

2.6.3 ナノ・オペランド計測技術

(1) 研究開発領域の定義

材料やデバイスに対する実使用下の時間分解計測、すなわち機能発現中に刻々と変化し続ける現象の実時間または経時観測によって、測定対象のナノスケール構造と機能との相関を見出すことを目的とした研究開発領域である。ラテン語で"working"や"operating"を意味する「オペランド/operando」は、広義には材料分野における「その場/in situ」の代替語として用いられるが、狭義では「時間変化」「動作環境」「その場」の3要素がそろそろ必要がある。しかし、実際には「その場」と「オペランド」の違いは曖昧であることが多い。最近では、「オペランド」という用語が初めて使われた触媒分野にとどまらず、生きた細胞や組織などの生体試料から、半導体や蓄電池などの実デバイスにまで測定対象は急速な広がりを見せ、学术界と産業界の両方において不可欠な研究手法となりつつある。

(2) キーワード

オペランド計測、「その場」(in situ) 測定、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査透過型電子顕微鏡 (STEM)、分割型検出器、ピクセル検出器、「その場」専用試料ホルダ、MEMSチップ、環境セル、液中セル、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、放射光X線、X線吸収分光 (XAS)、中性子線、回折法、小角散乱法、X線顕微鏡、コヒーレント回折イメージング (CDI)、タイコグラフィ、メカノオペランド分析、反射率法、ストロボスコピック計測法、超短パルスレーザー光、超高速電子顕微鏡 (UEM)、コヒーレントラマン散乱、近接場光学顕微鏡

(3) 研究開発領域の概要

[本領域の意義]

多くの材料研究では、ある特異な機能が見出されたとき、その発現にいたった原因が何かを究明するために材料の構造や電子状態を計測する。ところが、そのような計測は多くの場合、機能発現時と別環境の(いわゆるex situ) 測定であるため、真の原因を決定できないことがままある。それを克服するために、雰囲気、温度、圧力等を制御して、実際の「動作環境」と似た状態に保って計測するのが、「その場」(いわゆるin situ) 測定である。

「その場」測定概念をより一歩進めたものが「オペランド」測定である。「オペランド」測定は材料をその機能が発現する実際の「動作環境」に置きながら、構造、電子状態、分光特性等の「時間変化」を観測する。元来、「オペランド」という用語は分光特性と機能との相関を調べる研究で用いられた経緯があるが、今日では回折法のような非分光的手法まで含め、「動作環境」での測定を広く指すときに用いられている。

実際の「動作環境」であるか否かとの意味で、「その場」と「オペランド」は包含関係にあっても、研究の意義的に上下関係にある概念ではない。すなわち、「オペランド」ができれば「その場」は必要ない、ということではない。例えば、反応より吸着の過程が律速であるような速い触媒反応を対象にすると、「オペランド」計測を行っても触媒周囲には何の変化も得られない。対象材料のある特性に対して意味のある(真の)計測を行う場合、必ずしも「オペランド」である必要はない。この例で言えば、反応物の濃度を変化させ吸着を制御するなど、条件に制約をかけた方が有効である。

ナノスケール計測の観点では、空間分解能の向上をめざす絶え間ない努力によって、究極の原子・分子計測が可能になりつつある。走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) は、尖鋭な突端

を有する探針を走査することにより形状や物性を原子スケールで測定でき、かつ単原子操作などの多様なナノ創製加工も実現できる手法である。走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) などが代表例である。また、電子顕微鏡についても、電磁レンズ系の球面収差や色収差を補正する技術が実用レベルに達するとともに、制御系の高度な安定性が実現したことに起因して、技術進展が大きい。特に、材料内部に存在する界面、粒界、点欠陥、表面などの欠陥構造を原子レベルで観察することが可能となり、世界中の学術・産業分野において広く利用されている。

量子ビームを用いた計測は、加速器、原子炉等の大型施設を用いる放射光X線や中性子線、並びに実験室レベルで使用可能なレーザー光が利用されている。放射光を含むX線や中性子線を用いたオペランド測定は、多くのビームラインで簡便に実施できるほど一般的になってきており、自動車に用いられている排ガス浄化触媒、二次電池をはじめとして、各種の金属、半導体、樹脂材料まで、ありとあらゆるものが対象となっている。オペランド計測において重要な量子ビームの特徴は、特定元素の電子・化学状態、結晶構造、表面～内部構造を非破壊で計測できる能力であり、これにより材料の3次元情報もオペランド計測で取得できる。一方、レーザーを用いたオペランド計測では、物質中の電子や原子核の動きに伴う光学的性質の時間変化を分光計測することで、非破壊・非接触の条件で、高い時間分解能を実現できるところに特徴がある。さらに、他の計測法 (放射光X線、中性子線、SPM、電子顕微鏡) よりもコンパクトな装置で計測可能な場合が多く、ユーザーに使い易さを提供できる可能性が高い。

[研究開発の動向]

