

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-279506
(P2003-279506A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 1 N	23/223	G 0 1 N	23/223
G 2 1 K	1/06	G 2 1 K	1/06
	5/02		5/02
			C
			M
			X

審査請求 有 請求項の数11 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-79541(P2002-79541)

(22) 出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年9月22日
社団法人日本金属学会発行の「2001年秋期 (第129回)
大会 日本金属学会講演概要」に発表

(71) 出願人 391012394

東北大学長

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

(72) 発明者 松原 英一郎

宮城県仙台市青葉区土樋1丁目9-3-303

(72) 発明者 林 好一

宮城県仙台市太白区長町2-31-303

(72) 発明者 若生 公郎

宮城県名取市相互台一丁目4-6

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

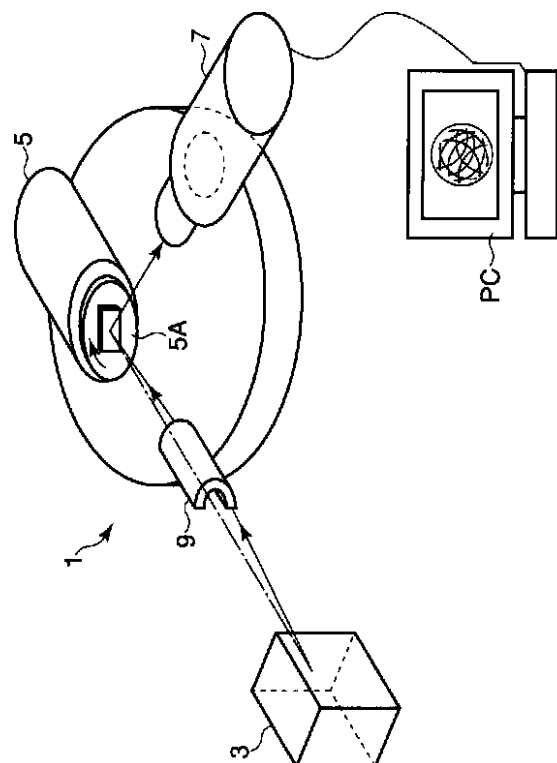
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光X線ホログラフィー装置

(57) 【要約】

【目的】 短時間で所定カウント数の蛍光X線を取得して、ホログラムパターンを得ることのできる蛍光X線ホログラフィー装置を提供する。

【解決手段】 この発明の蛍光X線ホログラフィー装置1は、回転テーブル5にセットされた試料Oに、単色のX線を照射することのできるX線集束素子9を有し、X線検出器7が取得すべき蛍光X線のカウント数を、短時間で所定カウント数にできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、前記X線源から試料に向かうX線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させるX線集束素子と、を有することを特徴とする蛍光X線ホログラフィー装置。

【請求項2】前記X線集束素子は、所定の厚さのグラフィートを円筒状またはトロイダル状に整形した中空体を、例えば回転軸に沿って切断した少なくとも円弧状部を伴ったX線反射体であることを特徴とする請求項1記載の蛍光X線ホログラフィー装置。

【請求項3】前記X線集束素子は、前記グラフィートの反射面の任意の一点とグラフィートによって特性X線が最も収束された点と前記グラフィートの他の反射面の任意の一点によって定義される角の最大値として定義される特性X線の発散角が、3°以下に設定されていることを特徴とする請求項2記載の蛍光X線ホログラフィー装置。

【請求項4】前記X線検出器は、試料から放射される蛍光を10⁵/秒のカウントレートで蛍光をカウント可能であることを特徴とする請求項1記載の蛍光X線ホログラフィー装置。

【請求項5】試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、を有する蛍光X線ホログラフィー装置において、X線集束素子を用いて、前記X線源から試料に向かうX線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させることを特徴とする蛍光X線ホログラフィー。

【請求項6】前記X線集束素子は、所定の厚さのグラフィートを円筒状またはトロイダル状に整形した中空体を、例えば回転軸に沿って切断した少なくとも円弧状部を伴ったX線反射体であることを特徴とする請求項5記載の蛍光X線ホログラフィー。

