

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604242号
(P4604242)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 23/207 (2006.01)

F I
GO 1 N 23/207

請求項の数 7 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-66120 (P2005-66120) (22) 出願日 平成17年3月9日(2005.3.9) (65) 公開番号 特開2006-250646 (P2006-250646A) (43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21) 審査請求日 平成20年3月7日(2008.3.7)</p> <p>特許法第30条第1項適用 平成16年9月25日 文部科学省科学技術振興調整費ホームページ (URL: http://www.chousei-seika.com/search/info/inforesult.aspx?sendno=1) にて発表</p>	<p>(73) 特許権者 301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 (72) 発明者 桜井 健次 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 審査官 ▲高▼場 正光</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線回折分析装置およびX線回折分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固定保持されている不均一な結晶構造を有する試料の局所構造情報を含んだX線回折図形を、試料を照らす入射X線として所定の元素の特性X線を発生させるX線管と、二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器とを用いて取得するためのX線回折分析装置において、

前記X線管を、前記入射X線が試料表面の観察しようとする被測定領域全体を照らすことのできる位置であって且つ前記試料と接触しない範囲で限りなく前記試料に接近した位置に固定保持し、

前記二次元位置敏感型検出器を、試料表面に前記被測定領域の中心を通過して入射X線の光軸に垂直に延在する回転軸線のまわりで回動可能に、かつ、試料と二次元位置敏感型検出器との間の距離を調節する機構を用いて前記試料表面に対して前記二次元位置敏感型検出器の検出器面が正対した位置で前記試料表面と前記の検出器面との間の距離が2～5mmとなるように配置し、

前記試料で回折されて前記被測定領域内の各部位から出射する回折X線をそれぞれ前記二次元位置敏感型検出器の異なる検出素子で区別して検出するために当該回折X線の角度発散を制限する角度発散制限手段を、前記回転軸線のまわりで前記二次元位置敏感型検出器と一体的に回動するように設け、

前記検出素子でそれぞれ検出した回折X線の強度を各画素値とする二次元の回折X線画像を形成し記録する画像形成記録部を有することを特徴とするX線回折分析装置。

10

20

【請求項 2】

前記 X 線管が、線状の細い長方形断面を有する X 線ビームを発生させる X 線管であり、前記長方形断面の長軸が前記回転軸線に平行に延在し且つ試料表面と前記入射 X 線の光軸とがなす角度が 0 ~ 3 度となるように前記 X 線管が固定保持されていること、を特徴とする請求項 1 に記載の X 線回折分析装置。

【請求項 3】

前記 X 線管が、交換可能であり、異なる元素の特性 X 線を発生させる複数の X 線管の中から X 線管を選択して使用可能であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の X 線回折分析装置。

【請求項 4】

前記 X 線管と前記試料との間の距離および試料表面と前記入射 X 線の光軸とがなす角度を調整するための機構が設けられていることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の X 線回折分析装置。

【請求項 5】

前記 X 線管の X 線取り出し窓が、前記 X 線管で発生する特性 X 線のうちの K 線を吸収するフィルター材からなることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の X 線回折分析装置。

【請求項 6】

前記二次元位置敏感型検出器および前記角度発散制限手段の回動角度範囲が、試料表面に対して 60 度の位置から 120 度の位置までであることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の X 線回折分析装置。

【請求項 7】

固定保持されている不均一な結晶構造を有する試料の局所構造情報を含んだ X 線回折図形を、試料を照らす入射 X 線として所定の元素の特性 X 線を発生させる X 線管と、二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器とを用いて取得するための X 線回折分析方法において、

試料に近接して配置された X 線管から出射して試料に入射する入射 X 線によって試料表面の観察しようとする被測定領域全体を照らすこと、

試料で回折されて前記被測定領域内の各部位から出射する回折 X 線の角度発散を制限することにより、各部位から出射する回折 X 線をそれぞれ二次元位置敏感型検出器の異なる検出素子で区別して検出すること、および、

