

エクステンデッド・アブストラクト

# エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置の原理と応用例

坂東 篤<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 株式会社 堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮野東町2

\* [Atsushi.bando@horiba.com](mailto:Atsushi.bando@horiba.com)

(2019年6月3日受理;2019年7月6日掲載決定)

エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置(ED $\mu$ XRF)は、試料前処理が簡便で大気中での測定が可能であり、装置の取り扱いも簡便であることより、材料の成分分析、故障解析、異物分析、貴金属の品位判定、鑑識分析(法科学分野)など様々な分野で幅広く用いられている。本稿では、ED $\mu$ XRF の主要コンポーネントに用いられている技術、観察光学系の工夫などを説明し、本装置を用いた応用分析例を紹介する。

## Principle and Application of Energy Dispersive Micro X-ray Fluorescence Analyzer

Atsushi Bando<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Horiba, Ltd,

2, Miyano Higashi, Kisshoin Minami-Ku Kyoto 601-8510, Japan

\* [Atsushi.bando@horiba.com](mailto:Atsushi.bando@horiba.com)

(Received: June 3, 2019; Accepted: July 6, 2019)

Energy dispersive micro X-ray fluorescence analyzer (ED $\mu$ XRF) can be measured in the atmosphere with simple sample preparation and easy operation, so it is used in a wide range of fields such as component analysis of materials, failure analysis, foreign matter analysis, precious metal grade judgment and forensic analysis. In this paper describes the technology used for the main components of ED $\mu$ XRF and the concept of observation optical system, and introduces an application analysis example using this instruments.

### 1. はじめに

蛍光 X 線分析装置(X-ray fluorescence spectro- meter ; XRF)は、試料に X 線(一次 X 線)を照射することにより発生する蛍光 X 線(二次 X 線)を測定し、一次 X 線が照射された範囲に含有される元素と、その濃度を測定する分析装置である。試料前処理が簡便である点、大気中での測定が可能である点、装置の取扱が容易である点などから、材料の成分分析、故障解析、異物分析、貴金属の品位判定、鑑識分析(法科学分野)など様々な分野で幅広く用いられている。

XRF は、蛍光 X 線の分光・検出法(検出器)の違いにより、大きくエネルギー分散型(EDXRF)と波長分散型

(WDXRF)の二種類に分類される。また、数 mm から数 cm の広い範囲に一次 X 線を照射してその範囲の平均的な情報を得る汎用型 XRF や、一次 X 線を細く絞ることにより微細な範囲の元素分析や元素分布の情報を得ることが出来る微小部蛍光 X 線分析装置( $\mu$ XRF)などが製品化されている。

本稿では、その中でも様々な研究目的、電子部品の故障解析、フィルム・食品中などの異物分析、犯罪捜査のための微小物異同識別など数多くの分野で利用されている、エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置(ED $\mu$ XRF)の原理及び応用例を紹介する。

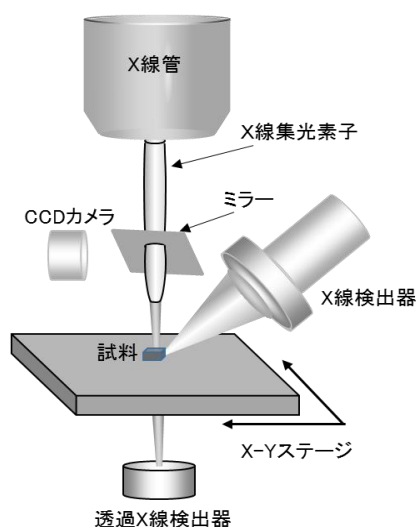


Fig.1 Instruments configuration of EDμXRF

## 2. 装置構成

Fig.1 に EDμXRF の装置構成を示す。一般的に EDμXRF は、装置上部に X 線管を配置して試料の上面から X 線を照射する構造になっている。

X 線管と試料との間には X 線を集光するための X 線集光素子を用いた X 線光学系及び試料表面を観察するための観察光学系が納められる。また、試料は X-Y ステージに乗せる形で設置され、任意の位置のスペクトル測定や、ステージをスキャンさせて元素マッピングを行う。

