

卓上型全反射蛍光X線分析装置

NANOHUNTER II



1. はじめに

蛍光X線分析装置（XRF）は、非破壊・非接触で高精度な分析を行うことができる手法として知られ、生産現場における工程管理や品質管理に広く用いられています。対象となる試料は金属、粉末、液体およびフィルム状など多様で、さまざまなニーズに対応する汎用装置が存在します。

一方、1970年代に提唱された全反射蛍光X線分析（TXRF）は、試料表面のみを励起できる特殊なエネルギー分散型のXRFです。これまで半導体業界におけるウェーハの汚染状況を検査する装置として広く普及しています。ウェーハサイズの拡大、エッジ部の測定を含むマッピング機能および高感度化に対応したVPD処理など、ユーザの要求にあわせてさまざまな機能が追加されてきました。

半導体業界ではスタンダードとなったTXRFを別のフィールドで使ってみたいという要求が高まり、近年では環境分野の分析手法として注目されつつあります。卓上型のTXRF装置は世界でも数社しか製造しておらず、光学系の自動調整など高度な機能を持つ装置は初代NANOHUNTERにおいて他にはありませんでした。この度、新たに開発した要素部品を搭載し、パワーアップした新型卓上TXRF装置、NANOHUNTER IIを紹介します。

2. 特長

2.1. さらに高感度化を実現

初代NANOHUNTERでは50 WのX線管を搭載し、多層膜ミラーと固体検出器であるシリコンドリフトディテクタ（SDD）を組み合わせて平行光学系を構築していました。NANOHUNTER IIでは、X線回折装置で実績のある600 Wの高出力X線源を搭載し、新たに開発した多層膜ミラーと入射スリットを組み合わせた集中光学系としました。さらに検出器には大口径のSDDを採用するなど新機構の採用により、従来比で約100倍の高感度化を実現しています。

例として、極微量Se（10 ppb）を含む水溶液10 μ Lを基板に点滴・乾燥した試料を測定し、得られたスペクトルを図1に示します。環境省排水基準より1桁低い極微量のSeでも明確なピークが確認できています。

従来装置では、MoおよびCuの2種類の異なるターゲットを持つX線管を同時に搭載することにより、効率のよい励起条件を選択できました。NANOHUNTER IIではMoターゲットのみになっていますが、出力が10倍以上となり、Mo/Cu間の励起効率の差をカバーできるため、従来のCu励起範囲の元素でも遜色ないスペクトルが得られています。各元素の検出下限を図2にまとめます。おおむね1 ppb（ μ g/kg）の性能を有します。

高感度化に伴い、1) 検出下限の向上、あるいは2)

