

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/014982 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 23/207 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067278
- (22) 国際出願日: 2011年7月28日(28.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-169338 2010年7月28日(28.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リガク(RIGAKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 朝雄 (NAKANO Asao) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 株式会社リガク内 Tokyo (JP). 上工地 義徳 (UEJI Yoshinori) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 株式会社リガク内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

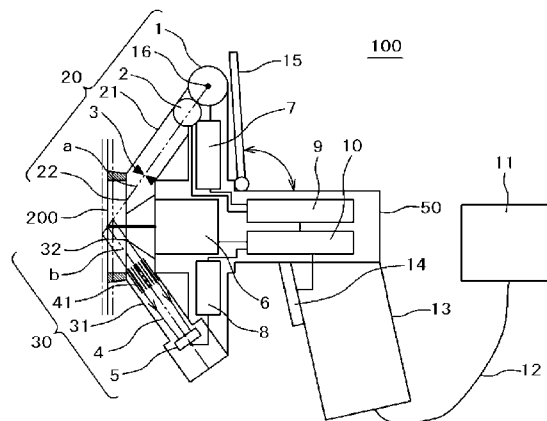
[続葉有]

(54) Title: X-RAY DIFFRACTION METHOD AND PORTABLE X-RAY DIFFRACTION APPARATUS USING SAME

(54) 発明の名称: X線回折方法及びそれを用いた可搬型X線回折装置

[図1]

図 1



(57) Abstract: Disclosed is a portable x-ray diffraction measurement apparatus that can be held by human strength and can confirm an image of a measurement location. For this purpose, a portable x-ray diffraction apparatus comprises: an x-ray irradiation means for irradiating parallel x-rays onto a sample from an oblique direction; a diffraction x-ray detection means for concentrating and thereby detecting parallel-component diffraction x-rays from among x-rays diffracted by the sample onto which x-rays were irradiated by the x-ray irradiation means; and a signal processing means for processing a signal output from the diffraction x-ray detection means which has detected diffracted x-rays. In an x-ray diffraction method, parallel x-rays having continuous wavelengths are irradiated onto a sample, parallel components are extracted from diffraction x-rays diffracted by the sample onto which the x-rays were irradiated and the parallel components of the extracted diffraction x-rays are concentrated, the concentrated diffraction x-rays are detected by means of an energy dispersion-type detection element, and a signal detected and obtained by means of the detection element is processed.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/014982 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

人力で保持可能で、測定位置の画像確認が可能な可搬型 X 線回折計測装置を提供するために、可搬型 X 線回折装置を、平行な X 線を試料に斜め方向から照射する X 線照射手段と、この X 線照射手段により X 線が照射された試料で回折した X 線のうち平行な成分の回折 X 線を集光して検出する回折 X 線検出手段と、回折 X 線を検出した前記回折 X 線検出手段から出力される信号を処理する信号処理手段とを備えて構成し、平行な連続波長の X 線を試料に照射し、この X 線が照射された試料で回折した回折 X 線から平行な成分を抽出してこの抽出した回折 X 線の平行な成分を集光し、この集光した回折 X 線をエネルギー分散型の検出素子で検出し、この検出素子で検出して得た信号を処理する X 線回折方法とした。

明 細 書

発明の名称 : X線回折方法及びそれを用いた可搬型X線回折装置 技術分野

[0001] 本発明は、X線管が発生する連続波長のX線を試料に照射して材料の分析を行うX線回折方法及びそれを用いた可搬型X線回折装置に関する。

背景技術

[0002] X線回折法は未知結晶試料の材料同定やの大きな試料の一部分又は各種基板に搭載された試料の測定方法としてその利用方法が確立されてきた。これに伴い、従来建物の中で使われてきた分析装置が屋外でも使用できるような計測装置の要求が大きくなってきた。近年の電子技術の進展により、電源や制御回路が小型・軽量・低消費電力化されてきた。しかしながら、通常のX線回折法では、試料位置が所定の位置からずれると測定精度あるいは感度が悪化するという問題点があり、ゴニオメータと呼ばれる機械式の測角器を用いて試料位置が所定の位置にあるようなX線回折測定を行っていた。

[0003] 従来方法は、例えば、非特許文献1にも記載されるように、試料、X線源、検出器を特定の配置に可動維持する測角器（ゴニオメータ）を用いた計測装置が開発されている。一方、特定部分X線回折の計測を目的とした可搬型X線回折装置が特許文献1に記載されている。

[0004] また、非特許文献2には、X線光子のエネルギー分析が可能なX線検出器を用いたX線測角器の無いX線回折測定方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第7 6 4 6 8 4 7号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Jenkins & Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, 1996, John Wiley & Sons, Inc. pp178-203

非特許文献2：International Center for Diffraction Data2003, Advances

in X-ray Analysis, Vol.14 pp98-105

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 一般的に、X線回折の測定はX線回折角度に対するX線回折強度をX線検出器により測定するため、角度毎に試料や検出器の角度と位置を移動させて測定する必要があった。そのためX線源や検出器の保持や角度移動の精度確保のために、機械式の測角器は必然的に重量を必要とし、可搬型X線回折装置として用いることに困難があった。
- [0008] また、角度移動を必要としないエネルギー分析型X線回折装置はX線検出器が大型であるとともに、X線回折測定精度を確保するため、試料検出器間距離を離す等の設定がなされており、重量及び寸法で可搬型X線回折装置を構成するには困難があった。
- [0009] 非特許文献1にも記載されている測角器は機械式であり、小型・軽量化することは困難であった。また特許文献1に記載されている装置では、装置を試料に設置するための治具及び複数の2次元検出器を用いた複雑な構成の装置とする必要があった。更に、非特許文献2に記載されているX線測角器の無いX線回折測定方法では、X線検出器を液体窒素温度に冷却する必要がある、大型の冷媒容器が必要であるとともに、計測精度を得るために試料検出器間距離を離す構成となっており、必ずしも可搬型X線回折装置として用いられるものではなかった。
- [0010] 本発明は、上述した従来技術における問題点に鑑みて達成されたものであり、その目的は、小型かつ軽量のX線回折装置を実現し、人力により保持しての使用条件でも十分に安定した精度のデータ取得が可能なX線回折方法及びそれを用いた可搬型X線回折装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、上述したように、人力で保持可能な小型・軽量の可搬型X線回折装置の実現に鑑みて達成されたものであり、特に、以下に述べる発明者による知見によるものである。即ち、X線回折計測を行う場合、従来は入射X

