

解説

クラスタライオンの新しい展開 ～ナノプロセスから先端分析応用～

松尾 二郎,^{a,d,*} 二宮 啓,^a 青木 学聡,^{b,d} 瀬木 利夫^{c,d}

^a 京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究実験センター 〒611-0011 宇治市五箇荘

^b 京都大学大学院工学研究科電子工学科

^c 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻

^d 独立行政法人科学技術振興機構, CREST

*matsuo@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(2008年3月18日受理; 2008年3月25日掲載決定)

原子・分子が同時に同じ場所に多数衝突するクラスタライオンでは、非線形照射効果と呼ばれる新しい現象が起こる。これを利用し様々な分野で画期的な成果が報告されており、従来のイオンビーム技術の限界を打破する新しい原理に基づく新技術として期待されている。ここでは、クラスタライオン特有の非線形現象について述べるとともに、そのナノプロセスへの応用やクラスタライオンを1次イオンとして用いるクラスタSIMSなどの分析技術についても概観する。

Recent Progress in Cluster Ion Beam -Toward Nano-Processing and Advanced Material Analysis

Jiro Matsuo,^{a,d,*} Satoshi Ninomiya,^a Takaaki Aoki,^{b,d} and Toshio Seki^{c,d}

^aQuantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Gokasho, Uji, 611-0011, Japan

^bElectronic Science and Engineering, Kyoto University,

^cDepartment of Nuclear Engineering, Kyoto University

^dJapan Science and Technology Agency, CREST

*matsuo@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(Received: March 18, 2008; Accepted: March 25, 2008)

“Non-linear Effect” is one of the unique phenomena in cluster ion impacts, where many atoms are collided each other instantaneously. Novel techniques for Nano-Processing and material analysis have been developed in the last decade, and will give us an opportunity to overcome issues in conventional technique with monomer ions. Recent progress in cluster ion beam is reported from the viewpoint of Nano-Processing and advanced material analysis.

1. はじめに

イオンビームは、運動エネルギーを容易に変えることができるので、エネルギーに応じた様々な素過程を利用でき、半導体のイオン注入や微細加工さらには薄膜形成など様々な分野に応用されている。し

かし、電子・光デバイスに代表される近年の急速な発展は、そのデバイスを作り出すプロセスに革新的な進歩を求めており、新しい原理に基づくプロセス技術の開発が急務となっている。

クラスタライオンビームはこれらの要求にこたえ

る新しいイオンビーム技術として、基礎・応用の両面から注目を集めている[1,2]. クラスタとは、分子・原子の集合体であり、 C_{60} フラーレンの発見[3]を契機に、新しい物質相として盛んに研究が行われている. クラスタイオンビーム技術は、このクラスタをイオン化しプロセス技術として応用しようとするものであり、従来のイオンビーム技術が持つ様々な課題を克服する可能性を秘めている[1,2].

単原子イオンが固体に衝突した時に生じる相互作用は、これまで様々な手法を用いて調べられており、P. Sigmund によって提案された線形カスケード理論によって理解されている[4]. 一方、原子・分子が同時に同じ場所に多数衝突するクラスタイオンにおいては、モノマイオンにおいて見られる現象とは異なる新奇な現象が見られる. これらの現象は、表面に衝突する原子数（クラスタサイズ）の線形和にならないため非線形照射効果と呼ばれている[5,6]. この非線形照射効果を使った様々なプロセスが提案されており、その産業応用が進展している[1,2]. また、クラスタイオンビームは、従来の単原子・分子イオンビームと比較して非常に大きな質量のイオンであるため全体では大きな運動エネルギーを持つが、質量が重いため速度が非常に遅く等価的に低エネルギーのイオンビームでもあり、従来のイオンビーム技術では実現しにくい低エネルギー大電流イオンビームを容易に実現できる.

ここでは、クラスタイオンの持つ新しい非線形現象について述べるとともに、そのナノプロセスへの応用やクラスタイオンを1次イオンとして用いるクラスタSIMS などの分析技術についても概観する.

