

# 修士論文

論文題名

フェムト秒パルスレーザー脱離イオン化  
イメージング質量分析装置の空間分解能評価

令和 6年 1月 30日

専攻名 物理学専攻

氏名 西澤 正崇

大阪大学大学院理学研究

# 目次

## 第1章 はじめに

1.1 研究背景.....	1
1.2 イメージング質量分析における空間分解能の現状.....	2
1.3 フェムト秒パルスレーザーを用いた加工.....	4
1.3.1 フェムト秒パルスレーザーを用いた非熱的加工.....	4
1.3.2 レーザーアブレーションの閾値.....	5
1.3.3 スポット径よりも小さい加工.....	6
1.4 本研究の目的.....	7

## 第2章 測定原理

2.1 フェムト秒パルスレーザーでの脱離イオン化とアブレーション.....	8
2.1.1 フェムト秒パルスレーザーの照射によるイオン化.....	10
2.1.2 フェムト秒パルスレーザーの照射による脱離.....	12
2.2 飛行時間型質量分析計.....	13
2.3 マイクロチャンネルプレート.....	14
2.4 走査型イメージング質量分析.....	15
2.5 イオンカウンティング法の原理.....	16
2.6 CW レーザーとパルスレーザー.....	17
2.7 レーザーパルス光の発生原理.....	18
2.8 チャープパルス増幅法.....	20
2.9 自己相関法.....	21
2.9.1 第2高調波発生 (SHG) .....	21
2.9.2 SHG を用いた自己相関法.....	22

## 第3章 実験装置の設計と作製

3.1 製作した飛行時間型質量分析計.....	24
3.1.1 製作した飛行時間型質量分析計.....	24
3.1.2 イオン化部.....	27
3.1.3 質量分離部.....	29
3.1.4 検知部.....	31
3.2 光学系.....	34
3.2.1 フェムト秒パルスレーザーシステム.....	34
3.2.2 システム全体の光学系.....	35

3.2.3	ガルバノミラーによるレーザーパルス光の走査.....	36
3.3	計測系.....	37
3.3.1	システム全体の計測系・制御系.....	38
3.3.2	ガルバノミラーの制御.....	39
3.4	先行研究からの変更点.....	40
第4章 実験結果と考察		
4.1	先行研究での CsI 蒸着試料におけるイメージング.....	42
4.1.1	先行研究での CsI 試料のイオン検出.....	42
4.1.2	先行研究での CsI 蒸着試料におけるイメージング.....	44
4.1.3	先行研究での Cs <sup>+</sup> イメージにおける強度プロファイルによる空間分解能評価	46
4.2	本研究で構築したシステムでの CsI 蒸着試料のイメージング.....	47
4.2.1	CsI 蒸着試料.....	47
4.2.2	CsI 蒸着試料におけるイメージング.....	49
4.2.3	Cs <sup>+</sup> イメージにおける強度プロファイルによる空間分解能評価.....	50
4.3	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 試料のイメージング.....	52
4.3.1	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 試料.....	53
4.3.2	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 試料の作製方法.....	54
4.3.3	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 試料のイメージング.....	58
4.3.4	イメージにおける強度プロファイルによる空間分解能評価.....	61
4.3.5	パルスエネルギーとイオン強度の関係.....	65
4.3.6	パルスエネルギー30~50 nJ での CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 試料を用いた空間分解能評価	68
4.3.7	パルスエネルギーとイオン強度の関係の関係から得られる信号強度を用いた CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> のエッジの評価.....	73
4.3.8	試料表面からの反射光の強度プロファイルと CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> イメージにおける 強度プロファイルの比較.....	79
第5章 まとめと今後の課題		87
参考文献		89
謝辞		91

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究背景

質量分析の手法の一つとして、イメージング質量分析がある。イメージング質量分析は、試料表面の物質のマススペクトルとその位置情報を結びつけることで、分析物の二次元空間的な分布を取得することができる手法である。イメージング質量分析には、ポイントごとにイオン化させてポイントのスキャンによって画像化する走査型という手法がある。イメージング質量分析にはイオン源にレーザーを用いたものも多く、主にナノ秒パルスレーザーが採用されている。イメージング質量分析には分析物の空間的な分布をどれだけ細かく捉えられるかを表す空間分解能という指標がある。従来の走査型イメージング質量分析の場合、空間分解能は試料に照射するレーザーパルス光のスポット径によって制限される。通常使われているナノ秒パルスレーザー走査型イメージングの場合では、空間分解能は  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である[1]。

一方レーザー加工の分野では、ナノ秒パルスレーザーに代わり、より微細な加工ができるフェムト秒パルスレーザーが使われるようになってきている。フェムト秒パルスレーザーとは、パルス幅が数十から数百フェムト秒と非常に短いパルス光を発振する超短パルスレーザーである。超短パルス化によってピーク強度が非常に高くなり、非線形光学現象を容易に起こすといった通常のレーザーにはない特徴を持つ。微細加工を可能とする理由としては、ナノ秒パルスレーザーと比べフェムト秒パルスレーザーでの加工は、熱的な影響が少なく熱による変形が抑えられること、またスポット径よりも小さい領域の加工が可能であることが上げられる。実際にフェムト秒パルスレーザーを使用し銀薄膜に  $300\ \text{nm}$  [2]、ホウケイ酸ガラス薄板に  $20\ \text{nm}$  の加工を施すことに成功している[3, 4]。フェムト秒レーザー加工のプロセスは、非熱的にイオン化し物質を試料面から取り除く効果、微小領域のみ反応が生じるなどの特徴がある。これらの特徴はイメージング質量分析においてもより高い空間分解能の実現や、試料への損傷が低減されるといった利点となることが期待される。

本研究では、ナノ秒パルスレーザーを用いた場合よりも高い空間分解能が得られる可能性のあるフェムト秒パルスレーザーを導入した飛行時間型イメージング質量分析装置の開発をし、その空間分解能の評価を行った。

この章では、「1.2 イメージング質量分析における空間分解能の現状」にて従来のナノ秒パルスレーザーを用いた走査型質量分析とその空間分解能について述べる。そして「1.3 フェムト秒パルスレーザーを用いた加工」においてイメージング質量分析にフェムト秒パルスレーザーを導入することで、より高い空間分解能が得られる可能性について述べ、最後に「1.4 本研究の目的」を述べる。



## 1.2 イメージング質量分析における空間分解能の現状

この節では、まず初めにイメージング質量分析の概要について述べ、その後にレーザーを用いたイメージング質量分析における空間分解能の現状について述べる。

イメージング質量分析は、ラベル化を必要とせず試料表面の物質の同定を行うと同時に、物質のマスペクトルと位置情報を結びつけることで、分析物の空間的な分布画像を得ることができる手法である。従来の質量分析の試料中の化合物の検出・同定する能力に加え、イメージング質量分析は試料表面の化合物の局在を可視化することができる。この特性から、生物学や医学など様々な分野で活用されている。

イメージング質量分析には、ポイントごとにイオン化させてポイントのスキャンによって画像化する走査型イメージング質量分析と、試料の広い範囲 (~200  $\mu\text{m}$ ) をイオン化させるビームを照射し、空間情報を保ったまま検出し画像化させる投影型イメージング質量分析の二種類がある。投影型イメージング装置に比べて、走査型イメージング装置は、走査する機構を導入すれば従来の装置をそのまま使用できるためほとんどのイメージング質量分析は走査型である [5,6]。

イメージング質量分析では試料の脱離・イオン化にレーザーパルス光がよく使用される。特に、レーザーパルス光を試料表面に直接照射して脱離・イオン化させるレーザー脱離イオン化法 (laser desorption/ionization : LDI) と、緩衝材のような役割を果たす光吸収性のマトリックスを試料に添加し、マトリックスと試料の混晶を作成する前処理を施したものにレーザーパルス光を照射し脱離・イオン化させるマトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (matrix-assisted laser desorption/ionization : MALDI) がイメージング質量分析に用いられる。LDI は、低質量の有機塩やレーザー光を吸収する有機化合物を測定することに長けている。その一方、レーザー光を直接試料に照射することで、試料が高エネルギー状態に励起されるため、フラグメンテーション (断片化) を起こしやすく、また熱的に不安定な試料の測定には適していない。そこでレーザー光の波長に吸収があるマトリックスを用いることで、マトリックスを介して試料をソフトに (フラグメンテーションを起こさずに) イオン化する MALDI が開発された。MALDI において、イオン化のメカニズムは未知であるが、次のような現象が起こっているとされている。まずマトリックスがレーザー光を吸収し、励起され、局所的な加熱が起こる。これによりマトリックスは離脱、イオン化し、試料も共に離脱する。その際にマトリックスと試料間でプロトンなどの授受が起こることによってイオン化が起こるとされている。MALDI 法は生体分子の分析に有利に働く。これは試料の分子量が増加しても試料イオンの収率が下がらないからである。このことから MALDI 法では一価の高質量のイオンを生成する。そのため組み合わせる質量分析計には、測定可能な質量範囲に制限のない飛行時間型質量分析計 (time-of-flight mass spectrometer : TOF-MS) が適している。飛行時間型質量分析計については第 2 章にて後述するため、ここでは簡単に説明する。飛行時間型質量分析計の原理は、生成したイオンを電場で加速したのちに、電

場のない自由飛行空間を飛行した時間を計測することにより  $m/z$  を決定する手法である。つまり TOF において生成するイオンはパルス状でなければならない。したがって LDI や MALDI を TOF と組み合わせるときに使用するレーザーはパルスレーザーが採用される [7]。

現在 LDI と MALDI で用いられるレーザーはほとんどが紫外 (UV) パルスレーザーである。特に窒素レーザー (波長: 337 nm) や Nd:YAG レーザーの 3 倍 (波長: 355 nm) あるいは 4 倍 (波長: 226 nm) の高調波がよく用いられている [7]。UV パルスレーザーのパルス幅は数ナノ秒のものが一般的である。通常使われているナノ秒パルスレーザー走査型イメージングの場合では、空間分解能は  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である [1]。

## 1.3 フェムト秒パルスレーザーを用いた加工

この節ではイメージング質量分析にフェムト秒パルスレーザーを導入することで、より高い空間分解能が得られる可能性のあるレーザー加工の分野で利用されている現象について述べる。1.3.1 ではレーザー加工の分野で使用されているフェムト秒パルスレーザーについて説明し、非熱的な加工が可能という点からフェムト秒レーザーが利用されていることについて述べる。1.3.2 ではアブレーションの過程がレーザーパルスのパルス幅によって違うことを説明する。1.3.3 ではフェムト秒パルスレーザーを使用した時にスポット径よりも小さい加工が可能であることについて説明を行う。1.3.1～1.3.3 で説明するフェムト秒パルスレーザーの特徴が、イメージング質量分析においてもより高い空間分解能の実現や、試料への損傷が低減されるといった利点となることが期待される。

### 1.3.1 フェムト秒パルスレーザーを用いた非熱的加工

フェムト秒パルスレーザーとは、パルス幅が数百フェムト秒と非常に短いパルス光を発振する超短パルスレーザーである。超短パルスであることや、非常に高いピークパワーをもつという特徴からレーザー加工に使用されている。従来のレーザー加工ではパルス幅がナノ秒のナノ秒パルスレーザーが用いられていた。しかしながら、ナノ秒パルスレーザーでの加工の場合、照射したレーザーパルスは発生したプラズマを過熱し続けるため、周囲には溶解層が形成される。一方フェムト秒パルスレーザーの場合では、レーザーパルスは固体のみに相互作用し、不要な加熱がなくなるため、エネルギー効率が高く微細な加工が可能となる。ナノ秒パルスレーザーとフェムト秒パルスレーザーの加工材料への熱的影響の違いは、両者のレーザーアブレーションの過程の違いによるものが大きい。レーザーアブレーションとは、レーザー光を固体に照射すると、固体表面が高温蒸気化し、その結果、中性原子、分子、イオン、クラスター、電子が爆発的に放出される現象のことである。

アブレーションはレーザーエネルギーが物質に吸収され、物質の温度が上がり、物質が溶解、蒸発、プラズマ化するという過程をたどる。その中でも物質の温度の上昇は次のように起こる。まず初めにレーザーからのエネルギーは物質中の電子が受け取る。次に電子が過熱されたことにより運動を始める。その後クーロン衝突によって原子の格子振動やイオン温度上昇を経て、熱平衡状態へと収束する[8]。

フェムト秒パルスレーザーではパルス幅が非常に短いため、パルス幅(数 100 fs)に比べて電子から格子へのエネルギー輸送時間(ピコ秒)の方が大幅に長い[9]。そのことにより、熱平衡状態に達する前にパルスが終了するため非熱的な加工が可能になっている。非熱的なアブレーションは熱的なアブレーションに比べて熱拡散の影響が小さく物質への光侵入が支配的となるため、集光径よりも小さい範囲での加工が可能となる。

### 1.3.2 レーザーアブレーションの閾値

レーザーアブレーションを起こすには、試料に照射するレーザーパルスのフルエンスが閾値以上の値をとる必要がある。パルス幅が数ピコ秒よりも長い場合、レーザー照射により生じる熱拡散長 $l_{th}$ は、熱拡散率 $D$ とパルス幅 $\tau_p$ を用いて

$$l_{th} = (D\tau_p)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

とかける[2][8]。(1.1)式よりパルス幅が大きくなると熱拡散長も大きくなることがわかる。また、パルス幅が大きいときのアブレーション閾値 $F_{th}$ は(1.1)式より

$$F_{th} \propto (D\tau_p)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

と表せる[8]。(1.2)式よりパルス幅が小さくなるほどアブレーション閾値も小さくなることがわかる。これはパルス幅が短くなるほど熱拡散長が短くなり、同じエネルギーがより少ない体積に集中するためにアブレーション閾値が低下していくことによるためである。

一方レーザーパルスが数ピコ秒よりも短くまた低強度の場合、熱拡散よりも光侵入が支配的となる。例えば、パルス幅 200 fs、中心波長 800 nm のレーザーパルス光を銀フィルムに照射した場合、熱拡散長は 5.8 nm、光侵入長は 11.7 nm である[8]。

この時のアブレーション閾値 $F_{th}$ は

$$F_{th} \propto \alpha^{-1} \quad (1.3)$$

と表せる。ここで $\alpha^{-1}$ は光侵入長を表す。(1.3)式よりアブレーション閾値がパルス幅に依存しなくなることがわかる[8][9]。(ただし多光子吸収の起きるときのアブレーションはパルス幅に依存する[9].)

これは熱による拡散がなく、エネルギーが効率よく飛散に使われるからである。金属の場合およそ数ピコ秒以下になるとアブレーションの閾値がパルス幅に依存しなくなる[2][8]。フェムト秒レーザーのアブレーション閾値はナノ秒レーザーのアブレーション閾値に比べて遥かに小さく、少ないエネルギーでアブレーションが起こる。(図 1.1)

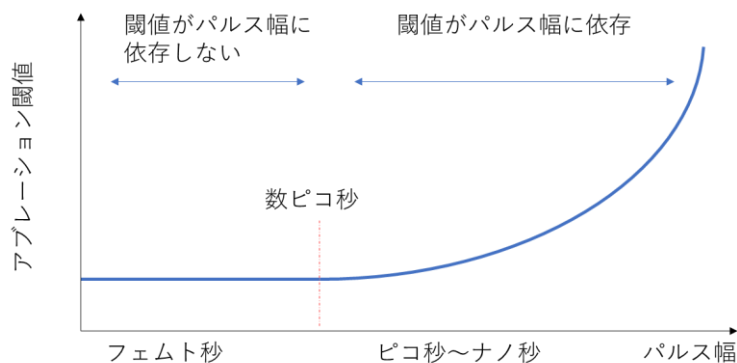


図 1.1：アブレーション閾値とパルス幅の関係

### 1.3.3 スポット径よりも小さい加工

レーザーアブレーションは照射するレーザーパルス光がフルエンス閾値を超える時に起きる。一般に用いられているレーザーパルス光はガウス型の空間分布を有しているため、ビームの中心部分が最も強度が大きくなっている。したがってレーザーパルスのフルエンスを調節することによって、ビームの中心部のみでアブレーションを起こすことが可能となる。図 1.2 にその模式図を示す。

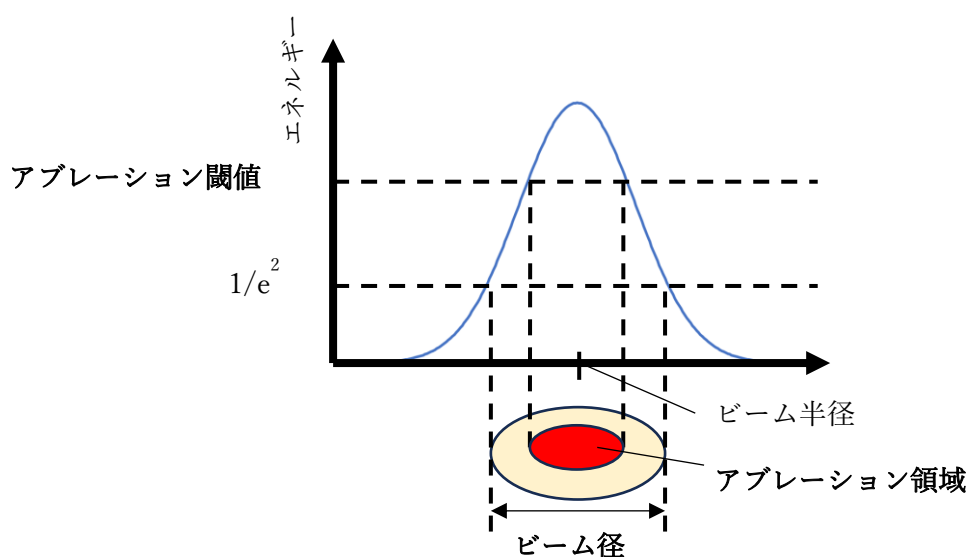


図 1.2：スポット径よりも小さい範囲の加工の模式図

ビームの中心部分のみがアブレーション閾値を超える場合、閾値を超えた部分のみがアブレーションを起こし、超えていない部分についてはアブレーションを起こさない。このことを利用することで、スポット径や波長よりも小さい範囲の加工が可能となる。しかしながらナノ秒レーザーの場合では、同様にビームの中心部のみがアブレーション閾値を超えるように設定したとしても、レーザーパルス光の照射による熱拡散の影響により数百 nm の加工は困難である。一方フェムト秒パルスレーザーの場合では、レーザー照射による熱拡散の影響がほとんどないことから数百 nm 以下の加工が可能となる。実際にパルス幅 200 fs、波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを使用し銀薄膜に 300 nm[2]、パルス幅 600 fs、波長 527 nm のフェムト秒パルスレーザーを用いて、ホウケイ酸ガラス薄板に 20 nm の加工を施すことに成功しているという報告がある[3, 4]。

## 1.4 本研究の目的

この節では 1.2 と 1.3 で説明したことを踏まえ、この節では本研究の目的について述べる。

従来のレーザーを用いた走査型イメージング質量分析ではナノ秒パルスレーザーが使用されており、その空間分解能は照射するレーザーパルス光のスポット径に制限され、空間分解能は 10  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$  である。

一方レーザー加工の分野では、従来使用されていたナノ秒パルスレーザーに代わりフェムト秒パルスレーザーが用いられるようになってきている。これはナノ秒パルスレーザーと比べてフェムト秒パルスレーザーの方が微細加工が可能であるためである。これはフェムト秒パルスレーザーを材料に照射した場合、熱的影響が少ないことによる。このことを利用し実際にフェムト秒パルスレーザーを用いて数百 nm 以下の加工に成功した例も報告されている。

そこで、フェムト秒パルスレーザーを飛行時間型イメージング質量分析計のイオン源として取り入れることで、従来使用されていたナノ秒パルスレーザーと比較し、熱的な影響が少なくレーザーパルス光のスポット径以下の範囲での脱離・イオン化が起きる可能性がある。すなわちフェムト秒パルスレーザーを用いた走査型イメージング質量分析では、スポット径に制限されることがない高い空間分解能を得られる可能性がある。

またアブレーション閾値がフェムト秒パルスレーザーではナノ秒パルスレーザーよりも低くなることから、照射したレーザーパルス光のエネルギーが効率的に材料の飛散に使用されることがわかる。そしてフェムト秒パルスレーザーを用いた加工が非熱的な過程を辿ることから、フェムト秒パルスレーザーを使用した試料の脱離・イオン化は、サンプリング体積が少なく、試料の破壊を抑えた分析であると期待される。

本研究の目的は、ナノ秒パルスレーザーを使用した場合よりも高い空間分解能が得られる可能性のあるフェムト秒パルスレーザーを導入した飛行時間型イメージング質量分析装置の開発を行い、その空間分解能の評価を行うことである。

## 第2章 測定原理

この章では、本研究で飛行時間型質量分析計のイオン源としてフェムト秒パルスレーザーを用いるため、まず初めにフェムト秒パルスレーザーの照射による脱離イオン化とアブレーションのプロセスについて述べる。その後、本研究で使用する飛行時間型質量分析及び光学系の原理について述べる。

### 2.1 フェムト秒パルスレーザーでの脱離イオン化とアブレーション

この節では、本研究でフェムト秒パルスレーザーを脱離イオン化に使用した質量分析を行うことから、本題へと入る前に、質量分析の分野でフェムト秒パルスレーザーがどのように利用されているかについて説明を行う。また、フェムト秒パルスレーザーの照射による脱離イオン化のメカニズムとアブレーションの関係について言及する。

また、2.1.1 ではフェムト秒パルスレーザーの照射による試料のイオン化のプロセスについて考えられることについて説明を行う。その後2.1.2 においてフェムト秒パルスレーザーを照射することによりイオン化が起きた後に、どのように試料が脱離を起こすのか、考えられる現象について記述する。

現在、フェムト秒パルスレーザーを用いた脱離イオン化やアブレーションを利用した質量分析法の研究及び開発がなされている。フェムト秒パルスレーザーを脱離・イオン化を目的として取り入れた例としては、二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectrometry : SIMS) [10]や MALDI[11]またはマトリックスをもちいない大気圧下での LDI[6]などの研究がなされている。またフェムト秒パルスレーザーによるレーザーアブレーションを取り入れた誘導結合プラズマ質量分析 (inductively coupled plasma mass spectrometry : ICP-MS) の研究[12,13]も報告されている。

SIMS とは金属試料表面に数百から数千 eV の  $\text{Ar}^+$  などのイオン (一次イオン) を衝突させると、試料表面から中性の原子やクラスターと同時に、イオン化された原子やクラスターが弾き飛ばされることを利用した分析方法である。SIMS はイオンを衝突位置の走査によりイメージング質量分析が可能である。またイオンを衝突させることからイメージング質量分析での空間分解能が数百 nm と非常に小さくなる。一方で、SIMS はハードなイオン化であり、フラグメンテーションが起りやすく、イオン化効率が小さいことが問題としてあげられる。このうちのイオン化効率の小ささの問題の解決のために、一次イオンの衝突で生成された中性の原子やクラスターに高強度なフェムト秒レーザーを照射しイオン化させることにより、イオンの収率を上げる研究がなされている[10]。

MALDI では UV ナノ秒パルスレーザーが多く用いられており、使用するマトリックスも UV 光に吸収を示すものが使用される。しかしながらこのような UV 光に吸収を示すマトリックスを用いた MALDI において、吸収のないはずである波長 800 nm のフェムト秒パルス

レーザーを照射してもイオンが検出されたことが報告されている[11]。これはフェムト秒パルスレーザーの照射により、マトリックスが後述する多光子吸収イオン化を起こすことが考えられるとされている。また、イオン源にフェムト秒パルスレーザーを採用することで、大気圧下でマトリックスを使用せずに生体試料のイメージング質量分析を行う研究もなされている[6]。

また ICP-MS は、アルゴンガスに高周波電力を印加して生成した誘導結合プラズマにレーザーなどによって微粒子化された固体試料を導入することで、プラズマによってイオン化された元素を分析する手法である。固体試料にレーザーを照射することでレーザーアブレーションを起こし、固体試料を微粒子化する。従来、レーザー光源はナノ秒パルスレーザーであったが、フェムト秒パルスレーザーを用いた研究もなされている [12,13]。紫外線フェムト秒パルスレーザーアブレーション ICP-MS では、内部標準法における質量精度、再現性の面で紫外線ナノ秒レーザーアブレーション ICP-MS より優れている報告がある[13]。

このようにフェムト秒パルスレーザーを用いた様々な研究が行われてきてはいるが、フェムト秒パルスレーザーの照射による試料の脱離イオン化のメカニズムの詳細やフェムト秒パルスレーザー脱離イオン化とアブレーションの関係に関する報告はまだない。



## 2.1.1 フェムト秒パルスレーザーの照射によるイオン化

この節では、本研究でフェムト秒パルスレーザーを脱離イオン化に使用した質量分析を行うことから、フェムト秒パルスレーザーを試料へ照射したときに考えられるイオン化のプロセスについて説明を行う。

フェムト秒パルスレーザーの照射による試料のイオン化のプロセスは未知であるが、レーザー光を試料に照射したとき図 2.1 で示すようなイオン化が起きていると考えられる。

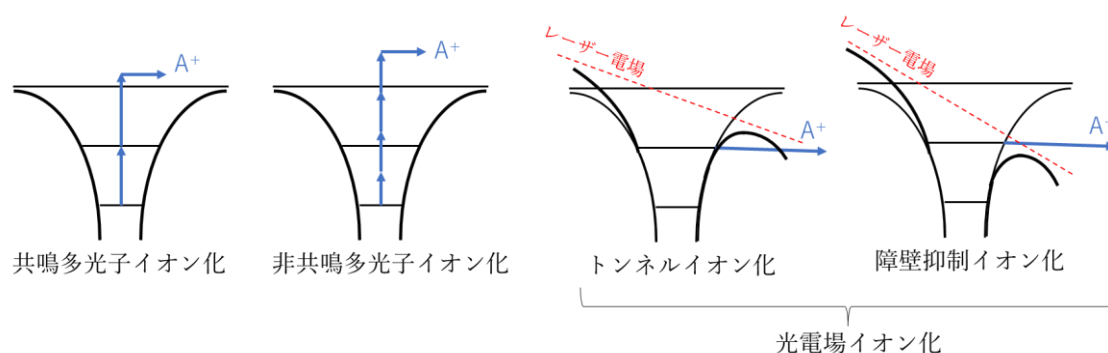


図 2.1：レーザー光照射によるイオン化の模式図

図 2.1 中の黒色の曲線は原子・分子中の電子が感じるポテンシャル障壁を表している。また黒色の直線は電子がとりうる準位を表している。

原子または分子が多光子吸収し、イオン化される現象を多光子イオン化と呼ぶ。多光子イオン化のうち、照射するレーザー波長を特定のエネルギー準位に同調（共鳴）させ励起状態を 1 光子または多光子で生成し、その状態からレーザーでイオン化させる方法を共鳴多光子イオン化という。また、フェムト秒のレーザーパルス光を照射する場合、超短パルスを形成するために光子の密度が非常に大きくなっていることから、共鳴を起こさない波長であっても、1 個の原子が 2 個以上の光子と同時に相互作用して実在しない仮想的な準位（存在確率が非常に小さい、寿命が短い）を経由してイオン化する。このことを非共鳴多光子イオン化という。また有機分子における非共鳴イオン化ではフラグメントイオンの生成が抑えられることが報告されている [14]。多光子イオン化において、 $N$  個の光子が吸収される場合、吸収率はレーザー強度の  $N$  乗に比例するためイオン化効率は強度に強く依存する。

フェムト秒パルスレーザーはその非常に短いパルス幅を有することから、レーザーパルス光の電場強度もポテンシャル障壁を歪めさすほど大きくなる。この時トンネル効果によりポテンシャル障壁を電子が抜け出すことで、原子または分子がイオン化することをトンネルイオン化という。また、それ以上に高強度のレーザーパルス光を照射することにより、ポテンシャル障壁をさらに大きく歪めさせることができる。この時ポテンシャル障壁が電子をとりうる準位よりも低くなることにより、イオン化が起きる。この現象を障壁抑制イオ

ン化と呼ぶ。

フェムト秒パルスレーザーを照射することにより、以上のようなイオン化が起きるとされてはいるが、どのような過程を辿って実際にイオン化が起きているのかは未知である。そのため本研究では、フェムト秒パルスレーザーを直接試料に照射したときに観測されるイオンの振る舞いについても調査を行う。

## 2.1.2 フェムト秒パルスレーザーの照射による脱離

フェムト秒パルスレーザーを照射することにより考えられるイオン化については前節で述べた。この節ではフェムト秒パルスレーザーを照射することによりイオン化が起きた後に、どのように試料が脱離を起こすのか、脱離の経路は未知であるものの、考えられる現象について記述する。

考えられるレーザーパルス光の照射による脱離イオン化の模式図を図 2.2 にて示す。図中の黒色の矢印は時間のスケールを表している。

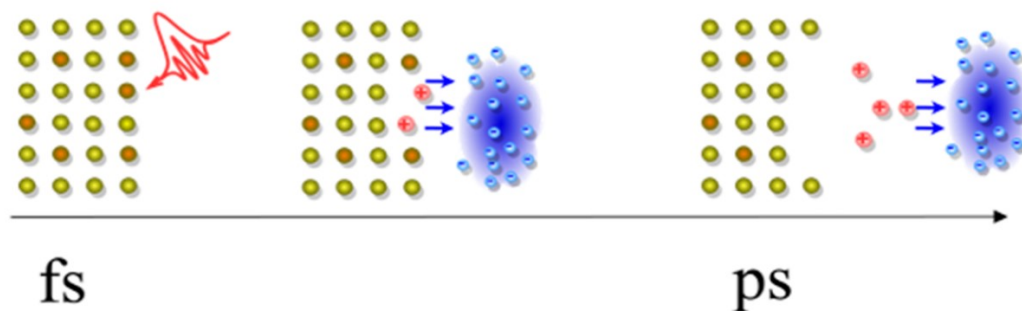


図 2.2：レーザーパルス光の照射による脱離イオン化の模式図

脱離について、まず初めにレーザーパルス光の試料への照射により、レーザーパルス光のエネルギーが試料中の電子に吸収される。電子が受け取ったエネルギーが格子へと受け渡されるまでにかかる時間は、おおよそ 10 ps とされている [15]。照射するレーザーパルス光がフェムト秒のパルス幅であるとき、電子の受け取ったエネルギーが格子へと渡されるよりも早くレーザーパルスの照射が終わることとなる。そのため電子のみの運動が激しくなり、電子が試料表面から飛び出す。その後飛び出した電子の形成する電子雲と、試料表面に生成されたプラスに帯電したイオンとの間に電場が作られ、イオンがそれに力を受ける形で試料表面から離脱すると考えられる [9]。

