

## 微細構造解析プラットフォーム(東北大学)

今野豊彦\* 権 垠相\*\* 西嶋雅彦\*\*\*

### 1. はじめに

東北大学におけるナノテク関連支援事業の歴史は長く、第一期超高压電子顕微鏡による支援(2002-2006年度)、第二期イノベーション創出事業(2007-2011年度)、第三期ナノテクノロジープラットフォーム事業(2012-2021年度)の三期にわたっている。参画分野も第一期では電子顕微鏡による構造解析分野のみであったが、第二期では微細加工、分子・物質合成、強磁場、構造解析という異なった分野が一枚岩となって学内外の研究者に対する支援活動を行った。本学が法人化したのは2004年であり、その前にスタートした第一期では課金制度や知財保護に関する枠組みが不十分であったため産業界への支援等も十分ではなかった。この反省を受けて、第二期では使用料金に関わる制度設計、産業界への支援、分野融合を通してイノベーションを創出していくという方針が文科省から強く出された。一方、法人化して間もない大学でも経営の自立化に関わる財務改革が中期目標の中に謳われ、この事業における課金制度の確立は法人化した大学の方針とも一致した。そのため、第二期事業への参画と同時に本学では「共用設備運用組織」としてナノテク融合技術支援センター(Center for Integrated NanoTechnology Support: CINTS<sup>(1)</sup>)を産学連携推進本部(当時)内に設置し、複数の部局を横断する分野を越えた支援体制を確立した。また、この事業が採択されて間もない2007年7月には本学財務部裁定の貸付基準が施行され、分野横断、産学連携、課金制度による自律した運営に向けての枠組みが整った。この枠組みは大学全体の装置共用や受益者負担による装置利用の考え方の先鞭をつける

ものであり、CINTS 設置の一年後、テクニカルサポートセンター(TSC<sup>(2)</sup>)が学内に設置され、ナノテク関連以外の装置共用体制もスタートした。

一方、2011年3月11日の震災により本学の超高压電子顕微鏡は筐体内部の加速管の崩壊により使用不可能となった。当時はすでに北大-名大-阪大-九大を中心とした超高压電子顕微鏡連携ステーションが順調に活動を行っていたこともあり、東北大学では電顕を用いた学内外への支援活動の主力を超高压電顕から収差補正電顕へ移行した。現在の第三期事業としてのナノテクノロジープラットフォーム事業(ナノプラ事業)がスタートしたのはこの次期であり、東北大学では当初、微細加工、分子・物質合成、構造解析の分野がそれぞれのプラットフォームの実施機関としてこの事業に参画した。一方、分子・物質合成の実施責任者の異動などに伴い、2018年からこの分野は構造解析 PF に統合され、本学では現在、微細加工と構造解析の分野において支援活動を行っている。本稿では構造解析分野における動向をまとめる。

### 2. 開放している装置群と支援例

表1にCINTSとして学内外に提供している装置をまとめた。材料の組成、構造・組織さらに分子構造に至るまで広範な装置群をワンストップで利用できる体制ができていく。これら装置群には東北地区で唯一の機能を有する先端的な装置も含まれているが、仮に装置が最先端であっても、このことは最先端の支援と同義ではないのは当然である。多様なユーザーの声に応えつつ、汎用機器からハイエンド機器を的確に使いわけ、ユーザーのニーズに踏み込んだ支援を行っていく

\* 東北大学金属材料研究所; 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

\*\* 東北大学大学院理学研究科巨大分子解析研究センター; 准教授

\*\*\* 東北大学先端電子顕微鏡センターナノテク支援室; 特任准教授

Structural Analysis Platform of Tohoku University; Toyohiko J. Konno\*, Eunsang Kwon\*\* and Masahiko Nishijima\*\*\* (\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Research and Analytical Center for Giant Molecules, Tohoku University, Sendai. \*\*\*The Electron Microscopy Center, Nanotechnology Support, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *electron microscopy, NMR, mg alloy, Fullerene, Bio-materials*

