

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3724424号  
(P3724424)

(45) 発行日 平成17年12月7日(2005. 12. 7)

(24) 登録日 平成17年9月30日(2005. 9. 30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

G O 1 N 23/223

G O 1 N 23/223

G 2 1 K 1/02

G 2 1 K 1/02

C

G 2 1 K 5/02

G 2 1 K 5/02

X

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-7329 (P2002-7329)  
 (22) 出願日 平成14年1月16日(2002. 1. 16)  
 (65) 公開番号 特開2003-207466 (P2003-207466A)  
 (43) 公開日 平成15年7月25日(2003. 7. 25)  
 審査請求日 平成16年6月1日(2004. 6. 1)

(73) 特許権者 000001993  
 株式会社島津製作所  
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地  
 (74) 代理人 100101915  
 弁理士 塩野入 章夫  
 (72) 発明者 桑原 章二  
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地  
 株式会社島津製作所内  
 (72) 発明者 丸井 隆雄  
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地  
 株式会社島津製作所内

審査官 鈴木 俊光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

X線管と、

前記X線管からの一次X線を試料表面に照射するコリメータ又はキャピラリレンズと、  
 試料からの蛍光X線を検出する検出器と、

試料表面を観察する光学観察手段と、

前記蛍光X線の空気による減衰を防ぐ第1の構成、

前記一次X線の空気による減衰を防ぐ第2の構成を備え、

前記第1の構成は、前記検出器において、蛍光X線を内部に導入する検出窓と、当該検出窓と導入した蛍光X線を検出する検出素子との間を真空状態に保持するチャンバーとを備え、当該チャンバーは一次X線と干渉しない程度まで前記検出窓を試料に接近した位置に配置する構成であり、

前記第2の構成は、前記コリメータ又はキャピラリレンズにおいて、両端をX線透過性を有しかつ真空密閉可能な薄膜で遮蔽し、内部を真空又はヘリウム雰囲気気保持する構成であり、

前記第1、第2の構成によって前記光学観察手段の視野が制限されることなく、広い観察範囲が得られることを特徴とする蛍光X線分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、試料中に含まれる元素の種類、量、分布状態の分析に用いられる蛍光X線分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

蛍光X線分析装置は、試料に対して一次X線を照射し、試料から発生する蛍光X線をX線検出器で検出し、この検出信号に基づいて試料の構成元素や内部構造等の解析を行う。

【0003】

この蛍光X線分析装置において、試料の配置、及び配置した試料へ一次X線を照射するX線照射領域を大気圧中とする構成、あるいは、当該X線照射領域を測定室等で囲むことによって大気から遮断し、測定室内において真空雰囲気中あるいは一次X線や蛍光X線の吸収が大気に比べて少ないガス（例えば、ヘリウムガス）雰囲気中とする構成が知られている。

10

【0004】

図3は従来の蛍光X線装置の構成例を説明するための概略図である。図3(a)は試料及びX線照射領域を大気圧中とする構成例であり、図3(b)は試料及びX線照射領域を真空雰囲気あるいはガス雰囲気とする構成例である。

【0005】

図3(a)に示す構成では、X線管2、コリメータ又はキャピラリレンズ3、検出器4、及びCCDカメラ等の光学観察手段5を大気中に設置し、同じく大気中に配置した試料Sに一次X線を照射し、試料Sから放出された蛍光X線を検出器4で測定する。また、光学観察手段5によって試料Sの光学像を観察する。

20

【0006】

また、図3(b)に示す構成では、コリメータ又はキャピラリレンズ3、検出器4、及びCCDカメラ等の光学観察手段5を測定室6内に設置して真空雰囲気あるいはヘリウム等のガス雰囲気とし、同じく測定室6内に配置した試料Sに一次X線を照射し、試料Sから放出された蛍光X線を検出器4で測定する。

【0007】

測定対象の蛍光X線が空気による吸収を無視できる場合（例えば、重元素の特性X線）には、図3(a)に示すように、X線管やコリメータ等のX線源側、試料、及び検出器側を共に大気にしたままで測定することができる。他方、測定対象の蛍光X線が空気による吸収を無視できない場合（例えば、Na, Mg, Alといった大気による吸収の大きな軽元素の特性X線）には、X線管や検出器の内部は真空であるが、その他の部分は大気に晒されているためX線の吸収が大きくなり、検出が困難であるという問題がある。

