

蛍光 X 線法による微量元素分析とイメージング

早川 慎二郎

広島大学工学部応用理化学*

X-ray fluorescence method for trace analysis and imaging

Shinjiro HAYAKAWA

Applied Physics and Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University

X-ray fluorescence analysis has a long history as a conventional bulk elemental analysis with medium sensitivity. However, with the use of synchrotron radiation x-ray fluorescence method has become a unique analytical technique which can provide trace elemental information with the spatial resolution. To obtain quantitative information of trace elemental distribution by using the x-ray fluorescence method, theoretical description of x-ray fluorescence yield is described. Moreover, methods and instruments for trace characterization with a scanning x-ray microprobe are described.

1. はじめに

蛍光 X 線分析法は工程管理などにも用いられる簡便なバルク分析法として広く知られているが、放射光を光源として用い、そのエネルギー可変性、高指向性を生かすことで検出限界、空間分解能が飛躍的に改善された¹⁻⁴⁾。単色化された X 線による励起は試料へのダメージを軽減する意味でも極めて有効であり、微量な元素を対象としながら試料へのダメージが極めて少ないユニークな分析法が実現している。

蛍光 X 線の測定には結晶（または回折格子）によりスペクトルを分散させる波長分散型の検出系か半導体検出器などを用いてエネルギー分布を得るエネルギー分散型の検出系が用いられる。このうちエネルギー分散型の検出系は検出効率が高く簡便であるため様々な測定法と組み合わせでイメージングへの応用が行われている。走査型 X 線顕微鏡^{5,6)}による実空間でのイメージングでは集光光学素子として湾曲結晶、非球面全反射ミラー、ゾーンプレートなどが用いられるが、光学素子の形状や粗さなどに対する要求が厳しく空間分解能を支配する場合が多い⁷⁾。一方、CT (Computer tomograph) に代表される画像再構成法は光学素子に対する要求は比較的少なく容易に高い空間分解

能が実現している。透過 X 線強度を測定し吸収によるコントラストを得る場合がほとんどであるが、蛍光 X 線を測定してトポグラフィ測定への応用を行った例^{8,9)}や蛍光 X 線検出により微量元素のトモグラフィを得た例¹⁰⁾などが報告されている。また X 線定在波法¹¹⁾、蛍光 X 線ホログラフィー法¹²⁾のように X 線の回折（を利用して位置情報を得る手法も）存在している。結晶性の優れた単結晶試料に対して、固体中で特定のサイトを占める不純物元素についての情報を得ることができる。

本稿ではこれらの手法の中で走査型 X 線顕微鏡による蛍光 X 線イメージングを取り上げる。単なるイメージングではなく分析手法として確立するためには深さ方向まで含めた元素濃度分布を得ることが必要になると考えている。したがって蛍光 X 線強度の定量的な取り扱いと分析深さを限定した測定についても取り上げる。発光 X 線によるイメージングについては電子顕微鏡と組み合わせた測定が幅広く用いられているが、放射光を用いる蛍光 X 線イメージングでは単なる元素分布像としてではなく、化学状態についてコントラストを持ったイメージングも可能である事を強調したい。

* 広島大学工学部応用理化学 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1
TEL 0824-24-7609 FAX 0824-24-7608 e-mail hayakawa@hiroshima-u.ac.jp

2. 蛍光 X 線の強度式

2.1 一次の蛍光 X 線強度式

エネルギー E の単色 X 線を励起に用いた場合に厚さ t の試料中のある元素 i から得られる特性蛍光 X 線 (L , エネルギー E_f) の強度 I_f は次式で与えられる¹³⁾。

$$I_f(E) = \frac{\mu_{iH}(E)I_0(E)}{\rho_i \sin \phi} \omega_i g_L \frac{d\Omega}{4\pi} W_i \rho \frac{1 - \exp(1 - At)}{A} \quad (1)$$

但し, $A = \mu(E)/\sin \phi + \mu(E_f)/\sin \psi$ であり入射 X 線, 蛍光 X 線がそれぞれ試料中で減衰する効果を表す。 ϕ は入射 X 線と試料のなす角度, ψ は検出器と試料のなす角度 (取り出し角) を示す。また, μ_{iH} , ω_i , g_L , W_i , ρ_i はそれぞれ元素 i についての光電吸収係数 (1/cm), 蛍光収率, 分岐比 (蛍光 X 線放出による緩和の中で特定の線 L の放出による割合), 重量分率, 密度を表す。 I_0 は入射 X 線強度 (photons/s), $d\Omega$ は検出器の立体角, ρ は試料の密度を表す。試料の質量吸収係数は構成元素の質量吸収係数と重量分率を用いて次式で表される。

