

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

蛍光X線分光法による超微量分析

—新しい高効率波長分散型X線分光器の開発と高輝度
シンクロトロン放射光による全反射蛍光X線分光法への応用—

桜井 健次

非破壊的な元素分析法である蛍光X線分光法の微量物質検出能力を極限的に引き上げることを目指し、機器開発を行った。半導体表面の汚染物質の有力な計測技術としても知られる全反射蛍光X線分光法では、これまで波長分散型X線分光器と組み合わせることは微量分析の観点では不利と考えられていたが、本研究により、その常識が破られた。超高効率の分光器の技術が開発され、SPring-8の高輝度シンクロトロン放射光と組み合わせて用いられた。その結果、検出限界を当時の世界最良のデータよりも1桁以上改良し、 10^{-16} gレベル、ppt濃度レベルの超微量分析を実現することに成功した。

はじめに

微量の物質が各種工業材料や環境、あるいは生体系の中で決定的に重要な役割を果たす場合が多くあることが知られている。半導体工業では、LSIの高集積化に対応し配線の線幅を微細化させる必要があり、それに伴い、ウエハ表面の汚染物質の管理基準も非常に微量なものになってきている。また市民生活や産業の活動において、微量の物質を管理しモニタすることが必要な場合も少なからずある。微量の物質を正しく取り扱うためには、高感度な分析・計測技術の確立が重要になる。蛍光X線分光法は、多数の元素を対象として高信頼性の定量分析を非破壊的に行うことのできる手法であるが、一般的には、微量物質の検出に適しているとは必ずしも考えられていない。この状況を大きく変えたのが、X線領域をカバーする新しい光源、シンクロトロン放射光である。特に、わが国では、1997年にSPring-8が利用できるようになり、大いに期待が高まっていた。蛍光X線分光法の微量物質検出能力を極限的に引き上げるためには、単純に高輝度光源のあるところに分析装置を持って行けばよいというものではなく、そのような優れた光源の性能を引き出すことのできる新たな分光器・検出器の開発が重要になる。

微量物質の化学計測のための条件

蛍光X線強度は用いる入射X線の強度に比例して強くなるので、試料の総量が少なく、更にその中の濃度レベルが低い場合であっても、シンクロトロン放射光のような高輝度の光源を用いれば、微量物質からの弱い信号を強くすることができる。ところが、実はこれだけでは微量物質の分析はうまくいかない。なぜなら、入射X線の強度が強くなれば、バックグラウンドや主成分の元素からの強い蛍光X線も、また同じように比例して強くなるからである。多くのX線の検出器には数えられるカウント数に制限があり、いくらでも強いX線を数えられるわけではない。従って、入射X線の強さを生かして、微量物質の検出能力を引き出すためには、信号対バックグラウンド(S/B)の比そのものを変えるような工夫を導入することが重要になる。

全反射蛍光X線分光法は、わが国の米田、堀内(ともに故人、当時九州大学)により1971年に世界に先駆け見出された優秀な技術であり、SB比を飛躍的に向上させることのできる最も有力な方法の1つである。平行性が高く全反射配置に適したシンクロトロン放射光を用いることによる大幅な性能向上が期待されていた。半導体分野の表面汚染評価にも威力を発揮し、大きなシリコンウエハのどの部分にどんな元素がどれくらいあるか、たちどころに、

