

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6009156号  
(P6009156)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 23/20 (2006.01)

G O 1 N 23/20

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-244597 (P2011-244597)	(73) 特許権者	503310327
(22) 出願日	平成23年11月8日(2011.11.8)		パナリティカル ビー ヴィ
(65) 公開番号	特開2012-108126 (P2012-108126A)		オランダ国 7602 エーアー アルメ
(43) 公開日	平成24年6月7日(2012.6.7)		ロ レーリウェッハ 1
審査請求日	平成26年10月27日(2014.10.27)	(74) 代理人	100070150
(31) 優先権主張番号	12/949, 539		弁理士 伊東 忠彦
(32) 優先日	平成22年11月18日(2010.11.18)	(74) 代理人	100091214
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大貫 進介
		(74) 代理人	100107766
			弁理士 伊東 忠重
		(72) 発明者	フュースター, ポール
			イギリス国, ビーエヌ1 8エイチディー
			, ブライトン, グレアム アヴェニュー
			68

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回折装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末サンプルを測定するための回折計であって、  
 前記粉末サンプルを保持するためのサンプルステージと、  
 X線ビームを放出するためのX線源と、  
回折表面を有するモノクロメータ結晶であって、前記回折表面は、前記サンプルステージで60μm未満のスポット幅を有するように、単色のX線ビームを前記回折表面に対して5°未満のグレイジング射出角度で前記サンプルステージに向かって回折させるよう配置される、モノクロメータ結晶と、

複数の回折角で同時に前記粉末サンプルから回折させられた前記粉末サンプルを通過するX線の強度を測定するための少なくとも1つの検出器結晶と、  
 前記測定されるX線からの回折パターンを計算するための処理手段とを含む、  
 回折計。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の回折計において、  
 前記検出器結晶又は各検出器結晶は、前記サンプルステージから300mm以下に配置される、回折計。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の回折計において、  
 前記モノクロメータ結晶は、0.005°から0.02°までの角度発散で前記粉末サ

10

20

ンプルに入射する前記単色のX線ビームを回折させるように配置される、回折計。

【請求項4】

請求項1、2、又は3に記載の回折計であって、

さらに、前記モノクロメータ結晶に向かって前記X線源からの前記X線ビームを向けるように配置された放物面鏡を備える、回折計。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれかに記載の回折計において、

前記検出器結晶又は各検出器結晶は、平面のものである、回折計。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれかに記載の回折計において、

前記サンプルステージは、前記粉末サンプルの薄層を接着するための接着材料の取り付け表面を有する、回折計。

10

【請求項7】

請求項1から6までのいずれかに記載の回折計であって、

複数の検出器結晶を備えると共に、

前記検出器結晶は、モノクロメータからの前記単色のX線ビームの線に沿って前記サンプルステージを通過する線の交互の側に配置される、回折計。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれかに記載の回折計であって、

さらに、データ収集の間に前記サンプルステージで前記サンプルステージを移動させるための手段を備えると共に、

20

前記処理手段は、測定がなされる間に前記測定されたX線強度を処理すると共に、十分なデータが収集されてしまったときには前記データ収集を停止するように適合させられる、回折計。

【請求項9】

回折測定をするための方法であって、

サンプルステージに粉末サンプルを取り付けること、

前記サンプルステージで60  $\mu$ m未満のスポット幅を有するように前記サンプルステージに向かって回折表面に対して5°未満のグレーシング射出角度で単色のX線ビームを回折させるように配置された前記回折表面を有するモノクロメータ結晶へとX線源からX線ビームを放出すること、

30

少なくとも1つの検出器結晶を使用することで複数の回折角で同時に前記粉末サンプルを通過すると共に前記粉末サンプルから回折させられた前記粉末サンプルを通過するX線の強度を測定すること、及び、

前記測定されたX線から回折パターンを計算すること  
を備える、方法。

【請求項10】

請求項9に記載の方法において、

前記検出器結晶は、前記サンプルステージから300mm以下に配置される、方法。

【請求項11】

請求項9又は10に記載の方法において、

前記モノクロメータ結晶は、0.005°から0.02°までの角度発散を有するように前記粉末サンプルに入射する前記単色のX線ビームを回折させるように配置される、方法。

40

【請求項12】

請求項9、10、又は11に記載の方法において、

前記粉末サンプルは、10  $\mu$ mを超えるものではない厚さを有する、方法。

【請求項13】

請求項9から12までのいずれかに記載の方法であって、

前記サンプルステージにおける接着材料の取り付け表面に前記粉末サンプルを取り付

50

けることを含む、方法。

【請求項 14】

請求項 9 から 13 のいずれかに記載の方法であって、

モノクロメーターから前記粉末サンプルまでの前記単色の X 線ビームの線に沿って前記サンプルを通過する線の交互の側に配置された複数の検出器結晶を使用することで前記強度を測定することを備える、方法。

