

[2024202011]

高エネルギーC₆₀ イオンによる有機分子薄膜のスputタリング現象の解明

Sputtering of Organic Molecular Films Irradiated with High-Energy C₆₀ Ions

中嶋薫^{#A)}, 木下翔涼^{A)}, 山田尚輝^{A)}, 築島諒真^{A)}, 松岡昌希^{A)},
Kaoru Nakajima^{#A)}, Shosuke Kinoshita^{A)}, Naoki Yamada^{A)}, Ryoma Tsukishima^{A)}, Masaki Matsuoka^{A)}
^{A)} Department of Micro Engineering, Kyoto University

Abstract

The sputtering of phenylalanine films irradiated with 360 keV C₆₀²⁺ ions was investigated to elucidate the evolution of surface topography and the sputtering yield as a function of the angle of incidence or the ion fluence. Evolution of anisotropic streak-like surface structure, the principal axis of which is along the direction of ion incidence projected on the surface, was observed for the samples irradiated at oblique high angles of incidence. The surface topography saturates at the ion fluence of $\sim 5 \times 10^{11}$ ions/cm². The sputtering yield is almost independent of the ion fluence for the samples with oblique irradiation. The sputtering yield depends on the angle of incidence; the highest yield is $\sim 3.1 \times 10^4$ molecules/ion at the angle of incidence of 80°. The angular dependence of the sputtering yield is similar to that in the case of irradiation with keV monoatomic ions.

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や、標的の電子系へのエネルギー付与などの相互作用によって、標的原子や標的分子が固体の表面から放出されることがある。これをスパッタリング現象という。スパッタリング現象は、標的材料の表面微細加工や、スパッタされた粒子を基板に堆積させて薄膜を作製する薄膜作製法、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イオンなどの多原子イオン（クラスタイオン）が材料の加工や表面分析に用いられるようになってきている。低速クラスタイオンの照射では、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^[6-8]、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詳しく調べられていない。

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表面形状の発展、スパッタ収率について調べた。

2. 実験

2.1 標的試料の準備

約 10×10 mm² の大きさに切り出したシリコンウェハーの小片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、真空蒸着装置を用いて基板の上に L-Phenylalanine（以降、フェニルアラニンと表記）を蒸着して、厚さが約 100–150 nm のフェニルアラニンの薄膜試料を作製した。細かく砕いたフェニルアラニンの粉末を銅製のヒータープレート上で、熱分解温度より十分低い約 240 °C で蒸発させることで、分子を熱分解させずに蒸着を行った。蒸着直後の薄膜表面を後述する原子間力顕微鏡で観察し、平坦な表面が形成されていることを確認した。作製した試料は、実験の全期間にわたり真空デシケータまたは真空容器内で保管した。

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十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 6×6 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 70°–85° の様々な入射角で照

射を行った。照射量は約 1×10^{11} ions/cm² から約 1×10^{12} ions/cm² の範囲で様々に変えた。

2.3 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。

2.4 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。1 MeV の He⁺ イオンビームを一連の 4 極スリットで約 0.2×0.3 mm² のサイズに絞り、真空散乱槽に収めた試料に、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、散乱イオンのエネルギー分析を行った。薄膜/基板界面の Si 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。

3. 結果と考察

3.1 表面形状の観察結果

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。結果の一部を Figure 1 に示す。左から未照射部、入射角 70° で照射した部分、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、イオン照射量はそれぞれ約 6.5×10^{11} ions/cm² (入射角 70°)、約 6.4×10^{11} ions/cm² (入射角 80°) である。図の左から右への向きが表面に投影したイオンの入射方向である。

試料ごとに若干の違いがあったが、未照射部の表面は細かな凹凸で特徴づけられ、おおむね平方根二乗粗さ (RMS 粗さ) が約 1 nm 程度の平坦さであった。それに対して、入射角 70° で照射した表面では、未照射の表面に比べて少し粗大化した凹凸が観察され、凸部 (図の明るい箇所) を見るとよくわかるように、表面に投影したイオンの入射方向に沿って少し伸びた非等方的な構造が形成された。さらに、入射角 80° で照射した表面では、凹凸構造の非等方性

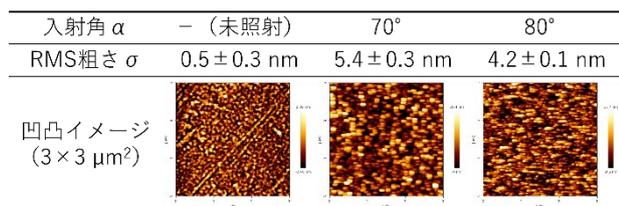


Figure 1. Typical height images for the non-irradiated surface, the surfaces irradiated with 360 keV C₆₀²⁺ ions at the angles of incidence of 70° and 80°.