2. クラスタイオンビーム装置

クラスタイオンビーム装置では、小さな穴の開いたノズルから高圧のガスを噴射してクラスタを形成し、電子衝撃法によりイオン化し、加速する. このクラスタイオンを基板に衝突させ、表面加工を行う. 断熱膨張により生成した Ar クラスタのサイズ分布を図1に示す. クラスタサイズ分布の測定には、パルス電子銃でパルスイオン化する飛行時間法 (ToF 法: Time of Flight) を用いた. 真空中に吹き出す Ar ガスの圧力を高くすることにより、サイズの大きなクラスタイオンが生成する. 平均クラスタサイズは、1000-2000 と極めて大きくなっている. サイズの小さい領域 (図1下段) では、ダイマー (二量体)、トライマー (三量体)、テトラマー

(四量体) などがピークとなって観察されている. しかし、ここで用いた ToF 装置の分解能 ($M/\Delta M < 100$) のため、サイズの大きな領域では (図1上段) サイズの1つ異なるクラスタを区別することはできない.

このような原理を使ったクラスタイオンビーム装置はすでに市販されており、実用化への検討が進みつつある. 図2に市販の大電流クラスタイオン照射装置を示す[7]. この装置では 200 μA 越える大電流のクラスタを発生することができ、照射時に基板を走査することにより、1%以下の照射ドーズ量均一性を8インチ基板で確保している. また、イオンソースにプラズマを使っていないため、極めて安定したイオンビームを取り出すことに成功しており、24時間の電流安定性は1%以下となっている. この装置は、既に電子デバイスや光通信用光学素子の製造の量産技術として用いられている.

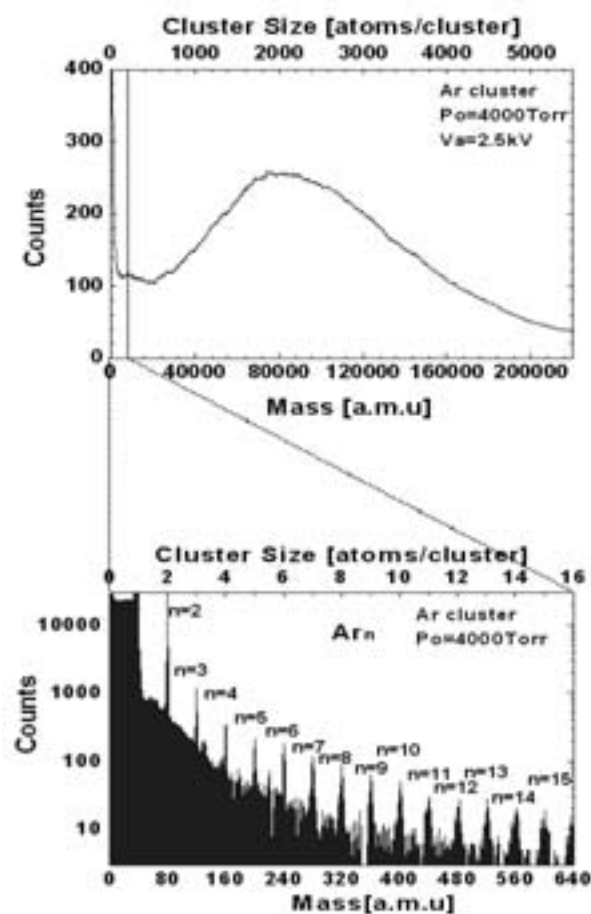


Fig. 1. Size distribution of Ar cluster ions measured with ToF technique.

3. 表面平坦化加工技術

多数の分子・原子からなるクラスターを使うことにより生じる多体衝突効果を利用したプロセスとして平坦化加工技術がある。ドライプロセスによる平坦化加工技術は類例がほとんどなく、量産プロセスへの適用も始まっており、今後さらに幅広い分野への応用が期待されている。図 3 に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で成膜したダイヤモンド薄膜を平坦化加工した表面の SEM 像と平坦度を示す。平坦化加工には、20 keV に加速した平均サイズ 2000 の Ar クラスターを垂直に照射した[8]。ダイヤモンドは、物質の中でもっとも硬いという性質を持って

