

掲示板

2018 年度 実用表面分析講演会報告 「XRF」

2018 年 10 月 15, 16 の両日に, 表面分析研究会主催『実用表面分析講演会 (PSA-18)』が静岡県沼津市 プラサヴェルデ (ふじのくに千本松フォーラム) で開催された。初日はポスターセッション及びナイトセッション, 2 日目はテーマ講演と一般講演というプログラムで行われた。テーマ講演では, 近年定量法の進展が著しい「XRF」を取り上げた。

ポスターセッションでは計 17 件の講演があった。ベストポスター賞 (Powell 賞) はアルバック・ファイの飯田真一氏が受賞された。

なお, 当日のテーマ講演 4 件のうち, 堀場製作所の坂東篤氏による講演内容は, 本誌 pp.34-40 にエクステンディッド・アブストラクト記事が掲載されているので, あわせて参照されたい。

(編集委員会)

1. 「蛍光 X 線分析法による薄膜分析」

講演者 高橋 学人 (株式会社 リガク)

蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いた薄膜の膜厚分析に関する基本的な事項と分析実施例の紹介であった。

XRF は nm オーダーの均質な薄膜について膜厚分析をすることができる。積層した薄膜においても, X 線の侵入深さによるが, 各層の膜厚を見積もることができる。しかし, X 線強度から膜厚を算出するため, 膜が厚く X 線が下地層まで届かない場合や膜の組成に傾斜がついている場合は正しい膜厚分析を行うことができない。

膜厚を導出する手法は主として二種類, ファンダメンタル・パラメータ (FP) 法と検量線法である。FP 法は各元素の物理定数を用いて理論的な X 線強度を計算し, それを実際に観測した X 線強度と比較することで膜厚を求める方法である。検量線法は分析試料と同一組成かつ異なる膜厚が既知の試料を複数用意し, 実測した信号強度と膜厚の相関関係を利用して膜厚を求める方法である。検量線法は標準とする試料の入手が困難である場合

が多いため, 基本的に蛍光 X 線を用いて膜厚分析をする際は FP 法を使用することになると考えられる。

リガク開発のソフトウェアでは, 膜のモデル (積層構造や元素組成) を指定し, それを用いて X 線の理論強度を計算, 分析結果と比較して膜厚を算出していると理解した。元素や積層している膜の種類にも依存するが 0.1 nm の膜厚差を見ることができる場合もある。この計算の弱点として膜のモデルを事前に立てなければならないことが挙げられる。実試料では予期していない積層膜の形成や元素拡散が生じる場合があるため, XRF を用いた膜厚測定は試料を選ぶ分析手法である。

分析実施例ではガラス上に成膜した ITO 膜の膜厚分析と積層膜である磁気抵抗メモリの膜厚分析についての紹介があった。磁気抵抗メモリ (積層膜: CoFeB/MgO/ CoFeB) の分析では CoFeB 2 層を 1 層とみなして分析することで膜厚測定を行っていた。中間層の MgO による X 線の吸収・励起がほとんどないからこそできる分析であった。このことから, 上下で同一組成層がある場合には膜厚測定が通常困難であることが分かる。

執筆者 三田 昌明 (三菱マテリアル(株))

2. 「表面近傍の蛍光 X 線元素イメージング」

講演者 辻 幸一 (大阪市立大)

本講演は大阪市立大の辻幸一氏が講演をおこなった。講演内容は 1. 全反射蛍光 X 線分析法 (Total reflection X-Ray Fluorescence : 以後 TXRF) 2. 微小部・共焦点蛍光 X 線分析 3. 全視野型の蛍光 X 線元素イメージングの 3 つの蛍光 X 線分析についてであった。

1. TXRF

TXRF は X 線を試料表面に対して臨界角以下 (0.1 度以下) で照射し, 試料表面で全反射させることで試料表面からのみ発生した蛍光 X 線を分析する手法である。TXRF では試料に照射する X 線の入射角が変化すると得られる蛍光 X 線強度が大きく変化する。そのため通常の蛍光 X 線分析で行われている定量方法は難しく, 内標準法によって定量分析を行う。内標準法では定量を行う未知試料の溶液に濃度既知の内標準液を加えた試料を分析する。TXRF 測定により得られた内標準試料と未知試料の X 線強度比, 相対感度係数, 既知試料の濃度から未知試料の濃度を算出する。また, 内標準法による定量分析を行う際はガラス基板等に試

料溶液を滴下・乾燥させたものを TXRF 測定する。その際、基板に滴下・乾燥させた試料が滴下時の液滴の形状を維持できない場合があり TXRF 測定を難しくしていた。そこで井桁構造を持つ基板を用いることで基板に滴下した試料を井桁の形を維持したまま乾燥させることができた。