試料と二次元位置敏感型検出器との間の距離を調節する機構を用いて前記試料表面に対して前記二次元位置敏感型検出器の検出器面が正対した位置で前記試料表面と前記の検出器面との間の距離が 2 ~ 5 mm となるように、かつ、前記試料表面に被測定領域の中心を通って入射 X 線の光軸に垂直に延在する回転軸線のまわりで二次元位置敏感型検出器を回動移動させて所望の角度位置に二次元位置敏感型検出器を保持し、その位置で各検出素子が検出した回折 X 線の強度を各画素値とする二次元の回折 X 線画像を形成して記録することを特徴とする X 線回折分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、固定保持されている不均一な結晶構造を有する試料、例えば多結晶体、歪みや欠陥を有する部材等、の局所構造情報を含んだ X 線回折図形を、試料を照らす入射 X 線として所定の元素の特性 X 線を発生させる X 線管と、二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器とを用いて取得するための X 線回折分析装置および X 線回折分析方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

X 線回折法は、X 線を結晶性の試料に照射したときに生じる回折 X 線を検出することに

10

20

30

40

50

より、その試料の結晶構造に対応するX線回折図形を得る技術である。X線回折図形は、目的や使用する装置に応じてさまざまな形式で取得されることが知られている。例えば、通常の粉末X線回折計では回折角度と回折X線強度が組となったデータの形で取得され、横軸に回折角をとり縦軸に回折X線強度をとったグラフで表現される。デバイ・シェラーカメラ等では、回折X線の強度が濃淡として現れた写真としてX線回折図形が取得される。

【0003】

一般的に粉末（多結晶体）を対象として用いる粉末X線回折法は、均一で且つランダムな配向をもつ試料の結晶構造を知ることが目的としている。したがって、複数の回折スポット（回折X線強度が強いところ、回折角度に対する回折X線強度プロファイルではピークとしてあらわれる）を収集してその強度や相互の幾何学的な位置関係を把握することが重要である。そのために、典型的には、試料を照らす入射X線としてX線管からの特性X線を用い、2軸ゴニオメータのいわゆる $\theta/2$ 走査によって試料からの回折X線の強度の回折角依存性強度プロファイルを測定する。その際、通常は集中法を近似的に満足する光学系が用いられる。すなわち、焦点円上にある光源から発散したX線のうち平行スリットを経て発散スリットを通過したX線だけが、焦点円に接する平面試料によって回折される。回折されたX線は焦点円上の受光スリットに集中し、平行スリットと散乱スリットを経て検出器で検出される（非特許文献1）。

【0004】

一方、X線回折測定を目的に作られた試料ではない、いわゆる実試料は、例えば、異なる結晶構造が共存する、方位の異なる集合組織が含まれている、欠陥がある、負荷を与えられたことによる結晶構造の歪みがある、等の不均一な場合が多く、試料の各部位の局所的な結晶構造を知ることが重要となる。しかし、上述の一般的な粉末X線回折法で得られる情報は試料のうちの入射X線で照らされた領域の平均情報であるため、その領域内の部位による結晶構造の差異についての情報を得ることはできない。

【0005】

そこで、試料に照射するX線のビームサイズを小さくして試料の各部位の情報を得る技術が提案された（非特許文献2）。確かに、微小なビームサイズの入射X線を用い、試料ステージのXY走査で試料上のX線照射領域を変え、各照射領域で従来の粉末X線回折法と同様に2軸ゴニオメータの $\theta/2$ 走査による測定を行えば、試料の各部位の情報を得ることは可能である。しかし、一試料の測定に膨大な時間がかかってしまうという問題がある。例えば、試料上の一点（一つのX線照射領域）についてのX線回折図形を得るのに要する時間が一般的な粉末X線回折法による測定時間と同様の20～30分程度であるとすれば、もし試料上での測定点数が100×100の10000点であれば測定に約5000時間、すなわち約200日もかかることになる。

【0006】

測定時間を短縮するために、最近では、一次元または二次元の位置敏感型検出器を用いて検出器の各素子で異なる回折角度の回折X線の情報を検出することにより、2軸ゴニオメータの $\theta/2$ 走査を省略する技術が一般的となっている。しかし、試料の各部位の情報を得るためには1点ずつ部位ごとに測定しなければならないことにはかわりがないため、試料の広い領域中の各部位の情報を得ようとする測定点が多数となり依然として測定に長時間を要してしまう。

【0007】

他方、試料を入射X線の光軸に対して垂直な軸のまわりで回転可能に支持し、位置敏感型検出器を入射X線に対する散乱角（ 2θ 角）を固定して設置し、試料と位置敏感型検出器との間にコリメータを配置することによって試料表面の被測定領域中の各部位と位置敏感型検出器の各検出素子とを一対一で対応付け、被測定領域全体を平行性のよい単色X線で照らして各部位からの回折X線をそれぞれ別の検出素子で検出することにより、試料上の測定点の走査を省略して試料の θ 走査だけによって回折図形を得る技術も提案されている（特許文献1）。この技術では、試料上でX線照射位置を走査する必要がないので、一

