

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246099

研究課題名(和文) セラミックスウイスカーが開拓するX線イメージング技術の新展開

研究課題名(英文) New approach for X-ray imaging technology using ceramic whiskers

研究代表者

斎藤 秀俊 (SAITOH HIDETOSHI)

長岡技術科学大学工学部・教授

研究者番号：80250984

研究成果の概要(和文)：X線面光源を実現するにあたり、セラミックスウイスカーを代表とする無機系微小電子源を配列した数本のワイヤー型電子源をえて、さらに対向したターゲットからX線が電子源方向に放射(バックスキヤッタ)するような新しいコンセプトのX線面光源(バックスキヤッタ型X線源)を実現した。面光源から得られたX線により電子回路などのX線像が得られた。

研究成果の概要(英文)：An X-ray flat panel source was developed as a new approach for x-ray imaging technology. First of all, wire-type field emission devices were obtained using inorganic micro-field emitters. The x-ray flat panel source consists of a couple of wire-type field emission device and metal anode target. Flat x-ray was obtained from target as a manner of back-scattering. The x-ray image of the electric circuit was obtained using flat x-ray.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	20,100,000	6,030,000	26,130,000
2009年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	33,900,000	10,170,000	44,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：X線、アルミニウム、イメージング、ウイスカー、タングステン、ターゲット、冷陰極、平面、炭素、酸化物、銅、電子源

## 1. 研究開始当初の背景

(1)スピント型、CNT 型、ダイヤモンド型ならびに酸化物ワイスカー型の各冷陰極の問題点を集約すると次の3点になる。

スピント型やダイヤモンド型では、半導体微細加工技術を使用するため、微細パターンニング等でコストが高くなる。また、CNT 型も真空装置を使用して、垂直に立てるため製造コストが高くなる。次にダイヤモンド型以外は、仕事関数が高い材料ばかりである。効率良く動作させるために、電子放射先端は仕事関数の小さな材料である必要がある。さらにすべての型の冷陰極において、動作中にイオン衝撃を受け先端形状が変化する。

(2)従来の X 線イメージング装置における X 線源の課題をまとめると以下の問題が導かれる。第一に X 線管球を用いたイメージングにおいて、点光源から放射される X 線を利用するため、焦点を小さくし半影をなくすためには線源とフィルム間の距離が大きくなり、結果としてイメージング装置構成が大型化することにある。第二の問題点はヒール効果の影響であり、X 線管球は角度を持つターゲットに対し電子を衝突させるため、ヒール効果により、強度に分布を持つ X 線が散乱される。これが被写体へ照射される X 線の不均一化の原因となり、結果得られる透過 X 線像の鮮鋭度を低下させる。以上、2 つの大きな課題がある。

## 2. 研究の目的

(1)まず冷陰極に関する問題点を解決するために、本研究は次の3点を目的として遂行した。

- 1) 基材として ZnO:Al ウイスカーおよび電子放射先端材料に MgO を選択することで、冷陰極すべてをコストの安い大気開放型 CVD 法により合成し、MgO/ZnO:Al ウイスカー冷陰極からの電界放射を確認する
- 2) 電子放射先端材料を電子親和力が小さい MgO とした MgO/ZnO:Al ウイスカー冷陰極の実効仕事関数を求める
- 3) 電子放射先端材料を耐イオン衝撃性が高い MgO とした MgO/ZnO:Al ウイスカー冷陰極の 1000 時間動作試験を行い、動作中のイオン衝撃による損傷の程度を確認する。

(2)次に本研究では冷陰極を平面配置した X 線源を開発し、次の目的で研究を遂行した。

- 1) ターゲットから冷陰極後方に散乱された強度の高い X 線を利用できる X 線源を作製し、発生する X 線のスペクトルと強度を確認する。
- 2) X 線像の撮影において、作製した X 線源

