

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410147

研究課題名(和文) 高速・無電荷ガスクラスタービームの生成とSIMSへの応用

研究課題名(英文) Formation of neutral gas-cluster beam with high velocity and its application to SIMS

研究代表者

持地 広造 (Mochiji, Kozo)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40347521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：1500個のアルゴン(Ar)原子から構成されるクラスターイオンを、5 eV/原子以下の衝突エネルギーで数種類の金属試料に衝突させた時、クラスターイオンの解離の激しさ(解離度)が金属の種類によって異なることを発見し、この現象が衝突時の衝撃力の違いによるものであることを明らかにした。弾性衝突近似のもとでは衝撃力は試料のヤング率に依存するので、解離度の測定から未知材料のヤング率を求めることができる。さらに、銅基板にグラフェン(1層)を積層させた試料にこの方法を応用した結果、衝突時にグラフェンが変形することによって、グラフェンを積層させない場合に比べて解離度が1/5に緩和されることが示された。

研究成果の概要(英文)：A mass spectrometry of dissociated ions of argon cluster ions (Ar1500+) in collision with several kinds of metal is carried out. In the mass spectra at collision energies less than 5 eV/atom, the branching ratio for the ion yield of Ar²⁺ to total ions detected, representing the ease of dissociation, is found to be significantly different for each metal. Magnitude correlation in the branching ratio well corresponds with that in the impact force caused by the collision. The impact force is calculated based on the Young's modulus. This result indicates that dissociation of Ar cluster ions can probe a mechanical property of the material such as Young's modulus. We apply this method to probe a graphene layer on copper. The branching ratio for graphene on copper is five times lower than that for bare copper. The calculated results obtained by molecular dynamics simulation proved that the graphene layer acts as a buffer against the impact force of the cluster ion upon collision.

研究分野：表面科学、ビーム応用、質量分析、ナノサイエンス

キーワード：クラスターイオン 衝突 解離 弾性定数 ヤング率 金属 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

本研究の当初の目的は、二次イオン質量分析(SIMS)用の一次ビーム源として高速で無電荷のアルゴン(Ar)クラスタービームを生成することにあった。しかし、本研究開始直後において、Arクラスターイオンを異なる金属に同じ速度で衝突させたにも関わらず、金属の種類によってクラスターイオンの解離特性が異なるという現象を発見した。本課題期間では上記の現象を詳しく解明することとした。

2. 研究の目的

Arクラスターイオンの金属との衝突による解離特性を調べ、解離特性と金属の弾性的性質(ヤング率など)との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

図1は本研究で利用したArクラスターイオンの生成および照射装置である。本装置は二次イオン質量分析用に報告者らが開発したものである。Arクラスターイオンは5~7

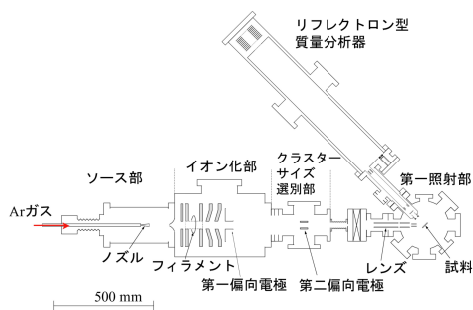


図1 Ar クラスターイオン生成・照射装置

気圧の Ar ガスをノズルから噴射させた時の断熱膨張により中性クラスターを生成し、これを電子衝撃によりイオン化して生成した。クラスターイオンとの衝突によって試料から発生する解離イオンあるいは二次イオンは飛行時間型質量分析器(リフレクトロン)により計測した。試料には5種類の金属(Au, Ag, Cu, Pt, W)およびCu上にグラフェンを積層させたものを使用した。これらの金属はいずれも多結晶体である。

