

# コヒーレント X 線回折顕微法の開発とその将来展望

## —X 線構造解析の究極を目指して—

高橋 幸生\*

### 1. はじめに

材料科学において顕微鏡は、材料組織を観察し、その特性を理解するための欠かせないツールとして定着していることは言うまでもない。特に原子分解能を実現している電子顕微鏡が、材料科学に果たしてきた役割は大きい。一方で、X 線顕微鏡は、その空間分解能の面で電子顕微鏡に大きな遅れをとってきた。その理由の一つが、X 線は電子線のように容易にその進行方向を曲げることができない、すなわち、優れたレンズを作製することが困難であることに起因している。この問題を回避する方法として、コヒーレント X 線回折に基づくレンズを要しない新しい顕微鏡法が、近年実現され大きな注目を集めている<sup>(1)</sup>。それが、本稿で述べるコヒーレント X 線回折顕微法である。コヒーレント X 線回折顕微法は、コヒーレント X 線散乱強度測定と位相回復計算を組み合わせた斬新な顕微鏡法であり、理論的には X 線波長程度の高空間分解能を達成する。

これまで、筆者らは大型放射光施設 SPring-8 においてコヒーレント X 線回折顕微法装置の開発に携わり、材料科学への応用として、析出強化アルミニウム合金中の析出物の可視化<sup>(2)(3)</sup>、SnZn 共晶合金の組織解析<sup>(4)</sup>、Cu 細線中のエレクトロマイグレーションのその場観察測定<sup>(5)(6)</sup>などを行い、本手法が電子顕微鏡では観察が困難なマイクロメートル厚さ試料のナノメゾスケール組織観察法として極めて有効であることを示してきた。また、近年、コヒーレント X 線回折顕微法の高度化として“電子密度定量化法”、“元素識別化法”、“高空間分解能化法”の開発を行ってきた。本稿では、コヒーレント X 線回折顕微法の概略を述べた後、本手法の高度化に関する種々の取り組みについて紹介する。

### 2. コヒーレント X 線回折顕微法

X 線を用いたスタンダードな物質構造評価技術に X 線回折に基づく X 線結晶構造解析法がある。この方法では、一般に試料に照射される X 線の可干渉距離に比べて試料サイズが大きく、得られる情報は X 線で照射された試料領域の空間平均構造である。すなわち、試料は空間的周期構造を有する必要がある。一方、コヒーレント X 線回折顕微法では、試料サイズに比べて、X 線の可干渉距離が長い。そのため、観測される X 線強度分布は、平均構造ではなく、試料各点における微細構造を反映したものとなる。よって、試料が、空間的周期構造を有する必要がない。図 1 に本手法の概念図を示す。試料全体にコヒーレント X 線を照射し、その前方回折強度を二次元検出器にて測定する。ここで、試料が微小で一回散乱近似を適用すると、構造因子  $F(\mathbf{K})$  は、次式のように試料電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換で表せる。

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

コヒーレント X 線回折顕微法測定で観測しているのは構造因子の絶対値の二乗  $|F(\mathbf{K})|^2$  の比例値であり、構造因子の位相は直接測定できない(位相問題)。本手法では、回折強度データを細かい測定点間隔で収集し(オーバーサンプリング)、計算機上で位相回復反復アルゴリズムを実行することで、回折波の位相を回復する。そして位相つきの構造因子を逆フーリエ変換することで試料像  $\rho'(\mathbf{r})$  が導出される。本手法の原理の詳細に関しては、本会報に優れた解説記事<sup>(7)</sup>があるので、そちらを参照して頂けると幸いである。

### 3. 電子密度定量化法の開発<sup>(8)</sup>

コヒーレント X 線回折顕微法は、試料前方に現れる X 線

\* 大阪大学特任講師；大学院工学研究科フロンティア研究センター(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)  
Development of Coherent X-ray Diffraction Microscopy Technique and Its Future Perspective: Toward Ultimate X-ray Structural Analysis; Yukio Takahashi(Frontier Research Center, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)  
Keywords: x-ray structure analysis, coherent x-ray diffraction microscopy, synchrotron radiation, x-ray free electron laser  
2009年8月28日受理