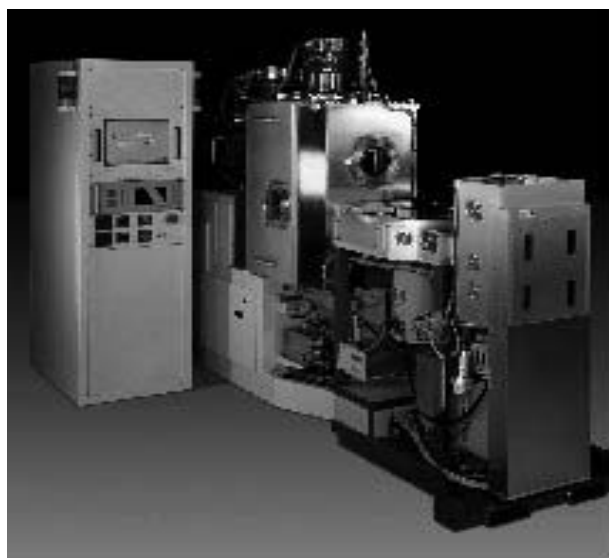


Fig. 2. Commercial high current cluster ion beam system.
<http://www.tel.com/jpn/product/gas.htm>.

いるため、研磨加工による平坦化加工が困難である。ダイヤモンド薄膜は、超精密加工ツールの被膜として、さらには電子デバイスなど様々な応用分野を持つ機能性薄膜として注目されている。しかし、ダイヤモンド薄膜形成の初期過程において核形成密度が低く、さらに、結晶成長速度に面方位依存性があるため、ダイヤモンドの膜厚が厚くなるに従って表面が荒れてくるという課題がある。最先端の加工技術や電子デバイスへ応用するためには、超平坦な表面が必須であり、新しい表面加工技術が求められていた。

成膜直後の表面凹凸は 25 nm 以上であったが、Ar クラスターの照射により 2 nm 以下に平坦化されている。表面粗さは、イオンの照射量 (イオンドーズ) が多くなればなるほど改善されている。また、照射条件を最適化することにより表面に形成されるダメージ層が極めて薄いことも明らかになっており、低ダメージの平坦化プロセスが実現している。

ダイヤモンド以外にも、ほとんどすべての有機・無機材料の平坦化加工に成功しており、様々な分野への応用が期待されている。一方従来広く用いられているモノマーイオンをクラスターイオンと同じように垂直に入射しても、平坦化は全く起こらない。クラスターイオンビームによる平坦化のメカニズムは、どのようになっているのだろうか? クラスターイオンとモノマーイオンによる違いを明らかにするために、スパッタされた粒子の角度分布を調べた。モノマーイオンを金の表面に入射した場合には、 \cos 則に従って (等方的に) Au 原子がスパッタされ

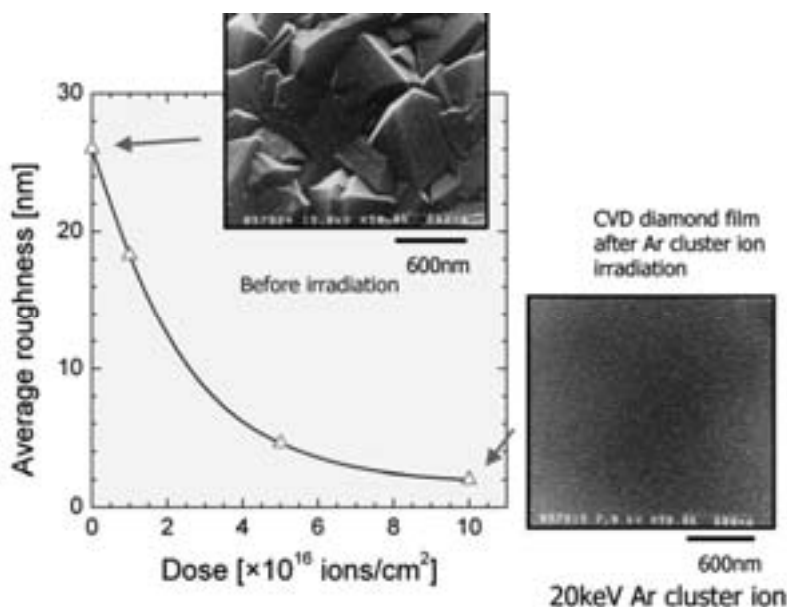


Fig. 3. Surface smoothness dependence on ion dose irradiated on CVD grown diamond films (SEM images are inserted).

