

SPring-8 分析 BL における顕微 X 線分光

早川 慎二郎 (広島大学大学院工学研究科)

1. はじめに

我々は SPring-8 からの高輝度アンジュレーター光と非球面全反射ミラーの組み合わせによりエネルギー可変な X 線マイクロビームを実現した[1]。この X 線マイクロビームをプローブとする X 線分光顕微鏡を開発し、微量元素まで対象とする微小領域での X 線分析・分光を実現した[1,2]。本講演では分光分析 BL (BL37XU) に設置された X 線分光顕微鏡の概要とその応用について紹介し、将来的な展望についても考えてみたい。

2. X 線分光顕微鏡

分光分析 BL (BL37XU) は SPring-8 標準型のアンジュレーター、水冷のピンポスト 2 結晶モノクロメーター、高次光除去用平板ダブルミラーからなる A ブランチとエネルギー固定の高エネルギー X 線 (75keV または 125keV) 用モノクロメーターからなる B ブランチから構成されている[3]。ハッチ内には X 線分光顕微鏡以外にも、多目的回折計 (蛍光 X 線ホログラフィー装置)、高エネルギー蛍光 X 線分析装置などが設置されており、蛍光 X 線分析・分光を中心に様々な測定を行う事ができる。

1 μm 径以下のエネルギー可変な X 線マイクロビームの実現を目標として KB ミラーの設計を行った。1.8 keV までの領域でエネルギー可変とするために Rh コートしたミラーを 4mrad の視射角で使用した。ミラーの傾斜誤差を 5 μrad と想定し、ビーム広がり を 1 μm 以内に抑えるミラー集光点間の距離を採用した。ミラーの開口は 150 μm 程度と小さいが、高輝度な SPring-8 のアンジュレーター光を光源とする事で 2 μm ~ 4 μm 径程度のビームサイズに 1×10^{10} 個/s (10keV) 以上のビーム強度を実現している。

図 1 には X 線分光顕微鏡の写真を示す。KB ミラーと試料走査系を真空チャンバー内に設置することで Si 程度までの軽元素について蛍光 X 線測定を実現した。集光されたビームスポット周辺に僅かに存在するバックグラウンド X 線を打ち切るために KB ミラーと試料の間の僅かな空間にしぼりを導入した。蛍光 X 線の検出にはシリコンドリフト検出器 (SDD) を用い 10 万 cps 程度までの計数率に対応している。蛍光 X 線微量分析では 1fg 以下の検出下限 (10keV 励起、Ni 薄膜) が得られており、波長分散型蛍光 X 線分光系による高分解能蛍光 X 線分光、X 線吸収端微細構造 (XAFS、x-ray absorption fine structure) 測定も可能である。

実際の測定では試料の位置決めが重要であるが、試料ホルダーには取り付け再現性に優れたキネマティカルマウントを採用した。試料観察用の光学顕微鏡にも X 線分光顕微鏡と同様な XYZ 自動ステージを採用し、あらかじめ標準試料を用いて 2 つの試料ステージを校正することによりオフラインで観察した部位に 50 μm 以内の精度でビームを照射する事が可能となった。

