

(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
2021年6月10日(10.06.2021)



(10) 国際公開番号

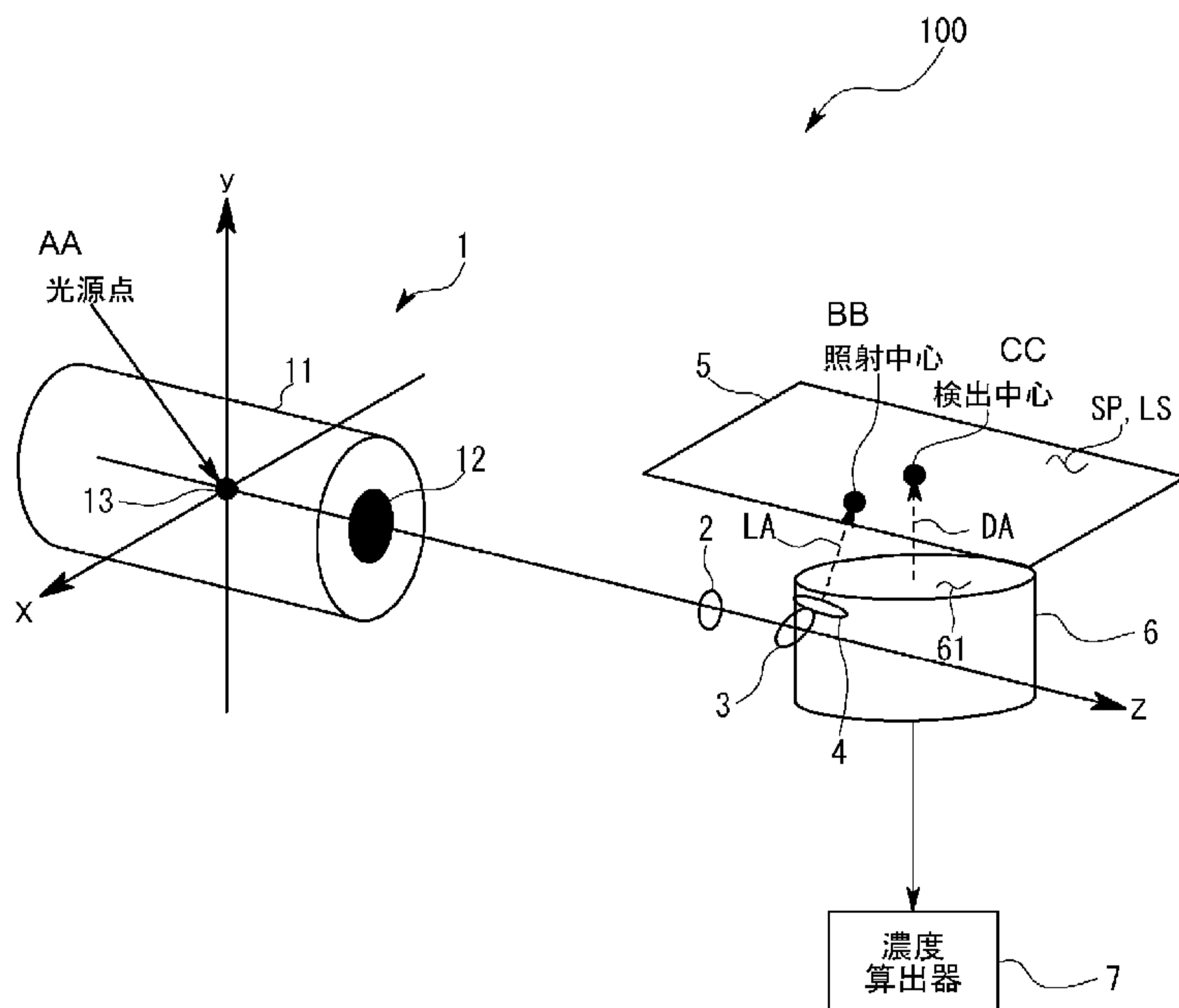
WO 2021/112079 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 23/223 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/044667
- (22) 国際出願日: 2020年12月1日(01.12.2020)
- (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 2019-218356 2019年12月2日(02.12.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社堀場アドバンスドテクノ
(HORIBA ADVANCED TECHNO, CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒6018306 京都府京都市南区吉祥院宮の西町3 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 二位 肇(NII, Hajime); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2 番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西村 竜平(NISHIMURA, Ryuhei); 〒6040857 京都府京都市中京区蒔絵屋町2 8 0 番地 ヤサカ烏丸御所南ビル3 F Kyoto (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光X線分析装置

[図2]



(57) Abstract: In order to provide an X-ray fluorescence analysis device in which the influence of scattered X-rays is unlikely to appear in the output of a detector, the lower detection limit of X-ray fluorescence generated from light elements such as silicon (Si) is reduced, and it is thus possible to accurately measure the concentration thereof, an X-ray fluorescence analysis device (100) for analyzing a liquid sample (LS) containing a first element to be measured and a second element having a larger atomic number than the first element is provided with: an X-ray source (1) that emits

WO 2021/112079 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

first X-rays; a secondary target (3) that is excited by the first X-rays and generates second X-rays, said secondary target (3) being provided such that the second X-rays are incident on the liquid sample (LS); a detector (6) for detecting X-ray fluorescence generated by the second X-rays incident on the liquid sample (LS); and a concentration calculator (7) that uses the output of the detector (6) as a basis to detect the concentration of the first element in the liquid sample (LS), said X-ray fluorescence analysis device (100) being configured so that a center of irradiation which is the intersection of the irradiation optical axis (LA) of the second X-rays with the sample surface (SP) of the liquid sample (LS) and a visual field center which is the intersection of the detection optical axis (DA) of the detector (6) with the sample surface (SP) are separated in the sample surface (SP).

(57) 要約 : 検出器の出力に散乱X線の影響が表れにくくし、例えばシリコン (Si) のような軽元素から発生する蛍光X線の検出下限を下げ、その濃度を正確に測定することができる蛍光X線分析装置を提供するために、測定対象となる第1元素と、前記第1元素よりも原子番号の大きい第2元素と、を含んだ液体試料 (LS) を分析する蛍光X線分析装置 (100) であって、第1X線を射出するX線源 (1) と、前記第1X線によって励起され第2X線が発生し、当該第2X線が前記液体試料 (LS) に入射するように設けられた二次ターゲット (3) と、前記液体試料LSに入射した第2X線によって発生する蛍光X線を検出する検出器 (6) と、前記検出器6の出力に基づいて、前記第1元素の前記液体試料LS中における濃度を算出する濃度算出器 (7) と、を備え、前記液体試料 (LS) の試料面 (SP) に対する前記第2X線の照射光軸 (LA) の交点である照射中心と、前記試料面 (SP) に対する前記検出器 (6) の検出光軸 (DA) の交点である視野中心とが、前記試料面 (SP) 内において離間するように構成した。

明 細 書

発明の名称： 蛍光X線分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、液体試料中に含まれる元素の濃度を測定可能な蛍光X線分析装置に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスにおける窒化膜のウェットエッチングでは、リン酸中のシリコン濃度がエッチングレートに影響を与えることが知られている。このため、リン酸中のシリコン濃度を測定し、リン酸の品質管理が行われる。

[0003] 従来、リン酸中のシリコン濃度は例えばイオン選択電極法により測定されている（特許文献1参照）。この方法では、リン酸を所定温度まで冷却する必要があるため、エッチング制御装置内において高温で循環しているリン酸中のシリコン濃度をインラインで測定することは難しい。また、この測定方法ではランニングが高いという問題もあるため、より使いやすい測定方法が求められている。

