

[H30-4]

高速クラスタービームによる生命科学・表面界面工学への応用研究 Application Research to Life Science and Surface Interface Engineering by High-Energy Cluster Beams

土田秀次^{#,A)}, 長谷純宏^{B)}, 佐藤勝也^{B)}, 中嶋薫^{A)}, 平田浩一^{C)}, 笹公和^{D)}, 富田成夫^{D)}, 国部利寿^{E)}, 竹内浩^{E)}, 荒井秀幸^{E)}, 橋本秀宏^{E)}, 櫻井庸明^{A)}, 坂口周悟^{A)}, 神谷昂志^{A)}, 関修平^{A)}, 新田紀子^{F)}, 村尾吉輝^{F)}, 柴田裕実^{G)}, 星野 靖^{H)}, 雨倉 宏^{I)}, 千葉敦也^{B)}, 山田圭介^{B)}, 平野貴美^{B)}, 鳴海一雅^{B)}, 斎藤勇一^{B)}, 金子敏明^{J)}
Hidetsugu Tsuchida ^{#,A)}, Yoshihiro Hase ^{B)}, Katsuya Satoh ^{B)}, Kaoru Nakajima ^{A)}, Koichi Hirata ^{C)}, Kimikazu Sasa ^{D)}, Shigeo Tomita ^{D)}, Toshiju Kunibe ^{E)}, Hiroshi Takeuchi ^{E)}, Hideyuki Arai ^{E)}, Hidehiro Hashimoto ^{E)}, Tsuneaki Sakurai ^{A)}, Shugo Sakaguchi ^{A)}, Koshi Kamiya ^{A)}, Shu Seki ^{A)}, Noriko Nitta ^{F)}, Yoshiki Murao ^{F)}, Hiromi Shibata ^{G)}, Yasushi Hoshino ^{H)}, Hiroshi Amekura ^{I)}, Atsuya Chiba ^{B)}, Keisuke Yamada ^{B)}, Yoshimi Hirano ^{B)}, Kazumasa Narumi ^{B)}, Yuichi Saitoh ^{B)}, Toshiaki Kaneko ^{J)}

^{A)} Kyoto University

^{B)} National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

^{C)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

^{D)} University of Tsukuba

^{E)} Metal technology Co. Ltd

^{F)} Kochi University of Technology

^{G)} Osaka University

^{H)} Kanagawa University

^{I)} National Institute for Materials Science (NIMS)

^{J)} Okayama University of Science

Abstract

Fast cluster ion beams are expected to be applied in various fields and have been developed at accelerator facilities around the world including Europe. Recent technological advantages such as high intensity and high quality of beams have made it possible to perform new research that was previously impossible. In this joint research, we focused on the application of fast cluster ion beams to life science or surface/interface science.

In research on life science, we carried out fundamental studies on biological effects of cluster beam irradiation and development of high-sensitivity and high-resolution molecular mapping technology for biological materials. Spores of *Bacillus subtilis* were irradiated with monomer and cluster proton ion beams and the survival fraction was examined. In case of monomer ions, cell killing effect per atom increased with increasing LET. The 2 MeV H₂ cluster ion was slightly less effective than 1 MeV H having the same incident energy per atom. In case of 2 MeV H₂, two proton ions pass through in close proximity, and this is likely the cause of the different cell killing effect between 1 MeV H and 2 MeV H₂.

In research on surface/interface science, we investigated micro processing and nanostructure development technology. The diamond substrate was vertically irradiated with 60-keV C₆₀ ions to obtain a large value of about 100 atoms/C₆₀ ions. The dependence of the sputtering rate on the beam irradiation angle was investigated. Sputtering rates at 45 and 60 degrees were about double that of vertical irradiation. Moreover, the double sputtering rate was obtained by simultaneous irradiation with oxygen ions. A vapor-deposited films of C₆₀ was irradiated with 6.0-MeV C₆₀⁺ cluster ions at the fluence of 1.0×10^{11} /cm², and the irradiated film was treated with a vacuum condition ($\sim 10^{-2}$ Pa) at high temperature (~ 300 °C). The non-irradiated area was sublimated by this treatment, yielding vertically aligned polymerized C₆₀ nanowires whose number density corresponds to the irradiation fluence. The nanowires visualize the ion track of the C₆₀ cluster ions in organic films. The structural changes on the Si and Ge surface irradiated with C₆₀ beams with two different energies, 540 keV and 6 MeV, were studied by electron microscopy. Three types of structure formation were observed: concave and convex, string-like and ripple structures. It is found that the formation of these structures is more effected on sputtering by cluster ion beams than by monatomic ion beams. Regarding to the shape elongation of embedded nanoparticles, Au nanoparticles were formed on amorphous SiO₂ substrates, and covered by one of the three different materials of 50 nm thick, *i.e.*, amorphous carbon (a-C), indium-tin oxide (ITO), and CaF₂. Then the samples were irradiated with 4-MeV C₆₀⁺ ions. Serious sputtering loss was observed in CaF₂. While a-C exhibited excellent tolerance against the sputtering, the elongation efficiency was low for Au nanoparticles in a-C. Although non-negligible sputtering loss was observed in ITO, Au nanoparticles in ITO showed high elongation efficiency comparable to those in SiO₂.

