微細構造 X 線管と放物面 X 線ミラーレンズを用いた X 線分析装置について

Wenbing YUN ^a, Sylvia JY LEWIS ^a, SH Lau^a, Benjamin STRIPE ^a, 大垣智已 ^{b*}

X-ray Analyzed Instruments Using Fine-Structured X-ray Source and Parabolic X-ray Mirror Lens

Wenbing YUN^a, Sylvia JY LEWIS^a, SH Lau ^a Benjamin STRIPE^a and Tomomi OGAKI ^{b*}

^a Sigray Inc.

5750 Imhoff Drive, Suite I, Concord, CA 94520, USA
^b Canon Marketing Japan Inc.
2-13-29 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8011, Japan

(Received 27 December 2019, Revised 31 January 2020, Accepted 5 February 2020)

The high-brightness X-ray source and high-focus X-ray mirror lens are developed for the X-ray analyzed instruments. By manufacturing the targets of the X-ray source a fine structure, it becomes possible to generate X-rays with high brightness and selectable X-ray energy. The high-focus X-ray mirror lens for laboratory equipment that reflect X-rays twice with an axisymmetric paraboloid are developed. The X-ray fluorescence analysis, X-ray absorption spectroscopy, and X-ray CT measurements using these technologies are reported.

[Key words] X-ray source, X-ray mirror, X-ray fluorescence analysis, X-ray absorption spectroscopy, X-ray CT

[キーワード] X 線管, X 線ミラー, 蛍光 X 線, X 線吸収, X 線 CT

1. はじめに

X線分析装置の分析能力は, X線源の輝度と空間分解能に大きく依存する. X線管では,電子ビームを金属ターゲットへ照射してX線を発

生するが、入射電流量を増やすとターゲットが溶融する課題により、X 線輝度が制限されていた。また、従来のX 線源のターゲット材料は、熱伝導率の高いターゲット材料が多く、発生できる特性 X 線のエネルギーが限られていた。米

a Sigray Inc. 5750 Imhoff Drive, Suite I, Concord, CA 94520, USA

b キャノンマーケティングジャパン(株) 東京都港区港南 2-13-29 〒 108-8011 *連絡著者: ogaki.tomomi@canon-mj.co.jp

国 Sigray 社は、X 線源のターゲットをダイヤモンド基板中に埋め込むことにより、高輝度でX 線エネルギー選択可能なX 線の発生を可能にした。

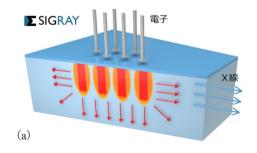
X線管から発生した X線は角度広がりを持っ ており発散する、X線を試料位置で集光するた めには、発散 X 線をコリメートし、集光する必 要がある. X線分析装置では、ガラス製のキャ ピラリーを複数用いて多数の X 線を導くポリ キャピラリー光学系が利用されてきた. しかし、 ポリキャピラリーでは, 内面での複数回反射に より、キャピラリー出口で X 線は発散するた め、色収差があり、微小スポットサイズが困難 といった問題がある。また、モノキャピラリー では、内面での全反射の効率が、内表面の表面 粗さによって大きく影響を受けるため、ナノ オーダーの集光ミラーレンズの製造は難しい. Sigray 社では、軸対称な放物面で X 線を 2 回反 射させるラボ装置向け高集光X線ミラーを開発 し、X線分析装置に導入している.

2. 微細構造X線管

X線管では、電子ビームをターゲットに照射して X線を発生させるが、高い X線強度を得るためには入射電流量を増やし、高い分解能を得るためには微小スポットとする必要がある.

