

X線結像光学ニューズレター

No.25 2007年3月発行

硬X線顕微干涉計の開発と顕微位相CTへの応用

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 小山貴久、高野秀和、津坂佳幸、籠島 靖

硬X線の顕微プローブの特長として、透過性が極めて高い非破壊プローブであること、波長が短く(0.1nm程度)原理的には高い空間分解能を得られること、物質との相互作用が多様であるので様々な情報を同時に得られること、などが挙げられる。近年の半導体産業の基盤技術である超精密・超微細加工技術の進歩により、ゾンプレート(ZP)に代表される高精度のX線レンズの製作が可能となり、またSPring-8に代表される第三世代放射光施設の登場により高輝度なX線源が利用可能となったため、硬X線顕微鏡の開発研究が急速に進んでいる。現在、X線光学素子を拡大レンズに用いた結像型硬X線顕微鏡では50nmを超える空間分解能が得られている。

通常の透過X線イメージングでは、物質によるX線の吸収量の違いによって画像のコントラストを得ている。従って、X線をほとんど吸収しないような軽元素で構成される生体軟部組織や有機材料の観察や、金属であっても顕微鏡で扱うような微小な試料の観察の場合、十分な画像のコントラストが得られないという問題がある。一方、X線が物質を通過する際、吸収を受けるとともにX線の位相がシフトし、X線をほとんど吸収しないような物質であっても十分な位相シフトを起こすことが分かっている。位相シフトを捉えて画像のコントラストとする方法を位相イメージングと呼ぶ。さらに位相シフトを定量的に計測できるように光学系の高度化を行えば、CT (Computed Tomography)の技術と組み合わせ、三次元イメージング(位相トモグラフィ)へと発展できる。

結像型硬X線顕微鏡の位相イメージングを用いた手法としては、Zernikeの位相差顕微鏡や微分干涉顕微鏡がある。これらの手法では高い画像のコントラストは得られるものの、画像のコントラストと位

相シフトとの関係は簡単な関数で表すことができないため、定量的な位相計測は困難であった。一方、定量的な位相計測を行う方法として代表的なものにX線干涉計がある。Si結晶を用いたX線干涉計では生体軟部組織の三次元観察が行われている。しかしながら顕微鏡的な光学系ではないためにナノメートルスケールの観察は不可能である。そこで我々は、ナノメートルスケールの空間分解能で観察可能な結像型硬X線顕微鏡と定量的な位相計測が可能な干涉計を組み合わせた新奇の硬X線顕微干涉計の光学系を考案し、SPring-8の兵庫県IDビームライン(BL24XU)に構築した [1]。

その光学系を図1に示す。SPring-8の高輝度アンジュレータ光の高い空間コヒーレンスを積極的に利用し、波面分割型の干涉計を採用した。X線のエネルギーは8 keVとした。直径、焦点距離の異なる2枚のZPを同軸上に配置して、一方のZPで試料の拡大像(物体波)を形成し、もう一方のZPで参照波を形成して物体波と重ね合わせることで、縞間隔が可変な顕微干涉計の光学系を考案した。ZPによる複数の次数の回折光を空間的に分離するために、環状のZP(Annular ZP)を提案し、参照波形成用のZPとして用いた。2枚のZPの概略を図2に示す。干涉領域を最大とするため、すなわち開口数を一致させるために最外輪帯幅は同じ値とし、ともに50 nmに設定した。これにより約60 nmの空間分解能が期待できる。ZPの回折効率はその材質(ここではタンタル)の厚さで決まる。そこで干涉縞の可視度が最大となるように、すなわち図1の焦点Fからの二つの球面波の検出器上の振幅が等しくなるように、2枚のZPの厚さを最適化した。二つの球面波の焦点が完全に一致していれば、検出器上の強度分布は均一となり、一方AZPを光軸に対して垂直な平面内で微動させて焦点位置をわずかにずらせ

