

動画撮像可能な蛍光 X 線顕微鏡の開発

桜井健次

X-Ray Fluorescence Microscope for Movie Application

Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第33集(2002) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

動画撮像可能な蛍光X線顕微鏡の開発

桜井健次

(2001年10月30日受理)

X-Ray Fluorescence Microscope for Movie Application

(Received 30 October, 2001)

Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

So far, X-ray fluorescence microscope usually has required scans of the beam and/or the sample, resulting in the static imaging. The present paper describes the different way for X-ray fluorescence imaging for movie application.

[Key words] Imaging, Element distribution, Parallel optics, Contact geometry, Movie

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **33**, P. 245 ~ 251)

これまでの蛍光X線によるイメージングの多くは、試料またはビームの走査を伴うのが一般的であったため、そのために必要とされる測定時間から考えても、静止画のみが取り扱われていたことは、むしろ当然であった。本論文では、走査を必要としない蛍光X線顕微鏡の技術を説明し、その動画撮像への展望を述べる。

[キーワード] イメージング, 元素分布, 平行光学系, 近接配置, 動画

1. はじめに

元素の空間的な分布を画像として得る技術は、あらゆる科学研究における必須の基本ツールであり、蛍光X線イメージングは広く用いられている。そのほとんどは、小さく絞られた入射ビームの試料に対する照射位置を走査する技術にもとづいてい

物質・材料研究機構 材料研究所 茨城県つくば市千現1-2-1 〒305-0047

る。電子線やイオンビームの微小ビームを用いる技術のほか、最先端の放射光マイクロビーム^{1,2)}は、X線分析にとってたいへん魅力的であることは言うまでもないが、走査を前提とする限り、当然のように静止画像の計測に限られる。また、特に、放射光を用いる蛍光X線顕微鏡の実験では、ビームタイム自体の制約もあいまって、1点あたりの積算時間と総画素数のいずれを優先するかという究極の選択に悩まされる状況が今も続いている。これまで、動画を視野に入れた蛍光X線イメージングを行うことは、技術的に多くの制約があったと言ってよいであろう。

金属材料技術研究所（現 物質・材料研究機構）において発明された非走査型の蛍光X線顕微鏡^{3,4)}を用いると、高画素数の蛍光X線像をきわめて短時間に得ることができる⁵⁻⁸⁾。本論文では、動画実験のための技術開発について述べる。

2. 技術的背景

Fig.1 に本法の撮像原理を示す。光学顕微鏡では、なんらかの外からの照明に対する光学的性質の違い（特定波長の光の吸収、反射）や物理的な表面形状（散乱能）を反映した画像が得られるが、その際、レンズの組み合わせによる結像光学系が採用され、最終的に肉眼で観察される像と試料上の点の間に1対1の対応関係をつけることが可能になる。これをX線に置き換えると、外からのX線の照明により、元素の違いを反映した蛍光X線が試料上の各点から発生するが、もし適切な結像光学系を準備することができれば⁹⁾、可視光の場合と同様に、蛍光X線像を得ることができるが、残念ながら、硬X線領域では、今のところ効率の良い明るい光学系を構成しにくい

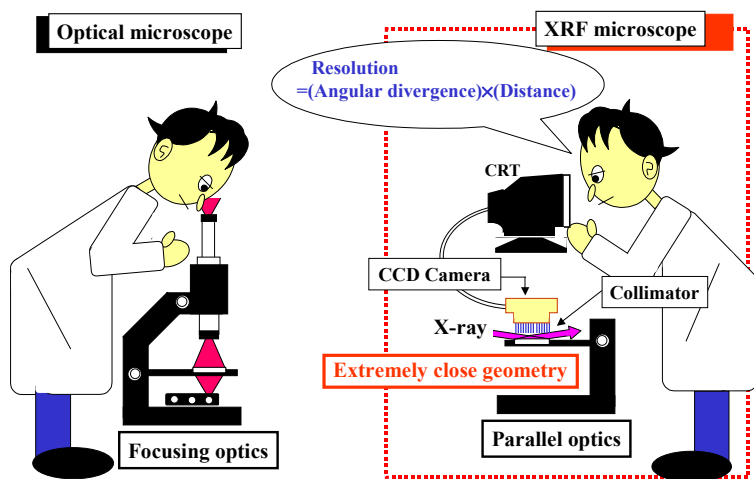


Fig.1 Principle of X-ray fluorescence microscope. Glancing-incidence contact geometry and parallel optics are used.

