

技術報告

グラフェン導電層を用いた絶縁物のオージェ電子分光分析

鴨井 督*

京都府中小企業技術センター
〒 600-8813 京都市下京区中堂寺南町134
*s-kamoi54@pref.kyoto.lg.jp

(2016年11月29日受理; 2017年1月24日掲載決定)

オージェ電子分光分析 (AES) は物質の数 nm の最表面組成を判定できる反面, その測定対象は導電性を持つ材料に限定される. そのため, AES による絶縁物観察のためには極薄の金属膜コートにより, 試料表面に導電性を付与する等の前処理が必要となる. 本報告では導電性付与のため, 1 原子層状物質であるグラフェンを測定対象上に保持することで, 絶縁材料の微小領域における AES 分析を実現した.

Auger Electron Spectroscopy of Insulators Using Graphene as Conductive Layers

Susumu Kamoi*

Kyoto Prefectural Technology Center,
134 Chudoji Minamimachi, Shimogyo, Kyoto 600-8813, Japan
*s-kamoi54@pref.kyoto.lg.jp

(Received: November 29, 2016; Accepted: January 24, 2017)

We report here the Auger electron spectroscopy (AES) of insulators using graphene as a conductive layer. For the AES of insulators, it is necessary to give conductivity to the insulator surfaces by coating with conducting thin membranes in general. We focused on graphene properties such as high electrical conductivity and one-atomic thickness, and applied graphene as the conductive layer. As a result, high insulating particles were measured by the AES with graphene in the first time. The single layer graphene was deposited on arbitrary substrates and behaved as an ideal conductive layer for the AES analysis.

1. はじめに

オージェ電子分光分析 (Auger Electron Spectroscopy; AES) は, 材料数 nm の極表面における微小部分の元素分析が可能であることから, 材料表面や薄膜材料の評価など, 製品開発から品質管理まで幅広く活用されている. しかしながら, 絶縁性の高い材料に対してはチャージアップの影響が大きく, 測定には材料の前処理等が必要となる[1,2]. 一般的に, 絶縁物微小部を AES により分析するためには, 試料表面に金属をコートする等の対策がなされているが, 金属膜を所定の膜厚 (数 nm 程度) に均一に成膜する必要があり, 曲面等の複雑形状を有する材

料では, 均一膜厚の導電膜を試料表面に保持させることは困難である. 現在は簡便な手法として, 化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法によりコートされたオスミウム (Os) 膜が帯電補正用に利用されている[3]. Os は人体に対して危険を及ぼす化学状態を持ち得るが[4], Os 成膜装置が市販, 活用されていることから, 薄膜コーティングによる帯電補正が有用であることがうかがえる.

本報告では, 原子層状材料であるグラフェンによる帯電補正を提案する. グラフェンは炭素原子が六員環に結合したシート状物質である[5]. グラフェンはその結合に由来し, 特に驚異的な電気・電子・

機械的特性を有することから、様々な分野での応用が期待されている[6]。近年、グラフェン膜を用いたバイオ材料の電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope; SEM）観察、エネルギー分散型 X 線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS）事例も報告されており[7]、本報告では特にグラフェンの有する一原子層という薄さと高い電子移動度に注目することで、グラフェン帯電補正層による絶縁物の AES 分析を実現した[8]。グラフェンは炭素原子のみで構成されることから、環境への負荷が小さく、柔軟性を有する前処理用の理想的材料として期待される。

2. 実験

2.1. グラフェン

本報告では、CVD 法により作製されたグラフェンを使用した。グラフェン成長用基板にはニッケル（Ni）や銅（Cu）などの触媒金属が使用され、これらの基板上にグラフェンが成膜される[8,9]。CVD 法は大面積基板上へのグラフェン均一成膜に適した手法であり、グラフェン層数の制御も可能である。本報告では CVD 法により Cu 上に成膜された単層グラフェンを使用した。

CVD 法により作製されたグラフェンを任意の基板上へ移し替えるため、ポリメタクリル酸メチル樹脂（Poly(methyl methacrylate); PMMA）を保護層とした転写工程を実施した[9]。工程は以下のとおりである。

