

X線ナノイメージングの歩み

青木貞雄

一般財団法人 総合科学研究機構 〒300-0811 茨城県土浦市上高津1601

要旨

X線結像光学素子の存在しない時代のX線イメージングは、投影型顕微法が一般的であったため、分解能は光学顕微鏡程度に留まっていた。放射光の利用が始まると新しいX線結像素子が開発され、光学顕微鏡の分解能を越えるイメージングが可能になった。アンジュレーターの発明はコヒーレント光学の発展を促し、ナノメートルに迫る高分解能のイメージングを可能にした。また、ほとんどのイメージングにおいてCT (computed tomography) の手法が導入され、3次元画像の取得も可能になった。

本報告では、放射光の発生開始時期から今日に至るX線イメージングに焦点を合わせ、その発展の歴史を振り返る。

1. はじめに

X線が身近に感じられるのは、レントゲン診断や空港での手荷物検査であるが、これらの使い方はX線の透過力を活かしたもので、その短波長性を直接的に利用したものではない。放射光が出現する以前からX線結晶解析などでは、短波長の特性を有効に活用していたが、イメージング分野においては、実用的な結像素子がなかったため、その利点を活かした例は少ない。

放射光は赤外線からガンマ線に至る幅広いスペクトルを有しているため、イメージングに使われる波長域は利用分野によって異なる。微細加工を目指した半導体用リソグラフィは、当初、マスクパターンとウエハーを接近させた密着法 (contact radiography) を考慮して1 nm前後の波長域で開発が進められたが、多層膜直入射ミラーによる縮小露光が利用可能になり10 nm近辺にシフトした。生体試料の観察には、水の吸収が相対的に小さく、有機物の吸収の大きい「水の窓」(water window) と呼ばれる波長域 (酸素吸収端2.3 nmから炭素吸収端4.3 nm) が注目されたが、位相差法の導入が盛んになるにつれ、短波長の利用も進んできた。一方で、蛍光X線による元素マッピングも行われるようになり、0.1 nm付近の波長でも結像可能なミラーやゾーンプレートの開発が進んだ。

筆者は1970年代初めの頃、東大原子核研究所の電子シンクロトロン放射光をX線ホログラフィーの光源として初めて使用した。その頃の放射光は高エネルギー物理学用加速器のパラサイト利用であったが、真空紫外や軟X線分光実験が精力的に行われていた。当時は、まだ放射光をイメージングの光源として使う雰囲気もなく、「X線顕微法」は異端の分野であった。X線にはレンズがないと言うのが当時のコンセンサスであったし、一方で、結晶解析における「位相問題」も歴史的な課題でもあった。このふ

たつの大きな問題を同時に解決できるのは、「X線レンズ的なもの」を開発することが近道だろうと思えた。

本報では、筆者の研究分野に近いX線顕微イメージングの歴史を振り返り、放射光と共に発展してきた最近のイメージングについて紹介する。尚、画像に関しては、世界的に数多くの成果があふれ、選択に迷ったので、筆者の関心したものに限定していただいた。最近の具体的な個別テーマの詳細については、それぞれの文献を参照して頂きたい。

2. 放射光以前のX線イメージング

1947年に米国GEで電子シンクロトロンによる初めての放射光の発生が確認され、1960年代に入ると世界各国で放射光実験が始まった。1970年前後に蓄積リングの建設も始まったが、加速エネルギーが比較的低いため真空紫外・軟X線領域での分光実験が大半であった。我が国での本格的な利用は、東大原子核研究所に建設された0.75 GeV電子シンクロトロン(ES)による放射光からである(1961年)。共同利用は1963年から始まり、その後1966年に1.3 GeVまでエネルギーを上げた。このような状況のため、1970年代初めまでは放射光利用のイメージングの試みはほとんどなされず、大半の研究は実験室系光源(X線管など)で進められた。

1912年、ラウエの結晶回折実験によってX線の波動性が示されたが、屈折率が1よりごくわずかに小さな値のため、X線レンズは不可能と考えられていた。そのためX線像形成は単純な投影像の撮影に限られていた。代表的な撮影法としては、レントゲン写真のように物体と写真乾板(画像検出器)をなるべく近づけて撮影する密着法(contact microradiography)、微小X線源に物体を近づけ幾何学的に拡大する投影拡大法(projection microscopy)

Table 1 History of X-ray imaging.

年代	事項	研究者等
1948	直交クロス円筒ミラー結像光学系	Kirkpatrick, Baez
1948	ホログラフィーの発明	Gabor
1951	拡大投影型 X 線顕微鏡	Cosslett, Nixon
1952	ウォルターミラー光学系の理論	Wolter
1952	オーバーサンプリング位相回復法の提案	Sayre
1956	密着 X 線顕微鏡	W. Ladd, Hess, M. Ladd
1963	軟 X 線顕微鏡用ゾーンプレート作製の製作	Möllenstedt, Grote, Jönsson
1965	ウォルター型 X 線望遠鏡打ち上げ	Giacconi et al.
1969	タイコグラフィーの原理提案	Hoppe
1969	CCD の発明	Boyle, Smith
1972	レンズレスフーリエ変換 X 線ホログラフィー	Kikuta, Aoki, Kosaki, Kohra
1973	コンピュータトモグラフィ (CT)	Hounsfield
1974	ゾーンプレート軟 X 線顕微鏡	Niemann, Rudolph, Schmah
1974	X 線ホログラフィー顕微鏡	Aoki, Kikuta
1978	軸対称トロイダルミラー X 線顕微鏡	Sakayanagi, Aoki
1985	レーザー励起軟 X 線レーザーの生成	Matthews et al.
1989	シュバルツシルト軟 X 線顕微鏡	Trail, Byer

