金属クラスター錯体イオンビームの発生とその応用*

藤原 幸雄^{*1}・近藤 貢二^{*1}・寺西 義一^{*1}・渡辺 幸次^{*1}
野中 秀彦^{*1}・齋藤 直昭^{*1}・井藤 浩志^{*1}・藤本 俊幸^{*1}
黒河 明^{*1}・一村 信吾^{*1}・富田 充裕^{*2}

Production and Applications of Metal-cluster-complex Ion Beams

Yukio FUJIWARA^{*1}, Kouji KONDOU^{*1}, Yoshikazu TERANISHI^{*1}, Kouji WATANABE^{*1},
Hidehiko NONAKA^{*1}, Naoaki SAITO^{*1}, Hiroshi ITOH^{*1}, Toshiyuki FUJIMOTO^{*1},
Akira KUROKAWA^{*1}, Shingo ICHIMURA^{*1} and Mitsuhiro TOMITA^{*2}

^{*1}Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

^{*2}Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8522, Japan

(Received July 1, 2008, Accepted September 6, 2008)

A new ion source using massive molecules called metal cluster complexes has been developed. Metal cluster complexes are chemically-synthesized organometallic compounds, which have a wide range of chemical compositions with high molecular weight. The ion source is compact enough to be installed in commonly used secondary ion mass spectrometry (SIMS) systems. Using the ion source, sputtering characteristics of silicon bombarded with normally incident $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ ions were investigated. Experimental results showed that the sputtering yield at 10 keV was 36, which is higher than that with Ar^+ ions by a factor of 24. In addition, SIMS analyses of boron-delta-doped silicon samples and organic films of poly(methyl methacrylate) (PMMA) were performed. Compared with conventional O_2^+ ion beams, $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ ion beams improved depth resolution by a factor of 2.5 at the same irradiation conditions; the highest depth resolution of 0.9 nm was obtained at 5 keV, 45° with oxygen flooding of 1.3×10^{-4} Pa. Furthermore, experimental results confirmed that $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ ion beams significantly enhanced secondary ion intensity in high-mass region.

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) は、イオンビームを数百 eV~20 keV 程度のエネルギーで分析試料に照射し、スパッタリングによって放出される二次イオンを質量分析することにより、試料構成元素 (あるいは分子) の同定ならびに濃度測定を行う分析法である。スパッタリング現象を用いるため、深さ方向も含めた 3 次元の濃度分析が高感度 (ppm~ppb) で可能であり、半導体や金属材料をはじめとする各種材料分野に広く利用されている¹⁾。

一方、最近の半導体デバイスの薄膜化・薄層化の進展に伴い、試料表面近傍 (<50 nm) における深さ分解能の更なる向上が大きな課題となっている^{2,3)}。表面近傍における深さ分解能の向上のためには、一次イオンビーム照射に起因する“イオン注入による濃度変化領域 (= 遷移領域)”, “ミキシング” ならびに “表面荒れ” の影響を抑制することが重要となる¹⁾。

Fig. 1 に、SIMS の原理図を示す。入射した一次イオンビームは、試料内部に侵入 (イオン注入) し、試料原子との衝突を繰り返しながら (衝突カスケード) エネルギーを失い、

ある一定の深さ (飛程) で停止する。衝突カスケードによるエネルギーの伝播が試料表面に到達し、そのエネルギーが束縛エネルギーよりも大きい場合には表面原子 (あるいは分子) が真空中に放出される (スパッタリング)^{4,5)}。つまり、SIMS 分析中は、スパッタリングとイオン注入が同時平行で進行する。ミキシングは、衝突カスケード形成の際に試料中の原子位置が相互に入れ換わり、本来の濃度分布が変化してしまう現象である。また、表面荒れは、試料表面の凹凸が増大する現象である。

スパッタリングの影響が無い場合におけるイオン注入分布は、ガウス分布で近似される^{6),*1)}。一方、SIMS 分析におい

Fig. 1 Schematic diagram of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

* 平成20年2月15日 日本真空協会2008年2月研究会・日本表面科学会第57回表面科学研究会で発表

^{*1} 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 つくば中央第2)

