実験室系単結晶 X 線構造解析における 二次元検出器利用のかんどころ (1)

二次元 X 線検出器の原理と性能 — イメージングプレート versus X 線 CCD —

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 雨宮慶幸

スタンフォード大学放射光実験施設 伊藤和輝

Yoshiyuki AMEMIYA and Kazuki ITO: Principle and Performance of X-ray Area Detectors

Recently, Imaging Plate and X-ray CCD detectors have been used widely in X-ray diffraction experiments with laboratory X-ray sources. Principle and Performance of Imaging Plate and X-ray CCD detectors are compared together with those of scintillation counters. Especially, the efficiencies of the detectors are compared in details in terms of DQE (Detective Quantum Efficiency). Also, items to be kept in mind when one uses X-ray area detectors are described.

1. はじめに

原子分子の位置の情報(電子密度分布)は、X 線散乱現象により散乱 X 線の運動量の情報(=散乱 X 線振幅の運動量分布)にフーリエ変換される。しかし、X 線の周波数は非常に高い($\sim 10^{18}$ Hz)ので、検波器で散乱 X 線振幅の位相を直接計測することは困難である(注1)。したがって、散乱 X 線強度(散乱 X 線振幅の2乗)を X 線検出器で測定して、散乱 X 線振幅の絶対値のみを求め、その位相は別途求めることにより、構造解析が行われる。4 軸回折法では、散乱 X 線強度の運動量分布を散乱角度分布として測定する。すなわち、X 線カウンターの角度位置を変えながら散乱 X 線強度を順次計測してその角度分布を記録する。ここで使用される X 線検出器は X 線光子を 1 個 1 個計数する X 線カウンター(主にはシンチレーションカウンター)であり、X 線強度測定に対する精度・確度はきわめて高い。したがって精密な構造解析に適している。しかし、シンチレーションカウンターは位置の分解能をもたないので、広い立体角にわたる散乱 X 線強度分布を測定するには、その角度位置を順次走査しながら測定しなければならない。その結果、測定に長時間を要するという欠点がある。それに対して写真法では広い角度にわたる X 線強度分布を面上(二次元的な位置)の X 線強度分布に変換して同時に測定できる。したがって、測定時間は 4 軸回折法に比べて大幅に短縮できる。しかしながら、従来、写真法

で使用されてきた X 線フィルムは、定量的な X 線強度測定には不十分な点が多く、精密な構造解析には適さなかった。ところが、1980 年代後半に入り、イメージングプレート(以下、IP)が X 線回折の分野に導入され、その状況が一変した。IP は X 線フィルムに比べて定量性ははるかに優れており、IP を用いた写真法で、精密な構造解析が可能になったのである。1990 年代後半に入ると、CCD を用いた X 線検出器が市販されるようになった。現在では、その性能は IP と同程度に達しつつある。さらに、IP に比べてデータの読み出し時間が短い、という長所があるので、CCD 型 X 線検出器(以下、X 線 CCD)は放射光を用いた構造解析では IP に置き換わる勢いである。放射光を用いる構造解析では、1 枚の写真を撮るのに要する測定時間が短いので、読み出し時間の長短は大きな意味をもつからである。最近では、実験室でも X 線 CCD は次第に普及し始めている。このように、二次元 X 線検出器を用いた構造解析は広く利用される手法になった。ここでは、IP と X 線 CCD の原理・種類を簡単に紹介し、両者の性能を比較してみたいと思う。二次元 X 線検出器の導入時やそれを用いた構造解析実験の際に参考になれば幸いである。

2. X 線検出器の分類

X 線検出器は、パルス型と積分型に分類される。パルス型はシンチレーションカウンター、比例計数管、GM 管のように X 線光子を 1 個 1 個計数するタイプの検出器であり、そのため、検出器がもつノイズはほとんど無視できるので、微弱な X 線強度を精度よく検出することができる。また、計数できる光子数の上限は検出器自体ではなく、出

注1 結晶は一種の X 線検波器であり、結晶を用いて入射 X 線と散乱 X 線を干渉させれば、散乱 X 線の振幅の位相を決めることは原理的に可能である。

力に接続するカウンターメモリーのビット数によって決まる。したがって、メモリーのビット数を増やせばそれに比例して上限は大きくなるので、広いダイナミックレンジを容易に確保することができる。しかし、X線光子を1個計数するごとに、有限の不感時間があるので、一定の強度以上のX線が入射すると「数え落とし」が無視できなくなり、定量性のあるX線強度測定ができなくなることが欠点である。

