

シリコンウェハ酸化膜上で原子分解能 STEM 観察に成功
～ナノ材料の非破壊原子分解能評価のための効果的なアプローチ～

1. 発表者：

丸山 茂夫	(東京大学 大学院工学系研究科機械工学専攻 教授)
項 栄	(東京大学 大学院工学系研究科機械工学専攻 助教)
安 華	(東京大学 大学院工学系研究科機械工学専攻 博士課程3年 ※研究当時)
熊本 明仁	(東京大学 大学院工学系研究科総合研究機構 卓越研究員)
幾原 雄一	(東京大学 大学院工学系研究科総合研究機構 教授)

2. 発表のポイント：

- ◆ 絶縁体の SiO_2 膜上でナノ粒子内のヘテロ構造（異種接合）の原子分解能 STEM 観察や組成マッピングを実施し、三元系 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ナノ粒子の高温反応による構造進化の過程を可視化することに成功しました。
- ◆ 単層カーボンナノチューブのカイラリティ選択成長が可能な触媒ナノ粒子の複雑な構造を明らかにしました。
- ◆ 本研究を含む合成・反応プロセスを経た非破壊による原子スケール構造解析が可能になることにより、ナノ材料の直接制御・メカニズムに関する学術研究が加速されることが期待されます。

3. 発表概要：

大きさが数 nm の小さなナノ材料の合成や物性評価は、IC チップの材料になるシリコンウェハ、セラミックス等のバルク基板上で実施されています。もし興味のあるナノ材料が見つかった時、その詳細な構造を透過型電子顕微鏡法 (TEM) や走査型透過電子顕微鏡法 (STEM、注1) で明らかにしたいと多くの研究者は考えます。しかし、材料を TEM や STEM で観察するためには、通常は試料に加工を施す必要があり、観察したい元の形状と構造がこの前処理によって変化してしまう可能性があります。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授と項栄助教らのグループは、大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員との共同研究により、特定の単層カーボンナノチューブ (CNT、注2) が成長する興味深いナノ材料に着目し、大きさが 10 nm 以下の Co-W-C 三元系触媒ナノ粒子について、合成から構造解析までの一貫した研究調査を実施しました。今回、本研究グループらはシリコンウェハに形成した絶縁体の二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜上にこの触媒ナノ粒子を作製することで、観察のための試料加工を施すことなく反応前後の触媒を原子スケールで構造解析することに成功しました。

上記を実現させるにあたり、今回シリコンウェハ酸化膜 (Si/SiO_2) の MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 加工によって特別に作製された Si/SiO_2 TEM グリッドが採用されました。これは、金属製メッシュに薄い導電性カーボン膜を貼った従来の TEM グリッドとは異なるものです。 Si/SiO_2 TEM グリッドの SiO_2 膜の厚さは 20 nm です。Co-W-C 三元系触媒ナノ粒子はこの SiO_2 膜上の全体で均一に担持されています。 SiO_2 は高温で安定であることから、従来の TEM グリッドでは不可能な触媒の合成・反応・観察の全ての実験が可能になります。これにより、高分解能な STEM 観察と高感度なエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS、注3) による組成マッピングを高度に組み合わせ、かつ単層 CNT 成長が起こる高温反応の前後を逐次観察する手法が確立されました。本実験により、単層 CNT が生成し始める反応過程において、触媒が炭化物 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ から金属 Co (コバルト) へと相変化していることを明らかにできました。 Si/SiO_2 上の Co-W-C 系ナノ粒子は、特定構造を有する単層 CNT の成長に適

