

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 matsushita<sup>1</sup> (1. Nara institute of science  
and technology)  
9:00 AM - 9:30 AM

[1Aa03] Surface electronic state characterized by  
photoelectron momentum microscope  
\*Fumihiko Matsui<sup>1</sup> (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<sup>1,2</sup> (1. Photon Science Innovation  
Center, 2. RIKEN SPring-8 Center)  
10:15 AM - 10:45 AM

[1Aa08] Evaluation of cfrystalline silicon photovoltaic  
by HAXPES  
Tappei Nishihara<sup>1</sup>, Hyunju Lee<sup>2</sup>, Tomohiko Hara<sup>3</sup>,  
Taiga Tsukushi<sup>1</sup>, \*Atsushi Ogura<sup>1,2</sup> (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<sup>1,2</sup>, Susumu Yamamoto<sup>3</sup>, Iwao  
Matsuda<sup>4</sup>, Jun Yoshinobu<sup>4</sup>, Toshihiko Yokoyama<sup>1</sup>  
(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 MnCO<sub>3</sub> mineral catalyst and  
the function elucidation by XAFS  
\*Arisu Sakai<sup>1</sup>, Masaaki Yoshida<sup>1</sup> (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 miyake<sup>1</sup>, Kengo Manabe<sup>1</sup> (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 Nakano<sup>1</sup> (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<sup>1,2</sup>, Taku Uchida<sup>1</sup>, Yoshikazu  
Homma<sup>2</sup>, Hiroharu Yui<sup>1,2</sup> (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 kawada<sup>1</sup>, Shunsuke Tanji<sup>2</sup>, Masaaki  
Miyatake<sup>2</sup>, Shinya Sasaki<sup>2</sup> (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 Yamada<sup>1</sup> (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 SUZUKI<sup>1</sup> (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

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

Tappei Nishihara<sup>1</sup>, Masatake Machida<sup>2</sup>, Satoshi Yasuno<sup>3</sup>, \*Atsushi Ogura<sup>1,4</sup> (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 Masuda<sup>1</sup> (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 Yamamoto<sup>1</sup>, Paul M Dietrich<sup>2</sup>, Mirko Weidner<sup>2</sup>, Andreas Thissen<sup>2</sup> (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 harada<sup>1</sup>, masatomo sumiya<sup>1</sup>, hiroshi shinotsuka<sup>1</sup>, hiroaki tosaka<sup>1</sup>, hideki yoshikawa<sup>1</sup>, shigeo tanuma<sup>1</sup> (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 Matsumura<sup>1</sup> (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 Nagatomi<sup>1</sup> (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

## [1Ap15] Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

\*Yoshishige Kimura<sup>1</sup> (1. Kanagawa University of Human Services)

5:00 PM - 5:30 PM

Thu. Nov 4, 2021

Room A

Division

## [2Aa01-14] データ駆動表面科学研究部会「データ駆動アプローチ研究の最近の動向」

Chair: Masato Kotsugi (Tokyo University of Science), Yasunobu Ando (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

8:15 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

## [2Aa01] Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis

\*kazuto akagi<sup>1</sup> (1. Tohoku University)

8:15 AM - 8:45 AM

## [2Aa03] Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy

\*Naoka Nagamura<sup>1,2,3</sup> (1. National Institute for Materials Science, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 3. Faculty of Advanced Engineering, Tokyo University of Science)

8:45 AM - 9:15 AM

[2Aa05] **Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images**\*Yasuhiko Igarashi<sup>1</sup>, Naoka Nagamura<sup>2,3</sup>, Hideitsu Hino<sup>4</sup>, Masato Okada<sup>5</sup> (1. University of Tsukuba, 2. National Institute for Materials Science, 3. Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4. The Institute of Statistical Mathematics, 5. The University of Tokyo)

9:15 AM - 9:45 AM

## [その他] Break time

9:45 AM - 10:00 AM

## [2Aa08] Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals

\*Masahiko Okumura<sup>1</sup> (1. Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency)

10:00 AM - 10:30 AM

## [2Aa10] Data-driven diagnosis for compressed sensing

\*Yoshinori Nakanishi-Ohno<sup>1</sup> (1. Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University)

10:30 AM - 11:00 AM

- [2Aa12S] Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy  
\*keisuke mizomichi<sup>1</sup>, Ako Miisho<sup>2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup>  
(1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Kobelco Research Institute Inc.)

11:00 AM - 11:15 AM

- [2Aa13S] Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers  
\*Masaru Ito<sup>1</sup>, Kazuhiro Matsuda<sup>1,2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup>  
(1. Seikei University, 2. Toray Research Center Inc.)

11:15 AM - 11:30 AM

- [2Aa14S] Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning  
\*keisuke kamochi<sup>1</sup>, kei hasegawa<sup>2</sup>, satoka aoyagi<sup>1,2</sup>  
(1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Materials and Life Science, Seikei University)

11:30 AM - 11:45 AM

## Room B

Division

- [2Ba02-13] SPM Division's Session  
Chair:Yukio Hasegawa(The University of Tokyo), Yoshiaki Sugimoto(The University of Tokyo)  
8:45 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

- [2Ba02] 3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy

\*takuya matsumoto<sup>1</sup> (1. Graduate School of Science, Osaka University)

8:45 AM - 9:15 AM

- [2Ba04] Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy

\*Yoichi Miyahara<sup>1</sup> (1. Department of Physics, Texas State University)

9:15 AM - 9:45 AM

- [2Ba06] Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets

\*futoshi iwata<sup>1</sup> (1. Shizuoka University)

9:45 AM - 10:15 AM

- [その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

- [2Ba09] Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide  
\*Yuhki Kohsaka<sup>1</sup>, Masaharu Shirata<sup>2</sup>, Teppei Ueno<sup>2</sup>, Tadashi Machida<sup>1</sup>, Tetsuo Hanaguri<sup>1</sup>, Kaya Kobayashi<sup>2,3</sup> (1. RIKEN Center for Emergent Matter Science, 2. Department of Physics, Okayama University, 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

10:30 AM - 11:00 AM

- [2Ba11] Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM  
\*hiroshi imada<sup>1,2</sup> (1. RIKEN, 2. JST PRESTO)

11:00 AM - 11:30 AM

- [2Ba13] Development of scanning diamond NV center probe microscopy  
\*Toshu An<sup>1</sup> (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

Division

- [2Bp02-12] マイクロビームアナリシス技術部会  
Chair:Yoshikazu Honma(Tokyo University of Science), Susumu Shiraki(Nippon Institute of Technology)  
1:30 PM - 4:30 PM Room B (Olive)

- [その他] 表彰式

1:30 PM - 1:45 PM

- [2Bp02] Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"  
\*Terumitsu Hasebe<sup>1,2</sup>, Kenta Bito<sup>1,3</sup>, Shunto Maegawa<sup>1,3</sup>, Shunsuke Kamei<sup>1</sup>, Tomohiro Matsumoto<sup>1,3</sup>, Atsushi Hotta<sup>3</sup> (1. Tokai University Hachioji Hospital, Tokai University School of Medicine, 2. Clinical &Translational Research Center, Keio University Hospital, 3. Faculty of Science and Technology, Keio University)

1:45 PM - 2:15 PM

- [2Bp04] Study on field emission from nanocarbon materials  
\*Yahachi Saito<sup>1</sup> (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

2:15 PM - 2:45 PM

- [その他] Break time

2:45 PM - 3:00 PM

- [2Bp07] My activities of developments and

international standardizations of EDX

\*kenichi obori<sup>1</sup> (1. Formaly Horiba, Ltd.)

3:00 PM - 3:30 PM

[2Bp09] In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara<sup>1</sup>, \*satoru suzuki<sup>1</sup> (1. LASTI, University of Hyogo)

3:30 PM - 3:45 PM

[2Bp10] Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka<sup>1</sup>, Kenta Adachi<sup>1</sup>, Koji Takahara<sup>2</sup>, Hirotsuke Sumida<sup>3</sup>, \*satoru suzuki<sup>2</sup> (1. School of Science, University of Hyogo, 2. LASTI, University of Hyogo, 3. Mazda Corporation)

3:45 PM - 4:00 PM

[2Bp11] Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

\*Ken Mizuhata<sup>1</sup>, Kousuke Moritani<sup>1</sup>, Tetsuro Masumoto<sup>1</sup>, Tomomichi Nakamura<sup>2</sup>, Norio Inui<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2. Graduate School of Information Science, University of Hyogo)

4:00 PM - 4:15 PM

[2Bp12] Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

\*Daisuke Hayashi<sup>1</sup>, Naoya Miyauchi<sup>2</sup>, Yoshiharu Murase<sup>2</sup>, Akiko N Itakura<sup>2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup> (1. Seikei University, 2. National Institute for Materials Science)

4:15 PM - 4:30 PM

Fri. Nov 5, 2021

Room B

Division

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス  
技術部会「スパッタ・プラズマで切り拓  
くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa

9:00 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

[3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method

\*Atsushi Nakajima<sup>1</sup>, Naoyuki Hirata<sup>2</sup>, Masahide Tona<sup>2</sup>, Keizo Tsukamoto<sup>2</sup> (1. Keio University, 2. Ayabo Corporation)

9:00 AM - 9:30 AM

[3Ba03] STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface

Genki Yamashita<sup>1</sup>, \*shu kurokawa<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

9:30 AM - 10:00 AM

[3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramics nanogranular thin films prepared by sputtering

\*Hiroshi Masumoto<sup>1</sup> (1. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)

10:00 AM - 10:30 AM

[3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering

\*Takashi Nishida<sup>1</sup>, Kyomi Matsuzawa<sup>1</sup>, Naoya Ohga<sup>1</sup>, Junnosuke Ono<sup>1</sup>, Hibiki Tanaka<sup>1</sup>, Chikara Watanabe<sup>1</sup>, Mizuki Inoue<sup>1</sup> (1. Faculty of Engineering, Fukuoka University)

10:30 AM - 11:00 AM

[その他] Break time

11:00 AM - 11:15 AM

[3Ba10] Low temperature growth of LiCoO<sub>2</sub> thin films by ion beam assisted deposition

\*Iwao Kawayama<sup>1</sup>, Kazuki Ohta<sup>1</sup>, Riki Kataoka<sup>2</sup>, Yasushi Maeda<sup>2</sup>, Toshiya Doi<sup>1</sup> (1. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

[3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge

\*kata mori<sup>1</sup>, Nikolay Britun<sup>2</sup>, Ming Yang<sup>1</sup>, tetsuhide shimizu<sup>1</sup> (1. Graduate School of Systems Design, Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University)

11:30 AM - 11:45 AM

[3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS

\*Makoto Ozawa<sup>1</sup>, Md. Suruz Mian<sup>1</sup>, Takeo Nakano<sup>1</sup>, Hiromasa Murakata<sup>2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup> (1. Seikei University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:45 AM - 12:00 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 matsushita<sup>1</sup> (1. Nara institute of science and technology)  
9:00 AM - 9:30 AM
- [1Aa03] Surface electronic state characterized by photoelectron momentum microscope  
\*Fumihiko Matsui<sup>1</sup> (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<sup>1,2</sup> (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 Nishihara<sup>1</sup>, Hyunju Lee<sup>2</sup>, Tomohiko Hara<sup>3</sup>, Taiga Tsukushi<sup>1</sup>, \*Atsushi Ogura<sup>1,2</sup> (1. Meiji University , 2. MREL, Meiji Univ., 3. Toyota 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<sup>1,2</sup>, Susumu Yamamoto<sup>3</sup>, Iwao Matsuda<sup>4</sup>, Jun Yoshinobu<sup>4</sup>, Toshihiko Yokoyama<sup>1</sup> (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 MnCO<sub>3</sub> mineral catalyst and the function elucidation by XAFS  
\*Arisu Sakai<sup>1</sup>, Masaaki Yoshida<sup>1</sup> (1. Yamaguchi University)  
11:30 AM - 11:45 AM

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

## 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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>奈良先端科学技術大学院大学

## Retarding field electron energy analyzer and photoelectron holography

○Tomohiro Matsushita<sup>1</sup><sup>1</sup>Nara 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<sup>1</sup>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

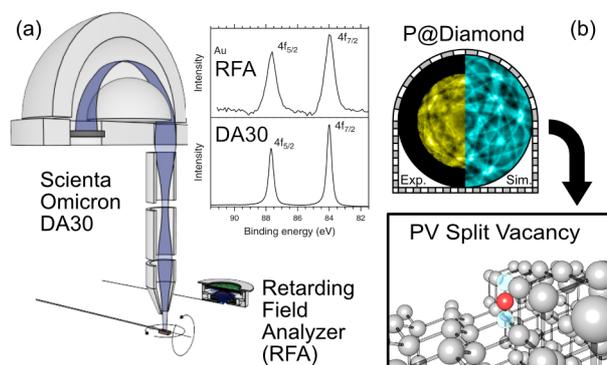


Fig. 1. (a) 通常の分析器と阻止電位型電子エネルギー分析器。 (b) ダイヤモンド不純物の原子配列。

子ホログラフィーの立体原子像再構成理論<sup>2</sup>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<sup>3</sup>、Si 半導体不純物<sup>4</sup>、ダイヤモンドの不純物<sup>5</sup> (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-matsushita@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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>UVSOR 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  $\mu\text{m}$  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<sup>1-3)</sup>。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<sub>2</sub> 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

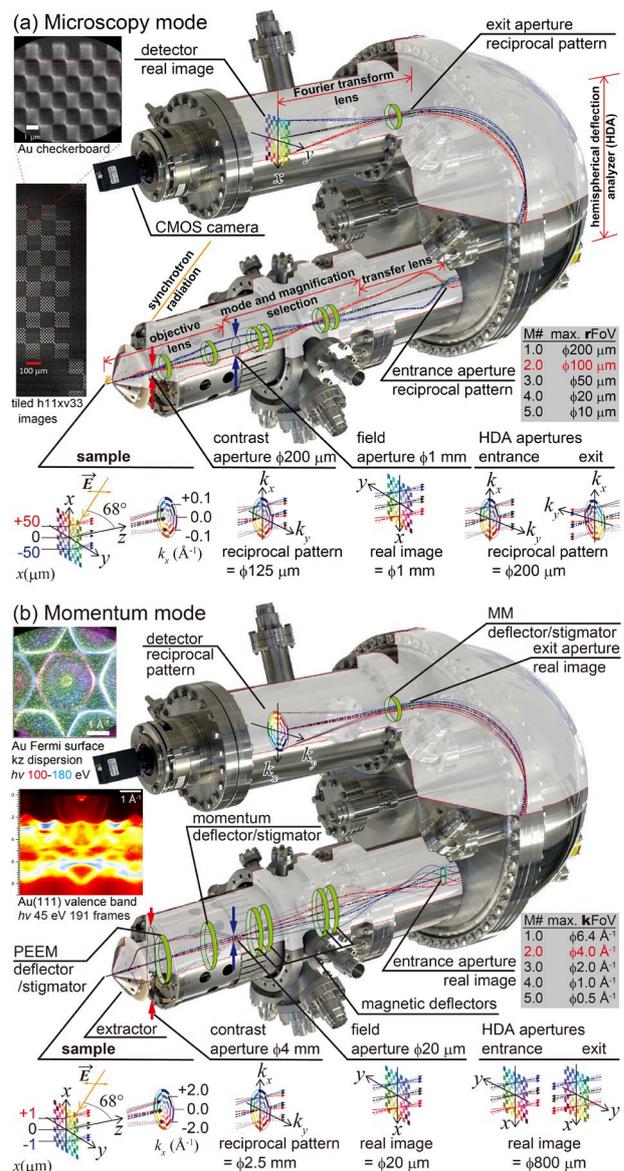


Fig. 1. 光電子運動量顕微鏡。(a) 顕微鏡モードおよび (b) 運動量モードの電子軌道の概略図。[文献3より]

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<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>光科学イノベーションセンター, <sup>2</sup>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<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Photon Science Innovation Center, <sup>2</sup>RIKEN 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<sup>1,2</sup>。

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<sup>3</sup>。接着界面近傍だけではなく、 $\mu\text{m}$  スケールのバルク領域に

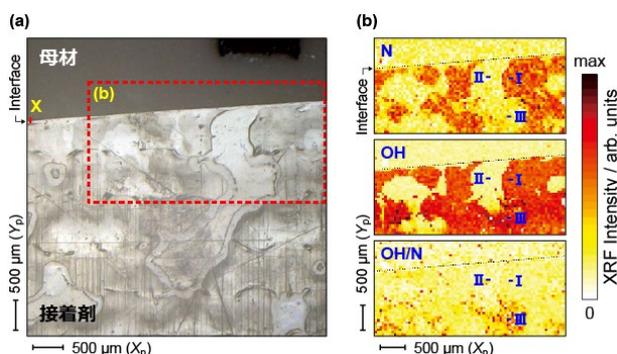


Fig. 1. SPring-8 の BL17SU で整備した軟X線顕微鏡<sup>2</sup>で取得したポキシ系接着剤と熱可塑性樹脂母材の界面の光学顕微鏡(a)と軟X線顕微鏡(b)によるイメージ。

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

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

## HAXPES による結晶シリコン太陽電池の評価

西原 達平<sup>1</sup>, Lee Hyunju<sup>1</sup>, 原 知彦<sup>2</sup>, 築紫 大河<sup>1</sup>, 大下 祥雄<sup>2</sup>, 〇小椋 厚志<sup>1, 3\*</sup><sup>1</sup>明治大学理工学部, <sup>2</sup>豊田工業大学, <sup>3</sup>明大 MREL

## Investigation of problems in crystalline silicon heterojunction solar cells by HAXPES

Tappei Nishihara<sup>1</sup>, Lee Hyunju<sup>1</sup>, Tomohiko Hara<sup>2</sup>,  
Taiga Tsukushi<sup>1</sup>, Yoshio Ohshita<sup>2</sup>, and 〇Atsushi Ogura<sup>1, 3\*</sup><sup>1</sup>Meiji University, <sup>2</sup>Toyota Technological Institute, <sup>3</sup>MREL

## 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<sup>1)</sup>。

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<sub>x</sub>)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<sup>2)</sup>。

## 2. HAXPES を用いた課題解明

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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。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

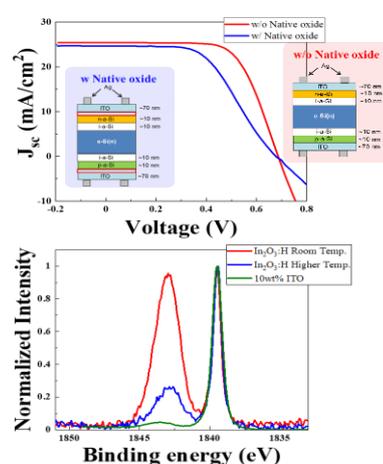


Fig. 1. 界面酸化物層と電気特性の相関および IO:H 成膜後の界面化学結合状態<sup>4)</sup>

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)<sup>4, 5)</sup>。

また、新規 CSC 材料として注目されている TMD や TiO<sub>x</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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

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

## 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

○小坂谷 貴典<sup>1,2\*</sup>, 山本 達<sup>3</sup>, 松田 巖<sup>4</sup>, 吉信 淳<sup>4</sup>, 横山 利彦<sup>1</sup><sup>1</sup>分子科学研究所, <sup>2</sup>JST さきがけ, <sup>3</sup>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, <sup>4</sup>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