一方、積分型は、X線光子を1個1個数えるのではなく、X線エネルギーを別な物理量（例えば、黒化度、可視光強度、電流値など）に変換して、その量が検出器に入射したX線光子数に比例すると仮定してX線量を測定するタイプの検出器である。X線フィルム、IP、X線CCDは積分型X線検出器である（注2）。光子数を数えるわけではないので、強度の強いX線が入射しても「数え落とし」の問題がないことが長所である。しかし、検出器がもつバックグラウンド（注3）により低いX線量に対して感度が低くなることが欠点である。また、積算できる物理量には上限があり、それによってダイナミックレンジが制限される。さらに、積算された物理量が入射X線量に正確に比例しない場合が一般的であり、そのため出力の直線性が悪くなる。したがって、これまで、X線フィルムを用いる写真法は4軸回折法に比べると精密測定には不向きであった。しかしながら、IPやX線CCDは積分型X線検出器がもっていたこれらの欠点をかなりの程度克服した性能を有しているため、これらの二次元X線検出器を用いる写真法が4軸回折法の精度にあまり引けを取らない程度になってきた。

ちなみに、IPやX線CCDの出力はデジタル化した数値で表されるが、その数値はX線光子数ではない。したがって、その数値の誤差はポアソン分布には従わない。この点は、パルス型X線検出器の出力数値に対する取り扱いと異なるので、注意すべきである。

3. イメージングプレート (IP, Imaging plate)

IPは医用画像測定用に富士写真フイルムによって1980年代前半に開発された高感度X線検出フィルムである。²⁾ 1985年には、その性能評価が詳細に行われ、定量性を必要とするX線回折実験にも威力を発揮することが検証された。^{1),3),4)} その後IPは、まず放射光を用いたX線回折実験において、その後、実験室でのX線回折実験においてX線フィルムに取って代わるようになった。^{5),8)} 現在では、オンライン型、オフライン型（注4）の各種のIP読み取り装置が市販されている。

3.1 原理

輝尽性蛍光体 ($\text{BaFBr} : \text{Eu}^{2+}$) にX線が吸収されると電離した電子は陰イオン (Br^- , F^-) の空孔に捕獲され、準安定な着色中心を形成する。着色中心は室温ではほぼ安定であるが、可視光の刺激によって消失し、そのとき着色中心か

ら脱離した電子は、付活中心であるEuイオンにある正孔と再結合する。その過程で起きる脱励起 (Eu^{2+} の $5d \rightarrow 4f$ 遷移) に伴い、青色の光 (波長 $\sim 400 \text{ nm}$) が発光する。その光を光電子増倍管で効率よく収集し、その出力をデジタル化してコンピュータに取り込む。光刺激には波長 $\sim 600 \text{ nm}$ 程度のレーザーが使用され、IPをレーザー光で二次元的に走査して記録されたX線量分布を読み出す。IPに強度の強い可視光をあてると着色中心は完全に消失するので、同じIPを何度も繰り返して使用することができる。着色中心は室温では徐々に消失するので、記録されたX線データは時間とともに減少する。⁸⁾ (注5)

3.2 種類

IP自体は、その大きさ（面積）、輝尽性蛍光体の組成と厚さにより種類が異なる。X線回折実験では 20 keV 以下のエネルギーのX線を使うことが多く、輝尽性蛍光体の厚さは $150 \mu\text{m}$ で十分である（注6）。X線回折実験用の輝尽性蛍光体の種類に関しては、高空間分解能IP読み取り装置 ($25 \mu\text{m}$ または $50 \mu\text{m}$ のピッチでレーザーを走査) を使用する場合を除けば、蛍光体の種類を選択する必要はない。また、オンライン型IP読み取り装置の場合は別であるが、オフライン型IP読み取り装置の場合は、その機種により、IPの大きさや支持基板の材質が制限される。IPの性能の差は、IP自体ではなく、読み取り装置の性能の差で決まる。読み取り装置により、感度、空間分解能、ダイナミックレンジ、感度の不均一性、画像歪み、フレア (flare : 注7) は異なる。

4. CCD型X線検出器 (X線CCD)

4.1 CCD

CCDはCharge Coupled Deviceの略であり、二次元的にフォトダイオード (photodiode : 注8) が画素として並んだ撮像素子である。トランジスタが真空管に取って代わったように、CCDは撮像管 (e. g. ビジコン) に取って代わった。CCDの各画素に蓄積した電荷は図1のように

注2 パルス型で動作するX線CCDもあるが、主にX線天文学で用いられていて、X線構造解析には用いられていない。その理由は、2個以上のX線光子が露光時間中に同じ場所に入射するとそれらが分離できないため、入射X線強度が微弱である必要があるからである。

注3 ノイズの一種で、入力 (X線の入射) がないときでも生じる出力を意味する。

注4 オンライン：X線露光とIP読み取りを同じ装置で行う機種、オフライン：IP読み取り専用の機種。

注5 この効果はフェーディング (fading) と呼ばれる。室温では、減衰の主な時定数は18時間程度であるが、30分程度の成分も存在する。したがって、露光後すぐにIPを読み取ると読み取り中のフェーディングが無視できないため、読み取りの最初と最後の部分で強度差が生じる。

