

高輝度放射光による 蛍光 X 線スペクトロメトリー

～迅速イメージングや超微量分析への応用～

桜井 健次*

1. はじめに

X線を物質に照射すると、内殻に束縛されていた電子が励起、放出され、イオン化されるが、その緩和過程で、外の軌道の電子が内殻に遷移し、エネルギー準位差に等しいエネルギーの X 線が放射される。これを蛍光 X 線と呼ぶ。蛍光 X 線の波長が元素に固有であることは、古く 1906～1911 年頃に C. G. Barkla (1877～1944, 1917 年ノーベル賞受賞) によって見出されており⁽¹⁾、今日では測定機器の進歩により、いわば、元素を「色」によって識別する分析ツールとして広く用いられている⁽²⁾⁽³⁾。X 線領域のアンジュレータ光源を備えた最初の高輝度放射光施設である European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) が稼働開始した 1994 年、蛍光 X 線スペクトロメトリーをはじめとする多くの X 線技術は新しい時代を迎えることになった。その数年の後に、アメリカのアルゴンヌ国立研究所では Advanced Photon Source (APS)、わが国では SPring-8 が動き始め、現在では、それらの大型施設とほぼ同等の性能を持つ放射光施設が世界中に建設され、先端科学技術の研究拠点になっている。本稿では、筆者の研究室が開発を行ってきた蛍光 X 線迅速イメージングと超微量分析の経験を中心に、高輝度放射光がもたらした蛍光 X 線スペクトロメトリーの進歩と物質・材料工学分野へのインパクトを概観する。また、X 線自由電子レーザー等の新光源の登場により期待される今後の展開にも触れる。

2. 蛍光 X 線迅速イメージング

(1) XY スキャンを必要としないイメージングの方法・装置

蛍光 X 線スペクトロメトリーにおいて、元素の空間分布を画像として得る技術は、これまでのところ、放射光ナノビーム形成を主な柱とする走査型の思想に基づくものが主流である。これに対し、図 1 に示すような非走査型(投影型)のイ

メージング技術は、試料も装置のどの部分も動かすことなく、およそ 15～20 ミクロンの空間分解能で、1000×1000 程度の画像を 0.03 秒～3 秒程度の撮像時間で取得することができる^{(4)–(14)}。このイメージング技術の初期の検討には実験室系 X 線源⁽⁵⁾や第 2 世代放射光施設の偏向電磁石光源が用いられ、その後、多極ウィグラー光源やアンジュレータ光源の利用により大きな進展を遂げた。元素別の画像を得るための検出器としては、CCD または CMOS カメラ等の蓄積型 2 次元検出器のほか、エネルギー識別を行う信号回路を搭載したピクセル検出器⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、さらには波長分散型分光器を組み合わせる方法⁽¹⁷⁾等が用いられる。蓄積型 2 次元検出器の場合は、吸収端をはさんでエネルギーの異なる単色 X 線により得られる複数の画像比較する方法や、実質的に蓄積を行わず高速読み出しを頻繁に繰り返すことによりエネルギー識別を行う方法(シングルフォトンカウンティング)が用いられる。このイメージング法の原理や装置構成要素の詳細について

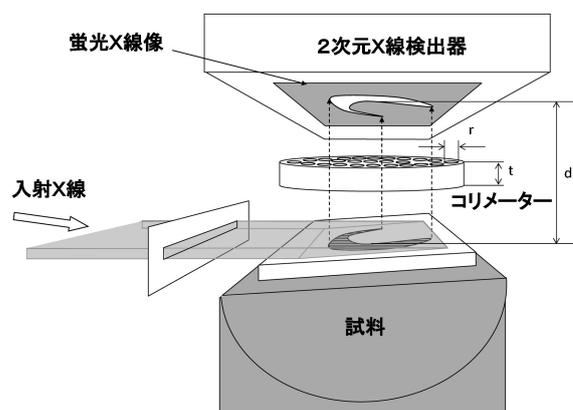


図 1 投影型蛍光 X 線イメージングの原理図。水平方向に長い形状をしたビームを使用し、試料の広い領域を一度に照射する。試料は入射ビームに対して 1～2.5° 傾いている。コリメーターを通過する特定の平行な成分の X 線のみが 2 次元 X 線検出器に到達するため、試料上の位置と画像とが対応づけられる。2 次元 X 線検出器、コリメーター、試料は互いに密着している。

* 独立行政法人物質・材料研究機構量子ビームユニット高輝度光解析グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) X-ray Fluorescence Spectrometry with Advanced Synchrotron X-ray Sources; Kenji Sakurai (National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: *projection-type X-ray fluorescence imaging, realtime imaging, combinatorial screening, total-reflection X-ray fluorescence, detection limit, downsizing, X-ray free-electron laser*
2013年10月9日受理[doi:10.2320/materia.52.567]