- I. グラフェン上に PMMA 溶液を塗布することにより保護層を成膜
 - II. 塩化鉄(III)水溶液による Cu エッチング
 - III. 純水による洗浄
 - IV. PMMA/グラフェンフィルムを任意基板上へ保持
 - V. アセトンへの浸漬による PMMA エッチング
- これらのウェットプロセスにより、グラフェンは任意基板上へ保持される。

2.2. 分析手法

ラマン分光法はカーボン系材料の有力な分析手法の一つであり、その結晶性や品質、層数の評価が可能である。グラフェンの場合、 1350 cm^{-1} 付近に D peak、 1580 cm^{-1} 付近に G peak、 2700 cm^{-1} 付近に 2D peak と呼ばれるピークがそれぞれ観測される[10]。特に単層グラフェンの場合は G peak に対して 2D peak 強度が大きく観測され、かつ、2D peak が一本

のローレンツ関数でフィッティングできるといった特徴を持つ[11]。本報告では RAMANtouch（Nanophoton 社製）の 532 nm 励起光源にて測定を実施した。

AES 測定には PHI-700（ULVAC-PHI 社製）を使用した。入射電子の加速電圧、照射電流はそれぞれ、 10 kV 、 10 nA であり、入射電子線はすべて試料に対して垂直に入射される。また、本実験ではアルゴンイオン銃による中和機能は使用していない。

3. 結果および考察

3.1. グラフェン転写

Fig.1 に転写前後のグラフェンの写真を示す。基板はそれぞれ、(a) Cu (as-grown), (b) 300 nm 酸化膜付シリコン (SiO_2/Si), (c) フッ化カルシウム (CaF_2), (d) マグネシウム (Mg) 系セラミックス (ceramics) 基板である。(b) SiO_2/Si 上のグラフェンに関しては、光の干渉効果により視認可能であり[12]、コントラストの違いにより数十 mm サイズのグラフェンの存在が確認される。同様に、(c) CaF_2 および (d) ceramics に関しても、枠部に一樣にグラフェンが転写されている。(d) は 1 インチ径ホルダー上に試料をセットした様子であり、AES 分析時には試料表面の帯電防止のため、カーボンテープにより試料表面と試料ホルダーとの導通を確保した。

3.2. ラマン分析

グラフェン膜の均一性評価のため、ラマン分析を行った結果を Fig.2 に示す。Fig.2(a)は SiO_2/Si 上へ転写されたグラフェンの数 mm 領域中の各スポットにおける 2D peak と G peak のピーク強度比 (2D/G) の

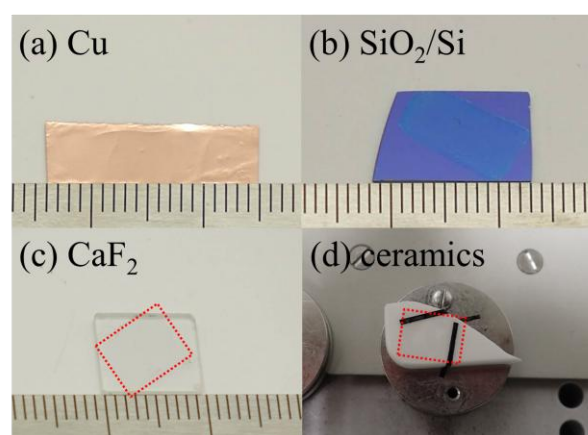


Figure 1. As-grown (a) and transferred (b-d) graphene layers on the (a) Cu, (b) SiO_2/Si , (c) CaF_2 , and (d) ceramics substrates, respectively. Squares in (c, d) show the areas of the transferred graphene layers.