^{*2} 株式会社東芝研究開発センター (〒235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8)

E-mail: yukio-fujiwara@aist.go.jp

ては、分析試料の表面はスパッタリングにより削り取られ、スパッタ面は深さ方向に時々刻々移動していく。スパッタ面の移動に伴い、イオン注入による試料内部の濃度変化はより複雑となる。スパッタリング進行中における試料中のイオン注入濃度分布は、式(1)で与えられる^{6),*2}。

$$C(x, t) = \frac{I_p}{2qAV_s} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x - R_p + tV_s}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 x はスパッタ表面からの距離、 t はスパッタリング時間、 $C(x, t)$ は試料中に注入された原子濃度、 I_p はイオン電流、 q は電荷、 A は照射面積、 V_s はスパッタリング速度^{*3}、 R_p は飛程、 ΔR_p は標準偏差である⁶⁾。

Fig. 2は、注入された原子の深さ方向濃度分布の時間変化の例である。**Fig. 3**は、スパッタ表面における注入原子濃度の時間変化の例である（式(1)において $x=0$ とした場合に相当する）。スパッタリングにより試料表面は削られていくが、スパッタ表面における注入原子濃度は徐々に増加し、あるスパッタ深さで定常状態となる⁷⁾。定常に達するスパッタ深さは、一次イオンビームの飛程の2倍程度である^{1,7)}。定常時における注入濃度は、スパッタリング率（ Y ）^{*4}に反比例し、スパッタリング率（ Y ）が大きいほど、注入原子濃度は小さくなる⁸⁾。

一般的に、試料中の原子濃度が変化する領域では、スパッ

Fig. 2 Variations in atomic fraction of implanted ions in a sample. In the transient region, sputtering rate and secondary ion yield are not constant.

*1 スパッタリングの影響が無い場合においては、試料表面から深さ x' におけるイオン注入分布は、以下のようなガウス分布で近似される⁶⁾。

$$f(x') = \frac{0.4}{\Delta R_p} \exp \left(-\frac{(x' - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right)$$

*2 式(1)は、入射イオンの試料中への注入分布として、上記のガウス分布を仮定し、さらにスパッタ面の移動を考慮して求められたものである⁶⁾。実際のSIMS分析では、より複雑な現象となりうるが、スパッタリング進行中のイオン注入の影響を考察する上で、有用な式と考える。

*3 スパッタリング速度 V_s は、“単位時間あたりに試料表面が削り取られる距離”として定義される。

*4 スパッタリング率 Y は、“入射イオン1個あたりに放出される原子数(あるいは分子数)”として定義される。

タリング速度ならびに二次イオン化率が変化（マトリクス効果）してしまうため、高精度な解析は困難となる。このため、**Fig. 3**のようなイオン注入濃度が定常に達するまでの“遷移領域”（試料の初期表面から飛程の2倍程度の深さまで）を精度良く測定することは容易ではない^{9,10)}。

従って、試料表面近傍の極浅領域における深さ分解能を向上するためには、遷移領域の距離を短く、かつ遷移領域における濃度変化の抑制が必要となる。そのためには、一次イオンビームの飛程を短くし、スパッタリング率を高めることが有効となる。また、ミキシングを抑制するためには、一次イオンビームのエネルギーを低下し、飛程を短くすることが有効となる。

実際、一次イオンビームのエネルギーを低下させることで深さ分解能を向上できることが報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。しかし、ビームエネルギーの低下は、ビーム電流値の減少のみならず、スパッタリング率の低下による分析時間の長時間化や遷移領域における大きな濃度変化につながる等の課題があり、万能な手法とはいえない¹⁵⁾。

