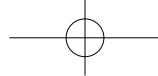


はしがき

本報告書は、文部科学省科学研究費補助金の交付を受け、(独)物質・材料研究機構において実施された「多結晶不均一系のX線回折動画イメージングに関する研究」(基盤研究(C),平成17年度~18年度)の成果をまとめたものである。

伝統的なX線回折法を、試料の平均的な回折図形にとどめず、不均一な系をありのままに扱える顕微鏡技術として発展させ、更に時間軸を持つ動画として用いることができるようになれば、単に結晶構造を解明し、あるいは確認・同定するような静的なレベルの解析ではなく、「ものをつくる」過程、あるいは「機能が発現する」過程をそのまま見ることができるスーパーツールとしての応用を視野に入れることさえ可能になると考えられる。X線回折法により不均一な多結晶試料の構造情報の画像化を行う場合、試料上の各点について回折図形を得るため、微小なビームによるXY走査と回折ピークを得るための 2θ 走査(または $\theta/2\theta$ 走査)が通常必要になる。1次元または2次元検出器を使うことにより、後者の走査は省略可能であるが、それでも測定時間は膨大なものとならざるを得ない。本研究では、そのいずれの走査も廃止し試料も検出器も完全に固定した状態でイメージングを行うことができる新技術(投影型、(独)物質・材料研究機構において1998~2004年に考案・開発された)を活用し、きわめて迅速なイメージング、特に試料の環境パラメータの変化に対応した動画イメージングを実現することを目的とした。

上述のX線イメージング技術自体は、実験室系もしくはモバイル用の小型X線源をも含む多様なX線源と組み合わせて使用することができるが、これまで静止画しか知られていなかった分野で初めて動画撮像を試みるといった新規な研究には、シンクロトロン放射光、それもかなり高強度の光源を採用するべきである。高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所において、放射光共同利用実験を申請したところ、「多結晶不均一系のX線回折動画イメージング」(2005G035)として採択されたので、多極ウィグラーを備えた非常に強力な光源であるBL-16A1を活用して実験を実行に移した。このビームラインは、本課題で採用したX線イメージング技術の開発に関し、以前より、きわめて重要な役割を果たしてきている。あいにく平成17年度の前半は施設全体のシャットダウン(短直線部増強のための蓄積リング改造)があり、また平成18年度の後半にはBL16を軟X線専用ビームラインとする再編の一環のため、



BL-16A1 が最終的に廃止されるに至ったため（平成18年6月）、本課題の実施時期との関係上、いろいろと不便があった。実際のところ、本研究で扱ったX線イメージング技術は、どのビームラインでも同じように実施できるというのではなく、BL-16A1 の使用はほとんど必須と言える。めぐり合わせのよくない時期ではあったが、それでも平成17年の11月、12月、平成18年の2月（2度）、4月、5月の合計6回の実験機会を得ることができた。その間、動画イメージングとあわせ、ブラッグ回折ピークのシフト検出を基礎とする応力イメージング法についても検討を行うことができたので、本報告書にもその成果の一部を掲載した。

研究組織

研究代表者： 桜井健次
物質・材料研究機構 量子ビームセンター グループリーダー

研究分担者： 江場宏美
物質・材料研究機構 量子ビームセンター 研究員

研究分担者： 水沢多鶴子（水沢まり）
物質・材料研究機構 量子ビームセンター 研究業務員

研究経費

平成17年度	1,900千円
平成18年度	1,800千円
計	3,700千円

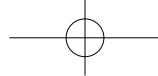
研究発表

（誌上発表） 特に関係の深いものに○印をつけた

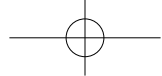
1. "*Fixation of Carbon Dioxide and Production of Hydrogen Gas by Iron Powder at Room Temperature*", Hiromi Eba and Kenji Sakurai, *Trans MRS-Japan*, 32, (2007) (in press).
2. "*Spectrometer for Lanthanides' K X-ray fluorescence*", K. Sakurai, M. Mizusawa, and Y. Terada, *Rev. Sci. Instrum* (2007) (in press).
3. "*Photo Excited Scanning Probe Microscopy for Buried Nano Structure Analyses*", M. Ishii, K. Sakurai, N. R. J. Poolton and B. Hamilton, *Trans MRS-Japan*, **32**, 243-246 (2007).
4. "*Recent Novel X-ray Reflectivity Techniques: Moving Towards Quicker Measurement to Observe Changes at Surface and Buried Interfaces*", Kenji Sakurai, Mari Mizusawa and Masashi Ishii, *Trans MRS-Japan*, **32**, 181-186 (2007).



- ⑤ "Observation of transferring elements by quick X-ray fluorescence imaging", H. Eba and K. Sakurai, *Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn*, **38**, 331-340 (2007) (in Japanese).
6. "Instrumentation for high-resolution X-ray fluorescence spectroscopy in 35-60 keV region", K. Sakurai, M. Mizusawa, and Y. Terada, *Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn*, **38**, 305-315 (2007) (in Japanese).
- ⑦ "Efficient Characterization of Combinatorial ZnGa₂O₄ using Quick X-ray Fluorescence Imaging", H. Eba and K. Sakurai, *Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn*, **38**, 121-130 (2007) (in Japanese).
8. "Site Occupancy Determination for Magnetism Evaluation of MnZn-Ferrites using Mn K X-Ray Fluorescence Spectra", H. Eba and K. Sakurai, *Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn*, **38**, 109-119 (2007) (in Japanese).
9. "Nanometer scale x-ray absorption spectroscopy and chemical states mapping of ultra thin oxides on silicon using electrostatic force microscopy", M. Ishii, B. Hamilton, N. R. J. Poolton, N. Rigopoulos, S. De Gendt, K. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063101 (2007).
10. "Increased crystal porosity and enhanced gas adsorption by intracolumnar gliding for broadband gas detection", Panče Naumov, Kenji Sakurai, Akihiko Nukui and Masahiko Tanaka, *Chem. Commun.*, 347 (2007).
11. "Effects of NaI salt on structures of a spin-cated DMPC liquid film", N.L. Yamada, N. Torikai, T. Nakai, M. Hshida, K. Sakurai and H. Seto, *Physica B*, **385-386**, 719-721 (2006).
12. "A versatile scheme for preparing single-phase yttrium oxysulfate phosphor", M. Shoji and K. Sakurai, *J. Alloys Comp.* **426**, 244-246 (2006).
13. "Photoinduced phase transition of the tetrafluoroborate salt of bis(N,N-diethylethylenediamine)copper(II)", Panče Naumov and Kenji Sakurai, *Chemical Physics Letters*, **427**, 343-345 (2006).
- ⑭ "Reflection-Projection Type X-Ray Fluorescence and Diffraction Imaging and the Applications", K. Sakurai and M. Mizusawa, *Proceedings of the 16th International Microscopy Congress*, p.881 (2006).
- ⑮ "Combinatorial Screening of Photocatalytic ZnGa₂O₄ by X-Ray Absorption Fine Structure Imaging", H. Eba and K. Sakurai, *Proceedings of the 16th International Microscopy Congress*, p.1590 (2006).
16. "X-Ray Reflectivity of Polystyrene-Gadolinium Layered Thin Films", Carlos Quioshi Hiramatsu, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, *KEK Proceedings 2006-3, Bruied Interface Science with X-rays and Neutrons*, p.39-41 (2006).
17. "Reproducibility and Stability of X-Ray Reflectivity Technique: GaAs/AlAs Multilayer Case", Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, *KEK Proceedings 2006-3, Bruied Interface Science with X-rays and Neutrons*, p.33-38 (2006).
18. "High-Energy White Synchrotron Radiation As a Source for X-Ray Reflectometry: Potential Feasibility", Kenji Sakurai, Mari Mizusawa and Yasuhiko Imai, *KEK Proceedings 2006-3, Bruied Interface Science with X-rays and Neutrons*, p.29-32 (2006).
19. "Structural basis for the phase switching of bisaminocopper(II) cations at the thermal limits of lattice stability", Panče Naumov, Kenji Sakurai, Toru Asaka, Alexei A. Belik, Shin-ichi Adachi, Junichi Takahashi and Shin-ya Koshihara, *Inorganic Chemistry*, **45** (13) 5027-5033 (2006).
20. "Measurement of K series of X-ray fluorescence spectra of Ce and Gd by high energy X-ray beam from synchrotron radiation source", Masaaki Harada, Masahiko Shoji, Hiroshi Kawata and Kenji Sakurai, *Bunseki Kagaku*, **55**(6), 433-439 (2006) (in Japanese).
21. "Application of in-plane X-ray diffraction technique for residual stress measurement of TiN film/WC-Co alloy", Shigeki Takago, Haruyuki Yasui, Kaoru Awazu, Toshihiko Sasaki, Yukio Hirose and Kenji Sakurai, *Bunseki Kagaku*, **55**(6), 405-410 (2006) (in Japanese).



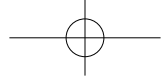
22. "Photoinduced phase transition of coordinationally unsaturated d^9 metal centers within the thermal hysteresis of the spin exchange interaction", Panče Naumov, Kenji Sakurai, Toru Asaka, Alexei A. Belik, Shin-ichi Adachi, Junichi Takahashi and Shin-ya Koshihara, *Chem. Communications*, (14) 1491-1493 (2006).
23. "Thermally induced saccharinate ligand flips close to ambient temperature", Pance Naumov, Gligor Jovanovski, and Kenji Sakurai, *Crystal Growth & Design*, **6**, (4) 815-817 (2006).
24. "Photoinduced Phase Transition of the Coordinationally Unsaturated d^9 Metal Centers of Bis(*N,N*-diethylethylenediamine)copper(II) Perchlorate within the Thermal Hysteresis of the Spin-Exchange Interaction", Panče Naumov, Kenji Sakurai, Toru Asaka, Alexei A. Belik, Shin-ichi Adachi, Junichi Takahashi, Shin-ya Koshihara, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **7**, 1345-1347 (2006).
25. "Rapid combinatorial screening by synchrotron X-ray imaging", H.Eba and K.Sakurai, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2608-2614 (2006).
26. "Annealing effects in nano-sized gadolinium particles prepared by gas deposition", Oleksiy Starykov and Kenji Sakurai, *VACUUM*, **80**, 117-121 (2005).
27. "Formation of yttrium oxysulfide phosphor at room temperature", M.Shoji and K.Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(12), 8571-8572 (2005).
28. "Bifunctional photochromism based on photoinduced nitro-assisted proton transfer", Pance Naumov, Kenji Sakurai, Yuji Ohashi, Seik Weng Ng, *Chemistry of Materials*, **17**(22), 5394-5397 (2005).
29. "Reversible Thermal Gating of the Photochromic Properties of 3-Methyl-2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine in a Single Crystal", Pance Naumov, and Kenji Sakurai, *Crystal Growth & Design*, **5**, (5) 1699-1701 (2005).
30. "Intramolecular Nitro-Assisted Proton Transfer in Photoirradiated 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridine: Polarized Optical Spectroscopic Study and Electronic Structure Calculations", Pance Naumov, Kenji Sakurai, Tadahiko Ishikawa, Junichi Takahashi, Shin-ya Koshihara, and Yuji Ohashi, *J. Phys. Chem.* **A109**, 7264-7275 (2005).
31. "Combinatorial Fluorescence XAFS Imaging of Manganese Complex Oxides", H.Eba and K.Sakurai, *Chemistry Letters* **34**, 872-873 (2005).
32. "Determination of interface roughness of Gd films deposited on Si surface using improved wavelet transform of X-ray reflectivity data", O.Starykov and K.Sakurai, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 235-239 (2005).
33. "Enhancement of CO₂ Absorbance for Lithium Ferrite - Combinatorial Application of X-Ray Absorption Fine Structure Imaging", H.Eba and K.Sakurai, *Materials Trans.* **46**, 665-668 (2005).
34. "Site Occupancy Determination for Manganese in Some Spinel-Type Oxides by $K<\beta>$ X-Ray Fluorescence Spectra", H.Eba and K.Sakurai, *J. Solid State Chem.* **178**, 370-375 (2005).
35. "Specimen Preparation from Natural Water for TXRF analysis using Johansson Wavelength-Dispersive Spectrometer", S.Kurunczi and K.Sakurai, *X-Ray Spectrometry*, **34**, 56-58 (2005).
36. "Speciation of chromium in a polyacrylamide hydrogel by μ -XANES imaging", G.Schmidt, M.Kersten, M.Mizusawa and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 48 (2005).
37. "Contamination during mechano-chemical process of Y₂O₂S:Eu phosphor", M.Shoji and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 192 (2005).
38. "2D diffraction imaging of monoclinic and cubic ZrO₂", M.Mizusawa and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 193 (2005).



- ③9. "Stress imaging of welded steel by X-ray diffraction microscope", M.Mizusawa and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 194 (2005).
- ④0. "X-ray fluorescence imaging of combinatorial Pt-Ta-Ru alloy library", M.Mizusawa, P.Ahmet, T.Chikyow and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 195 (2005).
41. "Reproducibility of Gd $K\beta$ X-ray fluorescence intensity measurement by Compton spectrometer at BL-NE1A1", M.Harada, M.Shoji, H.Kawata and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 272 (2005).
42. " $K\beta$ intensity ratios for Gd and Tb oxides and fluorides", M.Harada, M.Shoji, H.Kawata and K.Sakurai, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 273 (2005).
43. "Modification of projection-type X-ray microscope for stress imaging", K.Sakurai and M.Mizusawa, *Photon Factory Activity Report 2004 #22*, 274 (2005).
44. "Enhancement of energy-resolution of $K\beta$ X-ray fluorescence for lanthanides (2)", K.Sakurai, M.Mizusawa and Y.Terada, SPring-8 User Experimental Report No.15, 166 (2005).
45. "Enhancement of energy-resolution of $K\beta$ X-ray fluorescence for lanthanides", K.Sakurai, M.Mizusawa and Y.Terada, SPring-8 User Experimental Report No.14, 166 (2005).
46. 「第5 2 回応用物理学関係連合講演会(2005)報告 シンポジウム X線・中性子による quick 反射率法の展望 - 表面や埋もれたナノ構造の変化を追う -」, 桜井健次, *応用物理*, **74**, (6), 800 (2005).

(学会発表等) 特に関係の深いものに○印をつけた

1. 「高圧下の a-FeSi₂ の電子状態および構造解析」、石井真史、小向康夫、森嘉久、財部健一、桜井健次、第 54 回応用物理学関係連合講演会 ('07.3 相模原)
2. 「Si 酸化物欠陥の X 線励起可視発光分析」、石井真史、吉田朋子、桜井健次、第 54 回応用物理学関係連合講演会 ('07.3 相模原)
3. 「湾曲結晶ポリクロメーターを用いた新しいタイプの波長分散 X 線反射率計」、松下正、稲田康宏、丹羽尉博、石井真史、桜井健次、野村昌治、第 54 回応用物理学関係連合講演会 ('07.3 相模原)
4. 「くず鉄を用いた二酸化炭素捕捉と水素製造の検討」、江場宏美、桜井健次、日本化学会第 87 春季年会 ('07.3 吹田)
- ⑤. 「投影型 X 線回折イメージング法によるルチルとアナターゼの分離定量マッピング」、桜井健次、水沢まり、日本化学会第 87 春季年会 ('07.3 吹田)
6. 「蛍光 X 線結晶分光器の 35-60keV 域への拡張 (II)」, 桜井健次、水沢まり、寺田靖子、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('07.1 広島)
7. 「 $K\beta$ 蛍光 X 線スペクトルの観察による MnZn フェライトのサイト分布決定と磁性評価」、江場宏美、桜井健次、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('07.1 広島)
8. 「湾曲結晶ポリクロメーターを用いた新しい型の波長分散 X 線反射率測定法」、松下正、稲田康宏、丹羽尉博、石井真史、桜井健次、野村昌治、飯田厚夫、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('07.1 広島)
9. 「新しい X 線反射率法：埋もれた界面の変化を見ることのできるもっと迅速な測定を目指して」、桜井健次、第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム ('06.12 東京)
10. "Photo excited scanning probe microscopy for buried nano structure analyses", 石井真史、桜井健次、N. R. J. プールトン、ブルース. ハミルトン、第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム ('06.12 東京)



11. "Fixation of Carbon Dioxide and Production of Hydrogen Gas by Iron Powder at Room Temperature", 江場宏美、桜井健次、N. R. J. プールトン、ブルース、ハミルトン、第17回日本MR S 学術シンポジウム ('06.12 東京)
12. 「高エネルギー蛍光 X 線 (35~60 keV) を高分解能分光するための機器開発」、桜井健次、水沢まり、寺田靖子、第42回 X 線分析討論会 ('06.10 川崎)
- ⑬. 「高速蛍光 X 線イメージング法による ZnGa₂O₄ コンビナトリアル試料の迅速評価」、江場宏美、桜井健次、第42回 X 線分析討論会 ('06.10 川崎)
14. 「K β 蛍光 X 線スペクトルによる MnZn フェライトの Mn サイトの識別と磁性評価」、江場宏美、桜井健次、第42回 X 線分析討論会 ('06.10 川崎)
- ⑮. "Combinatorial Screening of Photocatalytic ZnGa₂O₄ by X-Ray Absorption Fine Structure Imaging", H. Eba and K. Sakurai, 16th International Microscopy Congress (IMC16) ('06.9 Sapporo)
- ⑯. "Reflection-Projection Type X-Ray Fluorescence and Diffraction Imaging and the Applications", K. Sakurai and M. Mizusawa, 16th International Microscopy Congress (IMC16) ('06.9 Sapporo)
17. 「X 線反射率法による薄膜・多層膜の膜厚決定」、桜井健次、JAIMA コンファレンス 2006 ('06.8 幕張)
18. 「イントロダクトリートーク: X 線・中性子による quick 反射率法の展望」、桜井健次、第67回応用物理学会学術講演会 ('06.8 草津)
19. "Wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis in 35-60 keV region: high-resolution K spectra for Lanthanides", K. Sakurai, M. Mizusawa and Y. Terada, 5th international conference on SR in materials science (SRMS5) ('06.8 Chicago)
20. "International standards and software in X-ray reflectometry", K. Sakurai, Workshop on Buried Interface Science with X-rays and Neutrons 2006 ('06.7 Yokohama)
- ⑰. 「コンビナトリアル低温合成 ZnGa₂O₄ の迅速蛍光 X 線評価」、江場宏美、桜井健次 日本化学会第86春季年会 ('06.3 千葉)
- ⑱. 「試料走査を必要としない新しい X 線回折イメージング法の開発」、桜井健次、水沢まり 日本化学会第86春季年会 ('06.3 千葉)
23. 「試料をほとんど動かさない X 線反射率測定法の検討」、桜井健次、水沢まり 第53回応用物理学関係連合講演会 ('06.3 東京)
- ⑳. 「反射投影型 X 線顕微鏡による 2D 回折イメージング」、桜井健次 日本顕微鏡学会アクティブナノ顕微鏡研究部会、アクティブナノ顕微鏡研究会第4回研究会 ('06.1 東京)
25. "X-ray reflectivity studies on polymer-metal interface", Carlos Quioshi Hiramatsu, 水沢まり、桜井健次 第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('06.1 名古屋)
26. 「スパッタカーボン薄膜の X 線反射率」、水沢まり、桜井健次 第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('06.1 名古屋)
- ㉑. 「反射投影型 X 線顕微鏡による 2D 回折イメージング」、桜井健次、水沢まり 第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム ('06.1 名古屋)
28. "Site occupancy determination of magnetic MnZn-ferrites: X-ray emission spectroscopic studies", H. Eba and K. Sakurai, 9th International Ceramic Processing Science Symposium ('06.1 Florida, USA)
- ㉒. "Optimization of CO₂ absorbing power of lithium ferrites: combinatorial screening based on XAFS imaging", H. Eba and K. Sakurai, 9th International Ceramic Processing Science Symposium ('06.1 Florida, USA)

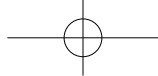


30. 「発散する単色X線を用いた非走査型X線反射率法」、桜井健次，水沢まり，第41回X線分析討論会（'05.11 京都）
31. "Layer structures of polymer-metal thin film: X-ray and neutron reflectivity studies", Carlos Quioshi Hiramatsu, 水沢まり, 桜井健次 第41回X線分析討論会（'05.11 京都）
32. "2D XRD imaging by projection-type X-ray microscope", K. Sakurai, 18th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis ('05.9 Frascati (Rome), Italy)
33. "X-ray reflectometry as a method for determining layer thickness of thin films and multilayers ", K. Sakurai, Workshop for the VAMAS project "X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers thickness" ('05.9 Brescia, Italy)
34. "Combinatorial XAFS Imaging: Application to efficient screening of CO2 absorbent", H. Eba and K. Sakurai, 8th International Conference on X-ray Microscopy ('05.7 Himeji)
35. "Projection-type micro X-ray fluorescence and diffraction imaging ", K. Sakurai, 8th International Conference on X-ray Microscopy ('05.7 Himeji)
36. 「投影型X線顕微鏡による構造イメージング」、桜井健次 日本顕微鏡学会第61回学術講演会（'05.6 つくば）

ビームタイム使用状況

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所において、放射光利用実験「多結晶不均一系のX線回折動画イメージング」（2005G035）を次の6回実施した。

- 第1回 平成17年11月8日午前9時～11月14日午前9時
X線回折イメージング組織観察（箔試料）、応力イメージング（鉄鋼系溶接試験片、ジルコニア）、コンビナトリアルイメージング、動画イメージング（光触媒）
- 第2回 平成17年12月19日午前9時～12月26日午前9時
X線回折イメージング組織観察（熱処理材）、応力イメージング（鉄鋼系溶接試験片、ジルコニア）、動画イメージング（すず相変態、氷）
- 第3回 平成18年2月3日午前9時～2月6日午前9時
X線回折イメージング（薄膜）、応力イメージング（鉄鋼系溶接試験片、ジルコニア）
- 第4回 平成18年2月13日午前9時～2月18日午前9時
応力イメージング（硬さ試験標準試料）、動画イメージング（氷、ガリウム凝固融解）
- 第5回 平成18年4月22日午前9時～4月28日午前9時
X線回折イメージング組織観察（熱処理材）、コンビナトリアルイメージング、動画イメージング（ガリウム凝固融解、振動反応）
- 第6回 平成18年5月10日午前9時～5月16日午前9時
動画イメージング（ガリウム凝固融解、振動反応、電解、光触媒、析出）



知的財産権

本課題に関連する知的財産権としては、下記6件の特許が含まれる。いずれも、本課題を開始する前に出願を終え、その後、順調に登録等が行なわれているものである。

1. 特願 2005-114013, 酸化チタンの分析方法とこの方法を実施する酸化チタンの分析装置, 桜井健次, 水沢多鶴子
2. 特願 2005-066120, X線回折分析装置およびX線回折分析方法, 桜井健次 (外国出願も実施)
3. 特願 2005-066097, X線回折分析装置およびX線回折分析方法, 桜井健次 (外国出願も実施)
4. 特願 2003-318922, X線回折顕微鏡装置およびX線回折顕微鏡装置によるX線回折測定方法, 桜井健次, 水沢多鶴子 (登録済, 特許第3834652号、外国出願も実施)
5. 特願 2002-138834, X線撮像装置および方法, 桜井健次, 江場宏美 (登録済, 特許第3663439号)
6. 特願平 10-229180, X線撮像分析方法および装置, 桜井健次, 江場宏美 (登録済, 特許第3049313号)

参考文献

- 桜井健次、応用物理, 73, 754-758 (2004).
K. Sakurai and M. Mizusawa, *Nanotechnology*, 15, S428 (2004).
M. Mizusawa and K. Sakurai, *J. Synchrotron Rad.* 11, 209 (2004).
K. Sakurai and M. Mizusawa, *AIP Conf. Proceedings (SRI-2003)*. (2004).
桜井健次、江場宏美、水沢まり、ぶんせき, No. 11, 644-651 (2003).
K. Sakurai and H. Eba, *Anal. Chem.* 75, 355 (2003).
桜井健次、江場宏美、水沢まり、まてりあ 41, 616-622 (2002).
K. Sakurai, Photon Factory Activity Report 2001 Part A, 33.
K. Sakurai, *Spectrochimica Acta* B54, 1497 (1999).

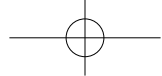
謝辞

本課題の実施にあたり、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 BL16A1 において、澤博教授、若林祐助助手、内田佳伯技官の協力を得たことに深く感謝いたします。また飯田厚夫教授はじめ、放射光科学研究施設の関係者の皆様にも大変お世話になりました。



研究成果

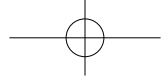
1. はじめに	1
2. 投影型 X 線顕微鏡による実空間の X 線回折像の撮像	3
2-1 原理・方法	3
2-2 装置	6
2-2-1 ビームライン	6
2-2-2 CCD 検出器	7
2-2-3 調整機構	8
2-3 静止画の撮像例	9
2-3-1 結晶相・集合組織のイメージング	9
2-3-2 応力イメージング	11
3. X 線回折動画イメージング	40
3-1 動画実験に必要な試料環境パラメータの制御に関する工夫	40
3-1-1 試料の温度制御	40
3-1-2 電界析出の電圧・電流制御	41
3-2 動画の撮像例	42
3-2-1 水の凝固・融解過程	42
3-2-2 金属ガリウムの凝固・融解過程	45
3-2-3 銅の電解析出	50
4. まとめ	83



1. はじめに

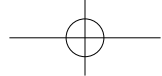
X線回折法は、結晶格子と同程度の長さの波長を持つ電磁波であるX線の回折現象を利用して結晶構造を決定する方法である。特に、多結晶体の構造解析法である粉末X線回折法は、きわめて広範な科学分野で用いられている。今のところ、そのほとんどは静的な測定であり、測定試料が均一であることを前提とするものである。最近では、先駆的な時間分解型のX線回折実験もなされており、また、微小領域に注目し、微小なビームを走査することにより不均一系について構造の分布を研究することもなされている。ここで、もし、これら時間分解観察と空間的な分布観察の両者を統合し同時に扱うことができれば、ナノ材料研究等、応用上の観点では非常に好都合なのであるが、残念ながら、そのような研究報告はほとんどない。すなわち、試料上の特定の位置と結晶構造を1対1の画像として対応づけるX線回折イメージングであって、かつ時間的な変化を追える性能を持つ技術は、広く一般的に利用可能な形ではいまだ実現されていない。もちろん、逆格子空間の画像であるX線回折図形を時間を追って連続撮像することは今でも十分可能であり、そのような研究は多くあるが、ここでは、そうではなく、各画素を試料上の各点と対応させた実空間の構造情報の分布を議論している。

本課題では、申請者らが発明し1999年～2003年に開発を進めてきた独自の投影型X線顕微鏡の技術を応用して、多結晶不均一系の動画回折イメージングを実現することを試みた。この顕微鏡は、もともと蛍光X線法による元素イメージング技術として開発されたものである（特許第3049313号、桜井健次、江場宏美、2000年）。マイクロビームを走査することを前提に、世界中の研究者が空間分解能を競い、微小なビームの形成にしのぎを削っていたさなかに、全く異なる発想により、微小ビームを使用せず、一切の走査を行わずに蛍光X線イメージングを行う方法(投影型X線顕微鏡)が日本発で生み出された。その後、この技術は、静止画が当たり前であったこの分野に初めて動画をもたらした（特許第3663439号、桜井健次、江場宏美）、その後、単なる元素イメージングにとどまらず、蛍光X線法によるXAFSイメージング等の機能をもつ一層付加価値の高い顕微鏡として発展を遂げた。さらに、最近、申請者らは、ほぼ同様の考え方で、X線回折の分野でも、多結晶不均一系を念頭に置いた顕微鏡技術の開発に成功した（特許第3834652号、桜井健次、水沢多鶴子）。すでに主要な技術開発を終え、完成した装置も所有している。基礎的



な検証実験は済ませたところであり、この技術をどう活用してゆくかが重要である。本課題では、申請者らの開発したX線顕微鏡を活用し、化学反応、電気分解、加熱、インデンテーション等、化学的・機械的操作の印加に伴う時間的・空間的な変化を動画のX線回折像として連続的にとらえる技術を確立することを目的とした。本課題では空間分解能は10～30ミクロン、時間領域はケースバイケースであるが、10ミリ秒～10秒を主に想定している。

1990年代後半以来、ナノテクノロジー関連の研究開発の機運がたいへん高まり、X線回折法を含め、計測・解析技術へのニーズは一層大きくなってきている。伝統的なX線回折法を、試料の平均的な回折図形にとどめず、不均一な系をありのままに扱える顕微鏡技術として発展させ、更に時間軸を持つ動画として用いることができるようになれば、単に結晶構造を解明し、あるいは確認・同定するような静的なレベルの解析ではなく、「ものをつくる」過程、あるいは「機能が発現する」過程をそのまま見ることができるスーパーツールとしての応用を視野にいれることができる。申請者らが、「不均一系」「動画」のような観点をもって従来のX線回折法を異なる姿に作り変えようとするのはそのような問題意識によるものである。化学的・機械的操作の印加によって生じる試料の変化を動的なX線回折像としてとらえ、時間と空間の両方の分解能を持つ独自のX線イメージングによって研究を行うことは有意義である。

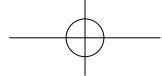


2. 投影型X線顕微鏡による実空間のX線回折像の撮像

2-1 原理・方法

多結晶体を対象とするX線回折の技術は、非常に広範に用いられている。その多くは、物質・材料の結晶構造の解析にかかわるものである。格子面間隔 d とX線波長 λ 、回折角 2θ の間には単純な関係式(ブラッグの式、 $2d\sin\theta=\lambda$)があり、これを用いて、実測される回折図形から結晶系および格子定数を決定することができる。どんな構造の物質であるかをあらかじめ予測することができる場合には、既知の回折図形との比較により結晶構造を同定し、予測を確認したり、修正したりすることができる。このような便利さ、汎用性ゆえに、X線回折法は物質・材料の研究において最も重要な基本ツールとしての地位を占めている。他方、図2-1に示すように、自然界に存在する生物や鉱物、その他のいろいろな物質、また工業的に生産される材料では、均一な純物質であるということはめったにない。その多くは、不均一系であり、場所により異なる結晶構造の物質が分布していることはむしろ普通であり、結晶粒界のようところで、材料的に興味ある現象の多くが見られる。X線回折法の原理は、非常に優れているが、こうした不均一系を対象とするとき、機械的にデータを取り扱くと、さまざまな異なる構造情報を足し合わせることになり、分布を無視した平均のようなものを議論することになる。そのようなものをその観察視野の代表として良いかどうかは、常に吟味しなくてはならない。このような問題を解決しようとする技術が、X線回折イメージングである。観察視野の個々の部分の構造情報をたしあわせるのではなく、画像として取得し、いかに不均一であるか、どのように分布しているかを一目瞭然とするものである。

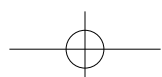
図2-2に示すように、X線顕微鏡イメージングの技術には、走査型(従来技術)と投影型の大きく2通りが考えられる。多結晶体のX線回折測定では、回折図形を得るために、単色X線を用い、 $\theta/2\theta$ 走査または単純な 2θ 走査を行うのが一般的である。その際、試料上に照射するX線のビームサイズを小さくし、かつ試料をXY走査して、試料上のX線照射位置を変化させることにすれば、上述のX線回折図形をそのすべての点において得ることができる。これが走査型であり、実際にこの方法によって多くの測定が行われており、専用の測定装置も市販されている。しかし、残念ながら、回折図形を得るための角度走査と試料のXY走査の両方を行うとなると、特に試料のXY走査の点数が増えると、測定時間が膨大なものになる(角度走査は、1次元

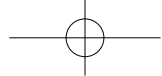


または2次元検出器の採用によりある程度迅速化できる)。このため、どんなに優れた光源、例えばシンクロトロン放射光等を用いたとしても、高画素数の画像を容易に得ることはできないという問題を宿命的に抱えている。

投影型の技術は、走査型と全く異なる発想にたつものである。微小ビームを作って限定された領域にX線を照射するのではなく、観察視野全体を照射する。そして、試料上の各点で回折するX線を2次元検出器で受け止め、試料上の位置と画像上の座標を1対1対応させる。もちろん、単結晶の回折の場合には、結晶方位がそろっているので、このような単純な配置で画像化できることはよく知られており、実際に用いられている。問題は、さまざまな（理想的にはランダムな）方位を持つ多結晶体の場合の画像化である。後述するように、2次元検出器の前にコリメータプレートを置くことにより、特定の位置から放出されるX線のうち、特定の方向のもののみを選択的に観測し、画像上のXY座標と対応づけることができる。詳しく言えば、方位がランダムであれば、全く同じ結晶構造であっても、ある場所からの回折X線はX線検出器前のコリメータプレートを通るが、あるものは通らないことになる。すなわち、純物質の多結晶粉末をできるだけ均一に分散させた試料からの回折X線像は、モノトーンではなく、ランダムなスポットが多数現れるはずである。そして、そのスポットサイズは、結晶粒の大きさと相関する。ドイツ、ハンブルグのWroblewskiらは、コリメータプレートと2次元検出器（イメージングプレートやCCDカメラ）を組み合わせ、こうした投影型のX線イメージングについての先駆的な研究を行った。その当時の技術では、試料のXY走査は行わないが、 2θ 走査のほうは必要であった。（独）物質・材料研究機構において発明された新技術は、これを更に推し進めたものであり、特に、試料も検出器も全く動かさずに、特定の格子面間隔の回折ピークについての画像が得られる点は優れている。

もとより多結晶体からなる不均一試料の回折イメージングは、材料科学にとっての積年のテーマであった。近年、材料研究では、従来からのin-situの分析・構造解析の概念を更に推し進め、測定装置を試料合成や物性・機能評価の環境そのものと融合させ、さまざまな物質の合成・制御条件、あるいは外部より印加される電場、磁場、圧力、温度といった物理パラメータの変化、光等による刺激に対する応答との関連の直接観察を重視する動きが強まっている。X線はもとより真空や不活性な雰囲気が必要としないプローブであり、動画イメージングの技術を取り入れることによって、こ





のような研究はかなり加速されることが期待される。

図2-3は、チューナブルな単色X線を用いた投影型のX線回折イメージングの撮像原理を示している。通常、回折図形は、固定波長の単色X線を用い、角度走査によって格子面間隔に対応した回折ピークを見出すことにより取得される。しかし、ブラッグの式から明らかなように、固定角度として、単色X線の波長を掃引することによっても、相応する回折図形を得ることができる。従って、試料の観察視野内に異なる結晶相が別々の場所に存在するとき、入射X線の波長を掃引すれば、それぞれの格子面間隔のブラッグ条件に対応する波長になったとき、その領域が明るくなる。このように、試料も検出器も全く動かさなくても、X線回折法で得られる構造情報の画像化が可能である。図2-4は、試料上の位置と画像上の座標をいかにして1対1対応させているかを詳しく示している。本技術では、コリメータプレート（内径 r のコリメータの集合体。厚さを t とすると、試料上の各点から発生するX線のうち、実際に検出器に到達する成分のコリメーションは r/t におさえられる）と2次元検出器（CCDカメラ）を組み合わせている。試料表面と検出素子との距離を d とすれば、空間分解能は、近似的に rd/t のように表されるので、良い空間分解能を得るためには、光量を犠牲にしつつコリメーションをできるだけ小さくするか、試料-検出器間距離を小さくするかのどちらか、またはその両方が必要である。特に、後者は重要であり、距離を近づけることは、空間分解能だけでなく、検出効率（すなわち光量）の点でも有利になる。0.5度~3度程度の低角入射とし、かつ回折角 2θ を90度とすれば、検出器自身の大きさによる制約を最小にするレイアウトになり、極端な密着配置が可能になる。最も高い空間分解能は、こうした配置により得られる。回折角が90度から外れるに従い、検出器を試料から遠ざけざるを得なくなり、そのために空間分解能は犠牲になる。90度 \pm 30度で使うことにした場合の典型的な空間分解能は15~120 μm である。走査を行わないため、測定は常に1ショットであり、撮像時間は走査型と比較すると桁違いに短時間である。画素数は検出器の仕様により決まっており、高画素数になっても測定時間が著しく変わるようなことはない。図2-5は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設内のビームラインに本装置を据付けた様子を示している。観察したい試料を水平に置き、上からCCDカメラで回折X線を観察するようなデザインであり、この点では、通常の光学顕微鏡とよく似た構成といえる。軽量、コンパクトであり、架台ごと移動させて、どこにでも持ち運ぶことができる。



新技術である投影型X線顕微鏡の特徴の最たるものは、試料のXY走査を行うことなく、きわめて高画素数の画像を短時間で得られる点にある。この迅速性を利用する分野は、多岐にわたると考えられる。その第1が、試料も装置も全く動かさず観察が可能であることを生かし、環境因子によって変化する試料の観察を行うことである。

2-2 装置

2-2-1 ビームライン

本研究では、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設内のビームラインBL16A1に装置を設置して実験を行った。実験系を全く動かさないで非定常状態の試料の観察を行うには、入射X線の自由度が重要で、広いエネルギー範囲でチューナブルな単色X線を使用することが望まれる。また、早い反応で微小な信号の変化をとらえるには、入射強度が大きいことも必要である。しかし、前項で言及したように、この装置では高輝度であるがビームサイズに制約があるアンジュレータX線は必ずしも有利でなく、試料全域を均一に照射できる光源の大きさであることが要求される。

BL16A1はこれらの要求の多くを満たした特性を備えていた(2006年6月放射光科学研究施設の再編により閉鎖された)。光源の基本的な性能を表2-1に、またビームラインの全体図を図2-6に示す。BL16は多極ウィグラーからの大強度の光を上流ミラーでX線とVUV・SXビームラインに分岐して、タイムシェアリングしている。X線ラインはさらに、BL16A1とBL16A2がタンデムになっている。ステーションA1は、このウィグラーの光を利用するユーザー持ち込み装置を設置するための、汎用ステーションである。光源二結晶分光器(27m)、縦集光ミラー(31m)の3つの光学素子を通った単色光か、これらを退避させた白色光を用いる事ができる。平行化ミラーは14keVにカットオフがあるため、これ以上のエネルギーのX線を利用する際には平行化ミラーを抜く必要がある。単色集光の場合、BL-4Cとの比較で、4Cに比べ一桁から一桁半強い事が確認されている。この強度は 10^{14} photons/s程度に該当する。多層膜モノクロメータを用いた準単色X線では、8mm(水平)×0.2mm(垂直)の放射光ビームのフラックスは 1.2×10^{13} photons/s(at 8KeV)であった。このマルチポールウィグラーの特性図2-7に示す。通常的光源よりも広いエネルギー領域で高強度のX線が得られる。本研究では、最大強度となる5~10keV付近のエネルギーで実験を行った。ビームラインの光学系を図2-8に示す。本研究では、



光源から得た X 線は、実験に必要な 14keV 以上の高エネルギー成分を上流側平行化ミラーで落とした。また分光器はサジタル集光は行わず、Si (1 1 1) の平板 2 結晶とした。

ビームラインの実験の様子を図 2-9 に示す。図 2-9 (a) で、手前側の机の向こうにある灰色の背の高い壁が実験ハッチであり、そのなかに装置を設置する。その左奥側には光学系を格納したハッチが続いている。机の隣に設置している計測ラックは顕微鏡の制御装置をおさめたものである。その左奥には、ハッチの開閉操作盤を設置した計測ラックが並んでいる。図 2-9 (b) からわかるように、実験装置の操作はすべて 2 台のコンピュータで行っている。このうちの 1 台は CCD カメラの撮像を制御するために使われており、ノート PC ではそのほかの周辺機器の制御をおこなっている。

2-2-2 CCD 検出器

本法では、平行光学系を採用している。すなわち、試料からの蛍光 X 線をコリメータで平行化させ、2 次元検出器で X 線像を得る。このように原理は非常に簡単であり、そもそも入射 X 線を小さく絞る必要もないことから、初期の研究 (1998 年) では、実験室系の X 線源を用いて行われていた。

斜入射で試料全体を照明し、コリメータを内蔵させた CCD カメラを試料に密着させて撮像を行うが、その際、試料表面と検出素子の間の距離を縮めることによって、空間分解能と検出効率の両方とも向上させることができるという点が最重要ポイントである。他の多くの実験において、分解能と効率はトレードオフの関係にあるが、本法ではそうではない。このため、もともとこの種のイメージングのために開発されたわけではない市販の CCD カメラを、いかに目的にあわせて改造するかというきわめて実際的な問題が、測定の質を決定的に左右することにもなる。

画像情報の質として重要なのは、何といても、まず画素数であろう。この技術では、走査型とは異なり、画素数と測定時間の間には直接の関係はない。一枚の画像の画素数は検出器である CCD カメラの持つ画素数で決まる。したがって、かなりの高画素数のイメージングも容易に達成できる。図 2-10 (a) および図 2-10 (b) は、解像度チャート (ガラス基板上に数百 nm 厚のクロム薄膜を蒸着して作製されたもの) の X 線像 (1000×1000 画素) である。ここで計測しているのは、クロムからの蛍光 X



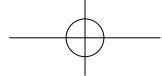
線であり、画像は光学顕微鏡写真ともよく対応している。実際のビームラインでの作業としては、蛍光X線のイメージは常にライブで取得されていて、ステージの位置やX線の入射角度の調整も画像を見ながら行い、調整が終わった最後のライブの画像を決定版のデータとして保存するといった具合である。図2-10の撮像時間は1秒であるが、実際のところ、1秒でもやや長めの撮像であり、0.1秒台の実績が最も多い。特に速めの撮像を意識的に行うときには、テレビレート（1/30秒）やミリ秒オーダーの撮像も実際に行っている。

本研究で使用したCCD検出器の概要を図2-11に示す。撮像用のCCD素子とデータを一時的に蓄積する領域の2つのエリアがあり、データ転送中に次の撮像が可能になっている。図2-12はモノクロメータのエネルギー走査をするときの制御の様子を示したものである。測定制御用プログラムからビームラインのモノクロメータ制御PCへ、角度変更のリクエストを出し、X線のエネルギーを変更する。変更が終了したのを待ってCCDで撮像を開始する。

2-2-3 調整機構

X線回折をなるべく迅速に測定を行おうとする場合、 2θ 走査を省略する方法が採用される。2次元検出器を用いることにより、回折強度をいっぺんに取得することができる。しかし、いかんせん、測定時間の大半を占めるのは、試料のXY走査である。迅速と言っても、それほど早くなるわけではない。これに対し、投影型X線顕微鏡では、XY走査は不要である。このため、桁違いの高速化が期待される。

