

# 透過電子顕微鏡法の最新技術動向と 将来展望(超高分解能イメージング)

幾原 雄 一\*

## 1. はじめに

今世紀に入って透過電子顕微鏡法の分解能は、球面収差補正装置の出現とあいまって飛躍的な向上をとげている。現時点での走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)の分解能は45 pm<sup>(1)</sup>、高分解能電子顕微鏡法(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)の分解能は44 pm<sup>(2)</sup>に達しており、いずれも日本が世界記録を有している(2016年12月時点)。従来は電子顕微鏡の分解能といえばHRTEMが主体で、1996年に独のMPIが超高压電子顕微鏡によって1 Åの分解能を達成して以降、この値が長らく電子顕微鏡の最高分解能とされてきた。それまでの歴史的な変遷については既に多くの文献で報告されているので<sup>(3)-(6)</sup>、本報では、主に、今世紀に入ってから普及したレンズ収差補正技術による分解能向上の変遷とそれに伴う技術革新、材料研究への応用について紹介する。さらに最近急速に進展しつつある、低加速電圧電子顕微鏡法や微分位相コントラスト法の展開についても言及する。

## 2. 収差補正電子顕微鏡の出現と分解能

1990年代に実現した収差補正装置の開発は電子顕微鏡分野を大きく変革させた。しかし、そのアイデアはScherzerによって既に1947年に提案されていた<sup>(7)</sup>。Scherzerは多極子レンズを組み合わせることで球面収差が補正できることを提案している。図1(a)に4極子と8極子レンズの模式図を示す。図中、N極とS極が形成する磁場とそれにより電子線が偏向(発散と収束)する方向(太い矢印)を示してある。この二つの多極子レンズを上手く組み合わせることによって、

電子線を偏向しては元に戻すという複雑な過程を繰り返しながら球面収差を補正することが可能となる<sup>(8)</sup>。このように回転対称な電子レンズでは不可能な収差補正を回転非対称なレンズを組み合わせることによって可能になることが提案され、過去にも、4極子レンズ、8極子レンズ、6極子レンズ、12極子レンズなどの回転非対称なレンズの試作や検証が行われてきたが、なかなかその実現には至らなかった。これは、レンズ設計の精度、加工技術、電氣的安定度、など種々の複合的な問題に起因していたようである<sup>(5)</sup>。その開発の過程で、Hawkesは6極子が負の球面収差を生み出すことを初めて指摘し<sup>(9)</sup>、その後、Beck<sup>(10)</sup>とCreweら<sup>(11)</sup>が6極子を用いた球面収差補正を提唱したが、実用化には至らなかった。しかし、1990年にRoseは、2段の6極子レンズと転送レンズを組み合わせるという独自のアイデアにより最初にTEM用の収差補正装置を考案し<sup>(12)</sup>、これを基に、1995年にCEOS社のHeiderらが実用可能な球面収差補正装置を初めて開発した<sup>(13)</sup>。図1(b)にHeiderらによって開発されたRose型6極子球面収差補正装置の模式図を示すが、現在各社より市販されている収差補正装置のほとんどがこの方式となっている。一方、4極子—8極子収差補正装置<sup>(8)</sup>は、1999年にNion社のKrivanekらによりSTEM用として開発された<sup>(14)</sup>。これら一連の収差補正装置の原理および概要については沢田ら<sup>(15)</sup>および阿部<sup>(16)</sup>による優れた解説に詳しく記載されているのでそちらを参照されたい。また、我国においては、2008年に、日本電子株式会社のHosokawa, Sawadaらが、二つの六極子場(12極子)レンズの厚さが異なり、転送レンズの焦点距離も異なる独自の収差補正装置を開発し、300 kVのTEMに搭載することに初めて成功している<sup>(17)(18)</sup>。

上述したように、Haiderらは、1995年の論文で、グラフ

\* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構；教授，(財)ファインセラミックスセンターナノ構造研究所；主管研究員(〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16)

Recent Technical Trend and Future of Transmission Electron Microscopy (Atomic Resolution Imaging); Yuichi Ikuhara (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: STEM, spherical aberration correctors, atomic resolution, annular bright field, light element visualization, interface characterization  
2016年8月5日受理[doi:10.2320/materia.56.254]

