

むきざい、NOW

NIRIM
National Institute for Research in Inorganic Materials

科学技術庁
無機材質研究所

MARCH 1999 No.174

[特集]

走査型X線分析顕微鏡の開発と現状

CONTENTS

特集 走査型X線分析顕微鏡の開発と現状

- 1 X線をガラス細線でマイクロビームにする方法とその応用
- 2 より良いX線顕微鏡へ
- 3 ヒスイ勾玉の原産地を探る
- 4 「地球史記録テープ読み取り装置」としての走査型X線分析顕微鏡
- 5 犯罪を証明する分析化学技術
- 6 平成10年度の広報活動を振り返って
- 7 ニュース
- 7 編集後記

X線をガラス細管でマイクロビームにする方法とその応用

X線導管光学系と走査型X線分析顕微鏡



第5研究グループ
総合研究官 中沢弘基

X線をマイクロビームにするX線導管光学系を考案し、実験に使い始めてから十数年になります。走査型X線分析顕微鏡はその応用例の一つです。精度の高いX線導管の製造法が開発されて市販品化されました。いろいろな分野で使われはじめましたが、より高い分解能、短い測定時間、多様な機能の開発がまだまだ望まれます。

電子、イオン、中性子、光やX線などは、物質に当たるといろいろな相互作用をします。その相互作用を利用して物質を改変したり、出てくるさまざまな信号を捉えて、物質の内部を研究するのは、物質科学の重要な一分野です。より微細な操作や観測のためには、強くより微細な線束（マイクロビーム）、微細な焦点への収束が求められます。

X線は電場に鈍感で、ある程度物質を透過しますので、X線用のレンズはありません。回折や干渉現象を利用して収束する方法はありますが、波長に限られます。従ってX線一般には、遮蔽板に小孔（ピンホール）を開けて、そこを抜けてくるX線だけを使って微細束化します。しかしX線を遮蔽するには、X線の量や波長にも依りますが、重い金属でも1mm程度の厚さが必要です。その板に、10 μ mあるいは1 μ mの穴を開けようとするれば、径に比べて長さが100倍、1000倍のトンネルになって、製作が困難な上に、もはや小孔ではありません。10 μ m以下になると、微細なX線束をつくるのは容易ではないのです。

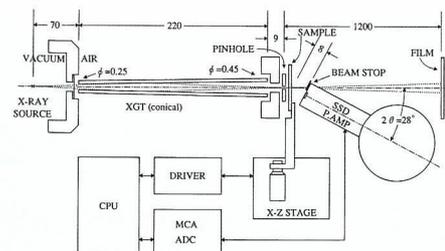
X線には、平滑な表面に低角で（すれすれに）入射すれば、ほぼ全部が反射される性質があります。この性質を利用した反射鏡もありますが、ガラス細管なら内部に入射されたX線はほとんどが

全反射しますので、ガラス細管はX線を導く管として機能します。ガラス細管の形状を工夫すれば、X線を収束させることもできます。10 μ m以下の細いX線束をつくるには特に有効です。1980年頃、X線導管法と名付けてこの光学系を提案し、開発を進めてきました（1）。

X線がマイクロビーム化できれば、それで試料を照射し、出てくる蛍光X線や回折X線を検出して、微小部分の分析が可能になります。各点の分析値で顕微画像も描けます。その実証のために、手作りのX線導管で走査型X線分析顕微鏡のプロトタイプをつくりました（下図）。その後、X線導管の高精度な製造法を開発した企業が、同顕微鏡の市販品化に成功しました。本特集号に寄稿して頂いた事例をはじめ、非破壊・非汚染・空気中で、試料の元素分布を観察できる機能は、研究や開発の現場に新しい手法を提供しました。

しかし、X線導管も、本顕微鏡も未だ初歩的な段階です。X線導管の反射率や形状精度、あるいはX線源や検出器など、改良可能な点は未だまだ沢山あります。米国、ドイツ、スウェーデンには、X線導管（キャピラリ光学系と呼ばれていますが）の専門メーカーが出現し、米国の場合は、政府の開発資金を得ています。国際競争の中では、現在一日の長があっても、無為では容易に覆されてしまうでしょう。本邦での開発努力の継続を念ずるものです。

