

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310087

研究課題名(和文) 実験室 X 線源によるナノメートル解像度三次元観察を目指した高感度 X 線顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of high-sensitivity nm-scale 3D X-ray microscope using a laboratory X-ray source

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) 16,400,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、コンパクトな実験室 X 線源によって数 nm スケールの空間分解能の三次元硬 X 線顕微鏡を将来的に実現するための基盤技術の確立を目指した。投影型 X 線位相差分顕微鏡を考案し、波動光学理論の構築、シミュレータの開発などを行った後、 μm サイズ X 線源を利用した原理実証実験を行い、Fresnel 回折を伴った吸収像、編位相造、ビジビリティコントラスト像の三枚の独立な画像の取得に成功した。さらに、本着想を発展させた X 線位相差分ラミノグラフィシステムを実現するための基盤技術の確立を目的として、微細加工技術を利用した微小ターゲットの開発、フレキシブル X 線格子などの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：The final goal of this project is to realize three-dimensional and high-sensitive projection X-ray microscope using a compact laboratory source near future. We have established several elemental techniques to realize this microscope. We have successfully described X-ray propagation in the X-ray microscope system by a wave-optics theory and developed a simulator that allows us to predict the X-ray propagation and design the X-ray microscope. We have constructed an X-ray projection microscope using a compact laboratory with a μm -size X-ray source and demonstrated that three independent images (absorption, fringe-phase, and visibility-contrast images) with Fresnel diffraction can be obtained by the X-ray microscope. We further developed elemental techniques including fabrications of structured X-ray target and flexible X-ray grating.

研究分野：X 線光学

キーワード：X 線 顕微鏡 位相 イメージング 三次元 ナノ材料 燃料電池 細胞・組織

1. 研究開始当初の背景

電子（あるいはスピン）デバイス開発から燃料電池などの新エネルギー技術開発にわたる工学分野、あるいは生物・医学分野などへの応用の観点から、試料内部の構造を数 nm～数百 nm スケールの高空間分解能で、しかも非破壊で観察する技術への関心が近年ますます高まっている。加えて、炭素系デバイス中の欠陥の検査、動作中の燃料電池内部の観察、さらには神経細胞のネットワークの三次元可視化、といった最先端の課題に応えるためには、軽元素に対して感度が高いことが不可欠である。硬 X 線顕微鏡は、近年の集光・結像レンズの急速な進歩によって、不透明な厚い物体の内部を高空間分解能で観察する方法の一つとして注目を集めてきた。しかしながら現状は発展の途上にあり、今後さらなる展開が期待される。本申請では、2009 年に我々が提案した新しいタイプの硬 X 線位相差顕微鏡[1,2]の着想をさらに発展させ、先端的な X 線光源技術、微細加工技術、および情報処理技術を融合することによって、従来型よりもはるかに高性能な硬 X 線顕微鏡の開発を目指すものである。

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、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[3]。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（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（連続 X 線、球面波）でも機能する X 線 Talbot 干渉計[4,5]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（[4]、[5]の引用件数の合計は 2011 年 10 月時点で既に 200 を超えている）。

X 線顕微鏡においても、吸収コントラストを利用する場合には、感度不足という問題が存在する。これを解決する方法として、位相コントラストを利用した様々な方法がこれまで提案されてきた。代表例として、Zernike の位相差顕微鏡がある。この方法は現在広く普及しているが、強位相物体に対しては定量性がない、像の縁にハローが生じるなどの問題がある。

本申請では、上記の新しいタイプの高感度 X 線位相差顕微鏡[1,2]（以下では X 線 Talbot 位相差顕微鏡と呼ぶ）を発展させる。この方法は上記の X 線 Talbot 干渉計と同様に Talbot 効果によって生じる自己像を利用したものであるが、位相格子一枚だけで実現できるシンプルな光学系で、Zernike 型ではカバーできない強位相物体に対しても定量測定が可能である、など優れた特長を有する。

