

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760576

研究課題名 (和文) 共有結合性単結晶の高温塑性変形機構の解明による革新的 X 線集光・分光結晶の創生

研究課題名 (英文) Plastic deformation mechanism of covalent single crystal semiconductor, and development on x-ray point focusing monochromator and analyzing crystal

研究代表者

森下 浩平 (MORISHITA KOHEI) 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・特定助教

研究者番号：00511875

研究成果の概要 (和文)：シリコンやゲルマニウム単結晶の薄板は、簡単に割れてしまうために大きく変形させることができないとされてきた。本研究では、これらの材料が融ける温度の近傍で型成型できる現象を用いて、様々な可能性を秘めた革新的 X 線集光・分光ミラーへの応用を試みた。これにより、X 線の使用効率を 2 ケタ向上させるような X 線の点集光レンズ、極めて短時間のうちに高精度な元素・状態解析が可能となるような分光結晶を開発した。

研究成果の概要 (英文)：Single crystal semiconducting wafers such as silicon and germanium are widely used for monochromators or analyzers of X-rays thanks to their excellent crystallographic quality. However, owing to their brittleness due to their intrinsic nature, they are easily broken when strong deformation is applied. In the present work, by using plastic deformation of them at the temperatures just below the melting points of them, the author realized a Johansson type point-focusing monochromator with R=300mm concave surface, much higher efficiency and shorter focal length than that of conventional ones, and realized also integrated conical analyzer which make it possible to simultaneous focusing of several characteristic lines onto the detector plane of a small-area (20x20 mm) X-ray CCD. The present results are breakthrough in X-ray spectrometry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：半導体結晶、高温塑性変形、X 線点集光素子、X 線分光素子

1. 研究開始当初の背景

シリコンに代表される単結晶半導体は、トランジスタの発明以後、現在の情報化社会を支える基盤・機能材料として急速な発展を遂げてきた。その過程においては、“いかに転位・欠陥を減らし、デバイス特性を向上させるか”が本質とされてきた。一方で近年、研究代表者らのグループでは Si 単結晶ウエハを融点直下で加圧・意図的に転位を導入 (塑性変形) することにより、曲面形状に単結晶を成

型加工できることを見出した (Nakajima *et al.*, *Nature Materials*, 4 (2005) 47-50)。高温加圧加工法と呼ぶこの技術により、曲率半径数センチメートルという球面大変形を共有結合性材料である Si 単結晶ウエハに施してもなお、X 線回折半値幅が 0.1 度程度という極めて良好な結晶性を維持することが可能となった。

塑性変形を利用して得られるこのような特性は、これまで実現が困難であった様々な

光学素子の開発が期待できる。従来の **Johansson** (ヨハンソン) 型モノクロメータと呼ばれるものは、比較的弱い変形を弾性限内で行うことで X 線を線集光 (低取込角: $0.01 \sim 0.5^\circ$) させ、X 線利用効率を稼いでいる。大変形および格子面の曲率制御を行えば、広範な角度領域からの点集光 (大取込角: 5° 以上・水平垂直方向) が可能となり、X 線強度・集光度を著しく向上 (ラボレベルでの X 線装置の強度を従来の 600 倍以上と飛躍的に向上: 放射光に匹敵) させることができるが、従来の方法では不可能であった。また、X 線分光分析分野においては、定量解析が可能な波長分散方式を用いた場合、従来装置では精密な駆動系と長い測定時間が必要であった。物質の迅速かつ高精度な同定評価および研究開発へのフィードバックのため、あるいは、極微小時間で物質の変化の過程を分光解析するためには、X 線 CCD のような高速測定可能な検出器に複数の回折波長をそれぞれ同時かつ個別に集光させるような分光結晶が求められている。しかしながら、それを可能とする分光結晶が存在しないのが現状である。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究において、