(1) X線導管光学系とその応用、ぶんせき 1996, 927-934



図：走査型X線分析顕微鏡のプロトタイプ（1988）

より良いX線顕微鏡へ

走査型X線分析顕微鏡の高機能化



第5研究グループ
主任研究官 下村周一

無機材研で開発した走査型X線分析顕微鏡は物の内部を透視する透過像に加えて、元素分布、さらには結晶分布の顕微画像をも調べることができる顕微鏡です。装置各部の改良を進めることにより、より高分解能で多機能のX線顕微鏡の開発を目指しています。

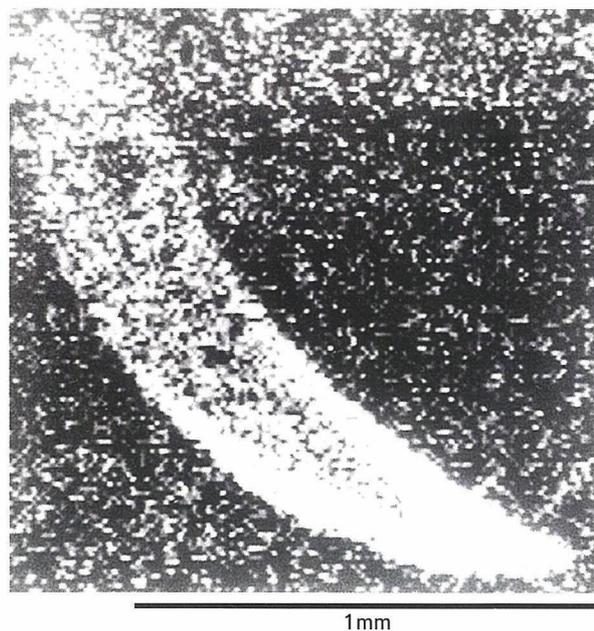
無機材研で開発しているX線顕微鏡は、X線独特の性質を利用して、微量な不純物や、微小な結晶を検出することができます。分析能力を高めるために、走査型X線分析顕微鏡の構成要素である、X線源、X線導管、試料走査ステージ、X線検出器を改良してきました。X線源は、電子線を細く絞り微小な領域からX線を発生させることにより、高輝度を達成しています。ここから出てくるX線をX線導管に導き、出口ではおよそ3ミクロンの大きさのX線が可能になりました。このX線を試料に照射して、そこから出てくるX線を検出することにより分析顕微画像が得られます。検出器はX線のエネルギーの測定が可能で、測定位置を自由に調節できるようにしてあり、広範囲のX線を検出する場合にはリング型の検出器にも切り替えることができます。試料は走査ステージ上に固定されて、モーターあるいは圧電素子による駆動により、精密な移動が可能です。このような工夫を組み合わせた装置構成により、1ミクロンに近い分解能を達成できました。

多くのX線顕微鏡では、試料から出てくる蛍光X線を検出して内部の元素を調べます。例えば、このX線顕微鏡を使ってダイヤモンドの中にどのような不純物が入っているのかを、ダイヤモンドを壊すことなく調べることができています。

しかし、元素だけでは必ずしも十分な情報とは限りません。元素が集まりどのような結晶になっ

ているかが重要な問題になることもあります。このX線顕微鏡では、回折X線を検出して、結晶分布を示すX線顕微鏡画像を得ることができます。例えば歯や骨はカルシウムを含んでいますが、その一部がアパタイトという結晶になっています。このような試料についてはアパタイトの結晶が反射するX線だけを検出することにより、どの部分にアパタイトが分布しているかを示す顕微鏡画像が得られます。図には鯛の歯（1ミリメートル程の大きさ）における、アパタイトの分布が示されています。歯の表面の固い部分には多くのアパタイトがあり、内部には少ないということがわかります。このような顕微鏡画像は、他の方法ではなかなか得られません。

今後は、さらに機能や性能を向上させることにより、より多くの分野で役立つX線顕微鏡になることを目指しています。



図：鯛の歯のアパタイト結晶の分布。（右下が歯の先端）
より白い部分ほどアパタイト結晶が多くあることを示している。

ヒスイ勾玉の原産地を探る

硬玉製勾玉に含まれる微量元素の測定



東京国立文化財研究所
 研究員 早川 泰弘

ヒスイ勾玉は古代の日本と朝鮮半島との交易を考える上で重要な歴史資料の一つです。走査型X線顕微鏡を用いてヒスイ勾玉を測定したところ、試料中にCa、Sr、Zr、Crが偏在していることがわかりました。これらの元素の濃度や偏在の様子に関して、日本と韓国で出土した勾玉に大きな違いは見出されませんでした。

