

ウォルターミラーを用いた硬X線顕微鏡の研究

1999年3月

竹内晃久

# ウォルターミラーを用いた硬X線顕微鏡の研究

1999年 3月

竹内晃久

目次	
要旨	1
第1章 序論	
1.1 はじめに	2
1.2 本研究の背景	3
References	5
第2章 硬X線光学	
2.1 X線と物質の相互作用	6
2.1.1 吸収	6
2.1.2 蛍光X線	7
蛍光収率 $\omega_K$	7
2.1.3 干渉性散乱	8
2.1.4 非干渉性散乱	10
2.1.5 暗視野光学系におけるX線のコントラスト	14
2.1.6 全反射	16
2.2 放射光光源	19
2.2.1 放射光光源の歴史と現状	19
2.2.2 偏向電磁石ビームラインの諸特性	19
2.2.3 挿入光源	22
2.3 硬X線領域の結像	26
2.3.1 硬X線領域の光学素子	26
反射型	27
回折型	29
屈折型	31
2.3.2 結像型蛍光X線顕微鏡の対物素子の選択	34
2.3.3 Wolter ミラー	34
特徴	34
形状精度の結像特性への影響	37
References	41
第3章 アンジュレータ光マイクロビーム光学系による素子評価実験	
3.1 実験装置	46
3.1.1 アンジュレータ	47
3.1.2 Wolter ミラー	48

製作	49
3.2 実験	50
3.3 考察	51
References	54
第4章 結像型硬 X 線顕微鏡の開発	
4.1 実験装置	55
X線源	55
Wolter ミラー	56
スリット	56
試料	57
CCD カメラ	57
4.2 実験	59
4.2.1 全開口	59
4.2.2 開口制限	59
4.3 結果・考察	60
References	61
第5章 結像型蛍光 X 線顕微鏡の開発	
5.1 実験装置	62
5.2 蛍光 X 線強度の見積もり	63
5.2.1 シミュレーション条件	65
5.2.2 散乱角の違いによる蛍光 X 線・散乱 X 線強度の変化	65
5.2.3 励起 X 線のエネルギーの違いによる蛍光 X 線・散乱 X 線強度の変化	66
5.2.4 試料の大きさの違いによる蛍光 X 線・散乱 X 線強度の変化	67
5.2.5 PF の白色ビームを励起 X 線に用いた蛍光 X 線・散乱 X 線強度	69
5.3 実験	71
5.3.1 蛍光 X 線の結像実験	71
5.3.2 微小領域元素分析法への適用	72
多色蛍光 X 線の結像と吸収フィルターによる特定元素の選択	72
全反射ミラーの斜入射臨界角を利用した選択励起	73
直接撮像型 CCD を用いたフォトンカウンティングによる元素分析	75
5.4 実際的な試料の蛍光 X 線像	78
5.4.1 計算機シミュレーションによるコントラストの見積もり	78
5.4.2 人工ダイヤモンドの蛍光 X 線像観察	81
人工ダイヤモンド	81

目次

蛍光X線像	81
5.4.3 Fahr病患者の石灰化された脳微小血管の蛍光X線像の観察	83
Fahr病	83
蛍光X線像	83
5.5 結果・考察	84
References	87
第6章 結論	88
謝辞	89

## 要旨

本研究では、新たな微小領域元素分析法として、Wolter 型斜入射ミラーを結像素子として用いた結像型蛍光 X 線顕微鏡を開発することを目的としている。

系の空間分解能に最も大きく影響する Wolter ミラーの光学特性を調べるために、まずこれを集光素子として用いたマイクロビーム光学系を構築し、集光点におけるスポットの形状を調べた。光源にはアンジュレータ光を用い、素子の球欠面方向は、半値幅  $1\mu\text{m}$  のほぼ理想的なスポットが得られた。子午面方向は、間隔  $10\mu\text{m}$  程度に離散した複数のスポットになった。

実験室系で結像型 X 線顕微鏡を構築し、Wolter ミラーの結像特性を調べた。全開口時に空間分解能約  $12\mu\text{m}$  が得られた。また、素子の開口を制限した場合、一方向のみ空間分解能が  $5\mu\text{m}$  程度に改善された。

放射光施設の偏向電磁石からの白色光を励起 X 線として用いた、結像型蛍光 X 線顕微鏡光学系を実際に構築した。結像素子に Wolter ミラー、検出器に CCD カメラを用い、初めて蛍光 X 線の結像に成功し、空間分解能約  $10\mu\text{m}$ 、エネルギー分解能  $320\text{eV}$  が得られ、露光時間は 1 分–10 分程度であった。計算機シミュレーションにより蛍光 X 線強度と、バックグラウンドとなる散乱 X 線強度の見積もりを行い、その結果は、実際の実験で得られたデータと良い一致が見られた。両者の結果から、この系の検出下限は  $1\text{pg}$  程度と見積もられた。

この蛍光 X 線顕微鏡光学系を用いて、人工ダイヤモンド中の金属包有物分布と、石灰化された脳微小血管壁に沈着した Ca の分布を観察した。

本論文では前半に硬 X 線顕微鏡についての概論、特に放射光光源の諸性質、そして硬 X 線領域で用いられる光学系特に Wolter ミラーの特徴について述べる。

後半では、まず予備実験として行った Wolter ミラーの評価実験について述べ、最後に蛍光 X 線顕微鏡の実験の結果と解析、実際的な試料について蛍光 X 線像を観察した結果について述べる。

## 第1章 序論

## 1.1 はじめに

近年の半導体集積回路技術の進歩により、高性能デバイスの縮小化、開発が図られている。このような微細構造を必要とする最近のデバイスの研究において、高い空間分解能評価法または高精度の化学組成評価法が必要とされている。

空間分解能の点では、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) や走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) で 0.1nm の空間分解能が達成されている。ところが、これらの計測対象は物質の表面近傍、或いは極めて薄い試料に限られる。

化学組成評価法の点では、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) や、2次イオン電子分光 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 等が有効な手段として用いられる。空間分解能は AES が 10-100nm、SIMS が 100-1000nm で、元素の特定が可能であり更に空間分布を評価できる優れた分析法であるが、やはり数 10nm 以上の比較的深い位置の計測が困難である。特に SIMS は破壊分析であり、同一の試料を使用することが出来ない。

そこで元素を特定でき、検出感度の高い分析方法として蛍光X線 (X-ray fluorescence, XRF) 分析法が挙げられる。この分析法の特徴として、①多元素を同時に分析できる②定量性に優れる③検出感度が高い④非破壊分析である⑤試料の厚さによる制約が上記の手法よりも格段に小さく、大気中でも測定が可能である、等が挙げられる。これらの特徴を利用して、蛍光X線分析法は長年バルク分析法として用いられ、市販装置を用いて材料科学、生物学、医学、地学、考古学などの基礎的分野から工程管理の現場に至るまで幅広く活用されている。しかしながら近年機器分析に要求される機能は高度化・多様化し、X線管を用いた装置ではもはやそれらの要求に答えるためには精度が十分なものではなかった。

蛍光X線分析が超微量分析、局所分析、状態分析等、従来の蛍光X線分析法では不可能であった応用分野への活用法として注目されるようになってきたのは放射光が出現してからである。放射光の持つ、①大強度・高指向性②直線偏光性③波長可変性などの性質を利用して、検出感度は従来のX線管による励起に比べて大幅に向上し、バルク分析における検出下限は、試料にもよるが、相対濃度で ppb(part per billion)オーダー、絶対量で pg のオーダーが得られるようになった。

蛍光X線分析法の微小化・微量化が可能になったもう一つの背景には、硬X線マイクロビームの開発が急速に進んだことが挙げられる。硬X線領域で用いられる光学素子は、幾つかの種類がかなり古くから提案されてきたが、十分な精度でそれらを加工する技術が当時は伴っていなかった。ナノテクノロジーと呼ばれる超微細加工技術の発展により、最近になって硬X線領域でも各種の光学素子が実現されるようになってきた。そして、1972年

に放射光を用いた最初の走査型硬X線顕微鏡、走査型蛍光X線顕微鏡が実現されたのを皮切りに[1]、世界中で相次ぎ微小領域蛍光X線分析法の開発が行われるようになった。現在では Kirkpatrick-Baez ミラー、Wolter ミラー、キャピラリーチューブ、フレネルゾーンプレート、ブラックフレネルレンズ等で硬X線領域でもサブ $\mu\text{m}$  領域のマイクロビームが生成されるようになってきており[2-7]、走査型蛍光X線顕微鏡のマイクロプローブ生成用素子としても活用されている。また、屈折レンズやウェーブガイドなど、今まで理論的・技術的に不可能とされてきた素子も新たに開発が行われるようになってきており、同じようにサブ $\mu\text{m}$ 、またはそれに近い空間分解能が得られるようになってきた[8][9]。

このように蛍光X線分析の分析領域の微小化・微量化は、放射光と硬X線光学素子の進歩と共に進んできた。例えば高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK PF)では数 $\mu\text{m}$   $\phi$ の実用的なX線マイクロビームが得られており、絶対量での検出下限は fg オーダーが得られている。また、表面分析法または散乱を更に除去する方法として、全反射蛍光X線分析法が開発され、検出下限  $10^9\text{atoms/cm}^2$  程度が得られている。他に、放射光光源の波長可変性を利用して、蛍光 XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)等の微量元素状態分析法等の開発も進められている。現在では ESRF(European Synchrotron Radiation Facility)、APS(Advanced Photon Source)、SPring-8(Super Photon Ring-8GeV)等の第3世代と呼ばれる放射光施設が相次いで建設され、更に精度の高い実験が行われるようになった。

## 1.2 本研究の背景

このように、硬X線領域で質の高いマイクロプローブが得られるようになったことにより、走査型蛍光X線顕微鏡は、微小微量分析として非常に重要な応用分野として注目されている。しかしながら、走査型顕微鏡は、測定に時間がかかり基本的に実時間観測が不可能である。また、空間分解能は光源の大きさの縮小サイズで決定されてしまう。故に放射光施設を用いてサブ $\mu\text{m}$  オーダーまでの空間分解能は容易に得られるが、それ以上分解能を向上させることは、強度の損失を押さえたままでは難しい。つまりX線顕微鏡として最も期待されているところのX線の波長オーダーの分解能を得ることはこの光学系では殆ど非現実的である。また、光源の振動にも空間分解能は大きく左右されてしまう。

そこで、我々は、走査型とは全く異なる新しい微小領域元素分析法の光学系として、結像型蛍光X線顕微鏡を提案する。蛍光X線顕微鏡としての、走査型と結像型の違いを Fig.1.2.1 に示す。結像型は、試料に一樣にX線を照射しそこから発生される蛍光X線を光学素子により結像して空間分解能を得るので、基本的には実時間でも二次元の画像が得られる。例えば数メガバイトに及ぶ膨大な情報量を持つ画像データであっても実時間で取得することが可能であり、計算機トモグラフィ(Computed Tomography, CT)等による三次元像の撮像も短時間で行える。また、空間分解能は光源の大きさや振動に殆ど影響されない。



しかしながら、硬X線領域における結像型顕微鏡のこれらの利点は、硬X線領域ではあまり生かされてこなかった。特に、蛍光X線を結像型顕微鏡によって分析するという試みはこれまで皆無であった。その原因は2つある。1つは、コマ収差が小さく十分広い視野を持つ素子が硬X線領域に少ないこと。もう1つは、硬X線領域で用いられる光学素子は一般に開口角が小さく、そのため蛍光X線のように  $4\pi$  方向に発散する信号を、大きな立体角で取り込むことが出来ないということである。

その中でも Wolter ミラーは、格段に開口が大きく、また、コマ収差が非常に小さいという特徴をもった素子として知られている。また、全反射を利用した素子であるので色収差が無く、ポリクロマティックな信号を同時に結像することができる。これらの特徴から、Wolter ミラーは結像型硬X線顕微鏡の結像素子として非常に適しており、また、結像型蛍光X線顕微鏡の結像素子として最も適した光学素子であるといえる。

我々は、以上の事に着目し、これまで硬X線用結像素子として Wolter ミラーの開発を行ってきた。そして、高エネルギー加速器研究機構放射光施設において、Wolter ミラーを結像素子として用いた結像型蛍光X線顕微鏡光学系を構築し、それにより試料の蛍光X線像を得ることを目的とした実験を行った。これは世界で初めての試みである。また、その予備段階として、Wolter ミラーの光学特性を調べるための実験も行った。

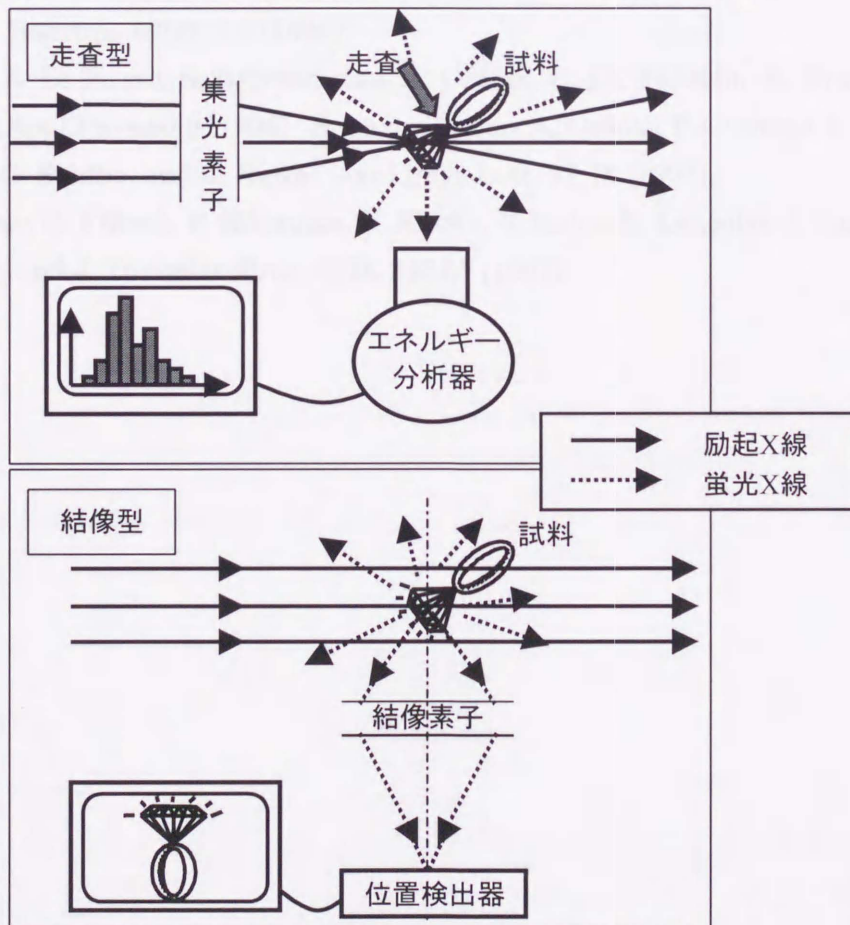


Fig.1.2.1 走査型蛍光X線顕微鏡光学系(上)と結像型蛍光X線顕微鏡光学系(下)

References

- [1] P. Horowitz, J. A. Howell: *Science* (Washington, D.C.), 178, 608 (1972); P. Horowitz, *Annals New York Academy of Sciences*, 306, 203 (1978).
- [2] D. H. Bilderback, S. A. Hoffman, and D. J. Thel: *Science* 263, 201 (1994).
- [3] S. M. Kuznetsov, I. I. Snigireva, A. A. Snigirev, P. Engström and C. Riekell: *Appl. Phys. Lett.* 65 No.7, 827-829 (1994).
- [4] Y. Suzuki, N. Kamijo, S. Tamura, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, H. Sugiyama, K. Ohsumi and M. Ando: *J. Synchrotron Rad.* 4, 60-63 (1997).
- [5] M. Drakopoulos, C. Raven, I. Snigireva, A. Simionovici, A. Snigirev, E. Di Fabrizio and M. Gentili: "Fresnel Zone Plates for microbeam and coherent imaging applications with high energy X-rays: first test at the ESRF", to be published.
- [6] S. Aoki, A. Takeuchi, K. Sakurai, H. Kamenno, D. Saito, H. Takano, K. Yamamoto, N. Watanabe, M. Ando: Y. Yoshidomi, K. Shinada and T. Kato, *J. PHYS. IV FRANCE* 7, C2, 329-330 (1997).
- [7] J. H. Underwood, A. C. Thompson, J. B. Kortright, K. C. Chapman and D. Lunt, *Rev.: Sci. Instrum.* 67(9), 1-5 (1996).
- [8] W. Jark, S. Di Fonzo, S. Lagomarsino, A. Cedola, E. Di. Fabrizio, A. Bram, and C. Riekell: *J. Appl. Phys.* 80.9 (1996)., S. Lagomarsino, A. Cedola, P. Cloetens, S. Di Fonzo, W. Jark, G. Soullie, and C. Riekell: *Appl. Phys. Lett.* 71.18 (1997).
- [9] A. Snigirev, B. Filseth, P. Elleaume, T. Klocke, V. Kohn, B. Lengeler, I. Snigireva, A. Souvorov, and J. Tummler: *Proc. SPIE* 3151A (1997).

## 第2章 硬X線光学

## 2.1 X線と物質の相互作用

## 2.1.1 吸収

X線が物質に入射すると、吸収をうけ、その透過強度は減衰する。X線の透過率は、

$$I/I_0 = \exp(-\mu\rho Wt) \quad \dots(2.1.1)$$

で与えられる。ここで、 $\mu$ は質量吸収係数、 $\rho$ は密度、 $W$ は質量分率、 $t$ は試料の厚さである。 $I$ 、 $I_0$ を単位断面積を横切るX線エネルギーとすれば、(1)を微分して、吸収体の単位体積あたり、吸収によって失われるX線のエネルギーは、

$$dI = -\mu\rho W \cdot \exp(-\mu\rho Wt)I_0 = -\mu\rho W \cdot I \quad \dots(2.1.1)'$$

となる。ここから分かるように、 $\mu$ は吸収体の単位体積当たり、単位密度当たりの吸収全断面積を意味する。

X線の吸収は、主に光電吸収と散乱による吸収に大別される。また、散乱による吸収は干渉性散乱(coherent scattering)と非干渉性散乱(incoherent scattering)に分けられる。光電吸収係数を $\tau$ 、干渉性散乱吸収係数を $\sigma_C$ 、非干渉性散乱吸収係数を $\sigma_I$ とすると、吸収係数は次のように表される。

$$\mu = \tau + \sigma_C + \sigma_I \quad \dots(2.1.2)$$

また、1原子による全吸収断面積 $\mu_a$ とは、

$$\mu = \frac{N_A}{M} \mu_a \quad \dots(2.1.3)$$

が成り立つ。ここで $N_A$ はアボガドロ数( $N_A=6.0220 \times 10^{23}/\text{mol}$ )、 $M$ は原子量を示す。故に1原子による光電吸収全断面積 $\tau_a$ 、干渉性・非干渉性散乱全断面積 $\sigma_{Ca}$ 、 $\sigma_{Ia}$ は、

$$\tau = \frac{N_A}{M} \tau_a \quad \dots(2.1.3a)$$

$$\sigma_C = \frac{N_A}{M} \sigma_{Ca} \quad \dots(2.1.3b)$$

$$\sigma_I = \frac{N_A}{M} \sigma_{Ia} \quad \dots(2.1.3c)$$

がそれぞれ成立する。

以下で、光電吸収により発生する蛍光X線強度、散乱X線強度の見積り方を説明する。

2.1.2 蛍光X線[1]

(2.1.1)'、(2.1.2)式から、光電吸収により失われるX線のエネルギーは、物質の単位体積あたり、

$$dI_p = -\tau\rho W \cdot I \quad \dots(2.1.4)$$

光電吸収係数  $\tau$  は更に、K系、L系、M系…の光電吸収によって、

$$\tau = \tau_K + \tau_L + \tau_M + \dots \quad \dots(2.1.5)$$

と分けられる。また、 $\mu$  に対する  $\tau_K$  の割合は、K系吸収端前後の吸収係数  $\mu_{\max}$  と  $\mu_{\min}$  の比 (吸収端ジャンプ比)  $J_K = \mu_{\max} / \mu_{\min}$  から、

$$\frac{\tau_K}{\mu} = 1 - \frac{1}{J_K} \quad \dots(2.1.6)$$

で与えられる。各元素のK吸収端ジャンプ比を、Fig.2.1.1 に示す。結局、物質の単位体積あたりK系の光電吸収に使用されるX線のエネルギーは、

$$\begin{aligned} dI_{PK} &= \tau_K \rho W \cdot I \\ &= \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) \mu \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.7) \end{aligned}$$

となる。

蛍光収率  $\omega_K$

原子の K、L、M 殻の電子が空位になり、そこに外殻から電子が遷移したとき、固有X線を放射する。しかしこのX線が軽元素では特に外殻の電子をはね飛ばすエネルギーになり (跳ね飛ばされた電子を Auger electron という) 固有X線を発生したとみなされない状態 (無放射) が起こることがある。

蛍光収率 (fluorescent yield) とは、殻の空位の数に対する固有X線の発生する割合、言い換えれば、光電吸収をした原子が蛍光X線を発生する割合をいう。これは、入射X線のエネルギーに関係なく、元素に固有の値を持つ。蛍光収率の近似式としては、次のような式が用いられる[2]。

$$\left(\frac{\omega}{1-\omega}\right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3 \quad \dots(2.1.8)$$

定数 A、B、C の値は Table 2.1 のようになる。但しこの定数については発表者によって若干異なる。この近似式を用いて計算した、K系列の各元素の蛍光収率  $\omega_K$  を Fig.2.1.2 に示す。

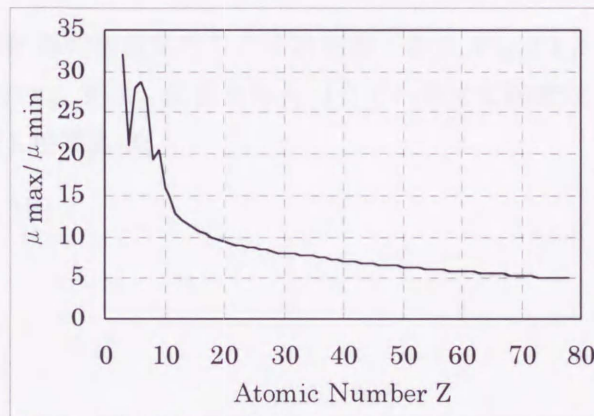


Fig.2.1.1 各元素のK系吸収端ジャンプ比  $\mu_{\max} / \mu_{\min}$

Table 2.1 蛍光収率近似式の定数[2]

系列	K	L	M
A	-0.03795	-0.11107	-0.00036
B	0.03426	0.01368	0.00386
C	$-0.11634 \times 10^{-6}$	$-0.21772 \times 10^{-6}$	$0.20101 \times 10^{-6}$

(L 殻は LI、LII、LIII に別れており、それぞれに蛍光収率が定まる。表は平均を示す。M 殻についても同様)

結局、物質の単位体積から全立体角に発生する蛍光 X 線全強度は、式(2.1.7)に蛍光収率  $\omega_K$  を乗じた、

$$I_f = \omega_K \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) \mu \rho W \cdot I = \sigma_f \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.9)$$

となる。ここで  $\sigma_f$  は K 系蛍光 X 線の、単位体積・単位密度あたりの全断面積である。Fig.2.1.3 に、Ti、Fe、Ni、Cu についての  $\sigma_f$  の値を示す。更に、任意立体角  $d\Omega$  での蛍光 X 線微分断面積を  $d\sigma_f$  とすれば、 $d\Omega$  で得られる蛍光 X 線強度は、

$$dI_f = \frac{\sigma_f d\Omega}{4\pi} \rho W \cdot I = d\sigma_f \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.10)$$

となる。

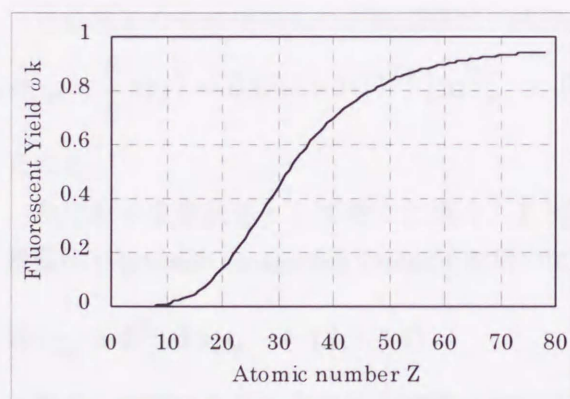


Fig.2.1.2 各元素のK系列の蛍光収率  $\omega_K$

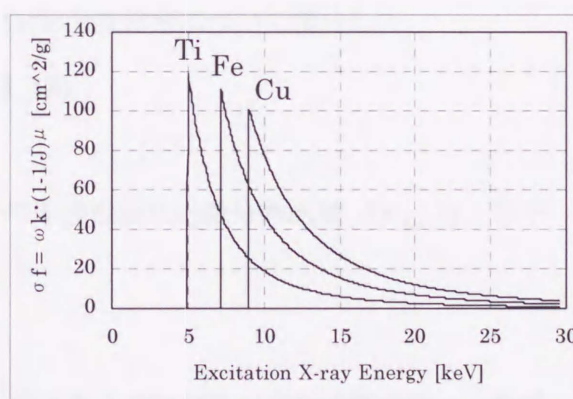


Fig.2.1.3 Ti、Fe、Cu についての単位体積・単位密度あたりの蛍光 X 線全断面積  $\sigma_f$

### 2.1.3 干渉性散乱[3][4]

干渉性散乱（弾性散乱、elastic scattering）は、散乱波が入射波と同じ波長を持ち、散乱の前後で一定の位相関係を持っている。散乱波はたがいに干渉しあい、回折現象を生ずる。X 線領域での干渉性散乱は、散乱体が電子の場合が主であって、特にこの場合をトムソン散乱(Thomson scattering)という。

自由電子に関する干渉性散乱の微分断面積は、

$$d\sigma_{Ce} = Pr_e^2 d\Omega \quad \dots(2.1.11)$$

で与えられる。ここで、 $r_e (=2.8179 \times 10^{-15} [\text{m}])$  は古典電子半径である。P は、偏光因子と呼ばれ、散乱角  $\Theta$  (散乱面内で入射光線の波数ベクトルと散乱光線の波数ベクトルの成す角) と方位角  $\Phi$  (入射光線の電場の向きと散乱面の成す角) で次のように表わされる。

$$P = \sin^2 \Phi + \cos^2 \Theta \cos^2 \Phi \quad \dots(2.1.12)$$

入射波が無偏光の場合、偏光因子は方位角  $\Phi$  についての平均を取って、

$$P = \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \quad \dots(2.1.12a)$$

になる。一方、放射光のような極端な直線偏光の場合、偏光因子は、

$$P = \cos^2 \Theta \quad (\Phi = 0, \pi \text{ polarization}) \quad \dots(2.1.12b)$$

$$P = 1 \quad (\Phi = \pi/2, \sigma \text{ polarization}) \quad \dots(2.1.12c)$$

となる。つまり、放射光を用いて、 $\pi$  偏光の条件下で散乱角  $\Theta = \pi/2$  にすれば、干渉性散乱の強度をゼロにすることができる。

散乱についての以下の議論は、放射光を使用することを念頭において、特に断りの無い限り直線偏光 ( $\pi$  偏光) の場合について取り扱う。

自由電子の干渉性散乱の全断面積は、式(2.1.11)を全立体角について積分して、

$$\sigma_{Ce} = \frac{8}{3} \pi r_e^2 = 6.652 \times 10^{-29} [\text{m}^2] \quad \dots(2.1.13)$$

となる。

次に原子を散乱体として考えた場合、1 原子の干渉性散乱の微分断面積  $d\sigma_{Ca}$  は、原子散乱因子(atomic scattering factor)  $f$  を用いて、

$$d\sigma_{Ca} = f^2 \cdot d\sigma_{Ce} \quad \dots(2.1.14)$$

となる。同様にこれを全立体角で積分すれば 1 原子の干渉性散乱の全散乱断面積  $\sigma_{Ca}$  が求まる。 $f$  は  $(\sin \Theta / 2) / \lambda$  の関数で、 $\Theta = 0$  のとき  $f = Z$  であり、 $(\sin \Theta / 2) / \lambda$  の増大と共に減少する性質を持ち、それぞれの元素に固有のものである。孤立原子やイオンについての  $f$  のテーブル又は近似式は様々な文献から得られることができる[3][4]。Fig.2.1.4 に、カーボンと銅のそれぞれの原子散乱因子から、原子番号  $Z$  を割った値を示す。

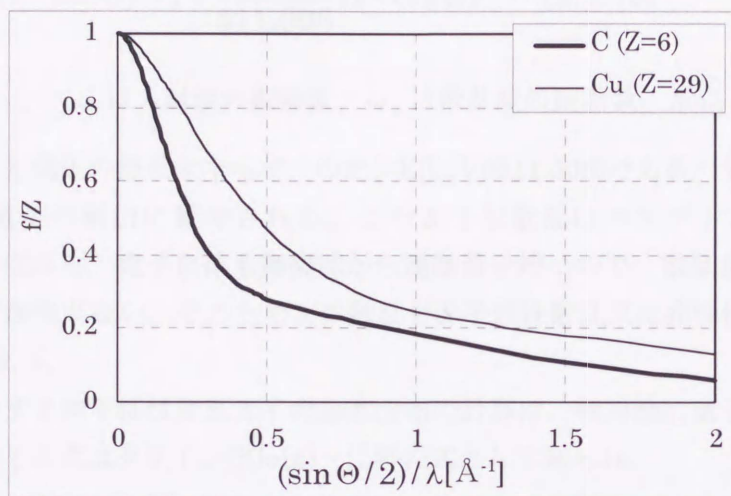


Fig.2.1.4 カーボンと銅の原子散乱因子  $f/Z$ [3]

散乱体の単位体積あたり、単位密度あたりの干渉性散乱の全断面積（干渉性散乱吸収係数）は、式(2.1.3b)で与えられる。また、単位体積からの干渉性散乱の全方位の強度は、

$$I_C = \sigma_C \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.15)$$

となる。その微分断面積は、原子の配列に相関がないとすれば、

$$\begin{aligned} d\sigma_C &= \frac{N_A}{M} f^2 \cdot d\sigma_{Ce} \\ &= \frac{N_A}{M} r_e^2 f^2 \cos^2 \Theta d\Omega \quad \dots(2.1.16) \end{aligned}$$

となり、散乱体の単位体積当たり、任意の立体角  $d\Omega$  で得られる干渉性散乱強度は、

$$dI_C = d\sigma_C \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.17)$$

となる。

#### 2.1.4 非干渉性散乱[5-10]

干渉性散乱は電子によるX線波の散乱と考えられたが、電子によるX線の散乱の一部は電子とX線光子の粒子的な衝突によって起こる。散乱過程で入射光子が電子と衝突する際、エネルギーと運動量を移す。このような効果をコンプトン効果と呼び、散乱波は入射波に比べ、

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \Theta) = 0.02426(1 - \cos \Theta) [\text{\AA}] \quad \dots(2.1.18)$$

だけ波長が長くなる。或いは、衝突前後の振動数の比として、

$$\frac{\omega_0}{\omega_1} = 1 + \frac{\hbar\omega_0}{mc^2} (1 - \cos\Theta) = 1 + \frac{E[\text{keV}]}{511.006} (1 - \cos\Theta) \quad \dots(2.1.19)$$

と表される。ここで $\omega_0$ は入射波の振動数、 $\omega_1$ は散乱波の振動数、 $\hbar\omega_0/(mc^2)$ は入射光子のエネルギーと電子の静止エネルギーの比(= $E[\text{keV}]/511.006$ )である。失った分のエネルギーは、反跳電子の射出に費やされる。このような散乱はコンプトン散乱(Compton scattering)と呼ばれる。電子自体も衝突前から運動量を持つので、散乱波の波長もばらつきがあるため干渉性がない。そのためこの散乱を非干渉性散乱又は非弾性散乱(inelastic scattering)とよぶ。

自由電子に対する非干渉性散乱光子の強度分布の計算は、相対論的量子力学の取り扱いが必要になる。その式はクライン(Klein)-仁科の式として知られ、

$$\frac{d\sigma_{\text{Ie}}}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{4} \left( \frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_0} - 2 + 4(\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_1)^2 \right) \quad \dots(2.1.20)$$

と表される[5]。この式の最後の項は、入射光と散乱光の偏光に依存する項で、 $(\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_1)$ はそれぞれの偏光ベクトルの内積を示す。この式から、偏光が無い場合は、

$$\frac{d\sigma_{\text{Ie}}}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \left( \frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_0} - \sin^2\Theta \right) \quad \dots(2.1.21)$$

となり、入射光が直線偏光である場合は

$$\frac{d\sigma_{\text{Ie}}}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{4} \left( \frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_0} - 2 + 4\cos^2\Theta \right) \quad \dots(2.1.22)$$

で与えられる[6]。X線のエネルギーが小さく $\omega_0 = \omega_1$ の極限では、式(2.1.21)、(2.1.22)は、トムソン散乱の微分断面積の式(2.1.11)に帰着することが判る。自由電子の全散乱断面積は、上式を全方位で積分して次の式で得られる。

$$\sigma_{\text{Ie}} = \sigma_{\text{Ce}} \cdot \left[ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left\{ \frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha} \right\} + \frac{\ln(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right] \quad \dots(2.1.23)$$

ただし $\alpha = \hbar\omega/(mc^2)$ である。

次に、散乱体を原子に拡張して考える。1原子あたりの非干渉性散乱の微分断面積は、

$$d\sigma_{\text{Ia}} = \mathbf{g} \cdot d\sigma_{\text{Ie}} \quad \dots(2.1.24)$$

で定義される[11]。 $\mathbf{g}$ は各原子の非干渉性散乱を特徴づける関数で、コンプトン散乱因子(Compton scattering factor)、又はコンプトン散乱能と呼ばれる。原子散乱因子 $\mathbf{f}$ と同じく $(\sin\Theta/2)/\lambda$ の関数である。全ての原子についての $\mathbf{g}$ についての大きな近似式は、統計的なトーマス・フェルミの原子模型に基づいて計算されており、



$$g = Z \cdot G(\nu), \quad \nu = 4\pi \frac{\sin(\Theta/2)}{\lambda} \cdot Z^{-\frac{2}{3}} \times 0.176 \quad \dots(2.1.25)$$

となり、 $\nu$  に対して  $G(\nu)$  は Table 2.2 に示すような値を取る関数となる[11]。この式は、理論の性質上、軽元素 ( $Z < 10$ ) に対しては近似が悪いが、全ての原子について大体の傾向を調べることができる。

$Z$  が大きくなるにつれて散乱能は大きくなるが、干渉性散乱の方が増分が大きいため（散乱因子  $f^2 \propto Z^2$ ）、重元素では干渉性散乱の方が優越する。また、 $(\sin \Theta / 2) / \lambda$  が小さいときも干渉性散乱が優越している。逆に、 $Z$  が小さく、 $(\sin \Theta / 2) / \lambda$  が大きくなると非干渉性散乱の方が優越してくる。

Table 2.2  $G(\nu)$  の値[11]

$\nu$	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	$\infty$
$G(\nu)$	0	0.319	0.486	0.674	0.776	0.839	0.88	0.909	0.929	0.944	0.954	0.963	1

各々の原子についての  $g$  の値は厳密に計算されており、そのテーブルは文献[12, 13, 14]などで調べることができるので、実際に強度を計算する際はそれらを利用する。カーボンと銅について、コンプトン散乱因子の厳密な値[12]をそれぞれの原子番号  $Z$  で割った値を Fig.2.1.5 に示す。

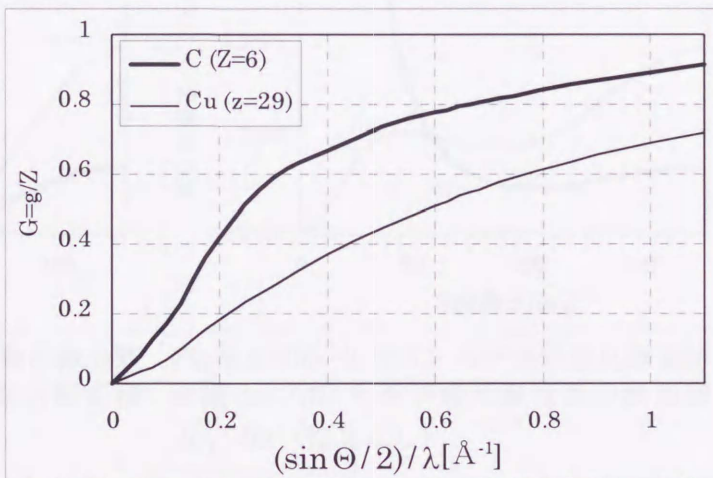


Fig.2.1.5 カーボンと銅のコンプトン散乱因子  $g/Z$ [12]

最終的に、入射光が直線偏光の場合の単位体積の散乱体からの非弾性散乱微分断面積は、式(2.1.3c)、(2.1.22)、(2.1.24)から、

$$d\sigma_I = \frac{gN_A}{4M} r_e^2 \left( \frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_0} - 2 + 4\cos^2 \Theta \right) d\Omega \quad \dots(2.1.26)$$

となる。よって、単位体積の散乱体から、任意の立体角  $d\Omega$  で得られる非干渉性散乱強度は、

$$dI_I = d\sigma_I \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.27)$$

となる。さらに、式(2.1.26)を全ての方向について積分すれば、散乱体単位体積あたりの非干渉性散乱全断面積（非干渉性散乱吸収係数） $\sigma_I$  が得られ、非弾性散乱の全方位の強度

$$I_I = \sigma_I \rho W \cdot I \quad \dots (2.1.28)$$

が得られる。

直線偏光励起X線のエネルギー 10keV における、カーボンについての単位体積あたり、単位立体角あたり、単位密度あたりの干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_C/d\Omega$  と非干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_I/d\Omega$  を Fig.2.1.6(a)に示す。同様に偏光なしの場合を Fig.2.1.6(b)に示す。銅についても同様に Fig.2.1.6(c),(d)に示す。前方散乱では干渉性散乱が非常に強く、後方散乱では非干渉性散乱が比較的強くなっていることが判る。また、一般に散乱体が重元素であるほうが干渉性散乱が強く、逆に非干渉性散乱は軽元素の方が強い傾向が見られる。また、散乱角が 90 度付近では、入射光の偏光によって強度が極端に異なる。直線偏光の場合、干渉性散乱では、散乱角が 90 度で強度が完全にゼロになる。非干渉性散乱は、散乱角 90 度でも完全にはゼロにはならないが、それでも極端に強度が減少することがわかる。

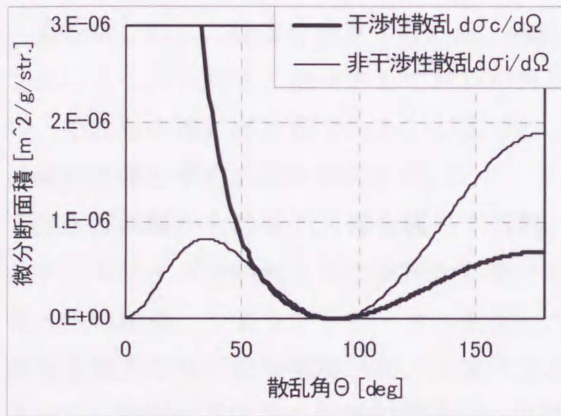


Fig.2.1.6(a) カーボンの干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_C/d\Omega$  と非干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_I/d\Omega$  (直線偏光)

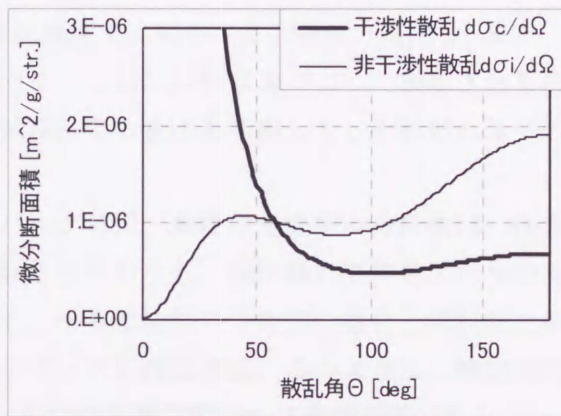


Fig.2.1.6(b) カーボンの干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_C/d\Omega$  と非干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_I/d\Omega$  (偏光なし)

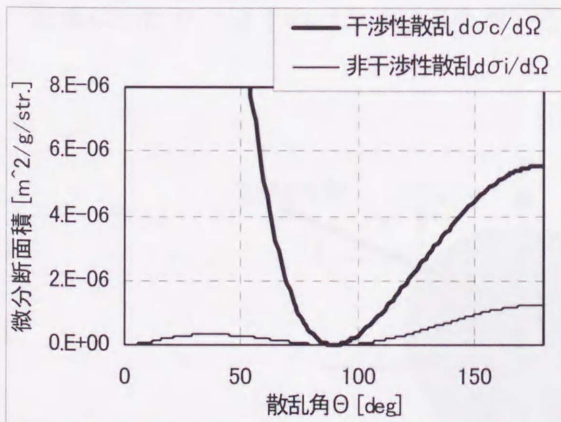


Fig.2.1.6(c) 銅の干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_C/d\Omega$  と非干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_I/d\Omega$  (直線偏光)

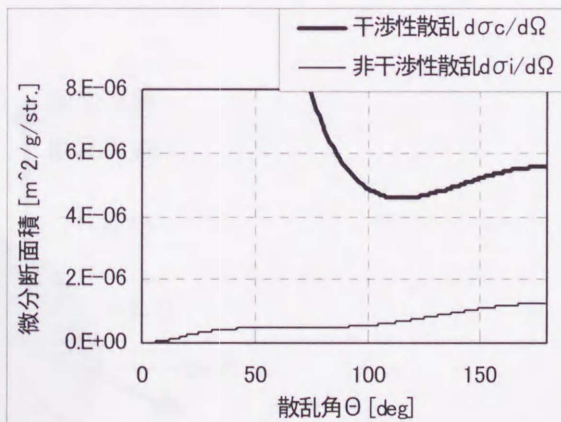


Fig.2.1.6(d) 銅の干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_C/d\Omega$  と非干渉性散乱微分断面積  $d\sigma_I/d\Omega$  (偏光なし)

2.1.5 暗視野光学系におけるX線のコントラスト

大きな散乱角をもつ硬X線暗視野光学系において、X線を照射された試料から得られる信号は蛍光X線と散乱が大部分を占める。散乱角 $\Theta$ 、任意の立体角 $d\Omega$ 、密度 $\rho$ 、質量分率 $W$ の試料単位体積あたりから得られる信号の強度は、前節の式(2.1.10)、(2.1.17)、(2.1.27)から、

$$\text{蛍光X線} \quad dI_f = d\sigma_f \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.29a)$$

$$\text{干渉性散乱} \quad dI_C = d\sigma_C \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.29b)$$

$$\text{非干渉性散乱} \quad dI_I = d\sigma_I \rho W \cdot I \quad \dots(2.1.29c)$$

と表される。また、この節ではL系、M系、…の蛍光X線は無視する。

実際にこれらの強度を計算するには、励起X線強度 $I$ は試料による吸収で変化し、また、これら3つのX線も、信号として試料の外に出てくる前に試料自身によって吸収されるため、それらの補正が必要である。ここでは、試料による吸収を考慮して、それぞれ3つのX線の強度を求める式を導出する。

例えば試料からの蛍光X線を観察する際、バルク分析、または走査型の分析法は、任意のビームサイズで照射された試料から発せられる信号のうち、検出器の立体角あたりの蛍光X線の総量、つまりブライトネスを検出する。一方結像型の分析法の場合、試料面上の単位面積あたりの信号強度分布、つまりブリリアンスを検出する。このように、検出法によって、検出する信号の物理的意味合いが異なるので計算の際にも注意が必要である。

Fig.2.1.7 に示すように、任意の形状をもつ試料に、 $x$ 軸に対して $-\theta$ の傾きをもった励起X線が入射したとする。物面は $x-z$ 面に平行とし、試料から $y$ 軸と平行な向きで発生する蛍光X線、散乱X線を観察したとしても一般性は損なわれない。

計算にあたり、以下のパラメータを用いる。

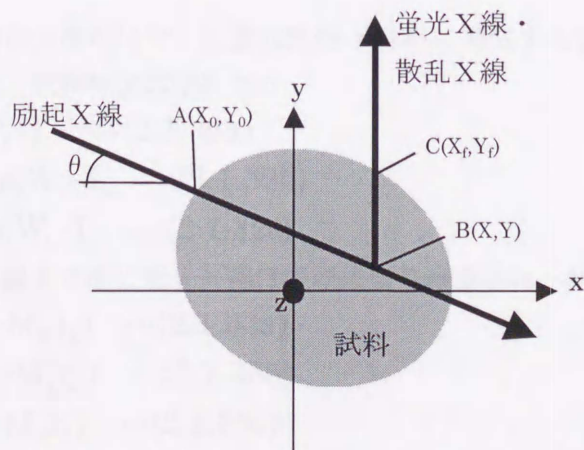


Fig.2.1.7 任意形状を持つ試料からの蛍光X線、散乱X線

$I_0$ : 入射前の励起X線の単位断面積あたりの強度

$I_1$ : 点B直前の励起X線の単位断面積あたりの強度

$I_f, I_C, I_I$ : 試料を出た後の蛍光X線、干渉性散乱、非干渉性散乱の、  
試料面上単位面積・単位立体角あたりの強度

$\mu_{e-i}$ : 励起X線に対する元素*i*の質量吸収係数

$\mu_{f-i}$ : 元素*i*の蛍光X線に対する元素*j*の質量吸収係数

$\rho_i$ : 元素*i*の密度

$W_i$ : 元素*i*の質量分率

$M_e$ : 試料全体の励起X線に対する線吸収係数( $M_e = \sum_i \mu_{e-i} W_i \rho_i$ )

$M_{fi}$ : 元素*i*の蛍光X線に対する試料全体の線吸収係数( $M_{fi} = \sum_j \mu_{f-i} W_j \rho_j$ )

$\tau_K, \sigma_C, \sigma_I$ : K系光電吸収全断面積、干渉性散乱全断面積、非干渉性散乱全断面積

$d\sigma_f, d\sigma_C(\Theta), d\sigma_I(\Theta)$ : 蛍光X線微分断面積、散乱角 $\Theta$ における干渉性散乱微分断面積、  
非干渉性散乱微分断面積

$r_1 = AB, r_2 = BC$

試料中任意の点(X,Y,Z)における微小体積  $dx dy dz$  内で、吸収により減衰する励起X線量は、

$$\Delta I = \mu_{e-i} \rho_i W_i \cdot I_0 \exp(-M_e r_1) dx dy dz = \mu_{e-i} \rho_i W_i \cdot I_1 dx dy dz \quad \dots(2.1.30)$$

この中で、K系光電吸収、干渉性散乱、非干渉性散乱による吸収は、

$$\Delta I_{pK} = \tau_K \rho_i W_i \cdot I_1 dx dy dz \quad \dots(2.1.31a)$$

$$\Delta I_C = \sigma_C \rho_i W_i \cdot I_1 dx dy dz \quad \dots(2.1.31b)$$

$$\Delta I_I = \sigma_I \rho_i W_i \cdot I_1 dx dy dz \quad \dots(2.1.31c)$$

よって、散乱角 $\Theta (= \pi/2 + \theta)$ で、任意立体角  $d\Omega$  内に発生する蛍光X線、干渉性散乱、非干渉性散乱の量は、試料単位体積あたり、

$$\Delta I_{f0} = d\sigma_f \cdot \rho_i W_i \cdot I_1 \quad \dots(2.1.32a)$$

$$\Delta I_{C0} = d\sigma_C(\Theta) \cdot \rho_i W_i \cdot I_1 \quad \dots(2.1.32b)$$

$$\Delta I_{I0} = d\sigma_I(\Theta) \cdot \rho_i W_i \cdot I_1 \quad \dots(2.1.32c)$$