その結果、高輝度、高分解能を狙った X 線管 ではターゲットが溶融する課題を克服する必要 があった. 物質中で最も熱伝導率が高いダイヤ モンドを基板材料として、そこに微細な金属製 ターゲットを形成し、ターゲット配置を最適化 することにより、ターゲット溶融の課題を解決 した. また、従来のターゲット材料に加えて、 熱伝導率の低いターゲット材料についても、基 板材料であるダイヤモンドの熱伝導性により利 用可能となった. これにより、電子出力密度を 大幅に高めることができるだけでなく (例えば、 一般的な X 線ターゲット材料である銅の場合は 4倍以上、熱伝導率の低い金属ではさらに高く なる), ターゲットの埋込構造により, 異なる ターゲットの切替が可能となり、マルチエネル ギー化を実現した.

Fig.1 (a) と (b) に、ダイヤモンド基板中に微細な金属ターゲットの埋込構造と既存の金属ターゲットを示す.微小金属ターゲットサイズは、10 μ m×10 μ m×1 μ m 程度で、数十枚以上並んでいる.ここで、電子ビームサイズは、10 μ m×100 μ m 程度で、連続的に並べられた微小金属ターゲット全体に照射させる.連続ターゲットにより、並列方向の X 線輝度が線形増幅される.微小金属ターゲットは、並列方向の厚みが 1 μ m 程度と薄く、発生した X 線のター



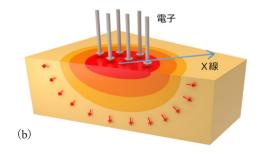


Fig.1 (a) Metal microstructures embedded in diamond and (b) conventional metal target.

32 X線分析の進歩 51

ゲットの右側にあるターゲットによる吸収は小さい. 微細構造ターゲットは電子ビームに対して、若干傾いているため、X線サイズが 10 μ m×10 μ m 程度で右方向への取り出しが可能である (Fig.2). また、ダイヤモンド基板をステージ移動させて、電子ビームの照射位置を切り替えることにより、異なるエネルギーの特性 X線を取り出せる。一般的な金属バルクのターゲット構造は、X線輝度がおよそ $10^8 \sim 10^{10}$ 光子数 / mm²/s であるが、微細構造 X線ターゲットの場合、 $10^{11} \sim 10^{13}$ 光子数 / mm²/s となり、約 100 倍輝度が高い。Fig.3 に、熱伝導率の高い従来のターゲット材料と熱伝導率の低い新しいターゲット材料を示す。

Fig.4 は、微細構造ターゲットの熱的効果を示した有限要素解析の結果である。電子ビーム

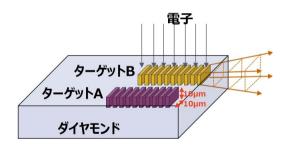


Fig.2 Two metal microstructures embedded in diamond.

が金属製ターゲットに照射後、熱伝導率の高いダイヤモンドで放熱されている状態を示している。金属バルクのターゲット構造の熱伝導率が1 W/cm·K の場合、ダイヤモンド埋め込み後の熱伝導率は10 W/cm·K 以上となる。ダイヤモンド基板への X 線吸収は、ターゲット材料より軽い原子番号であるため無視できる。 X 線管は、チラーによる水冷式となっている。最大印加電圧 50 kV、最大管電流 2 mA、出力 50 W である。マルチエネルギー化により、蛍光 X 線分析においては、標的元素によりターゲット材料を切り替えて、感度が最大になるように特性 X 線エネ

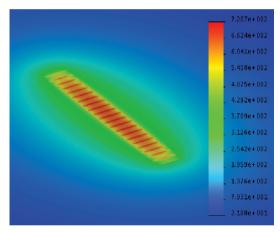


Fig.4 Finite Element Analysis demonstrating thermal advantages of microstructure target.

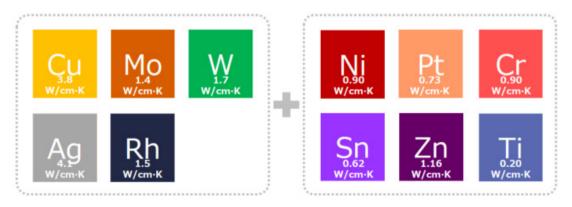


Fig.3 Conventional target materials (left) and new target materials (right).