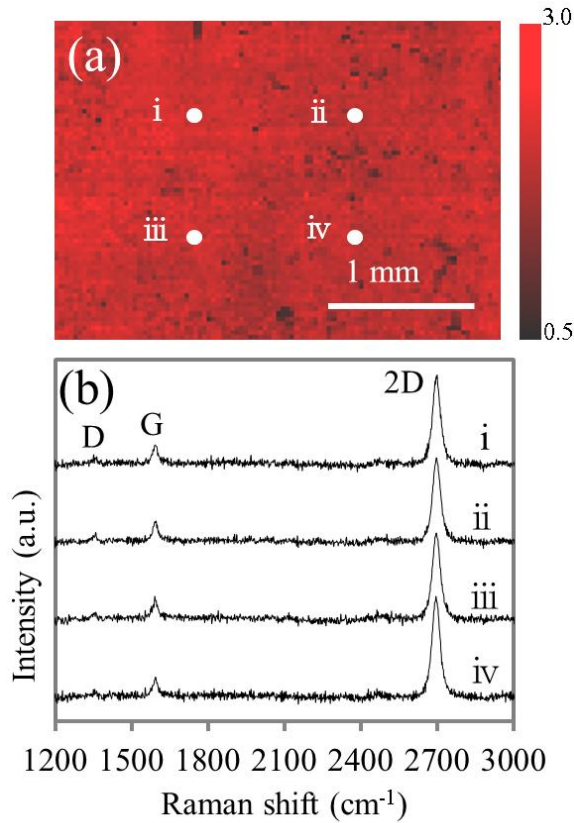


Figure 2. (a) Raman 2D/G intensity ratio image of transferred graphene on SiO₂/Si substrate. (b) Raman spectra at the selected points in (a).

イメージング測定結果を示しており、測定領域全域にグラフェンの存在が確認される。Fig.2(b)はFig.2(a)より抜き出したラマンスペクトルであり、これらのスペクトルはG peak に対して2D peak が大きく、かつ、2D peak が1本のローレンツ関数でフィッティングされる等、典型的な単層グラフェンのラマンスペクトルである[11]。また、Fig.2(a)より基板全面にわたり、2~3程度の2D/Gピーク強度比が観測されたことから、単層グラフェンが数mm領域にわたって転写されていることが確認される。

3.3. オージェ電子分光分析

Fig.3にCaF₂基板のAESスペクトルを示す。Fig.3(a)に示したように、グラフェン層がない場合、チャージアップにより、SEM像の観察が困難である一方、(b)のグラフェン層を保持した場合は、明瞭なSEM像が観察され、また、CaF₂に由来するCaとFのオージェピークが取得された。これは、グラフェン層を透過して基板情報が取得されていることを意味し、グラフェン層が効果的な帯電補正層として機能していることを示唆する結果である。しかしながら、CとCaのオージェピークエネルギー位置

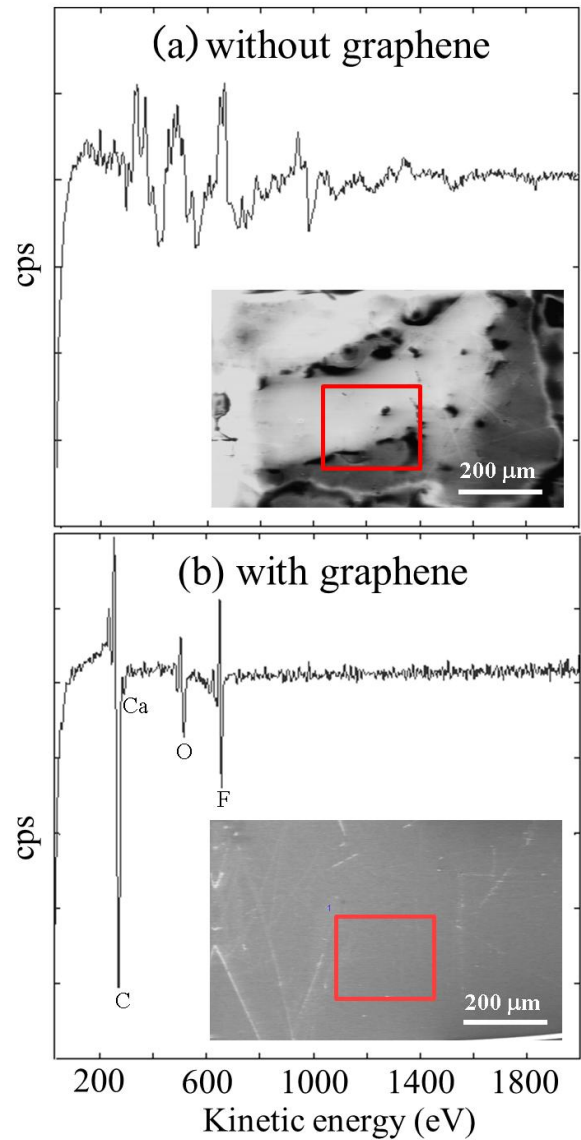


Figure 3. AES spectra of CaF₂ substrate (a) without and (b) with graphene, respectively. The insets show the SEM images, and the squares in the SEM images represent the measurement areas of the AES analysis.

