
機能性材料のシンクロトロン放射光によるマイクロビーム アナリシス

X-ray microbeam analysis of functional materials with synchrotron radiation

代表研究者	東京大学工学部教授 Prof., Faculty of Engng., Univ. of Tokyo Yohichi GOSHU	合 志 陽 一
共同研究者	筑波大学物理工学系助教授 Assoc. Prof., Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba Sadao AOKI	青 木 貞 雄
	高エネルギー物理学研究所助教授 Assoc. Prof., National Lab. for High Energy Phys. Atsuo IDA	飯 田 厚 夫
	高エネルギー物理学研究所助教授 Assoc. Prof., National Lab. for High Energy Phys. Tadashi MATSUSHITA	松 下 正
	東京大学工学部院生 Grad. Student, Grad. School of Engng., Univ. of Tokyo Kenji SAKURAI	桜 井 健 次
	東京大学工学部院生 Grad. Student, Grad. School of Engng., Univ. of Tokyo Shinjiro HAYAKAWA	早 川 慎二郎

Detection of the characteristic X-rays from a sample is a basic tool in element analysis. X-ray fluorescence (XRF) analysis has some advantages such as nondestructiveness, flexible sample environment and high sensitivity compared to EPMA and PIXE. Therefore XRF analysis with the spatial resolution of a few microns is expected to become a powerful tool for the characterization of materials. A small intense X-ray beam, however, is hard to realize by using a conventional X-ray source due to its large divergence. Synchrotron radiation (SR) is an intense naturally collimated X-ray source, and there appeared the possibilities to realize a micro and intense X-ray beam. Several groups in the world are planning to obtain an X-ray microbeam. We developed for the first time an X-ray microprobe with SR and realized micro and trace element analysis.

1. Design of the optical system for SR.

To make a micro X-ray beam, a focusing method with mirrors is adopted after the comparison of various X-ray optics. The mirror system has no wavelength dependence above the critical wavelength of the total reflection, and almost the perfect images can be obtained by using the aspherical surfaces. Instead of ellipsoidal mirrors usually used as the focusing optics, we adopted Wolter type I mirror system to realize a micro beam spot. Wolter type I mirror system consists of an ellipsoidal and a hyperboloidal mirrors, and is almost free from coma.

The design of the optical system was made for SR at the photon factory (PF). The glancing angle was 7 mrad to reflect and focus X-rays up to 10 keV. To obtain a most intense beam, two optical systems were used. First one (condenser mirror system) is designed to collect most of the X-rays from the source and to demagnify the source 1/20. The second one (focusing mirror

system) is designed to demagnify the source 1/13. A 60 μm diameter pinhole was placed at the focal plane of the condenser mirror system. This pinhole defines the source of the focusing mirror system. The calculated beam intensity at the final beam spot, which is 4.6 μm in diameter, is the 5×10^9 photons/sec/ μm^2 with the beam current of 200 mA.

2. Examination of the optical system.

The performance of the optical system was examined at the PF. The estimated beam size was about $10 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ (vertical \times horizontal). The difference between the observed size and the designed value (4.6 μm diameter) was thought to be caused by the error in the mirror shape and the incomplete alignment of the optical system. A beam intensity was also estimated and appreciable loss was found. The loss of the beam intensity was mainly due to the slits before the condenser mirror to restrict the reflecting parts of the mirrors. The smallest beam size, however, was realized when the mirror surface was partly used.

3. Micro and trace XRF analysis

A SR XRF microprobe was developed and it consisted of the focusing system, the energy dispersive XRF (EDXRF) system and the scanning system of samples. A micro XRF analysis was realized under atmospheric condition, and the distribution of each element could be measured by using the sample scanning system.

The minimum detection limit (MDL) was estimated from the measurement of a standard sample and was 6 ppm for Mn. The improvement in the sensitivity and the decrease in the background will be essential to achieve the lower MDL. The sensitivity will be increased by improving the accuracy of mirror systems. The monochromatic excitation will decrease the scattering, and the beam stop will protect the sample from the stray beam.

The resolution better than 10 μm was achieved. The improvement in the resolution mainly depends on the accuracy of the mirror systems and also depends on the decrease of the background. As practical applications, some rock samples were measured, and Fe and Ca XRF images were obtained in the case of granite.

研究目的

最近の機能性材料では、バルクを構成する物質の平均的特性だけでなく微細構造（界面，粒界，表面）による特性が全体の特性を支配していることが知られている。将来の機能性材料では，このような微細構造の果たす役割はますます増大すると考えられる。このため，材料のミクロな構造の制御が新材料開発において極めて重要な位置を占めることになった。ミクロな構造における制御は，これら微小領域に関する情報なしには実現不可能であるが，現状ではその情報を得る分析手法は極めて乏しく，とりわけ微量成分元素の非破壊分析法は皆無といってよい。

試料からの特性 X 線を測定する分析法は有力な元素分析法である。このなかで蛍光 X 線法は電子 (EPMA)，イオン (PIXE) といった荷電粒子をプローブとする場合と比べ，非破壊性に優れ，また真空を必ずしも必要としないといった特徴をもつ。しかし，X 線の集光が困難なこと，十分な

強度を持った光源が存在しなかったことのために，微小領域の微量分析には利用できないものとされていた。最近になって，高度の平行性と強い連続的な強度分布を持つシンクロトン放射光 (SR 光) 光源が実用化されるようになり，これを光源とすることにより従来は実際に意味を持たなかった光学系が使用できるようになった。