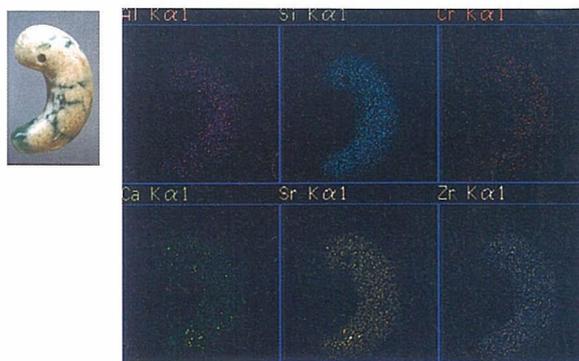
4～6世紀の日本と韓国の古墳から、ヒスイ製の勾玉が数多く出土しています。ヒスイは鉱物学的にはヒスイ輝石（Jadeite; $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ）とネフライト（Nephrite; $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ ）に分けることができ、前者を硬玉、後者を軟玉と呼んでいます。硬玉は鮮やかな緑色の文様をもち、その硬さや稀少さのために、他の鉱石で作られた勾玉に比べ、価値の高いものであったと考えられています。日本と韓国で出土する硬玉製勾玉は形態が酷似しており、当時の倭国と朝鮮半島との交易を考える上で重要な歴史資料の一つです。硬玉の産地として、アジアでは日本とミャンマーが知られていますが、韓国では硬玉の産地が発見されていないこともあり、勾玉の原産地に関する議論が盛んになされています。

産地の違いが化学組成、特に微量元素に反映されるかもしれないと考え、日本および韓国で出土した硬玉製勾玉を分析してみました。走査型X線顕微鏡を用い、 $\phi 0.1\text{mm}$ のX線ビームで勾玉全体の元素分布を測定した結果、多くの試料から主成分以外にCa、Fe、Cr、Sr、Zrを検出することができました。Al、Siといった主成分元素が試料全体にほぼ均一に分布しているのに対し、Ca、Sr、Zr、Crは偏在している様子が見出されました。しかも、CaとSrはほぼ同じ位置に存在していることも明らか

かになりました。これは、ヒスイ輝石と連続固溶体を形成するオンファス輝石（Omphacite; $(\text{Na,Ca})(\text{Mg,Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ）や透輝石（Diopside; $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ）が試料中に存在しており、その主成分であるCaの一部が同族元素のSrで置換されているためであると解釈することができます。これらの元素の存在比を調べてみると、Caについては平均濃度の10倍以上、Srについては5倍程度の濃化が生じている位置があることがわかりました。

これまでの測定では日本と韓国で出土した勾玉に、含有元素の濃度および偏在に関して大きな違いは見出されていません。このことから、韓国で出土したヒスイは日本からもたらされたものである可能性が高いと言えます。しかし、まだ測定試料数が少なく、その結論を得るにはもう少し時間がかかりそうです。

文化財の分野では試料を傷めることなく、如何に自然科学的な調査を行うかが常に大きな課題です。走査型X線顕微鏡の出現により、大気圧下で短時間にマッピング解析を行うことができるようになり、文化財の分析に新たな展開が期待されます。



図：硬玉製勾玉とその元素分布

「地球史記録テープ読み取り装置」 としての走査型X線分析顕微鏡

地球惑星科学における新展開



名古屋大学
助教授 高野 雅夫

太古の海底や湖底に堆積した堆積物には、堆積当時の地球におけるさまざまな環境変動が刻みこまれています。その記録を読みだすために、走査型X線分析顕微鏡を用いた新しい手法が開発され、地球史記録テープの解読がはじまっています。

私たちは「全地球史解読計画」という研究プロジェクトを立ちあげて、物的証拠（岩石の記録）に基づいて、40億年にわたる地球の進化を明らかにする研究をすすめています。太古の海の底に堆積した堆積物は、堆積当時の地球環境変動を記録した記録テープです。これを連続的に採集し、その情報を読み取ることができるならば、数十億年前の地球でどのような環境変動があったかを知ることができます。

では、太古の海の堆積物は今の地球ではどこに保存されているのでしょうか。実は海底の物質の大部分はプレートの運動によって地球の深部にもぐりこんでしまうため、今の海の底にはそれほど古い時代にたまった堆積物はありません。しかしながら、その一部は地球深部にもぐりこまずに、陸地にくっついて保存されています。太古の海の堆積物は、現在では陸地にあるというわけです。