2. 研究の目的

本研究では、計測技術のフロンティアとして、コンパクトな実験室 X 線源によって数 nm スケールの空間分解能の三次元硬 X 線顕微鏡を将来的に実現するための基盤技術の確立を目的とする。本申請で提案する方法は、2009 年に我々が提案した新しいタイプの硬 X 線位相差顕微鏡の着想[1,2]をさらに発展させたもので、従来にはない高感度の定量イメージングが実現できると期待される。X 線光学の知識と、先端的な X 線光源技術、微細加工技術、および情報処理技術を駆使して、まずは百 nm よりも高い空間分解能で、高感度あるいは短露光時間の硬 X 線顕微鏡を実現するための基盤技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

図1のような X 線顕微鏡（投影型 X 線 Talbot 位相差顕微鏡と呼ぶ）の実現を目指す。この X 線顕微鏡は、通常の X 線 Talbot 干渉計と異なり、一枚の位相格子のみを用いるものであり、かつ位相格子を光源の非常に近くに配置して自己像を非常に大きく拡大するようにしたものである。この X 線顕微鏡に縞走査法を適用すると、空間分解能が主に画像検出器と試料の拡大率で決まるため、通常の X 線 Talbot 干渉計よりも高い空間分解能が実現できる。さらに、通常の X 線 Talbot 干渉計においては、試料による X 線の位相シフトの微分の情報が得られるため、拡大率を大きくすると、波面の曲率が小さくなり、位相微分シグナルが小さくなってしまう（すなわち感度が低下する）という欠点があるが、本配置では、位相の差分像が得られるため、拡大率を大きくし

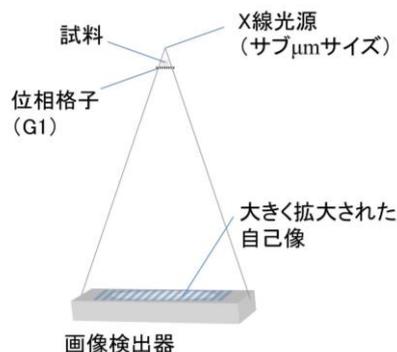


図1 投影型 X 線 Talbot 位相差顕微鏡の実験配置。

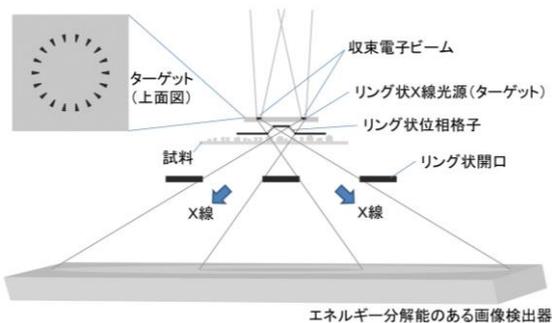


図2 X線位相差分ラミノグラフィシステムの概念図。

でも感度が減少しないことが期待される。このX線顕微鏡で、まずは μm オーダー光源サイズの実験室X線源によりX線Talbot差分顕微鏡の実証実験を行う。プラスチック標準試料や生体組織、燃料電池などの実用的な観点から要望の高い試料によって描出性能を評価する。加えて、次のステップとして、三次元撮像を目指したX線位相差分ラミノグラフィシステム(図2)を実現するための基盤技術の開発を目指す。

4. 研究成果

研究協力者ととともに図1の投影型X線Talbot位相差顕微鏡の開発を行った。本光学系のための波動光学理論の整備と、数値計算プログラムの開発、および μm オーダーの光源サイズの実験室X線源により投影型X線Talbot差分顕微鏡の実証実験を行った。

まず、波動光学理論の整備から着手した。従来のX線Talbot干渉計においては、試料によるFresnel回折の効果が取り入れられていなかった。すなわち、いわゆる投影近似が主に用いられてきた。この理論をさらに発展させて、試料によるFresnel回折の効果を考慮に入れた波動光学理論の構築を行った[6]。その結果、投影型X線Talbot位相差分顕微鏡の場合には、結像型のような単純な正負のツイン像ではなく、ツイン像の各像が試料によるFresnel回折の効果を含むことが明らかになった。したがって、ツイン像から位相像を求めれば、原理的にFresnel回折を伴った試料の位相像が得られることになる。

