

SPring-8 共用ビームラインにおける硬 X 線顕微鏡の開発と応用

鈴木 芳生

Developments and Applications of X-Ray Microscopy at SPring-8 Public Beamlines

Yoshio SUZUKI

The high-flux and high-brilliance synchrotron radiation is a key technology for high-resolution hard X-ray microscopy. Since the commissioning of SPring-8, developments of X-ray microscopy have been continuously carried out to establish microimaging method with a spatial resolution beyond the optical microscopy. Scanning microscopy and imaging microscopy with a spatial resolution better than 100 nm are now routinely available, and used by many user groups. In this report, present status and some applications of X-ray microscopy at the SPring-8 public beamlines are described.

Key words: microscopy, X-ray, synchrotron radiation, Fresnel zone plate, total-reflection mirror

硬 X 線顕微鏡はここ数十年で飛躍的な進歩を遂げ、広い分野への応用展開が進められているが、この原動力は、SPring-8 のような低エミッタンス蓄積リングにアンジュレーターを組み合わせた第三世代放射光光源の出現であった。本稿では SPring-8 の共用ビームラインにおける硬 X 線顕微鏡の技術開発と応用研究を紹介する。250 m ビームラインである BL20XU では主として光学素子の開発・評価とコヒーレント X 線を用いたイメージングが行われており、BL47XU では硬 X 線結像顕微鏡、BL37XU では走査型顕微鏡の利用が多い。結像顕微鏡では硬 X 線の特長である深い焦点深度を利用したコンピュータトモグラフィー (CT) による三次元計測が多いことが特徴である。

1. 集光ビームを用いた走査型顕微鏡

マイクロビーム生成は主として全反射集光鏡あるいはフレネルゾーンプレート (FZP) を用いて行われている。図 1 に全反射集光鏡光学系の概念図を示す。直交配置光学系 (カークパトリック・バエズ配置) は、斜入射条件での単一球面鏡の非点収差を解消するために水平垂直をそれぞれ分離して結像させる光学系であるが¹⁾、軸外収差が強いた

め現在は集光光学系としての利用が一般的である。斜入射球面鏡では球面収差のために高精度集光は難しく、楕円筒面を用いて球面収差を解消する方法が Suzuki らによって開発された²⁾。この非球面鏡直交配置光学系は軸上であっても厳密解ではないが、視射角が小さい場合はよい近似になっており、硬 X 線領域での全反射集光鏡光学系として広く使われている。一方で、回転楕円面は軸上では厳密解を与える光学系であり、回転楕円と回転双曲面を組み合わせた Wolter 光学系³⁾ は正弦条件を満たし、軸外でもよい結像特性が得られるが、加工の困難さのため、現状の性能は理論値には遠く至っていない。

図 2 に直交配置非球面全反射鏡光学系による集光ビームの一例を示す。よい条件下では 100 nm 程度の集光ビームサイズが得られている。反射鏡はキヤノンで製作された視射角 2.8 mrad の白金放物面鏡である⁴⁾。有限距離の発光点を縮小結像しているので、厳密には楕円筒面であるべきであるが、視射角と焦点距離をわずかにずらすことによって、放物面で代用することができる。全反射鏡の利点は、色収差がほとんどなく波長可変マイクロビームが得られることである。図 3 にビームサイズエネルギー依存性を示

