

シマ マサヒデ

氏名	島 政英
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1170号
学位授与の日付	2020年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	電子分光手法によるナノ材料の精密分析に関する研究 (Precise Characterization of nano-materials with electron spectroscopic technique)

論文審査委員	主査	教授	種村 眞幸
		教授	日原 岳彦
		准教授	Kalita Golap

論文内容の要旨

X線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)などの電子分光法による表面分析は基礎研究のみならず、材料開発および実デバイスなどの不良解析を目的としても多用され、材料科学、産業界で今や不可欠の手法である。本研究の目的は、将来の精密表面分析法の全自動化を見据え、電子分光法による汎用性の高い精密解析手法の開発を行うことにある。

XPSにおける化学結合状態分析では、ケミカルシフト値のデータベース化が進められており、単体材料のような比較的単純な組成の材料系では容易に自動解析が行える段階に達している。一方、複数の化学結合状態が混在する複雑な材料系では明確な解析手法が未だ確立されておらず、解析に曖昧さが生じているのが現状である。本研究では光電子スペクトル中に共存するオージェピークに着目し、電子線励起のAES装置で取得され蓄積されてきた様々な物質の標準スペクトルを、X線励起の様々な化学結合状態のオージェピークの波形分離に利用することを提案し、2つの材料系でその妥当性を検証している。第一の例は、亜鉛の酸化膜の解析である。オージェピークの波形分離の結果、表面の酸化膜とバルクの金属状態を識別できることを実証している。第二の例ではCu、

Cu₂O、CuO の混合物の解析を行っている。この例では原理的に帯電シフトの影響を受けず化学結合状態分析が可能とされるオージェパラメーター(オージェ遷移の運動エネルギー値 E_A と光電子ピークの結合エネルギー値 E_B の和)を用いた。オージェパラメーターはオージェピークと光電子ピークのピークトップの位置を参照することから、単一の化学結合状態の解析で有効であることが知られている。本研究では、オージェスペクトルの波形分離計算後のオージェパラメーターを用いることで、複数の化学結合状態が混在する物質でも曖昧さなく化学結合状態の同定が可能であることを示している。

電子分光法による表面分析では、最表面近傍の分析が可能であることから、2次元材料の解析に極めて有用であると期待されている。そこで、近年注目の材料であるグラフェンに着目し、これまで未踏であった電子分光法による微小領域におけるグラフェンの精密な層数決定方法を検討した。2次元材料系では合成される領域がまだまだ小さいことから極微小領域の分析が可能で、電子線励起の AES を用いた解析手法である。ここでは AES 装置を反射電子エネルギー損失分光(REELS)装置として用いることによって精密なグラフェンの層数決定法を見出した。試料にはニッケル基板上に異なる層数を有するグラフェンを用いた。その結果、ゼロロスピークを用いたイメージングが離散的なコントラストを呈した。またグラフェンの層数増加に伴いゼロロスピーク強度が減少するとともに、ゼロロスピークと π - π^* 遷移によるピークの強度比が単調増加していることが確認された。併せて、 π - π^* 遷移によるロスピークのピークトップもグラフェン層数の増加と共に低エネルギー側へのシフトすることを明らかにした。これにより、走査電子顕微鏡(SEM)の有する広い視野と高空間分解能を利用した層数決定の方法が初めて確立された。

グラフェン以外にも、新規なナノベルト状の Au-Cu-O 複合 2次元材料の合成とその精密構造解析で成功事例を蓄積している。この事例では、AES による定性および化学結合状態分析に加え、透過電子顕微鏡(TEM)、それに付属した電子エネルギー損失分光法 (EELS) およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)、更には密度汎関数法(DFT)による計算による総合的な解析によって、規則的に層状に配列された Au、Cu、O 原子の原子配列にまで言及するに至っている。

以上のように、本研究では電子分光法を用いた、表面の精密かつ再現性の高い解析手法を提案している。本手法は、種々の 2次元層状物質の解析、および、様々な組成、形状のナノ材料の解析や未知の材料の同定に広範囲に適用可能であると期待される。

