

「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チューブ応用研究センター・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。これまでに、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・開発を進めてきた結果、H20年度に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完成させ、これらを搭載した一号試作機の稼動を開始した。現在は、本試作機を用いた基礎データ収集と、各種の有機・無機ナノ材料に対する応用実験を実施中である。また、新方式色収差補正機構の開発も順調に進んでおり、これを搭載した二号試作機が H21年度に完成し、稼動を開始する予定である。さらに、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)

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。H20 年度は、軽元素物質、特にナノチューブ (CNT) やグラフェン等のナノカーボン物質や有機分子などの試料に対し、既存の従来型 200kV 級電子顕微鏡を 120kV もしくは 80kV の加速電圧で使用して観察を行なった。このうち、80kV 条件化での実験においては、直径 0.6nm というきわめて細い単層 CNT の原子レベル構造像(図 1)の撮影に初めて成功し(論文リスト2)、低加速電圧による照射損傷の低減効果、ならびに球面収差(Cs)補正の効果を実証した。また、ナノカーボン物質の構造変化の

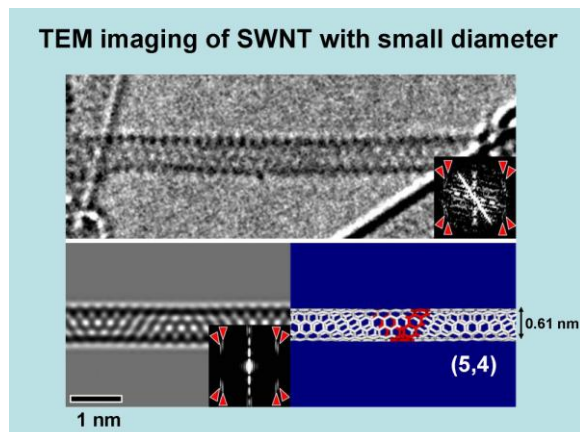


図 1. 極細 CNT の原子レベル構造像

その場観察実験においても多くの基礎データが得られたが(論文リスト1、3、4)、同時に検出器の S/N 比や撮影速度などの面で、今後さらに低加速化を進める上での課題も明らかになった。現在は、上記の従来型装置を用いた予備実験を継続しつつ、新たに開発された一号試作機を用いた応用実験(60kV)にも着手しており、より広範なソフトマター試料への適用を目指して観察条件の最適化を進めている。

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。H20年度も前年度に引き続き、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。

金山グループは、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。H20年度は、前年度までに行った仕様検討と設計に基づいて、新型の低加速専用冷陰極電子銃と照射系・結像系それぞれのCs補正装置をすでに完成させており(図2)、これらを搭載した電子顕微鏡装置(一号試作機)を実際に稼動して基礎データの収集を進めている。このうち電子銃部については、所定の真空度( $6.5 \times 10^{-9}$ Pa 台)、リップル値(0.66ppm)、安定度(0.72ppm/min)の達成を確認済み

である。また照射系Cs補正装置に関しては、従来型のサーマル電子銃を使用したSTEM観察実験において、十分な六回対称非点に対して補正効果を持つことを実証している。具体的には、60kVにおいて71mradというきわめて大きなロンチグラム半径を記録しており(図3)、Geダンベル

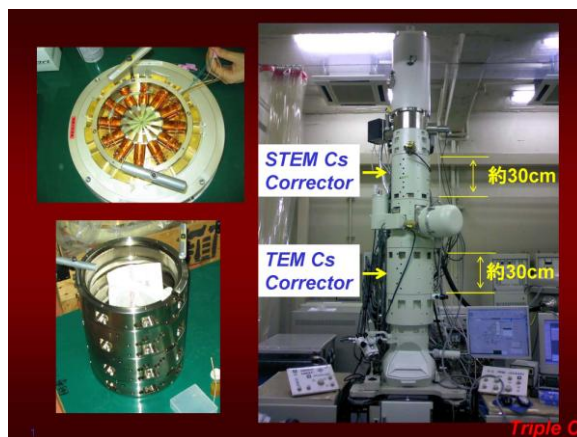


図2. 一号試作機Csコレクタ部(左)と装置外観(右)

