

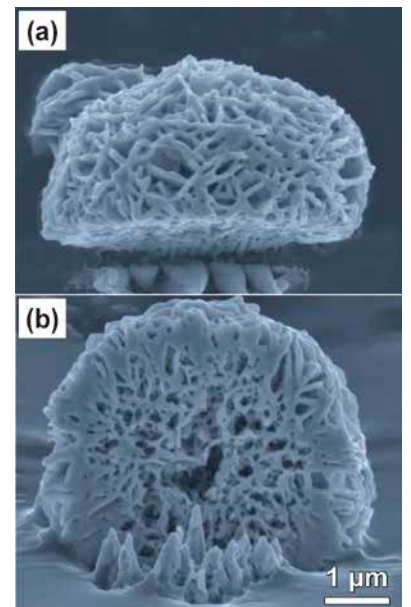
Materia Japan

- 金属なんでもランキング! ~比熱~
- 特集「高度微細構造解析に関する観察支援事業」
~文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
微細構造解析事業体の紹介~
- 講義ノート 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—
Ⅲ. 多粒子系の焼結緻密化挙動
- 先達からのお便り 石田清仁先生(東北大名誉教授)

まてりあ

Vol.58 MTERE2 58 (12) 711~816 (2019)

2019 **12**



マテリアルズインフォマティクスによる材料ゲノムの解析との連携！ 効率的な材料内部組織の三次元可視化！

全自動シリアルセクションング3D顕微鏡 **Genus 3D**
Fully-automated serial sectioning 3D microscope

HDR機能
新搭載！

新搭載！設定条件ライブラリー

設定値、動作設定、消耗品の自動選定

全自動！電解エッチング

チタン、アルミ、ニッケル、ステンレス等

NEW！純正消耗品

逐次研磨像

3D

Nakayamadenki Co.,Ltd



組織特徴の数値化

材料情報統合システム“MIPHA”販売開始！



高度な材料組織形態解析と順・逆解析を搭載

3D ・粒径 ・体積率 ・表面積 ・数密度 ・連結性 ・分岐性 ・曲率 等
2D ・粒径 ・面積率 ・真円度 ・凸度

国内総発売元



株式会社 新興精機

大阪営業所

大阪府吹田市広芝町7-26

TEL : 06-6389-6220 FAX : 06-6389-6221

http://www.shinkouseiki.co.jp

営業窓口 : 池内 ikeuchi@shinkouseiki.co.jp

世界の材料科学・工学をリードする第一線の研究者・技術者に向けて

付設展示会
大会プログラム広告
ランチョンセミナー

募集のご案内



付設展示会（機器・ソフトウェア・書籍）

・1コマ ￥140,000（税別）

大会プログラム広告

・1色1頁 ￥70,000（税別）

・1色1/2頁 ￥40,000（税別）

ランチョンセミナー

・1枠 ￥100,000（税別）

日本金属学会・講演大会 開催予定

2020年春期（第166回）講演大会
3/17（火）～3/19（木）
東京工業大学 大岡山キャンパス

2020年秋期（第167回）講演大会
9/16（水）～9/18（金）（予定）
富山大学

ご出展・広告掲載のお問い合わせ・お申込み

MEIHOSSHA
ADVERTISING AGENCY

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座七丁目12-4 友野本社ビル

TEL (03) 3546-1337 FAX (03) 3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp ホームページ www.meihosha.co.jp

金属なんでもランキング! No. 6 比熱711

特集「高度微細構造解析に関する観察支援事業」

～文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業体の紹介～

| | |
|--|-----|
| 企画にあたって 竹口雅樹 | 713 |
| 微細構造解析プラットフォームが目指す研究開発基盤の構築 藤田大介 | 714 |
| 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 | 717 |
| 最先端ナノマテリアル計測共用拠点(物質・材料研究機構) | |
| 竹口雅樹 中山佳子 根本善弘 | 722 |
| 先端ナノ計測プラットフォーム拠点(東京大学) | |
| 熊本明仁 松畑洋文 柴田直哉 幾原雄一 | 727 |
| 高性能電子顕微鏡による反応科学・ナノ材料科学研究支援拠点(名古屋大学) | |
| 荒井重勇 山本剛久 | 733 |
| ナノテクノロジー設備供用拠点(大阪大学) 保田英洋 | 738 |
| ナノマテリアル開発のための超顕微鏡解析共用拠点(九州大学) | |
| 松村 晶 村上恭和 波多 聡 安田和弘 工藤昌輝 福永裕美 | |
| 阿内三成 鳥山誉亮 前野宏志 | 746 |
| 最先端構造観察・計測共用拠点(京都大学) 倉田博基 | 754 |
| 先進ナノ構造・状態解析共用拠点(北海道大学) | |
| 柴山環樹 松尾保孝 Agus Subagyo 坂口紀史 渡辺精一 | 758 |
| 最先端放射光ナノ計測・解析共用拠点(日本原子力研究開発機構) | |
| 米田宏安 吉越章隆 竹田幸治 塩飽秀啓 松村大樹 菖蒲敬久 田村和久 | 763 |
| QST 微細構造解析プラットフォームが提供する放射光利用技術(量子科学技術研究開発機構) | |
| 片山芳則 高橋正光 佐々木拓生 綿貫 徹 町田晃彦 齋藤寛之 | 770 |
| 産総研先端ナノ計測施設(産業技術総合研究所) | |
| 齋藤直昭 松林信行 井藤浩志 富江敏尚 藤井 剛 浮辺雅宏 | 776 |
| 講義ノート | |
| 焼結の基礎—理論的背景から実際まで— III. 多粒子系の焼結緻密化挙動 | |
| 吉田英弘 | 782 |
| 焼結緻密化の理論的な背景から実際の事例まで、最近のトピックスを交えながら概説。 | |
| 学会・研究会だより | |
| 第20回 KIM-JIM シンポジウム開催報告 小島由継 | 789 |
| はばたく | |
| 電子顕微鏡を通して学んだこと 前田拓也 | 791 |
| 先達からのお便り | |
| 蒼い軌跡 石田清仁 | 792 |
| 本会記事 | |
| 会告 | 795 |
| 会誌・欧文誌12号目次 | 807 |
| 次号予告 | 807 |
| 2020年度代議員候補者選挙投票依頼 | 808 |
| 新入会員 | 808 |
| 支部行事 | 811 |
| 掲示板 | 812 |
| 金属学会シンポジウム開催報告 | 813 |
| 行事カレンダー | 814 |

今月の表紙写真 FIB加工したフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子(W/Bi=0.55)の (a)上部SEM像, (b)断面SEM像. 文献(12). (柴山環樹 松尾保孝 Agus Subagyo 坂口紀史 渡辺精一 761頁 図4(a)(b)より)

表紙デザイン: 北野 玲
複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp http://www.jaacc.jp/
複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

元素単 ～13カ国語の周期表から解き明かす～

岩村秀 監、原島広至 著
B5判・136頁
付録：周期表ポスター4枚
2019年11月 本体価格2,700円＋税
(株)エヌ・ティー・エス
ISBN978-4-86043-626-1



(株)エヌ・ティー・エス
〒102-0091 東京都千代田区
北の丸公園2-1 科学技術館2階
TEL：03-5224-5430
FAX：03-5224-5407
<http://www.nts-book.co.jp/>

様々な周期表を集め、その配列の奥深さ・化学の魅力を実感。さらに豊富なコラムとイラストで暗記せず元素記号が覚えられる。B2判周期表特大ポスター4種、多言語・元素名の由来・発見者国別・中国語(漢字一文字)が付録。

分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方

松田弘幸、日秋俊彦ほか74名
A4判・約600頁 2019年11月発刊
定価：80,000円(税別)
アカデミック割引価格：30,000円(税別)
発行所名：(株)技術情報協会
ISBN：978-4-86104-766-4
〒141-0031
東京都品川区西五反田2-29-5
日幸五反田ビル8F
TEL：03-5436-7744
FAX：03-5436-7745
URL：<http://www.gijutu.co.jp/>

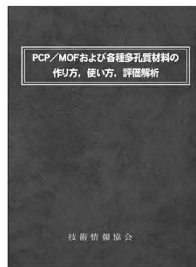


試読可(約1週間)

晶析、ろ過、分級、蒸留、濃縮、乾燥—各プロセスの特色・問題点を押さえ、条件の最適化につなげるコツとノウハウが満載【本書のポイント】
①目的物を正しく分離するための条件最適化②スケールアップ実験の正しい進め方③モデリング・シミュレーションの活用④各プロセスにおけるトラブル対策

PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析

植村卓史, 北川宏ほか98名
A4判・639頁 2019年10月発刊
定価：80,000円(税別)
アカデミック割引価格：30,000円(税別)
発行所名：(株)技術情報協会
ISBN：978-4-86104-769-5
〒141-0031
東京都品川区西五反田2-29-5
日幸五反田ビル8F
TEL：03-5436-7744
FAX：03-5436-7745
URL：<http://www.gijutu.co.jp/>



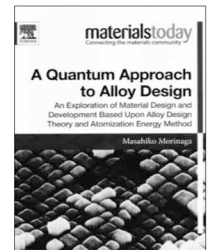
試読可(約1週間)

CO₂分離, ガス吸着, 消臭, 水素吸蔵, 次世代蓄電池, 次世代半導体, センサ, 化学反応場, 触媒, 医療などで期待されている新技術。分子設計, 細孔の分布・配列の制御, 合成のために必要な機材や設備, 実験や製造時の再現性, 普及に向けた技術課題や今後の市場展開や特許動向などを解説。

A Quantum Approach to Alloy Design

An Exploration of Material Design and Development Based Upon Alloy Design Theory and Atomization Energy Method

Masahiko Morinaga (森永正彦)
ほぼB5判(191 x 234mm)・
288頁 2018年11月発刊
定価：US \$150.00
発行所名：Elsevier
Paperback ISBN：978-0-12-814706-1
eBook ISBN：978-0-12-814707-8
URL：<https://www.elsevier.com/books-and-journals>



電子レベルからの合金設計の2つのアプローチを、分かりやすく説明している。一つは分子軌道計算による方法であり、鉄、ニッケル、チタン、アルミニウム、マグネシウムなどの構造材料の設計に用いる。もう一つは原子化エネルギーによる方法であり、水素貯蔵や触媒などの機能材料の設計に用いる。

書籍ガイド・広告募集!

かねてより会員読者より要望されておりました「書籍」情報を発信する広告特集です。

1コマ(1/6頁) ¥18,000(税別)

次回は、6月号(6/1発行)に掲載致します。

広告掲載の
お問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル
TEL (03) 3546-1337 FAX (03) 3546-6306
E-mail: info@meihosha.co.jp HP: <http://www.meihosha.co.jp>

金属なんでもランキング!

No.6 比熱

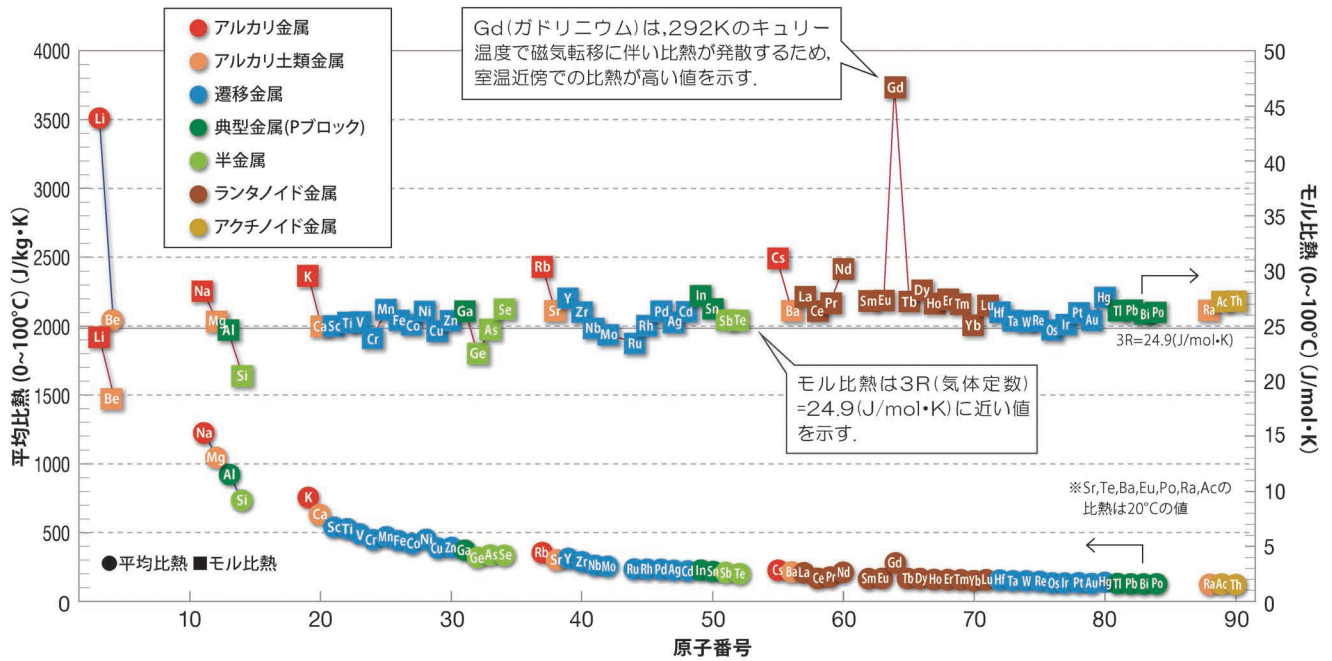


図1 各元素の比熱およびモル比熱.

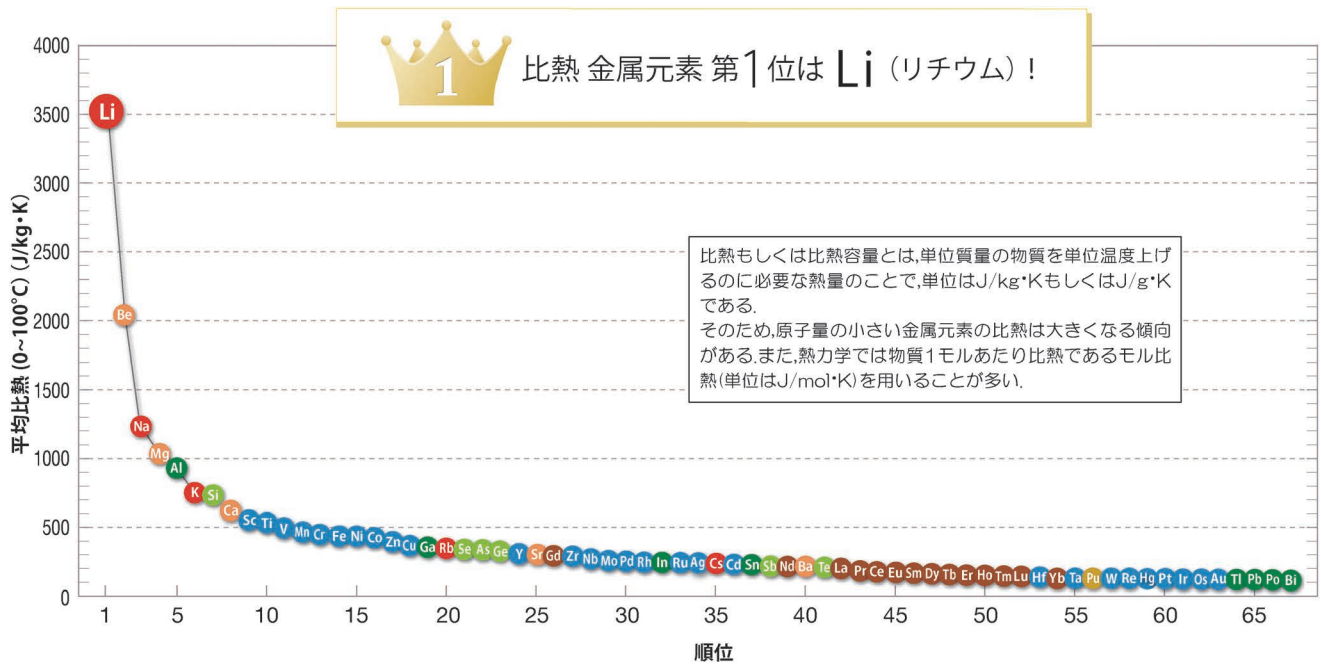


図2 金属元素の比熱ランキング(67位まで).

- 参考文献：(1) 改定4版 金属データブック：日本金属学会編，丸善，(2004).
(2) 初版 元素大百科事典：渡辺 正他，朝倉書店，(2007).

次号！金属素描 No. 7 ナトリウム

**研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

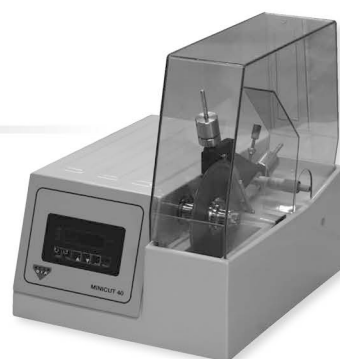
ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



- φ200mmの研磨盤対応
- 重錘はφ25mm、φ30mmの試料で3個、φ38mmの試料には2個一度に研磨可能
- 研磨盤回転数は40~600rpm、1rpm毎に設定可能
- 本体、PVC製研磨盤、バフを含めて定価100万円(税別)

精密切断機 MINICUT 4000

- 低速で試料にストレスを与えず
- 50~1,000rpmの広い範囲での設定可能
- 切断位置はマイクロメーターで±0.01mmで設定可能
- ダイヤモンド、CBN、SIC製の切断刃を用意



試料埋め込み材料、アクセサリ



SCANDIA社の消耗品は極めて高い評価をいただいております。その代表作がSCANDIQUICKです。

- 試料への密着性が高い常温硬化剤。硬化時間はわずか5分
 - 構成は粉末硬化剤と液体硬化剤。これを10:6の比率で混合
- その他各種有効な消耗品を用意してございます。

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュ・ジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521

FRITSCH “NANO 領域”

遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

モデル P-7

新型

特色

1. 従来弊社 P-7 と比べて 250% の粉碎エネルギー UP。
自転公転比：1：-2. Max 1,100/2200rpm
粉碎エネルギー：Max 94G（現状 P-7：46.08G）
2. 容器は本体内に。
外部に飛び出す危険は無し。
3. 搭載容器も 20、45、80ml の3種類。
材質は従来どおり多様。
雰囲気制御容器も各種用意。



従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

premium lineと並んで従来どおりの遊星型ボールミルトリオも合わせてご提供いたします。



フリッチュ社が開発した遊星型シリーズのバイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

全機種共通の特長

- 雰囲気制御容器以外の通常容器、ボールの材質は、ステンレス、クロム、タングステンカーバイド、メノー、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素、プラスチックポリアミドの8種類。
- 乾式、湿式の両粉碎も可能。
- ISO9001、CE、TÜVの国際基準をクリア



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7

URL <http://www.fritsch.co.jp>
E-mail info@fritsch.co.jp

TEL 045-641-8550 FAX 045-641-8364
TEL 06-6390-0520 FAX 06-6390-0521

公益社団法人

日本金属学会

The Japan Institute of Metals and Materials

2020年 春期 第166回 講演大会

2020年
会期 **3月17日(火)~19日(木)**

会場 **東京工業大学
大岡山キャンパス**

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1



未来を先導する領域を開拓し、
世界に発信する

主なシンポジウムテーマ

- S1: ハイエントロピー合金の材料科学Ⅲ
- S2: ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセッシング2
- S3: ナノ・マイクロスペーステラリングⅢ
- S4: 金属表面の材料化学Ⅲ —めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
- S5: 永久磁石開発の元素戦略—一次世代新材料に向けた基礎・基盤研究—
- S6: エネルギー関連材料の特性評価・解析・予測(Ⅰ) —最先端技術への期待—
- S7: プラスチックの材料科学 Ⅶ

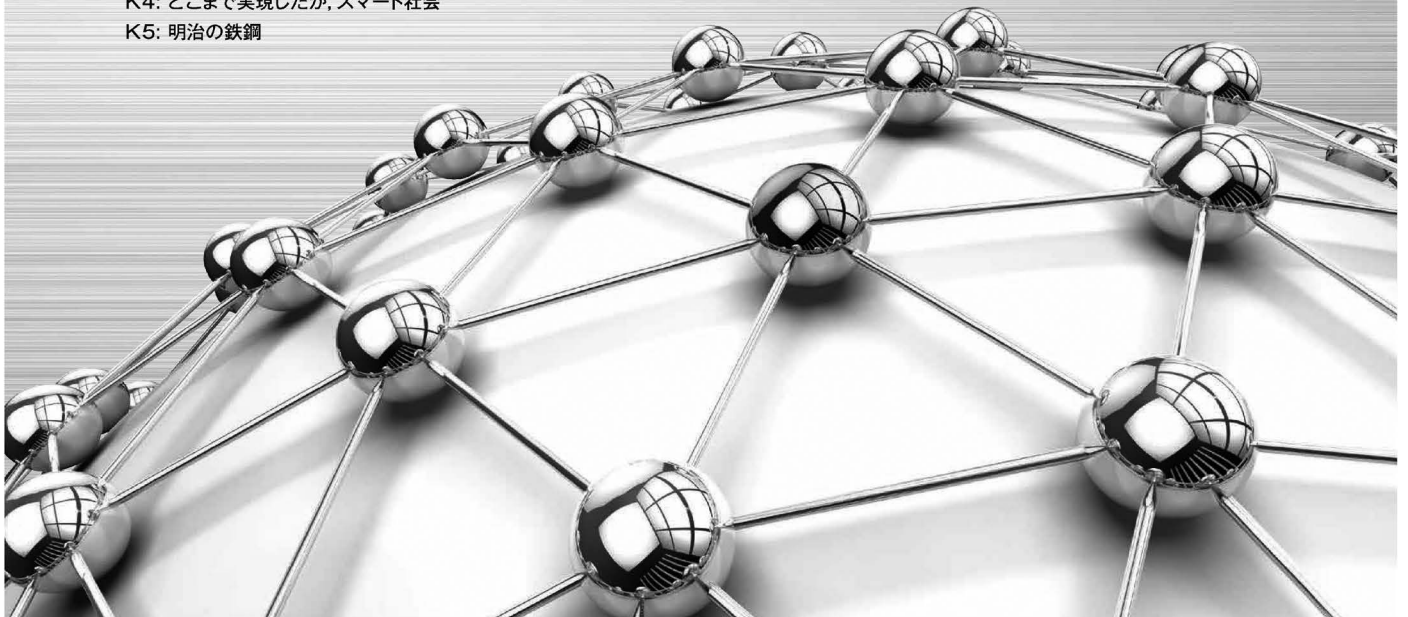
- K1: International workshop of young researchers for steel metallurgy
- K2: 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造~航空機機体~
- K3: 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅰ)
- K4: どこまで実現したか、スマート社会
- K5: 明治の鉄鋼

演題登録締切

2020年
1月8日(水) 17時
*「一般講演」に限り、
2件申込可能となりました

事前参加 予約締切

2020年
2月28日(金)



問合せ先

公益社団法人 日本金属学会 講演大会係
〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32
TEL:022-223-3685 E-mail:annualm@jim.or.jp

詳しくはホームページをご覧ください
<https://jim.or.jp/>



企画にあたって

竹口 雅樹*

「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」は、ナノテクノロジーに関する最先端の研究設備とその活用のノウハウを有する機関が緊密に連携して、全国的な設備の共用体制を共同で構築する事業であり、ナノテクノロジー関連科学技術において基本となる3つの技術領域「微細構造解析」「微細加工」「分子・物質合成」で構成されている。「微細構造解析」領域である微細構造解析プラットフォームは、我が国の最先端計測技術群の横断的かつ最適の組み合わせによる「知の集約化」により、ナノメートルからマイクロメートルのスケール領域における微細構造解析分野において全国レベルの共用に供する枠組みを11の機関によって形成し、ナノテク・材料分野における学問的・技術的課題の解決によるイノベーションに寄与するとともに我が国のナノテクノロジーの更なる発展、競争力向上、人材育成に貢献することを目的とした活動を行っている。

2012年7月から開始された10年プロジェクトであり、2019年度はその8年目にあたり、これまで本事業を通じて多くの支援成果や新手法・技術が創出されてきた。ナノテク・材料の研究において最先端構造解析は新規材料における機能発現由来や特性要因の発見に必要不可欠であり、それが本事業によって誰もが容易にアクセスでき、高度な技術を持つ技術スタッフや構造解析の専門研究者の支援によって高いレベルでの解析サポートまでが受けられるという仕組みが構築されたことは画期的である。高額であり多機能な装置を使いこなし、維持し、データ解釈に悩むといった労力が軽減され、コスト的にも時間的にも高効率に研究成果が得られることから、今ではナノテク・材料分野の研究業界においてなくてはならないインフラとなっていると言える。

この特集では、最初に微細構造解析プラットフォーム事業の運営責任者である物質・材料研究機構(NIMS)の藤田大介先生に微細構造プラットフォーム事業の概要と活動状況につ

いて紹介頂いた。イノベーションの基盤的推進力として先端計測の重要性は世界的な共通認識であり、日本では微細構造解析プラットフォームがナノテク・材料研究開発の基盤となるべく活動してきたことが述べられている。微細構造解析プラットフォームでは事業当初から「最先端」「産業は学問の道場」「グローバル」がキーワードであり、代表機関(NIMS)と実施機関は一体となってこれらのキーワードを意識した活動を行ってきたことが紹介されている。続いて11の実施機関の実施責任者の方々から各実施機関の特徴と支援実施例を紹介頂いた。

本特集で紹介された各実施機関の特徴や事例をご覧頂き、是非、ナノテク・材料研究開発に対して本事業の活用を検討を頂きたい。また、今後の日本の研究インフラとしての先端計測の将来に対する本事業の取り組みに対してご意見・ご要望をお寄せ頂ければ幸いである。

最後に、本特集において本事業の取り組みや支援事例を分かりやすく紹介頂いた執筆者の皆様、本企画をご支援頂いた会報編集委員会前委員長の山本剛久先生(名古屋大学)に心よりお礼申し上げます。



竹口雅樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1993年 大阪大学大学院工学研究科後期課程応用物理学コース専攻 修了
1993年4月-1998年3月 日本電子株式会社 EOD 技術本部
1998年4月-2001年3月 科学技術庁金属材料技術研究所
2001年4月-現在 物質・材料研究機構
2012年7月-現在 微細構造解析プラットフォーム運営マネージャー
専門分野：透過型電子顕微鏡
◎透過型電子顕微鏡によるその場観察と3次元観察に関する技術開発と応用研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

* 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門電子顕微鏡ステーション；ステーション長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
Preface to Special Issue on Introduction of Advanced Characterization Nanotechnology Platform (MEXT); Masaki Takeguchi (Transmission Electron Microscopy Station, Research Network and Facility Services Division, NIMS, Tsukuba)
Keywords: *advanced characterization nanotechnology platform (ACNP), research infrastructure, research support network*
2019年11月11日受理[doi:10.2320/materia.58.713]

微細構造解析プラットフォームが目指す 研究開発基盤の構築

藤田 大介*

1. 基盤的研究力としてのナノテクノロジーと先端計測

我が国の産業は“卓越したものづくり”をコアコンピタンスとし、イノベーションによって競争力の強化を図ってきた。第5期科学技術基本計画では超スマート社会の実現を提唱しているが、情報と人工知能により仮想空間と現実空間が融合した未来社会創造を意味する⁽¹⁾。これにより大変革時代においても持続可能な世界を実現し、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs) などグローバルな課題の解決を目指すと理解できる。2018年度科学技術白書によればSDGsと科学技術イノベーションの推進が謳われ、研究成果を生み出す人材力や研究活動を支える知の基盤などの“基盤的な力”の強化が重要とされた⁽²⁾。さらに2019年度科学技術白書では価値の中心がモノから情報に移行する知識集約型社会への転換が起きるとし、「基礎研究による知の蓄積と展開」の重要性が高まるとされた⁽³⁾。「知の基盤」強化として研究施設の整備、共用、ネットワーク化の促進を図るための取組が重要である。

イノベーションの基盤的推進力としてナノテクノロジーと先端計測を挙げることができる。60年前にフェインマンがナノテクノロジーを予言した通り、原子スケールの制御と加工、原子分解能の電子顕微鏡などの新技術が前世紀末までに実現された。さらに走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの新たな原子分解能計測法が次々と発明されることによりナノテクノロジーはイノベーションの基盤技術に成長した。

一方、先進諸国ではイノベーションにおける先端計測の重要性が強く認識されている。計測分析の世界市場を俯瞰すると米国が圧倒的占有率 (60%超) でありドイツと日本がそれに続く⁽⁴⁾。米国は産業分野のイノベーションに対して計測技

術が障壁となっているとし、計測技術を米国が先導することが戦略的に重要とした⁽⁵⁾。この観点からもナノテクノロジーにおける先端計測技術である「微細構造解析技術」はイノベーションの基盤技術の一つといえる。

2. ナノテクノロジープラットフォームの概要

ナノテク・材料におけるイノベーションの持続的創出には先端ナノテク設備共用のインフラが必要とされる⁽⁶⁾。科学技術戦略として欧米はナノテク・材料分野の研究インフラへ重点投資してきた。計測がイノベーションの障壁となる場合、最先端の計測機器と計測ノウハウをパッケージとして利用できる共用支援プラットフォーム (PF) 構築がキーとなる。ナノテク共用化の嚆矢となるナノテクノロジー総合支援事業 (2002～) とイノベーション指向のナノテクノロジーネットワーク事業 (2008～) において、ナノ計測、微細加工、分子合成、極限環境、放射光に関わる研究支援が実施された。ナノテクノロジープラットフォーム (以下、ナノプラと略す) は大学・国研等が協力体制を組み、産学官のユーザーに利用機会を等しく提供するプロジェクトとして2012年から開始された。現在、25機関・38組織が参画している。微細構造解析評価 (微細構造解析 PF)、ナノスケールの精密加工 (微細加工 PF)、分子物質の合成 (分子・物質合成 PF) が支援領域である。ナノプラはセンター機関・代表機関・実施機関が連携し、一体的に機能することにその特徴がある。約1000台以上の先端機器設備をWebサイトで紹介し、利用申請にあたっては、様々なユーザー利便性の向上が図られている⁽⁷⁾。年間利用課題数は約3000件超、企業利用率は約3割に達するなど、アカデミアと産業界の研究課題解決に貢献している。

* 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点; 拠点長 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
 Construction of Research Infrastructure by Advanced Characterization Nanotechnology Platform; Daisuke Fujita (Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
 Keywords: nanotechnology, platform, research infrastructure, advanced characterization, advanced electron microscopy
 2019年9月2日受理 [doi:10.2320/materia.58.714]

全ブロックで最先端電子顕微鏡計測と先端ナノ計測を提供



図1 微細構造解析プラットフォームの構成。(オンラインカラー)

3. 微細構造解析プラットフォームの概要

物質・材料研究機構(NIMS)は微細構造解析PFの代表機関として全国11実施機関を取り纏め、オールジャパンで最先端計測共用基盤の構築を推進している。最先端ナノ計測施設群を横断的に組み合わせ「知の集約化」を図り、産業競争力の向上や研究人材の育成を推進する。参画機関が開発・整備した先端的なナノ計測装置群を研究支援に供することにより「飛躍的知」の創出をめざす。さらに、産業界のニーズに応える研究支援と異分野融合を行う。

2011年の「次期施設共用ネットワーク意識調査」によれば上位10件のうち9件までが計測分析設備であり、電子顕微鏡、X線分析・表面分析、組成構造分析、高性能走査電子顕微鏡、放射光計測、走査型プローブ顕微鏡等の先端ナノ計測技術によって占められた。特に利用者ニーズの非常に高い先端電子顕微鏡を重点コア設備としつつ、放射光、先端プローブ顕微鏡、強磁場NMRなどの最先端計測設備を有する11機関(北大、東北大、NIMS、産総研、東大、名大、京大、阪大、原子力機構、量研機構、九大)を結集し、微細構造解析PFを構成した(図1)。全国6ブロックに拠点配置することにより、地域ニーズに応える研究支援と横断的な異分野融合を推進している。

4. 微細構造解析プラットフォームの活動成果

全利用件数ならびに企業利用件数の年次推移を図2に示す。2012年当初事業目標では年間600件としていたが順調に利用件数が増加した。現在は年間約1000件の利用課題に対応し

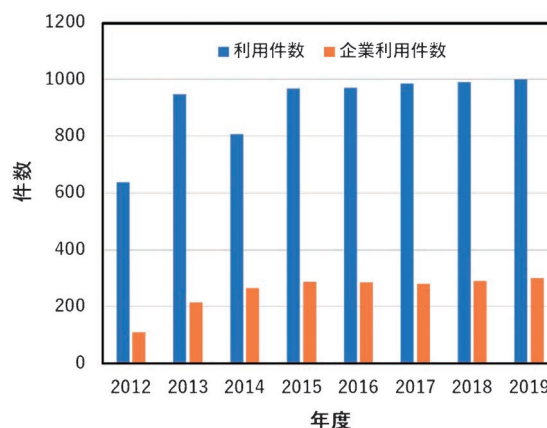


図2 微細構造解析プラットフォームにおける利用件数と企業利用件数の年次推移。(オンラインカラー)

ている。一方、企業利用件数も順調に伸長し、企業利用率は目標の20%を超える約30%にまで達している。利用料収入も企業利用率の拡大に伴い順調に増大する傾向にある。利用件数ならびに利用日数はほぼ飽和に達したことから今後は研究支援の質の向上に力を入れる。

微細構造解析PFではユーザーに優しい共用システムを構築し、実施機関や最先端計測設備の情報、支援形態や利用事例の紹介、利用相談や課題申請の情報、地域セミナーなどのイベント紹介などの情報を発信している⁽⁸⁾。多様な支援ニーズに対応する多様な利用形態を設定し、利用機会の公平性と実効性を確保するため審査ガイドラインを共通化した。

新規ユーザー開拓のための広報アウトリーチ活動も活発に行っている。例えば設備利用講習会は共用設備と支援内容の

理解を通じて機器利用を促進するために実施し、施設見学や実習を含むなど技術スタッフとユーザーが直接に交流する場としている。地域セミナーは実施機関が担当する地域のユーザーや潜在利用者を対象にし、最新技術動向や企業計測ニーズをリサーチする場として活用している。さらに、各実施機関の支援現場の動画コンテンツや利用に至るハードルを下げる漫画チラシなどの効果的な広報活動にも取り組んでいる。

一方、技術支援者の人材育成を目的として、事業当初より技術スタッフ交流プログラムも実施している。若手技術支援者が、希望する別の実施機関に1週間程度滞在中、支援者間の人的交流を促進しつつ高度計測技術の習得を行うものである。技術スタッフが先端計測ノウハウを共用することによりPF全体としての先端計測支援能力の向上に資する。また、技術スタッフの海外研修制度を独自に設け、欧米・豪州・アジアの先進的な共用システムを学び、研究支援能力の向上に資するとともに国際的人材育成にも寄与している。さらに、中長期的な技術スタッフの交換や合同ワークショップなどを目的としたMOU(豪州 AMMRF など)を通じて先端計測共用支援における国際的な連携を推進している。

5. ま と め

微細構造解析 PF を立ち上げて8年近くが経過し、アカデミアのみならず大企業や中小企業の研究者に対する支援課題数は前身のナノテクノロジーネットワーク事業に比較して飛躍的に増大した。セミナー、設備利用講習会、ワークショップ、広報活動、国際連携などを通じて内外における可視性は高まった。国内のみならず海外機関の研究者による申請や利用も増加し、国際的な先端ナノ計測共用拠点として順調に成長した。微細構造解析 PF では本多光太郎博士の「産業は学

問の道場である」の言葉を引用することが多い。基礎学理に基づき応用研究が進み産業技術へ発展するプロセスが重要である。微細構造解析 PF は産業界のイノベーションを加速するとともに飛躍的知の創出と先端計測人材の育成に資する好循環を提供したい。

文 献

- (1) 内閣府総合科学技術・イノベーション会議編：第5期科学技術基本計画(2016)
- (2) 文部科学省科学技術・学術政策局企画評価課編：平成30年版科学技術白書(2018).
- (3) 文部科学省科学技術・学術政策局企画評価課編：令和元年版科学技術白書(2019).
- (4) NIST Special Publication 1048, NIST(2007).
- (5) 調査報告書「日本分析機器産業の国際競争力強化について」、産業技術総合研究所(2011).
- (6) 研究開発の俯瞰報告：ナノテクノロジー・材料分野，科学技術振興機構 研究開発戦略センター(2017).
- (7) <https://www.nanonet.go.jp/>
- (8) <https://www.nims.go.jp/acnp/>



藤田大介

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1986年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
同年 東京大学生産技術研究所助手
1991年 工学博士，科学技術庁金属材料技術研究所 研究員
2006年 NIMS ナノ計測センター長
2010年 NIMS ナノテクノロジー基盤領域長
2011年 先端的共通技術部門長
2012年 文科省ナノテクノロジープラットフォーム 微細構造解析 PF 運営責任者
2016年 NIMS 理事
2018年 4月- 現職
専門分野：ナノ材料科学，ナノ物性計測，表面科学，真空科学

©極限環境場表面敏感計測手法，オランダナノ計測手法の開発と応用に従事。電子，光子，イオン，相互作用力等を用いた表面敏感ナノ解析技術を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

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⁽¹⁾)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⁽²⁾)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。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_{76.7}Al₁₀Y_{13.3}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 ³ 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_{ba1}(Al₃Y₄)_x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ので, 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 L₁₂ 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

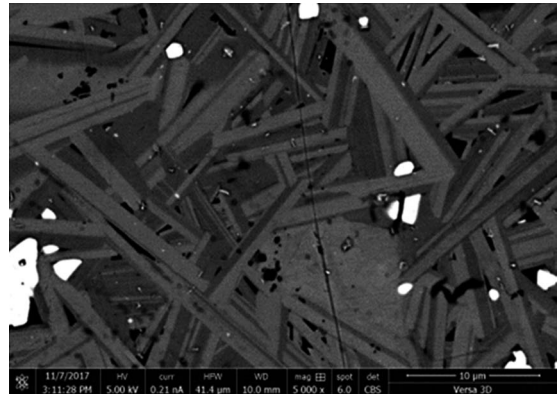


図1 Mg_{76.7}Al₁₀Y_{13.3}合金の組織の反射電子像。

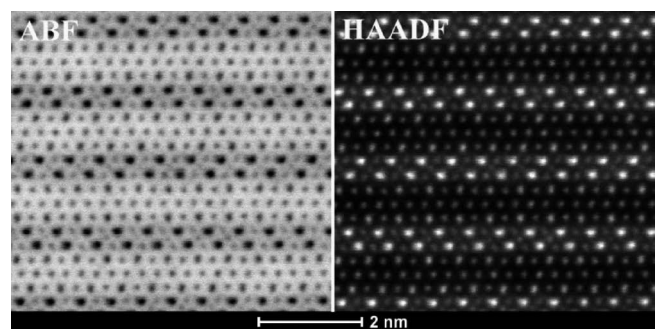


図2 Mg₇₅Al₁₀Y₁₅合金のLPSO相の[1̄100]入射のABF-STEM像とHAADF-STEM像。

のLPSO相の[1̄100]入射のABF-STEM像とHAADF-STEM像を示す。L₁₂クラスター(Al₆Y₈)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 Mg₇₅Al₁₀Y_{12.5}Gd_{2.5}合金の10H型構造相の[112̄0]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 L₁₂ 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⁽³⁾⁽⁴⁾, 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。

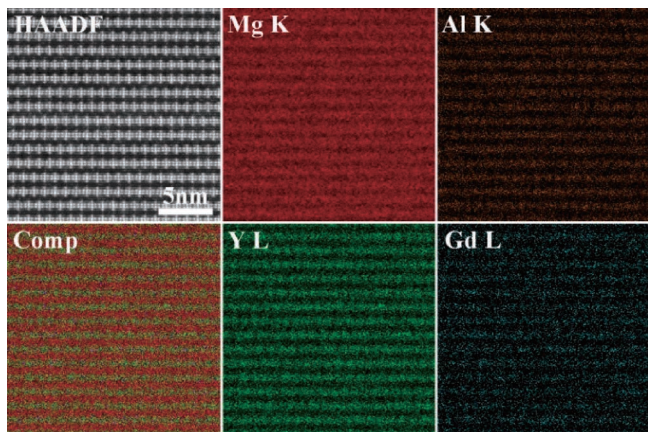


図3 Mg₇₅Al₁₀Y_{12.5}Gd_{2.5}合金(533℃熱処理)のHAADF-STEM像とSTEM-EDSマッピング。

(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(C₆₀)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@C₆₀)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C₆₀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⁺@C₆₀)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⁽⁵⁾、様々な基礎および応用研究が行われている⁽⁶⁾。東北地区にもリチウムイオンを内包したLi⁺@C₆₀を合成する企業(アイデア・インターナショナル社⁽⁷⁾)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@C₆₀の内部構造だけではなく、M@C₆₀が通常のC₆₀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@C₆₀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⁺@C₆₀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⁺@C₆₀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⁺@C₆₀の単離・精製プロセスを検討し、Li⁺をC₆₀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

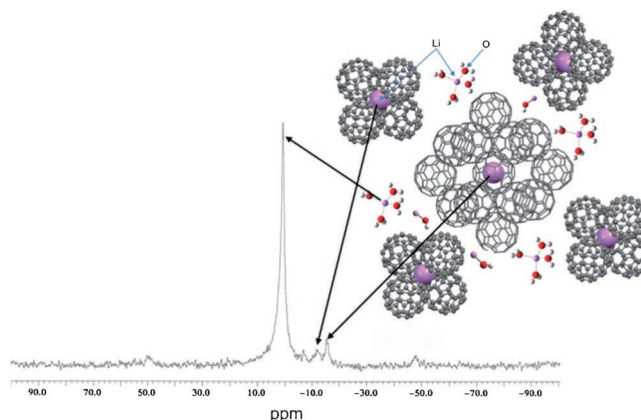


図4 Li⁺@C₆₀の合成過程で生じる不溶性固体の⁷Li固体NMRスペクトルと構造モデル。

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ナノ構造化の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⁽⁸⁾⁽⁹⁾、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

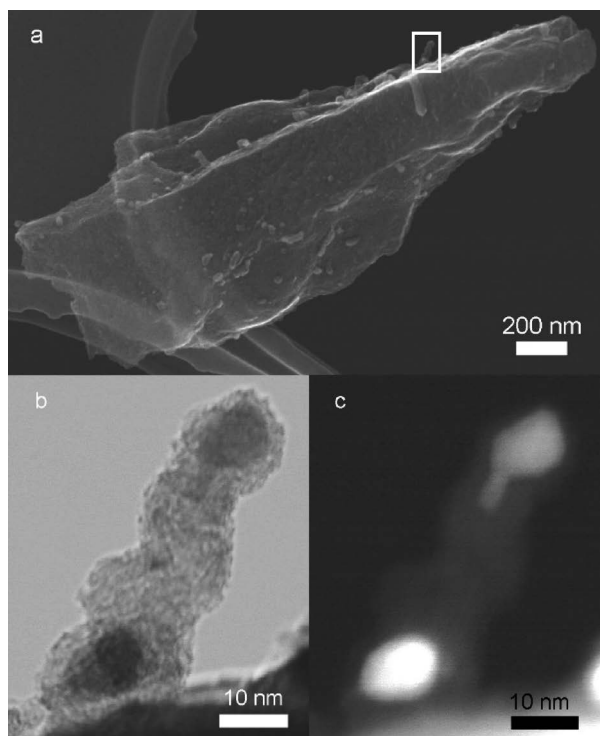


図5 (a) カラマツ木粉フレークの全体像(SEM(30 kV)), (b) および(c) 表面突起部(白い縁で囲んだ部分)のSTEM-BF およびSTEM-HAADF 像。

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

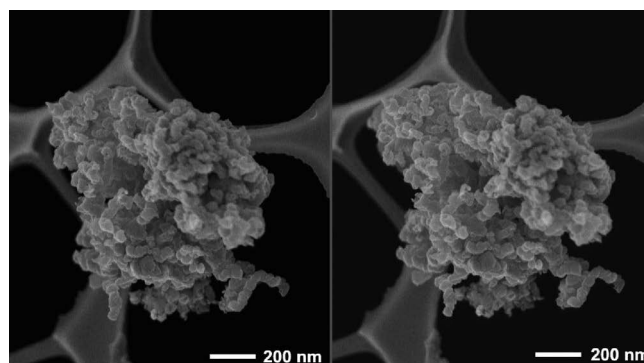


図6 空气中で焼成しアモルファスマトリックスを除去したグラファイトナノシェルチェーンの高次構造(二次電子像(3 kV)によるステレオペア(左右の目で右左の像をそれぞれ観る))。

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⁽¹⁰⁾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。

文 献

- (1) <http://cints-tohoku.jp/>
- (2) <https://tsc.tohoku.ac.jp/>
- (3) 菅原 栞 : 「Mg-Al-Y 合金の新規 LPSO 相近傍組成における組織変化」, 仙台高等専門学校専攻科 平成30年度専攻研究論文.
- (4) 阿部亮太 : 「Mg-Al-(Y, Gd) 合金の組織における希土類元素の添加効果」, 仙台高等専門学校専攻科 平成30年度専攻研究論文.
- (5) S. Aoyagi, *et al.*: Nature Chemistry, **2**, (2010) 678.
- (6) 最近の研究報告例 : Y. Kawashima, K. Ohkubo and S. Fukuzumi: J. Phys.Chem. A, **116**(2012), 8942; H. Ueno, Y. Nakamura, N. Ikuma, K. Kokubo and T. Oshima: Nano Res., **5** (2012), 558; Y. Matsuo, H. Okada, M. Maruyama, H. Sato, H. Tobita, Y. Ono, K. Omote, K. Kawachi and Y. Kasama: Org. Lett., **14**(2012), 3784.
- (7) <http://www.lic60.jp>
- (8) T. Suzuki, T. Yamada, N. Okazaki, A. Tada, M. Nakanishi, M. Futamata and H. T. Chen: Mater. Sci. Res. Int., **7**, (2001) 206-212.
- (9) K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada

- and N. Okazaki, *et al.*: Chem. Lett., **34**(2005), 870.
(10) Y. Kodama, K. Sato, K. Suzuki, Y. Saito, T. Suzuki and T. J. Konno: Carbon, **50**(2012), 3486.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
今野豊彦

1993年 米国スタンフォード大学大学院修了
略歴 新日本製鐵株式会社中央研究本部, 東北大学金属材料研究所 助教, 准教授, 大阪府立大学 教授を経て, 2006年4月より東北大金研 不定比化合物材料科学研究部門 教授

専門分野 : 主に電子顕微鏡を用いた構造・組織解析
◎金属や酸化物の構造安定性の起源と物性との関わり, 組織形成が研究対象. 担当講義は解析力学, 統計物理, 構造解析学など.

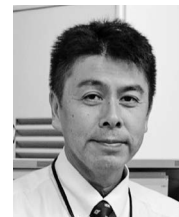
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



今野豊彦



権 埴相



西嶋雅彦

最先端ナノマテリアル計測共用拠点 (物質・材料研究機構)

竹口雅樹¹⁾ 中山佳子²⁾ 根本善弘²⁾

1. NIMS 微細構造解析プラットフォームについて

NIMS 微細構造解析プラットフォームは、「最先端ナノマテリアル計測拠点」としてつくば市3地区(桜, 千現, 並木)と西播磨地区(SPring-8)に位置している⁽¹⁾。NIMSの最先端ナノ計測設備群と計測解析ノウハウを融合し、国内外の物質・材料に関する研究者や技術者を支援している。設備としては、高性能の透過電子顕微鏡(TEM)や走査透過電子顕微鏡(STEM)群を中心として、走査型ヘリウムイオン顕微鏡や極低温高磁場STM, 先端SPM, TOF-SIMS等による表面ナノ解析, 高輝度放射光によるX線構造解析や光電子分光計測, 強磁場固体NMR等の最先端計測装置群の相補的活用により, 表面からバルクに至る先端ナノ計測による研究支

援を提供している。ナノテク・材料分野から技術立国日本を下支えするために, アカデミアのみならず, 産業界との交流と連携を積極的に推進し, 産業界が有する技術的課題を解決することも重要なミッションである。

設備としては, TEMが最も多く, 様々な種類の材料のTEM試料作製(薄片化)に対応し得る試料作製装置群と豊富な作製ノウハウを有していることもNIMS微細構造解析プラットフォームの大きな特徴である。表1はNIMS微細構造解析プラットフォームのTEM支援担当である電子顕微鏡ステーションが有する主な試料作製技術を示している⁽²⁾。集束イオンビームや楔形研磨で薄片化した後, 仕上げに低加速Arビームを組み合わせるなど, 高品質な薄片試料を得るには, 様々な工夫が必要である。また, 薄片試料作製のプロセスには, TEMによる予備観察は必須であり, 図1に示すよ

表1 NIMS 微細構造解析プラットフォームで提供する主な TEM 試料作製方法。

| 試料作製法 | 備考 |
|---|--|
| アルゴン・イオンミリング ディンプル・グラインダー+精密イオン研磨装置: PIPS (クライオ対応) | 直径 3 mm および 2 mm 四方に整形した試料中央部分に機械研磨で窪みをつけ, その後 Ar イオンで研磨する。あらゆる材料に適する。標準的な TEM 試料作製方法。 |
| イオンスライサー (冷却ステージ無し) | 対角 3 mm の短冊形に整形した試料を 100 μm まで機械研磨をし, その後 Ar イオンで研磨する。機械研磨に弱い材料に適する。広い領域を薄く出来る。 |
| 集束イオンビーム+大気中ピックアップ | 集束 Ga イオンビームで任意の場所を薄片化後, 大気中に取り出し, 光学顕微鏡観察しながらガラスプローブを用いて薄片をグリッドに固定する。 |
| デュアルビーム+マイクロサンプリング (SEM-EDS 有り) | SEM で観察をしながら集束 Ga イオンビームで任意の場所を薄片化する。リフトアウトからグリッド固定までの一連の作業が装置内で実現可能。 |
| 楔形研磨 | 楔形に機械研磨した後, 通常, 化学機械研磨 (CMP) 研磨で仕上げを行う。広い領域で薄い試料が作れ, 最小厚さ 10 nm 以下も可能。試料ダメージが少ない。 |
| ウルトラマイクローム (クライオ対応) | バイオや有機材料などソフトマテリアルのための試料作製方法。 |

* 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門電子顕微鏡ステーション; 1)ステーション長 2)NIMS エンジニア
 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Advanced Nanomaterial Characterization Platform (National Institute for Materials Science); Masaki Takeguchi, Yoshiko Nakayama and Yoshihiro Nemoto (Transmission Electron Microscopy Station, Research Network and Facility Services Division, NIMS, Tsukuba)

Keywords: *in-situ TEM, heating, MEMS, FIB, sample preparation*

2019年9月9日受理[doi:10.2320/materia.58.722]

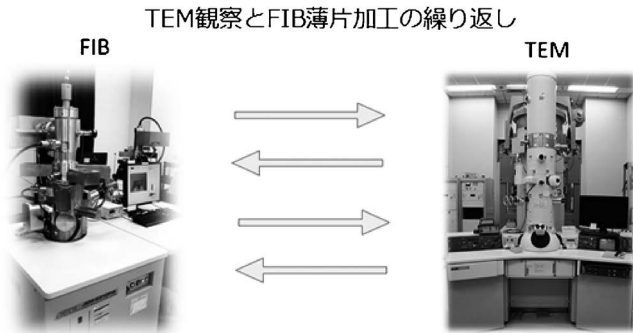


図1 TEM 観察と FIB 加工の繰り返し作業。

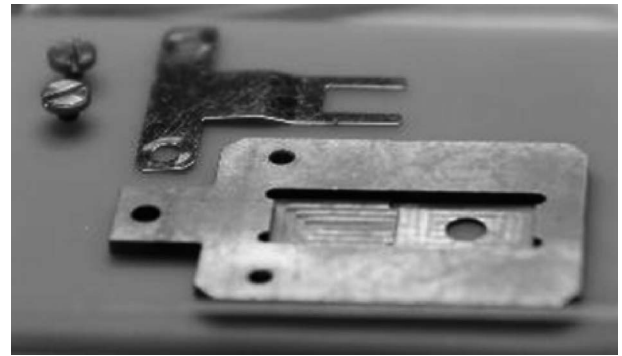


図2 MEMS チップ搭載試料予備観察専用の試料ホルダー。

うに、試料加工と TEM 観察を繰り返して TEM 本番実験に適した試料に仕上げなければならない。

電子顕微鏡ステーションでは、日進月歩で登場する新しい材料や技術に対応するよう心掛けている。材料や構造、目的に応じて作製条件は異なり、試行錯誤が求められる。本稿では最近普及し始めた MEMS 技術を用いた MEMS チップによる加熱 *in-situ* TEM 観察に関して我々が手掛けた支援事例を紹介する。

2. FIB 加工薄片の MEMS チップ搭載と *in-situ* TEM 観察

ここでは MEMS 技術を用いた微細加工により加熱やバイアス印可ができる機能を付した微小チップを MEMS チップと呼ぶことにする。それらの多くは Si 上 Si_3N_4 膜をベースに多層セラミックス膜および金属電極のパターンが微細加工により製造されている。 Si_3N_4 膜/Si 基板のマイクロな領域に対し、Si をエッチングして、電子ビームが透過可能な Si_3N_4 膜を残し、試料を保持可能とする構造である。 Si_3N_4 膜には微小な穴が開いており、完全な貫通穴となっているタイプやカーボン膜が貼られているタイプなどが存在する。市販品として最初に普及したものは局所加熱が出来るホルダーであったが、その後、バイアス印可あるいは加熱しながらのバイアス印可が出来るものが登場した。さらに最近ではこれらのチップを貼り合わせるなどして製造されたガスセルや液体セルのホルダーの市販化も始まっている。ここでは我々がこれまで取り扱ってきた加熱の TEM 試料作製および *in-situ* TEM 観察の事例について紹介する。

これらの MEMS 加工チップを用いた *in-situ* TEM 観察を行うためには、適切に試料保持を行う必要がある。今や TEM 試料準備は、FIB 加工が一般的となっているが、FIB 加工薄片を MEMS チップ上に適切に配置し、固定するには、工夫が必要である。また、前述の様に *in-situ* TEM 観察までに FIB 加工と TEM 予備観察を繰り返す作業を実施するため、我々は予備観察のための MEMS チップ専用 TEM ホルダーを保有している(図2)。

我々のグループでは、これまでイオン照射超高压電子顕微

鏡 JEM-ARM1000 や超高真空透過型電子顕微鏡 JEM-2000VF などによる様々な *in-situ* TEM 技術の開発を行ってきた⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。その後、文部科学省の低炭素研究ネットワーク事業(2010年度~2014年度)において、これら *in-situ* TEM 観察技術を共用利用する研究者に広く提供するために実動環境対応透過型電子顕微鏡法(TEM)の開発とその公開を実施し、現在は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(2012年度~2022年度)に引き継がれている。実動環境とは、材料が実際に動作する状態もしくはそれに近い状態を意味する我々の造語である。そのような背景の中、我々は2010年に Protochips 社の加熱ホルダー Aduro を導入し、以降、FIB 加工薄片による実動環境 TEM 実験に取り組んできた。

初期に取り組んだテーマは、燃料電池のアノード電極の酸化還元反応 *ex-situ* TEM 観察であった。燃料電池のアノード電極の酸化還元反応は化学的変化と構造変化を伴い、酸化還元反応の繰り返しによるアノード電極材料の熱膨張率差を伴う体積変化によって電極/電解質界面のポイド形成や剥離などの劣化現象が生じる。このような酸化還元反応のナノスケール評価のため、TEM 試料ホルダーへ試料を装着したまま別チャンバーで酸化還元反応が行える *ex-situ* ガス反応実験システムを自作した。図3(a)はガス反応チャンバーの外観である。このチャンバーでは 10^{-5} Pa から大気圧まで様々なガス種の雰囲気制御が可能である。図3(b), (c)は Protochips 社の初期の Aduro 型ホルダーおよび MEMS 加熱チップを装着した時の先端部の写真である。このホルダーをガス反応チャンバーに挿入し、ガス雰囲気にして、 1200°C までの高温に加熱することができる。試料ホルダーはそのまま TEM に挿入することができるので、反応前後の同一試料部分を観察することができる。図3(d)-(f)は FIB 加工された Ni/ Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) の $\langle 011 \rangle$ 方位試料を MEMS 加熱チップの薄膜部に装着した時の低倍率から高倍率の TEM 像であり、カーボン膜穴に見たい試料の薄い部分がセットされていることが分かる。

図4はこの Ni/YSZ 試料を 700°C で酸素ガス中加熱した前後の TEM 像である。酸素ガス圧はおよそ 10 Pa とした。場

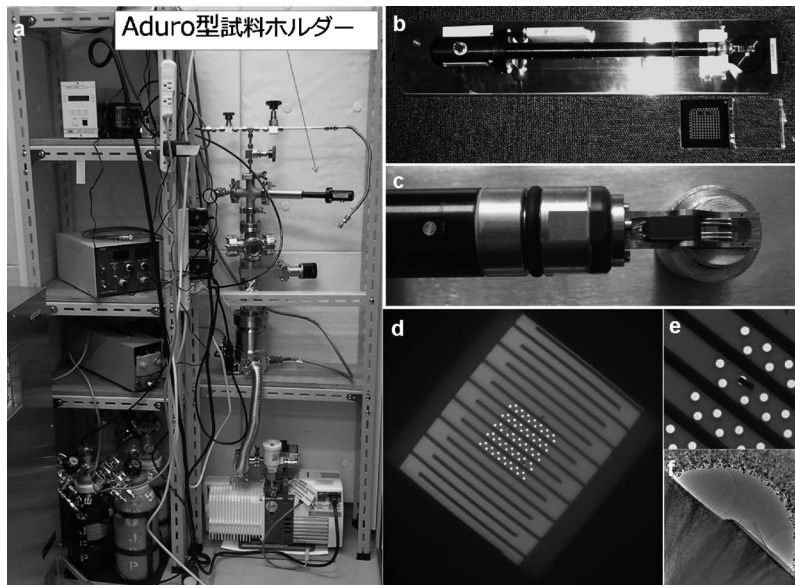


図3 (a) *Ex-situ* ガス反応実験システム. (b) Protochips 社製 Aduro 型試料ホルダー. (c) Aduro 型試料ホルダーの先端部. (d) MEMS-chip 薄膜部の TEM 像. (e) FIB 加工試料を搭載した部分の TEM 像. (f) 観察対象部の TEM 像.

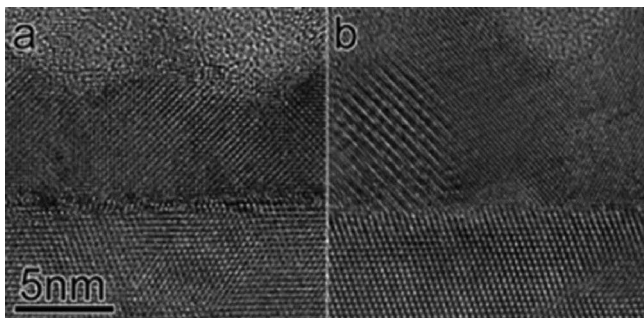


図4 (a) 酸素ガス反応前および(b) 酸素ガス反応後の Ni/YSZ 試料の TEM 像.

所はほぼ同一場所であり、Ni が NiO に変化していることがわかる。Ni 酸化の過程では界面の破壊が見られず密着した界面を維持しながら Ni 酸化が進んでいた。 *Ex-situ* 酸化還元反応を繰り返しても結果は同様であった。このことから、Ni/YSZ 試料などの燃料電池のアノード電極材料の巨視的な TEM 試料の場合では電極/電解質界面のポイド形成や剥離が観察されるのに対し、本実験では FIB で作製した単純な Ni/YSZ 単結晶試料では密着界面が維持されることが確認された。

この実験では、試料はただ MEMS チップ膜上に置いただけである。加熱により試料の方位および高さが変化したが、試料位置が大きくずれることはなかった。しかしながら MEMS チップの保管・運搬時や TEM 内実験の際の試料の脱落のリスクには細心の注意を払わなければならない。我々は共用利用研究者への提供のためには、MEMS チップ上での試料固定方法の確立が必要であると判断し、その検討を行

った。次に加熱実験のための試料固定の検証実験の例を紹介する。

3. FIB 加工薄片の MEMS 加熱チップへの搭載について

FIB 加工において一般に用いられるのはイオンビームによるカーボンやメタルのデポジションである。メタルデポジションは加熱によりメタル原子が表面を拡散してしまわないような工夫が必要であり、加熱実験での試料固定には注意が必要である。また、デポジションによる試料の固定では、試料の熱膨張により、しばしばデポジション部分の剥がれや試料の破損が生じる。そこで我々は FIB 加工においてカーボンデポジションと G-2 エポキシによる加熱用実験のための固定法の比較を行った。試料には樹脂を熱固化させ、FIB加工によって薄片化したものを用いた。まずマイクロプローブを用いてごくごく微量のアラルダイトを Si_3N_4 膜につけてその上に FIB 加工試料を仮固定したものを用意し、それぞれに対し、低加速イオンビーム照射カーボンデポジション固定および G-2 エポキシ固定を行い、加熱による変化の違いを調べた。

図5はカーボンデポジション固定試料の加熱前後の様子である。カーボンデポジション接着部のところは 180°C あたりから 300°C にかけてゆっくり Si_3N_4 膜から剥がれ、また、ガリウムの液滴の析出が見られた。更なる加熱によりガリウムの液滴は蒸発し、また、試料は約 $2\ \mu\text{m}$ ほど動いたが 850°C あたりで移動は止まり、そこから 1200°C まで試料位置に変化はなかった。カーボンデポジション接着部は MEMS チップ Si_3N_4 膜から剥がれはしたものの、カーボンデポジション

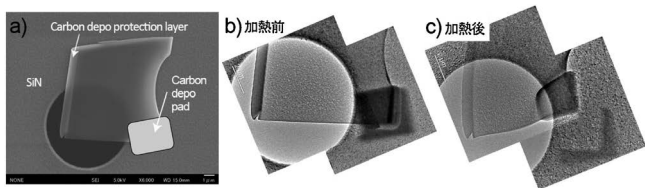


図5 カーボンデポジション保持の加熱効果.

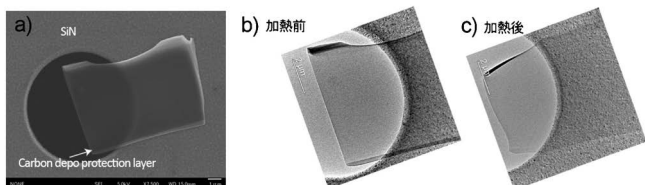


図6 G-2 エポキシ保持の加熱効果について.