本研究の目的は，高エネルギー物理学研究所の SR 光光源と我々のグループ独自の X 線集光システムを結合することにより世界最高水準のビーム径 ($\leq 5 \mu\text{m}$) と強度を有する X 線マイクロビームを実現すること，さらに微小領域の X 線分光分析装置を実現し，機能性材料の微細組織の構造と状態を解析することである。

研究経過および成果

本研究は，大きく次の三つに分類される。

1. シンクロトン放射光 (SR 光) を光源とする光学系の設計。(第 1 年度)
2. 光学系の試作，評価。(第 2 年度)

3. 微小領域における蛍光 X 線分析。(第 3 年度)

1. については主に筑波大グループが行ない、また 3. については東大、高エ研グループが行なった。以下この 3 項目に分けて取り上げる。

1. SR 光を光源とする光学系の設計

1.1 集光法の選定

X 線領域では、物質の屈折率が 1 に極めて近く、可視域のような屈折型レンズは製作が困難である。X 線の集光には結晶や多層膜でのブラッグ反射を用いる手法と、斜入射領域での全反射を利用する手法の二つが有力であり、湾曲結晶や、回転楕円面鏡などが実際に用いられている。

SR 光を用いる X 線マイクロプローブの計画は世界中の数グループが我々と同時に計画を進めており、ともに 10~20 keV 程度までの X 線を対象にし、1 ミクロン以下の分解能を目標にしている。各々のグループはそれぞれ異なる集光法を採用しているが、我々が集光法を非球面ミラーでの全反射方式に決定するに当たっては以下の項目が考慮された。

a) 波長依存性

結晶、多層膜における反射では視斜角（ブラッグ角）は X 線の波長に依存している。したがって結晶、多層膜を用いて X 線の集光を行なう場合、波長により視斜角は異なった値をとる。また、要求される曲面の形状も変化してしまうためにビームの焦点位置、縮小率など光学系のパラメーターがすべて異なってしまう。この問題について焦点位置（試料位置）を変化させずに波長を変えられるようにするため結晶の湾曲と並進移動機構を持った光学系が提案されているが、いまだ実現はしていない。

ミラーによる反射の場合、ある視斜角についてミラーの形状を決定すれば、その視斜角に対する臨界波長よりも長波長の光については波長依存性はなく同一の焦点に像を結ぶ。しかし、波長が短くなるにつれてその波長に対する臨界角は小さくなる。また集光を行なうためにはミラーの水平方向の曲率半径を小さくする必要があり、水平方向についての取り込む光の量は減少する。したがっ

て実際的にはミラーによる集光には短波長側に限界があり、10 keV 程度までの光に用いることができると考えられる。この場合、波長を可変にするためには集光系の前段にモノクロメーターが必要となる。

b) 形状加工の容易さ

反射による X 線の集光で用いられる方法としては、回転 2 次曲面のような非球面を用いて縦方向と横方向を同時に集光する方法と、球面や円筒状の曲面を 2 枚用いて縦方向と横方向とを別々に集光する方法（Kirkpatrick-Baez 方式）が挙げられる。後者の方法は形状加工の容易な曲面を用いるために実現が容易であるが、回転 2 次曲面を用いる場合と比べ得られる像のぼけが大きい。結晶については曲面を作るためには結晶そのものを湾曲することが行なわれており、結像条件を満たす非球面を作ることは実際上不可能と考えられる。多層膜やミラーを用いる場合は両者の方法が実現可能であると考えられるが、多層膜の場合には集光する X 線の波長は固定される。

結晶、多層膜を用いて集光を行なう場合は X 線の単色化も兼ねており、光学系の段数を少なくすることができ、強度的なロスも少ない。しかしミラーを用いる場合には波長依存性がないこと、非球面ミラーを製作し使用することができれば湾曲結晶を用いる場合より像のぼけが小さいことなどの利点があり、これらの点はマイクロビーム実現のために極めて重要である。最近では形状加工技術の進歩により回転 2 次曲面鏡も実現されるようになってきた。また、我々のグループは後に述べる WOLTER 型ミラーについて独自の加工技術を持っており、技術的な制約は少ないと考えた。これらを総合的に判断し、非球面ミラー系である WOLTER 型光学系を採用した。

1.2 WOLTER 型ミラー系

斜入射領域での全反射を利用して集光を行なう場合には通常回転楕円面あるいは回転放物面を反射面として用いることが多い。しかしながら SR 光光源は水平方向に数 mm の大きさを持っているため、ミクロン程度のビームに集光することは 1 枚の反射面では収差が大きく不可能である。こ

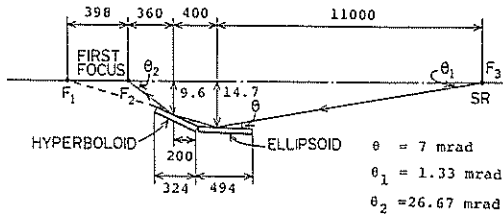


図1. 第一段 (Condenser) ミラー設計値 (単位 mm).

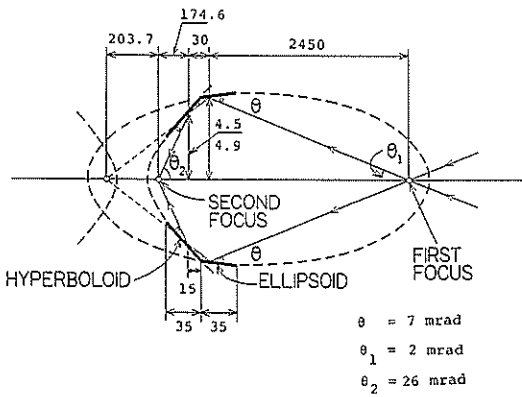


図2. 第二段 (Focusing) ミラー設計値 (単位 mm).

