

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

卓上型 X 線分析顕微鏡

Desk-top X-ray Analytical Microscope

細川好則

Yoshinori HOSOKAWA

(Pages 74-81)

株式会社 堀場製作所

卓上型 X 線分析顕微鏡

Desk-top X-ray Analytical Microscope

細川 好則
Yoshinori Hosokawa

【要旨】

X線は光や電子線などに比べて物質や生体に対する透過力が大きく、また短波長であることから、さまざまな非破壊分析の基本手段となっている。しかし、X線を集束して微小領域に照射するために必要となる適当なレンズなどの作製が難しいため、微小領域のX線分析は困難であった。卓上型X線分析顕微鏡は、内面を回転放物面状に形成したガラス細管の開発によって、X線を高輝度微細ビームに集束して試料に導き、試料ステージを走査して透過するX線強度分布と蛍光X線強度分布を同時に画像として得ることにより微小領域の分析を行うものである。本装置を用いると、物質の微小領域の元素組成などの分析が可能なることから、金属、セラミックス、半導体、高分子などの研究開発や品質管理での利用のほか大気中で使用できるので、生体物質の研究などにも広く利用が期待される。

Abstract

With stronger penetrating power than visible light or an electron beam, X-rays are basic to non-destructive examinations and analysis. A new technique for making an X-ray guide tube (XGT), a glass capillary whose inner surface is a paraboloid, for microscopic X-ray analysis has been developed. With this new technique, X-rays can be focused into a micro-beam of high brightness. Combined with a scanning sample stage, the micro-beam can provide an X-ray transmission image of a microscopic area of a sample and a fluorescent X-ray analysis of elemental mapping at the same time. The samples can be observed in open atmosphere and without damage. The main frame is housed in a desk-top unit. This paper discusses the microscope's general construction and its application to several samples.

1. はじめに

固体や生体などの分析の分野において、微小領域の観察には光学顕微鏡や電子顕微鏡が多く用いられている。これらの装置は、いずれも物質の表面の形状観察に威力を発揮し広い分野で活躍しているが、元素組成や内部状態を非破壊で知ることができない。現在、元素分析には蛍光X線分析装置を、また微小部のそれにはX線マ

イクロアナライザが広く用いられている。これらはいずれも試料表面の物質の元素組成情報を得ることができるが、非破壊で内部状態の観察や分析を行うことはできない。一方、健康診断などでおなじみのレントゲン装置(X線透過装置)は、非破壊で人体や物体の内部を観察するのになくてはならないほど頻繁に利用されているが、微小部の分析には十分とはいえない。最近放射光施設からでる高輝度のX線ビームを使った微小部を観察するX線顕微鏡の研究がなされるようになり、試料の観察のみならず微小部の元素分析も行われるようになった。

物質の分析評価を行う場合、表面または内部の一方の情報で全てを断定することは難しく、両者を使って、より総合的・かつ確かな判断ができるようなコンパクトな装置の実現が望まれている。

2. 装置の概要

卓上型X線分析顕微鏡の外観は図1に示すように、卓上型の分析部と操作・データ処理用パソコン、操作机の下に入るラックに収められた制御・信号処理装置から成る。電源は商用AC100Vのコンセントから供給でき、使用時のみ液体窒素を補給すればよく、保守性に優れ稼動費用も少なくて済む。



図1 卓上型X線分析顕微鏡
Outline of X-ray analytical microscope

分析試料台は通常の光学顕微鏡の大型試料積載台と互換性があり、大気中で大変便利に扱える。測定できる試料は50mm×50mm×20mm(オプションを使うとさらに大きいものまで可能)の大きさで、重量500g以下であれば半導体、電子部品、薬品、各種材料、生体、装飾品、考古品などあらゆる物が対象となる。観察・分析の操作は、まず装置に一体化されている光学顕微鏡を見ながら観察・分析の領域をジョイスティックおよびマウスで設定し、次に各種測定条件をキーインしてスタートさせる。カラーCRT上に、試料の透過X線マッピング像と、エネルギー分散形蛍光X線分析による31組の元素分布マッピング像をリアルタイムで表示しながら、自動的に測定を行う。測定時間は最小80秒程度と、手軽に測定を行うことができる。このように、単に試料の透過X線像による観察だけでなく、蛍光X線による元素分析も一台で簡便に行うことができる。

