

# 電子顕微鏡の世界 ～様々な前処理・観察技術～

## 1 電子顕微鏡でどのくらい小さなものが見えるか

電子顕微鏡を使うと、どのくらい小さなものが見えると思いますか。光学顕微鏡の限界付近の1,000倍よりも、ずっと高い倍率での観察が可能です。1万倍、10万倍、100万倍の観察は簡単にできます。ですから、相当小さなものを見ることができます。

1万倍では、1 $\mu$ m (1/1000 mm) のものが1 cmに見えます。そして100万倍では0.01 $\mu$ m (1/100000 mm) のものが1 cmに見えます。

実際に見てみましょう。排気ガスを浄化する触媒は、セラミックス上に触媒粒子が分布しており、その大きさは数nm～数十nmと非常に小さいです。これを数十万倍で観察すれば、粒子の大きさや形状、分散状態を把握することが可能となります(図1)。こんなに小さな触媒粒子が、何年もの間、排気ガスを浄化するので凄いですね。

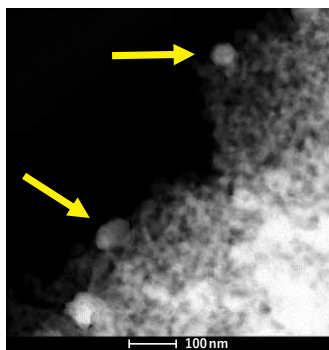


図1 触媒の電子顕微鏡写真  
(触媒粒子を矢印で示す)

では、実際、電子顕微鏡では、どこまで見えるのでしょうか。材料は原子から、原子は陽子・中性子・電子から構成されており、さらに陽子・中性子は素粒子から構成されています。電子顕微鏡で見ることができるのは、今のところ、原子までです。原子の大きさは約0.1 nmですので、100万倍のさらに10倍以上での観察が必要です(図2)。

安定な原子であれば、どんな原子でも観察可能です(ただし二ホニウムのように、寿命数msの原子の観察は困難です)。水素のように非常に質量数の小さな原子も観察可能であり、

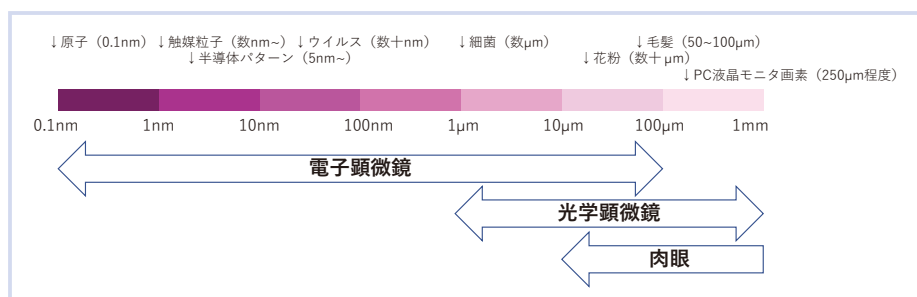


図2 ものの大きさと観察手法

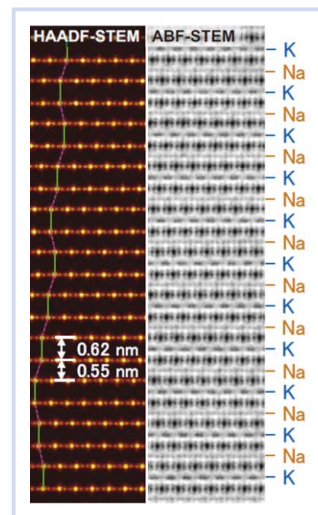


図3  $\text{KNaNi}_2\text{TeO}_6$ の  
電子顕微鏡写真

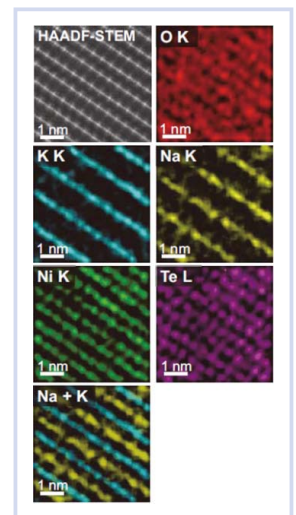


図4  $\text{KNaNi}_2\text{TeO}_6$ の  
EDXマッピング

最も小さい水素原子でさえも観察可能です。水素原子は、2010年に齋藤智浩(現:当社所属)らにより、世界で初めて観察されました<sup>1)</sup>。

## 2 美しい原子配列構造

結晶性材料の原子配列は、自然にでき上がったとは思えないほど芸術的です。図3は、電池材料( $\text{KNaNi}_2\text{TeO}_6$ )の電子顕微鏡写真です。K原子とNa原子との積層構造がみえます<sup>2) 3)</sup>。各原子の区別は、EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) マッピングという、原子から発生する特有のエネルギーを持ったX線の分布を2次元化する手法により、行いました(図4)。

さらに、積層構造が湾曲するという、今まで考えられなかった原子配列も見ることができました(図5)。この写真は、米国化学会発行の学術雑誌の表紙を飾りました(図6)<sup>4)</sup>。

このように誰もが感嘆するような美しい原子配列構造は、自然からの贈り物です。宇宙に漂う小惑星の原子配列も、見てみたいですね。

## 3 大きな2つの壁

電子顕微鏡観察を行うためには、大きな2つの壁があります。

1つ目の壁は、試料を透過した電子線が良好に結像するよう、試料を

上手く薄片化する必要があることです。薄片化が不十分だと、像がぼやけますし、正しい像が得られません。また、薄片化の途中で試料構造が変化してしまえば、元も子もありません。当社では、最新型のFIB（Focused Ion Beam system）と呼ばれる薄片化装置等を駆使し、最適な薄片を作製することが可能です。