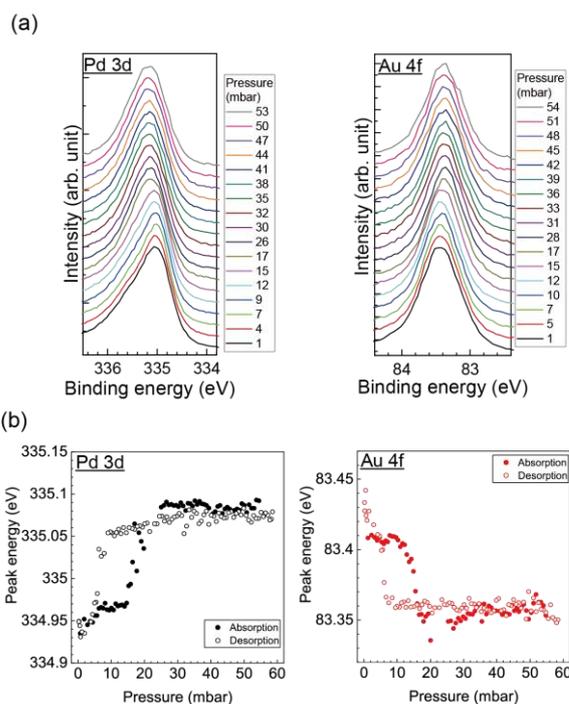
○Takanori Koitaya<sup>1,2\*</sup>, Susumu Yamamoto<sup>3</sup>, Iwao Matsuda<sup>3</sup>, Jun Yoshinobu<sup>4</sup> and Toshihiko Yokoyama<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute for Molecular Science, <sup>2</sup>JST PRESTO, <sup>3</sup>SRIS, Tohoku University, <sup>4</sup>ISSP, The University of Tokyo

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<sup>1)</sup>や不均一触媒<sup>2)</sup>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<sup>3)</sup>。水素が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旨とした。

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。<sup>4)</sup> 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

## 炭酸マンガンを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<sup>1</sup>, 吉田 真明<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 山口大学大学院創成科学研究科

### Development of MnCO<sub>3</sub> Mineral catalyst and the Function Elucidation by XAFS

○Arisu Sakai<sup>1</sup> and Masaaki Yoshida<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Yamaguchi 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、酸化マンガンを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<sup>1,2,3</sup>。本研究では全く新しい手段として、菱マンガンを主成分MnCO<sub>3</sub>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

MnCO<sub>3</sub> 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 MnCO<sub>3</sub> 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。

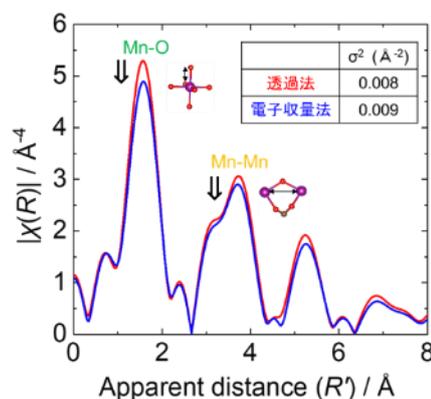


Fig. 1 MnCO<sub>3</sub> 鉱物 XAFS 解析

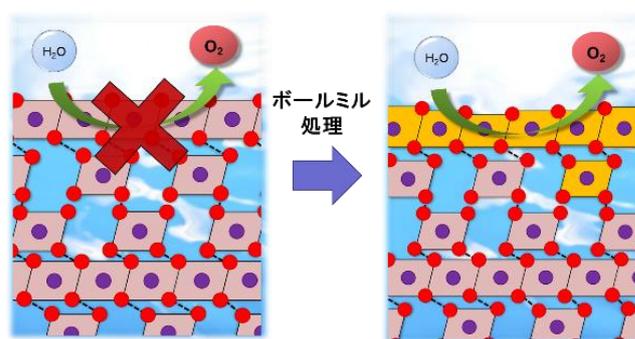


Fig. 2 水分解触媒活性の発生

#### 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 Miyake<sup>1</sup>, Kengo Manabe<sup>1</sup> (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 Nakano<sup>1</sup> (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<sup>1,2</sup>, Taku Uchida<sup>1</sup>, Yoshikazu Homma<sup>2</sup>, Hiroharu Yui<sup>1,2</sup> (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 Kawada<sup>1</sup>, Shunsuke Tanji<sup>2</sup>, Masaaki Miyatake<sup>2</sup>, Shinya Sasaki<sup>2</sup> (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 Yamada<sup>1</sup> (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<sup>1\*</sup>, 真部 研吾<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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<sup>1\*</sup> and Kengo Manabe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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

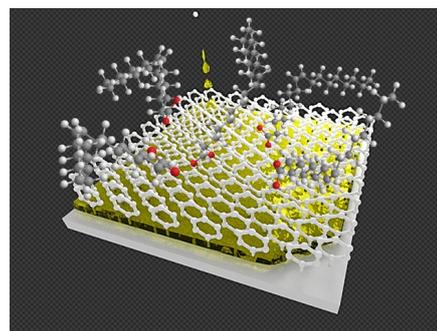


Fig. 1. FLOAT のイメージ図

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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sup>1</sup><sup>1</sup>横浜国立大学

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

○Ken Nakano<sup>1</sup><sup>1</sup>Yokohama 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、力の釣りが合えば、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

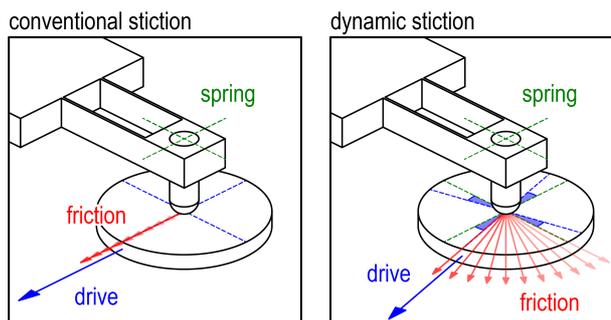


Fig. 1. The conventional stiction (left) and the dynamic stiction (right) appearing in typical friction testing. The inevitable non-zero blue angle, in-plane misalignment, causes the rotation of the kinetic friction vector.

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、純粋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。マクロからマイクロまで、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.: *Tectonophys.* **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<sup>1,2</sup>, 内田 琢<sup>1</sup>, 本間 芳和<sup>2</sup>, 由井 宏治<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>東京理科大学・理, <sup>2</sup>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<sup>1,2</sup>, Taku Uchida<sup>1</sup>, Yoshikazu Homma<sup>2</sup>, and Hiroharu Yui<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Tokyo University of Science, <sup>2</sup>Water 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、大気の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。<sup>1,2)</sup> 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。<sup>2)</sup>

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らない程少数の場合、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不明でない。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。

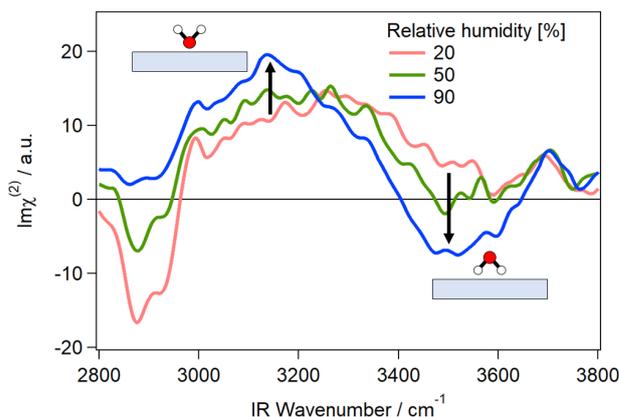


Fig. 1. シリカ表面吸着水のHD-VSFG スペクトル

## 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。<sup>3)</sup> 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. Szożkiewicz 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<sup>1\*</sup>, 丹治 隼輔<sup>2</sup>, 宮武 正明<sup>2</sup>, 佐々木 信也<sup>2</sup><sup>1</sup>関西大学システム理工学部, <sup>2</sup>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<sup>1\*</sup>, Shunsuke Tanji<sup>2</sup>, Masaaki Miyatake<sup>2</sup> and Shinya Sasaki<sup>2</sup><sup>1</sup>Kansai University, <sup>2</sup>Tokyo 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。

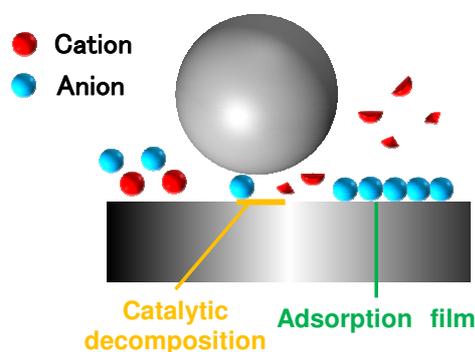


Fig. 1. イオン液体による摩擦低減メカニズム

## 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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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。

## 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。

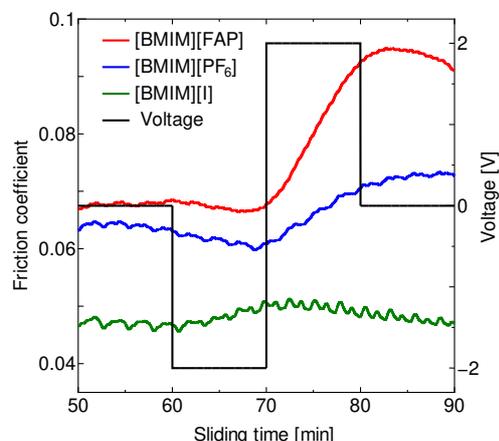


Fig. 2. イオン液体潤滑下における摩擦係数の制御

## 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).

\*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&amp;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下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<sup>1,2)</sup>

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くだけであり、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

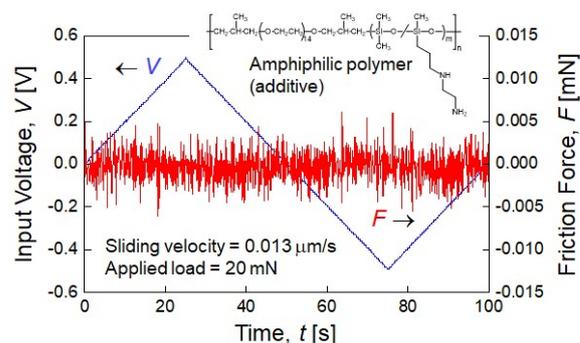


Fig. 1. Friction output between mica surfaces separated by the aqueous solution of an amphiphilic polymer additive.

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 $\mu$ 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 SUZUKI<sup>1</sup> (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

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

Tappei Nishihara<sup>1</sup>, Masatake Machida<sup>2</sup>, Satoshi Yasuno<sup>3</sup>, \*Atsushi Ogura<sup>1,4</sup> (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 Masuda<sup>1</sup> (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 Yamamoto<sup>1</sup>, Paul M Dietrich<sup>2</sup>, Mirko Weidner<sup>2</sup>, Andreas Thissen<sup>2</sup> (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 harada<sup>1</sup>, masatomo sumiya<sup>1</sup>, hiroshi shinotsuka<sup>1</sup>, hiroaki tosaka<sup>1</sup>, hideki yoshikawa<sup>1</sup>, shigeo tanuma<sup>1</sup> (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 Matsumura<sup>1</sup> (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 Nagatomi<sup>1</sup> (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

[1Ap15] Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

\*Yoshishige Kimura<sup>1</sup> (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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。

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<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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<sup>1</sup>, 町田 雅武<sup>2</sup>, 安野 聡<sup>3</sup>, ○小椋 厚志<sup>1, 4\*</sup>

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

### Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara<sup>1</sup>, Masatake Machida<sup>2</sup>, Satoshi Yasuno<sup>3</sup>, and ○Atsushi Ogura<sup>1, 4\*</sup>

<sup>1</sup>Meiji University, <sup>2</sup>Scienta Omicron, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>MREL

#### 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 AlK $\alpha$ (1486.6 eV)や 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 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<sub>x</sub>)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、オペランド測定との 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

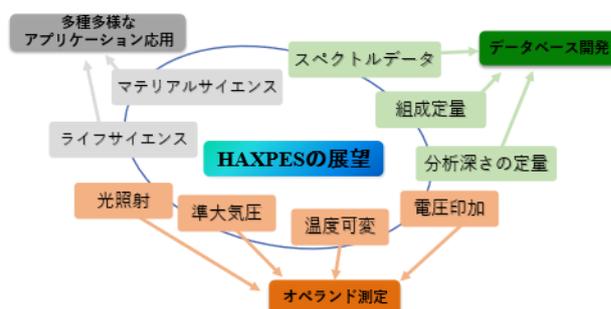


Fig. 1. Lab. HAXPES の今後の展望

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マテリアル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<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構, <sup>2</sup>北海道大学

### In Situ/Operando XPS Measurements

○Takuya Masuda<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Hokkaido 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ずに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 $\alpha$  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<sup>1-4</sup>。

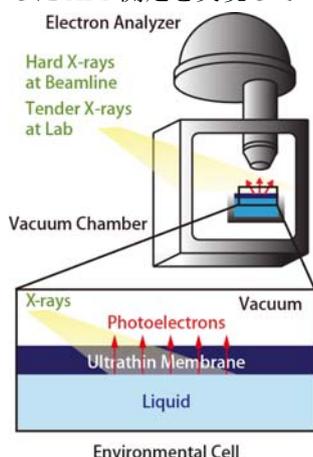


Fig. 1. 液体試料および固液界面反応を対象としたその場 XPS 測定の模式図。

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<sup>5,6</sup>。

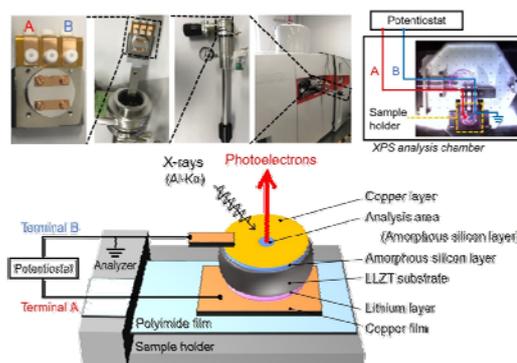


Fig. 2. 全固体電池のその場観察の模式図。

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

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

## 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<sup>1\*</sup>, Paul. M. Dietrich<sup>2</sup>, Mirko Weidner, Andreas. Thissen<sup>2</sup>,

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

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

○Takashi Yamamoto<sup>1\*</sup>, Paul. M. Dietrich<sup>2</sup>, Mirko Weidner<sup>2</sup>, Andreas. Thissen<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Tokyo Instruments, Inc., <sup>2</sup>SPECS 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下で行われる。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ズ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](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<sup>1)</sup>。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)<sup>3),4)</sup> に対し、BIC 自動ピーク分離法 (以降 BIC 法)<sup>2)</sup> 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

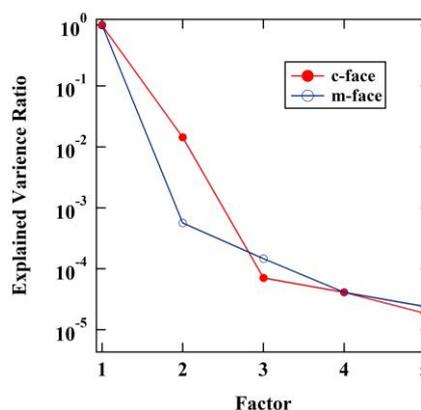


Fig. 1. GaN, c 面、m 面 O<sub>2</sub> ガス照射データセットにおける PCA 寄与率

で解析を試みている。Fig.1 は、c 面及び m 面 GaN 上に O<sub>2</sub> 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<sup>3),4)</sup> 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<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 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<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 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<sup>1</sup>。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 algorithm<sup>2</sup> 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

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

## 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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Platform 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。

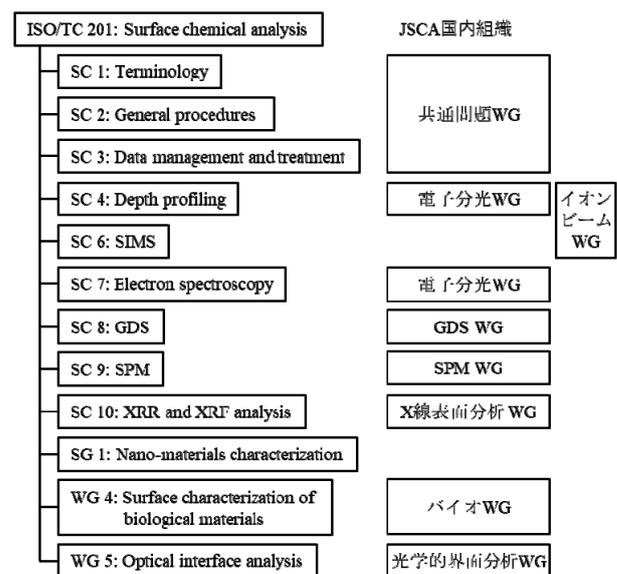


Fig. 1. ISO/TC 201 の委員会構成.

