

解説

軟 X 線走査型顕微鏡

鈴木 芳生

日立製作所基礎研究所*

Hard X-ray Microscopy

Yoshio SUZUKI

Advanced Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Although X-ray has been discovered by Röntgen 100 years before, there are no practical and commercially available "X-ray microscopes". However, developments of hard X-ray microbeam and its application to scanning microscopy are now in progress at the third generation synchrotron light sources and the related institutes. The X-ray micro-probes are considered to become one of the key technologies for material analyses in near future. The spatial resolution of hard X-ray scanning microscopy has already approached sub-micrometer region, and some new methods or microscopy applications have been developed. Here, the recent progress in hard X-ray microscopy and our research at the experimental station BL-8C of the PF 2.5 GeV storage ring will be described.

1. はじめに

現在、顕微鏡と呼ばれているものとしては、光学顕微鏡、電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡 (STM) 等がすでに広い分野で使われている。これに比べて、X線をプローブとした画像計測法で実用化されているのは実際のところ医学診断分野でのレントゲン写真とコンピュータトモグラフィー (Computer Tomography : CT) だけであり、X線 (レントゲン線) が発見されて100年になるが、X線顕微鏡は未だに研究段階に留まっている。しかしながら多くの研究機関でX線顕微鏡の研究は精力的に続けられており、シンクロトロン放射 (SR) の利用と微細精密加工技術の進歩によって、X線顕微鏡技術はここ十数年で飛躍的に進展して来ている。

X線顕微鏡は用いるX線の波長によって軟X線顕微鏡と硬X線顕微鏡に大別されるが、光学技術や観察対象からはより細かく、(1)波長100Å以上の軟X線 (極端紫外光) を用いる顕微鏡 (これは最近縮小X線リソグラフィーに利用されるようになってきている)、(2) water-window ($\lambda \sim 20-40$ Å)¹⁾ のX線を用いる生物試料を対象とした軟X線顕微鏡、(3) X線回折や分析に広く使われている波長1Å前後 (すなわちCr K α 線からMo K α 線の波長域) のX線を利用する硬X線顕微鏡、に分類出来る。これに対して、(4)医学診断に用いられているX線は0.1Å前後であり遥かに短波長である。

縮小型X線リソグラフィーに関しては既に木下による解説²⁾ が本誌に書かれており、生物応用を中心とした軟X線顕微鏡に関しては篠原による解

*日立製作所 基礎研究所 〒350-03 比企郡鳩山町赤沼2520
TEL 0492-96-6111(内213) FAX 0492-96-6006
e-mail suzuki@harl.hitachi.co.jp.

説³⁾がある。ここでは主に硬X線領域の顕微鏡の現状を解説すると共に、我々が高エネルギー研究所放射光実験施設で進めている全反射集光鏡を用いた硬X線マイクロビームと走査型顕微鏡の研究⁴⁻⁹⁾を紹介する。

2. なぜX線顕微鏡なのか？

光学顕微鏡は長年にわたって生物や材料分野で基本的な観察手段として使われている。また、高分解能の観察手段としては、オングストロームレベルの解像度を持つ電子顕微鏡や走査トンネル顕微鏡が実用になっている。このような状況でX線をプローブとして用いる意味はどこにあるのであろうか？電子線や可視光と比べた場合の利点を考えてみると次のようなことが挙げられる。

(1)光学顕微鏡に比べて論理的な分解能限界が高い。例えば、光学顕微鏡の分解能が $0.3\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、全反射光学系を用いた場合のX線顕微鏡の回折限界は 10nm 以下である¹⁰⁾。また光学的に不透明な試料の内部が観察出来る。X線の波長が短い為に、同じ分解能の光学顕微鏡より遥かに焦点深度が深い。

(2)電子線に比べると、分解能は劣るが透過力が高く、内部観察に適している。また放射線損傷が小さく、大気中、水中、電場、磁場等の環境を比較的自由に選べる。

(3)X線回折や蛍光X線分析で使われている波長域のX線をマイクロプローブとして用いることにより、局所領域のX線分析と組合わせた分析顕微鏡が実現出来る。特に元素分析においては、SRの波長可変単色X線を用いることにより吸収端差分法を利用する高精度の定量分析が可能であり、また蛍光X線分析では制動輻射によるバックグラウンドノイズが無いために微量元素の検出限界が優れている。半導体材料の評価の分野では、例えば回折X線を信号とする走査型トポグラフィと微量元素マッピングを組み合わせ、転移や結晶格子歪みと不純物元素の関係を調べる様な手法も可能で

ある。

(4)波長可変単色X線を用いた場合、微小領域のスペクトロスコピー (micro-XAFS) や化学状態のイメージング等の他の手法では不可能な情報が得られる。この手法は Spectro-microscopy と呼ばれており、例えば最近見いだされたX線磁気円二色性を利用出来ることによって強磁性体内部の磁区や磁壁のイメージングが可能になる。

このようにX線顕微鏡には他の顕微法にはない優れた特性がある。しかしながら現時点ではX線顕微鏡は実用領域に入っていない。光学技術の観点から見た場合、この原因は光学素子の難しさと光源の明るさにあると考えられる。硬X線領域ではあらゆる物質の屈折率がほとんど1に近いために可視光のような屈折を利用した効率のよいレンズが得られず、また直入射領域での反射率が 10^{-10} 程度と非常に小さい為に効率のよい反射光学系が作れない。光学顕微鏡の分解能が比較的速やかに回折限界に到達した理由は、球面の研磨が比較的容易であることと、レンズや直入射反射光学系の光学素子を球面で近似した場合の収差が十分に小さいということにある。硬X線領域で十分な反射率を得る為には視射角1度以下の斜入射条件でなければならないので、反射面は必然的に非球面になる。これが為にX線顕微鏡の分解能向上には、非球面加工技術およびゾンプレートに代表されるような微細加工技術の進歩による高精度X線用光学素子の開発が極めて重要な要素技術であった。

3. X線顕微鏡の現状

3.1 密着顕微鏡と投影型顕微鏡

最初の顕微鏡はいわゆるレントゲン写真で、点光源と写真フィルム間に被写体をおいて露光する方法である。この方法は現在では密着顕微法 (Contact Microscopy) もしくは投影型顕微法 (Shadow Projection 或は単に Projection Microscopy) と呼ばれている。この手法が有効な理由

は、X線は波長が短く回折によるぼけが小さいことと、屈折率がほとんど1に近く屈折や反射が起こりにくい為に、結果としてX線は直進するという近似がなりたっているからである。この近似は、レントゲン写真のレベルでは全く問題無いが、 μm あるいはそれ以下の解像度を問題とするようなX線顕微鏡では必ずしも成り立たない。

密着法の分解能は、光源の有限な大きさによる幾何学的な半影ボケ、フィルム感剤の粒子径、および光の回折で制限される。強度を問題にしなれば、半影ボケは光源から十分な距離を置くことで解決出来る。感剤の粒径は、写真フィルムを使うと $1\mu\text{m}$ 程度に制限されるが、電子線リソグラフィ用開発された高解像度レジストを利用することによってほぼ解決された。例えば、PMMA (polymethyl metacrylate) の軟X線領域における限界解像度は 10nm に達すると言われている。この結果、密着顕微法の分解能は試料の有限の厚みに起因するフレネル回折で制限されている。この回折限界は被写体とフィルムの距離を L として波長 λ に対しておおよそ $(L\lambda)^{1/2}$ で表される。例えば波長 20\AA の軟X線に対して、試料厚さ $1\mu\text{m}$ でのフレネル回折によるボケは約 45nm となる。硬

X線での回折限界はもっと小さくなるが、逆に短波長になるとPMMA等の高解像度感光材料の感度が低くなるという問題がある為に、主として軟X線領域で行われている、それにもかかわらず、現在でもある種の試料に対しては、もっとも高分解能のX線顕微鏡像はPMMAを感光材料に用いて密着顕微法で得られたものである。密着法の問題点は、一回の露光であり時間変化の観察や波長走査(エネルギー差分等)が不可能なことであった。但し最近になって、CsIを光電変換面に用いる形式のX線ズーム管と呼ばれる一種のX線イメージコンバータで $0.5\mu\text{m}$ を越える解像度が達成されて来たために、この状況が変わりつつある¹¹⁾。

投影法での分解能は、密着顕微法と同様に半影ボケとフィルム感剤の粒子径およびX線の回折で制限される。この場合十分に小さい光源が得られれば、半影ボケは無視出来る。また倍率を大きく取ることによってフィルムの粒径は問題にならない。従って、投影顕微法の場合の分解能限界を最終的に制限するのはフレネル回折である。無限小点光源を仮定して光源から試料までの距離を L とすると、倍率が十分に大きい場合のフレネル回折による分解能限界は密着顕微法の場合と同様に $(L\lambda)^{1/2}$ となる¹²⁾。

また投影型顕微鏡と類似の手法として、平行ビームを試料に照射して透過X線像を非対称ブラッグ反射で拡大して観察する方法も行われている^{13, 14)}。

密着顕微法や投影顕微法における回折による分解能の制限を解消する方法の一つがGabor型ホログラフィーである。X線ホログラフィーのアイデアそのものは古い¹⁵⁻¹⁷⁾、良い光源が無かった為に足踏み状態にあった。しかしながら、アンジュレータやレーザープラズマX線源、X線レーザー等の高輝度X線源の進歩にともなって近年再び注目されて来ている¹⁸⁻²⁰⁾。例えば、NSLSの軟X線アンジュレータを用いて記録されたホログラムからの計算機像再生では 56nm 以下の空間分解能が

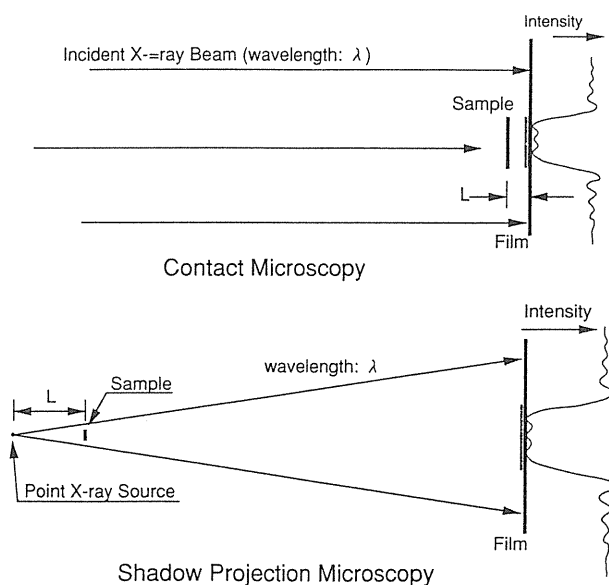


Figure 1. Schematic diagram of contact microscopy and shadow-projection microscopy.

報告されている²¹⁾。

密着顕微法や投影顕微法では、試料を透過したX線を観測するだけであり、得られる情報が限られている。しかしながら、レンズや反射鏡のような光学素子を使わないので、光学素子の精度で分解能が規定されることがないという大きな特長があり、これからも重要な手法であり続けると考えられる。X線ホログラフィーは光源の可干渉性が必要な為今までの放射光では強度が足りなかったが、アンジュレータと低エミッタンスリングの出現によって高強度のコヒーレントX線が利用出来るようになりつつあり、今後の発展が期待される分野である。

3.2 結像型顕微鏡と走査型顕微法

X線光学系を利用した近代的なX線顕微鏡の始まりはおそらくKirkpatrickとBaez^{22,23)}、やWolter^{1,24)}達の研究から始まると思われる。今日のX線顕微鏡における基本的な課題(分解能、光源のコヒーレンス、water-windowでの生物試料の観察等)はこの段階で既に議論されている。X線光学系を利用した顕微鏡としては、試料を透過したX線をフレネルゾーンプレート(FZP: Fresnel Zone Plate)

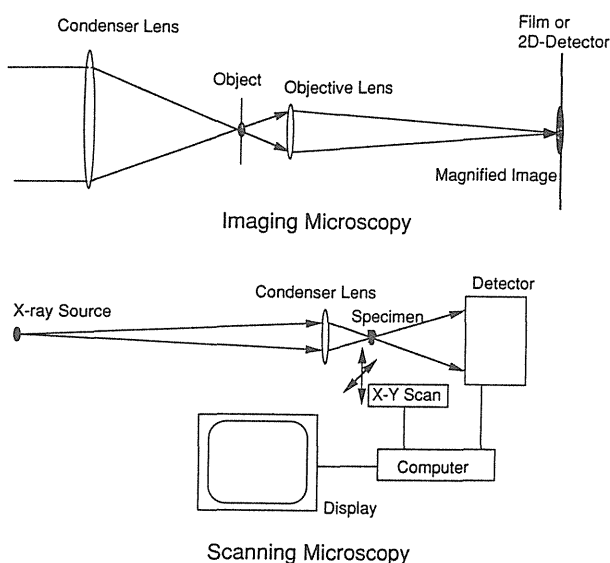


Figure 2. Schematic diagram of imaging microscope and scanning microscope. Optical devices as FZPs or mirrors are used instead of conventional lenses.

