

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3834652号
(P3834652)

(45) 発行日 平成18年10月18日(2006.10.18)

(24) 登録日 平成18年8月4日(2006.8.4)

(51) Int. Cl.	F I	
GO 1 N 23/207 (2006.01)	GO 1 N 23/207	
G 2 1 K 1/06 (2006.01)	G 2 1 K 1/06	G
G 2 1 K 7/00 (2006.01)	G 2 1 K 7/00	
GO 1 T 7/00 (2006.01)	GO 1 T 7/00	A

請求項の数 14 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-318922 (P2003-318922)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成15年9月10日(2003.9.10)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2005-83999 (P2005-83999A)		茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(43) 公開日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(72) 発明者	桜井 健次
審査請求日	平成16年4月30日(2004.4.30)		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
		(72) 発明者	水沢 多鶴子
			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	田中 洋介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

入射X線を試料に照射した際に試料上の特定の位置において生じる回折X線を測定し画像化するX線回折顕微鏡装置であって、X線発生装置と、試料ステージと、角度発散抑制手段としてのコリメータと、エネルギー分解能を有する2次元X線検出器と、画像処理装置と、画像記録・表示装置とを備え、試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させることにより、回折X線の角度発散を抑制し、2次元X線検出器と試料ステージを動かさずに静止させた状態で回折X線を測定し画像化することを特徴とするX線回折顕微鏡装置。

【請求項2】

入射X線として連続X線を用いることを特徴とする請求項1記載のX線回折顕微鏡装置。

【請求項3】

X線発生装置として、13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いることを特徴とする請求項2記載のX線回折顕微鏡装置。

【請求項4】

入射X線中の13keV以上の高エネルギー成分を除去する高エネルギー成分除去光学系が、入射X線の試料への入射位置よりもX線発生装置側に配置されていることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置。

【請求項5】

2次元X線検出器にコリメータが取り付けられていることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置。

【請求項6】

2次元X線検出器としてX線検出能力を有するCCDカメラおよびCMOSイメージセンサーのうちいずれかを用いることを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置。

【請求項7】

CCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーにおいて発生する電荷量から回折X線のエネルギーを決定することにより、試料の特定の格子面間隔に対応する画像を得ることを特徴とする請求項6記載のX線回折顕微鏡装置。

10

【請求項8】

入射X線を試料に照射した際に試料上の特定の位置において生じる回折X線を測定し画像化するX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法であって、X線発生装置と、試料ステージと、角度発散抑制手段としてのコリメータと、エネルギー分解能を有する2次元X線検出器と、画像処理装置と、画像記録・表示装置とを備えたX線回折顕微鏡装置を用い、試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させることにより、回折X線の角度発散を抑制し、2次元X線検出器と試料ステージを動かさずに静止させた状態で回折X線を測定し画像化することを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

【請求項9】

入射X線に連続X線を用いることを特徴とする請求項8記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

20

【請求項10】

X線発生装置として入射X線に13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いることを特徴とする請求項9記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

【請求項11】

入射X線中の13keV以上の高エネルギー成分を除去する高エネルギー成分除去光学系が、入射X線の試料への入射位置よりもX線発生装置側に配置されていることを特徴とする請求項8ないし10いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

30

【請求項12】

2次元X線検出器にコリメータが取り付けられていることを特徴とする請求項8ないし11いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

【請求項13】

2次元X線検出器としてX線検出能力を有するCCDカメラおよびCMOSイメージセンサーのうちいずれかを用いることを特徴とする請求項8ないし12いずれかに記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

【請求項14】

CCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーにおいて発生する電荷量から回折X線のエネルギーを決定することにより、試料の特定の格子面間隔に対応する画像を得ることを特徴とする請求項13に記載のX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、X線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、極めて短時間で画像を取得することが可能であり、さらに不均一な試料、同じ試料の中に異なる結晶構造が存在する物質、あるいは方位の異なる集合組織が含まれている試料の場合にその違いをも画像化することのできるX線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

X線回折測定方法は、X線を結晶性の試料に入射させ、X線の回折、散乱によりその結晶性の試料の格子面間隔に対応するX線の回折図形を得る技術であって、単色X線を結晶性試料に入射し、試料と検出器を2軸ゴニオメータ上に載せ、角度走査を行うことにより回折図形を得ることが可能となる。この画像化を行うためには、例えば入射させるX線のビームサイズを小さくし、その角度走査の各点ごとに試料をXY走査する方法が考えられる(非特許文献1)。

【非特許文献1】Y. Chikaura, Y. Yoneda and G. hilderbrandt, "Polycrystal scattering topography", Journal of Applied Crystallography, vol. 15, p.48-54, 1982

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

これまでに試料上の微小部の分析を行うためのX線回折装置は市販されており、この微小部の分析を行うX線回折装置と試料のXY走査を組み合わせれば、上記のような画像を取得すること自体は可能とされているが、その場合測定に要する時間は膨大なものとなってしまうという問題を有している。

