



# 投影型蛍光 X 線イメージング法による 高速元素マッピング

桜井 健次

蛍光 X 線イメージングは、元素の空間分布を画像として得る技術である。シンクロトロン放射光微小ビームを用いた高空間分解能の走査型イメージングはすでに先端的な科学ツールとして、物質・材料科学、環境科学、ライフサイエンスなど、広範な分野で活用されている。最近、走査を必要とせず、ワンショットで撮像できる投影型(非走査型)の技法が注目を集めるようになった。この技術には、高画素数の画像を高速に取得できる利点がある。長らく静止画が当たり前のよう考えられていた元素マッピングにおいて、いまや動画が実現されているほか、さまざまな高付加価値の高速イメージングが登場している。本稿では、最近の進歩について述べる。

**Keywords :** X-ray fluorescence microscope, non-scanning imaging, element mapping, X-ray absorption fine structure imaging, X-ray fluorescence movie, CCD camera, contact geometry, parallel optics, collimator, synchrotron radiation

## 1. ま え が き

蛍光 X 線イメージング法は、試料を非破壊的に分析し元素別の空間的なマッピングを行うことのできる強力な科学ツールであり、世界中でシンクロトロン放射光が本格的に用いられるようになった 1980 年代から一躍進歩を遂げ、いまなお右肩上がりの発展を続けている<sup>1-3)</sup>。その応用分野は、半導体、磁性体、鉄鋼材料などの工業材料のみならず、土壌、エアロゾルなどの環境試料、プランクトンや人・動物の臓器や毛髪、血液などの生物・医学試料、さらには美術品や考古学試料、犯罪捜査試料などきわめて広い<sup>4)</sup>。電子・イオンビームのような荷電粒子ではなく光を用いて励起するため低バックグラウンドであり、きわめて微量な成分の検出が可能である。またチャージアップのような効果も生じない。この手法の主たる性能は、シンクロトロン放射光の微小ビーム形成技術に依存し、先進諸国の研究者が空間分解能を競う形で発展を遂げた。第 3 世代のシンクロトロン放射光源を用いると 100 nm 前後、もしくはそれ以下の分解能が得られ、1 個の細胞の内部を観察することもルーチン的に行われている<sup>5)</sup>。

これまでの蛍光 X 線イメージング法は、こうした微小ビームのステップ走査を前提とするものがほとんどである。他方、走査型の技法には、走査そのものに時間がかかるため、高画素数の画像を容易に得ることはできないという根元的な課題が残されていた。本稿で紹介する投影型蛍光 X 線イメージング法<sup>6-17)</sup>は、この問題点に対してきわめて有効な技術である。著者らはすでに他の学会誌などに解

説記事<sup>16,17)</sup>を執筆しているの、あわせて参考にしていたければ幸いである。

## 2. 投影型イメージングの原理

図 1 に投影型蛍光 X 線イメージングの原理図を示す。この方法では、微小ビームではなく、幅の広いビームを用い、見ようとする全視野に一度に X 線を照射する。蛍光 X 線は発散光であるから、このままでは検出した蛍光 X 線が試料上のどの点から発せられたものであるかを知ることはで

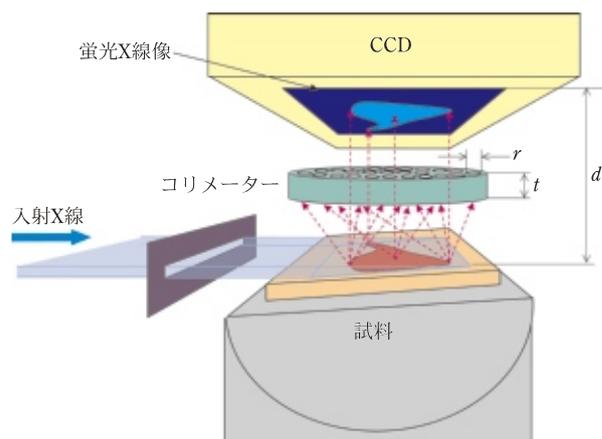


図 1 投影型蛍光 X 線イメージングの原理。水平方向に長い形状をしたビームを使用し、試料の広い領域を一度に照射する。試料は入射ビームに対して  $1 \sim 1.5^\circ$  傾いている。コリメーターを通過する特定の平行な成分の X 線のみが CCD 検出器に到達するため、試料上の位置と画像とが対応づけられる。CCD、コリメーター、試料は互いに密着している。

