

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560069

研究課題名(和文)結晶状態3Dイメージング

研究課題名(英文)X-ray 3D imaging of the state of crystal

研究代表者

高橋 由美子(Takahashi, Yumiko)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究員

研究者番号：70339258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：不均質な結晶状態を評価する方法として単色X線を用了3Dイメージングで結晶分布を視覚化し、マクロな結晶状態とミクロな結晶情報の同時取得を可能にする方法を確立した。本手法によって結晶多形を識別し、その三次元分布状態を観察できることが分かった。さらに単結晶試料への応用範囲拡大を図り、試料深さ方向の感度を変化させた局所ロッキングカーブ法により格子欠陥とマクロな歪場の深さ方向変化を可視化することができた。

研究成果の概要(英文)：3D imaging method using monochromatic X-rays was developed as a method to visualize distribution of a heterogeneous crystal state. By this method, a fine distinction between crystal polymorphs was recognized and its three-dimensional distribution was observed. In addition, the change in the depth of lattice defects and macroscopic distortion was visualized simultaneously by local rocking curve method that changed the sensitivity of the depth direction.

研究分野：X線回折・イメージング

キーワード：イメージング 密度 マクロ構造 放射光

1. 研究開始当初の背景

ナノコンポジット磁性材における非晶質の部分的結晶化による材料特性改善、環境因子による部分的結晶形変化が薬剤特性に及ぼす影響など広域中の部分的構造変化や秩序状態の変化が物性における重要な因子となる例は多い。このためナノレベルの構造情報に加えマクロな領域での構造とその変化過程の解明が必要とされている。

物質のマクロスコピックな空間分布を非破壊で観察する方法として X 線 3D イメージング法がある。特にコンピュータ断層撮影法 (Computed Tomography ; CT) とその 3 次元画像への再構築による 3D イメージングは、医療分野を始めとして広く普及しているが、3 次元の結晶情報を得る方法としては X 線回折コントラストトモグラフィー、3 次元トポグラフィーなど[1,2] 第三世代放射光を中心として活発に研究が進められている段階である。

2. 研究の目的

本研究は不均質な結晶状態を評価する方法として単色 X 線を用いた 3D イメージングで結晶分布を視覚化し、マクロな結晶状態とミクロな結晶情報の同時取得を可能にする方法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

物質による X 線の吸収は物質の組成・密度に依存する。結晶状態・構造の変化は多くの場合微小ではあるが密度変化を伴うので、吸収コントラストによって画像化できる可能性がある。平行性が高く試料による X 線吸収率を制御できる単色 X 線を試料に照射し、試料後方にブラッグ条件を満たす角度で単結晶を設置すると、完全に近い単結晶の回折角度幅は数秒~数十秒と狭いため、回折・散乱線を除去してコントラストを向上した透過 X 線像が得られる。これに CT の測定技術を付加して結晶状態の空間分布を画像化する。

実験は主に高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 BL-14B で行った。光学系の概要を図 1 に示す。二結晶モノクロメータによって単色化した X 線を試料に照射し、透過 X 線を、ブラッグ条件を満足する角度で設置した単結晶(第三結晶)で回折して二次元検出器によって検出する。試料はゴニオメータ上に設置し、光軸に垂直な軸回りの試料回転によって画像を取得する。検出器にはピクセルサイズ 6.45 μm、空間分解能約 15 μm の X 線 CCD カメラを用いた。

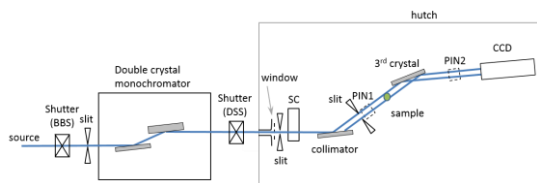


図 1 光学系

付加的な実験として単色 X 線・エネルギー可変の条件に加え大照射面積の得られるパラメトリック X 線 (Parametric x-ray radiation source; PXR)[3]を用いた光学系の可能性も検討した。

4. 研究成果

(1) 密度分解能の評価

本光学系で識別可能な密度差の下限を決定するため、シヨ糖溶液中にプラスチックボールを入れ、溶液濃度を変化させて密度差を調整した試料の透過像を撮影した(図 2)。通常の光学系で検出できる密度差の測定限界は 1.1 g/cm³ であるのに対し本光学系では 0.1~0.2 g/cm³ まで識別できた。さらに DEI の手法を取り入れることによって 0.01 g/cm³ 以下まで識別可能であることが分かった。

