

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 28日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21604016

研究課題名（和文） 高速クラスターイオン照射による非線形的2次イオン強度増大効果の解明

研究課題名（英文） Investigation of non-linear enhancement effects of swift cluster ion impacts on secondary ion yields

研究代表者

平田 浩一 (HIRATA KOUICHI)

産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：80357855

研究成果の概要（和文）：本研究では、高速クラスター及び単原子イオンを有機高分子薄膜試料へ照射した際に生成する2次イオンを、飛行時間型質量分析と2次イオン電流計測により測定し、その強度を比較した。高速クラスターイオン照射では、試料への高い電子的エネルギー付与に加えて、クラスターイオン照射による特異的な2次イオン生成プロセス等のため、高い2次イオン強度が得られることが示唆される結果を得た。また、帯電抑制効果による負2次イオンの安定的な放出、高速クラスターの照射特性を考慮した2次イオン計数システムの構築等、高速クラスター1次イオンの高感度2次イオン質量分析への応用にも寄与する成果も得られた。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have investigated emission yields of secondary ions induced by swift cluster and monoatomic ion impacts on organic thin film targets. The secondary ion yields obtained by time-of-flight mass analysis and direct secondary ion current measurements were compared under various conditions. The results obtained suggest that higher secondary ion yields for swift cluster ion impacts originate not only from higher deposited density of the energy transferred to the target surface from incident ions by the electronic process but from the other processes including secondary ion production processes peculiar to cluster ion impacts. We also obtained the results contributing to the application of swift cluster ion impacts to highly sensitive secondary ion mass spectrometry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：クラスターイオン、二次イオン

1. 研究開始当初の背景

複数の原子からなる原子集団をイオン化したクラスターイオンを物質に衝突させると、同一クラスターを起源とする複数の原子が同時に物質表面の狭い領域にエネルギーを付与する。このため、クラスターイオンが衝突し

た部分に付与されたエネルギー密度は非常に高くなる。MeV級の入射エネルギーを持つ高速クラスターイオンの特徴の一つとして、被照射試料表面での電子的阻止能が非常に高いことがあげられる。例えば、高分子試料にC₈クラスター（C原子8個から成るクラスタ

一) イオン、及び、U原子を照射に照射した時の、試料表面での電子的阻止能(クラスターの場合は、単原子のクラスター数倍で計算)を比較した場合、MeV 級C₈クラスターでは、同じ入射エネルギーのU原子よりも高い電子的エネルギーを試料表面に付与することが可能である。

このような高密度な電子的エネルギー付与は、2 次イオン放出現象に大きな影響を与えていると考えられる。我々は、これまでに、クラスターイオン照射によるシリコン表面からの付着有機物由来2次イオン強度を測定し、いくつかの分析に有用な2次イオン種において、単原子イオン照射より、それと同元素・同速度のクラスターイオン照射の方が入射原子当たり放出される2次イオン強度が高くなる、非線形的照射効果(観測される効果の度合いがクラスター数に比例しない、あるいは、原子あたりに観測される効果の度合いが異なる)を示した[平田ら Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 044105, 平田ら Appl. Phys. Express 1 (2008) 047002]。

この高速クラスターイオン照射による2次イオン強度の非線形的な増大に関して、単にエネルギー付与密度の増大によるものか、あるいは、これに加えて、同じクラスターを源とする原子が同時に狭い領域を照射し、その影響範囲が重なるといったクラスター照射特有の複雑な衝突現象も関与しているか、については明らかでない。これは、高速クラスターイオン照射による2次イオン強度の増大が、エネルギー付与密度の増大のみで説明できるか、あるいは、その他のクラスター照射効果を考慮しないと行けないか、という、基本的かつ重要な問題でもある。

2. 研究の目的

本研究では、共に高いエネルギーを試料表面に付与することが可能な高速クラスターイオンと高エネルギー重イオン等を1次イオンとして用いて、2次イオン強度測定・強度比較を行い、MeV 級クラスターイオン照射における非線形的な2次イオン強度増大効果が、高いエネルギー付与のみによるものか、それとも他のクラスター照射効果の要因も関与しているのかについて明らかにする。クラスターイオンとしては、クラスター数も大きくすることが可能で、我々の実験経験も多い、炭素クラスター(入射エネルギー: ~4 MeV)を用い、照射により生成する2次イオン強度を、炭素クラスターと同程度の質量を持った高エネルギー重イオン照射と比較する。両者のイオン照射により放出される2次イオン強度を、入射エネルギーを変えながら測定し、その強度をエネルギー付与密度で整理することで、エネルギー付与密度が2次イオン強度に与える影響を解明する。これにより、入射

