

材料研究における電子顕微鏡法の導入と発展*

黒田 光太郎**

1. はじめに

電子顕微鏡が発明されて80年以上が経過した。この間に金属をはじめとする材料の研究に電子顕微鏡は不可欠な手段となり、その果たした役割は計り知れない。電子顕微鏡が出現するころ、冶金学(Metallurgy)に物理学を導入した物理冶金学が確立していた。その世界的中心はドイツのゲッチンゲン大学の G. Tammann で、彼のもとには日本からは最初に近重眞澄が留学し、そのすぐ後に本多光太郎が行き、二人はしばらく同時期に滞在していた。帰国して近角は『金相学』を出版し、Metallography の訳語として金相学を用いた。その後に金属組織学が用いられるようになる。「組織学」は生物学や医学の分野で用いられてきた用語であったので、顕微鏡により「微細構造や機能、性質を研究する学問」であり、対象が生物ではなく金属であることから Metallography の訳語として「金属組織学」が定着したのであろう⁽¹⁾。Metallography の歴史に関しては、C. S. Smith によって優れた著作が1960年に刊行されている⁽²⁾。

Robert Hooke に始まる光学顕微鏡による観察が金属組織学の研究では多くの成果を上げてきた。それに関しては Smith の著作⁽²⁾を参照してほしい。顕微鏡像の分解能は装置に用いる線源の波長に依存することが、ドイツの E. Abbe によって1873年に理論的に明らかにされた。彼は分解能に関する関係式を提出し、光線の波長の1/2以下になりえないことを示した。

電子の発見は1897年のイギリスの J. J. Thomson によるが、これとは全く独立の研究開発として同じ年に、ドイツの

K. F. Braun は陰極線管とそれを使ったオシロスコープを製作している。20世紀初頭には電子管、真空管が発達し、電子工学技術、真空技術の進歩とともに1920年頃から陰極線の利用が抬頭し、一方では電子の波動性の発見、電子回折実験の進展が急速に実現された。このような物理学の進展とは独立して、電子顕微鏡の開発は行われてきた。電子顕微鏡の歴史の系統的な調査報告は小島によって行われており⁽³⁾、本稿においても参考にしている。

2. 電子顕微鏡の発明と欧米での初期の商用機

電子線を用いた顕微鏡の製作には電子レンズの開発が不可欠であった。電子レンズの光学的特性についての研究は、ベルリン工科大学の A. Matthias が運営していた高電圧研究所において行われ、軸対象電磁場中の電子の運動が幾何光学の関係式を使って説明できることが1927年に H. Busch によって明らかにされた。その後、磁界型レンズの開発につながる工夫がハンガリー出身の D. Gabor によってはじめてなされた。

最初の透過電子顕微鏡(TEM)は、Matthias の研究室の E. Ruska と M. Knoll によって1931年に開発された。ふたりの写真を図1に示す⁽⁴⁾。最初の TEM の倍率は17倍に過ぎなかったが、Ruska は性能を高め、1933年には1万2千倍の倍率を得て、光学顕微鏡を凌駕している。その後 Ruska はシーメンス社で電子顕微鏡の開発に従事し、1939年に最初の原型機を完成させている。これは熱電子銃を搭載した TEM で、倍率は3万倍、保証分解能は7 nm であった。Ruska による装置はその後同社で第2次世界大戦中までに

* 2019年3月20日、東京電機大学東京千住キャンパスにおける本会第164回春期講演大会において講演

** 名古屋大学名誉教授

Introduction and Development of Electron Microscopy in Materials Research; Kotaro Kuroda (Emeritus Professor, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: *electron microscopy, history, transmission electron microscope, high voltage electron microscope, analytical electron microscope, scanning transmission electron microscope, in-situ observation, metallography, materials*

2018年11月30日受理[doi:10.2320/materia.58.261]



図1 電子顕微鏡試作機と Knoll と Ruska⁽⁴⁾.

約30台が製造された商用機の原型となるものであった。これらの商用機はイギリス，フランス，スウェーデンなどで，またソビエト連邦でも利用されたという。Ruskaは1986年にノーベル物理学賞を，走査トンネル顕微鏡を發明したG. Binnig と H. Rohrer と共に受賞した。この時，Ruskaは79歳で，2年後の1988年に亡くなっている。

アメリカ大陸ではトロント大学で大学院生のJ. Hillier と A. Prebus によってTEMの開発が1938年に行われた。このTEMの倍率は7000倍であった。1940年にHillierはV. K. Zworykin によってRCA社に採用され，すぐに商用機を開発を始めている。1940年にModel Aが登場し，1941年にRCA EMBが10,000ドルで販売され，その後RCA Universal Microscope Modelとして商品化が進んだ。1969年にTEMの生産をやめるまでに1000台以上のTEMが製造販売された。1944年には小型で操作が容易なコンソールタイプのEMC型がつくられて，1949年にEMC-II型が2台輸入され，京都大学と日立中央研究所に設置された。この設計思想は，誰でも容易に取り扱えるTEMの普及に影響を与えた。

オランダのデルフト工科大学の学生J. B. Le Pooleは1941年に加速電圧40 kVのTEMを開発している。フィリップス社は，Le Pooleによって開発された倍率が1000倍から80000倍まで連続的に変化できるTEMを1947年に100 kVのコンパクトな商用機として完成させ，その後EM100として販売した。