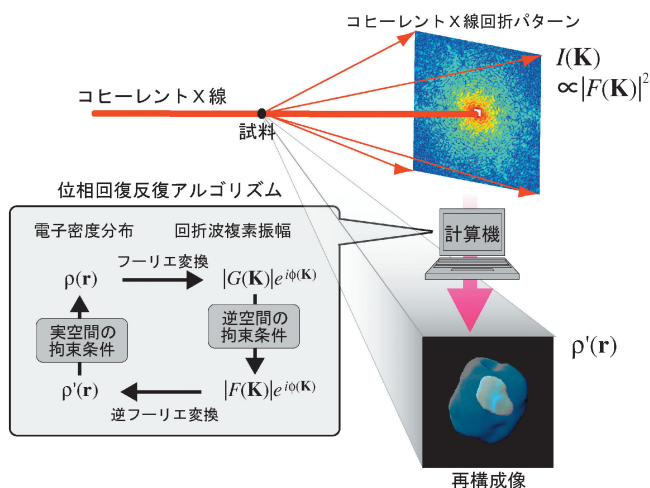


図1 コヒーレント X 線回折顕微法の概念図。

回折強度データから試料像を再構成する。このとき、観測回折強度  $I(\mathbf{K})$  は構造因子を使って次のように表せる<sup>(9)</sup>。

$$I(\mathbf{K}) = (I_0 L r_e^2 / r^2) |F(\mathbf{K})|^2 \quad (2)$$

ここで、 $I_0$  は試料に照射された X 線光子数密度、 $L$  は偏光因子、 $r_e$  は古典電子半径、 $r$  は試料-検出器間距離である。 $L, r_e, r$  は既知であり、 $I_0$  のみが未知である。すなわち、 $I_0$  が決まることによって、 $|F(\mathbf{K})|$  が求まり、位相回復することによって、試料電子密度が導出される。著者らは、観察したい試料と同等のサイズを有し、電子密度既知の参照試料の測定を行うことで、試料に照射された X 線光子数を導出し、試料電子密度を定量する方法を考案した。ここでは、SiN メンブレン上に作製した銅のアイランドを参照試料に用い、 $W(CO)_6$  を原料ガスとして束束イオンビーム気相成長法によって作製したナノ構造試料の電子密度の定量評価のデモンストレーションを行った。図 2(a) にナノ構造試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 像、図 2(b) に電子密度分布を定量したナノ構造試料のコヒーレント X 線回折顕微法像を示す。電子密度は  $4.3 \times 10^3$  電子/ $\text{nm}^3$  であった。また、図 2(c) は図 2(a) と (b) の同一位置の赤線上の断面図であり、AFM 像では青い矢印で示した箇所に 5 nm 程度の段差を確認できる。同様の段差を電子密度像にも確認でき、5 nm の段差は、 $2.3 \times 10^7$  電子/ピクセルに相当する。このことから本手法は  $2.3 \times 10^7$  電子/ピクセルより優れたコントラスト分解能で電子密度分布像を再生出来ていると言える。

#### 4. 元素識別化法の開発<sup>(10)</sup>

コヒーレント X 線回折顕微法では、元素の吸収端近傍の X 線異常散乱を利用することにより、試料の電子密度分布に加え、元素分布に関する情報も取り出すことができる。元素の吸収端近傍では、X 線原子散乱因子の異常分散項が急峻に変化し、吸収端前後でその大きさがわずかに変化する。コヒーレント X 線回折顕微法では、この変化が再構成像強度の大きさの違いとなって反映される。すなわち、吸収端近傍の複数の入射 X 線エネルギーで測定を行い、導出される再構成像の差を計算することで、吸収端に選択した元素のイ

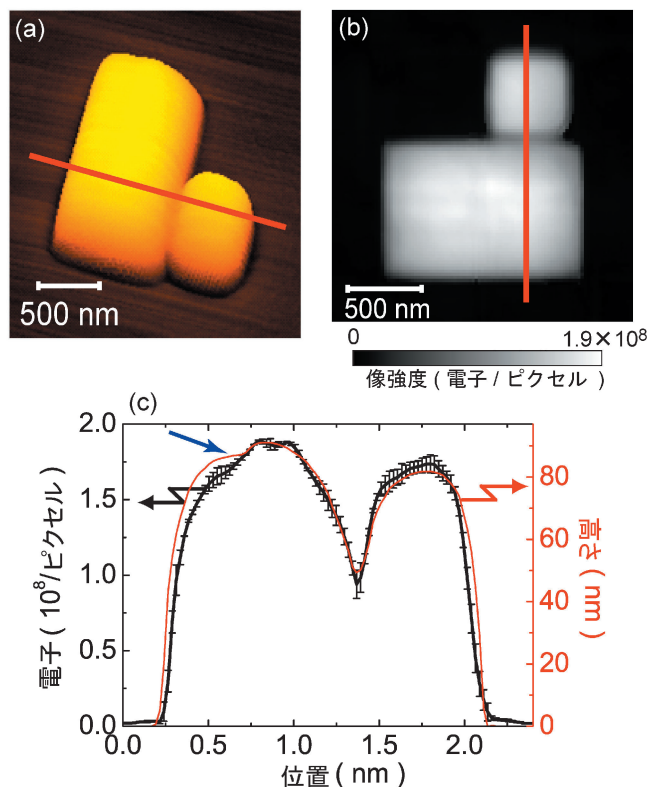


図2 (a)  $W(CO)_6$  を原料ガスとして FIB-CVD 法によって作製されたナノ構造試料の AFM 像。(b) ナノ構造試料のコヒーレント X 線回折顕微法像。ピクセルサイズは 24.0 nm。(c) (a) と (b) の赤線に沿った断面プロファイル<sup>(8)</sup>。

