

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007-2008

課題番号：19360016

研究課題名（和文）多価イオン励起による原子層別表面化学分析法の開発

研究課題名（英文）Development of a method for surface chemical analysis with atomic-depth resolution using multi-charge ions

研究代表者

本橋 健次 (MOTOHASHI KENJI)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・助教

研究者番号：50251583

研究成果の概要：表面の原子層を選別しながら、表面構成原子の種類を高感度に特定できる表面分析法（表面化学分析法）を実現するため、多価イオンを用いた散乱粒子・二次粒子同時測定装置を開発した。多価イオンの持つ反応性の高さや状態選択性の高さを利用することにより、極めて少ない入射イオン量でありながら、表面第1層と第2層を区別しながら表面原子の種類を特定することに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
年度			
総計	9,600,000	2,880,000	12,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：ビーム応用

1. 研究開始当初の背景

多価イオンの反応性の高さを表面微細加工に応用しようとする研究は研究開始当初の数年前から少しずつ始まってきていた。入射多価イオン1個あたり、ほぼ1個の確率でナノドットが形成され、しかも、そのサイズが多価イオンの価数に応じて変化するという結果が報告されるようになり、この分野の研究が加速され始めた。従来のようなイオンの運動エネルギーを利用した加工とは本質的に異なり、単一イオンによるナノ加工が可能であるため、その入射イオン量を数桁減らすことができ、損傷の極めて少ない加工技術の開発が可能であると考えられ始めた。

その一方で、多価イオンを表面分析に応用しようとする研究は、当時はまだほとんど行われておらず、一価イオンで従来行われていたイオン散乱

分析(Ion Scattering Spectroscopy: ISS)や二次イオン質量分析(Secondary Ion mass Spectrometry: SIMS)を、多価イオンで実現した例も極めて少なかった。その最大の原因は、多価イオンを生成しビームとして引き出す技術が十分確立されておらず、固体表面分析に不可欠な精密なビーム制御技術や高度な計測技術を適用することが困難であったことが挙げられる。

これに対し研究代表者は、冷却装置を一切必要としない超小型高電離多価イオン源の開発に2000年に成功し、かつ、散乱イオンの運動エネルギー分析と二次イオンの運動量画像分析を同時測定する手法を、2003年に世界で初めて、多価イオン-分子衝突実験に適用した。そして、これにより、多価イオンにより誘起された分子の解離現象を量子状態選択的に観測することに初めて成功した。

本研究では、これらの研究開発で培った精密なビーム制御技術と高度な粒子計測技術を多価イオン・固体表面衝突実験に適用することにより、従来不可能とされてきた、原子分解能と高い感度を兼ね備えた新しい表面分析技術を開発することを試みた。

2. 研究の目的

多数の電子が電離した原子を多価イオンと呼ぶ。多価イオンは物質に接近すると、物質から多数の電子を奪いとる性質を持っており、物質との反応性の高さを示す反応断面積は、あらゆる化学反応の中で最大級であるという特徴を持つ。

一方、多価イオンと物質との相互作用は、多価イオンの空準位と物質の電子束縛準位が一致するような距離で起こる、一種の共鳴現象である。そのため、衝突時の価数や運動エネルギーによって特定の反応を選択的に誘起するという特徴も持っている。このように、多価イオンは最も反応性に富む原子であると共に、その価数によって反応性を細かく制御できるという、他の粒子にない大きな特徴を持っている。

本研究では、低エネルギー多価イオンと物質との衝突における高い反応性、高い選択性、ソフト(低損傷)な反応、という三つの特徴を活かし、原子深さ分解能と高い感度を兼ね備えた新しい表面分析法の実現を目的とする。