2019年7月31日受理[doi:10.2320/materia.58.717]

表1 Mg<sub>76.7</sub>Al<sub>10</sub>Y<sub>13.3</sub>合金の組織の反射電子像。

装置名(製造元*)	主な仕様**
透過電子顕微鏡	JEM-ARM200F (JEOL) 冷陰極FE銃, 収差補正(照射系・結像系), EELS
	Titan <sup>3</sup> 60-300 (TFS) 熱FE銃, 収差補正(照射系・結像系)
走査型電子顕微鏡	SU8000, S-5500 (HH) 冷陰極FE銃, 低加速電圧観察, インレンズ(S-5500)
収束イオンビーム装置	Versa 3D, Quanta 3D (TFS) デュアルビーム, 試料ピックアップ, 3D構築
核磁気共鳴装置	JMM-ECA800 (JEOL) 固体NMR(マジック角回転速度 80 kHz)
発光分光	ICPE-9000 (SS) ppbレベルの検出能力と広いダイナミックレンジ

製造元\*: JEOL: 日本電子株式会社, TFS: サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社, HH: 株式会社日立ハイテクノロジーズ, SS: 株式会社島津製作所  
 主な仕様\*\*: FE(電界放射型), EELS(電子線エネルギー損失分光)

ことが最も重要である。以下、いくつかの例を通してこの状況をみていきたい。

(1) マグネシウム合金における規則相の構造解析

2001年に Mg-Zn-Y 合金中に発見された長周期積層構造(LPSO 構造)は超々ジュラルミンを超える優れた機械的特性と耐燃, 耐腐食性を示す事から, 現在盛んに開発実用化が進められている。仙台高等専門学校においても2015年, 10H 構造と呼ばれる新しい積層構造を持つ LPSO 型 Mg-Al-Y 合金が存在が示された。この系は, Mg 基 LPSO 合金において多くの結果が報告されている Zn を含む合金系と比較し未知点が多く, 構造解析を進めるためには構成元素をある程度識別できる電子顕微鏡が必要であった。当プラットフォームでは SEM/FIB をはじめ, 収差補正 TEM を用いて, Mg-Al-Y 合金の構造解析をテーマとする高専専攻科の学生に研究支援を行った。ここでは Mg-Al-Y 合金, Mg-Al-(Y, Gd)合金における観察の概要を述べる。(各試料は, 高周波溶解により射出鋳造, 熱処理は Ar 雰囲気中530~550°Cで行われた。)

図1に FIB に付随した反射電子検出器によって取得された Mg<sub>bal</sub>(Al<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>)<sub>x</sub>合金の組織を示す。反射電子像では原子番号を反映したコントラストが得られるが, 像の濃淡から二種類の領域の存在が確認できる。デュアルビーム機能を有しているため, この中の任意の領域から FIB により TEM 試料を抽出することが可能である。結果を要約すると, 新規 LPSO-Mg 合金の理論組成である  $x = 3.3$  近傍において, LPSO 相を形成する L1<sub>2</sub> クラスターの *c* 軸方向での不規則な 18R 型 LPSO 構造(濃灰)が確認され, 添加元素量 *x* の減少に伴い 10H 型構造が 18R 型構造へと変化する事が一連の観察により示された。

