

ナノ炭素材料の光電子分光解析

高桑雄二

東北大学多元物質科学研究所

19 世紀における産業社会の急速な発展は鉄と石炭によってもたらされ、20 世紀に成し遂げられた高度情報化社会は半導体とガラスが可能とし、そして 21 世紀の低環境負荷の持続的的社会発展は機能性酸化物とナノ炭素材料が担うと考えられている。ナノ炭素材料には多くの種類の同素体が存在し (図 1)、それぞれは地上で最高値を示すような優れた物性をもち、他の材料では代替不可能な用途が存在している。このような同素体は、原料として炭化水素を用いた CVD により合成可能である。しかし、炭素同素体を完全に作り分けることは難しく、合成プロセス開発そして物性制御のためにはナノスケールでの結晶性や化学結合の評価解析が必要とされている[1]。

我々のグループでは光電子制御プラズマ CVD[2]で合成したナノ炭素材料を、Spring-8 において高輝度放射光を用いて

評価している。一般に炭素材料評価ではラマン分光が広く行なわれ、グラフェンや CNT の解析で大変に有用である。しかし、ラマン分光では六員環やダイヤモンド構造の C-C 結合変化の観察には優れているが、アモルファス成分や酸化物の定量評価は難しい。そのためラマン分光と併せて光電子分光観察することにより、相補的に化学結合状態と構造変化を調べている[3]。光電子分光による黒鉛・グラフェン (sp^2) とダイヤモンド (sp^3) 成分の区分は、 π - π^* 損失ピークとプラズモン損失成分を用いることにより明瞭に識別でき、ダイヤモンド表面改質によるグラフェン形成や、多層グラフェンに含まれるアモルファス成分の定量評価において有効である。LSI 配線用多層グラフェンは 20 nm 以上の検出深さをもつ硬 X 線光電子分光 (BL47XU)、他方、金属触媒表面でのグラフェン形成は 1 nm 以下の表面感度をもつ軟 X 線光電子分光 (BL23SU) が威力を発揮する。そして、光電子分光では難しい基板へのグラフェン配向は偏光依存 X 線吸収 (BL27SU) で明瞭に決定できる。また、CVD 成長後に膜中に残留する C-H 結合を光電子分光では sp^3 成分と識別するのが難しいため、赤外分光 (BL43IR) が有効になる。講演では種々のナノ炭素材料を例として、光電子分光解析の特徴と課題を詳しく議論する。

[1] 高桑雄二、小川修一：グラフェンが拓く材料の新領域 51-64 (NTS, 2012).

[2] T. Takami et al.: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **7** (2009) 882.

[3] 角治樹ら：表面科学 **30** (2009) 403.

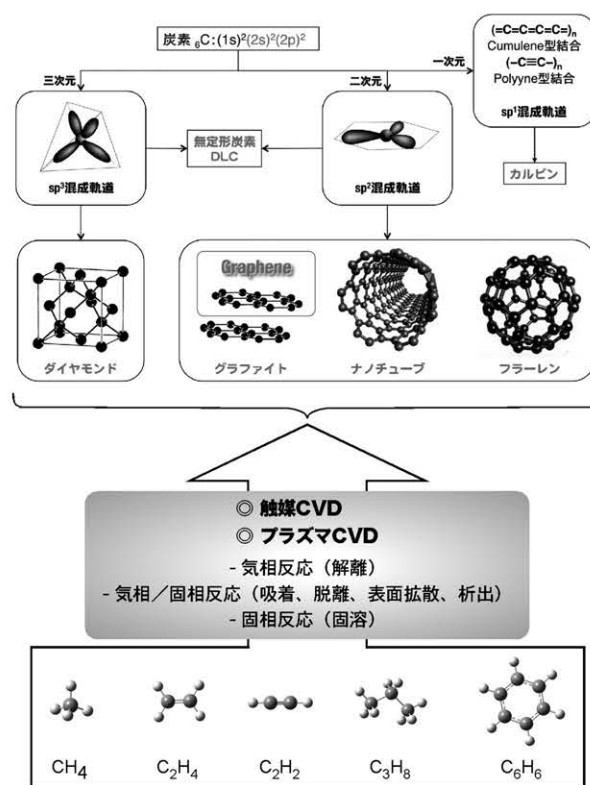


図 1 炭素同素体の化学結合状態その CVD 用ガスの分子構造 [1]。

「多元的物質とシンクロトン放射光が紡ぎ出すイノベーション」 ナノ炭素材料の光電子分光解析

高桑雄二
東北大学 多元物質科学研究所
計測研究部門 表面物理プロセス研究分野
takakuwa@tagen.hokudai.ac.jp

講演内容

- ナノ炭素材料の開発課題
- 光電子制御プラズマCVDプロセスの開発
- 高輝度放射光を用いた光電子分光解析 (Spring-8)