## 2.2 飛行時間型質量分析計

この節では本研究で開発を行う飛行時間型質量分析計の基本原理について説明を行う。

飛行時間型質量分析計とは、イオン化した試料を一定の電場で加速し、検出器に到達するまでの飛行時間を計測することで質量電荷比 ( $m/z$ ) を測定する質量分析装置のことである。飛行時間型質量分析計の概略図を図 2.3 に示す。

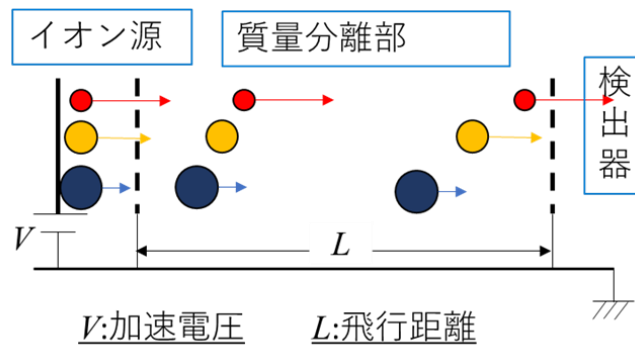


図 2.3：飛行時間型質量分析計概略図

一定の加速電圧  $V$  で加速された質量  $m$ 、価数  $z$  のイオンを考える。素電荷を  $e$ 、イオンの初速度を  $0$  とすると、加速領域から飛び出すイオンの最終的な速度  $v$  は、エネルギー保存則

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad (2.1)$$

より、

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (2.2)$$

となる。自由空間の飛行距離を  $L$  とすると、イオンの飛行時間  $T$  は、

$$T = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}} \quad (2.3)$$

と表すことができる。式 (2.3) から、飛行時間は  $m/z$  に依存していることがわかる。

同じ価数  $z$  の 2 つの質量の異なったイオン  $m_1$ 、 $m_2$  を考える。この 2 つのイオンが距離  $L$  だけ飛行した時の時間差  $\Delta T$  は、式 (2.3) より

$$\Delta T = \frac{L(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{\sqrt{2zeV}} \quad (2.4)$$

となる。飛行時間型質量分析計の異なった質量をどれだけ細かく分けることができるかという指標である、質量分解能  $R$  は、

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (2.5)$$

となり、飛行時間  $T$  が長く、イオンのパルス幅  $\Delta T$  が狭いほど分解能は高くなる。

## 2.3 マイクロチャンネルプレート

本研究で開発を行う飛行時間型質量分析計の検出部には、生成したイオンの検出の為にマイクロチャンネルプレート（micro channel plate : MCP）を使用している。この節ではその MCP の基本原理についての説明を行う。

質量分析装置では、質量分離したのちにイオン電流を測定する必要がある。イオン電流は非常に微弱であるために、測定を行うためにはその信号の増幅が必要となってくる。この節では、飛行時間型質量分析計で主に使われている検出器であるマイクロチャンネルプレート（micro channel plate : MCP）について述べる。

MCP の模式図を図 2.4 に示す。

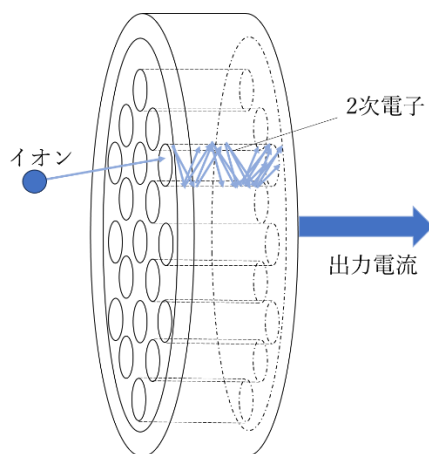


図 2.4 : マイクロチャンネルプレート（MCP）の模式図

MCP は図 2.4 のように非常に細いチャンネルトロン（ガラスまたはセラミックでできた間の内側を高電気抵抗物質とした二次電子増倍管）を束ね板状にした構造のものであり、チャンネル径は 5~20  $\mu\text{m}$  程度で、板の厚さは数 mm である。大口径の検出ができること、検出器の平面度が良いこと、電子の走行距離が短いこと、応答が非常に速いなどの理由で、飛行時間型質量分析計の検出器としてよく使われている。

## 2.4 走査型イメージング質量分析

この節では本研究で使用する走査型イメージング質量分析についての説明を行う。

質量分析の手法の一つとして、イメージング質量分析がある。イメージング質量分析は、試料表面の物質のマススペクトルとその位置情報を結びつけることで、分析物の分布画像を取得することができる手法である。イメージング質量分析には、ポイントごとにイオン化させてポイントのスキャンによって画像化する走査型と、試料の広い範囲（ $\sim 200\ \mu\text{m}$ ）をイオン化させるビームを照射し、空間情報を保ったまま検出し画像化させる投影型の二種類がある。投影型イメージング装置に比べて、走査型イメージング装置は、走査する機構を導入すれば従来の装置をそのまま使用できるためほとんどのイメージング質量分析は走査型である。図 2.5 に走査型イメージング質量分析の模式図を示す。

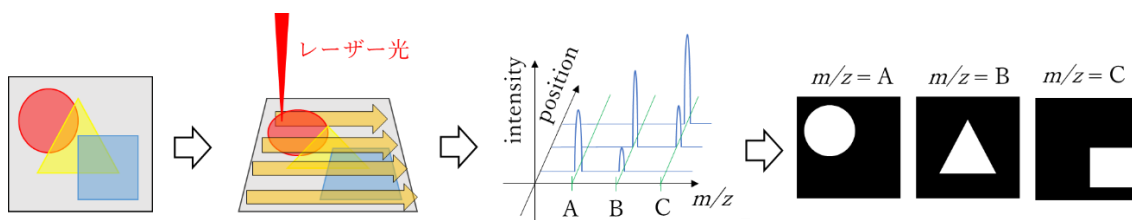


図 2.5：走査型イメージング質量分析の模式図

図中の赤色の丸、黄色の三角、青色の四角はそれぞれ異なった試料を表している。この試料をレーザー光を照射するなどしてイオン化させる。すでに説明したようにこのイオン化する箇所のスキャンを行うことで、各  $m/z$  ごとの画像を取得することができる。

イメージング質量分析にはイオン源にレーザーを用いたものも多く、主にナノ秒パルスレーザーが採用されている。イメージング質量分析には分析物の空間的な分布をどれだけ細かく捉えられるかを表す空間分解能という指標がある。従来の走査型イメージング質量分析の場合、空間分解能は試料に照射するレーザーパルス光のスポット径によって制限される。通常使われているナノ秒パルスレーザー走査型イメージングの場合では、空間分解能は  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である[1]。

## 2.5 イオンカウンティング法の原理

この節では本研究でデータの解析手法として使用したイオンカウンティング法についての説明を行う。

微量のイオンを測定する方法として、カウンティング法と呼ばれる手法がある。カウンティング法では、検出器から得られたアナログ信号に対し、ある閾値を設ける。その設定した閾値以上のレベルの信号電圧がどれだけ来たのかをカウントし、カウントを行った時の時間を記録することで TOF スペクトル乃至はマススペクトルを得る。この閾値の設定により、ノイズを取り除くことができ、信号ノイズ比 (SN 比) を向上することができる。

イオンカウンティング法の模式図を図 2.6 に示す。

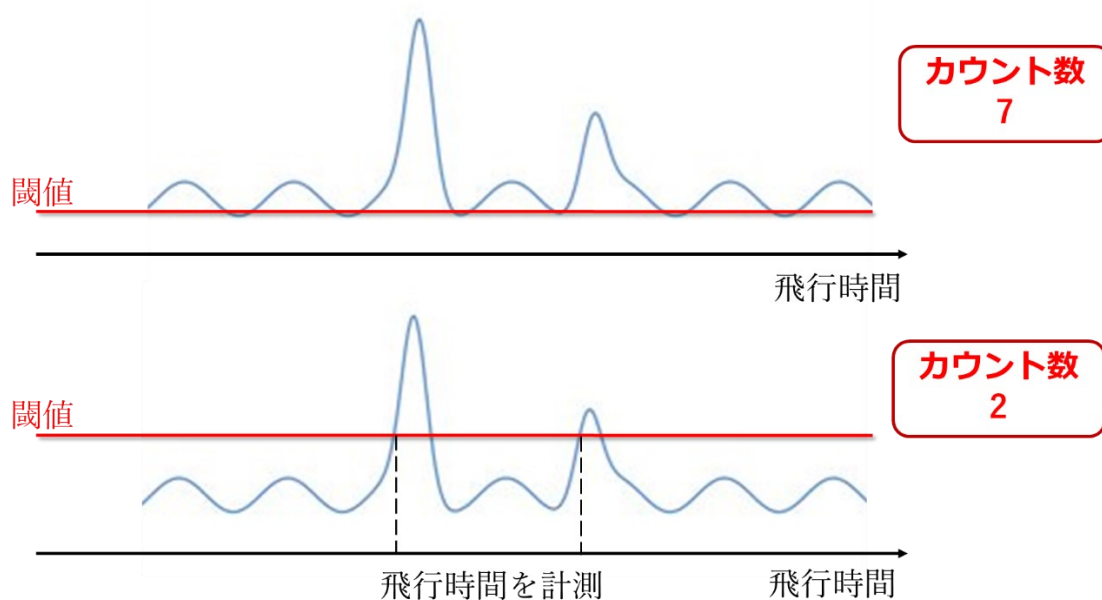


図 2.6：イオンカウンティング法の模式図

## 2.6 CW レーザーとパルスレーザー

この節では continuous wave(CW)レーザーとパルスレーザーの違いについて述べた後に、パルスレーザーで使用するパラメーターについての説明を行う。

CW レーザーとは、一定のレーザー光を連続的に発振するレーザーのことである。一方で、パルスレーザーとはパルス状のレーザー光を発振するものである。図 2.7 に CW レーザーとパルスレーザーの違いを示す。

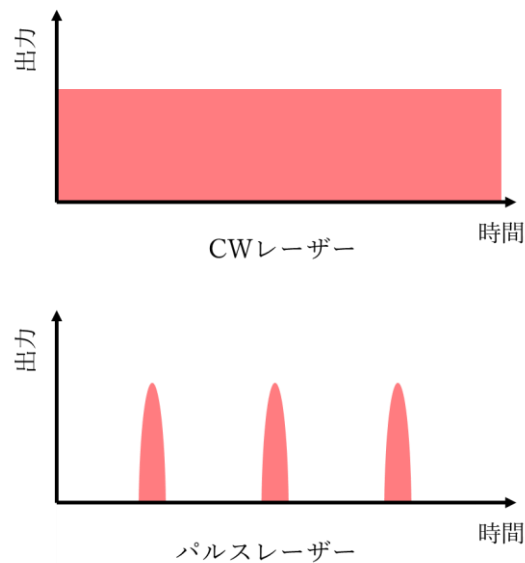


図 2.7 : CW レーザーとパルスレーザーの違い

続いて、パルスレーザーで使用するパラメーターについて以下にまとめる。

1 秒あたりのパルスエネルギーの総和を平均出力[W]という。パワーメーターなどで実際に観測される値はこの平均出力である。次に 1 秒あたりのパルスの数を繰り返し周波数 [Hz] という。パルス 1 つあたりのエネルギーをパルスエネルギー[J]という。これらの関係は、

$$\text{平均出力[W]} = \text{パルスエネルギー[J]} \times \text{繰り返し周波数[Hz]} \quad (2.6)$$

と表される。1 パルス当たりの時間幅のことをパルス幅[s]という。パルス幅は FWHM で表す。パルスエネルギーをパルス幅で割ったものをピークパワー[W]という。パルスエネルギーをレーザーの照射面積で割ったものをフルエンス[J/cm<sup>2</sup>]という。フルエンスをパルス幅で割ったものを強度[W/cm<sup>2</sup>]をという。これらの関係は以下の式でまとめられる。

$$\text{強度} \left[ \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\text{フルエンス[J/cm}^2\text{]}}{\text{パルス幅[s]}} = \frac{\text{ピークパワー[W]}}{\text{照射面積[cm}^2\text{]}} = \frac{\text{パルスエネルギー[J]}}{\text{照射面積[cm}^2\text{]} \times \text{パルス幅[s]}} \quad (2.7)$$



## 2.7 レーザーパルス光の発生原理

この節では本研究でフェムト秒パルスレーザーを使用することから、事前知識として必要な、レーザーパルスの発生原理とフーリエ変換の原理に起因するパルス幅と周波数のバンド幅の関係についての説明を行う。

レーザー光の発振は、利得媒質に励起光を照射（ポンピング）することによって、利得媒質から放出される光を増幅することで行っている。レーザー装置は光を共振器内に閉じ込めてレーザー光の増幅を行う。共振器は利得媒質を挟んだ一对の向かい合った反射鏡から構成される。利得媒質から放出された光は共振器内で反射を繰り返すことで定在波となる。したがって共振器長を  $L$  とすると、

$$\lambda_m = \frac{2L}{m} \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.8)$$

となる波長  $\lambda_m$  の光が共振器内に生き残る。周波数に直すと、 $c$  を光速として、

$$\nu_m = \frac{c}{\lambda_m} \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.9)$$

となる。

ここで、共振器内で生き残った各周波数の位相が揃ったモード同期状態(Mode locking)を作り出すことで、ピーク強度が高く、短時間だけ光るようなパルス波形を作りだすことができる。図 2.8 にモード同期の模式図を示す。

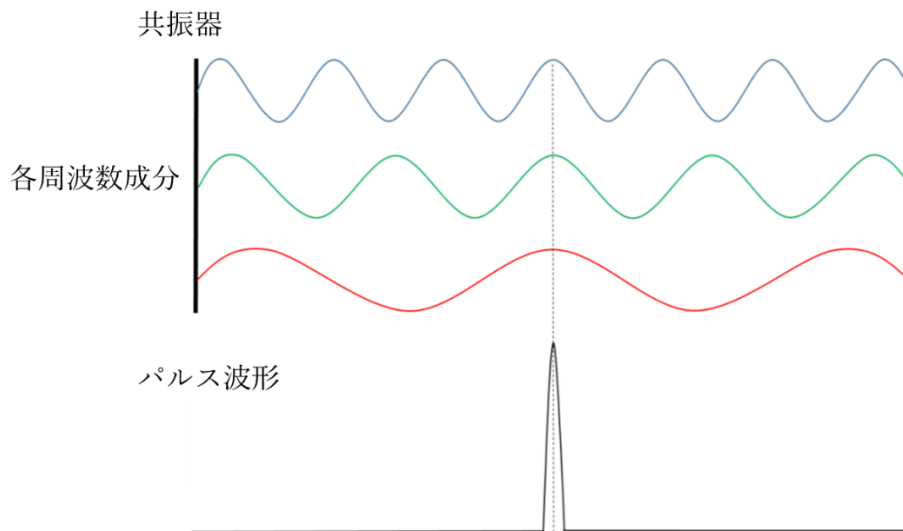


図 2.8：モード同期の模式図

各モードの位相が揃っており、波長の山が揃った部分でパルスが発生する。実際にはキャビティ内に多数の周波数をもった光が存在するので波長の山以外の部分は打ち消しあう。パ

ルス幅を狭くするためには位相が揃っていること、広い周波数分布をもった光を重ね合わせる必要がある。

フーリエ変換の原理からパルス幅と周波数のバンド幅の関係は

$$\Delta\tau_p \cdot \Delta\nu = a \quad (2.10)$$

となる。 $a$ はパルス波形に依存した定数である。(ガウシアン波形の場合  $a=0.441$ ) この式からバンド幅を広げれば、パルス幅を狭くできることが分かる。

## 2.8 チャープパルス増幅法

本研究でフェムト秒パルスレーザーを用いることから、フェムト秒パルスレーザーの発展にとって非常に重要な技術であるチャープパルス増幅法について説明を行う。

エキシマレーザーや色素レーザーのようにレーザー上準位寿命が短く飽和フルエンスの小さなレーザーでは、ピーク出力エネルギーは低く、自己収束などの非線形光学効果は起きにくい。しかし、固体レーザーのように飽和フルエンスの大きなレーザーでは、パルスエネルギーを増加していくと光学媒質の破壊（光学的破壊閾値強度：約  $10 \text{ GW/cm}^2$ ）によりパルスのピーク出力が制限される。そこで時間的及び空間的にパルス強度を一時的に下げ、強度を増幅した後にパルス圧縮を行い、フェムト秒パルスレーザーの増幅を行うチャープパルス増幅法(chirped pulse amplification : CPA)が1985年に開発された[16]。それに伴い、超高速光技術が発展した。図2.9にチャープパルス増幅法の模式図を示す。

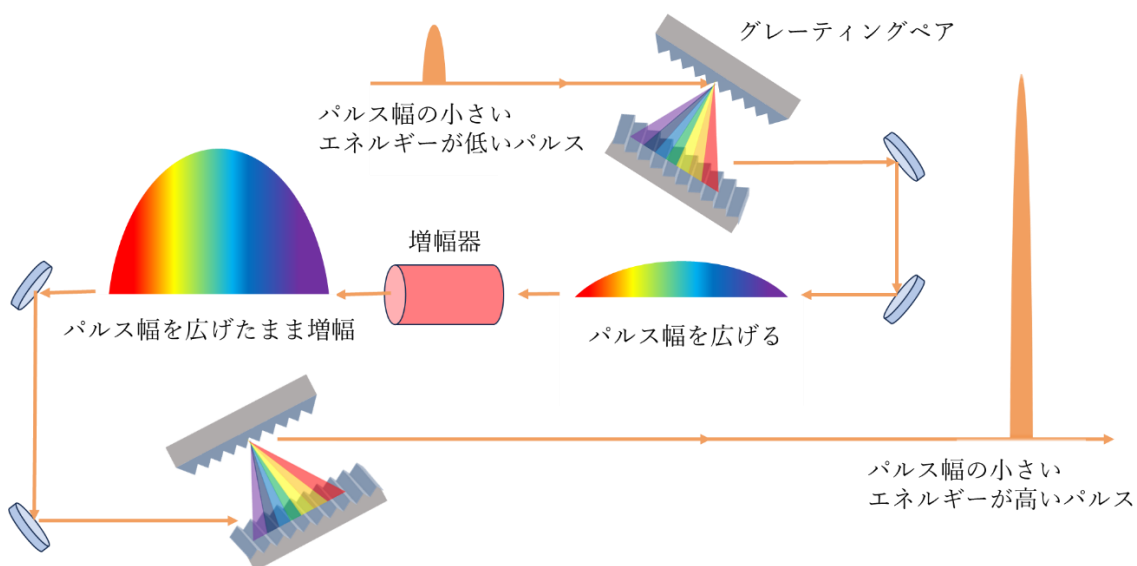


図 2.9：チャープパルス増幅法の模式図

CPA 法では、まず初めにレーザー共振器から発振されたパルス幅が小さくエネルギーの低いパルス光をグレーティングペアまたはプリズムペアを用いて、パルス光の引き伸ばしを行う。次にパルス幅を広げたまま増幅器へと入射させることによってパルス光の増幅を行う。この時パルス幅が引き延ばされているので、光学素子を破壊するほどの強度を持たないまま増幅されていく。最後に、再度グレーティングペアやプリズムペアを使用しパルス光の圧縮を行うことで、パルス幅の小さくエネルギーの高いパルス光を得ることができる。この方法により結晶や光学機器にダメージを加えることなく、レーザーのピークパワーを上げることができる。

## 2.9 自己相関法

本研究では使用するフェムト秒パルスレーザーのパルス幅の計測が実験を行う上で必要となるが、フェムト秒パルスレーザーはパルス幅が非常に短く高速であるため、パルス幅の測定には通常 の光検出素子の応答速度では間に合わず直接測定することは困難である。そこで、フェムト 秒レーザーのパルス幅の測定には自己相関法が用いられる。ここでは第二高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG)を用いた自己相関計について述べる。

### 2.9.1 第 2 高調波発生 (SHG)

この節では自己相関法で用いる第 2 高調波発生 (second harmonic generation : SHG) について説明を行う。

SHG は非線形光学現象の一つであり、非線形光学結晶にある周波数  $\omega$  の光を入射するとその 2 倍の周波数  $2\omega$  の光を放出する現象である。SHG の模式図を図 2.10 に示す。

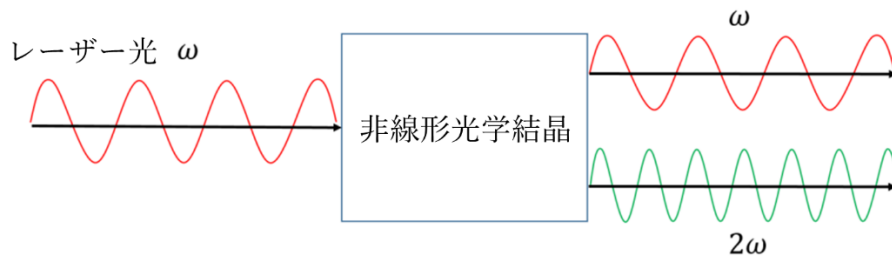


図 2.10 : 第 2 高調波発生 (SHG) の模式図

SHG の原理は次のように説明できる。

レーザーパルス光と物質の相互作用により 2 次の非線形分極  $P$  が生じるとすると、分極  $P$  は、

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2) \quad (2.11)$$

と表せる。ここで  $E$  は照射するレーザーパルス光の電場、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\chi^{(1)}$  は電気感受率 (線形感受率)、 $\chi^{(2)}$  は 2 次非線形感受率である。いま、入射波が

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.12)$$

であるとすると、分極  $P$  は

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E_0 e^{-i\omega t} + \chi^{(2)}E_0^2 e^{-i2\omega t}) \quad (2.13)$$

となる。式の第二項から周波数  $2\omega$  の分極が生じることがわかり、それと同じ周波数の電磁波が生じる。SHG を発生させるための非線形光学結晶は 2 次の非線形感受率が高いものが選ばれる。今回用いた非線形光学結晶は BBO ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 結晶である。

## 2.9.2 SHG を用いた自己相関法

この節では、本研究でフェムト秒パルスレーザーのパルス幅を計測するために用いた自己相関法についての説明を行う。

自己相関法とは、パルスを 2 つに分け、一方のパルスを遅延していくことにより変化する SHG の強度によってパルス幅を計測する方法である。図 2.11 に自己相関計の光路を示す。

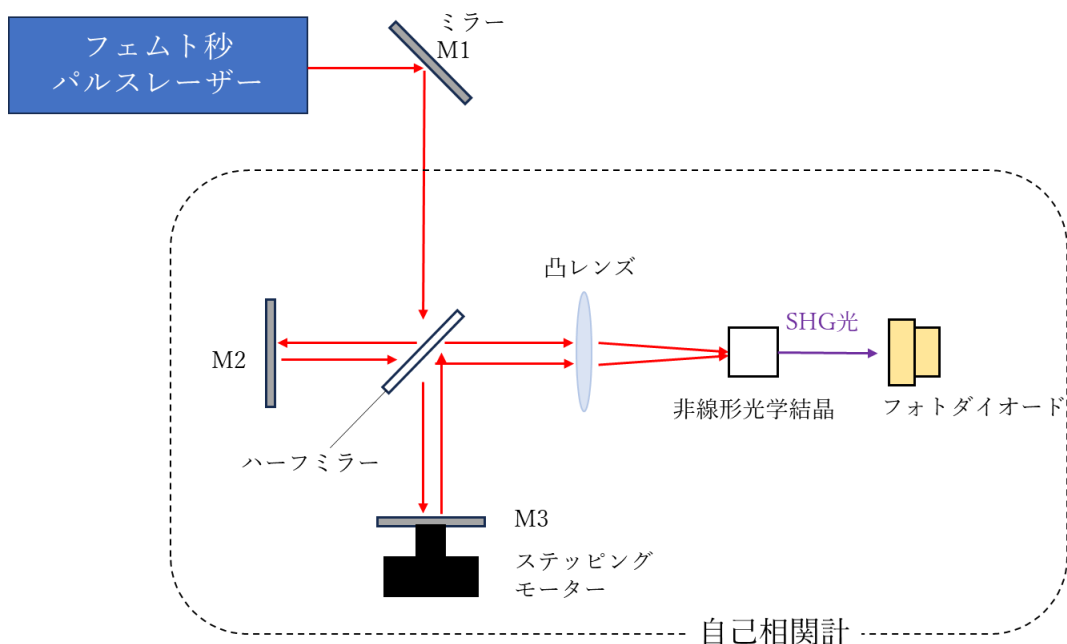


図 2.11：自己相関計の光路図

自動ステージなどを用いて一方のパルスの光路長を変えパルスを遅らせる。そして二つのパルスをレンズで二次の非線形光学結晶に集光させる。そうすることで、結晶内の 2 つのパルスが重なるの度合いが遅延時間によって異なる。(図 2.12) 2 つのパルスが重なった部分では SHG が強く発生するため、遅延時間に対する SHG 光の強度を測定することでパルス幅を得ることができる。出力される SHG の強度  $G(\tau)$  はレーザーの強度波形を  $I(t)$  とすると

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad (2.14)$$

と表される。

自己相関系ではパルス自体の波形を捉えることは出来ないが、パルスの形を仮定することによってパルス幅を求めることができる。自己相関法で得られた SHG 光強度のパルス幅を  $\tau_{ac}$ 、レーザーのパルス幅を  $\tau_p$  とすると、ガウシアン波形と仮定した場合は

$$\tau_p = \frac{\tau_{ac}}{1.41} \quad (2.15)$$

という式で表される。

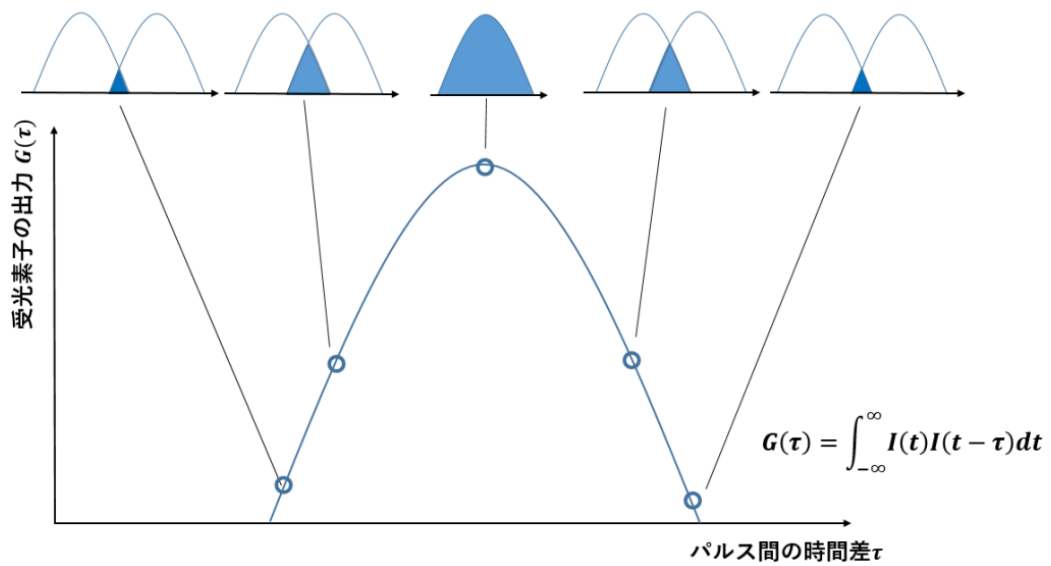


図 2.12：時間遅延と SHG の強度

## 第3章 実験装置の設計と作製

この章では、本研究で作製した飛行時間型と光学系、計測系、先行研究からの変更点について述べる。まず初めに、作製した飛行時間型質量分析計の構成について述べ、次に飛行時間型質量分析計を構成する、イオン源、質量分離部、検出部の順に説明を行う。そして、本研究で作製した光学系について述べた後に、計測系を説明し、イメージング質量分析を行う際のレーザーの走査について説明する。最後に先行研究からの変更点について述べる。

### 3.1 製作した飛行時間型質量分析計

#### 3.1.1 製作した飛行時間型質量分析計の概要

2.1.1 にて述べたように、飛行時間型質量分析計とは、イオン化した試料を一定の電場で加速し、検出器に到達するまでの飛行時間を計測することで質量電荷比 ( $m/z$ ) を測定する質量分析装置のことである。質量分析装置は、試料をイオン化させるイオン化部、イオン化した試料を電磁場中の運動の違いにより質量ごとに分離する質量分離部、イオンを検出する検出部から構成される。

飛行時間型質量分析計では、生成したイオンを電場で加速し検出器へ飛ばすということを行う。そのため、他の気体分子によるイオンの衝突や散乱を防ぐために、装置内部は高真空に保つ必要がある。そこで、ターボ分子ポンプや油拡散ポンプを使用し  $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$  Pa の高真空に真空を引くということを行う。今回はターボ分子ポンプ(Turbo-V250, Varian 社製)を装置の真空ポンプとして使用した。また、ターボ分子ポンプの使用可能な真空度は 10 Pa オーダー以下からの為、真空度を 10 Pa 程度まで落とすための補助ポンプとして、ロータリーポンプ(GLD-051 ULVAC 社製)を組み合わせた。真空度の確認は真空ゲージ(PKR251 PFEIFFER 社製)を取り付けて行った。

図 3.1、図 3.2 に製作した飛行時間型質量分析計の実際の写真と概略図を示す。

ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプとイオン化部、質量分離部、検出部はそれぞれ繋がっており、装置内部の真空度は  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa ほどの高真空となっている。またイオン化部には光学窓が取り付けられており、そこからフェムト秒パルスレーザーを導入して試料のイオン化を行っている。装置内部の電極と外部の電源との接続はフィードスルーを介して行っている。

