

## 物材機構・材料研

### 蛍光X線顕微鏡で動画撮影

100万画素を0.1秒で取得

材料、環境などの反応分析に応用

物質・材料研究機構材料研究所の高輝度光解析グループの桜井健次ディレクターらは、動画撮影が可能な蛍光X線顕微鏡の技術を確立した（蛍光X線は「今号のキーワード」参照）。1コマの画素数が100万に及び画像データをわずか0.1秒で取得できる。実験では、電解溶液から亜鉛が析出する様子を追跡することに成功した（Fig 1）。元素の平面分布や立体分布の動的変化がつかめるため、材料研究や環境科学、ライフサイエンスなど幅広い分野で反応分析に応用できる成果だ。

桜井ディレクターは、高エネルギー加速器研究機構がもつ最強のX線ビームライン（マルチポールウィグラー・ビームライン）をX線源に採用。そのラインに多層膜モノクロメーターと呼ばれるX線の強度を通常の数十倍に増やせる装置を導入した。その結果、研究グループの以前の技術では1分程度かかっていた撮影時間を大幅に短縮した。

亜鉛の析出画像はX線用の電荷結合素子（CCD）カメラを用いて600コマ取得し、結晶が樹枝状に成長していくのが分かった。空間分解能は約20 $\mu\text{m}$ 。X線カメラの改良などにより、毎秒約30コマ（1コマあたり約0.03秒）というテレビ・ビデオ並みの高速動画撮影を目指している。

また、蛍光X線が元素に特有の波長をもつ特徴を生かして、複数種類の金属を含む系の動画撮影にも挑む。今回は亜鉛の析出過程を撮影したが、例えば銅と亜鉛の両イオンを含む溶液から銅と亜鉛の析出を区別してとらえようという狙いだ。

蛍光X線の利用は1990年代以降、大型放射光施設「SPring-8」や高エネ研のフotonファクトリーで、さまざまな物質の元素の分布の顕微鏡観察で盛んになった。ただ、撮影の主流は小さく絞ったX線を1点ずつ照射しては測定を繰り返す走査方式。画像1コマ分のデータを取得するだけで数時間から1日もかかったため、静止画の撮影手法の域を出なかった。

