

# 軽元素系複雑構造物質の 低ダメージ観察を可能とする回折顕微鏡技術

Low Energy Electron Diffractive Imaging for Three Dimensional Light Element Materials

上村 理 土橋 高志  
Kamimura Osamu Dobashi Takashi

近年、ニーズが拡大している環境・エネルギー・ライフサイエンス分野に向けて、試料ダメージが少なく高分解能なイメージング技術の確立をめざし、回折顕微鏡技術の開発を進めてきた。走査電子顕微鏡に回折パターン記録機能を搭載した電子回折顕微鏡を試作し、炭素六角格子（グラフェンシート）を一巻きした構造である単層カーボンナノチューブの低エネルギー（30 keV）電子ビーム回折パターンと、計算機処理による原子配列像（分解能0.12 nm）を得ることに成功した。軽元素で構成された立体的で複雑な構造体に対して、低ダメージで高い分解能のイメージング技術として、材料およびデバイス解析への適用が期待できる。

## 1. はじめに

電子顕微鏡はこれまで、半導体分野を中心に、材料およびデバイス開発に適用されてきた。また、金属中の転位構造の解明に向けた研究開発が盛んに行われた。近年は、環境・エネルギーやライフサイエンスの分野でも、電子顕微鏡のニーズが拡大している。この分野では、リチウムイオン電池の電極である炭素系材料に代表されるように、より軽い元素でできた材料の解析が重要となる。

観察対象となる材料の変化は、解析技術に革新を求められる。軽元素材料では、照射する電子ビームによる試料損傷（試料ダメージ）が課題となっている。より高い分解能、とりわけ原子分解能で観察を行う場合、これまではエネルギーが高い電子ビームを用いたTEM（Transmission Electron Microscope:透過電子顕微鏡）が活用されてきた。しかし、照射ビームで原子がはじき飛ばされる試料の損傷（ノックオンダメージ）は高エネルギーほど顕著なため、通常のTEMで用いられる200 keV程度のエネルギーでは、観察が短時間に限定されるといった課題が生じている。この課題を解決するには低いエネルギーの電子ビームを用いることが有効であるが、低エネルギー電子顕微鏡で

は、レンズ収差の影響によって原子レベルの分解能を得ることは困難となっている。すなわち、今後の軽元素材料の解析ニーズの拡大に対応するためには、試料ダメージの少なさと原子レベルの分解能とを両立したイメージング技術が求められている。

一方で、回折イメージング、もしくは回折顕微法と呼ばれる新たなイメージング手法が関心を集めている。この手法では、電子ビームを試料に照射し、試料で散乱したビームが形成する回折パターンを取得して、計算機処理によって実像を再構成する。従来の電子顕微鏡がレンズの性能（収差）で分解能が制限されていたのに対して、回折イメージングでの分解能は、計算機処理に用いる回折パターンをどこまで広く（広い回折角まで）取得するかで決まる。そのため、レンズ性能に制限されない高分解能化が期待できる。また、従来の周期構造を仮定した結晶構造解析とは異なり、非周期構造の材料でもイメージングが可能なることも特徴である。そこで、試料ダメージが少ない原子レベルイメージングを実現するために、低エネルギーの電子ビームに回折イメージングを組み合わせた解析技術の研究開発に着手し、原子分解能の検証を行った。

ここでは、軽元素系複雑構造物質の低ダメージ観察を可能とする回折顕微鏡技術について述べる。

## 2. 回折イメージング

回折イメージングの概略を図1に示す。試料に平行なビームを照射し、試料から十分離れた位置に検出器を置くことで、回折パターンを得る。回折パターンを記録する際に失われてしまう位相情報を再生するために、反復位相回復法を用いた計算機処理を行う。回折パターンからの振幅情報と再生した位相情報とを合わせて、試料構造像（再構成像）が得られる。