線と試料と回折X線の位置関係が確実に保持されるような条件で計測を行ってきた。例えば、X線管から放射される特性X線（ターゲットがCuの場合、 $K\alpha 1$ の波長は0.154056nm）を用いて、試料からの回折X線を計測する。この計測条件はBraggの法則に基づいており、X線管と試料とX線検出器の位置関係が正確に保たれるよう、ゴニオメータと呼ばれる機械式の角度設定機を用いていた。この機械式ゴニオメータは重量が大きく、必ずしも人力で保持して測定するための装置としては不適當であり、人力で保持されるため試料位置のずれに測定が影響されず、ゴニオメータを用いないで構成されるX線回折方法及びそれを用いたX線回折装置が望まれていた。

[0012] 上記した目的を達成するために、本発明では、可搬型X線回折装置を、平行なX線を試料に照射するX線照射手段と、このX線照射手段によりX線が照射された試料で回折したX線のうち平行な成分の回折X線を集光して検出する回折X線検出手段と、回折X線を検出した前記回折X線検出手段から出力される信号を処理する信号処理手段とを備えて構成した。

[0013] また、上記した目的を達成するために、本発明では、平行な連続波長のX線を試料に照射し、このX線が照射された試料で回折した回折X線から平行な成分を抽出してこの抽出した回折X線の平行な成分を集光し、この集光した回折X線をエネルギー分散型の検出素子で検出し、この検出素子で検出して得た信号を処理するX線回折方法とした。

[0014] 更に、上記した目的を達成するために、本発明では、試料のX線を照射する箇所を撮像し、この撮像された試料のX線を照射する箇所の画像を表示し、X線管で連続波長のX線を発生し、X線管で発生させたX線を平行化して画像を表示された試料のX線を照射する箇所に斜め方向から照射し、このX線が照射された試料で回折したX線から平行な成分を選択して集光させ、この選択して集光させた回折X線を検出素子で検出し、この検出素子で検出した信号を処理するX線回折方法とした。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、人力で運搬保持可能な大きさ・重量のX線回折装置を実

現するとともに、大型試料の特定部分の顕微鏡画像を表示ディスプレイで観察しながらX線回折計測することを可能にすると共に、表面に凹凸があったり位置がずれ易い試料であっても、安定して、特定部分のX線計測が可能なX線回折方法及びそれを用いた可搬型X線計測装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]可搬型X線回折装置の概略構成を示す正面図である。

[図2]X線回折装置における試料位置の変動に対する回折X線の位置変動を説明する図である。

[図3]X線回折装置において、受光光学素子による検出する回折X線角度幅とX線検出器に入射する受光径の縮小を説明する図である。

[図4]上記実施例の可搬型X線回折装置において、X線回折計測モジュールについて説明する図である。

[図5]上記実施例の可搬型X線回折装置において、X線発生装置（X線管）の高圧電源実装方法について説明する図である。

[図6]可搬型X線回折装置のX線発生装置（X線管）の高圧電源実装方法について説明する図である。

[図7]上記実施例の可搬型X線回折装置において、X線発生装置（X線管）の重量を低減する方法について説明する図である。

[図8]X線検出器の検出信号の一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について、添付の図面を参照しながら詳細に説明する。

図1は、本発明の実施例になる可搬型X線回折装置100の全体構成を示す図である。X線照射部20側の筐筒21の内部には、X線発生用X線管1、X線シャッタ2、試料照射用X線光学素子3、X線透過用窓22、X線検出部30側の筐筒31の内部にはX線透過窓32、回折X線受光光学素子4、X線検出器5が内装されている。更に、試料観察部6、X線発生用高圧電

源 7、検出器信号処理部 8、高圧電源及びシャッタ開閉制御部 9、データ処理及び表示制御部 10、蓄電部 11、電源ケーブル 12、ハンドル 13、シャッタ開閉スイッチ 14、そして、折り畳み式データ表示部 15 が筐体部 50 に搭載されている。

[0018] X線照射部 20 側の筐筒 21 と X線検出部 30 側の筐筒 31 とは互いに空間的に接続しており、それぞれ筐体部 50 に装着されている。また、X線照射部 20 側の筐筒 21 と X線検出部 30 側の筐筒 31 とは図示していない真空排気手段により、内部が真空中に排気される。更に、X線照射部 20 側の筐筒 21 と X線検出部 30 側の筐筒 31 との試料 200 の側の面には、X線照射部 20 側から試料 200 に照射した X線が外部に漏れるのを防止するためのリング状の防 X線シールド試料接触部 40 が装着されており、接触部 41 が試料 200 と接触して X線が外部に漏れるのを防止する。

[0019] 上記した構成において、X線発生用 X線管 1 で発生した X線を、シャッタ開閉スイッチ 14 により X線シャッタ 2 の開閉を行うことによって試料への照射の On/Off を行う。シャッタ開閉スイッチ 14 によりシャッタ 2 が開の状態では X線発生用 X線管 1 で発生した X線は試料照射用 X線光学素子 3 を透過して試料 200 に照射される。

試料照射用 X線光学素子 3 は、X線発生用 X線管 1 で発生した X線を平行化して試料 200 に照射する役割をもち、本実施例では X線発生用 X線管 1 の X線焦点 16 と同様なサイズの開口をもつスリットを用いた。この試料照射用 X線光学素子 3 には平行管タイプのモノキャピラリであっても良いし、平行管タイプのモノキャピラリを複数束ねて形成したポリキャピラリ型の素子としてもよい。

[0020] X線が照射された試料で反射(散乱も含む)した X線の一部は回折 X線受光光学素子 4 に入射して X線検出器 5 に到達する。回折 X線受光光学素子 4 には平行管タイプのモノキャピラリを複数束ねて形成したポリキャピラリ型の素子を用いた。このポリキャピラリ型回折 X線受光光学素子 4 に入射した試料 200 で反射した X線は平行成分がポリキャピラリ型回折 X線受光光学素

子 4 を透過し、X線のエネルギー分解能をもつX線検出器 5 に入射して、試料からの回折X線を計測する。ここでポリキャピラリ型回折X線受光光学素子 4 は、出射したX線がX線検出器 5 の検出面(図示せず)上に集光するように形成されている。

[0021] X線検出器 5 でX線を検出して得られたアナログ信号は検出器信号処理部 8 でデータ処理可能なデジタル化され、データ処理及び表示制御部 10 で処理され、その結果が折り畳み式データ表示部 15 に表示する。また、本実施例による可搬型X線回折計測装置 100 のX線回折計測のX線の光軸中心を図中の 1 点鎖線 a 及び b で示す。

