

軽元素原子を可視化する新型低加速電子顕微鏡の開発

— “トリプルC” プロジェクトのねらいと取り組み —

佐藤 雄太¹、佐々木 健夫²、沢田 英敬²、細川 史生²、
富田 健²、金山 俊克²、近藤 行人²、末永 和知^{1*}

近年のソフトマター分野における単分子・単原子レベルの構造観察の需要に応えるためには、かつての分解能向上のみを追求した超高圧化とは一線を画する革新的な電子顕微鏡装置の開発が不可欠である。筆者らは低加速電圧の有用性にいち早く着目し、既存装置では到達し得ない大幅な低加速化と高性能化を同時に実現するため、軽元素物質の観察に特化したまったく新しい電子顕微鏡の開発に取り組んでいる。この論文では、球面収差 (Cs) 補正、色収差 (Cc) 補正、カーボン (C) ナノ材料、という三つの“C”に重点を置いた、この“トリプルC”プロジェクトのねらいと成果をまとめるとともに、将来の低加速電子顕微鏡の応用について展望する。

キーワード: 構造評価、電子顕微鏡、収差補正、ナノ材料、ソフトマター、単分子、単原子、電子状態

Innovative electron microscope for light-element atom visualization

– Development of low-voltage electron microscopes in “Triple-C” project –

Yuta SATO¹, Takeo SASAKI², Hidetaka SAWADA², Fumio HOSOKAWA²,
Takeshi TOMITA², Toshikatsu KANEYAMA², Yukihito KONDO² and Kazutomo SUENAGA^{1*}

In order to meet the demand for techniques to directly visualize atomic-level structures of nano-materials and so-called soft matter (organic molecules, bio-materials, etc.), development of innovative electron microscopes are indispensable. These innovative microscopes are totally different from conventional transmission electron microscope (TEM) and scanning TEM (STEM) with ultra high acceleration voltage mainly pursuing high resolution. We recognized the usefulness of low acceleration voltage very early, and have started the development of totally new electron microscopes specified for observation of light-element materials. We aim to realize simultaneously significant decrease of acceleration voltage and increase of performance which cannot be attained with conventional apparatuses. Here we report the aims and results of our “Triple-C” project to develop low-voltage TEM/STEMs equipped with new Cs (spherical aberration) and Cc (chromatic aberration) correction systems for carbon (C)-based nano-materials, and present our view on future applications of electron microscopes with low acceleration voltage.

Keywords: Structure characterization, electron microscopy, aberration correction, nano-material, soft matter, single molecule, single atom, electronic state

1 はじめに

近年、ナノ・バイオ分野の研究開発が加速する中で、電子顕微鏡による構造観察が担う役割は急速に拡大しつつある。カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) やグラフェン等のカーボンナノ材料、有機分子や生体関連物質等いわゆるソフトマターの構造を単分子・単原子レベルで直接観察することのできる透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) や走査型 TEM (scanning TEM, STEM) の実現が強く望まれている。電子顕微鏡^{[1][2]}の装置開発は1970年代以降に大きな進展が見られたが、それらは一貫して超高圧化により空間分解能の向上を図ったものであった。電子線の加速電圧が

百万ボルト(MV)に達する巨大な装置に代表されるように、当時の最先端の電子顕微鏡は金属や無機化合物等の一般に照射損傷を受けにくいとされる結晶性材料の観察を前提として開発されていた。このような超高圧電子顕微鏡は上記のソフトマター等非結晶性の軽元素物質を対象とする場合には、照射損傷やシグナル検出感度の低下等によりそのポテンシャルを十分に発揮することができない。これらの問題を克服して単分子の動的挙動観察や軽元素単原子の検出・同定を実現するため、新たな電子顕微鏡の開発は最重要課題となっている。

責任筆者らの研究グループでは、軽元素で構成されるナノ材料の電顕観察にはむしろ低加速電子線の使用が極

1 産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5、2 日本電子株式会社 〒196-8558 昭島市武蔵野 3-1-2

1. Nanotube Research Center, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail:suenaga-kazu@aist.go.jp, 2. JEOL Ltd. 3-1-2 Musashino, Akishima 196-8558, Japan

Original manuscript received July 7, 2011, Revisions received August 22, 2011, Accepted August 23, 2011

めて有効であるという点にいち早く着目し、カーボンナノ材料の原子レベル構造評価において、当時としては比較的低加速の 120 kV 電子顕微鏡の有用性を世界に先駆けて実証してきた。カーボンナノ材料中に孤立させたガドリニウム (Gd) 単原子を、STEM 観察と電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 分析により検出・同定することに成功した^[3]ほか、CNT の炭素原子配列に由来する moiré 模様をはじめ TEM 像にとらえた (2004 年)^[4]。さらに TEM への球面収差補正装置の導入により、加速電圧 120 kV において CNT の炭素原子六員環構造の直接観察 (2007 年)^{[5][6]} を実現したのにつき、加速電圧を 80 kV まで低下させて高分解能観察を行うことにも成功している (2008 年)^[7]。これらの各段階で撮影した単層 (single-walled, SW) CNT の高分解能 TEM 像を図 1 に並べて示す。ここでは技術的な解説は省略するが、同一の TEM 装置を使用して撮影した像でありながら、収差補正の有無と加速電圧に応じた分解能とコントラストの差異が容易に見い出せる。

上記の成果を得る一方で、現状の TEM/STEM をさらに多様な試料、特に生体分子等ソフトマターの高分解能観察に応用することを想定すると、試料の照射損傷の低減や軽元素の検出感度と空間・時間分解能の向上が、依然として重要課題であることが明らかになりつつある。既存の電子顕微鏡装置で軽元素物質の観察のみに特化して開発されたものは皆無であり、単分子・単原子レベルの観察と分析の実現には過去の高加速化とは一線を画した革新的技術の開発が不可欠である。このような現状を踏まえて筆者らは電子顕微鏡の大幅な低加速化と原子分解能の達成という一見相反する困難な課題に同時に取り組み、ソフトマターの観察に最適な低損傷・高感度・高分解能観察を実現することを目標として、2006 年に JST-CREST^[8] の支援を受け本格的に研究に着手した。この研究は既存の電子顕微鏡の改良・発展ではなく、低加速専用装置の新規開

発を行うという点において、世界初のプロジェクトとなった。

2 目標を実現するためのシナリオ

このプロジェクトの構想段階において最終目標に設定した低加速電子顕微鏡装置の構成と、予想される応用事例を図 2 に模式的に示す。図中の Cs と Cc はそれぞれ球面収差 (spherical aberration) と色収差 (chromatic aberration) を表す。既存の TEM/STEM 装置の現状と課題を踏まえ、またこのプロジェクトが JST-CREST 課題^[8] として 5 年半の期間 (2006 年 10 月 - 2012 年 3 月) で実施されることを考慮し、プロジェクトの第 1 段階で重点的に開発を進める要素技術として、以下の 3 項目を設定した。

