

## 顕微・分析グループ

### 1. BL47XUにおけるMicro-tomography装置の高速・広視野化

BL47XUのmicro-tomography装置（CT装置）は、空間分解能約 $1\mu\text{m}$ 程度を達成しており、軽金属材料やセラミックスなど様々な試料の測定が行われている。最近の研究では、単なるCT撮影を行うにとどまらず、力学的負荷や熱負荷による材料の変化の様子を捉えることも試みられている。すなわち、CT撮影による3次元データに加え、応力や時間のデータも含めた4次元データが必要とされている。また当然の事であるが、「分解能を維持したまま視野を広げて欲しい」という強い要望もある。

これらを解決するために、インターライン型CCDを用いた高精細CCDカメラ（浜松ホトニクス社製、C4880-41S）を導入し、装置開発を行ってきた。2004年度では動作試験と性能チェックを行った。その結果、従来750投影で2時間程度かかっていた測定が、1500投影を30分程度で済むようになった。また、ソフトマテリアルやさらに時間変化の大きな試料を測定する時は若干の画質の悪化を許容すれば、900投影が15分で測定する事も出来る。ここで、従来型よりも、新型の方が試料投影数が多いのは、新型CCDカメラのノイズを打ち消すためである。これにより、画質の劣化を抑制する事が出来た（図1-1参照）。

### 2. BL37XUの現状と高度化

#### 2-1 概要

2004年度のBL37XUは概ね順調にユーザー実験を遂行することができた。8～9月にかけての台風による浸水被害もなく、12月までの短縮運転によるスケジュール変更は、キャンセル1件、日程短縮1件であった。本年度は、高エネルギーX線用全反射ミラーの導入など、実験ステーション関連の高度化が行われた。以下、それらの内容を述べる。

#### 2-2 ビームライン光学系

標準型2結晶モノクロメータの強度安定性に関しては、昨年末に見られた非常に大きな変動（フルビームで $\pm 15\%$ 程度）が見られ、様々な測定、モノクロ環境の見直しを行ったが、その後、変動が再現しないこともあり、主たる原因は不明のままである。実験ハッチ内でスリット開口を $150\mu\text{m}$ 角としたときの強度変動は5%程度となっている。しかし、10%以上のスパイク変動を示すことがあるので、引き続き、強度変動の要因を探っていききたい。同時に、強度変動を安定化するため、MOSTAB設置の検討も行った。フィードバックの種類として、イオンチャンバーの強度によるものと、ビーム位置をモニターして使用するものの2種類を試したが、どちらの場合も変動は1～2%に抑えられ

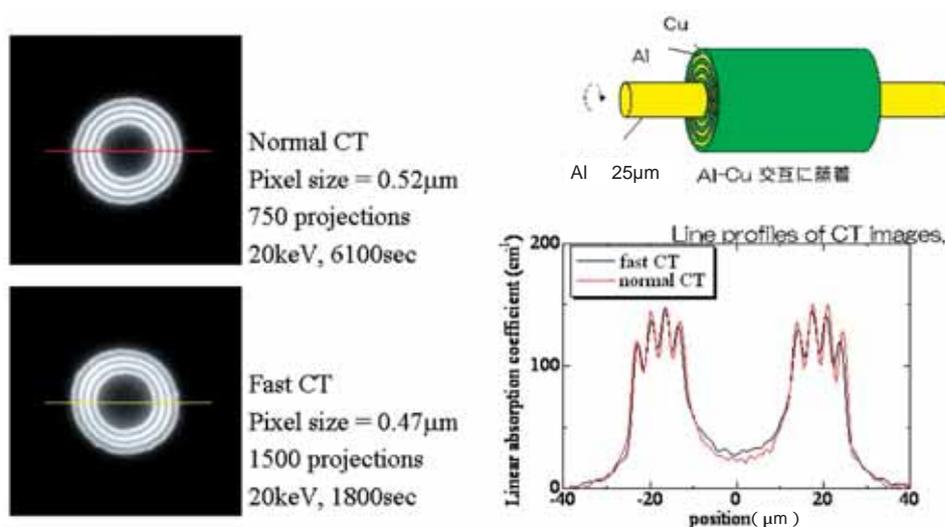


図1-1 BL47XUにおけるMicro-tomography  
Al-Cu多層模型標準試料を使った従来の装置（Normal CT）と高速化した装置（Fast CT）の比較

ることがわかった。ビームラインの性格から、エネルギーずれや光軸ずれが起きないことが望ましいので、BPMタイプのMOSTABの導入を目指して、検討を進めていきたい。

### 2-3 実験ステーション高度化（高エネルギーX線用全反射ミラーによるマイクロビーム）

20keV以上の高エネルギーX線のマイクロビーム応用は、これをプローブとした様々な実験が期待されていたが、光源の問題から実用化が困難であった。第3世代放射光源の登場により、高輝度かつ安定に高エネルギーX線を得ることができるようになったため、ごく最近、我々のグループにおいて多層模型フレネルゾーンプレート（FZP）を用いて82keV：1 $\mu\text{m}^1$ 、100keV：0.5 $\mu\text{m}^2$ という高エネルギーマイクロビームが実現された。