[0022] 図 1 で示した本実施例のうち、図 2 に於いて、X線回折計測のX線の光軸中心 a に対し試料 100 の位置は理想的には S の位置である。人手により保持された可搬型X線回折計測装置 100 での実際の測定に於いて、理想位置に試料 200 を保持し続けることは困難であり、図 2 に示すように L で示す量だけ変動する(ずれる)ことが想定される。このときの回折を生ずる試料 200 の位置は S1 から S2 の間(変動幅 L)になる。

[0023] このときX線検出部 30 の側に図 1 に示したようなポリキャピラリ型回折X線受光光学素子 4 が無く、試料 100 で反射したX線が角度 θ_2 の方向に直進すると仮定すると、回折X線を検出するための受光光学素子 5' の断面上での回折X線の光軸中心 b のずれ幅 D_0 は下式(数 1)で表される。

$$D_0 = L \times \sin(\theta_1 + \theta_2) / \sin((\theta_1 + \theta_2) / 2) \quad \dots \dots (数 1)$$

ここで、 θ_1 は試料照射用X線光学素子 3 の試料への入射角度、 θ_2 は試料で回折したX線の出射角度である。 θ_1 と θ_2 とは、何れも $10^\circ \sim 60^\circ$ の範囲に設定される。

[0024] 入射X線のビーム径を d とすると、試料位置が L だけずれても回折X線が安定して計測することができるようにするためには、X線検出器 5' の受光面が下式(数 2)で示されるような数値 D_1 よりも大きくなければならない。

$$\begin{aligned} [0025] \quad D_1 &= d + D \\ &= d + L \times \sin(\theta_1 + \theta_2) / \sin((\theta_1 + \theta_2) / 2) \quad \dots \dots (数 2) \end{aligned}$$

次に図1に示した回折X線受光光学素子4に回折X線ビームを取り込むためのX線検出部30の原理の一部について図3を用いて説明する。本実施例では、回折X線受光光学素子4として平行管タイプのモノキャピラリを束ねて形成した平行部分をもつポリキャピラリを用いた。ポリキャピラリは平滑なガラス細管内面でのX線の全反射を利用してX線ビームの形状を変換することが可能である。石英ガラスでの全反射臨界角はX線の波長（エネルギー）によって異なるが、X線波長0.083nm、エネルギー15keVに対しおよそ0.125度(2.2mrad)である。

[0026] 図3に於いて、ガラス管内壁径が200nmのモノキャピラリを束状に集めて形成したポリキャピラリ4のとき、全反射臨界角の角度でポリキャピラリ4に入射したX線は約100 μ mに1回全反射することになり、図3のT1長さ10mmの平行ポリキャピラリ4では100回全反射を生ずる。このとき全反射の反射率が0.99とすると、0.125度でポリキャピラリ4の入射端401の側から入射したX線はポリキャピラリ内部でほとんど吸収される。全反射臨界角の半分の0.06度程度で入射したX線は全反射の回数が半分の50回となりポリキャピラリからの出射強度が約50%となる。従って、入射角度と出射角度の関係は図4に示すような分布となる。

[0027] X線の波長が0.083nmより短い（エネルギーが15keVより高い）X線では更に小さな入射角度でないと平行ポリキャピラリを通過することができない。一方、長い波長（低いエネルギー）のX線でも反射率は同程度なため、反射回数が増える大きな入射角度では平行ポリキャピラリを通過することはできない。従って、ガラス管内壁径200nm長さ10mmのモノキャピラリを束状に集めて形成したポリキャピラリ4は、角度発散が0.12度程度の平行なX線ビームのみを選択することが可能である。

[0028] このようなポリキャピラリ4によるコリメータの動作は通常の積層型のものでも可能であり、小型化した積層型コリメータを用いることも可能である。

[0029] このポリキャピラリ4の出射端402の側は、後述するようにポリキャピ

ラリ 4 の出射端 4 0 2 から出射した X 線が X 線検出器 5 の検出面上に収束するようにし、検出面の大きさを D_1 よりも小さくできるようにしたので、図 2 で説明した構成と比べて、X 線検出器 5 の小型化を図れるようになった。

[0030] 次に図 3 で、本発明の実施例で用いた平行キャピラリ型回折 X 線受光光学素子 4 の設計について説明する。X 線受光光学素子 4 の入射端 4 0 1 の側の開口径 D_1 は前記 (2) 式によるが、実用的な寸法である X 線ビーム径 (d) を 1 mm、試料位置のずれ (L) を ± 2 mm とすると受光光学系の入射端 4 0 1 の側の開口径 (D_1) はおよそ 9 mm 程度を必要とする。X 線検出器 5 としては、エネルギー分散型検出器であるシリコンドリフト型半導体検出器 (SDD) で直径 10 mm のものが製品化されており、それを入手できるので、平行ポリキャピラリの一端に X 線検出器 5 として直接 SDD をとりつけて使うことが可能である。

[0031] ここでは、ポリキャピラリの特徴を活かして、X 線検出器 5 の径の縮小を行う受光光学素子を用いた。前記した X 線波長 0.083 nm、エネルギー 15 keV では、石英表面の全反射臨界角 0.125 度 (2.2 mrad) であるため 1 回の全反射で約 0.25 度の反射角とすることが可能である。ポリキャピラリを受光部 (X 線の入射側) から滑らかに、回転楕円面形状で直径を縮小していくと、ポリキャピラリ内壁での全反射により回折 X 線の径を縮小することができる。全反射を 20 回させるとして直線平均で約 5 度の口径縮小を行うと、平行ポリキャピラリ部分から $T2 = 24$ mm 延長した部分で出射端 4 0 2 の側の開口径が約 6 mm となり、直径 10 mm の入射端 4 0 1 に入射した回折 X 線を集光して出射端 4 0 2 から出射させることができる。このとき、全反射の反射率を 0.99 とすると X 線強度の低下は約 20% に過ぎない。

[0032] このような縮小光学素子を使うことにより、X 線検出器 5 として直径 10 mm の検出器 (面積 80 mm²) に替わり、計算上直径 6 mm (面積 25 mm²) の検出器とすることができる。現在大型のシリコンドリフト半導体検出器は価格も高く、エネルギー分解能の特性的にも小型検出器が優れているため、小型の光学素子を利用するほうが有利である。更に、断面を回転楕円面形

