

末永 和知

(独)産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター・上席研究員

ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする
低加速高感度電子顕微鏡開発

§1. 研究実施の概要

本プロジェクトでは、有機分子・生体分子などソフトマターの直接観察を目指した低加速高感度電子顕微鏡技術の開発を行う。また、単分子の高分解能観察や高感度元素分析を実現するために、低損傷・高効率検出を目指した各周辺技術の充実を図る。これまで、低加速電子銃や収差補正機構など、電子顕微鏡高度化のための要素技術について設計・開発を行い、H20 年度には新型冷陰極低加速電子銃および新方式球面収差補正装置を搭載した「一号試作機」(TEM/STEM)が稼働を開始した。続く H21 年度には、新方式の色収差補正装置を搭載した「二号試作機」(TEM)も稼働を開始した。本 H22 年度は、一号試作機を使用した応用実験を進めるとともに、二号試作機を用いた基礎データ収集を行った。このうち応用実験では、単一グラフェン膜の末端部における炭素単原子の電子状態の差異を、STEM-EELS によって検出・識別することに世界で初めて成功した。また、二号試作機に搭載した新方式色収差補正装置による色収差補正も実証し、さらにこれを用いた色収差・球面収差同時補正にも成功した。現在は、基礎実験・応用実験の結果に基づき、両試作機の各構成要素の最適化と安定性の向上を図るとともに、より広範なソフトマター試料への応用を試行中である。

§2. 研究実施体制

(1)「末永」グループ

① 研究分担グループ長:末永 和知 (産業技術総合研究所、上席研究員)

② 研究項目

・低加速高感度電子顕微鏡の開発とソフトマターの分子・原子レベル観察実験への応用

(2)「木本」グループ

① 研究分担グループ長:木本 浩司 (物質・材料研究機構、グループリーダー)

② 研究項目

・低加速高性能電子顕微鏡法の検討と非生物試料観察に向けての基盤技術開発

(3)「金山」グループ

① 研究分担グループ長:金山 俊克 (日本電子株式会社、グループ長)

② 研究項目

・冷陰極電界放出形低加速電子銃の開発と球面および色収差同時補正機構の検討

§3. 研究実施内容

末永グループと木本グループは、低加速収差補正 TEM/STEM 装置を用いた応用実験と理論検証により、低加速化がもたらす効果と試料への影響を実験的・理論的に明らかにすることを目標とする。H22 年度は、前年度に引き続き一号試作機(低加速球面収差補正 TEM/STEM)を使用して、各種の有機・無機ナノ物質に対する応用実験を実施した。また新たに、前年度に整備された二号試作機(低加速色収差・球面収差補正 TEM)を使用した応用実験にも着手した。

末永グループは、一号試作機を使用した単一グラフェン膜の STEM-EELS 分析(60 kV)を実施し、従来装置に比べて電子線ダメージを大幅に低減しつつ、高感度で電子状態分布を測定することに成功した(論文リスト[11])。とくに、グラフェンの端部に存在する炭素原子が、同一のグラフェン上の面内にある炭素原子とは全く異なる電子状態にあることを、個々の単原子に対する EELS スペクトルの測定実験によって、世界で初めて実証した。例えば、図 1(a)の環状暗視野(ADF-)STEM 像に 3 色の矢印で示した 3 個の炭素原子は、それぞれ図 1(b)の模式図に示すような局所構造に存在しており、それぞれ図 1(c)に示す EELS スペクトルが得られている。ここで、グラフェンの端部に位置している炭素原子(青色および赤色)では、グラフェン内部の炭素原子(緑色)からは観測されない EELS ピークが、それぞれ異なる位置に観測されており(黒矢印)、端部の局所構造に由来する電子状態を反映していることがわかる。また、図 2(a)の ADF-STEM 像に示した点線 AB 上に存在する 8 個の炭素原子(1~8)からは、それぞれ図 2(d)に示す EELS スペクトルが得られている。このうち最端(1 番)から 5 番までの炭素原子からは、上述の端部に特有の電子状態を反映する EELS ピークが観測されているが、6~8 番の炭素原子からは観測されていない。

