同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配付）
科学記者会（資料配付）

電子線励起超軟Ｘ線分光分析装置の開発

－高感度でリチウムのＸ線を検出可能に－

平成１７年　９月１４日
独立行政法人物質・材料研究機構

概要

１．独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸　輝雄）分析ステーション（ステーション長：田沼繁夫）分析基盤グループの木村　隆主幹研究員らは、グレーティング素子[1)]と半導体（CCD）検出器を組み合わせて、リチウム（Li）のＸ線を高感度で分光可能な超軟Ｘ線用分光器を開発した（図１）。この分光器を極微小領域が分析可能なフィールドエミッション（FE）型電子銃[2)]を組み込んだFE-AES-EPMA[3)]に搭載し、Li のＸ線を高分解能で検出することに世界で初めて成功した。

２．地球温暖化防止の観点からも燃料電池やLiイオン電池のエネルギー変換効率を向上させることは重要である。そのためには、電極材料として用いられるLiの結合状態や電解質との反応過程を正確に解析する必要があり、このような状態解析にはLiから発生するＸ線を解析する必要がある。しかし、Liは地球上で３番目に軽い元素のため、発生する特性Ｘ線の波長が長い上に（22.8nm, 54.3eV）その強度が低く、従来のＸ線検出器の検出効率が低いことと相まって検出は困難であり、対応できる小型の分光器は存在しない。通常、超軟Ｘ線の分光は高輝度の放射光施設を用い大型の分光器を用いて行われているが、励起源がＸ線のため微小部の分析は困難である。最近の材料開発で要求される微小領域のLi状態分析が可能な分析装置の開発が待ち望まれていた。

３．今回、開発した超軟Ｘ線分光器は微弱なＸ線を高効率で集光するためのＸ線レンズ（キャピラリー）を分光素子の前段に使用したことと、分光のためのグレーティング素子を最適化し、超軟Ｘ線の検出に半導体素子（CCD）を用い、駆動部を無くしたことで再現性の向上と信号強度の増大が同時に達成されている。分光器の性能を評価するために、Liを含む化合物として、フッ化Li（LiF）、タンタル酸Li（$LiTaO_3$）ニオブ酸Li（$LiNbO_3$）のスペクトルを収集した。これら3種類のLiKα線はそれぞれエネルギー位置や形状が異なり、高分解能で状態分析が可能であることを示すことが出来た。この分光器は小型なため電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）およびオージェ電子分光分析装置（AES）など，電子線を励起源にした分析装置全般に搭載することが可能である。

４．この成果は、10月17, 18日に金沢で開かれるPractical Surface Analysis 2005と11月17-19日に大宮で開かれる表面科学講演大会で発表する予定である。

研究の背景

Ｘ線を用いた分析技術はあらゆるところで利用されている。医学の分野はもちろん、材料科学の領域では結晶構造解析から組成分析、薄膜の厚さ測定から界面評価まで可能である。また、Ｘ線の発光や吸収を利用した結合状態の精密測定などが欠かせない分析技術となっている。Ｘ線から紫外線までを大まかに分類すると、その波長によって短い方から硬Ｘ線（0.1-1nm）、軟Ｘ線（1-4nm）、真空紫外（4-200nm）、遠紫外（200-300nm）、近紫外（300-400nm）となっている。超軟Ｘ線として対象としている波長範囲は 2～24nm であり、軟Ｘ線から真空紫外までをその範囲としている。超軟Ｘ線はその進入深さに応じて 1-100nm の表面層、界面層、バルクの電子状態解析に利用できるほか、環境試料などの微量状態分析に利用が可能である。しかしながら、Li の Kα線（22.8nm, 54.3eV）はその遷移確率や検出効率の低さから実験室における状態分析の報告例はほとんど見あたらない。Li などの超軟Ｘ線を高効率高分解能で計測することは、先端材料研究者のみならず表面物性や表面分析の研究者から期待されていた。

成果の内容

〇グレーティング素子

Ｘ線の分光には通常分光結晶が用いられるが, LiKα線を分光できる分光結晶は存在しない。ボロン（B, Z=5）やベリリウム（Be, Z=4）のＸ線用には積層技術で作製された超格子[4)]の分光素子が用いられるが、エネルギー分解能が低く状態分析には適していない。また、Li が分光できる超格子は存在しない。今回、キャピラリーで集光された LiKα線を高分解能で分光できる不等間隔のグレーティング素子を設計した。

〇Ｘ線レンズ

このような分光系では初めての試みであるＸ線レンズを初めて採用し高効率で超軟Ｘ線の集光を実現した。これは、マルチキャピラリー（図２）と呼ばれＸ線の全反射現象[5)]を利用したレンズである。グレーティング素子を用いた分光系は斜入射条件で分光するため、入射Ｘ線の取り込み角度が小さく検出器に到達するＸ線量が少ない。入射側にＸ線レンズを採用することで信号量を約数千倍以上に増やすことが可能である。

〇半導体（CCD）検出器

従来、軟Ｘ線の検出には比例計数管が用いられるが、超軟Ｘ線は計数管の窓材による吸収が無視し得ないほど大きく実用にはならない。マイクロチャンネルプレート（MCP）も利用されるが、チャンネルサイズ（1 画素=100μmφ）が大きくエネルギー分解能の点で問題がある。今回、検出器として採用したのは背面照射型半導体検出器（CCD（1 画素=20μmφ））[6)]である。直接 P-型シリコンが受光面になり検出効率と位置分解能（エネルギー分解能）の向上が期待できる。