状に形成した出射端402の側の $T2 = 50\text{ mm}$ とすれば出射端402の側の開口径を約 2 mm として、標準的に量産されている面積 7 mm^2 （直径 3 mm ）の安価な検出器を用いることができる。

[0033] ここで示した計算値は全反射臨界角度を用いたものであるが、本発明の実施例では長さ 50 mm で入射端401側の開口径 10 mm を出射端402の側で 5 mm に縮小する滑らかな回転楕円面形状をもつポリキャピラリとした。このポリキャピラリは、入射したX線を集光してX線検出器5の側に出射させれば良いので、形状については焦点に結ぶ必要がなく、滑らかな2次元曲面形状とすることが可能である。

[0034] 次に、図5を用いて本発明の実施例で用いたX線発生用X線管1、X線発生用高圧電源7及び高圧電源及びシャッタ開閉制御9について説明する。X線発生用X線管1にはセラミック絶縁の小型X線管を用いた。ガラス管型でも使用可能である。全体の回路構成で、陽極（ターゲット）接地型とすると、熱陰極を用いた場合高圧絶縁型のフィラメント・トランスが必要であるが、陰極接地型では高圧絶縁型フィラメント・トランス不要なため、軽量化に有利であり、本実施例では陰極接地型とした。この場合、X線発生用X線管1で発生する熱(10 W)は高電圧絶縁材料を介して、熱伝導によりX線計測装置本体で放熱する。

[0035] X線発生用高圧電源7には12段の全波整流コッククロフト・ウアルトン高圧昇圧整流回路70を用いた。コッククロフト・ウアルトン高圧昇圧整流回路70への高周波電力供給はピエゾトランス71により行った。単一のピエゾトランス71で $4\text{ kV} - 10\text{ W}$ の供給を行った。ピエゾトランス71の動作周波数は約 80 kHz である。ピエゾトランス71への電力供給は、高圧電源及びシャッタ開閉制御部9から $\pm 24\text{ V}$ の高周波で行う。高圧電源及びシャッタ開閉制御部9には 80 kHz の高周波発信回路91とX線発生用X線管1の印加電圧から負帰還をかけデータ処理及び表示制御部10により外部から設定した電圧になるように制御される。

[0036] また、高圧電源及びシャッタ開閉制御部9にはX線発生用X線管1の電流

制御のためのフィラメント電流制御部 9 2 と X 線シャッタ用のスイッチ回路 9 3 を含んでいる。X 線発生用 X 線管 1 及び X 線発生用高圧電源 7 は一体に高圧電源安全シールド 7 7 の中にモールドされ、高圧電源安全シールド 7 7 の外部端子は全て 2 4 V 以下の電圧として、使用・製造及び調整・点検作業の安全を図っている。

[0037] ここでは小型軽量化のためピエゾトランス 7 2 を用いたが、多少の重量の増加で済む高周波コイルトランスを用いることも可能である。

[0038] 次に図 6 を用いて X 線発生用高圧電源 7 の構造について説明する。X 線発生用高圧電源 7 はセラミック基板 7 5 上にチップコンデンサ 7 3、チップダイオード 7 4、図 6 に記載の無いチップレジスタを用いて形成した。これらのチップ部品は表面実装用のものを用い、小型に構成した。コッククロフト・ウラルトン高圧昇圧整流回路 7 0 の 1 段を 4 k V と設定したため、4 k V 耐圧のチップコンデンサ 7 3 と 2 k V 耐圧のチップダイオード 7 4 を 2 個直列として、ブリッジ回路 7 2 を構成し、1 2 通倍全波整流回路とした。従って、本発明の実施例では最大印加電圧 4 8 k V で定格使用電圧と電流を 4 0 k V - 0. 2 5 m A とした。更に高電圧を必要とする場合は通倍段数を増すことにより対応可能である。

[0039] X 線発生用高圧電源 7 はセラミック基板 7 5 の裏面には電圧負帰還制御用の電圧分割用チップレジスタ（図示せず）が搭載されるとともに、ピエゾ（圧電）トランス 7 8 を実装している。ピエゾトランス 7 8 は薄い長方形の短冊形状のため、小型の実装に最適である。また、電磁高周波トランスと比較して、小型装置に採用する場合、電磁ノイズの観点からも優れている。ただし、その原理上高周波（8 0 k H z）の振動をしているため、テフロン（登録商標）製のケース 7 7 に入れて基板上に実装した。

[0040] 次に図 7 を用いて、本実施例を用いた X 線回折測定について詳細を説明する。図 7（a）に示すように、X 線発生用 X 線管 1 の X 線焦点 1 6 で発生した X 線は試料照射用 X 線光学素子 3 を通過するとともに、図 7（b）に示す防 X 線シールド部 4 0 の試料面側に設けられた試料照射 X 線透過窓 2 2 を通

して、試料200に照射される。このとき試料200との接触部41はタングステン(W)、タンタル(Ta)や鉛(Pb)等の重金属で構成されており、試料と密着させることにより、X線の漏洩が無いようにできている。更に、使用時の安全性を高めるため、試料の形状に合わせて図に記載の無い重金属入りプラスチック片がその外側に設置され、X線漏洩を防止している。更に、図に記載の無い近接スイッチと試料観察用開口42を通して光学的な計測を行う試料観察部6によるデータから防X線シールド部40の接触部41が試料に接触しているかを確認した上で、シャッタ開閉スイッチ14のOn/OffによりX線の照射が制御される安全機構となっている。

[0041] 試料200に照射されたX線の一部は回折X線として回折X線検出透過窓32を透過して回折X線受光光学素子4に入射し、X線検出器5に導かれX線回折データが測定される。本実施例の場合、X線発生用X線管1にモリブデン(Mo)の対陰極(ターゲット)を用い、試料照射X線角度($\theta 1$)と回折X線取出し角度($\theta 2$)を20度に設定し、測定可能なd値を0.7nmから0.07nmとした。このとき使われるX線の波長範囲は0.5nmから0.07nmである。0.5nmの波長のX線(2.4keV)等0.3nm以上の波長のX線は大気中で吸収されやすいため、X線照射部20側の筐筒21とX線検出部30の筐筒31とは図示していない手段により内部が真空排気されている。本実施例の場合は完全な真空封切り構造としたが、完全な真空封切りではなく、使用するときだけポンプで排気することも可能である。