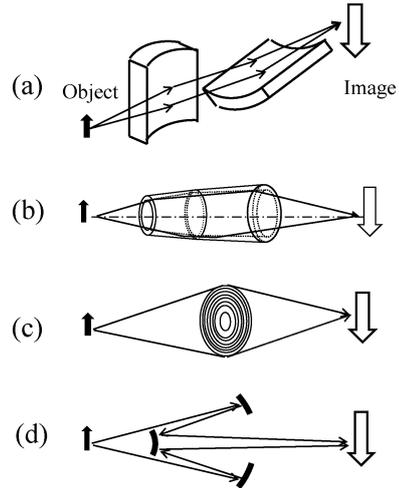


Fig. 1 X-ray optical elements. (a) Kirkpatrick-Baez mirror (b) Wolter mirror (c) Zone plate (d) Schwarzschild mirror

がある。前者は検出器の解像度によって分解能が決まるが、X 線源の制約が少ないので、非破壊検査用として異物や欠陥検出などに使われてきた。後者は X 線源の大きさが像のボケにつながるため、微小焦点 X 線発生装置を使っていた。また、電子ビームを走査して微小焦点 X 線源を作り、走査型 X 線像の撮影も行われた。1960年代までは、このように X 線イメージングは結像素子を使わない簡単な光学系によることが大半であった¹⁾。尚、後章の参考のために、Table 1 に「X 線イメージングの主な歴史 (放射光の直接利用を除く)」を示しておく。

一方では、X 線の結像を試みる動きも1940年代後半には始まっていた。1948年に Fig. 1a に示すような X 線全反射を利用した Kirkpatrick-Baez ミラーが考案され、実証的な実験が行われた²⁾。当時の研磨加工技術ではミラー形状の正確な加工が難しく、分解能はミクロン程度にとどまった。この光学系は、非点収差とコマ収差が大きく、視野を広く取ることが困難だったので、主に X 線ビームの収束用に使われた。この収差の問題を解決するために、1952年に Wolter は Fig. 1b に示すような回転双曲面と回転

楕円面を組み合わせた軸対称斜入射ミラーを提案した³⁾。この光学系は、コマ収差を少なくし、比較的広い視野が確保できるので、X 線顕微鏡の有力な候補になった。しかしながら、小型のミラーでは内面の研磨加工が難しく、最初にこの光学系を採用したのは、比較的大型の X 線望遠鏡だった。1965年、ロケットに搭載されたウォルター型 X 線望遠鏡が太陽からの軟 X 線像を捉えた。現在の人工衛星を使って X 線星を望遠鏡観測するさきがけとなった。また、この間、1963年には可視光用のフリースタANDING (基板なし) ゾーンプレート (Fig. 1c) を軟 X 線顕微鏡に利用しようという試みも始まっていたが、分解能もミクロン台に留まり、本格的な利用には至らなかった⁴⁾。

1948年にはもう一つ X 線光学に与える大きな進展があった。Gabor によるホログラフィーの発明である⁵⁾。ホログラフィーは光の振幅と位相の情報を同時に記録でき、3次元物体の像再生ができるという画期的な撮影法である。Gabor の最初の提案の方式では、像再生時に実像と虚像が同軸上に映し出されるために、精細な画像の再生が難しかった。この問題を1962年、Leith と Upatnieks は記録時に軸外し光学系を採用することで解決した⁶⁾。また、その頃 He—Ne レーザー (波長632.8 nm) の市販品が出回るようになり、一気にホログラフィーが実用化した。ホログラフィーがレンズの役目を果たすという特徴は、X 線の結像にチャンスを与えた。特に、X 線で位相情報を記録したホログラムを可視光で再生すれば波長比の拡大率が見込まれることから、X 線結像にとって大変魅力的な手法と考えられた。有限な大きさを持つインコヒーレントな光源 (半径 r) から距離 L 離れた位置における空間的にコヒーレントな領域 (直径 D) は、 $D=0.16L\lambda/r$ (ツェルニケの式) で表わされる。ここで λ は波長を表わす。1972年、菊田・青木ら⁷⁾は、空間的にコヒーレントな領域を得るため微小焦点 X 線装置を用い、Winthrop⁸⁾らが提案したレンズ

レス・フーリエ変換 X 線ホログラムを炭素 K α 線（波長4.5 nm）で記録し、像再生に He-Ne レーザーを使い223倍の拡大像を得ることに世界で初めて成功した。ホログラフイーは原理的に1枚のホログラム画像から3次元的な像再生が可能で、1974年、分解能は低いながらも、筆者らは AlK α 線（0.83 nm）を使ってガボア型 X 線ホログラムの撮影と3次元の像再生に成功した⁹⁾。

ホログラフイーは部分的にでもコヒーレントな光を必要とするが、1973年、インコヒーレント光源でも3次元の像再構成可能な方法が Hounsfield によって提案され、実証実験が行われた¹⁰⁾。物体の投影像をいろいろな角度から撮影し、それらの画像をコンピューターで像再構成する computed tomography (CT) の発明である。CT はインコヒーレント光源でも複数の投影像から像再構成ができるので、その後の発展は目を見張るものがあった。

3. 1970年代初期から80年代半ばまで

1970年代初めの頃、日本での放射光利用可能な施設は東大原子核研究所の電子シンクロトロン (ES) のみであった。筆者がこの放射光に触れる機会を持ったのは、1971年頃からで、実験室系 X 線源との比較も兼ねて軟 X 線ホログラフイーの実験を行った。参考として、Table 2 に「放射光関連 X 線イメージングの主な歴史」、Table 3 に

「放射光の主な歴史」を示しておく。

ES 放射光は連続スペクトルだが、幸いビームラインに斜入射分光器が設置されていたので、空間的なコヒーレンシーを考慮して比較的波長の長い 6 nm を使用した。最初に干渉性を確かめるために、何種類かのダブルスリットによるヤングの干渉実験を行った。干渉性の確保のため、上流に単スリットを配置し、この単スリットからダブルスリットまでの距離の長短で空間的コヒーレンス領域を調整した。試料は実験室系との比較のため、同一のものを使った。結果は炭素の K α 線に比べ1桁以上の性能向上を得た。Fig. 2 はこの結果をまとめた論文の抜粋である¹¹⁾。非常に単純な実験であったが、放射光による世界初のコヒーレンシーを利用した実験となった。一方、同年の1972年、外国では Horowitz と Howell が斜入射楕円ミラーを集光素子として使い、放射光による初めての走査型 X 線顕微鏡の実験を行った。使った波長は0.36 nm、分解能は約2ミクロンであった¹²⁾。偏向電磁石からの放射光のため、コヒーレンス度も低く、また、非球面加工精度の制約で分解能1ミクロンを切る X 線ミラーの製作は難しかった。