した触媒構造へと構造進化していることとなります。これらは、単層 CNT 触媒の新しい構造進化モデルとして学界に提案されるものです。

本研究成果は、2019年5月24日付の米国学術誌 *Science Advances* 電子版に掲載されます。

4. 発表内容：

① 研究の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、1991年の発見以来大きな注目を集めています。現在では、バルク基板上で CNT を成長させる大量生成も行われるようになりました。CNT のもっとも興味深い特性の1つは、単層 CNT がカイラリティ (注4) に依存した電子伝導性の変化を示すことですが、単層 CNT 成長におけるカイラリティの制御は容易なものではありません。最近、タングステン (W) を含む金属触媒ナノ粒子を用いることで、高純度なカイラリティ選択性を有する単層 CNT 成長が可能であることが提案されました。しかし、この触媒ナノ粒子の構造やその形成メカニズムについては、これまで明らかにされていません。

一方、透過型電子顕微鏡法 (TEM) や走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) は、ナノ粒子の構造を特徴付けるための最も直接的で強力な評価法です。しかしながら、通常の方法では、評価後の触媒をバルク基板から一旦剥離するか、基板ごと薄片化し、それらを従来の TEM グリッド上にセットし直す必要がありました。さらに薄片化の多くの場合では、機械研磨やイオン研磨が施されるため、試料はイオン損傷や汚染による物質の消失・酸化・腐食を起こし、合成から観察までの間に意図せず構造変化する可能性があります。このような前処理によって、触媒の構造や形態に関する重大な情報の変更/損失がないことの確証を得ることは、構造解析を行う上で極めて重要です。したがって、合成や材料評価を経た触媒ナノ粒子を非破壊で直接的に TEM/STEM を適用できることは、研究者にとって理想的な材料評価のアプローチと言えます。本研究では、単層 CNT の化学気相成長 (CVD) 合成プロセスを採用しており、SiO₂ 基板上に触媒を担持させています。「成長場」である CVD 合成のイベントを理解するために、SiO₂ 上の触媒ナノ粒子に試料加工を施すことなく、「観察場」である TEM/STEM に搬送し、触媒構造を直接観察する方法を開発する必要がありました。

② 研究内容

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授と項栄助教らの研究グループは、触媒構造を直接観察するために、まず Co-W-C 三元系触媒を独自に開発しました。この触媒は、高いカイラリティ純度の単層 CNT 合成反応の検証のため、高温で安定なシリコンウェハ酸化膜 (Si/SiO₂) 上で作製されました。今回用いた Si/SiO₂ は数カ所でシリコンのみが削り取られており、図1に示すようなウェハを「窓枠」SiO₂膜を「窓」とする直径3mmの円盤状の Si/SiO₂ TEM グリッドとしても機能しています。これにより、単層 CNT 合成反応を経験した触媒を非破壊で TEM/STEM 解析することが可能になりました。

同研究科総合研究機構の幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員は、この Si/SiO₂ TEM グリッド上に作製された触媒ナノ粒子について高分解能 STEM 観察とシミュレーションを行い、Co₆W₆C と W、および Co₆W₆C と Co がそれぞれ共存した単一ナノ粒子の構造解析に成功しました。さらに組成分析が可能な EDS を STEM 観察時に適用し、触媒ナノ粒子の定量的な元素分布を明らかにしました。

本研究で使用した Si/SiO₂ TEM グリッドは MEMS 技術によって作製されており、一部シリコンが除去された領域の SiO₂ 膜が TEM/STEM 観察エリアになります (図1)。この Si/SiO₂ TEM グリッドには、触媒を SiO₂ 上に堆積させていることから、単層 CNT の CVD 合成で通常用いる SiO₂ 基板と同様の合成条件が適用でき、触媒や単層 CNT の成長場とし