が増し、表面に投影したイオンの入射方向に沿ってより長く伸びた構造 (筋状構造) が形成されていることが分かる。また RMS 粗さはそれぞれ約 5.4 nm、4.2 nm で、未照射の表面に比べて粗さが増加している。ここには示していないが、入射角 85° で照射した表面にも、入射角 80° で照射した表面と同様の筋状構造が観察された。

C₆₀ イオンの照射量に対する表面の RMS 粗さの変化を調べた。入射角が 70°、80°、85° のいずれの場合でも、イオン照射のごく初期に粗さが増加し、照射量がおおよそ 5×10^{11} ions/cm² で飽和値に達することが分かった。これは、上で述べた非等方的な筋状構造の発達、照射量がおおよそ 5×10^{11} ions/cm² のときに完成することを意味している。RMS 粗さの飽和値はイオンの入射角に依存しており、入射角が 70°、80°、85° の場合にそれぞれ約 6–7 nm、約 4–5 nm、約 3–4 nm であった。

3.2 スパッタ収率の結果

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 2 に示した。入射角 80° で照射した試料の結果である。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。異なるビームタイムで照射した試料の結果を別のシンボルで表している。スパッタ深さがほぼ照射量に比例して大きくなっていることが分かる。入射角が 70°、85° の場合も同様な結果が得られた。スパッタ深さのイオン照射量に対する増加率 (傾き) がスパッタ収率に対応しているので、この結果はスパッタ収率がイオン照射量によらずほぼ一定であることを意味している。つまり、前節で述べたイオン照射にともなう表面形状の発展は、スパッタ収率に大きな変化を与えていないと結論される。前年度に実施した同様の実験の結果は、スパッタ収率がイオン照射量とともに変化することを示す結果であった。今回、前年度の結果と異なる結果が

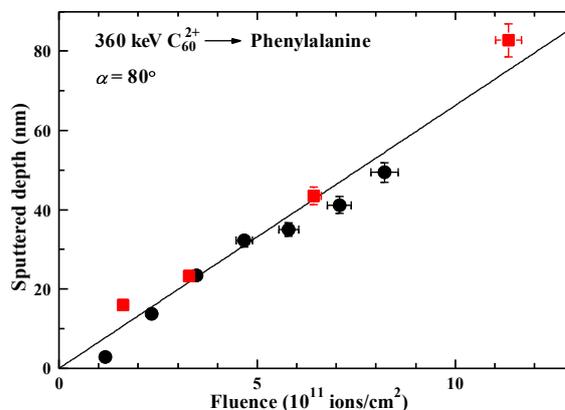


Figure 2. Sputtered depth of phenylalanine films as a function of ion fluence for the irradiation with 360 keV C₆₀²⁺ ions at the angle of incidence of 80°. Different types of symbols represent results obtained with different irradiation beamtimes. The solid line represents the result of fitting.

得られた原因は、前年度の実験に用いた標的試料の表面が照射前の時点で非常に粗い表面 (RMS 粗さが 10 nm 前後) であったのに対して、今回の実験に用いた試料の照射前の表面の RMS 粗さは 1 nm 程度であったからだと推察される。Figure 2 に示したように、実験結果に対して原点を通る直線でフィッティングを行い、その傾きからスパッタ収率を算出した。図に示した結果からは、スパッタ収率 (1 個の C₆₀ イオンを照射したときにスパッタされる平均のフェニルアラニン分子数) が約 3.1×10^4 molecules/ion と求められた。また、入射角が 70°、85°の場合も同様に、スパッタ収率がイオン照射量によらずほぼ一定という結果が得られた。