Table 3 に見られるように、1974年、我が国で放射光専用装置が出来たが、真空紫外と軟 X 線の波長域であったため、イメージングの利用はほとんどなかった。ただ、その頃に半導体メモリーの微細化が進み、DRAMの微細加工リソグラフィ用光源として放射光が注目され始めた。当時の半導体メモリーの容量は16 K ビットが製品化され、256 K ビットの開発が進んでいたが、紫外線露光による限界が見え、より短波長へのシフトが考えられていた。Spiller らは1976年に放射光を利用した密着顕微鏡とリソグラフィに関する論文を発表した¹³⁾。この発表を機会

Table 2 History of synchrotron radiation imaging.

年代	事 項	研究者等
1972	放射光レンズレスフーリエ変換 X 線ホログラフイー	Aoki, Ichihara, Kikuta
1972	楕円ミラーによる放射光走査型顕微鏡	Horowitz, Howell
1976	放射光ゾーンプレート軟 X 線顕微鏡	Niemann, Rudolph, Schmahl
1976	放射光密着顕微鏡法、リソグラフィ	Spiller et al.
1984	走査型軟 X 線顕微鏡	Rarback, et al.
1987	3次元 X 線マイクロトモグラフィ	Flannery, Deckman, Roberge, D'AMICO
1987	軟 X 線位相差顕微鏡	Schmahl, Rudolph, Guttman
1996	走査型 X 線顕微鏡のタイコグラフィ	Chapman
1998	結像型蛍光 X 線顕微鏡	Aoki, Takeuchi, Ando
1999	X 線回折顕微鏡	Miao, Charalambous, Kirz, Sayer
2002	X 線タルボ干渉位相コントラスト法	David, Nöhammer, Solak
2004	レンズレスフーリエ変換 X 線ホログラフイーによる磁区の観察	Eisebitt, et al.
2006	トンネル顕微鏡型 X 線分析	Saito et al.

Table 3 History of synchrotron radiation.

年代	事 項	施設等
1895	X 線の発見	Röntgen
1947	世界初のシンクロトロン放射光, 70 MeV	米国, GE
1963	放射光による分光実験開始 180 MeV	米国, NBS
1963	国内放射光施設共同利用開始, 750 MeV	東大原子核研究所
1964	X 線領域放射光利用 6 GeV	ドイツ, DESY
1968	世界初の放射光蓄積リング, 240 MeV	米国, ウィスコンシン大学
1974	国内初の蓄積リング, 300 MeV	東大原子核研究所
1983	X 線領域蓄積リング, 2.5 GeV	KEK, PF
1997	第3世代放射光, 8 GeV	SPring-8
2011	国内初の X 線自由電子レーザー, 8 GeV	SPring-8, SACLA

JAPAN. J. APPL. PHYS. 11 (1972) 1857

X-Ray Hologram Obtained by Using Synchrotron Radiation

Sadao AOKI, Yutaka ICHIHARA
and Seishi KIKUTA†

*Institute of Physics, College of General
Education, University of Tokyo,
Meguro-ku, Tokyo*

*†Institute of Industrial Science,
University of Tokyo, Roppongi,
Minato-ku, Tokyo*

(Received September 19, 1972)

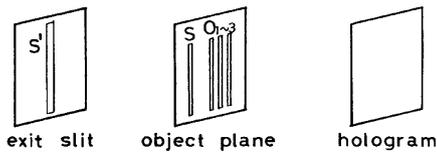


Fig. 1. System for recording X-ray hologram. The width of slits S', S and O₁₋₃ are 7, 2.5 and 2.8 μm, respectively. The spacing between S-O₁, O₁-O₂, O₂-O₃ are 30.0, 9.6, 9.1 μm respectively.

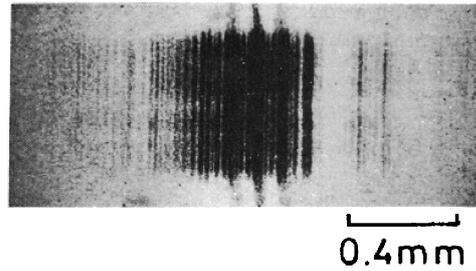


Fig. 2. An X-ray hologram.

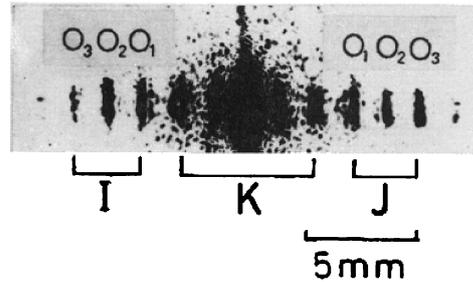


Fig. 3. Reconstructed images I and J, and the noise image K.

Fig. 2 Excerpt from the paper of synchrotron lens-less Fourier transform holography¹¹⁾.