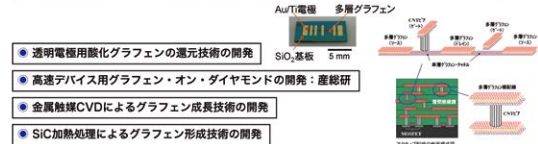
ナノ炭素材料の開発課題

- トップゲート型グラフェン・チャンネルFETのゲートスタック用DLCの開発: CREST (尾辻)

- LSIヒートスプレッド用ダイヤモンド膜の開発: FIRST (横山)



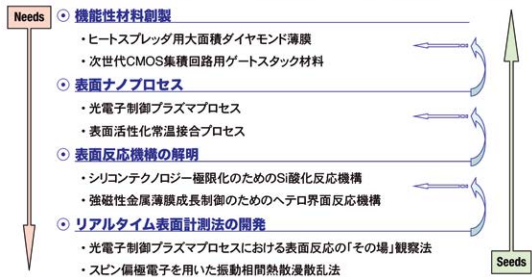
- LSI配線用多層グラフェンの開発: CREST (二橋)



多元物質科学研究所／計測研究部門表面物理プロセス研究分野(高桑研)

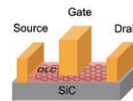
研究戦略: 新たな表面物理計測法の開発と応用

表面・界面反応機構の理解に基づいた機能性材料創製と表面ナノプロセス開発



トップゲート型グラフェン・チャンネルFETのゲート絶縁膜?

バックゲート型グラフェン・チャンネルFET



SiC基板を絶縁膜として利用

トップゲート型グラフェンFET

ゲート絶縁膜として何をを用いるか?

- ✓ HfO_2 : B. Fallahzad et al., Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 123105.
- ✓ Al_2O_3 : A. Pirkle et al., Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 133106.

酸化ゲート絶縁膜の課題

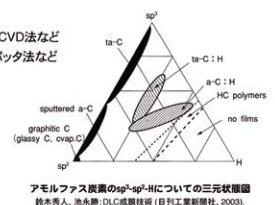
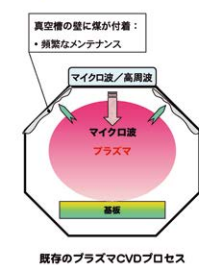
- (a) 膜形成時の酸素プラズマによるグラフェンチャンネルの損傷
- (b) 絶縁膜に含まれる酸素欠陥によるグラフェン電子移動度の低下

酸素を含まない絶縁膜が必要
ダイヤモンドライク・カーボン (DLC): 優れた絶縁特性

ゲートスタック用DLC絶縁膜をどのようにして形成するか?

DLC成膜法

- 化学気相堆積 (CVD): 高周波プラズマCVD法など
- 物理気相堆積 (PVD): マグネトロンパッタ法など



これまでのDLC成膜プロセスの課題:

- (1) 不要な煤堆積 ⇒ 頻繁なメンテナンス、品質低下
- (2) 気相でのクラスター形成 ⇒ 表面荒れ (2-10 nm)
- (3) 高速成長 ⇒ 精密な膜厚制御が難しい
- (4) イオンシースの存在 ⇒ スパッタリングによる損傷

楕円キャビティを用いたマイクロ波プラズマCVD装置

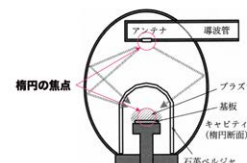
AIXTRON (独): Novel Ellipsoid Reactor Design for Diamond Deposition with plasma CVD

