

高分解能コヒーレント X 線回折イメージング

大阪大学大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻 准教授

高橋 幸生

1. はじめに

X 線は高い透過力を有することから、物体の内部を非破壊で可視化するプローブとして用いられてきた。医療診断、空港における X 線写真はその代表的な例である。X 線は高い透過力に加え、オングストローム程の波長をもった光(電磁波)としての性質も有し、原理的に高い空間分解能を備えた顕微鏡を構築することが可能である。レイリー基準によれば光学顕微鏡の分解能 δ は、次式で与えられる。

$$\delta = \frac{0.61 \times \lambda}{NA} \quad (1)$$

ここで、 λ は光の波長、 NA は対物レンズの開口数である。すなわち、 NA を大きくすることができれば、X 線を用いてオングストローム程の空間分解能を達成できることになる。しかしながら、X 線は屈折率が極めて小さいため、 NA の大きな光学系を構築することが技術的に難しく、10nm を超える分解能を達成することは容易でないとされている。

コヒーレント X 線回折イメージングは、この問題を回避して、比較的容易に高分解能を達成可能にする X 線イメージング技術である。コヒーレント X 線回折イメージングは、被写体からのコヒーレント X 線回折散乱強度測定を行い、レンズの代わりに位相回復計算を用いて、試料像を得る。コヒーレント X 線回折イメージングの歴史は比較的浅く、1999 年の Miao らの報告¹⁾ が契機となって、何箇所かの放射光施設で実験が行われるようになり、手法開発から物質科学・生物学に関する試料観察応用に至るまで多くの報告がなされてきた。本稿では、コヒーレント X 線回折イメージングの原理を簡単に述べた後、ここ数年、著者らが大型放射光施設 SPring-8 において行ってきた硬 X 線集束ビームを利用した高分解能コヒーレント X 線回折イメージングの開発と応用、そしてその将来展望について述べる。

2. コヒーレント X 線回折イメージングの原理

物体に単色平面波 X 線を照射する。この時、物体による X 線吸収が無視できるほど小さく、1 回散乱近似を満足する場合、十分遠方で観測される回折強度は、物体の電子密度分布 $\rho(x, y, z)$ の Fourier 変換で記述される構造因子 $F(Q)$ の二乗に比例する。ここで構造因子 $F(Q)$ は次式で与えられる。

$$F(Q) = \int \rho(x, y, z) e^{-i(q_x x + q_y y + q_z z)} dx dy dz \quad (2)$$

ここで、 Q は散乱ベクトルであり、 $Q = (q_x, q_y, q_z)$ である。投影定理によれば、電子密度分布の投影 $\rho_p(x, y)$ の二次元 Fourier 変換は、電子密度分布の三次元フーリエ変換の原点を通過する断面となる。すなわち、

$$F(q_x, q_y, q_z = 0) = \int \rho_p(x, y) e^{-i(q_x x + q_y y)} dx dy \quad (3)$$

となる。ここで、 $\rho_p(x, y)$ を $N_x \times N_y$ ピクセルに離散化すると、式(3)は次のように表わせる。

$$F(q_x, q_y, q_z = 0) \approx \sum_{x=0}^{N_x-1} \sum_{y=0}^{N_y-1} \rho_p(x, y) \exp \left[-i \left(q_x \frac{x}{N_x} + q_y \frac{y}{N_y} \right) \right] \Delta x \Delta y \quad (4)$$

実験では、構造因子の絶対値の二乗に比例する強度のみが測定される。ここで、試料が図 1(a) に示すような $a_x \times a_y$ の二次元の物体である場合を考える。図 1(b) に回折強度パターンの計算値を示す。このとき、離散化した回折強度パターンは全情報量の半分 ($N_x N_y / 2$) を担い、位相が残りの半分の情報を担う。図 1(d) に回折パターンを $\sigma_{x,y}$ 倍細かくサンプリングした回折強度パターンを示す。離散化した回折強度パターンの情報量は、 $\sigma_x \sigma_y N_x N_y / 2$ となる。このとき、実空間には、図 1(c) のように試料像の周りに電子密度ゼロの領域が現れ、これが位相回復計算の実空間拘束において重要な役割を果たす。位相回復を行うためには、電子密度ゼロの領域が物体の領域よりも大きくなる必