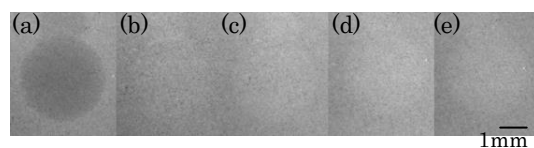


図 2 媒質中のプラスチック像

プラスチック (PMMA) の密度 1.190 g/cm³。媒質は (a) 大気 1.205×10⁻³ g/cm³、(b) 水 0.997 g/cm³ (c) シヨ糖 25% 1.104 g/cm³ (d) シヨ糖 45% 1.203 g/cm³ (e) シヨ糖 65% 1.316 g/cm³。X 線エネルギー E = 17.5 keV。

(2) 結晶多形の識別

密度差が検出限界内であることが自明の試料を用いて実際のイメージング実験を行った。試料は炭素の結晶多形であるダイヤモンド・グラファイト・カーボンブラックを層状に重ねたもので密度はそれぞれ 3.5、2.3、~2.0 g/cm³ である。一般に X 線エネルギーが高くなると透過光強度は増加するが密度差によるコントラストは低下することもあるため、試料に適した X 線エネルギーを選択することが重要である(図 3)。今回は厚さ約 10 mm の試料で 3 種の結晶形による強度差が大きくなる E = 16 keV とした。コリメータは Si(220) の非対称結晶で非対称角 α = 10 deg を使い、角度発散を 0.7 秒程度に抑えた。第三結晶は Si(220) 対象結晶でブラッグ角 θ_B = 11.6 deg にセットした。試料は 0.5 deg ステ

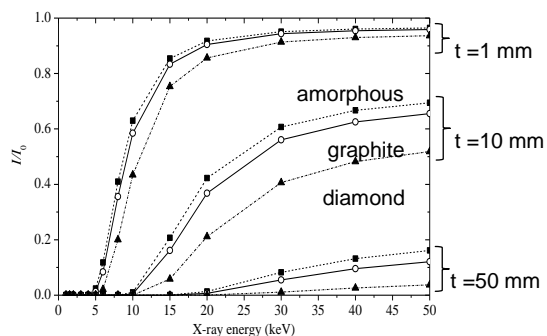


図 3 透過光強度の X 線エネルギー依存性[4]

ップで 180 deg 回転し、各ステップにおいて露光時間 400 ms の撮像を行った。得られた透過像はフィルタ補正逆投映法により画像再構成しさらに 3 次元再構成を行った。比較のため第三結晶を用いない通常の光学系でも測定を行っている。

結果を図 4 に示す。通常の吸収コントラスト CT (図 4(b)) では不鮮明な結晶形による差が図 1 の光学系で測定したもの(図 4(a))では明瞭に識別できる。但し、この方法では第三結晶で回折可能な角度幅に入る屈折光や超小角散乱の影響も考えられるので、位相コントラスト法[5]によりこれらの情報を分離して効果を確認した(図 5)。結晶形の差を示す詳細なコントラストは吸収の効果であることが分かる。

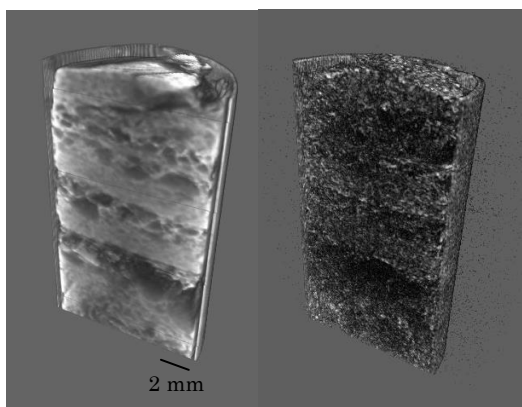


図 4 炭素の結晶多形

(a) 3D 再構成像 ダイヤモンド・グラファイト・カーボンブラックの順で明るい。(b) 同一試料を通常の方法で測定したもの

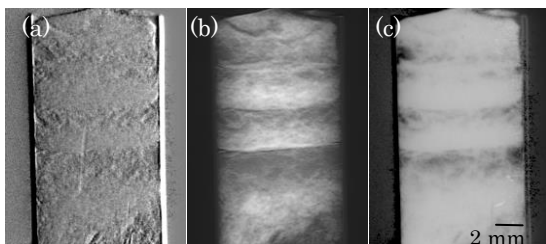


図 5 位相コントラスト法による炭素の多形観察
(a) 微分位相像 (b) 吸収像 (c) 超小角散乱像

(3) 単結晶の深さ方向分析

本研究は多結晶体への適用を想定していたが、単結晶へと応用範囲を拡大することも検討した。この場合にはトポグラフィーの光学系を基本とするため CT 測定のような 3D 画像は得られないが、試料深さ方向の感度を変化させた測定によって疑似的に 3 次元の情報が得られる。この可能性を確認するため、Al イオン注入炭化ケイ素(SiC)単結晶を試料とした測定を行った。表面からの深さ数 μm の基板/エピタキシャル層界面近傍から極表面のイオン注入層までの欠陥や歪分布を観察するため全反射を考慮した動力学回折理論(岸野の理論[6])によって X 線侵入深さを見積り、X 線エネルギーと入射角を決定した。