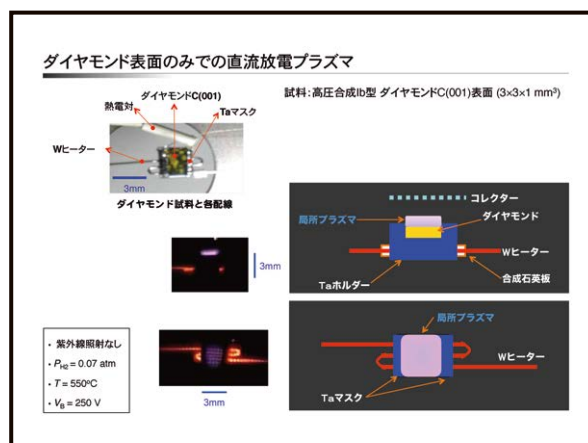
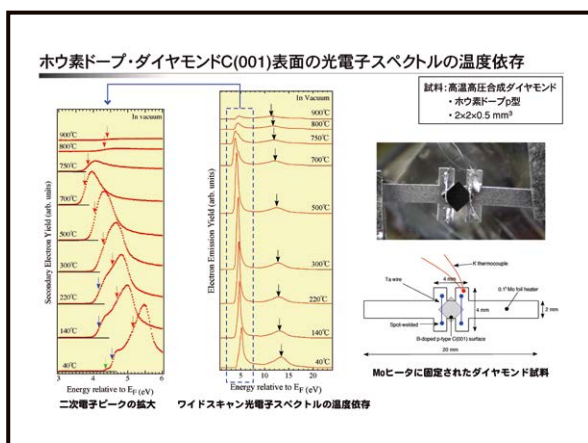
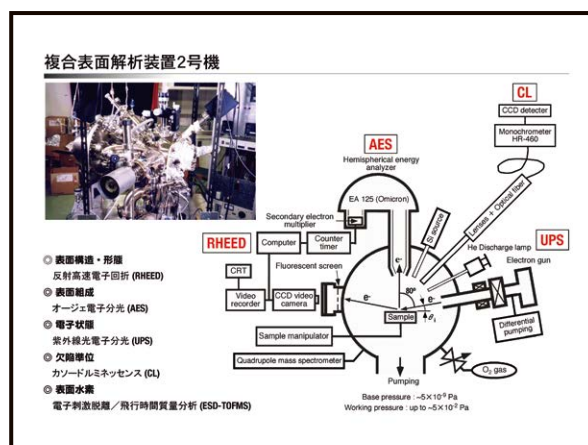
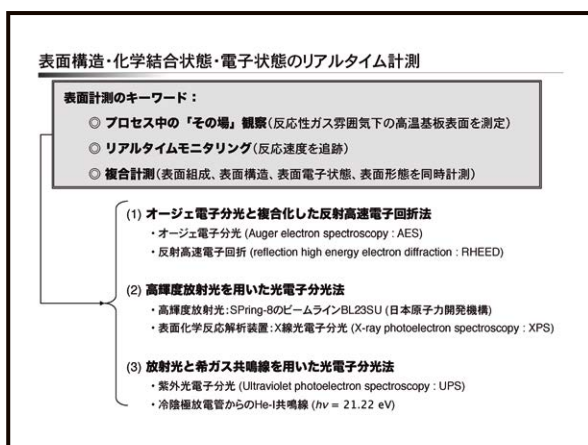
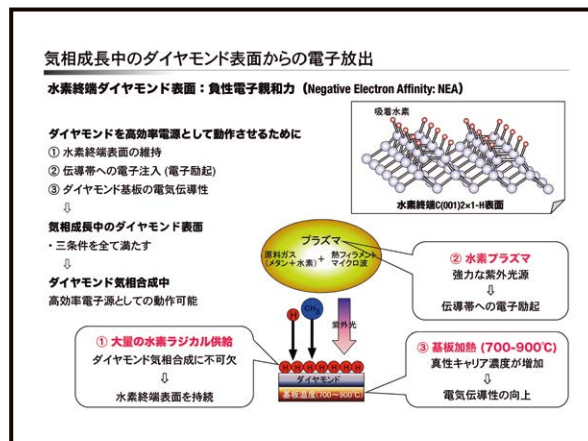
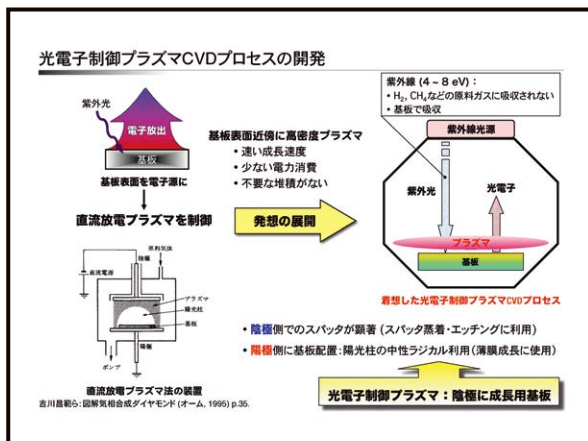
- AIX P6: 3インチ基板まで、6 kW (2.45 GHz)
- AIX P60: 6インチ基板まで、60 kW (915 MHz)