【0004】

すなわち、試料上の1点分の回折図形を得るのに要する時間が仮に標準の回折実験と同様の20~30分程度であるとすれば、もし点数が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のである。そこで測定時間の短縮が強く望まれていたが、従来の測定方法においてはどんなに様々な工夫を施して測定時間の短縮を試みても測定に丸1日~1週間程度かかるのはやむを得ないものと考えられていた。

20

【0005】

また他方で、X線回折測定法の中でもとくに粉末X線回折方法は、粉末状の結晶のX線回折図形に基づいて結晶の構造や組織を調べる方法であり、広く世の中で活用されている簡便な結晶構造解析方法であるが、この粉末X線回折方法においてはほとんどの場合、均一でかつランダム配向の試料のみが測定対象となっており、不均一な試料、同じ試料の中に異なる結晶構造が存在する物質、あるいは方位の異なる集合組織が含まれている試料の場合の局所的な結晶の構造については分析・画像化が非常に困難であった。

30

【0006】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、極めて短時間で画像を取得することが可能であり、不均一な試料、同じ試料の中に異なる結晶構造が存在する物質、あるいは方位の異なる集合組織が含まれている試料の場合であってもその違いを画像化することのできるX線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、入射X線を試料に照射した際に試料上の特定の位置において生じる回折X線を測定し画像化するX線回折顕微鏡装置であって、X線発生装置と、試料ステージと、角度発散抑制手段としてのコリメータと、エネルギー分解能を有する2次元X線検出器と、画像処理装置と、画像記録・表示装置とを備え、試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させることにより、回折X線の角度発散を抑制し、2次元X線検出器と試料ステージを動かさずに静止させた状態で回折X線を測定し画像化することを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

40

【0008】

第2には、この出願の発明は、第1の発明において、入射X線として連続X線を用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

50

【 0 0 0 9 】

さらに第3には、第2の発明において、X線発生装置として、13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

【 0 0 1 0 】

また、第4には、第1ないし3いずれかの発明において、入射X線中の13keV以上の高エネルギー成分を除去する高エネルギー成分除去光学系が、入射X線の試料への入射位置よりもX線発生装置側に配置されていることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

【 0 0 1 1 】

第5には、第1ないし4いずれかの発明において、2次元X線検出器にコリメータが取り付けられていることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

【 0 0 1 2 】

第6には、第1ないし5いずれかの発明において、2次元X線検出器としてX線検出能力を有するCCDカメラおよびCMOSイメージセンサーのうちいずれかを用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

【 0 0 1 3 】

第7には、第6の発明において、CCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーにおいて発生する電荷量から回折X線のエネルギーを決定することにより、試料の特定の格子面間隔に対応する画像を得ることを特徴とするX線回折顕微鏡装置を提供する。

【 0 0 1 4 】

第8には、入射X線を試料に照射した際に試料上の特定の位置において生じる回折X線を測定し画像化するX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法であって、X線発生装置と、試料ステージと、角度発散抑制手段としてのコリメータと、エネルギー分解能を有する2次元X線検出器と、画像処理装置と、画像記録・表示装置とを備えたX線回折顕微鏡装置を用い、試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させることにより、回折X線の角度発散を抑制し、2次元X線検出器と試料ステージを動かさずに静止させた状態で回折X線を測定し画像化することを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

第9には、第8の発明において、入射X線に連続X線を用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

第10には、第9の発明において、X線発生装置として入射X線に13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

第11には、第8ないし10いずれかの発明において、入射X線中の13keV以上の高エネルギー成分を除去する高エネルギー成分除去光学系が、入射X線の試料への入射位置よりもX線発生装置側に配置されていることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

第12には、第8ないし11いずれかの発明において、2次元X線検出器にコリメータが取り付けられていることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

第13には、第8ないし12いずれかの発明において、2次元X線検出器としてX線検出能力を有するCCDカメラおよびCMOSイメージセンサーのうちいずれかを用いることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

第14には、第13の発明において、CCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーにおいて発生する電荷量から回折X線のエネルギーを決定することにより、試料の特定の格子面間隔に対応する画像を得ることを特徴とするX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法をも提供する。

【発明の効果】

【0021】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、極めて短時間で画像を取得することが可能であり、さらに不均一な試料、同じ試料の中に異なる結晶構造が存在する物質、あるいは方位の異なる集合組織が含まれている場合にその違いをも画像化することのできるX線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法が提供され、この出願の発明の利用により、結果的に新物質、新材料の発見を促すことができ、経済を刺激することが期待される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0023】

