

解説

## クラスターイオンの表面分析への応用

眞田 則明\*

アルバック・ファイ (株) 〒253-8522 茅ヶ崎市円蔵 370

\*noriaki\_sanada@ulvac.com

(2008年2月26日受理; 2008年3月27日掲載決定)

有機材料または生体の表面分析にクラスターイオンの利用が増加している。クラスターイオンの生成技術, 特徴的なスパッタリング過程, その表面分析への応用について, 現状の報告をおこなう。

## Recent Progress of Cluster Ion Beam Technology And Its Application for Surface Analysis

N. Sanada\*

ULVAC-PHI, Inc., Enzo 370, Chigasaki 253-8522, Japan

\*noriaki\_sanada@ulvac.com

(Received: February 26, 2008; Accepted: March 27, 2008)

Cluster ions have been increasingly applied to surface analysis of organic and bio materials. Recent progress of cluster ion beam formation, sputtering process of cluster ions, and their application for surface analysis are reviewed.

### 1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS; Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 法は, 表面から深さ 1 nm 程度の領域の化学構造情報を取得する手法として多方面に利用されている。TOF-SIMS 法の分析手法としての特徴は, 高感度かつ 100 nm 程度の高空間分解能で材料表面および表面近傍の分子情報が得られることにある。一方, TOF-SIMS 法を高分子・有機機能材料, 生体・医薬関連などに利用する場合の問題点としては, (1) 一般にイオン化効率が材料, マトリクスに強く依存するために定量性に問題があること, (2) 高質量数のイオンが得られにくいこと, (3) イオン化機構がソフトではないためにフラグメンテーションが起りやすく解析が容易でないこと, また, (4) いわゆる

スタティックリミットを超える一次イオン照射をおこなうと, スパッタリング損傷や原子ミキシングなどの致命的な試料変質が生じ, 必要とする測定結果が得られなくなる点である。(4)の問題点については, X線光電子分光 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 法などの他の表面分析手法でイオンスパッタリングを利用する際にも, 同様に問題となる。

クラスターイオンの利用は, (2) ~ (4) の問題点の解決に向けてきわめて有効な手段であると考えられ, 最近大きな注目を浴びている[1,2]。実際, イオンスパッタリング技術を有機材料または生体の表面分析に利用している研究者は, 現在ある種のパラダイムシフトに見舞われているとあってよい。2001年奈良[3]での学会発表, 製品発表を契機にして, またたく間に TOF-SIMS 法で, クラスターイオン ( $Au_n$ ,

Bi<sub>n</sub>) が一次イオンとして一般的に利用されるようになった。また、TOF-SIMS 法と XPS 法で、C<sub>60</sub> イオンを用いた分析の実施例が増加している。さらに、有機材料または生体の分析にどのようなクラスターイオンが有用であるのかを解明するために、数多くの研究が進められている。

クラスターイオンの利用は、スパッタリング原理という点では表面分析の教科書を書き換えるような大きな変化といえる。従来 SIMS コミュニティでは、スパッタリング過程を Boltzmann 方程式に基づいた二体衝突による物質輸送を基礎とする線形カスケード理論[4]で説明していた。実際、現在入手できる日本語の SIMS の解説書[5,6]は、スパッタリング現象を線形カスケード理論によって説明している。成書で非線形理論について言及している場合でも、SIMS 分析やデータ解釈における実用性については否定的なニュアンスであった。従来 SIMS で用いられてきたイオン種と加速条件の場合、線形カスケード理論でスパッタリング現象が説明できる場合がほとんどであったから、これも当然といえるだろう。

一方、市販の TOF-SIMS 装置では 22~30 kV の Au や Bi 重金属イオンを一次イオンに利用するようになってきているが、このような高速重原子の場合には、単原子イオンによるスパッタリングでさえ、線形カスケード理論では説明できない現象が起きている。1985 年に出版された「マイクロビームアナリシス」[7]には、金試料に Au<sup>+</sup>原子イオンを照射した場合に、Sigmund の線形カスケード理論よりも著しく大きいスパッタリング収率を示す実験結果[8]が示され、当時の非線形理論ではこのデータを定量的に説明できないことを述べている。最近になって、Seah は Au<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターイオンによる金試料のスパッタリング収率[9]を詳細に解析し、定量的な説明を試みるとともに、Au<sup>+</sup>単原子イオンで金試料をスパッタリングした場合にも線形理論から乖離した高いスパッタリング収率が得られることを示唆している[10]。すなわち、現在市販されている TOF-SIMS 装置のユーザーの多くは、単原子イオンを使用する場合でも、解説書のスパッタリング理論では説明できないスパッタリング条件を日常的に使って分析をおこなっていることになるのかも知れない。

クラスターイオンや高速重原子イオンが表面と衝突した際に、大きな衝突痕(クレーター)ができることが知られている[11]。たとえば、5 keV の Ar<sup>+</sup>を Cu(111)試料に照射すると突起が生じる[12]のに対し、20 keV の Xe<sup>+</sup>を Ge(111)試料に照射した場合は、

0.1%の確率でクレーターが形成される[13]ことが報告されている。イオンが試料表面と衝突した後のクレーター形状は、隕石の衝突によるクレーターとの類似点が多いとされており[14]、クラスターと表面の衝突の説明に用いられることがある。図 1 に、アリゾナにある隕石の衝突痕であるバリンジャー・クレーターの断面図を示す。衝突のエネルギーが表面付近に留まっており、横方向に大きなクレーターと、それを取り囲む周壁が形成されていることがわかる。このような形状の衝突痕は線形カスケード理論では説明ができない。

