

金属クラスター錯体を用いたクラスターイオン銃の開発

藤本 俊幸, 溝田 武志, 野中 秀彦, 黒河 明, 一村 信吾
産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門
〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1

(2004年11月15日受理; 2005年1月13日掲載決定)

クラスターイオンビームは材料を低損傷かつ高スループットで加工する手段としての期待から研究が進められている。クラスターイオンビームでは単イオンのビームと比べて, ①原子当たりの電荷が少ないため試料のチャージアップを防げる, ②質量が大きいので同じエネルギーを持ちながら衝突時の速度が遅く Atomic mixing を低減できる, ③衝突時にクラスターの分裂・飛散による横方向スパッターができるといった優位性が期待できるが, これまで原子数がそろったイオンビームを安定して得るのが難しかった。我々は複数の金属原子が骨格構造を形成し, その周りを有機物が配位した分子である金属クラスター錯体をイオン源として利用することで, 構成原子数のそろったイオンビームを安定して得ることに成功し, 炭素膜やシリコン基板に照射しその効果を確認した。

Development of the compact cluster ion gun using molecular metal cluster complexes

Toshiyuki Fujimoto, Takeshi Mizota, Hidehiko Nonaka, Akira Kurokawa
and Shingo Ichimura
Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST
1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

(Received: November 15, 2004; Accepted: January 13, 2005)

Cluster ion beam have been extensively studied to achieve low damage, high precision and high throughput fabrication. The essential features of the cluster ion beam arise from small specific charge of atom, slow velocity of the cluster and capability of the atoms in the cluster spread apart at the impact. Low velocity of the cluster might avoid atomic mixing of the sample, and disintegration of the cluster might enable a lateral sputtering.

The cluster ion beam is a potential tool for advanced fabrications, however some problems such as a requirement of complex instruments, difficulty to get uniform cluster size and shape, unstable beam current and so on still remain. To overcome the situation, we chose the stable cluster molecule, metal cluster complexes, as a source. We have achieved to produce uniform cluster ions and to observe resulting surfaces after the cluster ion beam irradiation.

1. 緒言

ナノテクノロジーをはじめとする微細加工技術の進展にともない、微小部位の幾何形状や組成分布を正確に評価する手法の開発が望まれている。半導体産業を例にとると、2010年には表面から深さ10 nm程度の組成分布を0.1 nmの分解能で評価できる手法の開発が必要とされている[1]。通常、深さ方向の組成分布はイオンビームを試料表面に照射しながら表面を徐々にはぎ取り、はぎ取られた、あるいは表面に現れた元素を計測することによって行われている。イオンビームの照射により試料原子の混合(Atomic mixing)や表面粗さが増加すると測定の分解能に悪影響を与えるため、侵襲が極めて少ない表面剥離技術が必要である。

一方、イオン源として複数個の原子の集合体(クラスター)を用いたクラスターイオンビームは材料を低損傷かつ高スループットで加工する手段としての期待から研究が進められている[2]。クラスターイオンビームでは単イオンのビームと比べて、①原子当たりの電荷が少ないため試料のチャージアップを防げる、②質量が大きいので同じエネルギーを持ちながら衝突時の速度が遅くAtomic mixingを低減できる、③衝突時にクラスターの分裂・飛散による横方向スパッターができるといった優位性が期待できる。しかしながらこ

れまで主に研究されてきたクラスターイオンビーム装置ではクラスター源として希ガスの断熱膨張による凝集を利用しているため、原子数がそろったイオンビームを安定して得るのが困難であるとともに大型の装置が必要となっていた。我々はクラスターイオン源として化学的に合成・単離でき、分子内の結合が強固ではない、金属クラスター錯体を利用することによって、安定で小型の装置が実現できるのではないかと考え本研究を始めた。