のが実情である。本法では、これに代わる技術として平行光学系を採用している。すなわち、試料からの蛍光 X 線をコリメータで平行化させ、2次元検出器で X 線像を得る。

このように原理は非常に簡単であり、そもそも入射 X 線を小さく絞る必要もないことから、初期の研究(1998年)では、実験室系の X 線源を用いて行われていた⁴⁾。斜入射で試料全体を照明し、コリメータを内蔵させた CCD カメラを試料に密着させて撮像を行うが、その際、試料表面と検出素子の間の距離を縮めることによって、空間分解能と検出効率の両方とも向上させることができるという点が最重要ポイントである。他の多くの実験において、分解能と効率はトレードオフの関係にあるが、本法ではそうではない。このため、もともとこの種のイメージングのために開発されたわけではない市販の CCD カメラを、いかに目的にあわせて改造するかというきわめて実際的な問題が、測定の質を決定的に左右することにもなる。著者は、高エネルギー加速器研究機構の偏向電磁石光源からの放射光を用い、鉱物、生物、工業材料等、いろいろなタイプの試料の蛍光 X 線像を画素数 1000 × 1000 で 20 秒 ~ 2 分程度で得ることができることを示しており^{6,7)}、また蛍光 XAFS イメージングについても基礎データを取得しているが⁸⁾、ほぼ同時期に独立に全反射配置での撮像を思いついた J.Cazaux らも良い画質の画像の報告は行っていない¹⁰⁾。また、コリメータと CCD カメラから構成されるイメージング装置を早くに発案した T.Wroblewski ら¹¹⁾は、多結晶物質の X 線回折イメージング技術がまず研究し、後に多くの蛍光 X 線イメージの測定も試みているが、通常配置のため、分解能も強度も十分に取ることは困難であった。

3. 動画撮像のための蛍光 X 線顕微鏡

Fig.2 は、著者が、動画イメージングを目的として開発した蛍光 X 線顕微鏡の写真である。以前の試料垂直回転軸配置から試料水平回転軸配置に切り替えることにより、動画実験をしやすくなった。他方、その過程では、高価でデリケートな X 線カメラを密着配置で使用する際の多くのさまざまなテクニカルな問題を解決しなければならなかった。また、放射光の直線偏光性(軌道面内に偏光している)との関係で、蛍光 X 線強度 / 散乱 X 線バックグラウンド強度比が不利になることも、カメラ配置の切り替えになかなか踏み切れなかった理由の 1 つであった。

本配置では、偏向電磁石光源からの放射光の横長形状のビームから、単純に 12mm × 0.2mm の大きさの単色光を切り出して使用する。フォトン数が重要であることは言うまでもなく、したがって、集光法(特に縦方向)の検討も行ったが、得られる

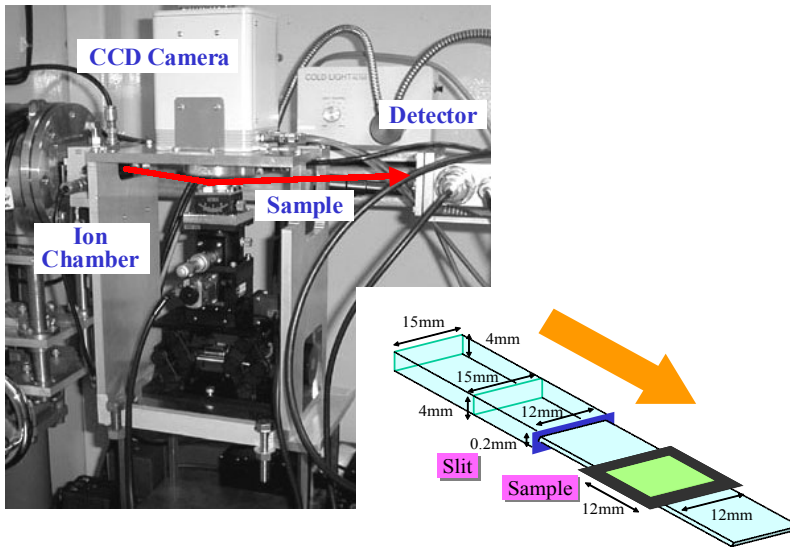


Fig.2 A microscope developed for movie applications performed at the BL-4A, Photon Factory.