に半導体関係者の放射光に対する関心が急速に高まり、国内でもリソグラフィー用放射光施設の建設の機運が出てきた。この動きは、レーザープラズマ X 線源や放電プラズマ光源の開発にも影響を与え、プラズマ発光 X 線源分布のイメージングを含め、いろいろな関連する計測法が研究されるようになって来た。

リソグラフィー技術はゾーンプレートの作製にも大きな影響を与えた。Schmahlらは、レーザーホログラフィー技術を利用してゾーンプレートの製作を開始した^{14,15)}。1976年、彼らは放射光を使って初めてのゾーンプレート結像型軟 X 線顕微鏡を組み立て、その後、1980年に光学顕微鏡を超える分解能を得た¹⁶⁾。この技術は電子ビーム露光法に受け継がれ、X 線結像素子の中心的役割を担うことになった。指向性の良い放射光とゾーンプレートは比較的相性がよく、1983年、KirzグループのRarbackらは、ゾーンプレートを集光素子とした初めての走査型軟 X 線顕微鏡を組み上げ、0.3 μm の分解能を得た¹⁷⁾。結像型、走査型共にゾーンプレートの改良に伴い性能も向上し、1990年代半ばには分解能も 50 nm を超えるようになった¹⁸⁾。

一方で、全反射を利用した X 線顕微鏡光学系の開発も 1970年代後半から徐々に活発になり始めて来た。1978年、坂柳らは、Wolter のアイデアとは独立に軸対称二段のトロイダル面による X 線結像ミラーを提案し、斜入射 X 線顕微鏡の試作を行った^{19,20)}。同年、このミラーを使って核研 ES からの軟 X 線集光にも成功し、光源サイズの

見積りも行うことが出来た²¹⁾。内径 10 mm、長さ 50 mm 程度のパイレックスガラス製トロイダルミラーは、非球面に研磨加工された金属を母材とし、真空レプリカ法によって製作された。この手法は後の高分解能 Wolter ミラーの製作に引き継がれ、1990年代に入って青木らはレーザープラズマ軟 X 線を使って、分解能 50 nm を超える実験室系 X 線顕微鏡を構築した²²⁾。

反射光学系のもう一つの流れとして、多層膜を利用した直入射光学系の開発が活発になって来たのもこの時期である。Fig. 1d に示す凹面鏡と凸面鏡を組み合わせたシュバルツシルト光学系は、古くから光学望遠鏡に使われて来たが、30 nm 以下の短波長域では、直入射反射率の低下のため実用化が困難であった。より短波長域での直入射光学系実現のため、異なる屈折率の薄膜を交互に積み重ね、実効的な反射率を上げる多層膜の開発が進められた。多層膜は 1 周期の厚さを d とすると、波長 λ との間のブラッグの関係式、 $2d \sin \theta = \lambda$ を満たせば、特定の角度 θ で大きな反射率が得られる。直入射にこだわらなければ、短波長の硬 X 線領域までその利点が生かされるので、X 線用の多層膜開発が一気に進んだ。シュバルツシルト光学系は走査型 X 線顕微鏡として放射光施設で初めて組み立てられた²³⁾。その後いくつかの X 線顕微鏡が作られたが^{24,25)}、いわゆる「水の窓」の波長域（炭素の吸収端波長 4.4 nm から酸素の吸収端波長 2.3 nm）では、反射率が極端に低くなるため、開発は X 線縮小露光リソグラフィー用の 13 nm 近辺にシフトして行った。

1970年代後半から1980年代前半は、まだ世界的にも X 線領域の放射光蓄積リングが少なく、軟 X 線の利用がほとんどで、光源としては放射光とレーザープラズマ X 線源が共存していた。その頃の雰囲気は最もよく現れていたのが、1979年にニューヨークで開かれた「Ultrasoft X-ray Microscopy: Its Application to Biological and Physical Sciences」の会議である²⁶⁾。この会議では、光源としては放射光とレーザープラズマ、光学素子としてはゾーンプレートとウォルターミラー、検出器としては CCD とホトレジスト等、それぞれの特徴を示し合う場にもなった。

4. 1980年代半ばから2000年頃まで

真空紫外、軟 X 線を主体とした放射光はその使い勝手の良さから、X 線領域への期待が高まり、世界各国で専用施設の建設が始まった。国内では、KEK・PF の共同利用が1983年に始まった。建設が関係者の士気を高め、いろいろな分野の研究グループが研究会を発足し、それぞれ独自のビームライン設計に関わった。イメージング関係では、軟 X 線ビームラインでリソグラフィや「水の窓」波長域の軟 X 線顕微鏡が、硬 X 線ビームラインでは蛍光 X 線分析用マイクロビームの形成がトピックになった。リソグラフィ関連研究のため、民間会社数社と NTT は PF に専用のビームラインを設けて、放射光リソグラフィの可能性を探った。そこで使われていた PMMA (polymethyl methacrylate) レジストは数 nm の高い解像力を持っていたので、密着顕微法の記録剤として利用された。

この頃にはゾーンプレートはまだ一般的ではなく、密着法が高分解能 X 線顕微鏡の役割を担った。その流れのひとつとして、1986年に台湾で生物応用に関する X 線顕微鏡シンポジウムが開催された²⁷⁾。この会議で日本のゾーンプレート軟 X 線顕微鏡の成果が初めて発表された。翌年1987年には、第2回目の X 線顕微鏡国際会議が米国のブルックヘブンで開催され²⁸⁾、また1988年にはつくばで第3回の SRI (Synchrotron Radiation Instrumentation) が開かれた²⁹⁾。これらの会議には、国内外の放射光立ち上げ期に貢献した多くの研究者が参加し、1988年、本放射光学会がスタートするきっかけを作った。また、翌年1989年には、国内の X 線光学研究者が中心になって文部省重点領域研究「X 線結像光学」をスタートさせた。ここでは、多層膜光学を初めとした新しい光学素子の開発、X 線望遠鏡と X 線顕微鏡を中心とした結像システムの研究など、産業界からの参加も含めオールジャパンの体制で臨んだ。重点領域研究終了後も X 線結像光学研究会として、シンポジウムの開催とニューズレターの発行が続いている³⁰⁾。