接着部およびカーボンデポジション保護膜も分解する様子ではなかった。

図6はG-2エポキシによって固定した場合の試料の加熱前後の様子である。この試料はまずG-2エポキシを1滴マイクロプローブでつけ、120°C 40分間ホットプレートで焼き固めた。焼いた後のG-2エポキシ滴は試料とSi₃N₄の間に浸透し固まったと推測している。図3の試料より薄いため、加熱により試料の一部はカールしたが、試料は1200°C加熱でも安定に固定されていた。

4. FIB加工薄片MEMS加熱チップによるその場加熱TEM観察例

現在、我々はFIB加工試料の加熱実験の場合には、材料や試料形状、実験目的に応じてカーボンデポジションとG-2エポキシを使い分けているが、原則としてG-2エポキシを使用して試料片を固定するようにしている。これにより運搬中の脱落以外にも、加熱により試料の移動がない。もう一点注意すべきことは、試料の2か所を固定すると加熱による試料の熱膨張によって試料に応力がかかり、しばしば試料破損が生じてしまう事である。したがって固定は1か所とするのが良い。

図7は、固体酸化物燃料電池に用いられる中間層Gadolinium-doped ceria (GDC)と電解質yttria-stabilized zirconia (YSZ)界面の焼結プロセスにおける変化の様子をその場TEM観察した結果である⁽⁷⁾。この時は固定にはカーボンデポジションを用いている。図7(a)(b)はFIB加工試料の2か所を固定した場合の加熱前後、図7(c)(d)は1か所のみ固定した場合の加熱前後のTEM像である。加熱実験には、DENSolutions社製のWildfire型試料ホルダーを用い、1200°Cまでは100°C/minの昇温速度、1200°Cから1300°Cまでは50°C/minの昇温速度で加熱し、1300°Cで1.5時間保持した。2か所を固定した試料の場合には、加熱の初期の段階で

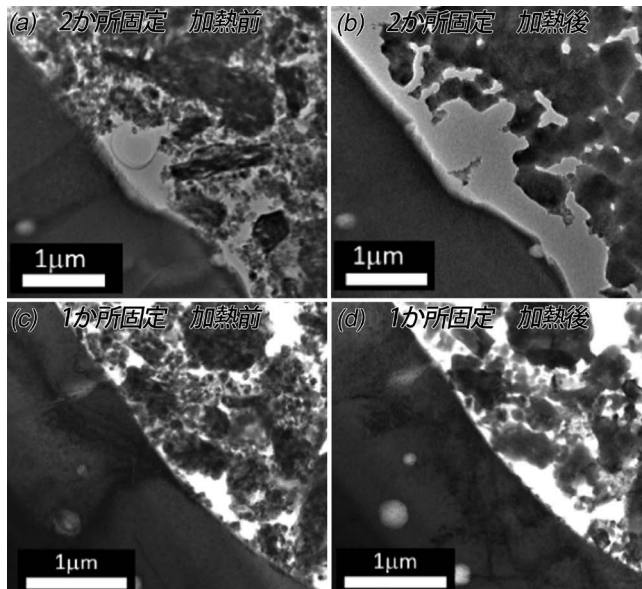


図7 Gadolinium-doped ceria (GDC)と電解質yttria-stabilized zirconia (YSZ)界面の焼結プロセスのその場TEM結果。右上側がGDC、左下側がYSZである。(a)(b)は2か所固定試料の加熱前後、(c)(d)は1か所固定試料の加熱前後の様子を表している⁽⁷⁾。

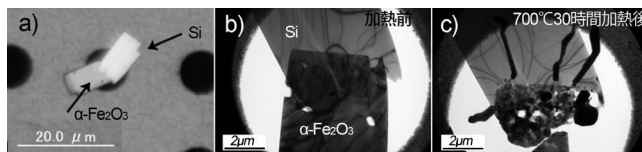


図8 Fe₂O₃とSiの薄片重ね合わせ試料の加熱実験の様子⁽⁸⁾。(a)は薄片重ね合わせた試料をMEMS加熱チップの上に配置した様子を示す光学顕微鏡写真。(b)は加熱前のTEM像。(c)は700°C 30時間加熱後のTEM像。

GDCとYSZの界面での剥離が生じたのに対し、1か所のみ固定した場合は剥離なく焼結による構造の変化が観察することができた。このように加熱実験ではMEMSチップへの固定には注意が必要である。

図8は、酸化鉄(Fe₂O₃)のSiによる還元過程を観察するため、2種類の酸化鉄(Si₃N₄)とSiの2種類のFIB加工薄片を接触させて加熱実験した例である⁽⁸⁾。製鉄で行われる鉄鉱石(酸化鉄)の石炭による還元プロセスでは、大量の炭酸ガスが生じてしまうため、炭酸ガスを発生しないSi系化合物による酸化鉄の還元プロセスは興味深い。図8(a)はFIBによって作製されたFe₂O₃とSiの薄片を重ね合わせた試料をMEMS加熱チップの上に配置した様子を示す光学顕微鏡写真である。高温によって試料位置が変化すると両者の接触がなくなる可能性があるため、G-2エポキシによって2つの試料片の固定を行った。図8(b)は接触部分のTEM像である。首尾よく2枚のFIB加工薄片が重なり合っている様子

が分かる．図 8(c) に 700°C で 30 時間加熱した結果を示す．最終的には酸化鉄が溶けて破壊されているが，Fe 析出物(黒いコントラストのもの)が形成されていることが分かる．組成は特性 X 線分光(EDS)でも確かめられ，確かに Si が Si_3N_4 を還元することが分かった．なお，Si を SiO_2 置き換えても同様の結果が得られている．

4. ま と め

MEMS 加熱チップの登場により， 1300°C まで加熱が可能，高温でも高分解能観察が可能，温度を変えても熱ドリフトはすぐに収まる，などの特徴から，加熱 *in-situ* TEM 観察が広く一般ユーザーでも実施可能となり，ナノテクノロジープラットフォーム事業でも多くのユーザーから利用希望がなされるようになった．

これまで我々は共用支援や共同研究などですでに多くの MEMS チップを用いた加熱実験を手掛けてきたが，我々の試料固定方法により試料を郵送しても問題なく実験が出来るため，一部の支援については，試料作製と MEMS チップへの搭載までを NIMS で実施し，それを他の機関へ郵送して加熱実験を行うという，複数機関での連携支援の実績も出始めている．固定方法については G-2 エポキシによる固定がベストとは思っておらず，より良い方法を探索中である．メーカーによる MEMS チップの進化もまた日進月歩であり，我々としては，今後も引き続きノウハウを蓄積し，ナノテクノロジープラットフォーム事業などを通じて外部に共有していきたい．

FIB 加工薄片の MEMS チップ搭載のノウハウ構築とユーザー支援への展開は，物質・材料研究機構電子顕微鏡ステーションの技術スタッフの中山佳子氏，西宮ゆき氏，古川晃士氏，松尾明子氏，石井千恵氏，宮崎吉宣氏(現住化分析センター)，根本善弘氏らの日々の努力の成果である．GDC-YSZ 加熱実験のデータは東京農工大学工学府機械システム工学専攻志村敬彬氏にご提供頂いた．酸化鉄(Fe_2O_3)の Si による還元の結果は物質・材料研究機構実働環境計測技術開

発グループ石川信博氏にご提供頂いた．その他，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を含む電子顕微鏡ステーション利用者や共同研究者の協力が我々の技術向上に大きく寄与していることは間違いがない．ここに感謝申し上げる．

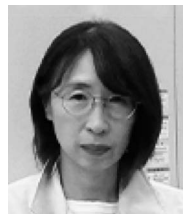
文 献

- (1) NIMS 微細構造解析プラットフォーム；
<https://www.nims.go.jp/nmcp/>
- (2) NIMS 電子顕微鏡ステーション；
<https://www.nims.go.jp/tem/>
- (3) S. E. Donnelly, R. C. Birtcher, C. W. Allen, I. Morrison, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi and U. Dahmen: *Science*, **296** (2002), 507-510.
- (4) C. W. Allen, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, M. Song, K. Mitsuishi, K. Furura and U. Dahmen: *Philos. Mag. Lett.*, **83** (2003), 57-64.
- (5) M. Takeguchi, M. Tanaka, H. Yasuda and K. Furuya: *Sur. Sci.*, **493** (2001), 414-419.
- (6) M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya: *Microscopy and Microanalysis*, **10** (2004), 134-138.
- (7) T. Shimura, Y. Miyazaki, Y. Nakayama, M. Takeguchi and N. Shikazono: *Solid State Ionics*, **342** (2019), 115058.
- (8) 石川信博, 三井 正, 竹口雅樹, 三石和貴：日本顕微鏡学会第73回学術講演会発表要旨集(2017).

★★
 竹口雅樹
 1993年 大阪大学大学院工学研究科後期課程応用物理学コース専攻 修了
 主な略歴
 1993年4月-1998年3月 日本電子株式会社 EOD 技術本部
 1998年4月-2001年3月 科学技術庁金属材料技術研究所
 2001年4月-現在 物質・材料研究機構
 専門分野：透過型電子顕微鏡
 ◎透過型電子顕微鏡によるその場観察と3次元観察に関する技術開発と応用研究に従事。
 ★★★



竹口雅樹



中山佳子



根本善弘

先端ナノ計測プラットフォーム拠点 (東京大学)

熊本明仁¹⁾ 松畑洋文²⁾ 柴田直哉³⁾ 幾原雄一³⁾

1. はじめに

東京大学微細構造解析プラットフォームは、大学院工学系総合研究機構内に設置されているナノ工学研究センターと先端ナノ計測センターによって運営されている。組織内の共用施設は、TEM/STEM 群(12台), SEM 群(4台), 試料作製装置群(19台), X線回折施設群(8台), SIMS(1台), XPS(1台), FIB-SEM(2台), AFM(1台), 物性および電気特性計測施設群(5台)に分類され、全部で53台の設備が共用化されている。本組織は、総長を実施機関長として工学系が管

理運営し、無機材料原子構造計測部門、電子状態計測部門、微量元素計測部門、有機材料・バイオ材料計測部門、低炭素材料・デバイス物性構造計測部門の5部門から構成されている。図1に本組織図を示す。これより、本プラットフォーム事業は、工学系のみならず、理学系、医学系、農学系が横断的に連携し取り組んでいることが分かる。機構内共用設備53台のうち、本事業で運営し提供している装置は35台であるが、カメラ製のNanoSIMS(SIMS), アルバック・ファイ製のVersaProbe(XPS), 日本電子製のJEM-2800(TEM/STEM), リガク製のSmartLab(X線回折装置), 日本電子製のJEM-ARM200F Cold dual SDD(STEM)等の装置は利

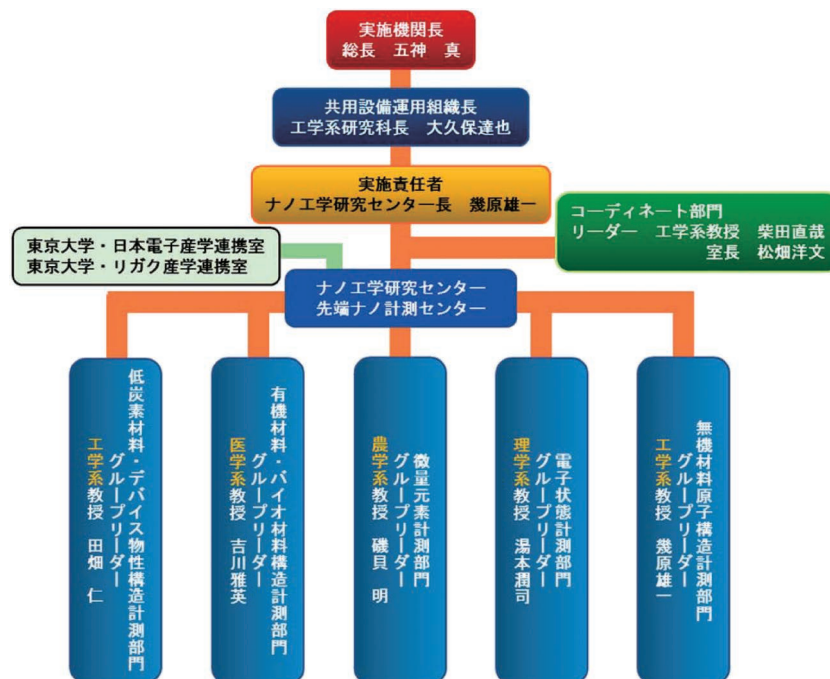


図1 東京大学微細構造解析プラットフォームの組織図。(オンラインカラー)

* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 1)卓越研究員 2)コーディネイト室室長 3)教授(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16) Advanced Characterization Nanotechnology Platform, the University of Tokyo; Akihito Kumamoto, Hirofumi Matsuhata, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: aberration corrector, scanning transmission electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy, nanoparticle, metal/ceramics heterointerface, inorganic/organic hybrid.

2019年8月8日受理[doi:10.2320/materia.58.727]

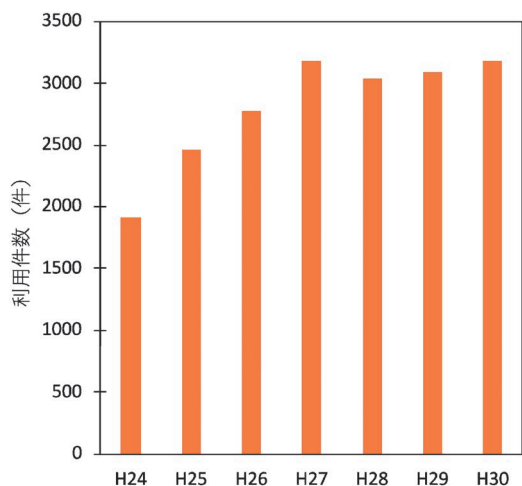


図2 総合研究機構共用設備における利用件数の年度ごとの推移。(オンラインカラー)

用者が多く、稼働率が100%に近い状態である。これら一連の装置は、東京大学、他大学、公的研究機関、大企業、中小企業の研究機関等からの数多くのユーザーが利用している。図2は、共用設備の利用件数を年度ごとに示したグラフであり、年々増加傾向にあることがわかる。2015年度以降は、初年度に比べると増加の割合に変化がみられるが、これは事業活動が国内で浸透し利用者数が飽和に近づいていることによるものと見ている。また当機構内には、日本電子、リガクなど装置メーカーとの産学連携研究を推進するための産学連携室を設置し、共同研究の推進や装置の保守管理・利用技術に関する業務の推進、さらにはセミナー等による情報交換の場を設けている。電子顕微鏡に関しては、2005年6月より東京大学・日本電子産学連携室が設置されており、本プラットフォーム事業の技術の向上面で一翼を担っている。本稿では、このように整備された高性能なTEM/STEMの共用設備を通じて、最近実施された原子分解能構造解析について紹介する。

2. 原子分解能STEM共用設備の概要

本機構で共用設備として運用している原子分解能電子顕微鏡は、収差補正機を搭載したSTEM専用機が三台、TEM専用機が一台稼働している。STEMはTEMに比べて像解析や局所元素分析で優位性があることから⁽¹⁾⁽²⁾、幅広い用途でかつより多くの利用希望者を受け入れるために三台稼働している。これらの装置では、原子番号Zのおよそ二乗に比例した像コントラストを得るHAADF(High-angle annular dark-field, 高角散乱環状暗視野)法、軽元素原子の可視化に有効なABF(Annular bright field, 環状明視野)法を用いることができ、さらにEELS(Electron energy loss spectroscopy, 電子エネルギー損失分光法)やEDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型X線分光法)を併用した計測も可能である。特にEDSの検出器として検出

面積100 mm²の高感度SDD(Silicon drift detector, シリコンドリフト検出器)を搭載しており、高分解能・高効率な分析を行っている。一方、収差補正TEMは、HRTEM(High resolution transmission electron microscopy, 高分解能透過型電子顕微鏡法)による原子分解能観察が実施でき、広範な視野を瞬時に捉える特徴を活かして、その場観察の用途に利用できる。また、電子線照射に敏感な有機分子や有機・無機複合材料界面の非周期構造の解析にも活用されている。本稿ではまず、STEMとSDDにより特性X線を検出・分析するSTEM-EDSマッピングを例に挙げ、イメージングと組み合わせた原子分解能構造解析への応用、およびHRTEMを用いたセラミックス粒界や有機・無機複合材料の構造解析について述べる。

3. 複合金属ナノ粒子触媒の原子分解能構造解析

CVD(Chemical vapor deposition, 化学気相蒸着)法によって、石英ガラス基板上の金属ナノ粒子から、垂直に配向したSWCNT(Single-walled carbon nanotubes, 単層カーボンナノチューブ)を成長させることができる⁽³⁾。SWCNTは、カイラル指数(n, m)で表現される幾何学構造(カイラリティ)の違いによって電気伝導性が変化することから、SWCNTの構造を制御する一次元結晶成長メカニズムに興味を持たれている。ここでは、SWCNTの触媒に着目し、SWCNTのカイラリティの構造制御が可能な触媒ナノ粒子の開発、SWCNTの構造制御のメカニズムに関する解析例について紹介する。

触媒として、Co-W系の合金ナノ粒子を用いると、合成したSWCNTのうち92%のものがカイラルベクトル(12, 6)を持つように選択成長することが報告されている⁽⁴⁾。本報告では、CoとW金属を含む触媒ナノ粒子の構造と形成メカニズムを理解するため、TEM/STEM解析に適したCo-W-C系の触媒ナノ粒子の合成と構造解析を実施した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Co-W-C系触媒ナノ粒子は、MEMS加工により作製したSiO₂支持膜上に作製した。次に、CVD反応によって(12, 6)SWCNTを選択成長させ、同時に進行する触媒の構造変化についても調べた。電子回折により、CVD反応前の触媒はW(タングステン)および炭化物Co₆W₆Cの二つの結晶相が存在すること、また、反応の進行とともにbcc(体心立方)構造のWが消失していくことが確認された⁽⁶⁾。

図3は、SWCNT合成前の触媒ナノ粒子について、STEM-EDSマッピングで得られたCo(a; ピンク色)、W(b; 黄色)の元素分布を示している。図3(c)は、二つのマップを重ね合わせており、Co粒子が分布する位置には必ずWが存在している。したがって、SWCNT合成前の触媒は、図3(c)中の四角で囲ったI型とII型の二種類のナノ粒子を形成していることが明らかとなった。図4(d)にI型とII型の模式図を示した。電子回折図形に現れた結晶相はWとCo₆W₆Cであったことから、I型はWナノ粒子であり、II型はWとCo₆W₆Cとが共存するナノ粒子であると考えられ

る。

図4は、SWCNTの高温合成中に生成した炭化物 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ と金属Coのヘテロ界面構造を捉えたナノ粒子である。これより、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}/\text{Co}$ は $[11\bar{2}0]\text{hcp-Co} // [111]\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ および $[0001]\text{hcp-Co} // [1\bar{1}0]\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ のエピタキシャルな方位関係を形成していることがわかった。図4(b)-(d)の同一ナノ粒子から取得したSTEM-EDSマッピングより、単一ナノ粒子内の元素分布が分かる。図4(e)-(f)のHAADF-STEM像の平均像と $[111]$ 方向から見た $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ のシミュレーション像はよく一致しており、Co-W-C触媒ナノ粒子中には、W-Co超硬合金に含まれ η 相としてよく知られた $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$

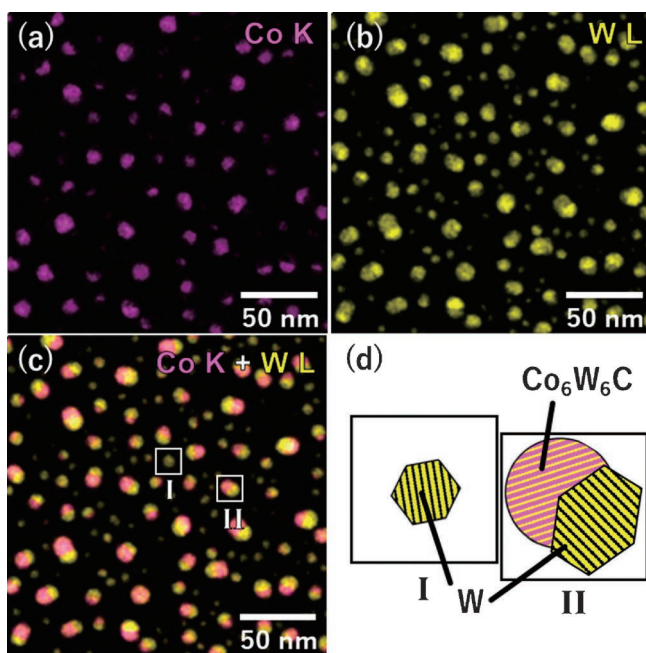


図3 (a) SWCNT成長前のCo-W-C触媒におけるCo元素マップ(ピンク色), (b) W元素マップ(黄色), および(c) aとbの合成像. (d)「W相のみ」からなるI型, および「Wと $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相が共存」したII型の二つのナノ粒子の模式図.

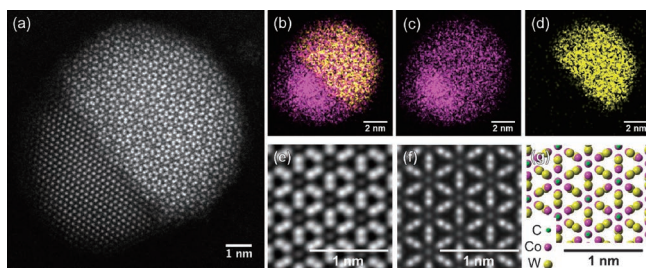


図4 (a) CVD開始から3分後, SWCNT成長開始時のCo-W-C触媒ナノ粒子の原子分解能HAADF-STEM像. $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相とCo相が格子整合したヘテロ界面を形成している. (b-e) aと同一粒子で実施したCo元素(ピンク色)とW元素(黄色)のSTEM-EDSマップ. (e) HAADF-STEM像の平均像, (f) $[111]$ 晶帯軸入射の $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 結晶のシミュレーション像および(g)構造モデル.

構造を形成していることが確かめられた。 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 粒子中の析出したCoと母相の $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ との異相界面構造の形成は、特異的なカイラリティを有するSWCNTの核形成の要因と推察され、今度さらなる解析が望まれる。

4. 金属/セラミックスヘテロ界面構造におけるSTEM観察

本節では、パワーモジュール用の絶縁基板における接合メカニズムの研究を紹介する。パワーモジュールは電気自動車のモーター駆動のための電力変換に用いられ、放熱性の高い絶縁基板が組み込まれている。その絶縁基板では、添加元素を含む金属AlとセラミックスAlNを直接接合し、発熱に耐える安定なヘテロ構造を形成している。ヘテロ構造の安定性はこのモジュール材の信頼性と密接に関係しており、接合界面の形成メカニズムの理解が望まれる。実用化されている材料は、接合作業時に添加元素や微量な不純物が含まれている。そこで本研究では、MgやSiが微量添加されているAl合金をAlN上で熔融接合し、Al合金/AlN界面を作製その原子レベルの構造解析を、STEM-EDSマッピング法によって行った⁽⁷⁾。

図5はAl合金とAlN結晶との熔融接合界面構造の同時に撮影されたHAADF-STEM像とABF-STEM像である。界面を挟んで下方が $[11\bar{2}0]$ 晶帯軸入射のAlNであり、AlNバルク領域のHAADF-STEM像とABF-STEM像より、コントラストの弱い斑点はN原子カラムに対応しており、図5(b)中の構造モデルのように、上方がAl極性であるとわかる。一方、界面を挟んで上方にはAl合金が存在しているがfcc構造のAl合金は低指数の晶帯軸から外れており、原

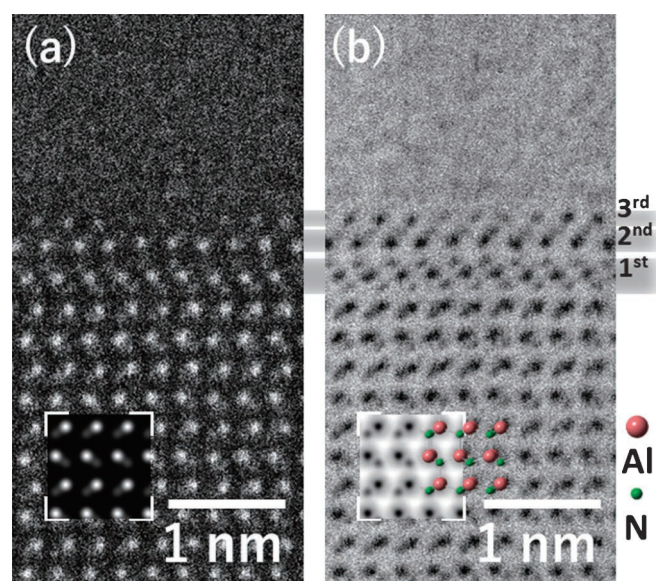


図5 Al合金/AlN単結晶のHAADF-STEM像および、ABF-STEM像. AlN $[11\bar{2}0]$ 軸入射のシミュレーション像をそれぞれ挿入している. AlNの構造モデルはb中に挿入されている.

子カラムが見られない。一方、Al 合金と AlN 単結晶の界面では、AlN バルク結晶とは異なる第一、第二および第三層の遷移構造が認められる。界面構造は STEM 像から金属原子カラムと軽元素の原子カラムの区別はできるが、元素種までは識別が不可能である。

図 6 は原子分解能 STEM-EDS マッピングによる解析結果を示している。マッピングは ABF 像を用いて実施され、像撮影中のドリフト補正や撮影後のスペクトルの重ね合わせにより X 線マップの像強度を向上させた⁽⁷⁾。図 6(a)には Al, Si, Mg, N, O の STEM-EDS マップを重ね合わせて表示した。O と Mg は、界面構造第一層で最大強度を示すことがわかった。第一層はバルク結晶構造から推察でき、MgO 岩塩型構造の MgO₆ の八面体に類似していることがわかる。界面第二層については、Al の原子カラムに相当する極大点が金属原子カラム位置に対応するが、軽元素原子カラム位置では、O や N の区別ができていない。この第二層は AlN バルク結晶中の Al-N の極性を反転させた場合のコントラストによく似ている。これら界面構造の検討に対し理論計算を行ったところ、Al 金属は AlN の Al 極性に接合するよりも N 極性に接合した場合の方がエネルギー的に有利であること、MgO₆ が導入されることで AlN の極性反転構造が安定となることが確認された⁽⁷⁾。この結果から、熔融接合された Al 金属と AlN セラミックスとの強固な接合では、外来元素種である Mg と O 原子によって、より安定な界面遷移構造をもたらすことが明らかになった。STEM-EDS マッピングは、測定後のデータ解釈が他の分析手法と比較して容易であり、想定していない不純物に対しても解析対象であるこ

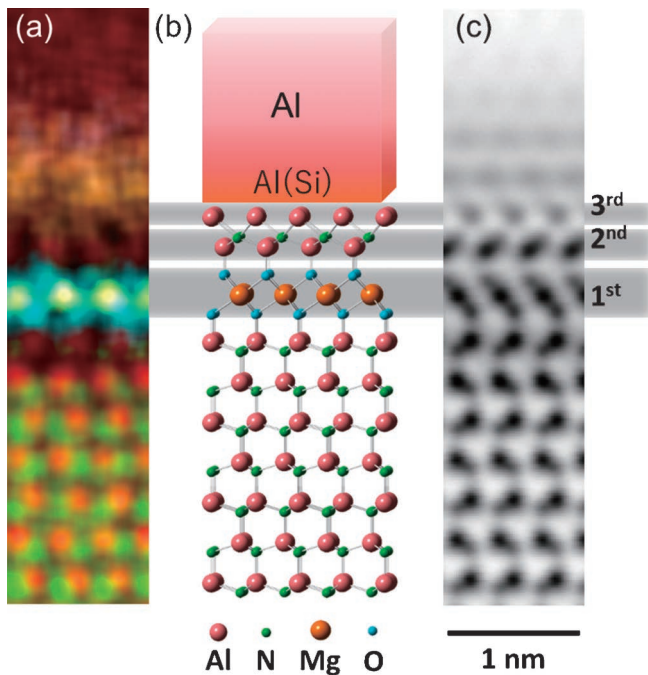


図 6 Al 合金/AlN 単結晶の (a) 原子分解能 STEM-EDS マッピング, (b) 構造モデル, および (c) 同時取得した ABF-STEM の平均像。

とから、材料開発へのフィードバックが迅速に行え、共用設備で解析するユーザーにとっても利用しやすいツールである。

5. ジルコニアセラミックス結晶粒界偏析の構造解析

元素分析により明らかにされる界面偏析は、その形成プロセスだけでなく、材料特性そのものにも影響を及ぼす。ここでは、ジルコニアセラミックスの結晶粒界偏析に関する TEM 及び STEM を用いた構造解析を紹介する。ジルコニアセラミックスのうち、Y-TZP (Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶) は高強度で強靱なセラミックス材料として産業利用されている。しかし、熱水中に長時間晒されると亀裂が発生・進展し、力学特性が低下するという LTD (Low temperature degradation, 低温劣化) のために、Y-TZP の活用の幅が制限されていた。LTD は、正方晶ジルコニアが水と反応することで単斜晶ジルコニアへと相変態する現象であり、体積膨張と亀裂を伴うことで進行する。LTD を防ぐためには、熱水環境下での正方晶相の安定性を高めることが解決策の一つであると考えられており、その具体的な方法として、3Y-TZP (イットリア濃度が 3 mol% の Y-TZP) にアルミナを添加することで LTD 耐性を向上させた報告がなされている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。これらの報告では、アルミナの役割として、偏析自由エネルギーの上昇や焼結における粒成長の抑制⁽⁸⁾、粒界における非晶質相の存在⁽⁹⁾、アルミナの溶質によって生成した酸素空孔⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、アルミナ結晶粒の水酸化⁽¹²⁾に因るなどが検討されている。一方、アルミナ添加量が 1 mol% 以下においても Y-TZP の焼結速度、微細組織、力学特性に影響を及ぼすことが確認されており、これまで多結晶体の微細構造解析に関して 3Y-TZP に対するアルミナ微量添加の効果が系統的に調べられてきた⁽¹³⁾。そのような構造解析では、多結晶中のアルミナ析出物、非晶質などの第二相の有無を明らかにするため、HRTEM 観察と STEM-EDS 分析が併用されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

図 7 (a) と (b) は、アルミナが 0.12 mol% 添加され、1500°C、2 時間の焼結により得られた 3Y-TZP の粒界付近の HRTEM 像を示している。像中には、粒界を挟んだ両側の結晶に対応する NBD (Nano-beam electron diffraction, ナノビーム電子回折) 図形を示した。二つの NBD 図形は、左側と右側の結晶でそれぞれ正方晶ジルコニアの [111] と [100] 方位であることがわかった。この条件では、粒界は観察方向に対して傾いている。図 7(b) は、粒界が観察方向と平行 (エッジオン) となるように試料を傾斜させ、かつ、二つの結晶格子像が得られる条件で撮影した HRTEM 像である。対応する NBD 図形は、図 7(a) の一部の回折斑点が残存し、格子像の面方位や面間隔と一致する。また、HRTEM 像は、粒界を挟んで二種類の格子像しか現れていないことから、粒界には非晶質や第二相が存在しないことが明らかになった。これらの HRTEM 像は、図 7(c) の明視野 TEM 像中の矢印で示す粒界から撮影された。この粒界近傍の組成を

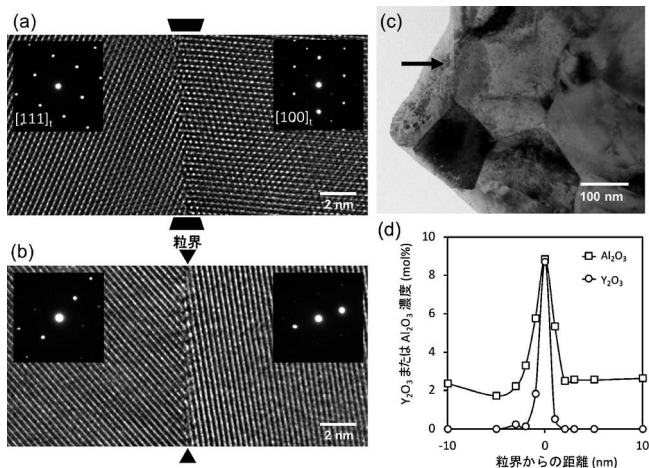


図7 0.12 mol%のアルミナ添加された3Y-TZP 粒界の構造解析. (a) 粒界が傾斜したHRTEM像, (b) エッジオン粒界でのHRTEM像, (c) 明視野TEM像, および(d) (b)と同じ領域・傾斜条件で取得した粒界近傍のイットリアとアルミナの濃度プロファイル.

明らかにするために、EDSが可能なSTEM機に試料を搬送し、同じ粒界をライン分析した。図7(d)には、ライン分析の結果をジルコニア中のアルミナとイットリアの濃度として表した。アルミナとイットリアの濃度は、粒界で急峻に上昇していることが明らかになり、 Al^{3+} は非晶質や第二相を伴わず、正方晶ジルコニア結晶粒界に Y^{3+} と共偏析していることが明らかになった。

1500°C、2時間の焼結で得られた3Y-TZPは、一部で立方晶ジルコニアが生成する⁽¹⁵⁾。同焼結条件でアルミナ添加量を増加させると、焼結体中の立方晶相の割合が増加した⁽¹⁴⁾。立方晶相は、より高い Y^{3+} 濃度で形成するので、立方晶相の増加は、アルミナ添加により Y^{3+} の粒界拡散が促進され、粒内 Y^{3+} の濃度ムラが発達したことを示唆している。Y-TZPにおいては、このような粒界拡散がもたらす相変態はGBSIPT (Gain boundary segregation-induced phase transformation, 粒界偏析誘起相変態)と呼ばれ⁽¹⁵⁾、TEMによる微細構造解析によってはじめて発見された。GBSIPTの現象に基づき、添加元素の粒界拡散促進効果で焼結密度を上げ、かつ粒内Y分布の不均質化が進行しない焼結温度条件も見つかっており、驚異的な水熱劣化耐性を示す新たな材料開発もなされている⁽¹⁶⁾。このようなTEM及びSTEM-EDSによる解析結果が産業材料の開発の重要なヒントに繋がっている。

6. 有機無機複合ナノ材料の高分解能観察

たんぱく質などの生体高分子により無機結晶の結晶成長が制御される仕組みは、歯や骨の形成過程に見られ、バイオミネラル化と呼ばれる自己組織的な現象として知られている。バイオミネラル化に学び、環境負荷を低減

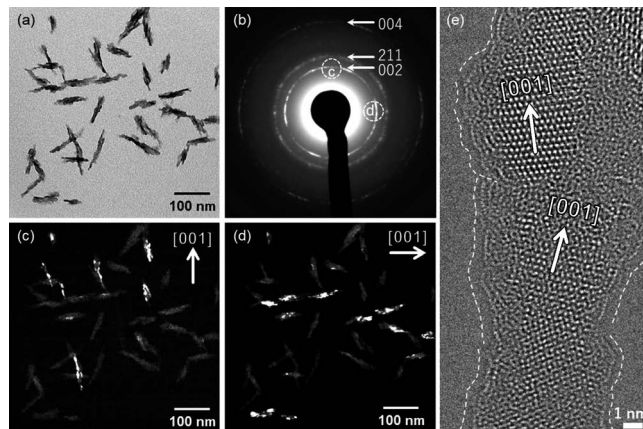


図8 HAp/PAA ナノロッドの(a) 明視野TEM像, (b) 電子回折図形, 破線で囲んだ領域(c) cと(d) dからそれぞれ取得した暗視野TEM像, および(e) HRTEM像.

できる新しい有機無機複合材料の開発が進められている⁽¹⁷⁾。ここでは、たんぱく質によく似た基本構造の酸性高分子PAA (poly (acrylic acid), ポリアクリル酸)を用いてHAp (Hydroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, ヒドロキシアパタイト)結晶の合成した有機無機複合材料の構造解析について紹介する⁽¹⁸⁾。PAA存在下の水溶液中でカルシウムイオン、リン酸イオン、炭酸イオンを反応させると非晶質のHAp前駆物質を含む分散液が生成する。この分散液の温度や濃度を調整することで、HApの結晶化したコロイドが生成する。このコロイドは液晶のような偏光特性を示し、応力場や磁場にตอบสนองしてその光学特性を変化させる。図8は、このコロイドをTEM支持膜に滴下し乾燥させた試料であり、観察された棒状のナノ粒子(以下、ナノロッド)のTEM明視野像、電子回折図形および、HAp結晶方向の異なる002反射で結像した暗視野像である。暗視野像はナノロッドの長軸方向がc軸に沿っていることを示している。したがって、コロイドの偏光特性は、c軸配向したHApナノロッド結晶の複屈折性由来と考えられる。このナノロッドが液晶中の有機分子のような流動性を保つ理由については、以下のように考察した。図8(e)は結像系収差補正器を搭載した透過型電子顕微鏡により撮影された、ナノロッドのHRTEM像である。電子線照射による試料損傷等の影響を低減させるため、加速電圧120 kV、液体窒素で冷却されたクライオTEMホルダー(Gatan社製 Model 636)にて観察された。図8(e)のナノロッドは、HApの結晶粒同士が非晶質物質を介してc軸方向に連結しており、有機物を介して結晶化が進行するバイオミネラル化の様相を呈している⁽¹⁹⁾。HAp結晶の周囲には、図8(e)の破線で示す非晶質物質等の結晶とは異なる構造が見られ、多くは単原子ほどの大きさの輝点が数珠状に並んでいる様子が見られる。また、このナノロッドのC-K端に由来するEELSスペクトルは、形状やピーク位置ともに通常非晶質カーボンとは異なっており、合成時に添加されていた酸性高分子PAAを構成する炭素に由

高性能電子顕微鏡による反応科学・ ナノ材料科学研究支援拠点(名古屋大学)

荒井重勇* 山本剛久**

1. はじめに

名古屋大学で実施している微細構造ナノテクノロジープラットフォーム(以下、微細構造 PF)は、同大学未来材料・システム研究所の超高圧電子顕微鏡施設に整備されている設備群、および、技術員の協力のもと微細構造 PF 専任スタッフとで対応している。同施設には雰囲気遮断型のガス環境観察・分析が可能な環境型超高圧電子顕微鏡をはじめとして特徴のある設備が整備されており、これまでに数多くの微細構造解析支援に取り組んできた。本稿では、微細構造 PF へ提供しているいくつかの特徴的な先端設備の紹介、ならびに、これまでの支援内容をご紹介させていただきたい。

2. 設備について

(1) 設備概要

大型設備である反応科学超高圧電子顕微鏡 (Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RS-HVEM)⁽¹⁾⁽²⁾を中心として、プローブコレクター型およびTEM/プローブコレクター型走査透過型電子顕微鏡(以下、STEM)、汎用型の透過型電子顕微鏡、3台の集束イオンビーム(FIB, FIB-SEM)、簡易型の走査型電子顕微鏡(SEM)、および、試料加工のための設備群などが整備されている。また、得られたデータ解析のための各種処理ソフトやその利用スペース、打ち合わせ室なども整備されており、例えば利用者が数日滞在する場合にも十分な作業環境を提供することができるのも特徴の一つである。

(2) 主要設備の紹介とその観察支援例

(a) ガス環境下での高分解能観察を実現した RS-HVEM

RS-HVEMは、加速電圧が1 MeV、サイドエントリー型の超高圧電子顕微鏡である。図1にその外観を示す。本体は約300 tonのコンクリートの上に設置されており、そのコン

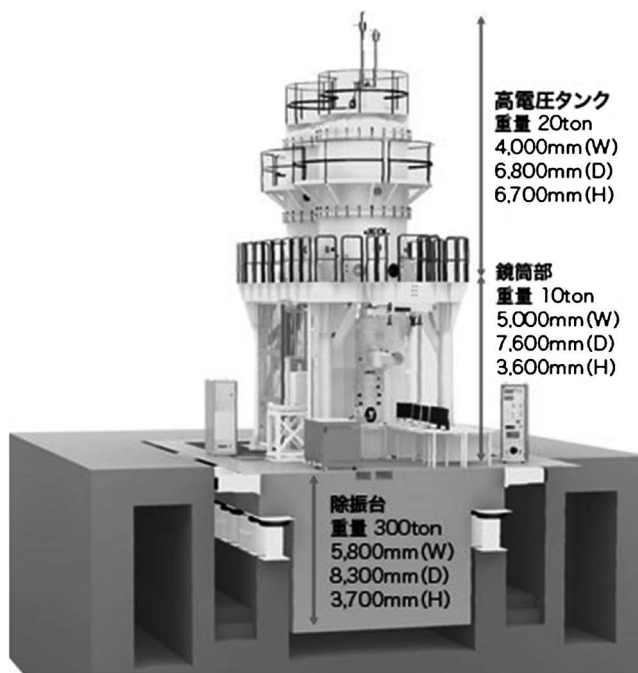


図1 反応科学超高圧電子顕微鏡 (Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RS-HVEM)の外観模式図。

* 名古屋大学未来材料・システム研究所：特任准教授

** 名古屋大学工学研究科；教授

Excellent Support Center for Reaction Nanomaterials and Biological Science by Electron Microscopy; Shigeo Arai* and Takahisa Yamamoto** (Nagoya University, Nagoya)

Keywords: HVEM, STEM, TEM, In-situ, FIB-SEM

2019年7月30日受理[doi:10.2320/materia.58.733]

クリーンごとエアダンパーを用いて地面から除振されている。本体含め補器類など一式は、約4階建てに相当する専用の建屋に収められ、試料準備・操作など十分なスペースが確保された優れた利用環境が用意されている。上述したが、このRS-HVEMには、ガス遮断型の雰囲気制御機構が搭載されていること、走査観察機構や分析のための電子線エネルギー損失分光器(EELS)も装備されている。

図2は雰囲気遮断機構の構造模式図である。通常観察時(ガスを導入しない高真空下での観察)には、図2(a)のように試料周囲は高真空状態である。ガスを導入する場合には、図2(b)のように雰囲気遮断部材がTEMホルダーの上下を囲うように試料室内に挿入され、試料近傍の空間と鏡筒部分とを遮断する。ガスはこの遮断された内部の空間(試料近傍の領域)に充填され、ガス種や圧力が専用の制御システムで調整される。この遮断部分には電子線を通過させるための微小径の穴(オリフィス)が上下に設置されている。ガス環境下での利用時には、このオリフィスから漏れ出すガスを排気する差動排気機構により、基本的には試料極近傍領域以外の鏡筒部分は常に高い真空度に保たれるのである。加圧できる最大圧力は0.1気圧(13,000 Pa)であり、11,000 Pa下においてもAuの格子像を観察することが可能である⁽³⁾。ガス環境下での観察を実現するための手法には様々な方法が考案されて用いられている。これに対してこの雰囲気遮断方式は、使用するTEMホルダー自体への制限がないことが大きな特徴であり、この利点は実際に観察を行う上で強力な武器となる。単にガス環境下での観察ができるだけでなく、例えば、針で試料を押し込むインデントホルダーや冷却ホルダーなど観

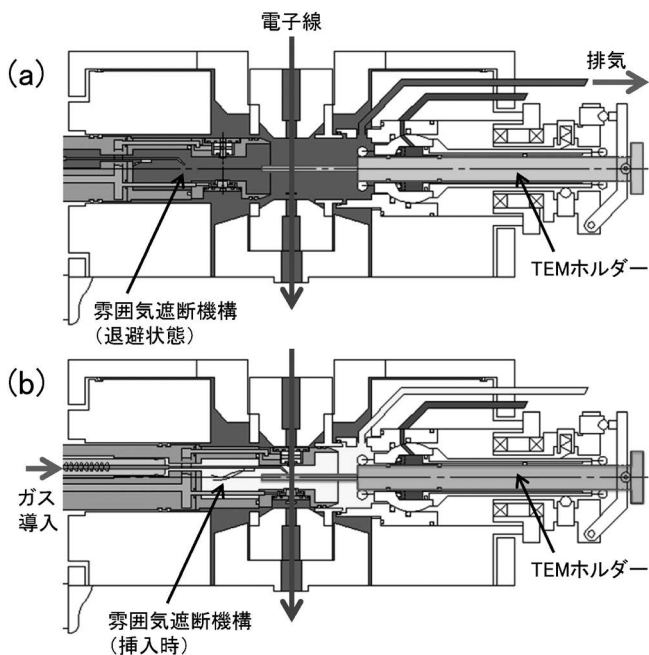


図2 RS-HVEMに装備されている雰囲気遮断機構の模式図。(a) 通常観察時(退避状態)、(b) 雰囲気導入時(挿入状態)

察技法の世界自体を大きく広げることができるのである。図3は準備されている各種TEMホルダーの予備排気システムを示している。各種目的とする実験に対応できるTEMホルダーの選択肢が大きく広がるのである。RS-HVEMのもう一つの特徴として、走査機能を有していることを挙げることができる。その観察例の一例を図4に示す。この結果は銅単結晶における繰返し変形に伴う変形帯をTEM観察時とSTEM観察時とで比較して示したものである(東京工業大学:藤居俊之先生、宮澤知孝先生からの技術支援依頼案件から引用)。STEM観察時の方が、より詳細な構造が明瞭に観察されていることが理解できる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。これは、BF-STEM法の特徴の一つである試料の厚みにより生じる色収差やひずみにより生じる回折コントラストを低減できる効果による。この効果は、生物系試料に対しても有効に作用することが確認されており、さらには、試料への照射ダメージを低減させる利点もある。STEMによるトモグラフィー観察も実現されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。ご興味のある読者の方は是非参考文献をご参照いただきたい。

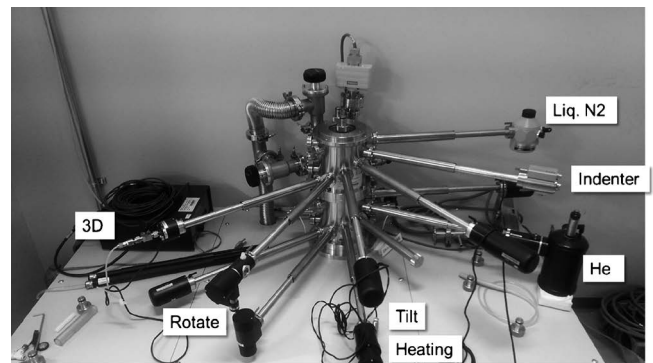


図3 RS-HVEMに用いることのできる様々なTEMホルダー。

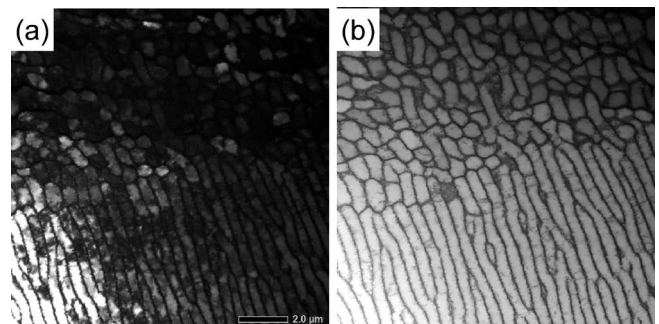


図4 RS-HVEMで撮影を行った、銅単結晶を室温で繰返し変形させたときに生じる特定面に沿った局所変形帯の明視野像⁽⁵⁾⁽⁶⁾。(a) TEM照射明視野像、(b) STEM照射時の明視野像(東京工業大学、藤居俊之先生、宮澤知孝先生からの依頼案件から引用)

(b) Cut & See 観察による立体再構築像が得られる直交型 FIB-SEM

FIBはGaイオンを照射してナノスケールでの微細加工を行う設備である。FIB-SEMは、この鏡筒にSEM鏡筒が設置されており(Dual beam)、一般的なSEM観察が可能であるだけでなく、FIBで切削した面をSEM像で撮影し、さらに、FIBで加工し撮影するという工程を繰り返すことで立体像を構築させていくことができるCut & See機構を有している。ここで紹介するFIB-SEMは、図5に示すようにFIBの鏡筒(Gaイオン銃の方向)とSEM鏡筒の光軸とが直交していることが特徴である。FIB切削面をそのまま上方から正しく観察できる点において大きな優位性がある。図6は、このFIB-SEMを用いてイネの葉肉細胞全体の立

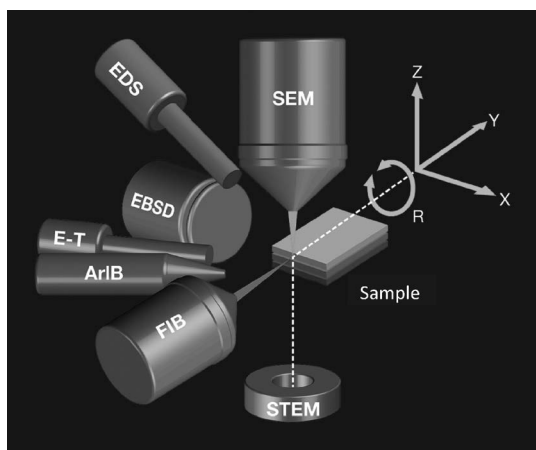


図5 FIB-SEM(Hitachi MI4000L)のGaイオン照射軸およびSEM光軸の模式図。(株式会社日立ハイテクノロジーHPより引用(引用当時の模式図))

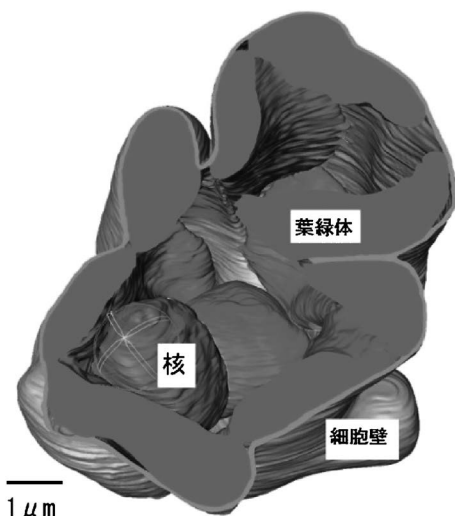


図6 FIB-SEMのCut&Seeにより構築したイネの葉肉細胞の立体構築像の一例⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。(近畿大学：山根浩二先生，名古屋大学：大井崇生先生，谷口光隆先生からの技術支援依頼案件より引用)

体構造構築に成功した例を示している(近畿大学：山根浩二先生，名古屋大学：大井崇生先生，谷口光隆先生からの技術支援依頼案件より引用)。植物の葉肉細胞は、細胞内に光合成を行う葉緑体がある非常に重要な細胞であるにも関わらず、イネでは約15 μm と大きいことや、細胞壁が複雑な突起構造を有していることなどから、TEMやSEMを用いた一般的な観察手法では細胞全体の詳細な構造を観察することが困難であった。そこで、その葉肉細胞に対してCut & See観察を実施し、その立体構造を構築させたのが図6である⁽¹⁰⁾。その断面組織を順に追っていくことで、葉肉細胞中にある葉緑体の構造を確認することができる。その結果、葉緑体の数が当初予想されていた個数である80個程度よりも少なく、僅か15個前後であること、また、その葉緑体は複雑な突起状構造をした細胞壁の内側から細胞内壁全面を覆うように分布していることが明らかとなった。特に、細胞内壁全面を覆う葉緑体の構造に関する知見は非常に重要であり、この構造は、気孔から取り込む二酸化炭素の吸収効率の向上や、その漏出の抑制に効果的である。ところで、イネは塩害に脆弱であることが知られている。この塩害を受けたイネの葉肉細胞についても同様な観察を行うと、上述した葉緑体の特徴的な構造が壊れている様子が観察されている⁽¹¹⁾。塩害によって葉緑体が細胞内壁から剥がれてしまうのである。これらの支援成果は、ナノプラットフォームの2018年度秀でた成果に選出された。

3. その他観察支援の例

本項では過去実施した構造解析支援案件から以下の二件を選び、簡潔に紹介させていただきたい。

(1) Ir-doped SrTiO₃ 薄膜中に自律成長したナノピラー構造の解析

光触媒を用いて水を高い効率で分解できるデバイスは、近年の環境保全の観点から注目されている。東京大学のリップマ先生らは、水を高い効率で分解する特徴的な構造を持つIrナノピラー構造を作り込むことで高い効率を発揮できる水分解光電極の開発に成功した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。ここで紹介する支援例は、その構造解析を実施した例である(東京大学：川崎聖治先生，高橋竜太先生，リップマミック先生からの技術支援依頼案件より引用)。Irが添加されたSrTiO₃薄膜をPLD(Pulsed Laser Deposition)法を用いてホモエピタキシャル成長させると、その薄膜表面にナノスケールのドット状の構造が現れる。このドット状の構造は、AFM観察によって確認されてはいたもののその内部も含めた詳細な構造を解析するには至っていなかった。そこで、その構造解析を依頼されたのである。手法として、まず一般的な断面観察法を適用しTEM薄片を作製したのちにその構造を観察したところ、図7に示すような特徴的な構造が作り込まれていることが明らかとなった。薄膜に対して断面方向から観察を行った図7(a)に示すように、ホモエピタキシャル成長したSrTiO₃薄

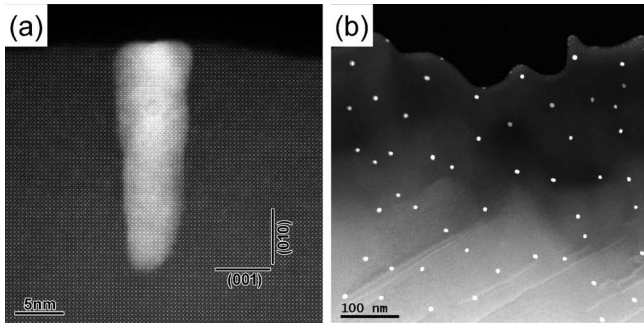


図7 Ir-doped SrTiO₃ 薄膜中に自律成長したIrナノピラーの構造⁽¹²⁾⁽¹³⁾.
 (a) 薄膜断面方向からのHAADF-STEM像,
 (b) 薄膜平面方向からの低倍HAADF-STEM像
 (東京大学:川崎聖治先生,高橋竜太先生,リップマミック先生からの技術支援依頼案件より引用).

膜中に、基板垂直方向へナノピラーが成長していることが確認される。このナノピラーの先端部に注目すると、僅かにSrTiO₃ 薄膜から盛り上がり成長していることが分かる。当初観察されていたAFMでは、薄膜上面の構造観察しかできないため、薄膜内部に存在するこのような特徴的な構造を予想するには至らなかったのである。そこで、さらに平面方向からの観察試料についても準備した。これは、試料を基板側から研磨加工し、薄膜部分のみをTEM観察領域に持ち込む手法である。この種の試料作製の場合には、最終的には基板側(薄膜下面から)からのミリング処理のみとなるため、片面ミリングでしばしば問題となる試料上面へのコンタミ堆積が生じる。そこで、精密研磨機を用いて基板下面側から慎重に機械研磨を行い、最終仕上げ時間を僅か5分に短縮させた。この方法により、上述したようなArミリング処理で生じるコンタミ堆積の影響や、ミリングダメージを大きく低減することが実現できたのである。この方法で作製したTEM試料を用いた観察結果を図7(b)に示す。図7(a)で確認されたナノピラー状の構造が、薄膜中に点在していることが分かる。この構造に対してEELS分析を実施したところ、成長したピラーが金属Irであることも確認された。この一連の支援により、この薄膜が有している高い水分解触媒としての機能機構が詳らかにされたのである。この成果は、日経テクノロジーなど各種メディアで報道されるとともに、ナノプラットフォームの2017年度秀でた成果最優秀賞に選出された。

(2) 鉛フリーはんだ材の構造解析

電子回路などに多用されているハンダは、スズ(Sn)を主成分にした低融点合金が用いられている。Snは13°C以下の低温においてα-Sn(立方晶)、室温ではβ-Sn(体心正方晶)、161°C以上の高温ではγ-Sn(斜方晶)と呼ばれる三つの同素体が存在する。特に低温でのβ-Snからα-Snへの構造変化では大幅な体積膨張(約30%)が生じるため、ハンダ処理した接合部の破壊の切っ掛けとなる。またα-Snは比抵抗が非常

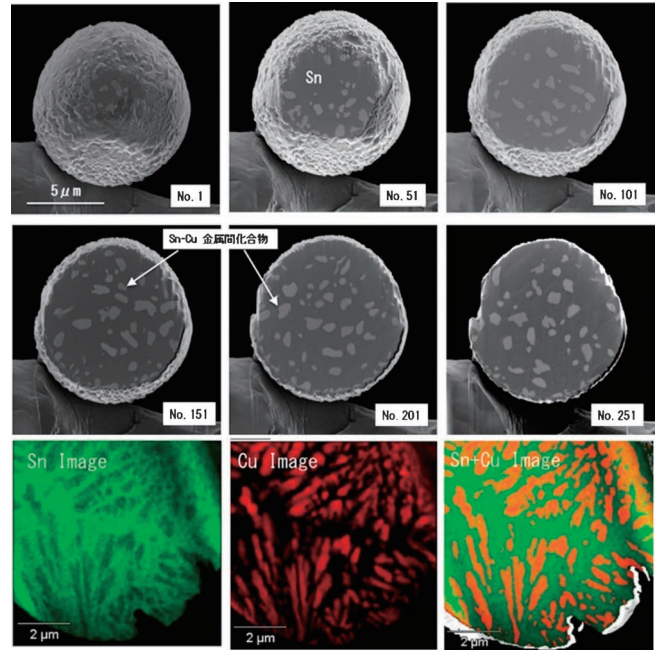


図8 無鉛ハンダ材(IMCC)粒子のFIB-SEM Cut&See像(写真の上段6視野)およびTEM EDS マッピング像(写真の下段カラー像),
 (有限会社ナプラ:関根重信氏からの技術支援依頼案件より引用)

に高いことが知られている。これを防ぐため電気配線接合にはSnに鉛(Pb)を加えた「鉛はんだ」が広く使用されてきた。近年、環境問題から「無鉛はんだ」普及が進められているが、その耐久性などに大きな問題が残されてきた。特に半導体の高性能化や作動温度の増加、また、情報処理量の増加に起因した定常的もしくは瞬間的な高温状態が原因となり、接合部が熔融してしまう問題も浮上している。鉛の代替えとして、融点の高い金や銀などを用いる方法もあるが、価格面や高温での安定性などに難点があった。これに対して、有限会社ナプラは、Snに一定の割合で銅(Cu)などを混合し、Sn中にナノ金属間化合物をコンポジット化した直径10 μm程度の機能性微粒子金属を含む無鉛ハンダ材(IMCC)を開発した⁽¹⁴⁾。このIMCCはPbレスにもかかわらず熱的な安定性に優れており、その機能性は従来の鉛ハンダを凌駕していることが特徴である。この構造解析支援では、IMCCが有する熱的安定性の理由を明らかにするために、FIB-SEMによるCut & Seeなどを実施した(有限会社ナプラ:関根重信氏からの依頼案件から引用)。図8は直径約10 μmのIMCCをFIB-SEMで1回あたり20 nmずつ切削しながら、250枚のSEM像を撮影した連続切断断面像の一例である。濃い灰色の部分がSn、薄い部分がSn-Cu合金であり、Sn-Cu相がIMCC微粒子内部に均等に分散されていることが分かる。さらに、切片をFIB加工しTEMを用いて組成マッピングを行ったところ、図8に示すように、β-Sn中に存在しているSn-Cu金属間化合物が、Sn-Sn結晶の粒界に局在化し、Sn-Sn粒界間の方位差により生ずる歪みを緩和していることが

明らかになった. すなわち Sn-Cu 金属間化合物は, 低温から高温までの温度変化に対し β -Sn から他のズズ同素体への構造変化を抑制する「アンカー効果」を担っていたのである. これらの支援成果は, 日刊工業新聞などで報道されるとともに, ナノプラットフォームの2018年度の秀でた成果に選出された.

4. おわりに

本稿では名古屋大学の微細構造解析 PF で実施した支援例のいくつかを含めその活動内容の概略を紹介させて頂いた. この PF では, 無機材料から生物系試料まで種々の解析支援に取り組んでおり⁽¹⁵⁾, また, その観察手法もガス環境下観察, TEM 試料作製法, 超高分解能観察など多岐にわたっている. 微細構造解析 PF では, 私たちの有している高度な構造解析ノウハウを提供できる技術支援相談を随時受け付けているので, ご利用をお待ちしています. 最後になりましたが, 支援成果の引用許可を頂きました先生方に心より感謝申し上げます.

文 献

- (1) 荒井重勇: 応用物理, **86** (2017), 25-30.
- (2) 田中信夫, 臼倉治郎, 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.
- (3) 荒井重勇: 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会要旨集, (2014), 20.
- (4) T. Fujii, T. Kajita, T. Miyazawa and S. Arai: Materials Characterization, **57** (2018), 206-211.
- (5) 首藤洋志, 小野寺暁理, 荒井重勇, 宮澤知孝, 藤居俊之: 日本金属学会誌, **82** (2018), 176-181.
- (6) 宮澤知孝, 鍛冶田貴大, 藤居俊之, 荒井重勇: 日本金属学会

会報 まてりあ, **57** (2018), 612.