- ・低加速専用電子銃：加速電圧 30-60 kV で安定作動し、特に単色性と輝度の面で高性能をもつもの
- ・球面収差補正装置：既存の製品を超える収差補正能力をもち、低加速化による分解能面での不利を十分に補うもの
- ・色収差補正装置：過去に前例^[9]がほとんどない色収差補正を、独自の新方式により実現するもの

続く第 2 段階には、これらの要素技術の統合による低加速専用電子顕微鏡装置の試作と、その性能評価試験を位置付けた。プロジェクトの開始当初、試作機としては図 2 に示すように、TEM/STEM 両用の球面収差・色収差同時補正機能を有する、いわば万能機を想定していた。しかし第 1 段階での各要素の進捗状況を考慮し、より着実かつ効率的に開発を進めるため、実際には用途に応じて装置構成の異なる 2 台の試作機を整備することとなった。性能試験においては、既存の電子顕微鏡装置により達成された加速電圧 300 kV における最高の空間分解能である $d = 0.05 \text{ nm}$ ^[10] を評価の基準に設定した。もっとも、ここでは分解能の値を直接比較するのではなく、その加速電圧での電子線波長 λ によって定まる波長限界にどれだけ近づいたかという点で評価するため、 d/λ 比に注目した。例えば、

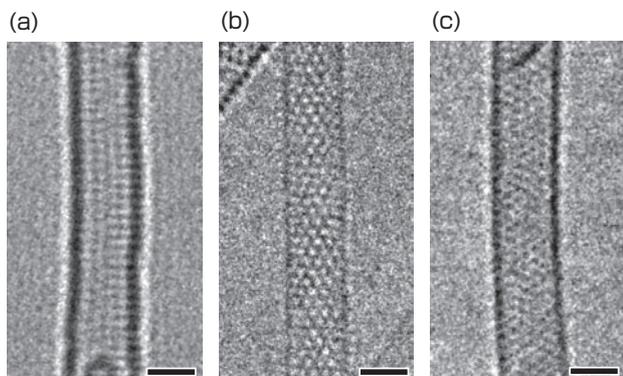


図 1 SWCNT の TEM 像の比較
(a) 加速電圧 120 kV、球面収差補正無し、(b) 120 kV、補正有り、(c) 80 kV、補正有り。スケールバーは 1 nm。

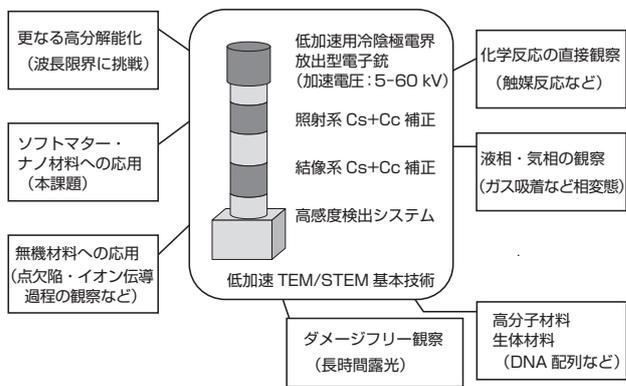


図 2 低加速 TEM/STEM と将来展望

上記の 300 kV の場合^[10]には $d/\lambda = 25$ となるが、このプロジェクトではさらに小さな値を目指した。

性能評価に続き、現在も進行中の第 3 段階では、実際に試作機を各種の軽元素試料やナノ材料の観察・分析に応用し、学術的にも価値の高いデータを収集することにより、低加速電子顕微鏡の有効性を幅広くアピールすることを目指している。特に、これまでの装置による観察結果と比較することも考慮し、責任著者らのグループにおいて実績も多いカーボンナノ材料を中心に観察を行い、TEM・STEM・EELS の各機能を駆使して低加速化の効果を検証することとした。また同時に、前段階の性能試験では見過ごされていた試作機の実用上の問題点を精査し、速やかに改良を施すことにより、完成度の高い分析装置としての自立を図っている。

以上のシナリオのもと、この研究は特に球面収差 (Cs) 補正、色収差 (Cc) 補正、カーボン (C) ナノ材料、という三つの“C”に取り組む“トリプル C”プロジェクトとして、我が国で開発した独自技術により、次世代の高性能低加速電子顕微鏡の実現を目指している。このプロジェクトは、独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）と日本電子株式会社（日本電子）、独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）が共同で推進しており、観察・分析法の理論や電子顕微鏡装置、観察対象とする物質・現象に関して、個々の専門知識と経験の結集を図っている。日本電子チームは、電子顕微鏡メーカーの立場から、プロジェクトの第 1 段階における要素技術開発と、第 2 段階の低加速電子顕微鏡の試作と性能評価試験を担当している。産総研と NIMS の両チームはプロジェクトの構想段階において予備検討を行ったほか、第 3 段階における低加速試作機の応用実験やこれまでの装置による参照実験を担当している。なおこの研究の実施期間を通じて、およそ 1、2 ヶ月毎に進捗報告会を開催する等、チーム間、メンバー間の情報共有と意見交換の場を設け、また性能試験や応用実験には積極的に相互に立ち会う等、共同プロジェクトのメリットを最大限に活用するよう努めている。

以下、この論文では“トリプル C”プロジェクトにおける低加速 TEM/STEM 開発のなかで、特に中核をなす要素技術開発および試作機の性能評価（日本電子チーム担当）の概要を記すとともに、現時点での代表的学術成果としてカーボンナノ材料への応用例（産総研チーム担当）を紹介する。

3 コアとなる要素技術

3.1 低加速電子銃

電子顕微鏡装置において、電子銃は電子線を安定に発生し、所定のエネルギーまで加速する重要な役割を担う。

特にこのプロジェクトにおける電子銃には、STEM-EELS による単原子の検出・同定を高いシグナル・ノイズ比 (S/N) で行えるよう、十分に大きな輝度（電流密度）をもつとともに、色収差による像のぼけを抑えるため、十分に小さなエネルギー幅をもつことが求められる。例えば加速電圧 E が $E+dE$ に変化する場合、色収差による像のぼけの大きさは dE/E に比例するが、これはすなわち、加速電圧 E が低いほど色収差の影響が大きくなることを意味する。したがって低加速電子銃の開発では、電子線のエネルギー幅 ΔE （通常、試料のない状態で測定した透過電子のエネルギー分布における半値幅で評価）を可能な限り小さく抑えることが、極めて重要である。