30

図3(b)に示す構成は、X線源、試料、及び検出器を含むX線の経路全体を真空雰囲気やガス雰囲気とすることによって、この空気によるX線の吸収を防いでいる。

【0008】

真空中あるいはヘリウムガス中で蛍光X線分析を行う構成では、試料を交換する毎に測定室内を排気したりガス置換を行う必要があり、測定のために長い準備時間が必要である他、測定後においても大気に戻す必要があるため、トータルの分析時間が長くなり作業効率が悪いという問題がある。また、生体や水分を含む試料の場合には、真空排気を行うことができないという問題もある。

40

【0009】

上記のような問題を考慮したX線分析装置として薄膜を用いた装置（例えば、特開平8-15187号）が知られている。図3(c)に示す構成は、薄膜を用いた装置の一構成例を示す図である。測定室6に開口部7を設け、この開口部7にX線吸収率が低い薄膜7aを張設する。この薄膜によって、X線源や検出器が設けられる空間部分と試料が設けられる空間部分とを区分し、X線源や検出器側を真空雰囲気あるいはガス雰囲気とすることで大気の吸収による影響を低減すると共に、試料を大気中とすることで試料交換を容易なものとし、また、生体や水分を含む試料であっても測定を可能とすることができる。

【0010】

50

しかしながら、薄膜を用いた装置では、大気による吸収が大きな軽元素についても測定することができるが、一次X線と蛍光X線は共に開口部に設けた薄膜を通過するため、この薄膜による吸収によってエネルギーの低い一次X線が減衰する他、蛍光X線も減衰し、NaやMg等の軽元素による蛍光X線のX線強度が低下するという問題がある。また、薄膜によって余分な蛍光X線や散乱X線が発生し、測定データに悪影響を及ぼすという問題もある。

#### 【0011】

さらに、薄膜は大気圧と真空との圧力差に耐えなければならないため、薄膜を設ける開口部の口径は小さくする必要がある。そのため、この開口部を通して目視あるいは光学顕微鏡で観察する際、観察範囲が狭くなるという問題もある。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、大気中において一次X線を照射し、試料からの蛍光X線を検出する構成では、一次X線及び蛍光X線の大気による吸収が大きいという問題があり、試料を含めて全体を真空排気する構成では、作業効率が悪く、又、水分を含む試料に適用できないという問題があり、また、測定部と試料との間に窓部を設け、測定部のみ真空排気する構成では、窓に用いる材質（高分子薄膜）に含まれる微量元素の蛍光X線や一次X線の散乱X線が検出される恐れがあり、また、真空に保持する空間及び体積も比較的大きいため、真空密閉するには無理があり、真空排気するために真空ポンプ等の排気装置が必要であるという問題がある。

#### 【0013】

そこで、本発明は前記した従来の問題点を解決し、低エネルギーのX線の大気による減衰を防止し、特に軽元素の特性X線を高感度で検出することを目的とする。また、低エネルギーの一次X線の大気による減衰、及び/又は低エネルギーの蛍光X線の大気による減衰を防止することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、X線管と、X線管からの一次X線の照射径を絞るコリメータ又は一次X線を試料表面に集光して照射するキャピラリレンズと、試料からの蛍光X線を検出する検出器と、蛍光X線の空気による減衰を防ぐ第1の構成、及び/又は一次X線の空気による減衰を防ぐ第2の構成を備える。

#### 【0015】

第1の構成は、蛍光X線が試料から検出素子に向かう間において、蛍光X線が空気によって減衰するのを防ぐために検出器が備える構成である。

この検出器は、蛍光X線を内部に導入する検出窓と、この検出窓と検出素子との間を真空状態に保持するチャンバーとを備え、一次X線と干渉しない程度まで検出窓を試料に接近した位置に配置するようにチャンバーを構成する。

#### 【0016】

この第1の構成によって、蛍光X線は試料から放出後すぐに検出窓を通して検出器のチャンバー内に導入される。検出窓と検出素子との間は真空状態であるため、蛍光X線は空気中で減衰することなく検出素子で検出される。

また、検出窓は、検出器が本来備える構成であり、試料と検出素子との間には、従来装置の開口部に張設した薄膜を備えていないため、この薄膜による余分な蛍光X線や散乱X線が検出されることはない。