だけではあるが、 $C_s=0$ を実証しており<sup>(13)</sup>、収差補正の実現という意味では、1995年が起点となっていると言える。一方、STEMへの応用を考えると、1999年のKrivanekらの報告が最初と考えられ<sup>(14)</sup>、実際のSTEM像で分解能の向上を示した<sup>(19)</sup>。近年のSTEMの優位性、STEMコレクターと分析電子顕微鏡法の組み合わせによる発展を考慮すると、STEMへの収差補正の導入が、STEMのその後の革新的な普及につながっていったものと思われる。

収差補正装置の発展に伴い、分解能が大幅に向上したが、図2に2000年以降の分解能向上のグラフを示す。2002年にKrivanekのグループが、収差補正装置をSTEMに導入することにより1 Å(0.1 nm)以下のプローブが形成できる可能性を示し、STEMが今後材料解析に極めて有用であることを示した<sup>(19)</sup>。しかし、この論文で示されたSTEM像は

$Ge_{30}Si_{70}$  [110]の136 pmを分解する像であった。実際に1 Å(0.1 nm)以下の分解能を最初に達成したのは、2004年のPennycookらが示したSi [112]の78 pmであると推定されるが、これはNion社の収差補正措置を用いた300 kVのSTEM機(VGHB603U)で達成したものである<sup>(20)</sup>。その後2007年に、日本のJSTのプロジェクトで日本電子の沢田らが、GaN [211]で63 pmの分解能を達成したが<sup>(21)</sup>、これは前述したように日本が独自に開発した収差補正装置を適用している。しかし、米国は国家プロジェクトTEAMを推進し、2008年にはじめて分解能50 pmを切る分解能を実験像のFFTで確認し<sup>(22)</sup>、Ge [114]の47 pmの観察で実証した<sup>(23)</sup>。2009年には日本電子も同じ分解能を達成している<sup>(24)</sup>。それ以降最近まで、その分解能の更新はなされなかったが、2014年に東京大学・日本電子の研究グループはSTEMでは現在でも世界最高分解能となる45 pmをSi [114]のダンベル構造を観察することによって達成している<sup>(1)(25)</sup>。このように収差補正装置の発展に伴い、今世紀に入って飛躍的に分解能が向上してきたが、分解能競争はほぼ飽和しつつあるというのが現状である。一方、このような分解能の向上に伴い、これまでブラックボックスであった種々の材料現象や界面・粒界の原子構造が明らかになりつつあり、材料科学の分野に大きなブレークスルーを与えて続けている<sup>(26)-(29)</sup>。

