

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288069

研究課題名(和文) 蛍光X線高速元素イメージング分光器の開発

研究課題名(英文) Development of fast XRF elemental imaging spectrometer

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：30241566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：波長分散型蛍光X線分光法に基礎を置く蛍光X線イメージング分光器を開発した。試料と分光結晶の距離を短くして装置の小型化を図り、空間分解能を向上させることに成功した。試料を2次元移動ステージに取り付けて、試料位置を走査することにより、大きな試料に対しても元素分布像を得る手法を開発した。また、高感度な2次元検出器を導入することにより、バルク試料中の主成分元素であれば、1秒以下の短時間にイメージングできることを確認した。この特性を生かして、電子部品中の鉛や銅などの分布を短時間で可視化できることを実証し、酸溶液中での金属の溶解過程をその場で元素毎にモニタリングすること、すなわち動画撮影に成功した。

研究成果の概要(英文)：XRF imaging spectrometer based on wavelength dispersive analysis was developed. The distance between the sample and analyzing crystal was shortened. As a result, the spatial resolution was improved. Using a new sample stage installed, the large sample area was scanned and analyzed during the WDXRF imaging. Furthermore, a highly sensitive 2D detector was installed for a fast XRF imaging. It was demonstrated that main elements in the bulk sample were imaged in a short time less than 1 s. Using this fast imaging, this technique was applied for imaging the Pb and Cu in the electric devices as well as monitoring the elemental dissolving process of metals in acid solutions.

研究分野：X線分光分析

キーワード：X線 可視化 解析・評価 イメージング

1. 研究開始当初の背景

固体試料に対して元素分布情報を得るためには、SEM-EDS など、いくつかの方法が可能である。このうち、蛍光 X 線分析法は大気圧下で非破壊的に固体試料を直接、元素分析できる特徴を有している。

蛍光 X 線分析法により元素の分布情報を得る手段としては、一般には微細 X 線ビームに対して試料を走査する方法が用いられる (走査型蛍光 X 線イメージング)。報告者らは 3 次元蛍光 X 線分析装置の開発研究を行い、真空仕様の装置開発に成功した。現在、共焦点型の 3 次元蛍光 X 線分析装置の世界トップレベルの空間分解能を達成しており、鑑識試料等に応用する特徴的な結果を報告してきた。しかしながら、この走査型イメージング法では X 線ビームの微細化 (高精度化) と分析領域 (試料面積) の増大に伴い、測定時間が大変長くなるという欠点がある。

2. 研究の目的

2 次元検出器と波長分散型の分光器 (WDXRF) を融合させた蛍光 X 線イメージング分光器を開発し、空間分解能や検出下限などの分析特性の評価を行う。短時間で大面積試料に対して元素分布像を可視化できる点を活かして、材料中の有害元素の高速可視化や、水溶液中の固体表面での腐食反応や電極反応のその場観察や元素動画解析が可能であることを実証する。最終的に、化学反応の新たな観察手段として確立することを目指す。

3. 研究の方法

図 1 に試作した WDXRF イメージング装置の概略図を示す。X 線発生装置は RINT2200 (Rigaku 製) をベースとしており、封入式 X 線管 (Mo ターゲット) を用い、管電圧 50 kV、管電流 40 mA で動作させた。X 線管の出口にはコリメーター (金属筒) を配置しており、一次 X 線を絞って試料に照射するようにした。内径 5 ミクロンのストレートキャピラリー (XOS 製, X-ray angular filter lens, Outer diameter: 10.7 mm, Enclosure length: 10.5 mm, open area: 62%) を試料の前方に固定した。検出器は同様に HyPix-3000 を用いた。分光結晶には LiF (200) ($2d = 0.40273 \text{ nm}$) を用いた。試料からストレートキャピラリー入口までの距離は 22.5 mm、ストレートキャピラリー出口から分光結晶の中心までの距離は 36 mm、分光結晶の中心から検出器までの距離は 70 mm である。分光結晶はゴニオメーターの内側回転ステージの中心に、検出器は外側回転ステージにそれぞれ固定され、モータードライバーとモーターコントローラー (NT-2400, Laboratory Equipment Co., Japan) を用いてパソコンにより精密に角度を制御した。

