

令和 2 年 9 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05821

研究課題名(和文)反応性コア-シェルクラスターイオンビームの生成と有機無機複合材料分析への応用

研究課題名(英文)Generation of Reactive Core-Shell Cluster Ion Beam and Its Application to Organic-Inorganic Composite Materials Analysis

研究代表者

盛谷 浩右 (Kousuke, Moritani)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20391279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Ar、水およびメタノールのクラスターイオンビームによる有機分子層のスputタ速度を比較した。メタノールに対する溶解度が大きく異なる二種類の分子のスputタ速度を比較したところ、メタノールに対する溶解度が高い分子Aでは、加速エネルギーが低い場合に、メタノールクラスターのスputタ速度が大きく上がることがわかった。しかし、加速エネルギーが高くなると、クラスター種間でのスputタ速度に大きな差はなかった。この結果は、分子クラスターによる有機分子スputタ過程では、低エネルギー領域において溶解に類似したプロセスが重要な役割を果たしていることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、Ar巨大クラスターのイオンビームがスputタビームとして実用化され、有機材料の低損傷スputタリングが可能になっている。しかしArクラスターイオンビームは有機材料を低損傷スputタできる反面、無機材料のスputタ速度が有機材料に比べて著しく遅く、そのため有機無機複合材料や、無機材料中の有機分子などを分析することが困難である。本研究は分子クラスターイオン照射による有機分子の脱離イオン過程および材料スputタリングのメカニズムを明らかにすることで、上記の問題点を克服した新しい分析手法を開発するための基礎的知見となる。

研究成果の概要(英文)：We compared the sputtering rates of organic molecular layers by cluster ion beams of Ar, water, and methanol. Sputtering rates of two types of molecules, which have very different solubilities in methanol, were measured. Molecule A, which has a high solubility in methanol, was found to increase the sputtering rate by methanol clusters significantly when the acceleration energy was low. However, as the acceleration energy increased, there was no significant difference in the sputter rate between cluster species. This result suggests that a process similar to dissolution plays an important role in the low-energy region in the organic molecular sputtering process using molecular clusters.

研究分野：表面科学

キーワード：SIMS 分子クラスター 脱離イオン化 スputタリング 質量分析

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池, 有機 EL, 導電性フィルムなどの電子デバイスの多くは, 有機分子と金属・半導体などの無機材料が多層に積層した構造を持つ「有機無機複合型材料」である。また, 塗装鋼板, バイオセンサー, 人工関節などの医用材料等, 多くの機能性材料も無機材料に有機分子層を重ねることで多様な新しい物性や機能を付与されている有機無機複合型である。このような有機無機複合型材料の性能を決定づけるのは, 有機層無機層の積層構造や有機無機界面近傍の物理・化学的状态である。しかし現状では, 有機無機複合型材料の深さ方向分析は容易ではなく, そのため, 積層構造の化学構造(分子構造, 結合状態, 結合量)分析も困難である。そのため, 新規材料の開発プロセスには試行錯誤による膨大な時間とコストがつきものとなっている。

スパッタリングは, 材料の深さ方向分析の手段として一般的であり簡便で良く用いられる手法である。イオンビームにより試料をエッチングしながら, X線やイオンビームをプローブとして試料を分析することで深さ方向の構造や組成を特定する。現在, 有機材料の低損傷スパッタ用イオン銃としてスタンダードになりつつあるのが, アルゴン(Ar)クラスターイオン銃である。Arの巨大クラスター(質量40000~80000 Da)をイオン化したガスクラスターイオンビーム(GCIB)は, 試料を低損傷でスパッタできる新しいイオンビーム技術として期待され, 近年 Ar-GCIB スパッタ銃が(株)アルバック社など世界各国から発売されるに至っている。