[0004] ところで、リン酸中のシリコン濃度を測定するために蛍光X線分析を用いることはこれまで工業的には試みられていない。

[0005] これは、シリコン（Si）のような軽元素が励起されて発生する蛍光X線の強度は重元素と比べて低く、加えてエネルギーが低いことで大気による減衰の程度も大きいため、検出器の出力には蛍光X線と同時に発生する散乱X線によるバックグラウンド影響が大きく出てしまい、シリコンを定量分析することが難しいからである。また、分光結晶を用いた蛍光X線分析では、高温のリン酸によって分光結晶を駆動する駆動部及び分光結晶自体が温度影響を受けるため、正確な濃度測定を行うことは難しい。加えて、フィルタによって測定対象としたい蛍光X線のエネルギーを選択しようとする、検出される強度は低下してしまうので、シリコン（Si）のような軽元素の蛍光X線分析装置には向いていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-6434号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上述したような問題に鑑みてなされたものであり、検出器の出力に散乱X線の影響が表れにくくし、例えばシリコン(Si)のような軽元が励起されて発生する蛍光X線の検出下限を下げられるようにし、その濃度を正確に測定することができる蛍光X線分析装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明に係る蛍光X線分析装置は、測定対象となる第1元素と、前記第1元素よりも原子番号の大きい第2元素と、を含んだ液体試料を分析する蛍光X線分析装置であって、第1X線を射出するX線源と、前記第1X線によって励起されて第2X線が発生するものであり、当該第2X線が前記液体試料に入射するように設けられた二次ターゲットと、前記第2X線によって励起された前記液体試料において発生する蛍光X線を検出する検出器と、前記検出器の出力に基づいて、前記第1元素の前記液体試料中における濃度を算出する濃度算出器と、を備え、前記液体試料の試料面に対する前記第2X線の照射光軸の交点である照射中心と、前記試料面に対する前記検出器の検出光軸の交点である視野中心とが、前記試料面内において離間するように構成されていることを特徴とする。

[0009] このようなものであれば、前記検出器は前記試料面において前記照射中心からずれた箇所を前記視野中心としているので、前記照射中心において発生する前記第2X線の散乱X線のうち強度の大きい散乱方向の成分については前記検出器の視野内に入射しにくくできる。一方、前記照射中心において発生する蛍光X線は全方向に均一射出されるので、前記照射中心と前記視野中

心をずらしても蛍光X線が前記検出器の視野内に入射する量は散乱X線と比べて低下しない。したがって、前記検出器の出力に対する散乱X線によるバックグラウンドへの影響を小さくし、蛍光X線の検出下限を下げられる。これらのことから、例えばシリコン（Si）のような軽元素から発生する蛍光X線の強度であってもバックグラウンドノイズの中に埋もれてしまわないようにして、その濃度を測定できるようになる。

[0010] 前記液体試料について蛍光X線分析を行うのに適した構成としては、前記液体試料と接し、試料面を形成するX線透過膜をさらに備え、前記第2 X線が前記X線透過膜を通過して前記液体試料に照射されるように構成されたものであればよい。このようなものであれば、前記液体試料の下側に前記X線管、前記二次ターゲット、及び、前記検出器と測定系を配置して蛍光X線分析を行うことが可能となるので、前記液体試料が蒸発してもその蒸気が測定系に対して影響を与えることがない。したがって、前記液体試料がリン酸のように蒸気によって測定系が劣化する恐れがある場合に特に適した構成となる。また、測定系を液体試料の上側に配置して前記液体試料の蒸気を防ぐためにフィルムなどを設けた場合には、前記液体試料とフィルムとの間に気泡が発生し、蛍光X線分析を阻害する余計な散乱が発生する可能性があるが、前記X線透過膜を介して前記液体試料を下側から分析するようにすれば、そもそもそのような問題が生じないようにできる。

[0011] 前記液体試料が高温であったとしても前記X線透過膜を用いた蛍光X線分析を行うのに適した薄さを実現しつつ、十分な機械的強度を保てるようにするには、前記X線透過膜が、ポリイミド、芳香族ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、アラミド、グラフェン、又は、ダイヤモンドライクカーボンで形成されたものであればよい。

[0012] 前記液体試料において発生する前記第2 X線の散乱X線は前記検出器に入射しにくくしつつ、各機器を密集させ、前記液体試料で発生する蛍光X線が前記検出器に至るまでの光路長を短くし、より高強度で検出できるようにして、測定下限値を低くするには、前記第1 X線の照射光軸をZ軸、Z軸と前

記X線源の光源点で直交し、前記試料面と平行なXZ平面を形成する軸をX軸、前記X線源の光源点を通り、X軸及びZ軸と直交とする軸をY軸とした場合に、前記二次ターゲットが、前記第1X線が入射するターゲット面を具備し、前記ターゲット面が、XZ平面に対して傾斜しているとともに、YZ平面に対しても傾斜していればよい。

[0013] 前記ターゲット面の具体的な構成例としては、前記ターゲット面に対する法線ベクトルが $(X, Y, Z) = (-1/2, 1/\sqrt{2}, -1/2)$ となるように前記ターゲット面がXZ平面及びYZ平面に対して傾斜しているものが挙げられる。

[0014] 前記検出器に入射する散乱X線に対する蛍光X線の割合を高めて、さらに検出下限を下げるには、前記検出器が、蛍光X線を検出する検出面を具備し、前記検出面がXZ平面に対して傾斜するとともに、当該検出面が前記X線源側を向いていければよい。

[0015] 前記液体試料において複数箇所で蛍光X線を発生させ、前記検出器に入射する蛍光X線の強度を約複数倍にするには、前記二次ターゲットが、それぞれ別々に第2X線が発生するように配置された複数のターゲット要素からなればよい。

[0016] 前記検出器で検出されるX線について散乱X線の影響を小さく保ちつつ、前記液体試料で発生する蛍光X線の強度を約2倍にできる具体的な構成例としては、2つのターゲット要素が、前記検出器を挟むように配置されたものが挙げられる。

[0017] 記第1元素がシリコン(Si)であり、前記第2元素がリン(P)であっても、本願発明の蛍光分析装置であれば、イオン選択電極法と比較してランニングコストを下げて、かつ、シリコン(Si)の濃度を正確に測定可能となる。また、シリコン(Si)の濃度もインラインで測定できるようになる。

[0018] 前記液体材料で発生する蛍光X線を効率的に検出器に取り込むための具体的な構成例としては、前記照射中心と前記視野中心の離間距離が、3mm以

上10mm以下であるものが挙げられる。

発明の効果

[0019] このように本発明の蛍光X線分析装置によれば、前記試料面上において前記照射中心と前記検出中心とがずれるように構成されているので、前記試料面において発生する散乱X線のうち強度の高い成分が含まれる方向は、前記検出器が検出可能な立体角内からはずれやすくし、測定対象である蛍光X線の強度を相対的に高められる。したがって、前記検出器の出力におけるバックグラウンドの値を下げられるので、蛍光X線の検出下限も下げられる。このため、例えばシリコン(Si)のような軽元素の蛍光X線でも十分に検出でき、定量分析を行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の一実施形態における蛍光X線分析装置を示す模式的斜視図。
[図2]同実施形態における蛍光X線分析装置の構成を模式図。
[図3]同実施形態における蛍光X線分析装置をZ軸方向に沿って見た場合の模式図。
[図4]同実施形態における蛍光X線分析装置をY軸方向に沿って見た場合の模式図。
[図5]リン(P)及びシリコン(Si)の蛍光X線のピークと、吸収端を示す模式的グラフ。
[図6]本発明の別の実施形態における蛍光X線分析装置を示す模式図。