注6 20 keV のX線に対して85%以上の吸収率がある。

注7 強い入射強度のプロファイルが裾 (すそ) を引いてしまう現象。ピーク強度の1%以下の強度レベルで裾が観察される場合がある。

バケツリレー的に各々縦と横に転送されて、1つの出口から出力される。画素サイズは一边6～24 μm 、画素数は一边1000～2000が一般的である。すべての画素からの電荷を読み出すのに1～10秒要する(注9)。CCDにはフルフレーム(full frame)型とインターライン(interline)型がある。フルフレーム型は全面が画素で敷き詰められていて、各画素は受光と転送の2つの役割を果たす。したがって、読み出し中には光が入射しないように、その前面にシャッターを付ける必要がある。インターライン型は受光部と転送部が交互に並んでいる。受光部の開口率が減り、その分感度が下がるが、露光と読み出しを同時に行うことができるのでシャッターが不要であり、動画を撮影するのに適している。一般のビデオカメラに使用されているの

図1 CCDの構造と読み出し：(a) フルフレーム型CCD、(b) インターライン型CCD、(c) CCDの読み出し方式 (Schematic of structure and readout of CCD : (a) Full-frame transfer CCD, (b) Interline transfer CCD, (c) Readout scheme of CCD.)

注8 光の検出に用いられるp-n接合ダイオード、シリコンなどを用いた半導体のp-n接合に逆バイアスをかけておくと電流は暗電流だけでほとんど流れないが、接合面に光が入射すると電子と正孔の対が生じて、それぞれ接合面を越えて拡散することにより電極に入射光量に比例した電荷が蓄積される。

注9 出口の数を複数化し、受光部を分割して並列に読み出すことにより、読み出し時間の短縮を図るCCDも開発されている。

注10 暗電流とよばれ、[電子数/秒/画素]の単位で表される。

注11 暗電流は温度を7～8度下げると約1/2に減少する。

注12 可視光に対する量子効率(吸収効率)は標準の表面照射型が30%程度であるのに対して80%におよぶ。

はインターライン型CCDである。光が入射しなくてもCCDには熱エネルギーにより電荷が蓄積され、それが検出器のバックグラウンド(注10)になり、感度の劣化を招く。微弱な光の検出を行う場合は、バックグラウンドを低減するためにCCDは-30～-50℃に冷却して用いられる(注11)。ところで、各画素には電極があるために入射光がそれによって吸収を受ける。その吸収による感度の減少を防ぐために背面の基板を薄くして、電極のない背面から光を入射させる背面照射型CCDも市販されている(注12)。

4.2 X線CCDの種類

CCDを用いてX線を検出するためには、X線を可視光に変換させる必要がある(注13)。さらに、X線回折実験ではできる限り広い有感面積(1辺～200 mm)が要求されるので、CCDの限られた有感面積(1辺20～30 mm)に入射させるためには、X線像を縮小して可視光像に変換する必要がある。この変換方法の種類によりX線CCDの特徴が異なってくる。過去にさまざまなタイプのX線CCDが試作されてきたが、^{9),10)} 下記の3種類に分類して考えると、その特徴・性能などが整理しやすくなる。ちなみに、X線テレビと呼ばれる二次元X線検出器があるが、CCDの代わりに撮像管を用いた検出器である。歴史的にはX線CCDより古く、^{11),12)} 現在でも高分解能を要するX線イメージング実験に用いられている。しかし、バックグラウンドがCCDに比べて高く、ダイナミックレンジも狭いので、X線回折実験には使われていない。

(A) 縮小型光ファイバーを用いるタイプ (FOT-CCD)

X線を蛍光体で可視光に変換しその像を縮小型光ファイバー(以下、FOT : fiber-optic taper)で縮小してCCDに入射させるタイプである。すなわち縮小型光ファイバー

図2 縮小型光ファイバーを用いるX線CCD. (Schematic of an X-ray CCD detector coupled with fiber-optic taper.)

注13 CCDはX線に対しても感度を有する。したがってX線を直接CCDに入射して使用することも可能であり、X線天文学の分野ではパルス型X線検出器として用いられている。しかし、X線構造解析実験には用いられていない。その理由は、受光面が小さいこと(1辺20～30 mm)、X線に対する吸収率が低く感度が低いこと、強度の強いX線の入射で損傷を受け性能が劣化すること、である。

図3 アレイ型X線CCD. (Schematic of an arrayed X-ray CCD detector.)