金属クラスター錯体とは、複数の金属原子が骨格構造を形成し、その周りを有機物が配位した分子であり、構成原子種・数・構造の違った数多くの金属クラスター錯体が報告されている。金属クラスター錯体は特異な構造を持つことから、これまで主に触媒や、反応機構の解析・活性点の創成に利用されてきた[3]。代表的な金属クラスター錯体の構造および構成原子数をFig.1に示す。金属クラスター錯体あるいはコロイド様金属クラスターを用いることによって構成原子数が数十から数千のクラスター源として利用が可能である。

ここでは種々の金属クラスター錯体のイオン化について検討した結果および、得られた金属クラスター錯体イオンを固体表面に照射した結果について述べる。

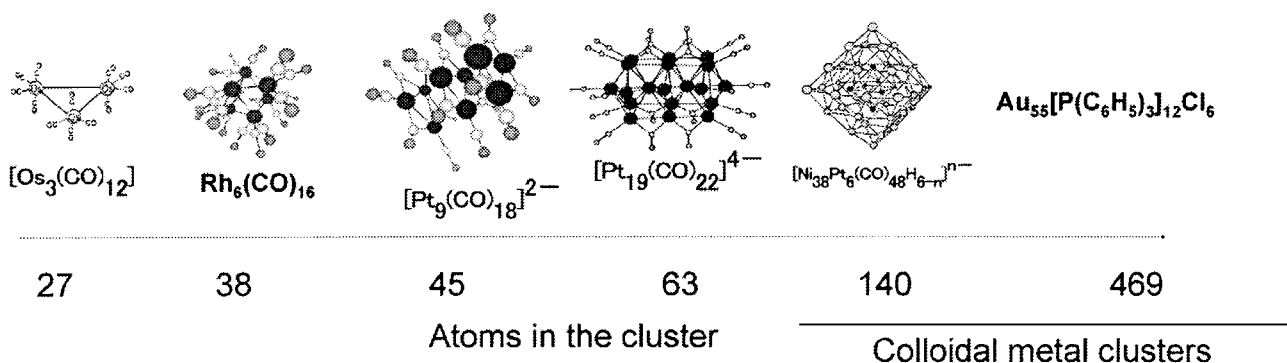


Fig.1 Typical metal cluster complexes with numbers of the atoms in the cluster.

2. イオン化法の検討

金属クラスター錯体のイオン化方法としては、電子衝撃 (EI: electron impact), レーザーイオン化 (LI: laser ionization), レーザー脱離イオン化 (LDI: laser desorption ionization), MALDI (matrix assisted laser desorption ionization), ESI (Electrospray ionization) 等数多くの方法が試みられている。ここでは小型クラスターイオン銃の開発を視野に入れてイオン化法の検討を行った。一部の金属クラスター錯体は昇華性を示す、すなわち加熱により有効な蒸気圧が得られることから、これらのクラスター錯体には装置が小型、かつ単純な構成で実現できるEIを中心に検討した。有効な蒸気圧を持たない(気化する前に分解してしまう)金属クラスター錯体に対しては溶液からのイオン化を考え、新たに開発した、インクジェットプリンターのノズルを利用したESI類似のイオン化方法を検討した。

3. 金属クラスター錯体蒸気のイオン化

金属クラスター錯体の蒸気圧やイオン化エネルギー等の物性はこれまでほとんど報告されていないことから、まず始めに金属クラスター錯体の真空中での挙動およびイオン化について検討を行った。金属クラスター錯体は昇華性を示す、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ を用いた。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (mw:906.7) および $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (mw:639.3) は Trigonal な金属骨格に12個のCOが配位した同じ構造であり、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (mw:906.7) および $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は Tetrahedral な金属骨格を有する同構造の分子である。金属クラスター錯体の精製はCO気流下での昇華により行った。

