

高分解能電子顕微鏡の進展と今後

Evolution and Prospects of High Resolution Electron Microscopy

高 井 義 造

Yoshizo Takai

大阪大学・大学院工学研究科・生命先端工学専攻 物質生命工学コース

要 旨 高分解能電子顕微鏡法は収差補正電子光学系の開発により今新しい時代を迎えている。多くの研究者の50年以上にわたるたゆまない努力のお陰で、原子コラム単位の不純物の分析等が可能になり、グラフェンのような単原子層厚さの試料に対しては、構成原子だけでなくボロンや窒素や酸素といった軽元素からなる不純物原子や格子欠陥の単一原子レベルの観察、ならびに原子サイト毎の結合状態の分析も可能になってきた。高分解能電子顕微鏡は今や様々な分野においてナノテクノロジーを推進するためにはなくてはならない装置となっている。この解説では、これまでの電子顕微鏡の収差補正技術と位相板技術といった装置開発の進展を振り返りながら、今後の高分解能電子顕微鏡の装置化研究ならびに応用研究の向かう方向について議論する。

キーワード：高分解能電子顕微鏡，球面収差補正，色収差補正，位相板

1. はじめに

電子顕微鏡には、その誕生以来持って生まれた2つの大きな光学的問題があった。1つは、電子レンズには球面収差や色収差等が残存し、到達分解能が大きく制限されていたことである。もう一つは、電子ビームに対して理想的に機能する位相板が存在せず、広い周波数帯域に対して高コントラスト観察を実現することが困難であったことである。前者の問題点は、50年に及ぶ研究者の努力により今ようやく解決の時を迎え、電子顕微鏡は収差補正技術によりナノテクノロジーを強力に推進する評価分析装置として無くてはならない存在となった。今後はTEM/STEM/SEMにおける収差補正にとどまらず、LEEM/PEEMに対する収差補正技術の改良と実用化、ならびに電子線描画用補正光学系やイオン光学系への収差補正技術の適用など、収差補正技術は今後の新しい技術の流れを生み出す原動力になることは必至である。もう一つの問題である位相板の開発には今しばらくの時間的猶予が必要であるように思われるが、大きな飛躍を迎える時期が近づきつつある。第2の問題点が解決に向かえば、軽元素で構成される生物試料に対しても、機能を発現する数ナノメートルの比較的大きな構造から原子構造に至るまで高いコントラストでの観察が可能になり、医学生物学の分野において再び電子顕微鏡が注目を浴びることは間違いない。

この解説では、これまでの電子顕微鏡の収差補正技術と位相板技術といった装置開発の進展を振り返りながら、今後の

高分解能電子顕微鏡の装置化研究ならびに応用研究の向かう方向について議論する。

2. 球面収差補正技術の重要性

球面収差補正を実現する電子光学系の開発は、電子顕微鏡の開発当初からスタートした。Scherzerは1936年に回転対称レンズ系では球面収差の補正ができないことを、6つの前提条件を示して理論的に証明した¹⁾。それと同時に、その内の1つの前提条件を崩せば球面収差補正が可能であることを示し、一つの具体的な球面収差補正電子光学系を提案した²⁾。それが、現在広く利用されている回転非対称な多極補正子を用いた球面収差補正機構の原型となっている。しかしながら、その当時の電子顕微鏡は分解能を議論できる段階には至っておらず、装置の機械的・電気的安定度や外部擾乱が顕微鏡の性能を決定していた。そのため、多くの研究者がScherzerの提案したアイデアを具現化するために地道な研究を積み重ねたが、長らくの間、球面収差によって制限された分解限界を上回る成果は達成できなかった。Scherzerの提案は、当時の技術レベルから考えると遙か先を見据えた白眉の提案であったが、この重要なテーマを完遂するための基盤技術が十分に熟していなかったといえる。

球面収差補正電子光学系の技術開発に大きな進展がみられなかった時代において、球面収差の除去を目的として電子線ホログラフィー技術が考案され³⁾、大きく進展をみることになった^{4,5)}。また、複数枚の画像を用いた様々な画像処理に基づく収差補正技術も考案され、実用化の時代を迎えることになった⁶⁻⁹⁾。これらの技術には、球面収差を補正するという機能だけでなく、電子波の位相の絶対計測が可能であることや波動場が再構成できるという点で、球面収差補正電子光

〒565-0871 吹田市山田丘2-1
TEL: 06-6879-7842; FAX: 06-6879-7843
E-mail: takai@mls.eng.osaka-u.ac.jp
2011年9月26日受付

学系にはない大きな特徴がある。しかしながら、球面収差補正という観点に絞って議論すれば、これら2つの技術はともに球面収差の影響を受けた画像から球面収差の影響を後処理で取り除く手法であり、球面収差そのものをその場において補正する電子光学的手法とは一線を画するものである。この違いは、STEMの収差補正を例に取れば直感的に理解することができる。球面収差補正電子光学系では照射電子ビーム自身を実際に原子レベルまで細く絞り、細く絞り込んだ領域から発生した信号を直接検出する。それに対し、たとえば画像処理に基づく収差補正では、実際に照射電子ビームを細く絞ることはなく、細く絞られた状態にある電子ビームから発生した情報のみを全情報から抜き出して画像修復している。従って、両者の間では有効に利用できる信号量に大きな差があることになる。このことは、電子照射による試料の損傷が無視できるような場合は大きな違いにはならないが、利用できる電子線量が限られている場合には致命的な差になり得る。収差補正電子光学系の真の価値は、少ない電子照射量で多くの信号を確保できる点にある。

