高分解能・高感度 X 線タイコグラフィ

高橋 幸生

大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2013 年 7 月 10 日受付 ; 2013 年 8 月 6 日掲載決定)

High-Resolution and High-Sensitivity X-ray Ptychography

Yukio TAKAHASHI

Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received July 10, 2013 ; Accepted August 6, 2013)

X-ray ptychography, which is one of the coherent X-ray diffractive imaging techniques, allows us to observe extended objects with a high-spatial resolution and a wide field of view. We have developed high-resolution and high-sensitivity X-ray ptychography using the high-intensity X-ray beam focused by total reflection mirrors at SPring-8. In addition, we have applied it to the elemental mapping of metallic nanoparticles and the imaging of the dislocation strain fields of a silicon film. This method will be available to observe various materials and biological specimen.

KEYWORDS : coherent X-ray diffraction imaging, phase retrieval, ptychography, synchrotron radiation

1. はじめに

広い空間スケールで物質や生体を可視化することは、それらの空間階層構造を理解する上できわめて重要である。近年、このようなマルチスケールでの構造可視化を目指したさまざまなイメージング技術の開発が行われている。たとえば、可視光、電子線、X 線などの性質の異なるプローブの相補的な利用があげられる。この中でも X 線は高い透過力を有することから、マイクロメートル以上の厚い試料の内部構造を可視化するためのプローブとして有用である。また、近年の放射光源ならびにその集光技術の発展により、X 線顕微鏡で数 10 ナノメートルの空間分解能を比較的容易に達成できるようになってきた。しかしながら、光学素子作製の技術的な難しさのため、10 ナノメートルより優れた空間分解能を達成するのは困難とされている。この問題を回避して、X 線顕微法の空間分解能を飛躍的に向上させるのが、コヒーレント X 線回折イメージングである。現在、コヒーレント X 線回折イメージングは数ナノメートルから数 10 マイクロメートルまでの空間スケールをカバーするイメー

ジング手法として注目を集めている。

コヒーレント X 線回折イメージングは、試料にコヒーレントな X 線を照射した際、遠方で観測される試料からの回折強度パターンから試料像を再構成する。試料に平面波 X 線を照射し、1 回散乱近似を満足する場合、観測される回折強度は、試料電子密度分布のフーリエ変換で記述される回折波複素振幅の 2 乗に比例する。位相問題として良く知られているように、回折強度パターンには回折波複素振幅の位相情報が欠落している。1952 年に、Sayre¹⁾は位相問題を解決する一つの方法としてオーバーサンプリング位相回復法の可能性を説いた。オーバーサンプリング位相回復法に基づくコヒーレント X 線回折イメージングは、回折強度パターンを細かくサンプリング（オーバーサンプリング）し、計算機上で位相回復計算を実行することで、試料電子密度分布を再構成する。1999 年に、Miao ら²⁾が軟 X 線を用いた実験で、コヒーレント X 線回折イメージングを初めて実証し、これが契機となって、多くの放射光施設でコヒーレント X 線回折イメージングに関する研究が実施されるようになった。我々は、2005 年頃から第三世代放射光施設 SPring-8 の理化学研究所専用のビームライン BL29XUL においてコヒーレント X 線回折イメージングの研究を

開始し、アルミニウム合金粒子³⁾やヒト染色体⁴⁾の観察に応用してきた。X線タイコグラフィーは近年注目されているコヒーレントX線回折イメージングの一手法である。本稿では、2010年以降、我々の行ってきたX線タイコグラフィーの高分解能化・高感度化に関する研究開発とその応用について述べる。

2. X線タイコグラフィー

コヒーレントX線回折イメージングは、その測定系の観点からいくつかに分類される。現在、主流となっているのは、Fig. 1に示す平面波照明型コヒーレントX線回折イメージングと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）である。先に述べたMiaoらの実証した方法は、平面波照明型コヒーレントX線回折イメージングに分類される。平面波照明型コヒーレントX線回折イメージングでは試料への平面波照明を仮定するため、試料はX線ビームサイズより十分に小さい孤立物体に限定される。タイコグラフィーは、この問題を解決し、ビームサイズより大きな試料においてもコヒーレントX線回折イメージングを実行可能な手法である。タイコグラフィーの登場により、コヒーレントX線回折イメージングで測定可能な対象