隕石の衝突は全くコントロールできないが、クラスターイオンはエネルギー、運動方向、試料に照射される位置と時間をコントロールできる。さらに、TOF-SIMS 測定的一次イオンにクラスターを利用するためには、このすべてを精緻にコントロールする必要がある。

本稿では、このようなクラスターイオンに関する最近の知見と、実際の表面分析への応用について概説する。

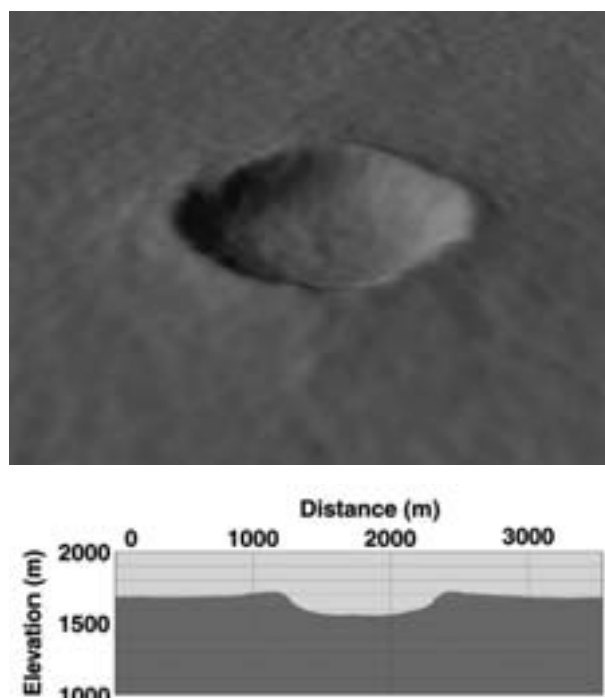


Fig. 1. A bird's-eye view and a cross-sectional view of Barringer crater using a digital elevation model [15,16] rendered by Kashmir 3D computer graphic software [17]. The meteor crater (Latitude 35° 1' North, Longitude 111° 1' West, Arizona, USA) was created about 50,000 years ago by a flying meteorite with a diameter of 45 m.

## 2. クラスターイオンの形成

クラスターイオンは、原子または分子の集合体であるクラスターが電荷を帯びたものである。クラスターは、イオンにすることで制御・検出評価ができるため、クラスターイオンの歴史はクラスターの研究史とほぼ重なる。過去 20 年以上にわたって、少数多体系としての固体でも気体でもないクラスターの特異な物理的性質[18]に関する基礎的な研究や、低エネルギービームとしての工学的な応用（高品質薄膜形成、イオン注入、表面加工）[19]などに着目した多方面の研究が、クラスターイオンを用いておこなわれてきた。

クラスターの定義は、クラスターを何に利用するかによって異なっている。本稿においては、表面分析に利用されている現状の理解を容易にするため、重原子であれば 2 個以上をクラスターとするとともに、多原子分子もクラスターとして一緒に取り扱うことにする。クラスターは、それぞれの原子および分子を結び付けている力によって分類することができる。金属結合による金属クラスター、ファンデルワールス力によるファンデルワールスクラスター（ガスクラスター）、フラーレンなど共有結合によって結合した共有結合クラスター（本稿では多原子分子と併せて扱う）、水素結合やイオン結合などの相互作用で集合したクラスター（本稿では巨大液滴についてのみふれる）が知られており、それぞれのクラスターイオンが知られている。

### 2.1. 金属クラスター

金属などの固体材料からクラスターを生成する研究は日本でも精力的に行われてきた。1970 年代中頃から、高温に加熱した密閉坩堝のノズルから金属蒸気を超高真空中に噴出し、断熱膨張に基づく過冷却現象を利用して金属クラスターを生成させ、電子衝撃によってイオン化したクラスターイオン（ICB: クラスターイオンビーム）を製膜に用いる方法が試みられた[20]。本法は高品質の薄膜形成の有力技術とみなされた[21,22]。欧米を含む各国でも、固体材料からクラスターを発生させる手法として、ガス凝縮法、レーザー蒸発法、アーク放電法、イオンビームスパッタ法、電界放出法などが研究されてきた。このうち、ガス凝集法は He や Ar などのガス中に、加熱やマグネトロンスパッタ法などにより金属を放出し、ガスとの衝突によって金属を凝集させる方法である。凝集させたクラスターはノズルを通して真空中に噴出されるとともにイオン化して、クラスター

イオンビームをつくる。この方法は、高融点物質や金属以外の物質を含む種々の材料に応用でき、比較的大きいクラスターを連続的に発生できる点が有利とされた。

この他、藤本らはインクジェットノズルから 5 nm 程度の Au コロイドを真空中に噴出するエレクトロスプレー様のイオン化により Au 巨大クラスターイオンを生成している[23]。ただし、このような巨大な金属クラスターイオンを表面分析に応用した例は今のところ多くない。

電界放出型は、タングステン等の金属針表面に、溶解させた金属を高電界で引き出す方法（液体金属イオン源）である。本法は、1950 年代に FIM の原理として開発され、1970 年代から集束イオンビームの発生方法として発展した[24]。1980 年代には本法によって Au, Bi, Al などについてクラスターイオンが生成していることが報告されていた[25,26]ほか、1990 年代には Orsay 核物理学研究所のグループが生成した Au クラスターイオンによる二次電子・二次イオン放出特性を詳しく調べている[27,28]。また、Swanson は Au, Bi, Al などの金属のクラスターイオン生成効率を系統的に報告した[29]。実際に電界放出型クラスターイオン源が TOF-SIMS の一次イオン源に応用されるようになったのは、市販装置による Au クラスターイオン SIMS の研究[30]以降である。さらに、Tempez らは、Au 液体金属イオン源から非常に大きなクラスターイオン  $Au_{100 \times z}^{z+}$  ( $\langle z \rangle = 4$ ) を分離して SIMS 分析に用いた[31]。また、Kollmer は、液体金属イオン源における Bi クラスターイオンが Au クラスターイオンよりも生成効率が高いことを示した[32]。本法によって生成した単原子の  $Au^+$  または  $Bi^+$  イオンは、信号強度、空間分解能、質量分解能、寿命などの点で従来の  $Ga^+$  イオン源と遜色ない性能が得られるために、TOF-SIMS の市販装置では Ga から Au, Bi への一次イオン源の置き換えが急速に進行しており、現在のクラスターイオン SIMS への注目を高める原因となっている。