符号の説明

- [0021] 100・・・蛍光X線分析装置
1・・・X線源
2・・・一次コリメータ
3・・・二次ターゲット
4・・・二次コリメータ
5・・・X線透過膜
6・・・検出器

7 . . . 濃度算出器

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の一実施形態における蛍光X線分析装置100について図1乃至図5を参照しながら説明する。この蛍光X線分析装置100は、例えば半導体製造プロセスにおいて窒化膜のウェットエッチングに用いられる高温リン酸液中に含まれる元素であるシリコン(Si)の濃度を測定するものである。例えばリン酸は100℃~300℃の高温状態にあり、本実施形態では160℃又は160℃前後の温度の液体試料LSである。加えて、リン酸中に含まれるシリコン(Si)はリン(P)に対して1/1000程度から1/10000程度の濃度で存在する微量元素である。すなわち、液体試料LSであるリン酸において、測定対象となる第1元素はシリコン(Si)であり、シリコン(Si)よりも原子番号の大きい第2元素はリン(P)である。すなわち、本実施形態の蛍光X線分析装置100は、第1元素に対して原子番号が1つだけ大きい第2元素が多量に含まれている液体試料について蛍光X線分析を行う。本実施形態の蛍光X線分析装置100は、例えばエッチング装置内において循環しているリン酸について一部サンプリングし、冷却なしで液体状態のまま蛍光X線分析を行って、シリコン(Si)の濃度を測定するために用いられる。このため、蛍光X線分析装置100は、シリコン(Si)のみが励起されて蛍光X線が派生し、リン(P)からは蛍光X線が励起されない、あるいは、シリコン(Si)及びリン(P)の両方が励起されたとしてもリン(P)から発生する蛍光X線はシリコン(Si)の濃度を算出するのに影響をほとんど与えない程度に少量となるように構成されている。

[0023] 具体的には図1乃至図4に示すように、この蛍光X線分析装置100は、X線源1と、一次コリメータ2、二次ターゲット3、二次コリメータ4、液体試料LSと接するX線透過膜5、検出器6、濃度算出器を少なくとも備えたものである。以下の説明では、X線源1から射出される第1X線の射出方向をZ軸と、X線源1の光源点を基準として右手系の直交座標を設定し、説明に用いる。すなわち、光源点を通してZ軸に対して垂直であり、X線透過

膜5により形成される液体試料LSの試料面SPと並行な面を形成する軸をX軸、光源点を通ってX軸、Z軸と直交する軸をY軸として設定する。本実施形態では試料面SP及びXZ平面は水平面であり、Y軸は鉛直方向と一致させてある。

[0024] X線源1は、第1X線を射出するものであり、液体試料LSに対して照射したエネルギーとは異なるエネルギーのX線を射出する。この第1X線を二次ターゲット3に照射することで発生する蛍光X線を第2X線として液体試料LSに対して照射する。X線源1は例えば内部が真空に保たれるとともに、X線透過窓12としてベリリウム(Be)窓が形成された真空容器11と、真空容器11内に設けられた電子線源(図示しない)と電子線源から射出された電子が入射し第1X線が発生する一次ターゲット13とを備えたものである。

[0025] 一次コリメータ2は、第1X線の照射される範囲を所定範囲に制限するものである。すなわち、一次コリメータ2は、ベリリウム窓から射出された第1X線をZ軸に沿って延びる所定半径の円筒内に限定する。

[0026] 二次ターゲット3は、第1X線の入射するターゲット面31を具備するブロック体であり、ターゲット面31に入射した第1X線により発生する第2X線が二次ターゲット3の上方に配置された液体試料LS及びX線透過膜5へと射出されるように構成されている。具体的には図1、図3、図4に示すようにターゲット面31はXZ平面及びYX平面に対して傾斜している。本実施形態ではターゲット面31に対する法線ベクトルが $(X, Y, Z) = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$ となるようにターゲット面31はXZ平面及びYZ平面に対して傾斜している。

[0027] また、この二次ターゲット3から射出される第2X線の主となるエネルギーは、液体試料LS中に含まれる第1元素であるシリコン(Si)を励起し対応する蛍光X線を発生させ、液体試料LS中に含まれる第2元素であるリン(P)については励起せず、蛍光X線を発生させないように選択されている。すなわち、第1元素であるシリコン(Si)の吸収端のエネルギーをE

1、第2元素であるリン(P)の吸収端のエネルギーを E_2 、ターゲット面31において第1X線により発生する第2X線のエネルギーピークを E_P とした場合に、 $E_1 < E_P < E_2$ を満たすように二次ターゲット3は構成されている。本実施形態では二次ターゲット3は測定対象ではないリン(P)で形成されている。ここで、図5のグラフに示すようにリン(P)に第1X線が入射して発生する蛍光X線である $K\alpha$ 線のエネルギー E_P は、リン(P)の吸収端のエネルギー E_2 よりも小さく、シリコン(Si)の吸収端のエネルギー E_1 よりも大きい。つまり、ある元素の吸収端のエネルギーは、第1X線が入射して発生する第2X線のエネルギーよりも大きくなるので、液体試料LS中において除外対象としたい第2元素で二次ターゲット3を形成することで、二次ターゲット3で発生する第2X線によって液体試料LSから第2元素の蛍光X線が射出されないようにできる。

[0028] 図1乃至図4に示すように二次コリメータ4は、二次ターゲット3で発生する第2X線の試料面SPに対する照射範囲及び照射方向を限定するものである。すなわち、二次コリメータ4によって第2X線の照射光軸LAは所定方向に規定される。

[0029] X線透過膜5は水平面に沿って延びる膜であり、その上面において液体試料LSと接して試料面SPを形成する。このX線透過膜5は例えば μm 単位の膜厚有した樹脂膜であり、入射する第2X線や液体試料LSにおいて発生する蛍光X線の減衰をできる限り抑えられるように構成されている。本実施形態ではX線透過膜5はポリイミド又は芳香族ポリエーテルケトンで形成されたものである。二次ターゲット3で発生する第2X線は、このX線透過膜5を透過して液体試料LSに対して所定深さまで侵入する。ここで所定深さはおよそ数十 μm から数百 μm である。液体試料LSに入射した第2X線は前述したように液体試料LSに含まれるシリコン(Si)については蛍光X線を発生させるとともに散乱X線も同時に発生させる。なお、X線透過膜5は、ポリフェニレンサルファイド、アラミド、グラフェン、又は、ダイヤモンドカーボンのいずれかで形成されたものであってもよい。

[0030] 検出器6は液体試料LSで発生した蛍光X線を検出するものであり、その検出面61が試料面SPと平行となるように配置されている。すなわち、検出器6の検出光軸DAは試料面SPに対して垂直となるように設けられており、図3及び図4に示すように試料面SPと検出光軸DAの交点である検出中心は検出器6の直上に配置される。また、検出器6は照射中心の直下は検出面61の外周部となるように配置してある。具体的には、各図に示すように二次ターゲット3で発生する第2X線の照射光軸LAと試料面SPとの交点である照射中心と、検出中心とは試料面SP上において所定距離ずれるように構成されている。本実施形態では二次ターゲット3のターゲット面31の傾いている方向に応じて、検出中心に対して照射中心はX軸方向に対して所定距離だけ離れており、その離間距離は例えば3mm以上10mm以下に設定されている。特に図3に示すようにこのように第2X線の照射光軸LAと検出器6の検出光軸DAがずらして配置されているので、以下のような理由により、検出器6で検出されるX線のうち蛍光X線の比率を高められる。この例であれば照射中心において発生する散乱X線は散乱角に対して依存性があり、試料面SPに垂直な方向（Y軸方向）を中心として強度の高い成分が発生する。本実施形態では検出中心が照射中心から離間しているとともに、照射中心の直下は検出面61の外縁に配置されているので、検出器6の視野の立体角中に散乱X線のうちの強度の高い方向成分は入らないようにして、強度の弱い散乱角の浅い成分が主として検出されるようにできる。一方、蛍光X線には角度依存性がなく、全方向に均一に射出されるので、照射中心と検出中心がずれていても、検出器6の視野の立体角内に入射する蛍光X線の量については前述した散乱X線ほどは減少しない。この結果、検出器6の出力には第2X線の試料面SPにおける散乱X線の影響によるバックグラウンドの値を小さくし、主にシリコン（Si）の蛍光X線の検出下限を下げるることができる。