BL37XUでは、高エネルギー領域の集光光学素子として、明るく、かつ、色収差の影響を無視できる全反射ミラーを選択し、100keV程度までのX線を利用して、マイクロビームを形成することを目指した。また、蛍光X線分析への適用例として、Cdを高濃度に蓄積する植物に関する実験を行った。

今回新たに作成したKirkpatrick-Baez（K-B）ミラーは、ベント研磨により非球面形状とした熔融石英状にPtコートをしたもので、全長は100mmである。平均視射角は0.8mrad、焦点距離はそれぞれ250、100mmである。BL37XUへの設置に先立ち、ミラー自身の性能を評価するため、中尺ビームラインであるBL20XUで集光評価を行った。実験条件は、FE Slit=0.1 $\times$ 0.1mm、仮想光源としてモノクロ直下に100 $\mu\text{m}$ スリットを配置した。ミラー直前のスリットは8 $\mu\text{m}$ （V） $\times$ 5 $\mu\text{m}$ （H）とした。仮想光源～ミラー距

離は約200mである。Ta製のナイフエッジを用いて集光サイズの評価を、30～100keVの範囲で行った。その結果の一例を図2-1に示す。非常に浅い視射角であっても、100keVまでのX線エネルギーで、サブマイクロレベルのビームサイズが得られる全反射ミラーであることがわかった。

このミラーをナノテクノロジー総合支援の一環として、BL37XUでの実験に供した（図2-2）。ここでは、FE Slit=0.2 $\times$ 0.2mm、光源～ミラー距離約53mの条件において、1.5 $\mu\text{m}$ （V） $\times$ 1.3 $\mu\text{m}$ （H）というビームサイズが得られた。37keVにおける集光ビームのフラックスは10<sup>8</sup>～10<sup>9</sup>phs/sであった。応用例として、Cd蓄積植物の分析結果を示す。図2-3は、葉の表面に点在しているトライコームと呼ばれる毛状の器官のイメージングであり、X線エネルギー：37keV、1.5 $\mu\text{m}$ /pixel、0.1sec/pixelの条件で測定したものである。トライコームは顕微鏡下で葉からメスで切り取り、