PF の共同利用が始まると、いろいろなイメージングの試みが始まったが、特にアンジュレーターへの運用開始は大

きな関心を生んだ。コヒーレント X 線源についてはレーザープラズマ分野の研究が先行していたが、極めて限られた条件での発振であった。これに比べ、アンジュレーター放射光の生成は、周期的な磁石配列の利用で済み、比較的容易に部分的コヒーレント X 線を放射するので、利用者にとってアクセスしやすかった。1985年、PFBL2 での最初の実験は、ロシア研究者との共同研究で、タルボ干渉効果を利用した周期パターンの縮小リソグラフィであった³¹⁾。実験は理論通りの結果を生じ、アンジュレーター光の素晴らしさを実感した。この成果を活かすために、翌年 X 線ホログラフィーの実験を行った³²⁾。微小焦点 X 線発生装置ではガボア型ホログラム撮影に1時間以上の露光を要したが、アンジュレーターでは1秒以下で済んだ。回折を伴う干渉縞の数も10倍以上を記録し、その性能に圧倒され、高分解能のイメージングが可能になることを確信した。

一方で、放射光の積極的な利用で勢いを増したのが、ゾーンプレート軟 X 線顕微鏡である。この頃、既に光学顕微鏡の分解能を越えていた結像型のゾーンプレート軟 X 線顕微鏡は、生体試料の観察に重点が移ってきた。X 線は電子線に比べ、照射損傷が少ないと言われていたが、吸収コントラスト像では、分解能が上がるに連れて損傷の影響が現れ始めていた。1987年、Schmahlらは、この問題を解消し、より短波長でも像コントラストを上げられる軟 X 線位相差顕微鏡を組み立てた³³⁾。これを契機として、X 線イメージングでも位相コントラストに注目が集まり始めた。

国内でのゾーンプレート軟 X 線顕微鏡の開発はやや遅れてスタートした。PF アンジュレーターへの共用開始に合わせ、PF、NTT、筑波大の3者で光源、ゾーンプレート、顕微鏡システムについてそれぞれ分担して研究を開始した。NTT はリソグラフィ開発で培った微細加工技術を使って、タンタル製最外輪幅0.25 μm のゾーンプレートを製作した。第1作目は、透過部分が完全に抜けているフリースタANDINGタイプにした。幸い、強度が大きなアンジュレーターの照射にも耐えられるものができた。光学系は照明系と分光を兼ねたコンデンサーゾーンプレートと対物ゾーンプレートの組み合わせにした。PF で組み立てる前に、ゾーンプレートを大学の X 線管 (炭素 $K\alpha$ 線) で結像評価した。ウォルターミラーを評価する光学系を使い、簡単な光軸合わせできれいなメッシュ像がすぐに撮影できた。ところが、アンジュレーター光では平行性が良過ぎ、光軸付近ではバック (0 次光) と像が重なってなかなかスッキリした像が見えなかった。あれこれ工夫し、結像位置を光軸から外してやっと像が見えたが、それでもコヒーレント光に特有なスペckルが重なり、ノイズの多い像しか得られなかった³⁴⁾。アンジュレーター光で結像型のイメージングをする際の悩ましい最初の経験になった。最近では拡散板の挿入でこの問題を解決している。コ

ヒューレンシーの良いアンジュレーター光は、マイクロビームの生成に向いているので、その後の走査型顕微鏡の光源としては必須になっている。

放射光の連続スペクトルは波長選択が容易なので、元素の吸収端に注目した元素分析に都合が良い。吸収コントラストでは、吸収端前後の差分像から、また、蛍光 X 線では励起波長から元素の特定が可能になる。蛍光 X 線は原子番号の大きな元素の方が励起効率が高いので、励起波長は 0.2 nm より短波長にすることが多い。当時は硬 X 線用のゾーンプレートがなかったので、非球面ミラーによってマイクロビームを生成し、試料上を 2 次元的に走査し、その蛍光 X 線を使って元素マッピングを行った。PF での本格的なマイクロビーム蛍光 X 線分析は東大、筑波大、PF の共同研究で行われた³⁵⁾。光学系はウォルター型ミラーを基本にして、収差の少ない 2 段階の収束システムにした。第 1 段階目のウォルターミラーは部分開口で長さ 50 cm の楕円面と 32 cm の双曲面を連結した。第 2 段階目は本来のウォルターミラーで、内径 1 cm、長さ 7 cm のものを使った。集光可能な短波長はおよそ 0.1 nm に設定した。国内では X 線用の大型非球面ミラーの製作は未経験だったが、表面粗さ (d) の条件 $d < \lambda / 8 \sin \theta$ を満足するようにして研磨加工した。使用予定の波長 0.1 nm、斜入射角 θ を 7 mrad とすると、粗さを 1.8 nm 以下に仕上げれば良いことになる。当時の光学研磨技術でも十分達成可能な値であった。偏向電磁石からの X 線を使ったのでコヒーレンシーが低く、マイクロビームによるスポットサイズは数ミクロン程度に留まったが、従来の X 線管に比べ 2 桁近い分解能の向上が見られた。

蛍光 X 線顕微鏡はこのような走査型が一般的であったが、通常、ひとつの 2 次元データを取得するのに当時は 1 時間以上を要した。この撮影時間を大幅に短縮するためには、蛍光 X 線を直接 2 次元的に結像する結像型の蛍光 X 線顕微鏡が望ましい。ウォルターミラーは、他の集光素子に比べて相対的に開口数が大きいので、発散の蛍光 X 線の結像に向いている。前述の小型ウォルターミラーを結像拡大型で使い、銅メッシュやステンレスシートの蛍光 X 線を撮影した。1 mm² 以上の領域を 1 分前後で撮影することに成功した³⁶⁾。十分な照射強度を得るためにモノクロメーターは使用しなかった。同程度の領域を走査型で撮影すると 1 時間以上掛かるので、その差は歴然としていた。この有効性は、SPring-8 を利用した結像型蛍光 X 線顕微鏡 CT による 3 次元蛍光 X 線撮像でも実証された (Fig. 3)³⁷⁾。

放射光の指向性の良さを活かした投影型のトモグラフィ研究も、この頃から盛んになり始めた。多数の投影像から 3 次元の画像再構成を行うには、演算速度が速く、メモリー容量の大きなコンピューターが必要であるが、半導体微細加工の進歩で DRAM 容量も 1 M を越えるようになり、それに伴い CCD の高性能化も進み、1 投影の撮

