クラスターイオンビーム技術の最近の進展 —ナノ加工からバイオ材料評価まで—

松尾 二郎^{*1,*2}・藤井麻樹子^{*1}・瀬木 利夫^{*2,*3}・青木 学聡^{*2,*4}

Recent Developments of Cluster Ion Beam —From Nano-fabrication to Analysis of Bio-materials—

Jiro MATSUO^{*1,*2}, Makiko FUJII^{*1}, Toshio SEKI^{*2,*3} and Takaaki AOKI^{*2,*4}

^{*1}Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011, Japan

^{*2}SENTAN, Japan Science and Technology Agency (JST), K's Gobancho, 7 Gobancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0076, Japan

^{*3}Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011, Japan

^{*4}Electronic Science and Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510, Japan

(Received January 31, 2016, Accepted March 10, 2016)

Recent progress of cluster ion beam was overviewed. Various applications, such as nano-fabrication and biological material analysis, have been developed by using cluster effects, which are due to high-density and multiple collision between cluster ion and surface. Control of size and energy of cluster beam is essential. High speed etching with high anisotropy is realized with neutral cluster beam, which has very low energy/atom. Both molecular depth profiling of organic multilayer and high resolution molecular imaging were demonstrated by using cluster ions. These new XPS and SIMS techniques provide new opportunities for polymer, molecular electronics, biological materials and life science.

1. はじめに

ナノテクノロジーに代表される近年の急速な技術発展には、新しい原理に基づく革新的なプロセス技術や評価技術の開発が必要である。例えば、電子、光、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などのデバイスの作製にはナノメートルの精度で制御が可能な製造技術が求められている。クラスター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¹⁻⁵⁾。

イオンビームは運動エネルギーやイオンの種類、照射量などを容易に変えることができるため、目的に応じた応用が可能になり、半導体へ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。クラスターイオンビームは従来広く用いられている単原子イオンビームとは異なり、分子・原子の集合体からなるイオンビームである。このような分子・原子の集合体をイオン化、加速して用いるガスクラスターイオンビーム技術は、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持っている。ガスクラスターの研究開発が行われたのと同時期に金属などのクラスターイオンの研究も盛んに行われた。特に、C₆₀ フラーレンは⁶⁾新しい物質相として基礎から応用に至る広い研究が行われている。ここでは、クラスターをイオンとして用いるクラスターイオンビーム法について述べる。

単原子イオンが固体に衝突した時に表面原子を弾き飛ばすスパッタリングと呼ばれる現象は、Sigmundによって提唱された線形カスケード理論によって理解されている⁷⁾。単原子イオンがターゲットに衝突したとき、ターゲット原子と二体衝突を繰り返し固体中に侵入していく。一方、クラスターイオンの場合には多数の原子・分子が同時に同じ場所で衝突する、いわゆる多体衝突を起こすため、非線形照射効果（クラスター効果）と呼ばれる新しい現象が生じる^{8,9)}。クラスターイオンビームは大きな運動エネルギーを持ち、質量が大き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ある。このため、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、低ダメージで表面を加工することができるという特徴を持っている。既存の単原子イオンビームを用いて大電流の低エネルギーイオンビームを得ようとする、イオンの発生が困難であるだけでなく、イオンの持つ電荷による反発（空間電荷効果）が大きくなり、100 eV以下の低エネルギーイオンビームを輸送することが困難となる。しかし、クラスターイオンでは等価的に数 eV のイオンビームが容易に得られる。例えば、10 keV に加速したサイズ1,000 の Ar クラスターイオンを用いると全体の運動エネルギー（10 keV）はそれぞれの Ar 原子に分配され、一つの Ar 原子の持つ運動エネルギーは10 eV と極めて低エネルギーになる。このような非線形照射効果や低エネルギー効果を持つクラスターイオンビームプロセスは従来のビーム技術にはない特徴を持っており、材料表面の改質や薄膜形成、さらには原子レベルの表面平坦化などのプロセスに応用されている。

等価的に低エネルギービームであるという特徴を活用し、低損傷スパッタリングプロセスが有機材料の評価技術として実用化されている。通常の単原子イオンで有機物をエッチングすると表面の有機分子が破壊されアモルファスなグラファ

^{*1} 京都大学大学院工学研究科 附属量子理工学教育研究センター (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

^{*2} JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム (〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)