既存技術の延長: キャビティの改良

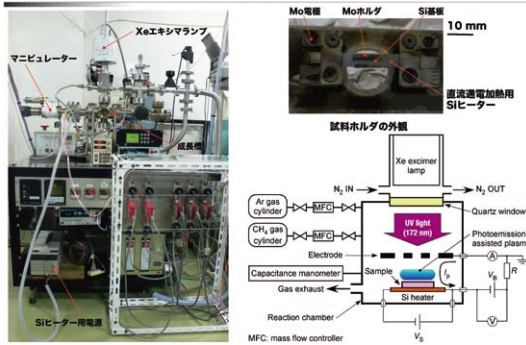


- ガス圧力: 50-200 mbar
- ガス流量: 0.2-5 l/min
- ガス消費: 3-15 l/μm
- ダイヤモンド成長速度: 2-12 μm/h



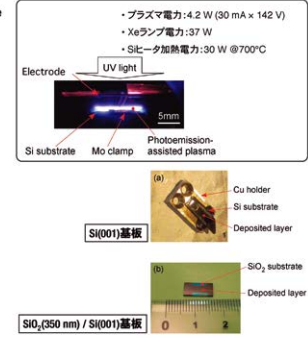
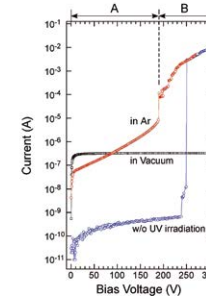


光電子制御プラズマCVD装置1号機:簡易型

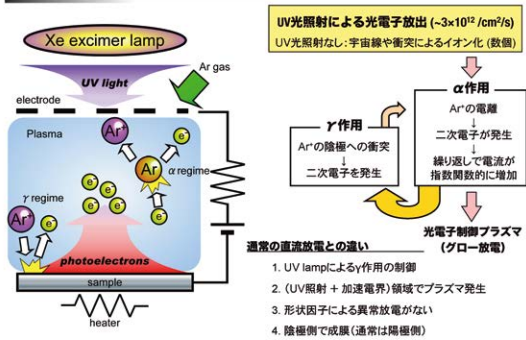


光電子制御プラズマ特性と多層グラフェン成長

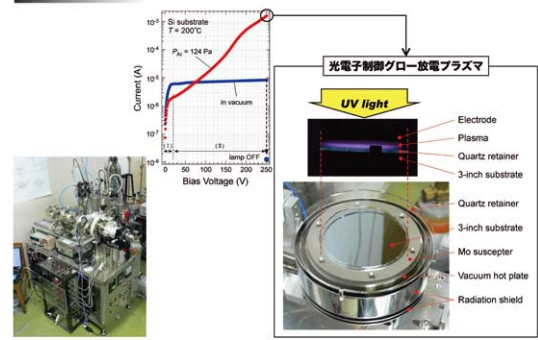
A : Photoemission-assisted Townsend discharge
B : Photoemission-assisted glow discharge