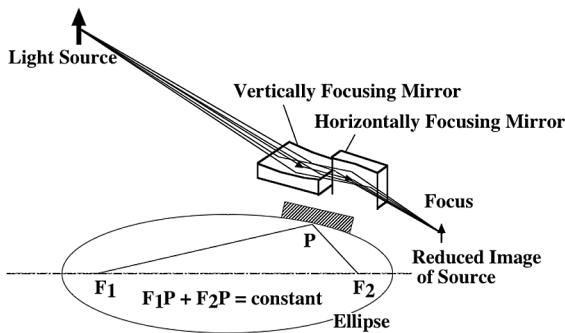


図1 非球面全反射鏡直交配置光学系の概念図。楕円（もしくは放物面）の一部を反射面とすることにより球面収差を解消し、2枚の鏡を直交配置して非点収差を解消。

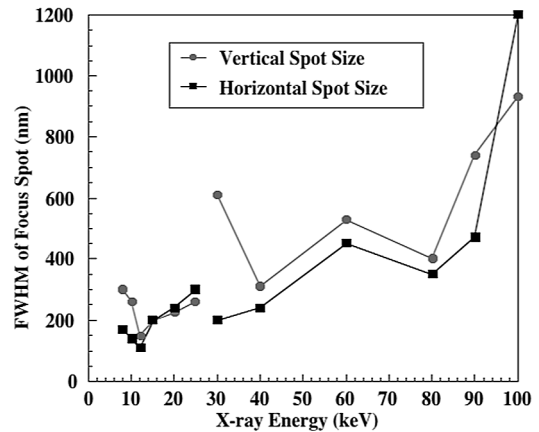


図3 全反射鏡集光ビームのX線エネルギー依存性。

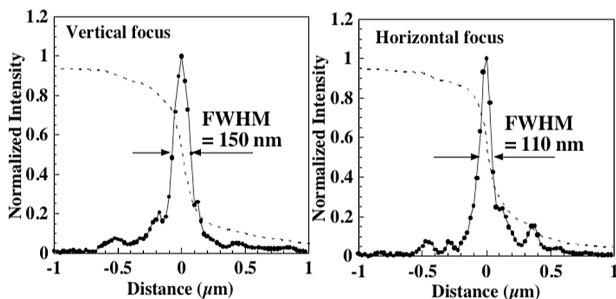


図2 全反射集光鏡の集光ビーム形状。破線がナイフエッジプロファイル、黒丸は差分で得られたビーム形状。X線エネルギー：12.4 keV。BL20XUで測定。

す。8~90 keV までの広い領域でサブミクロンの集光サイズが実現されている。ひとつの集光鏡で広い領域をカバーするのは不可能であり、低エネルギー領域（25 keV 以下）は視射角 2.8 mrad の放物面鏡⁴⁾、高エネルギー領域（30 keV 以上）は 0.8 mrad 入射の放物面鏡⁵⁾を用いている。

集光光学系の回折限界分解能 (Δ) は、よく知られているように光学素子の数値開口 (NA) と波長 (λ) によって決められ (Rayleigh criterion), 円形開口の場合 $\Delta = 0.61\lambda / NA$, 矩形開口では $\Delta = 0.5\lambda / NA$ である。FZP の場合は最外線幅 d_N を用いて $\Delta = 1.22d_N$ の形式で表されることが多い。全反射鏡の場合 NA の上限は全反射臨界角 θ_c で決められ、1回反射回転楕円面では $NA = 2\theta_c$ 、2回反射の Wolter 光学系では $4\theta_c$ 、直交配置光学系では θ_c である。全反射臨界角が波長に比例するために、全反射集光鏡の分解能限界は波長に依存せず反射面の電子密度で決められ、単一の光学素子による分解能限界は 10 nm 程度である⁶⁾。FZP や屈折レンズでも同様に分解能限界が存在し、単一光学素子では 10 nm 程度と考えられる⁶⁾。この限界を超える可能性として、三次元構造の回折光学素子（多層膜非球面鏡や多層膜ラウエレンズ）、あるいは多段の光学系（多段屈折レンズや Wolter 光学系）などが考えられ、多層膜非球面鏡で