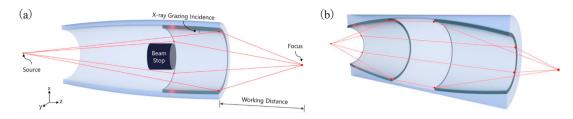


Fig.5 (a) Sigray ellipsoidal mirror lens and (b) Sigray twin paraboloidal mirror lens.

ルギーを変更することが可能となる.

このような、半導体プロセス技術による微細 構造ターゲット X 線管を FAASTTM (Fine Array Anode Source Technology) X 線管と呼んでいる. 本管球の特長をまとめると

特長(1): ダイヤモンド埋め込みタイプの微 細構造ターゲット

特長(2):連続的に並べられた微小金属ター ゲットによる線形増幅 X 線

特長(3): マルチ X 線エネルギーによる標的 元素の感度増加

特長 (4): 微小スポットサイズ $(<8 \mu m)$ である. 特長 (4) の微小スポットは、次章の放物面 X 線ミラーレンズと組み合わせることにより達成される.

3. 放物面X線ミラーレンズ

モノキャピラリーは、極めて滑らかな内表面を持つキャピラリーに X 線を入射し、内部で全反射を起こさせて出射口まで導くというものである。全反射を用いることで、従来のコリメータ法に比べて、 X 線の有効立体角が拡大され、 X 線強度を増加させることができる。 なお、全反射の効率は、内表面の表面粗さによって大きく影響を受ける。 ガラスモノキャピラリーを放物面に加工し、内表面で全反射させる回転軸対称ミラーレンズは、色収差がなく、理論上 100 nm オーダー以下の集光も可能となる。 Fig.5 (a)

と(b) に、放射光で用いられる回転楕円体 X 線 ミラーレンズとラボ用ツイン放物面 X 線ミラー レンズを示す。

回転楕円体 X 線ミラーレンズは、光源からの X線を1回反射で集光するため、平行性の高い 放射光での集光ミラーとして使用される. ツイ ン放物面 X 線ミラーレンズは、Point to Point 集 光が可能で、光源からの発散 X 線を1つ目の放 物面でコリメートし、2つ目の放物面で集光す るので、光源からの X 線発散の強い X 線管等 で使用される. ミラーレンズ内部の反射面は, Pt 等でコーティングを行う、ミラーレンズの形 状誤差であるスロープ誤差を 5 urad 以下に、表 面誤差をオングストロームレベルに抑える独自 の超高精度製造プロセスにより、200 nm オー ダーの集光ミラーレンズが可能となった. 米国 ローレンス・バークレー国立研究所の ALS や ブルックヘブン国立研究所の NSLS-II で、1回 反射でのサブミクロン集光が行われた¹⁻³⁾.集 光スポットは、FWHM600 nm 以下で、分解能 テストチャートのライン & スペースで 400 nm 分解能が示された.

ラボ用ツイン放物面 X 線ミラーレンズは、ナノフォーカス、液体金属ターゲットや微細構造ターゲット X 線管といった先進高輝度微小スポット X 線源と組み合わせて、マイクロ蛍光 X 線、マイクロ X 線回折、タンパク質 X 線結晶構造解析、小角 X 線散乱測定システムに利用可

34 ×線分析の進歩 51

能である. ラボ用ツイン放物面 X 線ミラーレンズは,放射光用と比べて強度減少を避けたいため分解能を犠牲にして,微小スポットサイズ 8 μm 未満としている. ミラーレンズの形状は設計によるが,全長は $50\sim200$ mm 程度,直径は数 mm 程度である. スポットサイズの異なるツイン放物面 X 線ミラーレンズの切替により,観察視野の変更も可能である. また,広ワークディスタンス 10 mm から 50 mm が可能となっている. 次章では,高輝度 X 線源と高集光 X 線ミラー技術を用いた X 線分析事例を紹介する.