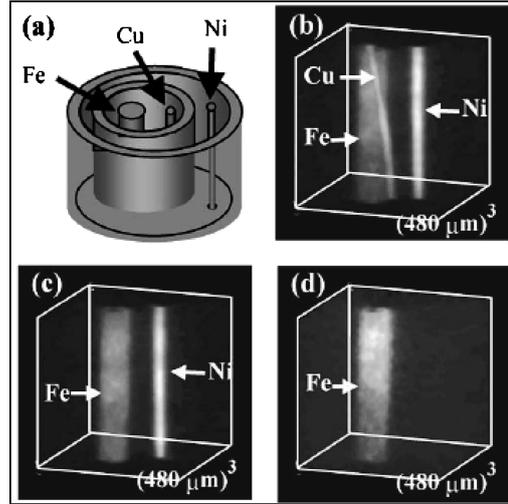


Fig. 3 Projection images of the 3D reconstructed X-ray fluorescence images. (a) A test specimen consisted of an Fe wire of 100 μm diameter, Cu and Ni wires of 5 μm diameter. The excitation X-ray energy was (b) 9.000 keV, (c) 8.343 keV, and (d) 7.122 keV.

影が 1 回の露光で可能になった。その結果、比較的短時間の測定で 3 次元画像の取得が出来るようになり、また、像面に蛍光板を使用し、その像を可視光レンズ系で拡大することによってミクロン程度の分解能も可能になった³⁸⁾。1988年、PF でも結晶の非対称反射による像拡大法を使って 10 ミクロン台の 3 次元 CT 画像が得られるようになった。

Table 2 および Table 3 から分かるように、1990年頃までに、軟 X 線イメージングは放射光とレーザープラズマ X 線、硬 X 線イメージングは放射光と実験室系 X 線管など、インコヒーレントな光源を使ったいろいろなイメージング法がほぼ出揃った。90年代前半は第 3 世代放射光源 SPring-8 の建設が始まり、X 線領域におけるコヒーレントイメージングの機運が高まって行った。

5. 2000年頃から現在

1997年に供用を開始した SPring-8 の利用は、それまでの X 線イメージングの主な波長域が軟 X 線から硬 X 線に広がるきっかけになった。先行したヨーロッパの ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) と米国の APS (Advanced Photon Source) は第 3 世代の放射光光源と呼ばれ、アンジュレーター装置を備えた高輝度 X 線源を提供するようになった。一方で、実験室系の光源として有望視されていたレーザープラズマ軟 X 線源は、EUV (Extreme Ultra Violet) リソグラフィ用波長域 (13 nm 前後) と水の窓波長域 (2.3 nm ~ 4.3 nm) に開発の重点が移って行った。このような流れから、2000年代に入ると X 線イメージング装置開発は硬 X 線領域 (波長 ~ 0.2

nm 以下の短波長) が中心となり、軟 X 線イメージングは応用へと展開して行った。この間、利用分野も生物・医学、環境・宇宙、地球・地質、材料・表面科学等に広がり、産業への結び付きも強くなり始めた。

SPring-8 のような高輝度光源は新しい計測法も生み出した。2006年、齋藤らは STM と K-B ミラー集光ビームの組み合わせで 1 nm の分解能と元素分析を実現した³⁹⁾。このような高分解能の顕微プローブの生成は、アンジュレーター光と高精度に研磨加工された K-B ミラーの存在が大きい⁴⁰⁾。

X 線光学素子の高分解能化も進み、2005年、Chao らは高分解能軟 X 線用ゾーンプレートとして、15 nm の分解能に迫る素子を作製した⁴¹⁾。一方で、X 線用は、輪帯板の厚みを増すことによって使用可能な波長域を 0.1 nm 付近まで広げ、分解能は 50 nm を超える水準に至った⁴²⁾。更なる分解能の向上は、ゾーンのAspect比の著しい増加を招くため、多層膜を 1 次元あるいは 2 次元的にゾーンプレート状に積層し、それを適当な厚さにスライスした通称「ラウエレンズ」で克服した。ラウエレンズの最初の試作品は 1987年の X 線顕微鏡国際会議で発表され、銅 K α 線の 1 次元集光を確認している⁴³⁾。その後、しばらくの間、開発が滞っていたが、最近では成膜技術の向上でナノレベルの分解能を持つものも現れた。ごく最近、ビームラインの実装例として、12 keV の X 線で 15 nm の分解能を持つ走査型 X 線顕微鏡の報告があった⁴⁴⁾。

CT は様々な局面で X 線イメージングの 3 次元化を促進している。Larabell らは、クライオ法で凍結したイースト菌の 3 次元 CT 像を水の窓領域の軟 X 線を用い、60 nm の分解能で撮影した⁴⁵⁾。一方で、実験室系の軟 X 線顕微鏡では、レーザープラズマ光源と開口数の大きな Wolter ミラーを用いれば短時間露光で数 10 nm の分解能が得られるので、CT による 3 次元像形成も可能になっている⁴⁶⁾。

位相コントラスト X 線イメージングもいくつかの新しい進展が見られた。Talbot 効果を利用した位相コントラストイメージングは、医学診断分野の注目を集め、急速な広がりを見せている⁴⁷⁾。Talbot 効果は空間的にも時間的にもそれほど高いコヒーレンシーを要求しないので、実験室系での利用の広がりが期待される。

X 線自由電子レーザーの実用化⁴⁸⁾はコヒーレンシーを利用したホログラフィー顕微鏡や回折顕微鏡の研究を促している。回折顕微鏡はコヒーレントに照明された物体からの回折パターンを利用して位相を再生する方法で、1952年に Sayer によって提案されたオーバーサンプリング法が起点になっている⁴⁹⁾。この理論を基に 1999年、Miao は Kirz, Sayre らと共に初めて実験的に X 線回折顕微鏡法を実証した⁵⁰⁾。この方法は、平面波照明を仮定するため、試料がビームサイズに比べて十分小さく、孤立物体が仮定される。これに比べ、1969年に Hoppe⁵¹⁾によって提案されたタイコグラフィーは、試料制限が少ない点で自由度が大