構造観察の一例として, 図2に単相に近い組成( $x = 4.0$ )で

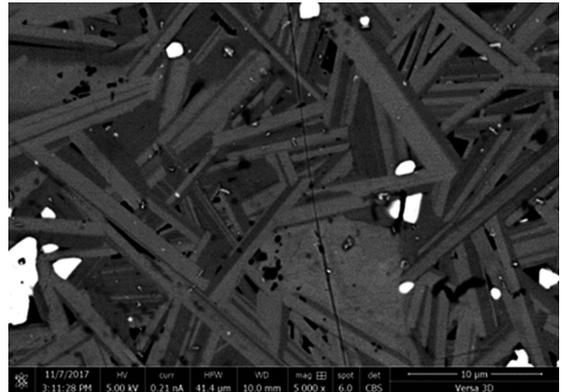


図1 Mg<sub>76.7</sub>Al<sub>10</sub>Y<sub>13.3</sub>合金の組織の反射電子像。

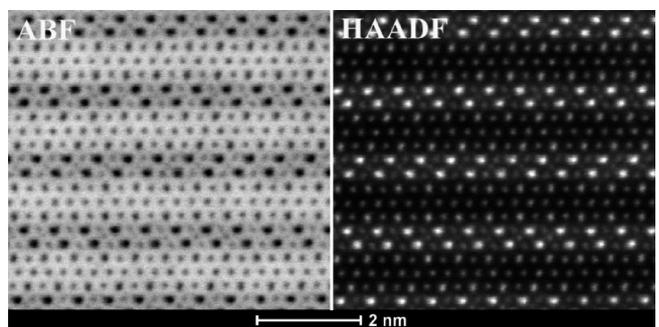


図2 Mg<sub>75</sub>Al<sub>10</sub>Y<sub>15</sub>合金のLPSO相の[1-100]入射のABF-STEM像とHAADF-STEM像。

の LPSO 相の [1-100] 入射の ABF-STEM 像と HAADF-STEM 像を示す。L1<sub>2</sub> クラスター (Al<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>) の中心位置に原子の存在を示すコントラストが明瞭にみられ Al または Mg 原子がクラスター中心位置に存在している事が確認された。更にコントラストの弱い, あるいはほとんどみられない位置(白矢印)もあり一部空孔になっている可能性がある。これらの結果より, クラスター内に特定の原子の占有等, 新規構造が従来の構造モデルとは異なる可能性が示唆されている。また, 図3に Mg<sub>75</sub>Al<sub>10</sub>Y<sub>12.5</sub>Gd<sub>2.5</sub>合金の10H型構造相の [11-20]入射の STEM-EDS マッピングを示す。添加(Y 置換)元素の Gd がクラスター内の Y 位置を一部占有している。Gd の置換添加量の増大と共に L1<sub>2</sub> クラスターの *c* 軸方向に方向のクラスター間距離の増加と共に, 不規則化が進行する様子が観測され, Y に対する Gd の置換が *c* 軸方向のクラスター間相互作用を弱める効果を有していることが明らかになった。

これらの研究は高専専攻科生によりなされたものであり<sup>(3)(4)</sup>, 支援業務の一環として装置利用に関わるチュートリアルの指導, そして LPSO 相の安定性に関する議論など, 材料科学そのものに関わる助言なども日常的に行っており, 当プラットフォームでは今後も年齢やバックグラウンドに関係なく, エントリーレベルのユーザーにはこのような支援姿勢を続けていくことが必要であると考えている。

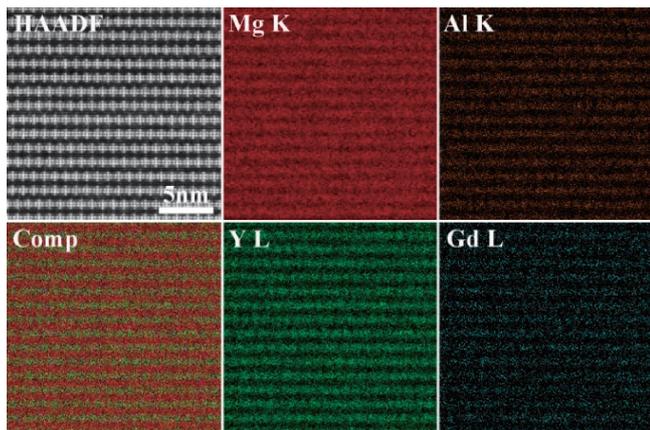


図3  $Mg_{75}Al_{10}Y_{12.5}Gd_{2.5}$  合金 (533 °C 熱処理) の HAADF-STEM 像と STEM-EDS マッピング。

