

施設だより

新装置紹介「ナノ物性・電気化学計測オペランド走査型プローブ顕微鏡」

物質分子科学研究領域 杉本 敏樹（准教授）

2019年度末に、分子科学研究所の共同利用装置として新たに『ナノ物性計測走査型プローブ顕微鏡』、及び『ナノ電気化学計測オペランド走査型プローブ顕微鏡』が導入されました。走査プローブ顕微鏡とは、先端をナノスケールに尖らせた探針（プローブ）を物質の表面に近づけ、表面上でその位置を走査しながら探針直下に種々の刺激を与え、その応答をナノ～オングストロームスケールの空間分解能で計測しマッピングを行う装置です。特に、探針と試料表面との間の微小電流（トンネル電流）の計測に基づくものを走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)、探針と試料表面の原子間力の計測に基づくものを原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)と呼びます。AFMモードとSTMモードを組み合わせることで、金属や半導体のみならず、絶縁体・有機材料・生体物質等の表面の構造や緒特性を高い空間分解

能で解明することができます。

分子科学研究所は、これまで共同利用機器として走査プローブ顕微鏡を所有しておらず、近年は所内外から導入の期待が高まっていました。そこで、著者らは2018年の夏頃から機器選定に着手し、秋から2019年の春にかけて複数社を訪問しSPM装置のスペック確認(デモ測定)を慎重に実施しました。選定に際しては、以下の観点を特に重視しました。

- ①原子分解能像の鮮明度
- ②試料のセットから原子分解能測定に至るまでの作業工程の簡便性・スピード
- ③探針の交換を行った前後で試料の同一位置の測定可能性
- ④多様な試料や幅広い測定環境への対応可能性
- ⑤測定モードの多様さや先進性
- ⑥大気非曝露測定への対応可能性

そのような経緯で、最終的にブルカー社の『Dimension icon XR Nano Electrical AFM (以下 nano-E AFM)』

がナノ物性計測走査型プローブ顕微鏡として、同社の『Dimension icon XR Nano Electrochemical AFM (以下 nano-EC AFM)』がナノ電気化学計測オペランド走査型プローブ顕微鏡として落札され、2019年度末に無事納品されました(図1)。

『nano-E AFM』は、特に、電場や磁場・光照射下で動作中の各種エレクトロニクス・スピントロニクス・フォトニクス素子等のその場観測が可能な先端的AFMです。タッピングモードやコンタクトモードといった標準的なAFM計測に加え、ブルカー社独自のピークフォースタッピングモードAFMにより、試料表面の鮮明な原子分解能像を表面非破壊的に取得することが可能です。また、導電性探針を用いた場合には、探針と試料の間に流れる100fAオーダーの極微量電流の検知も可能であり、導電性が低い材料に対してもI-Vカーブを高感度に測定し、局所導電特性のマッピングが可能です。それ以外にも、表面電位や電気力、

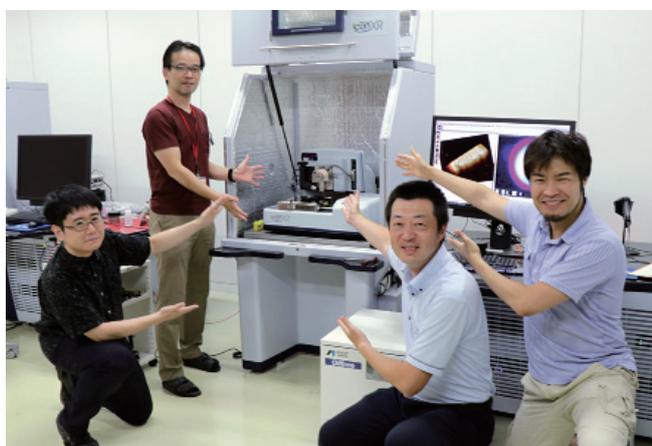


図1 導入したDimension icon XR Nano Electrical AFM装置の前で、機器センターの湊さん・上田さん、及び初期構想段階から機種選定に関わった杉本グループ学生の佐藤さんと共に撮影した写真です。