この出願の発明の発明者等は、以前に蛍光X線の画像化の発明を提案している（特願平10-229180、特願2002-138834）が、蛍光X線は測定対象に含まれる元素が放出する特定のX線であって、測定対象の化学組成に関する情報を与えるものである。一方、この出願の発明は、試料の化学組成に敏感で固有のエネルギーを持ち全方向に等方的に放射される蛍光X線に関するものではなく、蛍光X線と全く異なる原理と機構によって発生し、基本的に入射X線とほぼ等しいエネルギーを持ち、試料の結晶格子面間隔に特有の決まった角度方向にのみ散乱される特徴ある角度分布を有するため、その検出にあたって異なる検出の方法や技術を必要とする、回折X線に関するものであり、むしろ、蛍光X線の影響を受けないように注意しながら、回折X線の画像化を行う技術である。得ようとする画像情報も、化学組成や元素の分布ではなく、結晶構造の分布である。

20

【0024】

この出願の発明のX線回折顕微鏡装置は、入射X線を試料に照射した際に試料上の特定の位置において生じる回折X線を測定し画像化するX線回折顕微鏡装置であるが、とくにこの出願の発明のX線回折顕微鏡装置は、入射X線を発生させるためのX線発生装置と、試料を設置するための試料ステージと、回折X線の角度発散抑制手段としてのコリメータと、エネルギー分解能を有し、回折X線を検出する2次元X線検出器と、画像処理装置と、画像記録・表示装置とを備え、試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させることにより、角度発散を抑制し、2次元X線検出器と試料ステージの両方を動かさずに静止させた状態で回折X線を測定し画像化することを大きな特徴としている。

30

【0025】

これにより、極めて短時間で画像を取得することが可能であって、試料の格子面間隔に対応されるデータである結晶構造、集合組織、欠陥、歪、応力等、粉末X線回折法により取得することのできる情報を試料上の各点に対応する画像情報として短時間に取得することができ、さらに不均一な試料、同じ試料の中に異なる結晶構造が存在する物質、あるいは方位の異なる集合組織が含まれている試料の場合においても、その違いとして1つは試料中の場所による構造の違いを示す構造の分布、そしてもう1つは異なる構造が混在する場合にそれらを分離してその違いを明らかにする、すなわち平均情報ではなく個別の構造情報をも画像化することが可能となるのである。

40

【0026】

ここで、「試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して極力接近させる」とは、試料に照射する入射X線の光路を妨げない範囲で、可能な限り試料と2次元X線検出器を、コリメータを介して接近させるということであり、試料と2次元X線検出器の間（2次元X線検出器にコリメータが取り付けられている場合、試料とコリメータの間）の距離の具

50

体的な数値自体を限定するものではない。なおたとえば試料と2次元X線検出器に取り付けられたコリメータの間の距離としては、一般的に下限値は、入射X線の試料への入射方向における上流側では入射ビームの大きさと同程度の距離が必要で0.3mm~1mm程度とすることができ、下流側はコリメータとCCDの窓の厚さで決定される距離まで近接することができる。

【0027】

この発明の発明者等による蛍光X線の画像化に関する発明でも明らかにされたとおり、この距離が近いほど、画像の空間的な分解能と検出器において観測される強度の両方が同時に改良される。空間分解能については、回折X線の場合も、蛍光X線の場合も全く同様である。しかし、強度については、蛍光X線と回折X線では、依存性が異なり、距離を近づける効果は蛍光X線の方が大きい。このため、蛍光X線が強いバックグラウンドとして望ましくない影響を与えるとき、あえて距離を遠ざけることも考慮される。その際の上限値は、観測される回折X線の強度により異なり、したがって、X線源の強度や試料の結晶性、着目している反射面等によりケースバイケースであるが、典型的には10mm程度までの距離とすることができ、この場合には、空間分解能を少々犠牲にしながらも、信号対バックグラウンド比を改良した画像を取得することができる、なお、コリメータは2次元X線検出器に内蔵されていなくても差し支えないが、できるだけ距離を近接させ、無駄なスペースを節約するためには2次元X線検出器に一体的に取り付けられているのが望ましく、内蔵されていることが望ましい。

10

【0028】

また入射X線に関しては、ブラッグの式 $2d\sin\theta = \lambda$ において、固定角度での条件では連続スペクトルのX線を用いると異なる格子面間隔dに対応する波長 λ のX線が回折を起こすことから、エネルギーの異なるX線を用いれば同一の散乱角でも異なる面間隔で回折が生じ、白色光を用いると複数の回折X線を画像に取り込むことができるようになり、これを解析すると各々の回折X線の場所依存性を知ることができる。すなわち入射X線として連続X線を用いることで複数の回折X線を同時に1つの画像に取り込むことができ、同時に複数の構造を同定し、その分布を知ることが可能になるのである。