• 走査プローブ顕微鏡 (SPM)

材料研究にとって重要な環境場としては、量子マテリアル等の機能性評価のための複合極限場 (極低温場・高磁場・極高真空場)、耐熱材料などの評価に必要な高温場、触媒材料の評価に必要なガス雰囲気・温度制御場、格子歪制御による物性制御に必要な応力歪場、電池材料の評価に必要な不活性ガス雰囲気場などがある。例えば、高温場やガス雰囲気場で稼働する原子分解能SPM、外部制御された応力場における原子分解能SPMなどの材料イノベーションに関連した環境場制御SPM計測技術の開発が進展している。

量子コンピュータ用デバイスや量子マテリアルの研究開発に関しては、複合極限場 (極低温、高磁場、極高真空) における原子分解能オペランドSPMが研究開発のキーテクノロジーとなる。国内では、複合極限場における原子分解能STM/AFMの高度化と量子マテリアル研究への応用展開は、東京大学 (物理学科、物性研)、理化学研究所 (創発物性科学研究センター)、物質・材料研究機構 (NIMS) 等において継続的に進められている。海外では米国 (NISTなど)、欧州 (ドイツ、スイス) が伝統的に競争力を有している。韓国、中国も最先端ナノサイエンスとして重要視しており、特に中国 (清華大学、中国科学技術大学など) は最先端の複合極限場SPMの整備・拡充に世界でもっとも注力している。

高温場AFMでは1000 K程度での原子ステップ分解能、応力歪場SPMでは原子分解能が達成されている。触媒応用に関連したガス雰囲気高圧場や高温場を制御しつつ反応生成物の計測も融合させた反応場オペランドSPMはReactorSTMやReactorAFMとも呼ばれる。このタイプのオペランドSPMは、オランダ・ライデン大学で精力的に開発されており、モデル触媒における原子分解能での触媒反応解析に応用されている。

環境エネルギー問題への関心の高まりとともに、エネルギー変換 (太陽電池など) やエネルギー貯蔵 (Liイオン電池など) のデバイスや材料がさかんに研究されている。デバイス性能の向上を図るには、素子動作下で物性の変化を直接的に計測・評価し、その動作原理を明らかにすることが重要である。ナノ構造を積極的に利用する次世代デバイス開発をめざし、さまざまな環境下 (液中、光照射場、電圧印加場、不活性雰囲気

場、超高真空)でのナノ～原子スケールの局所物性の評価を可能にする非接触AFMの1つであるケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM)と、オペランド計測に必要な基盤技術(断面SPM、光照射場SPMなど)の開発が進んでいる。NIMSでは、全固体型Liイオン電池の内部界面を削り出し、不活性雰囲気中で充放電動作させながらKPFMでナノスケール計測することにより、電池反応ダイナミクスの可視化を実現している。

• 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いた観察・計測において、試料は真空かつ数mm以下の空間に置かれる。したがって、その場計測、あるいはオペランド計測を行うためには特殊なTEM用試料ホルダが必須となる。近年、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いたホルダが市販化され、ガス中、液中、電圧印加、加熱、冷却、磁場印加など特殊な環境下における観察が可能になり、世界的に行われるようになった。

応用分野の大きなトレンドとしては二次電池(特に、Liイオン電池)があげられる。使用するホルダのタイプで大きく3種類に分けられる。1つ目は「オープンセル」構造と呼ばれるホルダを使用し、ナノワイヤや粒子形状の電極材料にイオン液体や LiO_x などの被膜を介してイオンを直接挿入した状態で、電極形状や結晶構造の変化をリアルタイム計測する研究である。電圧を印加できるホルダがあれば比較的容易に実験ができるため、多くの研究者によって同種の研究が行われており、日本では北陸先端科学技術大学院大学が実施している。しかし、電極材料の形状や反応時の環境が実際の蓄電池とは大きく異なるため、電池の性能向上に有効な成果を得ることは難しい。

2つ目は「液体セル」構造と呼ばれる、MEMS技術による特殊な液中電圧印加ホルダを用いた計測である。電極材料と液体の電解液を窒化シリコン膜でパッキングした特殊な小型チップをこのホルダにセットすることで、充放電反応を観察できる。この液中オペランド観察では、Liデンドライト成長の観測や、 LiFePO_4 正極材料へのLiイオン挿入反応のリアルタイム観察などが実現された。この手法は装置内で液体が漏れた時のリスク管理(保守、点検など)が必要であり、研究予算が潤沢ないくつかの大学や国立研究機関でのみ行われている。

3つ目は「固体電池セル」構造と呼ばれる、正極/固体電解質/負極を用いた全固体電池のフルセルを集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)で薄片化したものを、実際に充放電させながら観察を行う研究である。電池のフルセル(正極/固体電解質/負極)を電子顕微鏡内で動作させており「オペランド」と呼ぶにふさわしい計測技術といえる。日本のファインセラミックスセンター(Japan Fine Ceramics Center: JFCC)で初めて実現され、電池内部の電位分布の変化がとらえられた。これまでに、走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)を用いた電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)計測でのLi分布観察などの成功例がある。