はすでに実現されている⁷⁾。

一方、幾何光学的な集光ビーム径は光源サイズと縮小率で決まる。シンクロトロン放射の発光点は必ずしも小さくないが、マイクロビームに必要な光源サイズは実験ステーションからみた光源の角度サイズ（光源サイズ / 距離）である。SPring-8 では、光源から実験ステーションの距離は短い場合で 50 m 程度、長い場合は 200 m 以上であるため、角度サイズは非常に小さくなっている。蓄積リングのエミッタンスカップリングが小さいため、垂直方向の電子ビームサイズは 10 μm 程度であるが、水平方向は 0.6 mm (2σ) 程度に広がっている。したがって垂直方向の集光では容易に回折限界に到達するが、その際の水平方向の幾何光学的ビームサイズは回折限界よりはるかに大きくなってしまふ。このため、適切な空間フィルター等によって見かけの光源サイズを小さくする必要がある。具体的には、ビームライン途中に水平方向のビーム幅だけを制限するスリットを挿入することによって、垂直方向のビーム損失なしに水平方向の空間コヒーレンスを制御することが可能である。この水平方向空間フィルターは発光点直後に置くのが理想的であるが、SPring-8 のアンジュレーター光源の場合、発光点から 30 m 程度の距離にあるフロントエンドスリットをほぼ理想的な（損失が無視できるほど少ない）空間フィルターとして利用することが可能である。これは、SPring-8 の蓄積リングでは、直線部では水平方向は high- β optics とよばれる電子ビーム光学系であり (β 関数値 22.6 m), 発光点サイズは比較的大きいが角度発散は小さくなっている ($2\sigma = 24 \mu\text{rad}$) ためである。水平方向のみをスリットで制限する場合には見かけの光源位置が水平と垂直で異なるため、集光ビームに非点収差が生じるが、カークパトリック・バエズ配置のような垂直水平を独立して集光する光学系では非点補正は容易である。軸対称光学

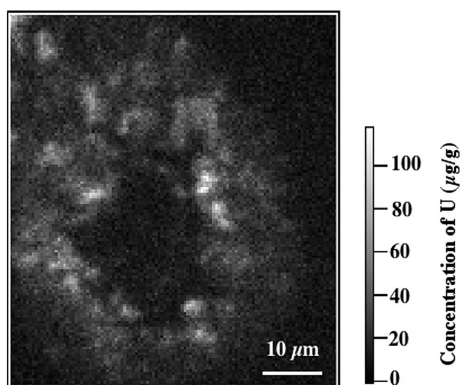


図4 走査型X線顕微鏡によるマウス腎臓切片試料のウラン分布計測。116×131画素, 0.5 μm/画素, 積分時間: 5秒/画素。ウランのL蛍光X線をGe半導体検出器で計測。

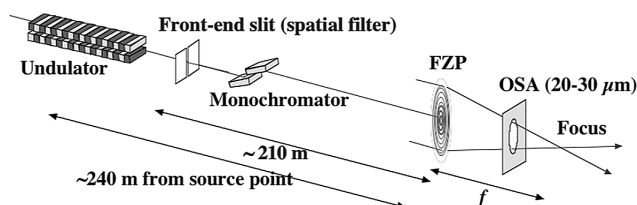


図5 BL20XUにおけるフレネルゾーンプレートマイクロビーム光学系の概念図。垂直方向はアンジュレーターの発光点, 水平方向はフロントエンドスリットを空間フィルターとして発光点サイズを規定。焦点距離 f は通常 50~500 mm 程度である。

系であるFZPであっても, FZPの傾斜あるいはビームラインの全反射ミラーの湾曲によるadaptiveな非点収差補正が可能である^{8,9)}。

全反射集光鏡マイクロビームの応用例として, 図4にラット腎臓切片試料に含まれる微量元素であるウランの二次元分布計測結果を示す¹⁰⁾。この実験はBL37XUにおいて励起X線エネルギー37 keVで行った。実験時の集光ビームサイズは約1 μmである。高エネルギーマイクロビームを用いることによって, 走査型顕微鏡で定量性のある二次元微量元素分布測定が可能になっている。

FZP集光光学系は焦点距離のエネルギー依存性が問題になるが, 光学調整が容易であり安定性に優れているという利点がある。回折を利用しているため一般的には全反射鏡より効率は低く, 10~20%程度の回折効率であるが¹¹⁾, マルチレベル構造(疑似キノフォーム型)によって40%近い効率が実現されている場合もある¹²⁾。図5に, FZPを用いた集光光学系の構成を示す。全反射鏡の場合と異なり, 不要な回折波を遮蔽し集光ビームを生成する回折だけを取り出すための空間フィルター(order-selecting-aperture: OSA)がFZPと集光点の間に置かれている。余分な回折波を完全に除去するには中心部を遮光するセンターストップ