20

【0029】

なおこのとき、蛍光X線の影響を受けないようにするには、吸収端より高いエネルギーのX線をミラーなどで除去したり、実験室系のX線発生装置では、管電圧を下げることでより蛍光X線を発生させる高いエネルギーのX線を使用しないようにすること、蛍光X線のエネルギーが回折X線のエネルギーよりも低いときは、検出器の前に吸収材として厚さ0.1~100μm程度の高分子薄膜などを置くことにより除去すること、また、試料と検出器の間の距離に対する蛍光X線と回折X線の違いに着目し、試料と検出器の間の距離をわずかに遠ざけ蛍光X線が検出器に入らないようにすることなどが考えられる。なお、後述するように、単一光子計数法を採用することが可能な場合は、2次元X線検出器に入ってくるX線のエネルギーを識別することができ、蛍光X線と回折X線が物理的に同じ場所から出ていたとしても、そのエネルギーが別である限り、分離して画像化を行うことができる。このため、著しく強い蛍光X線がバックグラウンドとして悪影響を与えるような場所を別にすれば、基本的に、蛍光X線の影響を避けて回折X線の画像を得ることは問題なくできるのである。

30

40

【0030】

また13keV以上のX線はCCDカメラなどの2次元X線検出器に内蔵されたコリメータを透過してしまい、試料とCCD素子面の間に対応関係をつけるような画像化が難しくなることから、除去するのが好ましく、X線発生装置として13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いるのが望ましく、このようなX線発生装置を用いることにより、X線回折の分解能を向上させることができ、また入射X線中の13keV以上の高エネルギー成分を除去する高エネルギー成分除去光学系を、入射X線の試料への入射位置よりもX線発生装置側に配置させることで、13keV以上の高エネルギー成分を除去することもでき、X線回折の分解能をより向上させることができるの

50

である。

【0031】

なお、2次元X線検出器はそのままでは検出素子を並べただけなので、垂直に入ってくるX線と横から飛び込んでくるX線を区別することが出来ず、像がぼけて位置分解能が低下してしまうが、2次元X線検出器内部にコリメータを備えることで、検出素子に入る散乱X線の方向を制限し、目的の回折角度における回折X線のみを検出することができ、さらに位置分解能を向上させることが可能となる。

【0032】

2次元X線検出器としては、X線検出能力を有するCCDカメラおよびCMOSイメージセンサーのうちいずれかを好適に用いることができ、とくにCCDカメラあるいはCMOSイメージセンサーにおいて発生する電荷量から回折X線のエネルギーを決定することにより、試料の特定の格子面間隔に対応する良質な画像を得ることが可能となるのである。なお、CMOSイメージセンサーは、CCDカメラと非常に類似した使用法が想定されるものの、画像を得る原理として異なるCMOSの1次元あるいは2次元のアレイ素子からなるものである。CMOSイメージセンサーは読み出しがCCDよりもさらに高速であり、X線に感度のあるCMOSイメージセンサーが将来大量に供給されるようになれば、本発明の応用は、おそらくCCDからCMOSイメージセンサーに移行することが予想される。

【0033】

図1にこの出願の発明のX線回折顕微鏡装置およびX線回折方法の概念図を示す。X線回折顕微鏡装置(1)は、X線発生装置(2)、試料ステージ(3)、コリメータ(4)、2次元X線検出器(5)、画像処理装置および画像記録・表示装置としてのコンピュータ(6)を備えており、試料ステージ(3)の上に試料(7)が配置されている。なお、コリメータ(4)は2次元X線検出器(5)の試料側側面に取り付けられている。

【0034】

なおこの例では、コンピュータ(6)を画像処理装置および画像記録・表示装置として用いているが、画像処理装置をマイクロチップ化することによりカメラやその他の要素に内蔵させることも可能であり、画像処理装置は必ずしも画像記録・表示装置と一体となっているとは限らない。

【0035】

X線発生装置(2)からは、連続スペクトル(典型的には4~13keV)を持つX線(8)が発生され、X線発生装置(2)としてX線回折用として市販されている封入管式のX線発生装置を用いることも可能である。多くの場合、封入管の管電圧は20kV以上で使用されているので、低い管電圧で動作できるように封入管を改造するのが望ましく、またX線発生装置として入射X線に13keV以上の高エネルギー成分を含まない連続X線を発生させる装置を用いるのが望ましい。また、シンクロトロン放射光のような連続スペクトルの光源も利用することができる。

【0036】

入射X線が高エネルギー成分を含む場合は、高エネルギー成分除去光学系により取り除くことも可能である。高エネルギーX線を除くためには、たとえば白金やロジウムをコートした石英ミラーなどを高エネルギー成分除去光学系として利用することができ、とくに13keV以上の高エネルギー成分を除去するのが望ましい。試料ステージ(3)は手動または自動の位置・傾角調整機構を備え、通常の光学顕微鏡と同様、試料上の観察視野を選び、また外部からX線を入射させる角度を調整することが可能なものとするのが望ましい。2次元X線検出器(5)とコリメータ(4)についてはこの出願の発明の発明者が以前発明した蛍光X線の顕微鏡と構造的に同じであってコリメータが2次元X線検出器に取り付けられており、コリメータ(4)を使用するとともに、試料(7)と2次元X線検出器(5)を、2次元X線検出器(5)に取り付けられたコリメータ(4)を介して極力接近させることにより回折X線の角度発散を抑制し、試料(7)と画像の間に1対1の対応関係をつけようとするものである。