これらは試料を通過する間に蛍光X線は吸収により減衰され、試料表面上では、

$$\Delta I_f = \Delta I_{f0} \exp(-M_{fi} r_2) \quad \dots(2.1.33a)$$

$$\Delta I_C = \Delta I_{C0} \exp(-M_e r_2) \quad \dots(2.1.33b)$$

$$\Delta I_I = \Delta I_{I0} \exp(-M_e r_2) \quad \dots(2.1.33c)$$

これを、X, Z 固定で Y について試料領域内で積分したものが座標(X,Z)における試料から

の単位面積当たり、立体角  $d\Omega$  当たりの蛍光X線、散乱X線光子数、つまりこれらの輝度分布となる。

$$I_f = \int \Delta I_f dy = I_0 \int d\sigma_f \cdot \rho_i W_i \exp(-M_e r_1 - M_{fi} r_2) dy \quad \dots(2.1.34a)$$

$$I_C = \int \Delta I_C dy = I_0 \int d\sigma_C \cdot \rho_i W_i \exp\{-M_e(r_1 + r_2)\} dy \quad \dots(2.1.34b)$$

$$I_I = \int \Delta I_I dy = I_0 \int d\sigma_I \cdot \rho_i W_i \exp\{-M_e(r_1 + r_2)\} dy \quad \dots(2.1.34c)$$

もっとも単純なケースとして、厚さ  $D$  の平板試料の場合、Fig.2.1.8 のような条件下で、 $x$ - $z$  平面に平行な物面上での蛍光X線、散乱X線の輝度分布は以下のように表される。

$$I_f = \frac{d\sigma_f \cdot \rho_i W_i I_0 (1/\sin\phi)}{\frac{M_e}{\sin\theta} + \frac{M_{fi}}{\sin\phi}} \cdot [1 - \exp\{-\left(\frac{M_e}{\sin\theta} + \frac{M_{fi}}{\sin\phi}\right)D\}] \quad \dots(2.1.35a)$$

$$I_C = \frac{d\sigma_C \cdot \rho_i W_i I_0 (1/\sin\phi)}{\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin\phi}\right)M_e} \cdot [1 - \exp\{-\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin\phi}\right)M_e D\}] \quad \dots(2.1.35b)$$

$$I_I = \frac{d\sigma_I \cdot \rho_i W_i I_0 (1/\sin\phi)}{\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin\phi}\right)M_e} \cdot [1 - \exp\{-\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin\phi}\right)M_e D\}] \quad \dots(2.1.35c)$$

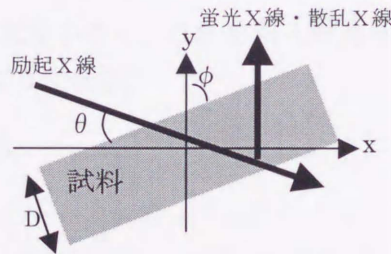


Fig.2.1.8 平板試料の場合

### 2.1.6 全反射

X線の屈折率  $n$  を複素数表示で示すと、  
 $n = 1 - \delta + i\beta \quad \dots(2.1.36)$

となる。ここで  $\delta$  は位相変化、 $\beta$  は振幅変化を表し、それぞれ、

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e N_A \rho}{2\pi M} (f + f') \quad \dots(2.1.37a)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 r_e N_A \rho}{2\pi M} f'' \quad \dots(2.1.37b)$$

と表記される。ここで  $f' + if''$  は、2.1.3 節で述べた原子散乱因子  $f$  の異常分散項と呼ばれるファクターである[15]。あらゆる物質に対してX線領域における  $\delta$  の大きさは  $10^{-5} - 10^{-7}$

程度に過ぎず、ほとんど屈折しない。また、正の値を取るため、可視光と異なり  $n$  は 1 よりも小さい値を取る。つまり、X線が真空中から物質表面へ臨界角  $\theta_c$  よりも小さい斜入射角で入射すると全反射が起こる。

この時の斜入射臨界角  $\theta_c$  は、吸収を無視した場合 ( $\beta=0$ )、Snell の法則より、

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad \dots(2.1.38)$$

と表されるが、式(2.1.37a)より近似的に、

$$\theta_c [\text{rad}] = 1.6 \times 10^{-3} \sqrt{\rho [\text{g/cm}^3]} \cdot \lambda [\text{\AA}] \quad \dots(2.1.39)$$

となる。

実際の反射は鏡面による吸収の影響を受けるため、斜入射臨界角よりも小さい角度から反射率は低下しはじめる。 $\pi$  偏光の X 線に対する反射率を  $R_p$ 、 $\sigma$  偏光の X 線に対するそれを  $R_s$  とするとそれぞれ、

$$R_p = \frac{\left| n^2 \sin \theta_i - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_i} \right|^2}{\left| n^2 \sin \theta_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_i} \right|^2} \quad \dots(2.1.40a)$$

$$R_s = \frac{\left| \sin \theta_i - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_i} \right|^2}{\left| \sin \theta_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_i} \right|^2} \quad \dots(2.1.40b)$$

となる[16]。X線の全反射角は充分小さく、これを斜入射角  $\theta_i$  にあてはめると式(2-2-6)は  $R_p \sim R_s$  となり、反射率は次のようになる。

$$R = \frac{(\theta_i - a)^2 + b}{(\theta_i + a)^2 + b} \quad \dots(2.1.41)$$

ただし、

$$a^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + \theta^2 - 2\delta)$$

$$b^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \theta^2 + 2\delta)$$

である。

Fig.2.1.9 に白金 ( $\rho=21.37\text{g/cm}^3$ 、 $\theta=7\text{mrad}$ ) とパイレックスガラス ( $\rho=2.32\text{g/cm}^3$ 、 $\theta=2.5\text{mrad}$ ) に対する X 線反射率のエネルギー依存性を示す。白金反射面の場合、式(2.1.39)から、 $\theta=7\text{mrad}$  が臨界角となる X 線エネルギーは、13.1keV(0.94Å)となる。同様に、パイレックスガラス反射面  $\theta=2.5\text{mrad}$  が臨界角となる X 線エネルギーは 12.1keV(1.03Å)である。実際には、吸収の影響によりそれぞれの臨界角より低い角度反射率が低下するが、軽元素であるパイレックスガラスの方がその影響が少なく、臨界角がはっきりしている。また、軽元素の方が臨界角以下の角度では反射率が高いことが判る。しかし硬 X 線領域で

使用するには臨界角が小さいため、一般には白金などの重元素を反射面に使用する。白金の場合、 $\theta = 7\text{mrad}$  でおよそ  $10\text{keV}$  以下のX線に対して80%以上の反射率が得られる。

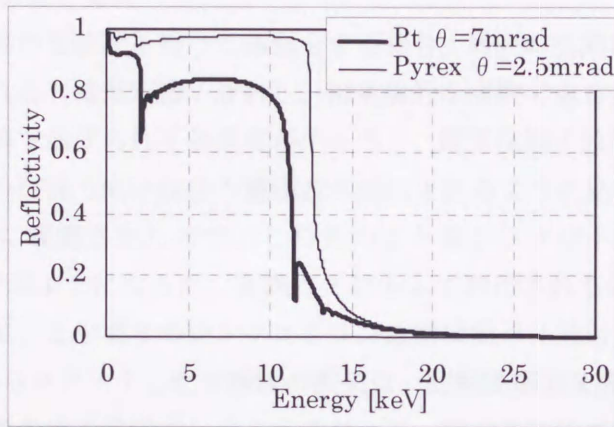


Fig.2.1.9 X線の反射率  
(Pt;  $\theta = 7\text{mrad}$ , Pyrex glass;  $\theta = 2.5\text{mrad}$ )

実際の鏡面には必ず粗さがあり、これが反射率を低下させている。この割合はデバイーフォラーの式によって近似することができる。理想的鏡面の反射率  $R_0$  に対する実際の鏡面の反射率  $R$  は、

$$\frac{R}{R_0} = \exp\left\{-\left(\frac{4\pi\sigma \sin\theta_i}{\lambda}\right)^2\right\} \quad \dots(2.1.42)$$

と表される。ここで  $\sigma$  は反射面の平均自乗粗さである。Fig.2.1.10 に斜入射角  $7\text{mrad}$  のときの  $\sigma/\lambda$  をパラメーターとした反射率の低下を示す。 $R/R_0$  を90%以上得るためには、表面粗さの条件として、 $\sigma/\lambda \leq 3.7$  が成り立つ。使用波長が短くなるほど  $\sigma$  に対する条件は厳しくなり、 $\text{CK}\alpha(\lambda = 44\text{\AA})$  の場合  $\sigma \leq 163\text{\AA}$  であるのに対して  $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.54\text{\AA})$  の場合では  $\sigma \leq 5.7\text{\AA}$  となり、鏡面加工はほぼ原子レベルでの精度が必要になる。

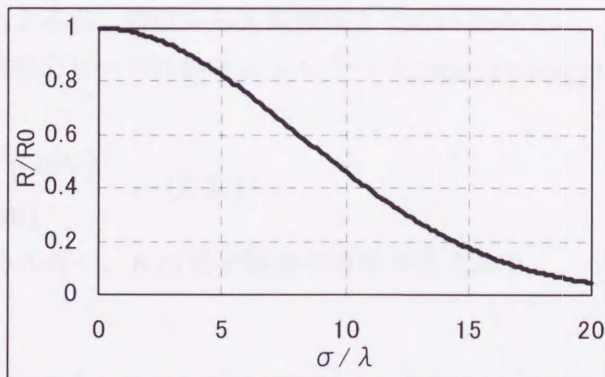


Fig.2.1.10 反射面の面粗さによる反射率の低下(7mrad)

## 2.2 放射光光源[17]

## 2.2.1 放射光光源の歴史と現状

荷電粒子が円運動等の加速度を持った運動をする場合、周囲の空間にその加速度方向を軸とした電磁場が放射される（電気双極子放射）。相対論的な速度で走る荷電粒子の場合、その進行方向を磁場や電場等で曲げられて加速度が生じると、電気双極子放射は相対論的補正を受けてあたかもその軌道の接線方向に白色の電磁波が放出されるように見える。この現象は電子シンクロトロンで最初に観測されたので、この光のことをシンクロトロン放射（synchrotron radiation、SR）と呼ぶようになった。実際に光源として利用されるのは、軽い荷電粒子の電子又は陽電子であって、この場合のシンクロトロン放射は簡単に放射光とも呼ばれる。

1895年にX線管からスタートしたX線源の歴史は、回転陽極型X線管の登場を経、1960年代に放射光施設が世界各地で建設されるようになって、加速度的に高輝度化が進んだ[18]。

放射光自体の進歩の歴史は加速器技術の進歩によるところが大きい。その進歩の度合により放射光施設は3つの世代に代表される。高エネルギー物理実験用の既存のシンクロトロン、蓄積リング（storage ring）を寄生的に利用するものを第1世代とよび、リングを放射光専用に使われている施設を第2世代とよぶ。高エネルギー加速器研究機構放射光施設（KEK PF）などは第2世代に相当する。第3世代は、設計段階から挿入光源設置を念頭において建設されたリングで、非常に大型で輝度も高い。ESRF、APS、SPring-8が第3世代放射光施設に該当する。また、更にその次世代として、コヒーレントなX線、あるいはX線レーザーの供給を目標とした光源を特に第4世代と呼ぶ場合もある。1995年にKEKで行われたトリスタンメインリング超高輝度放射光計画は、この第4世代を目標とした実験であった。

以下に放射光の特性について述べる。

## 2.2.2 偏向電磁石ビームラインの諸特性

## (1)連続スペクトル

リングの規模にもよるが、電波からX線領域まで切れ目のない、滑らかな連続スペクトルを持つ。スペクトル強度のピークは臨界エネルギー（critical energy） $\epsilon_c$ として次のように表される。

$$\epsilon_c[\text{keV}] = \frac{2.22E^3[\text{GeV}]}{R[\text{m}]} \quad \dots(2.2.1)$$

ここでEは電子エネルギー、Rは電子軌道の曲率半径である。

## (2)指向性

指向性が強く、殆ど平行光に近い。ビームの発散角は、数 mrad からコンマ数 mrad である。



放射角  $\psi$  の2乗平均根 (r.m.s.) は、スペクトルのピーク付近で、

$$\langle \psi^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{\gamma} \quad \dots(2.2.2)$$

である。ここで、 $\gamma$  は、電子のエネルギー  $E$  を電子の静止エネルギー  $mc^2$  ( $=511\text{keV}$ ) を単位として表したもので、

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = 1957E[\text{GeV}] \quad \dots(2.2.3)$$

で与えられる。例えば  $E=2.5\text{GeV}$  のとき、 $1/\gamma=0.2\text{mrad}$  で、極めて平行光に近い。

実際には、電子は軌道上を有限の空間的広がりや角度広がりをもって移動している。軌道面に水平な方向を  $x$  軸、垂直な方向を  $y$  軸にとると、空間的広がりや角度広がりやそれぞれ標準偏差  $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$  で表される。角度広がりもそれぞれ標準偏差で  $\sigma_x'$ 、 $\sigma_y'$  と表される。これらの分布をガウシアンと仮定すると、電子ビームの断面積は、半値幅で  $2.35^2 \sigma_x \sigma_y$  となる。また、 $\sigma_x$  と  $\sigma_x'$ 、 $\sigma_y$  と  $\sigma_y'$  の間にはそれぞれ相関があり、それらの積

$$\epsilon_x = \sigma_x \cdot \sigma_x', \quad \epsilon_y = \sigma_y \cdot \sigma_y' \quad \dots(2.2.4)$$

は、それぞれのリングに固有な一定値をとり、電子ビームのエミッタンス (emittance) と呼ぶ。

放射光の実際の角度広がりや、放射光本来の角度広がりや電子ビームの角度広がりやの重ね合わせ (convolution) になる。

### (3)大強度

真空紫外から軟X線、硬X線までの波長領域で、放射光の強度は、他の光源に比べ桁違いに強い。また全放射パワーは、ビーム電流が  $I$  で表せる場合、

$$P[\text{kW}] = \frac{88.5E^3[\text{GeV}] \cdot I[\text{A}]}{R[\text{m}]} \quad \dots(2.2.5)$$

で表される。だいたい数  $100\text{kW}$  から  $\text{MW}$  に達する。

放射光の特性を表す基本的な方程式は、Schwinger によって与えられている。これは実験値とよく一致していることが示されている。それによれば、放射光のスペクトルは、運動する荷電粒子が作る電磁場のベクトルポテンシャルのフーリエ変換により求められる[19]。波長と角度の関数としての光束密度 (photon flux density)、またはブライトネスは、

$$[\text{Brightness}] = 3.46 \times 10^3 \gamma^2 \left( \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^2 \left\{ 1 + (\gamma\psi)^2 \right\}^2 \left\{ K_2^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_1^2(\xi) \right\}$$

$$[\text{photons / sec / mrad}^2 / (0.1\% \text{ relative band width}) / \text{mA}] \quad \dots(2.2.6)$$

というふうに、単位時間、単位立体角、相対的バンド幅( $\Delta\lambda/\lambda$ )、単位ビーム電流で規格化された光子数として定義される。ただし、ここで、

$$\xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} \left\{ 1 + (\gamma\psi)^2 \right\}^{\frac{3}{2}} \quad \dots(2.2.7)$$

であり、 $K_\nu(\xi)$ は変形された第2種ベッセル関数である。光軸上 ( $\psi=0$ ) におけるブライトネスは、式(2.2.6)より、

$$[\text{Brightness}]_{\psi=0} = 3.46 \times 10^3 \gamma^2 \left( \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^2 K_{\frac{2}{3}}^2 \left( \frac{\lambda_c}{2\lambda} \right) \quad \dots(2.2.8)$$

となる。更に、 $\lambda=\lambda_c$ のとき、

$$[\text{Brightness}]_{\psi=0, \lambda=\lambda_c} = 5.04 \times 10^3 \gamma^2 \quad \dots(2.2.8)'$$

となる。Fig.2.2.1に、 $\psi=0$ におけるKEK PFのブライトネスを示す。

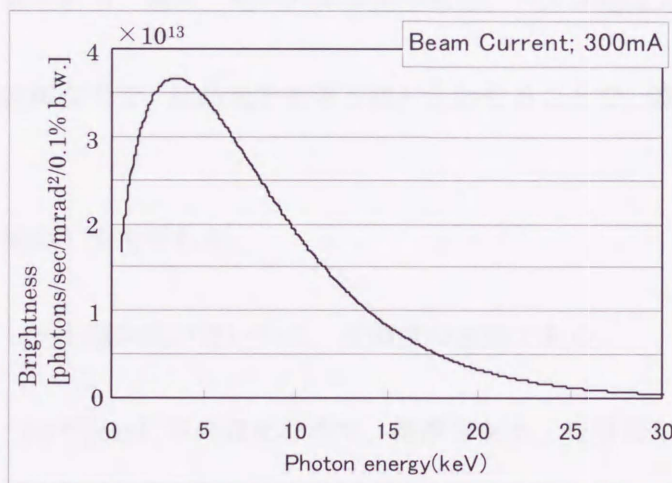


Fig.2.2.1 KEK PF 偏向電磁石ビームラインの  
ブライトネス(ビーム電流 ; 300mA)

放射光の光子フラックスは、毎秒、水平面内の単位発散角 1mrad あたり、相対バンド幅 0.1% あたり、ビーム電流 1mA あたりで定義される。ブライトネスとの関係は、

$$[\text{Flux}] = 2.35 \sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_x^2} \times [\text{Brightness}] \quad \dots(2.2.9)$$

のように表される。ここで、 $\sigma_p$ は光線の角度分布の標準偏差であり、つまりブライトネスに対し光源の鉛直方向の角度広がり を掛けたものがフラックスとなる。また、毎秒、単位立体角 1mrad<sup>2</sup>あたり、光源の単位面積 1mm<sup>2</sup>あたり、相対バンド幅 0.1%あたり、ビーム電流 1mA あたりに放射される光子数をブリリアンスと呼び、ブライトネスとは

$$[\text{Brilliance}] = \frac{[\text{Brightness}]}{2.35^2 \sigma_x \sigma_y} \quad \dots (2.2.10)$$

と表されるように、ブライトネスを光源の大きさを除したものがブリリアンスとなる。フラックスはエミッタンスとは関係ないのに対し、ブライトネスとブリリアンスは、いずれも電子ビームのエミッタンスが低いほど高くなる。収束光学系では、ブリリアンスが高いほどスポットの径が小さくなり、強度が増す。一方、非収束光学系では、光源の大きさは関係なく、ブライトネスが高いほど良い。

#### (4) 偏光性

高度の偏光性がある。主成分は軌道面内に電場ベクトルをもつ直線偏光である。軌道面から傾いた方向では楕円偏光である。

#### (5) パルス性

一定間隔で繰り返される、極めて短いパルス光である。パルス幅は 0.1nsec. 程度である。

#### (6) 波長可変性

広大な範囲の連続線なので、結晶光学系等と組み合わせることで、波長を任意に変えることができる。

#### (7) 安定光源

強度は時間的に極めて安定である。

#### (8) 高輝度光源

光源が小さく、しかも指向性が強いので、高輝度の光源である。

#### (9) 清浄光源

超高真空 ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$ Torr) 中の発光なので、清浄である。光学系や試料等が、光源によって汚染されない。

#### (10) 標準光源

放射光の特性についての観測結果が、理論とよく一致するので、標準光源として利用できる。

### 2.2.3 挿入光源[20]

電子ビームの軌道の上下に極性を交互に変えて配列された多数の磁極で構成する特殊な放射光光源を挿入光源と呼ぶ。Fig.2.2.2 に示すように、正弦波的な強度変化を持たせた磁場中に高エネルギー電子ビームを通過させ、磁界の周期に対応して軌道面上を正弦波的に蛇行運動させることで、輝度の高い放射光を発生させることができる。偏向電磁石部分からの放射（円軌道放射）と比較して多くの優れた特長を有している。

挿入光源の放射を特徴づけるものとして、field parameter  $K$  と呼ばれるものがある。これ

は、軌道上での磁場の最大値を  $B_0$ 、磁場の周期長を  $\lambda_0$  として、

$$K = \frac{eB_0\lambda_0}{2\pi mc} = 0.934B_0[\text{tesla}]\lambda_0[\text{cm}] \quad \dots(2.2.11)$$

で与えられる。電子の正弦波的な運動の、電子ビーム軸に対する最大の傾きは  $K/\gamma$  で与えられる。これに対して放射光の角度広がりは、式(2.2.2)で示すように  $1/\gamma$  程度であり、 $K \gg 1$  と  $K \leq 1$  の場合で放射光の特性は異なる。

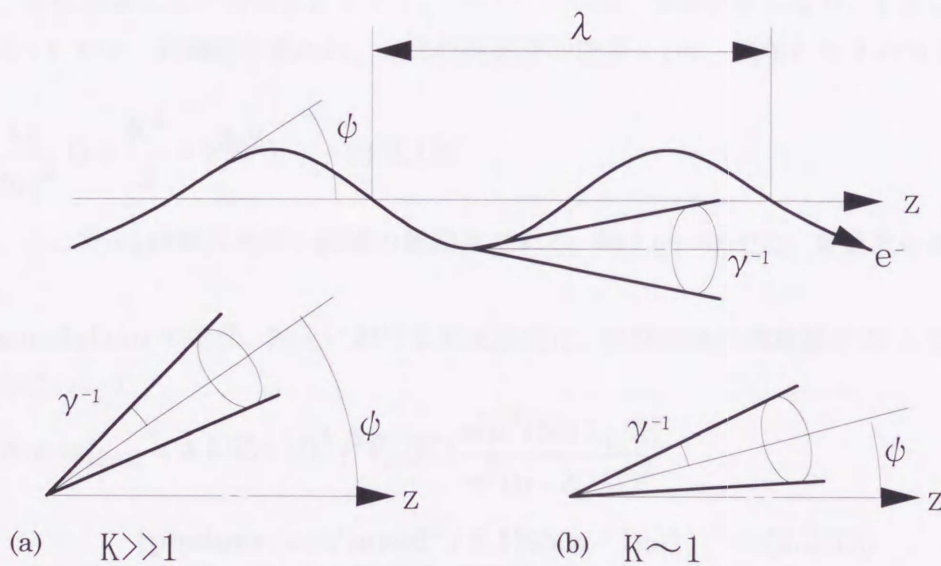


Fig.2.2.2 挿入光源による放射

(a)ウィグラー放射光 (b)アンジュレータ放射光

(a)ウィグラー

$K \gg 1$  の強い磁場の場合 (Fig.2.2.2(a))、電子は正弦波的運動の頂点付近にあるときだけ、電子ビーム軸方向で放射光を観測できる。この条件下の挿入光源をウィグラー (wiggler) と呼ぶ。特に多数の磁石が配列されたものをマルチポール・ウィグラー (多極ウィグラー、multipole wiggler) という。スペクトルは円軌道から得られるものと類似した、滑らかな連続線となる。磁石が周期数  $N$  だけ配列されている場合、電子は  $N$  回蛇行し、放射光の輝度は  $2N$  倍になる。 $K$  が極めて大きいと、電子ビームの中心軸からのずれが大きくなるので、正又は負のパルス状に電場変化する放射光のどちらかだけを見ることになり、放射光の輝度は  $N$  倍になる。

ウィグラーの磁場を強く、或は弱くすると、スペクトルのピークを円軌道のそれよりも短波

長側或は長波長側へずらすことができる。この場合、特に波長シフター (wavelength shifter) とも呼ぶ。

(b) アンジュレーター

$K \leq 1$  の弱い磁場の場合は (Fig.2.2.2(b))、放射光は電子ビームの軸方向に間断なく観察することができる。この条件下の挿入光源はアンジュレーター (undulator) と呼ばれる。 $K_x$  を水平方向の  $K$  パラメータ、 $K_y$  を鉛直方向の  $K$  パラメータとすると、 $K_x=0$  では水平面内の蛇行運動 (plane undulator)、 $K_x=K_y$  では螺旋運動 (helical undulator) となる。観測される放射光の電場は、正弦関数に近い時間変化を示す。スペクトルは、準単色光になり、1 次の基本波が際立つ。 $K \sim 1$  では、高調波が表われ、 $n$  次の高調波の波長  $\lambda_n$  は、光軸から  $\theta$  の角度で、

$$\lambda_n = \frac{\lambda_0}{2n\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2\right) \quad \dots (2.2.12)$$

となる。ここで  $\lambda_0$  は挿入光源の磁場の周期長である。軸上 ( $\theta=0$ ) では、奇数次の高調波のみ現われる。

Plane undulator の場合、軸上における光束密度は、周期磁場の周期数を  $N$  とすると  $n$  次高調波成分について、

$$[\text{Brightness}]_{\theta=0} = 4.555 \times 10^4 \gamma^2 F_n(K) \frac{\sin^2(N\pi \lambda_1/\lambda)}{\pi^2 (n - \lambda_1/\lambda)^2}$$

$$[\text{photons / sec / mrad}^2 / 0.1\% \text{ b.w. / 1mA}] \quad \dots (2.2.13)$$

となる。ここで  $F_n(K)$  は、ベッセル関数  $J_\nu$  を用いて、

$$F_n(K) = \frac{n^2 K^2}{(1 + K^2/2)^2} \left\{ J_{(n-1)/2} \left( -\frac{nK^2/4}{1 + K^2/2} \right) - J_{(n+1)/2} \left( -\frac{nK^2/4}{1 + K^2/2} \right) \right\}^2$$

で表される。 $n$  次高調波の極大値は、式(2.2.13)から

$$[\text{Brightness}]_{\theta=0, \lambda=\lambda_n} = 4.555 \times 10^3 \gamma^2 N^2 F_n(K)$$

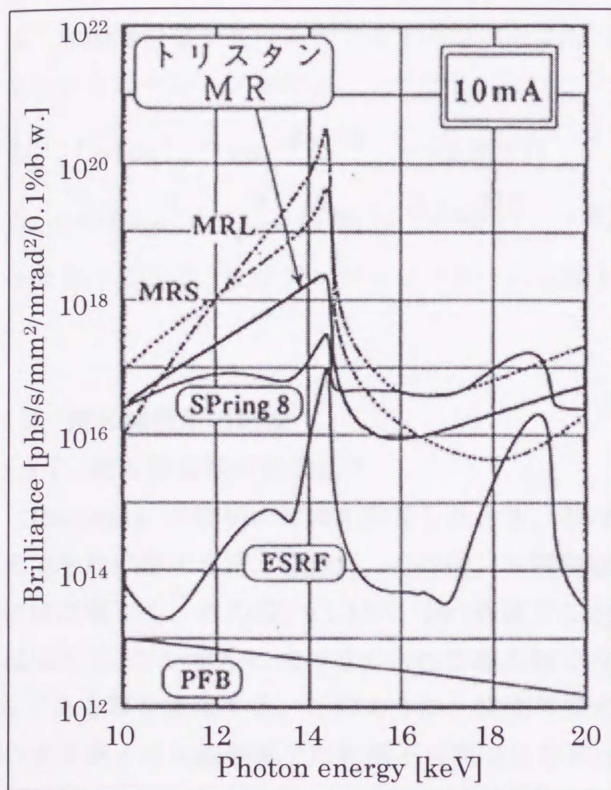
$$[\text{photons / sec / mrad}^2 / 0.1\% \text{ b.w. / mA}] \quad \dots (2.2.13)'$$

で与えられる。さらに、 $K=1$ 、 $n=1$  のとき、 $F_1=0.368$  となり、式(2.2.13)'は、

$$[\text{Brightness}]_{\theta=0, \lambda=\lambda_1, K=1} = 1.676 \times 10^3 \gamma^2 N^2 \quad \dots (2.2.13)''$$

となる。この式(2.2.13)''と、偏向電磁石放射の光束密度の式(2.2.8)'とを比較すると、臨界波長  $\lambda_c$  における両者の光束密度の比  $[\text{undulator}]/[\text{bending magnet}] = 3.01N^2$  が求まる。 Fig.2.2.3

に主な挿入光源と、PFの偏光電磁石光源の輝度の比較を示す[21]。



挿入光源のパラメータは、それぞれ鉄の核共鳴エネルギー14.4keVに条件を揃えてある。トリスタンMRは10GeV運転を想定した時のもの。SPring-8は8GeV、ESRFは6GeV運転。

Fig.2.2.3 主な挿入光源の輝度の比較[21]

スペクトル幅は、軸上で観測した場合は式(2.2.13)から、

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{1}{nN} \quad \dots(2.2.14)$$

となる。

アンジュレーター放射の固有角度分布  $\sigma_p'$  は、

$$\sigma_p' \approx \gamma^{-1} \sqrt{\frac{1+K^2/2}{2nN}} \quad \dots(2.2.15)$$

で表される。 $\sigma_p'$ は光軸を中心とする放射位置分布の標準偏差  $\sigma_p$  (固有サイズ) と不確実性により、

$$\sigma_p \sigma_p' \approx \lambda / 4\pi \quad \dots(2.2.16)$$

となる。この値は光子のエミッタンスを表し、つまり回折限界を示している。

以上は、全て電子はもともと直線軌道に沿っているという仮定の上での議論であるが、実際には電子にはある程度の広がりがある。実効的な光源の角度広がり  $\Sigma_{x',y'}$  とビームサイズ  $\Sigma_{x,y}$  は、加速器の電子ビームのエミッタンス  $\sigma_{x',y'}$ 、 $\sigma_{x,y}$  と、光子の固有エミッタンス  $\sigma_p'$ 、 $\sigma_p$  のコンボリューションから、

$$\Sigma_{x',y'} = (\sigma_{x',y'}^2 + \sigma_p'^2)^{1/2} \quad \dots (2.2.17)$$

$$\Sigma_{x,y} = (\sigma_{x,y}^2 + \sigma_p^2 + L^2 \sigma_{x',y'}^2 / 4)^{1/2} \quad \dots (2.2.18)$$

となる。ここで、 $L$  はアンジュレーター的光軸上の長さを示し、 $L = N\lambda_0$  である。

## 2.3 硬X線領域の結像

### 2.3.1 硬X線領域の光学素子

Roentgen が最初にX線を発見したとき、彼はこの光線は可視光のように屈折レンズでは集光できない事を見出した[22]。その後、X線領域における複素屈折率は殆どの物質について 1 にほぼ等しく、その違いは  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  程度でしかも 1 よりも小さいことが見出された。この事は加えて、フレネルの式で与えられる直入射での反射率  $R \sim 1/4(\delta^2 + \beta^2)$  が、X線領域ではほぼ 0 である事を意味する。このように、従来可視光領域で利用されてきたような屈折型、反射型の光学素子がX線領域では利用不可能である事は、当初から知られていた。

それでもなお、X線のその他の諸性質を利用して、X線顕微法に利用しようという考えは古くからあり、理論的にはその当時から既に確立されていたものもある。しかし、技術的にそれらの製作が困難であった事、それらの性能を十分に生かせる優良な光源が存在していなかった事から、それらの素子の開発は実現されてこなかった。

まず技術的にこれを可能にしたのが、コンピュータ制御による微細加工技術の進歩である。更に、回転陽極型X線管や、特に軟X線領域におけるレーザープラズマX線源(laser-produced plasma X-ray source, LPX)、そしてシンクロトロン放射光等、非常に輝度の高いX線源の出現が、X線用の光学素子への必要性を高めてきた。

この様な背景の中で、まず軟X線用の光学素子の開発が 10 年程前から盛んに行われるようになり、可視光の回折限界を超えるものが幾つか出てくるようになった。カーボンのK吸収端から酸素のK吸収端にかける波長領域、いわゆる water-window 領域[23][24]は、生物試料の観察に適すると言われており、特にこの領域での研究が盛んに行われている。

硬X線領域用の光学素子は、軟X線で開発されたものが適用される例が多い。しかし波長が軟X線よりも更に 1 桁 - 2 桁短く、原子オーダーに達する硬X線領域では、それだけ加工条件も厳しさを増す。また、吸収、反射、回折などの光学的諸現象が軟X線と硬X線では状況が全

く異なる事もあり、素子の開発が軟X線のそれに比べ非常に遅れていた。硬X線用光学素子の開発が世界的に本格化しはじめ、 $1\mu\text{m}$  を切る空間分解能が得られるようになったのはわずか数年前の事である。その背景としては、第3世代放射光と呼ばれる高輝度で指向性が非常に高いX線源がここ数年の間に相次いで建設されたことが挙げられる。硬X線領域では、その透過力の高さを利用したCT等への利用の他に、X線回折、蛍光X線等利用用途が多い。また、位相コントラストを利用すれば生物試料に対しても高いコントラストが得られ、しかも放射線ダメージが少ないので生物顕微鏡としての可能性に近年特に期待が高まってきている。現在では、多くの種類の光学素子で、サブミクロン、もしくはそれに迫る空間分解能を実現できるようになってきた。また、新しい手法を用いた、硬X線領域に特有の光学素子も開発されている。

ここでは、硬X線領域で使用される各光学素子を簡単に紹介する。種類別に、反射型、回折型、屈折型の3つに大別される。

#### 反射型

2次曲線上の1点と2つの焦点を結ぶ2つの直線の角2等分線は、その点での法線になる、という幾何学の定理より、1つの焦点から出た光をこの曲線上の表面に反射させればもう1つの焦点に収束する。この性質を用いてX線領域では楕円型、放物面型、或いはそれらに近似させた形状の反射型ミラーの開発が行われている。

また、反射の種類によって、全反射型とブラッグ反射型に区別される。両者に共通の特徴としては、比較的開口を大きく取れることが挙げられるが、他の多くの特徴は両者で大きく異なる。全反射型は色収差が存在せず、広い波長領域で高い利用効率が得られる。しかし10keV程度までが限度で、一般に波長が短くなるほど開口が小さくなる。一方、ブラッグ反射型は、さらに短波長領域においても大きい開口で使用でき、単色X線に対しては利用効率も高い。しかし特定の波長しか反射しないため、波長幅をもったX線に対しては、結果的にスループットが非常に低くなる。また、全反射型は、小さい斜入射角で入射させていること、また、全反射によって物質内に殆どX線が浸入しないため、ヒートロードには非常に強い。しかしブラッグ反射型も、耐熱性が良くアンジュレータ光の白色光に対しても集光特性が殆ど変化しなかったという報告がある[25]。

全反射型、ブラッグ反射型の両者に共通の問題点としては、要求される加工精度が非常に高いということが挙げられる。入射面の表面粗さのP-V値  $h$  に対するレーリーの4分の1波長条件は、屈折率  $1-\delta$  を持つ透過型(屈折型、回折型)光学素子に対して、

$$h \leq \frac{\lambda}{4\delta} \quad \dots(2.3.1)$$

である。一方、斜入射角  $\theta$  ( $\sim(2\delta)^{1/2}$ ) の反射型光学素子に対しては、



$$h \leq \frac{\lambda}{8 \sin \theta} \approx \frac{\lambda}{11.3 \sqrt{\delta}} \quad \dots (2.3.2)$$

が成り立つ\*。硬X線領域における $\delta$ の値が $10^{-6}$ 程度であることを考えると、上の2式から、単純に考えて反射型は透過型よりも2~3桁程度条件が厳しいことが判る。しかしながら、微細加工技術の進歩により、反射型素子でも必要な精度を満たす素子の製作が可能になってきた。

【カークパトリック・バエズ型ミラー (Kirkpatrick-Baez(K-B) type mirror)】 [26]

円筒形の鏡面を2枚使い直角に配置して、それぞれが一方向ずつ集光を行うことにより2次元のスポットが得られる。鏡面には全反射[27]、マルチレイヤー[28][29]、1次元ブラッグフレネルレンズ[30]など、様々な方法が試みられている。コマ収差が大きいため、主にマイクロビーム光学系の集光素子として用いられているが、結像によってピッチ $17\mu\text{m}$ の銀メッシュの $\text{CuK}\alpha$ 透過像を得たとの報告例もある[28]。非球面加工が特に難しいマルチレイヤーや結晶では、球面収差を押さえるために、色々な工夫がなされている。例えばマルチレイヤーのd-spacingを意図的に傾斜を持たせて製作し、さらにピエゾ素子によって形状を微細に変化させることによって、8keVのX線で半値幅 $0.7\mu\text{m}$ のスポットが得られている[29]。

【ウォルターミラー (Wolter mirror)】 [23][24]

Wolterは、斜入射光学系による1回反射ではコマ収差が視野程度に大きくなり、そのため結像系としては不適當であることを指摘し、2次曲面を2つ使用すると各面での大きなコマ収差が打ち消しあって良い結像系になることを見出した[23][24]。実像を結ぶ光学系としては、2つの鏡面の組み合わせ方により3つのタイプに分けられる。さらに虚像を結ぶものも含めれば計8種類の組み合わせ方がある[31]。硬X線用光学素子の殆どが、放射光の指向性の高いビームを収束するために開発されているため、有効面積は $10^{-2}$ – $10^{-1}\text{mm}^2$ 程度で十分とされている。それに対しWolterミラーはX線の結像を目的に開発されており、有効面積も非常に大きく、 $5\text{mm}^2$ 程度になる。 $64\mu\text{m}$ ピッチ金属メッシュの $\text{CuK}\alpha$ 透過像が結像により得られている[32]。一方、マイクロビームでは、半値幅 $1\mu\text{m}$ のスポットサイズが得られている[33]。

この素子の製作は非常に難しく、また1個の素子を製作するのに時間がかかるため、開発のスピードが遅いという問題があったが、現在比較的安価で、時間がそれほど掛からない製作方法を開発中である。

\* 透過型素子が入射面だけでなく出射面を持つのに対して、多くの反射型素子も2回反射を行わせている。つまり両者共にX線は境界面に2回入射するので、2つの境界面の形状に相関が無いとすれば、実際には上の2式の右辺にはそれぞれ2境界面分の因子 $2^{1/2}$ が乗せられる。

## 【キャピラリーチューブ (capillary tube)】 [34]

ガラス細管を引き伸ばして出来る細長い管内を、X線が全反射しながら収束するような構造になっている。結像条件を満たさないので、マイクロビーム光学系の集光素子として使用される。空間分解能はチューブ出射側の内径で決まる。5-8keV の波長域でスポットサイズ 50nm を得ている[35]。入射側の内径が数 $\mu\text{m}$  しかないので、強度の高いスポットを得ることは出来ないが、それでもアンジュレータ光を用いることによって  $10^{10}$  photons/sec/ $\mu\text{m}^2$  ( $2 \times 10^{-4}$  b.w.) の強度のスポットを得たという報告がある[36]。

## 【ウェーブガイド (waveguide)】 [37]

重元素 A-軽元素 B-重元素 A という層構造に、大気からカバーレイヤー A 層に対して臨界角より小さい斜入射角  $\theta$  で X 線を入射させる。A 層から染み出したエバネッセント波が、下の B-A 境界面で全反射し、反射波は再度上の A 層でも全反射するため、このレイヤーに入射した X 線は B 層内で閉じ込められる。ある飛び飛びの値の  $\theta$  の時にエバネッセント波による standing wave が B 層内に発生し、共鳴効果により増幅する。このとき最初の A 層からの反射率は極小値を示し、ガイドの効率が極大を示す。B 層に閉じ込められた X 線は互いに干渉し合いながら B 層内を進み、1次元のみ光ファイバーと同じような働きをする。ガイドの後端から出射する X 線は、ここで回折し 1mrad 程度の発散角を持つ。故に線幅が B 層の厚さ程度 (0.1 $\mu\text{m}$  程度) という非常に細い線光源として利用することが出来る。効率は低い、もともと干渉性のある X 線しかこのレイヤー内を通らないので、非常にコヒーレンスの高い X 線が得られる。

Waveguide の実験は 1974 年、Spiller, Segmuller[37]らによって初めて行われた。しかし、十分な加工精度がないと、レイヤー内で位相にずれが生じ、やがて打ち消しあったり、モードが混在したりして waveguide の出口まで X 線が到達しない。また、アクセプタンスが非常に小さい (数 $\mu\text{rad}$  程度) ため、waveguide の実現は高輝度で指向性の高い第 3 世代放射光の出現まで待たなければならなかった。1995 年に Feng ら[38]、1996 年に Lagomarsino ら[39]が相次いで waveguide の出口からの X 線検出に成功した。現在は、13keV の X 線で、線幅 0.13 $\mu\text{m}$  の光源が得られており、それを用いて主に Gabor 型硬 X 線ホログラフィの実験などが試みられている[40]。

## 回折型

## 【フレネルゾーンプレート (Fresnel zone plate, FZP)】 [41]

焦点距離  $f$ 、 $n$  次の輪帯に対して半径  $(nf\lambda)^{1/2}$  で与えられるパターンを持つ回折格子を Fresnel zone plate (FZP) と呼び、これはレンズと同じ働きをする事が知られている。その効率 (efficiency)は、

$$\varepsilon = (T_t + T_o - 2T_t T_o \cos \Delta\varphi) \frac{\sin^2(m\pi/2)}{m^2\pi^2} \quad \dots (2.3.3)$$

で与えられる。ここで  $T_t$ 、 $T_o$ 、 $\Delta\varphi$ 、 $m$  はそれぞれ、透明ゾーンの透過率、不透明ゾーンの透過率、透明-不透明ゾーン間の位相差、回折光のオーダーを示す。振幅 FZP ( $T_t=1$ 、 $T_o=0$ ) の場合、1次回折光の効率は  $\varepsilon = \pi^{-2} \sim 0.1$  となり、位相 FZP ( $T_t=1$ 、 $T_o=1$ 、 $\Delta\varphi=\pi$ ) のとき、1次回折光の効率は  $\varepsilon = 4\pi^{-2} \sim 0.4$  で与えられる。透過力の高い硬X線領域では、振幅タイプよりもむしろ位相タイプとして設計された FZP が多い。実際には、完全に透明、不透明な物質は存在しないため、効率は振幅タイプと位相タイプの中間の効率を示す。

隣りあう輪帯幅が等しくなければ、偶数次の回折が回り込み、効率が低下する。この素子の製造過程に必要な加工誤差は、輪帯幅の誤差が輪帯幅の 30%程度以内であればほぼ理想的な結像特性をすることが確かめられている[42]。このように加工誤差への要求がそれほど厳しくないこと、また、微細加工技術としてリソグラフィ法がそのまま利用できるため、このタイプの素子の開発は軟X線、硬X線領域で共にもっとも盛んに行われており、軟X線領域では既に実用化の段階に進んでいる。製法としては他に sputtered-sliced 法がある[43]。この手法はまだ開発段階のものであるが、リソグラフィ法では描画に用いられる波長で加工制度の限界が限られてしまうが(50nm程度)、sputtered-sliced 法は理論的には更に高い分解能が得られるものとして期待されている。また、使用物質の選択幅が広いことも sputtered-sliced 法の利点であり、硬X線用素子の製造方法として適しているといえる[44]。

電子ビームリソグラフィによる描画で作成された窒化シリコン-金パターンの位相 FZP で、12.5keV の X線に対して  $0.5\mu\text{m}$  のスポットが得られている[45]。また、sputtered-sliced 法で作成された FZP でも、8.54keV の X線に対して  $0.5\mu\text{m}$  のスポットが得られている[46]。FZP を用いた硬X線結像の実験も行われている。8keV の X線で、スポークパターンを持つ標準試料を用いて空間分解能  $0.4\mu\text{m}$  が得られている[47]。

#### 【ブラッグ・フレネルレンズ (Bragg-Fresnel lens, BFL)】 [48]

透過型の FZP の場合、X線領域では完全な位相タイプのものが作れないため、1次オーダー以上の集光効率は減少し、0次のオーダーによるバックグラウンドが増大する。この問題を解決できるものとして、結晶のブラッグ反射を利用した Bragg-Fresnel lens (BFL) がある。これは、Si などの完全結晶の表面に Fresnel zone のパターンを掘り込んだもので、反射型素子として扱われるため素子による X線の吸収が無く、位相差は、反射表面の高さの違いによって作られる。このことによって、X線領域において完全に近い位相タイプの FZP として利用することができ、単色 X線に対しては1次オーダーで実際に 40%に近い効率を得ることが出来る。更に、結晶のブラッグ反射を利用しているので非常に干渉性が高い。また、反射型素子である

ためヒートロードにも強い[49]。

一方、結晶の bandwidth は極端に狭いため ( $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ )、アンジュレータ光の白色ビーム等、ある程度波長幅をもつX線に対しては反射光の積分強度は極端に小さいため、その場合の実際の効率も小さくなる。この問題を解決するために、結晶にひずみを持たせたり、超音波により振動させる等して完全性を損なわせて bandwidth を広げる等の試みがなされている[50][51][52]。また、湾曲結晶は、ひずみにより bandwidth がひろがるため、湾曲結晶と1次元BFLの組み合わせなども積極的に研究されている[53]。

1次元(linear)BFLと2次元(circular)BFLが開発されており、それぞれで使用が異なる。1次元BFLは1方向の集光しか行わないが、波長可変性である。一方、2次元BFLは2次元の集光を行うが、設計段階で指定された波長又はその高調波以外のX線では使用できない。このような理由から、1次元BFLはK-B型光学系や湾曲結晶との組み合わせで比較的積極的に利用されている。1次元BFLでは、15keVのX線で半値幅 $0.8\mu\text{m}$ のラインスポットが得られており[54]、また2次元では、7.6keVのX線で $0.7\mu\text{m}$ のスポットが得られている[55]。

また、ケーラー照明型結像光学系の off-focus 像から、ピッチ $0.5\mu\text{m}$ 金グリッド試料の鮮明な位相コントラストが得られている[56]。

### 屈折型

X線領域における屈折型光学素子の可能性については、古くから議論がなされてきたが[26]、この波長領域においては有効な屈折レンズの製作は不可能というのが最近までの常識であった。理由は、屈折率が殆ど変化しないこと、それから、X線領域において「透明」つまり吸収率ゼロの物質が存在しないことが挙げられる。しかしながら、高輝度シンクロトロン放射光光源の出現により、光学素子の開口をむやみに大きく設計する必要はなくなり、直径数百 $\mu\text{m}$ もあれば十分放射光からのX線を取り込めるようになった。このことによって、近年になって再び屈折型光学素子についての議論が盛んになされるようになってきた[57][58][59]。

#### 【屈折レンズ (compound refractive lenses, CRL)】 [60]

X線の場合、物質の屈折率は1より小さくなるため、集光を行うには凹レンズを用いる。屈折率  $n=1-\delta$ 、曲率半径  $R$  のレンズの焦点距離は、 $f=R/(2\delta)$  で与えられる。 $\delta \sim 10^{-6}$ 、 $R=1\text{mm}$  とすると、このレンズの焦点距離は  $f=10^{-3}[\text{m}]/(2 \times 10^{-6})=500[\text{m}]$  となり、これでは実用的なレンズは不可能である。曲率半径を小さくして焦点距離を  $5\text{m}$  程度にまで縮めようとする、 $R=10\mu\text{m}$  となり、これでは製作が困難である上に、開口が小さすぎる。逆に、 $\delta$  の大きい重元素をレンズの材料に用いようとする、同時に吸収も大きくなってしまい高い効率が得られない。

Snigirevら[60]は、以上の問題を、軽元素のレンズを光軸上に多数並べることで解決できる事を実験的に示した。例えば、焦点距離  $f=R/(2\delta)$  のレンズを  $N$  個並べると、焦点距離は  $f=R/(2N\delta)$  となり、 $f=500\text{m}$  のレンズでもそれを 250 個並べれば、焦点距離は 2m と実用的な値が得られる。幸い、硬X線領域において軽元素 (B、C、Be、Al、Polymer、水、等) は、吸収項  $\beta$  が小さい割に位相項  $\delta$  が比較的大きいため、 $N$  を増やしても効率の低下は比較的小さい。同じ理由から、透過型素子であるにも関わらずヒートロードに強い。この素子の利点は、製作が簡便、安価であるため、開発のピッチを非常に早くできることが挙げられる。現在では、1次元レンズで 9keV のX線で線幅  $2.5\mu\text{m}$  が得られている[61]。しかし吸収の影響により事実上の開口は  $R$  よりも小さくなること、アスペクト比が大きいこと、焦点距離が大きいこと、円筒形レンズなので球面収差があることなどがこの素子の問題点である。これらの問題を解決するために、PMMA を用いた放物面レンズの開発も始められている[62]。また、長い焦点距離を逆に利用して、放射光のエミッタンスモニターとして利用する試みもなされている[63]。

