X線トポグラフィの三次元化と応用

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 梶原堅太郎

富山大学理学部・物理 飯田 敏

キヤノン(株) 分析技術研究部 向出大平

九州シンクロトン光研究センター 川戸清爾

Kentaro KAJIWARA, Satoshi IIDA, Taihei MUKAIDE and Seiji KAWADO: Three-Dimensional X-ray Topography and Its Applications

The lattice defects in bulky crystals have three-dimensional distribution. The evaluation technique should provide three-dimensional information of these defects. X-ray topography is the only way to nondestructively characterize the defects in the single crystals with high sensitivity to strain. However, a laboratory X-ray source is too weak to get three-dimensional information by X-ray topography. Synchrotron light source showed the possibility of three-dimensional X-ray topography with its performance. In this report, we describe the techniques of three-dimensional X-ray topography and its applications at SPring-8.

1. はじめに

X線トポグラフィは、X線回折を用いた画像による材料の評価技術であり、結晶内部の格子欠陥の分布を非破壊で観察できる。単結晶材料中の格子欠陥周辺とそれ以外の完全性の高い結晶の部分とで回折強度が変化するために、画像にコントラストが生じ、格子欠陥を可視化することができる。これら格子欠陥は、X線を使ったほかの画像化技術、例えばX線吸収を利用したX線ラジオグラフィ、では観察できない。また、電子線と比較して、X線トポグラフィは、厚い結晶中の格子欠陥を高感度で検出できることが特徴である。X線管を光源としたX線トポグラフィ像は、試料の内部構造の二次元投影像であるかもしくは、試料を薄片化して得られる断続的な疑似三次元像であった。近年、放射光の利用により厚い試料を非破壊でかつ短時間で測定できるようになり、X線トポグラフィの非破壊三次元観察技術が発展してきた。転位の三次元的な形状の観察は、その発生源や伝播メカニズムを推測するうえで非常に有益な情報であることは言うまでもない。また、バルク試料中の転位のバーガースペクトルを決定する際にも非破壊の三次元観察技術であることは重要である。同一の転位線を異なる回折指数で観察するためには、非破壊観察であることは不可欠であり、さらに三次元的な転位形状を把握していなければ、異なる回折指数(方位)のX線トポグラフィ像において、どの転位線がどの転位線に対応するか判断することができない。

本稿では、X線トポグラフィによる三次元評価技術の概

要とその観察例を紹介する。

2. X線トポグラフィの原理

まず、以後の理解を容易にするためにX線トポグラフィの原理について簡単に説明する。

前述のとおり、X線トポグラフィはX線回折を利用した画像化技術である。X線を試料単結晶に照射し、回折条件(ブラッグの式： $2d\sin\theta = \lambda$ 、ここで d は格子面の間隔、 θ は格子面とX線がなす角度、 λ はX線の波長である)を満たすように試料の方位を調整すると、回折スポットが観察される。入射X線の平行度が高い場合に、この回折スポットを二次元検出器で拡大して観察すると、試料の内部構造(格子欠陥など)の実空間分布に対応した回折強度の強弱がスポット内部に観察される。これがX線トポグラフィ像である。回折強度の強弱(X線トポグラフィ像のコントラスト)には、結晶構造因子によるもの(Structure factor contrast)、結晶方位によるもの(Orientation contrast)や消衰効果によるもの(Extinction contrast)などがある。

結晶構造因子によるコントラストとは、異なる材料や同一の材料の異なる相が異なる結晶構造因子をもつために起こる回折X線の強度分布である。

結晶方位によるコントラストは、回折を起こす格子面の傾きの分布によるものである。入射X線が単色X線の場合、回折条件を満たす方位を有する格子面のみから回折が起こり、そこが画像化される。それ以外の部分は画像化されない。すなわち、単色X線を用いた場合の結晶方位コントラストは、画像の有無で表示される。これに対し入射X

線が白色X線(広い波長帯を有するX線)の場合, 試料内に格子面の方位分布があっても, すべての領域で回折が起こる。これは, ブラッグの式において回折角度 θ が分布をもっている, 入射白色X線中に回折条件を満たす波長 λ が含まれており, 自動的に回折条件が満たされるためである。したがって異なる方位の回折面からのX線トポグラフィ像は, 異なる波長で形成され, またその出現位置も異なる。