別の手法として、一次イオンビームを分析試料表面に対して斜め方向から入射する方法がある。斜め照射により、試料深さ方向に対する飛程成分を低減させることができ、またスパッタリング率を増大させる効果もあるため、遷移領域とミキシングの影響を抑制することが可能となる。しかし、入射条件を斜めにすればするほど、表面荒れは逆に増大するという問題が生じてしまう。つまり、“遷移領域”や“ミキシング”の影響の抑制と“表面荒れ”の抑制は、トレードオフの関係となる。このため、通常のSIMS分析においては、ビームエネルギーや入射角度等の最適化が行われるが、この手法にも限界があり、ブレイクスルー技術の登場が期待されている。

これらの課題を解決する方法の一つとして、多数の原子から構成されるクラスターイオンビームを利用することが有望視されている¹⁶⁻¹⁸⁾。クラスターイオンは試料表面に衝突する際に分裂し、その運動エネルギーはクラスターを構成していた各原子に分配されるため各原子あたりのエネルギーは小さくなり、飛程の低下やミキシングの抑制が可能となる。さらに、クラスターを構成していた多数の原子が、その線形和

Fig. 3 Variation in atomic fraction in a sputtered surface as a function of sputtering time.

以上にスパッタリングに寄与するため（非線形効果）⁴⁵、単原子（分子）ビームと比べてスパッタリング率が極めて高いことや¹⁹⁻²¹、クラスター分裂時にクラスター構成原子が飛び散ることによる表面荒れの低減効果を持つなど^{19,21}、SIMS 用一次イオンビームとして優れた特徴を有しており、表面近傍の極浅領域における深さ分解能の向上に対して極めて有効であるものと考えられる。実際、 Au_3^+ （分子量591 u）や C_{60}^+ （分子量720 u）などのクラスターイオンを SIMS における一次イオンビームとして用いることで高精度かつ高感度な分析が可能となることがわかり、クラスターイオンを用いた Cluster SIMS が大きな関心を集めている²²）。

そこで我々は、それらのクラスターイオンよりも分子量が大きく、クラスターの構成原子数の選択自由度が高いという特徴を有する「金属クラスター錯体」という巨大分子を用いた新しいタイプのイオン源を提案し、開発を行ってきた^{23,24}。さらに、開発した金属クラスター錯体イオン源を既存の SIMS 装置に取り付け、極浅不純物注入シリコン基板や有機薄膜の SIMS 分析に応用し、その有用性の実証にも成功している。本稿では、金属クラスター錯体イオンビームの特性ならびに金属クラスター錯体イオンビームを用いた SIMS 分析に関する研究結果について紹介する。

2. 金属クラスター錯体を用いたイオンビーム源

金属クラスター錯体は、複数の金属原子から構成される骨格構造に配位子が結合した構造を持つ巨大分子である。分子量が1000以上あるものも多く、単原子や SF_6 （分子量146 u）のような分子と比較すると構成原子数が多く、分子量大いことが特徴である。金属クラスター錯体には溶液中でのみ安定なものも存在するが、常温において固体として安定なものも存在する²³）。

Fig. 4 に金属クラスター錯体用イオン源の概略図を示す²⁵）。本イオン源は、固体状の金属クラスター錯体を真空中中で昇華させ、電子衝撃法によりイオン化し、イオンビームを生成するものである。これまでに、オスmium系の金属クラスター錯体 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ （分子量906.7 u）とイリジウム系の金属クラスター錯体 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ （分子量1104.9 u）のイオンビーム化に成功している²⁵⁻²⁷）。これらの金属クラスター錯体は、130℃から160℃程度の加熱により適当な蒸気圧を発生する常温で粉末状の物質であり、金属クラスター錯体用ルツボに適量（0.1 g 程度）を充填して運転を行う。

なお、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ や $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は、70 eV 程度の電子衝撃によりオスmiumやイリジウム原子の骨格構造を壊すことなくイオン化し、配位子（CO）が一部脱離した $\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$ や $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ （ $n=7-8$ ）の収率が最大となる²⁸）。

イオンビームの安定生成ならびに長時間運転のためには金属クラスター錯体の昇華量を安定に制御することが極めて重

要であり、そのためにはルツボ温度の安定化が必要となる。そこで、金属クラスター錯体を充填するルツボの温度制御のため、電気ヒーターによる加熱機構に加えて、熱伝導性かつ電気絶縁性を有するセラミックスを用いた放熱機構を設けている。これにより、ルツボ温度の制御が可能となり、ガス圧力を安定化することができる。この結果、金属クラスター錯体を不必要に昇華させることなく、イオンビームの安定かつ長時間生成が可能となっている^{25,27}）。

Fig. 5 に、金属クラスター錯体イオン $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ のシリコン(111)基板に対するスパッタリング率のビームエネルギー

Fig. 4 Schematic illustration of the metal-cluster-complex ion source.