- (1) 高温加圧加工法により、種々の面方位を有した Si および Ge 単結晶ウエハを温度・負荷荷重・歪速度・変形量を変化させて加工し、単結晶ウエハの変形機構を解明する。
- (2) 変形機構を理解したうえで、変形に要するパラメータを最適化し、高精度な高温加圧加工を行うことで大変形 **Johansson** 型湾曲結晶 ($R=300\text{mm}$) および後述する曲率傾斜分光結晶を作製する。
- (3) さらに、作製した2種類の結晶を用いて、既存の **Johansson** 型モノクロメータを凌駕する X 線取込角 (5° 以上)、集光特性 (強度 600 倍) を有すること、および複数元素 (散乱角: $18^\circ \sim 25^\circ$) から放出される様々な波長の厳密な検出器上への集光、を実証する。

ことを目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 高温加圧加工法

本課題の中核となる高温加圧加工法は、Si や Ge といった共有結合性半導体結晶が融点近傍温度で塑性を示すことを利用した型成

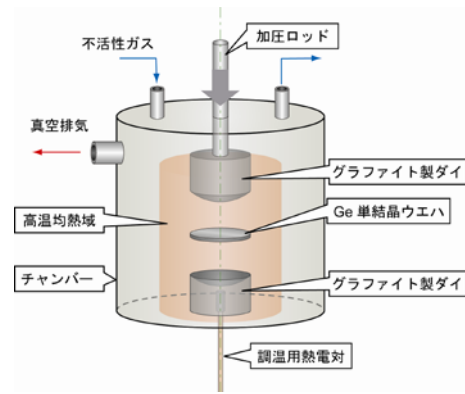


図 1. 高温加圧加工炉概念図

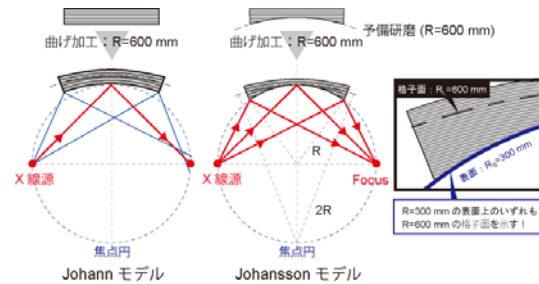


図 2. Johann および Johansson モデル

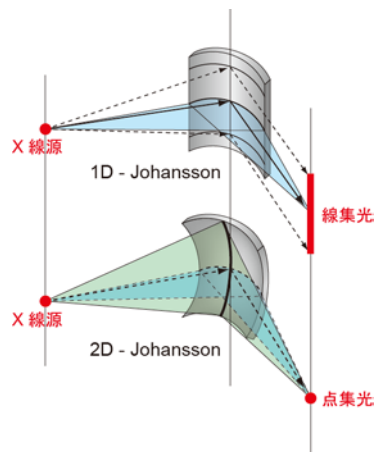


図 3. 変形次元数による集光の違い

型である。そのため、図 1 に示すように、高温均熱域を形成する炉体、Si や Ge の融点近傍温度にも充分耐えるグラファイト製ダイ、ウエハとダイの酸化を防止するための真空チャンバー構造と外部から試料近傍温度を調温するための熱電対、および加圧機構から本装置は構成されている。

(2) 大変形 **Johansson** 型点集光結晶の作製および光学特性の評価

単結晶ウエハに曲げ変形を加えただけでは図 2 の **Johann** モデルに示すような擬集光にしかならない。焦点円上に集光させるためには、図 2 に示すように結晶の表面曲率 R_s

と格子面曲率 R_L の間には $R_L/R_S=2$ の関係が必要となる (Johansson モデル)。

また、図3に示すように、一方向にだけ曲げた円筒状結晶の場合は線集光にしかならないが、本研究で目指す点集光を行うには、図2の紙面法線方向に対してもある関係を充たす曲率が必要となる (図3)。

