

解説

## SEM-EDX—SR-XRF-XANES

河合 潤<sup>\*</sup>, 石井 秀司

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

\*jun.kawai@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

(2005年10月11日受理; 2005年11月11日掲載決定)

SPring-8のX線分析ビームラインに走査電子顕微鏡を接続し、同一ナノ粒子を走査電子顕微鏡と蛍光X線顕微鏡の両方で分析可能となった。またシンクロトロン放射光の入射エネルギーを変化させてX線吸収微細構造も同一粒子について測定でき、化学状態分析も可能となった。電子顕微鏡の電子ビームとシンクロトロン放射光のX線ビームで同時に測定できるビームラインは世界で唯一のものであり、検出感度および分析面積の小ささも2002年以降世界最良性能を維持している。

## SEM-EDX—SR-XRF-XANES

Jun Kawai<sup>\*</sup> and Hideshi Ishii

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University,  
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

\*jun.kawai@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

(Received: October 11, 2005; Accepted: November 11, 2005)

A scanning electron microscope (SEM) has been connected to the X-ray analysis beamline at the SPring-8 synchrotron radiation (SR) facility. A single nano-particle can be analyzed by both the SEM and X-ray fluorescence (XRF) microscope for trace elemental analysis. X-ray absorption near edge structure (XANES) of the same nano-particle can be measured at the same time for chemical state analysis. The on-line combination of SEM-EDX—SR-XRF-XANES is the only one instrument in the world; the detection limit and analyzing area are best in the world since 2002.

### 1. はじめに

ナノ粒子やナノ領域(50 nm 径程度)の元素分析に対する要求は大きい。環境分析やナノテクノロジーからの要求が特に高い。このようなナノ領域の分析には、従来はSIMSやSEM・EPMAなどのイオンビーム・電子ビームを用いた分析法が大きな役割を果たしてきた。このような荷電粒子ビームをプローブとした元素分析法の役割は決して小さくはないが、シンクロトロン放射光を用いた分析の占める割合も少しずつ大きくなりつつある。

シンクロトロン放射光による走査型蛍光X線分析顕微鏡では、補助手段としてCCDカメラを備えた光学顕微鏡が用いられている。ナノ領域の分析において光学顕微鏡は役に立たない。光学顕微鏡では、試料台の上で目的のナノ粒子を探し出すことは不可能である。そこで光学顕微鏡の代わりに走査電子顕微鏡を*in situ*で使うことのできるシンクロトロン・ビームラインの必要性が筆者らによって検討され、SPring-8の分析ビームラインがBL-39XUからBL-37XUへ移設されるに伴って2002年に導入さ

れた。

SEM-EDXは2次電子像や反射電子像による表面のイメージングが得意である。ナノ領域の分析においては、まずその形状を知ることがもっとも重要である。電子ビームでは拡大倍率は簡単に变化できる。低倍率で目的部分を探したあとで、高倍率観察が可能である。しかしながら痕跡量の元素に対する感度はなく、0.1%程度の濃度が検出限界である。この常識は実は正しくない。軽元素に対しては、シンクロトロン蛍光X線よりも電子励起の方がはるかに感度が良い。

シンクロトロン放射光蛍光X線分析法(SR-XRF)は特に断らなくても、 $1\mu\text{m}$ 程度のビームサイズで、最も感度の良い遷移金属なら全反射X線や選択励起なども組み合わせれば理論的には $10^7$ 原子/cm<sup>2</sup>の面濃度まで高感度に分析することが可能な走査型蛍光X線顕微分光分析法である。通常は $10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>程度の感度である。SR-XRFでイメージングを行うためには試料を走査する必要があり、イメージングは時間のかかる作業である。拡大倍率を变化させるのもままならない。SR-XRFではこのような欠点があるということ(ICXOM国際会議[1])で発表したところ、シカゴ郊外のアルゴンヌ国立研究所Advanced Photon Sourceの研究者から、「いまは簡単である」と反論をもらった。しかし、EPMAで面分析をする手間と、2次電子像をとる手間との違いの差は歴然として存在している。シンクロトロン・ビームを可動式反射鏡で試料上を走査しながら、試料電流や2次電子を測定できれば、SRでも走査電頭と同じくらい簡単になるはずであるが、現在のシンクロトロン光学技術では不可能である。