3. 球面収差補正技術の進展

球面収差補正電子光学系の開発によりやく目処が付き始めたのは1990年代になってからである。前述した装置の機械的・電氣的安定度や外部擾乱の影響が大きく改善されたことが大きく寄与した。加えて、電界放出型電子銃の実用化により光学特性の高精度な評価が可能になったこと、高性能なCCDカメラが利用できるようになったこと、そしてコンピュータによる高度な鏡制御が積極的に推し進められたこと、高精度に多段の多極子レンズを組み立てて調整する技術が向上したこと等も大きく寄与した。まさに、1つの技術を完成させるための基盤技術がようやく出揃った時代となったからだといえる。もちろん、先人達の執念ともいえる思いが受け継がれてきて初めてこの進展が実現したことも忘れては

ならない。この節では収差補正技術の進展を解説するが、より詳細な技術内容は、最近公開された解説等^{10~13)}に記載されている。説明不足の部分は是非これらの優れた解説を参照して頂ければ有り難い。

3.1 TEMの球面収差補正

現在、実用化されているTEMの球面収差補正電子光学系の多くは、6極子と1対の回転対称レンズを組み合わせた系またはその改良型で構成されている。図1に磁場型6極子の構成と6極子場中での電子軌道を模式的に示した。電子ビームは6極子場を通過後、3回対称性を持つ2次の残収差(3回対称の非点収差)により、その形状は大きく三角形状に歪む。しかし、Hawkesは、6極子に厚みがある場合において、3次の負の球面収差が同時に誘起されることを指摘した¹⁴⁾。図1(b)では、厚い6極子を2つの薄い6極子で模式的に示している。光軸から離れるように偏向されるビームは偏向が進むにつれてより強い場に近づく結果、より大きな偏向作用を受けることになる。反対に、光軸に近づくように偏向されるビームは、偏向が進むにつれて作用場が小さくなり偏向量が少なくなる。この効果 $\Delta\gamma^{(3)}$ は2次収差 $\Delta\gamma^{(2)}$ に比べて小さな効果ではあるが、2次収差による偏向角を基準に取れば、凹レンズのように確かに発散効果を持つ負の球面収差を発生させていることに気づく。従って、6極子を利用して球面収差補正を目指す場合は、大きな2次収差の影響を消し去り、負の球面収差の影響のみを如何にして残すかが重要な技術課題となった。Roseは、この問題に対し、図2(a)のように反対称に励起した2つの6極子とその間に配置した1対の回転対称レンズで構成される電子光学系を考案し、この課題を見事に解決した¹⁵⁾。ここで1対の回転対称レンズは、倍率が1の転送光学系を構成していて、ラウンドレンズダブルレットと呼ばれる。この転送レンズ系は、2つの6極子に入射する電子軌道を反転させる働きをしており、反転により6極子が生み出す3回対称の2次収差をキャンセルし、それ

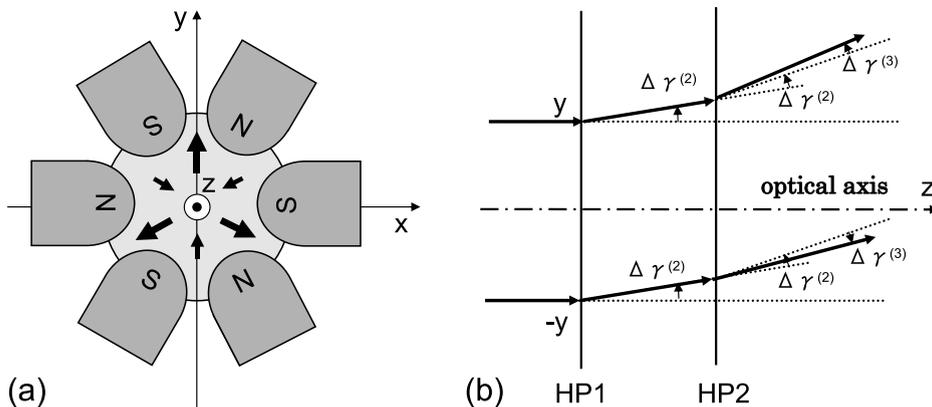


図1 磁場型6極子の構造と電子軌道

- (a) 対向磁極はS極とN極の異極対で構成されている。レンズ作用ではなく偏向作用が発生し、電子ビームの形状は6極子場を通過後に三角形状に大きく歪む。
- (b) 厚みのある6極子場が2つの薄い6極子場で表現されている。6極子場を通過することにより、大きな2次収差 $\Delta\gamma^{(2)}$ が発生するが、それと同時に偏向に伴う作用場の変化により、負の球面収差 $\Delta\gamma^{(3)}$ が発生する¹⁴⁾。