測定は大気雰囲気で行う事も可能であるが、試料室全体もしくは X 線光学系部分を真空に引く機能や He ガスを導入する機能を付加することにより、蛍光 X 線エネルギーが低い軽元素（原子番号が小さな元素）を感度良く測定することができる。

## 3. 主要コンポーネントの機能と特長

以下に EDμXRF を構成する主要なコンポーネントの原理、機能及び特長を説明する。

### 3.1 X 線集光素子

X 線は、屈折率がきわめて 1 に近く直入射の反射率もほぼ 0 であるため、可視光の集光に用いられる光学レンズ、光学ミラーなどの手法で集光することは困難である。このため X 線の集光には、X 線集光素子と呼ばれる特殊な素子を用いられる。X 線集光素子には、回折を利用したフレネルゾーンプレート (FZP)、わずかな屈折を利用した X 線屈折レンズ、凹面鏡に X 線をごく浅い角度で入射し全反射させて集光する K-B (Kirkpatrick-Baez) ミラーやウォルターミラー、ガラス管の内壁で X 線を全反射させて集光する X 線キャピラリーなどの種類がある。

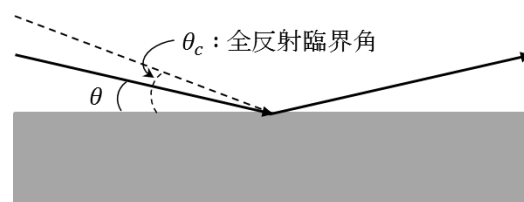


Fig.2 Total reflection of X-rays

卓上型の装置においては、一般的にコンパクトで広いエネルギー範囲の X 線を効率良く集光できる X 線キャピラリーが用いられている。X 線キャピラリーには、1 本のガラス管で X 線を集光するモノキャピラリーと、複数のガラス管を束ねて用いるポリキャピラリーがあるが、どちらもガラスキャピラリーの内壁に対して浅い角度で入射した X 線が全反射する現象を用いて X 線を集光させている。Fig.2 に X 線全反射の模式図を示す。[1]

X 線が平滑な面に入射した際に物質内部に侵入せず全反射する最大の角度は、全反射臨界角  $\theta_c$  (rad) と呼ばれ、近似的には以下の式で表される。

$$\theta_c \cong 0.02 \frac{\sqrt{\rho}}{E}$$

ここで、 $\rho$  は X 線を反射する物質の密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $E$  は入射する X 線のエネルギー (keV) である。キャピラリーの素材であるガラスの密度を  $2.3 \text{ g/cm}^3$  とした場合、一般的な XRF の X 線管ターゲット材料に用いられる Rh (ロジウム) の  $K\alpha$  線 (20.2 keV) および  $L\alpha$  線 (2.7 keV) の全反射臨界角は以下の通りとなる。全反射臨界角はエネルギーに依存し、低エネルギーの X 線の方がより多く集光に寄与することがわかる。

Rh  $K\alpha$  線 (20.2 keV): 1.5 mrad

Rh  $L\alpha$  線 (2.7 keV) : 11 mrad

Fig.3 に二種類の X 線キャピラリーの構造を示す。モノキャピラリーは、キャピラリーの内面をテーパ状、回転楕円形状などに加工することにより X 線管で発生した X 線を集光する方式である。[2], [3], [4] モノキャピラリーの特長は、

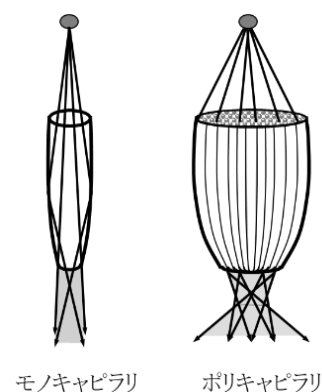


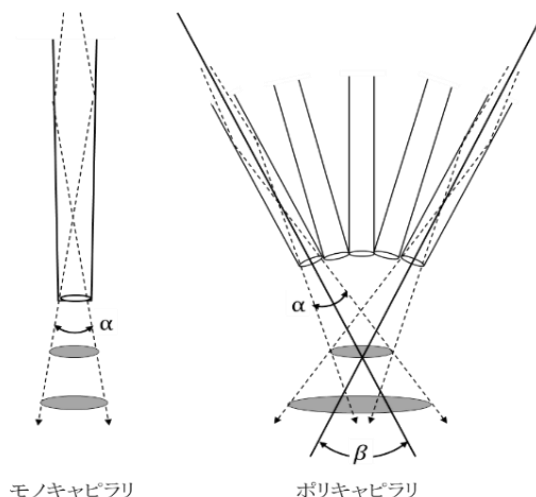
Fig.3 Structure of monocapillary and polycapillary