消衰コントラストは, 転位の観察において最も一般的なコントラストの要因である。転位周辺部のひずみ場で起こる運動学的回折による画像が, 転位周辺部以外の完全結晶部で起こる動力学的回折による画像に上乗せして観察される。したがって, 転位周辺部はその他の部分よりも強い強度で示される。消衰コントラストが生じるためには完全結晶部の厚さが消衰距離より厚くなければならない。薄い場合は転位周辺部とそれ以外の部分で強度差がほとんど生じない。

3. X線トポグラフィの三次元観察の歴史

三次元画像の構築には至っていなかったが, 放射光の利用以前からX線トポグラフィによる格子欠陥の三次元観察の取り組みが行われていた。

歴史的に最も古い手法はステレオトポグラフィである。^{1),2)} 両眼視差を利用し, 画像を立体として認識させる手法であり, 回折面(hkl)と $(-h-k-l)$ のX線トポグラフィ像のペア, もしくは回折ベクトルの周りに ± 8 度回転させて得られたX線トポグラフィ像のペアを用いて立体視を行う。

次に開発された手法がステップスキャンニングセクショントポグラフィである。^{3),4)} 原理は後ほど示すが, セクショントポグラフィは試料の断面のX線トポグラフィ像を得ることが可能である。試料を走査することで, 異なる位置の断面像(セクショントポグラフィ像)を測定することができる。

実験室系のX線源を用いたこれらの手法は試料の三次元再構成までには至っていなかった。三次元再構成には多数の画像が必要であり, 実験室系のX線源は強度が低く現実的な時間で多数の画像を得ることができなかったためである。高輝度の放射光X線の利用によって効率的に多数の画像を測定することができるようになり, 短い時間で三次元画像を再構成することが可能になった。さらに, 大型放射光施設のSPring-8では高エネルギーのX線を利用することが可能であり, 厚い結晶を観察することができるため, より一層, 三次元観察の実用性が増した。また, 三次元化は, デジタルカメラをベースとした高分解能のX線カメラの開発やコンピュータの画像処理能力の向上によるところも大きい。X線カメラは, これまで使用されてきたX線フィルムに比べ, 検出X線強度の直線性が高く, 効率的に画像を取得することが可能であり, 画像処理能力の向上したコンピュータは実用的な時間で得られた多数

の画像を処理することが可能である。

前述のステレオトポグラフィにおいてHarutaらは回折ベクトルの周りに試料を回転させてフィルムに撮影した2枚のX線トポグラフィ像のみ使用したが, Ludwigらは放射光を用いることにより数100枚の二次元X線トポグラフィ像をX線カメラで撮影し, 三次元像を再構成することに成功した。彼らはその技術をトポトモグラフィと称した。⁵⁾

一方, われわれの研究グループは, 放射光を用いてステップスキャンニングセクショントポグラフィを行い, セクショントポグラフィ像による三次元画像再構成に成功した。^{6),7)}

4. 三次元化手法

次にトポトモグラフィとステップスキャンニングセクショントポグラフィの原理について説明する。

4.1 トポトモグラフィ

手法概要

図1に測定原理図を示す。CT(Computed Tomography)と同様に試料を回転させながら測定した二次元投影像から三次元像を再構成する手法である。試料を回転させても試料が回折条件を満たすように, 回折ベクトル g を回転軸として試料を回転する。

測定方法

試料は透過配置で自動ステージに設置される。自動ステージの構成は下から, 回転軸の傾き調整を行う傾斜ステージ(R_{X1} と R_{Y1}), 回転ステージ(R_Z), および試料の回折ベクトルを回転軸と平行に調整するための傾斜ステージ(R_{X2} と R_{Y2})である。

一連の二次元投影像の測定前に以下の調整を行う。まず, R_{Y1} を用いて回転軸をX線カメラの画素の縦の並びに平行にする。次に, R_{X1} を用いて回転軸と入射X線のなす角度を $\pi/2 - \theta$ にする。最後に, R_{X2} と R_{Y2} を用いて回折ベクトルと回転軸を平行にする。回折ベクトルと回転軸と

図1 トポトモグラフィの原理図。(Schematic of topotomography.) g は回折ベクトル, θ は回折角度を示す。

は, 理想的には $1/N_p$ rad (N_p は回転軸と垂直方向の画素数) 以下の精度で一致させる必要がある。

調整後, 試料を回転させながら二次元投影像を測定する。角度ステップは, 理想的には $2/N_p$ 以下である。回転の角度範囲は, 理想的には 0 度から 360 度である。図 1 を見てわかるように測定される二次元 X 線トポグラフ像は仮想光源の方位からの投影像であり, このような回転軸と光軸とが垂直でない配置では 0 度の画像と 180 度の画像が鏡像にならないためである。

