高エネルギーC60 イオンによる有機分子薄膜のスパッタリング現象の解明 Sputtering of Organic Molecular Films under Bombardment with High-Energy C60 Ions

中嶋薫^{#,A)}, 木野村賢 ^{A)}, 木下翔涼 ^{A)}, 築島諒真 ^{A)} Kaoru Nakajima ^{#,A)}, Ken Kinomura ^{A)}, Shosuke Kinoshita ^{A)}, Shoma Tsukishima ^{A)} ^{A)} Department of Micro Engineering, Kyoto University

Abstract

The sputtering behavior of phenylalanine films bombarded with 360 keV C_{60}^{2+} ions was investigated with special emphasis on the initial phase. Sputtering yields at different angles of incidence were obtained as a function of ion fluence. The evolution of the surface topography during bombardment was also observed as a function of ion fluence. The sputtering yield changed with increasing ion fluence for the obliquely bombarded samples, corresponding to the evolution of the anisotropic surface structure. It is suggested that the change of the sputtering yield occurs mainly due to the evolution of the surface topographic structure.

Keyword: sputtering, C₆₀, amino acid, surface topography

1. はじめに

高速イオンを固体(標的)に照射すると、イオン と標的原子の弾性散乱などの相互作用により、標的 原子や標的分子が固体の表面から放出される。この 現象をスパッタリングという。スパッタリングは、 標的材料の表面微細加工や標的物質を蒸発源とした 薄膜作製法、二次イオン質量分析法(SIMS)などの 表面分析法ほかに応用されている。これまでスパッ タリング現象は実験と理論の両面から数多くの研究 が行われてきた。特に、数10 eV から数10 keV のエ ネルギーをもつ単原子イオンを金属などの無機物の 固体に照射したときのスパッタ収率(入射イオン1 個あたり標的表面から放出される原子(または分子) の平均数)は網羅的な測定が行われていて、その結 果はデータベースおよびスパッタ収率を計算する経 験式として纏められている^[1,2]。

近年、C60イオンやアルゴンガスクラスターイオン などの多原子イオン(クラスターイオン)が材料の 加工や表面分析に用いられるようになっている。低 速クラスターイオンの照射では、高いスパッタ収率 や表面の平滑化など、単原子イオンの照射とは大き く異なる効果が現れる^[3-5]。さらに最近になって、 MeV オーダーの高エネルギーC60 イオンを照射した ときに非常に高いスパッタ収率が得られることが報 告されており[67]、難加工材料の高速微細加工や生体 試料などの SIMS の高感度化への応用が期待されて いる。しかし、こうした応用技術が広く利用される ようになるためには、現状において不足しているス パッタ収率などの基礎データの系統的な収集やデー タベース化が必要不可欠である。さらに、スパッタ 収率は標的の表面粗さや表面構造などの表面形状に 依存することが予想されるが、高エネルギーC60イオ ンの照射による標的の表面形状の発展や、そのスパ ッタ収率への影響はよく解っていない。

本研究課題では、サブ MeV 領域の高エネルギーの C₆₀ イオンをアミノ酸の蒸着膜などの有機分子試料 に照射したときのスパッタリングの初期過程に注目 した。様々な入射角で C₆₀ イオンを照射したときの スパッタ収率、表面形状の発展を調べ、標的試料の 表面形状がスパッタ収率に与える影響について考察 した。

2. 実験

2.1 標的試料の準備

約10×10 mm²のサイズにカットしたシリコンウェ ハーを試料の基板として使用した。基板をアセトン で超音波洗浄を行った後、基板表面にまず金(厚さ 約2nm)を真空蒸着し、続いてL-Phenylalanine(以 降、フェニルアラニン)を約70–150 nmの膜厚で真 空蒸着して、下部に金デルタ層をもつフェニルアラ ニンの薄膜試料を作製した。

2.2 C₆₀イオン照射

C₆₀イオン照射の実験は、量子科学技術研究開発機構・高崎量子技術基盤研究所のイオン照射研究施設 (TIARA)を利用して実施した。上記の試料を低エ ネルギーイオン照射チェンバーに収め、400 kV イオ ン注入装置から導いた 360 keV の C₆₀²⁺イオンを照射 した。ビームスキャナーを用いてイオンビームを+ 分広い範囲にわたってラスタースキャンし、スキャ ンエリアの中央部をアパーチャで切り出すことによ り、イオンビームに垂直な断面で約7×7 mm²の範囲 にわたって一様な照射を行った。さらに標的試料の 上に試料カバーを設置することにより、1 つの試料 内に照射部と未照射部が作られるようにした。試料 の表面法線から測って 0°-85°の様々な入射角で照射 を行った。照射量は約1×10¹¹ ions/cm² から約1.5×10¹² ions/cm²の範囲で様々に変えた。

