ネオン固体表面上からイオン衝撃脱離するクラスターイオンの観測*

立花 隆行^{*1}・深井健太郎^{*2}・藤田 慎也^{*2}小泉 哲夫^{*1,2}・平山 孝人^{*1,2}Observation of Desorbed Cluster Ions from the Surface of Solid Ne
by Low Energy Ion ImpactTakayuki TACHIBANA^{*1}, Kentaro FUKAI^{*2}, Shinya FUJITA^{*2},
Tetsuo KOIZUMI^{*1,2} and Takato HIRAYAMA^{*1,2}^{*1}Research Center for Measurement in Advanced Science, Rikkyo University, Tokyo, 171-8501, Japan^{*2}Department of Physics, Rikkyo University, Tokyo, 171-8501, Japan

(Received December 4, 2007, Accepted January 12, 2008)

Desorption of cluster ions (Ne_n^+) from a surface of solid Ne following 1.2 keV Ar^+ ion bombardment has been investigated. We have measured the desorption yield of the cluster ions as a function of thickness of Ne film. Kinetic energy measurement of mass-selected clusters is also presented. These results allow us to discuss the desorption mechanism of the cluster ions.

1. はじめに

数 keV の運動エネルギーをもつイオンと標的固体との相互作用は、物質の表面微細加工、表面分析、あるいは薄膜生成などへの応用を目的として研究されてきた¹⁾。研究の目的によって標的とされる物質は多種多様であるが、希ガス固体を対象とした研究では、全脱離収率測定や脱離粒子の観測により、スパッタリング機構の解明が積極的に進められてきた²⁻⁴⁾。その研究なかで、Ar 固体に 2.4 keV の Ar^+ を入射するとクラスターイオン、 Ar_n^+ ($n=1-28$) が脱離することが報告されている⁵⁾。非常に脆い希ガス固体から、イオン衝撃によって脱離する粒子がクラスターを形成することは、イオン-固体表面相互作用の観点からみて大変興味深い現象である。しかしながら、その詳細な脱離機構やクラスターイオン生成のメカニズムについては未解明な部分が多い。本論文では、1.2 keV に加速した Ar^+ 衝撃によって、Ne 固体表面上から脱離する Ne^+ とクラスターイオンの脱離収率の膜厚依存性と運動エネルギー分布の測定結果について報告する。

2. 実験装置

主実験真空槽 (8×10^{-9} Pa) には、四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer), クライオスタット, 試料ガス導入系, ファラデーカップが取り付けられている。イオン源には、電子サイクロトロン共鳴 (ECR; Electron Cyclotron Resonance) イオン源を用いた。ECR イオン源によって生成されたイオンは、引き出し電極と加速電極によってビーム化される。引き出されたビームは、電磁石とスリットによって特定の質量電荷比をもつイオンのみに選別された後、静電レンズと偏向板によって主実験真空槽中心に設置された試料基板まで誘導される。今回の測定では、入射イオン

に 1.2 keV に加速した Ar^+ を用いた。イオンの入射角は試料表面法線方向に対して 60 度である。試料破壊を最小限にするため、入射イオン電流は 10 nA 以下に抑えた。クライオスタットによって 4.9 K まで冷却した多結晶銅の基板に、Ne ガスを気相から凝縮させて試料固体を生成した。試料の膜厚は、試料ガス導入時の圧力と露出時間から凝縮係数を 1 として計算した。試料表面垂直方向 50 mm の位置に測定質量数範囲 0-400 amu の QMS が設置してある。QMS によって質量分別された脱離イオンは 2 次電子増倍管によってパルス検出される。検出信号は、適当な回路に通した後マルチチャンネルスケーラーに取り込まれる。阻止電位法による脱離運動エネルギー分布測定のために、試料基板と QMS の間には 4 枚の金属金網が設置されている。

3. 実験結果

3.1 質量スペクトル

Ne 固体表面上から Ar^+ 衝撃によって脱離するイオンの質量スペクトルを Fig. 1 に示す。Ne 固体の平均膜厚は 800 原

Fig. 1. Mass spectrum of positive ions desorbed from the surface of solid Ne (800 ML) by 1.2 kV Ar^+ impact. The sample temperature is 4.9 K.

* 平成19年11月14日 第48回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 立教大学先端科学計測研究センター (〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1)

^{*2} 立教大学理学部 (〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1)

子層 (ML) である。質量数から、 Ne^+ とクラスターイオン、 Ne_n^+ ($n \geq 2$)、の脱離が確認できる。荷電粒子入射による固体表面上からの粒子の脱離に対しては、放出 2 次電子の影響も含め、電子的な励起による脱離 (DIET; Desorption Induced by Electronic Transitions) 過程を考慮する必要がある⁶⁾。しかしながら、希ガス固体表面を対象とした DIET の研究において、 $n \geq 3$ 以上の脱離イオンの収率は非常に小さい⁷⁾。つまり、サイズの大きいクラスターイオンの脱離は、入射イオンと希ガス固体との物理的な衝突から生じると考えられる。また、脱離クラスターイオンのピークを比較すると、 $n=14$ と 15 の間に大きな強度差が見られる。クラスター源に超音速分子線の手法を用いた研究において、 Ne_{14}^+ は安定な構造、すなわちマジックナンバーであることが報告されている⁸⁾。このことから、サイズによる構造の違いが脱離イオンの質量スペクトルに反映されたと解釈できる。

3.2 運動エネルギー分布

脱離イオンの運動エネルギーの絶対値を測定することは凝縮層表面の帯電や試料と検出器間の接触電位差など不確定要素のため困難ではあるが、分布の特徴などから脱離機構を推測することは可能である。そこで、試料基板と QMS の間に設置されている金属金網に印加した阻止電位を走査することにより、 Ne_n^+ ($n=1-9$) の積分型エネルギースペクトルを測定した。結果を Fig. 2 に示す。Ne 固体の膜厚は 700 ML である。測定結果から、 Ne_n^+ ($n \geq 4$) のエネルギー分布は、2 eV 以下の成分が主であるのに対して、 Ne_n^+ ($n=1-3$) はそれより高エネルギーの成分を多く含んでいることがわかる。このことは、クラスターイオンの脱離機構がサイズによって異なることを示している。DIET における脱離希ガスイ

Fig. 2. Retarding voltage dependence of the yield of desorbed Ne_n^+ ($n=1-9$) from a solid Ne (700 ML). The incident Ar^+ energy is 1.2 keV. The sample temperature is 4.9 K.