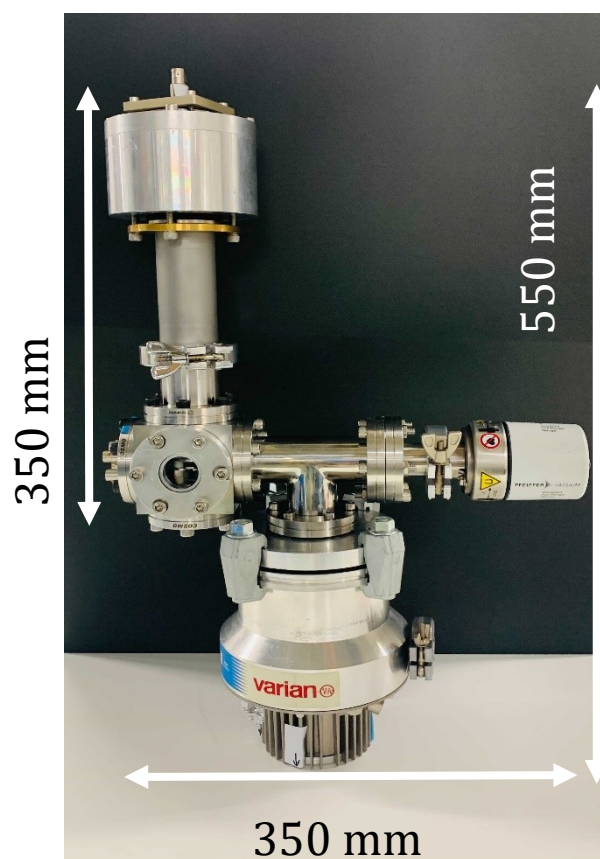


図 3.1 : 製作した飛行時間型質量分析計の写真

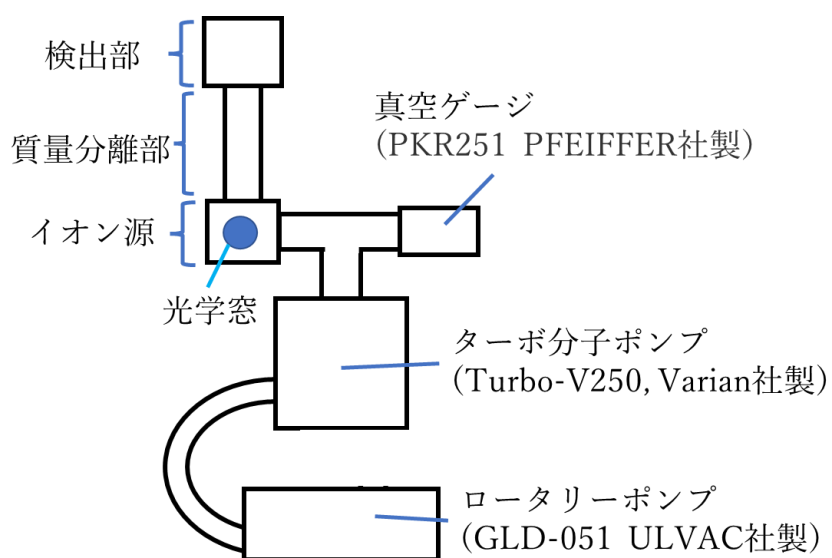


図 3.2 : 製作した飛行時間型質量分析計の概略図



また、質量分析装置の内部構成の CAD 図とその概略図を図 3.3 に示す。

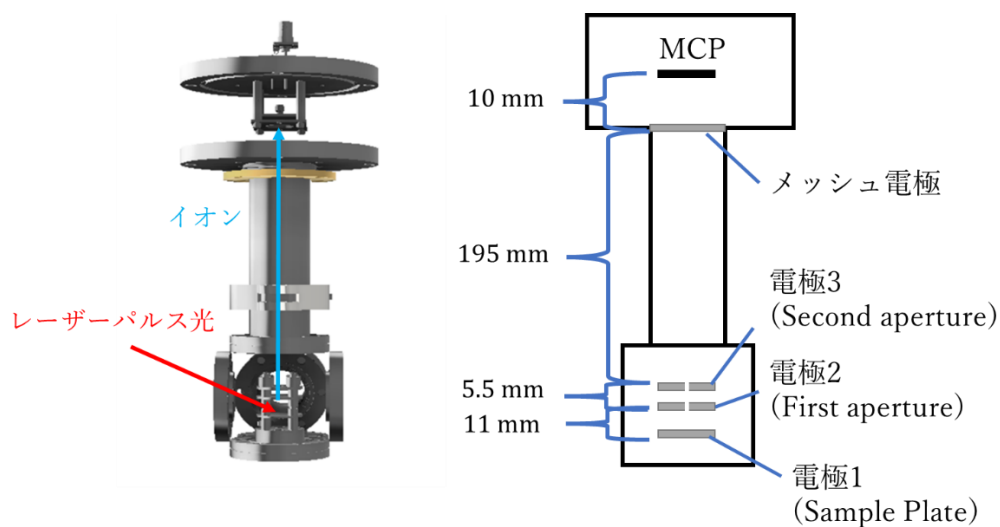


図 3.3：質量分析装置の内部構成の CAD 図（左図）とその概略図（右図）

イオン化部は、三枚の電極で構成されている。便宜上図 3.3 右図のように電極 1、電極 2、電極 3 と名前を付ける。電極 1 はサンプルプレート兼ねている。電極 2・3 はイオンを通すために中心に穴をあけている。イオン化/脱離はレーザーパルス光を直接試料表面に集光することで行う。また、イオンの加速は、電極 1 と電極 2 に電圧を印加することで行う（電極 2 には電圧を印加しないこともある）。検出器にはマイクロチャンネルプレート（MCP）（F12334-11 浜松ホトニクス社製）を使用し、MCP の前にメッシュ電極を設置した。電極 3 とメッシュ電極を接地し、この間を自由空間としている。

### 3.1.2 イオン化部

質量分析は電磁場中でのイオンの運動の違いによって質量電荷比を決定するため、イオンを生成する必要がある。ここでは製作したイオン化部の構成について述べる。フェムト秒レーザー導入するための機構を有している。

図 3.4、図 3.5、図 3.6 にイオン化部の概略図とその寸法、および実際の写真を示す。

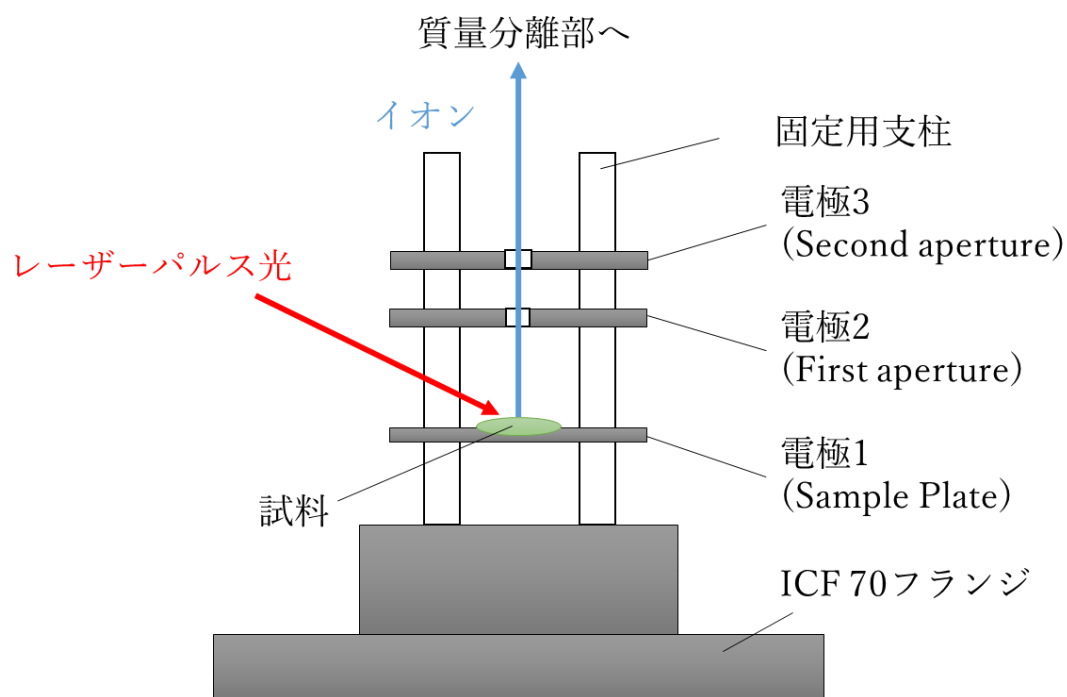


図 3.4：イオン化部の概略図

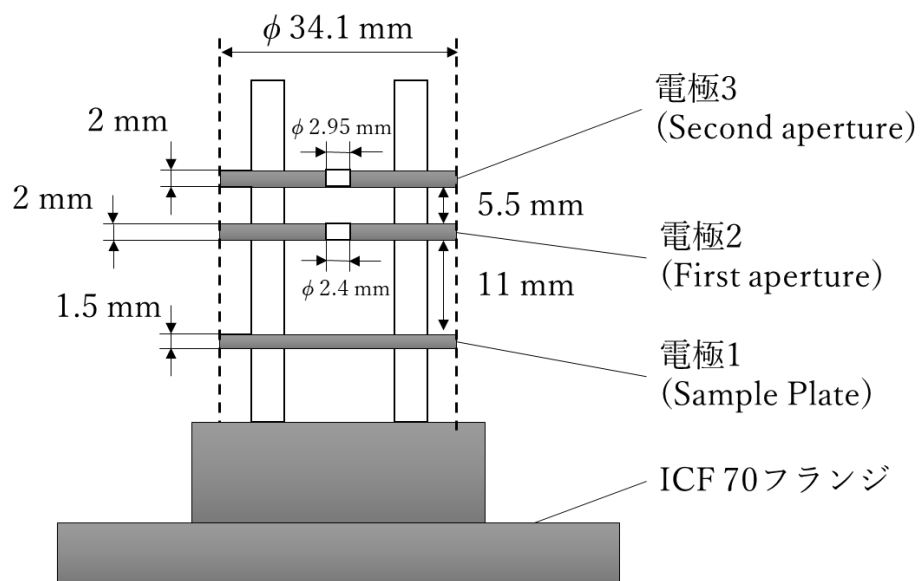


図 3.5 : イオン化部の寸法

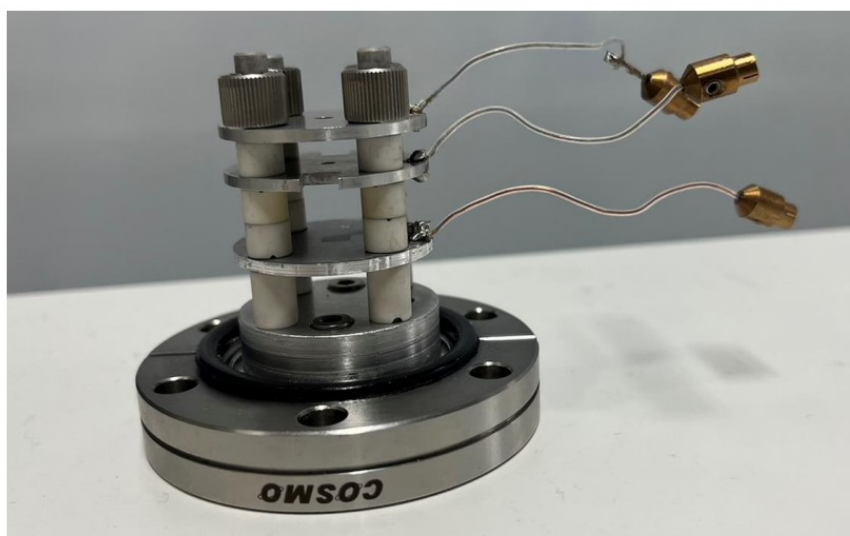


図 3.6 : イオン化部の写真

先ほど述べたように、イオン化部は三枚の電極プレートで構成されており、その中の電極1はサンプルプレート兼ねている。試料のイオン化は、光学窓を通して、電極1の上に設置した試料にフェムト秒のレーザーパルス光を照射することで行う。電極1に+3.0 kVを印加することで、生成したプラスのイオンを質量分離部へと加速させ飛ばすことができる。

### 3.1.3 質量分離部

飛行時間型質量分析計では、イオン化部でイオンの生成と加速を行い、飛び出してきたイオンを電場のない自由空間で飛行させる。その時の飛行時間を用いて  $m/z$  を決定する。

質量分離部には外径 42.7 mm、長さ 100 mm の NW 40 ニップル真空配管継手をフライトチューブとして用いた。また検出部と質量分離部の間にメッシュ電極を設置し、イオン化部内の電極 3 とメッシュ電極をとともに接地することでこの間を自由空間としている。

図 3.7 にイオン化部と質量分離部の写真と概略図を示す。また、図 3.8 と図 3.9 に使用した NW 40 ニップル真空配管継手の写真と設置したメッシュ電極の写真を載せる。

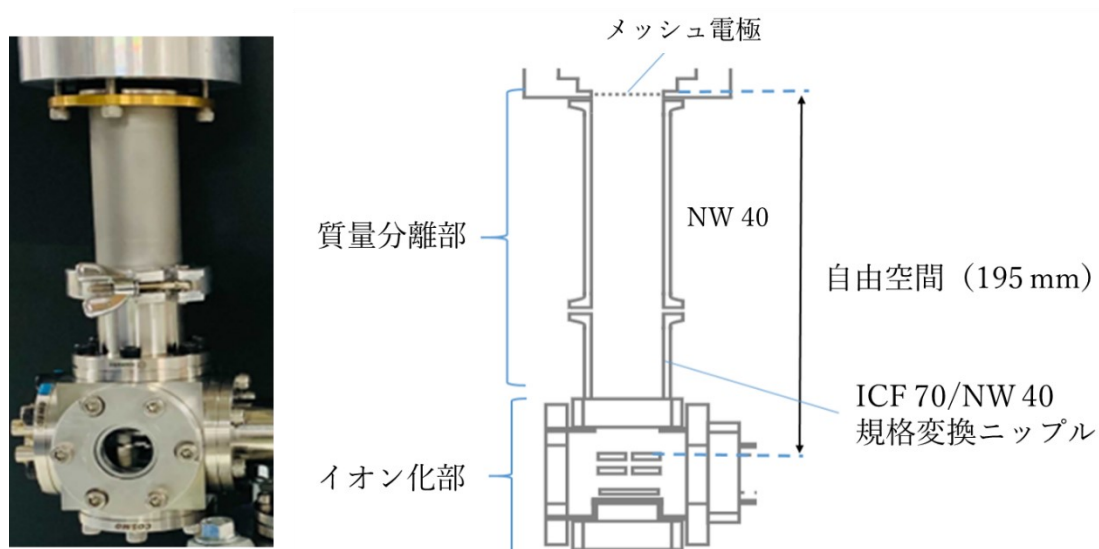


図 3.7：イオン化部と質量分離部の写真（左図）と概略図（右図）



図 3.8：使用した外径 42.7 mm、長さ 100 mm の NW 40 ニップル真空配管継手の写真

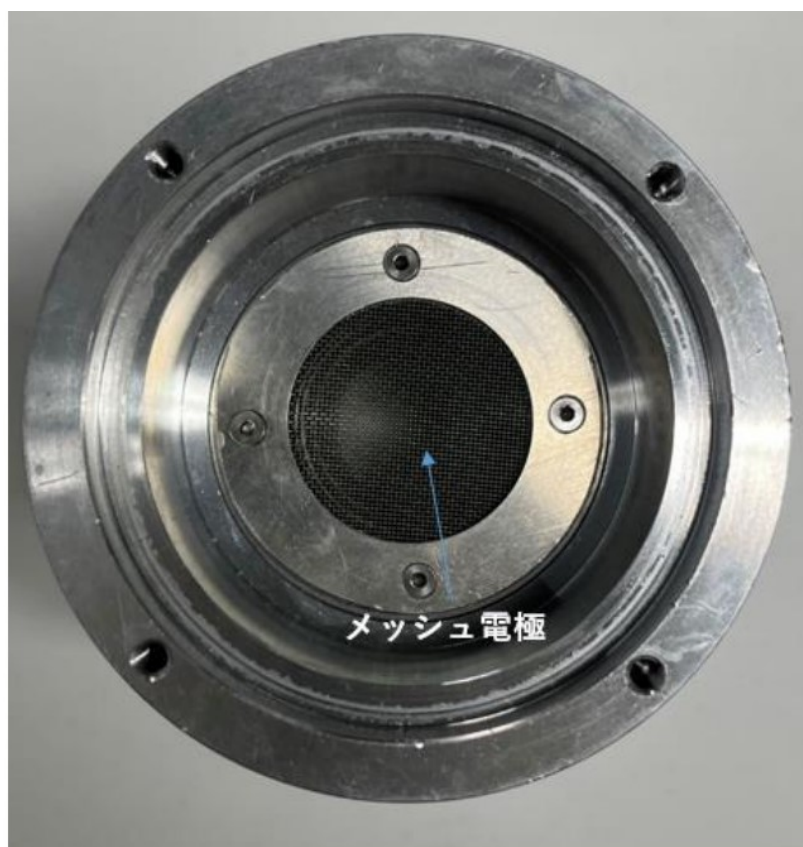


図 3.9 : 検出部側から見たメッシュ電極

### 3.1.4 検出部

イオンの検出には MCP (F12334-11, 浜松ホトニクス社製) を用いた。この MCP の受光面の大きさは  $\phi 20\text{ mm}$  である。MCP の動作も高真空中で行う必要があり、電圧の供給や信号の取り出しはフィードスルーを介して行った。図 3.10 に検出部の写真と概略図を示す。図 3.11 に使用した MCP の写真を示す。また、図 3.12 と図 3.13 に検知部真空チャンバー内の写真を示す。

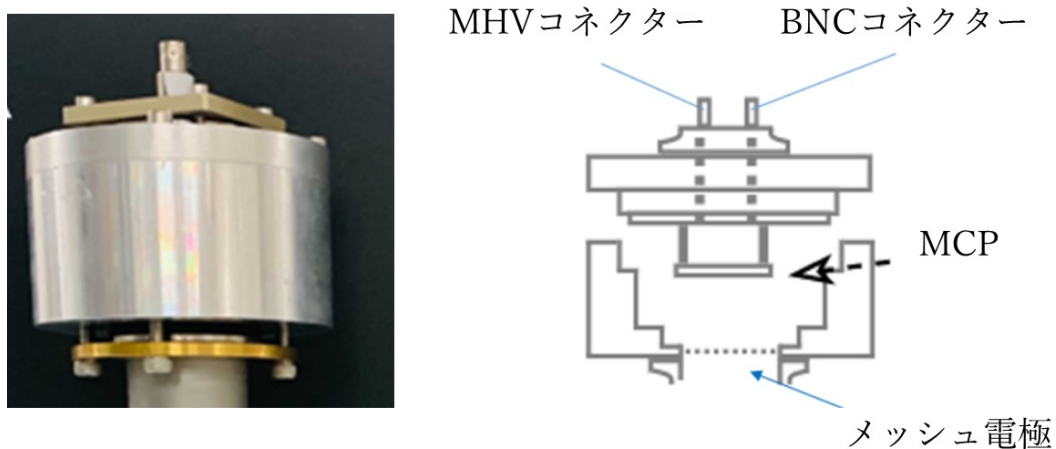


図 3.10 : 検知部の写真 (左図) と概略図 (右図)

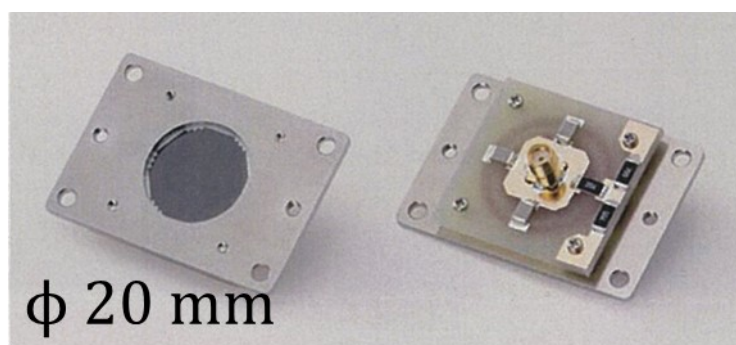


図 3.11 : 使用した MCP (F12334-11, 浜松ホトニクス社製)  
(浜松ホトニクス社 カタログを参考)

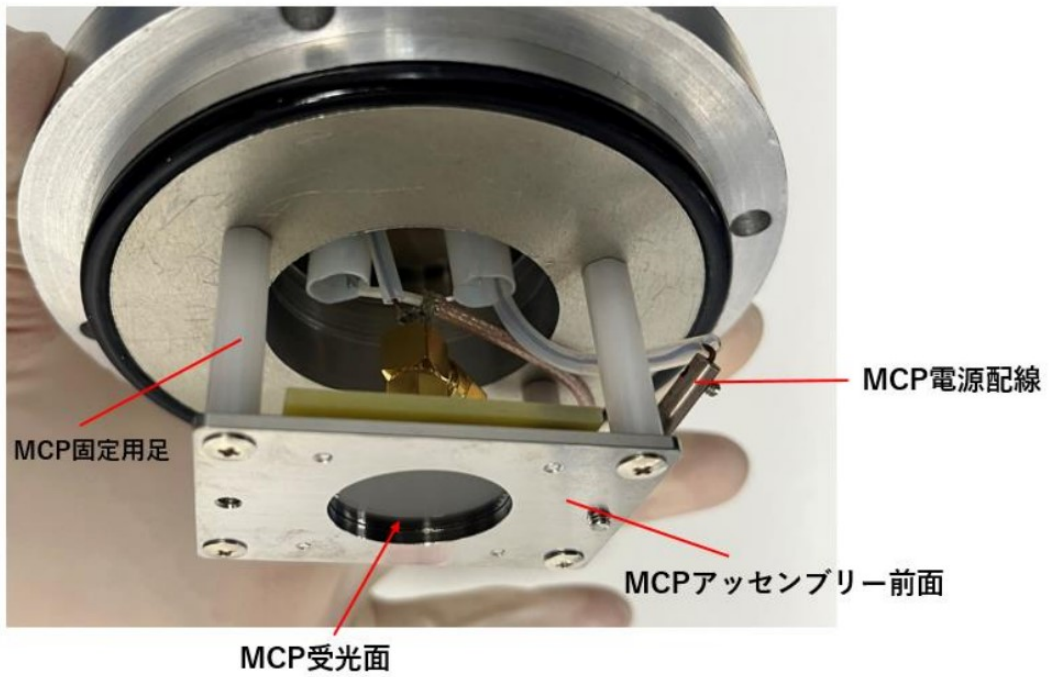


図 3.12 : 検出部真空チャンバー内部の写真

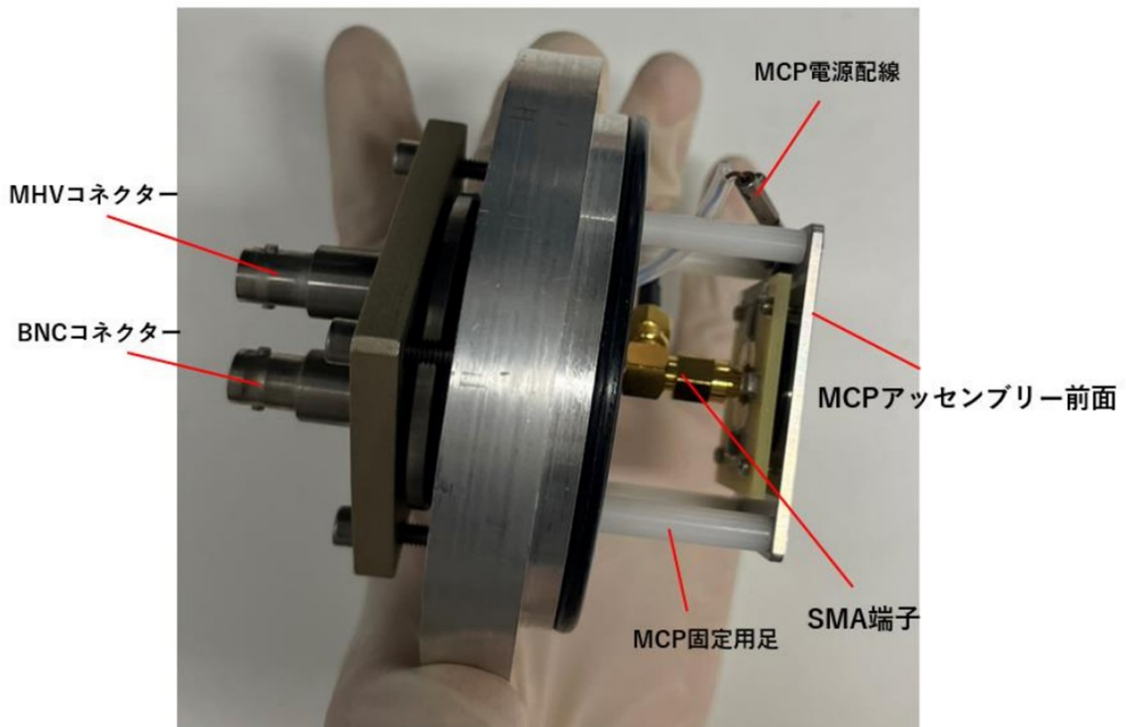


図 3.13 : 検出部真空チャンバーの内部の真横から見た写真



MCP にも高電圧を印加する必要がある。また、MCP の信号は MCP に付随する SMA コネクタから出力される。そのため、高真空中から大気圧に信号を送るために。検出部にもフィードスルーを設けている。検出部の外側には MCP 高電圧印加用の MHV コネクタと MCP 信号取得用の BNC コネクタを取り付けている。検出部内部の配線を図 3.14 に示す。

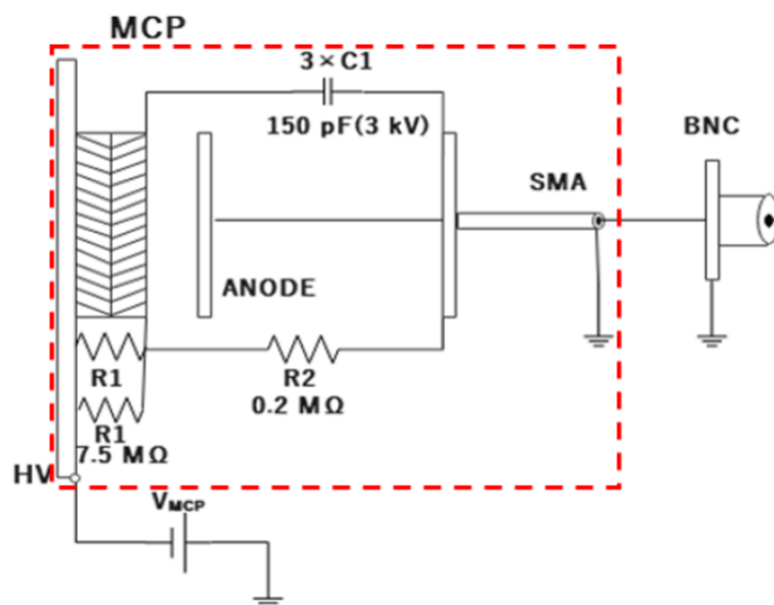


図 3.14：検出部の配線(浜松ホトニクス社 カタログを参考)

図 3.14 の赤い点線で囲われた部分は浜松ホトニクス社の MCP の内部回路であり、それ以外の部分の配線を検出部では行っている。MCP の表面に高電圧を印加するので、装置の外側と通電しないように MCP の固定には絶縁物を用いている。また配線はテフロンチューブで覆っている。



## 3.2 光学系

この節では初めに、使用したフェムト秒パルスレーザーシステムについて説明を行う。その次に、製作した飛行時間型質量分析計へフェムト秒パルスレーザーを導入するための光学系について述べる。そして最後に、イメージング質量分析を行うにあたってレーザーを走査するために用いたガルバノミラーについての説明を行う。

### 3.2.1 フェムト秒パルスレーザーシステム

本研究ではモードロックチタンサファイヤレーザー(Mira900, Coherent 社)を使用しており、増幅器は RegA9000、Coherent 社を使用している。ポンプ光として Verdi-V18、Coherent 社を使用している。実際の写真を図 3.15 に示す。繰り返し周波数 200 kHz 増幅器からの平均出力はおよそ 800 mW である。中心波長は 800 nm で波長幅は 12.5 nm であり、パルス増幅は 180fs 以下である。

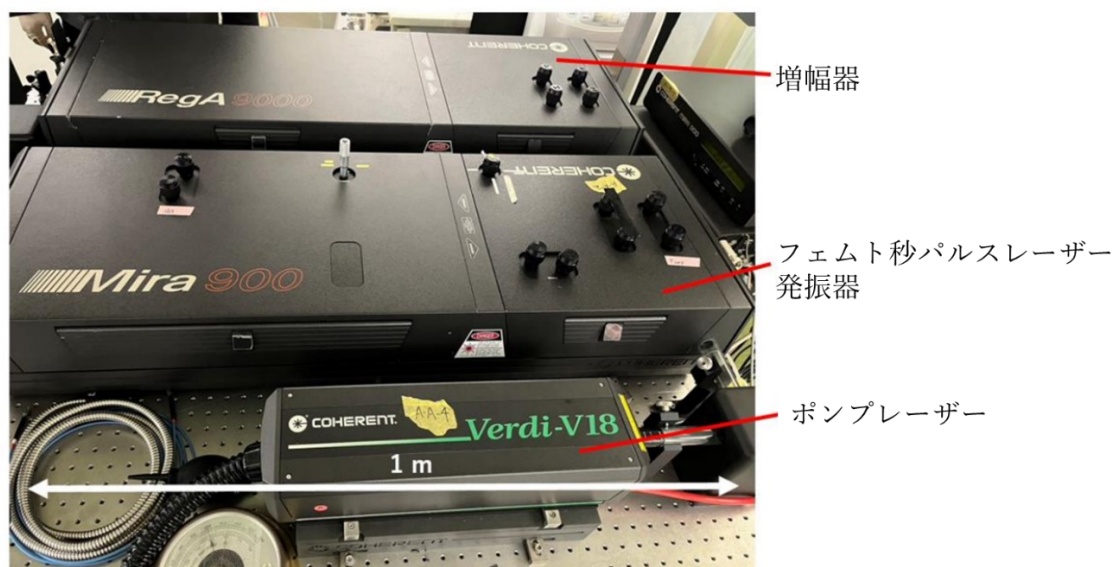


図 3.15 : 使用したフェムト秒パルスレーザーシステム

### 3.2.2 システム全体の光学系

システム全体の光学系を図 3.16 のように構築した。

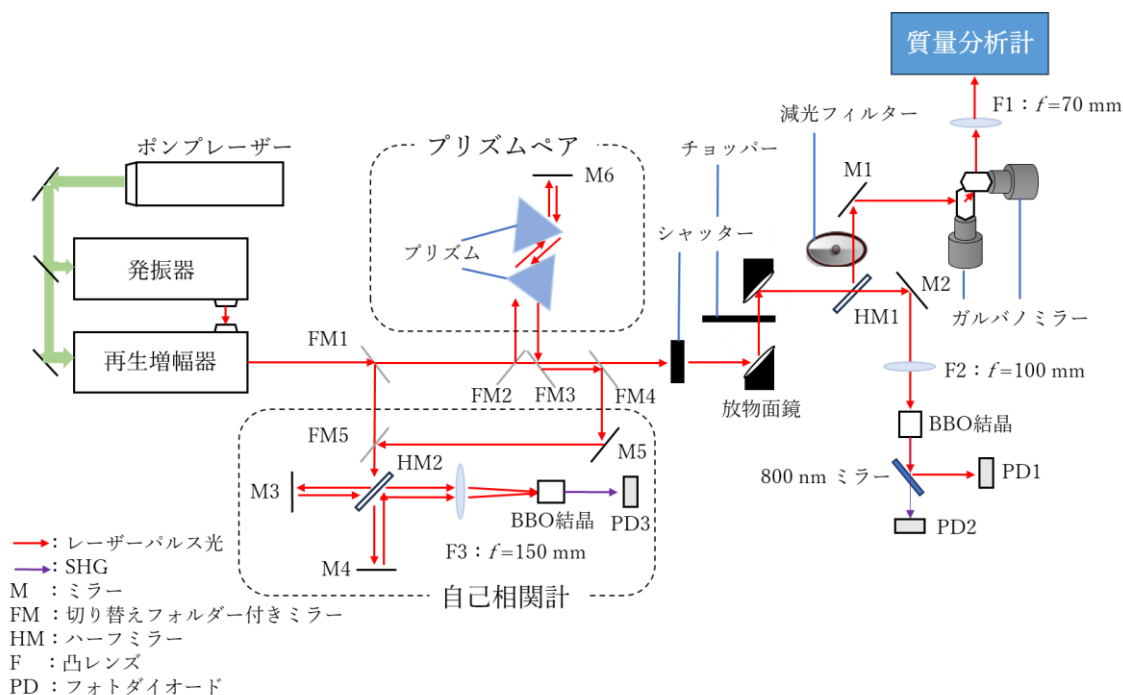


図 3.16：システム全体の光学系

図のように使用するミラーには M1～M6 まで番号を振り分けている。また、FM1～FM5 のミラーにはレーザー光をそのまま通すか、ミラーを通すかを切り替えることのできるホルダーがついている。レーザー光をミラーに通す場合は ON、レーザー光をそのまま通す場合は OFF と表現することにする。