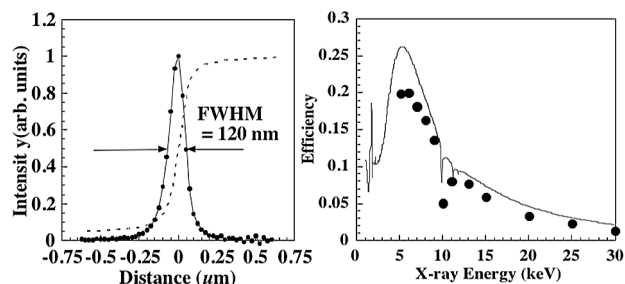


図6 8 keVでのフレネルゾーンプレート集光ビーム形状(左図)と回折効率エネルギー依存性(右図)。左図の破線はエッジプロファイル, 黒丸が差分によるビーム形状, 8 keV。回折効率の実線は理論計算値, 黒丸が実測値。

も必要であるが, 通常はなくても問題にならない。極端な場合, 回折効率が高いキノフォーム型のFZPではOSAなしでの利用が可能なることもある¹³⁾。図6に, 多くのユーザー実験に利用されているマイクロビームの例として, NTT-AT社製の最外線幅100 nm厚さ1 μmのTa製FZP¹¹⁾を用いた集光ビーム形状と回折効率を示す。ほぼ回折限界のビームサイズが得られており, 回折効率も理論値とよく一致している。FZPの回折限界分解能は最外線幅に一致するが, 現状での硬X線用FZPの作製限界は20~30 nm程度の線幅である。実験的には最外線幅35 nmのFZPを用いた場合, 8 keVのX線に対して理論値と完全に一致した結果(集光ビームサイズ半値幅35 nm)が得られており¹⁴⁾, この程度の分解能までは理想的な光学素子となっていることが確認されている。

顕微鏡としては, 集光ビームサイズだけでなく強度と安定性も重要である。ビーム強度は光学素子だけでなく, むしろ光源性能で決められている。現在, 結晶分光器で単色化したX線を100 nm程度のスポットに集光する場合, SPring-8のアンジュレータービームラインでは $10^9 \sim 10^{10}$ photons/s程度のフラックスが得られており, ほとんどのX線実験が100 nmの空間分解能で可能である。安定性に関しては, 実験ハッチの温度安定性0.1度以内を保持し, さらに温度変動に鈍感な装置構造とすることで, 問題にならない程度に抑えることができている。図7に, テストパターンを繰り返し測定した例を示す。試料二次元走査はステップモーター駆動の並進ステージによってフィードバック制御なしで行っているが, 線幅80 nmのライン・スペースパターンが明瞭に分解されているだけでなく, 繰り返し測定でも位置ドリフトや歪みのない計測ができています。

図8に, FZPによる100 nm径の集光ビームを用いた走査型顕微鏡の応用例を示す。CZ-Siウェハに熱処理を行って微小欠陥を析出させた試料のブラッグ反射強度を信

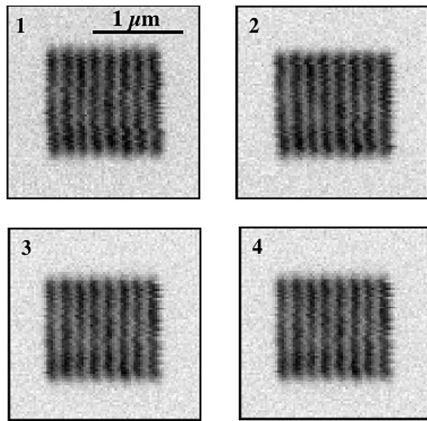


図7 BL20XUで行ったフレネルゾーンプレート集光ビーム (8 keV, ビーム径約 100 nm) を用いた走査型顕微鏡実験結果. 80 nm ライン/スペーステストパターンを透過法で計測. 81×81画素, 25 nm/画素. 積算時間0.1秒/画素. 各画像の測定時間は約20分, 10分間隔で計測.