3. 日本における電子顕微鏡の開発と初期の材料研究

Ruskaによる電子顕微鏡の開発の情報は早い時期に日本に伝わっていた。電気学会が刊行していた『学界時報』の1933(昭和8)年2月号に紹介記事が出ている。日本金属学会は1937(昭和12)年2月に設立され，『日本金属学会誌』はこの年の6月から発行された。東北帝大の大久保準三と日比忠俊は電子顕微鏡の総説を創刊号から5回に渡って連載

し，電子顕微鏡の理論的基礎である電子光学の一般概念，種々の電子顕微鏡の構造およびそれによる物理学的，金属組織学的ならびに生物学的研究のそれまでに発表された主要な業績の概要をもれなく記述している⁽⁵⁾。物理冶金学(金属組織学)を重視していた金属学会では早くから電子顕微鏡に注目していたといえよう。

Ruskaがシーメンス社で最初の商用機といえる電子顕微鏡を完成させた頃の1939年に，日本学術振興会第10常置委員会のもとに「電子顕微鏡の総合研究に関する第37小委員会」が設置されて，産学官各界から参加した委員により電子顕微鏡の研究・開発が始められた。当時学振の学術部長であった長岡半太郎の要望によって，この小委員会の委員長は，第10常置委員会委員長であった瀬藤象二東京帝大教授が担当した。逓信省の電気試験所の笠井 完は1926年にベルリン工科大学に留学しており，帰国後は電子顕微鏡に関心を持っていた。笠井は第10常置委員会の委員でもあったので，第37小委員会の発足にあたっては，委員の選考や設立趣意書の案文作成，委員会の開催設定などの作業をこなしたという。第37小委員会の最初の委員は以下のものであった。

東京帝国大学	瀬藤象二(電気)，山下英男(電気)
	谷 安正(応用物理)
京都帝国大学	加藤信義(電気)，笹川久吾(医学)
名古屋帝国大学	榊 米一郎(電気)
東北帝国大学	大久保準三(応用物理)
大阪帝国大学	菅田榮二(電気)
電気試験所	笠井 完(電気)，鈴木重夫(電気)
陸軍科学研究所	竹下俊雄
東京電気株式会社	浅尾莊一郎(応用物理)
横河製作所	多田 潔(電気)
理化学研究所	清水武雄(物理)

笠井はこの小委員会の発足後すぐの頃に，日立製作所中央研究所に移っている。この委員会の委員は独自に自由な発想で研究開発を行い，電子顕微鏡の試作は戦時中においても続けられた。

日本における最初のTEM試作機は，1940年に大阪大学の菅田榮二によって開発された。いまは大阪大学総合学術博物館に展示されている。京都大学医学部を卒業した東 昇は1939年初頭から理化学研究所においてTEMの作製を始め，1941年頃に完成させている。日立製作所の試作1号機HU-1は横型の磁場型電子顕微鏡で1941年に日立製作所の研究室で稼動した。ただし，横型の電子顕微鏡は機械振動に弱いため，中央研究所の只野文哉と笠井が中心になり，縦型のHU-2を開発し，1942年6月に2台が完成した。これを図2に示す⁽⁶⁾。このうちの一台は中央研究所に設置され，もう一台は名古屋大学に納入された。笠井はHU-2の完成をみることなく1942年2月に急逝している。東芝も1940年に磁場型TEMの試作機を完成し，1941年には静電型TEMの試作機を完成させて写真撮影に成功している。島津製作所は試作機を1943年に稼動させている。

第37小委員会の委員会において応用研究は最初から重視



図2 日本最初の電子顕微鏡商用機。日立 HU-2⁽⁶⁾。

されており、早い時期から細菌学など生物試料の観察が行われている。無機物質の観察に関しては、カーボンブラック粒子、石綿、粘土、金属酸化物粉末などについて戦前から行われている。

第37小委員会では各委員が共同研究者を同伴することができ、戦後の1946年2月には後に日本電子を創設する風戸健二が参加している。第37委員会は1947年に解散したが、産学官連携の研究開発の伝統は1949年に設立された電子顕微鏡学会(現在の顕微鏡学会の前身)に引き継がれた。

1950年に電子顕微鏡学会から和文誌『電子顕微鏡』が発行され、その創刊号には、玉蟲文一による「五酸化バナジウム・ゾルの老化に伴うコロイド結晶の生長について」が掲載されている⁽⁷⁾。コロイド体系を放置するとき、時間の経過に伴って、自然に、徐々に、その性質が変化する現象は“老化”とよばれており、老化によるコロイド粒子の形、大きさの変化をTEMによって直接観察することが行われている。また同号には、西村秀雄、高村仁一の「アルミニウム単結晶の迂り帯について」が掲載されている⁽⁸⁾。電解研磨で表面に酸化被膜を形成させたアルミニウムを加工し、剥がした酸化被膜をTEM観察して、アルミニウム表面に生じた迂り帯を明瞭に観察している。

電子顕微鏡による金属研究として、『日本金属学会誌』に最初に発表された論文は、1951年の西山善次による進歩総説「鋼の焼入焼戻に関するX線並びに電子顕微鏡による最近の研究」である⁽⁹⁾。また、この年の第11, 12号では「電子顕微鏡特輯」が掲載されている⁽¹⁰⁾。しかし、金属材料のバルク試料の内部構造観察が始まるにはまだしばらくの時間を要した。