**Table 1** Comparison of monocapillary and polycapillary

項目	モノキャピラリ	ポリキャピラリ
空間分解能	0.8 $\mu\text{m}$ @W-L 線 [5]	20 $\mu\text{m}$ @17keV [6]
ビームの広がり	小さい	大きい
X 線強度	低い	高い

小さなビーム径に集光できる点、ビームの広がりが小さい点などであるが、X 線強度の利得 (Gain) に関してはそれほど高く無い。一方ポリキャピラリは、多数の細いガラスキャピラリを束ねてレンズ形状に加工することにより X 線を集光する方式で、その特長は非常に高い X 線強度の利得を得ることが出来る点にある。ただし、最小ビーム径に関してはモノキャピラリほど小さく無く、焦点位置から離れた場合のビームの広がりはモノキャピラリより大きい。Table 1 にそれぞれの X 線キャピラリの特長をまとめる。

ビームの広がりは、ED $\mu$ XRF において凹凸のある試料を分析する際に非常に重要となる。Fig.4 にモノキャピラリとポリキャピラリのビームの広がりに関する概念図を示す。1 本のガラスキャピラリから出射する X 線のビームの発散角  $\alpha$  は、ほぼ全反射臨界角に依存するが、ガラスキャピラリを束ねて集光するポリキャピラリの場合、各ガラスキャピラリの集光角度  $\beta$  が加わった形となる。また、先に述べたとおり全反射で集光される X 線の量はエネルギー依存し、キャピラリの曲率が大きいポリキャピラリの場合、さらに低エネルギーの X 線の広がりが大きくなる。[6]



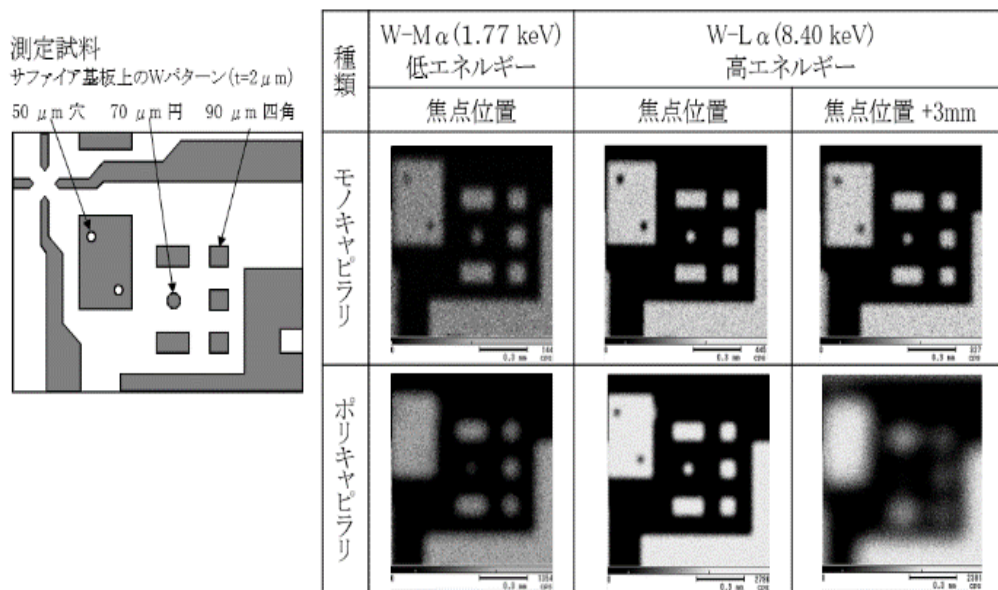
**Fig.4** Divergence of X-ray beam

Fig.5 に、W (タングステン) のテストパターンをモノキャピラリとポリキャピラリを用いての元素マッピングした例を示す。測定に用いたキャピラリのビーム径は、Rh K $\alpha$  線 (20.2 keV) のエネルギー位置における半値幅で、モノキャピラリ = 13.8  $\mu\text{m}$ , ポリキャピラリ = 29.0  $\mu\text{m}$  である。

