

X線によるイメージング技術の進展

株式会社リガク X線研究所
表 和彦

1. はじめに

X線は高いエネルギーを持つ電磁波であり、非破壊で物質を透過する特性がある。また、物質を構成する原子間距離と同程度の波長を持ち、結晶格子の周期性による干渉効果によって特定の方向に回折が生じる。本稿ではX線の持つ上記二つの特徴を生かしたイメージング技術を紹介する。

一つは、高輝度のX線源とX線撮像技術およびcomputed tomography^{1, 2)} (CT) 画像処理技術の著しい進展による、 μm レベルの物質内部の3次元観察である。これによって、特に近年研究開発や実用化が進んでいる複合材料の内部構造や生体組織の構造を立体的に鮮明に描写することが可能になった。

もう一つは、X線の回折現象とイメージング技術を融合したX線トポグラフである。この歴史は古く、1950年代にはSiウェーハ内の転位を直接観測することに成功している³⁾。その後、Si結晶の無転位化やGaAsなどの化合物半導体結晶の高品質化においても多大な貢献をしてきた⁴⁾。近年ではSiCやGaNなどのデバイス応用が進み、その評価への要請が高まっている。これについても、X線撮像技術の進展により迅速なウェーハ品質評価や転位の3次元構造評価も可能になってきた。本稿ではこれら2つの可視化技術について、近年の進展を紹介する。

2. 高分解能 X線 CT 装置 (X線顕微鏡)

レントゲンが1895年にX線を発見し、ベルタ夫人の手の透視像を発表して以来、X線透視法は医療、非破壊検査、空港セキュリティなど多くの分野で活用されている。特に近年、複雑化した半導

体パッケージや複合材料などの観察に μm レベルの高い分解能が要求されるようになってきた。

一方、X線技術も数 μm 以下の焦点サイズを持つ微焦点X線管やサブ μm の分解能を持つX線検出器が開発され、その要求に応える製品が開発されてきている。

図1に高分解能X線CT撮影を可能にする2つの方式(a)拡大投影法、(b)光学拡大法を示す。

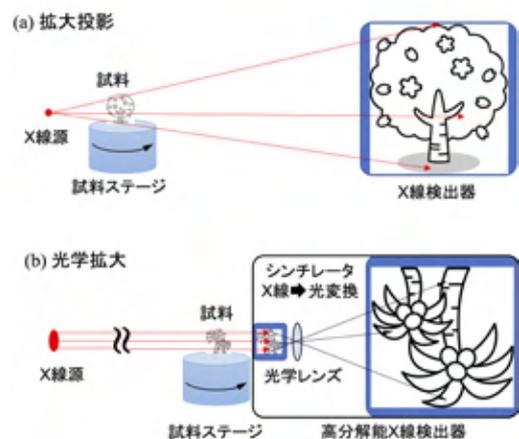


図1 X線顕微鏡の原理。(a) 拡大投影法では、微小焦点X線源を用い、試料とスクリーンの距離を離して影絵を拡大する。線源、試料と検出器間距離の幾何学的関係によって、拡大率を調整することができる。(b) 光学拡大法では、試料と検出器を近づけ、シンチレータで発光した光を光学レンズで拡大する。光学顕微鏡に近い分解能が得られる。

これらの顕微鏡の分解能 δ は、X線源の焦点サイズ s 、X線源-試料距離 L_s 、X線源-検出器距離 L_D 、検出器の分解能を Δ とすると、おおよそ

$$\delta = \sqrt{s^2 \left(\frac{L_D - L_s}{L_D} \right)^2 + \Delta^2 \left(\frac{L_s}{L_D} \right)^2}$$

で与えられる。(a)の場合、

小さな焦点サイズのX線源を用い、幾何拡大率

$$m = \frac{L_D}{L_s}$$

を大きく取ることによって、 $\Delta \sim$ 数十 μm 程度の検出器を使っても、高分解能の画像を取得することが可能となる。例えば、 $s=0.5 \mu\text{m}$ となる微

小さな X 線源が得られれば、 $m=50$ 、 $\Delta=20\ \mu\text{m}$ とした場合、 $\delta\sim 0.6\ \mu\text{m}$ の画像を得ることが可能となる。ただし、極めて微小で安定した X 線源を必要とする点が課題である。