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<sup>1\*</sup><sup>1</sup>神奈川県立保健福祉大学

## Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

○Yoshishige Kimura<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Kanagawa University of Human Services

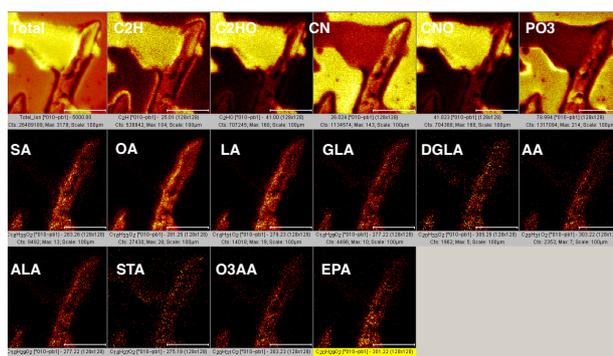
国内における ISO/TC201/WG4 は 2014 年度より活動を開始した比較的歴史の浅い作業グループ(WG)である。発足当初は WG の名称が Surface characterization of biomaterials であり、標準化の対象がバイオマテリアル(生体材料)であった。バイオマテリアルとは一般にヒトの生体に移植することを目的とした人工骨、人工血管などの素材を指すことが多いが、当初より本 WG ではバイオマテリアルを広く解釈し、培養細胞や生体組織などの生物試料(Biological Materials)を含んだ表面分析の標準化を考えていた。2019 年 TC201 つくば総会において、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、活動を続けている。

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:ω3 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 投票を以て承認され、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

---

Division

## [2Aa01-14] データ駆動表面科学研究部会「データ駆動アプローチ研究の最近の動向」

Chair: Masato Kotsugi (Tokyo University of Science), Yasunobu Ando (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Thu. Nov 4, 2021 8:15 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

データ駆動アプローチ研究の最近の動向

---

- [2Aa01] Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis  
\*kazuto akagi<sup>1</sup> (1. Tohoku University)  
8:15 AM - 8:45 AM
- [2Aa03] Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy  
\*Naoka Nagamura<sup>1,2,3</sup> (1. National Institute for Materials Science, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 3. Faculty of Advanced Engineering, Tokyo University of Science)  
8:45 AM - 9:15 AM
- [2Aa05] **Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images**  
\*Yasuhiko Igarashi<sup>1</sup>, Naoka Nagamura<sup>2,3</sup>, Hideitsu Hino<sup>4</sup>, Masato Okada<sup>5</sup> (1. University of Tsukuba, 2. National Institute for Materials Science, 3. Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4. The Institute of Statistical Mathematics, 5. The University of Tokyo)  
9:15 AM - 9:45 AM
- [その他] Break time  
9:45 AM - 10:00 AM
- [2Aa08] Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals  
\*Masahiko Okumura<sup>1</sup> (1. Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency)  
10:00 AM - 10:30 AM
- [2Aa10] Data-driven diagnosis for compressed sensing  
\*Yoshinori Nakanishi-Ohno<sup>1</sup> (1. Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University)  
10:30 AM - 11:00 AM
- [2Aa12S] Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy  
\*keisuke mizomichi<sup>1</sup>, Ako Miisho<sup>2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup> (1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Kobelco Research Institute Inc.)  
11:00 AM - 11:15 AM
- [2Aa13S] Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers  
\*Masaru Ito<sup>1</sup>, Kazuhiro Matsuda<sup>1,2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup> (1. Seikei University, 2. Toray Research Center Inc.)  
11:15 AM - 11:30 AM
- [2Aa14S] Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning

\*keisuke kamochi<sup>1</sup>, kei hasegawa<sup>2</sup>, satoka aoyagi<sup>1,2</sup> (1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Materials and Life Science, Seikei University)

11:30 AM - 11:45 AM

## トポロジカルデータ解析を用いた電池材料の構造情報の定量化

○赤木 和人<sup>1\*</sup><sup>1</sup>東北大学 材料科学高等研究所 (AIMR)

## Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis

○Kazuto Akagi<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Tohoku University

## 1. はじめに

物質材料の構造と物性の相関を調べるにあたって、構造情報の定量化は避けることのできない課題である。本講演では、パーシステント・ホモロジーという数学の枠組みを活用したトポロジカルデータ解析 (TDA) の手法を用いた原子配列や画像情報の定量化と機械学習と組み合わせたデータ科学的なアプローチについて、その枠組と実施例を報告する。

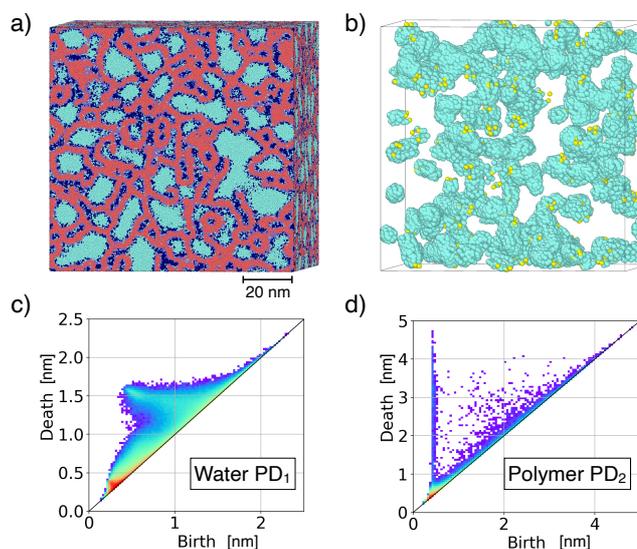
## 2. 手法について

パーシステント・ホモロジーは原子配置やピクセル画像のような離散点の集まりを入力データとし、そこに含まれる  $n$  次元の「穴」の形や大きさといった幾何学的特徴に基づいて構造情報を定量化できる。各「穴」が生成するタイミングと消滅するタイミングを記録した 2 次元ヒストグラムをパーシステント図 (PD) と呼び、それ自体が大規模で複雑な系を持つ秩序構造を視覚的かつ直観的に捉えることを容易にするだけでなく、適切なベクトルデータに変換することで機械学習と組み合わせた特徴抽出が可能になる<sup>1)</sup>。一連の計算には、物質材料系への TDA の適用を念頭に開発・公開されているソフトウェア基盤「HomCloud」を用いた<sup>2)</sup>。

## 3. 具体系への適用例

まず、主鎖/側鎖/親水基で構成された Nafion および水クラスターからなる粗視化ビーズモデル (約 800 万粒子) の分子動力学 (MD) 計算の結果を対象に、高分子の骨格や水相の連結構造の特徴を TDA により抽出し、含有率に依存した相分離構造の違いがどのように捉えられるのかを見る (図 1)。また、バルクモデルと基板上に成長したスラブモデルとの比較により、「表面」の存在が及ぼす影響を調べる。

続いて、 $\text{LiBF}_4$  塩を溶解した ethylene carbonate (EC)



**Fig. 1.** (a)含水した Nafion の粗視化バルクモデル (赤が主鎖) (b)与えられた要件を満たす連結水相の可視化 (c)水についての 1 次の PD (d)Nafion についての 2 次の PD

電解液についての古典 MD 計算 (第一原理計算を参照して最適化した AMOEBA 力場を使用) の結果に TDA を適用し、0.5–3.0M の塩濃度に応じた溶液構造のダイナミクスの違いを見る。さらに、イオン種の拡散速度に影響を与える因子を溶液構造の観点から調べる。

本講演で紹介する具体例の一部は、文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム「次世代二次電池・燃料電池開発による ET 革命に向けた計算・データ材料科学研究」(JPMXP1020200301)として実施した。

## 文 献

- 1) 平岡裕章, 大林一平, 赤木和人: 人工知能 **34**, 330 (2019).
- 2) 大林, 他: <https://homcloud.dev/> (最終アクセス 2021年8月31日)

\*E-mail: kazuto.akagi.b5@tohoku.ac.jp

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

## 多次元分光イメージング分析における機械学習活用

○永村 直佳<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点, <sup>2</sup>JST さきがけ, <sup>3</sup>東京理科大学 先進工学部

### Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy

○Naoka Nagamura<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>JST PRESTO, <sup>3</sup>Tokyo University of Science

#### 1. はじめに

元素・軌道選択的な電子物性情報が得られ、非破壊で埋もれた界面の状態分析も可能なX線光電子分光法(XPS)は汎用的な分析手段であるが、プローブ光として高輝度放射光を利用することで、従来のラボ分析では信号強度が足りずに難しいリアルタイム計測やイメージング測定が可能になる。

我々は放射光軟X線走査型光電子顕微鏡(SPEM)<sup>1)</sup>を用いて、デバイス微細構造のオペランド(実動作下)時空間分解測定に取り組んできた。これは時間、空間、外場をパラメータとする多次元計測に他ならず、排出されるスペクトルデータセットは膨大なものになる。

そこで、多次元分光イメージング分析におけるデータ取得と解析作業の超効率化を目的として、計測インフォーマティクスの観点から様々な手法開発を行っている。

#### 2. EM アルゴリズムによる高速自動ピークフィッティング解析

XPSでは欠かせない内殻光電子スペクトルのピークフィッティング解析、つまりピーク成分推定に関して、機械学習を活用し、ハイスループット自動解析用途に特化した低計算コスト重視の解析手法を開発した<sup>2-5)</sup>。

スペクトルを、従来の解析でも汎用される Gauss 関数や Voigt 関数、Doniach-Šunjić 関数などの複数成分の混合で構成された確率密度関数と解釈し、ピークフィッティングをパラメータ(各成分の平均・標準偏差・混合率)の最尤推定とみなす。繰り返し計算で収束性が良い最尤推定アルゴリズムとして EM アルゴリズムがよく知られているが、そのまま適用すると計算が煩雑になり計算コストも大きい。そこで、スペクトル強度を重みとして考慮し、パラメータの制限付き最適

化を導入した、変形 ECM アルゴリズムを提案した<sup>3,5)</sup>。

これにより、解析作業が大幅に効率化され、多次元分光イメージング分析が現実的に可能になった。本講演では、実際に空間的に不均一な系に対する SPEM マッピング測定で得られた結果を例示する。

#### 3. スパースモデリングによる超解像分析

多次元計測では解析のみならずデータ取得にも時間がかかるが、長時間計測を続けると、チャージングや試料の劣化、熱ドリフトなどの影響が顕著になってしまう。そこで、短時間で scan で計測された低解像度の画像データから、スパースモデリング<sup>6)</sup>を活用して高解像度の画像を推定する取り組みも行っている。

#### 4. おわりに

機械学習の技術は何ら特別なものではなく、我々が既の実験データの解析に利用している回帰分析のように、統計ツールとして一般化していくであろう。ただし、個々のケースで適切なアルゴリズムの選択が重要となる。本講演が各種スペクトル分析などへの機械学習活用検討の一助となれば幸いである。

#### 文 献

- 1) K. Horiba, *et al.* Rev. Sci. Instrum. **82**, 113701 (2011).
- 2) T. Matsumura *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. **20**, 734 (2019).
- 3) T. Matsumura *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. Method. **1**, 45 (2021).
- 4) 永村直佳 他 : 表面と真空, **64**, 32 (2021).
- 5) 本講演で紹介する手法のダウンロードサイト : <https://pypi.org/project/EMPeaks/>  
チュートリアルサイト : [https://staff.aist.go.jp/yasunobu.ando/post/empeaks/emp\\_eaks2.0.0/](https://staff.aist.go.jp/yasunobu.ando/post/empeaks/emp_eaks2.0.0/)
- 6) T. Kato *et al.* Neurocomputing. **240**, 115 (2017).

\*E-mail: NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

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

## スパースモデリングを用いた超解像による マルチフレーム顕微分光画像への展開

○五十嵐康彦<sup>1\*</sup>、永村直佳<sup>2,3</sup>、日野英逸<sup>4</sup>、岡田真人<sup>5</sup><sup>1</sup>筑波大学, <sup>2</sup>物質・材料研究機構, <sup>3</sup>JST さきがけ, <sup>4</sup>統計数理研究所, <sup>5</sup>東京大学

### Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images

○Yasuhiko Igarashi<sup>1\*</sup>, Naoka Nagamura<sup>2,3</sup>, Hideitsu Hino<sup>4</sup> and Masato Okada<sup>5</sup><sup>1</sup>Univ. Tsukuba, <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>JST PRESTO, <sup>4</sup>ISM, <sup>5</sup>Univ. Tokyo

近年、放射光計測による顕微分光によって材料開発への展開が行われている[1]。しかし、顕微分光によって長時間の計測を行うことにより、帯電効果などの影響で試料への劣化や熱ドリフトによる計測画像へのアーティファクトをもたらすため、短時間での計測が重要になってきている。そこで我々は短時間で計測された低解像度の画像を複数枚用い、スパースモデリングによる超解像解析を行った。

Fig. 1の結果は、標準試料のAuの微細パターンを顕微分光により計測したデータを超解像解析した結果である。9枚の低解像度画像を用いた超解像解析した結果(b)は、長時間計測して得られた高解像度画像をノイズ除去した画像(d)と同等の結果が得られた。このことから顕微分光画像におけるスパースモデリングによる超解像解析の有用性を示唆され、本発表では結果の妥当性や今後の展開について議論する。

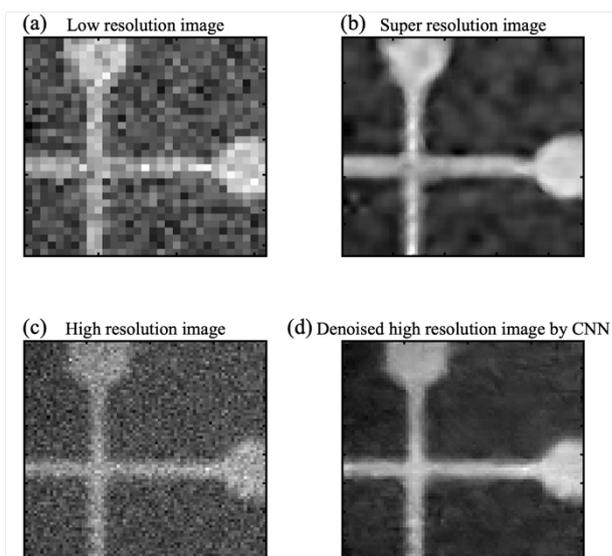


Fig 1. (a)低解像度画像(b)9枚の低解像度画像からの超解像画像(c)高解像度画像(d)ノイズ除去した高解像度画像

## 文 献

- [1]Akada, K., Sudayama, T., Asakura, D., Kitaura, H., Nagamura, N., Horiba, K., ... & Harada, Y. (2019). Microscopic photoelectron analysis of single crystalline LiCoO<sub>2</sub> particles during the charge-discharge in an all solid-state lithium ion battery. *Scientific reports*, 9(1), 1-7.
- [2]Kato, T., Hino, H., & Murata, N. (2017). Double sparsity for multi-frame super resolution. *Neurocomputing*, 240, 115-126.

\*E-mail: igayasu1219@cs.tsukuba.ac.jp

9:45 AM - 10:00 AM (Thu. Nov 4, 2021 8:15 AM - 11:45 AM Room A)

[その他] Break time

## 珪酸塩鉱物の機械学習分子動力学シミュレーション

○奥村 雅彦<sup>1\*</sup><sup>1</sup>日本原子力研究開発機構システム計算科学センター

## Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals

○Masahiko Okumura<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency

## 1. はじめに

珪酸塩鉱物は地球上に多量に存在し、非常に身近な環境物質の一つである。しかし、その物性は完全に理解されたとはいえない。分子動力学法シミュレーションは強力な物性解析手法であり、珪酸塩鉱物についても多くの研究が実施されている。多くの研究はイオンを質点に近似する古典分子動力学法と原子核を質点に近似して電子を量子力学的に扱う第一原理分子動力学法が用いられている。しかし、前者は計算コストが低いことが特徴であるが実験値の再現精度が低い場合があり、後者は多くの場合実験値の再現精度は高いが計算コストが高く大きな系のシミュレーションは難しい。近年、これらの手法の弱点を克服する「機械学習分子動力学法」が提案された<sup>1</sup>。これは第一原理計算の結果を人工ニューラルネットワーク等で学習し、低い計算コストで第一原理計算に匹敵する精度の分子動力学シミュレーションを可能にする手法である。また、古典分子動力学法で扱うことが難しい化学結合の切断/生成を伴う化学反応も扱うことが可能であることも特徴の一つである。

機械学習分子動力学法は近年急速に様々な物質に適用され始めているが、その定式化の問題から、多原子種への適用が難しいとされている。珪酸塩鉱物の多くは珪素と酸素の他に、水素やその他のカチオンなど、4種類以上の原子が含まれる物質が多いため、機械学習分子動力学法の適用可能性は不明であった。本講演では、比較的多い4原子種から成る珪酸カルシウム水和物（トベモライト：構成元素 Ca, Si, H, O）と層状珪酸塩鉱物（カオリナイト：構成元素 Si, Al, O, H）に機械学習分子動力学法を適用した結果を報告する。

## 2. 珪酸カルシウム水和物

珪酸カルシウム水和物はセメントの構成物として知

られており、我々はその中でも構造が比較的単純なトベモライト (tobermorite,  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) について機械学習分子動力学シミュレーションを実施した<sup>2</sup>。3種類存在するトベモライトの固体構造の格子定数や機械特性を評価した結果、第一原理計算の結果や実験結果と良く一致する結果が得られた。さらに、固液界面モデルを構築して水分子の拡散を評価し、実験結果と整合する結果が得られた。そして、固液界面においてヒドロキシ基の脱プロトン反応を伴うカルシウムイオン吸着反応を捉えることに成功した。

## 3. 層状珪酸塩鉱物

続いて、最も単純な層状珪酸塩鉱物の一つであるカオリナイト (kaolinite,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) の機械学習分子動力学シミュレーションを実施し、粘土鉱物のシミュレーションでよく用いられている古典分子動力学力場 ClayFF<sup>3</sup>を用いた計算結果と比較を行った。格子定数などについては大きな差が見られなかったが、層状珪酸塩鉱物の特徴的原子スケール構造やヒドロキシ基の振動モードなど、ClayFFでは再現できない実験結果について、機械学習分子動力学法による再現に成功した。

## 4. まとめ

本講演では、珪酸塩鉱物の機械学習分子動力学シミュレーション結果について、特に、古典分子動力学法や第一原理分子動力学法では評価が難しい化学反応過程や物理量評価の結果を報告する。

## 文 献

- 1) J. Behler and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007).
- 2) K. Kobayashi, H. Nakamura, A. Yamaguchi, M. Itakura, M. Machida, and M. Okumura: Comput. Mater. Sci. **188**, 110173 (2021).
- 3) R.T. Cygan, J.-J. Liang, and A.G. Kalinichev, J. Phys. Chem. B **108**, 1255 (2004).

\*E-mail: okumura.masahiko@jaea.go.jp

## 圧縮センシングのデータ駆動診断

○中西（大野） 義典<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>同志社大学文化情報学部

### Data-driven diagnosis for compressed sensing

○Yoshinori Nakanishi-Ohno<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University

表面真空科学においても、計測に要する時間を省くことにより効率よく実験を実施することは重要である。そのようなことを可能にするために議論されるのが圧縮センシングである。圧縮センシングでは、間引かれた計測により得られるデータに対して、情報学的手法を用いて解析することにより、物性を解明するのに必要なデータ量を減らし、結果として実験時間を短縮することができると考えられている。圧縮センシングはこれまでも様々な分野の計測法に対して適用されてきた。医工学における磁気共鳴撮像法、生化学における核磁気共鳴法、天文学における電波干渉法はその代表例である。表面真空科学においても走査トンネル分光法（STS）による準粒子干渉実験に対してその適用が議論されている[1,2]。

STS を例に圧縮センシングの原理について説明する。本来 STS は物質表面上の計測点を等間隔にとり、1 枚の画像としてデータを取得する。その画像データをフーリエ変換することにより分散関係を明らかにすることが準粒子干渉実験の目的である。圧縮センシングでは、計測点を間引いて虫食い画像のようなデータを取得する。不十分に思えるデータからでも分散関係を抽出するために重要なのは、物性に関する事前知識を活用することである。分散関係をもつということを改めて考えると、それはあるエネルギー（バイアス電圧）を与えたときにとりうる運動量（波数）の値が少数に限られるということである（値が小さいということではない）。ところで情報学では、運動量に限らず、適切な基底で展開したとき零でない係数が少ないことをスパースであるという。対象がスパースであるときに、データから対象についての情報をどのように明らかにするかということはスパースモデリングといわれて盛んに議論されている。実際、対象がスパースであれば推定すべき係数の数が実質的に少なくなるので必要なデータ数も少なく抑えられると考えられる。

本講演では、圧縮センシングの結果をどのように信用するかということについて議論する。どれだけ優れた情報学的手法を用いても、必要なデータを少なくするには限度がある。ここで重要なのは、その限度というのが、今まさに計測しようとしている対象のスパース性の程度に依存しており、あらかじめ知ることはできないということである。標準試料や人工データを用いるようなシミュレーションの場合はさておき、正解を知らないという現実的な状況では、圧縮センシングが成功しているのか失敗しているのかということを実有データのみに基づいて診断しなければならない。

講演者は、交差検証と呼ばれる伝統的な統計学的手法に着目してデータ駆動診断法を開発している[3-5]。交差検証の考え方では、これから取得する未来のデータを説明できることを良しとする。しかしながら、未来のデータを取得することはできない。そこで、現有データを訓練データと検証データとに分けて、訓練データのみを解析した結果を用いて検証データを説明できるかを調べる。解析に用いない検証データを敢えてとっておくことにより、未来のデータを仮想的に用意できるのである。このとき訓練データと検証データとに分ける比率を変えた時の振る舞いが、データが十分であるときとそうでないときとで定性的に異なることを発見した。この事実に基づいて圧縮センシングの成否をデータ駆動的に診断する。

### 文 献

- 1) Y. Nakanishi-Ohno, M. Haze, Y. Yoshida, K. Hukushima, Y. Hasegawa, M. Okada: Journal of the Physical Society of Japan, **85**, 093702 (2016).
- 2) J. Oppliger and F. D. Natterer: Physical Review Research, **2**, 023117 (2020).
- 3) Y. Nakanishi-Ohno and K. Hukushima: Journal of Physics: Conference Series, **1036**, 012014 (2018).
- 4) Y. Nakanishi-Ohno and K. Hukushima: Physical Review E, **98**, 052120 (2018).
- 5) 中西（大野）義典, 福島孝治: 固体物理, **54**, 343 (2019).