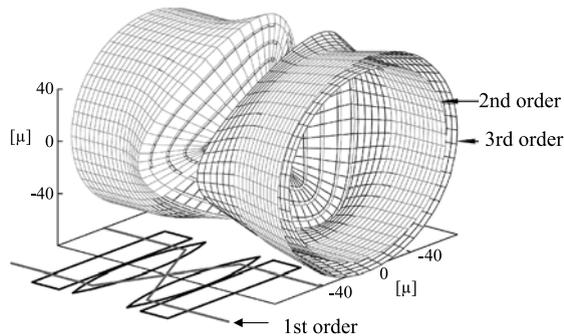
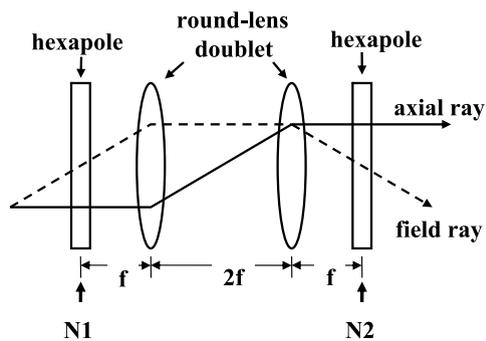


図2 6極子を用いた負の球面収差発生^{15,17)}

- (a) 60度の回転を伴う2つの6極子と1対の回転対称レンズの組み合わせにより構成される球面収差補正電子光学
- (b) 3回対称の2次収差がキャンセルされ軸回転対称な負の球面収差が発生していることを示すシミュレーション

と同時に軸回転対称な負の球面収差を残存させることを可能にしている。この提案以前に、1つの回転対称レンズにより構成される6極補正も提案されていたが、1つの回転対称レンズではこの働きを完結させることはできなかった¹⁶⁾。図2(b)は電子軌道をシミュレーションしたもので、提案された球面収差補正光学系を通過したときに2次収差がとれ、それと同時に回転対称な負の球面収差が発生していることがわかる¹⁷⁾。

さらにRoseとHaiderは、透過電子顕微鏡の対物レンズの後段にもう一組の回転対称レンズ系(トランスファーダブルレット)を介してこの収差補正光学系を組み込み、球面収差補正透過型電子顕微鏡(図3)を完成させた^{18,19)}。この収差補正系において、光軸上にある試料で散乱された電子ビームは、図3(a)のようにaxial ray(軸上軌道)を形成し、2つの6極子の位置では光軸に平行に走行する電子ビームとなる。この時、大きな角度で散乱された電子ビームは、光軸からの離れたところを通り、より大きな負の球面収差が与えられることになる。一方、対物レンズの光軸から離れた位置を

光軸に平行に入射する電子ビーム(field ray, 軸外軌道)は、2つの6極子の位置で光軸と交差して通過するため、6極子による負の球面収差の影響を受けないことが分かる。軸外軌道が球面収差の影響を受けないことは、この球面収差補正系が試料面上の広い視野に対して適用できることを意味している。従って、収束電子ビームを形成するSTEMだけでなくTEMの結像系にも広く利用でき、このことが6極子を用いた球面収差補正光学系の大きな特徴となっている。反対に6極子補正系は、色収差を若干増大させてしまう欠点があり、軸上収差である色収差自身の補正には利用できないという制限もある。

我々は、球面収差補正電子顕微鏡が開発された頃、幸運にもRose等と収差補正技術に関する相互交流を実施しており、彼らの研究の進展をいち早く知ることができる立場にあった。1997年に球面収差補正電子顕微鏡により大幅な分解能向上が見られたとの連絡をもらい、我々は日本学術振興会第141委員会が主催する国際シンポジウム、ALC'97で彼らの研究成果を取り上げた²⁰⁾。これが球面収差補正により、分解能が2.3 Åから1.3 Åに大きく向上し、補正効果のインパクトを世に知らしめた初めての報告となった。また、その内容は引き続いてJEM, Ultramicroscopy, Natureに掲載されることになった²¹⁻²³⁾。1998年に、メキシコのカンクンでICEM-15が開催された時には、それまでは聴衆があまり集まらないElectron Opticsのセッションが黒山の人だかりになっていたことを思い出す。球面収差補正がもたらすインパクトの大きさを肌で感じることができる出来事であった²⁴⁾。

Roseは収差補正電子光学系の設計に対し光学的対称性を最重要視した。「電子の軌道を大きく歪ませる事があっても、決して恐れることはない。同じ電子光学系を対称的にセッティングし、お互いの歪みをキャンセルアウトさせる仕組みを設ければよいからだ」と説明していた。また、「Set a thief to catch a thief」(泥棒を捕まえるには泥棒を差し向けろ)という諺を例に出し、「6極子の歪みを取り除くためにもう一つの6極子の歪みを利用した光学設計は、どこかこの諺に通じるところがある」と説明していたのは大変印象的であった。