でも機能しています。本研究では、触媒の成長や反応の途中経過を逐次観察し、非破壊での構造解析が Si/SiO₂ TEM グリッドを用いることで実現できました。

構造解析では、まず触媒の結晶構造に関する平均的な情報の取得から行いました。作製した触媒ナノ粒子は SiO₂ 膜上で均一に分散されており、平均的な構造を電子回折図形で取得することに適しています。電子回折図形によると、この触媒には金属 W (タングステン) および炭化物 Co₆W₆C の主に二つの結晶相が存在することが示唆されました。次に、STEM による EDS を用いて、構成元素の分布を調査しました。図 2 A、B では、STEM と EDS を組み合わせて取得した元素マッピングが、SiO₂ 膜上 (図 1) の Co、W の実際の元素分布をそれぞれ明確に示しています。図 2 A、B の EDS マッピング強度を定量解析したところ、Co 原子が存在する位置に W 原子が同数含まれていることがわかりました。この元素マッピングにより、単層 CNT 合成前の触媒は、図 2 A、B 中の四角で囲った I 型と II 型の二種類のナノ粒子を形成していることが明らかになりました。すなわち、I 型のナノ粒子は W のみで構成されたナノ粒子であり、II 型のナノ粒子は W のみの部分と Co と W の混合物の部分とが共存するナノ粒子です。元素マッピングの結果を電子回折図形で見つかった二つの結晶相の存在と照らし合わせると、単層 CNT 合成前の触媒は、図 2 C の模式図で示すような金属 W ナノ粒子および、金属 W と炭化物 Co₆W₆C が共存するナノ粒子の二種類からなると結論づけられました。

Si/SiO₂ は高温で安定であるため、高温での単層 CNT 合成と TEM/STEM 観察で同一の試料を使用することができ、合成反応の前後の触媒構造を比較することができます。EDS により Co-W-C 系触媒反応前後の定量的な比較を行なったところ、単層 CNT 成長が開始する前後で W : Co の原子数比は 7 : 3 から 4 : 6 に変化しており、W の量が著しく減少することが明らかになりました。この組成の変化に伴い、原子スケールでの構造進化も確認されています。

図 3 では、単層 CNT の高温合成中に生成した炭化物 Co₆W₆C と金属 Co のヘテロ界面構造を捉えた一つのナノ粒子を示しています。単層 CNT の合成段階では、金属 W 相は高温反応の時間発展によって消失し、新たに金属 Co 相が析出生成しました。Co₆W₆C/Co のヘテロ界面は、構造の異なる二つの結晶格子が整合する界面 (コヒーレント界面) 構造を形成していることがわかります。さらに図 3 (B-E) に示す通り、同一ナノ粒子から EDS マッピングも取得しており一つのナノ粒子内の元素分布を明らかにしています。

Co₆W₆C は W-Co 超合金に含まれる η (イータ) カーバイドとして古くから知られた物質ですが、その構造は複雑であり (単位胞に含まれる原子数は 104 個) これまで原子スケールで結晶構造を明らかにした報告はありませんでした。そこで、構造決定をより明確なものにするため、高分解能 STEM のシミュレーションも実施されました (図 4)。シミュレーションによって得られたパターンは、実験的に得られた STEM 像とよく一致していることが分かり、Co₆W₆C 結晶の形成は確実なものとなりました。これらの実験事実と状態図に基づき、一連の触媒反応における構造進化の描像が明らかになりました。本研究では、析出した Co と Co₆W₆C との界面が、特異的なカイラリティを有する単層 CNT の核形成の原因となり得ることが提案されています。

③ 社会的意義・今後の予定

今回、デバイス開発で広く用いられているシリコンウェハ酸化膜を用いることで、高温反応を経験したナノ材料の非破壊での原子分解能イメージングが可能になりました。この手法は、他のナノ材料、デバイス合成および触媒反応における、多くの物質の高温反応メカニズムの解明にも適用可能な用途の広い技術であるといえます。今回の単層 CNT 触媒のように、巨視的な合成・反応・評価を微視的な構造解析へ繋げることは、物質の形成・反応メカニズム

