



結像系を用いた X 線顕微鏡

青木 貞雄

筑波大学物理工学系 〒305 つくば市天王台 1-1-1

(1994年5月23日受理)

X-Ray Microscopes with Imaging Elements

Sadao AOKI

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba 305

1. はじめに

X線顕微鏡の試みは比較的古い¹⁾。X線領域では、屈折率が1に極めて近く、可視域における屈折型レンズに相当するものができなかったため、さまざまな工夫をして顕微鏡像を得ようと努力してきたが、つい最近まで光学顕微鏡の分解能を追い越すことができなかった。しかしながら、技術の進歩は、原理的な困難さを克服し、X線領域でも結像可能な素子を生み出すに至った。軟X線領域(波長 1~10 nm)では、すでに光学顕微鏡の分解能を越えており、硬X線(0.1~0.3 nm)でもミクロンにせまる分解能を得ている。X線の波長に比べれば、まだ不十分な分解能であるが、ともかくも、従来不可能と思われた領域に足を踏み込み始めている。

高分解能X線結像を可能にしたのは、光学素子製作技術の進歩のみではない。ほとんど時期を同じくして、放射光やレーザープラズマX線がX線顕微鏡の光源として積極的に使われ始めた。X線の結像にとって、輝度の高い光源の出現は、単に画像形成時間の短縮のみならず、種々の高分解能像形成を可能にした。

本報では、現在開発の進められているX線顕微鏡について、その概要と代表的な結像型および走査型の特徴について述べる。

2. X線顕微鏡の基本要素

2.1 X線顕微鏡像コントラスト

X線を顕微鏡画像形成の手段として使う場合、信号として何をとらえるかによって、光学系や検出器が異なってくる。X線顕微鏡を光学顕微鏡の単なる延長と捉える

見方もあるが、X線と物質との相互作用は、可視光と物質との関係と異なる信号もいくつか生み出す。X線顕微鏡に利用される主な信号を図1²⁾に示す。信号は大別すると以下の二つに分類できる³⁾。

2.1.1 変調X線信号

X線を物体に入射させ、物体と相互作用を経た後、その変化量を求める。代表的なものとして光電吸収がある。この信号は、生体試料の透過像観察などに最も良く使われる。他に、反射、回折、散乱、屈折率、偏光などによる変化もこの範疇にはいる。

2.1.2 X線励起信号

入射X線が物体中の原子を励起し、別の粒子あるいは波動を生じる。場所的な発光の変化量を求め、画像化する。代表的なものとして、蛍光X線、光電子、オージェ電子、蛍光などがある。蛍光X線が最も手軽な元素分布信号として画像形成に用いられている。

2.2 X線顕微鏡の分類

前述の信号を顕微鏡像として画像化する方法は、基本的に三つに分けられる。

2.2.1 結像型X線顕微鏡

結像作用を持つ光学素子によって、物体を通ったX線あるいは励起されたX線を結像拡大する方法である。X線結像素子には後述のゾーンプレート、斜入射ミラー、多層膜ミラーなどがある。

2.2.2 走査型X線顕微鏡

微小に収束したX線ビームを試料に当て、場所ごとの信号を2次元あるいは3次元的に配列して画像化する。微小X線ビームの形成には、X線結像素子、スリット、ピンホール等が用いられる。

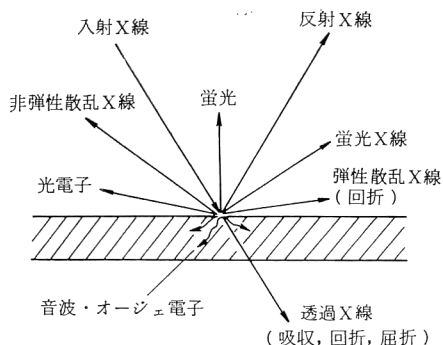


図1 X線による物質からの主な信号

2.2.3 幾何学的投影型X線顕微鏡

幾何学的に等倍，あるいは拡大して投影像を得る．密着法，投影拡大法などがある．ピンホールカメラなどもこの分類にはいる．

これらの分類に入れにくいものとして，X線の干渉性を利用したX線ホログラフィー，多数の方向からの投影像を重ねて断層像を得るX線マイクロトモグラフィーなどもある．

2.3 X線源

X線顕微鏡を従来の光学顕微鏡になぞらえて考えると，照明光に相当するのがX線源となる．前述のように，入射X線の変化量をそのまま信号として捉える場合と，別の物理量として捉える場合とがあるが，いずれにしても，光源としては輝度あるいは強度の大きなものが望ましい．

