

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 平成18年10月～平成24年3月

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、上席研究員)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究課題では、透過電子顕微鏡(TEM/STEM)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、今後急速な需要拡大が見込まれる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、低加速専用電子顕微鏡装置の新規開発に着手した。本課題は末永グループ(産総研)・木本グループ(物材機構)・金山グループ(日本電子)の共同研究として実施し、観察・分析法の理論や電子顕微鏡装置の各要素、応用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を結集して、研究の迅速かつ効率的推進を図った。この結果、新規開発装置としては世界初となる低加速専用電子顕微鏡の開発に成功するとともに、単原子イメージングおよび単原子電子分光への装置の応用により、先駆的学術成果が得られた。

金山グループは、とくに電子顕微鏡の要素技術開発と、それに引き続く低加速電顕装置の試作と性能評価試験を担当した。要素技術開発においては、3 段 12 極子を主要な構成要素とする「Delta 型」球面収差補正装置(Cs コレクタ)や、電場・磁場重畳とコンビネーション凹レンズ効果に基づく新型の色収差補正装置(Cc コレクタ)、低加速電圧に特化した冷陰極式電界放出型電子銃(CFEG)を新規に開発するとともに、高圧電源や電気回路系などの周辺要素についても低加速電圧に対応すべく安定性の向上やノイズ低減のための改良を施した。これらの要素技術の統合によって完成した低加速Cs補正TEM/STEM(試作1号機)と低加速CcCs補正TEM(試作2号機)は、加速電圧60 kV および30 kV において世界最高となる波長比の空間分解能( $d/\lambda$ )を記録した(1号機)のをはじめ、低加速電圧に対する従来の一般認識を根本から覆しうる高性能を有することが、性能試験において実証された。

末永グループと木本グループは、上記の低加速電顕試作機を用いた応用実験と理論検証を行い、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指した。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、学術的にも重要なテーマに取り組むことにより、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意図した。末永グループでは、とくにカーボンナノ材料を中心に観察を行い、フラーレン中のカルシウム単原子の検出と元素識別に世界で初めて成功したほか、グラフェン単一層の末端部の炭素単原子からEELSスペクトルを観測し、その特異な電子状態を明らかにすることにも、世界で初めて成功した。また木本グループでは、酸化物ナノシートなど低コントラスト無機材料を対象として、低加速電顕を使用した高分解能観察や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い、電子線ダメージのメカニズム、原子空孔やイオンの拡散過程の直接観察など、材料科学的にも重要な基礎データが得られた。

このように本研究課題では、3 グループの緊密な連携のもと、世界初となる低加速専用電子顕微鏡装置の新規開発に成功するとともに、その有用性を世界に幅広くアピールする先駆的応用成果を挙げることができた。

### (2) 顕著な成果

1. 新型の球面収差補正装置(Cs コレクタ)と色収差補正装置(Cc コレクタ)の独自開発に成功  
概要:新たに3段12極子を主要な構成要素とする「Delta型」Csコレクタを開発し、球面収差に加えて6回非点までの高次幾何収差の補正にも成功した。また、電場・磁場重畳とコンビネーション凹レンズ効果に基づく新型Ccコレクタを開発し、Cc/Cs同時補正にも成功した。

2. 世界初の低加速専用TEM/STEMの実用化と、世界最高の空間分解能(波長比)の達成  
概要:上記のDelta型Csコレクタおよび低加速用に新たに開発した冷陰極電界放出型電子銃(CFEG)を搭載した、世界初の低加速専用TEM/STEM装置(試作1号機)の実用化に成功し、加速電圧60 kVと30 kVのいずれにおいても、世界最高の波長比分解能( $d/\lambda$ )を達成した。

### 3. 新型低加速 STEM による軽元素単原子の EELS 観測に成功

概要: 上記の試作 1 号機を応用した低加速 STEM-EELS 実験 (加速電圧 60 kV) において、フラーレン中のカルシウム単原子の検出と元素識別に世界で初めて成功した (Nature Chemistry 誌、2009 年)。また、グラフェン単一層の末端部の炭素単原子から EELS スペクトルを観測し (加速電圧 60 kV)、その特異な電子状態を明らかにすることにも、世界で初めて成功した (Nature 誌、2010 年)。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

本研究は、世界初となる低加速専用電子顕微鏡の装置開発プロジェクトであり、その開始当初は、以下の項目の達成を目標とした。

- 1) 球面収差(Cs)と色収差(Cc)の同時補正機構や、低加速専用の冷陰極電界放出型電子(CFEG)など、低加速電子顕微鏡に関連する新たな要素技術の独自開発
- 2) 上記の要素技術の統合による、世界初の低加速専用 Cs/Cc 同時補正 TEM/STEM 両用機の試作

3) 上記の低加速試作機による、ナノカーボンやソフトマター試料への先駆的応用実験の実施  
とくに試作機の開発においては、60 kV 以下の低加速電圧において、既存の 200-300 kV 級 TEM/STEM 装置と同等以上の性能を発揮することを目指した。具体的には、既存の 300 kV 用 Cs 補正 STEM で記録されていた、当時最高の空間分解能  $d = 0.05 \text{ nm}$  を波長比 ( $d/\lambda$ ) で更新すること、すなわち  $d/\lambda < 25$  を、装置性能の目標に設定した。また試作機の応用実験では、とくに生体試料において重要な元素であるカルシウムやカリウム、あるいはこれらより原子番号の小さな元素に対し、単原子の可視化と EELS 観測を実現し、低加速電子顕微鏡によるソフトマター観察のさきがけとなることを目指した。

本研究の実施期間(H18年10月～H24年3月、計5年半)のうち、はじめの約3年間(H18-21年度)を要素技術開発に割り当て、Cs/Cc 同時補正機構や低加速用 CFEG などの仕様検討・設計・製作に、重点的に取り組むこととした。H20年度からは、これらの要素技術を段階的に電子顕微鏡本体に組み込み、作動確認と性能試験に着手、H21年度内にはすべての構成要素の装備を完了して、低加速試作機としての本格稼働を開始する計画とした。また H21 年度より、試作機の性能試験と並行して応用実験にも着手し、ナノカーボンやソフトマターなど各種の試料を用いて、低加速化の効果を検証することを予定した。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

本研究では当初、低加速電子顕微鏡試作機として、Cs/Cc 同時補正機構を装備する TEM/STEM 両用機(加速電圧 30-60 kV)を予定していた。しかし、研究開始後の検討において、新たな Cc 補正技術の独自開発はとくに挑戦的な課題であることを考慮し、Cs や高次幾何収差の十分な補正技術の確立との両立を重視した結果、Cc 補正装置には Cs 同時補正機能を持たせつつも、Cs 補正装置とは分離して開発する方針に変更した。これに沿って試作機の仕様も再検討した結果、次のような2機の低加速装置を段階的に整備することとした。

- 1号機：Cs 補正 TEM/STEM 両用機、低加速用 EELS 分光器搭載、加速電圧 30-60 kV
- 2号機：Cs/Cc 補正 TEM 専用機、加速電圧 30 kV

## § 3 研究実施体制

### (1) 「末永」グループ

#### ① 研究参加者

| 氏名   | 所属        | 役職          | 参加時期         |
|------|-----------|-------------|--------------|
| 末永和知 | 産業技術総合研究所 | 上席研究員       | H18.10～      |
| 佐藤主税 | 産業技術総合研究所 | グループ長       | H18.10～      |
| 片浦弘道 | 産業技術総合研究所 | グループ長       | H18.10～      |
| 坂東俊治 | 名城大学理工学部  | 教授          | H18.10～      |
| 劉 崢  | 産業技術総合研究所 | 主任研究員       | H18.10～      |
| 佐藤雄太 | 産業技術総合研究所 | 研究員         | H18.10～      |
| 若林秀明 | 産業技術総合研究所 | テクニカルアシスタント | H18.10～H19.3 |

|      |           |             |             |
|------|-----------|-------------|-------------|
| 廣瀬香里 | 産業技術総合研究所 | テクニカルアシスタント | H19.4～H21.7 |
| 近藤望  | 産業技術総合研究所 | テクニカルアシスタント | H20.4～H21.3 |
| 小林慶太 | 産業技術総合研究所 | ポスドク        | H21.4～H22.3 |
| 小林春花 | 産業技術総合研究所 | テクニカルアシスタント | H22.4～      |
| 鈴木浩紀 | 産業技術総合研究所 | テクニカルアシスタント | H22.4～H23.3 |
| 越野雅至 | 産業技術総合研究所 | 研究員         | H22.10～     |

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 研究参加者

| 氏名     | 所属        | 役職    | 参加時期        |
|--------|-----------|-------|-------------|
| 木本浩司   | 物質・材料研究機構 | 主席研究員 | H18.10～     |
| 横澤忠洋   | 物質・材料研究機構 | ポスドク  | H19.4～H20.9 |
| 大和田めぐみ | 物質・材料研究機構 | 研究補助員 | H21.2～      |

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 研究参加者

| 氏名     | 所属       | 役職     | 参加時期         |
|--------|----------|--------|--------------|
| 富田 健   | 日本電子株式会社 | 専任部長   | H18.10～H20.9 |
| 細川 史生  | 日本電子株式会社 | 主幹研究員  | H18.10～H19.3 |
| 嘉藤 誠   | 日本電子株式会社 | 副主幹研究員 | H18.10～H19.3 |
| 金山 俊克  | 日本電子株式会社 | グループ長  | H19.4～       |
| 沢田 英敬  | 日本電子株式会社 | 副主任研究員 | H19.4～       |
| 應本 和也  | 日本電子株式会社 | 主任     | H19.4～       |
| 佐々木 健夫 | 日本電子株式会社 | 主任     | H20.10～      |

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 研究実施内容及び成果

### 4.1 冷陰極電界放出形低加速電子銃の開発と球面収差および色収差補正機構の検討 (日本電子 金山グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

金山グループは、低加速電子顕微鏡の要素技術の開発、ならびに試作機の製作と性能評価を主に担当した。既存の TEM/STEM 装置の現状と課題を精査した上で、本研究の第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。

- ・低加速専用冷陰極電界放出型電子銃(CFEG) : 加速電圧 30-60 kV で安定作動し、とくに単色性と輝度の面で高性能を有するもの。
- ・球面収差補正装置(Cs コレクタ) : 既存の製品を超える、6 回非点までの高次幾何収差の補正機能も備えた、きわめて高い収差補正能力を有し、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(Cc コレクタ) : 過去に前例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。また、単体で Cs 同時補正も可能であるもの。