や反射鏡を用いた光学系で拡大して観察する形式の結像型顕微鏡(Imaging Microscopy)と、集光光学素子を用いて細く絞ったマイクロビームを試料に照射しながら試料を二次元走査することによって画像を得る形式の走査型顕微鏡(Scanning Microscopy)がある。結像型顕微法は軟X線領域では広く使われているが、硬X線では、少数の例外を除いて^{22, 25, 26, 89)}、ほとんど試みられていない。この理由は、おそらく硬X線領域では広い視野での収差の小さい光学系を作るのが極めて難しい為と思われる。

軟X線の結像光学系は縮小型X線リソグラフィーの光学系として最近工業的応用も重視されてきている²⁾。縮小露光の光学系は顕微鏡の光学系を逆にしたものであり、本質的にはほとんど変わらない。現在縮小X線リソグラフィーで使われている光学系は多層膜反射鏡を用いたSchwarzschild型である。現在の所では、多層膜の反射率の関係もあって、軟X線の中でも波長100 Å以上の極端紫外域に限られており、生物応用を目的とした軟X線顕微鏡で重要なwater-window($\lambda \sim 20-40$ Å)より長い。しかしながらwater-window領域での直入射多層膜反射鏡の開発も試みられており、将来はこの波長域で直入射光学系を用いた顕微鏡が可能になるかもしれない。

3.3 三次元観察

三次元観察が可能な方法としては、CT、ステレオ投影、及びホログラフィーがある。軟X線ホログラフィーで奥行きのある再生像を得た例があるが¹⁷⁾、普通は二次元の像再生のみが行われている。これはX線ホログラフィーでは(軟X線であっても)波長が短い為に横分解能に比べて深さ方向の分解能(焦点深度に相当するもの)が悪く、そのままでは三次元観察に適さないからである。一般に顕微鏡における横方向分解能 δ と焦点深度Dの関係は、波長 λ を用いて

$$D \sim k \times \delta \times (\delta / \lambda),$$

で表される。ここで k は光学系で決められる定数であり、普通1のオーダーである。例えばインコヒーレント照明のもとで、円形開口の光学素子を用いた結像型顕微鏡の場合は $k \sim 1.6$ である。ここで $\delta = 100\text{nm}$, $\lambda = 20 \text{ \AA}$ を仮定すると $D \sim 8 \mu\text{m}$ であり、 $\lambda = 2 \text{ \AA}$ では $D \sim 80 \mu\text{m}$ になる。この焦点深度の深さを逆に利用することで、ステレオ投影 (Stereo-imaging) やCTが可能となる。

ステレオ投影は、異なる二方向からX線を試料に入射させることによって人間の目の視差に相当する二枚の画像を撮影する手法 (いわゆる立体写真) である。投影型顕微鏡²⁷⁻²⁹⁾ と軟X線型結像顕微鏡³⁰⁾ で試みられている。

CTは試料を回転させて多数の方向からの投影像を計測して画像処理によって試料内の断層像 (仮想的にスライスした断面の画像) を再構成する手法である。医療診断用のCTの空間分解能は普通1mm程度であり、微細構造の観察には適していなかった。放射光を利用した高空間分解能CT (X-ray Tomographic Microscopy 或は X-ray Microtomography と呼ばれるようになってきている) の開発はNSLS³¹⁾, SSRL³²⁻³⁵⁾ PF³⁶⁻³⁹⁾ 等で精力的に進められている。主にSRの平行性を利用して、高空間分解能の画像検出器を用いてCT像の分解能を向上させる方法であるが、投影像を非対称ブラッグ反射で拡大して解像度を向上させる方法も試みられている⁴⁰⁾。現在の応用分野としてはセラミックス等複合材料の内部観察^{41, 42)}, や触媒内部の微細構造の観察^{43, 44)} があり、隕石の内部観察に应用されている例もある⁴⁵⁾。現状のCTの分解能はスライス面内では $10 \mu\text{m}$ 以下に達しているが³⁹⁾, コントラストと信号/雑音比の関係で、この場合のスライス厚さは普通 $100 \mu\text{m}$ 程度になっている。三次元観察では、最小画像単位 (boxel : Box Element) $17 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$ が現在のもっとも高空間分解能のCTとなっている⁴⁶⁾。

CTも画像計測自体は投影顕微法や密着顕微法と基本的には同じである。したがって、分解能限界は光源が有限の大きさを持つことに由来する半影ボケと検出器の位置分解能およびフレネル回折で制限されることになる。特にCTの場合は試料の回転走査があるために、試料と検出器 (或は光源) を近接させることが難しく回折の影響が大きくなり、また試料内での界面における反射や屈折も無視出来ない影響を与える³⁷⁾。実際に $1 \mu\text{m}$ 以下の空間分解能を通常の形式のCTで達成するのは不可能に近いと考えられる。この問題を解決する可能性のある手法として、CTにおける投影像をGabor型ホログラムと見なして一度ホログラフィーの画像再生を計算機上で行い、再生した画像をCTの projection として取扱ってCTの画像再構成を行う方法が考えられる。この方法は回折の影響が特に大きい軟X線領域では既に試みられている^{47, 48)}。

3.4 走査型X線顕微鏡

これらの方法に対して、硬X線領域の顕微鏡では細く絞ったX線ビームに対して試料を二次元的に走査して像を得る走査型顕微鏡が主流である。試料を固定してビームを走査する形式の走査型X線顕微鏡の試みもあるが⁴⁹⁾, ほとんどの場合は試料を機械的に二次元走査する方式が使われている。走査顕微法を結像型や投影、密着型顕微法と比較した場合、次のような特長が考えられる。

- (1) 結像型顕微鏡では基本的に透過X線を検出するだけであるのに対して、走査型顕微鏡では二次電子、ルミネッセンス、屈折、反射、回折X線、散乱X線、蛍光X線等の多くの信号を利用出来る。
- (2) この結果、従来のX線分析技術と組み合わせた分析顕微鏡が実現される。
- (3) マイクロビームの照射位置を固定して、X線回折による構造解析、EXAFS等の分光学的手法、蛍光X線分析による微量元素分析等のX線分析手法を用いれば、試料中の特定位置を分析することが出来る。特に波長可変マイクロビームを用いる

ことによって、吸収スペクトル測定 (μ -XAFS) から、微細構造を持つ試料の中で関心のある局所領域の化学状態分析が可能になる。

(4)光学素子に対しては軸上の集光性能だけでなく、結像型の顕微鏡で要求されるような広い視野での結像条件が要求されない。この結果光学素子に対する自由度が大きくなる。

その反面、短所としては以下のようなことが挙げられる。

(1)計測時間が長い。たとえ同じ信号強度であったとしても、試料の機械的な走査に必要な時間だけ結像型に比べて不利である。その結果、時間変化のある対象の観察には適さない。また画素毎の逐次計測になるために、X線レーザーやプラズマX線源の様な繰返し周波数の低いフラッシュ型の光源とのマッチングが悪い。

(2)試料の機械的な走査を行う為に、剛性の低い試料の観察が難しく、試料固定に注意する必要がある。

(3)空間コヒーレントな光源が必要である。実際には、第三世代の低エミッタンスリングからの放射光でも硬X線領域では光源のエミッタンスのほうがX線の固有エミッタンスより大きいので、スリットやピンホールの様な空間フィルタを利用して放射のコヒーレントな部分を切り出して使うことになる。このために、コヒーレント照明の必要が無い密着顕微鏡や結像型顕微鏡に比べて利用できるX線強度が弱くなってしまうので、シンクロトロン放射の様な高輝度X線源の利用が不可欠である。

3.5 X線顕微鏡における画像コントラスト

透過X線を検出する形式の顕微鏡では普通は吸収(X線の減衰)でコントラストが付けられている。硬X線領域の走査型顕微鏡では、主に微量元素分布計測の目的で光電吸収に続いて起こる蛍光X線の放出を検出する手法が広く使われている。また、回折X線を利用する手法も試みられている。

しかしながらこれ以外にも、図3に示す様に色々なコントラストが考えられる。現在、X線顕微鏡で試みられているものとしては以下のような手法がある。

(1)透過X線強度：

通常のX線顕微鏡で使われているもっとも一般的なコントラストである。

(2)蛍光X線スペクトル：

SSD等のエネルギー分散型のX線検出器を用いて試料から放出される蛍光(特性)X線のスペクトルを測定して、元素の種類と量を測定する手法である。未知の試料に対しては自己吸収の補正が難しく定量分析には向かないが、他の分析法と比べて微量元素に対する感度が高い為に硬X線走査型顕微鏡では幅広く利用されている⁵⁰⁾。また、低取り出し角領域における蛍光X線の角度分布を利用する計測法も試みられている⁵¹⁾。最近確認された蛍光X線の干渉現象^{52, 53)}を利用すれば、適当な試料の場合は特定元素の三次元分布の計測も可能である。更に蛍光X線スペクトルを高分解能で測定すれば、蛍光X線波長のケミカルシフトから化学状態の識別も可能であるはずであるが、今のところ顕微鏡への応用例は無いようである。

(3)透過X線の位相：

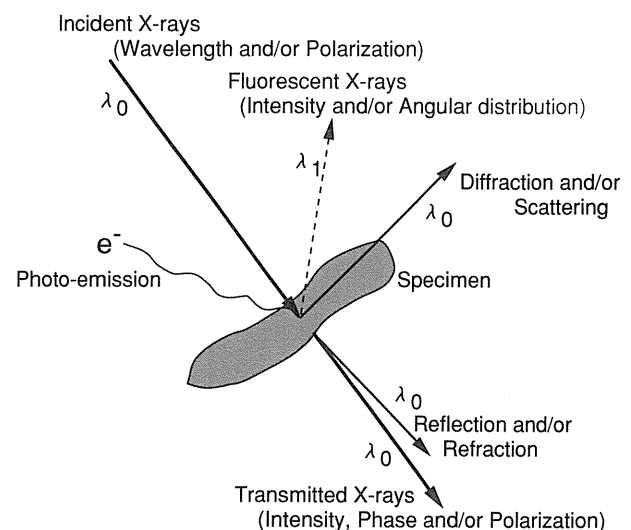


Figure 3. Variety of signals utilized in X-ray Microscopy.

X線領域では一般に屈折率の虚数部で表される吸収コントラストに比べて、屈折率の実数部で表される位相コントラストのほうが高感度になり、生体試料等に関しては放射線損傷を格段に低減できるという特長がある。この方法は可視光の位相差顕微鏡と原理的には同じであり、試料を透過したX線と参照波を像面で重畳させることによって位相差コントラストによる像が得られる。軟X線顕微鏡法ではGottingenのSchmahlのグループによってZernike型の位相差顕微鏡の開発が行われている^{54, 55)}。一方硬X線領域ではBonse-Hart型のX線干渉計を利用することによって投影型の位相差顕微鏡が可能である⁵⁶⁾。更に光路長差を変えながら多数の位相差コントラスト像を計測することによって位相分布を直接求めることが出来るので、これを利用した位相コントラストX線CTが実際に試みられている⁵⁷⁾。なお、ホログラフィーにおいても吸収コントラストだけでなく位相コントラストによる像再生が可能であり、弱吸収試料に対しては将来重要になり得るであろう。

また試料を透過した波の位相によって透過光の進行方向が僅かに曲げられるので、これを位置敏感型検出器で高感度に検出するdifferential phase contrast⁵⁸⁾が軟X線走査型顕微鏡で試みられている。硬X線の投影型顕微鏡では、Bonse型の微小角散乱カメラを応用して、屈折に起因する1秒程度の僅かな透過X線ビームの偏向を高感度で検出する方法⁵⁹⁾(一種の暗視野顕微法)が試みられている。これらの手法も位相コントラストと呼ばれる場合がある。

(4)散乱, 回折X線の強度, および角度分布:

軟X線走査型顕微鏡では試料からの散乱を検出する暗視野顕微法が試みられている⁶⁰⁾。硬X線領域では、結晶性の試料に対しては回折X線を検出することによって結晶状態を反映した信号が得られるので、これを利用した走査型顕微鏡が可能である⁶¹⁻⁶³⁾。また回折X線を信号とするX線CTも試みられているが⁶⁴⁾、試料に配向性がある場合や分

解能が結晶粒径に比べて十分に大きくない場合にはCT像計測の際の試料の回転によって回折X線強度に異方性が出るために正しいCTの像再生が出来無くなり、アーチファクトが生じる。

(5)反射, 屈折X線:

X線も可視光と同様に界面での反射や屈折が起こる。この時の偏向角は当然可視光の場合より遥かに小さく、高々数mrad程度である。しかしながら、例えば集光したマイクロビームを用いる硬X線走査型顕微鏡の場合を考えると、集光ビームの発散角もmradのオーダーであるために十分検出可能である⁶²⁾。この方法は、位相差顕微鏡と同じ様に屈折率の実数部に対応するコントラストである為に、原理的には吸収のない試料の観察も可能である。