10

20

30

40

50

【0037】

コリメータ(4)としては合成石英製キャピラリを集合させたもの(キャピラリプレート)を好適に用いることができ、また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はコリメータ(4)としてさらにより好適に用いることができる。

【0038】

キャピラリなどの開口径を r 、プレートの厚みを d とすれば角度発散は r/d 程度に抑えられる。もし試料表面とコリメータを D まで接近できれば空間的な解像度は rD/d 程度となる。この原理に基づき、この出願の発明の発明者は、これまでに空間分解能 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ の蛍光X線画像を取得することに成功しており、この出願の発明にも同様に適用することができる。

10

【0039】

また2次元X線検出器(5)としては、たとえば多素子の半導体検出器、あるいはX線用に空乏層が厚めに作成されたCCD素子からなるカメラを好適に使用することができる。CCDカメラを2次元X線検出器(5)として用いる場合は、内部にシンチレータなど、X線を光に変換するような機構を一切設けず直接検出することとし、1個のX線光子を検出した際に発生する電荷量がX線のエネルギーにより異なることをX線回折図形の検出に利用する。すなわち、試料と2次元X線検出器の位置関係は固定されていて入射X線と回折X線のなす角が約 91 度なので、連続X線を使用することで、特定の格子面間隔($2d$ 値)に対応する決まったエネルギーのX線のみがブラッグ反射を起こし、回折スポットとして検出器の視野に現れるのである。

20

【0040】

この回折スポットのエネルギーの識別には、CCDカメラにより微弱な信号を検出するのに使用される単一光子計数法(シングルフォトンカウンティング)と呼ばれる画像処理が好適に挙げられる。およそ普通に意味のある画像と分かる程度までX線光子を蓄積する必要はなく、極めて短時間の撮像にとどめると、CCDのどの画像にもわずかな数のX線光子しか入ってこない。このとき各画素で実際に撮像された輝度値をもとに目的の回折X線のエネルギーに対応する領域にあるか(1と判定)、そうでないか(0と判定)の区別を行い、全画素の2値化を行う。このような短時間撮像と2値化処理を多数行い、その総和をとることにより特定の格子面間隔($2d$ 値)に対応する顕微鏡画像を得ることができる。2値化判定を行うときに、複数の基準を同時に適用し、複数枚の画像を同時に作成することにより、さまざまな格子面間隔($2d$ 値)に対応する顕微鏡画像群を得ることができる。このような画像群を得るために短時間の撮像、CCD素子からの読み出し、そして画像処理を何度も繰り返すことになるが、そのために要する時間は、たとえば1回の撮像に高々 33ms であって、繰り返しを 1024 回行うとして(10bit 諧調の画像に相当)約 30s 、繰り返しを 4096 回行うとして(12bit 諧調の画像に相当)約2分となり、この出願の発明のX線回折顕微鏡装置を用いて走査なしでX線回折測定方法を行うことにより、これまで最低でも1日~1週間程度かかっていた測定時間を、大幅に短縮させることができるのである。

30

【0041】

さらに、この画像の特定部分に着目して積分計算を行うと、試料上の色や形態の違いと結晶構造に対応させて議論することが可能である。あるいは全面積の単純な総和をとることにより、従来から行われている通常の粉末回折と等価のデータを取得することが可能であることは言うまでもなく、白色X線と半導体検出器を組み合わせた粉末回折図形の測定方法をさらに発展させた技術であると考えられる。このように、この出願の発明は、これまで困難であった不均一な試料の結晶構造の画像化を短時間で達成することを可能にするだけでなく、平均的な結晶構造の情報を与える粉末回折の現在の測定技術に対して上位互換である。

40

【0042】

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部につ

50

いては様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0043】

<実施例1（モリブデン板からの粉末回折スポットの観察）>

図1に示すようなX線回折顕微鏡装置（1）を用いてモリブデン板からの粉末回折スポットの観察を行った。

【0044】

このときシンクロトロン放射光の連続X線を入射X線として用いており、モリブデンは体心立方格子の構造を持ち、回折角が 2θ で 91° （ 2θ で 45.5° ）のときにブラッグ反射を満たすX線エネルギー等は表1のようになった。なお、モリブデンの反射面として、 (110) 、 (200) 、 (211) 、 (220) 、 (310) 、 (222) および (321) を用い、格子面間隔 $2d$ 値および反射面 (110) の時の回折X線の強度を100としたときのその他の反射面における回折X線の強度の相対強度比についても表1に示している。