の面積の大きい端面に蛍光体を密着させ、反対の端面にCCDを密着させた構造をしている(図2)。FOTはレンズに比べて効率よくCCDに光を伝達することができる。縮小度を大きくすれば、それだけ有感面積を大きくできるが、それに従いFOTの光伝達率が低下するので、実用的な感度を得るにはFOTの縮小比は2～4:1である必要がある(注14)。そのため、大きな有感面積を実現するには上記の組み合わせをユニット化して、それを二次元的に配列(arrayed)する必要がある(図3)。2×2, 3×3のアレイ状X線CCDが市販されている。

(B) レンズを用いるタイプ(lens-CCD)

FOTの代わりに光学レンズを用いるタイプである。光学レンズはFOTに比べて安価であるが、光の伝達効率が低いため、X線回折実験には用いられていない。しかし、可視光像を拡大してCCDに入射させる場合には効率は低下しないので(注15)、小さい有感面積で高い位置分解能を必要とするX線イメージング実験に用いられている。(注13,14)(注16)

(C) X線イメージンシファイヤーを用いるタイプ(XII-CCD)

X線像を縮小した可視光像に変換してCCDに入射させる過程でアクティブに光子数を増倍できれば(注17)感度を上げることが可能である。これを実現する1つの方法

図4 ベリリウム窓付X線イメージンシファイヤーを用いるX線CCD. (Schematic of an X-ray CCD detector coupled with a Be-windowed X-ray image intensifier.) ベリリウム窓を透過して入射したX線は蛍光体(CsI:Na)で可視光に変換され、次に光電面(RbCsSb)で光電子に変換される。光電子は加速されて出力部蛍光体に入射し明るさが増倍された可視光像を形成する。その像はレンズによりCCDに結像される。

は、X線→可視光1→光電子→可視光2という変換を行い、光電子に外部からエネルギーを注入して可視光1に比べて増倍された可視光2を得る方法である。このような機能を有する装置がX線イメージンシファイヤー(以下、XII: X-ray image intensifier)である。医用に古くから用いられてきたが、20 keV以下のX線を用いるX線回折実験に適したベリリウム入射窓付XIIが1990年前半に開発された。(注15,16)(図4) 光増倍機能をもつので感度はきわめて高い。主にPFやSPRING-8の時間分割小角散乱実験に用いられている。しかし、有感面積が限られていること(直径150 mmまたは230 mm)、X線入射面が凸型形状をしていて広角領域での画像歪みが大きいことなどの欠点がある。

5. 二次元X線検出器の性能

二次元X線検出器を購入するとき、またそれを使いこなすときに、その基本的な性能仕様の意味を正しく理解することが重要である。X線検出器の主だった性能仕様について、シンチレーションカウンターのそれと対比しながら、IPとX線CCDの比較を行ってみたい。

5.1 感度(Detective quantum efficiency)

パルス型検出器の感度 η は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{\text{カウントされた光子数}}{\text{検出器に入射した光子数}} \quad (1)$$

検出器の前面の窓材での吸収が無視できる場合は、(1)式は検出体のX線吸収率に一致する。シンチレーションカウンターでは、10 keV以上のX線に対しては、ベリリウムの入射窓での吸収は無視でき、また50 keV以下のX線に対しては、シンチレータの厚さ(通常 $t \geq 20$ mm)はX線を100%吸収するのに十分な厚さなので、10～50 keVの

注14 縮小比が1:1, 2:1, 3:1, 4:1の場合、透過率はそれぞれ75%, 20%, 13%, 9%である。

注15 像を拡大する場合は、蛍光体の光を広い立体角でレンズに取り込んで結像できるからである。

注16 空間分解能が1 μm 程度の高分解能X線検出器を実現できる。

注17 X線光子は可視光子に比べて3桁高いエネルギーをもつので、X線→可視光の変換では、光子数は増倍する。ここでいうアクティブな増倍とはそれ以上の増倍を行うことを意味する。

X 線に対しては、感度は 100 % と考えてよい。

ところで、積分型検出器では、光子数を直接数えるわけではないので、(1) 式の分子の数値を直接知ることができない。したがって、積分型検出器の感度を定義するためには、より一般化した感度を導入する必要がある。それは検出量子効率 (以下、DQE : Detective Quantum Efficiency) と呼ばれ、次式で与えられる。

$$DQE = \frac{(\text{出力信号の平均値})^2 / (\text{出力信号の揺らぎ})^2}{(\text{入射光子数の平均値})^2 / (\text{入射光子数の揺らぎ})^2} \quad (2)$$

積分型検出器では、検出器システムの中に含まれるノイズの影響で、感度は検出体の X 線吸収効率より低くなるのが一般的である。DQE は積分型検出器間の感度を比較するときには有効であるばかりでなく、パルス型検出器の感度と比較するときにも有効である。例えば、バックグラウンドの無視できるパルス型検出器では、入射光子数を N 、カウントされた光子数を n とすると、(2) 式は

$$DQE = \frac{n^2 / (\sqrt{n})^2}{N^2 / (\sqrt{N})^2} = \frac{n}{N} \quad (3)$$

となり、(1) 式の結果と一致する。ここでは、X 線光子数はポアソン分布に従った揺らぎをもつと仮定している。バックグラウンド (以下、BG) の無視できないパルス型 X 線検出器では、BG パルス数を b 、見かけ上カウントされた X 線光子数を n' とすると、真にカウントされた X 線光子数は $n = n' - b$ 、その標準偏差は $\delta n = (n + 2b)^{1/2}$ となり、(2) 式に代入すると

$$DQE = \frac{n^2 / (n + 2b)}{N^2 / (\sqrt{N})^2} = \frac{n}{N} \cdot \frac{1}{(1 + 2b/n)} \quad (4)$$