Fig. 1. (color online). Experimental configurations for coherent X-ray diffractive imaging (CXDI). (a) Plane-wave CXDI, in which a coherent planar beam of X-rays is incident on the sample. (b) X-ray ptychography, in which a finite beam probe is scanned across the sample and the diffraction pattern observed at each beam position. The finite probe may be formed using a focusing optic such as a Kirkpatrick-Baez mirror.

が格段に広がった。

タイコグラフィーの歴史は、1969年にHoppe⁵⁾が基礎となる方法論を提案したことに始まる。そして、2007年にRodenburgら⁶⁾がX線タイコグラフィーの実証実験に初めて成功した。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。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、各点でコヒーレントX線回折強度パターンを取得する。

X線タイコグラフィーでは、試料への平面波照明を仮定しないため、試料像は、投影近似を使ってモデル化された物体の複素透過関数 $T(x, y)$ として次のように表される。

$$T(x, y) = \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \int \delta(r) + i\beta(r) dz\right). \quad (1)$$

ここで、 λ はX線波長、 δ および β は、 $1 - \delta + i\beta$ で与えられる複素屈折率の実部および虚部である。特に位相変化の小さい試料の場合には、式(1)は近似的に次のように表わすことができる。

$$T(x, y) \approx 1 + \frac{2\pi i}{\lambda} \int \delta(r) dz. \quad (2)$$

X線タイコグラフィーでは位相回復計算において、Fig. 2に示すように、X線照射の重なり領域を実空間拘束、回折強度を逆空間拘束としてフーリエ変換と逆フーリエ変換の反復計算を行うことで試料像を再構成する。X線照射関数と試料の複素透過関数 $T(x, y)$ の積として試料背面の波動場 $\phi(x, y)$ が記述され、そのフーリエ変換が回折波複素振幅となる。よって、試料像を再構成するためには、予め照射関数を決定しておくか、あるいは位相回復計算の過程で試料像再構成と並行して照射関数を再

Fig. 2. (color online). Diagram of the phase-retrieval algorithm in X-ray ptychography. The outer circular arrows indicate the position stepping within one iteration. The arrows within indicate (inverse) Fourier transforms and the desired input-output information.

構成する必要がある。この性質を逆に利用して、光学素子のキャラクタリゼーション⁷⁾やアライメント⁸⁾にX線タイコグラフィーを適用した報告もある。

ステップ走査によって各点で収集された回折パターンのデータセットから再構成される試料像は試料の複素透過関数を表す二次元像である。試料を回転させ、さまざまな入射X線角度で測定を行うことで三次元観察に拡張することも可能であり、マウス大腿骨の三次元観察への応用が報告された⁹⁾。

3. 高分解能・高感度X線タイコグラフィーの開発

コヒーレントX線回折イメージングの空間分解能は、原理的にはX線波長程度まで到達可能であるが、実験的には、高Q領域における散乱強度の信号対雑音比(S/N比)によって制限される。それ故、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線が不可欠となる。既存の放射光源を用い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線を集光することである。我々は、Elastic Emission Machining¹⁰⁾によって高精度で作製された楕円面鏡をKirkpatrick-Baez配置することで、1 μm 以下のスポットサイズの高強度コヒーレントX線ビームを形成した。我々は、これまでこの高強度コヒーレントX線ビームを用いて、平面波照明型コヒーレントX線回折イメージングの高分解能化を達成してきた^{11~13)}。X線タイコグラフィーもこの高強度コヒーレントX線ビームを用いることで高分解能化を達成可能である。Fig. 3に高分解能X線タイコグラフィーの実験配置を示す。X線タイコグラフィーでは、高Q領域における散乱強度のS/N比に加えて、X線照射の位置精度によっても空間分解能が制限される。よって、試料上の正確な位置にX線を照射することがきわめて重要である。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 $\sim 0.01^\circ\text{C}/\text{日}$ 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、200 nm厚さのタンタル製X線テストチャートを入射X線エネルギー 11.8 keVで測定したところ、Fig. 4に示す再構成像が得られ、5 μm 以上の領域を10 nmより優れた空間分解能で観察することに成功した¹⁴⁾。