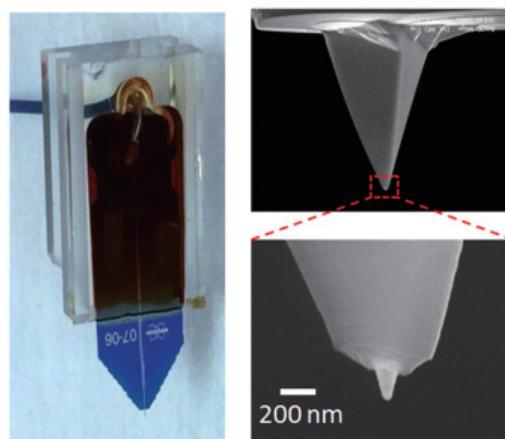


図2 機能紹介の一例として、先端のみ導電性金属(白金)が露出し、他はシリコン酸化膜で絶縁されている特殊設計の探針の写真を示します。この特殊な先端導電性探針を用いることで、液中での表面電位計測や電気化学計測が10 nm程度の空間分解能で可能となっています。

磁気力等のマッピングやSTMモードでの測定機能も備わっています。この機種は、高解像CCDカメラによる光学顕微鏡を元に試料表面と探針の位置を精密に計測し、その位置情報を用いて最適な速度で探針を試料表面に近づけることができるため、試料の設置から像の取得までの所要時間を僅か数分にまで短縮することが可能になっています。湿度やガスの組成といった計測雰囲気や試料の温度制御(-35℃～250℃)が可能であり、さらに密閉型セルを用いることにより大気非曝露下での測定が可能であるなど、様々な環境下で試料表面の計測が可能です。

一方、『nano-EC AFM』は、nano-E AFMと共通した測定機能を複数備えつつ、とりわけ反応進行中の触媒表面や動作中の電池等の電気化学的固液界面のオペランド観測を可能とする点に大きな特徴がある先端的AFMです。専用の電気化学セルとカンチレバーホルダーは様々な溶媒に適合し、完全な密閉状態も実現できるため、様々な揮発

性溶媒中の試料に対して電気化学条件下で各種AFM測定を行うことが可能です。また、電気化学条件下で試料を最大60℃まで加熱でき、溶液の還流も可能です。特殊設計の専用探針(図2)を用いることで、溶液中で探針電極と試料表面間の電気化学反応に起因する電流を選択的に検出することができます。これにより、溶液中の固体材料、電極触媒、酵素などの試料に対する種々の局所電気化学特性も計測・マッピングすることが可能となっています。

これらの2機種は納品後は機器センターで管理されており、本稿執筆時現在実験棟の2Fに設置されています。本装置の保守・管理、及び高度な運用に関しては、2020年6月1日付で機器センターに着任された湊丈俊主任研究員がご担当下さいます。2020年度はコロナ禍がまさに直撃し問題となっておりますが、その感染防止対策等を行いながら共同利用開始に向けて準備が進んでいます。国内のコロナ禍の状況が劇的に悪化しなければ、所内利用は2020年度後期から、

所外利用は2021年度前期から開始となる予定です。利用希望者、あるいはご興味のある方は機器センターのHP等をご参照頂きお問い合わせ頂けますと幸いです。本装置が所内外の様々な分野の研究者に利用され、従来のSPM分野の枠を超えた様々な分野に波及することで、新たなサイエンスの創出や諸分野のブレイクスルーの起爆剤となる事を期待しています。

末筆となりますが、本装置の導入に至るまでの機器選定や各社の装置のデモ実験等で様々な議論や構想を語り合い、その実現に向けて多くの時間と苦楽を共にした須田理行助教(現 京都大学大学院工学系研究科 准教授)、及び佐藤宏祐氏(現 総合研究大学院大学 杉本研究室 D1)に感謝申し上げます。また、本装置を無事に導入できたのは川合眞紀所長、横山利彦機器センター長、及び仕様策定委員・技術評価委員を務めて下さった方々の多大なるご指導・ご支援のおかげです。ここに感謝申し上げます。

施設だより

新装置紹介「光電子運動量顕微鏡」

UVSOR 松井 文彦 (主任研究員)