きない。適切な結像光学系<sup>18)</sup>または平行光学系<sup>6,7)</sup>を用いることにより、試料上の点と二次元検出器上の点を画像として対応させることができるようになる。図1では、コリメータプレート（内径  $r$  のコリメータの集合体、厚さを  $t$  とすると、試料上の各点から発生する X 線のうち、実際に検出器に到達する成分のコリメーションは  $r/t$  におさえられる）を用いた平行光学系の場合を示している。このとき、試料表面と検出素子間の距離を  $d$  とすれば、空間分解能は、近似的に  $(rd)/t$  のように表される。すなわち、よい空間分解能を得るためには、光量を犠牲にしつつコリメーションをできるだけ小さくするか、試料-検出器間距離を小さくするかのどちらかが必要である。特に、後者の観点は重要であり、距離を近づけることは、空間分解能だけでなく、検出効率（すなわち光量）の点でも有利になる。そこで、極端な密着配置を採用することとし、それを可能にするため、0.5~1.5 度程度の低角 X 線入射のレイアウトを用いている<sup>8~10)</sup>。

表1に従来の走査型とこの投影型の蛍光 X 線イメージングの特徴を比較整理した。微小ビームを使用する走査型の技術では、ビームサイズで空間分解能が決まり、サブミクロンの分析が広く行われているが、おそらく、将来の新光線の登場により、さらにアップグレードされるであろう<sup>2)</sup>。しかし、1枚の画像を得るのに必要な時間は、高画素数になるとかなり大きな問題になる。これに対し、投影型では、走査を行わないため、測定は常に1ショットであり、後述するように撮像時間は30ms~3s程度で、従来と比較してけた違いに短時間になる。画素数は検出器の仕様により決まっており、高画素数になっても測定時間が著しく変わるようなことはない。他方、空間分解能は、通常は15~20

表1

	走査型	投影型
試料の置き方	たいてい垂直置き (放射光利用の場合)	水平置き
典型的な入射ビームサイズ	0.1~2 $\mu\text{m}$ 角	約 10 mm (水平) × 0.2 mm (垂直)
空間分解能	0.1 ~ 2 $\mu\text{m}$ (ほぼビームサイズで決まる)	15~20 $\mu\text{m}$ (試料~検出器間の距離とコリメーションで決まる)
典型的な視野サイズ	数十~数百 $\mu\text{m}$ 角	約 10 mm 角 (検出素子の大きさと対応する)
信号対バックグラウンド比の観点で理想的な偏光状態	水平偏光	垂直偏光 (現状の多くの放射光ビームラインでは条件を満たさない)
典型的な画素数	100×100 程度	1000×1000 以上
1枚の画像データを得るのに必要な典型的な時間	数時間~1日	0.03~3 秒

$\mu\text{m}$  程度にとどまり、微小ビームを用いる走査型イメージングの水準には及ばない。すなわち、二つの技術は相補的であるため、当面は併用が望ましい。

応用を中心に考えると、投影型イメージングは、典型的には1cm角程度のやや広めの視野をやや粗い分解能ながらも、高画素数で、しかも迅速に撮像するのが得意である。その使用感覚は光学顕微鏡と非常に近い。蛍光 X 線のエネルギー識別は、通常の蓄積型の撮像法では、吸収端をはさんでエネルギーの異なる単色 X 線により得られる複数の画像を比較する方法が簡便である。素子内で発生する電荷量がエネルギー依存性をもつことを利用して、画像形成に至らないレベルのきわめて低い計数率で CCD カメラを動作させ、エネルギー識別を行いつつ多数回の撮像を繰り返す方法（単一光子計数法<sup>19)</sup>）も用いられる。

### 3. 静止画から動画へ

著者は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL-16 A1 において、マルチポールウィグラー光源を用い、シリコンモノクロメーターによる単色 X 線または多層膜モノクロメーターによる準単色 X 線により、蛍光 X 線イメージングの実験を行っている。後者のほうが、より強い X 線が得られ、試料に照射される 8 mm (水平) × 0.2 mm (垂直) の放射光ビームのフラックスはおよそ  $1.2 \times 10^{13}$  photons/s (at 8 keV)<sup>11)</sup> である。図2(a)は、解像度チャート（石英基板上に数百 nm 厚のクロム薄膜を蒸着して作製されたもの）の撮像時間1秒で得られた X 線像（1000 × 1000 画素）である。実際のビームラインでの作業としては、蛍光 X 線のイメージは常にライブで取得されていて、ステージの位置や X 線入射角度の調整も画像を見ながら行い、調整が終わった最後のライブの画像を決定版のデータとして保存するといった具合である。実際のところ、1秒はやや長めの撮像であり、測定対象にもよるが、著者らの測定では0.1秒台の実績が最も多い。特に速めの動画を意識するときには、テレビレート（1/30秒）やミリ秒オーダーの撮像も行っている。