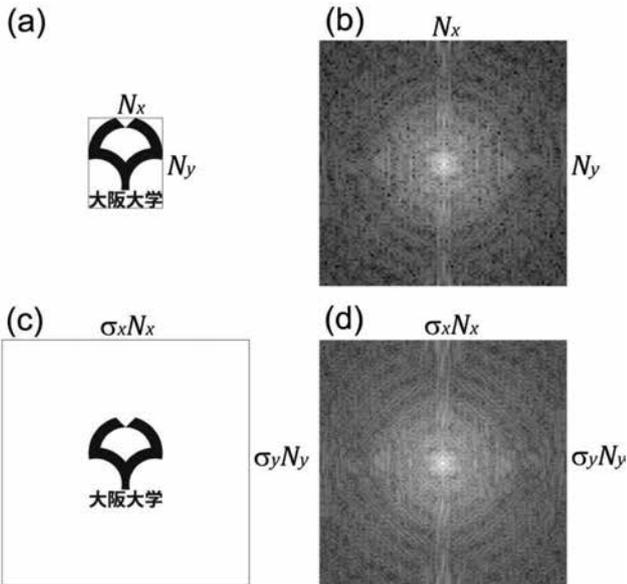


図1 実空間像とその回折像。(a)オリジナル画像。(b)(a)の回折像。(c)オリジナル画像の周囲にゼロ領域を挿入した画像。(d)(c)の回折像

要があり、この条件は $\sigma_x \sigma_y \geq 2$ で与えられる。これをオーバーサンプリング条件と呼ぶ。位相回復計算では、ランダムな電子密度分布から出発し、Fourier 変換と逆 Fourier 変換を繰り返す。そして、各反復において実空間および逆空間で既知の情報を補う。逆空間では、X 線回折強度の実験データを補う。実空間では、物体周辺では電子密度がゼロになることが拘束条件として課される。この反復的位相回復計算には、Fienup により提案された HIO (hybrid input-output) アルゴリズム²⁾ がよく用いられる。HIO アルゴリズムでは、局所解に陥るのを防ぐために、実空間拘束において電子密度にゼロを代入するのではなく、徐々にゼロに収束させる工夫が施されている。

X 線回折実験において観測される回折強度は、Fourier 空間において Ewald 球と交差する強度に限定される。図 2 にその様子を模式的に示す。この事実から、コヒーレント X 線回折イメージングにおける NA を次のように与えることができる。

$$NA = q_{x,max} \lambda \tag{5}$$

ここで、 $q_{x,max}$ は、エバルト球面上の最大横方向距離である。すなわち、高角散乱強度が、コヒーレント X 線回折イメージングの空間分解能向上に欠かせないことが分かる。また、エバルト球面上の最大縦方向距離 $q_{z,min}$ は、

$$q_{z,min} \approx -NA^2/2\lambda \tag{6}$$

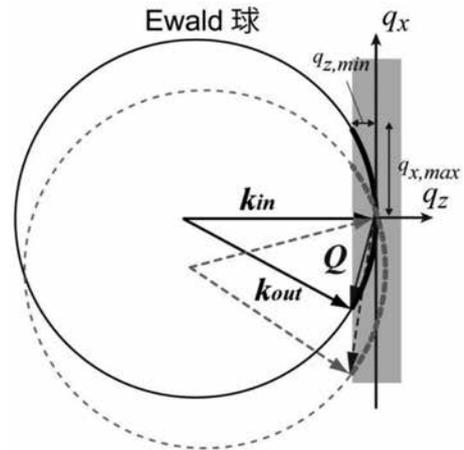


図2 Ewald 球とフーリエ空間の関係の模式図。点線は物体を微小角度回転させた場合

で与えられる。 $q_{z,min}$ は試料厚さに反比例するため、達成可能な空間分解能は試料厚さによっても制限される。これは、顕微鏡における被写界深度に相当する。図 2 においても示しているように、コヒーレント X 線回折イメージングでは、試料を微小角度回転させることで、 $q_z \approx 0$ での回折データを収集することができ、厚い試料であっても高分解能投影像を取得できる。また、試料を大きく回転させ、逆区間原点周囲のデータを補間することにより、三次元電子密度分布像も再構成できる。