ている。しかし、クラスタを入射させた場合には、多くの Au 原子が横方向（ラテラル）に飛び出していることがわかった（図4）。このようなクラスタ特有のスパッタ現象をラテラルスパッタ効果と呼んでいる[9]。また、スパッタ粒子の飛び出す方向は、クラスタイオンの入射角に強く依存しており、入射角が垂直方向から少しでもずれると非対称な分布となる。入射角が10度のときにほとんどスパッタ粒子が入射方向と逆の方向に飛び出していることが明らかになった。基板の表面に凹凸があるとき、すなわち表面の微少領域が傾いている時には、傾きと逆方向に表面原子が移動することによって表面が平坦化されていく[10]。このようなラテラルスパッタのような現象は、モノマーイオンでは見つかっておらず、クラスタイオンのように多くの原子が集団で衝突するときのみ生じる現象であり、顕著な非線形効果である。

このように、クラスタイオンビームによる表面平坦化のメカニズムは、研磨と全く異なったメカニズムによっており、原子の集合体であるクラスタが表面に入射したときにのみ起こる多体衝突現象（ラテラルスパッタ効果）を使っている。機械研磨による平坦化加工技術と大きく異なる点としては、原子の移動を用いて平坦化を行うというメカニズムのため凹凸の周期によって平坦化速度が大きく異なることである。平坦化メカニズムが、原子の局所的な移動を使っているため、小さな周期の凹凸は効率的に平坦化が行えるが、大きな周期の凹凸（うねりのようなもの）の平坦化効率が悪いことである。小さな周期の凹凸を除去するのが苦手な研磨技術と組み合わせることにより、効率的に平坦化加工することが可能となる。

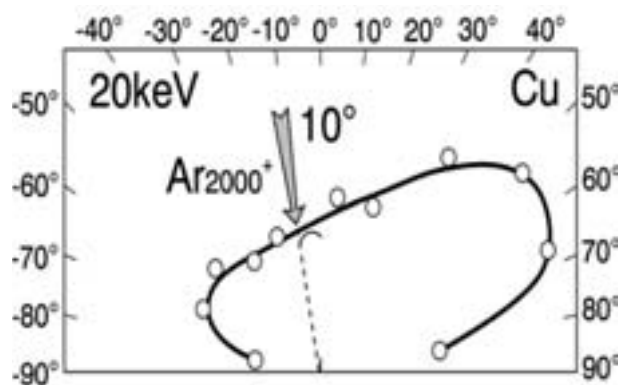


Fig. 4. Angular distribution of sputtered Cu irradiated with Ar cluster ion at an incident angle of 10 digress.

4. クラスタ-SIMS

二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）とは、固体表面にイオン（一次イオン）を衝突させ、スパッタリング放出させた二次イオンの質量スペクトルを測定し、表面の分析を行う手法である（図5）。数ある表面分析手法の中でも、SIMSは際だった特徴を持つ評価技術であり、特に半導体産業においては不可欠な分析技術として、広く用いられている[11]。

その特徴を以下に列挙する。

- バックグラウンドが低く高感度な検出が可能であるイオンを計測し、その質量スペクトルを評価する手法であるため、ppm 以下の極めて高感度な分析が可能である。スパッタされた原子は表面数層から放出されるため、極めて表面敏感な分析法でもある。
- 一次イオンにより表面がスパッタエッチングされるために基本的に破壊分析であるが、スパッタエッチングにより深さ方向分析が可能となる。（Dynamic-SIMS モード）
- 表面1層をスパッタするより少ない一次イオンビーム量（ $\sim 10^{13}$ ions/cm²以下）でも分析可能であり、実質上非破壊で表面を分析できる。（Static-SIMS モード）

この条件下では、イオンの照射量が少ないので破壊した分子を再度イオンが衝突することがないため、最表面に存在する分子などを分子イオンとして検出することができ、化学状態に関する情報を得ることが可能となる。

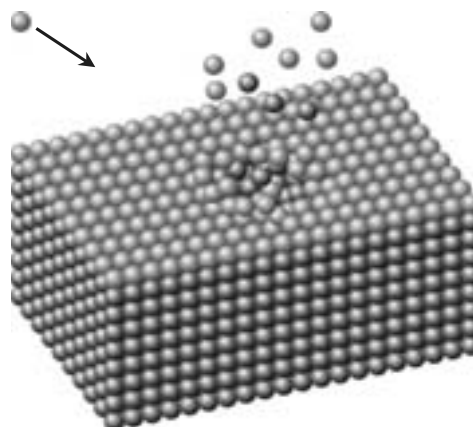


Fig. 5. Snapshot of ion impact on solid surface.