図2(b)は、フランス・アルプスのシャモニ近くで採取した岩石の表面を撮像した結果である。この例では、光学顕微鏡で色の違いとして観察される鉱物組織が、X 線像でもコントラストを与えている。図は鉄の K 吸収端 (7.111 keV) よりも高エネルギーの X 線に対して得られる画像であり、低エネルギーではこのコントラストは消失することから、鉄の分布と関係していることがわかる。岩石のように天然に得られるものの多くは、不均一な組成と構造をもち、したがって、その「平均」を議論する代わりに、不均一さがあるがままに画像により解析することが特に重要である。

図3は、このような高速の元素マッピング技術を電解析出の *in-situ* 観察に応用した結果を示している。この実験では、中心に負極、外周に正極をもち、硫酸亜鉛水溶液を薄層として満たした電解セルを用い、直流電圧を印加する

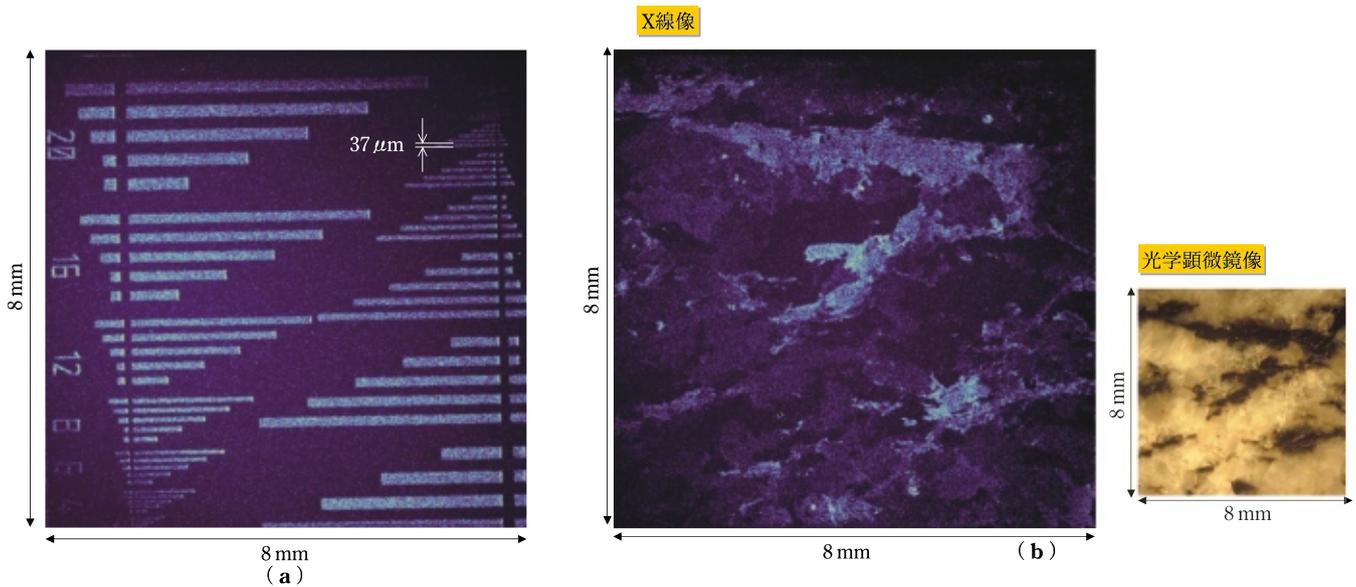


図2 蛍光 X 線イメージングの例。(a) 解像度チャート(石英基板上のクロム薄膜)。明るい部分がクロムの存在を示している。矢印で示した線幅は  $37 \mu\text{m}$  である。さらにもう1段階狭い線幅の  $18 \mu\text{m}$  のパターンも確認できる。(b) フランス・アルプスで採取された岩石。光学顕微鏡像で黒く見える部分に鉄が含まれており、蛍光 X 線像ではそれに対応する部分が明るく見えている。また、光学顕微鏡像では白く見える部分でも蛍光 X 線のコントラストが認められ、鉄の不均一な分布が観察されている。(a) (b) ともに入射 X 線エネルギー、 $10 \text{ keV}$  (多層膜モノクロメーターによる準単色 X 線)、露光1秒。