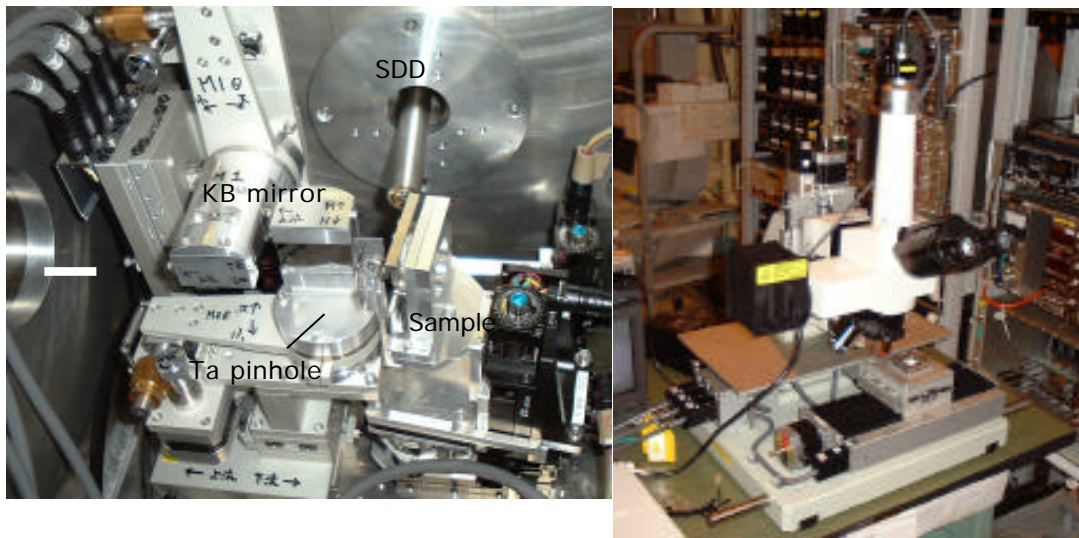


図2 左) X線分光顕微鏡、右) 試料位置決め装置

3. X線分光顕微鏡の応用

3.1 高圧合成ダイヤモンド中の不純物解析

高圧合成ダイヤモンドへ合成時に利用される金属触媒元素が固溶される現象について長期間の研究を継続しているが、開発した X 線分光顕微鏡により μm レベルの空間分解能で数 10 ppm レベルの微量 Ni についてのマイクロ EXAFS 測定を実現した。得られた結果に対して現在理論計算ソフト (FEFF8) を用いて固溶サイトの検討を進めている。

3.2 エアロゾル 1 粒子の微量元素分析、XAFS 測定 [2]

X 線分光顕微鏡により fg レベルの微量元素分析が実現した。従来は粒子径で分類した試料について平均的な元素組成を用いて議論が進められてきたが、 μm オーダーのエアロゾル 1 粒子に ppm レベルで含まれる微量元素が実現し、個別粒子についての元素組成情報を得る事が可能となった。図 2 にニュークリポアフィルター上に捕集された黄砂粒子について得られた蛍光 X 線イメージングの結果 (Fe) を示す。イメージングの結果から個別の黄砂粒子の座標を求め、蛍光 X 線分析を行った結果を図 3 に示す。スペクトルから求められた粒子 a) についての Ca, Ti, Mn, Ni の含有量は 220, 120, 110, 17 fg であり、粒子 b) については同様に 470, 100, 30, 3 fg である。このように個別粒子中に fg レベルで含まれる微量元素の定量分性が実現しており、得られた微量元素プロファイルについて多変量解析を応用し、発生源や輸送過程についての情報を得る事を最終目的としている。多数のエアロゾル粒子についてのデータを取得するために、主成分元素での高速イメージング、粒子座標抽出、自動 XRF 測定を行うソフトの開発なども進めている。