ば、縞間隔と縞方向を自由に変えることができる。この光学系では、垂直方向で75 μm 、水平方向で12.5 μm の空間コヒーレンスが必要であるが、BL24XUではこの条件は十分に満たされている。定量的な位相計測を行うために縞走査法を適用し、干渉像から位相シフト像に変換した。物体波側に125 μm 厚のカプトン膜を挿入し、それを回転させることによって光路長を変化させ二つの波の位相差を制御した。顕微鏡の拡大率は30倍とした。拡大像の観察には、ズーミング管を用いた。得られた位相シフト像の空間分解能は60 nm、位相検出感度は $\lambda/40$ と見積もられ、高空間分解能かつ高感度な顕微鏡像が得られた。さらに、顕微干渉計を位相トモグ

ラフィに応用し、試料の三次元観察を行った。その結果の1つを図3に示す。試料として酸化チタン微粒子が添加された機能性ポリマー繊維を観察した。粒径が数100 nmの酸化チタン微粒子の分布が明瞭に観察できた。以上の結果より、本顕微干渉計システムが弱吸収試料のナノメートルスケールの非破壊三次元内部構造観察に有効であることを実証した。

[1] T. Koyama, T. Tsuji, K. Yoshida, H. Takano, Y. Tsusaka and Y. Kagoshima, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L1159-L1161.