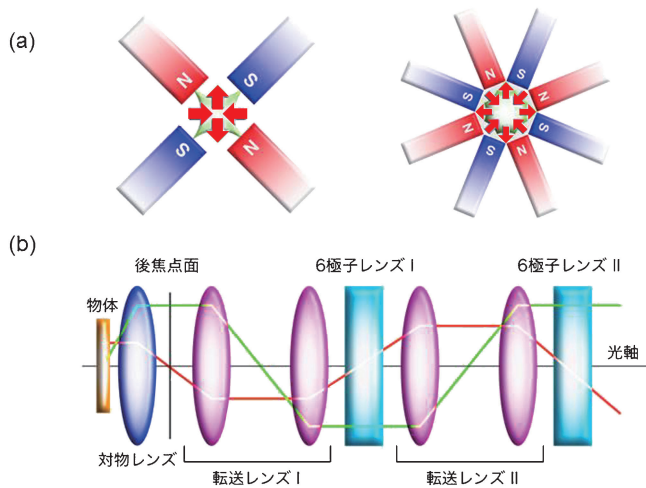


図1 収差補正装置の概要。(a)4極子および8極子レンズによる磁場と電子線の偏向、(b)2段の6極子レンズと転送レンズを組み合わせた収差補正装置。

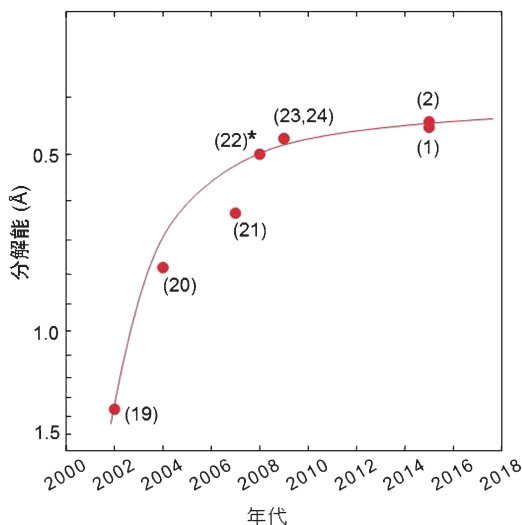


図2 収差補正装置導入後の分解能の向上(2000年以降)  
\*はFFTデータによる。

### 3. STEM法(HAADFとABF)

STEM法は、1 nm以下に絞った電子プローブを試料上で走査し、各プローブ位置における散乱電子を試料下部の環状暗視野検出器(Annular Dark Field (ADF) detector)で収集し、プローブの走査と同期させてモニター上に像を形成する手法であり、1960年代後半にCreweにより実用化された<sup>(30)(31)</sup>。この際、電子プローブを原子カラム間隔以下にまで絞り込むと原子分解能の像を得ることが可能となる。本手法の特徴は、デフォーカス及び試料厚みの変化に伴う像コントラストの反転現象が少なく、原子カラムの位置を像から直接決定できることにある。この優れた特徴は、特に粒界・界面や格子欠陥等の局所的に構造が乱れた領域の原子構造を決めるにあたって、非常に有用となる。また前述したように、1990年代後半に、STEM法をレンズ収差補正技術と組み合わせられることにより、分解能が大幅に向上し、現在では0.05 nm(50 pm)を切るプローブ径を得ている<sup>(1)</sup>。

STEM像は、結像に用いる散乱電子により異なるコントラストを呈する。図3にSTEMの概略を示す。電子銃から出た電子線が、電子レンズ(対物レンズ)によって、試料上にプローブを形成する。この際、収差補正装置を用いると0.1 nm以下の極細プローブを得ることができる。このプローブを試料上で走査させて像を得るが、試料を透過した電子線は中間レンズ、投影レンズ系を経た後、電子線検出器によって検出される。検出器には、散乱された電子が入射するが、高角度に散乱された電子線を検出する手法をHAADF(High Angle ADF)STEM法と呼び、原子番号Zのおよそ2乗に

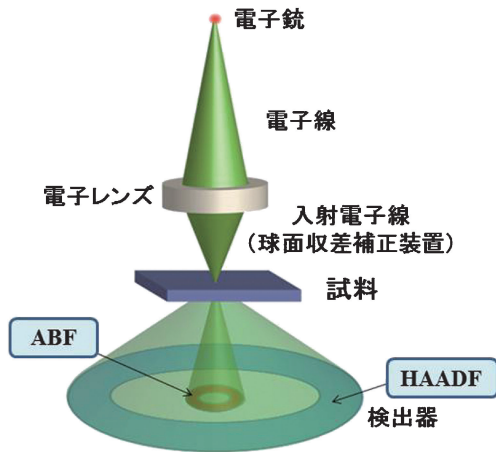


図3 STEMにおけるHAADFとABF検出器の関係。

比例した像コントラストを得ることができる<sup>(26)(32)</sup>。この際、検出する散乱角度を選択するために検出器は円環状の構成となっている(図3)。検出器を低角度側に設定したときは弾性散乱電子が、高角度側に設定したときは熱散漫散乱(Thermal diffuse scattering: TDS)電子がそれぞれの像の強度を支配する<sup>(26)(32)</sup>。

上述したように、HAADF STEMでは、検出器の内角を大きく(通常プローブ収束角の2倍程度以上)とり、高角散乱された電子のみを選択的に検出するよう設定する。しかし、電子散乱能の小さい軽元素原子からの信号は非常に弱く、特に重い原子と隣接する場合、軽元素原子からの信号は重元素原子からの信号により検出し難くなるため、HAADF STEM法は軽元素原子観察には向いていない。これを克服する観察手法として、2009年に東京大学と日本電子の共同研究グループは、環状明視野(ABF (Annular Bright Field)) STEM法を提唱した<sup>(33)-(35)</sup>。図3にはABF STEM観察における検出器の配置についても示している。ABF法では、検出器の外角をプローブ収束角と同程度に設定し、検出器内角をその半分程度にすることで、明視野領域の透過散乱電子を選択的に検出するよう設定する手法である。図4に、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )結晶を[110]方向から観察した(a)HAADFおよび(b)ABF STEM像を示す<sup>(33)-(35)</sup>。これより、HAADF像では、Ti原子カラムとSr原子カラムは観察されるが、酸素原子カラムは観察できないことが分かる。一方、ABF像は、明視野像であるため、HAADF像とはコントラストが逆転しているが(原子カラムが黒く観察される)、SrおよびTiの原子カラムに加えて、酸素原子カラムが明瞭なコントラストとして観察されていることが分かる。図中には結晶構造モデルおよびシミュレーション像も示しているが、酸素原子カラムとSrおよびTi原子カラム位置を各コントラストから直接同定できる。ABF STEM像では、全ての原子カラム位置が暗コントラストとして結像されることになる。ABF法の理論計算によると、特殊な条件下においては、その像コントラストが広範な元素に対しておよそ原子番号の3分の1乗( $Z^{1/3}$ )に比例することが報告されてい