のような場合、2枚の鏡面を組み合わせることにより著しく収差が減少する。この事実は1952年に Wolter によって証明された。この Wolter 型ミラー系は回転楕円面鏡または回転放物面鏡を回転双曲面鏡に対して共焦点の位置に配置したもので、光源のずれや光源の広がりに対して像のぼけが小さい。

我々は SR 光光源の大きさ、発散角といったパラメーターや、利用できるビームラインによる制限を考慮して光学系の設計を行なった。光学系には WOLTER 型ミラー系を2段使い、第1段目では光源の垂直方向の発散をすべて取り込み、第2段目で最終的な微小ビームを作る。反射面には白金を用いることにより全反射の臨界角を大きくすることができる。

第1段目のミラー系は2個の1/4円周の回転面からなり、最初に回転楕円面、次に回転双曲面となっている。ミラー中心部での視斜角は7

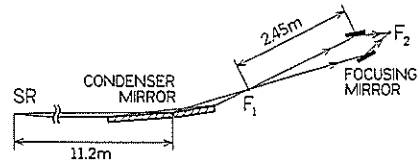


図3. 光学系配置図.

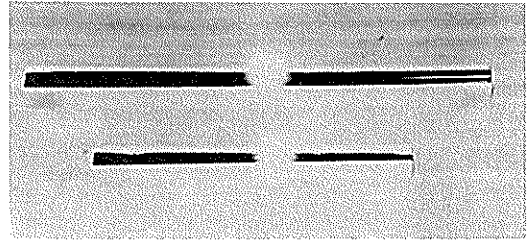


図4. 第一段ミラー写真.

mrad である。この光学系により光源を1/20に縮小する(図1)。第2段目のミラー系の設計値は図2に示すとおりである。この場合には円周の全部を用いる筒形となる。反射曲面は第1段と同じ順序で構成されており、光源を1/13に縮小する。

この第2段の光学系は図3のように配置され、F1の位置にTa製ピンホール(60μm径)を設置することにより第2段ミラー系に対する光源とする。このことにより最終的には約4.6μm径の集光スポットが得られるはずである。また、得られるビーム強度についての見積りを行なった。第1段光学系、第2段光学系についての光源に対する幾何学的な取り込み率、ミラー表面での反射率、ビームラインに使用されている窓板(Be)などによる吸収の影響を考慮して見積った結果、最終的な焦点では1μm²当たり毎秒10⁹オーダーの光子強度であると考えられる。

2. 光学系の試作、評価

2.1 ミラーの表面研磨

第1段目のミラーは研磨加工のしやすさと耐熱性から石英ガラスブロックを母材に用い、その表面にPtをコートしたものである(図4)。第2段目のミラーは筒状であり、かつ要求される精度も高いためにその製作は高度の技術を要する。内面の直接研磨は技術的に困難であり、我々の考案

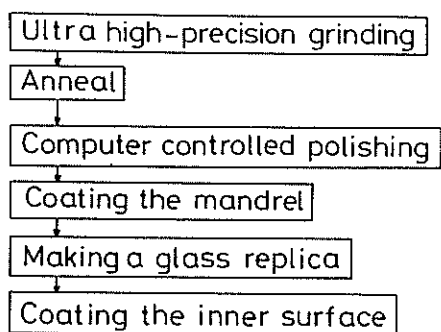


図5. Wolter型ミラーの製作過程.

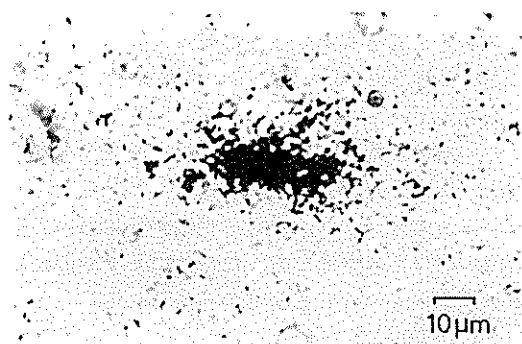


図6. 焦点での写真像.

によるレプリカ法を用いた。タングステンカーバイトでオス型を作り、その表面に金を蒸着し、さらにパイレックスチューブを加熱圧着する。このようなレプリカ法でメス型の内面鏡を製作し、内面に白金の蒸着を行ないミラーとした(図5)。

2.2 試作光学系による X 線の集光

以下に記すすべての実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-4A において行なわれた。第1段目(Condenser)ミラー系はあらかじめレーザーを用いて粗調を行なった後ビームラインに設置した。実験では白色の光源を用いたが、4 keV 以下の光はビームラインの Be 窓での吸収を受け、また、高いエネルギーの光はミラーでのカットオフにより制限されるために実際は 4 keV から 10 keV の X 線の集光を行なった。

集光されたビームのサイズを見積るために第1段目、第2段目の光学系の焦点位置で写真撮影を行ない、また第2段目の光学系の焦点位置でステンレス鋼ワイヤ(20 μm 径)の一次元走査を行な

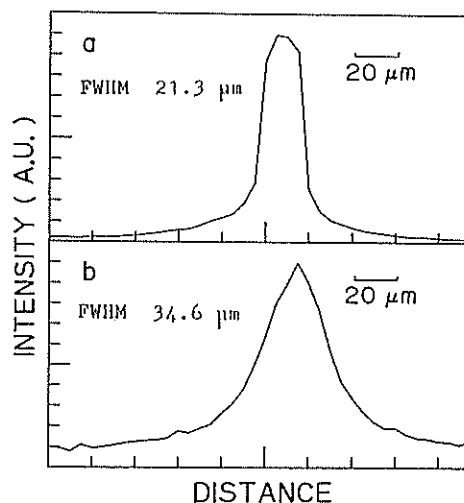


図7. ステンレスワイヤ次元走査像
a) 垂直走査 b) 水平走査.