ことにより亜鉛樹枝状晶が負極から成長する過程を観察した。図は0.1秒の露光と読み出し・転送を繰り返して、連続的な動画として記録したものの一部である。また、このときの電流値の時間変化をグラフとして示した。これは成長速度と関連するものである。一見してわかるように、このような短い露光時間でも十分鮮明な像が得られ、樹枝状晶の成長過程のリアルタイム観察が可能となった。微小ビームのステップ走査を必要とする従来の蛍光 X 線イメージングでは、画像は静止画であることが当然であったが、投影型では、むしろ動画が自然である。この画像からは、数十~ $100 \mu\text{m}$  の太さの針状晶が枝分かれを繰り返しながら成長していく様子が観察される。

電気分解により析出する金属の形状については、フラクタル図形などのパターン形成メカニズムへの関心から多くの報告があり、この例の亜鉛樹も、樹枝状晶成長様式の典型例として研究されてきた<sup>20)</sup>。著者らは、研究例の少ない複数金属を含む系をとりあげ、元素識別のできる蛍光 X 線イメージングの特徴を生かし組成によるパターン変化の研究も行っている<sup>14)</sup>。

#### 4. 材料分析から材料スクリーニングへ

蛍光 X 線イメージング法は、電子顕微鏡のなかで電子線励起により行われる方法のものも含め、広く材料分析に用いられている。基本的には組成の情報を与えるが、シリコ

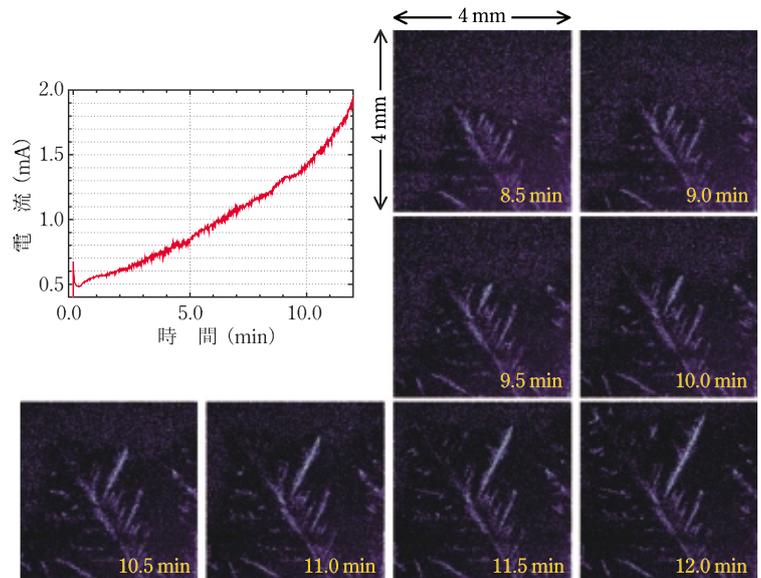


図3 亜鉛樹枝状晶電解析出過程の動画イメージング。電圧印加直後より亜鉛の樹枝状晶が成長していく過程を X 線像により観察した。周りを取り囲む電解液中の亜鉛イオンの濃度分布とパターン形成過程との関係を議論することができる。電解質である硫酸亜鉛の初期濃度は  $360 \text{ mM}$ 、印加電圧は DC  $2.5 \text{ V}$ 、入射 X 線エネルギー  $9.8 \text{ keV}$  (多層膜モノクロメーターによる準単色 X 線)、露光時間  $100 \text{ ms}$ 。

ンモノクロメーターにより単色 X 線のエネルギーを、注目している元素の吸収端近傍で走査して、連続的に画像を取得すると、XAFS (X 線吸収微細構造) のイメージングも可能になる<sup>12,13)</sup>。投影型の技術によれば、1枚当たりの画像を取得するのに要する時間を非常に短くすることができる

ため、この点に着目したさまざまな応用が検討されている。1枚の小さな基板上に組成や合成条件の異なる微小試料を大量に系統的に並べ、そのすべての評価を一度に行うことにより、優れた材料の探索を行おうとするコンビナトリアル材料合成法<sup>21)</sup>では、試料の作製・準備は効率的にできるものの、解析に時間がかかることが課題とされている。