試料は 4H-SiC(0001)基板で膜厚 $5 \mu\text{m}$ のエピタキシャル層に Al イオン注入を行ったものである。Al イオンは表面から 200 nm 付近までほぼ均一に分布している。図 6 に基板温度 500°C での注入後 1800°C で 5 分間アニールした試料の 11-28 反射トポグラフを示す。最も深いところ(a)では転位分布に基板の影響も見られるが、極表面(b)ではマクロな歪場と考えられるコントラスト変化が観察され、イオン注入・アニーリング処理の影響と思われる。これを確認するため局所ロッキングカーブ法[7,8]によりピーク位置シフトの分布を求めた(図 7)。トポグラフ図 6(b)に見られる濃淡は概ねロッキングカーブのピーク位置シフト図 7(a)と対応し、-1-128 反射像と合わせて格子面の傾斜分布図 7(b)と格子面間隔変化分布図 7(c)とを分離した図から、約 $\pm 50 \mu\text{rad}$ の傾きと 60 ppm 程度の格子面間隔変化に起因することが分かった。但し、定量値は測定環境の影響を受けて多少変化する。

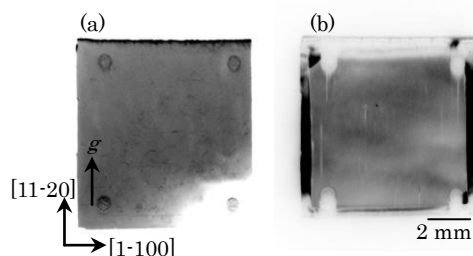


図 6 イオン注入 SiC のトポグラフ

(a) X 線入射角 $\alpha = 5.0 \text{ deg}$ 、(b) $\alpha = 0.2 \text{ deg}$ X 線侵入深さは(a)~1.7 - 11 μm 、(b)~60 - 590 nm。

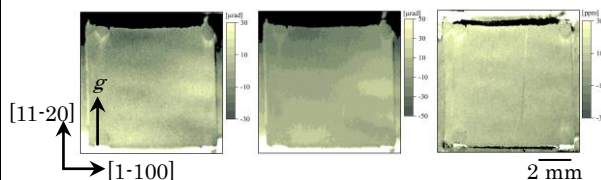


図 7 局所ロッキングカーブ法

(a) ピーク位置分布、(b) 2 方位測定から得られる格子面の傾斜分布、(c) 同格子面間隔変化分布。

本手法によって結晶多形の識別、格子欠陥と歪場の深さ方向変化など、ミクロな構造情報とその分布状態というマクロな情報を同時に取得することができた。結晶多形の識別としてはチョコレートのブルーム分布観察などの応用実験を行い、食品・薬剤の品質管理への適応性を検討している。格子欠陥と歪場の深さ方向変化はパワーデバイスの評価方法として有効である。これらのことから本研究が産業応用の観点からも有意義であることが分かった。

<引用文献>

[1] G. Johnson, et al., "X-ray diffraction contrast tomography: a novel technique for three-dimensional grain mapping of

polycrystals. II. The combined case”, J. Appl. Crystallogr., **41**, 310-318 (2008).

[2] R. Tanuma, et al., “Tree-dimensional topography using an X-ray microbeam and novel slit technique” Phys. Stat. Sol. a **204**, 2706–2713 (2007).

[3] 早川 恭史, “日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)におけるパラメトリック X 線源開発”, 加速器 **16**, 166-177 (2009).

[4] NIST, X-Ray Mass Attenuation Coefficients

(<http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>) 利用.

[5] E. Pagot, et al., “A method to extract quantitative information in analyzer-based x-ray phase contrast imaging” Appl. Phys. Lett., **82**, 3421-3423 (2003).

[6] S. Kishino K. Kohra, “Theoretical Considerations on Bragg-case Diffraction of X-rays at a Small Glancing Angle” Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 551-557 (1971).