そこで、私たちは、このような堆積岩が連続的に露出している場所のなかで、各時代について世界中でもっとも保存のよいものをさがして系統的にサンプリングを行ってきました。このような連続試料は短いものは数mから長いものでは40mにおよびます。たいていは縞状構造の発達した、縞縞の模様のある岩です。これらの縞状構造は堆積当時の環境がリズムミックに変化したことを示しており、縞の一枚一枚の時間間隔が解読できるならば、これらは刻時マーク付きの地球史記録テープと考えることができます。

われわれの次の課題はこの地球史記録テープの読み取り装置を作ることでした。堆積岩の化学組成データは環境変動記録を読み取る上で第一義的に重要であるにもかかわらず、従来の化学分析法では、このような長大な試料を効率よく、しかも、縞縞が読み取れるほどの空間分解能で測ることが

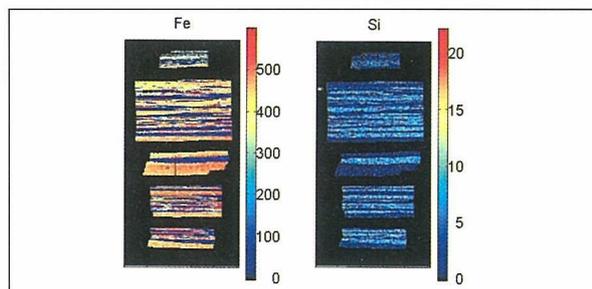
できません。

一方、新しく登場した走査型X線分析顕微鏡は、地球史記録テープの読み取り装置としてはたいへんふさわしいものでした。この装置は高い空間分解能をもって化学組成の画像分析ができる一方で、たいへん大きな試料でも簡単に測ることができるからです。また、自動的な操作によって“5時からマシーン”（すなわち5時に帰宅するときスイッチを入れておけば、翌朝にはデータがとれているという装置）となっているので、大量の試料を測定するのに適しています。

ここでは、測定例として、現存する最古の堆積岩といわれている38億年前の西グリーンランド・イスア地域の縞状鉄鉱床の画像分析と化学柱状図の作成について紹介しましょう。図は走査型X線分析顕微鏡で測定した画像例です。鉄(Fe)とシリコン(Si)がリズムミックな縞を作っており、当時の堆積環境があるリズムをもって変動したようすがわかります。

これらの画像から、縞に沿って蛍光X線強度を平均し、縦方向に並べたものを化学柱状図と呼んでいます。われわれが作成した化学柱状図は空間分解能0.8mmで、総延長は8mにのびます。このような高分解能でしかも長大な化学柱状図は世界ではじめて作成されたものであり、このような方法は、今後、堆積岩を分析する際の標準的な手法になっていくものと思われます。

できあがった化学柱状図をみると、クロムが特に濃集した層が8mの地層の中から、1mm以下の層が一層だけ検出されました。これは38億年前のいん石衝突の痕跡であるかもしれなくて、さらに詳しい分析が進行しています。



図：世界最古の堆積岩である、西グリーンランド・イスア地域の縞状鉄鉱床（38億年前）の蛍光X線画像。各画像の大きさは40cm×20cm。

犯罪を証明する分析化学技術

物証の蛍光X線元素マッピング



大阪府警本部
科学捜査研究所 南 幸男

犯罪捜査に関連した物証には犯罪を科学的に証明するための情報が含まれています。これらの隠れた情報を引き出すためには多くの機器分析手段が駆使されています。その中において、走査型X線顕微鏡が有している蛍光X線元素マッピング機能や画像処理機能をどのように利用しているのか、いくつかの典型的な実例を紹介します。

現在の犯罪捜査は、物証重視の証拠中心主義（証を得て人を求める）が貫かれています。これには犯罪を科学的に証明する必要があり、その一環として広範な分野からの科学的知識や技術に立脚した法科学（forensic science）と呼ばれる領域が駆使されています。

犯罪は人の日常生活の延長線上にあることから、私たちの身の回りにあるものすべてが物証の対象となります。従って、その証明法は化学分野に限定しても、非常に多種多様ですが、特別に変わった手段を用いている訳ではなく、何れも分析化学の常道に沿った機器分析を中心としたものです。しかし、物証の多くは再度入手が困難であったり、何れにもその背景に人権が深く関わっているなどの特殊性があります。当研究所には「これは一体何か?」、「何か特異なものを含有するか?」、「何が変質したものか?」に始まり、「①どのようなものが、②どの部分に、③どの程度、④どのように分布しているか」等の要求を抱える物証が連日持ち込まれます。中でも、①~④のような複合的要求に対する分析手段としては結果を多次元的に顕在化出来る方法が有効と考えられます。