3. 高分解能コヒーレント X 線回折イメージング技術の開発

前節において述べたように、コヒーレント X 線回折イメージング高分解能を達成するには、高散乱角度の微弱な回折強度を測定する必要がある、高フラックス密度のコヒーレント X 線を試料に照射しなければならない。SPring-8 のような既存の放射光源を使って、高フラックス密度のコヒーレント X 線を得る唯一の方法が X 線を集束することである。放射光用の X 線集光素子の中で、X 線全反射鏡は、集光効率に優れ、高フラックス密度のコヒーレント X 線ビームを形成することができる。我々は、2008 年より 2 枚の楕円形状鏡からなる 2 次元集光素子である Kirkpatrick-Baez (KB) 集光鏡を用いた高分解能コヒーレント X 線回折イメージング技術の開発を開始した。まず、SPring-8 の BL29XUL での実験を想定した波動光学シミュレーションを行い、ミラーの最適形状について検討した。シミュレーションの結果、 $\sim 1\mu\text{m}$ の集束ビームを形成し、試料サイズを $\sim 200\text{nm}$ 以下とすれば、集光点に試料を設置した場合、従来の

実験と比較して、2桁以上フラックス密度の大きなコヒーレントX線を試料に照射できることが判明した³⁾。

KB集光鏡を使って高密度にX線を集束するには、理想形状に近く、高いX線反射率をもった鏡である必要がある。よって、出来る限り形状誤差、表面粗さの小さい鏡であることが望ましい。Elastic Emission Machining(EEM)技術は、大阪大学で開発された形状誤差、表面粗さをナノメートルオーダーまで小さくすることのできる画期的な加工技術である⁴⁾。我々は、株式会社ジェイテックからEEM加工により作製した楕円形状鏡(商品名:OSAKA MIRROR⁵⁾)を購入し、これを備えた集光ユニットを回折イメージング装置に組み込み、高分解能コヒーレントX線回折イメージング装置を構築した(図3)。