いその蛍光 X 線像を測定した。各々の方法について一番小さなサイズを与える位置をビームの焦点とした。

図6は第2段目光学系の焦点位置での写真像である。ビーム強度が強すぎるために適正な露光ではないがビームサイズは約 $10\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 程度である。露光オーバーであるため強度的な情報は得られないが、ビームスポットの部分以外の背景にも X 線が現れており、迷光が存在していることを示している。

図7は焦点位置でステンレスワイヤを垂直方向、水平方向それぞれについてワイヤを横切るように走査したときの蛍光(FeK_α)強度を示した図である。この像はビームプロファイルを表していると考えられるが、ビームサイズとワイヤの太さが近くなるとワイヤの太さの影響は無視できなくなる。この像がガウシアンビームと 20 μm 幅の矩形波のコンボリューションであると仮定すれば、ビームサイズは半値幅で 14 μm (垂直方向)、30 μm (水平方向)と計算される。この結果は写真上でのサイズとほぼ一致している。

本来、光学系が完全であれば最終的なビームは 4.6 μm の等方的なスポットとなるはずである。しかし実際には設計値より大きな、等方的でないビームが得られている。この原因については光軸

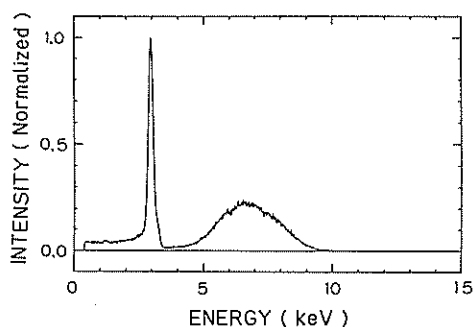


図8. カプトン膜からの散乱スペクトル。

の狂いとミラーの表面形状のずれの両方に起因していると考えられる。しかしながら、試料直前にピンホールを用いずに試料上で約 $10\mu\text{m}$ のビームが得られたことは大きな意味を持つ。試料直前にピンホールを用いて $1\mu\text{m}$ 以下のビームサイズを作る方法も試みられているがその場合には、十分な厚さを持った $1\mu\text{m}\phi$ 以下のピンホールの製作が必要であり、さらに試料に密着させないことには試料上で目的とするサイズが得られない。したがってピンホールのみによる最終的なビームサイズの縮小には限界があると考えられる。一方、我々の手法では光源の縮小像を用いるために、最終段の光学系の前に十分小さな光源を作ることができれば良い。ミラーの形状加工を精度良く行ない、光学系の調整を完全に行なうことが設計通りの縮小率を得るための課題である。これは必ずしも容易ではないが、試料直前にピンホールを使用する場合のような本質的制約はない。

さらに2段階の集光をされた最終的なビームについて、そのエネルギー分布、強度の測定を行なった。図8は焦点の位置に試料としてカプトン膜を設置し、試料からの散乱光を測定した結果であり、ビームのエネルギー分布を現していると考えられる。分布の中心は 6.5keV 程度にあり、全体として低エネルギー側に分布しているがこれはミラーへの視斜角が設計より高角であったことを意味している。さらに、イオンチェンバーを用いて焦点付近での光子数の測定を行なった。その結果と見積られたビームサイズから焦点でのビーム強度は $1\mu\text{m}^2$ 当たり毎秒 10^5 オーダー個

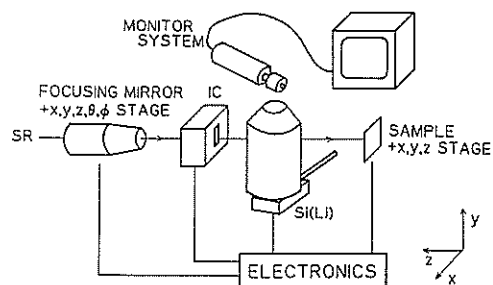


図9. 第二段ミラー系および蛍光 X 線検出系構成図。

の光子であると見積られる。このビーム強度は設計より3~4桁も低いものとなっている。この原因としては第1段光学系前でスリットを用いて光源を制限していること、第1段光学系での縮小率が低いためにF1に設置したピンホールでのロスが大きいこと、さらに光軸調整において視斜角が設計より高角であったためにミラーの反射率が下がっていることなどが考えられる。

2.3 光学系の改良

試作した光学系について、集光された像とレイトレースの結果をもとに改善すべき項目の検討を行なった。集光されたビームサイズが設計より大きくなる原因としてはミラーの表面形状のずれ、光学系の調整の不完全さが考えられる。

光軸のずれの影響についてレイトレースを行なった結果から、ミラーの x, y, z, θ, ϕ の自由度のうち θ, ϕ のずれが像のサイズに大きな影響を与えることがわかっている。さらに、第1段目の光学系については回転楕円面鏡、回転双曲面鏡の2枚のミラーが独立に自由度を持っているため、相互の関係のずれによる像の広がりも考えられる。実際上の改良点としては現在の駆動装置に2枚のミラーを一体に駆動できる機構と、2枚の相互関係をより精密に調整できる機構をもたせることが必要であると考えられる。