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum W_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (2)$$

(1)式では照射 (1次) X 線による励起のみを考え, 試料構成元素からの蛍光 X 線による2次励起は無視している。2次励起が問題となるのはマトリックス中の主要元素の特性 X 線が対象元素の吸収端エネルギーよりも大きな場合のみであり, エネルギー可変な放射光を用いる場合には容易にこの効果を避ける事ができる。一方, 結晶性試料など入射 X 線が回折条件を満たす場合も考えられる場合には試料中での定在波強度を考慮した取り扱いが必要となる場合もある。

蛍光 X 線の強度を考える上で蛍光収率の寄与は大きい。内殻空孔の緩和過程としては蛍光 X 線放出とオージェ電子放出は競合関係にあるが, 蛍光収率は以下の経験式で良く表される¹⁴⁾。ただし Z は原子番号を表す。K 殻については例えば $a = -0.03975$, $b = 0.03426$, $c = -0.1163e-5$ が用いられる。

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right) 1/4 = a + bZ + cZ^3 \quad (3)$$

ω_K は原子番号 Z が10以下では1%以下であるが Z の増加とともに単調に増加し, $Z = 30$ 付近では50%程度に相当する。つまり軟 X 線域に現れる軽元素からの蛍光 X 線についてはオージェ電子等の測定に比べて僅かな信号しか期待できない。したがって蛍光 X 線法が微量分析として用いられるのは主に硬 X 線域に現れる蛍光 X 線を利用する場合である。

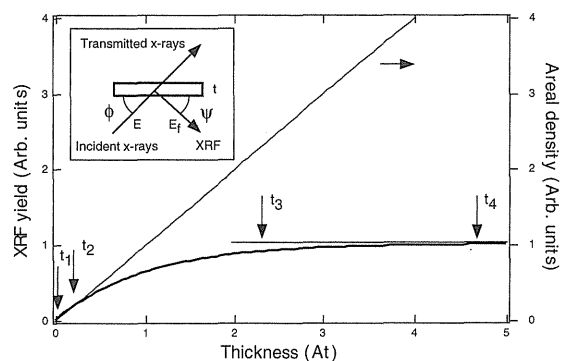


Figure 1. Calculated X-ray fluorescence (XRF) yield as a function of the sample thickness. t_1 and t_4 represent boundaries for 1% deviation, and t_2 and t_3 represent those for 10% deviation. Inset shows parameters to describe experimental setup²⁵⁾.

Figure 1 はあるマトリックス組成の試料について蛍光 X 線強度の試料厚さ依存性を示す。厚さとして無次元化した量 At (線吸収係数と厚さの積) を用い $\{1 - \exp(-At)\}$ をプロットしたものである。試料厚さが薄い場合には蛍光 X 線強度は試料厚さに比例する。また試料が十分に厚い場合, 蛍光 X 線強度はもはや試料厚さに依存しない。比例関係, 無限厚との強度差がそれぞれ1%はずれる値を境界として薄い試料, 中間厚試料, 無限厚試料を定義すると At の値にしてそれぞれ0.02 (t_1), 4.61 (t_4) に相当する。同様に10%の定義では0.21 (t_2), 2.30 (t_3) が境界となる。

2.2 蛍光 X 線測定における分析深さ

蛍光 X 線測定における無限厚はマトリックスの組成や X 線のエネルギーに大きく依存するが, 軽元素マトリックスの試料については1 mm 以上に相当する場合もある。バルクの測定が可能である点が蛍光 X 線分析の特徴であるが, 測定配置を工夫することで分析深さを変更したり表面感度を向上させる事ができる。