2.3 RBS 分析

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の4 MV バンデグラーフ型加速器を使用して、照射試料をラザフォード後方散乱分光法 (RBS) で分析した。加速器から引き出した1 MeV の He⁺イオンを一連の4 極スリットで約 0.2×0.3 mm² のビームサイズに絞り、試料を収めた真空散乱槽に導き、

[2023202018]

試料の表面法線から測って 63°の入射角で入射した。 散乱角 38.5°の位置に設置した半導体検出器 (SSD) で、表面法線から測って 78.5°の出射角で出射した散 乱イオンを検出した。金デルタ層の金原子で散乱さ れた He イオンのエネルギーを測定することで、フ ェニルアラニン薄膜の膜厚を求めた。各試料に対し て照射部と未照射部の両方の分析を行い、膜厚の差 (スパッタ深さ)を求めた。

2.4 AFM 観察

照射後の試料の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM, JPK NanoWizard3)を用いて観察した。インターミッ テントコンタクトモード(AC モード)を用いて、各 試料の照射部と未照射部の両方で複数箇所の凹凸イ メージを取得した。

3. 結果と考察

3.1 スパッタ深さ、スパッタ収率

照射試料の RBS 分析の結果をもとに、スパッタ深 さとイオン照射量の関係を調べた。結果の一例を Figure 1 に黒丸で示した。この結果は表面法線から 80°の入射角で C60 イオン照射を行ったときのもので ある。横軸に C₆₀イオンの照射量、縦軸にスパッタ深 さを示している。照射量の増加にしたがってスパッ タ深さが大きくなっているが、その傾きは照射量が 増えるにつれて緩やかになっているように見える。 このことはスパッタ収率がイオン照射の進行ととも に減少していることを示している。十分にイオン照 射が進めばスパッタ収率が一定の値に収束すると仮 定して、実験結果を一次関数と指数関数の2項を含 むフィッティング関数でフィットした結果を破線で 示した。フィッティング曲線の傾きからスパッタ収 率を評価し、その結果を図中に実線で示した。単位 は C₆₀イオン1 個あたりにスパッタされたフェニル アラニンの分子数である。イオン照射のごく初期(照 射量が 1×10¹¹ ions/cm² 未満) については十分なデー タがないので、正確なスパッタ収率を評価すること が難しいため結果から除外した。イオン照射の初期 ではスパッタ収率の値は約 6×10⁴ mol./ion であるが、



Figure 1. Sputtered depth and sputtering yield of a phenylalanine film bombarded at 80° as a function of C_{60} ion fluence of irradiation.

イオン照射の進行とともに徐々に低下し、照射量が 1×10¹² ions/cm²を超えると約 2.5×10⁴ mol./ion のほぼ 一定の値に達していることが分かる。 C_{60} イオン照射 の実験は様々な入射角(表面法線から測って 0°、45°、 70°、75°、80°、85°)で行ったが、他の入射角でも同 様にイオン照射の初期においてスパッタ収率が減少 する傾向が見られた。Table 1 に結果をまとめた。表 の初期段階のスパッタ収率、進行段階のスパッタ収 率は、それぞれ照射量が 1×10¹¹ ions/cm²、1.5×10¹² ions/cm²での評価値である。

Table 1. Sputtering Yields for Different Incident Angles of C_{60} Ions

Incident	Yield in the early	Yield in the later
angle	stage	stage
(degrees)	(mol./ion)	(mol./ion)
0	2.4×10^{4}	1.2×10^{4}
45	2.3×10^{4}	2.0×10^{4}
70	4.3×10^{4}	2.0×10^{4}
75	3.9×10^{4}	3.4×10^{4}
80	5.8×10^{4}	2.4×10^{4}
85	4.9×10^{4}	2.1×10^{4}

3.2 表面形状の発展

各試料の照射部、未照射部について AFM 観察を行 い、表面の凹凸イメージを取得した。結果の一例を Figure 2 に示す。(a)は未照射部、(b)は入射角 0°で照 射した部分、(c)は入射角 80°で照射した部分の凹凸 イメージである。いずれも観察範囲は 3×3 μm² で、 イオン照射量は約 7×10¹¹ ions/cm² である。

