

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600137

研究課題名(和文) 超高感度マルチモーダルX線イメージング法の開発

研究課題名(英文) Development of super-high-sensitivity multimodal X-ray imaging

研究代表者

矢代 航 (Yashiro, Wataru)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10401233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：X線回折格子干渉計を発展させ、新たな光学素子の開発、さらには新規着想に基づく派生型光学系の開発により、高感度化の実現を目指した。光学素子については、金属ガラスインプリンティングにより、周期 $3\mu\text{m}$ 格子の作製に成功した。また陽極酸化アルミナによる高アスペクト比鋳型作製の開発も行った。X線エラストグラフィ法の開発では、解像できない急峻なエッジがどのように描出されるか、理論的・実験的に明らかにした上で、原理検証実験を行った。GISAXSイメージング法の開発においては、表面・界面に高感度な実験配置により、通常のX線イメージングでは描出が困難な 10 nm の段差に起因するコントラストの取得に成功した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is to improve the sensitivity of X-ray grating interferometry by the improvement of the gratings used in the interferometry and the development of novel optical systems. The improvement of the gratings was realized by the development of metallic glass imprinting technique, and $9\mu\text{m}$ -pitch Gd-based and $3\mu\text{m}$ pitch Pt-based metallic glass gratings were successfully fabricated. In addition, we developed two novel optical systems: X-ray phase elastography and grazing-incidence small-angle X-ray scattering imaging. For the former, we clarified the theoretical background of the effect of unresolvable edges on the images obtained in the interferometry and performed a preliminary experiment at SPring-8. For the latter, we performed experiments of grazing-incidence small-angle X-ray scattering imaging at SPring-8 and successfully obtained contrast due to a line and space pattern with a depth of 10 nm , which is difficult to be resolved in a conventional setup.

研究分野：X線光学

キーワード：X線 イメージング 小角X線散乱 干渉計 金属ガラス ナノ粒子 微細加工 表面・界面

1. 研究開始当初の背景

ポリマーブレンド材料、炭素繊維強化プラスチック等の材料研究や、有機太陽電池等のデバイス開発等の多くの分野で、軽元素から構成される試料等の内部を高感度で可視化する技術の重要性は近年ますます高まっている。1895年にレントゲンによりX線が発見されて以来、硬X線（以下では単に「X線」と呼ぶ）は物体内部を観察するためのツールとして広く利用されてきた。現在広く社会に普及しているX線撮像装置の多くは、本質的には百年以上前と同様の方法で、X線の吸収を利用したもの（吸収コントラスト）である。しかしながら、軽元素で構成される弱吸収物体には感度が不十分という問題があった。

これを解決する方法として、1990年代に入ってから、X線が物体を透過したときに生じる位相シフトを利用するいくつかの方法が提案され、大きなブレイクスルーをもたらした[1]。X線の位相シフトの相互作用断面積は、吸収のそれに比べて数桁（特に軽元素に対しては約三桁）大きい。そのため、吸収では区別できない内部構造でも位相イメージングでは十分なコントラストが実現できる。当初はシンクロトロン放射光源など大規模な施設を利用する方法が主であったが、最近、実験室X線源（低輝度、連続X線、球面波）でも機能するX線回折格子干渉計（X線TalbotあるいはTalbot-Lau干渉計等）[2-6]が世界的に注目されており、我々のグループと欧州、米国、中国など各国のグループの間で激しい開発競争が繰り広げられている。

X線回折格子干渉計によるX線イメージングは、マルチモーダルな方法として知られている。すなわち、一回の撮影で、吸収像、微分位相像、ビジビリティコントラスト（主に極小角X線散乱に起因）[4-6]の三つの画像が得られる。しかしながら、微分位相像（さらに試料を回転させて得られる位相トモグラム）における検出限界は、密度に換算して10 mg/cm³弱にとどまっている。さらに小角散乱については、散乱能によって検出限界が決まっており、現状では比較的強度が強い極小角X線散乱の領域（数100 nm～数 μ mのサイズの構造に対応）しか捉えることができていない。

[1] A. Momose, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 6355-6367.

[2] A. Momose et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L866-L868.

[3] A. Momose, W. Yashiro et al., Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 5254-5262.

[4] W. Yashiro et al., Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 180801.

[5] W. Yashiro et al., Phys. Rev. A 82

(2010) 043822.

[6] F. Pfeiffer et al., Nature Mat. 7 (2008) 134-137.