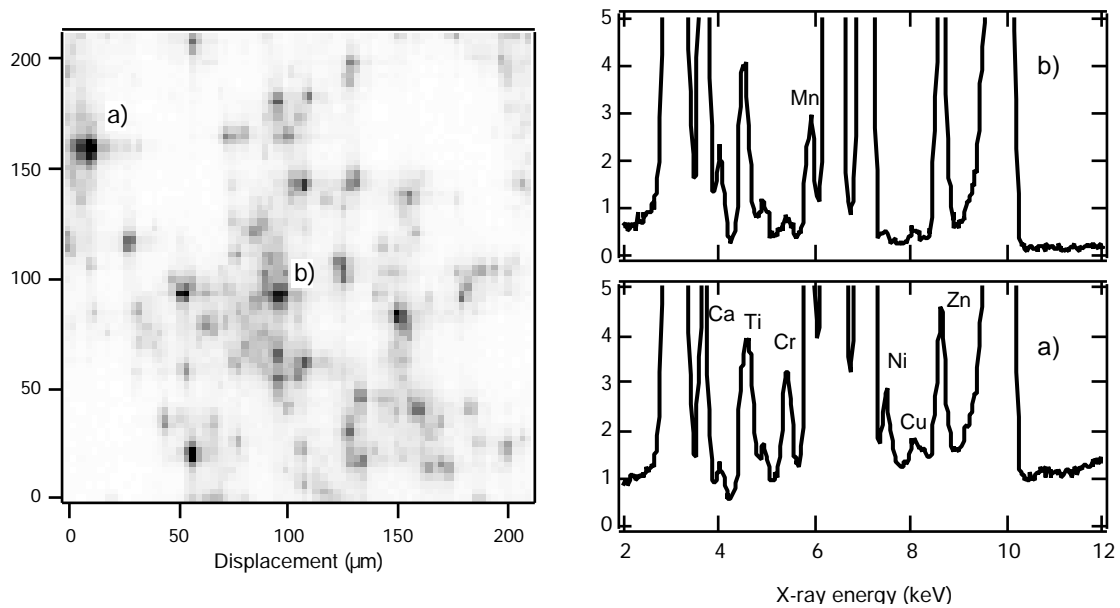


図 2 (左) 黄砂粒子の蛍光 X 線イメージング

図 4 (右) 個別黄砂粒子について得られた蛍光 X 線スペクトル

3.3 腎組織へ蓄積した有害金属のイメージングと状態分析

生体組織中の有害金属の蓄積は疾病との関係で重要な研究テーマである。従来は分布に関する情報を得るためには染色法が用いられ、定量分析を行うためには別途切り出した組織の破壊分析が行われてきた。Hg のように有効な染色手法がない有害元素についても X 線分光顕微鏡を用いる蛍光 X 線イメージングは有効であり、これまでに腎組織への Cd、Hg、Zn などの蓄積を画像化し、元素による組織中での分布挙動の違いに関する知見を得ている。

4 .まとめと展望

1 μm の空間分解能で微量元素の X 線分析・分光を実現するという当初の目的は一応達成されており、装置としての完成度を高めつつある段階である。一方、顕微分光での分光測定データでは得られたデータが解析に耐える品質を持っているかどうかの本質的な問題となる。微小な試料について信頼性の低いデータを元に議論するよりは大きく均質な試料を作成する方が近道という考えも存在している。マイクロビームを用いる XAFS 測定、異方性測定 (CD、LD) などのデータではデータの質はビーム強度ではなく、ビーム強度の変動やそのモニターの精度がからに大きな影響を受ける場合が多く、高輝度光が本当にその利点を発揮するためにはビームの安定性やビーム強度のモニターなど付帯する様々な条件が重要であると考えられる。

一方、光学素子については現在も革新が進んでおり、傾斜誤差が支配的と述べた全反射ミラーについても回折限界で支配される品質を持ったミラーが報告されるようになってきた[4]。この事はより大きな開口のミラーによりアンジュレーター光源からの全放射を 100nm レベルのビームスポットに集める可能性を示唆しており、次世代の光源の光源サイズやエミッタンスを決定する上で大きな影響を

与えると考えられる。

謝辞

分光分析BLはSPRING-8利用サブグループの1つである分析SG[5]が提案母体となりJASRIの協力のもとに建設が実現した。合志陽一前SG代表(東大名誉教授)ら分析SGの関係者、後藤俊治、石川哲也氏らJASRI・理研関係者に感謝する。また、X線分光顕微鏡に関する実験はSPRING-8特定利用課題のビームタイムを利用して進められており、得られた成果は廣川健教授ら広大グループ、鈴木基寛、寺田靖子氏らのJASRI関係者、若槻雅男氏(筑波大学名誉教授)、東野達氏(京都大学)、高川清氏(富山医科薬科大)らとの共同研究の結果である。

参考文献

- 1) S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki and T. Hirokawa, J. Synchrotron Rad. 8, (2001)328
- 2) S. Hayakawa, S. Tohno, K. Takagawa, A. Hamamoto, Y. Nishida, M. Suzuki, Y. Sato, and T. HIROKAWA, Anal Sci. 17s(2001)i115.
- 3) 後藤、竹下、早川、石川、SPRING-8利用者情報、6(2001)193
- 4)石川ら、放射光、15(2002)296.
- 5)分析SG：<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hayakawa/sp8/>