この曲率がどれだけ必要であるかは、回折条件により規定される結晶格子面への入射角度次第であるが、本課題では入射角 45° の Ge(333)回折条件を用いた。この場合、X線源と焦点の位置関係が丁度集光円上の直径に相当することになり、 $R_L/R_S=1$ の関係、即ち結晶表面が球面形状となる。したがって、本研究で目指した加工後の結晶形状は、具体的には表面形状では球面 $R=300$ mm を有し、格子面は $R=600$ mm 方向と $R=300$ mm 方向が直交する、というものになる。通常の弾性変形を用いた手法では極めて困難な大変形である。1930年代に提唱されていながら、大曲率の Johansson 型 X線点集光素子が実現されていないのは、ひとえに、このような結晶加工を行う術が存在しなかったためである。これを実現するために、高温加圧加工前の板厚 0.75 mm の Ge(111)ウエハを $R=600$ mm で凹円筒状に研磨し、それを $R=300$ mm 凸球面に沿うような形で高温加圧加工を行った。

(2) 非走査・波長分散型 X線分光分析を可能とする曲率傾斜分光結晶

非走査で波長分散方式の分光分析を行う場合、円筒結晶を用いることができる (図6奥)。代表者らも高温加圧加工法を用いて曲率半径 50 mm の分光結晶を既に開発し、高い分光・集光特性を得ている。しかしながら本方式では、図の様に、点光源-検出器に対して平行に焦点が並び、大きな検出面積が必要であること、CCDでは検出できない、等の問題が依然として残った。本研究では Ge(110)基板を用いて、Bragg 角 $18\sim 25^\circ$ (Ni、Cu、Zn、Ge、Gaに相当) の蛍光 X線を、結晶の曲率半径が $28\sim 50$ mm で連続的に変化し、そ

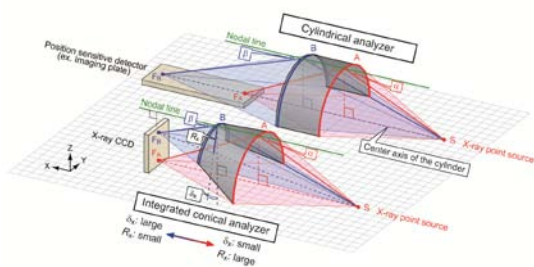


図4. 円筒状分光結晶と曲率傾斜分光結晶の光学系比較

の曲率円自体も連続的に傾いていくという曲率傾斜形状を新たに設計した。これにより、 214.4 mm 離れた点光源に面直に配置した2次元検出器上の狭い領域に、波長毎に同時に集光させることができる (図6手前)。

本結晶を高温加圧加工するためのダイは、図4および本研究で設計した集光原理を基に三次元 CADにより図面化し、オンラインで繋がった加工機により作製した。結晶として、円筒曲げ結晶の研究において最も高い変形精度を得ることができた Ge(110)ウエハ ($49 \times 53 \times 0.5$ mm³)を用いた。変形パラメータの最適化を行い、高温加圧加工を用いてのみ可能となる曲率傾斜分光結晶を作製した。

4. 研究成果

(1) 大変形Johansson型点集光結晶の作製および光学特性の実証

温度および加工速度・印加荷重を変化させ、最適条件を導いた結果、表面に局所変形等を示さない点集光素子を得ることに成功した (図5左)。得られた素子について X線による格子面曲率評価および点集光評価を行ったところ、(i) 結晶内部での格子面曲率比が設計どおりの $1:2$ となっていること、(ii) 結晶位置で $\phi 16$ mm の回折ビームが焦点位置では半値幅で 0.4 mm、すなわち面積比で $1/1000$ 以下にまで集光できること等が実証された (図5右)。

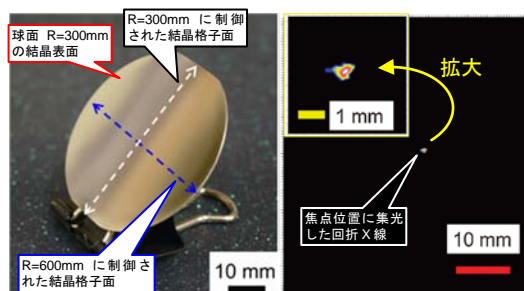


図5. 作製した $R=300$ mm 点集光 Johansson 型 Ge 結晶(左)および本結晶により得られた集光点。

本成果により、本素子を回折集光結晶として用いることで、実験室レベルの装置でも、出力を上げることなく強力な X線を得ることが可能となり、X線使用効率を飛躍的にあげることが可能となった。