図4に、KB集光鏡によって集束されたX線ビーム

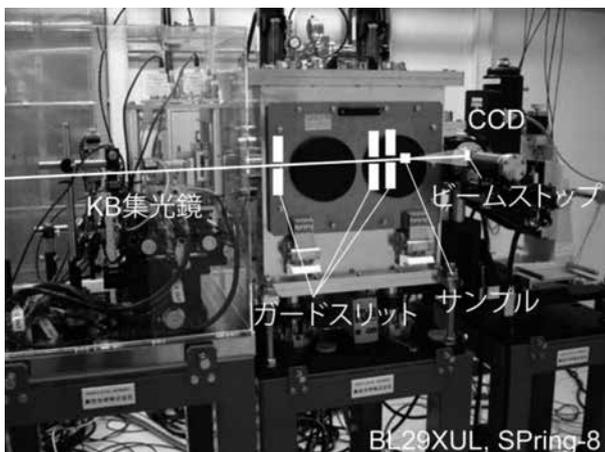


図3 高分解能コヒーレントX線回折イメージング装置の外観

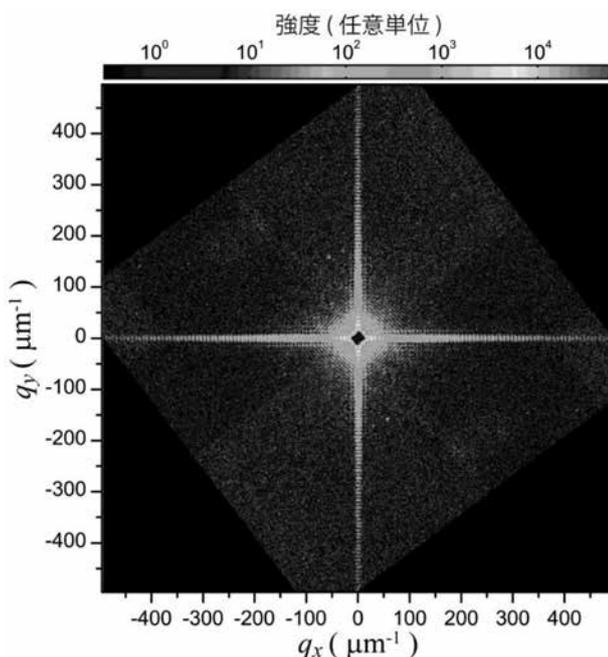


図4 銀ナノキューブ粒子からのコヒーレントX回折パターン

を銀ナノ立方体粒子に照射して得られた回折パターンを示す⁶⁾。十字状の斑点模様が低波数から高波数領域に伸びているのが分かる。このパターンは、光学の教科書になら必ず載っている矩形開口からのフラウンホーファー回折パターンと同じである。その強度分布はsinc関数の二乗に従うことが知られている。回折強度が $500\mu\text{m}^{-1}$ 付近まで観測されており、 $\sim 1\text{nm}$ の構造をX線回折により分解できたことを意味する。このような高コントラストな回折パターンを測定できたのは、試料に照射されるX線が非集光時に比べて100倍以上高密度であり、ノイズの原因となる鏡の表面粗さに由来する寄生散乱がほとんど無視できるため、高いS/N比で回折強度を測定できたことに由来している。また、位相回復計算によって、回折強度分布から試料像の再構成を行った結果、 $\sim 2\text{nm}$ の分解能で試料像を再構成できた。これは、X線顕微法において達成された世界最高の分解能である。

高分解能コヒーレントX線回折イメージングを使って金属ナノ粒子を観察すると、金属ナノ粒子の微細構造を鮮明に可視化することができる⁷⁾。図5に金/銀ナノ中空粒子を観察した例を示す。この金/銀ナノ中空粒子は、銀ナノ立方体粒子を塩化金酸溶液中に浸し、銀と塩化金イオン間のガルバニ置換反応によって合成した。図5(a)は様々な入射X線角度で測定された複数枚の回折パターンを位相回復して導出される等

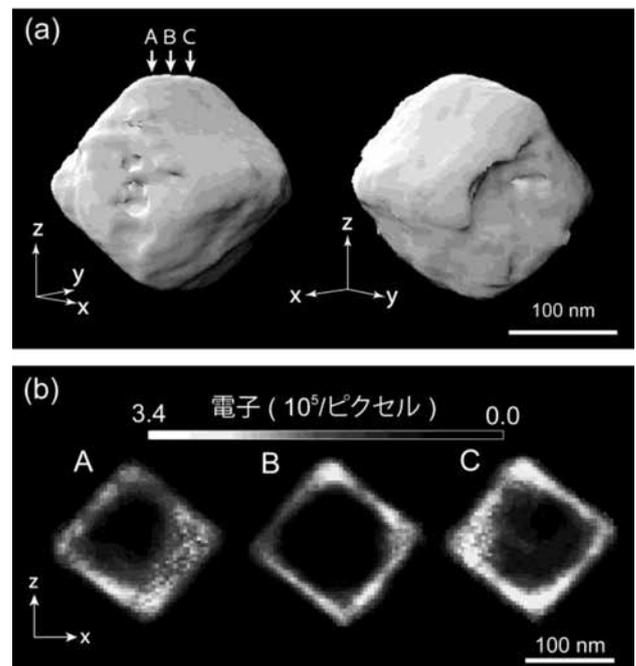


図5 高分解能コヒーレントX線回折イメージングによって可視化した金/銀ナノボックス粒子。(a)等電子密度像。(b)断面像

電子密度面であり、粒子の表面の小さな穴や窪みがあることが分かる。これまでの研究からガルバニ置換反応の初期過程において、粒子表面に小さな穴が形成されることが報告されており、今回観察された表面の小さな穴は、初期段階の反応に関係していることが示唆される。また、粒子の三次元電子密度分布像をスライスすると、内部構造を電子密度分布として詳細に調べることができる。図5(b)に断面像を示す。断面像から最も薄い構造の断面プロファイルをプロットするとその半値半幅は10nmであり、これは10nmより優れた空間分解能で観察できていることを意味する。