2. 研究の目的

本研究では、X線回折格子干渉計をさらに発展させ、新たな光学素子の開発、さらには新しい着想に基づく派生型の光学系の開発によりさらなる高感度化を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

X線回折格子干渉計の高感度化は、金属ガラスインプリンティングなど、従来にはなかった着想に基づいて、回折格子の狭周期化を行うことにより目指した。さらに、新たな光学系（派生型）として、X線回折格子干渉計の感度の物理的な限界を超えると期待されるX線位相エラストグラフィ、表面・界面構造に対して高感度化が期待できるGISAXS（Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering）イメージングなど、独創的な方法の開発を目指した。

4. 研究成果

(1) 光学系小型化のための金属ガラス回折格子の開発

Talbot-Lau型X線回折格子干渉計は、従来のTalbot型では不可能であった実験室ノーマルフォーカスX線源の使用を可能にするものとして注目を集めているが、使用する回折格子の周期を小さくするほど、光学系をコンパクトにでき、より高感度な撮像ができることが我々の研究で分かっている[7]。X線用回折格子のうち、特に吸収格子の作製が困難であったが、X線リソグラフィあるいはディープドライエッチング技術によって鋳型を作製し、金めっきにより溝を埋める方法で、周期数 μ m、高さ100 μ m以上のものがすでに海外のグループにより作製されている。しかしながら、周期1 μ m程度に限界があると考えられ、さらなるブレイクスルーが必要である。本研究では、金属ガラスのインプリントを利用した吸収格子の開発を行った。この方法は、将来的に数10 nm周期の回折格子の実現も可能であり、またX線リソグラフィや金めっきに比べて、スループット、歩留まりが高く、安価に格子を製造できるようになると期待している。

図1(a)に金属ガラスインプリンティングによるX線格子作製プロセスを示す。図1(a)上図のようにまずディープRIEなどのドライエッチング法により鋳型を作製し、図1(a)下図のように圧力をかけた状態で、ガラス転移温度以上まで金属ガラスを急速加熱する。図1(b)は本研究で作製した9 μ m周期のGd系金属ガラス格子である。なお、Pt系金属ガラスでは、3 μ m周期のインプリンティングにも成功している。

さらなる狭周期を目指すにあたって、インプリントに使用する高アスペクト比鋳型をいかに作製するか、という新たな課題が浮き彫りになった。そのため、陽極酸化ポーラスアルミナの利用についても検討した。図2(a)に鋳型の作製プロセスを示す。まず、高純度アルミニウム板の表面を陽極酸化し、表面に垂直に高アスペクト比のポーラスを有する酸化アルミニウム層を形成する。その後、表面にマスク構造(図2(a)では SiO_2)を作製し、エッチング液に浸けて、マスクされていない領域の酸化アルミニウムを溶かすというものである。図2(b)に開発したプロセスにより作製した周期 $9\mu\text{m}$ 、高さ $35\mu\text{m}$ の酸化アルミ格子を示す。研究予算の都合から、酸化アルミニウム格子のさらなる狭周期化、およびそれを鋳型として用いた金属ガラスインプリンティングには至らなかったが、本成果は、近い将来、従来のX線リソグラフィと金めっきの技術を超える技術として発展するものと期待している。

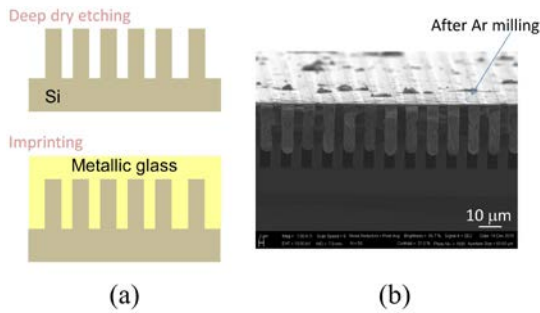


図1 (a) 金属ガラス回折格子の作製方法および (b) 作製した周期 $9\mu\text{m}$ 系金属ガラス回折格子。

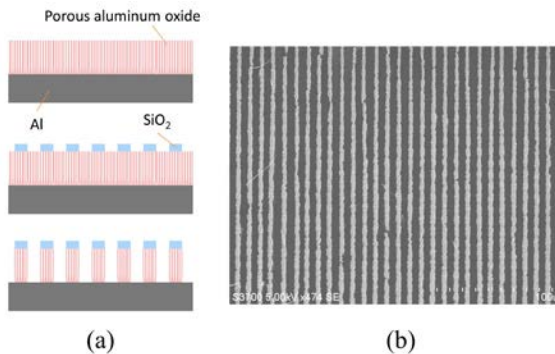


図2 (a) 陽極酸化アルミニウムを利用した高アスペクト比鋳型作製方法および (b) 作製した周期 $9\mu\text{m}$ 高アスペクト比鋳型。

(2) X線位相エラストグラフィの原理検証

X線回折格子干渉計の感度の物理的な限界を超える試みとして、図3のように試料に外部から音波などの振動を加え、応答の違いにより構造を描出する方法の開発を行った。この方法は、感度の向上だけでなく、試料内部の粘弾性係数などの三次元的な可視化に将来つながる技術として期待される。