フェムト秒レーザーパルス光を直接質量分析計に導入したい場合は、FM1～FM4 までを OFF にする。レーザーパルス光は、ガルバノミラーで反射させたのち、焦点距離  $f=70\text{ mm}$  の凸レンズで光学窓を通し質量分析装置に導入、試料表面へ集光を行った。測定時以外のレーザーパルス光による試料の消費を防ぐため、光路中にシャッターとチョッパーを置いている。

フェムト秒パルスレーザーから発振されるレーザーパルス光のパルス幅の計測を行う場合は、FM1 を ON、FM5 を OFF にして自己相関計にレーザーパルス光を導入することで計測する。

また、レーザーパルス光のパルス幅を変更できるようにプリズムペアを配置している。FM2・3 を ON に FM1・4 を OFF にすることで、パルス幅を変更したレーザーパルス光を質量分析計に導入することができる。

### 3.2.3 ガルバノミラーによるレーザーパルス光の走査

ガルバノミラーとは、回転モーターのついたミラーを2つ組み合わせた、レーザー光の2次元の走査ができる光学素子である。1つのミラーがx軸用ミラー、もう一方がy軸用ミラーである。x軸用ミラー、y軸用ミラーの操作は回転モーターに電圧を印加することにより、ミラーを回転、角度を変化させることで行う。ガルバノミラーの写真を図3.17に示す。

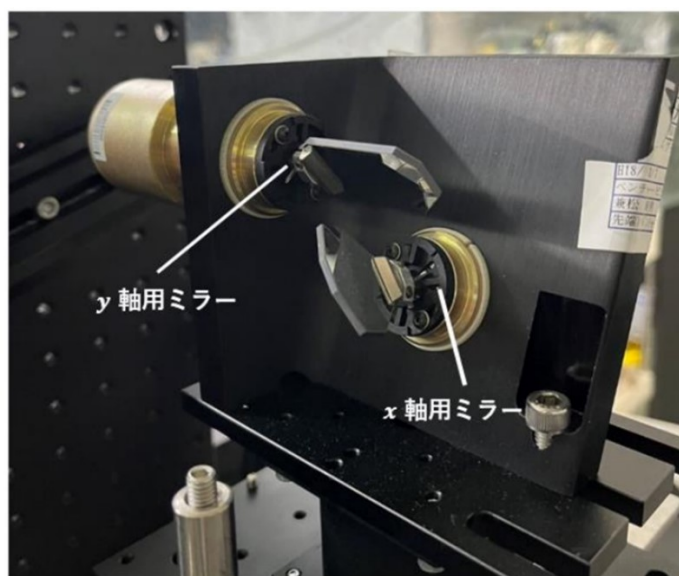


図 3.17：ガルバノミラーの写真

今回用いたものはガルバノミラー (GMAX M2/M2T 9.5 mm、GSI Lumonics 社製、Rugby、England) である。x軸用ミラーに対して水平にレーザー光を入射させれば、x軸方向、y軸方向ともに $-20\sim 20$ 度の範囲でスキャンすることができる。動かせる角度の最小単位(角度分解能)は、 $3\ \mu\text{rad}$ である。

x、y軸ミラー角度を変化させることによって、イオン化部のサンプルプレート上にある試料表面へのレーザーパルス光照射位置を走査することができる。サンプルプレートとガルバノミラーの間に焦点距離 70 mm のレンズを置き集光している。したがって走査できる最小距離は、およそ 200 nm である。角度の指定は PC で Python プログラムを用いて、または PC とは独立したファンクションジェネレータを用いて印加電圧を決定することで制御を行った。

### 3.3 計測系

#### 3.3.1 システム全体の計測系・制御系

システム全体の計測系を図 3.18 のように構築した。

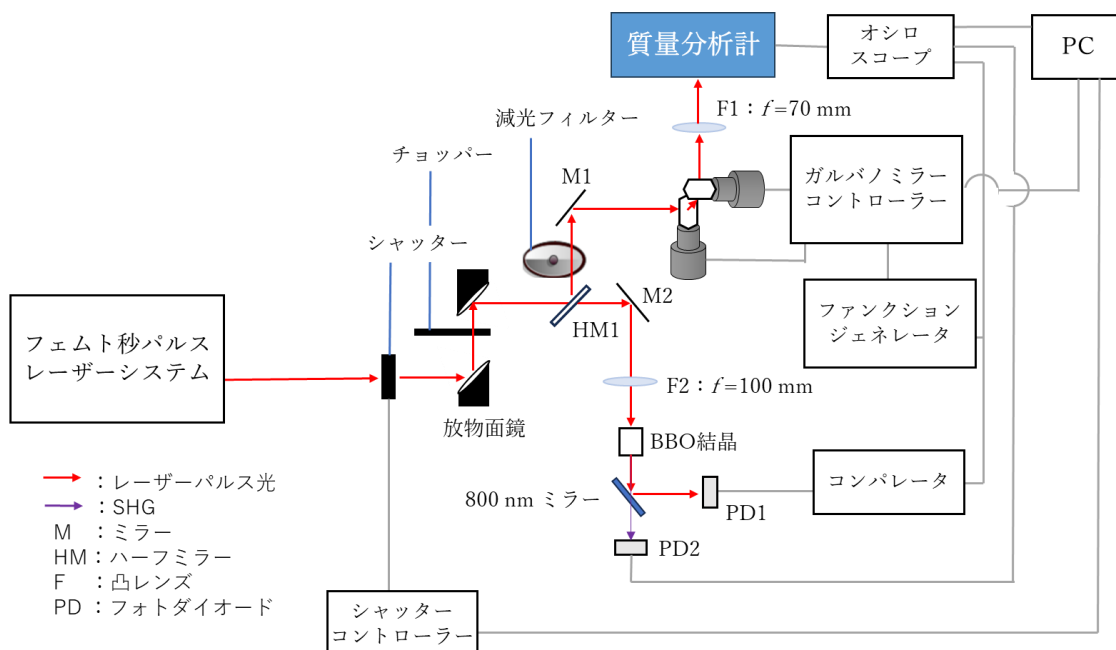


図 3.18：システム全体の計測系

計測は MCP からの信号をオシロスコープ (DSO7104A, Agilent Technologies 社製) に取り込むことで行った。ハーフミラー HM1 で分けたレーザーパルス光をフォトダイオード PD1 で検知し、その信号をファンクションジェネレータの電圧信号の発振開始のトリガー信号、また生成したイオンの飛行時間の測定を行う際の時間ゲートとして用いた。また、ハーフミラー HM1 で分けたレーザーパルス光を非線形光学結晶である BBO 結晶に照射し発生させた SHG 光をフォトダイオード PD2 で検出し、生成したイオンの飛行時間の原点を決定するトリガーとしている。SHG 光は入射するレーザーパルス光の強度が強い箇所 (中心部) で発生する。そのため飛行時間の時間原点を入射するレーザーパルス光の中心にしたことから、SHG 光を検出し、トリガー信号として用いている。オシロスコープには、以上の MCP からの信号、PD1 からの信号、PD2 からの信号を取り込んでいる。オシロスコープで取得したデータは PC へと送られ、PC 上でデータの解析を行った。データの解析には、設定した閾値以上のレベルの信号電圧がどれだけ来たのかをカウントするイオンカウンティング法を採用し、レーザーの照射位置とマスペクトルを紐づけることでイメージ

を作製した。

レーザーパルス光の走査をするためのガルバノミラーの制御、及び構築したシステムでの計測時の制御の概略図を図 3.19 に示す。

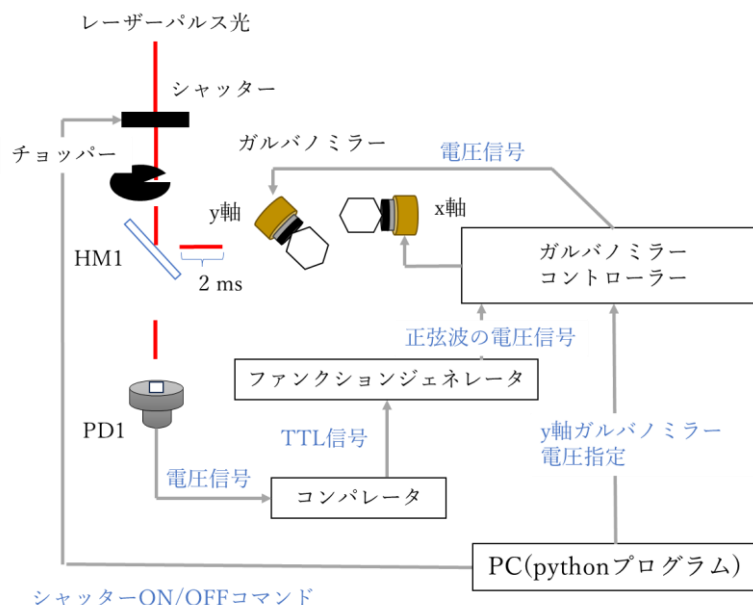


図 3.19：システム制御の概略図

構築したシステムでの計測および制御は接続している PC 上で Python プログラムを組み、実行することで行った。計測は、まずシャッターを 0.25 s の間開くようにシャッターコントローラーに指示を出すところから始まる。シャッターが開きレーザーパルス光がシャッターを通過したのち、チョッパーによってレーザーパルス光は 2 ms (400 パルス列) に区切られる。区切られたレーザーパルス光は、一方は減光フィルターを介してガルバノミラーへ、もう一方は PD1・PD2 へと照射される。PD1 にレーザーパルス光が照射すると、電圧信号に変換され、コンパレータに入力される。コンパレータは入力した電圧信号を TTL 信号に変換し、ファンクションジェネレータとオシロスコープへと信号を受け渡す。次に、TTL 信号を受け取ったファンクションジェネレータは、ガルバノミラーコントローラーに正弦波の電圧信号を送り、x 軸ガルバノミラーの操作を行う。一方 y 軸ガルバノミラーは PC から指定した電圧をガルバノミラーコントローラーから印加することで操作を行う。ガルバノミラーの制御の詳細は次節で行う。このようにガルバノミラーを操作して、試料表面でのレーザーパルス光の走査を行う。

### 3.3.2 ガルバノミラーの制御

ガルバノミラーの制御の模式図を図 3.20 に示す。

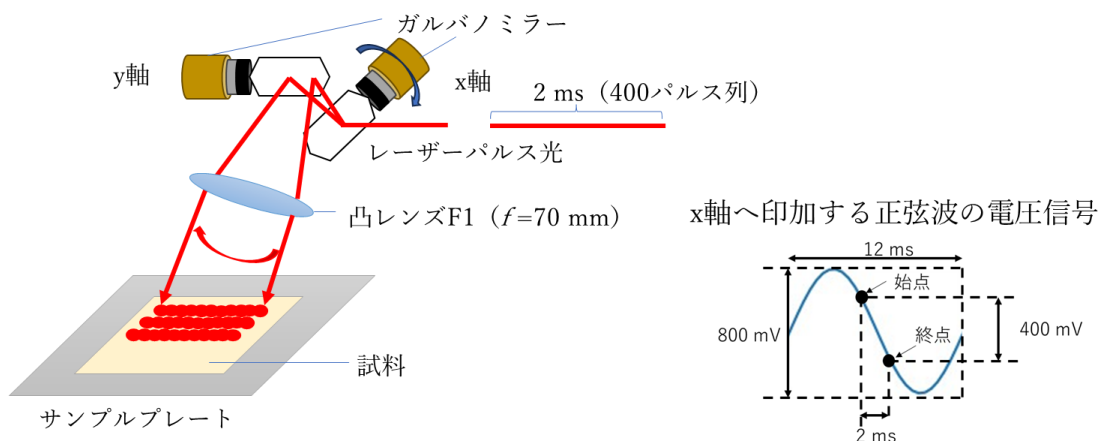


図 3.20：ガルバノミラーの制御模式図

イメージング質量分析の測定時に必要なレーザーパルス光の走査は、ガルバノミラーの印加電圧をファンクションジェネレータで掃引することで行った。x 軸のガルバノミラーには位相  $150^\circ$  から始まる正弦波の電圧信号を印加、レーザーパルス列を試料表面へライン状に照射していく。y 軸は x 軸のガルバノミラーの動作終了時に電圧を変えることでステップを刻む。ラインに対してステップを刻むことでイメージング質量分析を行う。

### 3.4 先行研究からの変更点

この節では、先行研究[17]で使用していた実験システムからの変更点について説明を行う。まず構築した光学系の変更点について述べる。先行研究で用いていた光学系の概略図を図 3.21 に示す。

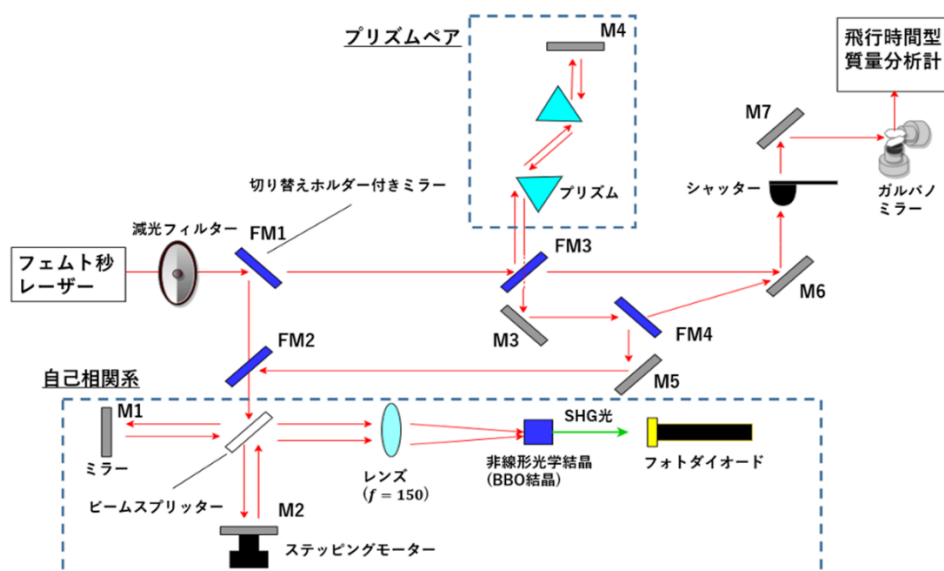


図 3.21：先行研究で用いていた光学系

図 3.21 と図 3.16 より本研究では、シャッターに加えてチョッパーを導入することで、測定時以外の不要な試料へのレーザーパルス光の照射をなくした。また、レーザーパルス光の出力の制御は増幅器のコントローラーのトリガー信号で行われており、先行研究では、生成したイオンの飛行時間の原点を決定するにあたり、そのトリガー信号をオシロスコープで読み取っていた。一方本研究では、時間原点をより正確に決定するため、発振されたレーザーパルス光を直接フォトダイオード (PD2) で読み取るということを行っている。

次にガルバノミラーの操作の変更点について述べる。先行研究でのシステム制御の概略図とガルバノミラーの制御の模式図を図 3.22、図 3.23 に示す。

図 3.22 と図 3.19 より、先行研究では x 軸ガルバノミラー、y 軸ガルバノミラーともに印加する電圧の決定は PC 上の Python プログラムを用いていた。一方本研究では、x 軸ガルバノミラーに印加する電圧は、ファンクションジェネレータを用いた正弦波の電圧信号で操作をしている。また y 軸ガルバノミラーは PC 上の Python プログラムを用いて印加する電圧を決定している。これにより、イメージング質量分析を行う際のレーザーパルス光の走査方法の変更を行った。この変更の目的は計測時間の短縮にある。先行研究では一回一回ガルバノミラーの角度指定を行い、試料表面上のレーザーパルス光の集光位置を変更し、その



スキャンによってイメージング質量分析計を行う（図 3.23）。それに対し本研究では、x 軸ガルバノミラーでレーザーパルス列を試料表面へライン状に照射し、y 軸ガルバノミラーでステップを刻むことでイメージング質量分析を行う（図 3.20）。この変更により、先行研究では一回の実験データを取得するのに約 8 時間かかっていたことに対し、本研究では約 3 時間とかなり短縮することに成功している。

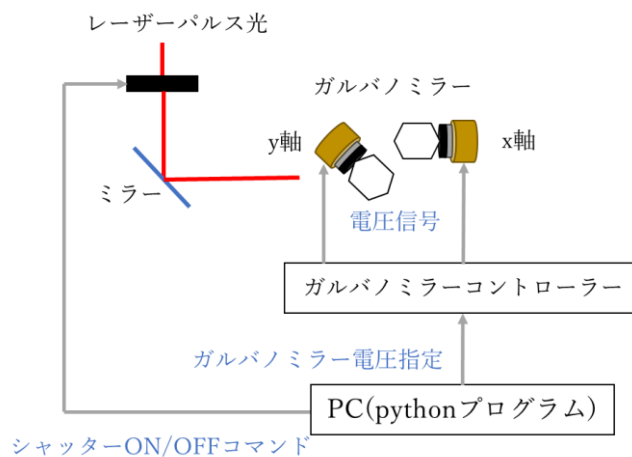


図 3.22：先行研究でのシステム制御の概略図

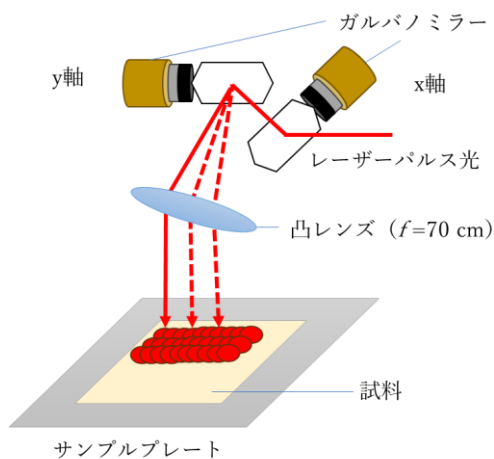


図 3.23：先行研究でのガルバノミラーの制御模式図



## 第4章 実験結果と考察

この章では、まず先行研究での CsI を試料としたイメージング質量分析の結果と空間分解能の測定について述べる。次に本研究で構築したシステムでの CsI を試料としたイメージング質量分析の結果と空間分解能について述べ先行研究との比較を行う。そして、試料を CsI からペロブスカイト構造ハロゲン化鉛 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) に変更しイメージング質量分析を行った結果と、その時の空間分解能について述べ、空間分解能の向上へ向けての議論を行う。

### 4.1 先行研究での CsI 蒸着試料におけるイメージング

この節では、本研究で改良したイメージング質量分析システムと先行研究で使用されていたシステムでのイメージング測定結果の比較を行うために、まず初めに先行研究で行われた CsI 蒸着試料を用いたイメージング質量分析についての説明を行う。

まず、先行研究での実験システムでの CsI 試料のイオンの検出について述べる。その後 CsI 蒸着試料を用いたイメージング質量分析と、その時の空間分解能について述べる。

この節での実験条件および結果、データは、先行研究[17]の内容を引用している。

#### 4.1.1 先行研究での CsI 試料のイオン検出

先行研究では、構成した実験システムにおいてイオンを検出可能かの検証を行った。試料にはヨウ化セシウム(CsI)(三津和化学薬品)を用いた。CsI はクラスターイオンが発生し、等間隔にピークが出現するため、質量分析装置の質量較正によく用いられている物質である [18, 19]。CsI を純水、メタノールの混合溶媒(水：メタノール = 1 : 1)で 1 mg/mL に調製したものをサンプルプレート上に 10  $\mu\text{L}$  滴下し自然乾燥させたものを試料とする。以下の表 4.1 のような実験条件でイオンカウンティング法による飛行時間測定を行い、図 4.1 のようなスペクトルを得た。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
閾値	5 mV
パルスエネルギー	4 $\mu\text{J}$
パルス幅	160 fs
繰り返し周波数	10 kHz
積算回数	6000 回

表 4.1 : CsI 測定条件

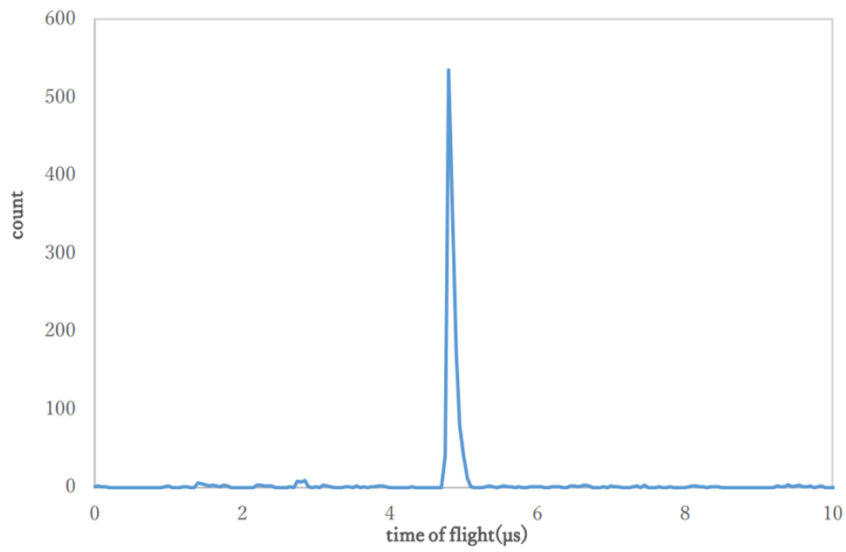


図 4.1 : CsI 溶液を自然乾燥させた試料の飛行時間測定

Cs<sup>+</sup>のピークが検出され、飛行時間はおおよそ 4.8 μs であった。

#### 4.1.2 先行研究での CsI 蒸着試料におけるイメージング

レーザーパルス光を走査することで各点のマススペクトルを取得し、イオンの空間分布を得ることができる。開発した飛行時間型質量分析計にフェムト秒パルスレーザーを導入し、ガルバノミラーによって走査することでイメージングを行う。開発した飛行時間型質量分析計とガルバノミラーによってイメージングが行えるかの検証を目的とし実験を行った。先行研究で使用した実験システムは、3.4節で説明した光学系と制御系を用いたものである。

イメージングの検証用の試料に、CsI を蒸着したものを用いた。試料の作製は、次のような操作で行われた。まず、薄いステンレススチールプレート上にマスクとしてテープを貼り付け、その上に CsI を厚さ  $1\mu\text{m}$  まで蒸着させた。蒸着後、マスクを外した。マスクをしていた部分には CsI が蒸着されておらず、マスクのしていない部分は CsI が蒸着されている。

先行研究で使用した CsI 蒸着試料の光学画像を図 4.2 に示す。

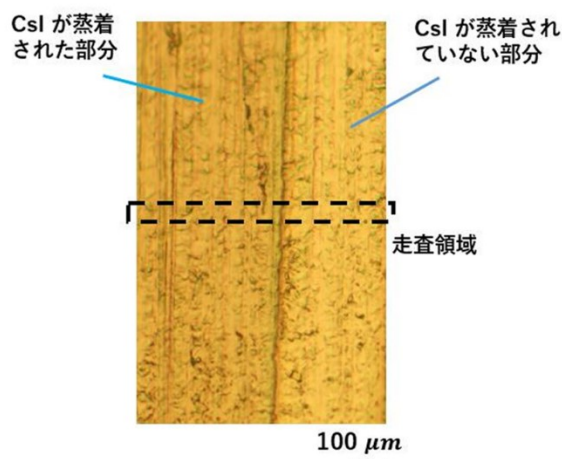


図 4.2：先行研究で使用した CsI 蒸着試料の光学画像

図 4.1 の点線で囲われた部分をガルバノミラーによって走査しイメージング測定を行った。表 4.2 にイメージング測定における実験条件を示す。走査間隔を 1 ステップあたり  $2.44\mu\text{m}$  とし x 方向に 350 点、y 方向に 7 点とっている。Cs<sup>+</sup> のイメージングの結果を図 4.3 に示す。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	2.7 kV
閾値	5 mV
パルスエネルギー	1 $\mu$ J
パルス幅	160 fs
繰り返し周波数	10 kHz
積算回数	200 回
集光半径	10 $\mu$ m

イメージング範囲：縦 17  $\mu$ m (2.44  $\mu$ m  $\times$  7 ステップ)  $\times$  横 854  $\mu$ m (2.44  $\mu$ m  $\times$  350 ステップ)

表 4.2：イメージング測定条件

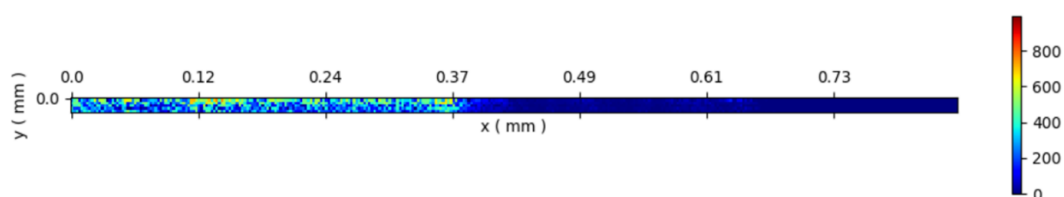


図 4.3：CsI 蒸着試料でのイメージング結果 ( $\text{Cs}^+$ )

図 4.3 のように  $\text{Cs}^+$  の分布にパターンが表れている。 $\text{CsI}$  が蒸着されている部分から  $\text{Cs}^+$  が検出され、マスクをしていた部分には  $\text{Cs}^+$  は表れていない。従って、開発した走査型イメージング装置で  $\text{CsI}$  のパターンを得ることができた。

### 4.1.3 先行研究での Cs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルによる

#### 空間分解能評価

Cs<sup>+</sup>イメージングの結果(図 4.3)から、CsI の蒸着部分と蒸着されていない部分のパターンを得ることができた。境界付近のカウント数の変化を調べることで開発した走査型イメージングシステムの空間分解能評価を行う。MALDI や LDI の場合、空間分解能の定義はレーザースポットの大きさと等しいとすることが多いが、今回はスポット径よりも高い空間分解能を出せることに注目しているため、飛行時間型二次イオン質量分析(time of flight secondary ion mass spectrometry : TOF-SIMS)でのイメージングにおいての空間分解能の定義を用いる。TOF-SIMS では、特徴的なパターンの信号強度が最大値の 16 %から 84 %への変化を示すまでの距離として定義されている[20、21]。

図 4.3 のイメージングのデータにおいて同じ x 方向のレーザーパルス光の照射位置の点のカウント数の平均値と走査距離をプロットしたものを図 4.4 に示す。

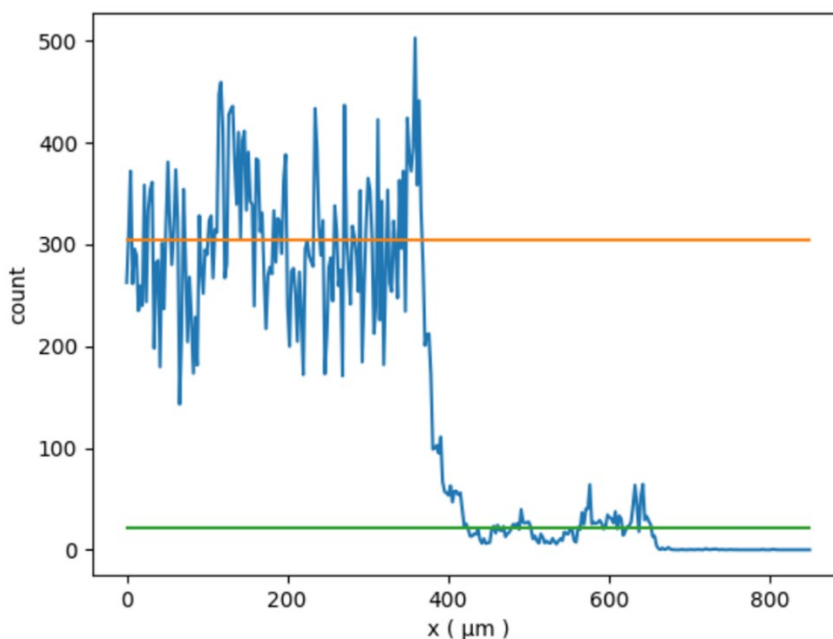


図 4.4 : x 方向のカウント数の平均と走査距離

x 方向のレーザーパルス光の照射位置がおよそ 370  $\mu\text{m}$  の箇所でカウント数が急激に落ち込んでおり、蒸着面の境界と考えられる。橙色の線は CsI 蒸着領域のカウント数の平均値を表しており、緑色は CsI がない部分の平均値を表している。CsI 蒸着領域の平均値と CsI がない部分との相対的な信号強度が 84 %から 16 %の走査距離の差は 30  $\mu\text{m}$ ~40  $\mu\text{m}$  となった。

## 4.2 本研究で構築したシステムでの CsI 蒸着試料のイメージング

この節では、本研究で構築したイメージング質量分析システムでの CsI 蒸着試料のイメージング質量分析を行った結果について述べる。またイメージング質量分析で得られた結果から、空間分解能の評価を行う。その後得られた空間分解能から先行研究との比較を行う。