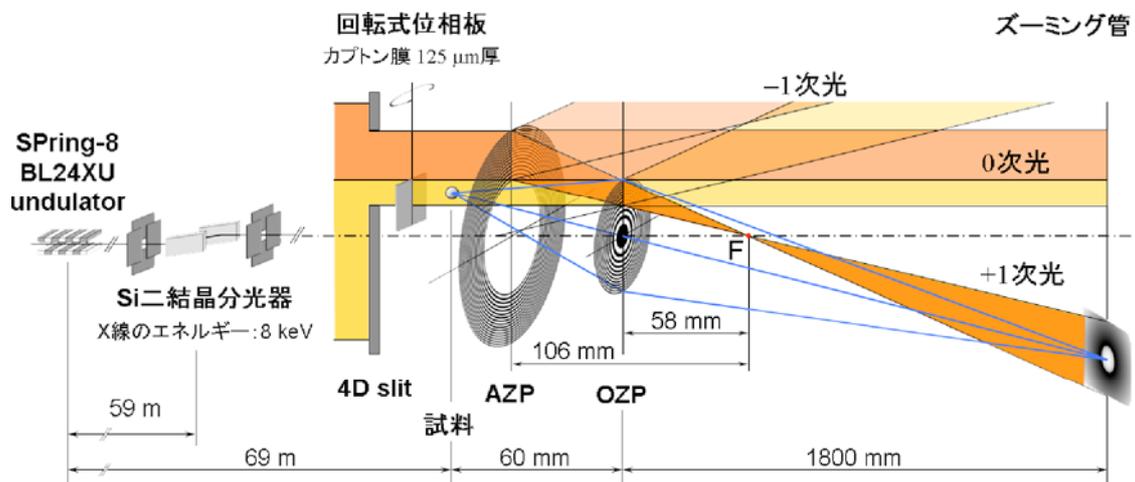


図1. SPring-8 兵庫県 ID ビームライン (BL24XU) に構築した顕微干渉計の光学系

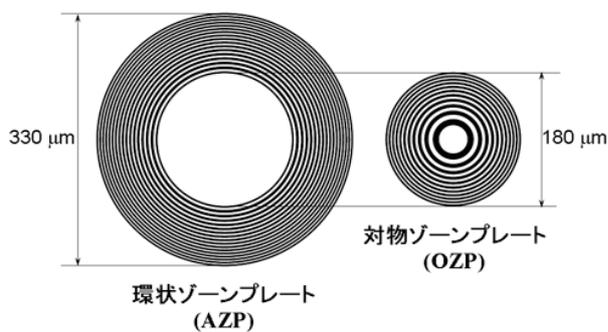


図2. 環状の ZP (Annular ZP) と対物 ZP。NTT-AT 社製。

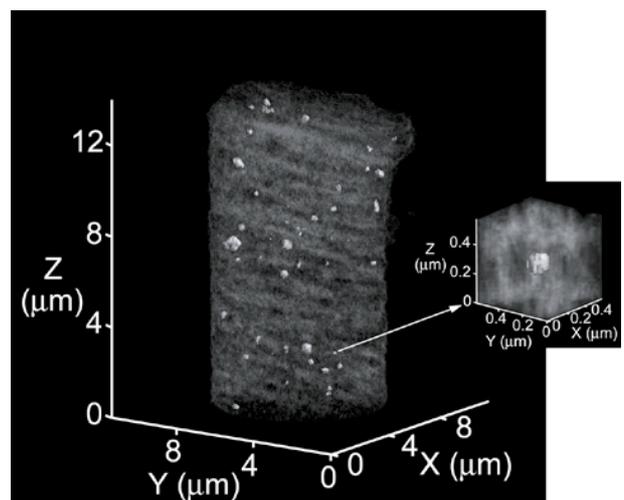


図3. 酸化チタン微粒子が添加されたポリマー繊維の三次元像

X線分析装置の小型化と焦電結晶によるX線発生

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 河合 潤
jun.kawai@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

1. 蛍光X線分析

蛍光X線分析は、元素の定性・定量分析法として主として工業分析に用いられている。工業分析では工程管理が目的なので、きわめて高い精度の分析が求められ、従ってサンプリングから含めた装置も大型である。しかし、それほど大した精度を要求しない分析も社会の様々な場面で必要とされている。主要元素が何かとか、%程度の構成元素と大体の濃度がわかればよいと言う場合も多い。ちゃんとした「分析化学者」とか「分析技術者」はプライドがあって、このようなアバウトな分析値を軽々しく出さないが、アバウトを承知の上で安価な費用で短時間に分析を要求される場合も多い。例えばスクラップ業者が希少金属を含む「金目のスクラップ」を見つけてトラック1台分のスクラップ鉄の取引金額を決めるような場面もある。

このような要求と、放射性同位元素を使うと法律上制約が大きくなるという問題があって、小型X線管(直径数ミリメートル程度)が発達した。また携帯電話の小型化の技術に支えられたデジタル・シグナル・プロセッサをSi-PIN検出器とつないで、片手で操作可能な蛍光X線装置が何社からも市販されている。検出感度も、金属薄膜のX線フィルターとX線管ターゲットをうまく組み合わせることによって、土壌中の有害元素なら土をプラスチック容器に入れてそのまま測定してもppmまで分析可能となった。フィラメント式電子源では、スクラップ業者が1日8時間1000試料を測定する間電池がもたないので(1試料あたり10秒あればSUS304というような結果が液晶画面に表示される)、半導体発光素子による光電効果を用いたものや、カーボン・ナノチューブを電子源とするX線管も出現した。こうしたハンディー蛍光X線装置は、電源を入れるとパスワードが要求されて、それを入れれば30秒以内に分析可能となる。このような実用蛍光X線分析の動向については、丸善 実験科学講座20-1「分析化学」[1]に詳しく解説されている。

2. 焦電結晶X線源

上のような実用分析装置の流行とは別に、焦電結晶を用いたX線発生装置がひそかに流行している。焦電結晶タイプのX線発生源は米国のアンブテック社が市販しているので、輸入業者に聞くとどうやらそこそこ売れているということである。以前は定価が2000ドル弱だった、今は多少高くても売れると見たのか2500ドルくらいに値上がりした。クレジットカードで買えば米国価格で買えるはずである。この焦電結晶X線源の写真を図1に示す。この内部に006Pという9Vの乾電池が入っており、ペルチェ素子に電流を流して温度を上げ下げすると、高電圧が発生し、オペアンプのパッケージと同じサイズの容器内部の残留ガスに含まれる電子が加速されてX線を発生させる。この装置を発明したのは、諸説あるが、ニューヨーク州立大のブラウンリッジの功績が大きい。この点に関しては、海洋化学研究[2]と堀場製作所のReadout[3]に書いた。

