【114】

氏　名（本籍）	宮（みや）　健（けん）太（た）（新潟県）
学位の種類	博　士（工　学）
学位記番号	博　甲　第　3661　号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	**走査プローブ顕微鏡による微視的仕事関数計測に関する研究**

主　査	筑波大学教授	工学博士	吉　崎　亮　造
副　査	筑波大学教授	工学博士	重　川　秀　実
副　査	筑波大学教授	工学博士	喜　多　英　治
副　査	筑波大学助教授	博士（工学）	佐々木　正　洋
副　査	産業技術総合研究所客員研究員	Ph. D.	山　本　恵　彦

論文の内容の要旨

本研究は，産業及び表面科学分野において重要な表面物性量である仕事関数の詳細な理解とその制御を目指したものである。仕事関数発現機構の解明には，その微視的な計測及び評価が必要不可欠である。本研究では微視的仕事関数評価手法として走査プローブ顕微鏡に着目し，代表的な2つの走査プローブ顕微鏡である非接触原子間力顕微鏡及び走査トンネル顕微鏡を用いた計測を通じて，走査プローブ顕微鏡の微視的仕事関数評価手法としての可能性を示し，仕事関数の理解を深めることを目的とした。

巨視的な仕事関数を計測するための方法が多数存在する中で，ケルビンプローブ法はプローブ・試料間の仕事関数差（接触電位差）を計測する手法であり，簡便でありながら精度が高いことから最も一般的に用いられる手法である。かつて，このプローブのサイズを小さくすることで微視的仕事関数分布の計測が試みられた。しかし，ケルビンプローブでは，プローブ・試料間距離を変調させたときに生じるプローブ･試料間の交流電流により接触電位差を検出しているが，測定できる交流電流には限界があるため，単にプローブを小さくするだけでは十分な分解能を得ることができなかった。これに対し，非接触原子間力顕微鏡では著しく高い感度で原子間力を検出することができる。そこで，非接触原子間力顕微鏡と同様の構成で，プローブ･試料間に働く力により接触電位差を検出することにより，プローブサイズをナノメートルまで小さくしても十分な情報が得られる仕事関数計測装置が実現できる。この原理を元に，微視的仕事関数を計測する装置がケルビンプローブフォース顕微鏡である。この場合，ケルビンプローブと同様に，プローブと試料の仕事関数差（接触電位差）が実際に観測される物理量となる。

また，表面から真空に染み出す電子の状態密度は，表面からの距離に対して指数関数的に減衰するが，その減衰係数が仕事関数の平方根に比例することが知られている。一方，走査トンネル顕微鏡におけるトンネル電流は探針位置での電子の状態密度に比例する。これらの原理を組み合わせることで，走査トンネル顕微鏡を用いた微視的仕事関数分布計測が可能である。実際の計測では，試料に加えて，探針表面の効果も考慮する必要があり，探針と試料の仕事関数の算術平均に対応した減衰係数が計測される物理量となる。これを局所トンネル障壁高さ（LBH）として議論する。

まず，ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いて，遷移金属窒化物薄膜試料の形状および微視的接触電位差分布を同時に計測し，その微視的仕事関数分布の観点から電子放出源としての評価を行った。遷移金属窒化物は，融点が高く安定で仕事関数が比較的低い物質であり，次世代の電界放出電子源の材料として期待されている。ここでは，高周波マグネトロンスパッタ（RFMS）法とイオンビームアシスト蒸着（IBAD）法で形成したTaNをはじめとする様々な遷移金属窒化物薄膜を計測した。

この計測によれば，観測された試料は多結晶であり，表面には組成あるいは面方位の違いに対応したグレインが観測された。材料あるいは成長条件による有意な違いは観測されないものの，使用した薄膜作成方法による形状凹凸及び微視的仕事関数分布の違いが顕著に現れた。すなわち，IBAD法を用いた場合にグレインのサイズは大きく，明瞭な仕事関数コントラストが観測された。ただし，この場合，電界が集中して電子が放出されやすい凸部で仕事関数が大きい傾向があることから，IBAD法で形成した薄膜よりRFMS法で形成した薄膜の方が電界電子放出源材料として優れていると予想される。実際，電子放出特性を比較したところこれに対応した結果が得られた。

これに関連して，ケルビンプローブフォース顕微鏡を応用して，固体表面におけるエネルギー散逸分布の計測を試みた。ケルビンプローブフォース顕微鏡も中に探針・試料の電位差を補償する機能が含まれるが，この機能が有効に働き，表面での分子衝突における正味のエネルギー散逸量の計測が可能となる。得られたエネルギー散逸分布像のコントラストは，これまでに超音速分子線で計測されたエネルギー散逸量とオーダーレベルで一致し，ケルビンプローブフォース顕微鏡を応用したエネルギー散逸分布計測の可能性を示した。

次に，走査トンネル顕微鏡を用いてAg吸着Pt（111）表面のLBH分布計測を行い，その表面形態と微視的仕事関数分布の関係を調べた。Ag吸着Pt（111）表面は吸着したAgが表面だけに局在すること，さらに熱処理によりAgクラスタとPtクラスタが混在する表面合金を形成することが知られている。計測の結果，吸着Agのアイランドあるいはクラスタのサイズが十分に大きい場合には，単体物質の仕事関数がそのまま現れるものの，サイズがナノメートル領域では，Ag領域とPt領域の微視的仕事関数の差が単体物質の半分程度まで減少することが示された。十分な空間分解能が確保されていること，表面全体で平均化された巨視的な仕事関数はクラスターサイズによらず一定であることから，サイズが小さくなると吸着物による仕事関数低減の効果が広い範囲に拡がるものと判断できる。この機構の詳細を解明するに至らなかったが，我々のグループで既に報告しているアルカリ金属吸着表面で観測されている仕事関数低減効果の非局在性に対応した結果であり，一般性のある結果であると認められる。

最後に，改めて，本研究で用いた2種類の微視的仕事関数計測手法を比較検討した。仕事関数絶対値の決定には非接触原子間力顕微鏡を応用した微視的接触電位差計測が優れており，一方走査トンネル顕微鏡を利用したバリアハイト計測は空間分解能の点で優れていた。これらの方法を適宜使い分けることが重要である。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は，2種類の手法を用いて微視的仕事関数を計測し，それぞれの方法の有効性を検討したものである。非接触原子間力顕微鏡を応用した手法を，実用電界電子放出電子源材料表面の評価に用いた。その高い定量性から，電子放出特性を予測することができたといえる。計測の困難な実用材料について意味のある結論を導いたことは，産業への応用可能であるということを示した点で意義は大きい。また，走査トンネル顕微鏡を応用した手法を用い，表面合金の微視的仕事関数分布を計測した。ここでは，計測手法の高い空間分解能が生かされ，仕事関数がクラスタあるいはテラスのサイズに依存するという新しい知見を得た。これは，学術的な波及効果の大きい知見である。以上のことから，学位論文として十分なものであると判断できる。

よって，著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。