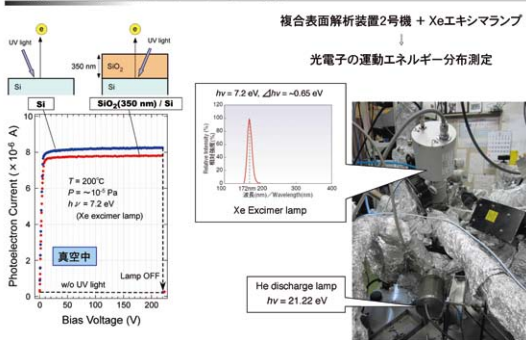
光電子制御プラズマ中の電流増加機構



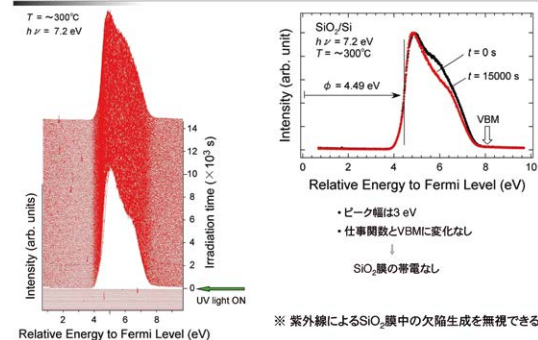
光電子制御プラズマCVD装置2号機:3インチ基板対応



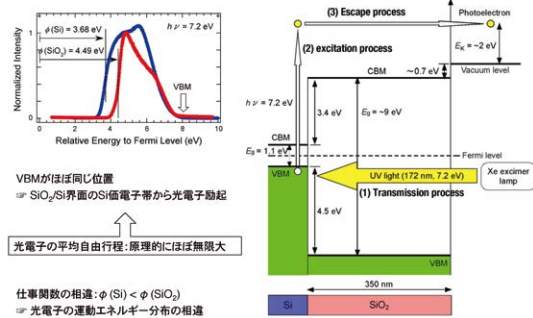
SiO2(350 nm)/Si表面からの光電子電流



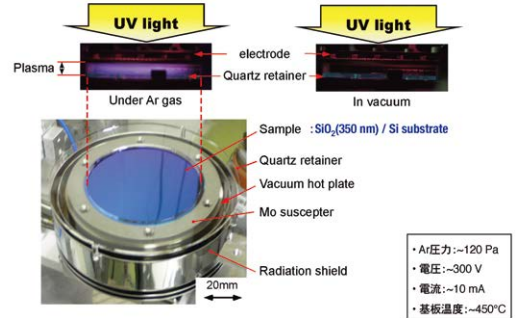
SiO2(350 nm)/Si表面からの光電子スペクトルの照射時間依存



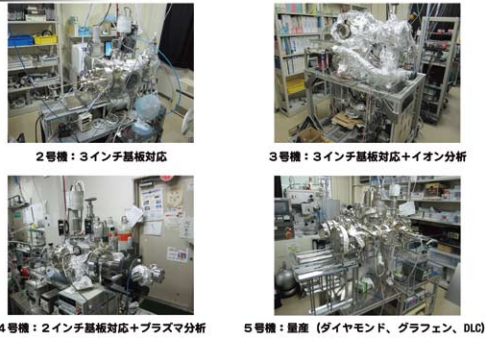
SiO₂(350 nm)/Si界面からの光電子放出過程



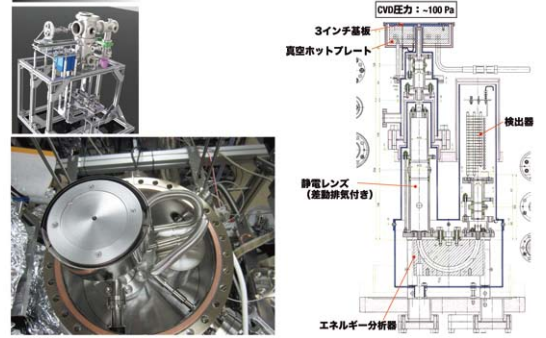
3インチSiO₂(350 nm)/Siウェハでの光電子制御グロー放電Arプラズマ



光電子制御プラズマCVD装置 (5台)