(a)二次電子放出:

吸収に続いて起こる光電子放出やAuger電子を信号として用いる方法である。試料内部で非弾性散乱を受けた電子を含めて検出する場合もある(全二次電子収量: total electron yield)。特に光電子スペクトルを計測することによって化学状態の分析(ESCA)が可能となるので軟X線顕微鏡では精力的に研究が進められているが、硬X線領域では光電子収量が低く、また高真空が必要なこともあってほとんど行われていない。

また入射X線に関するものとしては、

(1)入射X線のエネルギー:

単純な吸収端における吸収係数の変化を利用する元素分布計測(吸収端差分法と呼ばれている)と吸収端の微細構造(XANES)の違いを利用した化学状態分布計測⁶⁵⁾が主体である。元素分析自体は蛍光X線スペクトル測定のほうが検出感度が優れているが、定量分析を考えると吸収端差分法が有効な場合もある。吸収端の微細構造を利用する場合は、普通予め測定した標準試料の吸収スペクトルをfingerprintの様に利用する方法が一般に行われている。すなわち、吸収端近傍の異なるX線エネルギーで計測した多数の画像データに対して各

化合物の存在比を未定係数として、既知の吸収スペクトルを用いてパラメータフィッティングによって化合物毎の画像を合成する手法である⁶⁶⁾。硬X線領域のマイクロビームを用いた走査型顕微鏡では5 μ m程度の空間分解能で化学状態分布を測定した例がある^{6, 67)}。

(2)入射X線の偏光:

直線偏光の場合は例えば分子の配向等の観察が可能となり⁶⁸⁾、円偏光を利用すると磁性体の磁区や磁壁の観察が可能である。軟X線領域では、磁気円二色性(MCD)を利用した強磁性体の磁区の観察が、光電子を電子レンズ系で拡大結像する形式の顕微鏡⁶⁹⁾と走査型顕微鏡⁷⁰⁾で既に試みられている。但しこれらの研究では円偏光のスイッチングは行っておらず、入射X線のエネルギーを変えた時の $L_{2,3}$ 吸収端のMCDの差を利用している。硬X線領域ではMCD⁷¹⁾やFaraday効果⁷²⁾、Kerr回転の直接測定⁷³⁾等が既に行われているが、顕微鏡への応用はまだ試みられていないようである。硬X線領域のMCDは軟X線領域に比べて一般に小さい為に測定が困難ではあるが、試料内部深くまで観測できるので近い将来強磁性体の研究における重要な手法になり得ると思われる。

4. 硬X線マイクロビーム

4.1 X線集光光学系

X線領域では物質の屈折率がほとんど1に近い為に、可視光の場合のような屈折を利用した効率の良いレンズが作れない。X線マイクロビームを作るためには、ゾンプレートや全反射鏡等の光学素子をレンズの替りに用いて発光点の像を試料上に縮小結像する形式が一般に使われている。この場合、集光ビームサイズ S はまず第一に幾何学的に発光点のサイズと縮小率で決定される。

$$S_0 \times M = S,$$

ここで、 S_0 は発光点の大きさ、 M は光学系の倍率

である。倍率が小さい場合は焦点距離 f と光源から光学素子までの距離 L を用いて単純に $M = f/L$ で近似出来る。現在のシンクロトロン放射を光源とする硬X線マイクロビームでは、実際のところほとんどこの幾何学的な条件で集光ビームサイズが制限されている。

ビーム強度を無視すれば、ピンホールやコーリメータ等の適当な空間フィルタを用いることによって光源のコヒーレンスを改善することが出来る。十分にコヒーレントなX線ビームが得られれば、形式上の分解能 δ (集光ビームのサイズ)はX線波長 λ と対物レンズ(最終段のレンズ)のNA(Numerical Aperture)による回折限界で決められることになる。一例として円形開口を持つ光学系を考えると、分解能の限界は良く知られている様に次式で表される。

$$\delta \sim 0.61\lambda/NA.$$

ここで一例として全反射集光鏡を用いた場合を考えると、原理的にNAは全反射臨界角(θ_c)で制限される。反射面の材料によって臨界角は異なるが、反射面の密度を ρ とすると近似的に次のように表される。

$$\theta_c(\text{rad}) \approx 1.6 \times 10^{-3} \times \sqrt{\rho(\text{g/cm}^3)} \times \lambda(\text{\AA})$$

全反射臨界角とNAの関係は、光学系によって多少異なるが、Wolter型の集光鏡¹⁾における数値開口の上限は $NA \sim 4\theta_c(\text{rad})$ 、回転楕円鏡の例では $NA \sim 2\theta_c$ である。例えばWolterミラーの光学系において反射面の材料をシリコン($\rho = 2.34$)とした場合、 $\lambda = 1 \text{\AA}$ のX線に対する全反射臨界角は2.44mradであり、 $NA \sim 10^{-2}$ となる。したがって、この場合の理論上の分解能限界 δ は6nmに達する。このようにX線光学系の数値開口は可視光の光学系に比べて遥かに小さいが、波長が短い為に原理的な集光ビームサイズの回折限界は非常に

高い。

しかしながら、現状の硬X線マイクロビームの分解能はこの理論限界に遥かに及ばない。光学顕微鏡を超える分解能を目指して多くの研究機関で硬X線マイクロプローブの開発が進められているが、中空のキャピラリーを用いた近視野顕微鏡で $0.1\mu\text{m}$ を達成した例⁷⁴⁾ を別にすると、現状では μm -サブ μm のレベルの集光ビームが得られているに過ぎない。この主な原因は、光学素子の加工精度にあると考えられる。分解能の理論限界は回折で決められているが、ここに達するには空間コヒーレントな光源と位相が乱されないような精度の高い光学素子が必要である。波面の誤差が波長の $1/4$ 程度であれば結像に影響しないというレーリーの基準をそのまま当てはめると、例えば全反射光学系で理想的な分解能を達成するには peak-to-valley 値で表した形状精度（表面粗さではない！）が 1nm 以内の極めて高精度の非球面鏡が必要となり、現在の精密加工技術をもってしてもほとんど不可能である。このために、現実のマイクロビームは光学系の幾何学的な収差と光学素子の加工精度で制限されていると言える。回折限界に近付いた場合は光学系の波面収差が問題となるはずであるが、現在の硬X線用の光学系は未だにその段階に達していない。

また、形式上の分解能が得られたとしても、実用上はビーム強度も非常に重要な要素である。縮小結像型の光学素子でマイクロビームを生成する場合、図4に示すように光源の大きさ X_0 と集光レンズで受ける光源からの放射ビームの発散角 θ_0 と集光ビームサイズ X_1 と集光ビームの収束角（発散角） θ_1 の間には、次式の様に加速器の中の電子

ビームのエミッタンスと類似の関係がある。

$$X_0 \times \theta_0 = X_1 \times \theta_1$$

これは多段の光学系に対しても成り立つので、集光ビームサイズと集光ビームの角度発散の積が恒量となり（一種の輝度の保存則、或は Liouville の定理に対応していると考えられている）、集光ビーム単位面積当たりの強度の上限は光源の輝度と最終段（対物）レンズの NA（数値開口）で決定される。ここで光源の輝度は発光点での単位面積当たりから単位立体角に放射される X 線の強度であり、シンクロトロン放射の分野では普通エネルギー分解能を考慮して [photons/s/mrad²/mm²/0.1% band_width] の単位で表される。この輝度 (Brilliance) は結像光学系で X 線を集光する場合の保存量になっている（そうなるように定義されている）。結果として集光ビームの単位面積当たりの光子数 (I) は、単純に光源の輝度 (B) と最終段の光学素子（対物レンズ）の NA で制限され、次式で表される。

$$\begin{aligned} I & (\text{photons/s/mm}^2/0.1\% \text{ band_width}) \\ & = B (\text{photons/s/mm}^2/\text{mrad}^2/ \\ & \quad 0.1\% \text{ band_width}) \times k \times \text{NA}^2, \end{aligned}$$

ここで k は光学素子で決まる定数であり、一例として円形開口を持つ効率 100% のレンズでは $k = \pi$ となる。Wolter ミラーや回転楕円鏡のような輪帯開口の場合は面積比に対応して $k < \pi$ である。また FZP の様な回折を利用した光学素子の場合には回折効率も考慮する必要がある。NA には光学素子による原理的な限界があるので、十分な強度を持つ実用的なマイクロプローブを作る為には高精度の X 線光学素子とともにシンクロトロン放射の様な高輝度の X 線源が必須である。

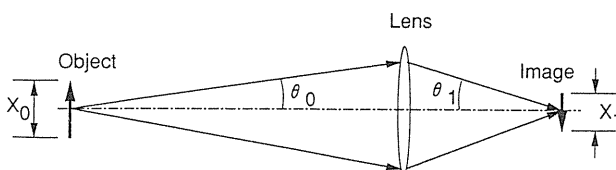


Figure 4. Conservation rule on beam transportation.

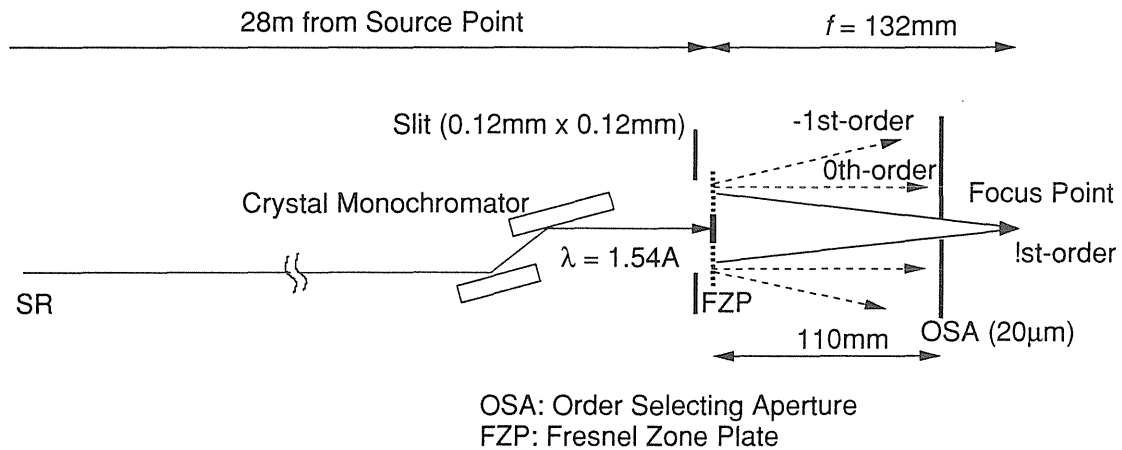


Figure 5. An example of optical systems for X-ray microbeam with Fresnel zone plate⁸⁴⁾.

4.2 光学素子

X線集光光学素子に求められるものは、先ず、(1)分解能(ビームサイズ)、(2)集光効率(明るさ)の2点であるが、これを利用した実際の顕微鏡やマイクロビームの利用実験では、さらに(3)波長可変性、(4)十分なワーキングディスタンスが取れること、(5)光軸調整が容易であること、が望まれる。ここで言うワーキングディスタンス(Working Distance: WD)は光学素子と集光点(試料)迄の距離であり、縮小率が小さい場合はほぼ焦点距離に等しいが、斜入射鏡では鏡の長さの為に実際はこれより短くなる。またゾンプレートの場合も図5に示すように、0次や-1次、高次光を除去するためのアパーチャー(Order Selecting Aperture: OSA)をFZPと集光点の間に置く必要があるために、実際のWDは焦点距離よりかなり短くなる。透過X線を検出するだけであればWDが短くても良いが、試料周りにゴニオメータや検出器等を配置することを考えると、出来るだけ長いWDが望まれることになる。光軸調整の容易さも限られたマシンタイムの利用効率を考えると実用上は重要な要素である。

X線の集光結像用光学素子としては、半導体の微細加工技術を応用したフレネルゾンプレートが一般的に軟X線顕微鏡で使用されている。ゾー

ンプレートを対物レンズとした場合の顕微鏡の分解能 δ は良く知られているように最外周のゾーン幅 d_N にほぼ等しく、

$$\delta \sim 1.22d_N$$

で表される。現在では、 $\lambda \sim 20 \text{ \AA}$ で50nmを超える空間分解能が達成されている⁷⁵⁾。しかしながら硬X線では透過力が高いため、軟X線顕微鏡に使われているFZPをそのまま使用することは出来ない。現在硬X線集光用として実際に使われているおもな集光光学素子は次のようなものである。

(1)フレネルゾンプレート:

吸収コントラストでは数十 μm の厚さが必要である為に半導体の微細加工技術の応用では現実には不可能である。そこで、数十 μm 径の細線の周囲に多層膜を半径方向に周期長を変えながら数十-数百層成膜した後に、ワイヤ軸に直角に切断、研磨してFZPを作成する方法が開発されている。この光学素子は積層型ゾンプレート、Multi-layer Zone Plate 或は Sputtered-Sliced Zone Plate と呼ばれている。このアイデア自体は以前からあったようであるが、実際に作成されX線集光に用いられたのは斎藤らの研究が最初である^{76, 77)}。その後、LLNLのBionta達のグループ⁷⁸⁻⁸⁰⁾や大阪工