【請求項 15】

請求項 9 から 14 までのいずれかに記載の方法であって、

さらに、データ収集の間に前記サンプルステージを移動させることを備える、方法。

【請求項 16】

請求項 9 から 15 までのいずれかに記載の方法であって、

さらに、測定がなされている間に前記測定された X 線の強度を処理すること、及び、十分なデータが収集されてしまったときには前記データの収集を停止することを備える、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は回折装置及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

高分解 X 線粉末回折装置は、X 線回折パターンの、互いに接近して現れるピークを分離することが可能であり、粉末材料に存在する相の同定を行う上で高い精度を与えることができるものである。高角度分解能測定方法の目的は、回折線の幅を低減することであり、これは特に、類似の結晶面空間配置から生じる、密に接近するピークを持つ相の組み合わせを含むサンプルに関係するものである。高分解能はまた、多くのピークを示す大きい結晶格子パラメータを持つ粉末を研究する際にも関係する。粉末回折ディフракトグラムはいくつかの要因でブロード化される。即ち、結晶サイズ及び歪高価などのサンプルにより要因、装置の構造や波長分散に伴う装置による要因などである。

【0003】

現在の粉末回折測定：

微粉末からの X 線回折の発見は一般には Debye 及び Scherrer による始められたとされ、最も簡単な構成は Debye - Scherrer カメラとされている。これは少量のサンプルをフィルムのシリンダ中心（又は位置検知型検出器）に置いて操作される。分解能は、入射ビームの注意深い位置合わせ（collimation）とサンプル直径と検出器半径との比を改善することで上げることができる。サンプル寸法は理想的には小さくあるべきである。というのはその半径が大きくなるにつれてパス長さが増加し、収集強度が失われるからである。同様に、強度は、位置合わせの程度によっても減少し得る。というのはより長いスリット分離が必要となるからである。

【0004】

最も簡単な形での構造は高分解能データ収集には不適である。というのはサンプルから検出器距離が大きく、かつサンプルは少量である必要があるからである。実際には、サンプルはキャピラリー内又はガラスファイバの外側に設けられてサンプルサイズが直径 350  $\mu\text{m}$  から 700  $\mu\text{m}$  となる。従って 0.10 未満のピーク幅を達成するためには、入射ビームが発散せずかつ波長分散もミクロ構造ブロードニングもない場合には、半径それぞれが > 200 mm 又は > 400 mm であることが要求される。

【0005】

高分解能粉末回折を達成する好ましい方法は、焦点構造を要し、これにより強度が維持され、ある程度の単色化性をより容易に含むことができる。焦点化条件を達成するために、サンプル、入射ビームの拡散位置及び散乱ビームの収束位置が、焦点円の周縁上に存在することが必要である。この構成ではサンプルは該円の半径方向へ曲げられることが必要

10

20

30

40

50

となるか、又はサンプルが該焦点円の半径に比較して非常に小さいことが必要となる。パス長さ及び焦点の品質は実際には維持することは難しいが、これはしかし該焦点円の周りにフィルムを置くか又は位置検知型検出器を設けることにより平行データ取得を可能とする。サンプルが平面状である場合には、該装置が非常に長いパス長さを持たない限り、この焦点条件は高分解能を達成するには十分ではない。

#### 【0006】

平面上サンプルの問題を解消するためには、入射および散乱ビームは対称的関係を維持されねばならない。それによりサンプルへの入射角が散乱角  $2\theta$  の半分となり焦点条件が維持され得ることとなる。これはいわゆる「Bragg - Brentano」配置の基礎である。しかし異なる  $2\theta$  値でのピークを取得するためには、サンプル及び検出器を回転させる必要があり、従ってデータは平行には収集されえない。これは大きなサンプルには適切である。この構成は、入射ビーム拡散を強く制限することなしでは低角度で問題となる。ただしこの制限は、入射角度にリンクされた可変スリットを用いることで自動的になされ得るものであり、サンプルの同じ領域が入射ビームに見えるように効果的に維持することができる。

#### 【0007】

これら後者の方法、Seemann - Bohlin及びBragg - Brentanoの方法は反射構成を使用し、入射X線ビーム及びサンプルから出る測定ビームがサンプルについて1つの同じ側となる。これはある程度の低吸収性材料については問題となり得る。というのは該吸収による侵入がサンプルを焦点円から効果的にずらし、分解能を低減させることとなる。分解能はまた、焦点サイズ及びレシーブスリット寸法に強く依存する。通常の回折装置で半径240mm及びレシーブスリット0.25mmを持ち、無視出来る焦点サイズさらに波長分散がない場合には、分解能0.10が達成され得る。

#### 【0008】

大きなブロードニングは波長拡散のより生じる可能性がある。この波長拡散のいくらかを除去するため、例えば $K_{\alpha 1}$   $K_{\alpha 2}$ 二重線から $K_{\alpha 1}$ 成分を分離するために、あるレベルの単色化が必要となる。GuinierはSeemann - Bohlinカメラに $K_{\alpha 1}$ 成分を分離するために曲面単結晶を加えて、この単結晶からのビームを焦点化させた。これにより非常に有用な、中、高分解能力カメラが得られた。