これらの要素技術開発の概要と成果は、以下のとおりである。

#### (1) - 1 低加速専用 CFEG

本研究の試作機において使用する電子銃には、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)を持つとともに、色収差(Cc)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 $\Delta E$ を持つことが求められる。加速電圧 E における Cc は $\Delta E/E$  に比例するため、30-60 kV というきわめて低い加速電圧で使用する本研究では、 $\Delta E$  を可能な限り小さく抑えることが特に重要である。そこで本研究では、輝度とエネルギー幅の両面において有利な CFEG を電子銃として採用した。エミッタの形状や加速管の構成を、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 1-1 の EELS ゼロスピーク図に示すように、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達成した。

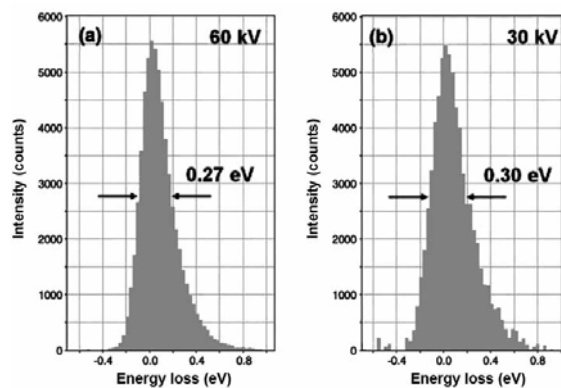


図 1-1 低加速専用 CFEG のエネルギー幅の評価。(a)加速電圧 60 kV、(b) 30 kV。

#### (1) - 2 Cs コレクタ

本研究では、低加速化による分解能面での不利を克服するため、高次幾何収差の補正機能も備えた、高い収差補正能力を有する Cs コレクタの新規開発に取り組んだ。従来よりも低い加速電圧、すなわち波長 $\lambda$ の長い電子線を使用することにより、電顕装置の空間分解能に関しては、回折限界 $d_g$ (式 1)および Scherzer 分解能 $\rho$ (式 2)の増加という制約を受けることになる。従来装置と同等以上の空間分解能を低加速電圧で実現するためには、Cs や高次の幾何収差を補正し、より大きな収束角 $\alpha$ を用いることが不可欠である。

$$\text{回折限界: } d_g = 0.61\lambda/\alpha \quad (\text{式 1})$$

$$\text{Scherzer 分解能: } \rho = 0.66Cs^{1/4}\lambda^{3/4} \quad (\text{式 2})$$

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 Cs コレクタは、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、Cs や 3 回対称非点収差などの幾何収差を同時に補正する (Haider, *Nature*, 1998)。この既存の Cs コレクタは、従来の一般的な 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、本研究において加速電圧 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 回非点が、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明らかになった。具体的には、2 段 6 極子から出る電子線軌道の角度成分  $\rho$  は式 3 により与えられる。

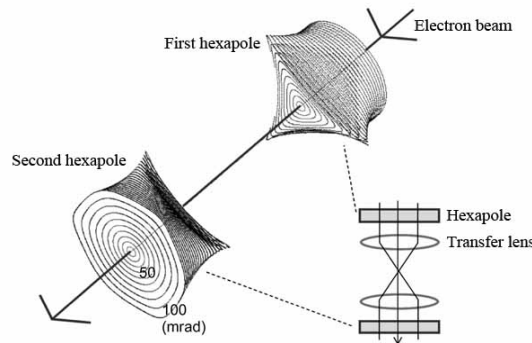
$$(\text{式 3})$$

( $\bar{A}_3$ : 単位長さあたりの三回非点、 $f$ : 対物レンズの焦点距離、 $\omega_0$ : 第 1 段 6 極子の入射面の複素角、 $\omega_0^-$ :  $\omega_0$  の複素共役、 $z$ : 6 極子の厚み)

式 3 の右辺において、第 1 項は負の球面収差、第 2 項は 5 次の球面収差に相当する。前者は対物レンズ自身が持つ正の球面収差と相殺され、また後者は対物レンズと Cs コレクタの間にある転送レンズにより補正される。この結果、右辺第 3 項が示す 6 回非点が支配的な残留収差となり、球面収差後の電子線起動において、位相が揃った領域を制限する。すなわち、式 1 において取りうる  $\alpha$  が小さく制限されることになる。そこで本研究では、Cs 補正に加えて、これまで実現していない 6 回非点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 Cs コレクタを開発した。

従来の 2 段 6 極子型、本研究の 3 段 12 極子型 (Delta 型) の各 Cs コレクタについて、構成の概略と電子線軌道の解析結果を図 1-2 に示す。上述のとおり、従来型 (a) では 2 段の 3 回対称磁場の組合せによって 6 回非点が必ず発生するため、Cs 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 極子を通じ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 回対称磁場の組合せにおいて、それぞれ 6 回非点が発生するが、これら 2 つの 6 回非点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。図 1-2 (b) において、第 3 段の 12 極子を通じ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。

(a) Double-hexapole type



(b) Triple-dodecapole “Delta” type

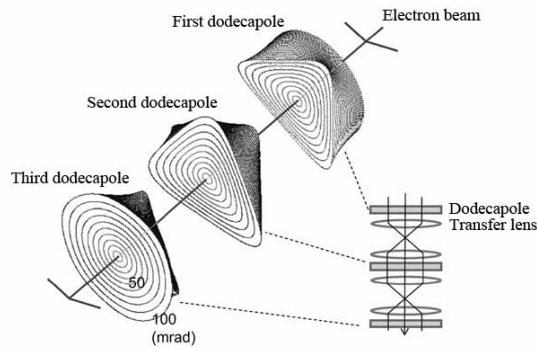


図 1-2 球面収差補正装置の構成と電子線軌道のシミュレーション。(a) 2 段 6 極子型、(b) Delta 型 (3 段 12 極子型)。

(1) - 3 Cc コレクタ

本研究では、前項の Delta 型 Cs コレクタの開発と並行し、より挑戦的なテーマとして TEM 用の新型 Cc コレクタの開発にも取り組んだ。電子線のエネルギー幅  $\Delta E$  に起因する色収差 Cc 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。とくに、本研究の目標とする加速電圧 30 kV での TEM 観察においては、上述の高性能の低加速専用 CFEG を使用してもなお、対物レンズの Cc 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。本研究では、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 Cc 補正を実現した。この方式による Cc コレクタは、ほかに例がない独自のものである。

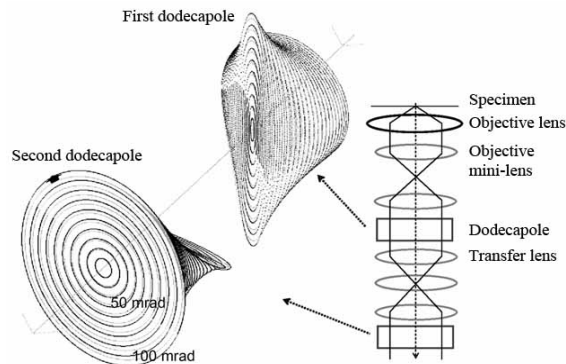


図 1-3 新型 Cc コレクタの構成と電子線軌道のシミュレーション

この Cc コレクタの構成の概略と、電子線軌道の解析結果を図 1-3 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) と電場で異なることを利用している。加えて、第 1 段で生じる 2 回対称非点収差を第 2 段で相殺し、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。図 1-4 に示すように、性能試験において加速電圧を 30 kV を中心に  $\pm 25$  V だけ変化させても、像の焦点外れ量  $\Delta f$  がほぼ一定に保たれることから、所定の Cc 補正機能が発揮されていることを確認している。



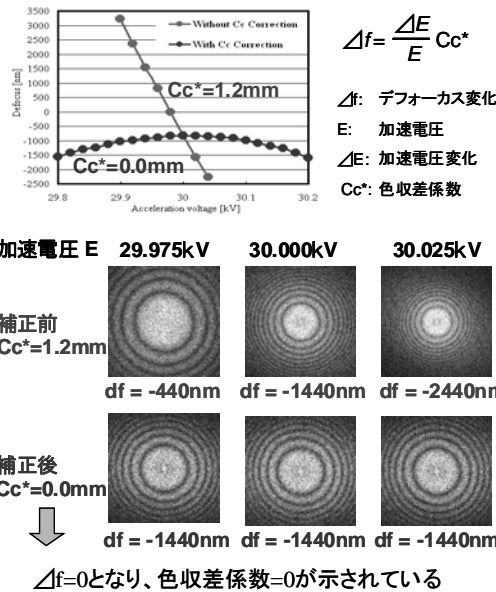


図 1-4 新型 Cc コレクタによる Cc 補正の効果。上段:加速電圧とデフォーカス量の関係、下段:加速電圧の変化に対するディフラクトグラムの変化。

(1) - 4 低加速電子顕微鏡の試作

上記の電子銃やコレクタなど新開発の要素技術の統合により、世界初となる低加速電圧専用の電子顕微鏡装置を試作した。前述のとおり、研究開始当初は、Cs/Cc 同時補正機構を搭載する TEM/STEM 両用機の試作を予定していた。しかし、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台の試作機を整備する計画に変更した。表1に試作機の装置構成を示す。1号機(図1-5左)は加速電圧 60/30 kV に対応する球面収差補正 TEM/STEM 両用機であるのに対し、2号機(同右)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。

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 CFEG       | ○             | ○   |
| Cs コレクタ (STEM 用) | ○             | —   |
| Cs コレクタ (TEM 用)  | ○             | ○   |
| Cc コレクタ (TEM 用)  | —             | ○   |
| EELS 用分光器        | ○             | —   |

○:搭載、—:非搭載



図 1-5 低加速電子顕微鏡試作機の外観。左:1号機(Cs補正 TEM/STEM)、右:2号機(Cs/Cc補正 TEM)。

(1) - 5 低加速 Cs 補正 TEM/STEM(1号機)の性能評価

試作電子顕微鏡の1号機(図 1-5 左)は、新開発の Delta 型 Cs コレクタを STEM 用と TEM 用に各 1 基搭載しており、H20 年度に稼働を開始した。暫定的に 200 kV 級の汎用電子銃(ショットキー型 FEG)を使用して実施した予備実験において、STEM と TEM の両モードで、Cs および 6 回非点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、低加速用 CFEG 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、Si<110>面の原子配置の観察によって行った。60 kV、30 kV のいずれの加速電圧においても、Si 原子のダンベル構造が環状暗視野(ADF-)STEM 像に明瞭に捉えられた(図 1-6)。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  $\lambda$  との比によって評価すると、 $d/\lambda$  はそれぞれ 20(60 kV)、17(30 kV)となり、既存の STEM 装置(R005)により加速電圧 300 kV で達成された最高分解能  $d = 0.05$  nm 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。

