

Wed. Nov 3, 2021

Room A

Division

[1Aa01-11] 放射光表面科学部会「放射光による表面
界面の先端的解析：基礎から応用まで」

Chair: Jun Yoshinobu (The University of Tokyo), Fumihiko Matsui (Institute for Molecular Science)

9:00 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

[1Aa01] Retarding field electron energy analyzer and
photoelectron holography*tomohiro matsushita¹ (1. Nara institute of science
and technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Aa03] Surface electronic state characterized by
photoelectron momentum microscope*Fumihiko Matsui¹ (1. National Institutes of Natural
Science, Institute for Molecular Science)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Aa06] Physical and chemical imaging of adhesive
interfaces by soft X-ray spectromicroscopy*Hiroyuki Yamane^{1,2} (1. Photon Science Innovation
Center, 2. RIKEN SPring-8 Center)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Aa08] Evaluation of cfrystalline silicon photovoltaic
by HAXPESTappei Nishihara¹, Hyunju Lee², Tomohiko Hara³,
Taiga Tsukushi¹, *Atsushi Ogura^{1,2} (1. Meiji
University, 2. MREL, Meiji Univ., 3. Toyota
Technological Institute)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Aa10Y] Real-time observation of hydrogen
absorption in palladium-gold alloys by
ambient-pressure X-ray photoelectron
spectroscopy*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto³, Iwao
Matsuda⁴, Jun Yoshinobu⁴, Toshihiko Yokoyama¹
(1. Institute for Molecular Science, National
Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3.
International Center for Synchrotron Radiation
Innovation Smart, Tohoku University, 4. The
Institute for Solid State Physics, The University of
Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM

[1Aa11S] Development of MnCO₃ mineral catalyst and
the function elucidation by XAFS*Arisu Sakai¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi
University)

11:30 AM - 11:45 AM

Room B

Division

[1Ba01-10] 摩擦の科学研究部会「SDGsの実現に向
けた摩擦観測と制御」Chair: Naruo Sasaki (The University of Electro-
Communications), Koji Miyake (National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 11:45 AM Room B (Olive)

[1Ba01] Friction Measurement and Control for the
Realization of SDGs*koji miyake¹, Kengo Manabe¹ (1. National Institute
of Advanced Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Ba03] The dynamic stiction mode as a different
description of macroscopic static friction*Ken Nakano¹ (1. Yokohama National University)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Ba06] Water adsorption on hydrophilic surfaces:
Chemical homogeneity "before" friction*Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu
Homma², Hiroharu Yui^{1,2} (1. Department of
Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of
Science, 2. Water Frontier Research Center in TUS)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Ba08] Challenge to construct new lubrication system
focusing on frictional interface structure of
ionic liquids*shouhei kawada¹, Shunsuke Tanji², Masaaki
Miyatake², Shinya Sasaki² (1. Kansai University, 2.
Tokyo University of Science)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Ba10] Low-friction surfaces prepared using a water-
soluble amphiphilic polymer*Shinji Yamada¹ (1. Kao Corporation)

11:15 AM - 11:45 AM

Room A

Division

[1Ap01-15] 表面分析研究部会「最近の表面分析いろいろ」

Chair: Mineharu Suzuki, Hideki Yoshikawa (National Institute for Materials Science)

1:30 PM - 5:30 PM Room A (Udon)

[1Ap01] Issues in Reliability of Measurement Data

*MINEHARU SUZUKI¹ (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Ap02] Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, *Atsushi Ogura^{1,4} (1. Meiji University, 2. Scienta Omicron, 3. JASRI, 4. MREL, Meiji Univ.)

1:45 PM - 2:15 PM

[1Ap04] In Situ/Operando XPS Measurements

*Takuya Masuda¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:45 PM

[1Ap06] Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system

*Takashi Yamamoto¹, Paul M Dietrich², Mirko Weidner², Andreas Thissen² (1. Tokyo Instruments, Inc., 2. SPECS Surface Nano Analysis GmbH)

2:45 PM - 3:15 PM

[その他] Break time

3:15 PM - 3:30 PM

[1Ap09] Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets

*yoshitomo harada¹, masatomo sumiya¹, hiroshi shinotsuka¹, hiroaki tosaka¹, hideki yoshikawa¹, shigeo tanuma¹ (1. National Institute for Materials Science)

3:30 PM - 4:00 PM

[1Ap11] Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data

*Tarojiro Matsumura¹ (1. Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

4:00 PM - 4:30 PM

[1Ap13] Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201

-Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7-

*Takaharu Nagatomi¹ (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

[1Ap15] Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

*Yoshishige Kimura¹ (1. Kanagawa University of Human Services)

5:00 PM - 5:30 PM

Division

[1Aa01-11] 放射光表面科学部会「放射光による表面界面の先端的解析：基礎から応用まで」

Chair: Jun Yoshinobu(The University of Tokyo), Fumihiko Matsui(Institute for Molecular Science)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

-
- [1Aa01] Retarding field electron energy analyzer and photoelectron holography
 *tomohiro matsushita¹ (1. Nara institute of science and technology)
 9:00 AM - 9:30 AM
- [1Aa03] Surface electronic state characterized by photoelectron momentum microscope
 *Fumihiko Matsui¹ (1. National Institutes of Natural Science, Institute for Molecular Science)
 9:30 AM - 10:00 AM
- [その他] Break time
 10:00 AM - 10:15 AM
- [1Aa06] Physical and chemical imaging of adhesive interfaces by soft X-ray spectromicroscopy
 *Hiroyuki Yamane^{1,2} (1. Photon Science Innovation Center, 2. RIKEN SPring-8 Center)
 10:15 AM - 10:45 AM
- [1Aa08] Evaluation of cfrystalline silicon photovaltaic by HAXPES
 Tappei Nishihara¹, Hyunju Lee², Tomohiko Hara³, Taiga Tsukushi¹, *Atsushi Ogura^{1,2} (1. Meiji University , 2. MREL, Meiji Univ., 3. Tyota Technnlogical Institute)
 10:45 AM - 11:15 AM
- [1Aa10Y] Real-time observation of hydrogen absorption in palladium-gold alloys by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy
 *takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto³, Iwao Matsuda⁴, Jun Yoshinobu⁴, Toshihiko Yokoyama¹ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 4. The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)
 11:15 AM - 11:30 AM
- [1Aa11S] Development of MnCO₃ mineral catalyst and the function elucidation by XAFS
 *Arisu Sakai¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University)
 11:30 AM - 11:45 AM

阻止電場型電子エネルギー分析器と光電子ホログラフィー

○松下 智裕^{1*}¹奈良先端科学技術大学院大学

Retarding field electron energy analyzer and photoelectron holography

○Tomohiro Matsushita¹¹Nara Institute of Science and Technology

光電子ホログラフィーは従来の光電子回折と同様の測定法である。物質に軟 X 線を照射し、内殻光電子の放出角度分布の測定を広い立体角に渡って行う。光電子が物質内を移動する際に、原子によって散乱されるため、その干渉縞が光電子角度分布に表れる。この干渉縞をホログラムとして扱い、光電子を放出した原子(エミッタ)の周囲の立体原子配列を再構成するのが光電子ホログラフィーである。内殻光電子分光では元素の種類の特定に加え、内殻準位の変化(ケミカルシフト)による化学状態(価数)も得られる。さらに、光電子ホログラフィーではそれぞれの化学状態の原子配列が得られる。ただし、測定では試料側に条件が必要である。例えば通常の電子線回折では測定試料に原子配列の周期性が要求される強い要請がある。光電子回折はその要請ではなく、軟 X 線を照射した範囲で、エミッタの周囲の構造が「配向」している必要がある。この要請の緩和から、新たに測定可能となる原子配列は、結晶中のドーパント(不純物)、周期配列していない結晶表面の吸着子、結晶上の薄膜の埋もれた界面構造などが挙げられる。今まで測定が難しかった原子構造情報にアクセスできるため、今後の応用が期待される。

光電子を広い立体角で測定をするため、市販の電子エネルギー分析器を使用すると測定に時間がかかる。サンプルを回転走査しながら、光電子放出分布を測定する為である。この問題に対応するため、SPring-8 の二次元表示型電子エネルギー分析器 DIANA を利用してきた。さらなる高性能化を求め、近年、室氏(元 JASRI 研究員)と共に発明をしたのが、阻止電場型電子エネルギー分析器¹である(Fig. 1a)。通常の LEED 装置と同様であるが、電極間配置を工夫することで、従来の LEED 装置の 5 倍以上の高いエネルギー分解を持ちつつ、約±50° の広い立体角を測定できる。この装置は SPpring-8 BL25SU にて共同利用可能である。

また、データの解析理論の研究も進めてきた。光電

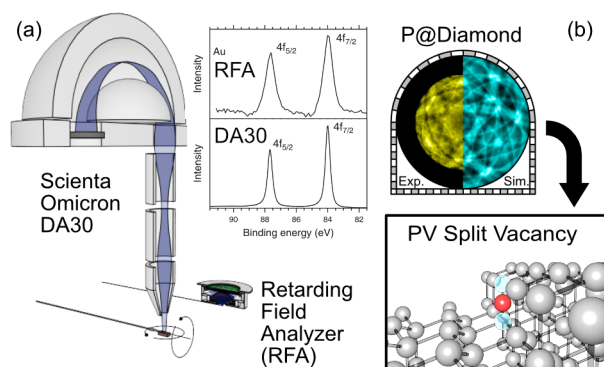


Fig. 1. (a) 通常の分析器と阻止電位型電子エネルギー分析器。 (b)ダイヤモンド不純物の原子配列。

子ホログラフィーの立体原子像再構成理論²をいくつか発表した。これは量子散乱理論と機械学習理論を応用したものである。この原子像再構成に加え、データ処理やシミュレーションが可能なソフトウェアパッケージ 3D-AIR-IMAGE を開発している。これはインターネットからダウンロードできる。

これらの装置と理論を用いて測定した例を挙げると、グラファイト層間化合物³、Si 半導体不純物⁴、ダイヤモンドの不純物⁵ (Fig. 1(b)) 等がある。現在も超伝導物質、表面薄膜などへ応用の研究が進んでいる。

文 献

- 1) T. Muro, T. Matsushita, et al.: J. Synchrotron Rad. **28**, 1669 (2021).
- 2) T. Matsushita, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 061002 (2018).
- 3) F. Matsui, T. Matsushita, et al.: Sci. Rep., **6**, 36258 (2016).
- 4) K. Tsutsui, T. Matsushita, et al.: Nano Lett., **17**, 7533 (2017).
- 5) T. Yokoya, T. Matsushita, et al.: Nano Lett., **19**, 5915 (2019).