4. 高分解能・広視野コヒーレント X 線回折イメージング技術の開発

前節で述べたコヒーレント X 線回折イメージングは、試料が200nm以下の孤立物体に限定されるという問題があった。この問題を解決するのが、走査型コヒーレント X 線回折イメージング(通称: X 線タイコグラフィー⁸⁾)である。タイコグラフィー(ptychography)のタイコ(ptycho)とはギリシャ語で重なり($\pi\tau\nu\xi$ =fold)を意味する。すなわち、X 線タイコグラフィーでは、X 線照射領域が重なりあうように試料をステップ走査し、走査各点でコヒーレント X 線回折パターンを取得する。また、試料への平面波照明を仮定しないため、遠方で観測される回折波複素振幅は、入射 X 線の波面を表現した照射関数と複素透過関数との積で表される物体背面の波動場の Fourier 変換として記述される。位相回復計算では、X 線照射の重なり領域を等しいとする実空間拘束、回折強度を逆空間拘束として Fourier 変換と逆 Fourier 変換の反復計算を行うことで試料像を再構成する。X 線タイコグラフィーで高分解能化を達成するには、高フラックス密度のコヒーレント X 線照射に加えて、試料上の正確な位置に X 線を照射することが要求される。我々は、X 線照射位置エラーの原因となる装置系の熱膨張・収縮を抑えるために、恒温化システムを開発し、光学系の温度変化 $\sim 0.01^\circ\text{C}$ /日まで抑えることに成功した。また、暗視野ナイフエッジ走査法を応用した X 線照射位置修正法を開発し、ナノメートルオーダーの位置精度での X 線照射を実現した。この装置を用いて、200nm厚さのタンタル製のテストチャートを入射 X 線エネルギー 11.8keV で測定したところ、図6に示す再構成像が得られ、 $5\mu\text{m}$ 以上の視野を10nmより

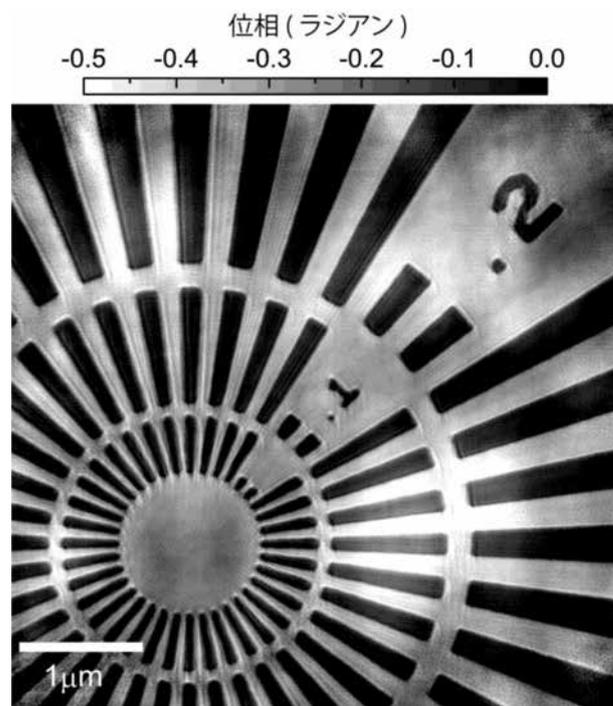


図6 高分解能 X 線タイコグラフィーによって観察した X 線テストチャートの位相像

優れた空間分解能で観察することに成功した⁹⁾。さらに、矩形型スリットで構成される空間フィルターと X 線集光鏡を組み合わせた照明光学系を開発し、X 線集光鏡に由来する散乱 X 線の一部をカットし、試料からの散乱 X 線強度を高い信号対雑音比で取得することを可能にした。これにより、 $\sim \lambda/320$ の微弱な位相変化を観測することが可能となり、高分解能かつ広視野なコヒーレント X 線回折イメージング法として X 線タイコグラフィーを確立した¹⁰⁾。

入射 X 線のエネルギーを元素の吸収端近傍に合わせて X 線タイコグラフィーの測定を行うと、吸収端に選択した元素コントラストを取得可能である¹¹⁾。元素の吸収端近傍において、原子散乱因子の異常分散項は急峻に変化する。すなわち、元素の吸収端近傍の二つの X 線エネルギーで測定を行い、導出される再構成像の差分を計算することで、吸収端に選択した元素のコントラストを得ることができる。我々は、先に述べた金/銀ナノボックス粒子を試料とし、入射 X 線エネルギーを Au の L_3 吸収端(11.920keV)下の 11.700keV および 11.910keV に合わせて測定を行った。図7(a)に 11.700keV で測定された回折パターンから再構成された金/銀ナノボックス粒子の再構成像、図7(b)に同じ観察領域の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。 $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の観察領域に、 ~ 450 個の粒子が再構成されている。SEM 像では確認できない個々の粒