焦電結晶X線源を購入して、研究室の様子が様変わりした。以前は、ちょっとした実験でも、X線回折用の装置を使っていたので、X線の実験はX線を浴びたら怖いのでいやだな、と言う意識が学生には当然あった。その分、注意してX線実験の十分なスキルを身につけることができたかもしれない。冷却水がちゃんと流れているのを確認したり、ダイレクトビームで検出器が飽和したり壊れないように気をつけたり、インターロックや様々なしくみを理解して装置を使う必要があった。新人には少し敷居が高かったことは確かである。焦電結晶は、弱いながら簡単にX線が出るので、侮らないようにするため、実験はX線回折装置の中味を撤去して、鉛入りアクリルで囲まれた回折装置内でのみ行なうように制限している。実は図1に示したような完成品でなくてもX線は発生する。先端部分を付け替えることができるが、新品を買ったときに行なった実験をWebで公開している(図2)[4]。3Vの乾電池をワニ口クリップで焦電結晶X線発生素子につけると、数秒してX線が発生し始める様子を動画で公開している。ワニ口をはずしても数十秒はX線が出たまま

になっている。左側の安物のサーベイ・メーターの音も一緒に収録されている。この実験を行なった机は筆者のデスクである。

LiNbO₃のような焦電結晶は単結晶も市販されているので、X線源を自作することも可能である[5]。

3. 核融合について

D+D核融合反応は、10kVくらいの加速電圧でD+を加速させてぶつけても生じる。焦電結晶は1mm厚さで10kV程度の電位差を発生できるので(温度差にもよる)、数mmくらいの厚さで室温⇄100°Cの温度変化を繰り返せば、30kVくらいは簡単に発生できる。十分な断面積で核融合が可能となる。Nature誌に米国のグループが焦電結晶による核融合を報告したが[6]、電気分解の常温核融合に比べてずっと確実性は高い報告である。乾電池核融合の時代がすぐそこまで来ている。

4. おわりに

筆者らの研究室では、焦電結晶X線発生源をいろいろ応用した研究も行っている。スリットで細く絞って「ミリ・プローブ」蛍光X線分析くらいならすぐにできた(図3)[7]。図3はマグカップの絵柄を焦電結晶X線で蛍光X線マッピングしているところである。アンブテック社の焦電結晶X線源(商品名COOL-X)は、品質保証期限が半年程度と短いのが欠点である。数分ごとに加熱冷却を繰り返し、その周期でX線強度が変動する。古くなってくると、1周期だけしかX線が出なくなる。しばらく休憩するとまたX線が出る。一日1時間以内の使用を毎日継続して行っていると1年くらいもつが、一日当たり長時間使用したり、しばらく使わなかったりすると寿命が短いようである。TES型の超伝導X線検出器と組み合わせれば、シンクロトロン放射光を使わなくとも、高分解能のX線吸収分光測定が可能になる[8]。イメージングプレートと組み合わせれば、レントゲンが奥さんの指輪をはめた手を撮影したのと同じ実験はすぐにできると思う。

焦電結晶X線源では0.1ppmの分析が可能になった[9,10]。消費電力1Wの親指大のX線管を使えば(通常の熱陰極型)、1ppbの分析も可能である[11,12]。最後にほら話をして良いなら、シンクロトロン放射光施設も原子力発電所も不要になる日も近いと言いたい。昼夜の温度差だけで核融合発電ができるようになる可能性もある。焦電結晶に関する