*E-mail: t-matusita@ms.nasit.jp

光電子運動量顕微鏡による表面電子状態計測

○松井 文彦^{1*}¹自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設

Surface electronic state characterized by photoelectron momentum microscope

○Fumihiko Matsui^{1*}¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Science

光電子運動量顕微鏡は電子エネルギー分析器と光電子顕微鏡(PEEM)を複合した多機能投影型光電子解析装置である。従来のエネルギー分析PEEMに対し、Fig.1に示すように、運動量空間での視野径を最大 $\phi 6.4 \text{ \AA}^{-1}$ まで広げられる特徴を活かし、顕微モードで選択した数 μm 大の微小領域からのバンド分散を計測することができる。分子研 UVSOR 軟 X 線ビームラインにて、欧州外で初となる光電子運動量顕微鏡専用実験ステーションを立ち上げた¹⁻³⁾。本講演では、以下に挙げたいくつかの測定例を紹介し、光電子運動量顕微鏡法による表面電子物性研究の展開について考えたい。

- ・Ir(111)双晶薄膜からのバンド分散分離計測

小視野径を活かし、片方のドメインのバンド分散を分離した。2次元スピフィルターに使うIr(001)薄膜表面の電子状態計測も進めている。

- ・貴金属の表面状態と内殻表面準位の $h\nu$ 依存性

表面状態と内殻準位の表面成分強度の励起光エネルギー依存性で奇妙な挙動を観測した。

- ・層状物質 TaS_2 の価電子帯と相転移

代表的な CDW 相転移の電子状態を再訪する。

他に、軽元素 K 吸収端の共鳴光電子分光、表面吸着分子種の軌道イメージング、2D/3D スピン分析器の研究が進んでいる。

本成果は UVSOR 協力研究ビームライン BL6U のプロジェクトに連携する共同研究に負うところが大きい。大阪大学菅沼正名誉教授、坂本一之教授、田中慎一郎准教授、青山学院大学黄晋二教授、筑波大学山田洋一准教授にこの場をお借りして感謝申し上げます。

文 献

- 1) F. Matsui, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 067001 (2020).
- 2) S. Makita, et al.: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **19**, 42 (2021).
- 3) 松井他：表面と真空 **64**, 262 (2021).

*E-mail: matui@ims.ac.jp

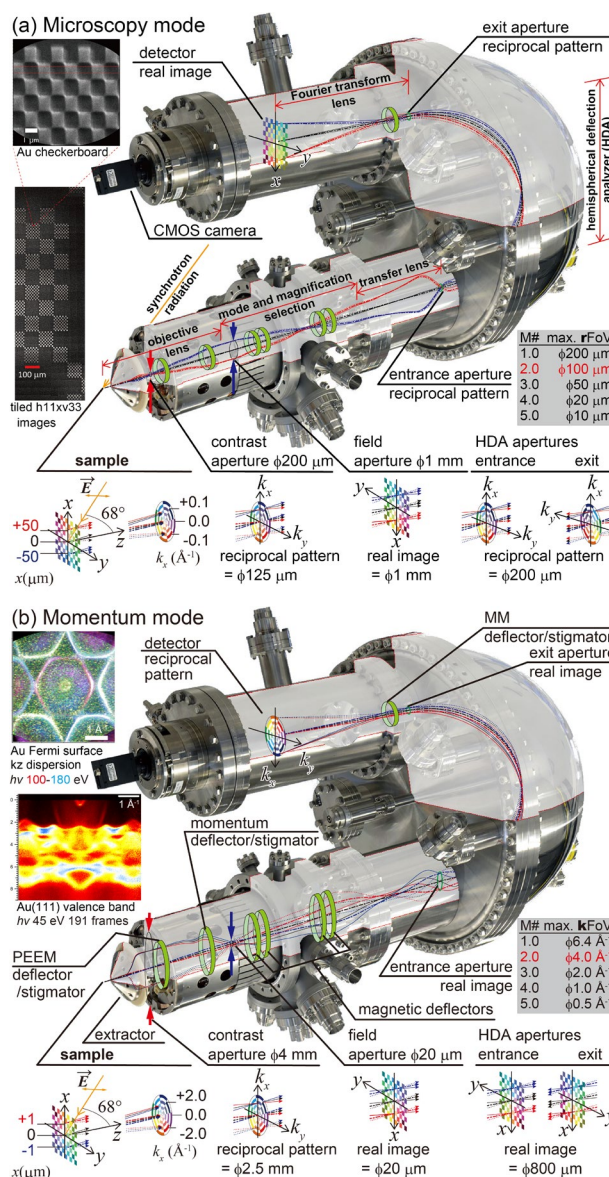


Fig. 1. 光電子運動量顕微鏡。(a) 顕微鏡モードおよび (b) 運動量モードの電子軌道の概略図。[文献 3 より]

10:00 AM - 10:15 AM (Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room A)

[その他] Break time

軟X線顕微鏡による接着界面の物理的・化学的状態の可視化

○山根 宏之^{1,2*}¹光科学イノベーションセンター, ²理化学研究所 放射光科学研究センター

Physical and chemical imaging of adhesive interfaces by soft X-ray spectromicroscopy

○Hiroyuki Yamane^{1,2*}¹Photon Science Innovation Center, ²RIKEN SPring-8 Center

はじめに

「接着」は古来より用いられてきた接合方法で、分子レベルからマクロレベルに至るマルチスケールの現象が複合的に関与する。本講演では、次世代の航空機や自動車における接着技術の重要性と課題について概説し、その課題に放射光軟X線がどう貢献できるのか？という問いに取り組んだ研究を紹介する。

軟X線を用いた接着界面の観察

次世代の航空機や自動車では、運行性能の向上に加えて、低燃費化を通じた環境負荷の低減が求められている。そのためには機体・車体の軽量化が必須であり、炭素繊維複合材 (CFRP) や高強度ポリマーなどの軽量で高強度な構造材料の研究開発が進んでいる。軽量で高強度な構造材料の特性を活かしきる組み立て技術として、従来のボルト締結や溶接ではなく、接着接合が有望視されている。しかしながら、接着強度に大きく影響する分子レベルの接着メカニズムの理解は限定的で、その議論の多くは化学結合、物理吸着、機械結合といった機構の定性的な議論に留まっている。これが人命を預かる航空機・自動車産業における接着接合の実装のボトルネックとなっている。

接着界面の物理的・化学的情報を可視化できれば、接着メカニズムの定量的理解に大きく貢献できる。我々は、放射光軟X線計測を高分子系接着界面に適用するために、試料損傷しきい値の定量、軟X線吸収スペクトル (XAS) の帰属などの基礎的な知見を積み重ね、これらの知見に基づいた接着界面の軟X線顕微鏡観察スキームを確立した^{1,2}。

Fig. 1 はプラズマ前処理を行った熱可塑性樹脂母材とビスフェノールA型エポキシ系接着剤の接着界面に対し化学種イメージングを行った結果である³。接着界面近傍だけではなく、 μm スケールのバルク領域に

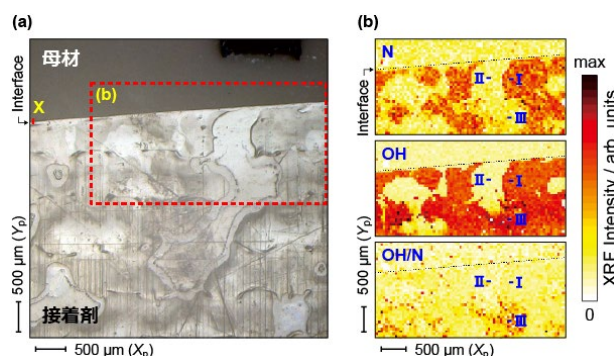


Fig. 1. SPring-8 の BL17SU で整備した軟X線顕微鏡²で取得したポキシ系接着剤と熱可塑性樹脂母材の界面の光学顕微鏡(a)と軟X線顕微鏡(b)によるイメージ。

おいてもプラズマ処理の効果が及んでいると解釈できる結果を得た。さらに、界面近傍の局所 XAS 測定より、母材-接着剤間での共有結合の形成を示す結果を得ることに成功した。その詳細は講演で解説する。

現状では、「軟X線顕微鏡で接着界面を可視化した。」というレベルに留まっており、「得られた化学状態分布が接着強度 (力学特性) にどのように影響しているのか？」という課題については明らかにできていない。様々な接着強度を示す接着接合試料の軟X線イメージングを行うことで、化学状態と接着強度の相関が見えてくるものと考えられる。

本研究は以下の方々 (敬称略) との共同研究で行われました。大浦正樹、石原知子、初井宇記、石川哲也 (理研 SPring-8)、高橋修 (広大院理)、下位幸弘、大久保雅隆 (産総研)、山崎紀子、長谷川剛一、高木清嘉 (三菱重工)。

文 献

- 1) H. Yamane *et al.*: J. Phys. Chem. C **124**, 9622 (2020).
- 2) M. Oura *et al.*: J. Synchrotron Rad. **27**, 664 (2020).
- 3) H. Yamane *et al.*: Commun. Mater. **2**, 63 (2021).