戦後、電子顕微鏡の開発は商品化に向けて日立、島津、東芝、電子科学研究所が手がけていた。電子科学研究所は唯一の後発メーカーであったが、1947年に磁界型透過電子顕微鏡(DA-1)を稼働させた。電子科学研究所の後衛として風戸健二は1949年に日本電子光学研究所(現在の日本電子)を設立して、すぐに商用機JEM-1を完成させている。東芝は電子顕微鏡事業から撤退したが、日立、島津、日本電子の3社で、1955年に国内の設置台数は250台に達した。

1950年代における世界市場での主要メーカーはアメリカのRCA、西ドイツのシーメンス、オランダのフィリップスであったが、シーメンスが技術的にも市場をリードした。特に1954年に開発されたElmiskop Iは当時としては最高の分解能1 nmを有していた。

このような状況の中で、日立製作所はHU-9を1955年にアメリカのUCLAへの輸出に成功し、日本電子はJEM-5を1956年にフランスのCNRSへの輸出に成功して、海外進出への第一歩を築いている。

4. 金属薄膜結晶の電子顕微鏡観察の始まり

電子顕微鏡法は、装置開発ともに応用研究が併行して行われ、互いにフィードバックさせることで発展してきた。金属の観察は表面をエッチングして、そのレプリカを取って、表面状態を観察することが行われていたが、金属材料の内部構造を観察したいという要望は高かった。問題は試料を電子線が透過できるくらいに薄片化することにあつた。

アメリカのBell研究所のR. D. Heidenreichは1949年に“Electron Microscope and Diffraction Study of Metal Crystal by Means of Thin Sections”を発表している⁽¹¹⁾。この論文では、完全結晶でみられる等厚干渉縞や等傾角干渉縞のコントラストの理論解析が行われている。また、AlおよびAl-Cu合金の電解研磨による薄片試料の作成方法を示し、加工した金属の組織観察を行っていることが特筆される。さらに、Cu-4%Al合金中のCuAl₂析出物をTEM像と回折図形によって観察している。しかし、加工した金属における転位の観察はまだ行われていない。

金属材料内の転位を回折像としてTEMで最初に撮影することに成功したのは1950年代半ばであった。金属の薄片化には電解研磨を使用して、1956年にスイスのW. Bollmannはステンレス鋼⁽¹²⁾を、イギリスのP. B. Hirsch, R. W. Horne, M. J. Whelanはアルミニウム⁽¹³⁾を観察した。アルミニウム中で観察された転位を図3に示す。

Hirschらは単に観察するだけでなく、観察されたTEM像を電子回折理論に基づいて解釈した。二波近似の動力学的回折理論によるHowie-Whelanの方程式によって、積層欠陥や転位など格子欠陥を含んだ結晶の透過波および回折波の強度を計算できる。それらはThe Royal Society of Londonの雑誌などに一連の論文として発表された⁽¹⁴⁻¹⁹⁾。そのうちの電子線の消費効果を論じた論文には当時Oxford大学に留学中の橋本初次郎が共同研究者として入っている⁽¹⁹⁾。こう

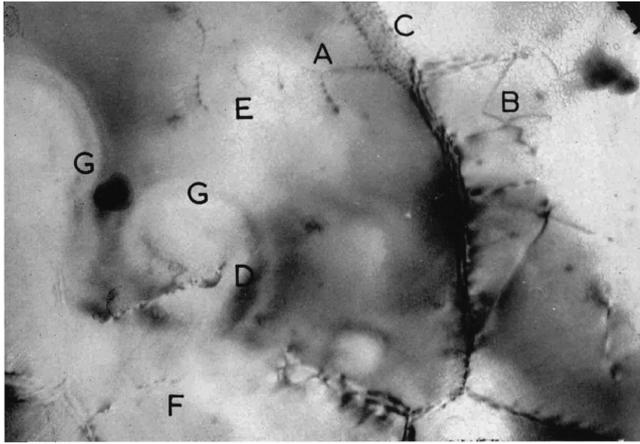


図3 電解研磨で薄片化したアルミニウム中の転位⁽¹³⁾.

した一連の研究によって、明視野像や暗視野像によって観察された積層欠陥や転位など格子欠陥を含んだ薄膜のTEM像の解釈は完成し、その後に電子顕微鏡法のバイブルといわれるElectron Microscopy of Thin Crystalsとして公刊された⁽²⁰⁾。この頃から、金属・合金の格子欠陥を含む微細構造のTEM観察が広範に展開されていった。

格子欠陥像の観察においては、1968年にCockayneらによってweak beam法が提案され⁽²¹⁾、2-10 nmの分解能を持つ観察が可能になり、複雑な転位の微細構造の観察や積層欠陥エネルギーの精密な測定などに利用された。

5. 高分解能電子顕微鏡法の開発と発展

イギリスのJ. W. MenterらがシーメンスのElmiskop Iを使用して、1956年に世界で初めて白金フタロシアニンの1.19 nmの格子像の撮影に成功した⁽²²⁾。1958年には荻田孜らが日立のHU-10で塩化白金酸カリウムの格子像0.56 nmの撮影に成功して当時の世界記録となる⁽²³⁾。その後1968年には0.1 nmを切り、1990年に0.055 nm、1999年に0.048 nmの格子像が得られている。1960年以降はほとんど超高压電子顕微鏡を含む日本製のTEMで記録が得られている。1990年代から新たな発想による収差補正技術が開発され、走査透過電子顕微鏡(STEM)へ適用できるようになり、分解能の向上は収差補正電子顕微鏡によって実現されるようになったが、日本のメーカーの動きは鈍かった。これについては後述する。