は、他の解説記事⁽⁶⁾⁽¹³⁾に詳しく説明しているのので、興味をお持ちの読者はぜひご覧下さい。

試料のXYスキャンを必要としない、この投影型蛍光X線イメージングは、典型的には1cm角程度のやや広めの視野をやや粗い分解能ながらも、高画素数で、しかも迅速に撮像するのが得意である⁽⁷⁾。そのため、放射光ナノビームと試料のXYスキャンを組み合わせた従来の走査型蛍光X線イメージングとは異なる応用展開が可能になる。本稿では、試料の時々刻々の元素分布を動画としてとらえる研究例として化学反応イメージング、不均一試料のXAFSイメージングの応用例としてコンビナトリアル材料イメージングを紹介する。

(2) 化学反応イメージング

非平衡反応における化学パターンの形成、リズムの発生について、多くの物理化学的研究がなされてきた⁽¹⁸⁾。1950年代に見出されたBelousov-Zhabotinsky(BZ)反応の周期的変化を伴う振動化学反応や、さらに古く、19世紀末に報告されたLiesegang現象(規則的な縞模様を描いて沈殿が生成する)等は、典型的な非線形現象である。こうした反応において形成される化学パターンは、いわゆる散逸構造(dissipative system, 物質やエネルギーの出入りがある環境における平衡状態から乖離した熱力学的開放系)として理解され、反応拡散モデルで記述することにより解釈されている。理論的研究とシミュレーションが成功をおさめており、例えば、上述のBZ反応は、いくつもの素反応からなるFKNメカニズムにより説明されている⁽¹⁹⁾。他方、実験的な研究、特に化学パターンの詳しい構造については、種々の光学顕微鏡による観察が圧倒的多数をしめ、化学パターンの各部分の形態、大きさ、色等、またその時々刻々の変化が観察されている。光学顕微鏡では得られない情報、例えば詳しい化学組成、結晶構造については、ほとんど研究されていないが、その理由は、単にそのような分析手法が未確立であったということに尽きるであろう。特に、時々刻々の元素毎の分布の変化等を分析できれば、化学パターンの変化の本質を理解するのにきわめて有用である。

水溶液の液滴を乾燥させる際、その乾固、結晶析出によって化学パターンが得られる。図2はフェロシアン化カリウム水溶液について、7400 eV(鉄の吸収端の上)のX線を用いて連続的に観察したもので、X線像は主として鉄の濃度分布を反映している。乾固の初期は、丸い液滴の主に周辺部分で結晶化が生じているが、やがて中心方向に進んでゆく。濃度の不均一さを反映して、サイズの異なる針状晶が得られた。

蛍光X線イメージングは、化学組成の情報を含むきわめて有用な技術であり、さまざまな化学パターンを理解することに貢献できる。投影型蛍光X線イメージングの方法を用いると、1つの画像を取得するのに必要な測定時間を劇的に短縮でき、30ミリ秒~1秒程度(本研究例では1秒)で取得できるため、連続的に撮像を繰り返すことにより、時々刻々の化学パターンの変化の過程を追跡できる。

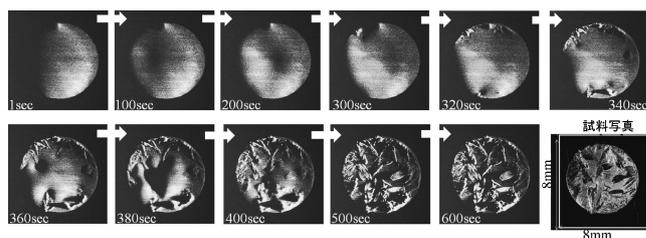


図2 溶液から沈殿析出する結晶(フェロシアン化カリウム)の時々刻々変化する化学パターンの蛍光X線動画イメージング。1画像あたりの撮像時間1秒。

(3) コンビナトリアル材料イメージング

新しい材料を探索し開発するための効率的な手法として、近年コンビナトリアル材料合成法⁽²⁰⁾⁽²¹⁾が利用されるようになった。1枚の基板に、化学組成や各種の合成条件の異なる微小試料を大量に系統的に並べ(コンビナトリアルライブラリー)、その物性・機能特性の評価、組成分析、構造解析等を一度にまとめて行うことにより、優れた材料を効率的に探索することができる。この技術のスループットは、現状、主に分析の部分で制約されている。蛍光X線法やX線回折法、XAFS法等による化学組成、結晶構造、化学状態等の分析は、非破壊的で定量性にも優れた有用な方法であるが、基板上に配列された大量の試料を測定するには、微小ビームを走査して個々の試料に照射してデータを取得する操作を非常に多く繰り返す必要があり、迅速な評価は容易ではない。他方、少数の点分析ではなく、非常に多くの測定点のデータを取得して高画素数のイメージングを行おうとする場合には、莫大な長時間の測定時間が必要になる。このような分析には、投影型X線イメージング、特に投影型XAFSイメージングが有望と考えられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