*E-mail: yamane@phosic.or.jp

HAXPES による結晶シリコン太陽電池の評価

西原 達平¹, Lee Hyunju¹, 原 知彦², 築紫 大河¹, 大下 祥雄², 〇小椋 厚志^{1, 3*}¹明治大学理工学部, ²豊田工業大学, ³明大 MREL

Investigation of problems in crystalline silicon heterojunction solar cells by HAXPES

Tappei Nishihara¹, Lee Hyunju¹, Tomohiko Hara²,
Taiga Tsukushi¹, Yoshio Ohshita², and 〇Atsushi Ogura^{1, 3*}¹Meiji University, ²Toyota Technological Institute, ³MREL

1. はじめに

近年、クリーンエネルギーへの期待は高く、コストパフォーマンスに優れた結晶シリコン太陽電池の高効率化のための様々な研究が行われている。その手段として、パッシベーション性能の向上や、キャリア選択構造(Carrier Selective Contact: CSC)の利用が提案され、ヘテロ接合を用いた太陽電池(Silicon Heterojunction: SHJ)が注目されている¹⁾。

ヘテロ接合界面の評価手法として、電気測定や断面透過型電子顕微鏡(Transmittance Electron Microscope: TEM)などによる電気、物理構造評価に加え、化学結合状態やバンド構造も性能向上にかかわる重要な要素であることが明らかになってきている。

本発表では、SHJ 太陽電池の高効率化のために、変換効率の劣化要因を硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)を用いて評価した。特に、SHJ 太陽電池に用いられる透明導電膜(Transparent Conductive Oxide film: TCO)に関連する特性劣化要因評価や、新規 CSC 材料として注目されている酸化チタン(TiO_x)および二次元層状物質である遷移金属ダイカルゴゲナイド(Transition Metal Dichalcogenide: TMD)について紹介する²⁾。

2. HAXPES を用いた課題説明

TCO の新材料として水素化酸化インジウム(Hydrogenated-Indium Oxide: IO:H)は、近赤外領域でのフリーキャリア吸収が抑制される高透過率を有するために SHJ 太陽電池への応用が期待されている³⁾。しかし、従来の TCO への単純な置換では、変換効率の主要な決定要因の 1 つである Fill Factor (FF)特性が著しく劣化する⁴⁾。我々は HAXPES を用いて IO:H に関連する界面の化学結合状態を評価し、FF 劣化要因となり得

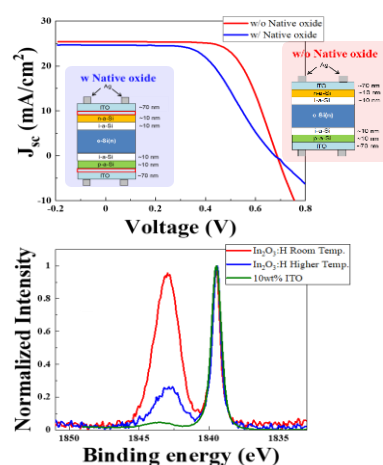


Fig. 1. 界面酸化物層と電気特性の相関および IO:H 成膜後の界面化学結合状態⁴⁾

る変化を観測した。さらに、この結果を基に代替案を提案し、FF 特性の改善に成功した(Fig. 1 参照)^{4, 5)}。

また、新規 CSC 材料として注目されている TMD や TiO_x と Si 基板におけるバンド構造を明らかにし、本実験で用いた TMD である MoS₂ は、電子選択層として働くことを明らかにした。

本研究の一部は NEDO の支援で行われた。

文 献

- 1) M. A. Green *et al.*: Prog. Photovolt. Res. Appl. **29**, 3 (2021).
- 2) T. Matsui *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **209**, 110461 (2020).
- 3) T. Koida *et al.*: Phys. Status Solidi A **215**, 1700506 (2018).
- 4) T. Nishihara *et al.*: Mater. Sci. Semicond. Process. **132**, 105887 (2021).
- 5) T. Nishihara *et al.*: ECS J. Solid. State Sci. Technol. **10**, 055013 (2021).

*E-mail: a_ogura@meiji.ac.jp

雰囲気光電子分光法によるパラジウム-金合金の水素吸蔵過程のリアルタイム観測

○小板谷 貴典^{1,2*}, 山本 達³, 松田 巖⁴, 吉信 淳⁴, 横山 利彦¹

¹分子科学研究所, ²JST さきがけ, ³東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター, ⁴東京大学物性研究所

Real-time observation of hydrogen absorption in palladium-gold alloys by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy

○Takanori Koitaya^{1,2*}, Susumu Yamamoto³, Iwao Matsuda³, Jun Yoshinobu⁴ and Toshihiko Yokoyama¹

¹Institute for Molecular Science, ²JST PRESTO, ³SRIS, Tohoku University, ⁴ISSP, The University of Tokyo

パラジウム系合金試料は水素吸蔵材料としてよく知られており、試料表面および内部への水素吸脱着過程は幅広く研究されている。その中でも、パラジウム-金(Pd-Au)合金は水素吸蔵材料としてのみならず、水素センサー¹⁾や不均一触媒²⁾など、様々な分野で応用が期待されている。また、パラジウムに金を添加すると純パラジウムよりも水素吸収が促進されることも知られている³⁾。水素に関わる現象に対する合金化の効果の起源を明らかにするには、その機能が発現している条件下でオペランド分光測定を行うことが非常に重要となる。そこで我々は雰囲気光電子分光法(AP-XPS)を用いて、Pd-Au 合金への水素吸脱着過程における電子状態変化をリアルタイムで測定し、パラジウム合金と水素間の相互作用など、水素吸脱着過程に関わる重要な知見を明らかにすることを目指した。

実験は SPring-8 高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU に設置してある軟 X 線 AP-XPS 装置を用いて行った。⁴⁾ 圧力変化に伴う水素吸脱着過程の追跡を可能にするために、まず軟 X 線雰囲気光電子分光装置の改良を行った。それにより従来は圧力上限が 20 mbar であったのが、100 mbar 程度の気相雰囲気中で十分なシグナル強度およびエネルギー分解能で AP-XPS 測定が可能となった。

装置改良後に Pd-Au 試料を用いて実験を実施した。Fig. 1(a), (b)には気相水素を線形昇圧制御 ($\beta = 0.01$ mbar/s) しながら測定した Pd 3d, Au 4f AP-XPS スペクトル、およびピーク位置の圧力依存性を示す。水素圧力が 20 mbar 程度まで上がると水素吸収が起こり、それに伴ってそれぞれの内殻ピークスペクトルも変化が起こることが分かった。また Fig. 1(b)を見ると、状態変化が起こる水素圧力は吸蔵 (昇圧) 過程と脱離 (降

圧) 過程で明確に異なっている (ヒステリシス)。この結果は水素雰囲気中で金属-水素化物相転移が起こり、それが各元素の化学状態変化を引き起こしていることを示唆している。

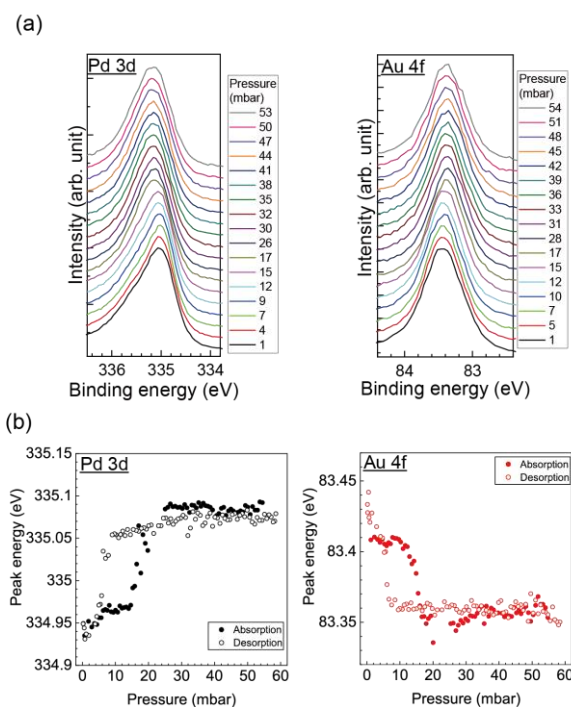


Fig. 1. (a) 昇圧過程の Pd-Au 合金試料(Au: 12 at%)の Pd 3d, Au 4f AP-XPS スペクトル ($h\nu = 1600$ eV, $\beta = 0.01$ mbar/s). (b) メインピーク位置の水素圧力依存性。

文 献

- 1) C. Wadell et al., Nano Lett **15**, 3563 (2015).
- 2) Y. He et al., Catal. Today **339**, 48 (2020).
- 3) K. Namba et al., Proc. Natl. Acad. Sci. **115**, 7896 (2018).
- 4) T. Koitaya et al., Top. Catal. **59**, 526 (2016).

*E-mail: koitaya@ims.ac.jp

炭酸マンガン鉱物水分解触媒の開発と X線吸収分光を利用した触媒機能の解明

○坂井 ありす¹, 吉田 真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Development of MnCO₃ Mineral catalyst and the Function Elucidation by XAFS

○Arisu Sakai¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Yamaguchi University

1. はじめに

持続可能な社会の実現への糸口として、再生可能エネルギーを利用した水素製造プロセスが注目を浴びている。しかし水の電気分解で水素を製造する場合、過電圧の影響による酸素生成側の反応効率の低さが課題となっている。そのため様々な酸素生成触媒が提案されてきたが、なかでも近年、酸化マンガンが優れた酸素生成触媒として機能することが報告され、多くの研究グループによって開発が進められている^{1,2,3}。本研究では全く新しい手段として、菱マンガン鉱(主成分MnCO₃)を粉砕したものを触媒とした。さらに、開発した鉱物触媒の反応機構について電子状態や局所構造の観点から推測するため、X線吸収微細構造(XAFS)法により分析を行った。

2. 実験

MnCO₃ 鉱物をハンマーやメノウ乳鉢で砕き、さらに回転数 200 rpm で湿式ボールミル処理して触媒を作製した。次に作製した鉱物触媒について、SEM による表面観察や電気化学測定による触媒活性試験を行った。また、放射光施設 SPring-8 で、透過法・He 転換電子収量法による Mn-K 端 XAFS 測定を行った。

3. 結果と考察

最初に、ボールミル処理後の鉱物が粒径数百 nm の均一な粒子となっていることを SEM で確認した。続いて電気化学活性試験により、鉱物をボールミル処理することで触媒活性を持たせられることが明らかとなった。さらに XAFS 測定の結果、鉱物触媒内の Mn の価数が 2 価であることが示された。また、透過法(バルク敏感)と電子収量法(表面敏感)の測定結果を比較すると、ピーク強度やデバイ-ワラー因子に差異が見られることから、鉱物触媒の表面は内部と比べて構造に

歪みを持つことが示唆された。したがって本研究で開発した MnCO₃ 鉱物触媒は、ボールミル処理で表面構造に歪みが生じて反応サイトとして機能するため、優れた水分解活性を示すものと考察した。