エネルギーが4 MeVまでの高速炭素クラスターイオン照射により生成する2次イオン量が、エネルギー付与密度のみで説明できるのか、あるいは、他のクラスター照射効果を考慮しないと説明できないのかが明らかになる。また、本研究は、高速クラスターイオン照射による2次イオン放出現象の理解を深め、高感度表面分析への応用に寄与するという点でも意義がある。

3. 研究の方法

本研究では、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の3 MVタンデム加速器、及び、400 kVイオン注入器を使用した。ターゲット試料としてポリチロシン、PMMA等の有機系高分子薄膜材料等を用い、高速クラスターイオンおよび重イオンを1次イオンとして照射した際に生成する2次イオンを飛行時間型質量分析法で分析した。C₈(0.8~4 MeV)、及び、C₈とほぼ同じ質量である単原子Mo重イオン(4~14 MeV)照射による2次イオン生成強度比較を中心に、単原子イオンとしてC、Ti、クラスターイオンとしてC₄、C₆₀を試料に照射した際に得られる2次イオンスペクトルを採取した。有機系高分子材料への高速クラスターイオン照射では、入射1次イオン当たり多くの2次イオンが生成するため、このような高速クラスターイオン照射の特性を考慮した2次イオン計数システムを構築した。また、入射条件の異なる1次イオンに対する2次イオン強度を比較するために、直流化状態の入射ビームを試料に照射した際に放出される2次イオン電流の直接測定を行う2次イオン電流計測器を作成し、2次イオン分析スペクトルの強度校正に用いた。

4. 研究成果

高速クラスターイオン照射では、(a)クラスターが複数の原子から構成されていること、(b)入射原子当たり放出される2次イオン強度が高いこと、から、単原子イオン照射と比較して、入射イオン1インパクト当たり放出される2次イオン強度が非常に高くなる。入射1次イオン電流と試料から放出される2次イオン電流の直接測定の結果、特に、有機系高分子材料へのクラスターイオン照射では、入射1次イオン1インパクト当たり多数の2次イオンが放出されることがわかった。例えば、数百 keV のC₆₀をPMMAに照射した場合に放出される正2次イオン数は、1インパクト当たり20個程度に達する。

このため、飛行時間型質量分析装置を用いて2次イオンの分析・計数を行う場合、入射1次イオン1インパクト当たり多数の2次イオンが放出される条件で、シングルストップタイプのTACを用いて分析された2次イオンを計数すると、入射1次イオンビーム強

度を低くしても、先に検出器に到達した2次イオンのみ計数されることになる。すなわち、計数される2次イオン種に偏りが生じることになり、正確な2次イオン質量分析スペクトルを得ることができない。高速クラスターイオン1次イオン照射において、正しい2次イオンスペクトルを得るため、入射1次イオン1インパクト当たりにも多数の2次イオンが生成しても測定可能な2次イオン分析システムの開発・構築を行った。(雑誌論文3参照)

また、高分子材料のような電気伝導性が低い試料にイオンを照射すると、通常、試料表面の帯電が進行する。帯電は、2次イオン放出やその検出に大きな影響を与えるため、1次イオン照射がもたらす帯電が2次イオン強度変化に与える影響を調べた。試料として、PMMA等の有機系高分子薄膜を用い、各試料から放出される2次イオンの強度を、2次イオン電流の直接測定、および、飛行時間型質量分析器で測定された2次イオンのカウントレートの経時変化より測定した。

その結果、帯電の影響を受けやすい負2次イオンに関して、単原子イオン照射時は、帯電による急激な強度減少が観測された。これは、イオン照射により、試料表面の正帯電が進行して、負2次イオン放出を妨げるためである。一方、クラスターイオン照射時は、単原子イオン照射時に見られた急激な強度減少が観測されなかった。これは、(1)クラスターイオン照射では、試料表面の帯電が抑制され、帯電の影響を受けやすい負2次イオンでも安定的に放出される、ことを示している。

さらに、1次イオン照射条件が2次イオン強度に及ぼす影響を調べるために、MeV級の入射エネルギーを持つ単原子イオン及びクラスターイオンをポリチロシン、PMMA等の有機薄膜に照射した際に生成する2次イオンの強度比較を行い、MeV級クラスターイオン照射による2次イオン放出強度に関して、次のような特徴を得た。単原子およびクラスター炭素イオン[0.5 MeV/原子-C₁ および C₄、