一つは小さな取り出し角を用いて表面選択性を増す手法であり, これは試料中での蛍光 X 線脱出距離を長くする事で前述の試料中での吸収を表す A 項を大きくする事に相当する。分析深さを制限することにより信号強度は低下するが, 取り出し角度依存性による深さ方向分析も報告されている¹⁵⁾。特に, 1度以下の取り出し角での蛍光 X 線測定については試料表面が鏡面であればそれ以下では蛍光 X 線が現れない臨界取り出し角が存在することが知られている。電子線励起での測定¹⁶⁾や蛍光 X 線測定において様々な報告が行われ¹⁷⁻¹⁹⁾, 直入射の条件を用いてイメージングへの応用も行われている²⁰⁾。分析深さは臨界取り出し角近傍で大きく変化することが知られており, 数 nm 程度まで表面選択性を向上させる事ができる。

イメージングとは離れるが, 蛍光 XAFS 測定において対象元素の濃度が高い場合には自己吸収効果によるスペク

トルのゆがみが問題となる。これは吸収端近傍での $\mu(E)$ の変化が大きいため蛍光X線強度 $I_f(E)$ が $\mu_{iH}(E)$ に比例しなくなること起因している。自己吸収効果を抑えるために浅い取り出し角での測定が用いられるが、これは分析深さを蛍光X線の脱出深さで規定する事に相当している²¹⁻²³⁾。

2.3 検出限界と定量分析

測定の検出限界 (minimum detection limits, MDL) は広く以下のような式で定義される。

$$(\text{MDL}) = \frac{3c\sqrt{I_b}}{I_s} \quad (4)$$

ここで、 c は検出限界の算出に用いた試料中での対象元素濃度であり、蛍光X線分析について考えれば I_s 、 I_b はそれぞれ蛍光X線信号とバックグラウンド信号を表す。バックグラウンド信号がガウス統計に従う場合(4)式で定義される検出限界はバックグラウンド信号の標準偏差の3倍の信号を与える濃度に相当する。信号強度は入射X線強度に比例するが、バックグラウンド信号も入射X線強度に比例して増大する場合には100倍のビーム強度増が検出限界では1桁の改善に留まる。放射光蛍光X線分析で検出限界の大幅な改善が実現した理由は信号の増大とともにバックグラウンドの低減が重要であり、具体的には単色化された励起X線を用いること、偏光特性を考慮して軌道面内で入射ビームと垂直な方向から検出すること、全反射条件を用いて試料保持板からの散乱X線を抑えることなどでバックグラウンドの低減を実現している⁴⁾。

3. 放射光走査型X線顕微鏡を用いる蛍光X線イメージング

放射光を用いる走査型X線顕微鏡はHorowitzらの報告に始まる。回転楕円面ミラーを近似した湾曲ミラーを用いて1mm程度のビームスポットを実現し、2 μm のピンホールで制限したビームを用いて蛍光X線イメージングも行っている²⁴⁾。この研究は画期的であったが、利用できるX線のエネルギーの上限が5keV程度である上に白色の放射光を用いていた。したがって当時急速な発展を遂げつつあった電子顕微鏡やイオンビーム励起の蛍光X線法 (particle induced x-ray emission, PIXE) に対する優位性は乏しかった。

走査型X線顕微鏡が再び注目を集めたのは放射光による蛍光X線分析が微量元素分析法として優れていることが明らかになってからであり、世界中の放射光施設で様々な装置が開発された⁵⁾。Figure 2には回転楕円面ミラーを用いた走査型X線顕微鏡の例²⁵⁾を示す。Horowitzらのシステムと類似しているが、定位置出射の2結晶モノクロメーターと組み合わせることでエネルギー可変なX線

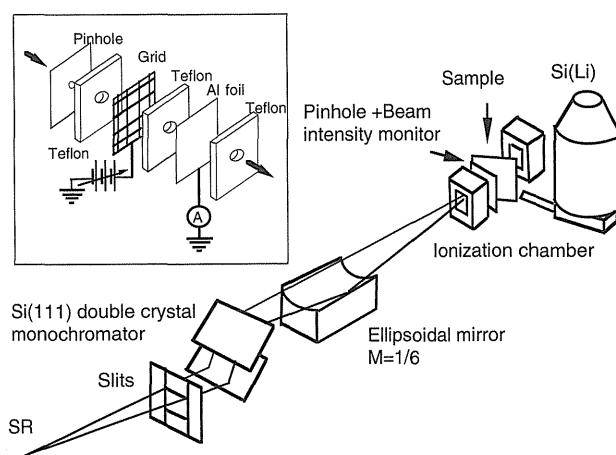


Figure 2. Schematic experimental setup of an X-ray microprobe. Inset shows the components for the small-sized beam intensity monitor which measures fluctuation of the beam intensity through the pinhole²⁵⁾.