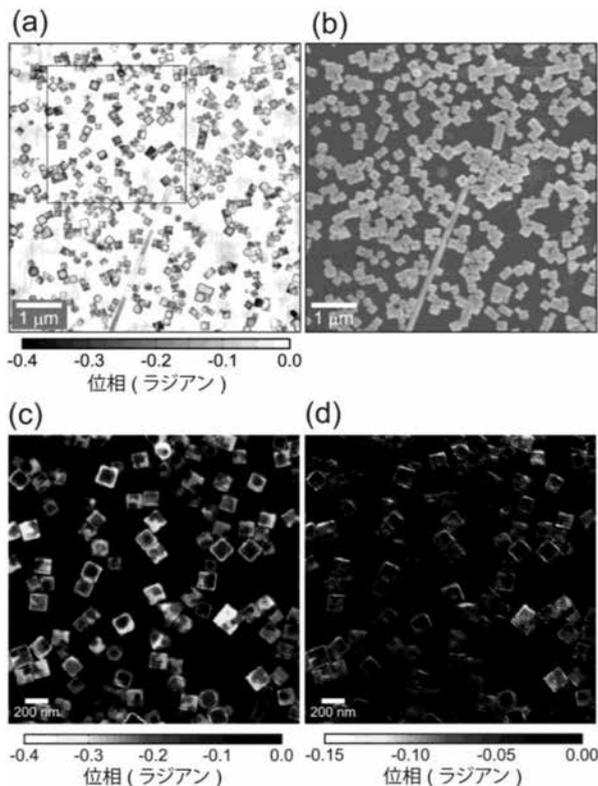


図7 (a)11.700keVの入射X線エネルギーで測定した回折パターンから再構成した金/銀ナノボックス粒子の位相像。(b)(a)と同じ視野の走査型電子顕微鏡像。(c)(a)の中で四角で囲んだ領域の拡大像。(d)11.700keVと11.910keVの入射X線エネルギーで得られた位相像の差分像

子の中空構造がX線タイコグラフィーでは鮮明に再構成されている。図7(c)に図7(a)の四角で示した箇所の拡大像、図7(d)に11.700keVと11.910keVの差分像を示す。差分像では、金元素の強調された像となっており、各粒子の表面付近に金元素が局在していることが分かる。このことから、銀ナノキューブを出発物質としたガルバニ置換反応に伴う金ナノケージ粒子形成の初期過程では、粒子の表面が金元素で覆われることが明らかとなった。

5. おわりに

本稿では、高分解能コヒーレントX線回折イメージング技術について紹介させて頂いた。今後、本イメージング手法を用いた物質科学・生物学分野での応用が期待される。現状では、高分解能X線タイコグラフィーで $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 視野、10nm分解能を得るのに、10時間以上の測定時間を要する。現在、計画されている

SPring-8IIやERLのような次世代のリング型光源では、現状のSPring-8の放射光よりコヒーレントフラックスが1000倍程度増加することが見込まれ、測定時間の大幅な短縮や更なる高分解能化を期待できる。一方で、試料に照射するコヒーレントX線のフラックス密度を大きくすると、微弱なコヒーレントX線回折強度を測定できるようになる反面、試料の照射損傷を無視できなくなる。すなわち、空間分解能が照射損傷によって制限されてしまう。この問題を解決するのが、X線自由電子レーザー(XFEL:X-ray Free Electron Laser)である。日本では、XFEL施設SACLAが2011年に完成し、2012年3月より共用運転が開始された。今後、SPring-8とXFEL双方を駆使したコヒーレントX線回折イメージング研究が展開されるであろう。

<参考文献>

- 1) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: Nature (London) 400, 342 (1999).
- 2) J. R. Fienup: Appl. Opt. 21, 2758 (1982).
- 3) Y. Takahashi, Y. Nishino, H. Mimura, R. Tsutsumi, H. Kubo, T. Ishikawa and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 105, 083106 (2009).
- 4) K. Yamauchi, H. Mimura, K. Inagaki and Y. Mori, Rev. Sci. Instrum. 73, 4028 (2002).
- 5) <http://www.j-tec.co.jp/>
- 6) Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, N. Zettsu, E. Matsubara, K. Yamauchi, T. Ishikawa: Phys. Rev. B 82, 214102 (2010).
- 7) Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa, K. Yamauchi: Nano Letters 10, 1922 (2010).
- 8) J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, A. G. Cullis, B. R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs, I. Johnson: Phys. Rev. Lett. 98, 034801 (2007).
- 9) Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi, T. Ishikawa: Phys. Rev. B 83, 214109 (2011).
- 10) Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa: Appl. Phys. Lett. 102, 094102 (2013).
- 11) Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi, T. Ishikawa: Appl. Phys. Lett. 99, 131905 (2011).

(学界)