10

【0045】

【表1】

反射面	2d値[A]	相対強度比	45.5度入射で回折を起こすX線エネルギー [keV]
110	4.450	100	3.90
200	3.148	16	5.52
211	2.596	31	6.69
220	2.226	9	7.83
310	1.991	14	8.73
222	1.817	3	9.57
321	1.682	24	10.33

【0046】

この実験では5ms程度の撮像を1024回繰り返し行い、各回ごとに各画素に記録された諧調レベルを読み出し、ある決まった範囲にあるかどうかの判定により2値化を行ってその総和を取った。そのときの測定の所要時間は、画像処理の時間を含め全部で30秒であった。その結果を図2に示す。

【0047】

図2(a)は判定条件を3.9keVに相当する諧調レベルにしたときに得られた画像であり、(110)反射に対応し、格子面間隔2d値が4.450に相当する回折スポットが得られた。これに対して、図2(b)は判定条件を約7keVに相当する諧調レベルにしたときに得られた画像であり、基本的にブラッグ条件を満足しないため、回折スポットは得られなかった。このように試料からの回折線を顕微鏡画像として短時間に取得す

10

20

30

40

50

ることが確認された。

<実施例2 (アルミフォイルの集合組織の方位依存性の観察)>

実施例1と同様に図1に示すX線回折顕微鏡装置(1)を用いて、アルミフォイルの集合組織を観察した。同じくシンクロトン放射光の連続X線を入射X線として用いた。アルミニウムは、面心立方格子の構造を有し、回折角が 2θ で 91° (45.5°)のとき、ブラッグ反射を満たすX線エネルギーは表2のようになった。そして反射面としては(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422)を用い、格子面間隔 $2d$ 値および反射面(111)の時の回折X線の強度を100としたときのその他の反射面における回折X線の強度の相対強度比についても表2に示している。

【0048】

【表2】

反射面	2d値[A]	相対強度比	45.5度入射で回折を起こす X線エネルギー [keV]
111	4.668	100	3.72
200	4.048	47	4.29
220	2.862	22	6.07
311	2.442	24	7.12
222	2.338	7	7.43
400	2.025	2	8.59
331	1.858	8	9.36
420	1.811	8	9.59
422	1.653	8	10.51

【0049】

反射面(220)、(311)、(222)の3つの反射について、試料の圧延方向とX線の入射方向の関係を平行にした場合と垂直にした場合の画像を取得し、画像間の比較を行った。その結果圧延方向に直交するようにX線を入射した場合のみ、(311)反射のスポットが多数強く観察されることがわかった。このようにして方位分布の画像を取得することも可能であることが分かった。

<実施例3(角閃石斑レイ岩のX線回折顕微鏡像)>

回転対陰極(モーターゲット)のX線源を13kV、600mAで運転して得られる白色X線を用いて、角閃石斑レイ岩からの回折スポットを観察した。最初に通常の撮像を行うと、図3(a)に示すように、鉄の蛍光X線コントラストのほかに2箇所の強い回折スポットが観察された。これを分離・解析するため、露光時間5秒、128回の繰り返し撮像を行った。このとき散乱角は $2\theta = 91^\circ$ ($\theta = 45.5^\circ$)であった。この結果を解析すると(b)4.7keVおよび(c)5.4keVに相当する回折X線が分離できた。これらはそれぞれ、面間隔が $d = 1.841$ 、 $d = 1.544$ に相当する角閃石の結晶格子面に対応するものと考えられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】この出願の発明のX線回折顕微鏡装置の一実施形態を例示した正面斜視図である。