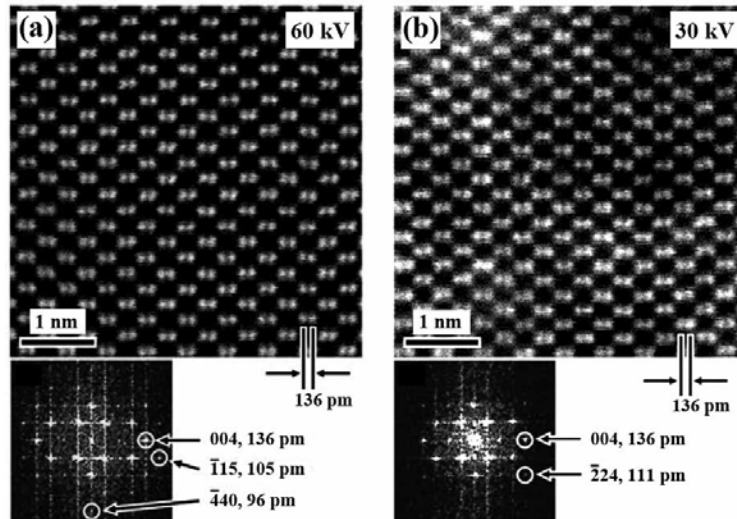


図 1-6 Si<110>面の ADF-STEM 像観察による 1 号機 STEM モードの性能評価

一方、TEM モードでの空間分解能の評価は、金ナノ粒子の観察によって行った。加速電圧 60 kV、30 kV のいずれにおいても、<200>面の格子縞(面間距離 0.204 nm)が明瞭に捉えられた(図 1-7)。これらの TEM 像の FFT 図には、加速電圧 60 kV では 79 pm、30 kV では 91 pm に対応するスポットも現れており、本機が 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。

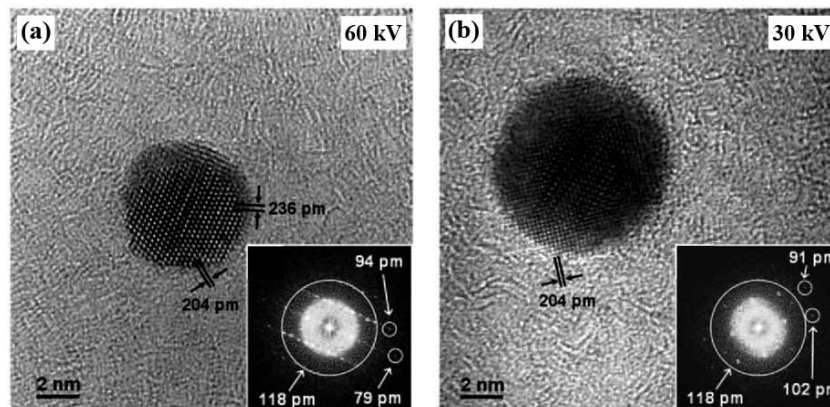


図 1-7 Au<110>面の観察による 1 号機 TEM モードの性能評価

(1) -6 低加速 Cs/Cc 補正 TEM(2 号機)の性能評価

本研究で試作した低加速電子顕微鏡の 2 号機(図 1-5 右)は、先行開発した 1 号機において性能実証が進む Delta 型 Cs コレクタに加え、新たに Cc コレクタを直列に搭載した TEM 専用機であり、H22 年度に本格的な稼働を開始した。前述のとおり、この Cc コレクタは電場・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、その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 像の撮影を行って、Cs/Cc 同時補正の効果を検証した。

まず、ヤングフリッジ法による分解能の評価結果を図 1-8 に示す。Cs/Cc コレクタが OFF の場合には、First zero による情報限界が 0.42 nm であり、ヤングフリッジ縞が 0.28 nm まで到達している。一方、Cs/Cc 同時補正を行うと、0.16 nm までヤングフリッジ縞が伸びることが明らかとなっている。

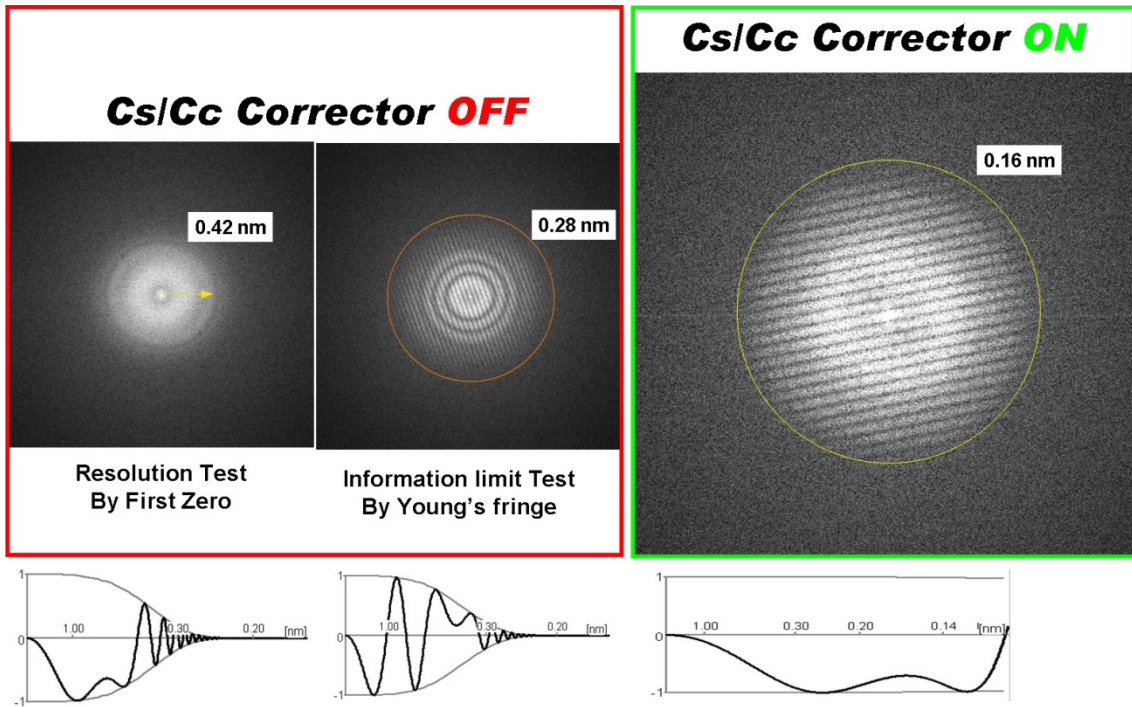


図 1-8 ヤングフリッジ法による 2 号機の Cs/Cc 同時補正の効果

200 kV 級の汎用電子銃(ショットキー型 FEG)を使用して、加速電圧 30 kV で撮影した Si<110>面の TEM 像を図 1-9 に示す。FFT 図には 105 pm および 96 pm の構造周期に対応するスポットが現れている。また、136 pm の Si-Si ダンベルも結像されている。これらのことから、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分かる。2 号機ではすでに、低加速用 CFEG への電子銃換装作業が完了しており、また現在も応用実験と並行して性能試験も継続して行われており、TEM 専用機として 1 号機を上回る高性能を安定して発揮するため、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められている。

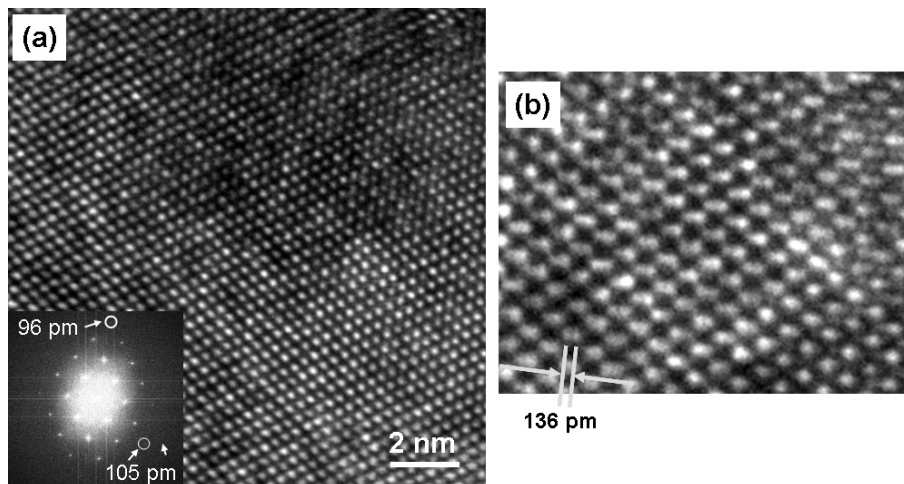


図 1-9 Si<110>面の観察による 2 号機の性能評価

## (2)研究成果の今後期待される効果

本研究で開発された新技術は今後商用機にも転用されていく予定であり、我が国の科学技術や産業発展への幅広い貢献が期待できる。

### 4. 2 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 (産総研 末永グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

末永グループは、低加速電子顕微鏡試作機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指した。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、学術的にも重要なテーマに取り組むことにより、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意図した。とくに、従来型装置による観察結果と比較することも考慮し、当グループにおいて過去の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した。

##### (1) - 1 フラーレン内部の金属単原子の元素分析 (*Nature Chemistry* 誌、2009 年)

1号機のSTEM-EELS機能を利用し、フルラ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、フルラ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ルラーレンが速やかに重合・開口するため、過去のSTEM観察では、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。

カルシウム内包フルラーレン(Ca@C<sub>82</sub>)のナノピーポッド試料に対するSTEM-EELS分析の例を図2-1に示す。(a)の明視野(BF-)STEM像には、7個のフル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(Ca<sup>2+</sup>)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7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、今後とくに生体試料、たと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。高性能の低加速電子顕微鏡の実現は、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ことが見込まれる。

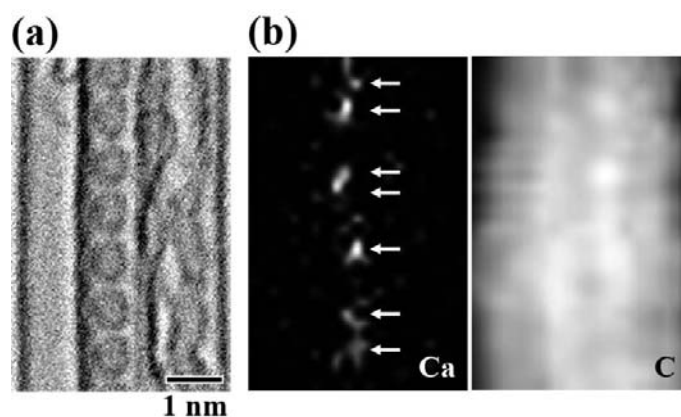


図 2-1 1号機によるカルシウム内包フルラーレン Ca@C<sub>82</sub> のナノピーポッド試料の元素分析例。(a) ADF-STEM 像、(b)カルシウム(左)と炭素(右)の EELS 元素マップ。加速電圧 60 kV。

今回の実験では、異なる複数の金属元素を元素マップ上で識別することにも成功した。図 2-2 に、ランタンとエルビウムの原子を含む一本のフルラーレンピーポッドの元素マップを示す。ここで使用し