#### 【0009】

Bragg - Brentano構成における波長拡散を改良するために、収束焦点方法が、Guinierカメラでのような曲面単結晶を用いて達成され得る。単結晶の本来の回折幅は通常0.0030であることから、 $K_{\alpha 1}$   $K_{\alpha 2}$ 二重線の $K_{\alpha 1}$ 成分は容易に分離され入射ビームスリットへ焦点化され得る。そこで分解能は、該調整用(collimating)結晶でのスリットのサイズの正確さ又は結晶の曲率の正確さに依存する。高分解能は比較的直接的に反射モードで達成されるが、透過モードではより問題となる。というのはそのような精度で単結晶を曲げることが困難だからである。

#### 【0010】

高分解能の選択はまた回折されたビームのモノクロメータを含む。

#### 【0011】

全ての場合において、分解能の改善方法は装置を非常により大きなものとする。

#### 【0012】

装置のサイズは装置を使用する際に重要な考慮すべき事項である。比較的小さな装置に対する強い要求が存在する。というのは小さい装置は一般により容易に製造され運搬され、既存の製造設備にずっと容易に適合するからである。

#### 【0013】

考慮されるべきさらなる要素は装置の簡単なセットアップである。装置が非常に複雑なセットアップと較正作業が必要な場合、非常に熟練された経験豊かな専門家がいる研究環境でない限り、適切ではないと思われる。しかしまた回折装置はそのような専門家がいなくても非常に有用な装置である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

焦点校正及びスキャンモードを用いることで最も高分解能を達成することができるが、このタイプの装置はデータ収集をパラレルというよりも順次で行うことを要求するものである。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 5 】

本発明は、高分解能で、優れた強度を与え、適切なサイズのサンプルが使用でき、短い時間で測定できる、小さくサイズの装置を達成することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

10

## 【 0 0 1 6 】

本発明によれば請求するに記載の回折装置が提供される。

## 【 0 0 1 7 】

サンプルでの小さいビームと、反射よりはむしろ透過を用いることで、前記入射ビームが前記サンプルのサイズではなく前記サンプル領域を定める。これにより、複雑な焦点構造の必要性を避け、曲面検出器よりは平面型の位置検知型検出装置の使用を可能とするものである。

## 【 0 0 1 8 】

好ましくは、単色化結晶を、前記サンプルに  $0.005^\circ$  から  $0.02^\circ$  の角度で、単色化 X 線ビームを回折させるために設ける。本発明者は、このようなビームがここで記載の構成において非常に適していることを見出した。

20

## 【 0 0 1 9 】

放物面鏡が、X 線源から前記単色化結晶へ方向付けるために設けられてよい。該放物面鏡は X 線源からのビームの広がりのカバーして大きな平行ビームを生成する。

## 【 0 0 2 0 】

前記検出装置は、検出ストリップの位置検知型アレイであり、前記サンプル台から  $0.1\text{ m}$  以下の距離、好ましくは  $0.075\text{ m}$  以下に設けられる。これにより優れた分解能を維持しつつコンパクトな装置が可能となる。 $55\text{ }\mu\text{m}$  ストリップを持つ検出装置については、これは最大分解能  $0.03^\circ$  及び  $0.042^\circ$  それぞれを与え - 通常の高分解能装置は通常  $0.05^\circ$  から  $0.1^\circ$  のピーク幅を有する。

30

## 【 0 0 2 1 】

選択された構成はこの検出装置を平面とすることができる。

## 【 0 0 2 2 】

サンプル台は、薄い粉末サンプルを接着するための接着材料の配置表面を持つ。これにより粉末サンプルは収集され非常に簡単に配置され得ることとなる。

## 【 0 0 2 3 】

回折装置は複数の検出装置を含み、これらは前記入射ビーム方向に沿った前記サンプルを通過する線上の交互の側に設けられる。このようにして、完全な角度範囲がカバーされる。というのは該線上のひとつの側の検出結晶間のギャップでの角は前記線の反対側の検出装置により測定され得るからである。

40

## 【 0 0 2 4 】

回折装置は、データ取得の際に、前記 X 線ビームのついて垂直に前記サンプル台を移動させる手段又は前記サンプル台で前記 X 線ビームに平行な軸について回転させる手段を含み、前記処理手段が前記測定された X 線強度を処理するように適合され、また測定は実行され、十分なデータが収集された際に停止される。