薄い結晶試料(<10 nm)からの透過波と回折波を干渉させて得る像のうち、レンズの球面収差を考慮して回折波の位相を広い空間周波数領域に亘って1/4波長(位相 $\pi/2$)ずれるようにする焦点はずしの条件(シェルトワーフォーカス)で得られる高分解能電子顕微鏡像(HREM)は、結晶の静電ポテンシャル(原子配列)を投影したものによく対応し、結晶構造像という。1971年に飯島澄男は、図4に示すような、ニオ

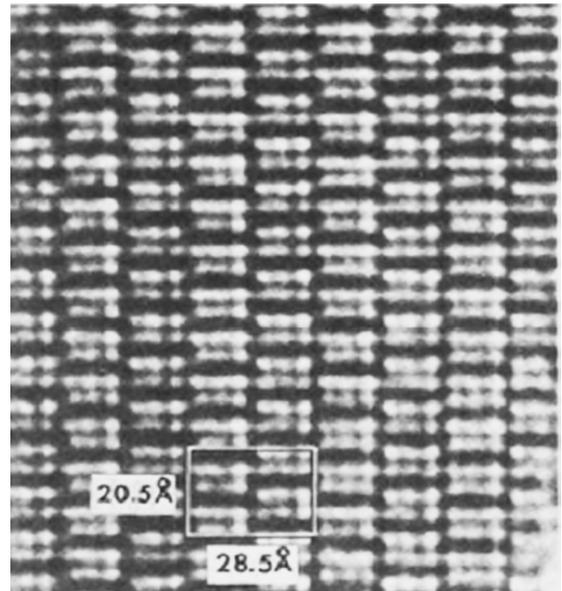


図4 ニオブ・チタン酸化物の結晶構造像⁽²⁴⁾.

ブ・チタン酸化物中の金属原子配列の直接観察に世界で初めて成功している⁽²⁴⁾。

こうした結晶構造像の理論的解析には、マルチスライス法によるコンピュータ・シミュレーションが欠かせない。マルチスライス法は、1957年にオーストラリアのJ. M. CowleyとA. F. Moodieによって導入された動力学的散乱を扱った理論の一つである⁽²⁵⁾。結晶を表面に平行で充分薄いスライスがたくさん積み重なったものとみなし、この結晶に入射した電子が最初のスライスで散乱され位相変化を受け、次のスライスまで伝播する。次々のスライスで散乱と伝播を繰り返して電子線が結晶の下面に到達するものとして、結晶下面での回折強度を計算する。

Cowleyは、その後アメリカのアリゾナ州立大学に移り、HREMのメッカとなる研究室を構築した。飯島もその研究室に12年間滞在し、多くの業績をあげている。CowleyはSTEMに関しても早い時期から関心を抱き、重要な基礎的研究を行っている⁽²⁶⁾。

6. 超高压電子顕微鏡の開発と発展

高い加速電圧の電子顕微鏡は早い時期から関心がもたれ、1950年代後半には300 kVの電顕が稼働していた。1960年代になり、超高压電子顕微鏡(HVEM)設置の機運が高まり、フランスのツールーズのCNRSのG. Dupouyは1962年に1 MVのHVEMを開発している⁽²⁷⁾。日本では1965年に、名古屋大学の上田良二が日立との共同開発で500 kVのHVEMを完成させており⁽²⁸⁾、藤田広志は金属材料技術研究所に橋本宇一所長の協力を得て、島津の500 kVのHVEMを設置している⁽²⁹⁾。同時期に東大物性研と京大化研にも500 kVのHVEMが導入されている。これ以降、日本および海外のメーカーで1 MVのHVEMの開発が続いた。1971

年には、大阪大学に日立製の3 MVのHVEMが設置され、ツールズにも同じく3 MVのHVEMが完成している。1970年代になって、HVEMを利用した研究が活発になってくるが、HVEMは生物試料の観察に期待されていたものの、超薄切片の作製が可能になって、関心が薄れていき、材料科学での利用が進むことになる。HVEMは、国内では1976年までに、北大、東北大、原研、無機材質研、新日鐵、東大、名大、京大、阪大、九大に設置された。1970年代後半には世界中で加速電圧が500 kV以上のHVEMが55機を超えて稼働していた。

HVEMによって、厚い試料の観察が可能になり、バルク材料本来の組織観察が行えるようになった。また、電子線の照射損傷によって生じる格子欠陥の研究が高精度で可能になった。さらに、電子と物質との動力的相互作用によって生じる臨界電圧効果が発見され、それを利用した原子散乱因子などの精密測定がおこなわれた⁽³⁰⁾。試料ホルダーが挿入される対物のレンズの上下ポールピースの間隔が大きいことを利用して、種々の電頭内試料処理装置が製作され、電頭内その場観察実験が精力的に行われた。これについては次節で述べる。

HVEM国際会議は、1969年にUSスチールの研究所があったアメリカのMonroevilleで第1回が開催され、1986年の京都での第8回会議まで続いた。1977年の京都での第5回会議は参加者が300名を超える最大規模のものであった。