と検出器間の距離がどこまで短縮できるかを確認する。

- 3) X 線源の耐久試験を行い、長時間動作特性を得る。

## 3. 研究の方法

(1) ZnO:Al ウイスカー冷陰極あるいは MgO/ZnO:Al ウイスカー冷陰極は、大気開放型 CVD 法により、Si 基板上に ZnO:Al ウイスカー群を成長させた後、ワイスカー先端に MgO 結晶膜を修飾することで得た。評価として、形態観察、電界放射測定および 1000 時間動作試験を行った。さらに、同冷陰極を利用して、X 線を発生させるとともに、X 線強度の測定ならびにスペクトル測定、比較的薄い試料に対して、透過像を得る。

(2) X 線源とフィルム間距離を短縮するため、平行に近い X 線を発生させることが可能な電子源配置構成とする。具体的には、金属線の上に均一に合成した冷陰極エミッタを1本もしくは複数本平行に配置した構成である。ターゲット面に対し冷陰極群から広範囲に電子を入射させることで平行 X 線の発生を試みる。同時に、ヒール効果の影響を低減させるために電子源とターゲットを平行に隔て、ターゲットに対し垂直に電子を入射させる構成にする。さらに、ターゲットから冷陰極後方に散乱された高強度の X 線を利用するため、陰極には X 線の取り出しのため開口部を設ける。使用する冷陰極には軽元素の炭素で構成され、高アスペクト比で鋭利な先端構造を有するカーボンナノウォール (CNW) を選択する。CNW は構造から高い比表面積を有し、これにより電界電子放出に伴い発生する熱を逃がしやすくと考えられる。

## 4. 研究成果

(1) ZnO : Al ウイスカー冷陰極による X 線イメージング

図 1 に Si(100)基板上に合成したウイスカー冷陰極の断面 SEM 像を示す。(a)、(b) は ZnO:Al ウイスカー群とその先端である。(c)、(d)は MgO/ZnO:Al ウイスカー群とその先端である。(a)、(c)より合成した ZnO:Al ウイスカーならびに MgO/ZnO:Al ウイスカーのウイスカー長は 1.5-3.5  $\mu\text{m}$ 、ウイスカー径は 0.3-0.8  $\mu\text{m}$  であった。(b)、(d)より、先端曲率半径  $\rho$  は ZnO:Al ウイスカーが約 20 nm であったのに対し、MgO/ZnO:Al ウイスカーでは約 60 nm になった。算出された  $\rho$  を式 (1-15)に代入して、電界集中係数  $\beta$  の値を求めた。得られた  $\beta$  は ZnO:Al ウイスカー冷陰極が 3345 であったのに対し、MgO/ZnO:Al ウイスカー冷陰極では 1246 であった。

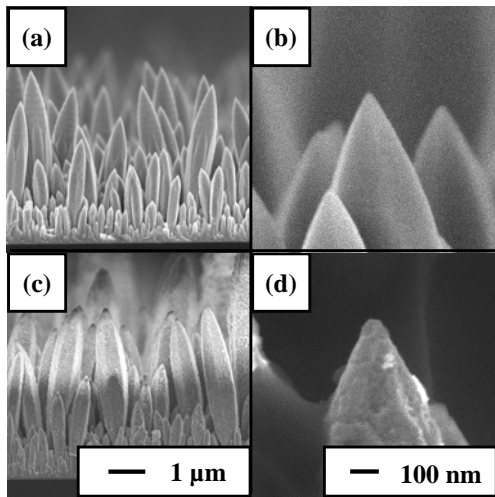


図1. Si(100)基板上に合成したウイスキー冷陰極の断面 SEM 像

図2に MgO/ZnO:Al ウイスキー冷陰極の1000時間動作前後における  $I$ - $V$ 特性を示す。閾値電圧は、1000時間動作前が0.95 kVであったのに対し、動作後では0.85 kVであった。印加電圧1.5 kV時の放射電流は、1000時間動作前が130  $\mu$ Aであったのに対し、動作後では180  $\mu$ Aであった。1000時間動作により電界放射特性が低下しないことを確認した。