In addition, as a basic technology for use in these studies, we developed techniques for obtaining microbeam, pulse beams, and high energy beams. Sub-MeV C₆₀ ion beams were focused using an electrostatic quadrupole triplet focusing

[H30-4]

system. The beam size, estimated from a secondary ion image obtained from positive secondary ion counting data and scanner control signals, was below 10 μm for both horizontal and vertical directions for 0.36-MeV C_{60}^+ . A swift C_{60} -ion microbeam apparatus for molecular imaging analysis of organic polymeric materials was installed on a beam line of 3-MV Tandem accelerator. The microbeam with a size of several μm was successfully formed using an electrostatics quadruple triplet lens built to precise tolerances. Au sputtering yields by 0.03-to-9-MeV C_{60} -ion bombardment are measured with a quartz-crystal microbalance technique. A Au thin film, which is one of the electrodes on a quartz crystal, is used as a target as it is and is bombarded with C_{60} ions, which are accelerated to 0.03 to 1.08 MeV and to 1.08 to 9 MeV with a 400-kV ion implanter and a 3-MV tandem accelerator of TIARA, respectively. Obtained Au sputtering yields by C_{60} -ion bombardment rise to the peak of approximately 6,000 around 0.8 MeV. We have performed theoretical research on production of a singly-charged cluster ions composed of a few atoms in a tandem accelerator using rare gases and on energy-loss via electron excitation of a solid irradiated with a few MeV C_{60} cluster ions.

Keyword: swift cluster-ion beams, C_{60} -ion beams, lethal effect, *Bacillus subtilis*, spore, secondary ions, etching, ion tracks, nanowires, nanoparticle elongation, microbeams, sputtering, quartz-crystal microbalance, production, stopping powers

1. はじめに

高速クラスタービームは、様々な分野への応用が期待され、欧州をはじめ世界の加速器施設で開発が進められてきた。ビームの高強度化や高品質化など最近の技術進歩により、これまで出来なかった新たな研究を行うことが可能になっている。

本共同研究では、高速クラスタービームの生命科学、表面・界面科学への応用に焦点を向け研究を行った。生命科学の研究では、クラスタービーム照射の生物影響に関する基礎研究、生体物質に対する高感度・高分解能分子マッピングの技術開発を行った。表面・界面科学の研究では、微細加工やナノ構造創製に関する技術を研究した。更に、これらの研究に用いる基盤技術として、マイクロビーム及びパルスビームを得るための技術を開発した。それぞれの研究内容の詳細を以下に述べる。

2. クラスターイオンの生物効果に関する研究

クラスターイオンは、複数の原子が nm の距離に近接した状態で物質に入射することから、単原子イオンに比べて特異なエネルギー付与を示す。材料表面の改質や分析ではクラスターイオン特有の照射効果が報告されているが、生物試料に関する研究は他に例が無い。現在利用可能なクラスターイオンは静電加速器で加速された MeV 級であるため、照射試料は薄く且つ真空中での照射に耐え得るものに限定される。枯草菌 (*Bacillus subtilis*) は産業微生物としても利用され、その胞子は、乾燥や真空を含む様々な環境に強い耐性を有することが知られている。本研究は、枯草菌の胞子を生物試料のモデルとし、クラスターイオンの生物効果の特徴を明らかにすることを目的とする。ここでは、水素の単原子イオンとクラスターイオンの致死効果を比較した結果について報告する。

枯草菌胞子の照射試料を前報に記載したように作製した^[1]。約 10 mm 角にカットしたシリコンウェハ上に、胞子の水懸濁液 3 μl (2×10^5 個の胞子を含む) を滴下した。凍結乾燥の後、氷上に置いて結露処理

を行うことによって胞子の塊りを伸展させ、ほぼ単層に配置された試料を作製した。量研高崎研イオン照射研究施設(TIARA)のシングルエンド加速器に接続された真空チャンバー内で、LET の異なる 3 種類の単原子イオン (340 keV H^+ (LET 75.0 keV/ μm)、500 keV H^+ (58.9 keV/ μm)及び 1 MeV H^+ (37.7 keV/ μm))、ならびに 1 MeV H^+ と原子あたりの入射エネルギーが等しいクラスターイオン (2 MeV H_2^+) を照射した。照射翌日に、各シリコンウェハ上の胞子を 1 ml の PBT バッファー (10 mM sodium phosphate buffer, 0.01% Tween 20, pH 7.0) に回収した。同バッファーで希釈系列を作製し、LB 培地に塗布した試料を 37 °C で一晚培養後、形成されたコロニー数と希釈倍率に基づいて生存率を求めた。

いずれのイオン種においても生存率は入射原子数に対して指数関数的に低下した(Figure 1)。単原子イオンの致死効果は LET に依存的で、LET が最も高い 340 keV H^+ が最も致死効果が高かった。2 MeV H_2^+ は、原子あたりの入射エネルギーは 1 MeV H^+ と等しいが、致死効果がやや低く、致死効果に関して負のクラスター効果が表れていると考えられる。2 MeV H_2^+ では、2 つの水素イオンが時間的・空間的に近接して入射するために同じ遺伝子に重複して作用し、入射原子数あたりに影響を受ける遺伝子数が 1 MeV H^+ に比べて少なくなると解釈できる。また、 H_2^+ を 1 粒子とすると、2 MeV H_2^+ の粒子あたりの LET は 340 keV H^+ の LET とほぼ等しいが、入射粒子数あたりの致死効果は 340 keV H^+ の方が高いことから、飛跡のエネルギー密度が致死効果に大きく影響することが実験的に示された。今後、単原子イオンとクラスターイオンを照射した菌株の全ゲノム解析により、突然変異の配列上の特徴について比較する。

3. Sub-MeV C_{60} イオンビームのマイクロビーム化

クラスターイオンの物質への照射では、入射原子数あたりに生じる照射による効果が単原子イオン照射と異なる「クラスターイオン照射効果」が観測されている。二次イオン放出に関しては、単原子イオン照射と比べて、同一元素、同一速度のクラスターイ

[H30-4]