図4は、投影型蛍光X線イメージングの高速度を生かし、マンガンコバルト酸化物ナノ粒子作製条件のスクリーニングに応用した結果を示している<sup>15)</sup>。目的の物質はマンガン塩とコバルト塩の混合水溶液を蒸発乾固および400°C以下の低温での処理を行うことにより合成することができる<sup>22)</sup>。ナノ粒子のサイズを制御するために処理温度を下げ、あるいは欠陥構造を制御するために硝酸を加えるなどの合成条件の最適化を行うため、1枚の同じアルミナ基板上に処理温度や硝酸濃度の異なる微小試料を配列した。そのX線像を取得することにより、まずは組成分析を行い、さらにマンガンおよびコバルトのK吸収端の近傍で入射X線のエネルギーを走査しつつ、X線像を連続取得することにより、XAFSイメージングを行うことができる。この方法では、荒っぽく言えば、蛍光X線法によるXAFSスペクトルを画素の数だけ、つまりは1000×1000個同時に測定したのと同じことになる。この例では、3×3のマトリックスで試料を配列しているため、それぞれに対応する領域の積分強度を算出し、入射X線のエネルギーの関数としてプロットすることにより、同時に全9試料のXAFSスペクトルを得ることができる。図に示すようにマンガンK吸収端のケミカルシフトに差異が認められ、温度が低く硝酸の量が少ない時は塩の熱分解が不十分なため、目的のスピネル型酸化物に比べ低酸化数になることがわかる。

ところで、この技術は、まったく同じ配置の同じ測定方法により、蛍光X線やXAFSだけでなく、多結晶からの回折X線のイメージングに応用することもできる。材料スクリーニングの観点では、XAFSイメージングとあわせ、たいへん有望と考えられる。この配置では、入射X線と回折X線のなす角度が約90度に固定されているので、単色X線のエネルギーを走査し、ちょうど回折条件を満足する時に強いスポットが得られる。図5は、1枚のガラス基板上に3種類の異なる酸化物が別々の場所に配列されている試料のX線回折像を観察したものである。ここで取りあげた酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウムは、その蛍光X線のエネルギーが、X線CCDカメラを使用する本システムにとって低感度の領域にあたるため、XAFSイメージングによる検討は行いにくい。しかし、図に示す

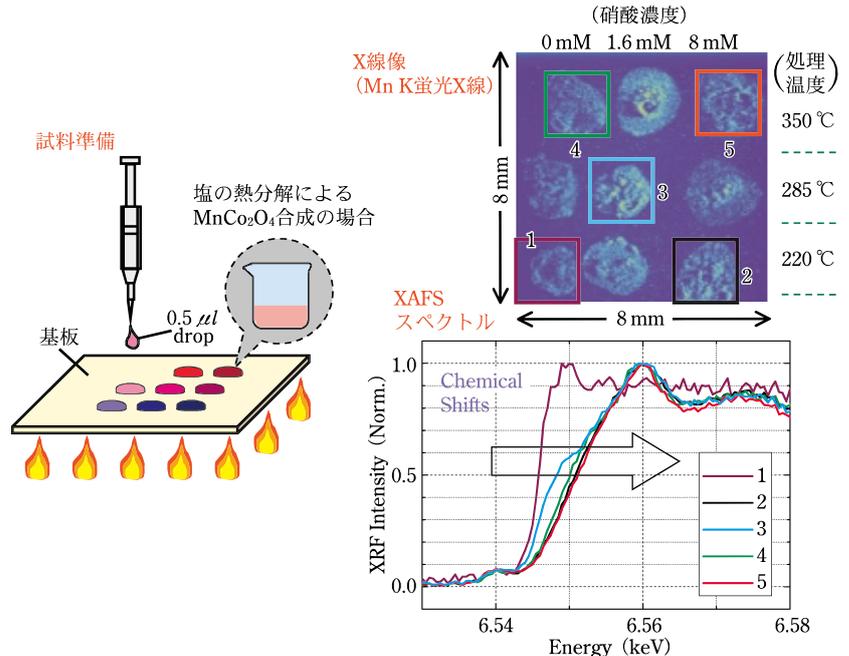


図4 マンガンコバルト酸化物ナノ粒子のコンビナトリアルスクリーニング。1枚の同じ基板上に合成条件の異なる多数の試料を配列する(左)。この全試料のXAFSを同時に測定するため、X線像(右上、1000×1000画素)を入射X線のエネルギーを走査しながら連続撮像し、試料に対応する領域の積分強度をプロットする(右下)。画像1枚当たりの露光時間は1秒、測定時間は全部で13分である。