10

20

30

40

50

般的な粉末回折法で要する測定時間と同程度の時間で試料の各部位の結晶構造の情報を得ることができる。しかし、試料を回転させるため、常に所望の領域を入射X線で照らすためにはサイズの大きい入射X線が必要になる。特許文献1では、X線管を入射X線源として用いることも想定しているが、X線管は放射光のような強度の強いX線源ではないので、検出される回折X線の強度が弱くなり、一つの回折図形を得るためにかかる時間がどうしても長くなってしまふという問題がある。例えば、特許文献1に係る発明の発明者らの報告によれば、放射光を利用した場合に1秒以下の撮像時間で画像を取得できる試料であっても、1 mradの発散光として入射X線を発生させる1 mmの焦点のX線管を試料から1 m離して配置して用いると15分程度の撮像時間が必要となってしまう(非特許文献3)。非特許文献3では、その対策として、X線管の下流に多層膜からなる平行化素子をおくことで入射X線の強度をかせぐことが提案されているが、この場合には試料上での入射X線照射領域が狭くなってしまふという問題点も同時に指摘している。

10

【非特許文献1】加藤誠軌、『X線回折分析』、東京工業大学工学部無機材料工学科編セラミックス基礎講座3、内田老鶴圃、1990年、pp.119-120

【非特許文献2】Y. Chikaura, Y. Yoneda and G. Hildebrandt, "Polycrystal scattering topography", Journal of Applied Crystallography, vol.15, pp.48-54, 1982

【特許文献1】ドイツ特許第4430615号公報(DE4430615C2)

【非特許文献3】T. Wroblewski, D. Breuer, H.-A. Crostack, F. Fandrich, M. Gross and P. Klimanek, "Mapping in Real and Reciprocal Space", Materials Science Forum, vols. 278-281, pp. 216-220, 1998

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

この出願の発明は、X線管から出射されたX線ビームが試料に到達するまでの光路における強度の減衰を極力小さくすることにより、例えば多結晶、歪みや欠陥を有する部材等のような不均一な結晶構造を有する試料の局所構造情報を備えるX線回折図形、特に特定の結晶格子面に注目したときの回折X線強度の二次元分布画像を、実験室や、残留応力測定等の非破壊検査を要する構造物が設置されている現場で短時間且つ簡単に取得することを可能とするX線回折分析装置およびX線回折分析方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

この出願の発明によれば、前記課題は、固定保持されている不均一な結晶構造を有する試料の局所構造情報を含んだX線回折図形を、試料を照らす入射X線として所定の元素の特性X線を発生させるX線管と、二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器とを用いて取得するためのX線回折分析装置において、前記X線管を、前記入射X線が試料表面の観察しようとする被測定領域全体を照らすことのできる位置であって且つ前記試料と接触しない範囲で限りなく前記試料に接近した位置に固定保持し、前記二次元位置敏感型検出器を、試料表面に前記被測定領域の中心を通過して入射X線の光軸に対して垂直に延在する回転軸線のまわりで回動可能に、かつ、試料と二次元位置敏感型検出器との間の距離を調節する機構を用いて前記試料表面に対して前記二次元位置敏感型検出器の検出器面が正対した位置で前記試料表面と前記の検出器面との間の距離が2～5 mmとなるように配置し、前記試料で回折されて前記被測定領域内の各部位から出射する回折X線をそれぞれ前記二次元位置敏感型検出器の異なる検出素子で区別して検出するために当該回折X線の角度発散を制限する角度発散制限手段を、前記回転軸線のまわりで前記二次元位置敏感型検出器と一体的に回動するように設け、前記検出素子でそれぞれ検出した回折X線の強度を各画素値とする二次元の回折X線画像を形成し記録する画像形成記録部を有することを特徴とするX線回折分析装置によって解決される。