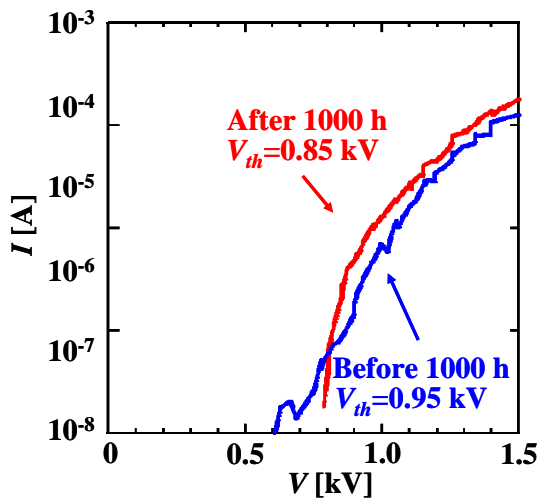


図2. MgO/ZnO:Al ウイスキー冷陰極の1000時間動作前後における  $I$ - $V$ 特性

図3に炭素繊維上に合成された ZnO:Al ウイスキーの SEM 像を示す。狙い通り、炭素繊維のもつ曲率が影響してウイスキーとウイスキーとの距離が先端において広がっていることがわかる。

図4に炭素繊維上に合成された ZnO:Al ウイスキーの電界放射特性を示す。ウイスキー冷陰極と陽極との間の距離は150  $\mu$ m であ

る。1  $\mu$ Aの電流を得るための閾値電圧はp-Si基板上に合成された冷陰極においても高く、炭素繊維上のウイスキーからの電界放射は低い閾電界を示した。電流は実験範囲における最大電流は0.1 mA程度で抑えられる傾向にあった。この結果から炭素繊維基板はZnO:Al ウイスキーにとってp-Siよりも電界放射しやすいといえる。炭素繊維基板における閾値電界強度は5  $\mu$ m径の炭素繊維におけるそれが0.2 V/ $\mu$ mで、きわめて低い閾値電界が得られた。形状効果がよくきいているといえる。

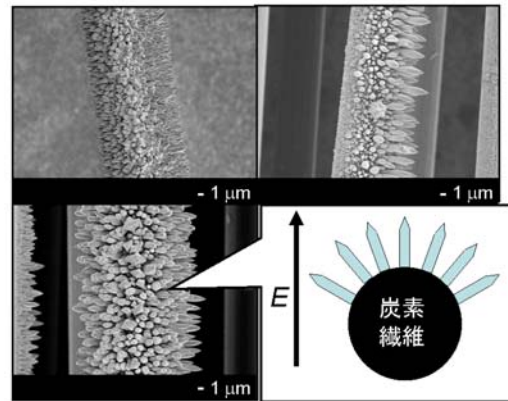


図3 炭素繊維上に合成された ZnO:Al ウイスキーの SEM 像

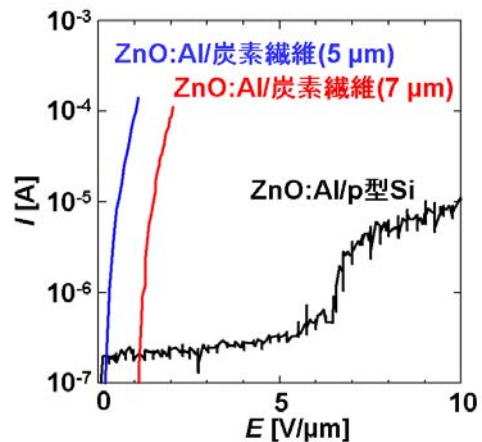


図4 炭素繊維上に合成された ZnO:Al ウイスキーの電界放射特性

図5に X 線放射線量を示す。たとえば(a)引出電圧と加速電圧が同一のダイオードタイプでは8 kVの印加電圧で3 mSv/hの X 線が得られた。また引出電圧と加速電圧が同一でないトライオードタイプでは引出電圧を1.4 kVにしたところ、急激に放射電流が得られ、加速電圧が10 kVにおいて放射線量10 mSv/hを越す放射線量が確認された。