これら一連の測定と分析は非破壊・非接触で行われ、繰り返し測定が可能であるた

め生産現場のスクリーニング分析用としてはもちろん、分析ラボの標準設備として多用途に活用できるものと期待される。

3. 装置のはたらきと要素技術

小型X線発生機と新たに開発したX線導管(X-ray Guide Tube:XGT)¹⁾の組み合わせによって、ビーム径 $10\mu\text{m}$ 以下の高輝度X線ビームが実現した。このビームをX-Y軸方向に動く試料ステージに載せた試料に照射し、試料から発生する各種の蛍光X線をSi半導体検出器²⁾で検出し、蛍光X線スペクトルとして計測する。また、試料を透過するX線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で効率よく蛍光X線と同時に計測し、試料ステージのX-Y軸制御用信号を用いてコンピュータで処理を行うことによって、蛍光X線分析による元素分布のマッピング像と透過X線マッピング像に復像する。この装置ブロックダイアグラムを図2に示す。元素分布マッピング像³⁾により試料の表面付近(数十 μm まで)の情報を、また透過X線マッピング像により試料内部の情報を非破壊で得ることができる。

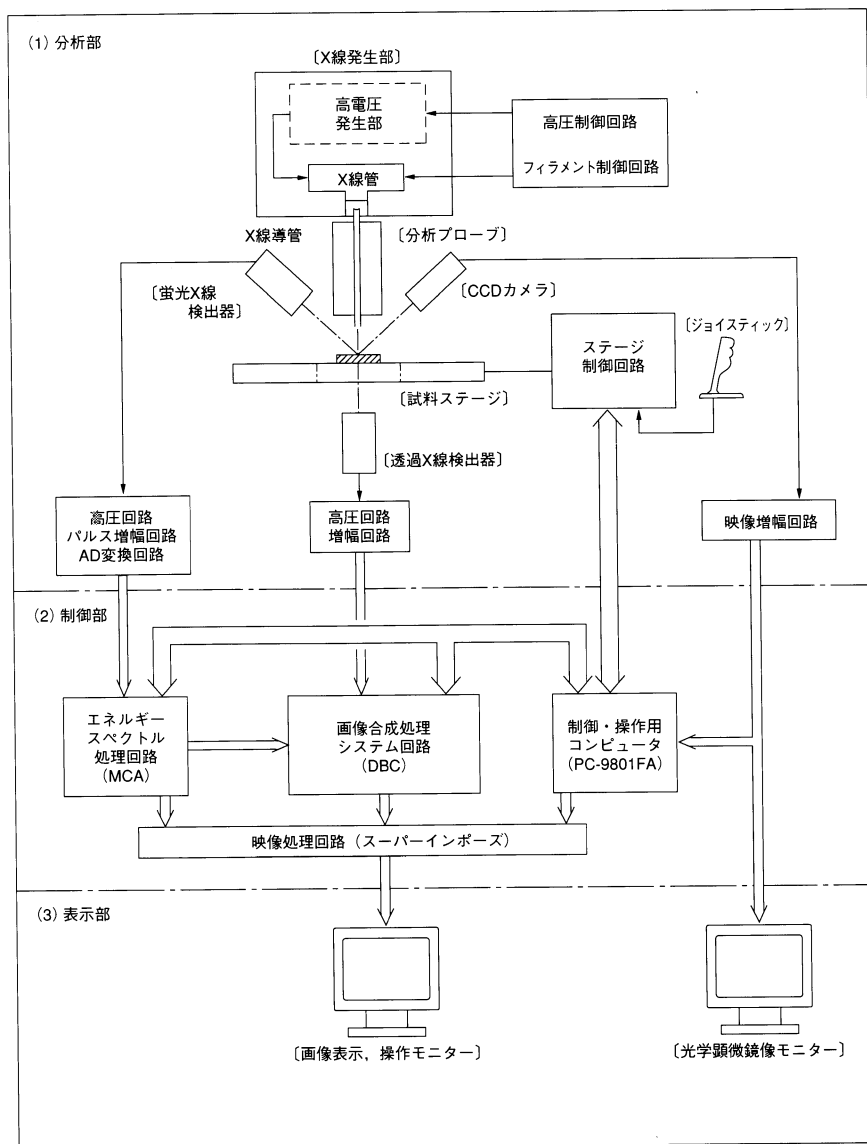


図2 卓上型X線分析顕微鏡のブロックダイアグラム
Block diagram of desk-top X-ray analytical microscope

卓上型(走査)X線分析顕微鏡の実現には、XGTによる微細高輝度X線ビーム発生技術のブレークスルーによる大きな寄与が上げられる。細束X線を実現するために、従来はピンホールやスリットを組み合わせたコリメータが用いられていたが、この方法だと実用的にはせいぜい50~100 μm のビームをつくるのが限界であった。それに対し、本XGTの開発によって8 μm 径の高輝度X線ビームが実現できるようになった。