Reprinted with permission from Y. Fujiwara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (7) (2006) 6000-6007. Copyright 2006, Japanese Journal of Applied Physics.

Fig. 5 Beam energy dependence of the sputtering yields of silicon bombarded with normally incident $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ ions. For comparison, several literature values for the sputtering yields of silicon bombarded with Ar^+ and SF_5^+ ions are also included.

Reprinted with permission from Y. Fujiwara et al., *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 043305. Copyright 2006, American Institute of Physics.

⁴⁵ 例えば、30 keV で1個の Au_3^+ を照射することは、1原子あたりの運動エネルギーの観点からは、10 keV で3個の Au^+ を照射することと等価と考えられる。一方、30 keV で Au_3^+ を照射した場合のスパッタリング率は、10 keV で Au^+ を照射した場合のスパッタリング率の3倍以上の値となるため、非線形効果と呼ばれる。

依存性を示す²⁷⁾。イオンビームの入射角度は 0° (垂直) である。10 keV の場合のスputタリング率は30以上あり、 SF_5^+ や Ar^+ の3~20倍以上の値である。また、照射後の表面荒れを原子間力顕微鏡 (AFM) により調べたところ、7 μm のスパッタ後でも $\text{RMS} = 0.36 \text{ nm}$ という結果が得られ、スputタリング率の高さに加えて、表面荒れも十分小さいことが確認できた²⁶⁾。一方、低エネルギー条件においては、金属クラスター錯体イオンビームのスputタリング率は大幅に低下し、3 keV では1以下、2.5 keV ではスputタリングではなくデポジションが発生することが確認された^{27,29)}。従って、SIMS 実験においては、低エネルギー条件におけるビーム電流値の減少に加えて、スputタリング率の低下も考慮する必要があることがわかった。

スputタリング率がエネルギーに対して大きく変化する原因としては、金属クラスター錯体イオンビームが、Ir などの重い金属原子と炭素などの比較的軽い原子が多数混在した状態で同時かつ高密度で固体表面に入射するため、重い金属原子によるスputタリングと軽い原子のデポジションが共存しながら進行するという興味深い現象が存在するためであると考えている (Fig. 6)²⁷⁾。

3. Boron 多層デルタドーパ Si 試料の SIMS 分析

開発した金属クラスター錯体イオン源を既存の SIMS 装置 (ATOMIKA 4000) に取り付け、シリコン基板中の微量 Boron の濃度測定を行った³⁰⁾。金属クラスター錯体としては $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ を用いた。測定に用いた分析試料は、表層側から

Fig. 6 Schematic diagram illustrating a model for explaining the deposition mechanism by the bombardment with the metal-cluster-complex ions.

Reprinted with permission from Y. Fujiwara et al., *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 043305. Copyright 2006, American Institute of Physics.

5 nm 間隔で Boron 層が4層、さらに20 nm 間隔で4層、合計8層の Boron 層を持つものである³⁰⁾。

Fig. 7 は、金属クラスター錯体イオンビーム ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+$) と酸素イオンビーム (O_2^+) を同一ビームエネルギー (10 keV) において照射した場合に得られた Boron の深さ方向濃度分布である³⁰⁾。この図から、金属クラスター錯体イオンビームの場合には、8層全ての Boron 層を明確に識別できるが、酸素イオンビームの場合には、表面側にある4層の Boron 層を識別することができず、深さ分解能が金属クラスター錯体イオンビームに比べて劣ることがわかる³⁰⁾。