解説は、核融合も含めて「検査技術」誌[13]に書いたので、別刷り希望の方はご請求ください。

References

- [1] 日本化学会編：第5版実験化学講座，20-1，「分析化学」，丸善（2007）。
- [2] 河合潤：海洋化学研究，2007年4月発行予定。
- [3] 河合潤：Readout，堀場製作所，2007年発行予定。
- [4] <http://www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp/>
- [5] 菅祥吾，山本孝，河合潤：X線分析の進歩，38，2007年3月出版予定。
- [6] B. Naranjo, J.K. Gimzewski, S. Putterman: Nature, 434, 1115 (2005).
- [7] 畠山想：京都大学工学部物理工学科 卒業論文 (2007)。
- [8] S. Mitsuya, H. Ishii, J. Kawai: Appl. Phys. Lett. 89, 134104 (2006).
- [9] H. Ida, J. Kawai: J. Anal. At. Spectrom., 19, 1524 (2004).
- [10] 井田博之，河合潤：X線分析の進歩，36，155 (2005)。
- [11] S. Kunimura, J. Kawai: Anal. Chem. 2007年3月中旬出版予定。
- [12] 日刊工業新聞，2007年2月21日。
- [13] 河合潤：検査技術，2006年4月号 pp.1-7。

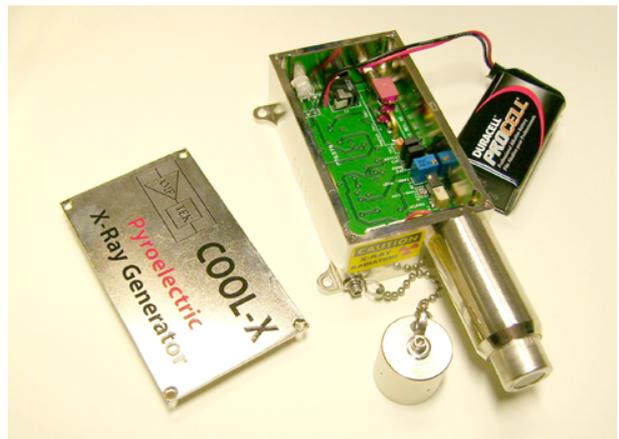


図 1. Amptek 社の焦電結晶型 X 線発生装置。ふたを開けたところ。電池は9Vの006P型。内部のポテンショは加熱冷却などの時間コントロール。

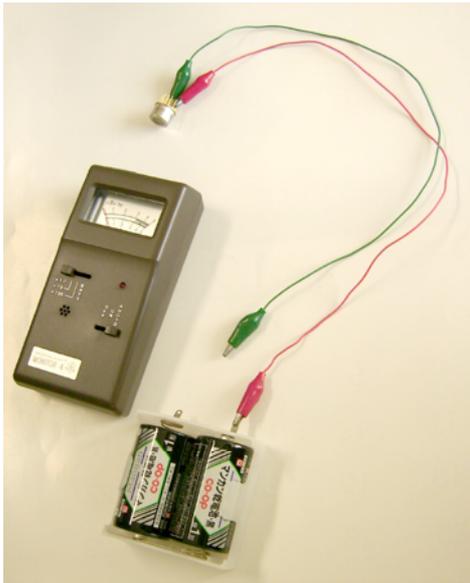


図 2. 当研究室のホームページ <http://www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp/> に、この写真でワニ口を接続したらどうなるか動画(音つき)を掲載している。先端部の多ピン素子は図 1 の先端部とおなじもの。単一電池 2 本で 3V をかければ X 線が発生する。

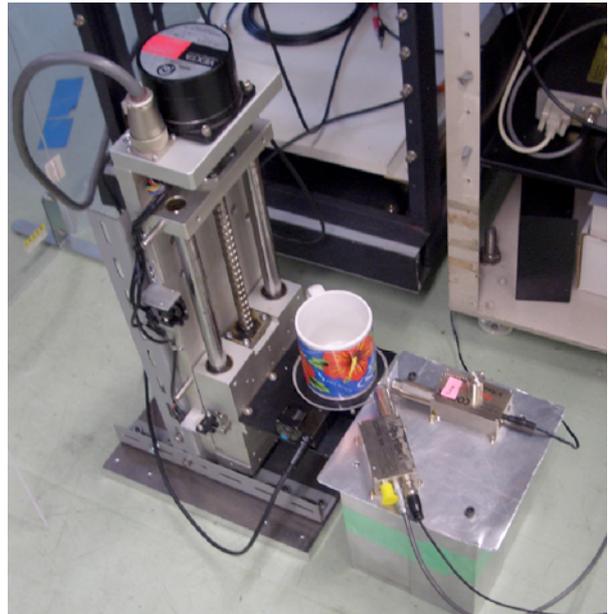


図 3. 回転、上下ステージの上にマグカップを置いて「ミリ・プローブ」元素分析装置で絵柄の分析をする装置。S, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Pb, Zr などのピークが場所によって増減した。