## (2) リチウムイオン内包フラーレンの分光解析

1985年に実在することが示されたフラーレン( $C_{60}$ )は医薬から電子材料まで幅広い応用が考えら得ている物質である。学術的にもその合成法、金属元素をインターカレートし周期構造を有する固体や、逆に金属元素を二十面体の内部に含む内包フラーレン( $M@C_{60}$ )など、様々な観点から研究が進められている。リチウムイオンを  $C_{60}$  フラーレンケージ中に閉じ込めたリチウム内包フラーレン( $Li^+@C_{60}$ )は2010年に初めて単離され、その構造が明らかになって以来<sup>(5)</sup>、様々な基礎および応用研究が行われている<sup>(6)</sup>。東北地区にもリチウムイオンを内包した  $Li^+@C_{60}$  を合成する企業(アイデア・インターナショナル社<sup>(7)</sup>)があり、電子を授受する機能が高いことから様々な工学的利用が考えられている。電子授受は触媒や電極などの応用に直結するが、一方でそのためには電子状態を正確に把握しておく必要がある。特に、リチウムがフラーレンに内包できているか外接しているかの情報は合成プロセスを開発する上で不可欠である。これは、従来の ICP 法によるリチウムの定量や元素分析などの破壊的方法では得られない。また、破壊的な分析法を用いた場合、貴重なサンプルの回収が不可能であった。このプラットフォームで提供している固体 NMR は C および Li の共鳴周波数領域における化学シフトを精密に解析することが可能であり、さらに ICP による Li 定量と併用することにより、 $M@C_{60}$  の内部構造だけではなく、 $M@C_{60}$  が通常の  $C_{60}$  にどのような形で囲まれクラスターを形成しているか予測することが可能である。プロセッシングという観点からも  $M@C_{60}$  を単離するために最適な工程の提示につながる。

図4に  $Li^+@C_{60}$  製品の製造過程で生じる不溶性物質について行った固体  $^7Li$  NMR の測定により推測される  $Li^+@C_{60}$  を中心とするクラスター構造モデルを示す。この知見をもとにユーザー企業ではこの結果を受け、 $Li^+@C_{60}$  の単離・精製プロセスを検討し、 $Li^+$  を  $C_{60}$  フラーレンにイオン注入する際に残ったイオンを除去するプロセスを変更することによ

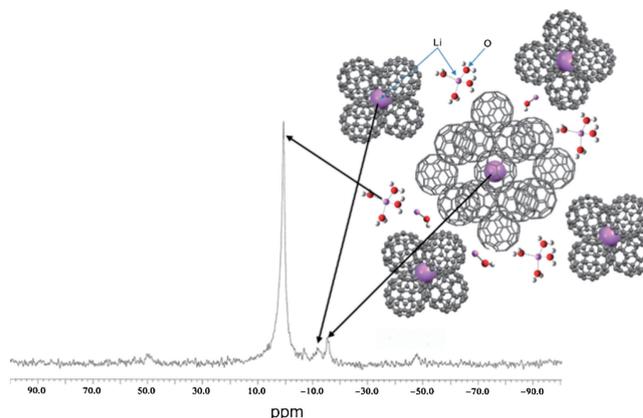


図4  $Li^+@C_{60}$  の合成過程で生じる不溶性固体の  $^7Li$  固体 NMR スペクトルと構造モデル。

り、工程の簡略化と単離における効率性の向上を同時に実現している。

このように本事業では東北地区で最高性能を有する固体 NMR を産業界に開放しているが、この結果がプロセッシングレベルまで直結していることを強調したい。このような支援は電子顕微鏡を用いた構造解析に関しても同様であり、特に東北地区の企業との産学連携の枠組みは当事業により加速している。

