

# 全反射蛍光X線分析法による超微量金属検出への挑戦

文部科学省 金属材料技術研究所  
(旧 科学技術庁) 桜井 健次

## Abstract

Trace elements often play significant roles in biological and environmental systems as well as in industrial applications. Total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) is an extremely promising tool for ultra trace analysis. Although a brilliant synchrotron source can in principle contribute to upgrade the detection power, an energy-dispersive spectrometer based on a Si(Li) detector, which has been employed in most TXRF experiments so far, restricts the performance. The present report describes our successful experiments at BL40XU using a wavelength-dispersive spectrometer with downsized Johansson-type focusing optics. Because of the c.a. 20 times better energy resolution, the signal to background ratio has been fairly enhanced. The record of the detection limit has been improved down to 1.9 fg, which is almost 10 times better than the world best record reported in 1997.

## 1. はじめに

きわめて微量な物質であっても、それが環境や生態系に有害である場合や、反対にとっても重要な役割を果たしている場合があります。これは、工業材料に関してもあてはまることで、意図しなくても含まれてしまう微量の不純物、もしくは積極的に導入した微量の添加物、いずれも材料の性質や機能を大きく左右する例も多く知られています。

このような微量物質の濃度は、多くの場合、ppb (10億分の1) から ppt (1兆分の1) またはそれ以下とたいへん希薄なレベルです。また測定に用いることのできる試料の総量が少なく限られている場合は、その微量物質の絶対量はピコグラム (1兆分の1グラム)、フェムトグラム (1000兆分の1グラム)、更にはアトグラム (100京分の1グラム) と、非常に少なくなり、検出すること自体も技術的にたいへん困難になります。しかし、もし、これを可能とすることができれば、これまで謎にまつまっていた微量物質の役割を解明する道を開くことができると考えられます。金属材料技術研究所では、放射光を用いて、小さな液滴 (0.1マイクロリットル、直径約0.5ミリ) 中に超微量成分として含まれる金属の検出と化学種の識別を可能とする新技術の開発に取り組んでいます。このレポートでは、ごく最近、BL40XUでの実験により、これまでの世界最良の検出限界の記録を更新することに成功したことを報告します。

## 2. 全反射蛍光X線分析法とは

本研究で採用している技術は、放射光を試料に対し表面すれすれの浅い角度で入射させて全反射を起こさせ、その際に放射される蛍光X線を利用する全反射蛍光X線分析法と呼ばれる方法<sup>[1,2]</sup>です (Fig.1)。1971年に日本人の研究者 (九州大学、米田・堀内) により初めて考案され<sup>[3]</sup>、大変に高感度なことから、現在では環境分析や半導体ウエハの

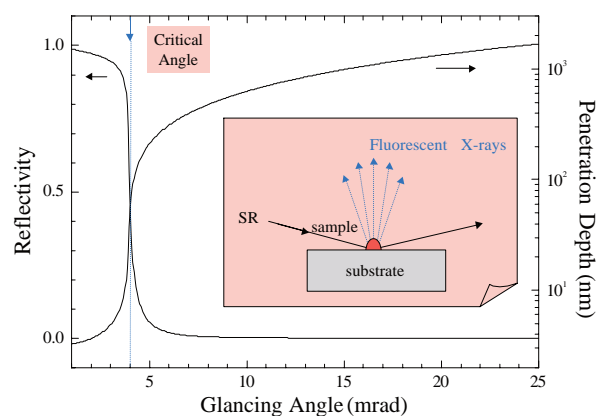


Fig.1 Principle of total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) technique (reflectivity and penetration depth for Si substrate, 8keV x-rays).

At grazing incidence, the penetration of X-rays becomes very small due to external total reflection, resulting in significant reduction of scattering background from the substrate. Such enhancement of the signal to background ratio contributes to make X-ray fluorescence extremely sensitive probe for ultra trace elements.

