

# 電子顕微鏡と出会って50年

~材料研究者が見てきた電子顕微鏡の変遷~

サイエンス福岡クラブ 代表 九州大学名誉教授 友清芳二

## 1. はじめに

私は1968年,九州大学工学部の鉄鋼冶金学専攻修士課程 修了と同時に自分が学んでいた講座の助手として採用され, 2006年に定年退職するまで九州大学で物質・材料の研究と 教育に携わってきました.私の研究対象は,合金の相変態か ら始まり,次に金属結晶中の欠陥の評価へ,さらにセラミッ クス,半導体,超伝導体,磁性体などの微細構造・局所構造 解析へと移っていきました.その間,私の所属していた冶 金・鉄鋼冶金学科は材料工学科へと改組され,定年前に大学 院工学研究院・工学部門から総合理工学研究院・融合創造理 工学部門へと配置換えになりました.この間ずっと電子顕微 鏡を使って研究をしてきました.退職後は縁あって2002年 から始まっていた文部科学省ナノテク支援事業の学術研究員 (特任教授)として雇用され,2017年3月まで九州大学で微 細構造解析プラットフォーム<sup>(1)</sup>のお手伝いをしてきました. 現在は,サイエンス福岡クラブ<sup>(2)</sup>と称する任意団体の一員と してボランティア活動,主として大人向けのサイエンスセミ ナーと子供向けの理科教室をしながら,趣味の家庭菜園を楽 しんでいます.この50年間にわたって一材料研究者が見て きた電子顕微鏡の技術的変遷を紹介させていただきます.若 い方々に電子顕微鏡の進化の過程と新しい電子顕微鏡のすば らしさを知っていただければ幸いです.

### 2. 私が出会った電子顕微鏡

私は職に就いた1968年,九大に納入されたばかりの透過 電子顕微鏡を使い始めました.これは国産最初の最高加速電 圧 200 kV の透過電子顕微鏡でした.1975年,九大に超高圧 電子顕微鏡が設置され,学内共用施設として開放されたのを

表1	九州大学超高圧電子顕微鏡室で活躍した,	あるいは活躍中の透過電子顕微鏡(2015年3月現在).
----	---------------------	-----------------------------

機種	設置年	加速電圧 最低最高 (kV)	STEM 機能	HAADF- STEM 機能	TEM 像 分解能 (nm)	XEDS 検出器 型·立体角, 受光面積	EELS 型	試料傾斜角(度)	CCD カメラ
JEM-200	1968	100–200 TEG : W	×	×	0.45	Х	×	Top entry	×
超高圧電顕 JEM-1000	1975	200–1250 TEG : W	×	×	0.27 格子縞	Х	×	X, Y : ±45	×
JEM-200B	1977	100–200 TEG : W	×	×	0.4?	Х	×	X-, Y-: ±25°?	×
JEM-2000FX	1983	100–200 TEG–LaB <sub>6</sub>	$\triangle$	×	0.28	SSD : Si(Li) 0.1? sr	×	$\begin{array}{l} X:\pm30\\ Y:\pm45 \end{array}$	×
JEM-4000EX	1987	100–400 TEG–LaB <sub>6</sub>	×	×	0.18	Х	扇型	X−, Y− : ±25° Top entry	TV
ナノプローブ電顕 JEM-2010FEF	1996	100–200 T–FEG	0	0	0.23	SSD : Si(Li) 0.22 sr	Ω型	X, Y: ±30	0
デジタル電顕 TECNAI-20	2001	100–200 TEG : LaB <sub>6</sub>	0	$\bigtriangleup$	0.24	$\begin{array}{c} SSD:Si(Li)\\ \varDelta E\!\approx\!140\;eV \end{array}$	×	$\begin{array}{l} X:\pm 50 \\ (X:\pm 45,Y:\pm 25) \end{array}$	0
3次元観察用 電子分光型電顕 JEM-3200FSK	2003	100–300 T–FEG	0	0	0.26	SSD : Si(Li) 0.22 sr	Ω型	X:±70 X,Y:±30	0
ローレンツ電顕 TECNAI-F20	2003	100–200 T–FEG	0	0	0.24	SSD : Si(Li) 0.13 sr	×	$\begin{array}{l} X:\pm40\\ Y:\pm30 \end{array}$	0
新超高圧電顕 JEM–1300NEF	2005	$\begin{array}{c} 4001300\\ \text{TEG}:\text{LaB}_6 \end{array}$	0	×	0.13 (1000 kV)	SDD : Si, 0.07 sr	Ω型	X:±60 X,Y:±45	0
収差補正 走查/透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F	2010	60, 80, 120, 200 T-FEG	0	0	0.11 (0.08)	SDD : Si 0.8 sr ⊿E≈130 eV	GIF ⊿E≈0.8 eV	±25	0
収差補正 走査/透過電子顕微鏡 JEM-ARM200CF	2014	30, 60, 80, 120, 200 kV Cold FEG	0	0	0.12 (0.07)	SDD-Si 1.7 sr $100 \text{ mm}^2 \times 2$	GIF ⊿E≈0.26 eV	$X: \pm 35^{\circ}$ $Y: \pm 30^{\circ}$	0