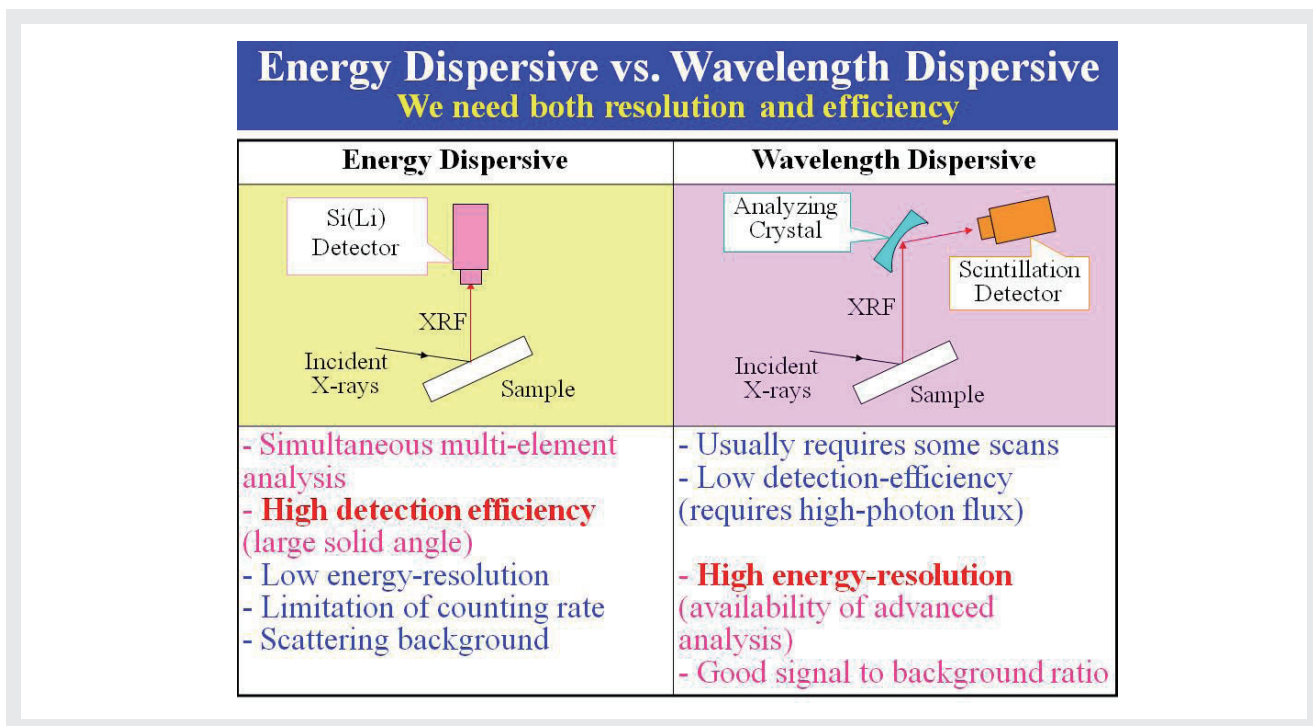


図1 蛍光X線分光法の2つの方式
半導体検出器を用いるエネルギー分散型(左)と結晶分光器を用いる波長分散型(右)がある。本研究では、右の技術を大幅に革新し、全反射蛍光X線分析法に適用して、従来の結果を大幅に上回る検出能力を達成した。

しかも非破壊で分析できる。オーストリアの研究グループは、この分析技術の検出限界を引き下げる努力を継続的に行い、1998年には、シリコンウエハ表面上13フェムトグラム(3×10^8 atoms/cm²)のニッケルが検出限界とされていた。本研究は、以上のような背景の下で、更に高度な分析を目指して実施された。

全反射蛍光X線分析法への波長分散法の導入

蛍光X線分光法には、半導体検出器を用いるエネルギー分散型と結晶分光器を用いる波長分散型の2つの方法が知られている(図1)。それぞれ研究目的により、一長一短がある。波長分散型はエネルギー分解能が高いが検出効率は高くはない。検出効率ではエネルギー分散型の方が優れていることから、微量分析を行う能力に関して、波長分散型がエネルギー分散型に勝ることなど、ありえないと長く信じられていた。ESRF やSPring-8等の高輝度光源が完成した後も、世界中どこでも圧倒的に多くの研究者が、エネルギー分散型の方法を採用しており、それほど常識の壁は厚い。

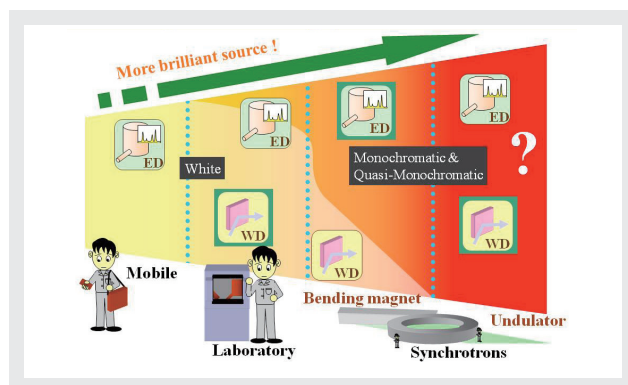


図2 なぜ波長分散型?
シンクロトロン放射光を用いる蛍光X線分光法ではエネルギー分散型が常識であったが、もともと利用可能な光源の輝度と応用の方法・分野に応じて使い分ける必要があり、非常に大強度のX線源では波長分散型が威力を発揮する。