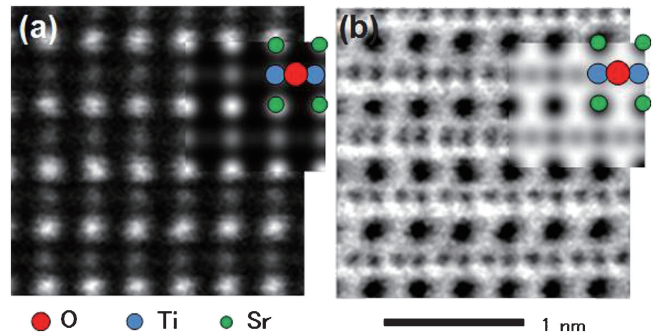


図4 チタン酸ストロンチウム結晶の[110]方向からのSTEM像。(a)HAADF STEM像および(b)ABF STEM像。各挿入図は原子構造モデルとシミュレーション像<sup>(33)</sup>。

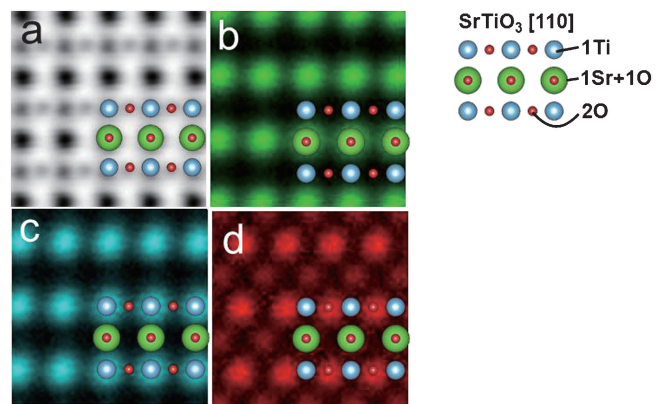


図5 チタン酸ストロンチウム結晶の[110]方向からの(a)ABF STEM像、(b)Sr-L線マッピング像、(c)Ti-K線マッピング像、(d)O-K線マッピング像(東大 熊本らによる)。

る<sup>(33)-(35)</sup>。

一方、最近では収差補正STEM法とエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDSあるいはEDX)や電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)を組み合わせることにより、原子分解能での組成分析や状態分析も可能になってきている。その一端は本特集号にも紹介されているので(本特集号武藤俊介氏の記事参照)、ここでは、原子分解能STEM法をEDS法と組み合わせて、局所領域の組成分布を原子分解能で分析した結果について示す。STEM-EDSにおいては、大検出面積を有するSiドリフト検出器(SDD)の普及により原子分解能での原子配列および組成分布の同時可視化が可能となってきた。図5は $\text{SrTiO}_3$ の[110]方向からのABF STEM像とこれに対応する各Sr-L線、Ti-K線、O-K線を用いてマッピングした像である。これより、ABF STEM像中の暗コントラストがどの元素に対応するかが明瞭に分かる。ただし晶帯軸方向から観察すると、電子線のチャネリングにより、測定されるX線の強度は必ずしも定量的ではないことに注意する必要がある。