ビームの高度な均一性（特に水平方向）も実験上重要であるため、現在は、とりあえず集光素子は使用していない。架台にはステップモータが付属しており、カメラシステム全体と放射光ビームの高さの関係をあわせる。またカメラのすぐ上流にイオンチェンバーがあり、水平方向に長い固定スリットが取り付けられていて、その高さをマイクロメータヘッドで調整できる。すなわち、最終的に、放射光の強度が最も強い中央部を切り出し、かつカメラの窓の直下を通るように調整する。

元素の識別を行うためには、CCD素子における蛍光X線による電荷発生量に注目する方法と、波長可変な単色放射光による吸収端コントラストを利用する方法が考えられる。本研究では、両方の方法を用いた撮像の検討を続けているが、前者の方法では、例えば8bitの蛍光X線像を得るために、256回の読み出しを行う必要があり、動画イメージングへの応用等を考えるときには、高速読み出しのできる回路を準備しなければならない。また、現状では、多くのソフトウェアは、読み出しと任意の条件に対する高速2値化を並行して行うことや、蛍光X線イメージングの実験に適合した画像演算等に十分対応しているとは言えず、新規ソフトウェアの充実が必要である。このような観点からは、後者の吸収端を使う方法は実用上かなりやさしい。

Fig.3は、イオン交換樹脂に水溶液中の金属イオンが取り込まれていく過程を撮像したものである。1枚の画像の露光時間は60秒である。装置の検証実験であるため、ゆっくりとした反応を選び、反応開始から2時間あまりの間、撮像を連続的に繰り返した。金属イオンが樹脂の表面から徐々に取り込まれてゆく過程が蛍光X線像として詳しく観察されている。吸収端の下で撮像すると、樹脂の形状等を反映した散

乱X線像が得られる。空間分解能は約 $20\mu\text{m}$ である。また、本研究では、化学反応における金属元素の時間的・空間的な分布の変化をX線像の動画として測定する試みを続けており⁷⁾、例えば、金属樹枝状晶の成長過程を観察することも可能である。Fig.4は、その一例を示したものである。自然界にさまざまな形であられるフラク

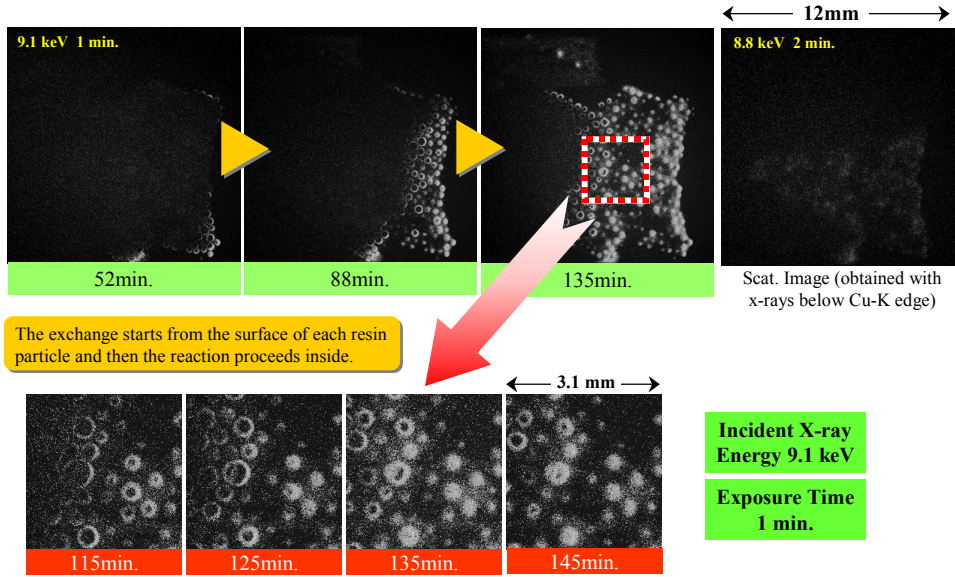
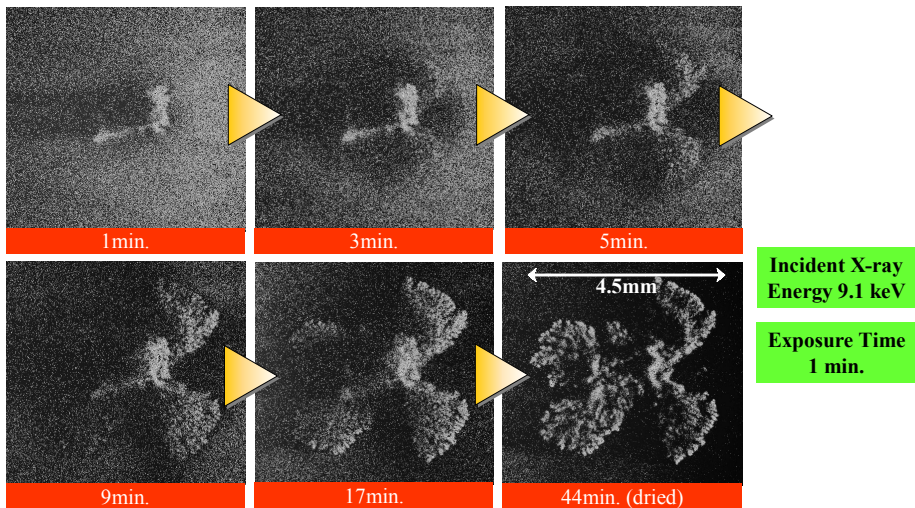


Fig.3 Example: Observation of ion-exchange reaction. Ion exchange resin (Dowex A-1) put on filter paper filled with CuSO_4 solution.