(2) 非走査・波長分散型 X線分光分析を可能とする曲率傾斜分光結晶の開発

高温加圧加工法を用い、Geの融点近傍温度にて結晶性を維持したまま設計形状への変形

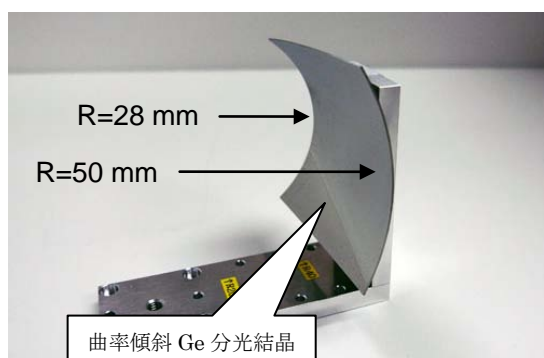


図 6. 作製した曲率傾斜 Ge 分光結晶

を行った結果、複雑形状においても設計どおりの形状へと基板を変形させることに成功した(図6)。

また、合金試料(前述の5元素含有)にX線を照射、点光源として放出される蛍光X線を、試料に対して面直に配置したX線CCDを用いて評価した結果、波長毎の分光・集光を示しており、各元素の $K\alpha_1$ ・ $K\alpha_2$ 線も明瞭に分離されていた。エネルギー分解能は9~13eVと評価され、平板結晶を用いた通常の波長分散方式と遜色ない結果を得た。さらに、ピーク毎の積分強度を平板結晶のそれと比較した結果、集光の効果によりおよそ100倍の効率を得ることを示した。これにより、当初目標であった「検出器上への波長毎の厳密な集光というコンセプトの実証」は達成された。また、本結果はCCDを用いたリアルタイムでの分光分析の可能性を示すとともに、特性X線の結像点を任意に制御可能であることを示すものである。

【今後の展望】

今後、これら高温加圧加工の基礎研究の成果に基づいて、結晶変形精度をより高めていく。それにより、大変形 Johansson 結晶のさらなる短焦点化・高効率化を目指す。本研究課題で初めて提唱した曲率傾斜分光結晶においては、実際に電子顕微鏡への搭載や、高輝度 X 線を用いた時分割分光解析の実現へと発展させていきたい。また、現在のところ5元素のみを分析対象にしているが、互いに異なる波長域を分担する複数枚の曲率傾斜結晶を同時運用することにより、被解析波長の数を大幅に増やすことで、より実用的な分光分析が可能になると期待される。本課題で精度を高めてきた単結晶ウエハの高温加圧加工は、現在、人工衛星搭載型 X 線反射鏡や、中性子線の回折集光結晶の開発等へと展開している。高温加圧加工法を用いたウエハ変形は、今後益々、多様な用途へと展開されることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① H. Hiraka, K. Fujiwara, K. Yamada, K. Morishita, K. Nakajima, "Plastically deformed Si-crystal wafers for neutron-monochromator elements", Nucl. Instr. and Meth. A, **635** (2011) 137-140.
- ② I. Mitsuishi, Y. Ezoe, U. Takagi, K. Ishizu, T. Moriyama, T. Hayashi, T. Sato, K. Morishita, K. Nakajima, N.Y. Yamasaki and K. Mitsuda, "Optical Image Analysis of the Novel Ultra-Lightweight and High-Resolution MEMS X-Ray Optics", IEEE J. Quantum Electron., **46** (2010) 1309-1312.
- ③ E. Yuichiro, I. Mitsuishi, U. Takagi, M. Koshiishi, K. Mitsuda, N.Y. Yamasaki, T. Ohashi, F. Kato, S. Sugiyama, R.E. Riveros, H. Yamaguchi, S. Fujihira, Y. Kanamori, K. Morishita, K. Nakajima and R. Maeda, "Ultra light-weight and high-resolution X-ray mirrors using DRIE and X-ray LIGA techniques for space X-ray telescopes", Microsyst. Technol., **16** (2010) 1633-1641.
- ④ H. Okuda, K. Morishita, K. Nakajima, K. Fujiwara, I. Yonenaga and S. Ochiai, "Realization of a High-Performance Point-Focusing Monochromator for X-ray Studies", APEX, **3** (2010) 046601 (3 pages).
- ⑤ K. Nakajima, K. Fujiwara and K. Morishita, "Systematic studies of Si and Ge hemispherical concave wafers prepared by plastic deformation", J. Cryst. Growth, **311** (2009) 4587-4592.