が近いことから、正確な元素比率の同定を困難にさせる。この問題回避のためには、さらに高エネルギー分解能でピークを取得する等の対策が必要となる。

Fig.4にグラフェン層により帯電補正されたceramicsのAESスペクトルを示す。Fig.4よりグラフェン1層のみの帯電補正により、明瞭なセラミックス粒子のSEM像およびMg系ceramicsに由来するMgとOのオージェピークが取得された。また、セラミックス1粒子のみの信号が取得されていることは、AESにより微小部の最表面分析が可能であることを意味する。

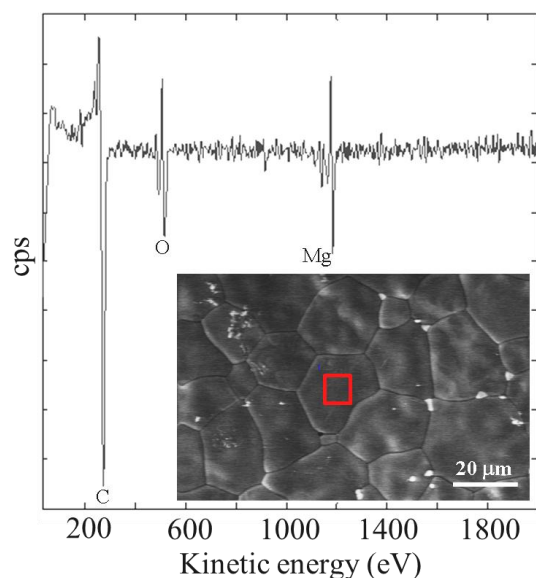


Figure 4. AES spectrum of ceramics substrate with graphene. The inset shows the SEM image, and the square in the SEM image represents for the measurement area of the AES analysis.

4. まとめ

本報告では、グラフェンを電気導電層として利用することで、絶縁物の AES 分析を実現した。グラフェンは転写プロセスにより任意基板上へ数十 mm サイズで転写可能であり、転写グラフェンを導電層として、チャージアップなしに明瞭な SEM 像および AES スペクトルが観測された。このことから、グラフェン層が効果的な導電層として機能していることが実証された。セラミックスに代表される高絶縁性微粒子の測定が可能であったことから、種々の材料に対して本手法を用いることで、AES 分析の適用が可能である。入射電子の加速電圧、照射電流がそれぞれ、10 kV, 10 nA, また、入射電子線が試料に対して垂直に入射された状態で高絶縁材料の AES スペクトルが観測された意義は大きく、今後、他の分析手法では困難である高空間分解能での表面分析への適用が期待される。しかしながら、グラフェンは炭素元素のみで構成されていることから、AES 分析における C 1s ピークの検出は不可避であり、グラフェン層の厚さを考慮した上で、元素比率を補正する等の対策が必要となるが、これらの問題を検証していくことで、グラフェン転写法は AES 分析における有効な帯電補正手法の一つとなり得る。

今後の展望として、グラフェン層は van der Waals 力のみで測定対象基板上へ保持されていることから、測定後のグラフェン層除去が容易であり、AES 分析後の反応プロセスや別装置での分析などの場面において、従来の金属膜コートでは困難であった金属除

去工程に対して大きなアドバンテージを有する。加えて、グラフェンは柔軟性を持ち合わせていることから、本技術は曲面形状を有する測定対象への展開も可能である。本技術は AES 分析のみならず、EDS 等の SEM 分析技術、X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) にも利用可能であることから、様々な分野への応用が期待される。

5. 参考文献

- [1] 日本表面科学会編, *オージェ電子分光法*, 丸善 (2001).
- [2] 岩井秀夫, *J. Surf. Anal.*, **7**, 37 (2000) .
- [3] Y. Mori, *J. Surf. Anal.* **13**, 19 (2006).
- [4] ICSC 0528: *Osmium Tetroxide*.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
- [7] J. B. Park, Y.-J. Kim, S.-M. Kim, J. M. Yoo, Y. Kim, R. Gorbachev, I. I. Barbolina, S. J. Kim, S. Kang, M.-H. Yoon, S.-P. Cho, K. S. Novoselov, and B. H. Hong, *2D Materials*, **3**, 045004 (2016).
- [8] 鴨井督, *京都府中小企業技術センター技報*, **44**, 14 (2016).
- [9] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [10] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
- [11] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- [12] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063124 (2007).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 吉武 道子 (物質・材料研究機構)

[査読者 1-1]

2.1 実験: グラフェン

PMMA のエッチングにはアセトンを使用したとあるが, これは, アセトン中に浸したと考えてよいでしょうか? その場合, 測定したい絶縁物の表面がアセトンと反応する試料 (有機物や有機物を被覆した試料など) には適用できないと考えるべきでしょうか?