Figure 3 は、求めたスパッタ収率 $Y(\alpha)$ を照射イオンの入射角 α に対してプロットした図である。四角の印が今回の結果 (入射角 70°、80°、85°)、丸印が前回の実験結果 (入射角 0°、45°) である。前回の実験結果では、イオン照射量によってスパッタ収率が変化する傾向があったので、この図にはイオン照射のごく初期の結果ではなく表面形状の発展が完了した段階の結果をプロットしている。C₆₀ イオンの入射角が 80°までは入射角が大きくなるほどスパッタ収率が高くなるが、入射角が 85°まで大きくなるとスパッタ収率が低下することが分かる。このようなスパッタ収率の入射角依存性は、keV 程度のエネルギーをもった単原子イオンを金属などの無機物に照射した場合に観察される典型的な入射角依存性^[1]に類似している。山村らが単原子イオンの照射によるスパッタ収率の入射角依存性を記述するのに提案した経験式^[1]を使って、今回の実験結果をフィッティングした結果を破線で示している。今回および前回の実験結果がその経験式でよくフィッティングできていることが分かる。360 keV の C₆₀ イオンの照射では、イオンを構成する 60 個の原子が標的試料に付与するエネルギーが狭い空間領域で重ね合わされること

で生じる非線型効果のために、等速の単原子イオン (6 keV の C イオン) を照射した場合のスパッタ収率の 60 倍に比べて非常に高いスパッタ収率が得られると考えられる。一方、スパッタ収率の入射角依存性が単原子イオンを照射した場合の典型的なものに類似しているという今回の結果は、エネルギー付与密度の深さ方向の分布形状に関しては 360 keV の C₆₀ イオン照射と 6 keV の C イオン照射で大きな相違がないためだと考えられる。

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 C₆₀²⁺イオンで斜めに照射したときの試料の表面形状の変化とスパッタ収率を調べた。

入射角が表面法線に対して 70°–85°の斜め照射を行った試料表面には、表面に投影したイオンの入射方向に沿って長く伸びる筋状構造が形成された。それとともに表面粗さ (RMS 粗さ) が照射前の値 (約 1 nm) から増加し、照射量が約 5×10^{11} ions/cm² で飽和した。RMS 粗さの飽和値はイオンの入射角が大きいほど小さかった。

照射による表面形状の発展にもかかわらず、スパッタ収率はイオン照射量によらずほぼ一定であった。イオンの入射角が 80°までは入射角が大きいほどスパッタ収率が高くなり、入射角が 80°のときのスパッタ収率は約 3.1×10^4 molecules/ion であった。さらに入射角が大きくなり 80°を超えるとスパッタ収率が低下した。こうしたスパッタ収率の入射角依存性は keV 程度のエネルギーの単原子イオンを無機物の料に照射したときに典型的に観察される結果に類似している。この類似性が得られた理由としては、エネルギー付与密度の深さ方向の分布形状に関しては 360 keV の C₆₀ イオン照射と等しい速度をもつ 6 keV の C イオン照射で大きな相違がないためだと考えられる。

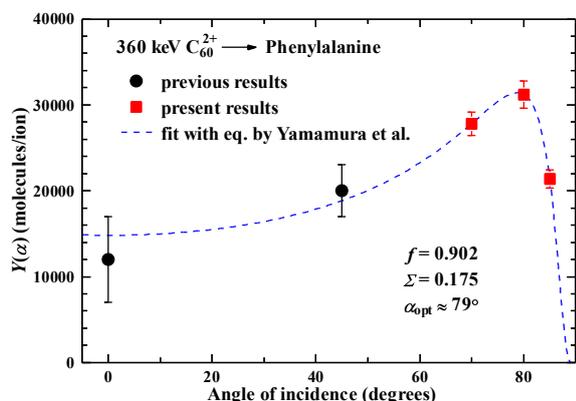


Figure 3. Sputtering yield as a function of the angle of incidence. The square symbols represent the present result, while the circle symbols represent the previous result. The dashed curve is the result of fitting the experimental results using the equation proposed by Yamamura et al.^[1] for sputtering with monoatomic ions.

参考文献

- [1] 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. Narumi, et al., Quantum Beam Sci. 6, 12 (2022).
- [8] K. Nakajima, et al., Nucl. Instr. Meth. B 332, 117 (2014).