このプロジェクトでは、輝度とエネルギー幅の両面において有利な、冷陰極式の電界放出型電子銃 (FEG: field emission gun) を採用した。電子線の発生源であるエミッタの形状や電子線に電場を印加する加速管の構成を加速電圧 30-60 kV にあわせて最適化するとともに、高圧電源や各部の電気回路にノイズ対策を施して安定化を図った。この結果、図 3 の EELS ゼロスピーク図（透過電子のエネルギー分布図）に示すように、加速電圧 60 kV において 0.27 eV、加速電圧 30 kV において 0.30 eV という優れたエネルギー幅を実現した^[11]。

3.2 球面収差補正装置

電子顕微鏡の鏡筒を構成する電子レンズは、電子線に対して磁場が Lorentz 力による屈折作用をもつことを利用している。電子レンズを通過した電子線は光軸上の 1 点すなわち焦点に収束するのが理想的であるが、実際にはレンズがもつ各種収差により焦点にずれを生じ、像のぼけや歪みを引き起こす。特に対物レンズの球面収差は、高倍率観察において空間分解能を制限する大きな要因であった。近年、レンズ後方に複数段の磁場多極子を配置して負の球面

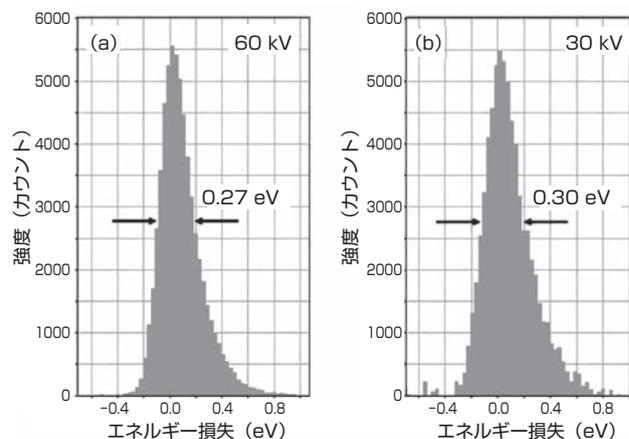


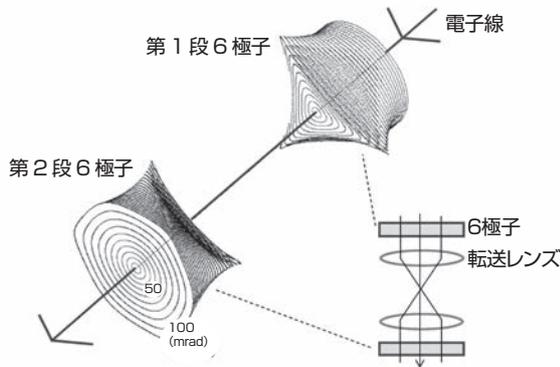
図 3 低加速専用電子銃のエネルギー幅の評価 (a) 加速電圧 60 kV、(b) 30 kV。

収差を発生させ、対物レンズが持つ正の球面収差を相殺して補正する方法が開発された^{[12][14]}。現在、TEM用およびSTEM用としてもっとも普及しているCEOS社製の球面収差補正装置は、2段の磁場6極子と転送レンズで構成されており、互いに向きの異なる3回対称磁場を順に印加することにより、球面収差や3回対称非点収差等の幾何収差を同時に補正する^[13]。

この既存の球面収差補正装置は、これまでの一般的なTEM、STEMにおける加速電圧すなわち100 kV以上においては有効に機能し、空間分解能の向上に大きく貢献してきた。一方、このプロジェクトにおいて加速電圧30-60 kVでの使用を想定した場合には、上記の2段6極子による補正の過程で不可避免的に発生する6回対称非点収差が空間分解能を制限する主要因となることがシミュレーションによって予測されていた。そこでこのプロジェクトでは、球面収差の補正に加えて、これまで実現していない6回対称非点収差までの高次幾何収差の補正も可能な方法を模索し、3段の磁場12極子と転送レンズで構成されたまったく新しい球面収差補正装置を開発した^{[15][17]}。

これまでの2段6極子型、このプロジェクトの3段12極子型(Delta型)の各球面収差補正装置について、構成の概略と電子線軌道の解析結果^[17]を図4に示す。上述の

(a) 2段6極子型



(b) 3段12極子“Delta”型

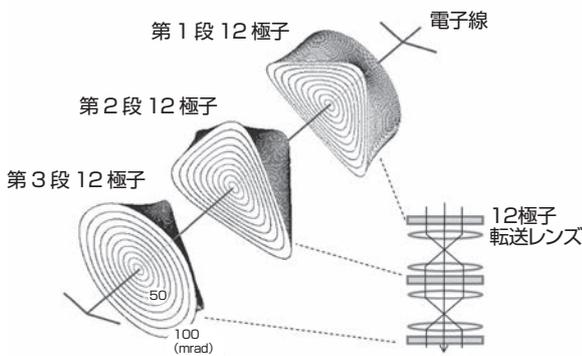


図4 球面収差補正装置の構成と電子線軌道のシミュレーション (a) 2段6極子型、(b) Delta型(3段12極子型)。

とおり、従来型(a)では2段の3回対称磁場の組み合わせによって6回対称非点収差が必ず発生するため、球面収差補正後の電子線において位相の揃った領域の大きさは、主にこの非点収差によって制限されることになる。この図においても、第2段の6極子を通過した高角度領域の電子線軌道が6回対称であることが示されている。一方、Delta型(b)でも同様に、第1段と第2段、第2段と第3段の3回対称磁場の組み合わせにおいて、それぞれ6回非点収差が発生するが、これら二つの6回非点収差が相殺されるように各段の磁場の方向を制御することで、最終的にはより広範囲の領域で位相変化を抑えることができる。第3段の12極子を通過した高角度領域の電子線軌道において、6回対称の形状が弱まっていることが示されている。

3.3 色収差補正装置

このプロジェクトでは、前項のDelta型球面収差補正装置の開発と並行し、より挑戦的なテーマとしてTEM用の新型色収差補正装置の開発にも取り組んでいる。3.1項に記したように、電子線のエネルギー幅 ΔE に起因する色収差は $\Delta E/E$ に比例するため、加速電圧 E が低いほどその影響が大きくなる。特に、このプロジェクトの目標とする加速電圧30 kVでのTEM観察においては、上述の高性能電子銃を使用してもなお対物レンズの色収差補正による空間分解能向上と像質改善の余地は十分にあると見込まれる。このプロジェクトでは、厚みを持った2段の4極子場によって生じる凹レンズ効果(コンビネーション凹レンズ効果)を利用して、TEMの色収差補正を実現した^{[17][19]}。この方式による色収差補正は他に例がない。

この色収差補正装置の構成の概略と電子線軌道の解析結果を図5に示す。装置は2段の厚い12極子と転送レンズにより構成されており、各段の12極子で電場4極子場と磁場4極子場を重畳させる。加速電圧の違いによる電子線の偏向感度が磁場(対物レンズ)と異なる電場を利用して。加えて、第1段で生じる2回対称非点収差を第2段