Fig.2.3.1 に、以上に挙げた主な硬X線用光学素子についての比較を示す。



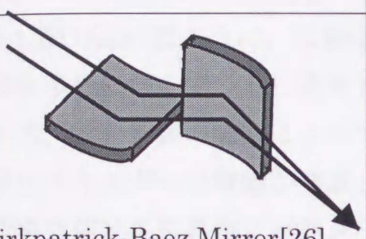
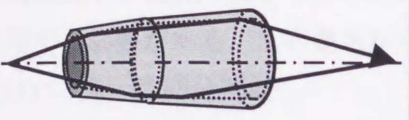

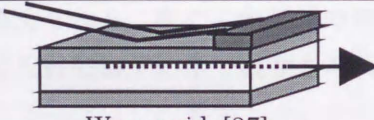
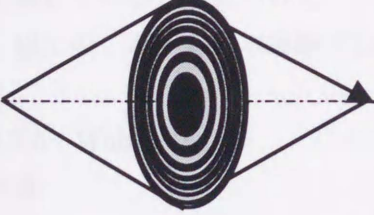
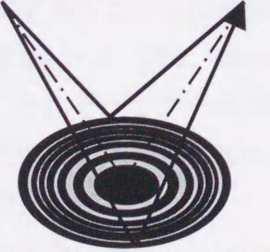
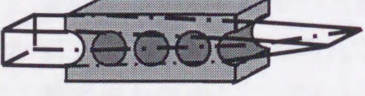
素子名	Spot size [ $\mu\text{m}$ ]	N.A.	立体角 [str.]	収差、像のボケ		
				コマ	色	形状誤差
 Kirkpatrick-Baez Mirror[26]	0.7[29]	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$	×	○	<ul style="list-style-type: none"> <li>・鏡面のうねり →子午面集光</li> <li>・表面粗さ →コントラスト 反射率</li> </ul>
 Wolter Mirror[23][24]	1[33]	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-4}$	◎	○	
 Capillary Tube[34]	0.05[35]	—	—	×	○	<ul style="list-style-type: none"> <li>表面粗さ →反射率</li> </ul>
 Waveguide[37]	0.13[40]	—	—	×	×	<ul style="list-style-type: none"> <li>・表面粗さ →反射率、 モードの混在</li> </ul>
 Fresnel Zone Plate[41]	0.5 [45][46]	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$	○	×	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アスペクト比 →回折限界</li> <li>・吸収 →効率</li> <li>・加工誤差 →効率</li> </ul>
 Bragg-Fresnel Lens[48]	0.8[54] (linear)  0.7[55] (circular)	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$	○	×	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アスペクト比 →回折限界</li> <li>・加工誤差 →効率</li> </ul>
 Compound Refractive Lenses[60]	2.5[61]	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-8}$	○	×	<ul style="list-style-type: none"> <li>・吸収 →効率、 回折限界</li> </ul>

Fig.2.3.1 主な硬X線光学素子

## 2.3.2 結像型蛍光X線顕微鏡の対物素子の選択

2.1 節で述べたように、X線は物質と相互作用することによって、その物質の物性に関する情報を多分に含んでいる。蛍光X線の場合、物性情報はX線のエネルギー（波長）として与えられる。蛍光X線の結像によってそれを調べる場合を考えると、光学系には、高い空間分解能と共にエネルギー分解能が要求される。また、硬X線領域は非常に波長幅が広いので、顕微鏡光学系自体は各波長毎にパラメータを変更せずに使用できることが望ましい。試料から  $4\pi$  方向に広がる蛍光X線をできるだけ多く検出するために、出来るだけ立体角の大きい光学系を使用する必要がある。この観点から、結像型蛍光X線顕微鏡の対物素子として挙げられる条件は、

- (1) 高い空間分解能
- (2) 色収差が無い。
- (3) 取りこみ角が大きい

となる。Fig.2.3.1 から、以上の項目について各種光学素子を比較する。空間分解能に関しては、どの素子についても  $1\mu\text{m}$  前後のスポットサイズが得られており、素子毎に大きな差は無いと考えられる。次に、色収差の無い素子を選択すると、全反射型以外の素子は除外される。更に全反射型素子の中で取りこみ角が大きいのは K-B ミラーと Wolter ミラーに限られるが、K-B ミラーはコマ収差が大きいため、結像型蛍光X線顕微鏡の対物素子には、Wolter ミラーが最も適していると考えられる。

以上のことから、本実験では Wolter ミラーを系の対物素子として用いることにした。

## 2.3.3 Wolter ミラー

## 特徴

一般的な光学系の収差理論は、直入射近似から成り立っているのに対し、斜入射光学系の場合は文字通りこの近似が成り立たない。このため、独自の収差理論を展開する必要がある。この光学系については、単一ミラー系、2枚ミラー系、3枚ミラー系まで収差理論が求められており、それぞれミラーの内径を1と規格化したときの、像面における収差の大きさ  $10^{-4}$  の精度まで近似式が求められている[64]。それによると、単一ミラー系と2枚ミラー系の主な特徴は以下のようなになる。

## 単一ミラー系

1. 球面収差が形状誤差の大きさに比例し、形状誤差がゼロのとき球面収差もゼロ。
2. 直入射光学系には見られない1次のコマ収差があり、その大きさはほぼ視野程度となる。  
輪帯像を形成し、off-focus では半径の異なった2重の輪帯像となる。
3. 3次コマはミラーの長さに比例し、像面では、輪帯像の輪帯幅として現われる。

## 2枚ミラー系

1. 球面収差は第一面と第二面の形状誤差に、3次コマは第二面の形状誤差に比例し、形状誤差がゼロのときこれらの値も（近似式の範囲内では）ゼロとなる。
2. 1次コマは存在しない。
3. 形状誤差が無い場合、収差はほぼ非点収差と歪曲収差のみとなる。両者は共に、2つの鏡面間の距離、または鏡面の長さとは比例関係にある。

このように、斜入射ミラーは1枚で用いるとコマ収差が非常に大きいため結像素子として不適切であるが、2枚用いることでコマ収差を極端に小さくすることが出来る。その様子を Fig.2.3.2 に簡潔に示す。このことを最初に示したのが H. Wolter で、2枚の非球面ミラーからなる斜入射光学系を Wolter 型光学系、又は簡単に Wolter ミラーと呼ぶ[23][24]。Wolter ミラーは2枚の鏡面の組み合わせ方により3通り（虚像を結ぶものを含めると8通り）に分類される。この素子の反射面は、可視光領域で代表的な反射望遠鏡であるカセグレン型等とはトポロジ的にまた全く違った配置を成し、この素子に独特な光学特性を持つ。その理論は、X線天文学の分野で詳しく研究されている[65]。

Wolter ミラー (type-I) の概念図を Fig.2.3.3 に示す。第一面の形状により顕微鏡型（回転楕円面+回転双曲面）、望遠鏡型（回転放物面+回転双曲面）に分類される。双曲面と楕円面（放物面）同士が、焦点を1つずつ共有し、双曲面が形成する虚像を、楕円面（放物面）で結像することによって Abbe の正弦条件が満たされる。

Wolter ミラーは、硬X線素子の中でも比較的開口数が大きく、理論的な回折限界も高い値が得られる。極端な輪帯開口を持つが、入射瞳も比較的大きく、明るい光学系が構築できる。輪帯開口による Fraunhofer 回折強度は、ピーク強度を  $I_0$  とすると、

$$I(p) = \frac{I_0}{(1-\varepsilon^2)^2} \left\{ \left( \frac{2J_1(ka\omega)}{ka\omega} \right) - \varepsilon^2 \left( \frac{2J_1(k\varepsilon a\omega)}{k\varepsilon a\omega} \right) \right\}^2 \quad \dots(2.3.4)$$

と表される。ここで  $a$ 、 $\varepsilon a$  ( $0 < \varepsilon < 1$ ) はそれぞれ、輪帯開口を形成する2つの同心円の半径であり、 $k$  は波数、 $\omega$  は観測点  $p$  を見込む角度の正弦である[66]。この式において  $\varepsilon \rightarrow 1$  の極限では、

$$I(p)/I_0 \rightarrow J_0^2(ka\omega) \quad \dots(2.3.5)$$

となる。故に  $J_0=0$  の最初の解を求めればこの開口の第一暗環の半径  $\rho$  が分かる。

$$\rho = \frac{2.40}{ka} = 0.38 \frac{\lambda}{a} \quad \dots(2.3.6)$$

結果的に、Wolter ミラーの回折限界  $\Delta$  は、ミラーの開口数 N.A. に対し、



$$\Delta = 0.38 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} \quad \dots(2.3.7)$$

となる。Fig.2.3.4 に、円形開口 ( $\epsilon=0$ )、輪帯開口 ( $\epsilon=0.5$ 、 $\epsilon \rightarrow 1$ )、の3通りの開口の時の  $I/I_0$  を示す。 $\epsilon$  の値が1に近づくにつれて、第一暗環の半径は小さくなり、回折限界が向上することがわかる。しかし、同時にテールが高くなり、バックグラウンドの増大によりコントラストが低下する。

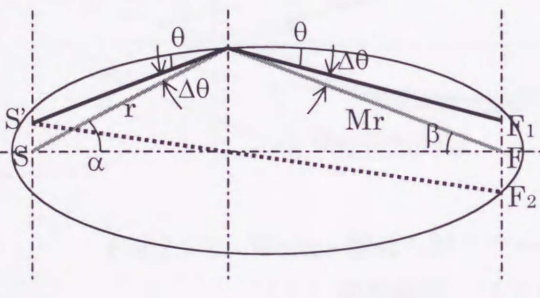
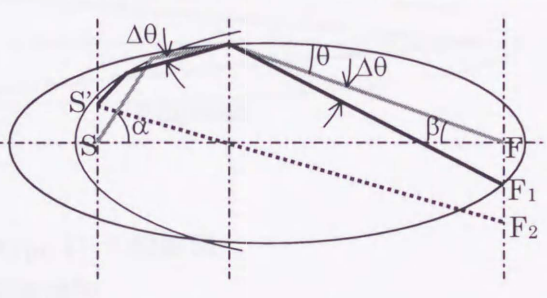
単一斜入射光学系	2枚斜入射光学系
	
<p>コマ収差による像のボケ D は、</p> $D = \overline{F_1 F_2} = \overline{F F_1} + \overline{F F_2}$ $\overline{F F_1} = Mr \cdot \Delta\theta \frac{1}{\cos \beta}$ $\overline{F F_2} = M \cdot r \cdot \Delta\theta \frac{1}{\cos \alpha}$ $\therefore D = Mr \cdot \Delta\theta \left( \frac{1}{\cos \alpha} + \frac{1}{\cos \beta} \right)$ <p>物面上では、</p> $\frac{D}{M} = r \cdot \Delta\theta \left( \frac{1}{\cos \alpha} + \frac{1}{\cos \beta} \right)$ $= \overline{SS'} \left( 1 + \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \right)$ $\approx 2\overline{SS'}$	<p>コマ収差による像のボケ D は、</p> $D = \overline{F_1 F_2} = \overline{F F_1} - \overline{F F_2}$ $\therefore D = Mr \cdot \Delta\theta \left( \frac{1}{\cos \beta} - \frac{1}{\cos \alpha} \right)$ <p>物面上では、</p> $\frac{D}{M} = r \cdot \Delta\theta \left( \frac{1}{\cos \beta} - \frac{1}{\cos \alpha} \right)$ $= \overline{SS'} \left( \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} - 1 \right)$ <p><math>M^2 \gg 1</math> とすれば、</p> $\frac{D}{M} \approx \frac{\alpha^2}{2} \overline{SS'}$ <p><math>\alpha=25[\text{mrad}]</math>、<math>M=10</math> のとき、</p> $\frac{D}{M} = 3.1 \times 10^{-4} \overline{SS'}$

Fig.2.3.2 単一斜入射光学系と2枚斜入射光学系のコマ収差

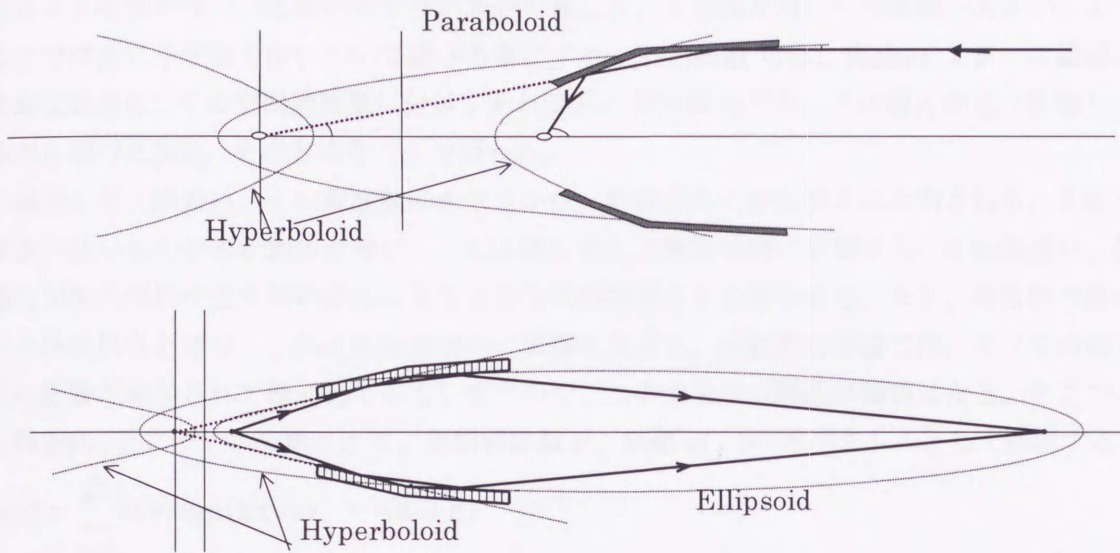


Fig.2.3.3 Wolter 型斜入射ミラー (type-I) の概略図  
 (上) 望遠鏡型 (下) 顕微鏡型

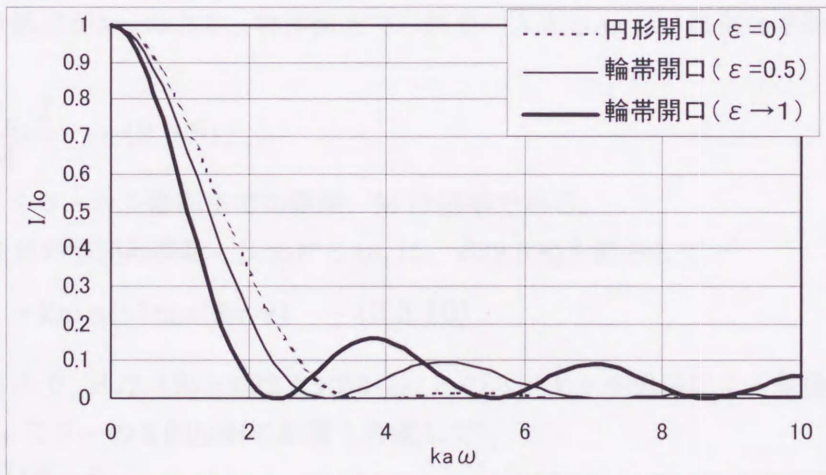


Fig.2.3.4 円形開口、輪帯開口のフラウンホーファ回折強度曲線

形状精度の結像特性への影響

実際に加工されたミラーの鏡面の形状は、ある程度のうねりや粗さを持っており、それらが結像の特性を劣化させてしまう。特に、斜入射光学系は、子午面方向と球欠面方向で、加工誤

差による結像特性への影響の大きさが大きく異なり、子午面方向にその影響が大きい。よってここでは主に子午面方向について述べる事にする。Sugisaki らは、Wolter ミラーの鏡面に残る加工誤差を、その空間周波数に分けてそれぞれの周波数がどのように像の形成に影響しているかを調べた[67]。その方法をここで用いる。

鏡面の加工誤差は、その周波数の大きさから、形状誤差と表面粗さに大別される。比較的周波数の低いものを形状誤差と呼び、これは像の劣化に幾何学的に影響する。形状誤差は、加工機の刃物の形状や送り等の特性による大きな周期構造として現われる。また、周波数の高いものを表面粗さと呼び、これは波動光学的に影響を及ぼす。実験的な評価では、すべての加工誤差の影響が総和されて像に出てきてしまうので、このままでは解析が複雑になる。そこで、加工誤差 $\varepsilon(z)$ をフーリエ級数により、空間周波数 $\nu$ 、振幅 $a(\nu)$ のスペクトルとして展開する。

$$\varepsilon(z) = \sum_{n=1}^{\infty} a(\nu) \sin(2\pi\nu z) \quad \dots(2.3.8)$$

$$\nu = \frac{n}{2L}$$

ここで $n$ は整数、 $L$ はフーリエ級数に展開する区間を表す。

幾何光学的には、形状誤差の傾き誤差(slope error)によって反射光が本来とは違う角度に反射されたためにそれが像の劣化となる。Fig.2.3.5 に示すように、子午面方向の形状誤差による反射面の傾き誤差が $\Delta\theta_x$ のとき、物体面上での誤差の大きさ $\Delta x$ は、幾何光学的に次のように表される。

$$\Delta x = \frac{2\Delta\theta_x \cdot f}{M} \quad \dots(2.3.9)$$

ここで $f$ はミラーから像面までの距離、 $M$ は倍率である。

一方、任意の空間周波数 $\nu$ における $\Delta\theta_x$ は、式(2.3.8)を微分して、

$$\Delta\theta_x = \frac{d\varepsilon}{dz} = 2\pi\nu a(\nu) \cos(2\pi\nu z) \quad \dots(2.3.10)$$

と表されるので、式(2.3.9)と式(2.3.10)から、このスペクトル成分による結像性能の劣化の最大は、Wolter ミラーの2回反射の影響も考慮して\*

$$|\Delta x| = 2\sqrt{2}\Delta\theta_x \cdot f$$

$$= 4\sqrt{2}\pi\nu a(\nu) \cdot f \quad \dots(2.3.11)$$

となり、 $|\Delta x|$ は振幅と空間周波数の積 $\nu a(\nu)$ に比例する。

\* 2つの反射面それぞれが持つ形状に相関関係が無いとすれば、それぞれの面で影響の大きさは強め合ったり打消しあったりして、平均すれば2回反射による影響の大きさは1回反射のそれに対して $2^{1/2}$ 倍程度になる。

一方、球欠面方向の結像性能の劣化 $\Delta y$ は、ミラーの半径  $R$  に対して同様に、

$$|\Delta y| = 4\sqrt{2}\pi\nu a(\nu) \cdot R \quad \dots(2.3.12)$$

となる。一般に、 $R \sim 10\text{mm}$  程度であるのに対して、 $f \sim 1000\text{mm}$  程度になるため、子午面方向と球欠面方向の形状誤差が同じである場合、式(2.3.11)と式(2.3.12)から、球欠面方向に比べて子午面方向に形状誤差の影響が非常に大きいことが分かる。

次に、表面粗さによる結像特性の変化を考える。鏡面のうねりの周波数がある程度大きくなり、振幅が小さくなってくるとその影響は幾何光学だけでは説明できなくなってくる。Fig.2.3.6 に示すように、理想面反射光に対して、振幅 $\varepsilon(z)$ の表面粗さを持つ鏡面からの反射光の波面収差 $\Delta W$ は、(2回反射を考慮する)、

$$\begin{aligned} \Delta W(z) &= 2r \times \sqrt{2} = 2\sqrt{2}\varepsilon(z) \sin \theta \\ &= 2\sqrt{2}a(\nu) \sin \theta \cdot \sin(2\pi\nu z) \quad \dots(2.3.13) \end{aligned}$$

となる。Marechal の定理[68]によれば、波面収差の大きさがある程度小さくなり、波面収差の r.m.s.  $\langle \Delta W^2 \rangle^{1/2}$  に対して

$$\sqrt{\langle \Delta W^2 \rangle} \leq \frac{\lambda}{14} \quad \dots(2.3.14)$$

が成り立つとき、波面収差を持つ素子の点像強度と無収差素子による点像強度の比  $i(p)$  は、

$$i(p) \approx 1 - \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \langle \Delta W^2 \rangle \quad \dots(2.3.15)$$

が成り立つ。つまり結像特性は $\langle \Delta W^2 \rangle^{1/2}$  のみに関係し形状のその他のパラメータ (周波数など) には依存しなくなる。さらに、このとき点像のピーク強度の比 (Strehl ratio) は

$$i(p) \geq 0.8 \quad \dots(2.3.16)$$

となり Rayleigh が定義するところの理想的な結像条件を満たす。この条件は、Wolter ミラーの場合、式(2.3.13)から、 $\sqrt{\langle \sin^2(2\pi\nu z) \rangle} = 1/\sqrt{2}$  であるから、

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle \Delta W^2 \rangle} &= 2\sqrt{2}a(\nu) \sin \theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= 2a(\nu) \sin \theta \leq \frac{\lambda}{14} \end{aligned}$$

よって、

$$a(\nu) \leq \frac{\lambda}{28 \sin \theta} \quad \dots(2.3.17)$$

これが Wolter ミラーに対する Marechal の定理を示す。振幅  $a(\nu)$  がこの条件を満たすとき、結像特性は鏡面の形状の周波数等に関係なく、 $\langle \Delta W^2 \rangle^{1/2}$  のみに依存することになる。

2.1.6 節で述べた鏡面粗さによる反射率低下の関係を表すデバイーウォラーの式 (2.1.42) を

用いると、 $i(p) \geq 0.8$  が成り立つ条件は、

$$i(p) = \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 = \left[ \exp \left\{ - \left( \frac{4\pi\sigma \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \right]^2 \geq 0.8 \quad \dots (2.3.18)$$

と表される。ここで、鏡面粗さの r.m.s. が  $\sigma \sim 2^{-1/2} a(\nu)$  であることに注意し、 $\sigma$  が十分小さいとすれば、結局式 (2.3.18) は、

$$1 - \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \langle \Delta W^2 \rangle \geq 0.8 \quad \dots (2.3.19)$$

と、Marechal の定理に帰着することが判る。ゆえに、2回反射光学系である Wolter ミラーに対する Marechal の条件式 (2.3.14) は、デバイーウォラーの式により、

$$\frac{R}{R_0} \geq \sqrt{0.8} \cong 0.9 \quad \dots (2.3.20)$$

と同義となる。理想面反射率に対して、約 90% 以上の反射率を持つ鏡面であれば、Wolter ミラーはほぼ理想的な結像特性を示すことになる。近年、X線ミラーの鏡面形状を、デバイーウォラーの式を用いずに、Fresnel-Kirchhoff 積分から式 (2.3.15) 等を導いてより厳密に計測する試みがなされている[69]。

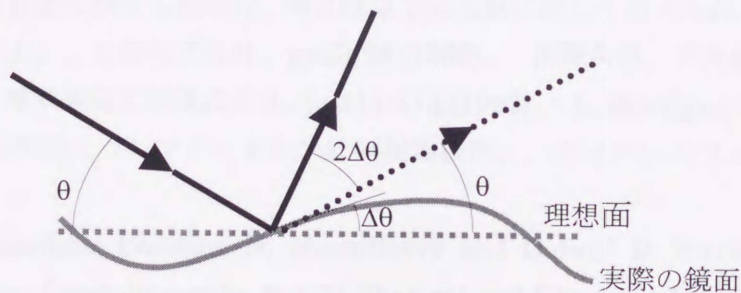


Fig.2.3.5 像形成における形状誤差の考察

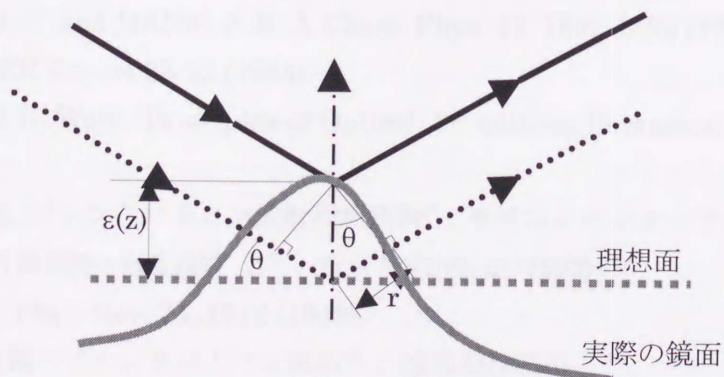


Fig.2.3.6 像形成における表面粗さの考察

References

- [1] 河野久征、河島磯志：「蛍光X線分析の手引」、理学電気工業株式会社 (1982)。
- [2] 大野勝美：「X線分析の進歩」、科学技術社、8,91(1977)。
- [3] James A. Ibers and Walter C. Hamilton: International Tables for X-ray Crystallography vol.IV, International Union of Crystallography, pp72-99 (1974)。
- [4] 仁田勇：「X線結晶学 上」、丸善株式会社、pp748-751 (1959)。
- [5] J. M. Jauch and F. Rohrlich: "The Theory of Photons and Electrons" 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag, pp229-235 (1976)。
- [6] N. F. Mott and I. N. Sneddon: "WAVEMECHANICS AND ITS APPLICATIONS", Dover Publications, Inc., pp316-317 (1948)。
- [7] 飯田博美：「放射線物理学」、通商産業研究社、pp109-112 (1987)。
- [8] 菊田惺志：「X線回折・散乱技術上」(物理工学実 15)、東京大学出版会、pp59-61 (1992)。
- [9] 加藤範夫：「回折と散乱」(物性物理学シリーズ6)、朝倉書店、pp120-122 (1978)。
- [10] K. Agarwal: "X-ray Spectroscopy", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, pp227-232 (1979)。
- [11] コンプトン散乱能に関する説明は、例えば以下の文献に詳しく述べられている。仁田勇：「X線結晶学 上」、丸善株式会社、pp23-28 (1959)。。河野久征、河島磯志：「蛍光X線分析の手引」、理学電気工業株式会社、pp111-114 (1982)。。L. Bewilgua; Phys. Z., 32, 740 (1931)。。高良和武：「シンクロトロン放射利用技術」、サイエンスフォーラム、pp261-266。
- [12] Kathleen Lomdale, Caroline H. Macgillavry and Gerard D. Rieck: "International Tables for X-ray Crystallography Vol.III Physical and Chemical Tables", International Union of Crystallography, pp247-253 (1962)。
- [13] CROMER, D.T.: J. Chem. Phys. 50, 4857-4859 (1969)。
- [14] CROMER, D. T. and MANN, J. B.: J. Chem. Phys. 47, 1892-1893 (1967)。
- [15] S. Sasaki: KEK Report 83-22 (1984)。
- [16] M. Born and E. Wolf: "Principles of Optics", 6<sup>th</sup> edition, Pergamon Press, Oxford, 48 (1980)。
- [17] 高良 和武、他：「シンクロトロン放射利用技術」、サイエンスフォーラム pp13-34 (1989)。
- [18] 菊田 惺志：「X線回折・散乱技術 上」、東京大学出版 iii (1992)。
- [19] J.Schwinger: Phys. Rev. 75, 1912 (1949)。
- [20] 日本物理学会編：「シンクロトロン放射」、培風館(1986)。

- 高良和武、他：“シンクロトロン放射利用技術”、サイエンスフォーラム pp13 - 34(1989).  
北村英男：光学 13,2(1984).  
北村英男：日本物理学会誌 44,574(1989).
- [21] 木原元央、松下正：“放射光実験施設 現状と成果”、文部省高エネルギー物理学研究所、p377 (1995).
- [22] W.C.Roentgen: Sitzungsberichte der wurtzburger physikalischen medicinischen gesellschaft (1895).
- [23] H. Wolter: Annal. Phys. 10, 286-295 (1952).
- [24] H. Wolter: Annal. Phys. 10, 94-112 (1952).
- [25] Ya. Hartmann, E. Tarazona, P. Ellaume, I. Snigireva, A. Snigirev: Journal de Physique IV, Colloq.C9, vol. 4, C945, (1994)., Ya. Hartmann, E. Tarazona, P. Ellaume, I. Snigireva, A. Snigirev: Rev. Sci. Instrum., 66(2), 1978, (1995).
- [26] P. Kirkpatrick and A.V. Baez: Journal of the optical society of America, 38, 766 (1948).
- [27] Y. Suzuki, F. Uchida: Review of Scientific Instruments, 63, 578 (1992).
- [28] J.H.Underwood, T. W. Barbee Jr., and C. Frieber: Applied Optics, Vol.25, No.11 (1986).
- [29] J.H.Underwood, A.C.Thompson, J.B.Kortright, K.C.Chapman and D.Lunt: Rev. Sci. Instrum. 67(9), (1996).
- [30] U. Bonse, C. Riekel, A. A. Snigirev: Rev. Sci. Instrum., 63, 1 (1992)., V. V. Aristov, Yu. A. Basov, Ya. M. Hartman, C. Riekel, A. A. Snigirev: Inst. Phys. Conf. Ser. No 130, 7 (1992).
- [31] T. T. Saha: Applied Optics, Vol. 26, No. 4, (1987).
- [32] S. Aoki: X-ray microscopy II, D. Sayre, M. Howells, J. Kirz, H. Rarback, eds., Springer-Verlag, Berlin 102-107 (1987).
- [33] S. Aoki, A. Takeuchi, K. Sakurai, H. Kameno, D. Saito, H. Takano, K. Yamamoto, N. Watanabe, M. Ando, Y. Yoshidomi, K. Shinada and T. Kato: J. PHYS. IV FRANCE 7, C2-329-330 (1997) Colloque C2, Supplement au Journal de Physique III'd avril (1997).
- [34] D. R. Kreger: Rec. Trans. Bot. Neerlandais 41, 603(1948); D. R. Kreger, in Selected Topics in X-ray Crystallography, edited by Y. Bouman, Interscience, New York, (1951).
- [35] D. H. Bilderback, S. A. Hoffman, and D. J. Thel: Science 263, 201(1994).
- [36] P. Engstrom, A. Rindby, and L. Vincze: ESRF Newsletter July, 30-31 (1996).
- [37] E. Spiller and Segmuller: Appl. Phys. Lett. 24, 60 (1974).
- [38] Y. P. Feng, S. K. Sinha, Eric E. Fullerton, G. Grubel, D. Abernathy, D. P. Siddons, and

- B. Hastings: *Appl.Phys.Lett.* 67.24 (1995).
- [39] S. Lagomarsino, W. Jark, S. Di Fonzo, A. Cedola, B. Mueller, P. Engstrom, and C. Riekel: *J.Appl.Phys.* 79, 8 (1996).
- [40] W. Jark, S. Di Fonzo, S. Lagomarsino, A. Cedola, E. Di. Fabrizio, A. Bram, and C. Riekel: *J.Appl.Phys.*80.9 (1996)., S. Lagomarsino, A. Cedola, P. Cloetens, S. Di Fonzo, W. Jark, G. Soullie, and C. Riekel: *Appl.Phys.Lett.* 71.18 (1997).
- [41] A.V. Baez: *J. Opt. Soc. Am.* 42, 756 (1952).
- [42] Ya. M. Hartman, V. A. Yunkin, A. A. Snigirev: *Journal of X-ray science and Technology*, 6, 249-260 (1996).
- [43] N. Kamijo, S. Tamura, Y. Suzuki, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, M. Ando, K. Ohsumi, H. Kihara: *Review of Scientific Instruments*, Vol. 68, No.1, 14 (1997).
- [44] G. Schmahl, P. C. Cheng: "X-ray Microscopy", 481-536.
- [45] M. Drakopoulos, C. Raven, I. Snigireva, A. Simonovici, A. Snigirev, E. Di Fabrizio, M. Gentili: "Fresnel Zone Plates for microbeam and coherent imaging applications with high energy X-rays : first test at the ESRF" to be published.
- [46] N. Kamijo, S. Tamura, Y. Suzuki, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, M. Ando, K. Ohsumi, H. Kihara: *Review of Scientific Instruments*, Vol. 68, No. 1, 14 (1997)., Y. Suzuki, N. Kamijo, S. Tamura, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, H. Sugiyama, K. Ohsumi, and M. Ando, *J. Synchrotron Rad.* 4, 60-63 (1997).
- [47] B. Lai, W. Yun, Y. Xiao, L. Yang, D. Legnini, Z. Cai, A. Krasnoperova F. Cerrina, E. Fabrizio, L.Grella and M. Gentili: *Rev. Sci. Instrum.* 66(2), 2287-2289 (1995).
- [48] V. V. Aristov, A. A. Snigirev, Yu. A. Basov, and A. Yu. Nikulin: *AIP Conf. Proc.* 147, 253 (1986).
- [49] Ya. Hartmann, E. Tarazona, P. Ellaume, I. Snigireva, A. Snigirev: *Journal de Physique IV, Colloq.C9*, vol. 4, C945, (1994)., Ya. Hartmann, E. Tarazona, P. Ellaume, I. Snigireva, A. Snigirev, *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2), 1978 (1995).
- [50] V. V. Aristov, Y. A. Basov, T. E. Goureev, A. A. Snigirev, T. Ishikawa, K. Izumi, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, pp.2616-2620 (1992).
- [51] A. Souvorov, I. Snigireva, A. Snigirev, E. Aristova, Ya. Hartmann: accepted in *Appl. Phys. Letters*.
- [52] A. Souvorov, I. Snigireva, A. Snigirev, E. Aristova: *Rev. Sci. Instrum.*, 67(5), 1733 (1996).
- [53] Ya. Hartman, A. Freund, I. Snigireva, A. Souvorov, A. Snigirev: *Nuclear Instruments*



- and Methods in Physics Research A 385, 371-375 (1997).
- [54] S. M. Kuznetsov, I. I. Snigireva, A. A. Snigirev, P. Engström, and C. Riekel: Appl. Phys. Lett. 65, 1 (1994).
- [55] S. M. Kuznetsov, I. I. Snigireva, A. A. Snigirev, P. Engstrom, C. Riekel: Appl. Phys. Lett., 65 No.7, 827 (1994).
- [56] A. Snigirev, I. Snigireva, P. Boeske, S. Lequien and I. Schelokov: Optics Communications 135, 378-384 (1997).
- [57] S. Suehiro, H. Miyaji, and H. Hayashi: Nature(London) 352: 385-386 (1991).
- [58] A. G. Michette: "No x-ray lens", Nature(London) 353, 510 (1991).
- [59] B. X. Yang: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A328, 578-587 (1993).
- [60] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, and B. Lengeler: Nature(London) 384, 49-51 (1996).
- [61] A. Snigirev, B. Filseth, P. Elleaume, T. Klocke, V. Kohn, B. Lengeler, I. Snigireva, A. Souvorov, and J. Tummler: Proc. SPIE 3151A (1997).
- [62] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, A. Souvorov, and B. Lengeler: APPLIED OPTICS Vol. 37, No. 4.
- [63] P. Elleaume: ESRF Newsletter 28, 33-35 (1997).
- [64] D. Korsch, H. Alabama: "Reflective Optics", Academic press inc. (1991).
- [65] Wolter ミラーの結像特性についての報告例を以下に挙げる。  
H. Wolter: Opt. Acta., 18, 425 (1971).,  
J. D. Mangus, J. H. Underwood: Applied Optics, 8, 1, 95 (1969).,  
L. P. VanSpeybroeck and R. C. Chase: Applied Optics, 11, 2, 440 (1972).,  
W. Werner: Applied Optics, 16, 3, 764 (1977).,  
C. E. Winkler and D. Korsch: Applied Optics, 16, 9, 2464 (1977).,  
T. T. Saha: Applied Optics, 24, 12, 1856 (1985).,  
T. T. Saha: Applied Optics, 26, 4, 658 (1987).,  
T. T. Saha: Applied Optics, 27, 8, 1492 (1988).,  
A. Franks, B. Gale, and M. Stedman: Applied Optics, 27, 8, 1508 (1988).,  
J. E. Harvey, E. C. Moran, and W. P. Zmek: Applied Optics, 27, 8, 1527 (1988).,  
K. Nariai: Applied Optics, 26,4428 (1987).,  
K. Nariai: Applied Optics, 27, 2, 345 (1988).,
- [66] M. Born and E. Wolf: "Principles of Optics", 6<sup>th</sup> edition, Pergamon Press, Oxford, 414-418 (1980).

- [67] K. Sugisaki, S. Takahashi, Y. Yoshidomi, K. Shinada, O. Mitomi, E. Uchishiba, R. Hamada, T. Kato, and S. Aoki: "The Influence of Residual Error in the Wolter Mirror on Imaging Performance", to be published.
- [68] M. Born and E. Wolf: "Principles of Optics", 6<sup>th</sup> edition, Pergamon Press, Oxford, 468-473 (1980).
- [69] ミラー鏡面形状の厳密な計測法についての最近の論文は、例えば以下のようなものが挙げられる。
- A. Souvorov, I. Snigireva, A. Snigirev: SPIE Vol. 3113, 476 (1997), I. Schelolov, O. Hignette, C. Raven, A. Snigirev, I. Snigireva, A. Souvorov: SPIE Vol. 2805, 282 (1996).

第3章 アンジュレータ光マイクロビーム光学系による素子評価実験

1995年9月から12月にかけて、元高エネルギー物理学研究所トリスタンメインリング (Tristan Main Ring, MR)において、超高輝度放射光実験計画 (以後 MR 放射光) が実施された。これは、本来高エネルギー物理実験用に使用されていた全周 3km の加速器を放射光実験用に転用するという画期的な試みであり、当時まだ建設中であった ESRF、APS、SPring-8 等といった第3世代放射光光源と同程度またはそれ以上の輝度が見込まれる装置であった[1]。この中で我々は Wolter ミラーを集光素子として用いたマイクロビーム生成の実験を行い、Wolter ミラーの集光特性を評価した。

また、この実験についての主な詳細や、幾何光学光線追跡によるシミュレーション結果については、以前に詳しく報告しているので[2]、ここではその後行った解析結果を中心に述べる。

3.1 実験装置

Fig.3.1.1 にマイクロビーム光学系の実験配置図を示す。ビームラインはリングの直線部に1本設置された。Table 3.1.1 に電子ビームのエミッタンスパラメータを[3]、Table 3.1.2 に MR 放射光運転パラメータを示す[1]。

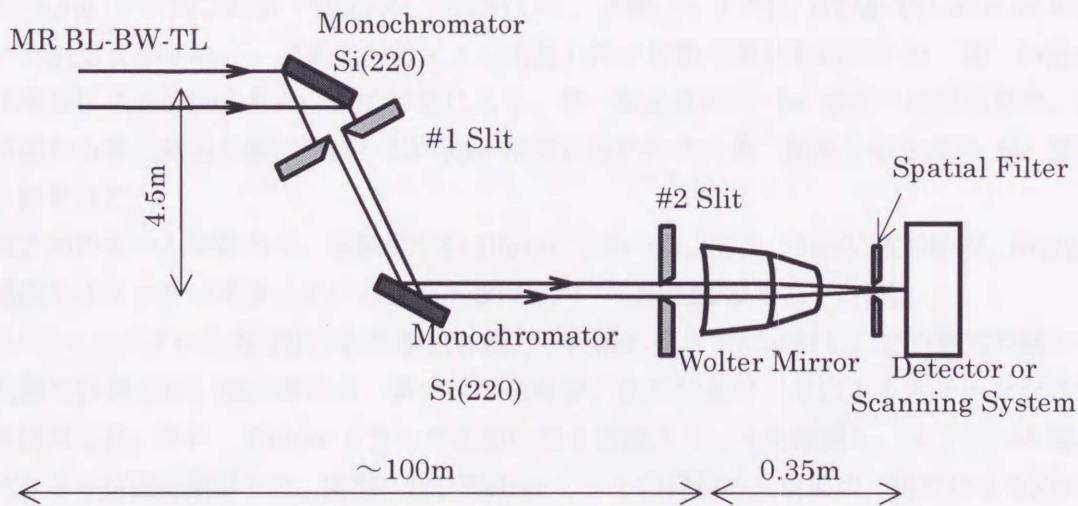


Fig.3.1.1 MR放射光マイクロビーム実験光学系概略図

Table 3.1.1 電子ビームのエミッタンス[3]

$\sigma_x[\mu\text{m}]$	$\sigma_y[\mu\text{m}]$	$\sigma'_x[\mu\text{rad}]$	$\sigma'_y[\mu\text{rad}]$
135.87	81.52	33.97	16.98

Table 3.1.2 MR 放射光運転パラメータ[1]

リング全長	3018.079m
加速エネルギー	8.0 - 10.0GeV
放射損失	6.53MeV
ビームカレント	10mA
電子ビームのエネルギー幅( $\Delta E/E$ )	$1.13 \times 10^{-3}$
エミッタンス	5.06nm·rad
自然バンチ長	0.5cm
バンチ数	1, 2, 4, 8
パルス幅	57psec.
パルス間隔 (シングルバンチ時)	10μsec.
$\gamma^{-1}$	63.9μrad

リングの直線部にアンジュレータ[4]が設置され、アンジュレータからモノクロメータの第一直線部までの距離は 85m であった。第一結晶 (Si(220)) で反射された X線は、そこから 4.5m 下の第二結晶 (Si(220)) で反射して、実験ハッチ内に 8.54keV(1.45 Å)の単色ビームが取り出された。放射光の熱による結晶の格子定数の変化を防ぐため、第一結晶は液体窒素により冷却された。差動排気により、第一結晶直前の Be 窓までは超高真空、第一結晶から第二結晶の間は  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ Torr 程度に保たれた。第二結晶から下流は He 雰囲気中に保たれた。

垂直方向のビーム発散角は、実測値で約 10μrad であった。また、8GeV 運転時の、Si(220) 二結晶モノクロメータ後における全光子数は、約  $7 \times 10^{11}$  個/秒であった[5]。

モノクロメータから取り出された単色 X線を Wolter ミラーに入射し、その集光の様子を検出器で計測した。検出器には、富士原子核乾板、または金ワイヤによるスキャンシステムを使用した。また、Wolter ミラーの直前には 4 象限スリットを設置し、ミラーへの開口の大きさや位置を制限した。実際には、Wolter ミラーの横側の反射面の一部だけを使用し、またそれによってミラーの球欠面集光と子午面集光をそれぞれ別々に評価できるようにした。

### 3.1.1 アンジュレータ[4]

この実験で用いられたアンジュレータは、3つのサブユニットからなり、さらにこれをユニットとして連結し長尺アンジュレータとして使用できるように設計された。全長 5.4m

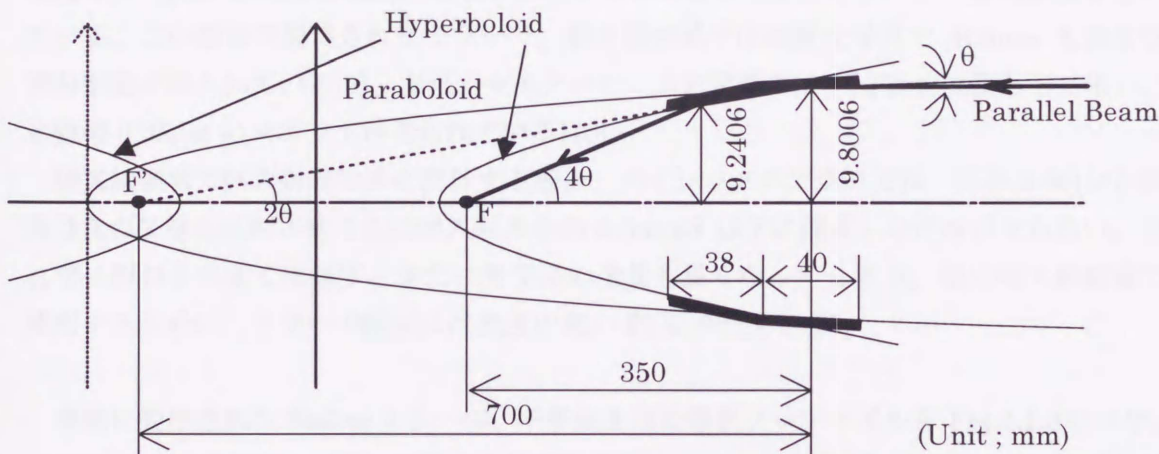
(1.8m×3)、磁場周期数  $N=120$  (40×3)、周期長 4.5cm であり、周期磁場最大値は 2640G である。実験で使用した波長 8.54keV のときの光子エミッタンスは、式 (2.2.15)、式 (2.2.16) より、 $\sigma_p=2.21\mu\text{m}$ 、 $\sigma_p'=5.17\mu\text{rad}$  となる。故にアンジュレータ光の光源サイズ  $\Sigma_{x,y}$ 、X線の発散角  $\Sigma_{x,y}'$  は式 (2.2.17)、式 (2.2.18) から、Table 3.1.3 に示すような値になる。

Table 3.1.3 アンジュレータ光の光源の大きさ、発散角

$\Sigma_x[\mu\text{m}]$	$\Sigma_y[\mu\text{m}]$	$\Sigma_x'[\mu\text{rad}]$	$\Sigma_y'[\mu\text{rad}]$
135.89	81.55	34.36	17.75

### 3.1.2 Wolter ミラー

光源と実験ハッチの間が 100m と非常に距離があるので、集光素子として用いた Wolter ミラーには、回転放物面+回転双曲面からなる望遠鏡型のものを使用した。実験に用いた Wolter ミラーの各設計値を Fig.3.1.2 に示す。



Average grazing incidence angle  $\theta : 7\text{mrad}$   
 Numerical aperture : 0.028  
 Material : Pyrex glass  
 Surface : Pt coated

Fig.3.1.2 Wolter ミラー (望遠鏡型) の各設計値

## 製作

Wolter ミラーは、これまでX線天文学の分野で太陽からのX線放射やブラックホール等のX線星の観測等に利用されてきた。しかし、非常に大口径であるためこれをそのまま本実験のような顕微鏡型に応用して実験室系で用いるには技術的に問題がある。硬X線領域で顕微鏡光学系全体の長さが数 m 程度になるようにするには、Fig.3.1.2 の設計値に示す様にミラーの内径を 10mm 程度にする必要があり、従来の望遠鏡型のように直接研磨により製作することは非常に困難になる。故に、X線顕微鏡用の素子の製作には、独自にレプリカ法という手法が開発された[6]。第4章、第5章の結像実験に用いた Wolter ミラーを含め、本研究で使用した Wolter ミラーは全て一環してこの製法で製作された。また、製作は(株)ニコンに依頼した[7]。レプリカ法による素子の製作工程は大まかに以下のように分けられる。

金型研削 ⇒ 金型研磨 ⇒ 金型コート ⇒ レプリカ ⇒ 内面研磨 ⇒ 鏡面コート

レプリカの雄型に用いられる材質には、タングステンカーバイドを用いた。この材質には、1) ナノオーダーの超精密加工が可能、2)レプリカ工程で、ミラーの材質であるパイレックスガラスの軟化点温度約 500 度で変質しない、3)パイレックスガラスより熱膨張係数が大きく、レプリカ工程の冷却過程においてパイレックスガラスから剥離しやすい、等の性質を持つ[8]。雄型の研削は、形状を測定しながら補正加工を行うことで形状精度を上げている。この製法で製作されたミラーで、軟X線領域では結像光学系で 100nm を切る空間分解能が得られている[9]。また、マイクロビーム光学系では、LPX を光源として用い、半値幅 0.35 $\mu\text{m}$  のスポットが得られている[10]。

硬X線領域で斜入射光学系を設計する場合、パイレックスガラスでは、式(2.1.36)から波長 1 $\text{\AA}$ のX線を反射させるには斜入射角を約 2.5mrad 以下に設定しなければならない。これでは開口を大きく出来ず、また、光学系の全長も長くなってしまう。故に硬X線領域で使用するために、ミラーの鏡面には密度の高い Pt をコートした。