[0031] 濃度算出器7は、例えばCPU、メモリ、A/Dコンバータ、D/Aコンバータ、各種入出力手段を有したいわゆるコンピュータによってその機能が

実現されるものである。この濃度算出器7は、メモリに格納されているプログラムがCPUによって実行され、各種機器が協業することによって、検出器6の出力に基づき、液体試料LS中に含まれるシリコン(Si)の濃度を算出する。具体的な算出式は例えば既知のものが用いられる。

[0032] このように構成された本実施形態の蛍光X線分析装置100によれば、液体試料LSを冷やしたり蒸発させたりすることなく、液体の状態のままで液体試料LSに含まれる微量元素であるシリコン(Si)濃度を蛍光X線に基づいて測定することができる。

[0033] すなわち、本実施形態では試料面SPにおける第2X線の照射中心と、検出器6の検出中心とがそれぞれ離間させてあるので、試料面SPで発生する散乱X線のうち強度の高い方向成分については検出面61により検出されにくくし、検出器6で検出されるX線のうち、シリコン(Si)の蛍光X線の比率を高められる。この結果、シリコン(Si)の検出下限を従来よりも下げることができる。

[0034] また、二次ターゲット3の少なくともターゲット面31はリン(P)で形成されているので、二次ターゲット3で発生する第2X線のエネルギーは液体試料LS中に多量に含まれるリン(P)蛍光X線の発生を低減して、液体試料LS中に微量に含まれるシリコン(Si)の蛍光X線だけを発生させられる。このため、多量に存在するリン(P)の蛍光X線のピークにおける裾部分にシリコン(Si)の蛍光X線のピークが隠れてしまうことがない。したがって、シリコン(Si)のような軽元素の強度の低い蛍光X線からシリコン(Si)の濃度正確に測定できる。言い換えると、シリコン(Si)とリン(P)のように原子番号が連続する元素が含まれているとともに、測定対象である第1元素に対して妨害元素となる第2元素が非常に多い液体試料であるために、従来であれば蛍光X線分析でそれぞれを分離して分析することが難しいと考えられ、工業的には測定が試みすらされていなかった微量元素の濃度が本実施形態の蛍光X線分析装置100であれば可能となる。

[0035] さらに、二次ターゲット3、液体試料LS、検出器6のそれぞれを密集さ

せて配置している。各X線の光路長を短くし、減衰を生じにくくしている。また、X線透過膜5も膜厚が薄く設定されているので、このX線透過膜5をX線が通過する際の減衰も低減できる。したがって、微量の軽元素である液体試料LSに含まれるシリコン(Si)の濃度を測定するのに必要な強度で蛍光X線を検出できる。

[0036] その他の実施形態について説明する。

[0037] 本発明に係る蛍光X線分析装置は、リン酸液中に含まれるシリコン(Si)の濃度を測定するものに限られない。測定対象となる第1元素と、第1元素よりも原子番号の大きい第2元素を含む液体試料について、第1元素の濃度を蛍光X線に基づいて測定するために用いることができる。第1元素と第2元素の原子番号の差は1であったが、第1元素と第2元素の原子番号の差が2であっても良いし、原子番号の差が2よりも大きくても良い。

[0038] 前記実施形態では、液体試料の一部をサンプリングして冷却や蒸発させることなく、そのままの状態ですべて蛍光X線分析を行っていたが、例えば液体試料が流れている状態で蛍光X線分析を行い、リアルタイムでのインライン濃度測定を実現してもよい。例えば液体試料の流れている配管の一部にX線透過膜で形成された分岐流路を形成し、その部分で蛍光X線分析を行う、あるいは、配管の一部でX線透過膜による窓を形成し、その窓を介して蛍光X線分析を行うようにしてもよい。

[0039] 蛍光X線分析装置を構成する各機器の配置や向きは前記実施形態に示した物に限られない。例えば検出器の検出光軸は試料面に対して垂直に入射するのではなく、試料面に対して斜めに入射するように構成してもよい。この場合、図1乃至4に示した配置であれば、検出器の検出面を第1X線が射出されるX線源側へと傾ければよい。このようにして照射中心と検出中心をさらにずらして、液体試料の検出面において発生する散乱X線が検出器で検出されにくくし、検出される蛍光X線の割合を高めることができる。なお、液体試料の種類や使用する機器に応じて検出器を傾ける向きは適宜異ならせてもよく、例えばX線源とは反対側に検出面が向くように検出器を傾けても良い。

。また、二次ターゲットのターゲット面についても前記実施形態のようにXZ平面、及び、YZ平面の両方に対して傾斜しているものに限られず、XZ平面、又は、YZ平面いずれか一方のみに対して傾斜しているものであってもよい。

[0040] また、図6に示すように二次ターゲット3を複数のターゲット要素3Eで構成し、各ターゲット要素3Eで発生する第2X線が試料面SPに対して別々に照射されるようにしてもよい。より具体的には検出器6を挟むようにターゲット要素3Eを概略V字状に検出光軸DAに対して鏡面对称で配置すればよい。このようにすれば、検出器6に対して試料面SPから第1元素が発生する蛍光X線が検出光軸DAに対して対称に入射するようになるので、検出される強度を前記実施形態の約2倍にできる。この結果、測定時間を約半分に短縮したり、同じ測定時間で統計的な測定誤差を低減してより正確な測定結果を得たりすることができる。

[0041] 二次ターゲットを構成する元素は、リン(P)に限られるものではなく、図5に示すようにジルコニウム(Zr)であってもよい。ジルコニウムの蛍光X線の成分であるL α 線であれば上述したエネルギー間を満たし、同様の効果を得られる。また、二次ターゲットはイットリウム(Y)で形成されたものであってもよい。また、 $E_1 < E_P < E_2$ を満たす第2X線が発生する元素であれば、任意の元素を二次ターゲットに用いることができる。

[0042] 本発明については測定対象となる第1元素と第2元素との原子番号の関係や濃度関係によって様々な実施形態が考えられる。例えば試料面上において照射中心と検出中心をずらさずに一致させた状態で二次ターゲットを構成する元素を $E_1 < E_P < E_2$ を満たすように選択した蛍光X線分析装置であってもよい。あるいは、照射中心と検出中心を所定距離ずらした状態で第1元素及び第2元素の両方の蛍光X線が発生するようにしてもよい。

