

低速多価イオンによる
プロトンスパッタリングの研究

黒木健郎

目次

0 本論文の構成	5
1 序論	6
1-1 研究の背景	6
1-2 多価イオンと固体表面の間の電子移行過程	9
1-2-1 古典的障壁乗り越え (COB: Classical Over Barrier) モデル	9
1-2-2 表面近傍における多価イオン	13
1-3 スパッタリング過程	18
1-3-1 運動エネルギーによるスパッタリング	18
1-3-2 ポテンシャルエネルギーによるスパッタリング	20
1-3-3 プロトンスパッタリング	23
1-3-4 電子遷移誘起脱離によるイオン放出 (DIET)	26
1-4 本研究の目的	29
2 未処理表面からのプロトンスパッタリング	30
2-1 実験装置	30
2-1-1 低速多価イオン源	30
2-1-2 ビーム輸送系	36
2-1-3 実験槽	45
2-1-4 二次イオン TOF 測定装置	46
2-2 実験	48
2-2-1 放出二次イオン	48
2-2-2 プロトン収量の価数依存性	51
2-2-3 放出プロトンの二次元分布	53

2-3	まとめ	56
3	水素終端 Si 表面からのプロトンスパッタリング	57
3-1	実験装置	57
3-1-1	イオンビーム	57
3-1-2	イオンビームのパルス化	57
3-1-3	清浄表面実験槽	59
3-1-4	二次イオン TOF-2DPSD 測定装置	64
3-2	実験	74
3-2-1	Si (100) 清浄表面	74
3-2-2	水素終端 Si (100) 表面	76
3-2-3	TDS による吸着水素量の評価	78
3-2-4	Si 表面清浄化による放出二次イオンの変化	81
3-2-5	プロトン収量の価数依存性	84
3-2-6	プロトン収量の水素吸着量依存性	88
3-2-7	放出プロトンの二次元分布	90
3-2-8	放出プロトンのエネルギー	97
3-2-9	水素と重水素の比較	102
3-2-10	考察	106
3-3	まとめ	108
4	水吸着 Si 表面からのプロトンスパッタリング	109
4-1	実験装置	109
4-2	実験	110
4-2-1	超高真空における残留水の Si 表面への吸着	111
4-2-2	水吸着 Si (100) 表面	115
4-2-3	プロトン収量と Si ⁺ イオン収量	117

4-2-4 放出プロトンの二次元分布	117
4-3 まとめ.....	121
5 実験結果のまとめ	122
5-1 多価イオン衝撃によるプロトン収量の価数依存性.....	122
5-2 多価イオン衝撃によるプロトン収量の表面依存性.....	124
5-3 多価イオン衝撃による放出プロトンの二次元分布.....	126
6 まとめ.....	129

0 本論文の構成

1章の序論では研究の背景を説明した後、本論文において実験結果を解釈するのに用いた、古典的障壁乗り越え(COB: Classical Over Barrier)モデルについて説明する。また、本論文においては、プロトンスパッタリングについて研究しているが、いわゆるスパッタリング過程に関して、メカニズムごとに簡単に説明する。

2章の未処理表面からのプロトンスパッタリングでは、まず実験装置の低速多価イオン源、イオンビーム輸送系、実験槽、二次イオン TOF 測定装置について説明する。そして未処理表面からのプロトンスパッタリング収量の価数依存性と二次元分布について述べる。

3章の水素終端 Si 表面からのプロトンスパッタリングでは、まず清浄表面の実験を行うために開発した実験装置として、清浄表面実験槽と二次イオン TOF-2DPSD 測定装置について述べる。次に実験に用いた各種水素終端 Si 表面について説明し、プロトン収量の価数依存性、表面依存性、放出プロトンの二次元分布、エネルギーについて議論する。また重水素終端 Si 表面の実験結果から同位体効果についても議論する。