4. 研究成果

(1) 各種バルク金属試料における結果

図2は銀基板に1500個のアルゴン原子からなるクラスターイオン(Ar_{1500}^+)を加速電圧5 kV(1原子あたりの運動エネルギー: 3.3 eV)で衝突させたときに表面から放出した2次イオンの質量スペクトルである。(a)はビーム照射開始直後で、(b)は 8×10^{13} ions/cm²の照射(プレスパタリング)を行った後のスペクトルである。照射直後には有機系吸着種などのピークがみられ表面が汚染されていることを示しているが、ビーム照射を続けると清浄化が行われ、解離したアルゴンの多量体イオン(Ar_n^+)のピークのみが主に観測

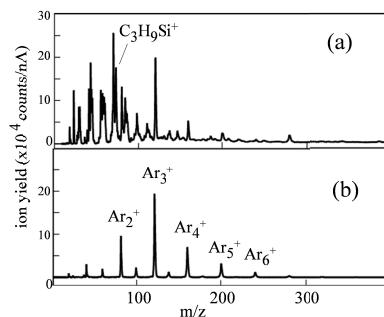


図2 銀基板からの二次イオンスペクトル

される。図2(b)が示すように多量体イオンの収率は Ar_3^+ が最大となっている。これは、 Ar_3^+ から Ar_2^+ への解離エネルギーが0.2 eVもあり、中性 Ar クラスターの解離エネルギーの20倍もあるためと考えられる。クラスターイオンの運動エネルギーが10 eV以下では単体イオン(Ar^+)は観測されない。そこで Ar クラスターイオンの解離の程度を表す指標として、次の解離度を導入した。

$$\text{解離度}(\eta) = [Ar_2^+] / [Ar_n^+]$$

ここで、 $[Ar_2^+]$ および $[Ar_n^+]$ は、それぞれ2量体イオンの強度および解離イオンの総強度を表す。

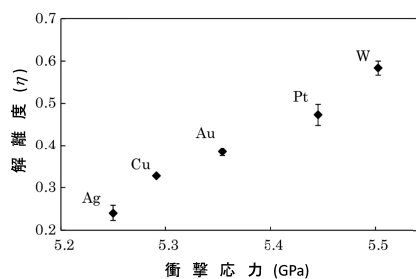


図3 各種金属に対する衝撃応力と解離イオン強度の関係

図3は衝突条件を同一にして異なる5種類の金属試料に対する解離度を測定した結果である。金属の種類によって解離度に明らかな違いが見られた。この違いが金属表面の化学的性質の違いによるものとは考えにくい。ここで衝突の初期を弾性衝突で近似するとクラスターイオンの受ける衝撃応力(σ)は、試料金属の密度 ρ_m とヤング率 E_m およびクラスターの衝突速度 V 、密度 ρ_c (1.7×10^3 kg/m³)とヤング率 E_c (2.38 GPa)を用いて以下のように表される。

$$\sigma = \frac{\sqrt{E_c \rho_c} \sqrt{E_m \rho_m}}{\sqrt{E_c \rho_c} + \sqrt{E_m \rho_m}} V$$

この結果、図3に示すように各金属の衝撃応力と解離度の大小関係には良い対応が見られた。すなわち、解離度から金属の弾性力学的応答を検出できることが見出された。ここで、解離現象はクラスターイオンおよび金属表面層を構成する原子間の相互作用によって生じるものであるから、解離度はこれらの原子間ポテンシャルの情報を含んでいる。金属の原子間ポテンシャルが決まればヤング率やポアソン比などの力学物性値が求まることになる。しかし、これらの力学物性値を求めることは本研究の目的範囲ではない。

(2) グラフェンへの応用

本測定方法がどの程度の深さ分解能を持つかを検討するために、銅と銅に単層のグラフェンを被覆した状態が本測定法で判別できるかを試みた。図4はAr₁₅₀₀⁺を5kVで衝突させた時の解離度とイオン照射量との関係を示す。照射量の増加とともに表面が清浄化されるにつれて、銅とグラフェン被覆銅に対する解離度に明確な違い(約5:1)が観測された。ここで、イオン照射前後のSTM観察によってグラフェンの原子構造に欠陥が発生しないことを確認している。