### 3.2 X 線検出器

近年、XRF の X 線検出器は、電子冷却で高いエネルギー分解能を得ることができるシリコンドリフト検出器 (silicon drift detector, SDD) が普及してきており、現在市販されている ED $\mu$ XRF の検出器は、ほぼ全て SDD に置き換わっている。

SDD は、高純度のシリコン結晶にリング状の電極を配



**Fig.5** Comparison of monocapillary and polycapillary (mapping)

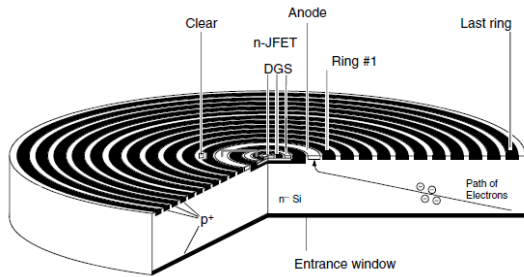


Fig. 6 Structural diagram of SDD [8]

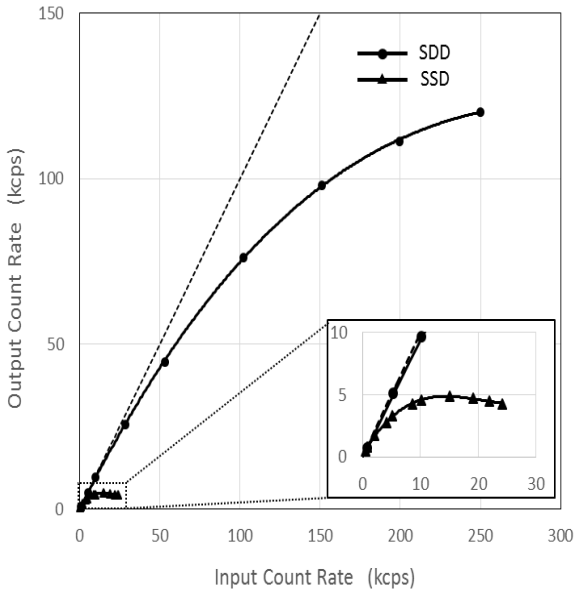


Fig. 7 Comparison of SDD and SSD X-ray acquisition

して電場を形成し、入射した X 線により発生する電荷をリング中央部の電極に集めることにより X 線を検出する。Fig.6 に SDD の構造図を示す。

電極に収集される電荷量は入射した X 線のエネルギーに比例するため、この電荷(電流)を初段のプリアンプ

により電圧への変換と増幅を行うことにより、入射した X 線のエネルギーを計測することが出来る。この検出器は、従来から XRF で使用されてきた液体窒素冷却のシリコン半導体検出器(固体検出器 ;Solid State Detector, SSD)と比べて、X 線検出素子の静電容量を小さくして SN 比を向上する事が可能なため、電子冷却で実現できるマイナス数十度レベルの温度で使用することが可能である。併せてプリアンプからの信号を増幅、波形成形するパルスプロセッサがデジタル化され、単位時間当たりの X 線取り込みレートも飛躍的に向上した。また、X 線受光部の大口径化が容易となり検出器の面積化が進んでいる。

Fig.7 に Mn K $\alpha$  線での分解能(FWHM)が約 150eV の条件で、一般的な SDD+デジタルパルスプロセッサと従来型 SSD+アナログパルスプロセッサの X 線取り込みレートの比較したグラフを示す。X 線の取り込みレートが大幅に向上していることがわかる。