論文審査結果の要旨

本研究は、急速に汎用化が進む電子分光装置について、今後益々その重要性が増すと予想される解析の自動化を念頭に、汎用性のある精密解析手法の開発と提案を目的として行われたものである。

第1章は序論である。電子分光法を概説するとともに本研究の意義と目的を記述している。

第2章では典型的な電子分光装置であるX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)、電子エネルギー損失分光法(EELS)等について、それらの原理を概説している。

第3章では、XPSスペクトル解析における重要なデータ解析である化学結合状態分析について、通常用いられるガウスローレンツ関数を用いるのではなく、標準スペクトルを用いた解析手法を提案している。本提案手法ではAES装置で取得した電子線励起のオージェスペクトルを利用することを新提案し、効果を実証した。電子線励起のスペクトルを用いることにより、微小領域で再現性の高い標準スペクトルの取得が可能である点は画期的である。スペクトル取得手法の違いによるスペクトルの相違を細部にわたり精査することで、XPS側での最適な測定条件の確立および補正ソフトウェアの開発を行い、波形分離計算に成功している。また、オージェスペクトルを用いた波形分離計算から、オージェパラメータの再構築、オージェスペクトルおよび光電子スペクトル全てを用いた束縛条件の設定などの解析の自動化につながる手法の開発を行っている。本提案のオージェスペクトルの波形分離計算後のオージェパラメータを用いることで、複数の化学結合状態が混在する物質系でも曖昧さなく化学結合状態の同定が可能であることを示した。

第4章では、AES装置をエネルギーフィルター装備SEMおよび反射電子エネルギー損失分光法(REELS)装置として用いることによって、サブミクロン領域でのグラフェンの層数同定法の開発を行っている。SEM像をエネルギーフィルタリングする際には、反射電子であるゼロロスピークのみをフィルタリングすることで、グラフェンの層数に対応するコントラストが得られること、また、REELS測定では、 π - π^* 遷移に伴うロスピークの位置および強度がグラフェンの層数に依存することを明らかにしている。また、本手法では同定可能なグラフェン層数は入射電子線の加速電圧に依存し、高加速電圧で約10の層数まで同定可能であった。本章では更に、 π - π^* 遷移のロスピーク位置およびピーク形状変化の理由を明らかにするため、SEM・およびTEM-EELS測定を自立グラフェン膜および種々の基板上のグラフェンおよびカーボンナノチューブで行い、 π - π^* ロスピークの基板依存性も明らかにしている。またTEM-EELSによる詳細な測定から、この電子状態の変化は数10nmという微小領域においても成り立つことを明らかにし、基板による微小領域での電子状態のコントロールの可能性を拓いている。

第5章では、グラフェン以外にも、新規なナノベルト状のAu-Cu-O複合2次元材料の合成とその精密構造解析で成功事例を蓄積している。構造および化学結合状態の同定にはAES装置を用いた化学結合状態分析、TEMに付属のEELSおよびエネルギー分散型X線分析(EDS)による極微小領域の観察・分析に加え、第一原理計算を援用した総合的な解析によって、規則的に層状に配列されたAu、Cu、O原子の原子配列にまで言及するに至っている。本章で行ったSEM、TEMおよび計算手法を用いた極微小領域の総合的な解析手法は、これまで微小故に発見、解析に至らなかった新たな物質の開発、創成に大きく寄与するものと期待される。

以上のように、本研究では電子分光法を用いた表面の精密かつ再現性の高い解析手法を提案している。本手法は、種々の2次元層状物質の解析、および、様々な組成、形状のナノ材料の解析や未知の材料の同定に広範囲に適応可能であると期待される。これらの結果は、Applied Physics Express誌、Journal of Physical Chemistry C誌などの著名な国際誌3編として報告されている。これらを総合的に判断し、本論文は博士(工学)に値するものと判断される。