#### 【0017】

第2の構成は、一次X線がX線源から試料に向かう間において、蛍光X線が空気によって減衰するのを防ぐために、コリメータ又はキャピラリレンズが備える構成である。

この第2の構成のコリメータ又はキャピラリレンズは、X線源側及び試料側の両端に設けられる薄膜を備え、両端をX線透過性を有しかつ真空密閉可能な薄膜で遮蔽し、内部を真空又はヘリウム雰囲気保持する構成とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

この構成によって、X線源からの一次X線はコリメータ又はキャピラリレンズによって試料上の微小位置に照射される。コリメータ又はキャピラリレンズの内部は真空状態であるため、低エネルギーの一次X線であっても空気で減衰することなく試料に照射され、軽元素の蛍光X線の励起効率が高まる。

X線照射側での大気との密閉部分は、コリメータ又はキャピラリレンズの両端だけであるため、長期間にわたって真空密閉を維持することができ、また、真空排気するための真空ポンプなどの構成を不要とすることができる。

## 【 0 0 1 9 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態を、図を参照しながら詳細に説明する。

図1は本発明の蛍光X線分析装置の概要を説明するための概略図である。

蛍光X線分析装置1は、一次X線を放出するX線管2と、X線管2からの一次X線の照射径を制限するコリメータ、又は一時X線を試料Sの表面に集光して照射するキャピラリレンズ(以下コリメータ部3とする)と、試料Sからの蛍光X線を検出する検出器4と、試料Sの光学像を観察するCCDカメラ等の光学観察手段5を備える。

## 【 0 0 2 0 】

X線管2は、測定対象の元素の特性X線の発生に応じたエネルギーの一次X線を発生し、コリメータ部3を通して試料S上に照射する。

コリメータ部3は、X線管2側の端部及び試料S側の端部の両端を、X線透過性を有しかつ真空密閉可能な薄膜3a, 3bで遮蔽する。薄膜3a, 3bで遮蔽されたコリメータ部3の内部は、真空又はヘリウム雰囲気中に保持する。コリメータ部3の内部の真空保持は、真空ポンプで吸引する構成の他、真空封じした構成によって行うことができる。薄膜3a, 3bは、一次X線の吸収率が低く、膜自体の組成によって蛍光X線を発生しないと共に、大気圧程度の圧力に耐える強度を備える素材が望ましい。このような素材の薄膜として、例えばポリエステル樹脂膜が知られており、数 $\mu$ m程度の厚みとすることができる。

なお、図1では、コリメータ部3の内部を排気するための排気手段は省略している。

## 【 0 0 2 1 】

一次X線は、X線管のターゲットとしてRhを使用した場合、エネルギーの高いRhのK線及び連続X線の他に、エネルギーが比較的低いRhのL線も発生する。RhのL線は、エネルギーが比較的低いため、大気中を通して試料に照射された場合には空気によって減衰され、十分な量の蛍光X線を得ることができない。これに対して、本発明の蛍光X線分析装置は、コリメータ部の両端をX線透過性を有しかつ真空密閉可能に遮蔽した構成とすることで、低エネルギーの一次X線であっても空気で減衰することなく試料に照射され、軽元素の蛍光X線の励起効率を高めることができるため、十分な量の蛍光X線を得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

なお、コリメータ部3は、検出器4が検出する蛍光X線と干渉しない程度まで薄膜3bを試料S側に接近させる構成とすることによって、薄膜3bと試料Sとの間の距離を最小限に短くすることができるため、X線管2から放出された一次X線は空気による減衰をより抑えることができる。

## 【 0 0 2 3 】

コリメータ部3によって試料S上の微小部分に照射された一次X線は、試料S中に含まれる測定対象の元素を励起し、元素に固有のエネルギーを有する特性X線を放出させる。一般に、測定対象の元素に固有の特性X線に対して、この特性X線のエネルギーよりもわずかに高いエネルギーを有する一次X線を照射することによって、蛍光X線の発生効率を高めることができる。

## 【 0 0 2 4 】

検出器4は、試料Sから放出された蛍光X線を検出する。検出器4は、蛍光X線を検出する検出素子4aと、この検出素子4aを真空雰囲気中に保持するチャンバー4bと、蛍光X

