

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350034

研究課題名(和文)高性能3次元蛍光X線分析装置の開発と鑑識科学への応用

研究課題名(英文)Development of 3DXRF instrument and application to forensic science

研究代表者

辻 幸一(Tsuji, Kouichi)

大阪市立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30241566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：卓上型で高い空間分解を有する真空仕様の3次元蛍光X線分析装置の開発に成功した。薄膜標準試料を作成し、空間分解能のエネルギー依存性を評価した結果、Au L線の蛍光X線エネルギーにおいて約11マイクロメートルであり、世界最高レベルの性能が実現できた。この装置の特徴は非破壊的に試料内部の元素分布情報が得られることである。そこで、いくつかの層状構造を有する鑑識試料(例えば、自動車事故現場に残された自動車塗装片など)に応用し、非破壊的に深さ方向の元素分布プロファイルを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We successfully developed a desk-top 3D-XRF instrument with a vacuum chamber. We also developed a set of standard thin layers for evaluating the spatial resolution. It was about 11 micrometers at Au L line, which is a top level in the world. One of the advantages of this instrument is a non-destructive elemental imaging of inside of the solid sample. We applied this technique for some layered materials of forensic field, such as car paint chip. It was demonstrated that depth profiling and depth imaging were possible for forensic samples.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：放射線、X線、粒子線 解析・評価 可視化 鑑識科学 蛍光X線分析 非破壊分析

1. 研究開始当初の背景

社会の安全、我々の生命の安全に直結する犯罪捜査において重要なことは、鑑識試料を非破壊的に分析し犯人の特定に結びつく重要な情報を得ることである。鑑識資料の異同識別には特定の微量元素の有無のみならず、それらの3次元での元素濃度の分布解析が有効となる。非破壊的元素分析法という観点から高真空を必要としない蛍光X線分析法は大変有望な手法である。しかしながら従来の蛍光X線分析法では表面層や微小部の分析が困難であったり、試料内部の特定深さの微小空間の分析が不可能であった。

近年開発されたポリキャピラリーX線レンズを利用すると実験室においてもX線をマイクロオーダーに高輝度に集光できる。申請者はこのレンズの可能性に注目し、2000年以降、ポリキャピラリーX線レンズの特性評価を行ってきた。申請者は2波長励起法や非共焦点配置法など独自の方法を提案・研究し改良を重ね、この開発に取り組んできた。しかしながら、これまでの装置は大気圧空気下で動作させていたので、空気による吸収効果の顕著な軽元素の分析が課題として残されていた。

2. 研究の目的

実験室において高い空間分解能を有する共焦点3次元蛍光X線分析装置を開発し、鑑識科学分野に応用することを目的とする。特にこれまでの課題であった軽元素分析の感度を向上することに重点を置き、真空仕様での高空間分解能の3次元蛍光X線分析装置の開発を進める。試作した装置に対して、空間分解能の評価や標準固体試料を用いた検出限界の評価を行う。層状構造を有する鑑識試料、具体的には、自動車事故現場に残された自動車塗装片などの非破壊的深さ方向への元素分析に有効と考えられる。これまで大気中では測定が困難であった軽元素の非破壊元素分析を実現し、実際の現場での鑑識化学分析に使用できるように装置や解析ソフトを開発していく。同時に、高速化という観点から投影型の蛍光X線イメージングについても基礎検討を進める。

3. 研究の方法

(1) 真空仕様の3次元蛍光X線分析装置開発

新たに真空下での共焦点配置のデザイン、真空チャンバーの設計、真空下での各種位置決めステージの選定などを行う。試料は水平置きとし、1次X線は試料表面に45度入射し、蛍光X線は45度検出角で測定できるように設計する。

(2) 空間分解能の評価方法の確立

空間分解能の評価を行うために、シリコンウエハー上に500nm厚さの数種類の金属薄膜試料を作成することを計画した。評価方法は国際的な標準化を見据え、海外の研究者にも評価を依頼することとする。

(3) 分析性能の評価

上記の標準金属薄膜を用いて空間分解の

評価を行う。これまでの知見により、空間分解能にはエネルギー依存性があるので、これについても評価する。加えて、軽元素に注目して検出限界の評価も行う。

(4) 鑑識試料等への応用

開発した装置を用いていくつかの層状構造を有する鑑識試料(例えば、自動車事故現場に残された自動車塗装片など)を測定し、非破壊的に深さ方向の元素分布プロファイルを得る。さらに、工業的な応用を探るべく、自動車用塗装鋼板の腐食挙動の解析などにも応用する