3. 微小領域における蛍光 X 線分析

3.1 蛍光 X 線顕微鏡システム

先に述べた光学系に、試料の走査系、蛍光 X 線検出系を加えて蛍光 X 線顕微鏡システムとする。第1段ミラー系はビームライン中に設置され、そ

のほかのシステムはビームラインの実験ハッチ内に設置した(図9)。試料は集光されたビームの焦点の位置に置かれる。大気中で微小領域での蛍光X線分析を行なうとともに、試料を走査しながら各々の成分元素の蛍光X線強度を測定することにより元素ごとのマッピングを行なうことができる。

蛍光X線の測定はSi(Li)半導体検出器、マルチチャンネルアナライザーなどからなるエネルギー分散型のシステムを用い、さらに入射光強度を測定するためにイオンチェンバーを用いた。

試料の走査および第2段ミラーの調整はそれぞれx, y, z ステージ, x, y, z, θ , ϕ ステージを用いて行なわれ、実験ハッチの外部からコンピューターを用いて制御される。

また、実際の測定ではTVカメラのついた実体

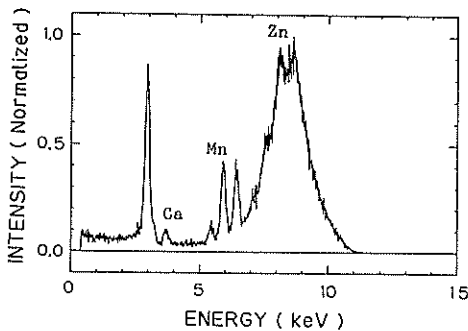


図10. 標準試料の蛍光X線スペクトル。

顕微鏡をモニターに用いた。標準試料を用いてあらかじめビームの焦点位置を求め、その位置に顕微鏡の焦点を固定することにより顕微鏡の焦点深度の範囲(500 μm)で試料をビームの焦点に設置することができる。

3.2 微小領域での検出下限

前述の光学系により得られたマイクロビームを試料に照射し、モニターによりビーム照射位置を確認しながら試料台を走査することにより任意の微小領域での蛍光X線分析が可能となった。

標準試料としてキレート樹脂(Chelex bead)にCa, Mn, Znをそれぞれ100 ppmずつ吸着させた標準試料を測定した(図10)。Znのピークは励起X線の散乱ピークにかくれて測定できなかったが、Caについて27 ppm, Mnについて6 ppmの相対的な検出下限が得られた。この結果はSR光を用いて行なうバルク試料の蛍光X線分析の検出下限濃度と考えると特に良い値ではない。しかし、分析対象となっている部分は微小な数十 μm^2 という領域であり絶対的な検出量としてはMnに対して0.1 pgのオーダーであり極めて優れた検出下限である。

検出下限を改善するためには感度を上げ、さらにバックグラウンドを下げる如果能够できれば良い。顕微鏡としての分解能を落とさずに感度を上げるには励起ビームの強度を上げることが必要である。これまでの実験では、ミラーチャンバー前

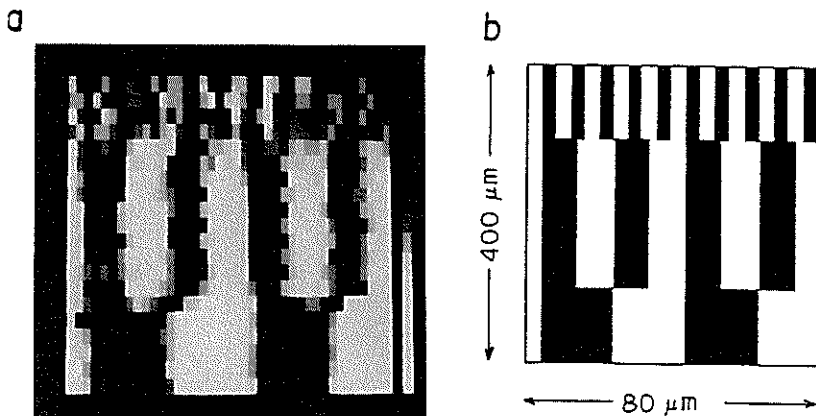


図11. a) クロム蒸着パターンの $\text{CrK}\alpha$ 蛍光X線像, b) 2次元走査された領域。

のスリットを用いて取り込む光を制限し、ミラーの全面ではなく一部を利用することでビームサイズを小さくしている。光学系が完全であればこのような必要はないはずである。したがって光学系のいっそうの改善が行なわれ、ビーム強度が向上

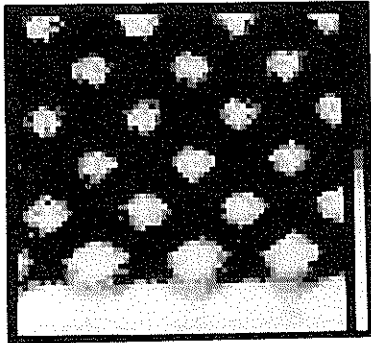


図12. Cu 400 メッシュの CuK_α 蛍光 X 線像。

することにより感度の大幅な改善が期待できる。

バックグラウンドについては主に試料による励起ビームの散乱と、ミラー表面での散乱、光学系での迷光により本来照射している領域以外から励起された蛍光に起因していると考えられる。これまでの実験では白色光を用いているため励起光の散乱が大きなバックグラウンドとなっているが、励起ビームに対するフィルターの使用や単色化が有効であると考えられる。多層膜モノクロメーターを使用し、励起効率の良い波長の光を用いる場合、白色光の場合と比べ蛍光信号のロスが少ないままでバックグラウンドの大幅な低減が期待できる。また、試料上でのビームサイズを最小にするため、光軸に対して試料は垂直に保持し、検出器は約 70 度の角度をなす方向から見込んでいるが、試料からの散乱を最小にすることを考えると