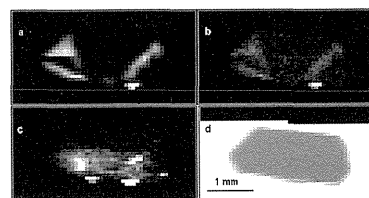


Figure 3. X-ray fluorescence and transmission x-ray images of a synthetic diamond. a) Ni K α , b) Co K α , c) Mn K α and d) transmittance.

ビームを実現している。空間分解能はピンホール (10-100 μm) により決まっているが、回転楕円面ミラーにより試料位置でのビーム強度は2桁増大している。ピンホールでビームを制限する場合は入射X線強度のモニターが問題となるが、このシステムではAl箔からの試料電流を測定するビーム強度モニター²⁶⁾を利用している。試料はXY並進ステージ上に取り付けられ、散乱X線によるバックグラウンドを最小にするために軌道面内で入射ビームと90度の方向から蛍光X線の測定を行っている。

Figure 2のシステムを用いて不純物元素のイメージングを行った例をFigure 3に示す²⁵⁾。試料としては高温、高圧の条件化で金属融材を用いて合成されたダイヤモンド単結晶を用い、合成時に結晶中に取り込まれた不純物の空間分布を測定した。試料は{110}面に平行に切断され研磨された薄片であり、図中で下側に種子結晶が存在していた。この試料ではNi₇₀Mn₂₅Co₅の組成を持つ合金を融材として合成を行ったが、様々な条件で合成されたダイヤモンド単結晶の測定を行っている²⁷⁾。その結果NiやCoは成長セクター依存性をもって結晶中に取り込まれること、{111}成長セクターでの濃度が比較的高く、{100}成長セクターについては存在する場合でも測定の検出限界 (約

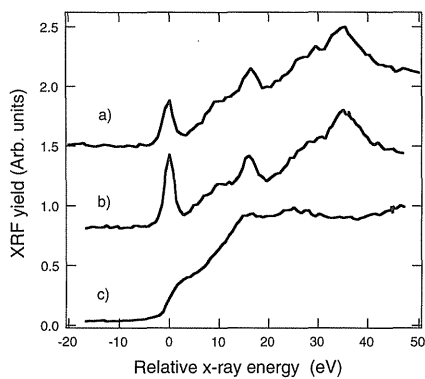


Figure 4. Ni and Co K XANES spectra measured with x-ray fluorescence yield method. a) Ni K XANES, b) Co K XANES, c) Co XANES measured from Co solvent²⁵⁾.

0.1 ppm) 以下である事が明らかになった。また Fe については結晶中にほとんど取り込まれないこと、Mn については成長初期の領域で検出されるが、成長セクター依存性はなく包有物として存在している可能性が高い事が明らかになった。空間分解能を持った非破壊的な微量分析法は他に例が無く、高純度のダイヤモンド合成に大きな貢献をしている。

これらの不純物が結晶中でどのような存在状態にあるかは大きな関心を持たれているが、この顕微鏡システムでは励起 X 線のエネルギーを変化させた場合でも試料上でのビーム位置が変化しないために空間分解能を持った X 線吸収スペクトルの測定が可能である。Figure 4 には Ni, Co についてそれぞれの K 吸収端で得られた微小部での XANES スペクトルを示す。比較のために示した Co 融材についてのスペクトルとは大きく異なっており、Ni や Co は包有物としてではなく、固溶した状態で存在していると考えられる。pre-edge に見られる大きなピークから炭素を 4 配位したサイトに金属元素が位置していることが予想される。

4. 第 3 世代放射光を用いての展望 (顕微分光測定への展開)

走査型 X 線顕微鏡と蛍光 X 線検出を組み合わせる事で微量元素を空間分解能をもって測定できる事をここまで取り上げた。特に MicroXAFS に代表される顕微分光測定は単なる元素分析ではなく化学状態や局所構造に関する情報を提供するためその応用範囲は広いと考えられるが第 2 世代放射光を用いての測定では入射ビーム強度が十分とはいえない面もあった²⁸⁾。