#### 4. 収差補正電子顕微鏡の普及と材料解析への応用

前述したように、収差補正装置の開発は、1990年代後半からドイツ、米国で開始されたが、日本は開発当初で大きな遅れをとった。その結果、TEMもSTEMも日本の電子顕微鏡メーカーの収差補正装置には、ドイツCEOS社のRose型6極子球面収差補正装置が導入されている。現在でも200kV級電子顕微鏡のほぼ全てにCEOS社の収差補正装置が搭載され市販されている。しかし、1995年から12年後の2007年ではあるが、日本電子が、前述した独自の収差補正装置を開発し、300kVTEMに搭載した<sup>(17)</sup>。同社はさらに2009年、3段の12極子と転送レンズを高度に組み合わせたデルタ型収差補正装置を低加速電圧電子顕微鏡に搭載した<sup>(36)</sup>。後述するが、低加速電圧電子顕微鏡では、電子線照射損傷を軽減することにより、カーボンナノチューブなどソフトマターへ適用でき、30kVの低加速電圧においてもSi[110]で0.136nmの分解能を達成している<sup>(37)</sup>。

次に収差補正電子顕微鏡の材料への応用について述べる。収差補正を用いた最初の報告は、1998年に、収差補正TEMで初めてCoSi<sub>2</sub>/Si界面を観察したHaiderらの結果である<sup>(38)</sup>。一方、収差補正STEMによる最初の観察は、2002年のBatson and Krivanekが金の微粒子を観察した論文であろう<sup>(19)</sup>。また、2004年にはUrbanらのグループが、負の球面収差を利用したHRTEMというユニークな観察法により、軽元素である酸素原子カラムの観察に成功している<sup>(39)</sup>。

一方我国における収差補正電子顕微鏡の最初の導入は、2001年から開始した文部科学省の科学技術振興調整費による研究課題“アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立”にさかのぼる。本研究プロジェクトは、(財)ファインセラミックスセンター(JFCC)、名古屋大学、東京大学が連携した国家プロジェクトであったが、これを起点として、2002年から2005年にかけてCEOS社のイメージング収差補正装置が名古屋大学の200kV透過電子顕微鏡(日本電子JEM 2100F)に、プローブ収差補正装置が東京大学の同型の200kV透過電子顕微鏡(2100F)に導入された<sup>(5)(40)(41)</sup>。それ以降、CEOS社の収差補正装置を既存の電子顕微鏡に装着するという方式で普及しはじめたが、2008年に日本電子が収差補正装置一体型の原子分解能電子顕微鏡(JEM ARM 200F)の市販に至り、現在までに我国において約60台、海外へは約100台が導入され普及しているようである。一方FEI社は2005年の段階で既にTITAN 80-300 Seriesとして収差補正装置一体型商用機の販売を開始していた。

さて、本節では、現段階の収差補正STEMでどこまで材料の解析が可能なのかについて二つの代表的な例を紹介したい。最初は結晶内の原子1個の観察が可能になったこと、次にABFによる軽元素の直接観察について述べる。まず、結晶内のドーパント一個の観察について、Ceをドープした立方晶窒化ホウ素(cBN)の観察結果について示す<sup>(42)</sup>。この材料は青色発光を示すことが知られている(図6(a))。Ce(Z

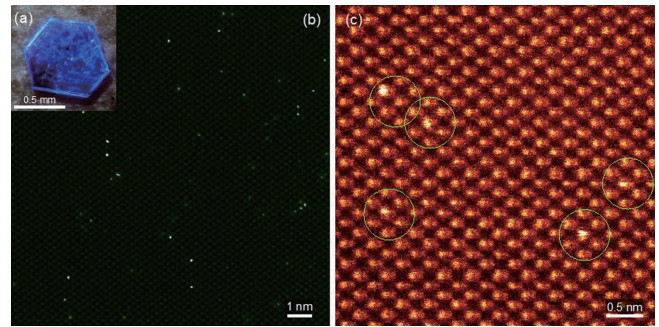


図6 (a)青色発光を示す単結晶の立方晶窒化ホウ素、(b)HAADF STEM像：単原子状態でCeが分散している様子が分かる。(c)(b)の拡大像：ダブルの左側がやや明るく、左：窒素、右：ホウ素の原子位置を示している。丸で囲んだ明るいコントラストはCeの原子位置を表しており、窒素サイトを占有している<sup>(42)</sup>。