基板表面照射イオンの運動エネルギー・質量分析装置の開発



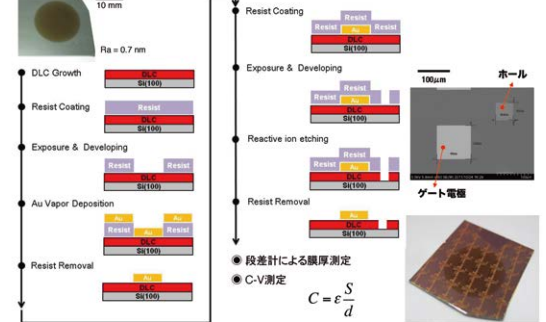
ナノ炭素材料の合成と評価

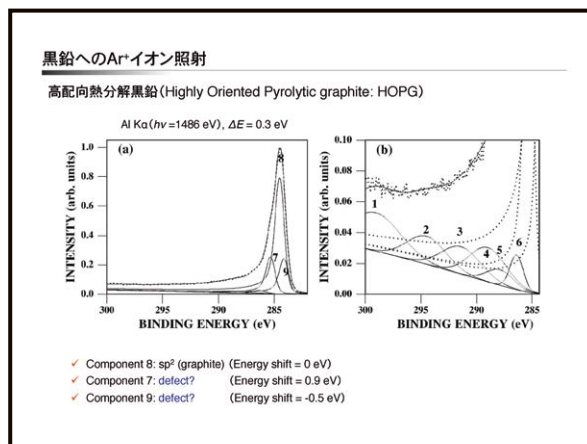
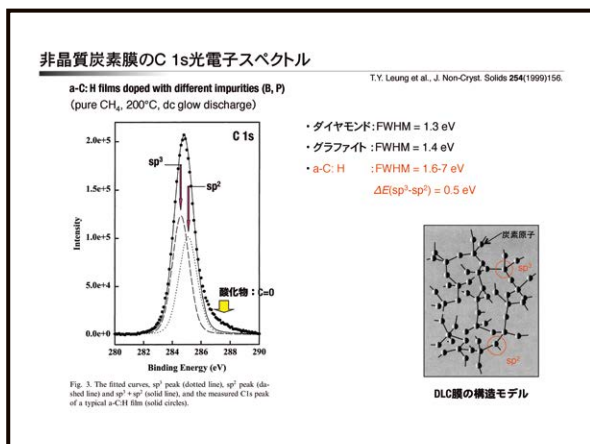
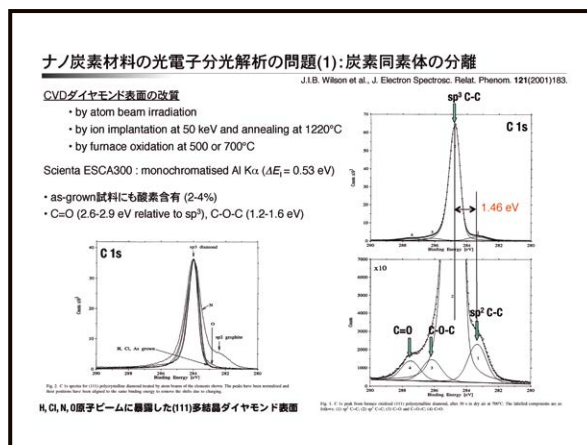
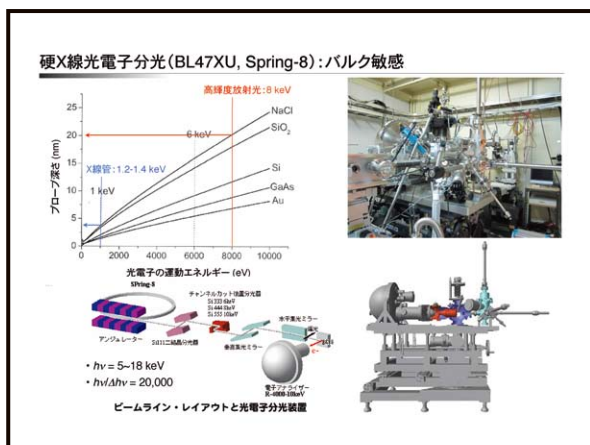
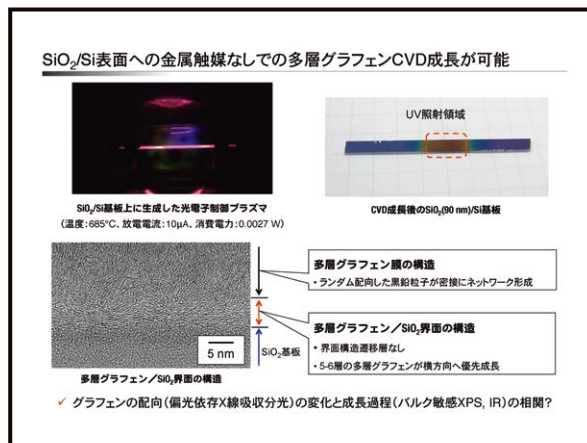
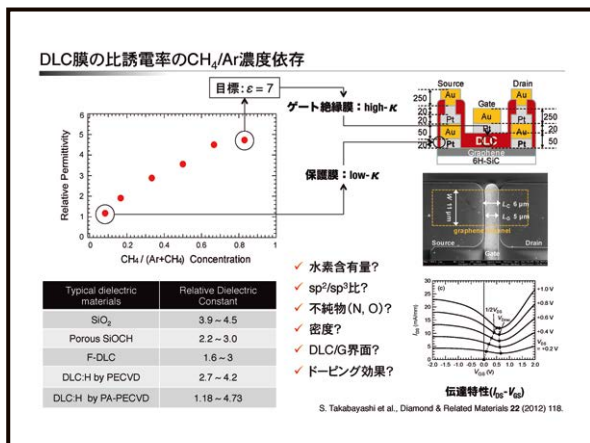
◇ ダイヤモンド膜 ◇ DLC膜 ◇ グラフェン/多層グラフェン (FLG) ◇ ネットワーク・ナノグラファイト (NNG) ◇ 酸化グラフェン (GO) ◇ グラフェン/CuAl₂O₃ ◇ グラフェン・オン・ダイヤモンド (GOD)	東北大(仙台) ✓ 化学結合: ラマン分光観察 ✓ 組成分析: X線光電子分光 (Mg, Al Kα線) ✓ 電子状態: 紫外線光電子分光 (He共鳴線) ✓ 構造・形態: SEM, AFM, TEM観察 ✓ 結晶構造: X線回折 ✓ 不純物分布: TOF-SIMS測定 ✓ 電気抵抗: 4プローブ測定 ✓ 誘電率: インピーダンスアナライザ
---	---

Spring-8(佐用町)

- ✓ BL23SU: 軟X線光電子分光 (hν = 400-2,000 eV) ⇒ 表面近傍での化学結合状態
- ✓ BL27SU: 偏光依存X線吸収分光 (hν = 400-3,500 eV) ⇒ グラフェンの配向
- ✓ BL43IR: 赤外線吸収分光 (波数: 100-20,000 cm⁻¹) ⇒ C-H結合の分析
- ✓ BL47XU: 硬X線光電子分光 (hν = 7.95 keV) ⇒ 界面での化学結合状態

Au-DLC-Graphene(MIS)構造形成プロセス: 膜厚と誘電率測定





ナノ炭素材料の光電子分光解析の問題(2): 黒鉛の非対称なピーク形状

電子-正孔対生成によるエネルギー損失

Doniach-Sunjicのピーク形状関数

S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C 3, 285 (1970).

