

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-8

放射光マイクロXAFS法による局所状態分析

Characterization of Small Area with Micro XAFS Method Using Synchrotron Radiation

早川慎二郎 広島大学 大学院工学研究科 助教授
Shinjiro Hayakawa

1 はじめに

SPring-8に代表される第3世代の放射光施設では高輝度光源としての特徴を生かして様々なタイプのX線顕微鏡が開発されている。試料の動的な観察が可能な結像型顕微鏡については高空間分解能化とあわせて位相差を利用した高コントラスト化などが取り組まれている。一方、走査型顕微鏡については様々な分析手法と組み合わせることが可能であり、放射光の特徴を生かした顕微分析が実現しつつある。本稿では放射光走査型X線顕微鏡の歴史的な経緯や実際の装置を取り上げ、局所状態分析法としてのマイクロXAFS (x-ray absorption fine structure) 法の位置づけと特徴を紹介したい。

2 放射光走査型顕微鏡の歴史

放射光を用いる走査型X線顕微鏡はHorowitzらによって1972年に既に報告されている¹⁾。彼等は透過X線と同時に試料からの蛍光X線測定にも取り組んでおり、分析顕微鏡を意識した装置であった。しかしながらX線に対する集光光学素子の作成が当時は困難であり、荷電粒子を用いる顕微鏡に対して空間分解能の点で劣っていた。さらに、白色の軟X線を励起に用いる元素分析であり、検出限界の点でも測定対象となる元素範囲の点でも魅力的ではなかった。その後、単色化したX線を励起に用い、目的元素の吸収端直上のエネルギーで励起を行うことにより極めてS/Bの高い蛍光X線測定が実現することが明らかとなり、微量な元素まで検出できることがSparksにより示された²⁾。Sparksは放射光走査型顕微鏡による極微量元素分析についても試算を行い、同程度の検出限界を実現するために試料に与える熱的なダメージが電子線やイオンビームと比べて3桁から5桁も低い事を報告した²⁾。その後、様々なグループにより放射光走査型X線顕微鏡が開

発され、蛍光X線分析による微小領域においてサブppmレベルの検出限界が実現している³⁾。また、試料雰囲気に対する制約の少なさや熱的なダメージの少なさを生かして生体試料や環境試料などへの応用が進められた^{3,4)}。

一方、電子顕微鏡は汎用の装置として広く普及しており、発光X線測定においても波長分散型分光器の利用によりある程度のS/Bで測定を行うことができる。従って、放射光を利用する測定には単なる局所での微量元素分析以上の付加価値が求められた。筆者らはXAFS法による目的元素の局所構造解析、特に蛍光X線収量法を用いる微量元素の局所構造解析が重要と考え、放射光のエネルギー可変性を生かしたマイクロXAFS測定を初めて報告した⁵⁾。電子顕微鏡を用いて電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy, EELS) を行う場合にも energy-loss near-edge structure (ELNES) と呼ばれるXAFSと同様なスペクトル構造を得ることができる⁶⁾。また、蛍光X線スペクトルを高いエネルギー分解能で観測すると x-ray emission fine structure (EXEFS) と呼ばれるXAFSと類似した構造が観測される⁷⁾。従って走査型電子顕微鏡を用いてEELSやEXEFSの測定を行うことにより微小領域での局所構造情報を得ることができ、放射光走査型顕微鏡を用い場合には微量元素まで測定対象となることや熱的なダメージがきわめて少ない点で有利である。

以下には放射光を用いる顕微分析装置の原理を紹介し、蛍光X線収量法によるマイクロXAFS測定の特徴を紹介する。

3 放射光走査型X線顕微鏡の構成

3.1 エネルギー可変なX線マイクロビームの生成

X線のマイクロビーム化については様々な手法が提案されてきたが、詳細については参考文献^{8,9)}に譲り、ここでは代表的なものとしてフレネルゾーンプレートと非球面全反射ミ