- (7) T. Imai, K. Higuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Nakano and N. Tanaka: Microscopy, **65** (2016), 185-189.
- (8) N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai: J. Phys.: Conference Series, **522** (2014), 012008.
- (9) K. Murata, M. Esaki, T. Ogura, S. Arai, Y. Yamamoto and N. Tanaka: Ultramicroscopy, **146** (2014), 39-45.
- (10) T. Oi, S. Enomoto, T. Nakao, S. Arai, K. Yamane and M. Taniguchi: Annal. Botany, **120** (2017), 21-28.
- (11) K. Yamane, T. Oi, S. Enomoto, H. Miyake and M. Taniguchi: Plant Cell and Environment, **41** (2018), 563-575.
- (12) S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo and M. Lippmaa: NATURE COMMUNICATIONS, **7** (2016), 11818.
- (13) 川崎聖治, 高橋竜太, リップマー ミック: 応用物理, **87** (2018), 366-369.
- (14) 関根重信, 特開2019-25540 (P2019-25640A).
- (15) 中尾知代: まてりあ, **58** (2019), 214-215.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

荒井重勇
1982年 名古屋工業大学卒
2005年 名古屋大学 博士(工学)
2013年 名古屋大学 特任准教授(ナノテクノロジープラットフォーム専任)
専門分野: 電子顕微鏡および材料学
©超高压透過型電子顕微鏡を用いた各種材料のナノ構造評価技術の開発とその応用に従事. 特に, ガス環境下などに代表されるその場観察技術の開発を行ってきた. 現在はナノテクノロジープラットフォーム専任教員として活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



荒井重勇



山本剛久

ナノテクノロジー設備供用拠点(大阪大学)

保田 英洋*

1. はじめに

阪大微細構造解析プラットフォームは、超高压電子顕微鏡センターによって実施されている。産業科学研究所によって実施されている微細加工プラットフォームならびに分子・物質合成プラットフォームとともに3つのナノテクノロジープラットフォームにより「大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点」として学内規定に基づいて運営されている。阪大微細構造解析プラットフォームの最大の特徴は、無機・金属材料から生体・高分子にいたるハードからソフトまでの試料の作製と観察に対応している点にある。図1に示すように、3 MV 超高压電子顕微鏡(日立 H-3000)，1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡(日本電子 JEM-1000EES)，300 kV クライオ電子顕微鏡(Thermo Fisher Scientific Titan Krios)，200 kV 走査透過分析電子顕微鏡(日本電子 JEM-ARM200F)，集束イオンビーム-走査電子顕微鏡(FIB-SEM)複合ビーム装置(Thermo Fisher Scientific Scios 2)と材料系および生物系の試料作製装置群等を供用に付している。観察に最適な加速電圧や試料温度を変化できる範囲が広い点において、様々なサイズや状態にある観察対象をカバーすることができる。試料作製装置についても、材料系の薄膜作製装置のみならず、生物試料の超薄切片作製から重金属による染色ツール、生物試料を無染色で非晶質水中に包埋する装置等にいたる幅広い機能の装置群を有している。

本稿では、主要設備の概要と超高压電顕およびクライオ電顕によって実施された支援研究の一部を紹介する。

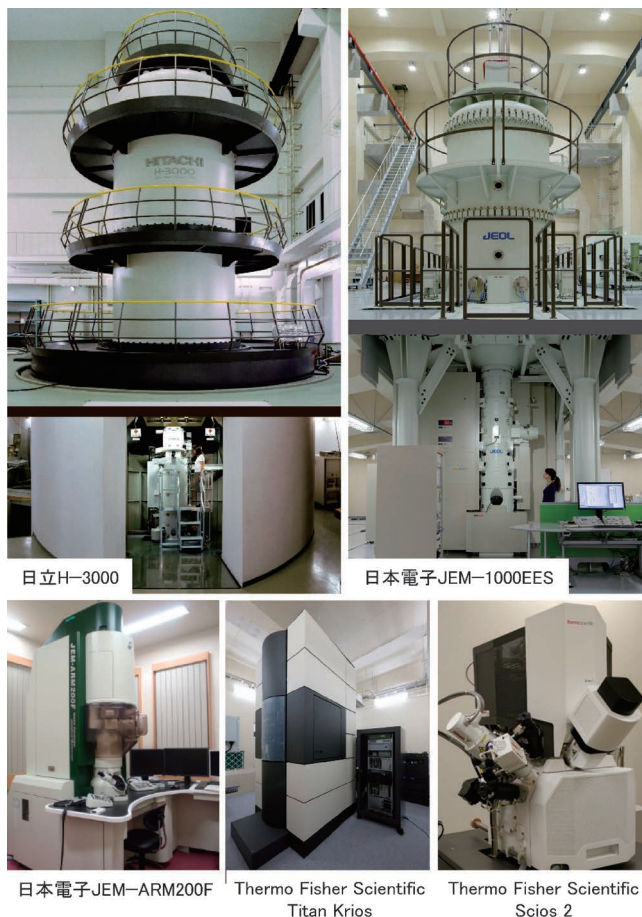


図1 阪大微細構造解析プラットフォームの代表的な設備群。(オンラインカラー)

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター；センター長・教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)
 Achievements and Future Development by Ultra-High Voltage Electron Microscopes and Cryo-TEM in Nanotechnology Open Facilities of Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University; Hidehiro Yasuda (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki, Osaka)
 Keywords: *ultra-high voltage electron microscope, cryo-transmission electron microscope, tomography, in-situ observation, high temporal and spacial resolution*
 2019年7月4日受理[doi:10.2320/materia.58.738]

2. 特徴的な主要設備の概要

(1) 3 MV 超高压電子顕微鏡

3 MV 超高压電子顕微鏡(H-3000)は、試料に対する電子線の高い透過能が最大の特徴である。図2は加速電圧100 kVの透過電顕によって観察できる試料厚さに対して観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性を示している。加速電圧2~3 MVにおいては、加速電圧100 kVのTEMに比べて、10~15倍の厚さの試料を観察することが可能になる⁽¹⁾⁽²⁾。特に挿入図に示されるように、加速電圧2 MVにおける試料の観察可能な最大厚さは、ステンレス鋼やCuのような原子番号の大きな金属において、バルク試料において観察される現象と同等の現象を電顕観察するために必要な臨界試料厚さである1~3 μmよりも十分に厚く、例えばシリコン薄膜の場合、6 μm程度の厚さまで観察が可能であることを示している。これは、バルク材料の様々な現象の観察が、原子番号の大きな金属においても、3 MVクラスの超高压電顕を用いると行えることを意味する。

優れた透過能を活用すると電子線トモグラフィーにより厚い試料を立体観察できる。電子線トモグラフィーは、医療現場で用いられるX線CT(コンピュータ・トモグラフィー)と原理的には類似しているが、電顕を用いるために分解能は極めて高い。図3にその原理を模式的に示す。物体の投影像のコントラストは物体を構成する物質の電子線吸収係数に依存して強度分布をもつ。これをラドン変換といい、物体投影像の方向を180°変化させて得られたラドン変換を逆投影することによって3次元の再構成像が得られる。実際には、試料を±60~70°の範囲において断続的に傾斜して透過像を撮影する。ただし、この撮影法においては、見かけ上、傾斜に

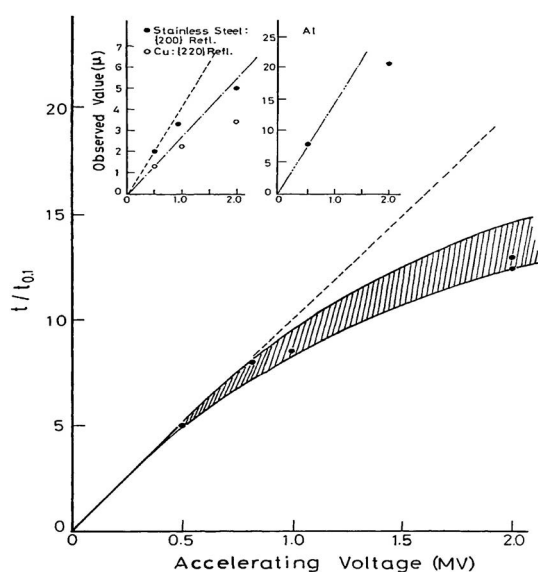


図2 加速電圧100 kVの透過電顕によって観察できる試料厚さに対して観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性⁽¹⁾⁽²⁾。

よる試料厚さの増加により像質が低下するが、超高压電顕のもつ高い透過能は、その像質低下を大幅に抑制し、高傾斜でも高い像質で透過像を撮影できる。取得した投影像は専用の解析ソフトウェアを使うことで、試料内の三次元情報を構築する。

こうした特徴は、ナノからマイクロメートルスケールまでのマルチスケールの階層性をもつ試料、例えば、様々な組織とさらに特殊化した細胞が複雑に重なり合っている生体組織に対して有効である。また、高分子系コンポジット材料に対しても、ナノ素材の分散度を可視化することで構造と機能との関連性を明らかにすることができる。

生体組織である毛髪内部のメラニン電子線トモグラフィーによって観察した結果を図4(a)に示す。メラニンは動物、植物、菌類等有する黒~褐色の色素であり、動物では毛髪、皮膚、眼球、神経等様々な組織において、タンパクと強固に結合して顆粒(メラノソーム)の形で存在している。メラニン顆粒を構成する微細構造の形状、サイズ、分布等を明らかにするために、日本人黒髪を酵素分解して得たメラニン顆粒を2 μmの厚さをもつ切片にスライスして、高いコントラストを与える重金属染色法により観察を行った。図4(b)および(c)の3次元再構成像は、青色の繊維状タンパクが全域にわたってマトリックスを形成していることや、黄色の微小球状タンパクがメラニン顆粒のごく表層部分にのみ散在していることを示している。

第二の特徴は、相対論的電子の粒子性の特徴にある。電子は波動性をもつがエネルギーが増大するとともに粒子性も現

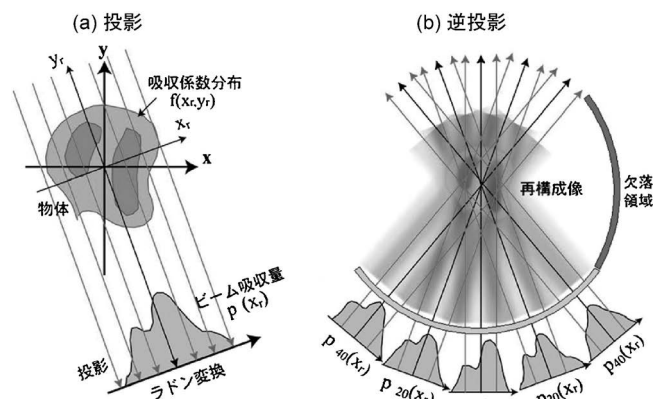


図3 電子線トモグラフィーの原理。

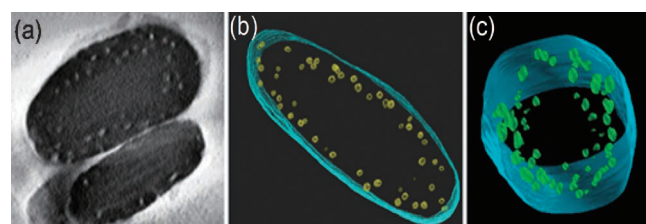


図4 電子線トモグラフィーによって観察した毛髪内部のメラニン⁽³⁾。(オンラインカラー)

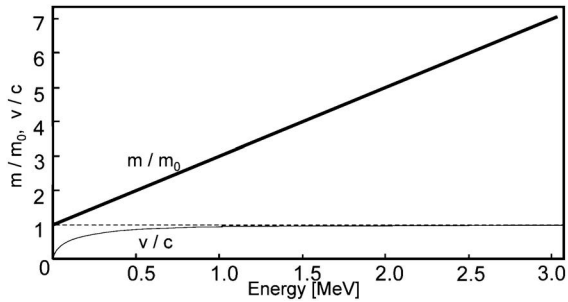


図5 光速 c に対する電子の運動速度 v の比, ならびに, 電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比の電子エネルギー依存性.

れ, 2 MeV 以上のエネルギーでは粒子性の特徴が顕著となる. 図5は, 光速 c に対する電子の運動速度 v の比, ならびに, 電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比をエネルギーの関数として示す. これによると, 3 MV クラスの超高压電子顕微鏡においては, 光速に近い電子の質量は相対論効果により静止質量の7倍程度にまで増大する. この性質を利用すると, 電子照射により個々の原子を変位させることができる. 運動エネルギー E_{kin} をもつ電子が質量 M の原子によって角度 θ の方向に散乱されるとき, 原子に与えられるエネルギー E_p は,

$$E_p = 2(m_0/M) \{1/(m_0c^2)\} (E + 2m_0c^2) E_{\text{kin}} \sin^2(\theta/2)$$

となる. ここで, 原子に与えられるエネルギーの最大値 E_p, max は, 弾き出しエネルギー E_d として以下のように与えられる.

$$E_d = 2(m_0/M) \{E_{\text{th}}/(m_0c^2)\} (E_{\text{th}} + 2m_0c^2)$$

ここで, E_{th} は原子があるエネルギー以上の電子線で格子点から変位するために必要な電子線の最小の(しきい)エネルギーである. 例えば, Al 原子に 25 eV 程度の弾き出しエネルギー (E_d) を受け渡すためには, 最小で 0.25 MeV 程度の電子の運動エネルギーを必要とする.

化学的にクリーンな電子による原子の弾き出し効果によって導入される1次欠陥は, 極めて単純な原子空孔と格子間原子である. 弾き出し効果により物質中に導入される種々の欠陥はエネルギー的に高い非平衡状態にある. こうした状態の多様性により相変態が起こり, 高エネルギー電子と物質との相互作用を利用した特異構造の発現に関する研究を行うことが可能である.

(2) 1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡

1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡(物質・生命科学超高压電子顕微鏡: JEM-1000EES)は, 高さ 14 m, 除振装置を含む総重量330トンであり, 2階に Cockcroft-Walton 回路の高電圧発生装置, 1階に鏡体, 地階に除振装置を配置した構造である. 図6に断面図, および俯瞰図を示す. 電子加速部は2つのタンクからなり, 高電圧発生のための Cockcroft-Walton 回路と電子加速管は, 独立して収納されている. レンズ部は3段の集束レンズ, 集束ミニレンズ, 対物

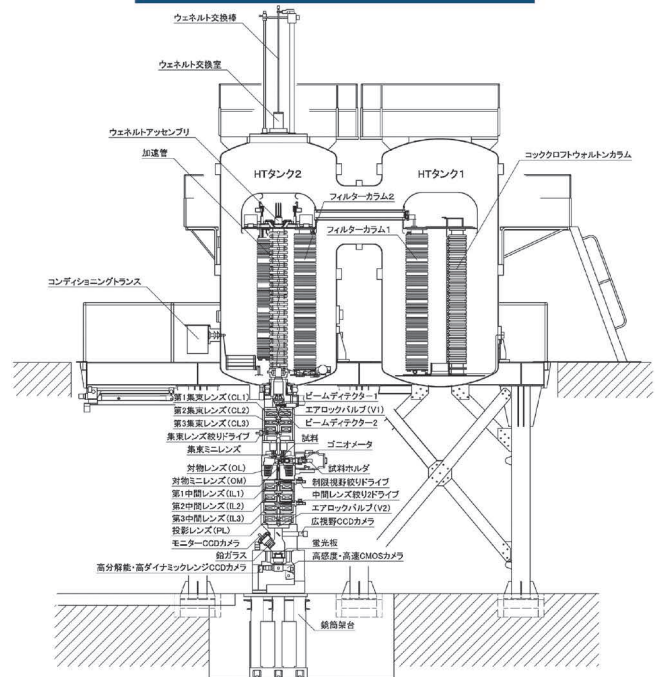


図6 1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡の俯瞰図, および断面図. (オンラインカラー)

レンズ, 対物ミニレンズ, 3段の中間レンズ, 投射レンズからなる. 本体は地下に設置された大型除振装置上に設置されている. 除震装置は重量300トンのコンクリートブロックからなり, それらはエアダンパーによって浮上して支持されている. そのため, 外部からの振動が電顕本体に直接伝達することはない.

主要性能としては, 加速電圧は 1 MV, 像分解能は, TEM モードにおいて点分解能 0.16 nm, STEM モードにおいては 1.0 nm である. 像観察装置は 4 台のデジタルカメラからなり, モニター用, 1k×1k CCD, 2k×2k CCD, ならびに 8k×8k 電子直接検出カメラを装備している.

図7(a)は室温において Si 結晶から撮影された高分解能像である. [110]方向から観察された格子像中には原子間隔 0.136 nm の Si 原子が暗いコントラストによって明瞭に分離

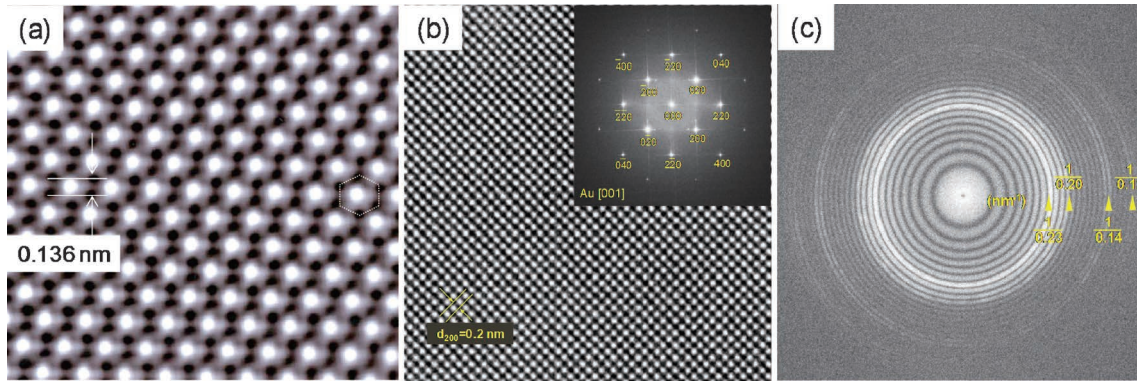


図7 (a) 室温においてSi結晶の[110]方向から撮影された高分解能像, (b) 94 KにおいてAu結晶の[100]方向から撮影された高分解能像, (c) Pt-Ir合金において94 Kで撮影された500 nmアンダーフォーカスのThonリング。(オンラインカラー)

して観察されている。図7(b)中の94 KにおいてAu結晶の[100]方向から撮影された高分解能像には0.2 nm間隔のAu原子像が明瞭に分解され、そのFFTパターンには0.1 nmの実空間分解能を示す400スポットが現れている。図7(c)のPt-Ir合金において94 Kで撮影された500 nmアンダーフォーカスのThonリングは、情報限界が $1/0.14 \text{ nm}^{-1}$ 以上であることを示している。

この超高压電顕が装備しているマイクロ秒時間スケールのその場観察が可能な像記録装置は高感度の電子直接検出方式のデジタル画像記録が可能であり、 3840×3840 の有効画素数を有し、400から1600フレーム/秒の速度で画像記録が可能である。また、個々の電子を検出器で直接カウントすることにより、 7680×7424 の有効画素数の高精細で像撮影することもできる。12個の試料を100 K以下の低温に保持した状態で予備室に待機させることができ、必要な試料を試料室に導入して、電子線トモグラフィー等により観察が可能である。

(3) 300 kV クライオ電子顕微鏡

300 kV クライオ電子顕微鏡(Titan Krios)は、電顕試料室内および予備排気室において、試料温度は常に80 Kに保持され、空間分解能は0.14 nmである。コンデンサーレンズは電流を一定にするコンスタントパワー方式をとっているため、レンズの温度変化による分解能への影響は皆無である。試料導入はオートグリッド挿入型サイドエントリータイプで、カートリッジ導入方式とし、ロボティックアームにより、凍結試料が汚染されることなく自動で交換する機能を有している。カメラはシンチレータとレンズを介さずに電子を直接検出できるCMOS型電子直接検出方式をとり、 $4 \text{ k} \times 4 \text{ k}$ ピクセルの有効画素数で階調が16ビットである。このカメラを用いてLow Dose技術によって撮影する場合、必要な電子線量は $20 \text{ 電子}/\text{\AA}^2$ 程度であり、撮影中の試料温度の上昇はほぼ皆無であるとともに、電子照射による試料の損傷を極限まで減らすことができる。

本設備は、生物試料を無染色で水包埋して観察することを

可能とし、複数の凍結試料の自動搬送、低温での電子線照射損傷の極めて少ない透過電子顕微鏡像および走査透過電子顕微鏡像を連続的に自動撮影することや、得られた画像データを電子線トモグラフィー法、あるいは単粒子構造解析法によって3次元高分解能構造解析までを連続して高効率で行うことが可能である。また生物試料のみならず、電子線照射に敏感な高分子等のソフトマテリアルの観察にも威力を発揮する。

(4) FIB-SEM 複合ビーム装置

FIB-SEM 複合ビーム装置(Scios 2)における試料加工装置、および3次元画像観察装置としての機能を図8に模式的に示す。この装置は、FIBとSEMの複合機であり、ショットキーサーマル電界放射電子銃を装備し、電子ビーム加速電圧は200 V~30 kVであり、2次電子像分解能は1.0 nmである。EDS分析によって、B~Uの元素分析が可能である。また、試料加工用のGaイオンビームの加速電圧は0.5~30 kVである。3次元解析用加工装置として、局所的な領域から電子顕微鏡用薄膜試料が作製できる。

また、3次元画像観察装置として試料表面をイオンにより加工しながら連続的にSEM像観察や化学組成分析が可能であり、それらの2次元像データから3次元SEM像や元素分析像を再構築できる。

3. 供用による研究実績

(1) 超高压電顕による人工衛星搭載用デバイスの信頼性評価

AlGaN/GaN HEMTは、高い飽和ドリフト速度と絶縁破壊耐圧を有することから、高出力・高効率動作が可能な小型軽量で高い信頼性の高周波増幅器が実現可能なデバイスとして注目され、人工衛星搭載用デバイスとして期待されている。宇宙環境では、宇宙放射線、それが衛星に衝突して発生するX線やγ線に曝されるため、デバイスはこれらに十分な耐性を確保することが要求されている。超高压電顕内MeV電子照射の弾き出し効果によりデバイス中に生成する

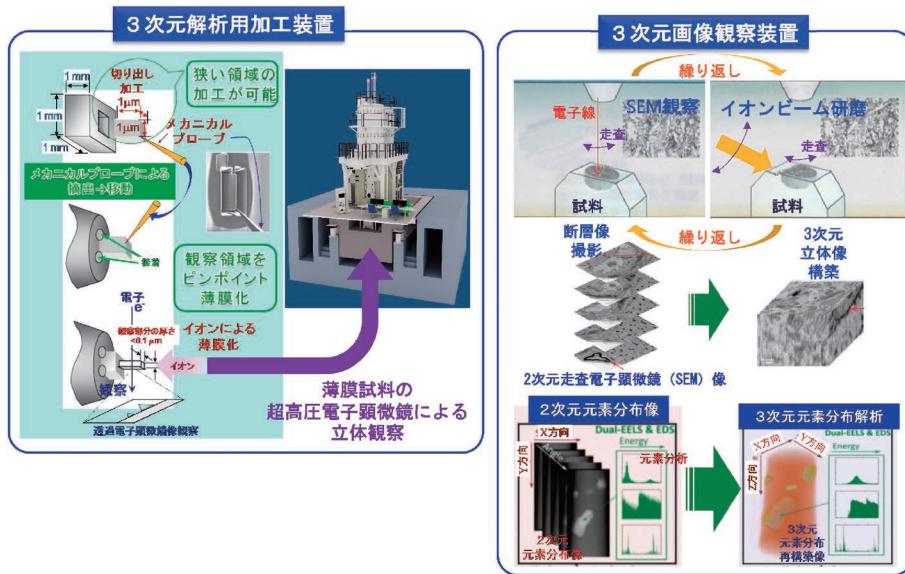


図8 FIB-SEM 複合ビーム装置における試料加工装置, および3次元画像観察装置としての機能. (オンラインカラー)

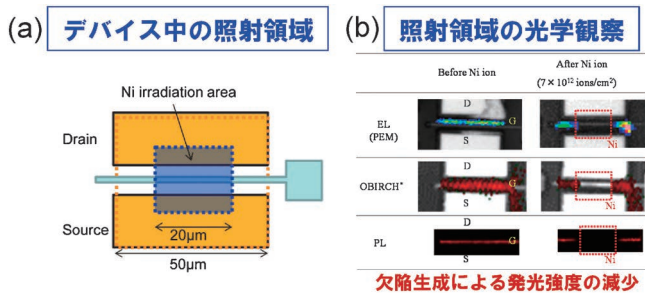


図9 (a) AlGaIn/GaN HEMT 試料における 18 MeV の Ni イオン照射領域, (b) 照射領域の光学測定結果. (オンラインカラー)

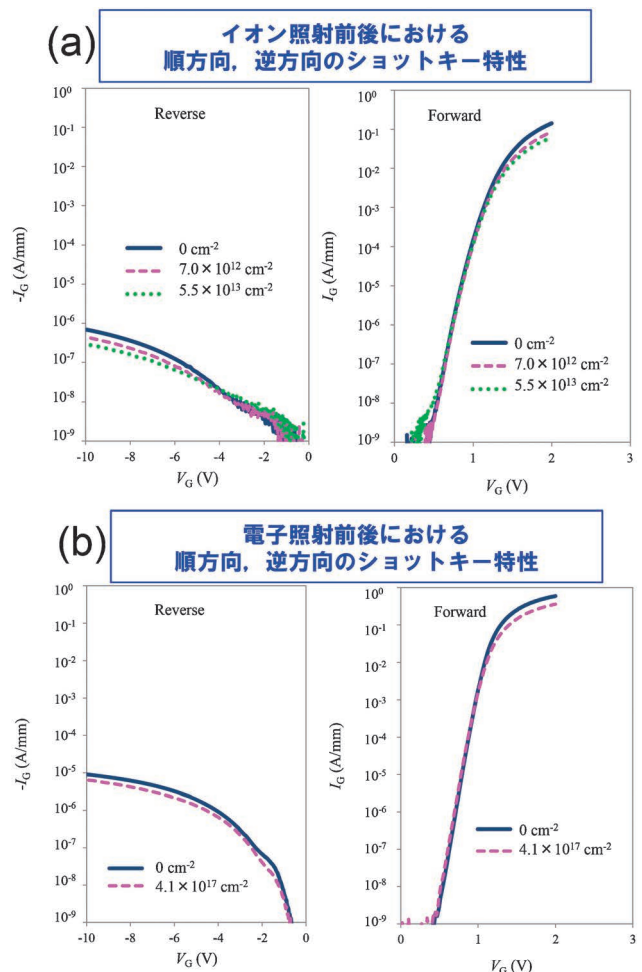
欠陥をその場観察して劣化メカニズムの解明を試みるとともに、宇宙環境で使用するための耐放射線性の評価を行った。

AlGaIn/GaN HEMT 試料において、図9(a)に示すようなデバイス領域に、加速器を用いて 18 MeV の Ni イオン照射と 2 MeV の電子照射を行い、照射効果を光学測定とデバイス特性解析を用いて比較した。

図9(b)は Ni イオン照射前後における EL 発光 (Photo Emission Microscope), OBIRCH (Optical Beam Induced Resistance Change) および PL (Photo Luminescence) 測定の結果である。EL 発光, OBIRCH, ならびに PL 測定のいずれにおいても、照射領域の発光強度や反応が減少している。

図10(a)に Ni イオン照射前後の順方向, 逆方向のショットキー特性を示す。順方向特性の高電流領域では照射とともに電流がわずかに減少している。直線領域の変化はなくショットキー障壁の変化はない。また図10(b)における電子照射前後のショットキー特性の測定結果からも、大きな変化がないことを示している。

以上から、イオン照射および電子照射は、光学測定におい



ショットキー障壁の変化によるリーク電流の変化はない

図10 (a) Ni イオン照射前後, および (b) 電子照射前後の順方向, 逆方向のショットキー特性. (オンラインカラー)

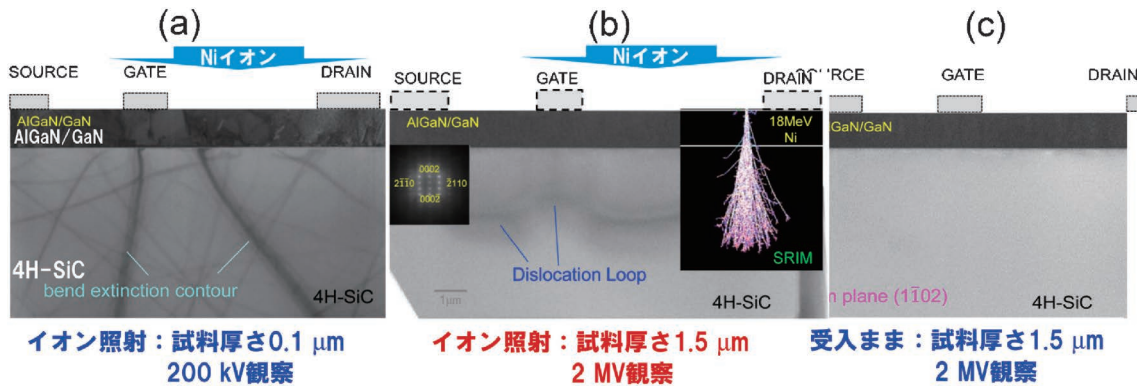


図11 (a) Ni イオン照射後のデバイス断面を試料厚さ 0.1 μm の薄膜を用いて 200 kV 電顕観察した結果, (b) 照射後と (c) 照射前のデバイス断面を試料厚さ 1.5 μm の薄膜を用いて 2 MV 超高压電顕により観察した結果. (オンラインカラー)

ては発光強度等を減少させるが, ショットキー特性においてデバイスの電流をわずかに減少させるだけで, 信頼性に与える影響は小さいことが明らかになった.

図11(a)は, 18 MeV の Ni イオン照射後のデバイス断面を試料厚さ 0.1 μm の薄膜を用いて 200 kV 電顕観察した結果である. SiC 基板中には顕著な変化は認められない. 一方, 図11(c), および(b)は, デバイス断面を試料厚さ 1.5 μm の薄膜を用いて, 2 MV 超高压電顕により, それぞれイオン照射前後において観察した結果である. 図11(b)中には, (a) 中にはないイオン照射による転位ループ起因の欠陥のコントラストが認められ, 形成されている欠陥の深さは, 図中に示した SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)によるイオン侵入深さのシミュレーション結果と一致する.

以上のように, 1.5 μm 厚さの試料を用いた 2 MV 超高压電顕観察によってはじめて, 転位ループの形成を確認したが, この欠陥は電界集中やリーク電流に寄与しない良性的欠陥であることがわかった.

一方, デバイスに加速器で照射した電子線と同じエネルギーの電子を超高压電子顕微鏡内で照射して欠陥発生の様子をその場観察した. 図12に電子線照射前後の TEM 像を示す. 点線で示した $1.3 \times 10^{22} \text{e}/\text{cm}^2$ の電子を照射した円内に現れる黒いコントラストは, 点欠陥集合体である. 加速器による照射に比べるとドーズ量は桁違いに大きい, この結果はデバイス特性の変化が弾き出し効果による格子間原子型転位ループの生成によることを示唆している.

以上のように, 宇宙用途のための AlGaIn/GaN HEMT の高い放射線耐性を実証することができた⁽⁴⁾.

(2) クライオ電顕による C_{60} ポリマーの微細構造解析

C_{60} 分子は孤立した状態においては, クラスタとしての性質をもつが, C_{60} が 1 次元ポリマー化した場合, 1 次元金属に起因した特異な物性を示すことが知られている. 例えば, 相転移における電荷密度波に起因するフォノン異常とパイエルス転移を起こすこと, 1 次元ファンホープ特異点をもつこと, 朝永-ラッティンジャー液体状態をとること等があ

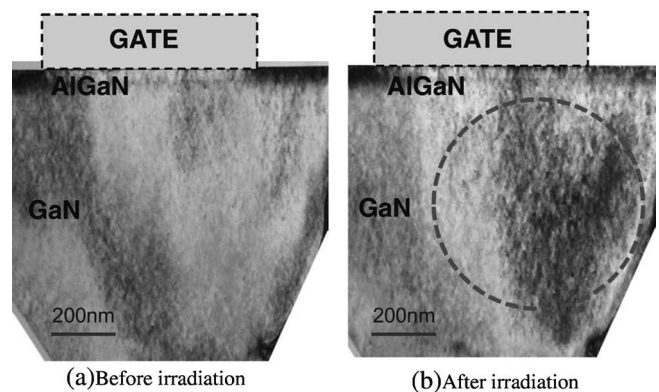


図12 超高压電子顕微鏡内電子照射による欠陥発生のその場観察結果.

げられる.

C_{60} ポリマーは低エネルギーの電子照射によって作製される. ここでは, マイカ上に蒸着した C_{60} 単結晶薄膜を 3 keV のエネルギーの電子線を用いた電子励起により Stone-Wales 転移による重合反応によって作製した. 一方, 電子のエネルギーを 20 keV 以上にすると, 照射損傷によりアモルファス構造に変化することが知られており, 電子顕微鏡観察時には注意が必要となるため, クライオ電子顕微鏡による Low Dose 観察を行った.

図13は C_{60} 分子, ダイマー, 1 次元ポリマーと fcc 構造の分子性結晶の単位格子, ならびに, ダイマー, ポリマーにおける C_{60} 分子間距離を模式的に示している. 分子性結晶における分子間距離に比べてダイマーやポリマーにおいては, 分子間距離が短くなっていることがわかる.

図14は C_{60} 分子性結晶ならびにポリマー結晶の高分解能電子顕微鏡像と対応する電子回折図形を示す. 図14(a)は, fcc 構造の分子性結晶の [111] 晶帯軸の格子像である. 面間隔約 0.5 nm の {220} 面に対応する格子縞が見られるが, 面内には顕著な欠陥は認められない. 図14(a')中の回折図形中には強度の強い基本格子反射に加えて E1, E2 で示す強度の弱い衛星反射が認められる. この衛星反射は fcc 構造においては出

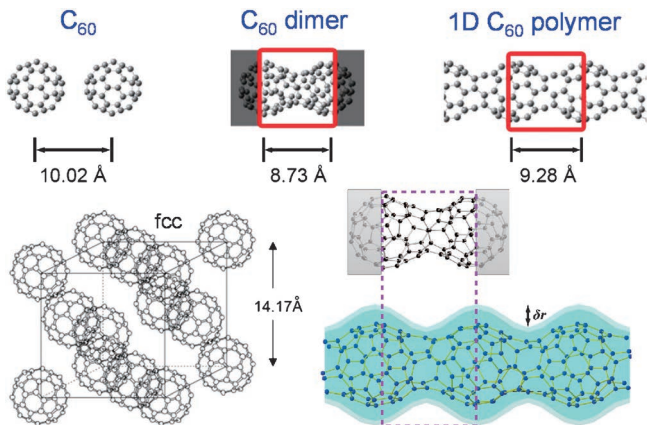


図13 C₆₀分子，ダイマー，1次元ポリマーとfcc構造の分子性結晶の単位格子，ならびに，ダイマー，ポリマーにおけるC₆₀分子間距離の模式図。(オンラインカラー)

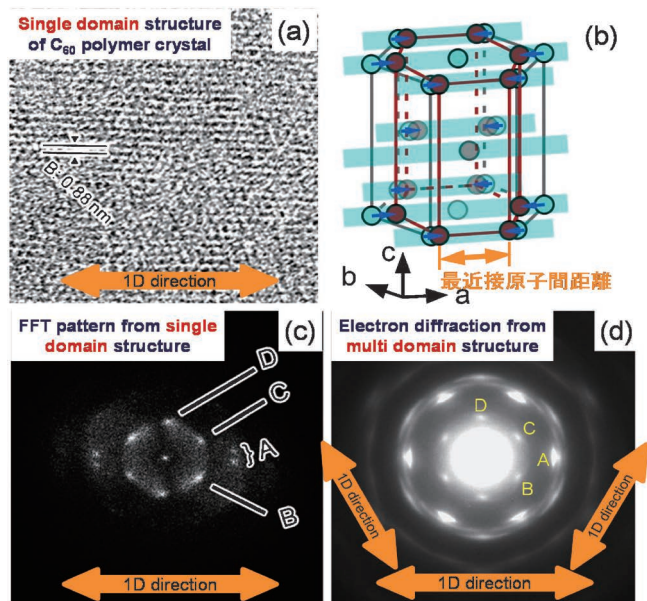


図15 (a)は単一ドメインのC₆₀ポリマー結晶の高分解能像，(b)はfcc構造のC₆₀結晶の{111}面においてa軸方向(最近接原子間距離の<110>方向)にポリマー化したときの構造モデル，(c) (a)中の高分解能像のFFTパターン，(c') (c)の模式図，(d) 3つのドメインからなる領域からの制限視野電子回折図形，(d') (d)の模式図。(オンラインカラー)

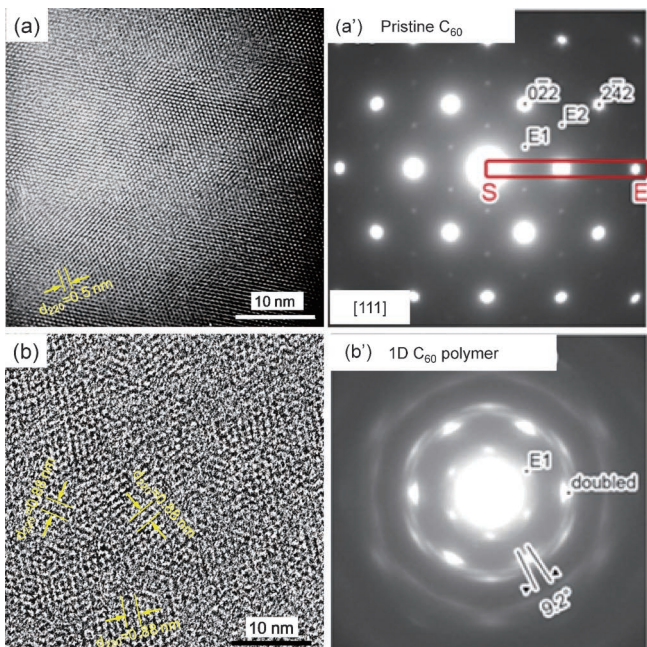


図14 C₆₀分子性結晶ならびにポリマー結晶の高分解能電子顕微鏡像と対応する電子回折図形。(オンラインカラー)

現しないが，結晶がhcp構造をとる場合には現れる反射である。従って，この分子性結晶はfcc構造，hcp構造，および，積層欠陥が組み合わさった単結晶薄膜であることを示している。図14(b)はC₆₀ポリマー結晶の格子像を示す。図中に示すように，約0.88 nm間隔の格子縞が3方向に確認される。この各方向からなる格子縞を示す領域が約10~20 nmのサイズでドメインを形成している。図14(b')にC₆₀ポリマー結晶からの制限視野電子回折図形を示す。回折図形は格子縞が示す3方向からなるドメインによる回折図形が重畳したものである。

電子回折図形を解析するために，1方向のドメインにおけ

るFFT解析を行った。図15(a)は単一ドメインのC₆₀ポリマー結晶の高分解能像であり，図の左右の方向にC₆₀分子が1次元に配列した領域を示す。図15(b)はfcc構造のC₆₀結晶の{111}面においてa軸方向(最近接原子間距離の<110>方向)にポリマー化したときの構造モデルである。ポリマー化したa軸方向のC₆₀分子間距離が短くなり，{111}面内のa軸方向に結晶が収縮している様子を示している。図15(c)および(c')は，それぞれ図15(a)中の高分解能像のFFTパターンとその模式図である。a軸方向の結晶の歪みに対応して，C，Dで示す回折斑点のa軸方向への拡大シフトと，その結果生じるAで示す回折斑点の分裂が観察される。図15(d)(図14(b')と同じ図)および(d')は，それぞれ3つのドメインからなる領域からの制限視野電子回折図形とその模式図である。図中のA, B, C, Dで示す回折斑点は，図15(c)中に同様に表した回折斑点に対応する。図15(a)中のドメインとそれぞれ±60°の方向からなるドメインによる回折斑点を重ね合わせると，図15(d)および(d')の回折図形が得られる。

以上の解析から，C₆₀ポリマー結晶は，fcc構造からなるC₆₀結晶の{111}面上のC₆₀分子が特定の<110>方向に1次元

ナノマテリアル開発のための 超顕微鏡解析共用拠点(九州大学)

松村 晶^{*1)} 村上恭和^{*1)} 波多 聡^{**} 安田和弘^{*2)} 工藤昌輝^{**1)}
 福永裕美^{**1)} 阿内三成^{**1)} 烏山誉亮^{**2)} 前野宏志^{**3)}

1. 九州大学超顕微解析研究センターでの共同利用

九州大学では微細構造解析プラットフォーム事業を、同学の学内共同利用施設である超顕微解析研究センター⁽¹⁾で実施している。同センターは超高圧電子顕微鏡を学内共同利用に供するために1975年に開設された超高圧電子顕微鏡室を前身にしており、開設当初から課金制度による共同利用を積極的に進めて約半世紀近くにわたって様々な分野の研究に利用されてきている。2002年には文部科学省の「ナノテクノロジー総合支援事業」の実施機関に採択されて学外の研究者にも利用される施設となり、その後も「先端研究施設共用イノベーション創出事業」、さらに2012年からの「ナノテクノロジー・プラットフォーム事業」の「微細構造解析プラットフォーム」に引き継がれて、広く産官学のナノテクノロジー研究支援と共同研究を展開している⁽²⁾。加えて、同センターは産学連携推進のために2005年度から九州大学学術研究都市推進機構の協力の下に「先端電子顕微鏡フォーラム」⁽³⁾を独自の事業として運営し、企業研究に向けたユニークな会員制の共用サービスを行っている。また「アトミックスケール電磁場解析プラットフォーム」⁽⁴⁾にも参画して、電子線ホログラフィー研究に特化した機器共用と共に解析技術の高度化に努めている。

同センターに設置されて学内外の研究者に共同利用されている装置群を表1に示す。微細構造解析プラットフォームでは、これらの各種電子顕微鏡やその観察に必要な試料作製装

置などを学外の研究者に利用開放するだけでなく、学内の様々な部局に所属する研究者、本事業に専任の博士研究員やテクニカルスタッフが、利用者の研究目的に即して多様な物質・材料のナノ構造解析・状態解析研究の計画から実施、データ解析に至るまでの研究支援を積極的に行っている。外部研究者の利用形態としては、技術相談、設備利用、共同研究に分けられる。「技術相談」は課題を実施する前の打ち合わせであり、企業での製品開発や教員経験を有するコーディネーターを中心にして、利用者の希望を伺って適切な解決方法を探りながら実験計画を企画するとともに、学内の教員や研究者が具体的な実験内容について助言や検討を無償で行っている。利用者はその後利用申請を行い課題の実施に至る。「設備利用」と「共同研究」は、研究の主体が利用者にある場合と、その発展的な形態として九大のメンバーが得意とする特徴的な解析方法等も応用して利用者と密接に研究を展開する場合に相当する。電子顕微鏡解析法の理解を広めかつ実質的な研究効率と研究レベルを高めるために、本学では利用者が現場に来て我々と一緒に実験を行うことを原則としており、いわゆる「技術代行」は行っていない。初めての利用者には、研究の可能性を探るための無償での試行的利用制度もある。

このような装置利用と研究支援だけでなく、ユーザーへの電子顕微鏡関連の最新技術や研究動向に関する情報提供と課題・問題点の共有のために、HVEM研究会やセミナーを年間通して実施している。さらに、物質のナノ構造評価に従事できる技術者・研究者の育成を目指して、学外の研究者、大

* 九州大学工学研究院；1)教授 2)准教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

** 九州大学総合理工学研究院；教授

*** 九州大学超顕微解析研究センター；1)学術研究員 2)テクニカルスタッフ 3)技術職員

Kyushu University Ultramicroscopy Platform for Nanomaterial Developing; Syo Matsumura*, Yasukazu Murakami*, Satoshi Hata**, Kazuhiro Yasuda*, Masaki Kudo***, Yumi Fukunaga***, Mitsunari Auch***, Takaaki Toriyama***, Hiroshi Maeno***(*Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. **Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. ***The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: *high voltage electron microscopy, transition edge sensor microcalorimetry, aberration corrected scanning transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, nonlocal principal component analysis, nanoparticle, catalyst, boron-doped diamond, intermetallic compound*

2019年9月17日受理[doi:10.2320/materia.58.746]

表1 九州大学での共同利用電子顕微鏡.

| 装置区分 | 型式 | 加速電圧[kV] | 仕様 |
|---------------|--|--|---|
| HVEM | JEM-1300NEF | 400~1250 | Ω フィルター, XEDS |
| 収差補正 TEM-STEM | JEM-ARM200CF JEM-ARM200F JEM-ARM200F* | 30, 60, 80, 120, 200 60, 80, 120, 200 120, 200 | 照射系/結像系収差補正, XEDS, GIF966 照射系/結像系収差補正, XEDS, GIF965 照射系収差補正, XEDS |
| ホログラフィー TEM | HF-3300X | 100~300 | 2重バイプリズム, GIF |
| 分析 TEM-STEM | JEM-3200FSK TECNAI G2-F20 TECNAI G2-20 | 300 100~200 100~200 | Ω フィルター, XEDS ローレンツレンズ, XEDS XEDS |
| 汎用 TEM | JEM-2100HC JEM-2000EX | 100~200 80~200 | |
| 分析 SEM | ULTRA 55 | 0.1~30 | XEDS(TEs, SDD) |
| FIB-SEM | MI4000L Quanta 3D 200i | 0.1~30 0.2~30 | 立体組織解析用直行型 |

* 総合理工学研究院が管理

学院学生も参加可能な研修会を年間を通して実施している。研修会は1回あたりの人数を10名以下として、講義と実機での実習を組み合わせる数日間にかけて行っている。透過電子顕微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope)を初めて扱おうとする初心者向けのTEM研修入門・初級コースと、高分解能電子顕微鏡法やトモグラフィー法など特定の技法に特化した中級コースの2つのコースを設けている。2018年度は、入門・初級コースは合計24回、その中で英語によるものを4回実施した。中級コースは7テーマについてそれぞれ1回ずつ開催した。これらの受講生は総勢で354名に達した。

2. 九州大学の特徴的な装置

表1に示した装置の中から特徴あるものを以下に簡単にご紹介する。一般に最高加速電圧が1 MV以上のTEMを超高圧電子顕微鏡(HVEM, High Voltage Electron Microscope)と呼んでいるが、図1に示すJEM-1300NEFは、インコラム型の Ω 型電子エネルギーフィルターを鏡体の中に装着した世界でもユニークなHVEMであり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、像観察とともに電子エネルギー損失スペクトル(EELS, Electron Energy Loss Spectrum)の取得や特定のエネルギー範囲の透過電子を選択してエネルギーフィルター像を得ることができる。鏡体の下にポストコラム型の電子エネルギーフィルターを装着したHVEMは他にも存在しているが、インコラム型の場合には常に電子線がこの中を通過するために、装置全体の設計や操作の全てが電子エネルギーフィルターの使用を前提とすることとなり、その意味や位置づけは異なる。HVEMの最大のメリットは、電子が高電圧で光速近くまで加速されて試料や雰囲気中の透過能が高くなり、200~300 kVクラスのTEMでは難しいあるいは不可能な μm オーダーの厚い試料や雰囲気中での物質の挙動を観察できることに

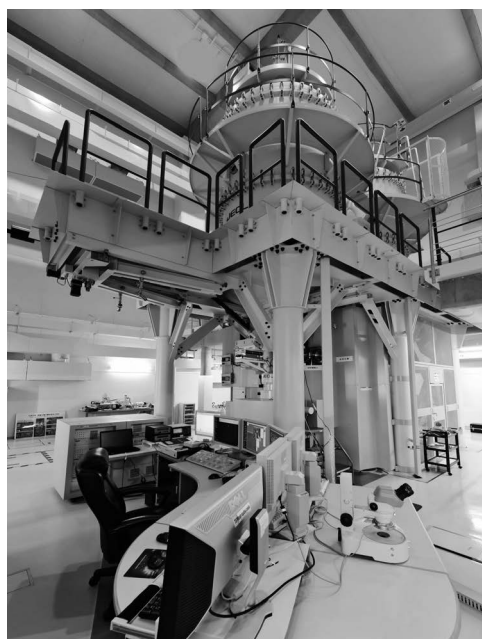


図1 超高圧電子顕微鏡 JEM-1300NEF.

ある。加えて、本装置では Ω フィルターで結像に用いる透過電子のエネルギー範囲を選択することで、対物レンズの色収差の影響を抑えて観察可能な試料厚さの範囲がさらに拡大される。本学のHVEMで約10 μm 厚のSi結晶の内部組織を観察した例を図2に示す⁽⁷⁾。視野中央部に亀裂が入っており、約0.01 mmという通常のTEMでは全く観察できない厚い試料でも、亀裂先端で多くの転位が増殖している様子が明瞭に観察できている。 Ω フィルターは倍率が1であるので広視野の観察に有利であり、図2の観察視野は20×17×6.5 μm^3 に達している。図中に矢印で示した転位は、同じすべり面上あって深さ方向に約1 μm の間隔で配置している。汎用TEM用の薄膜試料の厚さはこの転位間隔より薄くない

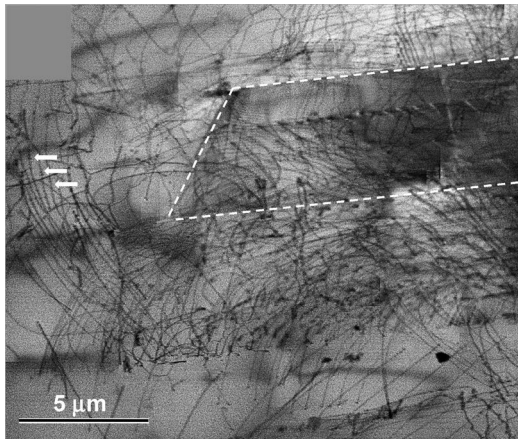


図2 Si単結晶の亀裂先端近傍で増殖した転位群⁽⁷⁾. 破線が亀裂. 試料の投影厚さは9.9 nm. 損失エネルギーが1.3 keVの透過電子で撮影.

といけないため, このような転位の配置を観察することはできない. このように, 厚い試料を観察することは転位が試片表面から抜け出る薄膜効果を抑制してよりバルクに近い組織を観察することができるというだけでなく, 大きな試料体積の中に転位セグメントをより多く含ませる事ができるという意味でも重要である.

このHVEMにはレーザー光発振器からのビームラインが試料室に接続されており, パルスレーザー光を観察試料に照射して試料の動態をその場観察することもできる. 図3に, 波長 $\lambda=1064$ nmの近赤外パルス光を照射したことによる, 金ナノロッドの形態変化を観察した例を示す⁽⁸⁾. 単結晶状態を保ってロッド状から表面の晶壁性を現しながら樽状に変形していく様子が観察できている. 本HVEMには, この他にシリコンドリフト型のX線検出器(SDD, Silicon Drift Detector)も装着されており, EELSとともに観察領域の元素同定も可能である. 九大のこの装置を一言で特徴づけるなら, 分析電子顕微鏡の機能を実現したHVEMである.

次に特徴ある装置として, 図4に示す超伝導転移端センサー(TES, Transition Edge Sensor)型マイクロカロリメーターX線検出器を装着した走査電子顕微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)を紹介する. 電子顕微鏡用のX線検出器には, 半導体Si結晶を素子に用いたエネルギー分散型検出器(XEDS, X-ray Energy Dispersive Spectrometer)が一般に用いられている. これは, 素子に入射したX線がSiの価電子を励起して生成した電子-正孔対を数えることで, 入射X線のエネルギーを測定する. 電子-正孔対の生成数とその統計揺らぎは価電子帯と伝導帯のバンドギャップ $\Delta E_B (=3.8$ eV)で決まるため, スペクトルのエネルギー分解能 ΔE_X は6 keV程度のエネルギーのX線で約120 eVが理論限界である. この値は波長分散型(WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer)の $\Delta E_X < 10$ eVに比べて大きく見劣りする. TESマイクロカロリメーターは超伝導転移温度 T_c に冷却された薄膜センサーがAuのような重金属のX線吸収

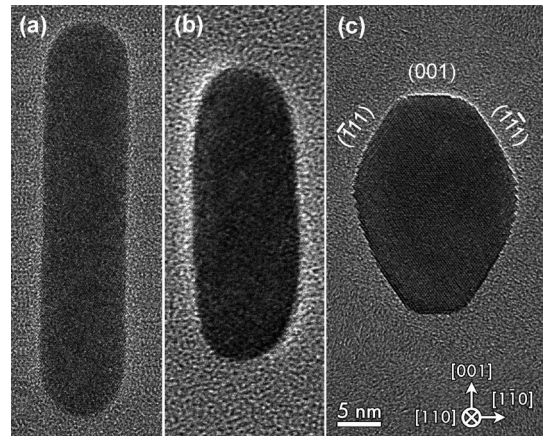


図3 レーザー光パルス照射による単結晶Auナノロッドの変形⁽⁸⁾. (a) 初期状態, (b) 1パルス, (c) 2パルス照射. $\lambda=1026$ nm. 平均照射強度は 490 J/m²/パルス.

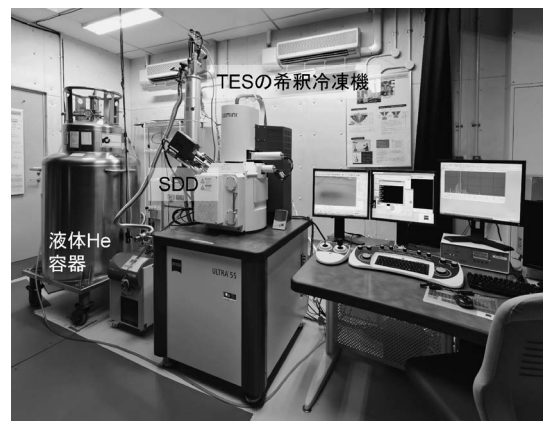


図4 TESを装着したSEM (ULTRA55). SDDも装着しており, 簡便にXEDS解析も可能である.

体と熱浴に密着しており, 吸収体によってX線から変換された熱エネルギーによる薄膜の電気抵抗の変化からX線のエネルギーを測定する. 薄膜素子が T_c に冷却されているために, 少しの熱エネルギーの流入による温度上昇で顕著な電気抵抗変化がもたらされ, TESはXEDSではあるがWDS並みの $\Delta E_X \leq 10$ eV程度の高いエネルギー分解能が得られる. 一般にTESのエネルギー分解能は

$$\Delta E_X \propto \sqrt{k_B T^2 C}$$

という関係にある⁽⁹⁾. ここで, k_B はボルツマン定数, T は温度, C は吸収体とセンサーの熱容量である. 低温では C も T ともに減少するため, TESは100 mK程度の極低温で動作させることで高いエネルギー分解能が得られる. 九州大学に設置しているTESのエネルギー分解能は $\Delta E_X = 14$ eVである. 図5に, ウラン鉱石の測定例を示す⁽¹⁰⁾. 鉱石中には多くの元素が含まれており, SDD半導体検出器ではエネルギー分解能が不十分なために大きく3つのピークが現れているが, TESではそれぞれのピークが分離されてAl, Si, P, Sr, Wが存在していることが明瞭に確認できている. X

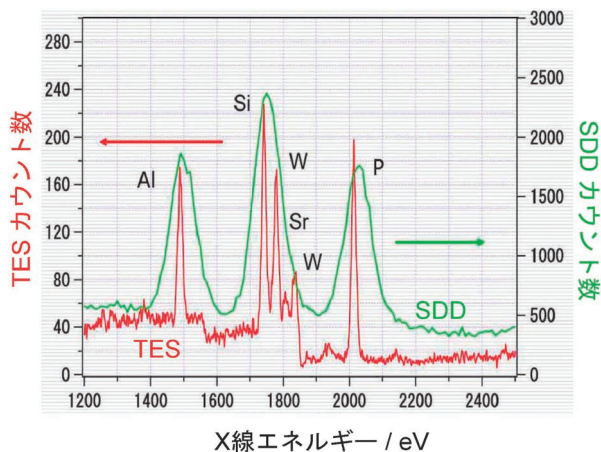


図5 ウラン酸化物の XEDS プロファイル⁽¹⁰⁾. TES(赤線)と SDD(緑線)による測定.

線のエネルギー分解能が高いとピークが分離されやすくなるだけでなく、各ピークが鋭くたってバックグラウンド値を超えやすくなるので、最小検出濃度限界が大きく下がって微量元素の同定にも極めて有効である。100 V までの低い加速電圧までカバーする SEM に TES を装着して共同利用に供している例は世界に類がない。

TEM の球面収差補正技術が確立されて、それまでは不可能であった高分解能な解析やその場観察解析など電子顕微鏡解析の可能性に大きなブレイクスルーがもたらされ、様々な研究領域で新たな研究が展開されている。九州大学では収差補正電子顕微鏡の多くの利用希望に応えるために、3 台の JEM-ARM200 を「微細構造解析プラットフォーム」で共同利用に供している。この中で、図 6 に示す JEM-ARM200CF は、本事業の開始時に新たに開発して整備した第 3 世代の ARM であり、5 次の球面収差まで補正する収差補正器を照射系に搭載している。それによって入射電子の収差補正域が加速電圧 200 kV で従来器の 26 mrad から 60 mrad まで拡大して STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) モードでの分解能とシグナル強度が大きく向上している。さらに、30 kV でも 51 mrad と加速電圧を下げても収差補正域の縮小が小さく、低加速電圧でも高い分解能が得られる。収差補正技術が確立する以前は定格の加速電圧(最高加速電圧)でその装置の最高性能が得られ、加速電圧を下げると分解能が大きく低下したのに対して、収差補正によって定格電圧以外でも分解能の低下を抑えることができるようになり、図 7 のグラフェンの観察例が示すように、高電圧での観察では損傷しやすい軽元素を多く含む物質の高分解能観察の可能性が拓かれた。本機では、30~200 kV の 5 段階の加速電圧で収差補正がなされており、観察対象に適した条件を設定して構造・状態解析が可能である。分析系では、モノクロメーター搭載の TEM 専用のエネルギー分散 ΔE_e^s が小さいイメージング・フィルター(GIF 966, $\Delta E_e^s=40$ meV)を搭載しており、ほぼ電子銃のエネルギー幅の分解能で

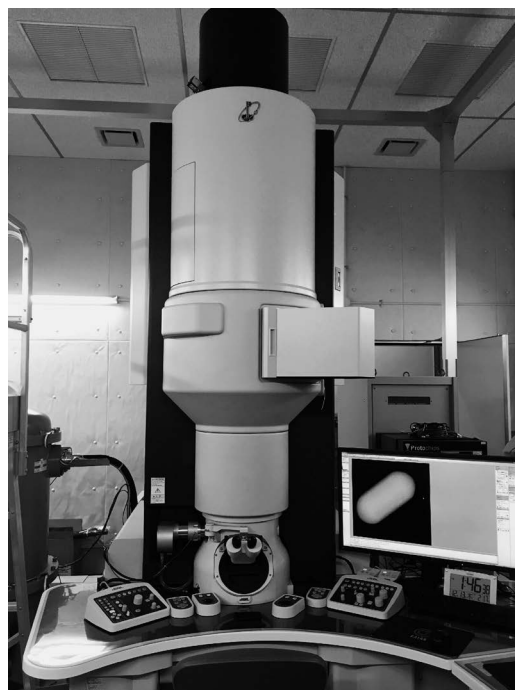


図6 収差補正走査透過電子顕微鏡 JEM-ARM200CF.

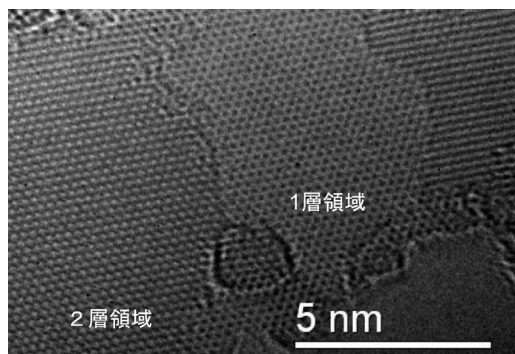


図7 グラフェン膜の高分解能 TEM 像. 加速電圧 80 kV で観察.

