

# 論文内容要旨 (和文)

2016年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物質生命化学 分野

氏 名 \_\_\_\_\_ 作田 裕介 \_\_\_\_\_



論 文 題 目 極低入射電圧時における電子エネルギー分光法を用いた  
ナノ構造材料表面分析法の開発

最近のナノ構造材料は、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドに代表される層物質のように、平面だけではなく、厚みにおいても nm オーダーで生成されている。これら材料は異種元素のドーピング及び積層集積によって機能が大きく異なるため、その前後における組成や電子状態の理解が機能発現及び制御には重要である。また、前後での変化を解析するには試料を特別な前処理及び加工をすること無く、非破壊で解析できることが要求される。よってバルク試料の状態での解析が望まれる。

ナノ構造材料の分析手法はこれまで多く提案されてきた。しかし、それらはいくつか課題がある。例えば、透過電子顕微鏡 (TEM) では試料を薄膜加工しなければならないため平面情報が主であり、原子間力顕微鏡 (AFM) では深さ測定精度こそ高いものの、組成や電子状態分析ができない上に平面分解能がカンチレバーの形状に依存してしまう。

そこで、本研究では極低入射電圧走査電子顕微鏡 (SEM) に着目した。極低入射電圧 SEM は試料をバルク状態で扱える上に、一次電子線を減速させる機能を備えており、入射電圧を数 100~数 10 V に下げることが可能である。それにより、電子線の試料内拡散深さを自由に変えることができるため、バルク試料表面に対する深さ分解能が高い。しかし、そのような極低入射電圧下では組成情報の取得が難しい上に、電子分光器を備えていないため、電子状態分析ができない。一方、バルク試料表面の正確な組成及び電子状態の把握はオージェ電子分光 (AES) に搭載された電子エネルギー分光器を用いることにより可能である。AES は SEM と同様に電子線を照射源とし、バルク試料を測定できるため、入射電圧可変により深さ情報を変えることができる。しかし AES では最低入射電圧が 0.5 kV であるため、極低入射電圧下での測定ができない。そこで、本研究では、オージェ電子分光器に具備された電子エネルギー分光器に、極低入射電圧 SEM での電子線減速機構を組み合わせることで、nm オーダーの平面・深さ分解能を有した極低入射電圧下電子エネルギー分光法を開発した。それによって入射電圧が 0.5 kV 以下での電子エネルギー分光が可能となった。本論文の内容と構成は以下の通りとした。

1 章では、序論として、最近のナノ構造材料についての紹介とそれらを解析するための、既往の表面分析法について、特長と課題に分けてまとめた。そのような背景を受けて、最後に本研究の目的を述べた。

2 章では、電子線減速機構を搭載した AES の電子エネルギー分光器について、その原理と性能結果について報告した。性能に関して、電子線減速時における分光器のエネルギー分解能を確認した結果、減速していない場合と同等のエネルギー分解能 (0.7 eV) を有していた。また、試料に印加した負のバイアス電圧によるスペクトル中のピークシフト量を計測した結果、バイアス電圧と同等の値分、ピークがシフトしていたので減速機構が正常に機能していることを確認した。本章の内容は Microscopy

and Microanalysis の Full paper にまとめており、2019 年 11 月に受理された。

3 章では、極低入射電圧下電子エネルギー分光法を用いて、バルク試料表面の組成情報を取得するために必要な、極低入射電圧下での反射電子像の取得とその像解釈について実験を行なった。従来の高い入射電圧では、組成情報が得られる反射電子像のコントラストは、平均原子番号が大きくなるにつれて比例的に高まるとされていた。しかし、極低入射電圧条件では、材料によって反射電子コントラストの傾向が逆転してしまうことがある。よって、正しい組成情報を得るには障害となっていた。このような反転現象について、金と炭素を始めとする各元素を実験試料として用いて、各信号量を比較し、反転条件を定量的に解析することで考察を行なった。その結果、元素のイオン化断面積が極低入射電圧下では、軽元素と重元素の間で大きく異なるために反転現象が、生じていることが判明した。本章の内容は Microscopy and Microanalysis の Full paper にまとめている。

4 章では、極低入射電圧下での反射電子のエネルギー損失が 50 eV 以下の価電子励起スペクトル波形を解析した。それにより、バルク試料表面のプラズモン情報を含む電子状態分析を試みた。特に、入射電圧 0.1 kV の電子線は炭素材料での電子の最大侵入深さが 0.6 nm に相当し、その電子の脱出深さは半分程度（約 0.3 nm）になる。そして、本研究はこの新手法を用いグラフェン一層からの電子状態情報を捉えるまで成功した。今まで報告例の無いグラフェンの新しい表面分析法としての有効性を示した。本章の内容は Microscopy and Microanalysis の Full paper 及び proceedings にまとめており、proceedings は 2019 年 4 月に受理された。

5 章では、2 章から 4 章までを総括した。極低入射電圧下電子エネルギー分光法により、nm オーダーの平面・深さ分解能でバルク試料表面における組成情報の取得及びその解釈ができ、さらに、価電子励起に伴う電子状態分析が可能となった。本手法は平面及び深さ分解能を必要とするナノ構造材料への表面分析法として構築できた。

# 論文内容要旨 (英文)

2016 年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物質生命化学 分野

氏 名 作田 裕介



論 文 題 目 Development of surface analysis for nanostructured materials  
using electron energy spectroscopy at extremely low incident voltages