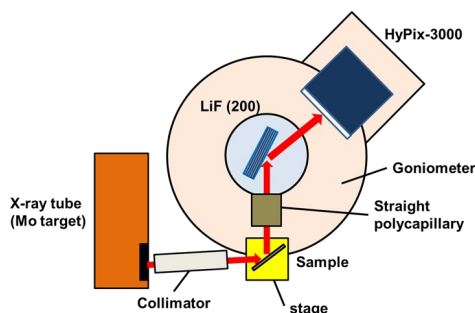


図 1 WDXRF イメージング概略図

空間分解能の評価実験の試料には、シリコンウエハー片を基板として上部に Cu 板、下部に Zn 板を配置したものをを用いた。金属板の厚さは共に 2 mm である。回折角度を Cu K α 、Zn K α に合わせた状態でイメージングを行った。露光時間は 10 秒とした。得られた蛍光 X 線画像に対して、境界を横断する方向にラインスキャン解析を行い、強度プロファイルを得た。このプロファイルを微分することで得られる曲線の半値幅を空間分解能として評価した。Cu K α と Zn K α に回折角度を合わせて測定した結果を図 2 (a), (b) に示す。また、画像をラインスキャンして取得した XRF プロファイルを図 2 (c), (d) に示す。プロファイル中の黒点は強度の実験値であり、黒線は実験値にフィッティングしたシグモイド曲線を示す。また、赤色の曲線はシグモイド曲線をさらに微分して得られたガウス曲線を示す。このガウス曲線の半値幅を空間分解能として評価した。Cu K α に対する空間分解能は約 530 ミクロンであった。同様に Zn K α に対する空間分解能は約 50 ミクロンであった。

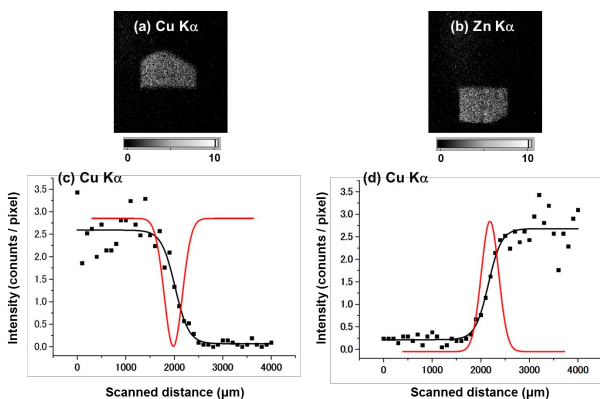


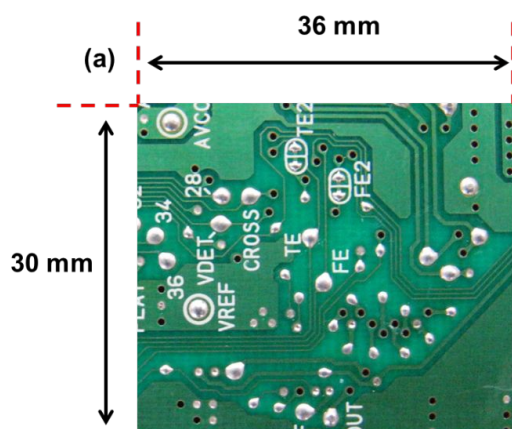
図 2 空間分解能の評価例

4. 研究成果

これまでの WDXRF イメージング装置の分析領域はストレートポリキャピラリーの有効径で限定される。およそ 10 mm 直径という比較的広い範囲を数秒という短時間で元素分布画像を得ることができる特徴を有する。この特徴を活かし、より大きな試料を分析できるように装置の工夫を行った。

具体的には、測定箇所を走査できるように試料を XZ 軸試料ステージ (TAR-34804L, Sigmakoki, 移動量; x 軸: ±25 mm, z 軸: +25, -20 mm) に導入した。

図 3 (a) に示す電子基板の測定では、回折角度を Cu K α 線と Br K α 線、Pb L α 線に合わせて蛍光線画像の取得を試みた。x 軸方向に 6 点、z 軸方向に 3 点ほど走査させて合計 18 領域のイメージングを行った。露光時間は 1 領域当たり 60 s で、合計の露光時間は 1080 s である。測定範囲は 36 mm × 30 mm である。10 数分という比較的短い時間で約 1000 mm² という広い範囲のイメージングを行うことができた。