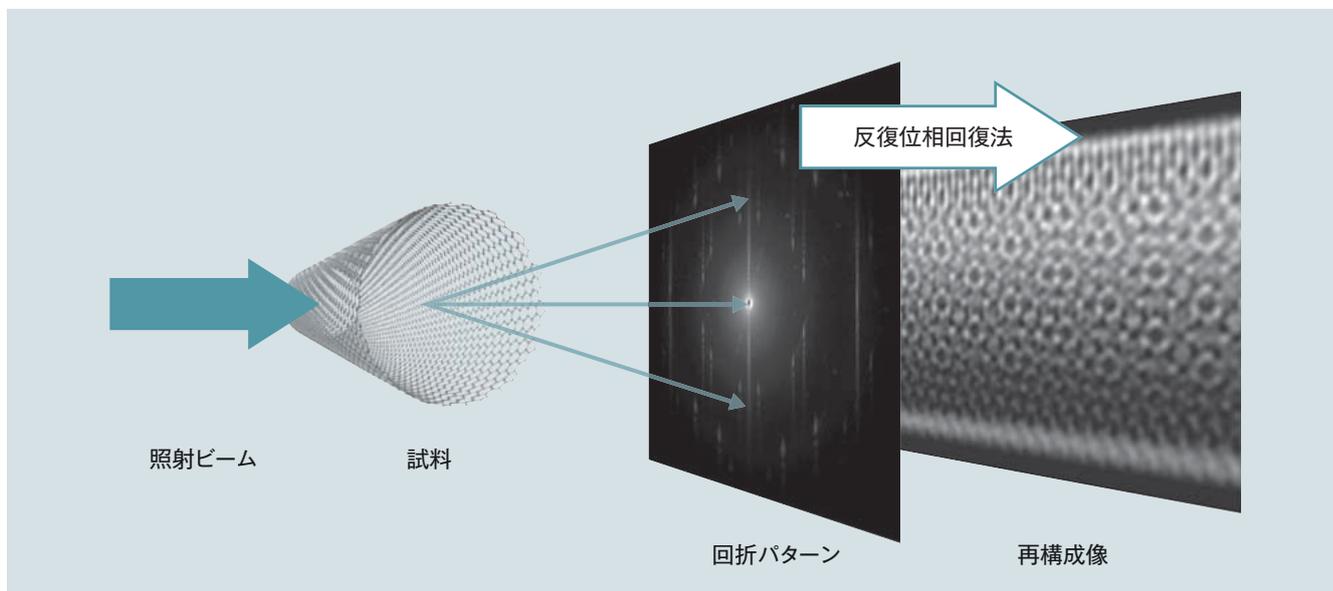


図1 | 回折イメージングの概略図

試料に平行なビームを照射し、回折パターンを記録する。反復位相回復法により、記録できない位相情報を再生し、試料構造像（再構成像）を得る。回折パターンと再構成像は、実際に単層カーボンナノチューブを用いて得た結果を示した。

この手法は1952年にD. Sayre<sup>1)</sup>によって可能性が示されたことに端を発している。しかし物質科学の分野では、1999年にX線を用いて実証された<sup>2)</sup>のが初めてである。これには、計算機技術の進展と第三世代の高輝度放射光が寄与したものと考えられる。以後X線の分野では、微粒子<sup>3)</sup>、ウイルス<sup>4)</sup>、染色体<sup>5)</sup>、細胞<sup>6)</sup>などの三次元構造を得るまでに至っており、多くの適用事例が発表されている。一方、電子顕微鏡の分野では、2002年<sup>7)</sup>以降幾つかのグループで実証がなされているが、材料の構造解析を行っているのは200 keVと高いエネルギーを用いたものが主体である。われわれは、試料ダメージが少なく高分解能な像を得ることを目的に、2004年から北海道大学と共同で低エネルギー電子ビームでの実証に取り組んできた<sup>8)</sup>。

### 3. 電子回折顕微鏡

低エネルギー電子ビームでの原理検証は、反射電子回折の装置を改造したプロトタイプ実験機で行った<sup>8)</sup>。そして、このプロトタイプ実験機での幾つかの課題（像観察時の分解能が低いこと、フィルム搬送とシャッター開閉が手動であったこと）を解決してこの手法をより実用的なものとするために、SEM (Scanning Electron Microscope：走査電子顕微鏡) をベースに低エネルギー電子回折顕微鏡の試作を行った<sup>9)</sup> (図2参照)。

試作した低エネルギー電子回折顕微鏡では、通常のSEM鏡体の下に、回折パターンをフィルムに記録するためのフィルム搬送機構を搭載した。また、回折パターンをモニタするために、CCD (Charge Coupled Device) カメラを搭載している。さらに従来の二次電子検出器に加え

て、試料下に透過電子検出器を搭載し、SEM像とBF-STEM (Bright Field Scanning Transmission Electron Microscope：明視野走査透過電子顕微鏡) 像を得ることが可能となっている。

