

博士論文審査報告書

論 文 題 目

改良型大気中光電子収量分光装置を用いた
表面分析に関する研究

Study on surface analysis using improved
photoemission yield spectrometer in air

申 請 者

山下	大輔
Daisuke	YAMASHIYA

--

2015年7月

固体や液体の物質表面で起こる現象を理解するために、これまでに種々の表面分析法が提案され、多くの成果が挙げられてきた。工学的見地から見ても、金属や半導体表面の酸化や汚染に対する分析、触媒等における表面反応の解析など、様々な場面において、表面分析が求められている。特に、そのような表面で起こる現象の理解のためには、表面の電子状態変化を理解することは極めて重要である。従来広く用いられてきている表面分析の手法には、X線光電子分光法(X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS)や、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)、光電子収量分光法(Photoemission Yield Spectroscopy: PYS)などがあり、表面の元素分析及び電子状態解析に大きな威力を発揮している。しかながら、これらの方法はすべて高真空中でのみ行うことが可能な分析法であり、実材料の使用環境下における「その場観察」などを行うことはできない。そのような背景の下、任意雰囲気中において、大気圧下で電子計測が可能な装置であるオープンカウンターが開発され、紫外光源との併用により、大気中で光電子収量測定が可能となった。この装置の開発により、多くの工業材料の実用環境下である大気中において、仕事関数をはじめとする表面の電子状態の「その場観察」が可能となった。この大気中での光電子収量測定によって、これまでに種々の物質の表面分析が行われ、多くの成果が挙げられてきたが、応用が広がるにつれて更なる要求も現れてきた。従来型の大気中光電子収量測定装置(Photoemission Yield Spectroscopy in Air: PYSA)では、大気中での酸素分子による照射光の吸収のため、測定可能なエネルギー領域が最大 6.2 eV までに限定されていたため、それよりもイオン化ポテンシャルの大きな物質の分析は行えなかった。また、大気中での測定は可能であったが、温度や湿度に敏感な表面状態の分析のためには、それらを精緻に制御する必要性も求められるようになった。

本論文では、上記のような要求に対して、測定可能なエネルギー領域の高エネルギー側への拡張と、温度と湿度を制御した環境で測定可能とする、2つの大きな装置改良を試み、その改良を行うことによって可能となった、有機系材料、機能性酸化物材料、光触媒材料、透明導電体材料に対する改良型大気中光電子収量測定装置による表面分析の結果についてまとめられている。本論文は全 5 章から構成されている。以下にその概要を示す。

第 1 章「緒言」においては、本論文の背景並びに概要について述べている。従来型の大気中光電子収量分光装置の開発経緯、ならびに近年の成果についてまとめられている。

第 2 章「大気中光電子収量分光法」においては、大気中光電子収量測定装置によって測定される結果の解析法、ならびに大気中で光電子を測定可能なオープンカウンターの計数原理についてまとめられている。まず、大気中光電子収量分光装置によって測定される、照射光のエネルギーに対する放出光電子数を用いて、仕事関数、状態密度などの電子状態を解析する方法につい

て説明されている。また、大気中で電子計数が可能な検出器であるオープンカウンターについて、初期型のループ状陽極オープンカウンター、及びそれ以降に開発が進められた二重円筒型オープンカウンターの構造について詳しく説明した後、オープンカウンターの計数特性、特に不感時間を考慮に入れた計数機構について詳細な説明を行っている。