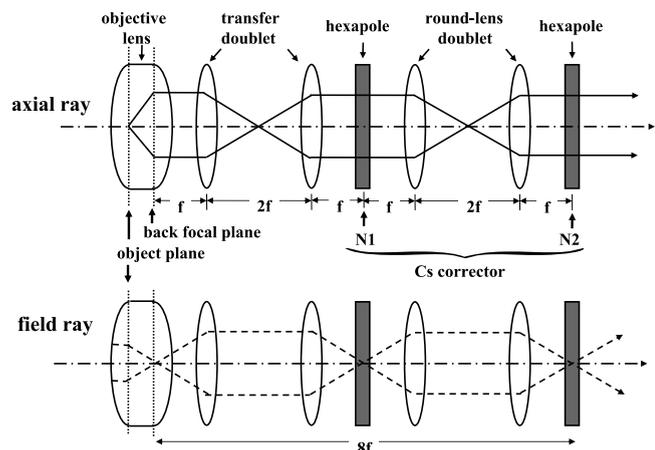


図3 透過電子顕微鏡用の球面収差補正電子光学系¹⁸⁾

1対の6極子と2組の回転対称レンズ対で構成される。2組の回転対称レンズ対は対物レンズの後焦点面を2つの6極子の光学的主面に等倍で転送する役目をしている。

Rose らの研究成果を受けて、球面収差補正電子顕微鏡の開発ならびに応用研究に関する国家プロジェクトが全世界的に立ち上がることとなった。既に立ち上がっていたイギリスの SuperSTEM プロジェクトに加えて、アメリカの TEAM プロジェクトやドイツの SATEM/SESAM プロジェクト、ヨーロッパの ESTEEM プロジェクトは、様々な分野の研究者を巻き込んだ大規模な共同研究体制を作り上げ、ここ 10 年の素晴らしい研究成果をもたらした。日本でも補正電子光学系の改良が精力的に続けられている。照明系と結像系の両方に 6 極子補正系を搭載した球面収差補正 TEM/STEM の開発、非対称な 6 極子補正子場を利用した色収差の軽減技術の開発等がある²⁵⁾。また、Sawada 等は 3 段の 12 極子とその間に配置した 2 組の回転対称レンズダブレットで構成される収差補正電子光学系を開発し、6 極子補正系に残る 6 回対称の非点収差を無くすことで、更なる高分解能化を実現することに成功している²⁶⁾。

3.2 SEM/STEM の球面収差補正

SEM/STEM をターゲットとした収差補正光学系の開発は 4 極子と 8 極子の組み合わせで進められてきた。歴史的には 6 極子とトランスファーダブレットを用いた球面収差補正光学系より古い歴史があり、Scherzer が最初に提案した球面収差補正光学系はこの方式であった。この系における球面収差補正は 8 極子場で行われ、4 極子はビームを X 方向と Y 方向に直線状に収束させるために用いられる。当初は 4 極子の代わりに Scherzer の提案に従い静電型円筒レンズが使用されていた²⁷⁾。しかしながら、理想的な収束を実現するために、図 4 に示すように 4 極子に置き換えられた経緯がある²⁸⁾。Deltrap は 4 つの 4 極子で構成される X-Y 収束発散レンズ系に 3 つの 8 極子を挟んだ球面収差補正系を製作し球面収差補正の実験的検証を行った²⁹⁾。第 1 の 8 極子は X 方向に線収束されたビーム位置に置かれ、第 2 の 8 極子は Y 方向に線収束されたビーム位置に置かれる。また、ビームが円形形状を形成する中央部分に第 3 の 8 極子が配置されている。収差補正系は中心面対称に配置され、これら 3 つの 8 極子の組み合わせにより軸回転対称性を持つ負の球面収差が形成される。さらに、Crewe は 100 kV の STEM に同様の球面収差補正系を搭載し、球面収差の補正効果を確認している³⁰⁾。但し、残念ながらこの当時に利用できた基盤技術では、球面収差補正による分解能の向上を確認するところまでには至らなかった。

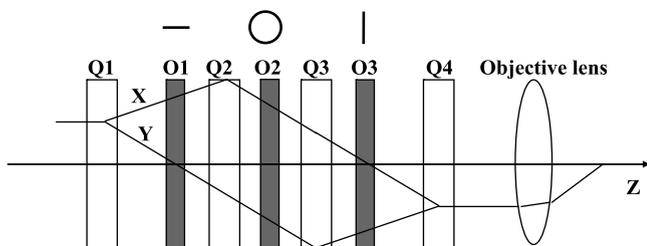


図 4 4 極子-8 極子で構成される球面収差補正電子光学系²⁸⁾

この収差補正光学系の工学的な意味での最大の問題点は、厳しい組み立て公差が要求される点であった。4 極子-8 極子系では特定方向へのビームの変形過程が必要なため、6 極子系の場合より二桁近く高い精度の組み立てが要求された。このことが、6 極子系の球面収差補正機構が 4 極子-8 極子系より先行して実用化される理由の一つとなった。その他にも、補正子間のクロストークが発生していることも問題となり、長い間分解能向上には至らなかった。1990 年、Zach はこの補正原理に基づく球面収差補正系を改良して低加速 SEM を試作した³¹⁾。彼らは厳しいアライメントをクリアするために、4 極子場と 8 極子場の励起ならびにアライメント調整が同時に実行できる 4 段の磁界型 12 極子からなる球面収差補正系を考案した。中央に配置された 2 段の磁界型 12 極子を電氣的に絶縁することで、電界型の 4 極子場も同時に励起されるように設計されており、その結果軸上色収差の補正も実現している³²⁾。当初は技術的な問題から 4-8 極子系の収差補正技術の適用は低加速電圧の電子顕微鏡に限られていたが、Krivanek は 4 段の磁界型 12 極子と 3 段の磁界型 8 極子から構成される加速電圧 100 kV の STEM 用の球面収差補正系を考案した³³⁾。現在この球面収差補正系を搭載した STEM は、広角度円環状暗視野 (HAADF) ディテクターの利用等により、単原子レベルの高精度な構造情報の取得を可能にし、産業界からも大変注目をされる分析機器となっている³⁴⁾。この開発と実用化においても、ケンブリッジのグループを中心とした研究者達による長年の地道な研究があったことを忘れてはならない。4 極子-8 極子系の最も大きな特徴は、球面収差だけでなく次の補正ターゲットとなる色収差も含めて補正可能な点である。反対に欠点は、この補正系には大きな軸外収差が残るため、TEM のようなレンズ結像型の顕微鏡への有効な適用が難しい点が挙げられる。