【図2】この出願の発明のX線回折顕微鏡装置を用いてモリブデン板からの粉末回折スポットを観察した結果を示す写真である。

20

【図3】(a)すべての散乱および蛍光X線を用いて撮像した結果を示す写真である。

【0051】

(b)4.7keVに相当する回折X線の解析結果を示す写真である。

【0052】

(c)5.4keVに相当する回折X線の解析結果を示す写真である。

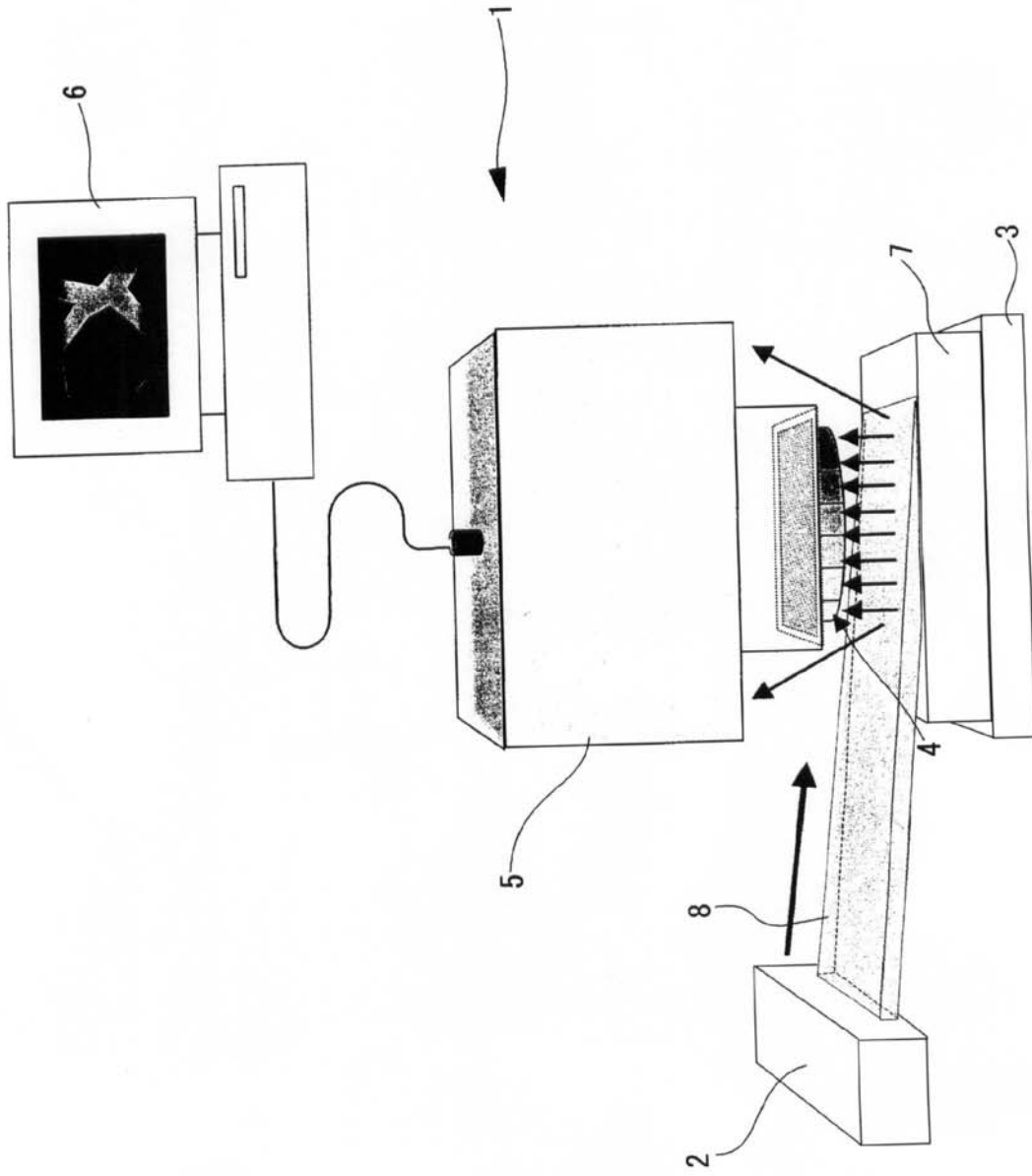
【符号の説明】

【0053】

- 1 X線回折顕微鏡装置
- 2 X線発生装置
- 3 試料ステージ
- 4 コリメータ
- 5 2次元X線検出器
- 6 コンピュータ
- 7 試料
- 8 X線