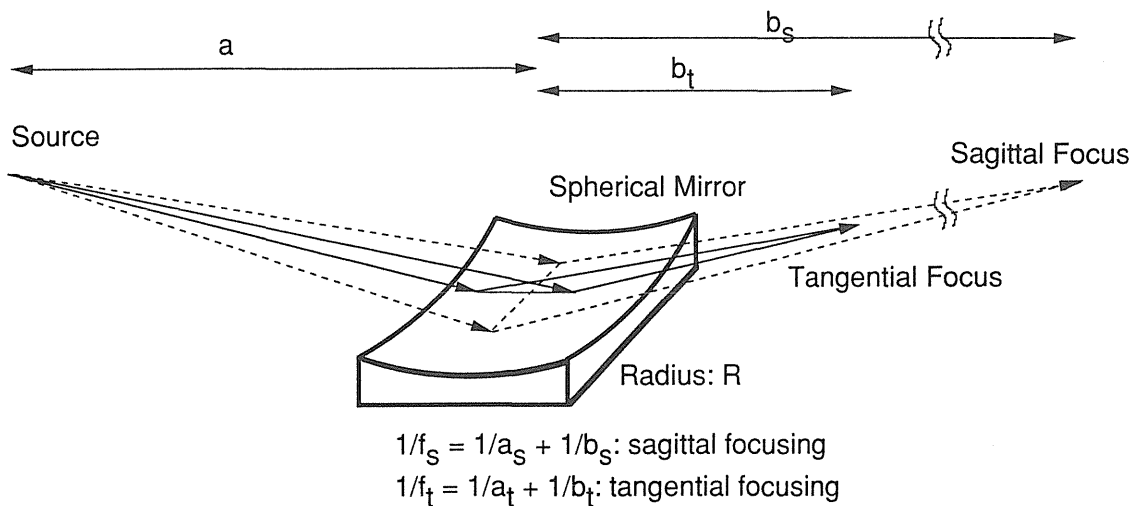


Figure 6. Focusing by single spherical mirror in the grazing incidence condition.

業技術研究所の上條らのグループ⁸¹⁻⁸⁴⁾で開発が進められており、最近の結果では波長 1.54 Å の X 線でサブミクロンの集光ビームサイズが得られている⁸⁵⁾。完全な吸収コントラストで集光させる場合と比較的薄く (10 μm 程度の厚さ) 研磨して位相差による干渉を利用する場合がある。

位相差コントラストの場合は吸収コントラストに比べて薄いゾンプレートが使用出来る。それでも硬 X 線領域では数 μm の厚さが必要な為に、サブミクロンの分解能を得ようとした場合には高アスペクト比になり、普通の半導体の微細加工では困難である。APS の Yun 達のグループでは電子線描画で作成したマスクを用いた X 線リソグラフィの技術で高アスペクト比の位相型の FZP を作成している⁸⁶⁾。NSLS での集光実験では最外ゾーンの線幅に近い 0.6 μm - 0.7 μm の集光ビームサイズが得られている⁸⁰⁾。

FZP の不利な点は、回折を利用している為に単色 X 線照射が必要であることと、波長を変えた場合に焦点距離が変化することであるが、他の光学素子に比べると光軸調整は最も容易である。

(2) ブラッグフレネルレンズ (Bragg Fresnel Lens : BFL) :

単結晶の基板の上に FZP と同様のパターンで同心円上の溝を加工したものである。基板結晶でブラ

ッグ反射された X 線が透過型の FZP と同様に集光結像される。透過型の FZP と比べた場合、BFL では設計段階で決められた単一の波長とその高次光しか利用できないが、背面からの冷却が可能であり、また位相差コントラストにした場合は吸収がほとんど無いのでほぼ理想的な回折効率 (一次光で約 40%) が得られる。Si や Ge の単結晶基板を用いて直入射条件で使う場合⁸⁷⁾ と人工多層膜基板で斜入射条件で使う方法⁸⁸⁾ がある。いずれも 8 keV 前後の X 線エネルギーで、0.7 μm - 1 μm の集光ビームサイズが得られている⁸⁹⁾。

一次元の BFL によって一次元の集光を行うことも可能であり⁹⁰⁾、これを二枚直角に組み合わせて二次元の集光を行うことも出来る⁹¹⁾。この光学系では、X 線の波長を変えた場合に入射角が変化して焦点が移動するものの、かなり広い範囲で波長可変とすることが出来る。

(3) 斜入射多層膜反射鏡 :

この手法はローレンスバークレー研究所 X 線光学センターのグループが精力的に進めている光学系であり、Kirkpatrick-Baez (K-B) 型の光学系²²⁾ に使われている全反射球面鏡を球面基板に多層膜をコートした球面反射鏡に置き換えたものである^{25, 92, 93)}。図 6 に示すように斜入射条件で球面鏡を用いる場合、入射面内 (入射光軸とミラーの反射

面の法線ベクトルの張る平面内)での焦点距離 f_t (これを tangential または meridional 方向の集光と呼ぶ) は

$$f_t = 1/2 \cdot R \cdot \sin\theta,$$

で表される。ここで R は球面鏡の曲率半径, θ は視射角 (反射面に平行な方向からはかった入射光の角度) である。これに対して反射面内での焦点距離 f_s (これは sagittal 方向の集光と呼ばれている) は

$$f_s = \frac{1}{2} \cdot R / \sin\theta,$$

となる。先に述べたように全反射を利用する場合の視射角は普通 10mrad 以下でなければならない。このために X 線領域では二つの方向で焦点距離が 10000 倍以上異なっていて、一枚の球面鏡で二次元の集光を行うことは出来ない。K-B 光学系はこの球面鏡を用いた斜入射光学系における非点収差を解消するために開発されたものであり、図 7 に示す様に二枚の球面鏡を交差させて配置する方法である。この場合の集光ビームサイズの限界を決める原因は主にいわゆる球面収差であり、光学系の幾何学的な倍率 M が十分に小さい場合球面収差 Δy は以下の式で表される²²⁾。

$$\Delta y = 3/2 \cdot W^2 / R.$$

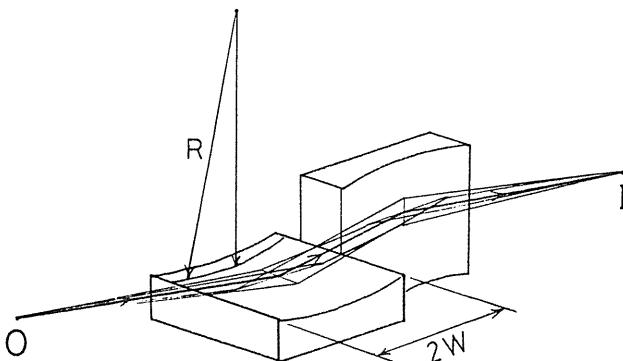


Figure 7. Schematic view of Kirkpatrick-Baez optics.

ここで, W は鏡の長さの 1/2, R は球面鏡の曲率半径である。焦点距離と NA を一定とした条件でこの球面収差を低減する為には視射角 $\sin\theta$ を大きくしなければならないが、先に述べたように、全反射鏡では臨界角で上限が決ってしまう。多層膜のブラッグ反射を利用することによって視射角が全反射臨界角の数倍になるので、球面収差を小さく出来る。多層膜 KB 光学系では硬 X 線領域で約 2 μm のビームサイズを得た例がある⁹⁴⁾。

この光学系ではブラッグ反射を使っている為に、波長を変える際は鏡の入射角を変えることになり、焦点位置がずれるので補正が必要である⁹³⁾。実際に波長を連続可変で使うのは容易ではないと思われる。また凹面鏡に均一な多層膜を形成しただけでは、単色 X 線を集光する場合には NA が多層膜でのブラッグ反射のロッキングカーブの幅で制限されてしまう。今後は、深さ方向で周期長を変えることによってロッキングカーブの幅を広げる手法や、入射角に対応して多層膜の周期長が変わるような多層膜の形成を考える必要があると思われる。

(4)斜入射全反射鏡:

硬 X 線領域では、視射角が 1 度以下の斜入射となるので球面収差が強く、10 μm 程度の集光ビームサイズであれば球面鏡や円筒面鏡の組み合わせでも容易に達成出来るが、高分解能を狙う場合は楕円や放物面、双曲面を組み合わせた光学系が必要になる。今までのところ、回転楕円面と回転双曲面を組み合わせた Wolter ミラー¹⁾ による集光光学系^{95, 96)}、一枚の回転楕円面を用いた光学系⁹⁷⁾、二枚の楕円鏡を K-B 型に組み合わせた光学系^{4-6, 67, 98)} 等が開発されている。硬 X 線領域で 1 μm 程度の集光ビームサイズが得られた例もある。また最近では弾性バンドで楕円面を形成させる手法も試みられており、白色放射光の照射で 2.5 μm の集光ビームサイズが得られている⁹⁹⁾。

他の光学素子と比べた場合、斜入射全反射鏡は (1)回折で決められる分解能限界が高く、理論上は

10nm以下の分解能が可能, (2)FZPの様な幾何学的な色収差が無く, 固定焦点距離で使用出来る為, 波長可変なマイクロビームが実現出来る, (3)FZPと異なり単色光照射の必要がない。また多層膜反射鏡と比べた場合に全反射臨界波長より長波長側の全ての波長で使用可能であり, 波長域が広い(白色光の集光も可能), (4)硬X線領域では反射率が100%に近く, 効率が優れている, (5)焦点距離は通常数十mm程度であり, 比較的長いワーキングディスタンスが取れる, といった特長がある。しかしながら, (経験的には)光軸調整が最も難しい光学系であり, この点に限ってはFZPが最も優れている様に思われる。

また集光結像素子では無いが, 中空のガラスパイプを光ファイバーの様に使ってX線を集める方法もあり, X線ガイドチューブあるいはキャピラリーと呼ばれている¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾。CornellのBildcrackはこの方法で $0.1\mu\text{m}$ 以下のマイクロビームを実現している⁷⁴⁾。キャピラリーの内壁で繰返し反射されるので反射による損失が大きく効率が低いが, 近視野顕微法であるため原理的には光の回折による分解能の制限が無いのでこれからの発展が

期待される手法である。

5. 全反射集光鏡を用いた硬X線走査型顕微鏡

我々は高エネルギー研究所放射光実験施設の2.5GeVリングで, 全反射集光鏡を集光用光学素子とするマイクロビームの開発と走査型顕微鏡への応用研究を進めている。実験ステーションはBL-8Cであり, 通常の偏向電磁石からのSRを光源としている。ここは日立製作所の専用ビームラインであるが, 顕微鏡の専用ステーションではなく, 他の5-6件の実験課題とマシンタイムを共有している。

5.1 走査型顕微鏡装置の構成

図8に我々の開発したマイクロビーム光学系^{4,5)}の構成を示す。発光点(S)からのシンクロトロン放射はまず二結晶分光器(DCM)で単色化された後, K-B型の直交配置に置かれた二枚の楕円筒鏡(M_1, M_2)で垂直方向と水平方向が独立に収束される。ビームラインの構成としては, 分光器はヘリウム置換したチェンバーに置かれており, 集光

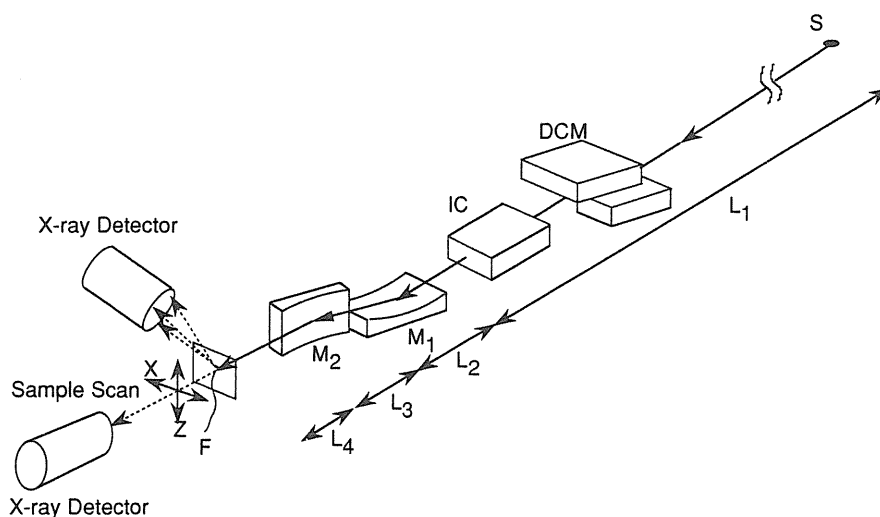


Figure 8. Schematic diagram of scanning X-ray microscope with elliptical Kirkpatrick-Baez focusing optics. S: synchrotron light source, CM: double crystal monochromator, M_1, M_2 : total-reflection mirrors with elliptic cylinder shape, F: focal point, L_1 (distance between the source and focusing mirror)=27970mm, L_2, L_3 (mirror lengths)=30mm, L_4 (distance between the rear end of M_2 and the focal point F)=15mm.