第3章「測定可能範囲の高エネルギー域への拡張」においては、大気中光電子収量測定装置の測定可能エネルギー範囲の拡張のための装置改良、ならびに、その改良によって可能となった有機系材料、機能性酸化物への応用についてまとめられている。測定可能エネルギー範囲は、大気中に存在する酸素分子による照射光の吸収により制限を受けていたため、その影響を可能な限り取り除くように設計され、作製された窒素置換型分光器の詳細について、くわしく説明している。そして、その窒素置換型分光器を実際に大気中光電子収量測定装置に装着し、種々の条件について最適化を行い、更に、実用上可能な限り簡便にかつ効率よく測定できる条件について検証している。新たに開発した、窒素置換型分光器を装着した大気中光電子収量測定装置を用いて、金表面の測定を行い、従来型の分光器と同等の特性を示すことを確認し、更に測定エネルギー範囲が従来型の分光器で不可能であった 6.2 eV 以上においても同様の電子計数が行われていることを確認し、測定範囲が 7.0 eV まで拡張できたことを確認している。この改良型装置を用いて、有機系材料の測定を行い、 6.2 eV 以上の高エネルギー側の状態密度分布の評価を行うことができ、中心元素の異なるフタロシアニン分子中の電子状態の違いについて、分子軌道計算の結果を用いて、定量的な解釈を行うことに成功している。また、機能性酸化物の測定にも改良型装置を応用し、従来型の装置では評価できなかった、透明導電体の状態密度解析や、希薄磁性体の仕事関数の評価などにも成功している。前者の透明導電体では、Sb 添加 BaSnO_3 の価電子帯上端の電子状態の変化を観察し、伝導に寄与する元素添加により現れた新たな準位に存在する電子数について、Sb の添加量を変えたときの占有準位の状態密度の変化を議論している。また、後者の希薄磁性体においては、Mn, Fe 共添加 In_2O_3 を対象とし、磁性元素を添加したときに現れる、従来型装置では測定不可能な高エネルギー領域での変化を、改良型装置で測定し、分子軌道計算の結果と合わせて検証することで、強磁性発現に大きな寄与をされると考えられる、磁性元素と周辺の原子との間の結合様式について議論している。以上のように、第3章では、測定可能エネルギー領域を高エネルギー側に拡張することによって、従来型の装置では評価することのできなかった分析を行うことを可能とし、特に、イオン化ポテンシャルの大きい有機系材料および機能性酸化物に対する表面分析における成果がまとめられている。

第4章「試料環境（温度・湿度）の制御」においては、温度と湿度を制御可能とした改良型装置の詳細を述べた後、その改良型装置を用いた、光触媒材料として広く用いられている TiO_2 表面、および UV オゾン処理した透明導

電材料（スズ添加酸化インジウム：ITO）表面の、「その場観察」の結果について記されている。光触媒材料では、表面における水分子の吸着が、触媒機能発現に大きな寄与をしているものと考えられているが、実用環境下である大気中にて、種々の温度、湿度環境下での水分子の吸着、脱離過程の「その場観察」を行うことは、これまでは難しかった。本研究で進められた改良型装置の開発により、このような「その場観察」に成功し、水分子の脱離過程について整理することで、今後の光触媒材料の分析に対して、有効な指針を与えている。次いで、透明導電材 ITO に関しては、ITO を電極として用いる場合、他の物質と接触面に対して、界面の電子状態を制御するために UV オゾン処理が用いられる場合がある。UV オゾン処理後の電子状態変化について、温度、湿度を制御し、それらの条件を変えながら「その場観察」を行い、その時間依存性を整理し、オゾン処理によって吸着する酸素分子の脱離過程について検討している。その結果、酸素分子の脱離過程は、1 次の反応速度式で良く表現できることを見出し、脱離の活性化エネルギーをアレニウスプロットから求めている。また、湿度は UV オゾン処理後の酸素脱離過程に影響を与えないことも確認している。以上のように、第 4 章では、温度と湿度を制御しながらの大気中での電子状態の時間変化を、その場観察することにより、機能性材料の実用環境下での変化を定量的に明らかにすることに成功した結果についてまとめられている。

第 5 章「結言」においては、本論文内容を総括し、主に第 3 章と第 4 章で行った装置改良の内容、及びその改良型装置を用いた表面分析の結果についてまとめ、第 1 章で述べた先行研究や背景との関係を議論することで本研究の意義を明らかにしている。

以上、本論文は、従来型の大気中光電子収量測定装置を改良し、測定可能範囲の高エネルギー側への拡張、ならびに温度と湿度という測定試料環境の制御を可能にし、その改良型装置を用いることによって、はじめて可能となった表面分析の結果をまとめたものである。本論文は、「その場観察」が重要な意味を持つ表面分析の中で、種々の雰囲気の下で表面分析が可能である従来型の大気中光電子収量測定装置に対して改良を加え、表面分析として新たな可能性を引き出すことに成功している。今後の種々の材料開発の場面において、更なる応用が大いに期待できる。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として、価値あるものと認める。

2015 年 7 月

審査員

主査	早稲田大学教授	博士（工学）早稲田大学	山本	知之
	早稲田大学教授	工学博士（東京工業大学）	小山	泰正
	早稲田大学教授	理学博士（早稲田大学）	山中	由也
	早稲田大学教授	博士（工学）早稲田大学	谷井	孝至