4. X線分析事例

4.1 蛍光 X 線分析

高輝度微細構造X線管とツイン放物面X線 ミラーレンズの使用例として、 蛍光 X 線分析装 置 AttoMapTM を紹介する. ターゲット材料は, Cr, Cu, Rh, W, Pt 等から 2 種類選択できる. ツ イン放物面 X 線ミラーレンズにより、ワーキン グディスタンスを最大 50 mm に設定可能で、表 面に凹凸があるサンプルもマッピングできる. 感度テストとして、高輝度、10 μm 微小スポッ ト X 線源により、Si ウェーハ上の直径 30 μm の 3 pg の Fe をマッピング測定により検出した 結果から、測定時間1秒で、サブppmレベル の相対感度があることが分かった. 1 測定点当 たり最高 5 ms の測定時間で、高速、非破壊元 素マッピング分析が実現している. 微小スポッ ト径により高感度検出が可能で、直径 50 nm 以 上のナノ粒子の検出も可能となり、大気や液中 試料の観察が可能である. Fig.6 に、蛍光 X 線 分析装置のシステム構成を示す. 蛍光 X 線を検 出する SDD 検出器は、オプションで追加可能 である. サンプルステージ下には、X線顕微鏡 があり、X線透過像の撮像が可能である.

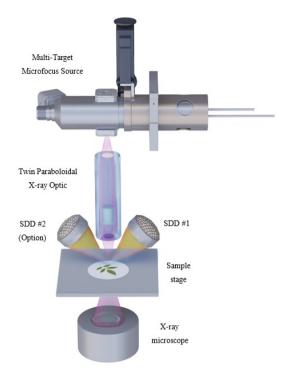


Fig.6 System configuration of micro-XRF system.

Fig.7 に、蛍光 X 線分析装置での重金属高蓄積性苗の元素マップを示す。広視野図の重金属高蓄積性苗の元素マップは、カリウム(赤)、ニッケル(青)、塩素(緑)である。拡大図は、苗の根のマンガン摂取を示し、カリウム(赤)、ニッケル(青)、マンガン(緑)である。特に、苗の根に重金属が高蓄積していることがわかる。蛍光 X 線分析装置で集光光学系として利用されるポリキャピラリーでは、X 線エネルギー 4 keVでスポット径は約60 μm となり、カリウムといった軽元素では空間分解能は低下する。一方、色収差のないツイン放物面 X 線ミラーレンズでは、他の元素と同様の高空間分解能で測定可能である。

Fig.8 に、蛍光 X 線分析装置での岩石中の希 土類元素の分布を示す。希土類元素イットリウム(黄)、鉄(赤)、カリウム(緑)、マンガン(青)

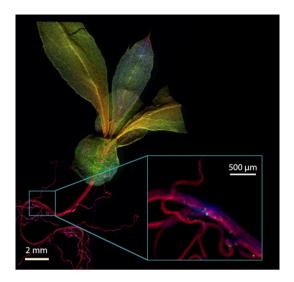


Fig.7 Micro-XRF mapping of a hyperaccumulating seedling. Larger view is tricolor composite of K (red), Ni (blue), and Cl (green). Zoom-in of roots shows trace uptake of Mn (green). Sample provided by Dr. Antony van der Ent and Dr. Peter Erskine, the University of Queensland, Australia, from http://www.sigray.com/gallery.

である. およそ 9.5 cm×9.5 cm の岩石中の希土 類元素イットリウムの分布が、他の元素ととも に 2D 可視化された. 単一 X 線エネルギーと比 較して、マルチ X 線エネルギーにより、軽元素 や重元素での高検出感度分析が可能になる. こ れらの結果より、蛍光 X 線分析装置では高空間 分解能で、非破壊で、元素マッピングが行える ことが分かる.