現在最も強力なX線源としては放射光光源がある．この光源は，通常の小型の装置(本体が数m四方)では真空紫外から軟X線近辺(~ 0.5 nm)まで，大型の装置(数

十m \sim 100 m 四方)では硬X線(~ 0.05 nm)までの連続線を放射する．この光源の特徴は，広い範囲の連続スペクトルが使えるので，分光学的な顕微鏡システムの構築に適している．唯一，欠点なのは，共同利用の形態が主なため，利用時間の制限が厳しいことである．

これを補う形で，最近利用が活発になってきたのが，レーザー励起プラズマ軟X線源である．比較的小型のパルスレーザー，例えば，出力 1 J，パルス幅 10 ns の Nd-YAG レーザー(波長 1.064 μ m)でも十分な強度の軟X線(~ 2 nm \sim 10 nm)を発生させることができる．この光源の特徴は，単パルス照射の場合，光学系の振動の影響がほとんど無視できることである．さらに，ターゲットの交換により軟X線領域の線スペクトルや連続スペクトルが容易に得られる．

従来の電子線衝撃型の微小焦点X線発生装置も，光学素子評価用の予備的な光源としての利用価値がある．

2.4 X線結像素子とその他の光学素子

光学素子の働きには，結像，反射，集光，分光，フィルター，偏光，ビームスプリットなどさまざまなものがある．X線顕微鏡光学系には結像素子を中心にいくつかの素子を組み合わせる．開発中のものも含め，現在使われている素子の一覧とその特徴を表1に示す．これらの素子は，波長域に応じて素材も変わる．表に示したように，高分解能結像可能な素子は利用できる波長域が限定される．代表的な平板薄型ゾーンプレート(図2)は，比較的波長の長い軟X線領域(波長 1 \sim 10 nm)で使われる．斜入射ミラー(ウォルターミラー，図3)は長波長から短波長X線(~ 0.1 nm)まで利用可能である．多層膜ミラー(シェバルツシルトミラー，図4)は反射率の制約から 10 nm 以上の波長域で使われること

表1 おもなX線光学素子

素子名	波長域 (nm)	特徴と主な用途
平面斜入射鏡	0.1 \sim 20	臨界波長より長波長がすべて反射．ビーム偏向，短波長除去．
非球面斜入射鏡	0.1 \sim 20	高分解能結像，集光．
平面結晶	0.02 \sim 2	ビームコリメーション，反射，分光，ビーム分波，偏光．
湾曲結晶	0.02 \sim 2	分光集光．
平面多層膜鏡	0.1 \sim 20	超軟X線で直入射反射．分光，反射，ビーム分波，偏光．
球面多層膜鏡	0.1 \sim 20	超軟X線で直入射反射結像．分光．
反射回折格子	0.5 \sim 20	斜入射軟X線用．高分解能分光．
透過回折格子	1.0 \sim 20	光学系が容易．低分解能分光，ビーム分波
透過型ゾーンプレート	1.0 \sim 20	軟X線高分解能結像．集光，分光．
反射型ゾーンプレート	0.1 \sim 1.0	硬X線結像．集光，分光．
ピンホール	0.02 \sim 10	ビームコリメーション，ピンホールカメラ
フィルター	0.01 \sim 20	バンドパス

が多い。

2.5 X線検出器⁴⁾

検出器としては、主に結像型X線顕微鏡に使われる2次元の位置敏感検出器と、走査型X線顕微鏡に使われる無次元検出器とに大別できる。

2.5.1 位置敏感検出器

位置検出器としては、フィルム、乾板、イメージングプレート、レジストなど、固定あるいは半固定の記録をするものと蛍光板、マイクロチャンネルプレート(MCP)、CCD、光電面検出器、X線テレビなどのように実時間に近い記録ができるものに分けられる。