\*E-mail: ynakanis@mail.doshisha.ac.jp

## 有機 EL 材料の TOF-SIMS データにおける 情報エントロピーを用いた解析

○溝道 桂介<sup>1</sup>, 三井所 亜子<sup>2</sup>, 青柳 里果<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>成蹊大学理工学部, <sup>2</sup>株式会社コベルコ科研

### Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy

○Keisuke Mizomichi<sup>1</sup>, Ako Miisho<sup>2</sup> and Satoka Aoyagi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science and Technology, Seikei University, <sup>2</sup>Kobelco Research Institute Inc.

#### 1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は、生体試料など様々な試料の最表面を高感度・高空間分解能で測定が可能であり、幅広い分野での応用が期待されているが、様々な課題がある。TOF-SIMS で得られるスペクトルが複雑で解釈が困難であることは、未知試料の解析の難易度を高めている。また、干渉ピークやマトリックス効果の影響により、二次イオン強度が実際の物質の濃度と正しく対応しておらず、混合状態の評価が難しいという課題もある。そこで、本研究では、注目すべき二次イオンが不明な場合でもスペクトルの状態を評価する指標として、情報論における曖昧さの指標である情報エントロピーに着目した。TOF-SIMS スペクトルの各二次イオンピーク強度を総二次イオン強度で割った相対強度を用いて、スペクトルの情報エントロピーを求めることにより、特定の二次イオンを選ばずに試料データを評価した。また、スペクトルの情報エントロピーを新たな変数として TOF-SIMS データに加えた上で、主成分分析を適用し、試料に関連が深い二次イオンの抽出を試みた。

#### 2. 実験方法

モデル試料データとして、2種類の有機物混合試料いくつか解析対象とした。Irganox1010 と Irganox1098 などの混合試料データ<sup>1,2)</sup> および有機 EL 材料である Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>, C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>IrN<sub>3</sub>, M.W. 654.79)と 3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (metaCBP, C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, M.W. 484.60)の混合試料データを用いた。これらの試料を一次イオン源に Bi<sub>3</sub><sup>++</sup>、スパッ

タリングイオン源に Ar クラスターイオンを用いて TOF-SIMS (TOF.SIMS. 5, ION-TOF GmbH, Münster)でデプスプロファイルを測定した。

情報エントロピーは、一般に次式で計算される。

$$S = - \sum p \log_2 p$$

本研究での TOF-SIMS データの場合、TOF-SIMS スペクトル上で自動検索した全二次イオンについて、ピーク強度を総二次イオン強度で割った相対強度を各二次イオンが検出される確率  $p$  として、スペクトルの全二次イオンについての情報エントロピーを算出した。

各深さのスペクトルの二次イオン強度を読み出して数値化した TOF-SIMS データに情報エントロピーを新たな変数として加えた上で、主成分分析を実施し、各物質に関連が深い二次イオンを選択した。

#### 3. 結果と考察

各混合比の試料を比較しそれらの情報エントロピーの値に注目した。濃度変化に対応した情報エントロピー値の変化が見られた。これにより、情報エントロピーを用いることで、特定の二次イオンに注目せずに、総二次イオン強度とは異なる観点で試料の概要の把握ができる可能性が示唆された。

#### 文 献

- 1) A.G. Shard, R. Havelund, S.J. Spencer, et al., J. Phys. Chem. B, **119**(33)
- 2) K. Takahashi, S. Aoyagi and T. Kawashima: Surf. Interface Anal., **49**, 721-727 (2017).

\*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

### 3 種高分子試料 TOF-SIMS データの自己符号化器による解析におけるハイパーパラメータ評価

○伊藤 克<sup>1</sup>, 松田和大<sup>1,2</sup>, 青柳 里果<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>成蹊大学大学院理工学部, <sup>2</sup>株式会社東レリサーチセンター

#### Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers

○Masaru Ito<sup>1</sup>, Kazuhiro Matsuda<sup>1,2</sup> and Satoka Aoyagi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Seikei University, <sup>2</sup>Toray Research Center Inc.

#### 1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は分子の3次元イメージングや化学構造情報を得ることができる強力な表面分析手法であることから、様々な分野に幅広く利用されている[1]。スペクトルとイメージからなる TOF-SIMS データの解析には多変量解析が用いられてきた[2]が、様々な分子由来のスペクトル情報が重なってデータの解釈が困難な場合も多く、新たな解析手法を組み合わせることでデータを解釈することが非常に重要である。近年では、人工ニューラルネットワーク (ANN) を使用した教師なし学習手法の一つである自己符号化器 (autoencoder) を用いた TOF-SIMS データ解析も報告されている[3-5]。Autoencoder は多変量解析よりも詳細に情報を引き出せると期待される手法[3]であるが、正則化などのハイパーパラメータが多く存在し、TOF-SIMS データにおける最適な学習方法は確立されていない。本研究では、autoencoder を用いて、比較的単純な3種高分子4層試料の TOF-SIMS データ[2]解析を適切に行うことで、autoencoder の基本モデルを示すことを目指す。

#### 2. 実験方法

3 種類の高分子 polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polycarbonate (PC) を4層に重ねた試料の TOF-SIMS データ[2]をモデル試料データとした。自動検索した 1089 個の質量ピークの各ピクセルでの二次イオン強度を 1089×16384 行列データとして数値化した。データ前処理として、各ピクセルでの総二次イオン強度による規格化の後、min-max scaling, auto scaling で規格化したものを用意した。TOF-SIMS デー

タは、Deep Learning Toolbox, (MATLAB, Mathworks Inc.) の自己符号化器 sparse autoencoder で解析した。MATLAB の sparse autoencoder には、デフォルト設定で KL divergence を用いたスパース正則化と L2 正則化が含まれている。

#### 3. 結果と考察

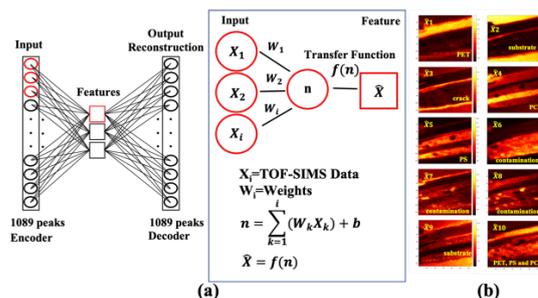


Fig.1. (a) Schematic model of autoencoder, (b) The features extracted by autoencoder

Fig. 1 に autoencoder の概略図と、autoencoder で分類された高分子試料の特徴の例を示す。主成分分析や多変量スペクトル分解などの多変量解析[2]と同等の情報だけではなく、条件設定によっては、多変量解析では抽出されなかった情報も抽出した。

#### 文 献

- 1) I. S. Gilmore, J. Vac. Sci. Technol. A 31, 050819 (2013)
- 2) Y. Yokoyama et al., Surf. Interface Anal., 47(4) 439-446 (2015)
- 3) K. Matsuda, S. Aoyagi. Biointerphases 15, 021013 (2020)
- 4) T. Kawashima, T. Aoki, Y. Taniike, and S. Aoyagi, Biointerphases 15, 031013 (2020).
- 5) T. Akiyama, N. Miyauchi, A. N. Itakura, T. Yamagishi, and S. Aoyagi, J. Vac. Sci. Technol. B, 38, 034007 (2020)

\*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

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

## 有機物・高分子材料 TOF-SIMS スペクトルの 機械学習による予測システム開発

○家持 圭佑<sup>1</sup>, 長谷川 慶<sup>2</sup>, 青柳 里果<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>成蹊大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup>成蹊大学理工学部

### Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning

○Keisuke Kamochi<sup>1</sup>, Kei Hasegawa<sup>1</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Faculty of Science and Technology, Seikei University, <sup>2</sup>Materials and Life Science, Seikei University

#### 1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は、高い分解能で2次元および3次元分子分布が得られることから、様々分野への応用が期待されているが、二次イオンの発生機構およびフラグメント化が複雑であることから、スペクトルの解釈が難しいという課題がある。多くの分光法や質量分析分野ではスペクトルのデータベースの活用が進んでいるが、TOF-SIMS では測定条件によるスペクトルの変化が大きいため、特定のピークに注目した同定が難しく、データベース化が難しい。そこで、本研究ではデータベースに変わるシステムとして、機械学習による未知試料スペクトルの予測システムの構築 [1, 2] を目指している。あらゆる試料に関する TOF-SIMS データの予測が可能な学習システムは実現が難しいため、予測対象試料範囲を絞る必要があるが、本研究では有機物・高分子試料を対象とし、試料範囲は絞らずに本研究室で所蔵するデータを用いて、基礎検討を実施した。機械学習手法としては、予測結果を得る過程で重要視された特徴量 (二次イオンピーク) に関する情報が得られる Random Forest を用いた。

#### 2. 実験方法

TOF-SIMS データの機械学習による予測に関する国際ラウンドロビン (VAMAS TW2 A26) [2] 用に作成したピークリストを用いて、本研究室で所蔵する TOF-SIMS スペクトルについて、各二次イオン強度を数値化した。二次イオンピーク 4230 個について、各スペクトルの総二次イオン強度で規格化した強度を特徴

量とし、有機物の化学構造 33 種類を試料ラベルとして、機械学習用のデータフォーマットを作成した。TOF-SIMS スペクトル 297 個をデータセットとして、Python, Scikit-learn の Random Forest を用いて5回交差検定を実施した。Table.1 にラベルの例を示す。設定した構造が含まれる場合は 1、含まれない場合は 0 とした。

**Table.1.** Result of Random Forest on TOF-SIMS spectra of high-molecular and organic materials

Sample	C(=O)OH	COH	...	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Material A	0	1	...	1
Material B	0	1	...	0
...	0	1	...	1
Material X	0	1	...	0

#### 3. 結果と考察

高分子・有機物材料試料データ 297 個について、33 種の化学構造を試料ラベルとして Random Forest による予測を実施した結果、単純な構造によるラベルは誤予測が多かった。未知試料の予測により、効果的な試料ラベルに必要な条件および各試料データの測定条件に基づいた記述子や試料ラベル設定に関する知見が得られた。

#### 文 献

- 1) 石倉航, 高橋一真, 山岸崇之, 青木弾, 福島和彦, 志賀元紀, 青柳里果, J. Surf. Anal. 25(2) 103-114 (2018).
- 2) Satoka Aoyagi, Yukio Fujiwara, Akio Takano, et al., Anal. Chem. 93(9), 4191-4197, 2021

\*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

---

Division

## [2Ba02-13] SPM Division's Session

Chair: Yukio Hasegawa(The University of Tokyo), Yoshiaki Sugimoto(The University of Tokyo)

Thu. Nov 4, 2021 8:45 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

---

### [2Ba02] 3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy

\*takuya matsumoto<sup>1</sup> (1. Graduate School of Science, Osaka University)

8:45 AM - 9:15 AM

### [2Ba04] Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy

\*Yoichi Miyahara<sup>1</sup> (1. Department of Physics, Texas State University)

9:15 AM - 9:45 AM

### [2Ba06] Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets

\*futoshi iwata<sup>1</sup> (1. Shizuoka University)

9:45 AM - 10:15 AM

### [その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

### [2Ba09] Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide

\*Yuhki Kohsaka<sup>1</sup>, Masaharu Shirata<sup>2</sup>, Teppei Ueno<sup>2</sup>, Tadashi Machida<sup>1</sup>, Tetsuo Hanaguri<sup>1</sup>, Kaya Kobayashi<sup>2,3</sup> (1. RIKEN Center for Emergent Matter Science, 2. Department of Physics, Okayama University, 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

10:30 AM - 11:00 AM

### [2Ba11] Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

\*hiroshi imada<sup>1,2</sup> (1. RIKEN, 2. JST PRESTO)

11:00 AM - 11:30 AM

### [2Ba13] Development of scanning diamond NV center probe microscopy

\*Toshu An<sup>1</sup> (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

## 時間分解静電気力プローブ顕微鏡の3次元展開

○松本卓也

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

## 3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy

○Takuya Matsumoto

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

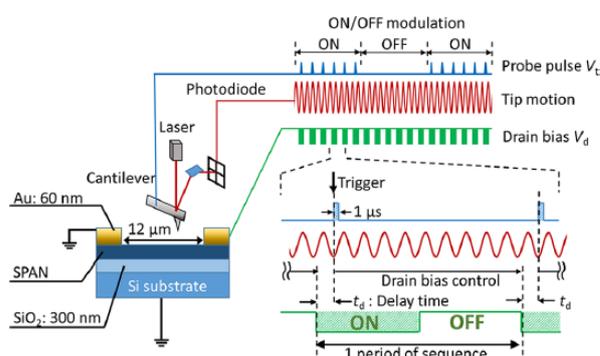
## 1. はじめに

表面の静電分布を画像化する静電気力顕微鏡（ケルビンプローブ顕微鏡を含む）は、原子分子分解能で表面の電荷や電気分極を知ることでできる方法として、広く用いられてきた。特に周波数シフト法の普及による感度、分解能の向上は著しく、様々な系への応用が報告されてきた。しかし、多くの研究は、静的な表面ポテンシャルの計測にとどまり、有機太陽電池、触媒、光合成、有機デバイスなどナノスケールの電荷ダイナミクスが重要な物質・デバイスの核心に迫るためには、時間分解測定を実現することが極めて重要である。

走査プローブ顕微鏡は高い感度と分解能を得るため、ハイインピーダンスの検出系が必要であり、本質的に遅い応答特性を持つ計測手法である。一般に、このようなシステムで時間分解計測を実現するためには、2パルス法が用いられるが、2回の励起パルスの時間間隔と観測対象の緩和過程の時間スケールが同程度であること、および現象の強度が励起強度に対して非線形性をもつことが必要である。2パルス法による時間分解走査プローブ顕微鏡研究の対象の多くが半導体であるのは、バンドの曲がりや電荷量の変化を、キャリアの光励起により容易に飽和に近い状態に持ち込むことができるので、非線形応答を得やすいからである。ところが、電荷移動が重要な役割を果たす材料の多くは電気伝導性が低いので、生成した電荷が試料の電子状態に影響を与えた結果を見るのではなく、孤立的な電荷のホッピングやマイグレーションそのものを観測する必要がある。

## 2. 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡

このような電荷の動きをとらえる方法として、探針同期型静電気力顕微鏡の開発してきた。光励起電荷生成とカンチレバー振動の同期を利用すれば、電気回路

Fig. 1. 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡<sup>2)</sup>

的な時定数の影響を受けない100ナノ秒レベルの時間分解能を持つ計測が可能である。有機薄膜太陽電池に適用した例について紹介する<sup>1)</sup>。

一方、カンチレバー振動より長い減衰時間を持つ系では、カンチレバー振動を利用した時間窓だけでは遅延時間依存性が弱く、高抵抗の電気伝導性高分子薄膜のような電荷密度の薄い系では、十分なS/N比で時間分解測定を行うことが困難である。このような場合、カンチレバー振動に同期して電荷注入を行うだけでなく、遅延時間後にカンチレバー運動と同期して探針にプローブパルス電位を与えることで、S/N比を著しく改善できる<sup>2)</sup>。

このような探針同期型の時間分解手法を用いれば、電極電位とプローブ電位を自在に制御できるので、複数電極を用いた面内異方性の時間分解計測や、垂直方向の電荷移動の時間分解計測が可能となる。3次元方向への展開に関する試みについて報告する。

## 文 献

- 1) K. Araki, Y. Ie, Y. Aso, H. Ohyama and T. Matsumoto: Communications Physics **2**, 10-1-8 (2019).
- 2) K. Kajimoto, K. Araki, Y. Usami, H. Ohoyama, T. Matsumoto: J. Phys. Chem. A **124**, 5063–5070 (2020).

\*E-mail: Matsumoto-t@chem.sci.osaka-u.ac.jp

**Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy**

○Yoichi Miyahara\*

Department of Physics, Texas State University

A notable advantage of frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) is an ability to measure the conservative and dissipative tip-sample interactions in two separate signals, resonance frequency shift and excitation signal amplitude (often called “dissipation signal”), independently. The dissipation signal can be used as a resource for acquiring an additional information, particularly electric force. We have shown that the exploitation of dissipation signal enables quantitative electronic level spectroscopy of individual quantum dots<sup>1-3</sup>) and vibronic excitation of single molecules<sup>4</sup>). We have also used the dissipation signal for realizing Kelvin probe force microscopy that requires much smaller ac modulation amplitude than the conventional implementations<sup>5-6</sup>). In this presentation, I will discuss the signal generation mechanism of dissipation signal and several technical requirements for the measurements based on the dissipation signal<sup>7-8</sup>). I will then present the overview of the applications listed above.

**References**

- 1) A. Roy-Gobeil, Y. Miyahara and P. Grutter, *Nano Lett.*, **15**, 2324 (2015).
- 2) Y. Miyahara, A. Roy-Gobeil and P. Grutter, *Nanotechnology* **28**, 064001 (2017).
- 3) L. Cockins, Y. Miyahara, S. D. Bennett, A. A. Clerk and P. Grutter, *Nano Lett.*, **12**, 709 (2012).
- 4) A. Roy-Gobeil, Y. Miyahara, K. H. Bevan and P. Grutter: *Nano Lett.*, **19**, 6104 (2019).
- 5) Y. Miyahara, J. Topple, Z. Schumacher and P. Grutter, *Phys. Rev. Applied*, **4**, 054011 (2015).
- 6) Y. Miyahara and P. Grutter, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 163103 (2017).
- 7) A. Labuda, Y. Miyahara, L. Cockins and P. Grutter: *Phys. Rev. B*, **84**, 125433 (2011).
- 8) Y. Miyahara et al.: *EPJ Tech. Instrum.* **7**, 2 (2020).