蛍光X線収量法によるXAFS測定は、濃度・厚さ等に注意を払って準備された均一試料からの蛍光X線強度を入射X線のエネルギー(モノクロメータの角度)の関数として取得することにより行われる。これに対し、投影型XAFSイメージングでは、不均一で分布のある試料からの蛍光X線を図1の方法で、試料位置と1対1対応するX線像として取得する。このような画像をモノクロメータの角度走査と連動させて行くと、ただ1度のモノクロメータの走査のみで、全測定点のXAFS測定を行うことができる。

図3にアルカリ電解質型燃料電池の負極の酸素還元反応を促進する材料として有望なマンガン・コバルト酸化物ナノ粒子作製条件のスクリーニングに適用した例⁽¹⁰⁾を示す。目的の物質はマンガン塩とコバルト塩の混合水溶液を蒸発乾固および400°C以下の低温での処理を行うことにより合成することができる。ナノ粒子のサイズを制御するために処理温度を下げ、あるいは欠陥構造を制御するために硝酸を加えるなどの合成条件の最適化を行う必要がある。そこで硝酸濃度と熱処理温度をパラメータにとって作成された9つのサンプルをアルミナ基板上に配列し、投影型XAFSイメージング測定を行った。同時に取得された9つのXAFSスペクトルの

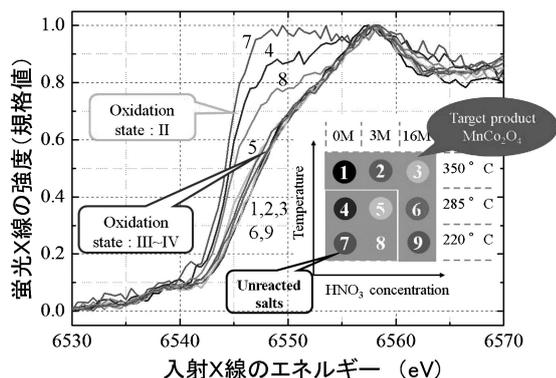


図3 1枚の基板上に配列されたマンガンコバルト酸化物ナノ粒子のコンビナトリアルライブラリの投影型X線イメージングから一括して取得されたXAFSスペクトル。モノクロメータの1点あたりでの撮像時間は1秒、測定時間は全部で13分。

マンガン K 吸収端のケミカルシフトに明瞭な差異が認められた。すなわち、温度が低く硝酸の量が少ない時は塩の熱分解が不十分なため、目的のスピネル型酸化物に比べ低酸化数になることがわかる。原料のマンガン塩化物のマンガン酸化数は2で、理想的に作成されたマンガン・コバルト酸化物のマンガン酸化数は4であるので、この結果から、高い硝酸濃度か、高温の熱処理かのいずれかが必須であることが明らかになった。

3. 超微量分析

(1) 放射光による超微量蛍光 X 線分析

きわめて微量の金属が各種工業材料や環境物質、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⁽²²⁾。そのような微量物質を検出し、化学種を識別するための高感度な分析・計測技術は重要である。蛍光 X 線スペクトロメトリーは、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。ただし、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わけではなく、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・検出器の開発が鍵になる。

(2) 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、さらにそのなか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、これだけでは不十分である。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 線検出器が実際に計数可能な単位時間当たりのカウント数には制限があり、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、わが国の研究者により1971年に見出された優秀な技術であり⁽²³⁾、S/B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一つである。放射光は平行性が高く全反射配置に適しているため大幅な性能向上が可能である。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、しかも非破壊的に分析できる。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のニッケル不純物について13フェムトグラムに達した⁽²⁴⁾。

(3) 全反射蛍光 X 線分析法への波長分散法の導入

蛍光 X 線スペクトロメトリーでは、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て、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かった。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、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型検出器には、計数可能な X 線強度に上限があり、非常に高輝度な光源が利用できる場合に、その性能を十分生かせないことが十分考えられる。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。

本研究では、波長分散型の技術に着目し、ヨハンソン型結晶分光器を取り上げ、従来の欠点であった検出効率の低さをダウンサイジングにより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⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾。図4に開発された分光器の概念図を示す。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。