^{*3} 京都大学大学院工学研究科 原子核工学専攻 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

^{*4} 京都大学大学院工学研究科 電子工学専攻 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

イト層が形成されるので、イオンビームによる有機物の低損傷スパッタリングは困難とされてきた。これは、従来のイオンの持つ運動エネルギー (>100 eV) が分子内の結合エネルギー (<10 eV) に比べ著しく高いためである。大きなサイズのクラスターイオンを用いると、クラスター構成原子一個の持つ運動エネルギーは分子の結合エネルギーと同程度になるため、損傷が低減される¹⁰⁻¹⁶。

クラスターイオンビームを使った有機物のエッチング法は、光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) や2次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) に広く用いられ、これらの評価技術の応用分野はポリマーや有機半導体などの有機材料や生体高分子といったソフトマテリアル分析へと広がり、新たな展開を見せている^{15,16}。

本稿では、クラスターイオンビーム技術の具体的な例を挙げてその特徴を紹介するとともに、今後の展望についても言及する。

2. クラスターイオンビームの生成法

これまでに様々なクラスターの生成方法が提案されている。Fig. 1 に代表的なクラスターイオンの生成方法を示す¹⁸⁾。イオンビームで固体をスパッタする方法 (Fig. 1(a)) では、サイズが数個と小さいクラスターイオンが生成される。このタイプのソースでよく用いられているものに Cs スパッタ型負イオン源 (SNICS: Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) がある¹⁷⁾。既存のイオン源を使うため簡便ではあるが、スパッタされる粒子中のクラスターイオンの割合は極めて低く、プロセスとして用いるほどの大電流を実現することは難しい。

イオンビームによるスパッタリングの代わりに、パルスレーザーを集光させレーザーアブレーションにより気化した材料を雰囲気ガスで急速に冷却することにより、クラスターを生成するソース (Fig. 1(b)) が開発されている。レーザーアブレーションにより気化するため様々な材料のクラスターを得ることができるという特徴があり、Fe, Cu, Ni, W などの種々の金属クラスターイオンが生成された。同様の装置に

よって C_{60} イオンが初めて生成され⁶⁾、その後物理化学の分野で広く用いられている。しかし、パルスレーザーを用いるためイオン強度を高くすることができず、プロセスには不向きである。蒸気化にパルスアークを用いる手法も開発されている (Fig. 1(c))。レーザーと同じようにパルス動作であるが、アークプラズマを用いるため簡便であり、炭素クラスター等¹⁸⁾の生成に用いられている。

断熱膨張による過冷却を使いクラスターを生成する手法としては、凝固しやすいガスを真空中に吹き出しクラスターを生成する手法があり、最初のクラスター生成もこのソースを使って行われたが、当時一般的に用いられているピンホールノズルからガスを噴き出す方法では、クラスターの生成効率が低く実用的ではなかった。ノズルやガスを冷却することにより生成効率を向上させる試みもなされたが、簡便ではなかった。Yamada らは特殊な形状のノズルを使用し、室温でも簡単に巨大クラスターを生成できることを見出した。この技術はガスクラスターイオンビーム (GCIB: Gas Cluster Ion Beam) と呼ばれ、他のクラスターソースと比べると実用的な大強度のクラスタービームの生成に初めて成功した。これにより、クラスターイオンビームを様々なプロセスに適用できるようになり、新しいイオンビーム技術として実用化された。

本稿では、GCIB 法により生成した巨大クラスタービームを用いる技術について具体的に述べる。

GCIB は数気圧と高圧に保ったノズルの小孔からガス分子を噴出させ、断熱膨張による過冷却現象によって中性クラスタービームを生成し、その後電子衝撃によりイオン化したビームである^{19,20)}。所望のエネルギーに加速したイオンビームは磁場を使い、単原子イオンや小さいサイズのクラスターイオンを分離した後、試料に照射する。飛行時間法 (TOF: Time of Flight) でクラスターイオンビームのサイズ (1つのクラスター内に含まれる原子数) 分布を測定すると、クラスターサイズ分布は数十から数万原子/cluster の広い範囲におよんでいる。平均クラスターサイズは条件にもよるが数千程度であり、Ar, SF_6 , Cl_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , などさまざまな分子種からクラスタービームを発生させ、プロセスに利用

Fig. 1 Schematics of various generation techniques of cluster ion beam.

Fig. 2 Commercial Gas Cluster Ion Beam equipment. Automatic wafer loader for 8 inches wafers is combined.