[0042] 本実施例ではX線照射部20側の筐筒21及びX線検出部30の筐筒31と防X線シールド部40の接触部41との間、及びX線照射部20側の筐筒21及びX線検出部30の筐筒31と筐体50との間は回転可動に保持されている。これにより、試料測定を行っているとき、筐体50を手動で回転して測定データを折り畳み式データ表示部15に表示することが可能である。これにより、回転させながら計測を継続することで、平均化したデータの取得が可能であり、正確で安定した計測が可能である。さらに、特定の回折パターンが現れる方向を特定でき、試料の中でX線回折を生ずる結晶がどのよ

うに配向しているかが計測できる。

[0043] 回折X線を検出したX線検出器5から出力される検出信号の例を図8に示す。本実施例では、X線検出器5としてエネルギー分散型のSDDを用いている。SDDは、1画素のセンサーであるので、試料200から回折角 θ 2の方向に回折したX線をポリキャピラリ4の大きな径の入射端401に入射させ、それをX線検出器5の画素サイズ程度に収束させて検出することは、検出感度を向上させる上で有効になる。

[0044] 図8に示すような検出信号を受けた検出信号処理部8では、信号を処理して、試料200の結晶格子間隔を算出する。

[0045] 試料200の結晶面の間隔 d とピーク波長 λ との関係は、ブラッグの条件式より、

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \cdots (\text{数} 3)$$

と表される。ここで、 θ はX線の入射角である。

[0046] 一方、波長 λ (nm) とエネルギー E (keV) との間には

$$\lambda = 12.4 / E \quad \cdots (\text{数} 4)$$

という関係が有るので、数1に数2を代入してX線の入射角度 θ を 30° としたとき、

$$d = 12.4 / E \quad \cdots (\text{数} 5)$$

と表される。

[0047] したがって、図8に示したような検出信号から数5の関係を用いて、結晶面間隔 d を求めることができる。

[0048] この求めた結晶間隔 d のデータを用いて、内部応力と結晶間隔との関係から試料200の内部応力を求めることができる。

[0049] ここで、X線管1の陽極ターゲットとして、モリブデン (Mo) を用いたとき、 $3 \sim 15 \text{ KeV}$ のエネルギー範囲のX線を検出することができるので、数5より試料200の結晶面の間隔 d が $0.41 \sim 0.083 \text{ nm}$ の範囲で検出することができる。

[0050] また、X線管1の陽極ターゲットとして、銀 (Ag) を用いたとき、 $3 \sim 2$

0 keVのエネルギー範囲のX線を検出することができるので、数5より試料200の結晶面の間隔dが0.41～0.062 nmの範囲で検出することができる。

[0051] 本実施例によれば、X線が照射された試料から発生してX線検出部30の筐筒31に入射した回折X線からポリキャピラリ型の光学素子で平行成分だけを抽出できるようにしたので、試料表面の高さが変動しても確実に回折X線の平行成分を検出することが可能になり、可搬型のX線回折装置の試料への取付けが容易になり、可搬型のX線回折装置を用いて効率よく試料を分析することが可能になった。

[0052] さらに、試料表面の高さの変動がある程度の範囲で許容されるので、表面が粗い試料や、表面が柔軟でうねりのあるような試料を分析することも可能になる。

[0053] また、ポリキャピラリ型の光学素子で回折X線を集光して検出するために、X線検出器を小型化することが可能になり、可搬型のX線回折装置をより小型で軽量化することが可能になった。

産業上に利用可能性

[0054] 本発明は、X線管が発生する連続波長のX線を試料に照射して材料の分析を行うX線回折方法を用いた可搬型X線回折装置に利用することができる。

符号の説明

[0055] 1・・・X線発生用X線管 2・・・X線シャッタ 3・・・試料照射用X線光学素子 4・・・回折X線受光光学素子 5・・・X線検出器 6・・・試料観察部 7・・・X線発生用高圧電源 8・・・検出器信号処理部 9・・・高圧電源及びシャッタ開閉制御部 10・・・データ処理及び表示制御部 11・・・蓄電部 12・・・電源ケーブル 13・・・ハンドル 14・・・シャッタ開閉スイッチ 15・・・折り畳み式 データ表示部 20・・・X線照射部 21・・・筐筒 22・・・試料照射X線透過窓 30・・・X線検出部 31・・・筐筒 32・・・回折X線検出透過窓 40・・・防X線シ

ールド試料接触部 42・・・試料観察用開口 50・・・筐体部
77・・・高圧電源安全シールド。

請求の範囲

- [請求項1] 平行なX線を試料に方向から照射するX線照射手段と、
該X線照射手段によりX線が照射された試料で回折したX線のうち
平行な成分の回折X線を集光して検出する回折X線検出手段と、
前記回折X線を検出した前記回折X線検出手段から出力される信号
を処理する信号処理手段と、
を備えたことを特徴とする可搬型X線回折装置。
- [請求項2] 前記試料の前記X線を照射する箇所を撮像する撮像手段と
該撮像して得た画像を表示する表示手段と
を更に備えたことを特徴とする請求項1記載の可搬型X線回折装置。
- [請求項3] 前記X線照射手段は、
連続波長のX線を発生するX線管と、
該X線管で発生させたX線の光路を開閉するシャッタ手段と、
前記X線管で発生させたX線を平行化して試料に斜め方向から照射
する照射光学手段と、
前記X線管と前記シャッタ手段と前記照射光学手段とを内装するX
線照射部筐筒とを備えたことを特徴とする請求項1記載の可搬型X線
回折装置。
- [請求項4] 前記照射光学手段は、スリットまたはポリキャピラリで形成されて
いることを特徴とする請求項3記載の可搬型X線回折装置。
- [請求項5] 前記回折X線検出手段は、
前記X線照射手段によりX線が照射された前記試料で回折したX線
を入射させて平行な成分を集光する受光光学素子と、
該受光光学素子で集光された回折X線を検出する検出光学素子と、
前記受光光学素子と前記検出光学素子とを内装するX線検出部筐体
と
を備えたことを特徴とする請求項1記載の可搬型X線回折装置。
- [請求項6] 前記受光光学素子はポリキャピラリで構成され、該ポリキャピラリ

の前記試料からの回折X線が入射する側は平行に形成され、前記回折X線を出射する側はその断面が前記入射する側の断面よりも小さく形成されていることを特徴とする請求項5記載の可搬型X線回折装置。

[請求項7] 前記検出光学素子はエネルギー分散型の検出器で構成されていることを特徴とする請求項5記載の可搬型X線回折装置。

[請求項8] 前記エネルギー分散型の検出器は、シリコンドリフト型半導体検出器（SDD）であることを特徴とする請求項7記載の可搬型X線回折装置。

[請求項9] 平行な連続波長のX線を試料に照射し、
該X線が照射された前記試料で回折した回折X線から平行な成分を選択して該選択した回折X線の平行な成分を集光し、
該集光した回折X線をエネルギー分散型の検出素子で検出し、
該検出素子で検出して得た信号を処理することを特徴とするX線回折方法。