投影型X線顕微鏡により実空間でのX線回折イメージングを行うにあたり、機械的な構造として、2式検討することとした。第1は、カメラフレームに固定され、直下の試料を見下ろすタイプである（図2-13）。これは、これまでの研究において多くの実績のある構造である。回折強度の分布、従って格子面間隔の歪み分布を画像として得ることはできるが、応力解析の観点では、回折角 2θ が約90度に固定される点が問題になる。第2は、ゴニオメータを立て、それにカメラを組み付け、直下の試料を見下ろしつつ、その角度を変化させることのできるタイプである（図2-14）。本研究では、シンクロトロン放射光施設の限られたビームタイムの機会における検証を行う関係上、この2式両方を同時に準備した。いずれも通常の実験配置では、CCD検出器は入射X線の直上にくるように設置されているので、試料に適正にX線が照



射されれば、CCDと試料の位置はほとんど最近接の位置になる。したがって、装置の調整は非常に簡素で、一度条件が合えば再調整の必要はほとんどない。

第2のタイプでは、CCDの角度を試料直上からずらすことによりCCDに到達するX線の 2θ 角を変えることができる。これにより、入射X線エネルギーに対して撮像に用いる回折条件の自由度を増すことが可能で、撮像に寄与する回折X線の条件を広げることができる。より低次の反射を使って撮像することで、コントラストの高い画像を得られる、集合組織で優先方位があるときに複数の反射で撮像して組織と方位の関係を確認できるなどの可能性がある。ただし、CCDが試料直上にないときには試料と検出器の距離が増大するので、分解能が低下する。また、 2θ 角を小さくすると、おのずと検出器が入射X線を見込む方向になるので、検出器の損傷やバックグラウンドの増大に注意しなければならない。

試料ステージは入射X線に対してわずかに傾き、幅の広いビームを1cm四方の試料の観察領域全体に照射できるようにする必要がある。また、角度分散を小さくして分解能を向上させるためには、試料とCCDとの距離を近接させる必要がある。そのため、試料ステージは傾斜ステージと高さ調整ステージを備えている。これらはモータコントロールされていない。誤動作を防止することを優先しているためである。付加的な機能としては、大面積の試料について観察位置を最適化するためのX、Yステージを用いる。また、加工精度の出ていない試料では、試料表面とビームを平行に保持し、X線を均一に照射する目的で、あおり補正のステージを必要とする。これによって平行性のない試料だけでなく、緩やかな曲率も持つ試料も観察が容易になる。

コントローラは、試料ステージ等を外部制御するための機器である。さらに詳しくは、ステッピングモータに電力を供給するドライバと、そのドライバにパルス駆動命令を送るステッピングモーターコントローラからなる。

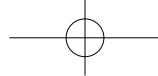
これらの調整機構は観察領域にX線を均一に照射するために用いるが、実際の観察・撮像の段階ではまったく動かさない。

2-3 静止画の撮像例

2-3-1 結晶相・集合組織のイメージング

実際に取得される回折X線像のいろいろな実例を図2-15~2-20に示す。

図2-15は、解像度チャート（ガラス基板上に数百nm厚のクロム薄膜を蒸着し

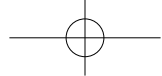


て作製されたもの)のX線像(1000×1000画素)である。よく知られているように、クロムのK吸収端(5,989eV)よりも高いエネルギー(短波長)のX線、例えば6,100eVのX線を照射すると、この薄膜のクロムから蛍光X線が放出されるので、それによりコントラストを得ることができる。図の右側のX線像は蛍光X線像である。しかし、クロムのK吸収端よりも低いエネルギー(短波長)のX線でも似たような画像が得られる。5,765eVでは、蛍光X線は出てこないが、ブラッグ条件を満足し、回折X線が出てくるので、回折によるX線像が得られる。回折角が90度でないため、検出器と試料の間の距離が遠くなり、分解能があまり良くないが、画像自体は光学顕微鏡写真ともよく対応していることがわかる。

図2-16は、1枚のガラス基板の上に3種類の異なる酸化物(酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム)が別々の場所に配列されている試料の回折X線像を観察したものである。この時の実験配置では、入射X線と回折X線のなす角度が約90度に固定されているので、単色X線のエネルギーを走査し、ちょうど回折条件を満足する時に強いスポットが得られる。ここで取りあげた酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウムは、その蛍光X線のエネルギーが、X線CCDカメラを使用する本システムにとって低感度の領域にあたるため、XAFSイメージングによる検討は行いにくい。しかし、図に示すように、5~7keVの範囲で入射X線を走査すると、特定のエネルギーのときに回折線によるシャープなコントラストを得ることができる。

図2-17は、ジルコニアの異なる相を分離した例である。ジルコニアは、室温で単斜晶が安定相であるが、イットリア等を添加することにより正方晶でも安定化させることができる。両者のX線回折図形を検討すると、異なる入射X線のエネルギー(波長)で、単斜晶領域のみ、あるいは正方晶領域のみを明るくすることができ、両者を識別することができる。図2-18は、同じ考え方で、チタニアのルチルとアナターゼの分布を分離した例である。これまでの例は、いずれも完全に別々の回折ピークが得られるような単純なケースであったが、実は、回折ピークが重なっていても結晶相を識別する画像を得ることは可能である。図2-19に示すように、複数のX線エネルギー(波長)でX線像を取得し、本来のX線回折図形における強度比を用いて、簡単な演算を行うことにより、それぞれの結晶相の分布を示す画像が得られる。

図2-20は、金属アルミニウムの圧延組織のX線像を示しており、縞模様の方向



が圧延方向に対応する。投影型X線回折イメージングの技術が、結晶相の識別に加え、集合組織の解析にも応用できることを示している。

2-3-2 応力イメージング

X線回折イメージングを応力解析に応用した例を以下に示す。

多結晶体に波長 λ の特性X線を照射すると、ブラッグの回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

を満足する結晶格子面でX線の回折が生じる。ここで d は格子面間隔、 θ はブラッグ角と呼ばれ、入射X線あるいは回折X線とX線回折を生じる結晶格子面(回折面)がなす角、 n は回折次数を表わす正の整数である。なお、ブラッグ角は入射X線と回折X線のなす角度、すなわち回折角 2θ で測定される。結晶粒が十分小さくてX線照射域内に十分な数の結晶粒が存在し(均質材料)、かつそれらの方位が無秩序に分布する(等方性材料)なら、式(2-1)を満足する方向に一様な回折を生じるので、図2-21のように照射位置Oを頂点として入射X線まわりに円錐状にX線は回折する。

この回折X線は計数管(0次元検出器)やPSPC(位置敏感型比例計数管)などの1次元検出器で、図2-21のx-z面上の回折強度を検出・記録したり、写真フィルムやイメージングプレートなどの2次元検出器で円錐状に広がる回折線をリングの形で検出・記録することができる。

何らかの力が作用して格子面間隔 d に変位 Δd が生じると、ブラッグ角 θ は変化する。式(2-1)を波長一定として微分すると

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (2-2)$$

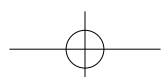
が得られ、 θ の変化 $\Delta \theta$ から格子面間隔の $\Delta d/d$ 、すなわち、回折面垂直方向の歪み ε が求められる。

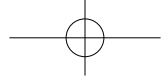
いま、無歪み状態の材料の格子面間隔を d_0 、ブラッグ角を θ_0 とすると、歪みは

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -(\theta - \theta_0) \cdot \frac{\pi}{180} \cot \theta_0 \quad (2-3)$$

となる。ここで θ はdeg(度)を単位とするように換算した。

図2-22で、試料表面のO点を測定点とし、主応力を σ_1 、 σ_2 および σ_3 、主歪み





を ε_1 、 ε_2 および ε_3 とする。 σ_1 、 σ_2 および ε_1 、 ε_2 を試料面上にとると、表層応力の状態は平面応力であると考えられるので、次のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E}(\sigma_1 - \nu\sigma_2) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_1) \\ \varepsilon_3 &= -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

ここで E はヤング率、 ν はポアソン比である。

試料面上 O 点で互いに直交する 2 方向の応力を σ_x 、 σ_y 、歪みを ε_x 、 ε_y とすると、同様に次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_y) \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E}(\sigma_y - \nu\sigma_x) \\ \varepsilon_z = \varepsilon_3 &= -\frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y) \end{aligned} \right\} \quad (2-5)$$

求めたい応力を σ_x とし、図 2-22 で OP 方向の歪み $\varepsilon_{\phi\psi}$ を求める。 OP 方向は、 $\sigma_3-O-\sigma_x$ 面 (ROQ 面) 内にあり、 σ_3 軸から σ_x 軸方向に角度 ψ 傾いている。 $\varepsilon_{\phi\psi}$ は主歪みを用いて次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\phi\psi} &= \varepsilon_1 \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_3 \cos^2 \psi \\ &= (\varepsilon_1 \cos^2 \phi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi + \varepsilon_3 (1 - \sin^2 \psi) \end{aligned} \quad (2-6)$$

ここで、

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 \cos^2 \phi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi \quad (2-7)$$

であるから、式 (2-6) は

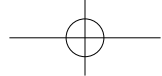
$$\varepsilon_{\phi\psi} = \varepsilon_x \sin^2 \psi + \varepsilon_3 (1 - \sin^2 \psi) \quad (2-8)$$

となる。右辺の ε_x と ε_3 に式 (2-5) をそれぞれ代入し、さらに式 (2-4) を用いて変形すると、次式が求められる。

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2-9)$$

これが X 線応力測定の基本式である。

式 (2-9) を $\sin^2 \psi$ に関して偏微分すると、応力 σ_x は次式で表される。



$$\sigma_x = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial(\varepsilon_{\phi\psi})}{\partial(\sin^2\psi)} \quad (2-10)$$

さらに式(2-3)を代入すると

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta_0 \cdot \frac{\partial(2\theta_{\phi\psi})}{\partial\sin^2\psi} \cdot \frac{\pi}{180} \\ &= K \cdot M \end{aligned} \quad (2-11)$$

ここで

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \quad [\text{MPa/deg}] \quad (2-12)$$

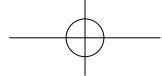
$$M = \frac{\partial(2\theta_{\phi\psi})}{\partial\sin^2\psi} \quad [\text{deg}] \quad (2-13)$$

が得られる。ここで $2\theta_{\phi\psi}$ はOPを法線とする回折面の回折角であり、式(2-12)の K は応力定数と呼ばれる。また、 $\pi/180$ は弧度法(rad)から60分法(deg)への変換係数である。

式(2-11)より、測定する応力方向と測定位置に立てた試料表面法線を含む面内で、種々の ψ 方向の回折角 $2\theta_{\phi\psi}$ を測定して $\sin^2\psi$ に対してプロットすれば、 $2\theta_{\phi\psi}$ と $\sin^2\psi$ の関係は直線になる。それを最小自乗法により近似した直線の勾配 M と応力定数 K の積が応力を与える。

X線応力測定の基礎式(2-9)は均質等方性を前提としている。また、応力状態はさらに(a)平面応力状態であり、(b)深さ方向に応力勾配をもたないことを仮定している。 $\sin^2\psi$ と $\varepsilon_{\phi\psi}$ との直線関係の物理的意味は、こうした応力状態に対応するものである。

投影型X線顕微鏡のX線応力解析への拡張に際しては、単に特定のレイアウトで静止させたままでX線回折像を迅速に取得するにとどまらず、上述のように ϕ 角を変化させることが新たな技術要素として加わってくる。すなわち、応力分布を得るためには新規な方法が必要である。そのアイデアの基本は、 ϕ 角を変化させる方法として、試料を動かすことはしない、というものである。試料を動かす代わりに、検出器(CCDカメラ)を動かし、従って回折角 2θ を変化させる。あくまで着目する格子面間隔は同じなので、回折条件を満足する入射X線の波長が異なってくる。それぞれの 2θ において、すなわち ϕ 角において、通常ならば、 2θ 走査をするところ、入



射X線の波長、 λ の走査を行う。投影型X線顕微鏡は、試料上の点と1対1に対応する画像を与えるが、ひとまず、ピーク波長の分布画像が得られる。そこから先、 $\sin^2\psi$ 依存性から、傾きを求め、応力を求めるところは、従来のX線応力解析の理論をわずかに修正することにより可能である。すなわち、X線応力測定の基本式

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2-9)$$

を $\sin^2\psi$ に関して偏微分して求まる応力 σ_x は

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial(\varepsilon_{\phi\psi})}{\partial(\sin^2\psi)} \\ &= \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{\partial\lambda}{\partial\sin^2\psi} \\ &= K' \cdot M' \end{aligned} \quad (2-14)$$

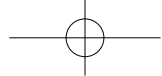
ここで

$$K' = \frac{E}{1+\nu} \quad M' = \frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{\partial\lambda}{\partial\sin^2\psi} \quad (2-15)$$

λ_0 は無歪みの場合に回折各 2θ においてブラッグピークを与える波長である。また、 K' は材質により定まる定数、 M' は実験的に得られる $\sin^2\psi - \lambda/\lambda_0$ プロットの傾きである。 M' を画像化すれば、応力の分布状況がわかり、それに K' をかければ、絶対値の応力が求められる。

以下に専用ソフトウェアを用いて粗視化度合いを変えて行った解析例を示す。資料としてT型溶接材断面(図2-23)を用いた。この試料自体は、切断や機械研磨による新規の圧縮応力導入の影響が考えられ、またX線法がその表面層のみを観察しているという制約もあるわけであるが、それらの事項はひとまず脇に置き、実験的に得られた回折X線像のデータ群を正しく画像処理して応力分布像を取得するプロセスを確認する観点を重視した。

図2-24に領域I及びIIの $2\theta=90^\circ$ ($\psi=45^\circ$ 位置)での蛍光X線画像(入射X線エネルギーは7400eV)を示す。通常はバックグラウンドになる蛍光X線であるが、このように試料の観察視野の詳しい表面形状を確認するのに有用である。図2-25に領域Iの(110)反射の回折ピーク波長分布図を示す。10画素×10画素を単位として粗視化したものは、図2-23(b)の領域Iの形状をほぼ再現している。試料上の場所と解析結果を対応づけしやすいう点ではこの程度の粗視化で解析を行うこ

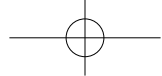


とが有利である。しかし、得られた回折ピーク波長分布図では試料全体で回折ピーク波長値のばらつきが大きく、試料中のひずみ分布について何らかの情報を読み取るとは困難である。他方、40画素×40画素以上を単位として粗視化したものでは、明らかに試料左側境界近傍で溶接部から鋼板 A にわたってピーク波長値が他の部分よりも小さくなっていることがわかる。すなわち、溶接を施した側の鋼板 A の表面近傍では深さ方向の格子間隔が鋼板 A の内部や反対側の表面近傍よりも小さくなっていると考えられる。図 2-26 に示す領域 I の (200) 反射の回折ピーク波長分布図からも、(110) 反射に比べてはっきりとはしないが、同様の傾向を読み取ることができる。図 2-27 に示す領域 I の (211) 反射のピーク波長分布図では、特に $\psi = 60^\circ$ の場合には 10 画素×10 画素を単位として粗視化したものからも同様の傾向を読み取ることができる。この測定で検出器として用いた CCD カメラは 1 画素が $8\mu\text{m}$ 角であるので、この図からは、鋼板 A の表面から $240\mu\text{m}$ 程度の深さまでは他の領域に比べて格子間隔が小さくなっていると評価できる。

図 2-28 に領域 II の (211) 反射の回折ピーク波長分布図を示す。この領域には鋼板 A の露出した表面部分は含まれていないが、溶接部の表面近傍でピーク波長値が小さくなっていることがわかる。

次に残留応力分布図を示す。まず、 $\lambda/\lambda_0 - \sin^2\psi$ プロットから最小二乗法で傾き $A = \partial(\lambda/\lambda_0) / \partial \sin^2\psi$ を求める際にどの程度のデータ点の散らばりが許容されるかを検討する。図 2-29 は、領域 II の (211) 反射を $\psi = 60^\circ$ 、 52.5° 、 50° で測定したデータについて 100 画素×100 画素を単位とする粗視化を行って $\partial(\lambda/\lambda_0) / \partial \sin^2\psi$ を求めた結果といくつかの画素の $\lambda/\lambda_0 - \sin^2\psi$ プロットである。残留応力分布図中の a、b 点については最小二乗法により傾きを求めることに成功しているといえるが、c 点の場合にはデータ点の散らばりかたが大きく直線近似に成功しているとはいえない。これら 3 点の最小二乗法に伴う誤差を比べると、データ点の直線近似として信頼できるのは誤差が -11 乗程度のオーダーのときであるといえる。したがって、残留応力分布を評価する際には最小二乗法による直線近似の際の誤差が -10 乗オーダーよりも悪いような画素については取り扱いに注意を要する。図 2-29 の例では、誤差分布図が青色以外の画素については残留応力値の信頼度が低い。

図 2-30 は領域 I の (110) 反射を測定したデータから残留応力分布図を区画サイズを変えて求めた結果である。40 画素×40 画素を単位として解析した結果では



650MPa 以上（赤色）や-650MPa 以下（青色）の応力値をもつ画素が全体に分布している。誤差分布図の青色の画素が少ないことからわかるように多くの画素はその応力値の信頼度が低い。100 画素×100 画素を単位区画とした場合や 200 画素×200 画素を単位区画とした場合にも応力値を信頼できる画素がまばらである。個別の画素に対応する領域についてはこれらの分布図からも議論をすることが可能であるが全体の応力分布を正確に評価することは難しい。図 2-3 1 は領域 I の(200)反射を測定したデータから残留応力分布図を求めた結果である。100 画素×100 画素を単位区画とした場合も 200 画素×200 画素を単位区画とした場合も全体に強い圧縮応力を示しているが、どちらも最小二乗法での誤差が-7 乗オーダーであることから、これらの残留応力分布も信頼度が低いと考えざるを得ない。図 2-3 2 は領域 II の(211)反射を測定したデータから求めた残留応力分布図である。この場合も局所的には残留応力を評価することが可能な部分もあるが、全体の応力分布を評価するには得られた応力値の精度が低いことがわかる。

以上の処理結果の検討から、10 画素×10 画素や 20 画素×20 画素といった小さい区画を単位とした粗視化の場合には回折ピーク波長値や残留応力値が大きく散らばる場合が多いのに対し、100 画素×100 画素や 200 画素×200 画素といった大きな区画を単位とした粗視化の場合にはそのようなデータの散らばりが小さくなることがわかる。これは大きな区画を積分して得た回折プロファイルのほうが精度がよく、回折ピーク位置の決定の際の誤差が小さくなるためと考えられる。したがって、より確からしい結果を得るためには、多くの場合区画を大きくするほうが有利であると考えられる。しかし、区画を大きくしすぎると得られる結果が局所的な情報ではなく平均された情報になってしまうという欠点もある。また、最小二乗法による直線近似で残留応力分布を求めた際の誤差分布を比較するとわかるように、区画を大きくすることで精度のよい残留応力値が求まるというわけでもない。どの程度の粗視化を行うかは、試料とデータの質により、また目的により選択する必要がある。残留応力分布からは局所的な差が読み取れなくても、取得過程での誤差要因が相対的に少ない回折ピーク波長分布では局所的な差を読み取れる場合もあることは上述の処理結果から明らかである。慎重な検討のためにはさまざまな粗視化のレベルで処理した結果を比較検討することも重要である。

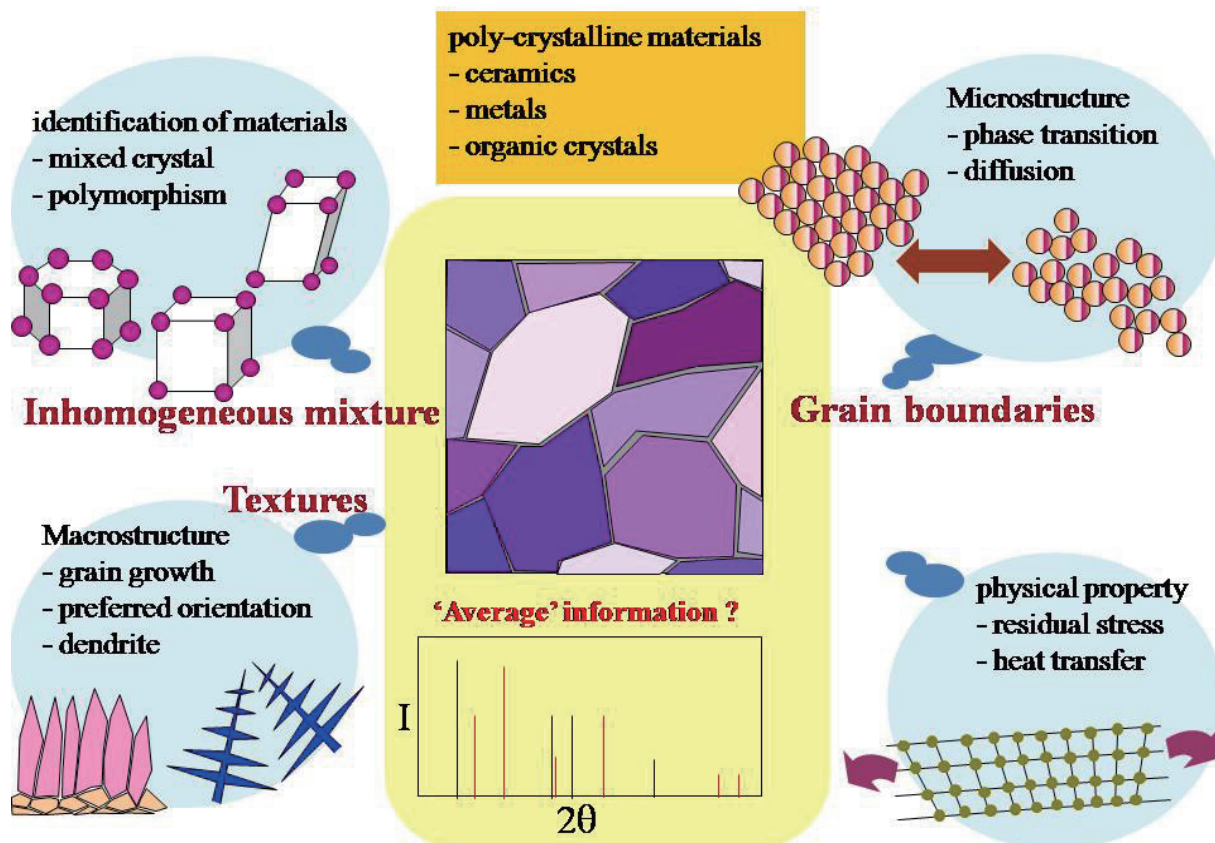
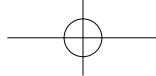


図 2 - 1 材料科学が扱う不均一な系

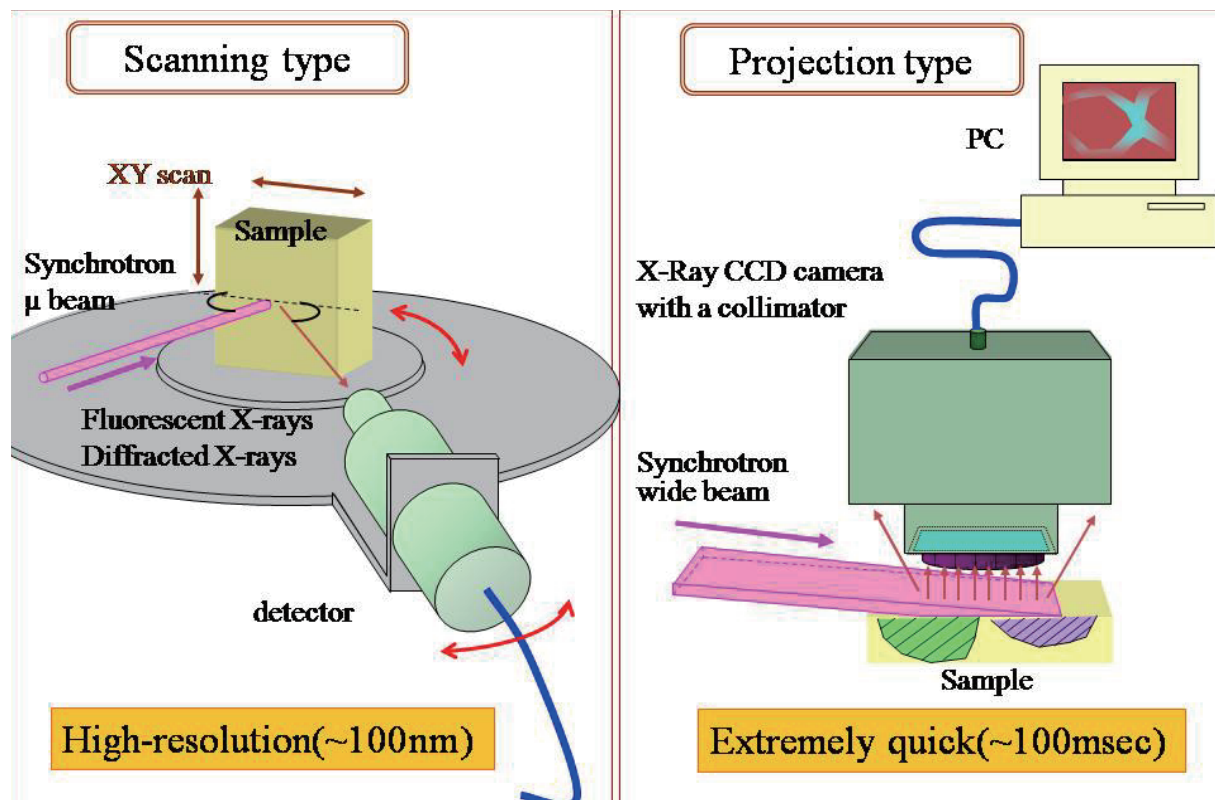


図 2 - 2 2種類の X 線顕微鏡

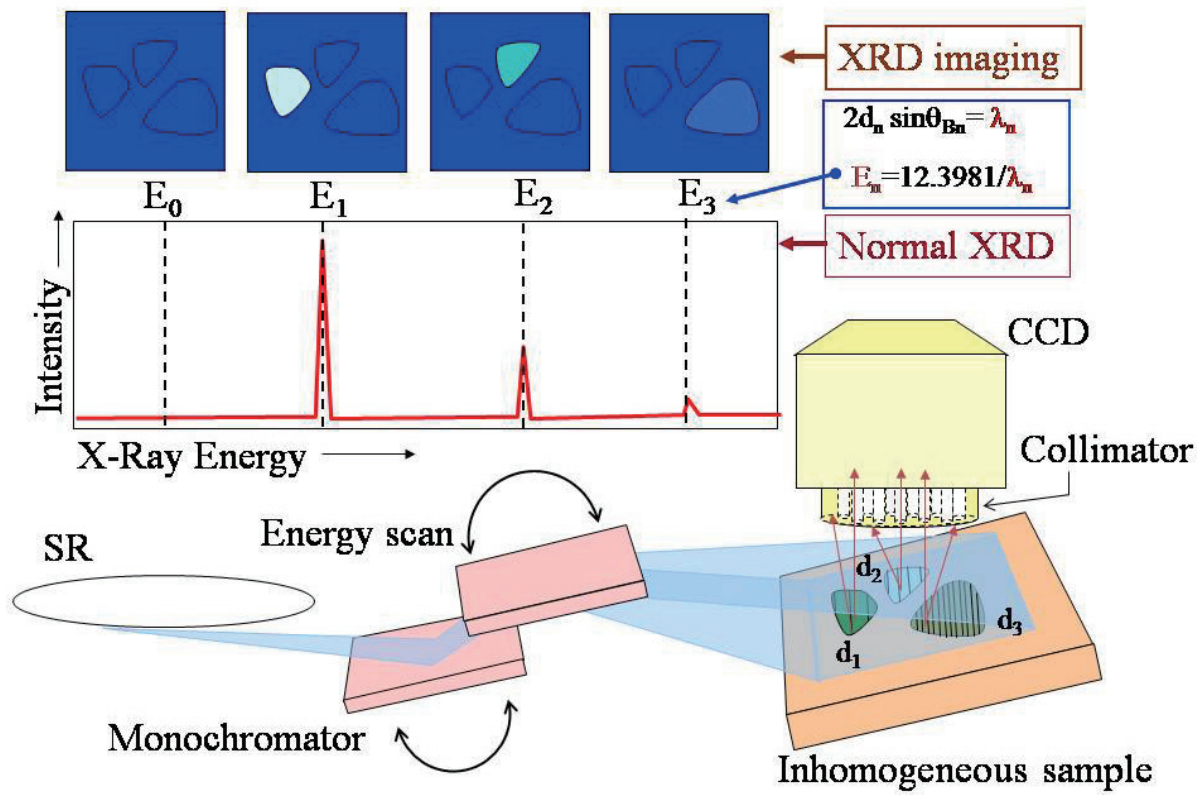


図 2 - 3 投影型 X 線顕微鏡による回折イメージングの原理

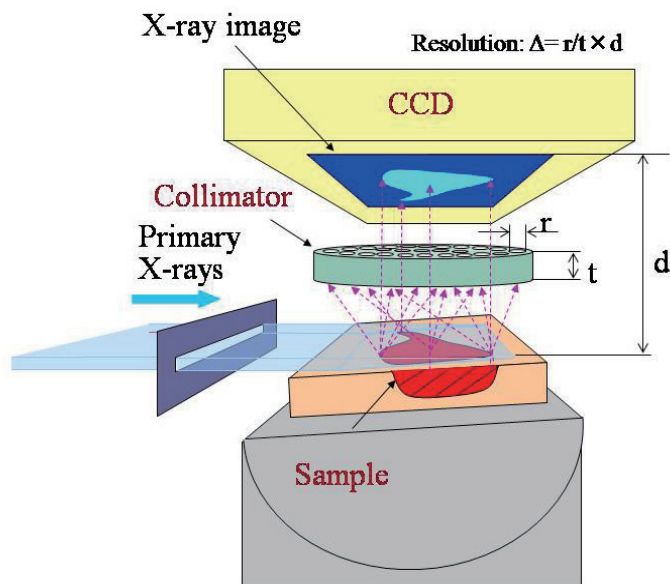


図 2 - 4 投影型 X 線回折顕微鏡の内部構造

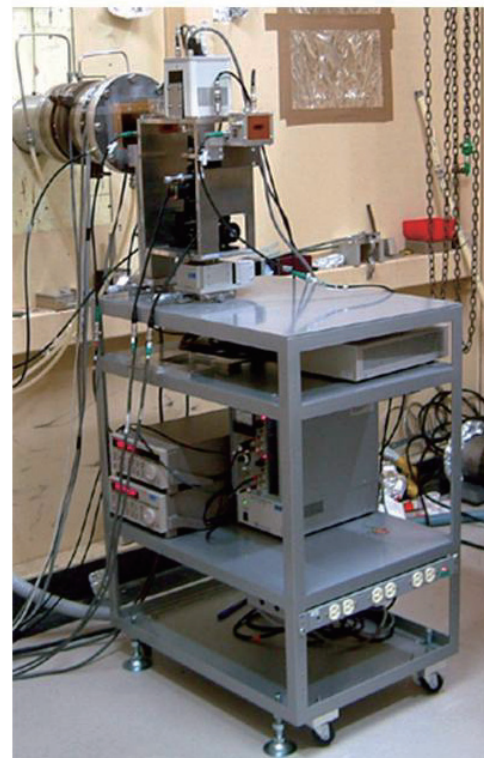


図 2 - 5 投影型 X 線顕微鏡 (高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL16A1)



表 2 - 1 高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 B L 1 6 A 1
の諸特性 (<http://pfwww.kek.jp/beamlines/bl-16a2/BL16a1.html>)

光学系	光源 (マルチポールウィグラー) + 平行化ミラー + 二結晶分光器 (平板 or サジタルフォーカス) + 縦集光ミラー
エネルギー領域 (単色)	5 keV ~ 25 keV
エネルギー領域 (白色)	5 keV ~ 40 keV
エネルギー分解能	$\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$
ビームサイズ	集光単色: vertical 0.3 mm × horizontal 1.0 mm, 白色 8mm x 25mm
アクセプタンス	vertical 0.2 mrad × horizontal 1 mrad

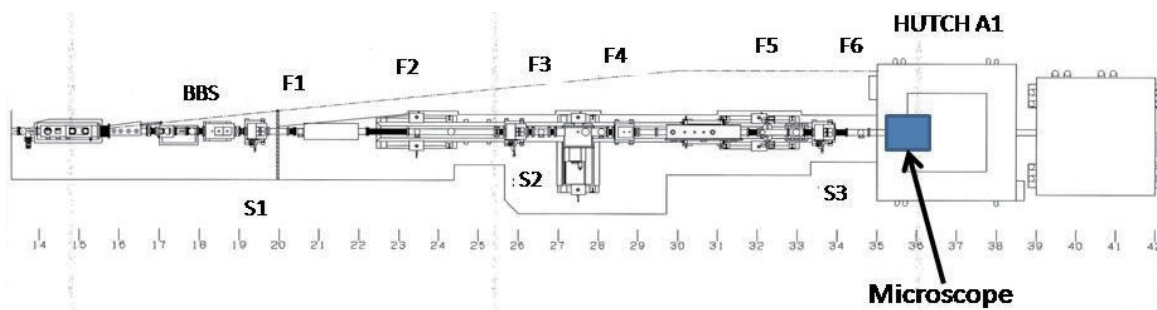


図 2 - 6 放射光科学研究施設 B L 1 6 A 全体図

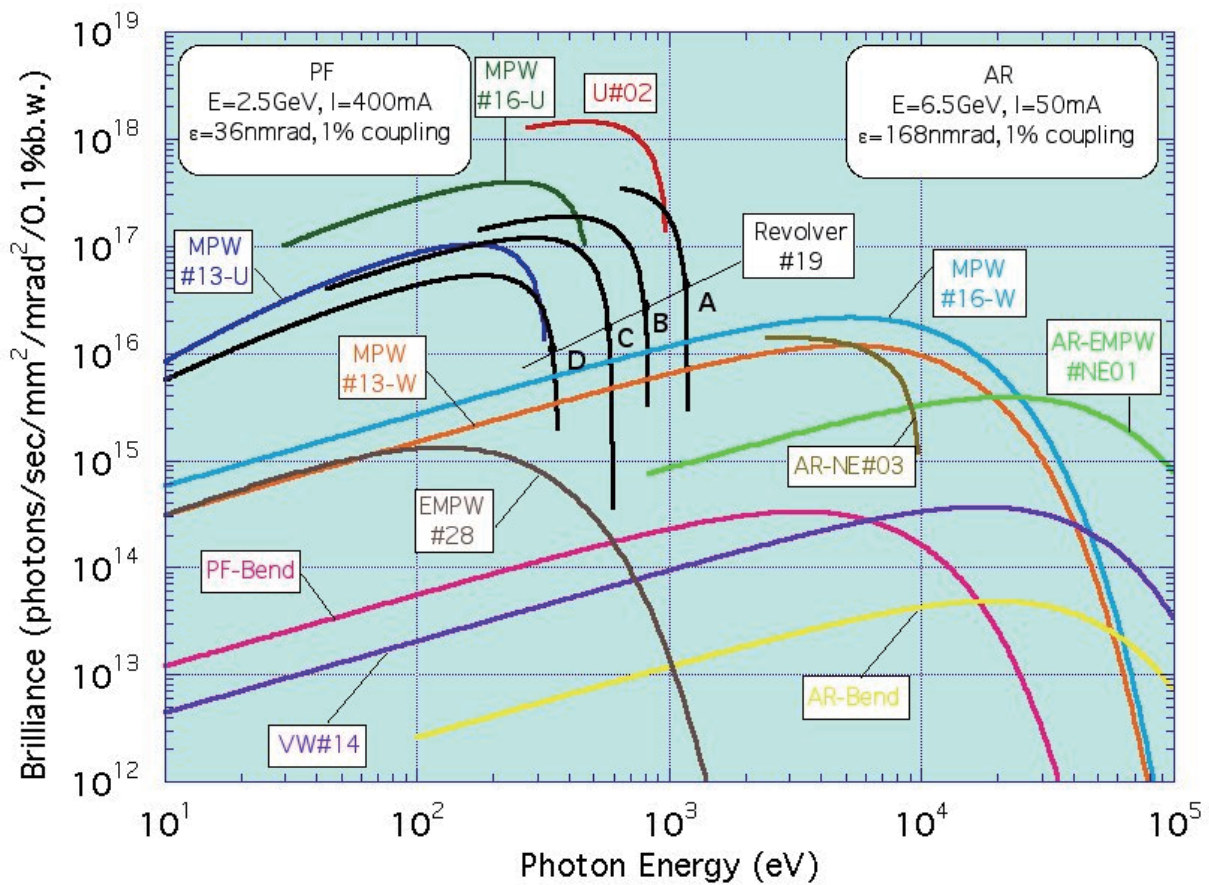
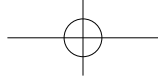


図 2 - 7 放射光科学研究施設の光源の特性
 水色で示したグラフ (MPW#16-W) が本研究で用いた B L 1 6 A
 (<http://pfwww.kek.jp/beamlines/bl-16a2/BL16a1.html>)

side view



top view

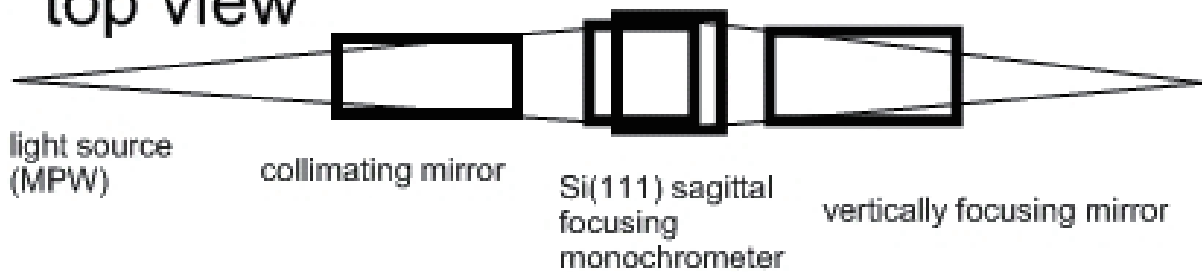


図 2 - 8 放射光科学研究施設 B L 1 6 A の光学系
 (<http://pfwww.kek.jp/beamlines/bl-16a2/BL16a1.html>)

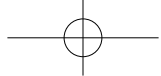
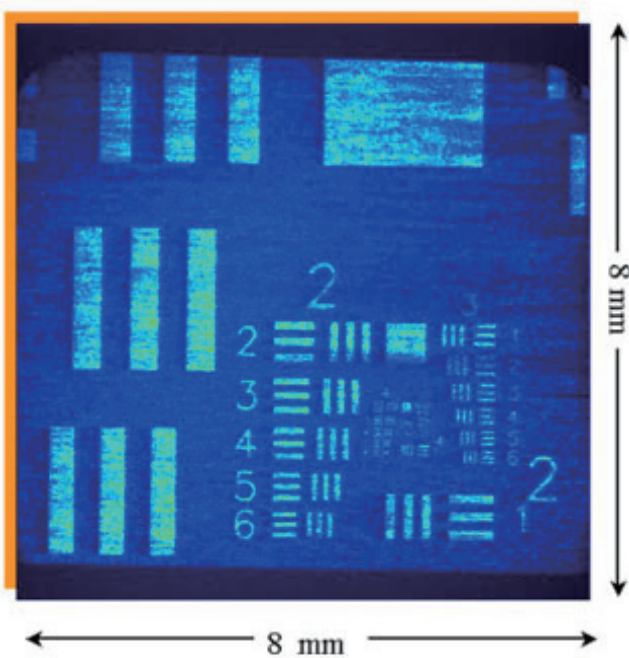


図 2 - 9 B L 1 6 A 1 における実験



X-ray image



Optical microscope image

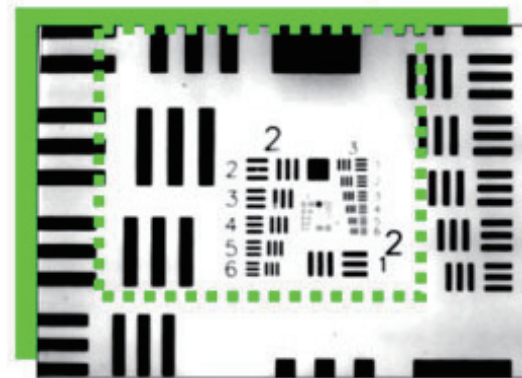


図 2-10 (a) 解像度チャート（石英基板上的クロム薄膜）のX線像。明るい部分がクロムの存在を示している。入射X線エネルギー10keV、露光時間1秒。

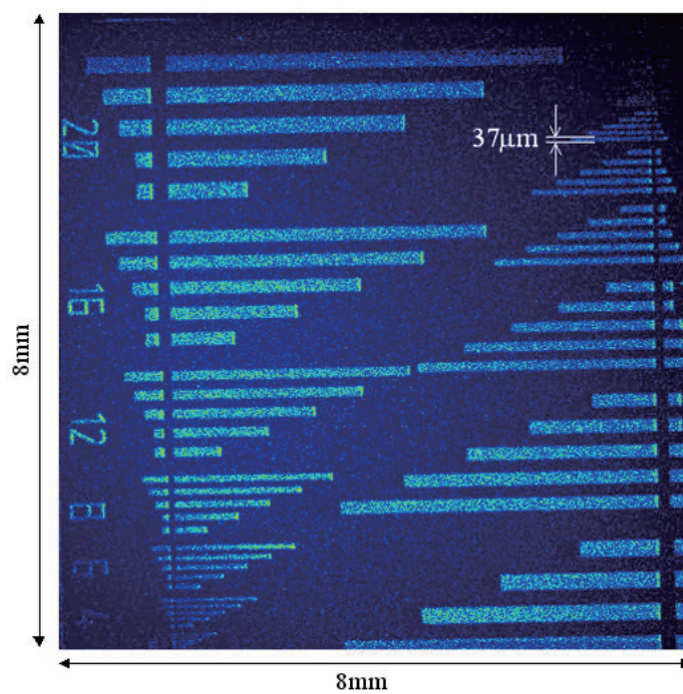
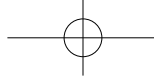


図 2-10 (b) 解像度チャート（石英基板上的クロム薄膜）のX線像。明るい部分がクロムの存在を示している。矢印で示した線幅は $37\mu\text{m}$ である。さらにもう1段階狭い線幅の $18\mu\text{m}$ も確認できる。入射X線エネルギー10keV、露光時間1秒。



	TC215	TC281
Pixels	1000 × 1018	1000 × 1000 × 2
Size of pixel	12 × 12 μm ²	8 × 8 μm ²
Effective area	12 × 12 mm ²	8 × 8 mm ²
Peltier cooling	-30°C water cooling	-30°C air cooling
A/D conv.	10 bit/ 14 bit	12 bit
Controller	Outside	Stored
Shutter	Required	Not required
Trans. rate	0.25/ 4 fr/sec	30 fr/sec