た試料は、ランタン(La、原子番号 57)またはエルビウム(Er、同 68)の単原子を内包する2種類のフラーレン分子(La@C<sub>82</sub>、Er@C<sub>82</sub>)を混合し、意図的に同一のカーボンナノチューブに挿入して作製した。図 2-2(a)の ADF-STEM 像では、原子番号の大きな原子ほど明るく観測されるため、ナノチューブの内部に2個の金属原子が存在することがわかる。この STEM 像の領域で EELS スペクトルの測定を行った。図 8(b)、(c)、(d)は、それぞれ EELS スペクトルにおいてランタン、エルビウム、炭素の吸収端に帰属されるピークが観測された領域を、そのピーク強度に応じた明るさで示したものである。これらの結果から、図 8(a)の上下の金属単原子は、それぞれランタンとエルビウムに帰属されることが分かる。このように1号機を用いた応用実験により、2種類以上の元素が存在する場合も、それぞれの原子の分布状態を単原子レベルの分解能と感度でマッピングできることを実証した。

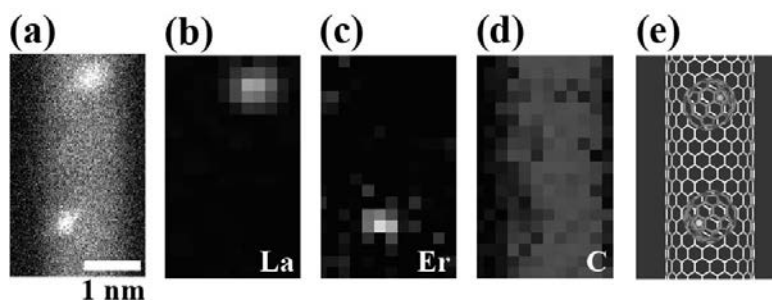


図 2-2 1号機による複数元素の金属単原子の元素識別例。(a) ADF-STEM 像、(b) (c) (d)ランタン、エルビウム、炭素の EELS 元素マップ、(e) 構造模式図。加速電圧 60 kV。

(1) - 2 グラフェン端の炭素原子の電子状態観測 (*Nature* 誌、2010 年)

グラフェンは炭素原子の6員環網面の単一層であり、電子特性など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が、末端部(エッジ)の原子配置(zigzag型やarmchair型など)に特有の電子状態(いわゆる edge state)に大きく依存することは、以前から理論計算によって予測されている(たとえば K. Wakabayashi *et al.*, PRB 59(12), 8271-8282 (1999))が、実際に存在する局所構造とその電子状態を、実験的手法によって正確に把握することは、依然として重要な課題である。本研究では、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。

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 2-3 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。

また、図 2-4(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(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。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。

以上の成果は、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。

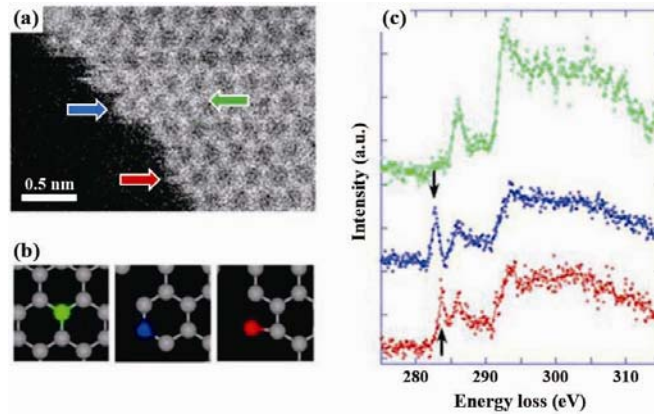


図 2-3 1号機によるグラフェン端の電子状態分布の測定例。(a) ADF-STEM 像、(b) 局所構造のモデル、(c) 炭素単原子の EELS スペクトル。加速電圧 60 kV。

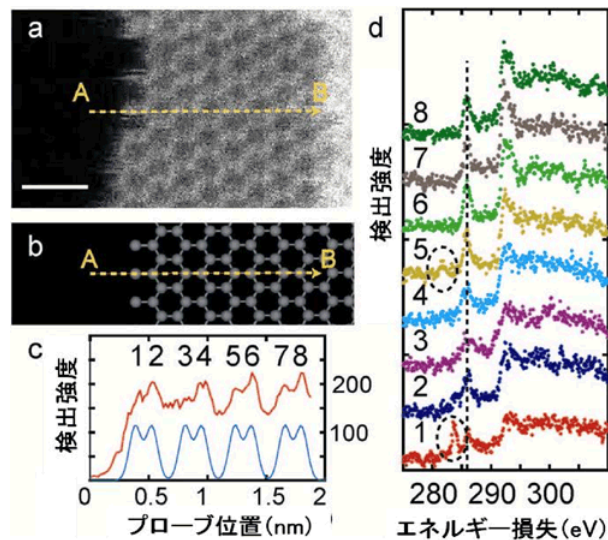


図 2-4 1号機によるグラフェン端の電子状態分布の測定例。(a) ADF-STEM 像、(b) 構造模式図、(c) 点線 AB 上のコントラストプロファイルの実測値(赤線)と計算値(青線)、(d) AB 上の炭素原子(1~8)から測定された EELS スペクトル。加速電圧 60 kV。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究において実例を示したように、低加速電子顕微鏡の応用が進むことで、電子顕微鏡の観察対象が飛躍的に拡大し、とくに化学・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、たと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など、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きわめて大きい。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など、大きな波及効果が期待される。

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。たとえば結晶材料に関しては、点欠陥の生成・消滅過程の観察など従来からの物性研究にも、原子レベルでの新しい視点を提供するであろう。また、CNT やフラーレンなど個別の量子物体に対しても、高精度分光が従来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り、多くの知見が得られることが期待される。

#### 4. 3 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 (物材機構 木本グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

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た。とくに、無機材料における電子線ダメージのメカニズム、原子空孔やイオンの拡散過程の直接観察など、材料科学的にも重要かつ波及効果の高い課題に関して、低加速試作機と従来型装置を併用して検討を行った。

##### (1) - 1 酸化チタンナノシートの高コントラストイメージング(JPCL 誌、2011 年)

代表的な無機ナノシート状物質の一つである酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  (図 3-1) を観察対象として、1 号機を使用した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。このナノシート試料に関しては、従来型電顕装置 (120 kV ~ 300 kV) を使用した予備観察実験も並行して実施しており、電子線照射によるダメージのため、高分解能観察が困難であることが明らかになっている。一方、1 号機による加速電圧 60 kV の TEM 観察では、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 3-2)。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、電子線照射に起因する結晶構造の変化が確認された。さらなるダメージの低減のためには、もう一段の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。

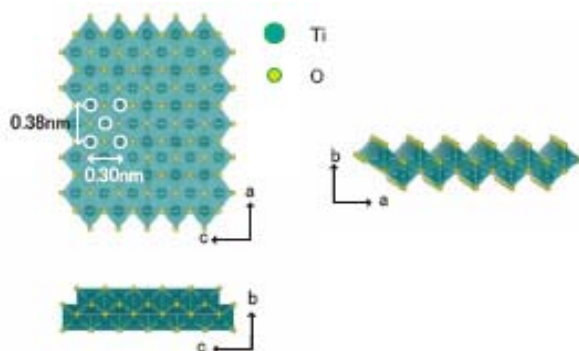


図 3-1 1 号機による応用実験で使用した酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  の結晶構造。

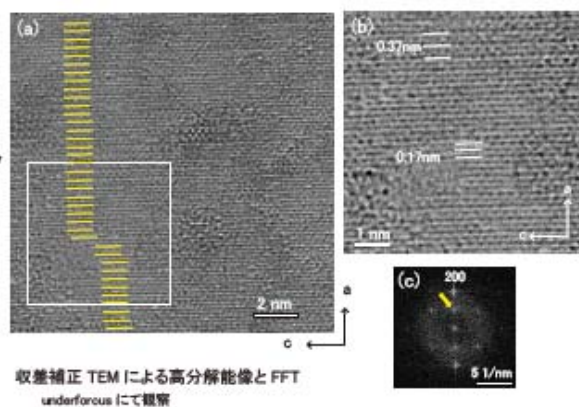




図 3-1 1号機による酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  の観察例。酸化チタンナノシートの TEM 像、(b) a の白線内領域の拡大図、(c) b の高速フーリエ変換 (FFT) 図。

(1) - 2 STEM-EELS によるセラミックス薄膜の化学組成マッピング (*Nature* 誌、2007 年)

既存の 200 kV 級 STEM 装置を使用した実験においては、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に重点を置いた。とくに薄膜化したセラミックス材料  $(\text{La,Sr})_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  の STEM-EELS 観察では、酸素、マンガン、ランタンの原子カラムごとの化学組成マッピングに成功した。(図 3-3)。この手法では、結晶構造を元素ごとに可視化できるため、材料物性や実用材料の性能に直接結びつく知見、とりわけ異種材料の界面や局所的な材料の欠陥の解析に貢献することが見込まれる。

なお、この実験で確立した技法および知見に基づき、本プロジェクトでは、前述のとおり新開発の低加速電顕装置によるフラーレンナノピーポッドやナノシートなどの観察が行われた。

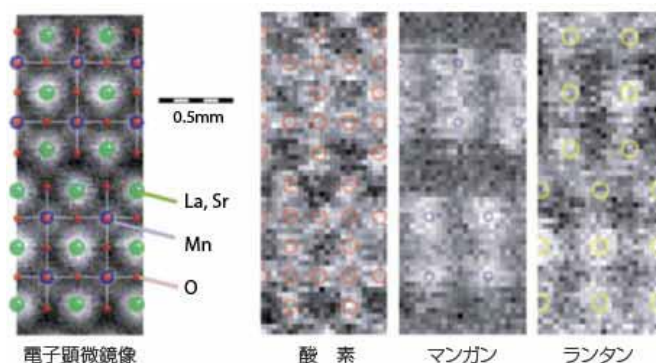


図 3-3 セラミックス材料  $(\text{La,Sr})_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  の STEM 像(左)と EELS 元素マッピング像(右)。

(2)研究成果の今後期待される効果

上記の成果に基づき、今後はより広範な非生物系試料への応用発展を図る。とくに微量分析が重要な半導体分野や材料分野への貢献が期待できる。現在、海外を中心に低加速電子顕微鏡の研究開発プロジェクトが進行中である。具体的には Ulm 大と Zeiss 社(独)を中心にした研究プロジェクトや米国ハーバード大などがあげられる。彼らは 0.15 nm 程度の空間分解能を報告しているが、それらの研究報告はいずれも昔からのヤングフリッジ法を用いており、結像レンズ系本来の線形成分の示す空間分解能を評価できていない可能性がある。本プロジェクトで開発した手法やソフトウェアは特別なハードウェアを必要としないため、原則的にさまざまな電子顕微鏡に用いることが可能で、今後性能評価のツールとして用いることができる。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 2 件、国際(欧文)誌 47 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

国内(和文)誌

[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、vol. 47, pp. 646 (1 page) (2008).