日本でも 4 極子と 8 極子間の厳しいアライメントをクリアする方法が Okayama 等によって独自に開発されている事は特記すべきである³⁵⁾。彼らは、4 極子と開放電極から構成されるシンプルな自己整合型 4 極子レンズを開発し、4 極子と開放電極間のフリッジング効果により、4 極子に正確にアライメントされた 8 極子場を誘起し、負の球面収差の発生を確認している。

3.3 色収差補正技術の進展

色収差の補正は高分解能電子顕微鏡にとって球面収差の補正以上に重要な意味を持つ。球面収差の補正は像面に伝達される情報を正確に再現するのに有効であるが、色収差の補正は伝達される情報の限界値そのものを延ばす効果があるためである。特に、低加速電圧の電子顕微鏡では、球面収差よりも色収差が情報限界を制限しているため、色収差の補正が重要になる。

色収差の補正は、磁界型 4 極子と電界型 4 極子の組み合わせにより行われる³⁶⁾。一般には 4 極子電極と 4 極子磁極を 45 度回転させて配置した電磁場重畳型 4 極子が用いられる。電磁場重畳型 4 極子では、磁場 4 極子による収束レンズ効果

を大きく働かせ、電場4極子によるレンズ効果を反対方向に働かせて（発散レンズ効果をもたせて）使用し、全体としては磁場4極子の収束レンズ効果が残るように設定する。一般に電場レンズの方が、レンズ効果が弱くても磁場レンズより大きな色収差を持つため、上記の設定により電磁場重畳型4極子は最終的に負の色収差係数を持つことになる。そしてこの負の色収差が対物レンズの正の色収差を補正することになる。Koopsらは3つの電磁場重畳型4極子をTEMに搭載して対物レンズの色収差補正の原理確認実験に成功している³⁷⁾。その後約20年の時を経て、球面収差と色収差の同時補正による低加速SEMの分解能向上というZachの画期的な仕事へとつながった³²⁾。前述したようにこの系では4つの4極子と3つの8極子が基本構成となっているが、これを4段の12極子で実現し、中央の2つの12極子で電場・磁場が重畳され色収差が補正される。技術的改善点として、磁場型多極子の間に発生していたクロストークを抑えたことが特記される。

Roseが深く関与しているTeam Projectでは、球面収差と色収差の同時補正を実現するために、球面収差補正のための2つの6極子はそれぞれ4極子と8極子で構成される5段の多極子群に置き換えられている¹¹⁾。2組の5段多極子群は1組の回転対称レンズダブレットとつながれ、大変複雑な補正光学系をしているが、光学系の中心面対称性を保証することでTEMでも有効に利用できるように軸外収差の低減が図られている。また、ここでも光学的対称性を利用した収差の打ち消しが巧みに利用されている。最近の結果として、TEM/SETMにおいて球面収差と色収差の同時補正が実現できている事を示す原理確認報告がなされ³⁸⁾、色収差の補正による情報限界の向上が確認されるまでに至った³⁹⁾。色収差補正にはこれまでより1桁以上高い電源安定度や機械的安定度が求められており基盤技術の更なる充実が必要であるが⁴⁰⁾、今後の進展が大いに期待される場所である。

4. 位相板技術の進展

電子光学系における位相板の開発は、電子顕微鏡開発にとって球面収差補正と並ぶもう一つの重要な技術課題である。球面収差の補正と理想的に働く位相板が開発されて初めて、電子顕微鏡は光学顕微鏡と同じように位相差顕微鏡観察が実現でき応用範囲がさらに広がることになる。一般に単原子レベルの厚みを持つ物体は、位相のみを変化させる物体であると考えられることができる。それ故、収差のない完全レンズを用いてin-focusで観察すると、全くコントラストが現れない、位相コントラスト伝達関数がゼロになるためである。そのため、実際の球面収差補正電子顕微鏡では、わずかな量だけ球面収差を残存させるとともに、わずかな焦点はずれ量を与えて観察している。しかしそのような対応で改善されるのは原子を解像するのに必要な高空間周波数成分のコントラスト伝達だけであり、物体の形状等を再現する低空間周波数成分のコントラスト伝達は球面収差のある電子顕微鏡より不