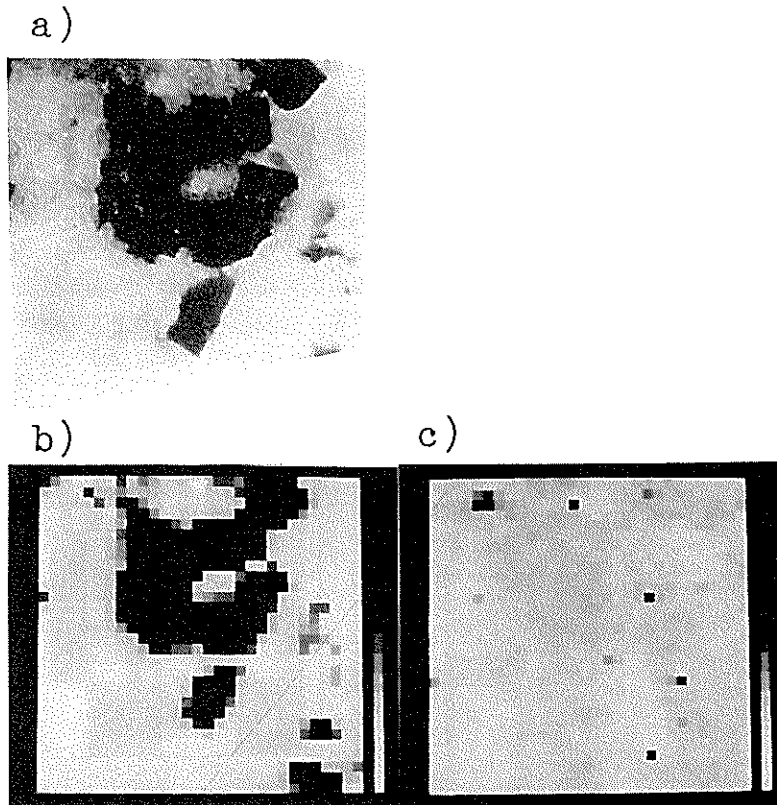


図13. 花崗岩の蛍光 X 線像
a) 試料写真, b) FeK_α 像, c) CaK_α 像。

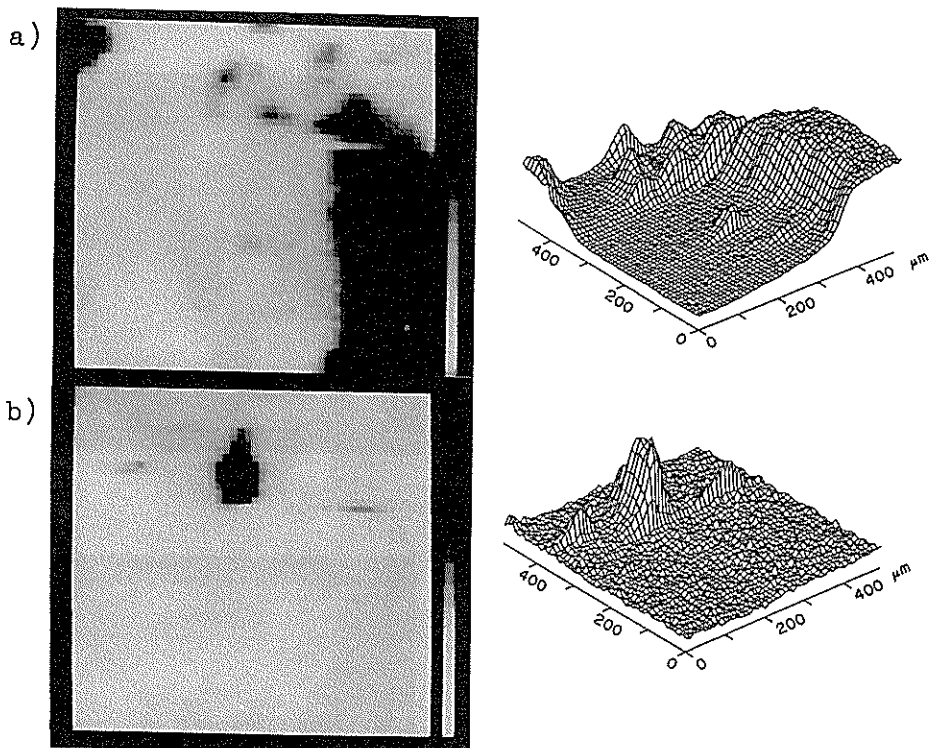


図14. 花崗岩の蛍光 X 線像
a) $\text{FeK}\alpha$ 像, b) $\text{CaK}\alpha$ 像.