(0.1~0.5 MeV/原子-C₈)]、C₈とほぼ同じ質量である単原子Mo重イオン(4~14 MeV)をポリチロシン薄膜材料に照射した際に放出された材料表面の化学構造分析に有用な2次イオン(m/z = 107, 136)強度を例とすると、(2)同一元素、同一速度の1次イオンを照射した場合、クラスター数が増加すると入射原子当たりにも生成する2次イオン量が増加する、(3)単原子Mo重イオン、C₈クラスターイオン照射ともに、入射エネルギーの増加により2次イオン量が増加する、(4)C₈照射、及び、C₈と同じ入射エネルギー、ほぼ同じ質量を持つMo照射による2次イオン強度を比較して、C₈照射による2次イオン強度がMo照射より数倍程度高く、また、数分

の1程度の入射エネルギーでMoと同程度の2次イオン強度を得ることができる。

(2)は、単原子イオンに比べて、それと同元素・同速度のクラスターイオン照射の方が入射原子当たりにも放出される2次イオン強度が高くなるというクラスターイオンの非線形的照射効果が、上記2次イオン種においても確認されたことを示している。また、

(3)は、このエネルギー領域では、Moイオン、C₈クラスターイオン共に、入射エネルギー増加とともに、試料への電子的エネルギー付与が増加することから、2次イオン種の放出には電子的エネルギー付与が大きく影響することを示唆している。(2)~(4)より、同有機薄膜への1次イオン照射による2次イオン強度において、高速クラスター1次イオン照射は、高速重イオンを含む単原子1次イオン照射と比較して、化学構造分析に有用な2次イオン種を高い強度で得られることを示している。(雑誌論文4参照)

(3)により、2次イオン種の放出には電子的エネルギー付与が大きく影響することが示唆されたため、単原子イオン、クラスターイオンを含めた電子的エネルギー付与量と2次イオン強度の比較を行った。比較では、表面での電子的エネルギー付与量をTRIMにより計算し、クラスターイオン照射によるエネルギー付与量は、同速度の単原子イオンによる付与量のクラスター数倍とした。結果として、実験を行った入射エネルギー範囲、イオン種の範囲では、電子的エネルギー付与量が増加すると2次イオン強度が増加するという傾向が観測された。ただし、ある電子的エネルギー付与量に対して、ある2次イオン強度が一義的に決まるという単純なものではなく、特に、クラスター数が大きいC₆₀照射による2次イオン強度は、他の入射イオン種に比べて大きく高強度側にずれていた。

このように、電子的エネルギー付与量が増加すると2次イオン強度が増加するという傾向が観測されたが、電子的エネルギー付与量のみでは2次イオン強度を説明できない。また、同じ試料の2次イオンスペクトルでも、各2次イオンの相対強度はイオン照射条件により大きく異なり、電子的エネルギー付与量に対する2次イオン強度の相対関係が2次イオン種により大きく異なった。これは、2次イオン種毎に、クラスターイオン照射を含む入射イオンによる試料表面へのエネルギー付与から2次イオン生成に至る生成反応プロセスの解明も重要であることを示唆している。特に、クラスター数が大きいイオン照射では、相対的に高い2次イオン強度が観測されたことから、クラスターイオン照射による2次イオン生成反応プロセスの解明も特に重要である。また、2次イオン放出現象は複雑であるため、測定精度のさらなる向

上とともに、試料種、2次イオン種、入射イオン種、1次イオン入射エネルギー等の測定条件をさらに拡大し、全体的な情報を取得し、整理することから放出メカニズムを解明することも必要である。

有機高分子材料への高速クラスター1次イオン照射では、電子的エネルギー付与に基づいた高い2次イオン強度が得られる上に、試料表面の帯電抑制により安定的な強度で2次イオンが得られるため、高感度な有機材料表面分析に有用である。本研究の結果は、高速クラスターイオン照射による2次イオン放出現象の理解を深め、高感度表面分析への応用に寄与するという点でも意義があった。(雑誌論文1, 2参照)

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4件)