## (3) バイオマス由来のグラファイトナノシェルチェーンの構造解析

近年の利用形態の動向の一つにプラスチック、生体材料など、いわゆるソフトマターの解析依頼の増加があげられる。一連の支援事業が開始された2001年では実施部局である金属材料研究所が得意とする合金の組織・構造解析が支援の主体であったが、現在はソフトマターに関する支援が全体の3割を超えている。内容も樹脂に埋め込まれた数 nm の金属微粒子の分散状態から細胞の断面観察まで多岐にわたっている。ここではバイオマス由来のナノ構造体の観察を紹介する。

北海道には豊富な木材資源があることから、木材資源から水素等の燃料を回収した後に木炭化されたアモルファス状カーボンをナノ構造化する研究開発が進められている。北見工業大学のグループでは針葉樹や広葉樹起源の木炭に対して酢酸金属塩を用いた含浸処理を施すことで、触媒金属を注入し、熱処理によりナノグラファイトチェーンを得ることに成功した。得られた集合体は高い比表面積を有することから触媒や誘電体としての応用が期待されているが<sup>(8)(9)</sup>、一方でイオン状に浸透した金属がどのような状態で木炭のグラファイト化を促進しているかというメカニズムは、試料がグリコースやリグニンからなる木細胞という複雑構造体であることもあり、推測の域を出ていなかった。電顕観察という観点からすると、カーボンを主体としたナノ構造体の観察は、ダメージを避けるという観点からは低加速における観察が望まれた。そのため当実施機関では、酢酸ニッケル水溶液中で含浸

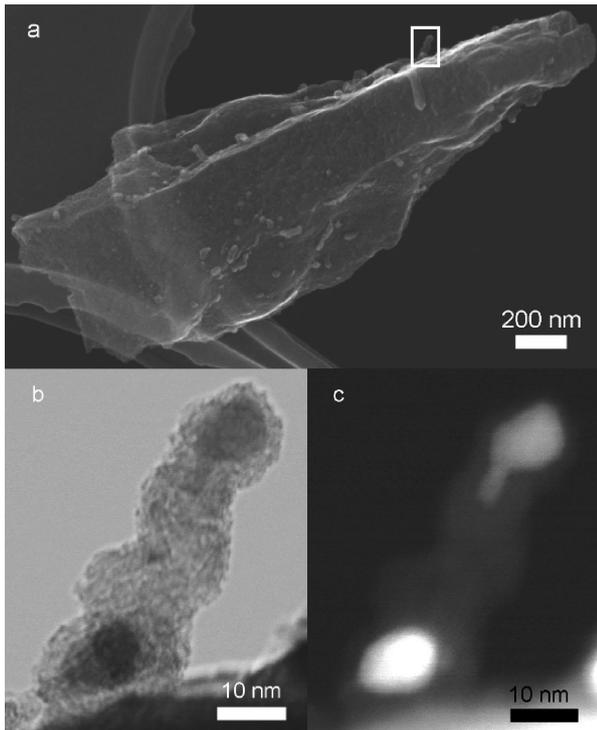


図5 (a) カラマツ木粉フレークの全体像(SEM(30 kV)), (b) および(c) 表面突起部(白い縁で囲んだ部分)のSTEM-BF およびSTEM-HAADF 像。

処理された粒径 0.5-2.0 mm 程度のカラマツ木粉, ならびに 500°Cにおいて熱処理された同素材を SEM モード, STEM-BF モード, STEM-HAADF および TEM により観察した。