この理論に基づいて数値計算プログラムを開発し、実際に上記の現象を確認した。またこのプログラムの計算結果に基づいて、実験配置などを検討した。

次に、 μm の光源サイズの実験室X線源によりX線Talbot差分顕微鏡の実証実験を行った。実験室光源としては、 LaB_6 からの熱電子放出型電子銃からの電子をサブ μm サイズに集光してターゲットに照射するタイプのX線源を用いた。ターゲットにはタングステンを

用いた。画像検出器としては、Princeton社の直接撮像型CCDカメラを用いた。このカメラは10 keV弱のX線に高い感度を有しているため、タングステンの La 線(8.4 keV)に合わせて光学系を構成した。すなわち、回折格子($G1$)としては、このエネルギーのX線に対して $\pi/2$ 位相シフトを与える $1\ \mu\text{m}$ 厚Ta格子(NTT-ATN社製)を用いた。画像検出器は光源から887 mmの位置に配置した。空気による特性X線の吸収を低減するため、Heビームパスを作製し、位相格子-画像検出器間に配置した。さらに余計な寄生散乱を低減するため、 $G1$ のすぐ下流にアパチャーを配置した。

原理実証を行うため、まずはTalbot効果により生じている自己像が観察できているか確認した。図3に、 $G1$ の位置を変えたときに画像検出器で得られる像がどのように変化するか測定した結果を示す。図のようにTalbot次数が0.5に相当する $G1$ の位置で、像のビジビリティが極大になった。 $\pi/2$ 位相格子においては、Talbot次数が0.5の奇数倍のときに、自己像のビジビリティが極大になることが知られており、この結果は得られた縞模様がTalbot効果によって生じた自己像であることを示している。

次に、自己像のビジビリティが $G1$ の周期にどのように依存するか確認した。図4上にそ

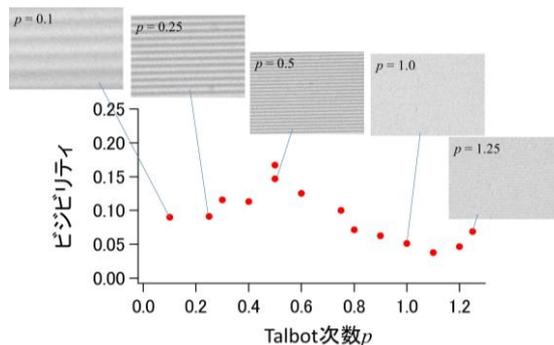


図3 自己像のビジビリティのTalbot次数依存性。

の結果を示す。この結果から、実際の光源サイズを見積もることができる。電子の集光サイズはサブ μm で、テストチャートを用いた解像度テストでも $0.6\ \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースが解像できたが、実際の光源サイズは $2\ \mu\text{m}$ 程度まで広がっていることが明らかになった(図4下の青破線)。

さらに、試料を挿入して、X線位相イメージングの原理検証実験を行った。試料としては、プラスチック標準試料や、燃料電池内部に使用される可能性のある材料など実用的な観点から要望の高いものを用いた。

図5に直径6 μm のポリスチレン球を撮像した例を示す。この例は4000秒の露光時間で撮影したもので、自己像をFourier変換して像を求める、いわゆるFourier変換法を適用したものである。この場合には、自己像の強度の平均から求められる吸収像、自己像のシフトから求められる縞位相像、さらに自己像のビジビリティから求められるビジビリティコントラスト像という三枚の独立な画像が得られる。Fourier変換法においては、空間分解能は自己像の周期で決まり、また、縞位相像は位相微分に比例する。実際に図5中のように位相微分像に対応する画像が得られた。また吸収像(上図)においては、理論と数値計算から予想された通り、Fresnel回折によってエッジが強調された画像が得られた。