ラーを取り上げる (図1)。

ゾーンプレートはX線に対して透過、不透過なリング状の部分が交互にくり返す構造をしており、 n 番目のリングの半径が次式の関係を満たす場合にX線域でのレンズのような働きをする。ここで λ はX線の波長、 f は焦点距離である。

$$r_n^2 = n\lambda f \dots\dots\dots (1)$$

通常の屈折レンズとの違いは様々な次数を持ったビームが発生する点であり、OSA (Order sorting aperture) と呼ばれるピンホールを用いて必要な次数のビームだけを使用する。理想的なゾーンプレートで得られるビームサイズは回折限界により支配され、最外輪帯の幅がその指標となる。ゾーンプレートを用いるX線顕微鏡では既に軟X線領域で20 nmの空間分解能が報告されており、近年では硬X線領域でもサブミクロンの空間分解能が実現されるようになってきた。軸対称な光学系であり、光軸調整は比較的容易である。しかしながら集光条件が波長に依存するため、X線のエネルギーを変化させるためには試料とゾーンプレート間の距離を変化させることが必要となる。

一方全反射ミラーを用いる光学系は全反射のカットオフエネルギー以下の広いエネルギー域で利用することができる。全反射条件を実現するためには1度程度またはそれ以下の小さな視斜角が必要となるため、非球面形状のミラーが必要となる。点を点に結像するには楕円形状をしたミラーが必要であり、光軸方向について軸対象な形状を持つ回転楕円面ミラーを用いれば1枚のミラーで縦横の集光を同時に行うことができる。一方、2枚の楕円筒面ミラーを用いて水平方向、垂直方向それぞれに集光を行うのがKB (Kirkpatrick&Baez) ミラーである。

近年まではエネルギー可変性の点では全反射ミラーが優れているが、空間分解能 (ビームサイズ) についてはゾーンプ

レートが勝っていると認識されてきた。これは、全反射ミラーでは表面形状に対する要求が非常に厳しく、ビームサイズが回折限界ではなく、理想的な形状からのずれにより支配されていたからである。超精密加工の分野における進歩は早く、現在では非球面全反射ミラーを用いて回折限界レベルのビームサイズが得られるようになってきている¹⁰⁾。

3.2 走査型X線顕微鏡の概要

硬X線でマイクロXAFS測定が可能なシステムとして、筆者らが開発を行い、SPRING-8 BL37XUに設置されたシステムを紹介する¹¹⁾。BL37XUはSPRING-8標準型と呼ばれる真空封止型アンジュレーターを光源としており、高輝度な準単色光は水冷の回転傾斜型シリコン2結晶モノクロメーターを用いて単色化される。実験ハッチの直前には水平振りの平板ミラー (RhまたはPtのコート面を選択可能) 2枚が設置されており、アンジュレーターからの高次光を除去する事ができる。マイクロビームを実現するために光源から約50 mの実験ハッチ内にKBミラーを設置した¹²⁾。ミラー母材には溶融石英を用い、18 keV程度までのエネルギー域で利用するために表面にRhがコートされている。中心部での視射角は4 mradであり、実効的なミラー開口は160 μm 角である。実験ハッチに導かれる全放射に対する利用率は10%以下であるが、これまでに2 μm ~ 4 μm 径程度のビームサイズに 3×10^{10} 個/s (10 keV) 以上のビーム強度を実現している。ミラーの性能としては1 μm 径程度のビームサイズが期待できるが、X線のエネルギーを変化させた際のモノクロメーターでのビーム変位や振動なども影響していることが明らかになっている。KBミラーで実現したX線マイクロビームと試料走査系を組み合わせる事で走査型X線顕微鏡システムを構築した。図2にはBL37XU実験ハッチ内部の写真を示す。実験ハッチ内の走査型X線顕微鏡までのパスには真空パイプが設置され、チャンパー直前のXYスリットを用いてビームサイズを150 μm 角または適当な大きさに整形する。