図5は含浸とその後の低温熱処理後のフレークを 30 kVの加速電圧で撮影した SEM 像である。試料は TEM 観察用のマイクログリッド上に担持されており, グリッドとなるカーボン膜とともに試料そのものが電子線を透過している。詳細に観察すると表面に突起部があることがわかる。(b) および(c)は白枠領域の突起部を拡大し, STEM-BF(明視野)ならびに STEM-HAADF モードで撮影した写真である。特に後者において直径 10 nm 程度の粒子状のコントラストが観察されるが, このことからこの領域に金属状の粒子が存在し, かつその粒子を中心とするカーボンが木炭フレークの表層部に突起していることがわかる。このように酢酸ニッケル水溶液により含浸した木粉内には 500°C処理により金属ニッケル微粒子が分散しているだけではなく, この温度において一部の領域ではすでに反応が進行していることが明らかとなった。さらに 900°Cにおいて焼成処理を施すと, 均一なコントラストを呈するマトリックス内に曲がりくねりながら成長するコントラストが観察される。詳細に調べるとこれはグラファイトが 50 nm 程度のシェル状となり, それが連なったものであることがわかった。この構造は“Graphitic Nano-Shell Chain”(GNSC)と呼ばれている。この GNSC 内にすべてに金属ナノ粒子が存在するわけではなく, (b) および(c)の写真からもわかるように凝集した粒子はまばらに分散して

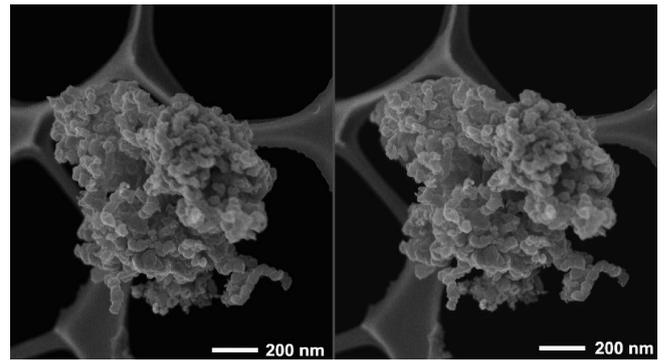


図6 空气中で焼成しアモルファスマトリックスを除去したグラファイトナノシェルチェーンの高次構造(二次電子像(3 kV)によるステレオペア(左右の目で右左の像をそれぞれ観る))。

いる。すなわち, これらの金属粒子が触媒作用を起こすことにより炭化したアモルファス状の木片がグラファイト化していることがわかる。

この構造は表面積が大きいことから触媒や電子材料素材としての応用が考えられるが, そのためには触媒として用いた金属を除去し, さらにグラファイト化しないまま残っているアモルファスカーボンの領域を除去する必要がある。前者の目的を達成するためには酸洗処理が, 後者の目的のためにはアモルファスカーボンとグラファイトの酸化挙動の差を利用した空气中での焼成処理が行われている。図6に大気中で焼成しアモルファスマトリックスを除去した後の GNSC からなる高次構造を示す。これは加速電圧 3 kV で撮影した二次電子像である。これは試料を数度(5-10°)傾斜することによって得られたステレオペアであり, GNSC が立体的に成長している状況がわかる。

一連の支援結果には学術的にも新規な内容が多く, ユーザーとディスカッションを繰り返す過程で最終的に当事業の支援員により論文<sup>(10)</sup>にまとめられ公表された。このことはアカデミアに対し十分通用するレベルに支援員がいて初めて実現することであり, 同時に支援業務が単に装置共用という範疇を越えた, 学問的にも未踏の領域の研究テーマとして位置づけられる可能性を秘めていることを示唆している。

### 3. おわりに

本稿では東北大学におけるナノプラ支援事業による活動の一断面をまとめた。年間の支援日数は400日近くに達し, この数は増え続けている。この傾向は広い意味では文科省が掲げる「ラボ改革 —Society5.0 時代にふさわしい研究環境へ—」の方向性と一致しており, その意味ではこの事業は同じく文科省が掲げる「研究力向上改革2019」のフロントランナーともいえる。今後も最先端機器がすべての研究者に開放され, この国の研究力が世界をリードしていく立場に引き続き居られることを祈念して本稿を終える。