4章の水吸着 Si 表面からのプロトンスパッタリングでは水吸着 Si 表面の実験結果について議論する。

5章の実験結果のまとめでは、プロトンスパッタリング収量の価数依存性と表面依存性について議論し、放出プロトンの二次元分布、放出エネルギーに関して議論する。

1 序論

1-1 研究の背景

イオンが固体に衝突すると、荷電粒子から固体へのエネルギー付与の結果として二次イオンや中性の原子が固体表面から放出される。イオンの入射エネルギーが数十 keV/amu 以上と高い時は、主なエネルギー付与は固体内部の電子励起によるものである。電子励起によって固体内原子の励起、電離が引き起こされ、結果としてイオンや中性原子が表面から出てくる。イオンは固体内で徐々にエネルギーを失っていき、固体内に停止する。固体に付与されるエネルギーの割合は表面付近よりもイオンが止まる直前の固体内部の方が大きいので、固体表面から二次イオンや中性原子を放出するのに寄与するエネルギーの割合は小さい。

イオンの入射エネルギーが下がってくると、電子励起よりも標的原子との弾性衝突過程が重要になってくる。標的原子は荷電粒子との弾性衝突により直接運動エネルギーを受け取り固体標的の内カスケード散乱を行い、一部の原子やイオンが表面から放出される。イオンの入射エネルギーがさらに小さくなると弾性衝突による運動エネルギー付与では原子やイオンが表面から放出されないようになる。

イオンはその運動エネルギーのほかにポテンシャルエネルギー(原子から電子を多数はがすのに必要なエネルギー)を内部エネルギーとしてもっているが、1,2 価程度の低価数イオンの場合にはポテンシャルエネルギーの大きさが運動エネルギーに対して小さく、固体表面からの粒子放出に対する寄与は小さい。一方、多価イオンは大きなポテンシャルエネルギーを持っている。例えば、本研究で用いた Xe イオンの場合は図 1-1 で示すように Xe²⁴⁺で 7.4keV となり、裸のウラン U⁹²⁺では 800keV にも達する¹⁾。多価イオンと固体の相互作用においては、多価イオンの運動エネルギーが小さくなる(低速になる)と、多価イオンの持つ大きなポテンシャルエネルギーが固体表面からの二次粒子放出に対して大きな役割を果たすようになる。

低速の多価イオンの入射粒子が固体表面に近づくと、その強い電場によって、多価イオンが固体表面に衝突する前に、表面から多価イオンへの多電子移行が起これり入射粒子の価数が下がる。この多電子移行は多価イオンの主量子数の大

きい高励起準位へと共鳴的に起こるので、入射粒子の内殻には多数の空孔が残っている。このような入射粒子の状態は中空原子と呼ばれており、その原子構造に多くの興味が寄せられている²⁾³⁾。中空原子は、二次電子放出や光子放出によって脱励起するので、放出されるオージェ電子や X 線、可視光を測定することでその性質が調べられている。普通の固体との衝突においては、中空原子は多価イオンが固体表面に衝突するまでの非常に短い時間しか存在できず、固体表面との相互作用なしでは観測できないが、最近 **microcapirally** 薄膜を用いる巧妙な方法によって中空原子を真空中に取り出すことに成功し、真空中における中空原子の性質を調べる実験も行われるようになった⁴⁾。

一方、多価イオンへの多電子移行によって標的の固体表面は局所的に電子を奪われて帯電する。金属表面ではこの局所帯電は伝導帯電子によりすぐ (<1fs) 緩和されるが、絶縁体表面ではすぐには緩和されずに、多価イオンのポテンシャルエネルギーによるエネルギー付与の効果で、表面から放出される中性粒子やイオンが増加することが報告されている。また、表面に付着した炭化水素からのプロトン収量が多価イオンの価数の約 5 乗という非常に強い価数依存性を示すことも報告されており、低速多価イオンは表面上の水素を高感度かつ低損傷で検出できるプローブであると考えられる。低速多価イオンは、固体との衝突においてその表面とのみ相互作用を行うので、表面の性質を調べる新しいプローブとして期待される。さらに、低速多価イオンがエネルギーを付与する領域が非常に小さいということを利用して、半導体の微細加工技術に応用する試みも行われている。