EELS が取得できる。また 2 系統の大口径(100 mm²)SDD 検出器による XEDS システムにより 2 sr に迫る X 線取り込み角を実現し、X 線分析効率が大きく改善している。対物レンズにはギャップが広いタイプを採用しており、試料加熱、冷却ホルダーなどを使用して観察・解析が可能である。次に、この JEM-ARM200CF を活用した共同研究による解析例を紹介する。

3. Cu₆Sn₅ 金属間化合物相の原子配置の決定⁽¹¹⁾

有害な Pb の使用が世界的に制限されて、電子デバイスの実装に Pb を含まない Sn を主成分とする合金が新たなはんだ材料として普及してきている。はんだが Cu 基板と融解合金化した接合部では Cu₆Sn₅ 相が形成される。この相は 460 K において高温の六方晶 η 相と低温で安定な単斜晶 η' 相の

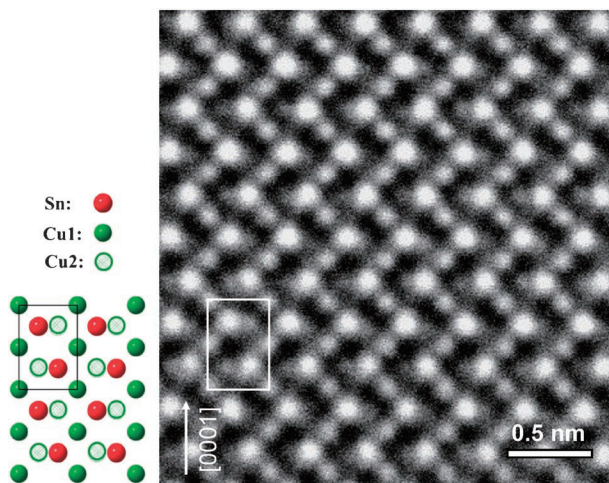


図8 η -($\text{Cu}_{91}\text{Ni}_9$) $_6\text{Sn}_5$ の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 入射 HAADF-STEM 像と結晶モデル．像中とモデル図中の四角枠が単位格子に対応している．

間で結晶構造相転移を生じて体積が2%ほど変化するため、加熱冷却によって接合部に局所応力が発生して破断に至ってしまう．最近の研究で、微量の Ni や Au などを添加するとこの結晶相転移が消失して、室温以下まで六方晶 η 相が安定化することが明らかにされている⁽¹²⁾．しかし、添加元素がどのように化合物中に存在して η - Cu_6Sn_5 相が低温まで安定化するのかの機構原理は全く理解されていない． Cu_6Sn_5 化合物は、Li イオン電池の安定で信頼性の高いアノード電極材候補としても期待されており⁽¹³⁾、その構造安定性はこれらの材料応用への信頼性を高める上で重要である．六方晶 η - Cu_6Sn_5 の結晶構造⁽¹⁴⁾は、NiAs 型構造の Ni と As 副格子をそれぞれ Cu, Sn が占有して、残りの Cu がその双三角錐格子間位置の20%を占有した構造である．これらの副格子はそれぞれ Cu1, Sn, Cu2 サイトと呼ばれている．図8に、約5at%の Ni を含む η -($\text{Cu}_{91}\text{Ni}_9$) $_6\text{Sn}_5$ 相を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から観察した HAADF (High Angle Annular Dark Field, 高角度環状散乱暗視野)-STEM 像を示す．重い Sn のサイトが縦方向にジグザク状の明るい輝点で、それらの中間位置に Cu1 サイトの輝点が長方形格子状に現れている．一方、Cu2 サイトは原子占有率が低いために明確な輝点になっていないが、Sn サイトのすぐ横にショルダー的な強度分布で確認できる．同じ方位で電子線を走査して得られた、これら3元素の固有 X 線の強度マップを図9 (a)に示す．全体的にノイズに覆われているが、Sn-L の強度分布には図8に見られた Sn サイトに対応したジグザグしたパターンが、また Cu-K のマップでは Cu1 サイトの長方形格子のパターンが微かに確認でき、主成分である2元素がこれらの副格子をそれぞれ占有していることが辛うじてわかる．しかし、微量に添加された Ni-K のマップには、現在最高レベルの感度を有する STEM-XEDS システムでもって構造が全く現れていない．最近、このような画像のノイズを数理的に除去する様々な手法が提案されている．そこでこれらの XEDS マッピン

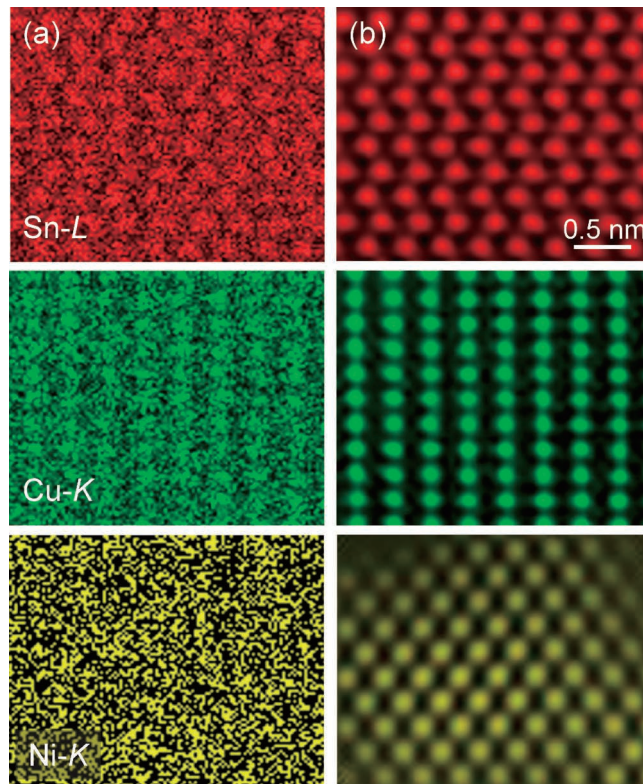


図9 η -($\text{Cu}_{91}\text{Ni}_9$) $_6\text{Sn}_5$ の XEDS マッピング⁽¹¹⁾．(a) 原画, (b) NLPCA 処理像．

グデータについて、ポアソンノイズを仮定した非局在主成分解析 (NLPCA, Non Local Principal Component Analysis)⁽¹⁵⁾を適用してノイズ除去を試みた結果を図9 (b)に示す．図9 (a)と比較してノイズが大きく除去されており、特に原画では全く構造が現れていなかった Ni-K のマップ像にも三角格子状のパターンが現れている．Sn-L のパターンと似ているが Ni-K のパターンは位置が異なっており、Ni は Cu2 サイトを占有していることを明らかに示している．このように、XEDS の高感度化によって STEM で原子分解能の元素マッピングが可能となった．さらに最近のノイズ除去処理を併用することで微量元素でも化合物中の占有サイトを決定できることが示された．これは XEDS の高感度化だけでなく、装置の分解能とともに試料ステージなどの機械的安定性も大きく向上していることも貢献している．STEM-XEDS による原子マッピング法が、化合物の構造解析に今後広範に応用されることが期待できる．

4. 合金ナノ粒子の局所組成解析

ナノメートルサイズの微粒子は体積に対する比表面積が非常に大きく、表面反応がバルク状態より顕著になるため、様々な化学反応を促進する触媒としても広く実用されている．例えば、自動車から排出される排ガスの浄化には、その成分である CO や炭化水素を CO_2 や H_2O に酸化する反応と NO_x を N_2 に還元する反応を同時に促進する必要があり、Pt, Pd,

Rhの貴金属ナノ粒子からなる三元触媒が使われている。しかしこれらの金属は希少であり、その効率改善とともに使用量を削減する必要がある。最近、京都大学の草田らは、溶液の同時還元によってバルク状態では不混和なPdとRuの固溶体合金ナノ粒子の合成に成功して、Rhに匹敵あるいは凌駕する排ガス浄化性能を有することを明らかにした⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。図10は、600°CでNO_x還元反応に供した後のPdRu合金ナノ粒子をHAADF-STEMで観察した例である。ナノ粒子では重金属でも電子照射によって表面からの原子の飛散や内部構造が変化起こりやすくなるため、ここでは加速電圧を120 kVに下げて観察・解析を行っている。収差補正の効果でこのような中間加速電圧でも原子分解能が得られている。図10(a)では、粒子内部は結晶の最密面の積層が局所的に変化しており、3面積層周期の面心立方構造(*fcc*)と2面積層周期の六方稠密構造(*hcp*)の領域に細かく分かれている。(b)の拡大像中の矢印にそったXEDS解析から得られた局所組成のプロファイルは、*fcc*と*hcp*の領域でそれぞれPdとRuが濃化していることが定量的に明らかにされており、これらの結晶構造が組成変動を伴って安定化していることがわかる。ラインプロファイルの左側の*hcp*領域では組成がほぼ一定になっていることから、局所的に準安定平衡に達していることが示唆される。元来、非平衡な固溶状態であるのでPd-Ru合金ナノ粒子の中温域での安定性は乏しく、現在、多成分化や担体との組み合わせなどによって相状態の安定性と機能向上に関わる研究が精力的に進められている。ナノ粒子は体積が非常に小さいため、電子照射による固有X線の発生量が通常の薄膜試料と比べて少なくなる。従来の装置ではナノ粒子に含まれている元素成分が確認できる程度であったが、昨今のXEDSの感度向上に伴って、図10(c)に見られるようにナノ粒子内の局所組成とその変化についても定量解析が可能になった。

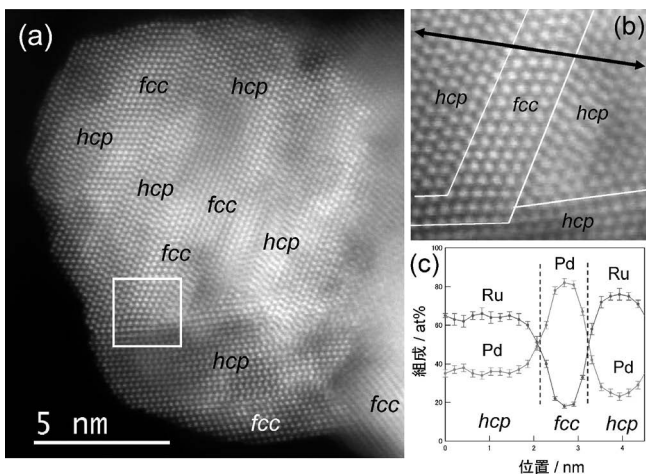


図10 NO_x還元反応後のPdRu合金ナノ粒子。(a) HAADF-STEM像、(b) (a)の四角部の拡大像、(c) XEDSによる(b)の矢印部の組成プロファイル。加速電圧120 kVで観察、解析。

5. 新たな高効率アンモニア合成触媒の開発⁽¹⁸⁾

アンモニアは化学肥料の原料として人類社会を支える重要な化成品である。さらにCO₂を排出しない燃料や再生可能エネルギーで製造した水素を液体状態で運搬ならびに貯蔵するエネルギーキャリアとしての活用も期待されており、その製造と分解を効率よく進める新たな触媒の開発が強く求められている。最近、永岡らの研究グループは、Ruナノ粒子を(LaCe)O_{2-x}担体に担持した触媒が、汎用性の高い酸化物担体触媒としてはこれまでにない高いアンモニア製造効率を示すことを明らかにした⁽¹⁸⁾。この触媒は高温での水素雰囲気下で還元することで高い活性が発現する。そのため、活性の発現機構を理解するためには、還元された状態で解析を行う必要がある。ここでは、大気に曝すことなくTEM内に試料を移送することが可能な雰囲気遮断ホルダーを用いて実験を進めた。図11はその結果の一例である。(a)のHAADF-STEM像と同一視野のXEDSによる元素マップ(b)を見ると、(LaCe)O_{2-x}担体にRuナノ粒子が分散して担持されている様子が明瞭に確認できる。表面に露出したRu粒子を拡大した(c)のHAADF-STEM像では、Ru粒子の表面を酸化物層が薄く覆っているようである。(a)と(b)に丸印で示した担体の表面付近と内部の2箇所から得られたEELSを(d)で比較する。電子照射によるLaの3d軌道から4f軌道への励起に伴うM_{4,5}端の2本のピークは2箇所に変化しておらず、Laは安定して3価の状態にある。一方、CeのM_{4,5}端の2本のピークは、緑ラインの内部と比べて赤ラインの表面付近では低エネルギー側にシフトしているとともにピーク

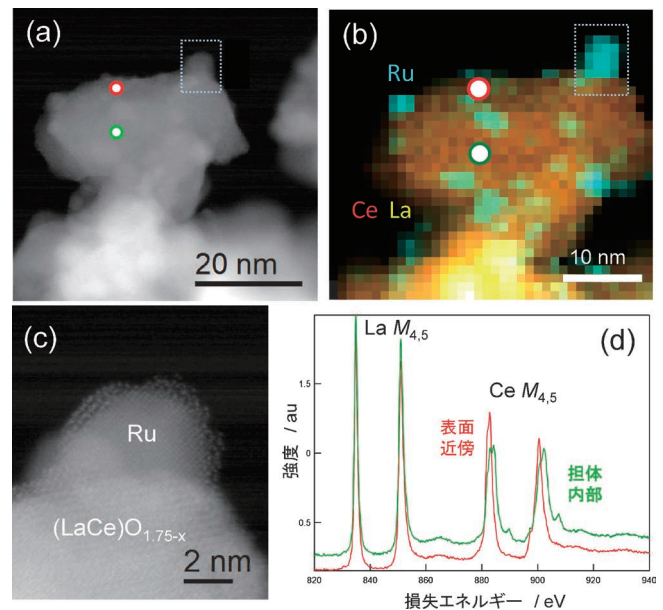


図11 水素還元処理を施したRu/(LaCe)O_{1.75-x}の状態解析。(a) HAADF-STEM像、(b) XEDSマップ、(c) (a) (b)中の四角部の拡大像、(d)赤丸、緑丸部から得られたEELS。

形状も変化している。価数状態が明らかな標準試料の EELS との比較から、内部は Ce^{3+} と Ce^{4+} が 4:6 で混在しているのに対して、表面付近は還元処理によってほぼ Ce^{3+} になっていることが明らかとなった。吸着 N_2 分子の赤外線吸収分光の結果とも併せて、高い触媒活性の発現は担体酸化物の Ce から Ru 粒子に電子を供与されて N_2 分子の結合を弱める SMSI (Strong Metal-Support Interaction, 強い金属-担体相互作用) 効果によるものと理解された⁽¹⁸⁾。

6. ホウ素を添加したダイヤモンドの固溶状態⁽¹⁹⁾

ホウ素をドーブして導電性を付加したダイヤモンド (BDD, Boron-doped Diamond) は、広い電位窓を有してバックグラウンド電流が小さく、電極材料として特異な優れた特性を示すことから電気化学センサー等の幅広い応用が期待されている⁽²⁰⁾。添加したホウ素の状態については、ダイヤモンド中の炭素位置への置換、格子間位置、さらには粒界への偏析など諸説があり、導電性発現への役割や機構について不明であった。そこで慶應義塾大学の栄長らによる課題で、BDD 電極の微細組織観察とともにホウ素の分布状態ならびに電子状態についての解析を行った。試料はマイクロ波プラズマ化学気相蒸着法により (001) Si 単結晶基板上に成膜した B を 1 at%, 3 at% 含む BDD である。主成分が炭素であるので、電子照射による弾き出し損傷を抑えるために加速電圧を 80 kV にして解析を行った。

図12に、FIBで薄片化して 0.9 keV Ar^+ イオンで最終研磨を施した B 濃度が異なる 2 種類の BDD の TEM 明視野像を示す。どちらも μm サイズのコラム状の結晶粒が成長した組織を有しており、粒内に析出物のような第 2 相は存在していない。(b)では矢印で示すように、結晶粒界付近で空隙が生じている。また、3 at%B では一部の粒界でグラファイトと考えられる層が生成されていた。結晶粒内で取得した EELS を図13に示す。290 eV 付近から高エネルギー側に立ち上がっている C-K 端は両試料共にダイヤモンドに特徴的

な形状をしており、 sp^3 混成軌道による結合が主である。ただし、3 at%B の EELS では 283 eV 付近に 1s 軌道から反結合性 π^* 軌道への励起による鋭いピークが明確に現れており、 sp^2 結合を有する欠陥が少なからず結晶粒内に存在することも示されている。どちらの EELS にも 190 eV 付近に B-K 端が現れている。C-K と B-K 端の積分強度から B 組成を見積もったところ、 0.9 ± 0.2 at%, 3.0 ± 0.4 at% という値が得られて公称組成とよく一致した。添加した B の大部分が結晶粒内に均一に固溶していると考えられる。前述のようにスペクトロメーターのエネルギー分解能が高いために、添加量が少ないにも関わらず左上に挿入した B-K 端の拡大図にも明確な構造が現れている。1 at%B の B-K 端形状は C-K 端と類似しているが、3 at%B での形状はそれとは異なる

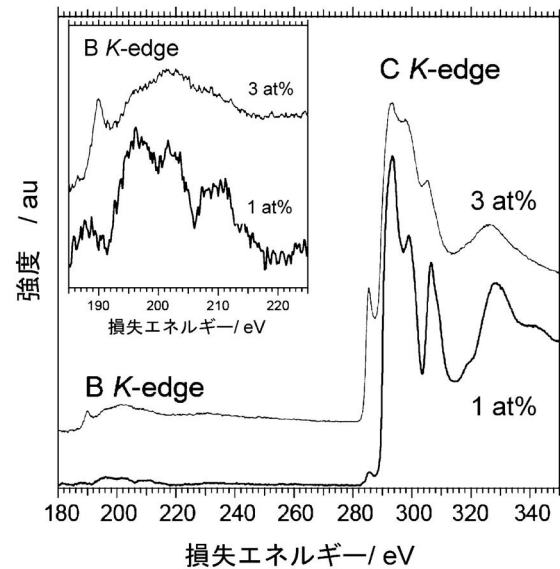


図13 BDDの結晶粒内から得られたEELS⁽¹⁹⁾。

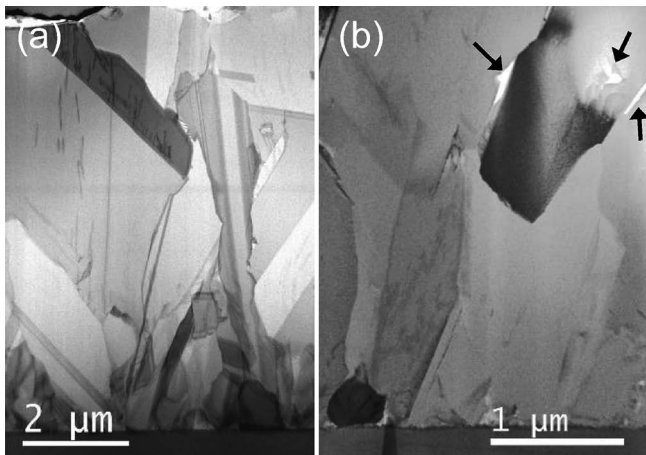


図12 BDDの明視野像⁽¹⁹⁾。(a) 1 at%B, (b) 3 at%B。(b)中の矢印の箇所空隙が見られる。

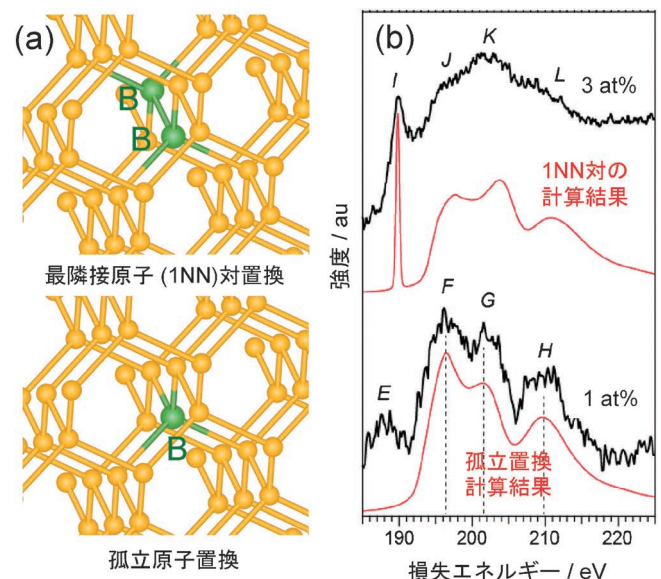


図14 DFT 計算モデル(a)と実験 EELS との比較(b)⁽¹⁹⁾。

っており、組成によってBの固溶状態が変化していることが示唆される。Bの固溶状態を明らかにするために、図14(a)に示した原子置換モデルについて第一原理計算を行ったところ、(b)に示すように、1 at%Bと3 at%BのB-K端の構造は、B原子が孤立して結晶格子点を置換した場合と、2個のB原子が最近接格子点でペアを組んだ状態での計算結果とそれぞれよく一致しており、B原子はダイヤモンド中でこのような状態が主成分となって分散固溶していることが明らかとなった。

7. おわりに

本稿では、九州大学での微細構造プラットフォーム事業について概要を紹介した。本学では共同利用施設として電子顕微鏡を用いた多様な物質・材料の汎用的から先端的解析研究を幅広く実施している。装置の共同利用は研究設備の有効活用と投資抑制が強調されて昨今否応無しに進められている傾向にあるが、電子顕微鏡のような先端的研究装置の共用では、汎用装置と違って常に安定して成果を出すための高度なメンテナンスや先端性の確保、そのためのマンパワーや専門研究者や運営体制の存在が必須であり、それに見合う投資がなくては成立しない。財政面よりも、研究者が設備整備をしなくても迅速に新規の先端研究を実施できる面や、異分野の研究者による先端共同研究が容易に開始されて、さらには時代にあった異分野融合研究が促進されてそれを担う研究人材が育成できるという利点をもっと意識されるべきではなかろうか。最後に辛口を申したが、本稿が読者の皆様の研究のご参考やお役に立てば幸いである。課題申請に関わる詳細等は本事業のホームページをご覧ください。

本事業は、著者以外にも九州大学超顕微解析研究センターのスタッフや学内研究者の協力でもって進められている。全ての関係者に謝意を表したい。本稿で紹介した研究成果は、豪国クイーンズランド大学の野北和宏教授、同大学院生 Flora Somidin 氏、京都大学の北川宏教授、小林浩和連携准教授、草田康平特定助教、大分大学(現、名古屋大学)の永岡勝俊教授、京都大学の佐藤勝俊特定講師、慶應義塾大学の栄長泰明教授、青山学院大学の渡辺剛志助教、九州大学の吉岡聡助教、山本知一学術研究員、同大学院生の楊文慧氏、麻生浩平氏、東田賢二教授(現、佐世保高専校長)、前畑京介准教授、鹿児島大学の貞松直准教授らとの共同研究によるものである。併せて深謝の意を表したい。

文 献

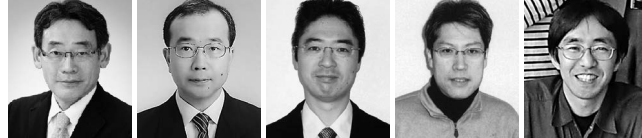
- (1) <http://www.hvem.kyushu-u.ac.jp/index.html>
- (2) <http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp>

- (3) <http://www.hvem.kyushu-u.ac.jp/forum.html>
- (4) https://www9.hitachi.co.jp/atomicsscale_pf/
- (5) 松村 晶, 東田賢二: ふえらむ, **13**(2008), 487-493.
- (6) K. Omoto, K. Tsuno, M. Ohsaki, S. Matsumura and Y. Tomokiyo: *Micron*, **39**(2008), 666-675.
- (7) S. Sadamatsu, M. Tanaka, K. Higashida and S. Matsumura: *Ultramicroscopy*, **162**(2015), 10-16.
- (8) K. Aso, K. Shigematsu, T. Yamamoto and S. Matsumura: *Microscopy*, **68**(2019), 174-180.
- (9) G. Angloher: *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A*, **512**(2003), 401-407.
- (10) K. Maehata, K. Idemitsu and K. Tanaka: *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A*, **648**(2011), 285-289.
- (11) W. Yang, T. Yamamoto, K. Aso, F. Somidin, K. Nogita and S. Matsumura: *Scripta Mater.*, **158**(2019), 1-5.
- (12) K. Nogita and T. Nishimura: *Scripta Mater.*, **59**(2008), 191-194.
- (13) X. F. Tan, S. D. McDonald, Q. Gu, Y. Hu, L. Wang, S. Matsumura, T. Nishijima and K. Nogita: *J. Power Sources*, **415**(2019), 50-61.
- (14) B. Peplinski, G. Schulz, D. Schultze and E. Schierhorn: *Mater. Sci. Forum*, **228**(1996), 577-582.
- (15) http://josephsalmon.eu/code/index_codes.php?page=NLP-CA
- (16) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota and H. Kitagawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(2014), 1864-1871.
- (17) K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa and K. Nagaoka: *Sci. Rep.*, **6**(2016), 28265.
- (18) Y. Ogura, K. Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, S. Hosokawa and K. Nagaoka: *Chem. Sci.*, **9**(2018), 2230-2237.
- (19) T. Watanabe, S. Yoshioka, T. Yamamoto, H. S.-Amin, T. Ohkubo, S. Matsumura and Y. Einaga: *Carbon*, **137**(2018), 333-342.
- (20) 栄長泰明: ダイヤモンド電極, 共立出版, (2015).

★★

松村 晶
1981年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了
九州大学大学院総合理工学研究科助手、同工学部助教授を経て1998年4月より現職。1992年に博士(工学)学位取得、1994~5年に独ハーン・マイトナー研究所客員研究員
専門分野: 電子顕微鏡学, 材料物性学, 材料相転移
◎最近は、金属ナノ粒子や触媒の微視状態解析を中心に研究を進めている。

★★



松村 晶 村上恭和 波多 聡 安田和弘 工藤昌輝



福永裕美 阿内三成 鳥山誉亮 前野宏志

最先端構造観察・計測共用拠点(京都大学)

倉田博基*

1. はじめに

文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム(PF)事業は2012年7月にスタートし、京都大学は微細加工PFと微細構造解析PFとして参画している。支援実施体制は京都大学ナノテクノロジーハブ(ナノハブ)拠点をベースとしている。本稿では、京都大学の宇治キャンパスで実施している京大微細構造解析PF—最先端構造観察・計測拠点—の共用設備と支援事例を紹介する。

本拠点では、特色ある三台の透過電子顕微鏡(モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡、極低温高分解能透過電子顕微鏡、球面収差補正透過電子顕微鏡)を中心とした共用設備を提供することにより、無機結晶からソフトマテリアルに渡る広い材料の微細構造解析および計測の研究支援を実施している。特に、モノクロメータを搭載した装置を利用した、高エネルギー分解能の電子エネルギー損失スペクトル(EELS)の計測や、極低温電子顕微鏡(以下ではCryo-TEMと略す)を用いた電子線照射損傷を低減したソフトマテリアルの観察や溶液中の分子集合構造の観察などを特色としている。以下にそれぞれの設備の特徴を説明した後、それぞれの装置を用いた3件の支援事例を紹介する。

2. 共用設備の特徴

(1) モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡

加速電圧200 kVの(走査)透過電子顕微鏡(日本電子: JEM-ARM200F)に搭載されたモノクロメータは、2段のウィーンフィルターと偏向コイル系で構成されており、ショットキー型電子銃と加速管の間に組み込まれている。1段目のフィルターの下部にはエネルギー分散したフォーカスビーム

が形成され、その位置にエネルギー選択スリットを挿入することで、電子の単色化が行われる。2段目のフィルターは、単色化されたビームをアクロマティックなビームに2次集束する役割を果たしている。そのため、電子源から放射された電子とモノクロメータ出口に集束された電子は1:1の関係になっている。ウィーンフィルターのエネルギー分散は12.3 $\mu\text{m}/\text{eV}$ で、エネルギー選択スリットの幅を変えることで電子のエネルギー幅を選択することができる。本装置では、スリット幅は0.05 μm から4 μm の間で8種類セットされており、スリット挿入時には、EELSのゼロロスピークの半値幅から見積もられたエネルギー分解能を、30 meVから250 meVまで選択することができる。また、鏡体には照射系および結像系の球面収差補正装置(CEOS社製)が組み込まれており、原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)やTEM観察を可能にしている。分析装置は、EELSのイメージングフィルター Quantum ESR(Gatan社製)とエネルギー分散型X線分析装置 JED-2300T SDD100GV(日本電子社製)が装備されており、高い検出感度でのマッピングが可能になっている。さらに、加速電圧は200 kVの他に60 kVを選択することができ、低加速での測定も可能となっている。カメラはイメージングフィルターに装備されているカメラ(Gatan: UltraScan)以外に、フィルター上部に2台(Gatan: Orius Camera SC200DとUltraScan)を装備している。図1には、200 kVの加速電圧で、0.1 μm のエネルギー選択スリットを挿入した場合のEELSのゼロロスピークを示す。比較のために、冷陰極電界放射電子銃(Cold-FEG)で測定されたスペクトルも表示している。ピークの半値幅は33 meVで、Cold-FEGと比較して一桁狭く、1 eV以下の近赤外領域のゼロロスピークの裾強度が大幅に低減している。このように、スペクトルの測定可能領域が低エネルギー損失領域に広がっているため、プラズモン材料などの研究に

* 京都大学化学研究所; 教授(〒611-0011 宇治市五ヶ庄)

Advanced Structural Observation/Characterization User-Facility Center (Kyoto University Platform); Hiroki Kurata (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: STEM (scanning transmission electron microscope), EELS (electron energy-loss spectroscopy), Cryo-TEM (cryogenic transmission electron microscope), spherical aberration corrector, monochromator

2019年10月4日受理[doi:10.2320/materia.58.754]

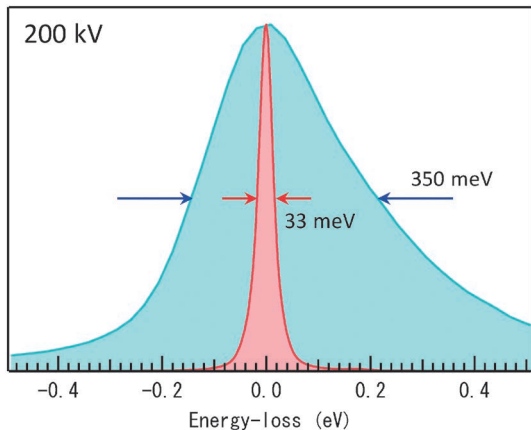


図1 モノクロメータ動作時のゼロロスピーク(赤色)とCold-FEGのゼロロスピーク(青色). エネルギー選択スリットは0.1 μm . 加速電圧はいずれも200 kV.

利用されてる.

(2) 極低温高分解能透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM)

本装置(日本電子: JEM-2100F(G5))は, 試料を液体ヘリウムで冷却し, 約4 Kの温度で観察するTEMである. 電子顕微鏡の鏡体内部に液体ヘリウムタンク(および断熱シールドとして液体窒素タンク)が内蔵されているため, 液体ヘリウムの保持時間が4時間と長いうえ, ヘリウムタンクがコールドトラップとして機能するため, 試料周りの真空度が通常より良い状態に保たれるのが特徴である. また, 試料導入する予備排気部はクライオトランスファー機構と呼ばれ, 液体窒素で冷却されており予備排気中も試料を極低温に保ったまま顕微鏡にセットすることが可能である. さらに, 試料はトップエントリー方式で導入されるため, 試料周りの等方向性が確保できかつ機械的安定性に優れている. また, 外部との接触がなく断熱性が高いため, 試料ドリフト等の影響もほとんどなく, 極低温で0.2 nmの高分解能観察が可能である. 電子銃は輝度と干渉性が高いZrO/W(100)のショットキー型である. 像の観察と記録には, CCDカメラ(2k \times 2k; Gatan UltraScan)を用いている. 本装置の特色ある利用としては, 電子線損傷を受けやすい有機結晶をはじめとするソフトマテリアルの観察や, 溶液内のナノ凝集体の構造観察である. 後者では, 液体試料(主に水溶液)を急速凍結することにより, 溶液を非晶質状態に固定し観察する. 溶液試料は, マイクログリッドに滴下し, 余分な液を濾紙で吸い取った後, 急速凍結装置(REIHERT KF80, Leica社製)を利用して, 液体プロパン(-180 $^{\circ}\text{C}$)中に打ち込み急冷することで溶液内の構造を固定する. この場合, 非晶質の水の中の分子集合体のコントラストを得るためにデフォーカス条件で撮影する必要があるためと, 高倍率にしたときの氷の融解を防ぐために観察倍率に制限が生じるため, 実質的なTEM像の分解能は2 nm程度となる.

(3) 球面収差補正透過電子顕微鏡

本装置は, 日本電子社製のJEM-2200FSにCEOS社の結像レンズ系球面収差補正装置CETCORを装備している. 球面収差補正装置により負の球面収差係数での結像も可能で, 200 kVの加速電圧で酸素のような軽元素も含む原子分解能観察が可能である. ただし, そのような観察を行うためには, 試料の厚さを10 nm以下にする必要がある. また, 中間レンズと投影レンズの間に, オメガ型エネルギーフィルターが組み込まれており, 透過電子のエネルギー分析を行うことができる. これを利用して, EELSの測定やエネルギーフィルター像の観察が可能である. データの取り込みにはCCDカメラ(2k \times 2k; Gatan UltraScan)を用いている. また, ショットキー型電子銃を搭載しているため, 通常のSTEM像観察も可能である. 本装置は, 主に微粒子をはじめとする各種ナノ材料や機能性無機材料の高分解能観察に汎用的に利用されている.

上記の電子顕微鏡の他に, 試料作製装置群として, 集束イオンビーム加工装置(JEM-9310FIB), 精密イオンミリング装置(Gatan社製Model691/PIPS), ミクロトーム(Leica社製ULTRA CUT UCT), ディンプリング装置(South Bay Technology社製D500i)も共用装置として提供している.

3. 支援事例紹介

(1) 高エネルギー分解能STEM-EELSによるプラズモニック結晶の解析

本事例は, プラズモニック結晶(PIC)のバンド端モードを高分解能EELSで測定する目的で, 九州大学の齊藤光博士から申請頂いた研究課題である. 光の波長程度の周期構造を有する金属のPIC表面には, 表面電子の集団振動励起である表面プラズモンポラリトン(SPP)がプロホ波として励起される. 周期構造が三角格子型の場合, 逆空間の Γ 点におけるバンド端モードはカソードルミネッセンスにより測定されており, 表面構造依存性が明らかにされてきた⁽¹⁾. しかし, 真空中の光の分散よりも高波数側のM点やK点に現れる第一バンドギャップのバンド端モードは光では検出できないため, EELSによる分析を試みた.

試料は, 電子線リソグラフィとレプリカ法を用いて, 円柱の周期構造からなる三角格子型PICを作製した. それぞれの円柱構造は直径600 nmのAl(150 nm)/Cr(10 nm)の二層膜からなり, 凹凸の高さを100 nm, 三角格子の周期を330 nmとした. 図2(a)には, 円柱の中央部分から取得したEELSスペクトル(紫)と, 三つの円柱に囲まれた谷の部分から取得されたスペクトル(黄土)を示す. また, Alの体積励起スペクトルの成分を見積もるために, 周期構造のない平坦なAl(150 nm)/Cr(10 nm)二層膜から測定されたスペクトル(緑)も示されている. PICから測定されたスペクトルから, 平坦構造から測定されたスペクトルを除去することにより, PICの表面励起スペクトルを抽出した(図2(a)の下部のスペ

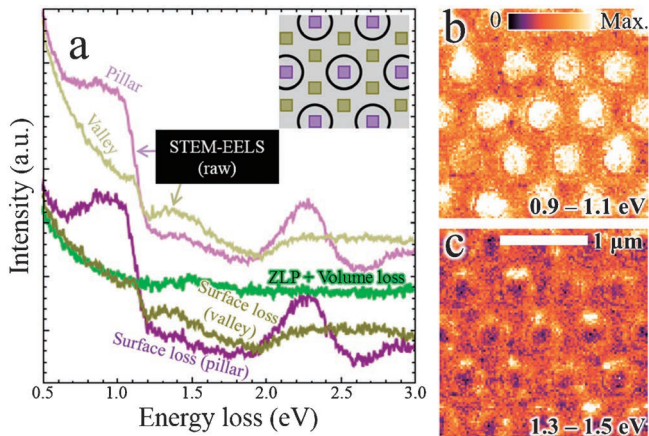


図2 (a)位置分解EELSスペクトル. PIC構造の円柱上(紫色)と円柱間(黄土色)から測定したスペクトル. 平坦構造から測定したスペクトル(緑色)を差し引いたスペクトルが, 図の下部に示されており, 表面励起スペクトルに対応する. (b)0.9~1.1 eVのスペクトル強度を用いた, 下部バンド端モードのEELSマップ (c)1.3~1.5 eVのスペクトル強度を用いた, 上部バンド端モードのEELSマップ.

クトル). スペクトルの帰属のために, 時間領域差分法(FDTD)を用いた電磁場計算によるシミュレーションを行った結果, EELSに現れている1.2 eVのディップが第一バンドギャップであると同定された. したがって, このディップの両サイドに現れるピークが, 三角格子PICのバンド端モードの励起による損失と考えられる.

次に, STEM-EELS法を用いてスペクトラムイメージータを取得し, このバンド端モードのマッピングを行った. 図2(b)と2(c)は, 0.9~1.1 eVおよび1.3~1.5 eVのスペクトル強度を用いて, それぞれの2次元強度分布をマップしたものである. バンドギャップの低エネルギー側のマップ図2(b)では, 円柱上の強度がその周囲に比べて強度が高いのに対し, 高エネルギー側のマップでは円柱上の強度は局所的に最小になっており, 円柱の外側に強度が分布していることがわかる. このような特徴的な強度分布は, FDTDのシミュレーション結果ともよく一致しており, それぞれM点とK点の下部バンド端モード $A1_M$ と $A1_K$ および上部バンド端モードB1とEモードに対応していることが明らかになった. さらに, 円柱の直径や構造の周期を変化させた種々のPICを作製し, 同様のSTEM-EELS実験とシミュレーションを行うことにより, カソードルミネッセンスでは検出することのできないPICのバンド端モードの表面構造依存性を明らかにすることに成功した⁽²⁾.

(2) Cryo-TEMを用いた水溶液中の界面活性剤の会合構造の観察

本事例は, 水溶液中の界面活性剤の分子集合構造を観察する目的で, 奈良女子大学の吉村倫一教授から申請頂いた研究

課題である. 分子内に親水基と疎水基を有する界面活性剤は, 臨界ミセル濃度(cmc)より高い濃度の水溶液中で様々な会合体を形成することが知られている. 従来の界面活性剤は1疎水鎖1親水基の構造であるが, 近年, 界面活性剤同士を適当な連結基によって親水基付近で繋いだ, 2疎水鎖2親水基の構造を有するジェミニ型界面活性剤が注目されている. ジェミニ型界面活性剤は従来型と比べて, 高い界面活性や水溶液中で特異な会合挙動を有することが知られている.

本研究では, ジェミニ型界面活性剤のさらなる界面活性の向上を目指して, 同一分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有するハイブリッドジェミニ型界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2(CH_2)_3C_mF_{2m+1}2Br^-$ の開発を行い, 水溶液中で形成するナノ会合体の構造についてCryo-TEMを用いて調べた. 以下では上記の分子を $C_n-s-C_3C_mF$ と略す. ここでn, m, sはそれぞれ炭化水素, フッ化炭素, 連結の鎖長を表し, $n=8, 10, 12, m=6, 8, s=2, 3, 6$ の分子を合成した. $C_n-s-C_3C_mF$ 水溶液の低濃度(cmcの10~30倍の濃度)では, 各鎖長を組み合わせたいずれの系においても10 nm以下の小さなミセルを形成した. 高濃度(cmcの100倍以上の濃度)になると溶液に粘性が現れ, 形成する会合体の構造は3つの鎖長(n, m, s)および濃度によって異なった. $C_{12}-3-C_3C_6F$ は水溶液中で紐状ミセルを形成し, 動的粘弾性やX線小角散乱の測定からも支持する結果が得られた. また, フッ化炭素鎖が長い $C_{12}-3-C_3C_8F$ では, 紐状ミセルとベシクルが共存した会合体が見られ(cmcの100倍), さらに濃度を増加させる(cmcの400倍)と600~800 nmの非常に大きな多重層ベシクルに転移することが確認された(図3). さらに, 炭化水素鎖が短い $C_8-3-C_3C_8F$ および $C_{10}-3-C_3C_8F$ では紐状ミセル, 連結鎖が長い $C_{12}-6-C_3C_8F$ ではリボン状の会合体を形成した. このように, フッ化炭素鎖, 炭化水素鎖, 連結鎖の各鎖長を調節することと水溶液の濃度を変化させることにより, 様々な構造のナノスケールの分子集合体を得られ, 従来型の界面活性剤とは異なるユニークな会合挙動を示すことが明らかとなった⁽³⁾. さらに, ジェミニ型構造に1分子を繋いだトリメトリック型界面活性剤も合成し, 会合体の特性と水溶液中でのミセル構造

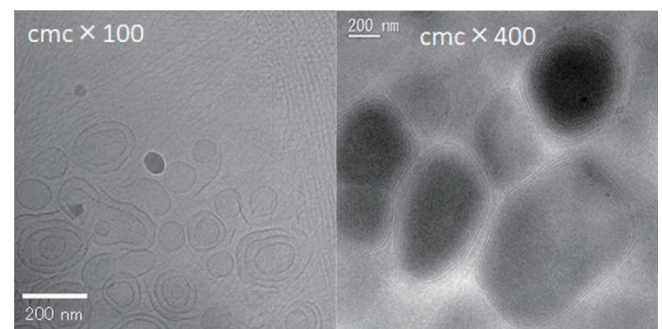


図3 $C_{12}-3-C_3C_8F$ 分子の水溶液中での会合構造の濃度依存性. cmcの100倍(左)と400倍(右)の濃度の水溶液から観察された会合構造.

先進ナノ構造・状態解析共用拠点(北海道大学)

柴山環樹^{*1)} 松尾保孝^{*1)} Agus Subagyo^{*2)}
 坂口紀史^{*2)} 渡辺精一^{*1)}

(北海道大学微細構造解析プラットフォームチーム)

1. はじめに

北海道大学における透過電子顕微鏡を利用した研究は、1942年まで遡る。第二次世界大戦後、国内における透過電子顕微鏡の研究開発が再開され市販が開始されると昭和23年に本学工学部に日立製作所のHU4型(加速電圧5万ボルト、分解能3nm)が設置された。当時、この貴重な透過電子顕微鏡を全学で共同利用するために電子顕微鏡管理委員会が直ちに設置されたことが、現在の共用の精神の礎になっていると言えよう。その後、それぞれの用途に応じた性能を有する電子顕微鏡が各学部で導入されて様々な分野で利用されている。例えば、医学部や歯学部では生命科学の研究に臓器や骨、歯などの生体組織の切片やウイルスの微細構造解析が行われている。農学部や理学部などでは生物や植物あるいは鉱物等の微細構造解析の研究に用いられている。本学の研究者らは、国内における電子顕微鏡の研究開発の創成期において、民間企業との共同研究を積極的に進め、現代のカスタマーフィードバックやユーザーフレンドリーのさきがけになったことも特筆すべきである。本学は、立地環境や地理的なことも含め、近隣で分析機器を貸し借りするようなことは容易ではなかったため、当時から研究設備を積極的に共同利用して運用してきた。そのため、学内に設置された電子顕微鏡を始め研究室では単独で購入して維持が難しい分析機器や大型実験装置を共用し維持する文化が育まれていた。そこで大学では、半世紀以上前の1963年には、全学共同利用施設ある

いは学部共用施設の円滑な運営のための共同利用施設等管理規程を制定した。それらは、国立大学法人化以降も引き続き学内共同利用施設として運用され、現在では、利用者の所属機関を分類して各種利用料金が制定され、学外の研究者へも広く開放し、産学官連携研究に貢献している。また、当時の国立大学附置研究所が全国大学共同利用施設として年度ごとに利用課題を募集し、採択された申請課題に対して予算を付与し、研究者自身の自己資金も充当して共同利用出来るシステムを構築し現在も継承している。そのシステムを利用したことがある教員や携わっているあるいは携わっていた教員がいることも共用化を進める上で有利となったと考えている。その様な背景の下、文部科学省が進める大学や研究機関が保有する研究設備の共用化を推進して産学官の幅広い利用に供することにより、イノベーションにつながる成果を創出することを目的としたナノテクノロジーに関する共用基盤ネットワークに参画することとなった。北海道大学は、2007年度から始まった第二期の「ナノテクノロジーネットワーク」の実施機関として認定して頂き、第三期の「ナノテクノロジープラットフォーム」に引き続き実施機関として認定され、現在に至っている。本稿では「微細構造解析プラットフォーム」における産業界の利用成果などを織り交ぜながら機器の紹介を行い、今後、読者が北海道大学のナノテクノロジープラットフォーム(以下、ナノプラとする。)で提供する微細構造解析機器の共用利用の一助となれば幸いである。

* 北海道大学大学院工学研究院；1)教授 2)准教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

** 北海道大学電子科学研究所；1)教授 2)特任助教(現：北海道大学大学院情報科学研究所特任准教授)

Advanced Characterization Nanotechnology Platform of Nanotechnology Platform Japan Program in Hokkaido University; Hokkaido University Team of Advanced Characterization Nanotechnology Platform of Nanotechnology Platform Japan Program; Tamaki Shibayama*, Yasutaka Matsuo**, Subagyo Agus**, Norifumi Sakaguchi* and Seiichi Watanabe* (*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, **Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: *fe-sem* (field-emission scanning electron microscope), *spm* (scanning probe microscope), *afm* (atomic force microscope), *stm* (scanning tunnel microscope), *hvem* (high voltage electron microscope), *xps* (x-ray photoelectron spectroscopy), *peem* (photo emission electron microscope), *fib* (focused ion beam), *cs-stem/eels* (cs corrected-scanning transmission electron microscope/electron energy loss spectroscopy)

2019年8月7日受理[doi:10.2320/materia.58.758]

2. 北大ナノプラの施設と機器の紹介

(1) 支援分野と支援体制について

北海道大学の微細構造解析プラットフォームでは、以下の3つの領域に重点を置き支援を行っている。一つ目の支援領域は、表面構造で、主として走査型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡による微細構造解析である。二つ目の支援領域は、内部構造・3D構造で、試料を集束イオンビーム加工装置等で薄片化し透過電子顕微鏡による高分解能観察やトモグラフィによる3D構造の解析である。三つ目の支援領域は、電子状態分析の観点からナノ～マイクロメートルオーダーにわたる材料・デバイスの分析・評価で、最先端の透過電子顕微鏡に附属する分光装置やX線光電子分光装置等の各種分光装置による電子状態分析である。以上三つの分野を単独であるいは各分野を横断した複合領域に対して研究支援を行っている。

本学のナノプラ機器を初めて利用しようと思ったら、ナノプラのイエローページ⁽¹⁾あるいは本学のナノプラホームページ⁽²⁾から気軽にお問合せ下さい。利用できる設備などの情報も掲載されているので参照いただきたい。

(2) ナノプラ共用機器の特徴について

先に述べた3つの領域別に共用機器をそれぞれのカテゴリごとに概説する。

一つ目の表面構造の微細構造解析には、SPMあるいはFE-SEMが適している。本学のSPMは、真空下にて液体Heで4.2 Kまで冷却可能である。また、垂直磁場8 T、水平磁場2 Tでの観察が可能で勾配磁場を印加することも可能な特徴のあるSPMが設置されている。更に、試料表面を清浄にするためのArイオンスパッタ装置を装着し、真空下で1,200 Kまで加熱することが可能なことから半導体や磁性体薄膜の表面の微細構造と機能や物性について評価することが可能である。FE-SEMには、後方散乱電子による菊池図形から方位を決定することが可能なElectron Back Scatter diffraction(電子後方散乱回折、以下EBSDとする。)が装備され、結晶方位のマッピングやOxford大学のA. J. Wilkinson教授が開発した残留弾性歪みの解析コード(Cross Court法)を利用して、結晶粒界近傍の残留弾性歪みの成分が圧縮か引張かについて評価しそれらをSEM像上にマッピングして可視化することも可能である⁽³⁾。他には無い特徴のある微細構造解析機器として、本学と企業により共同開発したスピン偏極SEM⁽⁴⁾(以下Spin-SEM)が共用可能である。Spin-SEMは、一次電子線の照射により放出される二次電子のスピン偏極度を分析することで、通常のSEM像(形状像)と同時にスピン像を取得する装置である。そのため、試料表面の漏洩磁場や磁場勾配を測定する磁気力顕微鏡(MFM)とは異なり、磁区構造を直接反映した画像を測定することができる。ただし、二次電子を分析する必要があるため、試料表面のコンタミネーションに留意しなければなら

ず、超高真空環境や試料表面の清浄化などの前処理が不可欠である。スピン分析には、独自に開発した阻止電極型Mottスピン分析器を用いている。低加速電圧で動作する本分析器は、従来型のものより小型で、既存のSEMなどへの搭載も容易である。ただし、分析器の性能指数は、高加速電圧型のものよりも劣るため、空間分機能などは制限を受けることとなる。

その他に、高い時間分解能を有する光電子顕微鏡(以下、PEEMとする。)並びにオージェ電子分光装置(以下、AESとする。)、X線電子分光装置(以下、XPSとする。)を利用することが可能である。

二つ目の支援領域である内部構造や3D構造観察には、照射系と結像系の電子レンズの球面収差(以下、Csとする。)補正装置を備え付けたSTEMや、後述する超高压電子顕微鏡を用いた支援を実施している。そのためのTEM薄片作製のためのデュアルビームFIBも有している。1,250 kVの高い加速電圧を有するマルチビーム超高压電子顕微鏡には、2台のイオン加速器やレーザー照射装置と分光装置が備え付けられている。イオン注入による材料の改質や半導体のドーピングによるルミネッセンスの変化を微細構造観察しながら同時にその場分光することが可能である。また、高エネルギーの電子により生じるフレンケル欠陥を積極的に利用して、原子力材料や宇宙線にさらされる人口衛星などの機能材料の基礎研究にも有効である。また、原子炉の中性子照射では放射化により実験が可能になるまで長期間の冷却が必要であるが、マルチビーム超高压電子顕微鏡では放射化の心配が無く、損傷速度も速いので、照射欠陥のシミュレーションや新しく開発中の原子力材料のスクリーニングには最適である。更に、加速電圧が高いことにより厚い試料の観察が可能ことや、軽元素で構成される生物や植物等の試料の観察にも有用である。これは、透過能が高いため非弾性散乱の影響が低減されて、結果として冷却ホルダーを使用しない場合でも試料の温度上昇が抑制されて汎用TEMと比較して試料の損傷が少なく観察が容易になる。

三つ目の電子状態計測に関しては、高いエネルギー分解能を有したXPSによる支援を実施しており、多くの利用者により用いられている。しかしながら、XPSではX線を照射した領域の平均的な情報であるため、ナノスケールの微細構造と対応した局所領域の化学結合状態を調べる目的には適さない。そこで、Cs補正装置付きのSTEM/EELSが注目されている。Cs補正装置とモノクロメーターによって単原子サイズ以下まで電子ビームを絞ることが可能で、高性能なEELSが備え付けられていることから非常に利用者が多い。

これらの利用に際しては、以下の様に対応している。微細構造解析機器を利用したことが無い研究者に対しては、初回講習を設け機器操作のトレーニングを行っている。一方で、継続的な利用予定が今後なくスポット的に微細構造解析のデータが必要な場合には、研究者と十分な打合せを行い、本学の職員が機器を操作してデータを取得する技術代行という利用料金も設定している。この場合は、人件費等に相当する費

用を加味しているため、通常の利用料金よりも高額である。更に、機器を自身で操作したいがデータを取得するための最適な実験条件を見出すのが難しい場合や、比較的長い期間を設けて徐々に習熟することを計画する場合は、技術補助という通常の利用料金と技術代行の中間の金額の利用料金を設定し、利用者の利便性に配慮している。詳細な各種利用料金については、ホームページを参照されたい⁽⁵⁾。

3. 支援例について

この章では、学外の研究者の方々が本学のナノプラを利用して得られた成果の内、論文として公表されている課題の中から許諾を得られたものを支援例として紹介する。本学では、毎年90件を越える課題を受け、前述した19台の微細構造解析機器を利用して最先端のナノテクノロジー研究に携わる研究者の要求に応えるべく微細構造解析の支援を行っている。北海道内の大学や公設試からの利用に加えて道内外の民間企業からの利用があり、2018年度で56機関からの利用を受け付けている。ナノプラでは、利用成果に関して原則公開とし、知財の関係で公開を猶予する場合も期間を設定して後日公開しているため、民間企業からの利用もし易い。その内訳は、素材メーカーなどのBtoB企業と消費者向けの製品を研究開発している総合電機メーカーや自動車会社など多岐に渡っている。直接、企業の研究者が来学されて機器を利用する場合の方が技術代行での利用より多い傾向である。また、ナノプラで最先端の機器を共用したことを契機に、本学と共同研究や受託研究の契約を結び自主事業に移行する場合も最近は見受けられ、ナノプラが大学における産学連携研究のトリガーとしての重要な役割も担っている。例えば産業界では、2018年4月17日に日立金属株式会社と株式会社日立製作所の研究開発グループが共同で開発した金属3Dプリンターに適した金属粉末を用いて、ハイエントロピー合金(HiPEACE[®])の3D造形に成功したことがプレスリリースされたが、その研究開発段階においてナノプラの微細構造解析が役立っている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、基礎研究分野では「複合金属酸

化物ナノワイヤの合成と構造解析」においてナノプラの利用者らが新奇に合成した結晶性Mo-Te酸化物および結晶性Mo-Se酸化物ナノワイヤの微細構造解析を支援した図1に示す結果がトップジャーナルに公表され⁽⁸⁾、2016年の文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの秀でた成果として表彰されている。

以下に技術支援の具体例について紹介する。図2は、〈100〉シリコン単結晶表面の(a) SEM像、(b)垂直方向(e_{zz})の残留弾性ひずみマッピング像と6.4 MeVの Fe^{3+} イオンを 1.0×10^{16} ions/cm²まで照射後の(c) SEM像、(d)垂直方向(e_{zz})の残留弾性ひずみマッピング像である⁽⁹⁾。SEM像中央のくぼみは、イオン照射による表面の照射硬化による破壊によるクラックの進展を評価するためピッカース硬さ試験機による圧痕である。残留弾性ひずみは、ひずみの無いあるいは少ない場所を参照点としその場所との比較を逐一行い算出

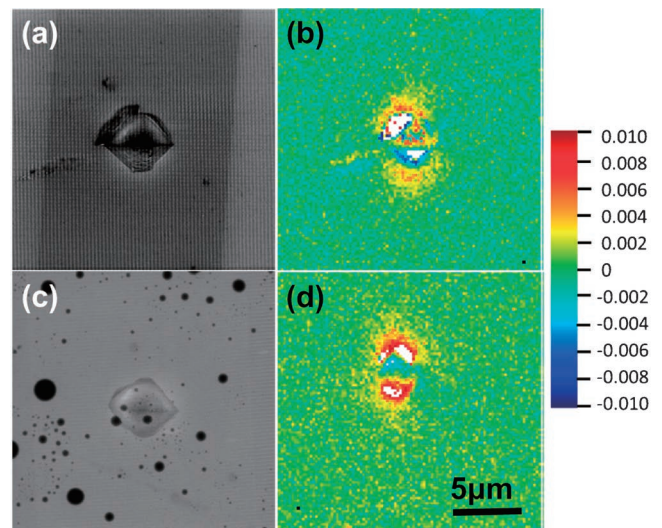


図2 〈100〉シリコン単結晶表面の(a) SEM像、(b)残留弾性ひずみマッピング像と6.4 MeVの Fe^{3+} イオンを 1.0×10^{16} ions/cm²まで照射後の(c) SEM像、(d)残留弾性ひずみマッピング像⁽⁹⁾(オンラインカラー)

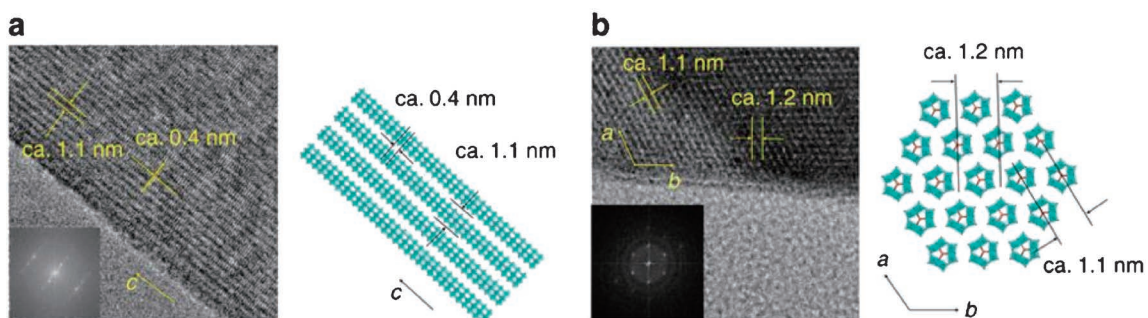


図1 Mo-Te酸化物およびMo-Se酸化物のHR-TEM像、および多面体構造図⁽⁸⁾。

Figure 1 Comparison of polyhedral structural images with HR-TEM images. (a) Mo-Te oxide, scale bar, 5 nm and (b) Mo-Se oxide, scale bar, 5 nm. Insert images: power spectra. “Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura, W. Ueda, Nature Communications, 6 (2015), 7731; licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license.” (オンラインカラー)

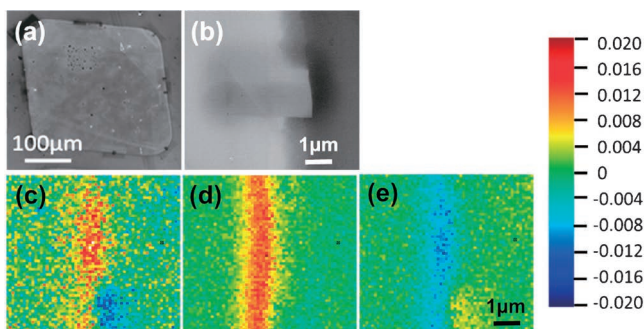


図3 <100>シリコン単結晶表面に75メッシュグリッドを被せてHe⁺イオンを 1.03×10^{17} ions/cm²まで照射した(a) SEM像(白い矩形の領域が照射領域), (b)照射領域と非照射領域界面のSEM像, (c) ϵ_{xx} 残留弾性ひずみマッピング像, (d) ϵ_{yy} 残留弾性ひずみマッピング像, (e) ϵ_{zz} 残留弾性ひずみマッピング像⁽¹⁰⁾ (オンラインカラー)

した値を使用してマッピングした。赤が引張、青が圧縮の残留弾性歪みで色が濃い方が大きい。非照射のシリコン単結晶は、表面を鏡面加工したままのため図1(b)から表面全体が垂直方向(e_{zz})の圧縮の弾性ひずみが残留していることがわかる。一方、イオン照射した試料の場合、Fe³⁺イオンが格子間に侵入したりシリコン原子と置換したりすることによって格子間が伸長し結果として引張の弾性ひずみが残留していることがわかる。また、照射硬化によって圧痕は小さくなり塑性変形によりくぼんだエッジの周りには tetragonal distortion により引張の残留弾性ひずみが局所的に大きくなっていることがわかる。図3は、<100>シリコン単結晶表面に75メッシュグリッドを被せてHe⁺イオンを 1.03×10^{17} ions/cm²まで照射した(a) SEM像(白い矩形の領域が照射領域), (b)照射領域と非照射領域界面のSEM像, (c) ϵ_{xx} 残留弾性ひずみマッピング像, (d) ϵ_{yy} 残留弾性ひずみマッピング像, (e) ϵ_{zz} 残留弾性ひずみマッピング像である⁽¹⁰⁾。照射欠陥の蓄積やプリスターの形成によりシリコン単結晶表面が盛り上がっている。そこで、照射領域と非照射領域の界面の残留弾性ひずみを解析すると、 ϵ_{xx} (紙面の横方向)と ϵ_{yy} (紙面の縦方向)では引張の残留弾性ひずみが ϵ_{zz} (紙面に垂直方向)では圧縮の残留弾性ひずみ存在していることがわかった。これは、照射領域の体積膨張により ϵ_{xx} (紙面の横方向)と ϵ_{yy} (紙面の縦方向)では引張となり、界面では非照射領域が照射領域の体積膨張により圧縮されることになったためと考えられる。 ϵ_{zz} (紙面に垂直方向)の照射領域が引張の残留弾性ひずみを示さなかったのは、プリスターの破裂が所々観察されたことから残留ひずみが開放されたためではないかと考えられる。また、EBSDによるCross Court法だけでなくラマン分光と組み合わせてイオン照射された表面の局所的な弾性残留ひずみの評価が最近試みられている⁽¹¹⁾。

FIBによる断面観察と超高圧電子顕微鏡の高い透過能を組み合わせてフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子の複雑な構造の解析支援例について紹介する。図4は、FIB加工したフレークボール形状タングステン酸ビスマス

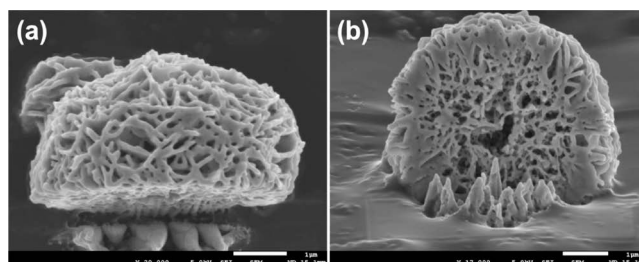


図4 FIB加工したフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子(W/Bi=0.55)の(a)上部SEM像, (b)断面SEM像⁽¹²⁾。

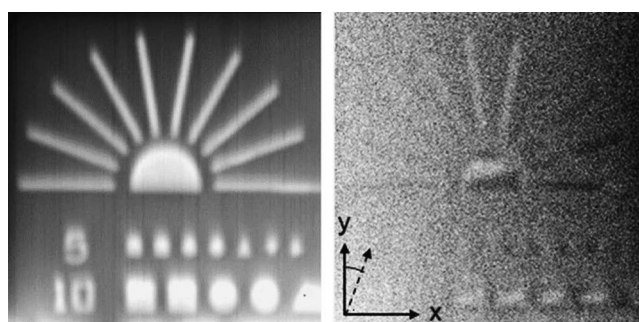


図5 Spin-SEMで取得した形状像(左)とスピン像(右)⁽¹³⁾。

粒子(W/Bi=0.55)の(a)上部SEM像, (b)断面SEM像である。FIB加工によって内部の構造を詳細に観察すると共に超高圧電子顕微鏡による粒子のTEM像の白黒コントラストから Lambert-Beer の法則を用いて電子ビームの吸収を評価しシミュレーションと比較検討することによって中空構造であることを明らかにした⁽¹²⁾。

Spin-SEMを用いて観察した様々な形状のパーマロイ(Ni₈₀Fe₂₀)薄膜パターンのSpin-SEM像を図5に示す⁽¹³⁾。両画像は同時に測定されたもので、左が形状像、右がスピン像である。形状像中央に見える半円の直径が20 μm。Spin検出軸は面内で、破線で示すy軸から20°回転した方向になっている。中央部に放射状に広がる矩形のパターンに注目すると、形状像では一様のコントラストを示しているが、スピン像では中央部のパターンが他の物より明るくイメージされていることがわかる。スピン検出方向が、y軸から20°回転した面内方向(図中の破線で示す)であることを考慮すると、矩形パターンの長手方向の磁区がイメージに反映していることがわかる。また、半円状パターンの内部にも磁区が存在していることがわかる。

図6は、本学の微細加工プラットフォームの支援を受けてピンホールレス、且つナノレベルの膜厚制御が可能な原子堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)により成膜したAl₂O₃/TiO₂積層膜のSTEMおよびEDXマッピング像(a)各層1 nm, (b)各層2 nmのSTEM(JEM ARM-200F)およびEDXマッピングである。EELS測定(O-K₁)と共に電気的特性の評価結果と比較検討することによって成膜条件の最適化

最先端放射光ナノ計測・解析共用拠点

(日本原子力研究開発機構)

米田安宏^{*1} 吉越章隆^{*1} 竹田幸治^{*1} 塩飽秀啓^{*2}
 松村大樹^{*1} 菖蒲敬久^{*1} 田村和久^{*2}

1. はじめに

原子力機構は大型放射光施設 SPring-8 に 2 本の専用ビームラインを持ち、6 つの外部供用装置がそれぞれのビームラインに備わっている。原子力機構の装置の特徴は、軟 X 線領域から硬 X 線領域まで広いエネルギーをカバーした分光装置によって元素を選択した上で化学結合状態や磁性を知ることができる。また、汎用性の高い κ 型回折計や応力・イメージング測定装置によって結晶構造解析や X 線 CT (computed tomography) を行うことができる。それぞれの装置の特徴とどのようなデータが得られるかを順に紹介する。なお、装置の外観等については JAEA&QST 微細構造解析プラットフォームのホームページ (<http://www.kansai.qst.go.jp/nano/>) も合わせて参照していただきたい。

2. 外部供用装置とその利用例

(1) 表面化学実験ステーション

ナノテクノロジーの研究開発において、固体の表面・界面で起きる化学反応の観察や分析は、例えば、ナノ電子デバイスの薄膜作成プロセス、触媒反応、材料の防食処理など応用上重要であり、物理化学や新物質探索という基礎科学の研究対象としても興味深い。表面・界面の化学反応の理解や制御には、表面や界面にフォーカスして存在する特定原子に由来する電子状態や化学状態の情報を選択的に抽出することが必須となる。このような目的を達成するために、原子力機構では SPring-8 の軟 X 線ビームラインに表面・界面の化学反応分析専用の装置(表面化学実験ステーション)を整備し、所内

外の研究に利用されている。

表面化学実験ステーションは、(i)反応ガス中および加熱(1150°C)中の表面反応を観察するための反応分析室、(ii)アルゴンイオンスパッターと1150°C程度までの真空アニールおよび低エネルギー電子回折(LEED)を備えたクリーニング室、(iii)走査型プローブ顕微鏡(STM/AFM)室および(iv)試料を大気から真空中に導入するためのロードロック室で構成された複合表面分析装置である。不純物の影響を排除するために、ロードロック室を除く各真空槽は 2×10^{-8} Pa 以下の超高真空を維持している。各真空槽はゲートバルブを介して接続され、試料は大気に曝されることなく各真空槽間を往来できる。

本装置の主な分析方法は、挿入光源で得られる高輝度軟 X 線⁽¹⁾を励起光とする光電子分光である。光電子のエネルギー分析器は、オミクロン社製 EA-125(5 個のチャンネルトロン)である。高エネルギー分解能かつエネルギー可変性(400~2000 eV)を利用することで、表面敏感な精密化学分析が可能である。ここで、軟 X 線領域では光イオン化断面積が高エネルギー X 線より大きいので、検出感度(スループット)に優位である。従って、元素の同定に加えて、リアルタイム光電子分光による表面の吸着量、化学状態および電子状態の時間変化を捉えることができる。

表面化学反応の放射光リアルタイム光電子分光を実現するために、差動排気システムを放射光ビームラインに配置し、 10^{-3} Pa 程度までのガス導入中の表面観察を可能としている。可変リークバルブによるガス導入に加えて、ノズル分子ビーム装置が接続されている。加熱ノズル(最高 1400 K)によって、最大 2.3 eV 程度の並進エネルギーを持つ酸素分子ビームの照射が可能である。放射光の持つビーム特性によ

* 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構; 1) 研究主幹 2) 研究副主幹(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Synchrotron Radiation-Based Techniques Available at JAEA Advanced Characterization Nanotechnology Platform (Japan Atomic Energy Agency); Yasuhiro Yoneda, Akitaka Yoshigoe, Yukiharu Takeda, Hideaki Shiwaku, Daiju Matsumura, Takahisa Shobu and Kazuhisa Tamura (Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Sayo-gun, Hyogo)
 Keywords: synchrotron radiation, XPS (x-ray spectroscopy), MCD (magnetic circular dichroism), (XAFS (x-ray absorption fine structure), x-ray diffraction

2019年7月30日受理[doi:10.2320/materia.58.763]

て、分子ビーム照射位置のピンポイント観察を可能としている。反応性気体分子に関しては、これまで O_2 , NO , H_2O などの酸化剤, CH_4 , CH_3Cl , C_2H_2 , $HCOOH$ などの有機分子や H_2 , CO , CO_2 などの利用実績がある。毒性や爆発性などを有する気体でも He などによって一定レベルに希釈すれば利用できる。これまで, Si, Ge, SiC, GaN などの半導体, Cu, Ti, Ni や Cu 合金, Ni 合金などの金属, カーボン材料(グラフェン, CNT, ダイヤモンド), ナノ粒子など, 電子デバイス, 触媒, 腐食・防食, ナノバイオなど, 対象と組み合わせはバラエティーに富み, 反応メカニズム(キネティクス, ダイナミクス)の解明や並進エネルギー誘起表面物質相探索といったユニークな研究が展開されている。

ナノテクノロジー解析プラットフォームの支援例としてダイヤモンド(111)表面のグラフェン化の観察を紹介する⁽²⁾。グラフェンは次世代エレクトロニクスの有力材料であり, 絶縁体表面への直接形成としてグラフェン/ダイヤモンドが注目されている。ダイヤモンドは室温では絶縁体であるため光電子分光で致命的な帯電が起きるが, 熱処理中は伝導電子が熱励起されるので回避できる。この点を活かして, 高温環境中のリアルタイム光電子分光観察から熱処理グラフェン形成を明らかにした(図1)。SiC よりも低温形成できることを証明するとともに, ワイドギャップ材料分析への光電子分光利用の可能性を示した。

さて, ユーザー支援で特に重視していることは, 希望の実験と装置のマッチングである。大学等での事前実験を如何に実現(再現)できるかが, 放射光の魅力を知る必須条件と信じている。また, 試料を作成しながら分析する“その場”観察実験では, 装置特性を十分理解した上でオペレーションすることが要求されるので, 維持管理と同様にこの点を意識してサポートしている。また, 新規テーマを研究開発シーズと捉え, トライアル測定などを通して最先端の課題に対応できる環境を整備している。これらの取り組みによって表面化学実験ステーションは, 高い稼働率, 実施満足度および継続的な利用と成果発信が実現している。

(2) 軟 X 線磁気円二色性測定装置

X 線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD)は, 円偏光 X 線による内殻吸収を活用した元素および電子軌道選択的な磁気プローブである。無偏光 X 線による吸収とは異なり, 試料の磁化方向と平行に入射する円偏光 X 線による吸収強度はスピン電子状態に依存する。よって, 内殻準位からの遷移先である伝導帯においてアップスピンとダウンスピンの状態密度に偏りがあれば左・右円偏光 X 線での吸収強度が異なる。この左・右円偏光 X 線における吸収強度差が XMCD である。特に軟 X 線領域での XMCD 実験では, 遷移金属の $2p-3d(L_{2,3})$ 吸収端, 希土類の $3d-4f(M_{4,5})$ 吸収端, アクチノイドの $4d-5f(N_{4,5})$ 吸収端などを用いることで, 磁性を担う d 電子, f 電子の磁性状態を直接的に調べることができる。また, XMCD スペクトルに総和則を適用することで, スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して定量評価ができることも XMCD 実験の特筆すべき特長であろう。以上をまとめると, XMCD 実験から得られる情報は次のとおりである。吸収(XAS)スペクトルや XMCD スペクトルの形状からターゲット元素の電子状態(価数や結晶場など)の情報が得られる。XMCD 信号の強度や符号からはターゲット元素が有している磁気モーメントの大きさとその向きの情報が得られる。

SPring-8 原子力機構専用ビームラインに設置されている XMCD 装置の写真と概略図を図2に示す。写真の白矢印は放射光 X 線の照射方向および測定試料を大気から超高真空に保たれている超伝導磁石中心(測定位置)まで導入する経路を示している。専用試料ホルダーに取り付けた試料を真空槽に導入するための試料バンクには, 容易に開閉可能なアクセスドアが設けてあり大気開放および真空引きが迅速にできるようになっている。試料の位置調整は電動の装置架台を用いて調整する。測定開始前に試料の清浄表面を得る必要がある場合は試料準備槽において, スパッタ, アニール, ヘキ開などの処理を行うことができる。加えて, ユーザー持ち込みの

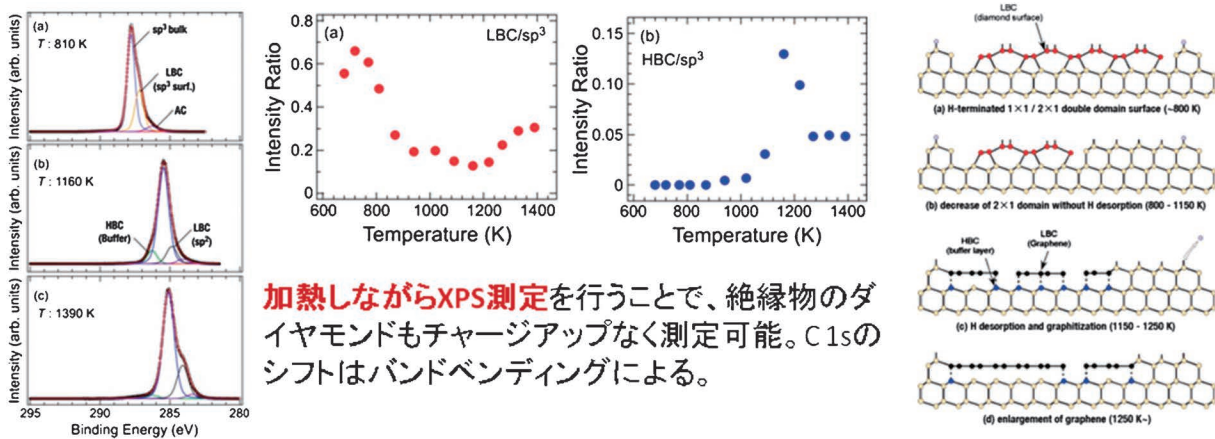


図1 ダイヤモンドの高温加熱中の軟 X 線放射光リアルタイム光電子スペクトルとグラフェン由来の成分の温度依存性およびダイヤモンド表面のグラフェン化の反応モデル⁽²⁾。(オンラインカラー)