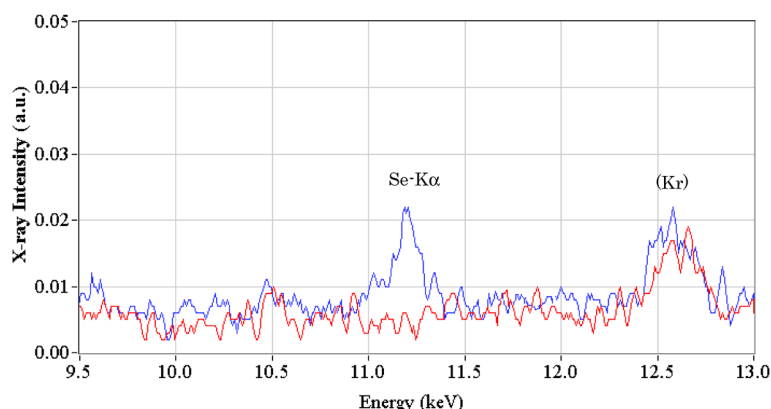


図1. Se含有水溶液の定性スペクトル。
青色：Se10 ppb 赤色：ガラス基板

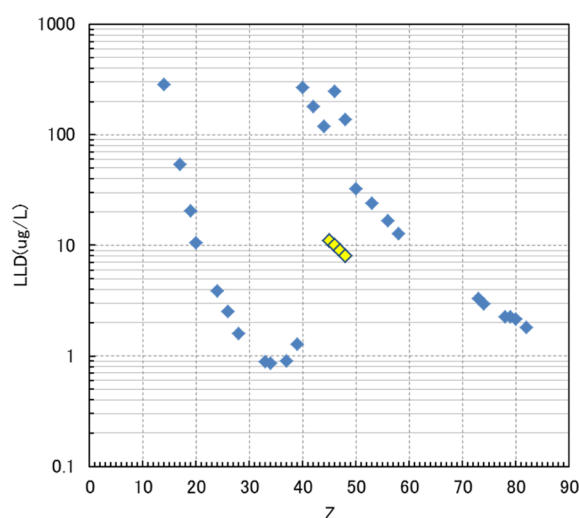


図2. 各元素の検出限界値。
Z=40を境にK線とL線で測定する元素が分かります。
L線領域中でK線で測定する4元素を黄色点で示します。

測定時間の短縮が可能となります。使用目的に合わせて、さまざまな測定条件を選択することが可能となり、さらに使いやすくなりました。

2.2 高エネルギー（約30 keV）励起が可能

標準励起条件ではMo-K線（約17.4 keV）を分光して試料に照射する多層膜が搭載されています。通常、この多層膜は反射層を構築する重元素とスペーサの役を果たす軽元素の2種類の元素が交互に積層した構造を持つように設計されています。今回の開発において、通常が多層膜の下側に積層間隔の異なる別の層を設け、別のエネルギー成分を反射することができるようにしました。約30 keVの連続X線成分を分光し試料に照射することができますので、例えばRuからSnまでの重元素のK線を励起できます。これらの元素のK線スペクトルは他の元素のスペクトルの重なりの影響が少ないことから定性分析には非常に有効な測定線ですが、標準のXRF装置では試料表面で反射された連続X線の巨大なバックグラウンド（BG）成分の影響

を受け、低S/Nスペクトルしか得られないことが知られています。NANOHUNTER IIは、BGを極限まで低減することができるTXRF手法を採用していますので、高エネルギー領域でも高S/Nスペクトルが測定可能です。

例えば、環境分析では必須の元素であるCdは、従来Mo（旧装置ではCu）の特性X線に励起していたためL線を測定線としていました。Cd-L線は約3.1 keVのエネルギーを持ち、環境マトリックスでは多く存在するカリウムK（約3.3 keV）や大気中に存在するアルゴンAr（約3.0 keV）のスペクトルと重なり、検出が困難な場合がありました。しかしCd-K線は約23 keVのエネルギーを持ち、近傍に重なるスペクトルも少なく明確なピークを確認できることから、極微量の検出も容易になりました。

Cdを1 ppm含有する水をスライドガラスに10 μ L点滴し乾燥させた試料の測定結果を図3に示します。TXRF装置の特長である低バックグラウンド上に明確なCdのスペクトルが確認できます。

2.3 入射角変更機能を継承

初代NANOHUNTERでも有効であった光学系の自動調整機能により、TXRF測定における入射角を自動で調整することができます。これは用いる基板の種類によって微妙に変化する臨界角に合わせて最適な励起条件を提供できる優れた機能です。また、励起X線の入射角変更機能も継承しています。多層膜ミラーの角度および入射スリット位置を自動で操作することにより、発散角・入射角を自由に設定することができます。

ガラス基板上に蒸着したNi薄膜（25 nm相当）に異なる角度で励起X線を入射したデータを図4に示します。低角度入射時は基板成分のスペクトルはほとんど検出されず、表層Niのピークのみが強調されたデータが得られます。それに対し高角度入射時は表層Ni強度が減少し、かつ、基板成分強度が増加しています。