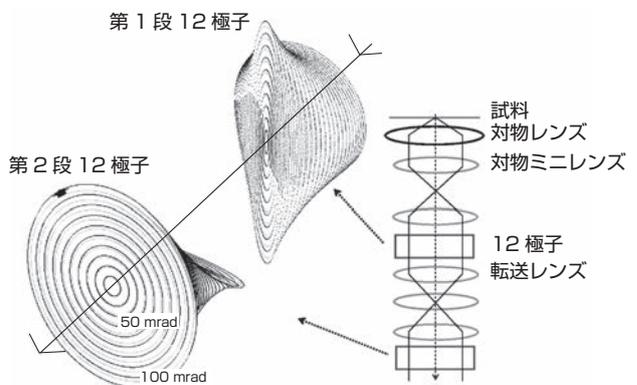


図5 新型色収差補正装置の構成と電子線軌道のシミュレーション

で相殺し、装置全体を負の色収差を持つ凹レンズとして作動させることにより、色収差の補正を行う。性能試験において、加速電圧を 30 kV を中心に ± 25 V だけ変化させても像の焦点外れ量（デフォーカス）がおよそ一定に保たれることから、所定の色収差補正機能が発揮されていることを確認している。

4 要素技術の統合による目標の実現

4.1 低加速電子顕微鏡の試作

このプロジェクトでは、上記の電子銃や収差補正装置をはじめとする新開発の要素技術の統合により低加速電圧専用の電子顕微鏡を試作し、その性能評価を進めている。個々の新機構の動作確認や問題点の検証を効率的に行い、できるだけ速やかに実用的な低加速顕微鏡装置としての完成を目指すため、用途に応じて装置構成の異なる 2 台の試作機を整備した。表 1 に装置構成を示すように、一方の試作機（1号機）は加速電圧 60/30 kV に対応する球面収差補正 TEM/STEM 両用機であり、他方（2号機）は加速電圧 30 kV に特化した色収差・球面収差補正 TEM 専用機である。いずれの試作機も低加速電圧専用として世界に先駆けて開発された電子顕微鏡装置であり、以下に記すように性能評価試験において良好なデータが得られつつある。

4.2 低加速球面収差補正 TEM/STEM の性能評価

試作電子顕微鏡の 1 号機（図 6）は、新開発の Delta 型球面収差補正装置を STEM 用と TEM 用に各 1 基搭載しており、2008 年に稼働を開始した。暫定的に 200 kV 級の汎用電子銃を使用し実施した予備実験において、STEM と TEM の両モードで、球面収差および 6 回対称

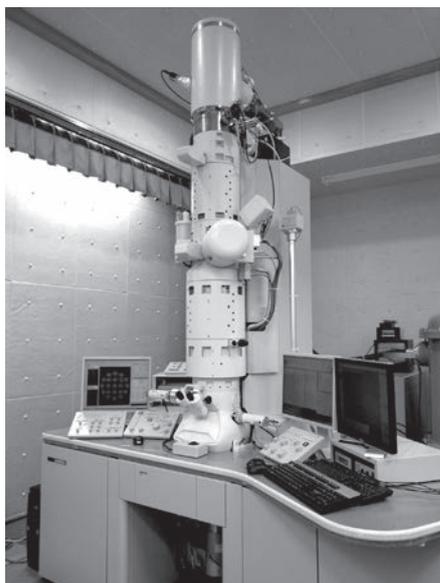


図 6 試作 1 号機（球面収差補正低加速 TEM/STEM）の外観

表 1 低加速電子顕微鏡試作機の機能と構成

	1号機	2号機
機能	TEM, STEM, EELS	TEM
加速電圧(kV)	60, 30	30
低加速専用電子銃	○	○(換装中)
球面収差補正装置(STEM用)	○	-
球面収差補正装置(TEM用)	○	○
色収差補正装置(TEM用)	-	○
EELS用分光器	○	-

○：搭載、-：非搭載

非点収差までの幾何収差が実際に補正可能であることを確認した後、低加速電子銃への換装と EELS 分光器の搭載を行った。

1号機の STEM モードでの空間分解能の評価は、通常の高分解能 STEM 装置の場合と同様に、シリコン (Si) 単結晶の $\langle 110 \rangle$ 面の原子配置の観察によって行った^[11]。60/30 kV のいずれの加速電圧においても、シリコンの原子位置(2次元の投影位置)が間隔 0.136 nm の対を成す、いわゆるダンベル構造が環状暗視野 (ADF) 像に明瞭に捉えられた (図 7)。さらにこれらの ADF-STEM 像に高速フーリエ変換 (FFT) を施すと、加速電圧 60 kV では 0.096 nm、30 kV では 0.111 nm の構造周期に対応するスポットを確認した。これらの値を各加速電圧における空間分解能 d と見なし、電子線波長 λ との比によって評価すると、 d/λ はそれぞれ 20 (60 kV)、17 (30 kV) となり、既存の STEM 装置により加速電圧 300 kV で達成された最高分解能 $d = 0.05$ nm^[10] に対応する値 ($d/\lambda = 25$) を凌駕している。すなわち、波長比としては世界最高の分解能を達成したことになる。

一方、TEM モードでの空間分解能の評価は、金 (Au) のナノ粒子の観察によって行った^[11]。加速電圧 60/30 kV のいずれにおいても、 $\langle 200 \rangle$ 面の格子縞 (面間距離 0.204 nm) を明瞭に捉えることが可能である (図 8)。これらの TEM 像の FFT 図には加速電圧 60 kV では 79 pm、30

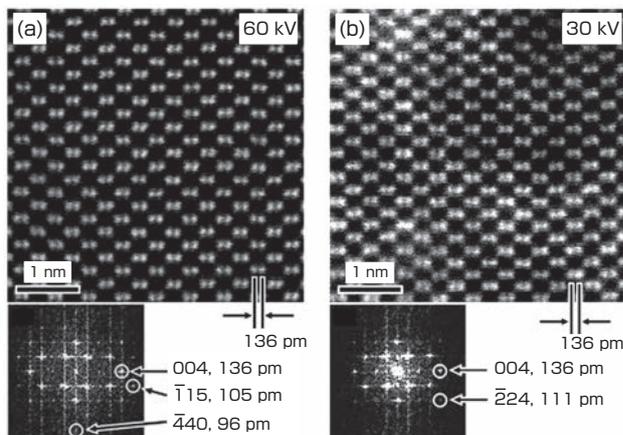


図 7 試作 1 号機 STEM モードの性能評価 (a) 加速電圧 60 kV、(b) 30 kV。試料は Si $\langle 110 \rangle$ 。

kV では 91 pm に対応するスポットも現れており、この機が TEM モードにおいても優れた分解能を発揮することが実証されている。また、30 kV で撮影した SWCNT の TEM 像 (図 9) をこれまでの装置による像 (例えば図 1) と比較しても、同機が 120 kV 稼働の既存の球面収差補正 TEM と同等以上の性能を有することが容易に理解できる。