## 【 0 0 2 5 】

本発明はまた、請求項 9 に記載のデータ取得方法に関する。

## 【 0 0 2 6 】

本発明をより理解するために、以下実施態様が例示として、添付の図面を参照しつつ説明される。図面は模式的に描かれており寸法通りではない。

50

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】図 1 は、本発明の第一の実施態様を模式的に表す。

【図 2】図 2 は、図 1 の実施態様において、サンプルの領域を横切る X 線ビームの X 線強度を示す。

【図 3】図 3 は、本発明の第二の実施態様を模式的に表す。

【図 4】図 4 は、知られたサンプルの測定された X 線強度を示す。

【図 5】図 5 は、パラセタモールサンプルの測定された X 線強度を示す。

## 【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

10

図 1 に模式的に示されるように、本発明の粉末回折装置は焦点 4 を持つ X 線管 2 を含み、X 線ビーム 6 を発生し、これは収束スリット 8 により限定される。ビーム 6 は放物面鏡 10 へ向けられ、これにより X 線を結晶単色化装置 12 へ方向付けされる。この場合放物面鏡は周期性多層ミラーである。X 線ビームは結晶単色化装置から回折されてサンプル 14 へグレーティング条件で放出される。前記サンプルはサンプル台 17 上のサンプルホルダとしての接着テープ 16 上に配置されている。

【 0 0 2 9 】

検出チップ 18 はサンプルから回折された X 線を測定するように設けられている。

【 0 0 3 0 】

サンプル台 17 はロック又は回転可能となっている。

20

【 0 0 3 1 】

この構成について以下より詳しく説明する。

【 0 0 3 2 】

理想的にはできるだけ多くのデータが、平行に収集されることである。

【 0 0 3 3 】

焦点構成の複雑性を避けることができ、これにより本発明の回折装置ではより小さいサンプルと検出装置半径をより許容するものとなり、これによりコンパクトとされ得る。

【 0 0 3 4 】

目的は、単色化された、小さくかつ強いビームを生成することであり、該ビームは十分な結晶子を散乱可能な位置へ導入し、位置感知性検出装置により平行に収集可能とするものである。入射ビームは従って、サンプルサイズよりはむしろ散乱領域を定めるものである。この構成では、全サンプル容積はまたサンプル厚さで定められる。ビームが充分小さい場合には、焦点構造は、波長分散が最小化されるならば、非常にコンパクトな構成で高分解能を達成するため、不要である。小さい入射ビームは、前記結晶単色化装置 12 のグレーティング放出条件をもちいて達成できる。結晶単色化装置 12 の X 線のスポットは前記サンプルから真向きに見え、これは効果的スポットサイズを低減する。

30

【 0 0 3 5 】

具体的例が研究された。

【 0 0 3 6 】

粉末サンプルを研究するための適切な広がり of の小さなビームを生成する目的で、( 0 0 1 ) 表面方向を持つ単結晶 G a A s から 1 1 3 反射が結晶単色化装置として使用された。

40

【 0 0 3 7 】

G a A s から放出ビームの角度の広がり is  $0.0110^\circ$  と決定された。これはこの単色化装置からのビームの広がりである。ミラー 10 を出るビームは  $1.2\text{ mm}$  の幅で広がり is 約  $0.040^\circ$  を持ち、C u K  $_1$  及び C u K  $_2$  を共にカバーするスペクトル分布を含む。この広がり of の正確な大きさは関係ない。というのは G a A s コリメーション結晶の続く広がり of の許容性はこれよりもずっと少ない。言い換えると結晶単色化装置 12 は、該結晶を出る X 線は C u K  $_1$  のみを含むことが確実となる。

【 0 0 3 8 】

十分な広がりを持つビーム、コリメーション結晶 12 として G a A s 結晶で低角度のグ

50

レーズン放山条件により生成されるビームを使用することは、充分な結晶子を相当に迅速な測定のための位置へ導入するに充分である。

#### 【0039】

粉末サンプルをいくつかの接着テープに付着させ前記ビームの通常的位置においた。データは、55mmの検出装置半径へのサンプルの検出領域で収集された。前記検出装置の直前に0.02ラジアンソールスリット20を用いて、非制御の軸性広がりからの妨害を除去した。ソールスリット20は図1の平面内に方向付けされ、軸性広がりであって、測定回折線のブロードニングの原因となり得るものを低減させた。種々のソールスリットサイズが使用された。例えば0.08、0.04及び0.02ラジアンであった。後者のものは強度を相当損失はしたがシグナル/ノイズ比は優れていた。低散乱角度で非常に高分解能であるためにはより小さいソールスリットが必要であるが、しかし迅速な測定のためには、0.04又は0.08ラジアンソールスリットが所与の例ではピーク位置での強度が、0.02ラジアンソールスリットを用いる場合と比べて約2倍及び3倍改良され、2θが25°でのピークの幅は10から20%増加するものとなった。

10

#### 【0040】

粉末サンプルは、GaAs結晶単色化装置12を出るビームの粉末サンプル14への距離が約30mmとなるように配置した。実験はまた、20mm及び実際40mmでも実施され、共に良好な結果を得た。計算により粉末サンプル位置での強度の分配が得られ、図2に示される。スポットサイズは有効35μmである。