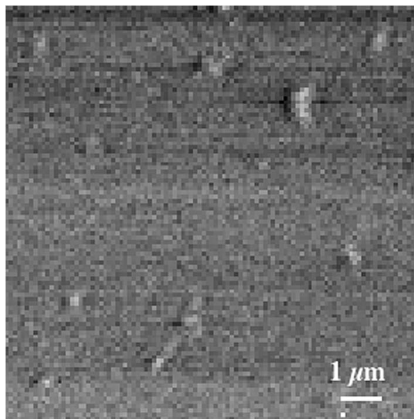


図8 フレネルゾーンプレート集光ビームを用いた走査型トポグラフィー. Si004 ブラッグ反射を計測, BL20XUでプローブサイズ約100 nm, 101×101画素, 100 nm/画素, 積分時間0.3秒/画素, 9.85 keVの条件で計測. 001面方位ウェハーの表面はX線に対して27.6度傾斜しているため, 水平方向の実効的なビームサイズは約2倍に広がっている.

号とする「走査型トポグラフィー」であり, 従来のトポグラフィーでは検出不可能な微小欠陥を高分解能で検出可能である¹⁵⁾.

本特集号の竹中久貴氏の解説にあるように, リソグラフィで作製するFZPでは厚さやアスペクト比に限界があり, 微細で厚いFZPの作製は難しいが, Sputtered-sliced FZPとよばれる芯線の周囲に多層膜を積層した後切断研磨する手法では高アスペクト比のFZPが可能であり^{13,16-18)}, 実験的に200 keVのX線の集光まで確認されている¹⁸⁾. また, ゾーン内で積層膜の組成(重元素/軽元素比)を制御することでキノフォーム型のFZP作製も可能であり, 位相整合条件では50%以上の回折効率が実測されたものもある^{13,17)}. 図9にBL20XUで行った100 keVX線を

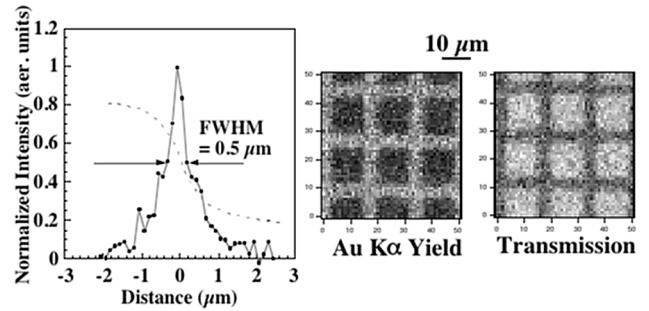


図9 左図: 最外線幅0.16 μmのCu/Al多層膜フレネルゾーンプレートを用いた集光ビーム(X線エネルギー100 keV), 右図: Auメッシュを試料とした走査型顕微鏡像. Au K-蛍光X線はCdZnTe半導体検出器で計測. 51×51画素, 1 μm/画素, 積分時間: 2秒/画素.

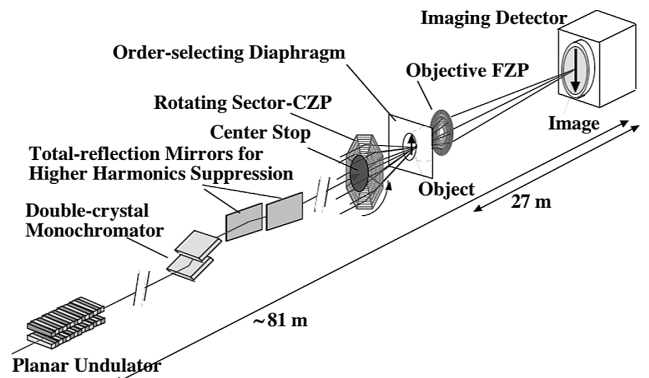


図10 BL37XUにおける結像顕微鏡装置構成.

0.5 μm径スポットに集光した結果¹⁶⁾と, Au K-蛍光X線検出による走査型顕微鏡例を示す.

2. 結像顕微鏡

結像顕微鏡ではマイクロビーム生成と異なり軸外収差の少ない光学系が必要である. 結像光学素子としては全反射Wolter光学系や屈折レンズ等も使われているが, 幾何学収差の観点からはFZPがもっとも優れている. 図10にFZPによる結像顕微鏡の概念図を示す. 結晶分光器で単色化したX線を試料に照射し, 透過像をFZP対物レンズで画像検出器上に拡大結像する光学系である¹⁹⁻²²⁾. 光学レンズと異なり, FZPが回折を利用した光学素子であるため不必要な回折波を除去する必要があり, 軸外し照明あるいは中心部を遮蔽した臨界照明などが用いられる. 軸外し照明は結像特性の不均一性や疑似吸収コントラストの問題があるため吸収法には適していない. 通常の結像顕微鏡では光源の像をレンズで結像させる臨界照明が一般的であるが, 空間コヒーレンスのよいシンクロトロン放射光源には適していない. 低エミッタンス光源に適した照明系としてhollow-cone型の疑似ケーラー照明があり, 図10, 11に示