【請求項7】前記X線集束素子は、前記グラフィートの反射面の任意の一点とグラフィートによって特性X線が最も収束された点と前記グラフィートの他の反射面の任意の一点によって定義される角の最大値として定義される特性X線の発散角が、3°以下に設定されていることを特徴とする請求項6記載の蛍光X線ホログラフィー。

【請求項8】試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、X線検出器から出力された電気信号を画像処理して3次元画像を得る局所構造解析方法において、X線集束素子を用いて、前記X線源から試料に向かうX

線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させることを特徴とする局所構造解析方法。

【請求項9】前記X線集束素子は、所定の厚さのグラフィートを円筒状またはトロイダル状に整形した中空体を、例えば回転軸に沿って切断した少なくとも円弧状部を伴ったX線反射体であることを特徴とする請求項8記載の局所構造解析方法。

【請求項10】前記X線集束素子は、前記グラフィートの反射面の任意の一点とグラフィートによって特性X線が最も収束された点と前記グラフィートの他の反射面の任意の一点によって定義される角の最大値として定義される特性X線の発散角が、3°以下に設定されていることを特徴とする請求項9記載の局所構造解析方法。

【請求項11】前記X線検出器から出力された電気信号を画像処理して3次元画像を得る方法は、3次元フーリエ変換であることを特徴とする請求項10記載の局所構造解析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、蛍光X線ホログラフィー装置に関する。

【0002】

【従来の技術】X線による評価技術は、例えばX線の透過能を利用して人体や構造物等の物質内部の構造を非破壊で調べるレントゲン写真(ラジオグラフ)、回折現象を利用して原子構造を調べるX線回折、元素固有の蛍光X線を計測して化学組成を分析する蛍光X線化学(分光)分析等が広く知られている。

【0003】なかでも、試料に高強度のX線を照射して励起させ、試料から放出される蛍光X線を検出して、物質の局所構造を解析する蛍光X線ホログラフィーが注目を浴びている。

【0004】蛍光X線ホログラフィーでは、近年の測定技術の向上により、他の構造解析技術を用いても評価が困難な半導体中の微量ドーパントの置換サイトの決定や、準結晶の構造解析への適用が進んでいる。

【0005】将来的には、磁性薄膜の短範囲構造や超伝導体の局所歪み等に代表される機能性材料の局所構造解析にも応用が期待されている。

【0006】なお、今日でも、強度の高いX線を用い、長時間に亘って蛍光X線ホログラムを計測可能な条件下では、計測されたホログラムパターンを3次元フーリエ変換して得られる干渉パターンから、原子像を3次元で観測することが可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、蛍光X線ホログラフィーは、非常に微弱なホログラムの信号を測定することから、これまでは、高輝度の入射X線を利用可能な大規模な放射光施設以外での測定は、困難である。

【0008】また、大規模な放射光施設を利用することは、その利用時間および利用コストから制限を受けるため、基礎研究レベルで、手軽に多くの材料の構造解析が可能な実験設備の開発が切望されている。

【0009】なお、通常、試料から放射される蛍光X線ホログラムパターンの強度は、そのバックグラウンドとなる蛍光X線の強度の1/1000程度であり、ホログラムパターンを得ることが可能であっても、研究室レベルでは数週間ないし2ヶ月程度の時間が要求される場合が一般的である。

【0010】このことから、発明者を含む研究グループでは、文献「まてりあ、第38巻第1号(1999)」に示したような特定形状のX線集光素子を用いて試料に照射されるX線の強度を高め、周知の管球形のX線発生装置から出射されるX線強度に比較して、200倍程度のX線強度を得ている。

【0011】しかしながら、X線集光素子を用いたとしても、所定カウント数の蛍光X線を得るためには、研究室レベルでは、依然として数週間程度の日数が必要である。

【0012】この発明の目的は、短時間で所定カウント数の蛍光X線を取得してホログラム(X線干渉)パターンを得ることのできる蛍光X線ホログラフィー装置を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明は、試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、前記X線源から試料に向かうX線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させるX線集束素子と、を有することを特徴とする蛍光X線ホログラフィー装置を提供するものである。