している。また、複数のガスを混合して供給することにより、複合クラスターを生成することも可能である。

GCIB 技術を使ったクラスターイオンビーム装置はすでに量産装置として市販されている。Fig. 2 に市販の大電流クラスターイオン照射装置の例を示す^{5,21)}。量産用のクラスターイオンビーム装置では200 μA を超える大電流のクラスターを発生することができ、均一な照射を実現するために基板を走査している。これにより、8 インチ基板で1%以下の照射量の均一性を確保している。また、イオン生成にプラズマを用いず電子衝撃法を用いているので、極めて安定したイオンビームを取り出すことが可能であり、24時間の電流安定性は1%以下となっている。クラスターイオンビームの持つ特異な照射効果を活用し、ナノスケールでの表面平坦化^{22,23)}、高効率スパッタリング^{24,25)}、極浅イオン注入^{26,27)}、高品位薄膜形成²⁸⁾、低いダメージ表面処理²⁹⁾の応用開発が進められている。

クラスターイオンビームプロセスの実用化は、装置開発の歴史といっても過言ではない。これは、プロセス技術として実用化するためには大電流のクラスターイオンビームの発生が必須であるが、大強度のクラスターの生成が極めて難しいということに起因していた。大強度クラスターイオンビームの発生、応用技術開発、さらに、少数多体粒子の衝突ダイナミクスとさまざまな研究開発が京都大学を中心として進められ、実用化されていった。プロセス開発と装置開発は“鶏と卵”の関係のように、装置がないとプロセス開発ができず、プロセスが開発されないと装置開発の投資ができないというジレンマがある。国からの支援も得ながら装置開発とプロセス開発を同時進行させることにより、世界に先駆けてクラスターイオンビーム技術を実現させた。

3. 活性クラスタービームによるナノ加工技術

これまで実用化されてきた GCIB 技術は、主にクラスターと固体表面との物理的相互作用に基づくものであった。これに加えて化学反応を積極的に用いる反応性クラスターイオンビームも開発され、反応性スパッタリングなどに用いら

Fig. 3 Etching rate dependence on inlet gas pressure of ClF_3 gas. Rapid enhancement of the etching rate was observed resulting cluster formation.

れている。近年、化学的に活性なガスからなる中性クラスターが固体表面に衝突した際に生じる多体衝突効果や高密度照射効果を利用した新しいクラスタービーム技術を開発した。この手法ではクラスターをイオン化しないので、イオン化部が無くなり装置構成は簡単なものとなる。また、イオンの持つ電荷による空間電荷効果がないので低エネルギーでも大強度のビームを取り出すことができる。イオンとして加速しないので一原子当たりの運動エネルギーは1 eV/atom 以下となるが、この運動エネルギーでも化学反応を増速させるには十分なエネルギーである。

これまでに、反応性の高い三フッ化塩素 (ClF_3) ガスの中性クラスタービームを用いると、クラスターが生成時に持つ運動エネルギーのみでシリコンを高速にエッチングできることを見出している³⁰⁾。また、クラスターは重いので、残留ガスとの衝突で軌道を曲げられることなく直進するので、高い異方性エッチングが実現できる。このときの中性クラスター生成時の運動エネルギーは ClF_3 1 分子あたり0.2 eV 以下と、クラスターイオンビームの場合に比べて非常に低いエネルギーで衝突し、ソフトな表面励起が実現できる。 ClF_3 中性クラスタービームを用いて Si 単結晶 (100) 基板を室温でエッチングした際のエッチング速度の導入ガス圧依存性を Fig. 3 に示す。Ar ガスに ClF_3 ガスを6%に希釈した混合ガスを、クラスター生成ノズルを通して真空中に噴出させた。 ClF_3 中性クラスタービームによるエッチング速度は、ノズルのガス圧力に強い依存性を示している。これは、クラスターの生成が圧力に強く依存しているためである。ノズルの圧力が低い時にはクラスターは生成されず、 ClF_3 の分子ビームが生成される。この場合、 ClF_3 分子ビームはエッチングにはほとんど寄与せず、エッチング速度は低い。0.5 Pa 以上の圧力で噴出させると急激にエッチング速度が速くなる。この圧力はクラスターが生成される圧力と一致しており、クラスタービームがエッチングに寄与していることを示している。1 分子当たりの運動エネルギーは低いが、クラスターが集団として衝突することによる多体効果により、衝突時に温度や圧力が急激に上昇することが分子動力学シミュ

Fig. 4 SEM image of etched Si with neutral ClF_3 cluster beam. Si trench with high aspect ratio etching was fabricated with neutral ClF_3 cluster beam.