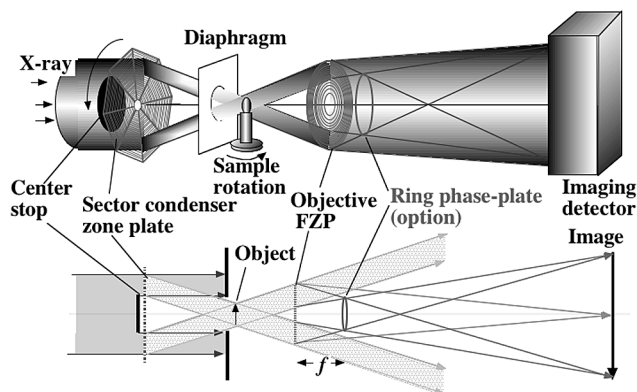


図11 セクターコンデンサーゾーンプレートによる hollow-cone 疑似ケーラー照明とフレネルゾーンプレート対物レンズを用いた結像顕微鏡光学系。後焦点面にリング型の $\lambda/4$ 位相板を置くことで Zernike 位相コントラスト法が可能である。

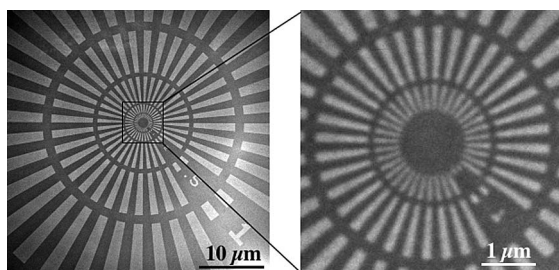


図12 テストパターンの結像顕微鏡像。BL37XU で計測。8 keV, 倍率 550, 画素サイズ 14.5 nm, 露光時間 10 秒, Zernike の位相コントラスト法による位相像。左図は視野全体 (2048×2048 画素), 右図は左図の中央部を拡大表示。

ようなセクターコンデンサーゾーンプレート (sector-CZP) で実現できる²⁰⁻²²⁾。Sector-CZP は等間隔回折格子を放射状に配置したものであり、これをセンターストップおよび OSA と組み合わせて回転させることによって、hollow-cone 型の照明光になる。さらに、露光時間に同期した CZP の回転 (例えば露光時間 1 秒に対して CZP の回転速度を 1 Hz の整数倍になるように調整する) によって、スペックルがなく安定で均一な視野が得られる²²⁾。この照明光学系では照明光の収束角 (半角) が対物レンズ NA の 2 分の 1 になる条件で最大視野 (対物 FZP 直径の 2 分の 1) が得られ、その条件での分解能限界 (周期物体の検出限界) は周期長で $2\lambda/(3NA)$ となる。定義が異なるため厳密な比較はできないが、完全インコヒーレント照明での分解能を表す Rayleigh criterion ($0.61\lambda/NA$) と同程度である。

図12 に最外線幅 50 nm の対物 FZP を用いてテストパターンを測定した例を示す。中心部の最も微細な構造である 50 nm ライン/スペースまで完全に解像されており、理論値とほぼ等しい空間分解能が得られている。図13 に珪

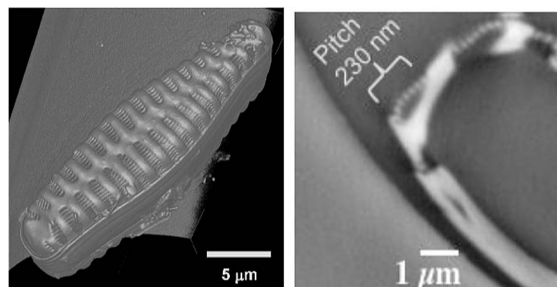


図13 フレネルゾーンプレート対物レンズ結像顕微鏡 CT による珪藻土の測定例。左: 三次元レンダリング画像, 右: 部分拡大断面層像。8 keV, 倍率 140, 画素サイズ 22 nm, 0.1 度ステップ, 1800 投影, 露光時間 0.5 秒 / 投影。同心円コンデンサーを用い BL47XU において Zernike 位相コントラスト法で計測。