表面汚染評価等広い分野で活用されています。観測される蛍光X線の波長を分析することにより元素の種類を、強度からその量を非破壊的に知ることができます。通常のX線発生装置によっておよそ10ピコグラム前後の検出限界が得られていますが、放射光を用いることにより更に微量物質の検出能力を高めようという研究は重要で<sup>[4,5]</sup>、特に最近では欧米諸国で熱心に行われてきています<sup>[6,7]</sup>。高輝度な光源を利用すると、微弱な蛍光X線強度を観測可能なレベルにまで大きくできる利点がありますが、このときバックグラウンドも同じように強くなりますから、単に良い光源を用いるだけでは、微量物質を検出することは必ずしも容易ではありません。これまでのところ、報告されている最良の検出限界は、ハンブルグの放射光施設での13フェムトグラム（ニッケル）にとどまり<sup>[7,8]</sup>、これ以上の進歩がなかなか達成されない状況にありました。SPring-8でも、運転開始当初よりBL39斜入射X線分析装置<sup>[9]</sup>を用いた試みがなされていますが、上述のバックグラウンドの問題や寄生的にスペクトルに混入するX線の問題<sup>[10]</sup>も大きく、決して道のりは平坦ではありませんでした。直線偏光性を利用して散乱X線バックグラウンドを減らし、オールプラスチックの試料チャンパーを用い、またダストフリーの試料搬送機構を開発して、やっとのことでほぼ同水準（10フェムトグラム、セレン）のデータを得たくらいで<sup>[11]</sup>、記録更新はなかなか進みませんでした。

### 3. 検出限界について

ここで検出限界というしばしば出てくる用語の意味を振り返っておきたいと思います。Fig.2に示すとおり、検出限界とは、得られたスペクトルのバックグラウンドに埋もれないぎりぎりの信号強度を与える換算濃度値のことで、通常、バックグラウンドの統計変動（カウント数の平方根）の3倍で定義します<sup>[11]</sup>。この関係式を考察すると、微量分析では単に感度（濃度に対して信号強度をプロットした検量線の傾き）だけでなく、バックグラウンドの寄与を考慮することがたいへん重要であること、従って、例えば、一口に蛍光X線分析法の検出限界と言っても、バックグラウンドの効き方を左右する試料のタイプ（バルクか薄膜か、あるいはマトリックスや共存元素の影響はどうか）や測定方法（通常配置か全反射配置か、どんな分光・検出システムを使用するか）により、その数値は大きく違ってくることに気

づきます。すなわち、検出限界を良くするためには、信号強度を強くするだけでなくバックグラウンドを下げることで、信号とバックグラウンドの比そのものを変えることが重要です。

他方、検出限界の表現にも、相対値（濃度）と絶対量の両方の表現があることには注意が必要です。普通の量の固体や溶液試料にきわめて低濃度に含まれる金属を対象とする分析と、試料量そのものが非常に少なく（あるいは分析しようとする面積が非常に小さく）なる場合の分析は、どちらも微量分析には違いありませんが、要求される技術の内容にはかなり差があります。絶対検出限界は、測定に必要な試料量を相対検出限界にかけあわせた量です。放射光に限らず、いわゆるビームを用いる技術は、そうでない技術に比べ、測定に必要な試料量は少なくすみやすから、仮に相対検出限界が同じ程度であったとしても、絶対検出限界は有利になります。

本研究では、少ない試料のなかのきわめて低濃度の金属の検出が目標ですから、2重の意味で微量の分析をめざしていることになります。このような測定を可能にするためには、非常に高輝度な光源と信号対バックグラウンド比の優れた測定技術の両方が必要です。

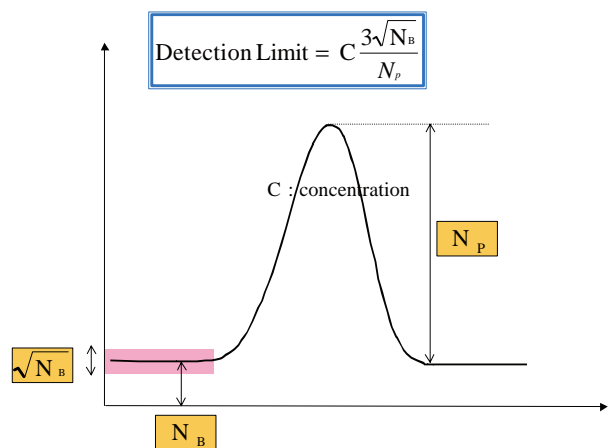


Fig.2 Concept of the detection limit.

$N_P$ : signal intensity (counts),  $N_B$ : background intensity (counts). Note that the brilliant X-ray source can improve the detection limit by the square root, because both signal and background are proportional to the incident photons from the source. Furthermore, in case the detector is saturated due to unnecessary strong scattering or other fluorescent X-rays, one cannot make full use of the brilliance. This is the reason why the experimentalists should consider the alternative spectrometer to enhance the signal to background ratio for X-ray fluorescence trace analysis.