### 3.3 観察光学系

一般的に ED $\mu$ XRF での試料表面の観察には、可視光によるデジタル型の光学顕微鏡が用いられている。X 線集光素子と観察用の光学系の配置に関しては、同軸に配置する方式、別々の軸に配置などの方式などがある。同軸で配置された光学系は、段差のある試料を測定する場合に観察位置と測定位置のズレにくいという利点があるが構造に関しては複雑になる。一方別々の軸に配置する場合は、光学系の構造は単純になるが試料の高さが変化した場合の測定位置の移動に対応する機構が必要となる。Fig.8 にそれぞれの光学系の模式図を示す。

また、観察像の画質に関しては照明も重要であり、周囲照明、同軸照明、透過照明などの照明機構により様々な試料の表面の観察が出来る様に工夫されている。

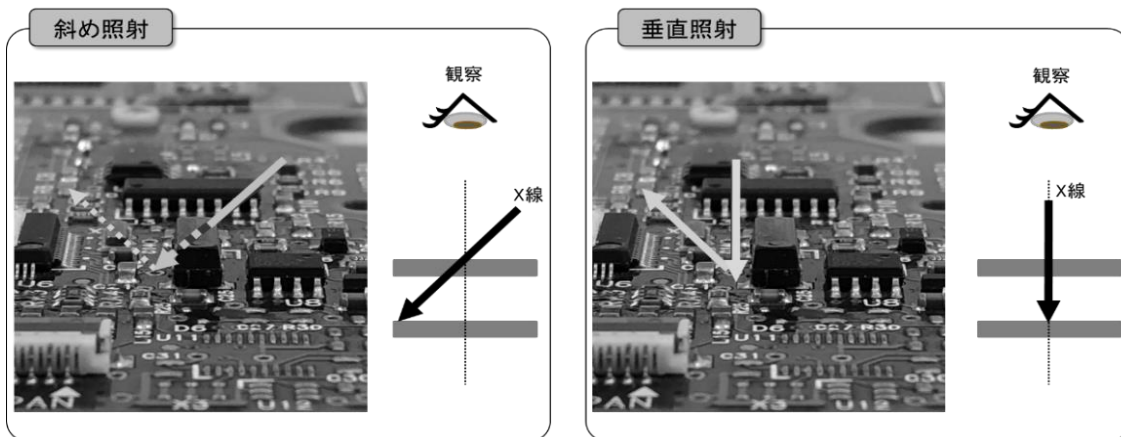


Fig. 8 Difference between oblique and vertical irradiation

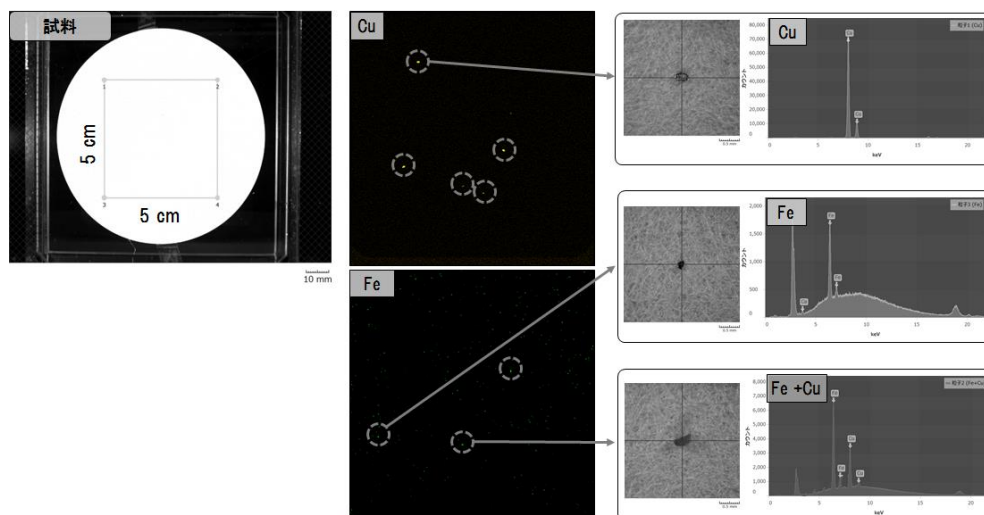


Fig.9 Foreign metal analysis results on filter

#### 4. 応用例

##### 4.1 フィルター上の異物分析

フィルター上に捕集された金属異物をマッピング機能で検出し、見つけた異物の定性分析を行った。(Fig.9) 5 cm 角の領域を約 30 分スキャンした結果、鉄(Fe)、銅(Cu)を含有する粒子が検出された。さらに各粒子の点分析(スペクトル測定)を行った結果、鉄(Fe)および銅(Cu)のみを含有した粒子の他に、鉄(Fe)と銅(Cu)両方を含有した粒子があることがわかった。