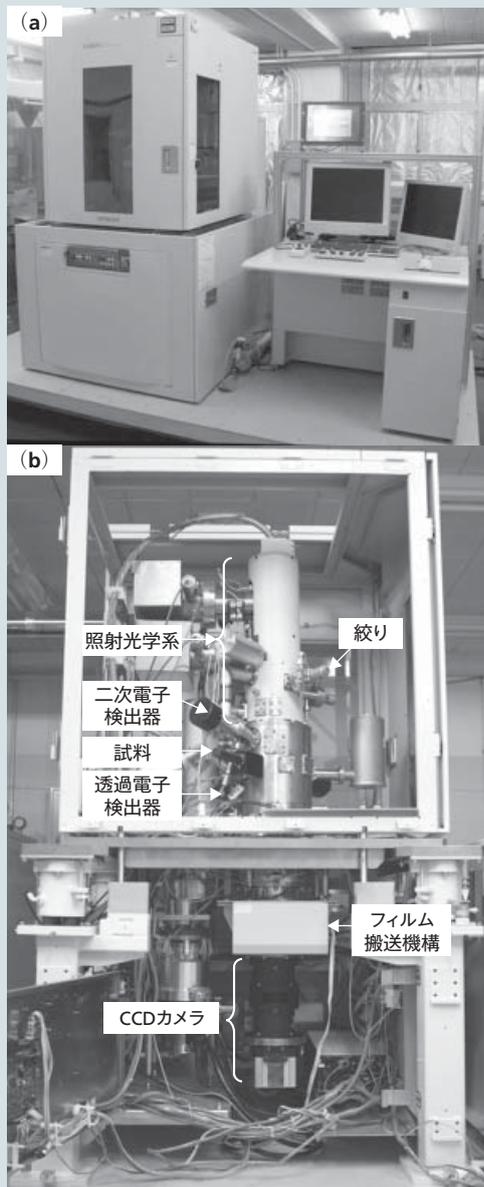
酸化マグネシウム (MgO) 微粒子を試料としたSEM像とBF-STEM像の観察例を図3に示す。サイコロ状のMgO微粒子が連なっている様子が観察できる。SEM像では表面状態など試料の外観が、BF-STEM像では試料の内部構造が観察できる。また、孤立したMgO微粒子を用いて回折パターンを得た例を図4に示す。BF-STEM像が示すように、試料は大きさ約30 nmの直方体微粒子である。回折パターンは微粒子の原子配列 (格子定数0.21 nm) を示し、また回折スポット周りを拡大すると、微粒子の形状を反映したフリンジが出ていることがわかる。

このように、この装置を用いることで、試料の外観および内部構造観察と、回折パターンによる結晶性の解析が可能となる。

### 4. 低エネルギー原子分解能イメージングの実証

原子分解能イメージングの実証では、SWCNT (Single-wall Carbon Nanotube：単層カーボンナノチューブ) を試料として用いた<sup>10)</sup>。また、電子ビームのエネルギーは30 keVとした。このエネルギーは、SWCNTがノックオンダメージを受ける閾 (しきい) 値 (60 keV近傍<sup>11)</sup>) より十分に低く、グラフェンエッジのように結晶構造にはない炭素原子に対する閾値 (40 keV近傍<sup>11)</sup>) よりも低いエネルギーである。

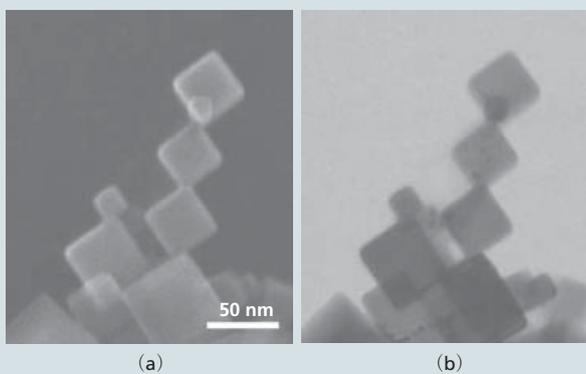
SWCNTからの回折パターンと、計算機処理後の再構



注：略語説明 CCD (Charge Coupled Device), SEM (Scanning Electron Microscope)

図2 | 試作した電子回折顕微鏡

装置外観 (a) と鏡体構成 (b) を示す。汎用SEMの鏡体 (照射光学系) の下に、フィルム搬送機構を搭載し、回折パターンを記録できるようにした。



注：略語説明 STEM (Scanning Transmission Electron Microscope), BF-STEM (Bright Field Scanning Transmission Electron Microscope)

図3 | 酸化マグネシウム (MgO) 微粒子のSEM像 (a) とBF-STEM像 (b) サイコロ状微粒子の表面および内部の情報が、SEM像およびSTEM像から得られる。