各種報告

【第 9 回 X 線結像光学シンポジウム】

開催日： 平成 19 年 11 月 2 日(金)– 3 日(土)

開催場所： 中部大学名古屋キャンパス（JR 東海中央線鶴舞駅（名古屋駅から 6 分）下車徒歩 20 秒
もしくは地下鉄鶴舞線鶴舞駅下車徒歩 4 分）

（付近に名古屋大学医学部並びに名古屋工業大学があります。）

世話人： 中部大学 難波義治(TEL.0568-51-9412, e-mail: namba@isc.chubu.ac.jp)

内容は、特別講演・口頭発表・ポスター発表・企業展示・懇親会を予定しています。

詳細につきましては、次号の X 線結像光学ニュースレター（平成 19 年 9 月発行予定）でお知らせ致します。院生、若手研究者の発表も歓迎致します。

「最近の開催時期と開催地」

- (1) 1999 年 12 月：名古屋国際会議場
- (2) 2001 年 12 月：つくば国際会議場
- (3) 2003 年 11 月：仙台市戦災復興記念会館
- (4) 2005 年 12 月：神戸市産業振興センター

【第 9 回 X 線顕微鏡国際会議】

開催日： 2008 年 7 月 21 日（月） – 26 日（土）

開催場所： スイス、チューリッヒ、ETH Zurich, downtown campus, Auditorium Maximum

国内問い合わせ先：筑波大学、青木貞雄（e-mail:aoki@bk.tsukuba.ac.jp）

X 線顕微鏡国際会議の最も水準の高い権威ある集会です。会議ホームページ等の詳細につきましては、分かり次第順次お知らせ致します。

「国際会議開催時期と開催地」

- | | |
|--------------------------|---------|
| (1) 1983: Goetingen, | Germany |
| (2) 1987: Stony Brook, | USA |
| (3) 1990: London, | UK |
| (4) 1993: Chernogolovka, | Russia |
| (5) 1996: Wuerzburg, | Germany |
| (6) 1999: Berkeley, | USA |
| (7) 2002: Grenoble, | France |
| (8) 2005: Himeji, | Japan |



X-RAY
IMAGING OPTICS



編集部より

暖冬と言われながら少し冬に逆戻りした感のある今日この頃ですが、ニュースレター第 25 号をお届けします。

前回のニュースレター（24 号）より原則メール配信に切り替えましたが、メールアドレスのご連絡をいただいていない方が 60 名ほど、またご連絡頂いていたメールアドレスにお送りしても戻って来てしまったものが 70 名ほど、いらっしゃいました。340 名ほどの会員のうち、メール配信できている方が 210 名ほどです。

今回もメール配信できていない方のために郵送を続けますが、最初から郵送ご希望の方を除いて、郵送で届いた皆さんには、メールアドレスのご連絡をよろしくお願いします。

また、当研究会のホームページにつきましては、まだニュースレター配信機能のみにとどまっておりますが、本ニュースレターお知らせ欄の内容を含め、会員間の会合案内版として充実させていく予定です。で、よろしくお願いします。(YT)

X 線結像光学ニュースレター
No.25 (2007 年 3 月)

発行 X 線結像光学研究会
(代表 筑波大学物理工学系 青木貞雄)
編集部 名古屋大学エコトピア科学研究所 田原 譲
(協力研究室：大学院理学研究科物理学教室 U 研)
〒464-8602 名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-2917, FAX: 052-789-2919
E-mail: tawara@u.phys.nagoya-u.ac.jp