[2] 佐藤雄太・佐々木健夫・沢田英敬・細川史生・富田健・金山俊克・近藤行人・末永和知

「軽元素原子を可視化する新型低加速電子顕微鏡の開発」

Synthesiology, vol. 4, pp. 166-175 (2011)

国際 (欧文) 誌

- [1] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka.  
Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS.  
Nature, 450, 702-704 (2007).
- [2] K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita and S. Iijima  
Imaging active topological defects in carbon nanotubes.  
Nature Nanotechnology, 2, 358-360 (2007).
- [3] Z. Liu, K. Suenaga and S. Iijima.  
Imaging the structure of an individual C<sub>60</sub> fullerene molecule and its deformation process using HRTEM with atomic sensitivity.  
Journal of American Chemical Society, 129, 6666-6667 (2007).
- [4] 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, 1532-1535 (2007).
- [5] 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, 422-425 (2007).
- [6] L. Guan, K. Suenaga, T. Okazaki, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijima  
Coalescence of C<sub>60</sub> molecules assisted by doped iodine inside carbon nanotubes.  
Journal of American Chemical Society, 129, 8954-8955 (2007).
- [7] 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, 2428-2434 (2007).
- [8] Y. Sato, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki and S. Iijima.  
Structures of D<sub>5d</sub>-C<sub>80</sub> and I<sub>h</sub>-Er<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> Fullerenes and Their Rotation Inside Carbon Nanotubes Demonstrated by Aberration-Corrected Electron Microscopy.  
Nano Letters, 7, 3704-308 (2007).
- [9] C. Jin, K. Suenaga and S. Iijima.  
Plumbing Carbon Nanotubes.  
Nature Nanotechnology, 3, 17-21 (2008).
- [10] L. Guan, K. Suenaga and S. Iijima.  
The Smallest Carbon Nanotube assigned with Atomic Resolution Accuracy.  
Nano Letters, 8, 459-462 (2008).
- [11] 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, 2162-2163 (2008).
- [12] K. Kimoto, K. Ishizuka and Y. Matsui.  
Decisive factors for realizing atomic-column resolution using STEM and EELS.  
Micron, 39, 257-262 (2008).
- [13] 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).

[14] 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).

[15] C. H. Jin, K. Suenaga and S. Iijima.  
Vacancy migrations in carbon nanotubes.  
Nano Letter, 8, 4, 1127-1130 (2008).

[16] 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).

[17] 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).

[18] C. H. Jin, H. P. Lan, K. Suenaga, L. M. Peng and S. Iijima.  
Metal catalyzed growth of fullerenes.  
Physical Review Letters, 101, 176102 (2008).

[19] 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).

[20] Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris and Sumio Iijima.  
Open and Closed Edges of Graphene Layers.  
Physical Review Letters, 102, 015501 (2009).

[21] C. H. Jin, H. P. Lan, L. M. Peng, K. Suenaga and S. Iijima.  
“Deriving carbon atomic chains from graphene”  
Physical Review Letters in press (2009).

[22] C. H. Jin, F. Lin, K. Suenaga and S. Iijima.  
“Fabrication of free-standing boron nitride single-layer and its defect assignments”  
Physical Review Letters in press (2009).

[23] Z. Liu, S. Joung, T. Okazaki, K. Suenaga, Y. Hagiwara, T. Ohsuna, K. Kuroda and S. Iijima  
“Self-Assembled Double Ladder Structure Formed Inside Carbon Nanotubes by Encapsulation of  
H8Si8O12”  
ACS Nano, 3 (5), 1160-1166 (2009).

[24] 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 C 113, 5043-5046 (2009).

[25] 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”  
Nature Chemistry, 1, 415 – 418, 2009

- [26] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga  
“Correction of higher order geometrical aberration by triple 3-fold astigmatism field”  
*Journal of Electron Microscopy*, vol. 58, pp. 341-347 DOI: 10.1093/jmicro/dfp033 (2009).
- [27] M. Saito, K. Kimoto, T. Nagai, S. Fukushima, D. Akahoshi, H. Kuwahara, Y. Matsui, and K. Ishizuka  
“Local crystal structure analysis with 10-pm accuracy using scanning transmission electron microscopy”  
*Journal of Electron Microscopy*, vol. 58, pp. 131-136, DOI: 10.1093/jmicro/dfn023 (2009).
- [28] K. Kimoto, R. J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, and N. Hirosaki  
“Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of beta-SiAlON:Eu<sup>2+</sup>”  
*Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 041908 (3pages), DOI: 10.1063/1.3076110 (2009).
- [29] 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, DOI: 10.1038/nchem.482 (2010).
- [30] K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito, S. Iijima  
“Prevention of Sn and Pb Crystallization in a Confined Nanospace”  
*Small*, vol. 6, pp. 1279-1282, DOI: 10.1002/sml.201000265 (2010).
- [31] 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, DOI: 10.1002/adma.200904346 (2010).
- [32] 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, DOI: 10.1002/adma.201001211 (2010).
- [33] K. Yanagi, Y. Miyata, Z. Liu, K. Suenaga, S. Okada, H. Kataura  
“Influence of Aromatic Environments on the Physical Properties of  $\beta$ -Carotene”  
*J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 2524-2530, DOI: 10.1021/jp910568k (2010).
- [34] 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 MoS<sub>2</sub> Inorganic Nanoribbons Encapsulated in Quasi-1D Carbon Nanotubes”  
*J. Am. Chem. Soc.* Vol. 132, pp. 13840-13847, DOI: 10.1021/ja1058026 (2010).
- [35] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga and A. V. Krashennnikov  
“Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers”  
*Phys. Rev. B*, vol. 82, pp. 113404 (4 pages), DOI: 10.1103/PhysRevB.82.113404 (2010).
- [36] 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, DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.11.014 (2010).
- [37] 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. S7-S13, DOI: 10.1093/jmicro/dfq027 (2010).

[38] 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, DOI: 10.1016/j.ultramic.2010.01.010 (2010).

[39] K. Suenaga, M. Koshino  
“Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge”  
Nature, vol. 468, pp. 1088-1090, DOI: 10.1038/nature09664 (2010).

[40] 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., vol. 2, 213 (5 pages), DOI: 10.1038/ncomms1224 (2011).

[41] Y. Yamada, M. Miyauchi, J. Kim, K. Hirose-Takai, Y. Sato, K. Suenaga, T. Ohba, T. Sodesawa, S. Sato  
“Exfoliated graphene ligands stabilizing copper cations”  
Carbon, vol. 49, pp. 3375-3378, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.056 (2011).

[42] M. Ohwada, K. Kimoto, K. Suenaga, Y. Sato, Y. Ebina, T. Sasaki  
“Synthesis and Atomic Characterization of a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheet”  
J. Phys. Chem. Lett., vol. 2, pp. 1820-1823, DOI: 10.1021/jz200781u (2011).

[43] Z. Wang, K. Zhao, H. Li, Z. Liu, Z. Shi, J. Lu, K. Suenaga, S.K. Joung, T. Okazaki, Z. Jin, Z. Gu, Z. Gao, S. Iijima.  
“Ultra-narrow WS<sub>2</sub> nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes”  
*Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 171-180, DOI: 10.1039/C0JM02821E (2011)

[44] L. Xie, H. Wang, C. Jin, X. Wang, L. Jiao, K. Suenaga and H. Dai  
“Graphene Nanoribbons from Unzipped Carbon Nanotubes: Atomic Structures, Raman Spectroscopy and Electrical Properties”  
*J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 10394-10397, DOI: 10.1021/ja203860a (2011).

[45] K. Suenaga, Y. Iizumi and T. Okazaki  
“Single atom spectroscopy with reduced delocalization effect using a 30 kV-STEM”  
*European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 54, 33508 (4 pages), DOI: 10.1051/epjap/2011100414 (2011).

[46] K. Kimoto and K. Ishizuka  
“Spatially resolved diffractometry with atomic-column resolution”  
Ultramicroscopy, vol. 111, pp. 1111-1116 (2011), DOI: 10.1016/j.ultramic.2011.01.029

[47] T. Sasaki, H. Sawada, E. Okunishi, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Evaluation of probe size in STEM imaging at 30 and 60 kV”  
*Micron*, accepted, (2011).

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

[1] 佐藤雄太・末永和知

「電子顕微鏡によるフラーレン単分子の観察」  
固体物理 43, 1, 21-28 (2008).

[2] K. Suenaga, Y. Sato, Z. Liu, M. Koshino, C. Jin  
“HR-TEM of Carbon Networks – Towards Individual C-C Bond Imaging -”  
JEOL News 44(1), 32-37 (2009).

[3] 末永和知、劉崢、佐藤雄太、越野雅至、金伝洪  
「高分解能電子顕微鏡による炭素ネットワークの可視化」  
日本電子 News 41, 22-27 (2009).

[4] 佐藤雄太、末永和知  
「電子顕微鏡によるナノカーボン材料の解析」  
炭素材料の研究開発動向 2010 (CPC 研究会編), 3.1 章, 93-102 (2010).

[5] 末永和知、越野雅至、劉崢、佐藤雄太、Chuanhong Jin  
「有機単分子の高分解能電子顕微鏡観察」  
顕微鏡 45, 31-36 (2010).

[6] 沢田英敬、佐々木健夫、湯浅修一、寺尾光央、川添宗之、中道智寛、細川史生、金山俊克、  
近藤行人、木本浩司、末永和知  
「Delta 型新球面収差補正装置」  
顕微鏡 45, 193-197 (2010).

[7] 佐藤雄太・末永和知  
「透過電子顕微鏡を用いた単分子・単原子の観測」  
検査技術 15, p.16-23 (2010).

[8] Y. Sato, K. Suenaga  
“Defective Fullerenes”  
Handbook of Nanophysics (K. D. Sattler, Ed.), Vol. 2: Clusters and Fullerenes, Chapter 31, 1-8,  
Taylor & Francis, ISBN: 9781420075540 (2010).

[9] 佐藤雄太・末永和知  
「収差補正電子顕微鏡によるナノカーボン物質の構造評価」  
J. Vac. Soc. Jpn 54, 264-269, DOI: 10.3131/jvsj2.54.264 (2011).

[10] 佐藤雄太・末永和知  
「収差補正透過電子顕微鏡による単分子・単原子の観察」  
日本結晶学会誌 53, 280-284 (2011).

[11] 越野雅至・末永和知  
「グラフェンエッジの単原子スペクトルと単原子イメージング」  
顕微鏡 46, 201-205 (2011).