レーションからも明らかになっており³¹⁾, ClF_3 分子が解離し化学的に活性なフッ素ラジカルが生成し、シリコンと反応したと考えられる。シリコンとフッ素原子の反応は発熱反応であり、反応熱も ClF_3 分子の解離を促進させ、爆発的なエッチング反応が生じたと考えられる。これらの化学反応により、 ClF_3 中性クラスタービームで $40 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上の高速エッチングが Si で実現できた。また、入射クラスター 1 分子あたりの速度が極めて低いため、レジストや SiO_2 には物理的なエッチングが起こらず、Si に対するレジストのエッチング選択比は 1:1000 以上となり、選択性の高いエッチングプロセスとなっている。保護膜のデポジションが必要となるプラズマエッチングと大きく異なり、クラスターの持つ低エネルギー効果をうまく活用でき、高選択エッチングが実現できた。

ClF_3 中性クラスタービームを用いてレジストパターン付き（レジスト幅 $0.75 \mu\text{m}$ ）Si 基板を室温にてエッチングしたサンプルの断面 SEM 像を **Fig. 4** に示す。クラスター衝突にともなう物理的なエッチングが起こらず、反応励起によってエッチングが進行するため、レジストのエッチングはほとんど起こらない。さらに、質量が大きいクラスタービームの持つ直進性によりビーム方向に異方性加工できている。また、穴の底部にクラスターが衝突した時にクラスターが壊れ、クラスター中の多くの ClF_3 分子が放出される。この放出された ClF_3 分子が Si をエッチングしないことも、異方性加工が実現できていることから示されている。これらの相乗効果により、アスペクト比 10 程度の加工が実現できた。さらに最近では、 100 nm 以下の微細パターンに対しても中性クラスタービームによる異方性エッチングプロセスに適用することが可能であることを示した³²⁾。プラズマを用いないドライ加工技術として、 XeF_2 ガスによるエッチング技術が MEMS の製造プロセスに用いられているが³³⁾、ガスに暴露するだけなので等方性のエッチングであり、異方性エッチングを実現した例は皆無である。

中性クラスタービームによる異方性エッチング技術は以下のような特徴を持っている。

- 数十 $\mu\text{m}/\text{min}$. 以上の高速エッチングが実現できる。

- チャージアップによるダメージが生じない。
- 選択比の高いエッチングが実現できる。
- Si 基板にダメージを与えない。
- 装置はクラスター生成ノズルだけとなり簡便なプロセスである。

このように、 ClF_3 中性クラスタービームを用いると、ダメージの極めて少ない高速・高精度な異方性エッチングが可能であり、TSV（Si 貫通電極；Through Si Via）や MEMS の加工等に応用できると考えられる。現在、エッチングの高速化や大面積化を行う研究開発が進行しており、ノズルや照射条件の最適化によるエッチングの高速化技術などの開発も行われている。

4. クラスターイオンビームを用いる有機材料加工・評価技術

4.1 有機材料の低損傷加工技術

等価的に低エネルギーであるクラスターイオンビームは無機材料だけでなく、有機材料のエッチング加工にも有効である。有機材料の結合は極めて弱く、通常の単原子イオン ($>100 \text{ eV}$) で有機物をエッチングすると表面の有機分子が破壊され、グラファイトのようなアモルファス層が形成される。これは、分子内の結合エネルギー ($<10 \text{ eV}$) に比べイオンの持つ運動エネルギーが著しく高いためであり、これまでイオンビームによる有機物の加工は困難とされてきた。しかし、ガスクラスターイオンビームは等価的に数 eV 以下の運動エネルギーを持つイオンビームが容易に実現できるので、分子の結合を壊さずにスパッタリングできる。

クラスターイオンによる有機物のスパッタエッチングは表面分析の分野で初めて検討された³⁴⁾。クラスターイオンの持つ低エネルギー効果に着目した G. Gillen らは、 SF_6 イオン（正確には SF_6^+ ）を用いて有機物であるポリグルタミン酸の照射損傷を低減できることを示した³⁴⁾。比較的小さいクラスターイオン（分子イオン）でも有機物のエッチングが可能となった理由は、エネルギーが低く損傷が低減されたことに加え、有機分子のスパッタ率が極めて高かったことによる。その後、 C_{60} イオンなどによって有機物の低損傷スパッタリングが可能であることが示され^{35,36)}、深さ分析技術として実用化された³⁷⁾。しかし、様々な有機材料での検討が進むに従って、このような小さなクラスターでは一原子あたりの運動エネルギーが高く、うまくスパッタできない有機分子が多くあることが明らかになった。一例を挙げると、イオンや光が入射すると分子構造が変化しクロスリンクするタイプのポリマーは、イオン照射で化学結合が容易に切断され、一原子あたりの運動エネルギーが高い小さなクラスターイオンではスパッタが難しいということが明らかになった³⁸⁾。ポリカーボネート（PC）やポリスチレン（PS）など、エンジニアリングプラスチックと呼ばれる工業的に有用な多くのポリマーがこれに相当するため、実用できる範囲に制限があった。