となる。例えば、BG パルスが真のカウント数と同程度である場合 ($n \sim b$) は、BG パルスがない場合 ($b = 0$) に比べて、DQE は 1/3 に低下する。積分型検出器の感度が、低い X 線量領域で一般的に低下するのは、このような BG の影響が低線量領域で無視できないためである。ところで、BG の大きさを別途測定してそれを後で差し引けば BG が除去できるので、測定装置の BG を気にとめずに測定を行うことが時々見受けられる。しかし、そのような測定は、上述のように感度を犠牲にして測定を行うことに相当するので、BG は測定時に極力低減する努力をすることが重要である。

それでは、IP や X 線 CCD の BG の大きさはどの程度であろうか。IP の BG は、入力 X 線 ($\text{CuK}\alpha$) 光子数に換算すると、0.3 ~ 1 個 / $(100 \mu\text{m})^2$ である。FOT-CCD の場合は、2 ~ 6 個 / $(100 \mu\text{m})^2$ である。各々、読み取り装置の機種、FOT の縮小比に依存するので一概には結論できない場合もあるが、BG は IP のほうが FOT-CCD より低く、したがって低い X 線量領域での感度は IP のほうが優れている。

図5 X 線検出器の検出量子効率 (DQE) の比較 (計算値). (Comparison of Detective Quantum Efficiency of X-ray Detectors.) X 線入射面上の 1 辺 0.1 mm の面積当たりに対する値である。

計算に用いた吸収効率 / バックグラウンド / 揺らぎノイズ、を下記のカッコ内の数値で表す。IP (0.9/1/2 %), FOT-CCD (0.9/3/2 %), X 線フィルム (0.6/1000/2 %), SC (1/0/0 %) 積分型検出器の DQE は入射 X 線量に依存することがわかる。低い線量領域ではバックグラウンドにより、高い線量領域では揺らぎノイズにより、DQE が低下する。

1 枚の回折像を測定するのに 5 分以上の露光時間が必要な場合は、FOT-CCD の BG は CCD の暗電流の増加によりさらに大きくなるので、IP との差はますます大きくなる。XII-CCD の BG は、0.1 ~ 0.3 個 / $(100 \mu\text{m})^2$ であり、低い X 線量領域での感度はきわめて高い。ちなみに、X 線フィルムの BG (注 18) は 1000 個 / $(100 \mu\text{m})^2$ に及ぶ。X 線フィルムには銀粒子が使われ X 線に対する吸収率が大きいにもかかわらず低い X 線量領域で感度が IP に比べて桁違いに低くなるのはこの BG の大きさに起因する。

一方、高い X 線量領域での感度はどのようになるであろうか。パルス型の場合、X 線量を積算するほど出力の S/N 比が高くなり、その割合は入力 S/N 比の増加 (注 19) に比例しているため、感度は一定である。しかし、積分型の場合は事情が異なる。それは、積分型では、検出器に固有の揺らぎノイズがあるためである。揺らぎノイズとは、入力値が一定であったとしても、出力値に生じる揺らぎのことであり、その大きさは揺らぎの二乗の平均値の平方根 (以下、rms : root mean square) で表される。揺らぎノイズの大きさは検出器によって異なるが、少なくとも出力値の 1 % 以上あるのが一般的である。この場合、入射 X 線量の増加に伴い入力 S/N 比は増加するが、出力 S/N 比は、

注 18 Chemical fog と呼ばれる。

注 19 入力 X 線光子数 n はポアソン統計に従い、 $S = n$ 、 $N = \sqrt{n}$ より、S/N 比 $= \sqrt{n}$ となり、 n とともに増大する。

図6 X線検出器の出力のS/N比の比較(計算値)。(Comparison of signal-to-noise ratio in the Output of X-ray detectors.) X線入射面上の1辺0.1 mmの面積当たりに対する値である。計算に用いた吸収効率、バックグラウンド、揺らぎノイズは図5と同様。積分型検出器の出力のS/N比($I/\delta I$)は高いX線量領域で飽和する。この図から、あるS/N比($I/\delta I$)のデータを求めるのに必要な入射X線量を比較することができる。

100程度で飽和することを意味する。すなわち、高いX線量領域ではDQEが低下する。したがって積分型の場合には、たとえダイナミックレンジ内であっても必要以上にX線量を積算してもデータの質の向上は望めない。ちなみに、IPやX線CCDのDQEは、高いX線量領域ではX線フィルムのDQEとあまり変わらない。このように、積分型検出器では、高いX線量領域でもDQEが低下することを念頭において実験することが大切である。図5には、シンチレーションカウンター、IP、X線CCD、X線フィルムのDQEが入射X線量にどのように依存するかの典型的な計算例を示す。また、これらの二次元検出器で得られるX線量のS/N比がどのように入射X線量に依存するかを比較した計算例を示す(図6)。