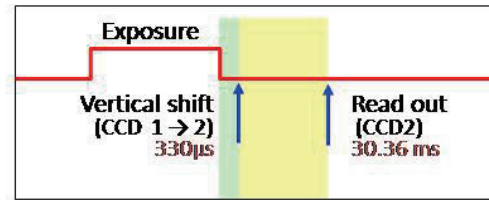
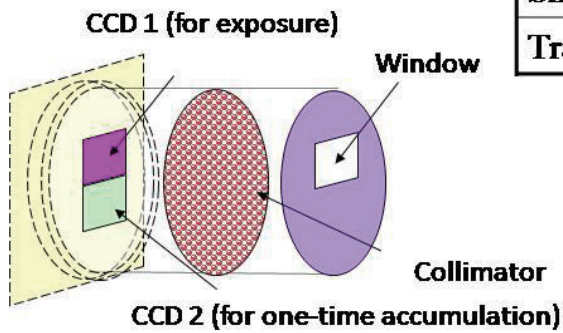


図 2 - 1 1 CCD検出器の概要

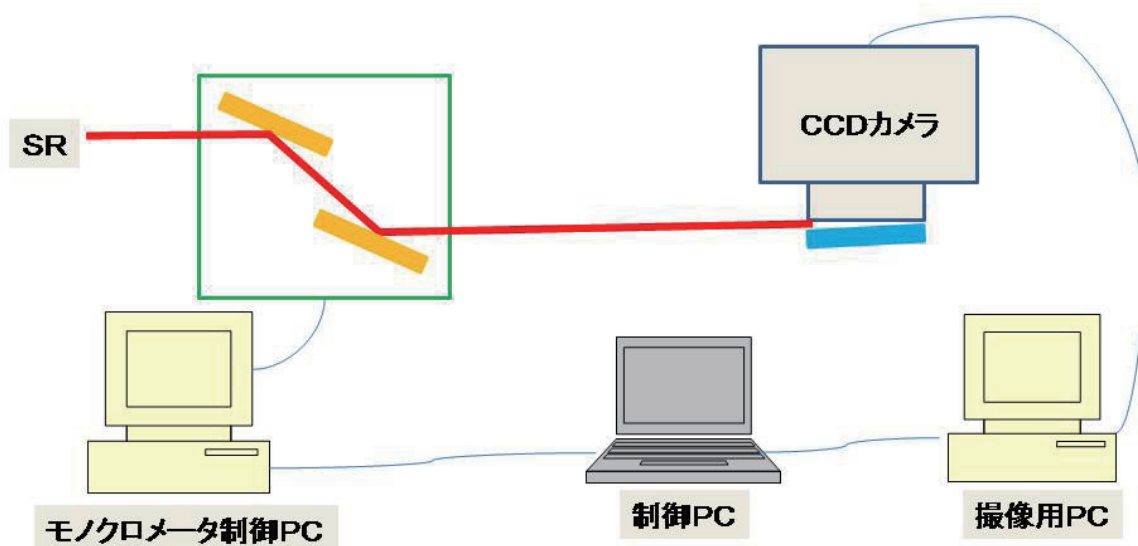


図 2 - 1 2 CCD検出器の概要

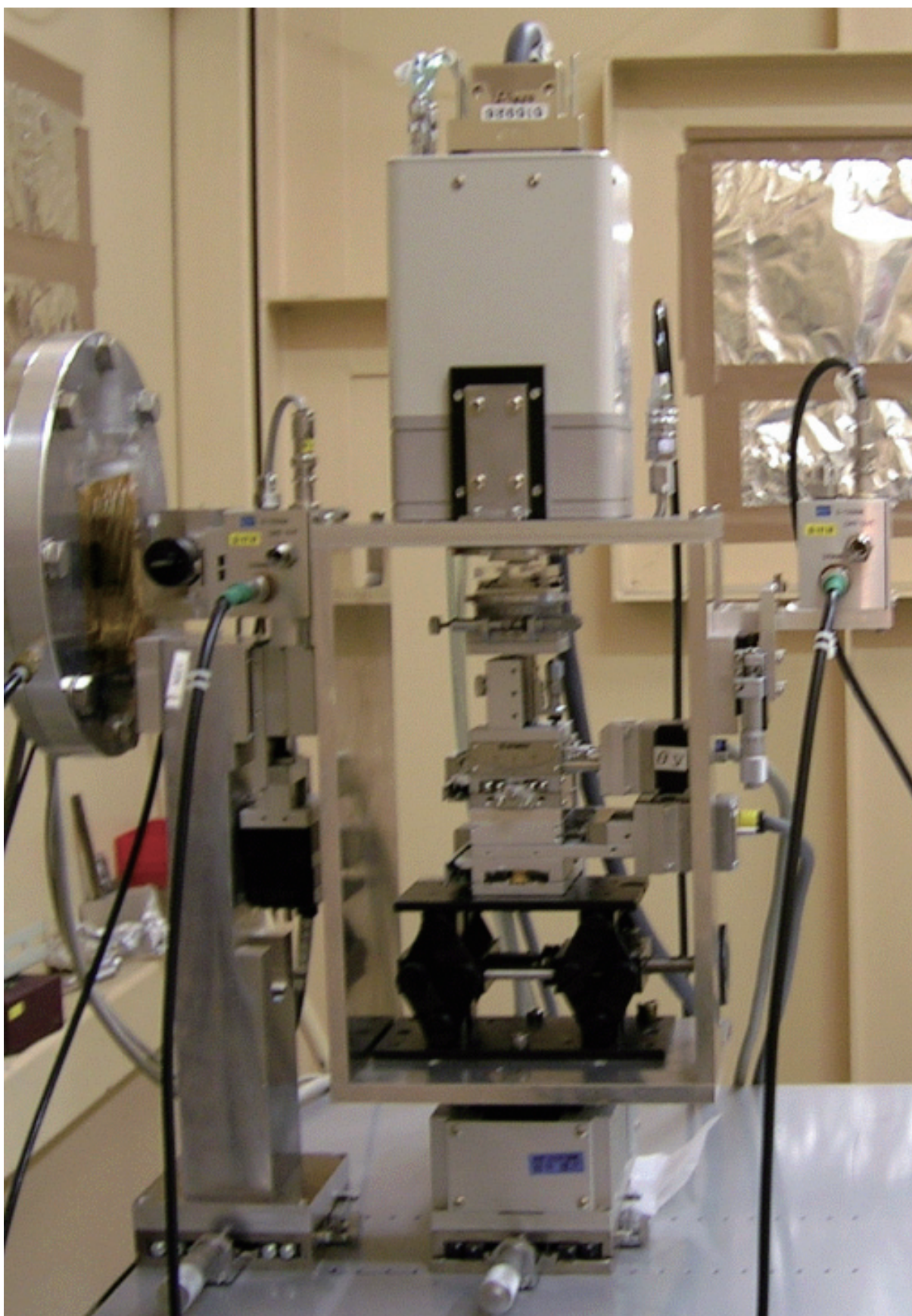


図 2-13 タイプ1装置の実験レイアウト。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設において実験中の様子を示している。

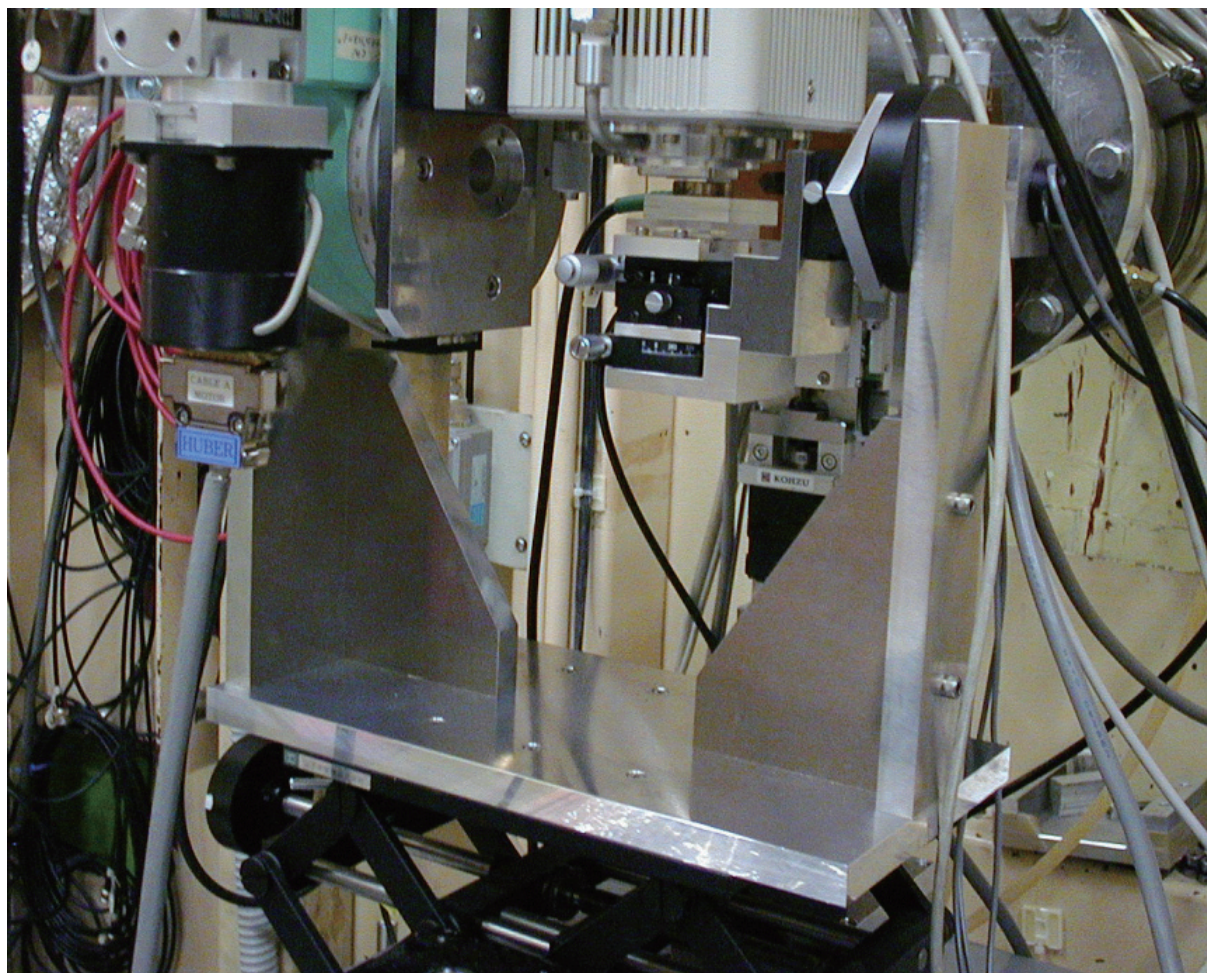


図2-14 タイプ2装置の実験レイアウト。標準状態（回折角90度）。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設において実験中の様子を示している

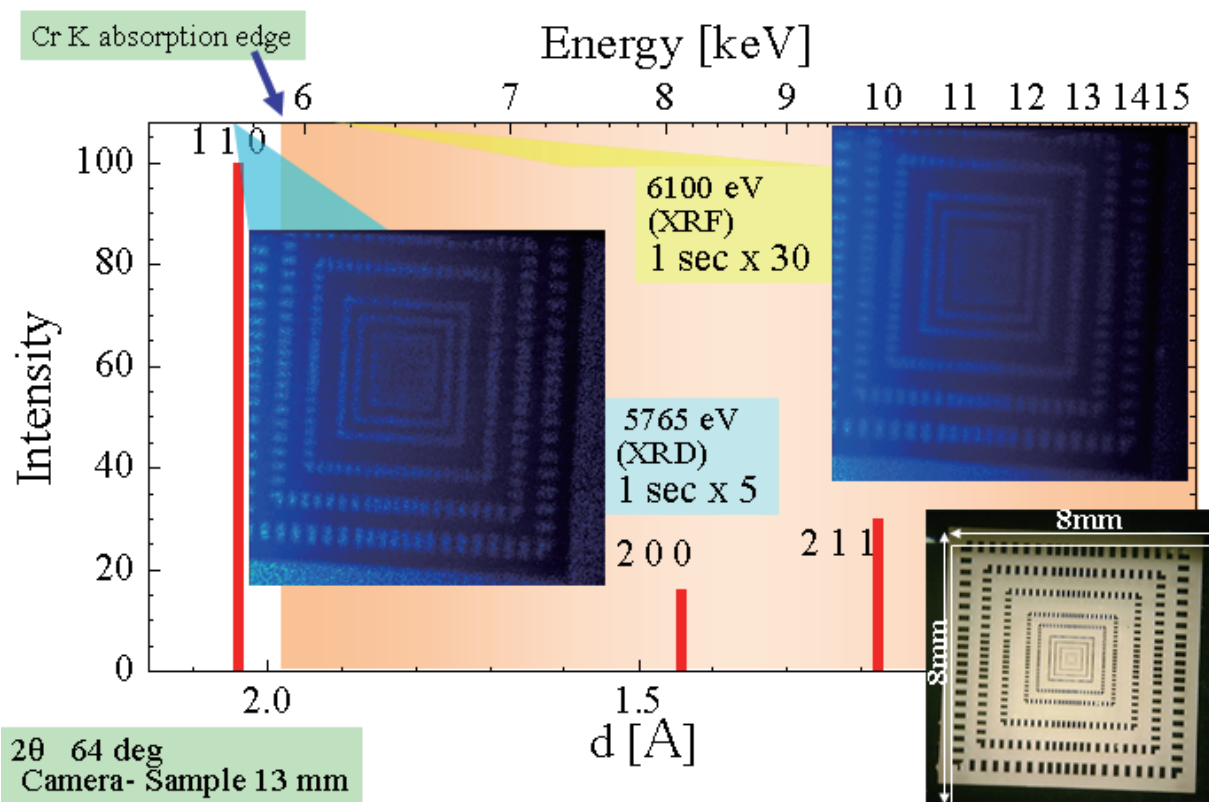


図 2-15 ガラス基板にクロム薄膜を蒸着した解像度チャートの回折X線像（入射X線5,765eV、左）、蛍光X線像（入射X線6,100eV、右上）、及び光学顕微鏡写真（右下）。背景のグラフにクロムの粉末回折データを示す。

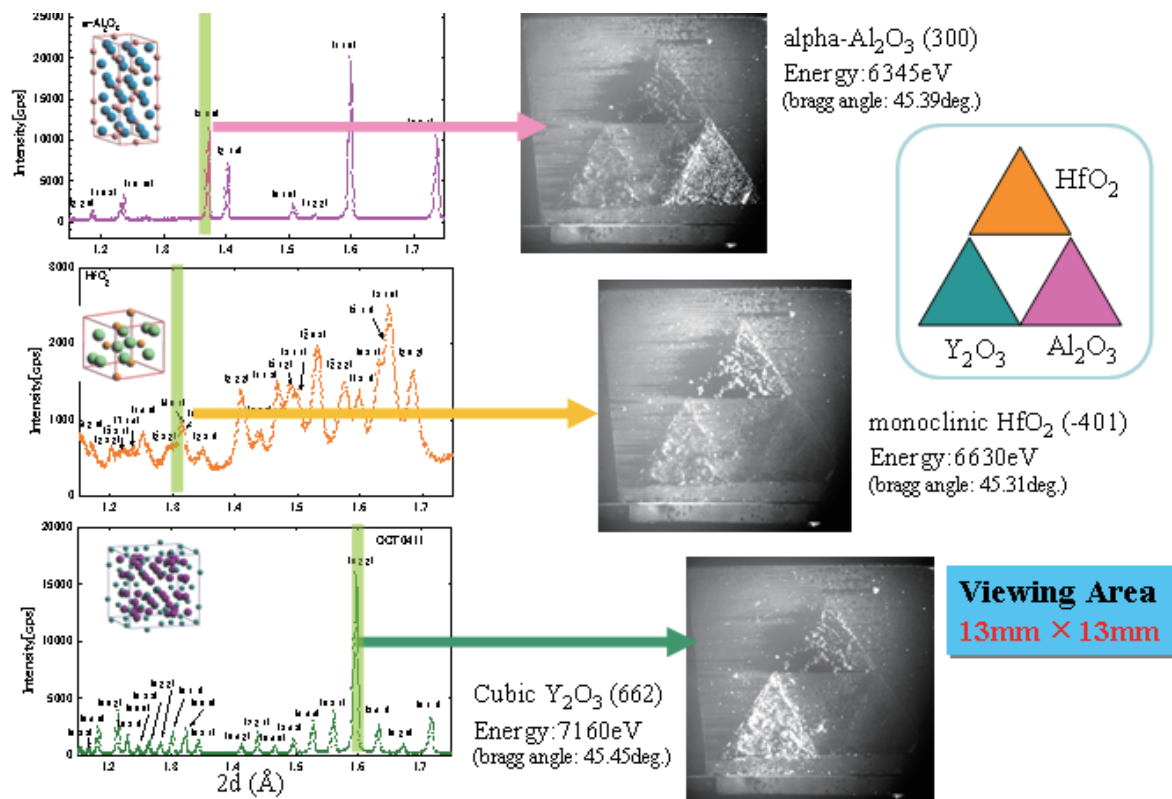


図 2-16 ガラス基板上的の3箇所それぞれ異なる酸化物を配した試料の回折X線像と粉末X線回折装置により取得したそれぞれの酸化物のプロファイル。

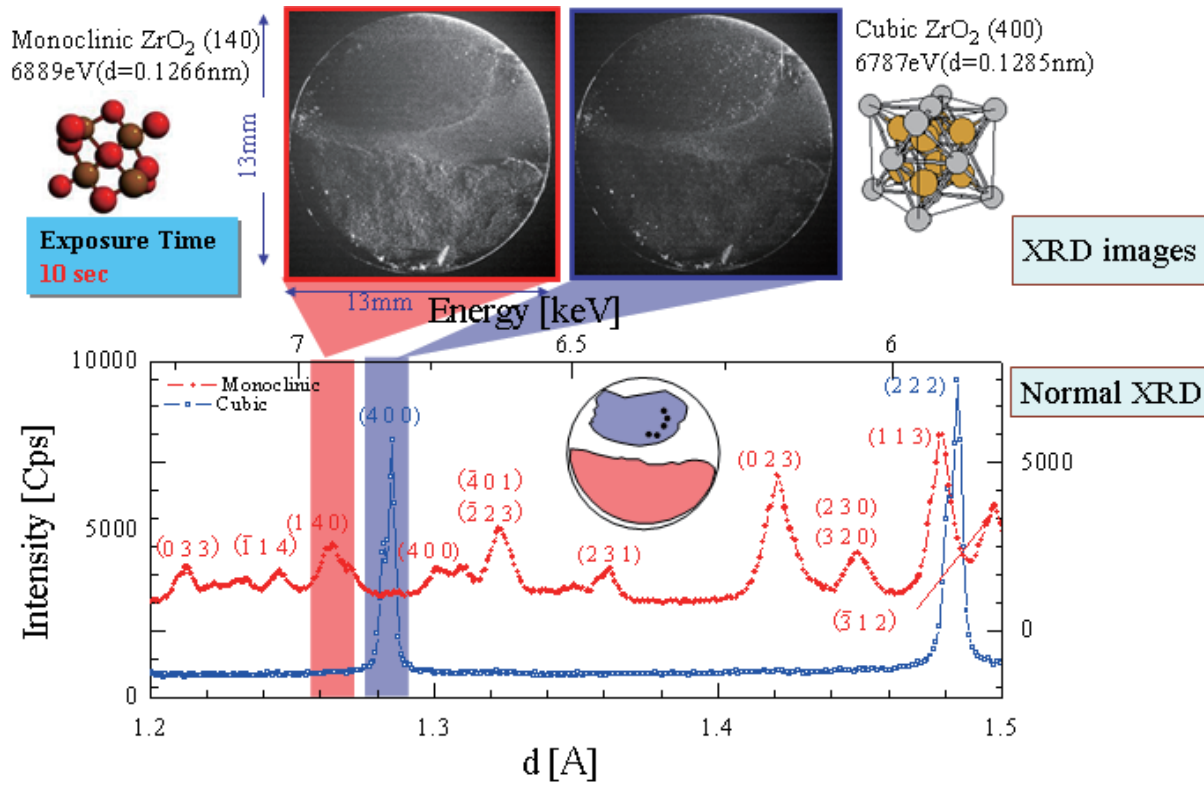


図 2-17 2つの結晶相を有するジルコニア試料の回折X線像と粉末X線回折装置で取得したそれぞれの結晶相のプロファイル。

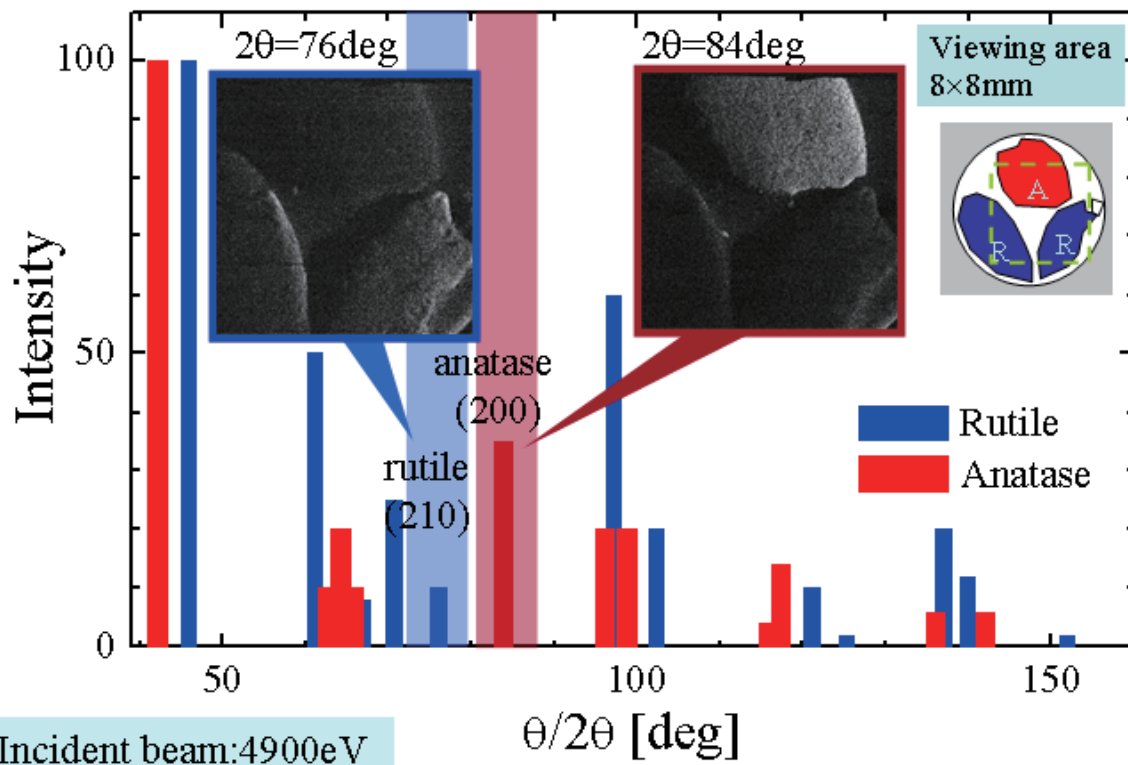


図 2-18 ルチル相とアナターゼ相を有するチタニア試料の回折X線像とそれぞれの相の粉末回折データ。

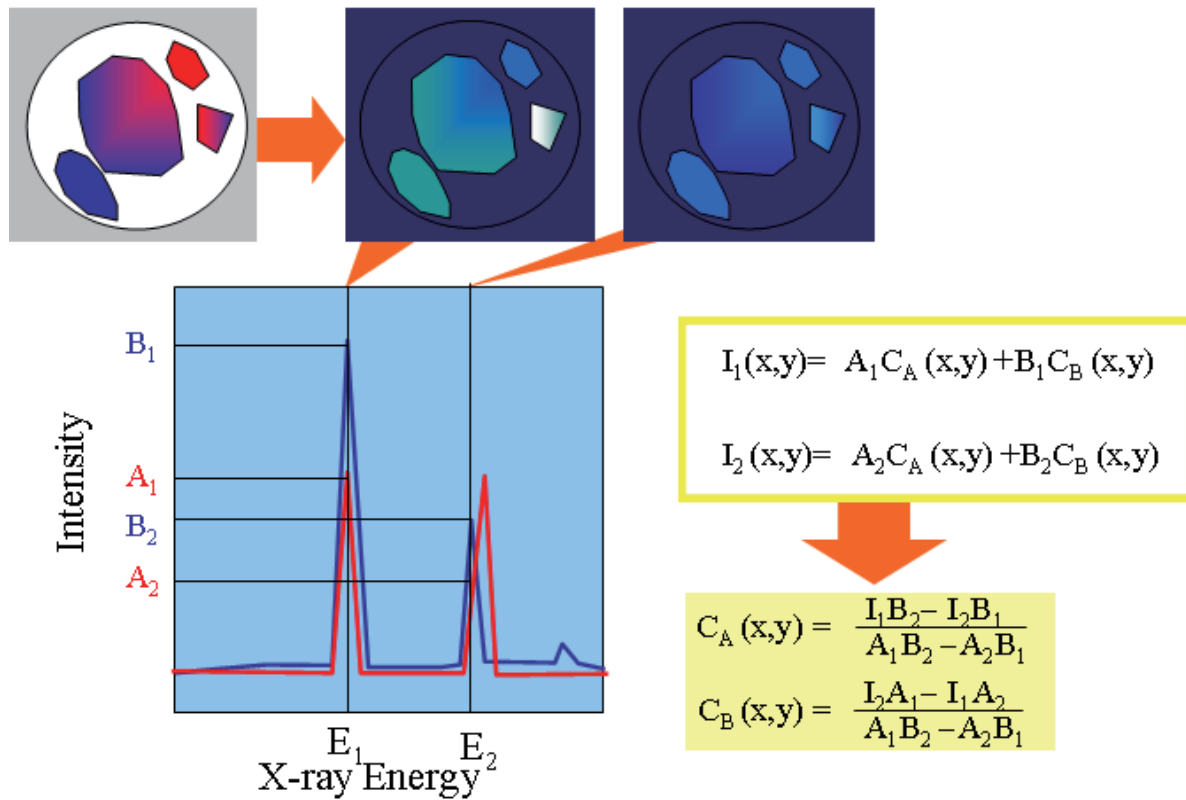
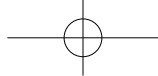


図 2-19 回折ピークが重なる結晶相を回折 X 線の強度比を用いて識別する方法。

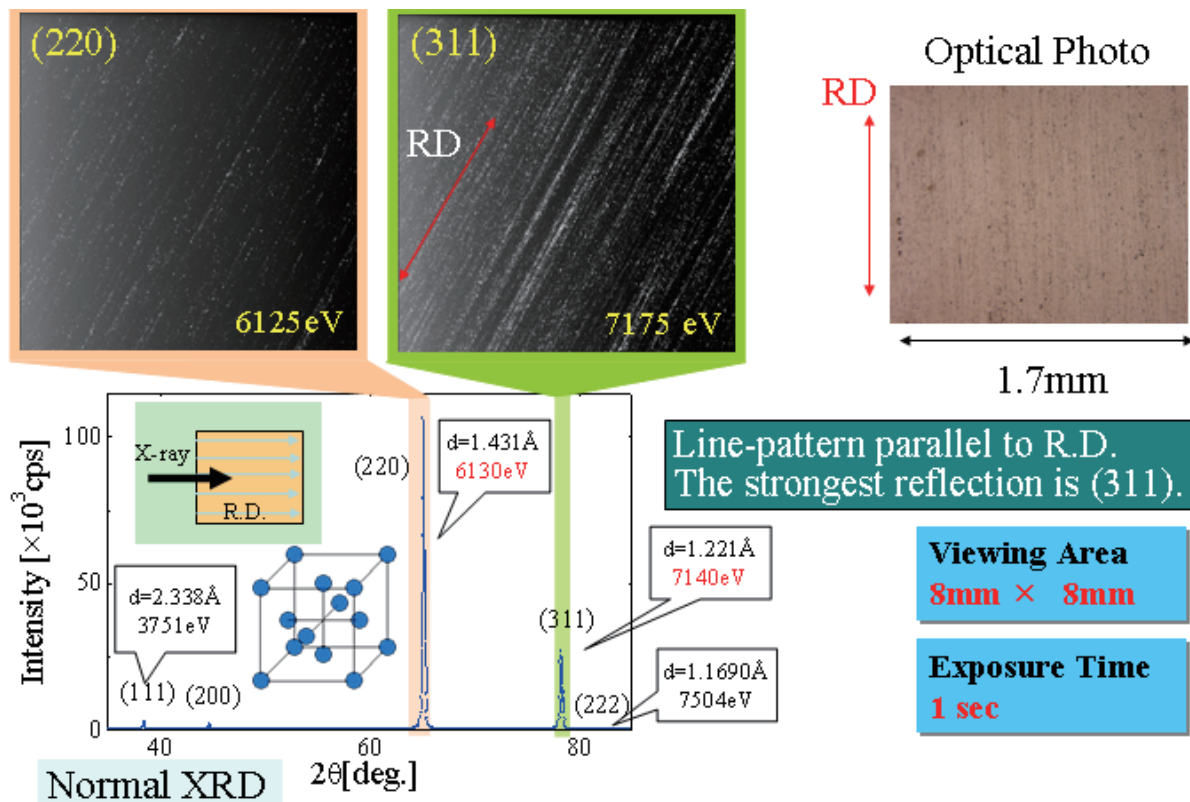


図 2-20 金属アルミニウムの圧延組織の回折 X 線像と光学顕微鏡写真、ならびに粉末 X 線回折装置で取得したプロファイル。

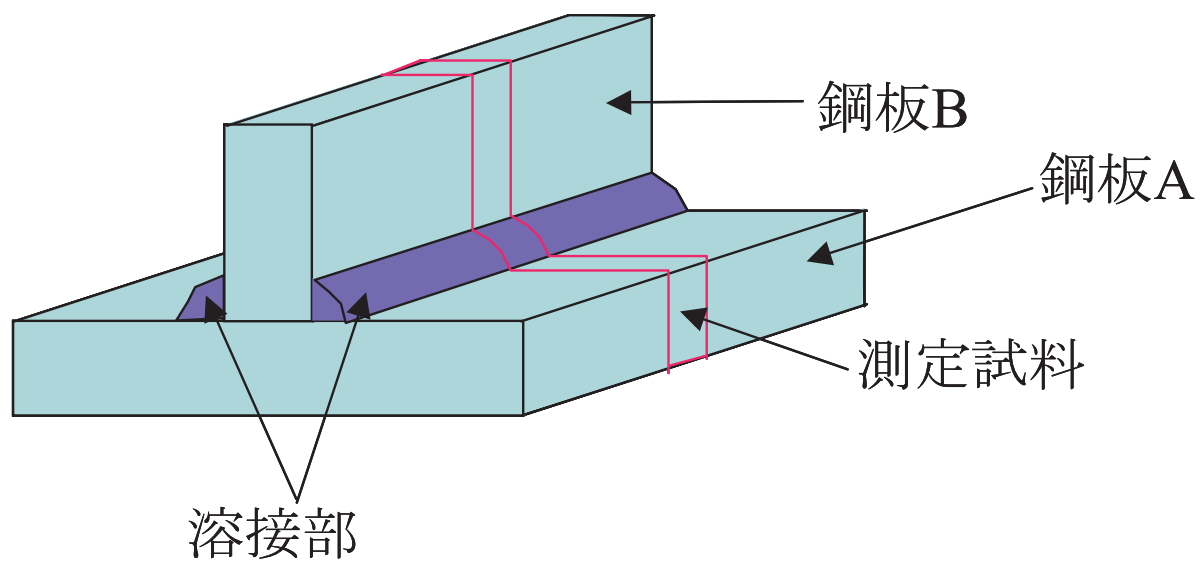


図 2 - 2 3 (a) 試料の概略図。中ほどを切り出してその断面を測定した。

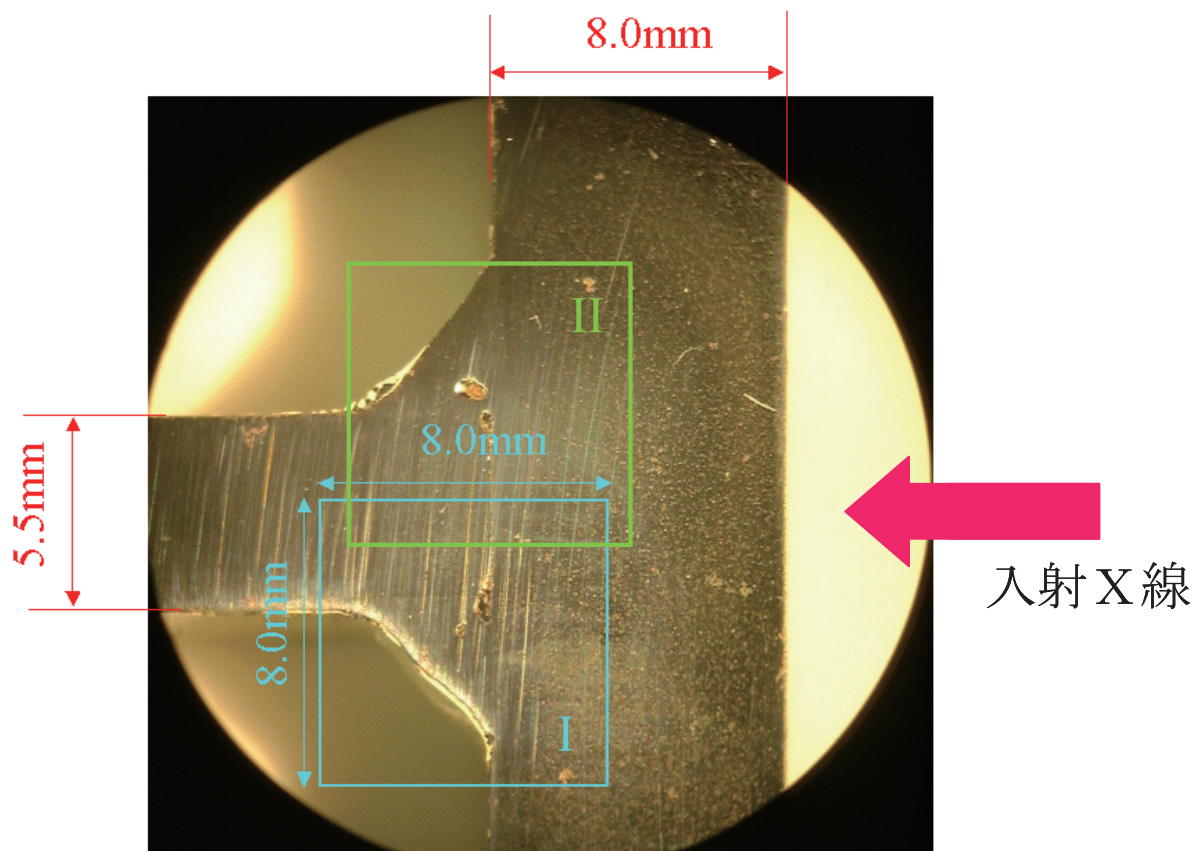


図 2 - 2 3 (b) 測定した試料の写真。図中の領域I及びIIについてそれぞれ測定を行った。図の右側から単色 X 線を照射した。

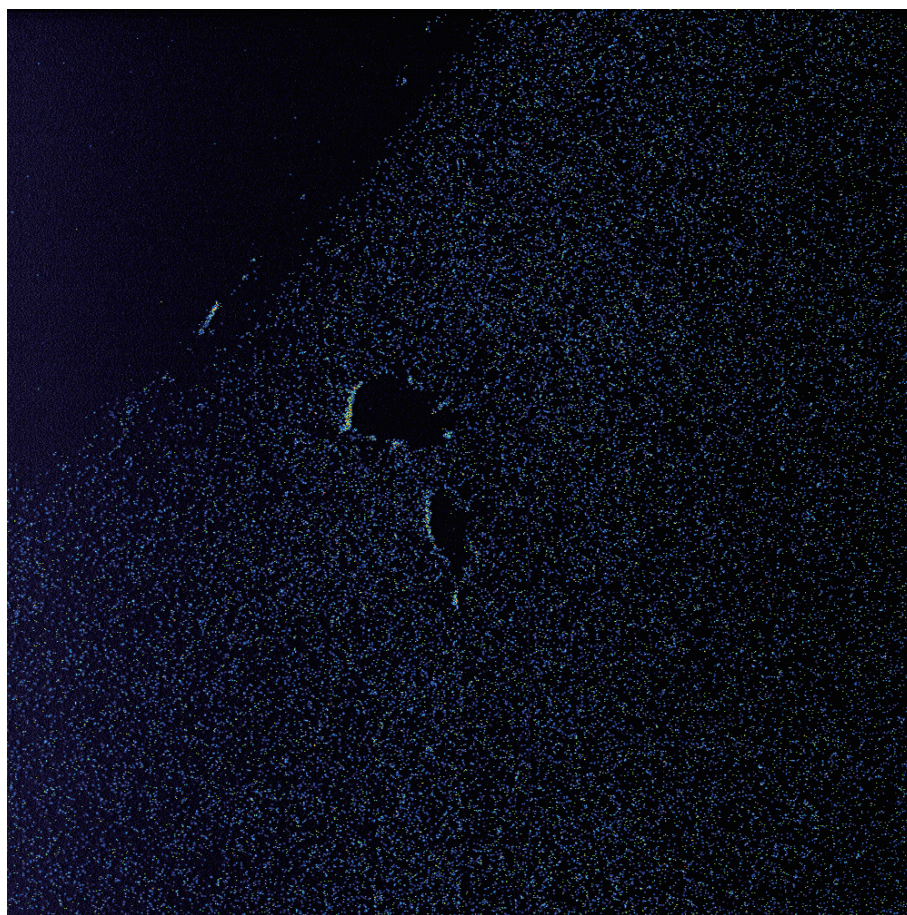
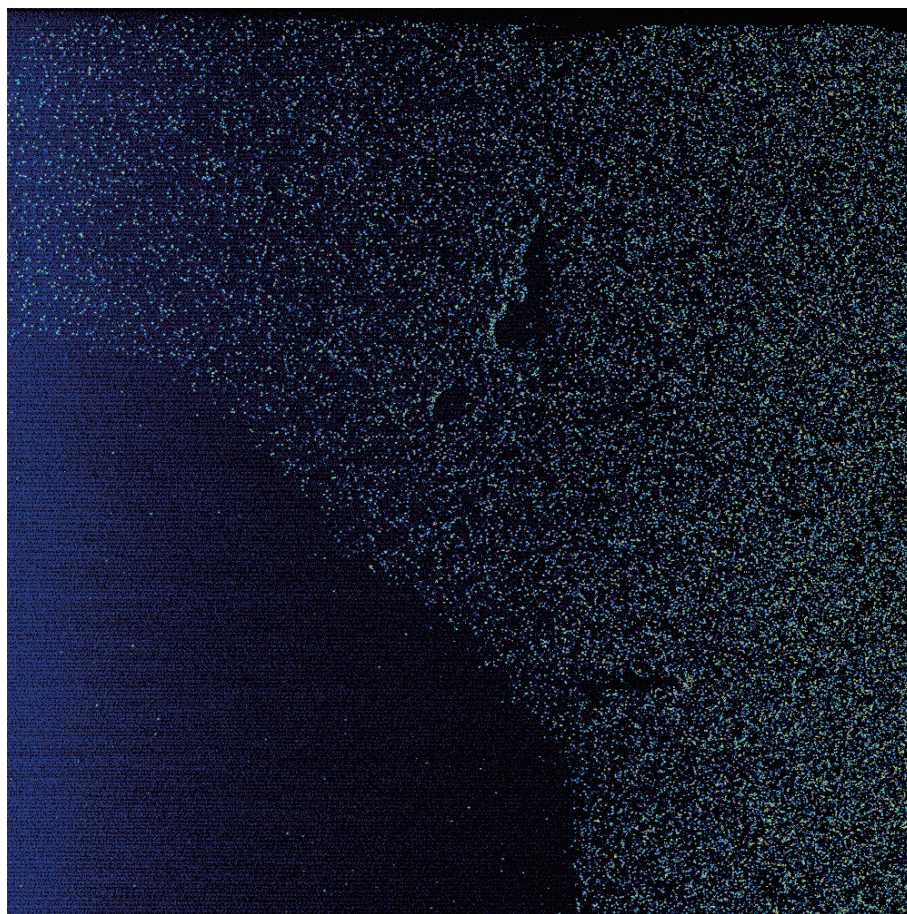
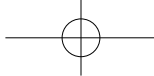


図 2-24 領域I (上) と領域II(下)の蛍光X線画像 ($2\theta = 90^\circ$ 、入射X線エネルギー7400eV)。

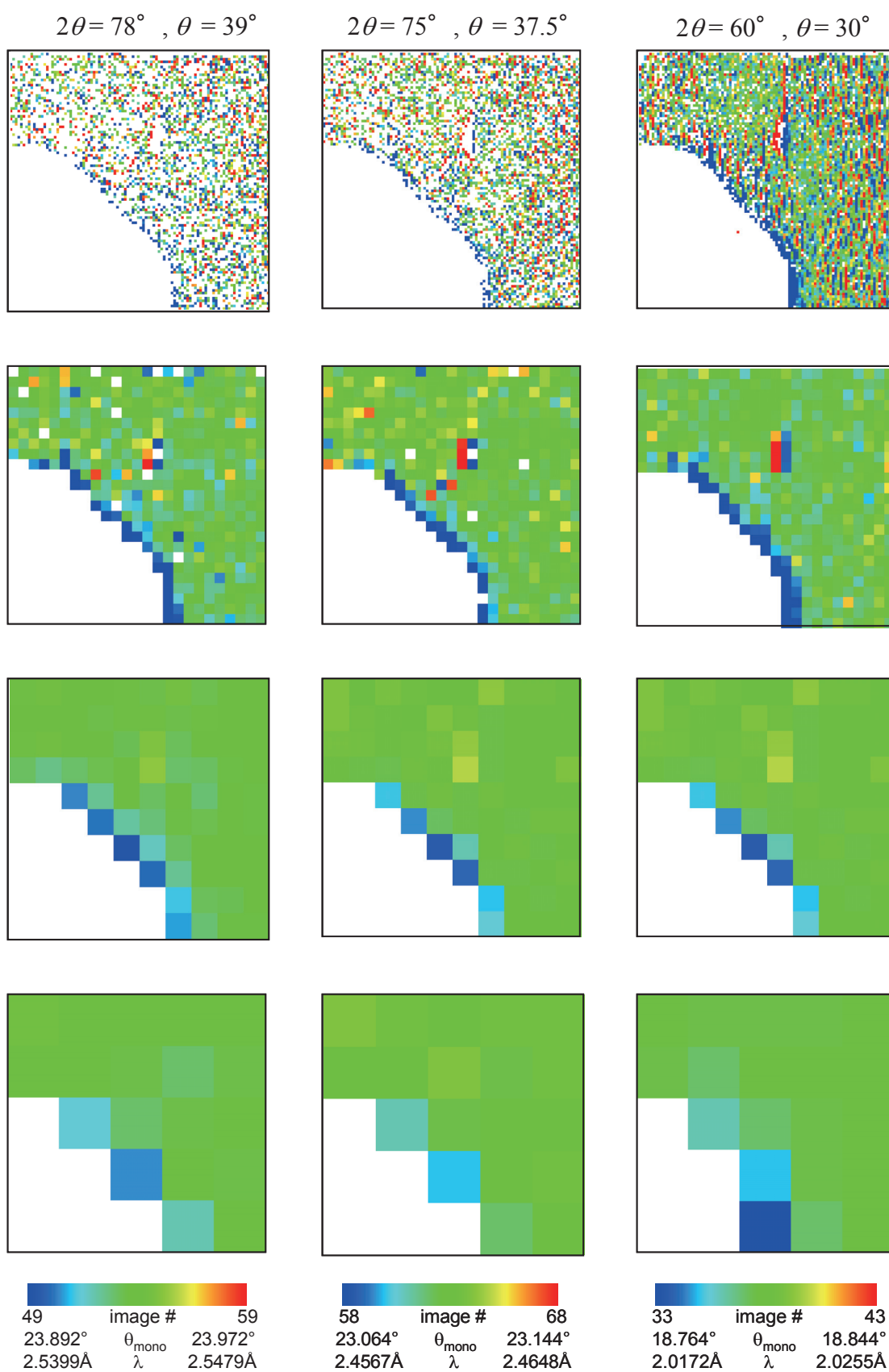


図 2 - 2 5 領域Iの(110)反射の回折ピーク波長分布図。左から $\psi=39^\circ$ 、 37.5° 、 30° 。上から 10×10 、 40×40 、 100×100 、 200×200 を単位区画として粗視化した。