桜井ディレクターは5年前に非走査型の蛍光X線顕

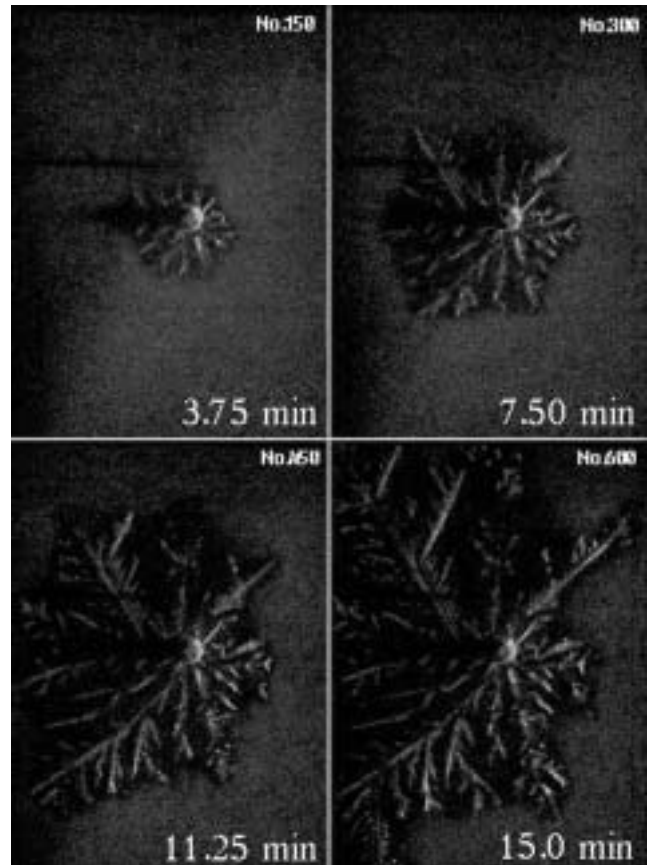


Fig 1 亜鉛が電解溶液から析出し樹枝状に成長していく様子

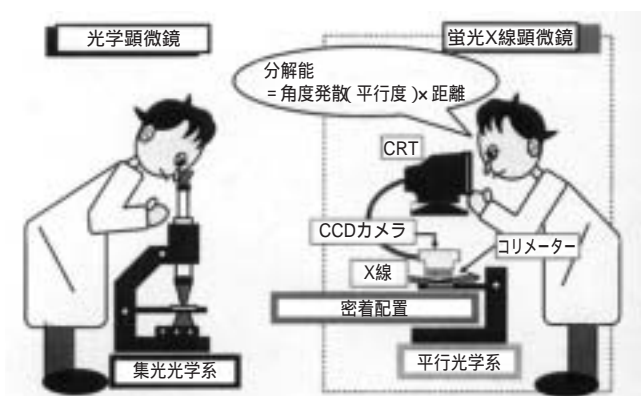


Fig 2 非走査型の蛍光X線顕微鏡技術の原理

顕微鏡技術の開発に着手した。通常の光学顕微鏡のように、X線（光）を物質に照射した時に発生する蛍光X線（反射光）用のレンズ系があれば、測定試料と観察像の間に1対1の対応関係を作って蛍光X線像を得ることができる。だが、十分に明るいX線用のレンズはまだないので、研究グループは物質が放出する蛍光X線を平行にする働きを持つコリメーター（ガラス製の微小な管＝キャピラリー＝を集合させた板）をレンズの代わりに採用、平行光学系を駆使して像を作り出すアイデアを考案した（Fig 2）。

具体的にはX線用のCCDカメラにコリメーターを内蔵。観察対象の試料にできるだけカメラを接近させ、試料が放出する蛍光X線をカメラに取り込んだ。試料とカメラの距離を短くすることで空間分解能と検出効率の双方を向上できる効果も期待できた。当初の画質は劣悪だったが、カメラの内部構造を改良するなどの工夫で画質は徐々に向上、撮影時間も短くなっていったという。

### 今号のキーワード

#### 蛍光X線

一般の光学顕微鏡では、可視光を試料に当て反射してきた光をとらえることで、試料を観察する。本号の記事で取り上げられている蛍光X線顕微鏡にとっての『光』は、蛍光X線である。蛍光X線はX線照射により各原子から放出されるX線であり、元素固有の波長をもった特性X線の一種だ。

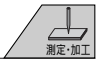
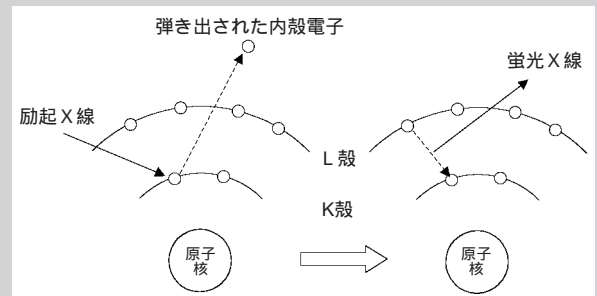
よく知られているように、原子は中心をなす原子核とその周りを取り囲んでいる電子軌道からなり、その電子軌道はとびとびの値の『エネルギー準位』をもっている。また、これらの電子軌道に配置される電子は、原子核により近い内殻電子と、それよりも外側にある外殻電子からなっている。

原子にX線を照射すると、そのX線のエネルギーによって内殻電子が弾きとばされ、電子軌道に空孔が生じる。すると、外殻電子がこの空孔に落ちてくるが、外殻電子がもともといた電子軌道のエネルギー準位は、内殻電子の軌道のエネルギー準位よりも大きいいため、そのエネルギー差をX線として放出する。これが蛍光X線だ。