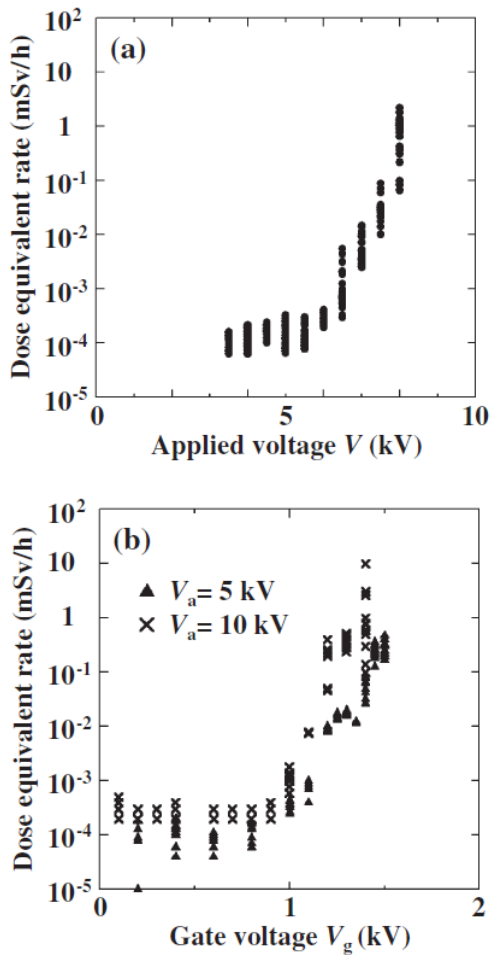


図5 X線放射線量

放射線量 10 mSv/h にて撮影された小魚の X線像を図6に示す。

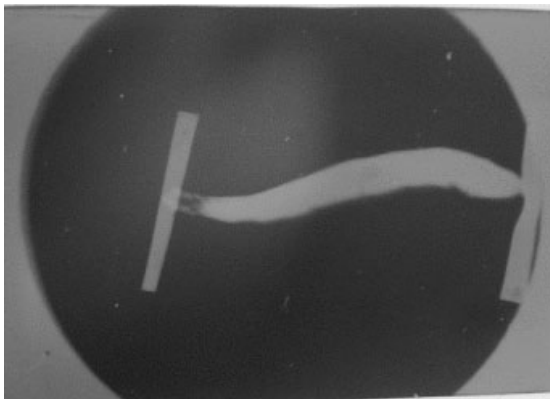


図6 炭素繊維上に合成された ZnO:Al ウィスカーを利用した X線放射線素子で得られた小魚の X線像

(2) カーボンナノウォール冷陰極による X線イメージング

図7に印加電圧 9.0-10.0kV で検出した X線のエネルギープロファイルを示す。9.2 kV までは連続 X線のみ発生していたが、9.4 kV

印加時に Cu K $\alpha$ 線(8.05 keV)と Cu K $\beta$ 線(8.90 keV)に対応する特性 X線のピークが検出された。9.4 kV から 10.0 kV 間で得られた特性 X線の強度と電圧値との関係を Fig. 16 に示す。プロット間を線形近似すると非常によく一致し、K $\alpha$ 線と K $\beta$ 線の最大強度はどちらも電圧値に比例して上昇していることが分かる。通常特性 X線においては K $\alpha$ 線の方が K $\beta$ 線よりも高い強度を示す。しかし検出された特性 X線においては K $\alpha$ 線の強度が K $\beta$ 線を上回っている。アルミニウム板を用いて検出器に入射する X線を制限しているため、特に低エネルギー側の X線が減衰しているためである。