波及効果と今後の展開

燃料電池は地球温暖化ガス（CO_2）を排出しない環境調和型電源として最有力候補であるが、その性能向上には電極材料として用いられる Li の状態解析などが欠かせない。また、炭酸 Li はうつ病治療に劇的な効果があることもよく知られている。この様に工業材料として Li が多用される様になると、環境中の Li のレベルも上昇することが懸念されることから、ますます環境計測も需要になると思われる

超軟Ｘ線はその透過力の低さから分析深さが表面から～100nm 程度と浅く、表面近傍に存在する成分元素の状態分析には最適である。また、今回開発した装置にはオージェ電子[7)]分光器も搭載していることから、入射電子のエネルギーを制御しながら、オージェ信号と組み合わせることで、極表面層から表面直下を含んだ三次元状態分析が可能である。

このように、微小領域における極表面層から表面直下を含んだ高分解能三次元状態分析を可能にしたことで、試行錯誤と経験に頼っていた触媒や半導体などの機能性材料の開発や機能発現のメカニズムを解析する強力な武器になると期待される。

用語解説

１）グレーティング素子

平面に溝を刻んだ板で溝の角度と間隔によって光の回折現象を起こす。紫外線の分光はプリズムよりも効率がよい。

２）フィールドエミッション電子銃

先端を細くとがらせたタングステン（W）に高電圧をかけて電子を引き出す電子銃で、細くて輝度が高い電子線が得られる。

３）FE-AES-EPMA

今回、超軟Ｘ線分光器と同時に開発した分析装置で、これ一台で超軟Ｘ線とオージェ電子を検出できる。

４）超格子

イオンプレーティング技術を応用して作製した任意の面間隔を持つ積層膜で、積層する素材と間隔を調整することで分光結晶のように使用できる。

５）全反射現象

光が減衰も吸収もされずにすべてが反射し進行方向を変える現象。

６）背面照射 CCD

半導体の Si 基板側でＸ線を受光する方式。CCD の正面で X 線を受光すると，半導体の構造に由来する配線やゲート酸化膜などによる X 線の吸収や散乱が起こり検出効率を低下させる。

７）オージェ電子

原子の周りを回っている電子のうち、外側の電子が内殻の軌道に移るときのエネルギー差をもらって外殻の電子が飛び出すことをオージェ遷移といい、飛び出した電子をオージェ電子と言う。

問い合わせ先：
〒305-0047　茨城県つくば市千現１－２－１
独立行政法人物質・材料研究機構
　広報室　TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：
独立行政法人物質・材料研究機構
分析ステーション
　主幹研究員　木村　隆（きむら　たかし）
　TEL:029-859-2726（ダイヤルイン）
　E-MAIL：KIMURA.takashi@nims.go.jp

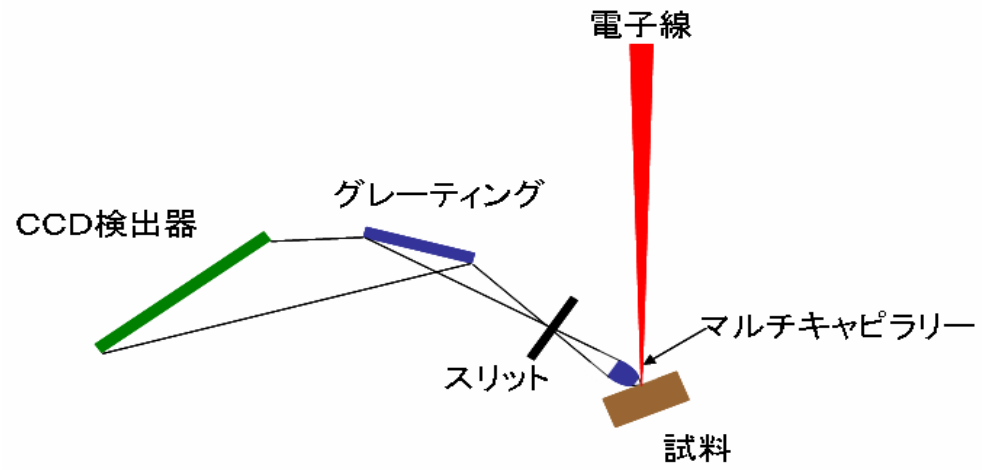

図１　分光器の模式図．

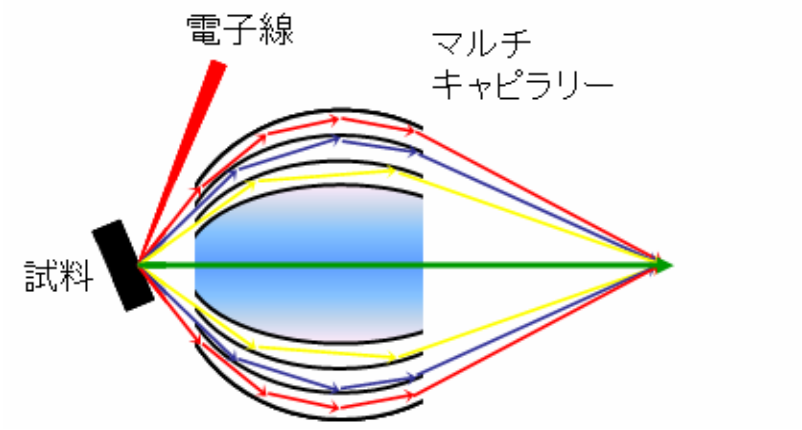

図２　マルチキャピラリーの模式図．