4. 研究成果

研究室において高い空間分解能を有する共焦点3次元蛍光X線分析装置を開発し、鑑識科学分野に応用することを目的として研究に取り組んだ。高性能のX線検出器、ポリキャピラリーX線レンズを搭載する真空仕様の高空間分解能の3次元蛍光X線分析装置の開発に成功した。7-8種類の元素からなる薄膜標準試料を作成し、空間分解能のエネルギー依存性を評価した。その結果、AuL線の蛍光X線エネルギーにおいて15ミクロンと真空下では世界最小レベルのスペックが実現できたことを実証した。特に軽元素の検出下限について、軽元素を含むガラス標準試料を用いて評価した。その結果、分析領域は数10ミクロン領域に限定されているにもかかわらず、これまでの微小部蛍光X線分析法と同等か、それ以上の検出下限値と評価された。Al, Mg, S, Pなどの軽元素の検出に大変有効であることを実証できた。

この装置の特徴は非破壊的に試料内部の元素分布情報が得られることである。そこで、いくつかの層状構造を有する鑑識試料(例えば、自動車事故現場に残された自動車塗装片など)に応用し、非破壊的に深さ方向の元素分布プロファイルを得ることに成功するとともに、鉄鋼塗膜表面での腐食挙動のモニタリングにも応用した。すなわち、自動車鋼板などに使用される塗膜鋼板に傷を付与し、その傷から海水中での腐食がどのように進行するか、非破壊的に調べた。その結果、塗膜下での腐食に伴い、P, Znなどの元素の溶解とFe元素の移動の様子が明確に可視化できた。

以下、研究項目毎に成果を報告する。

(1) 真空仕様の3次元蛍光X線分析装置開発

真空仕様の共焦点型3D-XRF装置の写真をFig. 1に示す。真空容器の最大高さ、幅、奥行きは300mm×270mm×190mmである。真空容器内の真空度は 1×10^{-2} Torr以下であった。Rhをターゲットとした空冷式微小焦点型X線管を真空容器の外に45度の角度で配置した。X線管(Rhターゲット)から照射される一次X線に含まれるRhL線(2.70keV)を励起源とすることにより、軽元素の励起効率の向上を図った。蛍光X線の検出にはシリコンドリフト型検出器(SDD)を用いた。ポリキャピラリーX線フルレンズ(1次X線照

射用)の全長は 100 mm、入射側焦点距離は 30 mm、出射側焦点距離 2.5 mm である。X 線検出器の SDD は十分な素子の大きさを有しているため、共焦点からの蛍光 X 線の検出にはフルレンズを用いる必要はないため、透過率の良いポリキャピラリー X 線ハーフレンズを用いた。このレンズの全長は 36 mm であり、出射側焦点距離は 3.0 mm である。試料ステージはコンピューターにより自動 3 軸移動ステージを制御した。真空容器上部の覗き窓にはカラー CCD カメラが取り付けられており、測定位置を調整するために用いられ、試料表面が共焦点位置に近づいたとき CCD カメラの焦点が合うよう調整した。

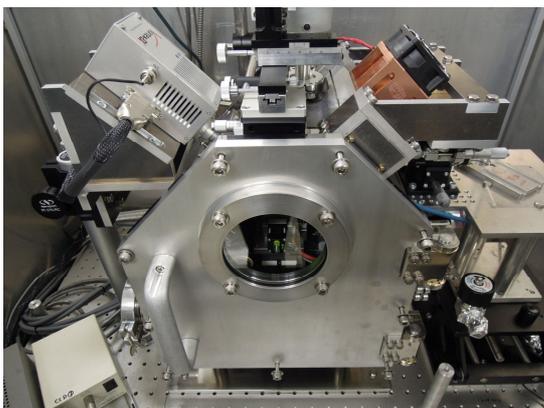


Fig.1 開発した真空仕様の共焦点 3 次元蛍光 X 線分析装置の外観写真

(2) 標準金属薄膜の作成と空間分解能の評価

空間分解能の評価を行うために、シリコンウエハー上にマグネトロンスパッタリング法により約 500 nm 厚さの Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, Au の 9 種類の金属薄膜試料を作成した(Fig.2)。これらの金属薄膜を共焦点領域に対して走査しながら金属薄膜からの蛍光 X 線モニターして空間分解能を評価した。併せて異なる金属薄膜を用いて測定することにより空間分解能のエネルギー依存性も評価した。その結果、Au L 線の蛍光 X 線エネルギーにおいて 11 ミクロンと真空下では世界最小レベルのスペックを実現できた。特に、Al, Mg, S, P などの軽元素の検出に大変有効であることを確認した。