• 放射光X線

放射光X線での計測の基本は「回折・散乱」、「分光」の2つであるが、最近は回折イメージングや分光イメージングのように、イメージング(可視化)と組み合わせることが志向されている。実用の現場では「非一様な材料」が圧倒的に多く、非一様な材料の理解(あるいは、その利用)において、機能の起源の可視化は圧倒的説得力を持った「特効薬」だからである。

ミクロからマクロへいたる複数のスケール階層の連関を解明することが非一様な材料の理解には必要であ

る。非一様な材料に対し、計測に求められる要件の1つは「マルチスケール」対応であり、計測手法としてもっとも汎用化が進んでいるのは全散乱である。全散乱プロファイルをフーリエ変換して導出される二体分布関数 (Pair Distribution Function : PDF) をもとに、溶液から結晶にいたる幅広い対象をカバーし、固体では原子レベルから数 10 nm までの構造を一気に議論できる。大面積の2次元検出器と高エネルギーX線を利用した迅速なX線全散乱測定法が2000年代に米国で開発されて普及し、現在では多くの放射光施設でその場計測、オペランド計測に供されている。水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程における構造変化、燃料電池の充放電過程における電解質の局所構造変化、水熱合成反応における材料合成過程の観測、セメント材料やバルクメトリックガラスの負荷応力印加過程、溶媒中の金属結晶核生成過程の観察などに適用されている。ガス雰囲気下測定に関しては、フランスにある欧州シンクロトロン放射光施設 (European Synchrotron Radiation Facility : ESRF) にて200気圧まで可能との報告がある。欧米ではPDFによる燃料電池の充放電過程における電解質の局所構造変化の観測の実施例が多い。米国のAdvanced Photon Source (APS) や英国のDiamond Light Sourceでは専用に開発されたオペランド測定用試料セルを複数個並べて、順に測定するシステムが導入されている。

コヒーレントX線回折イメージング (Coherent X-ray Diffraction Imaging : CDI) は、従来のX線用レンズの開口数の制限 (分解能は100 nm程度) を解消する手法として注目され、開発が進められている。SPring-8をはじめとしてタイコグラフィ (Ptychography) とよばれる走査型計測の開発が進み、大面積高分解能 (10 nm)、さらには分光要素を付加したタイコグラフィ-XAFSが達成されており、10 nmから数 μm 程度の非一様な構造を調べることが可能となった。材料が結晶であることに注目したBragg-CDI法は歪みや欠陥に感度を持ち、非一様なナノ~マイクロ結晶材料との相性が良いことから、APSを中心にその場/オペランド計測に対しての開発が進み、触媒反応やナノ粒子へのガス吸蔵プロセス、電場印加下の計測、バッテリーサイクル中カソードナノ粒子の転位ダイナミクス観測などで成果が出ている。

各種分光法の持つさまざまな「選択性」は、非一様な材料の計測において極めて重要となる特長である。X線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy : XAS) は、吸収端近傍のXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) とより高いエネルギーのEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を測定することで元素選択的に電子状態と原子配置の両方の情報を得ることができ、特に高い透過能を持つ硬X線は窓材を通しての測定が容易であるため、その場/オペランド計測との相性が良い。近年のX線吸収分光は、高空間分解能、高時間分解能を志向した技術開発がさかんであり、それを利用した計測が行われている。また、X線を吸収した元素から放出される蛍光X線を高エネルギー分解能で検出するX線吸収分光HERFD-XAS (High Energy Resolution Fluorescence Detected XAS) も世界各地の放射光施設で行われており、燃料電池電極触媒のオペランド計測などでの利用が進んでいる。

• 中性子線

中性子線の特徴は、物質との相互作用が弱く物質透過性が高いこと、LiやHなどの軽元素測定に有利なこと、同位体を見分けること、磁気構造を測定できること、物質構造を測定できること、物質の動き (運動) を見やすいことなどがあげられる。一方、放射光X線と比べた場合にはそのビーム強度は弱く、ハイスループトやオペランド測定には不利であるが、オペランド測定で重要となる試料ホルダの窓材の確保が容易であり、中性子の特徴を活かしたオペランド計測が行われている。

オペランド計測では、広角中性子回折法 (Wide-angle Neutron Diffraction : WAND)、小角中性子散乱法 (Small Angle Neutron Scattering : SANS)、中性子反射率 (Neutron Reflectivity : NR) 測定