SR-XANESは、SR-XRFと同じビームラインで測定可能である。XANESは目的元素の吸収端近傍を50 eVもスキャンすれば十分であるので、その程度ならシンクロトロン・ビームの位置が安定しており、6価クロムと3価クロムの区別やルチルとアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>の区別が可能である。しかし全元素の吸収スペクトル測定は現実的ではないので、元素分析には向かない。少数の決まった元素の化学状態分析に向いている。吸収端前後で入射X線のエネルギーを变化させながら、蛍光X線の強度を測定すれば、蛍光X線収量(XFY)方式、試料電流を測定すれば全電子収量(TEY)方式のX線吸収スペクトルが測定できる。一方でEXAFSは数百eV(約1 keV)にわたって入射X線エネルギーのスキャンが必要であるが、このようにX線エネルギーの变化範囲が広がる

とビームライン・モノクロメータから出てくるX線ビームの位置が試料上で常に $1\mu\text{m}$ 以内で同一の焦点に安定させておくことは技術的に困難である。数十ナノメートルのシンクロトロン・ビームによってナノ空間分解能の分析が可能になったというニュースをしばしば聞くが、波長をスキャンすると1 cm以上もビーム位置が動くことはざらである。このようなビームラインは論文のためのトップデータは測定できるが、実用的ではない。しかしナノ粒子のEXAFSが測定できるビームラインは外国では徐々に実用化されてきている。日本国内にはまだそのようなシンクロトロン・ビームラインは存在しないし、計画もない。

## 2. 装置

SPring-8分析ビームラインBL-37XUの測定用ハッチの最後尾に日本電子製JSM-5600LVS低真空SEMを設置・固定した[2]。BL-37XUはアンジュレータ・ビームラインでSi(111)モノクロメータとKirkpatrick-Baez(KB)ミラーを備えている。5 keV以上のX線領域のマイクロビーム単色光がKBミラーの焦点では $1\mu\text{m}$ のビームサイズで得ることができる。SEMの試料位置はKBミラーの焦点から外れており、ピンホールでビームサイズを制限する必要がある。空气中をX線が通過した後、ベリリウム窓を通してSEMの試料チャンバーに水平に導入する。電子ビームは鉛直に照射されるので、試料は傾斜させて測定する必要があるが、特に不自由は感じない。SEMにはRöntec Xflash 2000シリコンドリフトディテクター(SDD)を取り付け、X線スペクトル測定が可能である。Si(Li)半導体検出器(SSD)と比較してペルチェ冷却で十分であり、高計数率の測定に対しても飽和しない。10<sup>6</sup> cpsまで計数可能といわれているが、実際には高計数率になるほどエネルギー分解能は低下するというトレードオフを考慮する必要がある。

ビームサイズの中に1粒子のみが存在するような環境エアロゾル希薄試料の場合には、単一粒子計測が可能となる。電子ビームによってエアロゾルの蒸発の可能性が懸念されるが、通常のSEMのビーム電流では問題ない。蛍光X線の方が電子ビームより優れているという理由として、電子ビームによる試料の蒸発を挙げる研究者があるが、SEMの使用に無知なだけである。フライアッシュのような環境試料は、超高真空チャンバーに導入すると真空度が数桁悪くなることもあり、揮発成分が

あることも確かである。電子ビームの効果より真空の方が揮発には効いている。本当のエアロゾルの元素組成を分析するためには、市販の試料冷却用ホルダーを使用することも考慮すべきである。

X線ビームと電子ビームとの位置を合わせるのがもっとも大切な実験準備で、通常はタングステン線を十字に試料ホルダー上で交叉させて調整する。SEM本体の高さと試料ホルダーの微動とを組み合わせて行う。タングステン線は10 μm径のもので簡単に入手できる。試料台の位置合わせの再現性は十分にあるので、1日のビームタイムなら、最初に位置合わせを行い、ビームタイムの最後にもう一度チェックすれば十分である。

