

# グラフェン伝導層を用いた 絶縁物のオージェ電子分光分析前処理手法の開発

鴨 井 督\*

## 【要 旨】

オージェ電子分光分析は物質の数 nm 程度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物質に限られる。そのため絶縁物観察のためには極薄の金属膜コートにより導電性を付与する等の作業が必要になる。本研究においては、導電性付与のために、1原子層シート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オージェ電子分光分析に成功した。

## 1 はじめに

オージェ電子分光分析は、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利用されている。しかしながら、測定試料に導電性がない場合、チャージアップによる影響により、そのままの測定は困難である。一般的に、絶縁物をオージェ電子分光分析手法により分析するためには、試料表面に金属膜をつけるなど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る。そのため、特に、曲面等の複雑形状を有する試料の場合、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り、簡易的な手法の開発が必要となる。近年では簡便な手法として気相反応を用いる化学気層堆積（Chemical Vapor Deposition; CVD）法によってコートされたオスmium（Os）膜が帯電補正用に利用されているが、Os は酸化状態（OsO<sub>4</sub>）によっては人体に対して危険性があることから、その成膜のためには、専用の排気設備が必要となる。そのため、将来の分析前処理手法として、クリーンでかつ簡易な前処理手法の開発が望まれている。

本研究においては、導電性付与のため「グラフェン」という材料に着目した。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。このグラフェンシートを円筒状に巻いたカーボンナノチューブや球状に丸めたフラーレンといった構造はよく知られており、グラフェンはこれらの基本構造となる。グラフェンは、その結合に由来し、驚異的な電気・電子・機械的性質を有することから、さまざまな分野で注目を集めている。特に、電子移動度が 200,000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上であるという物性値は驚異的であり、これまでの電子デバイスの限界を超える高速トランジスタの実現が期待される。

本研究ではグラフェンの有する 1 原子層という薄さと驚異的な電子移動度に着目し、帯電補正用にグラフェンを用いることで、絶縁物のオージェ電子分光分析を実現した。また、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、クリーンな前処理用の材料としても期待される。

## 2 実験手法

### 2.1 グラフェン

本研究では、CVD 法により作製されたグラフェンを使用した。CVD 法は熱やプラズマを用

---

\* 応用技術課 技師

いて、原料ガスを反応性が高い状態にすることで基板上に目的の物質を成長させる手法である。大面積基板上にグラフェンを均一に製膜するのに適した方法であるため、グラフェン層数の選択成長も可能である。その基板にはニッケル (Ni) や銅 (Cu) などの遷移金属基板が用いられ、これらが触媒として作用することで、その上にグラフェンが成膜される。本研究においては Cu 上に成膜されたグラフェンを用いた。

## 2. 2 グラフェン転写工程

CVD 法により作製されたグラフェンを任意の基板上に移しかえるために、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (Poly(methyl methacrylate); PMMA) を保護層としてグラフェン転写工程を実施した。工程は以下の通りである。

- (1) グラフェン上に PMMA 溶液を塗布・乾燥
- (2)  $\text{FeCl}_3$  水溶液による Cu 基板エッチング  
( $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}$ )
- (3) 純水による洗浄
- (4) 任意基板上への保持
- (5) アセトンによる PMMA エッチング
- (6) アセトン・純水による洗浄

これらの工程により、グラフェンは任意の基板上へ転写される。

## 2. 3 評価手法

### 2. 3. 1 顕微鏡観察

グラフェンがある特定の基板上に保持させた場合、光の干渉効果によって視認が可能となる。通常、酸化膜が 100 nm あるいは 300 nm 堆積された Si 基板 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) が用いられる。この基板を用いることで、層数によって明瞭なコントラストの違いが観測され、グラフェン膜の層数同定が可能となる。本研究では酸化膜が 300 nm 堆積された  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板を使用した。

### 2. 3. 2 ラマン分光分析

ラマン散乱とは光の非弾性散乱のことであり、物質に光を入射することで、物質中でエネルギーのやりとりをし、入射時と異なる振動数をもつ光として散乱される現象である。入射光と散乱光の振動数差をラマンシフト (Raman shift) と呼び、強度をプロットすることでラマンスペクトルが得られる。ラマンシフトは物質に固有の値であり、種々の運動状態のエネルギー準位に関係付けられることから、様々な材料の評価が可能である。