4.3 低加速色収差・球面収差補正TEMの性能評価

試作電子顕微鏡の 2 号機は、前項の 1 号機において性能実証が進む Delta 型球面収差補正装置に加え、新開発の色収差補正装置を直列に搭載した TEM 専用機であり、2010 年に本格的な稼働を開始した。前述のとおり、この色収差補正装置は電場・磁場重畳によるコンビネーション凹レンズ効果を利用した画期的機構を有しており、現在は動作確認とノイズ対策を進めつつ、各種の標準試料を使用した TEM 像の撮影を行い、色収差・球面収差の同時補正の効果を検証している。

暫定的に汎用電子銃を搭載し、加速電圧 30 kV で撮影したシリコン単結晶の <110> 面の TEM 像を図 10 に示す。FFT 図には 0.125 nm の構造周期に対応するスポットが現れていることから、現段階ですでに、1 号機の TEM モード

(30 kV) に匹敵する空間分解能が得られていることがわかる。2011 年 8 月現在、2 号機では低加速電子銃への換装作業が行われており、また各レンズと収差補正装置のアラインメントの最適化が進むことにより、TEM 専用機としては 1 号機をも上回る高性能を発揮することが見込まれる。

5 低加速電子顕微鏡試作機の応用と課題

このプロジェクトにおいて試作した上記の低加速電子顕微鏡のうち、先行開発した 1 号機については所定の性能評価試験を完了し、すでに応用実験での使用を開始している。本章では、これまでに 1 号機を使用して得られた代表的な成果を紹介するとともに、その過程で明らかになった課題について記す。

5.1 フラワーレン内部の金属単原子の元素分析

1 号機の STEM-EELS 機能を利用し、フラワーレン内包カーボンナノチューブ (いわゆるナノピーポッド) 試料を対象として、フラワーレン内部に閉じ込められた金属単原子イオンの検出と元素分析を試みた。100 kV 以上の加速電圧では電子線照射ダメージによりナノチューブ内のフラワーレンが速やかに重合・開口する^{[20][21]}ため、過去の STEM 観察^[22]

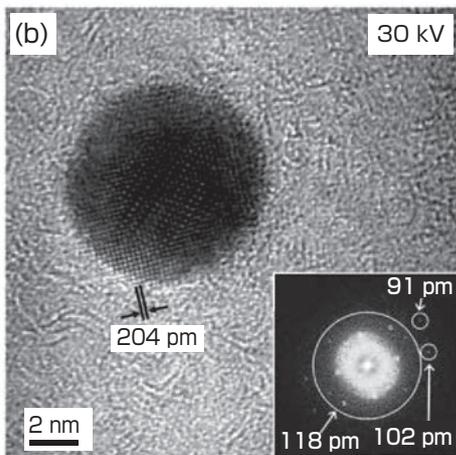
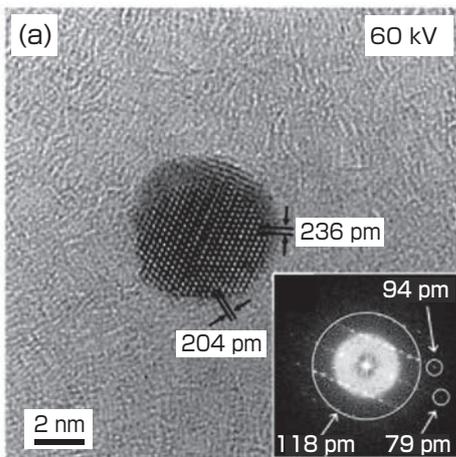


図 8 試作 1 号機 TEM モードの性能評価
(a) 加速電圧 60 kV、(b) 30 kV。試料は金ナノ粒子。

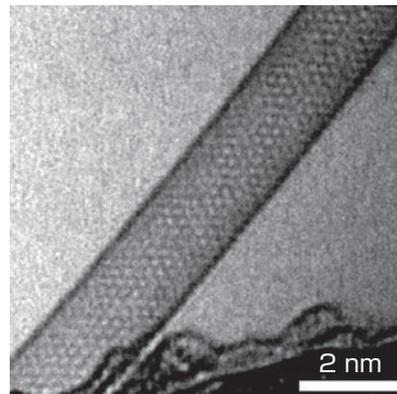


図 9 加速電圧 30 kV における SWCNT の TEM 像

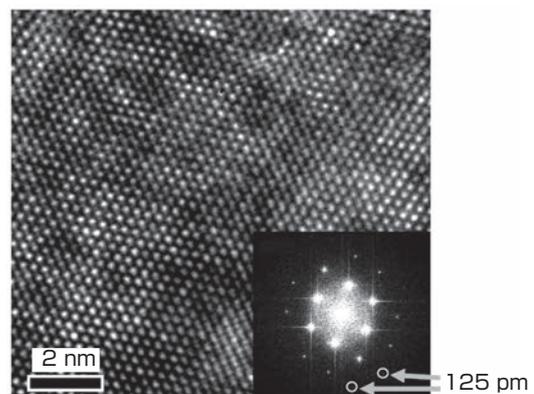


図 10 試作 2 号機 (TEM) の性能評価
加速電圧 30 kV。試料は Si<110>。

では内部に存在する金属単原子の孤立状態を直接観測することは不可能であった。これに対し、今回の1号機による加速電圧 60 kV における観察では、ピーポッド試料の構造変化を軽微に止めつつ STEM-EELS 分析が可能であることが実証された^[23]。

カルシウム内包フラーレン (Ca@C₈₂) のナノピーポッド試料に対する STEM-EELS 分析の例を図 11 に示す。(a) の明視野 (BF) STEM 像には、7 個のフラーレン分子が捉えられているが、それらの内部に 1 個ずつ存在するカルシウムイオン (Ca²⁺) の姿は判別できない。一方、(b) の EELS 元素マッピング像では、矢印で示す位置に七つのカルシウムイオンを捉えることに成功している。このように試料のダメージを抑制しつつ個々のカルシウムイオンの検出・同定が可能な分析手法は、今後特に生体試料、例えば神経伝達を司るイオンチャネルのメカニズムの解明にも大きく貢献することが期待される。電子顕微鏡によるイオンチャネルの構造観察は過去にも数多く試みられてきたが、試料が電子線によるダメージを受けやすいため、内包イオンの元素分析やチャネル構造の高分解能観察に成功した例はない。高性能の低加速電子顕微鏡の実現はこのような生体試料の構造と機能を原子レベルで解明するうえで重要な足がかりとなるであろう。