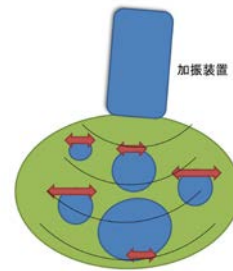


図3 X線位相エラストグラフィの原理。試料に外部から加振を行い、応答する構造を選択的に描出する。

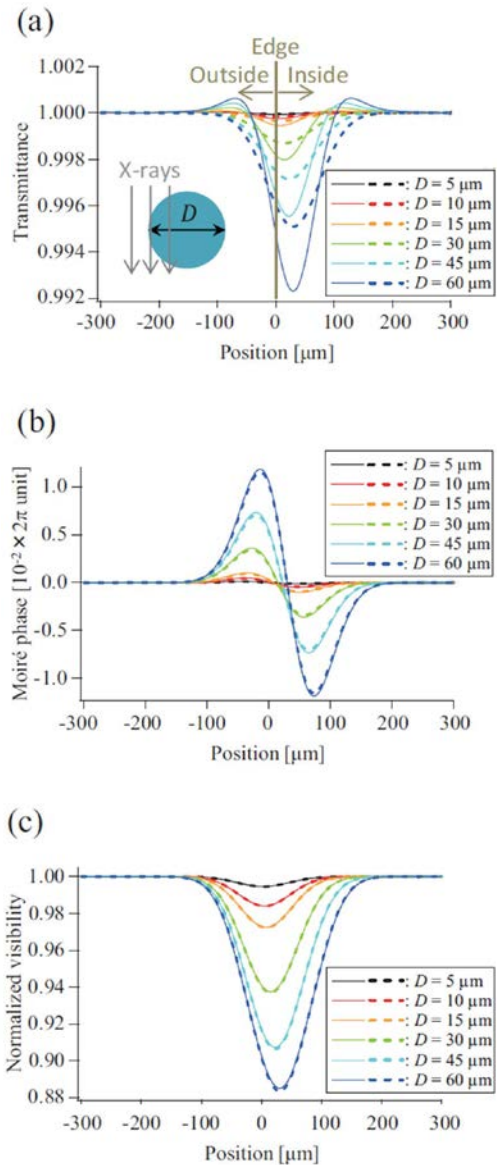


図4 球状の物体のエッジの吸収、微分位相、ビジビリティコントラストシグナルのシミュレーション結果(空間分解能 $100\mu\text{m}$ の場合)。各曲線において、横軸に対する変化率の最も大きい領域を利用すれば、 μm オーダー精度で変位の検出が可能である。

本研究を始めるにあたって、理論的な裏付けが不十分であった解像できない急峻なエッジがX線回折格子干渉計で取得できる三枚の画像にどのように描出されるか明らかにすることから始めた。その結果、図4のようなシミュレーション結果が得られ、実験結果も説明できた。図4は、空間分解能 $100\mu\text{m}$ の場合の結果であるが、各曲線の横軸に対する変化率が最も大きい領域を利用すれば、空間分解能をはるかに超える数 μm 程度の変位も超解像検出可能であることが示された。またビームハードニングの影響についても明らかにした。

X線位相エラストグラフィの原理検証実験は大型放射光施設である SPring-8 のベンディングマグネットビームラインからの白色放射光を利用して実験を行った。その結果、外部からの 50 Hz の音波に対する応答を捉えることに成功した。

(3) GISAXS (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) イメージング

本研究では、X線位相エラストグラフィだけでなく、表面・界面構造に対して高感度なイメージング法の開発を試みた。実験配置を図5に示す。図のようにシート状のビームを試料表面すれすれに入射し、全反射X線に縞走査法を適用して、三枚の画像を取得した。図6に縞走査法によって得られた一次元画像の視斜角依存性を示す(試料は深さ 10 nm の 400 nm 周期 SiO_2 ライン&スペース構造を表面に形成した Si ウェハ(図6(d)))。図6(a)は反射率の視斜角依存性を示しているのに対し、図6(b)は波面の位相の微分であり、表面の湾曲の情報が得られる。一方で図6(c)のビジビリティコントラスト像は、GISAXSに起因するコントラストを生じており、通常のX線位相イメージングでは極めて困難な深さ 10 nm の段差の描出に成功した。本研究により、従来のマイクロビームを走査することによる実空間分布イメージングよりもはるかに高速に、シート状ビームを利用して、各画素において構造解析が実現できることが実証された。