ように、5~7 keVの範囲で入射X線を走査すると、特定のエネルギーのときにシャープなコントラストを得ることができる。今後は、これらの3成分をさまざまな組成で混ぜた系のコンビナトリアルスクリーニングへの応用をめざしていきたいと考えている。もとより多結晶からなる不均一試料の回折イメージングは、材料科学にとっての積年のテーマであった<sup>23,24)</sup>。ドイツ、ハンブルグのWroblewskiらは、コリメータープレートと二次元検出器(イメージングプレートやCCDカメラ)を組み合わせる回折実験についての先駆的な研究を行っている<sup>25)</sup>。ここで示した方法は、それをさらに推し進め、試料も検出器もまったく動かさずに、特定の格子面間隔の回折ピークについての実空間分布が得られるようにしたものである。また、原理的に、同一配置のままでも蛍光X線と回折X線の統合解析が可能であることも重要な特色である。

## 5. お す び

著者が投影型蛍光X線イメージング技術の検討を始めた1997~98年ごろは、きわめて貧相な画像がやっと得られるかどうかというレベルの実験を繰り返す日々であった。X線源、多層膜モノクロメーターおよびカメラシステムの改良と最適化を進めることにより、今日では、実際に動画が得られ、また材料スクリーニングに使えるような高付加価値の画像が得られるまでになった。ただ、応用はまだまだこれからである。元素に敏感な動画技術は、化学反応などによる物質移動を直接的にとらえることができることか

ら、外界から印加される刺激などに対する応答を研究するのに有用と考えられる。著者はこのような外からのアクティブ・オペレーションと連動させたX線動画像による材料研究に引き続き取り組んでいきたいと考えている。また、いっそう広範囲の応用をめざすためには、必ずしもシンクロトロン放射光を必要としない装置の開発も重要である。

### 謝 辞

本研究は、当研究室の江場宏美研究員、水沢まり研究員との共同研究である。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の共同利用実験課題(2002

S2-003)として実施され、飯田厚夫教授、澤博助教授、若林祐助助手、内田佳伯技官の協力を得たことを記して感謝する。本研究の一部は科学技術振興調整費「アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立」(代表藤田大介、平成13~15年度)により行われた。