40

【0010】

また、固定保持されている不均一な結晶構造を有する試料の局所構造情報を含んだX線回

50

折図形を、試料を照らす入射 X 線として所定の元素の特性 X 線を発生させる X 線管と、二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器とを用いて取得するための X 線回折分析方法において、試料に近接して配置された X 線管から出射して試料に入射する入射 X 線によって試料表面の観察しようとする被測定領域全体を照らすこと、試料で回折されて前記被測定領域内の各部位から出射する回折 X 線の角度発散を制限することにより、各部位から出射する回折 X 線をそれぞれ二次元位置敏感型検出器の異なる検出素子で区別して検出すること、および、試料と二次元位置敏感型検出器との間の距離を調節する機構を用いて前記試料表面に対して前記二次元位置敏感型検出器の検出器面が正対した位置で前記試料表面と前記の検出器面との間の距離が 2 ~ 5 mm となるように、かつ、二次元位置敏感型検出器を試料表面に被測定領域の中心を通して入射 X 線の光軸に垂直に延在する回転軸線のまわりで回動移動させて所望の角度位置に二次元位置敏感型検出器を保持し、その位置で各検出素子が検出した回折 X 線の強度を各画素値とする二次元の回折 X 線画像を形成して記録することを特徴とする X 線回折分析方法によって解決される。

10

【発明の効果】

【0011】

この出願の発明に係る X 線回折分析装置および X 線回折分析方法では、試料は固定保持されており、すなわち、測定中に試料が動かされることがなく、試料を照らす入射 X 線として所定の元素の特性 X 線を発生させる X 線管が試料の被測定領域全体を照らすことのできる位置であって且つ試料と接触しない範囲で限りなく試料に接近した位置に固定保持されている。すなわち、試料のすぐ近くで発生させられた X 線ビームが、当該 X 線ビームを単色化したり平行化したりする光学素子を一切通らずに試料に入射するので、X 線ビームが光学素子を通過することによる強度損失がない上に、X 線管と試料との間の距離が短いことにより大気での散乱・吸収による強度損失も極力小さくすることができる。つまり、特許文献 1 で想定しているように入射 X 線を平行化された単色 X 線とするのに比べて X 線強度損失が極端に小さくてすむ。これによって、放射光のような強力な X 線源を使用できない実験室や現場でも、X 線管を利用して短時間で試料の局所構造情報を含んだ二次元の回折 X 線画像を取得することが可能となる。また、測定中は試料と X 線管が動かされることはないので、試料上の入射 X 線が照らす領域が変化することもない。

20

30

【0012】

この出願の発明の X 線回折分析装置において、入射 X 線を発生させる X 線管が線状の細い長方形断面を有する X 線ビームを発生させる X 線管であり、前記長方形断面の長軸が前記回転軸線に平行に延在し且つ試料表面と前記入射 X 線の光軸とがなす角度が 0 ~ 3 度となるように当該 X 線管が固定保持されていると、X 線管を試料に近接させて配置しても試料の広い領域を均一に照らすことができる。

【0013】

この出願の発明の X 線回折分析装置において、X 線管が、交換可能であり、異なる元素の特性 X 線を発生させる複数の X 線管の中から X 線管を選択して使用可能であると、試料に応じて蛍光 X 線の生じない波長の入射 X 線を使用すること、二次元位置敏感型検出器の回動（旋回）角度範囲が限られている場合に対象とする格子面の回折角度が測定上好都合な角度となるような波長の入射 X 線を使用することなどが可能となる。

40

【0014】

この出願の発明の X 線回折分析装置において、前記 X 線管と前記試料との間の距離および試料表面と前記入射 X 線の光軸とがなす角度を調整するための機構が設けられていると、試料の形状やサイズが一定しない実試料を測定する場合にも、入射 X 線による被測定領域の最適な照明を実現することができる。また、これらの調整は測定前に行われ、測定が始まると試料と X 線管は動かされることがないので、当該機構は手動操作のものでよい。

【0015】

この出願の発明の X 線回折分析装置において、X 線管の X 線取り出し窓が当該 X 線管で

50

発生する特性X線のうちのK線を吸収するフィルター材からなると、K線とK線（これら以外の波長のX線も含まれる可能性はあるが強度が弱いので無視できる）の両方が混ざったX線ビームを入射X線として使用することにより取得される回折X線画像に悪影響が生じる場合に、K線成分を排除することができる。その際、別の光学素子を入射X線光路に挿入するのではなくフィルター材からなる取り出し窓を使用することによって、X線管と試料との間の距離を離す必要がない。

