

談話室

## 44 回 IUVSTA ワークショップ報告 「クラスター・イオンビームによるスパッタリングと 二次イオン放出」

眞田 則明\*

アルバック・ファイ (株) 分析室 〒253-8522 茅ヶ崎市円蔵 370

\*[noriaki\\_sanada@ulvac.com](mailto:noriaki_sanada@ulvac.com)

(2007 年 5 月 17 日受理)

2007 年 4 月 23 日～27 日に、スコットランド・エディンバラ南郊のバロニー城 (写真 1) において、「44 回 IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) ワークショップ」が開催された。主題は、クラスター・イオンビームによるスパッタリングと二次イオン放出に関するものである。

ワークショップ開催の背景には、クラスター・イオンによるスパッタリング現象に対する注目の高まりがある。最近の TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法の急速な進歩の中核技術となっている、クラスター一次イオンの利用によるスパッタリング・イールドの増大、一次イオン種とエネルギーが分子イオン・イールドと有機物の深さ方向分析に果たす役割の理解は、緊急性の高い学術テーマとなっている。本ワークショップは Ian Gilmore (NPL) が主催し、スパッタリング理論、シミュレーション及び SIMS の研究者を集めて議論を深める場として開催された[1]。

参加者は 53 名、日本からは 4 名が参加した。初日冒頭、この会議の目的が、クラスター・イオンビームの何が問題か、何が必要か、将来の方向性を議論することにある、という主催者からの説明の後、招待講演 13 件を含む 47 件の発表が行われた。会議は、発表時間に匹敵するほどのディスカッションの時間がとられ、さらに最終日にサマリーセッションが行われるという形式で、熱心な議論が連日おこなわれた。

新しい SIMS 装置としては、Nick Winograd (Penn State 大) が、製作中の TOF-SIMS の紹介をおこなっ

たのが目を引いた。Applied Biosystems 社の MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization; マトリックス支援レーザー脱離イオン化法) /MS/MS (市販装置の名称は QStar [2]) に、イオンオプティカ社の C<sub>60</sub> イオン銃[3]を取り付けて SIMS として動作させるものである。

試料室は数 Torr 程度にできる (検出系一段目の四重極マスフィルタを数 mTorr で動作させるため) ので、C<sub>60</sub> イオン銃 (DC ビームで使用) には差動排気が必要となる。現時点で、C<sub>60</sub>-SIMS による In のスペクトルが取れただけという状況で、講演では、MALDI としての性能とハードウェアの紹介に終始したが、数 Torr で動作する SIMS 研究装置として非常に興味深い。なお、二次イオンの一部を切り出し



写真 1 ワークショップが開催されたエディンバラ南郊のバロニー城。

て TOF 測定にける仕組みのため、SIMS としての検出効率はよくない。TOF-SIMS の質量分解能は、 $M/\Delta M=12,000$  程度である。

John Vickerman (Manchester 大) から、TOF/TOF 装置の紹介がスライド 1 枚だけあったが、詳細については触れられなかった。

しかし、新しい SIMS 研究装置として特に注目されたのは、日本から発表されたガスクラスター・イオンビーム SIMS であろう。ガスクラスター・イオンビームは、数気圧の気体を真空中に噴射し、ノズル、スキマーの形状を制御することによって数百から数万個の分子クラスターを生成し、これをイオン化してビーム制御する手法である。松尾 (京大)、森谷 (兵庫県立大) から SIMS 装置の実験結果の発表があったほか、Zbigniew Postawa (Jagiellonian 大)、Roger Webb (Surrey 大) からシミュレーション計算結果の報告があった (後述する)。

会議では、金属クラスター・イオンによるスパッタリング現象についての理解が進んでいることが明らかになった。クラスター一次イオンを用いた時のスパッタリング・イールドの非線形性について、既に SIMS XV でスパイク・モデルを示唆していた Serge Della-Negra (CNRS), Andreas Bucher (Duisburg-Essen 大) に加えて、Herbert Urbassek (Kaiserslautern 工大), Hans Andersen (Copenhagen 大), Martin Seah (NPL) から古典的な「スパイク」モデルで説明できるという発表が相次いだ。「リニアカスケード」モデルが、連続するカスケード衝突の重ね合わせとしてスパッタリング現象を考えるのに対し、「スパイク」モデルは、高密度のカスケード衝突によって、軌跡付近の原子が局部的に加熱されて熱振動を起こしている状態 (例えば、液相に転移して "phase explosion" が起こる等) になると考える [4]。後者の場合、イオン照射位置へのクレーターの生成と、周囲の盛り上がり (ヒロック) の生成が、特徴的にみられる現象である。