Evolution of various functions has been expected by controlling dimensions and morphologies of materials. The control of not only planarity but also thickness of 2-D materials is one of main key technologies for many researchers who are investigating for nanostructured functions. For example, graphene is known as a fascinating 2-D material as the  $\pi$ -conjugating planar sheet structure with an atomic-level thickness of 0.3 nm, and has provided a lot of attractive features. In addition, nanostructured materials allow a new function by doping using other elements or controlling laminated structures; therefore, it is important to reveal the physicochemical properties before and after the treatments. In order to analyze these nanostructured materials, a nm-scale analysis with planar and depth resolution of both compositional and electronic states is required. Many analytical methodologies have been proposed for nanostructured materials. However, they are in trade-off relationship in the nm-scale analyses: transmission electron microscopy (TEM) shows mainly planer information from thin-film samples; compositional and electron states information cannot be acquired from atomic force microscopy (AFM).

In this study, I have combined an electron beam decelerating method using scanning electron microscopy (SEM) with an electron energy spectrometer of auger electron spectroscopy (AES). Incident voltages lower than 0.5 kV can be used for an electron energy spectrometer. It allows quite small interaction volume in a sample and it means planer and depth resolution is dramatically improved in nm scale. I have tried to interpret properly contrasts of backscattered electron (BSE) images at extremely low incident voltages by using my proposed new method. So far, it has been difficult to obtain the correct compositional information at the extremely low incident voltages because the tendency of BSE contrasts is reversed between light and heavy elements. Consequently, the amounts of BSEs about several elements can be measured by the spectrometer and the reversal phenomenon can be examined quantitatively. In addition, I have challenged on a surface sensitive electron state analysis by examining based on wave forms of loss electron energy spectra of lower than 50 eV at the extremely low incident voltages. These spectra show the electron states including plasmon information with nm-scale depth based on a valence electron excitation. Very thin samples such as graphene have been used as an experimental sample. I have succeeded in obtaining the electron-state information based on graphene  $\pi$ -bonding at the extremely low voltages. In summary, the new surface analytical method has been established to visualize both compositional and electronic states with the nm-scale planar and depth resolution for 2-D materials.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和2年 2月6日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 栗原正人 .....

副査 ..... 北浦 守 .....

副査 ..... 富樫貴成 .....

副査 .....

副査 .....



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 地球共生圏科学専攻・物質生命化学分野 氏名 作田裕介		
論文題目	極低入射電圧時における電子エネルギー分光法を用いたナノ構造材料表面分析法の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和2年 1月23日～ 令和2年 2月5日
論文公聴会	令和2年 2月5日	場 所	理学部3号館32番教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和2年 2月5日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

グラフェンや金属カルコゲナイドなど厚さ数 nm の二次元化合物に注目が集まっている。これら二次元化合物の物性制御やデバイス化には、異種元素ドーピングや積層数によって機能が変化するため、その極表層の電子状態の理解が必要である。本学位論文では、平面と深さ方向の両方で nm オーダーの分解能を有し、非破壊でその電子状態及び組成を明らかにできる新たな分析法を開発することを主たる研究目的とした。従来の極低入射電圧走査顕微鏡(SEM)は、電圧を下げ電子線の試料内拡散を抑え表面形態観察できるが、正確な組成及び電子状態を知ることが困難であった。本研究では、極低入射電圧 SEM とオージェ電子分光器(AES)の電子エネルギー分光器を組み合わせ、nm オーダーの平面・深さ分解能を有した極低入射電圧下電子エネルギー分光法の開発に成功した。

本学位論文は、「1章 序論」、「2章 極低入射電圧下電子エネルギー分光法の開発」、「3章 極低入射電圧下電子エネルギー分光法による SEM 像コントラストの解釈」、「4章 極低入射電圧下電子エネルギー分光法によるバルク試料表面の電子状態分析」、「5章 総括」で、纏められ、その成果は、申請者を筆頭著者として、査読付き国際雑誌 *Microscopy and Microanalysis* に掲載(2報)が受理されている。具体的には、極低入射電圧 SEM と AES 電子エネルギー分光器の組み合わせで、電子線減速時における分光器のエネルギー分解能が、減速していない場合と同等であることを見出した。極低入射電圧下では、材料によって反射電子コントラストの傾向が逆転してしまう現象があるため、正しい組成情報を得るには、それが障害となっていた。この反転現象について、金と炭素を試料に、各信号量を比較、反転条件を定量的に解析し、反射電子のエネルギー損失スペクトルからプラズモンロスの波形を取得、試料表面の電子状態を分析した。この測定・解析結果は、例えば、グラフェン一層からの電子状態を捉え、これまで困難であった二次元化合物単層の電子状態を知る新しい分析法としての有効性を示した。

審査員3名により本学位論文の内容に関する審議がなされ、学生便覧に照らし、全員一致でその審査基準を十分に満たしていることが認められた。特に、「研究テーマの新規性・独自性」について高く評価され、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(60分)、当該論文内容に関連した幅広い分野(材料化学・分析化学・物理学など)に対する口頭試問(35分)により実施された。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき研究背景・目的が正しく述べられ、序論、実験から結果・考察において論理的展開がなされ、明確な結論へと導いた。口頭試問では、論理的な応答がなされ、独自の課題設定とこれを解決するための高い専門知識・研究遂行能力が伺え、ディスカッション能力も十分に備えているものと判断され、合格と判定した。