法が主に用いられ、結晶構造の解析、金属部材の残留応力の測定やバルク材料中のナノ析出物の同定が可能である。日本、世界問わず活発な研究分野の1つは二次電池電極の実電池計測である。中性子の特徴を活かし、充放電状態にあるLiイオン実電池や車載用電池の内部を非破壊的に解析し、電極活物質における不均一性の時間変化から電池仕様の改良や電池制御システムの開発に役立てられようとしている。最近では、電極界面のSEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜の生成過程のオペランド測定がNR法を用いて行われている。引張りや圧縮を含む機械的操作の下で現象のダイナミクスを追うオペランド計測は「メカノオペランド分析」と呼ばれるが、鉄鋼材料の実際の成型加工過程に近い条件での圧縮、延伸過程における構造変化・相変態のオペランド測定が行われ、材料開発に利用されている。その他、中性子の特性を活かした高分子の紡糸過程や湿度環境を模擬したオペランド測定も行われている。

中性子イメージング技術のオペランド計測への応用は最近急速な発展を遂げている。これまでは定常中性子源を利用した医療診断やヒートパイプ内の熱流体移送現象、水素貯蔵合金における水素可視化の研究などや、オペランド測定としてはデモンストレーションの域を出ないが、稼働エンジンの内部構造の可視化や燃料電池の水分布の変化の測定などが行われてきた。2015年にJ-PARC 物質・生命科学実験施設 (Materials and Life Science Experimental Facility : MLF) のエネルギー分析型中性子イメージング装置RADENが立ち上がり、パルス特性を利用したオペランド計測が本格的に始まった。中性子による回折とイメージングの原理を組み合わせたブラッグエッジイメージングが新しい解析手法として期待される。これにより、電池充電量の空間分布から劣化度の測定が可能となり、自動車メーカーを中心に産業界から注目が集まっている。さらに特筆すべきはパルス中性子と外場環境 (外部刺激) とを同期させるストロボスコピック測定法の実現であり、この手法と中性子偏極解析を用いて稼働モータやトランスの漏れ磁場の可視化を実現した。その他にも印加電圧に対する圧電素子の構造変化、焦電材料の温度・電場変化、トポロジカルな磁気渦である磁気スキルミオン形成過程のオペランド測定がなされている。

中性子非弾性散乱や準弾性散乱は分子や原子のピコ秒からナノ秒の運動を測定する強力な手段であるが、ビーム強度の弱さのためオペランド測定にはなかなか手が届かなかった。しかし、J-PARC MLFの1 MW試験運転においてポテスターチ凝固に伴う分子運動の遅化のオペランド測定に成功しており、J-PARCの出力増大に期待が持たれている。

日本の加速器中性子源であるJ-PARC MLFは、世界最高クラスの大強度パルス中性子源である (計画出力1 MWの試験運転に2020年6月に成功)。一方、J-PARCのような大型施設だけでなく、使い勝手がよく、産業界からも注目を集める小型中性子源の開発が急速に進みつつあり、米国インディアナ大学のLENS (Low Energy Neutron Source) や北海道大学のHUNS (Hokkaido University Neutron Source)、理化学研究所のRANS (RIKEN Accelerator Neutron Source) などのラボ中性子源が近年脚光を浴びている。

• レーザ

超短パルス光を用いた計測は、超短パルス光の持続時間であるフェムト秒の時間分解能で、物質中の電子や原子核の動きに伴う光学的性質の時間変化を分光計測するものである。したがって、オペランド計測に必要な「フェムト秒時間分解能」を原理的に有する計測法である。

電子顕微鏡の有する優れた空間分解能に、ピコ秒からフェムト秒の時間分解能を組み合わせる手法として、超高速電子顕微鏡 (Ultrafast Electron Microscope : UEM) の開発が進んでいる。この超高速電子顕微鏡では、顕微鏡の電子放出源としてフェムト秒パルスをかソード電極に照射した際に放出される光電子を用いている。実空間イメージングやブラッグ回折によって単一の孤立したナノ構造のダイナミクスを観察すること

が可能となった。最近の進展としては、このUEMにEELSを組み合わせた手法があげられる。ナノメートルの空間分解能、フェムト秒の時間分解能、さらにはmeVのスペクトル分解能を同時に実現し、固体の電子的・磁気的な動的特性の評価が可能となった。具体的には、グラファイトを光照射で励起したときの炭素間結合のダイナミクスを観察した報告例がある。この他、生成方法が進歩してきたアト秒光パルスを用いることで、30 fs幅の電子パルスが生成された。オペランド計測という観点からは、このUEMを用いて触媒内の局所的な活性部位における原子配置の動的変化を測定する研究例がある。

オペランド計測に必須な条件である非破壊・非接触の計測法のうち、空間分解能は光回折限界（数 μm ）で制限されるが、コヒーレントラマン散乱による振動分光も極めて有用な手法である。特に燃焼状態のオペランド計測は、実用上の価値が極めて高い。近年は、コヒーレントラマン顕微鏡を生体関連分子の画像化に利用する例が増えてきた。コヒーレントラマン顕微鏡は、その高い化学的選択性、感度、イメージング速度により、細胞イメージングのための強力なプラットフォームであり、細胞内構造の同定、代謝の観察などに広く利用されてきた。生命科学分野で標準的な蛍光顕微鏡に対して、蛍光タグをつけてしまうと生理活性が変わってしまうような低分子量の生体関連分子を生体内で観察するにあたっては、蛍光タグの付加を必要としないラベルフリーのイメージング技術が求められる。非破壊・非接触・無標識というコヒーレントラマン顕微鏡の特長は、この要請に応えるものの1つといえる。微生物学、神経生理学、腫瘍生物学、システム生物学など広範な分野での活用例が報告されている。