以上のことを踏まえて、本誌の主題である走査型X線顕微鏡が犯罪捜査の第一線で行われている化学分析ではどのように用いられているかについて、その一端をご紹介します。

図1はある犯罪に使用されたドリルの異物付着を分析した結果です。ドリル自身の構成元素の内、鉄を緑色、クロムを青色に表示することで、その形状を画像合成し、エッジの回転方向に沿って赤色で示す鉛が連続付着している様子を視覚化しています。

図2は白色塗装された構造物に侵入した人が所持していた手袋の分析結果です。緑色で示す手袋の透過X線像上に赤色で示すチタンと、青色で示すカルシウムが付着分布しています。これらは白色塗料に使用される顔料成分と一致しています。この結果は手袋と構造物の比較的濃厚な接触を支持しています。実際の分析

ではさらに、分析電顕、ラマン分光法、赤外分光法、熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析等による確認が行われます。

図3は事件に関係した布粘着テープ（図中A）と、別の布粘着テープ3点（図中B、C、D）との比較要請に基づいて行った分析結果です。この比較では試料4点に含まれるカルシウム、鉄および亜鉛を選び、それぞれに赤、緑、青の色を与え、これらの3色を画像合成（RGB合成）したものです。この結果から、図中CとDは事件に関係した粘着テープAとは明瞭な違いを示したため、この時点でC、Dは比較試料から排除出来ます。従って、続いて必要となる各種確認分析の対象試料をBだけに絞り込むことが可能になります。

図4は法規制薬物の一つである大麻樹脂について、それぞれの出所に関する情報を得るために試みた比較分析結果です。この図は大麻樹脂に含まれる微量元素の内、カルシウム、カリウムおよび鉄を選び、図3の場合と同様にRGB合成したものです。その結果、これらの4点はA、Cのグループと、B、Dのグループに分かれることが推定されます。

犯罪に関連した化学分析では分析着手の初期段階において可能な限り、物証から非破壊的に多くの情報を求めようとします。また、実際には犯罪と無関係の試料を確実に排除することも比較試料相互の同種・同一性追求に劣らず重要になります。これらの要求に対して、本分析システムは分析法立案や試料の絞り込みにも有用な多次元情報を提供します。さらに、その得られる情報は異なる分野の人にも理解し易く、情報の共有化も可能になります。



図1 ドリルの異物付着分析

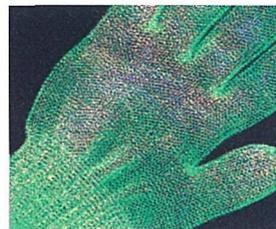


図2 手袋の白色塗料付着分析

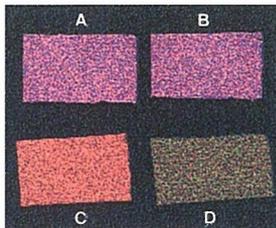


図3 布粘着テープの比較分析

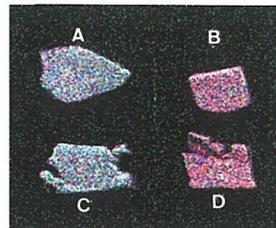


図4 大麻樹脂の比較分析

平成10年度の広報活動を振り返って



広報委員会委員長
超微細構造解析ステーション
総合研究官 板東 義雄

先月号で読者の皆様から「むきざいNOW」のアンケートを取らせて頂きました。多くの方々から御回答を頂き、有難うございました。ここでは、アンケートの結果を紹介しながら、広報委員会のこの1年間の活動を振り返り、今後の広報活動のあるべき姿を探ってゆきたいと思います。

広報委員会は、無機材質研究所の研究活動や研究成果をより多くの人々に知って頂く為に、様々な広報活動を行っています。平成10年度は広報委員会の発足にあたり、下記に示した活動を行いました。

1. 「むきざいNOW」の発刊

従来の「無機材研ニュース」を「むきざいNOW」に名称を改め、また内容もわかりやすく、読みやすい誌面に改めました。当研究所の最新の研究成果を中心とした特集号を毎号掲載しています。研究所職員だけでなく、当該分野の外部の第1級の研究者の執筆をお願いしながら、ホットな話題を掲載しています。今回のアンケートでも、ほぼ全員の方から「大変に分りやすく、読みやすくなった」との御賛同の回答を頂きました。また、毎回の特集号の内容が面白く、よくまとまっているとの好意的なコメントも多数頂きました。