20

#### 【0041】

高分解能を維持するためにサンプルの小さい容積を維持するために、試験した粉末は接着テープ上に集められサンプル層とした。これはLaB<sub>6</sub>(NIST660a標準)を用いる場合にはほぼ1つの結晶子(3.5μm)の厚さであり、2から5μmの結晶子サイズを持つものであった。これは散乱平面上でビーム高さが15mmでの散乱可能な領域約40μm×3.5μmを与えた。強度はこれらの実験で、光子係数半導体ピクセル検出装置で測定され、ピクセルは55μm×55μm寸法で半径は55μmから240mmまでであった。256×256ピクセルが存在し、これは55mm半径で2θの角度範囲14°に等しく、散乱面へ垂直なピクセルからのシグナルはストリップに積算される。

30

#### 【0042】

データはこのモードで静的検出装置を用いて収集された。一方サンプルはロックされている。

#### 【0043】

この構成で、入射ビームは2θ位置で直接観測された。強度は1秒約90Mカウントであり、波長は純粋なCuK<sub>α1</sub>であり、このビームは一系列のピクセル内に含まれる(<0.05470)。この幅はビームサイズ(35μm)および角度の広がりからなり、上記のようにサンプル上に当たる広がり0.0110である。

#### 【0044】

検出装置のピクセルサイズは角分解能を定め、散乱ビームはこの幅よりも狭く、検出装置の応答は種々の条件により異なり得る。例えば光子がピクセルの端近くに到達する際にはピーク高さ、形状及び幅が変更され得る。

40

#### 【0045】

ここで次の点が理解されることが重要である。即ち、粉末回折パターンは、Braggピークの幅内というよりはむしろ、結晶子からの散乱のテール部とビームとの交差をほとんど完全に含むということである。従って散乱は、それぞれの結晶子が受けるビームの広がりにより関係し、サンプル全体を横切る広がりとは関係しないということである。従ってそれぞれの結晶子例えば数μmの結晶子は、例えば40μm離れたX線源との組み合わせにおいて、効果的に高分解性の散乱プロファイルを生成する。ここで、ビームがより多くの結晶子を照射する限り、その広がりを持つことは重要ではない。この後者の点により、従来のBragg-Brentano構成と比較して、前記パターンについてのスケール

50

因子を評価することができる。

【 0 0 4 6 】

種々の計算が、従来の B r a g g - B r e n t a n o 構成との強度の比較を行うために実施され、これらを実験結果と比較した。計算された強度比は、これはコンパクト構成での小さい検出装置サイズ（及びより小さい X 線開口部）の効果を考慮に入れる前で 0 . 2 3 6 であった。ここで説明したコンパクト構成として 1 4 m m の検出装置サイズと B r a g g - B r e n t a n o 構成の 2 7 m m とを考慮すると、このコンパクト構成は従来の強度の強度約 1 2 % となる。

【 0 0 4 7 】

これは、非常に不利のように見える。というのは、最初見ると、データが B r a g g - B r e n t a n o 構成よりも約 8 倍も遅い速度で収集されることになるだろうと考えられるからである。しかしこれは次の点を理解すると違うということが分かる。即ち、コンパクトな構成においては、データは平行して単一の検出装置又は実際には複数の検出装置で多重ピクセル（異なる角度で）を用いて収集され得る、ということである。

10

【 0 0 4 8 】

このことを考慮すると、データ収集速度は多重ピクセルを用いた単一の検出装置を用いる場合と類似するものである。しかし、コンパクト構成のための多重 1 4 m m 検出装置を配置することは容易であり、これにより非常に速いデータ収集を可能とする結果となる。

【 0 0 4 9 】

図 3 は多重検出装置チップ 1 8 を持つ構成を示す。この場合、検出装置チップ 1 8 は、非散乱線 2 2 のいずれかの側に設けられる。その線は X 線ビーム 6 がサンプル上へ入射する線に沿って直線に伸びる。

20

【 0 0 5 0 】

一般に検出装置チップ 1 8 はエッジ領域を有し、そこでは入射 X 線を検出しない。従って、検出されるべき領域にギャップを持たせて検出チップを単純に並べることはできない。

【 0 0 5 1 】

しかし非散乱線 2 2 のいずれかの側に検出装置チップを設けることで、他の側の検出装置チップ 1 8 間のギャップに応じた、非散乱線の一方の側の散乱角 2 をカバーすることが可能となる。従って、単一検出装置チップ 1 8 の角度範囲に比べてより広い範囲を連続的に与えることが可能となる。

30

【 0 0 5 2 】

本発明の場合においてさらに有利な点は、この構成では B r a g g - B r e n t a n o 構成とは異なるサンプルが存在しない場合でも作用するという点である。これにより、バックグラウンドの較正および補正がずっと容易になる。

【 0 0 5 3 】

コンパクト構成の小サイズは、検出装置の中心でのサンプル 1 4 の正確な位置が非常に重要となる、ということを意味する。5 0 μ m の精度で水平及び垂直の位置が、9 0 ° の 2 角で必要とされる。より低い 2 角では許容範囲はさらに大きくなる。例えば 2 角が 2 0 ° では垂直許容範囲は 1 2 0 μ m で、水平許容範囲が 6 0 0 μ m となる。