モレキュラーダイナミクス・シミュレーションによれば、クラスター・イオンが衝突すると、クレーターの外周部にあたる場所から、高エネルギーの二次クラスターが発生する (岡山理科大の村本らに類似の指摘がある [5])。このクラスターは低い出射角度をもっており、主に表面水平方向に飛び出す。

Au 一次イオンによる Au ターゲットのスパッタリングでも 10 keV 以上でリニアカスケードモデルからの乖離がみられ [6], Au<sub>3</sub> ではクレーターとヒロックが生成していると考えられる [7] が、有機物のス

パッタリングに対する特徴を考えた場合に C<sub>60</sub> との物理現象の差は大きい。Seah は、C<sub>60</sub> が「消滅断面積とダメージ断面積が近い」という特徴があることを指摘した。いわゆるサーマルスパイク・モデルでは、基板の原子の重さ、融点、一次イオン種のクラスターを構成する原子の重さ、がそれぞれ問題になることがわかる。ターゲットの重さとフラグメンテーションが関係しており、一次イオン種とターゲットの両方を議論する必要があることも提議された。有機物の場合の蒸気圧、という指摘もあった。いずれにせよ、スパイク・モデルの理解をもう少し深めることが必要と考えられた。

このような議論が巨大ガスクラスター・イオンでも通用するかどうかは興味深い。松尾 (京大) らは、ガスクラスター・イオンビーム SIMS の実験結果を報告し、1 原子あたりのエネルギーを横軸にした場合に、Ar クラスター・イオンによる二次イオン・イールド  $Y(E/n)$  が、クラスター・サイズ  $n$  の 2 乗に依存して変化する

$$Y(E/n) \propto n^2 Y_c(E/n) \quad (1)$$

( $Y_c(E/n)$  は原子に対する二次イオン・イールド) という関係を報告した。スパッタリング・イールドの実験結果ではないものの、2000 個程の Ar クラスターでもスパイク・モデルと同様の  $n^2$  依存性があることを示唆しており、きわめて興味深い。また、ガスクラスター SIMS に関連して、O<sub>2</sub> クラスター利用による正二次イオンの増感および半導体分析への応用にも、興味を持たれた。

有機物のモレキュラー SIMS では、Seah によるスパッタリングの法則という発表が注目された。Irganox1010 試料の SIMS について、「リニアカスケード」から「スパイク」までの領域にまたがって、分子イオン・イールド  $Y(M-H)$  とスパッタリング・イールド ( $Y_{tot}$ ) の間に  $Y(M-H) \propto Y_{tot}^2$  という関係があることを示した [6]。分子イオンの発生領域がスパッタリング軌跡からやや離れた円周上の部分から発生することがその根拠となる。また、Bi の 5 個以上のクラスターの分子イオン生成 efficiency が C<sub>60</sub> よりも大きくなるというデータを示した。

Arnaud Delcorte (Louvain 大) の発表は圧巻で、アイコセイン、ポリスチレン [8], ポリエチレンなどポリマーに対する C<sub>60</sub> スパッタリングのシミュレー

ションを力技でおこなった結果を示した。C<sub>60</sub> 由来のカーボンが top surface に留まっていること、ダメージを受けたポリマーの 80% が真空中に放出されていること、ダメージ層が薄い (6 nm, 激しいダメージは 3 nm) ことを報告した。衝撃の伝播領域と比較して、計算しているモデルのサイズが明らかに小さい欠点があるが、今後の実験と計算の展開が期待される。

Greg Gillen (NIST) は、C<sub>60</sub> による Si の分析と、SF<sub>5</sub> による有機物の分析の 2 つのテーマの話をおこなった。依然として、Gillen は有機物の分析は SF<sub>5</sub> で十分であるという立場をとっている。C<sub>60</sub> でも報告されている、高温でポリマーの深さ方向分析がうまくいく理由が表面あれの低減にあるという解釈[9] は、納得のいく説明であった。