---

\*E-mail: yoichi.miyahara@txstate.edu

## 大気圧プラズマジェット照射可能なナノピペットプローブ顕微鏡の開発

○岩田 太\*

† 静岡大学 電子工学研究所

### Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets

○Futosi Iwata\*

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

#### 1. はじめに

大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jet: APPJ) は表面改質や加工技術、殺菌処理や治療など多岐にわたる用途があり、近年、盛んに研究されている。APPJ は大気圧環境下で容易に生成することが可能である。さらに、APPJ は照射範囲を局在化することで微細な照射をマスクレスで実現できる可能性を有することから、MEMS などマイクロデバイスの作製技術としての応用が期待される。

我々のグループでは走査型プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscope: SPM) を採用した大気圧プラズマジェット微細加工装置を開発している。本発表では、この SPM 装置の紹介とそれを用いた様々な加工法について説明させていただく。

開発した SPM は微細開口を先端に有するガラスナノピペットをプローブとして用いる。ナノピペットは位置決めおよび表面形状計測としてのみでなく、APPJ を局在化するノズルとして用いられる。これまで、ヘリウムソースガスを用いた APPJ を照射することでフォトリソ膜へのサブマイクロメートル加工を実現している [1]。さらにポリマー表面における加工効率向上のために、APPJ のヘリウムソースガスに反応性ガスとして酸素を添加することで加工効率を向上させた。これにより polymethylmethacrylate (PMMA) 膜に対してエッチング効率を向上させた。 [2]。

本手法は添加ガスを変更することで、堆積加工も実現できる。前駆体としてヘキサメチルジシロキサン (hexamethyldisiloxane: HMDSO) を大気圧プラズマジェットに添加することで Si 化合物の局所堆積加工を可能にした。すなわち、サブマイクロスケールでのプラズマ励起化学気相成膜法を実現した。

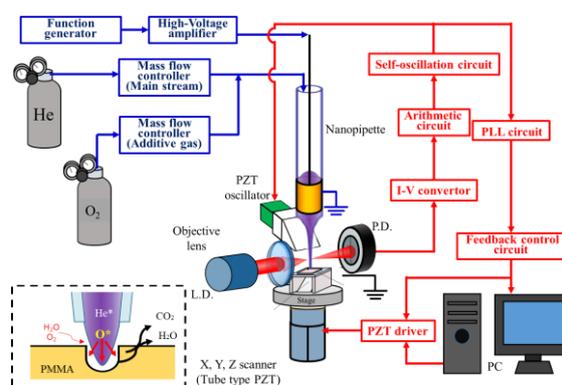


図1 APPJ 照射可能なナノピペット SPM 微細加工装置

ナノピペットを用いたこれらのプラズマ微細加工は主に低周波 (Low frequency: LF) プラズマを用いた加工であり、プラズマ密度は低い。我々は本装置の応用可能性を広げるために高周波プラズマを照射可能な装置も開発している [3]。発表では大気圧誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) を局所照射可能なナノピペット SPM の開発とそれを用いた高効率微細加工についても紹介する。

#### 文 献

- 1) D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 08NB15(6page)
- 2) K. Nakazawa, S. Yamamoto, E. Nakagawa, A. Ogino, M. Shimomura, and F. Iwata, AIP Advances, 10 (2020) 095103 (1-7) Editor's Pick
- 3) S. Toda, K. Nakazawa, A. Ogino, M. Shimomura and F. Iwata, J. Micromech. Microeng. 31 (2021) 065008

\*E-mail: iwata.futoshi@shizuoka.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 8:45 AM - 12:00 PM Room B)

[その他] Break time

## ミスフィット層状カルコゲナイドにおける非周期電子超構造

○幸坂 祐生<sup>1\*</sup>, 白田 雅治<sup>2</sup>, 上野 哲平<sup>2</sup>, 町田 理<sup>1</sup>, 花栗 哲郎<sup>1</sup>, 小林 夏野<sup>2,3</sup><sup>1</sup>理研創発物性科学研究センター, <sup>2</sup>岡山大学理学部物理学科, <sup>3</sup>岡山大異分野基礎科学研究所

## Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide

○Yuhki Kohsaka<sup>1\*</sup>, Masaharu Shirata<sup>2</sup>, Tepei Ueno<sup>2</sup>, Tadashi Machida<sup>1</sup>, Tetsuo Hanaguri<sup>1</sup>, Kaya Kobayashi<sup>2,3</sup><sup>1</sup>RIKEN Center for Emergent Matter Science, <sup>2</sup>Department of Physics, Okayama University, <sup>3</sup>Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University

ミスフィット層状化合物は  $(MX)_{1+\delta}(TX_2)_n$  という一般式で表される複合化合物である [M (Sn, Pb, Sb, Bi, 希土類), T (遷移金属), X (カルコゲン)]. 岩塩型構造を持つ MX 層と、プリズム型あるいは八面体型構造を持つ  $TX_2$  層という、周期と対称性が異なるユニットが積層した構造を持つ (図 1a)。格子定数は面内の一方に整合し、他方向で非整合となる (図 1b, 1c)。化学式中の  $1+\delta$  は非整合比に由来する。一般に、この構造は非周期的であり、面内 Bragg ピークは 3 整数で指数付けされる (図 1d)。電子的には、MX 層から  $TX_2$  層への電荷移動が存在し、低エネルギー状態は  $TX_2$  層からの寄与が支配的であることが知られている [1]。

我々は  $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$  および  $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$  について走査トンネル分光イメージング測定を行った。STM 像には、各物質について 3 種類ずつ異なる終端面が観測され

た。PbSe/SnSe 終端面では四角格子が観測された。TiSe<sub>2</sub> 層が 2 枚の終端面では、1T-TiSe<sub>2</sub> で観測される  $2a_0$  電荷密度波 ( $3Q-2a_0$ ) が三角格子に重畳して観測された。TiSe<sub>2</sub> 層が 1 枚の終端面での結果は物質によって異なる。 $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$  では  $2a_0$  電荷密度波が整合方向にのみ ( $1Q-2a_0$ ) 弱く観測されたのに対し、 $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$  では b 別の新しい電子超構造が観測された。その電子超構造は 3 整数で指数付けされる非周期的な特徴を持つ。詳細な分光測定から、非周期電子超構造が出現するのは層間結合が強く、層間電荷移動が大きいときである傾向がわかった。これらの結果は、個々の構成要素とは異なる対称性を持つ秩序が、独特な積層構造により引き起こされたことを示す [2]。

- 1) G. A. Wiegers, Prog. Solid State Chem. 24, 1 (1996).
- 2) Y. Kohsaka et al., submitted.

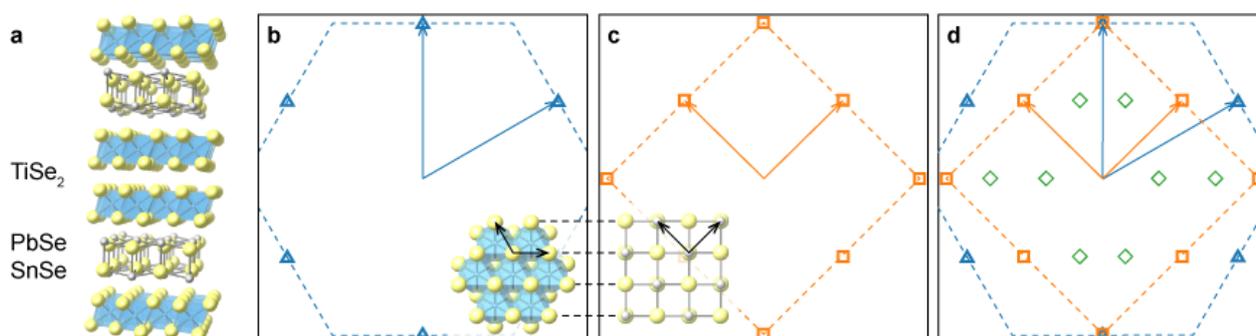


図 1: a,  $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$  および  $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$  の結晶構造。b, c, それぞれ TiSe<sub>2</sub> 層と PbSe/SnSe 層からの面内 Bragg ピーク。マーカーと矢印は Bragg ピークの位置と逆格子単位ベクトルを表す。インセットは (001) 面から見た各層の実空間図。黒矢印は六方晶と正方晶での単位ベクトルを示す。d, b と c を組み合わせたもの。緑ダイヤはサテライトピークの位置を示す。サテライトピーク位置は、逆格子単位ベクトル (青矢印、オレンジ矢印) の整数線形結合で与えられる。

\*E-mail: kohsaka@riken.jp

## 光 STM を用いた単一分子の精密ナノ分光

○今田 裕<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>理化学研究所、開拓研究本部, <sup>2</sup>JST さきがけ

## Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

○Hiroshi Imada<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>RIKEN, CPR, <sup>2</sup>JST PRESTO

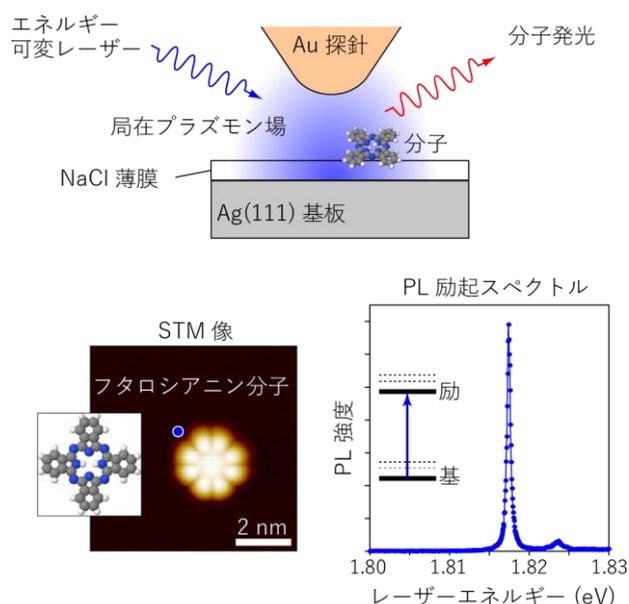
## 1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) と光学技術を組み合わせた光 STM では、近年、エレクトロルミネッセンス分光 [1] やラマン分光 [2] など、高い空間分解能と単一分子の感度を両立する分光法が実現され注目を集めている。しかしながら、これまでの多くの光 STM 分光法では励起源となる STM のトンネル電子や外部照射光のエネルギーが揃っていないあるいは精密に制御されておらず、狙った量子状態の性質を正確に評価することが困難であった。最近我々は、狭線幅の波長可変レーザーを励起源として光 STM に導入し、単一分子フォトルミネッセンス (PL) 分光を開発した [3]。これまでよりも 1 桁以上高い  $\mu\text{eV}$  レベルのエネルギー分解能での精密分光が実現され、分子の性質や分子と電磁場との相互作用の詳細が解明可能になった。

## 2. 結果

実験は、低温 (4.5 K) 超高真空中で動作する STM に光照射・検出用の光学レンズ 2 枚導入した、光 STM 装置を用いて行った。分子としては、可視光域に強い共鳴を示すフタロシアニン分子を選択し、それを Ag(111) 単結晶表面上に成長させた NaCl 薄膜に蒸着させ試料に用いた。探針は電解研磨で作製した Au 探針を用いた。Au 探針と Ag(111) の間のナノギャップに形成される局在プラズモン場を、外部照射のレーザーで励振させ、その局在電磁場を分子に近づけることで相互作用させることができる (Fig. 1)。

STM 探針を試料分子に近づけた状態でレーザーエネルギーを掃引すると、レーザーのエネルギーがフタロシアニン分子の励起エネルギーに一致するときに、非常に強い分子発光が生じる。PL 強度を励起レーザーエネルギーの関数としてプロットした、PL 励起スペクトルには、1.817 eV に幅 0.5 meV 程度の大きなピークと、



**Fig. 1.** STM-PL 測定概要。(上)実験セットアップの概念図。(下左)試料分子の STM 像と分子構造。PL 励起スペクトル測定時の探針位置を青丸で示す。(下右)フタロシアニン単分子の STM-PL 励起スペクトル。

高エネルギー側に小さなピークが観測された。大きなピークは基底状態から励起状態へ振動励起を伴わずに遷移する電子遷移、小さなピークは電子遷移に伴い系の振動励起を伴う振電遷移に帰属される。講演では、このような精密分光で初めて可能になった、振動モード解析や静電場による Stark 効果についても議論を行う。

## 文 献

- 1) H. Imada, et al.: Nature, **538**, 364 (2016).
- 2) R. B. Jaculbia, et al.: Nat. Nanotechnol., **15**, 105 (2020).
- 3) H. Imada, et al.: Science, **373**, 95 (2021).

\*E-mail: himada@riken.jp

## 走査ダイヤモンド NV 中心プローブ顕微鏡の開発

○安 東秀<sup>1\*</sup><sup>1</sup>北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科

## Development of scanning diamond NV center probe microscopy

○Toshu An<sup>1</sup><sup>1</sup>Japan Advanced Institute of Science and Technology

## 1. はじめに

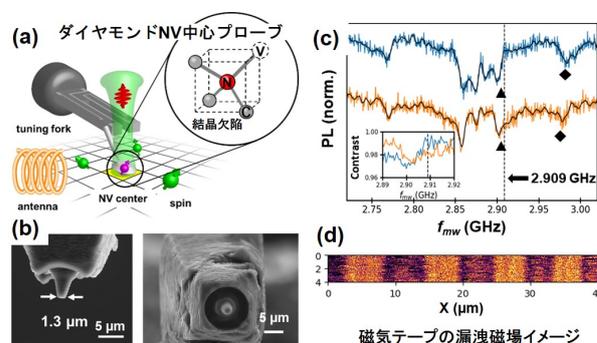
ダイヤモンド中の不純物窒素と炭素欠陥のペア構造である窒素-空孔複合体中心(NV 中心)は、2電子系が誘起する三重項(スピン 1)量子状態を有する。室温・大気中においてこの三重項量子状態を光学的磁気共鳴法(ODMR)により単一 NV 中心の感度で計測可能なことが示されて以来<sup>1)</sup>、NV 中心を用いた量子計測・センシングの研究が注目を集めている<sup>2,3)</sup>。

その中でも NV 中心を含有するダイヤモンドを原子間力顕微鏡(AFM)の走査プローブ顕微鏡先端に取り付けて走査することにより、量子状態をナノスケールで計測・イメージング可能な走査プローブ顕微鏡を実現できる<sup>4)</sup>。この走査 NV 中心顕微鏡の開発は、複数、或いは単一の NV 中心を含有するダイヤモンドプローブを作成することが鍵であり、これまでに、ナノダイヤモンド、バルクダイヤモンドへのフォトリソグラフィと電子線リソグラフィ等を用いて開発されてきた<sup>5)</sup>。最近では、市販の走査ダイヤモンド NV 中心プローブの購入が可能であり<sup>6)</sup>、一般のユーザーでも研究を始められる状況になりつつある。

我々は、レーザーによるダイヤモンドカッティングと集束イオンビーム(FIB)を用いた方法でダイヤモンド NV 中心プローブを作製した。今回、これを用いた磁性体上の磁気ドメインからの漏洩磁場イメージング<sup>7)</sup>、と今後の量子計測・イメージングの展望について紹介する<sup>8-9)</sup>。

## 2. 実験結果

Fig.1(a)に示すように複数の NV 中心を含有するダイヤモンド NV 中心プローブを水晶振動子型の原子間力顕微鏡先端に取り付けた。この際に、ダイヤモンドプローブ先端は FIB により先鋭化されている(Fig.1(b))。NV 中心プローブを共焦点光学系と複合化することに



**Fig. 1.** (a)走査ダイヤモンド NV 中心プローブ, (b)SEM 像、磁気テープ上の異なる 2 点での ODMR スペクトル (c)と磁気ドメイン像

より NV 中心からの蛍光計測とプローブの走査を同期して ODMR 信号(Fig.1(c))の 2次元マッピングを取得した。これらの ODMR 信号の固定マイクロ波印加周波数の蛍光強度をイメージングしたものが Fig.1(d)である。この結果は、磁性体試料(周期的信号が録音された磁気テープ)からの磁気構造の周期構造を反映している。

## 文 献

- 1) Gruber A, et al., Science, 276, 2012 (1997).
- 2) R. Schirhagl, et al., Annu. Rev. Phys. Chem., 65, 83 (2014).
- 3) 水落憲和「NV 中心の物理と応用への魅力」応用物理, 87, 251(2018).
- 4) F. Casola, et al., Nature Reviews Materials, 3, 17088 (2018).
- 5) T. X. Zhou, et al., Appl. Phys. Lett. 111, 163103 (2017).
- 6) <https://qnamichi.com/>, <https://qzabre.com/> (最終アクセス 2021年9月2日)
- 7) 貝沼雄太、他、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-S301-9 (2021).
- 8) D. Kikuchi, et al., Applied Physics Express, 10, 103004 (2017).
- 9) D. Prananto, et al., arXiv:2007.13433

\*E-mail: toshuan@jaist.ac.jp

---

Division

## [2Bp02-12] マイクロビームアナリシス技術部会

Chair:Yoshikazu Honma(Tokyo University of Science), Susumu Shiraki(Nippon Institute of Technology)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B (Olive)

---

### [その他] 表彰式

1:30 PM - 1:45 PM

### [2Bp02] Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"

\*Terumitsu Hasebe<sup>1,2</sup>, Kenta Bito<sup>1,3</sup>, Shunto Maegawa<sup>1,3</sup>, Shunsuke Kamei<sup>1</sup>, Tomohiro Matsumoto<sup>1,3</sup>, Atsushi Hotta<sup>3</sup> (1. Tokai University Hachioji Hospital, Tokai University School of Medicine, 2. Clinical &Translational Research Center, Keio University Hospital, 3. Faculty of Science and Technology, Keio University)

1:45 PM - 2:15 PM

### [2Bp04] Study on field emission from nanocarbon materials

\*Yahachi Saito<sup>1</sup> (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

2:15 PM - 2:45 PM

### [その他] Break time

2:45 PM - 3:00 PM

### [2Bp07] My activities of developments and international standardizations of EDX

\*kenichi obori<sup>1</sup> (1. Formaly Horiba, Ltd.)

3:00 PM - 3:30 PM

### [2Bp09] In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara<sup>1</sup>, \*satoru suzuki<sup>1</sup> (1. LASTI, University of Hyogo)

3:30 PM - 3:45 PM

### [2Bp10] Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka<sup>1</sup>, Kenta Adachi<sup>1</sup>, Koji Takahara<sup>2</sup>, Hirosuke Sumida<sup>3</sup>, \*satoru suzuki<sup>2</sup> (1. School of Science, University of Hyogo, 2. LASTI, University of Hyogo, 3. Mazda Corporation)

3:45 PM - 4:00 PM

### [2Bp11] Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

\*Ken Mizuhata<sup>1</sup>, Kousuke Moritani<sup>1</sup>, Tetsuro Masumoto<sup>1</sup>, Tomomichi Nakamura<sup>2</sup>, Norio Inui<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2. Graduate School of Information Science, University of Hyogo)

4:00 PM - 4:15 PM

### [2Bp12] Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

\*Daisuke Hayashi<sup>1</sup>, Naoya Miyauchi<sup>2</sup>, Yoshiharu Murase<sup>2</sup>, Akiko N Itakura<sup>2</sup>, Satoka Aoyagi<sup>1</sup> (1. Seikei University, 2. National Institute for Materials Science)

4:15 PM - 4:30 PM

1:30 PM - 1:45 PM (Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B)

[その他] 表彰式

## 医工連携による表面改質医療デバイスの開発研究

○長谷部 光泉<sup>1,2\*</sup>, 尾藤 健太<sup>1,3</sup>, 前川 駿人<sup>1,3</sup>, 亀井 俊佑<sup>1</sup>, 松本 知博<sup>1,3</sup>,  
堀田 篤<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東海大学医学部専門診療学系 画像診断学/附属八王子病院 画像診断科・血管内治療センター,

<sup>2</sup>慶應義塾大学病院 臨床研究推進センター, <sup>3</sup>慶應義塾大学 理工学部

### Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"

○Terumitsu Hasebe<sup>1,2\*</sup>, Kenta Bito<sup>1,3</sup>, Shunto Maegawa<sup>1,3</sup>, Shunsuke Kamei<sup>1</sup>, Atsushi Hotta<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tokai University Hachioji Hospital, <sup>2</sup>Keio University Hospital, <sup>3</sup>Faculty of Science & Technology, Keio University

#### 1. はじめに

近年、医療の進歩はめざましく、その中でも、次世代を担う医療機器の開発、再生医療の推進は、現在は国家戦略として認識されている。政府は、2015年にAMED(日本医療研究開発機構)を発足し、日本が医療福祉先進国として世界をリードすることを目標に掲げている。特に医療機器開発に関する重点は強調されており、基礎研究を強化し、画期的なシーズを常に生み出し、その基礎研究を産業の力によって臨床現場へとつなぐ事が重要となってくる。また、その臨床現場で見いだした課題を基礎研究に戻す、循環型研究開発にも重点が置かれてくる。

医療機器開発については、筆者らの臨床の専門分野である放射線医学の分野においては、近年、身体の中を可視化し病気の診断を行うために一般的となっているCTやMRIといった診断機器については、国外への輸出は好調であるが、カテーテル手術などに使う体内埋込型デバイスなどについては、多くが輸入に頼っているのが現状であり多くの貿易赤字を抱えている。実際に、約6000億円程度の赤字がでていた年度も散見する。このような事態を解消するためにも、医療現場と基礎研究者、開発企業、新規参入企業、それを支える官公庁の密な連携、つまり「医工産官学連携」<sup>1)</sup>における国家戦略としての成功は危急の課題である。