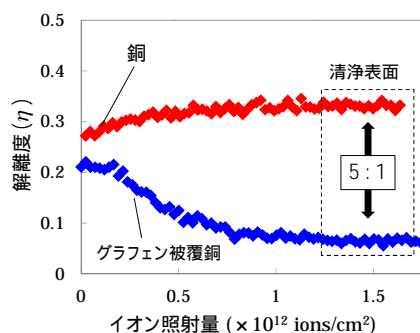


図4 銅、グラフェン被覆銅に対する解離度のイオン照射量依存性

さらに、分子動力学計算により上記2種類の試料に対する解離度を計算した。計算容量の制約からAr₁₀₀⁺をグラフェン被覆銅に330Vで加速し(1原子あたりのエネルギーは実験と同じく3.3eV)、衝突させた時の結果を図5に示す。衝突時にグラフェンが変形しクラスターの解離を緩和していることを示しており、解離度の違いが力学的な作用によるものであることを裏付けている。これらの結果から直ちに本測定方法の深さ分解能を決定することはできないが、原子1層分の弾性応答をクラスター解離度から検出できることが明らかとなった。

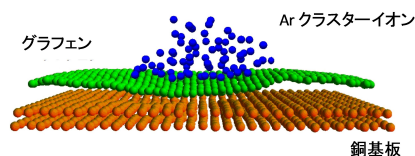


図5 グラフェン被覆銅に衝突したArクラスターイオンの計算例(衝突後0.6ps経過後のスナップショット)

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2件)

K. Mochiji, N. Inui, R. Asa, K. Moritani, Argon cluster ions cleaning and probing a graphene layer on copper, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 査読有, **13**, 167-173 (2015).

K. Mochiji, N. Se, N. Inui, and K. Moritani, Mass spectrometric analysis of the dissociation of argon cluster ions in collision with several kinds of metal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 査読有, **28**, 2141-2146 (2014).

[学会発表](計7件)

持地 広造、乾 徳夫、盛谷 浩右、解離性イオン散乱を用いたグラフェンの弾性プローブ、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月21日、東京工業大学(東京都目黒区)

K. Mochiji, N. Inui, K. Moritani, Dissociative scattering of argon cluster ions as a probe for mechanical properties of material surfaces, 第16回『イオンビームによる表面・界面解析』特別研究会、2015年12月6日、奈良女子大学(奈良県奈良市)

K. Mochiji, N. Inui, R. Asa, K. Moritani, Mass spectrometric method to probe a graphene on copper by using argon cluster ions, NN15 Nanotechnology Conference, July 9, 2015, Thessaloniki(Greece)

阿佐亮祐、乾 徳夫、盛谷浩右、持地広造、Arクラスターイオンの衝突誘起解離、第34回表面科学学術講演会、2014年11月6日、くにびきメッセ(島根県松江市)

阿佐亮祐、瀬 直己、乾 徳夫、盛谷浩右、持地広造、クラスターイオンの衝突解離に関する弾性力学的考察、機械学会情報・知能・精密機器部門講演会、2014年3月19日、東洋大学(東京都文京区)

瀬 直己、持地広造、乾 徳夫、盛谷浩右、

Ar クラスターイオンの衝突解離、真空・表面科学合同講演会、2013 年 11 月 27 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)
瀬 直己、持地広造、乾 徳夫、盛谷浩右、Ar クラスターイオンの衝突解離に関する一考察、第 74 回応用物理学秋季学術講演会、2013 年 9 月 19 日、同志社大学(京都府京田辺市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：材料機械強度測定方法
発明者：持地広造、乾 徳夫、盛谷浩右
権利者：兵庫県立大学
種類：特許
番号：特願 2013-183207
出願年月日：2013 年 9 月 4 日
国内外の別： 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

持地 広造 (MOCHIJI KOZO)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40347521

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし