

放射光を用いた様々な X 線顕微鏡の比較調査と その利用研究の促進

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 教授 高橋 嘉夫

【調査研究の目的】

X 線を用いた顕微鏡 (X 線顕微鏡; X-ray microscopy (XM)) は、(i) 試料に含まれる元素の分布を感度よく測定できる、(ii) X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) スペクトルを利用することで元素の化学状態が分かる、(iii) 真空状態を必要としない場合が多く、多様な試料に適用できる、などの特徴を持ち、極めて多くの応用研究がある。X 線顕微鏡には様々な種類があるが、利用する X 線の特性がその性能を大きく支配するため、シンクロトロン加速器から得られる高輝度な放射光を X 線源として用いた分析が主に行われる。このような X 線顕微鏡は、実際にはエネルギー範囲や検出方法などの違いによって多くの種類が存在する。このうち、主に元素の化学状態を調べることで環境試料や生物試料中の元素の循環・分布や化学素過程を追跡する手法は、共同利用施設として一般の研究者に公開されているものに限っても多くの種類がある。特に近年、我々のグループも含めて走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy) の利用が国内でも盛んになりつつあり、多彩な X 線顕微鏡が利用可能な状況になってきた。

このような中で、最先端の研究資源である一方、共用の分析装置である X 線顕微鏡を有効に利用するため、それぞれの手法の違いを生かした応用研究を展開することが今後重要となる。我々は、以下のいくつかの放射光施設の様々なビームラインで多様な X 線顕微鏡の利用を進めており、日本で放射光を応用した科学 (特に環境化学、地球化学) をリードする代表的な研究グループである。

以上のような背景から、本調査では、これまでの我々の実績 (英語査読付き論文数 180 編以上、被引用数 3700 件以上) を背景にして、今後我々が率先して利用を進めている各放射光ビームラインでの研究を基に、環境科学・地球惑星科学・生物科学試料などへの応用を目指した X 線顕微鏡にとって重要な特性を議論する。そして、その成果を総説論文 (日本分析化学会「ぶんせき」に印刷予定) や HP において報告し、放射光を用いた様々な X 線顕微鏡の比較検討とそれに基づく X 線顕微鏡利用の将来展望を明示すると共に、放射光の経験が浅い研究者にこれら最先端の技術を紹介し、その利用を促すことで、放射光施設を最大限に活用する方策を探ることを本調査の目的とする。

【調査内容の報告】

(1) 応用的科学への適用を想定した X 線顕微鏡の原理

一言で X 線顕微鏡といっても、放射光源 X 線を用いた X 線顕微鏡には、その原理に応じて非常に多くの種類がある。本研究では、実際的に環境科学・地球惑星科学・生物科学試料などへの応用の可能性が高い手法を中心に検討した。まず測定原理に応じた X 線顕微鏡の例を表 1 に示した。これ以外にも、X 線回折イメージングなどの種々の手法があるが、これらは放射光科学になじみのない研究者が応用的な分野へ実質的に適用する段階には至っていないため、ここでは対象としない。以下では、表 1 に示した手法の特徴について簡単に議論する。

(i) 微小サイズ化した X 線を利用した手法

環境科学・地球惑星科学・生物科学試料への実質的な適用を考える場合、最も汎用的に利用されているのは、マイクロビーム化した X 線を利用した手法、特に蛍光 X 線 (X-ray fluorescence; XRF) を用いたマッピングと X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure;

XAFS) の利用である。これらの手法はマイクロ XRF-XAFS 法と呼ばれ、殆どの放射光施設で利用可能な手法となっている。

一方で、より直感的で直接的な手法は、X 線の透過力の高さを利用し、その吸収率を検出する手法である(例: レントゲン診断)。しかし、通常の硬 X 線(エネルギーの高い X 線、通常 5 keV 以上を想定)を X 線顕微鏡として用いた場合、微量な元素に対して吸収法を利用しても、X 線の透過率が高く吸収率に差がでないため、元素の分布状態を得ること通常困難である。X 線顕微鏡では、試料を薄片・薄膜化して、二次元的な分布をみる場合が殆どであり、このような場合、試料は目的の空間分解能に相当する厚み程度に整形する必要がある。これは、X 線の透過力が高いため、試料が厚い場合に、X 線ビームに垂直な深さ方向全体の吸収が信号の中に含まれてしまうためである。例えば、1 μm 程度の X 線ビームを用いて試料中の 10 ミクロンの組織を観察したい場合で、試料の厚みが 100 μm あると、厚み方向に 10 μm の組織以外の物質が 90 μm 含まれていることになり、みたいものを観察することができないことになる。

以上のことから、吸収法により透過 X 線強度を利用した顕微分光は、特に軟 X 線領域で重要になる。また軟 X 線領域で、フレネルゾーンプレートによる集光で 30 nm 程度のナノサイズのビームを作ることができるので、これらを組み合わせた走査型の X 線顕微鏡である走査型透過 X 線顕微鏡(Scanning Transmission X-ray Microscopy; STXM)が重要な手法となっている。特にこの方法では、炭素の XAFS に現れる吸収ピークが炭素の官能基を反映するため、炭素の官能基マッピングが可能である(Takeichi et al., 2016; 高橋, 2017)。これは STXM 以外では得難い情報であり、STXM の有効性を高める要因となっている。

(ii) 位置選択的な手法を利用した顕微分析

もう 1 つの主要な手法は、CCD に代表される位置選択的な検出器を使った顕微分析であり、これらは通常、Transmission X-ray Microscopy (TXM) と呼ばれる。この場合、試料を走査する必要がなく、極めて短時間にイメージが得られる。またエネルギーを掃引すれば、各位置の XAFS が得られる。

さらに同様の手法で 3 次元の像を得る X 線 μCT が近年盛んに利用されている。これは、試料として微細な粒子や円柱状のサンプルを使い、X 線と垂直な方法で試料を回転させ、様々な角度での吸収像を測定し、それらから 3 次元の再構成像を計算により得るという手法である。エネルギーを変化させて測定すれば、特定の部位の吸収スペクトルを得ることができる。

(2) 国内の様々なビームラインでの X 線顕微鏡の特徴

次に筆者が実際に利用したことがある実際のビームラインの特徴をまとめてみる。表 2 は、主に Photon Factory (PF、つくば市) および SPring-8 (兵庫県佐用町) で稼働している X 線顕微鏡の特徴をまとめている。加えて、UVSOR (分子科学研究所、岡崎市) で稼働している STXM (ビームライン: BL-4U)、

表1. X線を光源として用いるX線顕微鏡の主な種類

手法	検出方法	走査型/ 結像型	空間分解能の由来	空間分解能 (μm)	X線吸収スペクトルの利用	補足(拡張性など)
マイクロXRF-XAFS法 (XRF Micr-X-ray fluorescence-XAFS)	蛍光X線	走査型	主にK-Bミラーによる微小ビームの作成と試料走査	0.1-10	特定の部位で測定可能	XRDと併用可能
TXM法 (Transmission X-ray Microscopy)	透過X線	結像型	空間分解能のある検出器 (CCD); 光素子は必ずしも必要ではないが、その利用により高空間分解能が得られる。	0.01	エネルギーを変えて測定することで、各部位の吸収スペクトルが得られる。	測定時間が短く、照射X線による試料へのダメージが小さい。
STXM法 (Scanning Transmission X-ray Microscopy)	透過X線	走査型	主に5 keV以下の軟X線領域で使用。フレネルゾーンプレートによる高い空間分解能	0.03	特定の部位で測定可能	エネルギーを変えて得た吸収コントラスト像から各部位のスペクトルを得る。その際、画像のズレの補正を行うことで、質の高いスペクトルが得られる。
PEEM法 (Photo emission electron microscope)	光電子	結像型	結像レンズによる拡大と空間分解能のある検出器	0.01	エネルギーを変えて測定することで、各部位の吸収スペクトルが得られる。	非導電性の物質への適用は困難。表面敏感なので、変質層がある場合、その影響を除く必要がある。
μ X線CT (Micro X-ray computed tomography)	透過X線	(i) 投影型 (ii) 結像型	(i) CCD検出器の分解能 (ii) CCDの分解能と集光用フレネルゾーンプレートの縮小率	(i) 0.2-1 (ii) 0.05	エネルギーを変えて測定することで、3次元的に各部位の吸収スペクトルが得られる。	多数取得した画像データの再構成が必要で、扱うデータ量が大きい

Advanced Light Source (ALS、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory, バークレー) で稼働している μ -XRF-XAFS (ビームライン: 10.3.2) についても紹介した。

この中で海外のビームラインである ALS 10.3.2 の μ -XRF-XAFS は、このタイプの X 線顕微鏡としては標準的な優れたビームラインである。エネルギー範囲はリンの K 吸収端 (2.1 keV) からウランの L3 吸収端 (17.2 keV) までをカバーし、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 程度と適度なビーム径 (=空間分解能) をもち、対象元素が十分な濃度あれば質の高い EXAFS が得られる安定性を備えている。 μ -XRF-XAFS の場合、この安定性の実現には、エネルギー掃引した際の X 線の強度変化が小さいばかりでなく、ビーム位置が一定であることが必要であり、高度な技術が要請される。さらに μ -XRF-XAFS の場合、得られた元素マッピングを解析した上で XAFS 分析などの次の分析に速やかに移るために、得られたデータを即座に解析する必要がある。そのため、ビームラインに付属の解析ソフトの優劣が、測定全体の質を決めることになる。その点で、ALS10.3.2 は、解析ソフトに多くの工夫を凝らしている点で特筆される。例えば、ビームのずれの補正、吸収端前後のマップの差を速やかに得るソフト、EXAFS 解析ソフトとの連携、などである。また XRD や電子収量 XAFS 法なども常時分析可能で、貴重な情報を与える。但し、ALS 10.3.2 は bending magnet を用いた放射光源であり、X 線強度は必ずしも強くないため、超微量な元素の分析は困難である。その点を除けば、ALS 10.3.2 はバランスのとれたビームラインであり、国内の関連装置を開発する場合に参考にすべき装置である。

次に国内の関連ビームラインについて述べる。Photon Factory の BL-4A は、国内で最も早くから稼働している μ -XRF-XAFS のビームラインであり、実験的な自由度が大きく、歴史的に多くのユーザーが実験を行った。X 線源が bending Magnet を利用しているため、光強度が小さいという欠点があるものの、適度なビーム径 ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$)、ニーズの高いエネルギー範囲 (5.5-15 keV)、高い操作性 (初心者でも自分で操作できる) などにより、多くのユーザーを獲得している。しかし、操作性が高い分、解析ソフトなどもシンプルなものであり、高度な解析をするにはユーザー側で工夫をする必要がある。また EXAFS までの測定は通常困難であり、イオンチャンバーの設定 (チャンバーガス) や K-B ミラーの配置 (10 チャンバーの上流側に配置するとデータの質がよくなる) などで工夫を要する点は多い。

同じ Photon Factory で最近開発された装置が BL-15A であり、ビームライン担当者の努力で進境著しい装置である。このビームラインは、ALS 10.3.2 とほぼ同様のエネルギー範囲をカバーし、強度の高い X 線を供給するアンジュレータビームラインであるため、より微量なものまで検出可能と期待される。ビーム位置を補正する機構を導入しており、これらが機能すれば質の高い EXAFS を測定することも今後可能になるであろう。XRD も

表2. 主に国内で稼働している X 線顕微鏡の比較。

ビームライン	Type	Energy Range (keV)	Flux (photons/sec/spot)	空間分解能 H-V (μm)	XAFS の質	操作性	サポート体制	拡張性
PF BL-4A (Bend.; K-B使用)	μ -XRF-XAFS	6-15	10^8	5×4	○	◎	○	-
PF BL-4A (Bend.; Polycapillary)	μ -XRF-XAFS	6-17	10^{10}	30×30	○	◎	○	-
PF BL-15A (Und.)	μ -XRF-XAFS	2.1-15	3.5×10^{11}	20×20	○	○	◎	XRD
SP8 BL37XU (Und.; 第3ハッチ)	μ -XRF-XAFS	7-15	10^{11}	0.5×0.3	○	○	○	XRD
	μ -XRF-XAFS	7-15	10^9	0.1×0.1	○	○	○	XRD
	X線 μ CT	5-15	10^9	0.1×0.1	○	○	○	XRD
SP8 BL37XU (Und.; 第1ハッチ)	μ -XRF-XAFS	17-37	10^{10}	0.9×0.9	○	○	○	XRD
SP8 BL05SS (Out-vac. und.)	μ -XRF-XAFS	5-38	(3.5×10^{11})	1×1	○	○	○	-
SP8 BL27SU (Und.)	μ -XRF-XAFS	2.1-3.3	10^{11}	15×15	○	○	◎	-
PF BL-13A	STXM	0.2-1.5	10^7	0.03×0.03	○	○	◎	-
UVSOR BL-4U	STXM	0.1-0.7	10^7	0.03×0.03	○	○	◎	-
ALS 10.3.2	μ -XRF-XAFS	2.1-17	10^9	3×3	◎	○	◎	XRD 電子収量 XAFS

標準装備しており、その操作も容易である。また Image-J に対応したファイル形式とすることで、多様な解析が可能になるよう工夫されている。これらのことから、日本では初めて ALS 10.3.2 に類似の性能を備えたビームラインになりつつある。ビーム径が $15 \times 20 \mu\text{m}^2$ と大きいため、この問題が解消されれば、世界レベルの $\mu\text{-XRF-XAFS}$ ビームラインに発展する potential を備えている。

SPring-8 では、BL37XU が最も代表的な $\mu\text{-XRF-XAFS}$ ビームラインである。SPring-8 では他にも $\mu\text{-XRF-XAFS}$ ビームラインが多数あり（例：BL39XU、BL36XU）、主に応用する分野に応じた運用を進めている。この3つのビームラインは、いずれもアンジュレータを用いたセミマイクロビームを特徴としており、いずれも 0.1 ミクロン程度の空間分解能と高い光強度を有する世界最高クラスの X 線ビームが利用できるが、個々の特徴はそれぞれのビームラインを担当する研究者に依存している。このうち BL37XU では、K-B ミラーの特性が利用可能なエネルギー領域を決めるため、高エネルギー側と低エネルギー側の実験をそれぞれ第 1 ハッチと第 3 ハッチで行うように設定されている。そのエネルギー範囲は、それぞれ公称 20-37 keV と 7-15 keV であり、利用できないエネルギー範囲（15-20 keV）が存在していたが、K-B ミラーの調整法の改善により、後者では 7-20 keV のエネルギー領域を対象にできるようになってきている。

また SPring-8 では、BL05XU が新たに $\mu\text{-XRF-XAFS}$ ビームラインとして共用開始となっている。このビームラインは、ビーム系は 1 ミクロン程度であるが、5-37 keV の非常に広いエネルギー範囲の X 線の利用が可能である。このことは、地球・環境科学研究においては、例えば Sb や Te などの金属資源（レアメタル）研究や有害元素研究で注目されている微量元素のホスト相（多くの場合、鉄を含む）を調べる上で、これらの元素全ての K 吸収端を対象にできる点で重要である。

STXM のビームラインは、2012 年以降、国内の 3 機関（分子科学研究所、SPring-8、Photon Factory）で利用が可能となった。このうち SPring-8 の BL25SU で STXM が強力に推進されているが、その用途を主に磁性材料に限っており、現在のところ環境科学・地球惑星科学・生物科学試料への利用はなされていない。分子科学研究所 UVSOR の BL4U では、Bruker 社製の STXM を導入し、その応用を幅広く展開している。この方法は、初心者が操作するのは困難であるため、専属の技官が支援スタッフとして常駐し、測定をサポートしている。利用できるエネルギーは 100-700 eV であり、主に炭素、酸素、窒素への利用が進められている。Photon Factory では、自作の Compact STXM を開発し、BL-13A へ接続され、200-1600 eV のエネルギー範囲で利用されている。これらはエネルギー範囲を除けば、ほぼ同等の性能を有している。UVSOR では、様々な試料へ対応するための工夫により、多分野への応用が進められており、今後の方向性を示す取り組みとして注目される。

【まとめ】

以上から、応用研究を展開する上で重要な X 線顕微鏡の特徴を以下にまとめた。

- (1) 1 ミクロン程度のビーム径がよい。それより小さくても、数十ミクロン程度の厚みのある試料で蛍光 X 線検出をする場合には、像はぼける。より薄い試料の場合には、十分な蛍光 X 線強度がでない可能性がある。
- (2) エネルギー範囲は、K-B ミラーの反射率などの条件が許せば、2 keV から 40 keV まで対応できると、他の追随を許さないビームラインになるだろう。
- (3) 質の高い EXAFS が測定できることは重要である。そのためには、エネルギースキャン時にビームが動かないことが重要である。
- (4) 操作性やデータ解析の迅速性・容易性は、 $\mu\text{-XRF-XAFS}$ においては極めて重要。
- (5) XRD や電子収量 XAFS 法などが利用できる拡張性も重要である。