TEG:熱電子放射型電子銃,T-FEG:熱電界放射型電子銃,GIF:Gatan Imaging Filter(外付け型電子分光装置),SDD:Si Drift Detector (液体窒素不要),SSD(Si(Li)):LiドープSi半導体検出器 Solid State Detector

機会に私はその施設である超高圧電子顕微鏡室のお世話をす ることになりました.科学・技術の進歩とともに材料の品質 向上,新しい材料の開発などが必要となり,電子顕微鏡の機 能・性能に対する研究者の要求は次第に多岐,高度にわた り,電子顕微鏡メーカーも次々に新しい装置を開発してきま した.超高圧電子顕微鏡室には,その後新しい電子顕微鏡が 次々に導入されました.これらの主な性能・機能と設置年を まとめて**表1**に示します.

私の退職後も超高圧電子顕微鏡室では松村晶室長(工学研 究院教授)の下,表1に示すように収差補正走査透過電子顕 微鏡が導入され,2014年には,超高圧電子顕微鏡室は超顕 微解析研究センターへと改組されました.表1に上がって いる機種はいずれも,導入当時それぞれ国産第1号機であ ったり,試作機であったり,最新鋭の装置でした.私はこれ らの多くの装置導入に関わることができただけでなく,これ らを存分に使用することができるという恵まれた立場にあり ました.

## 3. 電子顕微鏡技術の変遷

表1の電子顕微鏡を年代順に眺めると,電子顕微鏡およ び関連技術の発達史そのものです.30年ほど前,「電子顕微 鏡は成熟した研究機器であり,今後大きな発展や裾野の拡大 は見込めない」と言われた時がありました.しかし,関連す る科学・技術,周辺技術の発達に支えられ,電子顕微鏡は現 在まで進化し続けて,今はナノテクノロジー分野の研究開発 になくてはならない基盤研究機器となっています<sup>(3)</sup>.最近刊 行された「まてりあ」の特集記事<sup>(4)</sup>を見ていただければわか るように,新しい機能・性能を持った電子顕微鏡の出現は新 しい応用分野の開拓をもたらしていることがわかります.以 下,電子顕微鏡の進化の経過をもう少し詳しくたどってみま す.

## (1) 本体の性能向上

電子顕微鏡の理論的像分解能は電子波の波長だけで決まる のではなく、回折収差やレンズの持つ様々な収差の影響を大 きく受けます.中でも対物レンズの球面収差の影響が大きい ので当初は球面収差係数の小さい対物レンズの設計・製作か あるいは加速電圧を高くして電子波の波長を短くすることに 重点がおかれました.しかし、どちらも実用的限界があり、 像分解能の向上は足踏み状態でした.実際の像分解能は、レ ンズ電源の安定度, 試料の熱ドリフト, 電子照射による試料 汚染、試料ホルダーの機械的安定性などに大きく影響されま す. 実用像分解能の大幅な改善をもたらしたものは, 電子銃 に使用される陰極材料が、従来のタングステン(W)へアピ ン型フィラメントに代わって登場した高輝度の六硼化ランタ  $\mathcal{V}(LaB_6)$ チップです.これによって、蛍光板上で拡大像を 見ながら非点補正や焦点合わせが可能になりました. さら に,画像記録装置として写真フィルムに比べて一桁~二桁感 度の高いスロースキャン CCD カメラ(1980年代後半には電 子顕微鏡への応用がはじまる)やイメージングプレート(電子 顕微鏡への適用が始まったのは1990年代後半)が開発されて から高分解能像の観察はより身近な存在になりました. これ らの新しい記録装置は、ダイナミックレンジ(動作範囲)が写 真フィルの二桁に比べて四〜五桁と非常に高いこと、さらに 入力信号(電子照射強度)と出力信号(フィルムの黒化度)間の 線形性に優れていることなどの特徴を持っています. さら に、従来の写真フィルムでは暗室での長時間の作業が必要で したが、新しい画像記録装置はこれらの煩雑な作業から私達 を解放してくれただけでなく、モニター画面で見た画像デー タをデジタル信号として電子媒体に保存して持ち帰れるよう になりました.最近は電子回折パターンの観察が可能な、 CMOS カメラや、電子を直接検出する装置も開発されてい ます.