超短パルス光計測の時間分解能を最大限に生かしつつ、光の回折限界を下回る空間分解能を実現する別の方法として、近接場光学顕微鏡がある。金属カンチレバーに超短パルスを照射し、プローブの先端に生じる近接場によって試料の局所的な光学特性を測定できる。近年では、フェムト秒パルスレーザとSTMを組み合わせた光STM技術が進展した。STMの走査プローブ先端にテラヘルツ周波数領域のパルスを結合させたテラヘルツSTMではサブピコ秒（ $<500\text{ fs}$ ）の時間分解能とナノメートル（ 2 nm ）の原子分解能を同時に実現している。単一InAsナノドットへの超高速キャリア捕獲を直接画像化した報告例がある。

(4) 注目動向

[新展開・技術トピックス]

• TEMの高速化・低侵襲化技術の進展

透過電子顕微鏡の電子源は放射光などと比べて輝度が圧倒的に低いため、高速化すると画像に使用される電子の量が少なくなり、暗すぎて像が観察できなくなる。これを解決する手段の1つとして、機械学習による画像解析があげられる。ここ数年、その適用例が米国や日本の顕微鏡学会において増えている。特に圧縮センシングと呼ばれる手法は、少ない画像情報から真と思われる画像に復元する機械学習アルゴリズムの1つであり、2000年代後半から医用画像への応用などさまざまな分野に広がった。2014年に米国Pacific Northwest国立研究所が、STEMによる原子構造像に圧縮センシングを適用し、通常の10%程度の電子線照射でも画像を回復できる可能性を示した。その後、各国で機械学習を活用した高速化・低侵襲化技術の開発が進んでいる。

• 次世代放射光施設の建設

2023年の運用開始をめざし、次世代放射光施設の建設が東北大学キャンパス内で進んでいる。軟X線、テンダーX線領域でSpring-8の最大100倍となるといわれているコヒーレンスによる可視化技術の産学の活用を中心課題の1つとしている。コヒーレントイメージングに特化したビームラインや、オペランド計測を可能とするビームラインの建設を予定しており、スペクトロ・タイコグラフィを開発した研究者たちが中心となって

ビームライン整備が行われている。これらのビームラインに参画を予定している企業からの期待は大きく、これまで放射光を利用した経験のない企業、学術経験者が、SPring-8での試験研究に取り組み始めている。

[注目すべき国内外のプロジェクト]

現在、日本でナノ・オペランド計測に特化した大型プロジェクトは見当たらないが、JST未来社会創造事業探索加速型「共通基盤」領域(2018年度～)、未来社会創造事業大規模プロジェクト型「界面マルチスケール4次元解析による革新的接着技術の構築」(2018年度～最大10年間)、ERATO「百生量子ビーム位相イメージングプロジェクト」(2015～2020年度、特別重点期間2020年度)、CREST「革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」(2019～2025年度)、科学研究費補助金新学術領域研究「ハイパーマテリアル：補空間が創る新物質科学」(2019～2023年度)、「ハイドロジェノミクス：高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」(2018～2022年度)、「ミルフィーユ構造の材料科学-新強化原理に基づく次世代構造材料の創製」(2018～2022年度)、「蓄電固体界面科学」(2019～2023年度)、特別推進研究「原子・イオンダイナミクスの超高分解能直接観察に基づく新材料創成」(2017～2021年度)の一部課題として、STEM、放射光、X線、中性子線などによるイメージング技術関連の研究を含んでいる。また、放射光X線のオペランド観測については、NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」(2016～2020年度)、文部科学省が実施している「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」(2012～2021年度)も深く関わっている。計測技術を対象としたプロジェクトとしては、ナノテクノロジープラットフォーム事業(2012～2021年度)、JST CREST/さきがけ「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」(2016～2022年度)などが進んでいる。

国内の各研究拠点でも、オペランド計測を志向した動きが続く。NIMS 先端材料解析研究拠点では、第4期中長期計画プロジェクト(2016～2022年度)の主要テーマの1つとして「表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用」を取り上げた。金沢大学は、文部科学省世界トップレベル研究拠点(WPI)プログラムの支援を受け、2017年にナノ生命科学研究所(NanoLSI)を設立した。産総研と東京大学は共同で、産総研・東大 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ(オペランド計測OIL)を2017年に設立した。