2019年度、UVSORに協力研究の装置として、新たに光電子運動量顕微鏡を導入し、微視的な領域からの運動量分散光電子分光法のための新しい実験ステーションを整備しました。原子レベルの特性評価手法に基づく物質の構造・物性の理解は、新しい量子現象の解明や機能性材料・デバイスの開発においてますます重要になっています。光電子分光法では、X線を照射した試料表面から放出される光電子を測定し、試料の組成や電子構造を明らかにしま

す。これまで、結晶試料の価電子帯分散を測定するために種々の高分解能電子分析器が開発されてきましたが、それらでは光の照射領域全体にわたって平均化した情報しか得られませんでした。しかし、興味深い材料や有用なデバイスの多くは、 μm スケールの多結晶あるいは高度に集積された構造です。そのため、顕微鏡機能も兼ね備えた高性能な電子エネルギー・運動量解析装置が求められていました。

従来の電子エネルギー分析器はスペ

クトル測定が主体であるのに対し、本装置のユニークな点として2次元運動量分布を投影する方式が挙げられます。光電子運動量顕微鏡は、光電子顕微鏡と投影型電子エネルギー分析器を組み合わせた装置で、この方式のおかげで、不均一な試料の微小領域(実空間の構造)を元素選択的に拡大観察する顕微鏡機能と、その選択した領域の電子物性を決定する価電子帯分散(運動量空間の構造)を可視化する分光機能を同一装置で実現します。この実験ステー

ションは、物性をつかさどる価電子および種々の元素の浅い内殻準位の励起に最適な光エネルギーをカバーする軟X線ビームラインBL6Uに設置しました。顕微鏡測定で50 nmの空間分解能を達成しました。また 0.01 \AA^{-1} の運動量分解能と20 meVのエネルギー分解能での光電子分光測定を成功裏に実証しました。光電子分光測定の最小視野は直径2 μm です。運動量顕微鏡の特長に加え、試料温度を9 K (-264°C)から400 K (127°C)まで自在に制御でき、材料の相転移など、その場観察を通じて、組成、構造、電子状態が電子特性と機能にどのように関連しているかを調べることができます。

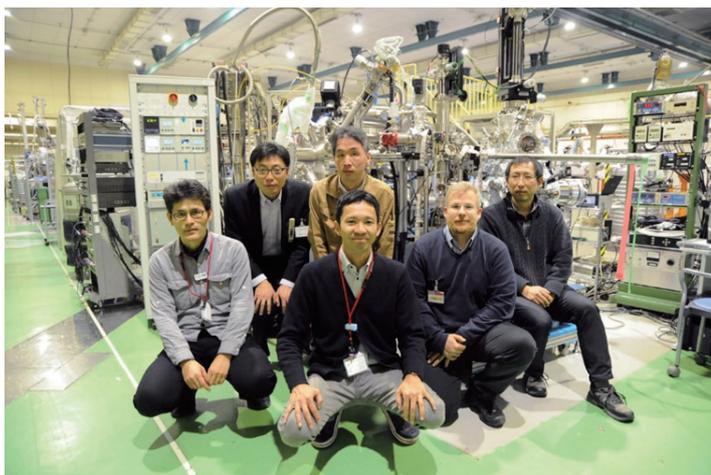
装置はドイツのSPECS社と協同で開発を進めました。同種の装置の放射光施設での設置は初めての例、ということで互いに日独を何度も往復し完成にこぎつけました。我が国は地震が多いので、nmの安定性を要求する顕微鏡部分を如何に安全に床の振動から切り離すか、その方法を探りました。当初、硬めのエアードンパーを除振機構に採用し、ベルリンで数十nmの空間分解能を確認したのですが、岡崎でいざ放射光を導入する段になって、装置全体の時間変動に悩まされました。ド

イツ仕様の自転車用の空気入れを使った高さ制御機構がどうも上手くいきません。仕方なくダンパーを無効化し、除振台を4本のボルトで固定しました。そこに陸上競技用の靴に採用されている衝撃吸収材をワッシャー状に加工して高周波ノイズを取り除いてみました。とりあえず成功したようです。

この装置により実現される運動量分解顕微光電子分光法は、電子構造解析を通じてナノ材料科学と量子デバイス工学を展開する上で重要な方法となります。従来の電子エネルギー分析装置では困難であった、表面の原子サイト、薄膜と界面、分子吸着種、多・微結晶などの μm サイズの対象のフェル