一方 (b) の場合は、光学レンズと X 線シンチレータを組み合わせ、 $\Delta < 1\ \mu\text{m}$ となるような高分解能 X 線検出器を用いる。試料と検出器の距離を近づけ $m=1.01$ とすれば、比較的大きな焦点 (例えば、 $s=50\ \mu\text{m}$) の X 線源を採用しても、 $\Delta=0.5\ \mu\text{m}$ の検出器を用いた場合、 $\delta\sim 0.7\ \mu\text{m}$ の画像を得ることが可能となる。ここでは高分解能検出器の性能が課題であるが、我々は (b) の方式を採用し、極めて安定してサブミクロンの分解能が得られる X 線顕微鏡を開発した⁵⁾。

図 2 に銅ターゲットの X 線源を用いて測定した $0.6\ \mu\text{m}$ 分解能チャートおよび蟻の頭部の投影像を示す。

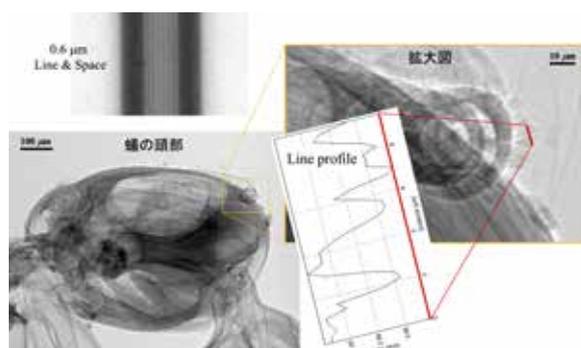


図 2 光学拡大方式による取得画像の例、 $0.6\ \mu\text{m}$ のチャートと蟻の頭部の透過像。直径 $1\ \mu\text{m}$ 程度の蟻の微細な毛も確認できる。

僅か $1\ \mu\text{m}$ 程度の非常に細い毛までも観察され、 $\delta < 1\ \mu\text{m}$ が実現されていることがわかる。この測定における検出器の画像ピクセルサイズは、 $0.27\ \mu\text{m}$ である。X 線顕微 CT 測定のためには上記分解能を保持したまま試料を 360° あるいは 180° の角度範囲で少しずつ回転させながら投影像を撮影する必要がある。

図 3 に自転車フレーム素材である炭素繊維強化樹脂の例を示す。炭素繊維が異なった方向で積層されていることがわかる。

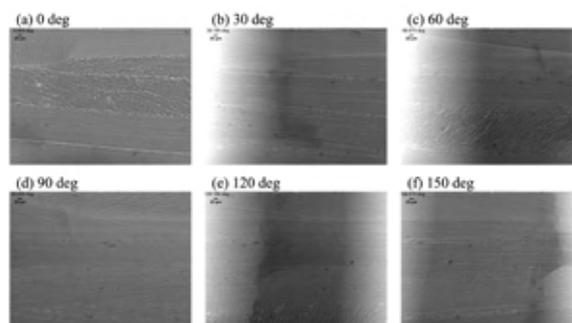


図 3 炭素繊維強化樹脂の回転角度 0° から 150° までの 30° ごとに撮影した投影像、異なった方向の炭素繊維が積層している様子がわかる。

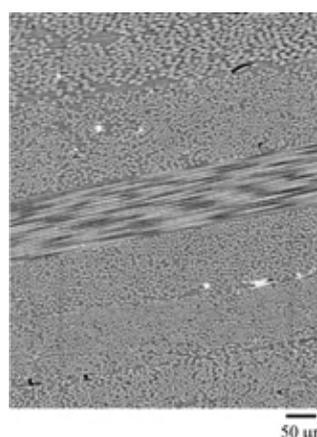


図 4 炭素繊維強化樹脂 800 枚の投影像から再構成した CT 断層像。白、灰色、黒い領域がそれぞれ炭素繊維、樹脂、およびポイドに対応する。投影像に比べ、炭素繊維の配向や微小なポイド領域が明瞭に観察される。

このような投影像を 800 枚撮影し、3 次元画像を再構成した結果の断層像を図 4 に示す。

白い部分が炭素繊維、灰色の部分が樹脂、黒い部分は空隙である。方位の異なった積層状態がわかるだけでなく、異なった径の炭素繊維によって構成されている点や不均一な充填状況、さらに樹脂が充填されていない空隙の存在などが明確に観察される。このように X 線顕微 CT により、非破壊で、内部の μm オーダーの詳細な構造を観察できることが大きな特徴である。