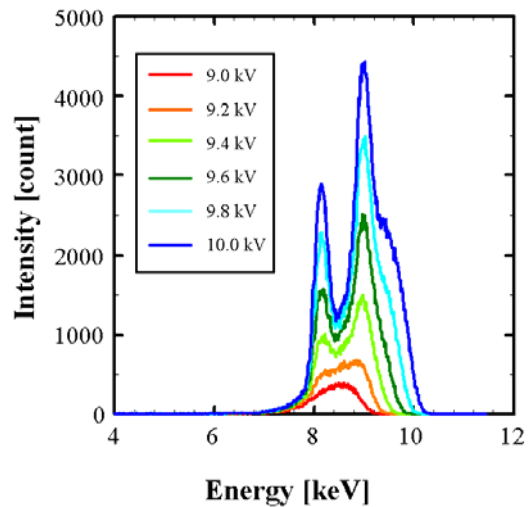


図7 印加電圧 9.0-10.0kV で検出した X線のエネルギープロファイル

図8に、印加電圧 10-13 kV で撮影した回路基板の透過 X線像を示す。回路基板は厚さ 1.5 mm のフェノール樹脂(ベークライト)で構成されている。得られた透過像においては、Fig.20 中に示す(a)金属配線部、(b)コンデンサ、(c)抵抗といった基板の構成要素の識別が可能であった。さらに、印加電圧が増加するとともに X線の強度も増加し、透過像の明るさも増していく。10.0 kV では明るさのコントラストが小さく細部の識別がしにくいですが、11.0 kV では基板に記された(d)の文字部分も読み取ることができる。電圧が 12.0 kV まで増加すると画像中央部の明るさが増し、文字部分などが判別しづらくなる。13.0 kV では強度を増した X線が配線部などを透過し、画像全体がさらに明るくなり、透過像のコントラストが得られなくなった。これらより印加電圧 11.0 kV で撮像した透過 X線像が最もよいコントラストが得られた。図9には生体(タナゴ)の X線像を示す。

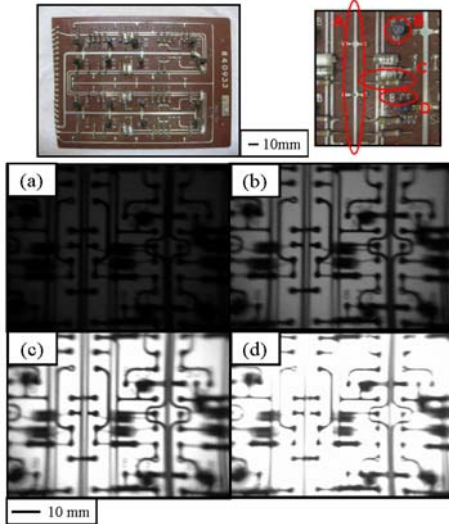


図 8 印加電圧 10-13 kV で撮影した回路基板の透過 X 線像

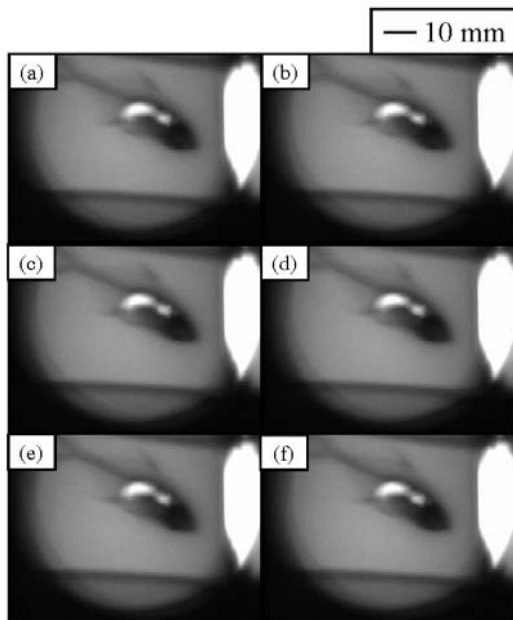


図 9 動画として得られたタナゴの透過 X 線像の 20 秒ごとの静止画

図 10 に、注射器の針部分の透過 X 線像を示す。注射器の針は直径 0.8 mm である。8.0 kV から 10.0 kV の範囲で針部分の透過像が得られた。11.0 kV では X 線が針を完全に透過しコントラストが得られなかった。シリンジの X 線像と同様の画像処理を行い、細部での分解能を評価した。図 11 は、図 10 の画像処理によって得られたラインプロファイルである。この 165-182 pix の区間でグレースケールの傾きを算出した。