の理解を深め、より優れた機能を有するナノ材料の効率的な開発を促進させます。このような材料の一貫した評価プロセスは、材料革新のために特に重要な要素技術となります。

本研究での単層 CNT 触媒構造解析に関しては、さらに高分解能 TEM などの異なるイメージング手法も取り入れ、単層 CNT と触媒の関係性について解明される可能性があります。さらに本手法は、TEM 内で加熱しながら観察できる「TEM その場観察法」にも適した試料であることから、反応温度で物質を可視化する高度な構造解析への応用も期待できます。また、本研究グループが実施している単層 CNT 触媒だけでなく、ガスの改質触媒、光触媒等についても合成・反応プロセスを経た非破壊での原子スケール構造解析が可能であり、ナノ材料の直接制御・メカニズムに関する学術研究を加速することが期待できます。

本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S) (No. JP15H05760、研究代表者：丸山茂夫教授)、による支援を受けて行われました。TEM/STEM による構造解析は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Science Advances*

論文タイトル：Atomic Scale Structural Identification and Evolution of Co-W-C Ternary SWCNT Catalytic Nanoparticles: High Resolution STEM imaging on SiO₂

著者：Hua An,† Akihito Kumamoto,† Rong Xiang,*† Taiki Inoue, Keigo Otsuka, Shohei Chiashi, Christophe Bichara, Annick Loiseau, Yan Li, Yuichi Ikuhara, Shigeo Maruyama*

DOI 番号：10.1126/sciadv.aat9459

アブストラクト URL：<https://advances.sciencemag.org/>

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻 教授
丸山 茂夫 (まるやま しげお)

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻 助教
項 栄 (しゃん ろん)

7. 用語解説：

(注1) 走査型透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy、STEM) 集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで像を得る。近年では電子線プローブを1 Å (オングストローム：10⁻¹⁰m) 以下にまで絞り込むことができ、材料中の原子の直接観察も可能になっている。これに対し、透過型電子顕微鏡法 (Transmission electron microscopy、TEM) は電子線を試料上で広げて照射し、試料位置より下方の電磁レンズで投影像を拡大して像を得る。複数のレンズ設定 (倍率) の切り替えによって電子回折図形を取得することができる。

(注2) カーボンナノチューブ (Carbon nanotube、CNT) 炭素によって作られる六員環ネットワーク (グラフェンシート) が単層の管状あるいは多層の同軸管状を形成した物質。単層の管状のものは単層カーボンナノチューブ (Single-walled CNT、単層 CNT、SWCNT) と呼ばれる。

(注3) エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy、EDX、EDS)

電子線を物体に照射した際に発生する特性 X 線（蛍光 X 線）を半導体検出器で受光し、エネルギー（keV）を横軸、X 線カウント数を縦軸とするエネルギースペクトルを得ることで、物質を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法。電子線が当たっている領域にのみ存在する元素の種類、量を分析できるため、STEM と組み合わせることで、材料の元素分布マッピングが可能になる。

（注 4）カイラリティ（Chirality）

グラフェンシートを巻き方をカイラリティと称する二つの指数（ n,m ）で表し、単層 CNT の幾何構造（炭素原子の結合の仕方）を分類する。単層 CNT の電子伝導は（ n,m ）によって変化することが知られている。Co-W-C 系触媒を用いて（12,6）が豊富な単層 CNT を製造することができる。