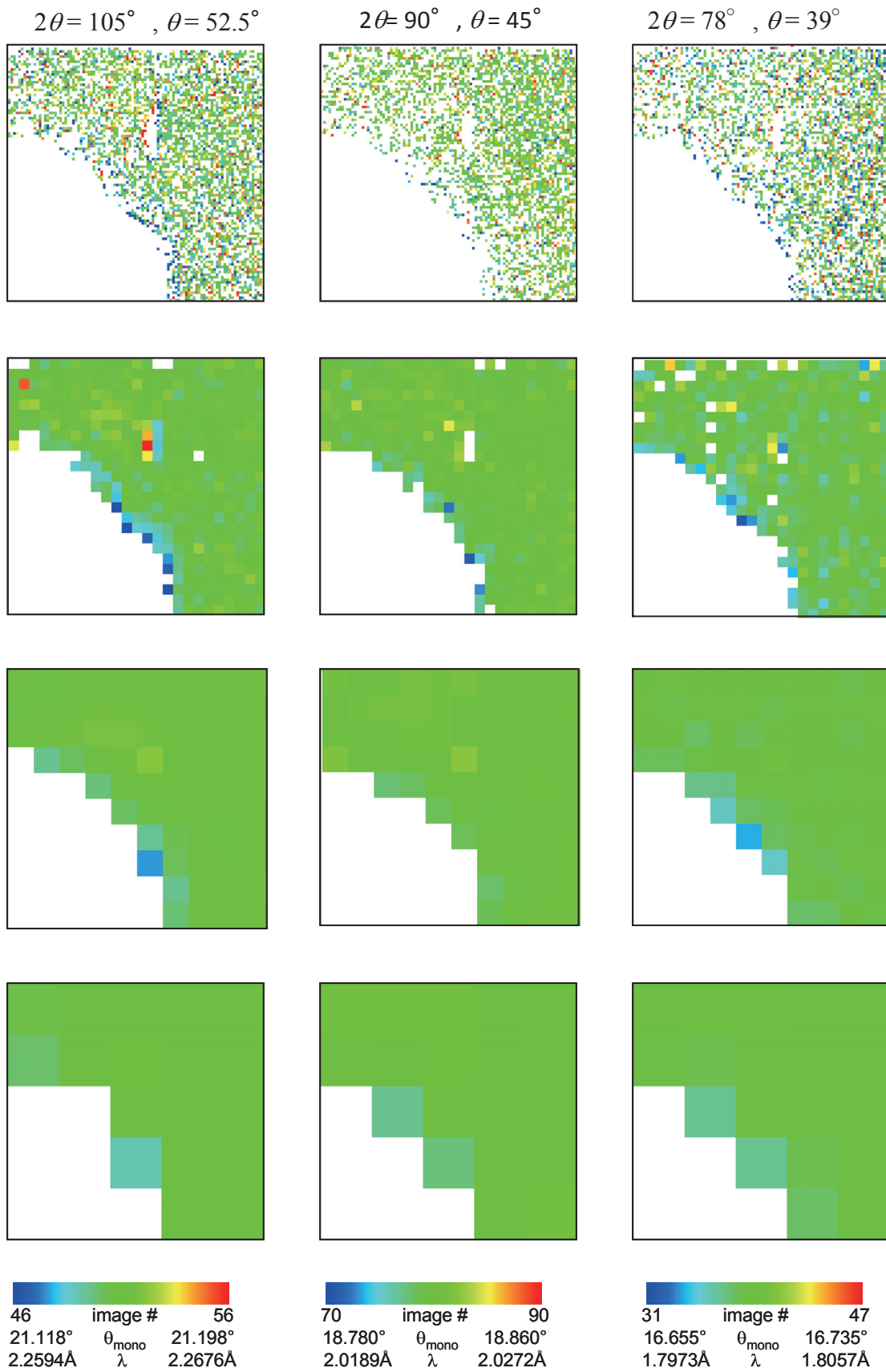
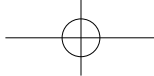


図 2-26 領域Iの(200)反射の回折ピーク波長分布図。左から $\psi=52.5^\circ$ 、 45° 、 39° 。上から 10×10 、 40×40 、 100×100 、 200×200 を単位区画として粗視化した。



$2\theta = 120^\circ$, $\theta = 60^\circ$

$2\theta = 105^\circ$, $\theta = 52.5^\circ$

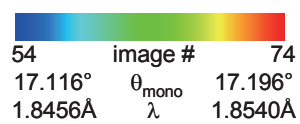
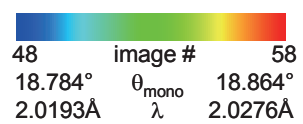
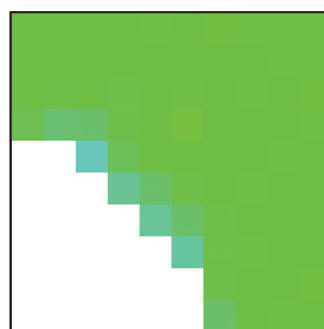
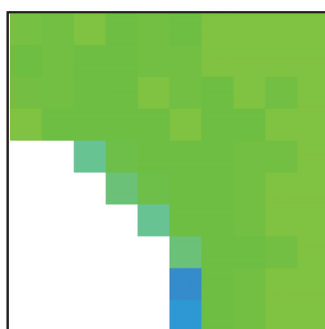
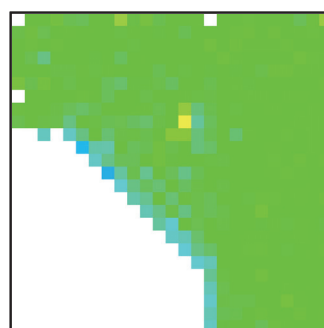
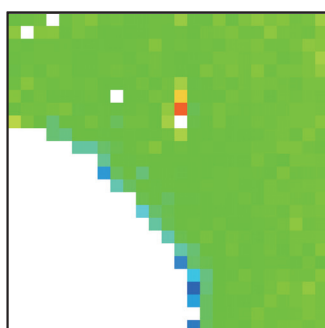
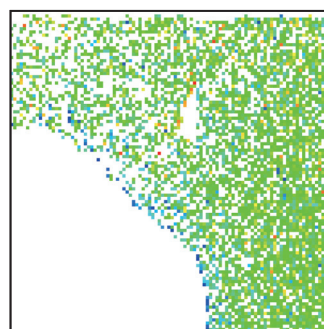
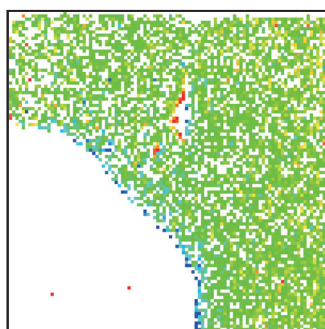


図 2-27 領域Iの(211)反射の回折ピーク波長分布図。左から $\psi=60^\circ$ 、 52.5° 。上から 10×10 、 40×40 、 100×100 を単位区画として粗視化した。

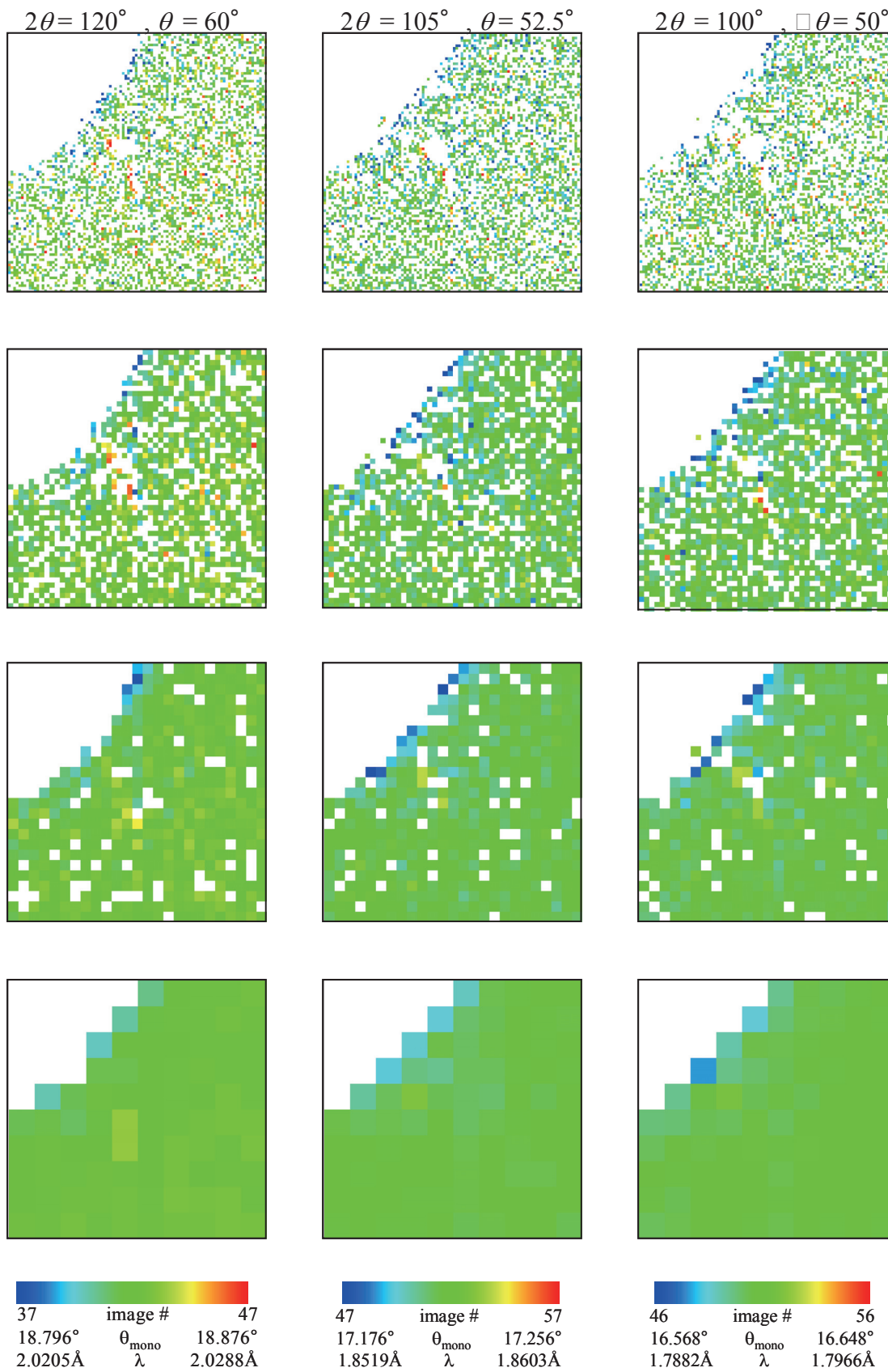
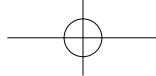
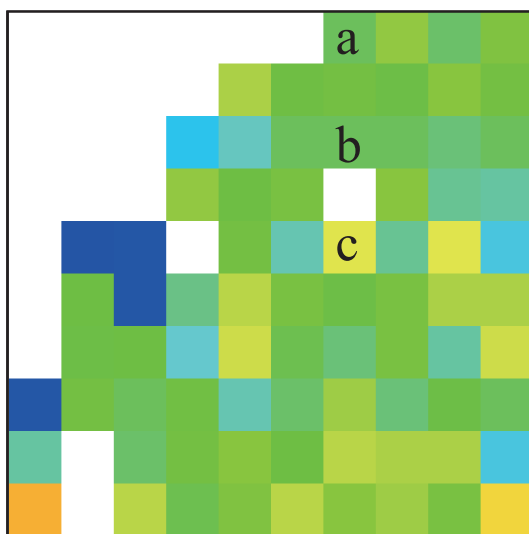
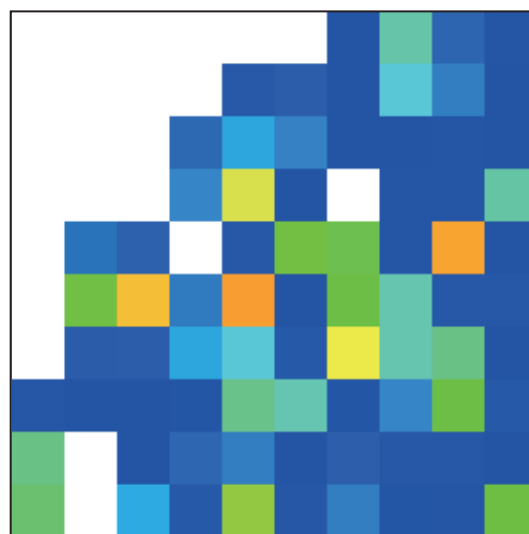


図 2-28 領域IIの(211)反射の回折ピーク波長分布図。左から $\psi=60^\circ$ 、 52.5° 、 50° 。上から 10×10 、 20×20 、 40×40 、 100×100 を単位区画として粗視化した



-0.005 $\frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2\psi}$ 0.000



0 variance 10^{-8}

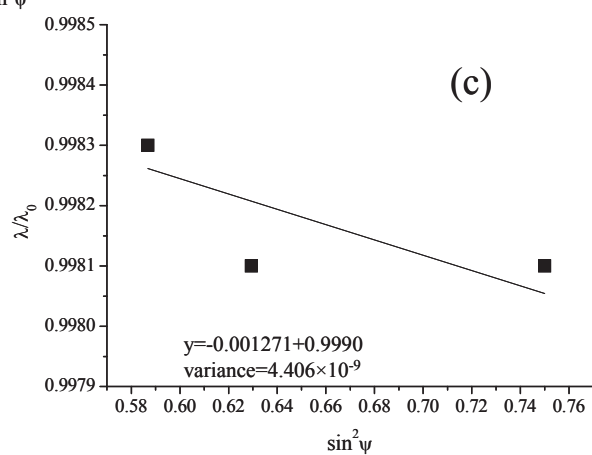
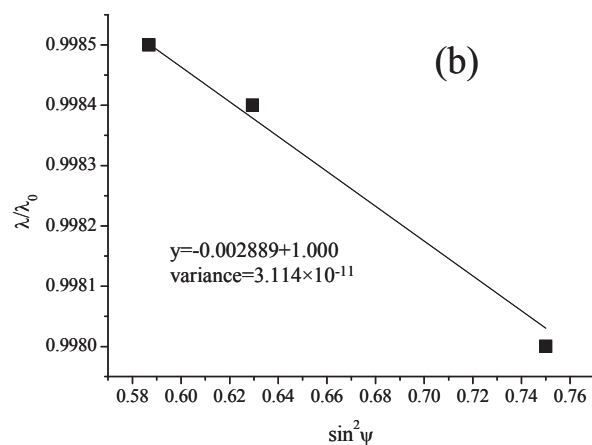
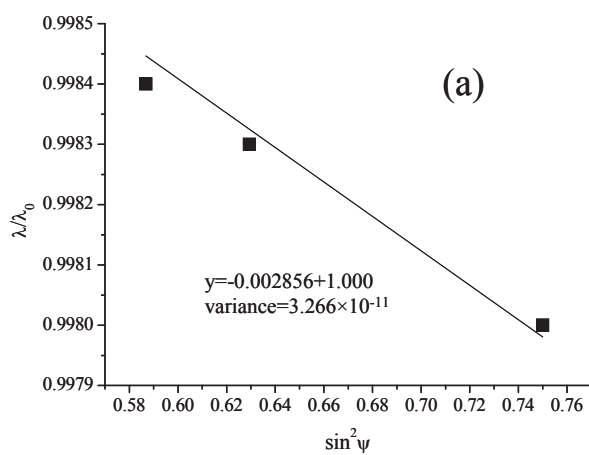


図 2-29 (左上) 領域IIの残留応力 ($\frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2\psi}$) 分布図。(右上) 最小二乗法の直線近似で $\frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2\psi}$ を決定する際の誤差分布図。(下) 残留応力分布図中のアルファベットを付した画素についての λ/λ_0 - $\sin^2\psi$ プロット。

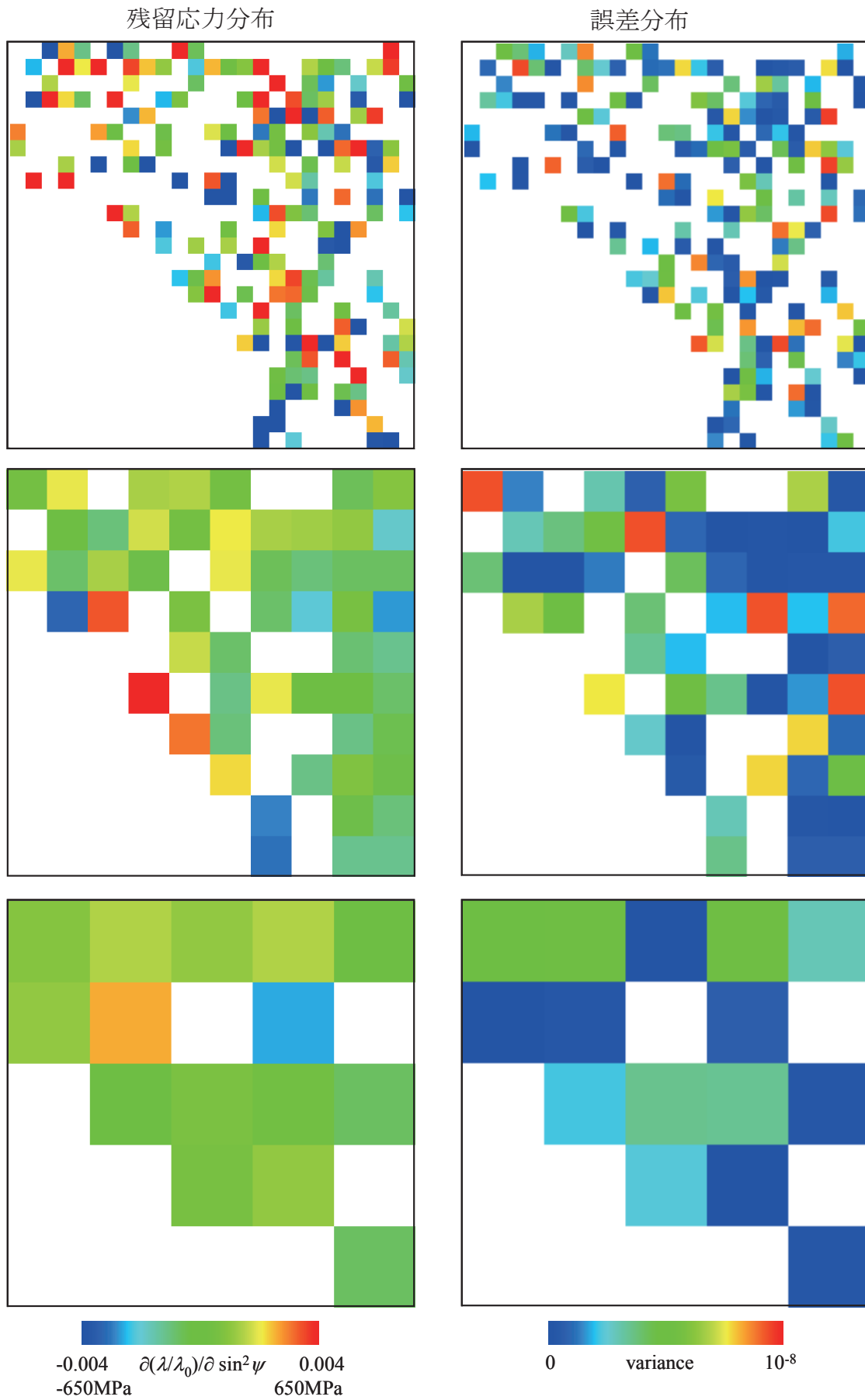


図 2-30 (左) 領域Iの(110)反射を測定したデータより求めた残留応力分布図。(右) $\partial(\lambda/\lambda_0)/\partial \sin^2\psi$ を算出する際の誤差分布図。上から40×40、100×100、200×200を単位区画とした粗視化。白色の画素は応力値不明、もしくは誤差が 10^{-8} より大きい。

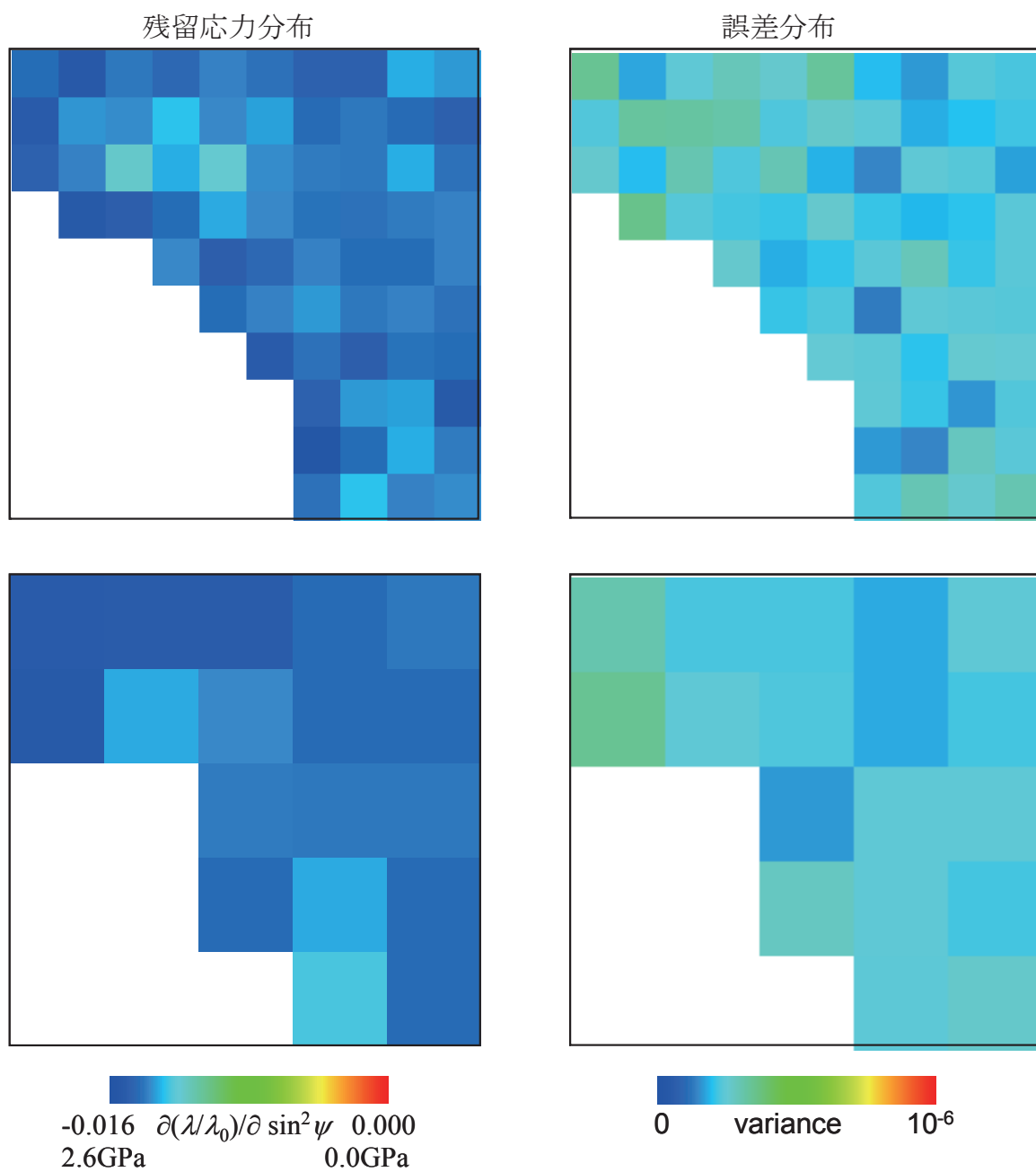
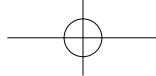
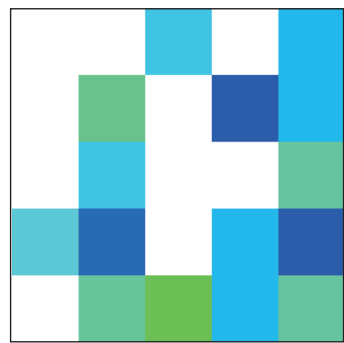
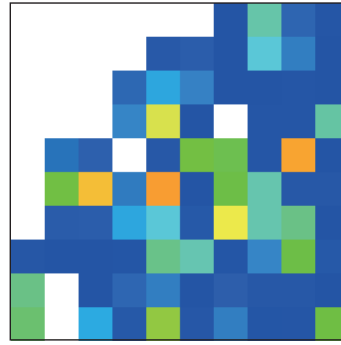
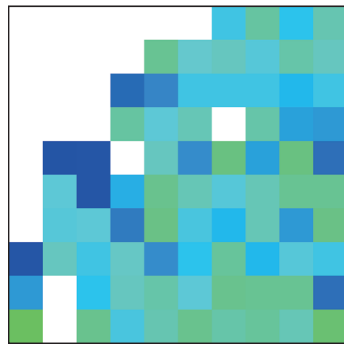
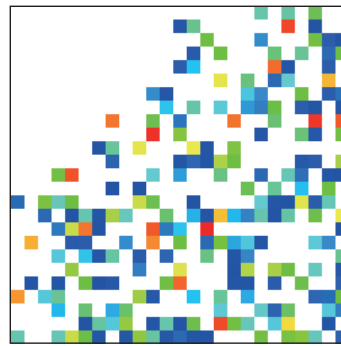
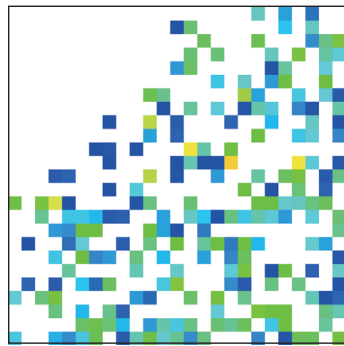
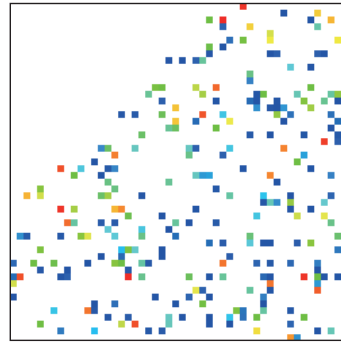
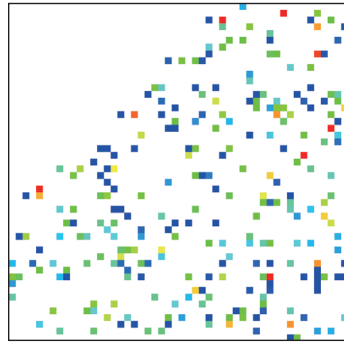



図 2-31 (左) 領域Iの(200)反射を測定したデータより求めた残留応力分布図。(右) 最小二乗法の直線近似により $\frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2 \psi}$ を算出する際の誤差分布図。上から 100×100 、 200×200 を単位区画とした粗視化。白色の画素は応力値不明の画素。



残留応力分布

誤差分布





 $-0.005 \frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2\psi}$ 0.005

 -800MPa 800MPa



 0 variance 10^{-8}

図 2-3 2 (左) 領域IIの(211)反射を測定したデータより求めた残留応力分布図。(右) $\frac{\partial(\lambda/\lambda_0)}{\partial \sin^2\psi}$ を算出する際の誤差分布図。上から20×20、40×40、100×100、200×200



3 X線回折動画イメージング

3-1 動画実験に必要な試料環境パラメータの制御に関する工夫

3-1-1 試料の温度制御

本研究では、試料の温度制御するためのホルダーは自作のものを用いた。その概要を図3-1に示す。温度制御はペルチェ素子によって行っている。ペルチェ素子は銅の冷却ホルダーに固定されている。試料は、ペルチェ素子の上に密着して置かれた厚さ1mmの薄い銅板に乗せられる。

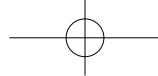
ペルチェ素子の固定に際してはシリコンペーストを使用した。また、ペルチェ素子の側面は空気中に露出しないように市販の緩衝材を用いて巻いている。試料側の固定はとくに資材は用いず、単に置くだけとしている。ただし、伝熱が良好になるように、平坦で薄い基板を用いるようにした。カプトンなどの箔を基板の代替とする場合は、銅板と箔の間に気泡が残らないように注意した。

冷却ホルダーには水とアルコールを混合した冷媒を流して、常に冷却している。冷媒はサーキュレータによって -15°C に保持されている。そのため、ペルチェ素子の制御を切ると、試料ホルダー表面は室温よりも低い状態になる。室温付近で変化する試料の場合はペルチェ素子の制御が切れていないことに留意する必要がある。

温度モニターは試料側の銅板に固定された白金抵抗測温体 (Pt100) によって行われている。この素子の出力を温度調整器に伝えてフィードバックに用い、また、実際の試料温度測定を兼用している。

実際の温度制御はコンピュータを介して行われる。プログラムからコマンドを制御装置に送ることで、温度制御をおこなっている。測定中は、必要なパラメータと実際の温度をモニター上に表示するようにしている。温度測定の結果はコンピュータに保存され、テキストファイルで出力されるようになっている。

温度制御ユニットを実際に投影型X線顕微鏡に取り付けている様子を図3-2上図に示す。冷却用サーキュレータは架台足元、ペルチェ素子の制御装置は装置架台の下に収納している。冷媒用のチューブ、ペルチェ素子および白金抵抗体の導線はX線撮像に支障がないようにするため、すべてビームライン下流から接続している。測定中装置は動かないのでこれらの配線類も固定されていることが肝要である。ペルチェ素子制御装置から実験ハッチ外側のPCまではRS232Cで接続されている。



下図は水滴を冷却している試料ホルダーの様子を示している。試料ホルダーは重量があるので、実験中に動かないようにステージ上部の固定部分に板ばねで底部の突起を挟まれ、さらにイモねじで側面から押さえられている。

このセッティングでは、試料の位置調整用にスイベルステージ、並進ステージが光軸に直行方向（X）、並行方向（Y）の2方向についている。さらに、これら全体が垂直移動のステージに搭載されており、光軸に試料を近づけるようになっている。試料がCCDは試料を真上から見込んでいる。撮像のためには、CCDのヘッドは試料にさらに密着させる。

3-1-2 電解析出の電圧・電流制御

電解析出反応を観察する時の試料セッティングを図3-3に示す。この実験では中心に線材のカソード、周辺に環状のアノードを配するので、決まった寸法通りの電極を固定できる専用の試料アクリルホルダーを用いる。陰極は銅線（0.7mm径）、陽極は銅ガスケット（内径16mm、外径21mm、厚さ2mm）を用いている。電解液は0.1M CuSO_4 水溶液とした。アクリルへの浸食を考慮し、電解液が触れる部分にはパラフィルムを張り付けている。電解液層の厚さを均一にするため、6 μm tのマイラー膜を被覆する。簡便のため、陽極環の上面にマイラーを貼り付けておき、陰極上に電解液を滴下した後被せるようにしている。パラフィルムとマイラーは実験ごとに交換した。厳密には、パラフィルムやマイラーを貼り付けている接着剤からの有機物の溶出を考慮しなければならないが、今回は短時間の実験であるため、影響が少ないものと考えている。

陽極環の端と陰極線はわにロクリップを挟んで、直流安定化電源に接続している。2.8Vの定電圧を両極間にかけて、電流をモニターする方法を採用した。電流値は電流計からノートPCへ転送し、データを保存した。

実際に電解析出ホルダーを投影型X線顕微鏡に取り付けた状態を図3-4に示す。配線は上流の隅から取り出している。試料はX線照射のため上流に向かって1°程度傾けているため、下流側ではCCDと試料が密着する。そのため、下流側では陽極側のわにロクリップを配置する空間に余裕がなくなるため、上流側に回している。クリップのかかる位置はX線照射領域の外側なので観察に支障はない。陽極側のクリップの固定が不良であると、銅環が浮き上がり、液漏れが生じるので、結線は慎重である



べきである。電源や電流計は実験ハッチ外側にあるため、導線は 4~5m の長さで、実験ハッチ内側とつながっている。ここでも CCD は可能な限り試料ホルダーに近づける。

下図はオフラインで電解析出実験のテストをしている様子である。目視では気にならないが、陰極の先端の高さが高すぎるとマイラー膜の中心が高くなり、X線顕微鏡観察では下流にX線照射ができなくなって影になる。極端な場合には樹枝状晶が見えなくなるので注意が必要である。カソードが電解液に接触する面積は電流値にも影響して析出反応に影響を与えると考えられるため、カソード先端の露出量は 0.5mm 程度になるように配慮した。

3-2 動画の撮像例

3-2-1 水の凝固・融解過程

【はじめに】

水の凝固・融解は身近な現象で、結晶構造には多くの興味を持たれており、極低温での氷の結晶構造などまで研究されている。しかし、極限的な温度・圧力での静的なバルクの結晶構造だけでなく、大気圧下においても表面融解、核形成および凝固の初期過程など、非平衡状態の氷の挙動は詳細に検討する余地がある。最近 Dosch らは X 線反射率法を用いてシリコン基板上に形成した氷の界面が融点付近で特異な構造をとることを明らかにしている。以上は、平均的な構造についての研究であるが、X 線回折イメージングを用いれば、氷の結晶構造の局所的な変化を追跡できると考えられる。ここでは、その初期的な検討を行った。

【試料の条件】

試料の調整方法はいくつかの方法を試行した。

(a) イオン交換水を直接銅ホルダーへ滴下し、水滴が氷になるところを観察しようとした。降温速度にも依存するが大きな結晶粒ができやすく、観察領域で回折条件を満たすような適当な結晶粒を見つけることは容易ではなかった。また、水滴の曲率のために観察領域に影ができやすく、位置調整に時間がかかるので迅速な測定は容易ではない。



(b) 製氷機の氷をさらに細かく砕き、低温に保持した銅ホルダーに置いた。固体状態から観察を開始し、融解、再凝固を観察した。細かい氷のいくつかが回折条件を満たすため、融解・凝固の様子を観察することができた。

(c) 低温に保持した銅ホルダーに自然に付着した霜氷を観察した。この場合も細かい氷の粒子のいくつかが回折条件を満たしており、回折イメージを得ることができた。この場合の問題点は着氷が進行するに従って試料の厚さが増大することである。上流の氷で影になる部分が出てX線の照射条件が変化することに注意して、迅速な測定をする必要がある。

温度は急激に変化させて非平衡な状態の観察の可能性を調べた。2θ角は90°で固定とし、撮像は露光時間1秒とし連続で撮像した。

【結果および考察】

X線エネルギー走査をしながら氷の画像を撮った結果を図3-5および図3-6に示す。氷は前項(b)の方法で調製され、40×40 mmの銅ホルダー一面に展開しているので、撮像領域にはあまらず氷が存在するはずであるが、これらの画像には、一部しか見えていない。これは、多数の氷粒子のうち特定のX線エネルギーで回折条件をみたすものはごくわずかであることを示唆している。スポットの大きさから、この結晶粒の大きさは高々数10~100 μm程度である。図3-5(b)のように形状もいびつである。画像の積分強度をX線エネルギーに対してプロットしたものを図3-5、図3-6下図に示している。回折ピーク示す位置は複数存在しており、小さな回折スポットはさらにいくつかのドメインに分かれていて、回折条件が少しずつ異なることがわかる。

X線エネルギーを一定にして、回折線のスポットが出る条件で静止画を撮像した結果を図3-7に示す。ここでは(a)の方法を用い、滴下した水の周縁部を観察しているが、細長い結晶粒の形状が明確に表れている。回折像が現れた6700eV、6350eV、5950eVはhexagonal(1H相)の氷の回折条件を満たしており、それぞれ300反射(格子面間隔 $d=1.31\text{Å}$)、105反射($d=1.38\text{Å}$)、203反射($d=1.47\text{Å}$)に相当する。これらは結晶粒の回折条件を反映している。(1)で見える結晶粒は1mm前後で大きくないが、水滴周辺から内側に長軸が向いている。(2)では、1~2mmの大きさの結晶粒は水滴の周辺部から内側に向かって伸びている様子が観察される。(3)ではも



つとも明るく見える結晶粒はやや周縁に沿っているが、長い結晶の片端は水滴内側を向かっている。ほかにも、コントラストは高くないが、中心に向かって伸びる結晶粒が見える。

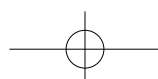
氷は六方晶系であるため、凝固が進行する時にはc軸方向に成長しやすく、このような長い結晶粒が観察されると考えられる。

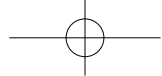
次に、入射X線を8410eVに固定し、ホルダーの温度を上げて、氷が融解していく様子を観察した。結果を図3-8に示す。設定温度を -4°C (実測値は -3.7°C) から $+1^{\circ}\text{C}$ まで瞬時に上げている。最初の100秒で目標温度に到達している。最初に回折X線で結像していた部分は温度上昇とともに消滅した。消失する前にスポットの明るさは大きく変化し、急激に暗くなったり、非常に明るくなったり(C)したが、そのあとは全く見えなくなった。しかし、温度を一定に保持している間に、ほかの部分に弱いスポットが現れるようになった。後から現れたスポットの大きさや輝度は一定ではなく、時間とともに変化している。これは氷が融解して周囲が液化することによって結晶粒が動くようになり、わずかに方向を変えることで回折条件を満たす位置になったり少し外れたりするためであると考えられる。最初に見えていた大きなスポットも、融解して結晶粒が消失したとも考えられるが、融解によって周りに水が生じて浮遊できる状態となり、回折条件を満たさなくなったとも考えられる。

十分に融解する温度に達しても、氷の熱伝導は急激には進行せず、氷は緩やかに解けていくと考えられる。

次に、この融解した試料を -5°C まで瞬時に冷却した。結果を図3-9に示す。X線のエネルギーは昇温時と同じ8410eVであり、試料の位置も融解前と同様の状態に保持している。温度を下げて、融解前に回折スポットが見えていた位置にはスポットは現れず、全体の輝度が増大したのみであった。図3-9(b)は画像の積分強度の変化を示しているが、最初の80秒で輝度が増加した後、一定温度で保持している間に強度変化はほとんどない。画像に示すように、輝度の低い細かなスポットが常に見えている。

最初に輝度が増大している間の画像の変化を図3-9(c)に示す。スポットの大きさや数が顕著に変化した様子はなく徐々に全体が明るくなっている。これは、顕微鏡の分解能以下の $1\mu\text{m}$ 以下の微結晶が生じて、回折X線を生じているためではないかと考えられる。スポットの大きさが温度保持中に大きくなることはなくほぼ一定であ





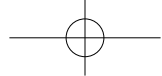
った。実験後試料ホルダーを点検すると、氷はホルダー一面に生成しており、CCDはこれらを見込んでいることが確認できた。このことから、凝固により氷の粒子が多数生成しても回折条件を満たす粒子は限定されていること、粒子の大きさあるいは形状は凝固した瞬間にほとんど規定され、 -5°C で温度を保持しても大きく変化しないと考えられる。

試料作製方法 (C) によって Si ウエハー上に生成した霜のパターンを図 3-10 に示す。画像の積分強度と温度変化のグラフも合わせて示している。X線のエネルギーは 6385eV で、このときの試料の傾斜角度で 105 反射が検出されるエネルギーを選択した。温度制御プログラムにより最初は試料ホルダーを -15°C に設定しておき、 4°C まで昇温してそこで 3 秒保持し、その後再度 -15°C に冷却している。早い変化を要求したため温度モニターが追随していないのであるが、最初の 50~60 秒で急速に温度が上昇して 4°C に達した後急速に冷却されていることがわかる。一度最初に -15°C では小さなスポットが散在しており、視野のなかに細かい氷が生成しているのが確認できる。これを昇温すると、温度上昇に伴って少しずつ画像の積分強度が増加し、 4°C に達したところで急激に明るくなっている。像上では大きなスポットはないが、非常に小さな領域に輝度の高い点が存在しているとみなされる。融解に伴って結晶粒が回転するなどして、短結晶の回折条件に近くなるためと考えられる。急冷するとスポットが見えにくくなり積分強度もかえって低くなっている。視野の中の結晶粒がうごいて回折条件を満たすものが少なくなったところで融解した部分が凝固を開始して固定されたと考えられる。冷却を続けると温度が -15°C に近づいていき、新たな着霜が生じ、画像の右側付近に小さなスポットが見え始めている。

3-2-2 金属ガリウムの凝固・融解過程

【はじめに】

材料の凝固・融解過程は熱力学的な見地から巨視的な描像でとらえられることが多いが、工業的には微視的な機構のほうが重要である場合が多い。たとえば溶接やろう付けなどでも、局所的な融解・凝固組織が継ぎ手の機械的強度に影響を与えていることが知られている。このような微小な領域の融解・凝固は進行が早く、通常の構造解析方法では追跡することは困難である。しかし、微小領域での局所的な相転移挙動を明らかにすることは、材料開発に多大な利益を与えうる。