5.2 グラフェン端の炭素原子の電子状態観測

グラフェンは炭素原子の 6 員環網面の単一層であり、電子特性等優れた物性が予測または実証されているため、次世代エレクトロニクスを担う機能性材料として幅広い応用が期待されている。グラフェンの電子特性は末端部 (エッジ) の原子配置に大きく依存することが知られており、局所構造とその電子状態を正確に把握することは重要な課題である。このプロジェクトでは 1 号機の STEM-EELS 機能を利用し、電子線ダメージを大幅に低減しつつ高感度でグラフェ

ン端の電子状態分布を測定することに成功した^[24]。

加速電圧 60 kV におけるグラフェン端近傍の STEM-EELS 分析の例を図 12 に示す。(a) の 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 (b) の模式図に示すような局所構造に存在しており、これらの原子からは (c) に示す EELS スペクトルが得られている。ここで注目すべきは、グラフェン端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 (黒矢印) に観測されている点である。これらの EELS ピークはグラフェン端の局所構造に由来する電子状態を反映していると考えられる。この成果は、グラフェン端に位置する炭素原子が同一のグラフェン面の内部にある炭素原子とは全く異なる電子状態にあることを、単原子レベルで初めて実証するものである。

5.3 応用実験で明らかになった課題

上記の応用実験では、低加速化と収差補正が進展したことにより、いくつかの新たな課題も明らかになっている。例えば、照射電子が試料中の原子を直接たたき出すこと (ノックオン) によるダメージは、低加速化によって大幅に低減される一方で、顕微鏡装置内の残留ガスが関与する試料の損失が、相対的に大きな問題となっている。また球面収差や高次幾何収差等のかつての空間分解能の制限要因が Delta 型収差補正装置により十分に補正された結果、新たに電子銃のエミッタ形状等わずかな条件の差異が分解能や像質に反映されやすくなり、性能の頭打ち要因となりうることも明らかになっている。現在、これらの問題に対しては、装置鏡筒部の真空排気系の強化やエミッタ形状と印加電圧の最適化等の個別の対策を進めて解決を図っている。今後は、性能試験において実証した高い性能を実際の材料開発の研究現場における使用条件でも安定かつ容

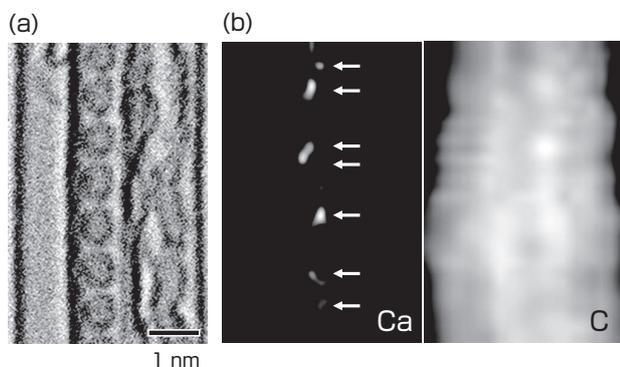


図 11 低加速 STEM-EELS による元素分析例
(a) ADF-STEM 像、(b) カルシウム (左) と炭素 (右) の元素マップ。試料はカルシウム内包フラーレン Ca@C₈₂ のナノピーポッド。加速電圧 60 kV。

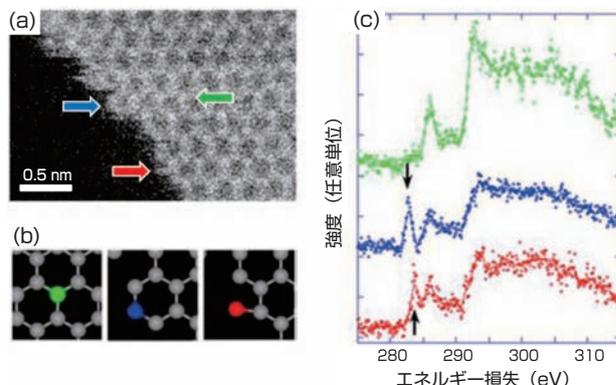


図 12 低加速 STEM-EELS による電子状態分布の測定例
(a) ADF-STEM 像、(b) 局所構造のモデル、(c) 炭素単原子の EELS スペクトル。試料はグラフェン。加速電圧 60 kV。

易に発揮できる製品へと発展させることが低加速電子顕微鏡の普及に向けた最大のテーマとなる。

6 今後の展望

この論文では、“トリプルC”プロジェクトにおける世界初の低加速専用電子顕微鏡開発のねらいと経緯について記した。このプロジェクトの構想当時（2006年以前）のTEM/STEM分野において、低加速電圧はいわば未開拓の領域であり、その有用性は決して幅広く認識されてはいなかった。しかしこのプロジェクトの開始以降、海外でも同様の着想に基づいた低加速装置開発^[25]がスタートしたほか、当初は80-300 kV級の中加速装置の高性能化を目的に立ち上げられていたプロジェクト^{[26][27]}が、新たに低加速もターゲットに盛り込む等、わずかに数年間に状況は大きく変化した。今や低加速TEM/STEMは最先端の電子顕微鏡装置開発におけるメインストリームの一つとして、世界的にも大規模プロジェクトが競って展開されている。これらの多くは、このプロジェクトと同様に、色収差対策とエネルギー分解能の向上のため、独自に色収差補正装置の開発を行い、あるいは既存のモノクロメーターを導入することで、50 kV以下の加速電圧において0.1 nmにせまる空間分解能の達成を目指している。今日の低加速電子顕微鏡の開発競争は球面収差補正装置の実用化と普及に代表されるハード面の技術革新とナノ物質や有機単分子等あらたな応用範囲の拡大であり、1990年代以降の電子顕微鏡分野の流れを振り返ると必然的に生じるものであったと見ることもできる。

近い将来、低加速電子顕微鏡の本格実用化と普及が進むことで、電子顕微鏡の観察対象が飛躍的に拡大し、特に化学・生物分野において大きく貢献することが期待される。単分子・単原子の動的観察がより簡便になると、例えば上述のイオンチャネルの構造解析や触媒反応の直接観察等の数多くの重要課題に直ちに着手することが可能になる。金属クラスター存在下での各種分子の再構成挙動の観察が実現すれば、触媒反応機構の原子レベルでの解明にもつながり、社会的なインパクトは極めて大きい。また、特定の官能基が光や熱で励起・活性化される過程や着目する原子の電子状態変化をリアルタイムに捉えることができれば、原子レベルでの化学反応メカニズムの解明につながる等、その波及効果は計り知れない。

また、低加速化により照射ダメージを極力低減した電子顕微鏡・電子分光技術はソフトマター以外の物質へ応用するうえでも有用な点が多い。例えば結晶材料に関しては、点欠陥の生成・消滅過程の観察等のこれまでの物性研究