回折ベクトルと回転軸を $1/N_p$ 以下の精度で一致させても, 回折面の方位分布などにより, 結晶方位コントラストが生じることがある。転位の観察において, 方位コントラストは不要であるため, 生じないように工夫する必要がある。

図 2 試料写真。(Photographs of specimen.) 全体像 (左図). ネック部拡大像 (右図). 全体像中の枠は拡大像の位置を示している。拡大像中の枠は図 3 の X 線トポグラフ像の観察位置を示している。

ある。入射 X 線が単色 X 線の場合は, R_{X1} を用いて回折角度を揺動しながら二次元 X 線トポグラフ像を撮影する。入射 X 線が白色 X 線の場合は, 揺動の必要はないが, 試料回転の各角度において二次元 X 線トポグラフ像の位置が変化しないように, 精度よく回折ベクトルと回転軸とを一致させる必要がある。

測定結果

試料写真と測定画像の例を図 2 と図 3 に示す。試料は Czochralski 法によって育成されたシリコン (Cz-Si) 単結晶である。図 3 の 10 枚の画像が試料ネック部の X 線トポグラフ像である。黒い線状のコントラストが転位線を示している。試料を回転させながら測定した一連の二次元 X 線トポグラフ像の中から, 例として 15 度ごとに抽出している。この図から, 試料の回転によって, 個々の転位線の位置が変化していく様子がわかる。これらの一連の投影像から三次元像を再構成する。

再構成方法

回転軸と光軸とが垂直でない配置のため, 各断面の再構成のアルゴリズムは通常の CT とは異なる。この配置は, コーンビームによる CT の特殊な状態として取り扱われ, コーンビームによる CT のアルゴリズムを改良したものをを用いることで再構成を行うことが可能である。再構成された断面像の画素値は, 局所的な反射能の分布を示す。再構成された断面像を画像処理で積み重ねることで三次元像が作成される。

4.2 ステップスキャンニングセクショントポグラフィ手法概要

図 4 にセクショントポグラフィの原理図を示す。シート状の入射 X 線を用いることで, 試料の断面像を直接測定

図 3 トポトモグラフィ手法による測定画像。(Typical topographic images taken by topo-tomographic technique.) 入射 X 線は白色 X 線を用いており, X 線トポグラフ像の回折面は (004) 面, 回折 X 線のエネルギーは 60 keV である。図 2 の試料拡大写真中に黒い実線で示した部分の X 線トポグラフ像である。45 度と 135 度の画像中に白い破線で示した転位線は同一の転位線である。

することができる手法である。図4に示すように縦方向のビームサイズを制限すると(紙面奥行き方向のビームサイズは広く、入射X線の形状はシート状である)、測定画像はX線が試料を横切る部分の断面像となる。

測定方法

試料は透過配置で自動ステージに設置される。自動ステージの構成は下から、試料の方位調整用の回転ステージと傾斜ステージ、および断面の観察場所を変えるためのXYZ並進ステージである。

傾斜ステージ R_x を用いて試料の傾きをおおよそ回折角度に合わせた後に、傾斜ステージ R_x 、 R_y および R_z を用いて、回折が起こるように試料方位を微調整する。試料へ入射するX線が、スリットを用いて数十ミクロン以下に制限されるとセクショントポグラフ像は観察される。各部位のセクショントポグラフ像を得るために並進ステージを用いて試料を走査しながら画像を測定する。

観察される画像上の長さ $b + \Delta b$ と試料の厚さ方向の分解能 δ は式(1)および(2)で表される。³⁾ 入射X線の縦方向のビームサイズ a を小さくすることは、縦方向の分解能向

上だけでなく、試料の厚さ方向の分解能向上にもつながることがこれらの式からわかる。試料の厚さ t_0 は、セクショントポグラフ像では $b + \Delta b$ に縮小表示されることが、図4および式(1)からわかる。この画像の縦横の倍率相違は、通常、画像処理で補正される。

$$b + \Delta b = [t_0 \sin 2\theta + a \cos(\theta + \alpha)] \frac{1}{\cos(\theta - \alpha)} \quad (1)$$

$$\delta = a \frac{\cos(\theta + \alpha)}{\sin 2\theta} \quad (2)$$

測定結果

図5に測定したセクショントポグラフ像の例を示す。試料は図2で示したCz-Si単結晶である。図5の右側の図中に点線で示した位置で測定したセクショントポグラフ像を例として示した。黒い点状のコントラストが転位線の断面を示しており、測定画像が断面像になっていることがわかる。図の横幅に比べて縦幅(入射X線進行方向を示す)が短いことも確認できる。