10

20

30

40

50

線をチャンバー 4 b 内に導入する検出窓 4 c とを備える。チャンバー 4 b は、一次 X 線と干渉しない程度まで先端部分を試料 S の方向に延ばし、検出窓 4 c を試料 S に接近した位置に配置する。検出窓 4 c を試料 S に接近した位置に配置することによって、試料 S から放出された蛍光 X 線は、短い空気の区間を通過した後、検出窓 4 c を通ってチャンバー 4 b 内に導入される。チャンバー 4 b 内は本来真空中に排気されており、検出窓 4 c と検出素子 4 a との間において空気による減衰はない。本発明の蛍光 X 線装置によれば、検出窓 4 c を試料 S に接近した位置に配置する構成とすることで、蛍光 X 線の空気による減衰を最小限に抑えることができる。

#### 【0025】

また、コリメータ部 3 の薄膜 3 b を設けた先端部及びチャンバー 4 b の検出窓 4 c を設けた先端部は小径とすることによって、両先端部をより試料 S に接近させることができ、一次 X 線及び蛍光 X 線が大気に晒される区間を短くし、空気による減衰をより少なくすることができる。

#### 【0026】

図 2 は本発明の蛍光 X 線分析装置の他の構成例を説明するための概略図である。図 2 に示す構成例は、X 線管とコリメータ部との間を真空又はヘリウム雰囲気とする例であり、その他の構成は図 1 に示す構成例と同様である。そこで、以下では、図 1 に示す構成例と相違する点についてのみ説明し、その他の共通する構成について説明を省略する。

#### 【0027】

図 2 において、少なくとも X 線管 2 の X 線放射口とコリメータ部 3 の X 線管 2 側の端部との間の空間を、気密のチャンバー 6 によって密閉空間とし、この内部を真空又はヘリウム雰囲気とする。この構成によれば、X 線管 2 からコリメータ部 3 に達するまでの間において、一次 X 線の空気による減衰をさらに少なくすることができる。

#### 【0028】

また、本発明の構成においても、検出窓及びコリメータ部に薄膜を設けており、この薄膜は蛍光 X 線や一次 X 線を減衰させる要因となるが、測定側と試料側との間を薄膜を張設した開口部を有する測定室で仕切る構成と比較したとき、蛍光 X 線については、従来の構成では開口部と検出窓の 2 つの箇所の薄膜を通過するのに対して、本発明の構成では検出窓の薄膜のみを通過するだけであるため、薄膜通過による影響を少なくすることができ、また、一次 X 線については、空気による減衰を抑制することで十分なエネルギーが薄膜部分を通過するため、薄膜通過による影響を相対的に小さくすることができる。

#### 【0029】

さらに、検出窓及びコリメータ部の薄膜の面積を必要最小限に抑えることができるので、より薄い膜の使用が可能であり、X 線の減衰を最小限にすることができる。したがって、本発明の構成によれば、試料中の重元素だけでなく軽元素についても効率的に励起することができ、励起した低エネルギーの蛍光 X 線を効率的に検出することができ、Na, Mg, Al など大気による吸収の大きい軽元素の蛍光 X 線の X 線強度を安定かつ感度よく検出することができる。

#### 【0030】

また、本発明の構成によれば、試料を光学的に観察する際、測定側を真空中に保持する測定室に設けた開口部によって視野が制限されることがないため、光学観察手段 5 によって広い観察範囲を得ることができる。

#### 【0031】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の蛍光 X 線分析装置によれば、低エネルギーの X 線、特に軽元素の特性 X 線を高感度で検出することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の蛍光 X 線分析装置の概要を説明するための概略図である。