[0043] また、実施形態において説明した2次ターゲットを構成する材料を、1次X線が発生させるための材料として使用し、1次X線を試料に直接照射しても良い。

[0044] その他、本発明の趣旨に反しない限りにおいて各実施形態について様々な変形を行ったり、各実施形態の一部同士を組み合わせたりしても構わない。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明であれば、例えばシリコン（Si）のような軽元素の蛍光X線でも十分に検出でき、定量分析を行うことが可能な蛍光X線分析装置を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 測定対象となる第1元素と、前記第1元素よりも原子番号の大きい第2元素と、を含んだ液体試料を分析する蛍光X線分析装置であって、
- 第1 X線を射出するX線源と、
- 前記第1 X線によって励起されて第2 X線が発生するものであり、当該第2 X線が前記液体試料に入射するように設けられた二次ターゲットと、
- 前記第2 X線によって励起された前記液体試料において発生する蛍光X線を検出する検出器と、
- 前記検出器の出力に基づいて、前記第1元素の前記液体試料中における濃度を算出する濃度算出器と、を備え、
- 前記液体試料の試料面に対する前記第2 X線の照射光軸の交点である照射中心と、前記試料面に対する前記検出器の検出光軸の交点である視野中心とが、前記試料面内において離間するように構成されていることを特徴とする蛍光X線分析装置。
- [請求項2] 前記液体試料と接し、試料面を形成するX線透過膜をさらに備え、前記第2 X線が前記X線透過膜を通過して前記液体試料に照射されるように構成された請求項1記載の蛍光X線分析装置。
- [請求項3] 前記X線透過膜が、ポリイミド、芳香族ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、アラミド、グラフェン、又は、ダイヤモンドカーボンで形成された請求項2記載の蛍光X線分析装置。
- [請求項4] 前記第1 X線の照射光軸をZ軸、Z軸と前記X線源の光源点で直交し、前記試料面と平行なXZ平面を形成する軸をX軸、前記X線源の光源点を通り、X軸及びZ軸と直交とする軸をY軸とした場合に、
- 前記二次ターゲットが、前記第1 X線が入射するターゲット面を具備し、
- 前記ターゲット面が、XZ平面に対して傾斜しているとともに、Y

Z平面に対しても傾斜している請求項1乃至3いずれかに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項5] 前記ターゲット面に対する法線ベクトルが $(X, Y, Z) = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, -1/2)$ となるように前記ターゲット面がXZ平面及びYZ平面に対して傾斜している請求項4記載の蛍光X線分析装置。

[請求項6] 前記検出器が、蛍光X線を検出する検出面を具備し、
前記検出面がXZ平面に対して傾斜するとともに、当該検出面が前記X線源側を向いている請求項4又は5記載の蛍光X線分析装置。

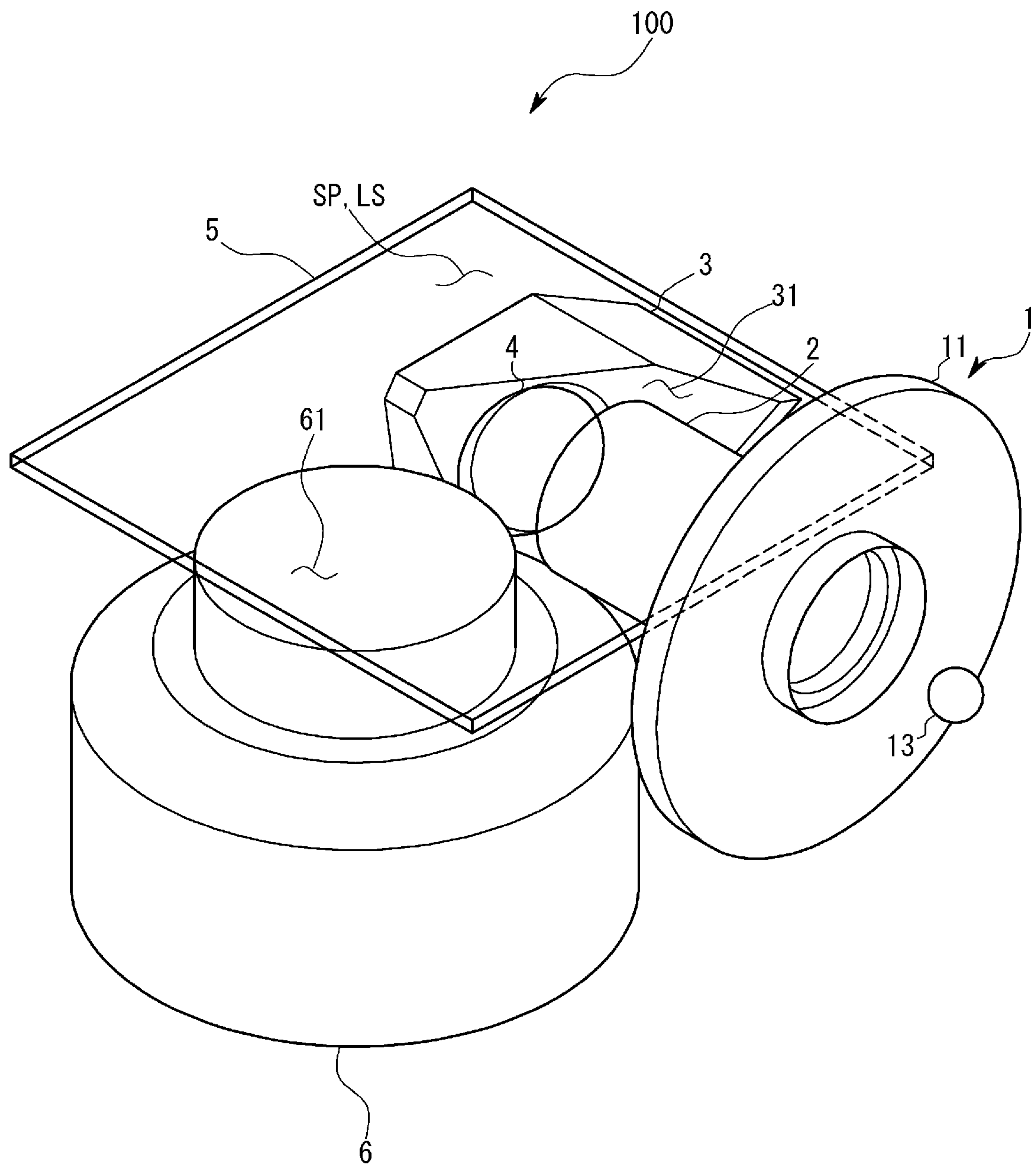
[請求項7] 前記二次ターゲットが、それぞれ別々に第2X線が発生するように配置された複数のターゲット要素からなる請求項1乃至5いずれかに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項8] 2つの前記ターゲット要素が、前記検出器を挟むように配置された請求項7記載の蛍光X線分析装置。