再構成方法

トポトモグラフィが断面像を二次元投影像から再構

図4 ステップスキャンニングセクショントポグラフィの原理図。(Schematic of step scanning section topography.) 右図は、左図の点線内を示している。 a は入射X線の幅、 t_0 は試料厚さ、 θ は回折角度、 α は回折面の傾き、 $b + \Delta b$ はセクショントポグラフ像の幅および δ は厚さ方向の空間分解能である。

図5 ステップスキャンニングセクショントポグラフィの測定画像。(Typical topographic images taken by step scanning section topography and two dimensional projection topography.) 右図の各位置におけるセクショントポグラフ像。入射X線は白色X線を用いており、X線トポグラフ像の回折面は(004)面、回折X線のエネルギーは30 keVである。

成していることに対し, セクショントポグラフィは断面像がそのまま観察されるため, 再構成のプロセスが必要ない. 測定したセクショントポグラフィ像を画像処理で積み重ねることで三次元像が作製される.

5. 手法の比較

検出器で測定される画像は, トポトモグラフィでは二次元の投影像であることに対し, ステップスキャンングセクショントポグラフィでは二次元の断面像であり, まったく異なっている. しかし, それら二次元像中の格子欠陥の像は, 格子欠陥周辺のひずみ場から起こった運動学的回折像(ダイレクト像と呼ばれる)であるという点においては, 両手法とも同じである. ダイレクト像を観察するためには, 試料厚さが消衰距離よりも厚く, かつX線の光路が線吸収係数の逆数より短いという条件を満たせばよい.

測定可能な試料形状は両手法で異なる. トポトモグラフィで測定可能な試料形状は, 試料を回転走査して測定するため, 試料を回転させても常に, 上記ダイレクト像を観察する条件を満たし, さらに試料を回転させても常に試料が検出器の視野に収まる形状である. 試料回転中に回折に寄与する実効的な試料の厚さが, 厚すぎても, 薄すぎてもいけない. 一方, ステップスキャンングセクショントポグラフィは, 試料を並進走査して測定するため, 並進走査中に試料の厚さが大きく変化しないことが必要となる. また, 試料が検出器の視野内に収まる必要がないため, トポトモグラフィでは観察が難しい大きな試料を観察することができる.

6. 観察例

6.1 Cz-Si 単結晶中の転位線の観察

Cz-Si 単結晶のDash-neckingによる転位伝播の抑制メカニズムを解明するために, ネック部における転位の三次元分布を測定した. 実験はSPring-8のBL28B2で行った.

図3に示すように, トポトモグラフィ手法を用いて, ハーフループ形状の転位線があることがわかった. すべての転位が必ずしも結晶表面に達して固定されているのではなく, ハーフループ形状で結晶内に停止しているも

のもあった. ハーフループ形状の転位線は観察する方位によっては直線状に見えた(図3の45度と135度の画像参照). これは, すべり面上に存在しているハーフループ形状の転位線を横から観察したためであり, 直線状に見える方位と直線の傾きを調べることですべり面の指数を同定することができた.

図6は画像処理で作製した任意の $\{111\}$ すべり面における転位の分布図である. この図において転位線は結晶の表面や複数個のループが集まっているところで終端しており, この観察結果は結晶成長時の新たな転位の発生源を明らかにするための重要な情報である.

図7は画像処理で作製した転位の投影像である. 右端の図は, 図2の試料写真の上方から試料を透過して観察した像であり, 通常の二次元のX線トポグラフィでは, X線の光路が長すぎるために決して観察できない方位からの投影像である. ハーフループ形状の転位線は試料表面近傍で停止していたことがわかる.

最後に, 図8aにステップスキャンングセクショントポグラフィで撮影したネック部の三次元X線トポグラフィ像を示す. 円筒状の形状は試料の外形であり, 線状の明るいコントラストは転位線である.

6.2 人工蛍石中の亜粒界とすべり面の観察

図8bは, SPring-8のBL28B2で測定したBridgman-Stockbarger法で単結晶成長させた人工蛍石中の結晶亜粒界の三次元分布を示した図である. 図は $\{111\}$ 面の回折像

図6 再構成されたすべり面上の転位像. (Reconstructed image of dislocations on glide plane.)

図7 再構成された転位の投影像. (Reconstructed projection images of dislocations.) 図の下の角度は三次元画像を回転させた角度を示す.