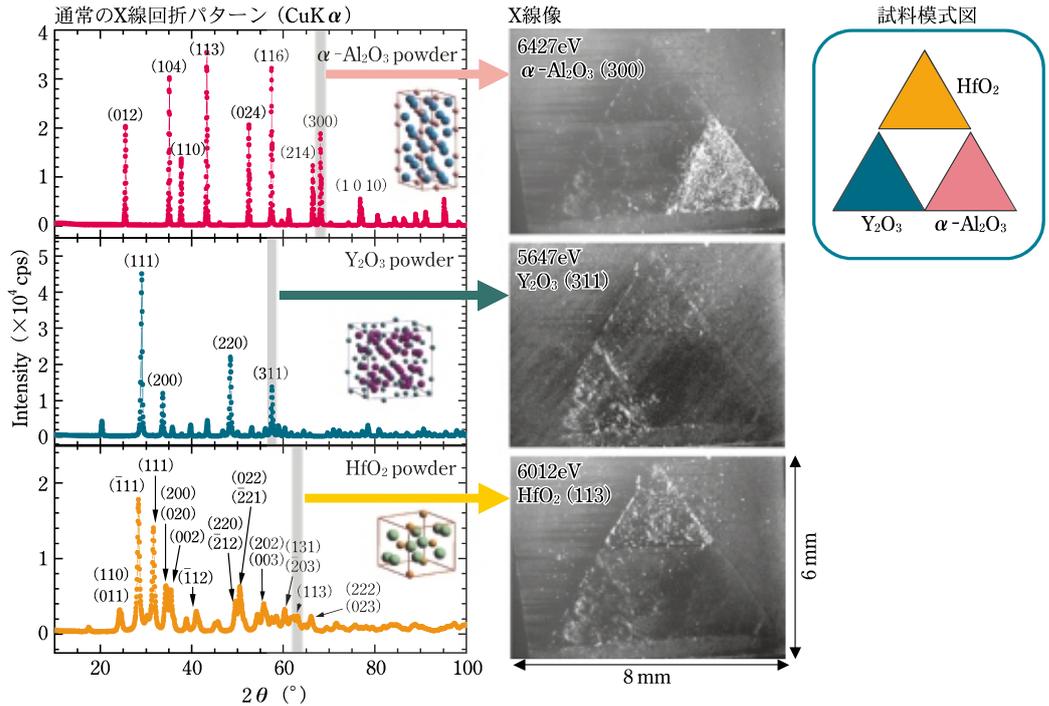


図5 3元酸化物のX線回折イメージング。試料の模式図を右に示した。試料も検出器もまったく動かさない配置であり、回折角(入射X線と回折X線のなす角)を89.2°に固定して、入射X線エネルギーを変化させて撮像を行った。各々の粉体を通常のX線回折装置で測定した結果を左に示す。網掛けを示した回折ピークは撮像に用いた格子面に対応している。

### 文 献

- 1) 飯田厚夫: X線分析の進歩 **33**, 1 (2002).
- 2) 飯田厚夫, 大隈一政: 放射光マイクロビームと利用研究の展開, KEK Proceedings 2002-23 (January, 2003).
- 3) K. Tsuji, R. Van Grieken and J. Injuk: *X-Ray Spectrometry, Recent Technological Advances* (John Wiley & Sons, London, 2004).
- 4) K. Janssens, F. Adams and A. Rindby: *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis* (John Wiley & Sons, London, 2000).
- 5) S. Bohic, A. Simionovici, A. Snigirev, R. Ortega, G. Deves, D. Heymann and C. G. Schroer: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3544 (2001).
- 6) K. Sakurai: *Spectrochimica Acta* **B 54**, 1497 (1999).
- 7) 桜井健次, 江場宏美: 特願平10-229180; 特願2002-138834
- 8) 桜井健次: X線分析の進歩 **33**, 245 (2002).
- 9) K. Sakurai: *Photon Factory Activity Report 2001 A Highlights*, p. 33 (2002).
- 10) K. Sakurai and H. Eba: *Anal. Chem.* **75**, 355 (2003).
- 11) K. Sakurai and M. Mizusawa: *AIP Conference Proceedings, Synchrotron Radiation Instrumentation 2003* (San Francisco, USA) in press.
- 12) K. Sakurai and M. Mizusawa: *Nanotechnology.* **15**, S428 (2004).
- 13) M. Mizusawa and K. Sakurai: *J. Synchrotron Rad.* **11**, 209 (2004).

- 14) H. Eba and K. Sakurai: *J. Electroanalytical Chemistry*. in press.
- 15) H. Eba and K. Sakurai: submitted to *J. Appl. Phys.*
- 16) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり: 未発表 **41**, 616 (2002).
- 17) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり: *ぶんせき* **11**, 644 (2003).
- 18) A. Takeuchi, S. Aoki, K. Yamamoto, H. Takano, N. Watanabe and M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1979 (2000).
- 19) 常深 博: *応用物理* **62**, 718 (1993).
- 20) M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 286 (1984); Y. Sawada, A. Dougherty and J. P. Gollub: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1260 (1986).
- 21) T. Chikyow, P. Ahmet, K. Nakajima, N. Okazaki, K. Hasegawa, T. Hasegawa and H. Koinuma: *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **28**, 15 (2003).
- 22) 江場宏美, 桜井健次: 特願2003-022855
- 23) Y. Chikaura, Y. Yoneda and G. Hildebrandt: *J. Appl. Cryst.* **15**, 48 (1982).
- 24) 近浦良則, 飯田 敏, 川戸清爾, 尾崎 徹, 鈴木良文: *応用物理* **71**, 1386 (2002).
- 25) T. Wroblewski, S. Geier, R. Hessmer, M. Schreck and B. Rauschenbach: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3560 (1995); T. Wroblewski: *Synchrotron Rad. News* **9**, 14 (1996).

(2004年4月8日 受理)



桜井 健次

1983年東京大学工学部卒業, 88年同大学院博士課程修了, 同年科学技術庁金属材料技術研究所入所。現在, (独)物質・材料研究機構材料研究所高輝度光解析グループディレクター。04年4月より筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻教授兼任。X線・放射光による新しい材料化学の開拓, 特にX線反射率法による埋もれたナノ構造の研究などに取り組んでいる。