実際に製作された Wolter ミラーの、子午面方向の形状プロファイルを Fig.3.1.3 に示す。このプロファイルは、ミラーの製作を依頼した(株)ニコンで計測されたものである[11]。プロファイルの横軸のゼロを変曲点として、左側が双曲面、右側が放物面である。縦軸は理想面からのずれの大きさを表し、縦軸のゼロはミラーの理想面に相当する。また、変曲点付近の大きな極大は、形状が不連続に変化するために生じる測定針の振動による測定誤差である。実験の解析やシミュレーションは、このデータを利用して行った。また、シミュレーションの際、球欠面方向の形状は理想的であるとして計算を行った。事前に PF で行ったこの素子の評価実験により、9keV のX線のエネルギーに対して、集光効率  $I/I_0 = 0.16$ 、鏡面の1回反射率  $R=0.4$  が得られた。この結果にデバイ-ウォラーの式(2.1.42)を適用すると、鏡面の粗さの r.m.s.は、約 13 $\text{\AA}$ となる。

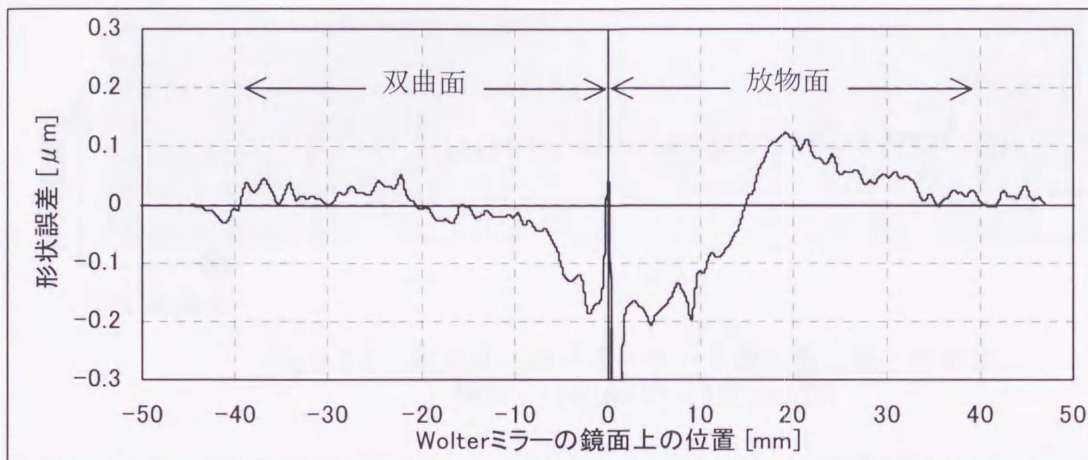


Fig.3.1.3 Wolterミラーの子午面方向形状誤差[11]

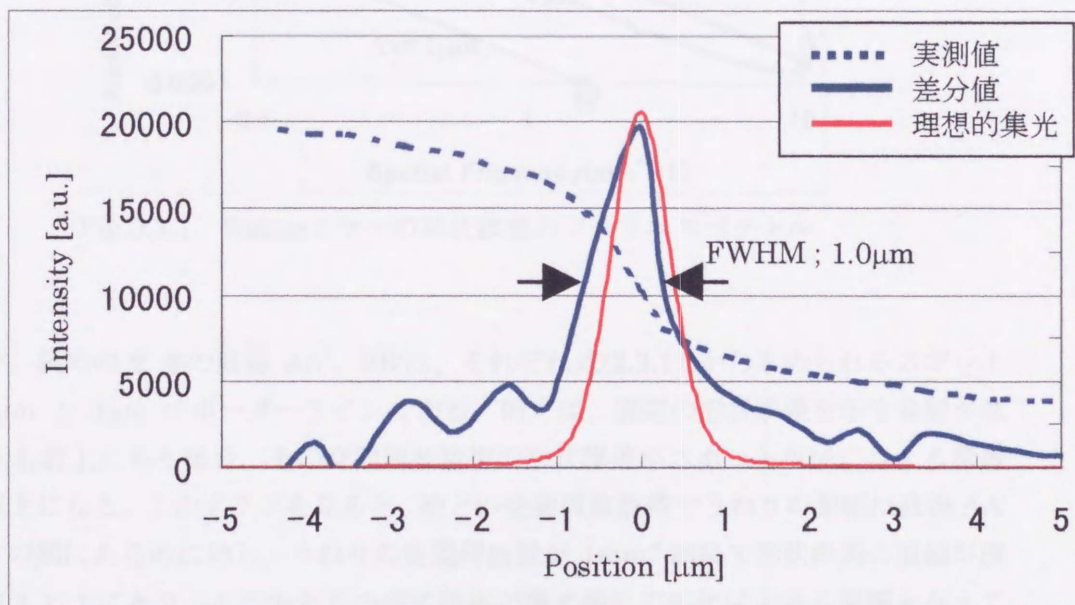
### 3.2 実験

Wolter ミラーへの開口の大きさは、垂直方向  $110\mu\text{m}$ 、水平方向  $120\mu\text{m}$  とした。このときに実際に得られた集光点位置におけるスポットの像を Fig.3.2.1 に示す。この像は富士原子核乾板によって得られた。スポットの像は、縦横で集光の性質が異なり、縦方向が Wolter ミラーの球欠面集光、横方向が子午面集光に相当する。球欠面方向は非常に良い集光を示しており、スポットの幅はほぼ原子核乾板の粒状性で決定されている。一方子午面方向は、幾つかの離散的なスポットに分散したものになっている。それぞれのスポットの間隔は  $10\text{--}20\mu\text{m}$  であり、全体として幅  $100\mu\text{m}$  程度の領域に分散している。

球欠面集光に関しては、原子核乾板では正確なスポットサイズが分からないため、金ワイヤー ( $200\mu\text{m}\phi$ ) を走査させることによってこの方向のスポットサイズを計測した。その結果を Fig.3.2.2 に示す。半値幅  $1\mu\text{m}$  のスポットが得られていることが分かった。ビームラインの光源の大きさが約  $200\mu\text{m}$  であったとすると、それと縮小率によって決定される幾何学的なスポットの大きさは  $0.7\mu\text{m}$  となる。また、開口  $110\mu\text{m}$  の時の回折限界は  $0.47\mu\text{m}$  となる。理想的な集光によって得られるスポットの大きさは両者のコンボリューションにより得られ、半値幅は  $0.84\mu\text{m}$  となる。Fig.3.2.2 に理想的集光のプロファイルを赤線で示す。実際に得られたスポットと理想的な集光のスポットを比較すると、実際にもほぼ理想に近いスポットが得られたと考えられる。



Fig.3.2.1 集光点におけるスポット像 (富士原子核乾板)  
開口:  $110\mu\text{m}(\text{V}) \times 120\mu\text{m}(\text{H})$



パラメータ  
 波長;  $1.45\text{\AA}$   
 開口;  $110\mu\text{m}(\text{V}) \times 120\mu\text{m}(\text{H})$   
 光源の大きさ;  $\sim 200\mu\text{m}(\text{V})$   
 理想的集光のFWHM;  $0.84\mu\text{m}$

Fig.3.2.2 球欠面集光の強度プロファイル (金ワイヤースキャン)



3.3 考察

球欠面集光はほぼ理想的な集光が得られていたので、ここでは主に子午面集光について、2.3節で導いた式(2.3.8)―式(2.3.22)を元に議論を進める。

この実験に使用した Wolter ミラーの実際の鏡面の形状誤差 Fig.3.1.3 を、式(2.3.8)に従いフーリエ級数に展開すると、Fig.3.3.1 のようになる。鏡面上のうねりの、どの周波数帯のものが大きく像の劣化に影響しているかをこの図から調べる。これを知ることは、次の開発段階においてどの周波数帯の加工誤差を重点的に減らせば効率良くより良い素子を作れるかということを知るための大きな指標となる。

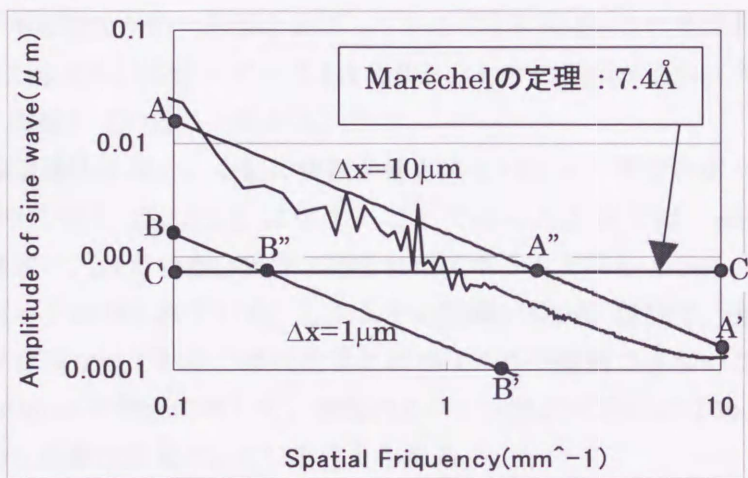


Fig.3.3.1 Wolterミラーの形状誤差のフーリエスペクトル

グラフ中、斜めの2本の直線 AA'、BB'は、それぞれ式(2.3.11)から求められるスポットサイズ 10 $\mu\text{m}$  と 1 $\mu\text{m}$  のボーダーラインである。例えば、実際の形状誤差を示す曲線が直線 AA'よりも右上にある場合、その空間周波数帯の形状誤差がスポット生成に与える影響は 10 $\mu\text{m}$  以上になる。このグラフを見ると、殆どの空間周波数帯でうねりの振幅は直線 AA'と直線 BB'の間にあるのに対し、うねりの空間周波数が 1 $\text{mm}^{-1}$  前後で形状誤差の振幅が直線 AA'よりも右上にあり、このあたりの周波数帯が集光特性の劣化に大きく影響を与えていることが分かる。

直線 CC'は、式(2.3.17)で示される Wolter ミラーに対する Marechal の定理が与えるボーダーである。形状誤差の振幅がこのラインよりも下にある場合、波面収差は鏡面の形状の周波数にはもはや関係なくなるので、幾何的に示されたボーダーライン AA'や BB'との関係に関わらずほぼ理想的な集光（結像）を行う。このグラフからは、うねりの空間周波数約 1 $\text{mm}^{-1}$ 以上の周波数帯では、この素子は Marechal の定理を満たしていることになる。しかし実際には、この素子の集光効率には先に述べたように 0.16 程度しかなく、ほぼ理想的な集光としての条件（式(2.3.18)）を満たしていない。故に、空間周波数 1 $\text{mm}^{-1}$ 以下の部

分が波動光学的に集光効率の低下として影響している可能性が高い。光源の見込み角を $\Delta\phi$ 、波長を $\lambda$ としたとき、空間コヒーレンスの大きさを

$$\Delta_c \approx \frac{\lambda}{\Delta\phi} \quad \dots(3.3.1)$$

とすれば、Wolter ミラー鏡面上での空間コヒーレンスの大きさは、斜入射角を $\theta$ とすれば、

$$\Delta_c' \approx \frac{\lambda}{\Delta\phi \sin \theta} \approx \frac{\lambda}{\Delta\phi \cdot \theta} \quad \dots(3.3.1)'$$

となる。光源の大きさ  $200\mu\text{m}$ 、光源から Wolter ミラーまでの距離  $100\text{m}$  とすれば、波長  $1.45\text{\AA}$ 、斜入射角  $7\text{mrad}$  であるので、 $\Delta_c' \sim 10\text{mm}$  となる。故に鏡面うねりの空間周波数  $0.1\text{mm}^{-1}$  程度までが波動光学的に影響を及ぼしていることになる。この空間波長領域では、Marechal の定理で与えられるボーダー  $7.4\text{\AA}$  よりもうねりの振幅が遥かに大きく、集光効率の低下に大きく影響していることになる。

幾何光学的光線追跡法を用い、上記の実験条件と同じパラメータでスポットダイヤグラムを求めた。その結果を Fig.3.3.2 に示す。ここで行った計算では、鏡面の形状誤差 (Fig.3.1.3) を考慮に入れている。実際に得られたスポットと同じように、横方向に離散的に分離したスポットが得られている。しかしその間隔は数 $\mu\text{m}$  程度で、実際に得られたスポットの間隔とは異なっており、幾何光学だけではこれが説明できないことが分かる。実際に、全長約  $40\text{mm}$  の鏡面に対して、空間コヒーレンスの大きさが  $10\text{mm}$  程度もあるので、波動光学的な影響は無視できないと考えられる。

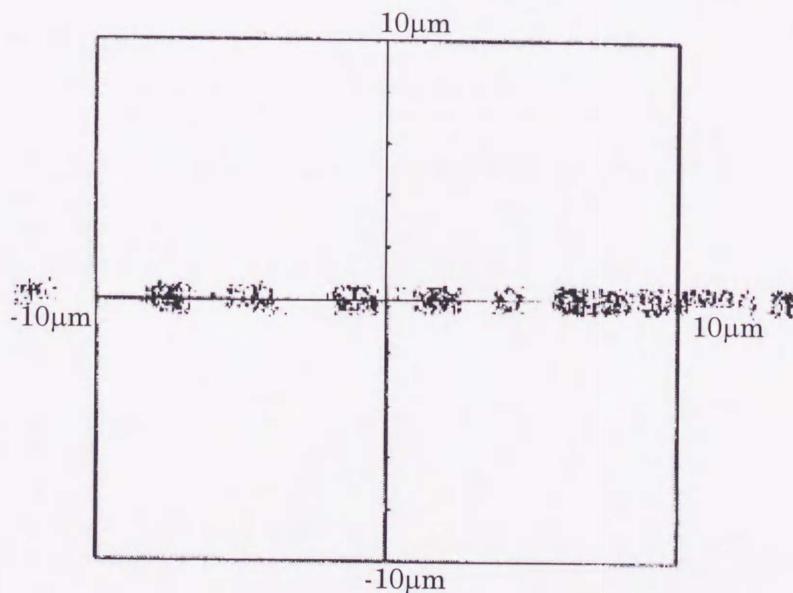


Fig.3.3.2 形状誤差を考慮した幾何光学光線追跡により得られたスポットダイヤグラム

斜入射光学系は、光源—ミラー間距離やミラー—像面距離に対してミラーの全長が十分小さければ、像面におけるミラーの反射光強度分布は、ミラーを透過型素子として見たてた Fresnel-Kirhhoff 積分で近似することができることが知られている[12]。Fig.3.3.3 に示すように、理想的鏡面を持つ Wolter ミラーを無収差レンズとし、理想鏡面からのずれ $\varepsilon(z)$ をもつ反射面を、

$$g(z) = \exp\left\{-i \frac{2\pi}{\lambda} 2\varepsilon(z) \sin \theta\right\} \quad \dots(3.3.2)$$

で表される位相板に変換して、焦点面で得られる反射光の強度分布（子午面方向）を Fresnel-Kirhhoff 積分により計算した。その結果を Fig.3.3.4 に示す。計算は、光源の大きさを  $200\mu\text{m}$  として考慮に入れている。大きなピークが幾つか見られ、それらの間隔は約  $10\mu\text{m}$  であり、全体的には幅  $100\mu\text{m}$  程度に広がっている。これらの特徴は、実際に得られたスポットの像 Fig.3.2.1 と良く似ており、良い近似が得られていることがわかる。Fig.3.3.4 のグラフ中、赤い線で示されているのは、鏡面のうねりを振幅  $3\text{nm}$ 、空間周波数  $1\text{mm}^{-1}$ （ほぼ Fig.3.3.1 のグラフに見られるピークと一致している）としたときに得られる強度分布である。これもほぼ  $10\mu\text{m}$  間隔で強度のピークが見られる。鏡面のうねりは、回折格子的な働きをし、いくつものピークを焦点面上に形成すると考えられ、結局、グラフ中の2つのプロファイルを比較すると、鏡面上の空間周波数  $1\text{mm}^{-1}$  程度のうねりが最も大きくスポットの形成に影響を与えていることが分かる。以上のことから、Wolter ミラーの光学特性を向上させるためには、まず子午面方向の形状誤差の空間周波数  $1\text{mm}^{-1}$  帯を重点的に改善させていくことが急務であるといえる。

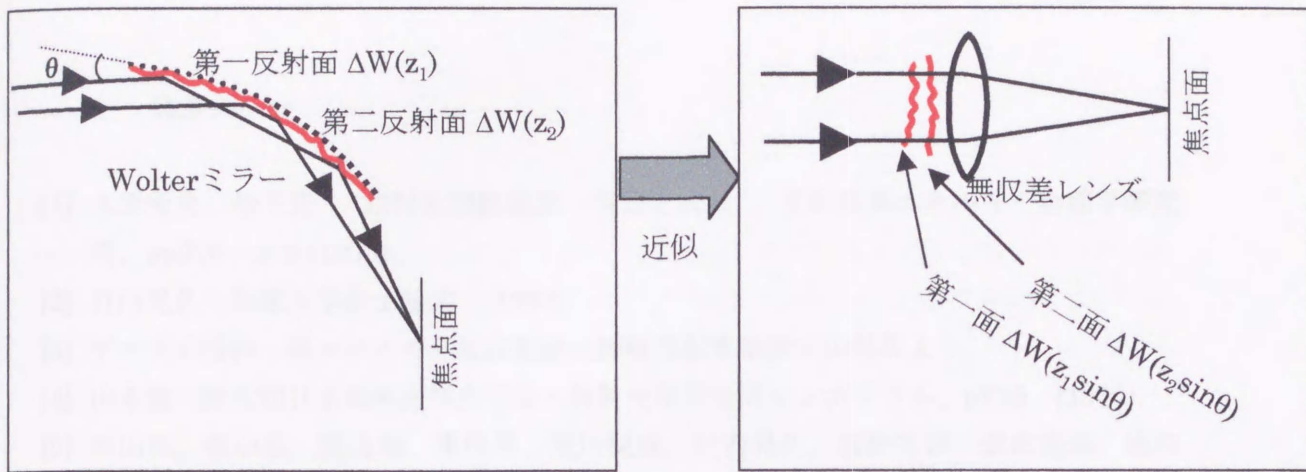


Fig.3.3.3 Fresnel-Kirrhoff積分のための斜入射光学系から透過型光学系への変換

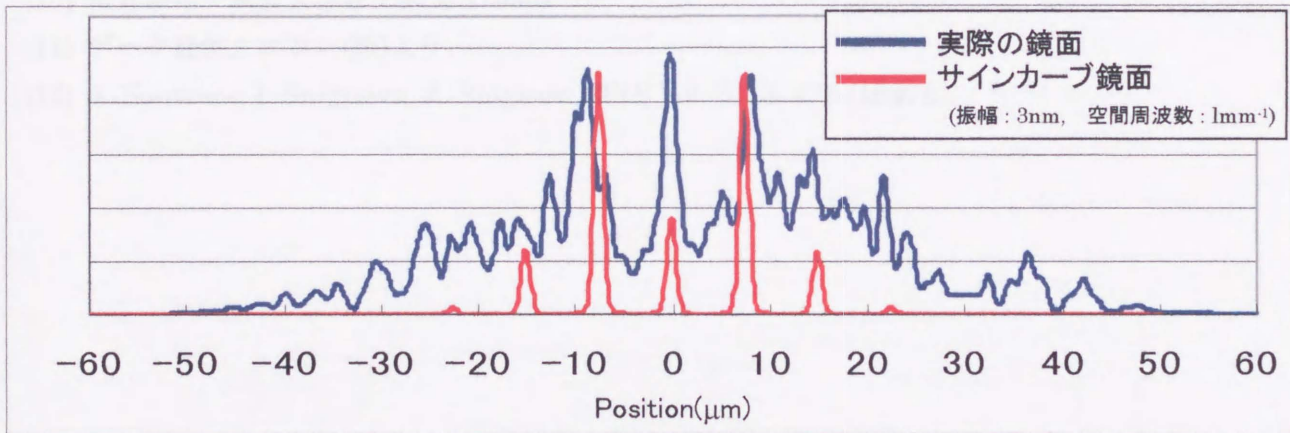


Fig.3.3.4 Fig3.3.3の近似からFresnel-Kirrhoff積分で計算した子午面集光の強度分布

References

- [1] 木原元央、松下正：“放射光実験施設 現状と成果”、文部省高エネルギー物理学研究所、pp376 - 378 (1995).
- [2] 竹内晃久：筑波大学修士論文 (1996).
- [3] データの提供：高エネルギー加速器研究機構放射光施設杉山弘氏より。
- [4] 山本樹：第九回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、p225 (1996).
- [5] 杉山弘、張小威、籠島靖、東保男、荒川悦雄、竹内晃久、塩飽秀啓、依田芳卓、池田優司：第九回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム、p224 (1996).
- [6] S. Aoki et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, 952 (1987).
- [7] T. Onuki, K. Sugisaki and S. Aoki: Proc. SPIE. 1720, 258-263 (1992).
- [8] 青木貞雄、小貫哲治、三富修：科研費『X線結像光学』第3回研究会講演資料集 15 (1989).
- [9] S. Aoki, T. Ogata, S. Sudo and T. Onuki: Jpn. J. Appl. Phys. Vol.31 3477-3480 (1992)., 尾形太郎：筑波大学博士論文 (1996).
- [10] 櫻井顕治：筑波大学修士論文 (1996).
- [11] データ提供：ニコン(株)より。
- [12] A. Souvorov, I. Snigireva, A. Snigirev: SPIE Vol. 3113, 476 (1997).

第4章 硬X線の結像実験

有効な蛍光収率を持ち、蛍光X線分析が有効な元素 ( $Z \geq 20$ ) の K 系特性線は硬X線領域に存在する。故に蛍光X線を結像させるには硬X線領域で結像が可能な光学素子が必要である。2.3 節で紹介したように、硬X線領域でも結像に成功したという報告が幾つかされているが、それでも軟X線領域と比較すると報告例は非常に少なく、まだまだこの波長領域では結像が技術的に困難であることがわかる。

本章では、第5章で述べる Wolter ミラーを用いた結像型蛍光X線顕微鏡実験の、比較および予備実験としての目的で行った結像型透過X線顕微鏡の実験について述べる。

4.1 実験装置

実験室系に構築された透過X線顕微鏡光学系の概略図を Fig.4.1.1 に示す。X線源より発生した硬X線を試料に照射し、その投影像を、Wolter ミラーにより結像して、像面に設置した CCD カメラでその像を撮像した。また、Wolter ミラーの直前に幅 0.5mm のスリットを可動できるように設置し、第3章の実験で行ったようにミラーへの開口を制限できるようにした。また、光学系は全て真空チャンバー内に設置され、光源部は  $10^{-6}$ Torr 程度、顕微鏡部は  $10^{-5}$ Torr 程度の真空に保たれた。

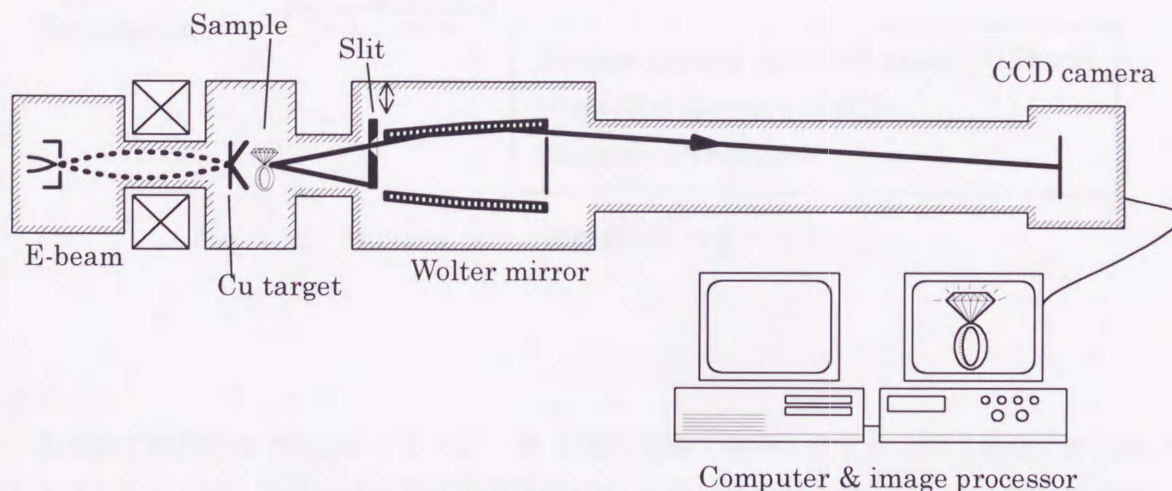


Fig.4.1.1 透過X線顕微鏡光学系の概略図

X線源

X線源には日本電子(株)製の微小焦点X線発生装置 JEOL/JMX-8H を使用した。このX線発生装置は  $250\mu\text{m}$   $\phi$  のタンガステンワイヤーをフィラメントとして使用している。電子

ビームを加速し、1 段の電子レンズを用いてターゲット上に収束させる。電子レンズの電流を変化させることによって、 $50\mu\text{m}$   $\phi$ — $1000\mu\text{m}$   $\phi$  程度の X 線スポットが得られる。ターゲットには  $10\mu\text{m}$  厚の Cu 薄膜を使用し、電子ビームを  $25\text{kV}$  で加速することによって、Cu の特性線 ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $8.04\text{keV}$ ) を得た。

### Wolter ミラー

本実験では、回転楕円面+回転双曲面からなる顕微鏡型 Wolter ミラーを使用した。主なパラメータを Fig.4.1.2 に示す。内径約  $10\text{mm}$  の円筒形の形状を持ち、その内面が反射面として使われる。平均斜入射角  $7\text{mrad}$  で、倍率は 10 倍に設計されている。ミラーに反射せず直接ミラーを通りぬける光線を遮るために、鉛でできた厚さ  $1\text{mm}$  の遮光版がミラーの後端に貼り付けられている。第 3 章の実験で用いた望遠鏡型 Wolter ミラーと同じ製法で作られており、素子の形状誤差も同じような傾向を持っていると考えられる。

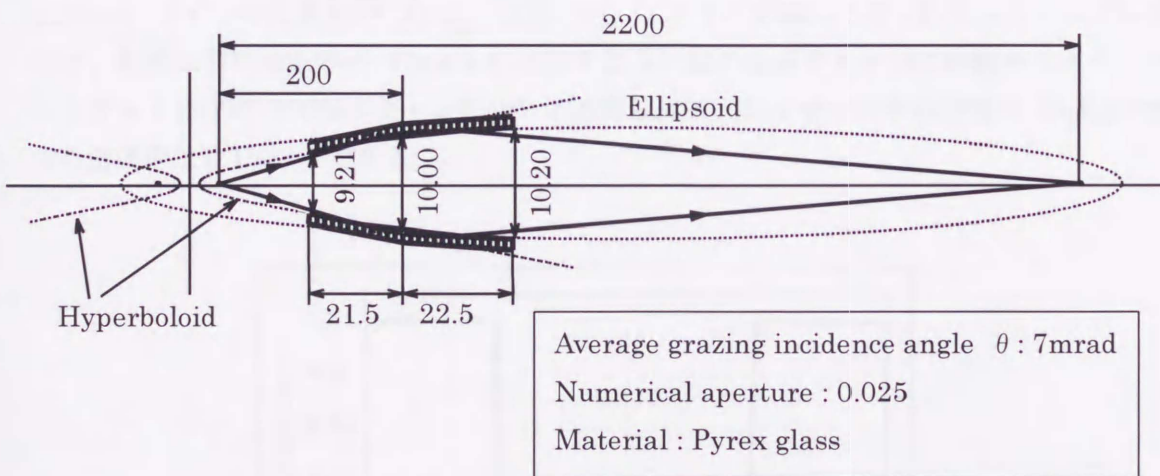


Fig. 4.1.2 Wolterミラー (顕微鏡型) の各パラメータ

### スリット

本実験で使用する Wolter ミラーが、第 3 章の実験で使用したものと同じ製法で作られたものであるため、その形状誤差や結像特性も第 3 章で述べたものと似たような傾向を示すと予想される。そこで、第 3 章の実験と同じように、Fig.4.1.3 に示すようにミラーの直前に縦幅  $0.5\text{mm}$  のスリットを、ミラー開口の側面位置に挿入できるようにした。これにより、ミラーの子午面結像を水平方向に、球欠面結像を垂直方向に分離して評価できるようにした。Wolter ミラーの形状が、第 3 章の実験で使用した望遠鏡型の形状と同じような傾向を持っているとすれば、この開口制限により、垂直方向には理想に近い結像がなされるが、水平方向には結像されず、一方向に分解能を持つ像が得られると予想される。

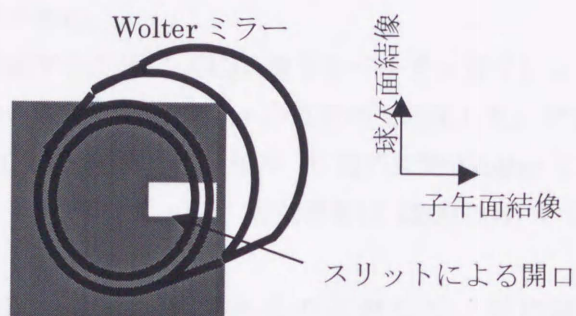


Fig.4.1.3 スリットによる Wolter ミラーの開口制限

試料

この光学系の結像特性を調べるため、標準試料としてステンレス#400 メッシュ（ピッチ  $63.5\mu\text{m}$ 、ワイヤーの直径約  $30\mu\text{m}$ ）を用いた。ワイヤーを編んで作られたメッシュであるので、断面は円形であるが Fig.4.1.4 に示すように端の部分でも十分に吸収が大きく、コントラストはほぼ 100%のヴィジビリティが得られる。ワイヤーの中心部分の  $\text{CuK}\alpha$  に対する透過率は 0.1%以下である。

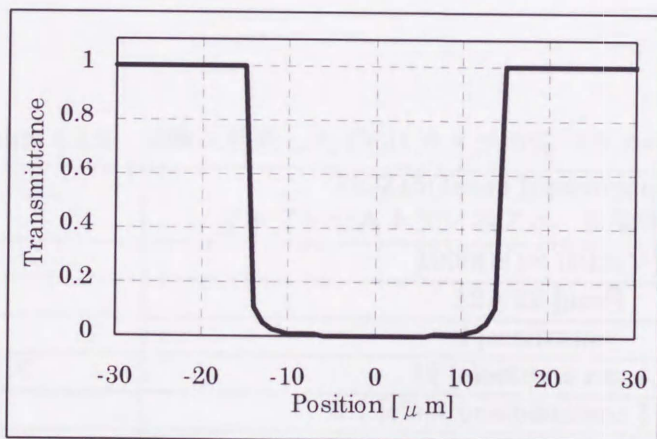


Fig.4.1.4 ステンレスワイヤー ( $30\mu\text{m}\phi$ ) の  $\text{CuK}\alpha$  に対する透過率分布

CCD カメラ

CCD 素子は、Texas Instruments Inc.製フルフレームトランスファ型素子 TC-215 を使用し、カメラマウントには浜松ホトニクス(株)製 c4880 を使用した。CCD カメラの各パラメータを Table 4.1.1 に示す[1]。この素子はX線の波長領域にも感度を有する直接撮像型・



正面照射型の CCD で、X線領域では Fig.4.1.5 に示すような検出効率を持つ[2]。10keV 近辺では、数%の検出効率がある。

暗電流によるノイズを軽減するために CCD 素子をペルチェ素子によって-30°Cに冷却し、素子面に水滴が付かないように約  $10^{-5}$ Torr の真空内で使用した。ピクセルサイズ  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数 1000(H)×1018(V)で、倍率 10 倍の対物 Wolter ミラーを用いれば、物面上では 1 ピクセルあたり  $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ 、有効視野は 1200.0(H)×1221.6(V)  $\mu\text{m}^2$  になる。

飽和電荷量が約  $10^5$  electrons/pixel であるのに対して、平均読み出しノイズが 15electrons r.m.s.であるので、 $10^3-10^4$  程度の非常に大きなダイナミックレンジを持つ。素子が Si で作られている場合、Si 内で電子 1 個を励起するのに必要なエネルギーは 3.65eV である[3]。光子エネルギーの小さい可視光の場合、光子 1 個が素子に入射した時に約 1 個の電荷が発生するが、エネルギーの高いX線の場合、光子エネルギー E[eV]の光子 1 個が入射したときに生成される電荷数は、素子の量子効率に関する係数 Q を用いて、

$$N[\text{electrons}] = \frac{Q \cdot E[\text{eV}]}{3.65} \quad \dots(4.1.1)$$

で表される[4]。Q=1 の場合、CuK $\alpha$  (8.04keV) では光子 1 個あたり約 2200 個の電子が生成されることになるので、CuK $\alpha$ に対する飽和光子数は 45 程度になる。

Table 4.1.1 実験に使用した CCD カメラの各パラメータ[1]

素子名 ・形式	TC-215(Texas Instruments Inc.) フルフレームトランスファ、正面照射、直接撮像型
ピクセル数	1000(H)×1018(V)
ピクセルサイズ	$12 \times 12 [\mu\text{m}^2]$
フレームレート	4 [sec/frame]
平均読み出しノイズ	15 [electrons r.m.s.]
暗電流	0.1 [electrons/pixel/sec.] (-40°C)
A/D 変換	12 bit
アンプゲイン変換効率	25 [electrons/AD count]
飽和電荷量	$\sim 10^5$ [electrons] = 4096 [AD count]
飽和X線光子量 (CuK $\alpha$ )	45-55 [photons]

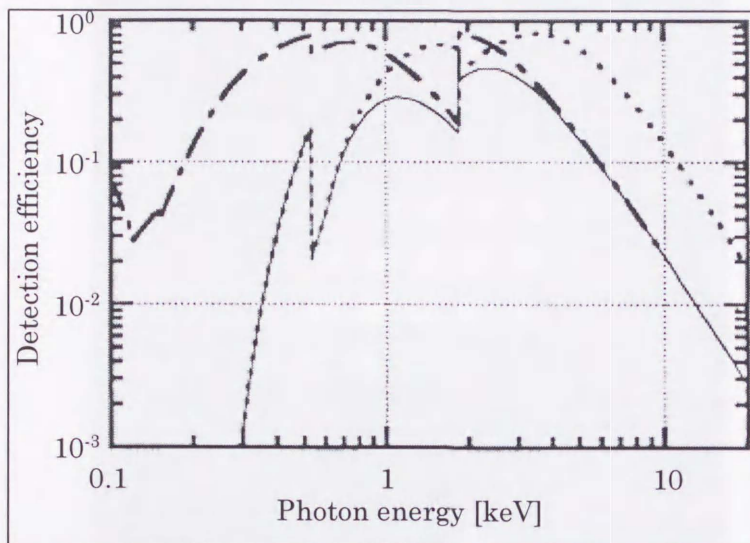


Fig.4.1.5 CCD の検出効率[2]。それぞれ、実線が本実験で使用した素子と同等の性能を持つ素子(TC213)、点線は空乏層を厚くした素子(VID289)、一点鎖線は吸収層を薄くした素子(TC223-S)を示す。

## 4.2 実験

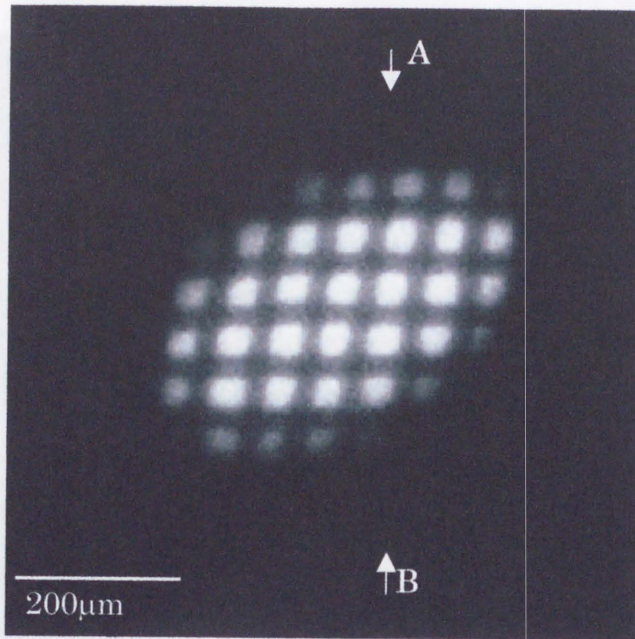
### 4.2.1 全開口

まず開口制限のためのスリットを挿入せずに、X線をミラーの開口全体に入射させるようにして撮像を行った。この条件下で得られた像を Fig.4.2.1.a に示す。また、この像のライン A-B 上の強度プロファイルを Fig.4.2.1.b に示す。露光時間は 100 秒であった。この光学系の空間分解能は、強度プロファイルのエッジの立ち上がりの 10%–90% で定義すると、約  $12\mu\text{m}$  であった。また、像のコントラストは、ヴィジビリティで定義すると約 0.4 であった。

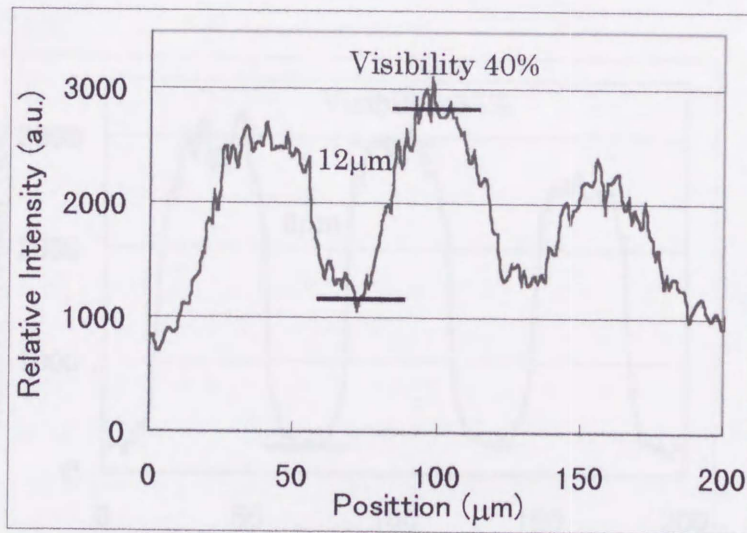
### 4.2.2 開口制限

次に、縦幅  $0.5\text{mm}$ 、横幅約  $1\text{mm}$  のスリットをミラーの前に挿入して開口を制限した。ミラーの子午面方向は輪帯幅約  $0.15\text{mm}$  全てが使われるので、開口の大きさは縦  $0.5\text{mm}$  × 横  $0.15\text{mm}$  となる。この条件下では、像面に形成される像は、ほぼ近似的に縦方向が球欠面結像、横方向が子午面結像によって形成される。

実際にこの条件下で得られた像を Fig.4.2.2.a に示す。また、この像のライン A'-B' 上の強度プロファイルを Fig.4.2.2.b に示す。ミラーへの開口を制限したことにより、この像の露光には 38 分かかった。像の縦方向の空間分解能は約  $5\mu\text{m}$ 、コントラストは 0.84 のヴィジビリティが得られた。一方、横方向には、十分なコントラストが得られず、分解能の測定が出来なかった。このように、極端に縦横で方向性のある像となった。

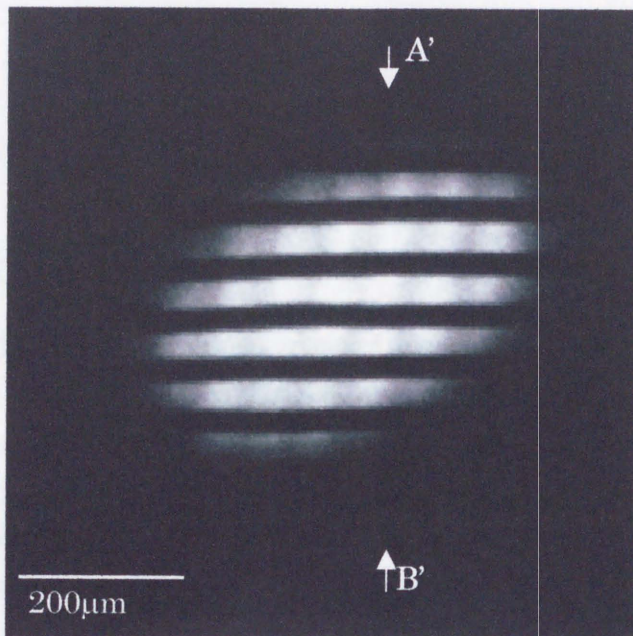


a. 硬X線像

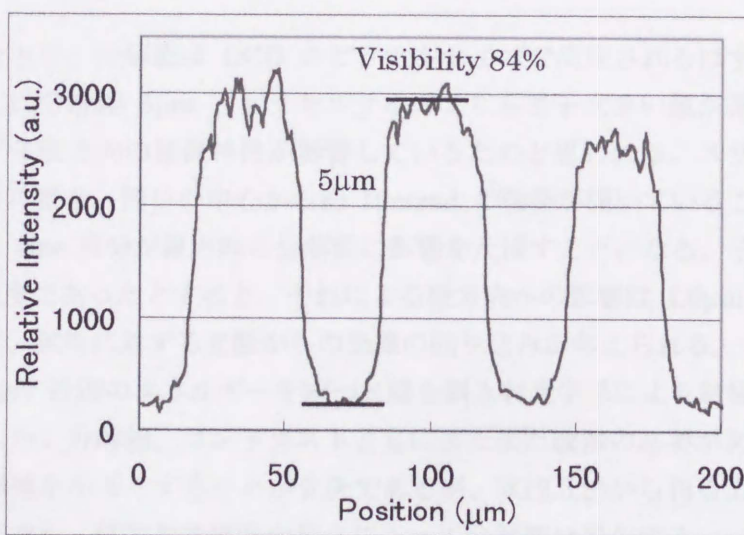


b. ラインA-B上の強度プロファイル

Fig.4.2.1 全開口の場合のステンレス#400メッシュの硬X線像  
(露光時間100秒)



a. 硬X線像



b. ラインA'-B'上の強度プロファイル

Fig.4.2.2 開口制限をした場合のステンレス#400メッシュの硬X線像 (露光時間38分)

## 4.3 結果・考察

実験で使用した Wolter ミラーの回折限界は、CuK $\alpha$  (1.54 Å) に対して全開口条件では式(2.3.7)から、

$$\Delta = 0.38 \frac{1.54}{0.025} = 23.4[\text{Å}] \quad \dots(4.3.1)$$

となるが、実際には CCD カメラの試料面上に換算したピクセルサイズ (1.2 $\mu\text{m}$  × 1.2 $\mu\text{m}$ ) で制限される。一方、実験に使用した試料から得られるコントラストは 4.1 節で述べたようにほぼ 1 に近い値が得られるはずである。しかし実際に得られた値はこれらよりも悪かった。第3章で述べたように、原因はミラーの加工誤差によるものと考えられる。

スリットによりミラーへの開口を制限した系の場合、縦 (球欠面) 方向は分解能、コントラストともに全開口時に比べ向上したが、横 (子午面) 方向は逆に劣化し、像の分解は殆どできていなかった。第3章で得られた結果と同じように、子午面方向の PSF は数百 $\mu\text{m}$  程度に広がっていると考えられる。

球欠面結像の回折限界は、開口が 0.5mm (N.A.<sub>y</sub>=0.0025) の矩形開口であったので、

$$\Delta_y = \frac{1.54}{0.0025} = 61.6[\text{Å}] \quad \dots(4.3.2)$$

と十分小さい値をとり、分解能は CCD のピクセルサイズで決定されるはずである。しかしながら、実際には分解能 5 $\mu\text{m}$  とピクセルサイズよりも若干大きい値が得られた。原因としては、まず子午面方向の結像特性が影響しているためと思われる。スリット挿入による 0.5mm の開口の場合、開口の中心から約 16mrad の輪帯が開いていることになり、子午面方向からその sine 成分が縦方向の分解能に影響を及ぼすことになる。子午面方向の分解能が 100 $\mu\text{m}$  程度であったとすると、それによる縦方向への影響は 1.6 $\mu\text{m}$  程度になる。他の原因としては、試料に対する光源からの光線の回り込みが考えられる。

このように 10keV 近辺のエネルギーを持つ X 線を斜入射光学系により結像できることが確かめられた。しかし分解能、コントラストともにまだまだ改善の必要がある。そのためには、まず形状誤差を小さくすることが先決であるが、式(2.3.9)から判るように、同じ形状誤差を持つ素子でも、倍率や光学系の長さによって分解能は変化する。一般に使用波長が短くなると斜入射臨界角が小さくなるため、倍率は低く、光学系は長くなり、そのため形状誤差による影響が大きくなってしまう。今後分解能を向上させていくためには、形状誤差を小さく押さえること、そして形状誤差の影響の小さい光学系の設計、つまり高倍率かつ光学系が短い素子、例えば多層膜反射を利用したり、素子の内径をより小さくするなどの方法を検討する必要がある。

References

- [1] Manual values.
- [2] 常深博：応用物理, 62, 7, 718 (1993).
- [3] J. R. Janesick, T. Elliot, S. Collins, M. M. Blouke, and J. Freeman: Opt. Eng., vol. 26, pp. 692-714 (1987).
- [4] T. Wilhein, D. Rothwieler, A. Tusche, F. Scholze, and W. Meyer-Ilse: "Thinned Back Illuminated CCDs for X-Ray Microscopy", X-Ray Microscopy IV (1994).