ここでは、X線回折イメージングにより融解・凝固の挙動を動的に観察する方法を検討した。装置の空間分解能を生かすためにCCDカメラをできるだけ試料に接近させる方が望ましいが、高温で相転移を生じる試料では断熱を講じる必要があるので接近が困難である。そこで、低融点金属であるガリウムを試料に用い、基礎的な検討を行った。

【試料の条件】

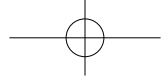
試料は金属ガリウム（三菱金属 99.9%）を使用した。銅ホルダーの上に厚さ $20\mu\text{m}$ のカプトン箔を敷き、その上にガリウムを適量滴下した。このままでは、ガリウムが融解すると表面張力で丸くなる、凝固の際に引けができるなどで、X線の照射できない場所ができる。また、融解した金属がCCD窓に接近して付着する恐れがあるなど不都合である。そのため $20\mu\text{m}$ のカプトンを上にもう1枚置き、スライドガラスを押し付けて一度平坦にしてから観察するようにした。ガリウム層の厚さは数 $100\mu\text{m}$ ある。

温度制御は前項で用いたセットとほとんど同様であるが、設定温度を階段状に変化させるようにプログラムしている。プログラムをスタートすると同時に撮像を開始している。 $2\theta = 90^\circ$ で固定し、試料を直上から見込む配置にした。撮像開始時刻および取り込み時間間隔と、温度を記録した時刻を照合して、温度と画像の関係を解析している。露光時間は1秒で連続して画像を取り込んでいる。

放射光によるイメージング実験の前に、通常の実験室系のX線回折装置（理学電機 RINT2200）を用いて、粉末X線回折測定を行った。スライドガラスに融解したガリウムを滴下し、均等な厚さにのばした後凝固させた試料を複数用意し、測定に供した。

【結果および考察】

実験室で粉末X線回折の測定を行った結果を図3-11に示す。同じ方法で作製した5つの試料について示している。もとのガリウムは同じ試薬を用いているが、粉末回折の結果はかなり異なり、常に同じ回折線が見えることはなかった。凝固組織はばらつきが大きいことが予想された。今回は特定の凝固組織のみを出現させるような制御は行わず、さまざまな組織の違いを捉えることとした。

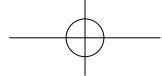


動画撮像実験に入る前に、温度を一定に保持した状態でX線エネルギーを走査し、回折X線画像が現れるエネルギーを確認した。15°Cから始めて、順次温度を変化させた。昇温または降温速度は1°C/分とした。目標温度に到達後5分程度保持し、その後でX線エネルギーを変えながら撮像を行った。1つの画像の撮像時間は1秒である。各エネルギーで撮像した画像の全積分強度を求めてプロットした結果を図3-12に示す。昇温時(1)のグラフにおいて、15°Cに保持した初期状態では、9029eVおよび8385eV付近で積分強度にピークがあり、このあたりで回折が生じていることがわかる。とくに9029eVの回折線が顕著である。温度上昇とともにこれらの回折線は一度強くなるが、28°Cで消失している。この付近の温度で融解するものと考えられる。回折ピーク消失後、28°C以上では積分強度は低温時のベースラインよりも高くなっているが、これは散乱の影響と考えられる。

降温時(2)のグラフでは、30°Cから温度を下げると25°Cで複数の回折ピークが現れ始める。昇温前に見えていた8385eV付近のピークは、降温時には明瞭にあらわれてはいない。一方、昇温前には現れなかった8105eV、7156eV、6321eVピークが見えるようになっている。昇温する前に最も強度の高かった9029eVのピークは降温しても現れている。

これらの回折ピークエネルギーにおける画像の温度変化を図3-13にまとめて示す。9029eVでは、25°C以下では、昇温時にも降温時にも斑点状の結晶粒が見える。しかし、結晶粒は昇温時には画像の右上に集中しているが、降温時では右下に多く現われており、見える場所が異なっている。一度融解すると観察できる結晶粒の条件が変わってしまうので、1つの視野で観察できる回折条件は一定ではないことがわかる。8385eVでは昇温時には画像の下半分に結晶粒に相当するスポットが表れている。温度を下げるとやはり画像の下側にスポットが見えているがその数は減少し、特に明るいスポットは消失している。8105eVでは、昇温時には回折線によるスポットは全く見えていないが、降温すると画像の右側に明るい点がいくつか見られるようになる。

このように、CCDの視野の中で観察される回折線の条件は温度変化に伴い変化しており、一定していない。実験室での通常のX線回折の結果と共通している。そのなかで9029eVの回折ピークはイメージングでは高い再現性で撮像可能であった。図3-13(a)では、大きな斑点状のスポットと小さいスポットが混在している。おおきな斑点は均一ではなく、明るさの異なる、すなわち回折条件が異なるいくつかのド



メインに分かれている。視野の大きさは $8\times 8\text{mm}$ であるから、大きな斑点は $1\sim 2\text{mm}$ 、小さなスポットは数 $10\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。

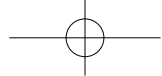
昇温時には、温度変化に伴って回折ピーク強度は変化するが、降温過程では回折ピーク強度は、温度を下げても変化していない。氷の場合と同様に、昇温すると融解に伴って結晶粒が動くために、回折条件が少しずれるものと考えられる。温度降下の場合には、回折に寄与する結晶粒の条件は 25°C で凝固するときにはほぼ決まってしまう、その後はほとんど動かないと推測される。

昇温試験のため、温度を 50°C まで上げた時のX線回折画像を図3-14に示す。入射X線エネルギーを 9028eV である。(1)は 20°C に保持した状態の画像で、視野の右下方に一群のスポットが現れており、ガリウムの結晶粒が存在していることがわかる。結晶粒の大きさは数 $10\mu\text{m}$ 程度で、形状はいびつで一定ではない。視野のほかの場所も試料のガリウムを見込んでいるが、回折条件をみたすような結晶粒は現れていない。(2)は試料やカメラは固定したまま 50°C に昇温したときの画像である。(1)で見えていた結晶粒はすべて消失しており、融解したことがわかる。

次に、 9028eV の回折条件に着目して、回折画像の温度変化を観察した。温度は最初 15°C に設定し、その後 $1^\circ\text{C}/2\text{min}$ の速さで昇温した。撮像は温度プログラムスタートと同時に開始した。露光時間1秒で、画像転送の間シャッターを閉じているのでその時間が0.2秒あり、フレーム間隔は1.2秒である。PCのメモリの制約を避けるため画像は3フレーム間隔で取り込むこととした。

温度を上げた時のX線回折画像の変化を図3-15(a)に示す。各温度に到達してから1分後の画像を選んで比較している。回折線によるスポットが散在しているが、 28°C で消失している。昇温により結晶粒が動いて、回折条件がずれ始めた可能性がある。図3-15(b)は各時刻の画像の全積分強度とそのときの温度をプロットした結果である。積分強度は $15\sim 19^\circ\text{C}$ に昇温する過程で徐々に減少している。温度が 28°C になったときに、積分強度が急激に減少している。積分強度は画像の輝点の量に依存しているので、 28°C になると瞬時にスポットが減少したことがわかる。その後は全体の積分強度はほとんど変化していない。これは 28°C 以降の画像でスポットがなくなっていることと対応している。

グラフ上に点線で示したように、積分強度の急激な変化は1569秒から1584秒の15秒程度の間を生じている。この点線上で実測温度が 27°C から 28°C へ変わっている。



この時刻に撮像した画像を図3-15(c)に示す。変化が始まる前の1569.6秒(1)の画像では、画像の下方に回折線によるスポットが散在している。温度が上昇すると右側にみえている大きめのスポットが小さくなっていき、1580.4秒の画像(4)では完全に消失している。この間、前項に示した氷のように、温度保持中に結晶粒が動いて回折強度が不連続に変化するようなことは起こっていない。これは、ガリウム金属の熱伝導性が高いために温度上昇と融解が速やかに起こるためと考えられる。一方、他の小さなスポットは薄くなりながらも(5)の1584秒の画像ではまだ残っている。これらのスポットは、図3-15(a)で示したように、28℃になって1分後には見えなくなっている。このように、回折線によるスポットの消失の速さは一様ではないことがわかる。同じ場所でも融解の条件に差があるものと考えられる。

次に入射X線も試料も動かさず、温度を再度下げたときの撮像結果を図3-16に示す。(a)に示すように、28℃では回折線は現れず、25℃になったときにスポットが現れた。昇温時は28℃までスポットが見えていたのでヒステリシスがある。温度変化が速いことを反映している。温度一定でX線エネルギー走査をした場合の図3-13では昇温時も降温時も25℃でスポットが現れていたが、これは画像観察前に温度保持時間が5分あったために、ほとんど定常状態であったと考えられる。

画像の全積分強度と温度変化の関係(b)を見ると、積分強度は30℃から26℃になるまで徐々に減少し、26℃から25℃になった瞬間に急激に上昇しており、その後温度を下げてほとんど変化していない。最初の緩やかな現象は融液状態の試料の散乱X線が減少していくためと考えられる。25℃になった瞬間に固化が始まり、回折線によるスポットが現れたものと考えられる。回折条件は固化の初期に決まってしまうために、その後温度を下げて強度変化は生じないものと考えられる。

固化が生じているのは26℃から25℃に転じた時刻493秒から500秒の7秒程度の間である。この間の画像の変化を図3-16(c)に示す。変化が始まる直前493.2秒の画像(1)ではまだ顕著なスポットは観察されない。次の496.8秒の画像(2)で急に多量のスポットが現れている。5004秒ではスポットは少し増加している程度である。回折スポットの出現は493.2秒と496.8秒の3.6秒の間に起こっており、この間に、ガリウムが急激に凝固したと考えられる。また、この後の画像でスポットの数や大きさにほとんど変化はないことから、短時間の凝固過程で、結晶粒の大きさは決まってしまうことが理解できる。



3-2-3 銅の電解析出

【はじめに】

金属の電解析出過程においては、電場勾配や金属イオンの濃度、モビリティなどの影響から不均一な組織が形成される。とくに、金属環陽極の中心位置に陰極を配置した系では、析出する金属がデンドライト状に成長することはよく知られており、さまざまな条件でどのようなパターンが得られるか議論されてきた。

パターン形成機構を議論するにはその成長過程を動的に観察することが有効と考えられる。そのとき、電極電位や温度のような物理的条件だけでなく、金属イオンの濃度やpH、共存イオンの存在などの影響を検討することは重要であるが、元素分布にまで踏み込んで形態の観察をした研究例は相対的に少なく、しかもそれを動的になるとほとんど見当たらない。

さらに、樹枝状晶は、析出する過程で結晶粒の成長する方位に優先的な方向があることが考えられ、回折イメージングによる検討が望まれていた。

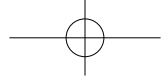
ここでは、銅の電解析出過程のX線回折イメージングについての初期的な検討について報告する。

【実験条件】

試料の調製方法などは3-1項に述べたとおりである。通電によって銅結晶が析出し、短絡が起こるまで観察を行い、その後ホルダーを外して電極とアクリルホルダーをアルコール洗浄し、繰り返し実験を行った。電流値は回路に直列に入れた電流計から実測し、測定時刻とともにパソコンに取り込んでいるので、撮像開始時刻と取り込み時間間隔から撮像時刻を割り出し、これと電流の測定時刻を照合して、電解条件と画像との関係を調べることが可能である。露光時間は1秒とし、取り込み間隔は1フレーム（連続）または2フレームとし1500または1200フレームまで取り込んだ。通電開始とともにCCDの撮像をスタートし、CCDの画像取り込みが終了するの同時に通電も終了した。CCDの位置は試料の直上で 2θ 角が 90° となる配置とした。

【結果および考察】

(1) エネルギー走査した時に現れるX線像



最初に、オフラインで電解析出を行って得られた樹枝状晶の試料について、X線エネルギーを走査して撮像した。9000eV まででは樹枝状晶のイメージは常に観察されことはなく、画像が観察されるエネルギー条件は3つだけであった。これは $2\theta \sim 90^\circ$ としたときの銅の回折エネルギーに相当し、それぞれ220、311、222反射に対応している。8990eV 以上ではCu K線が励起され、蛍光X線画像が観察される。これらのエネルギーで得られた画像を図3-17に示す。いずれの画像も得られるパターンに大差はない。回折X線像である6855eV、8038eV、8400eVの画像は得られる画像のコントラストの大きさに差があり、222反射の条件にあたる8400eVは弱く、311反射の8038eVは明るい画像が得られている。9000eV 以上で得られる蛍光X線像はエネルギーによる違いはここまで顕著ではない。

回折条件で得られた画像では、枝のなかに小さなスポットが多数見える。これは回折線を生じている結晶粒に相当する。スポットの分布はほぼ均一であることから、樹枝状晶は等方的な結晶組織であると推測される。しかし、6855eVと8038eVでは上側の枝の終端部分を縁取るようにスポットが表れているが、8400eVで得た画像では縁取りのようなスポット列は観察されていないことから、222反射を生じる回折条件にある結晶粒はこの領域では少ないことが推測される。9200eVで撮像した蛍光X線像ではこのようなスポットはなく、なめらかな樹枝に見える。

この図で、7438eVの画像はCu K吸収端の下であり、また回折条件から外れたエネルギーであるので、回折X線像も蛍光X線像もあらわれていないことが示されている。ここであらわれているコントラストは溶液による散乱である。中央よりやや下に丸く暗い部分があるのは、ここに気泡が生じていて溶液が押しつけられたためである。

図3-17(b)に入射X線エネルギーとそのときに取得した画像全域の積分強度との関係を示す。画像で見ても明らかなように、積分強度は回折条件により異なっており、311反射が強い。通常の粉末X線回折では311よりも220反射の方が相対強度は高いが、ここで示した画像データではそのようになっていない。これは、グラフ中に示したように入射X線強度が8000eV付近で最大になることと関連していると考えられる。優先方位が存在するために311反射の画像が強いのであれば、得られる画像のパターンに大きな差があるのではないかと予想されるが、そのようになっていない。



(2) 電解中の蛍光X線イメージの変化

X線エネルギーを 9200eV に保持して、電圧をかけながら撮像した結果を図 3-18 に示す。Cu K 吸収端より上での撮像なので、銅の蛍光X線からの寄与による画像が得られる。析出した銅結晶のほかにも、溶液中の銅イオンもコントラストに寄与していると考えられる。左下に示したグラフは電解中の電流値の変化で、上に示した画像を取得した時刻を点線で示している。また、X線顕微鏡観察終了後の試料の拡大写真を右下に示している。樹枝状晶は最初黒く細かい枝であるが、途中から赤い枝がおりかさなるように伸びている。X線は写真の視野の右側から入射している。X線で撮像された領域を四角で示している。X線像の視野は 8×8mm である。

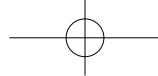
電流値のグラフから、この試料では、実験開始から 1000 秒後まで電流はほぼ直線的に増加しているが、その後電流の増分が小さくなっている。これと蛍光X線画像を比較すると、最初に画像の視野中央よりやや左側に丸く見える陰極の周囲にあかるい部分が生じ、そこから銅の濃度の高い領域が樹枝状に徐々に成長しているが、500 秒までにかかなりの部分が成長していることがわかる。0 秒から 500 秒までの変化を図 3-18 (b) に示す。0 秒から 100 秒の間の結晶成長が顕著である。また、樹枝は電極間の距離に依存して広がっており、等方的に伸長していくようすもわかる。樹枝のコントラストはほぼ一様であるが、陰極と近接している部分は多少暗くなっている。最初の結晶は量が少ないため見えにくいのか、結晶の発生点が溶液の深い所にあって信号のX線が CCD に到達しにくいなどの理由が考えられる。

析出物の顕微鏡写真では、陰極近くに存在している初期の樹枝状晶は黒味があり、酸化物を生成しているが、外側は赤みのある銅光沢が見られ、金属銅が成長していると考えられる。X線顕微鏡画像では Cu K 線を撮像しているため、両者の差はほとんど表れていない。

(3) 電解中のX線回折イメージの変化

X線のエネルギーを銅の 311 反射が出る条件である 8038eV に固定し、電極間に通電しながら撮像した。実験は何回か繰り返し行い、いくつかの特徴的なパターンを得た。電流値の変化に基づいて下記のようなパターンについて報告する。

- (A) 電流値が初期に小さく、後半に増大する。
- (B) 大きな電流が流れない。



(C) 初期に電流値の極大がある。

パターン (A) : 動画観察の結果を図 3-19 にまとめて示す。電流は 0 秒から 600 秒までと 600 秒以後で増加の仕方が異なり、折れ線状に変化している。画像は 600 秒まではあまり明確ではないがそれ以降は成長する樹枝が明確に見える。電解後の試料の写真を見ると、中心部はやや黒い結晶で、その後赤い結晶が伸びている。赤い枝は細かい枝分かれがほとんど見えていないが、電解の過程でこれは気泡が生じて枝の結晶の凝集が乱されたためと考えられる。赤い枝の根元部分に直径数 mm の気泡がのこっているの見える。

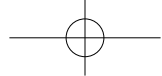
X線画像をみていくと、最初はまったく銅樹が現れてない。600 秒になると陰極からかなり離れた場所にスポット状のコントラストが見え始め、1200 秒では画面の全域が明るくなっている。

600 秒から 1200 秒に至るまでの変化を図 3-19 (b) に示す。陰極から離れた場所に生じたスポットは徐々に明るくなり、800 秒では陰極の近くにもスポットが見え始めている。その後網目状に広がっていき、同時に、最初はあまりコントラストは生じていなかった陰極近傍にも明るい部分が見えるようになっている。

これと試料の写真と比較すると、最初は黒い結晶の酸化物相が成長したため金属銅の回折が生じるエネルギーでは撮像できていないことが示唆される。その後伸びてきた赤い枝の部分では、金属銅の析出反応が生じるため、Cu 311 回折条件である 8038eV で明確に樹枝が撮像できるようになっている。800 秒以後に、陰極の近くの黒い結晶の生じた部分も明るく見えるようになるのは、樹枝が長く伸長した後も陰極付近の結晶析出がなくなるわけではなく、最初酸化物が多かった部分に少しずつ銅が析出して、撮像に寄与しているためではないかと考えられる。

拡大写真にあるのと同様、X線回折像でも樹枝の形状は細かい枝がなく、曲線的である。樹枝の間に気泡が生じて、細かい枝が乱された結果が回折 X線像にも反映していると考えられる。樹枝のコントラストは均一で、回折線は銅結晶の部分全体から均等に出ていることがわかる。すなわち、(311) 面は特異的に成長する面ではないと考えられる。

パターン (B) : 動画観察の結果を図 3-20 (a) にまとめて示す。電解開始時から 700 秒後までに電流が増加するが増分は大きくならなかった。その後、電流は不



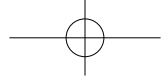
安定に減少していく傾向があった。電流が大きくないのは、反応電流が増加しないためであり、樹枝状晶が成長していないことが示唆された。電解実験後の試料の拡大写真を見ると、視野の右側は樹枝がほとんどなく、左側に細い枝が伸長している様子が観察された。この試料では一部の枝が優先的に成長したが他の部分では析出反応は進行せず、小さな電流しか流れなかったものと考えられる。陰極に近い内側の樹枝は多少黒味があり、酸化物相が生成していると考えられる。視野の左側の長く伸長した部分は金属銅の光沢を示している。成長した樹枝は最終的には陽極の銅環に達している。電流が不安定になったのは、樹枝状晶が短絡を起こしたためで、通電開始後 700 秒で優先的に成長した枝は陽極まで届いたと考えられる。

写真中に四角で示したように、X線を照射した位置は樹枝のほとんどない領域であったため、X線イメージにはほとんど樹枝のコントラストが現れていない。500 秒になって陰極から 2-3mm 離れた領域に環状のコントラストが見え始めている。環状のコントラストは電解が進行するに従い強度を増している。1000 秒になると、視野の下の方に枝が 1 本だけ出現している。これは試料写真の様子と一致しているが、細かな枝は明確ではない。これは析出物の主成分が酸化物となっているため、金属銅の回折条件である 8038eV では回折線の寄与が多くないためと考えられる。

500 秒から 1000 秒までの画像の変化を図 3-20 (b) に示す。初期にあらわれた環状部分は 500 秒ではうすく存在がわかる程度であるが、1000 秒までの間に徐々にコントラストを増している。500 秒までは酸化物相の析出が支配的であったが、電解の進行に伴い、この部分で金属銅の析出反応が進行したためと考えられる。樹枝のコントラストは一様で、回折条件が場所によらず一定であることが示唆される。優先方位がなく等方的に結晶粒が形成されていると考えられる。

環状部分の内側は酸化物相で、最後までほとんどコントラストが現れていないと考えられる。析出初期から樹枝が細かく張り巡らされており、後で析出物相が形成される空間が少ないこと、環状部分に銅が生成したため内側に銅イオンが供給されにくくなったことも、電解進行後に金属銅が析出しにくく、X線回折画像にコントラストが現れなかった原因と考えられる。

パターン (C) : 電解実験の概要を図 3-21 (a) に示す。電流値の変化のグラフでは、通電開始後 300 秒後に電解電流に小さなピークがある。その後電流は 1200 秒まで直線的に増加し、その後は減少に転じている。



電解実験後の試料の拡大写真では、樹枝状晶は視野の上側に成長している。視野の下側には大きな気泡が見える。この気泡が下側の樹枝の成長を阻害したものと考えられる。陰極に近い部分の結晶は黒く、酸化物が生成されていると考えられる。外側は金属銅の光沢を呈している。陰極の近くでは枝が密集しているが、外側の金属銅の部分では枝は比較的少ない。樹枝は最終的には陽極環に達しているが、このときに電流値が減少に転じている可能性が考えられる。

回折画像を見ると 500 秒までは回折線のスポットはほとんど見えない。500 秒ごろから樹枝が出現し、1000 秒までにほとんど樹枝状晶の生成が完了している。コントラストは決して高くないが、樹枝は識別できる。陰極付近は外側の領域に比較してコントラストがほとんどない。陰極付近の析出物に酸化物が混入しているため、金属銅の回折条件を満たしていないと考えられる。樹枝の見え始める境界線が明確に見えており、金属銅が優先的に生成するようになった領域が容易に判別できる。陰極の近傍は最後まで回折線のコントラストは生じなかった。電解進行後においても陰極付近に新たな金属銅の結晶は析出しなかったか、非常に少なかったと考えられる。

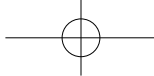
500 秒の画像では視野の下に気泡による影が見えている。この気泡の存在により、画像の下のほうには樹枝の成長が起りにくくなっている。300 秒前後での電流の変化は気泡の発生と関連している可能性がある。

500 秒から 1000 秒までの画像の変化を図 3-2 1 (b) に示す。視野の左上に陰極があるが画像にはよく映っていない。陰極から離れた領域に樹枝が見え始め、800 秒まで徐々に伸長している。樹枝の伸び方は等方的で、どの枝も陰極から等距離で伸びているように見える。枝のコントラストは均一で、結晶は優先方位がなく、回折条件がどの点でも同等であると考えられる。

視野の下側にある気泡も同時に成長している。900 秒以後は、気泡の影はおおきくならず、気泡の成長はとまったかのようなようである。同時に樹枝状晶も伸長している様子がなくなっている。結晶析出反応と気泡の発生が拮抗し、画像の変化が停止したかのように見える。

以上のように、銅電解析出反応はわずかな条件の違いで異なるパターンを呈していた。しかし、回折 X 線イメージにはいくつかの特徴が共通して存在した。

ひとつは、黒味がある酸化物相では、回折線によるコントラストが厳密に生じないことである。これは、元素があれば得られる蛍光 X 線画像と異なっていた。



樹枝状の画像は回折条件でも明確に得られたが、コントラストはあまり大きくなかった。結像に寄与する回折線がどの結晶粒からも得られるわけではなく、信号強度は蛍光X線より小さいことも理由の1つに挙げられる。

また、当初予想したような優先的な結晶成長に伴う回折線のコントラストの不均一は見られなかった。

銅酸化物の形成、気泡の発生は、電解電圧や電解液のpHなどを最適化することによって抑制できると考えられ、これらの条件を制御して、銅析出の初期過程をさらに検討することが可能である。

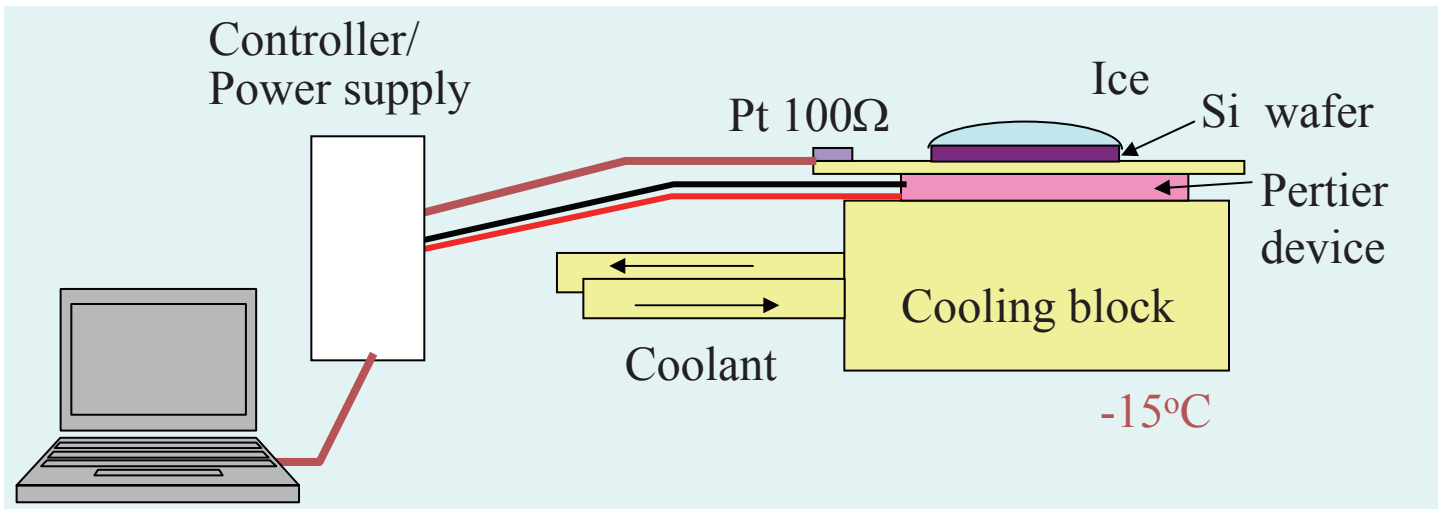


図 3 - 1 温度制御試料ホルダーの概要

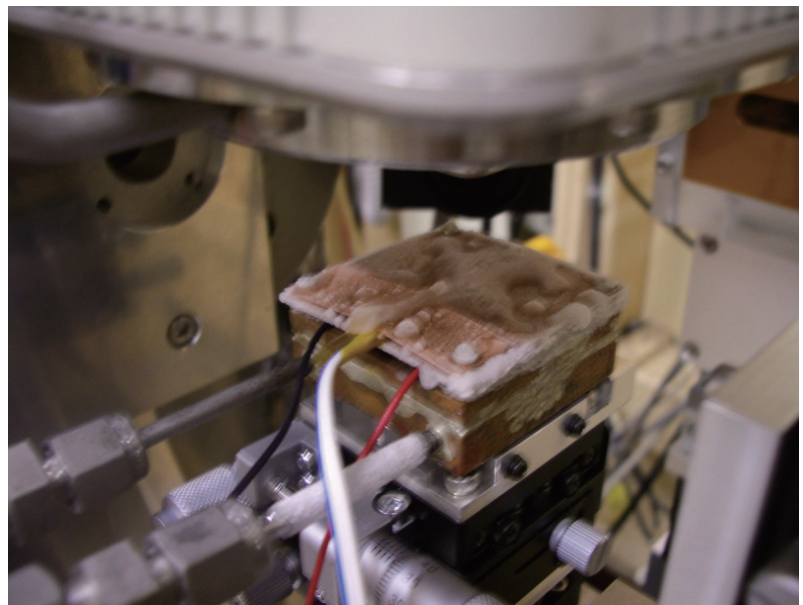
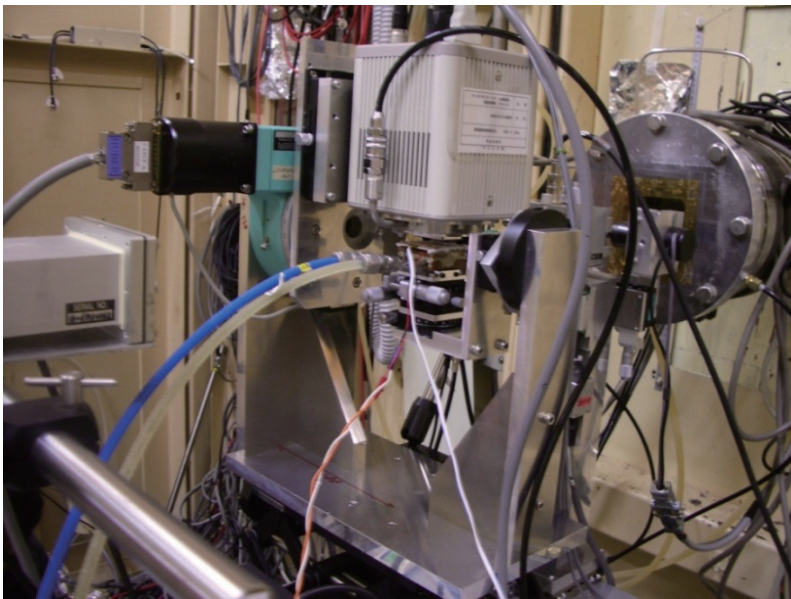


図 3 - 2 温度制御試料ホルダーを用いた実験の様子

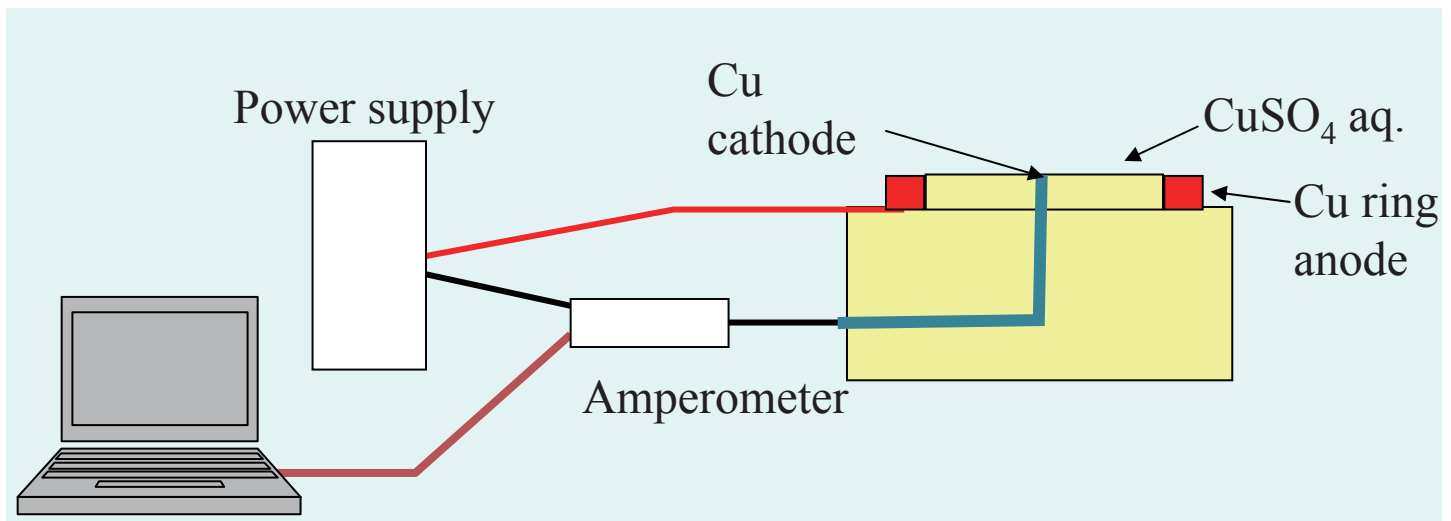


図 3 - 3 電解析出試料ホルダーの概要

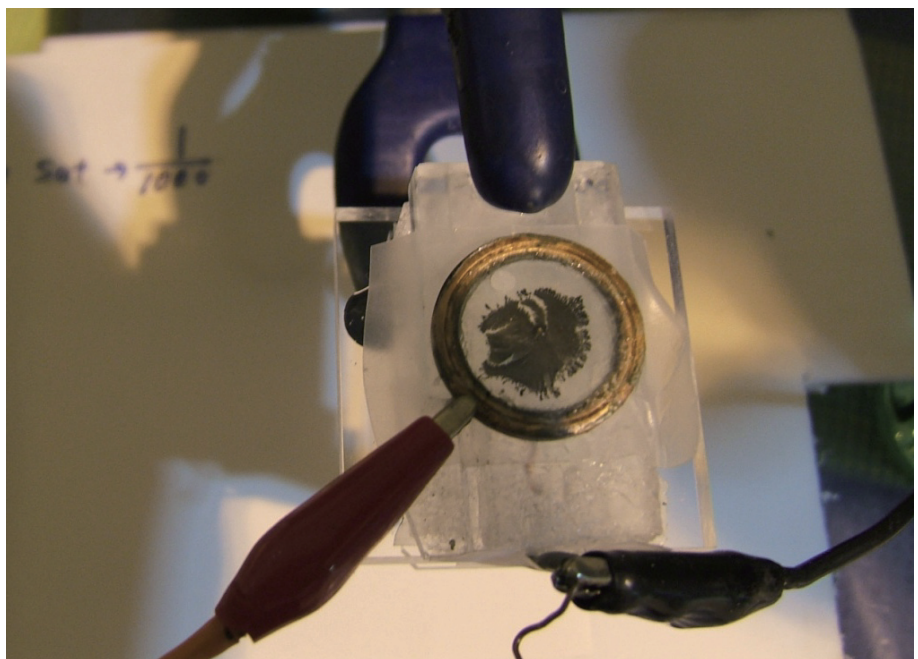
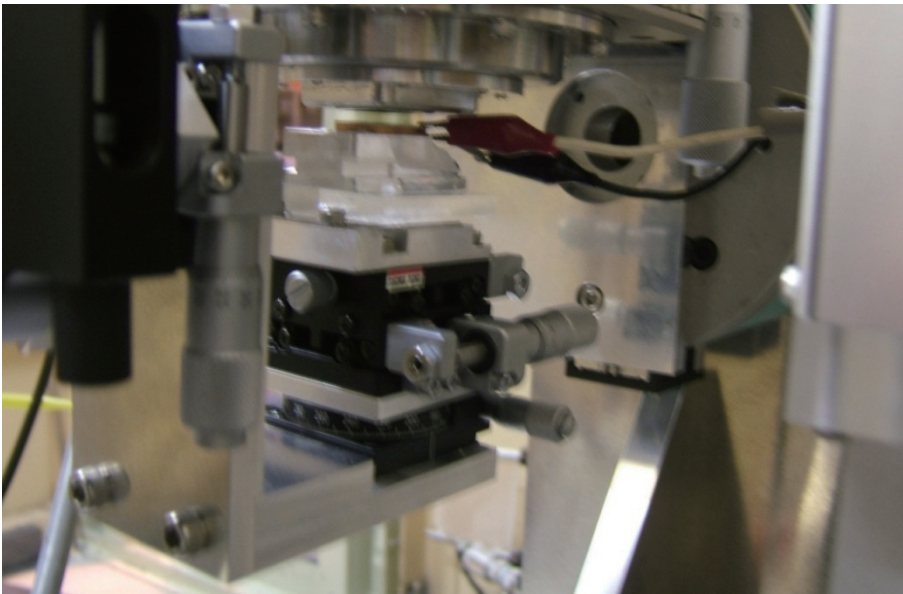
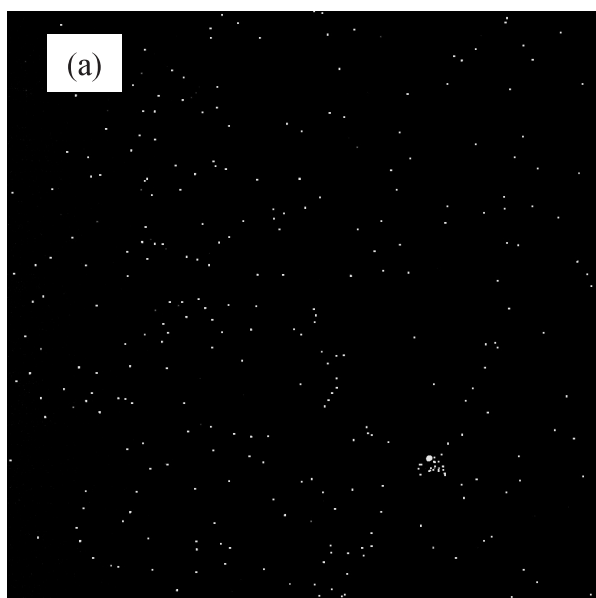
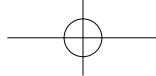
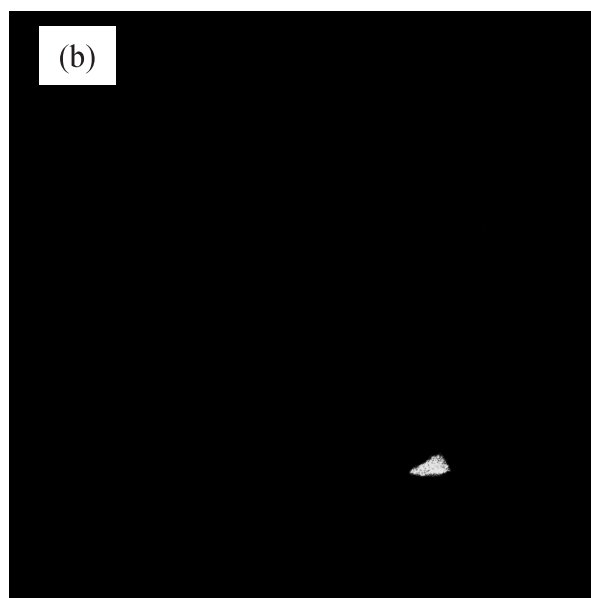


図 3 - 4 電解析出試料ホルダーを使用している様子



(a)
8080eV
(d=1.085Å)



(b)
8091eV
(d=1.083Å)