鏡と検出器は大気中に設置してある。分光器と顕微鏡光学系は共通の定盤に据え付けられており、全体が一つのハッチ (BL-8C2ハッチ) に入っている。

この2枚の凹面鏡を交差して配置する光学系によって斜入射における非点収差が解消されるが、従来のKB光学系では円筒面鏡 (あるいは球面鏡) を用いていたために、先に述べた様に、球面収差で分解能が制限されていた。円筒面鏡を楕円筒に置き換えると、球面収差が解消され高分解能が期待出来る。図9に示すように楕円の一方の焦点から出た光束は反対側の焦点に集光される。この場合は波面収差も無い完全な集光が実現される。ここで楕円の一部を反射面として用いた場合、軸近傍の物体に対しては、幾何学的に容易に理解出来るように、倍率 a/b の像が形成される。ここで二つの楕円面をKB配置に組み合わせて、これらの楕円がいずれも一方の焦点を発光点に、他方の焦点が集光点に一致するように設定することによって二次元の集光が出来る様になる。この楕円KB光学系は、コマ収差や像面傾斜が強い為に結像型の顕微鏡には適用出来ないが、光線追跡の結果から、光軸上ではほぼ完全な結像条件を満たしていることが確かめられている。光学系の設計上の鏡面形状は楕円であるが、SRを利用する場合は光源から集光鏡までの距離が非常に長くなるので実際の鏡面は放物面に近く、実際の鏡の加工精度を考

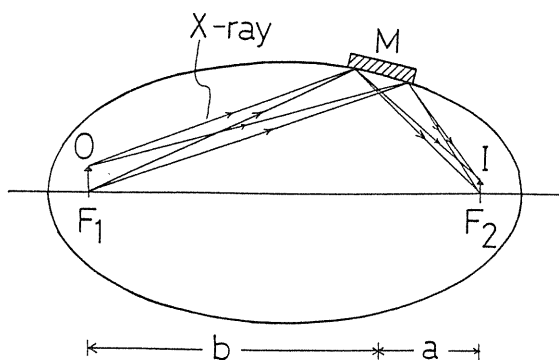


Figure 9. Focusing by an elliptical mirror. Magnification is approximately a/b .

慮すると放物面鏡との差は区別出来ないほど小さい。

この光学系の概念自体は、自明とも言えるが、高精度の楕円筒鏡の加工が極めて困難であった為に、これまでは実現されていなかった。我々は新たに開発された数値制御ダイヤモンドフライカッティング装置¹⁰⁵⁾を用いて、この楕円筒面全反射鏡の加工を行った^{106, 107)}。反射鏡は無酸素銅のブロックをダイヤモンドバイトで切削加工したものである。切削加工後のポリッシングや表面処理、コーティング等は行っておらず、無酸素銅の切削面をそのままX線反射面に使っている。楕円筒鏡面の形状精度の実測値は40nm (rms値)であり、WYKO TOPO-3Dで評価した反射面の表面荒さは約1nm (rms値)である。このKB光学系と同じ形式の集光光学系が現在では研磨^{67, 98)}や弾性バンド⁹⁹⁾でも実現されている。

図8の光学系は発光点を $1/934$ (水平方向) \times $1/466$ (垂直方向) に縮小結像するものである。KB光学系は軸対称の円形開口ではなく、矩形の開口を持つので、回折限界は次式で表される。

$$\delta \sim 0.5\lambda / NA.$$

ここで、NAは水平垂直それぞれの方向の数値開口である。光学系の詳細なパラメータは表に示すが、NAは M_2 に対して (水平方向) 1.7×10^{-3} , M_1 (垂直方向) に対しては 0.8×10^{-3} である。したがってNAで決められる集光ビームサイズ回折限界は波長 2 \AA で $0.06 \mu\text{m} \times 0.125 \mu\text{m}$ 。波長 1 \AA では $0.03 \mu\text{m} \times 0.06 \mu\text{m}$ である。一方全反射臨界角で制限される短波長限界は、反射面の材料である銅の密度 ($\rho = 8.93$) で決められており、およそ 0.9 \AA である。

5.2 硬X集光ビームの性能テスト

集光ビームサイズを計算するためにはまず発光点の形状を知る必要がある。図10にピンホールカ

Table 1 Parameters of Elliptical Mirrors

	First Mirror (M1)	Second Mirror (M2)
Major Axis of Ellipse	28045mm	28045mm
Minor Axis of Ellipse	7.5mm	5.3mm
Eccentricity (e) *	$1 - 3.6 \times 10^{-8}$	$1 - 1.8 \times 10^{-8}$
r_0 *	10.096×10^{-4} mm	5.048×10^{-4} mm
Mirror Length	30mm	30mm
Average Glancing Angle	3mrad	3mrad
Average Focal Length	30mm	60mm
Nominal Magnification (a / b)	1/466	1/934
Convergent Angle of Focused Beam (full width)	1.51mrad	3.47mrad

*Equation of Ellipse : $r = r_0 / (1 - e \cos \theta)$

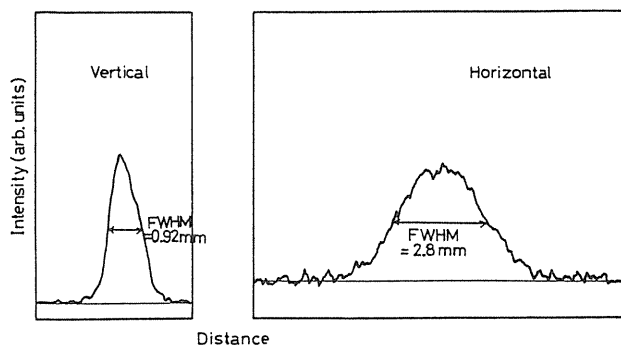


Figure 10. Profiles of the SR X-ray source measured by the pin-hole camera method. The X-ray wavelength is 0.95Å, and the storage current is 300mA.

メラの方法で光源の大きさを測定した結果を示すが、発光点はほぼガウス型であり、半値幅は2.8mm (水平方向) × 0.92mm (垂直方向)であった。この値はリングの電子軌道の計算値から得られる発光点のサイズより大きい。但し、実測値には分光結晶の熱歪み等によって見かけの光源サイズが大きくなる影響が含まれている可能性がある。この光源サイズの実測値に基づいて光線追跡で求めた計算上の集光ビームサイズは、図11に示すように、4.3μm (水平) × 2.5μm (垂直)である。集光点を横切るようにナイフエッジを動かしながら測定した透過ビーム強度の数値微分によってビーム形状を求める方法 (いわゆる knife edge test) によって得られた集光ビームサイズの実測値は図12

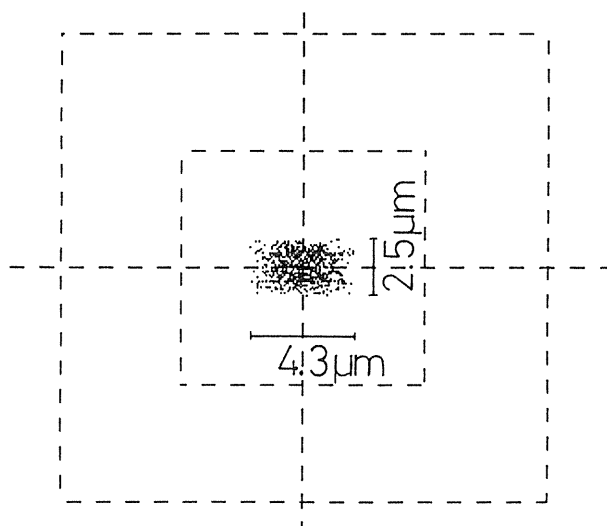


Figure 11. Spot diagram obtained using the optical system in Fig. 1 and Table I. A rectangular light source, 0.92mm (Vertically) × 2.8mm (horizontally), is assumed to simplify the calculation.

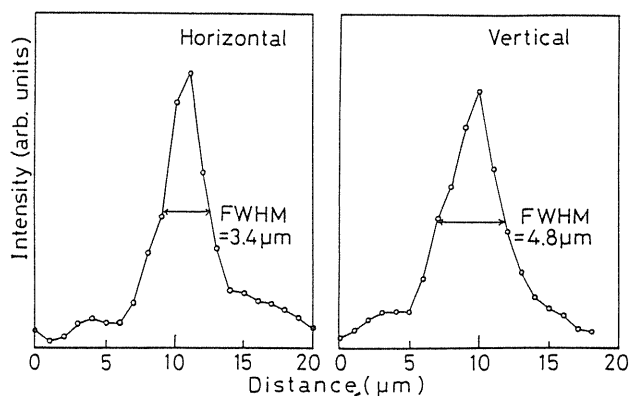


Figure 12. Focusing beam profiles derived from numerical differential of knife-edge scan. The X-ray wavelength is 2.3Å.

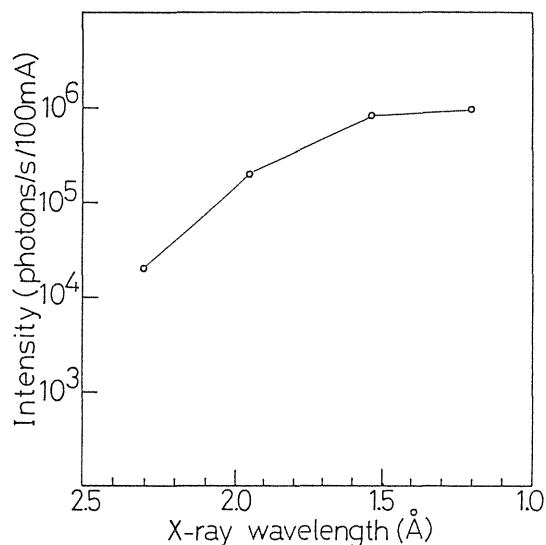


Figure 13. Intensity of the focused X-ray beam normalized by ring current.

に示す様に、波長 2.3 Å で $4.8\mu\text{m} \times 3.4\mu\text{m}$ (FWHM 値) であった。この値はほぼ計算値に等しく、正しい結像が行われていることを示している。

集光ビームの強度は、図 13 に示す様にリングの蓄積電流値 300mA の場合 1.2 Å - 2.0 Å の波長域で約 4×10^6 cps であり、走査型顕微鏡や分光実験が可能な強度が得られている。波長 2.3 Å では急激にビーム強度が弱くなっているが、これはビームライン窓材と大気吸収によるものである。また波長 2.3 Å では分解能が幾何学的な倍率で決められているが、ビームサイズには図 14 に示すように波長依存性があり、 $\lambda = 1.2$ Å では $7\mu\text{m}$ (水平) \times $9\mu\text{m}$ (垂直) にまで劣化している。この原因ははっきりとは判っていないが、おそらくミラーの表面粗さによるものと推定される。

X線波長 2.3 Å では集光ビームサイズが主に発光点の大きさと縮小率で制限されている。より微小な集光ビームを生成するためにはピンホール等で見かけの光源を小さくしなければならない。この場合ビーム強度の損失が大きいが、光学素子の分解能限界を確かめる目的で、ビームライン途中(集光鏡から 10.8m 上流)に挿入したピンホール

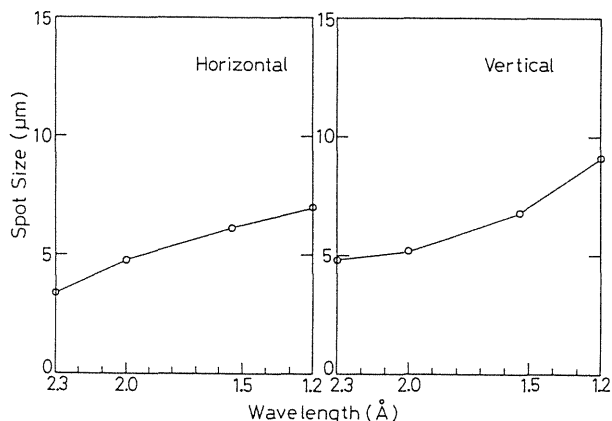


Figure 14. X-ray wavelength dependence of focused beam size.

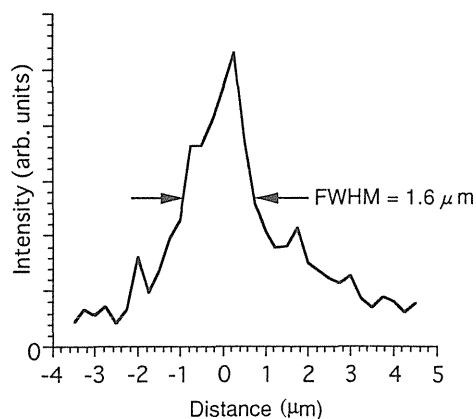


Figure 15. Focusing beam profiles derived from knife-edge scan. A pin-hole with $100\mu\text{m}$ -diameter installed between the SR source and the crystal monochromator is used as a pseudo-source point. The X-ray wavelength is 2.3 Å.