4.2 X 線吸収分光

マルチエネルギー化された高輝度微細構造 X 線管とツイン放物面 X 線ミラーレンズにより, ラボ用の X 線吸収分光装置 QuantumLeap が製品化された. 約 100 μm スポットサイズの連続 X 線を試料に照射し, 透過後の X 線をエネルギーで分光する. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と EXAFS (Extended X-ray

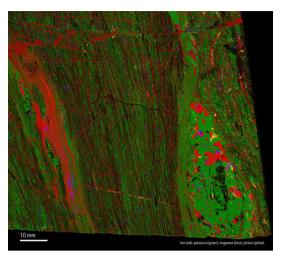


Fig.8 Rare earth elements in rock, four-color composite of a large rock sample, with yttrium (yellow) distributions shown. Other colors correspond to iron (red), potassium (green), and manganese (blue), from http://www.sigray.com/gallery.

Absorption Fine Structure) 解析が可能である. エ ネルギーレンジは、2 keV から 12 keV である. エネルギーの高い X 線が、X 線吸収端前後に 影響しないように、ツイン放物面 X 線ミラー レンズには、高エネルギー側に 7 keV, 10 keV, 13 keV といったカットオフがある. 標的元素 の吸収端エネルギーにより、ミラーレンズを選 択して使用する. 100 μm スポットサイズでの 1D/2D マッピング分析も可能である. ターゲッ ト材料は、W, Mo, Cr である. 全体のエネル ギーレンジを W でカバーし、W の特性 X 線の 部分は Mo を利用し、低エネルギーでは Cr を 切り替えて使用する. 複数のターゲット材料の 連続スペクトルにより、広いエネルギーレンジ をカバーすることが可能となった. 分光器は, XANES 用に Johansson 型 (分光結晶: Ge (111), (220), (400)) と EXAFS 用に Von Hamos 型 (分 光結晶: HAPG/HOPG (002)) があり、最高エネ ルギー分解能は、それぞれ、0.1 eV と 10 eV で

36 X線分析の進歩 51

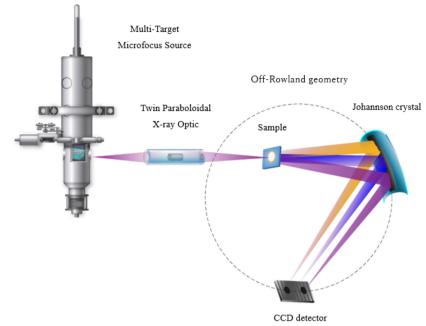


Fig.9 XANES off-Rowland geometry: Sample is placed within the Rowland circle to enable simultaneous detection of multiple wavelengths by using Johansson crystals coupled with a high resolution CCD, the energy resolution is <0.5eV.

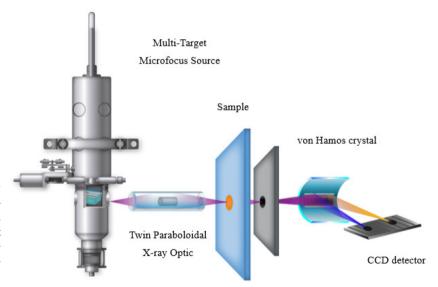
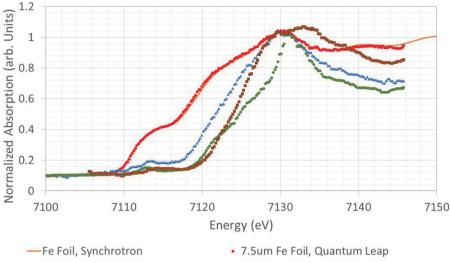


Fig. 10 EXAFS geometry: von Hamos geometry is a high throughput approach that detects a wide energy spectrum simultaneously using a mosaic crystal.