筆者らのグループは、大きなサイズを持つ Ar クラスターイオンビームを用いるとこのようなポリマーでもスパッタできることを明らかにした¹¹⁾。これは、クラスターサイズが

大きい一原子のもつ運動エネルギーが極めて低く、ポリマー分子をあまり壊さないこと、また、クラスターを構成している原子が不活性な Ar 原子であるため、表面に残留しないためと考えられる。

Ar クラスターイオンが衝突した有機分子の損傷を詳細に調べるために、XPS 法による評価を行った。モノマーイオンを照射したポリカーボネート (PC) の表面を XPS で組成分析をすると、よく知られているように酸素が選択的にスパッタされ、組成比が崩れる。それに対し、Ar クラスターを照射した表面の組成比の変化はほとんどない^{10,15)}。さらに、生体高分子の一種であるロイシンを用いて Ar クラスターイオンビーム照射前後での組成変化を XPS 法により調べた。ロイシンはタンパク質を構成するアミノ酸の一つであり、アミノ基とカルボキシル基の官能基を持つ有機化合物である。Fig. 5 に示すように、10 keV のクラスターイオンを用いて

Fig. 5 Chemical composition of Leucine before and after bombarded with 10 keV monomer and Ar cluster ion beam. No degradation was observed in case of cluster beam.

Fig. 6 XPS core-level spectra of C1s, N1s and O1s. The spectra were dramatically changed with monomer ion bombardment.

もその組成変化は全く見られないが、単原子イオンを用いてスパッタすると酸素原子の選択スパッタが見られる^{10,15)}。C1s, N1s, O1s のコアレベルスペクトルを Fig. 6 に示す。単原子イオンを照射した表面の XPS スペクトルは照射前のものと全く異なっている。一方、Ar クラスターを用いると照射前後で XPS スペクトルに変化が全くなく、それぞれの化学結合状態が保たれていることが判る。このことは、クラスターによりスパッタされた表面は組成だけでなく、化学状態も同様に保たれていることを示している。化学結合力の弱い有機材料でも、その化学組成、結合状態を維持したまま表面をエッチングできるのもガスクラスターイオンビームの特徴である。このように、有機材料のスパッタに優れた特徴を有している Ar クラスターイオンを用いる分析手法が実用化されている³⁸⁾。Ar クラスターをエッチングに用いることにより、これまで不可能と考えられてきた XPS による化学組成や結合状態の深さ分析が実現された。

定量性に優れた XPS の特徴と低損傷エッチングが可能である Ar クラスターとの組み合わせは、XPS による有機物分析に新たな展開をもたらしている。Fig. 7 にスマートフォンなどに広く用いられている有機 LED (OLED) 用の有機半導体多層薄膜の分析結果を示す³⁹⁾。Alq₃ (tris(8-hydroxyquinolino) aluminium: C₂₇H₁₈AlN₃O₃) という n 型の有機半導体と、BCP (Bathocuproine: C₂₆H₂₀N₂) という p 型の有機半導体を積層した試料を、Ar クラスターを使ってエッチングした。Alq₃ にしか存在しない Al や、BCP にしか存在しない O といった化学組成の違いを見ると、高精度に深さ分析されていることがわかる。さらに、C のように Alq₃ にも BCP にも存在する原子でも、それぞれの分子の化学結合の違いにより C1s にケミカルシフトの違いが見られ、これらを区別することが可能である。Fig. 7 の (a) に示すように、Alq₃ と BCP をこのケミカルシフトを使っても区別する

Fig. 7 XPS spectra and depth profiling of multi-layer of OLED materials Two different organic semiconductor molecules are clearly distinguished. (a) XPS core level spectra of Alq₃ and BCP. Slight shift of the peak was observed. (b) Depth profile of OLED measured with 5 kV Ar cluster ion beam.