[12] H. Sawada (JEOL), F. Hosokawa, T. Sasaki, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Suenaga  
“Aberration Correctors developed under Triple C Project”  
Advances in Imaging and Electron Physics (P. Hawks, Ed.), Vol.168, 297-336 (2011)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

①招待講演 (国内会議 28 件、国際会議 44 件)

国内会議での招待講演

[1]末永和知 (AIST)

「炭素ナノチューブの高分解能 TEM 観察」(シンポジウム講演)

日本物理学会 2007 年秋季大会「最新電子顕微鏡法を使った物性研究のいぶき」、鹿児島大学、鹿児島、2007 年 3 月 18 日～21 日

[2] 末永和知 (AIST)

「ナノチューブ空間内における単分子・単原子の挙動観察」

日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会「多様化する顕微鏡技術」、日朱鷺メッセ、新潟、2007 年 5 月 20 日～27

[3] 木本浩司 (NIMS)、齋藤光浩、長井拓郎、浅香透、横澤忠洋、石塚和夫、松井良夫

「STEM-EELS の原子コラムイメージングの実際」

日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会「多様化する顕微鏡技術」、日朱鷺メッセ、新潟、2007 年 5 月 20 日～27

[4] 木本浩司 (NIMS)、齋藤光浩、長井拓郎、浅香透、横澤忠洋、石塚和夫、松井良夫

「STEM-EELS による原子コラムイメージングと delocalization」

日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会「多様化する顕微鏡技術」、日朱鷺メッセ、新潟、2007 年 5 月 20 日～27

[5] K. Suenaga (AIST)

「Individual Molecular Imaging by State-of-the-art HR-TEM」

The 7th Tateshina Conference on Organic Chemistry, 蓼科、11 月 9 日-11 日、

[6] 末永和知 (AIST)

「STEMによる新規炭素材料の原子レベル構造観察」

第 7 回メゾテクノロジーフォーラム、つくば、2008 年 2 月 29 日

[7] 末永和知 (AIST)

「透過電子顕微鏡による単分子イメージング」

学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会、第 50 回研究会”先端電子顕微鏡の最新技術と応用”、お台場、2008 年 4 月 24 日

[8] 木本浩司 (NIMS)、「STEM-EELS による原子列の可視化」、第 24 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2008 年 9 月 2 日

[9] 佐藤雄太 (AIST)・末永和知、「Cs コレクターTEM の応用」、第 24 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2008 年 9 月 2 日

[10] 末永和知 (AIST)

「HR-TEM による有機分子・生体分子の動的観察」

日本顕微鏡学会 第 52 回シンポジウム 顕微鏡の最先端科学への貢献、千葉大学、2008 年 10 月 17 日

[11] 末永和知 (AIST)

“Direct Observation of Atomic Defects in Carbon Nanotubes”

東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」、東北大金研、2009 年 1 月 19-20 日

- [12] 末永和知 (AIST)  
「ナノチューブ試験管を通して見た物質機能」  
日本物理学会 第 64 回年次大会 領域 7 シンポジウム 「物性解析技術の進歩と物質機能探索の融合を目指して」、立教大学、2009 年 3 月 27-30 日
- [13] 木本浩司 (NIMS)  
「EELS 基礎：透過電子顕微鏡における電子エネルギー損失分光法」  
第 25 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2009 年 9 月 1 日
- [14] 沢田英敬 (JEOL)  
「収差補正の発展～Delta 型新球面収差補正装置の開発～」  
第 25 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2009 年 9 月 1 日
- [15] 末永和知 (AIST)  
「電子顕微鏡によるナノカーボン材料の解析」  
CPC 研究会、東京、2009 年 10 月 9 日
- [16] 木本浩司 (NIMS)  
「透過電子顕微鏡による原子選択イメージング」  
第 50 回真空に関する連合講演会、東京、2009 年 11 月 5 日
- [17] 木本浩司 (NIMS)  
「走査透過電子顕微鏡による極微小領域の結晶構造解析」  
先端電子顕微鏡手法に関するシンポジウム、つくば、2010 年 2 月 5 日
- [18] 佐藤雄太 (AIST)  
「収差補正 TEM/STEM によるナノカーボン物質の構造評価」  
先端電子顕微鏡手法に関するシンポジウム、つくば、2010 年 2 月 5 日
- [19] 末永和知 (AIST)  
「有機分子・生体分子などの分析を可能にする低加速高感度電子顕微鏡」  
日本学術振興会第 133 委員会(材料の微細組織と機能性)第 205 回研究会、東京、2010 年 4 月 23 日
- [20] 末永和知 (AIST)  
「電子顕微鏡による単分子イメージングと単原子スペクトロスコーピー」  
日本顕微鏡学会・第 66 回学術講演会・第三回風戸賞受賞講演会、名古屋、2010 年 5 月 24 日
- [21] 末永和知 (AIST)  
「Atomic defects and edge structures in low-dimensional carbon, - HR-TEM on carbon materials -」  
日中国際学術研究会：化学工業の省エネ・低排出・新エネ、東京、2010 年 6 月 27 日
- [22] 沢田英敬 (JEOL)  
「収差補正 STEM のハードウェア、STEM の分解能を決める因子、実際の高分解能観察」  
電顕技術開発若手研究部会ワークショップ、東京、2010 年 8 月 23 日
- [23] 沢田英敬 (JEOL)  
「収差補正 STEM/TEM の基礎と像観察」  
第 26 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2010 年 8 月 31 日



[24] 佐藤雄太 (AIST)

「低加速収差補正 TEM/STEM によるナノカーボン材料の観察」

第 26 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2010 年 8 月 31 日

[25] 末永和知 (AIST)

「電子顕微鏡を用いた単分子・単原子の動的観察」

真空・表面科学合同講演会第 30 回表面科学学術講演会・第 51 回真空に関する連合講演会、大阪、2010 年 11 月 4 日

[26] 越野雅至 (AIST)

「ナノカーボン材料を用いた単分子・単原子の挙動解析」

第 1 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会、東京、2011 年 9 月 4 日

[27] 末永和知 (AIST)

「ソフトマター現象観察用低加速電圧電子顕微鏡の開発ーカーボン素材のナノ挙動の解明ー」

分析展 2011/科学機器展 2011、JAIMA コンファレンス「計測・分析基盤技術のフロンティア 2011」、千葉、2011 年 9 月 7 日

[28] 末永和知 (AIST)

「単原子スペクトロスコーピーへの挑戦ー電子顕微鏡による単分子・単原子の観察ー」

第 10 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、仙台、2011 年 12 月 1 日

国際会議での招待講演

[1] K. Suenaga (AIST)

“High-contrast microscopy in the observation of living molecules”

OIST Workshop “Future of Electron Microscopy” - New technologies and new applications - March 27-30, 2007, Naha

[2] K. Kimoto (NIMS), K. Ishizuka, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, and Y. Matsui

“Several requirements for atomic-column resolution in STEM-EELS”

Microscopical Society of Canada 34nd Annual Meeting, University of Alberta, Canada, 2007.6.12

[3] K. Suenaga (AIST)

“HR-TEM of carbon network -Towards a C-C bond imaging-”

NanoteC07, International Conference on Carbon Nanoscience and nanotechnology, Brighton UK, August 29th -September 1st 2007

[4] K. Suenaga (AIST)

“HR-TEM imaging of carbon nanostructures”

Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Sept. 26-28, 2007

[5] K. Suenaga (AIST)

“Atomic-level characterization of carbon nanotubes”

3rd NASA-NIST Workshop on Nanotube Measurements, Gaithersburg, MD, 26-28 September 2007

[6] K. Suenaga (AIST)

“HR-TEM of carbon network, -Towards a C-C bond imaging-”

The 4th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes, Kyoto, Oct 28-31, 2007

[7] K. Suenaga (AIST)

“Imaging Individual Organic Molecules by High-Contrast Microscopy”

2007 MRS Fall meeting, Quantitative Electron Microscopy for Materials Science, Boston, USA, Nov. 26-30 2007

[8] K. Suenaga (AIST)  
“Imaging the Atomic Defects in Carbon Nanostructures”  
International Carbon Nanotube Conference in Nagoya University, Nagoya, Feb. 14-15 2008

[9] K. Suenaga (AIST)  
“Imaging the Carbon Networks in Carbon Nanostructures”  
International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, March 2-7, 2008

[10] K. Suenaga (AIST)  
“Individual molecular imaging of fullerene derivatives by HR-TEM”  
Taiwan-Japan International Symposium on Organic Chemistry and Molecular Science., Taipei, April 18, 2008.

[11] K. Suenaga (AIST).  
“IMAGING THE DEFECTS IN CARBON NANOSTRUCTURES”  
Innovative Dynamic Studies of Materials at the Nanoscale, ECI Gyeong-ju, Korea, June 29-July 3, 2008.

[12] K. Suenaga. (AIST)  
“HR-TEM imaging of individual molecules in motion”  
International Conference on Nanoscience + Technology, Keystone Colorado USA, July 20-25, 2008.

[13] K. Suenaga (AIST)  
“Carbon nanotube”  
Gordon Research Conference, New London, USA, August 3-8, 2008.

[14] K. Suenaga (AIST)  
“HR-TEM imaging of the carbon networks”  
XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 23-31, 2008.

[15] K. Suenaga. (AIST)  
“Direct observation of atomic defects in carbon nanotubes and fullerenes”  
European Microscopy Congress, Aachen, Germany, September 1-5, 2008.

[16] K. Suenaga. (AIST)  
“Individual Molecular Imaging Inside Carbon”  
2008 Material Research Society Fall Meeting, Boston, USA, December 1-5, 2008.

[17] K. Suenaga (AIST)  
“HR-TEM of Carbon Network - Towards Individual C-C Bonds Imaging”  
IUMRS-ICA 2008, Nagoya, Japan, December 9-13, 2008.

[18] K. Suenaga (AIST)  
“Direct Observation of Atomic Defects in Carbon Nanostructures”  
International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics nanoPHYS'09, Tokyo, Japan, Feb. 23-25, 2009.

[19] K. Suenaga (AIST)  
“Labeling atom by atom”  
OIST Workshop “Fundamentals of Quantum Mechanics and Its Applications”, Okinawa, Japan, May

13-15, 2009.

[20] K. Suenaga (AIST)  
“HR-TEM of carbon networks - Towards an individual C-C bond imaging”  
E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg, June 8 -12, 2009.

[21] K. Suenaga (AIST)  
“Imaging individual carbon atoms in the nano-world”  
Carbon 2009, Biarritz, France, June 14-19, 2009.

[22] K. Suenaga (AIST)  
“Atomic defects in low-dimensional carbon nanostructures”  
NT09, Beijing, June 26- 29, 2009.

[23] K. Suenaga (AIST)  
“HR-TEM of Carbon Network, Towards Individual C-C bond imaging”  
Microscopy & Microanalysis 2009, Richmond Virginia, July 26-30, 2009.