【0014】またこの発明は、試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、を有する蛍光X線ホログラフィー装置において、X線集束素子を用いて、前記X線源から試料に向かうX線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させることを特徴とする蛍光X線ホログラフィーを提供するものである。

【0015】さらにこの発明は、試料に照射すべき波長のX線を含むX線群を出射するX線源と、試料が励起されることで試料から放射された蛍光を検知して対応する電気信号を出力するX線検出器と、X線検出器から出力された電気信号を画像処理して3次元画像を得る局所構造解析方法において、X線集束素子を用いて、前記X線源から試料に向かうX線群のうちの所定波長の特性X線を試料に集束させることを特徴とする局所構造解析方法を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0017】図1は、この発明の実施の形態が適用可能なX線ホログラフィー装置の一例を示す概略図である。

【0018】X線ホログラフィー装置1は、連続した波長のX線および所定波長の特性X線を放射するX線源すなわちX線発生装置3、測定対象である試料Oを保持し、所定の回転数で回転させる回転ステージ5および試料Oから出射されるX線(蛍光X線)の干渉(ホログラム)パターンを検出するX線検出器7を有している。X線検出器7の出力は、画像処理装置、例えばパーソナルコンピュータPCに図示しないインタフェースを介して記憶される。

【0019】回転ステージ5とX線発生装置3との間の所定位置には、X線発生装置3から試料Oに向けられる連続した波長のX線のうちの所定の波長のX線すなわち特性X線を、試料Oの所定の領域(任意の一点)に集束させるX線集束素子9が設けられている。なお、X線集束素子9と試料O(回転ステージ5)との間に、試料(測定対象)Oに照射されるX線の強度をモニタするモニタ装置(I0モニタ)が設けられてもよい。また、回転テーブル5とX線検出器7を、詳述しないが2軸ステージまたはターンテーブル上に配置することで、以下に説明する入射X線と試料Oとのなす角、すなわち試料Oに照射されるX線の角度(励起X線の照射角)を所定の範囲内で任意に設定可能である。

【0020】X線発生装置3は、例えば回転対陰極型のX線管である。図1に示した蛍光X線ホログラフィー装置では、マックスサイエンス社製で、陽極ターゲットにMoを用いた定格出力が21kWのX線発生装置を利用している。もちろん、所定強度以上のX線を発生可能であれば、特に回転対陰極型のX線管に限定されないことはいうまでもない。また、X線発生装置3とX線集束素子9との間には、図示しないが、X線集束素子9に入射するX線束の断面形状を所定の形状に設定可能なストッパが設けられている。

【0021】なお、X線発生装置3から放射される特性X線の波長は、ターゲットにMoを用いることで得られるMoK線の波長は、0.071nmである。また、ターゲットがMoである場合は、MoK線も利用可能である。MoK線の波長は、0.063nmである。なお、K線およびK線の双方を用いることで、試料Oに照射される2波長のX線でホログラムを記録することができ、より高精度に原子像を再生させることが可能となる。

【0022】また、X線発生装置3から放射される特性X線の波長は、ターゲットにWを用いることで得られるWL線の波長は、0.147nmである。また、ターゲットがWである場合は、WL線およびWL線も利

用可能である。WL 線およびWL 線の波長は、それぞれ、 0.128 nm 、 0.110 nm である。すなわち、ターゲットにWを用いる場合には、試料Oから蛍光を放射させるために利用可能な特性X線が3波長であるから、2波長のものよりさらに精度よい原子像イメージングが可能となる。

【0023】回転ステージ5は、周知のモータの回転軸に、測定対象Oすなわち試料が固定可能なマウントテーブル5Aが一体的に設けられたもので、モータ自体は、入手可能な汎用モータである。なお、モータ5Bの回転数は、試料Oの組成比、形状（重量や厚さ）およびX線検出器7のカウントレートリミットに支配されるが、 $0.1^\circ/\text{秒}$ 程度が利用可能である。

