

## 学 位 論 文 題 名

## 低加速電子ビームによる電子回折イメージング

## 学位論文内容の要旨

原子スケールの構造と物性・生体機能などの特性が密接に関連した材料はさまざまな分野に見られる。例えば、ナノチューブやフラーレンを始めとするカーボンナノ材料は、半導体素子や燃料電池のみならず、多彩な産業応用に向けた研究開発が進められている。これらの材料は、電気特性や半導体動作特性などの物理的性質が結晶構造と密接に関係しており、原子レベルでの局所構造解析が重要である。また、タンパク質などの生体分子やそれに特異的に反応する化学物質は、創薬のターゲットとして盛んに構造解析が進められている。すなわちこのような材料では、構造がわかれば性質を知ることができる。そのため構造解析は、産業応用において、材料の製造工程や生成過程、新薬の探索などで重要な役割を担っている。

電子顕微鏡は原子スケールの構造解析を行うための主要な基幹技術の一つである。しかし、炭素を主体とする軽元素で構成されているカーボンナノ材料、有機高分子、生体分子などにおいては、電子ビーム照射によるダメージを受けやすいことと、散乱断面積が小さいことに伴う低コントラストが課題であり、高分解能観察が困難になっている。例えば、通常原子レベルの構造観察に用いられる透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) では、照射ビームのエネルギーが高いことにより、原子を弾き飛ばすことによる損傷 (ノックオンダメージ) を与えやすく、観察が短時間に限定されるなどの問題がある。また走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope) などの低加速 (数十 kV) 電子ビームでは、ノックオンダメージは与えにくいがレンズ収差により原子レベルの分解能を得ることが困難である。

一方、反復位相回復法をもとにした回折イメージングと呼ばれる新たなイメージング手法が近年注目されている。これは、試料の回折パターンを取得し、その強度分布から計算機処理で位相を再生し実像を再構成する手法で、レンズ収差による分解能制限を回避し、原理的には波長程度の分解能が期待できる技術である。また回折パターンから反復計算により実像を再構成するため、再構成には結晶のような周期構造が仮定されず、単一分子など、非周期構造の再構成も可能である。この手法は X 線による実証例が数々出され、顕微技術のブレイクスルーとして期待できる技術である。ところが、電子顕微鏡での検証例は、X 線に比べると少ないのが現状である。

このような背景のもとに本研究では、回折イメージングを低エネルギー (低加速) 電子ビームに適用し、低ダメージで高分解能なイメージング法の研究開発を行った。本研究では、低加速電子ビームでの回折イメージングの実証、および走査電子顕微鏡をベースとした専用装置の開発を行うことを目的とした。

本論文は全 10 章から構成される。

第 1 章では、低加速電子ビームでの高分解能解析が求められる背景と本研究の目的を述べる。

第 2 章では、回折イメージングの概要を解説する。回折イメージングの原理と歴史を概説し、反

復位相回復法の概要を述べる。さらに、これを基本とした Ptychography などの位相回復法をまとめる。

第3章では、電子ビームによりもたらされる試料損傷を概説する。弾性散乱により生ずるノックオンダメージと非弾性散乱の影響に関して説明する。

第4章では、本研究で主に扱う試料であるカーボンナノチューブ (CNT) の構造および回折パターンに関して説明する。CNT の構造を定義するカイラリティに関して説明し、回折パターンの特徴、回折パターンからのカイラリティ導出方法に関して述べる。また、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) における equatorial line の強度分布の特徴に関して、解析結果を含めて説明する。

第5章では、プロトタイプ実験機を用いた低加速電子回折イメージング検証結果に関して述べる。第4章で示した MWCNT の特徴的構造を再構成するために、細く孤立した MWCNT を TEM 観察により同定し、プロトタイプ実験機に導入して得た加速電圧 20 kV における回折パターンからの再構成結果 (分解能 0.34 nm) を説明する。

第6章では、第5章に示したプロトタイプ実験機における課題を解消するために、走査電子顕微鏡をベースとした電子回折顕微鏡の試作に関して説明する。また、この装置を用いて得た 10 kV における 0.34 nm 解像結果に関して説明する。

第7章では、第6章の結果からさらに分解能を向上させ、原子分解能を得るための投影光学系の設計及び評価結果に関して説明する。

第8章では、第7章で行った高分解能化装置を用い、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を試料として得た原子構造観察結果に関して述べる。ノイズやバックグラウンドを削除した加速電圧 30 kV の回折パターンから得た、分解能 0.12 nm の再構成結果を示す。また、得られた再構成像の強度では、孤立した炭素原子と二個の原子の重なりとの区別ができることを説明する。

第9章では、回折イメージングを実用化する上で、高分解能化とともに重要と考えられる再構成領域のサイズに関して、MgO 微粒子を用いた形状再構成による評価結果を述べる。

第10章では、本研究で得られた成果のまとめを述べる

本研究では、低加速電子ビームでの回折イメージングを実証し、走査電子顕微鏡をベースとした専用装置の試作を行い、原子分解能を達成することで、低加速電子回折イメージングの有効性を示した。今後、従来では解析困難であった軽元素を主体としたソフトマターの原子スケール構造解明や物理的性質の機構解明に適用され、応用物理学の基礎と応用に貢献することが期待される。