- 一次イオンビームを絞ることにより面方向の分布に関する分析を行うことが可能である。特に、液体金属イオン源 (LMIS: Liquid Metal Ion Source) が実用化され、100 nm 以下の面分解能も実現されている。

このような特徴を有している SIMS は、半導体産業を中心に主に無機物の元素分析法として広く実用化されてきた。また、その応用分野に応じた様々な形の SIMS 分析装置が市販されている。SIMS 装置の形態は、一次イオンの種類や二次イオンの質量分析手法によって異なっている。一次イオンは、電子衝撃型、電界電離型、デュオプラズマトロン型などが用いられている。また、2 次イオンの質量分析手法は、セクター磁場、四重極フィルター、飛行時間型など様々な質量分析計が用いられている。また、二次元分布を測定するための手法としても、投影型や走査型など様々な形式の装置が市販されている。多くの分析装置では、複数の一次イオン源を持ち、分析を行う対象物に応じて使い分けている。近年、二つのイオン源からスパッタリングを行うビームと SIMS 分析を行うビームをそれぞれ独立に使う Dual Beam mode など提案されており、応用に応じて様々な使い分けも必要となってきた。

イオンビームと固体表面との相互作用のシミュレーションは 1970 年代より Biersack らによって開発された衝突を確率的に扱うモンテカルロ法による研究が行われた。これらのモンテカルロシミュレーションは、現在 TRIM (TRansport of Ions in Matter) 及び SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) と呼ばれるソフトウェアとして広く普及している。モンテカルロ法によるイオン衝突シミュレーションは、固体内におけるイオンの平均自由行程、衝突係数を物性に応じた乱数により決定し、原子同士の衝突過程を追跡する。これにより、注入イオンの飛程、はじき出し (ノックオン) による欠陥形成、スパッタリングに関する情報を得ることが可能である。

モンテカルロ法は衝突の度合いが低く、生成されたカスケードがお互いに相互作用しない単原子イオンの固体内への衝突過程に対して極めて有効な手法であるが、重いイオンや低エネルギーのイオンにはあまり有効ではない。重いイオン衝突過程では、多数のカスケードが同時に生じ、それぞれが相互作用するため、二体衝突モデルを逐次的に適用する方法では表現できない。このような現象を調べるためには、「衝突に関係する全ての原子を同時に動かす」手

法が必要となる。この方法は分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法と呼ばれ、近年の計算機の高速化、大容量化に従い広く利用されるようになってきている。MD では、単原子イオンだけでなく、後述するクラスターイオンも扱えることから、SIMS 法の理論的な研究にも用いられている。

分子動力学法は、系内における全ての原子に対しニュートンの運動方程式を立て、これら全てを差分法により逐次的に解くことにより、原子の位置、速度の時間発展を追跡する手法である。古典的な粒子として原子を扱う分子動力学法では、数千万原子を超える大規模なシミュレーションが可能であるが、ニュートン方程式に従い計算するため量子効果を考慮することが難しいという問題がある。一方、Car-Palino 法と呼ばれる 1 電子近似による波動関数の時間発展を直接計算する手法においては、電子構造も含めた情報を得ることができる。量子力学に基礎を置いた方法であるが、計算量が極めて多く数千個の原子しか取り扱うことができないため、その応用は限られている。

MD 法により計算したイオン衝突による表面のミキシングの様子を図 6 に示す[12]。この計算では、1 個のイオンが衝突し基板にエネルギーを与えた後に、基板全体を 300 K まで冷却し、次のイオンを衝突させた。これを繰り返すことにより、イオン衝突によるミキシングをシミュレーションした。低エネルギーのイオンになると表面のミキシングが抑えられていることが、この図からも分かる。このように、分子動力学法は、イオン衝突のミクロな過程をシミュレーションすることができ、SIMS 分析にとっても実験では得難い有用な様々な情報を与えてくれる。