【0016】

この出願の発明のX線回折分析装置において、二次元位置敏感型検出器および角度発散制限手段の回動角度範囲が、試料表面に対して60度の位置から120度の位置までであると、二次元位置敏感型検出器と試料との間の距離を大きく離さなくてもそれらの回動が妨げられることが無いので、装置をコンパクトに構成することが可能である。大部分の試料については、この回動角度範囲内で回折図形の取得を行えば、結晶構造の分布の画像化、残留応力分布の画像化等の目的を充分果たすことができる。

10

【0017】

この出願の発明のX線回折分析装置において、試料表面と前記二次元位置敏感型検出器との間の距離を調整する機構が設けられていると、二次元位置敏感型検出器の回動角度位置に応じて、入射X線を遮らず且つ部材が接触しない範囲で最も試料に近接させた二次元位置敏感型検出器の配置を実現できる。ただし、二次元位置敏感型検出器の回動角度走査中はこの距離は固定であるので、当該機構は手動操作の機構でもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0018】

以下に、図面に基づいてこの出願の発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

図1に、この出願の発明に係るX線回折分析装置の概念図を示す。

【0020】

試料(1)は、試料支持部(2)によって固定保持されており、測定中に動かされることはない。

【0021】

二次元に配列された複数の検出素子からなる二次元位置敏感型検出器(3)は、検出器支持部(4)によって、試料表面の観察しようとする被測定領域(A)と同一面内で被測定領域(A)の中心を通過して延びる回転軸線(5)のまわりで回動(旋回)可能に保持されており、あらゆる回動位置において二次元位置敏感型検出器(3)の検出器面(すべての検出素子の検出面によって形成される二次元の面)が常に被測定領域(A)を見込む。試料(1)と二次元位置敏感型検出器(3)の間には、試料(1)で発生して試料表面の被測定領域(A)内の各部位から出射する回折X線(6)の角度発散を制限することによって被測定領域(A)内の異なる部位から出射する回折X線(6)を二次元位置敏感型検出器(3)の別々の検出素子で区別して検出できるようにするコリメータ(例えば合成石英製キャピラリを集合させたキャピラリプレート、リソグラフィ技術により軽金属に同様の加工を施したもの)等の角度発散制限手段(7)が設けられている。角度発散制限手段(7)は、二次元位置敏感型検出器(3)と一体的に回転軸線(5)のまわりで回動させられる。したがって、二次元位置敏感型検出器(3)がどの回動位置にある場合にも、それぞれの検出素子は被測定領域(A)内の別々の特定の一つの部位から出射する回折X線(6)だけを検出する。二次元位置敏感型検出器(3)と角度発散制限手段(7)は一体構成となっていてよい。

30

40

【0022】

図1には示していないが、二次元位置敏感型検出器(3)は、各検出素子で検出した回折X線強度を各画素値とする二次元の回折X線画像を生成して記録するための画像形成記録部を内部もしくは外部に有している。

【0023】

所定の元素の特性X線を発生させ、細い長方形断面(線状焦点)を有する特性X線ビー

50

ムを入射X線(8)として出射するX線管(9)は、入射X線(8)の長方形断面の長軸が回転軸線(5)と平行に位置するようにX線管支持部(10)によって固定保持される。X線管(9)から出射するX線は発散光であるが、X線管(9)の狭いX線取り出し窓から出射する時点では入射X線(8)はほぼ線状の細い長方形断面を有するX線ビームである。仮に入射X線(8)の長方形断面が出射時と同程度のサイズのままで入射X線(8)が試料(1)に入射したとしても、試料表面に対して低角で入射すれば、試料表面の広い領域を均一に照らすことができる。したがって、入射X線(8)が試料表面に入射する入射角度が試料表面に対して0~3度程度の低角(ただし、必ず3度より小さい角度でなければならないというものではない)であるいわゆる薄膜配置となるようにX線管(9)が固定保持される。