3. 研究の方法

10keV 以下程度に加速した多価イオンを固体表面に対して 5° 以下程度の浅い角度で入射すると、表面垂直方向に与えられる運動エネルギーは100eV 以下程度にまで抑制できる。これに対し、10 価程度の高電離多価イオンの持つポテンシャルエネルギーは1000eV を超え、表面垂直方向への運動エネルギー付与量の10 倍に達する。このような条件では、電子吸引力の強い粒子が、ごく低速で固体表面に接近するため、多価イオンは表面の手前数 nm の領域から多数の電子を奪うことができ、表面に到達するまでに、表面を局所的にイオン化する(ソフトなイオン化)。

局所的にイオン化された表面からは、深さ方向数原子層に渡ってイオン化された表面原子が放出される。このとき、表面吸着原子は多価イオンからの運動エネルギー付与がほとんど無くとも真空中に放出される。これは、表面吸着原子と基板第1層原子との結合状態(分子状態)が、イオン化により容易に反発型の解離状態に遷移するためである(電子誘起脱離遷移)。そのため、吸着原子由来の二次イオン放出は、多価イオンのエネルギー損失が極めて小さくても起こりうる。

これに対し、イオン化した基板原子が真空中に放出されるときには、多価イオンからの付加的な運動エネルギー付与が必要であると考えられる。これは研究代表者の最近の研究から次第に明らかになってきた事実である。(ただし、20 価程度以上の超高電離多価イオンの場合には、ポテンシ

アルエネルギー付与だけで二次イオン放出が起こるといった報告もある。)裏を返せば、固体表面で散乱された多価イオンのエネルギー損失を測定することにより、表面第何層で起こった反応かを特定することが可能である。

本研究では、固体表面で散乱された多価イオンの価数変化と運動エネルギー変化(エネルギー損失)を測定しながら、表面から放出された二次イオンの質量分析を同時に行う。すなわち、低速多価イオンによるイオン散乱分析(Ion Scattering Spectroscopy: ISS)と、二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)の同時計測を行う。これにより、表面第何層にどのような原子がどれだけ存在したかを、極めて少ない入射イオン量で定量分析することが可能になると期待される。すなわち、低損傷かつ高感度で、原子深さ分解能を持つ表面化学分析法を開発する。

4. 研究成果

(1) 散乱原子と二次イオンの同時計測

多価イオンのポテンシャルエネルギーを効率良く利用するためには、表面垂直方向に与える運動エネルギーを100eV 以下程度にまで抑制する必要がある。また、多価イオンの電子捕獲過程に起因する二次粒子放出過程を抽出するためには、表面で電子を捕獲し中性化した散乱粒子と、表面から脱離・スパッタされる二次イオンを同時計測し、その相関を調べる必要がある。

これら二つの条件を満足するための実験装置を開発し、高電離多価イオンと表面との「すれすれ角」衝突による散乱原子と二次イオンの同時計測を実現した。この装置は、世界的にも例のない全く新しい独自の装置である。そして、その装置を用いて、窒化ガリウム単結晶表面やアルミニウム多結晶表面に多価イオンを照射する実験を行った。

窒化ガリウム単結晶表面においては、ガリウム原子が表面第1層を終端する(0001)面と、窒素原子が表面第1層を終端する(000 $\bar{1}$)表面に、それぞれ、低速の Ar^{8+} イオンをすれすれ角で衝突させたところ、(0001)面からは Ga^+ 二次イオンの放出を、(000 $\bar{1}$)表面からは N^+ 二次イオンの放出をそれぞれ観測した(図1)。これは、多価イオンのすれすれ角(表面に対して約 2°)での衝突により、表面第1層の原子が選択的にイオン化放出されたことを直接示す結果であり、原子深さ分解能を持つ表面分析が実現できたことを意味する。

従来、化合物結晶表面の表面終端原子を分析する、いわゆる面極性分析には、同軸直入射イオン散乱分析法(Coaxial Ion Collision Scattering Spectroscopy: CAICISS)が用いられてきたが、この方法では、標的表面を回転して複数の方向からデータを取得し、更にその結果をシミュレーション解析する必要があるため、その場分析が困難であった。さらに、フラックス密度の高いイオンを高いエネルギーで表面に入射するため、試料表面の損傷が問題視されていた。これに対し本研究では、エネルギーの低い多価イオンを一方向から入射し、