しかし、これは本当に正しいのだろうか。もともと、分光器や検出器は、使用する光源と切り離して考えることなどできないものであり(図2)、新光源が登場すれば、その特性に見合った分光システムを再考する必要がある。前述した通り、あらゆる検出器には、特にエネルギー分散型の半導体検出器のようなパルス計数型検出器には、計数可能なX線強度に上限がある。そのため、非常に高輝度な光源を利用する場合、その性能を十分生かせないこともある。本研究では、SPring-8が運転を開始する以前から、その検討を行っていた。計数率の制限に対して十分な能力を持ち、かつ信号対バックグラウンド比を向上させる観点から、半導体検出器よりもエネルギー分解能が

約1桁優れたシステムの開発が必要と考えたのである。

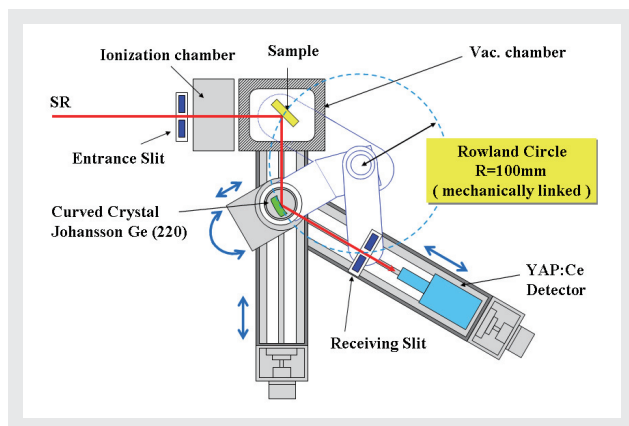


図3 超小型・高効率の蛍光X線分光器

思い切り小型のX線分光器を作ろう—結果が出た今になってみれば、このような考えにも同意してもらえるであろうが、少しでも高分解能にするために大型の分光器を作ろうとすることはあっても、小型化の利点は理解を得にくかった。1996年、SPring-8の運転が始まる以前に、開発に着手した当初は、それほど小型ではなく、ローランド円半径350ミリの分光器であった。その後、実際にSPring-8での実験が始まり、200ミリ、150ミリ、120ミリと小型化を進め、最終的に到達したのが、上図の100ミリの超小型分光器である。検出効率は大幅に稼ぐことができ、しかし、エネルギー分解能はそれほど犠牲にはならない。ここに至るまで、数え切れないくらいのバージョンの装置を作って改造を繰り返した。

本研究では、結晶分光器を用いる波長分散型の技術に着目した。分光器の小型化(ダウンサイジング)により、従来からの欠点であった検出効率の低さを、しかもエネルギー分解能をさほど損なうことなく飛躍的に改善できることを見出した。図3に開発されたヨハンソン型結晶分光器の概念図を示す。検出器には、当研究室で独自に開発された高速のYAP:Ceシンチレーションカウンタを用いている。図3には、45度入射・出射の配置の場合が描かれているが、試料ホルダーを交換するだけで全反射蛍光X線分析を行うことができる。

超微量分析

SPring-8の高輝度シンクロトロン放射光と本研究で開発した超高効率の蛍光X線分光器を用いて測定したスペクトル例を示す。図4は、全反射条件を使用しない通常配置で取得されたNIST標準試料のスペクトルである。Si(Li)検出器を用いる通常のスペクトルよりもエネルギー分解能が約30倍優れており、多数のピークを効果的に分離できている。その結果、S/B比が大幅に改善されている。

図5は、上述の結晶分光器を用いて取得された全反射蛍光X線スペクトルの例である。試料は、シリコンウエハ上に滴下された微小液滴で、微量金属(20ppbのニッケル、コバルト、鉄)を含んでいる。測定は1点あたり5秒のス