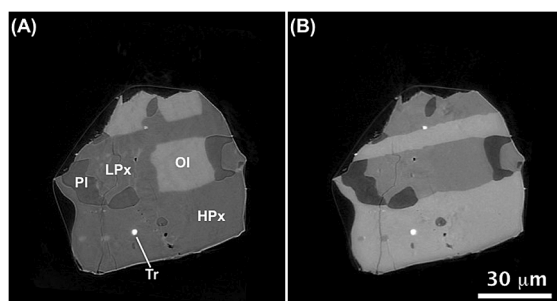


図14 BL47XU で測定したはやぶさサンプル (RA-QD02-0024) の CT 像。(A) 7 keV, (B) 8 keV。OI: olivine (Mg, Fe)₂SiO₄, LPx: low-Ca pyroxene (Mg, Fe)SiO₃, HPx: high-Ca pyroxene (Ca, Mg, Fe)SiO₃, PI: plagioclase (Na, Ca)Al (Al, Si)Si₂O₈, Tr: troilite FeS。

藻土をテスト試料として結像顕微鏡 CT の性能評価を試みた例を示すが、三次元測定で周期長 230 nm の構造まで明瞭に解像できている²¹⁾。図14 には結像顕微鏡 CT で測定された小惑星イトカワ由来試微粒子の CT 像を示す。複数のエネルギー (この場合 Fe 吸収端を跨ぐ 7 keV と 8 keV の 2 点) での吸収係数を定量的に解析することにより、粒子に含まれる鉱物を非破壊で同定することに成功している^{23, 24)}。

本稿で記述した実験結果は多くの方々と共同研究の成果である。ほぼすべての実験に共通する共同研究者は高輝度光科学研究センター (JASRI) の竹内晃久, 上杉健太郎の両氏である。FZP と全反射鏡の集光光学系に関しては、高野秀和 (現所属: 兵庫県立大) および寺田靖子 (JASRI) 両氏の寄与が大きい。電子線描画 FZP に関しては竹中久貴 (NTT-AT, 現所属: (株)トヤマ), 岡田育夫 (NTT-AT, 現所属: 名古屋大学), 小田政利 (NTT-AT) 各氏のお世話になった。積層 FZP は上條長生 (元工業技術院大阪工業技術研究所), 田村繁治, 安本正人 (産業技術総合研

究所) の3名の方々と共同研究である。図8のデータは川戸清爾氏(リガク電機, 現所属:九州シンクロトロンセンター)との共同研究であり, 図14のデータは京都大学の土山明氏を中心とするはやぶさ試料初期分析チームの研究成果である。実験はSPring-8課題選定委員会の承認の下に行われたが, 課題番号は多数にわたるので, 図12のデータを測定した課題番号(2012A1270)のみを記述し, 他は割愛させていただく。ご了承ください。