図2-2 K-Bミラーを用いた試料測定の様子

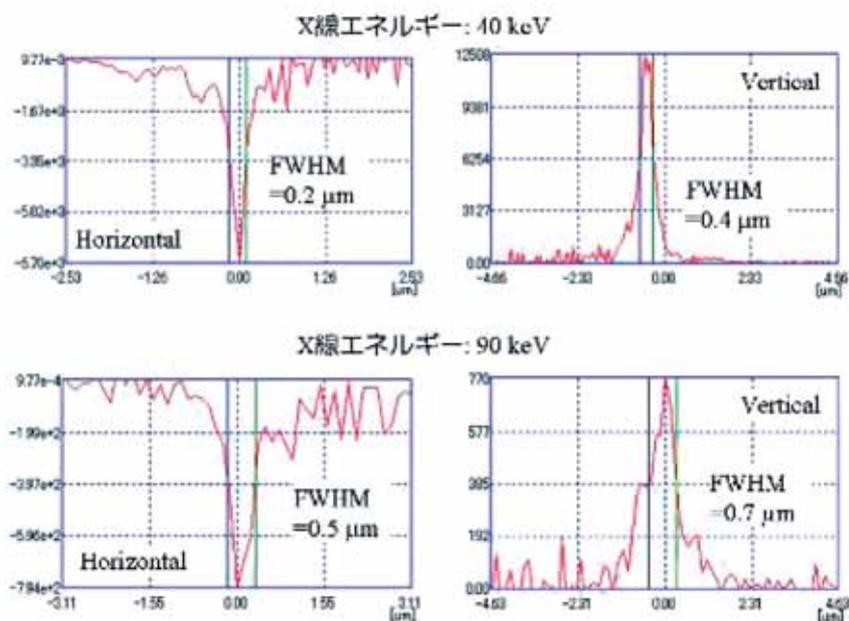


図2-1 ナイフエッジスキャンによる集光サイズ評価

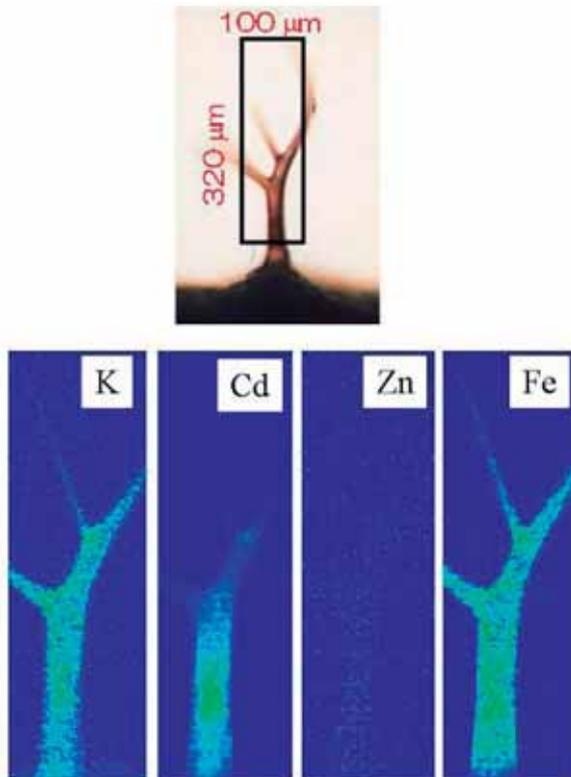


図2-3 トライコームのイメージング結果

分析に供した。光学顕微鏡像から、トライコームは二節からなる器官と思われるが、K、Feといった必須元素がトライコーム全体に分布しているのに対して、根元付近の節でCdの偏在が認められた。図2-4にCd K端のm-XANESを示す。トライコーム、茎、葉脈の各機関において、1 $\mu$ mレベルで重金属元素の分布が明らかになると共に、化学状態に関する知見も得ることが可能であることを示すことができた。

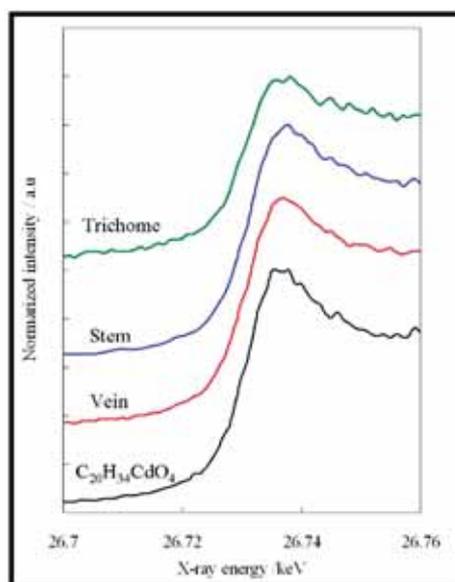


図2-4 トライコーム・茎・葉脈のCd K端m-XANES

高エネルギーX線領域でのマイクロビームは、現在のところ、我々のグループのみでしか達成されていないので、BL37XUとしても、ビームラインの特徴の一つとして、今後も実験に取り組んでいきたい。

## 参考文献

- [1] M. Awaji, Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, N. Kamijo, M. Yasumoto, Y. Terada and S. Tamura : Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 4948.  
 [2] N. Kamijo, Y. Suzuki, H. Takano, S. Tamura, M. Yasumoto, A. Takeuchi and M. Awaji : Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 5101.

## 3. BL20XUとBL47XUにおけるマイクロ回折技術のR&amp;D

タンパク質微小結晶等への適用を主たる目的として、マイクロビームと振動写真法を組み合わせたマイクロ回折実験のR&Dを行った。最初のテスト実験は2003Bに行われ、X線エネルギー9.85keV、ビーム径0.25 $\mu$ mのプロブを用いて回折データの収集が可能であることは確認された。しかしながら、放射線損傷の問題があり、リゾチームの様な比較的放射線損傷に耐性のあるとされている結晶でなければ完全なデータセットの収集は困難であった。2004年度にはクライオジェットによる凍結条件下でのマイクロビーム回折とそれによる微小結晶への適用を試みた。

実験装置の構成を図3-1に示す。この装置構成はBL20XUでの実験例である。マイクロビームは電子線描画で作成されたゾーンプレート(最外線幅0.25 $\mu$ m、9.85keVでの焦点距離197mm)を用いて生成される。集光ビーム径は0.25 $\mu$ mである。試料の軸合わせのための光学顕微鏡とFZPが一台のZ軸並進ステージに載せてあり、マイクロX線ビームと光学顕微鏡を容易に切り替えることが出来る。クライオ条件のためにオックスフォード社製の窒素ガス吹き付け型のクライオジェット(CryojetXL)を用いている。検出器はリガクのイメージングプレート読み取り機(R-Axis IV)である。

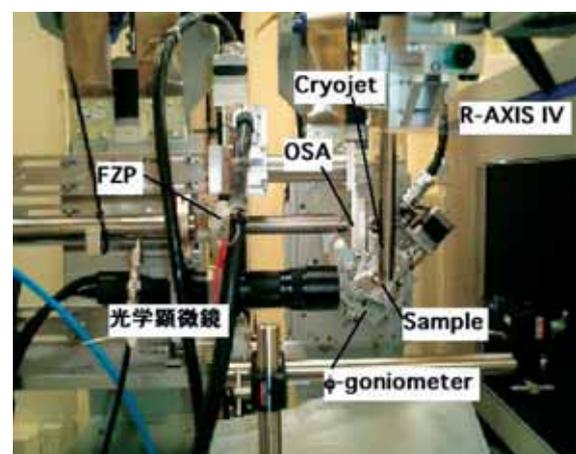


図3-1 BL20XUにおけるマイクロ回折実験装置の構成

図3-2にこの装置を用いて収集した微小結晶回折データの一例を示す。試料はthermolysinの針状結晶（幅10ミクロン）である。X線エネルギー9.85keV、カメラ長200mmの条件で振動写真法で測定した。振動角は1度、露光時間は180秒である。もっとも広角の反射は分解能2 相当である。