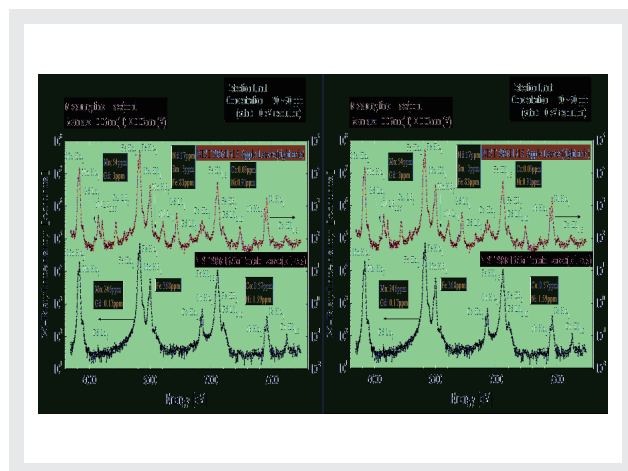


図4 微量元素のスペクトル測定例

上図は、そのR=100ミリ分光器でリンゴとトマトの葉(共にNIST標準試料)のスペクトルを測定したものである(但し全反射を使用しない通常の蛍光X線分析の配置)。これまでの放射光の蛍光X線スペクトルと異なり、エネルギー分解能が約30倍良く、ほとんどのピークの重なりが分離できる。それでいて、検出限界は100ppbを切った。

キャンで、1元素のデータは10~15分程で取得できる。得られたスペクトルのエネルギー分解能は約6~7 eVであり、Si(Li)検出器よりも約30倍優れており、散乱X線に起因するバックグラウンドや原子番号の隣接する元素の影響を著しく減少させることができる。例えば、Si(Li)検出器で得られるスペクトルであれば、コバルトのK α 線は隣接する元素である鉄のK β 線と重なり、鉄の含有量が多い時はコバルトの検出は困難であるが、この測定では完全に分離して検出することができている。また、濃度と蛍光X線強度の直線関係も良好であり、特段の複雑な補正を行わなくても、桁で濃度が変化するような系についての定量分析を行うことができる。

検出限界は大幅に更新され、0.1 μ リットル程度の微小液滴に含まれる超微量のニッケルで0.31 フェムトグラム、濃度では、ppt(1兆分の1)以下の超微量物質の分析が可能となった。数ある既存の微量分析技術の中でもトップクラスと言ってよいであろう。

ここで忘れてはいけないのは、超微量分析は、光源と分光器だけで行えるわけではないということである。大気浮遊物等、周囲からのコンタミネーションを極限的に低減させなければ、そもそも測定を行うことなどできない。クリーンルームの実験ハッチや超高真空の測定装置・ビームラインのようなものも必要になってくるわけであるが、放射光施設のビームラインは、微量分析専用ではなく、多様な研究に使用できるようにデザインされているため、そのような設備はない。そこで本研究では、試料を中心に

発想し、試料を取り扱う周辺の空間の清浄度を確保するため、人も装置もすっぽり入る2重構造のクリーンブースを実験ハッチの中と外にそれぞれ1式ずつ設置した。図5のデータは、そのようにして取得されたものである。

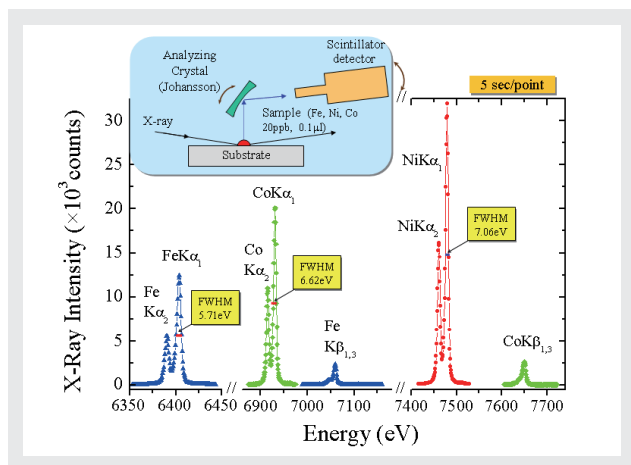


図5 微量元素のスペクトル測定例
微量元素検出能力が更に優れているのは、言うまでもなく全反射蛍光X線分析である。わずか0.1 μl の液滴の濃度が20ppb でも左図のようなきれいなスペクトルが取得できた。コバルト等、従来のTXRFなら、不純物鉄のKβで埋もれることもよくあったのだが、分離はもちろん、Kβのサテライト線まで見える。これはR=120mmの分光器の時代のデータである。その後も、異なるバージョンの分光器で同様のトライアルを繰り返し、何度でも達成できることを確認している。