2.5.2 無次元検出器

無次元検出器としては、比例計数管、シンチレーシ

ョン検出器、半導体検出器などのようなエネルギー分析可能なものと電離箱、GM管、フォトダイオード、光電子増倍管などの計数のみのものに分けられる。

そのほか、光電子検出やX線光音響検出には、電子あるいは音波の検出器が用いられる。主な検出器の特徴を表2に示す。

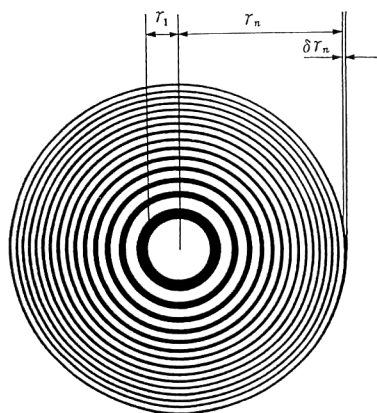


図2 ゾーンプレート

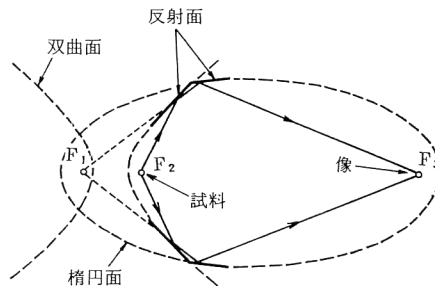


図3 ウォルター型斜入射ミラー。図は拡大光学系の配置を示す。F1, F2, F3は焦点。

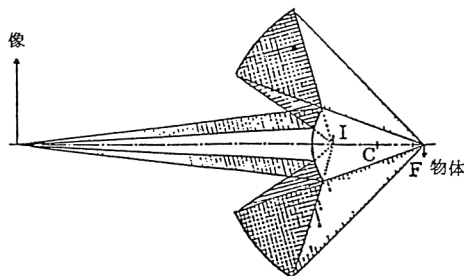


図4 シュバルツシルトミラー光学系

表2 主なX線検出器

機 能		検出器の種類, 分解能, 主な利用波長域
位置検出	(半) 固 定	<ul style="list-style-type: none"> ・フィルム, 乾板, $\sim 1 \mu\text{m}$, 軟X線, X線 ・イメージングプレート, $\sim 100 \mu\text{m}$, X線, 軟X線も可 ・レジスト, $\sim 10 \text{nm}$, 軟X線
	実 時 間	<ul style="list-style-type: none"> ・蛍光板, $\sim 10 \mu\text{m}$, 軟X線, X線 ・マイクロチャンネルプレート, $\sim 20 \mu\text{m}$, 軟X線, X線も可 ・CCD, $\sim 20 \mu\text{m}$, X線, 軟X線も可 ・光電面検出器, $\sim 0.2 \mu\text{m}$, 軟X線, X線も可 ・X線テレビ, $\sim 10 \mu\text{m}$, X線
計 数	エネルギー分析可	<ul style="list-style-type: none"> ・比例計数管, 軟X線で 200 eV 以下, X線で 1 keV程度, 軟X線, X線 ・シンチレーション検出器, X線で数 keV ・半導体検出器, 軟X線, X線で 200 eV 以下
	エネルギー分析不可	<ul style="list-style-type: none"> ・電離箱, 強度大の軟X線, X線 ・GM管, X線 ・ホトダイオード, 強度大のパルスX線

3. おもなX線顕微鏡光学系

X線顕微鏡の光学系要素はタイプによって異なるので、ここでは結像型および走査型に限定して述べる。

3.1 結像型X線顕微鏡

現在まで組み立てられた結像型X線顕微鏡は、大半が生体試料の観察を目的とした軟X線顕微鏡である。光源には、放射光あるいはレーザープラズマX線が用いられている。軟X線領域では、空気による軟X線の吸収が大きいため、試料以外の光学系はすべて真空中に納められる。図5に放射光利用のゾーンプレート軟X線顕微鏡⁵⁾、レーザープラズマX線を利用した斜入射ミラー軟X線顕微鏡⁶⁾とシュバルツシルトミラー軟X線顕微鏡⁷⁾の光学系を示す。以下に、各要素について簡単に紹介する。

3.1.1 照明系

照明に使う軟X線は、対物素子がゾーンプレートの場合には単色化して集光し、ウォルターミラーとシュバルツシルトミラーの場合にはフィルター程度の単色化をしたのち集光照明する。照明用の素子は、対物素子の開口数に合わせたコンデンサー素子を使う。

3.1.2 試料室

試料室の窓材は、使用軟X線の吸収がなるべく小さく

なるように選ぶ。炭素系の吸収を水溶液中で観察したい場合は、いわゆる「水の窓」と呼ばれる酸素の吸収端波長 2.4 nm から炭素の吸収端 4.3 nm の軟X線を使うので、窓材としては 0.1 μm 前後の厚さの窒化シリコン膜を用いる。窓の大きさは、溶液を含んだ状態で真空中で割れないように数百ミクロン角程度にする。炭素の吸収端より長波長の軟X線を使う場合は、炭素系の薄膜が利用できる。