SEMはSRビームライン用に設計したものではなく、市販の型式であるため、電子ビーム励起による測定では最適の検出器位置であるが、X線励起では、試料位置によっては、入射X線が散乱されて試料チャンバー内壁を励起することもあり、ステンレスや試料ホルダーに含まれる鉄、ニッケル、銅、クロムなどのX線ピークがブランク測定で観測されないように注意して実験すべきである。

低真空SEMでは、数°Cの水の蒸気圧程度までの真空にすることができるので、生物試料の観測など、X線顕微鏡の特徴を生かした測定も可能である。上述したように、試料冷却ホルダーを併用することによって応用の可能性は広がる。試料電流を測定すれば、全電子収量測定も可能となる。

### 3. 応用例

Fig. 1に中国瀋陽市で採取した黄砂エアロゾル粒子の走査電顕写真と電子線励起スペクトル(SEM-EDX)およびシンクロトロン励起XRFを示した。黄砂粒子の大きさは横幅10 μm、縦長さ50 μmである。電子ビーム励起X線スペクトルではアルミニウム、シリコンなどの軽元素、硫黄、カルシウム、鉄が観測できた。多数の黄砂粒子の個別分析によって、硫黄が含まれる粒子には必ずカルシウムが含まれており、カルシウムが含まれていなければ硫黄が存在しないという一般則が見つかった[3,4]。これにより、硫黄は硫酸カルシウムとして黄砂粒子に吸着されることがわかった。電子の制動放射によるバックグラウンドが高いのがSEM-EDXの特徴であり、このために電子励起は検出下限が悪いといわれている。シンクロトロン励起のスペクトルでは、バックグラウンドが低く、遷移金属に対する検出下限が良い。SEM-EDXでは観測できなかった

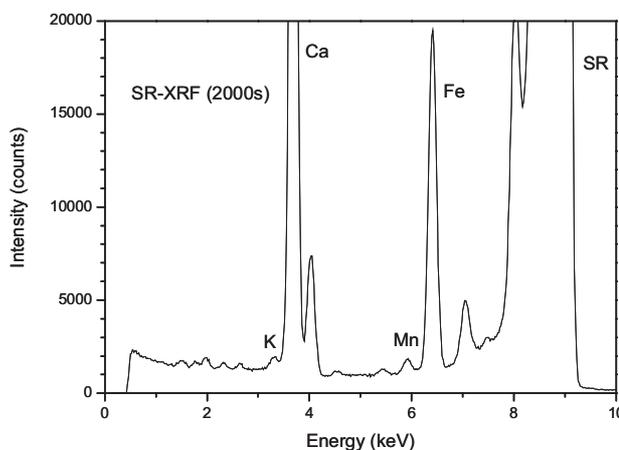
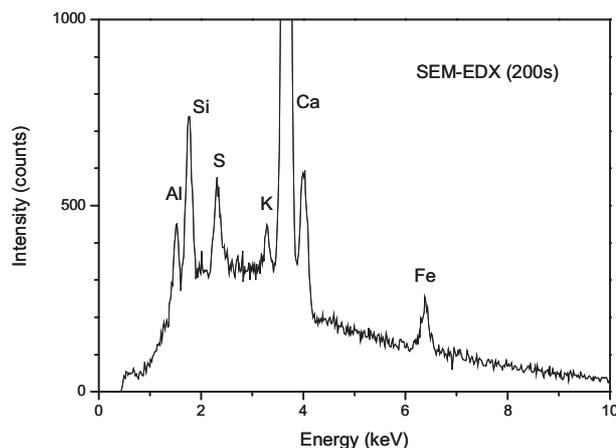
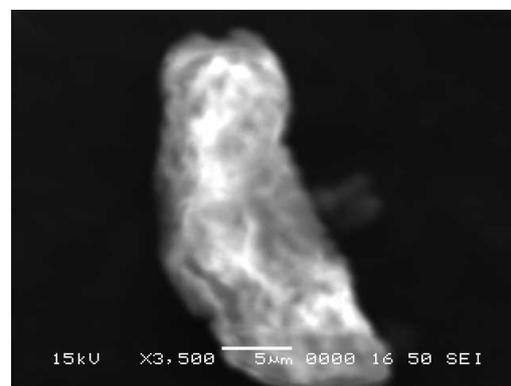