オンの運動エネルギー分布の幅は 2-3 eV 程度であるが⁷⁾、入射粒子と標的固体間での直接の運動量授受によって試料表面から叩きだされるイオンのエネルギー分布はそれより幅の広い構造を持つことが知られている^{9,10)}。構造の特徴から見ると、 Ne_n^+ ($n=1-3$) の脱離機構にはスパッタリングによる過程が含まれていると推測できる。一方、 Ne_n^+ ($n \geq 4$) の様なサイズの大きいクラスターイオンについては、これとは別の過程を経由して脱離すると解釈できる。

3.3 試料膜厚依存性

Ar^+ 衝撃によって Ne 固体表面から脱離する Ne_n^+ 収率の膜厚依存性を Fig. 3 に示す。実験結果から、クラスターイオンの脱離収率が試料膜厚に強く依存することがわかる。 Ne_n^+ ($n=1-3$) は平均膜厚 5 ML 以下でも観測されるに対して、 Ne_n^+ の信号は 30 ML 程度でわずかに検出されはじめる。さらに膜厚を増加させると、観測されるクラスターの最大サイズが序々に増え、500 ML 付近で Ne_n^+ ($n=1-20$) の脱離が確認できるようになる。また、 $\sim 100-500$ ML で脱離収率は急激に増加し、この範囲で、 Ne_n^+ ($n=2,3$) の信号強度がモノマーイオンの強度を上回るようになる。膜厚 500 ML 以上では脱離収率とサイズ分布はほぼ一定となる。このことから、試料固体中での衝突反応が、サイズの大きいクラスターイオンの生成・脱離過程に深く関与していると考えられる。希ガス固体のような、凝集エネルギーが非常に小さい van der Waals 固体 (Ne; 0.02 eV) に数 keV のイオンが入射すると、固体中に高密度の衝突カスケード領域が生成される¹¹⁾。H. M. Urbassek らは、高密度の衝突カスケード領域がガス状になり、その領域が拡大する結果、固体内部から表面を破壊することで多量の原子やクラスターが真空中に噴流する様子を分子動力学法によるシミュレーションによって示した¹²⁾。このことから、固体中の衝突カスケード領域が気体となって真空中に放出される過程において、脱離イオンが周辺の原子と 3 体衝突を繰り返すことで、 $n \geq 4$ のクラス

Fig. 3. Desorption yield of Ne cluster ions as a function of thickness of Ne film. The incident Ar^+ energy is 1.2 keV. The sample temperature is 4.9 K.

ターイオンが生成されると推測できる。

この考えによれば、膜厚増加に伴い脱離収率とクラスターサイズの最大値が増加するのは、試料固体中に生成される衝突領域が拡大することで、噴流する気体密度が高くなるためだと解釈できる。また、膜厚500 ML以上での脱離収率飽和は、希ガス固体中の衝突カスケード領域のよりも試料体積の方が十分大きくなったためだと考えられる。

4. ま と め

1.2 keVに加速したAr⁺ 衝撃によってNe 固体表面上から脱離するモノマーイオンとクラスターイオンの脱離収率の膜厚依存性と運動エネルギー分布を測定した。測定結果から、クラスターのサイズによって脱離機構が異なることが明らかになった。Ne_n⁺ (n≧4) のようなサイズの大きいクラスターイオンは、試料表面からスパッタされるのではなく、固体中に生成された高密度な衝突カスケード領域が気体となって真空中に放出される際に、脱離イオンが周辺の原子と衝突を繰り返すことでサイズの大きいクラスターイオンが生成されると考えられる。

〔文 献〕

- 1) H. H. Andersen and H. L. Bay: in *Sputtering by Particle Bombardment*, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981).
- 2) D. J. O'Shaughnessy, J. W. Boring, J. A. Phipps, R. E. Johnson: Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B, **13** (1986) 304.
- 3) J. Schou: Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B, **18** (1987) 609.
- 4) R. Pedrys, B. Warczak, P. Leskiewicz, J. Schou, O. Ellegaard: Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B, **157** (1999) 121.
- 5) D. E. David, T. F. Magnera, R. Tian, D. Stulik, J. Michl: Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B, **14** (1986) 378.
- 6) T. E. Maday: Surf. Sci., **299/300** (1994) 824.
- 7) G. Dujardin, L. Philippe, M. Rose, T. Hirayama, M. J. Ramage, G. Comtet, and L. Hellner: Appl. Phys. A, **66** (1998) 527.
- 8) T. D. Mark, P. Scheier: Chem. Phys. Lett., **137** (1987) 245.
- 9) R. Souda: Phys. Rev. B, **63** (2000) 125420.
- 10) R. Souda: T. Suzuki, E. Asari, and H. Kawanowa: Phys. Rev. B, **60** (1999) 13854.
- 11) J. Michl: Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc., **53** (1983) 255.
- 12) H. M. Urbassek, K. T. Waldeer: Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 105.