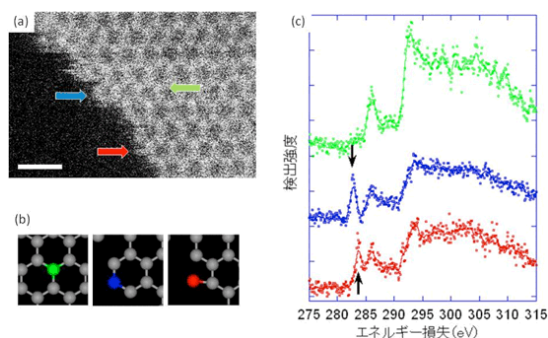


図 1. 単一グラフェン膜の端部の ADF-STEM 像(a)、矢印で示す炭素原子の付近の局所構造の模式図(b)、各炭素原子から測定された EELS スペクトル(c)。

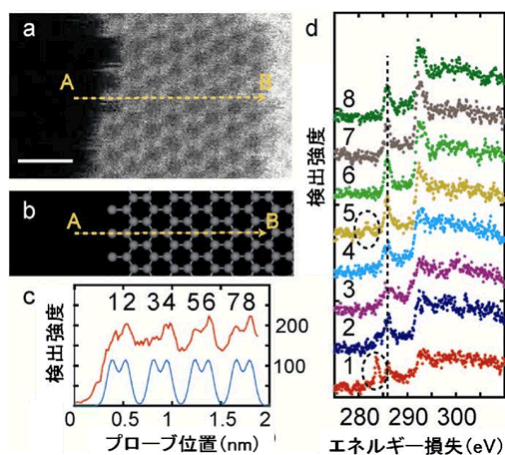


図 2. 単一グラフェン膜の端部の ADF-STEM 像(a)、構造模式図(b)、点線 AB 上のコントラストプロファイルの実測値(赤線)と計算値(青線)(c)、AB 上の炭素原子(1~8)から測定された EELS スペクトル(d)。

すなわちこの結果は、グラフェン上で端部からの距離がおおよそ 1.5 nm 程度の領域では、端部の電子状態の影響を強く受けることを実証するものであり、この領域をデバイスとして用いた場合には、通常(バルク)のグラフェンとは異なる性質が得られることを示している。

末永グループは本年度、新たに二号試作機を使用した応用実験にも着手し、グラフェン試料に対して加速電圧 30 kVにおける色収差・球面収差補正 TEM 観察実験を行った。ただし本実験の実施時点では、各収差補正装置の調整が未完成であったことや、電気系のノイズ対策が完了していなかったことなどにより、学術的に有用なデータを取得するには至らなかった。現在、二号試作機に対するノイズ対策工事と各収差補正装置の最終調整が行われているため、同機を用いた応用実験は中断を余儀なくされているが、作業終了後は速やかに応用実験を再開し、新型色収差補正装置の効果を実験的に検証する予定である。

木本グループは、酸化物の薄膜試料など低コントラスト無機材料を対象として、高分解能観察や STEM-EELS による化学組成マッピングなどを実現するための技術開発を行っている。H22年度はとくに、一号試作機を使用して酸化チタンナノシート $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ (図3) の高コントラストイメージングを実施し、低加速条件における基礎データを収集した。なお本ナノシート試料に関しては、前年度までの従来型電頭装置 (120 kV~300 kV) を使用した予備観察実験において、電子線照射により容易にダメージを生じるため、高分解能観察が困難であることが明らかになっている。そこで本年度は、一号試作機を使用し加速電圧 60 kV において TEM 観察を行ったところ、上記の従来の条件と比較して試料ダメージの顕著な低減が認められ、高分解能像の撮影に成功した (図4)。しかしながら、今回得られた TEM 像とシミュレーション像との比較の結果、60 kV 条件においてなお試料ダメージが確認され、その低減のためには、さらなる低加速化や低ドーズ化などの対策が必要であることが実証された。木本グループは、上記のナノシートの電子線ダメージのメカニズムに加えて、原子空孔やイオン拡散の直接観察など、材料科学的にも重要かつ波及効果の高い課題にも継続して取り組んでいる。