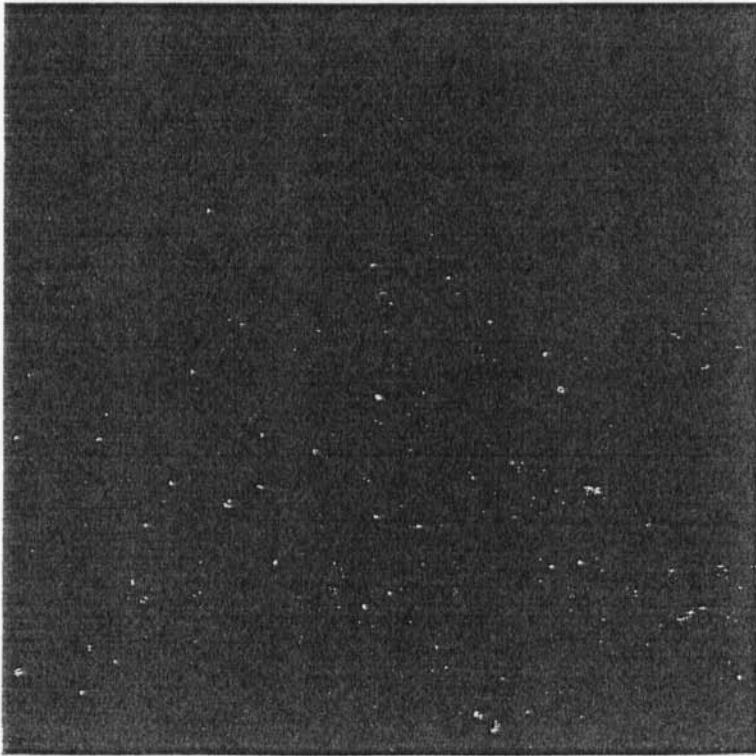
30

【 図 1 】



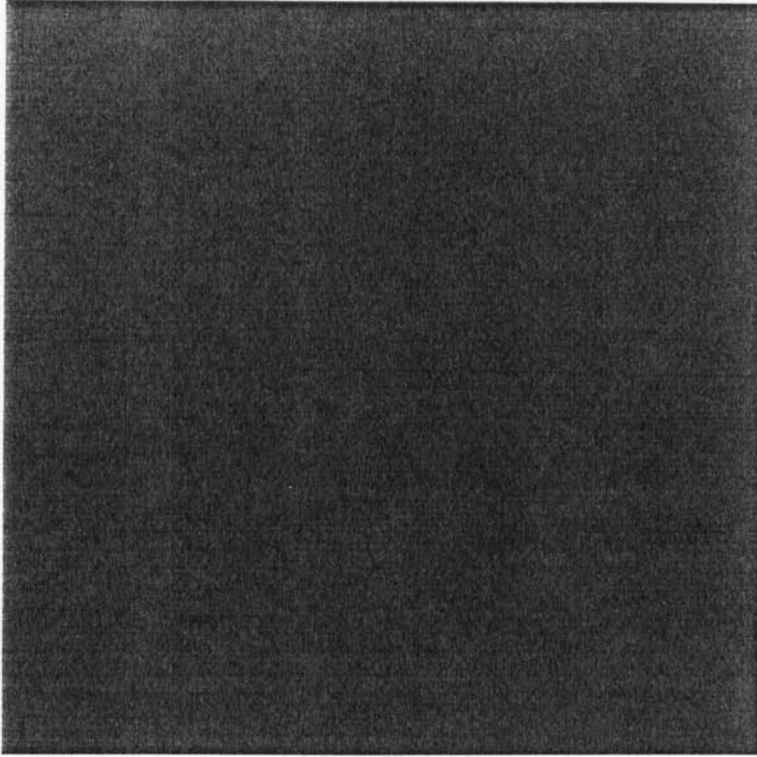
【 図 2 】

(a)



3.90keV

(b)



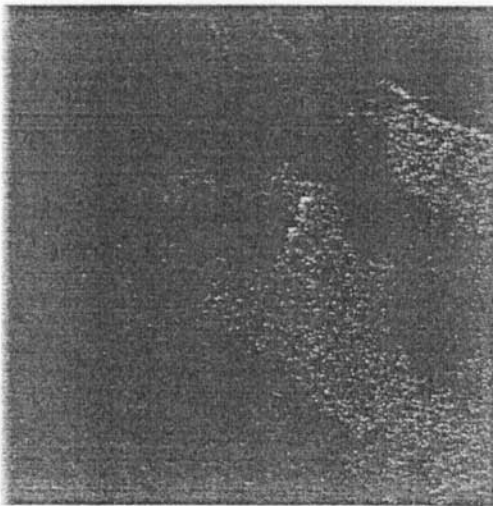
約7keV

【 図 3 】

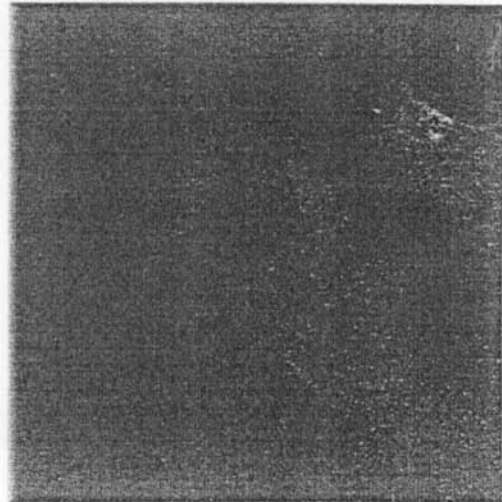
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭62-106352(JP,A)

特開2001-281174(JP,A)

特開平04-301800(JP,A)

特開2000-292379(JP,A)

特開2000-055842(JP,A)

特開平05-045306(JP,A)

特開平09-068507(JP,A)

実開昭53-082388(JP,U)

Y.CHIKURA, Y.YONEDA AND G.HILDEBRANDT, Polycrystal Scattering Topography, Journal of Applied Crystallography, デンマーク, 1982年 2月 1日, Vol.15 No.1, 48-54

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 23/20 - 23/227

G21K 7/00

G01B 15/00 - 15/08

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)