[24] K. Suenaga (AIST)  
“Defects in low-dimensional carbon”  
NanoteC09, Brussels, Belgium, August 26-29, 2009.

[25] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom spectroscopy by STEM-EELS with the DELTA corrector at low acceleration voltage”  
FEMMS 2009, Sasebo Japan, Sept. 27 - Oct. 2, 2009

[26] K. Kimoto (NIMS)  
“High spatial-resolution analysis using STEM-ADF and EELS; Limit of incoherent imaging approximation”  
FEMMS 2009, Sasebo Japan, Sept. 27 - Oct. 2, 2009

[27] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom imaging and spectroscopy by means of low voltage TEM/STEM with the DELTA corrector”  
Workshop of Advanced Application Aberration Corrected TEM, Taipei, Taiwan, Nov. 22, 2009

[28] K. Kimoto (NIMS)  
“High spatial-resolution analysis using STEM-ADF and EELS; Limit of incoherent imaging approximation”  
Workshop of Advanced Application Aberration Corrected TEM, Taipei, Taiwan, Nov. 22, 2009

[29] K. Suenaga (AIST)  
“HR-TEM of Carbon Network, - Defects and edge structures of low dimensional carbon”  
MRS 2009 Fall Meeting, Boston, Dec. 2, 2009

[30] K. Suenaga (AIST)  
“Atomic defects in low-dimensional carbon”  
Workshop Towards Reality in nanoscale Materials '09, Levi, Finland, Dec. 7-9, 2009

[31] K. Kimoto (NIMS)  
“Material Characterization with High Spatial Resolution Using Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-loss Spectroscopy”  
Symposium on Creation of Functional Materials, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Dec. 4, 2009

- [32] K. Suenaga (AIST)  
“Single molecular imaging and single atom spectroscopy”  
Past, present and future of (S)TEM and its applications, A tribute to the work of Christian Colliex,  
Paris, June 9-11, 2010.
- [33] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom EELS at 30kV - Labeling atom by atom - ”  
International Microscopy Congress (IMC17) 40 years after the First EM Images of Single Atoms,  
Rio (Brazil), September 18-24, 2010.
- [34] K. Suenaga (AIST)  
“Electron Microscopy and Spectroscopy of Individual Fullerene Molecules”  
Fullerene Silver Anniversary Symposium, Crete (Greece), October 4 - 10, 2010.
- [35] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom spectroscopy with reduced delocalization effect using a 30 kV-STEM”  
Tonomura FIRST International Workshop on Challenges to New Developments in Electron  
Microscopy, Tokyo, November 8-10, 2010.
- [36] K. Suenaga (AIST)  
“High resolution TEM studies of graphene structures”  
Graphene workshop in Tsukuba 2011, Discussion on Graphene Growth and Characterizations,  
Tsukuba, January 17-18, 2011.
- [37] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom spectroscopy at graphene edges”  
Workshop on Radiation Effects in Materials, Research Center for Ultra-High Voltage Electron  
Microscopy, Osaka, January 28, 2011.
- [38] K. Suenaga (AIST)  
“Imaging and spectroscopy of single atoms in nanostructured materials”  
8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11,  
ALC & IUMAS joint session, Seoul, Korea, May 22-27, 2011.
- [39] H. Sawada (JEOL), F. Hosokawa, T. Sasaki, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Development of Cs and Cc Correctors for 30kV-electron Microscope”  
8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11,  
ALC & IUMAS joint session, Seoul, Korea, May 22-27, 2011.
- [40] K. Suenaga (AIST)  
“Imaging and Spectroscopy of atomic defects in single-layered materials”  
Boat 2011, Atomic structure of nanosystems from transmission electron microscopy experiments and  
first-principles simulations, Helsinki, Finland, May 31-June 2, 2011.
- [41] K. Suenaga (AIST)  
“High-resolution imaging and spectroscopy of carbon nanostructures”  
Microscopical Society of Canada, Annual meeting 2011, Ottawa, Canada, June 6-9, 2011.
- [42] K. Suenaga (AIST)  
“Low-voltage STEM-EELS with atomic sensitivity”  
Microscopy Society of America, 2011, Pre-meeting; Opportunities, artifacts and interpretations of  
EM data, Nashville, August 6, 2011.
- [43] H. Sawada (JEOL), F. Hosokawa, T. Sasaki, S. Yuasa, M. Kawazoe, M. Terao, T. Kaneyama, Y.

Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Development of 30-kV Cc Cs Correction Tandem System”  
Microscopy & Microanalysis 2011, Nashville Tennessee, Aug. 9, 2011.

[44] K. Suenaga (AIST)  
“Atomic defects and edge structures of low-dimensional carbon nanostructures”  
CNMM International Workshop 2011: Impact of Deformation on Nanoscale Properties and Devices,  
Beijing, China, September 11-12, 2011.

②口頭発表 (国内会議 10 件、国際会議 10 件)

国内会議

[1] 佐々木健夫(JEOL)・沢田英敬・中道智寛・細川史生・應本和也・富田健・金山俊克・近藤行人・木本浩司・末永和知

「60kV 収差補正 TEM/STEM の開発及び性能評価」

日本顕微鏡学会 第 65 回学術講演会、仙台、2009 年 5 月 26 日

[2] 沢田英敬(JEOL)・佐々木健夫・湯浅修一・寺尾光央・川添宗之・細川史生・金山俊克・近藤行人・木本浩司・末永和知

「Delta 型新球面収差補正装置」

日本顕微鏡学会 第 65 回学術講演会、仙台、2009 年 5 月 26 日

[3] 佐藤雄太 (AIST)・劉崢・末永和知・佐々木健夫・沢田英敬・富田健・應本和也・金山俊克・近藤行人・木本浩司

「低加速 STEM-EELS によるフラーレン内の金属単原子の検出」

第 25 回分析電子顕微鏡討論会、千葉、2009 年 9 月 2 日

[4] 佐々木健夫(JEOL)・沢田英敬・細川史生・中道智寛・應本和也・富田健・金山俊克・近藤行人・木本浩司・末永和知

「ソフトマター材料を観察するための低加速高感度電子顕微鏡開発」

日本顕微鏡学会 第 53 回シンポジウム、東京、2009 年 10 月 31 日

[5] 佐々木健夫(JEOL)

「低加速収差補正 TEM/STEM の性能テスト結果」

電顕技術開発若手研究部会 第1回ワークショップ、名古屋、2010 年 1 月 23 日

[6] 沢田英敬(JEOL)

「DELTA 型新球面収差補正装置」

電顕技術開発若手研究部会 第1回ワークショップ、名古屋、2010 年 1 月 23 日

[7] 小林慶太 (AIST)・末永和知・斎藤毅・飯島澄男

「カーボンナノチューブ内部空間におけるスズおよび鉛の結晶成長の阻害」

第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2010 年 3 月 3 日

[8] 佐々木健夫(JEOL)、沢田英敬、細川史生、河野祐二、富田健、金山俊克、近藤行人、木本浩司、佐藤雄太、末永和知

「原子分解能 30-60kV 電子顕微鏡の性能評価」

日本顕微鏡学会・第 66 回学術講演会、名古屋、2010 年 5 月 24 日

[9] 細川史生(JEOL)、沢田英敬、佐々木健夫、近藤行人、末永和知

「厚みのある4極子場が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、名古屋、2010年5月24日

[10] 佐々木健夫 (JEOL)・沢田英敬・細川史生・清水有子・中道智寛・湯浅修一・川添宗之・金山俊克・近藤行人・木本浩司・末永和知  
「30kV透過電子顕微鏡日本顕微鏡学会 第67回学術講演会、福岡、2011年5月16日  
における色/球面収差同時補正と性能評価」

#### 国際会議

[1] K. Kimoto (NIMS), K. Ishizuka, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, and Y. Matsui  
“Several requirements for atomic-column resolution in STEM-EELS”  
Microscopy and Microanalysis 2007, Fort Lauderdale, USA, 2007.8.05

[2] K. Suenaga (AIST)  
“Single atom spectroscopy by means of STEM-EELS at 60 kV with the Delta corrector”  
EDGE 2009: International EELS-Workshop, Banff, Alberta, Canada, May 17 - May 22, 2009.

[3] H. Sawada (JEOL), T. Sasaki, F. Hosokawa, U. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, K. Omoto, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Correction of Spherical Aberration and Six-Fold Astigmatism Using Three Dodecapoles”  
Microscopy & Microanalysis 2009, Richmond Virginia, July 26-30, 2009.

[4] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, T. Nakamichi, F. Hosokawa, K. Omoto, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Performance of Low-voltage Electron Microscope with New Aberration Correction System and Cold Field Emission Gun”  
Microscopy & Microanalysis 2009, Richmond Virginia, July 26-30, 2009.

[5] Y. Sato (AIST)  
“Chiral angle distributions and defects in SWNTs heat-treated in air”  
The first Japanese-Finnish workshop on carbon and boron-nitride nanostructures, Helsinki, Finland, May 18-20, 2010.

[6] H. Sawada (JEOL), F. Hosokawa, T. Sasaki, S. Yuasa, M. Kawazoe, M. Terao, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Chromatic Aberration Correction by Combination Concave Lens”  
Microscopy & Microanalysis (M&M) 2010, Portland, USA, August 1-5, 2010.

[7] H. Sawada (JEOL), F. Hosokawa, T. Sasaki, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Chromatic Aberration Corrector with Concave Lens System”  
International Microscopy Congress (IMC17), Rio (Brazil), September 18-24, 2010.

[8] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, F. Hosokawa, M. Kawazoe, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Experimental Results of Chromatic Aberration Corrector mounted on Low-voltage Transmission Electron Microscope”  
International Microscopy Congress (IMC17), Rio, Brazil, September 18-24, 2010.

[9] C. H. Jin (AIST), K. Suenaga  
“Dynamics of atomic defects in low-dimensional carbon nanostructures probed by in-situ HR-TEM”  
Japan-Finland Workshop on “Atomic defects in low-dimensional materials”, Kyoto, Japan, Oct 26-27, 2010.

[10] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Shimizu, T. Nakamichi, S. Yuasa, M. Kawazoe, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Performance and Application of Chromatic/Spherical Aberration-Corrected 30 kV Transmission Electron Microscope”  
Microscopy & Microanalysis 2011, Nashville Tennessee, Aug. 9, 2011.