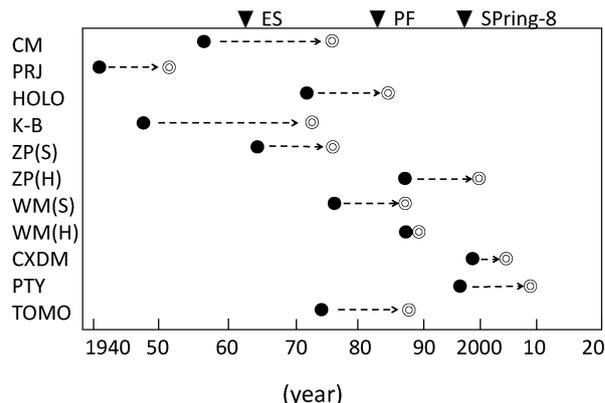


Fig. 4 Development process of x-ray imaging method.

●: First paper, ○: Practical use

[Acronym] CM: contact microscopy, PRJ: projection microscopy,

HOLO: holography, K-B: Kirkpatrick-Baez mirror, ZP(S): soft x-ray zone plate,

ZP(H): hard x-ray zone plate, WM(S): soft x-ray Wolter mirror,

WM(H): hard x-ray Wolter mirror,

CXDM: coherent x-ray diffraction microscopy, PTY:ptychography,

TOMO: tomography

きく、1996年に Chapman によって実証された⁵²⁾。このアイデアの改良版が 2004年に Faulkner らによって提案され、現在一般に広く使われるようになった⁵³⁾。コヒーレント X 線回折顕微鏡は回折パターンの最大空間周波数近くまで分解能を上げることが可能で、最近ではナノレベルの 3 次元像も得られるようになって来た。

まとめとして、主な X 線イメージング手法のおおよその開始時と実用化時期を Fig. 4 に示しておく。

6. 今後への期待

X 線イメージングは光源、光学素子、検出器の 3 要素の発展に伴って順調に開発が進んでいる。SPring-8 では、放射光アンジュレーターと集光系の組み合わせによって、波長 1 nm 近辺で 1 μm 平方当たり毎秒 10^{10} 個、すなわち 1 nm 平方当たり毎秒 100 個程度の X 線が利用できるため、1 nm を超える分解能の結像は可能である。実際に X 線回折顕微鏡法ではナノレベルの 3 次元像が得られており、他の直接結像法でも実現性は高い。

ゾーンプレートを初め、斜入射ミラーなどの光学素子分解能向上に伴い光学系の集光効率も増し、実験室系 X 線顕微鏡の実用化も進みつつある。多層膜を応用した結像系は EUV リソグラフィー用として実用化され、半導体産業のキーテクノロジーになりつつある。これまでの X 線イメージングの歴史を振り返ると、LSI に関連する加工技術や制御技術の精度に対応して分解能の向上が図られた。画

像処理技術もメモリー容量の増大に負うところが多い。

放射光の高輝度化は、空間分解能も時間分解能も飛躍的に向上させ、その利点を利用して様々な研究分野で有効活用が始まった。高分解能化に伴い、これまではあまり問題にならなかった照射損傷など、試料環境の整備や対策が必要になってくる。一研究者、一課題の解決が望まれる。

本報告では、主に筆者が経験し、見聞きしたX線イメージングの研究開発の歴史を述べた。1970年当時はX線イメージングの端境期（停滞期？）で、世界的に見ても同業の研究者は10指に満たなかった。その分、のんきに研究もできたが、進歩もゆっくりだった。X線「マイクロ」イメージングが目標だった頃から「ナノ」イメージングが日常化した今日、あらゆる分野への広がりが想像できる。