分な状態となる。TEMの実務担当者から「球面収差補正電子顕微鏡を用いて観察したが、結晶格子像は鮮明に解像される反面、微粒子の形状のコントラストが観察しづらくなった」という話を良く聞く。位相コントラスト伝達関数から考えると当然の結果であるといえる。従って、低空間周波数から高空間周波数に至る広い帯域で位相コントラストを再現するためには、収差補正技術に加えて、電子光学系に対して有効に働く位相板の開発が必要不可欠である。位相板の開発により、位相コントラストの伝達関数は $\sin \gamma(g)$ から $\cos \gamma(g)$ に変更される。そのため、特にコントラストが付きにくい低周波数情報の高コントラスト観察が同時に実現できる。

これまでにいくつかの位相板の提案がなされている。NagayamaらはFIBによる微細加工技術を利用して非晶質カーボン膜に微小ホールをあけ、ここに透過ビームを通過させ、カーボン膜の厚みを調整して位相板を作製した⁴¹⁾。位相板にチャージアップの問題が発生することや散乱された電子波が非晶質膜を通過するため高周波数領域の像コントラストが低下するといった欠点はあるものの、生体試料にとって重要な構造情報である中帯域の周波数領域のコントラスト伝達が向上した。また、微小なアインツェルレンズを用いたBoershタイプの位相板も提案されている^{42,43)}。この場合は有限な大きさの位相板が対物レンズの後焦点面に配置されるため、位相板自体が低周波数成分の結像を妨害するという欠点がある。またその他にも、微小なアインツェルレンズを空間に保持するための支えが、情報伝達の部分的欠落に繋がることも欠点であった。

そこで提案されているのが障害物を形成しない位相板(obstruction-free phase plate)のアイデアである。Roseは電子回折パターンがx方向とy方向に線収束している電子光学系を考え、線収束している2カ所に図5に示すような $\pi/4$ のphase shifterを設けることを提案した⁴⁴⁾。この時、透過波はphase shifterの中央部を通過し、この中央部では位相シフトを起こす電場が働かないようにする。その他の領域を通る回折波に対しては $\pi/4$ の位相シフトが与えられるように電場がかけられる。そして、2つのphase shifterをX方向とY方向に線収束した位置に設置することで、ほぼ全周波数領域に渡って $\pi/2$ の位相ズレを発生させることができる。2組のphase shifter自身が電子ビームの進行を遮断する障害物になることはないということがこの方式の大きな特徴であり、再生される低周波領域は従来の有限形状を持つBoershタイプの位相板の場合より、10倍程低周波数側まで改善されると期待されている。この位相板と収差補正電子光学系が組み合わせられれば、低周波数領域から高周波数領域に至る広い周波数帯域で理想に近い位相差電子顕微鏡観察が実現できる可能性がある。但し、このphase shifterのセッティングには、4極子-8極子補正系と同様に厳しい組み立て精度が求められ、再び多くの技術課題に直面することが予想される。今後の技術進展を大いに期待したい。