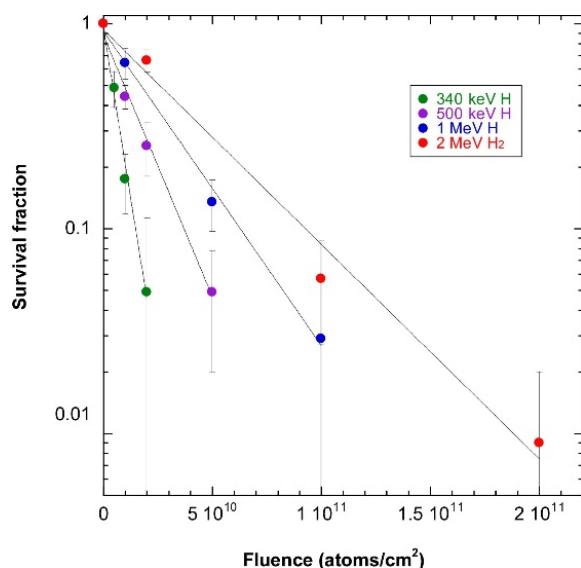


Figure 1. Survival fraction of irradiated *B. subtilis* spores.

オン照射の方が入射原子 1 個当たり放出される二次イオン量が多くなることが報告されている^[2]。

高い二次イオン放出強度は、それを用いた分析に有利である。このため、我々は、sub-MeV～数 MeV 領域のクラスターイオンを一次イオンとして用いた二次イオン質量分析法（高速クラスター二次イオン質量分析法）を開発した^[2,3]。なかでも、クラスター数が比較的大きく安定である C_{60} を sub-MeV～数 MeV 領域まで加速した一次イオンを用いた高速 C_{60} 二次イオン質量分析装置を開発し^[4-6]、その優位性等を報告してきた。微小領域分析、イメージング分析への展開等、上記、二次イオン質量分析装置を高度化するためには、マイクロビーク化を含む高エネルギー C_{60} イオンビーム照射技術の高度化が必要になる。今回は、高速 C_{60} イオンビームのマイクロビーク化実験を行ったので、結果の一部を報告する。

C_{60} イオンビームを集束させるための静電型 3 連四重極レンズ系、及び、集束させたイオンビームを制御された電場により偏向させることで任意の位置に照射させるための特定位置照射システム系を開発し、TIARA の 400 kV イオン注入装置で加速した 0.36 MeV C_{60} イオンビームを用いて、設置条件や電位等の設定条件の最適化を行った。最適化として、まず、金属メッシュを試料として用いて、レンズ系で集束した高エネルギー C_{60} イオンビームを、特定位置照射システム系を用いて走査させながら試料に照射した。さらに、イオン照射により試料から放出された二次イオンをマイクロチャンネルプレートで検出し、特定位置照射システム系の制御信号と二次イオン検出信号を関連付けすることで得られた二次イオン像を解析する方法で行った。

Figure 2 に、0.36 MeV C_{60}^+ ビームを集束・走査させることで得られた、400 メッシュ試料の正二次イオン検出像を示す。Figure 2 の画像を解析したところ、

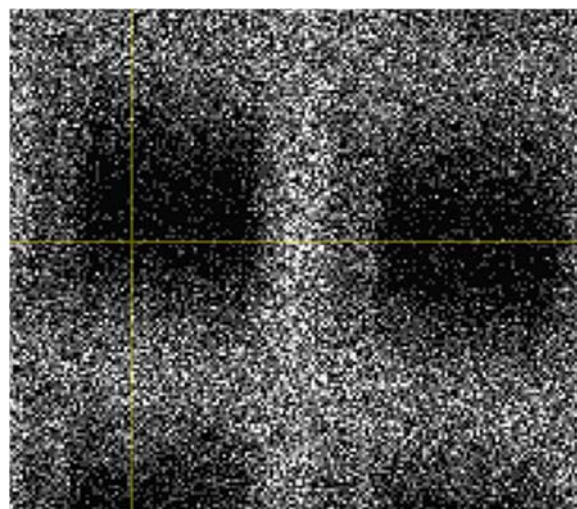


Figure 2. Positive secondary ion image of a 400-mesh grid for 0.36-MeV C_{60}^+ .

横方向のビームサイズは約 $5 \mu\text{m}$ 程度であった。縦方向のビームサイズは、横方向の 2 倍弱程度であったが、全体のビームサイズとしては、 $10 \mu\text{m}$ 以下まで集束することができた。

本研究の一部は、科研費「高感度顕微分析を実現する高速クラスター二次イオン質量分析における照射技術の高度化」[基盤研究(B)(一般)](17H02819)によって行われた。

4. C_{60} イオンビームによる微細加工技術開発

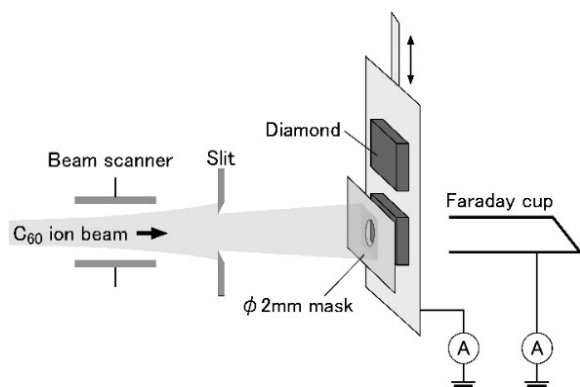
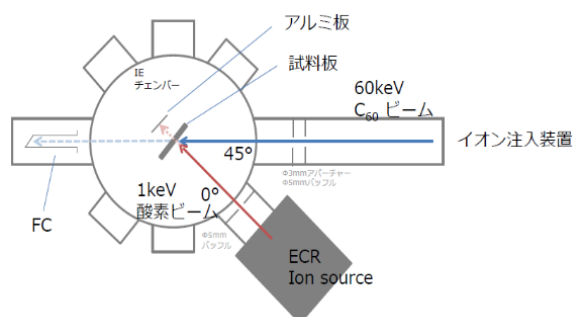
プラズマ CVD 法によって合成されたダイヤモンド表面は通常数 μm 程度の凹凸を有するので^[7]、宝石や工具をはじめとして、ダイヤモンド試料の研磨はダイヤモンド砥粒を埋め込んだ鋳物製回転盤を利用した共擦り研磨法（スカ이프研磨法）が一般的に使用されている。しかしヒートシンク、光学窓、半導体基板への応用には比較的大い面積の平滑化が必要であるが、研磨盤の磨耗や基板試料へのスクラッチによって容易ではなく切削工具以外の応用は少ない。