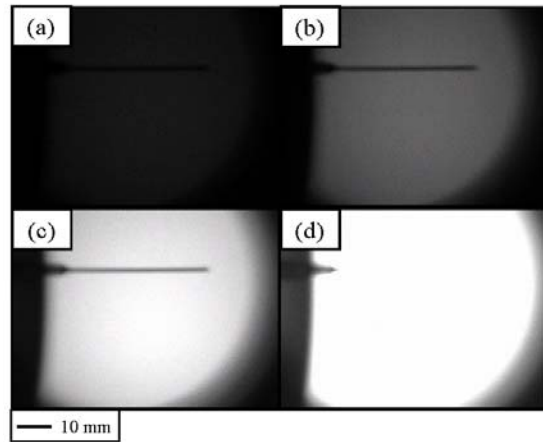
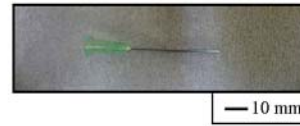


図 10 注射器の針部分の透過 X 線像を示す。注射器の針は直径 0.8 mm である。エミッタは 1 本。

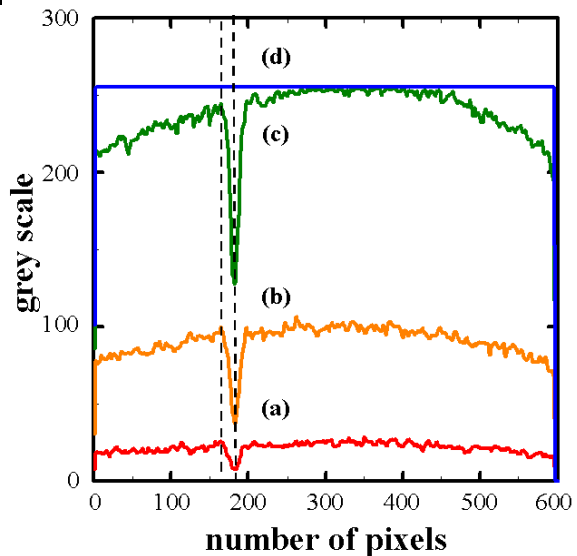


図 11 ラインプロファイル

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. S. Ooki, S. Ohshio, J. Nishino, Y. Ohkawara, H. Ito, H. Saitoh, "X-ray Source with Cold Emitter Fabricated Using ZnO Conductive Whiskers", Japanese Journal of Applied Physics 47 (2008) 7303-7307.
2. S. Kishimoto, T. Hashiguchi, S. Ohshio, H. Saitoh, "Density Investigation by X-ray Reflectivity for Thin Films Synthesized Using Atmospheric CVD", Chemical Vapor Deposition, 14, (9-10) (2008) 303-308.