2. 微小部・共焦点蛍光 X 線分析

微小部蛍光 X 線分析は集光した X 線を試料に照射し、試料面内の微小領域を分析する手法である。しかし、試料から発生した全ての蛍光 X 線を同時に検出するため、どの深さから発生した蛍光 X 線か区別することは難しかった。それに対して共焦点蛍光 X 線分析では、検出器先端にキャピラリーを取り付けることで、キャピラリー内を全反射して通過できる蛍光 X 線のみを検出するようにした。さらに検出器の位置を動かすことで特定の深さから発生する蛍光 X 線を選択して検出することが可能になった。実際の装置性能としては X 線のスポットサイズが約 10 μm , Au L β 線検出時に 13.7 μm の深さ分解能が得られている。実試料の測定例として自動車事故で剥離した塗装の分析、マイクロ SD カードの分析、水溶液中での金属腐食の分析が紹介された。自動車塗装の分析例では、多層構造を持ち、塗装全体の厚さが約 100~200 μm の試料に対して、分析する深さを変えながら蛍光 X 線分析を行った。深さに対する蛍光 X 線強度の変化から、各層の厚さと含まれている元素を非破壊で評価できた。マイクロ SD カードの分析例では、最初にマイクロ SD カード内のプリント基板に配線された銅に対して微小部蛍光 X 線分析を行うことで銅配線のパターンを確認した。次に分析深さを 20, 35, 50, 65, 90, 120 μm と変えてマッピングを行った。その結果、表面から 90 μm の深さでは銅配線のパターンが表面から微小部蛍光 X 線分析で見た形状と異なっていることを確認できた。水溶液中での金属腐食の分析例では、NaCl 水溶液に浸漬した鉄鋼試料が時間経過とともにどのように腐食していくかを共焦点蛍光 X 線分析により探った。実験では、カプトンフィルムが貼られた窓を持つセルを用意し、その中に NaCl 水溶液を満たして鉄鋼試料を浸漬した。その後一定時間が経過したところで、セルの窓を通して共焦点蛍光 X 線分析を行った。共焦点蛍光 X 線分析では、分析する深さを変えながら線分析を行うことで NaCl 水溶液と鉄鋼試料を含む試料断面の元素マップを作製した。その結果 11, 12 日ほど経過したところで試料表面

に存在するコーティング層の膨れ破壊が起き NaCl 水溶液がコーティング層に入り込む様子を元素マップから確認することができた。

3. 全視野型の蛍光 X 線元素イメージング

全視野型の蛍光 X 線イメージング法は X 線を試料全面に広く照射し、発生した蛍光 X 線をキャピラリーに通して二次元検出器で検出することでイメージングを行う手法である。従来用いられてきた走査型のイメージング法では、集光した X 線をスキャンすることでイメージングを行うため測定に時間がかかっていた。それに対して全視野型の蛍光 X 線イメージングは X 線のスキャンを行わない分、短時間での測定が可能となった。

執筆者 村谷 直紀 (日本電子)

3. 「リファレンスフリー蛍光 X 線分析法における信頼性向上」

講演者 桜井 健次 (物質・材料研究機構)

1. 講演概要

本講演では、まず光学顕微鏡などの光検出器として用いられる CCD や CMOS を XRF のエネルギー分散型検出器として適用させた例、そしてリファレンスフリー蛍光 X 線分析法の信頼性向上のための活動についてのお話を、物質・材料研究機構の桜井氏が行われた。

2. 講演内容

2-1. CCD 及び CMOS を検出器とした XRF 分析

近年では、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) の検出器として、シリコンドリフト検出器 (SDD) が多く用いられている。一方、光学顕微鏡などの光検出器に用いられる CCD や CMOS もエネルギー分散型検出器として適用させることができ、これにより、スペクトルと画像を同時に取り込むことや、元素マップの作成も可能となる。本発表では、CMOS をエネルギー分散型検出器として用いた時の元素分析例を紹介した。

まず、平皿の表側と裏側の測定を行った結果、元素組成及び元素分布が異なっていることを、スペクトル及び元素マップから視覚的に確認することができた。次に、珪酸ナトリウム溶液に生じる樹状生成物を経時的に測定した結果、各元素の組成及び分布に加えてその挙動も確認することができた。

このように、CCD や CMOS をエネルギー分散型検出器として適用させることにより、視覚的な元素分析が可能になるだけでなく、着目元素の挙動

に関する半定量解析も可能になることが示唆された。

執筆者：宇津木 里香（日本電子）

2-2. リファレンスフリー蛍光 X 線分析法の信頼性向上のための活動の現状と将来プラン

XRFに限らず、分析とは、本来は標準物質や検量線ありきのものである。しかし、未知試料をはじめ、検量線の作成及び適用が困難となる場合もある。一方、ファンダメンタル・パラメーター法（FP法）に代表されるリファレンスフリー蛍光 X 線分析法は、理論式や物理定数に基づいて、検量線法とほぼ同等に定量分析を行うことができる。

リファレンスフリー蛍光 X 線分析法はヨーロッパを先駆けに促進活動が行われており、2008年より定期的に国際会議が開催されている。2013年には、その第6回目にあたる国際会議がつくば市で開催され、それ以降、日本国内でもオールジャパンでの活動を定期的に行っている。本発表では、リファレンスフリー蛍光 X 線分析法に関する2013年以降の日本での取り組みについて、その内容と、今後の課題について報告した。

取り組みの内容として大きなものは、①：標準物質の作製、②：①の標準物質を用いてのラウンドロビンテストの実施であり、これによりリファレンスフリー蛍光 X 線分析法の妥当性を評価した。作製した標準物質 NMIJ CRM 5208-a は金属多層膜（金/ニッケル/銅/クロム/石英基板）であり、そしてラウンドロビンテストは、FP法による NMIJ CRM 5208-a の金・ニッケル・銅の元素付着量の算出、とした。その結果、ラウンドロビンテストには15機関が参加し、各々異なる分光法や X 線管球の XRF で測定を実施したが、定量値のばらつきは全体で 5~8%以内に収まった。このことから、近年のリファレンスフリー蛍光 X 線分析法では、誰がどの XRF を使っても同等の分析結果を出すことができるようになりつつあるところまで進歩した、ということが示唆された。

XRF のユーザーは、分析のプロではない人であることが多いため、分析値だけが一人歩きしてしまう恐れがある。だからこそ、リファレンスフリー蛍光 X 線分析法の信頼性を向上させる必要がある。そのための課題として、標準物質を充実させること、リファレンスフリー蛍光 X 線分析法の妥当性や安定性を確認して定量精度を向上させること、そしてリファレンスフリー蛍光 X 線分析法について世の中に周知させることを挙げた。