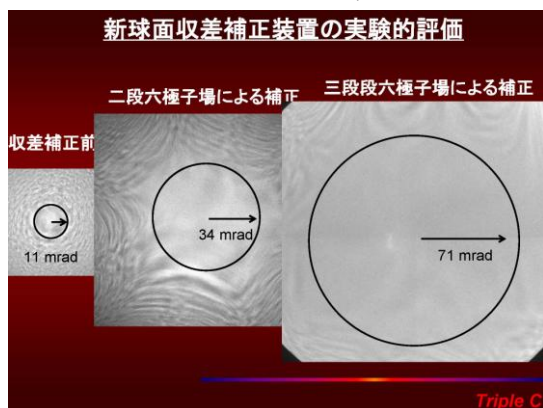


図3. 一号試作機のSTEM観察実験におけるロンチグラム

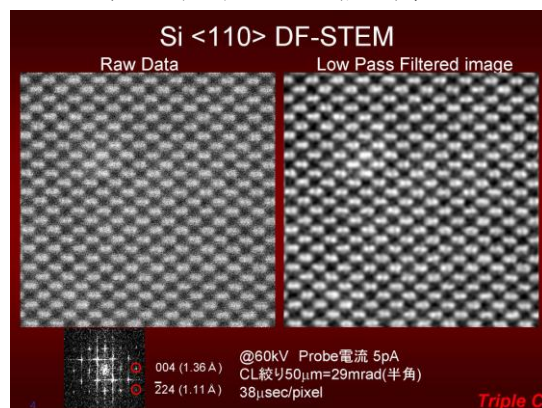


図4. 一号試作機によるSiダンベル像

ル像(1.42Å)およびSiダンベル像(1.36Å)(図4)の観察に成功している。現在、結像系Cs補正装置についても作動試験と基礎データの収集を進めており、その進捗はきわめて順調である。金山グループは、上記の一号試作機に加えて、新型結像系色収差(Cc)・Cs補正装置を搭載する二号試作機の開発に取り組んでいる。H20年度は、すでにCc・Cs補正装置の仕様検討を終えて、同年度内に設計を完了する見込みであり、H21年度の完成と実機の稼動を目指す。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)「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

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

##### 国内論文

1. 佐藤雄太・末永和知

「カーボンナノチューブの電子照射誘起欠陥の原子レベル観察」

まてりあ、47, 12, 646 (1 page) (2008).

##### 国際論文

1. C. H. Jin, K. Suenaga and S. Iijima.

How does a carbon nanotube grow? An in situ investigation on the cap evolution.

ACS Nano 2, 1275-1279 (2008).

2. Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura and S. Iijima.  
Chiral-Angle Distribution for Separated Single-Walled Carbon Nanotubes.  
Nano Letters 8(10), 3151-3154 (2008).
3. C. H. Jin, K. Suenaga and S. Iijima.  
Vacancy migrations in carbon nanotubes.  
Nano Letters 8(4), 1127-1130 (2008).
4. C. H. Jin, K. Suenaga and S. Iijima.  
Direct evidence for the lip-lip interactions in multi-wall carbon nanotubes.  
Nano Research 1, 434-439 (2008).
5. P. J. F. Harris, Z. Liu and K. Suenaga.  
Imaging the atomic structure of activated carbon.  
Journal of Physics: Condensed Matter 20, 362201(5pp) (2008).
6. C. H. Jin, H. P. Lan, K. Suenaga, L. M. Peng and S. Iijima.  
Metal Atom Catalyzed Enlargement of Fullerenes.  
Physical Review Letters 101, 176102 (2008).
7. Y. Sato, K. Suenaga, S. Bandow and S. Iijima.  
Site-Dependent Migration Behavior of Individual Cesium Ions Inside/Outside  
C60-Fullerene Nanopeapods.  
Small 4(8), 1080-1083 (2008).
8. Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris and S. Iijima.  
Open and Closed Edges of Graphene Layers  
Physical Review Letters 102, 015501 (2009).
9. C. H. Jin, K. Suenaga and S. Iijima  
In Situ Formation and Structure Tailoring of Carbon Onions by  
High-Resolution Transmission Electron Microscopy  
Journal of Physical Chemistry C113, 5043-5046 (2009).
10. T. Nakae, Y. Matsuo, M. Takagi, Y. Sato, K. Suenaga and E. Nakamura.  
Iron and Ruthenium Nanoparticles in Carbon Prepared by Thermolysis of  
Buckymetalloenes  
Chem. Asian J., 4(3), 457-465 (2009).
11. C. H. Jin, H. P. Lan, L. M. Peng, K. Suenaga and S. Iijima.  
Deriving carbon atomic chains from grapheme.  
Phys. Rev. Lett. (2009, accepted).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：3 件）