メージのみを選択的に抽出できる。図 3(a) に本手法のデモンストレーションに用いたテスト試料の模式図および走査イオン顕微鏡 (SIM) 像を示す。テスト試料は窒化シリコン膜上に銅とニッケルが 500 nm ずつ積層した構造となっている。ニッケル元素の  $K$  吸収端近傍の三つのエネルギー (8.2125 keV, 8.3360 keV, 8.3405 keV) で測定を行った。試料による X 線吸収の大きい場合、試料像は複素透過率の大きさを反映したものとなる。再構成差分像を図 3(b) に示す。複素透過率の大きさのほぼ等しい 8.2125 keV と 8.3360 keV の組み合わせではテスト試料の像を見ることができない。一方、複素透過率の差が顕著な 8.3360 keV と 8.3405 keV の差分像では、不鮮明ながらも試料像を見ることができる。このことから 8.3360 keV-8.3405 keV の差分像ではニッケル元素が強調されていると言える。この方法は、母相に埋もれた析出物等の元素識別に有効であると言える。

#### 5. 高空間分解能化法の開発

コヒーレント X 線回折顕微法の最大の魅力は、X 線波長程度というその卓越した空間分解能にあるが、残念ながら、これまで X 線波長程度の分解能が達成されたという報告はない。これは、現状の X 線強度が十分でないことに起因している。コヒーレント X 線回折顕微法で観察する試料は、数マイクロメートル以下のサイズであり、散乱 X 線強度は大変微弱である。また、空間分解能を左右する高波数領域の

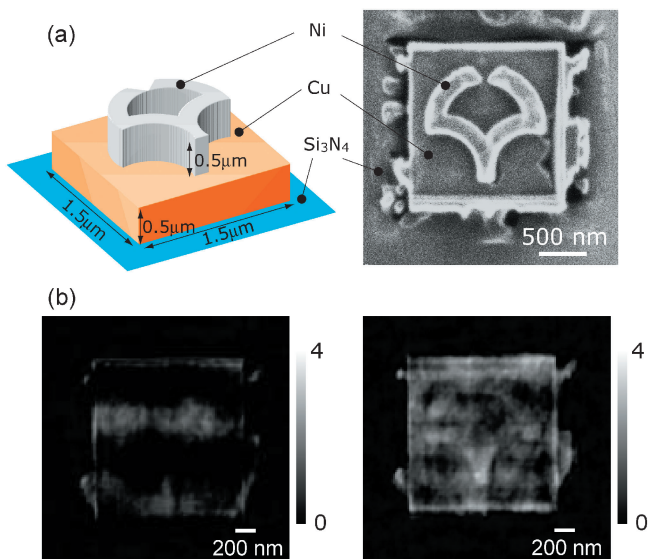


図3 (a)元素識別コヒーレント X 線回折顕微鏡法のテスト試料の模式図(左), SIM 像(右). (b)ニッケルの K 吸収端近傍の二つのエネルギーで得られたコヒーレント X 線回折顕微鏡法像の差分像, 左はニッケル元素が強調されない X 線エネルギーの組み合わせ, 右はニッケル元素が強調される X 線エネルギーの組み合わせ<sup>(10)</sup>.

散乱強度は低波数領域に比べて極端に小さい. よって, 高分解能化のためには高強度コヒーレント X 線が必須である. これまで著者らの行ってきた, SPring-8 を X 線光源として利用した通常測定では, 20–30 nm 程度の空間分解能であり, X 線波長と比べて100倍程度悪いものであった. ここでは, この問題を解決するために行っている二つの取り組みについて紹介する.