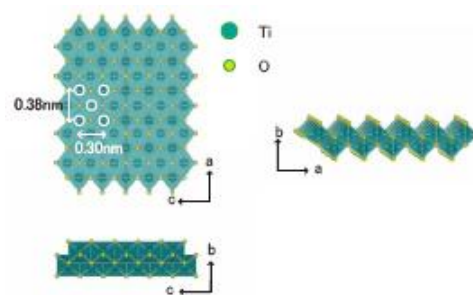


図 3. 酸化チタンナノシートの結晶構造。

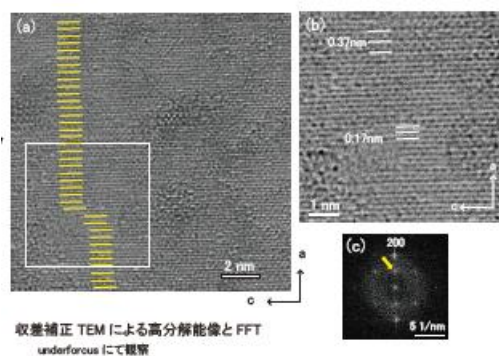


図 4. 酸化チタンナノシートの TEM 像
(a)、白線内領域の拡大図 (b) と高速フーリエ変換 (FFT) 図 (c)。

金山グループは、末永・木本グループと連携しながら、上述のような低コントラスト材料の可視化に特化した電子顕微鏡開発に着手している。H22 年度は、前年度に稼働を開始した二号試作機を使用し、各構成要素に関するデータ収集のための基礎実験を実施した。とくに、新方式の色収差補正装置は、「コンビネーション凹レンズ法」というまったく新しいコンセプトに基づき、独自に開発したものである。加速電圧 30kV における実証実験において、同装置により実際に色収差が補正可能であることを確認した(図5)。また、上記色収差補正装置を球面収差補正装置とのタンデムシステムとして稼働させた実験では、色収差・球面収差の同時補正にも成功した。この結果、シリコン(Si)単結晶試料の TEM 像観察では、加速電圧 30 kV において世界最高となる分解能 0.125 nm を達成した(図6左)。また、この観察条件では、軽元素で構成されたダメージに弱い有機膜を、安定かつ高いコントラストで結像することが可能であるとともに、厚い試料(試料厚み = 80 nm)も高いコントラストで観察できることを実証した(図6右)。

金山グループは、一号試作機の最適化も引き続き行っており、特に低加速電子銃や球面収差補正装置、真空排気系などに対し、応用実験での稼働状況に基づき改良を進めている。具体的には、よりエネルギー幅の細い冷陰極電子銃の検討、収差補正システムソフトウェアの改良、試料室周りの真空度改善、および反射電子検出器の増設などを検討中である。

以上の項目に加えて、低加速で最適化された電子線分光器やシンチレータを含む検出系、および高速シャッタなど、電子線による損傷を最低限に抑えながら高速に電子顕微鏡像を取得する総合的なシステム開発も引き続き行っている。また、個別分子における電子線損傷の基本的なメカニズム解明など、学術的にも重要な課題にも、積極的に取り組んでいる。

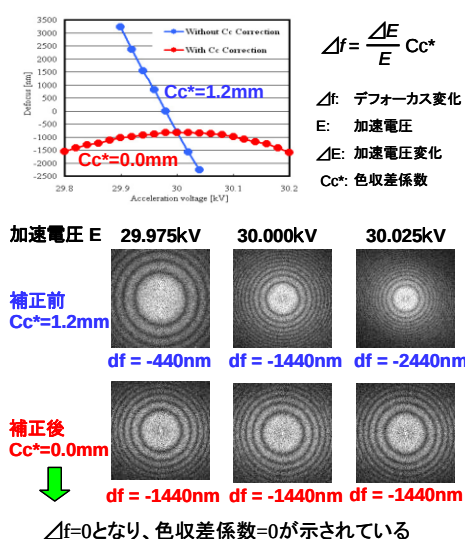


図5. 色収差補正装置の効果. 加速電圧とデフォーカス量の関係(上)、加速電圧によるディフラクトグラム.