### 4.2.1 CsI 蒸着試料

本研究で構築したイメージング質量分析のシステムの動作確認のために、先行研究と同様に CsI をステンレススチールプレートに蒸着した試料を用いた。CsI 試料は図 4.5 に示すパターンを形成するように、ステンレススチールプレート上にマスクを施し、CsI が 1  $\mu\text{m}$  積層するまで蒸着させた。実際に作製した試料の写真を図 4.6 に示す。図 4.6 中の赤い線は、イメージング質量分析を行う際のレーザーパルス光の照射範囲を表している。

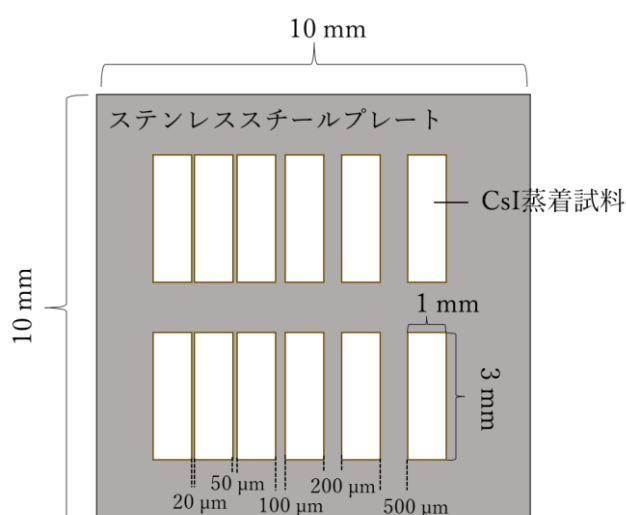


図 4.5 : CsI 蒸着試料のパターン模式図

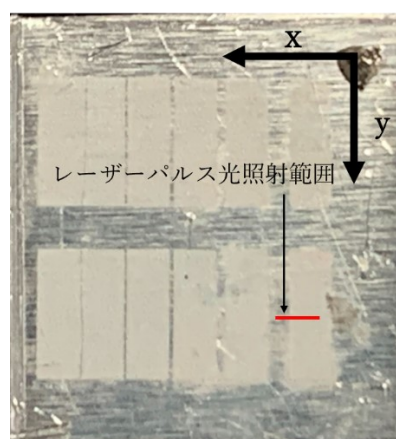


図 4.6 : 作製した CsI 蒸着試料

また、作製した CsI 蒸着試料を走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM) と原子間力顕微鏡 (atomic force microscope : AFM) で観測した画像を図 4.7 と図 4.8 に示す。

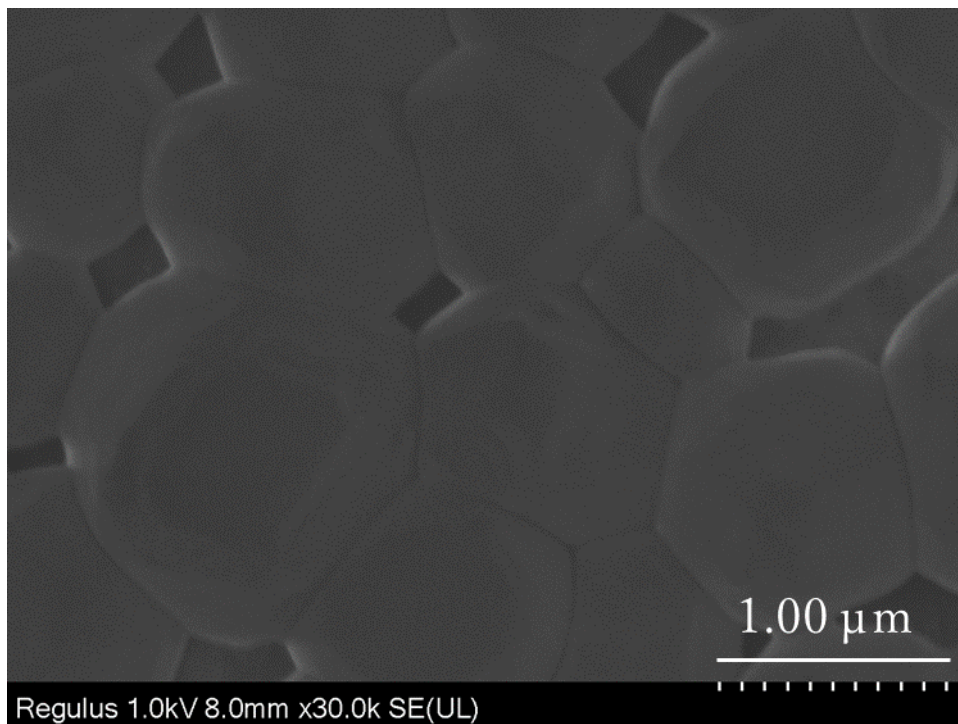


図 4.7 : CsI 蒸着試料の SEM 画像

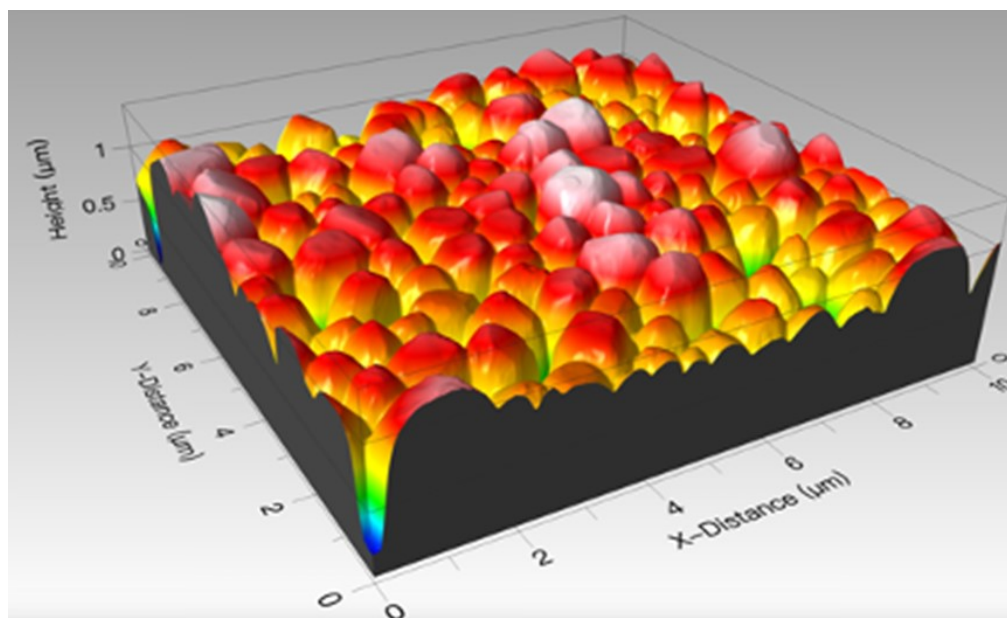


図 4.8 : CsI 蒸着試料の AFM 画像

## 4.2.2 CsI 蒸着試料におけるイメージング

前節で説明した図 4.6 中の赤い線で示した範囲で CsI 蒸着試料のイメージング質量分析を行った。表 4.3 にイメージング測定においての実験条件を示す。またイメージング測定におけるレーザーパルス光の走査は、3.3.2 節で説明した方法でガルバノミラーに電圧を印加し、シャッターとチョッパーで区切った 400 パルス列を試料表面上 x 軸方向に一列に並べるように照射し行った。レーザーパルスの照射間隔が  $2.44 \mu\text{m}$  になるように電圧を設定した。Cs<sup>+</sup>のイメージングの結果を図 4.9 に示す。横軸は x 軸方向のレーザーパルス光の照射位置を表している。また、観測される Cs<sup>+</sup>のカウント数が多くなるにつれて青色から黄色へと色に変化するように示している。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
閾値	20 mV
パルスエネルギー	0.1 $\mu\text{J}$
パルス幅	180 fs
繰り返し周波数	200 kHz
積算回数	160 回
集光半径	10 $\mu\text{m}$

イメージング範囲：縦  $2.44 \mu\text{m}$  ( $2.44 \mu\text{m} \times 1$  ライン)  $\times$  横  $976 \mu\text{m}$  ( $2.44 \mu\text{m} \times 400$  パルス)

表 4.3：イメージング測定条件

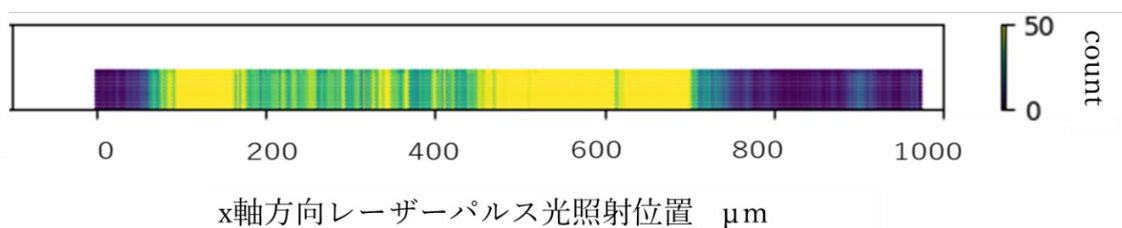


図 4.9：CsI 蒸着試料におけるイメージング結果 (Cs<sup>+</sup>)

図 4.9 の結果より、CsI 蒸着試料が存在する箇所では Cs<sup>+</sup>が観測され、試料のない部分では観測されなかった。図中 x 方向に  $700 \mu\text{m}$  の箇所に境界があるとみられる。



### 4.2.3 Cs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルによる空間分解能評価

4.2.2 で示した Cs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルより空間分解能の評価を行う。評価方法は先行研究と同様に、TOF-SIMS でのイメージングにおいての空間分解能の定義を用いて行う。図 4.9 でのイメージング結果における x 方向のレーザー照射位置とカウント数のグラフを図 4.10 に示す。

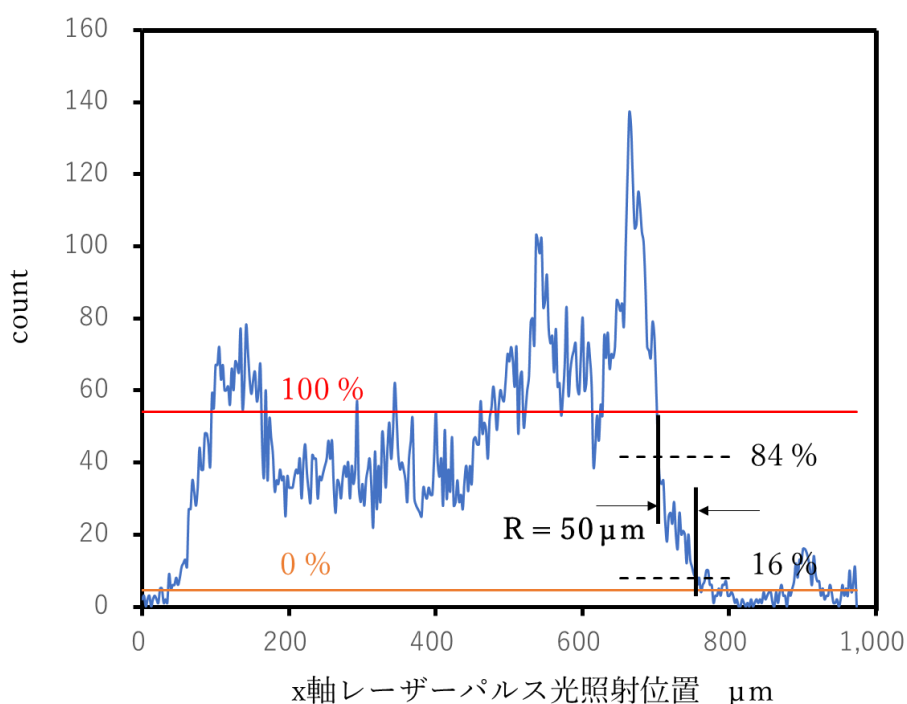


図 4.10： x 軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数

図 4.10 中の赤色のラインは CsI 蒸着試料が存在する箇所にレーザーパルス光を照射したときの Cs<sup>+</sup>のカウント数の平均値、橙色のラインは CsI がいない部分へレーザーパルス光を照射したときの Cs<sup>+</sup>のカウント数の平均値を示している。また黒色の破線はカウント数が 84% と 16% になる箇所を示している。レーザー照射位置が 700 μm の位置において、カウント数が 16% ~ 84% へ変化するまでに必要な距離を測ることで空間分解能を決める。その結果、この実験で得られた空間分解能は 50 μm であり、今回用いたレーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径 10 μm よりも大きい値となった。サンプルが理想的なエッジではないこと、レーザーパルスエネルギーが高すぎるなど原因として考えられるが、確認はできていない。

また、CsI 蒸着試料が存在する場所にレーザーパルス光を照射したときのカウント数は、レーザーパルス光の照射位置によって 30~140 カウントの間でカウント数が変動すること

が見て取れる。図 4.8 で示した CsI 蒸着試料の AFM 画像で示すように、試料表面に 0.5  $\mu$ m ほどの凹凸が存在することにより、レーザーパルス光の照射位置の違いによってイオン化の度合いが変化してしまうことが考えられる。このことから、表面状態が平坦かつ理想的なエッジを持つ試料が空間分解能の評価には必要となることがわかった。

本研究で構築したイメージング質量分析システムにおいても  $\text{Cs}^+$  のイメージを取得することができた。先行研究の CsI 蒸着試料のイメージングと比較して、試料表面に照射するレーザーパルスエネルギーを 10 分の 1 にして実験を行ったのだが、空間分解能は 10  $\mu$ m 程度大きくなる結果となった。原因として考えられることは、照射するレーザーパルスエネルギーがまだ大きいこと、また試料を変更したことによりエッジの状態が変わっていることがあげられる。

### 4.3 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング

この節では、イメージング質量分析を行う試料をペロブスカイト構造ハロゲン化鉛 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) 試料に変更し、測定を行った結果について述べる。またイメージング測定により得られた結果より空間分解能の評価を行う。そして、さらなる空間分解能の向上に向けて、最適な実験条件を調べた結果について述べる。

4.3.1 にて使用する CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の概要について説明を行う。次に 4.3.2 にて CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の作製方法の説明を行い、作製した試料の表面状態を走査電子顕微鏡と原子間力顕微鏡で観測した結果について述べる。そして、4.3.3 にて作製した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング質量分析を行った結果について述べる。その後 4.3.4 にて 4.3.3 で得たイメージングデータより空間分解能の評価を行った結果について述べ、その結果に対する考察を行う。4.3.5 にて、照射したパルスエネルギーの大きさに対するイオン化の様子を調べることと、より高い空間分解能を得られる可能性のあるパルスエネルギーの大きさの考察を行うため、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料に照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーの大きさと、検出されるイオン強度の関係について調べた結果について述べる。4.3.6 にて、4.3.5 の結果より得られた、より高い空間分解能を得られる可能性のある 30~50 nJ のパルスエネルギーを実際に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料に照射したときの空間分解能評価を行い、その結果に対する考察について述べる。次に、4.3.7 にて、4.3.5 で得られたパルスエネルギーに対するイオン強度のデータより、4.3.4 で得た結果の評価を行う。最後に 4.3.8 にて、金マスクと CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の境界上でレーザー光を走査した時の反射光の強度プロファイルを取得することによって実際の集光半径を見積もった結果について述べる。また反射光の強度プロファイルとイオンイメージにおける強度プロファイルを同時取得し、比較した結果について述べる。

### 4.3.1 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料

4.2 節で説明したように、CsI 蒸着試料のイメージング質量分析では、試料表面に 0.5 μm ほどの凹凸が存在することにより、レーザーパルス光の照射位置の違いによってイオン化の度合いが変化してしまうことが考えられる。このことから、表面状態が平坦かつ理想的なエッジを持つ試料が空間分解能の評価には必要となる。そこで、表面状態が CsI 蒸着試料寄りも平坦に作成することができる、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料を使用し、イメージング質量分析を行い、空間分解能評価を行った。

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の構造を図 4.11 に示す。

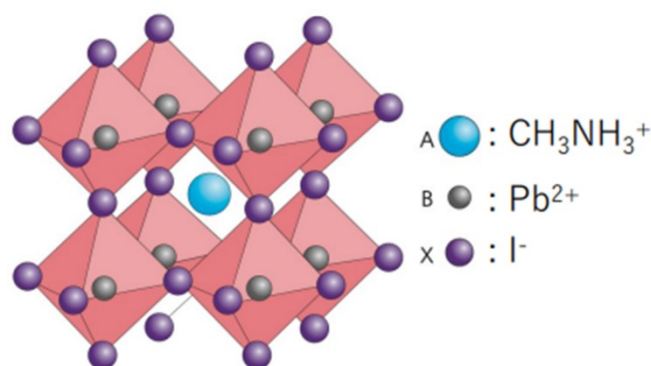


図 4.11 : ペロブスカイト構造ハロゲン化鉛 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) の構造の模式図

また、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> はペロブスカイト太陽光電池のペロブスカイト層を担う物質である。ペロブスカイト太陽光電池は、作製するコストが低く変換効率が > 20% と高いことから非常に注目されている太陽光電池である。しかしながら、耐久性は従来使用されているシリコン太陽光電池の ~25 年に対し、ペロブスカイト太陽光電池は ~2000 時間と低くなっている。耐久が低下する外的要因である水や酸素などの大気中の成分との反応はフィルムやガラスで防ぐことができる。一方で内的要因であるペロブスカイト層中の欠陥であるイオンやホールの移動は、イオンの挙動や性能低下のメカニズムがわかっていない[22]。

ペロブスカイト太陽光電池の性能低下の要因を調べるために、ペロブスカイト層を構成する CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> のイオンの移動について評価を行うという点についても、イメージング質量分析を行うことは重要になる。

### 4.3.2 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の作製方法

質量分析装置の空間分解能の計測に使用する CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の作成を以下の手順で執り行った[23]。

#### 1. 試料溶液の調製

- a. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br(MAI) 191 mg (1.201 mmol)を計量
- b. PbI<sub>2</sub> 554 mg (1.21 mmol)を計量
- c. a・b で計量したものを DMF/DMSO=3/1(V/V)溶液 1.2 mL に溶かし、1.0 M の MAPbI<sub>3</sub> の調製を行った

2. ステンレススチールプレートに試料のスピンコーティングを行った。この時基板へ滴下した1の試料の量は30 μLである。また、貧溶媒としてトルエンをスピンコーティング中に滴下した。

#### 3. スピンコーティングした試料のアニーリング

- 45 °C, 1 min
  - 55 °C, 15 min
  - 70 °C, 5min
  - 100 °C, 30 min
- でアニーリングを行った。

#### 4. 作成した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料へ金蒸着でマスクをした。

作成した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料への金マスクは図 4.12 のような構造を用いた。また、実際に作製した試料の写真を図 4.13 に示す。図 4.13 中で赤い四角で囲っている範囲が今回レーザーパルス光を照射した範囲（イメージング範囲）である。

そして、作製した試料表面を SEM で観測した結果を図 4.14 と図 4.15 に示す。図 4.15 は CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料と金マスクの境界を観測した画像である。図 4.15 中の黄色いラインで示すように、金マスクの境界は 1.5 μm ほど広がっていることが見て取れる。この結果より、レーザーパルス光の集光半径 10 μm に対して、金マスクのエッジは小さい範囲で広がっていることがわかった。

また、作製した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料表面を AFM で観測した結果を図 4.16 に示す。図 4.16 より、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料表面は 20~50 nm の範囲の凹凸が存在することがわかる。この結果より、作製した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料表面は CsI 蒸着試料よりも平坦であることが分かった。作製した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の厚みは 100 nm ほどであり、施した金マスクの厚みは 80 nm

ほどである。

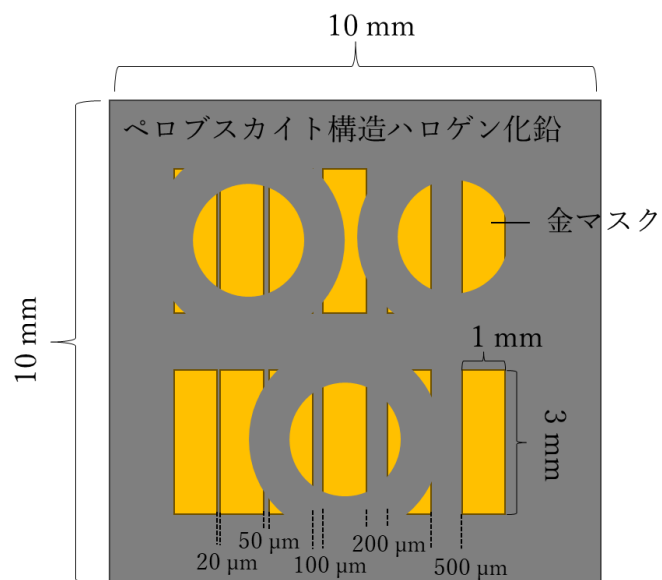


図 4.12 : 作製した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の模式図



図 4.13 : 作製した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の写真

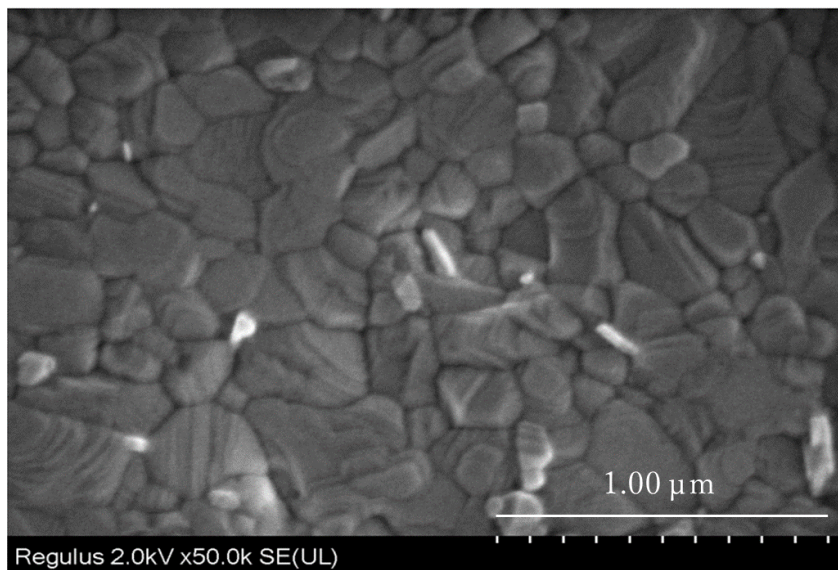


図 4.14 : CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の SEM 画像

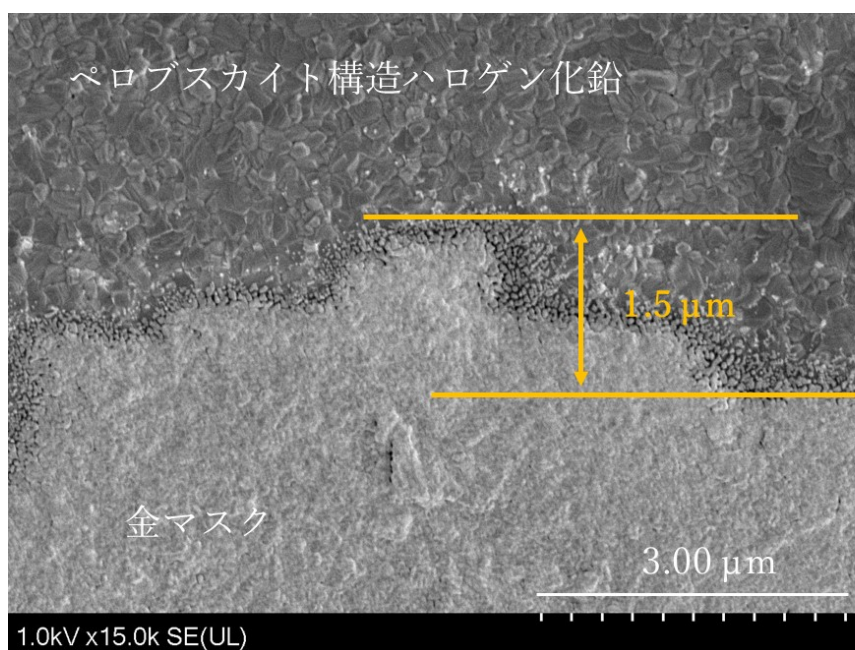


図 4.15 : CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の SEM 画像 (境界面)

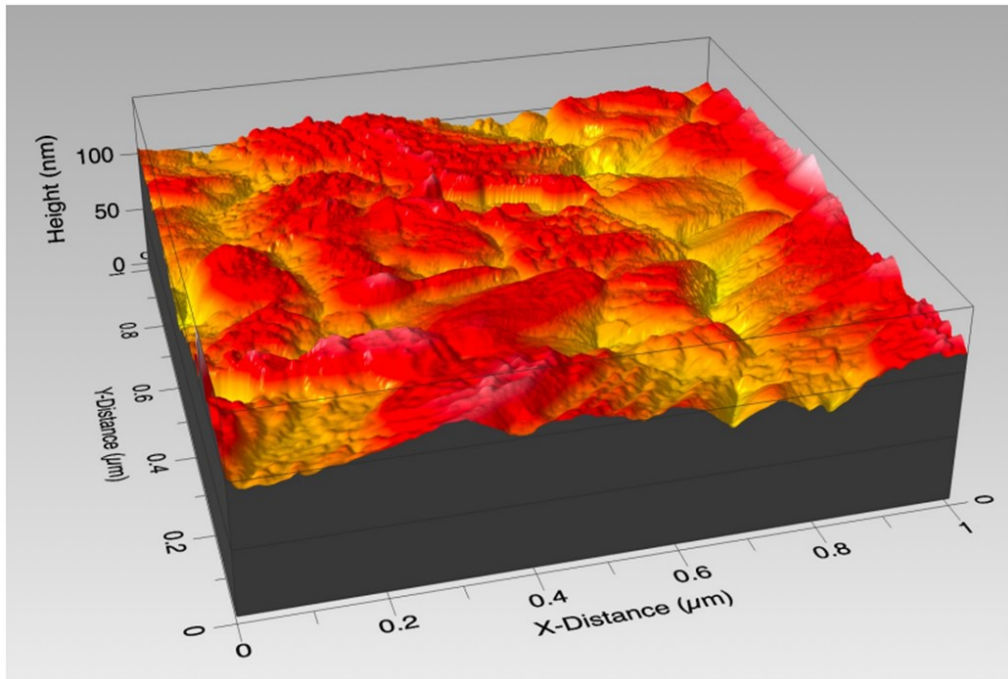


図 4.16 :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の AFM 画像



### 4.3.3 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング

前節で説明した図 4.13 中の赤い四角で囲った範囲で CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング質量分析を行った。表 4.4 にイメージング測定においての実験条件を示す。またイメージング測定におけるレーザーパルス光の走査は、CsI 蒸着試料のイメージング測定で行った方法と同様に、3.3.2 節で説明した方法でガルバノミラーに電圧を印加し、シャッターとチョッパーで区切った 400 パルス列を試料表面上 x 軸方向に一列に並べるように照射し行った。またレーザーパルスの照射間隔は 2.44 μm になるように電圧を設定した。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
閾値	20 mV
パルスエネルギー	70 nJ
パルス幅	212 fs
繰り返し周波数	200 kHz
積算回数	340 回
集光半径	10 μm

イメージング範囲：縦 244 μm (24.4 μm × 10 ライン) × 横 976 μm (2.44 μm × 400 パルス)

表 4.4：イメージング測定条件

この測定で得られた生成したイオンの飛行時間に対するカウント数のグラフ (TOF ( : time of flight ) スペクトル) を図 4.17 に示す。図 4.17 より、飛行時間 0.31 μs のところに H<sup>+</sup>のピークが、1.09 μs のところに CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のピークが、1.67 μs の箇所に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>のピークが観測された。

また、この時得られた CH<sub>3</sub><sup>+</sup>と H<sup>+</sup>と CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>のイメージングの結果を図 4.18～図 4.20 に示す。縦軸は y 軸方向のレーザーパルス光の照射位置を、横軸は x 軸方向のレーザーパルス光の照射位置を表している。また、観測されるイオンのカウント数が多くなるにつれて青色から赤色へと色が変わるように示している。

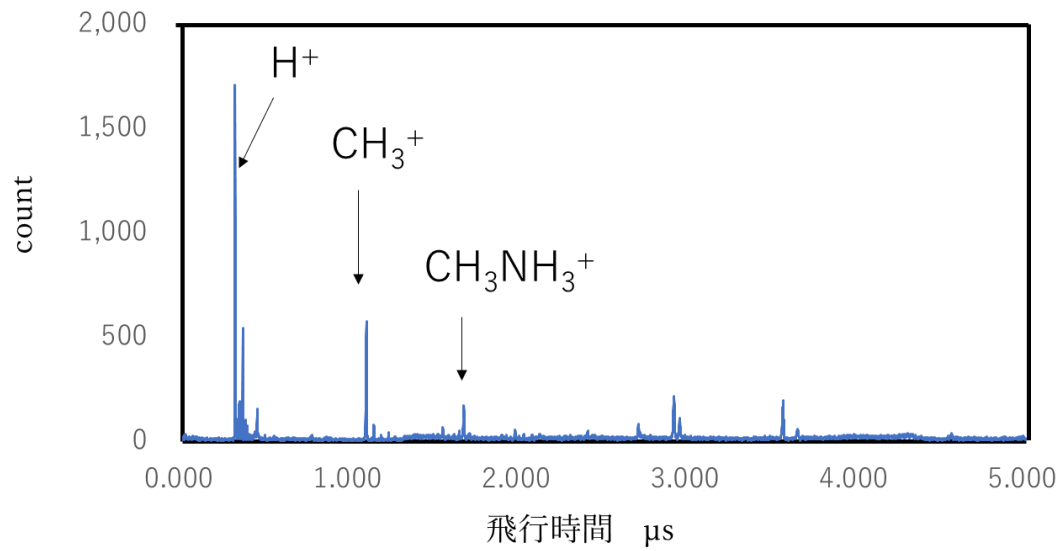


図 4.17 :  $CH_3NH_3PbI_3$  試料の TOF スペクトル

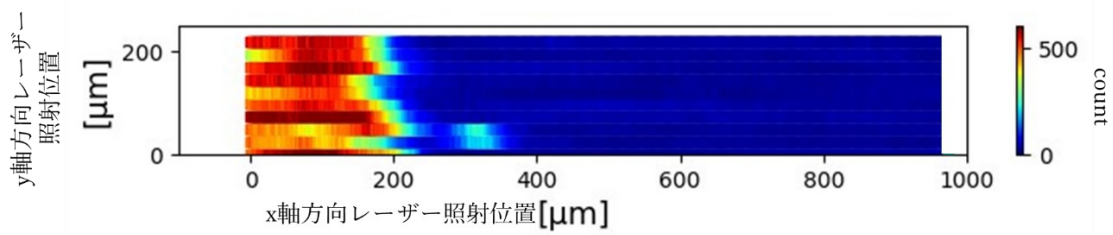


図 4.18 :  $CH_3NH_3PbI_3$  試料のイメージング結果 ( $CH_3^+$ )