5.2 不感時間(計数率限界)

シンチレーションカウンター(以下、SC)は、X線光子をパルスとして計数するので、不感時間を有し、X線光子の計数率に限界がある。SCを使用する場合、入射X線強度を1秒間に 10^5 個以下で使用することが求められる。SCは1個のX線光子あたり0.1～1 μ s程度の不感時間があり、入射X線光子数が1秒間に $10^6 \sim 10^5$ 個で10%程度の「数え落とし」が始まり、強度の直線性が悪くなるからである。しかし、IPもX線CCDも積分型であるため、不感時間がなく、このような制約はない。この点が、特に放射光実験でIPやX線CCDが威力を発揮する一因である。ここで、注意しなければならないことは、IPやX線CCDには不感時間がなくても、ダイナミックレンジや出力の直線

範囲には限界があることである。大強度のX線を入射させると短時間でその限界を超えてしまう。IPの場合は、1 mm^2 に $10^{11} \sim 10^{12}$ 個以上のX線量が積算されると、可視光を照射してもその像が消去できなくなり、性能が劣化する。X線CCDの場合は、FOTが着色して性能が劣化する可能性があり、放射光の強いX線を用いる場合には注意が必要である(注20)。

5.3 ダイナミックレンジ

ダイナミックレンジは測定可能なX線量範囲であり、積算できる最大X線量(飽和X線量)とX線量に換算した検出器のバックグラウンド(バックグラウンドX線量)の比、またはその対数で次のように定義される。

$$\text{Dynamic range} = \frac{(\text{飽和X線量})}{(\text{バックグラウンドX線量})} \quad (5)$$

$$\text{Dynamic range} = 20 \times \log \frac{(\text{飽和X線量})}{(\text{バックグラウンドX線量})} \text{ (dB)} \quad (6)$$

二次元X線検出器では、ダイナミックレンジは単位面積当たり(通常は画素当たり)で定義される。シンチレーションカウンターには、積算できる最大X線量には限界がなく、検出器のBGもほぼゼロに設定できるので(注21)、ダイナミックレンジは無限大である。IPの場合は、1辺100 μm の画素の飽和X線量はCuK α 光子に換算して 10^6 個程度であり、バックグラウンドX線量は0.3～1光子である。したがって、IP自体のダイナミックレンジは 10^6 以上である。しかし、読み取り装置の性能で $10^4 \sim 10^5$ に制限される場合がある。

X線CCDの場合、画素の飽和X線量は次式で与えられる。

$$\text{画素の飽和X線量} = \frac{(\text{画素に蓄積できる電荷量})}{(1\text{個のX線光子が作る電荷量})} \quad (7)$$

画素に蓄積できる電荷量は、CCD素子の性能により異なるが、画素サイズが大きくなるほど増加する。また、1個のX線光子が作る電荷量はFOTの縮小比に依存し、縮小度が大きくなる程小さくなる。入射面での1辺100 μm の面積の飽和X線量は $1 \sim 2 \times 10^5$ 光子である(注22)。

注20 実験室のX線源では強度の強い直射光でも、 10^8 cps/ mm^2 程度であるので、短時間の入射であれば問題にならない。

注21 X線回折実験の測定装置全体で考えると、バックグラウンドはゼロではなく、X線光学系、空気、試料等からの寄生散乱で決まる有限な値をもつ。

注22 ADSC社のQuantum210(Thomson社製THX7899(2K $\times$ 2K))を例にとって計算した場合である。1辺14 μm の画素サイズに対して飽和電荷量は 270×10^6 である。1個のX線光子が作る電荷量はFOTの縮小比が3.7:1の場合6e程度である。これを入射面上で1辺100 μm の面積当たりの飽和X線量に換算すると 1.7×10^5 光子になる。

一方、画素当たりのバックグラウンド X 線量は、

$$\text{画素のバックグラウンド X 線量} = \frac{(\text{画素のバックグラウンド})}{(\text{1 個の X 線光子が作る電荷量})} \quad (8)$$

で与えられる。画素のバックグラウンドは読み出しノイズ、暗電流、露光時間で決まる（注 23）。これを入射面での 1 辺 100 μm の面積に換算すると 5 ～ 6 光子程度である（注 24）。したがって、ダイナミックレンジは 2 ～ 4 $\times 10^4$ 程度である。

ところで、(7) 式を見ると、1 個の X 線光子が作る電荷量が多くなるほど、飽和 X 線量が減少する。すなわち、感度を上げると飽和 X 線量が減り、ダイナミックレンジが狭くなることを意味する。積分型検出器ではこのように感度とダイナミックレンジの間には相反する性質があるので、注意する必要がある。IP、X 線 CCD の出力値はデジタル化されるが、デジタル値 = 光子数になるようにゲインを調整してある場合が多い。それは、使いやすさという理由と、感度とダイナミックレンジを最適化するという理由からである。しかし、前述したように、積分型検出器なのでデジタル値の統計はポアソン分布に従わないので注意する必要がある。