なお、蛍光X線を放出するためには、外殻電子の存在が必要なため、原子番号4のBe（ベリリウム）以降の原子番号を持った元素が蛍光X線を利用した分析の対象だ。また、原子番号が大きくなるほど、外殻電子と内殻電子のエネルギー差は大きくなるため、重原子ほど検出が容易になる。

蛍光X線が元素固有の波長を示すのは、エネルギー準位が各元素に固有の値をとるためだ。蛍光X線の波長、すなわちエネルギーの測定により元素を識別できる。また、蛍光X線は結合に関与しない内殻電子が弾き出されて生じるため、その原

子がどのような結合状態にあるかに関係なく、原子固有のエネルギーを示す。ターゲット原子がどのような化合物として存在しても、正確に検知できる特徴をもっている。



### 産総研・光技術研究部門

#### 高分解能のX線用多層膜レンズを開発 新物質のナノ分析評価などに威力

産業技術総合研究所の光技術研究部門（関西センター）は、高分解能のX線用多層膜レンズ（フレネルゾーンプレート、FZP：Fig 1 a～c）を開発した。エネルギーが高い硬X線領域でX線顕微鏡の集光素子として応用し、100nmの解像度を得ることに成功した。「SPring-8」などの大型放射光施設で、微小な結晶でしか得られない新物質の分析・評価や生体試料の元素マッピングなどで威力を発揮しそうだ。

多層膜FZPを開発したのは、広帯域量子放射技術グループの田村繁治主任研究員と安本正人主任研究員。SPring-8を運営する(財)高輝度光科学研究センターの鈴木芳生副主席研究員、上條長生外来研究員らと共同で、SPring-8の中尺ビームライン（長さ250m）BL20XU

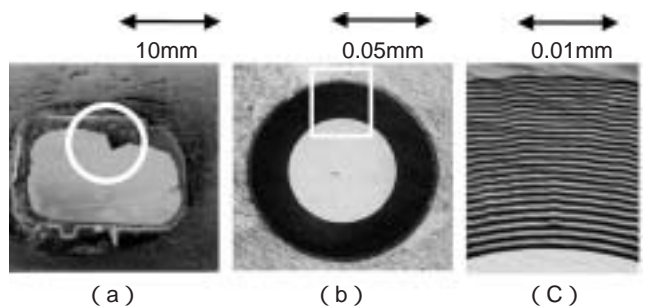


Fig 1 多層膜FZPで構成した集光素子像 (a)、FZPの全体像 (b) FZPの拡大像 (c)、aの白丸の中央付近にbが存在し、bの白四角部分を拡大したものがc。

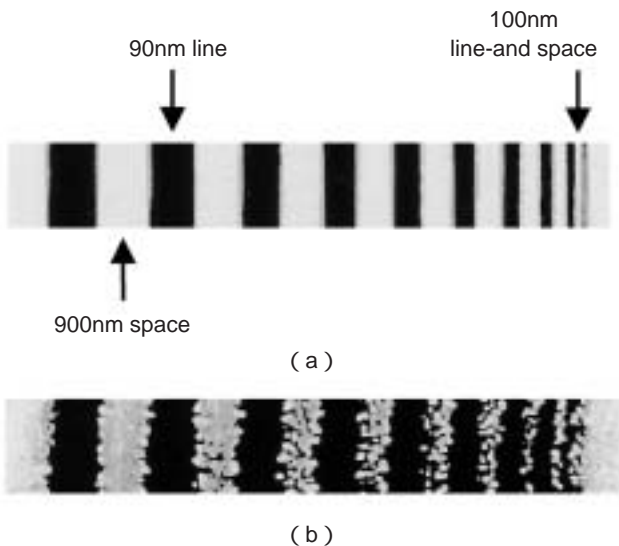


Fig 2 走査型X線顕微鏡で観察したテストパターンの設計図 (a) と、100 nmの解像度を達成した像 (b)

