

3次元蛍光 X 線分析装置の開発とその応用研究

大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻

辻 幸一 tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

1) はじめに

近年、電子・電気部品の微細化に加え、材料中の異物解析において、微小な領域の元素分析が求められている。単に材料の微小部表面での分析のみならず、ある程度深い場所での分析も求められる。そこで、表 1 には固体材料の表面近傍の元素分析、および、表面近傍の深さ方向元素分析を可能とする機器分析法をまとめた。それぞれの手法に利点・不得意点があり、目的とする情報や分析時の制限（試料を破壊してよいかなど）に応じて、分析手法を選択することになる[1-4]。

微小部での元素情報を得る代表的な手法として、走査型電子顕微鏡(SEM)に組み入れたエネルギー分散型 X 線分析(EDS)が良く利用される。SEM-EDS では電磁レンズを用いて集束した電子線を試料に照射し、反射電子や 2 次電子を測定して物質の表面構造を観察し、特性 X 線の測定により元素情報を得る。電子顕微鏡観察では試料室を真空に保つ必要があり、絶縁性試料の場合は金属コーティングなどの前処理が必要となる。さらに、固体試料内部での電子の拡散のために、X 線分析としての空間分解能は数ミクロンに広がることに注意が必要である。半導体デバイスにおける nm レベルの空間分解能での元素分布解析には、SIMS やイオンスパッタリングを併用した AES、XPS などが利用される。

一方、蛍光 X 線分析法(XRF)は、大気圧下（高真空を使用しない）で非破壊的（プローブによるダメージが少ない）に元素分析が可能であるというユニークな特徴を有する[1-4]。これは、電子線やイオンビームを励起プローブとする元素分析法に対しての利点である。検出感度を高める全反射条件を利用した全反射蛍光 X 線分析法(TXRF)も含めて、XRF 法は半導体、プラスチック材料、鉄鋼材料などの工業材料だけでなく、土壌、エアロゾルといった環境試料、プランクトンや人・動物の臓器や毛髪、血液などの生物・医学試料、美術品や考古学試料、犯罪捜査試料などきわめて広い試料への適用例が報告されている[3,5]。

これまで、X 線の集光素子の開発が困難であったこともあり、微小部での XRF 分析研究は SEM-EDS に比べて遅れていた。しかし、近年開発されたキャピラリー型 X 線集光素子を利用すれば、実験室でも数 10 ミクロン程度の集光は可能となった[1,2]。特に、ポリキャピラリー X 線レンズはキャピラリーを数万本から数 10 万本束ねて成型することにより、大きな立体角で X 線源から発生する X 線を取り込んで微焦点に集光できる。このため、非常に輝度の高いマイクロ X 線ビームが実験室で得られる。これまでに、我々のグループでは実験室で利用できるいくつかの X 線管とポリキャピラリー X 線レンズとを組み合わせ、得られるマイクロ X 線ビームの特性（ビーム径、輝度(ゲイン)、透過率、エネルギー依存性など）を実験的に評価してきた。これらの基礎研究を経て、微小部 XRF 分析装置や後述する 3次元 XRF 分析装置を研究室で試作し、様々な試料に応用してきたので、紹介する。