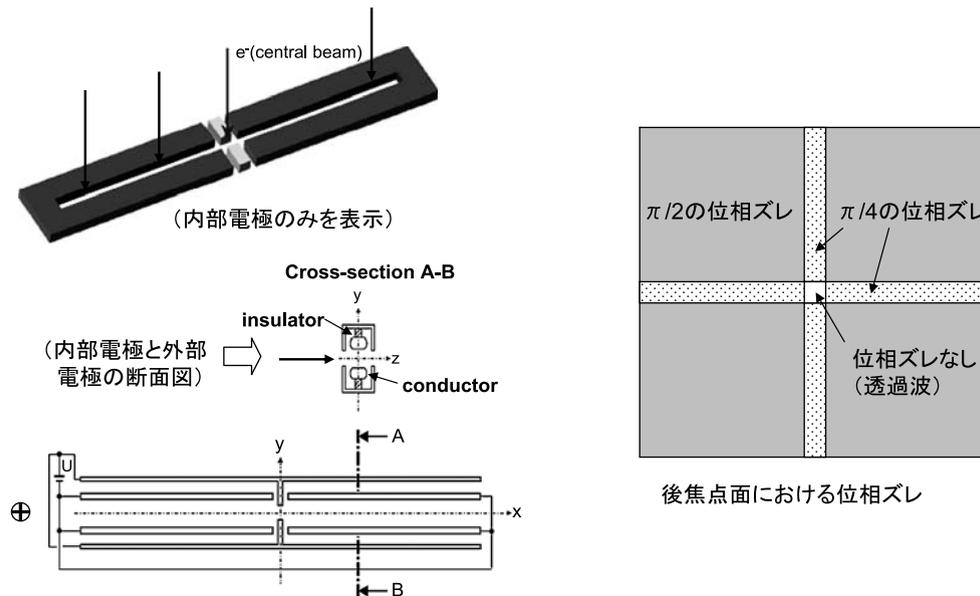


図5 オプストラクションフリー位相板⁴³⁾

5. 高分解能電子顕微鏡の新たな展開と課題

球面収差補正技術の実用化により、高分解能電子顕微鏡を用いた応用研究はここ10年で1段と高いレベルに到達した。たとえば、結晶粒界等における単原子コラム単位の不純物分析が可能となったばかりでなく⁴⁵⁾、バルク結晶に含まれる不純物も単一原子単位で検出でき⁴⁶⁾、不純物原子のおよその深さ位置も議論できる可能性が出てきている。また、グラフェンのような単原子層で構成される理想的な試料の場合は、1個1個の炭素原子や不純物原子、ならびに原子空孔等の格子欠陥が十分なコントラストで観察できるようになった⁴⁷⁾。また、電子エネルギー損失分光法と組み合わせることでアトムサイト毎の電子状態が議論できる段階に至った⁴⁸⁾。これらの単原子レベルの成果は、球面収差補正技術により、電子ビームが原子サイズ以下に絞り込まれ、特定の原子からの情報が高いS/N比で検出できるようになったことが大きく寄与している。また、電子顕微鏡の加速電圧を下げることにより、ノックオンダメージを軽減し相対的な信号量を多くしていることも寄与している。収差補正技術の副次的な展開として、環境制御型電子顕微鏡によるその場高分解能観察への期待も膨らむ。最近目覚ましく発達しているMEMS技術を用いた環境チップでは、温度やガス雰囲気環境が制御できるものや溶液環境が実現できるものもあり、近い将来において動作時におけるリチウム電池中のLiイオンのダイナミックフローが議論できるようになるかもしれない。また、SEMにおいても原子分解能像が撮影できるようになった。収差補正技術により電子と固体の相互作用に関する物理をもう一度考え直すきっかけになると思われる⁴⁹⁾。

以上は、球面収差補正技術によってもたらされた応用研究の成果の一端であるが、次の10年にどのような装置開発が行

われ、どのような応用研究が可能になってくるであろうか？

第1に実現されるべき装置開発としては、3節で取り上げた様な色収差補正光学系を搭載した電子顕微鏡開発が挙げられる。特に、低加速電圧におけるノックオンダメージを抑えた高分解能観察は色収差補正電子光学系の搭載によりこれまで以上に進展をみることになるであろう。補正光学系の電源にはこれまでより1桁以上高い安定度が求められるなど、技術的にみて大変高いハードルがあるが、是非汎用の200 kV対応の電子顕微鏡にも適用できる技術開発へと繋がることを期待したい。また、球面収差補正電子顕微鏡を用いて、電子光学系がそもそも有している色消し結像条件等を利用した観察法の導入も視野に入れて検討する必要があるかもしれない。電子線ホログラフィー法や波動場再構成法を統合した新機能を有する電子顕微鏡の開発も望まれる。

第2に実現したいのが、4節で取り上げたような理想に近い形での位相差電子顕微鏡の開発である。4段の4極子と2つのphase shifterの組み合わせにより、これまで以上に広い範囲で低周波数から高周波数に至る位相差観察が実現する可能性がある。位相差観察が実現すれば、収差補正技術を組み合わせることで高分解能位相差電子顕微鏡の開発を視野に入れた技術開発へと展開できる可能性がある。

第3に実現して欲しいのが、STEM信号のマルチセグメント検出による高機能情報収集システムの開発である。この要素技術開発はかなり近い将来において実現可能であり、現在進行中のテーマでもある。収差補正STEMはHAADF、ADF検出器とのカップリングによりこの10年の間に素晴らしい研究成果を挙げた。また今回様にABF法(環状明視野結像法)により、バルク結晶において、Li原子コラムだけでなくH原子コラムの観察も可能になってきた⁵⁰⁾。ただし、これらの信号は電子の多重散乱の影響を強く受けているため、その像

解釈には慎重な対応が必要であることを述べておきたい。今後は検出器をマルチセグメント化して散乱角度情報だけでなく散乱方位情報を取得することにより、これまでに得られていなかった新しい物理情報の獲得が実現する可能性が高い。

装置開発研究はいつの時代においても時間のかかる地道な研究の積み重ねにより達成される。但し、1つの新しい装置が一旦開発されると、その装置が生み出す応用研究の展開には計り知れない広さがある。球面収差補正電子顕微鏡が多くの研究者の長年にわたる研究継続により完成したように、次の新しい装置開発に向けて地道にそして継続的に努力することを惜しんでほならない。