医療機器開発特に、体内埋込型のデバイスの歴史は比較的新しく、初期の開発においては医療機器の構造デザインやデリバリーシステムの開発が主流に行われてきた。まずは、臓器の代替として機能するかどうかということにフォーカスが置かれてきて、長期成績は度外視されていた。しかしながら、現代の長寿社会に

対応できる長期成績の優れたデバイス開発には、身体や人体の細胞と直接接触する「医療材料(バイオマテリアル)」の開発が重要であると認識されてきている。つまり、材料のナノ・マイクロレベルでの表面改質技術によって様々な機能や生体適合性を付与し、「身体にとって優しい」医療デバイスを開発することが、医療現場で患者の長期的臨床成績を大きく左右することが解ってきている。

我々医工連携チーム<sup>1)</sup>は、特に炭素系素材(ダイヤモンド, Diamond-like carbon (DLC), ナノダイヤモンド)およびその複合素材に注目し<sup>2),3),4)</sup>、ボトムアップアプローチにより表面改質医療デバイスを開発してきた。生体適合性が高い素材が多く、表面改質技術を含む表面コーティングの他、センサーデバイス、埋め込み型デバイス、ドラッグデリバリーシステムなどへの応用など、多くの可能性が秘められている。

#### 2. 医療機器に実用化されている表面改質技術

特にプラズマCVDコーティング技術を応用したステントなどの血管内治療デバイス、補助人工心臓の摺動部品などの実用化は既に応用されているデバイスを含め、現在進行形で発展中であり、今後の大きな広がりへの期待が注目されている<sup>1)</sup>。本口演では、医療応用の現状と将来的な展開について概説する。

#### 文 献

- 1) <https://hasebe.med.u-tokai.ac.jp>
- 2) T. Saito, T. Hasebe, et. al.: Diam Relat Mater **14**:1116-1119 (2005)
- 3) T. Hasebe, et. al.: J Biomed Mater Res A **76**, 86-94 (2006)
- 4) K. Bito, T. Hasebe, S. Maegawa, et. al.: Acta Biomater **87**, 187-196 (2019)

\*E-mail: hasebe@tokai-u.jp

## ナノカーボン材料からの電界放出に関する研究

齋藤 弥八

豊田理化学研究所

### Study on field emission from nanocarbon materials

Yahachi Saito

Toyota Physical and Chemical Research Institute

C<sub>60</sub> フラーレンの発見と大量合成の後、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンが作製され、これらナノカーボンが注目を集めた。筆者は、C<sub>60</sub> の大量合成法に関する 1990 年の Krättschmer の発表を聴講した直後から、フラーレンと CNT などの関連物質の作製とその構造物性の研究を始めた。CNT は、その形状と物理化学的性質が電界放出エミッタとして、打って付けであることに着目して、CNT 電界エミッタの特性評価と実用化を目指して、これまで研究を行ってきた。ここでは、CNT とグラフェンの電界放出に関するトピックの数例を紹介する。

#### 1. CNT 先端ならびにグラフェン端の電界放出顕微鏡 (FEM) と電界イオン顕微鏡 (FIM) 像の観察

CNT やグラフェンでは、金属におけるような自由電子ではなく、 $\pi$  電子軌道が電界放出を支配する。Fig.1 に、先端の閉じた CNT からの FEM 像と対応する FIM 像を示す。FEM では炭素五員環の周囲の  $\pi$  電子軌道を反映した五員環パターン、FIM では五員環を形成する 5 個の炭素原子が観察される。他方、グラフェン端からは、Fig.2(a) に示すように、“lip” パターンと呼ぶ独特の FEM 像が観察される。これは、グラフェン面に垂直方向に伸びた  $\pi$  軌道の対称性と空間分布を反映していると考えられる。また、FIM (Fig.2(b)) では、面直方向に伸びたストリーク以外に、2 つに分裂した dipole spots が観察され、 $\sigma^*$  および  $\pi^*$  由来の空軌道を映しているものと推測される。

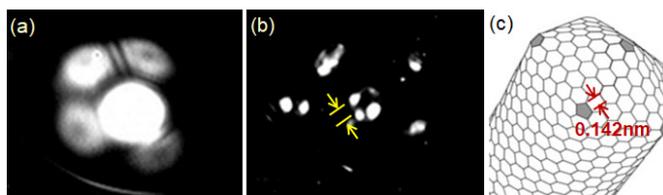


Fig. 1 CNT の(a) FEM と(b) FIM 像, (c) CNT 先端の構造モデル

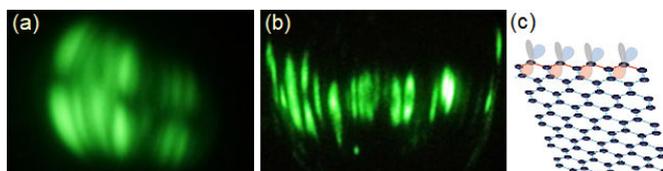


Fig. 2 グラフェンの(a) FEM と(b) FIM 像, (c) グラフェン端の構造と電子軌道の模式図

#### 2. in situ TEM による CNT およびグラフェンエミッタの動的挙動の観察

ピエゾ駆動/電流導入端子付きの試料ステージを用いて、CNT およびグラフェンの電界下での振舞い、構造変化を TEM その場観察を行うことにより、ナノカーボン電子エミッタの駆動時における挙動、劣化過程などを詳細に知ることが出来た。Fig.3 に CNT エミッタの観察例を示す。

#### 3. CNT 電子源の表示管, SEM, PEM への展開

CNT 電界エミッタは、真空に対する要求があまり厳しくなく、また非常に頑健であることから、電界放出ディスプレイなどの電子源として着目され、CNT を電子源とする蛍光表示管の開発を企業と共同で行なった。また、CNT を電界エミッタとする走査電子顕微鏡 (SEM) や投射電子顕微鏡 (PEM)、X 線顕微鏡 (XRM) の試作研究を行なった。

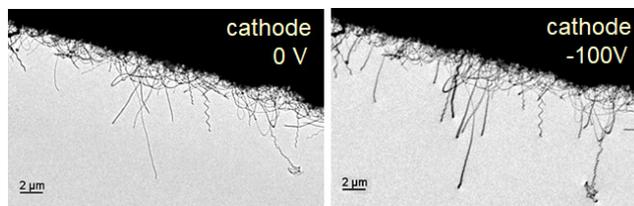


Fig. 3 CNTs 陰極の TEM 像. 印可電圧 0V (左), -100V (右).

\*E-mail: ysaito@toyotariken.jp

2:45 PM - 3:00 PM (Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B)

[その他] Break time

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

## エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザーの開発と国際標準化活動

○大堀 謙一\*

元 (株) 堀場製作所 開発本部

## My activities of developments and international standardizations of EDX

○Kenichi Obori\*

Formaly R&amp;D Segment, Horiba, Ltd.

この度はマイクロアナリシス技術部会の榊功績賞を頂戴することになり大変感謝しております。受賞記念講演の機会を利用させていただいて、私が入社して来ましてエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX) の研究開発開発と ISO/TC202-マイクロビーム分析での国際標準化活動について紹介させていただこうと思います。

私が EDX の開発に関わるようになったのは 1980 年に堀場製作所へ入社したからであるが、更に遡って、同社への入社を考えるようになったのは、学生時代に同社の Ge(Li)- $\gamma$  線検出器や Si(Li)-X 線検出器を実験に使用していたからである。

私が入社する時には、既に、EDX の開発チームに配属させる事が決まっていたようで、研修期間終了直後の 6 月末には大阪大学工学部の応用物理第三講座におられた志水隆一助教授 (当時) の元へ連れて行かれ、毎日、研究室に通って固体中での電子線のシミュレーションを行うこととなった。また、学振の 141 委員会の委員も先輩から引き継ぐことになった。

併行して会社では、NBS (現 NIST) が発行していた EDX 用の定量分析ソフトウェア、FRAME C のテクニカルノート勉強し、そのソフトウェアを試作機に実装する作業も与えられた。更に 12 月には、製品のソフトウェアを担当していた先輩技術者が会社を辞めることになり、製品に使用しているインテルの 8 ビットマイコン 2 個と、DEC 社のミニコンのソフトウェアを担当することになり、1982 年の 5 月頃に一号機の出荷に漕ぎ着けた。

入社 5 年目頃から、ようやく自分でソフトウェアのコーディングを行う必要がなくなり、自社製品に欠けていた元素マッピング機能の開発、X 線画像への多変量解析の応用、XPP 法と呼ばれる軽元素 (B、C、N、O、F) の定量分析アルゴリズムの導入などを始めることが

でき、10 年目頃からは検出器を除く製品全体の企画も始めているが、ソフトウェア全体の管理の仕事も引き受けることになり、学振 141 委員会への参加や大阪大学訪問の回数も少なくなったが、志水先生や越川先生からの広州での日中セミナーやマウイ島での ALC などへの参加指示には従っていた。

1994 年に志水先生から ISO/TC202-マイクロビーム分析の活動に参加するようにとの依頼があり、まずは、新日鐵第一技研の小林尚部長が日本代表、住友金属テクノロジーの村山順一郎部長が ISO/TC202/SC2-EPMA 対応の取り纏めをされていた WG 会議に参加するようになった。他の WG メンバーはコベルコ科研の源内規夫元部長の他、島津製作所と日本電子の EPMA 担当の技術者の方々と、総会には 1995 年に広州で開催された第 3 回総会から 2002 年にベルリンで開催された第 9 回まで参加した。この間の私の活動の中心は、国内では、規格開発の大半を担っておられた村山氏の補佐と、国際会議においては、日本人には聞き取り不可能な中国人議長の発言内容の推定を小林氏に伝える事と現地での移動手段の確保であった。当時の公費の用途への規制は比較的緩やかで、総会後には色々な研究施設を訪問するとともに、各地の文化の一端に触れる機会も頂いた。

一端この活動に直接関与する事はなくなったが、2012 年に東京へ転勤となった事をきっかけに、学振 141 委員会や ISO/TC202 の活動に復帰し、2015 年には日鉄住金テクノロジーの日野谷氏から ISO/TC202 日本代表の立場を引き継ぎ、10 月につくば市で第 22 回総会を主催することができた。来年度からは日本代表の立場を他の方に引き継ぎたいと考えているが、国際標準化の意義が必ずしも分析機器産業界に浸透しているとはいえ、まずは継続することが重要と考えている。

---

\*E-mail: clement\_janequin@v102.vaio.ne.jp

## マイクロバブル・ナノバブルの SEM 中その場生成

高原 光司<sup>1</sup>, ○鈴木 哲<sup>1</sup><sup>1</sup> 兵庫県立大学高度産業科学研究所

## In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara<sup>1</sup> and ○Satoru Suzuki<sup>1</sup><sup>1</sup> Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

## 1. はじめに

マイクロバブル、ナノバブルは農業・水産業、清掃、排水処理、シャワー、洗濯機など様々な分野で利用されるようになってきている。しかし、これら水中に存在する微細なバブルを分析することは困難であるため、その存在は未だ多くの謎に包まれている。

電子照射によるナノバブルの生成・観察例として透過電子顕微鏡 (TEM) 中の大照射線量を用いた研究が幾つか報告されている[1,2]が走査電子顕微鏡 (SEM) 中での報告例はない。今回我々は、SEM 中の低線量の照射によりサーフェスマイクロバブル、ナノバブルをその場生成し、成長過程や断面形状を観察することができた[3]。

## 2. 実験

Si および SiN 膜を電子透過窓とし、純水を封止した液体セルを作製した。典型的な膜の厚さは 15 nm、膜の面積は 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  である。電子照射および観察は走査電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6700F) を用いて、真空中、室温で行った。

## 3. 結果

Fig.1 にマイクロバブル形成過程の SEM 像を示す。(a)では、先だって照射された右上の部分にのみナノバブルが見られている。(b)-(d)では、新たに多くのナノバブルが発生し、時間の経過とともにマイクロバブルに成長する様子が観察されている。更に照射を続けると(e)のように成長したバブルが重合し、約 20  $\mu\text{m}$  の大きなマイクロバブルが形成された。本研究で観測しているバブルは電子透過窓と水の界面に形成されたサーフェスバブルである。本研究でバブル生成が観測された最小の照射線量率は  $1.3 \times 10^{11} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$  であり、この値は TEM 研究で報告されている値に比べ 5-7 桁も小さい。小さい線量でのバブル生成には液体セル内の圧力が低いことが重要であることが示唆された。

サーフェスバブルの断面構造はこれまで主に AFM を用いて観測されており、非常に接触角の小さい (概ね  $2 \sim 30^\circ$ ) 扁平な形状が報告されてきた[4]。このためサーフェスバブルはマイクロ (ナノ) パンケーキとも呼ばれている。しかしながら本研究では、Fig.2 に示すようにバブルの大きさに関わらず、ほぼ半球状の形状が観測され、パンケーキ形状は一例も見られなかった。観測された接触角は  $50^\circ \sim 90^\circ$  の範囲にあり、その平均値は  $69^\circ$  であった。大きな接触角は曲率半径を小さくし、バブルの内圧を増大させる[4]。これはバブル中のガス分子の水中への溶出を促進する方向に作用すると考えられるが、本研究では3日の間に消失したバブルは観測されなかった。

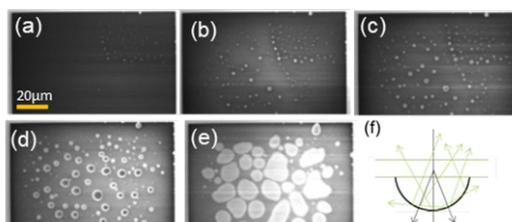


Fig. 1. マイクロバブル形成過程の SEM 像。加速電圧 5 kV、照射線量率:  $9.6 \times 10^{11} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。照射時間: (a) 0 s、(b) 118 s、(c) 203 s、(d) 370 s、(e) 1067 s。

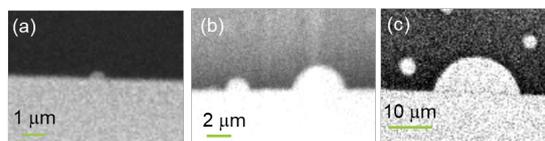


Fig. 2. (a)-(c) 電子透過窓の端に形成された様々なサイズのナノバブル、マイクロバブルの断面 SEM 像。

## 文 献

- 1) J. M. Grogan et al., *Nano Lett.* **14**, 359 (2014).
- 2) Q. Kim et al, *Appl. Nanosci.* **11**, 1 (2021).
- 3) K. Takahara et al., *J. Appl. Phys.* **130**, 025302 (2021)
- 4) D. Lohse et al., *Rev. Mod. Phys.* **87** (2015).

\*E-mail: ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

## ガス導入による準大気圧硬 X 線光電子分光の帯電解消

竹中 研人<sup>1</sup>, 足立 健太<sup>1</sup>, 高原 光司<sup>2</sup>, 住田 弘祐<sup>3</sup>, ○鈴木 哲<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学理学部, <sup>2</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所, <sup>3</sup>マツダ株式会社

### Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka<sup>1</sup>, Kenta Adachi<sup>1</sup>, Koji Takahara<sup>2</sup>, and Hirosuke Sumida<sup>3</sup>, ○Satoru Suzuki<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Science, University of Hyogo, <sup>2</sup>LASTI, University of Hyogo, <sup>3</sup>Mazda Corporation

#### 1. はじめに

光電子分光は、試料の電子状態や化学結合状態の分析に広く用いられている。しかし、光電子分光による絶縁体試料の測定では、不均一帯電が発生することでスペクトル形状が歪み、電子状態を反映したスペクトルが得られないという問題がある。また、近年感度の向上のために光源が高輝度化しており、帯電の解消が難しくなっている。一方、環境制御 X 線光電子分光装置に 500 Pa のガスを導入すると、絶縁体試料の帯電がある程度緩和されることが報告されている [1]。今回我々は準大気圧硬 X 線光電子分光 (NAP-HAXPES) によって絶縁体試料の帯電をほぼ完全に解消することを試みた。更に、帯電解消に必要な圧力が試料とアナライザーのフロントコーン間の距離  $d$  (Fig.2 挿入図参照) に強く依存することを明らかにした。

#### 2. 実験

絶縁体試料として  $\text{LiNbO}_3$  ウェハ (厚さ 0.5 mm) とスライドガラス (1 mm) を用いた。測定は SPring-8 BL24XU に設置された HiPP-2 アナライザーを備えた NAP-HAXPES 装置で行った。励起光エネルギーは 8 keV である。

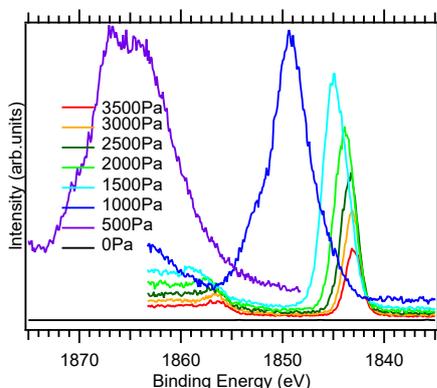


Fig. 1. 様々な窒素ガス圧でのガラス試料の Si 1s HAXPES ( $d=0.3$  mm)。

#### 3. 結果

Fig.1 に通常の距離  $d = 0.3$  mm で得られた様々な  $\text{N}_2$  ガス圧下におけるガラス試料の Si 1s スペクトル (結合エネルギー:  $\sim 1844$  eV [2]) を示す。 $\text{N}_2$  ガス圧の上昇とともにスペクトルがシャープになり、結合エネルギーが本来の値に近づいている。 $\text{N}_2$  ガス圧が 2500 Pa 以上で結合エネルギーは文献値に収束しており、帯電が解消されたことを示している。帯電の解消は、ガス中での電子の散乱によって形成される二次電子が試料表面の帯電を中和するためであると考えられる。興味深いことに、帯電解消に必要な圧力は  $d$  に強く依存する。 $d$  とガラスの帯電解消に必要な窒素ガス圧の関係を図 2 に示す。帯電解消に必要な圧力は  $d$  が大きくなるほど小さくて済み、 $d=2.1$  mm では僅か 250 Pa で良いことが明らかとなった。

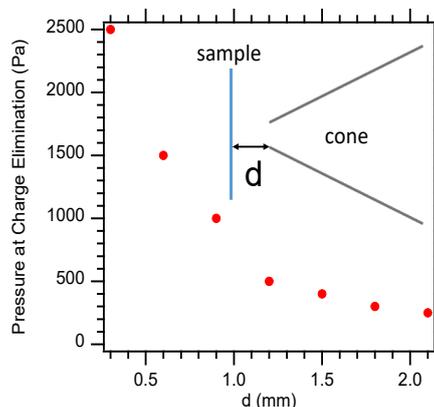


Fig. 2. ガラス試料の帯電解消に必要な圧力の  $d$  依存性。(挿入図: 距離  $d$  の模式図)。

#### 文 献

- 1) <https://www.specs-group.com/nc/enviro/> (最終アクセス 2021年8月25日)
- 2) M. Yoshiki, K. Fujii. SPring-8/SACLA Research Report. **8**, 2 (2020).