Fig.1 SEM-EDX — SR-XRF analysis of an aerosol yellow sand particle sampled at Shenyang, China. Top: secondary electron image. Middle: electron excited spectrum (15 kV electron beam excitation). Bottom: SR-XRF spectrum (9 keV SR excitation).

マンガンがSR-XRFでは観測できた。しかし、シンクロトロン励起では硫黄より軽元素に対する感度が著しく悪いこともまた事実である。Fig.1の2つのX線スペクトルは、同じ粒子を同じ検出器で測定したものであり、検出器の窓によるX線の減衰やX線光路による減衰はどちらも同じである。励起が電子かX線かが異なるのみで他は全く同じ条件で測定した同一サンプルの2つのスペクトルの比較から

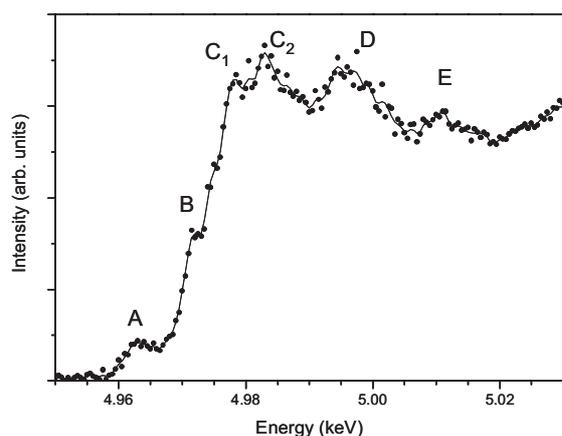
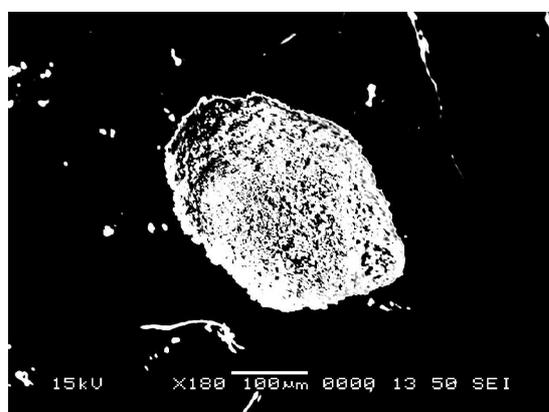


Fig. 2 Secondary electron image of a single rutile  $\text{TiO}_2$  particle (top) and XFY XANES spectrum of the same particle.

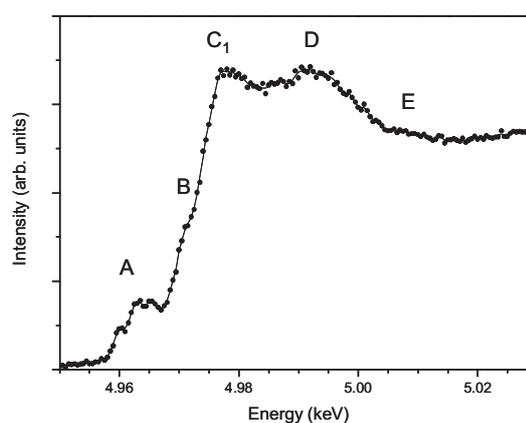
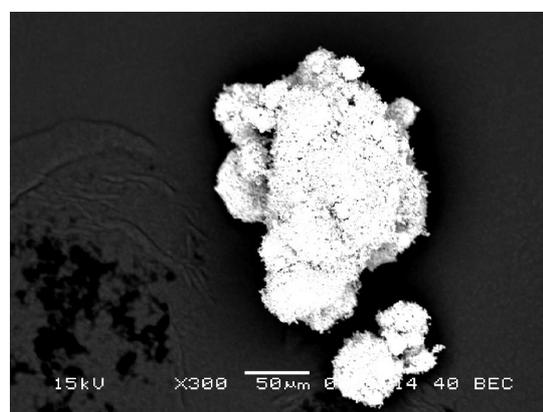


Fig. 3 Backscattered electron image of a single anatase  $\text{TiO}_2$  particle (top) and XFY XANES spectrum of the same particle.