#### 4. 高輝度光源の実力を引き出す新しい分光・検出技術の導入

通常、全反射条件下での蛍光X線の検出には、X線のエネルギーを電気的な信号処理で識別するSi(Li)検出器が用いられてきています。この検出器は、試料に接近して配置することも可能であることから検出効率が高い利点がある反面、エネルギー分解能は130~200eV程度しかないため、測定対象が超微量物質になると、信号が散乱X線バックグラウンドの低エネルギー側の裾に埋もれ、検出は容易ではありません。また、検出器の扱える計数率には限りがあるため、不要な散乱X線や主成分の蛍光X線により容易に飽和し、肝心の微量元素の信号は検出できないというような問題も起きてきます。このため、筆者は、高輝度光源を蛍光X線分析に真に有効に活用するためには、Si(Li)検出器に代わる新しいエネルギー分解能が高く信号対バックグラウンド比に優れた分光・検出システムが必要であることを繰り返し主張してきました<sup>[13]</sup>。

本研究では、Si(Li)検出器に代えて、湾曲結晶分光器の技術を導入することに取り組みました<sup>[14]</sup>。Fig.3に両者の比較をまとめました<sup>[15]</sup>。結晶分光器による蛍光X線分光は、むしろ放射光を使わない通常のX線分析で、ごく当たり前で使用されている技術です。その最大の問題は、微量分析に使用するには検出効率が悪すぎることでした。筆者らは、分光器のエネルギー分解能と検出効率の関係を考察した

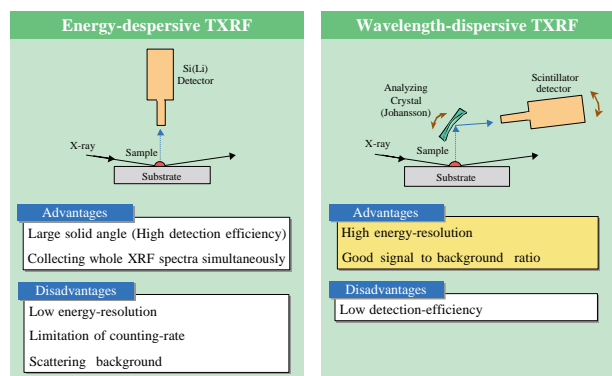


Fig.3 Comparison between conventional energy-dispersive and the present wavelength-dispersive TXRF.

The main idea of the present research is the employment of the Johansson-type spectrometer instead of a Si(Li) detector in TXRF experiments. The expected problem is low efficiency for ultra trace element analysis, but the present downsized spectrometer can solve it.

結果、Fig.4に示すように、ダウンサイジング(小型化)すなわち湾曲結晶のローランド円半径を100~120ミリ程度まで小さくすることが、エネルギー分解能をあまり損なわずに検出効率を大きく向上させるのに有効であることを見出しました<sup>[16,17]</sup>。こうして開発された金属材料技術研究所オリジナルのコンパクトな分光器により、全反射蛍光X線分析法の検出能力を実際に著しく高めることに成功しました<sup>[18]</sup>。

#### 5. 検出限界の記録更新へ

実験はBL40XUで行いました。Fig.5にレイアウトを示します。準単色アンジュレタ放射光をKBミラーにより集光して用いていますが(1次光ピークエネルギー10keV)、このときバックグラウンドを下げるために高次光除去を効果的に行うことが重要です。この目的のために2000年後期以後ミラー材質の変更が行われ<sup>[19]</sup>、1枚目のミラーにはシリコン、2枚目はロジウムを使用しています。使用したビームサイズは0.03mm角です。X線は減圧チャンバー内に置かれた試料に浅い角度で入射して全反射を起こします。この時に試料から発生する蛍光X線をGe(220)ヨハンソン型結晶で分光します。検出器には、金属材料技術研究所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<sup>[20]</sup>を使用しています。超微量分析を行うために、諸外国ではクリーンルームの実験ハッチや超高真空の測定装