しかし, Ar-GCIB では無機材料層のスパッタ効率が, 有機層に比べて著しく低く(1/100~1/1000)実質的にスパッタリングできない。そのため, 有機分子層と無機材料層を同時に低損傷でスパッタする必要がある有機無機複合型材料の深さ方向分析は不可能であった。スパッタビームとして分子クラスターイオンビームを用いれば, 反応性スパッタリングによりスパッタ速度の調節が期待できる。[1]申請者らはこれまでに水やアルコール液体を流量コントロールしたアルゴン気体に混合し, Ar-水(またはアルコール)巨大混合クラスターを生成することに成功していた。また先行研究から, 水-Ar混合クラスターはコアに存在する水クラスターを Ar のシェルが包み込んだ構造をしているとされている。[2]

2. 研究の目的

本研究では, 水やアルコールなどの反応性分子から成るクラスターの核(コア)を, アルゴン(Ar)など不活性な希ガス原子で覆った(シェル)二層コアシェル型ナノクラスターのイオンビームを生成する。さらにこのビームを用いて, 有機材料と無機材料の両方を高効率かつ低損傷でスパッタリングする手法を開発し, 従来型のクラスターイオンビームでは不可能だった, 有機無機複合型材料のシームレス深さ方向分析技術に応用する。

3. 研究の方法

(1)分子クラスターイオンビームをスパッタ銃として用いるため, ビームの強度を確保しつつ高いビーム強度安定性が期待できる回転電場方式マスフィルター(REF-mass)を, ガスクラスターイオンビーム(GCIB)装置に接続し調整を行った。

(2)立ち上げた GCIB 装置に液体気化装置を接続し, 水とメタノールの他にベンゼン分子の巨大クラスター(クラスターサイズ1000~2500)およびベンゼン-Arの巨大混合クラスターの生成条件を特定した。

また, 分子-希ガス混合クラスターで実験を行うための基礎データとして, 水クラスター照射と Ar クラスター照射による有機材料のエッチング深さを触診式段差計により測定した。

(3) Ar, 水およびメタノールのクラスターイオンビームを発生させ, それらのクラスターイオンビームによる Si および Si 基板上に堆積した有機分子層のスパッタリング速度を比較した。Ar, 水, メタノールの3種のクラスターイオンビームにより試料をスパッタし, そのスパッタ体積を走査型白色干渉計または表面段差計により測定した。さらに, スパッタ実験のターゲット試料に分子量は同じであるがメタノールに対する溶解度が大きく異なっている2種類の有機分子の薄膜を用い分子クラスターによるスパッタ速度を比較した。

4. 研究成果

(1) REF-Mass の立ち上げ調整では, Ar クラスターイオンビームのクラスターサイズ分布を測定しその性能を評価した。その結果, REF 型質量分析装置は少なくとも 40~160,000 Da の広いマスレンジを有することを確認した。ビーム直径 0.12 mm の Ar イオンビームが REF-mass を通過した後に蛍光スクリーンに描く環状パターンから, REF 質量フィルターの最大質量分解能 ($M/\Delta M$) は 86 と推定された。

(2) 立ち上げた GCIB 装置に液体気化装置を接続することで、分子混合クラスターとしてベンゼン巨大クラスター(クラスターサイズ 1000~2500)およびベンゼン-Ar の巨大混合クラスターの生成条件を特定した。これは、従来の水やメタノールだけではなく、無極性の有機溶媒分子を混合したクラスターを発生できることを示しており、今後さまざまな有機材料のスパッタリングを試みる際にビームの選択肢のひとつとなる。

水クラスターと Ar クラスター-PMMA 薄膜をエッチングした結果、水クラスターと Ar クラスターでは異なるエネルギー依存性を示しており、今後水-Ar 混合クラスターのスパッタ速度およびスパッタリングのメカニズムを検討する際の基礎的な知見となる。

(3) 水とメタノールに対する溶解度が大きく異なる有機分子薄膜を試料とし、Ar, 水, メタノールの3種のクラスターイオンビームによるスパッタ速度を求めた。イオンの加速エネルギー(加速エネルギーが 2.5, 5, 8 kV の条件下で、単位イオン当たりのスパッタ体積[nm³/ions]を比較した。その結果、加速エネルギーが 5 keV 以下と低い場合、水クラスターとメタノールクラスターでスパッタ速度が大きく変化することがわかった。この結果は、分子クラスターによる有機分子スパッタ過程では、低エネルギー領域において溶解に類似したプロセスが重要な役割を果たしていることを示唆している。

< 引用文献 >

[1] G.H. Takaoka et. al, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 4, 473-477, (2006)

[2] J. Kocisek et. al, J. Chem. Phys. 139, 214308 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 田中厚嗣, 盛谷浩右, 乾 徳夫, 住友弘二	4. 巻 00D-18-030
2. 論文標題 水クラスターイオンビーム照射による有機分子の脱離イオン化	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気学会 光・量子デバイス研究会	6. 最初と最後の頁 25-38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kousuke Moritani, Masashi Nojima, Masanao Hotta, Satoshi Kurumi, Kaoru Suzuki, Tatsuya Adachi, Takashi Kusanagi	4. 巻 432
2. 論文標題 Method to measure the size distribution of massive cluster ion beams using two rotating electric fields	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.06.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 盛谷浩右	4. 巻 61
2. 論文標題 分子クラスターイオンビームを用いたSIMS分子イオン収率の増加	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 452-457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1380/vss.61.452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Kousuke Moritani
2. 発表標題 Protonation and ionization of 1,4-didodecylbenzene under Water Cluster Bombardment
3. 学会等名 The 20th Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-20) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Tanaka, Kousuke Moritani, Norio Inui, Koji Sumitomo
2. 発表標題 Protonation of 1,4-didodecylbenzene under Water Cluster Bombardment
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kousuke Moritani, Atsushi Tanaka, Norio Inui, Koji Sumitomo
2. 発表標題 Protonation of organic molecules induced by collision of size-selected water clusters
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 盛谷浩右, 田中厚嗣, 乾徳夫, 住友弘二
2. 発表標題 水クラスターイオンビーム照射による有機分子のプロトン化反応
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 盛谷浩右
2. 発表標題 分子クラスターイオンビーム照射による有機分子の脱離イオン化
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中厚嗣, 盛谷浩右, 乾徳夫, 住友弘二
2. 発表標題 水クラスターイオンビーム照射による有機分子の脱離イオン化
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Tanaka, K. Moritani, N. Inui
2. 発表標題 Desorption and ionization of organic molecules induced by Ar and water cluster ion beams
3. 学会等名 SISS-19, The scientific international symposium on SIMS and related techniques based on ion-solid interactions (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Moritani, A. Tanaka, N. Inui
2. 発表標題 Desorption and ionization of organic molecules induced by liquid cluster ion collision
3. 学会等名 SIMS XXI 21st interanational conference on secondary ion mass spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutaro Higashihara, Masashi Nojima, Masanao Hotta, Satoshi Kurumi, Kaoru Suzuki, Tatsuya Adachi, Takashi Kusanagi, Kousuke Moritani
2. 発表標題 Measuring size distribution of large Ar cluster using two rotating electric fields type mass spectrometer
3. 学会等名 SSSN-KANSAI Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 盛谷浩右、東原祐太郎
2. 発表標題 二連回転電場方式による Ar クラスタ-イオンビームの質量分離 ~新しい原理を用いた質量分析装置の開発と評価~
3. 学会等名 知の交流シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 盛谷浩右, 田中厚嗣, 乾徳夫, 住友弘二
2. 発表標題 水クラスタ-イオンビーム照射による有機分子のプロトン化反応
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中厚嗣, 盛谷浩右, 乾徳夫, 住友弘二
2. 発表標題 水クラスタ-イオン照射による 1,4-ジドデシルベンゼン薄膜からの水素化分子イオン脱離
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Moritani, A. Tanaka, N. Inui
2. 発表標題 Collision Induced Protonation of 1,4-di- dodecylbenzene by Energetic Water Cluster Impact
3. 学会等名 23rd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kousuke Moritani, Tetsuro Masumoto, Kosuke Hayashi and Norio Inui
2. 発表標題 Comparison study of desorption/ionization mechanisms of organic molecules under Ar and molecular clusters bombardment
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考