X線管で発生させたX線を、内面を極めて滑らかに形成したXGTに効率よく導いて、全反射臨界角内(数mrad)^{4,5)}で入射されたX線はこの面で全反射し、ほとんどその強度をおとすことなく出射端まで導かれる。XGTの内面を回転放物面形状に製作しておくことによって、入射したX線の中でXGTの中心軸と平行な成分は試料表面上の近焦点に集束されるように全反射を生じさせることができるため、輝度の高い細束X線ビームが試料に照射可能となる。

XGTの最適形状の決定は、コンピュータを用いた光線追跡法によるシミュレーションと実験の両面から研究された。この結果、図3に示すように内面形状を回転放物面の理論形状に近づけるほど、強いX線が得られることが分かる。

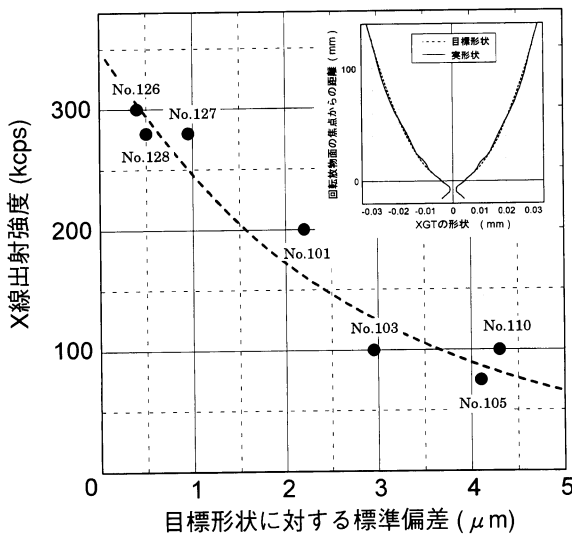


図3 XGTのX線出射X線強度と目標形状に対する標準偏差
X-ray brightness at output and standard deviation in shape of XGT inner surface

XGTのために専用の製作装置を開発し、とくにXGT内面の形状をレーザ測長器で計測しながら製作したものである。理論制御条件と実際の製作結果を常に比較して誤差を逐次修正する方法で、多くの時間と経験の積み重ねから製作方法を確立した。またXGT内面の滑らかさを光干渉式表面粗さ測定装置で測定した結果、約1.1nm(RMS値)と優れた滑らかさを実現していることが確認された(図4)。

本卓上型X線分析顕微鏡の二次元分解能を調べるために電子顕微鏡に使われる1000メッシュの銅網(周期約38 μm 、線幅約8 μm)を測定したが、図5のようにパターンが完全に分離されていることが分かる。

4. 主な性能・仕様

(1) X線顕微鏡としての性能・仕様

方式：走査型による透過X線および蛍光X線マッピング方式
X線発生器：最大50KV 1mA Rhターゲット

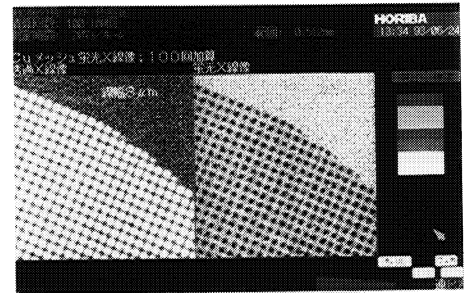


図4 XGT内面の表面粗さ
Roughness of inner surface of XGT

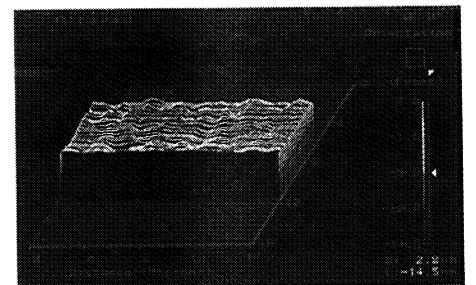


図5 1000メッシュ銅網(周期約38 μm 、線幅約8 μm)による二次元分解能の確認
Resolution of X-ray analytical microscope
Sample: 1,000 mesh copper net (interval: 38 μm , line width: 8 μm)