\*E-mail: ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

## クラスターTOF-SIMSの1原子当りエネルギーに依存して変化する 質量スペクトルの解析

○水畑 健<sup>1\*</sup>, 盛谷 浩右<sup>1</sup>, 梶本 哲朗<sup>1</sup>, 中村 知道<sup>2</sup>, 乾 徳夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学大学院工学研究科, <sup>2</sup>兵庫県立大学大学院情報科学研究科

### Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

○Ken Mizuhata<sup>1</sup>, Kousuke Moritani<sup>1\*</sup>, Masumoto Tetsuro<sup>1</sup>, Tomomichi Nakamura<sup>2</sup>, Norio Inui<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, University of Hyogo, <sup>2</sup>Graduate School of Information Science, University of Hyogo

#### 1. はじめに

現在, クラスターを一次イオンビームとした飛行時間型二次イオン質量分析法(クラスターTOF-SIMS)により, SIMSの利用範囲は有機・生体高分子分野にまで広がってきている.ただし,有機試料ではイオンビーム照射による分子の解離が起き,その過程が解明されていないため,特に高分子などでは質量スペクトルの解釈が難しくなる.これまで我々は,Arクラスターを一次イオンとしたTOF-SIMSにおいて,スペクトル中に現れる有機分子のフラグメントイオンの強度が一次イオンのエネルギー(1原子当たり; $E/n$ )に依存して変化することを報告してきた.ポリスチレン試料から発生したフラグメントイオンでは,環構造の有無など類似した構造を持つイオンが似た傾向の $E/n$ 依存性を示しており,このことから我々は,二次イオン強度の $E/n$ 依存曲線には分子の分解過程に関する情報が含まれていると考えている.[1]

本研究では,一次イオンビームのクラスターサイズを選別できるアルゴン(Ar)クラスターTOF-SIMS装置を用いて,分子の分解過程が比較的単純で解離エネルギーが既知であるニトロベンジルピリジニウム塩(NBP)のSIMSスペクトルを測定し,フラグメントイオン強度の $E/n$ 依存性についてその物理化学的な意味とデータ解析方法について検討した.

#### 2. 実験方法

NBP試料は1-(4-Nitrobenzyl)Pyridinium chloride(Sigma-Ardrich社製)を超純水を溶媒として1.0 g/Lの濃度に調整しSi基板上に滴下した後,凍結乾燥

により薄膜化した.

#### 3. 結果考察

Fig. 1は,NBPの主なフラグメントイオン( $m/z=169,136,106,90,78,51,39$ )強度の $E/n$ 依存性をプロットしたものである. $m/z=169,136,106$ と $90,78$ と $51,39$ がそれぞれ類似した傾向を持つ $E/n$ 依存性を示していることが分かる.これら傾向の違いは,それぞれのフラグメントイオンが生成した解離反応経路の違いに由来すると考えられる.講演では, $E/n$ 依存曲線の示す物理化学的意味と,曲線の類似性を相関係数に基づいて整理・分類する手法について検討する.

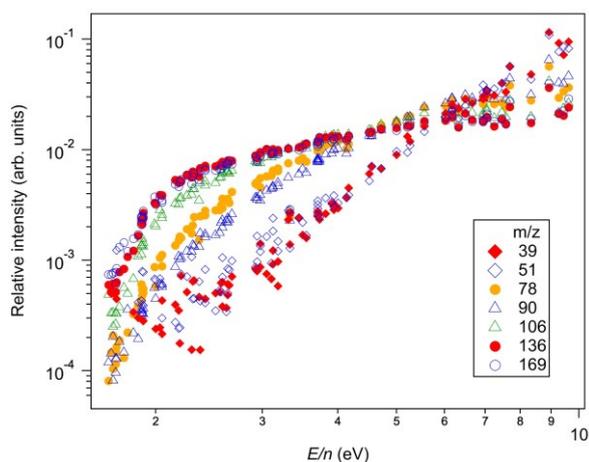


Fig. 1. NBPフラグメントイオン強度の $E/n$ 依存性

#### 文 献

[1] K.Moritani, G.Mukai, M.Hashinokuchi, K.Mochiji., Appl. Phys. Express 2, 046001 (2009).

\*E-mail: ej21g017@steng.u-hyogo.ac.jp

## 鉄鋼試料における水素分布と結晶構造に関するマルチモーダルデータの評価

○林 大介<sup>1</sup>, 宮内 直弥<sup>2</sup>, 村瀬 義治<sup>2</sup>, 板倉(中村) 明子<sup>2</sup>, 青柳 里果<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科, <sup>2</sup>物質・材料研究機構

### Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

○Daisuke Hayashi<sup>1</sup>, Naoya Miyauchi<sup>2</sup>, Yoshiharu Murase<sup>2</sup>, Akiko N. Itakura<sup>2</sup>, and Satoka Aoyagi<sup>1\*</sup>

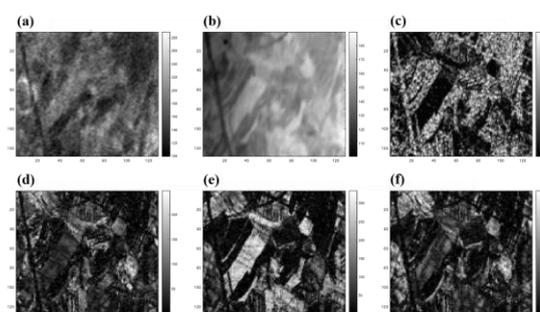
<sup>1</sup>Seikei University, <sup>2</sup>National Institute for Materials Science

#### 1. はじめに

鉄鋼材料の水素脆化は測定が容易ではなく未解明の部分も多い。走査型電子顕微鏡(SEM)と電子衝撃脱離法(ESD)を組み合わせたオペランド水素顕微鏡[1]は、水素を試料に供給しながら水素分布の経時変化を得ることができる。さらに、電子後方散乱回折(EBSD)像も合わせて解析することで、鉄鋼の結晶構造と水素透過の関連が評価できると期待できる。しかし、これまでの検討[2]では、明確な水素分布像を得ることを優先し、ESD による水素分布像の解像度を低く抑えていた。高解像度の ESD 像は、1 ピクセルあたりのカウント値が低いため単独のデータとしては解析が難しいが、SEM 像や EBSD 像と融合させたマルチモーダルデータ化することにより、十分な数値解析が実施できる可能性がある。本研究では、これまでの報告よりも高い解像度 ESD 像を用いたマルチモーダルデータの解析を検討した。

#### 2. 解析方法

冷間加工で転位を入れたステンレス SUS304 鋼を厚さ 100  $\mu\text{m}$  の薄板状とした試料に背面から水素を供給し、表面に透過した水素分布を 330  $\mu\text{m}$   $\times$  520  $\mu\text{m}$  の範囲で測定した ESD 像[2]と同一試料の SEM 像と EBSD 像を Matlab (Mathworks 社) のイメージレジストレーション (imregister)で融合した(Fig. 1)。融合したデータを主成分分析(PCA)および自己符号化器(autoencoder, AE)で解析した。ESD 像については、測定領域を 128 $\times$ 128 pixels とし、水素分布強度は 1 時間ごとに積算した値を用いた。EBSD については fcc(オーステナイト)の 3 方位に bcc(マルテンサイト)を加えた



**Fig.1.** Image fusion results of measurement for steel sample. (a)ESD image (65 hours), (b) SEM image, (c) EBSD image of bcc, EBSD images of fcc: (d) [001], (e) [101], (f) [111].

4 種類の像を用いた。

#### 3. 結果と考察

これまでの検討[2]でも鉄鋼の結晶構造と水素分布の関連についての知見は得られているが、ESD 像の空間および時間分解能を高めたイメージデータを用いてイメージフュージョンしたデータに対する PCA の結果でも同様の知見を得られた。AE での解析では、これまでの検討や今回の PCA でも確認された Ring 状の領域に関する特徴が抽出できた。以前の解析では、ESD 像は 330  $\mu\text{m}$   $\times$  520  $\mu\text{m}$  に対して 64 $\times$ 64 pixels であり、1 pixel あたり 5  $\mu\text{m}$  程度であったが、128 $\times$ 128 pixels では 1 pixel あたり 2  $\mu\text{m}$  程度であり、より詳細な観察が可能になったと考えられる。

#### 文 献

- 1) N. Miyauchi *et al.*: Appl. Surf. Sci., **527**, 146710 (2020).
- 2) T. Akiyama *et al.*: JVSTA, B **38**, 034007 (2020).

\*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

Division

---

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会「ス  
パッタ・プラズマで切り拓くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa

Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

---

- [3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method  
\*Atsushi Nakajima<sup>1</sup>, Naoyuki Hirata<sup>2</sup>, Masahide Tona<sup>2</sup>, Keizo Tsukamoto<sup>2</sup> (1. Keio University, 2. Ayabo Corporation)  
9:00 AM - 9:30 AM
- [3Ba03] STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface  
Genki Yamashita<sup>1</sup>, \*shu kurokawa<sup>1</sup> (1. Kyoto University)  
9:30 AM - 10:00 AM
- [3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramics nanogranular thin films prepared by sputtering  
\*Hiroshi Masumoto<sup>1</sup> (1. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)  
10:00 AM - 10:30 AM
- [3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering  
\*Takashi Nishida<sup>1</sup>, Kyomi Matsuzawa<sup>1</sup>, Naoya Ohga<sup>1</sup>, Junnosuke Ono<sup>1</sup>, Hibiki Tanaka<sup>1</sup>, Chikara Watanabe<sup>1</sup>, Mizuki Inoue<sup>1</sup> (1. Faculty of Engineering, Fukuoka University)  
10:30 AM - 11:00 AM
- [その他] Break time  
11:00 AM - 11:15 AM
- [3Ba10] Low temperature growth of LiCoO<sub>2</sub> thin films by ion beam assisted deposition  
\*Iwao Kawayama<sup>1</sup>, Kazuki Ohta<sup>1</sup>, Riki Kataoka<sup>2</sup>, Yasushi Maeda<sup>2</sup>, Toshiya Doi<sup>1</sup> (1. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)  
11:15 AM - 11:30 AM
- [3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge  
\*kata mori<sup>1</sup>, Nikolay Britun<sup>2</sup>, Ming Yang<sup>1</sup>, tetsuhide shimizu<sup>1</sup> (1. Graduate School of Systems Design, Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University)  
11:30 AM - 11:45 AM
- [3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS  
\*Makoto Ozawa<sup>1</sup>, Md. Suruz Mian<sup>1</sup>, Takeo Nakano<sup>1</sup>, Hiromasa Murakata<sup>2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup> (1. Seikei University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)  
11:45 AM - 12:00 PM

## パルスマグネトロンスパッタリング法によるナノクラスター担持機能材料

○中嶋 敦<sup>1\*</sup>, 平田直之<sup>2</sup>, 戸名正英<sup>2</sup>, 塚本 恵三<sup>2</sup><sup>1</sup>慶應義塾大学理工学部, <sup>2</sup>株式会社アヤボ

## Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method

○Atsushi Nakajima<sup>1\*</sup>, Naoyuki Hirata<sup>2</sup>, Masahide Tona<sup>2</sup>, and Keizo Tsukamoto<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Science and Technology, Keio University, <sup>2</sup>Ayabo Corporation

## 1. はじめに

原子が数個から数百個程度凝集したナノクラスター (NC) は機能材料の単位として注目され、1980 年以降、レーザー蒸発法や直流スパッタリング法などに質量分析手法を組み合わせることで、原子数 1 個を峻別した物性研究が進んだ。この研究によって電子殻形成、超常磁性、金属-絶縁体転移、などの NC 特有の物性が明らかにされ、新しいナノ構造材料の科学が注目されている。配位子や鋳型分子の助けを借りる化学合成法にも波及しているが、触媒や電磁気特性、光物性の上からは、NC 自体を精密に担持や集積して NC の物質科学を発展させる必要がある。従来技術で生成できる単一サイズのナノクラスターの量は、イオン電流でみると数 pA 程度と微量であり、この生成量の増大が課題であった。私たちは、スパッタリングをパルス的に行う高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法が原子イオンや電子の荷電粒子の量を増大させる特徴に着目し、HiPIMS 法を用いて白金 (Pt) や銀 (Ag) の単成分や金属-シリコン (M-Si) の複合成分の NC を nA 程度の量で生成させ、機能材料へ展開してきた。

## 2. 生成手法

Fig. 1 に開発した装置 (nanojima<sup>®</sup>) の概略図を示す<sup>1)</sup>。液体窒素で冷却したセル内に直径 2 インチのターゲットのマグネトロンスパッタリング源を設置し、パルス電圧を印加して金属原子やイオンを発生させ、ヘリウム気体で冷却することで原子が集合して NC が成長させる。この過程でイオンの割合を高めると、NC イオンが従来法に比べて効率よく生成される。生成した NC イオンは八重極イオンガイドによって差動排気された四重極イオン偏向器に導き、さらに、四重極質量分析器に導くことで原子数 (クラスターサイズ) が選別された NC イオンが得られ、基板に担持させる。

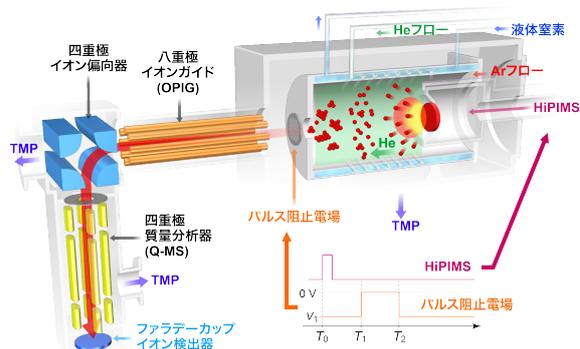


Fig. 1. ナノクラスター生成質量選別蒸着装置<sup>1)</sup>  
Reprinted figure with permission by copyright (2013) ACS.

## 3. 不均一触媒や電磁気特性、光物性の材料

Pt NC を基板に担持すると燃料電池触媒を<sup>2)</sup>、Ag NC ではプラズモンによる光応答表面を<sup>3,4)</sup>、M-Si NC ではホッピング電気伝導体を生成できる<sup>5)</sup>。また、担持体を液体や粉体にすることも可能で、NC 分散体などの生成も可能で<sup>6)</sup>、新たなナノ材料科学の起点になる。

本研究は JST ERATO (2009-2015) の成果の一部で、下記文献に挙げた共著者の皆さんに心から感謝します。

## 文 献

- 1) C.-H. Zhang, H. Tsunoyama, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, and A. Nakajima: *J. Phys. Chem. A* **117**, 10211 (2013).
- 2) H. Tsunoyama, A. Ohnuma, K. Takahashi, A. Velloth, M. Ehara, N. Ichikuni, M. Tabuchi, and A. Nakajima: *Chem. Comm.* **55**, 12603 (2019).
- 3) K. Yamagiwa, M. Shibuta, and A. Nakajima: *ACS Nano* **14**, 2044 (2020).
- 4) M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, T. Inoue, K. Mizoguchi, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima: *ACS Nano* **15**, 1199 (2021).
- 5) T. Yokoyama, T. Chiba, N. Hirata, M. Shibuta, and A. Nakajima: *J. Phys. Chem. C*, **125**, 18420 (2021).
- 6) N. Hirata, Y. Katsura, H. Gunji, M. Tona, K. Tsukamoto, M. Eguchi, T. Ando, A. Nakajima: 投稿中。

\*E-mail: nakajima@chem.keio.ac.jp

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

# 炭素プラズマ照射によって Ag(111)上に形成されるナノ構造の STM 観察

山下元気, ○黒川 修

京都大学工学研究科

## STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface

Genki Yamashita, ○Shu Kurokawa

Kyoto University

### 1. はじめに

我々は、アークプラズマガン (APG) と呼ばれる、カソードアークの 1 種を用いて炭素プラズマを Au や Ag の表面に入射させると、特異な構造が形成されることを見出している。そのサイズなどから我々はこれが C<sub>20</sub> フラーレンの 1 次元重合体である可能性を提案し、研究を進めている。本発表では最近の研究に関して報告する。

C<sub>20</sub> フラーレンは炭素数が最も少ない炭素からなるケージ構造であり、C<sub>60</sub> 等と比べると不安定な構造であると考えられ、その実験的な研究は限られている。確実な実験的研究の例としては、化学的に合成した C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> から電子線照射によって H をはぎ取る方法で C<sub>20</sub> フラーレンを生成した例[1]、Co からの炭素析出によって生成していることを TEM で観察した例[2]などが報告されているのみである。

### 2. 実験方法

炭素プラズマ照射時の試料の電流を計測した結果、試料電位 0 V では電子電流が優勢であることが分かった、今回は試料電位を変化させ、電子電流がほぼ 0 になる電位 (-10 V) において炭素プラズマ入射を試みた他、100 °C 以下でのアニールによる構造変化、また形成された構造の局所電子状態密度計測を行った。

### 3. 実験結果

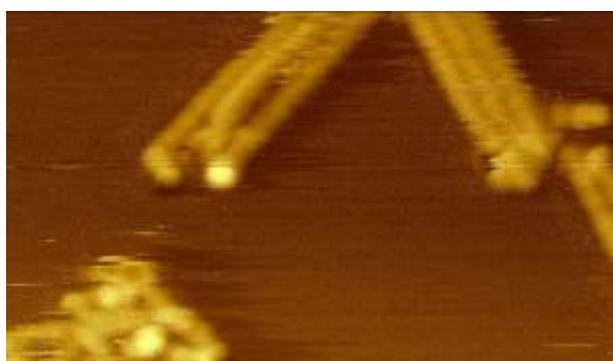


Fig. 1. 炭素ナノ構造のバンドルの STM 像の例. 画像の領域は 20×15 nm<sup>2</sup>、室温、V = 1.7 V、I = 0.20 nA

試料電位を負にすることによって、Fig.1 に示すような 1 次元鎖が平行に並ぶバンドル構造が生成しやすいことが明らかになった。バンドル内の 1 次元鎖間の距離を計測したところ、必ずしも同一の距離で配列していないことが明らかになっており、この構造は 1 次元鎖が van der Waals 力で弱く配列した構造であると思われる。この構造上で行った STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) の結果と第一原理計算の結果はおおよそ良い一致を示している。また弱いアニールの結果、これらの構造がアイランド構造に変化し、電子状態も変化する様子が確かめられたが、得られた電子状態密度は計算された 2 次元重合体の電子状態密度とは異なっており、アニール後の構造に関しては今後の検討が必要である。

### 文献

[1] H. Prinzbach *et. al.*, Nature, **407**, 60 (2000).

[2] F. Romdhane *et. al.*, Nanoscale, **8**, 2561 (2016).