- ① K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, and K. Narumi
Time-of-flight secondary ion mass spectrometry with energetic cluster ion impact ionization for highly sensitive chemical structure characterization
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 査読有, accepted.
- ② K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, and K. Narumi
Surface-sensitive chemical analysis of organic insulating thin films using negative secondary ions induced by medium energy C₆₀ impacts
Appl. Phys. Express, 査読有, 4 (2011) 116202-1~116202-3.
DOI: 10.1143/APEX.4.116202
- ③ K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, Y. Takahashi, and K. Narumi
Secondary ion counting for surface-sensitive chemical analysis of organic compounds using time-of-flight secondary ion mass spectrometry with cluster ion impact ionization
Rev. Sci. Instrum., 査読有, 82 (2011) 033101-1~033101-5.
DOI:10.1063/1.3541799
- ④ K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, Y. Takahashi, and K. Narumi
Comparison of secondary ion emission yields for poly-tyrosine between cluster and heavy ion impacts
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 査

読有, 268 (2010) 2930~2932.

DOI:10.1016/j.nimb.2010.05.011

[学会発表] (計10件)

- ① 平田浩一、斉藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、山田圭介
高速クラスター照射誘起2次イオン質量分析による有機薄膜材料表面のキャラクタリゼーション
日本物理学会 第68回年次大会
2013年3月27日、広島大学(広島県)
- ② 平田浩一、斉藤勇一、千葉敦也、山田圭介、鳴海一雅
Application of high energy cluster ion impacts to highly-sensitive time-of-flight secondary ion mass spectroscopy
8th International symposium on swift heavy ion in matter
2012年10月26日、京都大学(京都府)
- ③ 平田浩一、斉藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、山田圭介、神谷富裕
クラスター1次イオンを用いたPMMA薄膜の負2次イオン質量分析における帯電効果の抑制
第7回 高崎量子応用研究シンポジウム
2012年10月12日、高崎シティギャラリー(群馬県)
- ④ 平田浩一、斉藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、山田圭介
有機高分子薄膜へのC₆₀イオン照射と単原子イオン照射による負2次イオン放出の比較
日本物理学会 第67回年次大会
2012年3月24日、関西学院大学(兵庫県)
- ⑤ 平田浩一、斉藤勇一、千葉敦也、山田圭介、鳴海一雅、神谷富裕
C₆₀イオン照射によるPTFEからの2次イオン放出
第6回 高崎量子応用研究シンポジウム
2011年10月14日、高崎シティギャラリー(群馬県)
- ⑥ 平田浩一、斉藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、山田圭介
有機高分子薄膜へのクラスターイオン照射と単原子イオン照射による2次イオン放出の比較
日本物理学会 2011年秋季大会
2011年9月21日、富山大学(富山県)

⑦ 平田浩一、斎藤勇一、千葉敦也、山田圭介、神谷富裕、高橋康之、鳴海一雅
高速重イオンとクラスターイオン照射による2次イオン強度の比較
第5回 高崎量子応用研究シンポジウム
2010年10月14日、高崎シティギャラリー
一（群馬県）

千葉 敦也 (CHIBA ATSUYA)
日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所・研究副主幹
研究者番号：40370431

⑧ 平田浩一、斎藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、山田圭介、高橋康之
炭素クラスターイオン照射による2次イオン放出
日本物理学会第2009年秋季大会
2009年9月25日、熊本大学（熊本県）

山田 圭介 (YAMADA KEISUKE)
日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所・研究員
研究者番号：10414567

⑨ 平田浩一、斎藤勇一、千葉敦也、山田圭介、高橋康之、鳴海一雅
Effect of energetic cluster ion impacts on secondary ion emission yields of organic materials
15th Radiation effects in insulators (ERI-15)
2009年9月3日、Padova, Italy

⑩ 平田浩一、斎藤勇一、千葉敦也、山田圭介、高橋康之、鳴海一雅
高速クラスターイオン照射による2次イオン放出と表面分析への応用
高 LET 放射線研究会-物理・化学・生物の基礎研究から医学応用まで-
2009年7月31日、東京大学（東京都）

[図書] (計1件)

① 平田浩一
高速クラスターイオンを用いた高感度表面分析
Isotope News, 2 (2011) 6-9.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 浩一 (HIRATA KOUICHI)
産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員
研究者番号：80357855

(2) 研究分担者

斎藤 勇一 (SAITOH YUICHI)
日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所・研究主幹
研究者番号：40360424

(3) 連携研究者

鳴海 一雅 (NARUMI KAZUMASA)
日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所・研究主幹
研究者番号：90354927