マイクロビームを用いた構造解析法は、単純に微小結晶に適用出来るだけでなく、(1) 相対的なバックグラウンドが低い、(2) ビームサイズより十分大きい（～10ミクロン以上）試料の場合、照射位置を選ぶことによって結晶性の良い部分を選択できる、(3) 同様にビームサイズより十分大きい試料に対しては、逐次照射位置をずらしながら回折データを収集することによって放射線損傷の影響を低減可能である、といった特長がある。

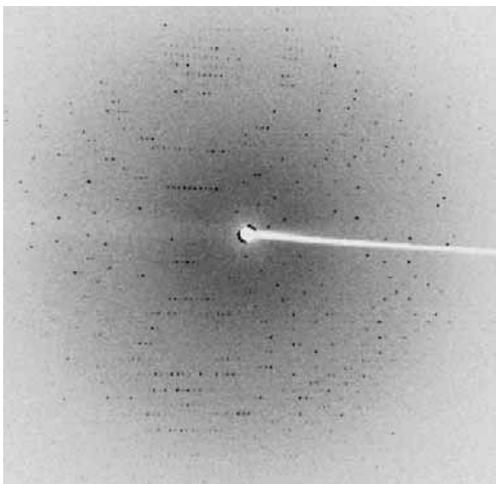


図3-2 マイクロ回折実験で測定した振動写真法による回折データの一例。Thermolysin針状結晶（幅10ミクロン）、X線エネルギー9.85keV、カメラ長200mm。振動角は1度、露光時間180秒。

#### 4. BL20XUにおける極小角散乱実験

BL20B2やBL20XUのような長いビームラインを用いることによって高分解能極小角散乱の実験が可能になる<sup>[1]</sup>。極小角散乱の実験は既に行われていたが、2004年にはこの極小角散乱実験が共同利用に広げられた。BL20XUの極小角散乱実験では試料を第一ハッチ（光源から80m）、検出器を第二ハッチ（光源から245m）に置くことにより160mのカメラ長が得られる。検出器としては、X線イメージンテンシファイア、フラットパネル検出器、イメージングプレートなどが実験条件に応じて選択して使われる。図4-1に示すのは極小角散乱実験の一例であり、カメラ長較正用に測定した金属メッシュの回折像である。X線波長は1.5

。検出器は4インチ径X線イメージンテンシファイアと冷却CCDの組み合わせである。メッシュの周期長は12.7ミクロンであり、この周期に相当する回折スポットがほぼ完全に分離して観測されている。

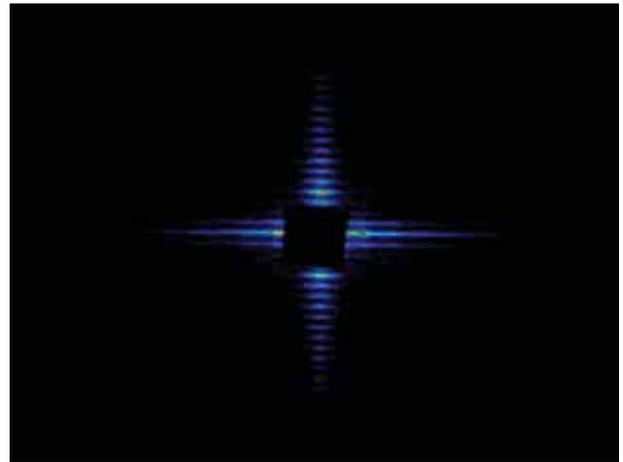


図4-1 極小角散乱実験例。試料：金属メッシュ、周期長12.7ミクロン。X線波長1.5。

#### 参考文献

- [ 1 ] Ultra-small-angle X-ray diffraction and scattering experiments using medium-length beamlines at SPring-8, N. Yagi and K. Inoue : J. Appl. Cryst. **36** (2003) 783-786.

#### 5. BL47XUにおける結晶分光器の安定化

分光器から出射されるビームの位置変動振動は、結晶を冷やすCryo-Cooler高圧循環部の液体窒素の圧力の安定度に依るところが大きくBL47XUでは従来から大きな課題であった。03年に行った液体窒素配管改良により、ビーム振動は出射ビームの角度変動として0.1秒程度となり、振動の問題は大きく改善された。しかしながら逆に、2～3時間周期で行われる液体窒素供給時に生じる垂直方向のビームドリフトの影響（実験ハッチ位置で200ミクロン程度）が顕著になってきた。この原因は一次冷却系液体窒素の圧力変動と考えられた。循環型の一次冷却媒体であるCryo-Cooler高圧循環部内の圧力は通常運転時はほぼ一定であるが、蒸発型の二次冷却媒体である液体窒素供給による熱流入によって、一次冷却系の圧力が大きく変化するためである。この問題の対処のため、それまでは独立系であった高圧循環部に、窒素ポンプ又は液体窒素セルフから圧力をかけるようにし、更にその圧を一定にするために精密レギュレータをリリースバルブに取り付けた。これにより、大量に窒素ガスを流せば、条件によっては窒素供給中も全くビームがドリフトしないような状況を作り出すことも可能となった。しかしながら大量に窒素ガスを消費する問題があり、実用運転に用いるには改良が必要である。

#### 6. BL47XUにおけるマイクロイメージング技術の高度化

##### 6-1 概要

BL47XUでは、最外輪帯幅0.25ミクロンのフレネルゾーンプレート（FZP）を集光素子として用いたX線マイクロ

ビームが共同利用に公開され、また、同素子を対物素子として用いた高分解能X線CTも共用化に向け開発が進められている。ところが本BLでは、2002年度まで、分光器の振動が大きいためマイクロビームのスポットサイズが0.5ミクロン程度に制限されており<sup>[1]</sup>、また、本BLの大強度X線に対しFZPの耐久性が実用的なレベルに達していないという大きな二つの問題を抱えていた。このため、マイクロビームの高度化並びに高分解能CTの開発は見送られてきた。これらの問題は、しかしながら、前回の報告でものべたように、2003年度において大幅に改善され、それに伴い装置の高度化・開発が可能となった。これにより、既存のFZPでは、ほぼ理論的限界に近い0.3 $\mu\text{m}$ 幅の集光スポットが、えられるようになった。2004年度は、更に高精度なFZPとして最外輪帯幅0.1ミクロンのものを使用することが可能となった。これら二つの素子は用途別に使い分けら

れ、両方とも、10keV前後或いはそれ以下のX線エネルギー領域において用いられる。以下に、BL47XUにおけるマイクロビームの高分解能化と、開発を再開した高分解能CTについて記す。

### 6-2 マイクロビームの高分解能化

BL47XUでは、マイクロビームを蛍光X線をつかった微小領域元素マッピングや、最近では、これをプローブに用いた微結晶のX線回折実験も行われるようになってきた。03年の分光器改造により0.3ミクロンに向上したマイクロビームのスポットサイズは、2004年度は最外輪帯幅0.1ミクロンFZPの導入によって、更に0.15ミクロンまで向上した(図6-1)。フラックスは $10^9$ photon/s程度である。また、測定系にも改良を施し、一度の測定において8chまでの信号が同時に、最大約7Hzの測定速度で取得できるようにな

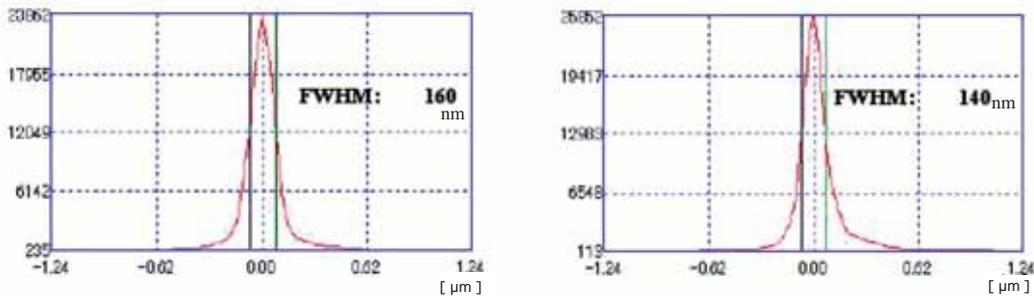


図6-1 FZPの集光スポットプロファイル。ナイフエッジスキャン(暗視野モード)で測定。左:垂直方向。右:水平方向。X線エネルギー:9.8keV。スキャンピッチ:12.5nm。

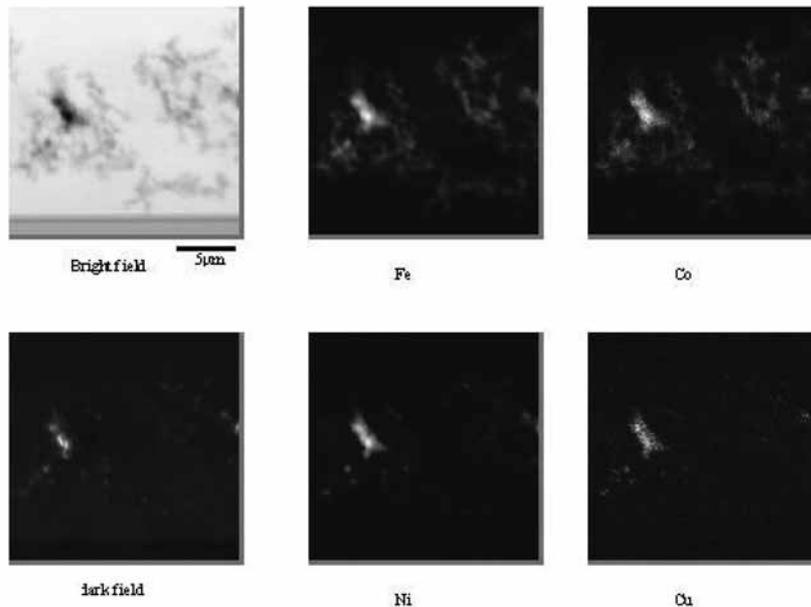


図6-2 マイクロビームスキャンで得られた人工ダイヤモンド内の金属不純物の分布。左上:透過モード、左下:暗視野モード。中央・右:蛍光X線(中央上:鉄、中央下:ニッケル、右上:コバルト、右下:銅)。X線エネルギー:9.8keV。スキャンピッチ:125nm。Dwell Time:100msec、スキャンスピード:4Hz。

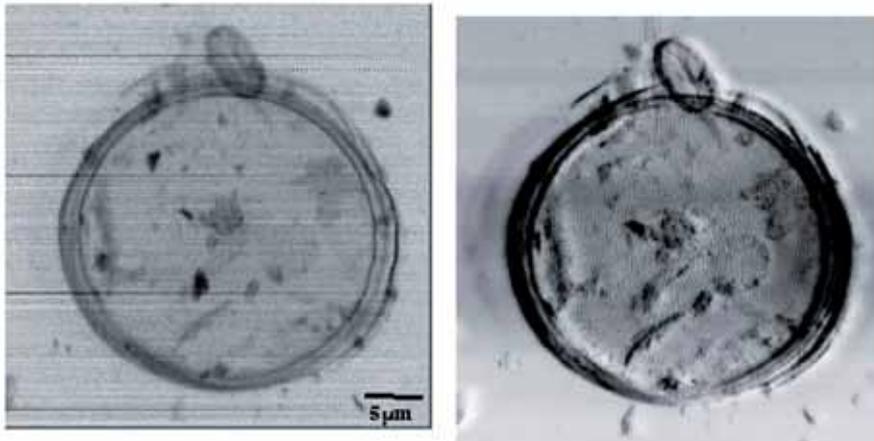


図6-3 マイクロビームスキャンで得られた珪藻土の像。左：透過モードで表示、右：暗視野モードで表示。X線エネルギー：9.8keV。スキャンピッチ：125nm。Dwell Time: 50msec、スキャンスピード：7Hz

った。この8chはIo、透過、蛍光X線モードのほかに、簡易的な暗視野（微分位相）のモードにも自由に振り分けることが可能である（図6-2参照）。暗視野モードは特に、硬X線領域における透過モードでは感度が低く観察が難しかった軽元素の試料に対して、非常に高い感度を有する測定法であり、試料の位置決定時や概形の確認などに有効な手段である。図6-3は、珪藻土をサンプルとして測定したときの、透過モードと暗視野モードにて像をそれぞれ表示したものである。透過モードではよく見えない内部構造が、暗視野モードでは鮮明に確認できる。

### 6-3 X線高分解能CT装置の開発

BL20XU並びにBL47XUでは、投影型マイクロCTが共同利用に公開されており、既に多くのユーザー実験が行われている。現状では空間分解能約1ミクロンを達成しているが<sup>[2]</sup>、更に高い分解能を要求する声も高まってきている。我々は、

これらの要求に応えるため、FZPを高倍率対物素子として用いたX線結像光学系を組み合わせたCT装置の開発をBL47XUにて行っている<sup>[3]</sup>。装置の概略図を図6-4に示す。装置は、像のスペックルノイズを軽減するためのX線拡散板、高精度試料回転ステージ、FZP、高分解能X線カメラと制御系からなる。従来の投影型CTの分解能が、X線の回折または像検出器の分解能によって制限されているのに対して、この装置は、FZPによる像の拡大が可能であるので、分解能は基本的にFZPの性能のみに依存する。

本装置の分解能をテストするために、同心円状Cu/Al多層膜型の標準試料を作成した。これを本装置にて測定した結果、CT像からは、線幅0.15 $\mu\text{m}$ （ピッチ0.3 $\mu\text{m}$ ）までのパターンを解像できていることが確かめられた（図6-5）<sup>[4]</sup>。本装置の現状のパラメータを表1に示す。今後は、照明系に改良を加え、視野を現在の倍以上、空間分解能を半分以下にする予定である。