[著者]

本研究では PMMA 保護層エッチングのためにアセトンに浸漬していますが, 熱剥離シートやグラフェン直接転写等のドライプロセスによる転写法についても活発に議論されており, これらのドライプロセスを活用することでアセトンと反応する試料への適用も可能です。

[査読者 1-2]

Fig.2(a)ではところどころ黒く穴のように見える部分があります。この部分はどのようになっているのでしょうか? 図のスケールから見ると, 大きい穴は直径 100 μm ぐらいあり, オージェ分析ではそれより小さい面積の分析も行うと思いますが, この部分は帯電してしまうのでしょうか?

[著者]

黒く見える部分は転写工程で使用した PMMA の残留物です。実際にこの部分は SEM 観察時に帯電します。この残留物は転写精度向上により, 除去可能であり, 転写プロセスの改善により回避可能と予想されます。

[査読者 1-3]

グラフェンを SEM・EDX の帯電防止に用いた例は既に発表されています (<https://arxiv.org/abs/1407.2070>, 2D Materials, 3(2016) 045004)。著者はこの文献を読まずに本研究をされたと存じますが, 本研究会のメンバーには, SEM・EDX の帯電防止に用いた例を参考文献として挙げておくのは有用かと存じます。(バイオ系試料に適用しており, アセトンによるエッチングとは別の方法でグラフェン膜を単離していますが)

[著者]

参考文献 7 として追記しました。

査読者 2. 匿名

[査読者 2-1]

1 章のはじめに (研究の背景: モチベーション) 金属膜では, 『曲面等の複雑形状を有する材料では, 均一膜厚の導電膜を試料表面に保持させることは困難である』と述べて, Os 膜は, 『専用の排気設備が必要』と述べています。そして, 『クリーンかつ簡易な手法』として, グラフェンの転写法を提案した論文の流れとなっています。ただ, 3.2 節で CaF_2 や MgO を例に上げて, グラフェン転写法の結果を示していますが, 凹凸のある複雑形状でもナノコーティング可能な Os 膜を対抗技術としているならば, 『曲面等の複雑形状』の結果を示して欲しかったです。また, 『クリーン』との表現がありますので, Os 膜を対抗技術とした主旨が伺えます。

6 行目に『近年』とありますが, リファレンスの論文は 2006 年, Os 膜による帯電補正の論文は 2004 年にあり, 10 年以上前ですので『近年』との表現は適していないと思います。更に Os 成膜には, 『専用』の排気設備が必要と述べており, 排気のみならず OsO_4 の昇華を安全に取扱うための専用成膜設備が既に市販されており, その辺りの公知情報が本論文からは伝わって来ません。以下に市販装置の URL を記載しますので参考にしてください。

<http://www.filgen.jp/Product/SI/Filgen/OPC/index.htm>

http://www.meiwafosis.com/products/neoc/neoc_tokuchoo.html

[著者]

研究背景について過去の技術は既存技術として述べ, 導電性付与のひとつの方策, 新たにグラフェン転写法を提案するという流れに修正しました。また, Os コートについても成膜装置が市販されている旨明記しました。

[査読者 2-2]

2.1 のグラフェンについて

本グラフェン転写法は, 参考文献[6]で示している様にウェットプロセスと思います。それが 2.1 の文面では分かりづらいです。参考文献[6]の様に(1)~(6)の手順を記載して, ウェットプロセスである

事を明記してください。

[著者]

ウェットプロセスであることが明確になるよう、転写工程に追記しました。

[査読者 2-3]