検出器は光軸と 90 度の角度をなすことが望ましい。さらにミラーと試料の間にビームストップを精密に数段配置し、ミラーからの散乱や迷光が試料に到達しないようにする必要がある。このような改善がなされることにより相対的な検出下限としては 1 ppm 以下、絶対的な値としては fg のオーダーに達すると考えられる。

3.3 蛍光 X 線顕微鏡による元素マッピング

顕微鏡としての分解能を評価するためにクロム蒸着膜のパターンを測定した (図 11)。ビーム強度の変動を補正するために蛍光強度を入射光強度で割ったものを信号としている。パターンの方向に $2\mu\text{m}$ ステップで走査し、 $\text{CrK}\alpha$ 線強度を 1 点につき 2 秒測定した。 $10\mu\text{m}$ 幅のパターンは明瞭に識別でき、また、 $4\mu\text{m}$ 幅のパターンも $1\mu\text{m}$ ステップで再測定したところ識別できている。したがって垂直方向については $10\mu\text{m}$ 以下の分解能が得られたと考えられる。

さらに電子顕微鏡用、Cu400 メッシュを測定した結果を図 12 に示す。メッシュのピッチは $63.5\mu\text{m}$ である。

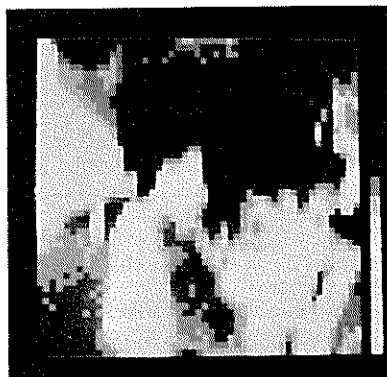
この顕微鏡の分解能はおもに試料上でのビームサイズにより支配されているが、先に取り上げた、集光されたビームの背景に現れている迷光や、試料上での散乱に起因するバックグラウンドによっても左右される。したがって、ビームストップの利用によりミラー表面での散乱光や迷光が試料に到達することを防止することや単色光励起を行なうことによりコントラストの改善が行なわれれば、分解能はさらに向上すると考えられる。

実際の応用として岩石試料の測定を行なった。図 13 は花崗岩を試料として、a) 写真の領域 ($1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$) について、b) $\text{FeK}\alpha$ 線と、c) $\text{CaK}\alpha$ 線を同時に測定したものである。測定時間は 1 点につき 1 秒であり、試料周辺は大気のみであ

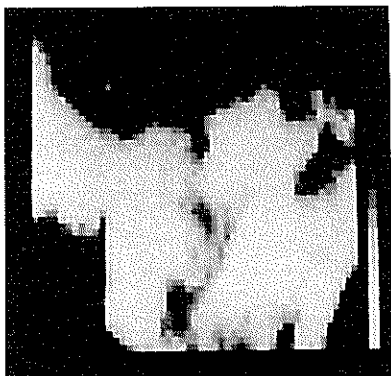
a)



b)



c)



d)

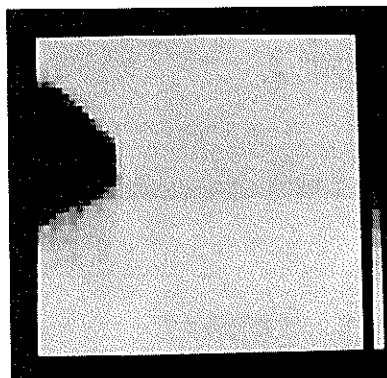


図15. 岩石試料の蛍光 X 線像

a) 試料写真, b) FeK_α 像, c) CuK_α 像, d) CaK_α 像.

る。Fe の像は試料中の雲母に、Ca の像は試料中の長石に対応している。さらに左上の領域 (500 μm×500 μm) についてステップを細かく再測定した結果を図 14 に示す。図 13-c) では明確でなかった Ca の分布が明瞭に捕らえられている。

図 15 はスカルン鉱床からの岩石試料の測定例であり多種の鉱物を含んでいる。偏光顕微鏡写真の領域 (1 mm×1 mm) について、b) FeK_α 線, c) CuK_α 線, d) CaK_α 線をそれぞれ測定したものである。写真上の領域に含まれる鉱物とその化学組成を表 1 に示す。Fe, Cu, Ca の信号強度の強い領域はそれぞれ Pyrrhotite, Chalcopyrite, Scheelite に対応していると考えられる。写真上

表 1. 岩石試料中に含まれる鉱物およびその化学組成

鉱物	化学組成
Pyrrhotite (磁硫鉄鉱)	Fe _{1-x} S
Chalcopyrite (黄銅鉱)	CuFeS ₂
Scheelite (灰重石)	CaWO ₄
Silicate (ケイ酸塩)	_x M ₂ O _y ·SiO ₂ M: Al, Fe(II), Ca, Mg, Na, K
Sphalerite (閃亜鉛鉱)	ZnS

では色に頼るしかない鉱物の区別が各々の元素についてのマッピングの結果から明瞭に行なうことができる。

一般的な応用としては、元素マッピングの結果を見ながら、試料上の任意の微小領域について蛍光 X 線分析を行なうことが考えられる。現在の検出下限はすでに EPMA での検出下限より 1 桁優れている。今後の改善により測定対象の拡大が期待できる。

4. まとめおよび今後の展望

本研究では高度の製作技術を要する Wolter 1 型ミラー系を用いて世界に先駆け放射光 X 線マイクロビームを実現することができた。これまでに得られた光学系の性能は、ビームサイズについて設計値 (4.6 μm) に対して最高で約 10 μm のビームサイズを実現することができた。現在は光学系の精度、調整方式が不十分であるためスリットを用いて取り込む光源を制限している。ビームスポットでの強度は設計値よりもまだ 3~4 桁弱い、ミラーの精度と光学調整の精度を向上することにより、ビームサイズ、強度ともに設計値に近い値を得られると期待できる。また、試料直前にピンホールを用いずに 10 μm のビームサイズが達成できたことは、今後ミクロン以下のビームサイズが本手法により実現できる可能性を示したもので、画期的な意味を持つ。