ある. X線検出器は、直接検出タイプの CCD である. 装置には、2 方式の分光器を搭載しており、分光結晶を切り替えて使用する. 測定環境は、高真空、大気下等選択可能である. Fig.9 と 10 に、XANES と EXAFS のシステム構成を示す.

Fig.11 に、X線吸収分光装置での酸化鉄のXANESスペクトルを示す.酸化鉄は、二次電池の正極材料、顔料、インク、塗装、研磨剤、磁気メディアとして利用される.元素の価数が大きいほどXANESスペクトルのピーク位置は、エネルギーの高い側にシフトするため、元素の



- Fe3O4 Nanopowder, Quantum Leap
 5%Pt/FeMgAl, Quantum Leap
- Fe2O3 Nanopowder, Quantum Leap

Fig.11 XANES spectra of Fe oxidation states: QuantumLeap results shown left of high resolution (down to 0.2 eV) results of hematite (Fe₂O₃, brown dots), magnetite (Fe₃O₄, blue dots), Fe-based catalyst of 5% Pt/FeMgAl (green dots), and a reference Fe foil (red dots). A synchrotron dataset (orange line) was included to show the excellent agreement between QuantumLeap and synchrotron data, from http://www.sigray.com/quantumleap-gallery.

価数を求めることができる. ここでは、Fe₂O₃ (III) のほうが、Fe₃O₄ (II, III) より高エネルギー 側にある. Fe 薄膜の測定時間は, エネルギー 分解能 0.8 eV で、およそ 20 分間であった。ま た、Fe₃O₄、Fe₂O₃、5 %Pt/FeMgAl の測定時間は、 エネルギー分解能 0.2eV で、49 分間、3 時間、1.3 時間であった.

4.3 X線CT

微細構造ターゲット X 線管とツイン放物面 X 線ミラーレンズの X線 CTでの利用例として、 ナノ X 線 CT 顕微鏡 TriLambda を示す. X 線エ ネルギーは、2.7 keV/5.4 keV/8.0 keV に加えて、 セラミック向けの 6.4 keV や重元素向けの 9.7 keV をオプションで追加可能である. マルチ X 線エネルギーにより、生体、CFRP、セラミッ ク, 天然資源, 二次電池, 半導体といった幅広 い材料の高分解能、高コントラストな可視化が 可能である. ナノ X 線 CT では, 高輝度な X 線 をサンプルに集光し、サンプル後の X 線ビーム 形状は、フレネルゾーンプレートのパラメータ に一致しさせる必要がある. そこで、ツイン放 物面 X 線ミラーレンズを集光ミラーとして独自 に設計、製造することにより、空間分解能40 nm (高分解能モード) と 140 nm (広視野モード) を達成した. 測定視野は、32 μm (高分解能モー ド) と 130 µm (広視野モード) である. X 線吸収 コントラストモードに加えて、ゼルニケ位相コ ントラストモードを搭載可能である. Fig.12 に, ナノX線CT顕微鏡のシステム構成を示す.X 線光学系として, ツイン放物面ミラーコンデン サーとフレネルゾーンプレートを使用する.

リチウムイオン電池の負極材は、炭素系の材 料が一般的で、主にカーボンやグラファイトが

X線分析の進歩 51 38

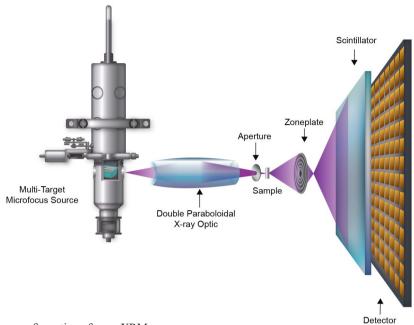


Fig.12 System configuration of nano XRM.