ことができ、深さ分析が可能となった。

Ar クラスターイオンを用いてポリメチルメタクリレート (PMMA) のエッチング加工を行うと、表面に損傷をほとんど与えずに 2-3 nm の表面平坦度が得られる。有機材料に対しても Ar クラスタービームは平坦化効果を有している⁴⁰⁻⁴²⁾。表面平坦度をさらに改善するためには、入射イオンのエネルギーを低くすることが有効であるが、スパッタ率が低下するという問題が生じる。クラスターサイズを大きくして 1 原子あたりのエネルギーの低いイオンビームを用いることでも表面平坦度が改善されることも見出している⁴⁰⁾。入射イオンのエネルギーとクラスターサイズを上手く選択すると、加工速度を犠牲にすることなく表面平坦度を改善することができる。

4.2 Ar クラスター SIMS 法による分子イメージング

SIMS 法は、分析対象物にイオン (1 次イオン) を照射してスパッタし、表面から放出されるスパッタ粒子中に少量 (<0.1%) 含まれる 2 次イオンを質量分析する手法である。この手法は半導体の不純物分析技術として広く用いられてきたが、近年クラスターイオンを 1 次イオンとして用いることにより、その応用分野をポリマーなどの有機材料や生体高分子といったソフトマテリアルへ新たに広げている。有機材料にイオンを照射したときに放出される 2 次イオンのなかには、原子イオンだけでなく有機分子そのものの 2 次イオンや、その一部が壊れたフラグメントイオンなども少量ではあるが存在する。この分子 2 次イオンは有機分子種を特定するのに適しており、分析対象物がどのような有機分子からなっているのかを評価することができる。

SIMS 法では細く収束させたイオンビームを走査し、2 次イオンの面内分布を評価する元素マッピングなどが開発されてきた。輝度の高い液体金属イオン源 (LMIG) から引き出

した 1 次イオンをサブミクロンに収束することは比較的容易であり、高い空間分解能を持つ高感度な分析技術として用いられてきた。しかし、通常の単原子イオンは有機分子を破壊してしまうため、static-limit と呼ばれる一定以下のイオン照射量に抑え⁴³⁾、イメージを取得する必要がある。例えば、static-limit が 10^{12} ions/cm² であるとする、 $1 \mu\text{m}^2$ の領域に 10,000 個のイオンしか入射させることができない。多くの有機分子イオンの 2 次イオン収率は 10^{-5} 以下であるので、 $1 \mu\text{m}^2$ の領域から 0.1 個のイオンしか検出できない。このため分子 2 次イオンを使って分子イメージを取得することは難しく、その利用は限定的であった。

前述のように、Ar クラスターイオンは有機分子にダメージを与えないので static-limit がない。このため、1 次イオンの照射量を多くすることができ、2 次イオン収率の低い有機分子でも分子イメージ取得が可能となる。しかし、これまでは Ar クラスターイオンビームを数十 μm 程度にしか収束させることができなかったため、高空間分解能の分子イメージの取得は困難であった。我々は最新新しいクラスターイオン銃を開発し、 $1 \mu\text{m}$ のビーム径を得ることができた。このイオン銃を搭載する Fig. 8 に示すような TOF (Time of Flight) 型 SIMS 装置の開発^{12,16)}を進めている。従来の SIMS 装置で高い質量分解能を実現するためには、入射パルス进行を短くする必要がある。しかし、サイズ分布がある Ar クラスターイオンでは 10 ns 以下の短パルスを得ることが難しく、高い質量分解能を実現することが難しい。このため、従来の TOF 型 SIMS 装置とは異なり、1 次イオンをパルス化することなく TOF スペクトルを取得できる新しい SIMS 装置が必須となる。本装置には、垂直引出し飛行時間型質量分析技術 (oa-TOF: orthogonal acceleration TOF) を 2 次イオン質量分析に用いることにより、1 次イオンをパルス化し

ないで SIMS スペクトルを取得することができる。oa-TOF 技術はイオンビームの利用効率が向上すること、2 次イオンの質量分解能が 1 次イオンのパルス幅と無関係であること、さらには、RF トラップによるイオンクーリングを行うことにより、低電界で 2 次イオンを引き出しても捕集効率が高いことなど、これまでの SIMS 装置にはない特徴を有している¹⁶⁾。

複雑な有機材料の SIMS 分析には、質量数の近い分子を識別するために高い質量分解能が必須であり、10,000 以上の質量分解能を持つ SIMS 装置を開発することができた。また、1 次イオンをパルス化しないため、イオン電流密度を数

百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と高くすることができるので、分子イメージ取得を短時間で行うことができる。この装置を用いて格子状パターン化した脂質膜の分子イメージングを行った。Ar クラスターイオンの照射量が $1.3 \times 10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$ と単原子イオンの static-limit を二桁超えた高いイオン照射量でも 2 分と短時間で分子イメージの測定が可能であり、明瞭なパターンの観察に成功した¹⁶⁾。

Ar クラスター SIMS 法を用いてラットの脳切片を測定した。様々な種類の脂質がラットの脳切片サンプル中に含まれているため、Fig. 9(a) に示すように多数のピークが SIMS スペクトル中に観察される。これに加えて生体サンプルでは、イオン化エネルギーの低い Na や K などのアルカリ金属も高い濃度で存在し、H 付加イオンだけでなく Na や K 付加分子イオンも高い強度で観測される⁴⁴⁾。アルカリ付加イオンの強度は水素付加イオンの強度より強く、一つの脂質分子から 3 つのピークが生じるため、SIMS スペクトルは更に複雑になる。このため、高い質量分解能は必須となってくる。

コレステロール (369.4 u) とフォスファチジルコリン (PC32:0 772.5 u) の質量イメージングのオーバーレイ像を Fig. 9(b) に示す。白質層、顆粒層、分子層の三層が可視化されており、光学顕微鏡像とよく一致している。このように、光学顕微鏡では濃淡の違いとして観察されている組織による構成分子種の違いを可視化する技術として、Ar クラスター SIMS 法は有効である^{15,16)}。

この分子イメージング法は空間分解能が優れていることやマトリックスが不要であることから、生命科学分野でも注目を集めている。今後さらに収束した Ar クラスターイオンビームを用い、空間分解能を向上させることで、一細胞の中の分子分布計測などこれまで困難であった新しい知見を得る

Fig. 8 Schematics of cluster SIMS system for organic material analysis. Oa-TOF and focused Ar cluster ion gun are combined.

Fig. 9 SIMS spectra and molecular image of rat cerebellum. (a) SIMS spectra of rat cerebellum. Various peaks were clearly observed. (b) Optical and molecular image is well correlated.

ことができ、生命科学や医療、創薬など SIMS 法の新たな応用分野の開拓が期待される。

5. おわりに

クラスターイオンはこれまでのイオンでは見られない様々な優れた特徴を持っている。低損傷、高精度といった特徴を生かしていくには、応用研究だけでなくその基礎となる衝突のダイナミクスや励起過程を解明し制御することが不可欠である。しかし、クラスターイオンの衝突現象は本質的に多体効果を含む複雑なプロセスであるため、その解明は容易ではない。本稿では触れることができなかった分子動力学シミュレーション (MD: Molecular Dynamic Simulation) など、計算科学の力を借りてその解明が進められている。

また、従来の単原子イオンビームとの差異を明確にすることにより、クラスターイオンならではのアプリケーション開発、すなわちキラーアプリケーションが必要である。ナノ精度が求められる最先端のデバイス・プロセスには既存技術では実現が困難な課題が多くあり、新しい技術が求められている。クラスターイオンビーム技術は既に電子デバイスや光学部品の分野で実用化されており、今後はどこに使っていくかという視点での技術開発が進展していく。さらに、有機物を低ダメージでスパッタリングできるクラスターイオンビームは、表面分析技術において今やデファクトスタンダードとなっている。XPS や SIMS 装置の多くに Ar クラスターイオン銃が搭載され、有機半導体からポリマー、生体高分子など様々な応用研究に利用されている。クラスターイオンビーム技術の登場により、これまで不可能と考えられてきた有機物の深さ方向分析技術が実用化され、有機材料や有機デバイスの開発に欠かせないツールとして広く用いられている。

この10年で、クラスターイオンビーム技術は基礎研究の段階から応用・実用化フェーズに移行してきた。今後、クラスターイオンの持つユニークな特徴を生かした新しい応用分野がさらに開拓されると期待される。

〔文 献〕

- 1) I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki and N. Toyoda: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **164** (2000) 944.
- 2) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick: Sci. Eng., R, **34** (2001) 231.
- 3) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki and T. Seki: Curr. Opin. Solid St. M., **19** (2015) 12.
- 4) I. Yamada and J. Matsuo: OYO BUTURI, **66** (1997) 559.
- 5) I. Yamada: *Fundamental phenomena of Cluster ion beam and its applications* (Nikkankouguyoushimbun, Tokyo, 2006).
- 6) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brein and R. E. Smally: Nature, **318** (1985) 162.
- 7) P. Sigmund: Phys. Rev., **184** (1969) 383.
- 8) J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kitani and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **112** (1996) 89.
- 9) J. Matsuo, M. Akizuki, J. Northby, G. H. Takaoka and I. Yamada: Surf. Rev. Lett., **3** (1996) 1017.
- 10) M. Hada, S. Ibuki, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 036503.
- 11) S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid. Commun. Mass Spectrom., **23** (2009) 3264.
- 12) J. Matsuo, S. Ninomiya, H. Yamada, K. Ichiki, Y. Wakamatsu,