3. Y. Ueda, K. Yoshida, H. Saitoh, "Properties and field emission characteristics of Ga:ZnO whiskers", Journal of the Ceramic Society of Japan 117, (2009) 508-514.
4. H. Saitoh, A. Takano, S. Kawaguchi, T. Washio, S. Ohshio, H. Akasaka, "Discharge property between magnesium oxide films with various true densities", Journal of the Ceramic Society of Japan 117 (2009) 780-782.
5. M. Konishi, N. Gawazawa, S. Kishimoto, S. Ohshio, H. Akasaka, H. Saitoh, "Analysis of Amorphous Alumina Thin Film Etching by Phosphate Buffer Using Surface Plasmon Resonance", Japanese Journal of Applied Physics 48 (8) (2009) 086502.
6. H. Akasaka, H. Ito, M. Nakano, S. Ohshio, H. Saitoh, "Effect of Substrates on Film Hardness Measurements of Nanometer Thick Amorphous Carbon Films", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering 3(12) (2009) 1233-1237.
7. H. Akasaka, N. Gawazawa, S. Kishimoto, S. Ohshio, H. Saitoh, "Surface plasmon resonance detection using amorphous carbon/Au multilayer structure", Appl. Surf. Sci. 256 (4) (2009) 1236-1239.
8. K. Ozeki, H. Saitoh, M. Takeda, Y. Ohgoe, K.K. Hirakuri, M. Yonemura, T. Masuzawa, "Cross-sectional hydrogen content and mass density profiles of diamond-like carbon film by neutron and X-ray reflectivity", Diamond and Related Materials, 19, (5-6) (2010) 489-491.
9. H. Akasaka, N. Gawazawa, T. Suzuki, M. Nakano, S. Ohshio, H. Saitoh, "Evaluation of protein adsorption on hydrogenated amorphous carbon films by surface plasmon resonance phenomenon", Diamond and Related Materials 19 (10) (2010) 1235-1239.
10. H. Akasaka, T. Nagao, K. Ii, S. Ohshio, H. Saitoh, "Detection of lysozyme adsorption on titania using surface plasmon resonance on Au layer coated with thin titania film", J. Ceram. Soc. Jpn. 118 (7) (2010) 587-590.
11. K. Tanizawa, T. Sekiya, S. Ohshio, H. Akasaka, H. Saitoh, "Development of a new X-ray source using backscattered X-ray with the use of a cold cathode", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 269 (3) (2011) 313-317.
12. H. Akasaka, A. Takeda, T. Suzuki, M. Nakano, S. Ohshio, H. Saitoh, "Fibrinogen and lysozyme adsorption on amorphous carbon film surface detected by multilayer device from the back side of the film", Diamond and Related Materials 20, (2) (2011) 213-216

[学会発表] (計 9 1 件)

1. 2008 年秋季応用物理学会 2p-N-15 炭素系基板に成長した ZnO:Al ウィスカー冷陰極の電界集中係数 長岡技科大 ○谷澤圭佐, 大塩茂夫, 赤坂大樹, 齋藤秀俊
2. 2009 年春季応用物理学会 31p-ZR-3 冷陰極からの電界電子放出によるアルミニウムの表面処理 長岡技大 1, レスカ 2, ダイヤライトジャパン 3 ○谷澤圭佐 1, 大塩茂夫 1, 赤坂大樹 1, 大木智史 2, 田中好久 2, 土居 陽 2, 高田不二雄 2, 羽場方紀 3, 齋藤秀俊 1
3. 2009 年秋季応用物理学会 10p-ZF-16 冷陰極を用いた X 線源からの X 線強度分布 長岡技大 ○谷澤圭佐, 大塩茂夫, 赤坂大樹, 齋藤秀俊
4. 2010 年春季応用物理学会 19p-W-18 冷陰極を用いた平面 X 線源の開発 長岡技科大 ○谷澤圭佐, 関矢徹雄, 大塩茂夫, 赤坂大樹, 齋藤秀俊

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

名称: 酸化物膜

発明者: 佐藤 敬輔、傳井 美史、井口 真仁、川口 晋之介、齋藤 秀俊

権利者: 国立大学法人長岡技術科学大学

日本セラテック株式会社

種類: 特許

番号: 特開 2 0 1 0 - 2 3 5 9 7 5 ( P 2 0 1 0 - 2 3 5 9 7 5 A )

出願年月日: 平成 2 1 年 3 月 3 0 日 ( 2 0 0 9 . 3 . 3 0 )

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤秀俊 (SAITOH HIDETOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 80250984

(2) 研究分担者

伊藤 治彦 (ITO HARUHIKO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 70201928

鈴木 常生 (SUZUKI TSUNEO)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 00313560

大塩 茂夫 (OHSHIO SHIGEO)

長岡技術科学大学・工学部・技術職員

研究者番号: 90160473

赤坂 大樹 (AKASAKA HIROKI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 80500983