる。これとよく似た手法の X 線あるいは中性子反射率測定法では、鏡面反射を測定することにより、薄膜の厚さ方向の構造解析が可能である。

通常の SAXS 測定に用いる X 線ビームのサイズは 0.5 ミリ程度であり、これより大きいサイズの試料が必要である。しかし、SPring8 のビームライン BL40XU のマイクロビーム SAXS ではヘリカル・アンジュレーターと 2 枚の全反射ミラーにより得られた超高強度準単色のビームを 5 ミクロンのピンホールで絞り、なおかつ小角散乱を得るのに十分な入射 X 線強度を確保できる。ビームサイズが小さいため、髪の毛 1 本の中の構造を調べることや、ブロック共重合体の厚さ 20 ミクロンの切片から単結晶パターン状の散乱像を得てマイクロ相分離構造を解析することも可能である。

小角中性子散乱 (SANS) もブロック共重合体のマイクロ相分離構造やゲルやミセルの構造解析に多用されているが、最近ではブロック共重合体のリビング重合過程の時間分解測定によってブロック鎖の成長から、マイクロドメインの生成・発展過程まで追うことができるようになった。現在、J-PARC (大強度陽子加速器計画) の主要施設として大強度パルス中性子源を持つ中性子利用施設の建設が平成 20 年度の稼働開始を目指して進められており、SANS による高分子研究の飛躍的な発展が期待されている。

(参考 URL) <http://www.spring8.or.jp/ja/>
<http://j-parc.jp/>

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
J-PARC 大強度中性子源による高速時間分解 SANS 測定
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
X 線および中性子散乱における超小角、小角、広角散乱のシームレス測定による階層構造の解析

キーワード

SAXS、SANS、GI-SAXS、マイクロビーム SAXS、SPring8、J-PARC

(執筆者: 長谷川 博一)