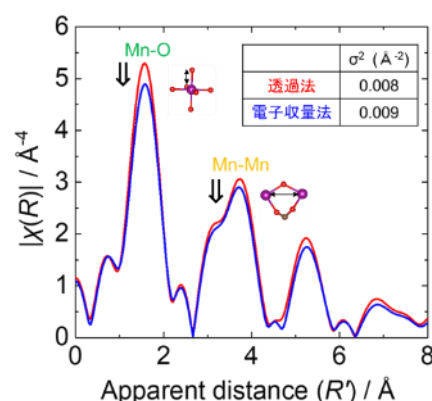


Fig. 1 MnCO₃ 鉱 XAFS 解析

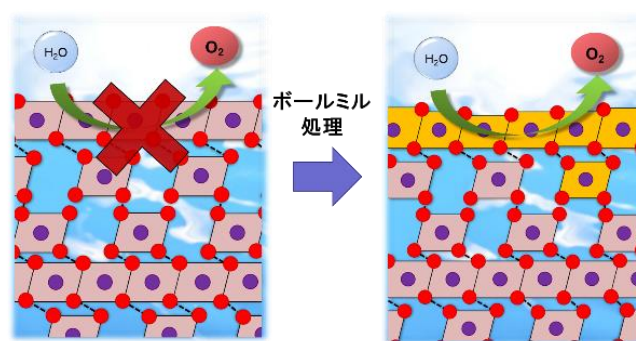


Fig. 2 水分解触媒活性の発生

文 献

- 1) A. Ramirez *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 26
- 2) Y. Meng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 32
- 3) S. Tsunekawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 43

*E-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

Division**[1Ba01-10] 摩擦の科学研究部会「SDGsの実現に向けた摩擦観測と制御」**

Chair:Naruo Sasaki(The University of Electro-Communications), Koji Miyake(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room B (Olive)

[1Ba01] Friction Measurement and Control for the Realization of SDGs*koji miyake¹, Kengo Manabe¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Ba03] The dynamic stiction mode as a different description of macroscopic static friction*Ken Nakano¹ (1. Yokohama National University)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Ba06] Water adsorption on hydrophilic surfaces: Chemical homogeneity “before” friction*Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu Homma², Hiroharu Yui^{1,2} (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 2. Water Frontier Research Center in TUS)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Ba08] Challenge to construct new lubrication system focusing on frictional interface structure of ionic liquids*shouhei kawada¹, Shunsuke Tanji², Masaaki Miyatake², Shinya Sasaki² (1. Kansai University, 2. Tokyo University of Science)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Ba10] Low-friction surfaces prepared using a water-soluble amphiphilic polymer*Shinji Yamada¹ (1. Kao Corporation)

11:15 AM - 11:45 AM

摩擦の科学を取り巻く最近の産業・社会動向

○三宅 晃司^{1*}, 真部 研吾¹

¹ 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

Recent industrial and social trends surrounding the science of friction

○Koji Miyake^{1*} and Kengo Manabe¹

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

新型コロナウイルス感染症の流行や世界各地での大規模災害等の前例のない非連続な変化により、世界的に気候変動対策の変化がみられるようになった。コロナ禍からの経済復興において、気候変動対策等の課題も考慮した復興を目指すグリーンリカバリーが強く意識されている。欧州では、欧州グリーンディールと呼ばれる気候変動対策を打ち出し、すべての政策に関し気候変動・環境課題に取り組むことを表明している。米国では、気候変動に関するパリ協定への復帰を表明し、気候変動に関する新方針を打ち出した。中国でも、2060 年までに温室効果ガスの排出実質ゼロを目指すことを宣言した。我が国においても、2050 年までに、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわち2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを表明している。これを受け、2021 年 6 月に「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されている。

そのなかで、電力会社等による発電に関する電力部門については電源の脱炭素化を行いつつ、産業・民生・運輸等の非電力部門の電化を進めることで、温室効果ガス排出削減を行うとしている。非電力部門の電化の結果として電力需要が増加することが見込まれるため、省エネ関連産業のさらなる成長が期待されている。これまでトライボロジーは機器の省エネルギーや環境、安全に寄与してきたが、今後、その重要性が再認識されるだろう。このような状況下、今後のトライボロジー技術は、さらなる省エネルギーと低環境負荷への貢献が求められるといえる。本講演では、これらの社会情勢と近年のトライボロジー研究の動向について概説したい。あわせて、最近の我々の研究成果について簡単に紹介したい。

上記のような流れを受けて、我々は、生物が持つ優れた表面構造・機能を模倣するバイオミメティクスを

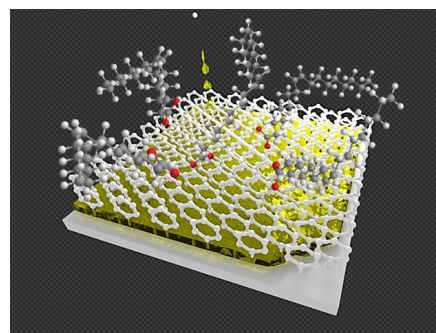


Fig. 1. FLOAT のイメージ図

活用し、多様な液体を滑らせることができる Liquid-Infused Surfaces (LIS)に着目し、液体だけではなく、固体に対する滑り性能（摩擦係数の低減）も示す表面の創生を試みている¹⁾。その結果 LIS の中でも、特に滑り性能の高い凹凸の無い LIS をトライボロジー表面へと展開し、FLOAT (Friction-reducing Liquidity Oil-Adsorbed Tribo-surface) として、多機能性を有する低摩擦表面を実現できる可能性を示した。さらに、生体模倣機能を活用し、高速に自己修復可能な持つ表面をトライボロジーに適応する可能性についても検討している²⁾。その結果、1 秒で 92%、10 秒で 100%の復元率を持つ表面を創生することができた。これらの結果が、今後のトライボロジーの展開に活用されることを期待している。

文 献

- 1) K. Manabe, M. Nakano, Y. Hibi, and K. Miyake: Adv. Mater. Interfaces **7**, 1901818 (2020).
- 2) K. Manabe, M. Nakano, K. Miyake, and Y. Norikane: Chem. Eng. J. **424**, 130568 (2021).

*E-mail: koji-miyake@aist.go.jp

マクロな静摩擦の異なる描像「動的固着モード」について

○中野 健¹¹横浜国立大学

The dynamic stiction mode as a different description of macroscopic static friction

○Ken Nakano¹¹Yokohama National University

フランスの物理学者 Charles-Augustin de Coulomb (1736~1806 年) が実験的に得た固体摩擦に関する法則は、二百年以上を経た現在もなお、「Coulomb の摩擦則」として知られている。そのひとつとして、静摩擦に関する有名な記述、すなわち「静摩擦力は動摩擦力よりも大きい」という法則が知られている。つまり、Coulomb の摩擦則は、「固体摩擦には静摩擦と動摩擦の二種類が存在する」ことが前提となっている。確かに、テーブルの上に物体を置き、テーブルを静かに傾けると、物体はしばらく静止しているが、テーブルがある角度に達すると、突然すべり始める。大学入試の頻出問題としても知られるこの現象は、動摩擦とは異なる静摩擦の存在を、我々に強く印象づける。

典型的な摩擦試験にも、静摩擦は少し異なる形で現れる。例えば、pin-on-plate 試験（図 1 左）では、ばねの先端に pin を取り付けて、垂直荷重 W で plate に押し付け、駆動速度 V で plate を動かすと、摩擦力を受けたばねが変形する。ばねの剛性 k を既知として、ばねの変形量の時間変化 $x(t)$ を計測し、力の釣り合いを仮定すれば、摩擦力の時間変化を $F(t)=kx(t)$ より得る。この手法で摩擦力を計測すると、一般に plate の起動後しばらくは、 $F(t)=kVt$ の関係に従い、摩擦力が線形的に時間変化する。この関係は、pin と plate が一体となり運動すること、すなわち両者の「固着」を示唆することから、そこに作用する摩擦力が静摩擦であることを、我々は信じて疑わない。

しかし近年、著者らの研究グループは、上記のように観測されるマクロな静摩擦について、Coulomb とは全く異なる描像があり得ることを発見した[1]。この描像の核をなすのは、図 1 右に青色で示した微小な偏角である。これは、異方的なばねの剛性主軸の向き（緑色の点線）と駆動速度の向き（青色の点線）がなす角で、現実の系では避けることができない非零の「面内

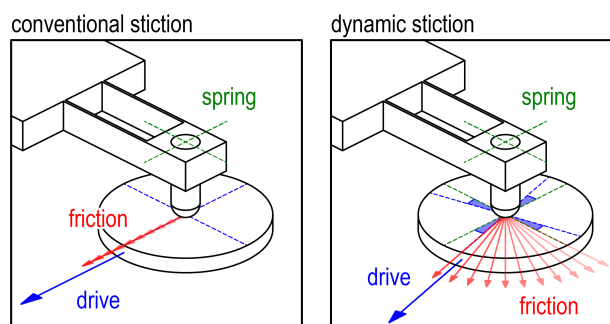


Fig. 1. The conventional stiction (left) and the dynamic stiction (right) appearing in typical friction testing. The inevitable non-zero blue angle, in-plane misalignment, causes the rotation of the kinetic friction vector.

ミスアライメント」である。剛性の異方性が十分に大きいことを仮定して、このシステムの時間発展を力学的に解くと、実は、自発的に生じる動摩擦力ベクトルの回転により、あたかも静摩擦力が作用しているかのような挙動が認められた[1]。さらに、見掛けの静摩擦力が作用する状況を詳しく調べると、過去に複数の実験系で観測されていた極低速すべり[2,3]を忠実に再現することも明らかになった[1]。

「動的固着モード」と呼ぶこの現象の本質は、非線形な力学系のダイナミクスが生む仮想的な減衰である。極論すれば、我々がしばしば目にする「固着-すべり遷移」は、固体の物性論にその理由を探さなくとも、純粹に力学的な言葉だけを用い、「過減衰-不足減衰遷移」として説明することもできる。従来とは全く異なるこの描像の守備範囲を明確にするために、今後も異なる視点から研究を深化させたい。マクロからミクロまで、様々な研究者との連携の必要性を強く感じている。

文 献

- [1] K. Nakano and V. L. Popov: *Phys. Rev. E* **102**, 063001 (2020).
- [2] F. Heslot et al.: *Phys. Rev. E* **49**, 4973 (1994).
- [3] V. L. Popov et al.: *Tectonophysics*. **532**, 291 (2012).