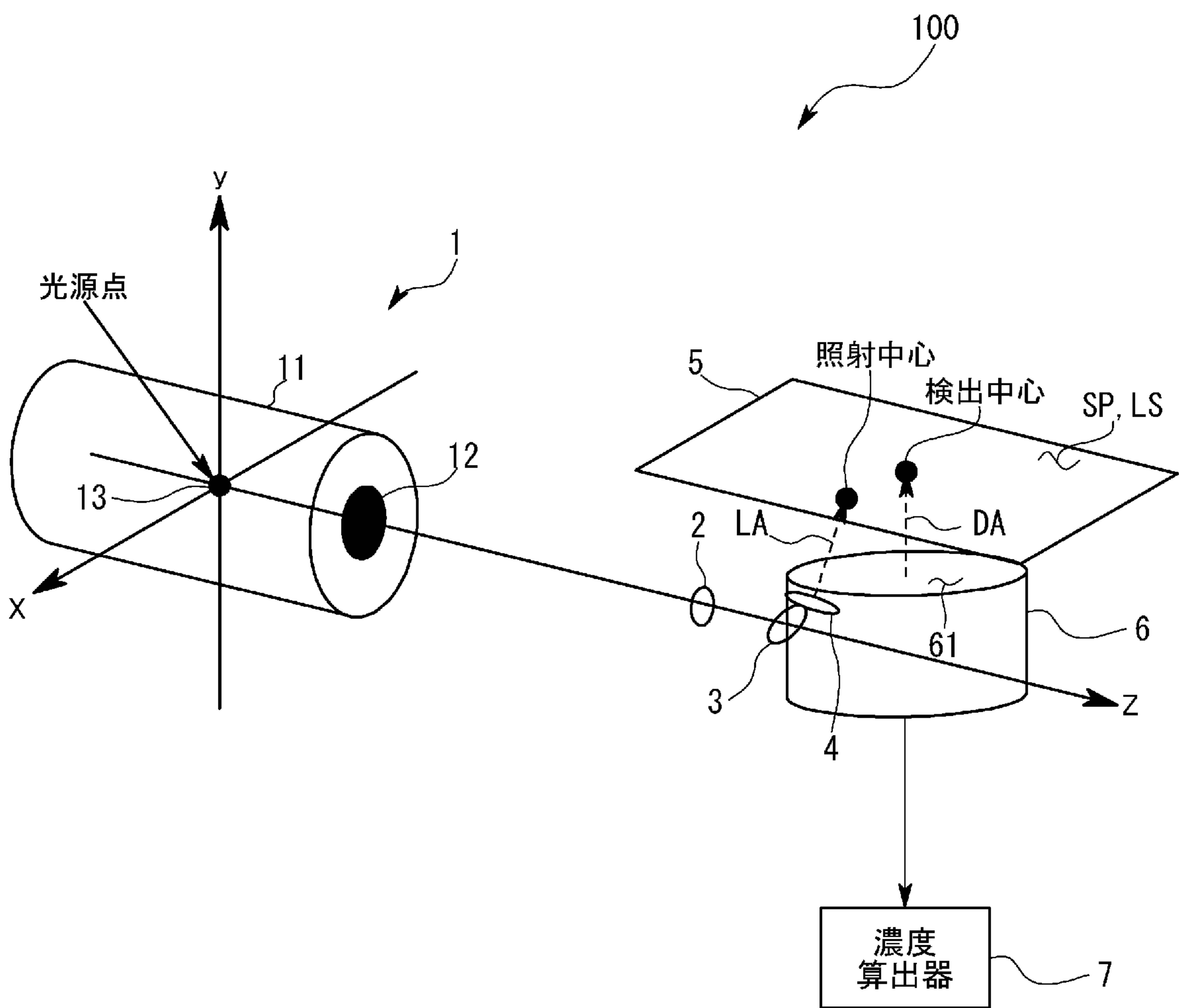
[請求項9] 前記第1元素がシリコン(Si)であり、
前記第2元素がリン(P)である請求項1乃至8いずれかに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項10] 前記照射中心と前記視野中心の離間距離が、3mm以上10mm以下である請求項9記載の蛍光X線分析装置。

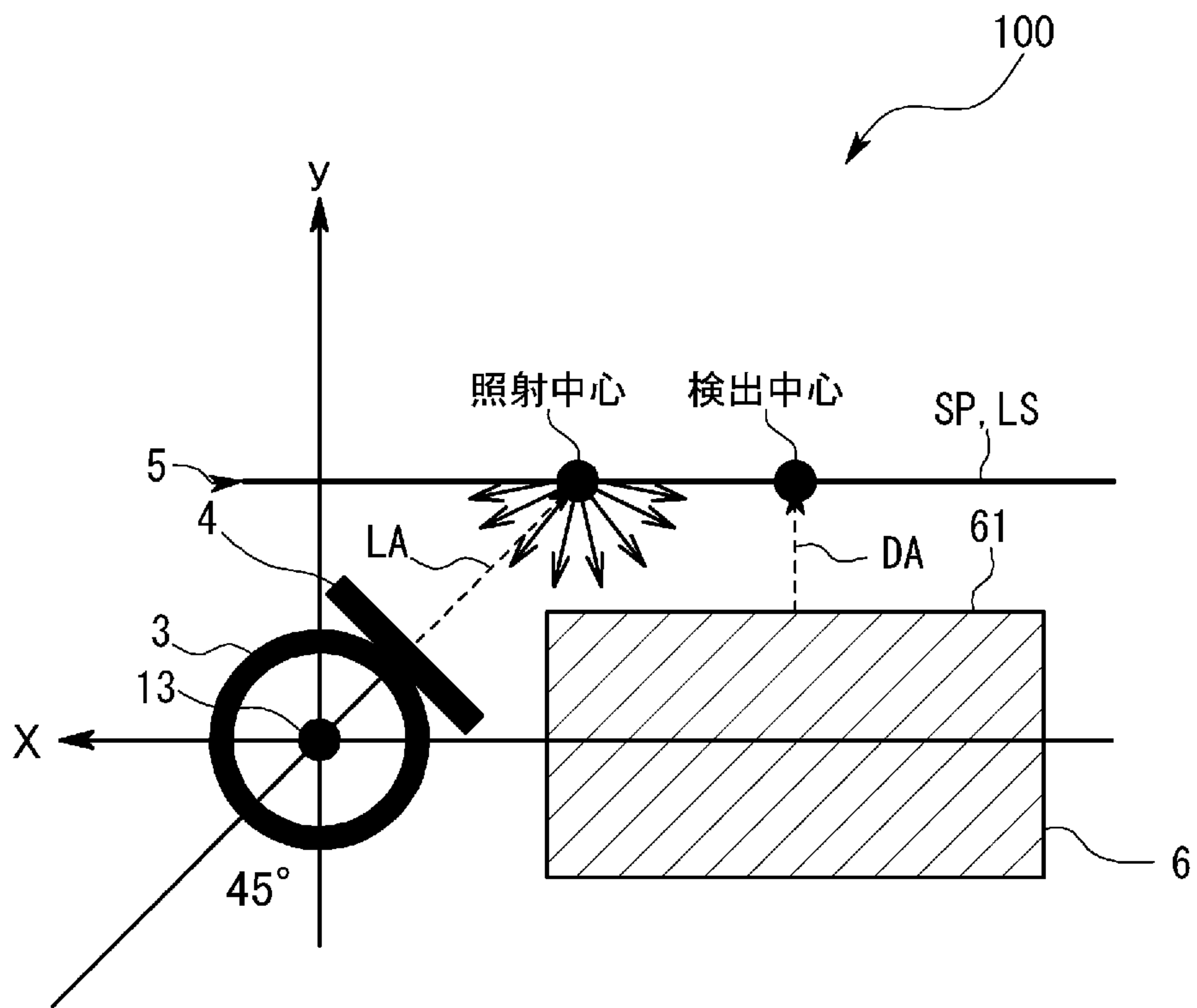
[図1]