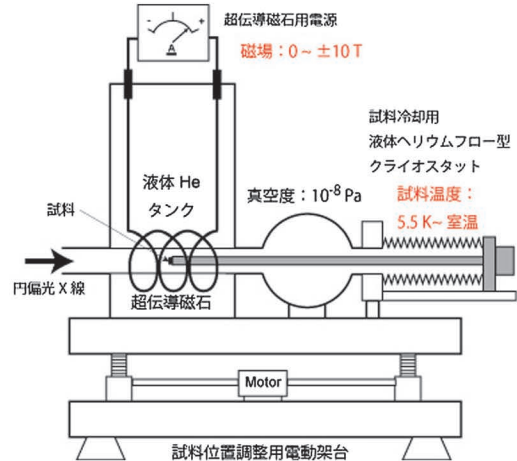
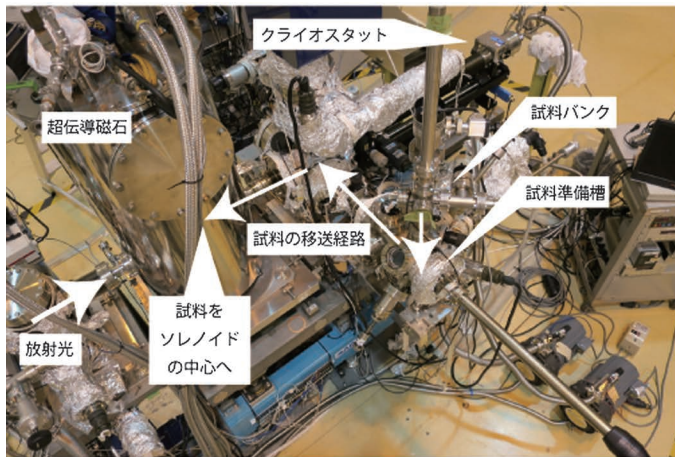


図2 原子力機構専用ビームライン(BL23SU)に設置されている XMCD 測定装置の写真と概略図。(オンラインカラー)

装置も組み込むことができるポートがある。いずれの試料処理においても装置担当者との事前の打ち合わせが必要となる。超伝導磁石の最大印可磁場は ± 10 テスラで、試料温度は室温から 5.5 K の範囲で可変である。XAS の測定は、試料の光電流を測定する Total Electron Yield を採用している。この XMCD 実験装置で XMCD スペクトルを得る方法は二つある⁽¹⁾。ひとつは on-the-fly モードで、もうひとつは 1-Hz 円偏光スイッチングモードである。on-the-fly モードでは、光エネルギー走査速度 40 eV/min 程度で XAS スペクトルが測定できる。一本目の XAS スペクトルを取得したのちに円偏光を切り替えて、二本目の XAS スペクトルを取得して、それらの差分をとることで XMCD スペクトルを得る。一方、1-Hz 円偏光スイッチングモードでは、1 Hz 周期で左・右円偏光を切り替えることで各光エネルギーにおいて XMCD 信号を取得し、逐次的に光エネルギーを走査して XMCD スペクトルを測定する。前者は後者に比べて、高速な XMCD スペクトルの取得が可能である。一方、後者の方が高い XMCD 検出精度が得られる。これらモードには一長一短があり実験内容により効果的に使い分けるとよい。

図 3 に Fe の XMCD 測定例を示す。図 3(a) は Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XAS スペクトルで図 3(b) は XMCD スペクトルである。図 3(c) は Fe L_3 吸収端の光エネルギーを固定(図 3(b) 矢印)し、1 Hz 円偏光スイッチングモードにより XMCD 強度の磁場依存性を測定した結果である。XMCD スペクトル形状が磁場や温度によって変化せず、強度のみが変化する場合、XMCD 強度は磁気モーメントの大きさに比例するので、Fe 3d 電子のもつ磁気モーメントの磁場依存性、すなわち元素・電子軌道選択的磁化曲線とみなすことができる。同様の方法で磁化の温度依存性を測定することも可能である。

実際の利用例として、トポロジカル絶縁体(Sb, Bi)₂Te₃ に Cr をドーブした物質群における XMCD 研究を紹介する⁽³⁾。この研究では、すべての構成元素に対して XMCD を行うことで、それぞれの元素における磁化の有無、そして磁

気モーメントがどのように揃っているのかを明らかにした。強磁性転移温度以下において Cr 3d, Sb 5p そして Te 5p には磁気モーメントが存在するが、Bi 6p には存在しないことが分かり、さらに Cr 3d と Sb 5p の磁気モーメントは平行に向くが、Te 5p のそれは反平行に向くことが明らかになった。これら実験結果と理論計算を組み合わせることで、この物質における強磁性は p-d 相互作用により発現していることを明瞭に示した。この成果は軟 X 線による XMCD 実験の特長を活かした好例と言える。

(3) XAFS 測定装置

放射光を用いた X 線吸収分光(X 線吸収微細構造, X-ray absorption fine structure, XAFS)測定では、低エネルギーから高エネルギーまで広いエネルギー範囲を持ち、入射光強度変化が小さい偏向電磁石ビームラインが通常利用されている。それに対し原子力機構では、偏向電磁石ビームラインよりも 2 桁～3 桁輝度の高いアンジュレータビームラインを利用する高輝度放射光 XAFS 測定装置を構築し、原子力に係る研究に応用している。

アンジュレータ放射光は、エネルギーに対して鋸刃状に強度が変化する特徴を持つため、輝度の高い奇数次光を使うことが多い。エネルギーに合わせてアンジュレータの磁石列間距離を連続的に変えることができれば、輝度が高い状態を保ったまま XAFS 測定が可能となる。しかし、QuickScanXAFS 測定のように短時間に分光器とアンジュレータを同期させて駆動することが難しいため、本装置では偶数次光を使用して QuickScanXAFS 測定を行っている。偶数次光は奇数次光より 1 桁程度輝度が低くなるが、それでも偏向電磁石光と比較すると 2 桁～2.5 桁も輝度が高いため、低濃度試料の測定も可能である。

アンジュレータ放射光による QuickScanXAFS 測定の例を図 4 に示す。およそ 1.5 keV という EXAFS 測定範囲では、偏向電磁石放射光と同様に強度変化の小さい入射光が得られるため、2 分間程度でも測定できる。

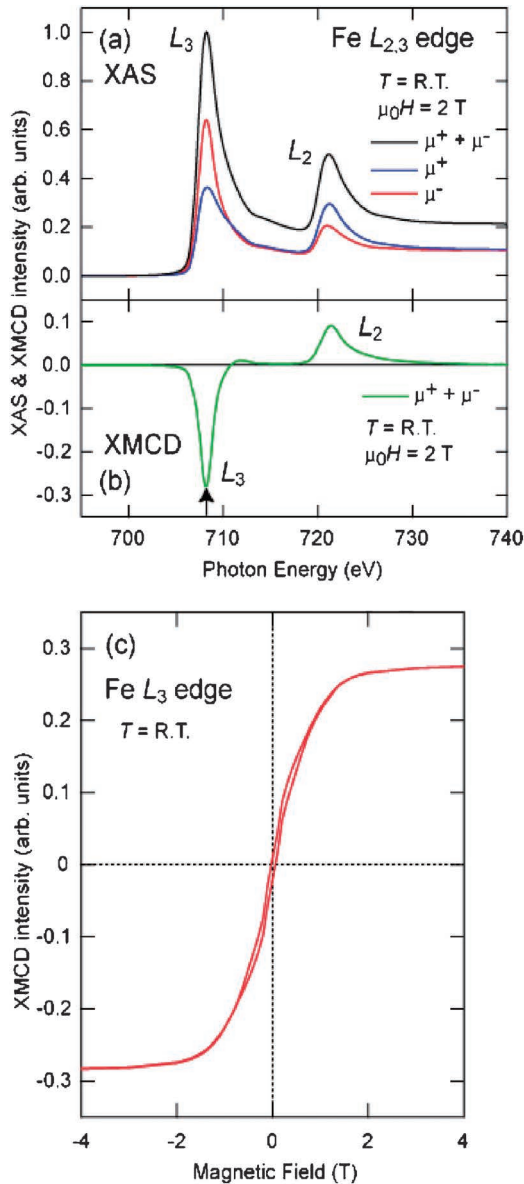


図3 Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD 実験(測定温度: 室温, 印可磁場: 2 T)の例. (a) 内殻吸収スペクトル(XAS). μ^+ (μ^-)は磁場の向きと光のヘリシティが平行(反平行)を示している. $\mu^+\mu^-$ は無偏光による XAS スペクトルとみなせる. (b) XMCD スペクトル. 定義によっては差分の向きが逆の場合もある. (c) Fe L_3 吸収端((b)の矢印)における XMCD 強度の磁場依存性. (オンラインカラー)

本実験装置で使用する分光器には「マルチ結晶交換システム」採用している. 回折面(111)と(311)を持つ二組のシリコン単結晶を並べて配置し, 液体窒素温度かつ高真空下にて, 1軸(X 軸)の並進により, いつでも何度でも簡単に結晶を交換することができる. (111)面では 5~30 keV, (311)面では 10~70 keV まで, 必要とするエネルギー分解能と入射強度を自由に選択することができる. また, 30 keV 以下の X 線を集光と高次光カットのために, X 線ミラーを挿入す

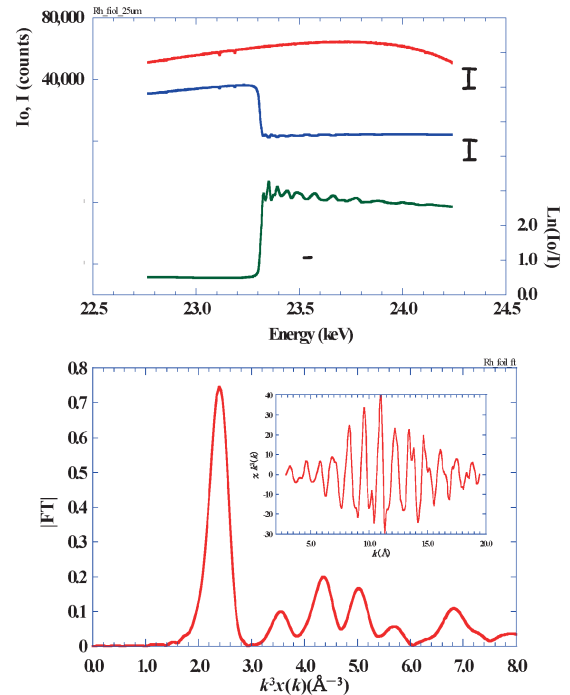


図4 ロジウム箱の XAFS 測定例. (オンラインカラー)

ることも可能である.

XAFS 測定のために, 透過法ではイオンチェンバーを使用し, 充填ガスとして窒素ガス, 窒素+アルゴン(50%)ガス, アルゴンガスを利用できる. 蛍光法では 19 素子半導体検出器を利用できる. RI・アクチノイドを含む試料測定のために, RI 試料専用チェンバーを用意しており, これまでにウラン・トリウムを含む多くの溶媒抽出錯体の構造解析を行ってきた. 既に溶液では濃度 0.1 mmol 試料も, 透過法にて測定可能となっている. 今後は, KB ミラーの導入を予定しており, さらに極微量・微小試料測定を目指している.

高輝度放射光 XAFS 測定装置は, これまで他のビームラインに設置していたが, RI・アクチノイド試料測定を実施するために, SPring-8 の RI 実験棟へ移設した. 一昨年には世界で初めてアインスタイニウムの水和構造の測定に成功した. 今後も, 放射性廃棄物を対象とする分離法や分離技術の開発研究, 次世代再処理ガラス固化技術開発研究, 希少金属の分離回収研究, 金属錯体の構造解析, 地層処分システムの安全性評価に係る研究開発に貢献することを目的としている(4)(5).

(4) エネルギー分散型 XAFS 装置

XAFS 法は内殻電子の遷移を利用するが故に, 元素選択性がある. また, 光電子の周辺原子との散乱による干渉効果が微細構造に表れるため局所構造に敏感である. 入射・検出プローブ共に X 線であることから「その場」観察や「オペランド」測定への適用が比較的容易であること, 限界検出感度が数 ppm 程度と比較的感度が高いなどの特徴も併せ持っている.

原子力機構の提供している XAFS 測定装置においては,

通常の XAFS 測定装置と共に、分散型の XAFS 測定装置が設置されている。分散型 XAFS 測定装置は物理的に動く機構が無いという特徴により、通常型 XAFS 測定よりも高い時間分解能や高い相対精度が期待できる。分散型 XAFS 測定の欠点としては、異なるエネルギーの X 線が異なる光路を通ることによって試料ムラがスペクトルの歪として乗りやすいこと、入射光強度との同時測定が困難であるが故に光の変調がスペクトルの質を劣化させやすいということが挙げられる。

XAFS 測定は SPring-8 の多くのビームラインで利用可能であるが、特に原子力機構においては、分散型 XAFS 測定による化学反応の「その場」観察に重点を置いて研究を実施しており、「その場」観察用の各種雰囲気制御装置が備え付けられている。固体/気体反応系においては、可燃性・毒性ガス利用のためのシリンダーキャビネット(水素、炭化水素、一酸化炭素、一酸化窒素等使用可能)、マスフローコントローラ(0-100 cc/min)、遠隔バルブ制御装置(XAFS 測定装置と連動可能)、フロー型およびバッチ型試料セル(最大温度 700°C、最大圧力 10気圧)、四重極型質量分析計、などが利用できる⁽⁶⁾。燃料電池などの電極触媒観察のためのポテンショスタットや液体循環装置、液相反応観察のための遠隔溶液導入装置等も常時使用可能である。また、パルスレーザーと連動しての観測も利用例がある。

測定例として、燃料電池電極触媒としての Pt 金属微粒子に対して、電位を走査させながら XAFS 測定を行い、各電位における Pt 金属の酸化・還元挙動を解明した例を記す⁽⁷⁾。燃料電池の電極触媒には主に Pt が利用されているが、貴金属である Pt の利用量を削減するために、反応中の Pt の構造変化を詳細に把握することが求められている。電極の評価には電位を走査しながら電流の変化を観測するサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)がよく用いられているが、電流応答は触媒反応、触媒表面への吸着脱離、触媒自身の酸化還元等が混ざり合ったものであり、触媒自身が電位を変化させた際にどう構造変化を起こしているかを理解することは CV のみからは困難である。原子力機構では、CV 法と分散型光学系を用いた時分割 XAFS 測定とを同時測定する CV-XAFS 法を開発して、その問題解決に取り組んだ。図 5 は、Pt/C 電極触媒に対し、1M KOH 水溶液を循環させながら CV-XAFS 測定を行い、その結果を示したものである。このように新たな「その場」観察手法である CV-XAFS 法を適用することで、電極触媒の反応時における触媒構造を決定することができた。

(5) κ 型 X 線回折計

κ 型 X 線回折計は高エネルギー X 線回折実験と表面 X 線回折実験を行っている。

大型の 2θ アームを有する κ 型回折計は短波長の X 線($\lambda \sim 0.2 \text{ \AA}$ (0.02 nm))を用いても精度良く回折ピークをスキャンすることができるため、粉末 X 線回折が可能である。実験室系の X 線源(Cu-K α , $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$ (0.15 nm))では乳鉢です

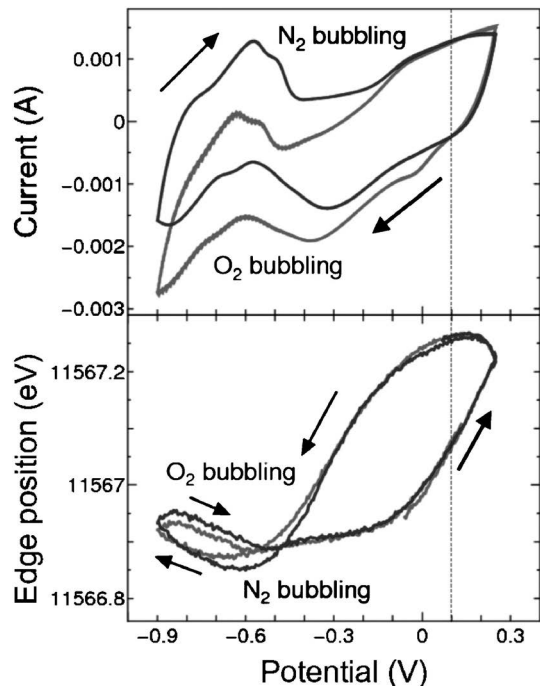


図 5 Pt/C 電極触媒に対する CV-XAFS 測定結果。

りつぶした程度の粒径($\sim 2 \mu\text{m}$)を透過することができず、粒子の薄皮部分だけを評価することになる。高エネルギー X 線回折を用いると粒子全体を調べることができるため、実験室系では抽出できないような不純物も同定することができる。

高エネルギー X 線回折のもう一つの使い道は 2 体相関分布関数(pair distribution function, PDF)を使った局所構造解析である。リートベルト解析などの従来型の結晶構造解析は周期的構造を仮定したモデルフィットを行うため、ドメインやグレイン、欠陥や不純物によって生じた変調構造を抽出することができない。PDF 解析では周期性を仮定せずに実験的に得られた局所構造をモデリングするために、平均構造からのズレを抽出することができる。特に、 κ 型 X 線回折計で得られた回折パターンでは、同一データセットを用いてリートベルト解析と PDF 解析の両方を行うことができるため、平均構造からのズレを可視化することができる。

PDF 解析の利用例としては、ペロブスカイト型酸化物の局所構造解析例を示す。 κ 型 X 線回折計で精密に測定された PDF 解析のデータは、実空間分解能に優れているだけでなく、 $r \sim 200 \text{ \AA}$ (20 nm)程度までの原子相関を明らかにすることができる。

図 6 はセラミックコンデンサなどの電子部品にも使われている強誘電体のチタン酸バリウム(BaTiO_3)を用いて PDF 解析を行った結果である⁽⁸⁾。それぞれの領域においてモデルフィッティングを行った結果、菱面体晶構造のマイクロ構造領域から、ナノコンポジット領域を経て、ドメイン構造によるモジュレーションを受けて平均構造である正方晶構造へと変化していく様子が明らかになった。 κ 型回折計を利用した高エ

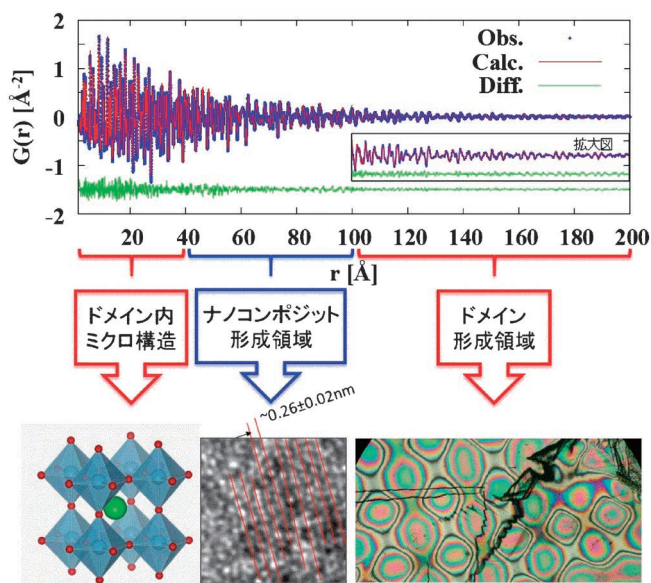


図6 放射光高エネルギーX線回折実験で得られたチタン酸バリウムの2体相関分布関数(PDF)。(オンラインカラー)

エネルギーX線回折実験は、ドメインや欠陥、添加物を含んだ酸化物強誘電体や超伝導体の研究に利用されている。また、周期的構造を仮定しないPDF解析を利用して、並進対称性の欠損した微粒子やアモルファスとの共存相の構造解析に用いられることもある。

また、 κ 型X線回折計を利用した表面X線回折実験の支援も行っている。表面X線回折法は、最表面の面内構造、表面近傍の各原子層の組成や層間距離、積層構造などを調べるための手法である。

表面X線回折実験で支援しているテーマは、主として電気化学を扱うものが中心となっており、電極/電解液(質)界面の構造解析が主な支援内容である。今回折計では、上で述べた特徴を生かし、それぞれの実験に適した表面X線回折実験用電気化学セルを自由度高くデザイン可能であり、従って電極/水溶液・有機溶媒・イオン液体・固体電解質と様々な界面の構造解析が可能である。さらに、今回折計の制御ソフト(spec)から直接、電気化学測定装置を制御できるようになっており、電気化学反応を制御しながら、界面・表面の構造がどのように変化していくかを追跡することができる。

実際の利用例として、リチウムイオン電池の正極表面の構造解析について紹介する⁽⁹⁾。リチウムイオン電池は、リチウムイオンが電極と電解液の間を移動する反応を利用した電池であり、反応場である電極/電解液界面の構造が電池反応の反応速度に影響を与えると予想される。そこで、SrTiO₃(STO)基板上に正極材料であるLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂の薄膜を成膜し電極として、リチウムイオン電池の充放電反応と電極表面構造の関係性を調べた。電極電位を変化させながら、正極の表面構造とバルク構造の変化を追跡したところ、電池反応では、電極表面にLi層が露出していることが重要であり、ま

さにリチウムイオン電池の性能と電極表面の結晶構造との間には大きな相関があることを明らかにした。

(6) 応力・イメージング測定装置

本装置では、金属を中心とした構造材料における材料強度それに伴う変形状態を明らかにするために、イメージング法とX線回折法を利用し、ひずみ、応力測定、転位密度が単独、もしくは融合した実験が可能である。本装置では70 keVまでの高エネルギーX線が利用できることから「できるだけ実機に近い大きさの材料」、「実加工中の変化」を中心に研究を行うことが可能である。

基本的には定盤上に様々なステージと2次元検出器を組み合わせることで前述の測定を可能としている。イメージング測定では、画質重視の測定では16ビット、6 μ mの空間分解能を有する2次元検出器、速度重視の測定では12ビット、2000 Hzの時間分解能を有する2次元検出器を利用することが可能である。一方、X線回折測定では、30 keV以下に対してはPilatus 300 K、それ以上に対してはCCDカメラを利用している。また、最大荷重5 kN、最高温度900°Cまで制御が可能な高温負荷装置を整備しており、前述の検出器らとリンクさせすべてコンピューター制御により動作することが可能である。さらに、材料内部の特定の場所からのX線回折を測定するためのスパイラルスリットの利用が可能である⁽¹⁰⁾。

これらの装置を活用した測定例を紹介する。金属の表面に異なる性質の金属を肉盛りする溶接技術をさらに薄く、どのような材料でも対応可能にするためのレーザーコーティング技術の開発を目指し、レーザー照射中の金属粉の振る舞いを高速イメージング技術により観察した⁽¹¹⁾。図7は真空容器中のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304基板上的 ϕ 0.2 mmチタン球にレーザーを照射したときのチタン球の時間変化を示している。図7(a), (b)はそれぞれ基板の温度を25度、500度に設定している。レーザーはIRレーザーを使用、入熱量 4×10^4 W/mm²で数秒間チタン球にのみ照射した。その結果、基板の温度が低い場合には金属球が溶けているものの基板に広がらず、基板の温度が高い場合には基板に広がりだしていることがわかる。つまり、金属球が基盤に広がるためには金属球が溶けていることは当然であるが、溶け広がる基板の温度が高いことが重要であることがわかる。この結果は、レーザーコーティングの現象を解明する非常に重要な成果であり、レーザーコーティング膜表面に金属球の状態が残存するのは、膜の温度が低くなっているレーザー照射直下から外れた場所に落下した金属球であり、その理由を解明したこととなる。

高エネルギー放射光X線は材料に対する透過力が高いため、材料内部の観察も可能である。原子炉容器などの溶接構造物の設計・施工では、溶接に伴う強度低下などを的確に防止することが求められる。この強度低下の主要因としては、欠陥の生成や引張り型の残留応力の発生が挙げられている。残留応力形成の主要因の1つが溶接後の温度降下中の温度

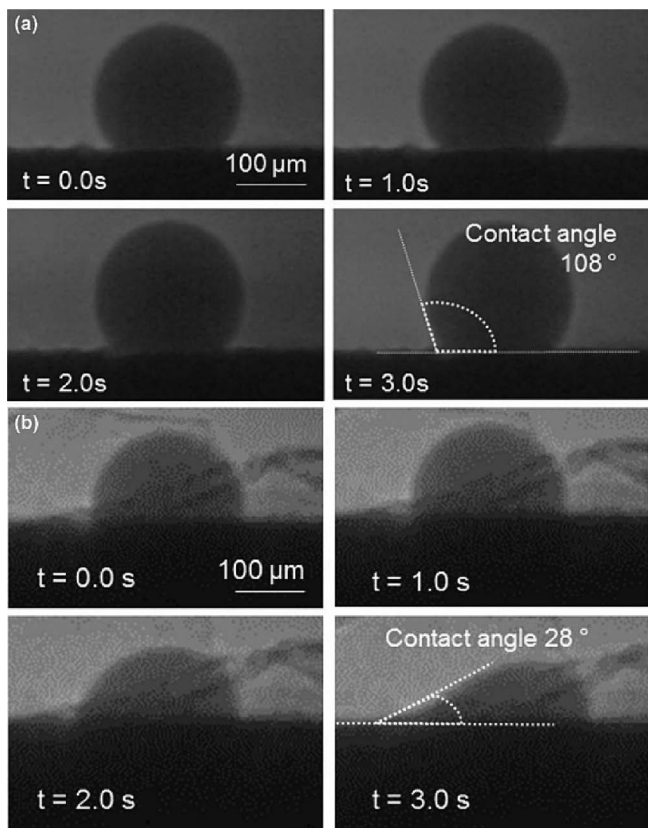


図7 SUS304 基板上的チタン球のレーザー照射下での変化。基板の温度は、(a) 25度、(b) 500度。

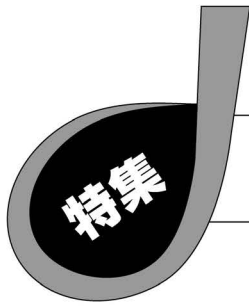
分布であることからその温度を推察するために今回のような対流観察から温度を推察することは大変重要である。今後はこの研究成果を応力導出のための数値シミュレーションに活用することで、最適な加工条件の導出に貢献することが期待できる。

3. 終わりに

日本原子力研究開発機構の専用ビームラインはRI実験棟に引き込まれている。今回、紹介した装置の多くをRI実験棟に集約し、燃料デブリの分析に備えている。また装置の移設に加えて、硬X線光電子分光装置(HAXPES)や走査型X線顕微鏡(STXM)などの立ち上げ作業も行なっており、共用装置のラインナップを今後も充実させていく予定である。

文 献

- (1) Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.*, **19**(2012), 388.
- (2) S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**(2012), 11PF02.
- (3) M. Ye, W. Li, S. Zhu, Y. Takeda, Y. Saitoh, J. Wang, H. Pan, M. Nurmamat, K. Sumida, F. Ji, Z. Liu, H. Yang, Z. Liu, D. Shen, A. Kimura, S. Qiao and X. Xie: *Nature Communications* **6**(2015), 8913.
- (4) 岡本芳浩, 永井崇之, 塩飽秀啓: *放射光*, **31**(2018), 274-280.
- (5) T. Kobayashi, S. Suzuki, H. Shiwaku *et al.*: *Proc. Nucl. Sci. Tech.*, **5**(2018), 74-77.
- (6) D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata: *Int. J. Hydrogen Energy* **42**(2017), 7749-7754.
- (7) S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and J. Mizuki: *J. Electronic Mater.*, **46**(2017), 3634-3638.
- (8) 米田安宏: *日本結晶学会誌*, **54**(2012), 155-158.
- (9) K. Sakamoto, *et al.*: *Chem. Mater.*, **21**(2009), 2632-2640.
- (10) 鈴木賢治, 菖蒲敬久, 城 鮎美, 豊川秀訓: *保全学*, **11**(2012), 99-106.
- (11) Y. Sato, M. Tsukamoto, T. Shobu, Y. Yamashita, S. Yamagata, T. Nishi, R. Higashino, T. Ohkubo, H. Nakano and N. Abe: *Appl. Phys. A*, **124**(2018), 288.



「高度微細構造解析に関する観察支援事業」
 ～文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業体の紹介～

QST 微細構造解析プラットフォームが提供する 放射光利用技術(量子科学技術研究開発機構)

片山 芳則¹⁾ 高橋 正光^{**} 佐々木 拓生²⁾
 綿貫 徹³⁾ 町田 晃彦⁴⁾ 齋藤 寛之⁴⁾

1. はじめに

兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 では、高いエネルギー(短い波長)の強力な X 線を利用できる⁽¹⁾。2016年4月1日に発足した量子科学技術研究開発機構(量研/QST)は SPring-8 に2本の専用ビームラインを設置し、放射光利用技術の開発を行うとともに、微細構造解析プラットフォームの一員として、その技術を広く産官学の研究者に提供している⁽²⁾。表1に QST 微細構造解析プラットフォームの登録装置を示す。日本原子力研究開発機構(JAEA)の一部が移管されて発足した経緯から、一部の装置は JAEA の専用ビームライン BL22XU に設置されている。これらの登録装置では、特色ある先端的な計測が可能となっている⁽³⁾。

以下の節では、表面 X 線回折計、ダイヤモンドアンビルセル回折計、高温高圧プレス装置の3つの装置について、

その概要と支援例を紹介する。ここでは、それ以外の装置について簡単に説明しておく。

放射光メスbauer分光装置は、核ラッグ分光器を備え、鉄を対象に RI 線源による測定と同様なドップラー効果を利用したメスbauerスペクトルを測定することできる。全反射法を用いた薄膜試料、さらには鉄の同位体置換を利用した原子層1層毎の観察など、磁性・スピントロニクス材料に応用可能な測定が可能である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

共鳴非弾性 X 線散乱装置は、入射 X 線のエネルギーと散乱された X 線のエネルギーの違いを測定できる。高温超伝導体における電子励起の解明など、物性物理の分野で活用される手法であるが⁽⁶⁾、現在では、装置の特色を活かして高分解能 X 線吸収分光測定などにも使われている。この手法は、燃料電池の白金ナノ粒子のオペランド観察に活用された⁽⁷⁾。

大型 X 線回折計は、共鳴 X 線回折による物性研究、応力・ひずみ測定、コヒーレント X 線を利用したメゾスケールの構造解析など多目的に用いられてきた。2019年度に移設が予定されており、2020年度からは、限られた手法の利用が再開される見込みである。

表1 QST 微細構造解析プラットフォームの登録装置。

| |
|---------------------|
| BL11XU(QST ビームライン) |
| 放射光メスbauer分光装置 |
| 共鳴非弾性 X 線散乱装置 |
| 表面 X 線回折計 |
| BL14B1(QST ビームライン) |
| 高温高圧プレス装置 |
| BL22XU(JAEA ビームライン) |
| ダイヤモンドアンビルセル回折計 |
| 大型 X 線回折計 |

2. 表面 X 線回折計による量子構造観察

表面 X 線回折計は、半導体の原子層レベルの結晶成長過程をリアルタイムで観察することを目的に、分子線エピタキシー(MBE)装置と X 線回折計を一体として組み合わせた複

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門(〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1)

* 関西光科学研究所 放射光科学研究センター; 1)センター長 2)主幹研究員 3)次長 4)上席研究員

** 次世代放射光施設整備開発センター: グループリーダー

Synchrotron Radiation-Based Techniques Available at QST Advanced Characterization Nanotechnology Platform (National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology); Yoshinori Katayama, Masamitsu Takahashi, Takuo Sasaki, Tetsu Watanuki, Akihiko Machida, Hiroyuki Saitoh(Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Sayo-gun, Hyogo)

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, crystal growth, molecular beam epitaxy, pair distribution function, charge glass, high pressure, high temperature, in-situ observation

2019年7月31日受理[doi:10.2320/materia.58.770]

合システムである⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。MBE装置としては、GaAs系用とGaN系用の2台があり、回折計に載せ替えることでそれぞれの材料の測定を行うことができる。X線回折計は4軸で試料を回転し、2軸で検出器の位置を調整するいわゆる4S+2D型である。

ある結晶の上に別の結晶の薄膜を、結晶面をそろえて成長(エピタキシャル成長)させることは半導体デバイスの作成で重要なプロセスである。しかし、結晶の格子定数が違う場合、ひずみや欠陥が発生する。良質な薄膜を作るためには、これらをコントロールする作成条件を見出さなければならない。そのためには、半導体の結晶成長をリアルタイムで観察する手法が有用である。一般的に使われているRHEEDは結晶成長初期の表面構造や表面の凹凸など表面に敏感である。しかし、結晶内部の状態を見ることが難しいことに加え、プローブである電子線と物質との相互作用が強いため、多重散乱効果の影響で定量的な解析が難しいといった問題点がある。その点、X線は、物質との相互作用が比較的に弱いので、試料の内部を観察することができるとともに、定量的な解析ができる利点がある。

本装置の担当者である高橋と佐々木は、結晶ひずみや結晶性を評価できるX線回折の逆格子マッピングという手法に注目し、この手法による結晶成長のその場観察を実現した⁽¹¹⁾。基板の上に薄膜を成長させる場合、格子定数が異なると回折条件を満たすX線の入射角と出射角の両方がずれる。さらに、格子にひずみがある場合にはスポット自体が広がりを持つようになる。このような情報を得るためには、試料と検出器の両方を角度スキャンして注目する回折スポットの周りの回折X線強度分布を測定する逆格子マッピングが必要となる。強力な放射光の利用と2次元検出器の利用等の測定上の工夫により、現在ではある回折スポットの周りの逆格子マッピングを10秒以下で測定できる。MBEによる結晶の成長速度と比較した場合、これは原子層レベルでの観察ができることを意味する。この手法を用いて、GaNの結晶成長初期の特異な緩和過程、InGaAs/GaAsのひずみ緩和過程や、太陽電池を想定した多層構造などが研究されている。本装置の詳細とこれら薄膜の成果については、高橋と佐々木の解説⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾に譲ることとして、本解説では、豊田工業大学

の神谷教授のグループによって行われた量子ドットにキャップ層を成長させたときの量子ドットのひずみの変化を調べた研究について紹介する⁽¹²⁾。

量子ドットや量子ワイヤは光電デバイスへの応用が期待されることから、多くの研究が行われている。中でも自己組織化によってGaAs基板上に作成されるInAs量子ドットは、近赤外域の発光素子として研究が行われている。InAs量子ドットにGaAsあるいはGaInAsのキャップ層を付けるとフォトルミネッセンスの波長が変化する。この変化は、キャップ層による量子ドット中のひずみの変化と関連づけられて議論されてきたが、これまで、それを直接観測した研究はなかった。そのため、本装置を用いて、MBEによりキャップ層を成長させたときの量子ドットのひずみの変化のその場観察が行われた。

実験にはエネルギー10 keVのX線を使い、入射角 0.2° という非常に小さな角度で試料に入射した。全反射の臨界角付近でX線を入射すると、反射する成分と屈折する成分に分かれる。屈折した成分は試料表面のごく浅い部分を進む。よって、表面に垂直な格子面で回折がおき、回折条件を満たす角度で、小さな出射角で回折X線が観測される。通常の対称反射を利用したX線回折では、表面に平行な格子面の間隔を調べることになるが、この微小角入射X線回折法では、表面ごく近傍で表面に垂直な格子面の間隔を調べることができる。実験では、GaAsの001面の上にInAsの量子ドットを作成した試料の上にGaAsのキャップ層を成長させていきながら測定が行われた。このときCCD検出器によって220回折スポット付近で観測されたイメージを図1に示す。(a)はキャッピングを行う前、(b)から(d)はそれぞれ、(b)6 nm、(c)12 nm、(d)20 nmのキャップ層を付けたときのイメージである。縦軸はバルクのGaAsの格子定数で規格化された $[110]$ 方向の格子定数を示す。バルクのInAsではこの値は1.072となる。横軸は、全反射の臨界角で規格化された出射角である。成長前にはX線強度は広い範囲に広がっているが、成長が始まると規格化された格子定数が大きな部分の強度が顕著に減少していることがわかる。この研究では、縦軸を0.01ごとに区切り、その区間でX線強度を積分した値が成長とともにどのように変化していくかが調べられた。

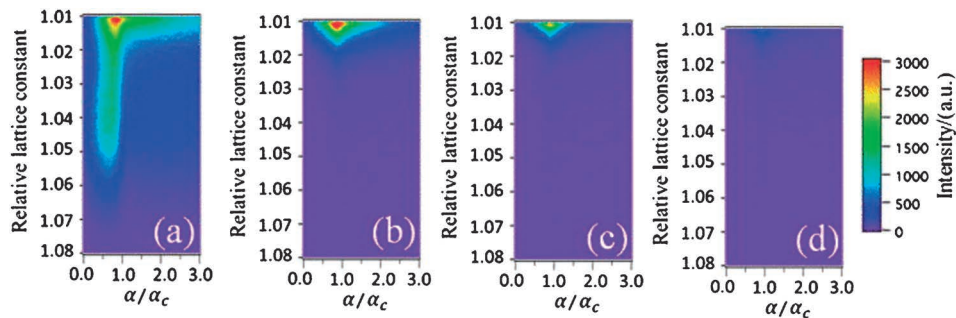


図1 InAs量子ドットにGaAsキャップ層を成長させたときの220回折スポット付近のX線回折イメージ。(a)成長前、(b)6 nm、(c)12 nm、(d)30 nm厚。Reprinted with permission from K. Shimomura, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **118**(2015), 185303. Copyright 2015 American Institute of Physics. (オンラインカラー)

キャップ層成長の初期では、規格化された格子定数が1.01から1.03の範囲では強度が増加したのに対し、1.04以上の強度は減少した。さらにキャップ層を成長させるとすべての範囲で強度が減少するようになり、キャップ層が4 nm になったところで、減少の割合が緩やかになった。これは量子ドットの平均の高さと同程度であり、量子ドットがキャップ層によっておおわれたことを示唆している。

上記の結果から、キャップ層が成長する過程でのInAs量子ドットとキャップ層の構造について考察が行われた。キャップ層の成長前は、X線強度の広い分布が示すように、量子ドットの格子がGaAsに近い場所では圧縮される一方、ドットの頂点に行くに従い次第にひずみが小さくなっていくと考えられる。キャップ層の成長の初期では、前述のように規格化された格子定数が1.01から1.03の範囲の回折強度が増加する一方、1.04以上の強度は減少する。これは、InAs量子ドットの格子がキャップ層によって圧縮される一方、キャップ層のGaAsの格子は引き延ばされるため、ある範囲の格子定数の強度が増えたのだと考えられる。さらにキャップ層が成長すると、量子ドットの間が埋まっていき、量子ドットを圧縮するため規格化された格子定数のすべての領域でX線強度が減少する。すなわち量子ドットのひずみが大きくなる。ここでは紹介できなかったキャップ層の組成を変えた測定や、キャップ層の組成を途中で変えた測定によって、InとGaの相互混合が起きていることも示唆された。これらの結果は、キャップ層の構造が量子ドットのひずみや組成分布にどのような影響を及ぼすか示すものであり、量子ドットの発光特性の制御に向けて有益な情報を与えるものである。

3. ダイヤモンドアンビルセル回折計による原子2体分布関数解析

本装置の名称に使われているダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、超高压発生のための小型の装置である。2個の単結晶ダイヤモンドにガスカートと呼ばれる金属片を挟み、両側から力を加えることによって数GPaから数十GPaの超高压力を発生させることができる。先端の形状を工夫したダイヤモンドを用いることにより100 GPaを超える圧力も実現されている。試料はこの金属片にあけた数百から数十 μm 程度の小さな穴の中に封入され、金属片とともにダイヤモンドにより加圧される。一般に、DACを用いた高压下の結晶構造解析には粉末X線回折法が使われることが多いが、本装置は、高压下の単結晶X線回折実験もできるよう工夫されている。最近の高压下測定の支援例としては、物理的圧力と化学的圧力(原子半径の違う同族元素の置換による効果)の組み合わせにより鉄系超伝導体で新しい超伝導相が出現することを、純良な単結晶を用いた実験により結晶構造の観点から検証した成果が挙げられる⁽¹³⁾。

本装置は、400 mm \times 400 mmという大型の2次元検出器(読み取り装置付きのイメージングプレートおよび大型フラットパネル検出器)を備えている。さらにビームライン

BL22XUには通常の分光器の他に高エネルギー用の分光器が設置されており、70 keV(波長0.177 Å(0.0177 nm))までの高エネルギーの強力な単色X線を使うことができる。この二つを組み合わせることによって、本装置は高压下の測定だけでなく、原子2体分布関数(pair distribution function, PDF)法に適した回折データを迅速に測定することにも活用されている。

PDF法は、もともとガラスや液体など構造が不規則な系で用いられてきた手法であるが、結晶においても、局所構造を調べる手法として注目されている。通常のX線結晶構造解析では、同じ単位胞が3次元的に積み重なった理想的な結晶を前提とする。しかし、現実の結晶では、局所構造のひずみや、長距離まで発達しない短距離の秩序など、平均構造からのずれが存在し、さらにそれがその物質の性質に大きな影響を及ぼしている場合がある。PDFは、実空間において、ある原子から距離 r のところにとりだす他の原子が存在するかを示す関数であり、これによって、一般のX線結晶構造解析ではとらえることが困難な平均構造からのずれを調べることができる。PDFは回折線だけでなく散漫散乱も含んだ粉末X線の全散乱データをフーリエ変換することによって得られる。実空間の分解能はデータの散乱ベクトルの大きさ Q の上限で決まるので、強力な高エネルギー(短波長)X線の利用と大型検出器による高い回折角までの高精度な測定は大きなメリットとなる。

本装置を用いたPDF解析は産業技術総合研究所のKim主任研究員らによる水素貯蔵材料の研究から開始された⁽¹⁴⁾。ここでは、本手法によって、鉛系ペロブスカイト酸化物であるクロム酸鉛 PbCrO_3 が「電荷ガラス」という特異な状態となっていることを解明した東京工業大学、東教授のグループのYuらの研究を紹介する⁽¹⁵⁾。 PbCrO_3 は古くから知られている物質で、平均的な結晶構造としてはAサイトにPb、Aサイトが作る立方体の体心の位置にあるBサイトにCr、同じく面心の位置にOが存在する。Pbは価数として2価と4価をとり得るが、この化合物では同じ構造をとる CaCrO_3 や SrCrO_3 のように $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ と2価のイオンとなっていると長らく考えられていた。しかし、同じ結晶構造を持つ SrCrO_3 と比較した場合、 SrCrO_3 が金属的なのに対し PbCrO_3 が絶縁体的であることや、 Sr^{2+} と Pb^{2+} が同様のイオン半径を持つのに PbCrO_3 の格子定数が5%近く大きいことの原因が不明であった。さらに近年、高压下で大きな体積収縮を伴う同型転移、すなわち、同じ立方晶から立方晶への相転移が発見された。また、構造の面からは、X線や中性子回折のブラッグピークがブロードで、何らかの欠陥構造の存在が示唆されていた。実際、高分解能透過電子顕微鏡によって原子間距離の変調が観測されたが、これまで提案されたPb欠損のモデルでは、他の現象を統一的に説明することができなかった。このような背景のもと、 PbCrO_3 の構造および電子状態を解明するために、様々な手法を駆使した研究が行われた⁽¹⁵⁾。

まず、粉末X線回折実験により、高温高压合成法で作成

された試料が不純物を含まず、立方晶であることが確かめられた。さらに、3倍周期の変調構造の位置に散漫散乱が観測されるとともに、リートベルト法による解析では、Pbの原子変位因子が異常に大きいことがわかった。一方、硬X線光電子分光からPb²⁺とPb⁴⁺が共存していることが明らかになった。更に並行して行われたPDF解析によって、Pbの短距離構造が解明された。図2に本装置で測定されたX線全散乱データから得られたPDFと構造モデルから計算したPDFとを比較した図を示す。一番上のPbが立方体の単位胞の中心に存在するモデルでは、実験データを再現できていないことがわかる。一方、Pbの位置を立方体の中心から110方向に等価な12の方向にランダムに0.44 Å(0.044 nm)だけずらしたモデルでは、測定データとの一致が格段に良くなった。しかし、まだ12 Å(1.2 nm)以下の領域で不一致が残っていた。12 Å(1.2 nm)は格子定数 $a_0=4.0$ Å(0.4 nm)の3倍である。そこで、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の格子を考え、その中でPb²⁺とPb⁴⁺が岩塩構造をとるように配置し、Pb原子の x, y, z 座標のそれぞれに対しサイン型の縦波の変位を仮定し、実験値を再現するように周期と位相をフィットした。その結果を下段に示す。実験結果との一致が非常によくなったこと

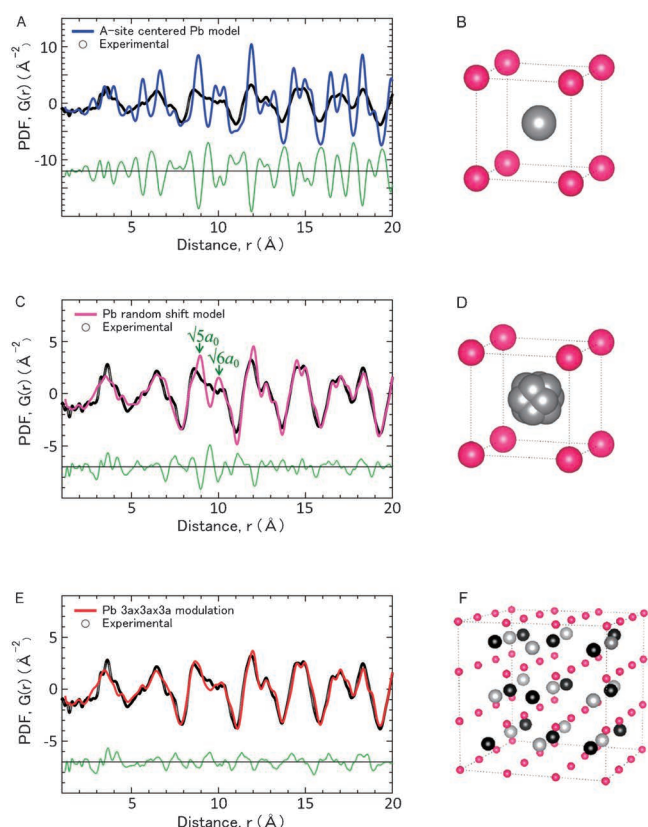


図2 クロム酸鉛PbCrO₃の原子2体分布関数PDFの実験結果とモデル計算の結果の比較および残差。右側にモデルを示す。大きな丸は鉛、小さな丸はクロムを表す。酸素は省略されている。Reprinted with permission from R. Yu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(2015), 12719. Copyright 2015 American Chemical Society. (オンラインカラー)

が見て取れる。このほかに、様々なモデルを試したが、このモデルが最も良い一致を示した。27個の単位胞を含むこの超構造は、Pb²⁺とPb⁴⁺が同数入ることができない。また、隣の超構造との界面にA-AあるいはB-Bの配置ができる。これらの理由で、この超構造は長距離に成長することができない。上記の結果から、クロム酸鉛の価数分布はPb^{2+0.5}Pb^{4+0.5}Cr³⁺O₃であり、電荷の分布が不規則な「電荷ガラス」という状態になっていることが結論づけられた。このPDF解析については、本装置の担当者の一人である綿貫の解説に詳しい⁽¹⁶⁾。

4. 高温高压プレス装置と高温高压合成

高温高压プレス装置は、10 GPa(約10万気圧)までの圧力、1000°Cを超える温度を発生することができる装置である。キュービックマルチアンビル型という方法を採用し、立方体形状の固体の圧力媒体を、先端に正方形の平面を持つ超硬合金製のピストンで6方向から等方的に圧縮することで圧力媒体中の試料に超高压を発生させる。立方体圧力媒体の面の大きさは、ピストン先端の平面より大きいため、圧縮に伴い圧力媒体が変形してピストンとピストンの間の隙間に入り、ピストンとの摩擦によって中身が封じ込まれる。このピストンとピストンの間の狭い隙間を通して、放射光X線を入射するとともに、試料からの回折X線あるいは透過X線を取り出す。

試料は圧力媒体や容器あるいは加熱のためのヒーター材などに包まれているが、物質を透過する能力が高い高エネルギーX線を用いることで内部の観察が可能となる。さらに、粉末X線回折を測定する方法として、偏向電磁石から発生する連続的にエネルギーが分布するX線(白色X線)を試料に入射し、検出器としてエネルギー分解能を持つゲルマニウム半導体検出器を用いて測定する、いわゆるエネルギー分散型が採用されている。これによって、高温高压下であっても数十秒といった短時間で粉末X線回折測定を行うことが可能である。

本装置は、結晶の圧力誘起構造相転移や、液体やガラスの構造変化の研究に使われてきたが、最近では、主に物質の高温高压合成条件の効率的な探索のために活用されている。高温高压合成法は、ダイヤモンドなど超硬物質の合成だけでなく、常圧では合成が困難な様々な物質を得るための強力な手法である。しかし、合成条件を見出すためには、一般に、温度や圧力、反応時間などを変えて実験を行い、常温常圧下に回収した試料を分析・評価するという作業を繰り返すことが必要となる。そのため新規物質探索への応用は、まだ限られているのが現状である。それに対し、放射光を使ったその場観察手法を用いると、高温高压下で試料の構造変化や反応を観察しながら目的の物質を合成することが可能になり、合成条件を効率的に見出すことができる。ここでは、東北大学の折茂教授らのグループが行ったペロブスカイト型の水素化物合成のその場観察の例を紹介する⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

化学式 ABX_3 で表されるペロブスカイト化合物は様々な分野で重要な研究対象となっている。これは、強誘電体、銅酸化物高温超伝導体、さらには新しい太陽電池など優れた性質を示す材料がペロブスカイト構造あるいはそれを基礎とした構造を持つためである。一方、ペロブスカイト構造を持つ水素化物の報告例は少なかった。水素を多く含む化合物は優れた特性、例えば高い温度での超伝導を示す可能性があることから、ペロブスカイト構造を持つ水素化物の探査は、その候補となる物質を増やすという観点から大きな意義がある。金属的な性質を持ち、水素量が多い化合物として、これまで報告例がないアルカリ金属と遷移金属からなるペロブスカイト型水素化物の合成に向け、第一原理計算が高木らによって行われた⁽¹⁷⁾。それにより、中でも $LiNiH_3$ が熱力学的に安定であること、リチウムの水素化物 LiH と Ni の混合物を水素化させた場合、 $LiNiH_3$ に向けた反応が起こりうることなどが予測された。これらの予測を元に、佐藤らが高温高压合成に取り組んだ⁽¹⁸⁾。出発物質として、 LiH と Ni を用い、高温で水素を発生する水素源とともに試料容器に入れ、圧力 3 GPa まで加圧した。その後、600°C まで加熱し、水素流体中に保持しながら、水素化反応の放射光 X 線によるその場観察を行った。図 3 に粉末 X 線回折プロファイルの時間変化

を示す。エネルギー分散法を用いているため、横軸は X 線のエネルギーである。測定時間は 1 分で、10 分ごとのプロファイルがプロットされている。600°C に到達直後には、fcc 構造の Ni からのブラッグピークが観察された。一方、軽元素からなる LiH の回折線は非常に弱いため観察されていない。時間がたつにつれて、 Ni からの回折線が低エネルギー側にシフトしていく。これは、 Ni が作る結晶格子が次第に膨張していることを示しており、水素が Ni に侵入して Ni と水素の固溶体 NiH_x ができていることを示している。15 分を経過したところから、 NiH_x の回折線の低エネルギー側に別の fcc 構造からの回折線が観察され始めた。時間の経過とともに、この回折線は低エネルギーにシフトするとともに、強度を増していった。この回折線は Li と Ni の固溶体合金の水素化物、 $Li_yNi_{1-y}H$ の生成を示すものと考えられる。70 分後には、全く新しい回折線が観察され始めた。これらの回折線は単純立方格子で指数付けが可能であり、 $LiNiH_3$ の生成を示すものである。250 分後にはほぼ $LiNiH_3$ の単相となった。この相は、常温常圧に回収可能であった。その格子定数は、 $a = 3.266 \text{ \AA}$ (0.3266 nm) と理論予想の値 $a = 3.25 \text{ \AA}$ (0.325 nm) と非常に良い一致を示し、 $LiNiH_3$ の生成が裏付けられた。

これらの変化から、以下のような、3 段階の生成機構が考えられる。ステップ I では水素のみの拡散が起き、ステップ II では Li と Ni の相互拡散が、ステップ III では、 Li と Ni の秩序化が結晶格子の変形とともに起きていると考えられる。その場観察によって本試料の合成条件が明らかになっただけでなく、生成機構が解明されたことで、類似の組成を持つ新しい水素化物の合成に向けた指針も得ることができた。本装置ならびに水素化物合成の詳細については、本装置の担当者である齋藤による解説を参照していただきたい⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

5. ま と め

QST 微細構造解析プラットフォームでは、上記のように材料開発への応用を目指して開発された特色ある放射光利用技術を提供している。SPring-8 の運転に合わせて、定期募集は毎年 5 月と 11 月に行っているが、利用相談は随時受け付けている。こんな測定はできないだろうか、というご質問があれば、ぜひお気軽にお問合せいただきたい⁽²⁾。

文 献

- (1) <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- (2) <http://www.kansai.qst.go.jp/nano/>
- (3) 片山芳則：金属，**86**(2016)，1091-1096。
- (4) 三井隆也，瀬戸 誠：放射光，**25**(2012)，166-175。
- (5) T. Mistui, K. Mibu, M. Seto, M. Kurokuzu, S. P. Pati, T. Nozaki and M. Sahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **85**(2016)，063601。
- (6) 石井賢司：固体物理，**51**(2016)，79-92。
- (7) Y.-T. Cui, Y. Harada, H. Niwa, T. Hatanaka, N. Nakamura, M. Ando, T. Yoshida, K. Ishii, D. Matsumura, H. Oji, H. Ofuchi and M. Oshima: Sci. Rep., **7**(2017)，1482。

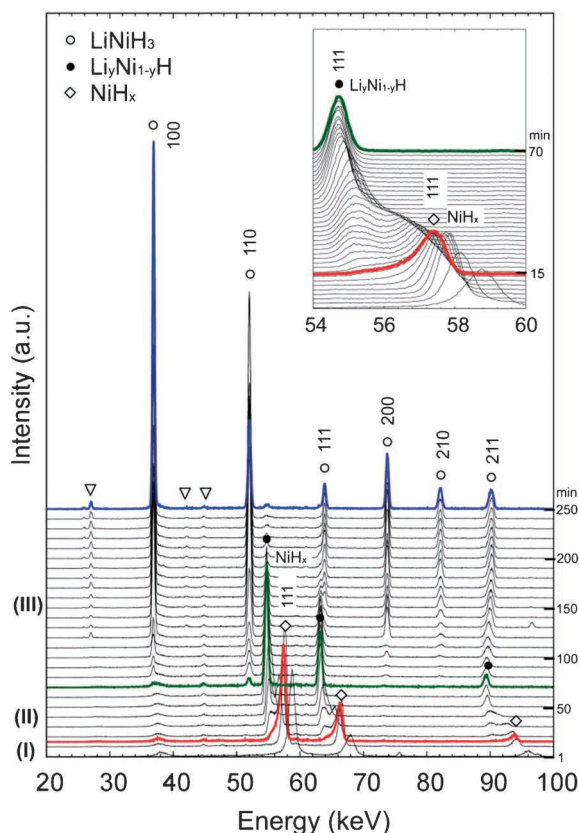


図 3 LiH と Ni の混合物の 3 GPa, 600°C での水素化反応の X 線回折その場観察結果。Reprinted with permission from T. Sato, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **102**(2013), 09190. Copyright 2013 American Institute of Physics. (オンラインカラー)

- (8) 佐々木拓生, 高橋正光: 応用物理, **87**(2018), 409-415.
 (9) 高橋正光: 日本結晶成長学会誌, **42**(2015), 201-209.
 (10) M. Takahasi: Jpn. J. Appl. Phys., **57**(2018), 050101.
 (11) T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, J.-H. Lee, M. Takahasi, S. Fujikawa, K. Arafune, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi: Appl. Phys. Express, **2**(2009), 085501.
 (12) K. Shimomura, H. Suzuki, T. Sasaki, M. Takahasi, Y. Ohshita and I. Kamiya: J. Appl. Phys., **118**(2015), 185303.
 (13) K. Matsuura, *et al.*: Nat. Commun., **8**(2017), 1143.
 (14) H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, Y. Nakamura, J. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki and T. Proffen: J. Phys. Chem. C, **117**(2013), 26543-26550.
 (15) R. Yu, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **137**(2015), 12719-12728.
 (16) 綿貫 徹, 町田晃彦, H. Kim, R. Yu, 東 正樹, 水牧仁一朗: 放射光, **31**(2018), 202-211.
 (17) S. Takagi, H. Saitoh, N. Endo, R. Sato, T. Ikeshoji, M. Matsuo, K. Miwa, K. Aoki and S. Orimo: Phys. Rev. B, **87**(2013), 125134.
 (18) R. Sato, H. Saitoh, N. Endo, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., **102**(2013), 091901.
 (19) 齋藤寛之, 高木成幸, 青木勝敏, 折茂慎一: 放射光, **27**(2014), 10-19.
 (20) 齋藤寛之, 高木成幸, 佐藤豊人, 折茂慎一: 高圧力の科学と技術, **28**(2018), 291-298.

★★

片山芳則
 1990年 京都大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学
 1990年 慶応義塾大学理工学部助手
 1997年 日本原子力研究所研究員
 2016年4月- 現職
 専門分野: 高圧構造物性, 液体・非晶質, 放射光利用技術
 ◎液体・非晶質の圧力誘起構造変化の研究に従事.