*E-mail: nakano@ynu.ac.jp

10:00 AM - 10:15 AM (Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room B)

[その他] Break time

親水性材料表面への水吸着：「摩擦前」の化学的表面均一性

○浦島 周平^{1,2}, 内田 琢¹, 本間 芳和², 由井 宏治^{1,2*}¹東京理科大学・理, ²東京理科大学・ウォーターフロンティア研究センター

Water adsorption on hydrophilic surfaces: Chemical homogeneity “before” friction

○Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu Homma², and Hiroharu Yui^{1,2*}¹Tokyo University of Science, ²Water frontier research center in TUS

1. はじめに

大気中の材料表面における摩擦力は、大気湿度によって変化する。この湿度依存性は摩擦接触面への吸着水の凝集によって議論されることが多く、例えば凝集した水が摩擦面を毛細管架橋することで見かけの荷重圧力が上昇するモデルなどが提唱されている。^{1,2)} また、摺動速度（接触時間の逆数）と温度を変化させながら摩擦力を計測すると、吸着水が元あった状態から凝集状態に移るための遷移時間がアレニウスの式で良く説明される、といった結果も得られている。²⁾

しかし従来の研究では、吸着水がどのように凝集していくか、その過程の描像は得られておらず、また摩擦接触前の吸着水については暗黙のうちに均一な薄膜状態が仮定されている。これは、材料が親水性で水によく濡れる場合には一見妥当な仮定に思える。しかし、水分子が表面を埋め尽くしたとしても数分子層にしかない程少数の場合、均一薄膜は表面自由エネルギーの大きな空気／水界面の面積を増大させてしまうことから、この仮定が吸着水に対して成り立つかは自明でない。また、凝集過程を分子レベルで捉えるためには、摩擦接触前の吸着水がどのような構造を取り、周囲とどのような相互作用をしているかを知ることが重要である。そこで我々は代表的な親水性材料であるシリカに対し、表面吸着水の構造を振動分光解析した。

2. 実験

ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法と呼ばれる、界面分子だけの振動スペクトルを選択的に計測できる分光法を用い、湿度可変セルに収めた赤外グレード合成石英表面のスペクトルを計測した。この分光法は検出厚み 1 nm 以下程度の高い表面選択性を持ち、また結果を赤外分光などと同様に解釈できるため、周囲との分子レベルでの相互作用を解析できる。

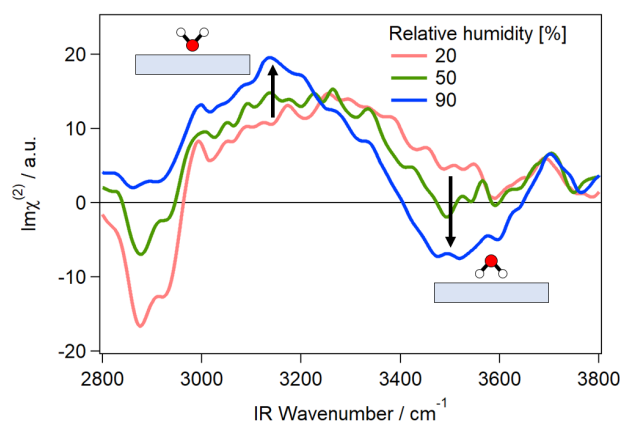


Fig. 1. シリカ表面吸着水の HD-VSFG スペクトル

3. 結果と考察

図 1 に得られた HD-VSFG スペクトルを示す。この分光法では信号が正にも負にも現れるが、この符号は水分子の配向を直接反映しており、湿度の増加とともに信号が両方向に成長していることは、この界面には少なくとも二種類の水が存在することを意味している。この分光法は界面分子しか測定にかからないため、湿度が増加して吸着水層が厚くなっても信号強度が増大することはない。しかし実験では湿度に応じて信号が成長する結果が得られた。このことから我々は、吸着水は低湿度においてシリカ表面を覆いつくさずに液滴状に分布しており、湿度の増加とともに表面を覆う面積が増大していくと結論した。³⁾ 今後は固体潤滑剤として用いられる炭素材料に対しても同様の計測を行い、吸着水が摩擦に影響を及ぼすメカニズムに対してより一般的な描像を得ることを目指している。

文 献

- 1) L. Chen *et al.*: *Langmuir* **33**, 9673 (2017).
- 2) R. Szoszkiewicz and E. Riedo: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 135502 (2005).
- 3) S. Urashima *et al.*: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 27031 (2020).

*E-mail: yui@rs.tus.ac.jp

イオン液体の摩擦界面構造に着目した新たな潤滑システム構築への試み

○川田 将平^{1*}, 丹治 隼輔², 宮武 正明², 佐々木 信也²

¹関西大学システム理工学部, ²東京理科大学工学部

Challenge to construct new lubrication system focusing on frictional interface structure of ionic liquids

○Shouhei Kawada^{1*}, Shunsuke Tanji², Masaaki Miyatake² and Shinya Sasaki²

¹Kansai University, ²Tokyo University of Science

1. はじめに

気候変動を始めとした地球環境問題を背景に、機械システムにおける摺動部の摩擦を極限まで低減する機械要素技術の開発が求められている。そのためには、既存の潤滑・摩擦システムにおける摩擦低減メカニズムの理解とそれを応用した新たなシステムの構築が必要である。潤滑油や低摩擦材料による摩擦低減メカニズムは、古くから議論されており、摩擦界面における潤滑油の吸着構造や摩擦材料の組成などが大きく寄与していることがわかっている。

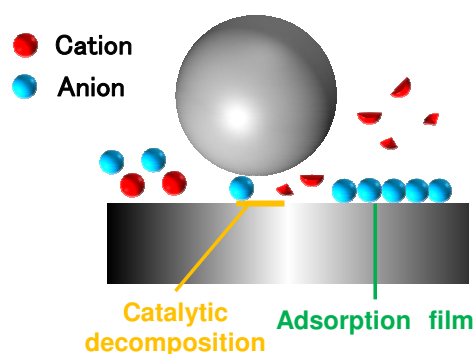


Fig. 1. イオン液体による摩擦低減メカニズム

2. 摩擦界面構造と潤滑システムへの応用

本研究においては、イオン液体を潤滑剤として着目した。イオン液体は、固液界面構造で安定な層構造を形成する¹⁾ことが知られており、摩擦界面においても摩擦低減をもたらす潤滑膜を形成することが期待されている。実際にイオン液体は、図1に示すように金属表面において、金属表面との電気的相互作用によりアニオンリッチな吸着膜を形成し、摩擦低減効果を発揮することが報告されている²⁾。以上の内容から、イオン液体は、摩擦界面で電気二重層を形成すると考えられ、それを能動的に制御することで新たな潤滑システムの構築ができると考えられる。実際に、摩擦材料表面に電位を与えることで、図2に示すように摩擦係数の能動的制御に成功している³⁾。本講演では、摩擦係数を制御する試みについての現状を説明する。

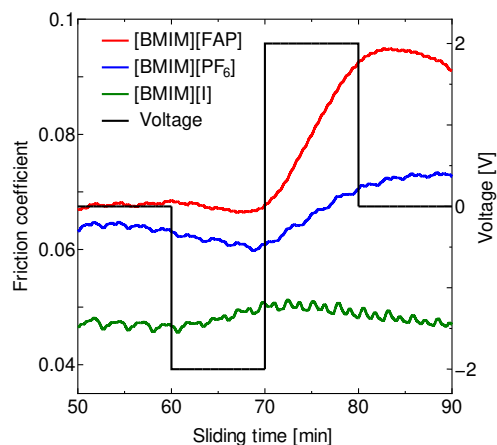


Fig. 2. イオン液体潤滑下における摩擦係数の制御

文 献

- 1) Y. Yokota, T. Harada and K. Fukui: Chem. Commun. **46**, 8627 (2010).
- 2) S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, R. Tsuboi and S. Sasaki: Tribol. Int., **119**, 474 (2018).
- 3) S. Kawada, S. Ogawa, S. Sasaki and M. Miyatake: Tribol. Online, **14**, 71 (2019).

3. 謝辞

本研究は、JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) トライアウト JPMJTM20MQ の助成を受けたものです。

*E-mail: s-kawada@kansai-u.ac.jp

水溶性の両親媒性高分子を用いた超低摩擦界面の設計

○山田 真爾*

花王株式会社 解析科学研究所

Low-friction surfaces prepared using a water-soluble amphiphilic polymer

○Shinji Yamada*

R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation

1. はじめに

水系潤滑は生体における低摩擦を司るすべり機構であり、人工関節やコンタクトレンズ等に代表される医療機器・材料を中心に幅広く応用されている。また、水潤滑はエネルギーの効率的利用はもちろん、低環境負荷など SDGs の観点からもメリットが大きく、摺動素材として相性の良いセラミックス系材料と組み合わせた機械分野への応用検討も進んできている。

水系潤滑の適用分野拡大に向けた課題の一つは、耐荷重能の向上である。水は油と異なり、固体／固体接触界面のナノレベルの隙間で分子が幾何学的に充填しても増粘や固化を生じず、液体としての高い流動性を維持できる。このことはもちろん、水潤滑が境界摩擦条件で低摩擦を実現できる分子的な起源であるが、その高い流動性ゆえに水分子は高荷重下で接触界面から排出されやすい。そのため、界面に水分子を保持するための工夫が必要であり、それには大きく固体表面を改質する方法と、水に添加剤を加える方法がある。我々は後者に着目し、両親媒性の高分子添加剤を応用した水系潤滑技術を検討している。

2. 両親媒性高分子吸着層による超低摩擦^{1,2)}

水溶性の両親媒性高分子は分子内に親水的な構造（イオンや極性基）と疎水的な構造を有し、水中では自己会合して親水部が水和殻を形成することで溶解している。これを水系潤滑の添加剤として用い、固体表面に均一に吸着させて水和殻を界面に並べることが出来れば、水分子が生じる短距離斥力（水和斥力）によって荷重を支えることができる。水和殻を形成する水分子の運動性はバルク水と比較してせいぜい二桁程度低いだけであり、摩擦せん断と共に流動できる。これが水系潤滑による超低摩擦の分子的な機構である。

我々は、シリコーン系両親媒性高分子 Bis-Isobutyl

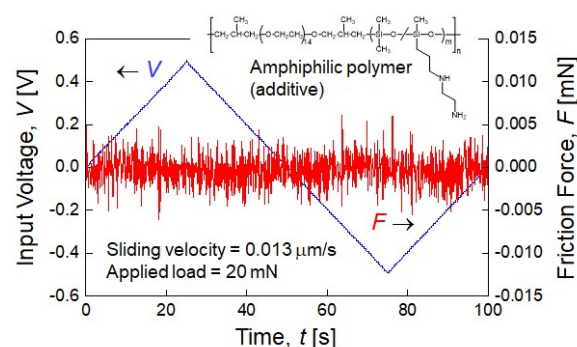


Fig. 1. Friction output between mica surfaces separated by the aqueous solution of an amphiphilic polymer additive.