図4.1 X線顕微鏡の原理図

図4.1は、硬X線を用いた顕微鏡の原理図を示している。左側にX線源があり、その光はコンデンサレンズによってサンプルに集束される。サンプルからの散乱光は、対物レンズによって集束され、目撃レンズによって検出器（CCDカメラ）に集束される。この装置は、非常に小さな物体の高分解能なイメージングを可能にする。

この装置は、硬X線を用いた顕微鏡の原理図を示している。左側にX線源があり、その光はコンデンサレンズによってサンプルに集束される。サンプルからの散乱光は、対物レンズによって集束され、目撃レンズによって検出器（CCDカメラ）に集束される。この装置は、非常に小さな物体の高分解能なイメージングを可能にする。

## 第5章 結像型蛍光X線顕微鏡の開発

## 5.1 実験装置

高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (KEK PF) ビームライン 6C<sub>2</sub> に、結像型蛍光X線顕微鏡の光学系を組み立てた。その概略図を Fig.5.1.1 に示す。放射光光源からのビームを試料に照射し、試料から発生する蛍光X線を Wolter ミラーにより結像し、その像を CCD カメラに取りこんだ。

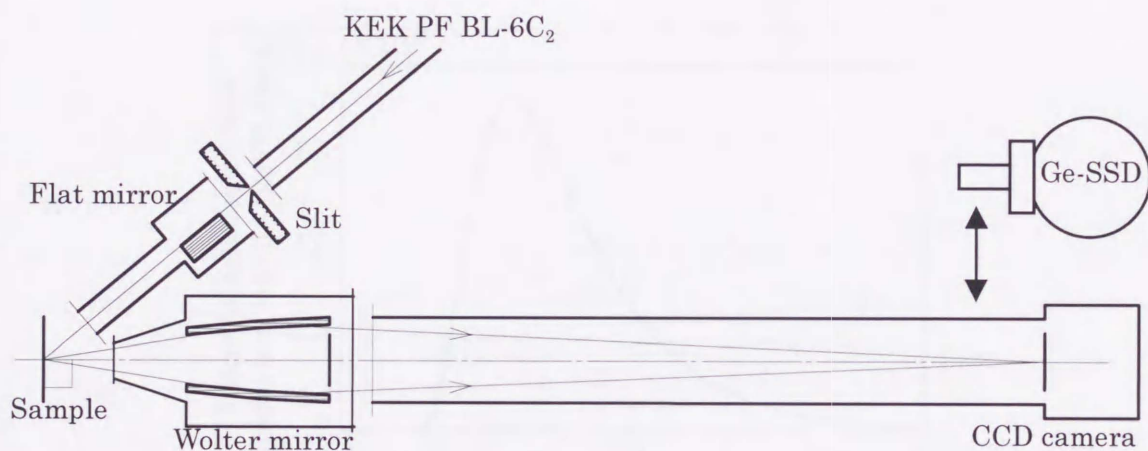


Fig.5.1.1 結像型蛍光X線顕微鏡光学系の概略図

偏向電磁石からの白色ビームを結晶分光器等で分光せず、そのまま励起X線として使用した。光源から試料面までの距離は約 28m である。ビームライン途中で差動排気のために Be 窓が 4 箇所 (0.2mm 厚が 2 箇所、0.3mm 厚が 2 箇所、計 1mm 厚) に設置されている。低エネルギー側のビームはこの Be 窓によって減衰され、ハッチには約 4keV-数十 keV のX線が入射する。ハッチに入射したビームは、4 象限スリットによって整形され、He パスを通して試料面を照射する。途中に、Pt 又は SiO<sub>2</sub> 平板ミラーを必要に応じて挿入し、高エネルギー側のX線をカットした。He パスには計 560 $\mu$ m のカプトン膜があり、また、ビームの取りだし口から試料面までは計 200mm 程度空気のパスがある。これらの吸収を考慮した試料面におけるX線のスペクトル分布 (計算値) を Fig.5.1.2 に示す。

ビームは水平面内に極端な直線偏光であるので、散乱角 90° 付近では散乱によるバックグラウンドが極端に減少する。しかしながら顕微鏡光学系全体の長さが 2200mm であるのに対して実験ハッチが狭く、ハッチ内で対角線上にしか顕微鏡光学系を設置出来なかったため、散乱角は必然的に 140° (つまり励起X線と顕微鏡光学系の成す角が 40°) となった。板状の試料を観察する際は、試料に対して励起X線を入射角 40° で照射し、試料に

対して垂直方向から試料の蛍光X線像を観察した。ハッチのビーム取りだし窓から試料面までの間は He パスを通し、顕微鏡光学系はスクロールポンプにより  $10^{-3}$ Torr 程度に真空を引いた。

試料は基本的に大気中に設置したが、Ca など比較的特性線が空気に吸収されやすい物質を含む試料を観察するときは、試料の周りを He 置換した。

対物素子として用いた Wolter ミラーと検出器に用いた CCD カメラは第4章の透過X線顕微鏡の実験で用いたものと同じものである。像面における蛍光X線のスペクトルを計測するために、必要に応じて CCD カメラと交代で像面位置に Ge 半導体検出器 (Solid State Detector, SSD) を設置できるようにした。

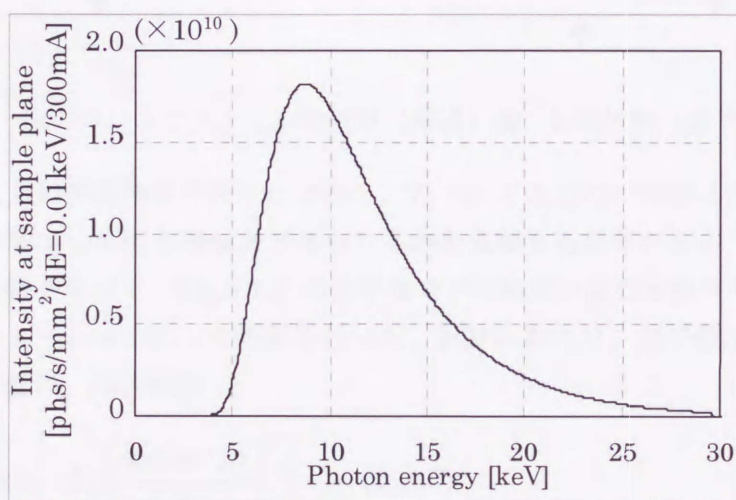


Fig.5.1.2 試料面位置に入射する励起X線のスペクトル分布 (計算値)。Be1mm厚、カプトン膜0.56mm厚、空気のパス200mmによる吸収を考慮している。

## 5.2 蛍光X線強度の見積もり

明視野 (透過) 像のコントラスト  $V_b$  は、Fig.5.2.1.a に示すように、

$$V_b = \frac{I_0 - I}{I_0 + I} \quad \dots(5.2.1)$$

で表されるが、 $I$  は透過率  $t$  を用いて  $I=tI_0$  と表されるので、結局  $V_b$  は入射X線の強度  $I_0$  に関係なく一定の値を示す。

一方、暗視野像 (ここでは蛍光X線像をいう) のコントラスト  $V_d$  は、散乱強度を無視すれば、

$$V_d = \frac{I - BG}{I + BG} \quad \dots(5.2.2)$$

で表される。蛍光X線強度  $I$  も入射X線強度  $I_0$  に比例するので、明視野の場合と異なり暗



視野のコントラストは  $I_0$  によって値が変化し、 $I_0$  が十分な強度であれば、 $V_d \sim 1$  となる。観察対象が小さくなれば  $I$  も小さくなるが、極論すれば十分な入射X線強度があれば原子レベルの大きさのものに対しても高いコントラストが得られることになる。

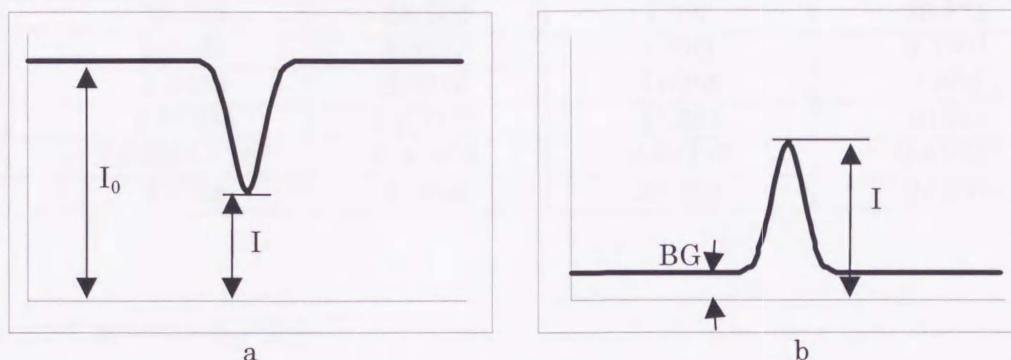


Fig.5.2.1 像のコントラスト ; a 明視野 (透過) 像、b 暗視野 (蛍光X線) 像

逆に、十分な入射X線強度が得られないと、 $V_d \sim 0$  となるので実際に得られる入射X線強度から、どの程度の蛍光X線強度が得られるかを見積もる必要がある。そこで、2.1節で述べた計算方法を用いて、Fig.5.1.1の光学系でどの程度の蛍光X線が得られるかをコンピュータシミュレーションにより計算を行った。計算にあたり、原子散乱因子  $f$  とコンプトン散乱能  $g$  の値は、回帰曲線

$$f = c + \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left\{-b_i \left(\frac{\sin(\Theta/2)}{\lambda}\right)^2\right\} \quad \dots(5.2.3)$$

$$g = C - \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left\{-B_i \left(\frac{\sin(\Theta/2)}{\lambda}\right)^2\right\} \quad \dots(5.2.4)$$

より求めた[1]。カーボン、窒素、鉄、銅に対する  $a_i$ 、 $b_i$ 、 $c$ 、 $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C$  の値を Table 5.2.1、Table 5.2.2 に示す。

Table 5.2.1 原子散乱因子  $f$  の回帰曲線の定数[1]

	Carbon	Nitrogen	Iron	Copper
$a_1$	2.31	12.2126	11.7695	13.338
$b_1$	20.8439	0.0057	4.76110	3.5828
$a_2$	1.02	3.13220	7.35730	7.1676
$b_2$	10.2075	9.89330	0.307200	0.247
$a_3$	1.5886	2.01250	3.52220	5.6158
$b_3$	0.5687	28.9975	15.3575	11.3966
$a_4$	0.865	1.16630	2.30450	1.6735
$b_4$	51.6512	0.582600	76.8805	64.8126
$c$	0.2156	-11.529	1.03690	1.191

Table 5.2.2 コンプトン散乱能  $g$  の回帰曲線の定数

	Carbon	Nitrogen	Iron	Copper
A <sub>1</sub>	3.329	3.9941	3.5198	4.2994
B <sub>1</sub>	28.724	24.772	73.96	36.875
A <sub>2</sub>	2.2124	1.9237	9.5566	9.5301
B <sub>2</sub>	2.4453	2.9946	5.6288	4.552
A <sub>3</sub>	0.57334	0.80976	11.261	10.955
B <sub>3</sub>	$7.54831 \times 10^{-4}$	0.41658	0.62137	0.83026
C	6.1749	6.7634	24.352	24.833

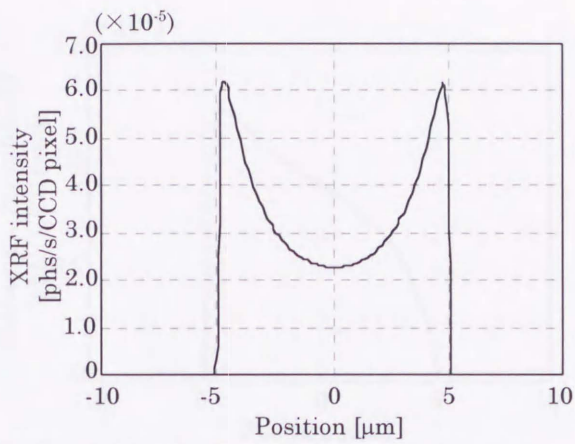
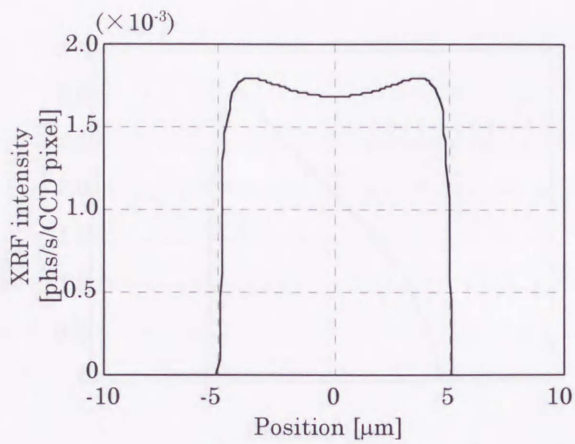
### 5.2.1 シミュレーション条件

計算は、物面に直径  $D$  の Fe ワイヤの試料を設置したと仮定して行った。試料から得られる蛍光X線強度と散乱強度を計算した。入射X線は、ここでは単色を用い、強度は PF で結晶分光器 ( $\delta E \sim 10^{-3} \text{keV}$ ) で 10keV 付近の波長領域で実際に得られる  $10^9 [\text{photons/sec/mm}^2]$  とした。励起X線は、試料を見込んだ左側から入射させた。顕微鏡光学系の立体角は、実験に使用した Wolter ミラーの立体角  $1.27 \times 10^{-4} [\text{str.}]$  とした。Wolter ミラーの反射面に用いられている Pt は、鏡面が理想的な場合、数 keV - 10 数 keV の広い波長域ではほぼ一定の反射率 80% を示すので、光学系の透過率は全てのX線に対し 0.64 とした。光学系全体の拡大率を 10 とし、検出器のピクセルサイズを  $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$  とした。また、検出器の検出効率、ここでは 1 とした。励起X線の試料面への照射断面積は、基本的に試料の直径  $D$  に対して  $(2D)^2$  とし、空気からの散乱はその範囲からのみ発生するものとして計算した。空気は、簡単のため  $N_2$  100%、1 気圧とした。

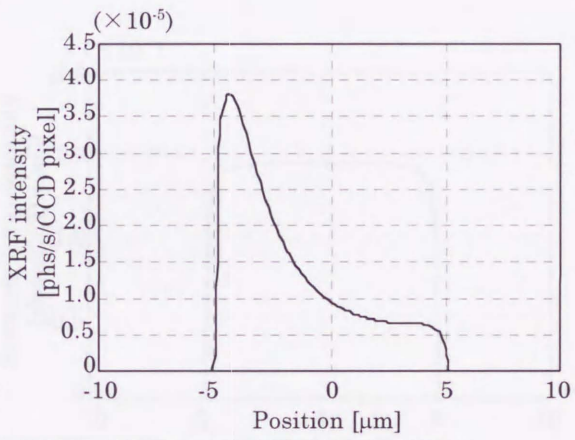
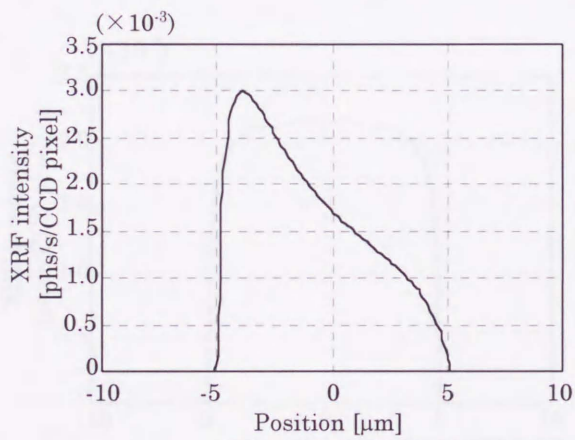
これらの条件下で、検出器の 1 ピクセルあたりの強度分布として計算した。また、弾性散乱強度は原子の配列に相関がないものとして計算し、非弾性散乱X線の波長変化による吸収係数等の変化は無視した。また、蛍光X線の 2 次励起や多重散乱の影響、顕微鏡光学系の光学特性は考慮していない。

### 5.2.2 散乱角の違いによる蛍光X線・散乱X線強度の変化

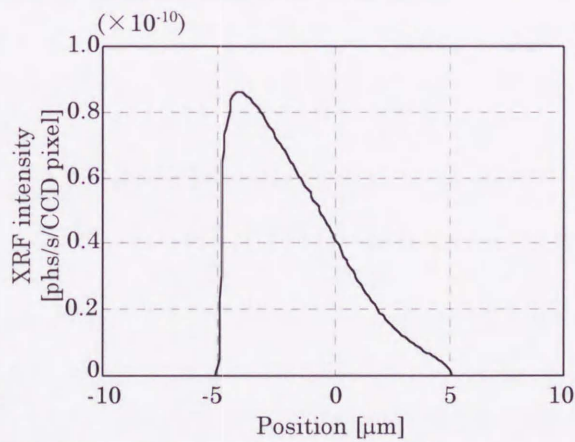
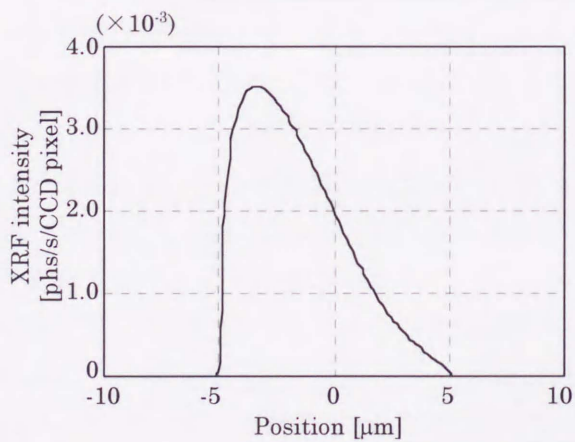
それぞれ Fig.5.2.2.a-e に、散乱角  $0^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $140^\circ$ 、 $180^\circ$  のときの Fe ワイヤ ( $10\mu\text{m} \phi$ ) の蛍光X線、散乱X線強度分布を示す。計算は、試料と観察方向の相対関係は保持したまま、励起X線の入射方向だけを変化させて行った。Fig.2.1.3 に示すように、蛍光X線強度は励起X線エネルギーが吸収端エネルギーよりもわずかに高いときに最も大きいので、励起X線のエネルギーは、7.2keV として計算した。散乱角  $0^\circ$  (前方散乱) では、蛍光X線、散乱X線ともに試料自身による吸収のために中心がへこんだような像になっており、他の散乱角では励起X線の入射する左側が強度が強く、“影”となる右側は強度が弱くなっていることが判る。励起X線が Fe の吸収端 (7.1keV) よりわずかに高い



a. 散乱角  $0^\circ$  における蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)

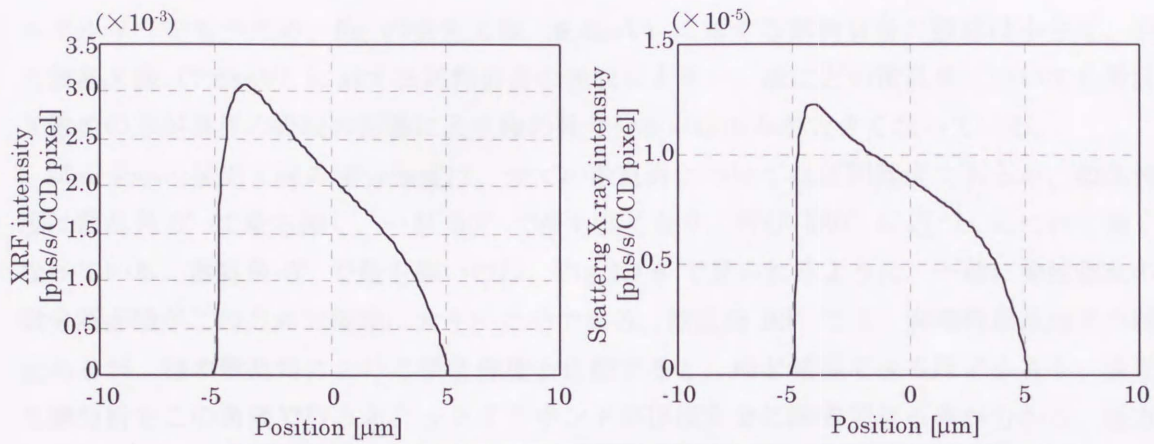


b. 散乱角  $50^\circ$  における蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)

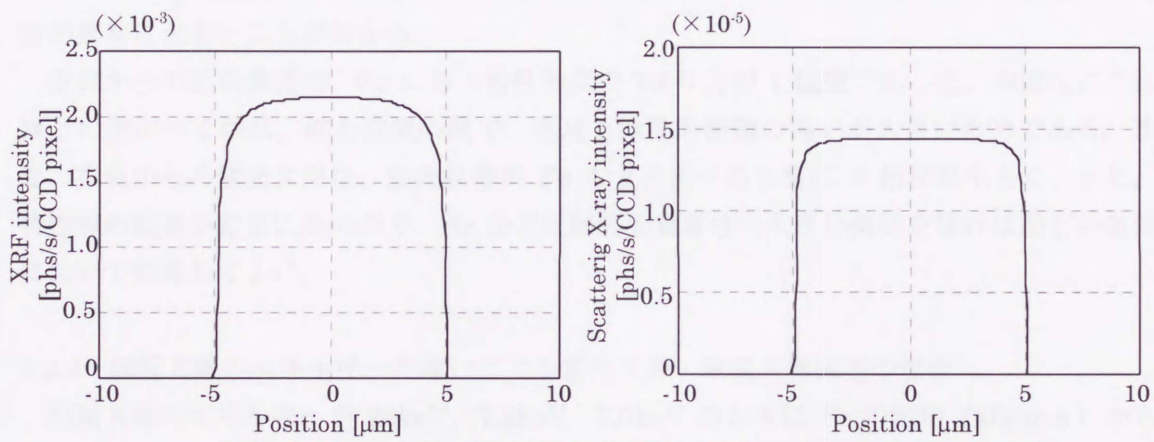


c. 散乱角  $90^\circ$  における蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)

Fig.5.2.2 散乱角による蛍光X線、散乱X線強度の変化1  
(励起X線エネルギー 7.2keV)



d. 散乱角  $140^\circ$  における蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)



e. 散乱角  $180^\circ$  における蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)

Fig.5.2.2 散乱角による蛍光X線、散乱X線強度の変化2  
(励起X線エネルギー 7.2keV)

エネルギーをもつため、Feの蛍光X線(6.4keV)に対する試料自身の吸収は小さく、逆に散乱X線(7.2keV)に対する試料自身の吸収は大きい。故にどの散乱角においても散乱X線像の方が自身の吸収の影響により像の強度分布のゆがみが大きくなっている。

試料全体の蛍光X線の積分強度は、全ての散乱角についてほぼ同程度であるが、散乱強度は散乱角 $0^\circ$ で最も強く、一旦 $90^\circ$ で最も弱くなり、再び $180^\circ$ に近づくにつれて強くなっている。散乱角 $0^\circ$ で最も強いのは、Fig.2.1.6で見られるように、一般に弾性散乱の微分断面積がこの方向で極端に大きいためである。散乱角 $90^\circ$ では、非弾性散乱強度が弱冠あるが、他の散乱角における散乱強度と比較すると、殆ど無視できるほど小さく、蛍光X線分析をこの角度で行うとバックグラウンドがほぼ完全に除去できる事が分かる。後方散乱配置は前方散乱配置よりは散乱強度が小さく、弾性散乱断面積の性質を考慮すると、励起X線エネルギーが高いほど後方散乱配置での散乱強度は小さくなる。また、一般に、Feのように蛍光収率の高い元素では、全ての散乱角において散乱強度に比べて蛍光X線強度が非常に大きいことが分かる。

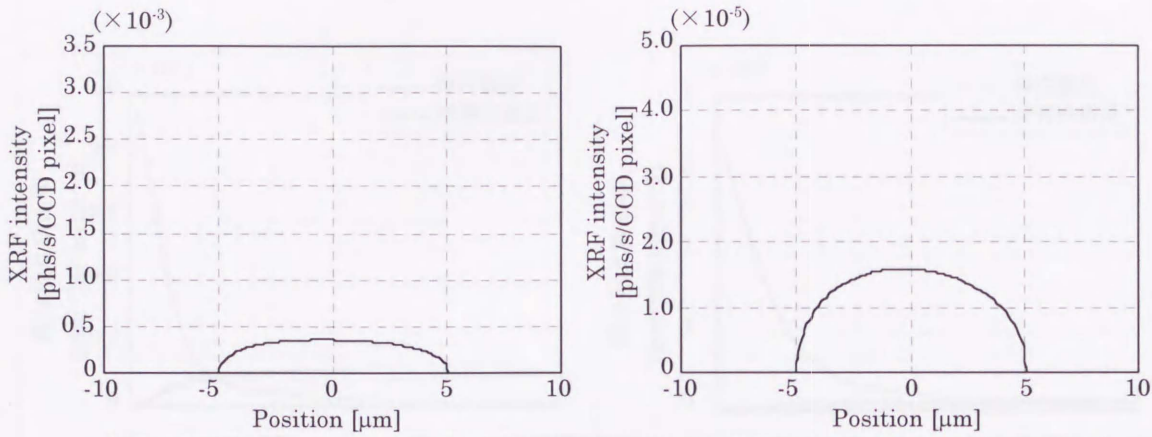
空気からの散乱強度は、Feからの散乱強度の1000分の1程度であった。強度比にこれほどの差がつくのは、鉄と空気の間で、密度と散乱断面積の違いが大きいためである。また、空気からの蛍光X線は、蛍光収率がFeなどと比べると更に4桁程度小さく、また、特性線の波長が非常に長いので、Arなど比較的元素番号の大きい気体を除けば殆どの条件において無視してよい。

### 5.2.3 励起X線のエネルギーの違いによる蛍光X線・散乱X線強度の変化

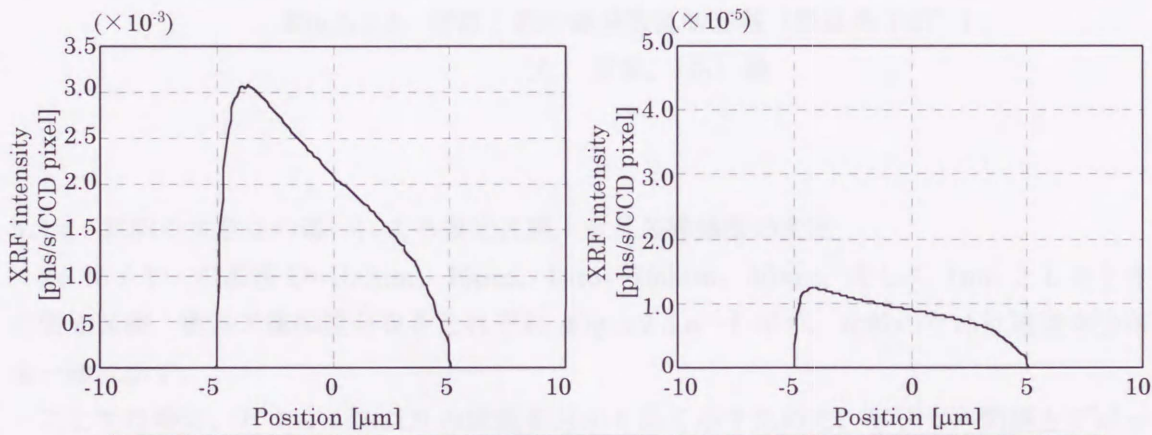
励起X線のエネルギーが20keV、7.2keV、7.0keVのときにFeの試料(10 $\mu\text{m}$ φ)からどの程度の蛍光X線と散乱X線が得られるかを計算した。その結果をFig.5.2.3.a-cに示す。散乱角はどれも実験条件と同じ $140^\circ$ とした。

蛍光X線は励起X線エネルギーが吸収端エネルギーよりも高いときのみ発生し、更に励起X線エネルギーが高くなるにつれて蛍光X線強度が低くなっているのが分かる。故に吸収端よりもわずかに高いエネルギーのとき、強度が最も大きい。構成する元素の侵入深さ程度以上の大きさを試料が持っている場合、励起X線が試料自身に吸収される影響が大きくなるので、照射される側と影になる側とでは、像の強度分布が大きく違う。

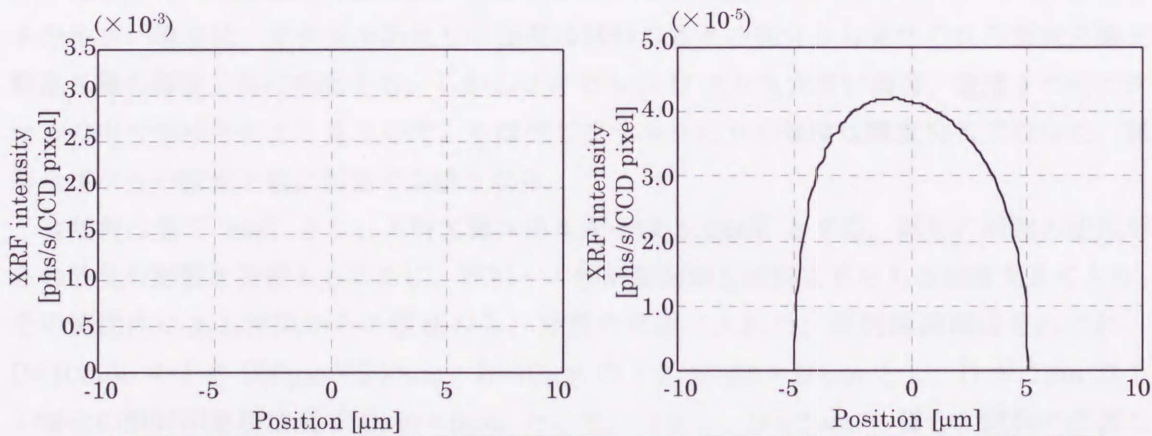
散乱X線は、逆に励起X線のエネルギーが高いときは強度が低く、吸収端エネルギーよりもわずかに低いエネルギーのときに強度が極大になる。これは励起X線、散乱X線ともに試料への吸収が吸収端前後で不連続的に小さくなるためである。Fig.5.2.4に、散乱角 $140^\circ$ の時の各励起X線エネルギーにおけるNとFeの弾性散乱・非弾性散乱微分断面積を示す。励起X線のエネルギーが低いときは弾性散乱断面積が非常に大きい。エネルギーが高くなると、非弾性散乱の断面積は大きくなるが、全体としての断面積は小さくなる。



a. 励起X線エネルギー 20keVにおける蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)



b. 励起X線エネルギー 7.2keVにおける蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)



c. 励起X線エネルギー 7.0keVにおける蛍光X線強度 (左) と散乱強度 (右)

Fig.5.2.3 励起X線エネルギーの違いによる蛍光X線・散乱の強度変化

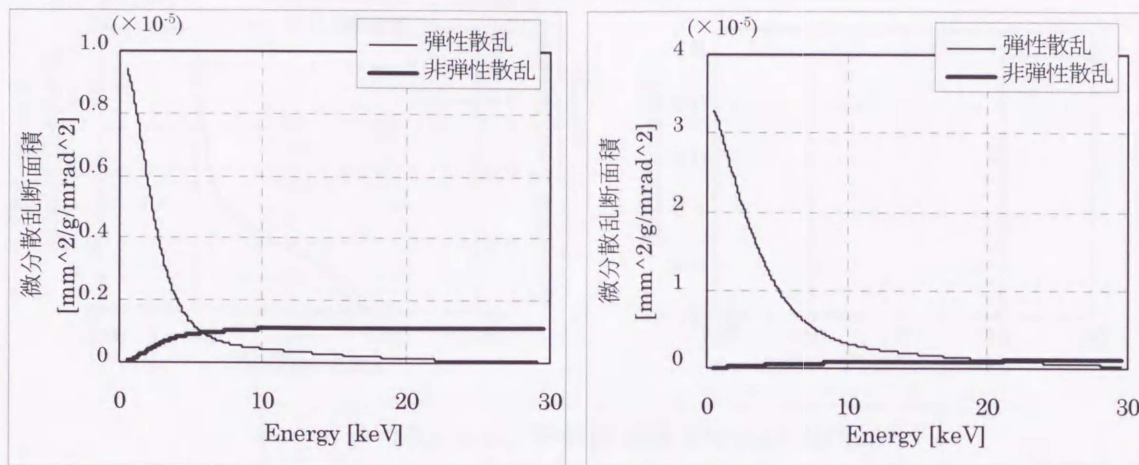


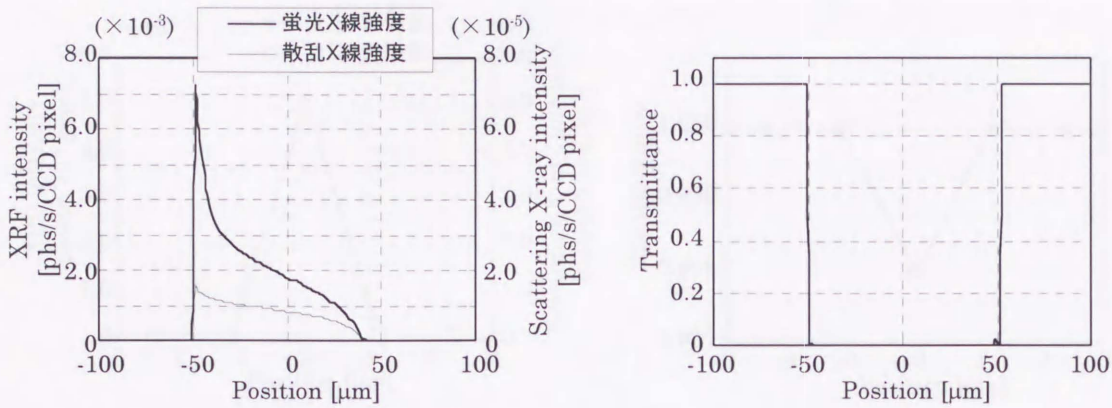
Fig.5.2.4 窒素と鉄の微分散乱断面積（散乱角  $140^\circ$ ）  
 (左) 窒素、(右) 鉄

#### 5.2.4 試料の大きさの違いによる蛍光X線・散乱X線強度の変化

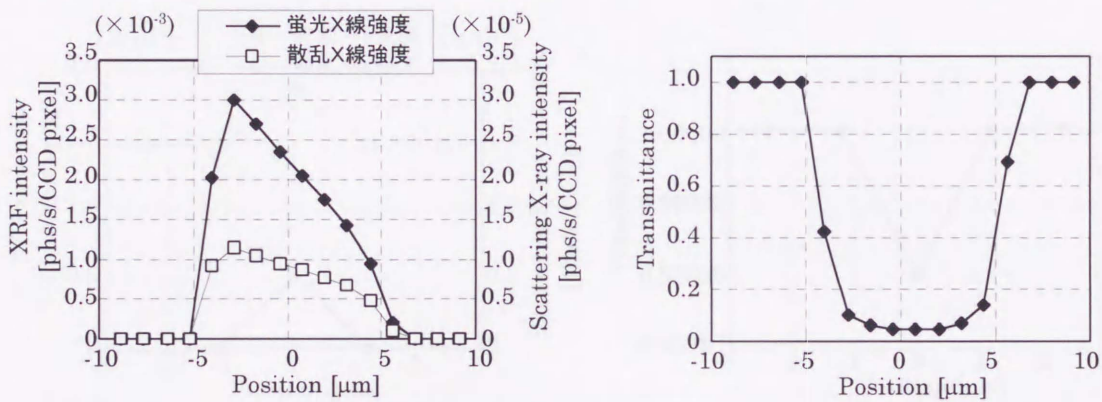
Fe ワイヤの直径  $D=100\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $100\text{nm}$ 、 $10\text{nm}$ 、そして  $1\text{nm}$  としたときの蛍光X線、散乱X線強度分布をそれぞれ Fig.5.2.5.a-f 示す。比較のために透過率分布も一緒に示す。

ここでは特に、ピクセルあたりの強度を分かり易く示すために、ピクセル間隔をプロットして表示する。試料の直径  $D$  が物面におけるピクセルの大きさ ( $1.2\mu\text{m}$ ) よりも大きいのか小さいかで、計算結果の意味合いが異なるので注意が必要である。ピクセルが  $D$  よりも十分小さい場合は、ピクセルあたりの強度は試料の各々の部分から発せられる蛍光X線・散乱X線の輝度分布に相当する。しかしピクセルが  $D$  よりも大きい場合、像は1つのピクセルの中で形成されてしまうので、もはやピクセルあたりの強度は輝度分布ではなく、試料全体からの総光子量に相当する値となる。

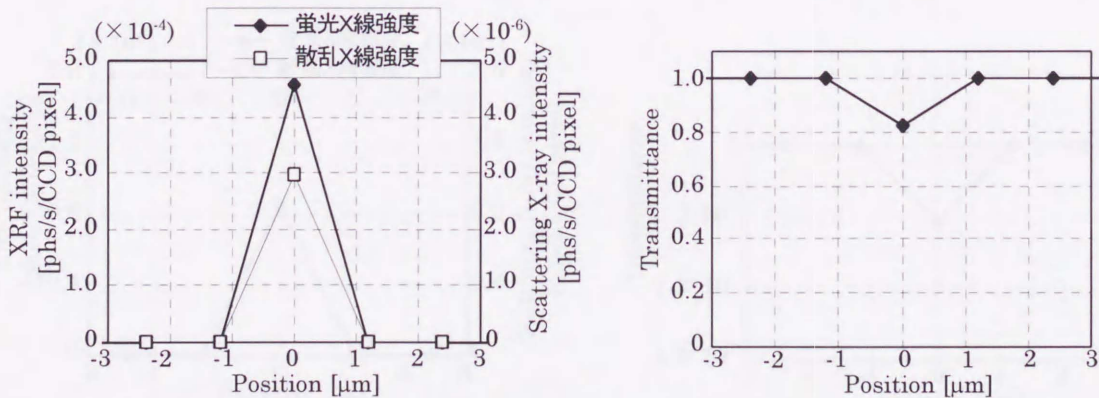
散乱角は全て  $140^\circ$  とし、入射X線エネルギーは  $7.2\text{keV}$  とする。試料の周囲の空気からの散乱の影響を見積もるために、試料への照射断面積を試料よりもある程度大きくとり、その範囲内にある空気からの散乱のみ、計算の考慮に入れた。照射断面積はそれぞれ、 $D=100\mu\text{m}$  のとき  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 、 $D=10\mu\text{m}$  のとき  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  とし、 $D$  が  $1\mu\text{m}$  以下の場合の照射断面積は全て  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$  とした。つまり、 $D \leq 1\mu\text{m}$  の場合、試料の直径を小さくするにつれて試料自身からの信号は小さくなるが、周囲の空気からの散乱強度は一定のままである。実際の実験の際にも、照射範囲をスリットなどで制限している場合、観察対象の大きさに合わせていくらかでもスリットを絞っているわけではないので、 $D$  の大きさに合わせてスリット幅を小さくするよりも、上記のような計算設定の方が現実には促していると思われる。



a.  $D=100\mu\text{m}$   $\phi$ 、照射断面積  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$



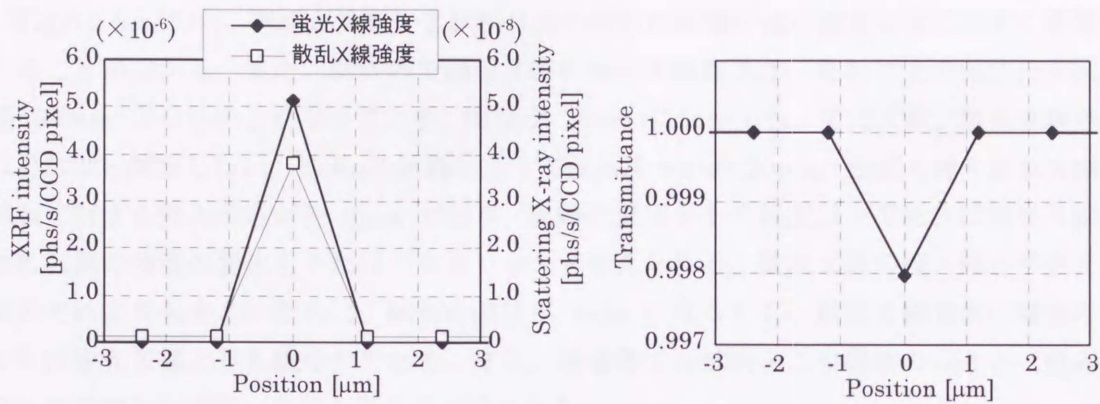
b.  $D=10\mu\text{m}$   $\phi$ 、照射断面積  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$



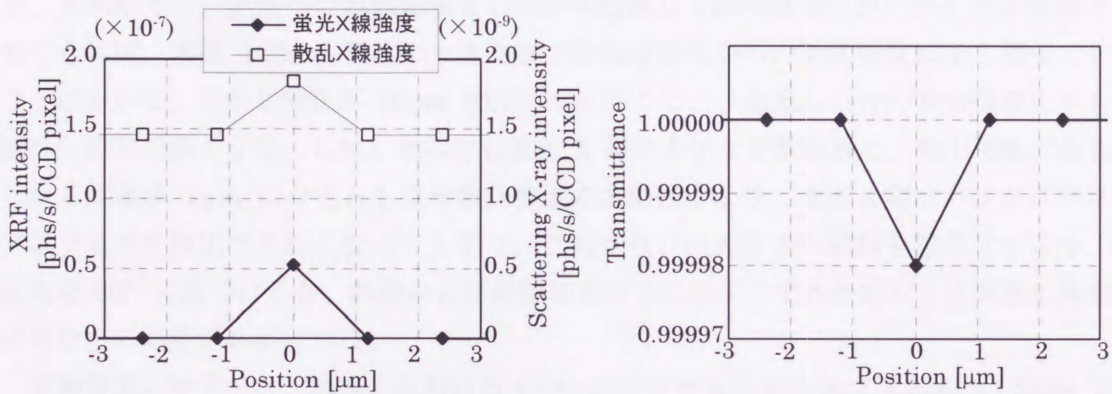
c.  $D=1\mu\text{m}$   $\phi$ 、照射断面積  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$

Fig.5.2.5 試料の直径  $D$  の違いによる蛍光 X 線強度・散乱 X 線強度・透過率分布の変化 1  
(励起 X 線エネルギー ;  $7.2\text{keV}$ 、試料 ; Fe ワイヤ)

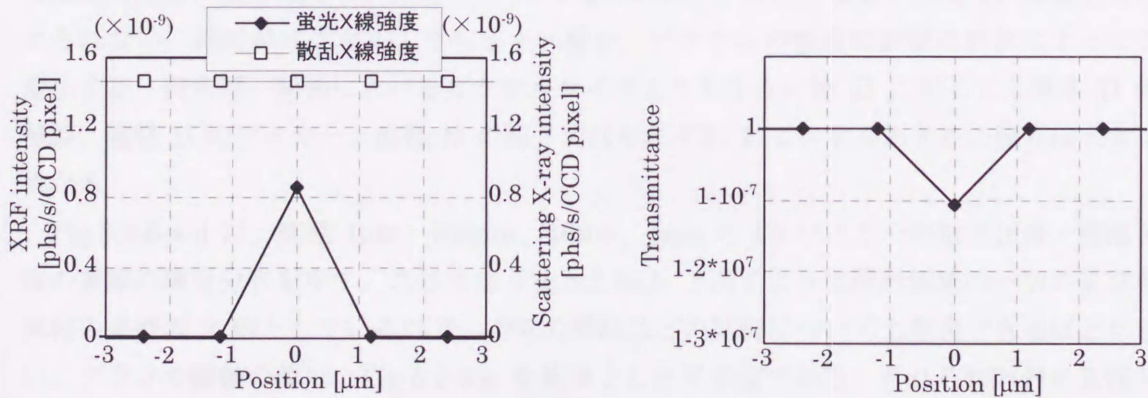




d.  $D=100\text{nm}$   $\phi$ 、照射断面積  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$



e.  $D=10\text{nm}$   $\phi$ 、照射断面積  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$



f.  $D=1\text{nm}$   $\phi$ 、照射断面積  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$

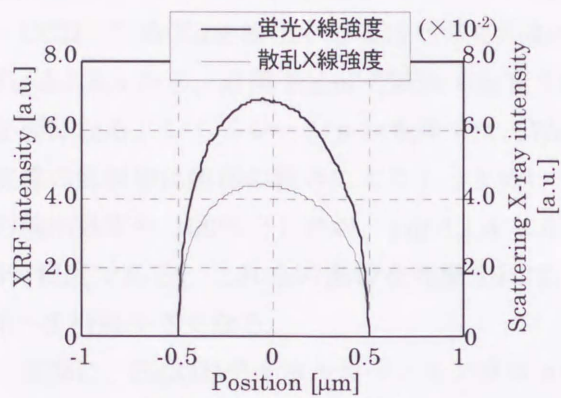
Fig.5.2.5 試料の直径  $D$  の違いによる蛍光 X 線強度・散乱 X 線強度・透過率分布の変化 2  
(励起 X 線エネルギー ;  $7.2\text{keV}$ 、試料 ; Fe ワイヤ)

Fig.5.2.5.a から、試料が大きいと試料自身の吸収の影響が像の強度分布に大きく影響されることが分かる。また、試料内で励起X線の殆どが減衰され、見かけ上の強度分布は直径  $100\mu\text{m}$  よりも小さくなっている。直径が  $10\mu\text{m}$  になっても、蛍光X線、散乱X線強度はそれほど減衰しない。FeK $\alpha$ の試料に対する侵入深さが約  $20\mu\text{m}$ 、励起X線や散乱X線の試料に対する侵入深さが約  $3\mu\text{m}$  であり、試料の直径がその程度以上であれば蛍光X線や散乱X線の強度の変化もそれほど大きくないと考えられる。散乱X線の侵入深さが蛍光X線のそれよりも小さいために、試料の直径が  $1\mu\text{m}$  になっても、散乱X線強度の減衰のしなやかさは蛍光X線よりも緩やかである。また、透過像でも試料がこの程度の大きさ（侵入深さ）までであれば高いコントラストが得られる。

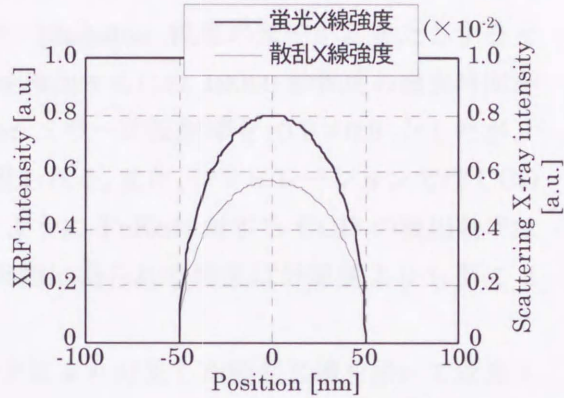
$D=1\mu\text{m}$  以下 (Fig.5.2.5.c-f) では、先に述べたように、試料の大きさに関係なく励起X線の照射断面積は  $6\mu\text{m}\times 6\mu\text{m}$  の一定に設定してある。Fig.5.2.5.c-f の計算結果を見ると、大気中でも、試料への照射領域をしっかりと制限して試料回り以外の所からの散乱を除去できれば、直径  $100\text{nm}$  程度の大きさまでならば空気からの散乱強度は殆ど無視できることが分かる。しかし直径が  $10\text{nm}$  程度になってくると、散乱はもはや試料自身よりも周囲からの方が強くなる。しかしそれでも蛍光X線の方がまだ数倍強く、検出可能である。しかし直径が  $1\text{nm}$  になるともはや散乱強度の方が強くなり、蛍光X線はバックグラウンドにうもれて検出できなくなってしまう。これくらいの大きさの試料を観察するには、散乱角を  $90^\circ$  に近づけるか、試料への照射領域をさらに小さくするか若しくは周囲を真空にするなどの処置が必要になる。

実験装置の設定では、物面上における CCD のピクセルの大きさは  $1.2\mu\text{m}\times 1.2\mu\text{m}$  であるので、試料の直径が  $1\mu\text{m}$  以下の場合では、もはや像の強度分布は得られず、1つのピクセルにピークを作る。試料の大きさに関係なく像の大きさが一定になるため、ピクセルからは試料全体の積分強度しか測定できず、Fig.5.2.5.c-f のような像では正しい輝度分布がえられない。試料がピクセルよりも小さい場合、ピクセルの強度は試料の形状によっても変化する。例えば、物面上におけるピクセルサイズよりも小さい値  $D$  に対して、厚さ  $D$  の薄膜、直径  $D$  のワイヤー、直径  $D$  の粒子ではそれぞれ 1ピクセルあたりの強度は大きく異なる。

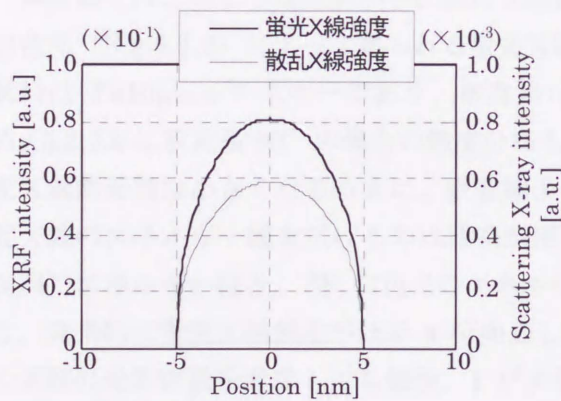
Fig.5.2.6.a-d に、直径  $1\mu\text{m}$ 、 $100\text{nm}$ 、 $10\text{nm}$ 、 $1\text{nm}$  の Fe ワイヤーの蛍光X線・散乱X線の実際の輝度分布を示す。ここでは Fig.5.2.5a,b と同じように照射領域の一边の長さを試料の直径の 2 倍としているので、空気の散乱はどの試料についても無視できるほど小さい。グラフの縦軸の値は、Fig.5.2.6.a を基準とした任意値である。それぞれ試料の直径が 1 桁小さくなる毎に蛍光X線、散乱X線の輝度もほぼ一桁ずつ小さくなっており、吸収の影響が小さくなると輝度は観察面から見こむ試料の厚さにほぼ比例していることが分かる。蛍光X線と散乱X線の強度比も、どの試料に対してもほぼ一定である。試料の直径が十分に小さいので、強度分布には試料自身の吸収による影響が少ない。これらのことから、十分な統計量が得られれば、微小な試料の方が定量的な分析が行いやすいことが分かる。