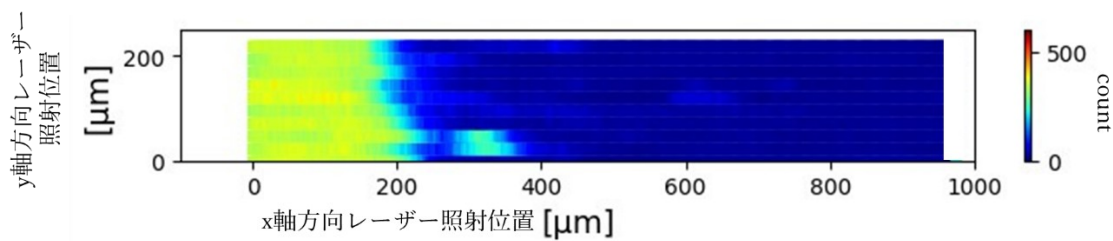


図 4.19 :  $CH_3NH_3PbI_3$  試料のイメージング結果 ( $H^+$ )

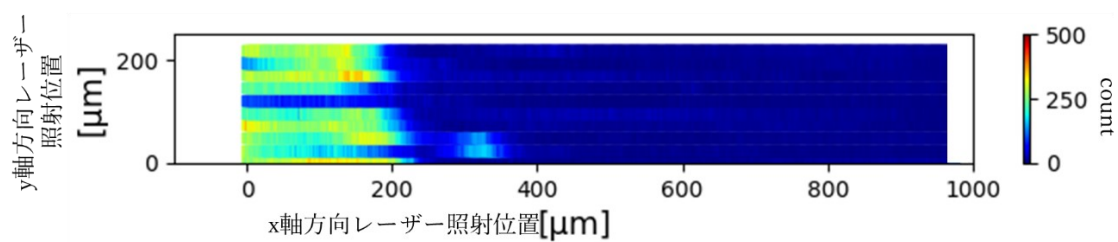


図 4.20 :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料のイメージング結果 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

各イオンについて、金マスクの覆っている箇所ではイオンは検出されず、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料がむき出しになっている箇所で、試料由来のイオンが検出される結果となった。従って、開発した走査型イメージング装置での  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料パターンを得ることができた。

#### 4.3.4 イオンイメージにおける強度プロファイルによる空間分解能評価

4.3.3 で示したイメージにおける強度プロファイルより空間分解能の評価を行う。評価方法は、TOF-SIMS でのイメージングにおいての空間分解能の定義を用いて行う。

図 4.18 での  $\text{CH}_3^+$  イメージにおける  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  方向のレーザー照射位置とカウント数のグラフを図 4.21 に示す。また、図 4.19 での  $\text{H}^+$  イメージにおける  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  方向のレーザー照射位置とカウント数のグラフを図 4.22 に示す。そして、図 4.20 での  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  イメージにおける  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  方向のレーザー照射位置とカウント数のグラフを図 4.23 に示す。

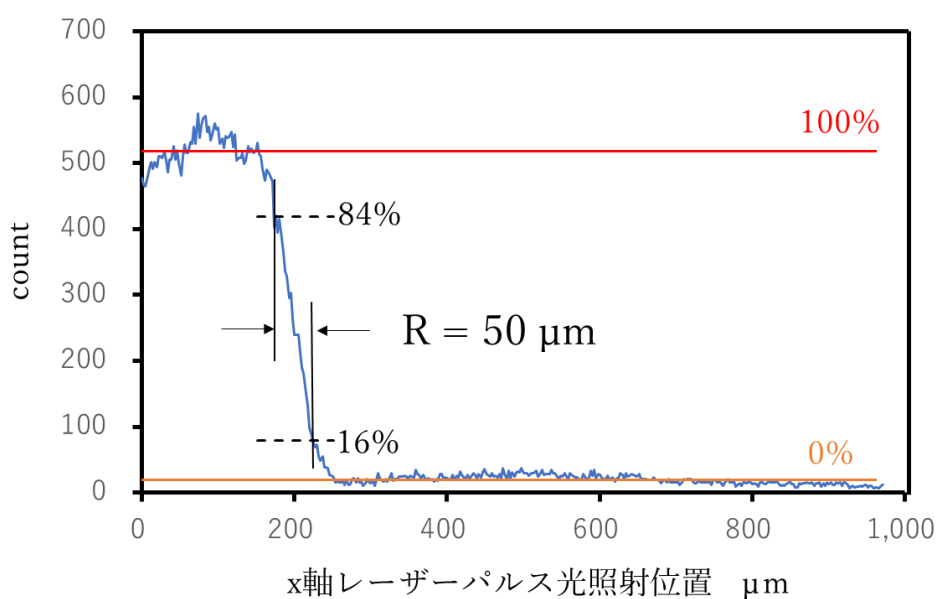


図 4.21:  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数( $\text{CH}_3^+$ )

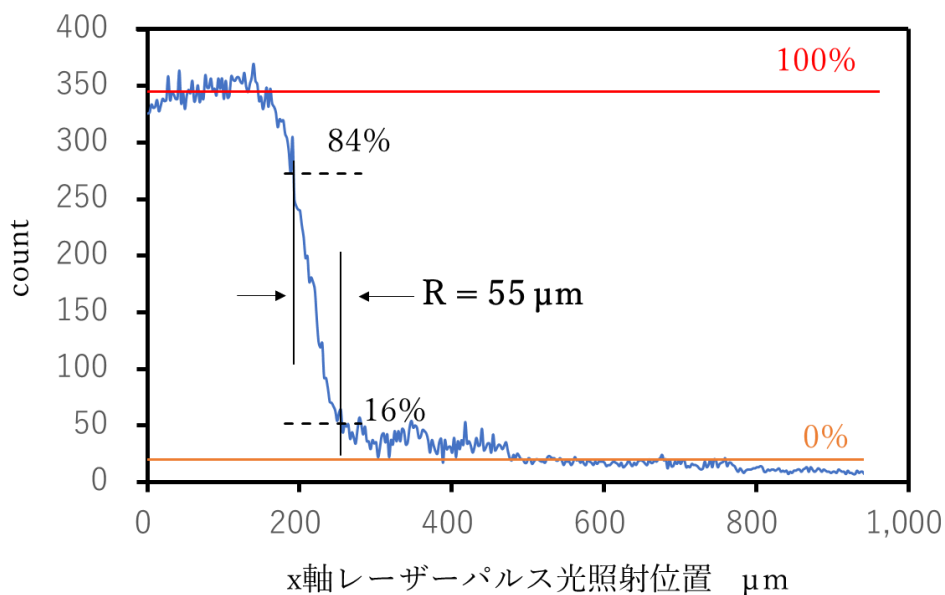


図 4.22 :  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数 ( $\text{H}^+$ )

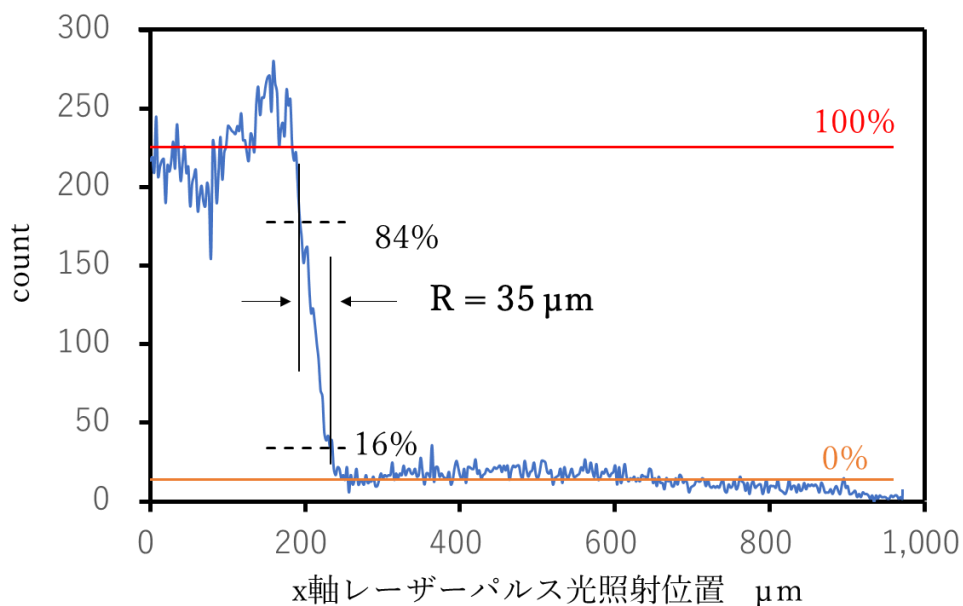


図 4.23 :  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

図 4.21~4.23 中の赤色のラインは  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料がむき出しになっている箇所にレーザーパルス光を照射したときの  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンのカウント数の平均値、橙色のラインは金マスク部分へレーザーパルス光を照射したときの  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンのカウント数の平均値を示している。また黒色の破線はカウント数が 84%と 16%にな

る箇所を示している。レーザー照射位置が 200  $\mu\text{m}$  付近の位置において、カウント数が 16% ~ 84%へ変化するまでに必要な距離を測ることで空間分解能を決める。その結果、この実験で得られた空間分解能は  $\text{CH}_3^+$  の場合 50  $\mu\text{m}$ 、 $\text{H}^+$  の場合 55  $\mu\text{m}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の場合 35  $\mu\text{m}$  であった。これらの結果は、今回用いたレーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径 10  $\mu\text{m}$  よりも大きい値となった。この結果は次のように考えられる。

1.3.3 で説明したように、レーザーパルス光がガウス型の空間分布を有しているとする、その中心部のみがイオン化閾値を超えた場合に、集光径よりも小さい領域でのイオン化が起きると考えられる。この時得られるイオンのカウント数の分布（以下イオン信号強度）の幅は集光径よりも小さくなるため、空間分解能も集光径より小さくなると考えられる。この様子を図示したものを図 4.24 に示す。また、図 4.25 で示すように、イオン化閾値をレーザーパルス光が大きく超えるときでも、イオン信号強度がレーザーパルス光と同様にガウス型をしている場合には、イオン信号強度の中心部の位置情報が失われない。そのため、実験的に任意の閾値を設けて、その閾値以上のイオン信号強度のみを観測する場合、集光径よりも小さい空間分解能を達成することは可能である。一方、図 4.26 で示すように、イオン化閾値をレーザーパルス光が全体的に超え、かつイオン信号強度が飽和する場合、イオン信号強度の中心の位置情報は失われる。そのため、空間分解能が集光径と同等かそれよりも大きくなってしまふと考えられる。

今回  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料のイメージング測定に使用したレーザーパルス光のパルスエネルギーは 70 nJ であった。この時図 4.26 で示したものと同様の現象が起きたため、空間分解能が集光径よりも広がってしまう結果となったと推測できる。

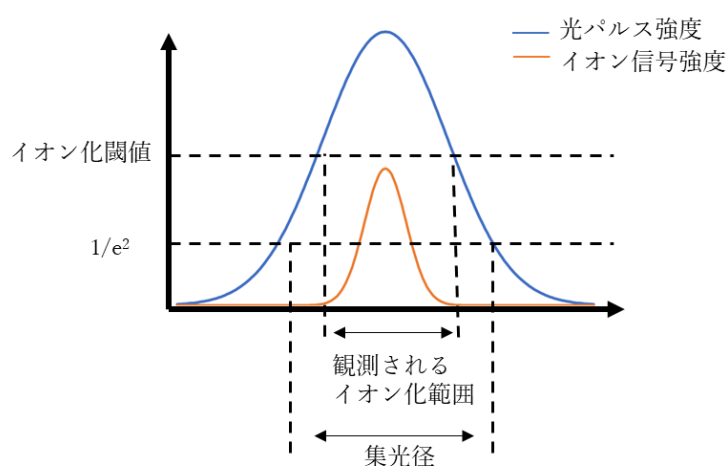


図 4.24：レーザーパルス光の中心部のみがイオン化閾値を超えた場合のイオン化領域

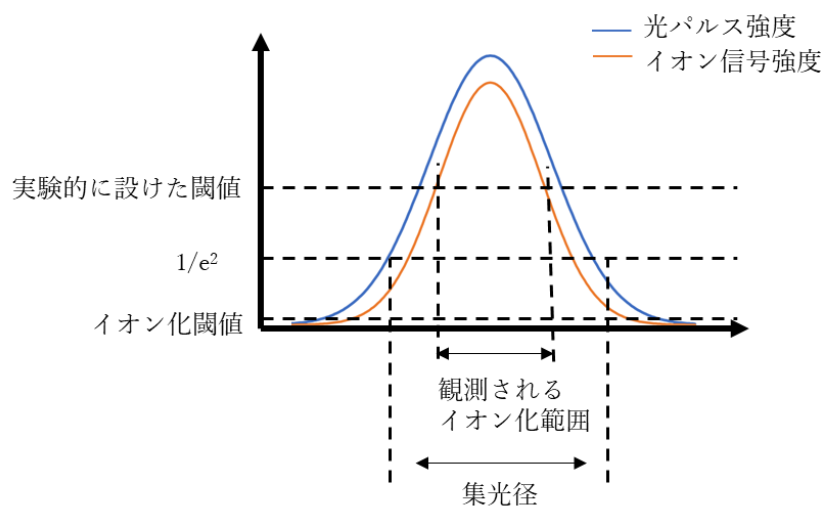


図 4.25 : レーザーパルス光がイオン化閾値を大きく超えかつイオン信号強度がガウス型であった時のイオン化領域

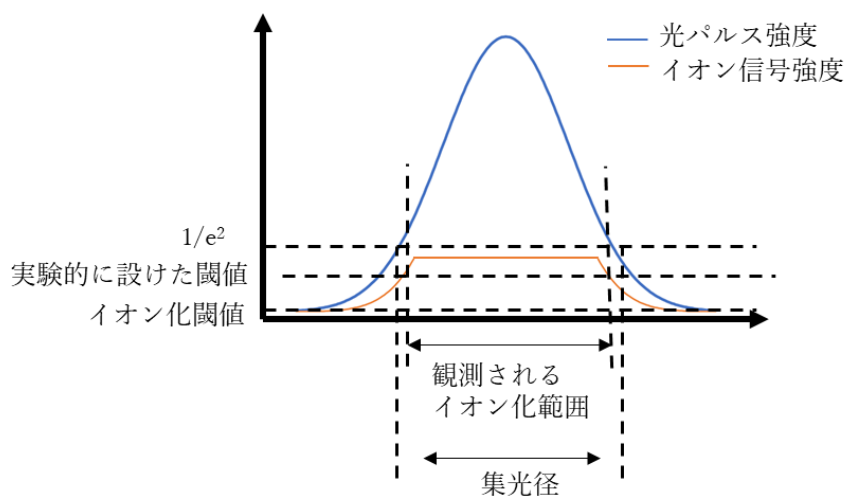


図 4.26 : レーザーパルス光がイオン化閾値を大きく超えかつイオン信号強度が飽和した時のイオン化領域

#### 4.3.5 パルスエネルギーとイオン強度の関係

4.3.4 で説明したように、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンのイメージにおける強度プロファイルを使用し行った空間分解能の評価において得られた空間分解能は、レーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径よりも大きい値となった。この原因として、試料に照射したレーザーパルスエネルギー70 nJ がイオン化閾値を大きく超えかつイオン信号強度が飽和したため空間分解能が集光半径よりも広がったと推測を行った。そこでこの節では、照射したパルスエネルギーの大きさに対するイオン化の様子を調べることと、より高い空間分解能を得られる可能性のあるパルスエネルギーの大きさの考察を行うため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーの大きさと、検出されるイオン強度の関係について調べた結果について述べる。

表 4.5 にパルスエネルギーとイオン強度の関係を調べる実験の条件を示す。またこの実験で得られた試料に照射するパルスエネルギーの大きさと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンのイオン強度の関係をプロットしたグラフを、図 4.27～4.29 に示す。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
閾値	20 mV
パルスエネルギー	10～80 nJ
パルス幅	212 fs
繰り返し周波数	200 kHz
積算回数	40000 回
集光半径	10 $\mu\text{m}$

パルスエネルギーの刻み幅は 2.5 nJ

表 4.5：パルスエネルギーとイオン強度の測定条件



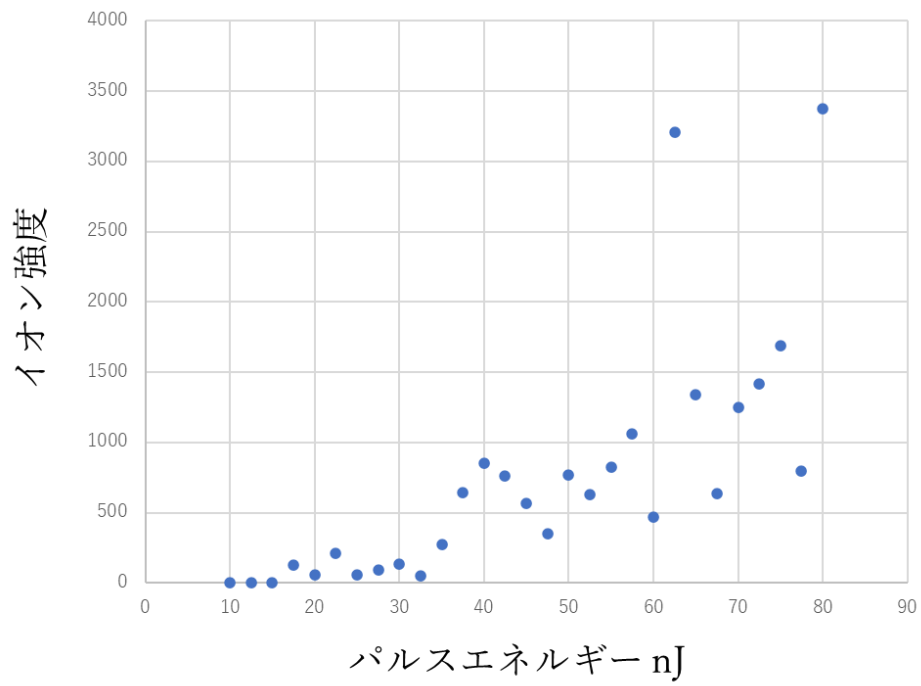


図 4.27：パルスエネルギーに対するイオン強度 ( $\text{CH}_3^+$ )

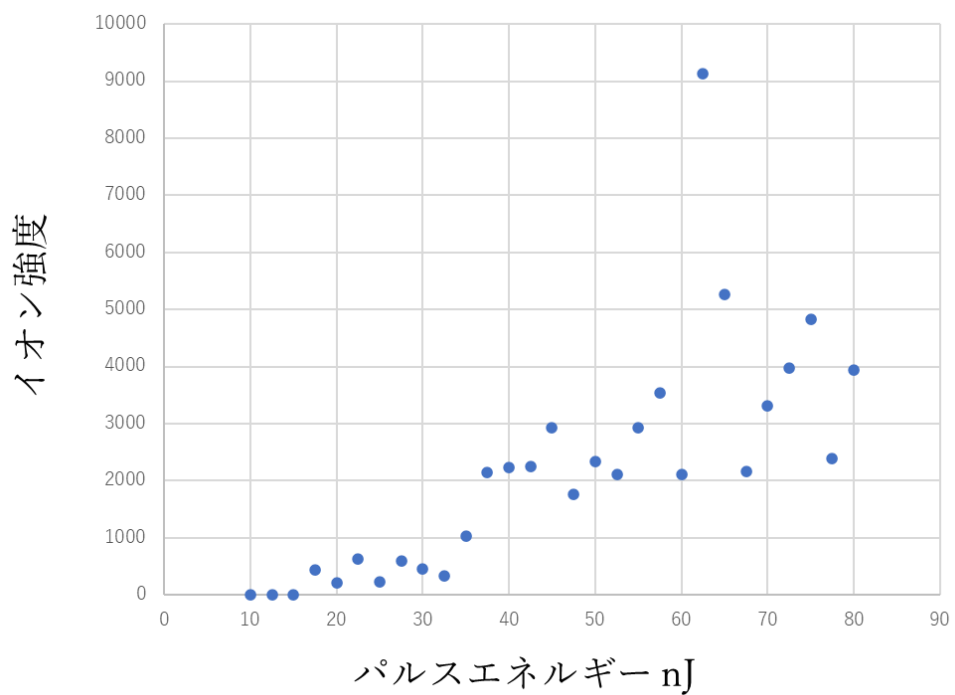


図 4.28：パルスエネルギーに対するイオン強度 ( $\text{H}^+$ )

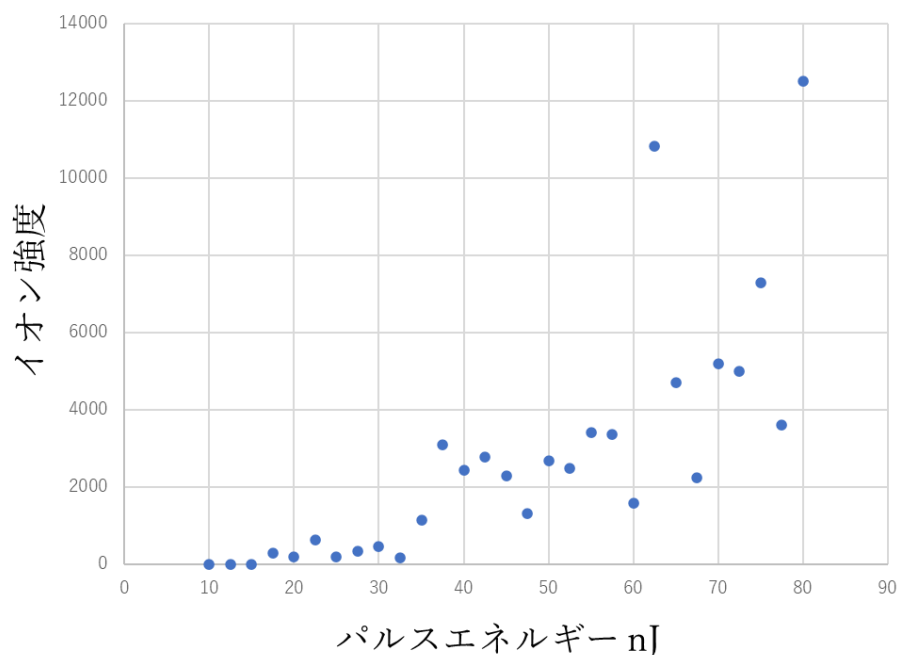


図 4.29：パルスエネルギーに対するイオン強度 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

図 4.27～4.29 の結果より、いずれの  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンも脱離イオン化の閾値は 17.5 nJ であった。17.5 nJ～32.5 nJ まではイオン強度の増加は見られずフラットであり、32.5 nJ～37.5 nJ・40 nJ までイオン強度の増加がみられた。また 40 nJ～50 nJ 付近まではまたイオン強度の増加がみられないフラットな結果となり、50 nJ 以降は増加傾向にあるもののイオン強度は 40 nJ～50 nJ 付近までの値と大きくは変わらず、またデータの変動は大きくなった。

以上のことから、17.5 nJ～32.5 nJ までの間から脱離イオン化が始まると考えられる。また 32.5 nJ～37.5 nJ・40 nJ までの間にパルスエネルギーが脱離イオン化閾値を超える領域が変化することにより、脱離イオン化する領域の拡大が起こると推測される。そして 40 nJ～50 nJ 付近までは脱離イオン化する領域がレーザーパルス光の集光半径に等しくなる、ということが考察できる。また 50 nJ 以降は熱的な影響が増加することで、データの変動が大きくなったと推測できるが、脱離イオン化の現象を理解するためには、より詳しい調査が必要となるだろう。

この結果より、4.3.4 で推測したように、40 nJ 以降からイオン強度の増加があまりないことから、パルスエネルギー 70 nJ のレーザーパルス光を  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料へ照射したときの試料由来のイオンの強度は飽和していると考えられる。そのために 4.3.4 の実験結果では空間分解能が集光半径よりも大きくなっていったと考えられる。また、空間分解能をレーザーパルス光の集光半径よりも小さくするには、脱離イオン化閾値付近であることかつ、安定したイオン強度が見込まれる 30～40 nJ のパルスエネルギーが最適であると推測した。

#### 4.3.6 パルスエネルギー30~40 nJ での $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 試料を用いた空間分解能評価

前節では、空間分解能をレーザーパルス光の集光径よりも小さくするには、30~40 nJ のパルスエネルギーのレーザーパルス光の照射が最適であると推測を行った。この節では、実際に 30~50 nJ のパルスエネルギーを持つレーザーパルス光を  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射して空間分解能の評価を行った結果について述べる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射したレーザーパルス光照射範囲を図 4.30 に示す。この実験で使用した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料は、4.3.2 で紹介した試料とは別の  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料を用いている。この実験で使用した試料の作製は 4.3.2 で説明した手順で行った。また、表 4.6 に実験条件を示す。そして、実験により得られた x 軸方向のレーザー照射位置と  $\text{CH}_3^+$  のカウント数のグラフを図 4.31~4.35 に示す。図中の赤色のラインは  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料がむき出しになっている箇所へレーザーパルス光を照射したときの  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンのカウント数の平均値、橙色のラインは金マスク部分へレーザーパルス光を照射したときのカウント数の平均値を示している。また黒色の破線はカウント数が 84%と 16%になる箇所を示している。レーザー照射位置が 200  $\mu\text{m}$  付近の位置において、カウント数が 16% ~ 84%へ変化するまでに必要な距離を測ることで空間分解能を決める。また図中の R は空間分解能を示している。



図 4.30 : 使用した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の写真

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
閾値	20 mV
パルスエネルギー	30~50 nJ
パルス幅	235 fs
繰り返し周波数	200 kHz
積算回数	500 回
集光半径	10 $\mu\text{m}$

パルスエネルギーの刻み幅は 5 nJ

レーザーパルス光照射範囲：

縦 2.44  $\mu\text{m}$  (2.44  $\mu\text{m} \times 1$  ライン)  $\times$  横 976  $\mu\text{m}$  (2.44  $\mu\text{m} \times 400$  パルス)

表 4.6：パルスエネルギーに対する空間分解能測定の実験条件

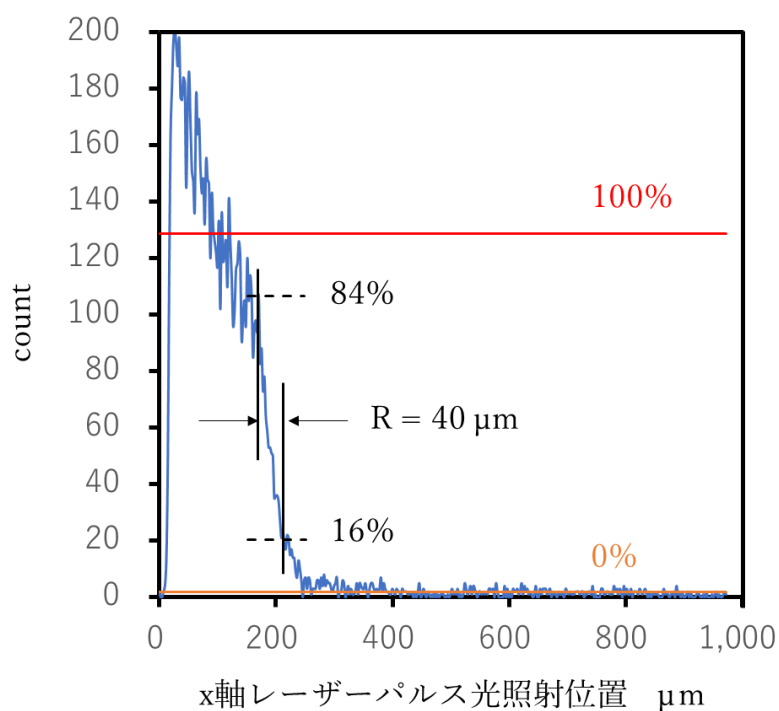


図 4.31：x 軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3^+$  30 nJ)

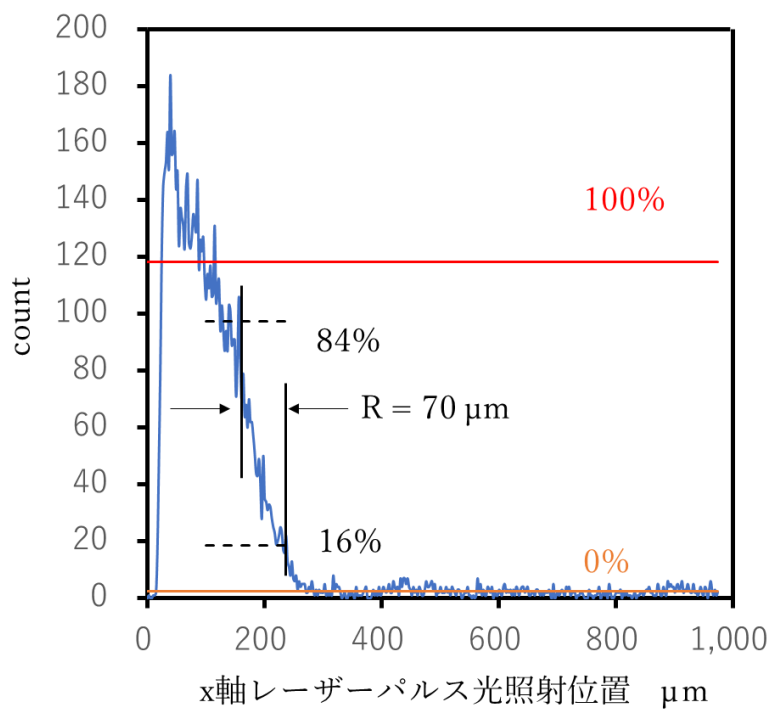


図 4.32：x 軸方向のレーザーパルス照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3^+$  35 nJ)