PEG-14/Amodimethicone Copolymer (BIPA) の水溶液について検討を行った。表面力測定装置 (Surface Forces Apparatus, SFA) を用いてその摩擦挙動とせん断中の膜厚を評価した。BIPA 水溶液を雲母基板間に挟み垂直荷重によって薄膜化すると、膜厚約 3 nm の界面膜が得られた。雲母表面間の摩擦力は、BIPA 濃度・調製条件によっては最大荷重 (20mN) 条件でも検出限界 (約 0.0006 mN) 以下であった (Fig.1)。この場合の摩擦係数を $\mu = F/L$ から見積もると 10^{-5} オーダーとなるが、これは水和潤滑として報告のある μ として世界最小レベルの値である。BIPA は対向する雲母基板上にそれぞれ一層ずつの吸着層を形成し、その界面には水和殻の形成に関与している 1 分子層程度の水が介在する。この水分子層が平滑で連続した滑り面として働くことで、極めて低い摩擦が実現したと考えられる。

文 献

- 1) T. Miyamoto, N. Yamazaki, S. Watanabe and S. Yamada: Langmuir **35**, 15784 (2019).
- 2) H. Kimura, T. Miyamoto, N. Yamazaki, S. Watanabe and S. Yamada: Polym. J. (2021).
<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00515-w>

*E-mail: yamada.s@kao.com

Division**[1Ap01-15] 表面分析研究部会「最近の表面分析いろいろ」**

Chair: Mineharu Suzuki, Hideki Yoshikawa (National Institute for Materials Science)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:30 PM Room A (Udon)

[1Ap01] Issues in Reliability of Measurement Data*MINEHARU SUZUKI¹ (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Ap02] Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopyTappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, *Atsushi Ogura^{1,4} (1. Meiji University, 2. Scienta Omicron, 3. JASRI, 4. MREL, Meiji Univ.)

1:45 PM - 2:15 PM

[1Ap04] In Situ/Operando XPS Measurements*Takuya Masuda¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:45 PM

[1Ap06] Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system*Takashi Yamamoto¹, Paul M Dietrich², Mirko Weidner², Andreas Thissen² (1. Tokyo Instruments, Inc., 2. SPECS Surface Nano Analysis GmbH)

2:45 PM - 3:15 PM

[その他] Break time

3:15 PM - 3:30 PM

[1Ap09] Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets*yoshitomo harada¹, masatomo sumiya¹, hiroshi shinotsuka¹, hiroaki tosaka¹, hideki yoshikawa¹, shigeo tanuma¹ (1. National Institute for Materials Science)

3:30 PM - 4:00 PM

[1Ap11] Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data*Tarojiro Matsumura¹ (1. Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

4:00 PM - 4:30 PM

[1Ap13] Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201 -Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7-*Takaharu Nagatomi¹ (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

[1Ap15] Standardization of Surface Characterization of Biological Materials*Yoshishige Kimura¹ (1. Kanagawa University of Human Services)

5:00 PM - 5:30 PM

計測データの信頼性に関する課題提起

○鈴木 峰晴

SAコンサルティング

Issues in Reliability of Measurement Data

○Mineharu Suzuki

SA Consulting

1. はじめに

短期間での材料開発が進められている近年、多面的な信頼性が問題視されている¹⁾。表面分析の分野でも、計測装置、試料準備、計測、データ処理のフロー全てに渡る信頼性が問題となる。計測における信頼性の要素は、3R (repeatability, replicability, reproducibility) として整理されている²⁾。この概念は、実験系のみならず、計算科学にも拡張されている³⁾。

今回の学術講演会表面分析研究部会では、それを踏まえて、最新の装置を用いた計測、データ処理の進展を紹介していただき、さらには表面化学分析における標準化に関して議論する機会を企画した。

2. 3R について

文献 2, 3) では、計測に関する 3R を次のように定義している。

- **Repeatability** (繰返し精度) : 同一グループによる同一場所・計測系・計測条件での複数回計測から得られる精度。計算実験では、研究者が確実に計算を繰り返すことができることに相当する。
- **Replicability** (復元精度*) : 異なるグループによる同じ計測系・計測条件 (同一場所または異なる場所) での複数回計測から得られる精度。計算実験では、独立したグループが作成者の artifact を用いて同一の結果を得ることに相当する。(*筆者の訳)
- **Reproducibility** (再現精度) : 異なるグループによる異なる場所・計測系・計測条件から得られる精度。計算実験では、独立したグループが完全に独立して開発した artifact を使用して同じ結果を得ることに相当する。

同様に JIS 規格⁴⁾でも repeatability (繰返し精度) は「同一と見なせるような測定試料について、同じ方法を

用い、同じ試験室で、同じオペレータが、同じ装置を用いて、短時間のうちに独立な測定結果を得る測定の条件による測定結果の精度」、また、reproducibility (再現精度) は「同一と見なせるような測定試料について、同じ方法を用い、異なる試験室で、異なるオペレータが、異なる装置を用いて、独立な測定結果を得る測定の条件による測定結果の精度」と定義されている。replicability に相当する JIS 規格は見当たらなかった。

3. 背景にあるもの

Bare 等⁵⁾は 3R が問題となる背景として、(a)近年の科学が学際的で多手法に渡ること、(b)システムや取り上げる課題・ツールの複雑さが増していること、(c)限られた資源での競争の激化を挙げている。筆者は、それに加えて、(d)研究・教育機関での分析化学の軽視や (e)分析研究者の長期的な育成不足や資産の継承不足があるのではないかと考えている。それらが、初歩的なミス、信頼性の問題を招いていると考えられる。

4. まとめに代えて

情報を公開するにあたっては繰返し精度の確認・公表は必須であり、復元精度・再現精度を高めるためには全てに渡り可能な限り多くの情報の開示が必要となる。再現精度向上のためには、異なる装置での計測条件の設定が大きな課題であり、高再現精度の実現は他 2 つの R を包含することになる。

文 献

- 1) M. Baker, Nature 533, 452 (2016).
- 2) S. L. McArthur, Biointerphases 14, 020201 (2019).
- 3) H. E. Plesser, Front. Neuroinf. 11, 1 (2018).
- 4) JIS Z8402-1「測定方法及び測定結果の 精確さ (真度及び精度) - 第 1 部 : 一般的な原理及び定義」
- 5) D. Baer and I. Gilmore J. Vac. Sci. Technol. A 36, 068502 (2018).

*E-mail: suzuki.mineharu@SAconsul.com

実験室系硬 X 線光電子分光法の展開

西原 達平¹, 町田 雅武², 安野 聡³, ○小椋 厚志^{1, 4*}

¹明治大学理工学部, ²シエンタオミクロン(株), ³JASRI, ⁴明大 MREL

Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, and ○Atsushi Ogura^{1, 4*}

¹Meiji University, ²Scienta Omicron, ³JASRI, ⁴MREL

1. はじめに

デバイス性能を決定づける要因である埋もれた界面の評価手法の 1 つの手法として、従来の $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) や $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) を用いた光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)よりも高いエネルギーの X 線を使用した硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)が注目されている[1]。特に近年、実験室ベースの HAXPES(Lab. HAXPES)が開発され、放射光施設に加えて広く利用されつつある[2]。励起光源に液体 $\text{GaK}\alpha$ (9251.74 eV)を使用し、安定した高強度を確保している。本発表で、Lab. HAXPES を用いた様々な分野の実測例や今後の展望について述べる。

2. Lab. HAXPES を用いた実測例

我々は、これまで太陽電池や LSI デバイスの性能劣化の原因解明を Lab. HAXPES を用いて行ってきた。太陽電池デバイスでは、電極と透明導電膜の界面で酸化物が形成されていることを明らかにし、触媒反応の観点から形成メカニズムの解明を行った[3]。また、LSI デバイス構造の 1 つであるトレンチ構造に対し、原子堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)を用いて成膜を行ったシリコン窒化膜(SiN_x)がトレンチ上部、底部、側壁で組成が異なることが明らかになった[4]。

3. 今後の展望

Lab. HAXPES は今後、多種多様なアプリケーション応用に加えて、データベース構築、オペランド測定¹の 3 つの柱を中心とし広がると予想される(Fig. 1 参照)。LSI デバイスに電圧を印加しながら界面における電荷の挙動、準大気圧条件下で Li イオンバッテリーの電極と電解液の固液界面の解明、太陽電池デバイスにお

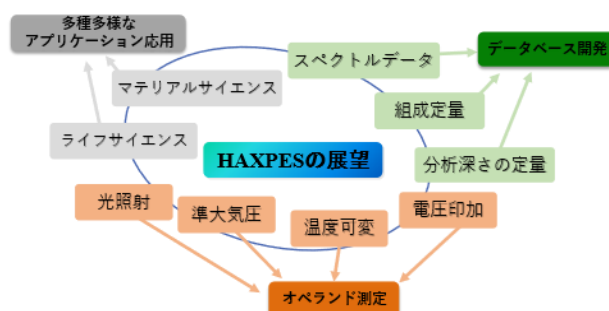


Fig. 1. Lab. HAXPES の今後の展望

る光照射時のバンド構造の変化など、多くのデバイスのオペランド測定が期待される[5, 6]。また、変性しやすい有機物などの新たな材料応用への展開も予想される。加えて、放射光施設でも限定的な利用から解放されて、広範囲な利用が進むにつれ、これまで不足していた HAXPES 領域でしか測定ができないデータベース拡充の加速が望まれる。データベースの拡充により、従来の XPS 測定では一般的な元素濃度分析も角度分解と併用することで、非破壊での定量分析が可能になる[7]。

Lab. HAXPES の登場により、新たな分野での利用、埋もれた界面やデバイス動作時の評価など多くのことが明らかにされることが期待される。

文 献

- 1) S. Tanuma *et al.*: Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- 2) A. Regoutz *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **89**, 073105 (2018).
- 3) T. Nishihara *et al.*: ECS J. Solid State Sci. Technol. **10**, 055013 (2021).
- 4) T. Nishihara *et al.*: ECS Trans. **98**, 113 (2020).
- 5) T. Watanabe *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 03DD12 (2016).
- 6) J. Maibach *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **86**, 044101 (2015).
- 7) S. Yasuno *et al.*: Surf. Interface Anal. **50**, 1191 (2018).