このため、先行研究^[8]において Si 基板に対して C_{60} イオンビームは Ar イオンに比べて C_{60} イオン 1 個当たり最大 600 個程度のスパッタ率が得られるので、ダイヤモンドの高速加工が期待できる。

ここでは二つの試験を行った。まず一つめの試験について述べる。照射試験は量研高崎研 TIARA の 400 kV イオン注入装置を用いた。イオン源から 3 kV で引き出された C_{60} イオンは 90 度偏向の分析マグネットを通過後、加速管で所要の 60 keV まで加速し、照射を行った。照射試料はトーメイダイヤ(株)製の単結晶ダイヤモンド基板(3 mm×3 mm×厚み 1 mm、TMD-1b 型)及び単結晶シリコン基板を使用した。

イオン注入装置で加速されたビームは中心付近が強い非一様な強度分布を持つので、ビームスキャナーで 5～6 mm 程度にビームを振り、均一性のとれた中心付近の領域だけを四極スリットで 3 mm 角に切

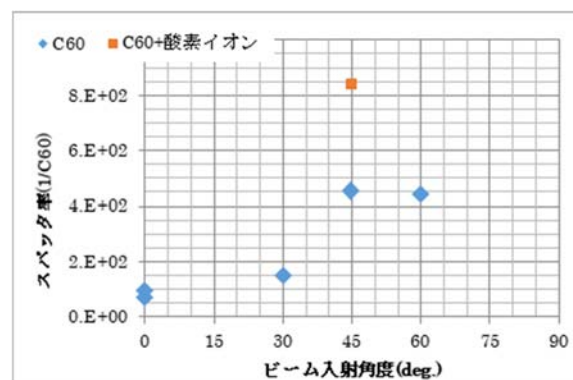
[H30-4]

Figure 3. Schematic of C₆₀ ion beam irradiation.Figure 4. Schematic of simultaneous irradiation of C₆₀ ions (45° incidence) and oxygen ions.

り取り、更に、正確な照射量を得るためにφ2mmのマスクを通過した直後のビームを照射した。照射方法の概略をFigure 3に示す。照射中はマスクを通過したビームの電流量を定期的に測定し、ビーム電流の緩やかな変動に対し照射時間を補正して正確な照射量を見積もった。照射した試料のエッチング深さの測定は、白色光の干渉を利用した顕微鏡タイプの非接触表面形状測定器 (Zygo社製、New View 600s) を使用した。垂直分解能0.1nm、面内は0.4μmピッチの測定が可能である。本装置では数mm²の範囲で表面の3次元形状測定が可能であり、ビームの分布が多少非一様であっても、ビーム照射によってエッチングされた体積からスパッタ率を求めることも可能である。

物理的なスパッタリングに加え、酸素による化学的作用を利用することでエッチング速度が速まることが期待される。そこで二つめの試験では、Figure 4に示すように、照射チャンバーに設置したECRイオン源からの酸素イオンビーム(1keV)を照射しながらC₆₀イオンビームの照射を行った。

前年度の基板への垂直照射試験に続いて、今年度はスパッタ率の角度依存性を求めるため、斜照射の試験を行った。Figure 5に示すように照射角度45度、60度では垂直照射に比べ約2倍以上のスパッタ率が得られた。さらに酸素イオン(230nA)およびC₆₀イオンをそれぞれ単独に200分間照射したところ、酸素

Figure 5. Angular dependence of the sputter rate of C₆₀ ions for single crystal diamond with energy of 60 keV.

イオンのエッチング量はC₆₀イオンの場合の約1/3程度であった。C₆₀イオンを同時照射した場合(照射量1×10¹⁶/cm²)では約2倍のスパッタ率が得られた。酸素イオンによる化学的エッチング作用がC₆₀イオンによって増速されたと推測される。C₆₀イオンの斜め照射や酸素イオンとの同時照射によって単結晶ダイヤモンドに対するスパッタ率が表面荒れを起こすことなく、増加することが判った。今後、基板の平滑化の実証を予定している。

5. C₆₀イオンビームと有機物との相互作用によるクラスターイオンの飛跡の可視化

本サブグループでは、種々のクラスターイオン、特にC₆₀クラスターイオンと有機材料との相互作用の可視化を目指し、研究を遂行した。過去のC₆₀クラスターイオンのイオントラックに関する研究として、C₆₀薄膜にC₆₀クラスターイオンを照射し、その照射痕を透過型電子顕微鏡で観察した報告例等がある^[9]。クラスターイオンが有機物内を進行する過程を可視化する手段には興味を持たれる。