試料ごとに異なるが、未照射部の表面は完全に平 坦ではなく、まばらに突起が点在している。一方、 入射角 0°で照射した照射部の表面には全面にランダ ムに分布した等方的な凹凸の構造が形成されている。 それに対して、入射角 80°で照射した照射部の表面に は非等方的な筋状の構造が観察される。図中の矢印 は C60 イオンの入射方向を表面に投影した方向を示 しており、筋はその軸が矢印の方向に平行になるよ うに形成されていることが分かる。Figure 2(d)は、入 射角 80°で照射した試料の照射部の表面について RMS 粗さを評価し、照射量との関係を示した図であ る。照射前(未照射部)のRMS 粗さの値は10nm を 超えているが、イオン照射を進めると値が減少し、 照射量が比較的少ないうちにほぼ一定の値(約 7-8 nm)に収束している。また、凹凸イメージを FFT 解 析した結果からも、筋状の構造の発達が約 1×10¹² ions/cm²までに完了していることが分かった。

入射角が 0°の場合を除く他の入射角での照射でも、 照射部の表面に非等方的な凹凸の発達が確認され、 入射角が 70°より大きい場合では Fig. 2(c)と同様に明 らかな筋状の構造が形成された。

3.3 スパッタ収率の照射量に対する変化の原因 イオン照射の進行にともなうスパッタ収率の変化

[2023202018]

の原因としては、以下の可能性が考えられる。

- (1) イオン照射のダメージによるフェニルアラニン 分子の断片化
- (2) 優先スパッタリングによる元素組成の変化

(3) スパッタの進行による試料の表面形状の変化

RBS 分析の結果では、照射部と未照射部で表面の 元素組成には有意な差が見られなかったので、(2)の 影響は少ないと考えられる。(1)の影響の程度は不明 であるが、実験で調べているイオン照射量が少ない こと、高いスパッタ収率のため断片化した分子が試 料表面に高濃度に蓄積することは考えにくいことか ら、影響は限定的であると考えられる。

それに対して、(3)の試料の表面形状の変化はスパ ッタ収率に大きな影響を与えると考えられる。今回 の実験結果でも確かめられたように、一般にスパッ タ収率はイオン照射の入射角に強く依存する¹¹。表 面が完全に平坦でなければ、イオンの照射点の局所 的な入射角や、照射点の周辺のスパッタリングが起 こる領域の地形によってスパッタ収率が影響される。 本稿で示した入射角が 80°の場合の結果で見たよう に、スパッタ収量と RMS 粗さに代表される表面形状 が変化・収束する挙動が同調していることから、ス パッタ収率が試料の表面形状によって直接の影響を 受けていることが強く示唆される。



Figure 2. Topographic images $(3\times 3 \ \mu m^2)$ of (a) the unsputtered surface and the surface bombarded at (b) 0° and (c) 80°, and (d) RMS roughness of the surface bombarded at 80° as a function of C₆₀ ion fluence.

4. まとめ

真空蒸着で作製したフェニルアラニンの薄膜試料 を 360 keV の C_{60}^{2+} イオンで照射したときのスパッタ 収率、試料の表面形状の変化を調べた。

 C_{60} イオン 1 個あたりにフェニルアラニン分子が 10⁴ 個以上スパッタされることが分かった。またスパ

ッタ収率は C₆₀イオンを表面法線から測って 75°-80° の入射角で照射したときに極大値をとった。照射量 が増えるとともにスパッタ収率が徐々に減少し、照 射量が 1×10¹² ions/cm² に達する頃にほぼ一定の値に 収束した。入射角が 70°より大きい場合には照射後の 表面に明らかな筋状の構造が形成された。照射によ る表面形状の変化も、スパッタ収率の変化と同様に 照射量が 1×10¹² ions/cm² に達する頃にほぼ完了する ことが分かった。これらの結果から、スパッタ収率 が試料の表面形状によって直接の影響を受けている ことが強く示唆される。

今回の実験では、照射前(未照射部)の試料表面 が完全に平坦でなく、まばらに背の高い突起が点在 していた。この初期形状がイオン照射のごく初期の スパッタリングの挙動に影響していると予想される。 今後は、より平坦で、よく制御された表面形状をも つ試料を準備することで、照射点周辺の試料表面の 局所形状とスパッタ収率の関係を明確にすることを 目指す。

参考文献

- Y. Yamamura, et al., IPPJ-AM-26, Institute of Plasma Physics, Nagoya University (1983).
- [2] N. Matsunami, et al., IPPJ-AM-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University (1983).
- [3] H. Kitani, et al., Nucl. Instr. Meth. B 121, 489 (1997).
- [4] I. Yamada, et al., Mat. Sci. Eng. R 34, 231 (2001).
- [5] 山田公, "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).
- [6] K. Narumi, et al., JAER-Review, 2009-066, 55 (2010).
- [7] K. Nakajima, et al., Nucl. Instr. Meth. B 332, 117 (2014).