電子源の高輝度化はさらに進み、熱陰極電界放射電子銃 (ショットキー型,1970年代半ば),冷陰極電界放射電子銃 が発達、普及し像分解能の改善だけでなく後述する分析電子 顕微鏡における分析空間分解能とエネルギー分機能の大幅な 改善をもたらしました. 冷陰極電界放射電子銃が実用化され た1980年代は長時間使用する上で安定性に問題がありまし たが、真空技術と陰極清浄化技術、電源安定化技術等の進歩 のおかげで長時間安定して使用できるようになったのは最近 のことです. 真空技術に関してはターボ分子ポンプ, ソープ ションイオンポンプなどの新しい真空排気装置の開発だけで なく, 電子顕微鏡の鏡体の真空部分の構造と使用する材質に まで様々な工夫払われ、差動排気機構、試料室の焼き出し (ベーキング)機構等様々な工夫と技術が取り入れられまし た. これらによって, 真空度だけでなく真空の質が大幅に改 善され、観察中の試料汚染が著しく低下し、高分解能像の観 察だけでなく、高空間分解能での局所分析が可能となりまし た.

私が昔使用した電子顕微鏡では、電源の絶縁には絶縁油が 使用され,電源の制御は真空管でした.絶縁油はその後,フ ロンガス,そして六フッ化硫黄,SF<sub>6</sub>(1990年代半ば頃)ガス へと代わり、電源制御が真空管から半導体に置き代わったの は1970年代にはいってからです. 電子顕微鏡の操作と言え ば,以前は集束レンズ絞り,対物レンズ絞り,制限視野絞り の出し入れは手動, 試料傾斜と移動も手動でした. 軸調整は ノブ操作とテーブルの切り替えスイッチで行いました.しか し、半導体技術とコンピュータの発達により、1980年代に は電子顕微鏡の制御はもちろんのこと操作も自動化され,手 動操作する部分はほとんどなくなりました. 軸調整はマニュ アルを読みながらではなく、コンピュータと対話しながらで きるようになりました. 電子顕微鏡の制御・操作がアナログ からデジタル処理に変わり,取得データもデジタル化されて 電子媒体に移し替えて持ち帰れるようになった最初の電子顕 微鏡(2000年頃)を私達はデジタル電子顕微鏡(表1参照)と 呼びました.

#### (2) 分析電子顕微鏡の発展

電子顕微鏡 TEM による分析にはご存じのように, 試料を 透過した電子のエネルギーを調べる電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)と電子照射によ り試料から放出される特性 X 線のエネルギーを調べるエネ ルギー分散型 X 線分光(X-ray Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: XEDS)があります. EELS に関しては, 専用 機による表面の観察が,XEDS は走査電子顕微鏡による分 析が先行していて,TEM による EELS の試みは1960年代 初頭に,XEDS は1960年代後期にそれぞれ始まりました. 透過電子顕微鏡では,試料が対物レンズの磁極片に囲まれて いてスペースが狭いという制約のため,分析機能の付加は容 易ではありませんでした.本格的な分析電子顕微鏡が普及し て材料の研究に威力を発揮するようになったのは1980年代 のことです.

分析電子顕微鏡では,試料に照射する電子ビームを細く絞 れること,照射位置を容易に変えられることが必要です.そ のために1980年代に入って対称型の強励磁対物レンズが開 発されました.しかし,強励磁対物レンズだけで平行ビーム から収束ビームまで,太いビームから細いビームまで照射す るのは困難なため,照射系レンズは従来の2段集束レンズ から多段数収束レンズに,結像系レンズも低倍率から高倍率 まで広範囲をカバーできるよう,また像のひずみや像の回転 を補正するために多段レンズ構成となりました.走査透過像 を観察するためには,照射ビームを走査するための偏向コイ ル,透過像を光軸に戻すためのコイルと,走査透過電子を検 出するための電子検出器が必要です.環状検出器が採用され 始めたのは1970年代に入ってからです.

最近の分析電子顕微鏡では,通常の透過電子顕微鏡法 (Conventional Transmission Electron Microscopy: CTEM) と走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscoy: STEM)が切り替えられるようになっています. STEM では試料面上での電子ビーム走査と検出した走査透 過電子をモニター上に同期して走査します.対物レンズは結 像には使われず,集束したビームを試料に照射するために使 われます.STEM 像の分解能は照射電子ビームの直径によ って決まります.したがって,後述するように干渉性が良く 高輝度の電子ビームを照射できる集束レンズ用球面収差補正 装置が威力を発揮します.