X線タイコグラフィーは、平面波照明型のコヒーレントX線回折イメージングと比べて、弱い散乱体の観察が難しいことが知られている。これは、照明光学系に由

Fig. 3. (color online). Schematic of high-resolution ptychographic hard X-ray diffraction microscope.

Fig. 4. Phase map of the test object obtained by high-resolution X-ray ptychography.

来する散乱X線がノイズとなり、試料からの散乱X線強度のS/N比を低下させるからである。我々は、矩形型スリットから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線をカットし、試料からの散乱X線強度を高いS/N比で測定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20 nmより優れた空間分解能で観測することが可能となり、高分解能かつ高感度なX線位相コントラスト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¹⁵⁾。

4. 高分解能・高感度X線タイコグラフィーの応用

4.1 金属ナノ粒子の元素識別イメージング

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強調させることが可能である。これは、単一元素で構成される物質の δ が

$N\lambda^2 r_e (Z + f') / 2\pi$ で表されることから容易に理解できる。ここで、 f' は異常分散項の実部、 r_e は古典電子半径、 N は単位体積あたりの原子数、 Z は原子番号である。すなわち、 f' が急峻に変化する吸収端下の二つの入射 X 線エネルギーで測定を行い、再構成像の差分を計算することで、吸収端に選んだ元素を強調した再構成像を導出することができる。我々は、Ag ナノキューブを出発物質としたガルバニ置換反応によって作製された Au/Ag 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 吸収端下の 11.700 keV および 11.910 keV に合わせて測定を行った。Fig. 5 (a) に 11.700 keV で測定された回折パターンから再構成された Au/Ag ナノボックス粒子の再構成像を示す。 $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の観察領域に、約 450 個の粒子の像が再構成されている。この像は式 (2) の虚部に相当する位相シフト像であり、試料電子密度分布の投影と比例関係にある。Fig. 5 (b) に、同じ観察領域の FE-SEM 像を示す。SEM 像では確認できない個々の粒子の中空構造の位相コントラストが X 線タイコグラフィーでは鮮明に確認できる。Fig. 5 (c) に Fig. 5 (a) の四角で示した箇所の拡大像、Fig. 5 (d)

Fig. 5. (color online). (a) Phase map of the Au/Ag nanoparticles reconstructed from the ptychographic diffraction patterns at 11.700 keV. (b) FE-SEM image of the same area as the image of (a). (c) Color image at area indicated by the square shown in (a). (d) Difference image of the phase maps at 11.700 and 11.910 keV.

に 11.700 keV と 11.910 keV の差分像を示す。差分像では、Au 元素の強調された像となっており、各粒子の表面付近に Au 原子が局在していることがわかる。このことから、Au/Ag ナノボックス粒子形成の初期過程では、粒子の表面が Au 原子で覆われることが明らかとなった¹⁶⁾。