5.4 空間分解能と有感面積

二次元 X 線検出器の空間分解能は一般的には、点状の X 線ビームを入射したときの装置関数 (PSF: Point Spread Function) またはその半値幅 (FWHM: Full Width of Half Maximum) で定義される。X 線画像を取り扱う場合は、PSF をフーリエ変換した関数 (MTF: Modulation Transfer Function) で定義されることも多い。しかし、回折像を記録する場合には、空間分解能の絶対値だけでなく、有感面積または有感長に対する相対値が重要になってくる。すなわち、有感長 / FWHM または有感長 / 画素サイズの数値が空間分解能の目安になる。その理由は、X 線回折実験では、X 線量の位置分布ではなく、角度分布を知ることが目的であるからである。

有感長 / FWHM を比較すると、IP の場合は 1333 ～ 2666 (有感長 = 200 ～ 400 mm, FWHM = 0.15 mm)、X 線 CCD の場合は 1500 ～ 2000 (有感長 = 150 ～ 200 mm, FWHM = 0.1 mm) であり、両者はほぼ同等である。しかしながら、実際の X 線回折実験では、入射 X 線ビームの径、カメラ距離（結晶と検出器の距離）により、どちらが有利かの判

断が異なってくる。例えば、IP の場合、有感面積が大きいので、カメラ距離を長くすることができ、その結果、試料や空気の寄生散乱を少なくできるという利点がある。

5.5 読み出し時間

読み出し時間は IP も CCD も画素数に依存する。IP の場合は、輝尽発光の定数 ($\tau = 0.8 \mu\text{s}$) を考えると、感度を犠牲にしないためには 1 画素当たり 3 μs 程度（注 25）の読み出し時間があれば十分であるが、現実的にはレーザーを走査する機械的な速度で律速されている。CCD の場合は、速い速度で読み出すとそれに比例してアンプ系からのノイズが増え感度が低下する。したがって、感度を犠牲にしないためには、画素当たり 2 ～ 4 μs の読み出し時間が必要である。このように比較すると原理的には画素当たりの読み出し時間は IP と CCD ではほぼ同じである。しかし、実際の装置では、X 線 CCD の読み出し時間は 1 ～ 10 秒であり（注 26）、IP では 60 ～ 100 秒である。では、このように読み出し時間に差ができるのはなぜであろうか。理由は、IP 読み出しにおけるレーザー走査速度の機械的な制約のほかに、X 線 CCD の場合は、CCD 素子の読み出し口の複数化、CCD 素子のアレイ状の配列化により、読み出し時間の短縮化が図られているからである。IP も複数のレーザーを用いて並列読み出しを行えば、読み出し時間の短縮化は原理的に可能である。事実、2000 $\times$ 2000 画素を 20 秒で読み出す IP 読み取り装置も市販されている。しかし、CCD、IP のどちらの場合でも、並列読み出しにより読み出し時間を短縮することは、場所的な感度の均一性を犠牲にすることにつながる。厳密な意味では、読み出し口の間に感度の差があるからである。したがって、実験室の X 線源を用いる実験で読み出し時間の短縮が必須でない場合は、読み出し時間よりも X 線検出器本来の性能を重視するほうが得策である。

5.6 画像歪みと感度の不均一性

FOT には画像歪みがあるので、X 線 CCD にはそれに伴う画像歪みが存在する。また、画像歪みの結果、それに伴う感度の不均一性が生じる。これらの画像歪みや感度の不均一性は装置に固有であるため、市販の X 線 CCD では補正テーブルがあらかじめ作られていて、それを用いてソフトウェアで補正が行われる。ユーザーには補正された X 線回折像のみが表示されるので、個々の装置にどの程度の画像歪みや感度の不均一性があるかはユーザーは気にすることなく使用できる。しかし、補正により厳密には感度やダイナミックレンジが減少するので、この点は注意する必要がある。一方、IP の画像歪みはほとんど無視できる程度（1 % 以下）であり、補正の必要はない。感度の不均一性に関しては、IP 読み取り装置によっては存在し、その場合は、通常ソフトウェアによる補正が行わ

注 23 バックグラウンドノイズ (BG) は、読み出しノイズ (readout-rms [electron rms]) と暗電流 (dark [electron/s/pixel]) および露光時間 (t [s]) により、下式で求められる。

$$\text{BG} = ((\text{readout-rms})^2 + \text{dark} \times t)^{1/2}$$

注 24 ADSC 社の Quantum210 (Thomson 社製 THX7899 (2K $\times$ 2K)) を例にとって計算した場合である。(読み出しノイズ = 18 electron rms, 画素サイズ = 1 辺 14 μm , 縮小比 = 3.7 : 1, 1 個の光子が作る電荷量 = 6e)