10

【0024】

X線管(9)と試料(1)との間の入射X線光路上には単色化のためのモノクロメータや平行化するための光学素子等は一切設けない。それによって、X線管(9)は試料(1)ないし試料支持部(2)と接触しない範囲で限りなく被測定領域(A)に接近させて配置することができる。実際にどこまでX線管(9)を被測定領域(A)に近づけて配置するかは、試料(1)やその支持部分あるいは二次元位置敏感型検出器(3)がX線管(9)とどこで物理的に接触するかによって決まるが、例えば、50mm~70mm程度に設定することができる。このとき、上記の薄膜配置の採用は、X線管(9)を試料(1)に近接させても入射X線(8)で被測定領域(A)全体を均一に照らすことができるという点で有利である。このようにX線管(9)と試料(1)とを極めて近接させて配置することにより、真空パスを導入しなくても、大気による入射X線の減衰を極力抑制することができる。また、入射X線光路上に一切光学素子を配置しないことにより、光学素子を経ることによる強度減衰を排除できることも大きな利点である。光学素子を経ないため、入射X線(8)はX線管(9)で発生した発散光のままであるが、X線管(9)を試料(1)に極めて近接させて配置するので、入射X線(8)が発散光であることが取得される回折X線図形に及ぼす影響は無視することができる。

20

【0025】

上述の被測定領域(A)とは、試料表面を二次元の面としてみたときに、二次元位置敏感型検出器(3)が見込む領域、つまり、二次元位置敏感型検出器(3)によって検出され得る回折X線(6)が出射する地点が形成する領域のことをさしている。すなわち、入射X線(8)が試料内部に侵入して試料内部で回折X線(6)が発生し、その回折X線(6)が試料表面から出射するときに、試料表面を二次元の面としてみたときの被測定領域(A)内のいずれかの部位から出射する回折X線(6)だけが検出器(3)の検出素子で検出される。また、その出射部位(出射位置)が回折X線(6)の発生位置と判断される。その際、試料内での実際の発生位置と出射位置との試料面上でのずれは検出器の分解能に対して無視できる程度の誤差にすぎない。二次元位置敏感型検出器(3)は角度発散制限手段(7)を経てきた回折X線(6)だけを検出するので、被測定領域(A)は、二次元位置敏感型検出器(3)の検出器面とほぼ同じ大きさである。例えば二次元位置敏感型検出器(3)の検出器面が10mm角であれば被測定領域(A)もまたほぼ10mm角となる。したがって、この場合には入射X線(8)が10mm角の領域を一度に均一に照らすようにX線管(9)と試料(1)との間の距離を、またこの距離をできるだけ接近させられるように入射X線(8)の試料表面に対する入射角度を決める必要がある。よって、X線管支持部(10)がそのためのX線管位置調整機構を備えていると有利である。ただし、ほぼ同じサイズで同じ形状の試料ばかりを測定対象とする場合など、X線管位置調整機構がなくてもよい場合もある。検出器位置を角度走査しながら測定している最中は試料が動かされることはないので、X線管(9)と試料(1)との間の距離も測定中は固定される。

30

40

【0026】

試料表面と検出器面との間の距離(試料・検出器間距離)は近ければ近いほど回折X線(6)を効率よく検出し、短時間で回折X線画像を取得することができるが、試料表面と

50

検出器面とを限りなく近接させないと測定ができないというものではない。したがって、この距離は二次元位置敏感型検出器(3)およびそれと一体的に回動する角度発散制限手段(7)が入射X線(8)をさえぎらない範囲で最も試料表面に近接した位置を基準とするが、装置の他の部材との接触を回避することなどを考慮してそれより離れた位置を選んでもよい。

【0027】

この出願の発明に係るX線回折分析装置は、回折X線強度分布画像を取得することにより試料中に存在する異なる構造の分布の情報を得ることを第一の目的とする装置であるので、通常粉末X線回折法で行うように広い散乱角度範囲の走査を行って回折角度とそこでの回折X線強度を取得するという使い方よりも、特定の格子面間隔をもつ構造に注目して、その格子面間隔に対応する理論上の回折角度位置近傍で角度の連続走査ないしステップ走査を行うことにより、当該格子面間隔を有する構造の試料中での分布や理論上の回折角度と実際の回折角度とのずれなどを観察する使い方のほうがより効果的である。特に、後者のような使い方に特化する場合には、二次元位置敏感型検出器(3)の回動角度範囲を制限することができるので、装置を小型化できるという利点もある。