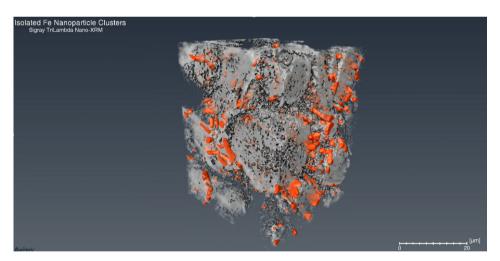
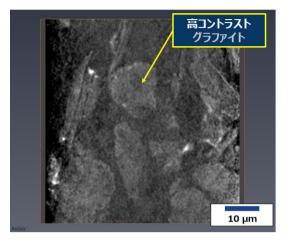


Fig.13 3D surface rendering of the segmented Fe nanoparticles (orange) and graphite clusters (gray), isolated with high certainty through the dual-energy nanotomography approach with nano XRM ⁴⁾.

使用されている. Fig.13 は、グラファイト(活物質)とカーボンコートされた鉄ナノ粒子(導電助材)の負極材の3次元画像を示す. マルチ X 線エネルギーにより、材料の X 線エネルギーに対する吸収量の違いを用いて、5.4 keV では

グラファイトを、8 keV では鉄ナノ粒子を、それぞれ、高コントラスト可視化できる。ここでは、広視野測定モードでのX線エネルギー5.4 keV と 8 keV の場合の負極材の3次元画像を示す。



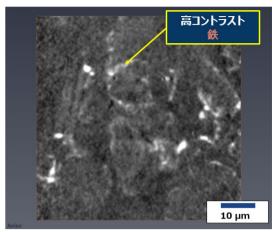


Fig.14 Example virtual slices from each 3D volume, showing the tomographic contrast enhancement of the graphite clusters at 5.4 keV and Fe nanoparticles at 8 keV.

Fig.14 は、広視野測定モードでの X 線エネルギー 5.4 keV と 8 keV の場合の負極材の 3 次元 画像 (断面像) を示す。 X 線エネルギー 5.4 keV により、軽元素の材料が、高コントラスト可視 化されていることがわかる。

おわりに

X線分析装置向けに開発された高輝度 X線源と高集光 X線ミラーについて解説した. X線源のターゲットを微細構造にすることにより,高輝度で X線エネルギー選択可能な X線の発生が可能となった. また,回転軸対称な放物面で X線を2回反射させるラボ装置向けツイン放物面 X線ミラーレンズを紹介した. X線源のマルチエネルギー化により,蛍光 X線分析においては,標的元素によりターゲット材料を切り替えて,感度が最大になるように特性 X線エネルギーを変更することが可能となった. X線吸収分光では,幅広いエネルギー帯をカバーするために,マルチターゲットを用いた. X線 CT で

は、試料に合わせてターゲット材料を切り替えて、高コントラスト可視化が可能となった。また、ラボ装置向けツイン放物面 X 線ミラーレンズにより、微小スポットサイズ <10 µm、広ワークディスタンス、観察視野の切替が可能となり、X 線分析装置のアプリケーションが広がった。

参考文献

- 1) R. J. Koch, C. Jozwiak, A. Bostwick, B. Stripe, M. Cordier, Z. Hussain, W. Yun, E. Rotenberg: *Synchrotron Radiation News*, **31**(4): 50-52 (2018).
- M. Cordier, B. Stripe, W. Yun, S. H. Lau, A. Lyon,
 D. Reynolds, S. J. Y. Lewis, S. Chen, V. A. Semenov,
 R. I. Spink, S. Seshadri: Proceedings Volume 10386,
 Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XII,
 103860D (2017).
- W. Yun, M. Cordier, B. Stripe, S. Lewis, J. Kirz: *Microsc. Microanal.*, 24 (Suppl 2) 300-301 (2018).
- J. Gelb: the title "In Situ Spectroscopy with Laboratory Nano-XRM", Sigray technical paper, from http://www. sigray.com/trilambda.

40 ×線分析の進歩 51