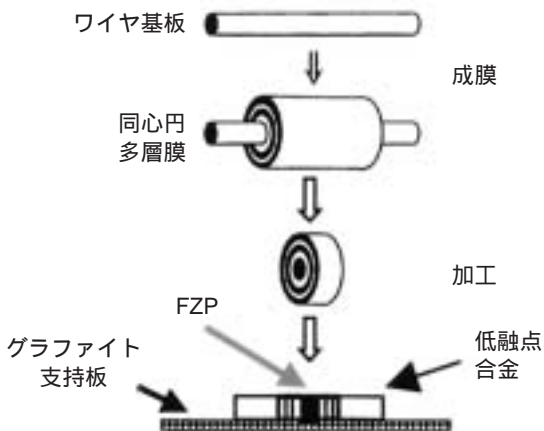


Fig 3 多層膜FZPの作製法。スパッタリング蒸着法でアルミ(透過層)と銅(遮断層)とを交互に蒸着後、低熔点合金に埋め込んで固定・切断し、研磨により50 μm以下の厚さに薄片化してFZPを作製した。

に走査型X線顕微鏡光学系を構成し、12.4keV(波長0.1nm)あるいは15keVのX線を利用して試料(窒化シリコン上に作ったタンタル製のテストパターン)を観察した(Fig 2a, b)

多層膜FZPはアスペクト比(ゾーン幅に対するFZPの厚みの比)の大きな集光素子を作製することが可能であり、10keV以上の高エネルギーX線向き。同グループで開発中の多層膜FZPは、現時点で50keV以上のX線領域でもサブミクロンの解像度を達成し、かつ100時間以上連続使用が可能であることを実証した。

FZPはX線を通す物質と遮断する物質とを交互に同心円状に繰り返した透過型回折格子で、光の回折と干

渉効果によりレンズとして機能する。各ゾーンの面積は等しく、そのため外周部ほどゾーン幅は狭く、理論上の空間分解能は最外層のゾーン幅とほぼ同程度。多層膜FZPは2種類の物質を細線基板上に交互に積層後、これを加工することで作製する (Fig 3)



産総研・電力エネルギー研究部門  
太陽電池材料の薄膜組成を精密に制御  
高品質、歩留まり向上に道

産業技術総合研究所・電力エネルギー研究部門(つくばセンター)の薄膜太陽電池グループは、ドイツのハーン・マイトナー研究所およびダルムシュタット大学と共同で、次世代の太陽電池材料として期待が大きな化合物半導体CIGS(銅・インジウム・ガリウム・セレン)の薄膜組成を精密に制御する方法を開発した。光吸収層に使う膜の品質が高くなり、製品の歩留まり向上が見込めるといふ。

同グループが開発したのは、成長中の多結晶薄膜を構成する元素の割合を放射温度計で観測する方法。銅が化学量論比でインジウムとガリウムの和より大きくなった瞬間に現れる温度の変化を検出する(Fig 1)。銅>インジウム+ガリウムになると、熱輻射が大きくなって膜の温度が下がる原理を利用する。熱電対を用

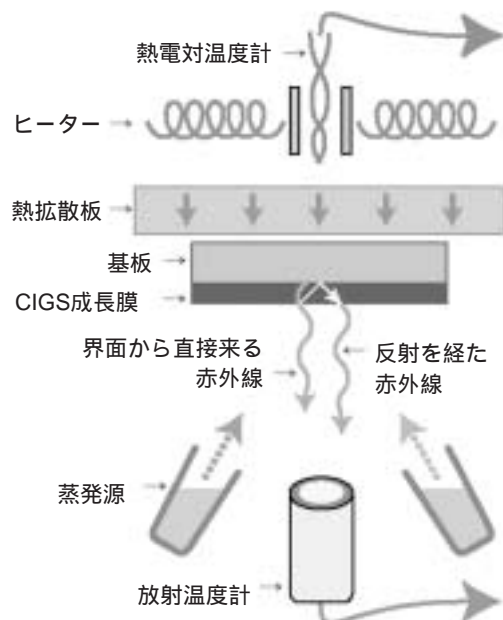


Fig 1 放射温度計によるCIGS膜成長観測の仕組み