1980年以降に、国内では北大(2機)、東北大、日立基礎研(2機)、物材機構(2機)、東大、東工大、名大(2機)、生理研、京大、阪大(2機)、九大に、海外では、アメリカ、フランス、ドイツ、韓国にHVEMが設置されている。このうち、2000年以降に導入されたのは、九大、名大、阪大、日立基礎研(2機)と韓国である。2010年に設置された名大のものは“反応科学超高压走査透過顕微鏡”として、後述のSwannタイプの環境セルを装備した電子プローブ型の走査透過HVEMである⁽³¹⁾。図5は外観の組み合わせ写真で、左が高压発生用と加速管用のタンク、右がHVEMの鏡筒である⁽³²⁾。2015年には日立基礎研に“ホログラフィー電子顕微鏡”が、2016年には阪大に“物質・生命科学超高压電子顕

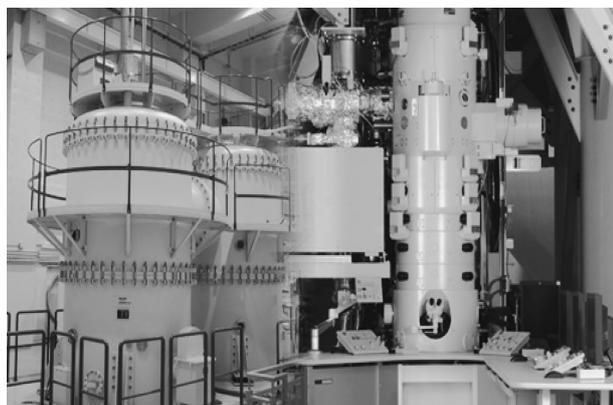


図5 反応科学超高压走査透過顕微鏡JEM-1000 K RS⁽³²⁾。

微鏡”が設置されている。

7. 電子顕微鏡内その場観察実験

HVEMによるその場観察実験は、応力印加による変形、加熱や冷却、電子線照射、ガス反応など多岐にわたる。日本では、バルク試料の挙動を再現できる厚い試料を用いたその場変形実験が名大の井村 徹、阪大の藤田広志の研究室を中心に行われた。井村は電子顕微鏡像をテレビカメラで撮影して、ビデオテープレコーダーで記録するシステムを世界に先駆けて開発した。また変形中の試料の応力ひずみ曲線を記録することにも成功し、応力ひずみ曲線と変形組織との対応が取れる電頭試料の作製法も開発している。こうした手法を駆使して、転位の易動度の測定、転位の増殖機構の観察、転位源の種類と寿命の観察、増殖速度の測定、交番応力下での疲労機構の解明など幅広い研究を行っている⁽³³⁾。藤田も種々の金属の塑性変形と転位の挙動を調べ、加工硬化の原因、変形の不均一性の原因、転位と固溶原子との相互作用などの新しい知見を得ている⁽³⁴⁾。

HVEMによるガス反応の研究はインペリアルカレッジのP. R. Swannによって開拓された⁽³⁵⁾。Swannは上下の対物レンズのポールピース間に雰囲気遮断型の環境セルを取り付け、サイドエントリー加熱ホルダーを用いて、ガスを流しながら高温で酸化や還元反応を観察した。鏡筒の真空度を低下させないように、このセルは差動排気方式を採用している。これらに関しては共同研究者のE. P. Butlerらの著作に詳しく記述されている⁽³⁶⁾。

HVEMではない通常のTEMを使ったガス反応の観察は、1950年代後半に京都工繊大の橋本初次郎によって始められ、蛍光板のTEM像を16 mmカメラで撮影して、反応過程を記録した。これは当時世界初の試みで、硫化銅の結晶成長、モリブデンやタングステンの酸化物の結晶成長、ヨウ化銅の水素還元で生じる銅の結晶成長などを観察している⁽³⁷⁾。

1980年代になって、その場観察は原子レベルでの高分解能電頭(HREM)観察が可能になった。その嚆矢となったのは飯島澄男によって1984年に行われた金超微粒子の観察で、金の原子がアメーバのように動く“構造ゆらぎ”現象の発見につながった⁽³⁸⁾。

日立の上野武夫は1993年に高温でHREM観察が容易にできる加熱ホルダーを開発している⁽³⁹⁾。このホルダーは試料加熱部分にタングステンフィラメントを用いて、加熱に要する電力を抑えているのが特長で、加熱しても熱ドリフトが極めて小さいので、HREM観察を続けながらその場観察を遂行しやすくなっている。通常は粉末状の試料を加熱部分に振り掛け、その粉末を電頭観察している。この加熱ホルダーの加熱部分の近くにガス導入口を配置したガス反応観察用のホルダーも開発されている。この上野ホルダーを使用すると、ガス量が少量で済むので、通常の電頭でも鏡筒の真空度をそれほど低下させずにガス導入加熱その場観察が可能になる⁽⁴⁰⁾。