(b) Cu K α

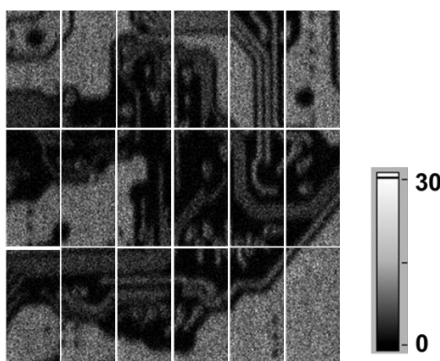


図 3 広い面積の試料(a)の Cu 元素分布取得例(b)

以上の結果が示すように、WDXRF イメージング装置を利用することにより、1000 mm² 以上の測定範囲に対しても迅速に元素分布情報を取得することができた。波長分散型分光法によって検出する元素を決定しているため、目的元素が多数ある場合はそれぞれの元素に対応する回折角度に合わせて測定を行う必要があるものの、一つの元素の測定時間は非常に短い。そのため、多元素同時にイメージングを行える方法と比較しても全体の測定時間を大幅に短縮できた。

さらに、数秒でイメージングが可能という迅速性を生かして、簡単な溶液中で進行する化学反応のモニタリングに適用した。すなわち、図 4 に示すように、塩酸溶液中に置かれた Zn と Ni 片が溶解し、その金属イオンが拡散する様子をモニタリングすることにも成功した。実際には、Zn は次第に溶解し、溶液中に Zn の強度が増加していくのに対して、Ni は溶解が進まなかった。このように、本法は溶液中での化学反応のモニタリングにも有効であると今後の進展が期待される。

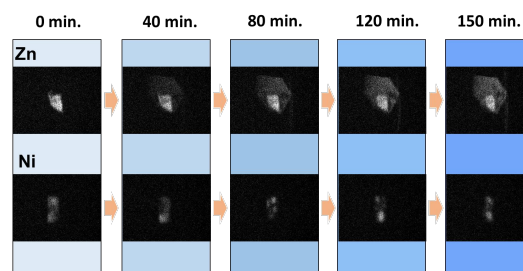


図 4 Zn と Ni の塩酸溶液中での溶解過程の XRF モニタリング

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 24 件)

瀧本 雄毅、山梨 眞生、Francesco Paolo Romano、辻 幸一、全視野型 EDXRF イメージング装置の開発と特性評価、*X 線分析の進歩*、査読有、**48** (2017) 159-168、DOI:なし

K. Nakano, A. Tabe, S. Shimoyama, K. Tsuji, Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis, *Microchemical Journal*, 査読有, **126** (2016) 496-500, DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.007>

河原 直樹、松野 剛士、辻 幸一、「共焦点型微小部蛍光 X 線分析における X 線理論強度計算」、*X 線分析の進歩*、査読有、**47** (2016) 293-300、DOI:なし

Y. Takimoto, M. Yamanashi, S. Kato, T. Shoji, N. Kometani, K. Tsuji, WD-XRF Imaging with Polycapillary Optics under Glancing Incidence Geometry, *Advances in X-ray Analysis*, 査読有, **59** (2016) 120-124, DOI:なし

R. Yagi, K. Tsuji, Confocal micro-XRF analysis of light elements with Rh X-ray tube and its application for painted steel sheet, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **44** (2015) 186-189, DOI: 10.1002/xrs.2599

北戸 雄大、平野 新太郎、米谷 紀嗣、辻 幸一、共焦点型蛍光 X 線分析法による置

換めつきプロセスのモニタリング、X線分析の進歩、査読有、46 (2015) 269-276、DOI:なし

M. Yamanashi, N. Kometani, K. Tsuji, Preliminary experiment of X-ray diffraction imaging, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 査読有, 355 (2015) 272-275, DOI: <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.049>

K. Tsuji, A. Tabe, P. Wobrauscheck, C. Streli, Secondary excitation process for quantitative confocal 3D-XRF analysis, *Powder Diffraction*, 査読有, 30 (2015) 109-112, DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715615000251>.