3. X 線顕微 CT の観察例

カーボンニュートラルな社会の実現に向けて、さまざまなエネルギー技術の研究開発が進められている。その中で注目を集めている、水素を使って電気を発生する燃料電池の高分解能 CT 画像を紹介する⁶⁾。

図 5 (a) に固体高分子型燃料電池の基本構造を

示す。燃料となる水素を負極の触媒層で水素イオンに変換、電解質膜を通して正極の触媒層へ移動し、そこで酸素と反応、 H_2O を生成する。その際に生じた電位差によって電池として機能し、負極から外部の回路を通じて電子が移動する。この反応をスムーズに、連続的に進めるには、ガス拡散層で水素や酸素がスムーズに供給され、発生した H_2O が滞らずに排出される必要がある。また、触媒 (Pt/C) 層においては、触媒が均一に分散され、効率良く反応を促進することが重要となる。

図 5 (b) に燃料電池セルを X 線顕微 CT で測定し、同じ部分の断層像を示した。実際には電解質膜は $20\mu m$ 程度と非常に薄く、また触媒層は数 μm とさらに薄い。ガス拡散層は、 μm 以下の微細な空孔を持つマイクロポラス層とカーボン繊維で編まれた疎な層によって形成されていることもわかる。

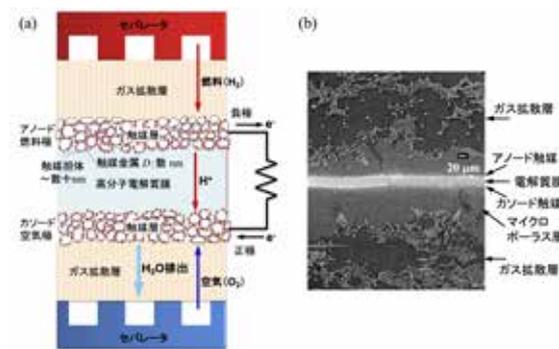


図 5 燃料電池セルの (a) 模式図および (b) CT 断層像。実際の触媒層は数 μm と極めて薄いため、電解質膜の両側に僅かに認められる。また、ガス拡散層は、疎な炭素繊維で形成されている。

同様な CT 測定によって得られた、セパレータを除いた膜電極複合体 (MEA) の 3 次元像を図 6 (a) に示す。これによって、それぞれの層の立体的な構造が可視化され、全体像の把握が容易になる。ところで、ここで示した触媒層内に白い領域が認められ、CT 像の色の濃さは、X 線の吸収係数の違いを表し、密度が高いほど白く表示されている。つまり触媒層における白く表示されている領域は、重元素の Pt 触媒と考えられる。本来触媒粒子は、できるだけ反応に寄与する表面積を増やすことが重要であり、その大きさは数 nm であり、それが均一に分散していることが望ましい。

ところが本試料の場合、図 6 (b) に見られるように $10\mu m$ を超す塊となって析出していることがわかった。このように、X 線顕微 CT による μm レベルの内部構造非破壊観察は、複雑な構造を持つ試料の評価に極めて有効であることがわかる。

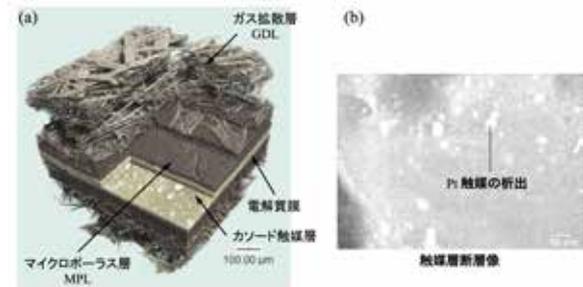


図 6 X 線 CT 再構成された MEA の (a) 3 次元構造。構成するそれぞれの層間の構造がよくわかる。(b) カソード触媒層の断層像。触媒中の Pt ナノ粒子が析出し、径 $10\mu m$ を超す塊となった領域の存在が確認される。