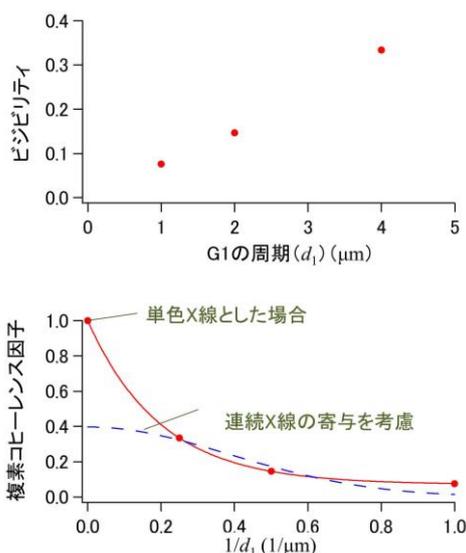


図4 自己像のビジビリティのG1周期依存性。

Fourier変換法では、空間分解能を自己像の周期よりも高くできないため、G1を周期の何分の一かずつ平行移動して、複数の画像を取得することによってX線位相イメージングを行う、いわゆる縞走査法を試みた。G1をピエゾステージによって平行移動し、25ステップの縞走査を行った。各画像の撮像時間は200秒とした。しかしながら、撮影中にG1および試料がドリフトする問題が発生し、良好な画像を得ることが困難であった。

そこで、撮像室内の温度変動をできるだけ小さくする工夫を行った。また試料のドリフトの補正を画像解析によって行うことを試みた。さらにG1のドリフトについては、自己像の動きを画像から自動的にモニターする方法を開発した。このような回折格子のドリフトの直接的なモニターは、モアレ縞を利用する通常のX線Talbot干渉計では困難であり(強度変動を一意的にドリフトに帰着できないため)、本手法の特長の一つである。得られたG1位置は、不等間隔になる。そのため、各画素で最小二乗法によるフィッティン

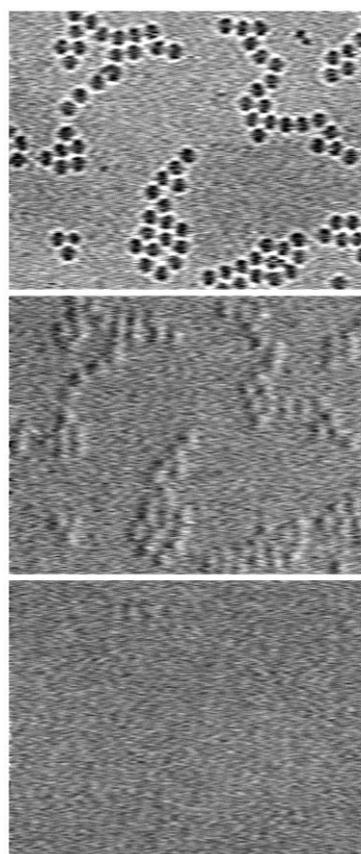


図5 Fourier変換法により求められた直径6 μm ポリスチレン球の吸収像(上)、縞位相像(中)、およびビジビリティコントラスト像(下)。

グを行い、自己像のシフト量を求めた。

図6にこのような工夫や補正を加えて得られた画像を示す。Fourier変換法の場合と同様に、試料のエッジがFresnel回折により強調された画像が得られた。また他の二枚の画像についても通常のTalbot干渉計では得られない特徴的な画像を得ることに成功した。

本研究では、上記の投影型X線Talbot差顕微鏡の着想をさらに発展させて、図2のX線位相差分ラミノグラフィシステムを実現するための基盤技術の確立も目指した。本システムを実現する基盤技術の一つに、光源制御による空間コヒーレンス制御が挙げられる。本研究では、その第一ステップとして、微細加工技術を利用した微小光源列(今回はタングステンターゲット微小光源列)の作製を試みた。ダイヤモンドウェハ上にリフトオフなどの方法によりタングステンの微小パターンを作製し(図7)、X線発生時に、このパターンに微小径電子線を照射するわけであるが、電子線照射時にタングステンパターンが破壊されないための試行錯誤を行った。