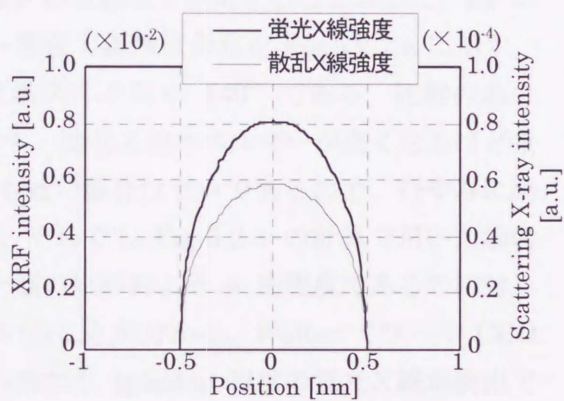
a.  $D=1\mu\text{m}$



b.  $D=100\text{nm}$



c.  $D=10\text{nm}$



d.  $D=1\text{nm}$

Fig.5.2.6 直径  $1\mu\text{m}$  以下の試料の蛍光 X 線・散乱 X 線強度分布

## 5.2.5 PFの白色ビームを励起X線に用いた蛍光X線・散乱X線強度

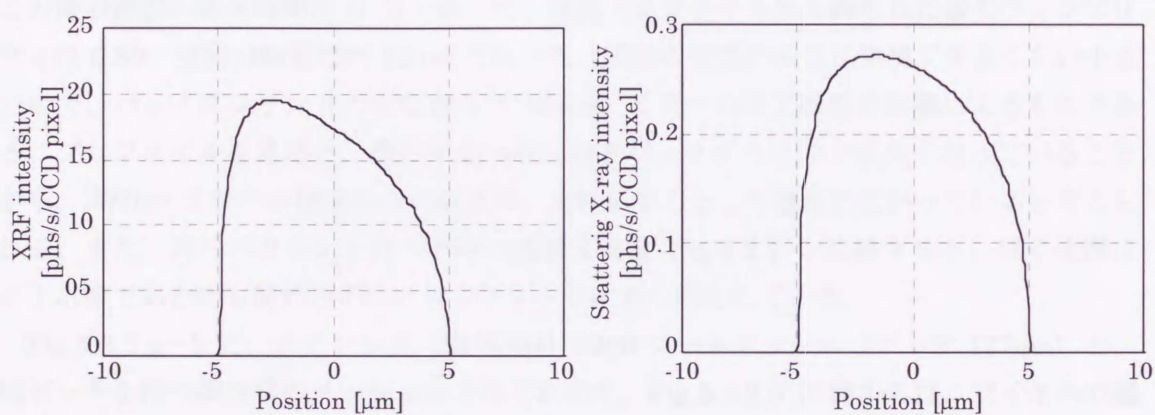
CCDでFeK $\alpha$ を検出するにはピクセルあたり10photon程度の光子が必要だとするとFig.5.2.3.bから、直径10 $\mu$ mの試料の蛍光X線を検出するには10000秒程度の露光時間が必要になる。シミュレーション条件では、Wolterミラーの反射率を0.8 $\times$ 0.8としたが、実際の反射率は鏡面の粗さによりもっと低いと思われる。また、シミュレーションではCCDの検出効率を100%としたが、Fig.4.1.4に示すようにFeK $\alpha$ に対するCCDの検出効率は5%程度である。これらの影響を考慮すれば、実際に得られる強度は計算値よりも更に1桁~2桁程小さくなる。

実際に、Si(311)チャンネルカットモノクロメータにより分光した励起X線を用いて蛍光X線の結像実験を試みたところ、像面に設置したSSDによる光子計測で、十分な像強度を得るには10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>秒(1日~10日)単位の露光時間が必要であることが分かった。しかしこれでは顕微鏡として実用的ではない。露光時間を10秒程度にするには励起X線強度を4桁程度向上させる必要がある。方法としては、光源のピーク強度を向上させるか、または励起X線のエネルギー幅を広げることによって積分強度を向上させることが考えられる。

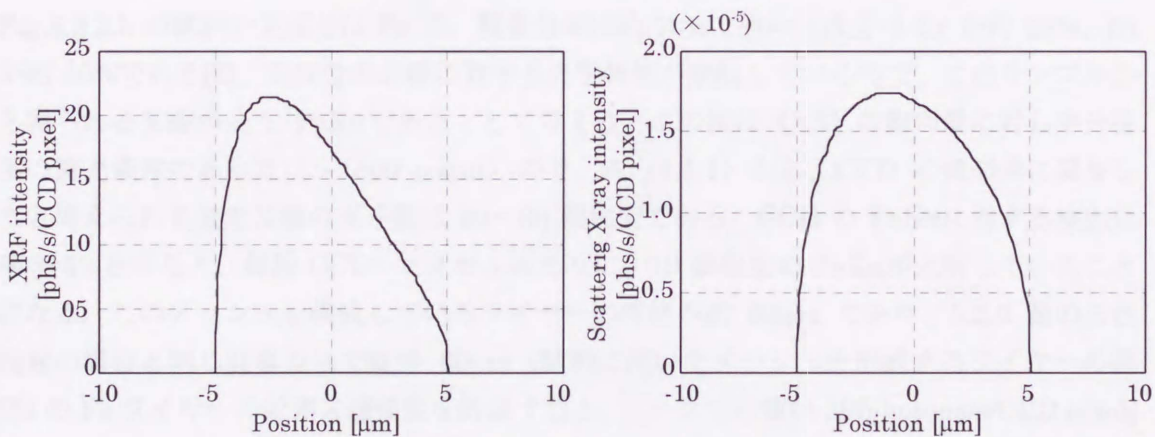
本実験ではこのような理由から、励起X線にPFの白色光を利用することにした。PFの白色光(Fig.5.1.2)によって得られる蛍光X線・散乱X線強度分布をFig.5.2.7.aに示す。試料はFe10 $\mu$ m $\phi$ ワイヤーであり、散乱角は実験条件と同じ140°である。比較の為にFig.5.2.7.bに散乱角90°の場合の強度分布も示す。励起X線エネルギーが高くなるほど蛍光X線断面積は小さくなるうえに、吸収端よりも低い場合はゼロであるので、むやみに励起X線のエネルギー幅を広げるのは意味が無い。それでもFig.5.2.3の計算で用いた励起X線のエネルギー幅と、PF白色光のエネルギー幅の比がおおよそ4桁程度であるのに対して、効果的に蛍光X線強度がほぼ4桁向上していることが分かる。WolterミラーやCCDの実際の光学定数を考慮しても毎秒、1ピクセルあたり1photon程度の蛍光X線が検出できることになり、これなら1分程度で十分な強度の蛍光X線像が得られることになる。また、散乱強度も4桁程度増大しているが、散乱角90°ではそれでも十分無視できるほど散乱強度は小さい。

このように励起X線のエネルギー幅を広げることによって蛍光X線強度を向上させることができるが、その分、励起X線のエネルギースキャンによって得られる系のエネルギー分解能が失われてしまう。エネルギー幅が非常に広いPFの白色光をそのまま使用するのでは事実上元素分析は不可能である。この光学系で元素分析を行うには、結晶分光器よりもエネルギー幅が広い多層膜分光器や、または全反射ミラーの斜入射臨界角を利用した励起X線エネルギースキャンを行う方法が考えられる。例えば励起X線エネルギー幅が $\delta E \sim 0.1\text{keV}$ 程度であれば、1時間程度の露光時間で像が得られる計算になる。もしくは、顕微鏡光学系自体にエネルギー分解能をもたせることができれば、白色光をそのまま用いることができ、強度を損失せずにすむ。これらの方法については後で述べる。

5.2.4 節で述べた結果と照らし合わせると、例えば直径 10nm の輝線を検出するには PF の白色光でも 1 日程度、直径 1nm の輝線を検出するには 100 日程度の露光時間が必要になる。微細なパターンを検出するには、コンデンサーミラーなどを用いて試料へ照射される励起 X 線のフラックス密度を向上させる必要がある。



a. 散乱角 140° における蛍光 X 線強度 (左) と散乱強度 (右)



b. 散乱角 90° における蛍光 X 線強度 (左) と散乱強度 (右)

Fig.5.2.7 PF 白色光を励起 X 線として用いた場合の蛍光 X 線・散乱 X 線強度分布

### 5.3 実験

#### 5.3.1 蛍光X線の結像実験

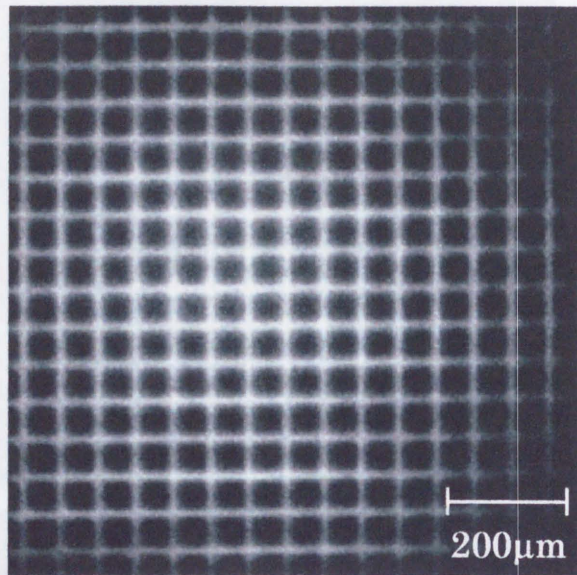
実際に標準試料を用いて、蛍光X線像の結像実験を行った。試料には、第4章の透過像結像実験との比較のため、そのとき使用した試料と同じパターンを持つNi製#400メッシュ（ピッチ $63.5\mu\text{m}$ ）を用いた。5.2節のシミュレーションから、周囲の空気の散乱によるバックグラウンドは殆ど無視できることが分かったので、試料は大気中に設置された。

Fig.5.3.1.aにその蛍光X線像を、Fig.5.3.1.bに蛍光X線像の強度プロファイルを示す。この像の撮影の露光時間は6分であった。強度プロファイルから得られた像のヴィジビリティは0.89、空間分解能は約 $10\mu\text{m}$ であった。周囲の空気の散乱が無視できるくらい小さいので、バックグラウンドの主な寄与はWolterミラーの加工誤差の影響によるものである。プロファイルを見ると、像の中心へ行くほどバックグラウンドが高くなっていることから、Wolterミラーの鏡面からの散乱が、光軸を中心として像面に広がっていると考えられる。また、同じパターンを持つ試料の透過X線像Fig.4.2.1と比較すると、同じ全開口による像であるにも関わらず、コントラストが大きく向上している。

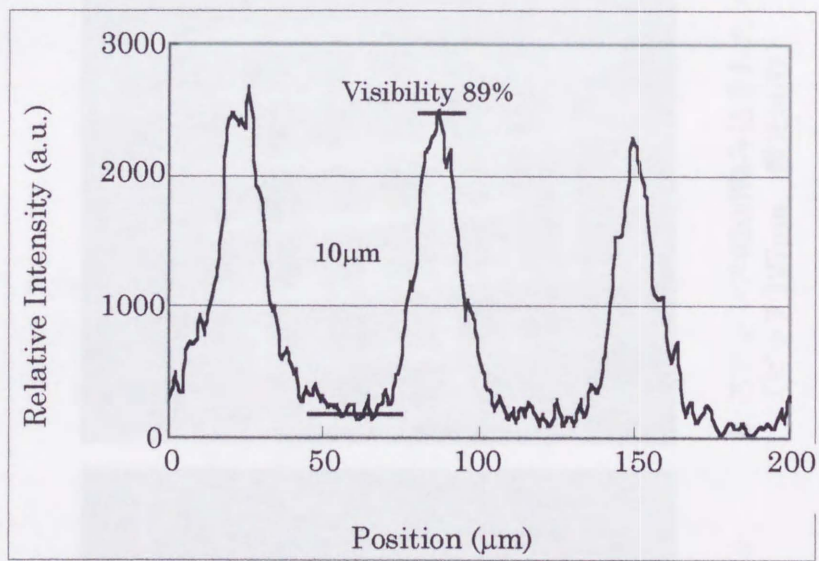
Fig.5.3.2.a-bに、ステンレス(SUS304)#200シートメッシュ（ピッチ $127\mu\text{m}$ ）と、同ピッチを持つ網目状のメッシュをそれぞれ示す。Fig.5.3.2.bの像からは、ワイヤーの編み込まれた様子が分かり、2つの蛍光X線像を比較すると、試料の形状の違いが定性的に確認できる。これらの像の露光時間はFig.5.3.2.aが90秒、Fig.5.3.2.bが50秒であった。

このデータと、5.2.5節で述べた白色励起の時の蛍光X線強度の計算結果を比較してみる。Fig.5.3.2.bの試料の主成分はFeで、質量分率は約70%、他の主成分はCrが約20%、Niが約10%である[2]。主成分のX線に対する光学特性が類似しているので、このサンプルから得られるX線が全てFeK $\alpha$ であるとして考える。この像はCCDの飽和量に対し半分程度の露光条件であった（ $\sim 1500$  count）ので、式(4.1.1)から、CCDの像形成に関与したと考えられる蛍光X線の光子数は20-30個程度である。CCDのFeK $\alpha$ に対する検出効率を5%とすると、毎秒CCD1ピクセルあたりに、10個程度のFeK $\alpha$ が入射していたことになる。このメッシュを構成しているワイヤーの直径が約 $60\mu\text{m}$ であり、5.2.5節の白色励起の場合と同じ計算方法で直径 $60\mu\text{m}$ （試料に用いたメッシュを形成するワイヤーの直径）のFeワイヤーの蛍光X線強度を計算すると、ピークでの値は $39[\text{photons/s/CCD pixel}]$ となった。計算値と実際の計測値で誤差があるが、これはWolterミラーの反射面が理想的でないために実際の反射率は $0.8 \times 0.8$ よりも小さいこと、また、顕微鏡光学系途中の空気などによる強度の減衰、計算の際の $I_0$ の値の設定誤差などによる影響と考えられる。

Fig.5.3.2.cはSi基盤上に蒸着された#200メッシュのネガパターンである。蒸着はCrでされており、蒸着の厚さは約 $50\text{nm}$ である。露光時間は30分であった。計算では、CCDの検出効率を考慮すれば幅 $60\mu\text{m}$ 、厚さ $50\text{nm}$ の試料から約 $0.01[\text{photons/s/CCD pixel}]$ の蛍光X線が得られる。実験で実際に得られた強度は、毎秒1ピクセルあたり光子0.008個程度で、計算と良く合致する。この像からは、Si基盤そのものからの散乱強度がバックグ

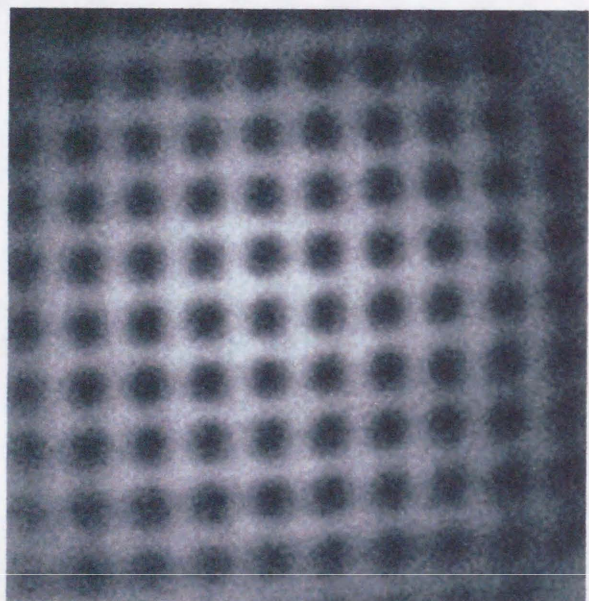


a

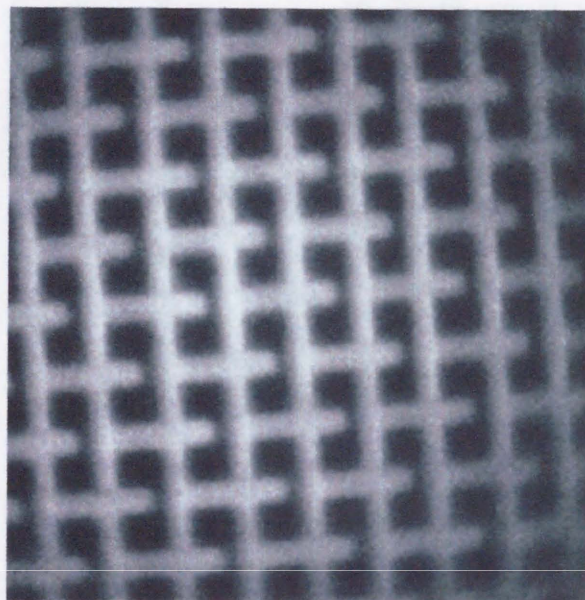


b

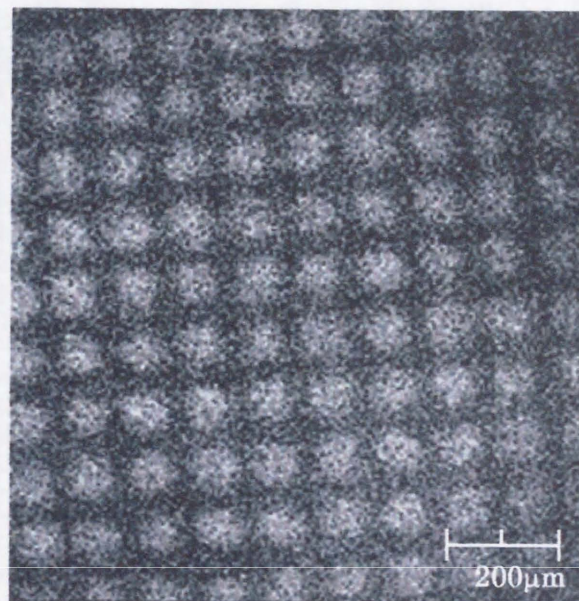
Fig5.3.1 Ni#400メッシュの蛍光X線像と強度プロファイル



a. ステンレス#200シートメッシュ  
(ピッチ127 $\mu\text{m}$ 、露光90秒)



b. ステンレス#200編み込まれたメッシュ  
(ピッチ127 $\mu\text{m}$ 、露光50秒)



c. Si基盤上にCr蒸着された  
#200メッシュパターン  
(厚さ50nm、ピッチ127 $\mu\text{m}$ 、露光30分)

Fig.5.3.2 #200メッシュパターンの蛍光X線像



ラウンドとして大きく影響しているのが分かる。

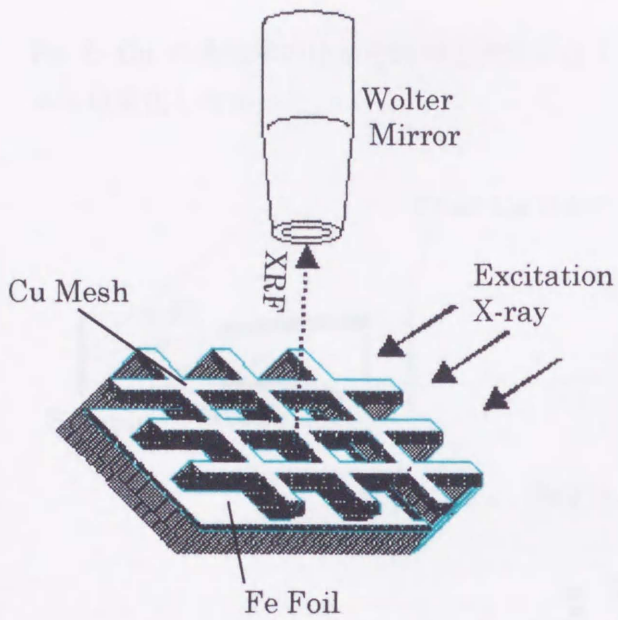
### 5.3.2 微小領域元素分析法への適用

このように、標準試料を用いて蛍光X線の結像が可能であることが確かめられたが、この結像光学系を微量分析法に適用するためには、この系によってエネルギー分析を行えるようにしなければならない。励起X線を結晶分光器で分光し、ブラッグ角を変えて励起X線のエネルギーをスキャンを行う方法は最も高い分解能が得られると予想されるが、この方法は5.2節でも述べたように十分な光量が得られない。そこで、他の手段として考える方法を幾つか試した。ここではそのことについて述べる。

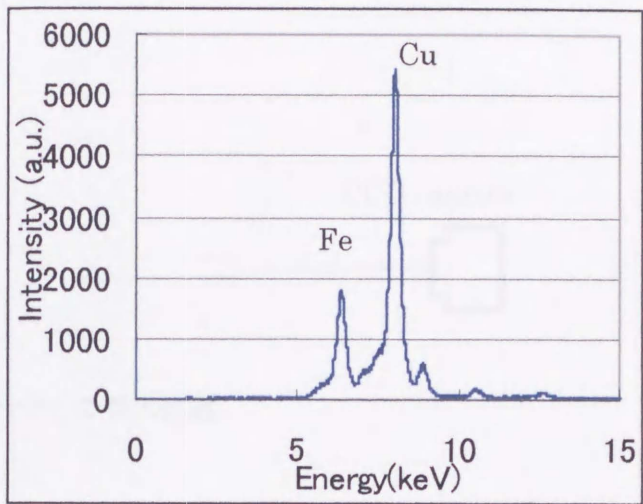
#### 多色蛍光X線の結像と吸収フィルターによる特定元素の選択

試料にはCu#100メッシュ(ピッチ254 $\mu\text{m}$ )に、Feホイル(厚さ20 $\mu\text{m}$ )を張り合わせたものを用いて、Wolterミラーが色収差なく2元素以上の蛍光X線を結像しているかどうかを確かめた。Fig.5.3.3.aに示すように、Feホイルを貼り付けた面を裏にして励起X線を入射角40°で照射し、蛍光X線像を試料面から垂直方向に観察した。Fig.5.3.3.cは、SSDで計測した像面位置における試料の蛍光X線スペクトルである。FeK $\alpha$ とCuK $\alpha$ の2本のスペクトルのピークが確認できる。Fig.5.3.3.bにその蛍光X線像を示す。CuK $\alpha$ で形成されるメッシュ像の裏側に、FeK $\alpha$ で形成されるホイルの像があるのが確認できる。また、ホイルの上に、メッシュによる励起X線の“影”が、メッシュに沿って投影されているのも確認できる。このように、エネルギーの異なる2つの特性線を同時に結像できることが確認できた。

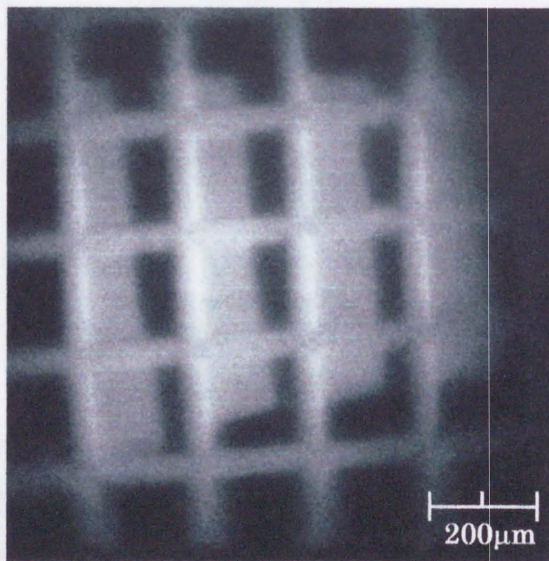
次に、Fig.5.3.4.aに示すように、顕微鏡光学系の途中にFe又はCuの吸収フィルター(共に厚さ20 $\mu\text{m}$ )を挿入し、メッシュとホイルの像のコントラストの変化を観察した。厚さ20 $\mu\text{m}$ のFeフィルターに対する透過率と厚さ20 $\mu\text{m}$ のCuフィルターに対する透過率をFig.5.3.4.bに示す。Feフィルターに対するFeK $\alpha$ の透過率は34%であるのに対して、CuK $\alpha$ の透過率はわずか0.9%しかないので、Cuメッシュの像強度が相対的に小さくなって、結果Feホイル像のコントラストだけが向上するはずである。逆に、Cuフィルターに対するFeK $\alpha$ の透過率が18%であるのに対して、CuK $\alpha$ の透過率は41%であり、故に今度はCuメッシュ像のコントラストだけが向上するはずである。Fig.5.3.5.a, bに、それぞれFeフィルターを挿入したときの蛍光X線像と、Cuフィルターを挿入したときの蛍光X線像を示す。比較の為に、吸収フィルター無しの際の像をFig.5.3.5.cに再度示す。Feフィルターを挿入したときの像Fig.5.3.5.aからは、ほぼメッシュの裏のFeホイルの像だけが得られているのが分かる。暗線は、メッシュによる励起X線の“影”の部分、またはホイルからのFeK $\alpha$ がメッシュによって減衰された部分に相当する。Cuフィルターを挿入した像Fig.5.3.5.bでは、逆にFeホイルの像に対してCuメッシュの像のコントラストが増大しているのが確認できる。しかし、Fig.5.3.4.bに示すように、Cuフィルターに対する



a. 試料周りの光学系



b. 像面における試料のスペクトル



c. 蛍光X線像 (露光50秒)

Fig.5.3.3 Cuメッシュ+Feホイルの蛍光X線像

Fe と Cu の透過率の比がそれほど大きくなく、Fe フィルターほど極端には像のコントラストは変化しなかった。

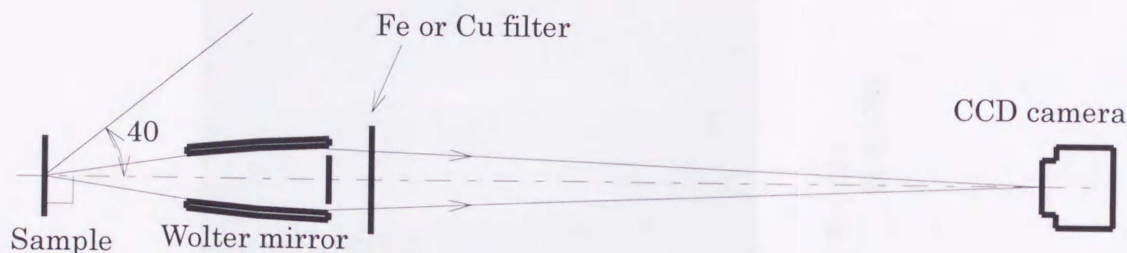


Fig.5.3.4.a 吸収フィルターの挿入位置

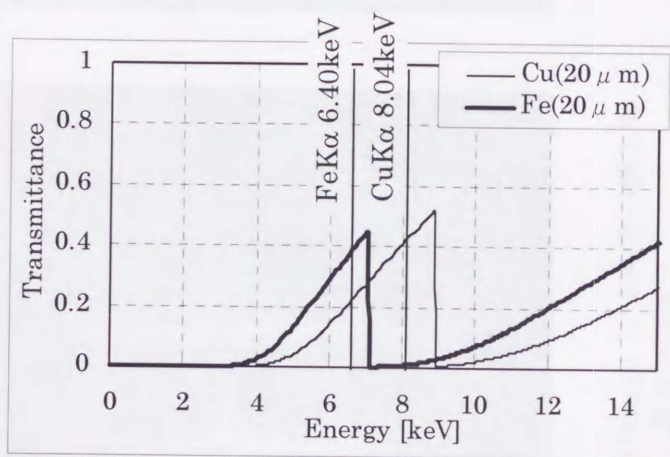
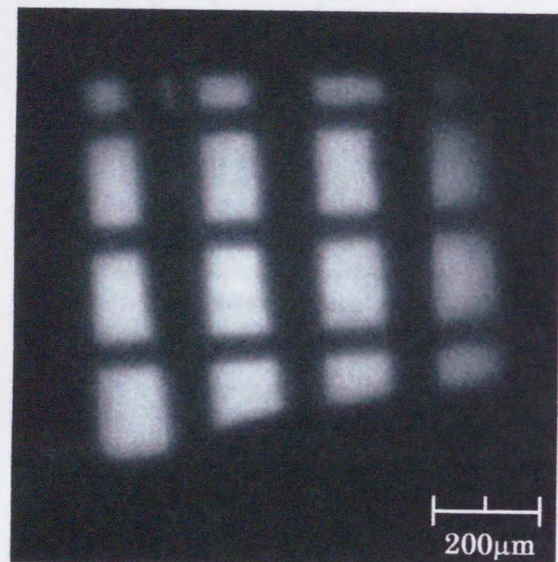


Fig.5.3.4.b Fe フィルターと Cu フィルターの透過率

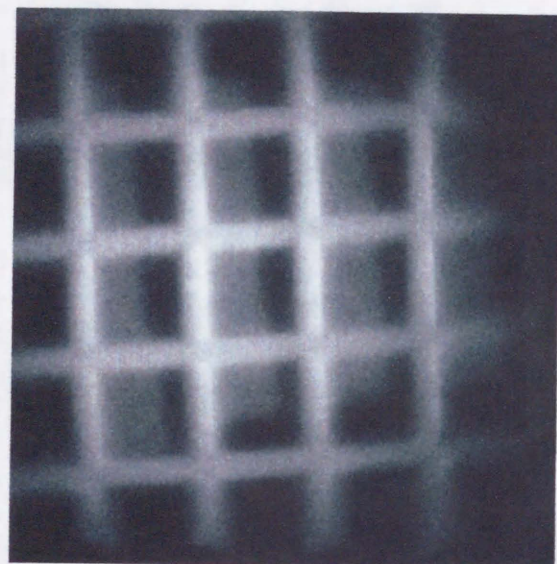
#### 全反射ミラーの斜入射臨界角を利用した選択励起

式 (2.1.39) で示されるように、任意の斜入射臨界角において臨界角で決まるエネルギーよりも高いエネルギーの X 線は反射しないことを利用して、励起 X 線を全反射ミラーで反射させ、斜入射角を変えていけば、蛍光 X 線を選択励起ができる。この場合、蛍光 X 線強度は、励起 X 線エネルギーに対して、試料を構成する元素の吸収端エネルギーから斜入射臨界エネルギーまでの積分強度になり、エネルギー分解能は、斜入射臨界角における反射率の立ち上がりの幅程度になる。分光による強度の減少が少ないので、PF を光源として実験するには適しているといえる。また、集光ミラーを用いれば強度の増大も見込まれる。

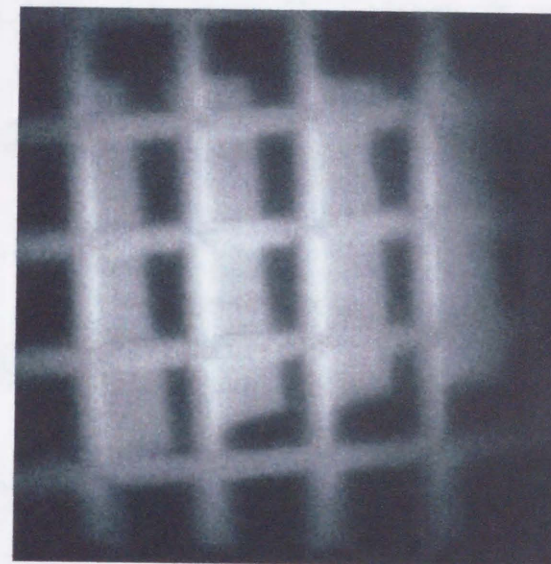
全反射ミラーには Pt コーティングされた SiO<sub>2</sub> 平板ミラーを使用した。ミラーの幅 15mm、長さ 150mm で、反射面が垂直になるように設置した。また、ミラーを透過する直接光は



a. Fe (厚さ20mm) フィルター挿入時  
露光180秒



b. Cu (厚さ20μm) フィルター挿入時  
露光150秒



c. フィルターなし  
露光50秒

Fig.5.3.5 吸収フィルターを挿入した時のCuメッシュ+Feホイルの蛍光X線像のコントラストの変化

ミラーの下流に設置した厚さ1mmの鉛板で遮蔽した。ミラーの斜入射角は、 $0.4^\circ$  から  $0.8^\circ$  の間を  $0.1^\circ$  間隔でスキャンした。Fig.5.3.6.a に各々の角度における反射率を示す。試料位置にカプトン膜を置き、そこからの散乱を SSD で計測することによって平板ミラーのそれぞれの斜入射角におけるスペクトルを調べた。その結果を Fig.5.3.6.b-f に示す。青いプロットで示されているのが SSD による実測値であり、赤い実線は PF の白色光のスペクトル (Fig.5.1.2) と Pt からの反射率から求めた計算値である。

試料には、Cu ( $25\mu\text{m}\phi$ )、Ni ( $25\mu\text{m}\phi$ )、Fe ( $100\mu\text{m}\phi$ )、Ti ( $50\mu\text{m}\phi$ ) の4種類のワイヤーを平行に並べたものを使用した。それぞれの元素の K 吸収端エネルギーと、 $K\alpha$  線のエネルギーを Table 5.3.1 に示す。

Table 5.3.1 Cu、Ni、Fe、TiそれぞれのK吸収端と $K\alpha$ 線のエネルギー

	Cu	Ni	Fe	Ti
K 吸収端 [keV]	8.98	8.33	7.11	4.97
$K\alpha$ [keV]	8.04	7.47	6.40	4.51

この表から、エネルギー分解能が $\delta E \sim 0.5\text{keV}$ 程度あれば4つの全ての元素が、コントラストの変化から識別できそうである。また、 $\delta E \sim 1\text{keV}$ 程度でも、NiとFe、FeとTiの識別が可能であると予想される。Fig.5.3.7.a に、Ptミラーへの斜入射角の違いによるCu、Ni、Fe、Tiの蛍光X線強度の変化を示す。計算は、Fig.5.3.6の励起X線スペクトルの計算値を元に行った。4つの元素はどれも、斜入射角が大きくなるにつれて強度が減少している。これはどの元素についても各々の吸収端エネルギーよりも高いエネルギー側の励起X線の積分強度が、斜入射角を大きくしていくにつれて減少していくためである。また、実験ハッチで得られるPFの白色光は、低エネルギー側のX線強度が低く、 $4\text{--}5\text{keV}$ 以下のX線は殆ど得られないため、Ptミラーの斜入射角  $0.8^\circ$  では、Tiの蛍光X線強度もかなり小さくなってしまふ。Fig.5.3.7.aを、4つの元素の蛍光X線強度の比で表したものがFig.5.3.7.bである。これを見ると、NiとFeの分離は斜入射角  $0.5^\circ$  から  $0.6^\circ$  の間で、FeとTiの分離は  $0.6^\circ$  から  $0.7^\circ$  の間で可能であることが分かる。しかしCuとNiの分離は難しそうであると予想される。

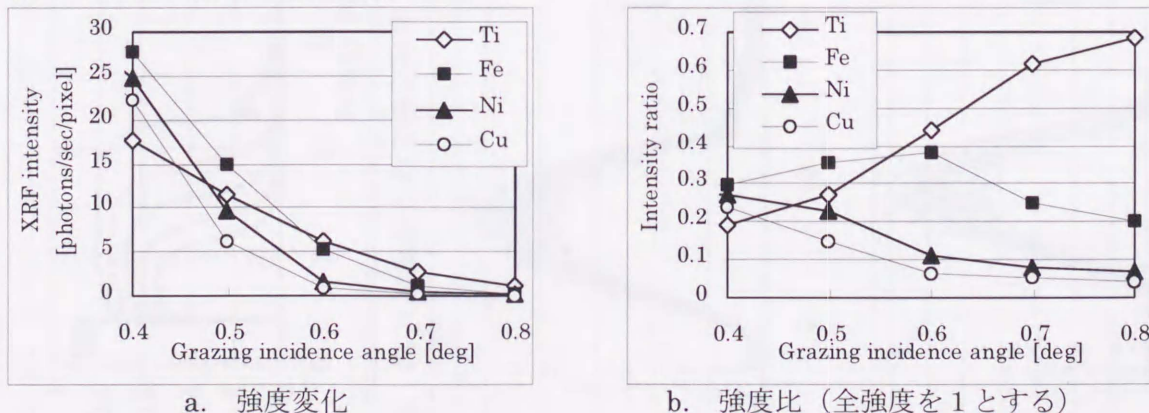
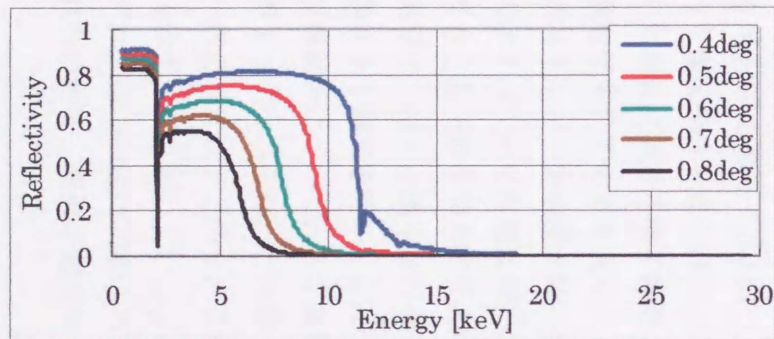
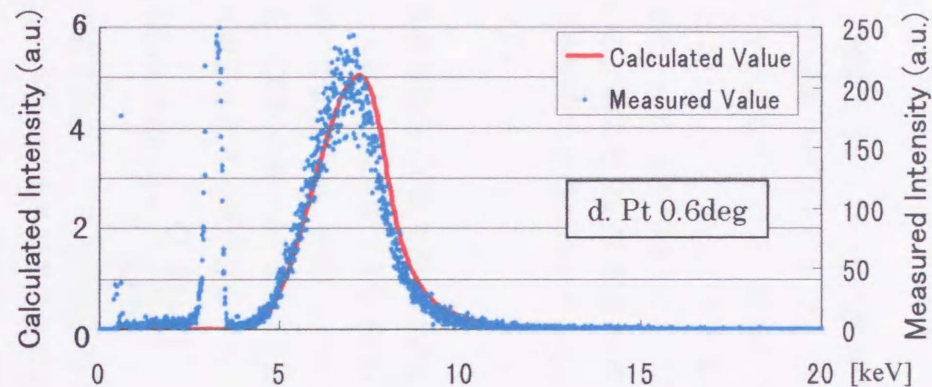


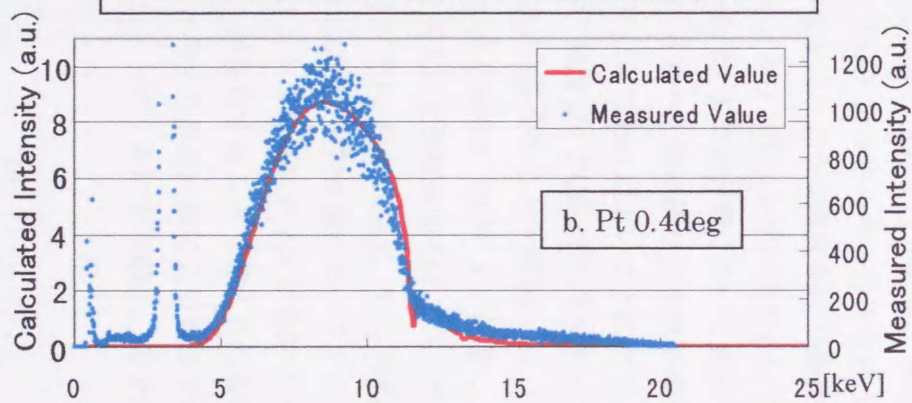
Fig.5.3.7 Ptミラー斜入射角の違いによるCu、Ni、Fe、Tiワイヤーの蛍光X線強度の変化



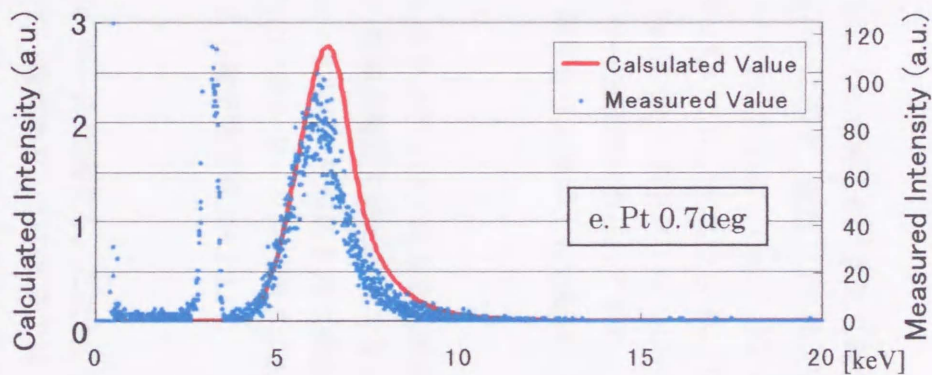
a. Pt 反射面からの X 線反射率 (鏡面粗さ ; 10Å)



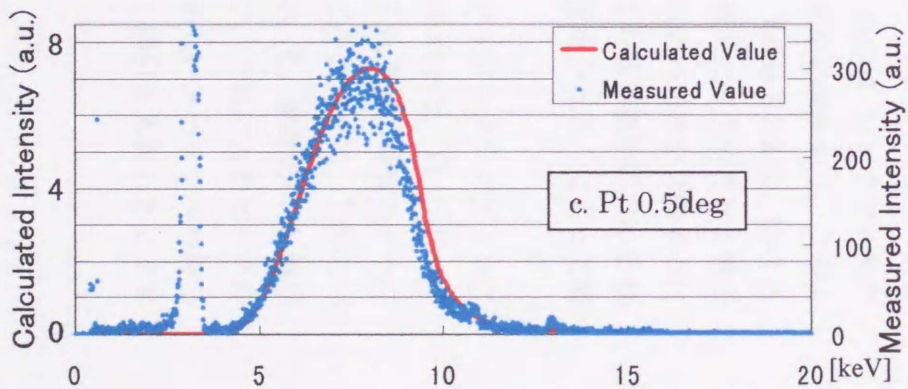
d. Pt 0.6deg



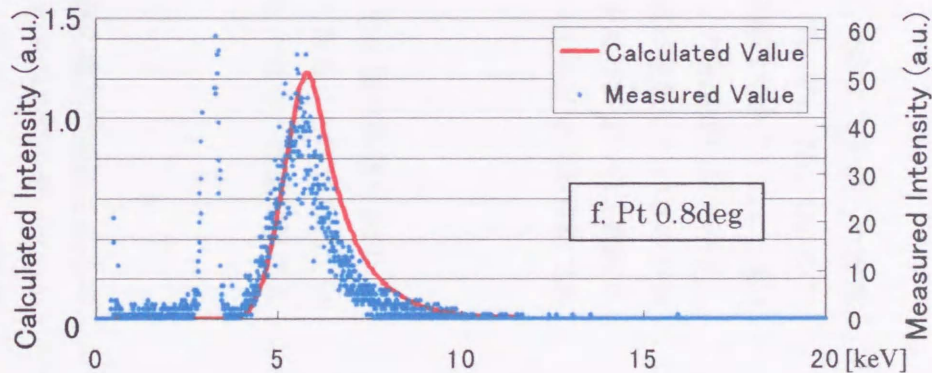
b. Pt 0.4deg



e. Pt 0.7deg



c. Pt 0.5deg



f. Pt 0.8deg

Fig.5.3.6 斜入射角の違いによるPt反射面の反射率と励起X線のスペクトルの変化

実際に Pt ミラーの角度スキャンによって得られた蛍光X線像と、SSD で計測した像面におけるスペクトルを Fig.5.3.8.a-e に示す。像は、上から順に、Ti、Fe、Ni、Cu のワイヤーとなっている。像強度やスペクトルからは、Cu と Ni の分離はできていない。Cu と Ni は、 $0.7^\circ$  あたりまで像が残っているが、それでも Fe、Ti との分離が出来ている。また、 $0.7^\circ$  から  $0.8^\circ$  にかけて、Fe と Ti のスペクトルのピーク値が逆転しているのが分かる。およそ 1keV 程度のエネルギー分解能が得られており、原子番号が2つ以上離れた元素同士の分離は可能であるが、隣り合う元素同士の分離は、この光学系では不可能であった。

#### 直接撮像型 CCD を用いたフォトンカウンティングによる元素分析

X線を直接撮像できる CCD は、空間分解能を持つだけでなく、その検出原理が SSD と同じであるため、SSD と同程度のエネルギー分解能を持つ検出器であることが知られている。CCD の素子面 (Si) に  $E[\text{eV}]$  のエネルギーを持つ光子が入射した場合、光電変換により電子と正孔の対が生成され、生じる電子数は式 (4.1.1)

$$N[\text{electrons}] = \frac{Q \cdot E[\text{eV}]}{3.65}$$

で表されるように入射光子のエネルギーに比例する。ただし、普通に露光で検出されるのはピクセルに入る光子の全エネルギー量であり、このままでは 1 光子のエネルギーは分からない。つまり、光子が 1 個だけ入射したピクセルに対してのみ、光子エネルギーが計測できる。故に、SSD で正しくエネルギー分析を行う場合に SSD に単位時間あたり入射させる光子数に上限があるように、CCD でエネルギー分析を行うためには 1 ピクセルあたり光子が 1 個かそれ以下入射するというような露光条件で撮像をする必要があり、このような露光条件を光子計数 (フォトンカウンティング) 条件という。Table 5.3.2 に、 $Q=1$  とした場合における原子番号 20 から 30 までの元素について光子 1 個あたり生成される電子数を示す。この表を見ると、前にも述べた様に隣り合う原子番号同士の元素を分離するにはエネルギー分解能が  $\delta E \sim 500\text{eV}$  以下であればよいことになる。この波長領域における Si のエネルギー分解能は  $\delta E \sim 150\text{eV}$  程度で、CCD でエネルギー分析を行うことによって隣り合う原子番号同士の元素の分離が可能であると予想される。

実際に、様々な標準試料を用いて蛍光X線を CCD 上に結像し、フォトンカウンティング条件下で露光を行い、CCD で計測された強度分布のヒストグラムを取った。Ti と Cu の標準試料について行った結果をそれぞれ Fig.5.3.9.a、b に示す。それぞれに特有のピークが 1 つずつみられ、これが Ti または Cu の特性線のピークであることが分かる。しかしバックグラウンドが高く、また、フォトンカウンティング条件下とはいえ、統計的に 1 個以上の光子が入射しているピクセルが存在することも考えられるので、それによるピークのずれ (sum peak) が存在していると考えられる。故にこのままでは正しいスペクトルが得られないので、画像の強度分布をヒストグラムにする前に、光子が 1 個以上入射したピクセル