二次元分解能：10 μ m以下並びに100 μ m XGT切替え式

(作動距離1mm：試料-XGT先端距離)

同時測定画像：透過X線マッピング像並びに31組の蛍光X線マッピング像

倍率：1～320倍

測定時間：最小80秒

試料走査範囲：512 μ m×512 μ m～50mm×50mm

(オプション150mm×150mmまで可能)

試料大きさ：50mm×50mm

(オプション150mm×150mmまで可能)

(2) X線分析顕微鏡としての性能・仕様

測定雰囲気：大気中

元素分析範囲： ^{14}Si ～ ^{92}U (KLMマーカによる)

スペクトル測定：20KeVまたは40KeV

測定時間：最小1秒

(3) 共通機能

マッピング像：透過X線強度分布並びに31組の蛍光X線強度マッピング像

データ処理メモリ：32bitCPU, 3.5インチMOディスク

使用電源：AC100V \pm 10%, 50/60HZ, 消費電力800VA

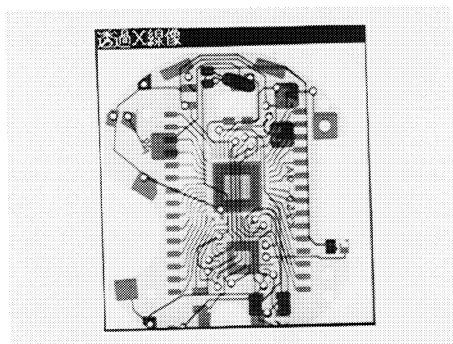


図6 デジタル腕時計の多層プリント基板の透過X線によるマッピング像(視野29.18mm)
Image by transmitted X-rays of a multi-layered printed circuit (field of view: 29.18mm)

5. 用途例

5.1 電子部品への応用例

デジタル腕時計の多層プリント基板を測定した。図6は透過X線によるマッピング像を、図7～10は配線材料であるCu, Ni, Pb, Snの蛍光X線による元素分布のマッピング像を、また、図11は基板材料の一部であるBrのそれを示したものである。

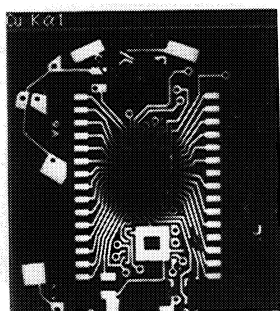


図7 Cu-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Cu-K α

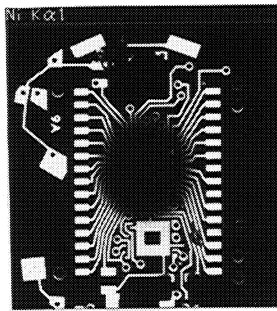


図8 Ni-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Ni-K α

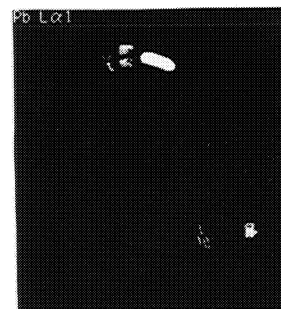


図9 Pb-L α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Pb-L α

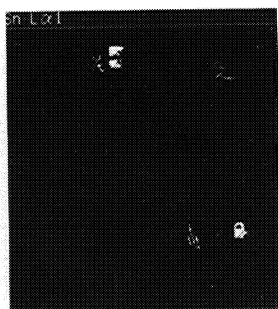


図10 Sn-L α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Sn-L α

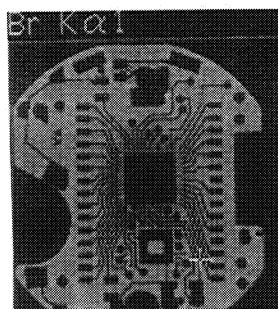


図11 Br-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Br-K α

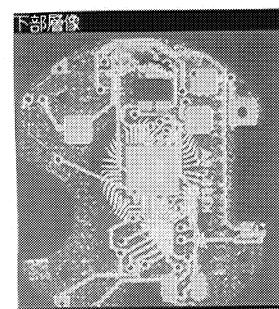


図12 デジタル腕時計の多層プリント基板における下部層の像(視野29.18mm)
Image of sample interior (field of view: 29.18mm)

図12は透過X線反転像から図7～11までの画像を演算処理を施して得られた画像で、この多層プリント基板における下部層のみの配線状態を表示している。このように板状の試料の内部が積層構造の場合でも、画像として明瞭に識別できている。このような試料の測定はX線CTを用いても困難であると言われており、X線分析顕微鏡の有効性を示す好例といえよう。