わかることとして、軽元素に対する分析感度が、シンクロトロン放射光では従来信じられていたような高い感度ではなく、案外悪いことである。黄砂粒子のAlやSiは主成分であり、シンクロトロン放射光では主成分でも測定できないことがわかる。一方、遷移金属に対する感度は、シンクロトロン励起が断然有利である。このように両者の短所をお互いにカバーする分析が可能となった。ここで注意しておかなければならない点として、PIXE分析法がある。PIXEは、数MeV、数 $\mu\text{m}$ のプロトンビームを試料に照射して発光X線を測定する分析法であり、低バックグラウンド、ビーム走査による2次電子イメージング、元素イメージング、軽元素に対する高い感度などの特徴があり、遷移金属ではSR励起にかなわないが、軽元素の分析では電子線励起よりはるかに高感度が達成できる。

Fig. 2とFig. 3には市販のルチルとアナターゼ粉末の1粒子を測定した例を示す。 $\text{TiO}_2$ は光触媒として使われ始めたが、ルチルとアナターゼで触媒活性が異なる。また建材の表面に塗った光触媒ナノ粒子が剥離し、将来「第2のアスベスト」化する危

険性を筆者らは指摘している[5]。工業製品の光触媒活性を検査する目的ならばナノ粒子の分析は不要であろうが、環境中の剥離した酸化チタン粒子を分析するためには、単一粒子分析が必要である。酸化チタンはルチルもアナターゼも同一組成であり、元素分析では見分けられない。X線吸収スペクトルを測定すれば、ルチルとアナターゼを見分けることが可能となる。図のXANESスペクトルのようにピークCが分裂しているのがルチルで、単一ピークがアナターゼである[6]。これらの図のXANES測定はそれぞれ1時間程度を要したが、ルチルかアナターゼかを見分ければよい場合にはXANES全体を測定する必要はなく、ピークCの部分だけでも十分であり、またもっとS/Nが悪くてもよいので、1粒子当り10分程度の測定でよい。このような化学状態分析には、X線吸収スペクトル以外にも、マイクロ・ラマンやマイクロX線回折( $\mu\text{XRD}$ )がある。

バルク試料ならX線回折では回折パターンから簡単にルチルかアナターゼかの判定ができ、混合比もある程度定量可能である[7]。

マイクロ・ラマンは、蛍光 X 線顕微鏡と同軸マイクロ・ラマンのポータブル複合装置が市販されている[8]。マイクロ・ラマンの空間分解能は  $5 \mu\text{m}$  である。絵画などの分析に用いられている。 $\mu\text{XRD}$  はシンクロトロン放射光を用いる必要があるが、利用可能なビームラインは複数存在する[9,10]。また  $\mu$  蛍光 X 線などとの複合 SR ビームラインである場合が多い。

#### 4. おわりに

筆者らのグループは、今回の SEM-EDX—SR-XRF 装置について 2003 年に最初の発表を行った[11]。2004 年度の JST の先端計測分析技術・機器開発事業では他グループの「大気浮遊粒子用蛍光 X 線分析装置の開発」(Fig. 4)が採択されているが、現在に至るも論文発表はなく実際の測定データもない[12]。SPring-8 における我々の成果は、すでに 2003 年の段階で、この 2004 年度の先端計測分析技術・機器開発事業の目標を達成している。Fig. 4 では「測定可能サイズを  $\phi 50 \text{ nm}$  以上」としている。通常分析化学の常識からは、「以下」のミスプリだと思うところであるが、「以上」が先端計測分析技術・機器開発の目標であってミスプリではないそうである。また「先端」の手法でも、粒子よりも大きな径の X 線ビームを用いる方法を用いるそうであるが[12]、これも我々の手法と共通している。