γ : lifetime broadening

α : 非対称性パラメーター

$$I(E) = \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \frac{\gamma}{E} \left(1 - \alpha\right) \arctan\left(\frac{E}{\gamma}\right) + \frac{1}{2} \left(1 - \alpha\right) \left(\frac{E}{\gamma}\right)^{2\alpha-1}$$



金属Naのエネルギー・バンド

金属の内殻準位光電子スペクトル

低エネルギー側に肩をひく



- γ : lifetime broadening (= 210 meV)
- α : 非対称性パラメーター (= 0.065 ± 0.015)
- Phonon width due to vibrational broadening < 50 meV
- Energy resolution = 85 meV at $h\nu = 320$ eV
- Total energy resolution = 125 meV FWHM



C 1s

ナノ炭素材料の光電子分光解析の問題(3): 表面内殻準位シフト

Yb metal: (4f)¹⁴(5d6s)²

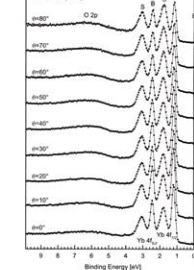


Figure 3. Angular resolved photoemission spectra (ARPES) of an "ultra-thin" Yb film. With increasing the surface sensitivity (decreasing k_z), the intensity ratio of the bulk and surface contribution (blue dashed line) increases.

表面: band narrowing
Subsurfaceとの間で電荷移動
内殻準位のシフト (surface core-level shift: SCLS)

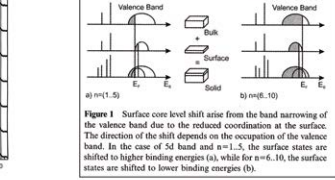


Figure 1. Surface core level shift arises from the band narrowing of the valence band due to the reduced coordination at the surface. The direction of the shift depends on the occupation of the valence band. In the case of 5d band and $n=1-5$, the surface states are shifted to higher binding energies (a), while for $n=6-10$, the surface states are shifted to lower binding energies (b).

表面でのバンド狭化と内殻準位シフト
Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 1805.

黒鉛における表面C 1s準位シフトの存在を否定

S. Lizzit et al., Phys. Rev. B 76(2007)153408.

解析結果

- SuperESCA beamline at ELLETRA
- γ : 180 meV for graphite film on SiC
- 227 meV for natural graphite
- α : 0.05
- 表面のシフト = 120 meV for HOPG
- 欠陥成分による

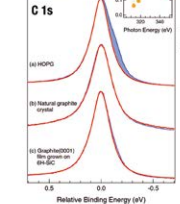


FIG. 2. (Color online) C 1s spectra acquired under identical conditions from (a) HOPG, (b) the natural graphite crystal, and (c) a graphite(0001) film grown on a SiC substrate. The inset shows the ratio of the intensities of the two components in the HOPG spectrum as a function of photon energy (the broken line is the result of Ref. 4).

SuperESCA beamline at ELLETRA

γ : 180 meV for graphite film on SiC

227 meV for natural graphite

α : 0.05

表面のシフト = 120 meV for HOPG

欠陥成分による

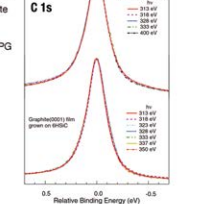


FIG. 3. (Color online) C 1s spectra of the natural graphite crystal and a graphite(0001) film taken in normal emission at different photon energies.

No surface core level shift for the graphite(0001) surface

ダイヤモンドにおける表面C 1s準位シフト

J. F. Morar et al., Phys. Rev. B 33 (2007) 1340.

C 1s PHOTOELECTRON SPECTRA from CLEAVED DIAMOND (111)

BULK SENSITIVE $h\nu=304.73$ eV

SURFACE SENSITIVE $h\nu=330.73$ eV

HYDROGEN TERMINATED

FLUORINE TERMINATED

CLEAN

水素吸着表面

フッ素吸着表面

清浄表面

水素吸着によるシフトは小さい

$E_b(sp^3) \approx E_b(C-H)$

未結合による顕著なシフト

R. Graupner et al., Phys. Rev. B 57 (1998) 12397.

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

h=304 eV

h=330 eV

ナノ炭素材料の光電子分光解析の問題(4): 光電子の反跳効果

Y. Takata et al., Phys. Rev. B 75 (2007) 233404.

高田孝孝, 豊田洋輔, 日本物理学会誌 63 (2008) 29.