XEDS で用いられる X線検出器には Li をドープした半導 体 Si(Li)が使用されていたため、Li の拡散による性能劣化 を抑えるために、常時液体窒素で冷却する必要がありまし た. また,検出器の形状に制約があるため,Si(Li)では大き な受光面積の検出器ができず,受光面積は数十 mm<sup>2</sup>, X 線 受け入れ立体角は 0.1 sr 程度でした. これは, 全立体角 4π の1%にも満たないほど低い値です. そのため, 256×256 の画素の元素マップを1枚取得するのに最低1時間は必要 でした.しかし、高純度 Si を用いた Si ドリフト型検出器 (SDD)開発されて、100 mm<sup>2</sup>程度の大きな面積の検出器も 実現され、データ取得時間は1桁短縮されるようになりま した. 放出される X 線強度を増大させるには試料に照射す る電子線強度を上げればよいわけですが、一度にたくさんの X線光子が入ってきても検出器が処理できないので、最近 は複数個の検出器を組み合わせる工夫もなされていて,表1 にあるように、1.7 sr 程度の立体角度が実現されるようにな っています.

EELS には、いろいろな分光装置が提案され、作製されて いますが、内蔵型である Ω型分光装置と外付け型である扇 型分光装置(例えば Gatan Imaging Filter: GIF)が開発された のは1980年代後半以降です<sup>(5)</sup>. 昔の EELS のエネルギー分解能は 1~2 eV 程度でした が,熱変動の少ない冷陰極電界放射電子銃を搭載した最近の 電子顕微鏡では 0.04 eV 程度の高いエネルギー分解能が達成 されています.また,入射電子のエネルギーをそろえるため に別途電子分光装置,モノクロメーターを付け加えた電子顕 微鏡も市販されています.いずれにしても,本来の透過電子 顕微鏡法である顕微法(Microscopy)とX線エネルギー分光 法や電子エネルギー分光法である分光法(Spectroscopy)が融 合された分析電子顕微鏡の普及は1980年代以降です.

#### (3) 球面収差補正装置

前節で述べたように、電子顕微鏡像の分解能を劣化させて いる原因の一つはレンズの球面収差です.レンズ磁極片の孔 の周辺は磁界が強いが、孔の中心付近は磁界が弱いので孔の 縁を通る電子と孔の中心を通る電子とでは焦点距離が違って きます.これが球面収差の原因です.1990年代に入ってド イツの H. Rose 教授(前 Darmstadt 大学、現 Ulm 大学)のグ ループが6極磁場からなる補正装置を考案しました<sup>(6)</sup>.こ れは六極磁界を上下2段と2個のトランスファー・ダブレ ットと称する電子軌道を反転するレンズを組み合わせるとい うものでした.この装置は凹レンズではありませんが、2段 の6極子で電子ビームを6方向に広げる作用をもたせ負の 球面収差を作ることができます.その結果、凸レンズによる 正の球面収差を実用上補正することに成功し、2000年代に 入ってこれを搭載した電子顕微鏡が市販されようになり、急 速に普及し始めました.

この補正装置を分析電子顕微鏡の集束レンズに取り付けれ ば、大きい集束電子でも一点に絞って照射できるので、位相 のそろった干渉性の良い高輝度の電子ビームを照射/走査で きます.したがって STEM 像の分解能が格段に改善される だけでなく、EELS および XEDS の空間分解能は大きく改 善されます(表1参照).高効率のX線検出器と組み合わせ れば原子分解能の XEDS 元素マップを取得することができ ます.最近の高性能環状電子検出器、多分割型環状電子検出 器やピクセル検出器の出現によって、以下のような多彩な STEM 像が入手できるようになりました:

- 大角度環状暗視野像(High Angle Annular Dark Field; HAADF 像)
- ② 環状明視野像(Annular Bright Field; ABF 像)
- ③ 低角度環状暗視野像(Low Angle Annular Dark Field; LAADF 像)
- ④ 分割環状全視野検出像(Segmented Annular All-Field; SAAF 像)

球面収差補正装置の発達によって,超高圧電子顕微鏡で電 子波の波長を短くしなくてもそれなりに高い像分解能を得る ことができるようになりました.電子照射に弱い試料を観察 するために,最近は100 kV 以下の,30~60 kV 程度の低い 加速電圧も見直されるようになりました.低加速電圧は, XEDS 元素分析において非弾性散乱断面積の増大による X 線発生効率の向上という利点もあります.