マイクロ X 線ビーム励起を用いた蛍光 X 線分析法を構築し、1 粒子の計測可能サイズを  $\phi 50 \text{ nm}$  以上、かつその定量値下限を  $f_g (10 \sim 15 \text{ g/粒子})$  とすることができる大気浮遊粒子等の 1 粒子測定用蛍光 X 線分析装置を開発します。極微量環境物質である宇宙塵や大気浮遊粒子の 1 粒子の形状とその構成成分を、前処理なしで直接かつ多成分の同時定量を可能とし、環境分野で強く要望されている先端計測機器の実現を可能とします。

Fig.4 JST Sentan Keisoku Bunseki Gijutu-Kiki Kaihatu Jigyō Project of Osaka Electro-Communication University, taken from [www.jst.go.jp/pr/info/info105/sanko3.html](http://www.jst.go.jp/pr/info/info105/sanko3.html).

もともと、シンクロトロン放射光蛍光 X 線分析に走査電顕を組み合わせたアイデアは、ノルウェーで SEM 観察をしてグルノーブルの ESRF で蛍光 X 線 CT を行った Salbu らの実験[13]に我々が刺激を受けてその重要性に気づいたものである。ESRF の  $\mu$  蛍光 X 線トモグラフィーは SEM と SR の測定がオフラインでありながら多くの有益な環境分析結

果を出している[14-16]。SPring-8 においてオンラインであることの特徴を生かせば今後、環境分析にはなくてはならない分析装置となることを期待している。

このような複雑な装置を使いこなすためには装置の講習会が必須であり、今後機会を見て一般のユーザー向けのビームライン利用講習会を開催する計画を立てている。

ローマ近郊のフラスカッティで 2005 年開催された ICXOM 国際会議で本稿で解説した招待講演を行ったところ[1]、この「SEM は常にビームラインについているのか?」という質問(答えはもちろんそうである)や、「他にはこういう装置はないのでぜひ使いたいが、一般に公開されているのか」という質問(答えはもちろん公開されている)が寄せられた。一粒子の平均組成分析のみならず、 $\mu\text{m}$  サイズのエアロゾルの内部の各部分における元素組成の違いがあるという分析にも成功している[2]ので、粒子のみならず、半導体材料の各部の元素分析や化学状態分析も可能である。

京大の河合研には同型の低真空 SEM を導入して、シンクロトロン実験の予備実験も可能とした。

SEM 導入は、SPring-8 の石川哲也氏(理研)および分析サブグループ早川慎二郎委員長(広島大学大学院工学研究科)の決定である。SEM の位置合わせの機構は、SPring-8 の後藤俊治氏(JASRI)の設計である。ビームラインへのインストールに当たっては、SPring-8 の寺田靖子氏(JASRI)および京大修士院生だった豊田仁寿君の協力による。実際の測定に当たっては、引用文献の共著者の諸氏に感謝する。本解説に用いた Fig.1 から Fig.3 は論文未発表の図で、Proposal number 2003A0816-RS2-np 及び 2005A0631-NXb-np において測定したものである。本研究は、科研費萌芽 17655032 及びニッセイ財団の補助を受けた。

#### 参考文献

- [1] J. Kawai, H. Ishii, S. Matsumoto, Y. Tanaka, M. Toyoda, Y. Matsui, Y. Terada, T. Tanabe, I. Uchiyama : “Risk assesment of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst by individual micrometer-size particle analysis with on-site combination of SEM-EDX and SR-XANES microscope”, *Book of abstract, International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM XVIII, Sep. 25-30 (2005), Frascati Roma, p.43, <http://www.lnf.infn.it/conference/icxom/>.*
- [2] M. Toyoda, K. Kaibuchi, M. Nagasono, Y. Terada, T.