40

【 0 0 5 4 】

測定は説明された装置で実施された。図 4 には、N I S T 6 6 0 標準サンプルである L a B 。での測定結果が示される。実線は、本発明の回折装置を用いて測定された強度を表し、点線は従来の大きな遅い回折装置で B r a g g - B r e n t a n o 構成を用いて測定された強度を表す。留意すべきは、ピーク形状は十分一致している、ということである。7 2 . 0 ° のピークと 2 4 . 3 ° のコブは C u K 2 によるものであり本コンパクト装置には見られない。

【 0 0 5 5 】

図 5 は、弱く散乱するサンプル、ここではパラセタモールからのサンプルの測定結果を示す。主グラフは本発明の回折装置により得られた結果である。

50



## 【 0 0 5 6 】

次のことが見出された。即ち、データは非常に迅速に - 測定はほんの 1 0 秒の測定時間を用いて ( 挿入図 ) 繰り返されて得られたということ、及び得られた結果は非常に優れたものであった、ということである。

## 【 0 0 5 7 】

コンパクト構成での測定においてはさらなる考慮がされる。

## 【 0 0 5 8 】

特に利点となるのは、測定は、サンプルが存在しなくても可能であるということである。これにより、サンプルに関連しない全てのコンポーネントの測定が可能となり、従ってサンプルが存在する場合の測定データからこれらのデータを差し引くことが可能となる。これは透過よりも反射を用いる従来技術方法には当てはまらない。

## 【 0 0 5 9 】

検出装置の使用は、検出装置の中心での 1 つのピクセルが、検出装置のエッジと正確には同じではない角度と相対することを意味する。しかしこれは構成上の計算により補正され得る。

## 【 0 0 6 0 】

より重要な因子は、提案される構成においてはサンプルの位置が非常に重要である、ということである。検出装置の軸中心とサンプル位置との全ての差は 2 測定に不正確性をもたらす結果となり得る。従って、装置の初期設定、位置合わせには注意が必要であり、特に正確な位置へ移動可能なサンプル台の使用が便利である。

## 【 0 0 6 1 】

他の問題は平均化である。サンプルは入射ビームスポットの与えられた小さいサイズの小さい容積について測定されるのみである。この小容積中の粉末結晶の数は比較的少ない。平均される量を増やすために、サンプル台は、測定中又は測定間のいずれかに交差的可動又は入射 X 線ビームに対して回転可能にされてよい。より容易には、サンプルロックがその代わりに又はそれとともに使用され得る。

## 【 0 0 6 2 】

かかる動きは平均化に寄与するとともに、本発明者は、入射ビームに垂直な軸周りのサンプルの回転は平均強度をも改良するという事を見出した。

## 【 0 0 6 3 】

$\text{LaB}_6$  及びパラセタモールについての測定がマイクロ構造分析の装置を用いて研究された。使用された装置の最終的分解能は  $0.01^\circ$  であるがこれは最終的ビームサイズ及びピクセルサイズに依存する。ピークブロードニングは種々のサンプルと検出装置間距離で測定された。 $55\text{ mm}$  では  $\text{LaB}_6$  の  $001$  プロファイルが約  $0.13^\circ$  と見出された。しかしこれは  $110\text{ mm}$  では約  $0.079^\circ$  に、 $240\text{ mm}$  と  $300\text{ mm}$  では約  $0.05^\circ$  で安定したブロードニングであることが見出された。これらの測定はロックされたサンプルで行われた。

## 【 0 0 6 4 】

静的サンプルについては、サンプル間にいくらかのばらつきがあり、 $0.023^\circ$  および  $0.026^\circ$  の幅のあることが測定された。装置的なブロードニングは  $0.019^\circ$  であり、これは測定された幅と近く、全装置的ブロードニングは観測されておらず、特に測定に対する結晶子は平均に  $35\text{ }\mu\text{m}$  ビームスポットに分布されていると考えられる。計算により、測定されたブロードニングは、測定が 1 つの結晶子でなされるとすると、装置ブロードニングが  $0.0115^\circ$  の寄与、及び結晶子サイズが  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  とした場合に結晶子からさらに  $0.0115^\circ$  の寄与であることが明らかにされた。 $\text{CuK}\alpha 1$  波長が使用される場合、 $\text{LaB}_6$  の吸収長さは約  $1\text{ }\mu\text{m}$  であり、 $\text{LaB}_6$  結晶子に入射して出るビームについては、深さは約  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  となるであろう。この場合には分離された結晶子により鋭いピークが主となり、 $\text{Bragg}$  の条件に近くなる。