5. クラスターSIMS 技術の新展開

SIMS 分析の有用性が認識されるにつれて、様々な産業分野への応用が考えられてきた。特に質量分析法が、元素分析法としてだけでなく分子同定を行えるものとの認識が高まるにつれ、従来の無機分析だけでなく有機物の分析にも期待されており、そのため様々な技術開発が行われている。有機分子の分析を行う場合の最大の課題は、イオンにより高分子が壊されてしまうことである。

分子・原子の集合体であるクラスターを一次イオンに用いる研究は、古くから行われていたが、NIST のグループらによって SF_5^+ を用いて高分子を効率よくイオン化できることが明らかになり注目を集めた

[13]. その後, Au_3^+ や C_{60}^+ などのクラスタイオンが利用でき, 既存の SIMS 装置に簡単に取り付けることのできるイオン銃が市販され, 広く研究されるようになった[14-16].

特に, 生体高分子への利用はバイオ関連技術などへの関心と相まって, 多くのグループが研究を進めている. クラスタを使うと数倍から数千倍 2 次イオン強度が高くなることが報告され注目を集めている. このような高いイールドは, Static-SIMS の条件で見いだされているが, 最も重要な指針は二次イオン強度ではなく Efficiency (=2 次イオン収量/消失断面積) と呼ばれる量である. C_{60}^+ を用いたアミノ酸の分析の場合には, Ga イオンに比べて収率が高いことが知られているが, Au_3^+ の場合でもかなり向上するため, どちらのイオンが適しているのかは, 今のところ確定していない. クラスタイオンのサイズがかなり大きく異なるにもかかわらず, 似たような結果になるのは両者のイオンの質量が近いことにより, 入射速度が似ているからかもしれない.

このような小さなクラスタだけでなく, 大きなクラスタを使う様々な試みも行われている. Mahoney らが大きな液滴を使い, 高分子の分析が可能であることを報告した[17]. この後も, 様々な手法が提案されており, 安定な液滴を利用した DART と呼ばれる大気中での分析なども提案され, 装置も市販されている[18]. このような分析装置は, 様々な材料の分析を可能としており, これまでの二次質量分析法とは異なったアプリケーションが提案されている.

一方, クラスタイオンの持つ高いスパッタ率を利用し, Static-Limit そのものを向上させる試みもある. 既に, いくつかの生体高分子材料においては, Static-Limit を越え, 生体高分子をスパッタリングする Dynamic-SIMS 測定も可能となっている. これは, 分子を壊す速度より, 分子をスパッターする速度が高いことによるためと考えられている. 生体高分子などの D-SIMS を実現し, 深さ分析への応用も検討されているが, 大きな生体高分子には今のところ成功していない. 一方, 有機ポリマーなどでは, 深さ方向分析に成功している例も多く, 例えば, フェノール系酸化防止剤の代表的なものである Irganox-1010 や PMMA などの深さ方向分析には成功している. 高分子の場合には, 分析するときの試料温度を制御することにより深さ分析に成功している例もあることから, イオン衝突による単純な破壊だけでなく, 衝突により生成したラジカルによる破壊なども考えられる. 温度を上げてラジカルの寿命を短くする方法や温度を下げて反応を抑制する方法などが試みられており, 現在のところ定まった手法はない.

筆者らは, 数百から数千のサイズを持つクラスタの利用をこれまでに進めており, 半導体の極浅注入や表面平坦化, 更には薄膜形成など様々なプロセス技術を開発してきた. このような大きなクラスタを SIMS などの分析に用いている. 断熱膨張を用いてクラスタを形成するため, 気体にできる材料であれば, 何でもクラスタにできるという長所がある. 大きなクラスタを用いる利点の一つとして, 一次イオンの入射速度を極めて低くすることが