前述のように、深さ分解能を向上させるためには、ビームエネルギーと入射角度等の最適化が必要となるが、5 keV・ 45° で酸素吹き付け有り条件が最も良い深さ分解能 (減衰長 $\lambda_d = 0.9 \text{ nm}$) を得る条件であることが確かめられた^{31,32)}。

Fig. 8 は、SIMS 分析後に、AFM を用いて得られた表面形状像の一例である^{33,34)}。リップル状の凹凸が形成されていることが確認できる。表面荒れは、深さ分解能の結果³¹⁾ とは逆に、低エネルギー条件ならびに高酸素分圧条件において

Fig. 7 SIMS depth profiles of the boron delta-doped sample measured by the cluster ion ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+$) and oxygen ion (O_2^+) with the energies of 10 keV, the incident angle of 60° , and oxygen flooding.

Reprinted with permission from M. Tomita et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 053123. Copyright 2006, American Institute of Physics.

Fig. 8 Obtained AFM images of the crater bottoms at beam energies of (a) 2.5, (b) 3, and (c) 5 keV. The wavelengths of ripples were about 50, 45, and 28 nm, respectively.

Reprinted with permission from Y. Fujiwara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (35) (2007) L854–857. Copyright 2007, Japanese Journal of Applied Physics.

悪化し、表面粗さが増大する結果となった³⁴⁾。

また、 Ar^+ や O_2^+ などを照射した場合には、ビームエネルギーの低下に伴いリップル波長が低下することが知られているが³⁵⁻³⁹⁾、金属クラスター錯体イオン照射の場合には逆の傾向を示し、エネルギーの低下に伴いリップル波長は増大する傾向を持つことも明らかとなった³⁴⁾。

エネルギーの低下や酸素分圧の上昇により表面荒れが増大する原因としては、スパッタ率の低下に伴い、同じ深さをスパッタリングするまでに照射するドーズ量ならびに表面近傍における $\text{Ir}_4(\text{CO})_7$ 由来の原子密度が高くなることに起因する現象と考えている³⁴⁾。

実際、照射後の Si 基板に対して HR-RBS (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry) 分析を行うことで、照射試料の表面近傍に Ir や C が存在することが確認されている^{40,41)}。

4. 有機薄膜 (PMMA) の SIMS 分析

SIMS の分析モードには、(前章で述べたような) 深さ方向の濃度分布を測定する“ダイナミックモード (Dynamic SIMS)”の他に、“スタティックモード (Static SIMS)”がある。Static SIMS は、一次イオンビームの電流密度を極端に低下させ、分析試料の損傷を抑制しつつ表面の分子構造情報を得ることを目的とする分析手法である。通常、Static SIMS は、一次イオンビームのドーズ量が $10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 程度で測定が終了することが多い。スパッタリング率が 1~10 程度であり、固体表面の原子密度が 10^{15} atoms/cm² 程度であることから、1 個の一次イオン照射によって損傷を受けた場所に 2 個目のイオンが照射する確率は極めて低く、イオンビーム照射による損傷を抑制しながら表面分析を行うことができる¹⁾。

近年、Static SIMS における一次イオンビームとして、クラスターイオンビームを用いることで有機材料や生体試料等の高感度分析が可能となることがわかり、クラスターイオンを用いた有機材料等の SIMS 分析に関する研究が精力的に実施されている^{22,42,43)}。

有機材料や生体試料等の SIMS 分析におけるクラスターイオンビーム照射の大きな特徴は以下の通りと考えられる。

- 高分子量域における二次イオン収率が高い。(= m/z の大きい二次イオンが効率良く生成される。)
- フラグメントイオンの発生が少ない。
- イオンビーム照射に起因する試料ダメージの蓄積が少ない。(このため、無機材料の場合のように、“深さ方向のプロファイル (= 濃度分布) 測定”も可能となる。)

前述のように、クラスターイオン照射の場合には、入射粒子の侵入深さは表面近傍に限定され、結果として低損傷ならびに高スパッタリング収率が可能となる。実際、 C_{60} 照射の場合には、照射ダメージの蓄積よりもスパッタリング効果が大きいいため、いわゆる static limit は存在せず、有機物に対しても無機材料のような深さプロファイル分析が可能であるとの報告もなされている⁴⁴⁾。