## 【 0 0 6 5 】

サンプルロックを用いて測定されたブロードなピークは、 $\text{Bragg}$  条件に近いかかる

分離された結晶子に主により生じるとは思われない。というのはそのような場合には静的サンプルを用いて測定されたより低いブロードニングを与えるからである。このことは、散乱は主に回折テーリングの交差から依るものであることを示唆する。これは、詳細なミクロ構造情報を抽出できることを示唆す

留意すべきは、これらの優れたピーク幅は、これらの小さな半径（サンプルから検出装置間距離）で達成される、ということである。というのはこの方法は焦点化に依存するものではないからである。たとえサンプルが少量でも、十分な粒子が測定され、特にロック条件で、信頼性のある強度を生成する。

#### 【 0 0 6 6 】

当業者であれば、示された構成及び配置の変更等が可能である。特に本発明者は、放物面鏡が省略され、かつ優れた結果が得られる、ということを見出した。

#### 〔 付 記 〕

##### 付記（１）：

粉末サンプル測定のための回折装置であり、前記回折装置は：

前記粉末サンプルを保持するためのサンプル台；

X線ビームを放射するX線源；

単色化結晶であり、回折表面を持ち、前記回折表面が単色化X線ビームを前記回折表面へ5°未満のグレーディング放出角度で前記サンプル台へ回折し、前記サンプル台で60μm未満のスポット幅を持つように設けられる、単色化結晶；

少なくとも1つの検出装置結晶であり、前記粉末サンプルからの回折されたX線強度を、複数の回折角度で同時に測定するための検出装置結晶；及び

前記測定されたX線からの回折パターンを計算するための処理手段を含む、回折装置。

##### 付記（２）：

付記（１）に記載の回折装置であり、前記それぞれの検出装置結晶が、前記サンプル台から300mm以下に設けられる、回折装置。

##### 付記（３）：

付記（１）又は（２）のいずれか一つに記載の回折装置であり、前記単色化結晶が、前記単色化X線ビームを0.005°から0.02°の広がり角で前記サンプル上に入射させるように設けられる、回折装置。

##### 付記（４）：

付記（１）乃至（３）のいずれか一つに記載の回折装置であり、さらに放物面鏡を含み、前記ミラーは、X線源からのX線ビームを単色化結晶へ方向付ける、回折装置。

##### 付記（５）：

付記（１）乃至（４）のいずれか一つに記載の回折装置であり、前記それぞれの検出装置結晶が平面上である、回折装置。

##### 付記（６）：

付記（１）乃至（５）のいずれか一つに記載の回折装置であり、前記サンプル台が前記粉末サンプルの薄層を接着するための接着材料の配置表面を含む、回折装置。

##### 付記（７）：

付記（１）乃至（６）のいずれか一つに記載の回折装置であり、複数の検出装置結晶を含み、前記検出装置結晶が前記単色化結晶からの前記単色化X線ビームの線に沿って前記サンプル台を通過する線の交互の側に設けられる、回折装置。

##### 付記（８）：

付記（１）乃至（７）のいずれか一つに記載の回折装置であり、さらに、データ収集の間に前記サンプル台で前記サンプルを移動させる手段を含み；前記処理手段が、測定がなされている間はX線強度を処理し、十分なデータが収集された場合にはデータ収集を停止するように適合される、回折装置。

##### 付記（９）：

回折測定方法であり、前記方法は：

サンプル台に粉末サンプルを配置し；

X線源からX線ビームを単色化結晶へ放射し、前記単色化結晶は回折表面を持ち、前記回折表面が単色化X線ビームを前記回折表面へ5°未満のグレイジング放出角度で前記サンプル台へ回折し、前記サンプル台で60μm未満のスポット幅を持つように設けられ；

前記粉末サンプルを通過して回折されるX線の強度を、少なくとも1つの検出装置結晶を用いて複数の回折角で同時に測定し；及び

前記測定されたX線から回折パターンを計算する、方法。

付記(10)：

付記(9)に記載の方法であり、前記検出装置結晶が前記サンプル台から300mm以下に配置される、方法。

10

付記(11)：

付記(9)又は(10)のいずれか一つに記載の方位であり、前記単色化結晶が、前記単色化X線ビームを0.005°から0.02°の広がり角で前記サンプル上に入射させるように設けられる、方法。

付記(12)：

付記(9)乃至(11)のいずれか一つに記載の方法であり、前記粉末サンプルが、10μm未満の厚さである、方法。

付記(13)：

付記(9)乃至(12)のいずれか一つに記載の方法であり、前記粉末サンプルを、前記サンプル台上の接着材料の表面に配置する、方法。

20

付記(14)：

付記(9)乃至(13)のいずれか一つに記載の方法であり、前記単色化結晶から前記サンプルへの単色化X線ビームの線に沿ってサンプルを通過する線の交互の側に設けられる複数の検出装置結晶を用いて強度を測定することを含む、方法。