*E-mail: a_ogura@meiji.ac.jp

実働環境下における XPS 計測

○増田 卓也^{1,2*}

¹物質・材料研究機構, ²北海道大学

In Situ/Operando XPS Measurements

○Takuya Masuda^{1,2*}

¹National Institute for Materials Science, ²Hokkaido University

1. はじめに

X線光電子分光法(XPS)は、物質にX線を照射し、光電効果によって発生する光電子のエネルギーを分析して、物質表面の元素組成や化学状態を非破壊的に知ることができる手法である。物質との相互作用が大きい電子を検出対象とするため、真空中において測定を行うことが不可欠であるが、入射光のエネルギーを変えることなく多様な元素を高感度に検出できるという優れた特徴から、触媒・電気化学をはじめとした様々な界面反応への応用がなされてきた。

我々は、汎用的な Al-K α 線を装備した実験室型 XPS 装置を基盤として、液体はもとより、電圧印加状態における固液および固固界面観察を実現する計測システムを構築している。

具体的には Fig. 1 のように、厚さ 10 nm オーダーの薄膜を真空と液体を隔てる壁、X線と光電子の透過窓として利用する「環境セル」を作製して、液体および液体/薄膜界面で発生する光電子を薄膜を透かして検出するという配置において、液体や固液界面を対象とした XPS 測定を実現している¹⁻⁴。

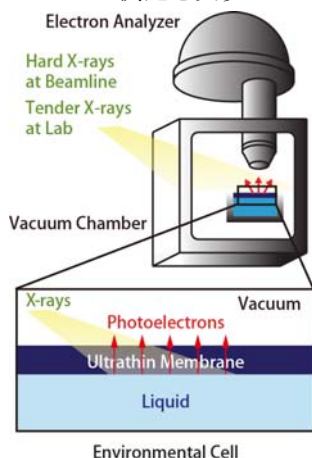


Fig. 1. 液体試料および固液界面反応を対象としたその場 XPS 測定の模式図。

また、固体電解質表面上に種々の電極層を気相析出させた薄膜型全固体電池を対象とした反応解析も行っている。Fig. 2 のように、全固体電池を大気非暴露で測定システムに導入して、外部から電圧を印加して充放電状態を制御しながら XPS 測定を行い、反応生成物および副生成物を動的に観察することによって、反応機構の解明を試みている^{5,6}。

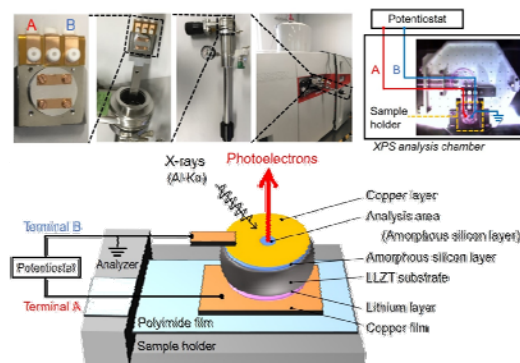


Fig. 2. 全固体電池のその場観察の模式図。

こうした実験室型装置を基盤とした計測システムの開発と応用事例について詳細に報告する。

文 献

- 1) T. Masuda, Top. Catal. 61, 2103 (2018).
- 2) T. Masuda, K. Uosaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 221, 88 (2017).
- 3) T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki, Appl. Phys. Lett. 103, 111605 (2013).
- 4) R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, T. Masuda, Appl. Phys. Lett. 114, 173702 (2019).
- 5) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, and T. Masuda, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 6649–6654.
- 6) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Journal of Physics Communications, 2021, 5, 015001.

*E-mail: MASUDA.Takuya@nims.go.jp

環境制御 X 線光電子分光装置 EnviroESCA の開発とその応用

○山本 貴士^{1*}, Paul. M. Dietrich², Mirko Weidner, Andreas. Thissen²,

¹株式会社東京インスツルメンツ, ²SPECS Surface Nano Analysis GmbH

Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system

○Takashi Yamamoto^{1*}, Paul. M. Dietrich², Mirko Weidner², Andreas. Thissen²,

¹Tokyo Instruments, Inc., ²SPECS Surface Nano Analysis GmbH

X 線光電子分光 (XPS) は元素選択制があり非破壊で試料表面の化学状態を直接観測可能な手法としてこれまで様々な材料系に適用されてきた。従来 XPS は気体分子による光電子の散乱回避、及び高電圧を印加するディテクターの放電防止といった理由から超高真空中で行われる。近年燃料電池や触媒等の試料を実際の動作環境に近い状態で分析を行いたいという要望が急激に拡大している。これら要望に答える実験手法の一つとして Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS) が開発された。NAP-XPS ではアナライザーの電子取り込み口と観測室の間に差動排気機構とプリレンスを設けることにより、試料環境を準大気圧に保ちつつ光電子を効率的にアナライザーに導くことが可能となる。

しかし NAP-XPS は放射光を光源とし、また複雑な装置が必要になるなど汎用的な実験手法であるとは言い難い。このような状況を打破するために SPECS Surface Nano Analysis GmbH は大学や企業の分析室レベルで展開可能かつユーザーフレンドリーな装置として EnviroESCA を開発した (Fig.1 文献 1, 文献 2)。

装置としては全てのコンポーネントがワンボックスに収納され、X 線源の立ち上げ、試料の搬送、測定環境のコントロール等のすべての操作をソフトウェア上から行う事が可能となっている。試料の測定環境としては各種ガスや水蒸気の導入、加熱機構 (セラミックヒーター、レーザー加熱) を備えている。また光電子アナライザーが垂直に配置されているため、特別なセットアップを用いずとも液体試料の測定を行う事が可能となっている (文献 3)。講演では装置の特色と実際の測定結果をより詳しく報告する。



Fig.1 EnviroESCA 概要図

文 献

- 1) <https://www.specs-group.com/nc/enviro/products/detail/enviroesca/>
- 2) P. M. Dietrich, S. Bahr, T. Yamamoto, M. Meyer, and A. Thissen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 231, 118 (2019).
- 3) https://www.specsgroup.com/fileadmin/user_upload/products/applicationnotes/ANote_EnviroESCA__394_Aqueous_Solutions.pdf

*E-mail: t_yamamoto@tokyoinst.co.jp

3:15 PM - 3:30 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:30 PM Room A)

[その他] Break time

XPS データセットにおけるピーク分離および解析の現状とその課題

○原田善之*、角谷正友、篠塚寛志、登坂弘明、吉川英樹、田沼繁夫

NIMS 材料データプラットフォームセンター

Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets

○Y. Harada*, M. Sumiya, H. Shinotsuka, H. Tosaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma

NIMS Material Data Platform Center

従来の XPS によるスペクトル解析においては、バックグラウンドの端点の手動設定やピークの位置や半値幅などのピークパラメータの初期値の手動指定を初期作業として必要とするため、ピーク分離の解に解析者依存性が生じる問題がある。

さらに、XPS や AES などの表面分析装置においては、古くは Depth profile など、あるパラメータを変化させながら連続して多数のスペクトルを測定し、その変化を追いかけることが行われてきた。現在においては、さらに温度、圧力、反応性ガスなど多岐にわたるパラメータ下で測定が行われている。このような測定の場合、手作業で解析を行うには自ずと限界が生じる。そこで、多数のスペクトル解析について、スペクトル群をデータセット化し、そのデータセットに対して自動解析を試みた。

データセット化に関して、現在、NIMS 材料データプラットフォームセンター (NIMS-DPFC) において、一連の測定データからデータセットを構築する Research Data Express (RDE) というサービスが所内で展開されている¹⁾。昨年までの各種報告では、この RDE サーバに搭載されている GaN 各表面の初期酸化過程スペクトルデータセット (約 2000 本のスペクトルデータからなる)^{3),4)} に対し、BIC 自動ピーク分離法 (以降 BIC 法)²⁾ を用いたリアルタイム分析について報告してきた。

しかしながら、ある一連の意味を持つデータセットにおいては、その意味を考慮した、いわゆるバッチ処理的な解析を行うことが望ましい。そこで本研究では、データセット単位での XPS 分析手法の適用とその自動化について検討したのでこれを紹介する。これにより、複数のデータを含む、データセット単位でのハイスループット化、特徴量理解が可能となる。

スペクトル解析には、BIC 法とともに、主成分分析 (PCA) からターゲット変換 (TFA) を行う 2 種類の方法

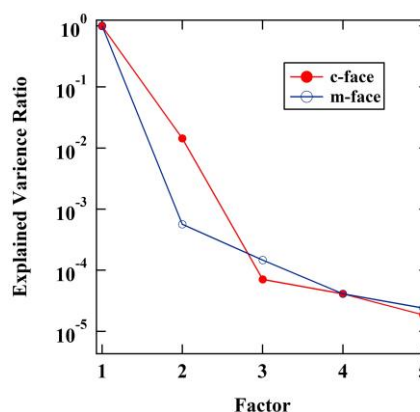


Fig. 1. GaN, c 面、m 面 O₂ ガス照射データセットにおける PCA 寄与率

で解析を試みている。Fig. 1 は、c 面及び m 面 GaN 上に O₂ ガスを照射したセットにおける各成分の寄与率である。面により成分の寄与率が異なることから、酸化傾向も異なることがわかる。

さらに本講演では、これら解析手法および結果について紹介するとともに、解析から得られた各スペクトルのピーク分離結果、化学結合状態、各面および各ガスによる酸化傾向について報告する。さらに、第一原理計算結果^{3), 4)} と本解析結果との比較とその物理的意味についても議論する。

文 献

- 1) <https://dpfc-dcs.nims.go.jp/Login.html> (最終アクセス 2021/0828)
- 2) H. Shinotsuka, et al., J. Elec.Spec. Vol239, 146903(2020). 10.1016/j.elspec.2019.146903
- 3) M. Sumiya et al., J. Phys. Chem. C 124 [46] (2020) 25282-25290, 10.1021/acs.jpcc.0c07151.
- 4) M. Sumiya et al., Appl. Phys. Lett. (to be submitted) .