8. 添付資料：

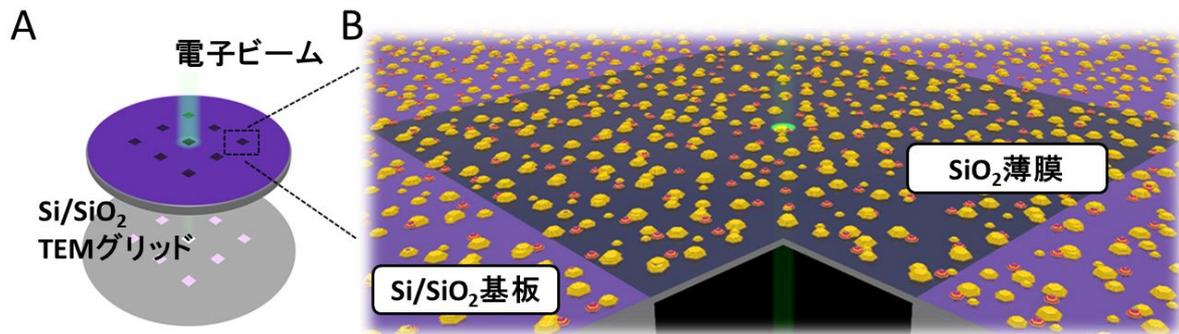


図 1. (A) MEMS 加工によって作製された直径 3 mm の Si/SiO₂ TEM グリッドの概略図。(B) グリッドの断面を表した拡大図。部分的に基板のシリコンのみが削り取られ、SiO₂ 膜（膜厚 20 nm）上の TEM/STEM 観察が可能な領域となっている。触媒ナノ粒子は SiO₂ 膜上の全領域で合成され均一に分布する。

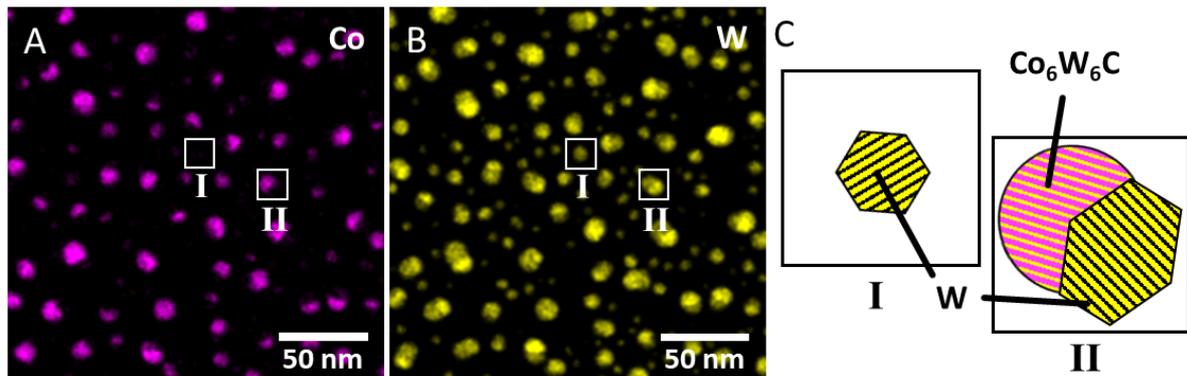


図 2. SiO₂ 膜上で作製された単層 CNT 合成前の Co-W-C 触媒において、(A) Co 元素マップ、(B) W 元素マップを同時取得した。Co が分布する位置には、ほぼ同原子数の W 原子が存在している。(C) 模式図は、「W 相のみ」からなる I 型、および「W と Co₆W₆C 相が共存」した II 型の二種類のナノ粒子を表している。