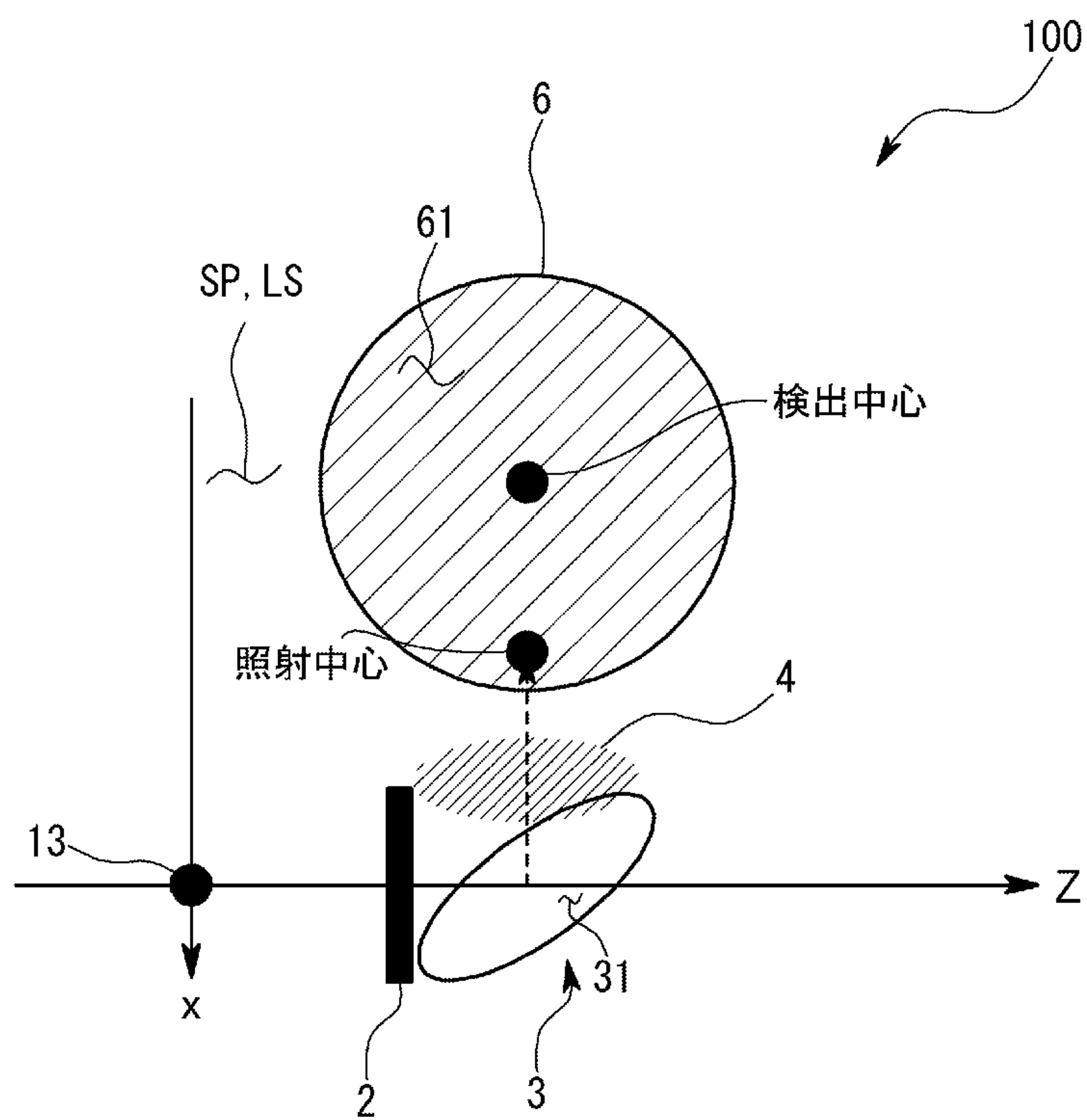
[図2]



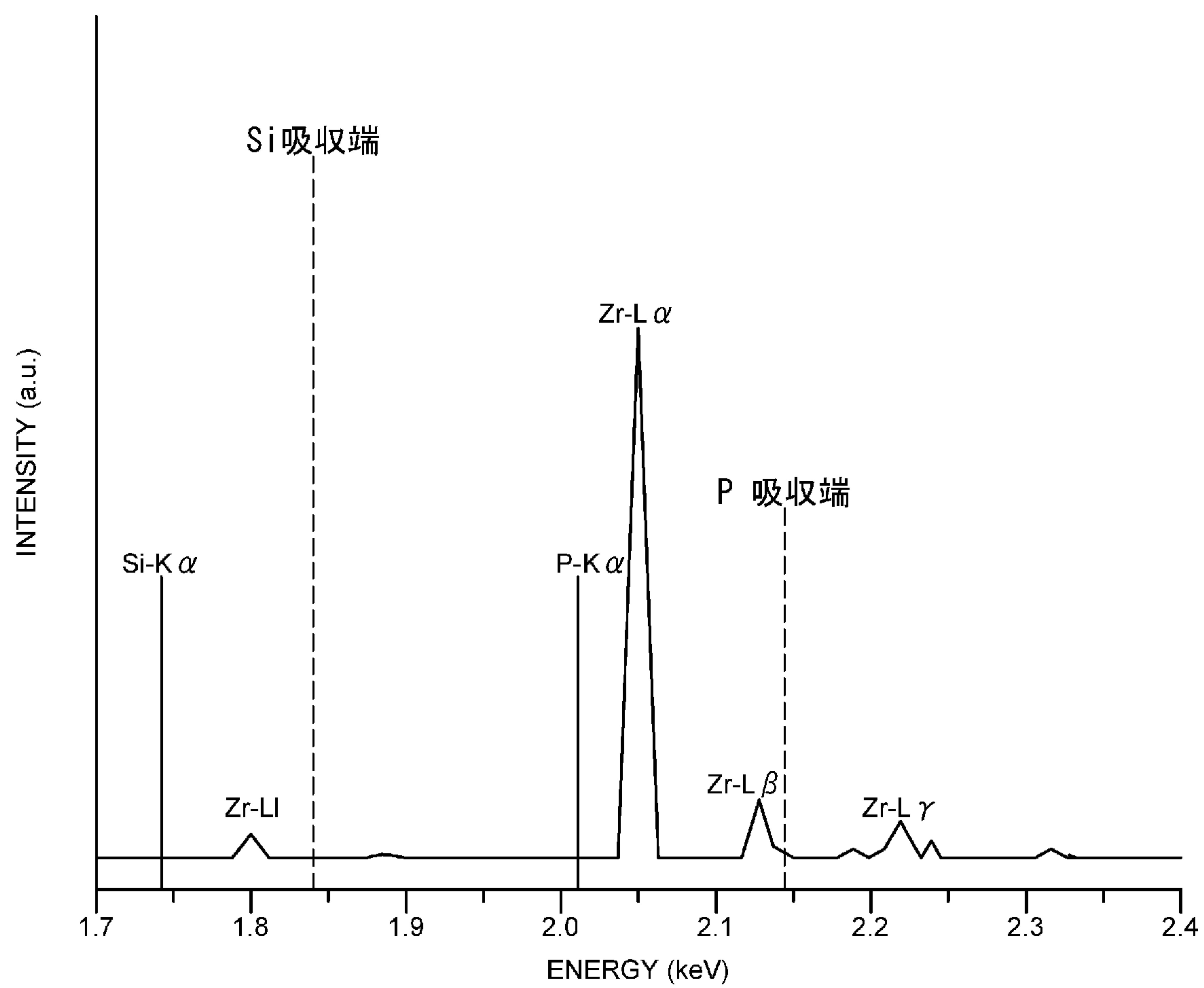
[図3]