Kβスペクトルによる微量物質の化学状態分析

本研究では、波長分散型X線分光器を用いているので、これまでの半導体検出器による分析に比べ、格段にエネルギー分解能が優れており、この点を利用し、微量物質の化学状態の識別を行うことを提案している。結晶分光器として見た場合、小型化・高効率化を追求した結果として、他の結晶分光器よりもエネルギー分解能は低い。しかし、その程度の分解能でも3d遷移金属のKβスペクトルに出現するサテライト線は十分観測可能であり、低エネルギー側のKβ'線や高エネルギー側のKβ₅線の強度変化(ピーク位置ではなく)に着目した解析が可能である。図5のような超微量物質のスペクトル例でも、Kβスペクトルが非対称な形状をしており、Kβ', Kβ₅スペクトルが見えていることにお気づきであろうか。本研究では、Kβ'線とKβ₅線の強度比に注目した相関図を用いて化学種を分類する方法を考案した。現在は、特定元素の結晶中でのサイト分析や磁性体のスピン状態に関する分析等、広範な応用を検討している。蛍光X線分光器の開発研究は、微量物質の信号を捉えるために、信号対バックグラウンド比の向上を目指して行ってきたが、現在では、化学状態分析を更に推し進め、静的な対象の計測から変化を測る計測(図6)へと発展させようとしている。