次に、疾病研究のためのマウスの腎臓観察例に関して紹介する。まず、正常および疾病マウスの腎臓組織から生検針で検体を取り出し、ホルマリン液で固定、その後、エタノールで脱水した組織をパラフィンブロックに固定したこの手順によって、生体内の水が密度の低いパラフィンに置き換えられることにより、生体組織のコントラストを向上させた高分解能 CT 像を得ることができる⁷⁾。

図 7 (a) に正常 (上段) および疾病 (下段) マウスの腎小体周辺の断層像を示す。スケールバーは $5\mu m$ である。疾病マウスの腎小体が縦長に変形していることがわかる。得られた 3 次元像から内部の血管で形成された糸球体を立体的に取り出したのが図 7 (b)、さらにそこから (c) 低密度および (d) 高密度領域を取り出した。それに基づいて、それぞれの体積比を計算した結果、正常マウスでは低密度 / 高密度領域の体積比が $0.296/0.042$ であったのに対し、疾病マウスではその比が $0.185/0.089$ となり、明らかに低密度領域が減少し、高密度領域が増大していることが観測された。X 線 CT 像を得ることにより各組織の立体的な構造が可視化され、体積計測のような光学顕微鏡による 2 次元観察では得られない重要な情報を得ることが可能である。

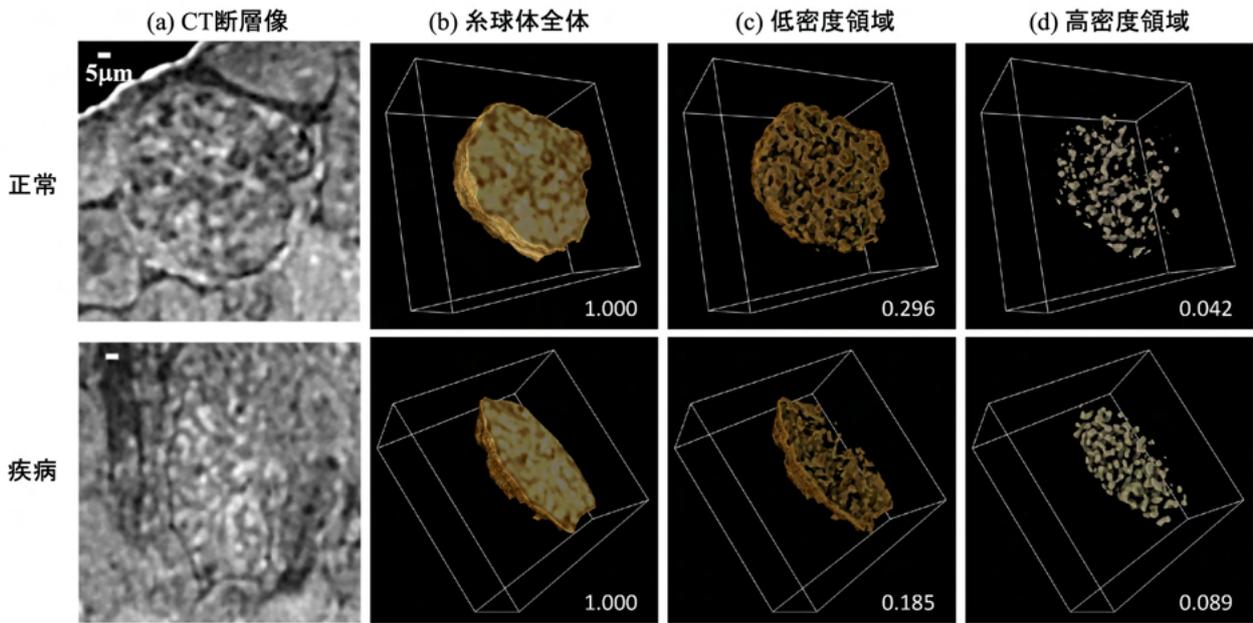


図7 パラフィン包埋した正常および疾病マウス腎臓の腎小体近傍の (a) CT 断層像と (b) 内部の糸球体3次元像。そこから (c) 低密度領域および (d) 高密度領域を抽出し、それぞれの体積比を計算した。