4.2 シリコン薄膜の転位歪み場のイメージング

試料が単結晶の場合、試料のブラッグ回折強度を測定することでも、コヒーレント X 線回折イメージングを行うことができる¹⁷⁾。前方回折に基づく方法では、試料の電子密度分布（位相コントラスト）が得られるのに対し、ブラッグ回折に基づく方法では、電子密度分布に加えて歪み分布に関する情報が得られるのが特徴である。ただ、前方回折測定と異なり、単結晶 4 軸回折計のような複雑な装置構成が必要となる。我々は、コヒーレントブラッグ回折測定用の回折計を構築し、タイコグラフィによる Si 単結晶薄膜の歪み分布観察を行った。Fig. 6 に実験配置を示す。Si 単結晶薄膜は SOI (Silicon on Insulator) ウエハの製造プロセスである貼り合わせ法によって作製されており、厚さ 1 μm の Si 薄膜が 200 μm 厚さの Si の窓によって支持されている。また、表面は (100) 面となっている。11.8 keV に単色化し、KB ミラーによって 600 nm のスポットに集光した X 線を Si 薄膜に照射した。このとき、試料は (220) 面の回折強度測定に対して対称ラウエ配置となるように集光点に配置された。試料は、X 線照射方向に対して垂直方向に 500 nm ステップで 20 $\times$ 20 点を二次元走査し、各点において Si (220) のコヒーレントブラッグ回折強度パターンを取得した。Fig. 7 (a) に、得られた 400 枚の回折パターンを示す。ここで、強度パターンは対数スケールで表示されている。また、Fig. 7 (a) の中で特徴的なパターンの拡大図を Fig. 7 (b) に示す。Fig. 7 (b) の各パターンの右下にはブラッグピークを含む強度の大きな領域のみ

Fig. 6. (color online). Schematic view of ptychographic hard X-ray Bragg diffraction microscope.

Fig. 7. (color online). (a) Coherent Bragg diffraction patterns (log scale) of 220 reflection of the silicon membrane. (b) Enlarged images of diffraction patterns labeled in (a). The central regions are displayed in the lower right on a linear scale.

を線形スケールで表示している。パターン A は、完全結晶領域からの回折パターンで、上下に伸びているストリークは光学系に由来している。パターン B およびパターン C は転位を含んだ領域からの回折パターンである。パターン B に類似したパターンは、ほかの箇所でも見られた。ブラッグピークが二つに分裂しており、転位による破壊的な干渉の結果であると考えられる。また、ブラッグピーク周辺の斑点模様（スペックルパターン）は転位による歪み場を反映しているものと推察される。また、パターン C ではブラッグスポットが中心強度を持たないホロー構造となっている。これは、転位芯のような位相特異点に X 線が照射されたことに起因している。Fig. 8 (a) に Fig. 7 (a) の回折パターンに位相回復計算を実行することによって再構成された試料像を示す。試料像の観察領域は $\sim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ であり、ピクセル分解能は 35.4 nm である。再構成像中の周期的なパターンは試料走査の並進対称性に由来するアーティファクトである。このアーティファクトとは別に、転位歪み

Fig. 8. (color online). (a) Norm (left) and phase (right) maps of the locally averaged local crystal structure factor reconstructed from the ptychographic diffraction patterns in Fig. 7 (a). (b) Enlarged norm and phase maps of the area indicated by the square in (a).

場に由来する明瞭なコントラストが再構成像中に見られ、そこでは、再構成像の振幅が小さくなり、位相変化が急峻になっている。Fig. 8 (b) に Fig. 8 (a) 中で四角で囲った領域の拡大像を示す。四つの位相特異点が存在し、それは振幅の小さい位置と一致している。この結果より、(111) 面内に二つの微小転位ループが存在し、(110) 面がそれらを横切っていると考えられる¹⁸⁾。

5. ま と め

今後、我々の開発した高分解能・高感度 X 線タイコグラフィーによる物質・バイオイメージングの応用研究が展開されるものと期待される。現状の X 線タイコグラフィーによる試料観察の空間分解能・視野・測定時間等の性能は、主に X 線光源のコヒーレントフラックスによって制限されている。現在、議論されているエネルギー回収型ライナックや SPring-8 の次期計画では、現状の SPring-8 よりもコヒーレントフラックスが大幅に増加することが期待されており、将来これらの先端光源を利用することで X 線タイコグラフィーの性能も飛躍的に向上すると期待できる。また、2012 年 3 月より SPring-8 サイトにおいて X 線自由電子レーザー施設 SACLA の共用運転が開始され、我々はシングルショットコヒーレント X 線回折イメージングの研究も開始した。X 線自由電子レーザーは、フェムト秒というきわめて短いパルス幅をもつため、試料が破壊される前に回折データを取得可能であり、放射線損傷による空間分解能