### 2.2. 多原子分子

SIMS に応用された最初の多原子分子（イオン）は  $SF_6^0$ ,  $SF_6^-$  である[33]と考えられる。Appelhaus らは 1989 年のこの報告で高質量数イオンによる二次イオン強度の増強を報告し、クラスターイオンの SIMS への応用の可能性を示したが、ビーム強度が十分でなく、広汎な利用はされなかった。10 年ほど後に、市販の SIMS 装置に  $SF_5^+$  イオン源が導入され

た[34]が、これも空間分解能が十分でなかったこととライフタイムが短かったことから、一部での利用にとどまった。

Le Beyec らは、 $^{252}\text{Cf}$  添加や MALDI によるイオン化によって、インシュリン・アルブミンなどの巨大分子イオンを形成し、それらによる二次イオン放出効率[35]を研究した。さらに、 $\text{C}_{37}$ 、 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  分子一次イオンによる二次イオン放出効率[36]も研究している。Le Beyec はこれらの研究をまとめたレビューで、20~40 keV の  $\text{C}_{60}$  が SIMS に使われるようになることを指摘した[37]。実際に、その後数年で市販の  $\text{C}_{60}$  イオン源が開発され[38]、 $\text{C}_{60}$  をイオン銃内で加熱して蒸気とし、電子衝撃によってイオン化する方法で、1 ミクロン程度の空間分解能が達成された。 $\text{C}_{60}$  一次イオンは、後述するような高い二次イオン放出特性(3.2節)、特徴的な低損傷スパッタリング(3.3節)の性質から大きな注目を集めることになった。最近では、スパッタリング効率の点で  $\text{C}_{84}$  イオンが、選択スパッタリングを抑止する点で  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  に、それぞれ優位性があることも報告されている[39]。

一方、藤原らは分子量 1000 程度の有機金属錯体を用いた錯体分子イオン源を開発した[40]。クラスターイオンは試料内部に深く侵入しないと考えられ、高い深さ方向分解能での SIMS 分析が実現する可能性がある。最近、同グループは本法によって 1 nm 程度の深さ方向分解能を達成し[41]、半導体分析への応用の方向性を示唆している。

### 2.3. ガスクラスター

ガスクラスターは約 50 年前、Kantrowitz ら[42]および Becker ら[43]によって分子線の研究中に発見されたとされる。1972 年、Hagena らは超音速ノズルを用いて希ガスや  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  ガスの断熱膨張によってこれらのガスクラスターを生成し、クラスターサイズ [クラスターあたりの原子 (分子) 数] がノズルの孔径、気体の圧力、温度に依存していることを実験的に示した[44]。1988 年に、Henkes らはビームエネルギー 155 keV、ビーム電流 35 nA の  $\text{CO}_2$  クラスターイオンビームを Cu ターゲットに照射し、スパッタリング収率 600 という高い数値を得るとともに、Cu 表面が平坦化されることを報告している[45,46]。

日本では、1985 年に京都大学にクラスターイオン工学領域部門が設置され、クラスターイオンビーム技術の開発が継続して行われるようになった。山田らは分子動力学法によってガスクラスターイオンビーム (GCIB) と固体表面原子の相互作用を解析す

るとともに、ビーム電流の大電流化と種々の基板への照射実験を行い、GCIB の工業的な応用の可能性を示した[47]。また、イオンビームが照射される際に、二次粒子がビームの入射角に対して 90 度方向に飛び出して[48]、試料の突起部分を選択的に取り除くことによって平坦化されるというラテラルスパッタリングを提唱した。クラスターのサイズは、Ar の場合で数百から一万程度のものが得られている。

SIMS への応用に関しては、2001 年に豊田らがガスクラスターイオン源を利用した SIMS の実験結果を報告している[49]。その後、京都大[50]および兵庫県立大[51]のグループからクラスターサイズを選別した SIMS の報告がなされている。ガスクラスターの特徴は、巨大低速クラスターが得られることと、照射された一次イオンが試料に残存しないことである。前者の特徴については 3.4 節で述べる。

### 2.4. 巨大液滴

エレクトロスプレーイオン化法は液体試料などをイオン化して質量分析する手法であるが、これをクラスターイオンビーム形成に応用して一次イオンとした SIMS 測定が行なわれている。エレクトロスプレーによって生成するのは巨大多価クラスターイオンである。最近、平岡ら[52]および Cooks ら[53]によってエレクトロスプレーイオン化による一次イオンを用いた二次イオン質量分析が報告されており、後者 (DESI) は大気圧下で質量分析を行なう装置として市販されている。平岡らは、水分子のクラスターを用いると、ノズルの汚染が少なく長期間安定したビームが生成でき、かつ正・負双方のイオンの生成効率が高いと報告している。帯電液滴イオンは  $[(\text{H}_2\text{O})_{90000}+100\text{H}]^{100+}$  と推定されており[54]、10 kV 程度で加速したとすると、クラスターサイズは一般的なガスクラスターより大きく、速度は  $\text{C}_{60}^+$  ( $\text{Au}_3^+$ 、 $\text{Bi}_3^+$ ) と Ar ガスクラスターの間程度と考えられる。