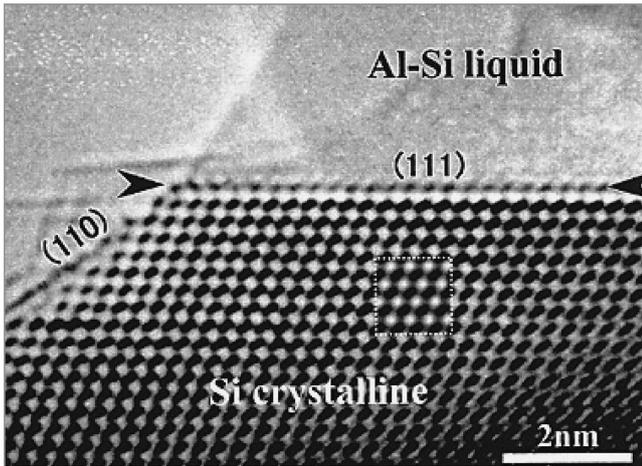


図6 Si結晶とAl-Si合金液相との界面のHREM像⁽⁴¹⁾。

名古屋大学の坂 公恭の研究室では上野ホルダーを使用して、原子レベルでの様々なその場観察を行い、多くの観察が行われてきた。一例にAl-Si合金液相とSi固相の固液界面のHREM観察を示す⁽⁴¹⁾。図6に示すように固液界面近傍の液体領域で原子配列を保つ遷移域の存在が見出されている。

8. 分析電子顕微鏡法の開発と発展

試料に入射した電子と物質の相互作用の結果として、試料から種々の信号が出てくる。それらを利用して、電子顕微鏡による局所形態を観察しつつ、その視野との対応をとりながら、組成分析や構造解析を行うことを分析電子顕微鏡法(AEM)と呼んでいる。電子線を細く絞ったプローブとして入射させるので、走査透過電子顕微鏡(STEM)や走査電子顕微鏡(SEM)と組み合わせることも多い。AEMの定義はいまいで、極微電子回折(ナノ電子回折)や収束電子回折(CBED)などもAEMの機能として扱われることが多い⁽⁴²⁾。

SEMはTEMと同じ頃に開発が始まり、1930年代後半にSTEMがM. von Ardenneによって開発され、1940年代前半に現在のSEMの原型が米国のRCAのV. K. Zworykinによって製作された。しかしながらRCAは開発をほどなく打ち切ってしまう、SEMの開発はしばらくの間途絶えて、1950年代初めにCambridge大学のC. Oatleyの研究室での再開を待たねばならなかった。SEM商用機は1960年代にイギリスや日本で開発され、急速に普及した。

バルク試料に電子線を照射して、特性X線を波長分散型X線分光で分析する電子線マイクロアナライザー(EPMA)は1947年に米国のJ. Hillierによって特許申請されていたが、1949年にフランスのR. CastaingとA. Guinierが実用化を目指した最初の研究を1949年にDelftで開かれた電子顕微鏡会議で発表し、1951年にはCastaingが学位論文にまとめている。フランスのCAMECA社のEPMAの1号機は1955年に完成している。

日本においては1950年代半ばからEPMAへの関心が高ま

り、Castaingが1960年来日し、この年から科研費による総合研究も始まっている。日本におけるEPMAの商用機は1960年代前半に日本電子、日立、明石から発売されている。

TEMにおいても、特性X線による元素分析には当初は波長分散型X線分光(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry: WDS)が用いられたが、装置の設置が大掛かりになり、空間分解能が高くないなど使いにくいことから、1970年代半ばからエネルギー分散型X線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)が広く利用されるようになった。ところで、元素の定量分析において用いられるCriff-Lorimer因子はWDS装置で測定され、その報告論文は1975年に公刊されている⁽⁴³⁾。

TEM商用機の電子線のプローブ径が10 nmを切るのは1980年にフィリップスのEM400Tが、対物レンズの前方磁界をコンデンサーレンズとして作用させ電子線を試料上に絞って照射し、後方磁界で結像するコンデンサー・オブジェクトタイプ(C/O)レンズを導入してからである。TEMモードでナノ領域のEDX分析とCBEDが可能になった。これ以降はAEMではC/Oレンズが標準仕様になっていった。また、EM400Tはミニレンズを装備しており、TEMモードで平行ビームによるビームの拡がり容易に実現できた。そのため、TEM像、SEM像、STEM像の切り替えがスムーズに行えた。より小さなプローブ径を使用して、X線の測定可能な信号を得るには、電子線の強度を高めることが必要になる。そのために、電界放出型電子銃が利用されるようになった。

AEMのもう一つの大きな機能である電子線エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)は1944年にJ. HillierとR. F. Bakerによって実験的に切り拓かれた。彼らはTEMに分光器を装備して、炭素、窒素、酸素のK-edgeを観測している⁽⁴⁴⁾。その後、様々なEELS研究が行われたが、TEMによるEELSスペクトル観測の大きな進歩はなかった。

1970年代になってOxford大学のR. F. Egertonは自作の分光器をTEMに取り付けて、EELSスペクトルを観察している⁽⁴⁵⁾。スペクトルは初期には写真乾板に記録されていたが、マルチチャンネルアナライザーを使って時系列的に、特定のエネルギー範囲のスペクトルを記録するserial EELS法が1970年代後半に取り入れられ、当時普及しはじめたマイクロコンピュータによってフロッピーディスクにスペクトルを保存することが可能になった。1980年代になると小さなプローブ径を形成できるAEMが普及して、軽元素分析に使いやすいEELSがEDSを補完するものとしてよく利用されるようになった。その頃から、広いエネルギー範囲のスペクトルを同時に記録できるparallel EELS法が標準の記録方法になっていった。それとともに、エネルギーフィルタリングによる元素分析像観察が普及した。EELS法の原理から応用までについてはEgertonの著作⁽⁴⁶⁾に詳しく記述されている。