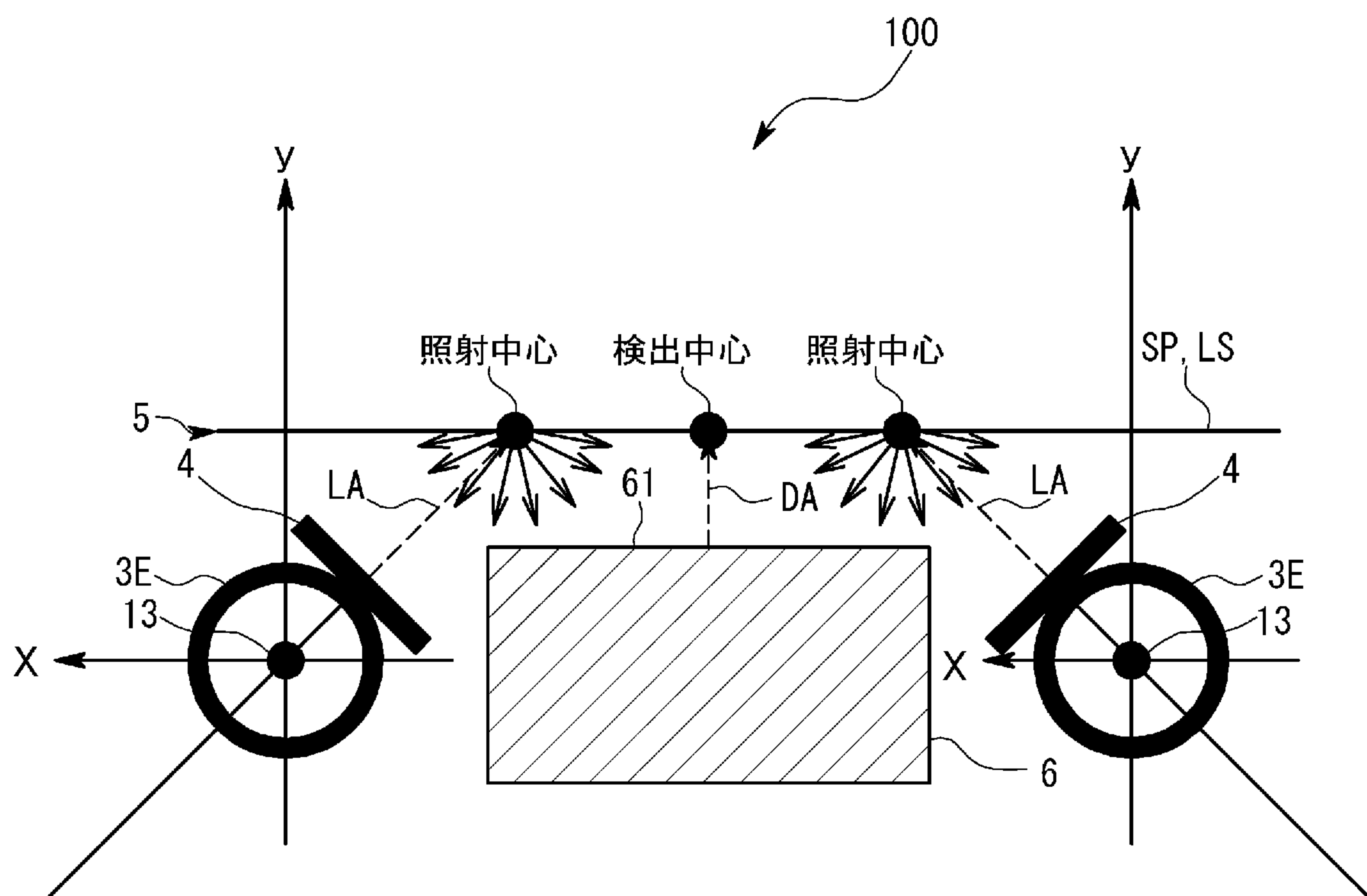
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/044667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 23/223 (2006.01) i

FI: G01N23/223

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)

G01N23/223

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-39772 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 21 February 2008 (2008-02-21) paragraphs [0028]-[0078], fig. 1-3, 6	1-5, 7, 9-10
Y	JP 2011-127954 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 30 June 2011 (2011-06-30) paragraphs [0018]-[0034], fig. 1-3	1-5, 7, 9-10
Y	JP 2017-83346 A (HORIBA, LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18) paragraphs [0010]-[0042], fig. 1-2	1-5, 7, 9-10
Y	JP 2005-345442 A (RIGAKU INDUSTRIAL CO.) 15 December 2005 (2005-12-15) paragraphs [0015]-[0025], fig. 1	3-5, 7, 9-10
Y	JP 6-249804 A (SEIKO ELECTRONICS INDUSTRIAL CO., LTD.) 09 September 1994 (1994-09-09) paragraphs [0012]-[0030], fig. 1	7, 9-10
Y	JP 2009-222615 A (RIGAKU CORPORATION) 01 October 2009 (2009-10-01) paragraphs [0013]-[0027], fig. 6	9-10

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
12 February 2021 (12.02.2021)

Date of mailing of the international search report
22 February 2021 (22.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/044667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-30018 A (NEWLY CORPORATION) 02 February 2006 (2006-02-02)	1-10
A	US 6041095 A (JORDAN VALLEY APPLIED RADIATION) 21 March 2000 (2000-03-21)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/044667

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-39772 A	21 Feb. 2008	(Family: none)	
JP 2011-127954 A	30 Jun. 2011	(Family: none)	
JP 2017-83346 A	18 May 2017	(Family: none)	
JP 2005-345442 A	15 Dec. 2005	(Family: none)	
JP 6-249804 A	09 Sep. 1994	(Family: none)	
JP 2009-222615 A	01 Oct. 2009	(Family: none)	
JP 2006-30018 A	02 Feb. 2006	(Family: none)	
US 6041095 A	21 Mar. 2000	IL 120429 A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) G01N 23/223(2006.01)i FI: G01N23/223		
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 (IPC)) G01N23/223		
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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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)		
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
Y	JP 2008-39772 A (独立行政法人科学技術振興機構) 21.02.2008 (2008 - 02 - 21) [0028]-[0078], Figures 1-3,6	1-5,7,9-10
Y	JP 2011-127954 A (住友金属工業株式会社) 30.06.2011 (2011 - 06 - 30) [0018]-[0034], Figures 1-3	1-5,7,9-10
Y	JP 2017-83346 A (株式会社堀場製作所) 18.05.2017 (2017 - 05 - 18) [0010]-[0042], Figures 1-2	1-5,7,9-10
Y	JP 2005-345442 A (理学電機工業株式会社) 15.12.2005 (2005 - 12 - 15) [0015]-[0025], Figure 1	3-5,7,9-10
Y	JP 6-249804 A (セイコー電子工業株式会社) 09.09.1994 (1994 - 09 - 09) [0012]-[0030], Figure 1	7,9-10
Y	JP 2009-222615 A (株式会社リガク) 01.10.2009 (2009 - 10 - 01) [0013]-[0027], Figure 6	9-10
A	JP 2006-30018 A (ニューリー株式会社) 02.02.2006 (2006 - 02 - 02)	1-10
A	US 6041095 A (JORDAN VALLEY APPLIED RADIATION) 21.03.2000 (2000 - 03 - 21)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
12.02.2021	22.02.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 佐藤 仁美 2W 4073 電話番号 03-3581-1101 内線 3258	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/044667

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-39772 A	21.02.2008	(ファミリーなし)	
JP 2011-127954 A	30.06.2011	(ファミリーなし)	
JP 2017-83346 A	18.05.2017	(ファミリーなし)	
JP 2005-345442 A	15.12.2005	(ファミリーなし)	
JP 6-249804 A	09.09.1994	(ファミリーなし)	
JP 2009-222615 A	01.10.2009	(ファミリーなし)	
JP 2006-30018 A	02.02.2006	(ファミリーなし)	
US 6041095 A	21.03.2000	IL 120429 A	