ミ面やバンド構造、分子種の電子状態が直接観察できるようになります。超伝導や触媒活性が発生している個所の電子状態変化の直接観察など、新たな視点からの電子物性・機能解析を可能にします。本装置はまだまだ進化していく予定です。分子研が光電子研究の測定技術革新の先駆けとなっていければ、と考えています。

なお、詳細については日本応用物理学会誌に掲載された論文[Jpn. J. Appl. Phys. **59** 067001 (2020); <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab9184>]をご覧ください。



光電子運動量顕微鏡の前で、立ち上げメンバーの皆さんと。

施設だより

波長可変ピコ秒レーザーを利用した 蛍光寿命測定システムの構築

機器センター 上田 正 (技術職員)

はじめに

近年、蛍光寿命測定装置は、太陽電池や有機ELの研究をはじめとする発光性物質の評価に不可欠な装置として急速に需要が高まっており、施設利用者からも導入希望が大きかった。共同

利用に堪えうる性能の測定機器は、高額な上、励起光源となるパルスレーザーの波長を選択しいくつか用意しておく必要がある。それでも違う励起波長が必要となれば、その都度パルスレーザーを買い足すことになり、共同

利用には不向な面がある。そこで今回、機器センターの共同利用装置である波長可変ピコ秒レーザー (Spectra-Physics, Quantronix 製 Millennium-Tsunami, TITAN-TOPAS) を励起光源として利用した蛍光寿命測定システム

を構築したので紹介したい。このピコ秒レーザーは、導入から20年以上が経過し老朽化は否めないが、2台の波長可変装置 (TOPAS : Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence) を再生増幅器によって励起することで、紫外光から赤外光 (250 ~ 2,000 nm) までチューナブルなレーザー光が発振できる非常にユニークな設備である。パソコン操作だけで希望する励起波長のレーザー光が利用でき、多岐にわたる試料に対応することが可能である。

測定方法と測定例

測定は、一般的な手法である時間相関単一光子計測法 (TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting) に基づいている。すなわち、ピコ秒レーザー1パルスで試料を励起し、どれだけの遅延時間を経て蛍光が発生しているかを観測する。これを積算し、遅延時間軸上での発光頻度分布を作成し、この蛍光減衰曲線から蛍光寿命を算出する測定法である。実際には、TOPASからの出力光を試料に照射し、試料からの蛍光を小型分光器 (Spectral Products製 CM110, 1/8 Meter Single Monochromator, 波長域 330 nm ~ 1,500 nm) によって波長選択し、光電子増倍管PMT (PicoQuant社製 PMA Hybrid 40, 波長域 300 nm ~ 720 nm) で検出する。その信号をPCIボード型TCSPCモジュール (同社製 TimeHarp260 PICO) で演算処理し、付属のソフトウェアでグラフ化する。得られた蛍光減衰曲線の指数関数フィッティングや蛍光寿命演算 (デコンボリューション可) を行うことのできる専用のソフトウェア (同社製 Fluofit Pro) も備えており、その場でのデータ解析も容易に行える。

測定時間は、再生増幅器の繰返しが1 kHzであるため、やや長時間の積算が必

要である。この点を改善するため、繰返し80 MHzのシード光 (Tsunamiの出力) をそのまま励起光源として用いることのできるセッティングも加えた。この場合、10 nsより長い蛍光寿命測定については、パルスピッカー (メゾスコピック計測研究センターから借用) を導入し、繰返しを遅く変更できるようにした。ただし、シード光の波長は790 nm付近で、倍波変換して395 nm付近を励起光源として用いることになる。±30 nmぐらいの範囲が手動で波長調整可能なため、利用できる励起波長範囲は380 nm ~ 410 nmである。