SPring-8 に代表される第 3 世代放射光施設ではアンジュレーターからの高輝度光を用いることで同じ縮小光学系を用いてもビームサイズ、強度、両面で大幅な改善が実現される。空間分解能の点ではゾーンプレートを用いる光学系を用いて 150 nm 程度のビームサイズが報告されてお

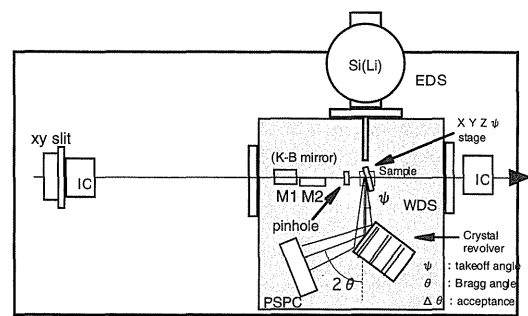


Figure 5. X-ray microprobe system for spectromicroscopy at SPring-8 BL39XU³¹⁾.

り²⁹⁾、顕微分光測定 (Spectromicroscopy) は各施設で重要テーマに位置づけられている。

著者らのグループは放射光のエネルギー可変性を生かすためには全反射ミラーを用いる光学系が必要であると考え、SPring-8 において全反射ミラーを用いるエネルギー可変なマイクロビームの実現と様々な分光測定と組み合わせた分光顕微鏡の実現に取り組んでいる^{30,31)}。Figure 5 には SPring-8 標準型アンジュレーターを光源とする BL39XU に設置された分光顕微鏡の概略図を示す。この装置は光源から約 50 m の位置に設置され、Si(111) 2 結晶モノクロメーターで単色化された X 線を利用する。スリットやピンホールでビームを制限した条件でもビーム強度が非常に高いためエネルギー分散型の分光系に加えて検出効率の点では劣る波長分散型の分光系も利用することができる。波長分散型の分光系では試料上でのビームサイズが小さいことを利用して、平板の 1 結晶で分散された蛍光 X 線スペクトルを位置敏感比例計数管 (PSPC, position sensitive proportional counter) で検出している。Figure 6 には波長分散型分光系で得られた高分解能蛍光 X 線スペクトルを示す。エネルギー分解能を向上させるため、この場合は試料、PSPC 間の距離を標準配置よりも長く設定している。

Figure 7 には化学状態別イメージングの例として Cr, Cr₂O₃ を等しい面密度で蒸着したパターンを Cr 蛍光 X 線でイメージングした結果を示す。吸収端上の励起条件では Cr と Cr₂O₃ の 2 つの間にコントラストはほとんどないが CrK 吸収端近傍の励起エネルギーで 2 つの化学状態による違いに敏感な励起 X 線エネルギーを用いることで大きなコントラストが得られる。標準試料を用いて 2 つの励起エネルギーでの蛍光 X 線強度を予め測定しておくことで、2 つの化学状態毎のプロファイルに分離する事ができる。この手法は第 2 世代放射光を用いて既に報告されている⁸⁾が第 3 世代の放射光を用いる事でミクロンオーダーでの空間分解で微量元素の化学状態別の分布測定への応用が実現する。

この顕微鏡システムを用いて既に 150 μm 径の単色 X 線

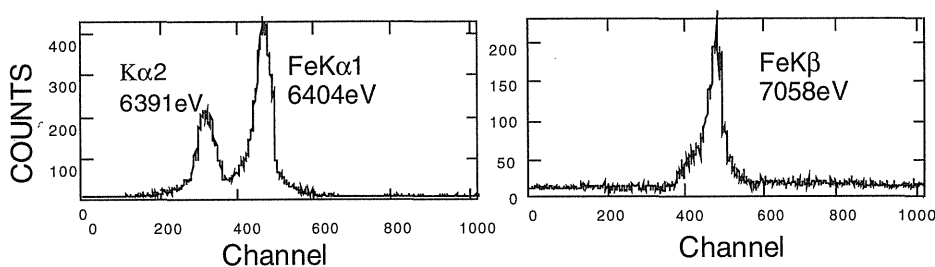


Figure 6. High resolution Fe Ka and Kb x-ray fluorescence spectra from a SUS304 foil. A Ge(111) analyzer crystal was used with the path length of 800 mm³¹⁾.