装置の概略をFig.2に示す。金属クラスター錯体試料は試料室中央に設置したクォーツ製のアンブルに充填し、アンブル外壁に接触させたシースヒーターによって加熱した。上方には質量数4000まで計測可能な四重極質量分析計 (QMS: ABB Extrel, Merlin) が、右側には飛行時間型質量分析計 (TOF) が配置されている。試料室、QMS部、TOF部はターボ分子ポンプを用いて独立に排気されており、それぞれの到達真空は 1×10^{-6} Pa, 8×10^{-7} Pa, 7×10^{-7} Pa である。

加熱によって生じた金属クラスター錯体蒸気は、上方のQMS直前に設けられた電子線照射部でイオン化され、生成したイオン種の分布を計測した。電子線のエネルギーは20 ~ 100 eVとした。

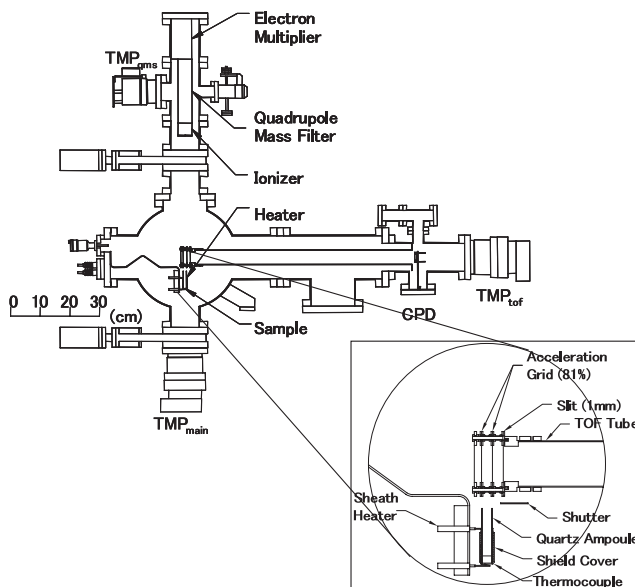


Fig.2 Setup of electron impact ionization QMS and XeCl laser ionization TOF with sublimation apparatus.

またアンブル直上には電極が配置してあり、電圧を印加した状態で電極間にレーザー光を照射し、生成したイオン種を右方に配置した飛行時間型質量分析計によって計測した。引出し電圧は3 kV, レーザーはXeClのエキシマーレーザー(波長308 nm)を用いた。

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の精製では通常130 °Cの昇華温度が用いられるが、高真空の試料室での加熱では60 °C以上で質量分析に十分なフラックスが得られた。EIおよびLIによって生じたイオン種をFig.3に示す。EIでは $\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$ ($n=0-12$) および極少量の2価のイオン $\text{Os}_3(\text{CO})_n^{2+}$ ($n=0-12$) が観察された。電子線のエネルギーを変化させても、フラックスパターンに有意な差は見られなかった。金属骨格の解裂を示すイオン種が観察されなかったことから、高真空中での加熱でもクラスターの骨格を保ったまま気化していると考えられる。

一方、LIではCOが配位した状態のイオン種が全く観察されず、 Os^+ , Os_2^+ , Os_3^+ のみが観察された。LIではCO配位子が完全に脱離していることから、クラスターイオンビームの質量数の「単色化」がより容易に行えることを示唆している。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ は同構造を有する $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ のうちもっとも安定[4]とされており、また100 eVの電子線照射でも解裂しなかったクラスター骨格が4 eV相当のレーザー光照射によって解裂しているのは興味深い結果である。