多価イオン源は原子核物理研究のための加速器の一部として開発されてきた。1980 年代後半になって、**Electron Beam Ion Source(EBIS)**や **Electron Cyclotron Resonance Ion Source (ECRIS)**などの現在の代表的な多価イオン源が普及し始めた。**EBIS**型のイオントラップにおいては U^{92+} も生成されている⁵⁾。最近では原子物理や材料研究専用の多価イオン源が数多く作られて、低速の多価イオンとガスや固体表面の相互作用の研究が盛んになってきた。

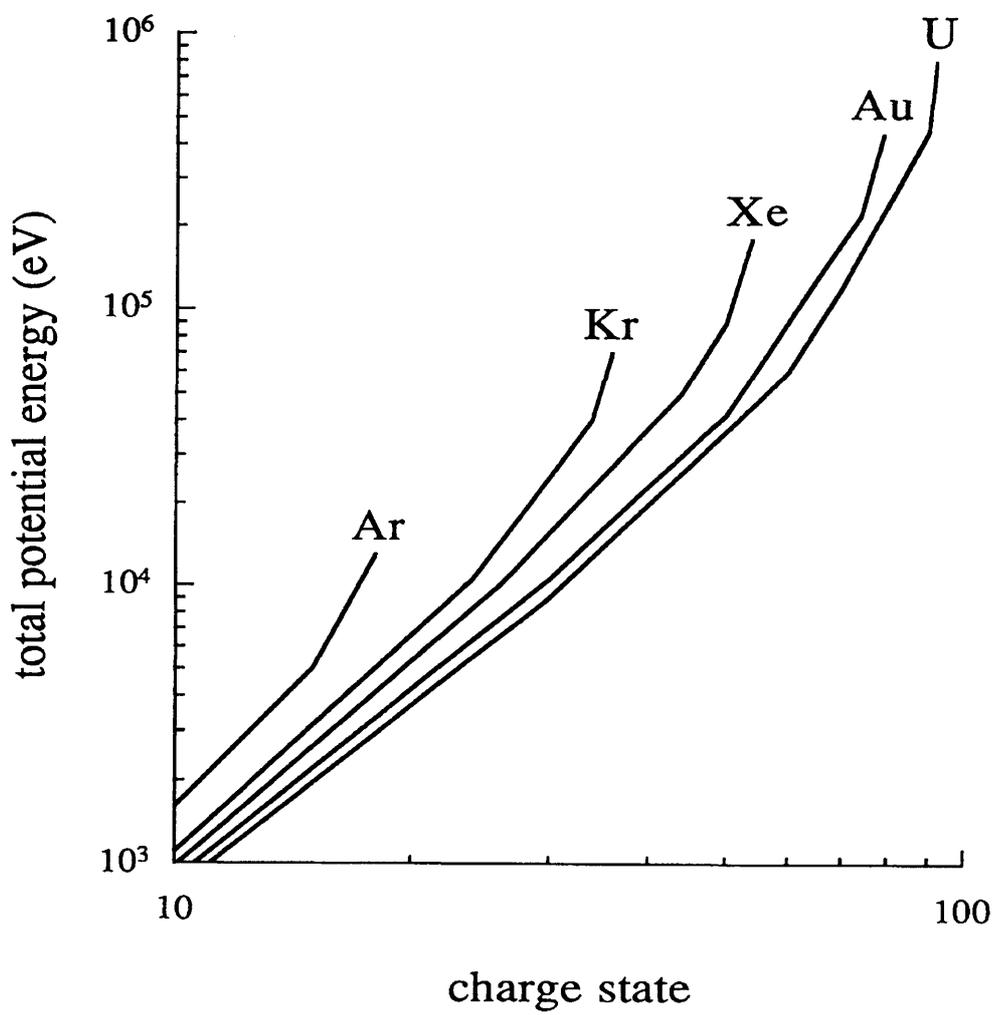


図 1-1 Ar, Kr, Xe, Au, U のイオン価数と総ポテンシャルエネルギー

1-2 多価イオンと固体表面の間の電子移行過程

多価イオンが金属表面に近づくと多価イオンが表面に衝突する前に、表面から多価イオンへの多電子移行がおこる。この多電子移行の主な過程は、従来トンネル効果による共鳴中性化であると考えられてきた。しかし、現在この多電子移行は、電子がポテンシャル障壁を古典的に乗り越えて共鳴的に移行すると考える COB (Classical Over Barrier) モデルによってよく説明できることが明らかになってきた。この COB モデルは、元々、気体の多価イオン・原子衝突における電荷移行を説明するために、Ryuhuku らによって提唱されたものを⁶⁾、Burgdörfer らが固体標的に拡張したものである⁷⁾。

1-2-1 古典的障壁乗り越え (COB: Classical Over Barrier) モデル

価数 q の多価イオンを金属表面の近くにおいたときに、表面付近に存在する電子のポテンシャルエネルギーは、次式のようにになる。

$$V_e(x, y, z, R) = -\frac{q}{\sqrt{(R-z)^2 + x^2 + y^2}} + \frac{q}{\sqrt{(R+z)^2 + x^2 + y^2}} - \frac{1}{4z} \quad (1-1)$$

ただし、電子の座標を (x, y, z) 、多価イオンの座標を $(0, 0, R)$ とする (図 1-2)。各項は、それぞれ電子と、(1) 多価イオン、(2) 多価イオンのイメージ、及び、(3) 電子のイメージとの相互作用を表している。

ここで、 xz 平面上の電子のもつポテンシャルエネルギー $V_e(x, 0, z, R)$ を図示すると図 1-3 のようになり、イオンから表面への垂線上に鞍点を持つことがわかる。