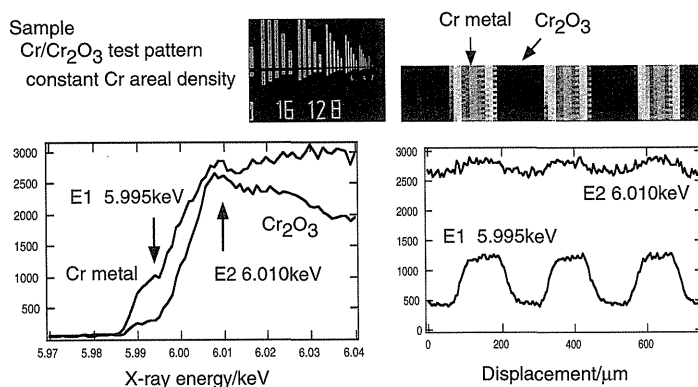


Figure 7. Cr K XANES of Cr metal and Cr₂O₃ and line scan images of Cr/Cr₂O₃ evaporated pattern.

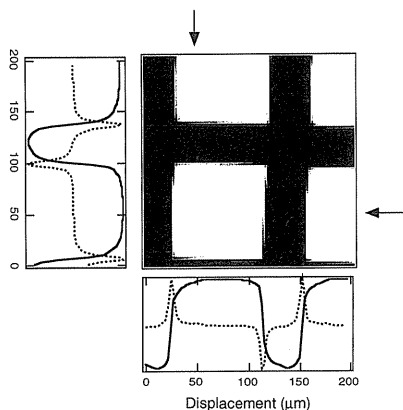


Figure 8. A scanning transmission x-ray micrograph of a stainless steel grid of #200. Cross-sectional profiles (solid lines) and their derivatives (dotted lines) in horizontal and vertical directions are shown beside the image³²⁾.

励起による高分解能蛍光 X 線分光や微量元素の EXAFS 測定などが実現しており、同程度のフォトンフラックスで 1 μm の空間分解能を実現するための集光光学系の立ち上げも進められている。蛍光 X 線ではなく透過 X 線強度であるが、Figure 8 は予備実験の結果として得られたステンレスメッシュ (#200) 像であり、5 μm 以下のビームスポットに 10^{10} 個/秒の強力なビームが実現している³²⁾。

5. おわりに

本稿では走査型顕微鏡によるイメージングを取り上げたが、蛍光 X 線による結像型顕微鏡によるイメージングも取り組まれている。実際に、全反射ミラーを用いる結像光学系³³⁾やコリメーター³⁴⁾などを用いて蛍光 X 線によりイメージングも実現されている。迅速さの点で魅力的である。

本稿で取り上げた走査型蛍光 X 線顕微鏡と XAFS 測定の組み合わせは微小領域での状態分析法として強力であるが、電子顕微鏡でもエネルギーロススペクトルに現れる構造から XAFS と同様な情報が得られている。放射光を用いる測定では微量元素まで対象となる点が重要であり、より微量なものを対象とするなど他の手法と比べた一層の差別化が必要になると考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究は合志陽一博士 (環境研)、飯田厚夫教授 (KEKPF)、青木貞雄教授 (筑波大)、若槻雅男博士 (物質研)、尾嶋正治教授 (東大)、後藤俊治博士 (SPring-8) との共同研究である。また実験に際しては多くの学生の方々から協力をいただいた。現在、SPring-8 で進めている X 線分光顕微鏡については鈴木基寛博士 (SPring-8)、廣川健教授 (広大) をはじめとした多くの方々と共に立ち上げを進めている。この場を借りてお礼を