ラミノグラフィシステムを実現するための基盤技術として、他にフレキシブル位相格子の開発を行った。メンブレン中に数 μm 厚のAuのパターンを埋め込んだフレキシブルX線位相格子を作製した。この格子は、Si基

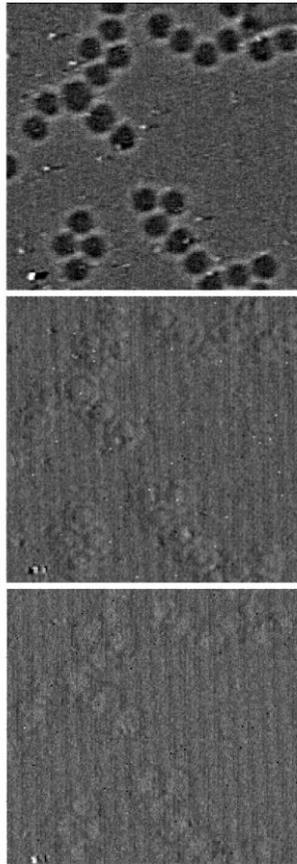


図 6 縞走査法とドリフト補正によって求められた直径 6 μm ポリスチレン球の吸収像 (上)、縞位相像 (中)、およびビジビリティコントラスト像 (下)。

板上にめっき技術により作製した Au 格子パターンを、エポキシ系樹脂に埋め込み、さらに基板側をエッチングにより除去することによって作製可能であり、エポキシ樹脂の厚さが 50 μm 程度であることから、自由に変形することができる。

めっきに代わる技術として、金属ガラスのインプリント技術についても試みた[7]。めっきは、不均一が増幅される、作製時間が非常に長い、歩留まりが悪いなどの欠点を有しているが、金属ガラスのインプリント技術では、短時間の格子作製が可能であり、将来有望な方法であると期待している。

さらに萌芽的研究として、GIUSAXS の予備実験を試みた。図 5 下図に相当するビジビリティコントラスト画像では、試料内の解像できないサイズのランダムな微小構造がコントラストに寄与している[8]。我々は、このコントラストを定量的に説明することに成功している[9,10]。この技術を微小角入射配置に応用し、試料表面の微小構造の情報を取得する予備実験を行い、実際に本手法が有効であることが確かめられた[11]。

本研究の成果の一部は、2013年2月にRoyal Societyの主催で開催された国際ワークショップの招待講演、その他いくつかの招待講演

、出版物などにおいて発表された。金属ガラスインプリント技術により回折格子の作製を行った研究は、論文として出版され、東北大学よりプレスリリースされた。

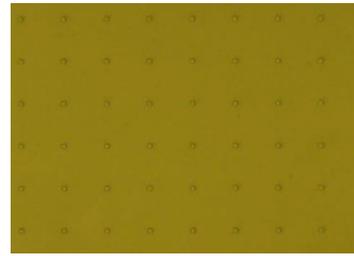


図 7 ダイヤモンド基板の上にアレイ状に作製された直径 1 μm のタングステンパターンのレーザー顕微鏡写真。

本研究で提案した図2のラミノグラフィシステムは、試料を回転することなしに、三次元動画撮影を行うことが可能であることから、将来有望な方法と考えられるが、本研究でいくつかの問題点が明らかになった。例えば、光源サイズが予想よりも大きく、自己像がぼけてしまう結果、エッジ強調された吸収像が最も感度の高い結果となった。X線位相イメージングの高感度性をフルに利用するためには、より微小で、より強度の大きいX線源が不可欠である。そのようなX線源を実現するための電子銃の開発も他のグループにより進められており、今後はX線源開発も含めたさらに大きなプロジェクトとして、本研究を推進していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件) (うち査読付論文 計 11 件)