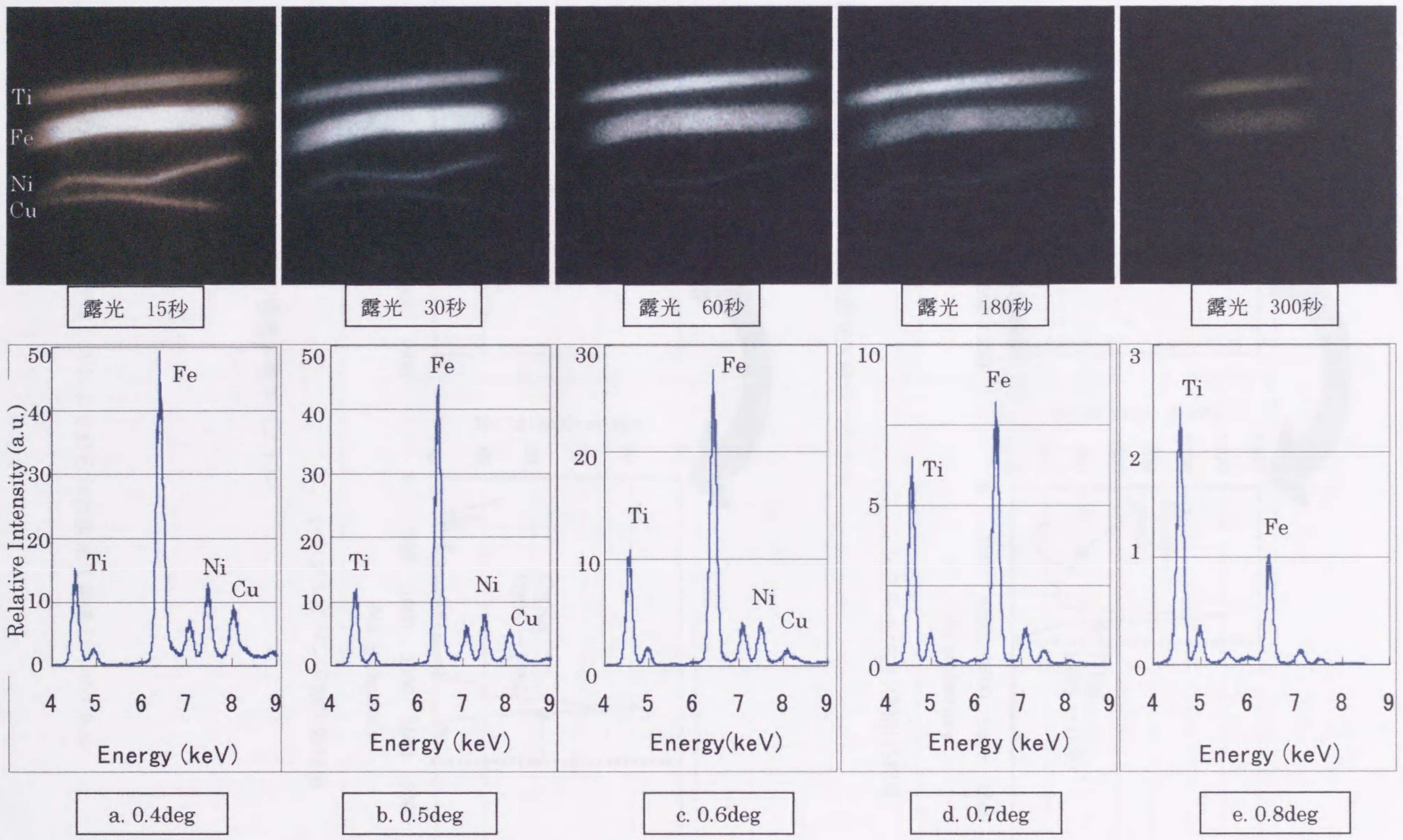
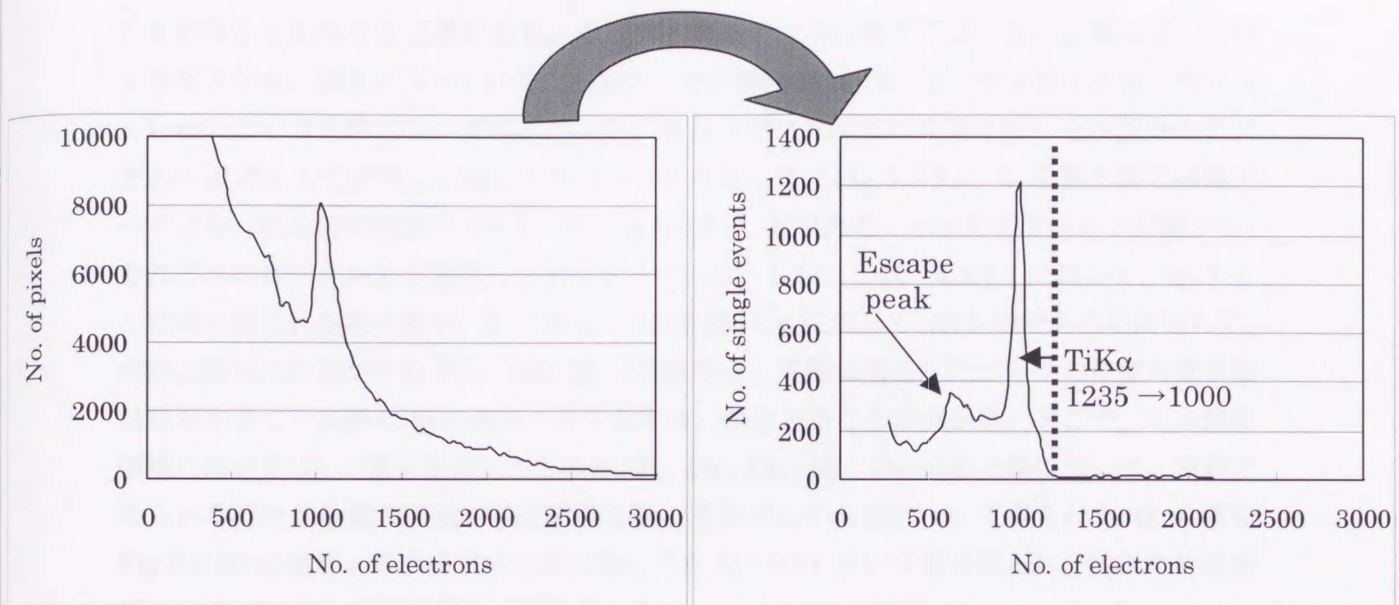


Fig.5.3.8 Ptミラーの各斜入射角におけるCu、Ni、Fe、Tiワイヤーの蛍光X線像と像面におけるスペクトル

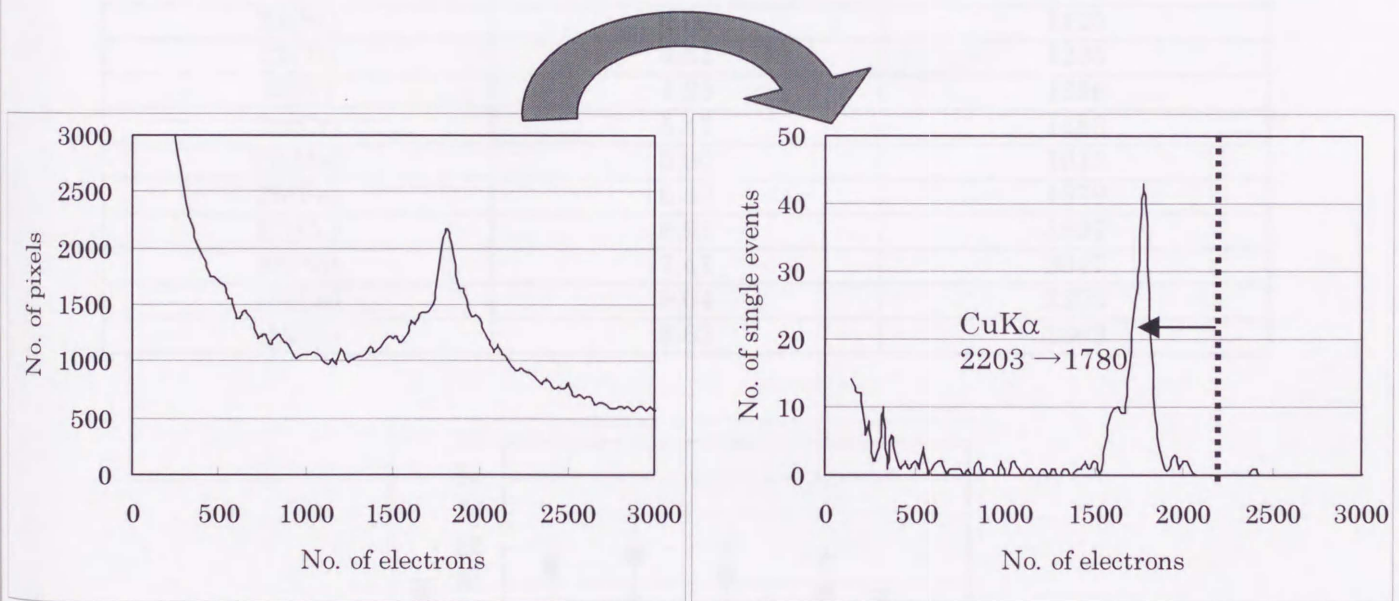




a. シングルイベント抽出処理前

a'. シングルイベント抽出処理後

Tiの蛍光X線スペクトル



b. シングルイベント抽出処理前

b'. シングルイベント抽出処理後

Cuの蛍光X線スペクトル

Fig.5.3.9 CCDフォトンカウンティングにより得られた蛍光X線像のスペクトル

ルを計算から除外する必要がある。そこで、画像データの全てのピクセルに対して、注目するピクセルに信号が入っていて、なおかつその隣の計 8 つのピクセル全てに信号が入っていないという条件 (シングルイベント) に合うピクセルだけを抜き出しそれ以外のピクセルの信号を全て除外した後にヒストグラムを取った。Fig.5.3.9.a、b を得た同じ画像データから、以上の処理を行ったものが Fig.5.3.9.a'、b'である。バックグラウンドが減少し、それぞれのピークがより確認しやすくなっている。しかし、式 (4.1.1) において、 $Q=1$  とした時に得られる電子数が、Ti に対して 1235 個、Cu に対して 2203 個であるのに対して、実際に得られた値がそれぞれ 1000 個、1780 個と、実際に得られたピークの位置の電子数は弱冠小さく、実際の  $Q$  の値は 1 よりも小さい値をとることが分かる。そこで、この波長領域における  $Q$  の値を見積もるために Ti、Fe、Cr、Ni、Cu の各元素について、実際に得られるピーク位置での電子数を計測した。それぞれの元素について得られた  $Q$  の値を Fig.5.3.10 に示す。5つのどの元素に対しても  $Q \sim 0.81$  という値が得られ、故にこの波長域では  $Q$  はこの一定値を取ると考えられる。

Table 5.3.2 各元素の  $K\alpha$ 線のエネルギーと光子 1 個あたり生成される電子数( $Q=1$ )

原子番号 (元素名)	$K\alpha$ 線エネルギー[keV]	生成される電子数
20(Ca)	3.69	1011
21(Sc)	4.09	1120
22(Ti)	4.51	1235
23(V)	4.95	1356
24(Cr)	5.41	1483
25(Mn)	5.90	1615
26(Fe)	6.40	1573
27(Co)	6.93	1897
28(Ni)	7.47	2047
29(Cu)	8.04	2203
30(Zn)	8.63	2363

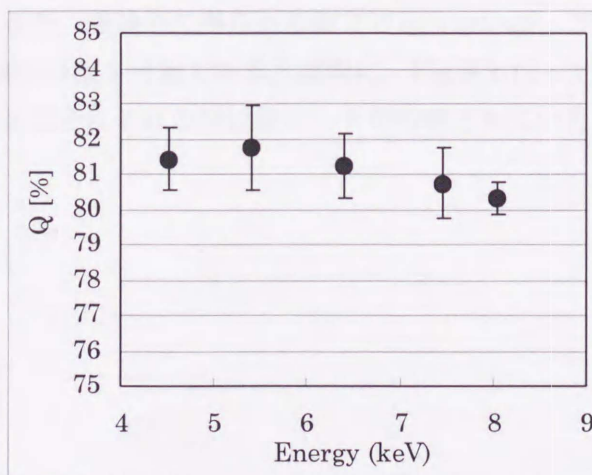


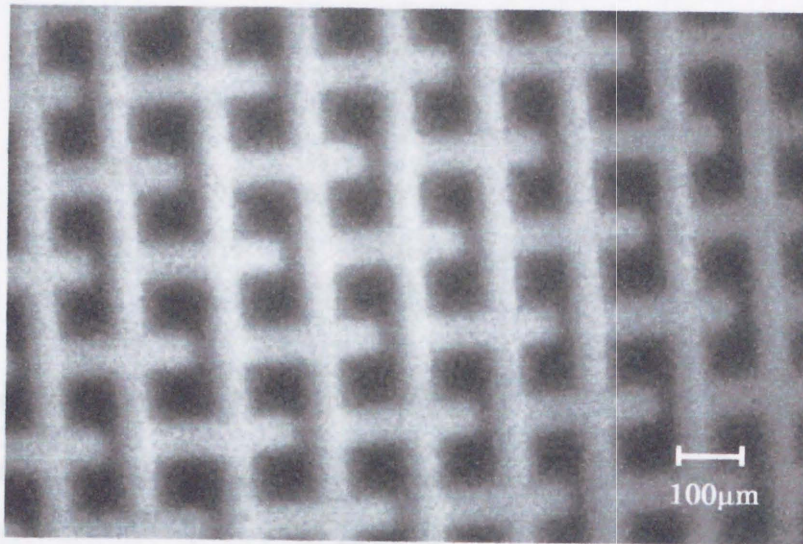
Fig.5.3.10 実験に使用した CCD カメラの  $Q$  の値

以上に述べた方法で、実際に CCD 上に結像される蛍光X線像のスペクトルを CCD によって計測した。Fig.5.3.11 は、ステンレス (SUS304) #200 メッシュの蛍光X線像と、CCD のフォトンカウンティング条件下 (露光 0.1 秒) によって得られたそのスペクトルである。SUS304 の主成分である Fe と Cr のスペクトルが確認できる。なお、この蛍光X線像 (Fig.5.3.11.a) はフォトンカウンティング条件よりも十分長い露光時間 (50 秒) で撮影されたものである。フォトンカウンティング条件下では、鮮明な像が得られなかった。

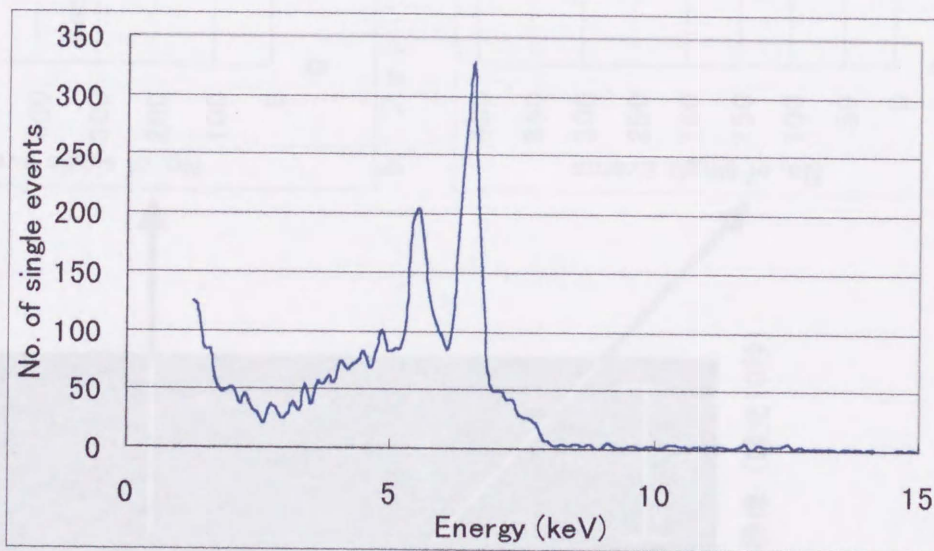
全反射ミラーによる選択励起の実験で使用した Ti、Fe、Ni、Cu ワイヤーについてもフォトンカウンティング条件下で像を撮った。フォトンカウンティング条件で像を得る際、Ti と Fe ワイヤーの強度が他の 2 本と比べて非常に強かったので、スリットにより試料への照射位置を制限して Fe と Ti、そして Ni と Cu を別々に計測した。Ti、Fe ワイヤーの像を計測したときの露光時間は 1.5 秒、Ni、Cu ワイヤーの像の計測のときの露光時間は 3 秒であった。蛍光X線像とフォトンカウンティング条件下で得られたスペクトルを Fig.5.3.12 に示す。ここに示されている像 (Fig.5.3.12.a) もフォトンカウンティング条件よりも長い露光時間 (10 秒) で得たものである。スペクトルから、Ti、Fe、Ni、Cu それぞれの特性線のピークが確認できる。Fig.5.3.12.c のスペクトルは、照射領域を Ni と Cu ワイヤーだけに制限して計測したにも関わらず、Fe のピークも確認できる。散乱や試料からの NiK $\alpha$ 、CuK $\alpha$  を励起源とした 2 次励起による FeK $\alpha$  であると考えられる。

検出素子に Si を用いているので、Si の K 吸収端 (1.84keV) よりも高いエネルギーの X 線を計測すると、その X 線よりも低エネルギー側に偽のピーク (escape peak) が現われる [3]。これは素子に入射した X 線により Si の蛍光 X 線が励起されて、これが素子外へ放出されてしまうと、その分のエネルギー (SiK $\alpha$  ; 1.74keV) が実際のエネルギーから差し引かれて検出されてしまうためである。Fig.5.3.11、Fig.5.3.12 に示したスペクトルの中では、比較的 Si に対して励起効率の高い TiK $\alpha$  が存在している Fig.5.3.12.b に特に顕著にこのピークが見られる。

これらに示したスペクトルのピークの半値幅から、エネルギー分解能を見積もったところ、約 320eV が得られた。理論的に得られる値よりも大きいのが、この程度であれば隣り合う原子番号同士の元素の分離が可能である。実際に、Fig.5.3.12.c では、原子番号 28 の Ni と、原子番号 29 の Cu のそれぞれの特性線ピークが分離されているのが分かる。

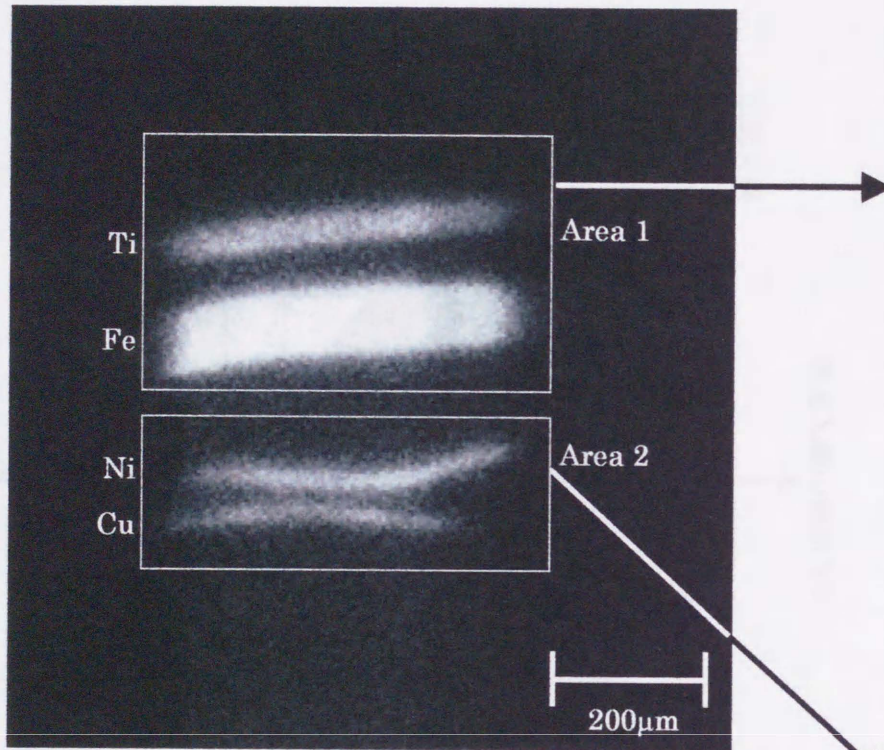


a. 蛍光X線像（露光50秒）

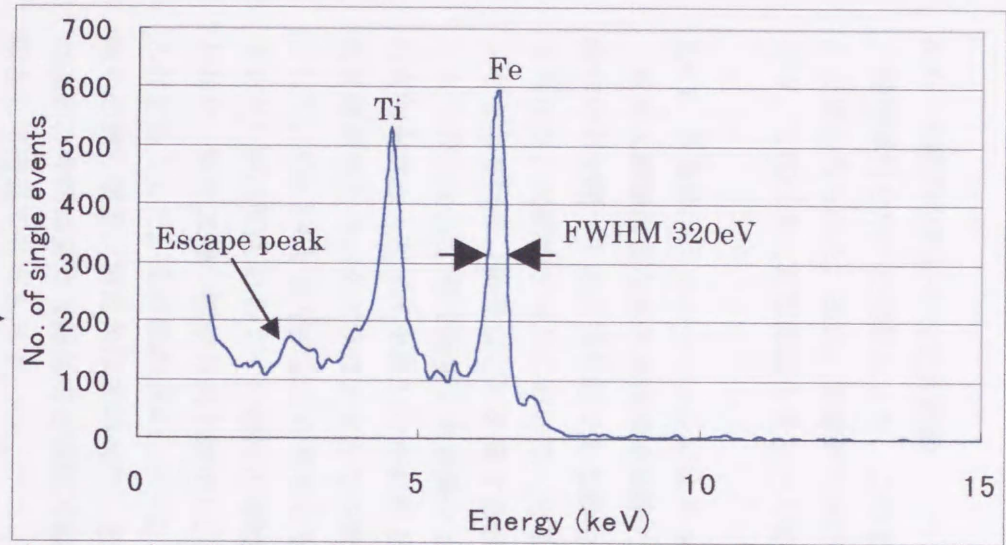


b. フォトンカウンティングにより得られた像面における  
蛍光X線スペクトル（露光0.1秒）

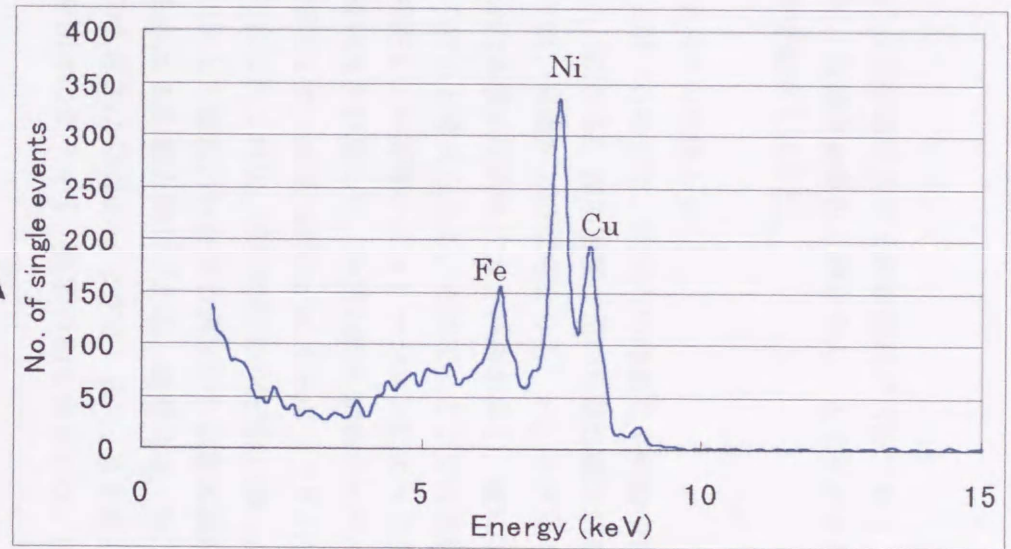
Fig.5.3.11 ステンレス#200メッシュの蛍光X線像と  
フォトンカウンティングにより得られた蛍光X線像のスペクトル



a. Ti、Fe、Ni、Cuワイヤーの蛍光X線像（露光10秒）



b. フォトンカウンティングによって得られた蛍光X線像のスペクトル (Area 1、露光1.5秒)



c. フォトンカウンティングによって得られた蛍光X線のスペクトル (Area 2、露光3秒)

Fig.5.3.12 Ti、Fe、Ni、Cuワイヤーの蛍光X線像とフォトンカウンティングによって得られた蛍光X線像のスペクトル

5.4 実際の試料の蛍光X線像

標準試料を用いた実験により、この光学系により結像型蛍光X線顕微鏡が可能であることが確かめられた。次に、実際の試料として、微細な金属包有物を含んだ人工ダイヤモンド、石灰化された脳微細血管などの蛍光X線像観察を試みた。

5.4.1 計算機シミュレーションによるコントラストの見積もり

蛍光X線顕微鏡などの光学系を実際の応用に用いる場合は、試料内の微量な不純物や含有物分布を調べることが目的である場合が多い。故に5.3節の実験で用いた様な標準試料と異なり、大抵のケースにおいて、分布を知りたい元素からの信号よりも、バックグラウンドとなる信号（散乱など）を発生する他の部分の体積が圧倒的に大きい事が多く、故にコントラストは5.2節で計算した結果よりも悪くなると考えられる。そこで、ここでは金属包有物を含む人工ダイヤモンドを試料として想定し、計算機シミュレーションによって蛍光X線強度とバックグラウンドとなる散乱X線強度を計算した。計算の際の試料のモデルとして、Fig.5.4.1に示すような形状のものを仮定した。直径500 $\mu\text{m}$ のカーボン（ダイヤモンド）中に直径Dの2つの鉄が包有物として含まれており、包有物同士の間隔は400 $\mu\text{m}$ とした。蛍光X線の観察方向を固定し、それに対して散乱角 $\Theta$ となる角度から励起X線が入射するとした。その他のシミュレーション条件は5.2節と同じである。散乱角は、特に断りの無い場合、散乱角は $\Theta=140^\circ$ 、包有物の大きさは $D=10\mu\text{m}$ とする。また、5.2節とは違い、今回は蛍光X線強度と散乱X線強度を別々に表示せず、両者の和を表示する。比較として透過率分布も示す。

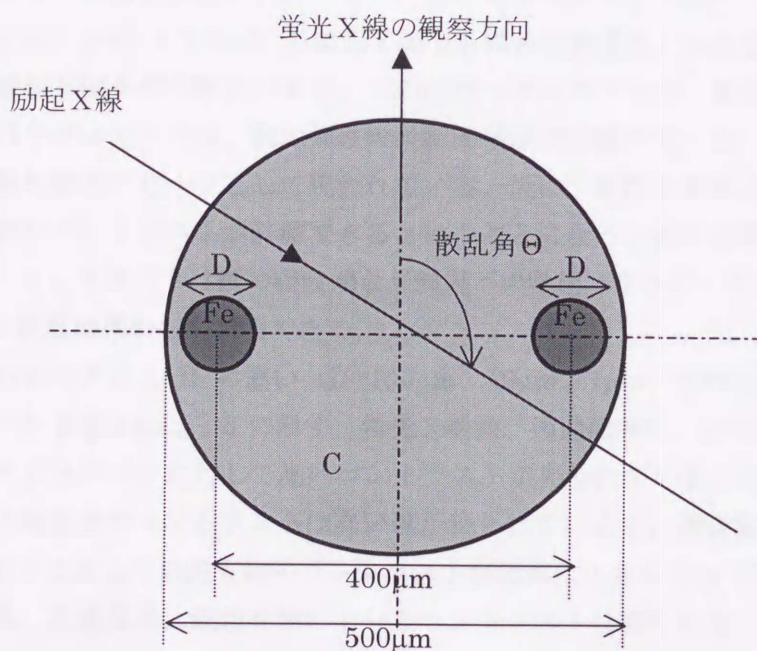
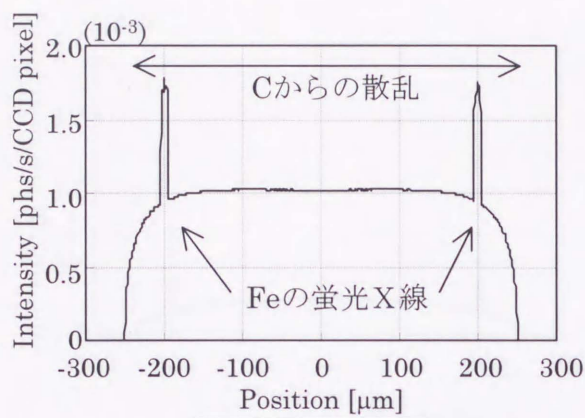


Fig.5.4.1 蛍光X線強度計算用試料モデル

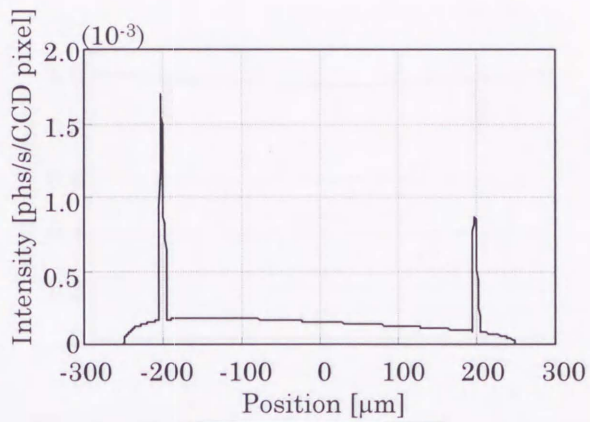
まず散乱角の違いによる蛍光X線像のコントラストの変化を Fig.5.4.2.a-e に示す。試料と観察方向の相対関係を保持したまま、励起X線の照射方向のみを変化させて計算を行った。励起X線エネルギーは全て 7.2keV とした。このエネルギーのとき、蛍光X線像も透過X線像も鉄包有物のコントラストは最大になる。強度は  $10^9$  [photons./sec./mm<sup>2</sup>] としている。比較の為に Fig.5.4.2.f には透過率分布を示す。幅 500 $\mu$ m に渡り見られる強度分布は、カーボン部分からの散乱X線である。横軸の $\pm 200\mu$ m 位置に見られるピークは、鉄包有物からの蛍光X線に相当する。5.2 節のシミュレーションでも示されたように、散乱角 0° で最も散乱強度が大きく、鉄包有物の蛍光X線のコントラストは低い。逆に散乱角 90° では散乱強度は極端に小さくなり、コントラストは最も高くなる。また、散乱角が 90° 以下と 90° 以上では、一般に 90° 以下の方が散乱強度は小さい。これはカーボン部分からの弾性散乱断面積が散乱角 0° 付近で極端に大きいためである。単純に鉄包有物の分布のみを調べる場合には、散乱角 90° で観察するのが良いが、それ以外の角度ではカーボン部分からの散乱X線像を確認することができる。更に、散乱角を 0° 付近にとらなければ、包有物について透過像よりも高いコントラストが得られることが Fig.5.4.2 から分かる。

Fig.5.4.3.a-c に、励起X線エネルギーの違いによる蛍光X線像の強度の変化についてを示す。励起X線のエネルギーはそれぞれ、20keV と、鉄のK系吸収端前後である 7.2keV と 7.0keV で、強度は  $10^9$  [photons./sec./mm<sup>2</sup>] としている。散乱X線強度は励起X線のエネルギーに関わらず、ほぼ一定の分布を示している。一方、5.2 節の計算結果と同じように、鉄包有物の蛍光X線強度は 7.2keV で最も高いピークが見られ、カーボン部分からの散乱に対して最も高いコントラストが得られる。しかし励起X線のエネルギーが低くなるにつれ、カーボンによる吸収の影響が大きくなり、像の対称性が大きく崩れていく。鉄の吸収端よりもエネルギーが低い 7.0keV の励起X線でも鉄包有物位置に小さなピークが見られるが、これは鉄包有物からの散乱である。この励起エネルギーでは、鉄包有物からの蛍光X線強度はもはやゼロであるが、鉄の弾性散乱断面積が同体積のカーボンのそれよりも大きいため、散乱強度のピークとして現われている。故に、散乱X線強度だけを観察してもカーボンと鉄のコントラストが計測できるということになる。例えば散乱X線強度だけで比較すると、コントラストは鉄の吸収端より弱冠下の励起エネルギーのときが最も高く、これは 5.2 節の計算結果からも説明できる。

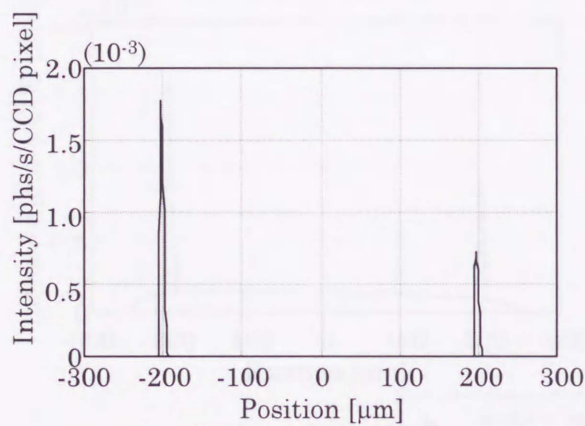
次に、鉄包有物の大きさ D の違い (D=100 $\mu$ m、10 $\mu$ m、1 $\mu$ m、100nm) による像強度の変化についてを Fig.5.4.4.a-d に示す。蛍光X線像、透過像共に、D=10 $\mu$ m 以上ではカーボンのバックグラウンドに対して高いコントラストが得られている。D=1 $\mu$ m でも、鉄包有物の蛍光X線強度のコントラストは高い値が得られているが、透過像ではカーボンのバックグラウンドに対して鉄包有物のコントラストが極端に小さくなっている。D=100nm では蛍光X線像、透過像共に鉄包有物の十分なコントラストは得られなくなる。故にこの蛍光X線顕微鏡で検出できる鉄包有物の体積の限界は、1 $\mu$ m<sup>3</sup> 程度、質量にして 10pg 程度となる。この計算の設定では散乱角  $\Theta=140^\circ$  としているので、散乱によって検出限界は悪



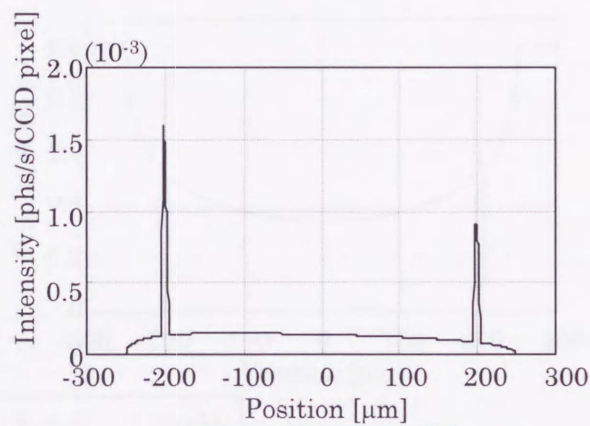
a. 散乱角 $0^\circ$



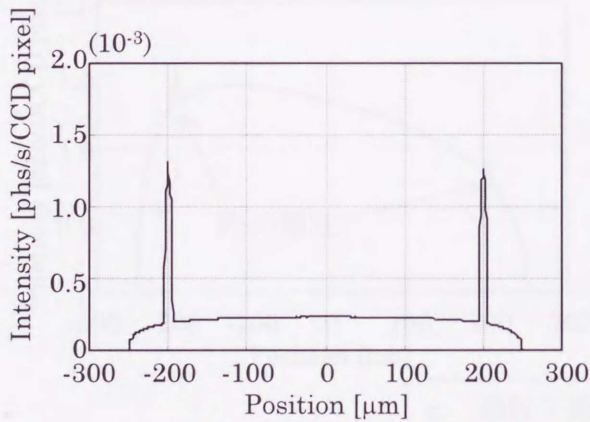
b. 散乱角 $50^\circ$



c. 散乱角 $90^\circ$



d. 散乱角 $140^\circ$



e. 散乱角 $180^\circ$

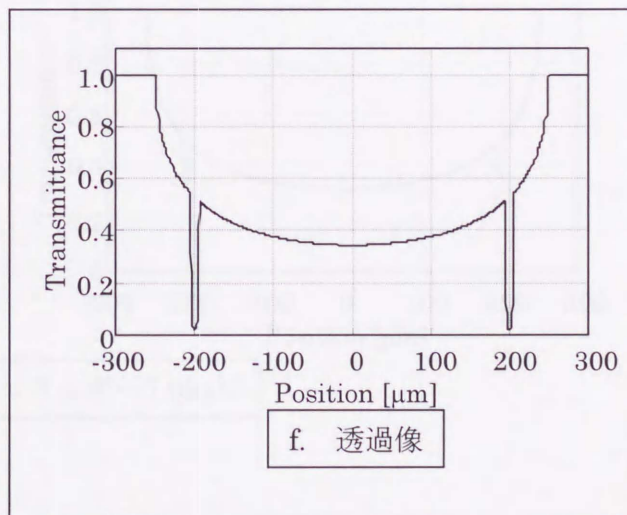
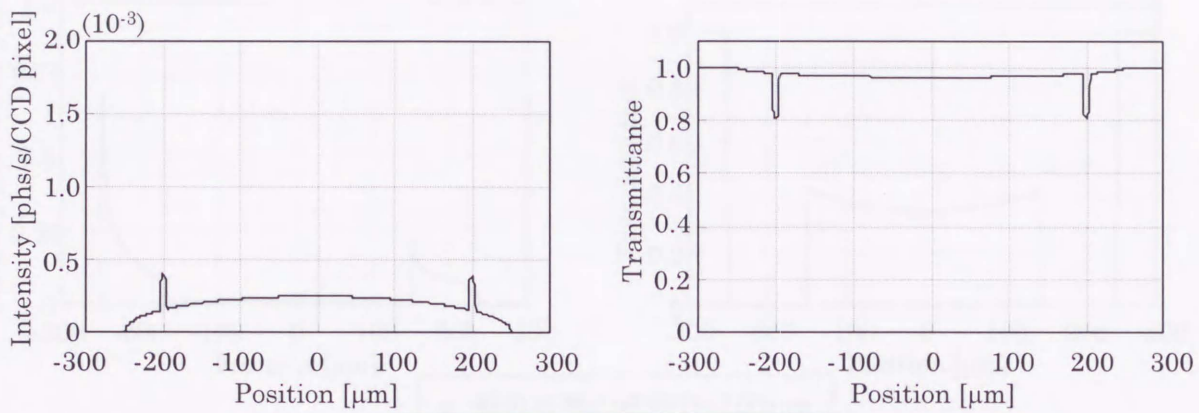
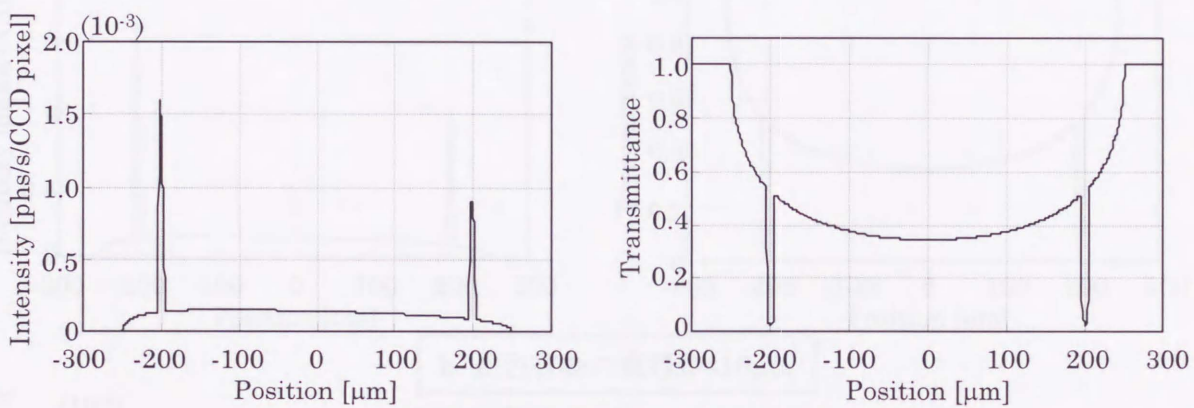


Fig.5.4.2 散乱角の違いによる蛍光X線像のコントラストの変化 (励起X線エネルギー7.2keV)

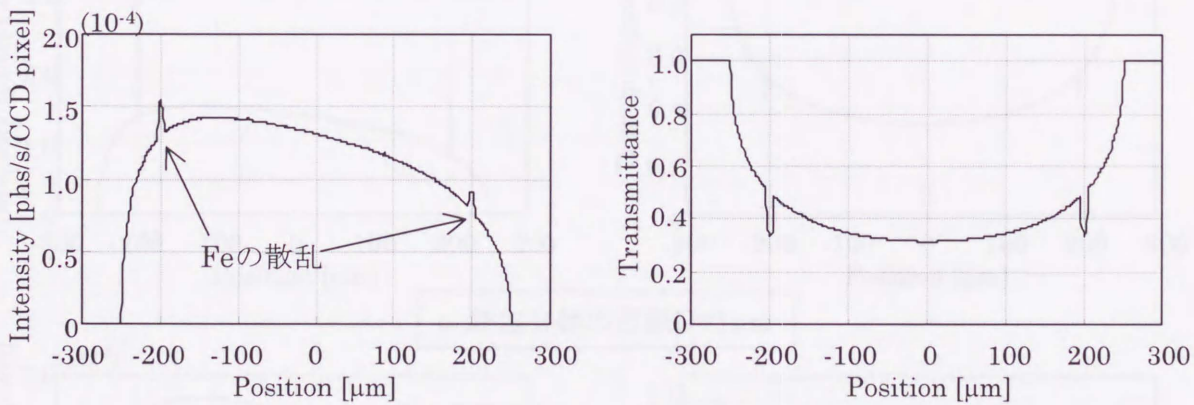




a. 励起X線エネルギー20keV

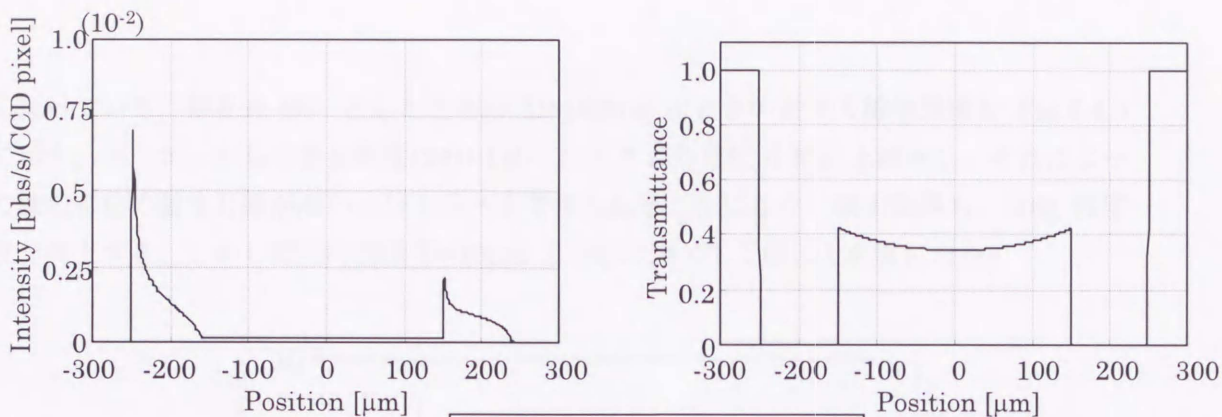


b. 励起X線エネルギー7.2keV

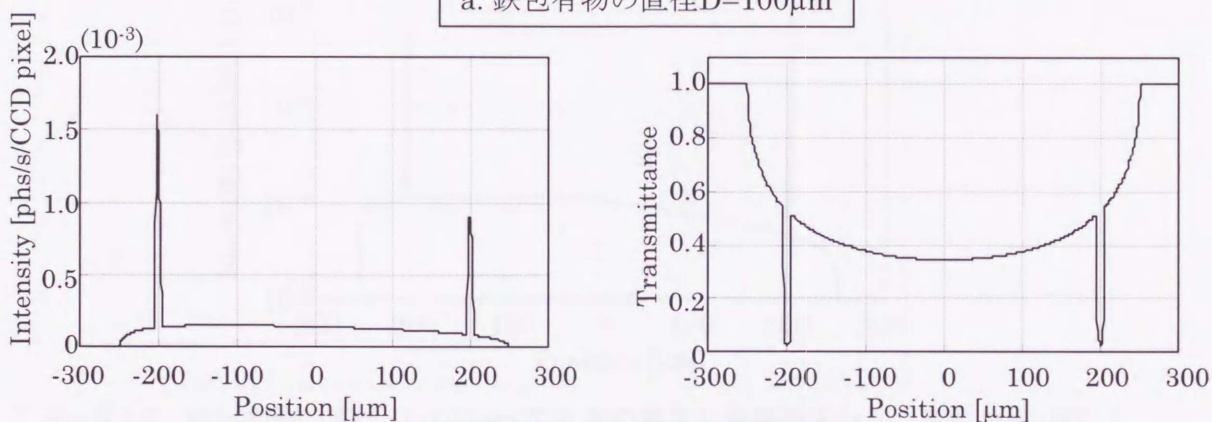


c. 励起X線エネルギー7.0keV

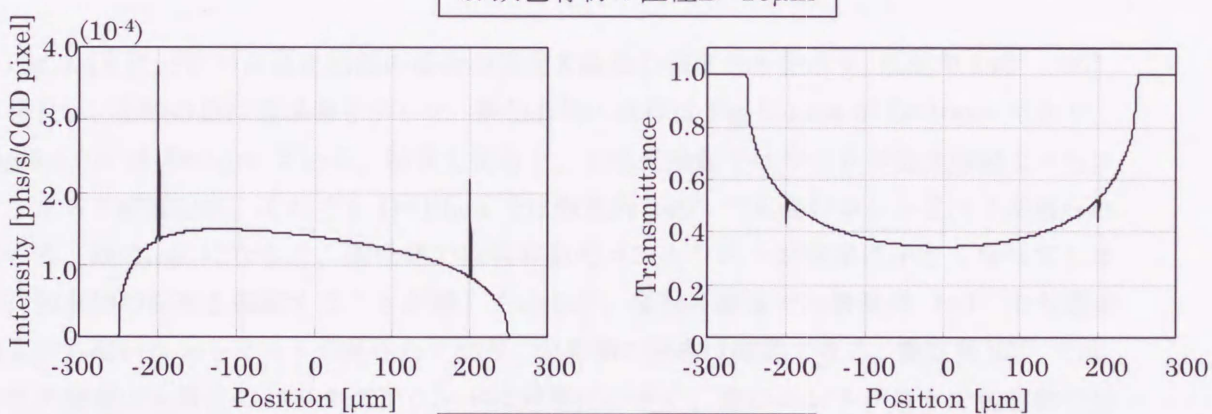
Fig.5.4.3 励起X線エネルギーの違いによるコントラストの変化  
(散乱角 $140^\circ$ 、励起X線強度 $10^9$ [phs/s/mm $^2$ ])



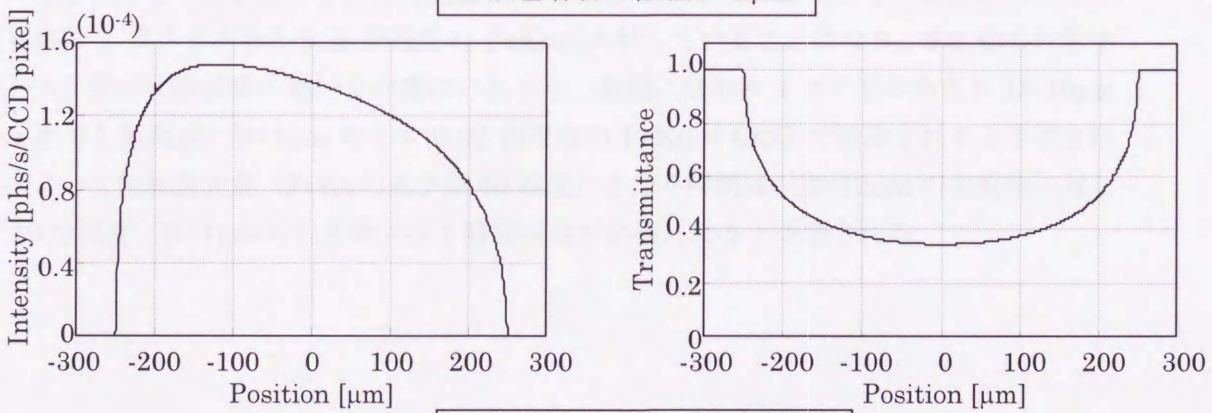
a. 鉄包有物の直径 $D=100\mu\text{m}$



b. 鉄包有物の直径 $D=10\mu\text{m}$



c. 鉄包有物の直径 $D=1\mu\text{m}$



d. 鉄包有物の直径 $D=100\text{nm}$

Fig.5.4.4 鉄包有物の直径 $D$ の違いによる像強度の変化 ( $\Theta=140^\circ$ )

くなっている。散乱角  $90^\circ$  としたときの  $D=100\text{nm}$  のときの蛍光X線像強度を Fig.5.4.5 に示す。カーボンからの散乱強度は  $\Theta=140^\circ$  のときより更に4桁以上減少し、それによって鉄包有物の蛍光X線が高いコントラストで得られることになり、検出限界も、 $10\text{fg}$  程度まで向上する。しかし露光時間は  $D=10\mu\text{m}$  のときに比べて千倍以上必要になる。