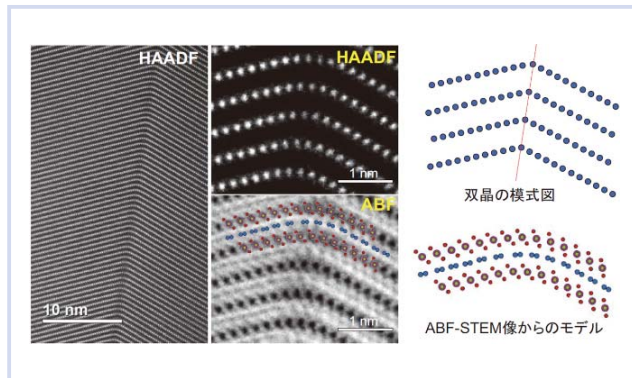


図5 積層構造の湾曲

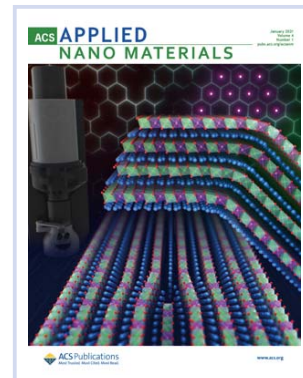


図6 表紙を飾る湾曲構造

2つ目の壁は、電子線ダメージを避ける必要があることです。非常に小さいものを見るためには、電子を加速させ、波長の短い電子線で観察する必要があります。加速電圧200 kV以上では、電子のもつエネルギーが大きくなるため、材料との相互作用が強くなり、試料の変形・変質が起きやすくなります。これらを防止するには、電子線のエネルギーを弱めるために加速電圧を下げたり、試料を冷やしたりします。しかし、分解能の低下等、デメリットも生じます。最近当社では、通常の観察法でも試料の変形・変質を防止できる特殊手法を開発しました（図7）。

特殊手法により、電子線に非常に弱いフッ素含有樹脂（アイオノマー）の分布を、EDXマッピングにより可視化することが可能となりました（図7）。

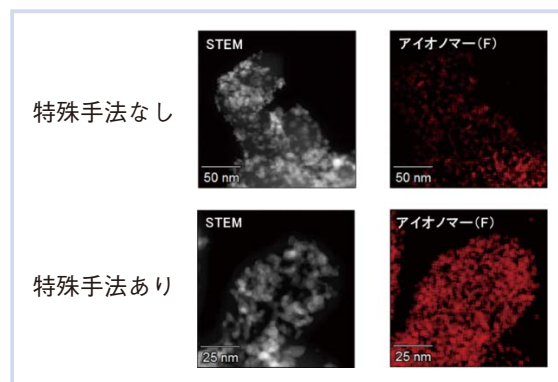


図7 EDXマッピングによるフッ素含有樹脂の可視化

#### 4 さいごに

電子顕微鏡観察は、一昔前までは、職人技とされておりました。今日、電子顕微鏡には分光分析機能等が搭載されて様々な解析ができるようになり、さらに各装置自体が高度な情報処理ができるようになりました。つまり、これらを使いこなすことができれば、個人の手技に依らず、より高度でユニークな技術を生み出すことができる、そういった土壌ができつつあると言えます。

当社では、これからも、先端研究に取り組むお客様のご要望に真摯に応えるべく、最新装置の導入および技術開発に努めて参ります。

#### 文 献

- 1) F. Scott D., S. Tomohiro, S. Naoya, S. Yukio, M. Junko, A. Kohta, A. Etsuo, H. Tsukasa, I. Yuichi : *Applied Physics Express*, **3**, 116603, (2010) .
- 2) T. Masese, Y. Miyazaki, J. Rizell, G. M. Kanyolo, T. Takahashi, M. Hiroshi, T. Saito : *Materialia*, **15**, 101003, (2021) .
- 3) T. Masese, Y. Miyazaki, J. Rizell, G. M. Kanyolo : *Nature Communications*, **12**, 4660, (2021) .
- 4) T. Masese, Y. Miyazaki, G. M. Kanyolo, T. Takahashi, M. Ito, H. Senoh, T. Saito : *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 279, (2021) .



#### 真家 信

(まいえ まこと)

筑波ラボラトリー

(主な投稿・学会発表)

1) 真家信：「表面・深さ方向の分析方法」, p.126 (2007) . (サイエンス&テクノロジー)

2) 真家信：「クリーム/トラブル製品の検査・分析と発生防止ノウハウ集」, p.41 (2008) . (技術情報協会)

(所属学会など)

公益社団法人 日本顕微鏡学会  
物質材料研究機構 (電子顕微鏡グループ) (研究生 2005-2006)

対象試料	化学品・化成品 金属 セラミックス ガラス プラスチック・樹脂 ゴム 炭素材料 複合材料 フィルム・膜 添加剤 触媒 接着剤・接合剤 燃料 オイル・潤滑油 バイオマス 医薬品 医療機器・医用器械 再生医療等製品 細胞 バイオマーカー 化粧品 食品 食品容器・包装材 自動車 電子機器 電池・キャパシタ 電子部品 ウェーハ 半導体 センサー クリーンルーム 製造環境 作業環境 ガス 薬液 水 (超純水, 純水, 飲料水, 排水)
シーン	研究開発 設計 製造 品質管理 (劣化, 異物) 製造管理 (異物, 汚染) 廃棄物 (排ガス) 環境影響 (水, 河川水, 海水, 排水, 土壌, 大気) 安全性 登録 教育
技術・ノウハウ	元素分析・無機分析 クロマトグラフ 表面・形態観察 分光分析 物性評価 化学構造解析 危険性評価 細胞評価 遺伝子解析 オミクス解析 安全性評価 登録申請