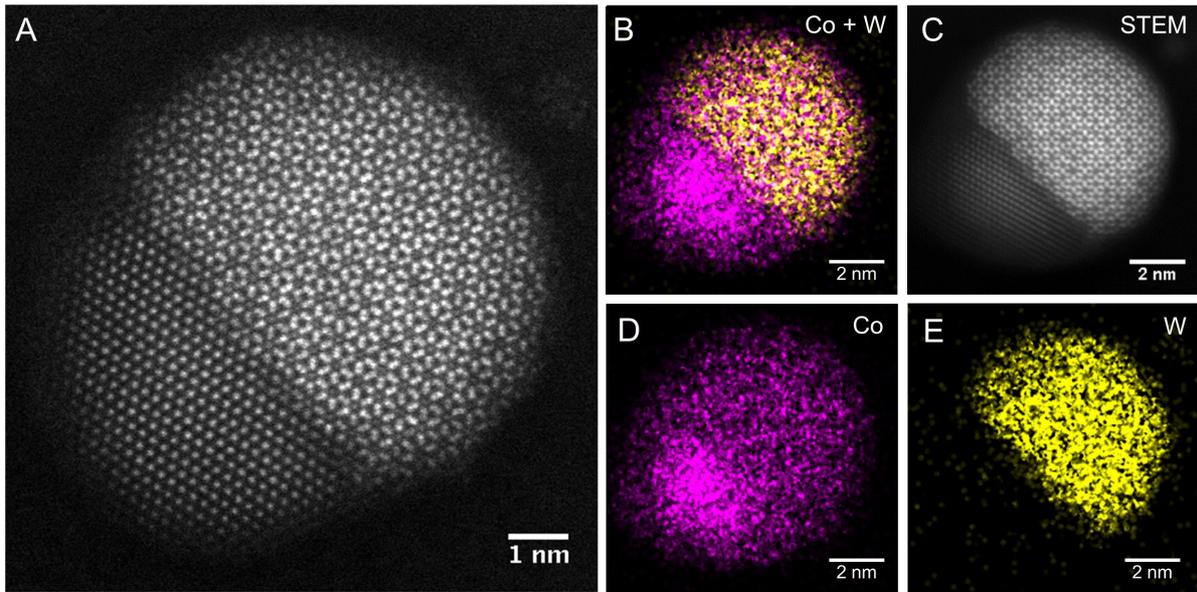


図 3. (A) CVD 合成開始から 3 分後、CNT 成長が開始する Co-W-C 触媒ナノ粒子の原子分解能 HAADF-STEM 像。Co₆W₆C 相と Co 相が格子整合したヘテロ界面を形成している。(B-E) 同一粒子で実施した Co 元素と W 元素の STEM-EDS マッピング。(B) Co 元素マップと W 元素マップを重ね合わせた図。(C) マッピング中に同時取得した STEM の平均像。(D) Co 元素マップ。(E) W 元素マップ。

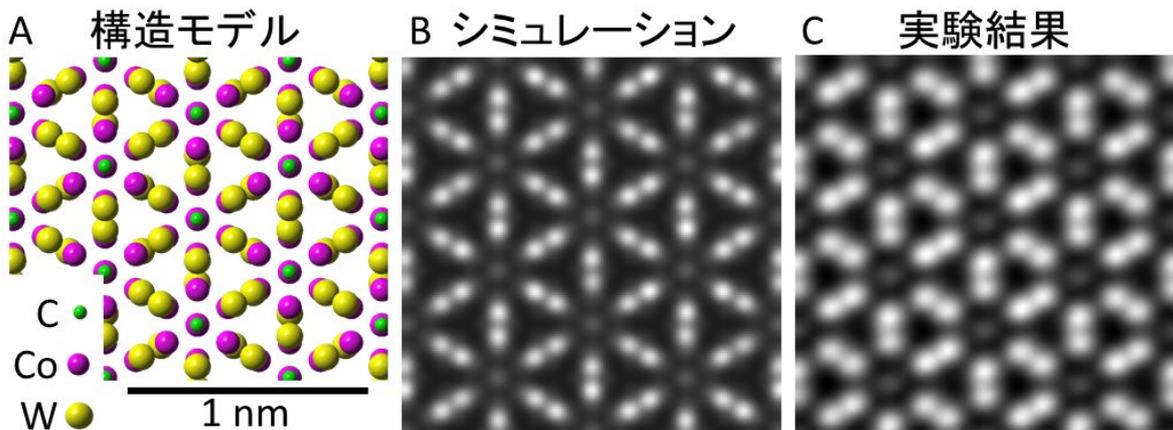


図 4. (A) Co₆W₆C 結晶構造の投影モデル、対応する (B) HAADF-STEM 像のシミュレーションおよび (C) 実験結果。