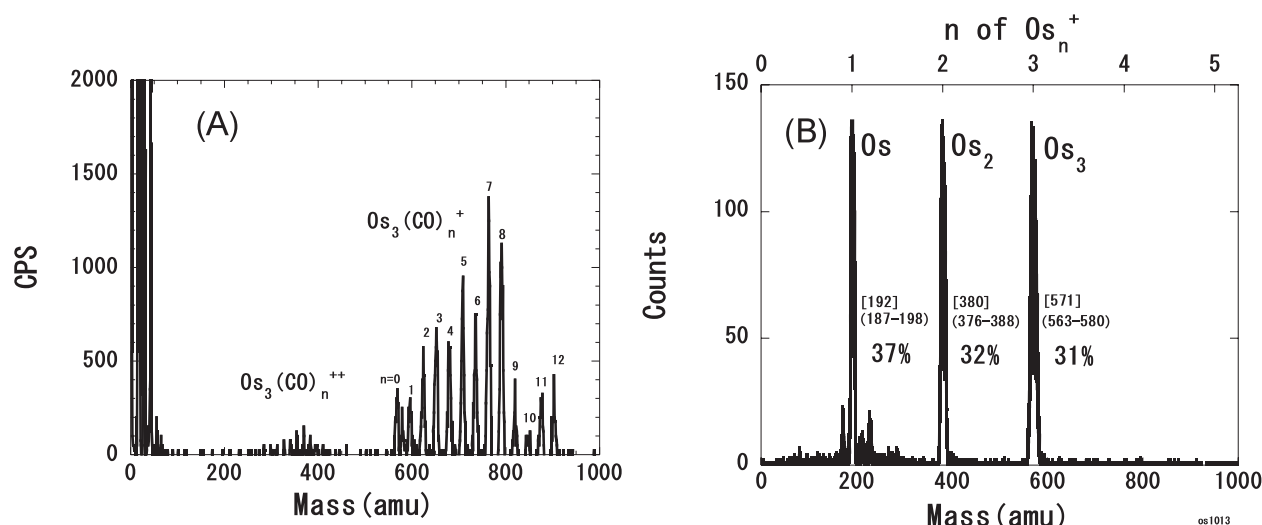
Fig.3 Mass distributions of $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ by (A) electron impact ionization and (B) laser ionization.

Table 1 Summary of electron impact ionization and laser ionization for sublimated cluster complexes.

	M.W.	骨格構造	真空中の振舞	EIによるクラスターイオンのYield	LIによるクラスターイオンのYield	クラスター源の可能性
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	1105.0		~110°Cで 蒸発開始	$\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$, $n=0-12$ $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^{++}$	常に $\text{Ir}>\text{Ir}_2>\text{Ir}_3>\text{Ir}_4$	○
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	747.7		室温で蒸発 絶縁破壊	測定不可	$\text{Rh}>\text{Rh}_2>\text{Rh}_3>\text{Rh}_4$	△
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	906.7		35°C付近で 蒸発開始	$\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$, $n=0-12$ $\text{Os}_3(\text{CO})_n^{++}$	$\text{Os} \sim \text{Os}_2 \sim \text{Os}_3$ の条件有	◎
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	639.3		-	解析不可	無	×

$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ を用いた実験でもEI, LI両イオン化は $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の時と同様の傾向を示した[5]. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ では室温付近から試料の気化が起こり、高圧部に付着した分解生成物により絶縁破壊が起こり測定不可能であった. 以下金属クラスター錯体蒸気からのイオン化について検討した結果をTable 1にまとめた.

4. 金属クラスター錯体溶液からのイオン化

蒸気圧を有する金属クラスター錯体にはこれまで述べてきた気相クラスター錯体のイオン化法が適応できる. しかしながら, 多くの金属クラスター錯体では加熱による分解等により有効な蒸気圧を持たない. これら多種の金属クラスター錯体の利用を可能とするためには溶液からのイオン化方法が最適である. 溶液からのイオン化では液滴を霧状に射出しイオン化するスプレイイオン化,

特に微小な液滴を形成するとともに電荷を与えることができるESIがアミノ酸やタンパク等フラグメントを起こしやすい試料の解析に用いられている. クラスターイオン源として金属クラスター錯体を有効利用するためには液滴の射出を制御出来ることが望ましい. インクジェットプリンターに用いられているインク射出ノズルは数 p1 という微小な液滴を再現性良く射出できることから, イオン源への応用を試みた[6].