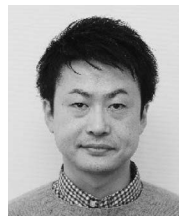
★★



片山芳則



高橋正光



佐々木拓生



綿貫 徹



町田晃彦



齋藤寛之

産総研先端ナノ計測施設 (産業技術総合研究所)

齋藤直昭^{*1)} 松林信行^{*1)} 井藤浩志^{*2)}
 富江敏尚^{*2)} 藤井剛^{*3)} 浮辺雅宏^{*4)}

1. はじめに

産総研の我々の研究部門では、先端計測分析技術の研究開発を実施しています。見えなかったものを見えるようにする計測技術を創造し、次いで、それを各種の応用に適用して分析技術として仕上げることをミッションにしています。これらを実現する手法として、開発した装置や技術を公開して計測支援を実施し、社会における課題の解決に挑戦しています。

計測支援を実施するプラットフォームとして、産総研先端ナノ計測施設(AIST Nanocharacterization Facility: ANCF)を設置しています⁽¹⁾。産総研 ANCF は、TIA(オープンイノベーション拠点)の共用研究開発施設⁽²⁾、および、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム・微細構造解析プラットフォームの双方に参画し、両制度の併用で全国からの計測要望に幅広く対応しています。また、産総研の制度である共同研究や技術コンサルティング制度なども活用して、オーダーメイド的な計測にも対応しています。

微細構造解析プラットフォームに参画する主要大学等では大型の透過型電子顕微鏡(TEM)を中心にした先端計測装置を公開に提供していますが、産総研では市販装置ではない独自に開発した計測装置や技術を公開しています。他の参画機関と産総研が互いに相補的な役割を担い、プラットフォーム全体として微細構造解析に関する多種多様な分析計測技術を提供しています。

2. 公開装置の概要

(1) 陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)(図1)

電子線形加速器で発生させた高強度陽電子ビームを短パルス化・マイクロビーム化(ビーム径<30 μm)して測定対象の試料へ入射します。陽電子寿命を測定することで、試料中の原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空隙を評価する装置です。加速器で発生させるビームの特徴を活かして、陽電子の注入深さ(入射エネルギー)を変えた測定や、局所分析が

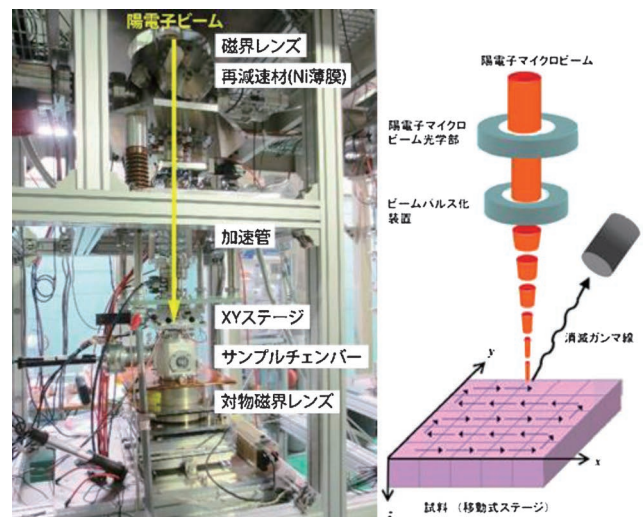


図1 陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA).
 (オンラインカラー)

* 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 1)副研究部門長 2)主任研究員(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央2)

** 産業技術総合研究所 エレクトロニクス・製造領域 ナノエレクトロニクス研究部門 1)招聘研究員 2)客員研究員 3)主任研究員 4)研究グループ長

AIST Nanocharacterization Facility (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology); Naoaki Saito*, Nobuyuki Matsubayashi**, Hiroshi Ito*, Toshihisa Tomie**, Go Fujii**, Masahiro Ukibe**(*Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation (RIMA), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba. **Nanoelectronics Research Institute (NeRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: positron microscope, superconducting detector, XAFS, transient absorption spectroscopy, SPM, NMR, photoelectron spectroscopy, SEM
 2019年9月2日受理[doi:10.2320/materia.58.776]

できます。原子～サブナノメートルスケールの空隙を非破壊かつ高感度(ppm)で検出できます。公開装置は、世界的にも本装置のみです。

(計測対象)

- 薄膜, バルク, 粉末体中に含まれる原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空孔クラスターの構造
- 高分子材料中の自由体積評価
- 原子空孔・空隙分布のマッピング測定

(2) 超伝導蛍光収量 X線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS) (図 2)

放射光を励起光とし、蛍光収量法により X線吸収スペクトルを測定する装置です。半導体検出器よりエネルギー分解能が優れている超伝導検出器を搭載していることが特徴で、100–1500 eV で 10–20 eV FWHM のエネルギー分解能が得られ、微量の軽元素・遷移金属元素を分離・検出できます。この装置は、高エネルギー加速器研究機構・放射光施設に設置しており、軟 X線ビームライン BL-11A, BL-11B, BL-13A, BL-16A が利用できます。

(計測対象)

- 微量元素の結合状態・ナノ構造(例: SiC 中の 300 ppm の窒素)
- 軽元素 K 吸収端, 遷移金属 L 吸収端(100–1500 eV, エネルギー分解能 10–20 eV FWHM@1 keV)
- 固体試料(真空中, パウダーまたは板状 15 mm 角以下)
- バルク材料(分析深さ 100 nm~1000 nm)

(3) 可視-近赤外過渡吸収分光装置 (VITA)

(a) ナノ秒/ピコ秒可視・近赤外過渡吸収分光装置 (図 3)

パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光法により、ナノ秒あるいはピコ秒の時間スケールで試料に生成する各種の励起状態や電荷キャリアの時間的な変化を検出する装置です。

(b) ナノ秒/ピコ秒発光寿命計測装置

パルスレーザーを励起光とすることで、励起後の試料から

の自然放出による発光スペクトルやその強度の時間変化(発光寿命)を求める装置です。

(計測対象)

- 液体試料や、粉体, 板, 薄膜, デバイスなどの固体試料
- 光照射で生成する電荷キャリアや励起状態の種類およびその時間的な変化を評価
- 蛍光, 燐光, 遅延蛍光(熱活性型遅延蛍光など)の発光寿命を評価

(4) リアル表面プローブ顕微鏡 (RSPM) (図 4)

環境制御型高分解能測定(大気, 高真空, ガス雰囲気, 溶液中)が可能で、形状とナノ物性測定(弾性率・表面電位・誘電率等)が可能な走査型プローブ顕微鏡装置です。高電圧(~100 V)表面電位計測やトンネル顕微鏡モードも可能です。また、デバイス等の測定時に、外部電位の印加も可能です。(オペランド計測)

(計測対象)

- 表面ナノ形状(探針形状測定用プログラム有)
- 弾性率(ドップラー干渉計によるばね定数校正有)
- ナノスケール表面電位・静電容量(半導体キャリア濃度測定のための空乏層容量計測等)
- 表面電流・広がり抵抗測定
- 溶液中の表面反応等の実時間計測機能(毎秒 1~10 画像取得可能, 反応制御のための溶液循環設備有)
- 断面作製や表面処理のための付帯設備有

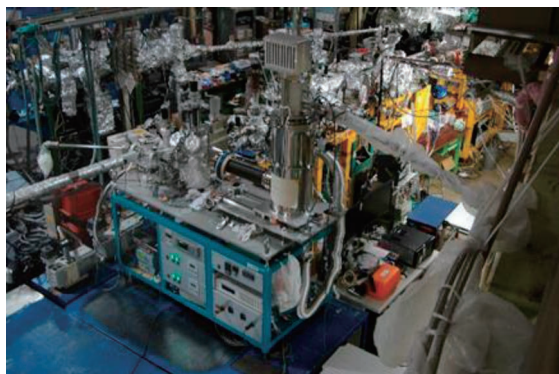


図 2 高エネルギー加速器研究機構・放射光施設に設置された超伝導蛍光収量 X線吸収微細構造分析装置(SC-XAFS)。(オンラインカラー)

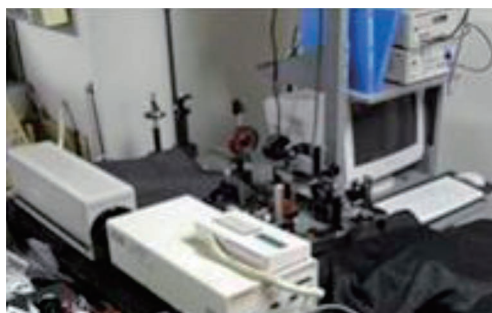


図 3 ナノ秒/ピコ秒発光寿命計測装置。(オンラインカラー)

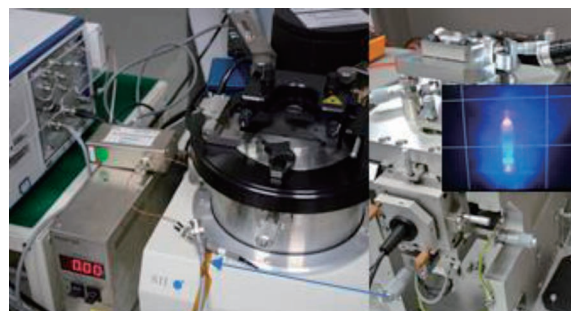


図 4 リアル表面プローブ顕微鏡(RSPM)。(オンラインカラー)

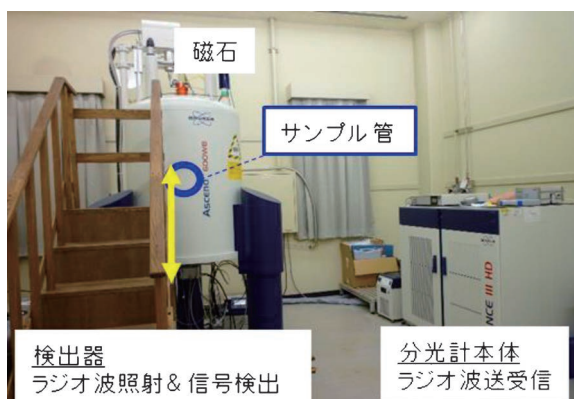


図5 固体NMR装置(600 MHz)。(オンラインカラー)

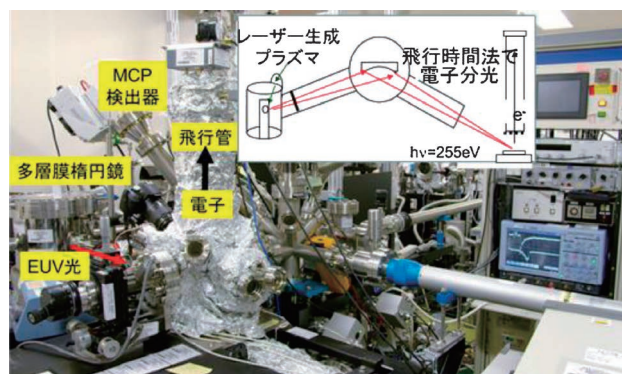


図6 極端紫外光光電子分光装置(EUPS)。(オンラインカラー)

(5) 固体核磁気共鳴装置(SSNMR)

固体試料を対象とし、原子が持つ核スピンをプローブとして、局所構造およびダイナミクスを原子・分子レベルで測定する固体核磁気共鳴装置です。3種類の装置を整備しています。産総研で測定した、固体試料の多核NMRスペクトルをデータベースに収録・公開しています。

(a) 固体NMR装置(600 MHz) (図5)

600 MHz, ワイドボア超伝導磁石タイプの固体高分解能測定用のNMR装置です。多核種対応(^1H ~ ^{109}Ag)で、二次元測定にも対応しています。

(b) 固体NMR装置(200 MHz)

200 MHz, ワイドボア超伝導磁石タイプの固体高分解能測定用のNMR装置です。多核種対応(^1H ~ ^{15}N)で、二次元測定にも対応しています。

(c) 固体NMR装置(20 MHz)

永久磁石卓上型で、緩和時間測定や磁場勾配法による拡散係数測定にも対応した、 ^1H 専用のNMR装置です。

(計測対象)

- 固体試料の高分解能NMR測定
- 溶媒に溶かすと構造変化する物質(高分子・ゴム・蛋白質 etc.)
- 気体・固体・半固体試料の分子結合状態の解析

(6) 極端紫外光光電子分光装置(EUPS) (図6)

EUPSはレーザー生成プラズマによるパルスEUV光(255.17 eV, パルス幅3 nsec)を励起光源とし、飛行時間法で電子分光する世界で唯一の光電子分光装置です。光励起で放出される光電子のエネルギーから、物質中の電子状態分布を知ることができます。

(計測対象)

- 粉体、板、薄膜など固体試料の最表面原子層(0.5 nm程度)の電子状態を分析
- 絶縁薄膜、有機薄膜を帯電させることなく測定可能
- 半導体のバンド曲がり評価
- 二次電子スペクトルのカットオフにより真空準位を評価

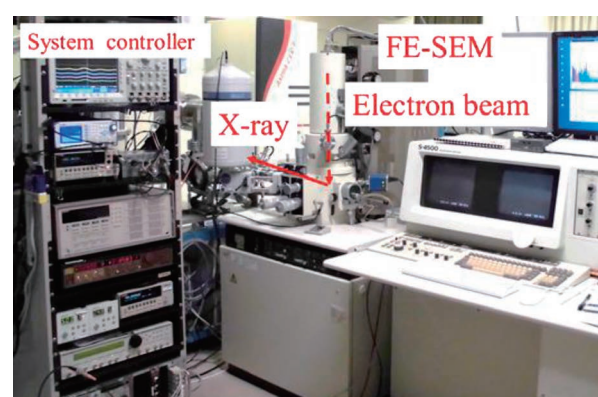


図7 超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM)。(オンラインカラー)

(7) 超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM) (図7)

走査型電子顕微鏡(SEM)にエネルギー分散超伝導検出器を搭載した装置です。この検出器は、高スルーput(1 mSr)と高エネルギー分解能(<10 eV)を両立する超伝導トンネル接合X線検出器です。SEMで試料表面を観察しながら、その表面の任意の場所で発生するX線を高感度で測定することにより、元素分析を行うことができます。公開装置は、世界的にも本装置のみです。

(計測対象)

- パワー半導体、構造材料などに含まれる100 ppm以上の微量軽元素分析
- リチウム(Li)の2次元分布分析
- 鉄(Fe)などの金属の酸化状態分析
- ナノスケールでの元素分析

3. 計測事例

(1) RSPMによる材料表面の形状、物性評価

(a) ゴム複合材料のドメイン観察

ゴムは、自動車タイヤや建物の免振構造材などをはじめ、

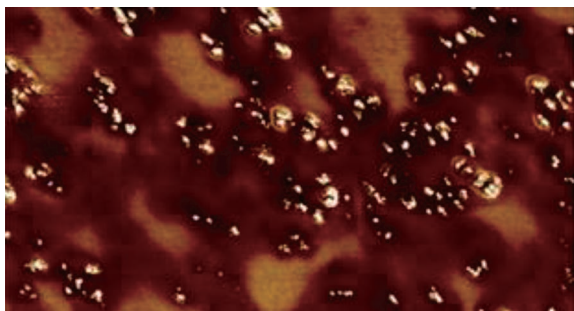


図8 ゴム複合材料の位相像(カンチレバーの共振周波数は約70 kHz)。(オンラインカラー)

非常に多くのアプリケーションがあります。各種アプリケーションに必要な機能を実現するために、複数のゴム素材やナノ材料が混合されています。これらの機能発現にかかわる仕組みを解明するために、材料(JSR社御提供)の内部構造を観察しました。

観察にあたって、平坦で汚れが少ない試料断面を、注意深く作成しました。この断面をAFMで観察した計測例が図8です。使用したカンチレバーは、共振周波数が約70 KHz、ばね定数が約3 N/mのオリンパス社製AC240TSです。ゴム系の試料は非常に柔らかく、平坦な試料表面の作成が難しいことがあり、凹凸が大きいと、探針形状に由来するアーティファクト(画像歪)が発生し、正確な位相測定が困難になります。本計測では、試料を冷却してマイクロームで精密に切削する方法を利用して、凹凸が10 nm程度の表面を作成しました。平坦な表面を作成することで、良好な位相像(粘弾性像)が得られ、材料中に含まれるイソプレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、シリカナノ粒子を明瞭に識別できました。図8の明るいドメイン(面積30%)がIR、暗いコントラストがSBR、白い粒子状のコントラストがシリカ粒子です。この画像から、シリカ粒子は、暗コントラスト中(SBR相)のみに存在することがわかります。これらの結果から、ゴムの硬さ等の材料特性を制御しているシリカ粒子は、SBR相のみに存在することがわかりました。

(b) 液中の高速AFMによる半導体レジスト現像過程

半導体の微細化が進むにつれて、リソグラフィプロセスの解明が非常に重要になってきます。特に、パターンの解像度に加えて、パターン倒れの原因がどのプロセスにあるかは非常に重要です。その中で、特に溶液中での現像、洗浄、乾燥などのプロセスで何が起きているかは、ほとんど未解明でした。そこで、特に溶液中での現像プロセスが適切かどうかを解明するための計測支援を行いました。図9は、レジストを100 KeVの電子線で露光したウエハーを1 mm角に切り出して、純水中に入れ、その後、現像液を徐々に灌流した場合に、パターンが形成されていく様子を画像化したものです。高速AFM装置では、試料を走査するため、試料が軽量であることが重要で、1 mm角まで裁断して取り付けています。AFM計測では、計測物の高さが低く(例えば数nm以下の分子等)、視野が狭ければ(例えば100 nm以下)、高速

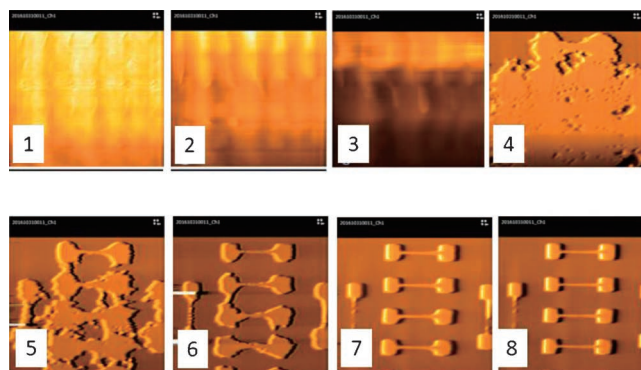


図9 現像液を灌流して10秒毎に撮影したレジスト現像過程の液中リアルタイムAFM像(5×5 μm²)。(オンラインカラー)

走査が容易ですが、半導体用レジストの場合は、ある程度の広さの視野が必要になり、かつ、高さ(レジストの厚さ)も分子等と比較すると、高低差(20~100 nm程度)が大きい試料です。このため、分子を観察する場合に比べて、加振振幅を大きくしたり、カーボンナノファイバー(CNF)付の探針を利用して等の方法を利用して、2~10秒に1フレームの割合で、リアルタイム観察を行いました。図7は、5×5 μm²の視野を10秒に1フレームのレートで撮影した例です。本レジストでは、均等に現像されていきますが、細かく見ていくと、線間が広い部分が速く現像され、最後に、細かいパターンが均質に現像されていくことがわかりました。これらの結果から、本レジストは、現像過程という観点からは、パターン倒れが起こりにくく良好な特性であることがわかりました。

(2) EUPSによる材料最表面の物性評価

(a) NO_xの選択的還元用Cu置換ゼオライト触媒の被毒硫黄原子の付着サイトの特定⁽³⁾

ディーゼルエンジンの排ガス中のNO_xの無毒化に用いられている銅イオン交換ゼオライト触媒、Cu-zeolite Cu-SSZ-13、は多くの有用な性能を有していますが、長期間の使用中に排ガス中に含まれる硫黄によって触媒活性が低下するため、触媒活性の復活のために脱硫操作が必要です。硫黄被毒の機構解明、脱硫の最適条件、および脱硫機構の解明の研究の一環として、EUPS分析を行いました。

Cuイオン交換ゼオライト触媒のフレッシュ試料、被毒試料、480°Cおよび600°Cで脱硫処理を行った試料の4種類の試料を分析しました。480°Cおよび600°Cでの脱硫黄処理で、付着硫黄の量は40%および20%に減ること、また、300°CでのNO_xの変換率は、付着硫黄量に比例して減ることが分かっています。

電子の脱出深さはほとんど物質にかかわらず、図10(a)に示すように運動エネルギーに依存します。100 V付近で最も浅く、0.5 nm程度つまり1-2原子層になります。光電子の運動エネルギーが1 keV程度になるXPSでは2-3 nm、つまり10原子層程度の平均の情報が見られますが、光子エネルギーが255 eVのEUPSでは光電子の運動エネルギーが

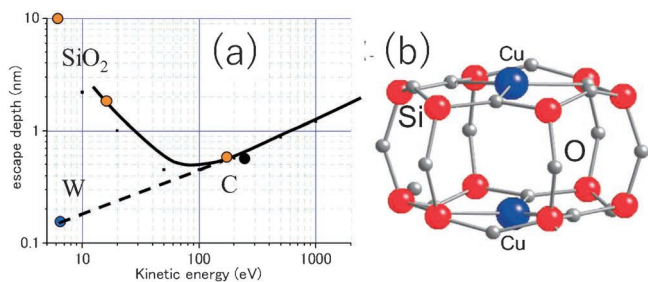


図10 (a) 電子の脱出深さの電子の運動エネルギー依存と(b) Cu イオン交換したゼオライトの結晶構造モデル。(オンラインカラー)

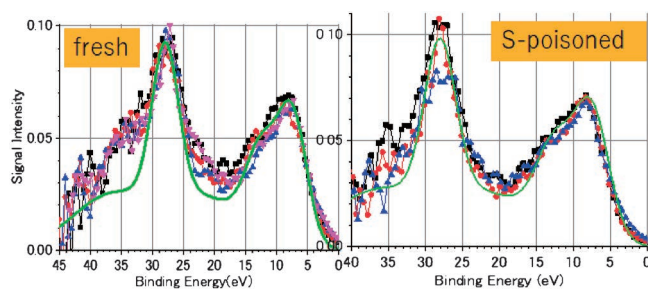


図12 フレッシュ試料と硫黄被毒試料の価電子帯スペクトルの比較。(オンラインカラー)

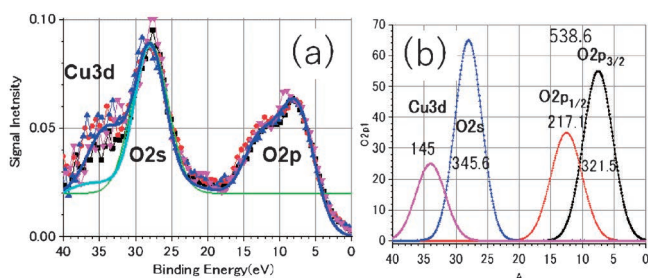


図11 Cu-zeolite (Cu-SSZ13)の価電子帯スペクトルのピーク分離。(オンラインカラー)

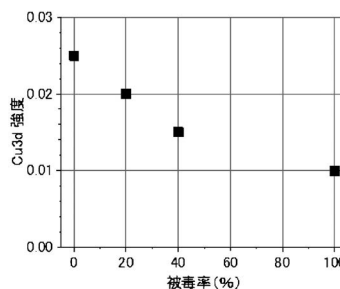


図13 Cu-SSZ13のEUPS測定で得られたCu3d信号強度と硫黄被毒率の関係。

50–100 eV になるため、最表面 1–2 原子層の情報が得られます。この表面感度の高さにより、物質の表面に付着した分子の被覆率が 1 割程度であっても検出できます。硫黄被毒はゼオライトの表面のみで生じると考えられますので EUPS 分析が威力を発揮します。最表面元素の信号形状から、汚染分子の付着サイトが特定できます。

図10(b)は、Cu イオン交換したゼオライト Cu-SSZ13 の結晶構造モデルです。ゼオライトは基本骨格である SiO₂ 中の一部の Si を図示していませんが、Al で置換したものです。

図11(a)で示す EUPS 測定で得られた価電子帯スペクトルは、(b)に示すようにピーク分離できます。O₂s ピークの高結合エネルギー側の 35 eV に Cu3d が見えます。O₂p/O₂s 強度比は本来の値より大きくなっています。これは、O₂p の電子雲の角度分布が zeolite 表面に立っていることを反映していると解釈できます。

フレッシュ試料と硫黄被毒試料の価電子帯スペクトルの比較を図12に示します。図12左のフレッシュ試料と比較すると、図12右の硫黄被毒試料では、Cu3d に相当する結合エネルギー 35 eV の信号が小さくなっています。

4 つの試料について、被毒率と EUPS 分析で得られた Cu3d 強度の関係を図13に示します。被毒率の増大とともに Cu3d 信号が減少しています。硫黄原子に被覆される Cu イオンの割合は、被毒率 60% で飽和し、40% の Cu イオンは被覆されずに残っています。硫黄被毒率 100% で NO_x 変換効率が 20% まで低下することとの差異の解釈は今後の研究課題ですが、硫黄被毒での触媒反応低下の主たる原因は、活性サイトである Cu イオンが硫黄原子で被覆されるから、と言

えます。

これらの EUPS 分析の結果から、硫黄原子は、ゼオライト中のイオン交換された Cu イオンの上に付着することが明らかになりました。Cu 原子は NO_x 処理の触媒の活性サイトであることが知られています。活性サイトに硫黄が付着することで、触媒活性が失われることが明らかになりました。

(3) SC-SEM による材料の高感度・高分解能元素分析

(a) 耐熱鋼中の微量軽元素分析

耐熱鋼は発電プラント等に利用される材料であり、クリープ寿命を向上させることにより、発電プラントでの発電効率を向上させることができます。近年、耐熱鋼の一種である 9%Cr 鋼にホウ素と窒素などの軽元素を微量添加することによりクリープ寿命が大幅に向上することが見だされていますが、そのメカニズムは未解明です。耐熱鋼の機械的特性はナノメートルスケールの微細構造に関係しているため、このメカニズム解明には、組織中での微量軽元素分布をナノメートルスケールで評価する必要があります。SEM-EDS は、100 nm 以下の空間分解能での元素マッピングが可能です。通常用いられるシリコンドリフト検出器 (SDD) では、軽元素から発生する軟 X 線に対する感度が低いことや軟 X 線に対するエネルギー分解能 (50 eV 程度) が低いため母材である遷移金属の L 線と軽元素の K 線を分離することができないので、析出物や粒界での微量軽元素分布の測定が困難です。そこで、軟 X 線に対し高い感度と同時に 10 eV 以下の高いエネルギー分解能を有する SC-SEM を用いて、9%Cr 鋼中の析出物の分析を行いました。

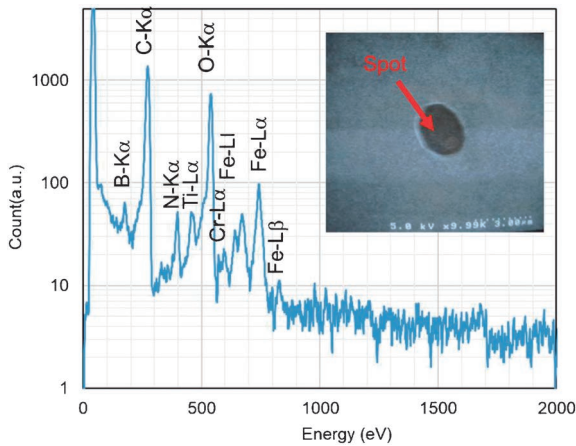


図14 析出物のSEM像およびX線スペクトル。(オンラインカラー)

9%Cr鋼中に存在している約1 μ m径の析出物のX線分光測定を実施しました。SEM像およびX線スペクトルを図14に示します。軽元素のB, C, N, OのK α 線および遷移金属のTi, Cr, FeのL α 線すべてが明瞭に分離できており、SDDでは困難な微量Bの測定にも成功しています。各特性X線を分離できるので、この析出物が炭化および酸化した9%Cr鋼であり、さらに微量なB, N, Tiを含むことが分かりました。このような微量軽元素分析は通常のSEM-EDSでは困難です。

今後、添加元素濃度の異なる材料に対し、2次元の元素マッピングを行い、クリープ寿命と添加元素分布の関係性を明らかにしてクリープ寿命改善メカニズムの解明にも繋がります。

(b) 窒化ガリウム中のマグネシウム微量ドーパント分析

窒化ガリウム(GaN)は、青色LEDや省エネルギーパワー半導体デバイスなどでの利用が進んでいます。一般的にGaNをp型半導体にするために、マグネシウム(Mg)がドーパント元素として添加されるため、加工前のGaN基板中やデバイス加工後のMg状態を分析することは非常に重要です。SEM-EDSでは、100 nm以下に微細化された実デバイス(GaN)中でのMgの分布を分析することは原理上可能ですが、一般的に使用されているSDDでは、母材のGaのL線とドーパントのMgのK線を分離することが困難なことや分析下限濃度が数%であるため、GaN中のドーパント分析はできません。そこで、Mg-K α 線に対して15 eV程度のエネルギー分解能を有するSC-SEMを用いて、GaN中のMgドーパント分析を行いました。

Mg濃度が約 10^{19} atoms/cm³(数100 ppm)のp-GaNのX線分光測定を実施しました。X線スペクトルを図15に示します。Gaの各種L線を明瞭に分離するとともに、Ga-L β 3,4(1,197, 1,191 eV)とMg-K α (1,253 eV)を明瞭に分離することに成功しました。また、SC-SEMの10,000に達する高い

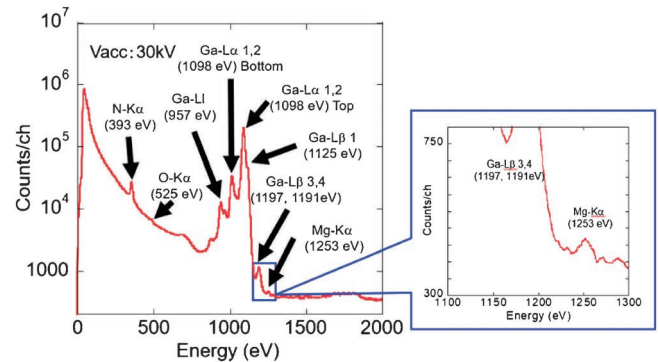


図15 p-GaNのX線スペクトル。(オンラインカラー)

P/B比により、数100 ppmの濃度のドーパントであるMgの特性X線をピークとして検出でき、Mgの定量分析が可能になりました。

今後、デバイス化されたGaN中のMgドーパントの2次元定量マッピングを行い、ドーパントの局在化の有無などについて明らかにし、ドーピング技術、デバイス加工技術の改善に繋がります。

4. 最後に

産総研は、その名の通り「産業技術」に関する「総合的」な国立研究所であり、産学連携によるイノベーション推進のための「橋渡し」をすることがミッションの1つです。また、計測分析技術はあらゆる科学技術の基盤となる重要な技術です。我々は、先端計測機器技術の開発と公開をこの「橋渡し」の重要な活動と位置づけており、産総研 ANCFの先端計測分析技術を応用して、大学・企業等の研究開発や材料開発等に貢献したいと考えています。この時、産総研を含むナノテクノロジープラットフォームの参画機関と大学・企業等のユーザーの皆様とが連携して課題の解決に取り組むことが効果的であると考えています。このような背景と趣旨をご理解いただき、今後ともご支援ご鞭撻をいただければ幸いです。なお、産総研 ANCFに関するURLは文献欄の(1)(2)に掲載しておりますので、お気軽にお問い合わせいただけますようお願いいたします。

文 献

- (1) 産総研 ANCF の URL : <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/index.html>
- (2) 先端機器共用イノベーションプラットフォームの URL : <https://unit.aist.go.jp/tia-co/orp/index.html>
- (3) エス・イー・ケムキャット株式会社との共同研究の成果 ; R. Ando, *et al.*: Detailed Mechanism of S Poisoning and De-Sulfation Treatment of Cu-SCR Catalyst, SAE Technical Paper 2017-01-0944, (2017).

焼結の基礎—理論的背景から実際まで—

Ⅲ．多粒子系の焼結緻密化挙動

吉田 英 弘*

前回概観したような、焼結緻密化の基本的な(二粒子系など単純な幾何学モデルに基づき構築された)速度式は、1960年代までに一通りの完成を見た。このアプローチで焼結挙動を解析する場合、焼結過程の三段階(初期・中期・後期焼結)のうちの一つに注目し、実験的に得られる緻密化挙動と、その焼結段階で考え得る緻密化機構の速度式とを比較して、主体となる(すなわち律速過程となる)緻密化機構が決定される。また律速過程を既知とした上で、焼結挙動を支配する各種焼結パラメータ—拡散係数や界面エネルギー—が見積もられてきた。実際、原料粉末の粒子径や粒度分布といった幾何学的条件が理想的なものであれば、焼結実験から各種焼結パラメータを評価することが可能である。だが実際にはほとんどの場合、粒子サイズや粒子形状、その充填などに無視できない分布が存在する。原料粉末の粒子径や粒成長挙動、原料粉末の充填密度、成形体の形状、さらに焼結温度や昇温速度といった各種焼結条件によって焼結挙動は大きく影響を受ける。さまざまな因子の下で、その材料がどのような焼結緻密化挙動を示すのか、またどのような条件であれば緻密化が完了するのかといった知見を得ることは実用上重要な課題となる。さらに製品の形状や組織が複雑になると、焼結後に発生する不均一なひずみや割れなどの欠陥を生じさせないような、焼結条件の最適化が必要になる。こうした問題に取り組むには、基本的な緻密化速度式による解析では自ずと限界があるため、二粒子間での物質輸送ではなく、多粒子系全体の緻密化挙動を近似的に取り扱う試みが多数なされてきた。本稿では、こうした立場から俯瞰的に焼結挙動を理解するためのアプローチについて概観する。

3・1 焼結ダイアグラム

3・1・1 常圧焼結

焼結緻密化速度式を用いれば、さまざまな粉末粒子径、焼

結温度等の条件に対して緻密化速度の理論値が得られる。Ashby⁽¹⁾は古典的な二粒子モデルに基づき、焼結初期・中期・後期段階のそれぞれで起こりうる各焼結機構に基づいた焼結速度式から緻密化速度を求め、与えられた温度、粒子径およびネック径に対するネックの成長速度を律速する最も支配的な焼結機構を示した。これを焼結ダイアグラムと呼ぶ。図3.1に、粒子径2 μm の UO_2 について描かれた焼結ダイアグラムを示す⁽¹⁾。図中、焼結初期・中期・後期段階をそれぞれステージ1・2・3とし、加えて原料粉末粒子同士が接触した瞬間に原子間力によってネック形成される段階(粒子の凝着)をステージ0としている。

図3.1の横軸は材料の融点(T_m)で規格化した温度、縦軸は規格化されたネック半径(粒子半径に対するネック半径の比)をプロットしている。太線で区切られた領域内には、与えられた温度・ネック径条件で最も速い焼結緻密化をもたらす焼結機構が記載されている。図3.1に示すような、微細結晶粒のセラミックスでは粒界拡散が支配的な焼結機構となる領域が大きい。なお図中の細線は、等温保持で記載された時間が経過した後のネックサイズを示しており、(当然ながら)温度が高いほどより短時間でより大きなネック半径に到達することが分かる。焼結ダイアグラムに記載されたこれらの情報をもとに、所望の微構造を有する焼結体を製造する方法を検討することができる⁽¹⁾。同様の整理は、金属から酸化物まで様々な材料に対してなされている。

緻密化と同時に起こる粒成長も取り入れた焼結ダイアグラムも描かれている。例えばKangとJungは、粉末成形体における粒成長の影響を勘案して、焼結後期過程における粒界拡散機構および体拡散機構の緻密化速度の理論曲線を与えた⁽²⁾。

焼結体の相対密度 ρ に対し、緻密化速度 $d\rho/dt$ はそれぞれの緻密化機構に対して以下の式で与えられる。

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻；教授(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1) Fundamentals of Sintering: Theory and Practice —Ⅲ. Densification Behavior of Multi-particle Systems; Hidehiro Yoshida (School of Engineering, Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: sintering, powder, ceramics, high temperature, diffusion, densification, polycrystal, grain boundary
2019年5月7日受理[doi:10.2320/materia.58.782]

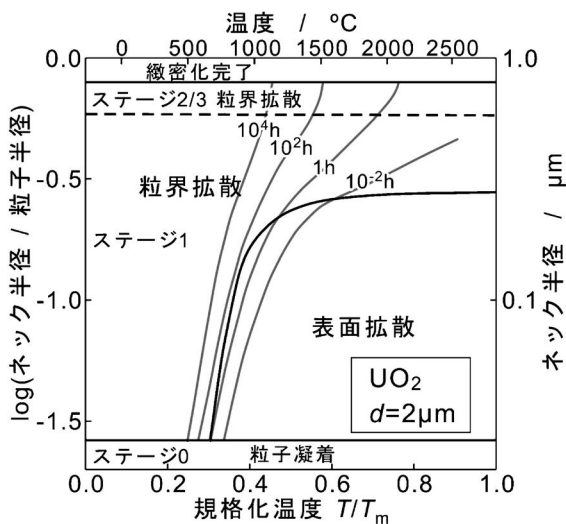


図3.1 粒子径 2 μm の UO₂ の焼結ダイアグラム(1). 図中, 原料粉末粒子同士が接触した瞬間に原子間力によってネック形成される段階(粒子の凝着)をステージ0とし, 焼結初期・中期・後期段階をそれぞれステージ1・2・3としている.

(1) 体拡散機構

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{441D_l\gamma_s\Omega}{RTG^3}(1-\rho)^{1/3} \quad (1)$$

ただし D_l は体拡散係数, γ_s は表面エネルギー, Ω は原子(分子)体積, RT は気体定数と絶対温度の積, G は粒径である.

(2) 粒界拡散機構

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{733\delta_{gb}D_{gb}\gamma_s\Omega}{RTG^4} \quad (2)$$

ただし δ_{gb} は粒界幅, D_{gb} は体拡散係数である.

一方, 粒成長メカニズムとして表面拡散機構を仮定し, 粒成長速度を表面拡散係数と粒径および相対密度を用いて次のように記述されるとした.

$$\frac{dG}{dt} = \frac{110D_s\delta_s\gamma_{gb}\Omega}{RTG^3}(1-\rho)^{-4/3} \quad (3)$$

ただし D_s は表面拡散係数, δ_s は表面拡散の起こる表面厚さ, γ_{gb} は粒界エネルギーである.

図3.2(a)に, 初期粒径の異なる Al₂O₃ における, 粒界拡散および体拡散機構による緻密化曲線の計算値を示す. 温度は 1650°C で一定としている. 初期粒径 0.7 μm の場合, 粒界拡散機構による緻密化(図3.2(a)の黒い実線)は体拡散機構のそれ(図3.2(a)の灰色の実線)よりも非常に速やかに起こる. 初期粒径が 2.4 μm (破線), 6 μm (一点破線)と粗大化すると共に, 焼結緻密化が著しく遅くなる事が分かる. また, 図の焼結温度(1650°C)では, 初期粒径 0.7 μm および 2.4 μm では体拡散機構よりも粒界拡散機構がより速い緻密化をもたらしているが, 6 μm では体拡散機構が粒界拡散機構よりも優勢になる事が分かる. この粒径依存性は, 材料の単位体積当たりの粒界面積が粒径の微細化と共に増加することから, 定性的にも妥当である. つまり焼結緻密化の律速機構は, 同一材料であっても原料粉末の粒径や焼結温度に依存して変化する.

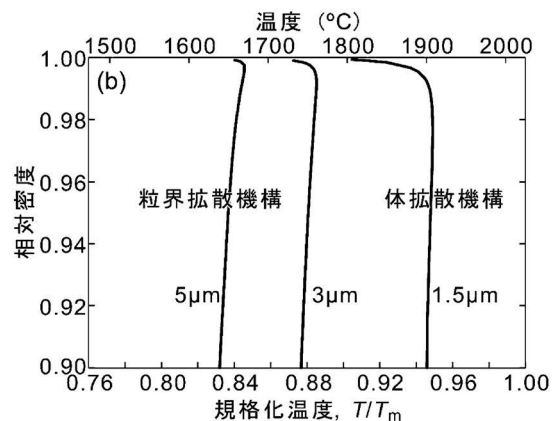
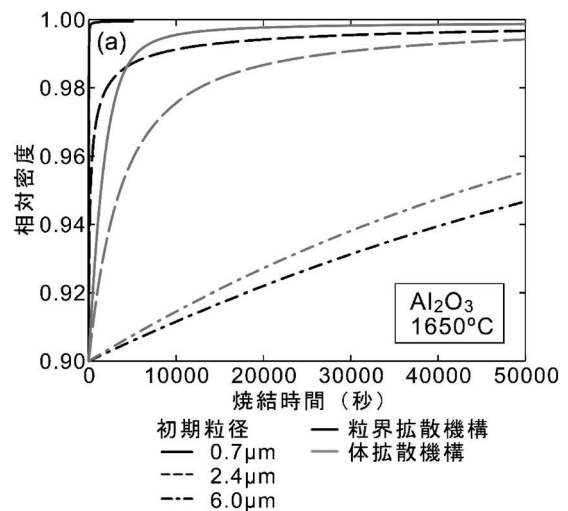


図3.2 (a) Al₂O₃ における緻密化曲線の理論値. 焼結温度は 1650°C. (b) 融点で規格化した規格化温度に対する相対密度をプロットした, 異なる初期粒径での焼結ダイアグラム. 文献(2)の計算式に基づき, 計算は筆者による. 初期粒径が微細であるほど, 粒界拡散機構が律速する領域が拡大することが分かる.

る. 図3.2(b)には, 融点で規格化した規格化温度に対する相対密度をプロットした焼結ダイアグラムを示す. 初期粒径が微細であるほど, 粒界拡散機構が律速する領域が拡大する.

3・1・2 HIP

同様の解析が HIP 焼結についても行われている. HIP 焼結において与えられた温度, 圧力等の条件下で最も早い緻密化速度を与える緻密化機構を図示したものが HIP ダイアグラムと呼ばれるものである. Arzt らはランダムに充填された同一寸法を有する複数の球形粒子の緻密化挙動についての解析を試みた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾. 焼結過程を相対密度 ρ が 0.9 未満 (initial stage) と 0.9 以上 (final stage) とに分け, 各粒子に接触する隣接粒子の数と接触面積の近似解から, 外部からのガス圧に起因する粒子間に働く焼結の駆動力(有効圧力, 2.4節参照)を求め, 各緻密化機構における緻密化速度が下記のように導かれた⁽⁵⁾. そして一定温度における相対密度と圧力の関係図, あるいは一定圧力下での相対密度と温度の関係図において, 最も早い緻密化速度を与える焼結機構とその条件を示した.

(1) 塑性変形

粉末成形体が塑性変形を起こすのに十分な応力が印加されれば、緻密化は即座に起こり、時間依存性のある緻密化はその後に起こる。塑性変形によって生じる相対密度 ρ_{yield} は

$$\rho_{\text{yield}} = \left(\frac{(1-\rho_0)P}{1.3\sigma_y} + \rho_0^3 \right)^{1/3} \quad (\rho < 0.9) \quad (4)$$

ただし ρ_0 は粉末成形体の初期密度、 P は外部からの印加応力、 σ_y は降伏応力である。さらに十分大きな応力が印加された場合、塑性変形のみで相対密度が0.9を超える。この場合は

$$\rho_{\text{yield}} = 1 - \exp\left(\frac{-3P}{2\sigma_y}\right) \quad (\rho \geq 0.9) \quad (5)$$

と与えられる。

(2) 拡散機構

粒界および粒内拡散による物質輸送で起こる緻密化速度は以下の式で近似的に与えられる。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{43(1-\rho_0)^2}{(\rho-\rho_0)^2} \frac{(\delta D_{\text{gb}} + \rho D_v)}{kTG^3} \Omega P \quad (\rho < 0.9) \quad (6)$$

ただし δD_{gb} は粒界幅と粒界拡散係数の積、 D_v は体拡散係数、 G は粒子径、 Ω は原子体積である。また後期過程では

$$\frac{d\rho}{dt} = 54 \frac{\Omega(\delta D_{\text{gb}} + rD_v)}{kTG^3} 5\sqrt{1-\rho} P \quad (\rho \geq 0.9) \quad (7)$$

ここで r は残留ポアの半径である。

(3) べき乗則クリープ

高温高圧下では、クリープ変形(時間と共に進行する塑性変形)の緻密化への寄与も考慮する必要がある。材料内部の応力勾配を駆動力とした原子拡散により塑性変形が進行する拡散クリープ、また転位の活動に関わるべき乗則クリープ(転位クリープ)が起こる場合の緻密化速度式が構築されている(3)-(5)。

初期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 5.3(\rho^2\rho_0)^{1/3} \frac{x}{G} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \left(\frac{P_{\text{eff}}}{3} \right)^n \quad (\rho < 0.9) \quad (8)$$

ただし x は粒子間ネック径、 P_{eff} は粒子間ネック部に働く有効圧縮応力(= $P(1-\rho_0)/(\rho^2(\rho-\rho_0))$)、またべき乗則クリープにおけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の関係(構成方程式)は $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(\sigma/\sigma_0)^n$ ($\dot{\epsilon}_0$, σ_0 は材料定数、 n は応力指数)で与えられる。

後期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \frac{\rho(1-\rho)}{1-(1-\rho)^{1/n}} \left(\frac{3}{2n} P \right)^n \quad (\rho \geq 0.9) \quad (9)$$

(4) 拡散クリープ

初期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 24.9 \frac{\Omega}{kTG^2} (\rho^2\rho_0)^{1/3} \frac{x}{G} \left(D_v + \frac{\pi\delta D_{\text{gb}}}{G} \right) P_{\text{eff}} \quad (\rho < 0.9) \quad (10)$$

後期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 31.5 \frac{\Omega}{kTG^2} (1-\rho) \left(D_v + \frac{\pi\delta D_{\text{gb}}}{G} \right) P \quad (\rho \geq 0.9) \quad (11)$$

こうして描かれた Al_2O_3 の HIP ダイアグラムの一例(5)を図3.3に示す。図3.3(a)では Al_2O_3 の融点 T_m によって規格化された規格化温度を横軸に、相対密度を縦軸に示して到達相対密度と緻密化の律速機構を示している。ここで原料粉末の平均粒径は $2.5 \mu\text{m}$ 、HIP 圧力は 100 MPa を仮定している。

図中には Al_2O_3 粉末(純度99.5%以上)における実験データが併せてプロットされている。 Al_2O_3 においては広い HIP 条件で粒界拡散機構が支配的な緻密化機構になっている。図中の灰色の曲線は保持時間一定で与えた温度に対する到達相対密度を示している。高温もしくは高密度領域において、緻密化に要する温度が急激に上昇しているのは、粒成長ならびに残留ポアが粒界から分離して粒内に取り残される影響によるものである。実験データと計算結果との差は無視できるものではないが、それでも比較的良好な近似値を与えると見て良いだろう。炉内温度が $0.65 T_m$ を超えると緻密化に要する時間が急激に短縮され、炉内温度を 30°C 上昇させると所与の密度に達するのに要する時間を半分にすることができる。この急峻な変化はセラミックスにおける拡散係数の温度依存性(活性化エネルギー)が一般的な金属材料と比べて大きいことに起因している。一方、粒成長の効果が無視できない高密度領域では、緻密化は顕著に遅くなり、温度上昇による緻密化促進効果は減少する。図3.3(a)は、完全緻密化を達成するた

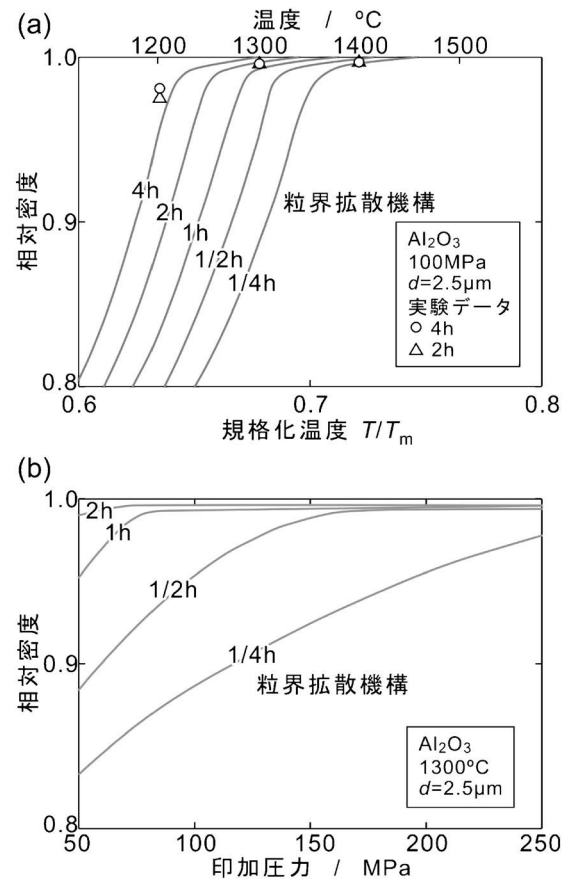


図3.3 初期粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 における HIP ダイアグラムの例(5)。(a)加圧応力 100 MPa 下で、融点 T_m によって規格化された規格化温度に対する、到達相対密度とその律速機構。図中の灰色の曲線は、炉温を記載された時間だけ保持した場合の到達相対密度を示す。 Al_2O_3 においては広い条件範囲で緻密化の律速機構は粒界拡散機構である。(b)温度 1300°C において、印加圧力に対して到達する相対密度と律速機構を示す。図中の灰色の曲線は、記載された時間だけ圧力を保持した場合に到達する相対密度を示す。

めには1500°Cの温度が必要であることを示しているが、もし粒成長が抑制されれば、温度1300°Cでも短時間で完全緻密化するはずである。

図3.3(b)は、1300°Cの一定温度におけるAl₂O₃(初期粒径2.5 μm)のHIPダイアグラム(与えられた印加圧力に対する到達相対密度と律速機構)を示す⁽⁵⁾。図中の灰色の曲線は記載された時間だけHIP圧力を印加した場合の到達相対密度を示している。緻密化速度に対する圧力上昇の効果は比較的小さく、特定の相対密度に達するのに必要な時間を半分にするには、圧力を2倍にする必要がある。また、ここでも高密度領域での粒成長に伴う緻密化速度の急激な減少が顕著であり、現実的な圧力でHIP処理するときには得られる最大密度を抑制することが分かる。支配的なメカニズムは拡散であるため、緻密化速度は粒子径の微細化によって増加させ得るが、現実的に到達できる最大相対密度は粒成長挙動に強く依存することが予想される。

3・2 統一速度式

実際の焼結緻密化プロセスにおいては多くの場合、材料は室温から焼結温度までの昇温を経るものであり、昇温過程においても緻密化なり粒成長は進行する。一方で、焼結に伴う収縮は早ければ良いというのではなく、焼結後に不均一なひずみや亀裂を生じさせないために収縮を制御することが望ましい。そこで、実際の焼結プロセスにおける緻密化挙動を議論するとき、焼結の各段階を個々に解析するのではなく、焼結プロセス全体を記述しようとするモデルが多数提案されてきた。

焼結の初期から後期に亘る全体的な速度式の構築例としては、例えばWangとRajによる一般焼結式が知られる⁽⁶⁾。彼らによれば、焼結速度は粒径と拡散係数に依存し、次のように記述される。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{Af(\rho)}{TG^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12)$$

ここで ρ は材料の相対密度、 A は材料定数、 $f(\rho)$ は相対密度の任意の関数、 G は粒径、 p は粒径指数(体拡散律速なら $p=3$ 、粒界拡散律速なら $p=4$)、 Q は見かけ上の活性化エネルギーである。ただし実際に焼結挙動を記述するためには、 $f(\rho)$ と焼結中の粒成長の影響を決定すること必要がある。その緻密化速度は見掛け上の活性化エネルギーによって特徴づけられるが、その活性化エネルギーの解釈は容易ではない。Chuら⁽⁷⁾は、粒成長と緻密化の両方を勘案して、焼結の駆動力、応力増大係数、および平均ポア間隔を用いて一定の昇温速度の下での焼結速度式を導いた。この記述では、微細構造の幾何学的形状についてはモデルを特定せず、速度式中にパラメータとして含め、その値は実験的に決定するものとした。

さらに、より一般的な焼結挙動を記述する試みとして、焼結中の微細組織変化を近似的に取り扱うことで、昇温履歴に依らない統一的な緻密化曲線、すなわちマスターシンタリングカーブの記述が提唱された⁽⁸⁾。マスターシンタリングカーブによる統一的な緻密化曲線の記述は、等温熱処理もしくは

一定昇温速度下でのさまざまな系(Ni, Al₂O₃, ZnOなどの単相材料およびAl₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-ZrO₂などのコンポジット)において試みられ、与えられた昇温条件下での焼結緻密化過程の予測に成功している⁽⁸⁾。マスターシンタリングカーブについては例えば文献(9)などに詳しく解説されているが、以下その概略を述べる。

焼結機構を粒界および体拡散のみであると仮定した場合、焼結途上の各瞬間における粉末成形体の収縮率 dL/dt は次のように書ける。

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_{gb} \delta D_{gb}}{G^4} \right) \quad (13)$$

ここで γ は表面エネルギー、 Ω は原子体積、 k はボルツマン係数、 T は絶対温度、 G は平均粒径、 D_v と D_{gb} はそれぞれ体拡散および粒界拡散の拡散係数、 δ は粒界幅である。また Γ は各焼結機構(体拡散： v 、粒界拡散： gb)の駆動力、拡散距離、その他幾何学的条件で決まる定数である。経験的にこの値は、表面拡散機構や顕著な粒成長が認められない限り相対密度に依存し、昇温過程(熱履歴)に依存しないという点に着目し、下記の如く相対密度・粒径項と温度・時間項とを分離できるものとした。収縮率を相対密度 ρ に変換し、 G と Γ が ρ のみの関数であると仮定すると次のように書き直せて、

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(G(\rho))^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (14)$$

ここで Q は見掛け上の活性化エネルギー、体拡散では D_0 は D_v の前指数項で $p=3$ 、粒界拡散では D_0 は δ と D_{gb} の前指数項との積で $p=4$ となる。これを積分すれば

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^p}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{kT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (15)$$

これをさらに整理すると、相対密度、微細組織と材料定数のみからなる項

$$\Phi(\rho) \equiv \frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho \quad (16)$$

および見掛け上の活性化エネルギーと温度の時間変化のみに依存する項

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (17)$$

とに分離することができ、

$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (18)$$

と書ける。式(18)の左辺をマスターシンタリングカーブと呼ぶ。

実際にマスターシンタリングカーブを描くためには、実験的に幾つかの昇温速度での焼結緻密化曲線を取得し、相対密度を $\Theta(t, T(t))$ に対してプロットする⁽⁸⁾⁽⁹⁾。見かけ上の活性化エネルギー Q の値を変化させて各昇温速度での実験データから同じ相対密度での $\Theta(t, T(t))$ の平均二乗誤差を計算し、平均二乗誤差が極小を取る Q の値を見つける(図3.4(a))。このとき、異なる昇温速度で得られた緻密化曲線は、単一のマスターシンタリングカーブに収束することになる。一旦マスターシンタリングカーブが得られれば、任意の焼結曲線を得ることができる。SuとJohnsonが示した例を図3.4(b)に示す⁽⁸⁾。試料をAl₂O₃とし、昇温速度を8, 15, 30, 45°C/minとして1500°Cまで昇温した場合の緻密化曲線(温

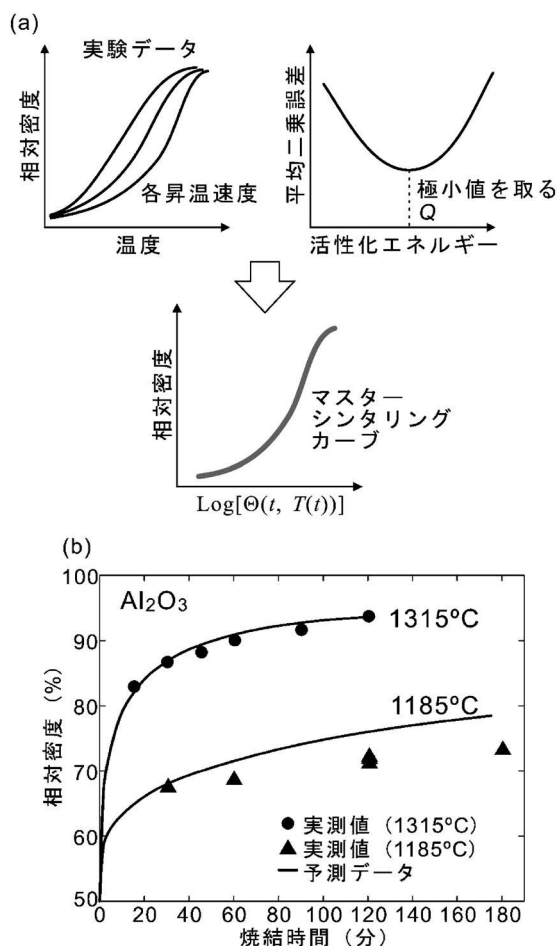


図3.4 (a)マスターシンタリングカーブの導出の流れと、(b)実際に Al_2O_3 においてマスターシンタリングカーブに基づいて得られた焼結収縮曲線の予測と実験結果⁽⁸⁾。

度に対する相対密度)を実験的に得た。このデータを基に、見かけの活性化エネルギーを 440 kJ/mol として $\log \Theta(t, T(t))$ に対する相対密度を描くと、いずれの焼結緻密化曲線も単一の曲線、すなわちマスターシンタリングカーブに収束した。図3.4(b)に、マスターシンタリングカーブによって予測された、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼結温度 1185°C および 1315°C における緻密化曲線の予測値(図中の実線)と、実験値との比較を示す。特に焼結温度 1315°C において実験と予測値が良く一致していることが分かる。マスターシンタリングカーブに基づいた解析は、見掛け上の活性化エネルギーなど物理的意味が必ずしも明確でない部分も存在するが、工業的に適切な昇温スケジュールを得る上では有益な情報が得られると期待される。すなわち、製品の焼結緻密化過程において、焼結体の不均一なひずみや割れによる歩留まり低下・特性劣化を避けるための適切な昇温過程を経験則に依らず定量的に導出することが可能になる⁽⁹⁾。

3・3 焼結現象のシミュレーション

3・3・1 複雑な粉末成形体における焼結

ここまで、同じ化学組成や表面・粒界エネルギーを有する

粒子からなる粉末成形体における焼結を扱ってきた。しかし、この単純な系でも粒子の形状やサイズの分布は焼結挙動に大きな影響を及ぼす。さらに圧粉成形体の形状や粉末充填の不均一性なども、実際の焼結緻密化挙動を支配する重要な要因となる。1980年代以降、焼結体の機械特性を向上させる目的で、第二相粒子やウィスカー、繊維を添加したセラミックス複合材が製造されるようになった。また、コンデンサー等の電子部品を構成する機能性セラミックスは、多くの場合薄膜状あるいは層状の成形体を焼結することになる。こうした場合、粉末成形体内部の充填密度や緻密化速度は得てして不均一であり、さらに緻密化に伴う収縮が異相界面で拘束されることから、実用に供する製品の焼結において焼結技術の向上が要求された。原料粉末の充填の不均一性や、複数の相から成形体が構成される場合の焼結緻密化について、具体的な事例⁽¹⁰⁾を幾つか挙げてみよう。プレス成形で得られる成形体には、一般的に金型と粉末との摩擦や、金型形状由来して粉末の充填密度に不均一が生じる。粉末の充填に不均一があると、緻密化が完了するまでに要する緻密化量が成形体内部で異なるため、初期充填密度が高い箇所は圧縮応力下に置かれ、充填密度の低い箇所は逆に引張り応力下に置かれることになる(図3.5(a))。こうした内部応力が生じる場合、焼結後の製品全体が均一に収縮せず、不均一なひずみや亀裂が発生する可能性がある。粉末成形体の内部に粉末粒子の凝集体が含まれたり、第二相粒子が混合されている場合には、粉末成形体のマトリックスは凝集体や第二相粒子の周囲で緻密化する必要がある(図3.5(b))。凝集体や第二相粒子に比べてマトリックスの方が緻密化速度が速い場合、第二相は圧縮応力下に置かれ、マトリックス内部は逆に引張り応力を受けることになる。このことも、焼結後のひずみや割れにつながる可能性がある。また、薄膜状の粉末成形体を緻密な基板上で焼結する場合にも、同様の状況が発生する(図3.5(c))。複数の結晶相から成る層状構造の粉末成形体において、各層の緻密化速度が異なる場合には、各層は互いに拘束され、やはり内部応力が発生する(図3.5(d))。こうしたことから、例えば図3.5(e)に示すような積層材料においては、焼結緻密化挙動だけでなく、熱膨張係数差に由来する昇温・降温時の熱応力に起因して内部応力が発生し、部材のゆがみや層間剥離や層間・層内亀裂が起こる⁽¹¹⁾。

次に粉末成形体の形状要因について考えてみよう。図3.6(a)のように、単純な円板状の粉末成形体を焼結する場合、もし粉末の粒度や充填が十分均一であれば、緻密化と共に成形体全体は円板の中央(重心)に向かって収縮する。これに対し、円板を二つ繋げたダンベル状の粉末成形体を焼結する場合、均一に緻密化するならば図3.6(b)のように、やはり重心に向かって収縮するはずである。だが粉末成形体と炉床との間に摩擦が働けば、左右の円板部が中央の接続部を引張る形になるため、円板の接続部に引張り応力が働く可能性がある。こうした形状の粉末成形体は焼結緻密化後に中央の接続部に亀裂が入りそうに思われる。このように、粉末成形体のわずかな形状変化で、均一な焼結緻密化が困難になり得ることが予想される。

以上のように、原料粉末の粒径分布や、粉末の充填の不均

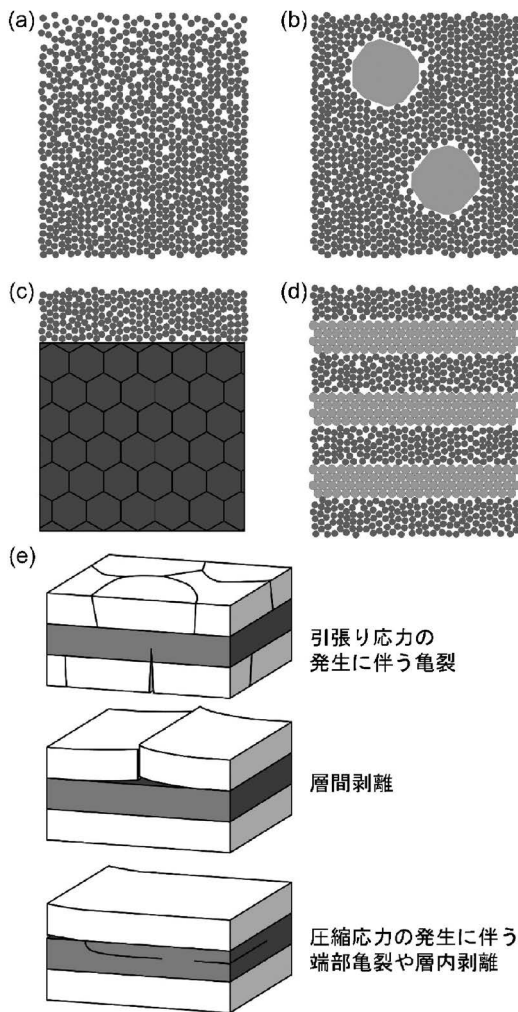


図3.5 粉末成形体における不均一性の例。(a)粉末の充填が不均一である場合。(b)第二相粒子や粒子の凝集体が存在する場合。(c)薄膜状の粉末成形体を緻密な基板上で焼結する場合。(d)複数の結晶相からなる層状構造の粉末成形体の場合⁽¹⁰⁾。(e)積層材料において生じ得る部材のゆがみや層間剥離や層間・層内亀裂の様子⁽¹¹⁾。

一さ、また粉末成形体の形状に起因する局所的な収縮量の違いは製品の焼結緻密化に大きな影響を与えるものであり、こうした不均一さが生み出す粉末成形体内部の応力分布が焼結後のひずみや割れの原因と考えられている⁽¹²⁾。

3・3・2 焼結応力

こうした経緯から、焼結体内部での緻密化速度の不均一分布に由来する焼結中の内部応力の発生に関心が寄せられるようになった。3・1節でみたような、実際的な系の緻密化挙動を定式化するために、80年代後半から多孔体の変形やひずみ不整合に起因する応力・ひずみを予測するための連続体力学モデルの導入が図られた。焼結の駆動力は前回(2・3節)述べたように応力として捉えることができる。粉末成形体は高温下で次第に収縮していくことから、全体としては粉末間に自ずと圧縮応力が働いていると考えることができる。焼結の駆動力を仮想的な外部応力、いわゆる焼結応力として捉えれば、巨視的な焼結収縮は連続体力学に基づく高温変形

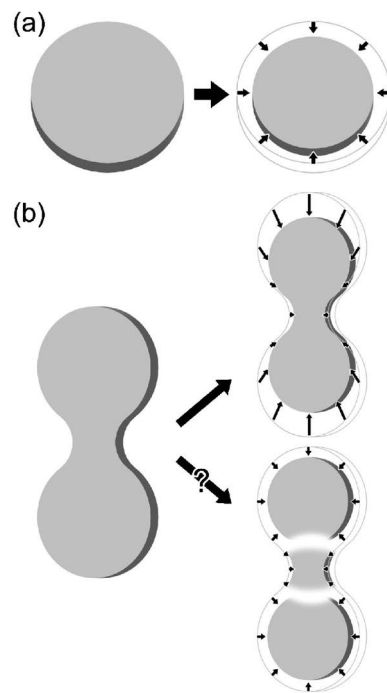


図3.6 (a)単純な円板状の粉末成形体を焼結する場合。もし粉末の粒度や充填が十分均一であれば、緻密化と共に成形体全体は円板の中央(重心)に向かって収縮することが予想される。(b)円板を二つ繋げたダンベル状の粉末成形体を焼結する場合の焼結緻密化の予想。

として扱うことができ、ひずみ速度は外部から加えられた機械的応力と緻密化の駆動力に対する線形応答として表される⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ことから、収縮速度を与える有効粘性係数を定義できる⁽¹⁵⁾。また3・3・1節で見たような、成形体内部の不均一性に起因する内部応力の発生を考慮し、連続体理論に基づく有限要素法シミュレーションを行えば、焼結中の内部応力や製品の変形を予測できる⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。

焼結応力は、粉末成形体なり焼結途上の多孔体の収縮を生じさせない、内部の表面張力と釣り合う静水圧応力として定義される。それゆえ次式が成り立てば、多孔体は平衡状態にあることになる⁽¹⁶⁾。

$$\sigma_s \Delta V = \gamma_{gb} \Delta A_{gb} + \gamma_s \Delta A_s \quad (19)$$

ただし σ_s は焼結応力、 ΔV はポア(空隙)の体積変化、他は第2回式(1)と同様である。これを書き直して、

$$\sigma_s = \gamma_{gb} \frac{\partial A_{gb}}{\partial V} + \gamma_s \frac{\partial A_s}{\partial V} \quad (20)$$

となる。または、個々の粒子表面 i に働く力 F_i 、体積変化 dV に対応する粒子表面 i の垂直方向の変位を du_i として

$$\sigma_s dV = \sum F_i du_i \quad (21)$$

とも書ける。

粉末成形体の焼結特性は、連続体解析を用いてひずみ速度と応力の関係(構成モデル)で例えば次式で与えられる⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma'_{ij} + \delta_{ij} \frac{1-2\nu}{E} (\sigma_m + \sigma_s) \quad (22)$$

ここで $(\dot{\epsilon}_{ij})$ はひずみ速度 ($i, j = x, y, z$)、 ν は粘性ポアソン比、



第20回 KIM-JIM シンポジウム 開催報告

広島大学 自然科学研究支援開発センター
先進機能物質部門長；

小島由継

日本金属学会(JIM)と韓国金属・材料学会(KIM)の合同開催によるKIM-JIMシンポジウムが、日本金属学会2019年秋期講演(第165回)大会初日(2019年9月11日(水))に岡山大学津島キャンパスで開催された。本シンポジウムは1999年に韓国仁川大学で第1回が開催されて以来、今回が第20回目になる。筆者が日本側世話人を務め、“Energy Storage Materials”というテーマを設定した。JIM側の招待講演者の人選は筆者が、韓国側世話人のKorea Institute of Science and TechnologyのDr. Young Whan ChoにはKIM側の招待講演者の人選をお願いした。シンポジウム参加者はKIM側招待講演者7人、JIM側招待講演者7人、基調講演者2人、KIM会長を含め最大60名程度であった。

2016年11月4日にパリ協定は発効し、2016年11月8日に日本はパリ協定を承認した。パリ協定では「世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて2°Cより十分低く保つとともに、1.5°Cに抑える努力を追求する」との目標を掲げている。日本は2030年までに2013年度比温室効果ガス排出量を26%、2050年までに80%削減を目指している。このような背景から、循環型でCO₂を発生せず持続可能社会基盤の形成に貢献し得る再生可能エネルギーは、クリーンな次世代エネルギーとして注目されている。しかしながら、再生可能エネルギーから得られた熱や電気エネルギーは時間的、空間的(ローカル、グローバル)に変動するため安定供給は困難である。水素貯蔵材料、エネルギーキャリアや二次電池等は変動する再生可能エネルギーを平準化できるため注目されている。そこで、エネルギー貯蔵材料を本シンポジウムのテーマとした。また、本シンポジウムではエネルギー貯蔵材料を次の3分野に分類した。1. Materials for Batteries, 2. Materials for Hydrogen Storage, Separation and Conversion, 3. Materials for Hydrogen Production and Utilization

日本側、韓国側でそれぞれ7件の招待講演とする予定であった。しかしながら、アジア地域で放出される二酸化炭素発生量は世界の40%を占め、その主な国は人口の多い中国とインドである。そこで、中国、インドから1名ずつ基調講演者を招待して、合計16件の講演とした。講演者以外にもKIM会長である、Prof. Sung-Joon Kim (POSTECH)も参加された。

シンポジウム前日には岡山駅近くのレストラン(瀬戸内バル プラス+PLUS)にて瀬戸内魚介、岡山産千屋牛や野菜を味わいながら、KIM会長も参加して歓迎会を開催した。

シンポジウムはJIM乾会長のオープニングのご挨拶に引き続き、李星国教授(北京大学)による“中国におけるリチウムイオン電池と水素貯蔵材料の研究”に関する基調講演があった。その後1. 二次電池材料のセッションが開始し、金属ポロハイドライドのイオン伝導と全固体二次電池への応用(高村仁教授、東北大)、LiBH₄-酸化物混合物を用いたイオン伝導体(Dr. Young Whan Cho, Korea Institute of Science and Technology)、錯体水素化物を用いたエネルギー材料(大口裕之准教授、東北大学)、リチウムイオン電池用電極材料(Professor Byoungwoo Kang, Pohang University of Science and Technology (POSTECH))、全固体リチウムイオン電池用金属水素化物負極(市川貴之教授、広島大学)、安全な高エネルギー密度電池(市坪哲教授、東北大学)に関する講演が続いた。

13:40から2. 水素貯蔵、分離、変換材料のセッションが開始し、最初にインド工科大学(ボンベイ)、Prof. Pratibha Sharmaによる“定置用、自動車用水素貯蔵材料とシステム”に関する基調講演があった。その後、固体水素貯蔵(Dr. Eun Seon Cho, Korea Advanced Institute of Science and Technology)、バナジウム合金膜を用いたエネルギーキャリアからの水素分離(西村睦博士、物質・材料研究機構)、ナノ空間(炭素、ゼオライト、MOF、COF)を利用した水素同位体分離(Assistant Prof. Hyunchul Oh, Gyeongnam National University of Science and Technology(GNTECH))、水素化物/水酸化物システムの水素放出特性(中川祐貴助教、北海道大学)、磁性イオンを含んだMOFによるオルト、パラ水素変換(Dr. Yong Nam Choi, Korea Atomic Energy Research Institute)に関する講演が続いた。

15:20から3. 水素製造、利用材料のセッションが開始し、シリコン上に集合させた二硫化モリブデンの光電気化学水分解(Prof. Moon-Ho Jo, Pohang University of Science and Technology (POSTECH))、固体酸化物燃料電池電解質のプロトン伝導(山崎仁丈教授、九州大学)、パラジウム複合膜反応器を用いたメタンの改質反応による水素製造(Dr. Shin-Kun Ryi, Korea Institute of Energy Research (KIER))に関する講演が続いた。

その後、韓国、KIMの会長であるProf. Sung-Joon Kimの閉会の挨拶でシンポジウムを終了し(図1)、記念写真を撮影した(図2)。また、基調講演者、KIMからの招待講演者



図1 KIM会長の閉会の挨拶。

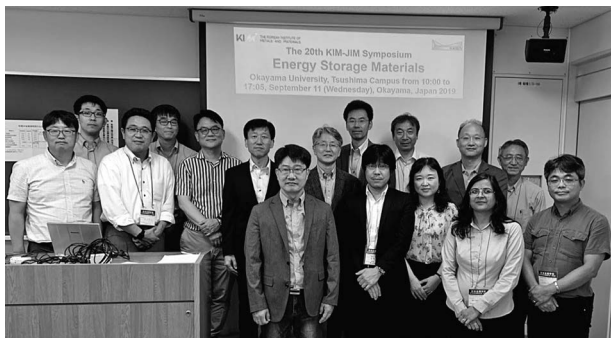


図2 シンポジウム会場での記念撮影.