- ① W. Yashiro and A. Momose, Effects of unresolvable edges in grating-based X-ray differential phase imaging, *Opt. Exp.*, 査読有、23 巻、2015 年、9233-9251. (ア) doi: 10.1364/OE.23.009233
- ② W. Yashiro, D. Noda, T. Hattori, K. Hayashi, A. Momose, and H. Kato, A metallic glass grating for X-ray grating interferometers fabricated by imprinting, *Appl. Phys. Exp.*, 査読有、7 巻、2014 年、32501. doi:10.7567/APEX.7.032501
- ③ W. Yashiro and A. Momose, Grazing-incidence ultrasmall-angle X-ray scattering imaging with X-ray transmission gratings: A feasibility study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、53 巻、2014 年、05FH04. doi:10.7567/JJAP.53.05FH04
- ④ 矢代航、百生敦、回折格子を利用した高感度 X 線結像顕微鏡、高圧力の科学と技

術、査読有、23 巻、2013 年、227-236.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreviaw/23/3/23_227/_pdf

〔学会発表〕(計 36 件)(うち招待講演 計 15 件)

- ① 矢代航、X線の位相計測を利用した顕微イメージング、光量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」ミニシンポジウムⅡ(招待講演)、2014年11月27日、九州大学筑紫キャンパス(春日市)
- ② 矢代航、回折格子を利用した高感度X線イメージングの現状、理研セミナー(招待講演)、2014年8月6日、理化学研究所(和光)
- ③ 矢代航、回折格子を用いた高感度硬X線顕微イメージング法の開発、学振141委員会第156回研究会(招待講演)、2014年5月27日、東北大学原子分子材料科学高等研究機構(仙台)
- ④ 矢代航、X線位相顕微イメージングとソフトマテリアル三次元可視化への応用、高分子学会九州支部九州有機材料研究グループ研究会「光・量子ビームを利用した階層構造の可視化」(招待講演)、2014年3月20日、北九州市立大学(北九州)
- ⑤ 矢代航、X線位相イメージング、日本顕微鏡学会「様々な極微イメージング技術研究部会」第二回研究会(招待講演)、2014年3月1日、東北大学金属材料研究所(仙台)
- ⑥ W. Yashiro, K. Minami, and A. Momose, X-ray projection and imaging microscopes with a phase grating (招待講演), the 12th Symposium on X-ray Imaging Optics, 2013年11月19日、Osaka University Nakanoshima Center (大阪)
- ⑦ W. Yashiro, X-ray phase microscopy with gratings, SATELLITE MEETING Real and reciprocal space X-ray imaging (招待講演)、2013年2月13日、the Royal Society, Chicheley (イギリス)
- ⑧ 矢代航、回折格子を利用した高感度X線顕微鏡の現状と将来展望、第53回高压討論会、2012年11月7日、大阪大学(大阪)

〔図書〕(計 2 件)

「X線物理学の基礎」(講談社サイエンティフィック、2012、共訳)

AIP Conference Proceedings 1466 (2012) (Ed. A. Momose and W. Yashiro) .

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

なし。

○取得状況(計 0 件)

なし。

〔その他〕

ホームページ等

<http://mml.tagen.tohoku.ac.jp/yashiro/>

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

なし。

(3)連携研究者

服部 正 (HATTORI, TADASHI)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号：70326297

三木 一司 (MIKI, KAZUSHI)

物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：30354335

水谷 治央 (MIZUTANI, HARUO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・客員共同研究員

研究者番号：40444103

【参考文献】

- [1] W. Yashiro *et al.*, Phys. Rev. Lett 103 (2009) 180801.
- [2] W. Yashiro *et al.*, Phys. Rev. A 82 (2010) 043822.
- [3] A. Momose, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 6355-6367.
- [4] A. Momose *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L866-L868.
- [5] A. Momose, W. Yashiro *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 5254-5262.
- [6] W. Yashiro and A. Momose, Opt. Exp. 23 (2015) 9233.
- [7] W. Yashiro *et al.*, Appl. Phys. Exp. 7 (2014) 32501.
- [8] F. Pfeiffer *et al.*, Nature Materials 7 (2008) 134.
- [9] W. Yashiro *et al.*, Opt. Exp. 18 (2010) 16890
- [10] W. Yashiro *et al.*, Phys. Rev. B 84 (2011) 094106.
- [11] W. Yashiro and A. Momose, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 05FH04.