式(1-1)から鞍点の位置は、 $q \gg 1$ に対して

$$z_c \approx \frac{R}{\sqrt{8q+2}}$$

となる。そして鞍点の位置でのポテンシャルエネルギー V_c は

$$V_c \approx -\frac{\sqrt{8q+2}}{2R} \approx -\frac{\sqrt{2q}}{R}$$

と多価イオンが表面に近づくと深くなる。 $x=0$ における $V_e(0, 0, z, R)$ の様子を図 1-4 に示す。

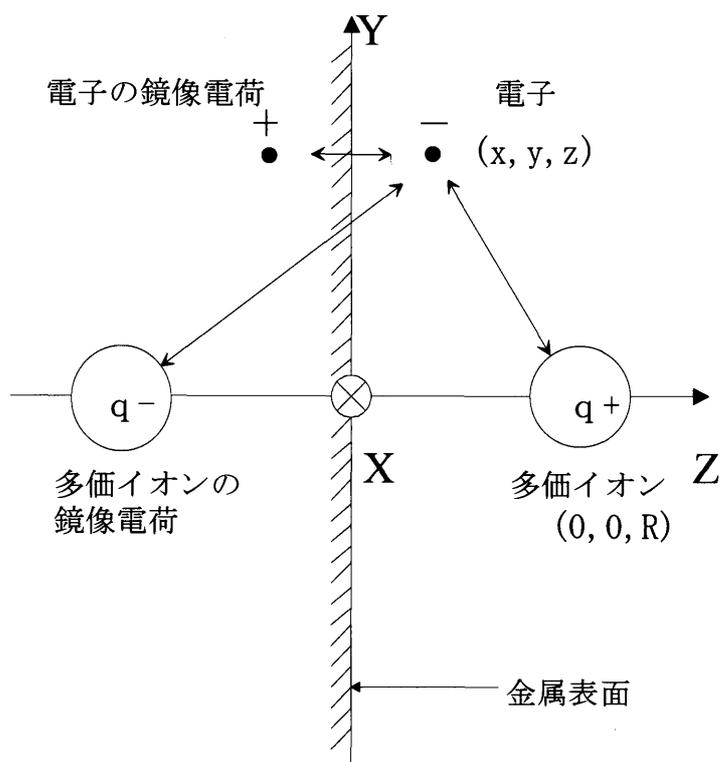


図 1-2 表面付近の電子の受ける相互作用

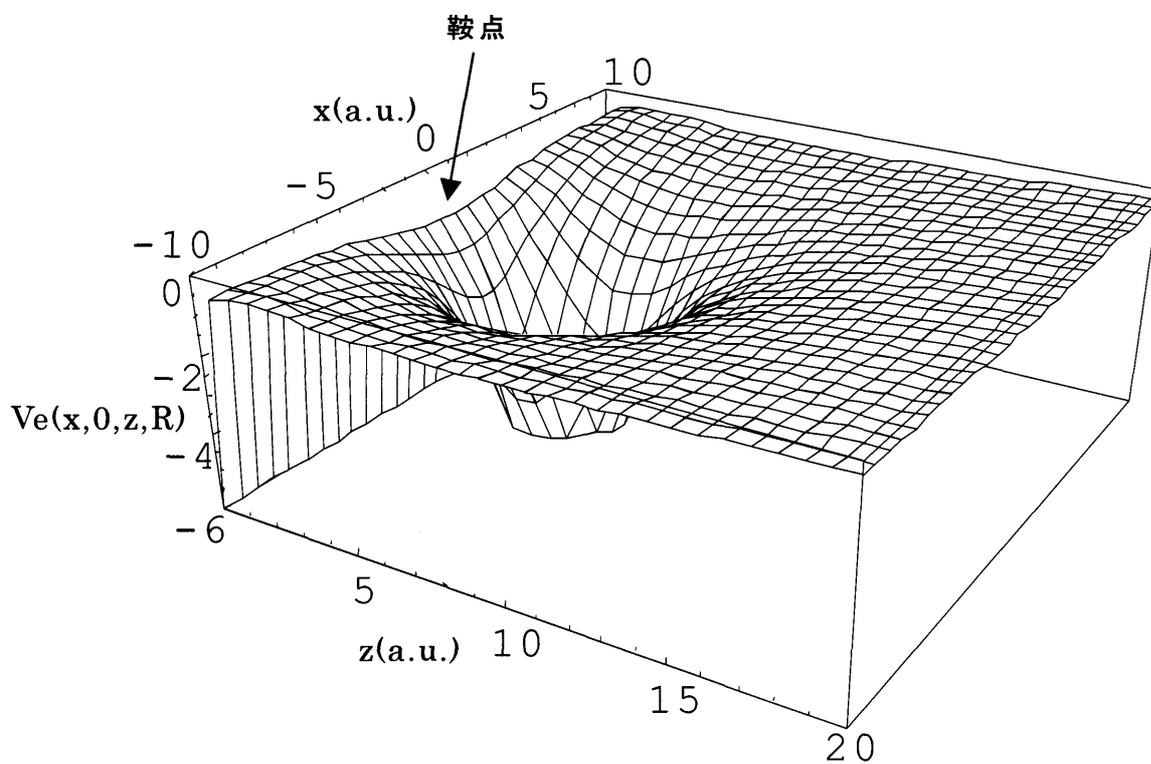


図 1-3 XZ 平面上の電子のポテンシャル $V_e(x, 0, z, R)$
($R=5a_u$ の場合)