そのときの二次イオンを質量分析するだけなので、その場分析が可能であるだけでなく、通常のCAICISS法と比べて二桁以上も入射イオン量を低減した分析が可能である。

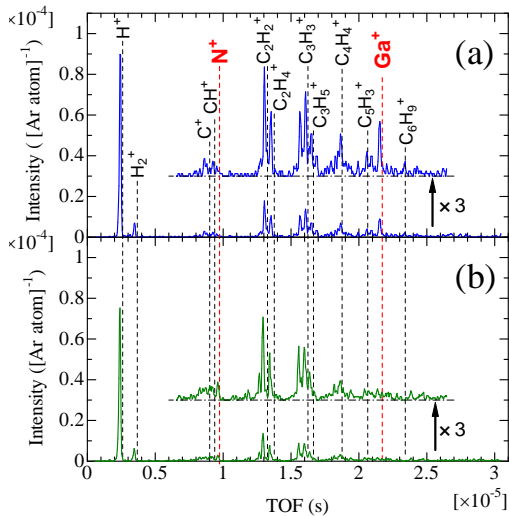


図 1 低速多価イオン(Ar^{8+})の「すれすれ角」衝突により GaN 単結晶の(a)(0001)表面と(b)(000 $\bar{1}$)表面から放出された二次イオン質量分析スペクトル

このように、本研究の目的である「原子深さ分解能」と「高い感度」が実現されただけでなく、従来の方法に比べて、簡便かつ「その場分析」が可能な低損傷表面分析法を開発することに成功した。これに匹敵する表面分析法は、研究代表者の知る限りない。本実験に不可欠な高電離多価イオン源も、研究代表者が開発した超小型・省電力の装置であり、実験装置全体が極めてコンパクトであるため、本研究結果が与えるインパクトは応用上も極めて大きいと言える。

この他、アルミニウム多結晶表面に吸着した炭化水素分子からのプロトン(H^+)放出過程を、世界で初めて三次元可視化することに成功した。通常のスパッタリングは入射イオンの運動エネルギーによる表面原子のはじき出しを原理としているが、本研究結果は多価イオンのポテンシャルエネルギーが表面原子の運動エネルギーに転換された、いわゆるポテンシャルスパッタリングを原理としており、その運動量を三次元画像として可視化したことにより、原子過程の詳細を明らかにすることができた。特に、放出しているプロトンが、表面を過ぎ去る多価イオンと静電的な相互作用を及ぼし合うことが示唆されたことは、基礎物理としても大きな成果である。

(2) 散乱イオンと二次イオンの同時計測

表面で散乱された入射イオンの価数と運動エネルギーを測定しながら、二次イオンの質量を分析可能な新しい装置を独自に開発した。本装置は、多価イオンによる低エネルギーイオン散乱分析法(Low-energy Ion Scattering Spectroscopy: LEIS)と二

次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)を同時計測できる装置であり、世界的にも例がない。装置の全体図を図2に示す。

この装置は、表面で電子を捕獲して散乱した入射多価イオンと、衝突により表面から放出される二次電子及び二次正イオンを、同時に検出できる。散乱イオンの価数と運動エネルギーを、それぞれ電荷選別器(図2のCS)とウィーンフィルター型エネルギー分析器(図2のWF)で測定し、時間分解位置敏感型のイオン検出器(図2のD3)により位置分散した二次元像として検出可能である。さらに、二次電子と二次正イオンは、特殊な電極により、正反対の方向に同時に引き出すことができる。そのため、これら3種類の粒子(散乱イオン、二次イオン、二次電子)の同時相関計測が可能である。