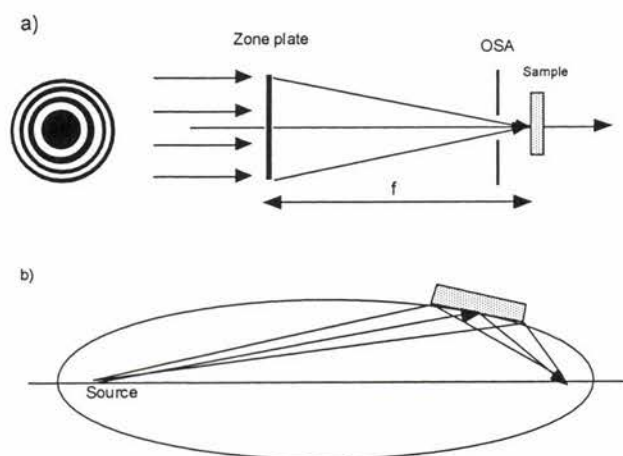


図1 X線に対する集光光学素子

a) フレネルゾーンプレート、b) 非球面 (楕円面) 全反射ミラー

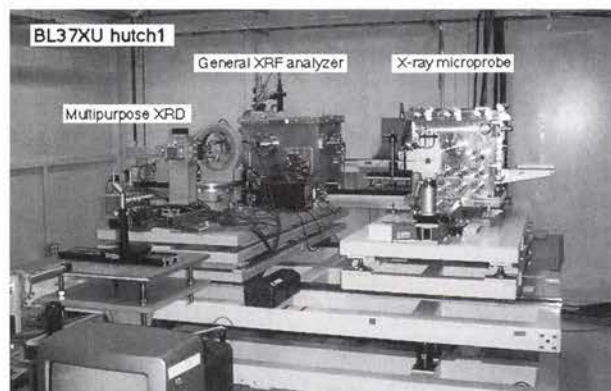


図2 SPRING-8 BL37XU実験ハッチ1

図3にはチャンバー内部の写真を示す。試料は多軸自動ステージ上の試料ホルダーに取り付けられている。イメージングのために必要なXYステージに加えて、試料取り出し角を変化させるための回転ステージ (θ 軸)、試料表面を回転中心と揃えるための並進ステージ (Z2 軸)、回転中心を検出方向と一致させるための並進ステージ (Z1 軸) などを有している。蛍光X線の検出にはSi (Li) やSDD (silicon drift detector) などの半導体検出器が主に利用される。放射光は軌道面内に電場成分を持つ直線偏光であり、軌道面内でビームと垂直な方向から検出することにより散乱X線によるバックグラウンドを極めて少なくすることができる。さらに、検出器に取り付けられたコリメーターによりビーム照射部周辺からの信号のみを検出している。これらの装置を真空チャンバー内に設置することでMg程度までの軽元素について蛍光X線測定が可能となった。試料を測定する際には分析したい位置へビームを素早く照射する事が重要であるが、オフラインでの試料観察用の光学顕微鏡とX線顕微鏡の試料走査ステージを連動させることにより目的とする部位に高精度でビーム照射を行うことができる。

4 走査型X線顕微鏡による 蛍光X線・XAFS測定

4.1 蛍光X線微量元素分析

薄膜の標準試料から得られる蛍光X線スペクトルの例を図4に示す。試料はポリイミド(カプトン)膜(10 μm 厚)上にNi(面積密度、4.72 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、Fe(面積密度、5.50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、Cr(面積密度、4.96 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を積層したものである。膜厚は十分に薄く、試料内部での入射X線、蛍光X線に対する吸収効果を無視することができる。したがって1つの標準試料

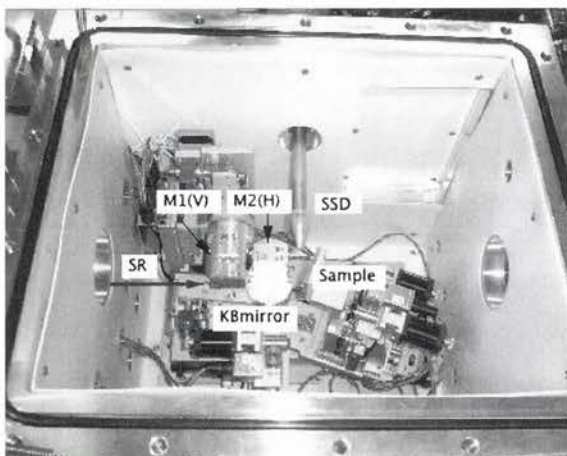


図3 走査型X線顕微鏡チャンバー内部の写真
ビームは左側から導かれ、KBミラーにより縦横それぞれマイクロビーム化される。

により3元素に対する感度係数を同時に取得できる。入射ビーム強度で蛍光X線強度を規格化したのちに、それぞれの元素についての面積密度で除算した値を感度係数とした。なお、単色X線による励起効率や空気、窓材等による蛍光X線の吸収は原子番号に対して単調な変化をするため、3元素についての実測された感度係数に対してフィッティングを行い、MgからZnまでの感度曲線を求めた(図5)。試料からの信号強度(規格化後)を感度係数で除算することにより対象元素の面積密度を求めることができる。ビーム照射領域について試料の面積密度が既知の場合には目的元素の濃度を算出することができる。