図8 三次元トポグラフ画像。(Three-dimensional topographic images.) (a) Cz-Si ネック部の転位線 (直径約 3 mm), (b) 蛍石の亜粒界 (直径約 60 mm).⁶⁾

を用いて作製した。円筒状の形状は試料外形であり、画像処理で内部の直方体部分を表示している。明るいコントラストが亜粒界である。X線カメラの視野より試料の直径が大きいため、ステップスキャンニングセクショントポグラフィ手法で観察を行った。図8aに示したような転位線だけでなく、亜粒界の分布も観察することができた。亜粒界そのものではなく、亜粒界近傍に存在するひずみを検出していると考えられる。人工蛍石は通常の光学ガラスに比べ特異な光学的性質(異常部分分散)をもっているために高性能のカメラ用色消しレンズなどに使用されている。格子ひずみが光学特性(屈折率や複屈折)の不均一の原因の1つと考えられていた。干渉計を用いて測定される光学特性の分布の二次元投影像と、三次元トポグラフィで測定した格子ひずみ分布の二次元投影像の相関を見出すことができた。特にすべり面(001)面上に存在する格子ひずみが光学特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。

7. まとめ

X線トポグラフィを用いた格子欠陥の三次元観察技術として、トポトモグラフィ技術とステップスキャンニングセクショントポグラフィ技術を紹介した。これらの三次元化技術は、放射光の利用、デジタルX線カメラの開発およびコンピュータの画像処理能力の向上により進展した。大型放射光施設 SPring-8 の BL28B2 ではこれら三次元トポグラフィを実施する装置を整備しており、観察例を示した。BL28B2 の特徴である白色X線を使用し、三次元トポグラフィを容易に実施することが可能である。本稿では、転位などの格子欠陥の空間分布を三次元観察する方法について限定したが、それに加えて、例えば転位のバーガースベクトルといった欠陥構造の同定を必要とする場合がある。そのときには、白色X線トポグラフィとの組み合わせが有効である。⁸⁾

文 献

- 1) A. R. Lang: *Acta Cryst.* **12**, 249 (1959).

- 2) K. Haruta: *J. Appl. Phys.* **36**, 1789 (1965).
- 3) A. L. Andersen and L. Gerward: *Phys. Status Solidi a* **23**, 537 (1974).
- 4) S. Kawado and J. Aoyama: *Appl. Phys. Lett.* **34**, 428 (1979).
- 5) W. Ludwig, P. Cloetens, J. Härtwig, J. Baruchel, B. Hamelin and P. Bastie: *J. Appl. Cryst.* **34**, 602 (2001).
- 6) T. Mukaide, K. Kajiware, T. Noma and K. Takada: *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 484 (2006).
- 7) K. Kajiware, S. Kawado, S. Iida, Y. Suzuki and Y. Chikaura: *physica status solidi (a)* **204**, 2682 (2007).
- 8) S. Kawado, T. Taishi, S. Iida, Y. Suzuki, Y. Chikaura and K. Kajiware: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, A17 (2005).

プロフィール

梶原 堅太郎 Kentaro KAJIWARA
高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: kajiware@spring8.or.jp
専門分野: X線イメージング
現在の研究テーマ: 結晶粒内の応力分布測定技術の開発

飯田 敏 Satoshi IIDA
富山大学 理学部
School of Science, University of Toyama
〒930-8555 富山市五福 3190
3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan
e-mail: sxiiida@sci.u-toyama.ac.jp
最終学歴: 大阪大学大学院理学研究科, 博士課程
専門分野: 構造物性とX線回折
現在の研究テーマ: X線回折トポグラフィを用いた半導体結晶中の格子欠陥観察, 誘電体結晶中の分域観察
趣味: 野鳥観察

向出 大平 Taihei MUKAIDE
キヤノン(株)分析技術研究部
Nanomaterials Analysis Div, Canon Inc.
〒146-8501 東京都大田区下丸子 3-30-2
3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo 146-8501, Japan
e-mail: mukaide.taiehi@canon.co.jp
専門分野: X線イメージング
現在の研究テーマ: X線を用いた分析技術の開発

川戸 清爾 Seiji KAWADO
九州シンクロトロン光研究センター (特任顧問)
Kyushu Synchrotron Light Research Center (Special consultant)
〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7
8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga 841-0005, Japan
TEL. 0942-83-5017, FAX. 0942-83-5196
e-mail: skawado@sa2.so-net.ne.jp
最終学歴: 横浜市立大学文理学部理科 (1963 年), 工学博士 (東京大学)
専門分野: 半導体結晶欠陥, X線トポグラフィ