諸外国でも、オペランド計測に注力するプロジェクトへの大規模な政府投資はみられない。米国ではDOEによる研究費としては2015年から「オペランドSPM：可変圧力&温度」のタイトルがみられる。オペランドSPMのキーワードを含む論文出版数は米国がもっとも多く、エネルギー分野のオペランド分光的研究も活発である。次世代エネルギーデバイスに関する応用指向的なタイトルの下でオペランドSPMの研究開発が進展しているものと思われる。

欧州ではHorizon 2020のエネルギー関連プロジェクトのなかでオペランドSPMの研究開発もサポートされている。また、欧州プロジェクト「Nanoscience Foundries and Fine Analysis (NFFA)」は、ナノテクノロジー研究環境の統合とオープンアクセス化を志向したものである。英国EPSRCによる「Enabling next generation lithium batteries」プロジェクトも注目に値する。欧州と中東の加速器ベース施設へのアクセスと利用サポートのプログラムCALIPSOplusが用意されている。

(5) 科学技術的課題

オペランドSPM計測を実現するためには、従来のSPM表面機能計測とは全く異なる以下の新規要素技術の開発が必要となる。これらの基盤要素技術開発には新たなイノベーションが必要である。さらにグローバ

るな普及を加速するために、キーオプション技術として商用化を見据えた応用展開が望ましい。具体的には、オペランドSPM計測のための①断面試料調製技術、②環境場創製技術、③ビッグデータ解析技術、などが対象となる。

透過型電子顕微鏡では、オペランド計測の更なる高速化、低侵襲化、高感度化が要求されるが、それを阻む課題は、電子源の輝度不足による量子ノイズの問題である。電界放出型電子銃が一般の透過電子顕微鏡に搭載されて約40年経つが、電子銃の輝度の大幅な性能向上は見られない。一方、カメラや分析機器の検出感度は、電子直接検出型の検出器が出現してから大幅に向上した。しかし現状は、量子ノイズの問題のため、露光時間1/1500秒の画像は像にならない。この問題を解決するには、高度な画像解析技術と電子顕微鏡計測技術の融合が必要となる。

放射光X線による計測では、コロナ禍の状況も見据え、自動化（計測と解析双方）が1つの課題と思われる。解析に関しては高次元データが取得できるようになってきた現在、説得力を持った可視化が課題である。海外の放射光施設もコヒーレンスの向上を図るため、加速器のアップグレード計画を進めている。放射光のナノ・オペランド計測が、今後数年のうちにナノ・イメージング・オペランド計測に大きく変貌を遂げるものと予見させる。DX化を単なるリモート計測化ではなく、リアルタイムでのナノ・イメージ・オペランド計測の実現をめざす必要がある。

現状の中性子線の強度は、オペランド測定にとっては十分ではない。大きな原子炉の建設や新たな巨大加速器の建設は社会情勢を考えるとあまり現実的ではなく、オペランド測定をより汎用化するためには、入射ビーム集光技術や散乱ビームの集光技術、さらに検出技術の開発が重要になる。今後汎用化が一層進む小型中性子源を利用したオペランド測定についても、これらの技術開発は必要不可欠である。

(6) その他の課題

欧州、米国、中国、韓国などは、活発に国際的な共同研究を推進しており、実際に成果をあげている。欧米では国際共同研究の実施における法的な障壁が低いことも要因であると思われる。一方、日本では、輸出貿易管理規則による該非判定プロセスが大学、国研において厳格かつ非効率に運用されている場合が見受けられ、試料、データ、治具などの持ち込みや共有が不可欠な国際的な共同研究の実施において律速となっている。国際的な協働促進を阻害する要因とならないよう、本来の輸出貿易管理の主旨から逸脱する運用がないか、注視する必要がある。

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↗	オペランド・ナノSPM計測技術の研究開発では世界を先導してきた実績があり、NIMS、理化学研究所、東京大学、金沢大学、京都大学などで世界トップ水準の成果を創出。SPring-8、PFなど8つの放射光施設でオペランド計測の研究開発が進展。日本発の計測原理（Inami効果）、計測技術（3D-HXSP法、局所磁性探査）、解析技術（スパース位相回復法）などのオペランド計測への応用展開に期待。パルス中性子を用いたストロボスコピック計測法の開発とその応用技術開発で世界に先んじている。小型中性子源や測定技術開発も進展。蓄電池関連の国家プロジェクトには、電子顕微鏡や放射光、中性子など高度計測を担う研究チームが組織されており、その連携も活発。