Fig.2 空間分解能評価用の金属薄膜

(3) 検出限界の評価

検出限界を評価するため、NIST SRM621 ガラス基の標準物質を測定に供し、得られたスペクトルから検出限界を見積もった。SRM 621 はガラス標準物質であり多くの軽元素を含む。大気仕様の従来の 3 次元蛍光 X 線分析装置では検出が困難であった Na, Al, Si など検出できた。これまで大気中では測定が困難であった軽元素の非破壊元素分析は鑑識化学分析において重要であり、大きな成果と言える。Al, Si, S, K に対する検出限界はガラスマトリックスにおいて、80, 46, 46, 36 ppm であった。測定体積は数 10 ミクロンの球形形状であり、このような限られた微小空間に対して、上記の検出限界が得られたことは大きな成果であった。ただし、蛍光 X 線は試料内部において吸収があるので、特に軽元素から発せられる低エネルギー蛍光 X 線を分析する際には、分析深さが表面近傍に限られることは考慮しなければならない。

(4) 鑑識試料の深さ方向元素プロファイル

法科学試料の一つである自動車塗膜片を試料台に設置し、共焦点型微小部蛍光 X 線分析装置で試料表面から深さ方向分析を行った。測定条件は、出力 25 W の Mo 管球、総走査距離 218 マイクロメートル、ステップサイズ 2 マイクロメートル、一点当たりの測定時間は 300 秒であった。Fig.3 に示すように、深さ方向の元素分布を非破壊的に得ることができた。このデータから、Ca を含む層、Cu 層、Ba-Ti 層、Zn-Fe 下地の少なくとも 4 層の構造が確認できた。

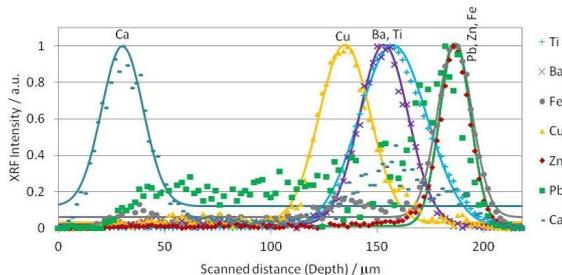


Fig.3 自動車塗膜片の深さ方向元素分析

(5) 工業製品の内部元素分布の可視化

microSD カードの二次元元素イメージングを行った。MicroSD カードの 1.1×1.5 mm の範囲をステップサイズ 0.1 mm 毎、1 ステップ 10 秒間測定した。X 線管は 50 kV-0.5 mA で作動させた。測定に先立ち、試料の数か所においてスペクトルを取得した結果、Ti, Cu, Br, Au, Ni の 5 種類の元素が特徴的に検出され、これら 5 種類の元素のイメージングを行った。

Fig. 4(a) と Fig. 4(b) はそれぞれ 35 ミクロンと 90 ミクロンの分析深さで取得した Cu 元素分布像である。2 つの異なる深さで異なる Cu 配線の様子が見えたことから、少なくとも 2 層の配線構造を有することが分かった。このように、内部の元素分布情報を試