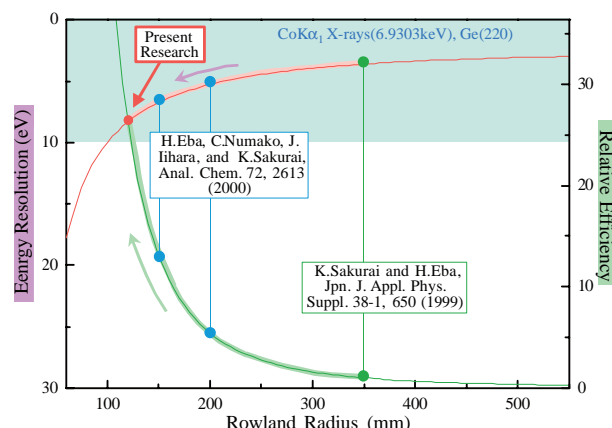


Fig.4 Downsizing effects in Johansson-type X-ray fluorescence spectrometer.

Energy resolution (solid line) and relative detection efficiency (dashed-line) calculated as a function of Rowland radius for a Ge(220) crystal and cobalt  $K\alpha_1$  X-rays (6930.32 eV). The efficiency for  $R=350$  mm is set as 1. The details can be found elsewhere<sup>[17]</sup>.

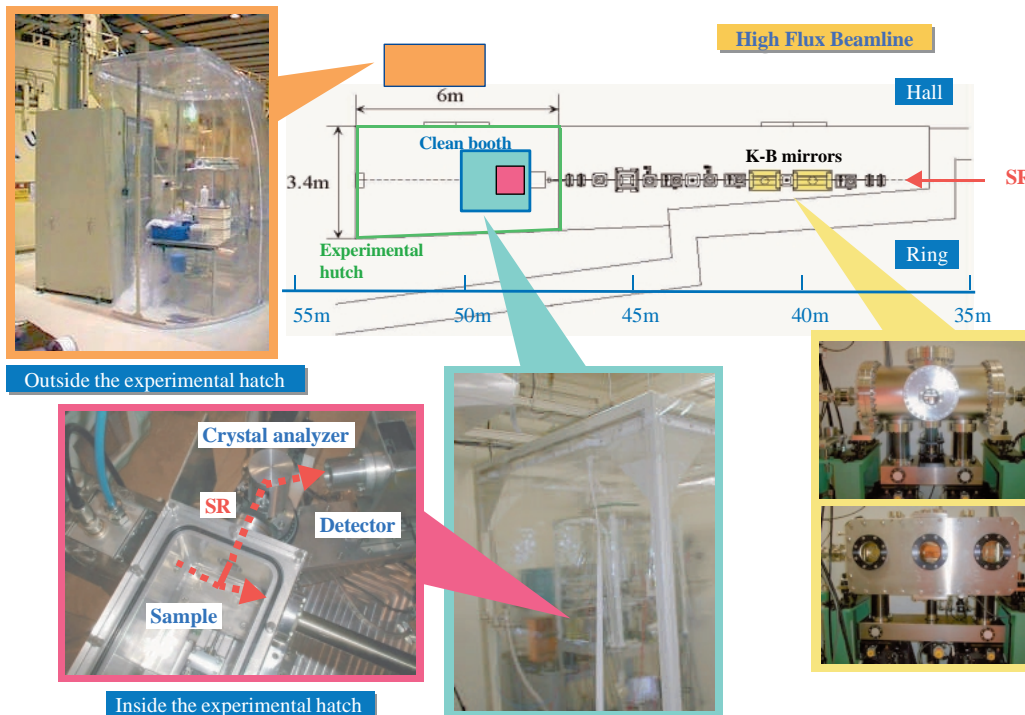


Fig.5 Experiments at BL40XU

置・ビームラインを整備していますが、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はいる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式ずつ設置しました。このほか、クリーンな試料準備、搬送を行うための工夫を多数導入し、実験環境の大気浮遊物等からの汚染を極限までおさえるようにしました。

Fig.6に、蛍光X線スペクトルの測定例を示しま

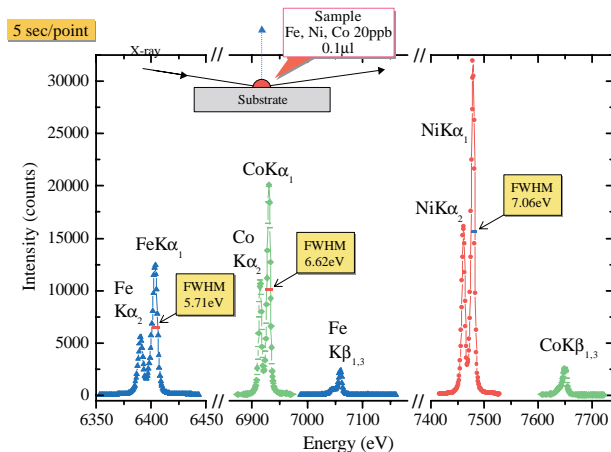


Fig.6 WD-TXRF spectra for trace elements (Ni, Co and Fe, 20 ppb each) in a micro drop (0.1 micro liter). Experimental details are written in the main text.

す。試料は、鉄、コバルト、ニッケルをそれぞれ20ppb含む水溶液1滴(0.1マイクロリットル)です。これをシリコンウエハ上に滴下・乾燥させた後、測定を行いました。横軸はX線のエネルギー(波長)、縦軸は強度を示しています。測定は1点あたり5秒のスキャンで、1元素のデータは10~15分ほどで取れます。得られたスペクトルのエネルギー分解能は約6~7eVであり、Si(Li)検出器よりも約20倍以上優れていますから、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ます。例えば、コバルトのK線は隣接する元素である鉄のK線と普通であれば重なり、鉄の含有量が多いときはコバルトの検出は困難になりますが、この測定では完全に分離して検出しています。さらに、単に微量元素を検出するだけでなく、K線の近傍に現れるスペクトル変化に注目すると、化学種の識別に有用な情報をも抽出することができます。筆者らは、以前、吸収端近傍における選択励起条件を利用することにより微小液滴中の微量化学種の識別ができることを示しましたが〔21〕、このK線スペクトルを利用する方法は、準単色X線によっても行える利点があります。

スペクトルを検討した結果、検出限界は、ニッケルについて、1.9フェムトグラム、コバルトについて2.8フェムトグラム、鉄では3.7フェムトグラムで、

原子数では $2 \sim 4 \times 10^7$ 個(表面)になります。更に、液滴濃度では、滴下量が0.1マイクロリットルに限定される場合でも20~40pptに到達しており、1~50マイクロリットルのサンプルの使用が可能な多くの応用分野では、ppt以下のレベルの超希薄な試料の分析が実現することになります。これらの数値は、これまでに報告されている世界最良の検出限界の記録よりも約1桁良く、この技術が実際に多用されている通常の実験室系の全反射蛍光X線法と比較すると、3.5~4桁優れています。X線を使用しない他の高感度な化学分析法と比較しても、相対濃度、絶対量ともにこれくらい検出能力の優れた方法は見当たりません。

もうあと少しで検出限界が1フェムトグラムを切るというところまでに迫る蛍光X線スペクトル測定を、従来よりもはるかに良いエネルギー分解能で達成できたことは画期的です。2000年9月にウィーンで開かれた国際会議で研究報告を行ったときの会場の興奮と熱気を筆者は忘れられません。

## 6. おわりに

SPring-8の高輝度放射光を用いた新しい微量物質の検出技術を用いることにより、ナノテクノロジーやライフサイエンスなど、先端科学技術の飛躍的な進歩が期待されます。シリコンウエハ表面の超微量物質の汚染を分析・管理する技術は、次期超高集積回路の開発に欠かせません<sup>[22]</sup>。シリコンだけでなく、もとより材料研究においてはどんな材料でも微量物質の役割評価は重要であります。また、大気・土壌・水の環境汚染レベルの評価や環境ホルモンの問題、宇宙塵等、地球外からの物質に含まれる超微量物質についての研究、生体の特定の部位に存在する超微量物質の濃度変化と代謝・疾病等の関連についての研究、宇宙・航空機事故等や犯罪現場の遺留品や芸術文化遺産の分析等、測定試料の量が限られる貴重試料の分析など様々な分野への応用も期待されています。金属材料技術研究所では、この蛍光X線検出技術を活用した、超微量物質科学と呼ぶべき新しい研究分野の開拓を提唱しています。このような研究に興味を持たれ、ぜひ参加してみたいと思われた皆様は、筆者までご一報ください。特に、若い皆様のこの活動への参加を歓迎致します。最新の研究成果やプランは、インターネットのWWWページ(<http://inaba.nrim.go.jp/xray/>)でも公開していますので、参照して頂けると幸いです。

本研究は、江場宏美(金材研) 井上勝晶(JASRI)、八木直人(JASRI)の各氏との共同研究によるものであります。実験の成否はビームラインの使いやすさに大きく関係します。BL40XUは新しいビームラインながらも、担当者の尽力により既に最良のビームラインの1つになっていることに感謝致します。BL39XUにおける初期の研究の段階では、沼子千弥(徳島大)、鈴木基寛(JASRI)、後藤俊治(JASRI)の各氏にご協力を頂いた他、早川慎二郎(広島大)、中井泉(東京理科大)の両先生をはじめとする分析サブグループの皆様にもお世話になりました。また放射光による全反射蛍光X線分析法に関する筆者の知識と技術の基礎は、この分野の先駆者である飯田厚夫先生(KEK PF)のご指導によるところが大きいことを付記したいと思います。ここに深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] R. Klockenkämper : "Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis", John Wiley & Sons, New York (1997)
- [2] “進歩総説 全反射蛍光X線分析”, 桜井健次, Krassimir Stoev : ぶんせき No. 7 (1997) 575.
- [3] Y. Yoneda and T. Horiuchi : Rev. Sci. Instrum. **42** (1971) 1069.
- [4] A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai and Y. Gohshi : Anal. Chem. **58** (1986) 394.
- [5] K. Y. Liu, S. Kojima, Y. Kudo, S. Kawado and A. Iida : Adv. in X-Ray Chem. Anal, Japan, **26s** (1995) 107.
- [6] P. Pianetta, N. Takaura, S. Brennan, W. Tompkins, S. S. Laderman, A. Fischercolbrie, A. Shimazaki, K. Miyazaki, M. Madden, D. C. Wherry and J. B. Kortright, Rev. Sci. Instrum. **66**, (1995) 1293.
- [7] P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kresamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knöchel and M. Radtke, Spectrochim. Acta, **B52** (1997) 901.
- [8] SRI-2000およびサテライト会議でのP. Pianettaの講演によると、スタンフォードでも、最近、シリコン表面汚染に関して $7.6 \times 10^7$  atom/cm<sup>2</sup>の検出限界(均一汚染モデル)に到達し、換算値で10フェムトグラムを下回る結果を得た模様である。

- [ 9 ] K. Sakurai, H. Eba, and S. Goto : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **38-1** ( 1999 )332.
- [ 10 ] 合志陽一、飯田厚夫 : 応用物理**55**( 1986 )389.
- [ 11 ] 桜井健次、沼子千弥、江場宏美 : 第13回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2000.1、予稿集 p.54.
- [ 12 ] V.Gilfrich and L.S.Birks : Anal. Chem. **56** ( 1984 )77.
- [ 13 ] 桜井健次 : ビームライン高度化提案( BL39XU )、「大型放射光施設の利用研究に関する調査報告書」( (財)高輝度光科学研究センター 1999. 3 )
- [ 14 ] K. Sakurai and H.Eba : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **38-1** ( 1999 )650.
- [ 15 ] P. Pianettaによれば、スタンフォードでは平板結晶分光器による波長分散型の全反射蛍光 X 線分析法の実験を以前に行ったが、Si ( Li ) 検出器の結果に較べあまりに悪すぎるということがわかったため、研究を中断したとのことである ( 私信 )。日本では、富士通の淡路らが、SPring-8 BL16XUで平板結晶分光器による波長分散型の全反射蛍光 X 線分析法の実験を試みている ( 第13回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2000. 1、予稿集p. 255 )
- [ 16 ] H. Eba, C. Numako, J. Iihara and K. Sakurai : Anal. Chem. **72** ( 2000 )2613.
- [ 17 ] K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue and N. Yagi : SRI-2000国際会議proceedings ( in press )
- [ 18 ] K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue and N. Yagi : TXRF-2000国際会議 ( 2000. 9 )
- [ 19 ] 井上勝晶 : 私信
- [ 20 ] M. Harada, K. Sakurai, H. Eba and S. Kishimoto : Photon Factory Activity Report #16 Part B ( 1998 )292.
- [ 21 ] K. Sakurai, A. Iida and H. Shintani : J. Phys. IV ( France ) **7**, ( 1997 )C2-713.
- [ 22 ] Y.Gohshi : ISO/TC201 WG Report.

桜井 健次 SAKURAI Kenji

文部科学省 ( 旧科学技術庁 ) 金属材料技術研究所  
精密励起場ステーション

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL : 0298-59-2821 FAX : 0298-59-2801

e-mail : sakurai@yuhgiri.nrim.go.jp