	応用研究・開発	◎	→	日本国内の企業からもオペランド計測のニーズは高まっているが、対応できる大学や研究機関が少ない。環境エネルギー分野での新規材料・デバイス開発に資する応用研究、特に太陽電池や全固体電池の内部を可視化するオペランドSPM計測の応用展開が進展。放射光X線の計測は、伝統的に産業界の寄与が大きく、計測効率化等において企業の参画が見られる。中性子研究でも、蓄電池におけるLiの動き、電極界面での構造形成の測定などが順調に進む。
米国	基礎研究	◎	↗	DOE から多くの研究資金が国立研究機関や大学に配分され、オペランド計測のための装置や人材が揃う。米国はエネルギー材料デバイス応用を指向した様々な新規SPM計測、多次元SPM計測手法の開発で世界を先導。放射光X線の研究でも米国発の技術は多数あり、質の高い研究成果を継続的に創出。中性子線の研究でもNCNRやORNLにおけるオペランド測定（特に蓄電池、燃料電池関係）が進む。
	応用研究・開発	◎	↗	オペランド/その場計測用試料ホルダの開発を行うベンチャー企業や電子顕微鏡関連メーカーが連携しており、高度な研究開発が進む。国研、大学などにおいて、Liイオン電池、太陽電池などのエネルギーデバイス分野のオペランドSPMによる応用研究が活発に進展。各放射光施設で産業利用プログラムが準備されている。
欧州	基礎研究	○	→	【EU】 放射光施設 ESRF、Diamond、SLSなどで精力的に研究が進められる。ILL は世界最高強度の中性子ビームラインと試料環境を持ち、X線との完全同時小角散乱測定を実現するなど、オペランド測定でも世界を主導。 【ドイツ】 電子顕微鏡ハードウェアに強く高性能な電子顕微鏡の開発が進む。ハンブルグ大学が、量子応用のためのオペランド複合極限場 SPM (STM/AFM) の開発で先導。 【オランダ】 高温・高圧ガス雰囲気環境でのオペランドSPMの基礎研究と装置開発がライデン大学で進展。 【デンマーク】 高温・高圧ガス雰囲気環境でのオペランドSPMの基礎研究と装置開発がデンマーク工科大学 (DTU) で進展。
	応用研究・開発	◎	↗	【EU】 エネルギー関連材料への展開ではドイツが最もさかんで、英国、オランダ、フランス、ベルギー、スイス、スペインなどの欧州各国において、次世代太陽電池とLiイオン電池などの次世代二次電池のオペランドSPM (特にKPFM) を用いた応用研究が進む。ILLに加えて、PSI-SINQにおけるイメージング技術は順調に発展。 【ドイツ】 CEOS社が収差補正器を世界で初めて市販化するなど、ハードウェアの研究開発が活発。電池関連の企業と研究機関が連携して研究開発が進む。
中国	基礎研究	○	↗	オペランドSPM計測技術としては、界面超伝導やナノフォトニクスなどの量子効果応用を指向した複合極限場SPMの開発と基礎研究で、清華大学、中国科学技術大学などが先導。最先端の電子顕微鏡装置が多くの大学や研究機関に設置。また日欧米で技術を培った人材を早くから教授として招聘。放射光施設ではSSRFを中心に研究が進んでおり、エネルギー、高分子分野で成果がみられる。中性子施設CAS-CSNSが2018年に実運転を開始。
	応用研究・開発	△	↗	エネルギーナノデバイス分野でのオペランドSPMの応用研究が進展、論文等の出版数も米国に次いで多い。電気自動車の大幅な普及に向けて、電池の研究開発が活発化。

韓国	基礎研究	△	→	ナノサイエンス量子応用を志向した極限場SPMの基礎研究ではソウル大学やナノ量子サイエンスセンターで進展。エネルギー分野のオペランドSPMの研究は活発ではない。PLSにオペランドのプラットフォームとなるビームラインの整備が進む。
	応用研究・開発	△	→	電池の研究で、韓国企業が欧米の大学に資金を提供して共同研究を行っている例がある程度で、目立った成果はない。
オーストラリア	基礎研究	○	↗	中性子線の研究では、ANSTOのACNS原子炉中性子源(OPAR)は年間約300日という余裕ある稼働日数をベースに適切な施設運営により、産業界を含め外部ユーザーに使いやすい施設になっている。
	応用研究・開発	○	↗	中性子線の研究では、産業利用に非常に力をいれ、オペランド測定も始まりつつある。

(註1) フェーズ

基礎研究：大学・国研などでの基礎研究の範囲

応用研究・開発：技術開発（プロトタイプの開発含む）の範囲

(註2) 現状 ※日本の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価

◎：特に顕著な活動・成果が見えている

○：顕著な活動・成果が見えている

△：顕著な活動・成果が見えていない

×：特筆すべき活動・成果が見えていない

(註3) トレンド ※ここ1～2年の研究開発水準の変化

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

関連する他の研究開発領域

- ・バイオイメージング (ナノテク・材料分野 2.2.4)
- ・構造解析 (ライフ・臨床医学分野 2.5.1)
- ・光学イメージング (ライフ・臨床医学分野 2.5.2)
- ・トランススケールイメージング (ライフ・臨床医学分野 2.5.3)