申し上げたい。

参考文献

- 1) C. J. Sparks Jr.: "Synchrotron Radiation Research", edited by H. Winick and S. Doniach, Chap. 3, Plenum, New York, 1980.
- 2) 合志陽一, 飯田厚夫: 応用物理 **55**, 389 (1986).
- 3) A. Iida and Y. Gohshi: "Handbook on Synchrotron Radiation Vol. 4", edited by S. Ebashi, M. Koch and E. Rubenstein, Chap. 9, Elsevier, 1991.
- 4) 合志陽一, 飯田厚夫: "シンクロトロン放射" (培風館, 1986), 第9章
- 5) S. Hayakawa and Y. Gohshi: "Application of Synchrotron Radiation to Materials Analysis", edited by H. Saisho and Y. Gohshi, Chap. 3, Elsevier, Amsterdam 1996. およびその引用文献
- 6) 早川慎二郎: 分析化学 **45**, 125 (1996).
- 7) P. Dhez, P. Chevallier, T. B. Lucatorto and C. Tarrío: Rev. Sci. Instrum. **70**, 1907 (1999).
- 8) K. Sakurai, A. Iida, M. Takahashi and Y. Gohshi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1768 (1988).
- 9) A. Iida, M. Takahashi, K. Sakurai and Y. Gohshi: Rev. Sci. Instrum. **60**, 2458 (1989).
- 10) A. Simionovici, M. Chukalina, M. Drakopoulos, I. Snigireva, A. Snigrev, Ch. Schroer, B. Lengeler, K. Janssens and F. Adams: "X-ray Microscopy", edited by W. Meyer-Ilse, T. Warwick and D. Attwood, p539, American Institute of Physics 2000.
- 11) 高橋敏男, 菊田惺志: 応用物理 **47**, 853 (1978).
- 12) 林 好一, 河合 潤, 早川 慎二郎, 後藤 俊治, 二瓶好正, 合志 陽一: 放射光 **11**, 361 (1998).
- 13) E. P. Bertin: "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis", Plenum, p117, 1975.
- 14) ref. 13 p84とその引用文献
- 15) T. Scimeca and G. Andermann: Surface and Interface Anal. **10**, 321 (1987).
- 16) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimon: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L387 (1985).
- 17) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and J. R. Patel: Phys. Rev. Lett. **50**, 153 (1983).
- 18) Y. C. Sasaki and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **A52**, 28 (1991).
- 19) K. Tsuji and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **A75**, 7189 (1994).
- 20) T. Noma and A. Iida: Rev. Sci. Instrum. **65**, 837 (1994).
- 21) D. M. Pease, D. L. Brewster, Z. Tan, J. I. Budnick and C. C. Law: Phys. Lett. **A138**, 230 (1989).
- 22) Y. Suzuki: Phys. Rev. **B39**, 3393 (1989).
- 23) S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and K. Sato: Rev. Sci. Instrum. **62**, 2545 (1991).
- 24) P. Horowitz and J. A. Howell: Science **178**, 608 (1972).
- 25) S. Hayakawa, X-P. Jia, M. Wakatsuki, Y. Gohshi and T. Hirokawa: J. Crystal Growth **210**, 388 (2000).
- 26) S. Hayakawa, K. Kobayashi and Y. Gohshi: Rev. Sci. Instrum. **71**, 20 (2000).
- 27) 早川慎二郎, 賈 曉鵬, 合志陽一, 若槻雅男: 高圧力の科学と技術 **8**, 1447 (1998).
- 28) 飯田厚夫: 放射光 **6**, 109 (1993).
- 29) W. Yun, B. Lai, Z. Cai, J. Maser, D. Legnini, E. Gluskin, Z. Chen, A. A. Krasnoperova, Y. Vladimirovsky, F. Cerrina, E. Di. Fabrizio and M. Gentili: Rev. Sci. Instrum. **70**, 2238 (1999).
- 30) S. Hayakawa, S. Goto, T. Shoji, E. Yamada and Y. Gohshi: J. Synchrotron Rad. **5**, 1114-1116 (1998).
- 31) S. Hayakawa, T. Hirokawa, Y. Gohshi, M. Suzuki and S. Goto: "X-ray Microscopy", edited by W. Meyer-Ilse, T. Warwick and D. Attwood, p92, American Institute of Physics 2000.
- 32) S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki and T. Hirokawa: submitted to Proc of XAFS11.
- 33) K. Yamamoto, N. Watanabe, A. Takeuchi, H. Takano, T. Aota, M. Kumegawa, T. Ohigashi, R. Tanoue, H. Yokosuka and S. Aoki: "X-ray Microscopy", edited by W. Meyer-Ilse, T. Warwick and D. Attwood, p259, American Institute of Physics 2000.
- 34) K. Sakurai: Spectrochim Acta **B54**, 1497 (1999).