文 献

- 1) Scherzer, O.: *Z. Phys.*, **101**, 593–603 (1936)
- 2) Scherzer, O.: *Optik*, **2**, 114–132 (1947)
- 3) Gabor, D.: *Proc. Roy. Soc. A*, **197**, 454–487 (1949)
- 4) Lichte, H.: *Ultramicroscopy*, **20**, 293–304 (1986)
- 5) Tonomura, A.: *Electron Holography*, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- 6) Schiske, P.: in Hawkes, P.W. (Ed.), *Image processing and computer added Design in Electron Optics*, Academic Press, New York, 82–90 (1973)
- 7) Ikuta, T.: *J. Electron Microsc.*, **38**, 415–422 (1989)
- 8) Van Dyck, D., Op de Beeck, M. and Coene, W.: *Optik*, **93**, 103 (1993)
- 9) Kawasaki, T., Takai, Y., Ikuta, T. and Shimizu, R.: *Ultramicroscopy*, **90**, 47–59 (2001)
- 10) Hawkes, P.W. (Ed.) *Aberration-Corrected Electron Microscopy, Advances in Imaging and Electron Physics*, Vol. 153, Elsevier (2008)
- 11) Rose, H.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 77–85 (2009)
- 12) 岡山重夫：顕微鏡，**45**, 119–124 (2010)
- 13) 津野勝重：http://eost.hp.infoseek.co.jp/index.html
- 14) Hawkes, P.W.: *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A 257**, 479–552 (1965)
- 15) Rose, H.: *Nucl. Instrum. Methods*, **187** 187–199 (1981)
- 16) Beck, V.D.: *Optik*, **53**, 241–255 (1979)
- 17) Rose, H.: *Geometrical Charged-Particle Optics*, Springer Series in Optical Sciences (2009)
- 18) Rose, H.: *Optik*, **85**, 19–24 (1990)
- 19) Haider, M., Braunschhausen, G. and Schwan, E.: *Optik* **99**, 167–179 (1995)
- 20) Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Schwan, E., Kabius, B. and Urban, K.: *Proc. Int. Symp. ALC'97*, **1**: 12–17 (1997)
- 21) Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Schwan, E., Kabius, B. and Urban, K.: *J. Electron Microsc.*, **47**, 395–405 (1998)
- 22) Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Schwan, E., Kabius, B. and Urban, K.: *Ultramicroscopy*, **75**, 53–60 (1998)
- 23) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 768–769 (1998)
- 24) Haider, M. and Zach, J.: *Proc. Int. Conf. on Electron Microsc. (ICEM-14, Cancun)*, **1**, 53–54 (1998)
- 25) Hosokawa, F., Sannomiya, T., Sawada, H., Kaneyama, T., Kondo, Y., Hori, M., Yuasa, S., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Tanishiro, T., Yamamoto, N., and Takayanagi, T.: *IMC 16* 582 (2006)
- 26) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *J. Electron Microsc.*, **58(6)**, 341–347 (2009)
- 27) Seeliger, R.: *Optik*, **8**, 311–317 (1951)
- 28) Archard, G.D.: *Proc. Phys. Soc London*, **B68**, 156–164 (1955)
- 29) Deltrap, J.H.: *Correction of Spherical aberration of Electron Lenses*, Doctoral thesis, Cambridge (1964)
- 30) Beck, V.D. and Crewe, A.V.: *32nd Ann. EMSA*, 426–427 (1974)
- 31) Zach, J.: *Optik*, **83**, 30–40 (1989)
- 32) Zach, J. and Haider, M.: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **A363**, 316–325 (1995)
- 33) Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicroscopy*, **78**, 1–11 (1999)
- 34) Krivanek, O.L., Nellist, P.D., Dellby, N., Murfitt, N.S. and Silagyi, Z.: *Ultramicroscopy*, **96**, 229–237 (2003)
- 35) Okayama, S.: *Nucl. Instr. Meth.*, **A298**, 488–495 (1990)
- 36) Kelman, V.M. and Yavor, S.Y.: *Zh. Tekh. Fiz.*, **31**, 1439–1442 (1961)
- 37) Koops, H., Kuck, G. and Scherzer, O.: *Optik*, **48**, 225–236 (1977)
- 38) Kabius, B., Hartl, P., Haider, M., Mueller, H., Uhlemann, S., Loebau, U., Zach, J. and Rose, H.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 147–155 (2009)
- 39) Haider, M., Hartel, K., Mueller, H., Uhlemann, S. and Zach, J.: *Int. Conf. on Electron Microsc.*, **17**, I20–6 (2010)
- 40) Haider, M., Mueller, M., Uhlemann, S., Zach, J., Loebau, U. and Hoeschen, R.: *Ultramicroscopy*, **108**, 167–178 (2008)
- 41) Nagayama, K. and Danev, R.: *Ultramicroscopy*, **88(4)**, 243–252 (2001)
- 42) Schroeder, R.R., Barton, B., Rose, H. and Genner, G.: *Microsc. Microanal.*, **13**, 136–137 (2007)
- 43) Shiue, J., Chang, C.S., Huang, S.H., Hsu, C.H., Tsai, J.S., Chang, W.H., Wu, Y.M., Lin, Y.C., Kuo, P.C., Huang, Y.S., Hwu, Y., Kai, J.J., Tseng, F.G. and Chen, F.R.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 137–145 (2009)
- 44) Rose, H.: *Microsc. Microanal.*, **16** (Suppl. 2), 548–549 (2010)
- 45) Buban, J.P., Matsunaga, K., Chen, J., Shibata, N., Ching, W.Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Science*, **13**, 212–215 (2006)
- 46) Voyles, P.M., Muller, D.A., Grazul, J.L., Citrin, P.H. and Gossman, H.-J.L.: *Nature*, **416**, 826–829 (2002)
- 47) Krivanek, O.L., Chisholm, M.F., Nicolosi, V., Pennycook, T.J., Corbin, G.J., Dellby, N., Murfitt, M.F., Own, C.S., Szilagyi, Z.S., Oxley, M.P., Pantelides, S.T. and Pennycook S.J.: *Nature*, **464**, 571–574 (2010)
- 48) Suenaga, K. and Koshino, M.: *Nature*, **468**, 1088–1090 (2010)
- 49) Zhu, Y., Inada, H., Nakamura, K. and Wall, J.: *Nature Materials*, **8**, 808–812 (2009)
- 50) Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., Hosokawa, F. and Abe, E.: *Nature Materials*, **10**, 278–281 (2011)