インクジェットノズルは単ノズルの市販品を用い, 大気中で液滴を射出した. 液滴の状態はCCDカメラによってモニターした. 液滴は50 μm のオリフィスを通して真空容器に導入した. 試料はオリフィス直下のスキマー(ϕ 1 mm)を通過して試料室へ達する. スクロールポンプとターボ分子ポンプを用いた差動排気により初段のおよび試料室の到達真空度はそれぞれ30 Pa, 0.5 Paである. オ

リフィススキマー軸上に高圧を印加できる試料台 (Target) を設置した状態の概略を Fig. 4 に示した。

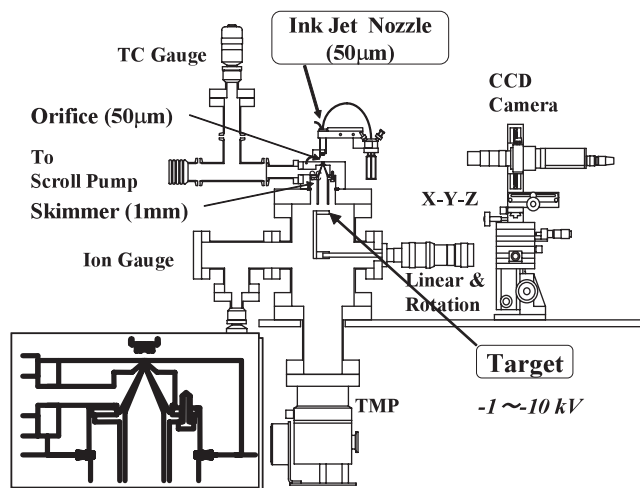


Fig.4 Setup of splay ionization using inkjet printer nozzle.

ESIでは液滴に電荷を載せるために数kVの高圧を用いるが, このシステムでは射出された液滴と大気との摩擦により液滴に電荷を持たせることが可能である. 溶液を1 kHzで射出することによって試料台で0.02 pAの電流が測定された. これは液滴当たり100個の正電荷を自然に得たことになる.

クラスターイオンが生成することを確かめるために, TEM用の炭素支持膜 (厚さ30 nm) を置いた試料台に高圧を印加して液滴を射出し, 照射後の支持膜の状態をTEMで観察した. 溶質にはコロイド様金クラスター (粒径 5 nm) を用いた. 溶媒は水:エタノール=1:1を用い, 濃度は液滴の電荷に対して大過剰量とした (3.8×10^4 clusters/drop).

液滴射出後の炭素膜の状態をFig.5に示す. 印加した電圧は-5 kVであった. 像下部中央に見られる黒点の直径は約 5 nmであり, 明瞭な金格子が観察された. 電荷とクラスターの濃度を考慮すると, この黒点はイオン化しなかった (電荷を持たなかった), 溶質の金クラスターが表面に降着したものと考えられる. このような金クラスターは支持膜全面で数多く観察された. 一方, 像中央に見られるような同心円がまれに観察された. 内円の直径は70-170 nmであり, 内円の内側は開放孔である. 電子線照射の影響で, 観察中に形が変形してしまうものも多いが, ほぼすべての同心円が

真円に近かった. このことから, 一つの加速されたクラスターイオンが炭素膜に衝突したことによって形成されたスパッタ痕であると考えられる. 用いた金クラスターの粒径 (5nm) に対して, 非常に広領域の炭素膜が消失しているのは興味深い結果である.

詳細な検討によって, 外円と内円の間では炭素膜の消失はすり鉢状に起きていることが分かった. 粒径5 nmの金クラスターは約3800個の金原子から構成されている. 加速エネルギーが等分配されると原子当たりの運動エネルギーは1.3 eV以下となり, 個別に炭素原子をスパッタするには少ない. また, TEM用炭素支持膜はアモルファスでありグラファイトのような強固な構造ではなく熱的に不安定である. 以上のことから, 広領域の炭素支持膜消失は金クラスター衝突によって局所的に生じた熱が関与していると考えている.

