

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」  
平成 18 年度採択研究代表者

末永 和知

(独) 産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター・研究チーム長

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。H19 年度までに、低加速電子銃、収差補正機構、などの電子顕微鏡高度化のための要素技術について設計・開発を進めてきた。計画は順調に進展しており、冷陰極低加速電子銃および新方式球面収差補正機構を備えた一号試作機がH20年度には稼動する見通しである。また生体試料の固定法やその高分解能観察、および薄膜結晶を用いた高分解能元素分析などの予備実験も順調に進んでいる。

## 2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1) に対応する)

まず末永グループはソフトマター観察を実際に行うための試料固定法の探索や観察条件の最適化などの予備実験を行っている。とくに網膜内で光を感じるレチナル分子の構造や立体配座変化を直接調べるために、レチナルをフラーレン分子に結合させカーボンナノチューブに閉じ込めることにより、電子顕微鏡による直接観察を可能にした。観察には市販の200kV電子顕微鏡を120kVの加速電圧で用いた。これによりシス形やトランス型の異性体の識別や、光を感じたときに起きると同様な構造変化を世界で初めて捉えることに成功した(論文リスト4)。図1は、今回観察に成功したレチナル分子である。この研究により、生体機能を担う分子レベルの活動が電子顕微鏡により単分子レベルで観察できるが示された。とくにカーボンナノチューブ内に分子を閉じ込めた場合、その動きが遅くなりかつ電子線による熱や電荷の発生を抑え、また隣り合う分子同士

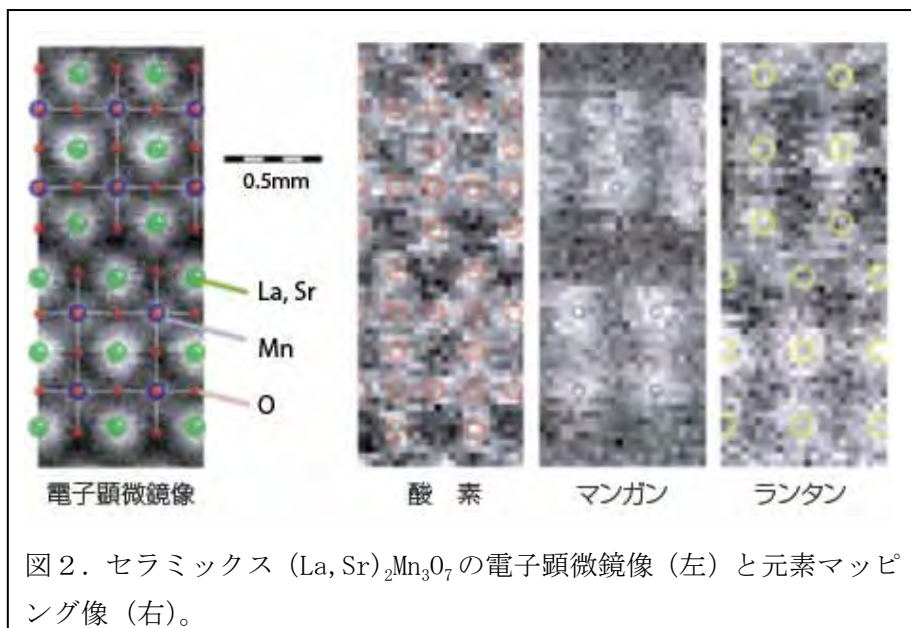
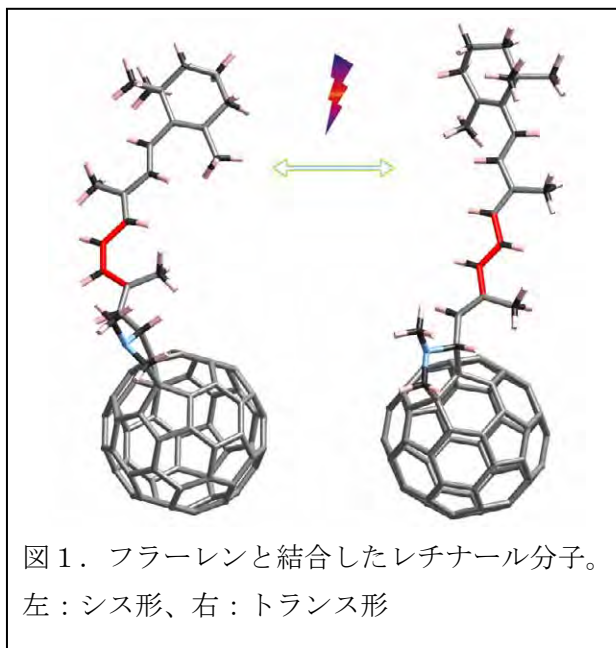
の化学反応を極力抑えることで、単一分子を直接観察することができる。この手法は、生体機能を分子・原子レベルで解明していくための新しい手段であり、今後の幅広い応用が期待される。またフラーレン分子を官能基でカーボンナノチューブ表面に固定させる手法も考案し、それによりフラーレン単分子の構造や配向が正確に決められるようになった(論文リスト2)。この成果は単分子の原子レベル構造を決定しその配向を決定した最初の例として、Nature誌の Research Highlight でも紹介された。