\*E-mail: kurokawa.shu.4m@kyoto-u.ac.jp

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

## スパッタ法により作製した磁性金属-セラミックス ナノグラニューラー薄膜の磁気誘電特性

○増本 博<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大学 学際科学フロンティア研究所

### Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramic nanogranular thin films prepared by sputtering

○Hiroshi Masumoto<sup>1</sup><sup>1</sup>Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University

ナノメートルサイズの磁性金属顆粒がセラミックスマトリックス中に分散する、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜は、多くの魅力的な多機能性を備えている。例えば磁性金属組成含有率が多いとき（おおむね 0.6 以上）では、磁性ナノ粒子間は一歩接触して磁氣的に結合するクラスター状態となり高周波磁気特性<sup>(1)</sup>を発現する。磁性金属組成含有率が半分程度するとき（約 0.6~0.3）では、磁性ナノ粒子は磁氣的に孤立し、セラミックスを介した顆粒間にスピン依存の量子トンネル効果が生じることによるトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果<sup>(2)</sup>などが発現する。これらの特性は数十年にわたって研究されており、現在幅広く電気磁氣的応用に用いられている。

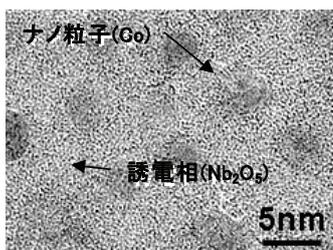


図 ナノグラニューラー薄膜

これまで、磁性金属組成含有率が少ないとき（おおむね 0.3 以下）は、磁性ナノ粒子の密度が疎のためセラミックスを介した磁性ナノ粒子間の距離が長くなることから連続的な量子トンネル現象は起こらなくなる。そのため目立った電磁氣的特性は見いだされていなかった。

最近、我々のグループでは、磁性金属組成含有率が少ないときに、室温での磁場の印加により誘電特性が

変化する現象を発見した<sup>(3)</sup>。この材料に交流電界を印加したときの誘電挙動は、セラミックスマトリックス自体の誘電挙動に加えて、薄いセラミックス障壁を介して隣り合う2つの磁性ナノ粒子間(グラニューラー対)に量子トンネル効果により発生する電荷キャリア振動に起因する誘電挙動が加わったものである。この材料の特異な点は、磁場を印加すると電荷キャリア振動速度が増大すること、すなわちスピン依存量子振動が起こり、その結果、誘電性が増大することである。我々は、磁場の印加により誘電率が変化するこの新しい現象を「トンネル磁気誘電 (TMD: Tunneling Magneto Dielectric) 効果」と命名し、その TMD 特性の改善や新しい機能を発現する研究を行っている。

本発表では、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜や磁気誘電特性などのこれまでの研究背景に触れるとともに、TMD 効果の原理、スパッタによる薄膜作製法、特性の改良の試み<sup>(4)</sup>や、さらに見いだした新しい現象などについて紹介する。

### 文 献

- 1) H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto: J. Magn. Soc. Jpn., **36**, 289 (2012).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **31** (1-2), 219 (1995).
- 3) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa: Nature Communications **5**, 4417 (2014).
- 4) Y. Cao, N. Kobayashi, Y. W. Zhang, S. Ohnuma, and H. Masumoto: Appl. Phys. Lett. **110**, 072902 (2017).

\*E-mail: hiromasu@fris.tohoku.ac.jp

## 改良型スパッタ法による強誘電体メモリ材料ナノ結晶の形成

○西田 貴司, 松澤 杏美, 大賀 直哉, 小野 淳之佑, 田中 響, 渡邊 力, 井上 瑞基  
福岡大学 工学部

### Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering

○Takashi Nishida, Kyomi Matsuzawa, Naoya Ohga, Junnosuke Ono, Hibiki Tanaka, Chikara Watanabe, Mizuki Inoue

Faculty of Engineering, Fukuoka University

#### 1. はじめに

急速な情報通信の発展と普及に伴い、各種電子機器の省電力化、特にネットワークやサーバー関連機器の消費電力低減が大きな課題となってきた。コンピュータのノーマリーオフ、インスタントオン化が解決策であるが、ここに必要なキーデバイスとして不揮発、高速で動作する次世代メモリに期待が集まり、強誘電体メモリ (FeRAM) はその候補の一つである。実現のためには強誘電体材料のナノサイズ化と一層の超高品質化が要求される。本研究ではスパッタ法を改良して強誘電体材料であるペロブスカイト材料  $\text{PbTiO}_3$  の高品質ナノ結晶の育成に取り組んだ。

#### 2. 実験方法

本研究の改良スパッタ法<sup>1)</sup>とは、rf マグネトロンスパッタにおいて、Fig.1 のように基板近傍にシールド板を配置することで、基板材料に入射するスパッタ粒子の量と入射角度を制限したものである。基板としてはサファイア(00・1)ウェハをアニールにて原子平坦表面を形成したものを用いた。基本的なスパッタ条件は  $600^\circ\text{C}$ , 100 W,  $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$ , 1 Pa, 60 min である。得られた試料は原子間力顕微鏡(AFM)に加え、ラマン分光分析や XRD(実験室、放射光)を用いて評価した。

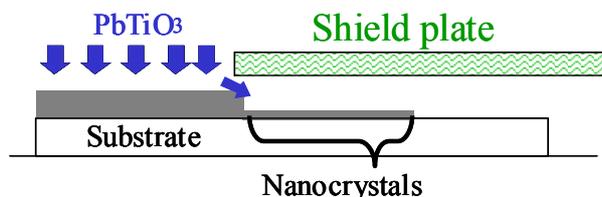


Fig. 1 改良スパッタ法(基板付近の配置)

#### 3. 実験結果と考察

Fig.1 の左部分にてシールド板に覆われていない部分は通常の薄膜(膜厚 300 nm)が堆積する。この部分の AFM 像を Fig.2(a)に示すが、結晶粒が大きく、形状・サイズは不均一である。一方、右側のシールド下では、シールド端から奥、つまり右に進むほど材料の供給量が減少する。端から 2 mm ほど奥の部分で、サイズ 20 nm ほどの均質な  $\text{PbTiO}_3$  ナノ結晶が成長しており、結晶は直線状に並んでいることがわかった。(ナノ結晶アレイ) この部分の AFM 像を Fig.2(b)に示す。並びの周期(70 nm)は基板のサファイア原子平坦のステップ間隔と一致しており、ステップ部分に結晶が成長していた。このナノ結晶は放射光 XRD により  $\text{PbTiO}_3$  結晶で(111)が強く配向していることを確認した。これらのことから、この改良スパッタ手法により、ナノ結晶化に加えて結晶の均質化や高品質化、形成位置の制御もできることが示された。成膜条件の最適化、シールドの枚数を増やし、配置を工夫することで、より広い面積にナノ結晶アレイやナノシート形成が期待される。

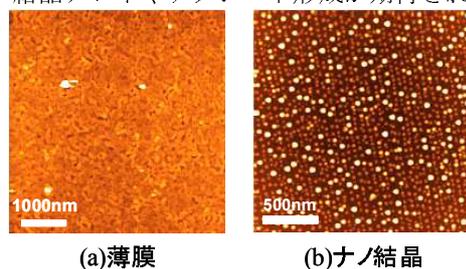


Fig. 2 改良スパッタ膜の AFM 像

#### 文 献

1) T. Nishida et al, "Nanoscale ferroelectric-multiferroic materials for energy harvesting applications 1st edition", Elsevier, pp. 95-108 (2019)

\*E-mail: tnishida@fukuoka-u.ac.jp

11:00 AM - 11:15 AM (Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room B)

[その他] Break time

イオンビームアシスト成膜法による  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の低温成長○川山 巖<sup>1\*</sup>, 太田 和希<sup>1</sup>, 片岡 理樹<sup>2</sup>, 前田 泰<sup>2</sup>, 土井 俊哉<sup>1</sup><sup>1</sup> 京都大学大学院エネルギー科学研究科, <sup>2</sup> 産業技術総合研究所Low temperature growth of  $\text{LiCoO}_2$  thin films by ion beam assisted deposition○Iwao Kawayama<sup>1\*</sup>, Kazuki Ohta<sup>1</sup>, Riki Kataoka<sup>2</sup>, Yasushi Maeda<sup>2</sup> and Toshiya Doi<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Energy Science, Kyoto University, <sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

## 1. はじめに

Li イオン電池は、モバイル機器から電気自動車まですでに多くの機器で用いられているが、薄膜型 Li イオン電池は超小型 IoT デバイス組み込み電源としてさらなる展開が期待できると我々は考えている。Li イオン電池の代表的な正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) は、合成温度の違いにより、高温相 (HT-LCO) と低温相 (LT-LCO) が存在する [1]。正極材料として適するのは HT-LCO であるが、結晶化のためには 600°C 程度の加熱が必要である [2, 3]。しかし、このような高温での成膜プロセスは Si 電子デバイス等への集積の障害となるほか、基板、負極、および固体電解質などの材質・構造を制限する。

本研究では、イオンビームアシスト成膜法 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) を用い室温での LCO 薄膜の結晶化を試み、結晶構造および電池正極としての特性を評価した。

## 2. 実験方法

LCO 薄膜は IBAD を利用したパルスレーザー蒸着法 (PLD) 法を用い、基板加熱は行わず室温で成膜した。レーザーの繰り返し周波数は 20 Hz、ターゲットとして  $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$  焼結体、基板として石英ガラス板もしくは Al 板を用い 30 分間成膜を行った。成膜前の背圧は約  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa で、成膜中に IBAD 用イオン源およびニュートライザーに Ar ガスをそれぞれ 3.0 sccm および 2.5 sccm 流した。Ar イオン照射の加速電圧は 100~400V の範囲で行い、イオン照射の影響で基板温度が 20~60°C 程度上昇した。結晶構造の同定には X 線回折 (XRD) 法を用いた。また、充放電特性は、LCO 薄膜を正極、1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC を電解液、金属 Li を負極とするコインセルを組み、0.1C の C レートで評価した。

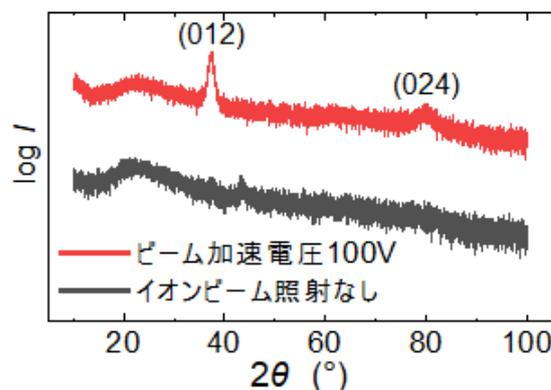


Fig. 1. 石英ガラス基板上に成膜した LCO 薄膜の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に石英ガラス基板上にイオンビーム照射ありとなしで成膜した LCO 薄膜の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定の結果を示す。照射ありの薄膜にのみ HT-LCO (012)面の回折角とほぼ一致する  $2\theta = 37.3^\circ$ の位置にピークが観測された。この結果は IBAD により基板加熱なしで HT-LCO が結晶化したことを強く示唆している。さらに、極点図測定の結果より、イオンビーム照射方向に(014)面が向いていることが確認された。Al 基板上で成膜した LCO 薄膜においても同様に結晶化し 2 軸配向していることを確認した。また Al 基板上で作製した LCO を正極として充放電試験を行った結果、Li イオン電池特有の 3.6~3.8 V の電位プラトーが観測され、作製した LCO 薄膜が正極活物質として機能することが確認された。

## 文 献

- 1) E. Rossen, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, *Solid State Ionics*, **62** (1993) 53-60
- 2) T. Ohnishi and K. Takada, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 055502
- 3) X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, H. Liu, *Surface & Coatings Technology*, **204** (2010) 1710-1714

\*E-mail: kawayama.iwao.3a@kyoto-u.ac.jp

## ホローカソード型大電力パルス放電プラズマの時間分解発光分光分析

○森 幹太<sup>1</sup>, Nikolay Britun<sup>2</sup>, 楊 明<sup>1</sup>, 清水 徹英<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>東京都立大学, <sup>2</sup>名古屋大学

### Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge

○Kanta Mori<sup>1</sup> Nikolay Britun, Ming Yang and Tetsuhide Shimizu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Metropolitan University, <sup>2</sup>Nagoya University

#### 1. はじめに

現在, ナノ粒子の生成手法として, 液体中でナノ粒子を成長させるウェットプロセスが一般的である. しかし, 産業廃棄物が出ることや複数の工程を要することなどから, 実用化に向けた課題が残されている. これに対し, 低環境負荷かつ高制御性を実現する手法としてホローカソード型大電力パルススパッタリング(HiPIHCS)<sup>1</sup>がある. 本プロセスは, 高密度パルスプラズマの形成による高いナノ粒子形成速度を特徴とし, 従来のドライプロセスにおける量産性の課題を解決する技術として注目され, その開発が進められている. 先行研究では, パルス放電におけるピーク電流値やパルス周波数等の HiPIHCS 特有のパラメータによりナノ粒子形成の制御性が示されている<sup>2</sup>. しかし, HiPIHCS におけるプラズマ特性とナノ粒子成長挙動を結びつける物理現象に関する議論は少ない.

本研究では, ナノ粒子が成長する空間領域における HiPIHCS プラズマの基本特性として, スパッタガスおよびスパッタ粒子の空間分布とその時間変化を計測することを目的とし, ICCD カメラによるプラズマ発光分光分析(以下 OES)イメージング計測を行った.

#### 2. 実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す. 背圧  $5 \times 10^{-4}$  Pa の高真空容器内にスパッタガスとして 70sccm のアルゴン (Ar) ガスを導入し, 排気速度調整により容器内圧力を 110 Pa に設定した. HiPIHCS 放電には, Ionautics 社製 HiPSTER1 を用いて, 純チタン (Ti) 製の中空型カソードに周波数 1000 Hz, 幅 80  $\mu$ s のパルス電圧を印加し放電を行った. OES 分析では, Andor 社製 ICCD カメラ (DH334T-TI 型) を用いて, 入光口に紫外光レンズおよびバンドパスフィルタ (中心波長 337, 400, 766 nm) を取り付け, Ar, Ti それぞれの発光強度分布を取得した.

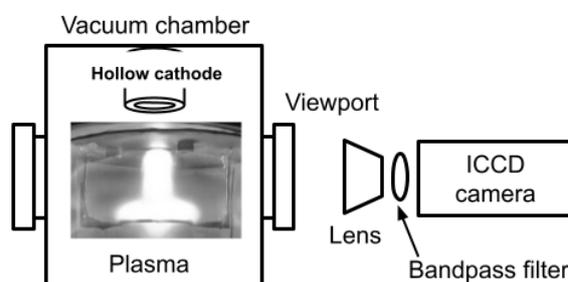


Fig. 1 真空装置および測定系の構成

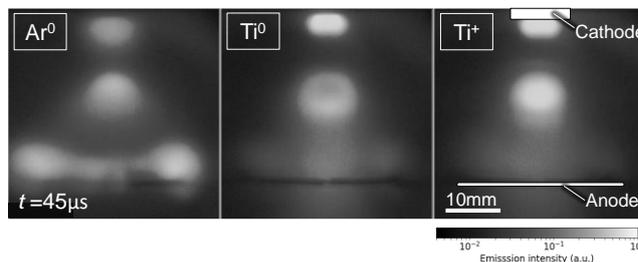


Fig. 2 パルス電圧印加後 45  $\mu$ s 後の  $\text{Ar}^0$ ,  $\text{Ti}^0$ ,  $\text{Ti}^+$  の発光強度の空間分布

#### 3. 実験結果および考察

Fig. 2 に, パルス電圧印加後 45  $\mu$ s 時における  $\text{Ar}^0$ ,  $\text{Ti}^0$ ,  $\text{Ti}^+$  (0 は中性, + は 1 価の陽イオン) の発光強度の空間分布を示す. Ar および Ti とともに電極間の中心部 (カソード出口より約 15mm 下) から強い発光が確認された. 特に  $\text{Ti}^0$  において, 円環状の発光が見られるのに対して,  $\text{Ti}^+$  でその中心部に強い発光が確認されることから, 当該空間領域で Ti の電離が同時間帯に急激に促進されている事が示唆された. 当該発光分布の時間推移とプロセスパラメータの関係性を今後検証する事でナノ粒子成長挙動との関連性を解明していく.

#### 文 献

- 1) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **103**, 193108 (2013).
- 2) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **102**, 033108 (2013).

\*E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

## 三極型反応性 HPPMS を用いた HfN スピント型エミッタの試作と構造制御

○小沢 真<sup>1</sup>, モハメッド シュルズ ミヤ<sup>1</sup>, 中野 武雄<sup>1\*</sup>  
村田 博雅<sup>2</sup>, 村上 勝久<sup>2</sup>, 長尾 昌善<sup>2</sup>

<sup>1</sup>成蹊大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup>産業技術総合研究所

### Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS

○Makoto Ozawa<sup>1</sup>, Md. Suruz Mian<sup>1</sup>, Takeo Nakano<sup>1\*</sup>,

Hiromasa Murata<sup>2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Seikei University

<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

#### 1. 緒言

Spindt 型エミッタは微小真空電子放出源の一種であり、高感度撮像素子などへの応用が期待されている。我々は三極型大電力パルススパッタ (t-HPPMS) による先鋭な Spindt 型エミッタの作製を試みている<sup>1,2)</sup>。最近、Mo よりも HPPMS でイオン化しやすい材料と言われる Hf を用いることで、エミッタの半値高さ÷半値幅で定義したアスペクト比 (AR) が最大 2.3 の鋭い Hf および HfN 製エミッタを作製できた<sup>3)</sup>。ただし、得られたエミッタはゲート電極のホール穴から突出しており、電子放出にはエミッタの形状最適化が必要であった。本研究では、融点が 3305°C と高く、エミッタとしての耐久性にも優れると言われる<sup>4)</sup> HfN 製エミッタに注力し、反応性 t-HPPMS によってこれらの作製と最適化を試みた。キャビティの深さやホール径がエミッタの大きさに強く影響する事がわかっていた<sup>2)</sup>ため、キャビティの形状を変えて先端の突出を抑えた HfN 製エミッタの作製を試みた。

#### 2. 実験方法

Al/Mo/SiO<sub>2</sub> 製のキャビティを形成した Si 基板上に反応性 t-HPPMS によって HfN の薄膜を堆積させた。キャビティはホール径 850 nm / 深さ 300 nm の大口径のもの、ホール径 500 nm / 深さ 300 nm の小口径のものを用いた。大口径キャビティでは印加電力 100 W、プラズマ電位制御用のキャップ電極電位  $V_c$  を 10 V、堆積時間 300 min とし、小口径キャビティでは 200 W、10, 20 V、90 min とした。その他の条件は共通で、Ar 圧力・流量 0.6 Pa / 20 sccm、N<sub>2</sub> 流量 2.5 sccm、放電のパルス周波数 200 Hz、duty 比 5%、ターゲット-基板間

距離を 72.5 mm とした。作製後の基板断面を走査型電子顕微鏡により観察し、画像から AR を評価した。

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した HfN エミッタの断面画像を示す。Fig. 1(a) に示したホール径 850 nm のキャビティでの AR は 2.30 で、同じキャビティを用いた Mo エミッタでの値 (1.3) に比べて非常に大きくなった。これは Hf の HPPMS でのイオン化率が Mo よりも高いことから説明できる。Fig. 1(b) はゲート電極との位置合わせを目指して、キャビティのホール径を 500 nm とした HfN 製エミッタの断面画像である。ホール径を小さくすることでホール閉塞までの時間が早まり、エミッタ先端の突出を抑えられた。このときは  $V_c = 20$  V で AR がより大きくなった。これは、膜厚が薄くなったことにより圧縮応力の影響を受けにくくなり、プラズマ電位の上昇によるイオンの入射直進性向上の効果が優先したためと考えられる。今後はエミッタ形状をさらに最適化し、実際に電子放出ができるかを確認する。

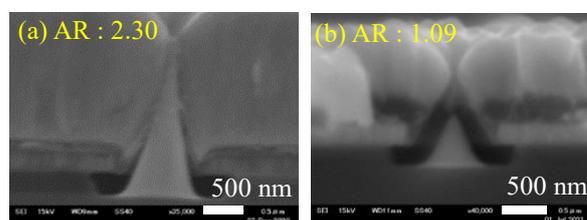


Fig.1 HfN 製エミッタの断面 SEM 画像

(a) ホール径: 850 nm, (b) ホール径: 500 nm.

#### 文 献

- 1) Nakano, et al., JVSTB, 35, 022204 (2017).
- 2) 谷口 他, 信学技報, 118(263), pp.5-8 (2018).
- 3) 小沢 他, 応物学会 2021 秋季学術講演会, 22a-P07-2.
- 4) 後藤 他, JVSJ, 51(3), pp.162-164 (2008).

\*E-mail: nakano@st.seikei.ac.jp