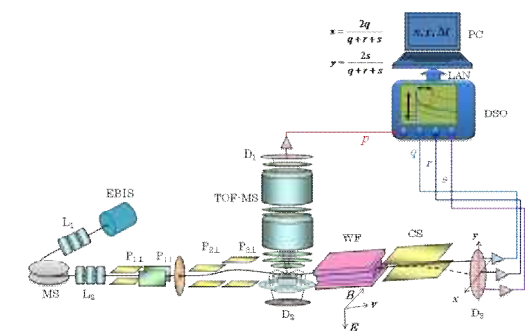


図 2 散乱イオン - 二次イオン同時計測装置の概念図

EBIS, 電子衝撃型高電離多価イオン源; L, 静電レンズ系; MS, m/q 分析器; P, 偏向電極; D, 電子・イオン検出器; WF, ウィーンフィルター型イオンエネルギー分析器; CS, 電荷選別器; DSO, デジタルオシロスコープ

開発した装置により測定した、散乱イオン - 二次イオン同時測定結果の一例を図3に示す。

図3(a)は、散乱イオンと二次イオンの同時計測により得られた二次元相関図であり、図3(b)と図3(c)は、それぞれ、図3(a)を縦軸と横軸方向に積分した頻度分布である。(a)と(b)の横軸は(t_{12})、すなわち散乱イオンが検出された時刻を基準時刻とした二次イオンの飛行時間を表しており、図3(b)は通常の二次イオン飛行時間質量分析スペクトル(TOF-SIMS)に対応している。一方、(a)と(c)の縦軸は散乱イオンが検出器上で価数と運動エネルギーによって y 軸方向(座標系は図2参照)に分散された変位を表している。したがって、図3(c)は通常の低エネルギーイオン散乱スペクトル(LEIS)に対応している。このような、SIMS スペクトルと LEIS スペクトルの同時計測は、多価イオン照射に限らず、研究代表者の知る限り世界で初めてである。

注目すべき結果は図3(d)である。これは、図3(a)の Ar^+ 散乱と相関のある H^+ 放出(赤い破線で示さ

れた領域のデータ)を詳細に示した図で、縦軸は変位(y)を Ar⁺の運動エネルギー(E)に変換してある。この図から、Ar⁶⁺を 15.0keV で GaN(0001)表面に斜入射した結果、15.0~13.5keV の運動エネルギーを持つ Ar⁺が H⁺放出を伴って検出されたことが分かる。そして、Ar⁺の運動エネルギーが小さくなるに従って、横軸 t₁₂ すなわち Ar⁺の検出時刻を基準にした H⁺の飛行時間、が短くなっていることが読み取れる。これは、表面原子との弾性散乱により散乱イオンの速度が遅くなったために、Ar⁺が検出されるまでの所要時間が増加し、結果的に Ar⁺が検出された時刻を基準に測定した二次イオンの飛行時間が見かけ上短くなったためである。さらに、図 3(d)の赤線近傍には、いくつかの島状の密度の濃い分布が存在しており、これは Ar イオンと Ga や N 原子とのラザフォード弾性散乱の寄与であると考えられる。これらの事から、GaN 表面上に吸着・蓄積されている水素原子が、Ar 多価イオンの多電子捕獲過程によってイオン化放出され、かつ、Ar イオンが表面の Ga や N 原子で弾性散乱を受けて検出器に到達したことが分かる。すなわち、GaN 表面に蓄積されていた水素が、表面原子第何層目