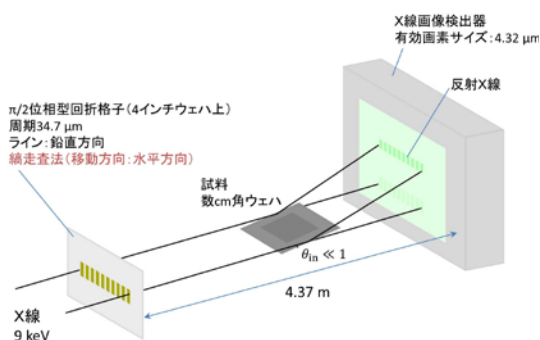


図5 GISAXS イメージングの実験配置。

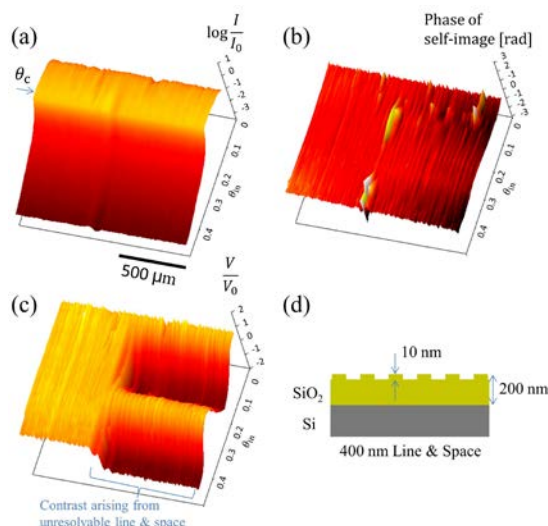


図6 深さ 10 nm の 400 nm ライン&スペース試料に対する GISAXS イメージングの結果。

(a) 反射率像、(b) 波面の位相微分像、(c) ビジビリティコントラスト像。(c) のビジビリティコントラスト像において、深さ 10 nm の構造に対応するコントラストが得られている。

[7] W. Yashiro, Y. Takeda, and A. Momose, J. Opt. Soc. Am. A 25 (2008) 2025-2039.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① M. Sadeghilaridjani, K. Kato, T. Shinohara, W. Yashiro, A. Momose, and H. Kato, "High aspect ratio grating by isochronal imprinting of less viscous workable Gd-based metallic glass for neutron phase imaging", Intermetallics, 査読有, Vol. 78, 2016, 55-63.
DOI: 10.1016/j.intermet.2016.09.004
- ② W. Yashiro, K. Kato, M. Sadeghilaridjani, A. Momose, T. Shinohara, and H. Kato, "X-ray phase imaging using a Gd-based absorption grating fabricated by imprinting technique", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 048003.
DOI: 107567/JJAP.55.048003
- ③ W. Yashiro and A. Momose, Opt. "Effects of unresolvable edges in grating-based X-ray differential phase imaging", Opt. Express, 査読有, Vol. 23, 2015, 9233-9251.
DOI: 10.1364/OE.23.009233
- ③ W. Yashiro, P. Vagovič, and A. Momose, "Effect of beam hardening on a visibility-contrast image obtained by X-ray grating interferometry", Opt. Express, 査読有, Vol. 23, 2015, 23462-23471.

DOI: 10.1364/OE.23.023462

- ④ 矢代航、「回折格子を利用した小角X線散乱イメージング ―表面・界面構造解析へ向けて―」、表面技術、査読有、Vol. 66、No. 12、2015、603-607。
DOI: 10.4139/sfj.66.603

〔学会発表〕(計 49 件)

- ① 矢代航、「X線による表面・界面構造解析の新たな展開：X線の位相を利用したイメージング法との融合」(招待講演)、第64回応用物理学春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)、2017年3月16日。
- ② 矢代航、「放射光を利用したイメージング技術のフロンティアの開拓」(特別講演)、フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体第6回研究発表会、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)、2017年1月16日。
- ③ 矢代航、「X線回折格子干渉計の高分子構造科学研究への展開可能性」(招待講演)、第一回高分子構造科学研究会・小角散乱研究会合同研究会、(財)高輝度光科学研究センター(兵庫県佐用郡佐用町)、2016年7月29日。
- ④ 矢代航、「X線によるイメージング―回折格子干渉計の原理と応用―」(招待講演)、平成27年度ソフトマター中性子散乱研究会、エッサム神田ホール(東京都千代田区)、2016年3月22日。
- ⑤ 矢代航、「一枚の位相格子を利用したGISAXS実空間イメージング」(招待講演)、応用物理学会埋もれた界面X線・中性子解析研究会第7回研究会、学術総合センター(東京都千代田区)、2015年10月7日。

(その他招待講演 20 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 1 件)

名称：成形材料の製造方法、成形材料、波面制御素子および回折格子

発明者：加藤秀実、矢代航

権利者：東北大学

種類：特許

番号：W02016/208517 A1

出願年月日：2016年12月29日

国内外の別：国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢代 航 (YASHIRO, Wataru)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10401233

(2) 研究分担者

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80323096

北條 大介 (H0J0, Daisuke)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30511919