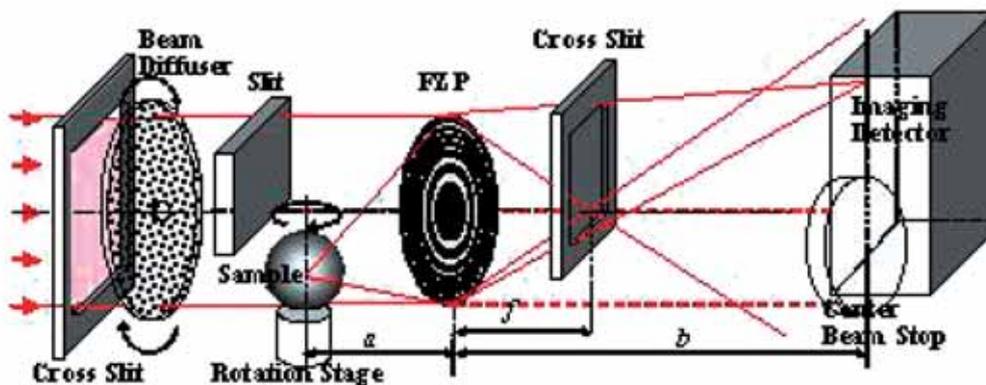


図6-4 結像型高分解能X線CTシステムの概略図。

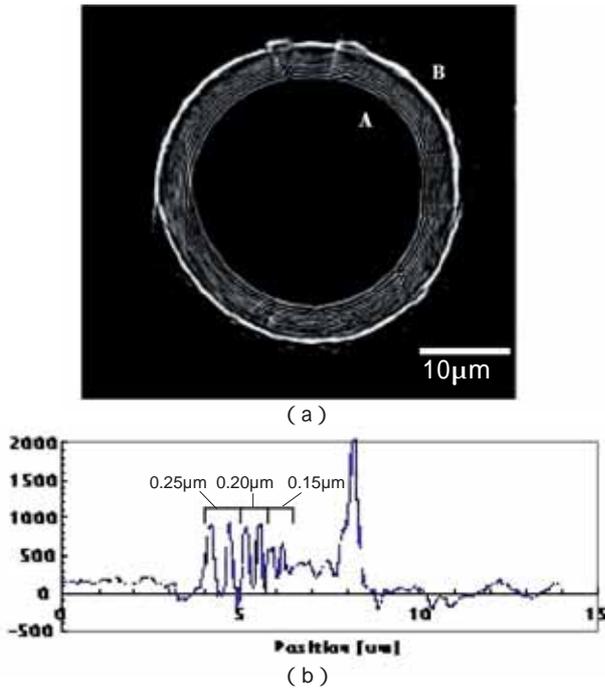


図6-5 Cu/Al多層膜型標準試料のCT像(a)と、像中の線分AB間のプロファイル(b)。X線エネルギー：7.1keV、ピクセルサイズ：57nm、露光時間：10sec、投影数：1000。

表1 高分解能X線CT装置、現在のパラメータ

ビームライン	BL47XU
使用可能X線エネルギー	5.2 ~ 12keV
空間分解能	0.3μm以下
測定可能な試料のサイズ	断面の直径50μm以下
露光	~ 10秒
撮影数	~ 1000
測定時間	1 ~ 4時間

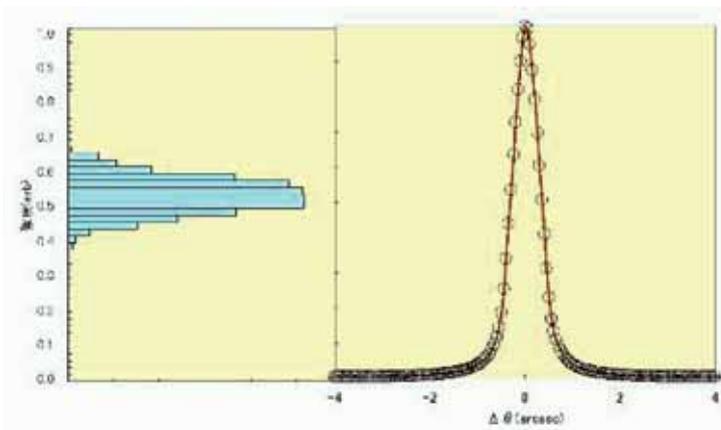


図7-1 Si(311) 50keVでのrocking curve(右)と、分光結晶の振動による強度変化のヒストグラム(左)。ビームサイズは1mm x 1mm。

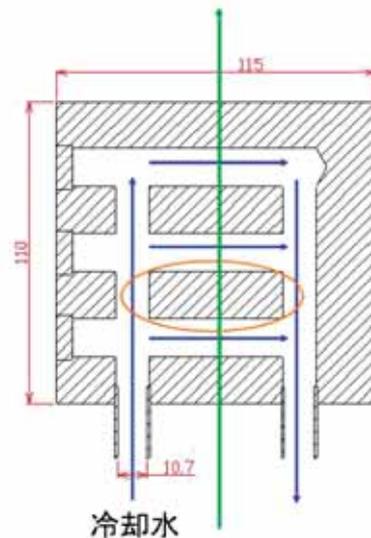


図7-2 BL20B2の旧タイプ結晶ホルダー

[ 1 ] Y. Suzuki, et. al.: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 1508.  
 [ 2 ] K. Uesugi, et.al.: Proc. SPIE **4503** (2001) 291.  
 [ 3 ] A. Takeuchi, et. al.: Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 4246.  
 [ 4 ] A. Takeuchi, to be published in Proc. 8th Int. Conf. X-Ray Microscopy.