3.1.3 対物素子

対物素子としては、前述の結像素子が用いられる。拡大率は、ゾーンプレートとシュバルツシルトミラーでは百から数百倍、ウォルターミラーでは、数倍から数十倍である。解像力はそれぞれの開口数に応じて決まるが、実際的な限界は素子の加工精度による。ゾーンプレートでは、波長 2.4 nm で約 30 nm⁸⁾、ウォルターミラーでは、波長 5 nm 前後で約 50 nm⁶⁾、シュバルツシルトミラーでは、波長 13.6 nm で約 50 nm⁹⁾が得られている。

3.1.4 検出器

光軸調整の段階においては、実時間モニター用としてMCP、軟X線用 CCD カメラ、光電面検出器等が使われる。MCP と CCD は高感度であるが解像力が 20 μm 前後と低いので、最終的には、フィルムあるいは乾板で

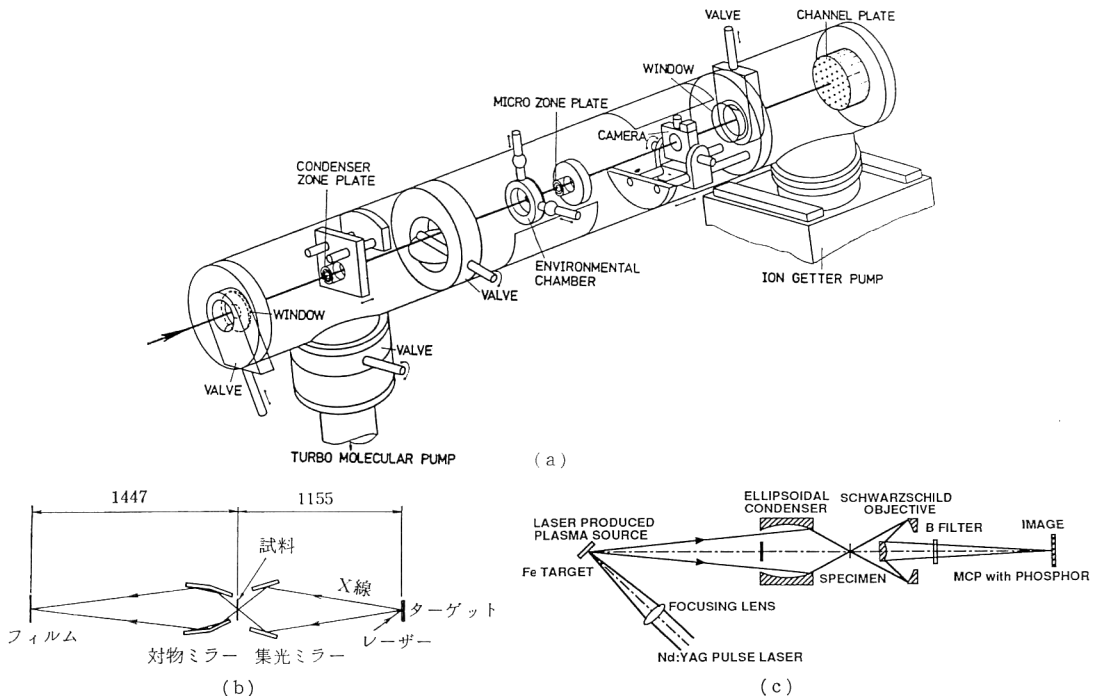


図5 放射光を利用したゾーンプレート軟X線顕微鏡光学系 (a)。レーザープラズマX線源を利用した斜入射ミラー軟X線顕微鏡光学系 (b)。単位 mm。レーザープラズマX線源を利用したシュバルツシルト軟X線顕微鏡光学系 (c)。