[学会発表] (計9件)

- ① Y. Ezoe, I. Mitsuishi, K. Ishizu, T. Moriyama, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, T. Ohashi, M. Horade, S. Sugiyama, R. E. Riveros, T. Boggs, H. Yamaguchi, Y. Kanamori, N. T. Gabriel, J. J. Talghader, K. Morishita, K. Nakajima, and R. Maeda, "MEMS-based X-ray optics for future astronomical missions", in Optical MEMS 2010, Hokkaidou, Japan, August 9-12 (2010).
- ② 森下浩平、中嶋一雄、藤原航三、米永一郎、奥田浩司、"高温加圧加工法による結晶成型"、結晶成長の科学と技術第161委員会第63回研究会、JST イノベーションプラザ京都、2010年5月
- ③ 林好一、森下浩平、藤原航三、中嶋一雄、

“円筒及び曲率傾斜 Ge 分光結晶を用いた高効率波長分散型 X 線分析システムの試作”、結晶成長の科学と技術第 161 委員会第 63 回研究会、JST イノベーションプラザ京都、2010 年 5 月

- ④ 森下浩平、林好一、中嶋一雄、“Ge 単結晶ウエハの高温塑性変形による波長分散型多元素同時分光結晶の開発”、第 146 回日本金属学会、2010 年 3 月（筑波大学）
- ⑤ 森下浩平、林好一、中嶋一雄、“高温加圧加工法を用いた波長分散型・多元素同時分光結晶の開発”、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、19a-W-09、2010 年 3 月（東海大学）
- ⑥ 奥田浩司、中嶋一雄、森下浩平、藤原航三、米永一郎、落合庄治郎、“高温加圧加工法により作成した Ge 点集光結晶の X 線集光性能評価”、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、19a-W-08、2010 年 3 月（東海大学）
- ⑦ 中嶋一雄、森下浩平、藤原航三、米永一郎、“高温加圧加工法による Si、Ge 結晶の 3 次元的形状への塑性加工”、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、19a-W-07、2010 年 3 月（東海大学）
- ⑧ 三石郁之、江副祐一郎、高木うた子、石津健佑、森山鉄平、三田信、Raul Riveros、Taylor Boggs、山口ひとみ、加藤史樹、洞出光洋、杉山進、森下浩平、中嶋一雄、藤平慎也、金森義明、前田龍太郎、山崎典子、満田和久、“超軽量・高角度分解能 新 MEMS X 線光学系の開発”、第 10 回 X 線結像光学シンポジウム、2009 年 11 月（つくば国際会議場）
- ⑨ 林多佳由、佐藤拓郎、塩野目雄、石田学、江副祐一郎、大橋隆哉、満田和久、森下浩平、中嶋一雄、“シリコン熱塑性変形を利用した軽量高性能 X 線望遠鏡の開発”、第 10 回 X 線結像光学シンポジウム、2009 年 11 月（つくば国際会議場）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：分光結晶、波長分散型 X 線分析装置および元素分布測定方法

発明者：林 好一、中嶋 一雄、森下 浩平

権利者：東北大学

種類：特願

番号：特願 2009-252190

出願年月日：2009 年 11 月 2 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 浩平 (MORISHITA KOHEI)

研究者番号：00511875