ラマン分光法はカーボン系材料の主要な評価手法の一つであり、その結晶構造や品質の評価が可能である。グラフェンの場合には  $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近に D-peak、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近に G-peak、 $2700 \text{ cm}^{-1}$  付近に 2D-peak と呼ばれるピークが観測される。これらのピークを解析することで、構造評価のみならず、グラフェンの層数評価も可能である。本研究では当センター保有のレーザーラマン顕微鏡装置 (ナノフォトン社製) の  $532 \text{ nm}$  励起光源にて測定を実施した。

### 2. 3. 3 オージェ電子分光分析

オージェ電子分光は、試料に電子線を照射し、発生するオージェ電子を分光することにより、試料極表面における微小部の組成分析が可能なる分析手法である。装置構成上、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) が付随しており、高精度の位置決めが可能となる。前述のとおり、測定試料に導電性がない場合、そのままでの測定は困難であることから、測定対象には導電性が必要である。

オージェ電子分光分析には、当センター所有の FE オージェ電子分光分析装置 (アルバック・ファイ社製 PHI-700) を使用した。入射電子の加速電圧は  $10 \text{ kV}$ 、照射電流は  $10 \text{ nA}$  で測定を行い、入射電子線は試料に対して垂直に入射され

る。なお、本研究では測定に際してアルゴンイオン銃の中和機能は使用していない。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 グラフェン転写

図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 上、(b) SiO<sub>2</sub>/Si 上、(c) フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) 上、(d) Mg 系セラミック上のグラフェンである。(a) は CVD により成膜された状態であり、基板全面に単層グラフェンが成長している。(b) SiO<sub>2</sub>/Si 上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、コントラストの異なる部分にグラフェンが存在する。また、(c) CaF<sub>2</sub> 上及び (d) セラミック上グラフェンについても赤枠部にグラフェンが転写されている。(d) は実際に 1 インチ径の測定ホルダー上に試料をセットした様子である。測定時には、試料表面の帯電を防止するため、カーボンテープにより試料表面とホルダーを導通させている。図1から明らかなように数十 mm 角程度のグラフェンシートが任意の基板上に均一に転写されていることが確認される。

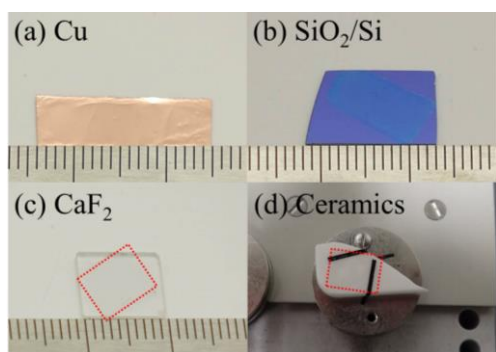


図1 グラフェンの転写前後の写真

(a) Cu 上、(b) SiO<sub>2</sub>/Si 上、(c) CaF<sub>2</sub> 上、(d) セラミック上のグラフェンである。(c) (d) の赤枠内にグラフェンが転写されており、(d) はオージェ電子分光分析用の測定ホルダー上にセットした様子である。

#### 3.2 ラマン分析結果

グラフェン膜の均一性の評価のため、ラマン分析を行った結果を図2に示す。図2内図はSiO<sub>2</sub>/Si 上転写グラフェンの数 mm 角程度のラマンイメージング測定結果であり、赤色部にグラフェンが存在することを意味する。ラマンイメージング図の各ポイントが各ラマンスペクトルに対応する。図2より全ての箇所と同様の信号が観測された。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できる等、典型的な単層グラフェンのスペクトルであり、基板全面にわたって均一に単層グラフェンが転写されていることが示唆される。