5.2 生体臓器への応用例

図13は肝機能障害を生じたマウスの肝臓切片をパラフィンで固定したものを測定したものである。Caの蛍光X線マッピング像では顕著な組織構造までは認められないが、Feの蛍光X線マッピング像は血管組織に沿ってFeが分布していることが分かる。

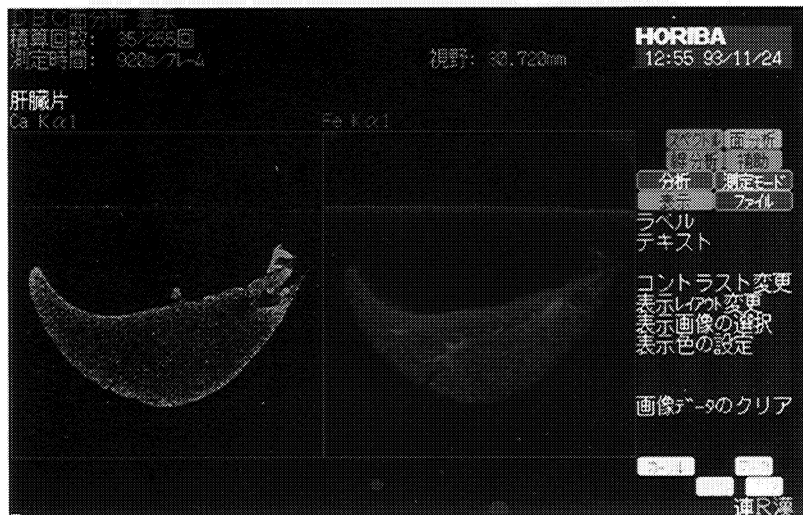


図13 マウスの肝臓片におけるCaとFe蛍光X線によるマッピング像
Mapping by fluorescent X-rays of Ca and Fe
Sample: mouse liver

5.3 乾物食品のCaの測定例

人の骨格の成長にCaはなくてはならない元素である。Caの摂取に優れた食品とされている小魚類の煮干と沖あみについて測定したものが図14である。煮干では頭部と骨に、沖あみでは全体にわたってほぼ一様にCaが分布をしていることが確かめられた。

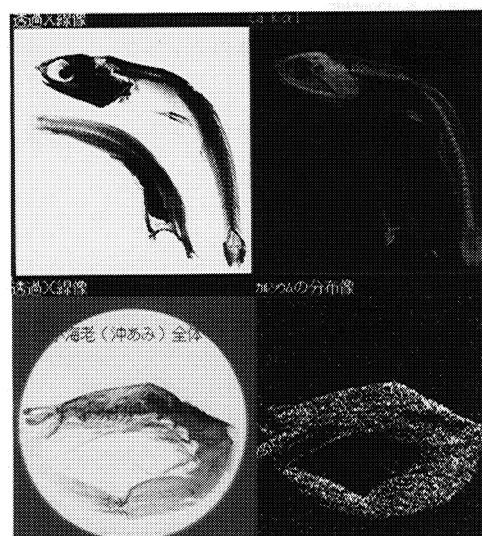


図14 煮干(上)と沖アミ(下)におけるCa蛍光X線によるマッピング像(視野46.59mm)
Mapping by fluorescent X-ray of Ca (field of view: 46.59mm)
Sample: euphausiacea (above) and dried fish (bottom)

5.4 装飾品への応用

装飾品の代表例として、女性の胸元を美しく飾る真珠一個をそのまま試料台に固定し、測定を行った。図15は透過X線マッピング像並びにCl, Fe, K, Ca, Srの蛍光X線によるマッピング像をそれぞれ示したものである。透過X線マッピング像において中央部に特に異物が存在しないことから養殖真珠であろうと推定できる。また、K, Ca, Srは一様に分布しているが、ClとFeの蛍光X線マッピング像では偏析を示していることがわかる。とくにFeは中心に渦巻状に分布していることが見られる。このことにより真珠の成長にはFeやClが関連しているものと推定される。