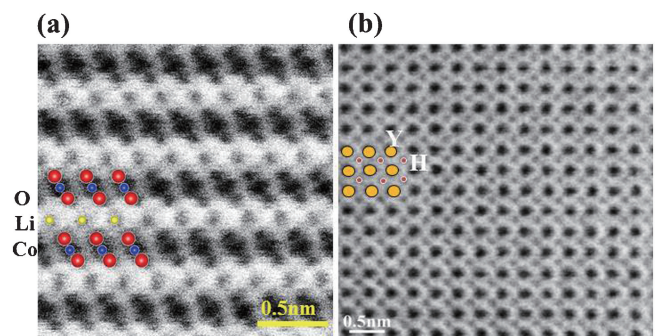


図7 (a)LiCoO<sub>2</sub>結晶のABF-STEM像(リチウム原子カラムが観察できる)、(b)YH<sub>2</sub>結晶のABF-STEM像(水素原子カラムが観察できる)。

=58)は重元素であるため、HAADF-STEM像では明るい原子像として映し出され、図6(b)に示すようにCeが単原子状態でランダムに分布していることが明瞭に観察できる。さらに高い倍率で観察すると、図6(c)に示すように、①0.09nmの距離に並んだホウ素(Z=5)と窒素(Z=7)のダブルが分解していること、②原子番号の近いホウ素と窒素がコントラストから区別可能なこと、③添加されたCeはすべて窒素サイトを占有していることが確認できる<sup>(42)</sup>。さらにEELSによるドーパント1個からのEELS分析を行ったところ、窒素サイトのCeは3価であることが分かった。一般に添加元素が陽イオンである場合、局所的な電気的中性を保つために陽イオンサイトを置換するが、観察されたCeは陰イオンである窒素サイトを置換しており、Ce原子が安定に存在するためには周囲に原子空孔が導入される必要があることが予測される。系統的な第一原理計算によりその固溶状態を計算した結果、Ceと配位している4つすべてのホウ素が原子空孔を作ることによって大きな空間を形成し、サイズの大きなCeが窒素サイトに安定に固溶していることが明らかとなっている<sup>(42)</sup>。

一方、軽元素の直接観察についてであるが、多くの機能材

料は、酸素、炭素、窒素などの軽元素で構成されており、しばしば軽元素の挙動がその機能特性と密接に関係している。上述した ABF-STEM 法を用いることで酸素が観察されることは上述したが、ここではさらに軽い元素が観察できるかどうかについて述べる。まず原子番号 3 番のリチウム原子の観察に着目する。その観察対象としてリチウムイオン電池材料を用いた。図 7(a)は、層状構造を有する  $\text{LiCoO}_2$  結晶中を  $[11\bar{2}0]$  方向から観察した ABF-STEM 像である。強い黒コントラストを有するコバルト (Co: 原子番号 27 番) 原子列に加えて、リチウム (Li: 原子番号 3 番) 原子列が酸素 (O: 原子番号 8 番) 原子層の間に明瞭に観察されていることが分かる<sup>(43)</sup>。この図は、8-25 mrad の検出角度で観察した像であるが、軽元素も重元素も同時に観察できている。図 7(b)は水素化イットリウム ( $\text{YH}_2$ ) 結晶を  $[001]$  方向から観察した ABF 像である。 $\text{YH}_2$  は Y 原子による副格子が面心立方構造を有しており、その四面体空隙を H が占有する構造となっているが、図に示すように、Y 原子間に存在する H 原子カラムの存在位置に弱い暗コントラストが観察されていることが分かる。このようなコントラストが H 原子カラムの存在に起因する信号に由来することは、Bloch wave 法によって計算したシミュレーション像によって既に確認されている<sup>(44)</sup>。すなわち、図 7(b)の ABF-STEM 像は、水素原子カラムが直接観察できていることを実証した像である。このように、ABF-STEM 法は軽元素の直接観察に優れ、現段階では最小の原子である水素原子カラムの観察までもが可能な域に達している<sup>(44)(45)</sup>。