注 25 1 画素当たり 3 μs の場合、発光量の 98 % を積算できる。

注 26 感度を犠牲にして 1 秒以内で読み出すことも可能である。

れている。

6. まとめ

IPとX線CCDの原理を述べ、それらの性能を比較しながら解説した。

IPは成熟した技術であり今後の飛躍的な性能向上はあまり期待できないが、現時点では感度、ダイナミックレンジ、有感面積の面でX線CCD (FOT-CCD) より優れている。読み出し時間が律速にならない条件では、IPは精密な構造解析を必要とする実験に適している。一方、X線CCDは読み出し時間が短く、測定時間を短縮できる点でIPより優れている。したがって、X線CCDはfine sliceで実験を行う場合に適している。fine sliceの場合、1枚の露光時間が短くなるので、寄生散乱の寄与が少なくなりカメラ系のS/N比が向上すること、CCDの暗電流の寄与が少なくなること、が有利な点である。読み出し時間が短いので露光枚数が増えることも問題にはならない。ところで、CCD素子は、今後の技術開発の余地があり、性能の向上は期待できる。しかし、開発の方向は、高分解能化・小型化を目指していて、X線回折実験に好ましい大画素化による大面積化の方向には向いていない。CCD素子の画素数の増加(2000×2000, または4000×4000/素子)による大面積化は行われているが、なお有感面積の大きさは不十分である。また、1素子当たりの画素数の増加は、読み出し時間の増加につながるので、必ずしも得策ではない。したがって、現在市販されているアレイ型X線CCDがさしあたっては現実的な大面積化の方法であろう。

ところで、大面積化に関しては、CCDではなくCMOS(注27)を用いたフラットパネル型検出器が将来使える可能性がある。現時点では、CCDに比べてノイズが10倍以上高く、感度が低いという問題点があるが、将来、ノイズが低減されれば二次元X線検出器として期待できる可能性がある。

また、高時間分解能をもつ二次元X線検出器としては、PAD (Pixel Array Detector) やMSGC (Micro-Strip Gas Chamber) が現在開発中である。

このように将来は新しい二次元X線検出器が実現する可能性がある。しかしながら、当分の間は、実験室で用いる二次元X線検出器としては、IPまたはX線CCDが現実的な選択肢であろう。

注27 各画素にスイッチが付いていて、それを用いて信号を読み出す点がCCDと異なる。しかし、そのためCCDに比べて読み出しノイズが大きくなってしまう。

文 献

- 1) Y. Amemiya and J. Miyahara: *Nature* **336**, 89 (1988).
- 2) M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara and H. Kato: *Radiology* **148**, 833 (1983).
- 3) J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya and Y. Sato: *Nucl. Instrum. Methods* **A246**, 572 (1986).
- 4) Y. Amemiya, K. Wakabayashi, H. Tanaka, Y. Ueno and J. Miyahara: *Science* **237**, 164 (1987).
- 5) Y. Amemiya, T. Matsushita, A. Nakagawa, Y. Satow, J. Miyahara and J. Chikawa: *Nucl. Instrum. Methods* **A266**, 645 (1988).
- 6) Y. Amemiya, S. Kishimoto, T. Matsushita, Y. Satow and M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1552 (1989).
- 7) Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **2**, 13 (1995).
- 8) Y. Amemiya and J. Chikawa: *International Tables for Crystallography* **Vol.C**, 629 (1999).
- 9) N. M. Allinson: *J. Synchrotron Rad.* **1**, 54 (1994).
- 10) S. Gruner, M. W. Tate and E. Eikenberry: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2815 (2002).
- 11) U. W. Arndt: *Synchrotron Rad. News* **4**, 17 (1990).
- 12) J. Chikawa: *International Tables for Crystallography* **Vol.C**, 627 (1999).
- 13) A. Koch, C. Raven, P. Spanne and A. Snigirev: *J. Opt. Soc. Am.* **A15**, 1940 (1998).
- 14) K. Sato, Y. Hasegawa, K. Kondo, K. Miyazaki, T. Matsushita, and Y. Amemiya: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4449 (2000).
- 15) J. P. Moy: *Nucl. Instrum. Methods* **A348**, 641 (1994).
- 16) Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi, T. Ueki and T. Endo: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290 (1995).

プロフィール

雨宮慶幸 Yoshiyuki AMEMIYA
 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻
 Department of Advanced Materials Science, School
 of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo
 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5 基盤棟601
 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8561, Japan
 Tel. & Fax. 04-7136-3750
 e-mail: amemiya@k.u-tokyo.ac.jp
 最終学歴：工学博士（東京大学）
 専門分野：回折物理, X線計測学, X線小角散乱

伊藤和輝 Kazuki ITO
 スタンフォード大学放射光実験施設
 SSRL/SLAC Stanford University
 2575 Sand Hill Rd., Bldg 274 MS 99, Menlo Park,
 CA 94025, U.S.A.
 Tel. +1-650-926-4078, Fax. +1-650-926-2258
 e-mail: kazuki@slac.stanford.edu
 最終学歴：博士（工学）総合研究大学院大学
 専門分野：X線計測学, X線小角散乱