文 献

- 1) P. Kirkpatrick and A. V. Baez: "Formation of optical image by X-rays," *J. Opt. Soc. Am.*, **38** (1948) 766-774.
- 2) Y. Suzuki and F. Uchida: "Hard X-ray microprobe with total-reflection mirrors," *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 578-581.
- 3) H. Wolter: "Spiegelsysteme streifenden Einfalls als abbildende Optiken für Röntgenstrahlen," *Ann. Phys.*, **10** (1952) 94-114.
- 4) A. Takeuchi, Y. Suzuki, H. Takano and Y. Terada: "Kirkpatrick-Baez type x-ray focusing mirror fabricated by the bent-polishing method," *Rev. Sci. Instrum.*, **76** (2005) 093708.
- 5) Y. Suzuki, A. Takeuchi and Y. Terada: "High-energy X-ray microbeam with total-reflection mirror optics," *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007) 053713.
- 6) Y. Suzuki: "Resolution limit of refractive lens and Fresnel lens in X-Ray region," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 7311-7314.
- 7) H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamaura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa and K. Yamauchi: "Breaking the 10 nm barrier in hard-x-ray focusing," *Nat. Phys.*, **6** (2010) 122-125.
- 8) Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, T. Ohigashi and H. Takenaka: "Diffraction-limited microbeam with Fresnel zone plate optics in hard X-ray regions," *Proc. SPIE*, **4499** (2001) 74-83.
- 9) 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: "大型放射光施設の現状と高度化 47XU 光電子分光・マイクロCT", SPring-8年報2008年度(理化学研究所・高輝度光科学研究センター, 2010) pp. 94-96.
- 10) Y. Terada, S. Homma-Takeda, A. Takeuchi and Y. Suzuki: "High-energy X-ray microprobe system with submicron resolution for X-ray fluorescence analysis of uranium in biological specimens," *X-Ray Opt. Instrum.*, **2010** (2010) 317909.
- 11) H. Takano, Y. Suzuki and A. Takeuchi: "Sub-100 nm hard X-ray microbeam generation with Fresnel zone plate optics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L132-134.
- 12) A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi, I. Okada and H. Iriguchi: "Performance test and evaluation of multilevel Fresnel zone plate with three-step profile fabricated with electron-beam lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 022502.
- 13) N. Kamijo, Y. Suzuki, S. Tamura, A. Takeuchi and M. Yasumoto: "Practical use of quasi-kinoform Zone plate: Toward high-efficiency microbeam for hard/high energy X-rays," *IPAP Conf. Ser.*, **7** (2006) 97-99.
- 14) Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takenaka and I. Okada: "Fabrication and performance test of Fresnel zone plate with 35 nm outermost zone width in hard X-ray region," *X-Ray Opt. Instrum.*, **2010** (2010) 824387.
- 15) 川戸清爾, 鈴木芳生, 上杉健太郎, 竹内晃久: "硬X線マイクロビーム回折イメージング法による熱処理 CZ シリコン・ウェーハの微小欠陥観察", 第20回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, 14P108 (2007) p. 133.
- 16) N. Kamijo, Y. Suzuki, H. Takano, S. Tamura, M. Yasumoto, A. Takeuchi and M. Awaji: "Microbeam of 100 keV x-ray with a sputtered-sliced Fresnel zone plate," *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 5101-5104.
- 17) S. Tamura, M. Yasumoto, N. Kamijo, A. Takeuchi, K. Uesugi and Y. Suzuki: "Multilevel-type multilayer X-ray lens (Fresnel zone plate) by sputter deposition," *Vacuum*, **83** (2009) 691-694.
- 18) N. Kamijo, Y. Suzuki, A. Takeuchi, M. Itou and S. Tamura: "Microbeam of 200 keV X-ray with sputtered-sliced zone plate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 010219.
- 19) A. Takeuchi, K. Uesugi, H. Takano and Y. Suzuki: "Submicrometer-resolution three-dimensional imaging with hard X-ray imaging microtomography," *Rev. Sci. Instrum.*, **73** (2002) 4246-4249.
- 20) A. Takeuchi, K. Uesugi and Y. Suzuki: "Zernike phase-contrast x-ray microscope with pseudo-Kohler illumination generated by sectorized (polygon) condenser plate," *J. Phys.: Conf. Ser.*, **186** (2009) 012020.
- 21) A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: "Present status of the nanotomography system at BL47XU at SPring-8 and its efficiency improvement using double-condenser optics," *AIP Conf. Proc.*, **1365** (2011) 301-304.
- 22) Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi and M. Hoshino: "Hollow-cone illumination for hard X-ray imaging microscopy by rotating-grating condenser optics," *AIP Conf. Proc.*, **1365** (2011) 160-163.
- 23) A. Tsuchiyama, M. Uesugi, T. Matsushima, *et al.*: "Three-dimensional structure of hayabusa samples: Origin and evolution of Itokawa regolith," *Science*, **333** (2011) 1125-1128.
- 24) A. Tsuchiyama *et al.*: "Three-dimensional microstructure of samples recovered from asteroid 25143 Itokawa: Comparison with LL5 and LL6 chondrite particles," *Geochim. Cosmochim. Acta* (2013) in press.

(2013年1月17日受理)