[7] 志村考功,他,“放射光 X線トポグラフィによる極薄ひずみ Si 層の結晶性評価”日本結晶学会誌 **54**, 47-53 (2012).

[8] 高橋由美子, 他, “斜入射トポグラフィと局所ロッキングカーブ法による Al イオン注入 SiC 基板の歪状態の観察” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 13a-P17-2.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Y. Hayakawa, Y. Takahashi, T. Kuwada, T. Sakae, T. Tanaka, K. Nakao, K. Nogami, M. Imagaki, K. Hayakawa and I. Sato, “X-ray imaging using a tunable coherent X-ray source based on parametric X-ray radiation” Journal of Instrumentation, **8** (2013) C080011-13, DOI:10.1088/1748-0221/8/08/C08001, 査読有.

② Y. Hayakawa, K. Hayakawa, M. Inagaki, T. Kaneda, K. Nakao, K. Nogami, T. Sakae, T. Sakai, I. Sato, Y. Takahashi, T. Tanaka “Computed Tomography for Light Materials Using a Monochromatic X-ray Beam Produced by Parametric X-ray Radiation” Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **309** (2013) 230-236, DOI: 10.1016/j.nimb.2013.01.025, 査読有.

[学会発表] (計 13 件)

① 高橋由美子, 他, イオン注入 SiC 基板の斜入射トポグラフィ-局所ロッキングカーブ評価, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2015 年 1 月 10-12 日, 立命館大学びわこ・草津キ

ャンパス(滋賀県草津市)

② 高橋由美子, 他, 局所ロッキングカーブ法によるイオン注入 SiC 基板の歪分布観察, 第 50 回 X線分析討論会, 2014 年 10 月 30-31 日, 東北大学片平さくらホール (宮城県仙台市).

③ 高橋由美子, 他, X 線侵入長を制御した斜入射トポグラフィによる Al イオン注入 SiC 基板の歪状態の観察, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17-20 日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市北区).

④ 早川恭史, PXR 円錐ビームを用いた極小角散乱イメージング, 第 20 回 FEL と High-Power Radiation 研究会, 2014 年 3 月 13-14 日, 日本大学理工学部駿河台校舎 (東京都千代田区).

⑤ 高橋由美子, 他, Al イオン注入 SiC 基板の X 線侵入長を制御した斜入射トポグラフィによる歪分布測定, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市).

⑥ 高橋由美子, 他, イオン注入 SiC 基板の X 線侵入長を制御した斜入射トポグラフィ, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11-13 日, 広島国際会議場 (広島県広島市).

⑦ 高橋由美子, 他, イオン注入 SiC 基板の X 線侵入長を制御した斜入射トポグラフィ, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11-13 日, 広島国際会議場 (広島県広島市).

⑧ 高橋由美子, 他, イオン注入 SiC 基板の X 線侵入長を制御した斜入射トポグラフィ, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11-13 日, 広島国際会議場 (広島県広島市).

⑨ Y. Hayakawa, et al., X-ray Imaging Based on Small-angle X-ray Scattering Using Spatial Coherence of Parametric X-ray Radiation (invited), The X International Symposium "Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures", 2013 年 9 月 23-28 日, Lake Sevan (Republic of Armenia).

⑩ Y. Takahashi, et al., Observation of defects in Al-implanted silicon carbide crystals by grazing incident x-ray topography, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 2013 年 8 月 29-31 日, Tsukuba International Conference Center, Tsukuba (Japan).

⑪ 早川恭史, 他, 2 結晶型パラメトリック X

線源におけるダイヤモンド単結晶の試験,
第 10 回日本加速器学会年会, 2013 年 8
月 3-5 日, 名古屋大学豊田講堂, (愛知県
名古屋市).

⑫ 高橋由美子, 位相コントラストイメージ
ング法の密度分解能の検討, 第 48 回 X
線分析討論会, 2012 年 11 月 1 日, 名古屋
大学野依記念学术交流館, (愛知県名古屋
市).

⑬ Yasushi Hayakawa, X-ray imaging
using a tunable coherent X-ray source
based on parametric X-ray radiation,
7th International Workshop on Medical
Applications of Synchrotron Radiation,
2012 年 10 月 19 日, Shanghai (PR
China).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 由美子 (TAKAHASHI Yumiko)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速
器研究機構・物質構造科学研究所・研究員
研究者番号: 70339258

(2) 研究分担者

早川 恭史 (HAYAKAWA Yasushi)
日本大学・理工学部・教授
研究者番号: 40307799

平野 馨一 (HIRANO Keiichi)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速
器研究機構・物質構造科学研究所・
准教授
研究者番号: 40218798