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

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する.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.高集光X線 ミラーは、軸対称な放物面でX線を2回反射させるラボ装置用を開発した.本技術を用いたX線分析として、 蛍光X線分析,X線吸収分光,X線CTの測定事例について報告する.

[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 キヤ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 µm×10 µm×1 µm 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 µm×100 µm 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 µm 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.

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 µm×10 µm 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10⁸~10¹⁰光子数/ mm²/s であるが,微細構造X線ターゲットの場 合,10¹¹~10¹³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 µm) 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 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 50~200 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 um の3pg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5ms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



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



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



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.

5. 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

- 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.