検出限界はバックグラウンド信号に支配されるが、試料保持に薄い有機膜を利用することでバックグラウンドを低くすることができる。ポリプロピレン膜(6 μm 厚)上にCuを1.07 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (約1.2 nm)蒸着した試料についてバックグラウンドの3 σ に相当する信号として検出限界を求めたところ、絶対量がわずかに50agであり、 5×10^5 個のCu原子が検出できることが明らかになった。

4.2 マイクロXAFS測定

クロム(Cr)と酸化クロム(Cr_2O_3)を同じ面積密度でガラ

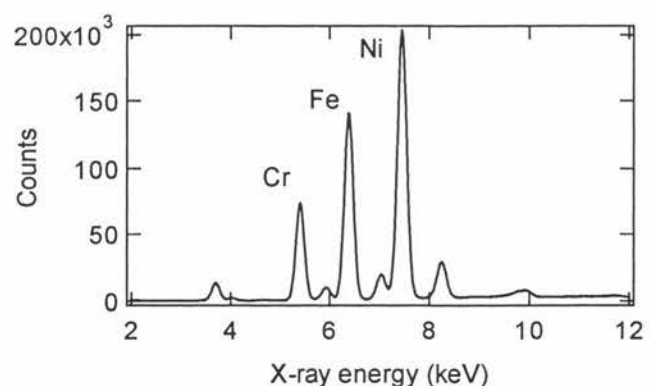


図4 薄膜標準試料についての蛍光X線スペクトル例(励起X線エネルギー10keV)

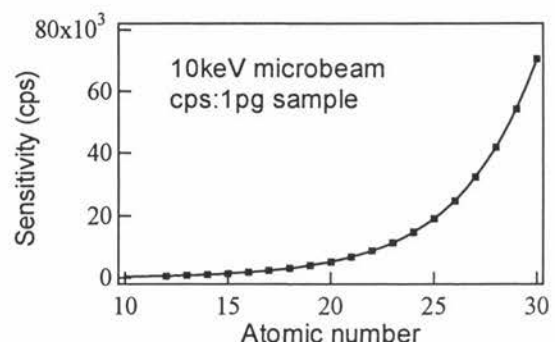


図5 薄膜標準試料により求められた感度曲線

ス基板上に蒸着したテストパタンについてCrK α 蛍光X線信号でイメージングを行った結果を図6a), b) に示す。2つの励起エネルギー (E1, E2) で画像のコントラストが大きく異なっているが、E1で得られた画像中の白い (信号強度が強い) 領域がCrに対応している。Cr, Cr₂O₃について得られたマイクロXANES (x-ray absorption near edge structure) スペクトルを図7に示す。試料中での吸収効果が無視できる条件ではK α 蛍光X線強度 (収量) はK殻イオン化の吸収係数に比例するため、入射X線のエネルギーを変化させながら蛍光X線強度を測定することで吸収スペクトルを得ることができる。E1では金属と酸化物で励起効率が大きく異なっており、金属のCrが選択的に励起される。一方、E2ではスペクトルの差はわずかであり、存在状態によらずにほぼ同じ信号を得ることができる。このように吸収端近傍