[請求項10] 前記平行な連続波長のX線を、スリットまたはポリキャピラリを用いて形成することを特徴とする請求項9記載のX線回折方法。

[請求項11] 前記試料で回折したX線から平行な成分を選択して集光させることを、前記試料で回折したX線をポリキャピラリに入射させ、該ポリキャピラリに入射させた回折X線のうち平行な成分の回折X線を前記ポリキャピラリの前記回折X線が入射する側よりも径が小さい出射側から出射させることにより行うことを特徴とする請求項9記載のX線回折方法。

[請求項12] 試料のX線を照射する箇所を撮像し、
該撮像された試料のX線を照射する箇所の画像を表示し、
X線管で連続波長のX線を発生し、
該X線管で発生させたX線を平行化して前記画像が表示された試料のX線を照射する箇所に斜め方向から照射し、
該X線が照射された試料で回折したX線から平行な成分を選択して

集光させ、

該選択して集光させた回折X線を検出素子で検出し、

該検出素子で検出した信号を処理する、

ことを特徴とするX線回折方法。

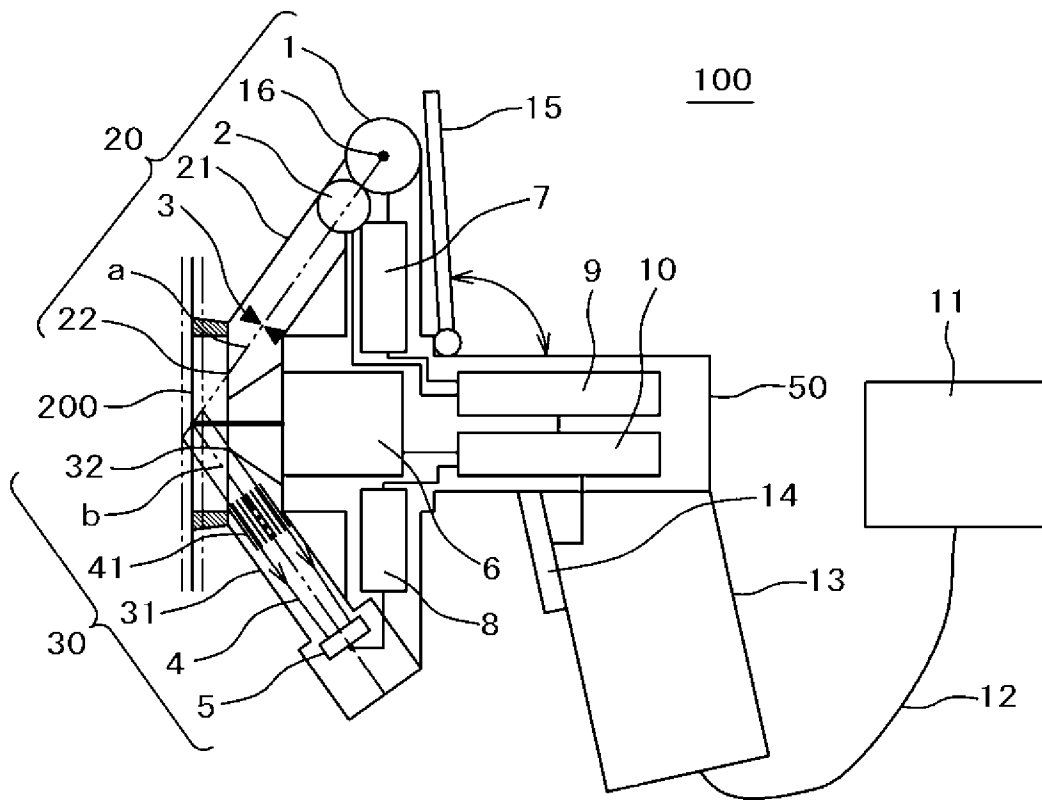
[請求項13] 前記X線管で発生させたX線を平行化することを、スリットまたはポリキャピラリを用いて行うことを特徴とする請求項12記載のX線回折方法。

[請求項14] 前記試料で回折したX線から平行な成分を選択して集光させることを、前記試料で回折したX線をポリキャピラリに入射させ、該ポリキャピラリに入射させた回折X線のうち平行な成分の回折X線を前記ポリキャピラリの前記回折X線が入射する側よりも径が小さい出射側から出射させることにより行うことを特徴とする請求項12に記載のX線回折方法。

[請求項15] 前記選択して集光させた回折X線をエネルギー分散型の検出素子で検出することを特徴とする請求項12記載のX線回折方法。

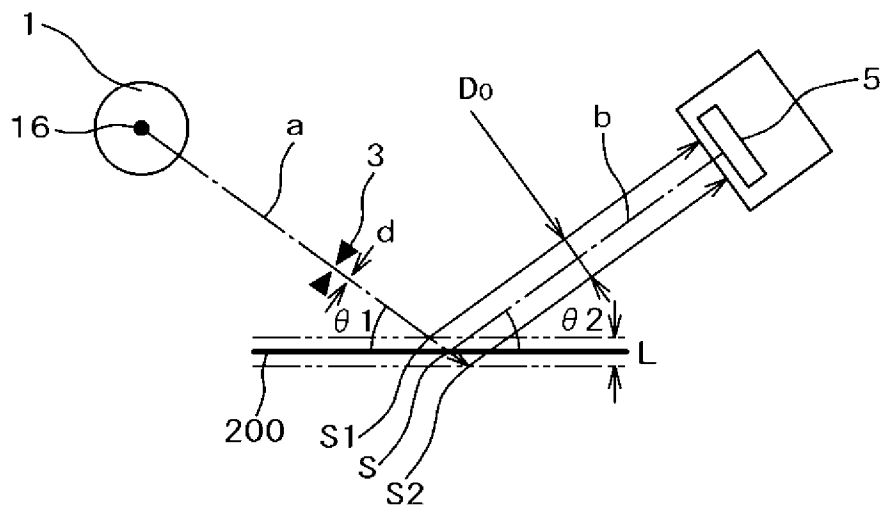
[図1]