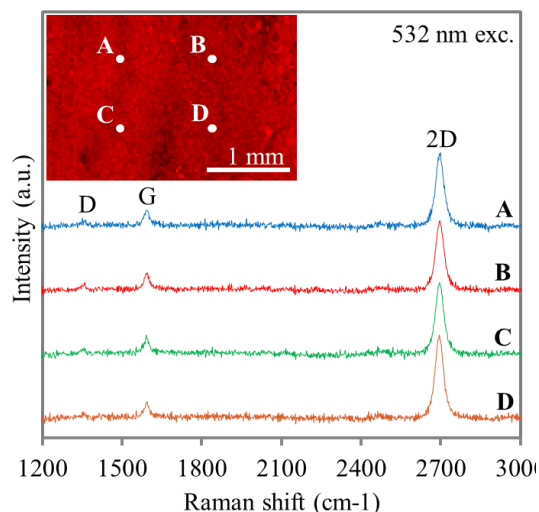


図2 転写グラフェンのラマンスペクトル

内図はラマンイメージング測定結果で赤色部(全面)にグラフェンが存在することを意味する。イメージング図内の各ポイントが各スペクトルに対応する。

#### 3.3 オージェ電子分光分析結果

図3にCaF<sub>2</sub>基板のオージェ電子分光スペクトルを示す。図3(a)に示したようにグラフェンがない場合、チャージアップの影響が大きく測定

が困難である一方、(b) のグラフェン導電層を用いた場合は、明瞭な SEM 像が観測され、 $\text{CaF}_2$ 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、グラフェン層を透か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。

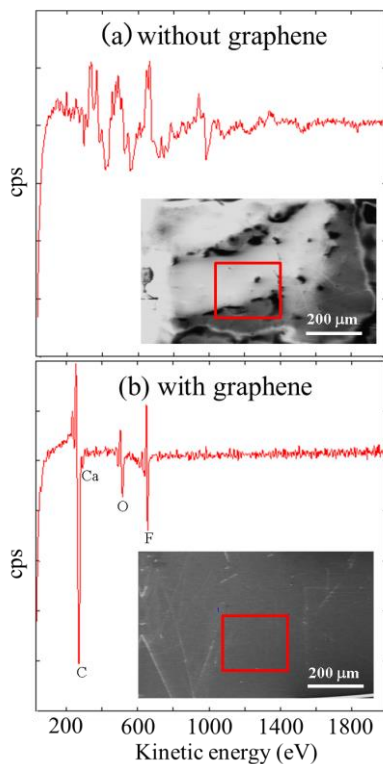


図3  $\text{CaF}_2$ 基板のオージェ電子分光分析結果

(a) グラフェンなし及び (b) グラフェンを利用した結果を示し、内部に SEM 像を合わせて示す。SEM 像内の赤枠はオージェ電子分光分析の測定領域を示す。

図 4 にグラフェン層により帯電補正した Mg 系セラミック基板のオージェ電子分光スペクトルを示す。図 4 よりグラフェン層のみの帯電補正により、明瞭なセラミック粒子の SEM 像及び Mg 系セラミックに由来する Mg と O のオージェピークが観測された。セラミックの1粒子の

みの信号が取得されていることは、微小部の最表面組成分析が可能であることを意味する。

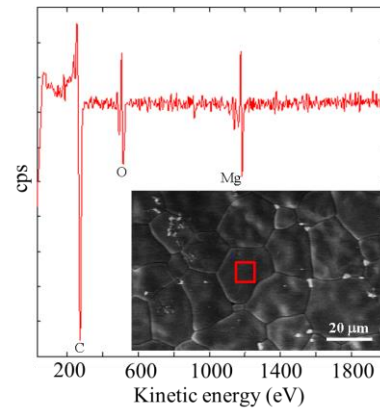


図4 Mg系セラミックのオージェ電子分光分析結果

内部に SEM 像を合わせて示し、赤枠はオージェ電子分光分析の測定領域を示す。

#### 4 まとめ

本研究では、グラフェンを電気伝導層として利用することで、絶縁物のオージェ電子分光分析に成功した。グラフェンはウェットプロセスによって任意の基板上に数 cm サイズで転写可能であり、転写されたグラフェンを介して電子顕微鏡観察することで、チャージアップなしに明瞭な SEM 像が取得された。また、薄いグラフェン層を透かす形で下地である測定対象のオージェピーク観察が可能となった。セラミック材料のような絶縁性の高い微小粒子も観測可能であったことから、様々な材料に対して微細パターンの分析や異物の表面分析等への適応が可能である。また、グラフェンの柔軟性を利用することで曲面形状等へも展開できることが予想される。この手法はオージェ電子分光分析のみならず、エネルギー分散型X線分析 (EDX) や電子線マイクロアナライザ (EPMA) 等の電子顕微鏡技術にも応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。