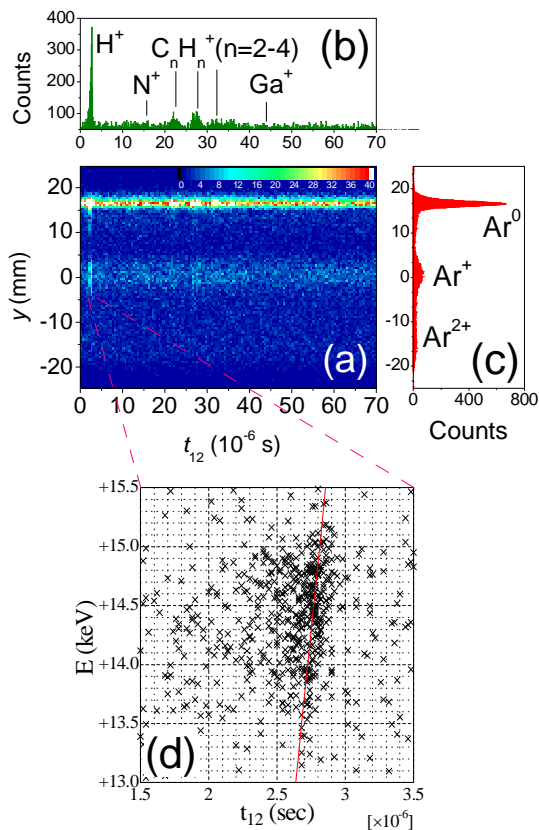


図 3 (a)散乱イオンの検出位置 y (mm)を縦軸とする、散乱イオンの検出時刻から測った二次イオンの飛行時間 t_{12} を横軸にとった二次元相関図、(b)(a)を縦軸方向に積分した頻度分布 (t_{12} 飛行時間質量スペクトル)、(c)(a)を横軸方向に積分した頻度分布 (散乱イオン価数分布)、(d)Ar⁺と H⁺の相関データを拡大した図(縦軸は Ar⁺の運動エネルギーに変換した図、赤線はガイドライン)

に吸着していたかによって、飛行時間 t_{12} と Ar⁺運動エネルギー E が異なる値を持つということが分かった。これは、表面原子層を選別した SIMS 分析が実現したことを示す結果であり、本研究の目的が達成されたことを意味する。前節((1) 散乱原子 - 二次イオン同時計測)では、表面第 1 層原子の選別に成功したが、この散乱イオン - 二次イオン同時計測により、少なくとも 2 層以上の深さに渡る表面原子層選別された表面化学分析が達成された。

(3)二次電子と二次イオンの同時計測

図 2 に示すように、標的を囲む特殊な電極構造により、二次電子と二次正イオンを反対方向に引き出し、それぞれ独立に検出可能である。これにより、二次電子と二次イオンの同時計測も可能である。図 4 に二次電子の検出時刻を基準とする、二次イオンの TOF-SIMS 分析スペクトルの一例を示す。

これは 1-ドデカンチオール(C₁₂H₂₅SH)の自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)表面に Ar 多価イオン (価数 $q = 4, 6, 8$) を斜入射した際に、二次電子と同時に検出された二次イオンの TOF-SIMS スペクトルである。図 1 の結果と比べると全体的にスペクトル幅が広く分解能が悪いが、H⁺, H₂⁺の他に、炭化水素分子イオン C_nH_n⁺ ($n = 2, 3, 4$)が検出された。分解能が悪い理由はまだはっきりしないが、柔らかく高さ方向に成長した分子鎖に、入射多価イオンが入り込み、大きなエネルギー損失を伴う衝突が繰り返されることが一つの要因ではないかと考えられる。この方法では、多価イオン衝突における二次電子の収量が高いため、極めて高い感度の表面化学分析が可能である。応用的な側面から、今後の展開が期待される。

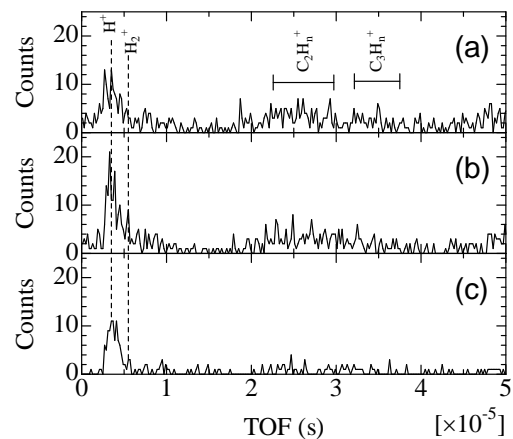


図 4 二次電子を飛行時間の原点にとった二次イオン飛行時間質量スペクトル (a)Ar⁴⁺, (b)Ar⁶⁺, (c)Ar⁸⁺入射

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

K. Motohashi, "Coincidence measurements of secondary ions and scattered ions in collision between slow Ar^{6+} and a GaN(0001) surface", J. Phys.: Conf. Ser. (accepted for publication), 査読有.