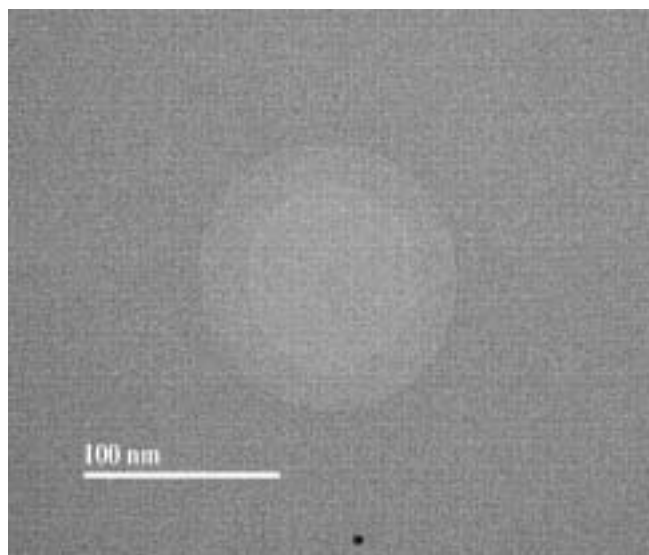


Fig.5 Electron micrograph of the carbon sheet after 10 min irradiation of the colloidal gold cluster ion prepared by inkjet ionization.

インクジェットノズルを用いたイオン化が有効であることが確認されたことから, 溶質に $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ を用いて, クラスター錯体イオンの生成を試みた. 生成したイオンの検出は装置の試料台を外し, オリフィススキマー軸上に設置したQMSによって行った. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ を CH_2Cl_2 に溶解し, 溶液の粘度および極性向上のため10 %程度ジメチルスルフォキシド (DMSO) を加えた溶液を射出しても, クラスター錯体イオンを安定に検出することはできなかった. 市販のエレクトロスプレー

質量分析装置 (ESMS) を用いた同溶液の測定でも, 溶媒に純水やメタノールを添加してもクラスター錯体イオン (正負とも) を安定に検出することはできなかった. メタノールを溶媒として用い, ナトリウムメトキシドをイオン化補助剤として加えることによって ESMS でオスミウムクラスターからの負イオンの生成が報告 [7] されているが, 後述のような正イオンの生成は報告例がない.

射出した溶液に含まれる金属クラスター錯体をイオン化するために, スキマー-QMS 間にトリアコトタングステンを用いた電子線照射部を設置した. 70 V の電子線を照射したところ, 安定なイオンを検出した. 検出したクラスター錯体イオンのフラグメントパターンを Fig. 6 に示した. $\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$ ($n=0-12$) すべてが生成しているのは錯体蒸気に電子線照射したのと同様であるが, Fig. 3 (A) と比較するとフラックスパターンに差が見られた. フラックスの強度分布の比較を Fig. 7 に示す. 錯体蒸気の EI では CO を数個失ったイオンが主であったが, インクジェット + EI では CO 配位子を失っていない $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}^+$ が主ピークとなっている. 詳細な機構は未だ解明されていないが, ESMS ではクラスター錯体イオンが検出されなかったことから, 液滴に捕捉された電子による影響ではなく, 気相のクラスターを直接イオン化している可能性が高く, 周囲に存在する気相分子の種類や密度の違いがフラックスパターンの差を生じていると考えている.