ED $\mu$ XRF を用いた異物分析は、フィルム、電池材料、食品、医薬品などの分野で幅広く行われており、透過 X 線検査装置や光学顕微鏡など他の装置により検出された異物の位置情報から、異物の場所を特定して組成分析を行う機能なども製品化されている。

##### 4.2 プリント基板の故障解析

プリント基板の故障解析事例を Fig.10 に示す。不具合のあったプリント基板のマッピングを行った結果、透過 X 線像より IC チップの下に何らかの異物が存在することがわかった。元素マップ像においては、同じ場所からスズ(Sn)が検出されており、異物ははんだボールと推定された。

ED $\mu$ XRF を用いたプリント基板や電子部品などの分析は、非破壊で部品の内部情報が得られるため、故障個所の特定や原因解析に非常に有効である。

##### 4.3 含水試料(あさり)の分析

ED $\mu$ XRF は大気中でも測定が可能であり、生物、食品などの含水試料を分析する場合に関しても試料前処理なしで測定が行える。Fig.11 にあさを測定した例を示す。

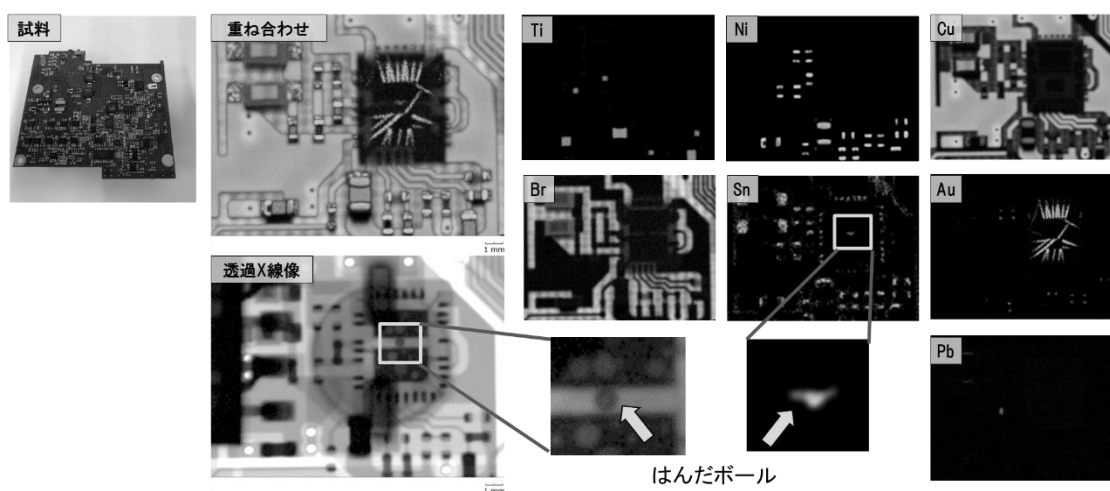


Fig.10 Printed circuit board failure analysis

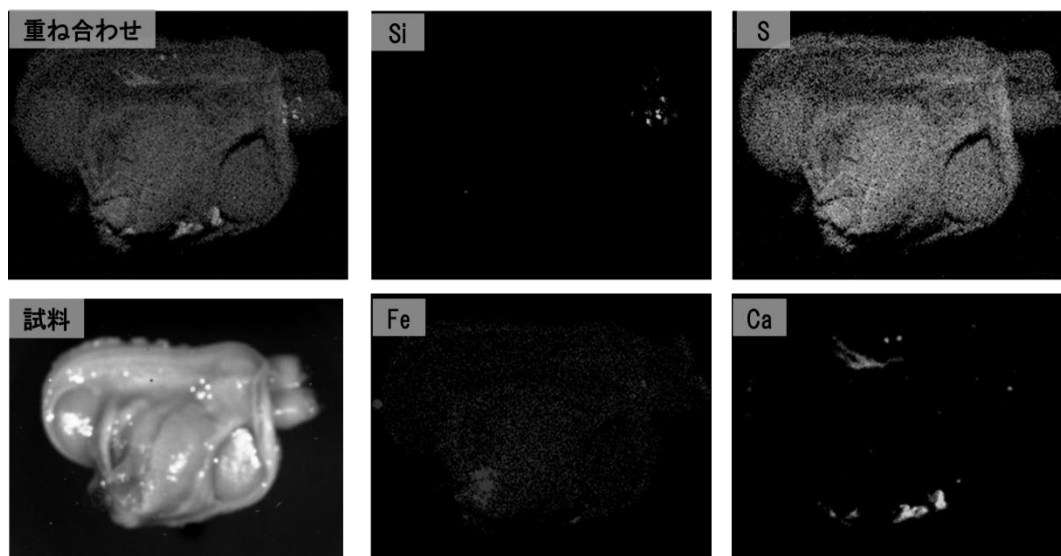


Fig. 11 Analysis result of clam

試料は試料台の上に乗せただけで、乾燥を防ぐために市販のポリエチレンラップで覆った上でマッピングを行った。身の部分全体に硫黄(S)が分布しており、鉄(Fe)、カルシウム(Ca)、シリコン(Si)が局所的に偏在していることがわかった。

## 5. まとめ

卓上の ED $\mu$  XRF は、試料の微小部分を簡便に元素分析できることから、材料分析だけではなく、故障解析、異物解析など様々な分野に分析対象が広がっている。

本稿では、近年改良が進んでいる ED $\mu$  XRF の主要なコンポーネントの原理、機能、特長及び応用事例を紹介した。X線集光素子の微細化および高強度化、液体窒素が不要でX線取り込みレートの高い新しいX線検出器(SDD)の普及は、ED $\mu$  XRF の検出感度を向上し分析の生産性を高める上で非常に重要な改良であると考ええる。これらの機能を発展させることにより、今後も装置の開発を継続し、新しい応用分野への展開を行って行きたい。