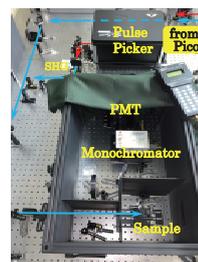
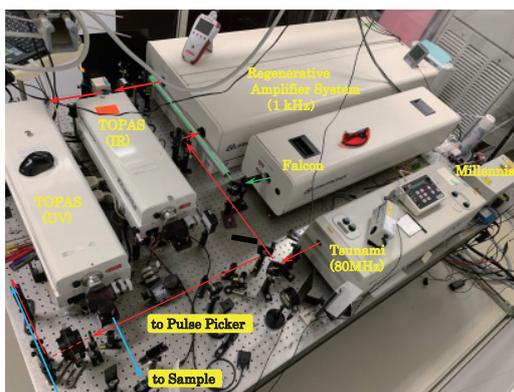
測定例として、蛍光材料としてよく知られているTPPZn (亜鉛テトラフェニルポルフィリン) / トルエン溶液 (蛍光寿命2.0 ns) を用い、パルスピッカーの有無の2つの場合を紹介する。パルスピッカー無しの場合は、繰返し1 kHzでTOPAS出力550 nmを励起光源として、1時間積算により測定した。パルスピッカー有りの場合は、シード光の繰返しを80 MHzから1 MHz

に落とし、励起波長は395 nmに変換、10分積算により測定した。いずれも専用のソフトウェアによって、デコンボリューションによるExponential Fittingを行い、カウント数が1/eに減少した時間 (蛍光寿命) を算出した。いずれも2.0 nsという結果が得られた。

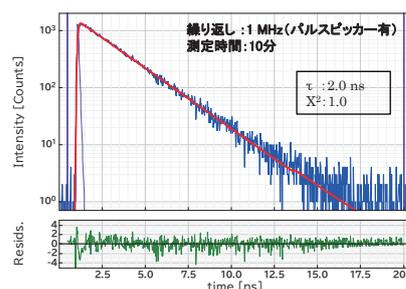
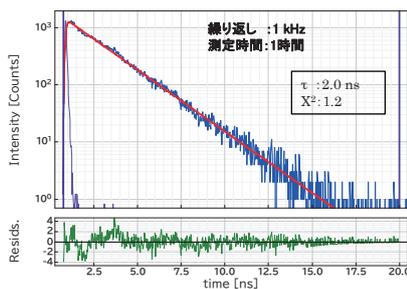
おわりに

レーザー立ち上げ・調整・立ち下げ等は、基本的に上田が行う。データの解析等は付属のソフトウェアも利用頂ける。老朽化が進むピコ秒レーザーは、メーカー対応は5年以上前に終了し部品調達も難しくなっているが、何とか活かしつつ研究の一助となる実験ができるよう努めている。

当システム構築に際し、所外施設利用の先生方にまで、色々ご助言を頂き感謝申し上げます。寿命測定に限らず、当システムに興味がございましたら、上田までお問い合わせください。ご利用お待ちしております。



波長可変ピコ秒レーザーシステムと蛍光寿命測定装置



測定例 サンプル : TPPZn/トルエン溶液

産学ヘリウムリサイクルに貢献

機器センター 浅田瑞枝、高山敬史（技術職員）

ヘリウムは低温実験の要であるが、近年の世界的な需要増加により価格は高騰し、研究機関によっては入手困難となっている。この度、民間企業から液体ヘリウムをリサイクル回収する機会に恵まれたため、報告する。

【経緯】

三重県にあるシャープ亀山工場には、平成19年から瞬時電圧低下時に電力を補償するための超電導電力貯蔵装置(SMES)が設置されているが、今年3月末に運転を休止することとなった。SMESには超電導を維持するための液体ヘリウムが7000 L以上蓄えられており、回収できなければ大気放出しか術はない。昨年12月に発表されたヘリウム危機に関する緊急声明(*)を受け、装置を運用する中部電力(**)は社会貢献の一環として受け入れ先を探していた。

2月末、核融合科学研究所の平野先

生から、SMESの液体ヘリウム回収に行かないかとお声かけいただいた。核融合研は土岐市にある自然科学研究機構の研究所で、分子研とは同じ機構の所属であり縁が深い。その頃分子研では建屋改修工事に伴い明大寺地区のヘリウム液化機が停止中で、ちょうど容量4000 Lの貯槽が空であり、その上、工事終了後の液化機の復旧(貯槽の予冷)に向けて大量の液体ヘリウムが必要な状況であった。渡りに船である。喜んで引き受けた。