表 1 表面近傍・深さ方向分析法の特徴

機器分析法	測定環境・試料損傷	深さ方向分析の方法	特徴
全反射・斜入射蛍光 X 線分析 (TXRF, GIXRF)	大気・低真空下 損傷は無いが、試料は平坦基板上に保持される。	X 線全反射臨界角度の近傍で入射角度を調整	平坦基板上の薄膜試料の解析、モデル計算結果との対比
共焦点型蛍光 X 線分析 Confocal micro-XRF)	大気・低真空下 損傷は無い。	1 次 X 線の照射と蛍光 X 線の検出の合致点 (共焦点) での分析	深さ方向元素分布や試料内部の 3 次元元素分析が可能
高感度赤外反射吸収法 (RAS)	大気中 損傷は無いが試料は平坦金属面に保持される。	入射・取り出し角度を変化させる	固体表面の分子種の同定、分子配向
赤外内部反射法 (ATR)	大気中 損傷は無いが、試料は ATR プリズム上に保持される。	入射・取り出し角度を変化させる	固体表面の分子種の同定
電子プローブマイクロアナリシス (EPMA/SEM-EDS)	中真空 電子線による熱損傷あり	SEM 観察と併用して特性 X 線分析 (面内の発生領域は数 μm) を分析できる。	
		・試料断面の切り出し、斜め研磨 ・加速電圧の調整	・破壊的であるが、直接的な元素分布が得られる ・低加速電圧では測定元素や測定線が限定される
X 線光電子分光法 (XPS)	高真空下 損傷は少ないが、チャージアップに注意	X 線入射角度、もしくは、光電子取り出し角度の調整	光電子の脱出深さ数 nm 内において分析深さを可変しながら表面近傍分析が可能
オージェ電子分光 (AES)	高真空下 電子線による熱損傷	Ar ⁺ 等のスパッタリングを併用して、オージェ電子分光を行う。	電子脱出深さ数 nm の表面分析が可能。 局所での深さ元素プロファイルが得られる。
2 次イオン質量分析法 (SIMS)	高真空下 荷電粒子によるスパッタリング、ミキシング	荷電粒子によるスパッタリング (破壊的方法)	深さ方向元素プロファイルが得られる。高感度微量分析が可能、定量性は乏しい。
グロー放電発光 (質量) 分析法 (GD-OES, -MS)	低真空 放電スパッタリング	放電スパッタリング (破壊的方法)	深さ方向元素プロファイルが得られる。分析領域は面内で数 mm と広い。発光分析では水素などの軽元素の情報も得られる。

2) 共焦点 3 次元 XRF 分析法の原理

微小部蛍光 X 線分析法では照射した X 線ビームの試料内部への侵入深さとそれぞれの深さで発生した蛍光 X 線が検出器に至るまでに試料内部で吸収される影響を反映して分析深さが決定される。つまり、微小部蛍光 X 線分析法では 1 次 X 線ビームが侵入した光路中で分析深さ範囲内で発生した蛍光 X 線を全て測定していることになる。蛍光 X 線分析法を用いて深さ方向分析や 3 次元分析を行うためには、特定の深さで発生した蛍光 X 線のみを選択的に検出する必要がある。その 1 つの方法は Fig.1 に示すように 2 つの X 線集光素子を組み合わせた共焦点蛍光 X 線分析法である。共焦点蛍光 X 線分析のアイデアは、公開され

ている論文においては 1992 年の Gibson と Kumakhov による論文などに見ることができる。X 線マイクロビームに対して、検出器における視野制限レンズを加えることにより、特定の微小空間内でのみ発生した蛍光 X 線を検出することができる。2 本のポリキャピラリー X 線レンズによって集光されたビームの交差した箇所のみでの分析が可能ということになる。共焦点配置が得られた後は、試料を X-Y-Z 方向に走査させながら蛍光 X 線分析を行うことにより、3 次元蛍光 X 線分析(3D-XRF)が可能となる。

共焦点型 3 次元蛍光 X 線分析装置の空間分解能は金属薄膜走査法により評価される。放射光を光源とする共焦点 3 次元分析装置においても、検出器側の視野制限レンズの性能により制限を受けるため、深さ方向空間分解能は 10 ミクロン程度が最も良い報告値となっている。これまでに、絵画などの層構造を有するペイントの深さ方向分析、非破壊性が求められる法科学試料として自動車の塗膜片の分析などに応用例がある。