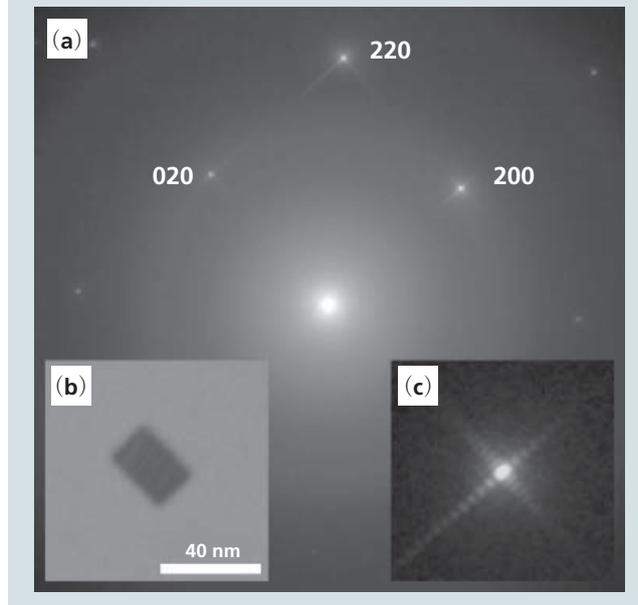


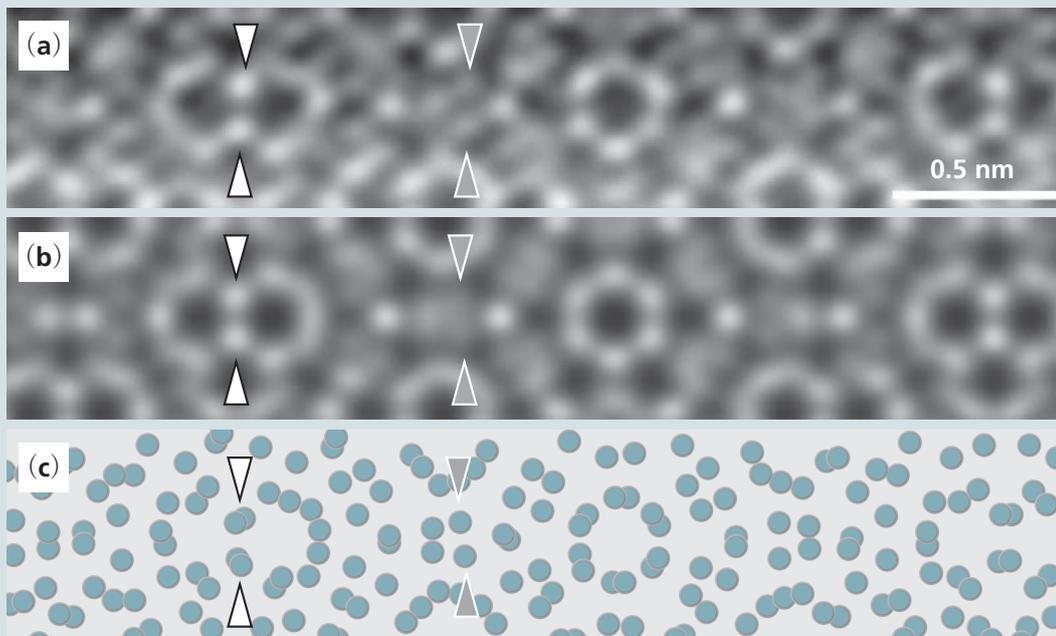
図4 | 孤立したMgO微粒子の回折パターン (a) とBF-STEM像 (b), および200回折スポットの拡大 (c)

試料形状由来のフリンジが回折スポット周りに見られる。

成像を 図1右に、再構成像の一部を拡大したものを 図5 (a) に示す。それに併せて、シミュレーション画像を同図 (b) に、原子配置モデルを同図 (c) にそれぞれ示す。SWCNTは炭素六角格子 (グラフェンシート) を一巻きしたもので、ビームが入射する面と出射する面とで六角格子の向きが異なるため、両方の面の原子配列を合わせると、 図5 (c) で示したように複雑な配列を示す。これらの像の比較から、再構成像がSWCNTの原子配列を反映していることがわかる (像の分解能は0.12 nm)。回折パターンから、SWCNTの両面距離 (CNTの直径) は約3.2 nmであることがわかった。3 nm以上離れた面を両方とも原子分解能0.12 nmで観察できることがこの手法の特長で、平行度の高いビームを照射していることと、レンズレスイメージングである (拡大レンズを使わない: 図1参照) ことによる。