料を壊さず、非破壊的に得られることを実証できた。

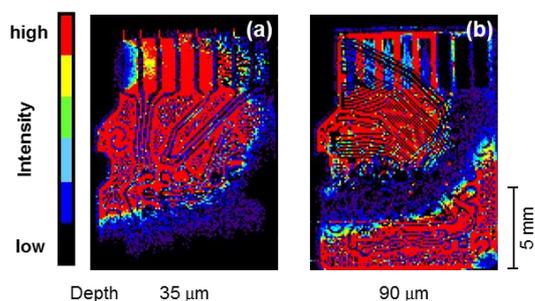


Fig.4 マイクロ SD カードの表面から 35 ミクロン(a)と 90 ミクロン(b)深さでの Cu-K 強度分布図

(6) 波長分散型蛍光 X 線イメージング

(1)-(5)で報告したのは微細 X 線ビームもしくは共焦点分析体積に対して、試料を走査することにより、面や 3 次元空間での元素分布を可視化する方法である。この方法を研究する過程で、この手法の欠点も明らかとなってきた。すなわち、分析対象が大きくなると全面積・空間を走査するに要する総時間が大変長くなることである。これは実用上、問題となるので、非走査型の元素イメージングの開発が求められる。そこで、研究代表者らは、2 次元検出器を用いて画像取得する方法の研究にも着手した。

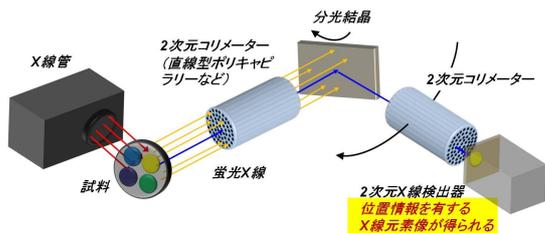


Fig.5 波長分散型蛍光 X 線イメージング分光器の概念図

この投影型イメージングでは空間分解能は 2 次元検出器の画素の大きさに依存し、2 次元 X 線検出器の画素の大きさは 10 ミクロン程度である。代表者らは波長分散型の X 線分光と 2 次元 X 線検出器を組み合わせた波長分散型蛍光 X 線イメージング分光器の開発を試みた(Fig.5 参照)。試料から発生した蛍光 X 線をソーラスリットを通じて平行ビームとして分光結晶に導入する。分光結晶は格子面間隔が既知の結晶であり、ブラッグの回折条件により波長に応じて回折角度を調整することにより、分光分析が可能となる。この分光法をイメージングに利用するために、ソーラスリットの代わりに 2 次元の構造を持った直線型ポリキャピラリーを用い、カウンターの代わりに X 線 CCD カメラを取り付けた。分光結晶と X 線 CCD カメラは倍角ゴニオメーターに設置した。測定対象元素の回折角

度に分光系を調整し、CCD カメラで X 線画像を取得すると、試料表面の元素分布情報がそのまま取得できることを実証した。X 線検出器の性能・感度により露光時間は異なるが、10 秒程度の短時間に元素毎のイメージングが可能であった。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 27 件)

八木 良太、平野 新太郎、辻 幸一、Mareike Falk、Jurgen Janek、Ursula Fittschen、「共焦点型 3 次元蛍光 X 線分析法によるリチウムイオン二次電池の電極材料分析」、*X 線分析の進歩*、査読有、**45** (2014) 241-250、DOI:なし。

辻 幸一、平野 新太郎、八木 良太、中澤 隆、秋岡 幸司、土井 教史、「3 次元蛍光 X 線分析法による鉄鋼試料表面近傍の元素分布の可視化」、*鉄と鋼*、査読有、**100** (2014) No. 7 掲載決定(印刷中)。S. Smolek, T. Nakazawa, A. Tabe, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strelti, and P. Wobrauschek, Comparison of two confocal micro-XRF spectrometers with different design aspects, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **43** (2014) 93-101. DOI: 10.1002/xrs.2521.

S. Hirano, K. Akioka, T. Doi, M. Arai, and K. Tsuji, Elemental depth imaging of solutions for monitoring corrosion process of steel sheet by confocal micro-XRF, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, (印刷中) (2014).

T. Ohmori, S. Kato, M. Doi, T. Shoji, and K. Tsuji, Wavelength dispersive X-ray fluorescence imaging using a high-sensitivity imaging sensor, *Spectrochim. Acta, B*, 査読有, **83-84** (2013) 56-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.002>.

T. Nakazawa and K. Tsuji, Depth-selective elemental imaging of microSD card by confocal micro-XRF analysis, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **42** (2013) 123-127. DOI: 10.1002/xrs.2442.

T. Nakazawa and K. Tsuji, Development of a high resolution confocal micro-XRF instrument equipped with a vacuum chamber, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **42** (2013) 374-379. DOI: 10.1002/xrs.2458.