本サブグループでは、高エネルギー粒子を有機薄膜に照射し、その飛跡に沿った化学反応(架橋/重合反応)を誘起し、イオンビーム照射後に未反応部位を有機溶媒で選択的に除去することで、飛跡を反映したナノワイヤを支持基板上に単離する手法を確立している^[10, 11]。従来のエッチングによるトラックを空洞として捉えるのとは逆であり、トラックに対応したナノサイズの物質を得る手法になる。今回、1.0×10¹¹/cm²の面内照射密度でC₆₀クラスターイオンを真空蒸着で調製したC₆₀薄膜に照射した際に得られるナノ構造体の観察に関する検討を進めた。

量研高崎研TIARAの3MVタンデム加速器を用い、6.0 MeVのC₆₀⁺イオンを調整した。照射密度は1.0×10¹¹/cm²に設定した。用いた有機化合物C₆₀は東京化成工業株式会社より購入し、シリコン基板上に真空蒸着により厚さ200nmの薄膜試料として準備した。C₆₀⁺イオンを直径3mmの円状スポットとして照射し、照射後、昇華により未照射部位のみを除去する操作を試みた。

[H30-4]

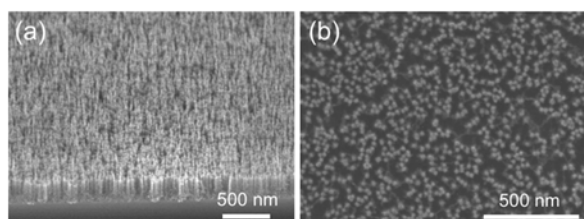


Figure 6. Side perspective view and (b) top view of scanning microscopy images of vertically-aligned nanowires fabricated by irradiation of C_{60} film (thickness: 400 nm) with 6.0 keV C_{60} ion beams at fluence of 1.0×10^{11} / cm^2 followed by heating at ~ 300 °C under 10^{-2} Pa.

垂直照射後の C_{60} 薄膜を真空下 ($\sim 10^{-2}$ Pa)、高温 (~ 300 °C) により 20 分間処理し、未照射部位の C_{60} 分子を昇華させた。照射部位についてはこれまでの検討から高エネルギーイオンによるエネルギー付与をもとに化学結合の切断・形成が引き起こされ、重合反応が進行するため、分子量増大に伴い、この条件下では昇華しないと考えられる。昇華処理後の基板を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、基板に垂直に配向した多数のワイヤ状ナノ構造体が観察された (Figure 6)。この数密度が照射密度におおよそ対応していることから、1 つのクラスターイオンにより 1 つのナノワイヤが形成していることが考えられ、クラスターイオンが C_{60} 薄膜内を進行する直線的な飛跡を可視化したものと考えられる。

6. C_{60} クラスターイオンビームを照射した Si と Ge の構造変化

材料表面にイオンビームを照射した場合、単原子と比較してクラスターイオンビームは、高効率にスパッタリングを引き起こす。またカスケード損傷過程においては、点欠陥が高密度に生成される。これまでに Si に単原子イオンビームを照射すると、リップル構造^[12]、Ge では、凹凸構造^[13]が表面に形成されることが報告されている。本研究では、 C_{60} クラスターイオンビームを用いて、Si と Ge に照射し表面構造の変化を電子顕微鏡によって明らかにした。加えて、形成される構造と照射条件との関係性を調べるために、機械学習を用いて条件を分類した。

鏡面研磨された Si(001)と Ge(001)単結晶基板にイオン注入装置 (日新電機 NH40SR, 量研高崎研) 及びタンデム加速器 (米国 NEC 9SDH-2, 量研高崎研) を用いて C_{60} クラスターイオンビームを照射した。入射イオンは 540 keV C_{60}^{2+} と 6 MeV C_{60}^+ 、照射量は 1×10^{13} – 1×10^{15} / cm^2 である。照射角度は 0° 、 30° 、 60° の三方向から行った。そのときの照射温度は室温である。構造の評価は、照射したままの表面を走査型電子顕微鏡 (SEM, HITACHI SU8020, 高知工大) によって行った。断面は透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL 2100F, 高知工大) を用いて明視視野像及び電子回折図形を撮影した。TEM 試料は、集束イオンビーム

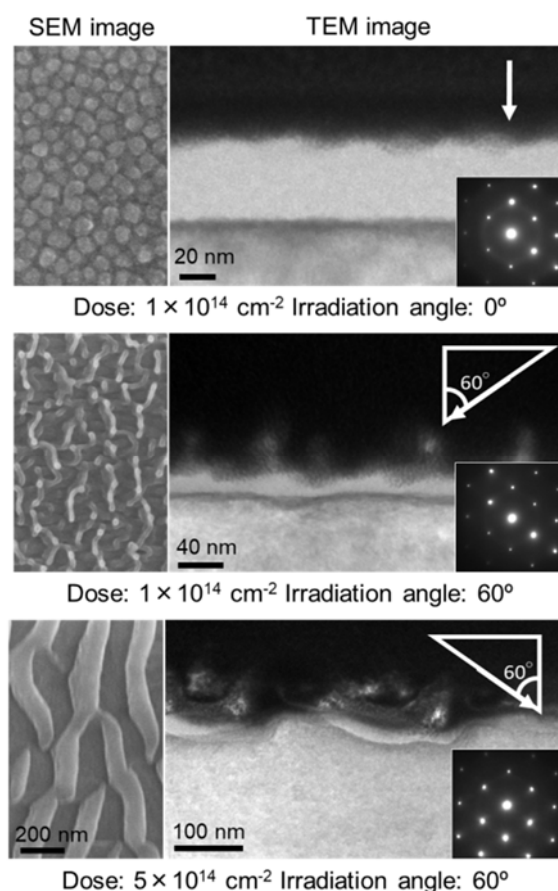


Figure 7. Surface SEM images and Cross-sectional TEM images of Si irradiated with 540-keV C_{60}^{2+} beams.