## 5. 今後の新展開—低加速・高分解能化・新検出器

カーボンナノチューブやグラフェンなどカーボン系材料やソフトマターは電子線照射に弱く、低加速で観察することが望ましいが、電子顕微鏡の低加速・高分解能による研究も大きく進展しつつある<sup>(36)(46)</sup>。電子顕微鏡の低加速化は試料のノックオンダメージ(はじき出し)を抑えるのにも非常に効果的であり、たとえばフラーレン分子やグラフェンのエッジ原子の場合は、ダメージを抑えるために加速電圧 35 kV 以下で観察することが望ましいとされている<sup>(46)</sup>。低加速電圧においても原子分解能を実現するためには収差補正技術の高性能化が必要となる。これを克服するために、末永らは上述したデルタ型収差補正装置を低加速電圧電子顕微鏡に搭載した<sup>(46)</sup>。その結果、加速電圧 60 kV において 82 pm、30 kV において 111 pm と波長比においては世界最高の空間分解能を得ているが<sup>(46)(47)</sup>、最近ではさらに分解能が向上し、波長比の分解能で 15 倍程度が達成されている<sup>(48)</sup>。低加速電圧の場合でも電子線を細く絞ることができ、分子構造などを破壊することなく十分な散乱信号の取得が可能であるため、効率的にナノカーボン材料などの原子レベル観察および分析が実現されている。また、紙面の関係で、色収差補正については述べなかったが、情報限界と関係する色収差補正技術も大きく進展しつつあり、さらなる原子分解能の向上が期待されて

いる<sup>(49)</sup>。

一方、局所領域の電場や磁場を観察する手法としての微分位相コントラスト (DPC) 法においても大きな進展があった。最近、柴田らは原子分解能観察対応の多分割 STEM 検出器を開発し<sup>(50)-(52)</sup>、検出器上での位置・角度に依存した複数の原子分解能 STEM 像を 1 回のスキャンにより同時計測することに成功している。このような検出器を用いれば、入射電子のわずかな軌道変化を捉えることができ、原子レベルの電磁場を直接計測することも可能となり、原子構造のみならず電磁場の局所構造が解明できる。この原子分解能 DPC STEM 法は今後益々進展していくことが期待できる。究極的には、化学結合状態や電子雲の直視も可能となることが期待され、筆者は、5 年後には現在の多くの原子レベルの解析が本手法にとって代わるものと予測している。

## 6. ま と め

本稿では今世紀に入って大きな進展があった収差補正 TEM および STEM によるイメージングを中心に、その歴史的経緯、分解能の向上、新しい観察法の登場、収差補正器の急速な普及と材料科学への応用について、概観した。

歴史的な記述もあるので、本分野に精通した複数の研究者に年代の記述など、注意深く確認を頂いた。日本電子株式会社の沢田英敬博士、東京大学の阿部英司博士、柴田直哉博士、石川 亮博士に謝意を表す。

## 文 献

- (1) H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata and Y. Ikuhara: *Microscopy*, **64**(2015), 213.
- (2) T. Akashi, *et al.*: *Applied Physics Letters*, **106**(2015), 074101.
- (3) D. A. Muller: *Nature Materials*, **8**(2009), 263-270.
- (4) H. Rose: *J. Elect. Microsc.*, **58**(2009), 77-85.
- (5) 原田嘉晏, 富田正弘: 電子顕微鏡, **46**, 別冊, No.3 (2011), 1-47.
- (6) 黒田光太郎: 材料の科学と工学, 日本材料学会, **48**(2011), 221-226.
- (7) O. Scherzer: *Optik*, **2**(1947), 114-132.
- (8) G. D. Archard Br.: *J. Phys.*, **5**(1954), 294-299.
- (9) P. W. Hawkes: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **257**(1965), 479-552.
- (10) V. Beck: *Optik.*, **53**(1979), 241-255.
- (11) A. V. Crewe and D. Kopf: *Optik*, **55**(1980), 1-10.
- (12) H. Rose: *Optic*, **85**(1990), 19-24.
- (13) M. Haider, G. Braunschhausen and E. Schwan: *Optic*, **99**(1995), 167-179.
- (14) O. L. Krivanek, N. Delby and A. R. Lupini: *Ultramicroscopy*, **78**(1999), 1-11.
- (15) 沢田英敬, 三宮 工, 細川史生: セラミックス, **40**(2005), 908.
- (16) 阿部英司: 科学技術動向, **11**, 科学技術・学術政策研究所出版(2010), 9-22.
- (17) H. Sawada, *et al.*: *Ultramicroscopy*, **108**(2008), 1467-1475.
- (18) F. Hosokawa, H. Sawada, Y. Kondo, K. Takayanagi and K. Suenaga: *Microscopy*, **62**(2013), 23-41.
- (19) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek: *Nature*, **418**(2002), 617-620.
- (20) P. D. Nellist, *et al.*: *Science*, **305**(2004), 1741.