Ian Gilmore (NPL) は、C<sub>60</sub> によるスパッタレートとエネルギーが  $S$  (in Volume)  $\propto E$  の直線関係にあること、ダメージによりスパッタレートが急激に遅くなる現象があることを報告した。有機物によるデルタドープ様試料を作製するなど、興味深いアイデアの報告もあった[10]。

Postawa は、Ar クラスタでフラグメンテーションが起こらずに分子イオンができる条件は、Ar 1 原子あたり数 ~ 20 eV の一次イオン加速電圧というシミュレーション結果を示した。これは、現在実用化されている C<sub>60</sub> イオンビームのエネルギーより 1-2 桁小さく、C<sub>60</sub> イオンとは異なる機構での深さ方向分析ができることを期待させる。

松尾らは、Ar ガスクラスタ・イオンによるアルギニンの SIMS 測定をおこない、1 原子あたり数 eV のエネルギーにおいて、水素付加した分子イオンだけが測定される条件があることを報告した[11]。また、Si とアルギニンで、二次イオン・イールドのクラスター・サイズ依存性が異なるという興味深い報告があった。

一方、Peter Williams (Arizona state 大) は、従来のエレクトロスプレー法による巨大・多価クラスターによる SIMS を紹介した。彼は、クラスターのサイズ分離、ビーム径の微小化、チョッピングなどの困難さを挙げ、巨大クラスター・イオンによる SIMS では従来の SIMS の利点が失われる点を明確にした。

サマリーセッションでは、これまでの議論のまとめがおこなわれた。Klaus Wittmack (GSF) は、現状を以下のようにまとめた。

- ・スパイク現象の理解が必要

- ・クラスター：C60 は safe side. Ar および O2 クラスタが new arena.

会議全体のまとめとして、以下の点を記しておきたい。

- ・金属クラスター・イオンスパッタリングについて、スパイク・モデルという古典的な概念で、トータルスパッタリング・イールドの非線形性のかかなりの部分の説明に成功している。
- ・C60 スパッタリングについては、NPL を中心とする新しいグループが複数参入したことにより、情報が鮮明化してきているという印象があった。
- ・一方、依然として Barbara Garrison (Penn State 大) 以外のグループのシミュレーションの発表が少ない。(日本のグループの奮起に期待したい)。
- ・スパッタリング基礎に関しては、Ar ガスクラスタ・イオンビームの議論が増加している。ガスクラスタ・イオンビームという新しい話題の総括については、ガスクラスタを使うモチベーションがあるか？ その場合何が問題で何が必要か？ という点が今後の焦点になっていくと思われる。
- ・本稿であまり触れられなかったが、C60, Bi クラスタそれぞれの特異性、有機物・半導体・バイオへの応用、という話題について、未解決の問題がいくつか残っていることがそれぞれ確認された。

SIMS XVI (2007 年 10 月 29 日 ~ 11 月 2 日, 金沢) [12] が半年後に予定されており、本ワークショップは内容が整っていない新しい研究成果を発表する場として時宜を得て、成果の多いものであったと思われる。

#### 参考文献

- [1] <http://www.npl.co.uk/iuvsta/>
- [2] <http://www.appliedbiosystems.co.jp/>
- [3] <http://www.ionoptika.com/>
- [4] たとえば、P. Sigmund, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **27**, 1 (1987).
- [5] T. Muramoto and Y. Yamamura, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **180**, 222 (2001); *Appl. Surf. Sci.* **203-204**, 143 (2003).
- [6] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **39**, 634 (2007).

- [7] C. Szakal, J. Kozole, M. F. Russo, Jr., B. J. Garrison, and N. Winograd, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 216104 (2006).
- [8] A. Delcorte, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **255**, 223 (2007).
- [9] C. M. Mahoney, A. J. Fahey, and G. Gillen, *Anal. Chem.* **79**, 828 (2007); C. M. Mahoney, A. J. Fehey, G. Gillen, C. Xu, and J. D. Batteas, *Anal. Chem.* **79**, 837 (2007).
- [10] A. G. Shard, P. J. Brewer, F. M. Green, and I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.* **39**, 294 (2007).
- [11] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **256**, 493 (2007).
- [12] <http://beams.cc.kogakuin.ac.jp/sims/>