【0028】

この出願の発明に係るX線回折分析装置を用いて、後者のような使い方をする方法、すなわち試料中での特定の結晶構造の分布をあらわす回折X線画像を取得するための一つの方法を示すと以下ようになる。まず、その結晶構造の特定の格子面に着目し、当該格子面の面間隔に対応する理論上の回折角度に相当する散乱角度(入射X線の光軸と回折X線の光軸のなす角度)位置へ二次元位置敏感型検出器(3)を移動させる。入射X線(8)を照射した状態でこの位置を中心として二次元位置敏感型検出器(3)の回動位置(散乱角度位置)を連続走査しながら最適角度位置を探し、最適角度位置で回折X線画像を取得すると、注目する格子面についての回折X線強度分布が得られる。その画像から、注目している結晶構造が試料(1)のどの部位に観察されるのかを特定することができる。他方、二次元位置敏感型検出器(3)による角度走査をステップ走査として、理論上の回折角度に対応する検出器回動角度位置のまわりの複数の検出器回動角度位置でそれぞれ回折X線画像を得るということも考えられる。散乱角度位置を走査するのは、理論上の回折角度と実際の回折角度とが厳密に一致するとはかぎらないからである。ここで、回折角度は入射X線(8)の光軸に対する角度であるので、入射X線(8)の入射角度が0度でない限り回折X線(6)の試料表面に対する出射角度とは一致しない。

【0029】

試料・検出器間距離の決定は、目的に応じて範囲の大小はあるものの上述のように検出器の角度走査を行う必要があることと角度走査中は試料・検出器間距離が固定されることを念頭において、角度走査範囲の最大角度および最小角度で部材間の接触が生じたり入射X線(8)を遮ったりしないように注意して行う必要がある。薄膜配置の場合には、試料・検出器間距離は二次元位置敏感型検出器(3)の検出器面が試料表面に正対する場合(回折X線(6)の試料表面に対する出射角が90度)に入射X線(8)を妨げず且つ部材間の接触なしに最も近づけることができるので、このような配置がこの出願の発明に係るX線回折分析装置において最も検出効率がよい配置である。使用する装置の構造、試料の形状やサイズにもよるが、この配置では2~5mm程度まで試料・検出器間距離を短くすることができる。一方、この位置から検出し得る回折X線(6)の出射角度が大きくなるようにあるいは小さくなるように二次元位置敏感型検出器(3)を回動させていくと、試料表面と検出器面との距離を離さなければ試料(1)、試料支持部(2)、X線管(9)、X線管支持部(10)等の部材との接触や入射X線(8)を遮るという問題が生じてしまう。したがって、試料表面に正対する位置から二次元位置敏感型検出器(3)を約±30度回動させた位置では、試料・検出器間距離は12~15mm程度が目安となる。ただし、それより離れたら測定が行えないというものではない。試料・検出器間距離が離れすぎないということを考慮すると、試料表面に対して60~120度の範囲の出射角度をもつ回折X線(6)だけを利用するという選択、すなわち、二次元位置敏感型検出器(3)

10

20

30

40

50

の回動角度範囲をこの範囲に限定してしまうということも十分に考え得る。注目する格子面としてこの角度範囲内で回折X線(6)を検出できる格子面を選べばよいのである。

【0030】

X線管(9)は交換可能であるので、複数のX線管の中から測定対象に応じた適切なX線エネルギー(波長)をもつ特性X線を発生させるX線管を選んで使用すれば、二次元位置敏感型検出器(3)の回動角度範囲が制限されていても十分に広範囲の試料に対応できる。たとえば、クロム管からのクロムK線(5414 eV)、鉄管からの鉄K線(6403 eV)、銅管からの銅K線(8047 eV)等を次の2つの基準で選択する。第1には、二次元位置敏感型検出器(3)が動くことのできる回転軸線(5)のまわりでの回動角度範囲内で注目している格子面の面間隔に対応する回折角(入射X線(8)と回折X線(6)がなす角、すなわち散乱角)を有する回折X線(6)を検出できるように選ぶ。回折X線(6)の強度の点から目安としては、目的とする格子面からの回折X線(6)の試料表面に対する出射角度が60~120度、有利には90度近傍となるような波長の特性X線を発生させるX線管(9)を選択するとよい。第2には、試料中の主成分元素の吸収端に留意し、蛍光X線によるバックグラウンドに回折像が埋もれないように、吸収端波長よりも長波長(低いX線エネルギー)の特性X線を発生させるX線管(9)を選ぶ。