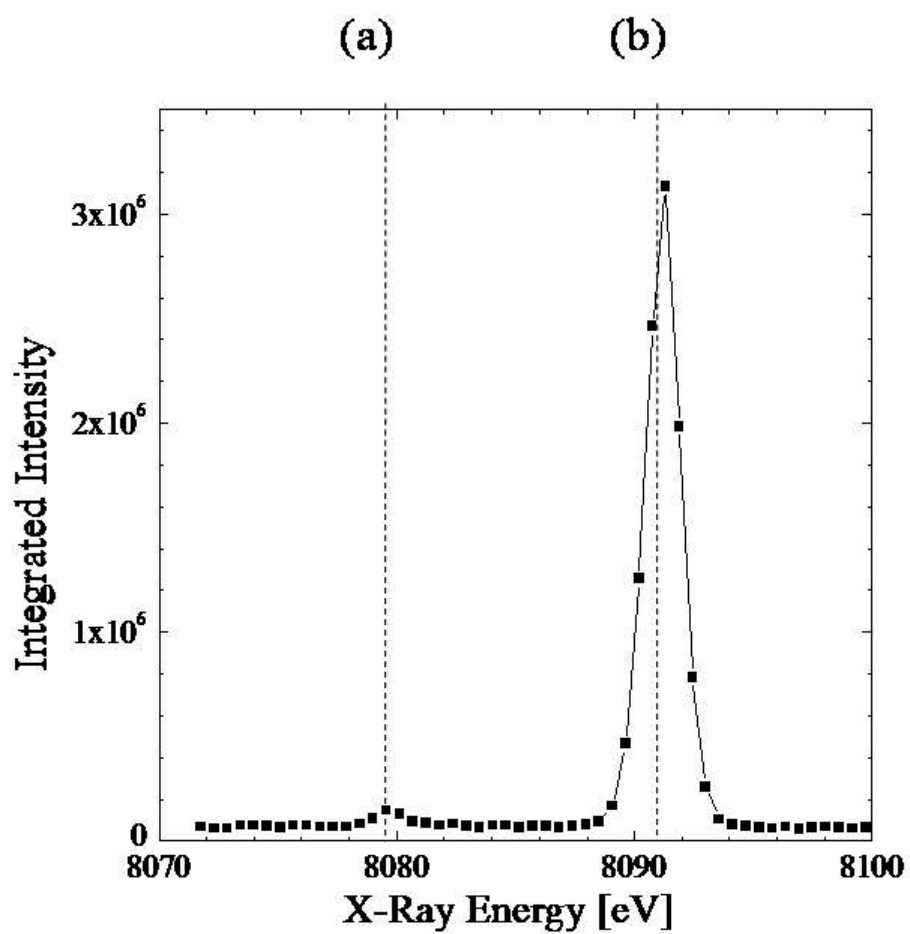


図3-5 入射X線エネルギーと回折X線画像の関係 (1) 回折画像 (2) 画像
全域の積分強度とX線エネルギーの関係

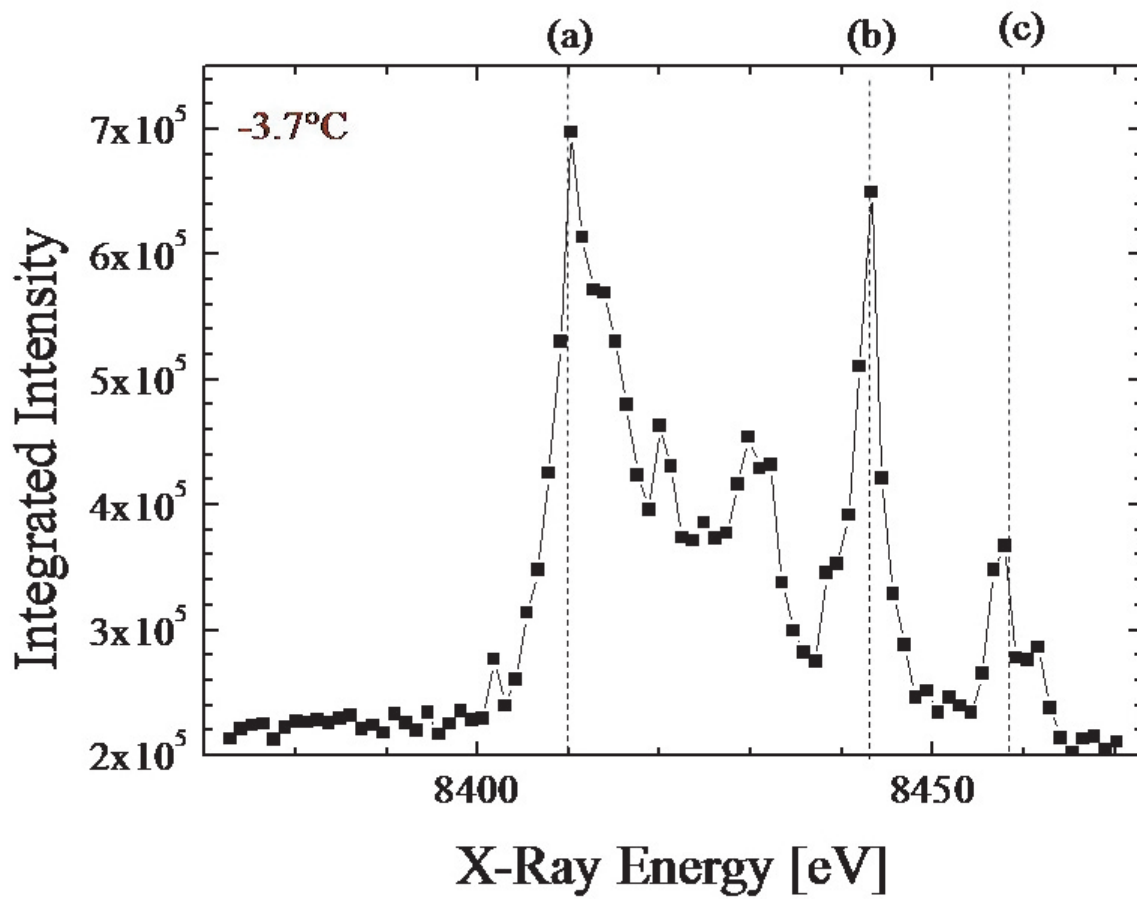
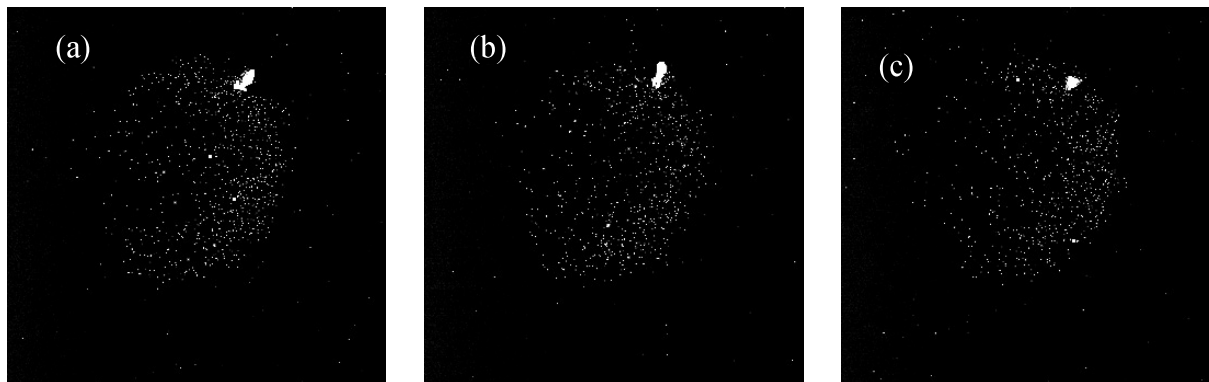
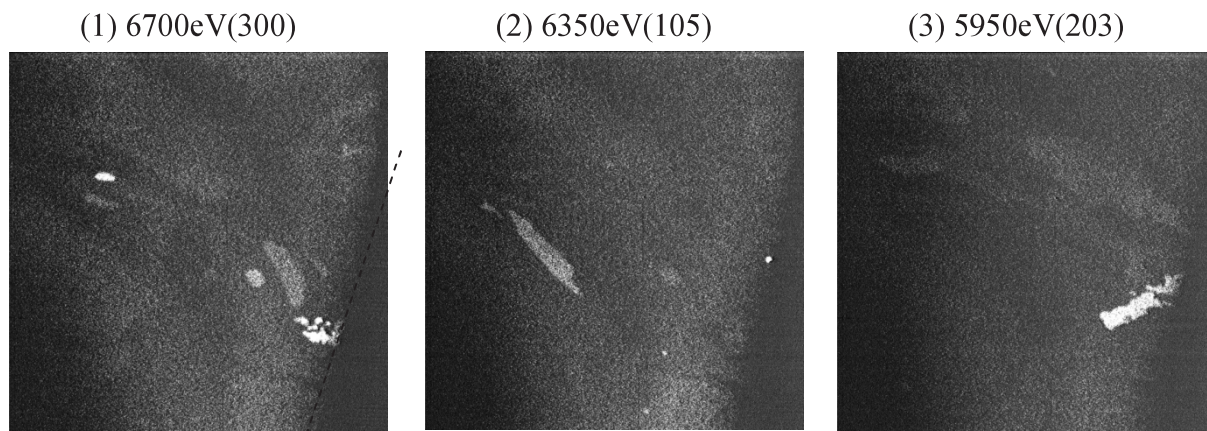


図 3-6 入射 X 線エネルギーと回折 X 線画像の関係 (1) 回折画像 (2) 画像
全域の積分強度と X 線エネルギーの関係



氷の縁

図3-7 入射X線エネルギーを固定して撮像した氷の回折X線像

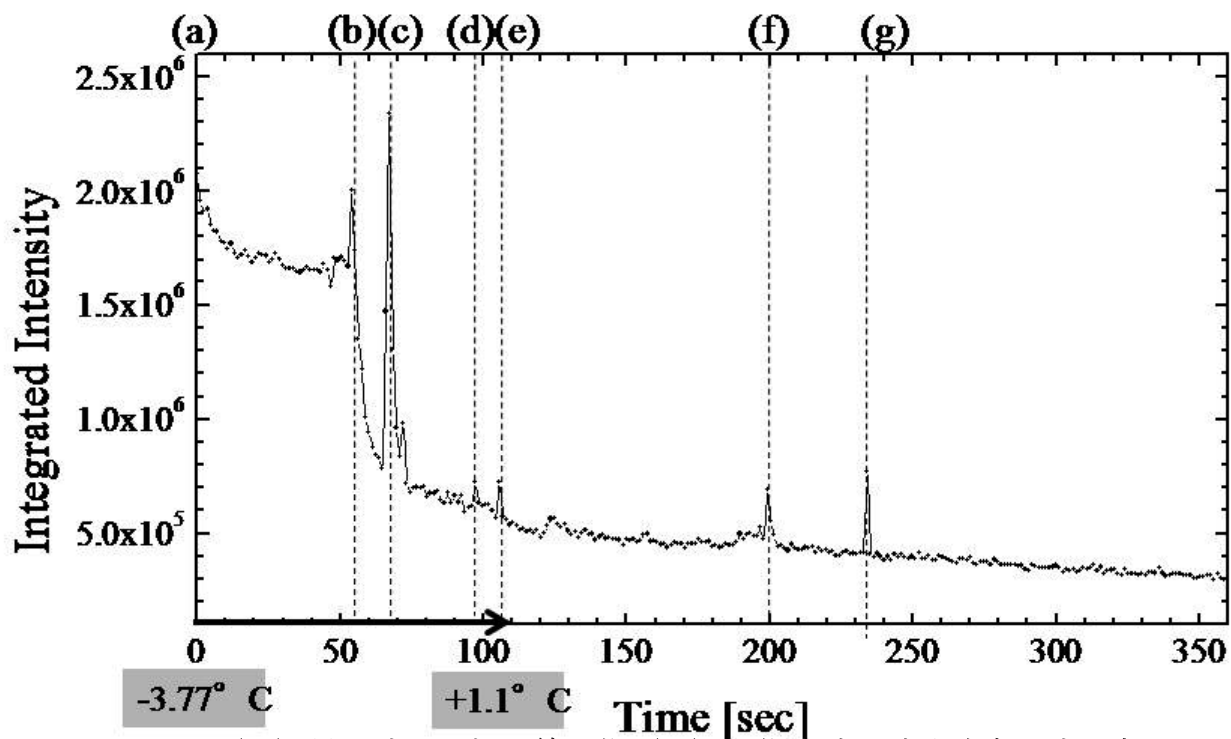
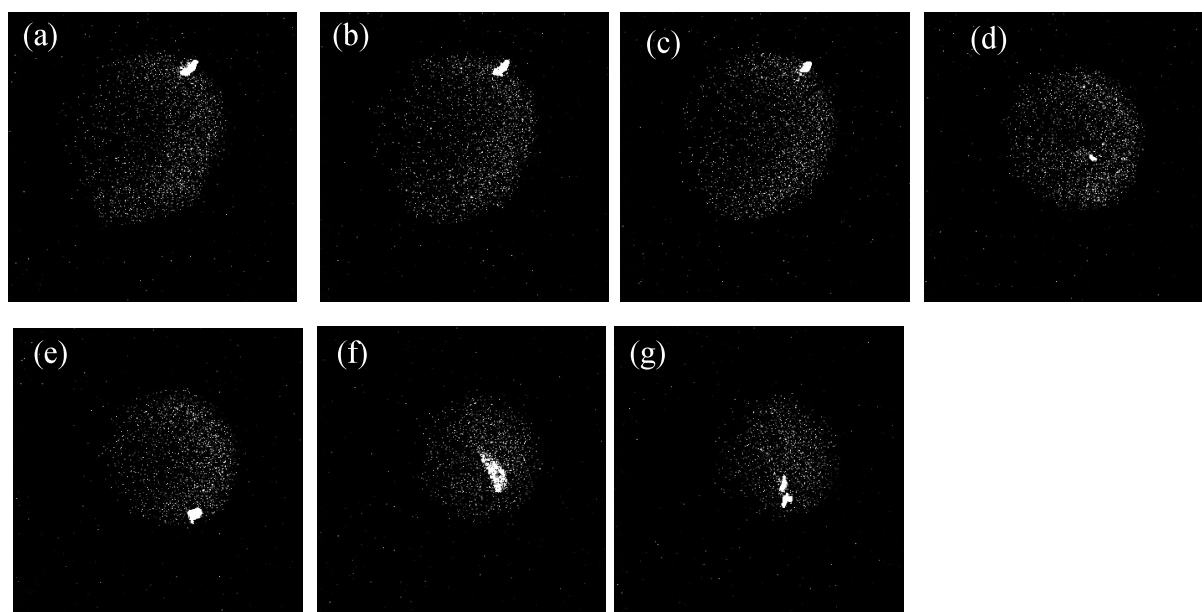


図3-8 (1) 昇温時の回折X線画像 (2) 画像全域の積分強度の時間変化
画像(a)~(g)を取得した時刻をグラフ中に示している。

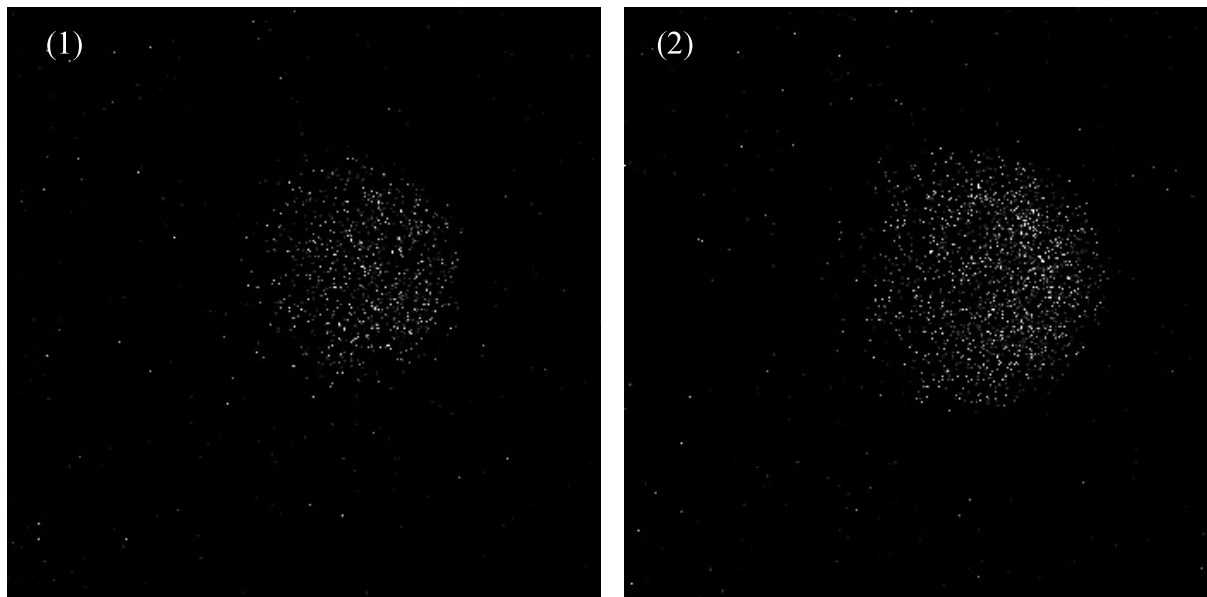


図 3 - 9 (a) (上) 降温時の回折 X 線画像 (1) 降温開始直後 (0秒)、
(2) 76.8秒後

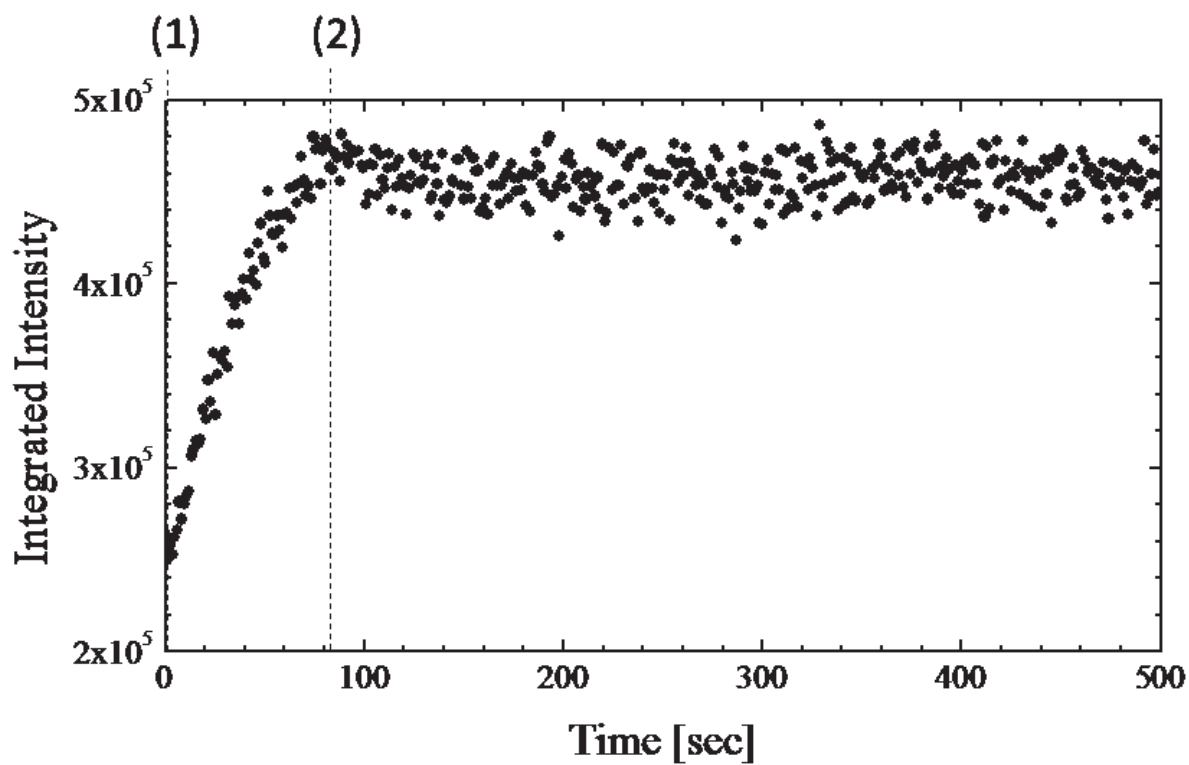


図 3 - 9 (b) 画像全域の積分強度の時間変化。画像 (1)、(2) を
取得した時刻を点線で示した。

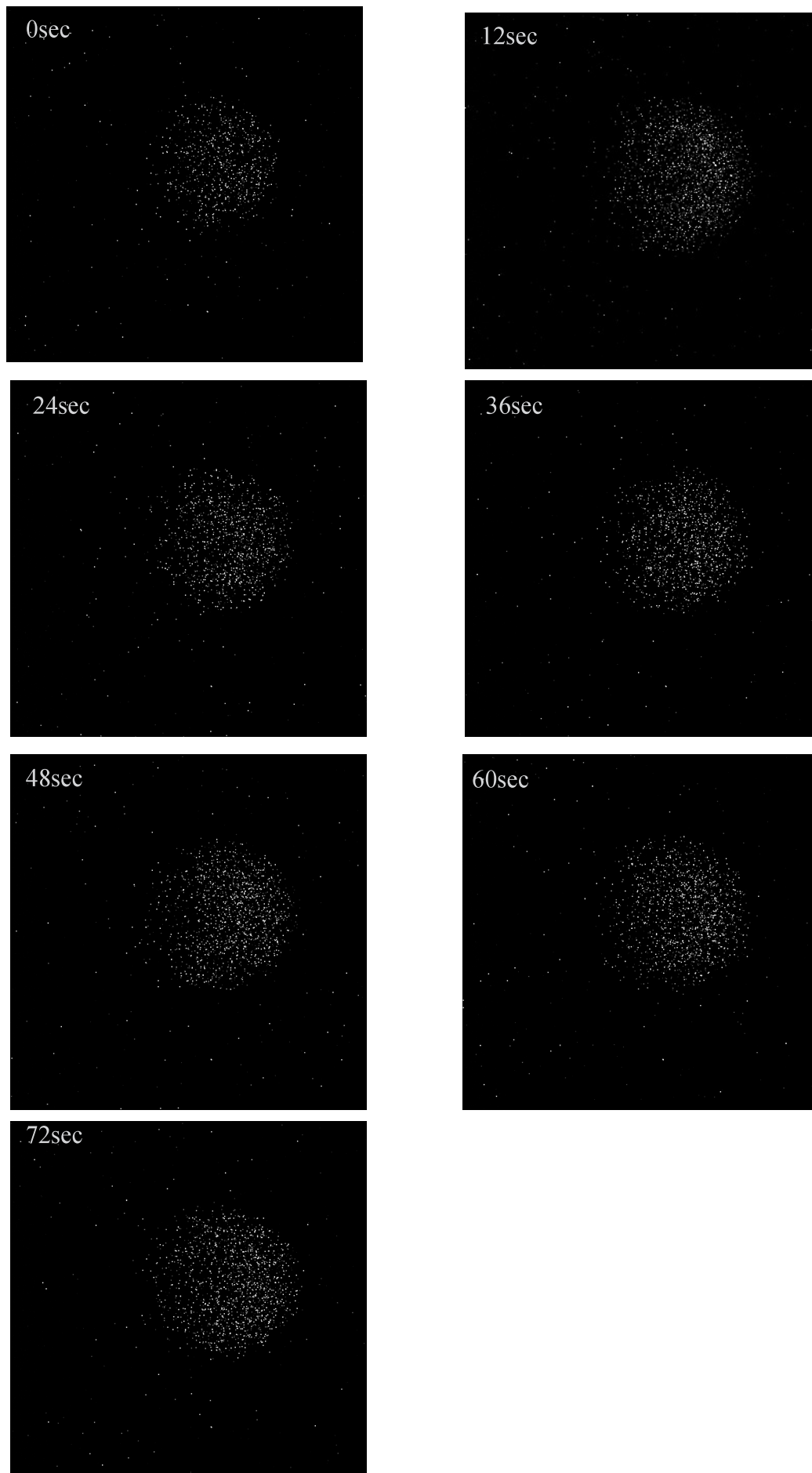
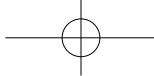


図 3 - 9 (c) 降温初期の回折 X 線画像の変化

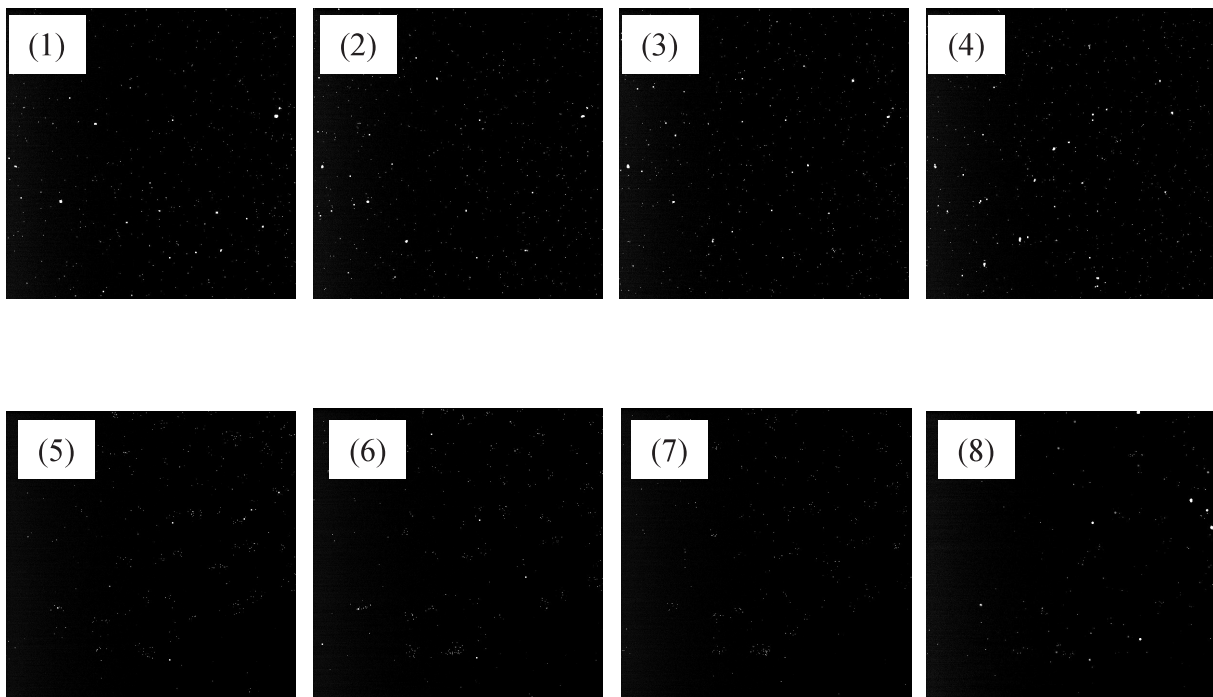
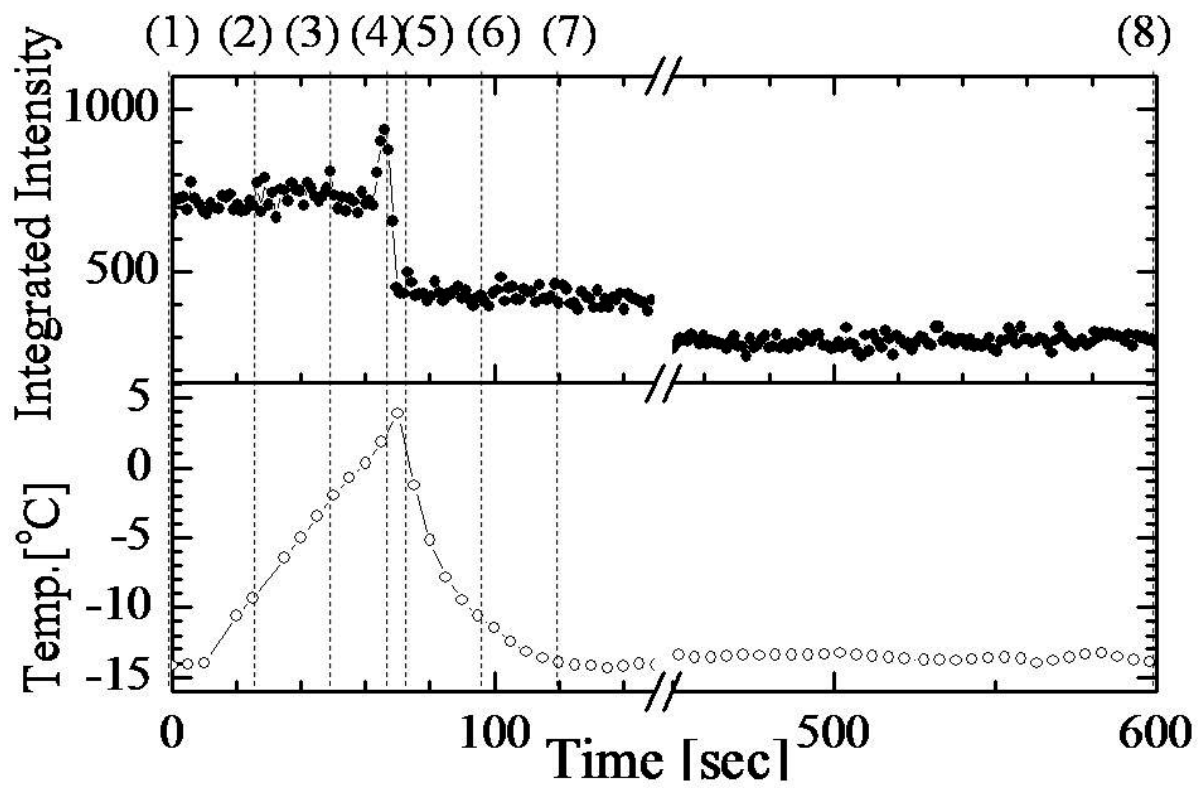


図3-10 Siウエハー上に生成した霜の回折X線画像の変化
グラフは温度と画像積分強度の時間変化を示す。

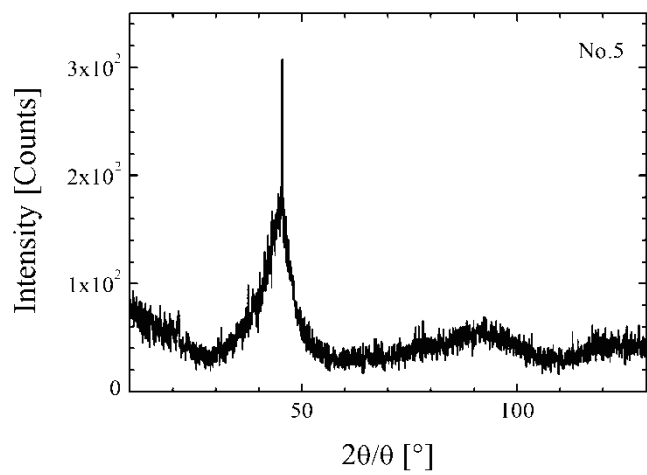
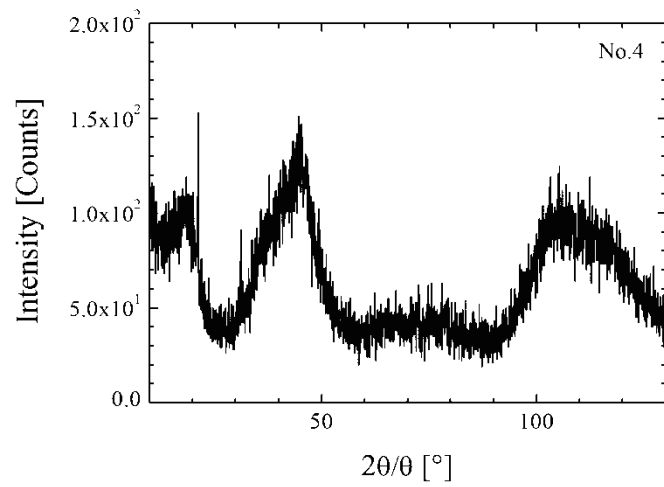
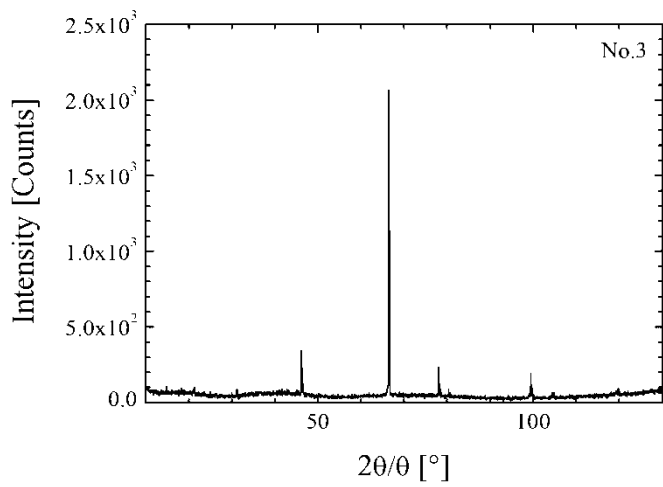
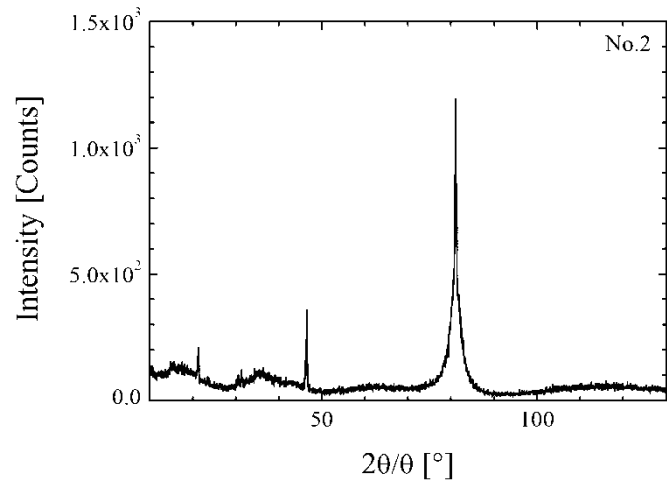
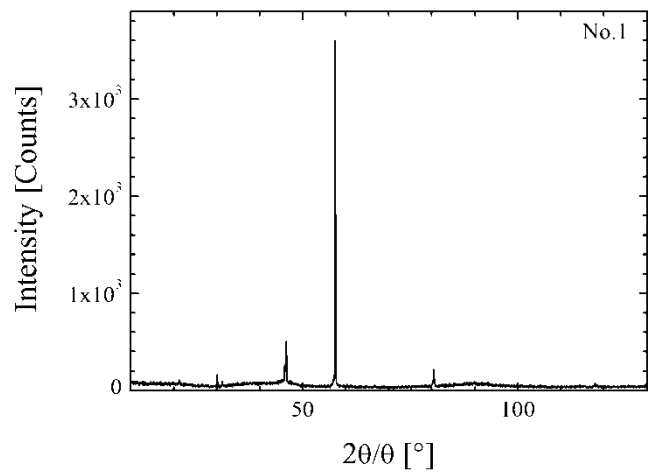


図 3 - 1 1 G a 金属の通常の X 線回折の測定結果。C u K α 、40kV-40mA

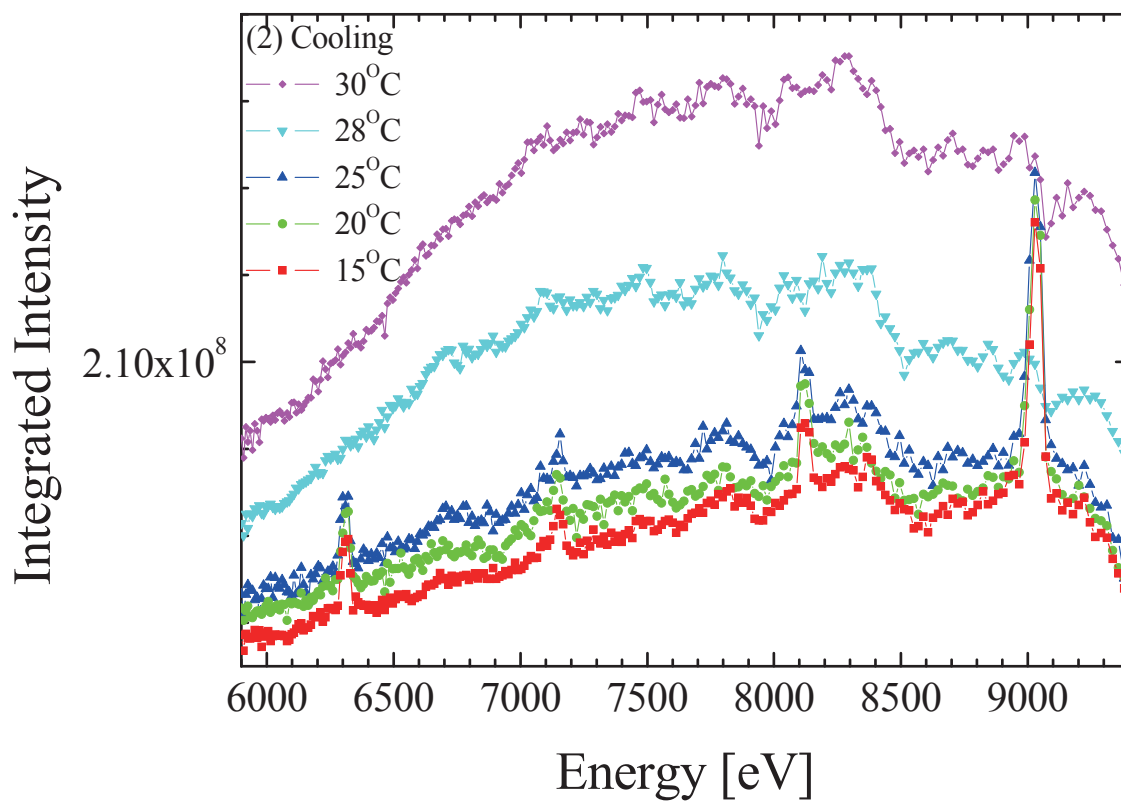
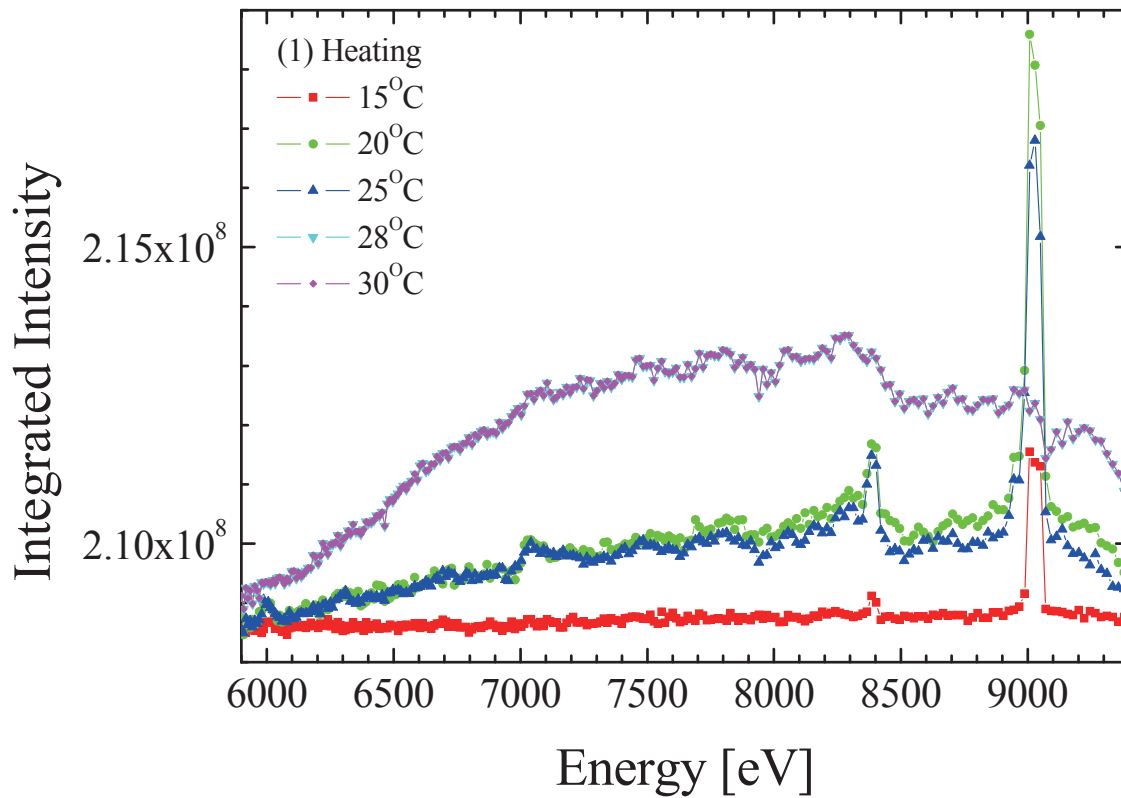


図 3 - 1 2 X線エネルギーを走査した時のGaのX線画像の積分強度変化

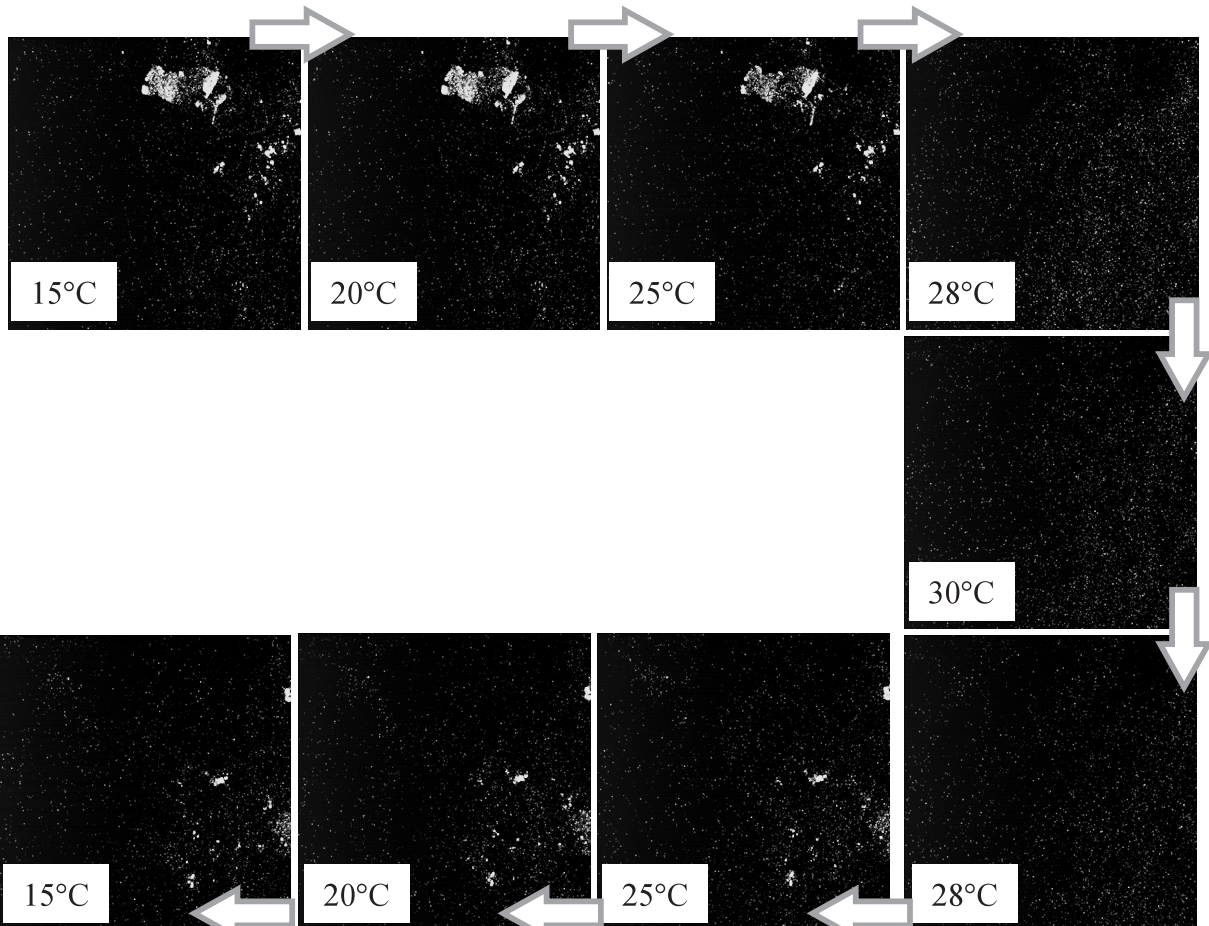
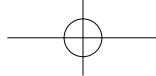