(FIB, FEI Quanta 3D 200i, 高知工大)によって、電子線透過可能な薄膜をマイクロサンプリングによって作製した。機械学習による実験条件の分類には、ライブラリに scikit-learn^[14]、アルゴリズムに k-means を使用した。

Figure 7 に Si に 540 keV C_{60}^{2+} ビームを照射した表面 SEM 像、断面 TEM 像と電子回折図形を示す。凹凸構造、ひも状構造、リップル構造の 3 種類の構造形成が確認された。最表面はどの条件でもアモルファス構造が形成されていた。構造を比較するとひも状構造はリップル構造を形成する過程で得られる構造であると考えられる。形成メカニズムについては、スパッタリングの影響が考えられるが、詳細な検討が必要である。機械学習を用いた、照射条件の分類は、実験で得られた構造と完全な一致には至らなかった。今後は、他のアルゴリズムを使用する、もしくは、教師ありの機械学習を試みる予定である。

7. C_{60} イオン照射によるナノ粒子の楕円変形

固体中に埋め込まれている金属ナノ粒子の楕円変形については、昨年度、 SiO_2 中に埋め込まれた Au ナノ粒子に対して 1~6 MeV の C_{60} イオン照射を行い、

[H30-4]

楕円変形が誘起されることを偏光角度依存光吸収分光および透過電子顕微鏡観察で確認した^[15]。しかし同時に強力なスパッタリングが誘起されること、そしてこれが高線量での楕円化を制限することも分かっていた^[15]。そこで2019年度は金属ナノ粒子を埋め込む物質を変え、スパッタリングに強く、しかしナノ粒子の楕円変形を効率的に起こす物質の探索を試みた。

ナノ粒子の楕円変形に関しては、まずSiO₂基板の上に厚さ3 nmのAuの薄膜を電子ビーム蒸着法により成膜した。そしてArガス雰囲気中300°Cで10分間Rapid thermal annealing処理をすることにより、薄膜からナノ粒子への分裂を誘起し、金属ナノ粒子を準備した。形成されたナノ粒子はおおよそパンケーキ型の回転楕円体で長軸径は20 nm程度であった。

その上に3つの異なる媒質から一つを選んで堆積させた。非晶質カーボン(a-C)、透明電導膜として知られるIn_{1-x}Sn_xO₂(ITO, x~0.1)、CaF₂の3種類である。膜の厚さはおおよそ50 nmで、a-Cはアーク放電法、ITOとCaF₂はスパッタリング蒸着法で成膜した。

昨年度MeV C₆₀イオン照射したSiO₂膜で強力なスパッタリングが観測されたが、電子的スパッタリングだという証拠が得られている^[15]。a-CはSiO₂と同様に非晶質だが、高い電気伝導性を示す。またITOはSiO₂と同様に酸化物であるが、a-Cほどではないにしる電気伝導性が高い。これらの物質では電子スパッタリングが抑えられる可能性がある。CaF₂は高速重イオン照射に対して、結晶質のイオントラックを形成することが知られている。強力な電子励起に対しても迅速な再結晶化により、結晶性を素早く回復することが予想され、MeV C₆₀照射による電子スパッタリングを抑えられる可能性がある。

これらの試料に対して、量研高崎研TIARAの3MVタンデム加速器を用いて、4 MeVのC₆₀⁺イオン照射を行った。試料は3 mm径のアーチャーを通して、試料面に対して45度の方向から照射された。照射角度の45度は偏光吸収の偏光角度依存性を評価するための要請からである^[16]。照射量は1×10¹¹~8×10¹³ C₆₀/cm²の範囲で変化させた。

スパッタリングによる堆積させた膜厚の変化はRBS法(量研高崎研で実施)で評価した。ナノ粒子の楕円化の度合いは、偏光吸収の非等方化(直線二色性分光法)で評価した後、いくつかの照射量において断面透過電子顕微鏡法(XTEM)で確認した。

Figure 8にAuナノ粒子上に堆積させた層(a-C、ITO、CaF₂)の厚さがC₆₀イオン照射量に対して、どのように変化するかを示す^[17]。CaF₂の場合(三角印)は、急速に厚さが減少し、SiO₂の場合に大きな楕円変形が観測された照射量5×10¹³ C₆₀/cm²では厚さがほぼゼロになってしまい、本応用には向かないようである。

一方、非晶質カーボンa-Cは照射前50 nmの厚さであったが、1×10¹² C₆₀/cm²で46 nmの厚さまで急激な減少を示す。しかし、その後は高い耐性を示し、8×10¹³ C₆₀/cm²まで照射しても35 nmの厚さが残り、スパッタリング耐性があることがわかる。しかしな

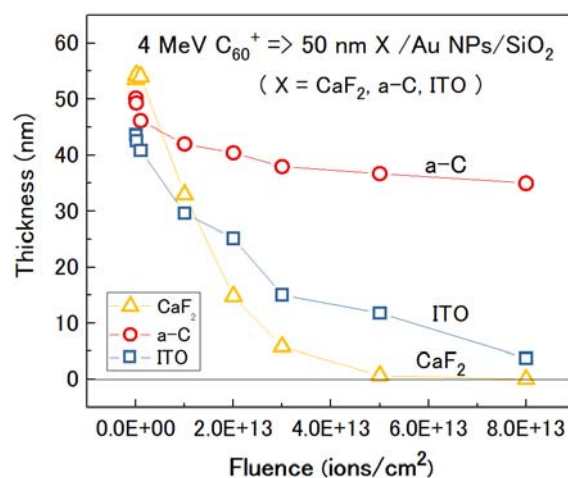


Figure 8. Fluence dependence of layer thickness of material (a-C, ITO, CaF₂) deposited on Au NPs, which was irradiated with 4-MeV C₆₀⁺ ions^[17].