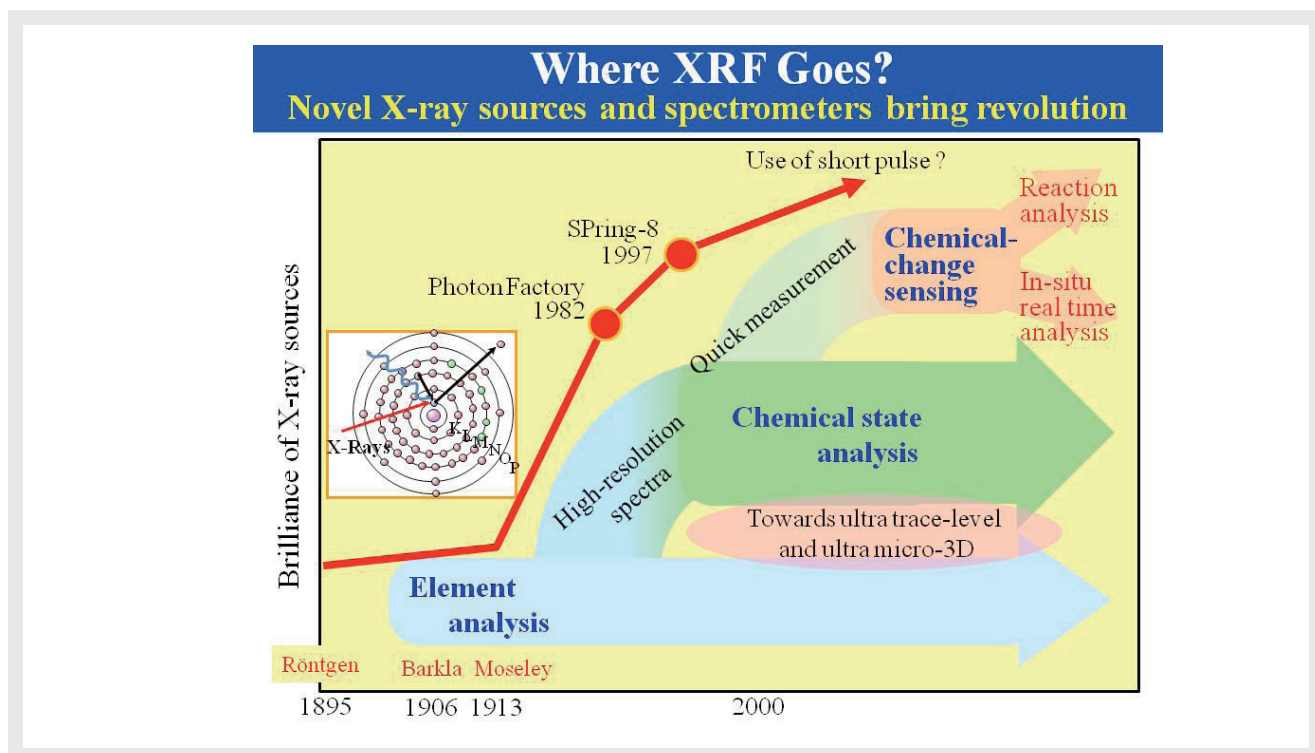


図6 蛍光X線分光法の将来
蛍光X線分光法が元素分析法、化学状態分析法として成熟する一方、迅速な測定技術、もしくはハルス光源を用いる測定技術により、新たな展開を遂げると予測している。静的な計測から変化を対象とする計測に発展し、将来は化学的な変化を検知する技術を生み出す必要があると考えている。本研究で開発した蛍光X線分光器も、そのような方向への展開を志向し、現在も研究を続けている。

おわりに

全反射蛍光X線分析法では、他の化学分析法に比べ、圧倒的に少ない試料量の測定が可能である。従って、他の方法と分析値のクロスチェックを行う場合にも負担が少ないと考えられる。非常に多くの元素をもれなくカバーできることも非常に魅力的である。また測定時間が比較的短く、機器の取り扱いも簡便であることも利点であろう。本研究で開発した超高効率の分光器を高輝度シンクロトロン放射光とともに用いると、今までほとんど分析が不可能と諦められていたような超微量の物質をも、研究の対象とすることができる。微量物質を対象とする化学状態分析や、時分割のスペクトル変化の計測は、科学のメスを全く未知の世界に入れることに貢献できる。また、もっと応用的な観点でも、半導体ウエハの表面汚染物質の分析評価はもちろん、河川・湖沼・海の水、土壌、エアロゾル等の環境物質や宇宙・航空機事故等や犯罪現場の遺留品等の分析など、多方面に貢献することが期待される。

謝辞

本研究は、筆者の所属する科学技術庁金属材料研究所及び独立行政法人物質・材料研究機構の全面的な支援のもとで行われました。江場宏美研究員(当時)をはじめとする当研究室所属メンバーの皆様のご協力に深く感謝致します。また、本研究はSPring-8のビームライン立ち上げ期に行われたものであり、BL40XU 担当者の八木直人博士、井上勝晶博士をはじめとする SPring-8 の関係者の皆様にお世話になりました。また、筆者の全反射蛍光X線分光法に関する知識と技術の多くは、飯田厚夫先生(高エネルギー加速器研究機構教授)のご指導によるものであります。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S.Kurunczi, K.Sakurai, Specimen Preparation from Natural Water for TXRF Analysis Using Johansson Wavelength-Dispersive Spectrometer, *X-Ray Spectrometry*, 34, 56-58 (2005).
- [2] 桜井健次, ローランド円半径100ミリの超小型ヨハンソン型蛍光X線分光器の開発, X線分析の進歩 35, 201-208 (2004).
- [3] Sandor Kurunczi, 庄司雅彦, 桜井健次, 波長分散型全反射蛍光X線分析法による環境水中微量元素分析のための試料調整法の検討, X線分析の進歩 35, 181-192 (2004).
- [4] K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue and N.Yagi, Wavelength-Dispersive Total-Reflection X-Ray Fluorescence with an Efficient Johansson Spectrometer and an Undulator X-Ray Source: Detection of 10-16 g-Level Trace Metals, *Anal. Chem.* 74 (17), 4532-4535 (2002).
- [5] K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi, Downsizing of Johansson Spectrometer for X-Ray Fluorescence Trace Analysis with Brilliant Undulator Source, *Nucl. Instrum. & Methods A* 467-468 (2), 1549-1552 (2001).
- [6] H.Eba, C.Numako, J.Iihara, K.Sakurai, Trace Chemical Characterization Using Monochromatic X-Ray Undulator Radiation, *Anal. Chem.* 72 (11), 2613-2617 (2000).
- [7] K.Sakurai and H.Eba, X-Ray Fluorescence Analysis with a Johansson-Type Spectrometer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (Suppl. 1), 650-653 (1999).
- [8] K.Sakurai, A.Iida and H.Shintani, Trace Chemical Characterization of Liquid Drop by Fluorescence Detection of Absorption Edge Shifts Using Total Reflection Support, *J. Phys. IV (France)* 7 (C2), 713-714 (1997).



桜井 健次

Kenji Sakurai

独立行政法人物質・材料研究機構
グループリーダー