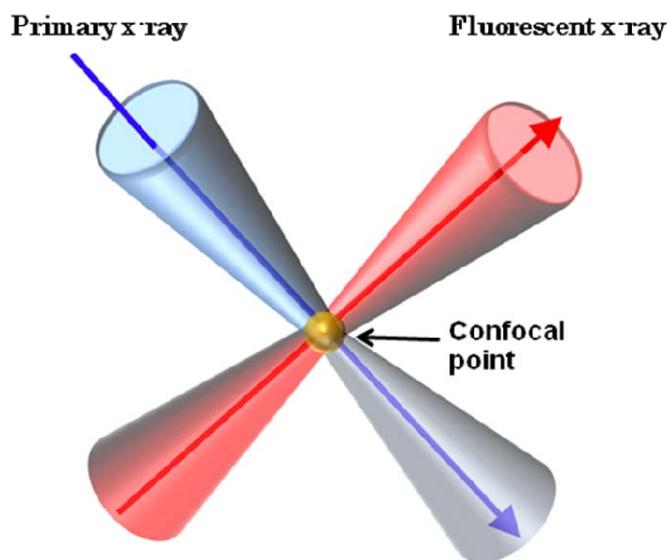


Fig.1 Schematic diagram of the confocal configuration for 3D XRF analysis.

3) 実験装置

我々の研究グループでは、これまでに実験室において 3-4 台の共焦点 3DXRF 装置の試作を行ってきた。それらは全て大気圧仕様であったが、軽元素の蛍光 X 線はエネルギーが低いため、大気による吸収を強く受けることが懸念された。軽元素の高感度分析には He 環境下や真空下での測定が有効である。そこで、2011 年以降、新たに真空仕様の 3DXRF 装置を開発することに取り組んだ。真空仕様の共焦点型 3DXRF 装置の概略図を Fig. 2(a) と写真 Fig. 2 (b) に示す。真空容器内の最大高さ、幅、奥行きは 300×270×190 mm である。真空容器内の空気は油回転式真空ポンプにより排気され、真空度は 1×10^{-2} Torr 以下に達する。Rh をターゲットとした空冷式微小焦点型 X 線管を真空容器の外に 45°の角度で配置した。Rh をターゲット材として用いることで、X 線管から照射される一次 X 線に含まれる Rh L_{α} 線 (2.70 keV) により励起される軽元素の励起効率の向上を図った。X 線管から照射される一次 X 線は、真空容器側面に取り付けられた厚さ 100 μm の Be 窓を通して真空容器内に導入される。蛍光 X 線の検出にはシリコンドリフト型検出器 (SDD) を用いた。この検出器の素子面積は 50 mm^2 であり、エネルギー分解能は Mn K_{α} 線 (5.90 keV) のエネルギーで 130 eV 以下である。検出器の先端は Be 窓で封止されている。そのため 0.8 keV 以下の低エネルギーは Be 窓による吸収の影響で検出することが出来ない。

4) 深さ方向選択的 XRF 元素イメージング [6]

携帯電話などに利用されるマイクロ SD カードの 2 次元元素イメージングを行った例を Fig.3 に示す。マイクロ SD カード (Fig.3 左上の写真) の $1100 \times 1500 \mu\text{m}$ の範囲をステップサイズ $100 \mu\text{m}$ 毎、1 ステップ 10 秒間の条件で測定した。Fig.3 の Au と Ni の元素イメージは、同じ分布であった。これは、マイクロ SD カード接続端子部分等に対応しており、これらの箇所に Au と Ni が使われていることを示す。Ti は試料に均一に分布しており、試料全体を覆っている樹脂に含まれる顔料成分に由来すると考えられる。Cu は一般的に電子部品の配線材料として使われており、Fig.3 の Cu 元素イメージはマイクロ SD カードの電子回路構造に対応している。また、Br はプリント回路基板に含まれる難燃剤由来の成分であると考えられる。