7. BL20B2分光器の改造

BL20B2では昨年度に引き続き、分光器の振動抑制と冷却効率の向上を行った。振動抑制では、ステージの簡素化、配管の二重化、TMP用ファンの取り外し、などを行ってきた。その結果、図7-1のように、半値幅で0.08arcsec程度の振動に押さえる事に成功した。

また、BL20B2では分光結晶の冷却系の改造も行った。BL20B2では間接冷却型の分光結晶を用いているが、これまでの冷却ホルダーは図7-2の様に単純な形状をしており、図の中程の場所で水が循環してしまう。これはアクリル製の模型で確認されており、明らかに冷却能力を下げていると考えられる。さらに、水と銅の熱交換率も改善の余地がある。これを受けて考案されたのが、図7-3に示された水路を持つ冷却ホルダーである。冷却水がジェット状に銅ブロックにあたり、熱交換率を向上させている。また、水路上にループ箇所が無いことも熱交換率の向上に寄与していると考えられる。

セラミックスヒーターと、熱電対を用いた試験によると、新型ホルダーでは冷却効率が3倍程度に向上している事が示された<sup>[1,2]</sup>。

これらの改善の結果、実験ハッチ1におけるflux densityは改善前よりも、10%程度向上している事が示された(図7-4)。

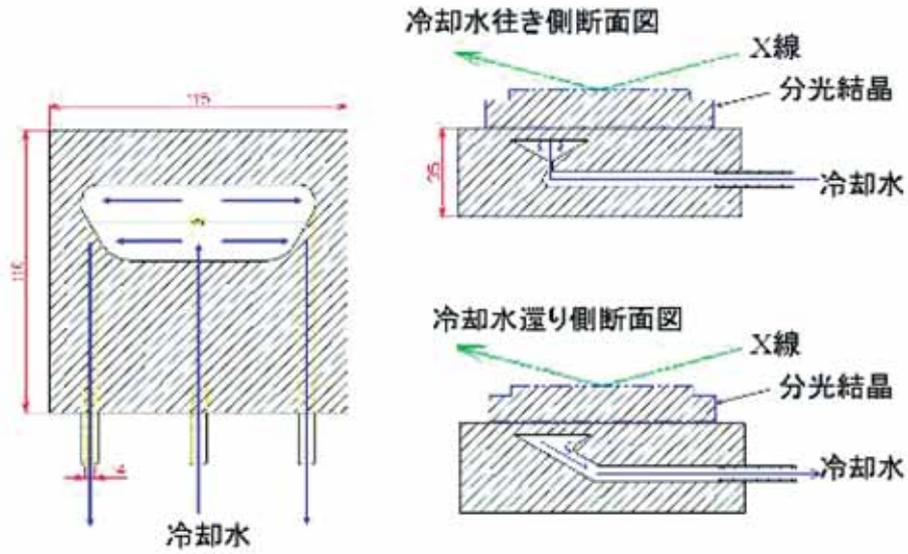


図7-3 改良型結晶ホルダー

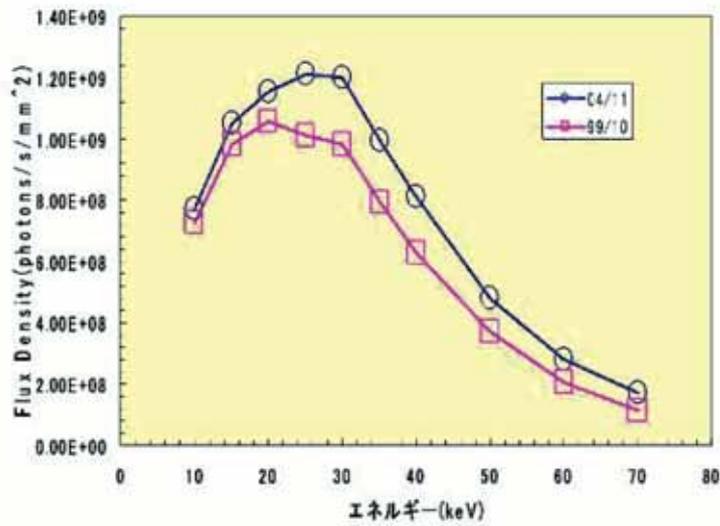


図7-4 実験ハッチ1におけるフラックス実測値

参考文献

- [ 1 ] K. Aoyama et al.: 第18回放射光学学会年会 9P015.
- [ 2 ] T. Fukui et al.: 第18回放射光学学会年会 9P016.

利用研究促進部門 顕微・分析グループ  
 淡路 晃弘、上杉 健太郎、鈴木 芳生  
 竹内 晃久、寺田 靖子