O_2^+ や C_s^+ を用いた従来型の Static SIMS では、ドーズ量に制限があり (static limit)、また高分子量域の分子イオン

の検出が非常に困難だったことと比較すると、クラスターイオンを用いることで、有機材料等の Static SIMS が劇的に変貌したものと考えられる。

クラスターイオンのこれらの優れた特徴は、より大きなイオン種を用いることで、より顕在化するものと考えられるが、金属クラスター錯体イオン ($\text{Ir}_4(\text{CO})_7$: 分子量 964.9 u) は、 C_{60} (分子量 720 u) や Au_3^+ (分子量 591 u) よりも大きな分子量を持つため、さらに優れた特性を示すものと期待される。そこで我々は、金属クラスター錯体イオンビームを用いて、Si 基板上に作成したポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜試料の Static SIMS 分析を実施し、酸素イオンビームとの比較により、その有用性を調べた。実験から、金属クラスター錯体イオンビーム照射時の場合には、酸素イオンビーム照射時と比べて、二次イオン強度が一桁以上大きく、高感度分析が可能であることを確認できた⁴⁵⁾。

5. まとめと今後の展開

試料表面の極浅領域における深さ分解能の向上を目的として、(固体として安定な) 金属クラスター錯体を用いる昇華型の金属クラスター錯体イオン源を開発し、Boron 多層デルタドープ Si 試料の SIMS 分析を実施した。その結果、ビームエネルギー 5 keV・入射角度 45°, 酸素吹き付け有りの照射条件において、深さ分解能 (減衰長) $\lambda_d = 0.9$ nm を得ることができ、スパッタリング特性に優れた高いビームエネルギー条件において高精度分析が可能であることを実証した。また、有機材料 (PMMA) の SIMS 分析も実施し、金属クラスター錯体イオンビームが高分子材料に対しても優れた特性を示すことも確認できた。

金属クラスター錯体は、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ や $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 以外にも多種多様なものが存在するが、その多くは有機溶媒中でのみ安定である。そこで現在、溶液導入型の金属クラスター錯体イオン源の研究開発を進めており、今後は多種多様なイオン種のクラスターイオンビーム技術の実現を目指す予定である。

〔文 献〕

- 1) 例えば、日本表面化学会編 “二次イオン質量分析法”，丸善株式会社，(1999) [in Japanese].
- 2) G. Gillen, M. Walker, P. Thompson and J. Bennett: J. Vac. Sci. Technol. B, **18** (2000) 503.
- 3) Y. Homma, H. Takenaka, F. Toujou, A. Takano, S. Hayashi and R. Shimizu: Surf. Interface Anal., **35** (2003) 544.
- 4) T. Ishitani and R. Shimizu: Phys. Lett. A, **46** (1974) 487.
- 5) 志水隆一：応用物理，**54** (1985) 876 [in Japanese].
- 6) J. C. C. Tsai and J. M. Morabito: Surf. Sci., **44** (1974) 247.
- 7) H. Liebl: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) 385.
- 8) F. Schulz and K. Wittmaack: Radiat. Eff., **29** (1976) 31.
- 9) M. G. Dowsett: Appl. Surf. Sci., **203/204** (2003) 5.
- 10) Y. Homma: Shinku, **48** (2005) 265 [in Japanese].
- 11) K. Wittmaack: Vacuum, **34** (1984) 119.
- 12) W. Vandervorst and F. R. Shepherd: J. Vac. Sci. Technol. A, **5** (1987) 313.
- 13) Y. Homma and K. Wittmaack: Appl. Phys. A, **50** (1990) 417.
- 14) D. P. Chu and M. G. Dowsett: Phys. Rev. B, **56** (1997) 15167.
- 15) G. A. Cooke, T. J. Ormsby, M. G. Dowsett, C. Parry, A. Murrell and E. J. H. Collart: J. Vac. Sci. Technol. B, **18** (2000) 493.
- 16) K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven and E. Niehuis: J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) 460.