K. Tsuji, T. Matsuno, Y. Takimoto, M. Yamanashi, N. Kometani, Y. C. Sasaki, T. Hasegawa, S. Kato, T. Yamada, T. Shoji, N. Kawahara, New developments of X-ray fluorescence imaging techniques in laboratory, *Spectrochim. Acta Part B*, 査読有, 113 (2015) 43-53, DOI: <http://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.001>

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) 897-904, DOI: <http://doi.org/10.2355/tetsutohagan.e.100.897>

S. Smolek, T. Nakazawa, A. Tabe, K. Nakano, K. Tsuji, C. Streli, P. Wobrauscheck, 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, K. Tsuji, Elemental depth imaging of solutions for monitoring corrosion process of steel sheet by confocal micro-XRF, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, 43 (2014) 216-220, DOI: 10.1002/xrs.2542

[学会発表](計 81 件)

K. Tsuji, S. Aida, Y. Takimoto, XRF imaging based on polycapillary optics, The 7th International Conference Channeling 2016 - Charged & Neutral Particles Channeling Phenomena, 25-30 September 2016, Sirmione - Desenzano del Garda (Italy)(依頼講演)

K. Tsuji, Y. Takimoto, T. Matsuno, N. Kawahara, J. Chin, Confocal micro-XRF imaging and WD- XRF imaging for

monitoring of chemical reactions in solutions, European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS2016), 19-24 June 2016, Gothenburg(Sweden) (口頭)
S. Aida, M. Yamanashi, Y. Takimoto, Y. Kitado, F. P. Romano, K. Janssens, K. Tsuji, WD- and ED-XRF imaging techniques for industrial and painting samples, European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS2016), 19-24 June 2016, Gothenburg (Sweden) (poster)

K. Tsuji, Y. Takimoto, M. Yamanashi, S. Kato, T. Yamada, T. Shoji, N. Kawahara, Comparison of Wavelength-Dispersive and Energy-Dispersive XRF Imaging Methods, 65th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis Denver X-ray Conference, 1 -5 August 2016, Rosemont, IL (USA) (口頭)

辻 幸一「特別シンポジウム講演：蛍光X線イメージングによる固液界面近傍における元素分布の可視化」2016年9月14-16日、日本分析化学会第65年会、北海道大学工学部(北海道・札幌市)(依頼講演)

辻 幸一、松野 剛士、瀧本 雄毅、山梨 眞生「蛍光X線分析による微量分析と元素イメージングおよび法科学試料への適用可能性」2016年5月28-29日、第76回分析化学討論会、岐阜薬科大学・岐阜大学(岐阜県・岐阜市)(口頭)

瀧本 雄毅、山梨 眞生、辻 幸一「全視野型蛍光X線イメージングによる大面積試料に対する元素分布情報の取得」2016年5月28-29日、第76回分析化学討論会、岐阜薬科大学・岐阜大学(岐阜県・岐阜市)(口頭)

瀧本 雄毅、Francesco Paolo Romano、辻 幸一「全視野型 EDXRF イメージング装置の開発と特性評価」2016年10月26-28日、第52回X線分析討論会、筑波大学東京キャンパス(東京都・文京区)(ポスター)

会田 翔太、辻 幸一「WD-XRF イメージングによる化学反応過程の元素モニタリング」2016年10月26-28日、第52回X線分析討論会、筑波大学東京キャンパス(東京都・文京区)(口頭)

K. Tsuji, ED and WD XRF imaging, Chinese conference of X-ray Spectrometry, 17-18 September 2015, Weihai (China)(依頼講演)

瀧本 雄毅、西本 裕昭、加藤 秀一、庄司 孝、Paolo Romano、辻 幸一「いくつかの蛍光X線元素イメージング法の比較」2015年10月29-30日、第51回X線分析討論会、姫路・西はりま地場産業センター(兵庫県・姫路市)(口頭)

K. Tsuji, Scanning and Projection type XRF Imaging, SARX2014 Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques, 3-7 November 2014, Carlos Paz, Cordoba (Argentina)(依頼講演)

〔図書〕(計 2 件)

K. Tsuji, Chapter11-1 “ X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS ” and Chapter 14-2-2 “ Soft and hard X-ray microscopes and their applications ” , in *A Guide to Synchrotron Radiation Science*, edited by M. Watanabe, S. Sato, I. Munro and G. S. Lodha, Narosa Publishing House Pvt. Ltd., 2016.

辻 幸一「14章2節 ポリキャピラリー X線集光素子と微小部蛍光X線分析」(分担執筆)「蛍光X線分析の実際 第2版」朝倉書店、2016年、p.204-205.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/tsujilab/>

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：30241566