がら、a-C中のナノ粒子の楕円変形の度合いは極めて小さかった。

ITOの場合は、CaF₂ほどではないが明瞭な膜厚の減少を示す。しかしSiO₂に匹敵するような楕円変形が観測された^[17]。

8. 高速C₆₀イオンマイクロビームの形成

量研高崎研では世界に先駆け、タンデム加速器によるMeVエネルギーの高速C₆₀イオンマイクロビームの形成とそれを用いた顕微分子マッピング装置の開発を行っている。本装置は、高速クラスターイオン特有の照射効果によって、従来のイオンビームでは困難な機能性高分子材料の分子レベルでの高感度分析を可能とし、薄膜化、多層化、有機/無機複合化、微細化が進むことで一層高度な分析技術が要求される新規材料開発における材料評価や機能性発現機構の解明に資する。

これまでに、マイクロビーム化に必要な電流強度のイオンビームを生成するために世界最高レベルの電流強度を有するC₆₀負イオン源の開発^[18]、及び質量の大きなC₆₀をμm径まで集束するために静電型四重極レンズの設計・製作を行った。更に既存ビームラインの改造とマイクロビーム形成装置の設置及びマイクロビーム径評価システムを構築し、様々なビーム・設定条件においてビーム径の評価を行ってきた。ビーム径は、レンズ下流のスクャナーで水平及び垂直方向(<300 μm角)に走査したビームを電子顕微鏡用グリッド金属メッシュ(400 mesh/inch)に照射して二次イオン像を取得し、その強度分布の立ち上り(立下り)から評価した。5 MeVのC₆₀イオンビームに対して、物点スリット: 50 μm径及び発散制限スリット: 100 μm角の設定でビーム径を評価した結果、水平及び垂直方向でそれぞれ3.0 μm、2.3 μmであり、系全体としての集束率は、それぞれ16.7、21.7を得た。この時のマイクロビームの電流強度は<1 pAであった。集束率から判断すると、物点スリ

[H30-4]

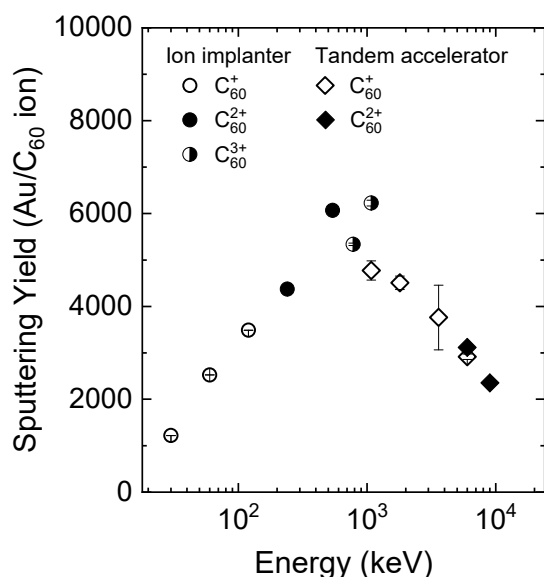


Figure 9. Energy dependence of Au sputtering yields by C₆₀-ion bombardment.

ットを 20 μm 径程度まで小さくすることで目標とするビーム径 1 μm を達成できる見込みだが、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) による分子マッピング分析には、一次ビームの電流強度が少なくとも 1 pA 程度必要であり、空間分解能 1 μm での分析には、現状のビーム強度では不十分であることが分かった。現在、フラーレン専用イオン源をタンデム加速器に新設し、C₆₀ イオンビームの更なる増強に向けた技術開発を行うと同時に分子マッピング装置の開発を進めている。

9. C₆₀ イオン衝撃による金のスパッタリング収量の測定

本研究では、C₆₀ イオンビームの応用研究に必要な諸量のデータベース構築に資するために、物質へのエネルギー付与量と密接に関係し、応用面でも重要なスパッタリング現象に着目し、スパッタリング収量の系統的な測定を行うことを目的とする。2019 年度は 30 keV~9 MeV のエネルギー範囲で C₆₀ イオン衝撃による金標的のスパッタリング収量を測定した。

スパッタリング収量の測定には、前年度構築した水晶振動子微量天秤法による測定システムを用い、水晶振動子の電極用に蒸着されている金薄膜をそのまま標的として用いた。30 keV~1080 keV の C₆₀ イオンビームは量研高崎研 TIARA の 400 kV イオン注入装置からの 1 価、2 価、3 価のイオンを、1.08 MeV~9 MeV の C₆₀ イオンビームは同 3 MV タンデム加速器からの 1 価と 2 価のイオンを利用した。

Figure 9 に、得られたスパッタリング収量のエネルギー依存性を示す。図中、丸印はイオン注入装置での測定結果を表し、ダイヤモンド印はタンデム加速器での測定結果を表す。また、各印の色の違いで入射 C₆₀ イオンの価数の違いを表しているが、入射イ

オンの価数による明らかなスパッタリング収量の違いは認められない。このことは、観測されたスパッタリングが電子励起ではなく核的衝突に起因することを示している。一方、2 種類の加速器で同じエネルギーを測定した 1.08 MeV においては、スパッタリング収量に加速器による違いが認められた。この原因については検討中である。図より、スパッタリング収量は 800 keV 付近で最大となり、C₆₀ イオン 1 個当たり 6000 程度となった。同じ速度の C イオンによるスパッタリング収量を現在測定しているが、予備的な結果では、C₆₀ イオンによるスパッタリング収量が 200 倍程度大きくなり、単純に 60 倍にはならないことが明らかになった。