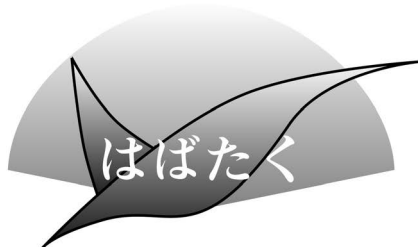
はピュアリティまきびでの大会懇親会に招待された。

今回のシンポジウム開催にあたって北京大学李星国教授とインド工科大学 Prof. Pratibha Sharma にはお忙しいところ御来日頂き基調講演をしていただいた。市川貴之教授(広島大)にはアクセスの良い歓迎会会場をご提供頂いた。また日本金属学会の山村英明事務局長には企画と予稿集作成などで多大なご助言とご支援を頂いた。この場をお借りしてお世話になった方々に心から感謝する。

今後 KIM-JIM 間の交流を中心としてこのシンポジウムが拡大し、アジアにおける金属関連学会のシンポジウムに発展することを祈念する。

(2019年10月4日受理)[doi:10.2320/materia.58.789]

(連絡先: 〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1)



電子顕微鏡を通して学んだこと

九州大学鉄鋼リサーチセンター；客員助教
前田 拓也

私は九州大学材料工学部門の金子賢治教授のご指導のもと、透過型電子顕微鏡(TEM)による材料組織のナノスケール解析を主とした研究に従事し、2019年3月に博士(工学)の学位を取得しました。現在では日本製鉄株式会社に嘱託研究員として採用された後、九州大学の鉄鋼リサーチセンターに派遣され、植森龍治教授のもと鉄鋼材料に関する研究に従事しております。

この度は光栄にも本稿の執筆機会をいただきましたので、学生時代に研究を通して感じたこと、学んだことについて述べさせていただきたいと思います。

研究室配属前の頃を思い返してみると、ナノスケール・原子スケールで組織を直接観察するTEMという装置に魅了され金子研究室を志望したと記憶しています。学部4年生で無事金子研究室に配属され、最初は「Al合金中に分散した析出物成長過程のその場観察」を研究テーマにいただきました。Al合金をTEM内で加熱することにより母相中に分散した析出物の成長の様子を動的に観察する、という手法なのですが、最初は綺麗な像を映し出すことが難しく四苦八苦していたように思います。有難いことに金子先生や技術職員の山田和広様に丁寧な指導をしてもらいながら研究を行い、徐々に知識・技術を身に付けていくことができました。

修士課程ではAl合金から一旦離れ、「銅酸化物系超伝導体の原子分解能像観察」に明け暮れていました。良好な電気特性を示す超伝導体がどのような組織になっているのかを原子レベルで解析するという試みは難しくも非常に心躍らせるテーマでした。修士2年生では東京で開かれた超伝導の国際会議にも参加し、英語に苦戦しながらも世界の最先端で活躍されている方々と喧々諤々の議論をすることができました。この国際会議での大きな刺激が、海外に視野を向ける良いきっかけになったように思います。

博士課程1年ではドイツに留学する機会に恵まれ、約9ヶ月間をユーリッヒ総合研究所で過ごしました。研究所ではRafal E. Dunin-Borkowski教授とAndrás Kovács博士のご指導の下、「 Fe_3O_4 における磁区構造の温度依存性」をテーマに研究を行いました。物質の磁化をナノスケールで可視化するホログラフィTEMという手法を用いて実験を行うのですが(図1)、磁性という分野にもホログラフィTEMという分野にも全く親しみがなかった私は、右も左も分からず不安ばかり募らせ毎日を送っていました。今思えば、英語が酷くできない私が全く新しい研究テーマを海外で行うということは、中々に無謀な挑戦だったのかもしれない。兎にも角にも、コミュニケーションをとらなければ研究はおろか生活すらままならなかったため、当時の私は拙い英語で必死に周

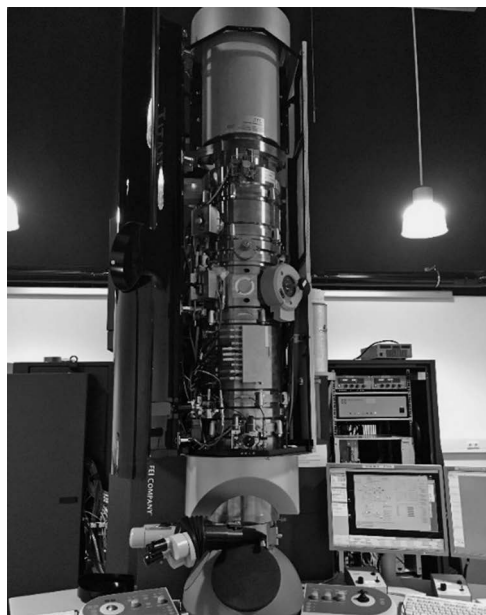


図1 留学先で扱ったホログラフィTEM。

りと会話するように心掛けていました。英語が出来なかったからこそその必死なコミュニケーションが今の私の積極性、ひいては図太さを形成したように思えます。結果、多くの方の協力を得ながらも充実した研究生生活を送ることができ、博士論文の一部となるデータを取得することができました。ともあれ、このような私に親切にご指導して下さったRafal教授やAndrás博士に巡り合い、また研究所内や下宿先で良い友人に恵まれたからこそ、私は留学を乗り越えることができたと感じています。

帰国後は企業との共同研究に従事し、「Al合金中に分散した析出物の原子スケール解析」と「低炭素鋼に発現した炭素クラスターの直接観察」の2本立てで研究を進めていきました。2つのテーマを同時に進めていくという難しさはもちろんありましたが、未知の構造を解き明かしていく楽しさは何物にも代え難いものでした。多くの失敗を繰り返した上で、最終的に析出物の原子分解能元素マップ取得に成功した時の感動は今後も忘れることがないと思います⁽¹⁾。

振り返ってみると研究室に配属されて6年間、一貫性に欠けた研究を続けてきたように思えます。しかしながら、6年間という短い期間で幅広い材料を対象に研究が行えたことは、見聞を広げ物事を多角的に捉える絶好の機会だったと認識しています。また、研究を通して多くの方々とかかわりを持つことができたことも私にとって大きな財産です。幸運にも同大学の植森龍治教授に声を掛けていただき、卒業後も研究を続ける道に進むことができました。まだまだ未熟者ではありますが、これまでに経験した全てを糧にして、今後大いにはばたけるよう邁進したいと考えております。

最後になりますが、6年間で厳しく、そして誠心誠意を持って鍛え上げてくれました金子賢治教授に深く御礼申し上げます。

文 献

- (1) T. Maeda, K. Kaneko, T. Namba, Y. Koshino, Y. Sato, R. Teranishi and Y. Aruga: *Sci. Rep.*, **8**(2018), 16629 (7p).
(2019年10月2日受理)[doi:10.2320/materia.58.791]
(連絡先: 〒819-0395 福岡市西区元岡744)

先達からのお便り

蒼い軌跡

東北大学名誉教授 石田 清仁

大学の同期生を中心に「異分野新素材研究会」の活動をかれこれ20年以上続けており、その一貫として10年前に技術開発に関するエッセイ集を東北大学出版会より発刊している。その時の本の題名が「蒼い軌跡」であり(図1)、命名者はヤマハ株式会社の元研究所長の飯島健三郎氏であるが、著者はこのタイトルが好きである。若い頃は未熟な青二才だが、情熱を持った青春時代でもあり、この「蒼」という字はこれを象徴したタイトルである。本稿の執筆依頼をいただいた折、無趣味な筆者であるのでお断りしようと考えたが、50余年の研究生生活の一端をご紹介することでお許しいただきたい。

1965年に東北大学工学部に入学したが、当時は教養二年次に専門学科が決定される。化学が好きだったので志望も考えたのだが、父が化学工学を専門としており、比較されるのが嫌だったので金属系を選んだ。当時の金属系建物は、片平地区にあり、3年時の3月に現在の青葉山に移転した。

4年生で各研究室へ配属となるが、講義が最もわかり易く、かつ一番若い教官であった西澤泰二先生の研究室を選んだ。青葉山へ移転した新しい研究室の部屋は備品や装置など何もなかったため、壁にドリルで穴を開けて本棚を作製したり、ニクロム線で電気炉や真空封入装置を手作りで用意することから始まった。

4年生前期はこのような大工仕事で終わり、後期からやっと卒論研究に着手することになった。与えられたテーマはFe-Cr系の γ ループの決定と α/γ 界面移動度である。拡散対を用いて決定した α/γ 平衡組成が真の値から偏倚する現象を解析する内容であるが、当時はまだ良く理解できず、助手の方(現 千葉 昂 熊本大学名誉教授)の指示通り実験を行った。ただ、Fe-Cr系の γ ループはA4点近傍ではCrはフェライト安定化元素であるが、A3点の温度では変態点を下げて、オーステナイトを安定化する特異な元素であることに興味があった。そこで、A4点以上の温度からFe-Cr合金を焼き入れたらフェライトをそのまま保持できると考え、実際にやってみると予想は見事に外れた。水焼入程度でもフェライトは γ ループのオーステナイトに変態にし、さらなる冷却によってマルテンサイトに変態したのである。この様な実験は失敗に終わったが、初めて自分の頭で考えた実験であった。さらに調べると、フランスの雑誌に全く同じ実験がすでに行われたことを知り、愕然とはしたが、「世界は広い、同じことを考えている人が必ずいる」という教訓を得た。

卒論も終わり、春休みになったのでのんびりしていると西沢先生から呼び出された。

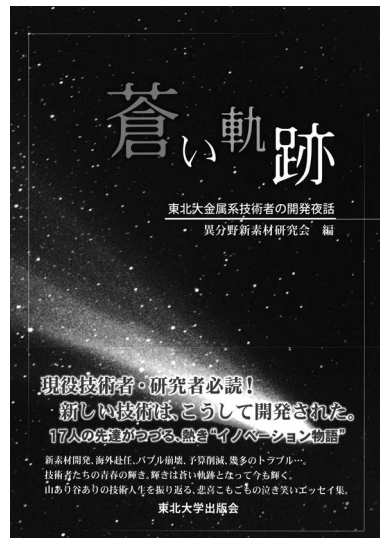


図1 東北大学出版会から発刊した“蒼い軌跡”の本の表紙。

「大学院に進学することがわかっているのに、何もやらずに居るのは何事だ！早く装置を設計して業者に依頼しろ」とこっぴどく怒られた。急いで本多式熱膨張計を設計し、発注したが、これは先生からの最初で最後の叱責となった。おかげで、それ以来研究は甘くないとの認識を持って望むことができた。

修論も終わり、研究を続けたいこともあって、博士課程に進学したいと先生に伝えると、オストワルド成長のテーマはどうかと助言された。しかし、ドクターのテーマは少なくとも自分で決めたいと常日頃思っていたので即答はしなかったが、なかなか良いアイデアは思い浮かんでこなかった。2、3か月悩んだ末、卒論、修論を通じて、鉄の相安定性について研究していたので、特に鉄のhcp相についてFe-Mn系を中心に、合金元素の影響も含めて調査したいと申し出て了承していただいた。地球の内核にはhcp相の鉄として存在することは知られているが、最近bcc構造を保っているとの報告もあり、多くの謎を含んでいる。

大学院の博士課程の当時は、オーバードクターに表現されるように、就職は極めて困難な時代であった。父が大学教官であったので、同じ道を進むことは絶対に避けたく、企業への就職を考えていた。博士課程1年の時に、K社の奨学金を得ることができたので、その会社に就職するつもりでいたが、西沢先生から「それはまかりならん！鉄鋼会社へ行け！」との一言で大同製鋼株式会社(現 大同特殊鋼株式会社)への入社となった。当時の大学院生時代は国からの育英奨学金も受給しており、一生を通じて一番リッチな時代であったが、殆んどが奨学金となった。しかし、企業人となって両方の奨学金を返済しなければならず、ボーナスなどすぐ消えることとなった。妻からは、ボーナス時にいつも文句を言われ、それが10年以上続いた。

就職も決まり博士論文も書き上げ、残り少ない学生生活で

あったが、Fe-Mn系に引き続きFe-Ni系でもhcp相の出現ができないかと考えた。Siは積層欠陥エネルギーを低下させる元素なので、この合金系で幾つか試料を作製した。低温でマルテンサイト変態を生じた試料のマイクロ組織は、Fe-Mn系のhcp相と極めて類似しており、予想的中したと喜んだのも束の間、X線を撮るとbcc構造であった。非常にびっくりしたが、このようなマルテンサイト形態はこれまで観たことがなく、ずっと頭から離れなかった。後に、京都大学の田村・牧先生らが報告した板状マルテンサイトであったことを数年後に知ることとなった。ただこの組織は鉄系の形状記憶特性に深く関与するので、後述するように大学での研究テーマの一つとなった。

鉄鋼会社に入社し、最初は研究所に5年間勤め、その後現場の技術課へ異動したが、この経験が後の人生に大きな影響を与えた。最初はJISの鋼種名もよくわからなかったが、1ヶ月も過ぎると慣れ、客先注文(例えば焼入れ性など)を満足するような成分設計や製造設計を行うことなどの業務であった。ある時、開発合金の製造を担当することになったが、超音波検査で端部に欠陥があることがわかった。通常はこの欠陥部を切断するが、長さが短くなり圧延機にかからなくなってしまおうので特採(新聞紙上を賑わせた言葉である)した。しかし、圧延したら見事に端部から割れてしまい、製品にはならなかった。このことは“材料は正直であり、生きている”ことを実感させ、常に材料に無理を強いてはいけないことを教えてくれた。会社の仕事にも充実感があったが、1981年の夏に西沢先生より突然大学に戻らないかと連絡があった。仕事上、不満もなく迷っていたが、妻の“ここは暑すぎるから仙台に行きたい”との一言で決めてしまった。大学の教官には絶対なりたくなかったが、結局父と同じ道を歩むことになった。

大学での研究生生活が始まったが、学問とはしばらく遠ざかっており、果たして伝統ある学科の重責を担えるか大変不安であった。迷っていても仕方がないので、少しでも早く取り戻すべく、しばらくは朝4時から5時頃に大学に行った。すでにそのような早朝に来られている先生もあり、皆さん努力されていることを痛感した。丁度中国から留学生が来ており、その博士論文のお世話をすることになった。卒業論文で拡散対による相平衡の決定についての経験があったので、Ni基合金の γ/γ' 相平衡に応用しようと考えた。Ni基スーパーアロイの γ' 相は冷却中に析出するため、通常の方法で精度良く相平衡を求めることが困難であったためである。このNi基合金の研究が後のCo基スーパーアロイの開発に繋がった。

初めて国際会議に参加したのが1985年の北京で開催された低合金高張力鋼の会議である。北朝鮮からの研究者も参加した時代である。当時の中国は人民服を着ている人も多く、女性のスカート姿も珍しい時期であった。会議終了後、夜行列車で桂林まで行き、観光を楽しんだ後香港経由で帰国した。香港で書店に立ち寄った際専門書を探し、丁度3元系の状態図集を見つけ購入した。その中に、ホイスラー相(H

相)の出現で有名なCu-Al-Mn 3元系の等温図が載っており、高温ではH相が不安定で出現しないことに変驚愕し、帰国後にその相平衡と機械的性質との関連についての研究に取り掛かった。本研究は、後に新しいCu基形状記憶・超弾性合金として実用化に成功したが、その誕生は本3元系の1枚の状態図によるものであった。またホイスラー化合物の相安定性についての系統的研究へと繋がった。

2000年頃であったかと思うが、当時の院生が「面白い成果が得られたのでNatureに投稿したい」と申し出てきた。Natureの雑誌は父が単独で論文を発表しており、その時の査読者は“Mixture”の著者であるGuggenheimであったなどと聞いていたので知ってはいたが、Letterなのが気になっていた。これまで論文は速報を除き、ちゃんとしたfull paperで投稿すべきということ教えられてきたからである。ましてや材料の専門誌ではないので内容を理解してもらえないか不安であった。しかし、一度は挑戦しても良いかもしれないと投稿したが、査読に回されることなく一発で却下された。流石にこのようなことは今まで経験したことがなく、大変ショックでありリベンジを誓った。今のように、引用回数やインパクトファクターなどがそれほど重要視されていなかった時である。その後、Nature, Scienceには9編か10編の論文を投稿し、6編が受理された。採択率約60%はまあまあであろう。

さて1993年から西沢研究室を引き継いだ。研究内容は状態図と組織制御が主である。しかし、何らかの研究室の特色を出したいと2~3ヶ月悩んだ末、基礎研究の他に企業の勤務経験を生かして東北大学の理念でもある本多光太郎先生の実学を2割程度行うことを決めた。

実用化には特許が不可欠であり、これまで150件以上出願しているが、大学の研究成果を出願した最初の特許は1986年である。原案は全部自分で作成し、特許が成立しても個人で年金を払い続けたが、結局日の目を見ることはなかった。特許を出願すると儲かると思っている方が多いが、全く逆で費用ばかりかかる。現在は産学協同の重要性も認識されているが、当時は企業側も大学との共同研究に積極的ではなかったように思える。

さて、研究室を立ち上げて運営するが、中でも研究テーマの設定が極めて重要である。何をやるかを考えるのは好きなので楽しく、常に頭の中はそのことでいっぱいであった。しかし、教授会を始め、会議やその他の雑務も多く、集中できない面もあった。そのような中でテーマを考えるに良い機会であったのが出張である。特に海外出張では会議を途中で抜け出し、自然と向き合いながら何をやるか集中して考えた。手帳に2~3ページの研究テーマが生まれ、帰国したら学生さんにやらせてもらうことが続いた。海外だけでなく、国内出張時も同様であり、やはり時には“気分転換が良いアイデアの創出には重要である”。

さて前述したように、企業に就職する直前の1974年の2~3月に実験を行ったFe-Ni-Si系の板状マルテンサイトは頭

から離れなかった。4年生や大学院生のテーマに取り上げ、組成も Fe-Ni-Al 基系へと10年以上継続して実験を行った。そして2010年に板材として鉄系で初めて超弾性合金を得ることができた。実に36年もの時間を要した産物であり、“研究に終わりはなく、諦めずに研究を続けるべきである”。この研究は最も長期間に亘って行ったテーマであるが、残念ながら未だ線材の作製に成功していないのでまだ研究を続けている。

卒論時の Fe-Cr 系 γ ループのフェライト域からの焼入れ実験は、その後同様の γ ループを形成する Fe-Mn-Al 基合金へと引き継がれ、フェライト bcc 母相から fcc マルテンサイト変態の生成とそれに伴う超弾性の出現の結果を得ることができた。鉄の持つ磁性の効果が様々な特性を引き起こしており、その奥の深さは他金属を寄せ付けない。

実学を志してその困難さを身にしみて感じた。死の谷を何

度も経験したが、Pb フリー快削鋼、形状記憶・超弾性 Cu 合金、高強度・高導電性 Cu 合金、Co 基超耐熱合金など6件ほどの実用化も達成できた。研究し始めてから早いものは6年程度で、遅いものは10年以上かかったものもあり、実用化寸前のものも現在幾つかある。基礎研究だけでなく、実用化研究にもスタッフやポスドクの研究者、並びに学生諸君の貢献なくしては成果が得られなかったのは言うまでもない。数多くの失敗を繰り返したが、その失敗を通じて材料研究の奥深さ、面白さ、楽しさを痛感した。今後 AI などの手法の進展に伴い、どのような材料が生まれるのか期待もあるが、心配でもある。

最後に好きな言葉で終わりたい。

努力, 挑戦, 飛躍.

(2019年5月15日受理)[doi:10.2320/materia.58.792]

本 会 記 事

| | | | |
|-------------|---|---------|-----|
| 会 告 | 2020年度会費納入のお願い | 795 | |
| | 2020年度監事選挙中止のお知らせ | 795 | |
| | 事務局：年末・年始休業のお知らせ | 795 | |
| | 本会各種賞改訂のお知らせ | 796 | |
| | 村上記念賞(第17回)候補者推薦依頼 | 797 | |
| | 村上奨励賞(第17回)候補者推薦依頼 | 798 | |
| | 奨励賞(第30回)候補者推薦依頼 | 798 | |
| | 論文賞(第68回)候補論文推薦(自薦)のお願い | 798 | |
| | まてりあ賞(第10回)推薦(自薦)のお願い | 799 | |
| | 各種学術賞や助成等の候補の推薦について | 800 | |
| | 2020年春期講演大会併催企業説明会への学生参加者の募集 | 801 | |
| | 2020年春期講演大会高校生・高専学生ポスター発表募集 | 801 | |
| | 2020年春期講演大会講演募集および参加申し込みについて | 802 | |
| | 2020年春期講演大会機器・書籍・カタログ展示会出展募集ならびに大会プログラム掲載広告募集 | 805 | |
| | 会報編集委員会からのお知らせ | 805 | |
| | 研究集会 | 805 | |
| | 2020年秋期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ提案募集 | 806 | |
| | 2020年度の代議員候補者選挙投票のご依頼 | 808 | |
| | 金属学会シンポジウム開催報告 | 813 | |
| 会誌・欧文誌12号目次 | 807 | 支部行事 | 811 |
| 次号予告 | 807 | 掲示板 | 812 |
| 新入会員 | 808 | 行事カレンダー | 814 |

事務局 渉外・国際関係：secgnl@jim.or.jp
会員サービス全般：account@jim.or.jp
会費・各種支払：member@jim.or.jp
刊行物申込み：ordering@jim.or.jp
セミナー・シンポジウム参加申込み：meeting@jim.or.jp
講演大会：annualm@jim.or.jp
総務・各種賞：gaffair@jim.or.jp
学術情報サービス全般：secgnl@jim.or.jp
調査・研究：stevent@jim.or.jp
まてりあ・広告：materia@jim.or.jp
会誌・欧文誌：editjt@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会
〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312
<https://jim.or.jp/>

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2020年度会費納入のお願い

2020年の会費納入時期となりました。下記いずれかの方法にてお払い込み下さいますようお願い申し上げます。

- ◎自動払込：2019年12月12日予定でご登録の口座から引き落としされます。
- ◎郵便振込み：上記以外の方は、本年11月中旬頃、「ゆうちょ銀行郵便振込み用紙」を郵送いたしました。ゆうちょ銀行にてお支払い願います。
- ◎クレジットカード・コンビニ支払：
会員マイページにログインの上、お手続きして下さい。領収書もホームページで発行できます。

会費のお支払い確認

ホームページ→入会・変更・会員制度→会員マイページ→(ID・パスワード入力)でお支払いと確認ができます。

問合先 会員サービス係 E-mail: member@jim.or.jp

2019年度の監事選挙中止のお知らせ

2019年度事業に関する定時社員総会(2020年4月24日予定)で選任される東北地区以外の、本会監事選挙立候補者を求めましたが、立候補がありませんでしたので、2020年度の監事候補者選挙を中止いたします。

本会定款に基づき、2020年4月開催予定の定時社員総会において選任いたします。

2020年度の代議員候補者選挙投票のご依頼

この度、正会員の皆様へ本会の2020年度の代議員候補者選挙をご依頼する運びとなりました。詳細は本誌809頁にてご案内しております。

投票の締切は、12月31日です。

皆様のご協力を何卒よろしくお願い申し上げます。

事務局：年末・年始休業のお知らせ

事務局は、下記日程で休業いたします。宜しく願いいたします。

2019年12月28日(土)～2020年1月5日(日)

本会各種賞改訂のお知らせ

本会では、各種賞の存在を周知し、賞の重みおよび権威を高めることを目標として表彰制度改革に取り組んでまいりました。その結果、各種賞を次の通り改訂いたします。

多数の優秀な候補者から表彰し、奨学に資するという趣旨をご理解の上、積極的にご推薦下さい。

■学会賞

○目的 金属およびその関連材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をした者に授賞する。

○募集予定 2020年3月～4月

■村上記念賞

○目的 学会賞に次ぐ賞として、金属および関連材料の工学の分野における先駆的研究および開発に格段の功績を挙げた者に授賞する。

○対象 46歳以上(受賞年度の5月末時点)

○募集予定 2019年12月～2020年2月

■谷川・ハリス賞

○目的 次の各号に該当する優れた研究業績で構造材料分野または高温プロセスに関連する金属および関連材料分野の学術または工業技術の発展に貢献することが大であると認められた者に授賞する。

- (1) 鉄鋼、非鉄等金属の製錬・精錬
- (2) 金属材料の熱処理に関する研究
- (3) 金属および非金属の耐熱材料に関する研究
- (4) 構造材料分野またはその他高温プロセスにおける金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

○対象者 46歳以上(受賞年度の5月末時点)

○募集予定 2020年4月～6月

■増本量賞

○目的 機能材料分野で卓越した新素材の創出または発見により貴重な研究業績を挙げて同分野の学理または技術の進歩進展に貢献することが大であると認められた者に授賞する。

○対象者 46歳以上(受賞年度の5月末時点)

○募集予定 2020年4月～6月

■技術賞

○目的 金属およびその関連材料に関する工業技術の進歩発展に貢献した者に授賞する。

○対象者 46歳以上(受賞年度の5月末時点)かつ勤務先が民間企業の者

○募集予定 2020年4月～6月

■功績賞

○目的 金属およびその関連分野の学術または工業技術の進歩発展に寄与する有益な論文を発表したもまたは有益な特許を取得したもので、しかも将来を約束されるような新進気鋭の研究者・技術者に授賞する。

○部門 「学術」、「技術」の2部門

○対象者 学術部門：45歳以下(受賞年度の5月末時点)

技術部門：勤務先が民間企業の者(年齢制限なし)

○募集予定：2020年4月～6月

■村上奨励賞

○目的 金属および関連材料の工学の分野で卓越した業績を挙げつつある若手研究者に授賞する。

○対象者 40歳以下(受賞年度の5月末時点)

○募集予定 2019年12月～2020年2月

■奨励賞

○目的 次世代を託する若手研究者および技術者を奨励するため、金属・材料工学ならびに関連分野において優れた業績を挙げつつある将来性豊かな研究者・技術者に対して授賞する。

○部門 「学術」、「技術」の2部門

○対象者 35歳以下(受賞年度の5月末時点)

技術部門は、勤務先が民間企業の者

○募集予定 2019年12月～2020年2月

■奨学賞

○目的 材料分野の発展への貢献が期待できる学生を奨励する。

○対象者 大学は学士課程4年に在学する学生、高等専門学校は専攻科2年に在学する学生。

○募集予定 2020年10月～11月

■研究技能功労賞(旧名称：研究技術功労賞)

○目的 多年にわたり卓越した技術により金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作、試料調整、測定および分析などを通じて他の方々の研究成果に大いに貢献し、しかも研究論文などに協力者として名前も出ないいわゆる「かげの功労者」に対して授賞する。

○対象者 50歳以上(受賞年度の5月末時点)

○募集予定 2020年4月～6月

■技術開発賞

○目的 金属工業に関する独創性に富む新技術・新製品の技術開発に優れた実績を収めた技術者に授賞する。

○対象者 まてりあ「新技術・新製品」に掲載された記事の開発技術者

○募集予定 2020年8月～10月

■論文賞

○目的 日本金属学会誌および Materials Transactions に前1箇年に掲載された論文中、学術上または技術上特に優秀な論文に対し授賞する。

○部門 「物性」、「組織」、「力学特性」、「材料化学」、「材料プロセス」、「工業材料」の6部門

○対象論文 次の各号をすべて満たした原著論文を対象とする。

- (1) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」または「技術論文」のカテゴリーに属する論文であること。Materials Transactions 掲載論文は、「Regular Article」または「Technical Article」のカテゴリーに属する論文。
- (2) Materials Transactions に英文発表後に和訳して日本金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳して Materials Transactions に投稿された論文ではないこと。
- (3) 本会に著作権を委譲している論文。
- (4) 過去に本会の若手講演論文賞を受賞していない論文。

○募集予定 2019年12月～2020年2月

■新進論文賞(若手講演論文賞を廃止し、新設)

○目的 日本金属学会誌および Materials Transactions に前1箇年に掲載された若手の著者による論文中、学術上または技術上特に優秀な論文に対し授賞する。

○部門 「日本金属学会誌」, 「Materials Transactions」の2部門

○対象論文 次の各号をすべて満たした論文を対象とする。

- (1) 第1著者が受賞年度の5月末時点で年齢35歳以下であること。
- (2) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」又は「技術論文」のカテゴリーに属する論文。Materials Transactions掲載論文は、「Regular Article」または「Technical Article」のカテゴリーに属する論文。
- (3) Materials Transactionsに英文発表後に和訳して日本金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳してMaterials Transactionsに投稿された論文ではないこと。
- (4) 過去に本会の若手講演論文賞を受賞していない論文。
- (5) 本会に著作権を委譲している論文。

○募集予定 2020年12月～2021年2月

■まてりあ賞

○目的 日本金属学会会報「まてりあ」に論文または記事を掲載して、金属およびその関連材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をした者に授賞する。

○部門 「まてりあ論文賞」, 「まてりあ啓発・教育賞」の2部門

○対象論文・記事

- (1) まてりあ論文賞の対象論文は、「解説」, 「最近の研究」, 「技術資料」, 「集録」, 「新進気鋭」, 「特集・小特集・ミニ特集」, 「物性・技術データ最前線」, 「プロジェクト報告」のカテゴリーに属するもの。
- (2) まてりあ啓発・教育賞の対象記事は、「講義ノート」, 「入門講座」, 「プロムナード」, 「実学講座」, 「材料教育」, 「材料科学のパイオニアたち」のカテゴリーに属するもの。

○募集予定 2019年12月～2020年2月

■金属組織写真賞

○目的 金属および周辺材料に関する学術上、または技術上有益と認められる組織写真に対し授賞する。

○部門 「光学顕微鏡部門」, 「走査電子顕微鏡部門」, 「透過電子顕微鏡部門」, 「顕微鏡関連部門」の4部門

○対象 各部門とも試料、方法、結果などにオリジナリティのある高い学術的価値が認められるもの、試料処理、写真処理他において技術的価値が高く、また、オリジナルな技術が含まれるもの、教材や写真集の編集などの際に利用できるような典型的な組織写真であるもの。

○募集予定 2020年8月～10月

■フェロー

○目的 本会の代表的会員として、自らが積極的に本会の事業に参画・活動することが期待されるものに対して日本金属学会フェローの称号を授与し、本会の活性化に資する。

○対象 下記のフェローの責務を積極的に負える者であって、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であること。

- (1) 金属およびその関連材料分野を先導し、若手研究者・技術者の目標をなすことを自覚し、当該分野の発展に一層寄与するとともに、本会の代表的会員として本会事業へ積極的に参画し、本会の目的の達成に率先して努力する。
- (2) 次の各号のいずれかの活動を行う。

①若手研究者および若手技術者の啓発・人材育成

②知識・技術の伝承

③技術相談、論文執筆相談、機関誌の特集記事の企画提案、研究費申請相談

○募集予定 2020年10月～11月

※なお、功労賞、学術貢献賞、若手講演論文賞は廃止いたします。

各種賞推薦(自薦)のお願い

○下記の本会各種賞のご推薦をお願い申し上げます。ご推薦方法がWeb利用のものもございますので是非、ご利用の上、ご推薦下さい。

【問合せ先】 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32 (公社)日本金属学会 各種賞 ☎ 022-223-3685 award@jim.or.jp

第17回村上記念賞 候補者推薦のお願い

本会では財団法人村上記念会からのご寄付を基に金属および関連材料の工学の分野における先駆的研究および開発に格別の功績を挙げたものに対する「日本金属学会村上記念賞」を2004年より設けており、第17回の授賞式を2020年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月16日に行います。多数の優秀な候補者を積極的にご推薦下さい。

■推薦要領

候補者の対象 金属および関連材料の工学の分野における先駆的研究および開発に格別の功績を挙げた、2020年5月31日時点で46歳以上の研究者を対象とします。

推薦資格 本会代議員による推薦

推薦方法 推薦に際しては、①推薦書、②業績の概要と推薦理由、③主要論文リストを添付書類として提出する。

①推薦書は所定の様式により、候補者氏名、ふりがな、生年月日、勤務先・所属、職名(役職名)、最終学歴、学位、候補者略歴、受賞歴、業績主題、本会活動への貢献、候補者連絡先(住所、勤務先、電話番号、E-mail)、推薦者情報(氏名、住所、勤務先所属、電話番号、E-mail)を記載し、提出する。

・最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を記入、また大学院修了者は終了年次と大学名を併せて記入する。

・本会活動への貢献：本会委員会、シンポジウム、セミナー企画等の活動実績を300字程度で記入する。

②業績の概要と推薦理由は、1,000字程度、A4版1頁で記載し、提出する。

③論文リストは特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計30編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を記載の上、A4版1～2頁で提出する。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り

- (1) 金属および関連材料の工学分野における先駆的な研究または先端技術の開発に格別の業績をあげたか
- (2) 学術上または技術上の業績が顕著か
- (3) 学術上の意義が大きい論文を発表したか
- (4) 技術上の効果が大きい重要な発明をしたか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2020年2月28日(金)

推薦 mail 送信先 award@jim.or.jp

第17回村上奨励賞 候補者推薦のお願い

～Web フォームによる推薦です!!～

本会では財団法人村上記念会からのご寄付を基に金属工学の分野で卓越した業績を挙げつつある若手研究者を奨励するため「日本金属学会村上奨励賞」を設けており、第17回の授賞式を2020年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月16日に行います。多数の優秀な候補者を積極的にご推薦下さい。

■推薦要領

候補者の対象 金属および関連材料の工学の分野で卓越した業績を挙げつつある、2020年5月31日時点で40歳以下の若手研究者。

推薦資格 本会代議員1名、講演大会委員1名または正員3名による推薦

受賞人数 若干名

推薦方法 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。

2. 業績の概要と推薦理由

- 1,000字以内にまとめ、入力する。

3. 論文リスト

- 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計15編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り

- (1) 意欲的かつ主体的に粘り強く研究や開発に取り組んでいるか
- (2) 創造性・独創性が高い研究や開発に取り組んでいるか
- (3) 意義の大きい新たな発見や発明があるか
- (4) 今後の発展が見込まれる研究や開発か
- (5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2020年2月28日(金)

推薦 URL <https://murasho.jim.or.jp/entry>

第30回奨励賞 候補者推薦のお願い

～Web フォームによる推薦です!!～

本会では次世代を託する優れた若手研究者および技術者を顕彰するために1991年から「日本金属学会奨励賞」を設けており、第30回の授賞式を2020年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月16日に行います。

歴史の転換期にある今日、若い世代の意識の高揚こそが何よりも望まれております。

金属・材料工学ならびに関連分野で活躍しつつある若手研究者・技術者の中から将来性豊かな人材をご推薦下さいますようお願いいたします。

■推薦要領

候補者の対象 2020年5月31日時点で35歳以下の方で、金属・材料工学並びに関連分野において優れた業績を挙げつつある将来性豊かな研究者・技術者を対象とします。

ます。

対象部門 学術部門、技術部門※の2部門

※技術部門は企業の研究者または技術者を対象とします。

推薦資格 本会代議員1名、講演大会委員1名または正員3名による推薦

推薦方法 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 応募部門：2部門から該当する部門を選択する。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。

2. 業績の概要と推薦理由

- 1,000字以内にまとめ、入力する。
- 技術部門は企業人としての実績(特許・社内表彰等)も入力する。

3. 論文リスト

特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

4. 取得済特許リスト

特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

5. 論文リストおよび取得済特許リストは、計15編以内を選び、入力する。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り

学術部門

- (1) 意欲的かつ主体的に研究に取り組んでいるか
- (2) 創造性・独創性が高い研究に取り組んでいるか
- (3) 新たな発見や発明があるか
- (4) 今後の発展が見込まれる研究か
- (5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

技術部門

- (1) 意欲的かつ主体的に研究開発に取り組んでいるか
- (2) 新規性・進歩性の高い研究開発に取り組んでいるか
- (3) 新たな発見や発明があるか
- (4) 今後の発展が見込まれる研究開発か
- (5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2020年2月28日(金)

推薦 URL <https://shourei.jim.or.jp/entry>

第68回論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

本会では秋の大会で前年1箇年の会誌、欧文誌に掲載された論文の中から特に優秀な論文に対し、毎年論文賞を授賞しております。論文賞候補論文の推薦は会誌、欧文誌の「編集委員」または「当該論文の査読者」あるいは「代議員」の方々をお願いしております。また、より広く推薦していただくため、「著者本人」からの自薦も認めております。つきましては、下記ご参照の上、奮ってご応募をお願いいたします。

*論文賞推薦書(様式)は、チェック項目をご確認の上、ご提出下さい。

第68回論文賞の対象論文

日本金属学会誌：第83巻1～12号(2019年)掲載分

Materials Transactions: Vol. 60 No. 1～12(2019年)掲載分

注：次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

- (1) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」または「技術論文」のカテゴリーに属する論文であること。

Materials Transactions 掲載論文は、「Regular Article」ま

たは「Technical Article」のカテゴリーに属する論文。

- (2) Materials Transactions に英文発表後に和訳して日本金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳して Materials Transactions に投稿された論文ではないこと。
- (3) 本会に著作権を委譲している論文。
- (4) 過去に本会の若手講演論文賞を受賞していない論文。

推薦数の要件

- ① 推薦者は、同じ論文を複数の部門に推薦することはできない。
- ② 1名の推薦者がこの賞に推薦できる論文数は、一部門につき1論文である。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り。

- (1) 独創性に富んでいるか
 - ① 研究方法が独創性に富むか
 - ② 問題の取上げ方、考え方が独創性に富むか
 - ③ 新しい境地を開拓しているか
 - ④ 精緻な方法で行われているか
- (2) 発展性があるか
 - ① 方法、測定装置が他に広く利用されているか
 - ② 得られた結果が他の問題に大きく影響するか
 - ③ その方法をもってすれば新しい発展が期待されるか
- (3) 長年の懸案を解決したか
- (4) 他の追随を許さないほど深く深く研究されているか

推薦方法 下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。

- (1) 論文題名
- (2) 著者名
- (3) 掲載巻・号・頁
- (4) 対象部門(物性、組織、力学特性、材料化学、材料プロセス、工業材料の中から選択) 掲載された部門で選考されます
- (5) 推薦理由(400字以内)
- (6) 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切: 2020年2月28日(金)

推薦 URL <https://data.jim.or.jp/jim/shou/>

照会先 会誌・欧文誌編集委員会 E-mail: sadoku@jim.or.jp

線、プロジェクト報告

- (2) **「まてりあ啓発・教育賞」**: 講義ノート, 入門講座, プロムナード, 実学講座, 材料教育, 材料科学のバイオニアたち

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り。

まてりあ論文賞

- (1) 研究者および技術者の理解度: 読みやすさ, 分かりやすさ, 簡潔さ等
- (2) 研究者および技術者の関心度: 話題性, 核心性, 革新性等
- (3) 論文の独創性: 問題の抽出およびその解析・解説の適切さと独創性等
- (4) 研究および技術の振興への貢献度: 当該分野の研究の指針の提供等
- (5) 情報発信度および注目度: マスコミ報道, 本会の講演大会や学術誌での発表(自己申告), 等

まてりあ啓発・教育賞

- (1) 一般読者の理解度: 読みやすさ, 分かりやすさ, 簡潔さ等
- (2) 一般読者の関心度: 話題性, 核心性, 革新性等
- (3) 記事の独創性: 問題の抽出およびその解析・解説の適切さと独創性等
- (4) 啓発又は教育への貢献度: 社会への材料の重要性の啓発または高等教育機関における教育への貢献度
- (5) 情報発信度および注目度: マスコミ報道, 本会の講演大会や学術誌での発表(自己申告), まてりあデータベースアクセス件数(事務局調査)等

授 賞 2020年秋期講演大会(富山大学)にて。

推薦資格 「会報編集委員」または「著者ご本人」あるいは「正員3名以上の連名」

推薦方法 ①種別②タイトル③著者名④掲載巻号頁⑤推薦理由(300~400字)⑥推薦者名をオンラインで入力する。下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。または、郵送・FAX, E-mail で送信する。

推薦締切 2020年2月28日(金)

推薦 URL <https://data.jim.or.jp/jim/materiashou/ronbun.html>
<https://data.jim.or.jp/jim/materiashou/kyoiku.html>

照会先 会報編集委員会 E-mail: materia@jim.or.jp

第10回まてりあ賞 推薦(自薦)のお願い

本会では、会報「まてりあ」に論文または記事を掲載し、金属およびその周辺材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をしたと思われる方に授賞をする「まてりあ賞」を設けており、毎年秋の講演大会時に授賞しております。会報「まてりあ」に掲載された記事(過去3箇年)の中から、授賞候補論文および記事を「会報編集委員」または「著者ご本人」あるいは「一般会員(正員3名以上の連名)」から推薦してもらい選考の上、授賞いたします。下記推薦要領により、皆様からの積極的なご推薦をお願いいたします。

■第10回「まてりあ賞」推薦要領

- (1) **「まてりあ論文賞」** 2編以内
日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した論文で、学術または科学技術上優秀かつ金属およびその周辺材料に係る分野の進歩発展に顕著な貢献をした論文に対し授賞する。
- (2) **「まてりあ啓発・教育賞」** 1編以内
日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した記事で、まてりあ記事の特徴を活かし、金属およびその周辺材料に係る啓発や教育に顕著な貢献をした記事に対し授賞する。

授賞対象記事 2017年~2019年掲載済記事(授賞済記事は除く: 授賞済記事はホームページに掲載します。)

記事種別 (1) **「まてりあ論文賞」**: 解説, 最近の研究, 技術資料, 集録, 新進気鋭, 特集記事, 物性・技術データ最前

各種学術賞や助成等の候補の推薦について

本会は下に示す各種の学術賞や奨励、助成等の候補の推薦者に指定されており、積極的な推薦を行っております。会員各位にはこれらの候補として適当と思われる方の推薦または自薦をお願いいたします。

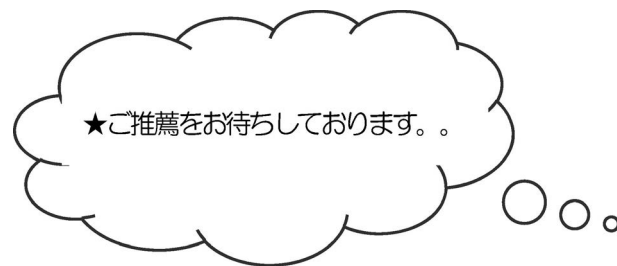
推薦または自薦は次の各号によるものとします。

- (1) 推薦または自薦の資格は、本会会員とする。
- (2) 推薦または自薦に際しては、各学術賞等の所定の書式の推薦書及び資料を提出する。
- (3) 推薦または自薦の期限は、原則として各学術賞等の推薦締切の2ヶ月前とする。

推薦又は自薦しようとするときは「〇〇賞に推薦(自薦)」と明記の上、上記(3)の期限までに、各学術賞等の所定の推薦書及び資料を添えて、本会事務局までお申し出下さい。書類審査の後、理事会で推薦を決定いたします。

| 本会が推薦者に指定されている各種学術賞等 | 募集者 | 各賞等の推薦締切(2019年の例)(本会締切は2ヶ月前) |
|---|-------------------|------------------------------|
| 文部科学大臣表彰 科学技術賞, 若手科学者賞 http://www.mext.go.jp/ | 文部科学省 | 7月27日 |
| 文部科学大臣表彰 創意工夫功労者賞 http://www.mext.go.jp/ | 文部科学省 | 9月30日 |
| 日本学術振興会賞 https://www.jsps.go.jp/jsps-prize/ | 日本学術振興会 | 4月9日 |
| 育志賞 http://www.jsps.go.jp/j-ikushi-prize/ | 日本学術振興会 | 6月9日 |
| 朝日賞 http://www.asahi.com/shimbun/award/asahi/ | 朝日新聞社 | 8月25日 |
| 日本産業技術大賞 http://corp.nikkan.co.jp/p/honoring/nihonsangyogijyutsutaishou | 日刊工業新聞社 | 1月31日 |
| 東レ科学技術賞, 東レ科学技術研究助成 http://www.toray-sf.or.jp/ | 東レ科学振興会 | 10月10日 |
| 本多記念賞, 本多フロンティア賞, 本多記念研究奨励賞 http://hondakinenkai.or.jp/ | 本多記念会 | 9月14日 |
| 大河内賞 http://www.okochi.or.jp/hp/top.html | 大河内記念会 | 8月12日 |
| 全国発明表彰 http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html | 発明協会 | 8月31日 |
| 地方発明表彰 http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html | 発明協会 | 3月29日 |
| 井上学術賞 http://www.inoue-zaidan.or.jp/f-01.html | 井上科学振興財団 | 9月20日 |
| 井上春成賞 http://inouesho.jp/ | 科学技術振興機構 | 2月28日 |
| 岩谷直治記念賞 http://www.iwatani-foundation.or.jp/ | 岩谷直治記念財団 | 8月31日 |
| 浅田賞, 三島賞 https://www.isij.or.jp/commendation/ | 日本鉄鋼協会 | 9月30日 |
| 風戸賞 http://www.kazato.org/application/ | 風戸研究奨励会 | 10月21日 |
| 風戸研究奨励賞 http://www.kazato.org/application/ | 風戸研究奨励会 | 12月9日 |
| グリーン・サステイナブルケミストリー賞 http://www.jaci.or.jp/gscn/page_03.html | 新化学技術推進協会 | 11月18日 |
| 工学教育賞 https://www.jsee.or.jp/award/ | 日本工学教育協会 | 7月13日 |
| KONA 賞, 研究助成, 援助 http://www.kona.or.jp/jp/ | ホソカワ粉体工学振興財団 | 7月20日 |
| サー・マーティン・ウッド賞 http://www.msforum.jp/about_sir_martin/ | ミレニアム・サイエンス・フォーラム | 8月1日 |

| 本会が推薦者に指定されている各種学術賞等 | 募集者 | 各賞等の推薦締切(2018年の例)(本会締切は2ヶ月前) |
|---|-----------------|------------------------------|
| 機械振興賞 http://www.jspmi.or.jp/tri/prize/index.html | 機械振興協会 | 5月31日 |
| 素形材産業技術賞 https://sokeizai.or.jp/japanese/award/skill_h22.html | 素形材センター | 5月19日 |
| 日本塑性加工学会賞 http://www.jstp.jp/about/award/ | 日本塑性加工学会 | 8月27日 |
| 日本溶接協会 貢献賞, 技術賞, 溶接注目発明賞 https://www.jwes.or.jp/jp/somu/award/index.html | 日本溶接協会 | 11月10日 |
| 熱・電気エネルギー技術に関する研究助成 http://www.teet.or.jp/08_4.html | 熱・電気エネルギー技術財団 | 10月28日 |
| 藤原賞 http://www.fujizai.or.jp/index.htm | 藤原科学財団 | 12月13日 |
| 報公賞, 工学研究奨励援助金 http://www.hattori-hokokai.or.jp/ | 服部報公会 | 5月10日 |
| 陸賞 http://www.jsndi.jp/honor_award/ | 日本非破壊検査協会 | 12月31日 |
| 山崎貞一賞 http://www.mst.or.jp/Portals/0/prize/index.html | 材料科学振興財団 | 4月30日 |
| 山田科学振興財団研究援助 http://www.yamadazaidan.jp/jigyo/kenkyu.html | 山田科学振興財団 | 2月28日 |
| 江崎玲於奈賞 https://www.i-step.org/prize/esaki/ | 茨城県科学技術振興財団 | 3月15日 |
| 薄膜技術に関する研究助成 https://www.samco.co.jp/foundation/recruitment/ | サムコ科学技術振興財団 | 4月30日 |
| 工学教育賞 https://www.jsee.or.jp/award/ | 日本工学教育協会 | 1月10日 |
| Acta Materialia Gold and Silver Medals, the Acta Biomaterialia Gold and Silver Medals, the Hollomon Materials and Society Award, the Mary Fortune Global Diversity Medal http://www.actamaterialia.org | Acta Materialia | 1月31日 |



2020年春期講演大会併催企業説明会への学生参加者の募集

2020年春期講演大会に合わせ、学生のキャリアサポートの一環として本会主催により、日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会併催の第6回企業説明会を東京工業大学大岡山キャンパスにて開催します。本説明会は、学生にできるだけ多くの素材・材料関連企業に接してもらい、進路選択に役立ててもらおうというものです。日本金属学会学生員および日本鉄鋼協会学生会員並びに東京工業大学の学生を対象に募集しますので、奮ってご応募下さい。

学生の皆さんが参加しやすいように講演大会期間の最終日に開催いたします。ほぼ終日ブースを開設して、講演の合間や講演終了後にも企業ブースを訪問できるようにするとともに、昼食(軽食)を提供して昼休み時間にブースを訪問しやすくしています。また、参加企業の担当者により詳しく情報交換できるように、説明会終了後に参加企業の担当者との交流会(立食懇談)を開催します。

開催日 2020年3月19日(木)(春期講演大会の3日目)

開催場所 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区大岡山 2-12-1)

主催 公益社団法人日本金属学会 協賛 東京工業大学学生支援センター(予定)、一般社団法人日本鉄鋼協会

参加企業 素材、材料関連の企業35社

スケジュール 11:00~16:30 ブース説明会(企業ブースでの対面説明)

* 出入り自由。昼食(軽食)提供(先着順)。

17:00~18:30 参加企業担当者との交流会(立食懇談、参加無料)

* ブース説明会のみ・交流会のみの参加も可。

応募資格 日本金属学会学生員、日本鉄鋼協会学生会員、東京工業大学学生

応募方法 本会ホームページ上の参加申し込み画面(<https://data.jim.or.jp/jim/kigyou/>)から申し込む。

募集期間 2019年12月2日(月)~2020年3月11日(水)

問合せ先 公益社団法人日本金属学会 企業説明会担当

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: jim.company2020@jim.or.jp

〜 第6回企業説明会参加企業 〜

(50音順)

| | | |
|-----------------|------------------|--------------|
| 愛知製鋼株式会社 | 石福金属興業株式会社 | 株式会社キッツ |
| 高周波熱錬株式会社 | 合同製鐵株式会社 | 株式会社コベルコ科研 |
| 山陽特殊製鋼株式会社 | JFE 条鋼株式会社 | JFE スチール株式会社 |
| JFE テクノリサーチ株式会社 | 昭和電線ホールディングス株式会社 | 滲透工業株式会社 |
| 住友金属鉱山株式会社 | 住友重機械ハイマテックス株式会社 | 住友電気工業株式会社 |
| 株式会社ソディック | 大同特殊鋼株式会社 | 太平洋製鋼株式会社 |
| 中越合金鋳工株式会社 | TDK 株式会社 | TPR 株式会社 |
| 株式会社東芝 | 東邦チタニウム株式会社 | トビー工業株式会社 |
| ニダック株式会社 | 日鉄テクノロジー株式会社 | 日鉄日新製鋼株式会社 |
| 日本製鉄株式会社 | 日本冶金工業株式会社 | 日立金属株式会社 |
| 福田金属箔粉工業株式会社 | 古河電気工業株式会社 | 三井金属鉱業株式会社 |
| 三菱アルミニウム株式会社 | 三菱製鋼株式会社 | |

日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会 第3回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内

申込締切日：2020年1月15日(水)

開催場所 東京工業大学大岡山キャンパス

開催日時 2020年3月17日(火)午後

対象者 高校生および3年以下の高専学生

発表方法 パネル(幅900mm×高2100mm)へのポスター掲示および説明

テーマ 材料に限定せず、フリーテーマです。

ポスター作成について

A0サイズで作成し、文字は3m離れたところからでも判読可能な大きさにする。ただし、実験条件などの補足事項は小さい文字でも良い。研究の目的、背景を緒言、概要として最初の10行程度にまとめること。

講演申込 <https://www.jim.or.jp/convention/2020spring>

講演概要原稿 不要

参加費および講演聴講

- 発表者、共同研究者および指導教員の参加費は無料で、講演大会の発表を聴講できる。
- 希望があれば、高校生・高専ポスター発表の関係者(親、友人)5名程度までの参加費を免除し、講演大会の発表を聴講することができる。
- 指導教員は、事前に参加者リストを提出する(別途用紙を送付予定)。
- 指導教員宛てに、参加証およびプログラム(参加者リスト数)各1部を事前送付する。

問合せ・連絡先：(公社)日本金属学会 講演大会係 annualm@jim.or.jp

2020年春期(第166回)講演大会講演募集

◎2020年春期講演大会を下記の通り開催いたします。

会 期：2020年3月17日(火)～3月19日(木)

会 場：東京工業大学大岡山キャンパス(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*下記の点にご注意およびご理解頂き、お申込下さいますようお願い申し上げます。

- ① 「一般講演」に限り、2件申込することができるようになりました。
- ② 概要原稿のフォーマットを更新しました。PDF変換後、アップロード下さい。
- ③ 公開後、講演概要はWEBからのダウンロードとなります。
(WEB公開後、参加申込者のみにダウンロード用パスワード発行します。)
- ④ 一般講演、ポスターセッション申込のセッション分類が改編されました。
- ⑤ 同一研究室の連続講演は3件以上は認められておりません。
- ⑥ 「参加証引換券」は郵送いたしません。各自「大会マイページ」から印刷し、金属学会大会受付で参加証と引き換えとなります。(懇親会参加証は郵送いたします。)

非会員でも大会参加費と登壇費を前納すれば、講演申込ができます(詳細は「申込要領」の「講演資格」参照。)

講演申込と同時に大会参加の事前予約となります(相互聴講申込での発表は不可)。2月28日(金)までに参加費を納入下さい。

| | |
|------------------------|---|
| 講演申込ホームページアドレス | https://www.jim.or.jp/convention/2020spring/ |
| 講演申込および概要原稿提出期限(締切厳守！) | 講演申込と講演概要提出は同時に行う。(同時に行わない場合は、講演申込として受理されない) |
| 講演種別 | 全講演(公募シンポジウム, 一般, ポスター, 共同セッション) |
| 講演申込締切 | 2020年1月8日(水)17時 |

講演についての問合せ先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係 annualm@jim.or.jp

これから入会して講演申込をされる方へ

インターネットの入会申込みをして下さい。入会申込確認後はID(会員番号)とパスワードが即日メール返信されます。

会員認定：期限内に入会手続きを行い、年会費を納入下さい。

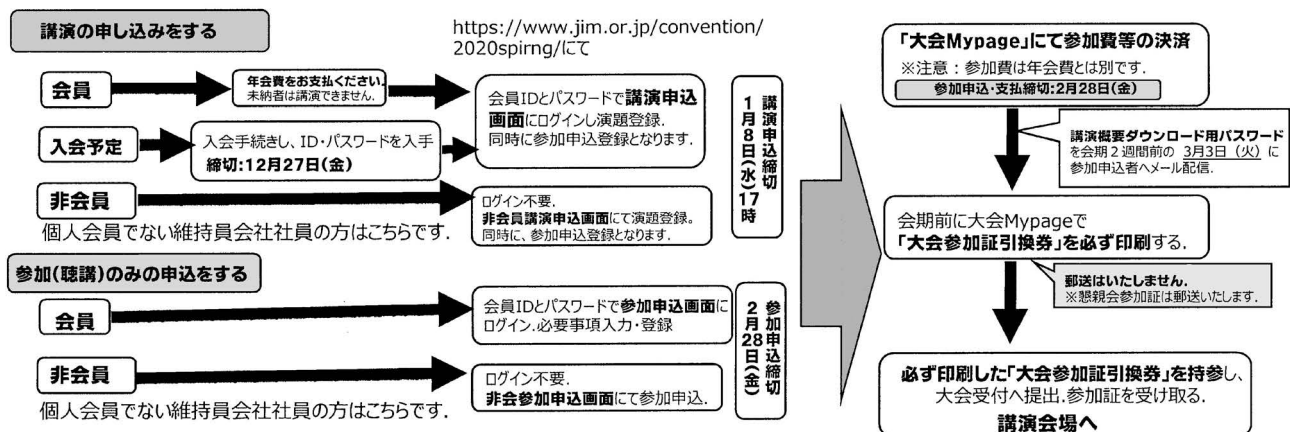
年会費納入期日までに会費の払込がない場合は、プログラムに掲載されていても、講演不許可の措置をとります。

| | |
|----------|---|
| 入会申込 URL | https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php |
| 入会申込期限 | 12月27日(金) |

入会・会費の問合せ：会員サービス係 member@jim.or.jp

講演申込・事前参加申込～参加までの流れ～

講演申込・事前参加申込～参加までの流れ



2020年春期(第166回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期：2020年3月17日(火)～3月19日(木)

会 場：東京工業大学大岡山キャンパス(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

| 日 程 | 日 時 | 行 事 |
|-----|----------|---|
| | 3月17日(火) | 各賞贈呈式、学会賞受賞講演・本多記念講演、学術講演会、ポスターセッション、高校生・高専学生ポスター発表、懇親会 |
| | 3月18日(水) | 学術講演会、企業ランチョンセミナー |
| | 3月19日(木) | 学術講演会、男女共同参画ランチョンミーティング、企業説明会 |

大会参加予約申込締切：2020年2月28日(金) 事前参加申込みは、すべてインターネット申込となります。詳細は、申込要領をご覧ください。

《2020年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウムご案内》

— 公募シンポジウム7テーマ —

- S1 ハイエントロピー合金の材料科学Ⅲ
- S2 ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセッシング 2
- S3 ナノ・マイクロスペーステラリングⅢ
- S4 金属表面の材料化学Ⅲ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
- S5 永久磁石開発の元素戦略 7 一次世代新材料に向けた基礎・基盤研究—
- S6 エネルギー関連材料の特性評価・解析・予測(Ⅰ)—最先端技術への期待—
- S7 プラストンの材料科学Ⅶ

— 企画シンポジウム5テーマ —

K1 International workshop of young researchers for steel metallurgy

2018年3月から2年間に渡って活動した若手研究グループ「鉄鋼メタラジー研究グループ」のまとめとして、国際シンポジウムを開催する。グループ活動に参画したメンバーに加えて、国際的に活躍する同世代の海外講演者を数名招待し、鉄鋼材料を中心にその組織形成と力学特性に関する最先端の話題について講演を行う。特に、理論、実験、計算の各セッションを設け、各分野における今後の発展を見据えて、国際的な議論を図る。

K2 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造～航空機機体～

ものづくりの基盤形成を担う第8分科発案のシンポジウムで、身の回りの工業製品がどのような材料からできているか、また材料選択やマルチマテリアル構造についてどのように考えるべきなのかを、広く議論する場を提供することを目的とする。1回目の今回は「航空機機体」を取り上げ、材料の企業研究者だけでなく、機体メーカーや運航会社の技術者などにも講演を依頼し、業界の動向や課題、各材料の強みや弱み、新材料の開発ならびに適用可能性について情報提供を頂くことを計画している。これまでの講演大会にはなかった『材料を横断的に捉えるシンポジウム』として、シリーズ化していくことを考えている。

K3 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅰ)

医用材料・医療機器に対する材料開発は、治療や診断を目的に体内に埋入する材料から診断機器に搭載する材料まで多岐にわたる。このため、材料科学においても、生体材料のみならず、光学・電子材料、腐食防食など、異分野との協働が必須である。本企画シンポジウムでは、①体内に埋入する医用材料に対する材料科学ならびに②診断に関連する材料科学について、様々な材料科学の視点から議論することを目的とする。特に、医療応用の最前線で活躍されている企業の研究者から医用材料・医療機器開発における現状と将来展望について講演を行い、その現状と将来展望について産学の研究者を交えて緊密に議論する場としたい。

K4 どこまで実現したか、スマート社会(仮題)

Society 5.0で標榜されるスマート社会においては、実空間(フィジカル空間)とサイバー空間の間で常に情報通信が行われる。こうした高度な情報通信には、回路・情報処理技術とともにセンシングデバイス・情報処理デバイスなどのデバイス・材料が両輪をなす必要がある事は言うまでもない。しかしながら、AI・ニューロモフィックデバイスに代表されるように、材料開発の指針が必ずしも明確ではない例もある。本シンポジウムでは、スマート社会を支える材料・デバイス開発として、ディスプレイ材料・IoT用センサー材料、AI・ニューロモフィックデバイスに関する最新動向、ならびに、特に材料開発の課題と期待について話題を提供して頂き、金属学会に係る研究者が貢献可能な課題を発掘する一助としたい。

K5 明治の鉄鋼

明治期は日本が国として大きく変わった時期であるが、鉄鋼に関して大きく変化・拡大した時期でもあった。鉄鋼は日本が欧米と並ぶ先進国家であるために重要な産業であり、幾つもの製鉄所建造、技術革新がなされた。第一次大戦の影響もあり、それまでは欧米産が使われていた製品が次第に日本産に移り変わったのである。

このシンポジウムでは、明治期の鉄鋼業の発展の元となった製錬技術の変遷や金属組織学・相変態などの学術的発展に加え、その後時代を経て消えてしまった製鉄所や、技術革新を果たした技術者、またそのためになされた試行錯誤にフォーカスして、ものづくりとは何なのか、また“明治の鉄鋼”が残したものは何かを議論する。

参加申込要領

インターネットによる事前の大会参加申込みおよび懇親会参加の申込み：〈締切〉 2月28日(金)

大会参加申込み URL <https://www.jim.or.jp/convention/2020spring/>

予約申込締切後、大会参加証、講演概要ダウンロードについては、下記をご参照下さい。なお、領収書や参加証引換券は、決済完了後に申込画面から各自印刷して下さい(WEB画面：講演大会 MyPage よりダウンロード)。2月29日以降は当日申込となります。

当日申込をご希望の方は、会場受付にて直接お申込下さい。

◆大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります。

参加費・懇親会の消費税抜については、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

| 予約申込締切日 | 2月28日(金)(申込および入金期日) | |
|----------------|---------------------------|-------------------------|
| | 会員資格 | |
| | 予約申込 (インターネット申込・事前支払い) | 当日申込 (大会会場受付・現金払いのみ) |
| 正員・維持員会社社員 | 10,000円 | 13,000円 |
| 学生員※ | 6,000円 | 7,000円 |
| 非会員 一般 | 24,000円 | 27,000円 |
| 非会員 学生(大学院生含む) | 14,000円 | 16,000円 |

・お支払後の取消は、ご返金致しかねますのでご了承下さい。

※ [学生員]：卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に会員種別の変更手続きを行ってから、大会参加をお申込下さい。

※ 非会員の(有料)参加申込者には、1年間「まてりあ」を寄贈するとともに、会員価格でイベント等(講演大会以外)に参加できる特典を付与いたします。ただし特典は重複して付与いたしません。