4. X線トポグラフ単結晶ウェーハ欠陥評価

単結晶ウェーハにブラッグ回折条件を満たすX線を入射すると、図8(a)に示すように、内部の格子欠陥のある場所において、回折強度に変化が生じる。それを写真フィルムなどの2次元検出器上に写し出すことにより、欠陥を観測することができる。その際、試料と検出器を同期させてスキャンすれば、広い範囲における結晶の回折像を1つの画像として得ることができる(Lang法)³⁾。それによって得られた4H SiCのトポグラフ像を図8(b)に示す。回折ベクトル g は2240である。SiC結晶内に存在する転位は、基底面転位(BPD)、貫通せん転位(TSD)、および貫通刃状転位(TED)であり、それぞれ図中で、濃い線状、濃い点状、および薄く短い線状の像として同定される。このように、X線トポグラフによって結晶内の転位を画像化できる理由は、以下のように説明される。結晶性が良い単結晶に対しては、X線の回折幅は極めて狭く、ほぼ 10^{-5} radのオーダーである。一方、転位近傍では、 10^{-4} radを超える格子面の傾きが起こっていると考えられる。したがって、転位から十分離れた領域では、平行性の高い成分(parallel beam)のみが回折する。しかし、転位

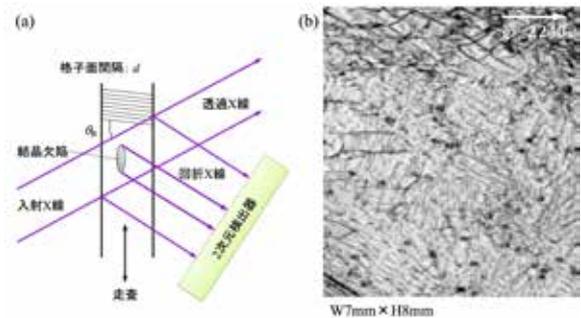


図8 (a) X線トポグラフにより、結晶欠陥が可視化される概念図。(b) Lang法により測定した4H SiC基板のトポグラフ像。トポグラフ像には、結晶内部の多数の転位が写っている。

近傍で格子面が歪んだ領域では、それより広い角度範囲のX線も回折条件を満たし、回折強度が増加する。Lang法では、発散角 10^{-4} radオーダーのX線を入射するので、転位によって歪んだ領域で回折され、X線強度の強い像として現れる。一方、入射側に結晶コリメータを入れて平行度を向上させたり、放射光を用いて入射ビームの平行度を 10^{-5} rad程度まで向上させたトポグラフでは転位像は、単純に強度が増大するのではなく、濃淡の混ざった複雑なパターンとなる。このパターンを上手く利用することにより、転位のバーガスベクトルを決めることも可能である⁸⁾。

例えばSiCにおいては、ドーパントの種類や濃度を制御するため、表面のエピタキシャル膜上にデバイスを形成する。そこでの欠陥を評価する

上では、反射法によるトポグラフが有効である。図9は、(0001)面が4°オフセットしてカットされた4H SiC上に10 μ mのエピタキシャル膜を形成した試料の反射トポグラフの例である。図9(a)で見られる縦方向の黒い線は基板とエピタキシャル膜界面にできたミスフィット転位である。また、図9(b)に見られる黒い面上の領域は、エピタキシャル膜内の(0001)面に沿って発生した積層欠陥であると見なされる。その原因と考えられるのは、基板内に存在していた基底面転位(線状の像)である。特に、積層欠陥はデバイス特定に大きな影響を与えるため、その評価は重要である。

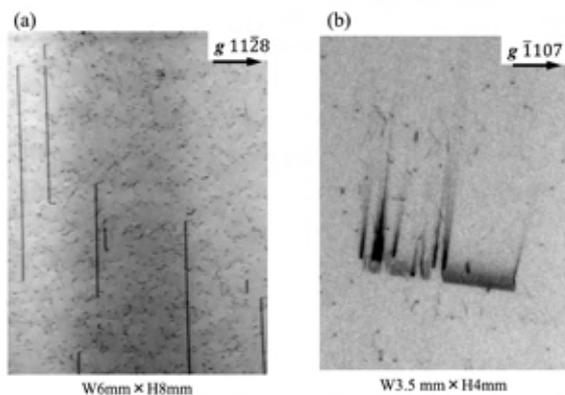


図9 4H SiCのSi面に厚さ10 μ mのエピタキシャル膜を成膜した試料の反射トポグラフ像。(a) 1128反射および(b) $\bar{1}107$ 反射像。前者には、エピタキシャル膜界面における格子定数の差によるミスフィット転位(縦長の黒い線)が、後者には、エピタキシャル膜内部に積層欠陥(黒い面上の領域)が観測されている。