最近の収差補正装置付き透過/走査透過分析電子顕微鏡の 出現によって,材料に関する広範多岐な情報,何が,どれだ け,どこに,どのように存在するかを原子分解能レベルで入



図1 収差補正分析 TEM/STEM で得られる信号と情報.

手できるようになり、電子顕微鏡の世界は一変したと言って も過言ではありません.顕微法と分光法を融合させた最近の 分析電子顕微鏡法は、図1に示すように、物質・材料に関す る高度で総合的情報を入手できるので、超顕微法とも呼ばれ ています.

## 4. 関連技術の発展

透過電子顕微鏡用薄膜試料作製には電解研磨法,化学研磨 法,粉砕法,Arイオンミリング法などが用いられてきまし たが,複雑な合金や多相から成る無機材料を一様に薄くする のは容易でなく,観察が困難な試料も多々ありました.この 問題を解決してくれたのが集束イオンビーム FIB(Focused Ion Beam)試料加工装置です.これにより狙った箇所のピン ポイントサンプリングも可能になりました.

試料ホルダーに関しては、トモグラフィ用に、一軸〜三軸 高角度傾斜ホルダーが開発・市販されています.試料加熱に 関しては、MEMSの技術を応用したコンパクトで安定した 加熱ホルダーが開発・市販されていて、試料を加熱しながら 原子分解能のXEDS元素マッピングさえ可能になっていま す.環境 TEM と称して試料の雰囲気:ガスの種類や圧力を 制御する装置も開発されています.

## 5. 終わりに

1931年にドイツの M. Knoll と E. Ruska によって電子顕 微鏡が発明されて以来,先人のあくなき探求心とチャレンジ 精神,たゆまぬ努力によって今の電子顕微鏡の姿がありま す.上述したように,電子顕微鏡法の発達は,様々な要素技 術,関連技術の進歩に支えられていることが分かります.長 年不可能と言われていた球面収差補正装置の開発に成功され た Rose 先生が,記念講演(日本顕微鏡学会,2017年5月, 札幌)で成功の鍵は?との質問に対して,①優れたアイデア, ②不屈の努力(決して諦めないこと),③経済的裏付け,をあ げ,最後にコンピュータの発達に助けられた,と言われたの が思い出されます. なお、日本における電子顕微鏡の発達を系統的に調査した 文献(7)(8)がありますので、ご興味のある方はこれらをご 覧ください.また、世界の電子顕微鏡発展の歴史に関して は、黒田光太郎氏(現名大名誉教授)の科研費基盤研究(C) 「電子顕微鏡の科学技術史―理論の発達と機器の開発」 (2011-2013)による詳細な研究があり、いろいろな出版物で 公開されています(例えば(9)(10)).文部科学省が今実施し ているナノテクノロジープラットフォーム事業では全国11 機関で「微細構造解析プラットフォーム」を構成し、収差補 正走査/透過電子顕微鏡をはじめ各種高性能電子顕微鏡が共 用に開放されています<sup>(11)</sup>.

## 文 献

- (1) http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp
- (2) http://science-fukuoka-club.com
- (3) 友清芳二,松村 晶:資源素材学会誌,133(2017),1-10.
- (4) 佐藤和久他:まてりあ, 55(2016), 575-614.
- (5) R. F. Egerton: Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, (1986).
- (6) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban: J. Electron Microsc., 47 (1998), 395–405.
- (7)小島建治:透過型電子顕微鏡技術発展の系統化調査,
  (2008),国立科学博物館産業技術史資料情報センターのホームページ内の「技術の系統化調査報告」.
  http://sts.kahaku.go.jp/diversity/document/system/pdf/041.
  pdf.
- (8) 原田嘉晏, 富田正弘:顕微鏡, 46, Suppl. 3(2011).
- (9) 黒田光太郎:金属, 84(2013), 310-316.
- (10) 黒田光太郎:材料の科学と工業,48(2013),211-216.
- (11) http://nanonet.mext.go.jp, www.jst.go.jp/nanotechpf/

(2018年5月28日受理)[doi:10.2320/materia.57.395] (連絡先:tomokiyo.yoshitsugu.620@m.kyushu-u.ac.jp)

-	昭和43(1968)年 九州大字大字院上字研究科修士課 程修了. 同年 九州大学助手(工学部冶金系学科)就任. 平成18(2006)年 九州大学を定年退職,九州大学名 誉数据
	退職後は特任教授として「文科省ナノテク支援事業」 の学術研究員(九州大学超高圧電顕室)に就任,平成 27年(2015.3.31)まで. その後2017年3月まで超顕微解析研究センターでシ
久有万—	ニア技術アドバイザーを務める. ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★