参考文献

- 1) E. F. Kaelble, ed.: Handbook of X-rays (McGraw-Hill, New York, 1967).
- 2) P. K. Kirkpatrick and A. V. Baez: J. Opt. Soc. Am. **38**, 766 (1948).
- 3) H. Wolter: Ann. Phys. **10**, 94 (1952).
- 4) G. Möllenstedt, K.H. Von Grote and C. Jönsson: X-ray Optics and X-ray Microanalysis 73 (Academic Press, New York, 1963).
- 5) D. Gabor: Nature **161**, 777 (1948).
- 6) E.N. Leith and J. Upatnieks: J. Opt. Soc. Amer. **52**, 1123 (1962).
- 7) S. Kikuta, S. Aoki, S. Kosaki and K. Kohra: Optics Commun. **5**, 86 (1972).
- 8) J. T. Winthrop and C.R. Worthington: Phys. Letters **15**, 124 (1965).
- 9) S. Aoki and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1385 (1974).
- 10) G. N. Hounsfield: Br. J. Radiology **46**, 1016 (1973).
- 11) S. Aoki, Y. Ichihara and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **11**, 1857 (1972).
- 12) P. Horowitz and J. Howell: Science **178**, 608 (1972).
- 13) E. Spiller, R. Feder, J. Topalian, D. Eastman, W. Gudat and D. Sayre: Science **191**, 1172 (1976).
- 14) B. Niemann, D. Rudolph and G. Schmahl: Opt. Commun. **12**, 160 (1974).
- 15) B. Niemann, D. Rudolph and G. Schmahl: Appl. Opt. **15**, 1883 (1976).
- 16) G. Schmahl, D. Rudolph, B. Niemann, and O. Christ: Ultrafast X-ray Microscopy: Its Application to Biological and Physical Sciences 368 (Annals of the New York Academy of Sciences **342**, New York, 1980).
- 17) H. Rarback, J. M. Kenny, J. Kirz, M. R. Howells, P. Chang, P. J. Coane, R. Feder, P. J. Houzago, D. P. Kern and D. Sayre: X-Ray Microscopy 203 (Springer Series in Optical Sciences **43**, Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- 18) J. Thieme, G. Schmahl, D. Rudolph and E. Umbach, eds.: X-Ray Microscopy and Spectromicroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- 19) Y. Sakayanagi: Opt. Acta **23**, 217 (1976).
- 20) Y. Sakayanagi and S. Aoki: Appl. Opt. **17**, 601 (1978).
- 21) S. Aoki, S. Kawata and Y. Sakayanagi: Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 733 (1978).
- 22) S. Aoki, T. Ogata, S. Sudo and T. Onuki: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3477 (1992).
- 23) R. -P. Haelbich, W. Staehr and C. Kunz: Ultrafast X-ray Microscopy: Its Application to Biological and Physical Sciences 148 (Annals of the New York Academy of Sciences **342**, New York, 1980).
- 24) J. A. Trail and R. L. Byer: Opt. Lett. **14**, 539 (1989).
- 25) K. Murakami, T. Oshino, H. Nakamura, M. Ohtani and H. Nagata: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1500 (1992).
- 26) D. F. Parsons, ed.: Ultrafast X-ray Microscopy: Its Application to Biological and Physical Sciences (Annals of the New York Academy of Sciences **342**, New York, 1980).
- 27) P. Cheng and G. Jan, eds.: X-ray Microscopy: Instrumentation and Biological Applications (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- 28) D. Sayre, M. Howell, J. Kirz and H. Rarback, eds.: X-Ray Microscopy II (Springer Series in Optical Sciences **56**, Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- 29) M. Ando and T. Miyahara, eds.: Proc. 3rd International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (A. I. P., New York, 1989).
- 30) 波岡武, 山下広順 編集: X線結像光学 (培風館, 1999).
- 31) V. V. Aristov, S. Aoki, A. I. Erko, S. Kikuta and V. V. Martynov: Optics Commun. **56**, 223 (1985).
- 32) S. Aoki and S. Kikuta: AIP conference proceedings No.147, Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications, 49 (1986).
- 33) G. Schmahl, D. Rudolph and P. Guttmann: X-Ray Microscopy II 228 (Springer Series in Optical Sciences **56**, Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- 34) S. Aoki *et al.*: X-ray Microscopy: Instrumentation and Biological Applications, 239 (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- 35) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji and K. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1260 (1987).
- 36) S. Aoki, A. Takeuchi and M. Ando: J. Synchrotron Rad. **5**, 1117 (1998).
- 37) N. Watanabe, K. Yamamoto, H. Takano, T. Ohigashi, H. Yokosuka, T. Aota and S. Aoki: Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Research A **467-468**, 837 (2001).
- 38) B. P. Flannery, H. W. Deckman, W. G. Roberge and K. L. D'AMICO: Science **237**, 1439 (1987).
- 39) A. Saito *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 1913 (2006).
- 40) H. Mimura *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **44**, L539 (2005).
- 41) W. Chao, B. D. Harteneck, J. A. Liddle, E. H. Anderson and D. T. Attwood: Nature **435**, 1210 (2005).
- 42) Y. Kagoshima, Y. Yokoyama, T. Niimi, T. Koyama, Y. Tsusaka, J. Matsui and K. Takai: X-ray Microscopy, 49 (J. De Physique IV Proc. **104**, EDP Sciences, 2003).
- 43) R. M. Bionta, A. F. Jankowski and D. M. Makowiecki: X-Ray Microscopy II 142 (Springer Series in Optical Sciences **56**, Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- 44) E. Nazaretski, H. Yan, K. Lauer, N. Bouet, X. Huang, W. Xu, J. Zhou, D. Shu, Y. Hwu and Y. S. Chu: J. Synchrotron Rad. **24**, 1113 (2017).
- 45) C. A. Larabell and M. A. Le Gros: Mol. Biol. Cell **15**, 957 (2004).
- 46) M. Hoshino and S. Aoki: Appl. Phys. Express **1**, 067005 (2008).
- 47) A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai and Y. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L866 (2003).
- 48) J. Als-Nielsen and D. McMorrow: Elements of Modern X-ray Physics, 2nd Edition. 雨宮慶幸, 高橋敏男, 百生敦, 篠原佑也, 白澤徹郎, 矢代航 (訳), X線物理学の基礎, 63 (講談社, 2012).
- 49) D. Sayre: Acta Cryst. **5**, 843 (1952).
- 50) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: Nature **400**,

- 342 (1999).
- 51) W. Hoppe: Acta Cryst. **A25**, 495 (1969).
- 52) H. N. Chapman: Ultramicroscopy **66**, 153 (1996).
- 53) H.M.L. Faulkner and J. M. Rondenberg: Phys. Rev. Lett. **93**, 023903 (2004).

著者紹介



青木貞雄

一般財団法人総合科学研究機構 理事,
筑波大学 名誉教授

E-mail: s_aoki@cross.or.jp

専門：応用光学，X線顕微鏡学

【略歴】

1974年東京大学大学院理学系研究科相関
理化学専門課程修了（理学博士）

1974年東京工業大学精密工学研究所助手

1976年東京教育大学光学研究所助手

1978年筑波大学物理学系講師

1994年筑波大学物理学系教授

2010年同定年退職

2012年より現職

History of X-ray nanoimaging

Sadao AOKI Comprehensive Research Organization for Science and Society 1601 Kamitakatsu,
Tsuchiura, Ibaraki 300-0811

Abstract Since the projection microscopy was common at the time when the X-ray imaging optical element was not present, the spatial resolution remained at the level of the optical microscope. When the use of synchrotron radiation begins, new X-ray imaging elements have been developed, and then imaging beyond the resolution of the optical microscope became possible. The invention of the undulator promotes the development of coherent optics, and high resolution imaging approaching nanometers became possible. After computed tomography was introduced in most imaging, it is now possible to acquire three-dimensional images.

In this report, we focus on X-ray imaging from the beginning of synchrotron radiation generation to today, and look back on the history of its development.