## 3. クラスターイオンの表面分析への応用とその諸問題

固体表面に 1 個のクラスターイオンを照射した場合、その照射点はナノメートル・オーダーの極小領域である。クラスターイオンと固体表面との相互作用はピコ秒からナノ秒の多体衝突過程となる。ここでは、従来のイオンビームでは生じない、クラスターイオン特有の表面反応や表面照射効果が起こると考えられ、多くの理論およびシミュレーション結果が報告されている。これらの理論はまだ実験結果との

対比が十分でないものが多く、詳細は専門家に任せることとし、最近発表された理論のごく一部を紹介する。

### 3.1. 非線形スパッタリング理論

Orsay グループは、 $Au_n^+$  クラスターイオンによる金試料のスパッタリング収率を報告し、クラスターイオンの速度が同じ場合、スパッタリング収率  $Y$  をクラスターの数  $n$  の二乗で除した  $Y/n^2$  がほぼ一定になることを示した[9]。Seah は Sigmund の古典的なサーマルスパイク・モデルでこの実験結果が説明できるとした[10]。ここで、全スパッタリング収率  $Y$  が、

$$Y = Y_{lin} + Y_{th} \quad (1)$$

で表せるものとする。 $Y_{lin}$  は線形カスケード理論によるスパッタリング収率、 $Y_{th}$  は非線形な効果によるスパッタリング収率の増加分である。

Sigmund と Clausen によれば[55]、全スパッタリング収率  $Y$  は

$$\frac{Y}{Y_{lin}} \sim 1 + 0.06 Y_{lin} g \left( \frac{U}{kT_0} \right) \quad (2)$$

程度となる。ここで関数  $g$  は Gaussian に似たゼロから 1 より小さい一定値までをとる関数、 $U$  は試料の一原子あたりの結合エネルギー、 $T_0$  はサーマルスパイク温度である。一般に、 $Y_{lin}$  が 10 程度より大きいと  $Y_{th}$  の項が重要になる[55]。

ここで  $n$  原子からなるクラスターによるスパッタリングを考えたとき、 $Y_{th}$  が小さく無視できる場合は、スパッタリング収率は同じ速度の単原子によるスパッタリング収率  $Y_{lin}$  の  $n$  倍：

$$Y = nY_{lin} \quad (3)$$

と書けるが、 $Y_{th}$  が非常に大きいときは

$$Y \propto (nY_{lin})^2 \quad (4)$$

に近づく[56]。すなわち、 $Y/n^2$  はほぼ一定となる。

ただし、サーマルスパイク・モデルやその他の非線形モデルはいずれも定性的なモデルであり、物理的なイメージはまだよくわかっていない。今後もお、モデルの理解を深める必要があると考えられる。

### 3.2. クラスター一次イオンによる二次イオン生成の効率化

図 2 に、過去に文献で報告された、クラスターイオンによる二次イオン強度の増大率として報告された数値を、報告年に対してプロットしたものを示す。この図はサイエンスとしては無意味であるが、ジャーナリスティックな意味でクラスターイオンが SIMS コミュニティに如何にインパクトを与えたかを如実に語っている。Witmaack が 1979 年に報告した  $Xe_2^+$  の  $Xe^+$  に対する二次イオン強度の増大率はわずか数倍だった[57]が、ここ 30 年のうちに、報告された二次イオン強度の増大率は 5 桁となり、Irganox1010 の脱プロトン化分子イオンに対する  $C_{60}^+$  と  $Ga^+$  一次イオンの比較では、二次イオン強度が 20,000 倍という報告がなされている[62]。このような高い二次イオン生成効率が得られることが、クラスターイオンが急速に TOF-SIMS に用いられるようになった最大の理由である。

二次イオンの生成・放出のメカニズムはあまりよくわかっていない。有機物のイオン化メカニズムのモデルには、Rabalais らによるモデル[63]、Michl らによるモデル[64]などがあるが、いずれも励起された表面で適切なエネルギーの授受が起こるという定性的なモデルである。たとえば、Benninghoven のモ

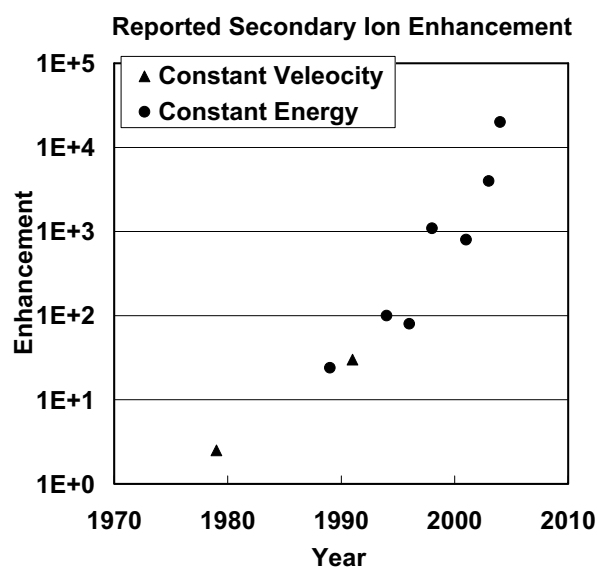


Fig. 2. The reported enhancement ratios of secondary ion intensity by using several kinds of cluster ions compared with atomic ions. Every point represents the reported ratio from the published paper by Witmaack [57], Appelhaus [30], Benguerba [25], Szymczak [58], Van Stipdonk [59], Kötter [31], Gillen [60], Weibel [61], or Xu [62].

デル[65]では、表面に存在する有機化合物が容易にイオン化される状態(前駆状態, プリカーサー状態: Precursor State)にあり, かつ, その化合物(或いは, その一部)が分子構造を保ったまま脱離するのに適切なエネルギーを一次イオンから伝播された時に, 分子イオンや擬似分子イオンが効率よく生成されると考える. このモデルでは, 激しくフラグメント化したイオンが, 一次イオンとの衝突中心付近で生成し, 分子イオンなどの大きなイオンは衝突中心から離れた場所で生成する. この二次イオン生成メカニズムはプリカーサーモデルと呼ばれ, いわゆるスタティック条件の二次イオン生成メカニズムを説明するために現在もよく用いられている.

このようなモデルの場合, TOF-SIMS による分子・擬似分子二次イオンの高感度化には, 試料の側では表面に存在する有機分子がイオン化が容易な状態にしておくこと, イオンビームの側では一次イオンからのエネルギー伝播をより効率的に行うことが必要となる. したがって, スパッタリングビームの化学的性質を利用した増感はむしろ期待せず, 表面の励起効率を高めるための一次イオン照射条件の検討を考慮するのが妥当である. 1 節で述べたように, クラスター一次イオン照射では, 非線形スパッタリングの効果により衝突のエネルギーが表面近傍に効率的に付与されるため, 表面横方向に大きなエネルギーが伝播され, 表面深さ方向へのエネルギー伝播が少ない. このため, クラスター一次イオンによる衝突のエネルギーが分子二次イオン生成に高効率的に寄与すると期待される.

Seah は最近の論文[56]で, 各種のスパッタリングイオンによる二次イオン収率と全スパッタリング収率の関係を解析している. Irganox1010 試料の脱プロトン化分子イオン(M-H)<sup>-</sup>の二次イオン収率について, 「線形カスケード」から「スパイク」までの広いスパッタリング率の範囲で, 脱プロトン化分子の二次イオン収率  $Y(M-H)^{-}$  と全スパッタリング収率  $Y$  の間に  $Y(M-H)^{-} \propto Y^2$  という関係があることを示した. 分子二次イオンの生成効率が, クラスターイオンの化学的な効果やではなく, 全スパッタリング収率に依存しており, スパッタリング収率を大きくすることで分子二次イオン収率が増加するという興味深い考察を示している.

### 3.3. C<sub>60</sub><sup>+</sup>による低損傷スパッタリング

Gillen らは, C<sub>x</sub><sup>+</sup>イオンを有機物のスパッタリングに適用することによって, 高い二次イオン収率を得

るとともに, (6<x) の範囲で特定の有機物に対してほとんど損傷がないスパッタリングができることを報告し, スタティックリミットを超えた有機物のデプスプロファイルの可能性を示唆した[60]. その後, C<sub>60</sub><sup>+</sup>イオン源が実用化されるとともに, クラスターイオンの中でも特に C<sub>60</sub><sup>+</sup>イオンが, 有機物試料の損傷が少ないことが指摘されるようになった[66]. このような有機物に対する低損傷のスパッタリングは C<sub>60</sub><sup>+</sup>イオンに特徴的にみられており, 他のクラスターイオンとの物理現象の差が大きい. Wucher, Winograd, Garrison らは, C<sub>60</sub>イオンはエッチング深さがイオンの飛程よりも大きく, ダメージ層が生成するよりも早くスパッタ除去が起きているというモデルを提案している[66].

XPS においても, C<sub>60</sub>イオンでスパッタ処理することにより, 有機高分子試料のスパッタ処理後の化学状態分析が可能となる例が報告されている[67-69]. 一方, TOF-SIMS の例として, 図 3 に, 市販の有機 EL ディスプレイパネルから, Ar<sup>+</sup>および C<sub>60</sub><sup>+</sup>で有機物層をスパッタ除去した後のマッピング測定結果を示す[70]. このパネルは, 赤・青・緑の 3 種類のピクセルが並んでおり, いずれのピクセルも Al 電極側

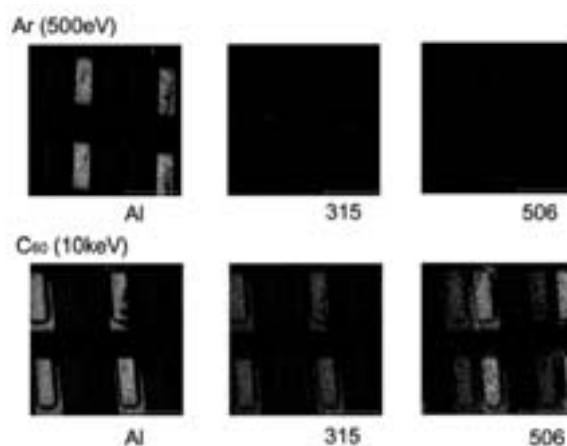


Fig. 3. Selected positive ion TOF-SIMS images of a commercially available organic light emitting diode device (organic EL display) after removing the top organic layer by ion sputtering [70]. 500 eV Ar<sup>+</sup> ion sputtering has been utilized for the upper images, and 10 kV C<sub>60</sub><sup>+</sup> ion sputtering has been used for the lower images. For both conditions, XPS is used to confirm that the ~100 nm-thick layer has been removed by the sputtering. Au<sup>+</sup> primary ion (30 keV) is used for the mass imaging of Al (27u), 315 u, and 506 u with 250×250-μm<sup>2</sup> field-of-view. After C<sub>60</sub> sputtering, organic molecular ions can be detected and each organic host material for light emitting layer can be estimated for red, green and blue pixels. On the other hand, Ar ion sputtering could reveal no molecular ions but Al distribution in red pixels.

の最表層の有機物層は同一であった。Ar<sup>+</sup>などの従来のイオン種では最表層をスパッタリング除去した後の有機物成分の検出は不可能であったが、C<sub>60</sub><sup>+</sup>スパッタリングでは有機物の低損傷での除去が可能であり、発光層の有機材料に関するデータ収集が可能となっていることがわかる。

一方、C<sub>60</sub><sup>+</sup>であってもすべての有機物に対してほとんど損傷がないスパッタリングができるわけではない。C<sub>60</sub><sup>+</sup>によるスパッタ中に炭素の蓄積などの原因によりスパッタリング率が下がり[71]、場合によってはスパッタリングが停止する[72]という問題が指摘されている。更に、試料の表面荒れの発生も指摘されている[73]。これらの解決策としては、試料の加熱・冷却や、イオンの加速エネルギーを高くすることでスパッタ除去できる深さが増加する[71]ことが報告されている。また、Shyueらは、10 keVのC<sub>60</sub><sup>+</sup>と200 eV程度の低速Ar<sup>+</sup>の同時照射により、表面炭素の蓄積が起こらなくなり、スパッタリングの停止が回避されることを報告している[74]。

### 3.4. 低速クラスターイオン

クラスターサイズが非常に大きい低速イオンビームによって表面で起こる物理現象は、高速クラスターイオンによって起こる物理現象と同じではないと予想される[75]が、その詳細はよくわかっていない。クラスターサイズが大きいイオンビームは、利用できる加速電圧に限界があることから低速イオンとなる。このような低速クラスターイオンでは、ほとんど二次電子が発生しない照射条件でも二次イオン放出が認められるとされている[37]。Wienらは質量数2×10<sup>6</sup>の一次イオン照射について、0.6 km/sの速度まで二次イオン放出を観察している[76]。

二宮、松尾らは、2000個程度のArガスクラスターを3 keVの加速(2.8 km/sec)でGly-Gly-Glyペプチド薄膜に照射した場合、フラグメントイオンがほとんど出ないにもかかわらず、プロトン化分子イオン(GlyGlyGly+H)<sup>+</sup>が検出されると報告している[77]。低速クラスターイオンで分子イオンだけをイオン化できる可能性を示唆しており、きわめて興味深い。また、国部らは、表面分析用途に開発した小型ガスクラスターイオン源の特性を報告し[78]、その中でポリエチレンテレフタレートに対してAr<sup>+</sup>単原子と比較して低損傷でスパッタリングがなされていることをXPSにより示している。

いずれの報告も、低速クラスターイオン特有のスパッタリング現象を示唆しており、比較的高速な

C<sub>60</sub><sup>+</sup>によるスパッタリング(10 keVの場合52 km/sec)とは異なるメカニズムによるスパッタリング、イオン化ができる可能性がある。近い将来に実用化における種々の問題点が解決し、数多くのデータが報告されることが期待される。

### 4. おわりに

近年、表面分析の有機材料または生体材料への応用は、かつてなく盛んになっている。高質量数の分子分布を高い空間分解能で得る測定技術は、有機分子デバイス・メタボロニクスなどの新しい潮流とも関連して、クラスターSIMSの目指すべき方向として重要であると思われる。

クラスターイオン技術の分野における日本の貢献は少なくない。ただし、イオンスパッタリングの基礎的なデータとして、松波[79]や山村の研究が現在も敬意を持って引用されていることを考えると、日本に限らず、基礎的なデータ集積に携わるグループが少ないことは気になることである。また、稿中ほとんど触れられなかったが、イオン分布から実際の分子の分布に変換するための定量性の問題も今後重要になってくるとと思われる。今後、基礎的なデータを精密に測定する実験とシミュレーション研究により、クラスターイオンによるスパッタリングと分子二次イオン放出のメカニズムの解明が進むことを期待している。

以上、クラスターイオン技術の進展と表面分析への応用について概説した。表面分析に関わる方々に、クラスターイオンの最近の急速な進歩をご理解いただくとともに、この分野における新たな発展にご助力くださる方が増えることを祈りたい。

### 5. 参考文献

- [1] D. G. Castner, *Nature*, **422**, 129 (2003).
- [2] N. Winograd, *Anal. Chem.*, **77**, 142A (2005).
- [3] A. Benninghoven, Y. Nihei, M. Kudo, Y. Homma, H. Yurimoto, and H. W. Werner (Eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XIII, Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003).
- [4] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [5] 日本表面科学会(編)「二次イオン質量分析法」丸善(1999).
- [6] D.ブリッグス, M. P. シーア(編)「表面分析: SIMS」アグネ承風社(2003).
- [7] 藤本文範, 「マイクロビームアナリシス」日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員