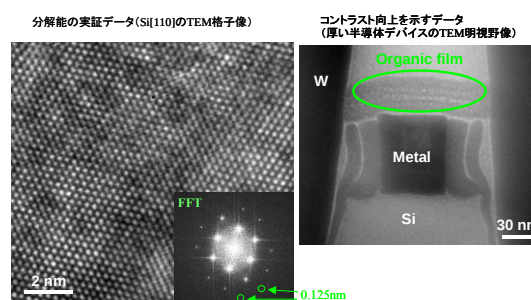


図6. 色収差・球面収差同時補正によるSi単結晶のTEM像観察(左)、厚い試料の観察におけるコントラスト向上(右)。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, S. Iijima. Analysis of the reactivity and selectivity of fullerene dimerization reactions at the atomic level. *Nature Chem.*, Vol. 2, pp. 117-124, 2010 (DOI: 10.1038/nchem.482)
2. K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito, S. Iijima. Prevention of Sn and Pb Crystallization in a Confined Nanospace. *Small*, vol. 6, pp. 1279-1282, 2010 (DOI: 10.1002/sml.201000265).
3. K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito, H. Shinohara, S. Iijima. Photoreactivity Preservation of AgBr Nanowires in Confined Nanospaces. *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 3156-3160, 2010 (DOI: 10.1002/adma.200904346).
4. H. Shiozawa, C. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, T. Pichler, Z. Liu, K. Suenaga, H. Kataura and S. Ravi P. Silva. Catalyst and Chirality Dependent Growth of Carbon Nanotubes Determined Through Nano-Test Tube Chemistry. *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 3685-3689, 2010 (DOI: 10.1002/adma.201001211).
5. K. Yanagi, Y. Miyata, Z. Liu, K. Suenaga, S. Okada, H. Kataura. Influence of Aromatic Environments on the Physical Properties of β -Carotene. *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 2524-2530, 2010 (DOI: 10.1021/jp910568k).
6. Z. Wang, H. Li, Z. Liu, Z. Shi, J. Lu, K. Suenaga, S. K. Joung, T. Okazaki, Z. Gu, J. Zhou, Z. Gao, G. Li, S. Sanvito, E. Wang and S. Iijima. Mixed Low-Dimensional Nanomaterial: 2D Ultranarrow MoS₂ Inorganic Nanoribbons Encapsulated in Quasi-1D Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 132, pp. 13840-13847, 2010 (DOI: 10.1021/ja1058026).
7. J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga and A. V. Krasheninnikov. Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers. *Phys. Rev. B*, vol. 82, pp. 113404 (4 pages), 2010 (DOI: 10.1103/PhysRevB.82.113404).
8. K. Kimoto, T. Asaka, X. Z. Yu, T. Nagai, Y. Matsui, K. Ishizuka. Local crystal structure analysis with several picometer precision using scanning transmission electron microscopy. *Ultramicrosc.*, vol. 110, pp. 778-782, 2010 (DOI: 10.1016/j.ultramicro.2009.11.014).
9. T. Sasaki, H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Kohno, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, Y. Sato, K. Suenaga. Performance of low-voltage STEM/TEM with delta corrector and cold field emission gun. *J. Electron Microsc.*, vol. 59, pp. S8-S13, 2010 (DOI: 10.1093/jmicro/dfq027).
10. H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi,

- T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga, Higher-order aberration corrector for an image-forming system in a transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 958-961, 2010 (DOI: 10.1016/j.ultramic.2010.01.010).
11. K. Suenaga, M. Koshino. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge. *Nature*, vol. 468, pp. 1088-1090, 2010 (DOI: 10.1038/nature09664).
12. Z. Liu, K. Suenaga, Z. Wang, Z. Shi, E. Okunishi, S. Iijima, Identification of active atomic defects in a monolayered tungsten disulphide nanoribbon, *Nat. Commun.*, 2:213 (5 pages), 2011 (DOI: 10.1038/ncomms1224).

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)