記録する。光電面検出器¹⁰⁾、サブミクロンの解像力があるので、画像処理系と組み合わせてそのまま拡大像を記録できる。ただし、重量が大きいのが難点である。

3.1.5 結像型軟X線顕微鏡の撮影例

図6に、レーザープラズマX線を利用した大腸菌の斜入射ミラー軟X線顕微鏡像を示す。波長域は5nm前後である。撮影は、やや乾燥した状態で行われた。光学顕

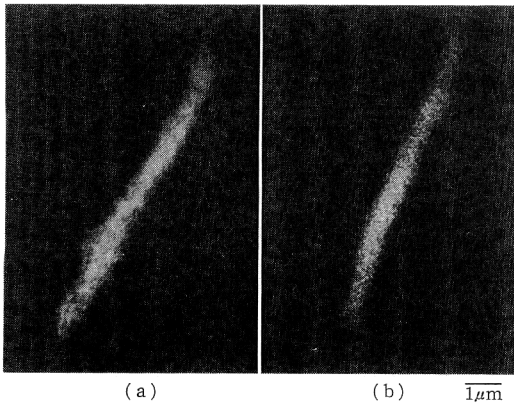


図6 大腸菌の斜入射ミラー軟X線顕微鏡(a)と光学顕微鏡像(b)

微鏡ではわかりにくいバンド構造が観察された。撮影時間は、照明系の集光状態による。最短ではレーザーのパルス幅程度であるが、この場合には100パルス、10秒である。

3.2 走査型X線顕微鏡

走査型X線顕微鏡は、場所ごとの物理量の定量化が容易であり、2波長による吸収差分による特定元素の分布や光電子、蛍光X線の利用による化学状態の研究など、分光・分析的な画像が得られる。分解能は、収束ビームのスポットサイズにほぼ等しい。光源としては、主に放射光が用いられてきたが、最近では、レーザープラズマX線を光源にした例も見られるようになってきた。図7に放射光利用のゾーンプレート走査型軟X線顕微鏡¹¹⁾と斜入射ミラー走査型蛍光X線顕微鏡¹²⁾の光学系を示す。以下に、光学系の要素を紹介する。

3.2.1 分光器

走査型は、主に分析顕微鏡的な使い方をするので、ほとんどの装置が分光器を備えている。分光素子としては、軟X線領域では球面あるいはトロイダル面の反射型回折格子が主に用いられる。硬X線領域では、2枚の平行平板シリコン単結晶が主に用いられる。分光された波

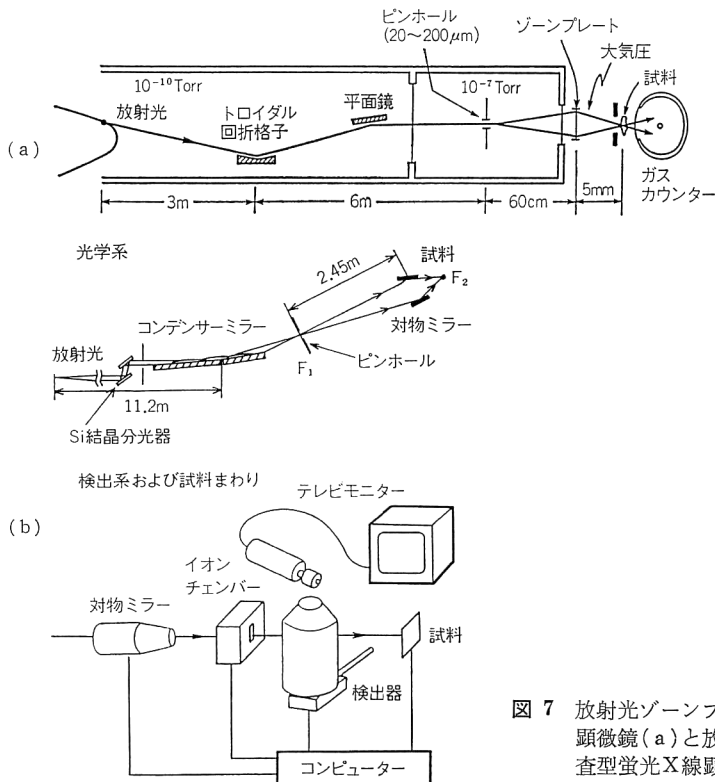


図7 放射光ゾーンプレート走査型軟X線顕微鏡(a)と放射光斜入射ミラー走査型蛍光X線顕微鏡(b)

長の出射方向が一定になるように、分光器にはいくつかのミラーや結晶がつけ加えられることがある。

3.2.2 ピンホール

最終的な微小収束ビームを形成する際に、収束素子に対して光源となる位置にピンホールを置き、新たにX線源を定義する。このピンホール径と収束素子の縮小率によって最終的なビーム径が決まる。軟X線用のピンホールは市販の金属性のものが使えるが、硬X線は、基板の金属を透過してしまうので特別に作る必要がある。硬X線基板用としてモリブデンやタンタルなどが使われている。