- 会 (編), pp.29-66, 朝倉書店(1985).
- [8] H. L. Bay, H. H. Andersen, W. O. Hofer, and O. Nilsen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **132**, 301 (1976).
- [9] S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. P. Depauw, D. Jacquest, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M. Fallavier, J. C. Poizat, and H. H. Andersen, *Phys. Rev. B* **65**, 144106 (2002).
- [10] M. P. Seah, *Surf. Interf. Anal.*, **39**, 634 (2007).
- [11] K. L. Markle, and W. Jäger, *Philos. Mag. A* **44**, 741 (1981).
- [12] G. Betz, and W. Husinsky, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **102**, 281 (1995).
- [13] J. C. Kim, D. G. Cahill, and R. S. Averback, *Surf. Sci.*, **574**, 175 (2005).
- [14] K. Nordlund, *Physics World*, **14**, 22 (2001).
- [15] SRTM1: <http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>.
- [16] E. Rodriguez, C. S. Morris, J. E. Belz, E. C. Chapin, J. M. Martin, W. Daffer, S. Hensley, Technical Report JPL D-31639, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, (2005).
- [17] 杉本智彦, Kashmir 3D V8.7.2 : <http://www.kashmir3d.com/>.
- [18] 菅野暁, 近藤保, 茅幸二 (編) 「新しいクラスターの科学 ナノサイエンスの基礎」講談社サイエンティフィク (2002).
- [19] 山田公 (編) 「クラスターイオンビーム基礎と応用 次世代ナノ加工プロセス技術」日刊工業新聞社 (2006).
- [20] T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki, S. Itho, M. Ozawa, M. Kodama, K. Tominaga, and T. Hattori, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces*, ed. by R. Dobrozemsky, F. Rüdener, F. P. Viehböck, and A. Breth, pp. 1603-1606, F. Berger and Söhne, Vienna (1977).
- [21] 山田公, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 52 回研究会資料 No.566, pp.1-10. (1987).
- [22] 安永政司, 「イオンビーム技術の開発」 pp.267-276, シーエムシー (1989,2001).
- [23] T. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa, and S. Ichimura, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 164 (2005).
- [24] J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson, *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Application*, Kluwar Academic / Plenum (2003).
- [25] J. Van de Walle and P. Joyce, *Phys. Rev. B* **35**, 5509 (1987).
- [26] J. Van de Walle, R. J. Tarento, and P. Joyce, *Z. Phys. D* **20** 17 (1991).
- [27] M. G. Blain, S. Della-Negra, H. Joret, Y. Le Beyec, E.A. Schweikert, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1625 (1989).
- [28] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M. G. Blain, E. A. Schweikert, G. Ben Assayag, and P. Sudraud, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **62**, 8 (1991).
- [29] L. W. Swanson, *Appl. Surf. Sci.*, **76-77**, 80 (1994).
- [30] B. Hagendoff, R. Kersting, D. Rading, S. Kayser, and E. Niehuis, *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII*, ed. By A. Benninghoven, P. Bertrand, H. N. Migeon, and H. W. Werner, pp. 833-836, Elsevier (2000).
- [31] A. Tempez, J. A. Schultz, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, A. Novikov, Y. Lebeyec, M. Pautrat, M. Caroff. M. Ugarov, H. Bensaoula, M. Gonlin, K. Fuhrer, and A. Woods, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **18**, 371 (2004).
- [32] F. Kollmer, *Appl. Surf. Sci.*, **231-232**, 153 (2004).
- [33] A. D. Appelhans, J. E. Delmore, *Anal. Chem.*, **61**, 1087 (1989).
- [34] F. Kötter, A. Benninghoven, *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 47 (1998).
- [35] A. Brunelle, P. Chaurand, S. Della-Negra, Y. Le Beyec, and G. B. Baptista, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **126**, 65 (1993).
- [36] K. Boussofiane-Baudin, G. Bolbach, A. Brunelle, S. Della-Negra, P. Hakansson, and Y. Le Beyec, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **88**, 160 (1994).
- [37] Y. Le Beyec, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **174**, 101 (1998).
- [38] S. C. C. Wong, D. E. Weibel, N. P. Lockyear, P. Blenkinsopp, R. Hill, and J. C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 219 (2003).
- [39] G. X. Biddulph, A. M. Piwovar, J. S. Fletcher, N. P. Lockyear, and J. C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **79**, 7259 (2007).
- [40] Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, and M. Tomita, *Surf. Interface Anal.*, **38**, 1539 (2006).
- [41] M. Tomita, T. Kinnno, M. Koike, H. Tanaka, S. Takeno, Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A., Kurokawa, and S.