10. 高速クラスターイオンの生成率および照射による電子励起の理論的研究

MeV 領域の高速クラスターイオンが固体薄膜を通過する際には、単一イオンでは見られない「クラスター効果」が、平均電荷の減少^[19, 20]、エネルギー付与の非線形性^[19, 21, 22]、1 粒子あたりの生成二次電子収率の強い抑制^[23-25]とコンボイ電子収量の強い増加^[24]などが報告されている。最近では、C₆₀ などの多粒子系クラスターを用いたエネルギー付与に関する研究^[26]にも発展している。2019 年度は、高速クラスターイオンと希ガスとの衝突過程に関与する「断面積のクラスター効果」、およびクラスターイオンの生成率に関する荷電変換ガスのガス圧依存性に関する理論的研究を行った。加えて、量研高崎研で使用される数 MeV のエネルギーをもつ C₆₀ クラスターイオンの電子的阻止能に関する理論計算を行った。

まず、線状クラスター C_n (n = 2~4) の生成効率について述べる。タンデム加速器で正のクラスターイオンを高い効率で生成するには、荷電変換領域における気体との衝突で起きる荷電変換過程とクラスターの分解過程を考慮しなければならない。ここでは、C_n (n = 2~4) の比較的小さい線状クラスターを想定してイオン源で発生する -1 価の負イオンから +1 価の正のクラスターイオンが生成される過程をレート方程式で表し、3 つの電子損失断面積 σ_{10} 、 σ_{11} 、 σ_{01} と 3 つのクラスターの分解断面積 σ_{id} (i = -1, 0, 1) で記述した。 σ_{ij} は、荷電変換ガスとの衝突によって、クラスターの電荷が i から j に変わる断面積である。また、 σ_{id} は電荷が i のクラスターが分解する断面積であり、 σ_{ij} で j ≥ 2 に関する和をとった。炭素クラスターイオンは、弧立原子またはイオン C^k (k = -1, 0, 1) が等間隔 $d = 1.27 \times 10^{-8}$ cm で連なったモデルを採用した。これらの断面積を評価するには、衝突径数の関数として炭素原子 (またはイオン) の 1s, 2s, 2p 状態^[27]にある殻電子がクーロン場の連続状態に電離される確率をボルン近似で評価した。この確率を、独立電子モデル、配向平均化法を使用してクラスターイオンに対する電子の電子損失断面積および分解断面積を求めた。

我々は、1.2 MeV/atom の線状炭素クラスター C_n (n = 2~4) が荷電変換ガス He, Ne と衝突したときの

[H30-4]

電子損失断面積 σ_{10} 、 σ_{11} 、 σ_{01} と分解断面積 σ_{id} ($i=-1, 0, 1$)を計算した。その結果、 C_n に対する断面積 σ_n を $\sigma_n = \sigma_2 [1 + \alpha(n-2)]$ と近似的に表すことができ、6つの断面積に対していずれも $\alpha < 0.5$ であることが判明した。これは、各断面積が構成粒子数 n に対して弱線形となる「クラスター効果」を意味する。

次に C_{60} クラスターに対する電子的阻止能の計算結果について述べる。フラーレン構造をもつ C_{60} クラスターイオンの原子の空間位置を決定し、その速さに応じた電荷数と束縛電子の空間分布は、我々が開発した統計理論モデル^[19]で決定した。固体媒質中の電子の励起は、電子気体モデルによる動的誘電関数で記述する。これによって、 C_{60} に対する電子的阻止能が評価できる。炭素薄膜の C_{60} に対する電子的阻止能の計算値は、同速の C イオンの 60 倍に比べて 0.8 倍程度であることが判明した。

参考文献

- [1] Y. Hase, *et al.*, *Quantum Beam Science*, **3**, 8 (2019).
- [2] K. Hirata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3669 (2002).
- [3] K. Hirata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4872 (2003).
- [4] K. Hirata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 044105 (2005).
- [5] K. Hirata *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **266**, 2450 (2008).
- [6] K. Hirata *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 033107 (2014).
- [7] 戸倉和, 精密工学会 Vol 78, No38 215 (2012).
- [8] 鳴海一雅 他, “3.5 Si 表面に対する 10-100 keV 領域 C_{60} イオン衝撃効果”, *JAEA-Review* 2009-066, p55
- [9] P. Kumar, *et al.*, *Appl. Surface Sci.*, **313**, 102 (2014).
- [10] A. Horio, *et al.*, *Nanoscale*, **8**, 14925 (2016).
- [11] S. Sakaguchi, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8614 (2018).
- [12] B. Ziberi, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **72**, 235310 (2005).
- [13] I.H. Wilson, *J. Appl. Phys.* **53**, 1698 (1982).
- [14] D. Cournapeau, website: <https://scikit-learn.org/>.
- [15] H. Amekura, *et al.*, *Scientific Reports* **9**, 14980 (2019).
- [16] H. Amekura, *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 205401 (2011).
- [17] R. Li, *et al.*, *Nanotechnology* **31**, 265606 (2020).
- [18] A. Chiba, *et al.*, *Quantum Beam Sci.* **4**, 13 (2020).
- [19] T. Kaneko, *Phys. Rev. A* **66**, 052901 (2002).
- [20] A. Chiba *et al.*, *Phys. Rev. A* **76**, 063201(2007).
- [21] S. Tomita *et al.*, *Phys. Res. A* **82**, 044901 (2010).
- [22] T. Kaneko, *Phys. Rev. A* **86**, 012901 (2012).
- [23] H. Kudo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L565 (2006).
- [24] S. Tomita *et al.*, *Phys. Rev. A* **73**, 060910(R) (2006).
- [25] T. Kaneko *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 034717 (2006).
- [26] T. Kaneko, *Bul. Okayama Univ. of Science* **53A**, 1 (2017).
- [27] E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).