## 6. 参考文献

- [ 1 ] 中井泉 編, 蛍光X線分析の実際(第 2 版), 日本分析化学会X線分析研究懇談会 監修, 142-151 (2016).
- [ 2 ] 中沢弘基, X線ガイドチューブとしてのシリカ管, 日本結晶学会講演要旨集, 2B-10 (1981).
- [ 3 ] 中沢弘基, 日本金属学会会報, 24, 939-946 (1985).
- [ 4 ] Y.Hosokawa, S.Ohzawa, H.Nakazawa, Y.Nakayama, An X-ray guide tube and a desk top Scanning X-ray analytical microscope, X-ray Spectrometry, 26, 380-

387 (1997).

- [ 5 ] N.Yamamoto, Rev. Sci. Instrum., 67, 3051 (1996).
- [ 6 ] M.A.Kumakhov, X-Ray Spectrometry, 29, 343 (2000).
- [ 7 ] Carolyn A.MacDonald, Focusing Polycapillary Optics and Their Applications, X-Ray Optics and Instrumentation Volume 2010, Article ID 867049 (2010).
- [ 8 ] A. Longoni, C. Fiorini, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Springer Science & Business Media 226 (2006).

**査読コメント, 質疑応答**

**査読者1 志智 雄之**

エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置の原理 (なぜ微小部測定が可能になったのかを含めて) や幅広い分野での応用例を示していただき, 非常に有用な記事だと思います. 分析ニーズ動向としては, 微小部測定, 分布測定およびその場所での元素定性・定量分析となっており, このニーズに対応する最新の技術レベルが良く分かりますので, 是非掲載をお願いします.

**[査読者 1-1]**

蛍光X線の検出法(検出器)は, 分光・検出法の方がエネルギー分散型と波長分散型の違いが分かり易いと思います.

**[著者]**

査読ありがとうございました。  
分光・検出法に変更しました。