5. セクショントポグラフによる転位の3次元像⁹⁾

ここまで紹介してきたのは、透過トポグラフによる結晶基板内全体あるいは反射法による表面の欠陥観測であった。さらに、結晶内部での欠陥の位置を決めるためには、セクショントポグラフといわれる方法を使う。その概略を図10(a)に示す。幅10 μ m程度に細く絞ったX線ビームを入射し、回折X線像を測定すると、そのパターン位置から欠陥の深さを知ることができる。図10(b)には、SiC単結晶を5 μ mずつシフトしながら連続的に撮影した像を示す。左が結晶の検出器(表側)、右がX線(裏側)に相当しており、個々の転位が黒い点として検出されている。それぞれの点をよく見ると、画像毎に少しずつ移動している様

子が見える。このように、セクショントポグラフを用いれば転位の深さ方向の位置が特定でき、結晶中の伝播を3次元的に把握することが可能になる¹⁰⁾。

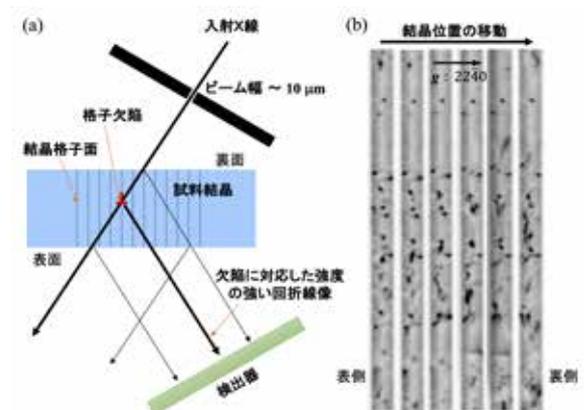


図10 (a) セクショントポグラフによって、結晶内部における欠陥の位置が特定される原理、および(b) 短い間隔で撮影することによって、内部の転位位置が変わっていく様子が観察される。

図11は同じくSiC結晶内における転位の伝播を2240反射で測定し、3次元表示したものである。結晶の裏面から表面まで真っ直ぐ伸びているのがTED、内部で丸くカーブしているものがBPD、そして表面でのみ塊として見えているのがTSDである。TSDが表面でのみ見えているのは、内部では反射の回折ベクトル g と転位のバーガースベクトル $b=(000c)$ が(4H SiCの c 軸長=10.05 \AA)直交し、コントラストが消失しているためである¹¹⁾。ただし、表面においては歪みが解放され、回折ベクトルと平行な $[11\bar{2}0]$ 方向にも歪みが生じていることが強いコントラストが観測される原因と考えられる。