特徴

- 励起光エネルギーを大きくすると、ピーク位置が高 E_b 側にシフト
- スペクトル形状が非対称
- 励起光エネルギーを大きくすると、ピーク幅が増大

光電子が母体原子をキックする反跳効果 (メスバウアー効果との類似)

光電子の反跳エネルギーによる損失

$$\delta E = \frac{p^2}{2M} = E_k \times \frac{m}{M}$$

炭素原子の場合: $m/M = 1/22,000$

$E_k = 8$ keVのとき

$\delta E \sim 0.36$ eV

295.5

295.0

294.5

294.0

Graphite C 1s

(a) Experiment

$h\nu = 7940$ eV

$h\nu = 5950$ eV

$h\nu = 870$ eV

$h\nu = 340$ eV

Recoil Energy (eV)

1.0

0.5

0.0

-0.5

Graphite C 1s

(b) Theory

$h\nu = 7940$ eV

$h\nu = 5950$ eV

$h\nu = 870$ eV

光電子制御プラズマCVDにより成長したNNG膜の評価

Si(001)への成長: 光沢のある炭素膜成長

T. Takami et al.,

Normalized Intensity

$\pi-\pi^*$ transition

on Si

HOPG

C 1s

Binding Energy (eV)

300

295

290

285

280

275

270

265

260

255

250

245

240

235

230

225

220

215

210

205

200

Intensity (arb. unit)

C 1s

HOPG

Binding Energy (eV)

295

290

285

280

275

270

265

260

255

250

245

240

235

230

225

220

215

210

205

200

195

190

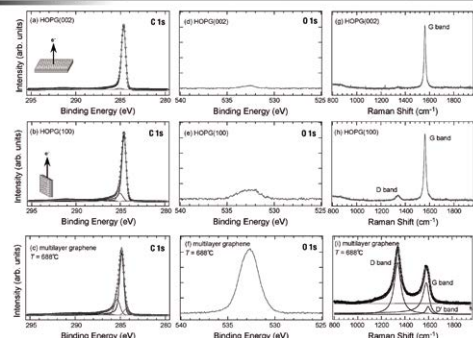
185

180

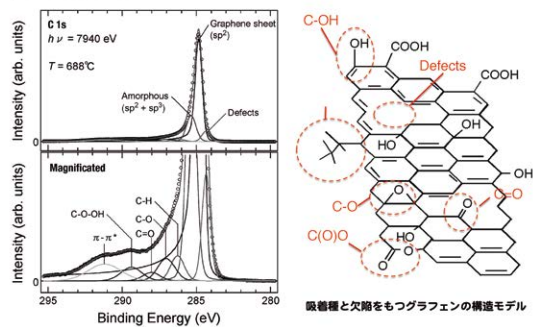
175

170

HOPGの硬X線光電子スペクトルとラマン分光スペクトルの比較



C 1s光電子スペクトルのピーク分離解析



まとめ: 詳細はポスター発表にて紹介

BL23SU: 軟X線光電子分光

ダイヤモンドC(001)単結晶表面構造制御によるグラフェン形成過程の

光電子分光による「その場」観察

小川修一¹, 山田貴壽², 石塚真治³, 吉越章隆⁴, 長谷川雅孝², 寺岡有殿⁴, 高桑雄二¹

(¹東北大, ²産総研, ³秋田高専, ⁴原子力機構)

BL23SU: 軟X線光電子分光

酸化グラフェン還元過程における化学結合状態のリアルタイム光電子分光解析

渡辺太輝¹, 小川修一¹, 山口尚登², 穂積英彬¹, 江田剛輝², 石塚真治³, 吉越章隆⁴, C. Mattevi⁵, 寺岡有殿⁴, 山田貴壽², M. Chhowalla⁵, 高桑雄二¹

(¹東北大, ²Rutgers Univ., ³秋田高専, ⁴原子力機構, ⁵産総研, ⁶Imperial College London)

BL27SU: 偏光依存X線吸収分光, BL47XU: 硬X線光電子分光

SiO₂表面へのナノグラフェン成長過程の硬X線光電子分光と偏光X線吸収分光による解明

屋白佳大¹, 大飼学², 小川修一¹, 佐藤元伸^{1, 2}, 池永英司³, 室隆柱之², 二瓶瑞久², 高桑雄二¹, 横山直樹²

(¹東北大, ²JASRI, ³産総研)