3.2.3 微小収束素子

微小収束素子としては、軟X線用として前述の三つの結像素子が使われ、硬X線用としては、非球面の斜入射ミラーが使われている。現在最も微小なビームが得られているのは、ゾーンプレートを使った米国グループで、波長 3.6 nm の軟X線を使っておよそ 40 nm のビームを得ている¹³⁾。硬X線領域では、ミラー加工の難しさから、1 μm 近辺である¹⁴⁾。

3.2.4 試料回り

試料周辺の環境は、使用X線と検出信号によって変わる。光電子あるいはオージェ電子を信号とする場合は、高真空を必要とする。軟X線の透過信号の場合は、試料周辺の数 mm 厚程度の雰囲気を、吸収の少ないヘリウムガスに置き換えることもある。硬X線領域では、比較的波長の長い場合 ($\sim 0.2 \text{ nm}$) 以外は、大気中でも構わない。

3.2.5 検出器

検出信号や目的によって大きく変わる。詳しくは、表2を参考にしてもらいたい。特に注意しなければならないのは、真空中での利用か、またパルスの検出か等である。一般的には、エネルギー分析可能な検出器が望ましい。

4. 結 び

X線顕微鏡の光学系や利用形態には、上で述べた以外にも数多くある。分解能は、数年ごとに着実に改善しており、軟X線顕微鏡はほぼ実用化の段階に来ている。前半で述べたように、X線顕微鏡の観察対象は、生体試料に限らず数限りない。多くの人々がこの分野に関心を寄

せ、参加されることを期待したい。

文 献

- 1) E. F. Kaelble: *Handbook of X-Rays* (McGraw-Hill, New York, 1969) Chap. 48.
- 2) 青木貞雄: "X線光学素子とその利用技術", 応用物理, **56** (1987) 342-351.
- 3) J. Kirz: "XRM 90 conference summary," *X-Ray Microscopy III*, ed. A. G. Michette (Springer-Verlag, Berlin, 1992) pp. 11-19.
- 4) 菊田惺志: X線回折・散乱技術 (上) (東京大学出版会, 1992) pp. 205-236.
- 5) D. Rudolph, G. Schneider, P. Guttmann, G. Schmahl and J. Thieme: "Investigation of wet biological specimens with the X-ray microscope at BESSY," *X-Ray Microscopy III*, ed. A. G. Michette, (Springer-Verlag, Berlin, 1992) pp. 392-396.
- 6) S. Aoki, T. Ogata, S. Sudo and T. Onuki: "Sub-100 nm-resolution grazing incidence soft X-ray microscope with a laser-produced plasma source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3477-3480.
- 7) Y. Horikawa, K. Nagai, S. Mochimaru and Y. Ike-taki: "A compact Schwarzschild soft X-ray microscope with a laser-produced plasma source," *J. Microsc.*, **172** (1993) 189-194.
- 8) W. Meyer-Ilse, P. Guttmann, J. Thieme, D. Rudolph, G. Schmahl, E. Anderson, P. Batson, D. Attwood, N. Iskander and D. Kern: "Experimental characterization of zone plates for high resolution X-ray microscopy," *X-Ray Microscopy III*, ed. A. G. Michette (Springer-Verlag, Berlin, 1992) pp. 284-289.
- 9) 永井宏明, 持丸象一郎, 堀川嘉明: "結像型レーザープラズマ軟X線顕微鏡 (3)", '93 秋応物 27 p-V-14.
- 10) S. Inoue, Y. Ogawa, K. Ueda, M. Sumiya, T. Takigawa and S. Aoki: "A soft X-ray microscope using an imaging detector," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L176-L178.
- 11) J. M. Kenney, C. Jacobsen, J. Kirz, H. Rarback, F. Cinotti, W. Thomlinson, R. Rosser and G. Schidlovsky: "Absorption microanalysis with a scanning soft X-ray microscope mapping the distribution of calcium in bone," *J. Microscopy*, **138** (1985) 321-328.
- 12) 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** (1987) L1260-L1262.
- 13) C. Jacobsen, S. Williams, E. Anderson, M. T. Browne, C. J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers and X. Zhang: "Diffraction-limited imaging in a scanning transmission X-ray microscope," *Opt. Commun.*, **86** (1991) 351-364.
- 14) S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki and Y. Gohshi: "Development of a scanning X-ray microprobe with synchrotron radiation," *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989) 2452-2455.