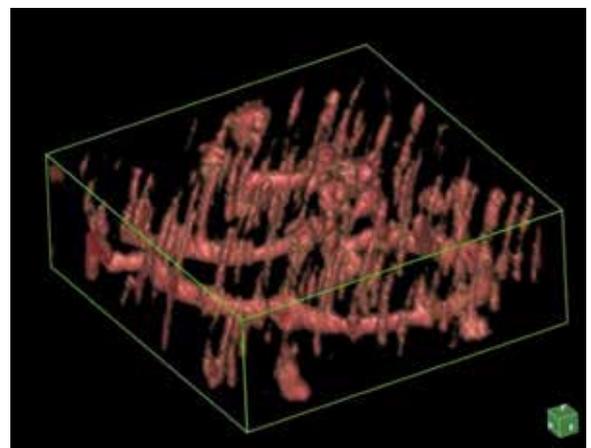


図11 セクショントポグラフを10 μ m間隔で撮影し、得られた画像を処理した4H SiCウェーハにおける転位の3次元像。

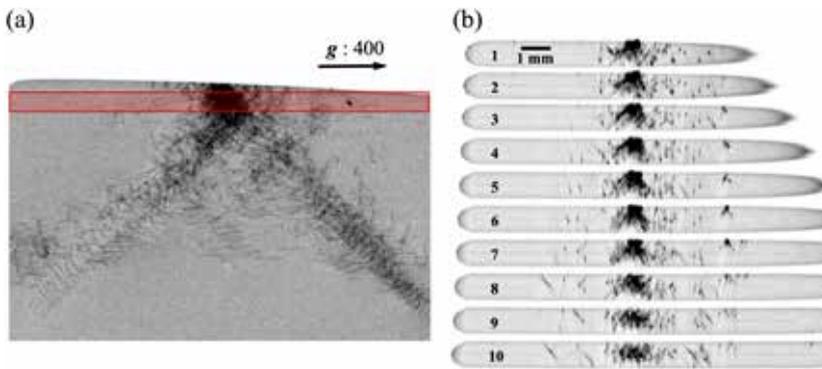


図 12 (a) 熱処理によって転位が発生した Si 基板の透過トポグラフ像、および (b) 50 μm 間隔で測定したセクショントポグラフ像。後者によって、結晶表面起源の転位が、結晶内部を伝播する様子が観察される。

次に、シリコンウェーハに加熱プロセスを加えた場合に発生した欠陥を透過の Lang 法で測定した例を図 12 (a) に示す¹²⁾。ウェーハの端近くで大量の転位（真黒くなっている部分）が発生し、そこから、 $[100]$ および $[\bar{1}10]$ 方向に多数の転位列が延びている。ただし、この像からはウェーハ内部で転位がどのように伝播しているかの詳細は分からない。そこで、図で赤くハッチした部分を、50 μm ごとにセクショントポグラフで測定した結果を図 12 (b) に示す。結晶端部では、表面に大量の転位が発生し、黒い塊となっているが、そこから離れるにつれ、発生した転位は結晶の中央部に集まって伝播している。また、2つの $\langle 100 \rangle$ 方向に延びる転位の列は、それぞれは繋がっておらず、独立に結晶の表面から裏面へ貫通している。したがって、これらの転位は、 $\langle 100 \rangle$ 方向に延びる応力場により誘起されたものと理解できる。以上述べてきたように、セクショントポグラフおよびそれを短い（例えば 5 μm ）間隔で測定することにより、転位の伝播を 3 次元的に可視化することが可能となり、結晶成長条件による転位伝播状況への影響なども評価することが可能になってきた。

6. まとめ

本稿では、近年の X 線源、光学素子および X 線検出器の進歩により可能になった、2 種類の X 線イメージング技術に関し、その進展を概説した。

1 つは、レントゲンの発見に始まる透視技術で、医療やセキュリティ検査では欠かせないものとなっている。近年では、特に検出器技術の進展でサブミクロンの分解能を持つ CT 装置が入手可能となり、今後、先端材料・デバイス開発にさら

に活用の幅が広がると考えられる。また、高コントラストの高分解能 X 線 CT 装置も開発され、生体組織の観察や生検への応用も広がっていくものと期待される。一方、X 線回折顕微鏡 = X 線トポグラフについても、高分解能化や転位の 3 次元立体像の取得が可能となってきており、近年注目されている新しい結晶材料 (SiC, GaN, Ga₂O₃ など) の評価にも広く活用されていくものと考えられる。

●参考文献

- 1) G. H. Hounsfield, British J. of Radiography, **46**, 1016 (1973).
- 2) 平尾芳樹, 国立科学博物館技術の系統化調査報告, **12** (医療用 CT 技術の系統化調査報告), March (2008). (<https://sts.kahaku.go.jp/diversity/document/system/pdf/045.pdf>)
- 3) Lang, A.R. Lang, Acta. Cryst., **12**, 249 (1959).
- 4) 岸野正剛, 日本結晶成長学会誌, **18**, 285 (1975).
- 5) 武田佳彦, リガクジャーナル, **44**(1), 16 (2013).
- 6) 表和彦, 岩田知之, 武田佳彦, リガクジャーナル, **48**(1), 12 (2017).
- 7) Naoki Kunishima, et.al., Scientific Reports, **12**, 9436 (2022).
- 8) N. A. Mahadik, et.al., APL Materials, **7**, 022513 (2019).
- 9) 梶原堅太郎, 飯田敏, 向出太平, 川戸精爾, 日本結晶学会誌, **54**, 12 (2012).
- 10) 稲葉克彦, リガクジャーナル, **51**(1), 6 (2020).
- 11) A. Authier, "Dynamical Theory of X-Ray Diffraction", Oxford, 2001, ISBN 0 19 855960 7, Chap. 17, p. 544.
- 12) 表和彦, 表面と真空, **64**, 236 (2021).