

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、

Cu<sub>2</sub>O、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 $\pi$ - $\pi^*$ 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、 $\pi$ - $\pi^*$ 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。