9. 走査透過電子顕微鏡の開発と発展

電界放出型電子銃を搭載した走査透過電子顕微鏡 (STEM) は1968年に A. V. Crewe らによって完成している⁽⁴⁷⁾。Crewe らは1970年に STEM による単原子像の観察を行っている⁽⁴⁸⁾。その後 1000 kV の超高压 STEM の完成を目指したが、残念ながら中断に終わっている。

STEM 専用機は1974年にイギリスの Vacuum Generators 社によって HB5 が商用機として製造されている。日本のメーカーは TEM に STEM 機能を装備するハイブリッド型を作り続けて、STEM 専用機が登場するのは1999年になってであった。STEM 専用機への関心の低さは、その後の収差補正電子顕微鏡の開発に日本のメーカーが乗り遅れる原因のひとつであったといえよう。STEM においてもコンピュータによる制御ソフトウェアが重要な役割をするのに対して、その開発に熱心でなかった。こうした収差補正技術の世界的動向と日本の状況については、阿部の報告に詳しい⁽⁴⁹⁾。

STEM における観察方法で特長的な Z-contrast の利用に関しては1979年に最初の論文が出ている⁽⁵⁰⁾。それが環状暗視野 STEM (ADF-STEM) 法として S. J. Pennycook と共同研究者によって完成するのは1990年頃である⁽⁵¹⁾。Z-contrast 像によって、原子の種類まで区別できるようになり、高分解能電顕観察の可能性を大きく広げた。2000年前後から欧米で、そして少し遅れて日本でも収差補正電子顕微鏡のプロジェクトが展開された。その中で原子レベルでの分析機能を発揮しやすい STEM が重視されるようになった。

ADF-STEM は原子番号に比例したコントラストを呈するので、重い原子の可視化に有効である。一方、軽い元素の可視化には角度制御環状暗視野 STEM (ABF-STEM) 法が適用されるようになって、東大の幾原雄一は水素化バナジウム (VH₂) 中の水素の可視化に成功し⁽⁵²⁾、阿部英司は水素化イットリウム (YH₂) の STEM 観察の原子像の水素を含めた強度分布が、計算機シミュレーションと定量的によく一致することを確認している⁽⁵³⁾。最近、柴田直哉と幾原らは STEM と独自開発の多分割型検出器を用いることにより、金原子 1 個の内部に分布する電場を可視化することに成功している⁽⁵⁴⁾。

10. おわりに

本稿では、材料の微細構造研究に貢献してきた種々の電子顕微鏡法の開発から発展の歴史を、とくに開発初期の状況を材料研究と関連づけて記述した。筆者は2011年度から3年間、科学研究費基盤研究(C)で「電子顕微鏡の科学技術史-理論の発展と機器の開発」を行なった⁽⁵⁵⁾。本稿は、その研究過程で著した報告⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾や日本金属学会の講演大会で2012年春期から16年春期まで9回に渡って毎行行った報告を踏まえている。第0分科(材料と社会)からの推薦によって、材料分野の歴史に関わるテーマで、本多記念講演者に選出

ただいたことを大変光栄に感じ、感謝している。第0分科の名称は本年度からなくなるが、材料と社会に関わる研究は学会の存立にかかわる課題でもあり、絶えることなく続けられることを願っている。