図 3 - 1 3 (a) 9029eVで撮像したX線回折画像の温度変化

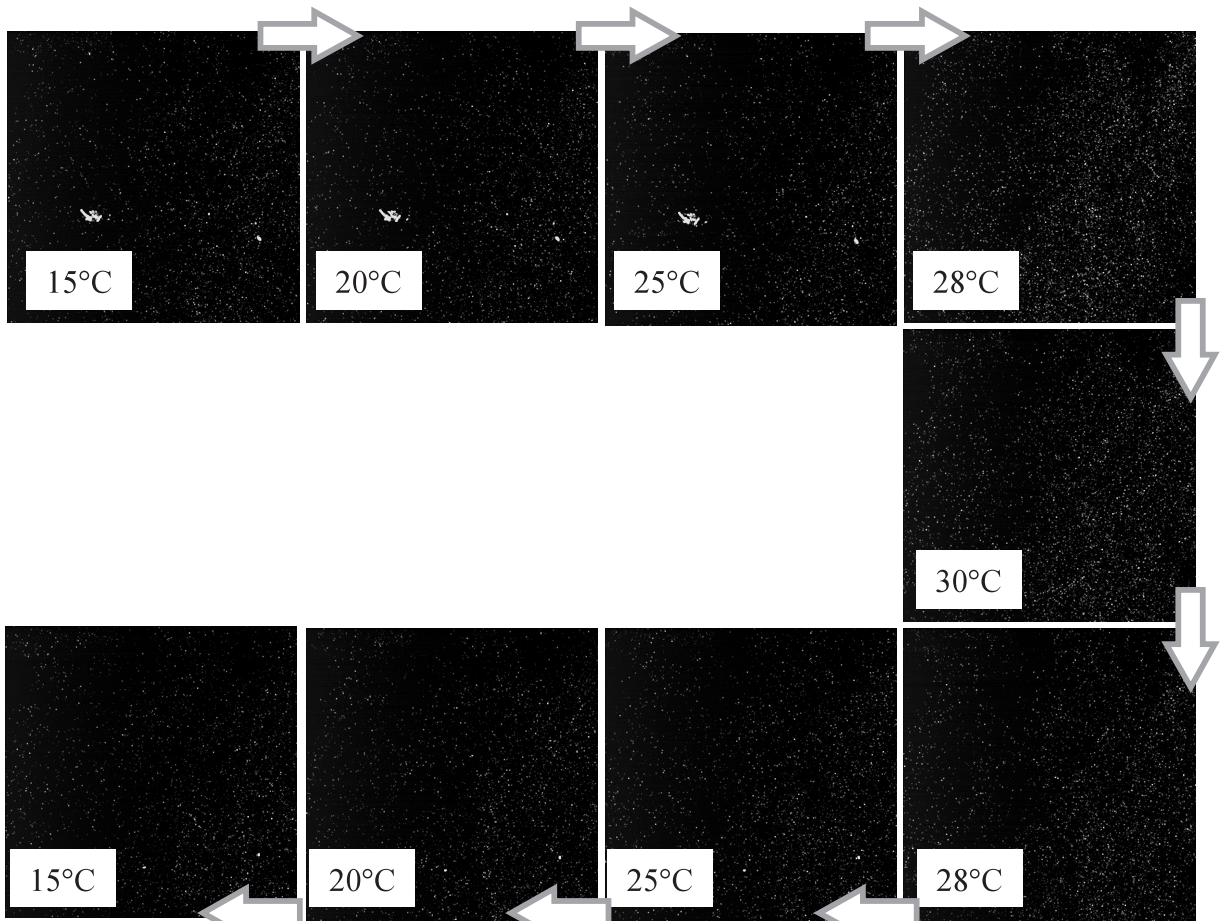


図 3 - 1 3 (b) 8385eVで撮像したX線回折画像の温度変化

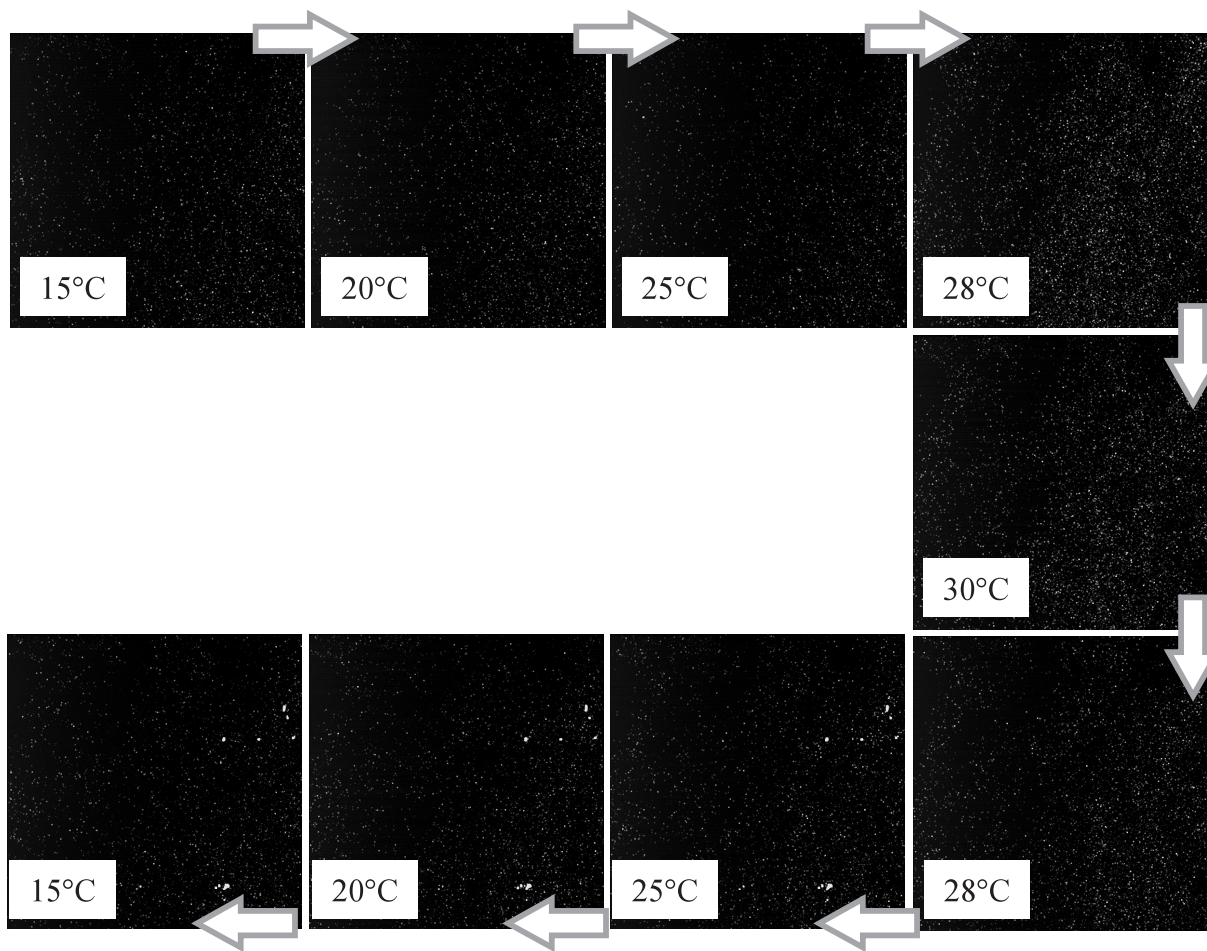
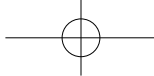


図 3 - 1 3 (c) 8105eVで撮像したX線回折画像の温度変化

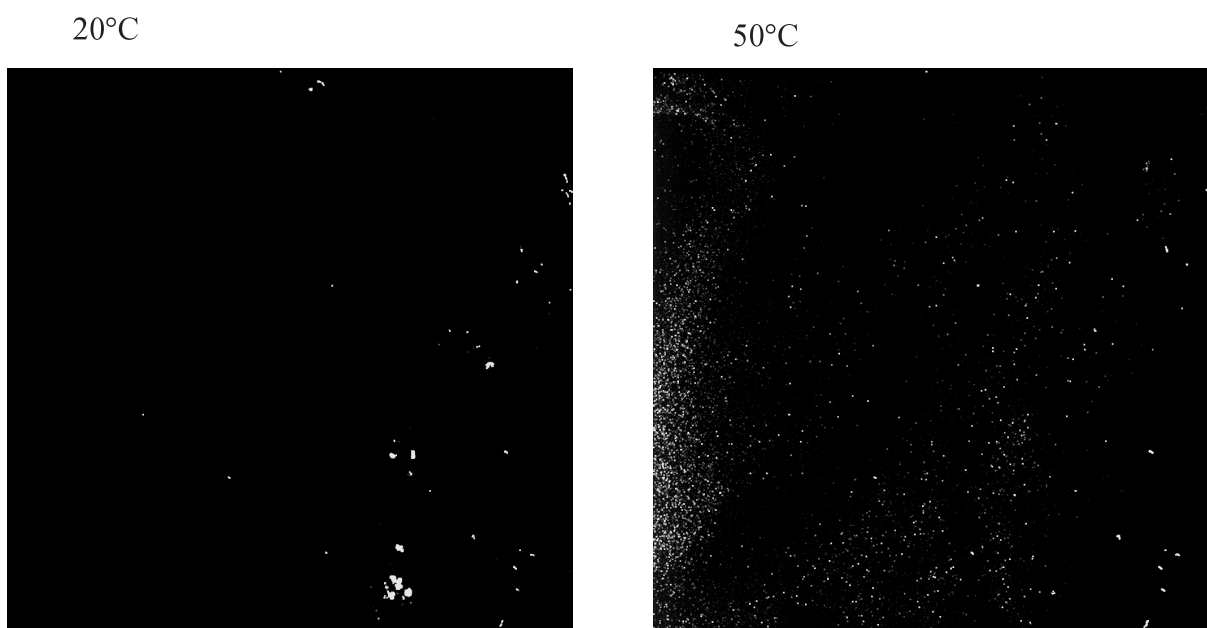


図 3 - 1 4 X線エネルギー9028eVでの回折X線像(露光時間1秒の画像を30回分足し合わせしている)。

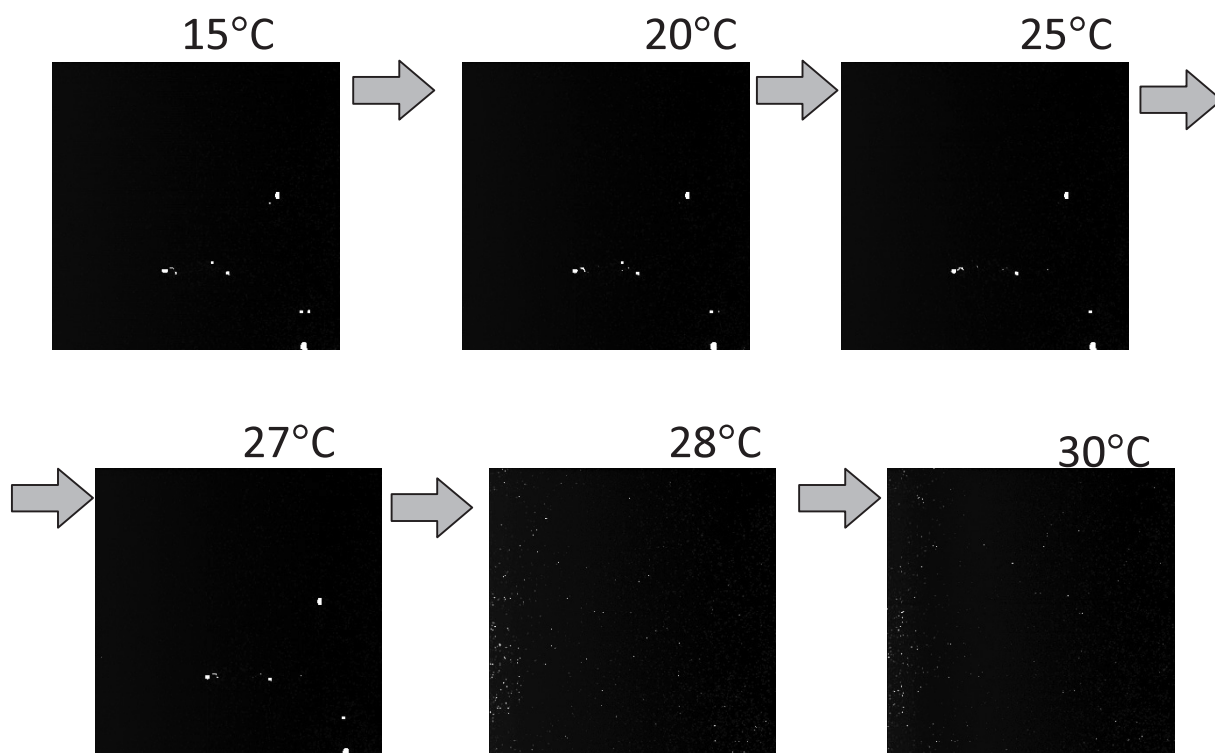


図 3 - 1 5 (a) 昇温時の回折 X 線像の変化

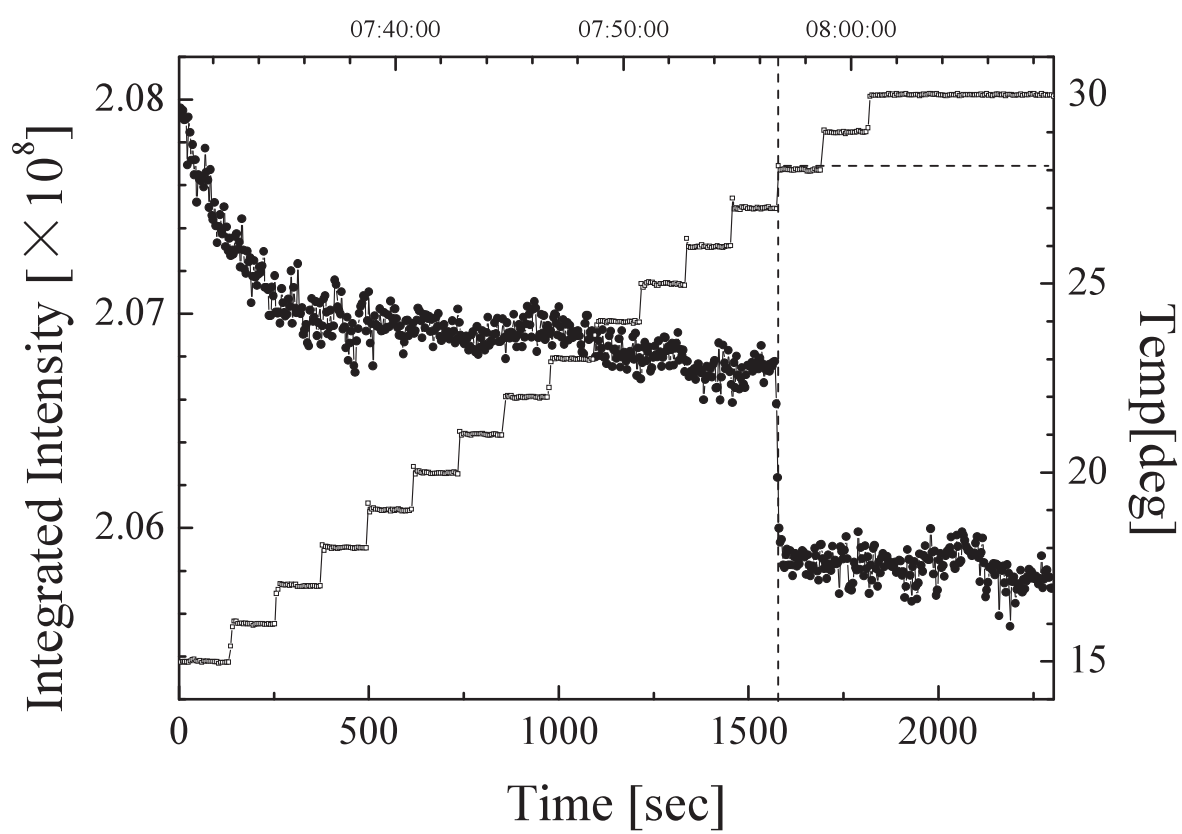


図 3 - 1 5 (b) 昇温時の回折 X 線強度と温度との関係

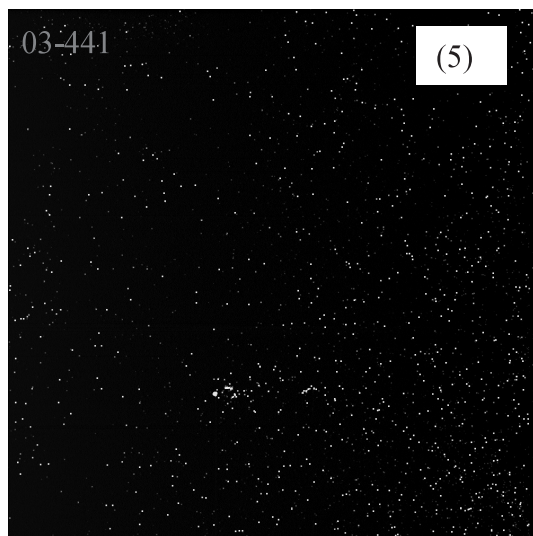
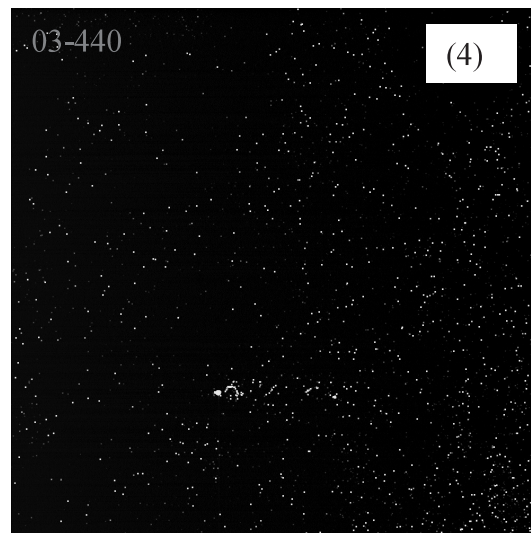
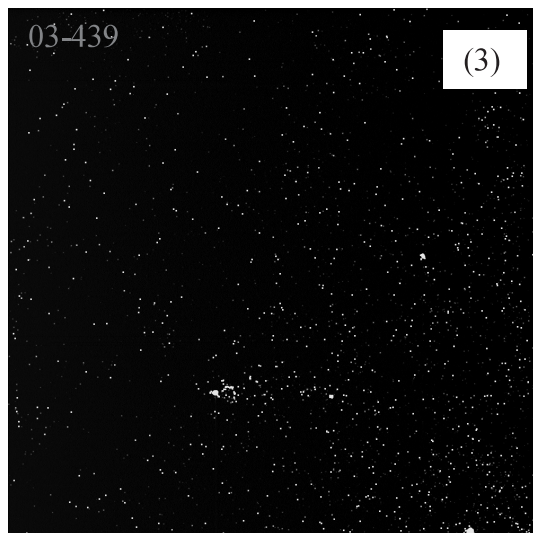
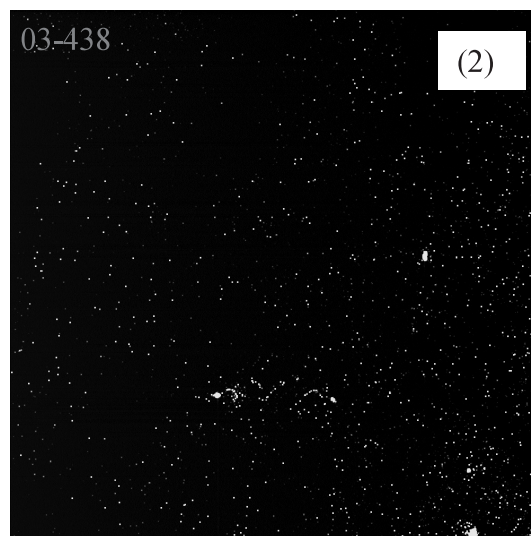
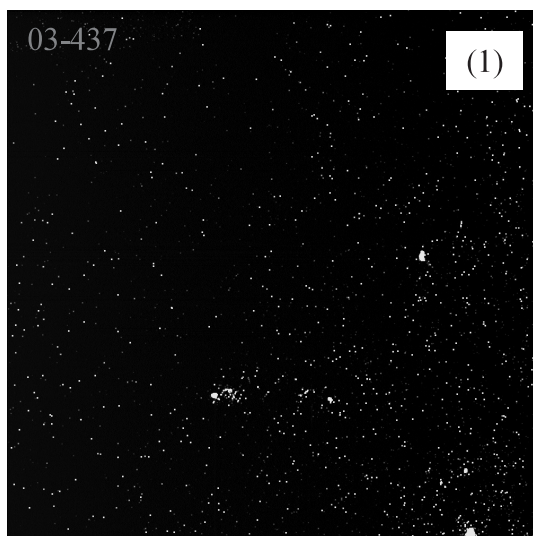


図3-15 (c) 27℃から28℃へ昇温した時点のガリウムのX線回折画像の変化
各画像を取得した時刻はそれぞれ測定開始から (1) 1569.6秒 (2) 1573.2秒 (3)
1576.8秒、(4) 1580.4秒、(5) 1584.0秒

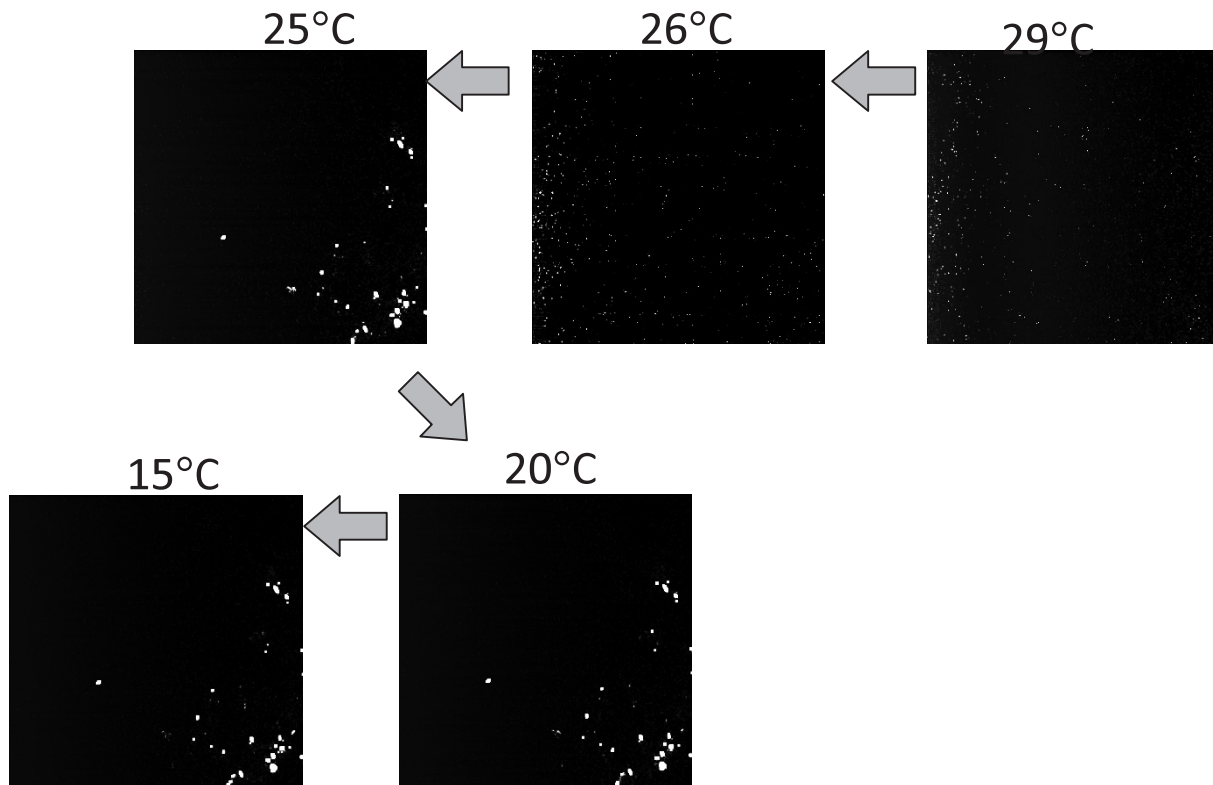
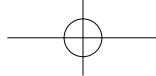


図 3 - 1 6 (a) 降温中の X 線回折画像の変化

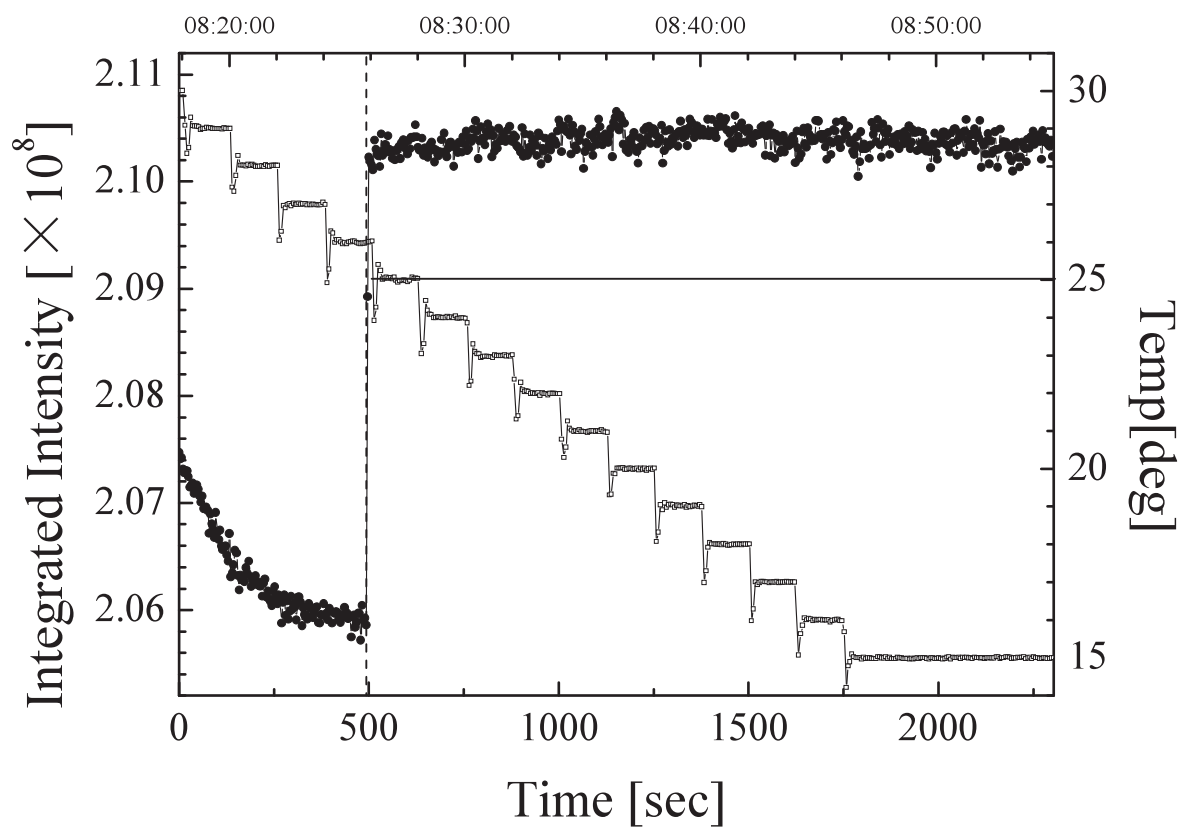


図 3 - 1 6 (b) 降温中の回折 X 線強度と温度との関

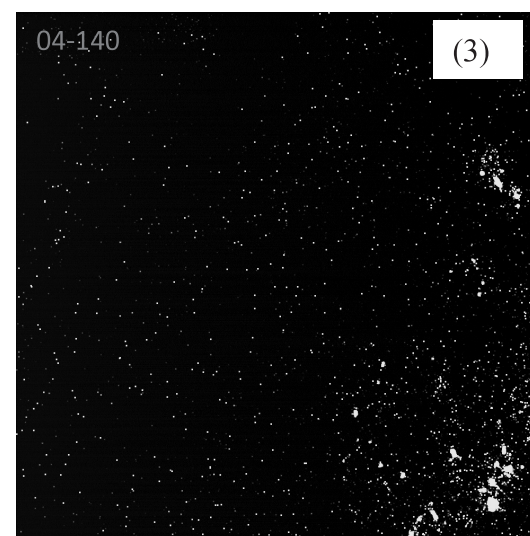
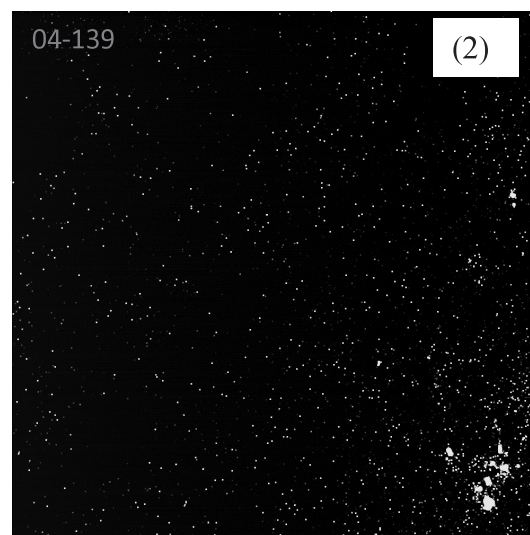
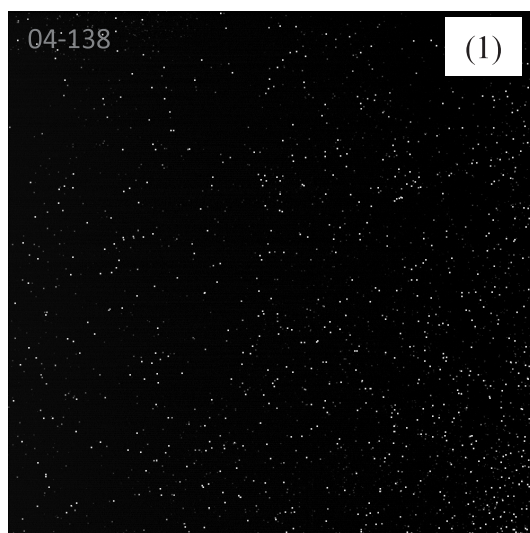
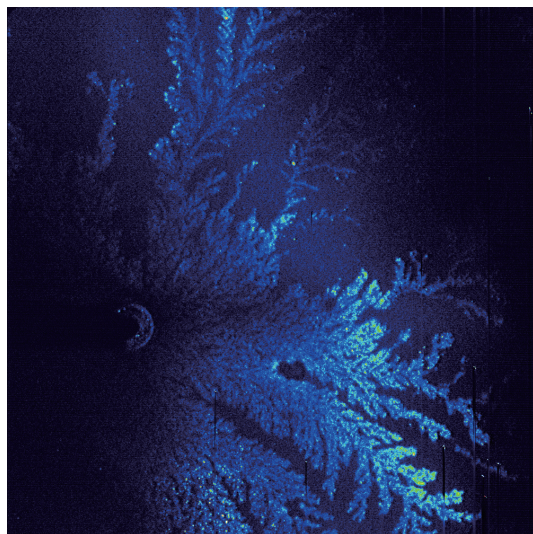


図 3-16 (c) 26℃から25℃へ降温した時点のガリウムのX線回折画像の変化
各画像を取得した時刻はそれぞれ測定開始から (1) 493.2秒 (2) 496.8秒 (3)
1500.4秒



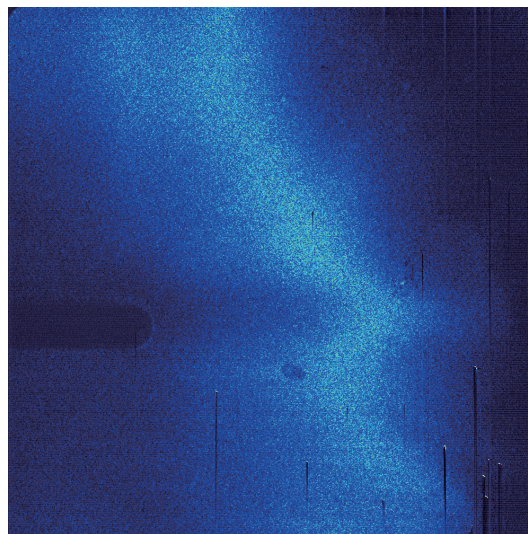
(1) 6855eV

22-



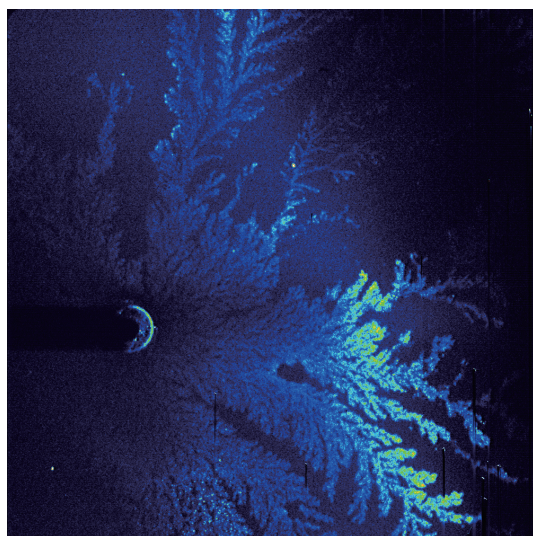
(2) 7438eV

No diffraction



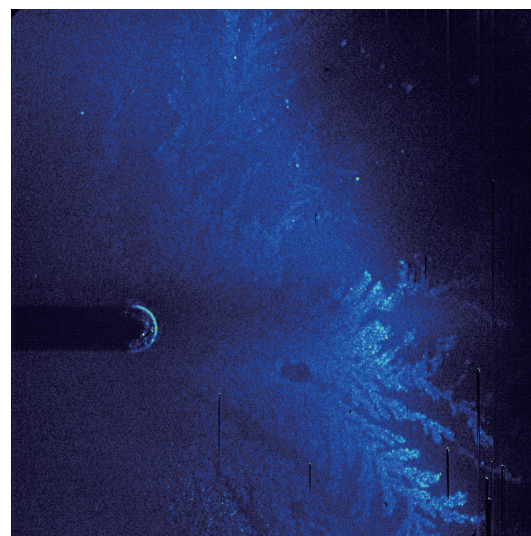
(3) 8038eV

311



(4) 8400eV

222



(5) 9200eV

XRF

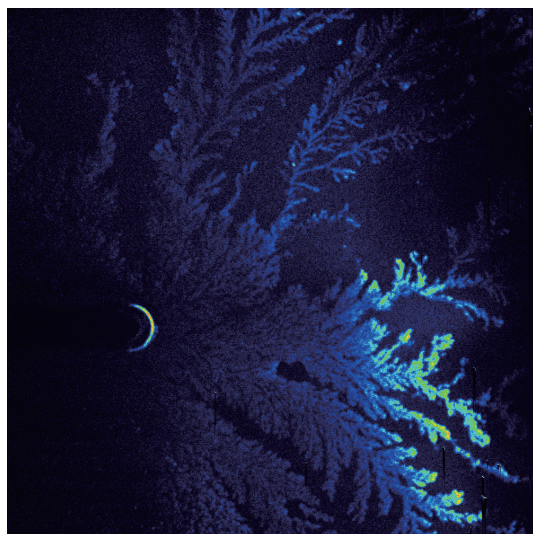


図3-17 (a) いろいろな入射X線エネルギーで撮像した銅の樹枝状晶のX線顕微鏡像

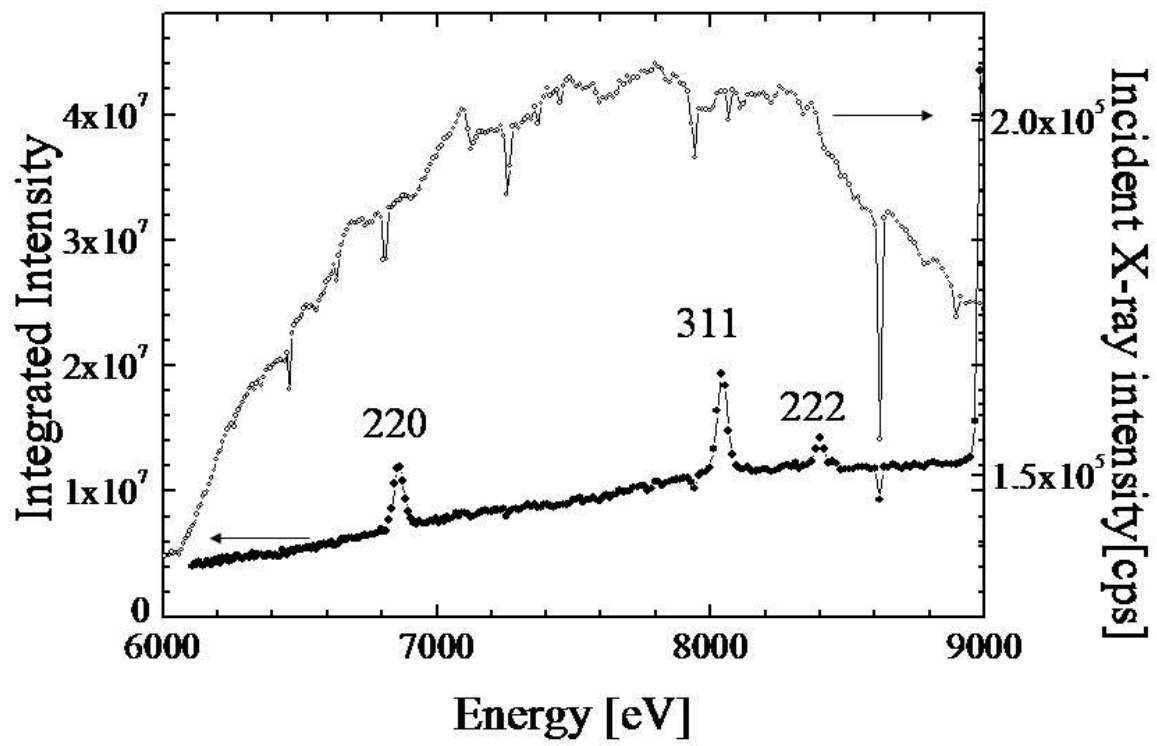


図 3-17 (b) 入射 X 線エネルギーと樹枝状晶画像全体の積分強度との関係

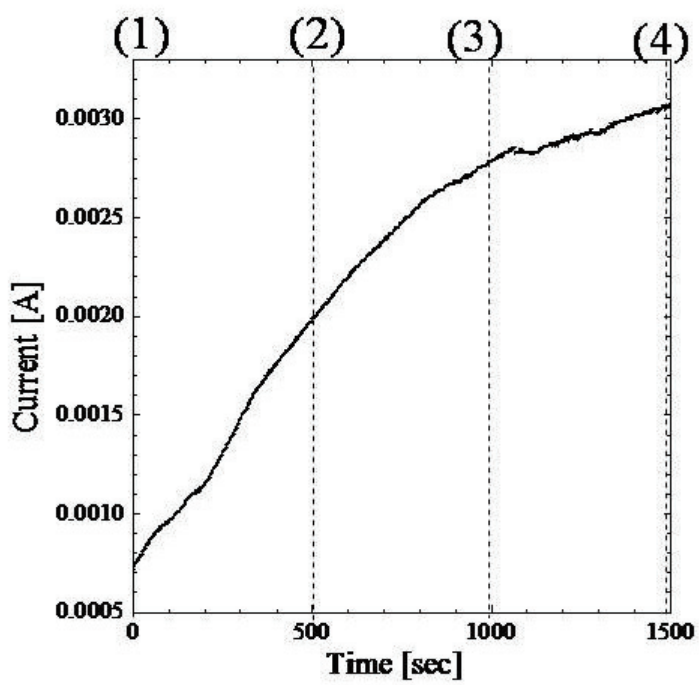
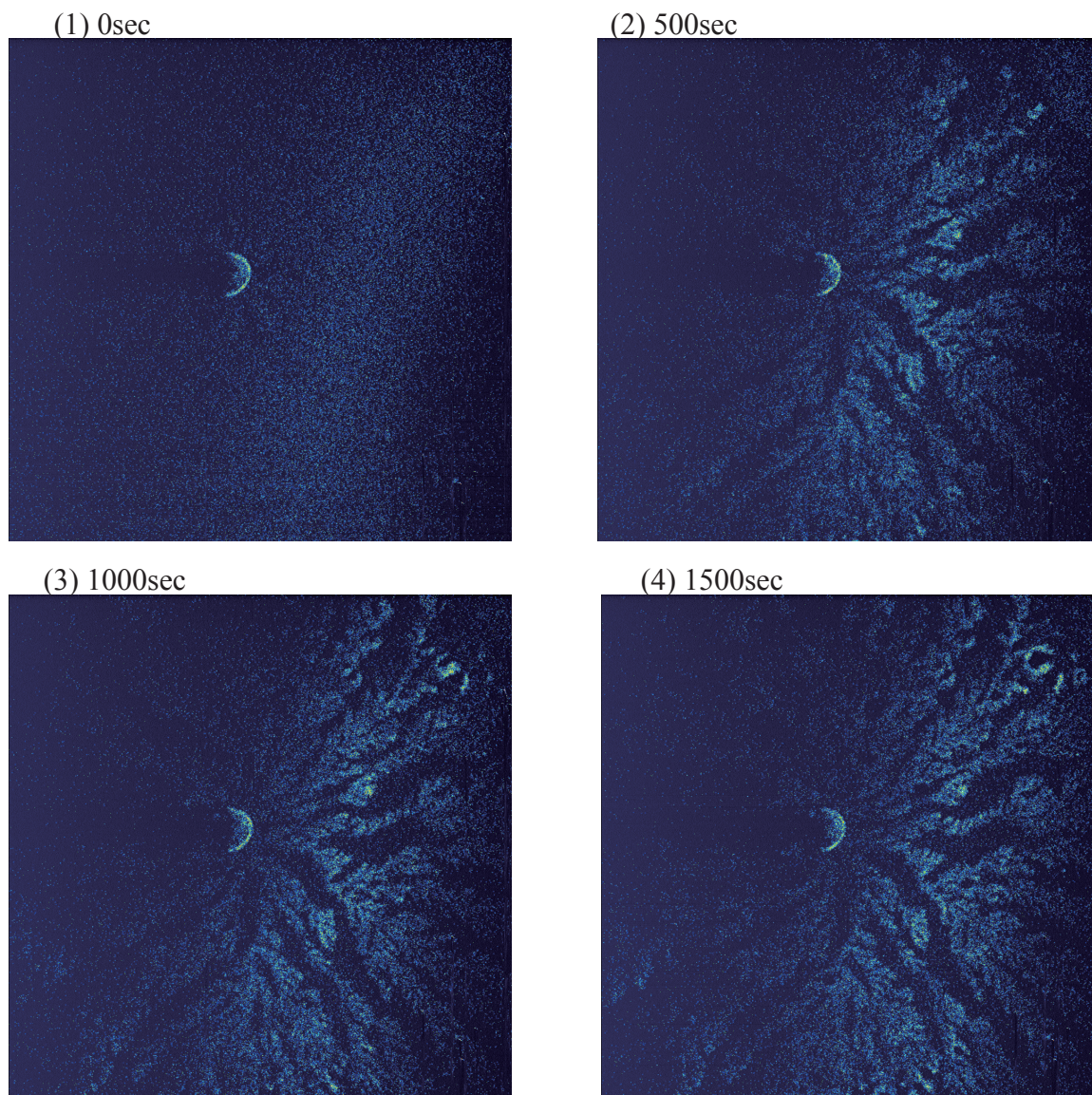


図3-18 (a) 銅の樹枝状晶成長過程の蛍光X線顕微鏡像
上の4つの回折X線像は、左下の電流変化のグラフ上に点線で示した各点に対応している。右下試料写真中にX線画像の視野を示す。視野の大きさは8×8mmである。