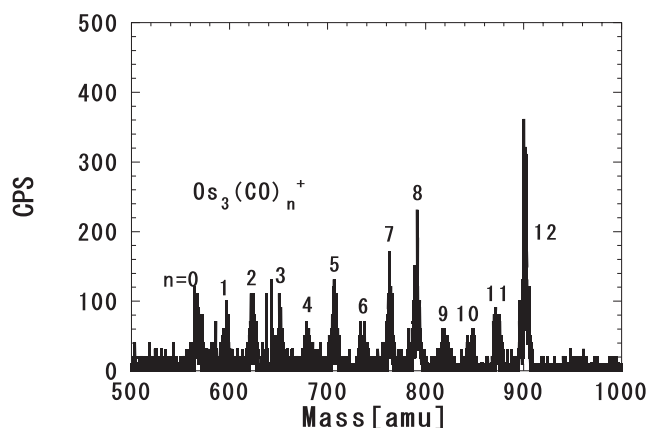


Fig. 6 Mass distribution of the $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ by electron impact-assisted inkjet ionization.

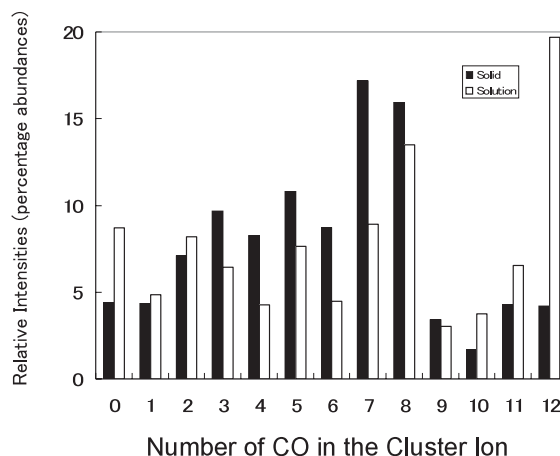


Fig. 7 Comparison of the mass distributions by electron impact ionization (filled) and electron impact-assisted inkjet ionization (open).

5. EI を用いた金属クラスター錯体イオン銃

これまでの検討結果を基に, もっとも小型で安定したビームを実現できる可能性が高い金属クラスター錯体蒸気を用いたイオン銃を作製した. 作製には Ion Optika 社製 C_{60} 用イオン銃をベースに用いた. Fig. 8 はイオン銃の概略である. イオン源は $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ を, イオン化法は EI を用いた. ウィンフィルターでビーム電流が最大になるように調整したところ約 1 nA のビーム電流が得られ, その時のビームサイズは約 $\phi 3 \text{ mm}$ であった. 前述の EI による $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ のフラックスパターンから, $\text{Os}_3(\text{CO})_7^+$ および $\text{Os}_3(\text{CO})_8^+$ を主としたクラスターイオンビームであると考えられる. 基板にはシリコン (111) を用い, 10 kV に加速したクラスターイオンビームを 45 度の入射角で照射した. 基板表面にはビーム照射有無の差を評価するために SUS 製メッシュでマスクした.

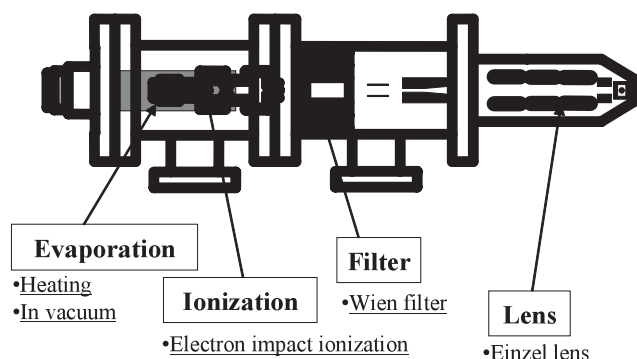


Fig. 8 Schematic representation of compact cluster ion gun using electron impact ionization for sublimated metal cluster complexes.