文 献

- (1) 小岩昌宏：まてりあ, **48**(2009), 412-419.
- (2) C. S. Smith: A History of Metallography, The University of Chicago Press, Chicago, (1960).
- (3) 小島建治：透過型電子顕微鏡技術発展の系統化調査, 技術の系統化調査報告第11集, 国立科学博物館, (2008).
- (4) <http://www.microscopy.ethz.ch/history.htm>
- (5) 大久保準三, 日比忠俊：日本金属学会誌, **1**(1937), 1号 A1-A9, 2号 A93-A101, 3号 A177-A190, 4号 A264-268, 5号 A317-A325.
- (6) <http://www2.iese.or.jp/ver2/honbu/30-foundation/data02/ishi-02/ishi04.pdf>
- (7) 玉蟲文一：電子顕微鏡, **1**(1950), 35-37.
- (8) 西村秀雄, 高村仁一：電子顕微鏡, **1**(1950), 42-47.
- (9) 西山善次：日本金属学会誌 A, **15**(1951), 118-120, 149-154.
- (10) 日本金属学会誌 A, **15**(1951), 11-12号, 376-456.
- (11) R. D. Heidenreich: J. Appl. Phys., **20**(1949), 993-1010.
- (12) W. Bollmann: Phys. Rev., **103**(1956), 1588-1589.
- (13) P. B. Hirsch, R.W. Horne and M. J. Whelan: Phil. Mag., **1**(1956), 677-684.
- (14) M. J. Whelan and P. B. Hirsch: Phil. Mag., **2**(1957), 1121-1142.
- (15) M. J. Whelan and P. B. Hirsch: Phil. Mag., **2**(1957), 1303-1324.
- (16) P. B. Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan: Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A252**(1960), 499-529.
- (17) A. Howie and M. J. Whelan: Proc. Roy. Soc. London, **A263**(1961), 217-237.
- (18) A. Howie and M. J. Whelan: Proc. Roy. Soc. London, **A267**(1962), 206-230.
- (19) H. Hashimoto, A. Howie and M. J. Whelan: Proc. Roy. Soc. London, **A269**(1962), 80-103.
- (20) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, (1965).
- (21) D. J. H. Cockayne, I. L. F. Ray and M. J. Whelan: Phil. Mag., **20**(1969), 1265-1270.
- (22) J. W. Menter: Proc. Roy. Soc. London, **A236**(1956), 119-135.
- (23) T. Komoda and S. Sakata: J. Electron Microsc., **7**(1959), 27-31.
- (24) S. Iijima: J. Appl. Phys., **42**(1971), 5891-5893.
- (25) J. M. Cowley and A. F. Moodie: Acta Cryst., **10**(1957), 609-619.
- (26) J. M. Cowley, Appl. Phys. Lett., **15**(1969), 58-59.
- (27) G. Dupouy and F. Perrier: Ann. Phys., **8**(1963), 251-260.
- (28) R. Tadano, H. Kimura, S. Katagiri, M. Nishigaki, R. Uyeda, Y. Sakaki, S. Maruse, K. Mihama and Y. Kamiya: J. Electron Microsc., **14**(1965), 88-92.
- (29) H. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **5**(1966), 729-729.
- (30) たてば総説に, 渡辺伝次郎, 寺崎修：電子顕微鏡, **11**(1976), 121-125.
- (31) 田中信夫, 白倉治郎, 楠美智子, 斎藤弥八, 佐々木勝寛, 丹司敬義, 武藤俊介, 荒井重勇：顕微鏡, **46**(2011), 156-159.
- (32) http://nagoya-microscopy.jp/equipment/eq_19.html
- (33) たてば総説に, 井村徹：電子顕微鏡, **12**(1977), 7-14.
- (34) たてば総説に, 藤田広志：電子顕微鏡, **12**(1977), 2-6.
- (35) H. M. Flower, N. J. Tighe and P. R. Swann: High Voltage Electron Microscopy - Proceedings of the 3rd International Conference, ed. P. R. Swann, C. J. Humphreys and M. J. Goringe: Academic Press, London, New York, (1974), 383-395.

- (36) E P. Butler and K. F. Hale: Dynamic Experiments in the Electron Microscope, Practical Methods in Electron Microscope Vo. 9, North-Holland, Amsterdam, (1981).
- (37) たゞえば総説に, 橋本初次郎: 表面技術, **59**(2008), 768-782.
- (38) S. Iijima and T. Ichihashi: Phys. Rev. Lett., **55**(1986), 616-619.
- (39) T. Kamino and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct., **4**(1993), 127-135.
- (40) T. Kamino, T. Yaguchi, M. Konno, A. Watabe, T. Marukawa, T. Mima, K. Kuroda, H. Saka, S. Arai, H. Makino, Y. Suzuki and K. Kishita: J. Electron Microsc., **54**(2005), 497-503.
- (41) 坂公恭, 荒井重勇, 着本亨, 佐々木勝寛: まてりあ, **38**(1999), 538-541.
- (42) J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy ed.: Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, New York, (1979).
- (43) G. Criff and G. W. Lorimer: J. Microscopy, **103**(1975), 203-207.
- (44) J. Hillier and R. F. Baker: J. Appl. Phys., **15**(1944), 663-675.
- (45) R. F. Egerton and M. J. Whelan: Phil. Mag., **30**(1974), 739-749.
- (46) R. F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd ed, Plenum Press, New York, (1996).
- (47) A. V. Crewe, J. Wall and L. M. Welter: J. Appl. Phys., **39**(1968), 5861.
- (48) A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore: Science, **168**(1970), 1338-1340.
- (49) 阿部英司: 科学技術動向, 2010年11月号, (2010), 9-33.
- (50) M. M. J. Treacy, A. Howie and S. J. Pennycook: Electron Microscopy and Analysis 1979, ed. T. Mulvey, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 52, IOP, (1980), 261-264.
- (51) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Phys Rev. Lett., **64**(1990), 938-941.
- (52) S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Express, **3**(2010), 116603.
- (53) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and E. Abe: Nature Materials, **10**(2011), 278-281.
- (54) N. Shibata, T. Seki, G. Sánchez-Santolino, S. D. Findlay, Y. Kohno, T. Matsumoto, R. Ishikawa and Y. Ikuhara: Nature Comm., **8**(2017), 15631.
- (55) <https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23501211/23501211seika.pdf>
- (56) 黒田光太郎: 材料の科学と工業, **48**(2011), 221-226.
- (57) 黒田光太郎: 金属, **84**(2014), 22-28.



黒田光太郎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1972年 九州大学工学部冶金学科卒業
 1979年 九州大学大学院博士後期課程単位取得退学, 工学博士, 米国 Case Western Reserve 大学 客員助教授
 1983年 名古屋大学助手, 講師, 助教授を経て
 1997年 教授
 2010年3月 名古屋大学退職, 名古屋大学名誉教授
 同年4月より名城大学教授, 2014年10月より九州産業大学特任教授, 2018年3月退職
 専門分野: 材料物理学, 電子顕微鏡学, 技術史, 科学・技術と社会
 ◎日本金属学会では第0分科の設立時から分科会委員(幹事, 副委員長, 委員長)を務める。
 編著に『誇り高い技術者になろう—工学倫理ノススメ』(名古屋大学出版会, 2004年), 『日本の技術革新大系』(国立科学博物館, 2010年)など。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★