【実現可能性の検討】

3月中旬、亀山工場を訪問し、SMES貯槽の構造やトランスファーチューブの仕様を現地で確認した。液体ヘリウム注入口から逆トランスファーにより液体を抜き取り可能と判断した。最大80%の液体を回収可能との皮算用から、回収作業に参加した分子研、核融

合研、大阪大、名工大で作業手順とスケジュールを計画した。

【回収作業】

SMES装置のシャットダウン後、4月1日～10日の日程で予冷した空容器を持ち込み(トラック輸送は名古屋興酸に依頼)、液体ヘリウムの回収作業を行った。うち分子研は延べ4日間で計2,442 Lを回収した。全期間の回収総量は4,076 L、充填速度は平均69 L/hで、貯槽液量のおよそ53%を回収できた。

液体ヘリウムのトランスファーでは容器間の圧力差を利用して液体を移送するが、巨大な貯槽の加圧には多量のガスが必要である。そのため事前に加圧用のガスポンペを5本用意した。しかし作業を始めると予想以上にガスを消費したため、さらに数本追加した。作業中は移送速度の上昇を狙って安全弁の上限圧まで加圧していたが、トランスファー



図1 SMESの貯槽。貯槽上部に設置した冷凍機3台で蒸発ガスを再凝縮し、温度上昇およびヘリウムの蒸発を抑えている。赤線は5 mT磁場ライン。

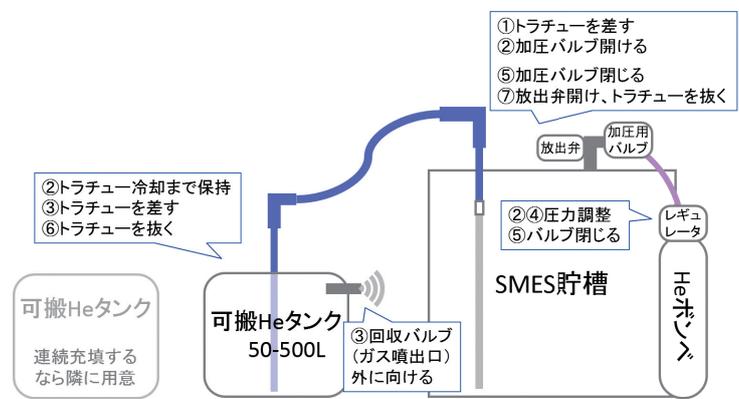


図2 液体ヘリウム回収手順概要。

チューブの内径が細い場合は、それほど加圧しなくても移送速度が頭打ちになるため、ガスポンベの消費量を抑えられることが分かった。詳細な検証はできなかったが、液体ヘリウムの移送速度と効率にはトランスファーチューブの状態や冷凍機の稼働条件など様々な要因が関係していると考えられる。

【ヘリウムの購入】

回収した液体ヘリウムは、社会貢献の一環として格安で譲っていただいた。SMES貯槽内部の状態が不明だったため水素など不純物の混入が懸念されていたが、6月現在、所内では問題なく液化や実験に循環利用できている。

【まとめ】

中部電力所有の装置から液体ヘリウムを回収し、廃棄予定だった液体ヘリウムの半分以上をリサイクルできた。冷凍機付き大型貯槽、それも大気開放

でのトランスファー作業はあまり経験がなかったが、作業に関して多くの知見が得られた。もし今後、同様な設備から液体ヘリウム回収の機会があれば、今回の経験を役立てたい。

【謝辞】

液体ヘリウムの有効活用をご提案いただいた核融合科学研究所の平野先生、回収作業をコーディネートしてくださった中部電力ミライズの中村様と、毎日遅くまで作業にお付き合いいただいた河村様に、この場を借りて深く感謝いたします。また、回収作業にはシャープ亀山工場様をはじめ、皆様から多方面にわたるご助力を賜りました。関係者の皆様方に厚くお礼申し上げます。