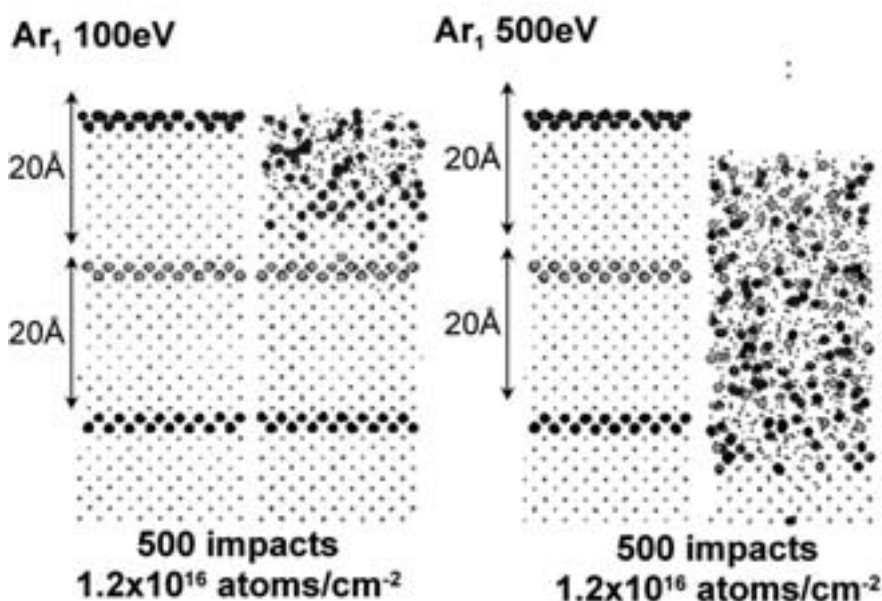


Fig. 6. Snapshots of Si irradiated with Ar monomer and cluster ions. Mixing of Si atoms is clearly observed.

できるということであり、高分子の分析に必要なダメージの低減が可能となる。

図 7 にそのスペクトルを示す[19]。クラスターの入射速度が数 10 から数 100 eV/atom の時には、アミノ酸分子が分解し、フラグメントイオンが観測されるが、入射速度を 5 eV/atom 程度に下げるとフラグメントイオンはほとんど観測されていない。このような高分子からのフラグメントのほとんどない SIMS というものはこれまで報告されておらず、大きなクラスターを用いる SIMS の特徴である。最近、Z. Postawa らは MD シミュレーションを用いて[20]、極低速のクラスターを用いるときには、フラグメントがほとんど起こらずにスパッタできることを示しており、分子の結合エネルギーと同程度まで 1 原子あたりの入射イオンエネルギーを下げることが有効であることが理論的にも示されている。

6. まとめ

多数の分子・原子からなるクラスターイオンが持つ非線形照射効果は、多数の原子が同時に同じ場所に衝突する、空間的・時間的コヒーレンシーによって生じており、モノマーイオンでは起こらない全く新しい現象である。

このようなクラスターの持つ非線形照射効果を利用したプロセス技術として平坦化プロセスを取り上げ、そのメカニズムについて検討した。クラスターによる平坦化技術は、現在唯一のドライ平坦化技術とあってよく、様々な応用分野への検討が進みつつある。また、クラスターイオンを用いるナノプロセス技術は、我が国主導の技術として海外からも高い

注目を集めている。新しいプロセス技術開発は、多大な労力と時間がかかるものであるが、デバイス技術に革新をもたらす可能性を秘めており、今後様々な分野へ展開し、新しいデバイスの創出に寄与すると期待されている。本稿ではふれることのできなかった、イオン注入や薄膜形成といった分野でも画期的な成果が報告されており、従来のイオンビーム技術の延長ではなく、その限界を打破する新しい原理に基づく新技術として位置付けされている。

一方、SIMS を用いる分析手法はこれまで半導体の進歩と共に大きく発展してきており、実用的な分析手法として確立している。しかし、2000 年以降、クラスター SIMS に代表される新しい SIMS 技術の研究が急速に進展しており、これまで不可能と考えられてきた分野への応用が展開している。半導体などの無機材料だけでなく生命科学への応用を視野に入れた飛躍的な展開が期待されており、まさにルネサンスを迎えつつあるといえる。高感度・高分解能という特徴を生かした応用分野の開拓には、その基礎となるイオンの相互作用や二次イオン化のメカニズムという古くて新しい課題への挑戦も必須であり、基礎・応用の両面から多角的な研究が望まれている。一方、SIMS 分析装置には高価な表面分析装置というカテゴリーだけでなく、ラボで手軽に使える分析装置というカテゴリーの開拓も必要である。