K. Motohashi, "Fragmentation and desorption in low-energy highly charged ion collisions with molecules and surfaces", J. Phys.: Conf. Ser. (accepted for publication), 査読有.

K. Motohashi, M. Flores and Y. Kanai, "Secondary-ion emission from GaN(0001) and dodecanethiol/Au(111) surfaces irradiated with Ar^{q+} ($q = 4-8$)", J. Phys.: Conf. Ser. (accepted for publication), 査読有.

K. Motohashi, "Surface Chemical Analysis using Multiply Charged Ions", e-J. Surf. Sci. Nanotech., 7, 21-24, (2009), 査読有

K. Motohashi and S. Tsurubuchi, "Proton sputtering from polycrystalline Al surface interacting with highly charged ions at grazing incidence angle", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **264**, 15-22, (2007), 査読有

K. Motohashi, K. Hosoya, M. Imano, S. Tsurubuchi, and A. Koukitu, "Analyses of GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces by highly-charged ions", Surf. Sci., **601**, 5304-5308, (2007), 査読有

K. Motohashi, S. Tsurubuchi, and A. Koukitu, "Secondary-Ion Emission in Grazing Collisions between Highly Charged Ions and Surfaces", J. Phys.: Conf. Ser., **80**, 012015-1-012015-8, (2007), 査読有

本橋健次, "小特集 多価イオン原子過程の基礎と広がる応用研究 2.2 多価イオン - 原子・分子・固体表面", プラズマ・核融合学会誌, **83**, 665-670, (2007), 査読有

[学会発表](計 8 件)

本橋健次, "低速多価イオン-固体表面衝突における二次粒子放出", 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教学院池袋キャンパス

Kenji Motohashi, "Sputtering with slow highly charged ions under glancing incidence", The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, 25 November 2008, University of Western Australia (Perth, Australia)

Kenji Motohashi, "Surface chemical analysis using multiply charged ions", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 11 November 2008, Waseda University (Japan)

本橋健次, M. Flores, 金井保之, 山崎泰規, "多価イオンのすれすれ角衝突によるチオール自己組織化単分子膜表面からの二次イオン放出", 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学

本橋健次, "多価イオンを用いた表面原子層選別 SIMS の開発", 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月 27 日, 日本大学船橋キャンパス

本橋健次, "低速多価イオン - 固体表面衝突における散乱粒子の二次元検出", 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学札幌キャンパス

本橋健次, "多価イオン照射固体表面からの散乱原子と二次粒子の同時計測", 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 2007 年 9 月 7 日, 北海道工業大学

Kenji Motohashi, "Surface chemical analysis by multicharge ion induced desorption", The 10th Asia Pacific Physics Conference, 23 August 2007, POSTECH (Pohang, Korea)

[図書](計 1 件)

K. Motohashi, K. Hosoya, M. Imano, S. Tsurubuchi, and A. Koukitu, ELSEVIER, "ISSP10 (Proceedings of the 10th ISSP International Symposium in Nanoscience at Surfaces)", (2007), 5304-5308

6. 研究組織

(1)研究代表者

本橋 健次 (MOTOHASHI KENJI)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・助教
研究者番号: 50251583

(2)研究分担者(2007年度のみ)

金井 保之 (KANAI YASUYUKI)

独立行政法人理化学研究所・山崎原子物理研究室・前任研究員

研究者番号: 00177487

(3)連携研究者(2008年度のみ)

金井 保之 (KANAI YASUYUKI)

独立行政法人理化学研究所・山崎原子物理研究室・前任研究員

研究者番号: 00177487