2. 研究所要覧の発刊

無機材研の要覧（日本語、英語版）を約5年振りに改訂し、発刊しました。外部の人々がまず最初に手にするのが要覧です。要覧によって、研究所のイメージが左右されます。今回の改訂では、当研究所の先進性、独創性や国際性をよりアピールしたいと、企画しました。

3. 無機材質研究所講演会の開催

これまでは「無機材質研究所発表会」と題して、解散グループや終了プロジェクトの研究成果を毎

年発表してきましたが、外部からの参加者が年々減少する傾向にありました。この為、名称も「無機材質研究所講演会」と改め、発表内容や運営を見直す事にしました。解散グループ等の中で、話題性があり、しかもタイムリーな研究テーマに絞り、外部の招待講演者も交えて行う様、企画しました。本年度は「セラミックス単結晶—21世紀光技術社会での役割」のテーマで行い、外部から多数の参加者を得、成功裏に終えることができました。

4. ロゴマーク

要覧の改訂に伴い、新しいロゴマークを作りました。

5. ホームページの充実

当研究所のホームページを充実させる為、内容の一新を図りました。

6. 中学生のための体験学習

平成11年度4月17日（土）に開催される特別公開（科学技術週間）において、中学生40名を対象とした体験学習、「炭素—驚異の材料」を新たに企画しました。

本年度の広報委員会は、以上の様に多くの新規な活動を行いました。その為、広報委員会委員の研究者や企画・事務局に大きな負担をしいることになりました。各委員の努力に心から感謝します。広報活動は大変に重要です。とりわけ、国研としてaccountabilityが求められている昨今、研究所の役割や成果をできるだけ多くの人々に理解してもらえるように努力することが必要です。当所の広報委員会は、斬新なアイデアと企画力を武器に、限られた陣容や予算の中で最大限の効果を発揮する広報活動に的を絞り、これを積極的に推進してゆきたいと思います。皆様の御支援をお願いいたします。

◆ ニュース

■ 技術交流inつくば'99

平成11年1月29日、30日、つくばカピオ(つくば市)において、科学技術庁主催の「技術交流inつくば'99」が開催され、2日間で約1,500人の来場があり盛大に行われた。これには、「新しい人工骨材料(有機無機複合体)の開発」のコーナーを設け、第10研究グループの研究内容の紹介を行った。

骨そしょう症などの臨床医学に期待される研究成果だけに、説明員に真剣に聞き入る姿が見られ、「いつ実用化されるのか。」といった質問があるなど来場者からの関心が集まった。



■ 話題

● テレビ放映

平成11年1月9日(土)サイエンス・チャンネル(TV番組)「研究所最前線」に無機材質研究所が放映された。これには、加茂総括無機材質研究官、第10研究グループ田中総合研究官、菊池研究員、第11研究グループ松井主任研究官、先端機能性材料研究センター神田総合研究官、小泉研究員らが出演した。

■ 表彰

日本イオン交換学会学会賞(平成10年10月29日)

第7研究グループ 主任研究官 小松 優 金属イオン交換分離の研究

■ 行事

平成11年度科学技術週間無機材質研究所公開

- 一般公開 平成11年4月15日(木)10:00~16:00
- 特別公開 平成11年4月17日(土)13:45~17:30

◆ 編集後記

X線は、物質科学に必要不可欠の手段です。物質の構造・組成等を調べるのに広く用いられています。しかしX線用のレンズがなく、「X線顕微鏡」は困難と広く考えられていました。このような背景の中、無機材質研究所では「X線導管法」を見だし、これを用いることにより本特集号の「走査型X線分析顕微鏡」を開発しました。新しいアイデア・技術開発は、新しい研究分野を作りだします。本顕微鏡はまだ生まれたての「赤ん坊」ですが、ここに紹介したように既に考古学・地球科学・警察科学でその能力の高さを示しています。「赤ん坊」を育て上げるには、思い入れ、忍耐力、周りの理解が必要なことは言うまでもありません。「成人」になったときが楽しみです。

(走査型X線分析顕微鏡の開発と現状特集号担当：山田裕久)

むきざいNOW 発行日 平成11年3月1日 第174号
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



〒305-0044
茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363
FAX.0298-55-2142
ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>