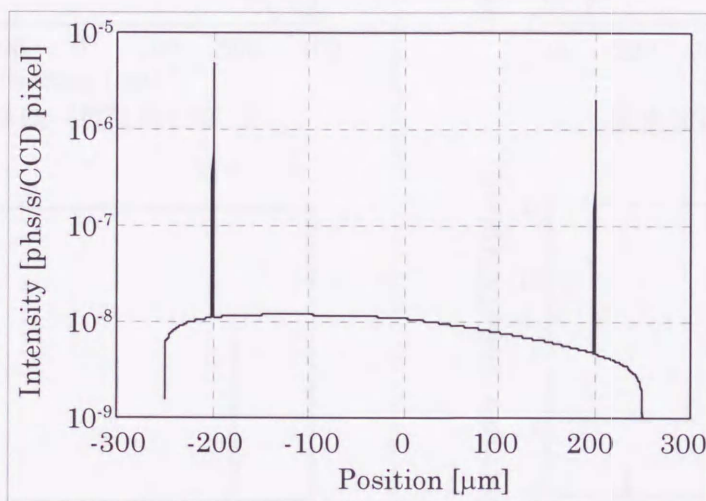
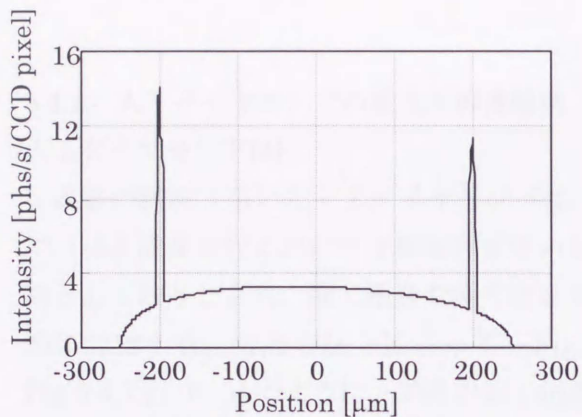
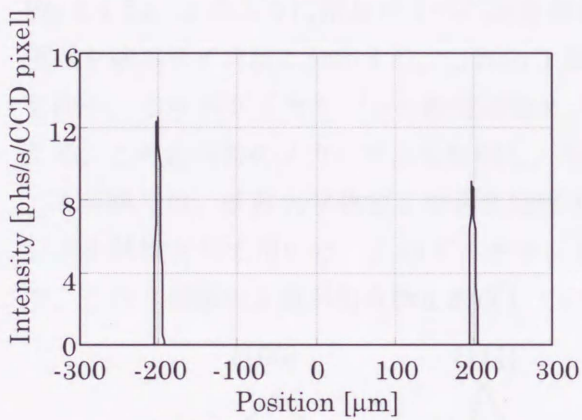


Fig.5.4.5 鉄包有物の直径  $D=100\text{nm}$  のときの蛍光X線像強度分布 (散乱角  $\Theta=90^\circ$ )

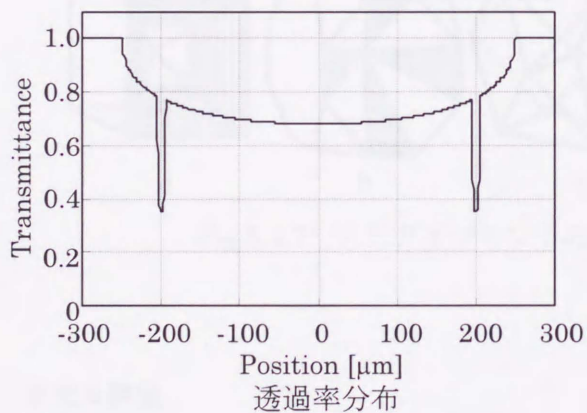
Fig.5.4.6 に、PF の白色光励起の場合の蛍光X線像の強度分布を示す。散乱角  $140^\circ$ 、 $90^\circ$  の場合と、比較の為に透過像を示した。鉄包有物の直径は Fig.5.4.6.a が  $D=10\mu\text{m}$  であり、Fig.5.4.6.b が  $D=1\mu\text{m}$  である。結果を見ると、白色光励起ではやはり単色光励起よりもコントラストが悪いが、それでも  $D=10\mu\text{m}$  では散乱角  $140^\circ$  でも高いコントラストが得られている。 $D=1\mu\text{m}$  になると、透過像では包有物のコントラストが非常に小さくなってしまい、包有物の分布を確認することが難しくなるが、蛍光X線像では散乱角  $140^\circ$  でも透過像よりも高いコントラストが得られており、包有物の分布は確認できる。散乱角  $90^\circ$  では、白色光励起でも散乱のバックグラウンドは非常に小さく、高いコントラストで包有物の分布が確認できることが分かる。 $D=10\mu\text{m}$  のとき毎秒1ピクセルあたり10個程度、 $D=1\mu\text{m}$  でも毎秒1ピクセルあたり2個程度の  $\text{FeK}\alpha$  が入射していることになり、5.2節の計算結果と5.3節の実験結果の違いを考慮にいれると、実際には毎秒1ピクセルあたり  $D=10\mu\text{m}$  のとき0.1個程度、 $D=1\mu\text{m}$  のとき0.02個程度の  $\text{FeK}\alpha$  が CCD で検出されると予想される。よって飽和露光量 ( $\text{FeK}\alpha$  の光子数60程度)となる時間は、 $D=10\mu\text{m}$  の包有物に対して10分程度、 $D=1\mu\text{m}$  の包有物では1時間程度が必要になると予想される。



蛍光X線像 (散乱角 $140^\circ$ )

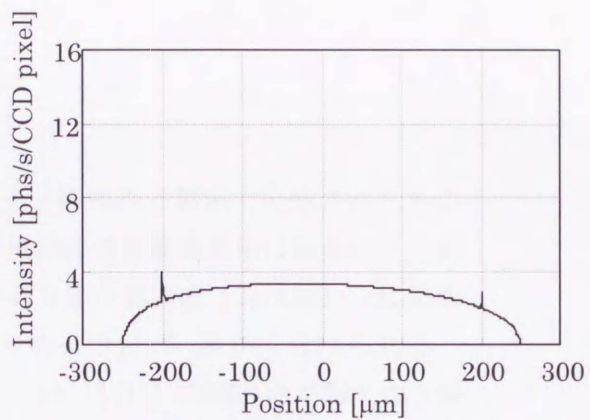


蛍光X線像 (散乱角 $90^\circ$ )

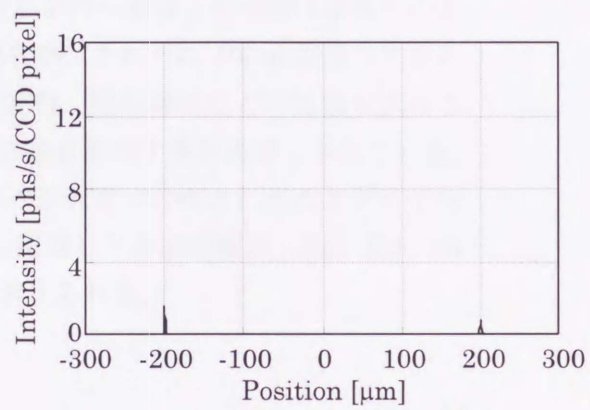


透過率分布

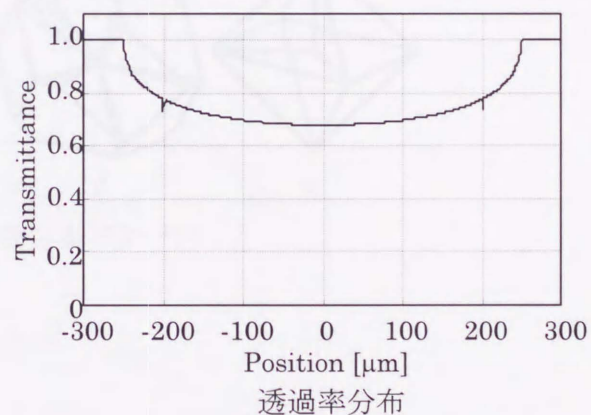
a. 鉄包有物直径 $D=10\mu\text{m}$



蛍光X線像 (散乱角 $140^\circ$ )



蛍光X線像 (散乱角 $90^\circ$ )



透過率分布

b. 鉄包有物直径 $D=1\mu\text{m}$

Fig.5.4.6 PF白色光励起による像強度分布

## 5.4.2 人工ダイヤモンドの蛍光X線像観察

## 人工ダイヤモンド[4]

実験の試料に用いた人工ダイヤモンドは、『溶媒法』と呼ばれる製法で合成されたもので、結晶成長過程において金属溶媒が用いられる。金属溶媒が結晶成長中に結晶内に包有物として取りこまれ、同じ指数を持つ成長セクターが隣り合う境界面（又は線）上に局所的に分布する。分布の仕方によって、Fig.5.4.7.a-e のように 5 通りに分けられる。Fig.5.4.7.a、b、d のように、結晶の同じ指数（ $\{100\}$  又は  $\{111\}$ ）の結晶面が隣り合う場合、包有物は、結晶中心から側面のエッジにかけて扇形の平面状に分布する。または、Fig.5.4.7.c、e のように結晶が4つの結晶面からなる頂点を持つ場合、包有物は結晶中心と頂点を結ぶライン状に分布する。これら 1 個 1 個の包有物はそれぞれ  $10\mu\text{m}$  程度の大きさを持つ。これがダイヤモンドの物理的強度、科学的安定性、熱伝導性などの性質を損ねるため、この包有物のメカニズムを解明し、除去できる方法を見出す事が必要とされている。

本実験では、筑波大学物質工学系若槻雅男名誉教授の研究室で合成された人工ダイヤモンドを試料として用いた。このダイヤモンドの合成に使用した金属溶媒は、Fe、Co、Ni で、この3種類の元素が包有物を形成しているものと考えられる。

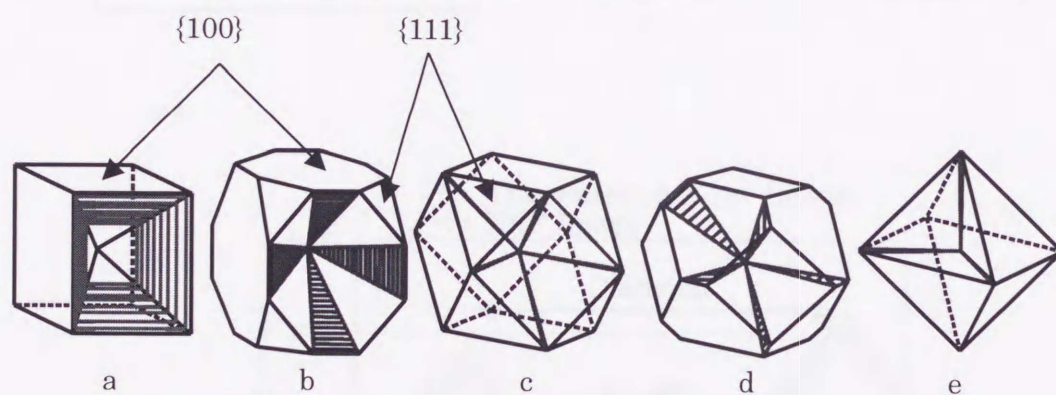
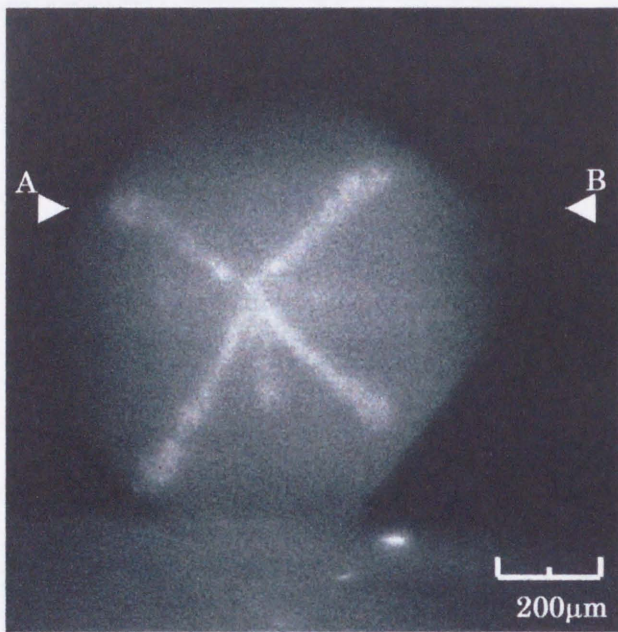


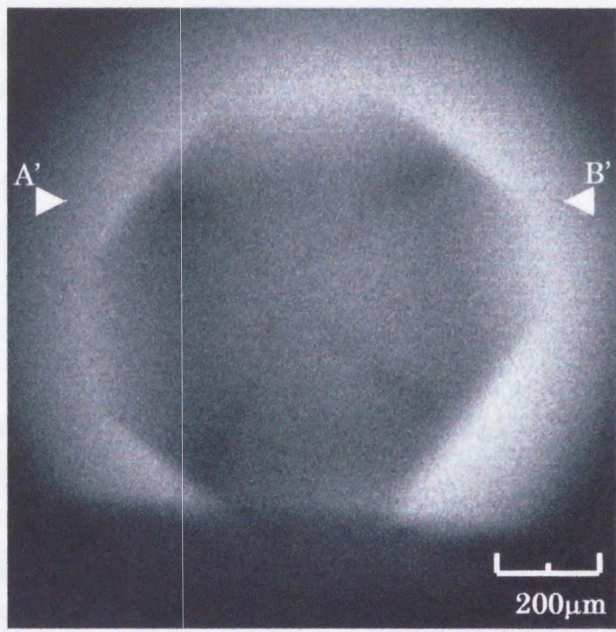
Fig.5.4.7 人工ダイヤモンドの金属包有物分布パターン

## 蛍光X線像

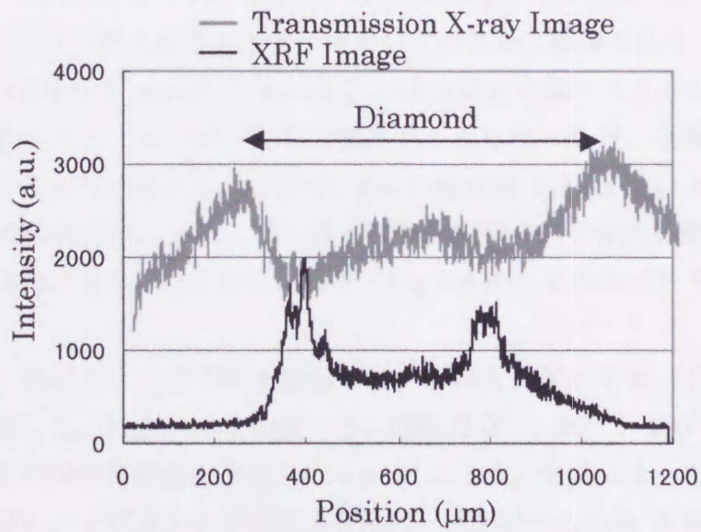
Fig.5.4.8.a に人工ダイヤモンドの蛍光X線像を示す。この像の露光時間は 10 分であった。ダイヤモンドの形状が、カーボンからの散乱X線から確認できる。線状に白く見える部分が金属包有物に相当する部分である。Fig.5.4.8.b には、比較の為に同じ人工ダイヤモンドの透過X線像を示す。この像は、第4章の実験で用いた光学系で撮影した。光源には  $\text{CuK}\alpha$  を用い、露光時間は 25 分であった。この像からも、金属包有物の分布が確認されるが、蛍光X線像よりもコントラストが悪い。蛍光X線像と透過X線像についての試料の同じ部分の強度プロファイル(Fig.5.4.8.aの線A-B上とFig.5.4.8.bの線A'-B'上)をFig.5.4.8.cに示す。透過像よりも蛍光X線像の方が金属包有物のコントラストが高いことが分かる。



a. 蛍光 X 線像(露光10分)



b. 透過 X 線像 (CuK $\alpha$ , 露光25分)



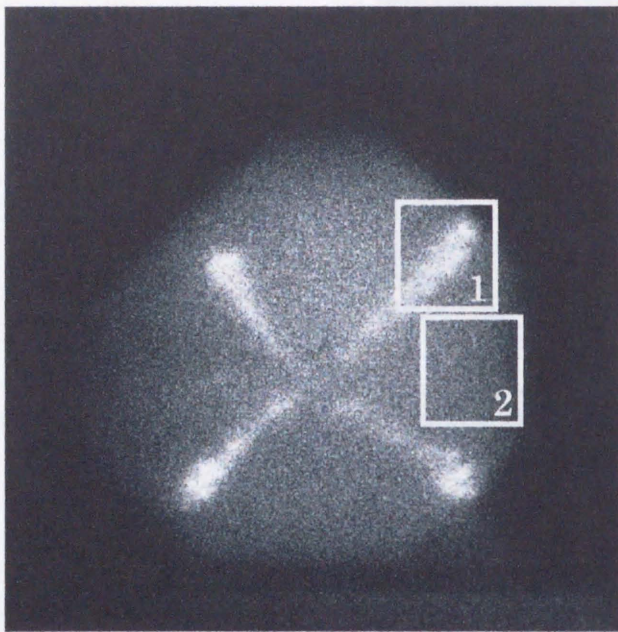
c. 蛍光 X 線像の強度プロファイル (線A-B) と透過像の強度プロファイル (線A'-B')

Fig.5.4.8 人工ダイヤモンド

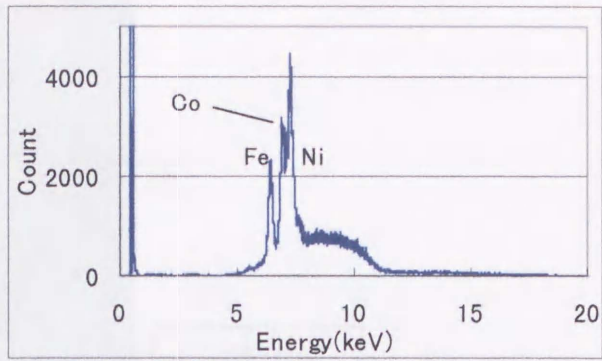
空間分解能が  $10\mu\text{m}$  程度なので金属包有物の一つ一つを分離したりそれぞれの大きさを見積もることはできないが、5.4.1 節で行った計算と実際の像の露光時間を比較すると、この像を形成している金属包有物の質量分率が 100% に近ければそれぞれの塊は  $1\mu\text{m}$  から  $10\mu\text{m}$  程度の大きさであることが分かる。

像面に SSD を設置して、ダイヤモンドの蛍光X線像のスペクトルを計測した。Fig.5.4.9.b、c にそのスペクトルを示す。スリットにより試料への照射部分を制限し、金属包有物の分布が多い部分（蛍光X線像 Fig.5.4.9.a 中の area1 で示される部分）と金属包有物分布の少ない部分（同じく area2 で示される部分）で別々にスペクトルを計測した。Fig.5.4.9.b と Fig.5.4.9.c はそれぞれ、area1 と area2 のスペクトルに相当する。このダイヤモンドの合成に溶媒として用いた Fe、Co、Ni のスペクトルが確認できる。5.4.1 節の計算では、X線のエネルギーに関係なく反射率を 80% としたが、実際は Wolter ミラーの斜入射臨界エネルギー以上の散乱X線は像を形成しない。Fig.5.4.9.b、c のスペクトルを見ると、約 10keV 以上の散乱X線強度は非常に小さくなっている。area1 と area2 では、Fe、Co、Ni が含まれる割合が異なっていることが分かる。金属包有物が少ないと思われていた area2 からは、Fe、Co のスペクトルピークは小さいが、Ni のスペクトルピークのみ高くなっている。他の2種類の金属と違い、Ni は比較的結晶の全体に渡って分布していると思われる。Fig.5.3.4 に示した実験と同じように、吸収フィルターを顕微鏡光学系の途中に挿入することによって3種類の金属包有物の分離を試みた。ここではフィルターとして Fe ホイル（厚さ  $10\mu\text{m}$ ）を用いた。これによって Fe、Co、Ni のうち、Ni のみを除去することができる。Fig.5.4.9.d は Fe フィルター挿入時の人工ダイヤモンドの蛍光X線像であり、Fig.5.4.9.e、f はそれぞれ、Fig.5.4.9.d 中の area1 と area2 における蛍光X線スペクトルである。フィルター無しの像と比較すると、カーボン部分の強度が小さくなった分、金属包有物のコントラストが増大しているように見える。これは、Fe の吸収端  $7.11\text{keV}$  以上のエネルギーを持つ散乱X線や、比較的全体に分布していると考えられる Ni の蛍光X線がフィルターの吸収によって殆ど結像に寄与しなくなるためで、Fig.5.4.9.e、f のスペクトルからもこのことが確認できる。

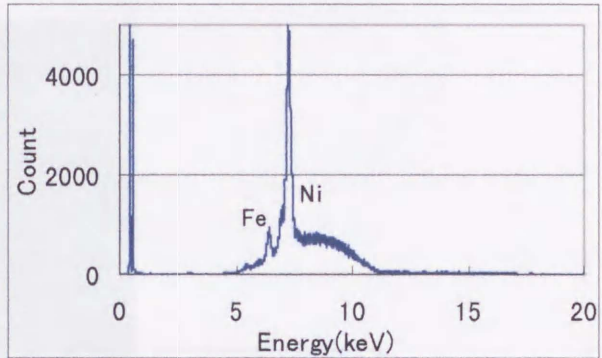
散乱角固定のまま、試料ステージのみを回転して、この人工ダイヤモンドの蛍光X線像を様々な角度から観察した。Fig.5.4.8.a の像から、回転角  $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $270^\circ$  における人工ダイヤモンドの蛍光X線像を Fig.5.4.10.a-d に示す。角度によっては結晶の幅が違い、直径が一定でないことが分かる。金属包有物は、結晶の中心から3次元的に分布しているのが分かる。また、中心から一様に広がっているわけではなく、分布に偏りがあり、Fig.5.4.10.b において、結晶の左側に包有物が多く見られる。また、ここには示さないが、ある特定の角度によってはカーボン部分からの散乱強度が桁違いに大きい像が得られており、ダイヤモンド結晶がブラッグ反射の条件を満たすことによって得られたX線回折像であると考えられる。



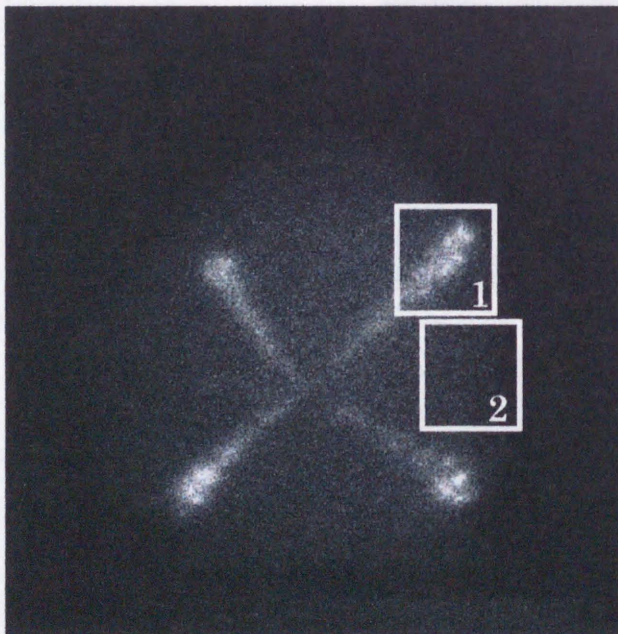
a. 人工ダイヤモンドの蛍光X線像  
(フィルターなし)



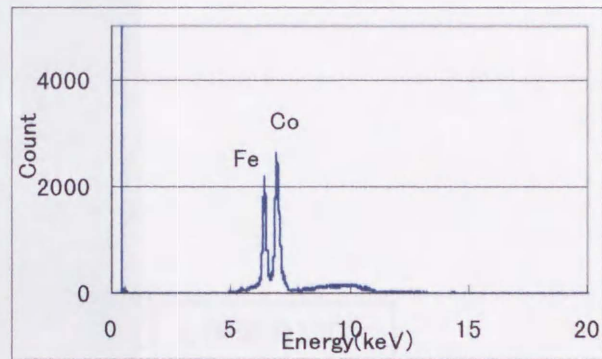
b. Area1の蛍光X線スペクトル



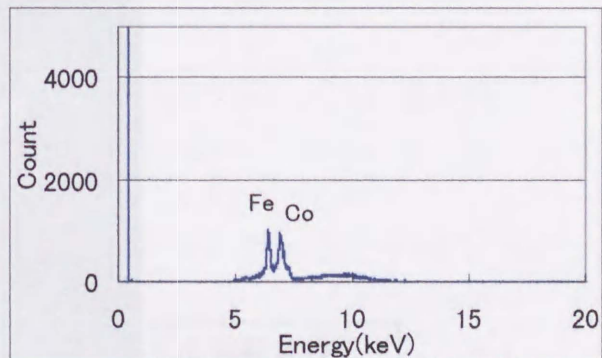
c. Area2の蛍光X線スペクトル



d. 人工ダイヤモンドの蛍光X線像  
(Fe[厚さ10μm]フィルター有り)



e. Area1の蛍光X線スペクトル



f. Area2の蛍光X線スペクトル

Fig.5.4.9 人工ダイヤモンドの蛍光X線像スペクトル





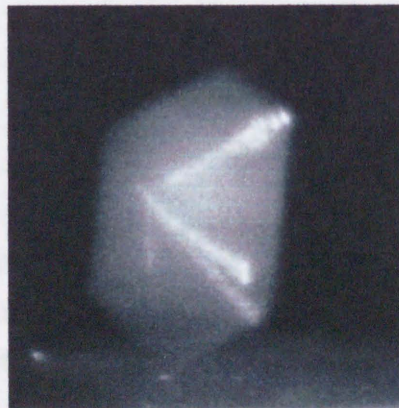
a. 回転角 $0^\circ$



b. 回転角 $90^\circ$



c. 回転角 $180^\circ$



d. 回転角 $270^\circ$

Fig. 5.4.10 人工ダイヤモンドを回転したときの蛍光X線像（露光10分）

## 5.4.3 Fahr 病患者の石灰化された脳微小血管の蛍光X線像の観察

## Fahr 病[5]

Fahr 病とは脳微小血管中に Ca と P が沈着して血液の微小循環が妨げられ、代謝障害が起こる病気である。この石灰沈着物が互いに融合して脳石 (brain stone) を形成する。沈着は、脳の微小血管のみで起こり、好発部位があり、脳の左右で対称性がある。非動脈硬化性で、これらの特徴を持ちながら原因の明らかでないものを Fahr 病と呼ぶ。殆どは孤発性であるが、まれに家族発症例もある。20~30 歳代での発症例が多いが、典型的な Fahr 病は珍しく発症頻度は十万人に 1 人程度である。Fahr 病患者の脳切片の X 線透過像を Fig.5.4.11 に示す。黒く見える部分が Ca と P が沈着した部分で、左右対称であり、非常に細い筋状に分布しているのが確認できる。

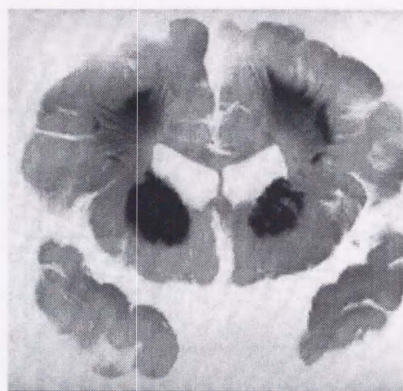


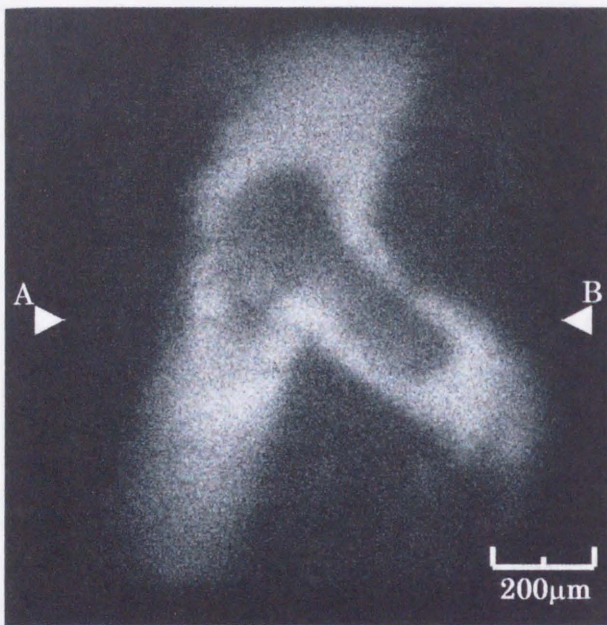
Fig.5.4.11 Fahr 病の脳切片の透過X線像[5]

本実験には、Fahr 病患者の脳を樹脂で固めた後、薄片にした厚さ約 300 $\mu\text{m}$  のスライスを試料として用いた。この試料は元東京大学医学部本田英輔博士のご厚意により提供して頂いた。

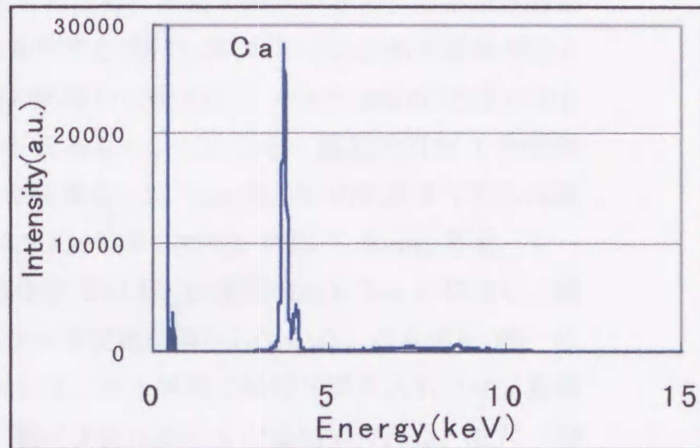
## 蛍光X線像

Fahr 病患者の石灰化した脳微小血管の一部分の蛍光X線像を Fig.5.4.12.a に示す。この像の露光時間は 2 分であったが、CCD の信号量は飽和量に対して 4 分の 1 程度であった。Fig.5.4.12.b には、この部位の像面における蛍光X線スペクトルを示す。このスペクトルは SSD で計測した。散乱X線が多少見られるが、Ca の蛍光X線 ( $\text{CaK}\alpha$ ; 3.69keV) に比べると非常に弱い。故にこの像は殆ど Ca の蛍光X線のみで形成されており、Ca の分布をそのまま示していることになる。蛍光X線像を見ると、血管壁と思われる部分から特に多くの  $\text{CaK}\alpha$  が得られており、この部分に Ca が多く沈着していることが分かる。P の分布は、蛍光X線のエネルギー ( $\text{PK}\alpha$ ; 2.01keV) が低いために空気により減衰されて検出されなかった。Fig.5.4.12.c には、比較のために同じ部位の透過X線像 (光源  $\text{CuK}\alpha$ 、露光 10 分) を示す。この像は第 4 章の実験で用いた X 線顕微鏡光学系で撮影したものである。蛍光X線像との比較から、黒い部分が Ca の分布に相当する部分であることが分かる。

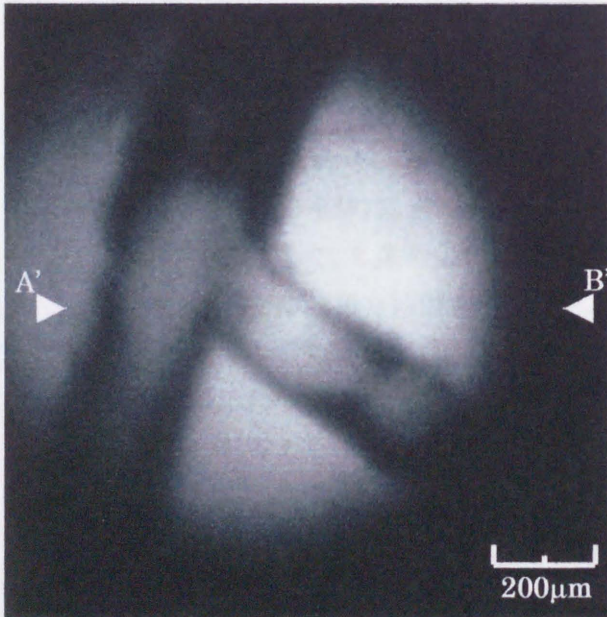
蛍光X線像 Fig.5.4.12.a の線 A-B と透過X線像 Fig.5.4.12.c の線 A'-B' 上のそれぞれの強度プロファイルを Fig.5.4.12.d に示す。ここでは蛍光X線像のコントラストと透過X線像のコントラストに大きな差は見られなかった。両方で十分なコントラストが得られるくらい Ca 沈着部分が大きかったためと思われる。



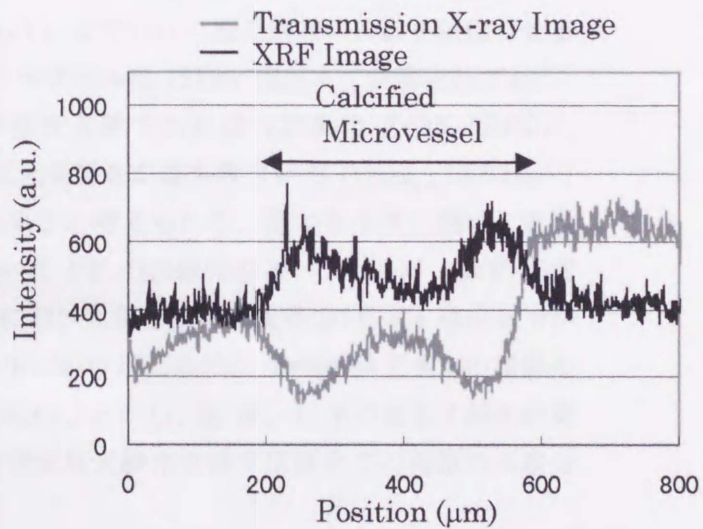
a. 蛍光X線像(露光10分)



b. 像面位置における蛍光X線スペクトル



c. 透過X線像 (CuKa, 露光25分)



d. 蛍光X線像の強度プロファイル(線A-B)と透過像の強度プロファイル(線A'-B')

Fig.5.4.12 石灰化された脳微小血管

## 5.5 結果・考察

結像型蛍光X線顕微鏡を構築し、初めて蛍光X線の結像に成功した。試料の励起にはPFの白色光を用い、標準試料で1分程度、実際的な試料でも10分程度で十分な露光ができた。これはシミュレーションによる計算で得られた強度とほぼ一致している。実験ハッチの自由度の制限により系の散乱角を $140^\circ$ としたため、散乱X線がバックグラウンドとして像に影響を与えているが、それでも同じ結像素子を用いた第4章での透過X線像実験よりも高いコントラストの像が得られた。今回の試料の大きさはピッチが $10\mu\text{m}$ 程度の大きさのものが主であったが、5.2節や5.4節のシミュレーションから、露光時間を1時間程度にすることで大きさ $1\mu\text{m}$ 程度（質量にして金属ならば $1\text{pg}$ 程度）の試料までならば検出が可能であると推察できる。実際に、Fig.5.3.2.cに示したCrの厚さ $50\text{nm}$ 蒸着パターンの蛍光X線像では、像面のCCD1ピクセルあたりのCrの質量は約 $0.5\text{pg}$ に相当し、露光30分でシリコン基盤に対し十分なコントラストで像が得られている。散乱角を $90^\circ$ にしたり、蒸着パターンのような平面試料であれば、斜入射角で励起X線を入射させて基盤からの散乱を軽減させることによって、更に検出下限は小さくなるはずである。また、今回のシミュレーションでは議論しなかったが、結像素子の空間分解能が約 $10\mu\text{m}$ で、これはCCDの物面に換算したピクセルサイズよりも大きい。素子の改良により分解能をCCDの物面上のピクセルサイズ程度にすることができれば、独立した微小物体からの像の信号が数ピクセル以上にボケることなく、1ピクセル内に収束するので更に信号強度は向上するものと考えられる。

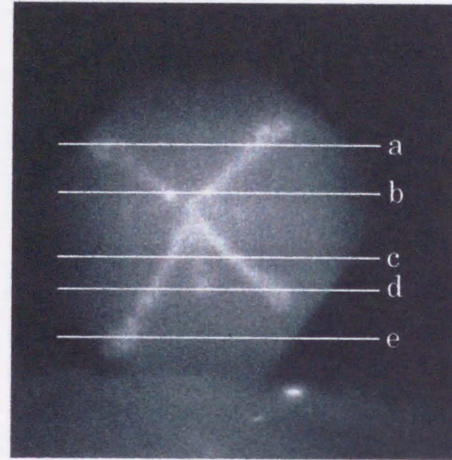
全反射型であるWolterミラーの利点の1つである色収差が無いという特徴を生かして、像面に $\text{CaK}\alpha$  ( $3.69\text{keV}$ ) から $\text{CuK}\alpha$  ( $8.04\text{keV}$ ) までの広い波長範囲のX線を結像させることができた。ダイヤモンドの散乱X線像のスペクトルは $12\text{keV}$ 程度まで計測されており、故に高エネルギー側の蛍光X線は、K系の蛍光X線であれば元素番号 $Z=35$  ( $\text{BrK}\alpha$ ;  $11.90\text{keV}$ )程度まで、L系の蛍光X線であれば元素番号が最も大きいU ( $\text{UL}\alpha_1$ ;  $13.61\text{keV}$ )あたりまで元素の分布を結像できることが出来ると考えられる。低エネルギー側は、蛍光収率が小さくなることや、励起X線として用いたPFの白色光のスペクトルが $4\text{keV}$ 程度までしか得られないことから、試料を大気中においた場合は元素番号20のCa程度までが限度であると考えられる。しかし試料を真空中におけば基本的に $Z=20$ 以下全ての種類のK系蛍光X線も観察できるはずである。これらのことから、K系、L系の蛍光X線を計測することにより、全反射光学系を用いた結像型蛍光X線光学系ではほぼ全ての種類の元素分布を観察できると考えられる。

Pt平面ミラーを用いた試料の選択励起は、 $1\text{keV}$ 程度のエネルギー分解能を得たが、元素分析を行うためにはもっと高いエネルギー分解能が必要である。斜入射臨界角付近の反射率の立ち上がりの、吸収による影響がPtよりも小さい（立ち上がり鋭い） $\text{SiO}_2$ の平板ミラーを用いても同様の実験を試みたが、元素の分離はPtミラーよりも難しかった。斜入射臨界角が小さいために直接光と反射光の間隔が十分にとれず、試料に直接光やその

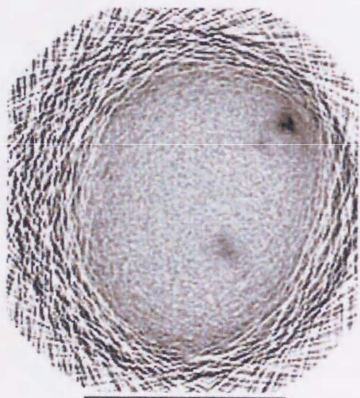
散乱も同時に照射させてしまっていたためと考えられる。一般に、斜入射臨界角の吸収による影響が小さい反射面ほど斜入射臨界角が小さくなってしまうため、元素分析にこの方法を用いるのはあまり好ましくない方法であるといえる。励起X線の分光は、結晶分光器や多層膜で行い、その高次反射を全反射ミラーでカットする、という方法が最も適切な方法であると考えられる。これを行うには、第3世代放射光などPFより更に桁違いに強度の大きいX線源を使用することが必要となる。実際にSPring-8においてSi結晶分光器を用い、エネルギー分解能数eV程度で元素分布を調べられる蛍光X線顕微鏡光学系を開発中であり、現在幾つかの結果が得られるようになってきている段階にある。

一方、CCDのフォトンカウンティングを利用した元素分析法では、エネルギー分解能320eVが得られ、原子番号が隣り合う元素同士の分離にも成功した。しかし、フォトンカウンティング条件下では像が縦にブレたような像しか得られず、蛍光X線のエネルギー毎に区別した蛍光X線像を示すまでには至らなかった。原因は、CCDの素子が露光状態のときだけでなく、信号を画像処理に送信する間も外部からの信号に対して有感であるためであることが分かっており、この問題は、X線シャッターを露光時間に同期できるように設置することでクリアできるものと考えられる。また、フォトンカウンティング条件下では、必然的に像信号として十分な統計量が得られず、故に鮮明な蛍光X線像は得られない。この問題を解決するためには、露光→シングルイベント摘出処理という一連の作業を多数回繰り返して積算する必要がある。最終的には、CCDの各ピクセルにマルチチャンネルアナライザを設置するのが理想的である。

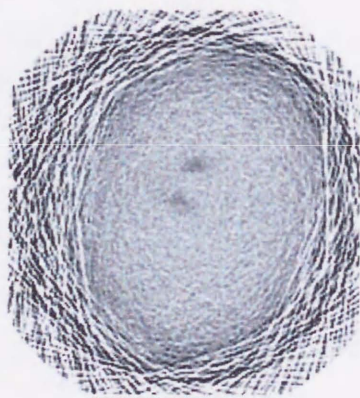
結像型蛍光X線顕微鏡を用いて、人工ダイヤモンド中の金属包有物Fe、Co、Niの分布を観察することができた。特徴的な分布を示しているものの、Fe、Coに比べてNiは比較的全体に渡って分布しているようである。また、散乱角を $140^\circ$ としていたので、カーボンからの散乱も結像することができた。人工ダイヤモンドのように立体的な分布を持つ試料に対しては、Fig.5.4.10に示したように試料をあらゆる角度で観察する必要があり、そうするとトモグラフィ的な手法でこれを撮像するのが望ましい。実際に3.6度間隔で100投影撮った蛍光X線像から人工ダイヤモンドの断層像を再構成した。それによって得た人工ダイヤモンドの5箇所断層像をFig.5.5.1.a-eに示す。再構成はフィルター逆投影(filtered back projection, FBP)法で行い、拡大投影法に用いられる手法をそのまま用いた[6]。中心に楕円形に近い形で見られる灰色の部分がカーボンに相当する部分で、その中に数個見られる黒い部分が金属包有物に相当する部分である。金属包有物が結晶内で立体的に分布しているのが確認できる。しかしアーティファクトの影響が大きく、像の鮮明さは非常に悪い。境界もぼやけているが、これは空間分解能が悪いことと、Wolterミラーの焦点深度や視野の大きさが試料の大きさをカバーしきれていないためであると考えられる。また、結像光学系を拡大投影系で近似していることや、蛍光X線強度分布をそのまま透過像と同じような計算処理を行ったことにより、再構成の正確さに欠けている。これらの断層像は物理的意味合いを持つ情報を持っていないが、適切な投影法と再構成法を施すこと



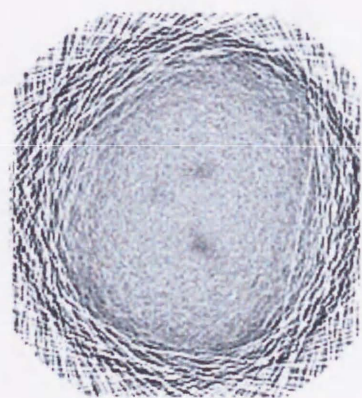
蛍光X線像



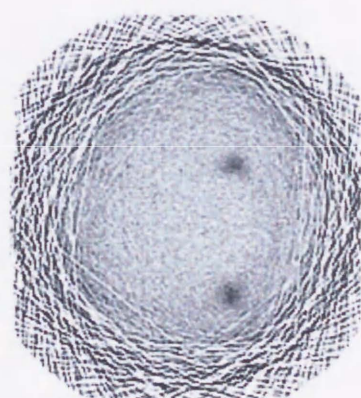
a. 断層像a



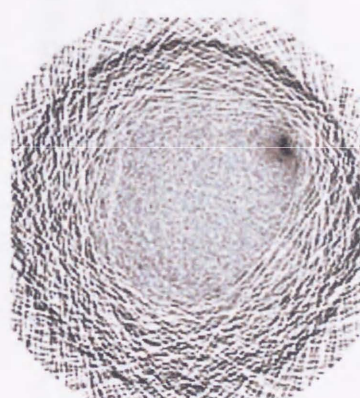
b. 断層像b



c. 断層像c



d. 断層像d



e. 断層像e

Fig.5.5.1 人口ダイヤモンドの蛍光X線断層像

により、3次元的な元素分布をマッピングできるはずであり、その意味でこの蛍光X線トモグラフィ法は今後更なる開発が必要な方法であるといえる。

Fahr 病患者の石灰化した脳内微小血管からは、Ca 分布の蛍光X線像を得ることにより、石灰化の起こる部位の好発性を確かめることに成功した。このような医療イメージングや生体試料に適用するためには、今後は更に低エネルギー側のX線の感度を向上させることによって、より軽元素の分布を調べられるようにする必要がある。

References

- [1] James A. Ibers and Walter C. Hamilton: "International Tables for X-ray Crystallography vol. IV", International Union of Crystallography, pp71-101 (1974).
- [2] 日本電球工業 (株) 製品カタログ No.20, p161 (1986).
- [3] 菊田惺志: "X線回折・散乱技術 上", 東京大学出版会, p223 (1992).
- [4] M. Wakatsuki: Materials Science of the Earth's Interior, I. Sunagawa eds., Terra Scientific Publishing Company, 351-374 (1984).
- [5] HONDA E, AOKI M, BUNNO M and ITO A: Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco, n° spécial 14, 1 (1994).
- [6] 斎藤大二郎: 筑波大学修士論文 (1997).



## 第6章 結論

本研究は、Wolter ミラーを用いたX線結像光学系による微小領域蛍光X線分析を目的として行われた。

この光学系の空間分解能に最も大きな影響を与えるのが Wolter ミラーの性能である。そこで、マイクロビーム光学系、または結像型光学系を構築して Wolter ミラーの評価を行った。その結果、鏡面の加工誤差が光学特性に大きく影響しており、特に子午面方向に影響が大きく、主に鏡面上の空間周波数約  $1\text{mm}^{-1}$  のうねりによる影響であることが分かった。一方球欠面方向はほぼ理想的な光学特性を示し、半値幅  $1\mu\text{m}$  の空間分解能が得られた。全開口で得られる像の空間分解能は、約  $10\mu\text{m}$  であった。

放射光を励起X線として用いた結像型蛍光X線顕微鏡光学系を高エネルギー加速器研究機構放射光施設に構築し、初めて蛍光X線の結像に成功した。露光時間は標準試料で1分程度、人工ダイヤモンドなど実際の試料では10分程度で、これはほぼ計算による見積もりと一致していた。また、Crの蒸着パターンを試料に用いた実験から、約1pg程度のものまで検出できていることが分かった。

この光学系を用いた様々なエネルギー分析法を試み、CCDのフォトンカウンティングを利用した方法により、 $320\text{eV}$ のエネルギー分解能を得、原子番号の隣り合う元素同士の分離に成功した。

人工ダイヤモンド、石灰化した脳微小血管などの蛍光X線像の撮像を試みた。蛍光X線像により人工ダイヤモンド中の金属包有物分布を調べることができた。石灰化した脳微小血管からは、Caの蛍光X線分布を調べることに成功した。

謝辞

本研究の指導教官である青木貞雄教授には、卒業研究以来 6 年間にわたり研究全般について御指導、御助言を頂きました。

高エネルギー加速器研究機構測定器系安藤正海教授をはじめとする元 MR 超高輝度放射光推進委員会の方々には PF や MR 放射光における実験の際、有形無形の多大なご協力、適切な御助言を頂きました。

(株)ニコンの吉富靖氏、品田邦典氏には、実験に使用した Wolter ミラーの製作とその形状データの計測を依頼しました。筑波大学物質工学系若槻雅男名誉教授には、人工ダイヤモンドの試料を提供して頂き、試料の観察について様々な御助言・ご説明を頂きました。元東京大学医学部本田英輔博士には、Fahr 病患者の脳切片試料を提供して頂き、試料の観察について様々な御助言・ご説明を頂きました。

渡辺紀夫助手、青田達也助手には実験に際して様々な御助言を頂きました。また、山本公威君、高野秀和君をはじめとする青木研究室の皆さんには、研究に関して相談に乗って頂いたり、昼夜を問わず実験の手伝いをして頂いたりしました。

以上の方々には、この場を借りて深く感謝を申し上げます。

最後に、筆者の大学院進学を理解して頂き、大学院生活をあらゆる面から援助して頂いた両親に深く感謝を申し上げます。

1999 年 3 月 竹内晃久



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