図 1



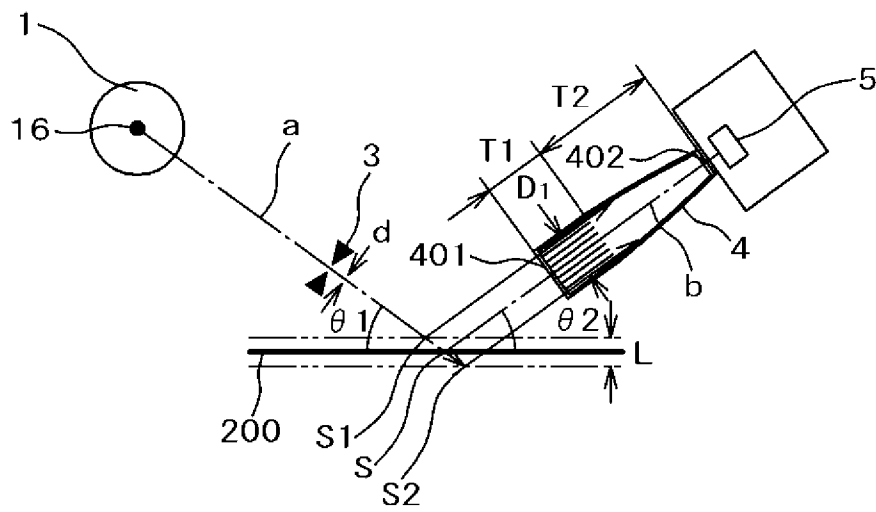
[図2]

図 2



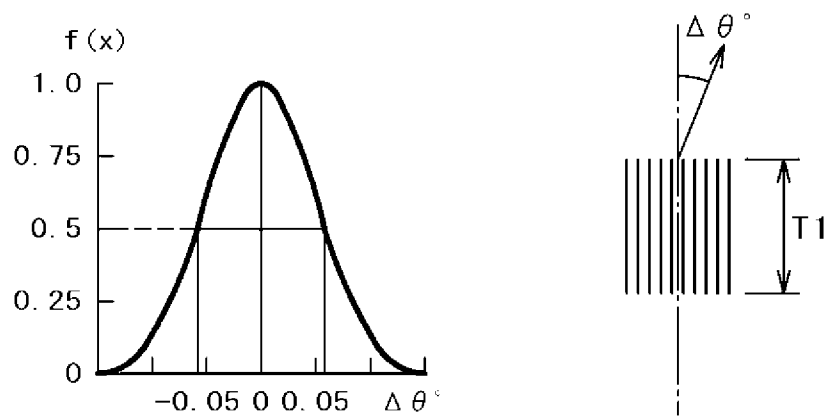
[図3]

図 3



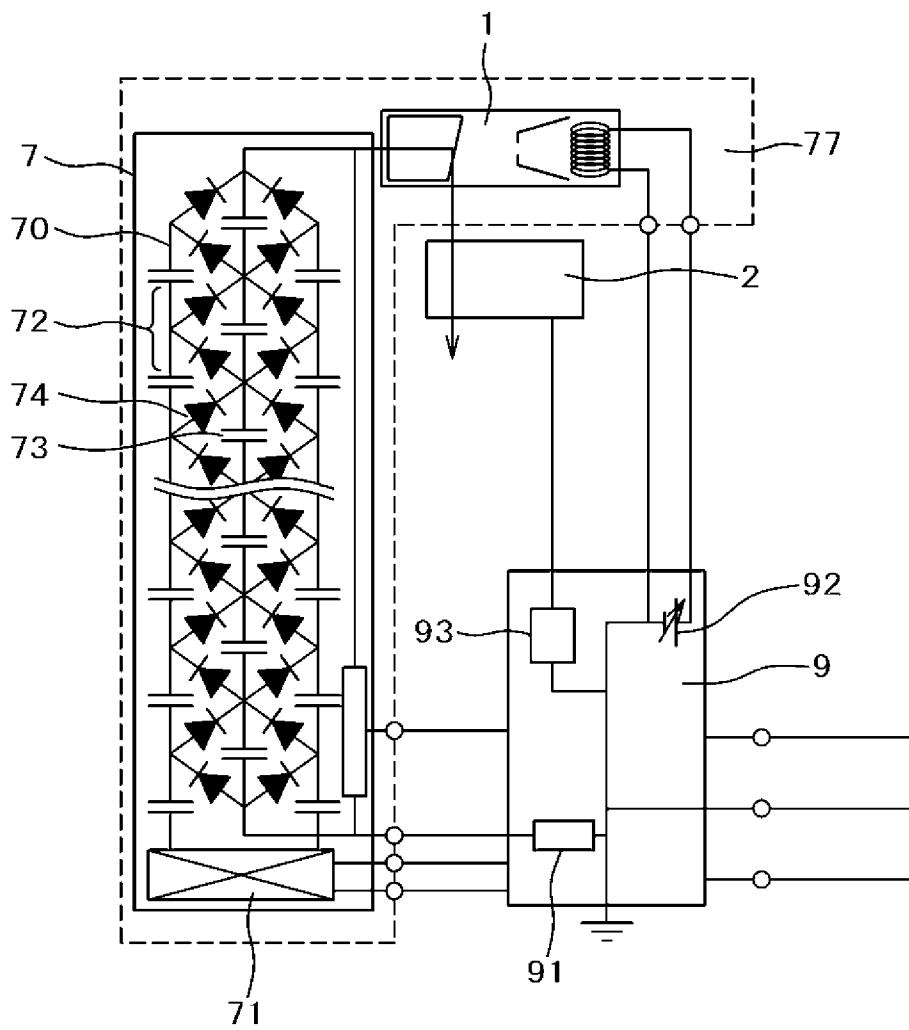
[図4]