4章のまとめの中に、『金属膜コートでは困難であった金属除去工程に対して大きなアドバンテージを有する』とコメントしていますが、金属膜を除去する必要性を具体的に示さないと、何を目的にしているのかが不明です。本論文は、オージェ電子分光法の帯電補正法に関する研究論文ですので、グラフェンの利点を単に述べるだけでなく、表面分析へ適用する際の有効性を論理的に述べてください。

[著者]

金属膜を除去する必要性について具体例を追記しました。

[査読者 2-4]

Fig. 2(a)の2D/G比のマッピング中には所々黒い点があり、2D/G比の低い(0.5程度の箇所)が存在しています。しかし、本文では、『基板全面』や『均一』との表現となっています。厚さ均一のグラフェンを転写したならば、SiO₂/Si上に異物(パーティクル)が付着しており、その部分は黒点になってしまったと受け止めたのですが、それでよろしいのでしょうか？それともラマンスペクトルの積算時間が短く、S/N比が悪いためでしょうか？また転写の作業が難しく、グラフェンに『しわ』が入ってしまったのか、転写プロセスの際にグラフェン自体に点欠陥が入ってしまったのか？そもそもグラフェン自体に点欠陥が存在しているのか？... このデータからは、全面が均一でない印象を読み手は受けます。

[著者]

黒く見える部分は転写工程で使用したPMMAの残留物です。この下部にもグラフェンが存在することはラマン分析により確認しています。残留物は転写精度向上により、除去可能であり、転写プロセスの改善により回避可能と予想されます。

[査読者 2-5]

Fig.3(b)のCaF₂ですが、酸素が検出されているのはなぜでしょうか？ウェットプロセスの際、CaF₂

最表面がCa(OH)₂またはCaOFの様な酸フッ化合物へと変質してしまったのでしょうか？また、CaとFの強度比は妥当でしょうか(相対感度係数からCaとFのピーク強度比は1:4程度と思います)？PHI社製のCMA分解能でもCとCaは識別可能ですので、Caピークが極めて弱くなった要因があると思います。ウェットプロセスの際、CaF₂+2H₂O⇌Ca(OH)₂+2HFと極微量ながら反応が右へ進行してHFが発生します(熱平衡計算より)。グラフェンのπ結合部分にFが結合することはないでしょうか？AESスペクトルでOが検出される事、Ca量に対してF検出量が多くなる現象がウェットプロセスで生じている様に思います。

[著者]

酸素が検出されている点については、グラフェン上に付着しているコンタミネーションの可能性が高いと考えています。また、合わせてCaF₂の状態変化についても今後、検討していく必要がありますが現段階では不明です。

[査読者 2-6]

Fig. 4のMgOについて、AESスペクトルについて、MgとOの強度比は妥当でしょうか(MgOならば、相対感度係数の値からMg:O=約1:2です)？酸素のピーク強度が弱い印象です。また、ピーク同定されていませんが、920eV辺りにCuのピークが、180eV付近に微量のClも検出されています。塩化鉄水溶液中でCuをエッチングする際の反応生成物CuClがコンタミとして残っており、残念です。

[著者]

本報告では転写プロセスを簡略化している部分があるため、今後、プロセス改善やエッチャント変更等により最適化していく必要があります。そのため、コンタミネーションに関しては、転写精度向上により除去可能であると予想されます。MgOは潮解性を持つことから、MgとOの強度比率については表面変質の可能性も含め、今後議論していく必要があります。

[査読者 2-7]

一般的にMgOは潮解性を有しており、大気中の湿気(H₂O)や炭酸ガス(CO₂)と容易に反応してしまいます。その様な特性を有するMgOをウェットプロ

セスすると、表面は変質($\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$)してしまいます。なぜ MgO を用いて実験したかは、大きな疑問です。

同様に CaF_2 は MgO よりも化学的に安定であるが、最表面の変質有無は確認した方がよいです。はじめに、グラフェン転写法に用いるウェットプロセスにて試料表面の変質有無を、X線光電子分光法 (XPS) 等で確認し、ウェットプロセスでも変質のない材料系を選択して、オージェ電子分光法 (AES) の帯電補正効果の研究に適用していく流れです。

[著者]

ご指摘のように、 MgO や CaF_2 の試料表面の安定性の確認が必要です。本報告では、グラフェン転写法の実現有無の判断という観点から絶縁性の高さで材料選択している部分もあり、今後、他のグラフェン転写法での実験や測定条件の最適化を含め検討していく必要があります。