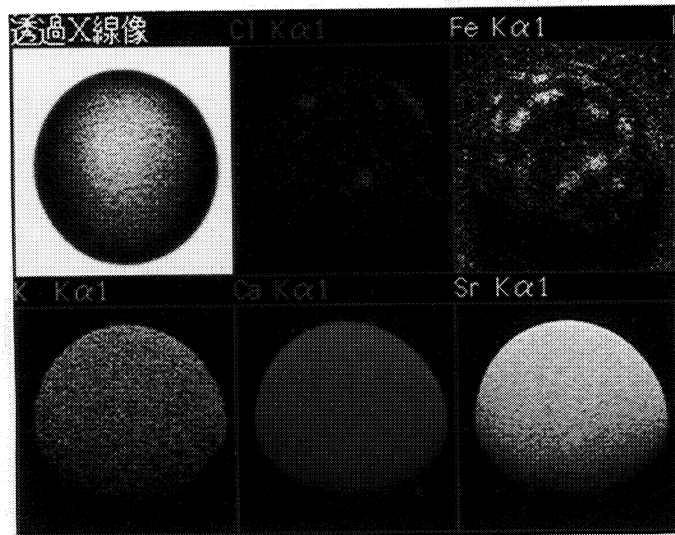


図15 真珠における透過X線マッピング像と蛍光X線マッピング像(視野8.2 mm)
(試料提供は東京真珠(株)研究室殿による)
Images of transmitted X-ray and fluorescent X-ray (field of view: 8.2 mm)
Sample: Pearl by courtesy of the laboratory of Tokyo Pearl K.K.

この他、次のような多くの分野での応用が期待されている。

- ① 半導体のプロセス開発や故障解析。
- ② ハイブリッドICコネクターなどの電子部品の品質管理や故障解析。
- ③ FRPやFRMなど複合材料の開発や品質管理。
- ④ ファインセラミックスなど新素材の開発や品質管理。
- ⑤ 高温超電導体の組成分布分析による機構解明。
- ⑥ 鉱物資源や宇宙塵、隕石などの分析。
- ⑦ 粉塵や産業廃棄物などの分析。
- ⑧ 加工食品の異物分析や有害金属の有無のチェック。
- ⑨ 玩具の塗装物質の有害金属の分析。
- ⑩ 植物葉の非破壊分析による病理障害や栄養障害の早期対策。
- ⑪ 新薬の研究開発や薬理における研究。
- ⑫ 鑑識技術の精密化。
- ⑬ 古美術の鑑定や考古学遺跡資料の分析など。

6. おわりに

卓上型(走査型)X線分析顕微鏡について紹介してきたが、科学技術がすばらしく発達している今日、世の中にすでに存在してもよさそうでありながらも実現できていなかったもの、その一つに卓上型X線分析顕微鏡があげられるのではないかと筆者は考えている。ありそうでないものには、それなりの原因や理由が当然あるもの

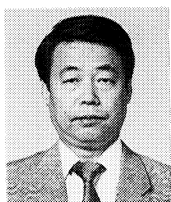
とおもわれるが、本卓上型X線分析顕微鏡の場合はXGTの開発が最も大きく寄与したものと考える。

今後、この卓上型X線分析顕微鏡が持つ物質や生体の表面や内部を非破壊で観察・分析できる機能を通じて、研究分野のみならず品質管理や故障解析へと多くの分野で役に立つことを期待している。

最後になったが、本装置の開発にあたり、各種のご指導をいただいた科学技術庁無機材質研究所の中沢弘基氏ならびに新技術事業団の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Hiromoto Nakazawa, Yosinori Hosokawa, "X-Ray Microscopy in Biology and Medicine", ed. Shinnohara et al., Japan Sci. Soc. Press Tokyo/Springer-Verlag, Berlin (1990), pp.81-86.
- 2) 合志陽一・佐藤公隆編 “エネルギー分散型X線分析半導体検出器の使い方, 日本分光学会測定法シリーズ18”, 学会出版センター(1989).
- 3) 福本, 小林, 倉橋, “生物試料の非破壊計測を目的とした高分解能XRF元素マッピング装置の開発”, 分析化学, Vol.41, No.11, 545(1992).
- 4) K. Furuta, Y. Hosokawa et al., "Intensity of X-ray Microbeam Formed by Hollow Glass Pipe", Vol.62, No.3, Mar. (1991).
- 5) K. Furuta, Y. Hosokawa et al., "Theoretical Consideration of Intensity of an X-ray Microbeam Formed by a Hollow Glass Pipe", Vol.64, No, 1, Jan. (1993).



細川 好則
Yoshinori Hosokawa

開発センター 部長
1970年入社
X線を用いた応用分析装置の
開発に従事