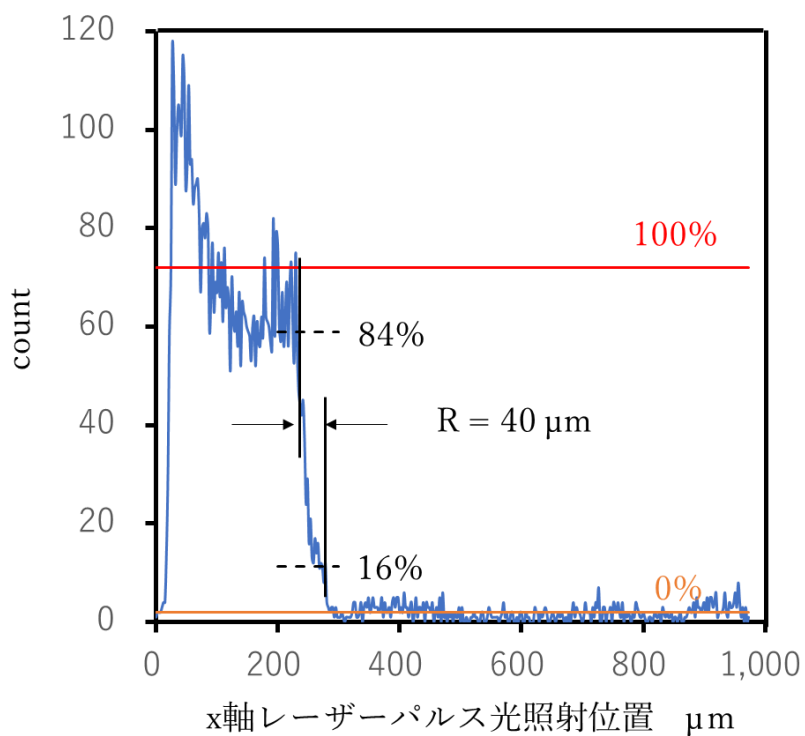


図 4.33：x 軸方向のレーザーパルス照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3^+$  40 nJ)

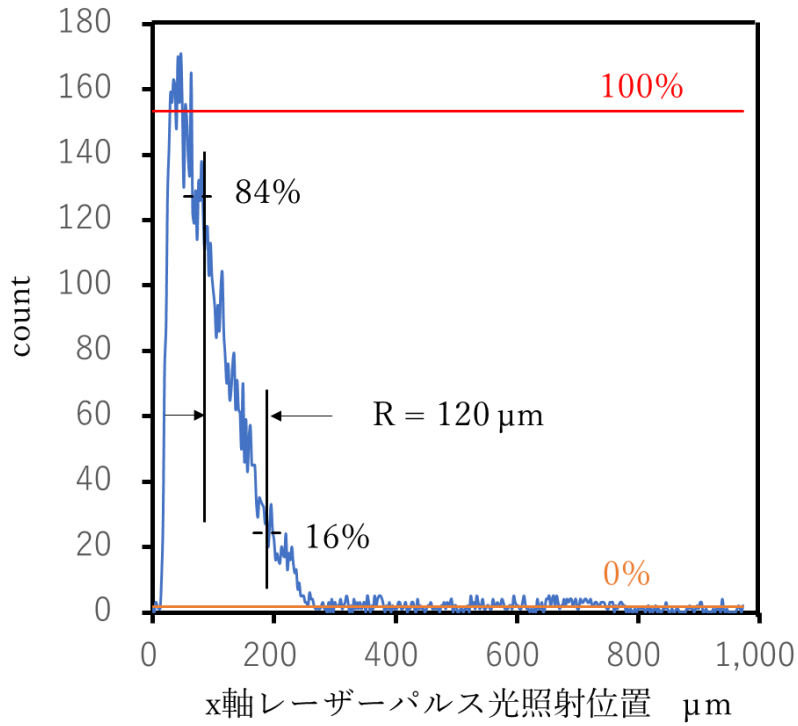


図 4.34： x 軸方向のレーザーパルス照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3^+$  45 nJ)

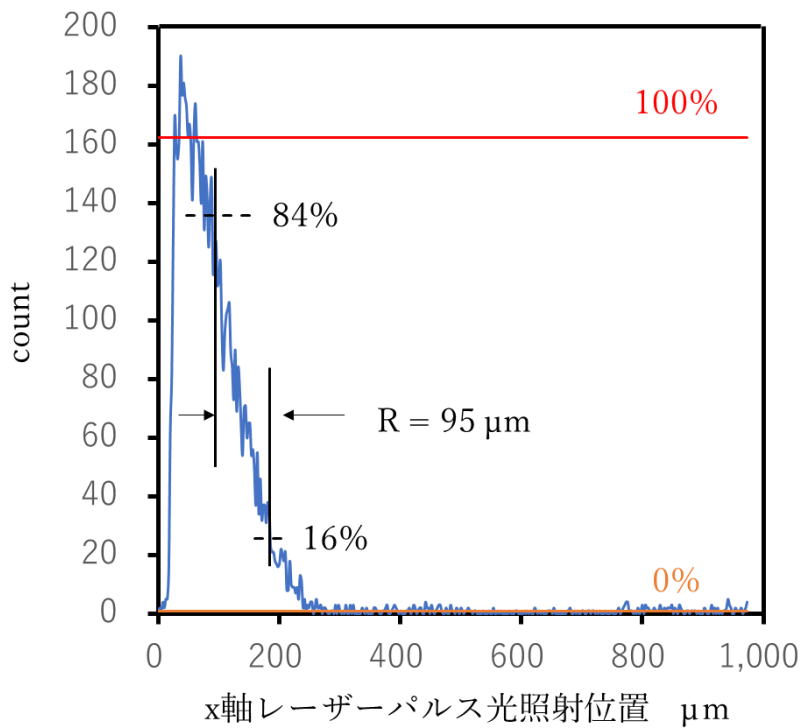


図 4.35： x 軸方向のレーザーパルス照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3^+$  50 nJ)

図 4.31~4.35 より、30~50 nJ のいずれのパルスエネルギーを  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射したときも、得られる空間分解能は、レーザーパルス光の集光半径 10  $\mu\text{m}$  よりも大きな値となった。また、図 4.31~4.35 で得られた境界付近における  $\text{CH}_3^+$  の信号の形状は、照射したパルスエネルギーごとに変化しているが、規則性は見られなかった。これらの結果より、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料表面へレーザーパルス光を照射したときの脱離イオン化が安定していないことが考えられる。脱離イオン化が不安定となる原因として主に次のことが推測される。一つ目は試料表面の状態が均一でなく場所によって脱離イオン化の効率が異なることである。また同じ個所にレーザーパルス光を照射して実験を行ったため、試料表面の状態が変化している可能性も考えられ、今後空間分解能を評価するにあたって、試料表面の状態の均一化を考えていく必要がある。二つ目は脱離イオン化の原理によるイオン検出の不安定性である。試料にフェムト秒のパルス幅を持つレーザーパルス光を照射したときの脱離イオン化の原理は未知であるが、2.1.1 と 2.1.2 で述べたように考えられる。そのため、脱離イオン化は試料表面の電子状態のばらつきに影響を受けると推測される。レーザーパルス光の照射によってエネルギーを受け取る試料内の電子が、試料を構成する原子・分子の最外核の電子なのか、原子・分子間に存在する電子なのか、または試料の欠陥等にトラップされた電子なのか、などの違いにより脱離イオン化の効率が異なることが考えられる。

### 4.3.7 パルスエネルギーとイオン強度の関係から得られる信号強度を用いた

#### CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のエッジの評価

試料へ照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーとイオン強度の関係を調べる実験から得られた図 4.27 の結果より、4.3.4 で行った CH<sub>3</sub><sup>+</sup> イメージにおける  $y=97.6 \mu\text{m}$  での  $x$  方向のレーザー照射位置とカウント数のグラフ (図 4.21) の境界付近のカウント数の変化についての評価を行った。4.3.3 で記述した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング測定で用いたレーザーパルス光のパルスエネルギーは 70 nJ である。この時試料に入射したレーザーパルス光をガウスビームと仮定し、集光点におけるレーザーパルス光の強度分布を

$$f(x) = 70 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

で与えた。式 (4.1) 中の  $\sigma$  はパルスの幅がレーザーパルス光の集光径と同じになるように適当な値を代入した (今回は  $\sigma = 3.3$ )。式 (4.1) をプロットしたものを図 4.36 に示す。

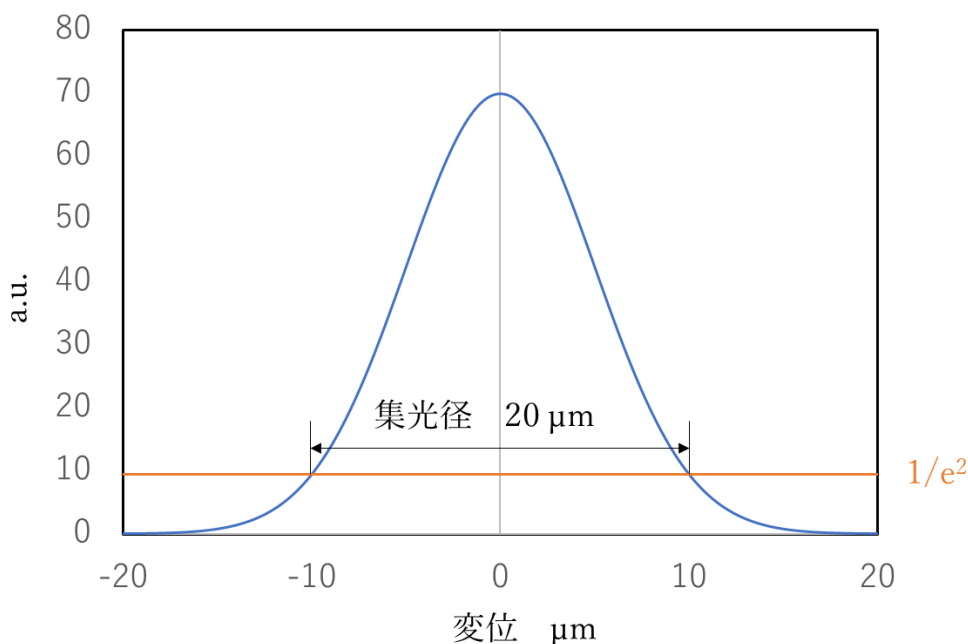


図 4.36 : 集光点でのレーザーパルス光の強度分布

図 4.36 中の青色の線は集光点でのレーザーパルス光の強度分布を表しており、橙色の線は  $1/e^2$  の値を示している。この図から、各エネルギーに対応した変位を求めることができる。図 4.27 でのパルスエネルギーに対する CH<sub>3</sub><sup>+</sup> のイオン強度を調べた結果より、照射した各パルスエネルギーに対応した CH<sub>3</sub><sup>+</sup> のイオン強度を求めた。図 4.27 でのプロットに対して二次曲線での近似式を挿入した図を図 4.37 に再掲する。



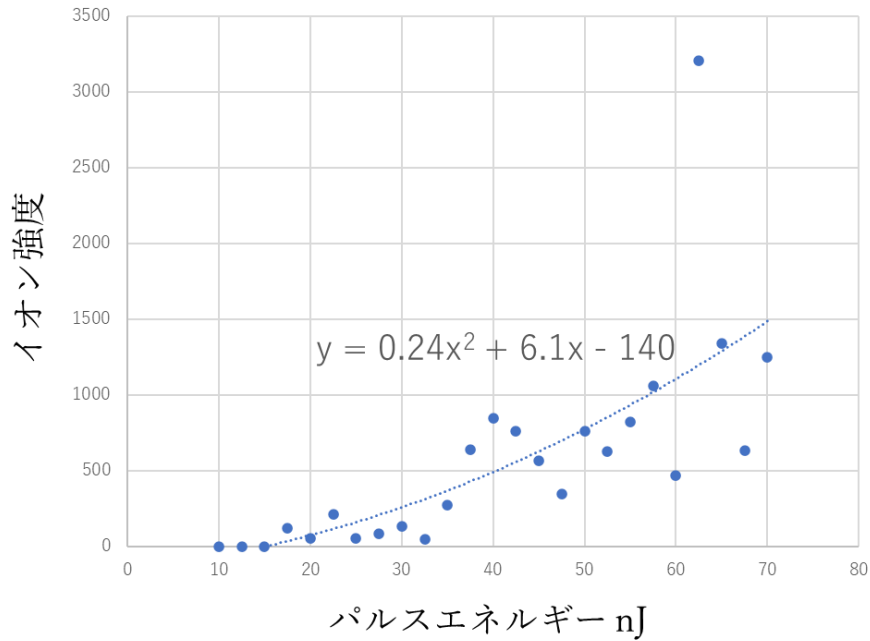


図 4.37：パルスエネルギーに対するイオン強度 ( $\text{CH}_3^+$ ) (再掲)

ここで、図 4.36 と図 4.37 より各変位に対応するイオン強度を表した信号強度 $S(x)$ が導ける。この信号強度 $S(x)$ をプロットしたものを図 4.38 に示す。

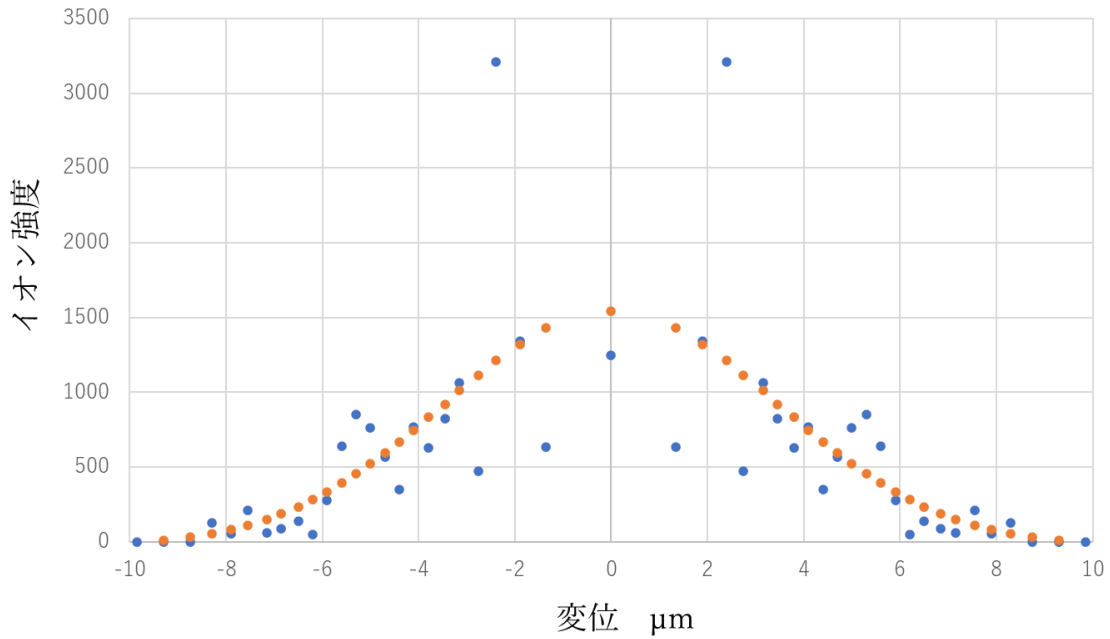


図 4.38：変位に対応するイオン強度を表す信号強度 (青：実測値 橙：二次曲線近似値)  
 図 4.38 中の青色でプロットした値は図 4.37 での実測値から求めた点を示しており、橙色で

プロットした値は図 4.37 で用いた二次曲線の近似式から求めた点である。

以上で示したように、試料へ照射するレーザーパルス光の強度分布 $f(x)$ はある程度の幅を持っているため、図 4.38 から見て取れるように、信号強度 $S(x)$ についてもある程度の幅を持ったイオン強度の分布を持つことがわかる。そのため、理想的なエッジを持った試料においても観測されるカウント数の変動はある程度の幅を持ってなだらかに起きると推察できる。

図 4.21 の境界付近のカウント数の変化についての評価を行うため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の空間分布（金マスクが蒸着されていない箇所）を階段関数 $g(x)$ で表す。

$$g(x) = \begin{cases} 1, & x < 0 \\ 0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料にレーザーパルス光を照射したことによって検出される  $\text{CH}_3^+$  のカウント数が、図 4.38 で求めた信号強度 $S(x)$ と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の階段関数 $g(x)$ の積に比例すると仮定すると、ある  $x = d$  の点における  $\text{CH}_3^+$  のカウント数 $C(d)$ は、

$$C(d) = \int_{-\infty}^{\infty} S(x-d)g(x)dx \quad (4.3)$$

とかける。この時、 $d$ はレーザーパルス光の照射位置を表し、 $C(d)$ はレーザーパルス光の照射位置 $d$ におけるカウント数を表す。図 4.38 で求めた信号強度 $S(x)$ のプロットは離散的であり、このままでは式 (4.3) 中の積分が不可能であるため、図 4.38 中の橙色で示す二次曲線の近似式から求めた点は図 4.39 で示すようにガウス関数を用いてフィッティングを行い、そのフィッティング関数を用いて積分を行った。また図 4.38 中の青色で示す実測値から求めた点は図 4.40 に示すように、図 4.39 で用いたフィッティング関数に乱数を掛けて同等のばらつきを持った関数を作ることによって積分を行った。この時得られた $C(d)$ をプロットした図を図 4.41 に示す。図 4.41 での $C(d)$ は規格化している。

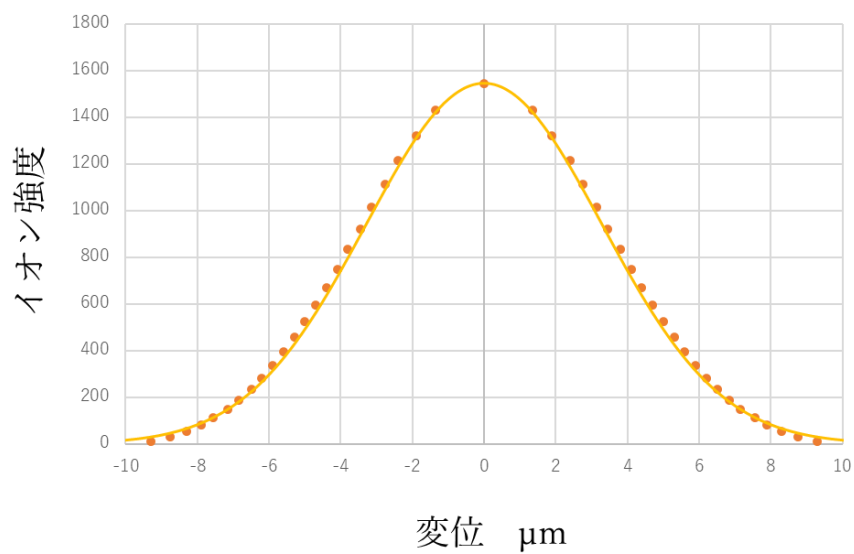


図 4.39：近似式から求めた信号強度（橙色、点）のフィッティング（黄色、線）

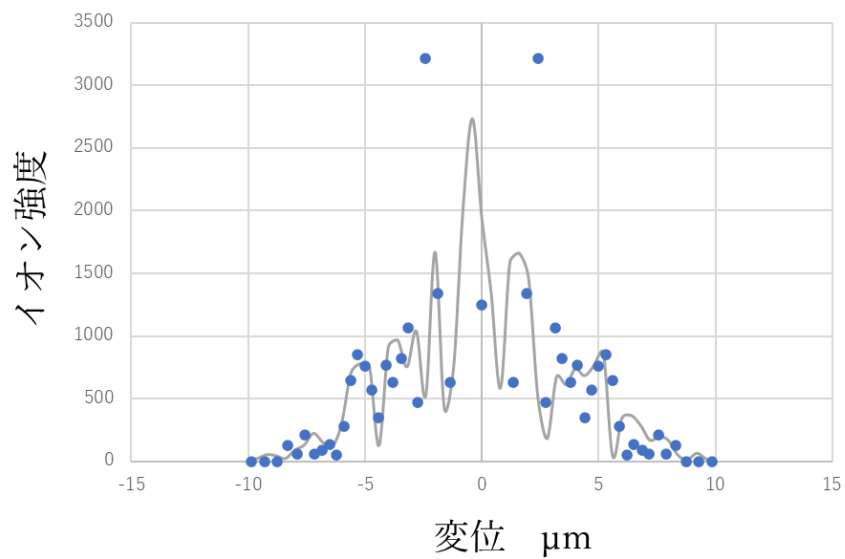


図 4.40：実測値から求めた信号強度（青色、点）のフィッティング（灰色、線）

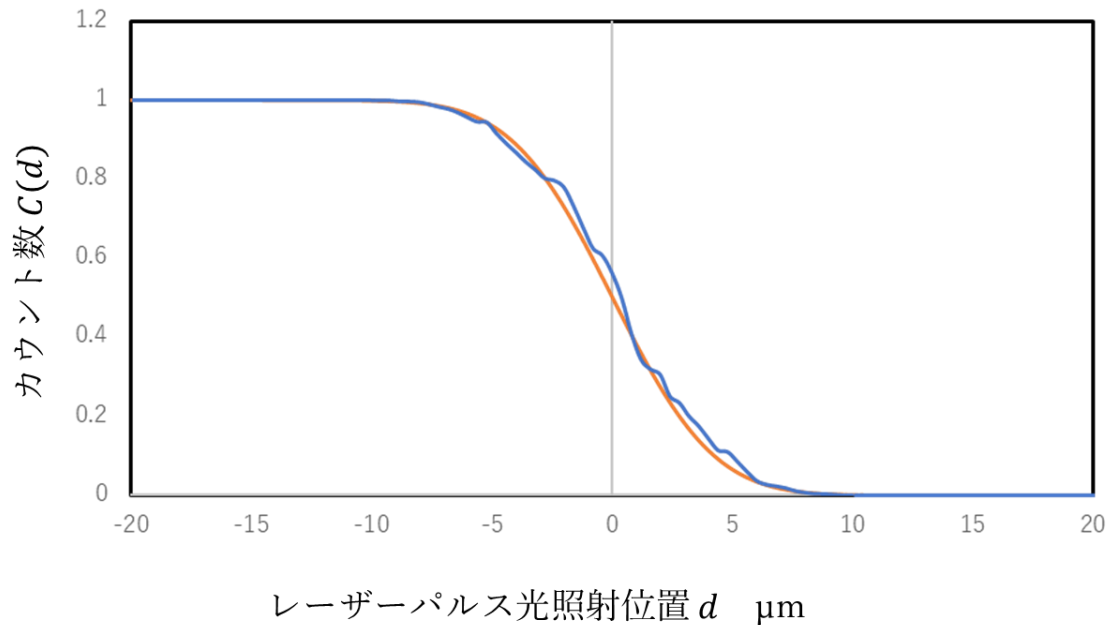


図 4.41：レーザーパルス光の照射位置とカウント数の関係 青色：実測値 橙色：近似値

図 4.41 より、先に記述したように、信号強度 $S(x)$ はある程度の幅を持ったイオン強度の分布を持つため、理想的なエッジを持った試料において境界付近でレーザーパルス光を走査した場合、観測されるカウント数の変動はある程度の幅を持ってなだらかに起きていることが見て取れる。また橙色で示す近似値から求めたグラフは曲線がなめらかなに変動していることに対して、青色で示す実測値から求めたグラフはそのデータのばらつきから、曲線もゆがみながら変動している。しかしながら、両者ともカウント数が増加するときの傾き方は同じであり、データのばらつきによるエッジ付近のカウント数の変動が起きる幅の広がり、あまり見られなかった。このことより、カウント数の変動が起きる幅の広がり、最初は仮定した集光点でのレーザーパルス光の強度分布によるものが大きいと考えられる。

次に、図 4.21 の境界付近のカウント数の変化と図 4.41 でのカウント数の変化を比較した図を図 4.42 に示す。このとき比較のためグラフはすべて規格化したものを表示している。

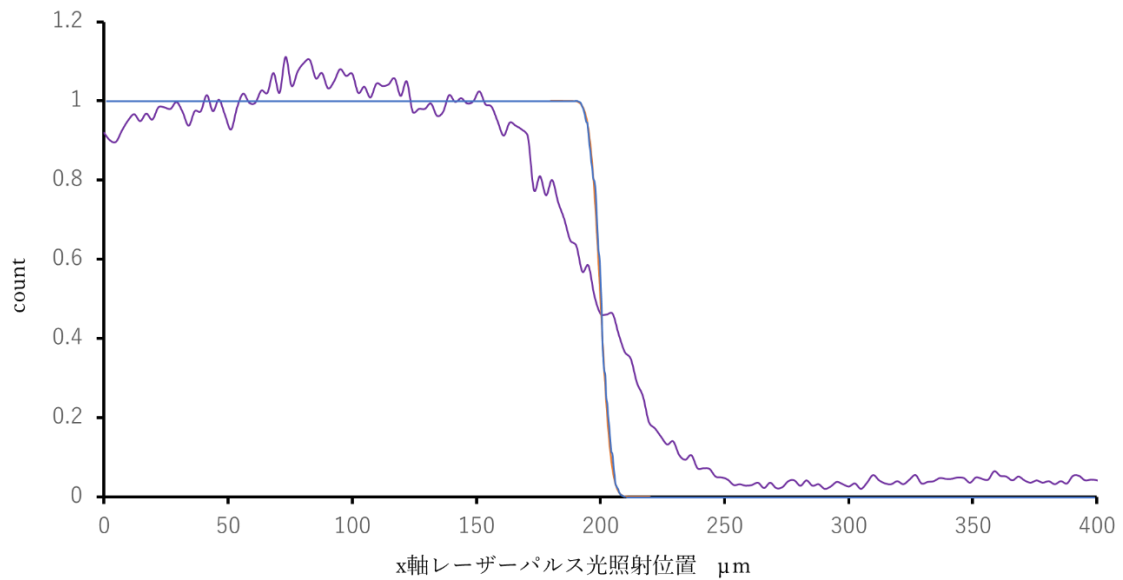


図 4.42 :  $C(d)$  と実験値のプロット 紫色 : 実験値 青色 : 実測値の  $C(d)$   
 橙色 : 近似値の  $C(d)$

図 4.42 より、図 4.41 で求めた  $C(d)$  の変動の起きる幅の広がりに対してイメージング測定で得られた実験値の変動が起きる幅が大きく広がっていることが見て取れる。この原因として、試料に照射したレーザーパルス光の集光半径が  $10 \mu\text{m}$  よりも広がってしまっていることが考えられる。また照射したレーザーパルス光のパルスエネルギーが  $70 \text{ nJ}$  と大きく、脱離イオン化の範囲が集光半径よりも広がってしまったことも寄与していると推測されるが、確認はされていない。

#### 4.3.8 試料表面からの反射光の強度プロファイルと $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ イメージ

##### における強度プロファイルの比較

4.3.7 の考察より、イメージング質量分析を行う際に照射するレーザーパルス光の集光半径がレーザーパルス光のビーム径を用いて計算した  $10\ \mu\text{m}$  よりも広がっている可能性があることが分かった。そこで、この節では試料表面からの反射光の強度プロファイルを取得することで行ったレーザーパルス光の集光半径の見積りの結果について説明を行う。また、その時同時に測定できる  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の一次元イメージにおける強度プロファイルと反射光の強度プロファイルの比較を行った結果について説明を行う。

実験系の概略図を図 4.43 に示す。

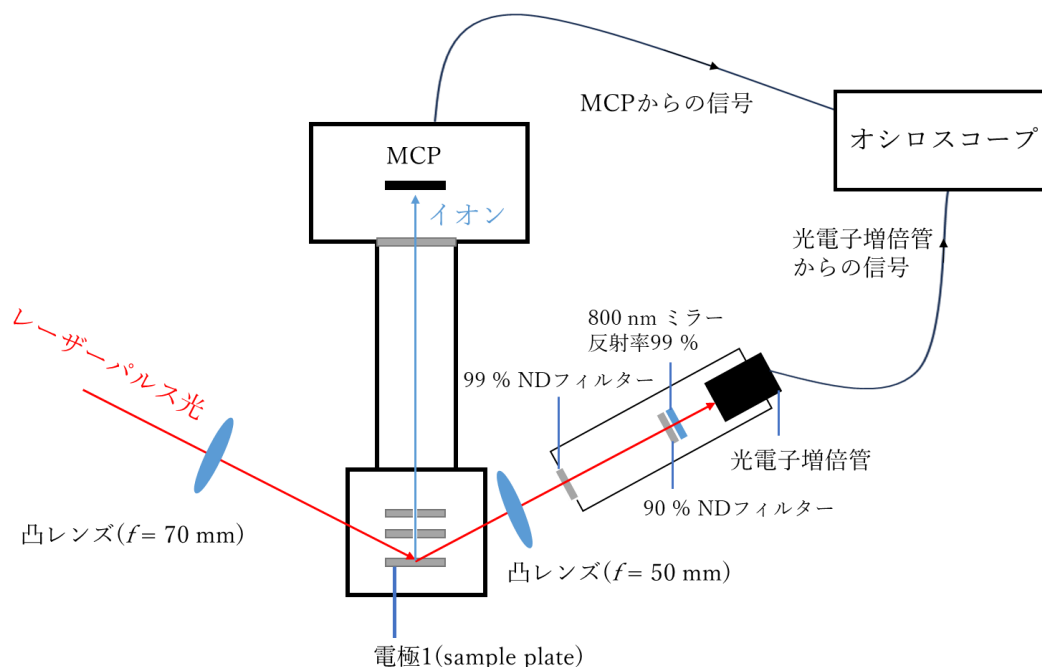


図 4.43：実験系の概略図

図 4.43 に示すように、試料へレーザーパルス光を照射したときの反射光の強度を光電子増倍管を用いて電圧信号へ変換し、オシロスコープで読み取ることで測定を行う。光電子増倍管は非常に高感度な検出器であるため、反射光の強度を抑えるために、99 %と 90 %の ND フィルターと、反射率 99 %の波長 800 nm の光を反射するミラーを光電子増倍管の前に取り付けている。レーザーパルス光の集光半径の見積りは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料と金マスクの境界上でレーザーパルス光を走査した時の反射光の強度プロファイルを測定することで行う。また同時に、生成したイオンを MCP で観測することで、反射光の強度プロファイルと、

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の一次元イメージにおける強度プロファイルと同時に取得する。表 4.7 に実験条件を示す。また得られた反射光の強度プロファイルを図 4.44 に示す。

MCP 印加電圧	-1.6 kV
電極 1 印加電圧	3.0 kV
電極 2 印加電圧	0 kV
光電子増倍管印加電圧	462 V
閾値	20 mV
パルスエネルギー	40 nJ
パルス幅	235 fs
繰り返し周波数	200 kHz
積算回数	500 回

レーザーパルス光照射範囲：

縦 2.44 μm (2.44 μm × 1 ライン) × 横 976 μm (2.44 μm × 400 パルス)