木本グループでは、酸化物の薄膜試料など低コントラスト無機材料においてその

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。とくにH19年度は既存の200kV級STEMを用いて、薄膜化したセラミック材料の原子カラムごとの化学組成マッピングを行い、その結果をNature誌に発表した(論文リスト11)。結晶構造を元素毎に可視化できるので、材料物性や実用材料の性能に直接結びつく知見、特に異種材料の界面や局所的な材料の欠陥の解析に有効である。さらに現在は、ナノシートと呼ばれる酸化物などの無機材料が極限まで薄くなった構造体の高コントラストイメージングに取り組んでいる。これは低加速電子顕微鏡による低損傷高感度観察手法開発のための基盤研究であり、本プロジェクトの材料評価における優位性を実験的に示すものである。加えて、原子空孔やイオン拡散の直接観察は、材料

科学的にも重要かつ波及効果の高い課題への挑戦である。

富田グループは、末永グループや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。とくに厚みのほとんどない試料を対象とする場合、電子線の散乱能を最大限に活用するために入射電子線の加速電圧を低く抑えることが重要である。また電子線の波長が大きくなると、必然的に空間分解能が下がるため、それを補償するための機構も必要となる。また電子線のエネルギー幅を小さくすることは、電子線分光のエネルギー分解能を向上させるだけでなく、位相コントラスト伝達関数の色収差によるダンピングを抑えることにより電子顕微鏡像のコントラストを増大させることにも寄与する。そこで15～60kVで安定に動作する冷陰極低加速電子銃や新方式の球面収差補正機構を備えた低加速専用の高感度・高分解能TEM/STEM機的设计を行い、H20年3月現在には既に一号機の製造に取り掛かった。またそれと同時に色収差球面収差同時補正機構の開発にも取り組んでいる。

以上の他にも、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ーなど、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を行っている。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取り組んでいる。

### 3. 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、研究チーム長)

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、主席研究員)

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)「富田」グループ

① 研究分担グループ長:富田 健(日本電子株式会社、専任部長)

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

#### 4. 研究成果の発表等

##### (1) 論文発表(原著論文)

- [1] K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita and S. Iijima  
“Imaging active topological defects in carbon nanotubes”  
Nature Nanotechnology, 2 (2007) pp.358–360
- [2] Z. Liu, K. Suenaga and S. Iijima  
“Imaging the structure of an individual C60 fullerene molecule and its deformation process using HRTEM with atomic sensitivity”  
Journal of American Chemical Society 129 (2007) pp.6666–6667
- [3] L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijima  
“Polymorphic structures of iodine and their phase transition in confined nanospace”  
Nano Letters, 7 (2007) pp.1532–1535
- [4] Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, H. Kataura and S. Iijima  
“Imaging the dynamic behaviour of individual retinal chromophores confined inside carbon nanotubes”  
Nature Nanotechnology, 2 (2007) pp.422–425
- [5] L. Guan, K. Suenaga, T. Okazaki, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijima  
“Coalescence of C60 molecules assisted by doped iodine inside carbon nanotubes”  
Journal of American Chemical Society, 129 (2007) pp.8954–8955
- [6] R. Pfeiffer, M. Holzweber, H. Peterlik, H. Kuzmany, Z. Liu, K. Suenaga and H. Kataura  
“Dynamics of carbon nanotube growth from fullerenes”  
Nano Letters, 7 (2007) pp. 2428–2434
- [7] Y. Sato, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki and S. Iijima  
“Structures of D5d-C80 and Ih-Er3N@C80 Fullerenes and Their Rotation Inside Carbon Nanotubes Demonstrated by Aberration-Corrected Electron Microscopy”  
Nano Letters, 7 (2007) pp. 3704–308
- [8] C. Jin, K. Suenaga and S. Iijima  
“Plumbing Carbon Nanotubes”  
Nature Nanotechnology, 3 (2008) pp.17–21
- [9] L. Guan, K. Suenaga and S. Iijima  
“The Smallest Carbon Nanotube assigned with Atomic Resolution Accuracy”  
Nano Letters, 8 (2008) pp.459–462

- [10] L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki and S. Iijima  
“Metallic Wires of Lanthanum Atoms Inside Carbon Nanotubes”  
Journal of American Chemical Society, 130 (2008) pp.2162–2163
- [11] Koji Kimoto, Toru Asaka, Takuro Nagai, Mitsuhiro Saito, Yoshio Matsui & Kazuo Ishizuka  
Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS  
Nature, 450(2007) pp.702–704
- [12] Koji Kimoto, Kazuo Ishizuka, Yoshio Matsui  
Decisive factors for realizing atomic-column resolution using STEM and EELS  
Micron, 39(2008) pp.257–262

**(2) 特許出願**

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件 (CREST 研究期間累積件数:1 件)