付記(15)：

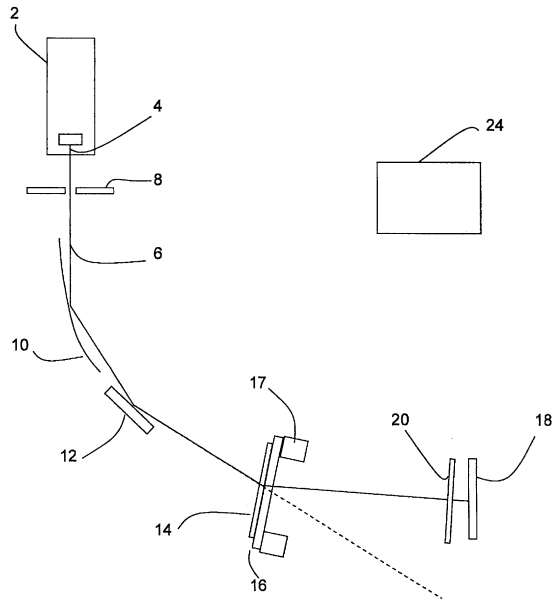
付記(9)乃至(14)のいずれか一つに記載の方法であり、さらに、データ収集の間に、前記サンプル台を移動させることを含む、方法。

付記(16)：

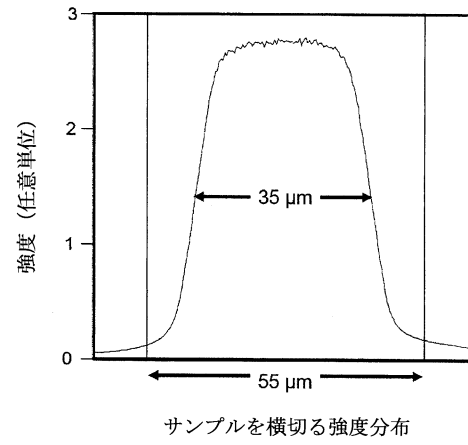
付記(9)乃至(15)のいずれか一つに記載の方法であり、さらに、データ収集の間に前記サンプル台で前記サンプルを移動させる手段を含み；前記処理手段が、測定がなされている間はX線強度を処理し、十分なデータが収集された場合にはデータ収集を停止することを含む、方法。

30

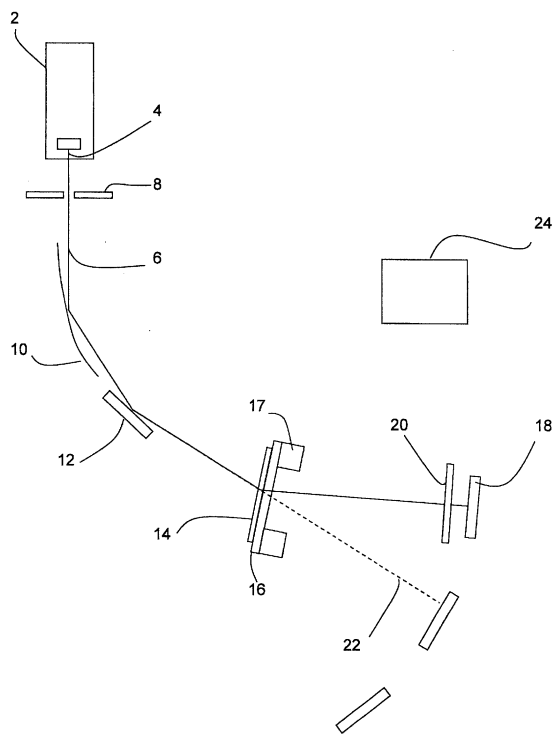
【図 1】



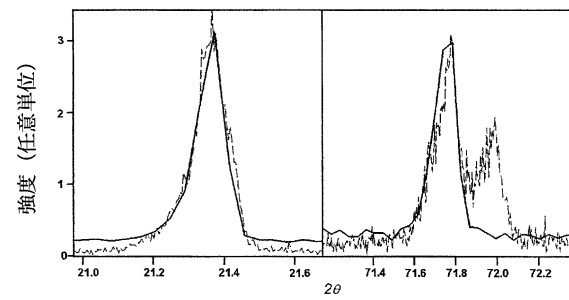
【図 2】



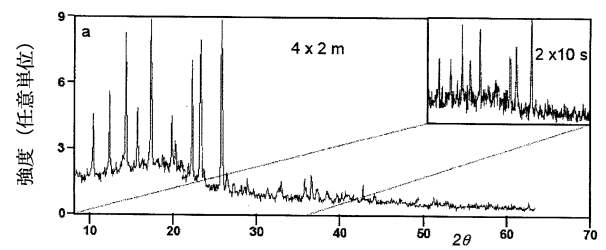
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

審査官 深田 高義

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 1 3 1 5 7 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 9 4 4 9 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 2 3 8 5 1 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 2 6 5 9 9 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 3 0 6 7 1 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 1 6 5 0 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 3 9 4 9 8 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 0 5 7 5 0 ( J P , A )  
米国特許第 0 4 9 2 8 2 9 4 ( U S , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
G 0 1 N 2 3 / 2 0