Fig.9に1時間照射した表面におけるスパッタ深さをAFMで評価した結果を示す. 図上部は対応する箇所の表面像である. AFMによって評価されたスパッタ深さは約3.6 nmであったことから, ここのスパッタ速度は0.06 nm/minとなる. 現状ではビームの均一性や安定性, およびスパッタされた基板の体積に対する評価が不十分であるので粗い見積もりになるが, シリコンの密度に $2.33\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を用い, 45度で入射したビームが一様に表面をスパッタしたと仮定するとクラスター当たりのシリコンのスパッタ収率は最大で約 $76\text{ atoms}\cdot\text{cluster}^{-1}$ となる.

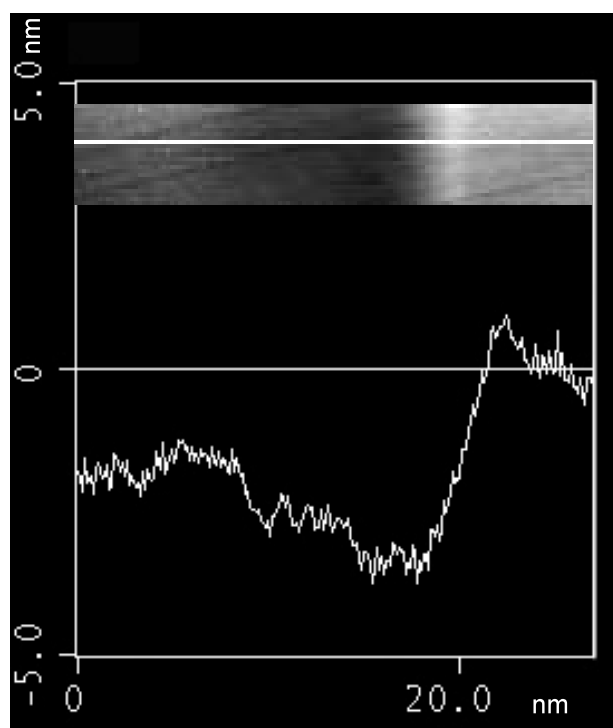


Fig.9 Sputtered depth at the Si(111) surface after 1hr irradiation of the Os cluster.

6. まとめ

金属クラスター錯体を用いた小型で安定なクラスターイオンビームを実現するために, クラスター錯体のイオン化方法について検討し, その結果を基に電子線衝撃イオン化を用いたクラスターイオン銃を作製して, シリコン基板へのスパッタ効果の観察に成功した. 現在, クラスターイオンビームの更なる安定化を考慮しつつスパッタ荒れやスパッタ効果の加速エネルギー依存性, クラスターイオン種依存性等について検討中である. また, 既に述べたとおり, 金属クラスター錯体には

蒸気圧を持たない分子が多種存在する. インクジェットノズルを用いた溶液からのイオン化法はこれらの利用を可能とする優れたイオン化法である. 今回作製したイオン銃のクラスター蒸発部を改造することによって, 金属クラスター錯体の構成元素や骨格構造がスパッタ効果に及ぼす影響についても検討する予定である.

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2001ed., Semiconductor Industry Association, (2001).
- [2] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda. Nucl. Instrum. Meth. B, **206**, 820 (2003), and references therein.
- [3] B.G.F. Johnson (ed.), "Transition Metal Clusters", Wiley, New York (1980); M. Ichikawa, "Tailored Metal Catalysis", ed. by I. Iwasawa, pp.183-263, D. Reidel, Dordrecht (1986); B.C. Gates et al. (ed.), "Metal Clusters in Catalysis", Elsevier, Amsterdam (1986); J. M. Basset (ed.), "Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis", kluwer, Dordrecht (1988)
- [4] B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis, B.H. Robinson, J. Chem. Soc. A, 341 (1967).
- [5] T. Mizota, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, Appl. Surf. Sci., **231-232**, 945 (2004)
- [6] T. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa, S. Ichimura, Surf. Interface Anal., in press.
- [7] W. Henderson, J.S. McIndoe, B. Nicholson, P.J. Dyson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 519 (1998)