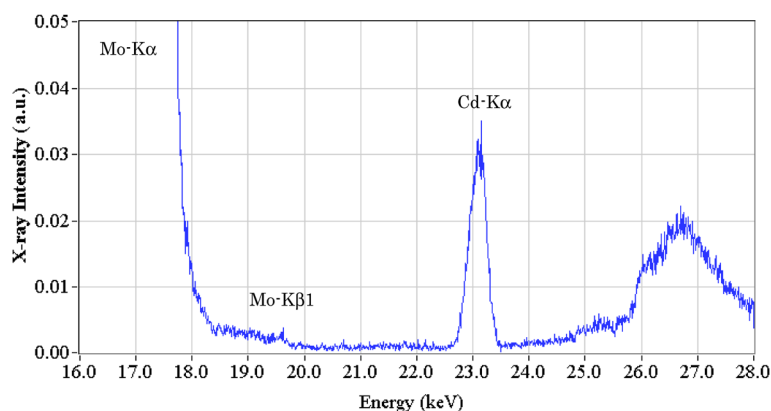


図3. Cd1 ppmのKα線スペクトル.

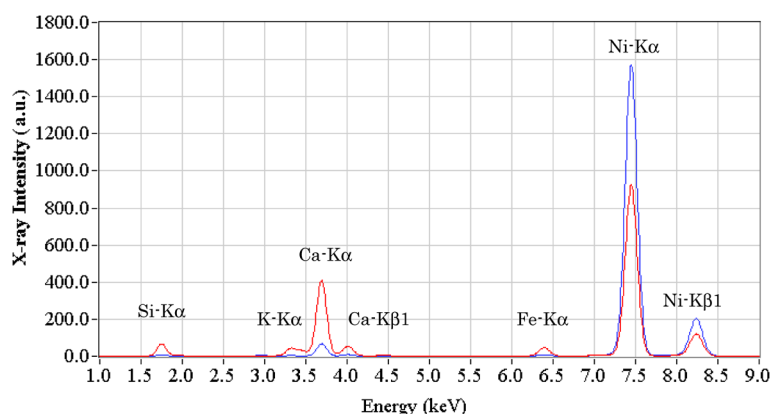


図4. Ni薄膜 (25 nm) の入射角変化スペクトル.

通常の全反射領域では表面近傍の元素のみが効率よく励起されますが、入射角を高く設定するとより深部の情報が得られます。

3. アプリケーション：河川水の分析例

河川水中の元素分析例を示します。スライドガラスに試料を10 μ L点滴し、乾燥させると水分が揮散します。スライドガラスを装置にセットし定性分析を行ったところ、S, Cl, K, Ca, Fe, BrおよびSrが検出されました。液体試料中に含まれない成分であるCoを内標準として添加し、点滴・乾燥させた試料を作成します。検出された成分の定量計算を行った結果を表1に示します。2か所の試験所（A, B）で、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）および一部イオンクロマトグラフィ（IC）にて測定した結果と比較して遜色ないことがわかります。

4. おわりに

NANOHUNTER IIは、固体表面の高感度分析に対応したユニークな装置です。最も一般的なアプリケー

表1. 定量分析結果 (ppm) .

Z	TXRF	ICP-AES (A)	ICP-AES (B)
S	8.8	7.7	7.9
Cl	52.2	49.4	33 (IC)
K	13.4	8.43	6.7
Ca	28.9	20.7	22
Fe	0.51	0.0072*	0.085 *
Br	0.14	0.054	<0.1 (IC)
Sr	0.081	0.071	

*浮遊物を含まず

ションは点滴・乾燥法による液体中の微量元素の定性・定量分析ですが、固体表面の高感度定性分析も可能ですので、幅広いユーザにお使い頂けます。また、斜入射蛍光X線分析（GIXRF）装置としても応用できるため、試料表面の元素分析のみならず、深さ方向の情報も得られる新しい評価装置としてお使い頂けます。