にも原子レベルでの新しい視点を提供するであろう。また、CNTやフラーレン等個別の量子物体に対しても、高精度分光がこれまでよりも容易に行えるため、個々の量子体の正確な構造解析と電子状態との関連付けによって多くの知見が得られることが期待される。

謝辞

このプロジェクトを共同で推進していただいている物質・材料研究機構の木本浩司氏、低加速電子顕微鏡によるEELS実験にご協力いただいた日本電子株式会社の奥西栄治氏、観察試料の作製にご協力いただいた産業技術総合研究所の片浦弘道氏、岡崎俊也氏、飯泉陽子氏、小林春花氏に、この場を借りて謝意を表す。低加速顕微鏡試作機による応用観察実験の一部は科研費（19054017、23750250）の支援を受けた。

参考文献

- [1] 堀口繁雄: 高分解能電子顕微鏡, 共立出版 (1988).
- [2] D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission electron microscopy (2nd Ed.)*, Springer (2009).
- [3] A. Hashimoto, H. Yorimitsu, K. Ajima, K. Suenaga, H. Isobe, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima and E. Nakamura: Selective deposition of a gadolinium(III) cluster in a hole opening of single-wall carbon nanohorn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101, 8527-8530 (2004).
- [4] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita and S. Iijima: Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nature*, 430, 870-873 (2004).
- [5] K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita and S. Iijima: Imaging active topological defects in carbon nanotubes, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 358-360 (2007).
- [6] Y. Sato, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki and S. Iijima: Structures of D_{5d} -C₈₀ and I_h -Er₃N@C₈₀ fullerenes and their rotation inside carbon nanotubes demonstrated by aberration-corrected electron microscopy, *Nano Lett.*, 7, 3704-3708 (2007).
- [7] Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura and S. Iijima: Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 8, 3151-3154 (2008).
- [8] <http://www.busshitu.jst.go.jp/kadai/year03/team03.html>
- [9] B. Kabius, P. Hartel, M. Haider, H. Müller, S. Uhlemann, U. Loebau, J. Zach and H. Rose: First application of Cc-corrected imaging for high-resolution and energy-filtered TEM, *J. Electron Microsc.*, 58, 147-155 (2009).
- [10] H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Takayanagi: STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun, *J. Electron Microsc.*, 58, 357-361 (2009).
- [11] T. Sasaki, H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Kohno, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, Y. Sato and K. Suenaga: Performance of low-voltage STEM/

- TEM with delta corrector and cold field emission gun, *J. Electron Microsc.*, 59, S7-S13 (2010).
- [12] H. Rose: Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron-microscope, *Optik*, 85, 19-24 (1990).
- [13] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban: Electron microscopy image enhanced, *Nature*, 392, 768-769 (1998).
- [14] F. Hosokawa, T. Sannomiya, H. Sawada, T. Kaneyama, Y. Kondo, M. Hori, S. Yuasa, M. Kawazoe, Y. Nakamichi, T. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Takayanagi, Design and development of Cs corrector for a 300 kV TEM and STEM, *Proc. IMC 16* (Sapporo), 582 (2006).
- [15] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga: Correction of higher order geometrical aberration by triple 3-fold astigmatism field, *J. Electron. Microsc.*, 58, 341-347 (2009).
- [16] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga: Higher-order aberration corrector for an image-forming system in a transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, 110, 958-961 (2010).
- [17] H. Sawada, F. Hosokawa, T. Sasaki, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Suenaga: Chapter 6-Aberration correctors developed under the Triple C project, in P. Hawkes (Ed.): *Advances in Imaging and Electron Physics*, 168, 297-336 (2011).
- [18] 細川史生, 沢田英敬, 佐々木健夫, 近藤行人, 末永和知: 厚みのある4極子場を持つ凹レンズ効果を利用した, 対物レンズの色収差補正, *日本顕微鏡学会第66回学術講演会発表要旨集(名古屋)*, 14 (2010).
- [19] H. Sawada, F. Hosokawa, T. Sasaki, S. Yuasa, M. Kawazoe, M. Terao, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga: Chromatic aberration correction by combination concave lens, *Microsc. Microanal.*, 16(S2), 116-117 (2010).
- [20] K. Urita, Y. Sato, K. Suenaga, A. Gloter, A. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimada, H. Shinohara and S. Iijima: Defect-induced atomic migration in carbon nanopeapod: Tracking the single-atom dynamic behavior, *Nano Lett.*, 4, 2451-2454 (2004).
- [21] Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, K. Urita, H. Kataura, T. Kodama, H. Shinohara and S. Iijima: Correlation between atomic rearrangement on defective fullerenes and migration behaviors of encaged metal ions, *Phys. Rev. B*, 73, 233409 (4 pages) (2006).
- [22] K. Suenaga, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, and S. Iijima: Element-selective single atom imaging, *Science*, 290, 2280-2282 (2000).
- [23] K. Suenaga, Y. Sato, Z. Liu, H. Kataura, T. Okazaki, K. Kimoto, H. Sawada, T. Sasaki, K. Omoto, T. Tomita, T. Kaneyama and Y. Kondo: Visualizing and identifying single atoms using electron energy-loss spectroscopy with low accelerating voltage, *Nat. Chem.*, 1, 415-418 (2009).
- [24] K. Suenaga and M. Koshino: Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge, *Nature*, 468, 1088-1090 (2010).
- [25] <http://www.salve-project.de/>
- [26] <http://ncem.lbl.gov/TEAM-project/>
- [27] <http://www.superstem.org/>

執筆者略歴

佐藤 雄太 (さとう ゆうた)

2004年京都大学大学院エネルギー科学研究科博士後期課程修了。博士(エネルギー科学)。同年産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター(現ナノチューブ応用研究センター)研究員。この論文では、低加速電子顕微鏡試作機による応用実験と本文の執筆を担当。



佐々木 健夫 (ささき たけお)

2006年東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻博士課程修了。博士(工学)。同年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニットEM第1技術グループ主任。この論文では、主に低加速電子顕微鏡試作機の性能評価と応用実験を担当。



沢田 英敬 (さわだ ひでたか)

2002年東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻博士課程修了。博士(工学)。同年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニットEM第1技術グループ副主任研究員。この論文では、主に収差補正装置の開発と低加速電子顕微鏡試作機の性能評価を担当。



細川 史生 (ほそかわ ふみお)

1984年九州大学理学部(量子化学専攻)卒業、理学士。1984年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニットEM第1技術グループ主幹研究員。透過電子顕微鏡の光学系開発に携わり、この論文では主に収差補正装置の開発を担当。



富田 健 (とみた たけし)

1972年九州大学理学部物理学科卒業。同年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニットEM第1技術グループ所属。この論文では、主に低加速電界放出形電子銃を担当。