③ポスター発表 (国内会議 14 件、国際会議 7 件)

国内会議

[1] 佐藤雄太(AIST)・末永知和・大窪清吾・岡崎俊也・飯島澄男

「収差補正電子顕微鏡によるフラレンの配向決定」

第 34 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2008 年 3 月 3 日

[2] 佐藤雄太(AIST)・末永知和・大窪清吾・岡崎俊也・飯島澄男

「収差補正電子顕微鏡観察によるフラレン単分子の配向決定」

第 34 回炭素材料学会年会、別府、2007 年 11 月 28 日

[3] 佐藤雄太 (AIST)・末永知和・柳和宏・宮田耕充・片浦弘道・飯島澄男

「金属・半導体に分離した単層カーボンナノチューブのカイラル指数分布」

第 35 回炭素材料学会年会、つくば、2008 年 12 月 3 日

[4] 劉崢 (AIST) 、末永知和、Peter J. F. Harris、飯島澄男

「Open and Closed Edges of Graphene Layers」

第 36 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2009 年 9 月 1 日

[5] 廣瀬香里 (AIST)・飯泉陽子・岡崎俊也・斎藤毅・末永知和

「単層カーボンナノチューブ中の  $\gamma$  シクロデキストリンでバイキャップされたフラレンの TEM 評価」

第 37 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、つくば、2009 年 9 月 1 日

[6] 小林慶太 (AIST)・末永知和・斎藤毅・飯島澄男

「高分解能透過型電子顕微鏡による単層カーボンナノチューブに内包した分子の光反応過程の観察」

第 37 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、つくば、2009 年 9 月 3 日

[7] 佐藤雄太 (AIST)・末永知和・劉崢

「低加速 STEM-EELS によるフラレン内の金属単原子の検出」

第 36 回炭素材料学会年会、仙台、2009 年 12 月 2 日

[8] 廣瀬香里 (AIST)・劉崢・斎藤毅・末永知和

「高分解能透過型電子顕微鏡による単層カーボンナノチューブ中の KCl ナノ結晶」

第 38 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2010 年 3 月 4 日

[9] 大和田めぐみ (NIMS) 、木本浩司、末永知和、海老名保男、佐々木高義

「TiO<sub>x</sub> ナノシートを用いたビームダメージの素過程の観察」

日本顕微鏡学会・第 66 回学術講演会、名古屋、2010 年 5 月 24 日

[10] 佐藤雄太 (AIST)・廣瀬香里・末永知和

「TEM 観察に基づく単層 CNT の空気酸化特性の再検討」

第 37 回炭素材料学会年会、姫路、2010 年 12 月 1 日

[11] 大和田めぐみ (NIMS)、木本浩司、末永存知、佐藤雄太、海老名保男、佐々木高義  
「ビーム照射により誘起された酸化チタンナノシートの還元規則構造」  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、博多、2011 年 05 月 16 日

[12] 廣瀬香里 (AIST)、劉崢、斎藤毅、末永存知  
「SWNT 中の金属ハライドナノ結晶の HR-TEM 観察」  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、博多、2011 年 05 月 16 日

[13] 劉崢 (AIST)、末永存知、奥西英治、Wang Zhiyong、Shi Zujin、飯島澄男  
「In-situ STEM 観察による単層 WS<sub>2</sub> ナノリボンの原子欠陥の直視」  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、博多、2011 年 05 月 16 日

[14] 沢田英敬 (JEOL)、細川史生、佐々木健夫、湯浅修一、寺尾光央、川添宗之、金山俊克、近藤行人、木本浩司、末永存知  
「30kV-CsCc タンデム補正光学構成」  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、福岡、2011 年 5 月 16 日

#### 国際会議

[1] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, T. Nakamichi, F. Hosokawa, K. Omoto, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Performance of low-voltage TEM/STEM with a new aberration corrector”  
FEMMS 2009, Sasebo Japan, Sept. 27 - Oct. 2, 2009

[2] K. Kobayashi (AIST), K. Suenaga, T. Saito, S. Iijima  
“Photo-reactivity Preservation of AgBr Nanowires within SWCNTs”  
The 6th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, Okinawa Japan, Oct. 25 - Oct. 28, 2009

[3] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Kohno, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, Y. Sato, K. Suenaga  
“Development and Performance of an Aberration-corrected 30-60 kV TEM/STEM with a Cold Field Emission Gun”  
The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), Nagoya, June 24-26, 2010.

[4] K. Kobayashi (AIST), K. Suenaga, T. Saito, H. Shinohara, S. Iijima  
“Prevention of Photoreduction in Confined Nanospace of Carbon Nanotubes”  
NT'10: 11th International Conference on the Science and Application of Nanotube, Hilton Bonaventure, Montréal, Canada, June 27-July 2, 2010.

[5] K. Kobayashi (AIST), K. Suenaga, T. Saito, S. Iijima  
“Crystal Structures of Tin and Lead in inner space of Carbon Nanotubes”  
Japan-Finland Workshop on “Atomic defects in low-dimensional materials”, Kyoto, Oct. 26-27, 2010.

[6] K. Hirose-Takai (JITA, AIST), Z. Liu, T. Saito and K. Suenaga  
“Metal halide nano-crystals growth in single-walled carbon nanotubes from aqueous solution”  
Japan-Finland Workshop on “Atomic defects in low-dimensional materials”, Kyoto, Oct. 26-27, 2010.

[7] T. Sasaki (JEOL), H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga  
“Performances of 30 kV Cc/Cs-corrected Transmission Electron Microscope and its Applications”



Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science 2011, Sonoma, California, Sep. 20, 2011.

(4)知財出願

国内出願 (3 件)

[1] 収差補正装置、沢田英敬 (日本電子株式会社)、2007/8/2、2007-202134

[2] 収差補正装置、沢田英敬 (日本電子株式会社) 2008/4/17、2008-107375

[3] 荷電粒子線装置の色収差補正装置及びその補正方法、沢田英敬 (日本電子株式会社)、細川史生 (日本電子株式会社)、2008/10/6、2008-259915

(5)受賞・報道等

①受賞

[1] 末永和知、"Electron microscopy and spectroscopy on single molecules"、サー・マーティン・ウッド賞 (ミレニアムサイエンスフォーラム)、2006 年

[2] 末永和知、「電子顕微鏡を用いた個別分子の構造解析と化学分析の研究」文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)、2007年

[3] 末永和知、「高性能電顕開発とそれを用いたナノカーボン材料の解析」産業技術総合研究所理事長賞、2009 年

[4] 木本浩司、「電子エネルギー損失分光法の高性能化と材料科学への応用」、瀬藤賞 (日本電子顕微鏡学会)、2008 年

[5] 木本浩司、「結晶中の原子列を元素毎に可視化する顕微鏡法の研究」、文部科学大臣表彰科学技術賞 (研究部門)、2009年

[6] 末永和知 (AIST)、「軽元素を可視化する超高感度電子顕微鏡技術の開発」、つくば賞 (茨城県科学技術振興財団・つくばサイエンスアカデミー)、2010 年

[7] 沢田英敬 (JEOL)、「収差補正装置の開発」、日本顕微鏡学会奨励賞、2010 年

[8] 越野雅至 (AIST)、「有機分子 1 個の動きおよび化学反応の研究」、文部科学大臣表彰若手科学者賞、2011 年

[9] 劉崢 (AIST)、「In-situ STEM 観察による単層 WS<sub>2</sub> ナリボンの原子欠陥の直視」、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会優秀ポスター賞「材料部門」、2011 年

②マスコミ(新聞・TV等)報道

[1] 「世界最高の電子顕微鏡」

2006 年 12 月 4 日 読売新聞

[2] 「レチナール単分子の観察に成功」

2007 年 7 月 2 日 フジサンケイビジネスアイ、日刊工業新聞、化学工業日報、日経新聞、日経産業新聞、2007 年 7 月 13 日 朝日新聞、2007 年 7 月 13 日 科学新聞、2007 年 7 月 29 日 し

んぶん赤旗に掲載

[3] 「単原子カラムイメージングに成功」

2007年10月29日 日本経済新聞、日刊工業新聞、日経産業新聞に掲載

[4] 「新型電子顕微鏡の開発に成功」

2009年7月 日経産業新聞、化学工業日報、科学新聞に掲載

[5] 「フラーレン分子の化学反応を原子レベルで可視化」

2010年1月、毎日新聞、日刊工業新聞、世界日報、科学新聞に掲載

[6] 「グラフェンの炭素原子一つ一つの性質の違いを世界で初めて観察」

2010年12月、日経産業新聞、化学工業日報、日経産業新聞、しんぶん赤旗に掲載、2011年1月、科学新聞、電波新聞に掲載

③その他

[1] 「動く原子をとらえた！ミクロの世界、ナノの宇宙を見る」

ガリレオチャンネル, Tokyo MX TV, 2008年10月18日

[2] “EELS finds atoms”

*Chemical & Engineering News* 2009年7月6日号 P.10 に紹介記事

[3] “The Renaissance and Promise of Electron Energy-Loss Spectroscopy” (Sir. J. M. Thomas)

*Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, p.8824 (2009)に紹介記事(Highlights 欄)

[4] 「生体分子を観察できる電子顕微鏡」

子供の科学 2009年9月号 P.6 に紹介記事

[5] “Transmission Electron Microscopy: Visualizing Fullerene Chemistry”

*Nature Chemistry* 2, p.82-83(2010)に紹介記事

[6] “C<sub>60</sub> Chemistry Observed”

*The Japan Journal*, 2010年6月号、p.26 に紹介記事

[7] 「物性: グラフェンの端を電子顕微鏡で観察」

*Nature Digest*, 2010年2月号、p.37 に紹介記事

(6)成果展開事例

**実用化に向けての展開**

[1] *Nature Chemistry* 誌に論文掲載(2009)後、Rutger 大学、Nottingham 大学、Daresberry 大学、ブラジルシンクロトロン研究所などから研究交流を主とした共同研究の申し入れがあった。

## § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

| 年月日       | 名称                                  | 場所        | 参加人数 | 概要            |
|-----------|-------------------------------------|-----------|------|---------------|
| H21.4.25  | CREST 田中領域ワークショップ                   | コクヨホール    | 100  | 成果報告          |
| H21.9.2-4 | 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 成果発表 (2009 分析展) | 幕張メッセ     |      | 成果報告 (ポスター発表) |
| H22.3.11  | 田中領域第 1 回公開シンポジウム                   | 都市センターホテル | 200  | 成果報告          |
| H23.3.9   | 田中領域第 2 回公開シンポジウム                   | コクヨホール    | 200  | 成果報告          |
| H23.9.7   | 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 成果発表 (2011 分析展) | 幕張メッセ     | 100  | 成果報告          |

## § 7 結び

「世界初(単原子分析)」「世界最高(分解能波長比)」の成果が得られ、一流雑誌での論文発表も数多く行われた。とくに低加速電子顕微鏡分野では世界のトレンドを牽引するような業績が得られた。プロジェクト期間中いくつかの予期しない障害があったが、研究領域やアドバイザーの先生方が実施計画や予算において柔軟に対応してくださった。海外への情報発信が十分でなかったなどの反省点もあるが、全期間を通してグループ間の連携も順調であった。次の機会があれば今回 CREST で培われた研究成果をさらに大きく発展させたい。