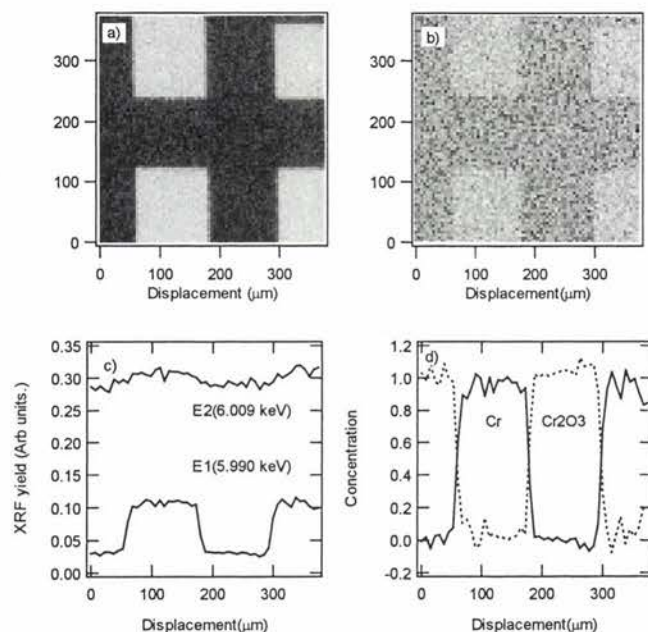


図6 Cr, Cr₂O₃ パタンについての蛍光X線イメージング
a) E1 (5.990 keV) での画像、b) E2 (6.009 keV) での画像、
c) E1, E2で得られた画像の断面図、d) 計算により求められた
化学状態別の分布像 (断面図)

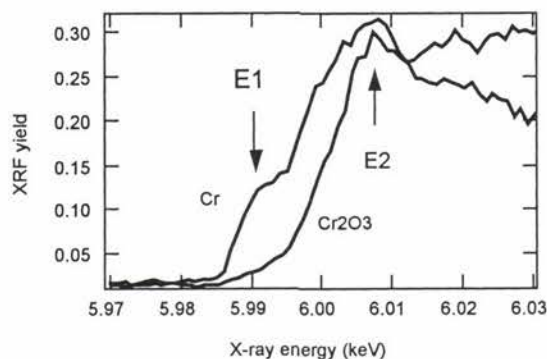


図7 Cr, Cr₂O₃ について得られたマイクロXANES スペクトル

でのXANES スペクトルの差を利用することで特定の化学状態のみを選択的に励起することができる¹³⁾。図7のスペクトルからE1, E2でのCr, Cr₂O₃に対する感度係数が得られており、計算により2つの化学状態を分離した画像を得ることができる。図6 c) には元の画像の断面図を、d) には計算により分離されたプロファイルを示す。本手法は混合物についてももちろん適用可能であり、適切な標準スペクトルさえあれば3成分以上の系にも適用可能である。

5 高圧合成ダイヤモンド中の不純物解析への応用

ここまでマイクロXAFS法の原理や性能を紹介してきたが、微量元素の局所構造解析例として合成ダイヤモンド単結晶中に固溶した微量不純物元素分析への応用を取り上げる。大型のダイヤモンド単結晶はグラファイトが安定相となる高温高压の条件 (高压法) で育成される。合成時に利用されるFe, Co, Niなどの金属溶媒の中でCoやNiが主に $\{111\}$ 成長セクターに選択的に固溶される現象が放射光走査型X線顕微鏡を用いて明らかになった¹⁴⁾。図8にはFe₅₅Ni₂₉Co₁₆の組成を持った溶媒を使用した場合に得られたダイヤモンドの結晶を $\{110\}$ 面に平行な278 μm厚のウエファーにしたものについて、NiK α 線と透過X線でイメージングを行った結果である。透過X線像から試料の外形がわかるが、図中で右下に種子結晶が存在していた。イメージングの結果からNiは $\{111\}$ 成長セクターに選択的に存在しており、その濃度はは約30ppmである。Coについても同様な絵が得られた。このような微量元素の固溶サイトを議論するためには特定の元素について局所構造を議論できるXAFS法が有効であるが、合金がそのまま結晶に取り込まれた包有物の影響を除いて議論するためにも空間分解能を持った測定が必要となる。実際に包有物の部分でXAFS スペクトルを測定すると金属のままで存在していることが確認できる。SPRIn-8での測定が実現するまでは固溶した元素について1つのXANES スペクトルを

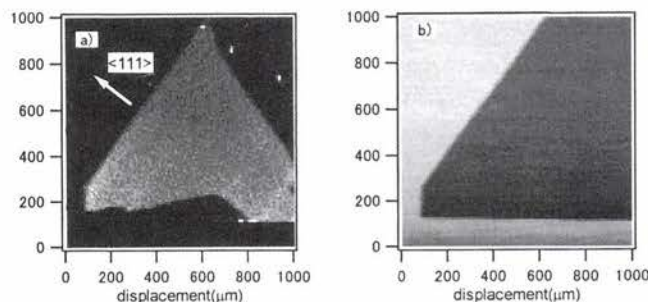


図8 高圧合成ダイヤモンド試料についてのa) NiK α 線像、b) 透過X線像

得るのに数時間を要していたが、SPrIn-8の利用によりマイクロEXAFS測定が初めて実現した。図9には固溶したNiについて得られたマイクロXAFSスペクトルを示す。理論計算(FEFF8)との比較によりダイヤモンド中のNiは主にひずんだ置換型のサイトに存在している事が明らかになった。

6 おわりに

ここまでマイクロXAFSの測定法について主に取り上げた。近年では1) 10万cps程度までの高計数率で利用できるSDDが利用可能になったこと、2) FEFF¹⁵⁾に代表されるXAFS理論計算の進歩、によりマイクロXAFS測定はいっそう身近なものとなっている。筆者らもSDDの利用により隕鉄試料のイメージングや隕鉄中のNiのXAFS測定などを行うことができた。また、理論計算ソフトの中身を完全には理解せずに道具として利用することには抵抗もあるかもしれないが、標準的な試料について実測データと理論計算の比較検討を十分に行えば、実験手段の一つとして利用しても構わないと考えている。

本稿で紹介した走査型X線顕微鏡の開発については広島大学・廣川健教授、育田夏樹助手、西山文隆助手と共同で取り組み、実験やソフト開発では広大院生諸君の協力を得た。またSPrIn-8での実験に際してはJASRI・後藤俊治博士、鈴木基寛博士、河村直己博士、寺田靖子博士の協力を得た。ダ

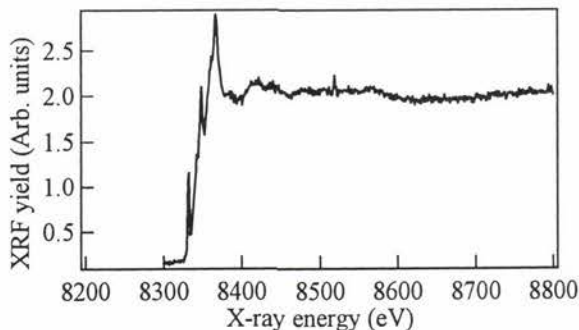


図9 高圧合成ダイヤモンドに固溶したNiについてのマイクロXAFSスペクトル

イヤモンド試料の測定は若槻雅男先生(産総研)との共同研究である。あらためて関係者に感謝したい。

参考文献

- 1) P. Horowitz and J. A. Howell : Science, 178 (1972), 608.
- 2) C. J. Sparks, Jr. : Synchrotron Radiation Research, ed by H. Winick, S. Doniach, Chap. 14, (Plenum, 1980)
- 3) 早川慎二郎 : 分析化学, 45 (1996), 125.
- 4) Microscopic x-ray fluorescence analysis, ed by K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby, (Wiley, 2000)
- 5) S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki and Y. Gohshi : Rev. Sci. Instr., 61, (1991), 2545.
- 6) Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, ed by R. F. Egerton, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1996)
- 7) 河合潤 : ぶんせき, 387 (1999)
- 8) X-ray science and technology, ed by A. G. Michette and C. J. Buckley (IOP publishing), (1993)
- 9) 早川慎二郎 : 放射光 14, (2001), 143.
- 10) 石川哲也, 森 勇蔵 : 応用物理 72, (2003), 439.
- 11) 早川慎二郎 : SPring-8利用者情報 9, (2004), 275.
- 12) S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki and T. Hirokawa : J. Synchrotron Rad. 8, (2001), 328.
- 13) K. Sakurai, A. Iida and Y. Gohshi : Anal. Sci. 4 (1988), 37.
- 14) S. Hayakawa, X.-P. Jia, M. Wakatsuki, Y. Gohshi and T. Hirokawa : J. Crystal Growth, 210, 388 (2000)
- 15) <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>

(2005年6月14日受付)