【0024】X線検出器7は、例えばSSD（半導体検出器）である。なお、今日カウンレートが、例えば 10^5 cps （カウント/秒）程度の検出器が容易に入手できる。また、X線検出器7に要求されるエネルギー分解能 E は、図1に示したX線ホログラフィー装置1では、K 線とK 線を区分して検出する必要がないので、 1000 eV 程度（ $E < 1000\text{ eV}$ ）でよい。なお、X線検出器7に、上記のSSDよりもさらに高速のエネルギー分散型X線検出器を用いてもよい。

【0025】X線集束素子9は、所定の厚さのグラファイトを円筒状またはトロイダル状に整形した中空体を、例えば回転軸に沿って切断した少なくとも円弧状部を伴ったX線反射体である。なお、今回は、曲率半径が 21 mm で長さが 40 mm の円筒状のグラファイト（松下電器産業製、湾曲グラファイトモノクロメータ）を用い、K 線のみを、試料Oに照射（集束）させている。

【0026】次に、図2を用いて、図1に示したX線ホログラフィー装置1の各要素の配置について詳細に説明する。

【0027】図2は、X線ホログラフィー装置1を、試料Oに向けられるX線束と試料Oが励起されることで試料Oから放射される蛍光（X線）とにより定義される平面に垂直な方向から見た概略図である。

【0028】図2に示される通り、X線発生装置3と回転テーブル5のマウントテーブル5Aの回転中心との間の距離は、X線集束素子9の集束力の影響を受けるが、この例では、概ね 400 mm である。

【0029】図2において、X線発生装置3から試料Oに照射される特性X線とモータ5Bの回転軸を延長した軸線とのなす角すなわち入射角 θ_1 は、例えば 70° ないし 90° の範囲から、試料Oの形状等の条件に基づいて選択される。なお、入射角 θ_1 の最小値は、通常 0° である。

【0030】モータ5Bの回転軸を延長した軸線とX線検出器7の図示しないX線入力面の中心軸とのなす角すなわち試料Oから放射された蛍光X線を検出する際の検出角 θ_2 は、例えば 30° ないし 80° である。なお、

検出角 θ_2 は、個々の θ_1 に関して、固定される。すなわち、ある入射角 θ_1 で試料Oに特性X線が照射されている間は、試料に対するX線検出器7の相対X線検出器7の位置が変化されることはない。

【0031】X線集束素子9は、図1および図2に示した蛍光X線ホログラフィー装置1においては、曲率半径が 21 mm で長さが 40 mm に成形された湾曲グラファイトである。しかしながら、曲率半径および長さは、試料の種類やX線の波長およびX線発生装置の出力等に応じて最適化される。また、X線集束素子9に入射されるX線束の断面形状は、上述した通り、図示しないストップパにより予め大まかに定義される。なお、X線集束素子（グラファイト）9の反射面（内面）の任意の一点とグラファイト9によって特性X線が最も収束された点（回転ステージ5のテーブル5Aの中心）ともうひとつのグラファイトの反射面の任意の一点によって定義される角の最大値として定義される特性X線の発散角 θ は、例えば 3° 以下に設定される。

【0032】次に、図1および図2に示したX線ホログラフィー装置1を用いて、銅の局所構造を解析する手順およびその結果得られるホログラムパターンと3次元原子像（3次元原子配列）の一例を説明する。

【0033】回転テーブル5のマウントテーブル5Aに、例えば板状のCu（銅）単結晶を固定し、X線集束素子9で単色化した所定波長のX線を、試料すなわち銅に照射する。このとき、回転テーブル5は、図示しないモータドライバから供給される所定の電圧あるいは駆動パルスにより定義される所定の回転量、例えば $\theta = 0.1^\circ/\text{秒}$ の速度で連続して回転される。また、一点（試料の任意の位置）当たりでカウントされるフォトン数が所定数に達するまでの所定時間の間、試料Oに向けて特性X線が照射される。