辻 幸一、「蛍光 X 線イメージング」(総説記事)、*分光研究*、査読有、**62** (2013) 119-127、DOI:なし。

T. Ohmori, M. Hatayama, H. Takenaka, K. Tsuji, Development of 2d Dispersive Device for XRF Imaging Spectrometer,

Advances in X-ray Analysis, 査読有, 55 (2012) 228-233, DOI:なし.

K. Tsuji, K. Nakano, Development of a new confocal 3D-XRF instrument with an X-ray tube, *J. Anal. At. Spectrom.*, 査読有, 26 (2011) 305-309.

DOI: 10.1039/COJA00138D.

K. Nakano, C. Nishi, K. Otsuki, Y. Nishiwaki, K. Tsuji, Depth Elemental Imaging of Forensic Samples by Confocal micro-XRF Method, *Anal. Chem.*, 査読有, 83 (2011) 3477-3483.

DOI: 10.1021/ac1033177.

辻 幸一、「蛍光 X 線分析法による表面界面元素分析」(総説記事) *日本接着学会誌*, 査読有, 47 (2011) 444-452, DOI:なし.

中澤 隆、中野 和彦、辻 幸一、「微小部蛍光 X 線分析と元素イメージング」(進歩総説) *ぶんせき*, 査読有, 11 (2011) 654-661, DOI:なし.

[学会発表](計 77 件)

辻 幸一「3次元蛍光 X 線分析装置の開発とその応用研究」2014 年 1 月 27 日、ONSA 25 周年記念講演会(大阪大学中之島センター、大阪)(依頼講演)

辻 幸一「3次元蛍光 X 線分析法の基礎と高分子材料分析への応用」2013 年 9 月 19-20 日、日本分析化学会 第 18 回高分子分析討論会(明治大学駿河台キャンパス、東京)(依頼講演)

T. Ohmori, S. Emoto, S. Kato, M. Doi, T. Shoji, and K. Tsuji, Fast Elemental Imaging by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Imaging Spectrometer, 62nd Annual Conference on Applications of X-ray Analysis Denver X-ray Conference, 5-9 August 2013, Westminster, Colorado, USA (poster).(ベストポスター賞受賞)

S. Smolek, T. Nakazawa, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strelt, P. Wobrauschek, Forensic Investigations with Different Confocal Micro-XRF Spectrometers, 62nd Annual Conference on Applications of X-ray Analysis Denver X-ray Conference, 5-9 August 2013, Westminster, Colorado, USA (poster).(ベストポスター賞受賞)

辻 幸一「蛍光 X 線分析法の新たな展開: - 微量分析と元素イメージング - 」2013 年 7 月 23 日、第 15 回テクノメイトコープ公開講演会(道頓堀ホテル、大阪)(依頼講演)

辻 幸一、中澤 隆、大槻 和徳「真空仕様の共焦点三次元蛍光 X 線分析装置の開発と非破壊深さ方向元素分析への応用」2012 年 11 月 15-16 日、日本法科学技術学会 第 18 回学術集会(ホテルフロラシ

オン青山、東京)(口頭)

西脇 芳典、蒲生 啓司、中澤 隆、辻 幸一「三次元蛍光 X 線分析による自動車ガラスプリント黒セラミックス片の非破壊異同識別」2012 年 11 月 15-16 日、日本法科学技術学会 第 18 回学術集会(ホテルフロラシオン青山、東京)(口頭)

K. Tsuji, T. Ohmori, T. Nakazawa, X-ray elemental imaging with scanning and projection modes in the laboratory, "Channeling 2012" 5th International Conference Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena, 23-28 September 2012, Alghero, Italy(invited).

K. Tsuji, T. Nakazawa, Development of a Vacuum Confocal Micro-XRF Instrument and Its Applications, 61st Annual Conference on Applications of X-ray Analysis Denver X-ray Conference, 6-10 August 2012, Denver, Colorado, USA(invited).

辻 幸一「蛍光 X 線イメージングの研究動向」、2011 年 10 月 28-29 日、第 47 回 X 線分析討論会(九州大学箱崎キャンパス、福岡)(口頭)

6. 研究組織

(1)研究代表者

辻 幸一(TSUJI, Kouichi)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 3 0 2 4 1 5 6 6