($100\mu\text{m}$ 径) を仮想的な発光点として集光実験を行った。ナイフエッジテストで実測した集光ビーム形状を図 15 に示すが、集光ビームの半値幅として $1.6\mu\text{m}$ が得られている。しかしながら、この場合のビーム強度は 2×10^3 cps 程度であり、画像計測等の応用実験には十分なものとは言えない。以下に述べる走査型顕微鏡において、分解能評価実験だけはピンホール仮想光源を用いた光学系で行っているが、他の実験はビーム強度を必要とする為に、光源を直接縮小結像する形式の光学系で行っている。

5.4 テストパターンによる分解能評価

二次元の顕微鏡像を計測するには、試料をパルスモータ駆動のXZステージによってTVの画面のようにラスタスキャンさせながら透過X線を計数する。計算機に取り込んだX線計数値を濃淡の信号に画像化することによって走査型顕微鏡像を得る。

試料走査ステージには走査型トンネル顕微鏡 (STM) で使われるようなピエゾ素子による駆動方法やレーザー測長器を組み込んでフィードバック制御を行う方法も考えられるが、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の分解能であればパルスモータをオープンループで駆動させても十分対応出来る。 I_0 モニタには通常のイオンチェンバー、透過X線の検出器としてはイオンチェンバーまたはNaIシンチレーションカウンタ、回折X線や蛍光X線の検出器にはNaIシンチレーションカウンタとGe-SSDを用途に応じて使い分けている。 I_0 モニタは本来試料の直前に設置すべきであるが、市販のイオンチェンバーの長さではこの光学系WD ($\sim 15\text{mm}$) 内に置くことが出来なかった。しかしながら、反射面の材料である銅のK-吸収端近傍を除けば、この配置で実用上は問題無い。

顕微鏡の分解能を調べるには、上に述べた様なナイフエッジテストで集光ビームプロファイルを求める手法があるが、ナイフエッジの傷や送り精度の問題がある場合には正確な方法とは言えない。最も確実と思われる方法は、予め正確に作られた

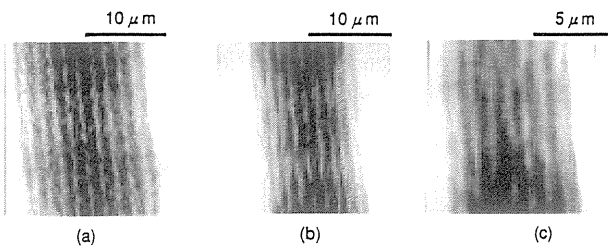


Figure 16. Scanning X-ray microscope images of the resolution test pattern. (a) $1.0\text{-}\mu\text{m}$ line and $1.0\text{-}\mu\text{m}$ space. (b) $0.8\text{-}\mu\text{m}$ line and $0.8\text{-}\mu\text{m}$ space. (c) $0.6\text{-}\mu\text{m}$ line and $0.6\text{-}\mu\text{m}$ space.

微細構造の顕微鏡像を実際に測定することである。我々はこの目的で、近接露光のX線リソグラフィの分解能評価用に作られたマスクをテストパターンに用いて、透過顕微鏡像を測定した。これはSiNとポリイミドの薄膜上に電子線リソグラフィの技術で作成した厚さ $1\mu\text{m}$ の金のパターンであり、 $1:1$ の周期構造では、 $2.5\mu\text{m}$ ライン/スペースから $0.4\mu\text{m}$ ライン/スペースまでの微細構造を持っている。図16に測定した画像を示すが、 $0.6\mu\text{m}$ 幅のライン/スペースのストライプパターンまで解像されている。画像が鮮明でない原因は、テストパターンが不完全な為ではなく、主としてビーム強度が足りない為の量子ノイズによるものである。またこの時のX線波長 (2.3 \AA) では、厚さ $1\mu\text{m}$ のAuの薄膜に対する透過率は約40%であり、透過X線を信号とする場合の理想的な吸収コントラストにはなっていない。

分解能を定量的に見積もる為に、同じテストパターンに対して一次元のラインスキャンを行って Modulation Transfer Function (MTF: 変調度) を測定した。結果を図17に示すが、 $0.5\mu\text{m}$ ライン/スペースに対してMTFは4%であり、このあたりが現状の分解能限界と考えられる。

5.5 元素分布

図18に銅メッシュと酸化鉄の粉末をメンディン

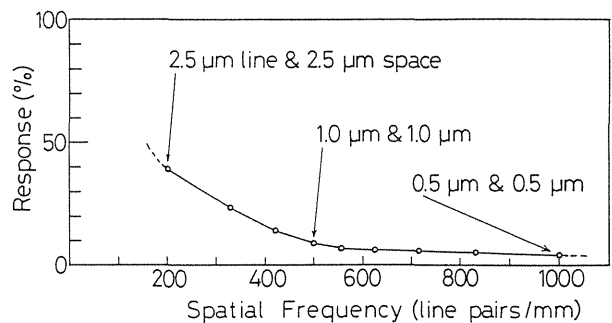


Figure 17. Modulation transfer function (MTF) of the focused beam derived from a series of line scan of the resolution test patterns. The MTF value at $0.5\mu\text{m}$ line / space ($1.0\mu\text{m}$ period) is about 4%.

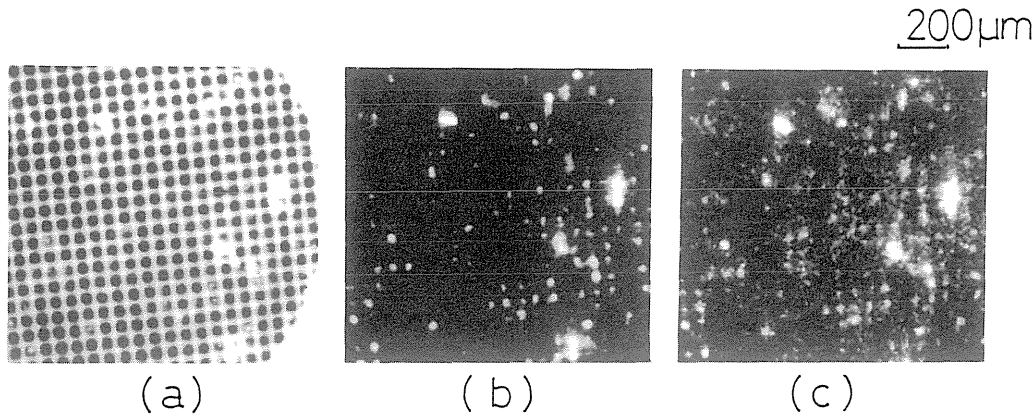


Figure 18. Elemental mapping of the test sample. (a) Transmission image at an X-ray energy of 7.132 keV. (b) Subtraction image (Fe mapping). A pair of images at 7.132 keV and at 7.100 keV are measured by the transmission method. (c) Subtraction image (Fe mapping). A pair of images at 7.132 keV and at 7.100 keV are measured by the fluorescent X-ray detection method.

グテープで固定したモデル試料を用いて元素分布測定の実験を行った一例を示す。鉄の分布を抽出するために、透過X線を検出して吸収端差分法を用いた場合(図18b)と蛍光X線を検出した場合(図18c)の両者を試みた。ここでは蛍光X線検出器としてNaIシンチレーションカウンタを使っている。そこで弾性散乱等のバックグラウンドを分離するために吸収端差分法を用いている。微量元素に対する感度では蛍光X線検出法が優れているが、シャドウイングや自己吸収等の問題を考慮すると、濃度がある程度高い場合の定量性では吸収端差分法が優れている。実際に図18bと図18cを注意して比較すると、蛍光X線検出法では銅メッシュの影によるアーチファクトがあることが判る。

5.6 結晶状態の画像化

図19に単結晶Siウエハー上のGaAsヘテロエピタキシャル膜(厚さ約2μm)をモデル試料として、単結晶からの回折X線を検出する走査型トポグラフィーによる格子歪みや結晶欠陥の観察及び蛍光X線検出法による薄膜の組成分析を試みた結果を示す。単結晶試料からの回折線を検出する場合、普通は試料を回転させながら回折線を探す方

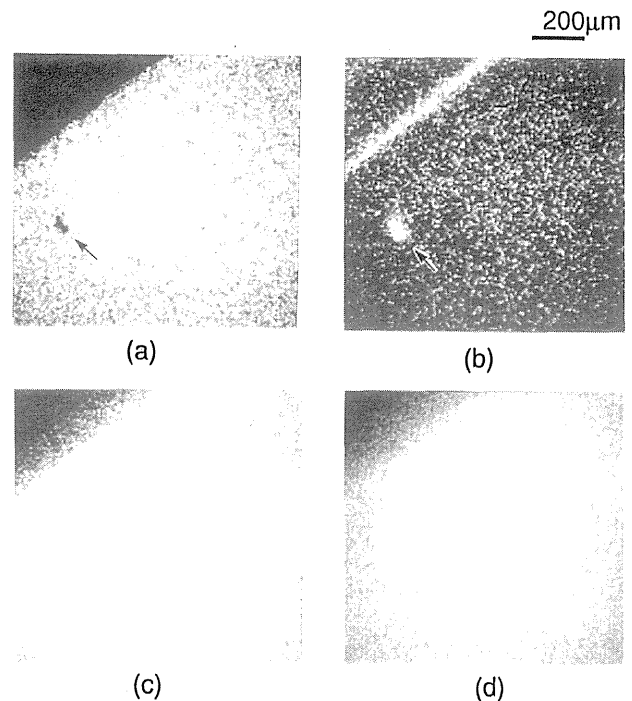


Figure 19. Scanning X-ray microscopic image of a GaAs epitaxial film on a Si(100) substrate. (a) Diffraction image, $\lambda=1.545\text{\AA}$, lattice: GaAs (531). (b) Diffraction image, $\lambda=1.484\text{\AA}$, lattice plane: Si (531). (c) Elemental mapping of Ga measured by Ga $K\alpha$ fluorescent X-ray detection. (d) Mapping of As by As $K\alpha$ X-rays.

法がとられている。しかしながらこの方法をマイクロビームを用いた走査型顕微鏡に用いる場合には、試料の回転によってビームの照射位置や焦点がずれるという問題がある。そこでここでは試料

の角度を固定して、入射X線の波長走査によって回折線を見つける方法を用いている。特にこの実験の試料はヘテロエピタキシャル膜であり、基板と薄膜の格子定数が僅かに異なっている。従って、基板と薄膜の各々の回折顕微鏡像における位置の対応をつけるためにも、試料を回転させずに回折線を測定する方法が必要である。

図19 aはGaAsからの回折X線による像であり、図19 bが基板Siからの回折線による画像である。また図19 cと図19 dにGa及びAsの分布を蛍光X線検出法で測定した画像を示す。これら全ての画像は同一の場所を測定したものである。元素分布像における濃淡はほとんど統計ノイズであり、画像のコントラストを強調して表示している為にノイズが強調されている。実際の元素分布はほぼ均一と考えられる。図の左上の領域は膜成長時にホルダの影になった部分であり、ここにはGaAs層が形成されていない。GaAs薄膜の回折顕微鏡像では矢印で示す場所に(像で黒く抜けて見える)欠陥が観察されている。またこのGaAs膜の欠陥に対応して、基板のSi結晶の回折顕微鏡像には明るい斑点が観察されている。更に左上のGaAs膜の境界に対応して、基板Si結晶の回折像に明るい線状の構造が見られる。

計測に用いている集光ビームの角度拡がりは1mrad(約200秒)程度であり、基板Si固有の回折線のロッキングカーブに比べて遥かに広い。一方ヘテロエピタキシャル膜であるGaAsは結晶性が悪く、回折線のロッキングカーブは集光ビームの角度拡がりよりも拡がっている。従って図中で黒く抜けている部分は何らかの原因で正常なエピタキシャル成長が行われておらず、アモルファスであるか或は方位の異なる成長が起こっている可能性がある。また基板Siの回折顕微鏡像で明るく見える部分はGaAs膜の欠陥によってSi基板に応力が働いて格子歪みが起こっていると考えられる。また線状の構造が見える場所はGaAs膜の境界に相当するため、この部分も基板に応力が働いて結

晶に歪みが起こり回折像で明るく観測されていると考えられる。もともとSi基板に結晶欠陥があった場合も同じ現象が観察されるはずであるが、計測した画像だけから識別することは不可能である。この為には膜成長をさせながらin-situで顕微鏡像を測定する必要がある、これからの課題である。また膜成長欠陥の原因としては、基板の表面汚染や異物も考えられる。例えば原因が金属元素によるコンタミネーションであれば、蛍光X線検出法を用いて微量元素の分布像を測定することによって原因を特定出来る可能性がある。

5.7 化学状態のイメージング

吸収端の微細構造(XANESやEXAFS)を利用した化学状態イメージングの原理実験例を示す。波長可変単色X線を用いる最大の長所がこの元素

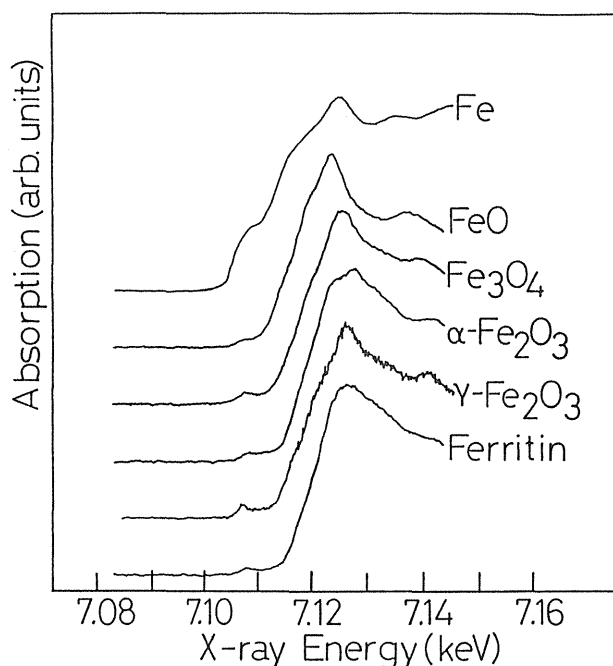


Figure 20. The iron K-absorption spectra of reference compounds. The absorption spectra of Fe, FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ and ferritin are measured by the transmission mode. The absorption spectra of γ -Fe₂O₃ is measured by the fluorescent X-ray detection method. The number of data points for each spectrum is 512, and the signal integration time for each point is 2s. The smooth pre-edge background is subtracted, and the absorption coefficient is normalized at its peak to compensate for the differences in sample thickness.