【0034】試料（銅）Oからは、所定の確率で蛍光（X線）が放射される。試料から発生した蛍光は、X線検出器7の図示しないX線入力面に、所定の確率で到達する。なお、一般に、X線検出器7に入射される試料からの蛍光の量は、例えば全放射量の 10% 前後である。なお、希に、入射角 θ_1 で試料Oに照射された特性X線が、試料Oから放射される蛍光と同じ軌跡を通過して、X線検出器7に入射される場合がある。しかしながら、反射X線が生じる条件（ブラッグ条件）は、かなり厳密であり、反射X線は、スポット的（散発的）にしか生じ得ない。なお、検出角 θ_2 を最適化することで、反射X線がX線検出器7へ入射されることが実質的に抑止できる。

【0035】試料に照射される単色X線の強度は、例えばフォトン数で、 10^8 フォトン/ sec 程度である。これに対し、試料Oが励起されて蛍光が放射される程度は、照射された特性X線強度に比較して概ね $1/1000$ 程度である。なお、X線検出器7の入力面に入力され

るX線の数(効率)は、前に説明した入射角 θ_1 および検出角 θ_2 ならびに試料Oに照射される特性X線の強度及び試料の状態(大きさや組成)から、概ね推定できる。

【0036】X線検出器7に到達した蛍光X線すなわち干渉(ホログラム)パターンは、X線検出器7に内蔵されたあるいは別体の図示しないA/Dコンバータにより電圧変換され、図示しないインタフェースを經由してパーソナルコンピュータPCに入力される。通常は、ステップ角 θ の範囲を 0° ないし 360° として 0.5° ステップ、入射角 θ_1 の範囲を 70° ないし 90° として 1° ステップで、試料Oから放射される蛍光X線(フォトン)を2次元的にため込こんだ結果が、パーソナルコンピュータPCで画像処理される。なお、画像処理には、モータの回転数 及び入射角 θ_1 の角度走査における任意の一点当たり 10^6 カウント程度が必要である。

【0037】X線検出器7の図示しないX線入力面に入射されたX線(回折)パターンすなわちホログラムパターンは、試料Oの回転量(テーブル5Aの回転角)と特性X線の入射角 θ_1 のそれぞれ、または少なくとも一方が変化された際に試料から放射される蛍光のX線強度の変化またはその関数である。試料Oに照射されるX線のX線強度を高めるとともにカウントレートの高い(高速の)X線検出器が利用可能であれば、高速度で原子像および3次元原子像を得ることができることはいうまでもない。

【0038】パーソナルコンピュータPCに取り込まれた試料Oからの蛍光X線(干渉パターン)は、パーソナルコンピュータPCにより、例えば図3に示すような原子像として可視化される。また、容易に入手できる蛍光X線ホログラフィー向けのアルゴリズム(3次元フーリ

エ変換)により、図4に示すような3次元原子像が得られる(図4は、特許出願のために白黒を反転して表示した模式図である)。

【0039】なお、上述した蛍光X線ホログラフィー装置を用いることで、従来2ヶ月程度必要だった蛍光X線ホログラムの測定が、1日程度で可能となる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の実施の形態を蛍光X線ホログラフィー装置に適用することで、大規模な放射光施設を利用することなく、研究室レベルでも、容易に、局所解析原子像を取得することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態が適用可能な蛍光X線ホログラフィー装置の一例を説明する概略図。

【図2】図1に示した蛍光X線ホログラフィー装置の各要素の配置の一例を説明する概略図。

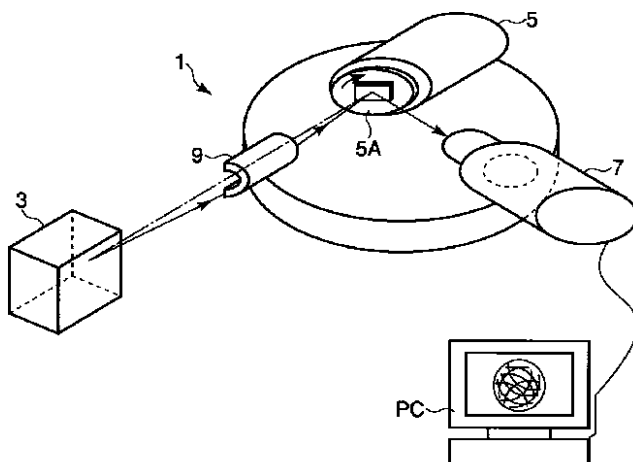
【図3】図1および図2を用いて説明した蛍光X線ホログラフィー装置により得られたホログラムパターンを可視化した銅の原子像を示す写真。