- M. Hada, T. Seki and T. Aoki: Surf. Interface Anal., **42** (2010) 1612.
- 13) J. Matsuo: OYO BUTURI, **79** (2010) 326.
- 14) M. Fujii, R. Shishido, S. Torii, S. Nakagawa, T. Seki, G. Aoki, S. Suzuki and J. Matsuo: Hyoumenkagaku, **35** (2014) 351.
- 15) J. Matsuo: OYO BUTURI, **83** (2014) 371.
- 16) J. Matsuo, S. Torii, K. Yamauchi, K. Wakamoto, M. Kusakari, S. Nakagawa, M. Fujii, T. Aoki and T. Seki: Appl. Phys. Express, **7** (2014) 056602.
- 17) R. T. Yadav, V. S. Ramamurthy, D. P. Mahapatra and G. V. Raviprasad: Phys. Rev. A, **49** (1994) 1908.
- 18) P. Milani and S. Iannotta: *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials* (Springer, Berlin, 1999).
- 19) O. Hagena and W. Obert: J. Chem. Phys., **56** (1972) 1793.
- 20) J. Gspann: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **112** (1996) 86.
- 21) <http://www.tel.co.jp/product/spe/mm/UltraTrimmer30.htm> (Last accessed: 2016-01-27)
- 22) H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **121** (1997) 489.
- 23) A. Nishiyama, M. Adachi, N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada: *AIP conference proceedings* (15th International Conference on Application of Accelerators in Research and Industry), Denton, USA, 1998, **475** (1998) 421.
- 24) T. Seki and J. Matsuo: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **257** (2007) 666.
- 25) T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Surf. & Coat. Technol., **206** (2011) 789.
- 26) K. Goto, J. Matsuo, Y. Tada, T. Sugii and I. Yamada: IEEE Trans. Electron Devices, **46** (1999) 683.
- 27) N. Shimada, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, K. Goto and T. Sugui: J. Mat. Chem. and Phys., **54** (1998) 80.
- 28) J. Matsuo, H. Katsumata, E. Minami and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **257** (2007) 677.
- 29) H. Tokioka, H. Yamarin, T. Fujino, M. Inoue, T. Seki and J. Matsuo: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **257** (2007) 658.
- 30) K. Koike, Y. Yoshino, T. Senoo, T. Seki, S. Ninomiya, T. Aoki and J. Matsuo: Appl. Phys. Express, **3** (2010) 126501.
- 31) T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **269** (2011) 1582.
- 32) H. Yamamoto, T. Seki, J. Matsuo, K. Koike and T. Kozawa: Microelectron. Eng., **141** (2015) 145.
- 33) N. H. Tea, V. Milanovic, C. A. Zincke, J. S. Suehle, M. Gaitan, M. Zaghloul and J. Geist: IEEE Journal of MEMS, **6** (1997) 363.
- 34) G. Gillen and S. Roberson: Rapid Commun. Mass Spectrom., **12** (1998) 1303.
- 35) B. J. Garrison, Z. Postawa, K. E. Ryan, J. C. Vickerman, R. P. Webb and N. Winograd: Anal. Chem., **81** (2009) 2260.
- 36) 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** (1991) 8.
- 37) D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill and J. C. Vickerman: Anal. Chem., **75** (2003) 1754.
- 38) C. Mahoney: *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry, Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2013).
- 39) T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S. Q. D. Si and A. Takahara: J. Vac. Sci. Technol. A, **28** (2010) L1.
- 40) K. Ichiki, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 1148.
- 41) K. Ichiki, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: *MRS Symposium Proceedings* (2009 MRS Spring Meetings), **1181** (2009) 13.
- 42) K. Ichiki, S. Ninomiya, Y. Nakata, H. Yamada, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Surf. Interface Anal., **43** (2011) 120.
- 43) A. Benninghoven: Phys. Status Solidi., **34** (1969) K169.
- 44) T. Seki, Y. Wakamatsu, S. Nakagawa, T. Aoki, A. Ishihara and J. Matsuo: Nucl. Instrum. Methods B, **332** (2014) 326.