- Ichimura, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 053123 (2006).
- [42] A. Kantrowitz and J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328 (1951).
- [43] E. W. Becker, K. Bier, and W. Henkes, *Z. Phys.* **146**, 333 (1956).
- [44] O. F. Hagen, W. J. Obert, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1793 (1972).
- [45] P. R. W. Henkes and R. Klingelhofr, *Vacuum* **39**, 541 (1989).
- [46] P. R. W. Henkes, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 360 (1990).
- [47] 山田公, 松尾二郎, *応用物理* **66**, 559 (1997).
- [48] N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, *Materials Chemistry and Physics*, **54**, 262 (1998).
- [49] N. Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, I. Yamada, and D. B. Fenner, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 214 (2003).
- [50] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **256**, 493 (2007).
- [51] M. Hashinokuchi, K. Moritani, G. Mukai, Y. Tanaka, N. Toyoda, K. Mochiji, T. Kashiwagi, and J. Nakagawa, *Abstracts of 4th Int. Symp. Practical Surface Analysis PSA-07*, Kanazawa (2007).
- [52] K. Hiraoka, K. Mori, and D. Sasakawa, *Eur. Phys. J. D* **38**, 225 (2006).
- [53] Z. Takáts, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R.G. Cooks, *Science*, **306**, 471 (2004).
- [54] K. Hiraoka, K. Mori, and D. Asakawa, *J. Mass Spectrom.*, **41**, 894 (2006).
- [55] P. Sigmund and C. Claussen, *J. Appl. Phys.*, **52**, 990 (1981).
- [56] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **39**, 890 (2007).
- [57] K. Wittmaack, *Surf. Sci.*, **90**, 557 (1979).
- [58] W. Szymczak, and K. Wittmaack, *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. B* **88**, 149 (1994).
- [59] M. J. Van Stipdonk, R. D. Harris, and A. Schwertkert, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **10**, 1987 (1996).
- [60] G. Gillen, L. King, B. Freibaum, R. Lareau, J. Bennett, and F. Chmara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 568 (2002).
- [61] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyear, P. Blenkinsopp, R. Hill, and J. C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **75**, 1754 (2003).
- [62] J. Xu, S. Ostrowski, C. Szakal, A. G. Ewing, and N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.*, **231-232**, 159 (2004).
- [63] G. M. Lanchester, F. Honda, Y. Fukuda, and J. W. Rabalais, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1951 (1979).
- [64] R. G. Orth, H. T. Jonkman, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1834 (1982).
- [65] A. Benninghoven, in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, ed. by A. Benninghoven, C.A. Evans, Jr., R. A. Powell, R. Shimizu, and H. A. Storms, pp.116-121, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [66] A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 6482 (2006).
- [67] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, and Y. Ohashi, *Surf. Interface Anal*, **36**, 280 (2004).
- [68] Y. -Y. Chen, B. -Y. Yu, W. -B. Wang, M. -F. Hsu, W. -C. Lin, Y. -C. Lin, J. -H. Jou, J. -J. Shyue, *Anal. Chem.*, **80**, 501 (2008).
- [69] 山本雄一, 代田直子, 山本清, *表面科学*, **28**, 348 (2007).
- [70] N. Sanada, 8th Int. Symp. on SIMS, Kichijoji (2005).
- [71] A. G. Shard, P. J. Brewer, F. M. Green, and I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.*, **39**, 294 (2007).
- [72] G. Gillen, J. Batteas, C. A. Michaels, P. Chi, J. Small, E. Windsor, A. Fahey, J. Verkouteren, and K. J. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 6521 (2006).
- [73] C. M. Mahoney, A. J. Fahey, G. Gillen, C. Xu, and J. D. Batteas, *Anal. Chem.*, **79**, 837 (2007).
- [74] B. -Y. Yu, Y. -Y. Chen, W. -B. Wang, M. -F. Hsu, S. -P. Tsa, W. -C. Lin, Y. -C. Lin, J. -H. Jou, J. -J. Shyue, *Anal. Chem.*, in press, DOI:10.1021/ac702626n (2008).
- [75] L. Rzenik, B. Czerwinski, B. J. Garrison, N. Winograd, and Z. Postawa, *J. Phys. Chem C* **112**, 521 (2008).
- [76] V. -T. Nguyen, K. Wien, I. V. Baranov, A. C. Novikov, and V. V. Obnorskii, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **10**, 1463 (1996).
- [77] S. Ninomiya, K. Ichiki, Y. Nakata, Y. Honda, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Extended Abstract of 8th Workshop on Cluster Ion Beam Technology*, Tokyo (2007).
- [78] T. Kunibe, T. Takahashi, and S. Shimizu, *Extended Abstract of 7th Workshop on Cluster Ion Beam and Advanced Quantum Beam Process Technology*, Tokyo (2006).
- [79] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Hikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, *At. Data Nucl. Data Tables*, **31**, 1 (1984).

## 査読コメント

### 査読者 1. 青木学聡 (京都大学)

クラスターを用いた SIMS 分析の可能性を論じるものとして、大変意義深いものであり、また内容についても個々のトピックにつき詳細な説明がなされていると考えます。一点挙げるとすれば、冒頭において、有機物、高分子の SIMS が直面している問題について簡潔に触れていただき、次世代のクラスターSIMS が目指す方向性を明らかにしていただくことを希望いたします。

#### [著者]

冒頭に 1 段を書き加え、TOF-SIMS の特徴と問題点、クラスターSIMS がこれにどのような回答を与えているかを記しました。また、「おわりに」の節に、将来の方向性として「高空間分解能での高質量数分子の分布測定」について説明を書き加えました。

### 査読者 2. 加連明也 (東レリサーチセンター)

著者が述べているように、近年におけるクラスターイオンの表面分析への実用化に伴い、その基礎や応用に関する研究報告は急速に増加しており、過去に遡ってその重要な研究事例をレビューし概要を報告しておくことは、非常に重要かつタイムリーであり、本誌に掲載する価値は十分にあると考えられる。ただし、以下について修正等、再度考慮いただくことをお勧めしたい。

#### [査読者 2-1]

第 2 節の冒頭で、クラスターを原子や分子の結合力 (金属結合、ファンデルワールス力、共有結合など) に基づいて分類している。これはこれで理解しやすい分類といえるが、2.1 節以降の説明では、クラ

スタライオンの生成あるいは表面分析への実用化の観点に基づいた分類で、金属クラスター、多原子分子、ガスクラスターなどと、必ずしも上記の分類とは一致していないため、読者の理解を助けるために、何らかの説明を加えた方が良いと思われる。

#### [著者]

第 2 節の冒頭で述べているクラスターイオンの分類と 2.1 節以降の内容が必ずしも一致していない点をご指摘いただきました。今回、クラスターイオンの分類が 2.1 節以降の内容と一致するように、カッコ書きを加え、「ガスクラスター」と「ファンデルワールスクラスター」が同じものと考えていること、「多原子分子」が「共有結合クラスター」を包括して含む概念として扱うこと、2.4 節の題名をイオン化の方法である「エレクトロスプレー」から「巨大液滴」というクラスターと並ぶ概念の言葉に変更し、「水素結合、イオン結合クラスター」の一例であることを明確にしました。

#### [査読者 2-2]

第 3.2 節の第二段落以降、プリカーサーモデルにおけるイオン化効率について説明がなされ、「イオンビームの側では一次イオンからのエネルギー伝播をより効率的に行なうことが必要となる。」との記述があるが、まさにクラスターイオンの特徴 (非線形効果) がその目的に活かせることを、この部分でもっと強調した方が良いのではないかと。

#### [著者]

第 3.2 節のプリカーサーモデルによるイオン化の説明の中で、クラスターイオンの特徴が表面近傍への効率的なエネルギー伝播にあることを書き加えました。