### (1) 超解像位相回復アルゴリズムの開発<sup>(11)</sup>

“超解像”とは画像処理の1つで入力信号に対して解像度を高めて出力信号を得る技術である. 筆者らは, 低波数領域の回折データ(入力)から高波数領域の回折データを推定し, 低-高波数領域の回折波の位相を回復し, 高分解能再構成像(出力)を得る超解像位相回復アルゴリズムを考案した. 高波数領域の回折データの推定に情報理論に基づく最大エントロピー法<sup>(12)</sup>, 位相回復には Hybrid input-output アルゴリズム<sup>(13)</sup>をそれぞれ用いることで, 低波数領域の回折強度のみから高分解能像再生を行う. ここでは, 超解像位相回復アルゴリズムの計算機シミュレーションについて紹介する. 図4(a)は, シミュレーションに用いた SPring-8 のロゴで, 二種類の円形模様によって構成されている. 図4(b)は図4(a)のロゴから計算して得られた回折パターンで, 図4(c)はその中心部分のみを取り出したものである. この低波数領域の回折パターンのみを用いて位相回復を行うと図4(d)のような低分解能像が得られる. この低分解能像を初期像として超解像位相回復アルゴリズムを実行すると図4(e)の像が出力される. この像は図4(a)の像と比べて遜色ないものであり, 超解像位相回復アルゴリズムがうまく機能していると言える. 現在, このアルゴリズムを多くのノイズを含む実験データに適用できるように改良を行っている.

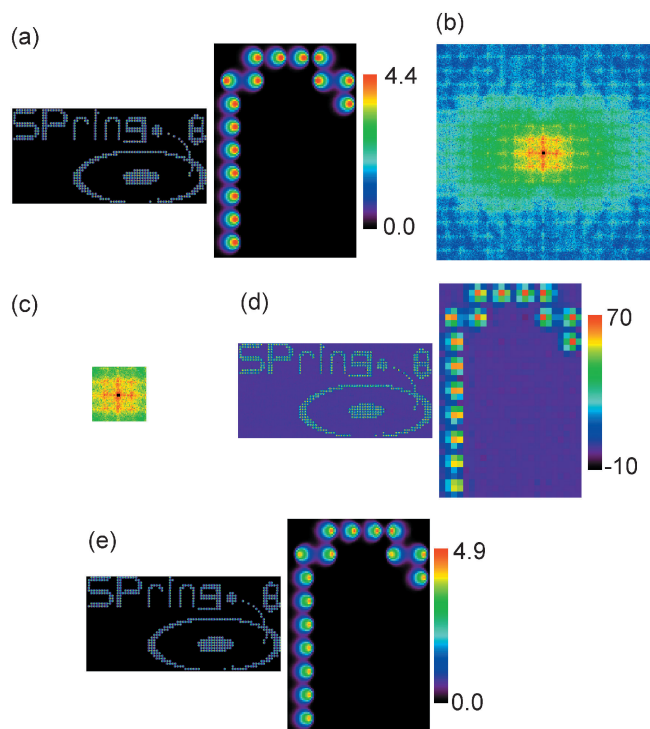


図4 (a)超解像位相回復アルゴリズムの計算機シミュレーションに用いたモデル図(左), モデル図中の“r”の拡大図(右). (b)モデル図より計算して得られる回折パターン. (c)(b)の回折パターンの中心部分のみを抽出した低波数領域の回折パターン. (d)(c)の低波数領域の回折パターンから再構成された低分解能像. (e)(d)の像に超解像位相回復アルゴリズムを実行して得られた再構成像<sup>(11)</sup>.

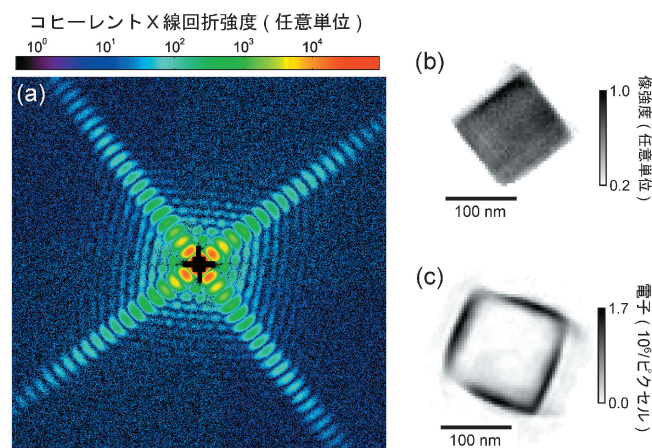


図5 (a)全反射集光 X 線ミラーを搭載した高分解能コヒーレント X 線回折顕微鏡装置によって測定された銀ナノキューブのコヒーレント X 線回折パターン. (b)再構成された銀ナノキューブの像. (c)銀ナノキューブを参照試料として電子密度を定量化した金ナノケージの再構成像ピクセルサイズは 4.2 nm<sup>(15)</sup>.

### (2) X 線全反射鏡による集光ビームを用いた高分解能測定法の開発<sup>(14)(15)</sup>

X 線を物質表面に小さな視斜角で入射すると, 全反射することが知られている. この全反射現象を利用して, 楕円形状を有するミラー二枚を組み合わせた Kirkpatrick-Baez