図 4



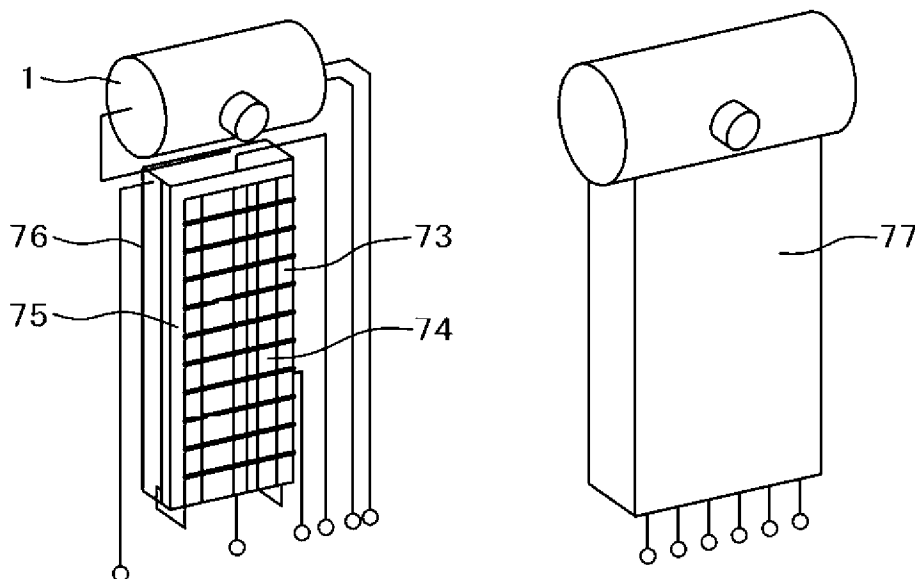
[図5]

図 5



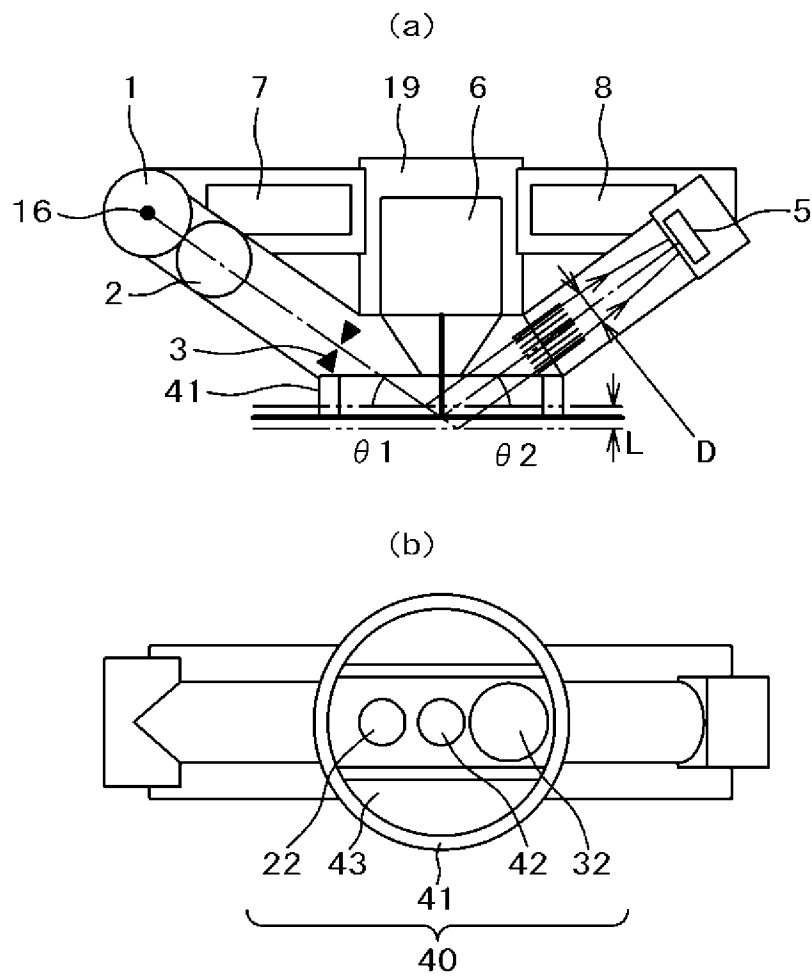
[図6]

図 6



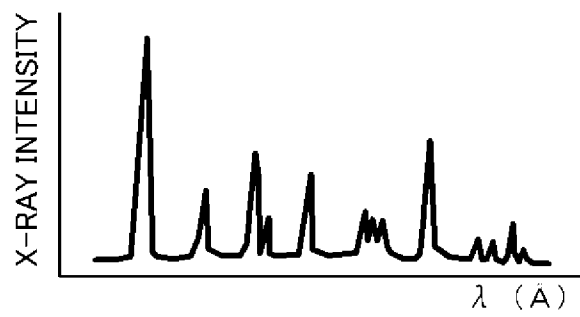
[図7]

図 7



[図8]

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N23/207(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N23/00-G01N23/227

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> Y	JP 2007-501395 A (X-Ray Optical Systems, Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0020] to [0039], [0053]; fig. 1 & US 2006/0140343 A1 & EP 1660874 A & WO 2005/031329 A1	<u>1, 5, 7-8</u> 2-4, 6, 9-15
Y	JP 2002-350373 A (Seiko Instruments Inc.), 04 December 2002 (04.12.2002), paragraph [0014] & US 6798863 B2	2, 12-15
Y	JP 2000-314709 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 14 November 2000 (14.11.2000), paragraphs [0011], [0021] (Family: none)	3-4, 9-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067278

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-146872 A (Rigaku Denki Co., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), paragraph [0043]; fig. 3 (Family: none)	6, 11, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067278

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have a special technical feature in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2007-501395 A (X-Ray Optical Systems, Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), [0020]-[0039], [0053], fig. 1, & US 2006/0140343 A1 & EP 1660874 A & WO 2005/031329 A1). As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, this international application involves two or more inventions which includes the inventions in claim 1 and claim 2 as a main invention group.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N23/207 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N23/00-G01N23/227

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-501395 A (エックスレー オプティカル システムズ インコーポレーテッド) 2007.01.25, 【0020】-【0039】, 【0053】, 図1 & US 2006/0140343 A1 & EP 1660874 A & WO 2005/031329 A1	1, 5, 7-8 2-4, 6, 9-15
Y	JP 2002-350373 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 2002.12.04, 【0014】 & US 6798863 B2	2, 12-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

比嘉 翔一

2W

4 0 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-314709 A (工業技術院長) 2000. 11. 14, 【0 0 1 1】, 【0 0 2 1】 (ファミリーなし)	3-4, 9-15
Y	JP 2000-146872 A (理学電機株式会社) 2000. 05. 26, 【0 0 4 3】, 図 3 (ファミリーなし)	6, 11, 14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1（JP 2007-501395 A（エックスレーイ オプティカル システムズ インコーポレーテッド）2007.01.25, 【0020】－【0039】, 【0053】, 図1 & US 2006/0140343 A1 & EP 1660874 A & WO 2005/031329 A1）に開示された内容に照らし、特別な技術的特徴を有しない。そこで請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断した結果、この国際出願には、請求項1及び請求項2に係る発明を主発明とする二以上の発明が含まれる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。