# 学位論文審査の要旨

|    |     |    |    |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授  | 郷原 | 一壽 |
| 副査 | 教授  | 石政 | 勉  |
| 副査 | 教授  | 折原 | 宏  |
| 副査 | 准教授 | 柴山 | 環樹 |

## 学位論文題名

### 低加速電子ビームによる電子回折イメージング

原子スケールの構造と物性・生体機能などの特性が密接に関連した材料はさまざまな分野に見られる。例えば、ナノチューブやフラーレンを始めとするカーボンナノ材料は、半導体素子や燃料電池のみならず、多彩な産業応用に向けた研究開発が進められている。これらの材料は、電気特性や半導体動作特性などの物理的性質が結晶構造と密接に関係しており、原子レベルでの局所構造解析が重要である。また、タンパク質などの生体分子やそれに特異的に反応する化学物質は、創薬のターゲットとして盛んに構造解析が進められている。すなわちこのような材料では、構造がわかれば性質を知ることができる。そのため構造解析は、産業応用において、材料の製造工程や生成過程、新薬の探索などで重要な役割を担っている。

電子顕微鏡は原子スケールの構造解析を行うための主要な基幹技術の一つである。しかし、炭素を主体とする軽元素で構成されているカーボンナノ材料、有機高分子、生体分子などにおいては、電子ビーム照射によるダメージを受けやすいことと、散乱断面積が小さいことに伴う低コントラストとが課題であり、高分解能観察が困難になっている。例えば、通常原子レベルの構造観察に用いられる透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) では、照射ビームのエネルギーが高いことにより、原子を弾き飛ばすことによる損傷 (ノックオンダメージ) を与えやすく、観察が短時間に限定されるなどの問題がある。また走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope) などの低加速 (数十 kV) 電子ビームでは、ノックオンダメージは与えにくいがレンズ収差により原子レベルの分解能を得ることが困難である。

一方、反復位相回復法をもとにした回折イメージングと呼ばれる新たなイメージング手法が近年注目されている。これは、試料の回折パターンを取得し、その強度分布から計算機処理で位相を再生し実像を再構成する手法で、レンズ収差による分解能制限を回避し、原理的には波長程度の分解能が期待できる技術である。また回折パターンから反復計算により実像を再構成するため、再構成には結晶のような周期構造が仮定されず、単一分子など、非周期構造の再構成も可能である。この手法は X 線による実証例が数々出され、顕微技術のブレークスルーとして期待できる技術である。ところが、電子顕微鏡での検証例は、X 線に比べると少ないのが現状である。

このような背景のもとに本研究では、回折イメージングを低エネルギー (低加速) 電子ビームに適応し、低ダメージで高分解能なイメージング法の研究開発を行った。本研究では、低加速電子ビー

ムでの回折イメージングの実証、および走査電子顕微鏡をベースとした専用装置の開発を行うことを目的とした。

本論文は全 10 章から構成される。

第 1 章では、低加速電子ビームでの高分解能解析が求められる背景と本研究の目的を述べる。

第 2 章では、回折イメージングの概要を解説する。回折イメージングの原理と歴史を概説し、反復位相回復法の概要を述べる。さらに、これを基本とした Ptychography などの位相回復法をまとめる。

第 3 章では、電子ビームによりもたらされる試料損傷を概説する。弾性散乱により生ずるノックオンダメージと非弾性散乱の影響に関して説明する。

第 4 章では、本研究で主に扱う試料であるカーボンナノチューブ (CNT) の構造および回折パターンに関して説明する。CNT の構造を定義するカイラリティに関して説明し、回折パターンの特徴、回折パターンからのカイラリティ導出方法に関して述べる。また、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) における equatorial line の強度分布の特徴に関して、解析結果を含めて説明する。

第 5 章では、プロトタイプ実験機を用いた低加速電子回折イメージング検証結果に関して述べる。第 4 章で示した MWCNT の特徴的構造を再構成するために、細く孤立した MWCNT を TEM 観察により同定し、プロトタイプ実験機に導入して得た加速電圧 20 kV における回折パターンからの再構成結果 (分解能 0.34 nm) を説明する。

第 6 章では、第 5 章に示したプロトタイプ実験機における課題を解消するために、走査電子顕微鏡をベースとした電子回折顕微鏡の試作に関して説明する。また、この装置を用いて得た 10 kV における 0.34 nm 解像結果に関して説明する。

第 7 章では、第 6 章の結果からさらに分解能を向上させ、原子分解能を得るための投影光学系の設計及び評価結果に関して説明する。

第 8 章では、第 7 章で行った高分解能化装置を用い、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を試料として得た原子構造観察結果に関して述べる。ノイズやバックグラウンドを削除した加速電圧 30 kV の回折パターンから得た、分解能 0.12 nm の再構成結果を示す。また、得られた再構成像の強度では、孤立した炭素原子と二個の原子の重なりとの区別ができることを説明する。

第 9 章では、回折イメージングを実用化する上で、高分解能化とともに重要と考えられる再構成領域のサイズに関して、MgO 微粒子を用いた形状再構成による評価結果を述べる。

第 10 章では、本研究で得られた成果のまとめを述べる。

これを要するに、本研究では低加速電子ビームでの回折イメージングに対して新たな知見を得たものであり、応用物理学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。