【図 2】本発明の蛍光 X 線分析装置の他の構成例を説明するための概略図である。

【図 3】従来の蛍光 X 線分析装置の概要を説明するための概略図である。

10

20

30

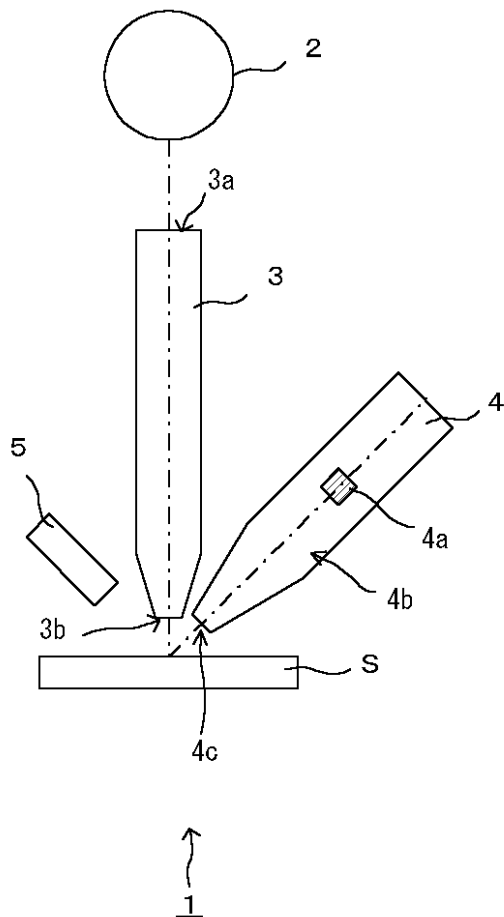
40

50

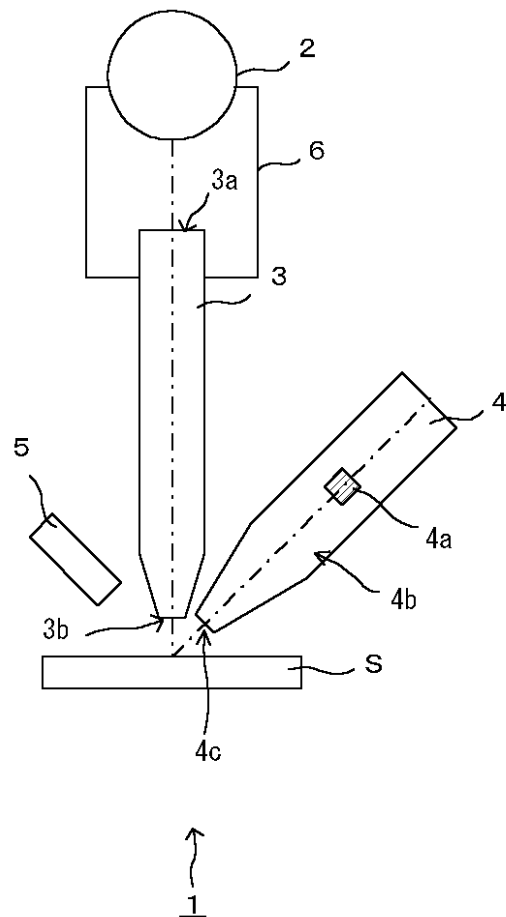
## 【符号の説明】

1 ... 蛍光X線分析装置、2 ... X線管、3 ... コリメータ部、3 a , 3 b ... 薄膜、4 ... 検出器、4 a ... 検出素子、4 b ... チャンバー、4 c ... 検出窓、5 ... 光学観察手段、6 ... チャンバー、S ... 試料。

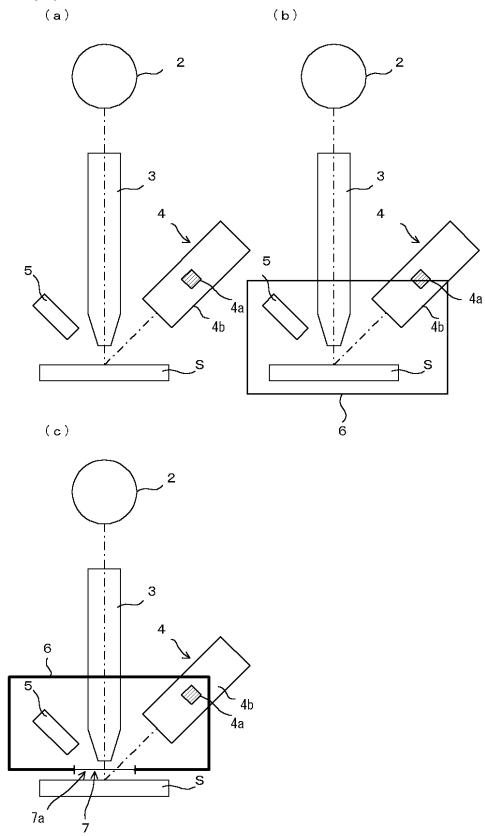
【図1】



【図2】



## 【図 3】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 実開平06-069869(JP,U)  
特開平09-329557(JP,A)  
特開2001-349852(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G01N 23/00 - 23/227  
G21K 1/02  
G21K 5/00 - 5/10