さらにこの光学系を用いて微小領域での蛍光 X 線分析システムを作成し、検出下限、分解能といった基本的な性能を評価を行なった。現在までに、微小領域において数 ppm の検出下限を得ているが、散乱光、迷光の除外や検出配置の改善などによる S/B の向上が必要である。また、顕微鏡としての分解能は 10 μm 以下の値が実現されたが、分解能向上のためには、ビームサイズの改善のほかにもバックグラウンドの低減などが必要である。本システムは今後改良すべき点はまだあるが、微小領域の分析において非破壊、高感度、真空を必要としない、といった蛍光 X 線法の優れた特徴を実現することができた。実際試料の測定には十分な時間をさくことができず、いくつかの岩石試料の測定を行なうにとどまっている。し

かし現在の本システムの検出下限、分解能といった性能は機能性材料の評価において実用的な意味を持つ段階に至っていると考えられる。

本研究グループはこの 2 年間の成果をもとに今後も研究を継続していく予定であり、これまでに明らかになった問題点を解決していくことによりミクロン以下の分解能を持った蛍光 X 線顕微鏡が実現されると考えている。ミクロンサイズの強力ビームを作るためにはより精度の高いミラー表面の加工が要求され、また、その性能を発揮できるだけの精度を持ったミラー駆動系が必要である。検出下限、分解能の改善に伴い本手法の有用性は飛躍的に増すと考えられ、その応用は材料科学、地球科学、医学、生物学などの研究分野で飛躍的に広がると考えられる。

謝 辞

本研究は昭和 59 年から 2 年にわたる日産科学振興財団の研究助成金により行なわれたもので同財団および当研究計画を御推薦くださった(社)応用物理学会に深く感謝の意を表します。研究を進めるに当たっては、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設スタッフの方々には多大のご協力をいただきました。また日本光学、日高光学の両者にはミラーの製作に関し、技術上の多大の援助をいただきました。以上記して感謝いたします。

研究発表

- 1) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, and K. Sakurai: "A Scanning X-Ray Fluorescence Microprobe with Synchrotron Radiation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1260 (1987).
- 2) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, and K. Sakurai: to be published in *Adv. in X-Ray Analysis*, 31.
- 3) S. Aoki, Y. Gohshi, and A. Iida: "A 10 keV X-Ray Microprobe with Grazing Incidence Mirrors", Proc. of X-Ray Microscopy, Taipei, Aug. 13-15, 1986.
- 4) S. Aoki *et al.*: "Imaging Characteristics of a Replicated Wolter Type. I. X-Ray Mirror Designed for Laser Plasma Diagnostics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 952 (1987).
- 5) A. Iida, T. Matsushita, and Y. Gohshi: "Synchrotron Radiation Excited X-Ray Fluorescence Analysis Using wide Bandpass Mono-

- chromators", *Nucl. Instr. and Methods*, A235, 597 (1985).
- 6) A. Iida, K. Sakurai, T. Matsushita, and Y. Gohshi: "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis with Synchrotron Radiation", *Nucl. Instr. and Methods*, 228, 556 (1985).
 - 7) A. Iida and Y. Gohshi: "Energy dispersive X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation", *Adv. in X-Ray Analysis*, 28, 61 (1985).
 - 8) A. Iida and Y. Gohshi: "Application of synchrotron radiation excited X-Ray fluorescence analysis to micro and trace element determination", *Adv. in X-Ray Analysis*, 29, 427 (1986).
 - 9) 合志陽一, 飯田厚夫: 放射光による分析の極限, *応用物理*, 55, 389 (1986).
 - 10) 青木貞雄: X線顕微鏡最近の進歩, X線分析の進歩 XVI, 221 (1985).
 - 11) 青木貞雄: X線光学とトモグラフィ, X線分析の進歩 XVI, 209 (1985).
 - 12) 青木貞雄: X線光学素子とその利用技術, *応用物理*, 56, 342 (1987).
 - 13) 青木貞雄: X線顕微鏡の開発, *精密工学会誌*, 52, 1831 (1986).
 - 14) 飯田厚夫: ppbに挑戦する蛍光X線分析, *日本結晶学会誌*, 27, 61 (1985).
- 口頭発表
- 1) A. Iida, T. Matsushita, H. Maezawa and Y. Gohshi: "X-Ray Fluorescence Analysis by Synchrotron Radiation", CSI XXIV, Garmish-Partnrkirchen, Sept. 15-20 (1985).
 - 2) Y. Gohshi, S. Aoki and A. Iida: "Scanning SRXRF Microanalyzer—Design—", Inter. Symp. on Microchem. Tech., Antwerp, Aug. 25-29 (1986).
 - 3) 青木貞雄, 山地宏尚, 早川慎二郎, 桜井健次, 合志陽一, 飯田厚夫: 斜入射鏡を用いた10 keV X線マイクロプローブ, 第4回PFシンポジウム (1986).
 - 4) 青木貞雄, 山地宏尚, 早川慎二郎, 合志陽一, 飯田厚夫: 斜入射光学系を用いた放射光X線マイクロプローブ, 第34回応用物理学会 (1987).
 - 5) Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki, S. Hayakawa, S. Fukushima, and K. Sakurai: "Synchrotron Radiation X-Ray Microanalyzer", XXV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Tronto, June 21-26 (1987).
 - 6) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, and K. Sakurai: "A Scanning X-Ray Fluorescence Microprobe with Synchrotron Radiation", 36th Annual Denver Conference on Applications of X-Ray Analysis, Denver, Aug. 3-7 (1987).