金山 俊克 (かねやま としかつ)

1987年東北大学大学院理学研究科物理学第二専攻修士課程修了。1987年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニットEM第1技術グループ長。装置開発の全般にわたり統括を担当。



近藤 行人（こんどう ゆきひと）

1978年東京工業大学大学院・総合理工学専攻・電子化学専攻修了。工学修士。1979年日本電子株式会社入社。現在、同社EM事業ユニット技師長。装置開発の統括を担当。



末永 和知（すえなが かずとも）

1994年東京大学大学院工学系研究科博士課程材料学専攻修了。博士（工学）。同年エコーレデミンバリ材料研究所博士研究員。1997年バリ南大学固体物理研究所博士研究員。1998年科学技術振興事業団国際共同研究事業研究員。2001年産業技術総合研究所新炭素系材料開発研究センター（現ナノチューブ応用研究センター）研究チーム長。2010年同センター上席研究員。JST-CREST研究代表者として本プロジェクトの全般にわたる立案・計画と運営を行うほか、低加速電子顕微鏡試作機による応用実験と、この論文の基本構想を担当。



た。ただしその開始直後から、海外のいくつかの開発グループも、同様の着想のもとで新たなプロジェクトに着手し、あるいは既存プロジェクトの低加速への拡張を行っています。このプロジェクトの1号機は、低加速専用として新たにつくられた世界初の装置で、その成果は他の競合プロジェクトにも、直接的・間接的に影響を与えていることは間違いありませんが、影響の範囲を明確に線引きすることは難しいのが実情です。しかし、ご指摘のとおり初稿では、世界動向に関する説明が不十分でしたので、6章に加筆しました。

議論3 「ソフトマター」

質問（阿部 修治）

「ソフトマター」というキーワードが頻繁に出てきますが、この論文で対象としているカーボンナノ材料は高強度材料としても期待されているもので、必ずしもソフトマターとは言えないと思います。今後は生体材料等のソフトマターにも対象を広げる計画なのでしょうが、それは現在の性能でも十分に可能なのか、それともさらに一段の技術開発が必要なのか、見直しをお聞かせください。

回答（佐藤 雄太）

ソフトマターの低加速観察はこの研究の最終到達目標ですが、現在までの観察実験では、その準備段階として既知の物質であるカーボンナノ材料を使用し、低加速化の効果の検証を主な目的としてきました。ここで使用したCNTやグラフェンは、優れた機械的強度でも知られており、また電子線照射に対しても、ソフトマターに比べると安定であると思われます。しかし、これまでの電子顕微鏡装置を使用した研究では、120 kVや80 kV等の低加速設定を行ってもなお、深刻な照射ダメージのため、学術的に重要な多くの観察・分析テーマを未解決のまま断念せざるを得ない状況でした。今回、新開発の低加速専用装置により、例えば炭素単原子に対するEELS測定の実現をはじめ、低加速化による照射ダメージの大幅な低減と高感度化を達成することができました。低加速顕微鏡試作機の性能は、特に空間分解能の点では当初の目標にすでに到達しており、今後は照射ダメージの低減効果をさらに検討するため、装置を実際にソフトマターの観察に応用する段階へと移行します。この過程では、低加速顕微鏡の装置本体の完成度をさらに高めることも当然必要ですが、実際の試料観察を通じて、ソフトマターにおける照射ダメージの有無やその未解明のメカニズムを検証し、加速電圧や電子線照射量等、観察条件の最適化を図ることが最大の課題となります。これは、低加速装置の応用と普及を促進するための重要なステップであり、特に産総研チームが中心となって、開発者とユーザーの双方の視点に立ちながら取り組むべき課題であると認識しています。

査読者との議論

議論1 筆者の役割分担

質問（阿部 修治：産業技術総合研究所評価部、清水 敏美：産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野）

この論文の筆者は8名の連名で構成されていて、主たる研究成果は産総研と日本電子の共同研究による成果と思いますが、関連する研究としてJST-CRESTプロジェクト（産総研と日本電子、物質・材料研究機構との共同研究）があります。論文最後に筆者略歴が記述されるとは思いますが、各機関および構成メンバーのこの論文における役割分担についてお聞かせください。

回答（佐藤 雄太）

この研究は、筆者を含めて産総研と日本電子から各8名、NIMSから2名の研究者（いずれも技術員を除く延べ人数）による共同プロジェクトとして推進されています。これは、着想当時まったく前例のなかった低加速専用電子顕微鏡を限られた期間で実現するために、観察・分析法の理論や電子顕微鏡装置、観察対象の物質・現象（固体物理学、材料科学、ナノ・バイオ）に関して、専門知識と経験を結集する必要があります。日本電子チームは電子顕微鏡メーカーの立場から、個々の要素技術の開発と低加速電子顕微鏡の設計、試作を担当しています。産総研とNIMSの両チームは、低加速化の着想に基づく予備検討、これまでの装置による参照実験、低加速試作機による応用実験を担当しています。以上の役割分担に関して、2章に追記しました。

議論2 開発競争

質問（清水 敏美）

球面収差補正や色収差補正機能をもった低加速電圧専用の電子顕微鏡を独創的に世界に先駆けて開発したことがこの論文から伝わってきます。一方、6章には最近では当該研究が電子顕微鏡装置開発のメインストリームであり大規模プロジェクトが進んでいるとあります。この世界動向はこの研究成果を受けての動きなのか、それとも新たな独自の要素技術の統合による動きなのか不明です。世界的な動向とこの研究のベンチマークに関する記述を追加していただければ、より研究の特徴が出るものと思います。

回答（末永 和知）

この研究は、低加速に特化した電子顕微鏡の独自開発プロジェクトとして世界初のものですので、修正稿においてこの点を明記しまし

議論4 実用化と普及

質問（清水 敏美）

種々のソフトマターが低加速電圧でしかも高感度に電子顕微鏡観察できることは関連する研究者にとっても、さらには学術的分野を問わず、材料、ライフサイエンス、他の分野への波及効果は計り知れないものがあります。1号機の成果事例をみると、すぐにでも実用化が可能のようにみえます。実用化への工程、問題点、解決すべき課題は何かをもう少し言及すれば、本格研究としての位置付けもさらに明確になると考えます。

回答（佐藤 雄太）

1号機による応用実験は現在も進行中ですが、同機が安定して高性能を発揮している実績からも、決して遠くない将来にその実用化が達成されるという見通しを持っています。その一方で応用実験では、装置内のいくつかのファクターが当初の想定以上に大きな影響を及ぼし、場合によっては観察を妨げたり、性能の頭打ちの主要因となることが明らかになっています。実用化に向けては、これらの問題の解決も重要と考えられますので、5.3節を新たに設け、課題と対策に関して記述しました。