【図4】図1および図2を用いて説明した蛍光X線ホログラフィー装置により得られたホログラムパターンを3次元フーリエ変換して得られる銅の原子像の局所解析像の一例を示す模式図。

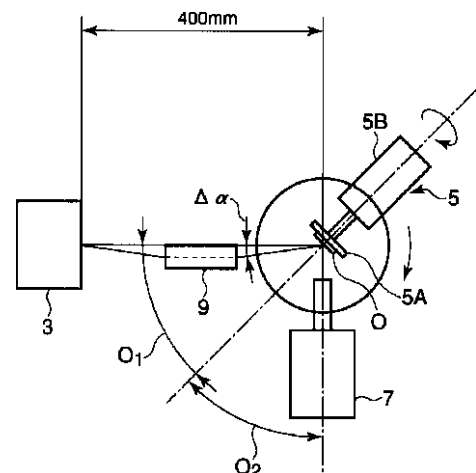
【符号の説明】

- 1・・・X線ホログラフィー装置、
- 3・・・X線発生装置、
- 5・・・回転ステージ、
- 7・・・X線検出器、
- 9・・・X線集束素子、
- PC・・・画像処理装置。

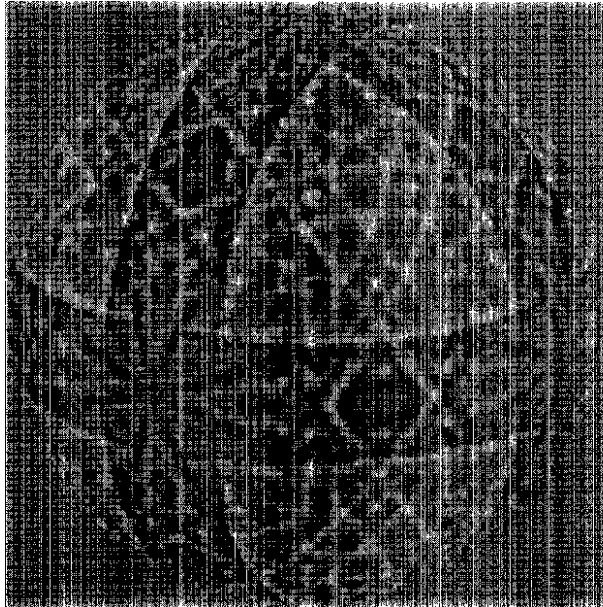
【図1】



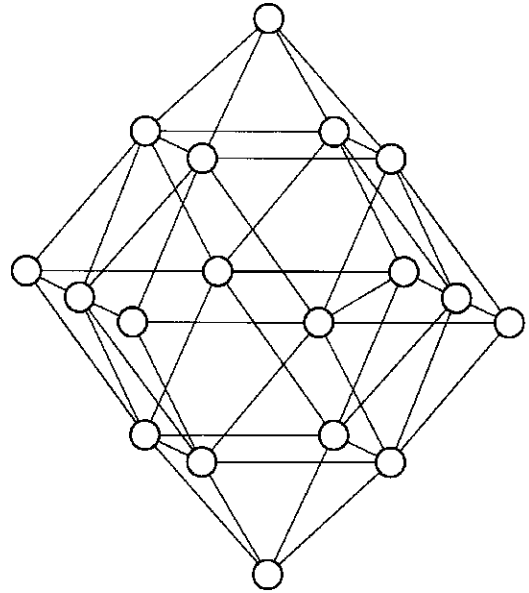
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G001 AA01 AA09 BA04 CA01 DA01
EA01 EA03 EA09 GA08 GA13
JA08 KA20 LA02 NA13 NA17
PA12