同じマイクロ SD カードに対して、3 次元 XRF 装置を用いて、測定深さを変えながらの Cu 元素イメージングを行った結果を Fig.4 に示す。マイクロ SD カードの $1100 \times 1500 \mu\text{m}$ の範囲をステップサイズ $100 \mu\text{m}$ 、各地点で 10 秒間測定した。マイクロ SD カードを試料台に設置する際に、わずかに傾きをもって取り付けられたため、Fig.4 では各深さにおいて共焦点分析視野に入った領域の画像が左上から右下に分析箇所が移動するようイメージング結果となってしまった。Fig.4 において $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の深さで取得した Cu $K\alpha$ 像は通常の微小部蛍光 X 線分析

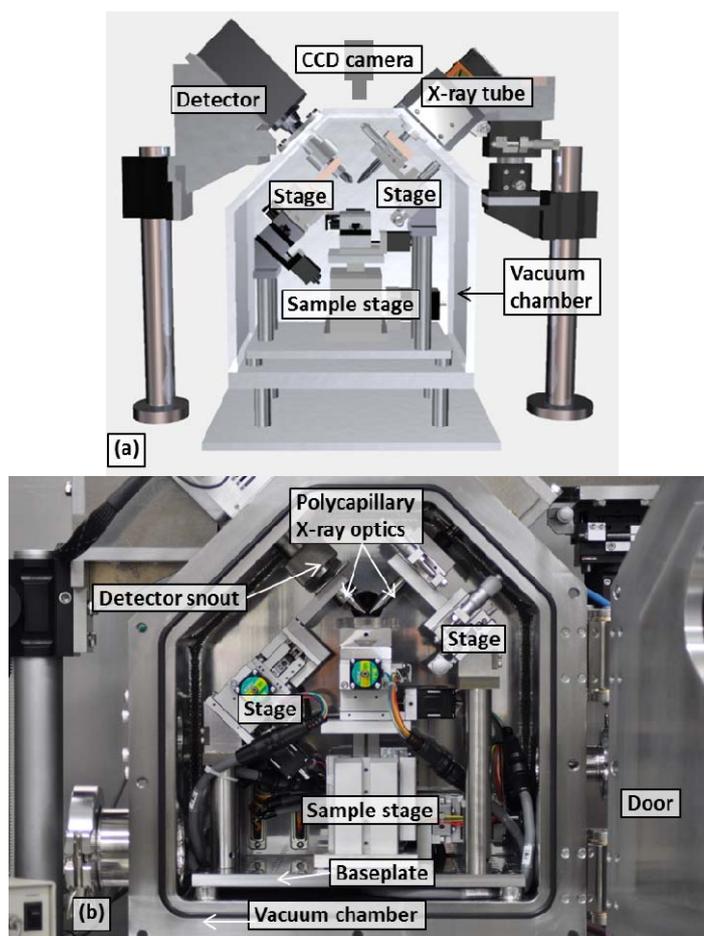


Fig. 2 Schematic drawing (a) and photograph (b) of newly developed confocal micro-XRF instrument.

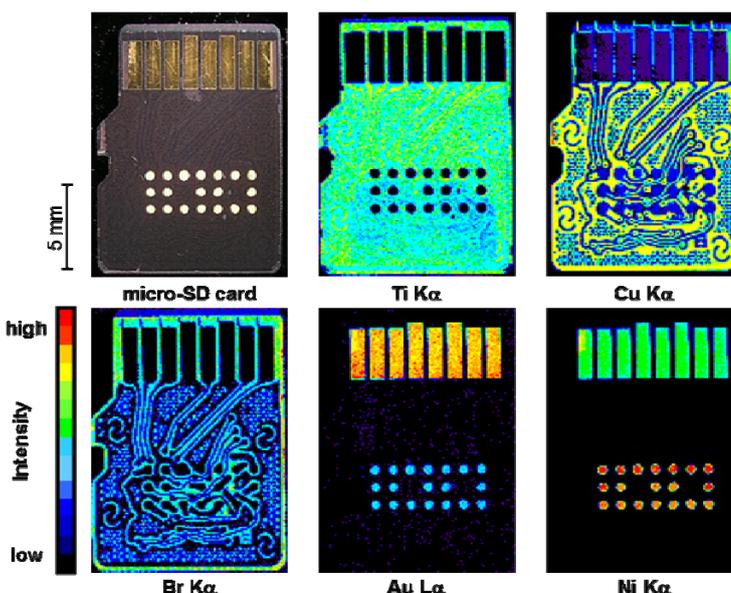


Fig. 3 Micro-XRF elemental images of micro-SD card, obtained by a conventional Micro-XRF instrument.