参考・引用文献

- 1) C.T. Herbschleb et al., “The ReactorSTM : Atomically resolved scanning tunneling microscopy under highpressure, high-temperature catalytic reaction conditions”, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) : 083703. doi : 10.1063/1.4891811
- 2) S.B. Roobol et al., “The ReactorAFM : Non-contact atomic force microscope operating under high-pressure and high-temperature catalytic conditions”, *Rev. Sci. Instrum.* 86 (2015) : 033706. doi : 10.1063/1.4916194
- 3) J. Frenken and I. Groot (ed) , “Operando Research in Heterogeneous Catalysis”, Springer Series in Chemical Physics Book 114, Springer (2017) . doi : 10.1007/978-3-319-44439-0
- 4) J. Schwenk et al., “Achieving μeV tunneling resolution in an in-operando scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and magnetotransport system for quantum materials research”, *Rev. Sci. Instrum.* 91 (2020) : 071101. doi : 10.1063/5.0005320
- 5) A. Palacio-Morales et al., “Atomic-scale interface engineering of Majorana edge modes in a 2D magnet-superconductor hybrid system”, *Sci. Adv.* 5 (2019) : eaav6600. doi : 10.1126/

sciadv.aav6600

- 6) J.-F. Ge et al., "Superconductivity above 100 K in Single-Layer FeSe Films on Doped SrTiO₃", *Nat. Mater.* 14, (2015) : 285. doi : 10.1038/nmat4153
- 7) Y. Zhang et al., "Sub-nanometre control of the coherent interaction between a single molecule and a plasmonic nanocavity", *Nat. Commun.* 8 (2017) : 15225. doi : 10.1038/ncomms15225
- 8) W. Yu, H. J. Fu, T. Mueller, B.S. Brunschwig, and N.S. Lewis, "Atomic force microscopy : Emerging illuminated and operando techniques for solar fuel research", *J. Chem. Phys.* 153 (2020) : 020902. doi : 10.1063/5.0009858
- 9) J. Y. Huang et al. "In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode", *Science* 330 (2010) : 1515-1520. doi : 10.1126/science.1195628
- 10) M. Gu et al., "Demonstration of an electrochemical liquid cell for operando transmission electron microscopy observation of the lithiation/delithiation behavior of Si nanowire battery an-odes", *Nano Lett.* 13, no. 12 (2013) : 6106-6112. doi : 10.1021/nl403402q
- 11) K. Yamamoto et al., "Dynamic visualization of the electric potential in an all-solid-state rechargeable lithium battery", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) : 4414-4417. doi : 10.1002/anie.200907319
- 12) Z. Wang et al., "In situ STEM-EELS observation of nanoscale interfacial phenomena in all-solid-state batteries", *Nano Lett.* 16 (2016) : 3760-3767. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b01119
- 13) K. Sakaki, H. Kim, A. Machida, T. Watanuki, Y. Katayama, and Y. Nakamura, "Development of an in-situ synchrotron X-ray total scattering setup under pressurized hydrogen gas", *J. Appl. Cryst.* 51 (2018) : 796–801. doi : <https://doi.org/10.1107/S1600576718005101>
- 14) K. W. Chapman, "Emerging operando and x-ray pair distribution function methods for energy materials development". *MRS Bull.* 41 (2016) : 231. doi : <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.26>
- 15) S. Tominaka, H. Yamada, S. Hiroi, S. I. Kawaguchi, and K. Ohara, "Lepidocrocite-Type Titanate Formation from Isostructural Prestructures under Hydrothermal Reactions : Observation by Synchrotron X-ray Total Scattering Analyses", *ACS Omega*, 3 (2018) : 8874 – 8881. doi : 10.1021/acsomega.8b01693
- 16) G.B.M. Vaughan et al., "ID15A at the ESRF – a beamline for high speed *operando* X-ray diffraction, diffraction tomography and total scattering", *J. Synchrotron Radiat.* 27(2020) : 515–528 . doi : <https://doi.org/10.1107/S1600577519016813>
- 17) S.A. Aseyev, E.A. Ryabov, B.N. Mironov, and A.A. Ischenko, "The Development of Ultrafast Electron Microscopy", *Crystals* 10, no. 6 (2020) : 452. doi : 10.3390/cryst10060452
- 18) E. Pomarico et al., "meV Resolution in Laser-Assisted Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy" *ACS Photonics* 5, no. 3 (2018) : 759–764. doi : 10.1021/acsp Photonics.7b01393
- 19) D. Polli, V. Kumar, C.M. Valensise, M. Marangoni, and G. Cerullo, "Broadband Coherent Raman Scattering Microscopy" *Laser Photonics Rev.* 12, (2018) : 1800020. doi : 10.1002/

lpor.201800020

- 20) A.A. Fung and L. Shi, "Mammalian cell and tissue imaging using Raman and coherent Raman microscopy", *Wiley Interdiscip Rev. Syst. Biol. Med.* (2020) : e1501. doi : 10.1002/wsbm.1501
- 21) A. Stevens et al., "The potential for Bayesian compressive sensing to significantly reduce electron dose in high-resolution STEM images", *Microscopy* 63 (2013) : 41-51. doi : 10.1093/jmicro/dft042

2.6

俯瞰区分と研究開発領域
共通基盤科学技術