- Tanabe, S. Hayakawa and J. Kawai, *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1311 (2004).
- [3] 田邊晃生, 田中洋一, 田中大策, 谷口祐司, 豊田仁寿, 河合潤, 石井秀司, 劉振林, 位不拉音伊里夏堤, 早川慎二郎, 北島義典, 寺田靖子, *分析化学*, **58**, 1411 (2004).
- [4] Y. Tanaka, Y. Taniguchi, D. Tanaka, M. Toyoda, H. Ishii, T. Tanabe, Y. Terada, S. Hayakawa, J. Kawai, *Anal. Sci.*, **21**, 839 (2005).
- [5] 石井秀司, 松本諭, 松井康人, 寺田靖子, 田邊晃生, 内山巖雄, 河合潤, 「酸化チタン光触媒粒子リスク評価のための個別粒子分析」, *環境科学会誌* (投稿中).
- [6] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J. M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, H. Kuroda, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 797 (1989).
- [7] 河合潤, 先端の分析法—理工学からナノ・バイオまで—, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 寺部茂監修, 第1編, pp. 128-137, エヌ・ディー・エス (2004). K.
- [8] Janssens, W. De Nolf, O. Schalm, B. Vekemans, E. Castellucci, B. Roussel, S. Charonov, J. Schmalz, J. Tilgner, M. Haschke, N. Langhoff, P. Ramos, I. Ruisinchez, K. Andrikopoulos, E. Bulska, M. Kunicki, J. Zieba-Palus: “PRAXIS: a  $\mu$ -XRF/ $\mu$ -RAMAN spectrometer for non-destructive analysis of cultural-heritage materials”, *Book of abstract, International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM XVIII, Sep. 25-30 (2005), Frascati Roma*, p.143, <http://www.lnf.infn.it/conference/icxom/>.
- [9] A. Somogyi, R. Tucoulou, G. Martinez-Criado, A. Homs, J. Cauzid, P. Bleuet, S. Bohic, A. Simionovici, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 208 (2005).
- [10] E. Dooryhee: “Submicron X-ray diffraction and its application to problems in materials and archaeological science”, *Book of abstract, International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM XVIII, Sep. 25-30 (2005), Frascati Roma*, p.32, <http://www.lnf.infn.it/conference/icxom/>.
- [11] M. Toyoda, K. Kaibuchi, M. Nagasono, Y. Terada, S. Hayakawa, J. Kawai, T. Tanabe: “X-Ray analysis of individual particle with combination of scanning electron microscope and synchrotron radiation”, *Book of abstract, The 10<sup>th</sup> International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and the 39<sup>th</sup> Annual Conference on X-Ray Chemical Analysis (TXRF 2003), Sep. 14-19, 2003, Awaji*, p.137.
- [12] K. Taniguchi, S. Maeo, I. Sasaki, K. Kuzushita: “Quantitative analysis of nanoparticles by micro-focus XRF”, *Book of Proceedings, 11<sup>th</sup> Conference on Total Reflection A-Ray Fluorescence and Related Methods (TXRF2005), Sep. 18-22, Budapest*, p.53, <http://txrf2005.chem.elte.hu/>.
- [13] B. Salbu, T. Krekling, O. C. Lind, D. H. Oughton, M. Drakopoulos, A. Simionovici, I. Snigireva, A. Snigirev, T. Weitkamp, F. Adams, K. Janssens, V. A. Kashparov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A467**, 1249 (2001).
- [14] M. C. Camerani, B. Golosio, A. Somogyi, A. S. Simionovici, B. M. Steenari, I. Panas, *Anal. Chem.*, **76**, 1586 (2004).
- [15] A. Simionovici, M. Chukalina, F. Gunzler, C. Schroer, A. Snigirev, I. Snigireva, J. Tummler, T. Weitkamp, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A467**, 889 (2001).
- [16] O. C. Lind, B. Salbu, K. Janssens, K. Proost, H. Dahlgaard, *J. Environmental Radioactivity*, **81**, 21 (2005): Corrigendum, **81**, 437 (2005).