の限界を超えた究極の高空間分解能が達成できると期待されている。破壊測定である X 線自由電子レーザーを用いたコヒーレント X 線回折イメージングで、タイコグラフィーを行うことは不可能である。しかしながら、SPRING-8 では、放射光と X 線自由電子レーザーを相補利用することが可能であり、放射光を用いて広い領域を観察し、X 線自由電子レーザーで局所領域のダイナミクスを捉えるマルチスケール時空間イメージングへの展開が期待される。

本稿で紹介した研究成果は、理化学研究所放射光科学総合研究センターの石川哲也センター長、香村芳樹ユニットリーダー、大阪大学大学院工学研究科の山内和人教授、高輝度光科学研究センターの大橋治彦副主席研究員、仙波康德研究員、名古屋大学大学院工学研究科の津信行准教授（現：信州大学准教授）との共同研究によるものである放射光利用実験は、SPRING-8 の理化学研究所専用ビームライン BL29XUL を利用して行われた。大阪大学大学院生の鈴木明大君、古宅伸君には放射光実験をサポートして頂いた。心から感謝を申し上げる。また、本研究は、科学研究費補助金若手研究 A (No. 25709057)、挑戦的萌芽研究 (No. 24651137) および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題の事業の一環として実施された。

文 献

- 1) D. Sayre : Acta Crystallogr. **5**, 843 (1952).
- 2) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre : Nature **400**, 342 (1999).
- 3) Y. Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa and E. Matsubara : Appl. Phys. Lett. **90**, 184105 (2008).
- 4) Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa and K. Maeshima : Phys. Rev. Lett. **102**, 018101 (2009).
- 5) W. Hoppe : Acta Cryst. A **25**, 508 (1969).
- 6) J.M. Rodenburg, A.C. Hurst, A.G. Cullis, B.R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs and I. Johnson : Phys. Rev. Lett. **98**, 034801 (2007).
- 7) A. Schropp, P. Boye, J.M. Feldkamp, R. Hoppe, J. Patommel, D. Samberg, S. Stephan, K. Giewekemeyer, R.N. Wilke, T. Salditt, J. Gulden, A.P. Mancuso, I.A. Vartanyants, E. Weckert, S. Schöder, M. Burghammer and C.G. Schroer : Appl. Phys. Lett. **96**, 091102 (2010).
- 8) C.M. Kewish, M. Guizar-Sicairos, C. Liu, J. Qian, B. Shi, C. Benson, A.M. Khounsary, J. Vila-Comamala, O. Bunk, J.R. Fienup, A.T. Macrander and L. Assoufid : Opt. Express **18**, 23420 (2010).
- 9) M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault, P. Schneider, C. M. Kewish, R. Wepf, O. Bunk and F. Pfeiffer : Nature **467**, 436 (2010).
- 10) K. Yamauchi, H. Mimura, K. Inagaki and Y. Mori : Rev. Sci. Instrum. **73**, 111 (2002).
- 11) Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, H. Kubo, H. Furukawa, H. Mimura, S. Matsuyama, N. Zettsu, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi : Phys. Rev. B **80**, 054103 (2009).
- 12) Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, N. Zettsu, E. Matsubara, K. Yamauchi and T. Ishikawa : Phys. Rev. B **82**, 214102 (2010).
- 13) Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi : Nano Lett. **10**, 1922 (2010).
- 14) Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi and T. Ishikawa : Phys. Rev. B **83**, 214109 (2011).
- 15) Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura and T. Ishikawa : Appl. Phys. Lett. **102**, 094102 (2013).
- 16) Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi and T. Ishikawa : Appl. Phys. Lett. **99**, 131905 (2011).
- 17) I.K. Robinson and R. Harder : Nat. Mater. **8**, 291 (2009).
- 18) Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura and T. Ishikawa : Phys. Rev. B **87**, 121201 (R) (2013).