表 4.7 実験条件

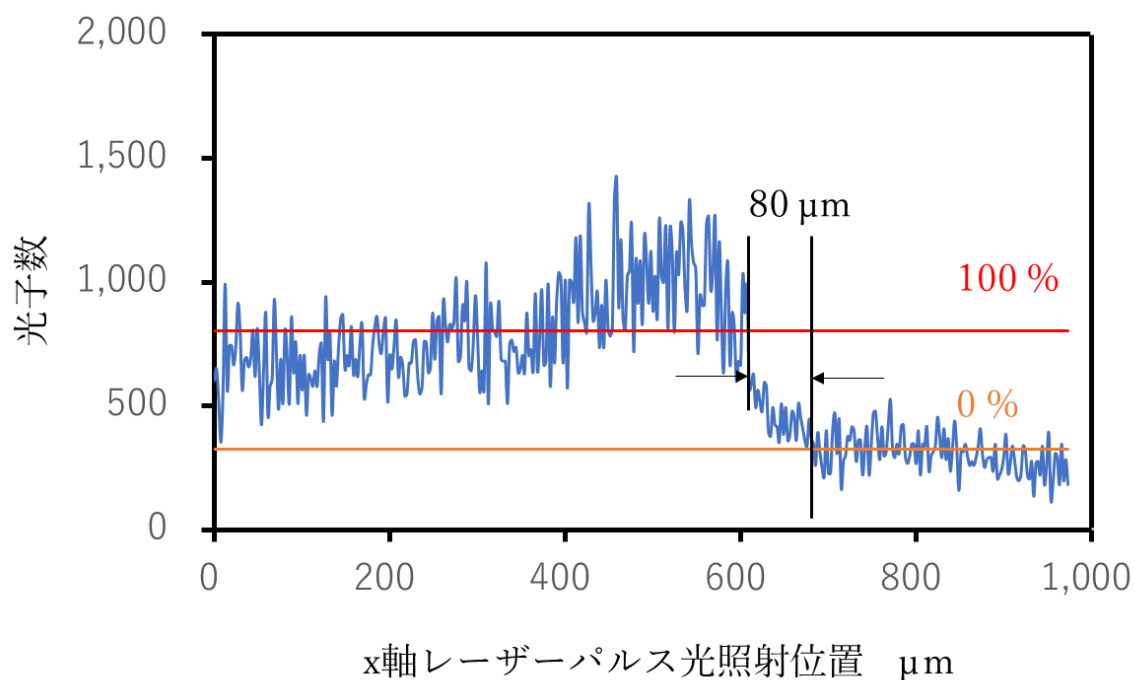


図 4.44： x 軸方向のレーザーパルス光照射位置と光子数

図 4.44 の横軸は x 軸方向のレーザーパルス光の照射位置であり、縦軸は光電子増倍管で検知した反射光の光子数を示している。また図中の赤色の直線は金マスク上をレーザーパル

ス光が走査した時の光子数の平均値を表しており、この値を 100% と置いた。また、橙色の直線は  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料上をレーザーパルス光が走査した時の光子数の平均値を表しており、この値を 0% と置いた。レーザーパルス光の照射位置が  $630\ \mu\text{m}$  の付近に金マスクと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の境界があると考えられる。この時 0%~100% へ変化するまでの距離は  $80\ \mu\text{m}$  であった。

この結果より、レーザーパルス光の集光径を考察する。試料に入射したレーザーパルス光をガウスビームと仮定した場合、集光点におけるレーザーパルス光の強度分布は次式で与えられる形になると考えられる。

$$f(x) = 40\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.4)$$

式 (4.4) 中の  $\sigma$  はパルスのすそ野の幅が反射光の強度プロファイルでの 0%~100% へ変化するまでの距離  $80\ \mu\text{m}$  と同じになるように適当な値を代入した (今回は  $\sigma = 12$ )。式 (4.4) をプロットしたものを図 4.45 に示す。

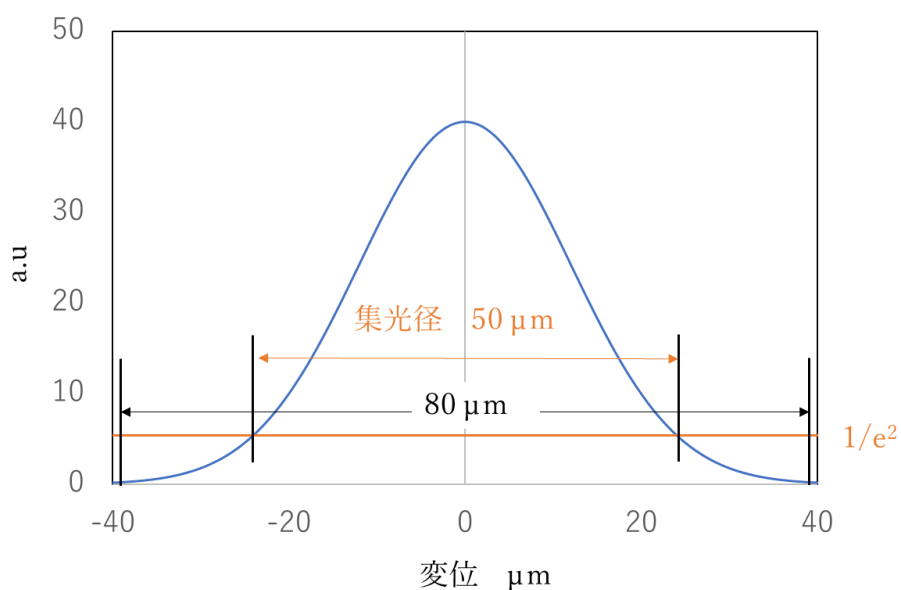


図 4.45：集光点で考えられるレーザーパルス光の強度分布

図 4.45 中の青色の線は集光点で考えられるレーザーパルス光の強度分布を表しており、橙色の線は  $1/e^2$  の値を示している。この場合、レーザーパルス光の集光径は  $50\ \mu\text{m}$  となる。この考察が正しいか確認するために以下のように考える。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の空間分布 (金マスクが蒸着されている箇所の分布) を階段関数  $g(x)$  で表す。

$$g(x) = \begin{cases} 1, & x < 0 \\ 0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (4.5)$$



CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料にレーザーパルス光を照射したことによって検出される反射光の光子数が、図 4.45 で求めたレーザーパルスの強度分布  $f(x)$  と CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料の階段関数  $g(x)$  の積に比例すると仮定すると、ある  $x = d$  の点における反射光の光子数  $C(d)$  は、

$$C(d) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-d)g(x)dx \quad (4.3)$$

とかける。この時、 $d$  はレーザーパルス光の照射位置を表し、 $C(d)$  はレーザーパルス光の照射位置  $d$  におけるカウント数を表す。この時得られた  $C(d)$  をプロットした図を図 4.46 に示す。図 4.46 での  $C(d)$  は規格化している。

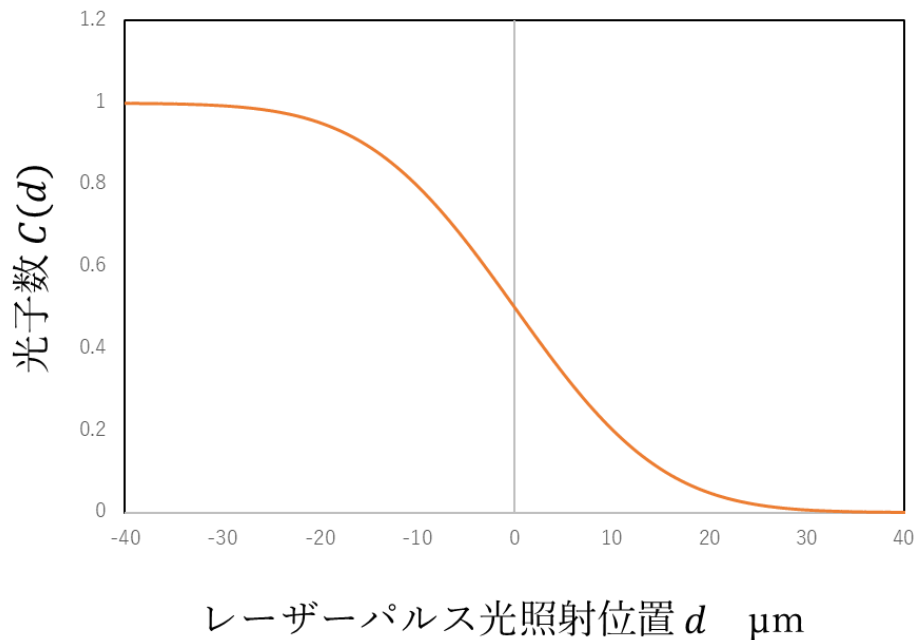


図 4.46：レーザーパルス光の照射位置と反射光の光子数の関係

図 4.46 より、レーザーパルスの強度分布  $f(x)$  はある程度の幅を持った分布を持つため、理想的なエッジを持った試料において境界付近でレーザーパルス光を走査した場合、観測される反射光の光子数の変動はある程度の幅を持ってなだらかに起きていることが見て取れる。次に、図 4.44 の反射光の光子数の変化と図 4.46 での反射光の光子数の変化を比較した図を図 4.47 に示す。このとき比較のためグラフはすべて規格化したものを表示している。

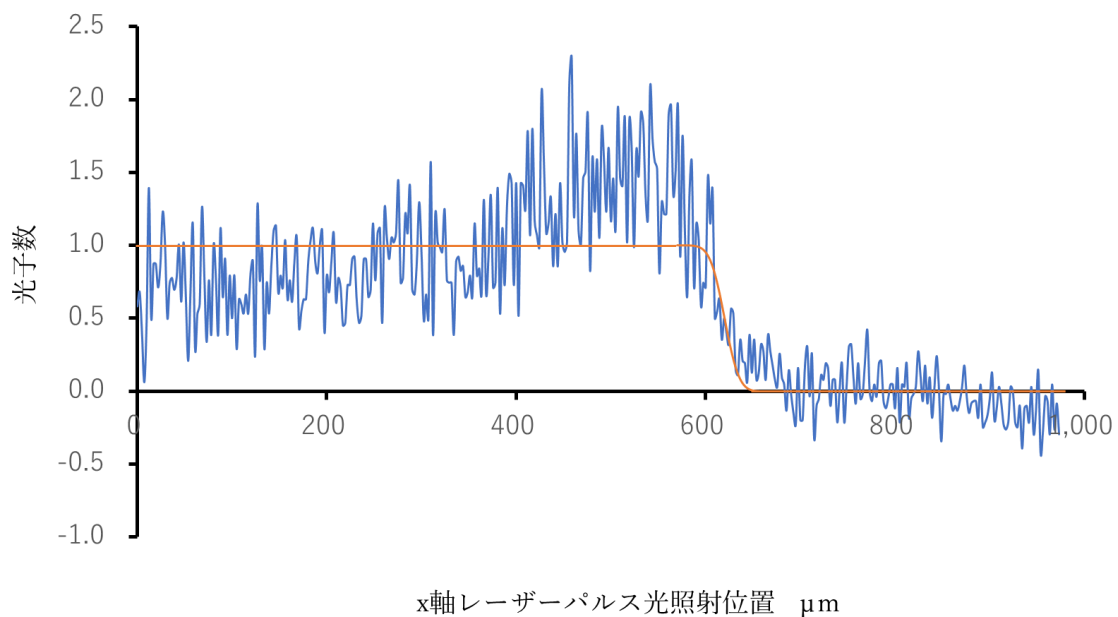


図 4.47 :  $C(d)$  と実験値のプロット

図 4.47 より、実験で得られた金マスクと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の境界における反射光の光子数の変化と図 4.46 で求めた  $C(d)$  の境界における反射光の光子数の変化は、おおよそ同じであることがわかる。このことから、図 4.45 で考察した、集光点におけるレーザーパルス光の強度分布はおおよそ正しいことが確認できた。よって、この実験でのレーザーパルス光の集光半径は約  $25 \mu\text{m}$  である。この結果は、レーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径  $10 \mu\text{m}$  よりも大きい値となった。

次に、この実験で得られた  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の二次元イメージにおける強度プロファイルを図 4.48 に示す。

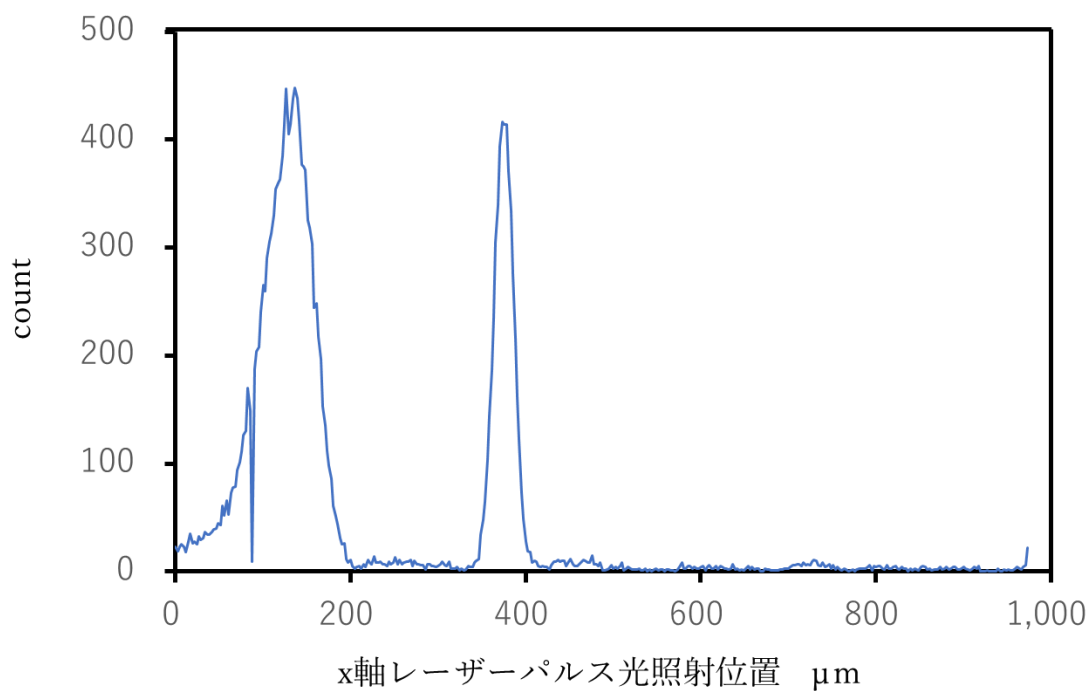


図 4.48： x 軸方向のレーザーパルス光照射位置とカウント数 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

図 4.48 より、この実験で得られた  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の一次元イメージにおける強度プロファイルには金マスクと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の境界でのカウント数の変化は見られなかった。また、図 4.48 と図 4.44 を比較した図を図 4.49 に示す。図 4.49 では比較のためグラフはすべて規格化したものを使用している。

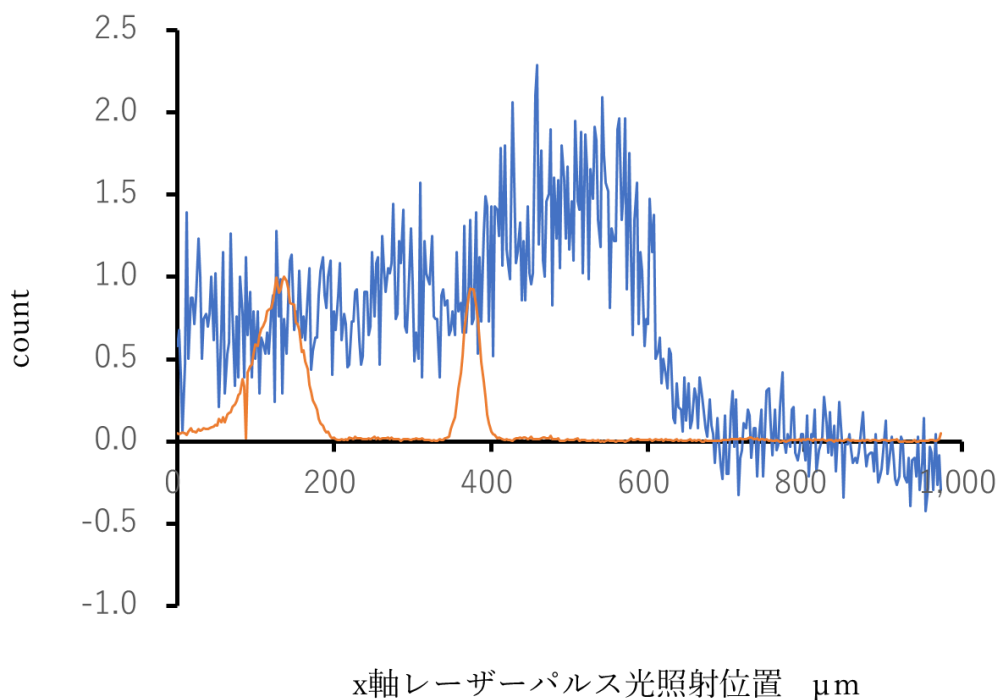


図 4.49：反射光の強度プロファイル（青色）と  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  イメージにおける強度プロファイル（橙色）の比較（40 nJ）

図 4.49 の反射光の強度プロファイルにおいて、金マスクと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の境界が 630  $\mu\text{m}$  付近にあることから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の信号の得られた位置は金マスク上であることがわかる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  は  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンであるにもかかわらず金マスク上から検出される結果となった。また照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーを 70 nJ に変更し同様の実験を行い、反射光の強度プロファイルと  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  イメージにおける強度プロファイルの比較を行った結果を図 4.50 に示す。

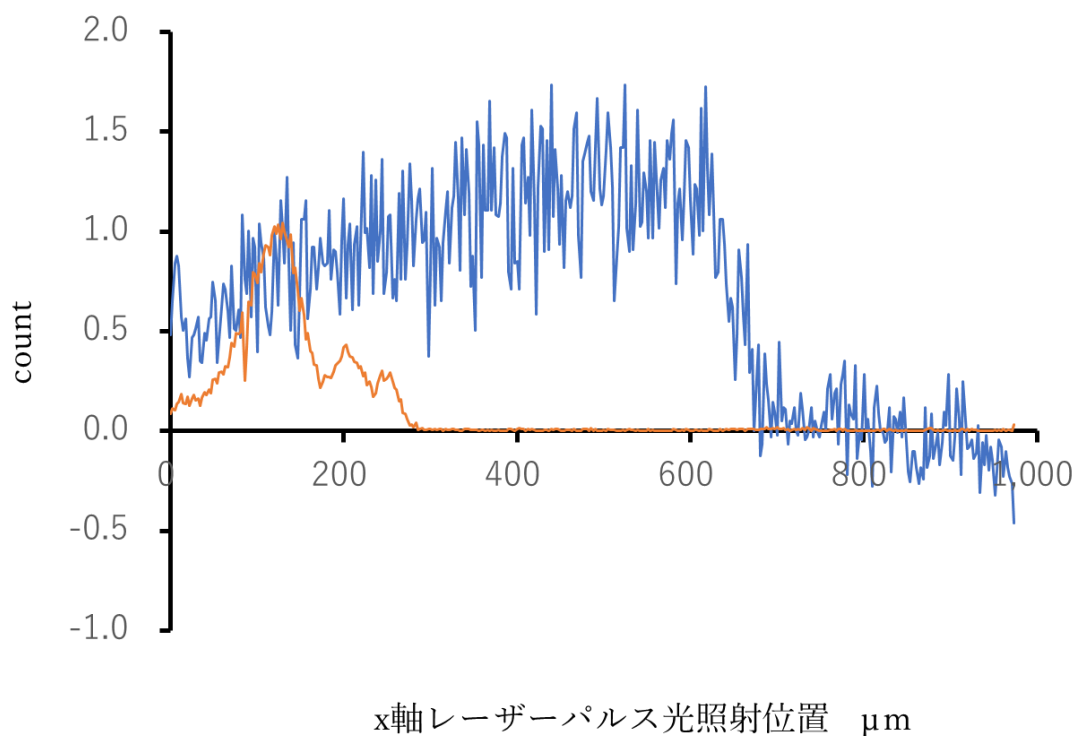


図 4.50：反射光の強度プロファイル（青色）と  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  イメージにおける強度プロファイル（橙色）の比較（70 nJ）

図 4.50 の結果においても、金マスクと  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料の境界が 630  $\mu\text{m}$  付近にあることから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の信号の得られた位置は金マスク上であることがわかる。これらの結果の原因として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料表面から脱離したイオンが、電子との再結合により中性化、さらには、負イオン化して、試料表面に再付着することが推測できる。そのため、何回も同じ試料に対してレーザーパルス光を照射すると、試料の再付着が起きるため、試料由来のイオンのイメージも変化してしまうことが考えられる。このことにより本研究で用いた評価方法では、空間分解能が実験を重ねることで低下してしまうことが推測される。今後の課題として、空間分解能を向上させるためにも、またより正確なイメージング質量分析を行うためにも、静電場と光電場を制御することで、電子との再結合を阻止し、イオン化・脱離効率を上げることが必要となる。しかしながら、本研究のイメージング質量分析システムにおいても、フレッシュな試料を使用し、実験での光照射量を抑えることで、空間分解能の高いイメージの取得が論理的には可能であると考えられる。

## 第5章 まとめと今後の課題

フェムト秒パルスレーザー脱離イオン化を用いた空間分解能の向上に関する研究を進めるための、フェムト秒パルスレーザーを用いた走査型イメージング質量分析装置の開発を行った。

さらに改良を加え、ガルバノミラーを用いて、試料表面でレーザーパルス光を高速掃引する機構を加えたイメージング質量分析を可能にした。

また、CsI 蒸着試料を用いた1次元のイメージング質量分析を行い、その実験から得られたCs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルを用いて空間分解能を評価し、先行研究との比較を行った。Cs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルを使用して測定した空間分解能は50 μmであり、今回用いたレーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径10 μmよりも大きい値となった。サンプルが理想的なエッジではないこと、レーザーパルスエネルギーが高すぎることなどが原因として考えられるが、確認はできていない。またCs<sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルより、CsI 蒸着領域のカウント数はレーザーパルス光の照射位置で大きく変動することが見られた。これは、試料表面に0.5 μmほどの凹凸が存在することにより、レーザーパルス光の照射位置の違いによってイオン化の度合いが変化してしまうことが原因であると推測し、表面状態が平坦かつ理想的なエッジを持つ試料が空間分解能の評価には必要となると考え、使用する試料を表面状態が平坦かつ理想的なエッジを持つCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料に変更しイメージング質量分析を行い、そのデータから空間分解能の評価を行った。空間分解能の測定はCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料をイオン化して生成されるイオンであるCH<sub>3</sub><sup>+</sup>、H<sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>イメージにおける強度プロファイルより行った。その結果、得られる空間分解能はCH<sub>3</sub><sup>+</sup>の場合50 μm、H<sup>+</sup>の場合55 μm、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の場合35 μmといずれの結果も、今回用いたレーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径10 μmよりも大きい値となった。これは、試料に照射したレーザーパルスエネルギーが70 nJと、レーザーパルス光がイオン化閾値を大きく超えかつ検出したCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料由来のイオンの信号強度が飽和していることが原因として推測し、検証実験を行った。

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング測定において照射したパルスエネルギーの大きさに対するイオン化の様子を調べることと、より高い空間分解能を得られる可能性のあるパルスエネルギーの大きさの考察を行うため、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料に照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーの大きさと、検出されるCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料由来のイオンのイオン強度の関係について調べた。その結果、40 nJ以降からイオン強度の増加があまりないことから、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料のイメージング測定を行った際に使用した、パルスエネルギー70 nJのレーザーパルス光をCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 試料へ照射したとき、試料由来のイオンの強度は飽和していると考えられる。また、空間分解能をレーザーパルス光の集光径よりも小さくするには、脱離イオン化閾値付近であることかつ、安定したイオン強度が見込まれる30~40 nJのパルスエネルギーが最適であると推測し、30~50 nJのパルスエネルギーを持つレーザーパルス

光を  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射して空間分解能の評価を行った。その結果、30~50 nJ のいずれのパルスエネルギーを  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射した場合でも、得られる空間分解能は、レーザーパルス光の集光半径 10  $\mu\text{m}$  よりも大きな値となった。また得られた  $\text{CH}_3^+$  の信号のエッジの形状は、照射したパルスエネルギーごとに変化しているが、規則性は見られなかった。これらの結果より、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料表面へレーザーパルス光を照射したときの脱離イオン化が安定していないことが推測された。

また  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料に照射するレーザーパルス光のパルスエネルギーの大きさと、検出される  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンの強度の関係について調べた結果より、イメージング質量分析で得られた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料と金マスクの境界付近のカウント数の変化の様子の評価を行った。その結果、境界付近のカウント数の変化が想定よりも広がっていることが分かった。この原因として、試料に照射したレーザーパルス光の集光半径が 10  $\mu\text{m}$  よりも広がってしまっていることが考えられる。また照射したレーザーパルス光のパルスエネルギーが 70 nJ と大きく、脱離イオン化の範囲が集光半径よりも広がってしまったことも寄与していると推測されるが、確認はされていない。

確認実験として、試料表面からの反射光の強度プロファイルを取得する実験を行い、レーザーパルス光の集光半径を求めた。その結果集光半径は 25  $\mu\text{m}$  であり、レーザーパルス光のビーム径から計算で求めた集光半径 10  $\mu\text{m}$  よりも大きい値となった。このことから空間分解能が低くなった可能性がある。また、反射光の強度プロファイルと  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の一次元イメージにおける強度プロファイルの比較を行った。その結果、金マスクにレーザーパルス光を照射したときでも、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  試料由来のイオンが観測されることが分かった。これは試料の再付着が疑われる。このことにより、同じ試料で実験を重ねていくことで、空間分解能が低下してしまうことが疑われる。

空間分解能の向上に当たり、現状の課題として、試料表面へレーザーパルス光を照射したときの脱離イオン化の安定化と、静電場と光電場を制御することで、電子との再結合を阻止することが必要となる。

今後は、試料表面の状態が均一であるかどうかと、脱離イオン化の原理からくる不安定性の考慮をし、測定に用いる試料の再検討や脱離イオン化の傾向を考察していくことで脱離イオン化の安定化を図り、また、電子との再結合を阻止し、イオン化・脱離効率を上げることで空間分解能の向上を目指す。

## 参考文献

- [1] L. A. McDonnell and R. M. A. Heeren, *Mass Spectrom.Rev* **26** (2007) 606.
- [2] P. Pronko, S. K. Dutta *et al.*, *Opt. Commun*, **144** (1995) 106-110
- [3] Joglekar AP, Liu H *et al.*, *Appl. Phys.B* **77** (2003) 25-30
- [4] Lei, ST ; Zhao, X ; Yu, XM *et al.*, *Journal of Manufacturing Science and Engineering* **142** (2020) 031005(1-28)
- [5] H, Hisanao, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* **64**(1) (2016) 35-39
- [6] Yves Coello, A. Daniel Jones, *et al.*, *Anal. Chem.* **82** (2010) 2753-2758
- [7] Jurgen H. Gross (2017). *Mass Spectrometry*. Springer International Publishing AG(ユルゲン.H.グロス) 中村健道・内藤康秀・平岡賢三・佐藤浩昭(訳) (2020). マススペクトロメトリー 丸善出版
- [8] 藤田 雅之 : 光学 *Japanese journal of optics* **36**(8) (2007) 459-465
- [9] E.G. Gamaly, A.V. Rode, *Progress in Quantum Electronics* **37** (2013) 215–323
- [10] Yosuke Kawai, Kentaro Terada, *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **31** (2020) 011065(1-4)
- [11] J. M. Wichmann, C. Lupulescu, *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **23** (2009) 1105-1108
- [12] Richard E. Russo, Xianglei Mao, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 1072-1075
- [13] Franck Poitrasson, Xianglei Mao, *et al.*, *Anal. Chem.* **75** (2003) 6184-6190
- [14] Tomiyuki Yatsushashi, Nobuaki Nakashima, *The Review of Laser Engineering Supplemental Volume* (2008) 1000-1003



- [15] Roland Hergenröder, Ota Samek, Vanja Hommes, *Mass Spectrometry Reviews*, **25** (2006) 551-572
- [16] Donna Strickland, Gerard Mourou, *OPTICS COMMUNICATIONS*, **56**(3) (1985) 219-221
- [17] 井川 翔太 修士論文 2023
- [18] Xianwen Lou, Joost L. J. van Dongen, E. Meijer, *J Am Soc Mass Spectrom* **21** (2010) 1223-1226
- [19] V. M. Collado, F. A. Fernandez-Lima, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7** (2005) 1971-1976
- [20] 江端 新吾, 石原 盛男, 公文代 康介, 身深 亮, 内野 喜一郎, 坂本 尚義 *日本惑星科学会誌* Vol. 19, No. 4, (2010) 295-304
- [21] Morio Ishihara, Shingo Ebata, *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **42** (2010) 1598-1602
- [22] 藤村 慎也, 松下 明生, 等 *Panasonic Technical Journal* **63**(1) (2017) 66-71
- [23] Cho Y., Kim H. do, *et al.*, *ACS Energy Lett* **6**(3) (2021) 925-933

## 謝辞

本研究を行うにあたって多くの方からご指導、ご協力いただきました。兼松泰男教授には、本研究を遂行する機会と研究の場をいただき、また研究について日々ご指導を承りました。それだけでなく、私が精神的に低迷し休学しているときも根気強く支えていただき、そのおかげで復学にこじつけることができました。兼松泰男教授の支え無しでは、本研究を無事遂行することはできませんでした。大変感謝しております。豊田岐聡教授には、質量分析の基礎を教えていただき、また研究を進める上で、発表資料の作り方や、質量分析の分野における専門用語の使い方、また研究の方針などについて多くの指導を頂きました。大塚洋一准教授には、化学的な観点から多くの助言を頂きました。河合洋輔助教授には、質量分析の知識などに関して親切にご指導いただきました。特任研究員の市原敏雄さんには、質量分析装置の製作についての豊富な知識と経験から多くの助言とご協力をいただきました。アトリエモノトレム吹田大阪の邨次敦さんには、機器の制御や光学に関して多くの助言をいただきました。京都大学物質-細胞統合システム拠点の松田冬樹博士には、物理学全般について多くの助言を頂きました。京都大学工学研究科研究員の松田若菜さんには、試料の準備に関して多くのご指導を頂きました。大阪大学界面物性グループの松野丈夫教授には、修士研究発表の副査を担当していただき、本研究を評価してくださいました。質量分析グループの王健仲さん、濱口哲郎さんには、研究を進める上で多くのことに協力して頂きました。質量分析グループのスタッフの皆様、学生の皆様には研究生活を送る上で大変お世話になりました。心から皆さまに感謝いたします。最後に、研究生活を支えてくれた家族に、心から感謝致します。