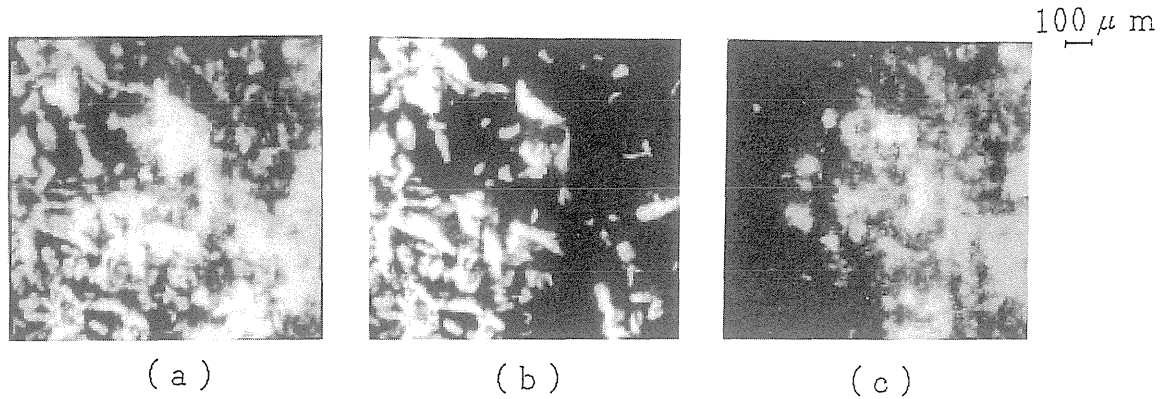


Figure 21. Chemical state imaging of the test sample. Mapping of a specific chemical state of iron compounds is obtained as the linear combination of images measured at different X-ray energies: 7.100 keV, 7.114keV and 7.128keV. (a) Mapping of total iron, (b) Fe metal, (c) Fe_2O_3 .

の化学状態や構造による吸収スペクトルの差を利用した化学状態イメージングであろう。一例として図20に鉄のK吸収端のXANESを示すが、化学状態に対応して吸収スペクトルが異なる。これを利用すると、例えば吸収端近傍の相異なるX線波長で測定した多数の画像の線型結合によって、試料中の特定元素に対してその化学状態を区別した画像が得られる。図21は金属鉄と Fe_2O_3 の粉末を混合したモデル試料で原理実験を行ったものである。吸収端近傍エネルギーで測定した複数の画像から金属鉄の分布(図21b)と酸化鉄の分布(図21c)が抽出されている。

図20の吸収スペクトルはスコッチテープ上に載せた粉末試料を用いて測定したものである。粉末試料のXAFS測定では、一般的にこのような試料調製方法では厚さの均一な試料を作ることが難しく、精度の良いスペクトルが得られない場合が多い。しかしながら、マイクロビームを利用すれば、不均一な試料であってもその中の均一な微小領域を探ることによって、この様な問題点を解消することが出来る。図に示したスペクトルは実際に試料走査によって試料中の均一な厚みを持つ場所を探して、計測したものである。

5.8 μ -XAFSによる微量元素の状態分析

次に、試料中の微小領域の吸収スペクトル測定を化学状態分析に応用した例を示す¹⁰⁸⁾。走査型X線顕微鏡では、X線吸収スペクトルの微細構造を利用することによって、元素分布だけではなく局所領域の化学状態や構造を解析することが可能である。すなわち、予め標準化合物のXAFSのデータベースを作っておくことによって、試料中の特定位置で測定したXAFSから試料中の未知の化合物を同定することが可能である^{67, 109)}。

この様な観点から、例題としてスズキ目淡水産硬骨魚の一種であるティラピア(Oreochromis nilotica)の咽喉歯を取り上げ、これに含まれる微量元素のひとつである鉄化合物に関して微小領域のX線吸収スペクトル測定(μ -XAFS)による化学状態の分析を試みた。ティラピアの咽喉歯における鉄分の濃縮は既に須賀らによって電子線マイクロアナリシスで明らかにされているが¹¹⁰⁾、試料が小さく(1mm程度)更に鉄分はその中の表層(0.1mm以下)のエナメロイドにのみ含まれているので、通常の化学分析法での解析は困難であり、その化学状態は明らかにされていなかった。

走査型X線顕微鏡法において蛍光X線検出法で鉄の元素分布像を求めた結果を図22に示す。この元素分布画像中の矢印で示す特定位置のFe-K吸収

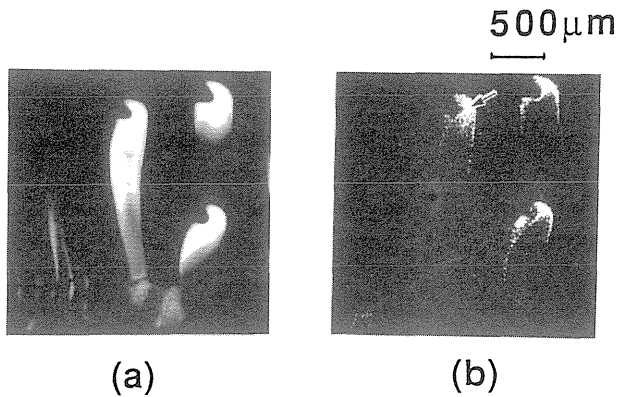


Figure 22. Scanning XRM image of teeth of *Oreochromis nilotica*. (a) transmission image at $h\nu=7.138\text{keV}$, (b) iron distribution obtained by fluorescent X-ray detection. Back ground signals due to scattered X-rays and fluorescent X-rays from other elements are eliminated by absorption-edge subtraction of the two images at 7.105keV and at 7.138keV (below and above the Fe K-absorption edge). 512×512 pixel data are taken at $5\mu\text{m}$ steps and 20 ms dwell time.

スペクトル ($\mu\text{-XAFS}$) を測定した結果を図 23 に示す。参照用標準試料の吸収スペクトル (図 20) と比較対照した結果, エナメロイドに含まれる鉄のスペクトルは鉄タンパクの一種であるフェリチンのスペクトルと一致していた。これによって, ティラピアのエナメロイドに含有される鉄分はフェリチン (あるいは極めて類似した化合物) であると推定される。

5.9 散乱, 反射, 屈折を利用した暗視野顕微法

これまで述べた X 線顕微鏡像のコントラストはほとんどの場合吸収コントラストであり, 透過 X 線や光电吸収の結果生じる蛍光 X 線を検出している。しかしながら X 線であっても普通の可視光と同様に散乱, 反射, 屈折等に起因するコントラストを利用する形式の顕微鏡が考えられる。このような顕微鏡は原理的には光学顕微鏡における暗視野顕微法に相当するものであり, これによって感度の向上や新しい情報を得ることが可能である。装置は図 24 に示す様に非常に単純な構成であり, 試料と検出器の間に適当なビームストッパーを置

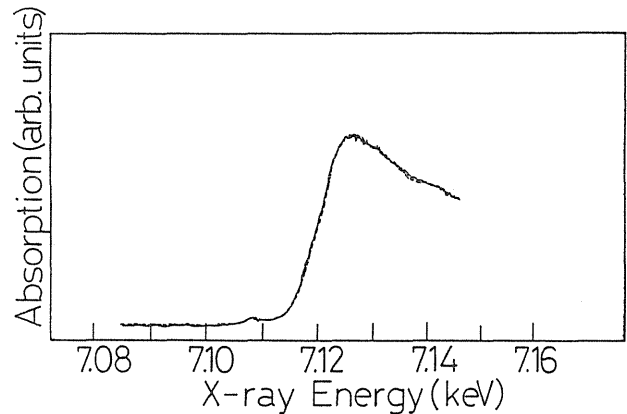


Figure 23. The X-ray absorption spectra of iron. Solid line: iron compound contained in the enameloid of teeth of *Oreochromis nilotica*. 512 points of data were taken at 10s dwell time. Dotted line: ferritin. Two spectra are identical.

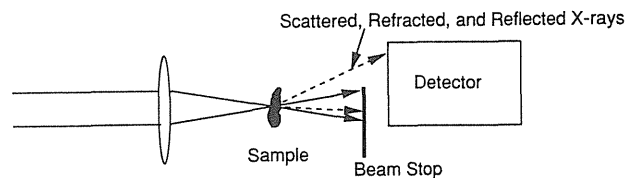


Figure 24. Experimental setup for dark-field imaging. A movable beam stop is used for selecting angular region of scattering.

いて透過 X 線ビームを遮蔽することによって暗視野像を計測することが出来る。軟 X 線走査型顕微鏡では, ビームストッパーの替りに適当な開口を持つマスクを用いてある角度に散乱された X 線だけを検出する方法⁶⁰⁾ や試料透過ビームの位置に多素子検出器や CCD の様な位置敏感型検出器を用いて散乱線の角度分布を同時に測定する手法¹¹¹⁾ も試みられている。

ここで示す実験では図 24 に於ける検出器の直前のビームストッパー (厚さ 1mm の鉛板) を可動式にしてある。マイクロビームの発散角は非常に小さく, 2mrad 程度である。このビームストッパーの位置を調整することによって, 検出する X 線の散乱角の領域が決められる。例えば, 通常の場合試料によって X 線が反射或は屈折される場合の偏向角 (振れの角) は高々数 mrad 程度である。これに対して, 原子による弾性散乱は (前方散乱が強

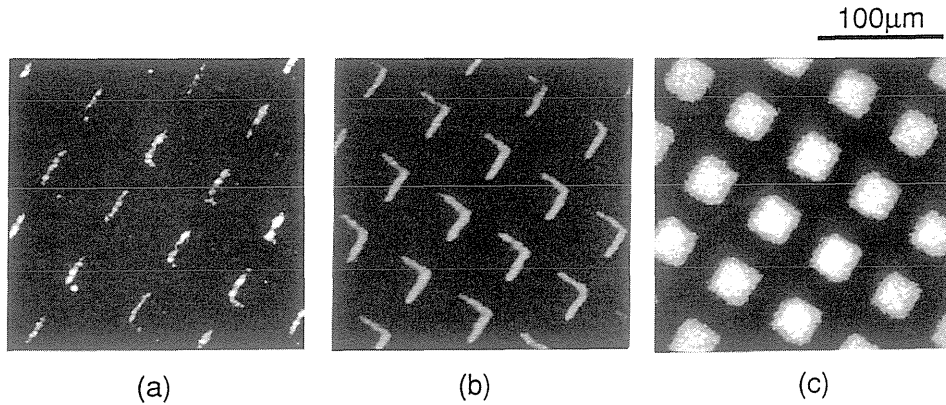


Figure 25. A scanning X-ray microscopic images of a copper grid mesh (#400). (a) Dark-field image. X-rays deflected to the right-hand side are selected by beam stop. (b) Dark-field image. The beam stop is set in a reversed position. (c) Transmission (bright-field) image. $\lambda=1.75\text{\AA}$.