このように回折イメージングを用いることで、SWCNTのような立体構造に対して原子レベルの分解能でのイメージングが可能であることが示せた。また、再構成像 [ 図5 (a) ] で灰色矢じりと白矢じりで示したコントラストが、それぞれ孤立した炭素原子と、2個の炭素原子がオーバーラップしたものであることが、原子配置モデルとの比較からわかる。すなわち、得られた再構成像の強度分布は、炭素原子1個と2個の違いを識別できる程度の定量性があることがわかった。

近年、電子顕微鏡では、像強度から原子番号の違いを識別する<sup>12)</sup>など、像強度の定量性が重要視されつつある。この結果により、回折イメージングにおける定量的解析の可能性を示すことができた。



注：略語説明 SWCNT (Single-wall Carbon Nanotube)

図5 | エネルギー30 keVの電子ビームを用いて得たSWCNTの再構成像 (a), シミュレーション画像 (b), および原子配列のモデル図 (c)

再構成像 (a) では、灰色矢じり間にある2個の炭素原子 (間隔0.12 nm) が解像できている。原子配列モデル (c) から、白矢じり間は2個の炭素原子が重なったコントラストで、灰色矢じり間は孤立炭素原子のコントラストであることがわかる。

## 5. おわりに

ここでは、軽元素系複雑構造物質の低ダメージ観察を可能とする回折顕微鏡技術について述べた。

回折イメージングを適用することで、カーボンナノチューブのようにビームによるダメージを受けやすく立体的で複雑な構造を有する試料に対して、試料ダメージの少ない低エネルギー電子ビームを用いた場合でも原子分解能でイメージングができることを示した。今後、軽元素材料を中心とした新たな材料開発およびデバイス開発に、走査電子顕微鏡をベースとしたこの装置および手法が貢献できることを期待する。

なおこの研究は、北海道大学郷原一寿教授のグループとの共同によるものである。また、この実証実験で用いた単層カーボンナノチューブは、名古屋大学篠原久典教授のグループで作製された。この研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) の重点地域研究開発推進プログラム (育成研究) により行った。

## 参考文献

- 1) D. Sayre : Some implications of a theorem due to Shannon, Acta Crystallographica, Vol. 5, 843 (1952)
- 2) J. Miao, et al. : Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens, Nature, Vol. 400, 342-344 (1999)
- 3) Y. Takahashi, et al. : Three-dimensional electron density mapping of shape-controlled nanoparticle by focused hard X-ray diffraction microscopy, Nano Letters, Vol. 10, 1922-1926 (2010)
- 4) C. Song, et al. : Quantitative imaging of single, unstained viruses with coherent X rays, Physical Review Letters, Vol. 101, 158101 (2008)

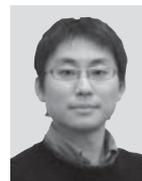
- 5) Y. Nishino, et al. : Three-dimensional visualization of a human chromosome using coherent X-ray diffraction, Physical Review Letters, Vol. 102, 018101 (2009)
- 6) H. Jiang, et al. : Quantitative 3D imaging of whole, unstained cells by using X-ray diffraction microscopy, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, Vol. 107, 11234-11239 (2010)
- 7) U. Weierstall, et al. : Image reconstruction from electron and X-ray diffraction patterns using iterative algorithms: experiment and simulation, Ultramicroscopy, Vol. 90, 171-195 (2002)
- 8) O. Kamimura, et al. : Diffraction microscopy using 20 kV electron beam for multiwall carbon nanotubes, Applied Physics Letters, Vol. 92, 024106 (2008)
- 9) O. Kamimura, et al. : 10-kV diffractive imaging using newly developed electron diffraction microscope, Ultramicroscopy, Vol. 110, 130-133 (2010)
- 10) O. Kamimura, et al. : Low voltage electron diffractive imaging of atomic structure in single-wall carbon nanotubes, Applied Physics Letters, Vol. 98, 174103 (2011)
- 11) 末永, 外 : 有機単分子の高分解能電子顕微鏡観察, 顕微鏡, Vol. 45, No.1, 31~36, 日本顕微鏡学会 (2010)
- 12) O. L. Krivanek, et al. : Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy, Nature, Vol. 464, 571-574 (2010)

## 執筆者紹介



### 上村 理

1994年日立製作所入社, 中央研究所 ライフサイエンス研究センター計測システム研究部 所属  
現在, 電子回折顕微鏡の研究開発に従事  
博士 (工学)  
日本顕微鏡学会会員, 応用物理学会会員



### 土橋 高志

2006年日立製作所入社, 中央研究所 ライフサイエンス研究センター計測システム研究部 所属  
現在, 電子回折顕微鏡の研究開発に従事  
日本顕微鏡学会会員