10

【0031】

X線管(9)が発生させる特性X線はK線のほかにK線等も含んでいる。K線を含むことで、取得されるX線回折図形に不都合な影響が生じる場合にはX線管9の取り出し窓としてK線を吸収するフィルター材を用いることによりK線を排除するとよい。このとき、X線管(9)と試料(1)とを近接配置するためには、入射X線の光路上にK線を吸収する光学素子を設けるのではなく、X線管(9)の一部であるX線取り出し窓をK線を吸収する材料で形成することが重要である。フィルター材としては、クロム管ではチタン、鉄管ではマンガン、銅管ではニッケルの金属箔等が有望である。

20

【0032】

図1では、この出願の発明に係るX線回折分析装置を実験室で使用することを想定して試料支持部(2)を図示しているが、試料支持部(2)の役割は試料(1)を動かさないように固定保持することであるので、試料(1)が固定された構造物の一部であれば試料支持部(2)は当然に不要である。そのような場合には試料の位置は定まった位置から移動させることができないので、観察しようとする被測定領域の場所に応じてX線管(9)、二次元位置敏感型検出器(3)等を最適な位置に据えることとなる。一方、実験室で使用することを念頭においた装置の場合には、二次元位置敏感型検出器(3)の回動に関する回転軸線(5)の位置を定めておいて、回転軸線(5)が被測定領域(A)と同一面内で被測定領域(A)の中心を通る位置関係となるように試料位置を調整し、最後にX線管(9)の位置を定めるという手順をとってもよい。実験室で使用するための装置では、試料(1)の表面が水平になるように装置を構成すると、溶液からの析出物等のように液体に浮いているような不安定な試料をも測定対象とすることができる。

30

【0033】

二次元位置敏感型検出器(3)としては、多素子の半導体検出器、X線検出能力を有するCCDカメラ、CMOSイメージセンサー等を用いることができる。X線を直接検出することができるCCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーでは、発生する電荷量から検出したX線のエネルギーを決定することにより、回折X線と蛍光X線を区別することも可能となる。他方、X線を直接検出するのではなく、X線によって発光するシンチレータを有し、そのシンチレータの発光を検知するような検出器であってもこの出願の発明を実施するうえではなんら問題はない。

40

【0034】

画像形成記録部は、一般的にはコンピュータをその一部として有するが、コンピュータの機能をマイクロチップとして二次元位置敏感型検出器(3)に内蔵させて構成することも可能である。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 5 】

【 図 1 】 この出願の発明に係る X 線回折分析装置の概念図である。

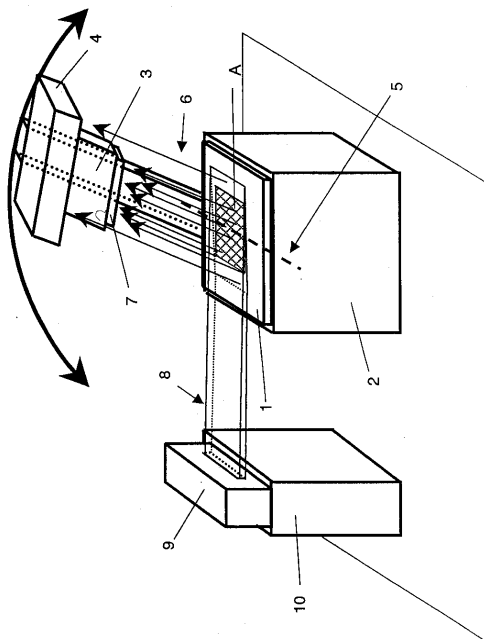
【 符号の説明 】

【 0 0 3 6 】

- 1 試料
- 2 試料支持部
- 3 二次元位置敏感型検出器
- 4 検出器支持部
- 5 二次元位置敏感型検出器の回転に関する回転軸線
- 6 回折 X 線
- 7 角度発散制限手段
- 8 入射 X 線
- 9 X 線管
- 10 X 線管支持部
- A 被測定領域

10

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 107203 (JP, A)
特開平07 - 035706 (JP, A)
特開2000 - 292379 (JP, A)
特開2002 - 039970 (JP, A)
特表2004 - 510156 (JP, A)
特開2002 - 310950 (JP, A)
国際公開第2005 / 018437 (WO, A2)
桜井健次, 他, “多結晶不均一組織の迅速X線回折イメージング”, 分析化学討論会講演要旨集, 2004年 5月, Vol.65th, p.241
桜井健次, 他, “蛍光X線顕微鏡”, ふんせき, 2003年11月, 2003(11), pp.644-651, 2.2.(3)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N23/00 - 23/227
JSTPlus (JDreamII)