- 17) G. Gillen, L. King and F. Chmara: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 845.
- 18) J. Matsuo, C. Okubo, T. Seki, T. Aoki, N. Toyoda and I. Yamada: *Nucl. Instrum. Meth. B*, **219/220** (2004) 463.
- 19) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick: *Mater. Sci. Eng., R* **34** (2001) 231.
- 20) S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M. Fallavier, J. C. Poizat and H. H. Andersen: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 144106.
- 21) 山田 公編: “クラスターイオンビーム基礎と応用一次世代ナノ加工プロセス技術”, 日刊工業新聞社, (2006) [in Japanese].
- 22) N. Winograd: *Anal. Chem. A-Pages*, **77** (2005) 142A.
- 23) T. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa and S. Ichimura: *Surf. Interface Anal.*, **37** (2005) 164.
- 24) 藤本俊幸, 一村信吾, 野中秀彦, 黒河 明: 「分子ビーム装置」特開2003-317641 [in Japanese].
- 25) Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa and S. Ichimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 6000.
- 26) Y. Teranishi, K. Kondou, Y. Fujiwara, H. Nonaka, M. Tomita, K. Yamamoto, T. Fujimoto and S. Ichimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 5528.
- 27) Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 043305.
- 28) T. Mizota, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa and S. Ichimura: *Appl. Surf. Sci.*, **231/232**, (2004) 945.
- 29) Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, N. Saito, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *Nucl. Instrum. and Methods B*, **257** (2007) 653.
- 30) M. Tomita, T. Kinno, 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** (2006) 053123.
- 31) M. Tomita, T. Kinno, M. Koike, H. Tanaka, S. Takeno, Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa and S. Ichimura: *Nucl. Instr. and Meth. B*, **258** (2007) 242.
- 32) Y. Fujiwara, K. Kondou, K. Watanabe, H. Nonaka, N. Saito, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 7599.
- 33) Y. Teranishi, K. Kondou, Y. Fujiwara, H. Nonaka, T. Fujimoto, S. Ichimura and M. Tomita: *Nucl. Instrum. and Methods B*, **257** (2007) 670.
- 34) Y. Fujiwara, K. Kondou, K. Watanabe, H. Nonaka, N. Saito, H. Itoh, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L854.
- 35) A. Ishitani, A. Karen, Y. Nakagawa, M. Uchida, M. Hatada, K. Okuno and F. Soeda: *Proc. 8th Int. Conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry*, ed. by A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tumpner, and H. W. Werner (Wiley, Chichester, 1992) p. 315.
- 36) A. Karen, Y. Nakagawa, M. Hatada, K. Okuno, F. Soeda and A. Ishitani: *Surf. Interface Anal.*, **23** (1995) 506.
- 37) J. J. Vajo, R. E. Doty and E. H. Cirlin: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** (1996) 2079.
- 38) P. F. A. Alkemade and Z. X. Jiang: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** (2001) 1699.
- 39) C. C. Umbach, R. L. Headrick and K. C. Chang: *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 246104.
- 40) M. Tomita, T. Kinno, M. Koike, H. Tanaka, S. Takeno, Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa and S. Ichimura: *J. Phys. Conf. Ser.*, **100** (2008) 012001.
- 41) Y. Fujiwara, K. Kondou, H. Nonaka, N. Saito, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *J. Appl. Phys.*, **102** (2007) 073509.
- 42) K. Hiraoka, D. Asakawa, S. Fujimaki, A. Takamizawa and K. Mori: *Eur. Phys. J. D.*, **38** (2006) 225.
- 43) S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: *Nucl. Instr. and Meth. B*, **256** (2007) 493.
- 44) N. Winograd, Z. Postawa, J. Cheng, C. Szakal, J. Kozole and B. J. Garrison: *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2006) 6836.
- 45) Y. Fujiwara, K. Kondou, H. Nonaka, N. Saito, H. Itoh, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura and M. Tomita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L987.