イオンビームは、イオンの発見以来 100 年の間に技術革新を繰り返しながら、主にモノマーイオンを用いることにより半導体などの先端分野からめがねのフレームといった民生品など幅広い分野での応用が進んできた。大きな分子原子の集合体を使うクラ

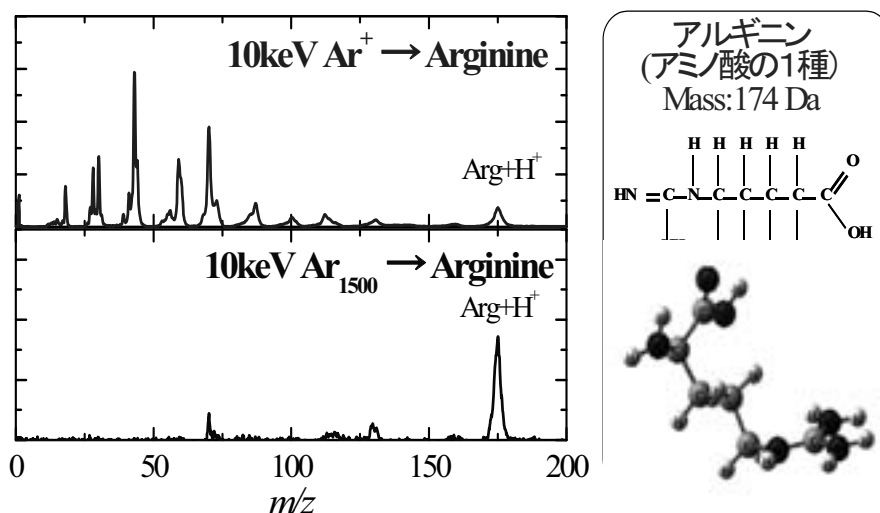


Fig. 7. Secondary ion spectra of arginine by using with Ar monomer and cluster ions. Many fragment ions are appeared in the spectrum with monomer ions, and substantial suppression of fragment ions in the spectrum with Ar cluster ions is observed.

スターイオンは、これまでのイオンビーム技術とは大きく異なった原理による相互作用を有しており、イオンビーム技術の分野に新しい展開が進行している。欧米での研究開発も活発化してきており、今後ますます基礎現象の解明からその応用に至るまで研究開発が進むものと予想される。

7. 参考文献

- [1] I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki, and N. Toyoda, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **164/165** 944, (2000).
- [2] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Materials Sci. Engineering R* **34**, 231 (2001).
- [3] H. Q. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brein, and R. E. Smally, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [5] J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kitani, and I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **112**, 89 (1996).
- [6] J. Matsuo, M. Akizuki, J. Northby, G. H. Takaoka, and I. Yamada, *Surf. Rev. Let.* **3**, 1017 (1996).
- [7] <http://www.tel.com/jpn/product/gas.htm>
- [8] A. Nishiyama, M. Adachi, N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo, and I. Yamada, *Applications of Accelerators in Research and Industry*, The American Institute of Physics (1999) pp.421-424.
- [9] N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo, and I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **161/163**, 980 (2000).
- [10] A. Nakai, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, and I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206**, 842 (2003).
- [11] 表面分析:SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用, D. Briggs, M. P. Seah, 志水隆一, 二瓶好正 (訳) .
- [12] T. Aoki and J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **228**, 46 (2005).
- [13] G. Gillen, R. L. King, and F. Chmara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 845 (1999).
- [14] B. Hagenhoff, P. L. Cobben, C. Bendel, E. Niehuis, and A. Benninghoven, *Proceedings of the SIMS-XI* (1998) p.585.
- [15] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, and J.C. Vickerman, *Anal. Chem.* **75**, 1754 (2003).
- [16] N. Winograd, *Anal. Chem.* **77**, 143A (2005).
- [17] J. F. Mahoney, J. Perel, S. A. Ruatta, P. A. Martino, S. Husain, and T. D. Lee, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **5**, 441 (1991).
- [18] R. Cody, J. Laramée, and D. Durst, *Anal. Chem.* **77**, 2297 (2005).
<http://www.jeol.co.jp/products/product/dart/index.htm>
- [19] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256**, 493 (2007).
- [20] L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd, and Z. Postawa, *J. Phys. Chem. C* **112**, 521 (2008).