(4) 超微量分析

図5は、微量金属を含む NIST 標準試料のスペクトルで

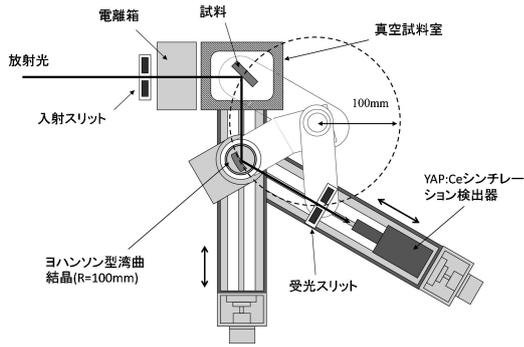


図4 微量分析を目的として開発された小型X線分光器。検出効率は大幅に稼ぐことができ、しかし、エネルギー分解能はそれほど犠牲にはならない。1996年、SPring-8の運転が始まる以前に、開発に着手した当初は、それほど小型ではなく、ローランド円半径350ミリの分光器であった。その後、実際にSPring-8での実験が始まり、200ミリ、150ミリ、120ミリと小型化を進め、最終的に100ミリの超小型分光器を採用するに至った。

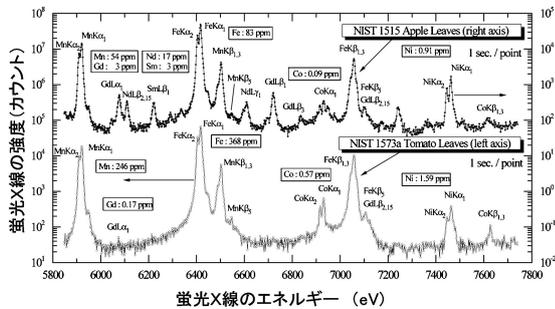


図5 リンゴとトマトの葉(ともにNIST標準試料)のスペクトル。全反射を使用しない通常の蛍光X線分析の配置で測定された。これまでの多くの放射光の蛍光X線スペクトルと異なり、エネルギー分解能が30倍以上良く、ほとんどのピークの重なりが分離できる。それでいて、検出限界は100ppbを切った。

あり、全反射条件を使用しない通常配置で取得された。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6は、シリコンウエハ上に滴下された微小液滴中の微量金属(20ppbのニッケル、コバルト、鉄)の全反射蛍光X線スペクトルである⁽²⁸⁾。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分ほどで取得される。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25倍以上優れており、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、鉄の含有量が多いとき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

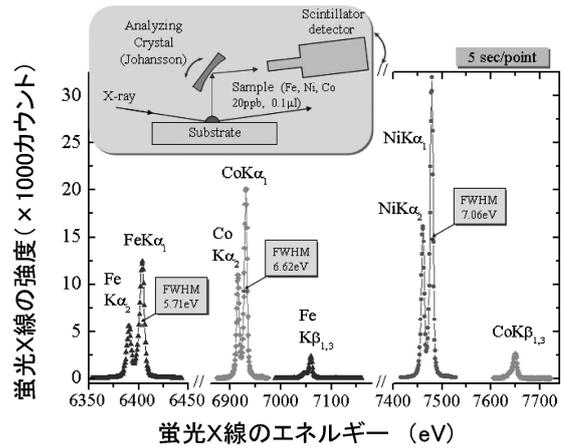


図6 液滴の全反射蛍光X線スペクトル。滴下量0.1 μ l, Fe, Co, Niの濃度20ppb。R=120ミリ分光器のデータである。

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⁽²⁸⁾。数ある既存の微量分析技術のなかでもトップクラスと言ってよいであろう。

ところで、超微量分析は、光源と分光器だけで行えるわけではない。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。この研究では、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、人も装置もすっぱり入る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。図のデータは、そのようにして取得されたものである。

高輝度放射光を用いると、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にも科学のメスが入ることになる。ナノ材料開発はもちろん、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、多方面で貢献することが期待されている。

4. おわりに

既に見てきたようにX線領域のアンジュレータを備えた高輝度光源の登場により、蛍光X線スペクトロメトリーを大きく変革された。これまで不可能と信じられていた計測が次々に可能となり、応用分野も拡大している。しかし、飛躍と呼ぶべき段階はむしろこれからである。21世紀の中期に向けて、さらに高度な新光源が続々と姿を現し、稼働を開始する。2009年4月、スタンフォードにあるSLAC国立加速器研究所では、世界初のX線波長(0.15 nm)でのレーザー発振に成功⁽³⁰⁾、続いて、わが国でもSPring-8キャンパス内でSACLAが稼働を開始した⁽³¹⁾。X線レーザーは、いよいよ