いが) ほぼ全立体角に広がっている。また結晶格子による回折は10度から数十度の散乱角の領域に鋭い回折ピークを持つ。従って、ビームストッパーと検出器の位置によって得られる信号を選択することが出来る。

図25に銅メッシュをモデル試料として行った原理実験結果を示す。図25 aと図25 bが暗視野法で測定したものであり、両者はビームストッパーの方向が逆になっている。図25 cは比較のために通常の透過法で測定した結果である。暗視野法ではメッシュのエッジが強調された像が得られている。この手法は本質的に散乱X線を検出する方法と同じであるが、ここでは1mrad程度の極めて小さい散乱角の領域を含めて観測している。このために界面で反射されたX線や屈折によって偏向を受けたX線が信号となる。但し、反射X線によるコントラストと屈折によるコントラストを画像だけから識別することは不可能であり、図25の画像がどちらの生成原因によるものかは明らかではない。反射や屈折X線を検出する場合、散乱X線に比較して信号強度は非常に高く、場合によっては入射光と同程度の信号強度が得られる。暗視野法は画像コントラストを得る為に屈折率の実数部によって表わされる相互作用を利用することから、原理的には吸収コントラストがほとんど無い試料の観

察も可能である。また可視顕微鏡での限外顕微法と同様に通常の透過法では検出出来ないような微細構造を高感度で観察出来る可能性も考えられる。

6. おわりに

硬X線顕微鏡の現状について述べると共に、我々がPFで行っている硬X線マイクロプローブと走査型顕微鏡の研究を紹介した。現在 μm -サブ μm 程度の集光ビームサイズが得られており、走査型硬X線顕微鏡で $1\mu\text{m}$ を越える解像度が達成されている。しかしながら、ビーム強度は十分なものではない。形式的な集光ビームサイズを規定しているのは光学素子の精度であるが、ビーム強度を制限しているのは主として光源の輝度である。例えば、走査型顕微鏡で鮮明な画像を構成する為に必要な光子数は経験的に 10^9 photons/画像程度と考えられる。現在のPF2.5GeVリングの偏向電磁石からのSRでは、理想的な集光が行われたとしても、分光器で単色化した場合の集光ビームの単位面積当たりのビーム強度は 10^5 photons/s/ μm^2 程度に過ぎない。従って例えば $0.1\mu\text{m}$ の分解能の実用的な顕微鏡を作るためには、現在の光源の 10^4 倍以上の輝度が必要である。このためにはSPring-8の様な第三世代の放射光光源の利用が不可欠と

考えられる。実際にESRFのマイクロビームのテスト実験では 10^7-10^8 photon/s/ μm^2 程度のビーム強度が得られている。光学素子の技術は着実に進歩しつつあり、そう遠くない将来に硬X線領域でも光学顕微鏡の分解能を越える分解能の顕微鏡が実用になるであろう。更に、顕微鏡だけでなく多くの実験ステーションでマイクロビームを用いた実験が可能になっていくかもしれない。

現段階のマイクロビームを用いた実験では、実際には分解能や強度だけでなく光源の安定性や装置の振動、温度ドリフト等の影響も無視出来ない。特に μm -サブ μm の分解能で長時間の画像計測や局所分析を行う場合は装置の温度ドリフトを低減させることが重要な課題になっている。現在は結晶分光器で単色化したビームを集光鏡に照射しているので、熱負荷や放射線損傷の問題は全く無いが、高輝度光源を利用するようになった場合はこれも深刻な問題になってくるかもしれない。また、他の実験に比べてリングの電子軌道の安定性が重要である。特に我々が使っているのは光源の像を一段の光学系で縮小結像させてマイクロビームを生成する方法であり、リングの電子軌道から試料位置までが一体の光学系になっている為に、電子軌道の不安定性がそのままマイクロビームの位置やビームサイズに影響する。PFの2.5GeVリングでは、我々がX線顕微鏡の研究を始めて間もなく陽電子による運転が開始された。これによる軌道安定化は絶大なものがあり、これなしでは安定なマイクロビームの生成と利用は極めて難しかったであろうと思われる。

ここで述べた研究成果はすべて日立製作所中央研究所の内田史彦氏との共同研究によるものである。また、ティラピアの咽喉歯の分析は日本歯科大の須賀教授との共同研究である。分解能評価に用いたX線リソグラフィ用マスクは日立製作所中央研究所の小川太郎氏より提供していただいた。ここに深く感謝致します。なお本研究は高エネルギー物理学研究所の承認を得て行われたものであ

る(受理番号87-002, 89-015, 90-001, 91-005, 93-Y003)。

文献

- 1) Von H. Wolter, Ann. Physik **10** 94 (1952).
- 2) 木下博雄, 放射光 **5** 133 (1992).
- 3) 篠原邦夫, 放射光 **6** 1 (1993).
- 4) Y. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **28** L1660 (1989).
- 5) Y. Suzuki and F. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. **30** 1127 (1991).
- 6) Y. Suzuki and F. Uchida, Rev. Sci. Instrum. **63** 578 (1992).
- 7) F. Uchida et al., J. Jpn. Soc. Prec. Eng. **58** 546 (1992).
- 8) F. Uchida et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **240** 147 (1992).
- 9) F. Uchida and Y. Suzuki, Applied Surface Science **70** / **71** 273 (1993).
- 10) Y. Sakayanagi, Optica Acta **23** 217 (1976).
- 11) K. Kinoshita et al., X-ray Microscopy III (Springer, Berlin, 1992) pp. 335.
- 12) W. C. Nixon, Proc. Roy. Soc. **A232** 475 (1955).
- 13) S. Takagi et al., Nucl. Instrum. and Meth. **222** 256 (1984).
- 14) M. Kuriyama, Nucl. Instrum. and Meth. **A303** 503 (1991).
- 15) A. V. Baez, J. Opt. Soc. Am **42** 624 (1952).
- 16) S. Aoki et al, Jpn. J. Appl. Phys. **11** 1857 (1972).
- 17) S. Aoki and S. Kikuta, Jpn. J. Appl. Phys. **13** 1385 (1974).
- 18) M. Howells et al., Science **238** 514 (1987).
- 19) J. E. Trebes et al., Science **238** 517 (1987).
- 20) S. Aoki and S. Kikuta, AIP Conference Proceedings **147** 49 (1986).
- 21) C. Jacobsen et al., J. Opt. Soc. Am. **A7** 1847 (1990).
- 22) P. Kirkpatrick and A. V. Baez, J. Opt. Soc. Am. **38** 766 (1948).
- 23) P. Kirkpatrick, Nature **166** 251 (1950).
- 24) Von H. Wolter, Ann. Physik **10** 286 (1952).
- 25) J. H. Underwood et al., Appl. Opt. **25** 1730 (1986).
- 26) B. Lai et al., Rev. Sci. Instrum. **66** 2287 (1995).
- 27) K. Yada and S. Takahashi, J. Electron. Microscopy **38** 321 (1989).
- 28) K. Yada and S. Takahashi, X-ray Microscopy in Biology and Medicine (Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1990) pp. 193.
- 29) K. Yada and S. Takahashi, X-ray Microscopy II (Springer, Berlin, 1988) pp. 323.
- 30) J. Lehr, X-ray Science, winter (1995) issue 4 pp. 8.
- 31) B. P. Flannery et al., Science **237** 1439 (1987).
- 32) J. H. Kinney et al., MRS Bull. **8** 13 (1988).
- 33) J. H. Kinney et al., Rev. Sci. Instrum. **59** 196 (1988).
- 34) J. H. Kinney et al., Rev. Sci. Instrum. **60** 2471 (1989).
- 35) U. Bonse et al., X-ray Microscopy III (Springer, Berlin, 1992) pp. 167.
- 36) Y. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **27** L461 (1988).
- 37) Y. Suzuki et al., X-ray Microscopy in Biology and Medicine (Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1990) pp. 179.
- 38) T. Hirano et al., Jpn. J. Appl. Phys. **28** 263 (1989).

- 39) T. Hirano et al., *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2482 (1989).
- 40) K. Sakamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 127 (1988).
- 41) J. H. Kinney et al., *J. Mater. Res.* **5** 1123 (1990).
- 42) T. Hirano et al., *J. Mat. Res.* **10** 381 (1995).
- 43) M. C. Nichols et al., *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2475 (1989).
- 44) J. H. Kinney et al., *Science* **260** 789 (1993).
- 45) T. Hirano et al., *Proc. NIPR Symp. Anterct. Meteorites* **3** 270 (1990).
- 46) J. H. Kinney et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A347** 480 (1994).
- 47) I. McNulty et al., *SPIE Proceedings* **1741** 78 (1992).
- 48) J. Brase et al., *SPIE Proceedings* **1741** 234 (1992).
- 49) S. Aoki and H. Yamaji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 1768 (1987).
- 50) A. Iida and Y. Gohshi, *Handbook on Synchrotron Radiation Vol. 4 Chapter 9* (Elsevier) (1991).
- 51) T. Noma and A. Iida, *Rev. Sci. Instrum.* **65** 837 (1994).
- 52) Y. Suzuki and S. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3261 (1993).
- 53) Y. C. Sasaki et al., *Phys. Rev.* **48** 7724 (1993).
- 54) G. Schmahl et al., *Optik* **97** 181 (1994).
- 55) G. Schmahl et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1282 (1995).
- 56) U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **6** 155 (1965).
- 57) A. Momose et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1434 (1995).
- 58) G. R. Morrison, *SPIE Proceedings* **1741** 186 (1992).
- 59) J. Davis et al., *Nature* **373** 595 (1995).
- 60) G. R. Morrison and M. T. Browne, *Rev. Sci. Instrum.* **63** 611 (1992).
- 61) Y. Chikaura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L204 (1994).
- 62) Y. Suzuki and F. Uchida, *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1468 (1995).
- 63) A. Iida et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1373 (1995).
- 64) J. A. Grant et al., *Opt. Eng.* **33** 2803 (1994).
- 65) J. Kinney et al., *Appl. Opt.* **24** 4583 (1986).
- 66) K. Sakurai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L1768 (1988).
- 67) A. Iida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) Suppl. 32-2 pp. 160.
- 68) H. Ade and B. Hsiao, *Science* **262** 1427 (1993).
- 69) J. Stöhr et al., *Science* **259** 658 (1993).
- 70) Y. Kagoshima et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1534 (1995).
- 71) G. Schütz et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** 737 (1987).
- 72) D. P. Siddons et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** 1967 (1990).
- 73) K. Mori et al., *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1825 (1993).
- 74) D. H. Bilderback et al., *Science* **263** 201 (1994).
- 75) E. H. Anderson and D. Kern, *X-ray Microscopy III* (Springer, Berlin, 1992) pp. 75.
- 76) K. Saitoh et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2131.
- 77) K. Saitoh et al., *Rev. Sci. Instrum.* **60** 1519 (1989).
- 78) R. M. Bionta et al., *Opt. Eng.* **29** 576 (1990).
- 79) R. M. Bionta et al., *Appl. Phys. Lett.* **64** 946 (1994).
- 80) W. B. Yun et al., *SPIE Proceedings* **1740** 117 (1992).
- 81) S. Tamura et al., *Appl. Surf. Sci.* **79 / 80** 514 (1994).
- 82) 田村繁治 他, *光学* **23** 558 (1994).
- 83) 田村繁治 他, *電子情報通信学会誌 C-II* **J76** 761 (1994).
- 84) N. Kamijo et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2132 (1995).
- 85) N. Kamijo et al., to be published in *PF Activity Report* 1994.
- 86) B. Lai et al., *Appl. Phys. Lett.* **61** 1877 (1992).
- 87) Y. A. Basov et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A308** 363 (1991).
- 88) A. Erko et al., *Opt. Commun.* **106** 146 (1994).
- 89) A. Snigirev et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1461, ibid 2053.
- 90) V. V. Aristov et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A308** 413 (1991).
- 91) U. Bonse et al., *Rev. Sci. Instrum.* **63** 622 (1992).
- 92) J. H. Underwood et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A266** 296 (1988).
- 93) Y. Wu et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A291** 146 (1990).
- 94) Internal Report of Center for X-ray Optics, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, (1989) May 4-14.
- 95) S. Hayakawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1260.
- 96) S. Hayakawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2452 (1989).
- 97) S. Hayakawa et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **B49** 555 (1990).
- 98) A. Iida and T. Noma, *Nucl. Instrum. and Meth.* **B82** 129 (1993).
- 99) B. X. Yang et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2278 (1995).
- 100) H. Nakazawa, *J. Appl. Cryst.* **16** 239 (1983).
- 101) N. Yamamoto and Y. Hosokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2203.
- 102) P. Engström et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A302** 547 (1991).
- 103) D. J. Thiel et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A317** 597 (1992).
- 104) S. A. Hoffman et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **A347** 384 (1994).
- 105) S. Moriyama et al., *Opt. Eng.* **27** 1008 (1988).
- 106) F. Uchida et al., *J. Jpn. Soc. Proc. Eng.* **57** 152 (1991).
- 107) F. Uchida and Y. Suzuki, *SPIE Proceedings* **1720** 264 (1992).
- 108) Y. Suzuki et al., *Synchrotron Radiation in the Bio-science*, ed. B. Chance et al., (Clarendon Press, 1994) pp. 618.
- 109) T. Suga et al., *J. Dental Research* **71** 1316 (1992).
- 110) S. Hayakawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **62** 2545 (1991).
- 111) H. N. Chapman et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1332 (1995).