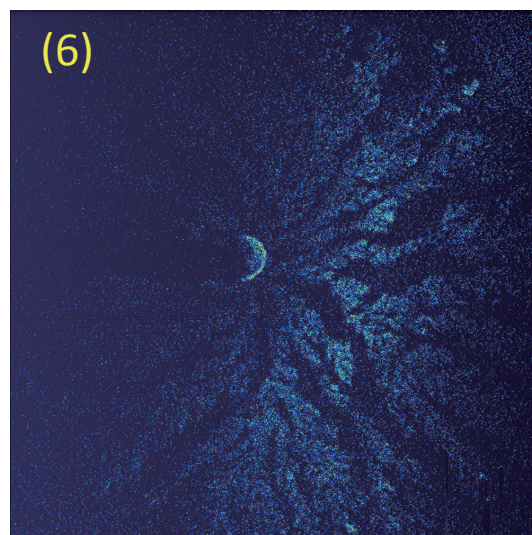
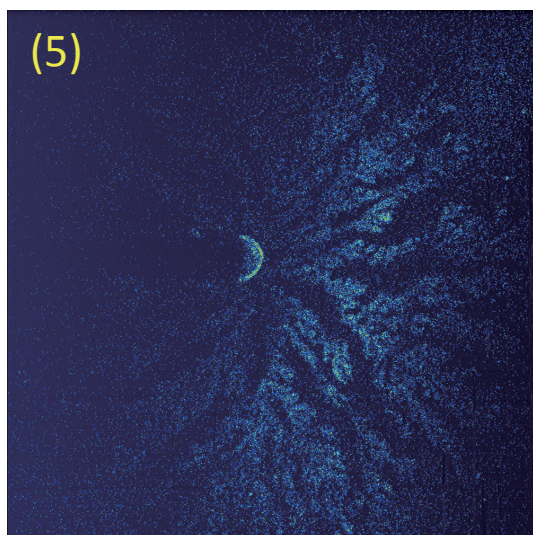
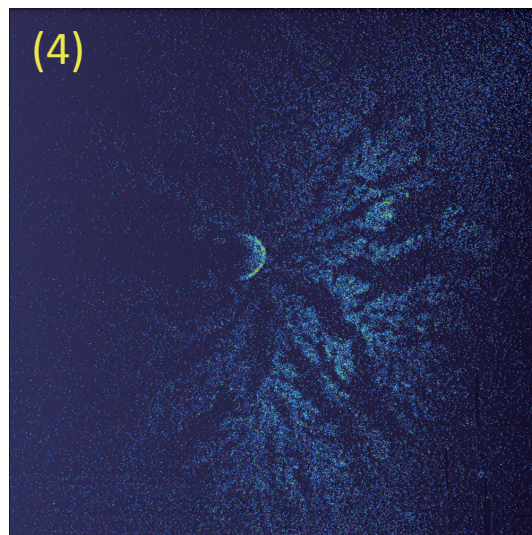
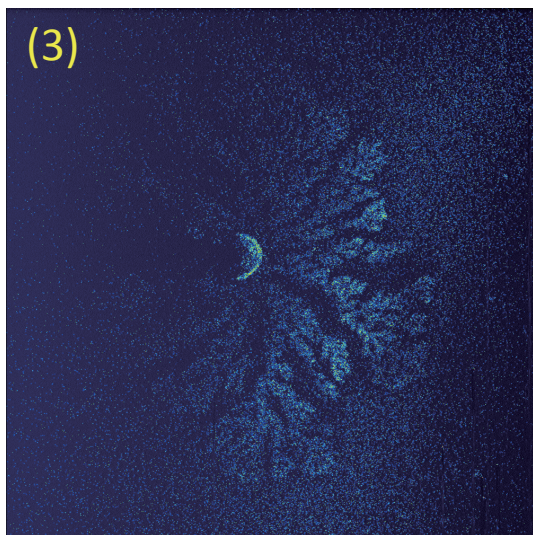
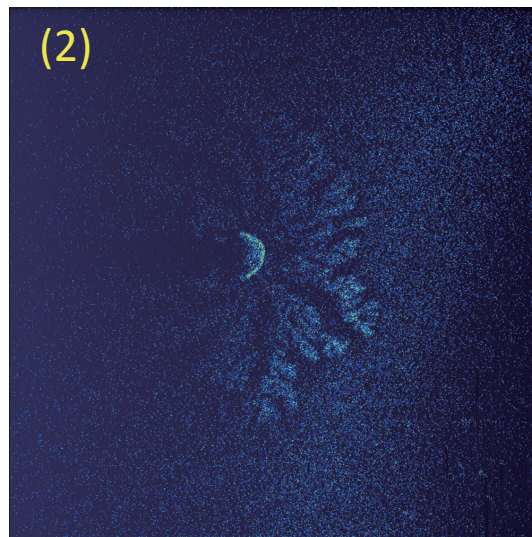
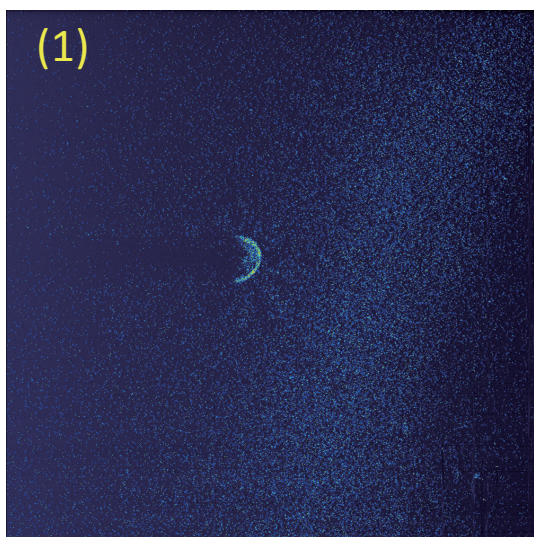
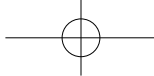
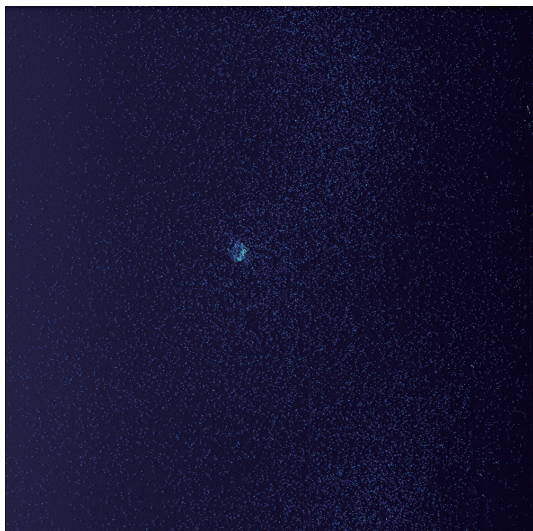


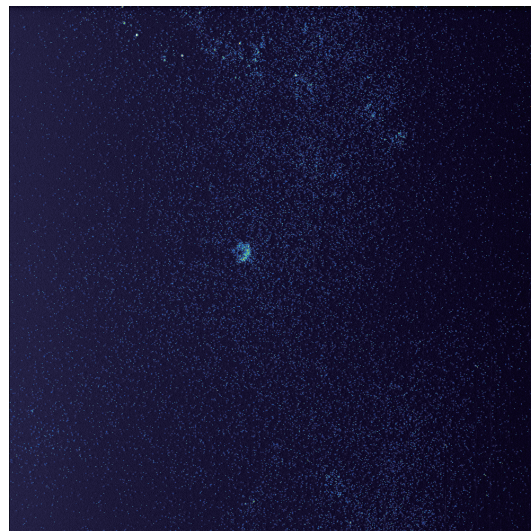
図3-18 (b) 銅の樹枝状晶成長過程の蛍光X線顕微鏡像
(1) 0秒、(2) 100秒、(3) 200秒、(4) 300秒、(5) 400秒、(6) 500秒



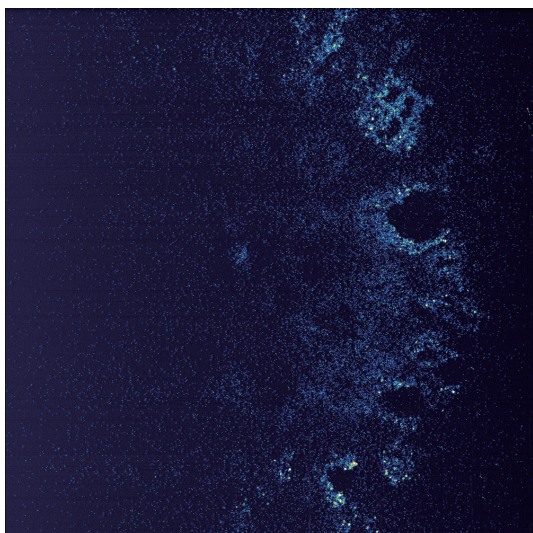
(1) 0sec



(2) 600sec



(3) 1200sec



(4) 1800sec

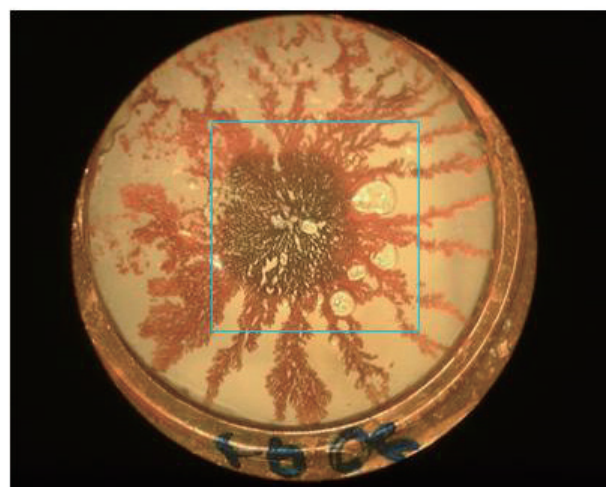
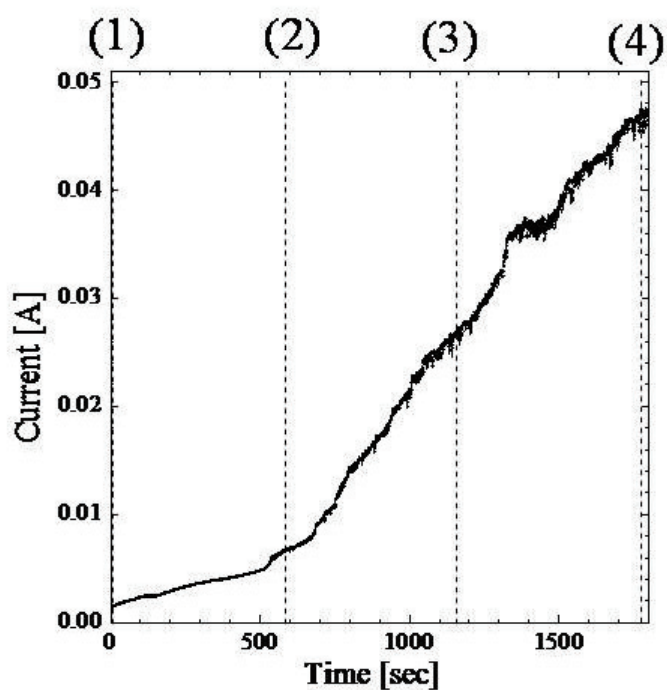
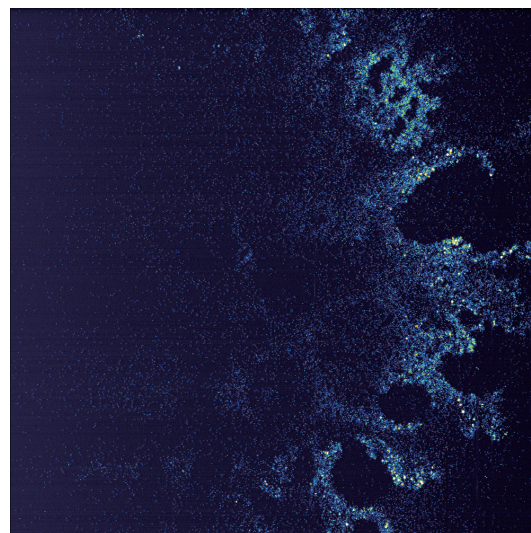
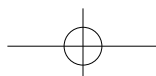


図3-19 (a) 銅の樹枝状晶成長過程のX線回折顕微鏡像 (A)
 上の4つの回折X線像は、左下の電流変化のグラフ上に点線で示した各点に対応している。右下試料写真中にX線画像の視野を示す。視野の大きさは8×8mmである。



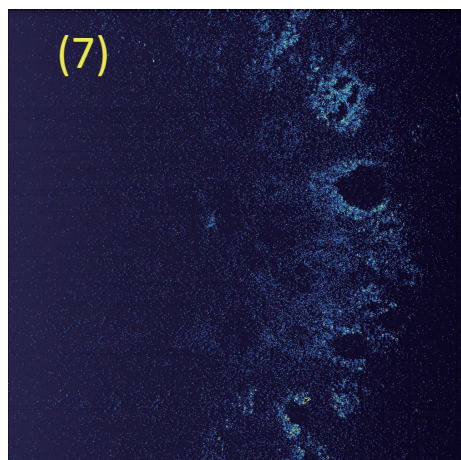
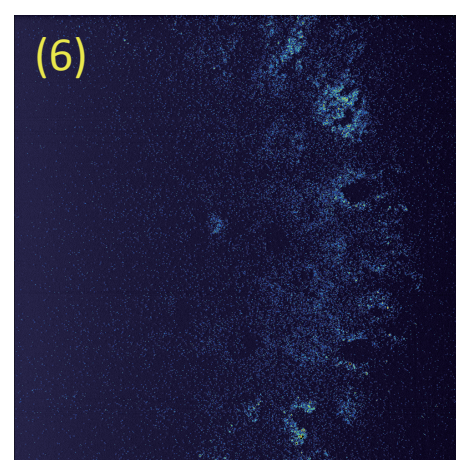
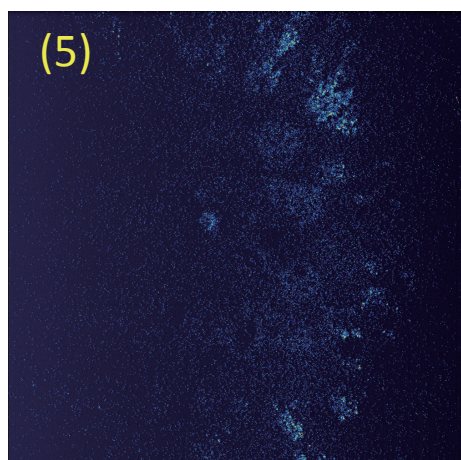
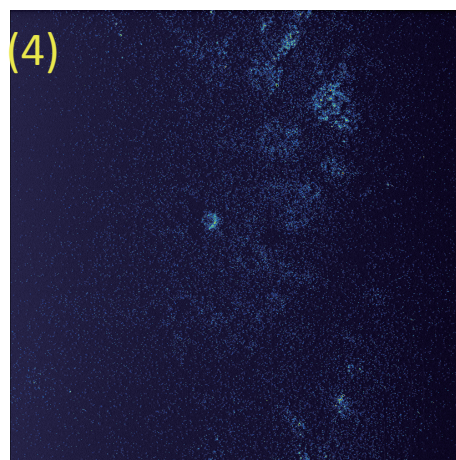
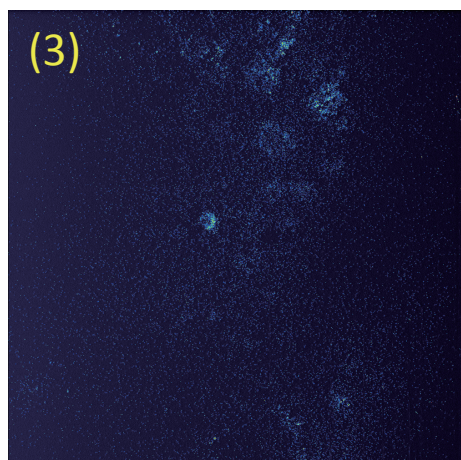
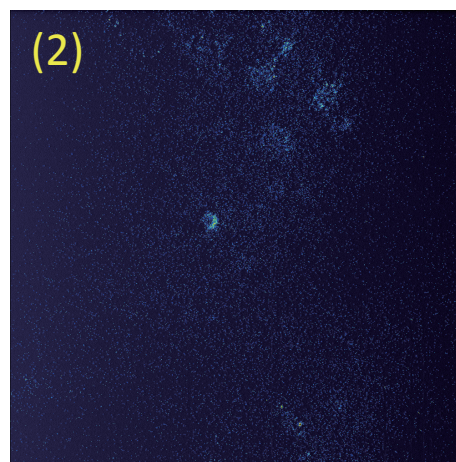
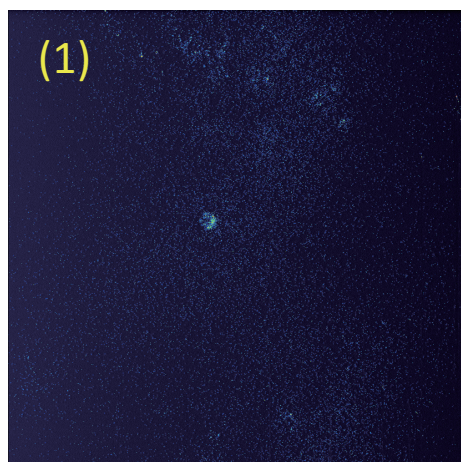


図3-19 (b) 銅の樹枝状晶成長過程のX線回折顕微鏡像 (A)
(1) 600秒 (2) 700秒 (3) 800秒 (4) 900秒 (5) 1000秒
(6) 1100秒 (7) 1200秒

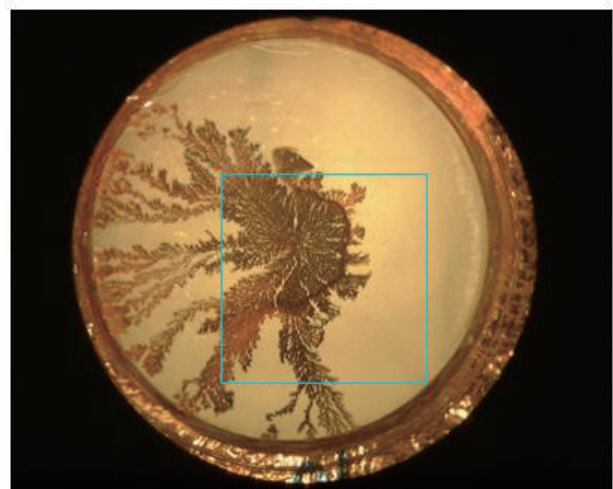
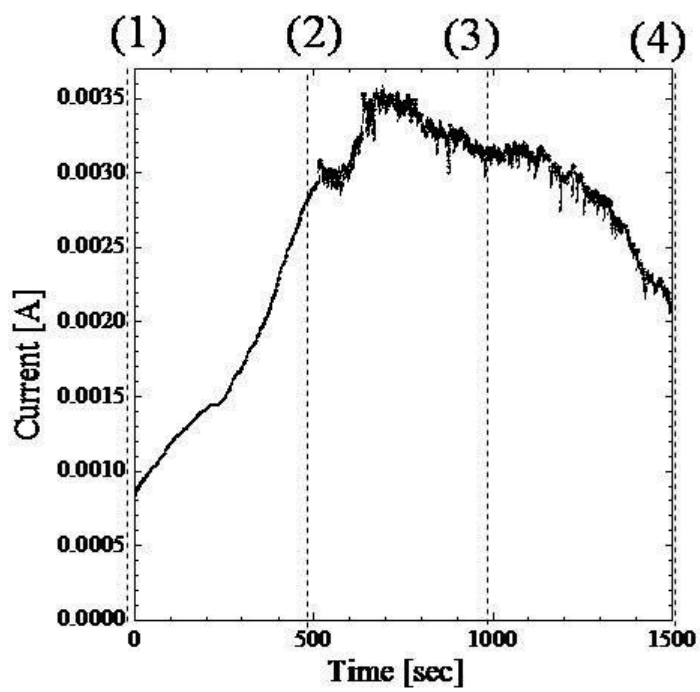
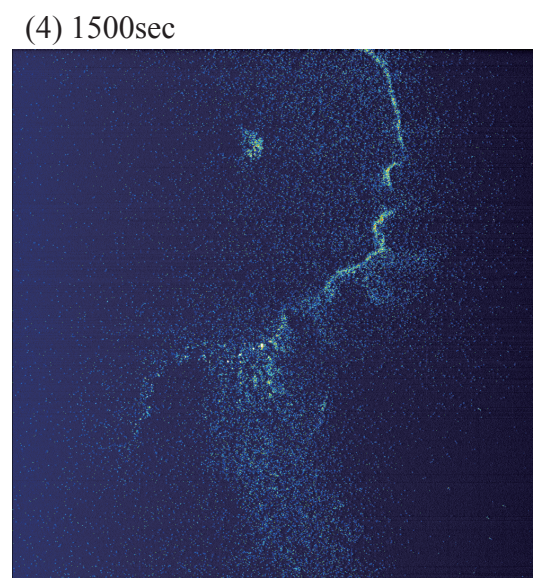
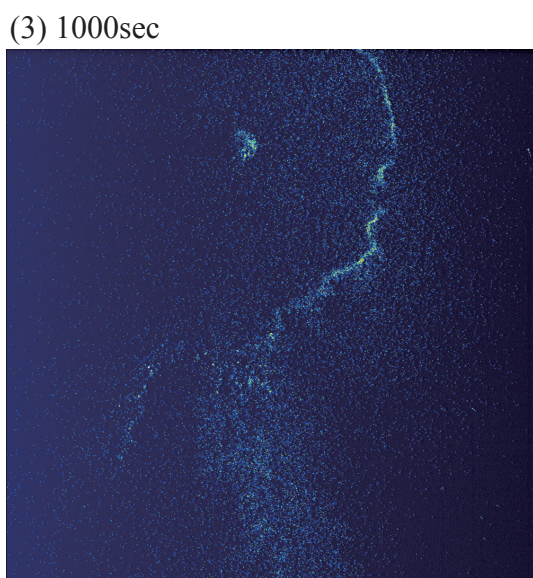
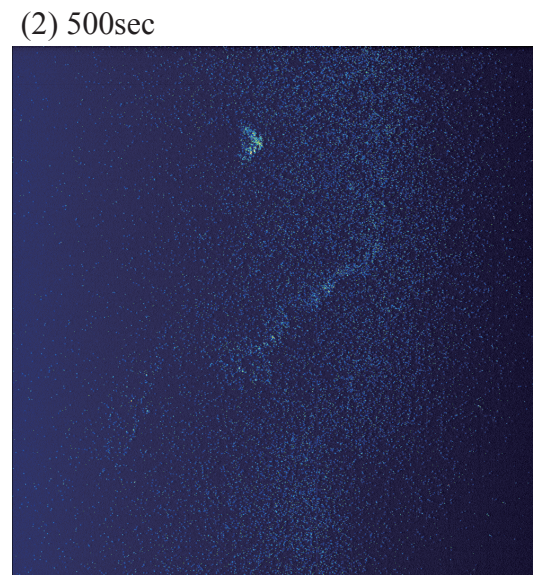
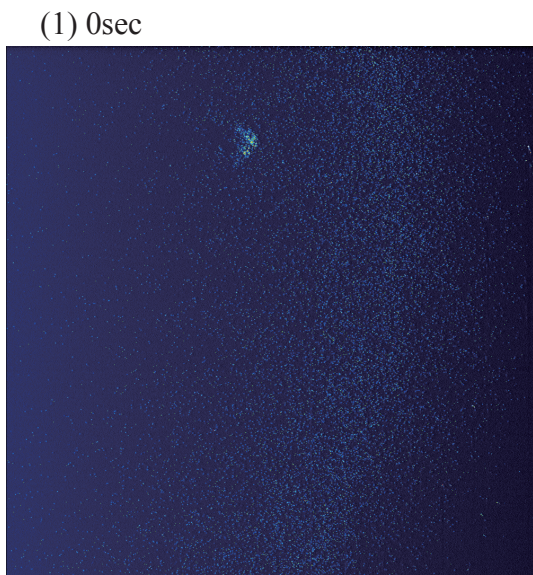


図3-20 (a) 銅の樹枝状晶成長過程のX線回折顕微鏡像 (B)
 上の4つの回折X線像は、左下の電流変化のグラフ上に点線で示した各点に対応している。右下試料写真中にX線画像の視野を示す。視野の大きさは8×8mmである。

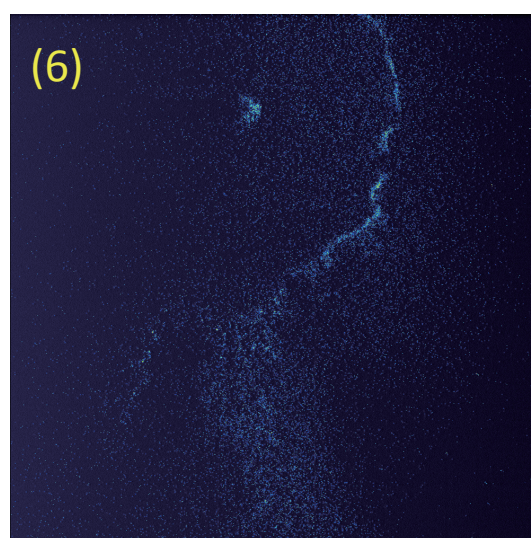
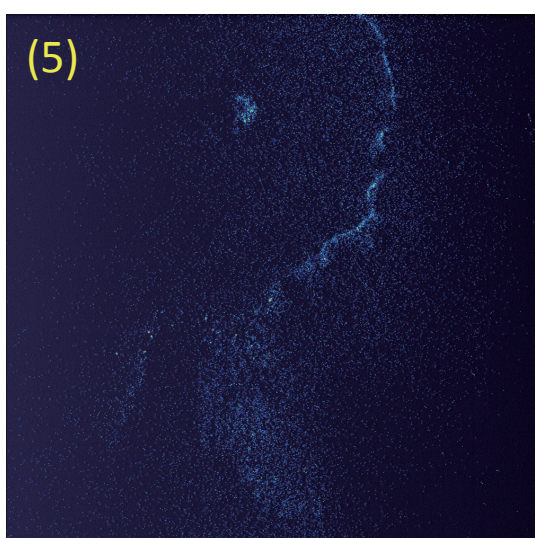
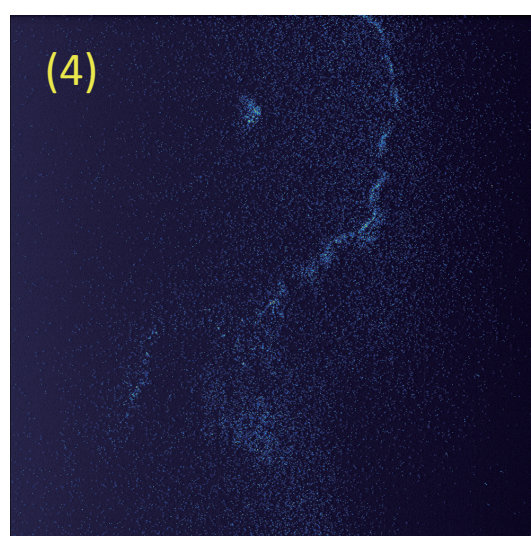
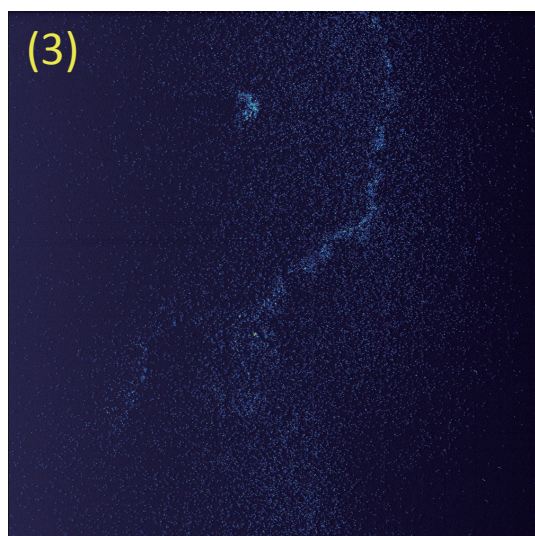
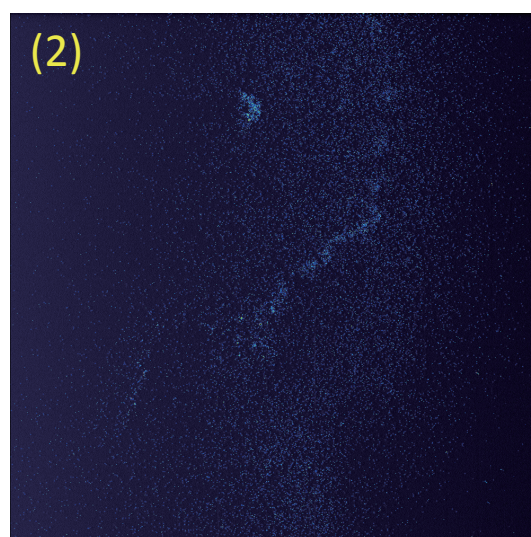
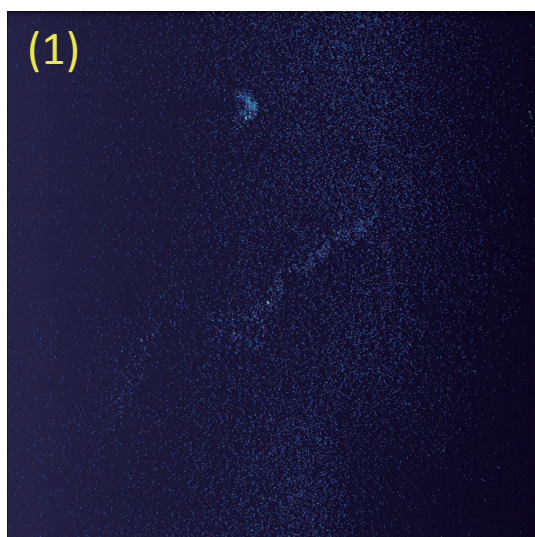
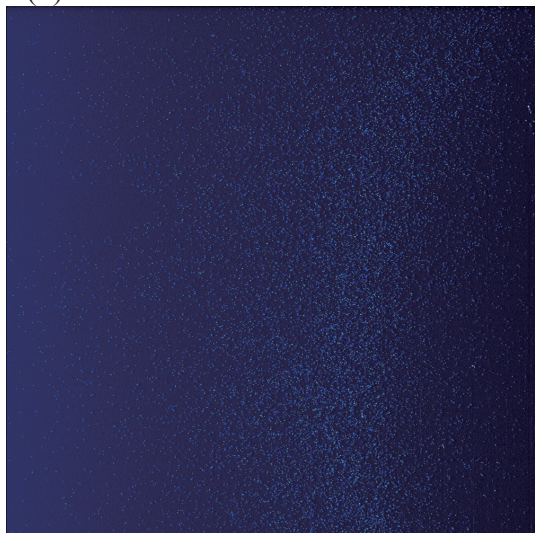


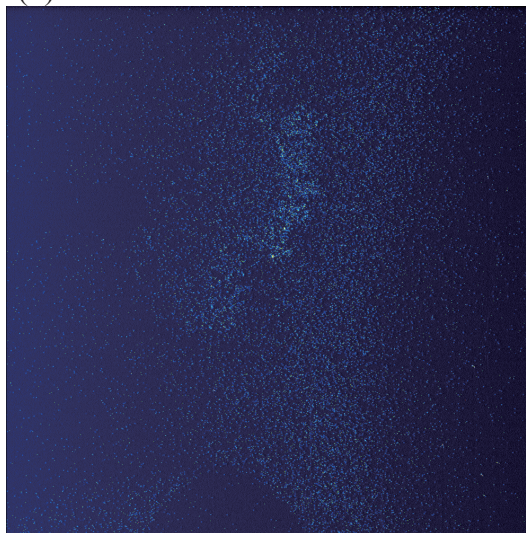
図3-20 (b) 銅の樹枝状晶成長過程のX線回折顕微鏡像 (B)
(1) 500秒 (2) 600秒 (3) 700秒 (4) 800秒 (5) 900秒
(6) 1000秒



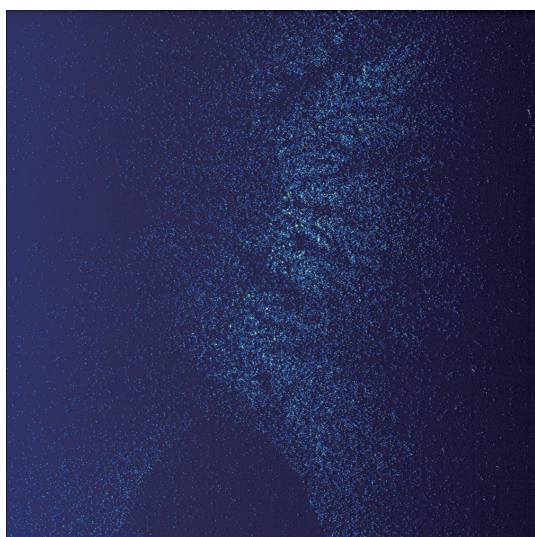
(1) 0sec



(2) 500sec



(3) 1000sec



(4) 1500sec

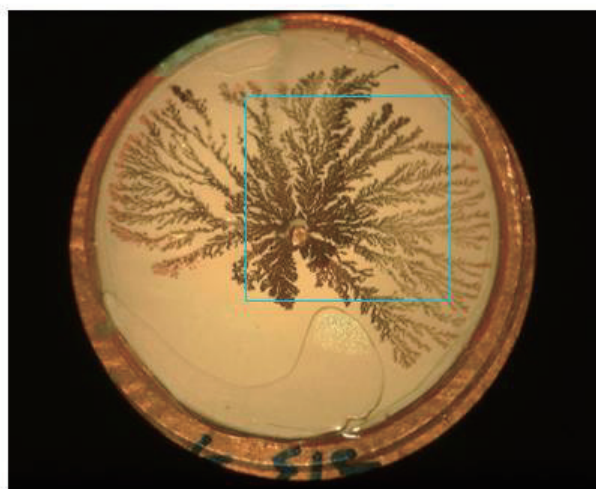
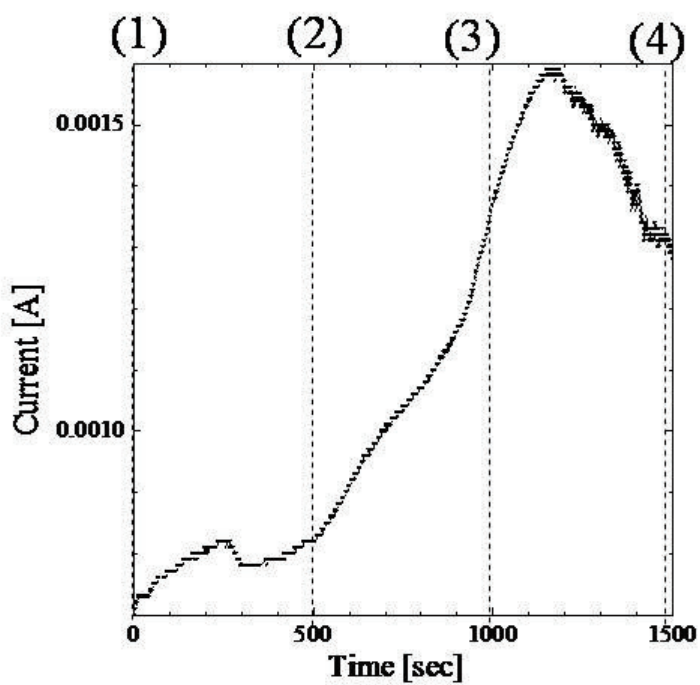
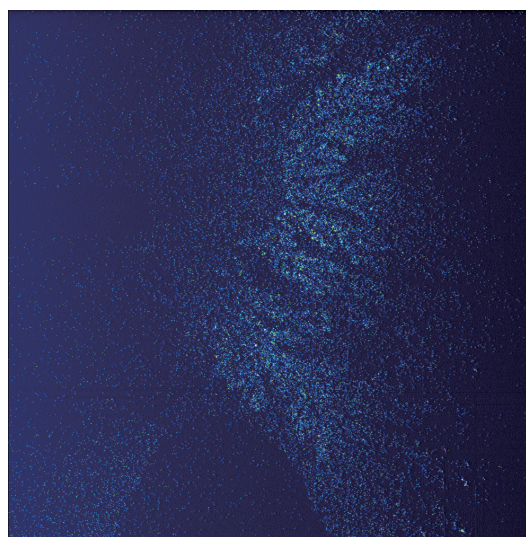


図3-21 (a) 銅の樹枝状晶成長過程のX線回折顕微鏡像 (C)
 上の4つの回折X線像は、左下の電流変化のグラフ上に点線で示した各点に対応している。右下試料写真中にX線画像の視野を示す。視野の大きさは8×8mmである。

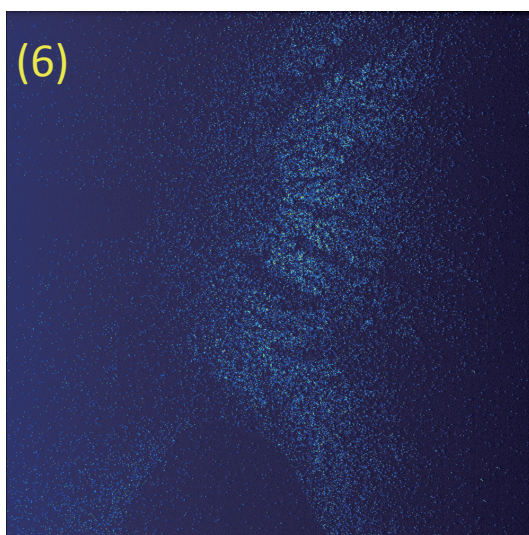
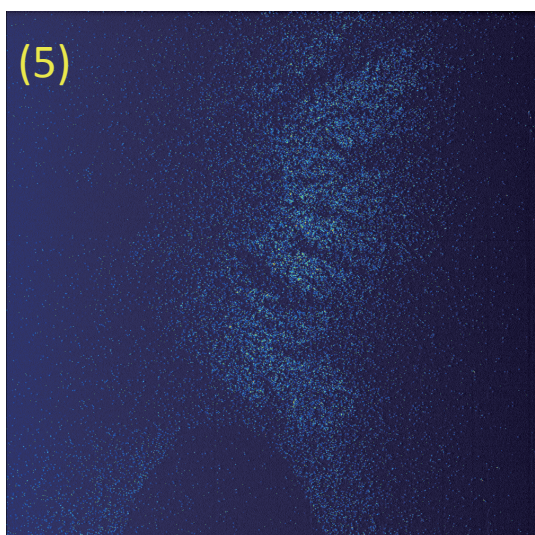
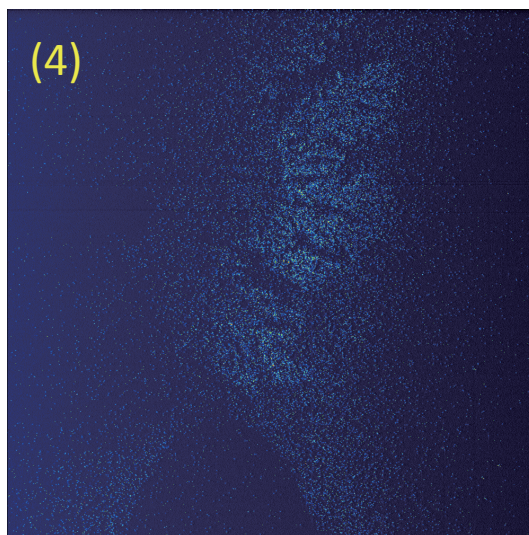
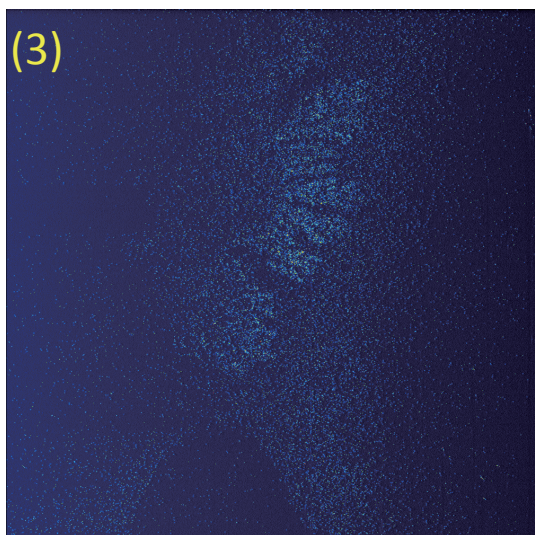
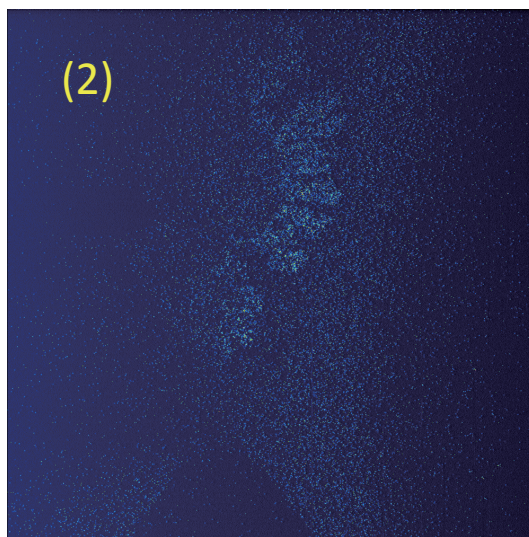
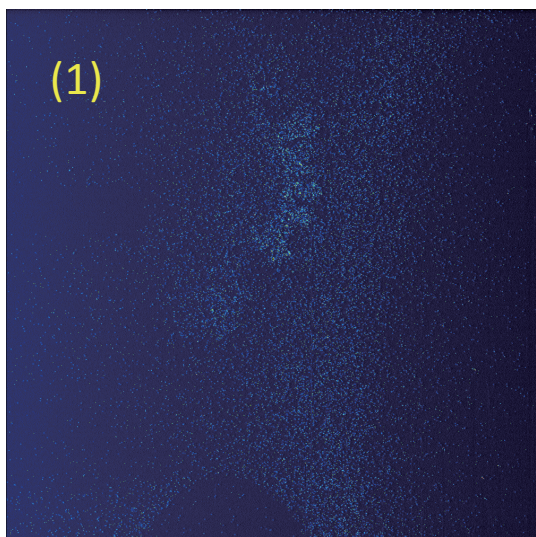
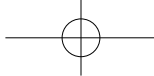
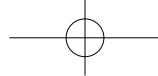


図 3 - 2 1 (b) 銅の樹枝状晶成長過程の X 線回折顕微鏡像 (C)
(1) 500秒 (2) 600秒 (3) 700秒 (4) 800秒 (5) 900秒
(6)1000秒



4 まとめ

投影型X線顕微鏡を用いたX線回折イメージングにより、以下のことが明らかになった。

- (1) 試料ホルダーの温度制御をおこなうことにより、水およびガリウムの融解・凝固過程における実空間でのX線回折イメージの変化を1秒単位で追うことに成功した。
- (2) 銅の電解析出過程における蛍光X線イメージと回折X線イメージの変化を1秒単位で調べることができた。
- (3) X線回折イメージからひずみ分布、応力分布を調べる応力解析イメージング技術を開発した。
- (4) その他、錫の相変態、イオン化傾向の違いによる銀の析出、フェリシアン化カリウムの水溶液からの晶出、振動反応中の金属イオン濃度分布の変化などについても動画X線イメージングを試みた。

今後は以下のような研究を展開することが必要である。

- (1) 1°C以下の温度制御や、撮像と試料環境パラメータ変化の同期など、試料パラメータ制御の方法を精密化し、さらに早い反応を追跡できるようにする。
- (2) 蛍光X線イメージングやXAFSイメージングと組み合わせることにより、試料の変化を多角的に解析できるようにする。
- (3) 実験室系でのX線回折イメージングを高速化し、その場観察できる技術に応用する。