The growth is affected by the concentration of copper, which changes as the reaction proceeds.
The shape of the crystal precipitated becomes more anisotropic and resulted in self-affine dendritic structure.

Fig.4 Example: Observation of metallic dendrite growth. Copper dendrite grown from CuSO_4 solution on filter paper.

タル図形への興味から，金属樹枝状晶の研究は 1980 年代に活発に行われ，その後も欧米諸国で研究が続いているが，組成の観察を短時間で行うことが出来ないために，多くの研究は単一金属の検討にとどまった¹²⁾．本顕微鏡の技術は，多元系への拡張をはじめて可能にするものである．

4. 今後の展望と課題

著者は，このたび開発した動画撮像も可能な蛍光 X 線顕微鏡の一層の高度化を目指している．第 1 は高速化であり，第 2 は高付加価値化である．現状よりもっと多くの入射フォトン数が得られるようになれば，例えば 1 秒 30 フレーム程度のもっと動画らしい高速動画も可能になるであろう．また，単なる元素の識別にとどまらない高付加価値のイメージングは，いろいろな応用の観点で魅力的である．放射光の波長可変な単色 X 線を用いる場合は，XAFS による局所構造イメージング⁸⁾ が可能であり，また，より簡便には，吸収端の化学シフトを利用して，同一元素の異なる化学状態のイメージング¹³⁾ が実用的である．その他にも，ブラッグ条件近傍での蛍光 X 線強度の変化に着目する X 線定在波法を応用するイメージング等も有望である．他方，本法では，通常の蛍光 X 線の実験に比較すると，強度を左右する要素が複数あり，上述のような高付加価値のイメージングでは，強度コントラストを利用する際，他の効果に注意を払う必要がある．斜入射・密着配置をとっているため，表面の凹凸が影を作ってコントラストを生じるほか（このような影響は，試料回転等により補正できる），元素の深さ・高さ分布を反映する蛍光 X 線強度のコントラスト（3 次元情報として興味深い）や散乱 X 線や回折 X 線もまた寄与する可能性がある．実用的な顕微鏡観察を行うためには，蛍光 X 線強度のコントラストを生み出す個々の要因を定量的に整理し，通常の光学顕微鏡や電子顕微鏡と同レベルの簡便な取り扱いができるようにしておく必要がある．これは今後の課題である．

謝辞

本装置を用いた放射光による動画撮像実験では，物質・材料研究機構の江場宏美博士の協力を得た．また高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設の飯田厚夫教授には，著者がまだ良い画質の画像を取得することに成功していなかった研究の初期段階より，有益な助言と励ましを頂いた．ここに深く感謝する次第である．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」により行われた．

参考文献

- 1) A.Iida, T.Noma: *Nucl.Instrum. & Methods*, **B82**, 129 (1993).
- 2) 飯田厚夫: X線分析の進歩, **33**, 1 (2002).
- 3) 桜井健次, 江場宏美: 特許 第3049313号
- 4) K.Sakurai: *Spectrochimica Acta*, **B54**, 1497 (1999).
- 5) K.Sakurai, H.Eba: Photon Factory Activity Report #17, 321 (1999).
- 6) K.Sakurai: Photon Factory Activity Report #18, p.279 (2000).
- 7) H.Eba, K.Sakurai: Photon Factory Activity Report #18, 126 (2000).
- 8) K.Sakurai, M.Mizusawa: (in preparation for publication).
- 9) A.Takeuchi, S.Aoki, K.Yamamoto, H.Takano, N.Watanabe, M.Ando: *Rev.Sci.Instrum.*, **71**, 1979 (2000).
- 10) J.Cazaux: *X-ray Spectrom.*, **28**, 9 (1999).
- 11) T.Wroblewski: *Synchrotron Rad. News*, **9**, 14 (1996).
- 12) Y.Sawada, A.Dougherty, J.P.Gollub: *Phys.Rev.Lett.*, **56**, 1260 (1986); L.M.Sander: *Sci.American Jan*, 81-88 (1987).
- 13) K.Sakurai, A.Iida, M.Takahashi, Y.Gohshi: *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, L1768 (1988).