(*) 声明「ヘリウムリサイクル社会を目指して」物理学会HP

<https://www.jps.or.jp/information/2019/12/helium.php>

(**) 令和2年4月から「中部電力ミライズ」。文中では「中部電力」に統一。



図3 作業風景。大気開放での充填のため、蒸発したヘリウムが立ち昇る。

施設だより

附属施設棟3棟改修工事について

技術課 内山 功一（技術職員）

2019年度大規模改修工事として附属施設3棟の改修工事が行われました。今回改修対象となったのは、極低温棟、装置開発棟、レーザー棟の3棟ですが、同時期に建設された化学試料棟は含まれておりません。3棟の内、装置開発棟、レーザー棟（建設当時機器センター棟）は1978年、極低温棟は1979年に竣工した建物で、いずれも40年経過している古い建物群になります。改修工事の概要としては、老朽化対策、現場からの改修提案、一部建物の使用用途変更となります。各棟の改修内容につい

て詳しく紹介いたします。

まず極低温棟ですが、1階に大型の液化機が設置されているため、こちらを稼働したままの改修作業となりました。また、同じく1階に設置されているトイレは、男女共用と今の時流にまったく合わない状況だったため、男子トイレに改修し、隣接していた1室を崩して女子トイレと多目的トイレを新設しました。2階及び地下については、間仕切り壁が構造壁であるため、部屋割りは変更せず、配管、電気配線、内装の改修に留めています。荷物専用のダ

ムレーターは、運用の利便性改善のため、人荷共用エレベーターに更新しました。また、3棟の内、この建物のみ入口まで低い階段で上がる仕様になっていたため、階段脇にスロープを新設しました。

次に装置開発棟ですが、1階工作工場設置の工作機器を保管するスペースが無かったため、工期の前半で半面ずつ移動しながら改修作業が行われました。建物の入口ホールから工場に入る出入口を自動ドアに変更し、その両側壁をガラス壁とすることで工場内が

見渡せるようになりました。工場に隣接する洗浄室と仕上げ室は、部屋間の間仕切り壁を撤去し、1室とすることで一貫した装置の試作体制がとれるようになっていきます。回路工作室や測定室、実験室などがあった2階廊下東側は、可能な限り間仕切り壁を撤去し、オープンスペース化を実現しました。このエリアは、廊下との隔壁にガラスパーティションを採用しており、室内が一望できるようになっています。この他にも、計算科学研究センター管轄だった3Dプリンター設備が装置開発室へ委譲されたことに伴い、それらを設置するための3D造形室が2階に新設されました。

レーザー棟に関しては、従来の役割から最も大きく変更されています。2階は廊下を挟んだ東側4スパン、西側3スパンの間仕切り壁を撤去してオープンス

ペースとしました。この内、東側を機器センター、装置開発室、メゾスコピックセンターの3施設共通の技術職員居室とし、西側はUVSORを加えた4施設の共同利用ユーザー控室としています。また、従来設置されていた荷物搬送用のゴムレーダーは廃止され、そのスペースを利用して新たに居室スペースを設置しました。1階には流動部門研究室や共通部品ストックルームと、今回の改修の目玉となるクリーンルームが設置されています。これは、5.5スパン分の部屋とその間をつなぐ廊下も含む広い床面積を持つ分子研最大のクリーンルームで、これまで化学試料棟や実験棟に分散していたフォトリソグラフィ関連の装置の集約を実現するものです。

最後に3棟共通で紹介すべき事項として、各部屋に設置された扉の色を建物毎に変更しています。これは、研究所の建

屋が多く（明大寺地区で9棟）、内部では現在どの建物に居るのが分かり難いといった声をよく耳にしたため、扉の色で判別できるようにしたものです。極低温棟は青、装置開発棟はオレンジ、レーザー棟は緑になっています。

今回の3棟改修工事により建物名称が実態を伴わない状況になったため、2020年4月より新たに附属施設棟建物群共通の呼称として“共同研究棟 (Joint Research Building)”に変更し、旧極低温棟をA棟、装置開発棟をB棟、レーザー棟をC棟、化学試料棟をD棟に変更しました。年度明けのコロナ禍の影響で工事後の移転計画が遅れてはおりますが、原稿執筆時点でA棟以外はほぼ移転が完了しております。分子研をご利用の際は、新しくなった共同研究棟に足をお運びいただき、改修で一新された建物をご覧くださいと思います。



共同研究棟A棟（旧極低温棟）人荷共用エレベーター。



共同研究棟B棟（旧装置開発棟）2階。



共同研究棟C棟（旧レーザー棟）クリーンルーム。