◆懇親会費(消費税込み)

| 予約申込締切日 | 2月28日(金)(申込および入金期日) | |
|----------------|---------------------------|--------------------------|
| | 種別 | |
| | 予約申込 (インターネット申込・事前支払い) | 当日申込 (懇親会会場受付・現金払いのみ) |
| 一般 | 10,000円 | 12,000円 |
| 同伴者(ご夫人またはご主人) | 5,000円 | 5,000円 |

・お支払後の取消は、ご返金致しかねますのでご了承下さい。

・懇親会ご参加申込の方へは、3月上旬に懇親会参加証を郵送申し上げます。

◆支払方法

事前予約のお支払いはクレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けます。また、入金後のご返金は致しかねます。2月28日(金)の入金日をもって予約申込完了となります。

◆参加証

事前予約された際の大会マイページにて「参加証引換券」をダウンロード印刷し、会期当日受付で参加証とお引換え下さい。

◆講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は、大会2週間前の2020年3月3日(火)です。事前予約をされ、参加費を納入された方へは、概要公開日に概要ダウンロード用パスワードを配布いたします。当日申込の方へは申込の際に概要ダウンロード用パスワードをお渡しいたします。特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

◆講演概要集購入について

講演概要集 DVD は作成致しません。全講演概要は、本大会 Web サイトで公開をします。これまで概要集 DVD のみ購入をされていた方も、通常の参加登録を頂き、概要の閲覧をお願いします。

参加申込・問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp



2020年春期講演大会機器・書籍・カタログ展示会出展募集 大会プログラム掲載広告募集

2020年3月17日(火)～19日(木)の3日間、東京工業大学大岡山キャンパスにて開催される春期講演大会会場内で機器・書籍およびカタログの有料展示会を開催いたします。あわせて講演大会プログラム掲載の広告の募集もいたします。

■機器・書籍展示

研究開発用機器、書籍、ソフトウェア等の出展を募集します。

1小間 間口1,800mm, 奥行き900mm(予定)

展示台(テーブル), 椅子をご用意します。

*電源を使用する場合は、予め必要電気容量(W)をお知らせ下さい。

出展料金 機器展示: 1小間140,000円(税別)

書籍販売: 1小間90,000円(税別)

申込締切 2020年2月5日(水)

■カタログ展示

展示部数 2点(A4サイズ, 8頁以内)につき, 30部以内

出展料金 2点につき30,000円(税別)(1点増すごとに10,000円(税別)追加)

申込締切 2020年2月5日(水)

■講演大会プログラム広告

発行予定日 2020年3月1日

原稿寸法 A4版 1P 天地260mm×左右180mm

1/2P 天地125mm×左右180mm

入稿形態 完全データ(グレースケール)

広告料金

| 掲載場所 | 頁 | 掲載料金 |
|--------|-----|---------|
| 普通頁 後付 | 1 | 70,000円 |
| 後付 | 1/2 | 40,000円 |

○上記の料金には消費税は含まれておりません。

○原稿制作費は別途ご請求させていただきます。

申込締切 2020年1月30日(木)

原稿締切 2020年2月5日(水)

■申込・問合せ

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4(友野本社ビル7F)

株式会社 明報社 担当 月岡太郎

☎ 03-3546-1337(代) FAX 03-3546-6306

E-mail: tsukioka@meihosha.co.jp

URL: http://www.meihosha.co.jp/

会報編集委員会からのお知らせ

まてりあ「プロジェクト報告」企画公募

特別推進研究新学術領域研究, 学術研究, 戦略的創造研究など, これまで公的資金補助によるプロジェクト研究が数多く行われていますが, その成果を多くの研究者が目を通す会報「まてりあ」にまとめて掲載しませんか. 下記参照の上, 奮ってご応募下さい。

種別名称 「プロジェクト報告」

主旨 公的資金を得ているプロジェクトの最終研究成果を有料掲載する。

応募期間 通年とする。

応募資格 企画提案者および執筆者に本会会員2名以上が含まれていることを要する。

提出書類 企画書(プロジェクト名, 責任者名, 企画趣旨, 希望号, 企画主題, 記事種別・題目・執筆者・執筆頁・執筆のねらい, 責任者連絡先)を提出する。

企画内容 プロジェクト紹介(1頁), 解説, 最近の研究, トピックス記事スタイルの組み合わせとする。

解説 新しい特定の問題を取り上げて, 専門外の会員にも分かるように記述する。さらに勉強しようとする人のために参考となる文献も示しておく。

最近の研究 最近の重要な研究のうち, 比較的せまい範囲のテ

マを取り上げて, 国内外の最近の研究成果を紹介する。各分野の現状, 現在の問題点などを取り上げて, 総括的に分かりやすく記述したもので, その分野の研究を進める上で参考となる内容とする。

トピックス 最近の情報を手短かに紹介するもので, 話題は限定しない。

企画決定 会報編集委員会で採否の決定を行う。

費用負担 1頁: 28,000円+税

企画総頁 35頁以内

著作権 日本金属学会に帰属する。

査読 会報編集委員会が行う。論文毎の複数名の査読候補者を含めた企画書を提出してもらい一括して審議する。

執筆依頼 特集関係の執筆依頼方法と同じ方法で事務局が行う。

執筆方法 「まてりあ」執筆要領に準じる。

送付・問合せ先 (公社)日本金属学会 会報編集委員会

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: materia@jim.or.jp

研究集会

研究会 No. 78

触媒材料の金属学研究会 第4回ミニシンポジウム 「金属触媒材料研究の最前線: 金属・触媒・表面科学の融合を目指して」

金属と触媒は材料科学の観点からは共通項が多いにも関わらず, 研究対象(興味)は大きく異なり, 金属材料ではバルクであるのに対し, 触媒材料では表面である。また, 金属は触媒材料のキーマテリアルとして古くから利用されているにも関わらず, 意外なことに金属学の視点から触媒作用や触媒材料に関して, さらに表面科学と絡めて深く議論されることはこれまでほとんどなかった。そこで, 今回のミニシンポジウムでは, 金属-触媒-表面科学分野の最前線でご活躍されている研究者を講師に招き, ご講演と「触媒材料の金属学」をキーワードとした話題提供などを通して自由闊達な雰囲気意見交換を行う。

日時 2019年12月9日(月)13:30~17:20

場所 北海道大学東京オフィス 大会議室(〒100-0005 東京都千代田区丸の内1-7-12)
東京駅直結 徒歩5分以内

プログラム

13:30~13:35 開会のあいさつ(趣旨説明)

13:40~14:20 金属触媒表面の in-situ/オペランド計測

慶応大 近藤 寛

14:20~15:00 金属反応場の精密設計—現状と展望—

北大 古川森也

15:00~15:40 ホイスラー合金の触媒特性

東北大 小嶋隆幸

15:40~16:00 一休憩—

16:00~16:40 金属クラスターの化学反応性を用いた分子の活性化

東大 小安喜一郎

16:40~17:20 水素エネルギーの貯蔵・供給のための金属触媒ナノエンジニアリング

大阪大 森 浩亮

終了後 懇親会(東京駅構内・近辺)

企画責任者 亀岡 聡(東北大・多元研), 許 亜(NIMS), 古川森也(北海道大・触媒研)

参加費 会員 一般2,000円, 学生1,000円, 非会員4,000円, 懇親会費3,000円

申込・問合せ先 12月4日(水)までに E-mail または FAX にて氏名, 所属, 電話番号を明記してお申し込み下さい(懇親会参加の有無も含め)。

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

東北大学多元物質材料研究所 亀岡 聡

☎ & FAX 022-217-5723

E-mail: satoshi.kameoka.b4@tohoku.ac.jp

2020年秋期講演大会(富山大学)公募シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2020年2月20日(木) 期日厳守 問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp (公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており、活況を呈しております。明年の秋期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照の上、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はHPよりダウンロードして下さい。)

【実施要領】

- 境界領域を取り込むもの、最新の情報を含むもの、適時な討論展開ができるもの。
 - 一般会員、若手・中堅研究者の、斬新なアイディアによる提案を期待する。
 - これまでの金属学会になかったテーマを歓迎する。一つのシンポジウムの講演件数は10件以上であることを目安とする。
 - 採択したテーマは、公募シンポジウムとして、講演申込を募集会告する。
 - 採択された場合、提案者(企画責任者)はテーマ責任者として、積極的に講演募集を行い、また講演プログラムを編成する。シンポジウムの企画に積極的な方々が将来、調査研究・講演大会などで主導的に活躍されることを期待する。
1. 講演の種類：基調講演と応募講演
 2. 提案書の内容：①テーマ、②テーマ英語名、③趣旨、④基調講演の予定題目と講演者、⑤推定講演数、⑥提案者所属・役職/氏名、⑦通信先住所・TEL・E-mail
 3. 提案書送付先：下記宛てE-mailで送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
 4. テーマの選定：講演大会委員会で選定し、結果は提案者に通知します。
 5. 採択テーマの告知と講演募集：
「まてりあ」5号2020年秋期講演大会講演募集会告ならびに本会ホームページで行う。
 6. 講演申込締切日：2020年7月上旬予定
 7. 講演プログラム：テーマ責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
 8. 講演時間：
応募講演：15～25分(+討論時間5～10分=合計20～35分)
基調講演：30分(+討論時間10分=合計40分)
 9. 講演概要原稿分量：A4判1ページ(応募講演、基調講演とも)

【公募シンポジウム企画の採択基準】

- (1) 企画責任者(シンポジウム chair)およびテーマ責任者(シンポジウム co-chair)
 - ①企画責任者は会員であること。
 - ②テーマ責任者は複数テーマを兼任しないこと。
 - ③企画責任者またはテーマ責任者には、了解を得た講演大会委員が入っていること。
 - ④講演大会委員(専門分野)は事務局に問合せする。
- (2) 講演大会委員会でテーマ責任者(代理者可)は企画提案の説明を行うこと。
- (3) 継続テーマの採択条件(上記に追加)
今後とも同一テーマのシリーズ化で公募シンポジウムを希望する場合は、会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的とした下記の採択基準の条件を満たす提案が求められます。
 - ①全講演数の半数以上の応募講演数が見込まれること。
 - ②基調講演の非会員枠は原則、1～2件とし、会員の発表の場とすること。
 - ③提案書の趣旨にどのような科学的知見が得られるかの記載があること。
 - ④継続テーマ提案が採択条件を満たさない場合、採択を否決する。否決テーマに対しては、一般講演を容認することもある。

[参考]2019年秋期講演大会における公募テーマ

| | |
|----|---|
| S1 | ハイエントロピー合金の材料科学II |
| S2 | 材料変形素過程のマルチスケール解析II |
| S3 | キンク強化の材料科学II |
| S4 | 水素エネルギー材料VIII |
| S5 | 先進ナノ構造解析に基づく材料科学の新展開II |
| S6 | ナノ・マイクロ造形構造体の材料科学V |
| S7 | 医療・福祉のための Additive Manufacturing の材料科学III |
| S8 | マテリアルズ・インテグレーション(III)一順問題から逆問題へ |

2020年秋期講演大会(富山大学)企画シンポジウムテーマ募集

提案期限：2020年2月20日(木) 問合せ・紹介先 E-mail: stevent@jim.or.jp (公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

最新の研究や技術を発信し、多くの研究者・技術者が集い交流する魅力ある講演大会を目指して、企画シンポジウムを実施しています。従来の公募シンポジウムとは違い、講演概要原稿の提出は問いません。講演発表は、一般(応募)講演枠は設けず、依頼講演および基調講演に限定いたします。下記要領をご参照の上、活発な討論が期待できる有益なテーマおよび他学会との連携企画等積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

【実施要領】

1. 企画責任者 企画責任者は会員であること
2. 共同責任者 公募シンポジウムの co-chair と重複してもよいが、同時開催の企画シンポジウム責任者と重複しないこと。
3. 講演の種類 依頼講演および基調講演(一般会員からの講演募集は行わない)
4. 講演時間 15分、20分、25分、基調講演(30分)
5. 質疑応答時間 5分または10分
6. 概要原稿 A4サイズ1枚(他の講演種別と同じ) または提出不要
7. 非会員講演者の取扱い 参加費、交通費、謝金は公募シンポジウムに準ずる。
8. テーマの決定 講演大会委員会において採択を決定し、結果は提案者に通知します。テーマ責任者(代理者可)は、講演大会委員会で企画提案の説明を行うこと。
9. 採択テーマの案内 「まてりあ」ならびに本会ホームページで行う。

10. 講演プログラム 企画責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
11. 提案書送付先 下記宛てE-mailで送付して下さい。2,3日過ぎても受理通知のない場合は、ご連絡下さい。
12. 各締切日等：下記表参照

| | 2020年秋期講演大会 |
|-----------------|-------------|
| 応募締切 | 2020年2月20日 |
| 企画テーマの決定 | 2020年3月16日 |
| プログラム提出期日 | 2020年7月上旬予定 |
| 講演大会企画委員会(会場決定) | 2020年7月下旬予定 |
| プログラム公開 | 2020年7月末予定 |

- 講演時間(討論時間)：15分～30分(5分～10分)
- 非会員の取扱い(参加費、交通費、謝金)：公募シンポジウムに準ずる
- プログラム編成および送付方法：テーマ責任者がWORDで作成し事務局にメール添付で送付する。

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 83, No. 12 (2019)

—オーバービュー—

マルテンサイト逆変態を活用した鉄鋼材料の力学特性向上
中田伸生

—論文—

マグネシウム合金単結晶の圧痕形成におけるすべりと双晶の役割
渡邊桃加 北原弘基 高松洋平
津志田雅之 安藤新二

多軸鍛造加工を施した工業用純チタンの変形挙動の結晶粒径依存性とひずみ速度依存性
山本晶太 宮嶋陽司 渡邊千尋 門前亮一
都留智仁 三浦博己

オーステナイト系耐熱鋳鋼の耐熱衝撃性に及ぼすNbの影響
奥山哲也 東園拓海 ゴフィン キン ルアン 工藤昌輝

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 60, No. 12 (2019)

—Overview—

Fabrication, Mechanical and Physical Properties, and Its Application of Lotus-Type Porous Metals
Hideo Nakajima

—Regular Article—

Materials Physics
Thermoelectric Properties of Quasicrystalline Approximant in Al-Cu-Ir System
Koichi Kitahara,
Yoshiki Takagiwa and Kaoru Kimura

Influence of Cellulose Nanoparticles on Structure and Electrophysical Properties of Ferroelectrics
Bich Dung Mai, Hoai Thuong Nguyen and
Duc-Quang Hoang

Mechanics of Materials
Friction Stir Welding of High Tensile Strength Steel Plate Using SiAlON Tool
Ryoichi Furushima, Koji Shimojima, Hiroyuki Hosokawa
and Ryo Suzuki

Synthesis of 30 vol%TiB₂ Containing Fe-5Ti Matrix Composites with High Thermal Conductivity and Hardness
Yujiao Ke, Kazuhiro Matsugi,
Zhefeng Xu, Yu He, Yongbum Choi, Mingzhi Wang and
Jinku Yu

Solid Solution Hardening in Supersaturated Al-Mg-Si Alloy
Ken Takata, Kohsaku Ushioda,
Kenji Kaneko, Ryutaro Akiyoshi, Ken-ichi Ikeda,
Satoshi Hata and Hideharu Nakashima

Materials Chemistry
Nonaqueous Solvents for Leaching CaCl₂ Flux from Calcium-Reduced Titanium Powder
Takahiro Inoue and Tetsuya Uda

Materials Processing
Effect of Cr/C Value on Behavior of Continuous Cooling Transformation in Plain High Chromium Cast Iron
Nobuya Sasaguri, Kaoru Yamamoto,
Yuzo Yokomizo and Yasuhiro Matsubara

Evaluation of the Surface Condition of Spur Gears Using the Acoustic Emission Method
Koichiro Sugiyama and Takuma Matsuo

Drawability of Hybrid Type Lightweight Copper Clad Cup
Yasunori Harada, Hiroto Ono,
Yuki Nishikubo and Narishige Maeda

Investigation on Surface Layers Characteristics of Pre-Stressed Shot Peening Inconel 625
Lihong Wu and Chuanhai Jiang

A Design Methodology for Casting Ladle to Minimize Air Entrapment and Oxide Inclusion: An Application to Permanent Mold Casting Process
Jaehoon Choi, Taekyung Kim, Hoyoung Hwang and
Shinill Kang

Engineering Materials and Their Applications
Dependence of Vickers Hardness on Layer Thickness in Electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu Multilayered Films
Hiroyuki Hagiwara,
Naofumi Kawakami, Yoshihisa Kaneko and Makoto Uchida

—Technical Article—

Improvement of the Cycle Property of Binder-Free LiCoO₂ Positive Electrode Film Deposited via the Pulsed Electrophoretic Deposition
Hidetoshi Miyazaki, Yu Mimarui, Yuki Makinose,
Takeshi Tsuji, Hiroto Yamada and Toshiki Mutai

まてりあ 第59巻 第1号 予告

特集「磁歪・逆磁歪材料の基礎と振動発電への応用」
磁歪振動発電と電池フリー IoT への応用展開……………上野敏幸
振動発電用の Fe-Ga 合金単結晶の逆磁歪効果……………藤枝 俊
Fe-Co 系磁歪合金を用いた複合材料の振動・衝撃発電特性
……………成田史生
Ni₂MnGa 系強磁性ホイスラー合金の磁歪特性
……………左近拓男
Fe-Ga 多結晶薄膜の磁歪と磁化ダイナミクスに関する研究
……………遠藤 恭

〈一般記事〉
[プロムナード] 科学・技術と社会の関係を考える—1. —科学・技術から科学技術へ—……………柴田 清
[講義ノート] 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—IV.
……………吉田英弘
[新技術・新製品]
—他—

編集の都合により変更になる場合がございます。

2020年度代議員候補者選挙投票のご依頼

投票締切日 2019年12月31日(当日消印有効)

正 員 各 位

2020年度の代議員選挙候補者を募ったところ、右頁の候補者がありましたので、関係する規程に基づき代議員の選挙を行います。本会ホームページの「情報公開」の「主要規程」に公開してある「代議員選挙規程」を予めご承知願います。よろしくご投票下さいますようお願いいたします。

2019年12月1日
公益社団法人 日本金属学会
会長 乾 晴行

投票に際しての注意事項

1. 地区別代議員候補者の投票

- 全ての地区について投票して下さい。
- 地区別の改選数に過不足がなく投票して下さい。
- 当該地区の立候補者以外の候補者を記載しないで下さい。

2. 本部枠代議員候補者の投票

- 維持員の導入に合わせて、本部枠代議員を設けております。
- 改選数に過不足なく投票して下さい。

3. 次の投票は無効になります。

- 所定の用紙を使用していないものは全て無効(コピーなど)
- 期日までに投票しなかったものは無効。

4. 投票について

- (1) 投票用紙の候補者名または番号を○で囲み、投票用封筒にて送付下さい。
- (2) 投票は無記名です。投票用紙に記名しないで下さい。
- (3) 投票用封筒は本紙に綴じ込んであるものを使用の上、封筒の裏面に氏名・住所をご記入下さい。この封筒にこの選挙の投票用紙以外のものを同封しないで下さい。



(2019年9月21日～2019年10月21日)

正 員

河内 岳志 DOWA エレクトロニクス株式会社 土岐 晃郎 トヨタ車体株式会社
坂本 健志 株式会社ダイセル 瀬上 博邦 株式会社本田技術研究所

学 生 員

岩井 良太 金沢大学
坂東 恭介 長岡技術科学大学

公益社団法人日本金属学会 2020年度代議員候補者選挙投票用紙

投票締切日：2019年12月31日(当日消印有効)

投票に際しての注意事項

* 地区別代議員候補者および本部枠代議員候補者を投票下さい。

1. 次の投票は全て無効となります。
 - (1) 地区別代議員候補者の投票
 - 全ての地区に投票していないもの。
 - 地区別の改選数に過不足がある投票。
 - 当該地区の立候補者以外の候補者を記載した投票用紙。
 - (2) 本部枠代議員候補者の投票
 - 候補者に投票していないもの。
 - (3) 所定の用紙を使用していないもの(コピーなど)。
 - (4) 消印有効日までに投票しなかった投票用紙。
2. 投票について
 - (1) 投票用紙の候補者名または番号に○を付け、投票用封筒にて送付下さい。
 - (2) 投票用紙は、無記名です。
 - (3) 投票用封筒は本紙に綴じ込んであるものを使用の上、封筒の裏面に氏名・住所を記名して下さい。

会費支払い済の正員のみ投票できます。

(敬称略：受付順)

代議員候補者

* 全ての地区について、()内人数(改選数)通りに、候補者の氏名または番号を○で囲んで下さい。

| 北海道地区 | 東海地区 |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| (1名に○をつける) | (4名に○をつける) |
| 1 高橋英徳 北海道立総合研究機構研究主幹 | 1 勝村龍郎 JFE スチール(株)スチール研究所主任研究員 |
| 東北地区 | 2 日原岳彦 名古屋工業大学物理工学専攻教授 |
| (8名に○をつける) | 3 川上博士 三重大学工学研究科准教授 |
| 1 大谷博司 東北大学多元物質科学研究所教授 | 4 宇佐美初彦 名城大学理工学部教授 |
| 2 今野一弥 仙台高等専門学校総合工学科教授 | 北陸信越地区 |
| 3 柴田浩幸 東北大学多元物質科学研究所教授 | (2名に○をつける) |
| 4 成島尚之 東北大学大学院工学研究科教授 | 1 尾和智信 長野県工科短期大学校生産技術科教授 |
| 5 西村公宏 JFE スチール(株)スチール研究所部長 | 2 武田雅敏 長岡技術科学大学大学院機械創造工学専攻教授 |
| 6 古原忠 東北大学金属材料研究所教授 | 関西地区 |
| 7 武藤泉 東北大学大学院工学研究科教授 | (10名に○をつける) |
| 8 吉見享祐 東北大学大学院工学研究科教授 | 1 浅野和典 近畿大学理工学部教授 |
| 関東地区 | 2 荒木秀樹 大阪大学大学院工学研究科教授 |
| (18名に○をつける) | 3 大谷浩昭 山陽特殊製鋼(株)粉末事業部事業部長 |
| 1 阿部英司 東京大学大学院工学系研究科教授 | 4 川崎健史 (株)島津製作所ビジネスユニット長 |
| 2 岩本知広 茨城大学大学院理工学研究科教授 | 5 新保洋一郎 福田金属箔粉工業(株)研究開発部グループマネージャー |
| 3 梅澤修 横浜国立大学大学院工学研究院教授 | 6 辻伸泰 京都大学大学院工学研究科教授 |
| 4 大村孝仁 物質・材料研究機構構造材料研究拠点副拠点長 | 7 平藤哲司 京都大学大学院エネルギー科学研究科教授 |
| 5 尾中晋 東京工業大学物質理工学院教授 | 8 藤本慎司 大阪大学大学院工学研究科教授 |
| 6 筧幸次 首都大学東京システムデザイン研究科教授 | 9 松尾直人 兵庫県立大学大学院工学研究科特任教授 |
| 7 加藤徹 日本製鉄(株)技術開発本部プロセス研究所部長 | 10 山崎強 日本製鉄(株)広畑技術研究部部長 |
| 8 弓野健太郎 芝浦工業大学工学部教授 | 中国四国地区 |
| 9 桑原孝介 (株)日立製作所研究開発グループ主任研究員 | (※3名に○をつける) |
| 10 柴田直哉 東京大学大学院工学系研究科教授 | 1 竹元嘉利 岡山大学大学院自然科学研究科准教授 |
| 11 染川英俊 物質・材料研究機構構造材料研究拠点グループリーダー | 2 新垣之啓 JFE スチール(株)スチール研究所主任研究員 |
| 12 田村隆治 東京理科大学基礎工学部教授 | 3 田代博文 東洋鋼板(株)技術研究所主事 |
| 13 長滝康伸 JFE スチール(株)スチール研究所副所長 | 4 深堀貢 マツダ(株)技術研究所主幹研究員 |
| 14 秦昌平 日立金属(株)機能部材研究所主管研究員 | 九州地区 |
| 15 平田茂 日本冶金工業(株)技術研究所所長 | (3名に○をつける) |
| 16 松野泰也 千葉大学大学院工学研究院教授 | 1 石丸学 九州工業大学大学院工学研究院教授 |
| 17 三木祐司 JFE スチール(株)スチール研究所主席研究員(理事) | 2 金子賢治 九州大学大学院工学研究院教授 |
| 18 久森紀之上智大学理工学部教授 | 3 村上恭和 九州大学大学院工学研究院教授 |
| 本部枠代議員候補者 | |
| (1名に○をつける) | |
| 1 岸本康夫 JFE スチール(株)スチール研究所研究技監 | |

役職等は届出書に基づいて記載しています。



第46回「若手フォーラム」
—ポスターセッション併催—

本支部では、若手研究者および技術者の研究・開発への意欲向上ならびに議論を通じての支援を行うために、講演の場を提供することを実施しています。また、高校生に金属や材料の研究に対する興味を持ってもらうため県内高校によるポスター発表も企画しました。

【研究会の部】

日時 2019年12月9日(月)13:00~15:15

場所 徳島大学常三島キャンパス機械棟 M613室(ゼミ室5)

＜プログラム＞

13:00~13:05 開会の挨拶 岡田達也(徳島大学)

座長 久澤大夢(徳島大学)

13:05~13:45 Ni基超合金 Alloy718の粒成長・ δ 相析出挙動とそのモデリング 東北大 上島伸文

13:45~14:25 レーザブレイジングを用いたアルミニウム合金とマグネシウム合金の異材接合 阪大 小椋 智

—休憩—

座長: 上島伸文(東北大学)

14:35~15:15 立方晶内に析出した整合析出物によるミスフィットひずみのモデリングと応用 徳島大 久澤大夢

【ポスターセッションの部】

日時 2019年12月14日(土)13:00~14:30

場所 徳島大学常三島キャンパス機械棟 M204室(実習室1)

・県内高校によるポスター発表(参加校)城北高校, 徳島科学技術高校, 脇町高校

・徳島大学理工学部4年生によるポスター発表

・徳島大学創新教育センター学生によるポスター発表

参加費 研究会の部, ポスターセッションの部ともに無料

企画世話人, 申込・問合せ先 徳島大学大学院理工学域機械科学系

岡田達也 ☎ 088-656-7362 FAX 088-656-9082

E-mail: tatsuya-okada@tokushima-u.ac.jp

第135回金属物性研究会

「3D金属粉末レーザ積層造形による金属部材製造の現状と今後」

〔共催〕 香川大学 創造工学部(予定)

〔協賛〕 かがわ次世代ものづくり研究会 3D積層造形技術分科会

粉末積層造形技術は、古くは Rapid Prototype 技術や Rapid Manufacturing 技術として進展し、最近では通常の切削、鋳造、鍛造・板金プレス加工では実現できない形状を作製できる新しい加工技術としての位置付けへと進化し、現在では Additive Manufacturing 技術と呼ぶことに統一され、世界的に研究開発が盛んに行われている。本技術は作製する構造を 3D のデータとして準備して、電子ビームやレーザを走査し、1層ずつ粉末を焼結・溶融し、造形データすべての層を積み重ねることにより形状を生み出す。そのため、付加価値の高い新たなもの造り技術として強く期待されている加工技術である。本研究会では金属粉末レーザ積層造形技術に着目し、金属部材製造の現状と今後について議論する。

(企画世話人 香川大学 松本洋明, 田中康弘)

日時 2019年12月19日(木)13:30~16:50

場所 香川大学創造工学部(〒761-0396 高松市林町2217-20)

6号館2階6201教室

https://www.kagawa-u.ac.jp/access/hayashi/

プログラム

13:30~13:40 開会の挨拶 香川大 創造工 松本洋明

座長: 松本洋明(香川大)

13:40~14:25 金属積層造形における粉末の役割

東北大工 野村直之

14:25~15:10 金属粉末の積層造形および組織制御による高性能化 鳥取大工 陳 中春

—休憩 10分—

座長: 田中康弘(香川大)

15:20~16:05 アルミニウム合金のレーザ積層造形体における組織と特性の制御 大阪産技研 木村貴広

16:05~16:50 鉄系合金のレーザ積層造形における特異的な金属組織の創成 香川県産技センター 宮内 創

16:50~16:55 閉会挨拶

参加申込 当日参加も大歓迎ですが、人数を把握したく思いますので、**12月13日(金)迄**に E-mail で氏名・所属・連絡先(電話番号・E-mail アドレス)を下記へお知らせ下さい。

参加費 無料

申込・問合せ先 松本洋明(香川大学 創造工学部)

FAX 087-864-2406 E-mail: matsu_h@eng.kagawa-u.ac.jp

第68回 材質制御研究会

—金属材料の高機能化技術とその応用—

〔共催〕 軽金属学会中国四国支部

人類が金属材料を使い始めたのは今から6000年以上も遡り、現在、金属材料は基幹素材として、自動車、船舶、航空機などの構造材料をはじめ、電機・電子機器などへの機能材料としても適用され、その利用範囲は様々な産業分野に広がっています。本研究会では、金属材料の高機能化技術を中心に、原子力材料、アルミニウム合金、鉄鋼材料への表面改質、接合技術など多岐に渡り最近の話題を取り上げておりますので、奮ってご参加下さい。

日時 2019年12月26日(木)13:00~17:00

場所 広島工業大学 新8号館309室(広島市佐伯区三宅2-1-1)

＜プログラム＞

13:00~13:05 開催の挨拶(広島工大 日野 実)

13:05~13:50 研究会 座長 広島工大 桑野亮一

マルチマテリアルを目指したマグネシウム合金—プラスチック異材接合 広島工大 ○日野 実, 堀金属表面処理工業㈱ 西條充司

岡山理科大 金 輝人

13:50~14:40 座長 岡山理科大 金谷輝人

溶射基材の疲労強度に及ぼす複合前処理の効果

呉工業高専 ○國安美子

14:40~15:00 —休憩—

15:00~15:50 座長 広島工大 日野 実

企業におけるアルミニウム合金開発 ~低熱膨張材料と複合材開発~ 昭和電工㈱ ○久幸晃二

15:50~16:40 座長 広島大 宮岡裕樹

原子炉の寿命と金属材料学・転位論 熊本大 ○松川義孝

16:40~16:50 閉会の挨拶(岡山理科大 金谷輝人)

参加申込 氏名・所属・連絡先(電話番号・E-mail アドレスなど)を明記の上、**12月21日(土)までに FAX または E-mail** で下記へお申込下さい。

参加費 無料

世話人 日野 実(広島工業大学), 金谷輝人(岡山理科大学)

市川貴之, 宮岡裕樹(広島大学)

申込・問合せ先 広島工業大学 工学部 機械システム工学科 日野 実

☎ & FAX 082-921-4454 E-mail: hino@me.it-hiroshima.ac.jp

第48回「若手フォーラム」—ポスターセッション併催—

〔共催〕 軽金属学会中国四国支部

本支部では、若手研究者および技術者の研究・開発への意欲向上ならびに議論を通じての支援のために、講演の場を提供することを実施しています。またポスターセッション(フリーテーマ)を開催しますので、意欲あふれる研究発表を期待しています。高校生や一般の方の発表や、聴講のみでも大歓迎です。

日時 2020年2月15日(土)10:00~16:30

場所 ビュアリティまきび(<http://www.makibi.jp/>)

プログラム

- 10:00~10:10 開会の挨拶 金谷輝人(岡山理科大)
- 10:10~11:00 座長:清水一郎(岡山理科大)
多軸ランダム振動を受ける材料の疲労寿命評価(仮) 岡山大 坂本惇司
- 11:00~11:10 一休憩—
- 11:10~12:00 座長:上森 武(岡山大)
ショットピーニングによる機械加工面の化学特性変化と脆性抑制への適用 岡山理科大 竹村洋明
- 13:30~16:30 ポスターセッション(下記要領にてお申込下さい。件数により1~3部構成で行います。)

〈ポスター発表募集〉

申し込み方法 (a)題名 (b)所属・氏名(発表者に○印)を明記の上、E-mailで1月24日(金)までにお申し込み下さい。66件に達した時点で受付を締切らせていただきます。高校生の発表に対しては認定書を発行いたします。

ポスターサイズ 横90cm×縦200cm以内

参加費 無料

企画世話人 竹元嘉利, 上森 武(岡山大), 宮岡裕樹(広島大), 清水一郎, 金谷輝人(岡山理科大), 新垣之啓(JFE スチール)

申込・問合せ先 岡山大学工学部 竹元嘉利

☎ 086-251-8027 FAX 086-251-8266

E-mail: takemoto@mech.okayama-u.ac.jp

掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載:募集人員, 締切日, 問合せのみ掲載。

有料掲載:1/4頁(700~800文字)程度。

・「まてりあ」とホームページに掲載;15,000円+税

・ホームページのみ掲載;10,000円+税

〈その他の記事〉 原則として有料掲載。

・原稿締切・掲載号:毎月1日締切で翌月号1回掲載

・原稿提出方法:電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)

・原稿送信先:FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

◇東北大学大学院工学研究科 電子工学専攻 超微細電子工学講座教員(年俸制助教)公募◇

募集人員 電子工学専攻 超微細電子工学講座 助教1名

専門分野 IoT, 車載センサー, モバイル情報端末等の高周波化, 省エネルギー化に資するマイクロオーダーの粒径を有するスピンド材料(粒子・粉体)の先端的な合成法および物性評価

担当予定科目 電気情報物理工学科の学生実験, 卒業研修, 大学院電子工学専攻の工学セミナー, 修士研修など

応募資格 博士の学位を有すること。

着任時期 2020年4月1日以降できるだけ早い時期

任 期 着任後2021年3月まで(ただし再任審査実施)

提出書類 各1部

(1)履歴書(写真付, 連絡先明記)

(2)これまでの研究歴およびその概要(1000字程度。研究業績リスト(学術論文, 国際会議論文, 解説記事, 著書, 特許, 受賞, 学会・社会における活動状況, 代表あるいは分担者としての競争的資金獲得状況, その他の特記事項, に分類して下さい。)

(3)主な原著論文3編の別刷りまたはコピー, およびそれらの概要(1編あたり300字程度)

(4)求人内容に関する, 着任後の研究の抱負(1000字程度)

(5)応募者の能力や人柄を評価できる方1名の氏名, 所属, 職名, 連絡先住所, 電話番号, E-mailアドレス書類はA4判用紙に横書き, 項目毎に別葉とし, 封筒に「電子工学専攻 公募書類在中」と朱書して書留にて送付下さい。応募書類は原則として返却いたしません。

応募締切 2019年12月31日(火)(必着)

書類提出先および問合せ先

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-805

東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻

教授 金井 浩(専攻長)

E-mail: kanai(at)ecei.tohoku.ac.jp((at)は@に読み替えて下さい。)

待 遇 東北大学就業規程によるものとします。

集 会

◇レアメタル研究会◇

■主 催 レアメタル研究会

■主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹

■協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)

■共 催 東京大学マテリアル工学セミナー レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会 東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター 東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)

■協 賛 (公社)日本金属学会他

■開催会場 鉄門記念講堂(東京都文京区本郷7-3-1 東京大学医学部教育研究棟14階)

https://www.u-tokyo.ac.jp/campusmap/cam01_02_09_j.html

■参加登録・問合せ

岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子
(okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

■会 費 参加費 無料

資料代 3000円(企業会員・学生等は無料)

令和元年度 レアメタル研究会のご案内 (2019.11.1現在)

■第89回 2020年1月10日(金) 14:00~ 鉄門記念講堂@本郷

★貴金属シンポジウム(第7回)+新年会★(合同開催)

テーマ:貴金属の製錬・リサイクル

午後2:00~

■講演会プログラム【敬称略】

・三井金属竹原製錬所の最近の操業について

三井金属鉱業株式会社 金属事業本部 竹原製錬所 所長

野田真治

・貴金属湿式精錬プロセスにおける白金族回収について(仮)

住友金属鉱山株式会社 金属事業本部 東予工場 精金課長

新宮正寛

・DOWAグループにおける貴金属の製錬・リサイクルについて

DOWA メタルマイン株式会社 製錬部 部長 山中義則

- 佐賀製錬所における貴金属回収について
JX 金属株式会社 金属事業部製錬部 主任技師 竹内智久
- 高温鉛はんだ代替を目指した銀導電性接着剤の開発(仮)
田中貴金属(シンガポール)株式会社 阿部真太郎
- 貴金属の精錬とリサイクル研究・教育の最近の話題
東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門
特任教授 岡部 徹
- Heraeus Precious Metals —Recycling now and in the future
Heraeus Precious Metals, Vice President, Innovation
Dr. Philipp Walter

研究交流会・意見交換会

会場:「レストラン カポ・ペリカーノ」(東京大学医学部教育研究棟13階)

■第90回 2020年3月6日(金)(2019年度最終回)

レアメタル研究会ホームページ

https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

金属学会シンポジウム開催報告

陽に陰にオリンピック・パラリンピックを支える材料工学

(セミナー・シンポジウム委員会企画)

開催日 2019年9月20日

場所 エッサム神田ホール

ご存知のように、2020年に東京オリンピック・パラリンピックがわが国で開催される。スポーツの祭典であるが、各種素材の最先端を競う場とも見ることも出来る。特に金属材料は、歴史的に現在に至るまで陽に陰にオリンピック・パラリンピックを支えてきた材料の一つである。本シンポジウムでは、オリンピック・パラリンピックを、金属材料を中心とした材料工学の観点から捉え、両者の関わりを改めて問い直し、スポーツ関連材料分野における金属材料の未来の可能性について様々な視点から討論を行い、当該分野が進むべき方向性について討論した。(9月20日、エッサム神田ホール、参加者数7名)。

原田幸明(物質・材料研究機構)は、「持続可能社会へのレガシーとしての都市鉱山メダル」において、これから金属材料が圧倒的に足りなくなり、今世紀末には、鉄は現有埋蔵量の2倍、ニッケルは5倍、金は7倍、銀は15倍の需要が想定されると述べ、金属資源のリサイクルが必然である事を示した。リサイクルの取り組みとして、2020年に開催される東京オリンピック・パラリンピックの金銀銅メダルが、オリンピック史上で初めて全て小型家電などをリサイクルすることにより作られた。これは、「都市鉱山からつくる!みんなのメダルプロジェクト」により行われ、日本の優れた精錬技術を用いて小型家電約80,000tからメダルに必要な金約32kg、銀約3,500kg、銅約2,200kgを確保した事を示した。会場から、自治体での小型家電の回収状況についてなどの質問があった。

鷲見芳紀(大同特殊鋼)は、「ゴルフと金属学・チタンの進化」にて、ゴルフクラブに使われる材料に関して、柿の木からステンレス鋼へ、さらにチタン合金への変遷を紹介した。ゴルフクラブにチタン合金が採用される理由は、チタン合金

は比重が軽く、さらに強度が高く大きな反発力が得られ、かつヘッドの体積を大きくすることができるからである。チタン合金は、一気にゴルフクラブヘッド用材料の主役となった。現在は、高強度が得られるβ型チタン合金が使われている。ゴルフクラブには、どのような規制ルールがあるかなどの質問があった。

村上秀之(物質・材料研究機構)は、「スケート競技に貢献する材料科学」と題し、筑波大学との共同研究で、「スピードスケートにおけるブレードの特性向上」を目指した研究開発を通して、材料研究者がスケート競技にどのように貢献できるかについて、接氷面の清浄化を目的としたプラズマ処理の例を解説した。プラズマ処理により、表面の濡れ性が向上した。これは、大気圧非平衡プラズマをブレード接氷面に照射することにより、滑りが悪くなったと答えた選手はいなかった。ソチオリンピックでは、現地までプラズマ処理装置を持ち込んだが、使用した選手はいなかった。改良したスケート靴をどのような選手が競技で使うのかという質問が出た。

小山敏幸(名大)は、「材料から眺めたオリンピック・パラリンピック」において、名古屋大学の教養科目の活動の一環として、オリンピック・パラリンピックで使われている金属材料を調べ、車椅子の素材がマグネシウム合金、フェンシングのブレードがマルエージング鋼、馬術に使われる「馬銜」が、馬に唾液を出させたり精神を安定させたりする効果があるCu-Mn-Zn合金である事を紹介した。フェンシングのメーカーが日本にはないが、剣にどの材料メーカーの材料が使われているのかなどの質問があった。

中島 求(東工大)は、「パラリンピックへのスポーツ工学の貢献」において、リオデジャネイロ・パラリンピックのために行われた研究開発の例から、まず、マグネシウム合金フレームを用いた競技用車椅子の貢献について述べた。この車椅子は実際に日本代表選手1名が使用し、軽量のため操作性が著しく向上し大変好評であった事を示した。次に、パラリンピック選手の泳フォームの動作分析・フォームの改善の提案について述べた。コンピュータシミュレーションによる選手の泳フォームの解析結果をコーチにフィードバックするとともに、最適化アルゴリズムにより、泳速度の向上の知見をフィードバックした事を示した。東京パラリンピックへの貢献について、どのような体制でサポートするのかなどの質問があった。

(文責:北村)

(企画世話人:愛知教育大 北村一浩)

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

| 開催日 | 名称・開催地・掲載号 | 主催 | 問合せ先 | 締切 |
|-----------------|---|------------------------------|--|--------------------|
| 2019年12月 | | | | |
| 3～4 | 溶接構造シンポジウム2019「デジタル技術が拓く溶接構造化技術の革新」(阪大) | 溶接学会溶接構造研究委員会 | TEL 03-5825-4073 s_kogure@tt.rim.or.jp http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~conf/wmd2019/ | |
| 4 | 第51回 エンジニアリングセラミックスセミナー「エンジニアリングセラミックスに関わるプロセス技術の革新」(東工大) | 日本セラミックス協会他 | TEL 03-3362-5231 encera@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/bkouon/index_j.html | 100名 |
| 5～6 | 第45回腐食防食入門講習会(東京) | 腐食防食学会 | TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/45.html | |
| 5～6 | 第57回高温強度シンポジウム(東北大) | 日本材料学会 | TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp/ | |
| 5～6 | 2019年度磁性流体連合講演会(名古屋) | 磁性流体研究連絡会 | TEL 052-735-7542 jsmfr@jsmfr.on.arena.ne.jp http://jsmfr.on.arena.ne.jp/jsmfr2019.html | |
| 5～7 | 走査型プローブ顕微鏡(33) & ICSPM27(伊豆) | 応用物理学会薄膜・表面物理分科会研究会 | https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/event/ICSPM27/index | 参加 11.20 |
| 6 | 第32回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—入門編(状態図と組織)」(第9回)(千葉工大) | 軽金属学会 | TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/ | 定員 40名 |
| 6 | 第56回 X線材料強度に関する討論会「最新の中性子応力測定と活用情報」(東京) | 日本材料学会 | http://x-ray.jsms.jp/jimu@jsms.jp | |
| 6 | 第23回生体関連セラミックス討論会(北大) | 日本セラミックス協会 | http://www.ceramic.or.jp/bseitai/symposium/23th_Symp.html | |
| 9 | 第4回ミニシンポジウム「金属触媒材料研究の最前線: 金属・触媒・表面科学の融合を目指して」(東京)(本号805頁) | 日本金属学会研究会 No. 78 触媒材料の金属学研究会 | TEL & FAX 022-217-5723 satoshi.kameoka.b4@tohoku.ac.jp | |
| 9 | 第46回「若手フォーラム」— ポスターセッション併催(徳島大)(本号811頁) | 日本金属学会中国四国支部 | TEL 088-656-7362 FAX 088-656-9082 tatsuya-okada@tokushima-u.ac.jp | |
| 10～14 | 日本 MRS 創立30周年記念国際会議(横浜) | 日本 MRS | TEL 045-263-8538 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2019.jmru.org | |
| 11 | 第406回講習会日本が誇る精密計測・計測標準の真髄! —精密計測の基礎・基本・ノウハウから最先端の計測標準, 精密加工計測まで—(上智大) | 精密工学会 | TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/ | 定員 60名 |
| 12 | 第189回腐食防食シンポジウム「電気化学インピーダンス法の基礎とその適用事例」(東京) | 腐食防食学会 | TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp http://www.jcorr.or.jp/yotei/189.html | |
| 13 | 第6回初心者にもわかる信頼性工学入門セミナー(大阪) | 日本材料学会 | http://sinrai.jsms.jp/ | |
| 13 | 炭素繊維強化複合材料の疲労破壊特性の基礎と寿命評価技術(早稲田大) | 日本機械学会 | TEL 03-5360-3506 https://www.jsme.or.jp/ | |
| 19 | 第15回 SPring-8 金属材料評価研究会/第48回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ—(東京) | SPring-8 利用推進協議会他 | suishin@spring8.or.jp http://www.jasri.jp/iuss/research_activity/2019/20191219.html | 12.12 定員 70名 |
| 19 | 2019年度理研シンポジウム「小型中性子源がインフラ・モノづくり現場の非破壊評価分析を変える」(和光) | 理化学研究所 量子工学研究センター | sympo2019_neu@riken.jp http://neutron.riken.jp/sympo2019 | |
| 19 | 第135回金属物性研究会 3D 金属粉末レーザ積層造形による金属部材製造の現状と今後(香川大)(本号811頁) | 日本金属学会中国四国支部 | matsu_h@eng.kagawa-u.ac.jp | 事前 12.13 |
| 19 | 電気加工学会 電解加工講習会(静岡理工大) | 電気加工学会 | TEL 0538-45-0127 goto.akihiro@sist.ac.jp http://www.jseme.or.jp/ | |
| 26 | 第68回 材質制御研究会—金属材料の高機能化技術とその応用—(広島工大)(本号811頁) | 日本金属学会中国四国支部 | TEL & FAX 082-921-4454 hino@me.it-hiroshima.ac.jp | 12.21 |
| 2020年1月 | | | | |
| 9～10 | 第58回 セラミックス基礎科学討論会(愛知) | 日本セラミックス協会基礎科学部会 | funntai@crl.nitech.ac.jp http://www.ceramic.or.jp/bkiso | 事前 12.20 |
| 10 | 第89回レアメタル研究会(東大 鉄門記念講堂)(本号812頁) | レアメタル研究会 | TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html | |
| 16 | 北海道支部 冬期講演大会並びに講演募集のお知らせ(札幌)(11号698頁) | 日本金属学会北海道支部 | TEL 011-706-6842 jim-hokkaido@eng.hokudai.ac.jp | |
| 17 | 表面科学技術研究会2020トライボロジーの最前線—ナノトライボロジーその場計測—(大阪) | 表面技術協会関西支部他 | TEL 075-781-1107 kansai-office@sfj.or.jp http://www.sssj.org/Kansai/goudou20117.html | 1.10 |
| 17 | 日本磁気学会 スピン×センサ×IoT(東工大) | 日本磁気学会 | TEL 03-5281-0106 https://www.magnetics.jp/event/research/topical_226/ | |
| 22～23 | LMP シンポジウム2020「レーザ加工技術の基礎・応用と最新動向」(神戸) | 日本溶接協会 | TEL 03-5823-6324 http://www-it.jwes.or.jp/seminar/ | |

| 開催日 | 名称・開催地・掲載号 | 主催 | 問合せ先 | 締切 |
|----------------|---|-------------------------------------|--|-----------------|
| 23~24 | 第48回ガスタービンセミナー(東大) | 日本ガスタービン学会 | gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/ | |
| 24 | 炭素材料学会1月セミナー「エネルギー・環境材料としてのポーラスカーボン〜未来を拓く古くて新しいカーボン〜」(東京) | 炭素材料学会 | TEL 03-5227-8632 tanso-koshukai@bunken.co.jp http://www.tanso.org/ | |
| 25 | 第25回高専シンポジウム in Kurume(久留米) | 久留米工業高専, 高専シンポジウム協議会 | TEL 0942-35-9300 sympo25@kurume-nct.ac.jp http://www.kurume-nct.ac.jp/sympo25 | |
| 28 | 第336回塑性加工シンポジウム「高張力鋼材せん断加工部における2次的破壊の機構と対策」(東京電機大) | 日本塑性加工学会 | http://www.jstp.or.jp | 事前 1.20 |
| 28~29 | 第166回塑性加工学講座「圧延加工の基礎と応用」(東京電機大) | 日本塑性加工学会 | https://www.jstp.or.jp | 定員 70名 |
| 28~29 | 第27回超音波による非破壊評価シンポジウム(東京) | 日本非破壊検査協会 | TEL 03-5609-4015 http://www.jsndi.jp/ nakamura@jsndi.or.jp | |
| 28~29 | 第26回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』シンポジウム(横浜) | スマートプロセス学会他 | TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/ | |
| 29 | 腐食防食部門委員会第332回例会(大阪) | 日本材料学会 | TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp | |
| 30~2.1 | 第25回 電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—(三島) | 電子デバイス界面テクノロジー研究会 | http://www.edit-ws.jp/ | 参加 12.16 |
| 31 | 第18回ナノテクノロジー総合シンポジウム(JAPAN NANO 2020)(東京) | 物質・材料研究機構他 | JAPANNANO@nims.go.jp TEL 029-859-2777 https://www.nanonet.go.jp/ japannano/2020/ | |
| 31 | 溶接部の腐食トラブル防止事例講習会(東京) | 腐食防食学会 | TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp http://www.jcorr.or.jp/ | 定員 70名 |
| 2020年2月 | | | | |
| 6 | 第33回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—中級編(時効析出)」(第8回)(日大) | 軽金属学会 | http://www.jilm.or.jp/ | 定員 40名 |
| 7 | 第337回塑性加工シンポジウム「深絞り・しごき加工技術の最前線—製造技術に学び、自動車の電動化へ—」(同志社大) | 日本塑性加工学会 | http://www.jstp.or.jp | 80名 |
| 15 | 第48回「若手フォーラム」-ポスターセッション併催(岡山)(本号812頁) | 日本金属学会中国四国支部 | TEL 086-251-5227 FAX 086-251-8266 takemoto@mech.okayama-u.ac.jp | 1.24 |
| 28 | 理研シンポジウム第22回「トライボコーティングの現状と将来」(東京) | 理化学研究所大森素形材工学研究室, トライボコーティング技術研究会 | TEL 03-5918-7613 tribo@tribocoati.st | 定員 150名 |
| 21 | ウィンタースクール「トポロジー最適化の基礎〜積層造形によるものづくりへの応用〜」(中央大) | 日本計算工学会 | TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jscs.org/ | 2.14 |
| 2020年3月 | | | | |
| 5 | 第1回世界エンジニアリングデイ記念シンポジウム(東大) | 日本工学会 | TEL 03-6265-0672 eng@jfes.or.jp http://www.jfes.or.jp/ | |
| 6 | 第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—応用編(加工・熱処理による組織変化)」(第6回)(芝浦工大) | 軽金属学会 | TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/ | 定員 40名 |
| 6 | 第45回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」(千葉工大) | 材料技術教育研究会 | TEL 047-431-7451 | 2.28 |
| 6 | 第90回レアメタル研究会(東大生産技研)(本号812頁) | レアメタル研究会 | TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/rc40_j.html | |
| 8~11 | COMPSAFE2020(第3回安心・安全・環境に関する計算理工学国際会議)(神戸) | COMPSAFE2020実行委員会 | secretary@compsafe2020.org http://www.compsafe2020.org | |
| 12~14 | 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ(水戸) | 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, J-PARCセンター他 | https://mlfinfo.jp/sp/qbs-festa/2019 | |
| 17 | 第3回「高校生・高専学生ポスター発表」(東工大)(本号801頁) | 日本金属学会 | TEL 022-223-3685 annualm@jim.or.jp | 1.15 |
| 17~19 | 日本金属学会春期講演大会(東京工業大学大岡山キャンパス)(東京)(本号802頁) | 日本金属学会 | TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp | 講演1.8 参加2.28 |
| 19 | 企業説明会(東工大)(本号801頁) | 日本金属学会 | TEL 022-223-3685 jim.company2020@jim.or.jp | |
| 2020年5月 | | | | |
| 19~20 | 第36回希土類討論会(札幌) | 日本希土類学会 | TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/ | 発表 1.24 |

| 開催日 | 名称・開催地・掲載号 | 主催 | 問合せ先 | 締切 |
|-----------------|---|-------------------|--|----|
| 2020年6月 | | | | |
| 12~14 | 2020年度塑性加工春季講演会(名工大) | 日本塑性加工学会 | http://www.jstp.or.jp | |
| 29~7.3 | PTM2020(8th International Conference on Solid-Solid transformations in Inorganic Materials)(中国西安) | 中国金属学会 | ptm2020@csm.org.cn http://www.ptm2020.com | |
| 2020年7月 | | | | |
| 7~9 | 第57回アイソトープ・放射線研究発表会(東大) | 日本アイソトープ協会 | TEL 03-5395-8081 gakujuetsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/ | |
| 2020年9月 | | | | |
| 16~18 | 日本金属学会秋期講演大会(富山大学五福キャンパス)(富山) | 日本金属学会 | TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp | |
| 2020年10月 | | | | |
| 19~22 | The 8th conference of Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT8)第8回アジア結晶成長・結晶技術国際会議(宮崎) | アジア結晶成長および結晶技術学会他 | TEL 06-6879-8730 yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp https://www.opt.miyazaki-u.ac.jp/hikari/ | |
| 27~30 | 第1回地球環境のための炭素の究極利用技術に関するシンポジウム(奈良) | 日本鉄鋼協会 | TEL 075-223-2311 http://web.apollon.nta.co.jp/CUUTE-1/cuute-1@nta.co.jp | |
| 2020年12月 | | | | |
| 8~29 | Mate2020第26回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』シンポジウム(横浜) | スマートプロセス学会他 | TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/ | |



- ◇まてりあ58巻(2019)の総目次はホームページに掲載となります。
◇まてりあ編集委員会では、来年も新企画記事を検討しており、ただ今鋭意編集中です。皆様、来年のお届けもどうぞお楽しみにして下さい。

◇ 事務局年末年始休業のお知らせ ◇

2019年12月28日(土)~2020年1月5日(日)



◇事務局より◇

~ 本年は大変お世話になりました。来年(令和2年)もどうぞ宜しくお願い致します。~

2019, 2020年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--|
| 委員長 | 大塚 誠 | | | | | | |
| 副委員長 | 竹田 修 | | | | | | |
| 委員 | 池尾直子 | 石本卓也 | 井田駿太郎 | 上田恭介 | 梅津理恵 | 大石 郁 | |
| | 大野直子 | 小幡亜希子 | 木口賢紀 | 北村一浩 | 小島淳平 | 小柳禎彦 | |
| | 近藤亮太 | 齊藤信雄 | 齊藤敬高 | 佐々木秀顕 | 佐藤紘一 | 佐藤豊人 | |
| | 杉浦夏子 | 芹澤 愛 | 高島克利 | 高山直樹 | 田中秀明 | 趙 研 | |
| | 佃 諭志 | 堤 祐介 | 圓谷貴夫 | 寺西 亮 | 寺本武司 | 土井康太郎 | |
| | 徳永透子 | 轟 直人 | 永井 崇 | 長岡 亨 | 中村篤智 | 野山義裕 | |
| | 長谷川 誠 | 春本高志 | 藤枝 俊 | 細川裕之 | 本間智之 | 三井好古 | |
| | 宮崎秀俊 | 宮澤知孝 | 宮部さやか | 盛田元彰 | 森戸春彦 | 諸岡 聡 | |
| | 山中謙太 | 山本剛久 | 横山賢一 | 吉矢真人 | 吉年規治 | 李 海文 | |

まてりあ 第58巻 第12号 (2019) 発行日 2019年12月1日 定価(本体1,700円+税)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10



～ お知らせ ～

機関誌(まてりあ・会誌・欧文誌)掲載記事・論文の引用(転載)許可の改訂について

会報・会誌・欧文誌編集委員会

本会では、機関誌(まてりあ・会誌・Materials Transactions)の転載許可業務の一部を、(一社)学術著作権協会に委託することといたしました。該当する場合には、本会にお申込みいただいた後でご案内いたします。

また、これに伴い、許諾の要不要および許諾費用について改訂いたしましたので、下記の通りお知らせいたします。ご理解を何卒宜しくお願いいたします。

尚、いずれの場合でも、引用(転載)する場合は、必ず出典を明記するようにして下さい。

1. 許諾の要不要および許諾費用

1.1. 著作者本人が引用する場合

① 適切な引用の範囲の場合

| 転載先刊行物の種類 | 許諾の要不要 | 費用 |
|--------------------|--------|--|
| 非営利目的 | 不要 | 無料 |
| 営利目的 | 必要 | 有料(5 図面まで5,000円, 6 図面以上は 1 図あたり1,000円) |
| 文章のみの場合(営利・非営利問わず) | 不要 | 無料 |

② 適切な引用の範囲を超える場合(論文全体の転載, リポジトリ掲載含む)

| 転載先刊行物の種類 | 許諾の要不要 | 費用 |
|-----------|--------|------------------------------------|
| 非営利目的 | 必要 | 有料(1 論文あたり30,000円※) |
| 営利目的 | 必要 | 有料(1 論文あたり60,000円～, 発行部数・公開方法等による) |

※ 無料公開論文のものを引用・転載する場合は無料, また, 博士論文, 科研費申請書類等は無料とする。

1.2. 著作者本人以外(出版社含む)が引用する場合

① 適切な引用の範囲の場合

| 転載先刊行物の種類 | 許諾の要不要 | 費用 |
|--------------------|--------|------------------|
| 非営利目的 | 必要 | 無料 |
| 営利目的 | 必要 | 有料(事務局へ問い合わせ下さい) |
| 文章のみの場合(営利・非営利問わず) | 不要 | 無料 |

② 適切な引用の範囲を超える場合(論文全体の転載, リポジトリ掲載含む)

| 転載先刊行物の種類 | 許諾の要不要 | 費用 |
|-----------|--------|------------------|
| 営利・非営利問わず | 必要 | 有料(事務局へ問い合わせ下さい) |

2. 営利・非営利の具体例

| 転載先の種類 | 非営利とみなす例 | 営利とみなす例 |
|---------------------------|--|---------------------------|
| 学術ジャーナル(オンラインジャーナル含む) | すべて非営利とみなす | なし |
| 研究報告書 | 学会の事業報告, 企業の技報, 大学紀要, 博士・修士論文, 科研費申請書・報告書類 | なし |
| 国際会議プロシーディングス, Abstract 集 | すべて非営利とみなす | なし |
| 講習会等テキスト・スライド | 無料もしくは実費相当程度の価格のもの(学協会, 公的機関主催のもの) | 収益を目的とした価格のもの(企業主催のもの) |
| カタログ・パンフレット | 収益を目的としない会合・集会等で配布する研究紹介, 研究者プロフィール等 | 企業の製品カタログ・パンフレット等 |
| 単行本 | 実費相当程度の価格のもの(学協会, 公的機関発行のもの) | 収益を目的とした価格のもの(商業出版社発行のもの) |
| Web サイト・Web データベース | 機関リポジトリ, 研究内容の紹介等利用料が無料のもの | 利用料が有料のもの |

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 転載許可担当

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: kyoka@jim.or.jp

高温真空 3000℃への挑戦

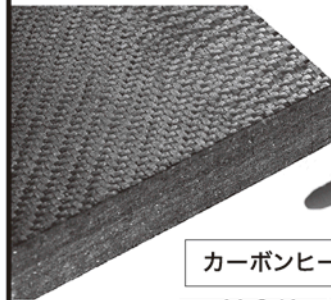
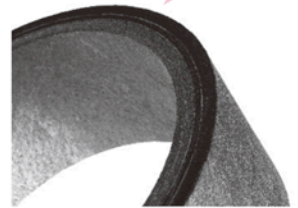
URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- MGR回転式脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造



炉の改修

ハイブリット成形断熱材



カーボンフェルト

高断熱+省エネ

カーボンヒーター、カーボン断熱材、高温真空炉内治具、消耗品等のご相談はスペシャリストにお任せください。

6面シート
貼り



メカニカルカーボン工業株式会社

本社:247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680
工場:新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所:郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡
お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.co.jp

日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ(会報)

前付) 1色1P ¥100,000 1/2P ¥60,000

後付) 1色1P ¥95,000 1/2P ¥55,000

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 1/2P ¥40,000

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

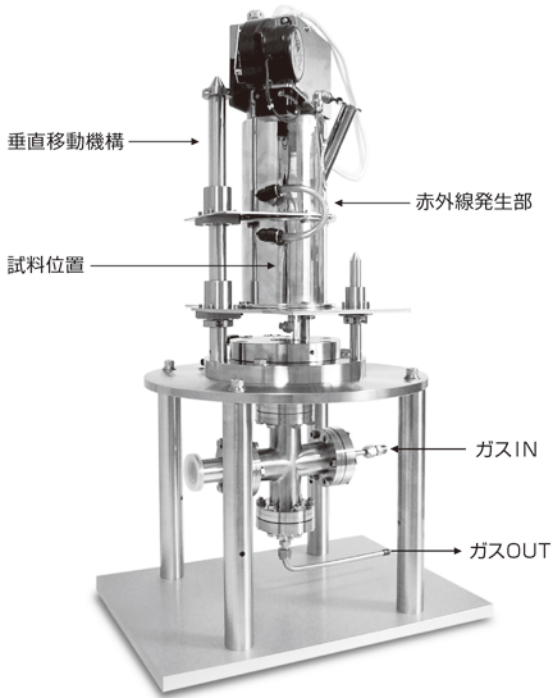
〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL(03)3546-1337 FAX(03)3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.co.jp

超高温・高速昇温・超高温複合材料・耐熱合金等の熱処理！

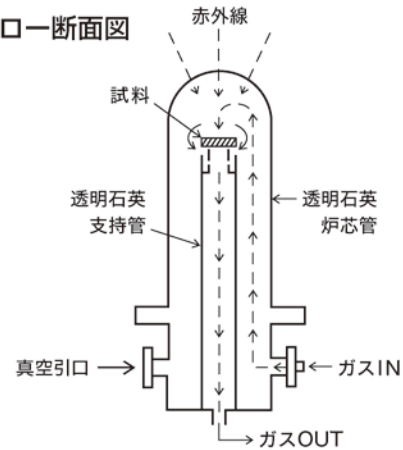
超高温スーパーRTA装置 SR1800G



特長

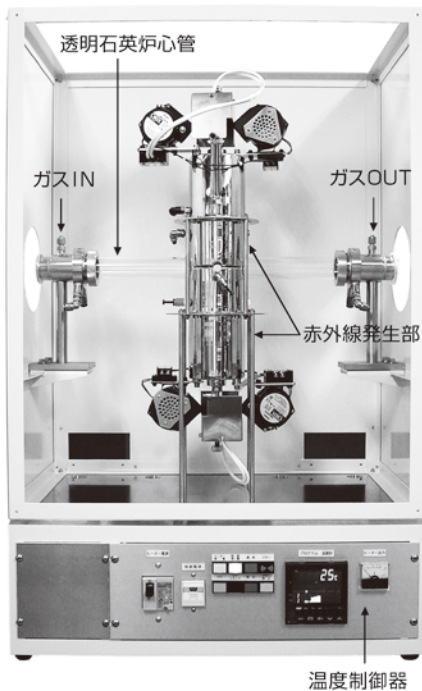
- ◆超高速昇温 1800°Cまで1分以内
- ◆真空、ガスパージ、ガスフロー中熱処理
- ◆赤外線ランプ電力わずか2kWの省エネです

ガスフロー断面図



雰囲気ガスの流れは試料表面に放射します。試料は上方から赤外線の集光放射を受け、短時間で超高温度に到達します。

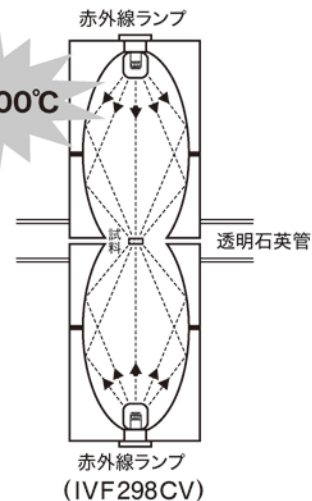
対面照射式 赤外線真空炉 IVF298CV



特長

- ◆超高温・超高速熱処理 1700°C
- ◆立体状試料も均一加熱
- ◆連続昇降温制御可能

MAX1700°C



透明石英管内試料に上下両面から赤外線を照射・昇温。クリーン加熱ができます。真空・ガス中の昇温もできます。

★昇温試験も受け付けております。詳細はホームページをご覧ください。

サーモ理工

株式会社 **サーモ理工**

〒181-0013
東京都三鷹市下連雀8-7-3 三鷹ハイテクセンター
TEL.0422-76-2511 FAX.0422-76-2514
<http://www.thermo-r.co.jp/>