により得られた Cu 配線構造 (Fig.3 の Cu K α 像) と良く一致している。つまり、表面近傍には Fig.4 上部 (深さ: 20-50 μm) に示されたような構造の Cu 配線が存在していることを示している。一方、90 μm の深さで取得した Cu 元素イメージングは 35 μm で取得した画像と大きく異なる。これは、分析を行ったマイクロ SD カードが少なくとも 2 層の Cu 配線構造を有していることを示唆している。このように、共焦点型 3 次元蛍光 X 線分析装置は、分析深さ選択的な元素分布解析が可能であり、絵画におけるペイント顔料や塗膜鋼板の塗膜層内部の元素分布解析など、内部に埋もれた元素分布を非破壊的に可視化する手法として有効である。

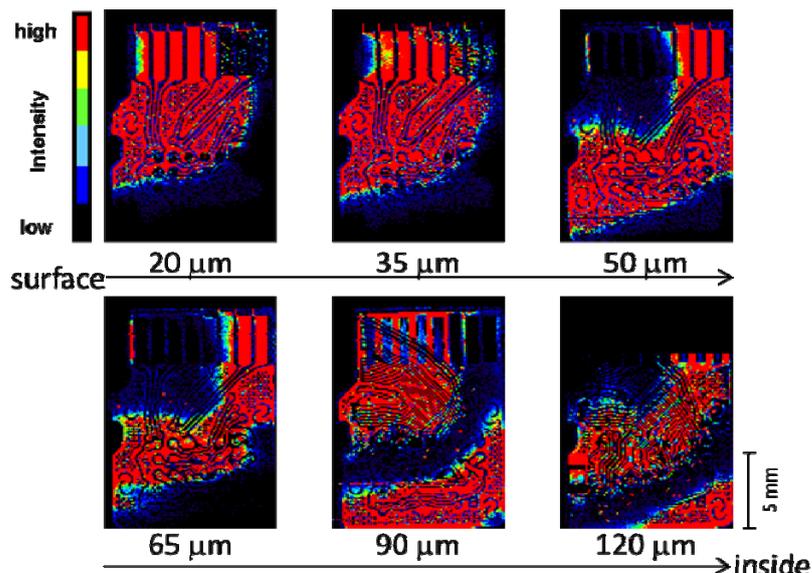


Fig. 4 Cu-XRF elemental images obtained for micro-SD card at different depths by 3D-XRF technique.

参考文献

(紙面の関係上、発表者のグループの論文のみを示す)

- 1) "X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances", edited by K. Tsuji, J. Injuk, R. E. Van Grieken, Wiley, (2004).
- 2) K. Tsuji, K. Nakano, Y. Takahashi, K. Hayashi, C.-U. Ro, X-ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, **84** (2012) 636-668.
- 3) 辻 幸一、「蛍光 X 線分析法による表面界面元素分析」(総説記事)、*日本接着学会誌*, **47** (2011) 444-452.
- 4) 辻 幸一、「蛍光 X 線イメージング」(総説記事)、*分光研究*, **62** (2013) 119-127.
- 5) 川又 誠也、今西 由紀子、中野 和彦、辻 幸一、「プラスチック試料からの溶出液中金属元素の全反射蛍光 X 線分析法」、*X 線分析の進歩*, **41** (2010) 185-193.
- 6) T. Nakazawa and K. Tsuji, Depth-selective elemental imaging of microSD card by confocal micro-XRF analysis, *X-Ray Spectrom.*, **42** (2013) 123-127.