*E-mail: HARADA.Yoshitomo@nims.go.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

spectrum adapted EM アルゴリズムによるスペクトルデータの 高効率ピークフィッティング

○松村 太郎次郎^{1*}¹ 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data

○Tarojiro Matsumura^{1*}¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

近年の分光分析装置の発展によって、高精度な分光分析を試料の広範囲にわたって精緻に実行することが可能になっている。

しかし、膨大なスペクトルデータが出力されるため、得られたスペクトルデータの解析作業が手に負えないという問題が無視できなくなっている。一般に、ピークフィッティングのようなスペクトルデータ解析では、フィッティングモデルのパラメータ探索などに煩雑な試行錯誤を要する。大量のスペクトルデータに対してこのような試行錯誤を行うには膨大な手間と時間が必要となるため、実際に取り扱えるデータの規模が制限されてしまう。

スペクトルデータの解析作業を効率化するために、発表者らは機械学習で利用される EM アルゴリズムを応用し、大量のスペクトルデータを効率良く解析する手法として spectrum adapted EM algorithm を提案した¹。この手法ではスペクトルデータの測定エネルギーステップに対応した強度をデータの重みとして取り扱う。これによって、スペクトルデータの一次元への変換を行うことなく、計算挙動が安定したピークフィッティングを高速で行えるようになった。さらに、最近では拡張手法として spectrum adapted ECM algorithm²を提案し、一般によく利用される Pseudo-Voigt 分布や非対称分布である Doniach-Šunjić 分布を用いたピークフィッティングが実行可能となった。

本発表では、まず、spectrum adapted EM algorithm の理論的な背景について説明する。続いて、スペクトルデータを模した人工データセットおよび、XPS によって採取された実スペクトルデータセットへの適用事例を紹介する。これに続いて、拡張手法である spectrum adapted ECM algorithm を紹介する。最後

に、実際の分析作業を想定した発展的なピークフィッティング課題として、バックグラウンド処理や分離ピーク数の最適化に関する最近の取り組みについて話題提供を行う。

文 献

- 1) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata and Y. Ando: Sci. Tech. Adv. Mater., **20**, 733-745 (2019).
- 2) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata and Y. Ando: Sci. Tech. Adv. Mater. Methods, **1**, 45-55 (2021).

*E-mail: matsumura-tarojiro@aist.go.jp

ISO/TC 201 における表面化学分析の標準化動向 —ISO/TC 201/SC 4 および SC 7 での活動を中心に—

○永富 隆清^{1*}

¹旭化成株式会社 基盤技術研究所

Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201 - Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7 -

○Takaharu Nagatomi^{1*}

¹Platform Laboratory for Science and Technology, Asahi Kasei Corporation

表面化学分析に関する国際規格は、国際標準化機構 (ISO) に設置されている第 201 技術委員会 (TC 201) にて議論され、国際的な合意のもと現在では 73 件の ISO 規格が成立している。また、これら ISO 規格のうち 27 件は日本の国家標準である日本産業規格 (JIS, 以前は日本工業規格) として翻訳され出版されている。現在までに発行されている ISO 規格で取り扱われている事項は、表面科学分析装置のメンテナンスや試料の取り扱い、各種材料の分析法、計測データの処理、測定結果の報告など多岐にわたっている。

この表面化学分析に関する ISO 規格の出版には、欧米やアジアの国々が関わっており、その中でも日本は TC 201 設立前から深く関わっている。現在では、ISO/TC 201 の議長と事務局ならびに、TC の下に設置されている複数の SC (小委員会) において議長と事務局も務めている。さらに各委員会で推進されているプロジェクトに対して多くのエキスパートを登録し、特に活発に ISO 活動へ参画している国の一つとなっている。この ISO 活動はボランティア活動で成り立っており、アカデミカから産業界まで多くの委員のご協力のもと、進められている。

ISO/TC 201 の委員会構成は Fig. 1 の左側に示す通りである。ISO/TC 201 直下に 9 つの SC, 1 つの SG と 2 つの WG が設置されており、各 SC/SG/WG のスコープに沿って ISO 規格開発のプロジェクトが推進されている。この ISO の各 SC 等の活動に日本として対応すべく、一般社団法人表面分析技術国際標準化委員会 (JSCA) に WG が設置されている。JSCA の各 WG では、ISO/TC 201 で進められているプロジェクトについて

国内審議を行い、プロジェクトに対する賛成／反対の投票やコメントを行う。その際は各分野の専門家としての視点に加えて、国内産業界にとってメリットとなる、あるいは不利にならない、などの産業界の視点でのコメントや投票を行っている。

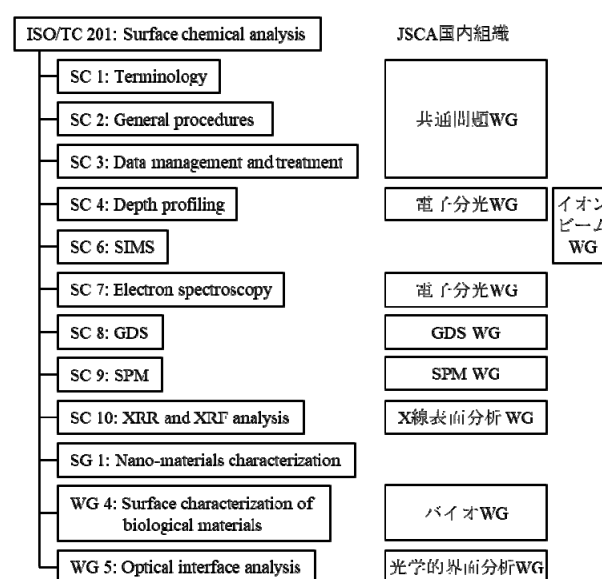


Fig. 1. ISO/TC 201 の委員会構成。

発表者はこの国際／国内組織において、国内では電子分光 WG, ISO/TC 201 では SC 4 と SC 7 の活動に主に参画している。そこで講演会では、ISO/TC 201 の最近の活動動向に関して、特に SC 4: Depth profiling と SC 7: Electron spectroscopy を中心に紹介する。

*E-mail: nagatomi.td@om.asahi-kasei.co.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

生物試料の表面分析に関する国際標準化

○木村芳滋^{1*}¹ 神奈川県立保健福祉大学

Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

○Yoshishige Kimura^{1*}¹Kanagawa University of Human Services

国内における ISO/TC201/WG4 は 2014 年度より活動を開始した比較的歴史の浅い作業グループ(WG)である。発足当初は WG の名称が Surface characterization of biomaterials であり、標準化の対象がバイオマテリアル(生体材料)であった。バイオマテリアルとは一般にヒトの生体に移植することを目的とした人工骨、人工血管などの素材を指すことが多いが、当初より本 WG ではバイオマテリアルを広く解釈し、培養細胞や生体組織などの生物試料(Biological Materials)を含んだ表面分析の標準化を考えていた。2019 年 TC201 つくば総会において、WG の名称を Surface characterization of biological materials に変更し、現在は細胞、組織など生物そのものの表面分析の基礎技術を標準化する方向に舵をきった。国内のアカデミアや分析機器企業より 14 人の委員(オブザーバー 2 人)を選任し、活動をしている。

2018 年より本 WG の瀬藤委員が国際コンビナーを務め、2021 年より発表者が国際コンビナーに就任し、現在に至る。

本 WG の近年の主な活動内容は以下の通りである。

- ① ISO 20579-3 “Surface Chemical Analysis – Guidelines for sample handling, preparation and mounting - part 3 Issues specific to biomaterials”

欧州 WG4 提案の独立した規格であったが、後に SC2 提案の規格の一部となり、その後、日本の WG4 と SC2 の共同で修正を行った。当初はバイオマテリアルと生物試料を含んだ複合的な提案であったが、両者を明確に分け、本規格から生物試料に関する記載は除いて、大きく修正を加えた。2020 年の TC201 総会でタイトルを Issues specific to biomaterials として、その点を明確化した。2021 年 4 月 1 日に国際標準として発行された。

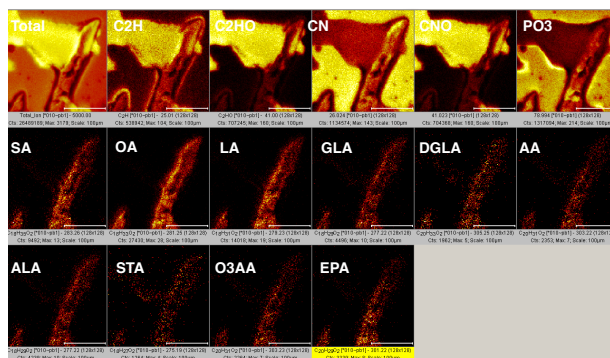


Fig. 1. TOF-SIMS 法を用いた線虫個体内の脂肪酸の分布分析. **SA:**ステアリン酸 (C18:0), **OA:**オレイン酸 (C18:1 n9), **LA:**リノール酸(C18:2 n6), **GLA:**γ リノレン酸 (C18:3 n6), **DGLA:**ジホモγ リノレン酸 (C20:3 n3), **AA:**アラキドン酸 (C20:4 n6), **ALA:**α リノレン酸 (C18:3 n3), **STA:**ステアリドン酸 (C18:4 n3), **O3AA:**ω 3 アラキドン酸 (C20:4 n3), **EPA:**エイコサペンタエン酸 (C20:5 n3)

- ② ISO/NP 23760 “Specimen taking, storage and transport of biological materials”

本規格は我々が提案する最初の規格案である。近年著しい広がりを見せている生物試料の取り扱いについて、他分野の動向を把握し、より共通性の高い規格の新規標準化文書を目指している。特に表面分析に供される試料の採取、保存、輸送において管理、記録すべき項目について定める。つい最近 NP 投票をで承認され、次の段階に進んだ。

また、2013 年より TC201 総会に参加し、世界の表面分析の標準化に関する現状に関する情報を収集している。これらを踏まえ、本発表では最近の生物試料の表面分析に関する動向を TOF-SIMS(Fig. 1), MALDI-TOF による質量分析イメージング法を中心に紹介し、合わせて標準化のニーズについて紹介する。

*E-mail: kimura-3yb@kuhs.ac.jp