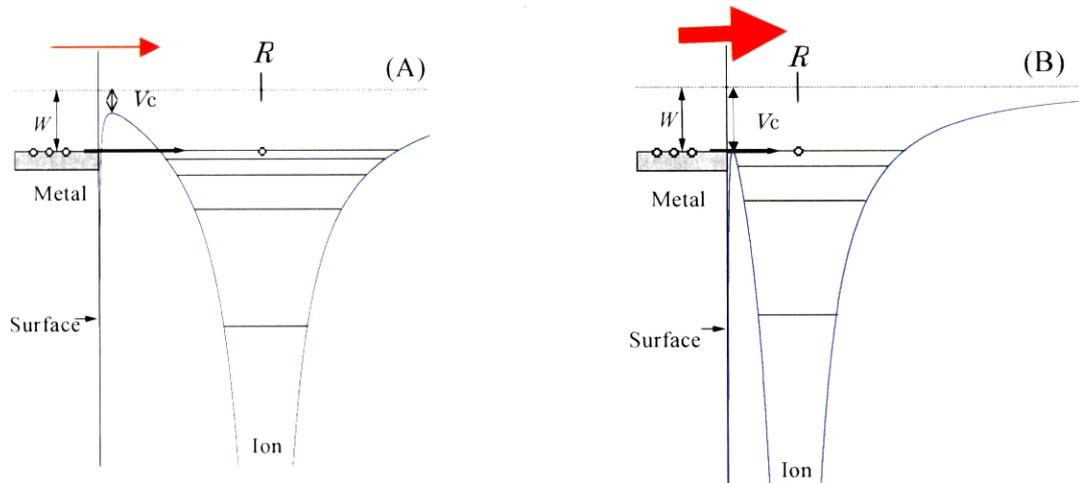


図 1-4 鞍点付近のポテンシャルエネルギーの変化と電子移行

イオンが表面から離れているときは電子はトンネリングでしか移行できないが、イオンが表面に近づくと、電子は古典的に移行できる。

図 1-4 において、多価イオンが金属表面に近づいてきたときに、鞍点の深さ V_c が金属表面のフェルミ面より浅いとき(A)、電子はトンネリングによる共鳴中性化で移行する。トンネリングによって移行するために確率は小さい。さらに、近づくと(B)鞍点の深さ V_c が金属表面のフェルミ面より深くなり、金属表面の電子は古典的にもイオンの励起状態へ移行できるようになる。多価イオンの場合、電子の移行先の状態密度が高いので、この古典的な電荷移行はトンネリングによる電荷移行に比べると非常に確率が大きくなり、実質的にイオンの中性化過程を支配する。

古典的な中性化の始まるイオンと表面の距離 R_c は、金属の仕事関数を W として

$$R_c \approx \frac{\sqrt{2q}}{W}$$

で与えられる。このように電子移行が始まる表面からの距離は、多価イオンの価数 q の平方根に比例し、仕事関数 W に反比例することがわかる。たとえば 6 価の多価イオンがアルミ表面に近づくと、 $q=6$ 、 $W \sim 0.15 \text{ a.u.}$ であるので、 R_c は約 20 a.u. (10 \AA) となり、表面からかなり離れた位置で電子移行が始まることが分かる。多価イオンに捕獲された電子のエネルギー準位は、鏡像電荷を考慮すると主量子数を n として

$$E_n = -\frac{q^2}{2n^2} + \frac{q}{2R_c} - \frac{1}{4R_c}$$

となる。 E_n の大きさは W と同じであるので

$$E_n = -W, \quad R_c = \frac{\sqrt{2q}}{W} \quad \text{とおくと}$$

$$n = \frac{q}{\sqrt{2W}} \left(1 + \frac{q-1/2}{\sqrt{8q}} \right)^{-1/2}$$

となる。この式の大括弧の中は q が変化してもあまり変化しないので、 n は大体 q に比例し、 $W^{1/2}$ に反比例する。図 1-5 に示すように、仕事関数 W が 0.2a.u.程度である金属表面においては、捕獲される先の主量子数は、大体 q となる。

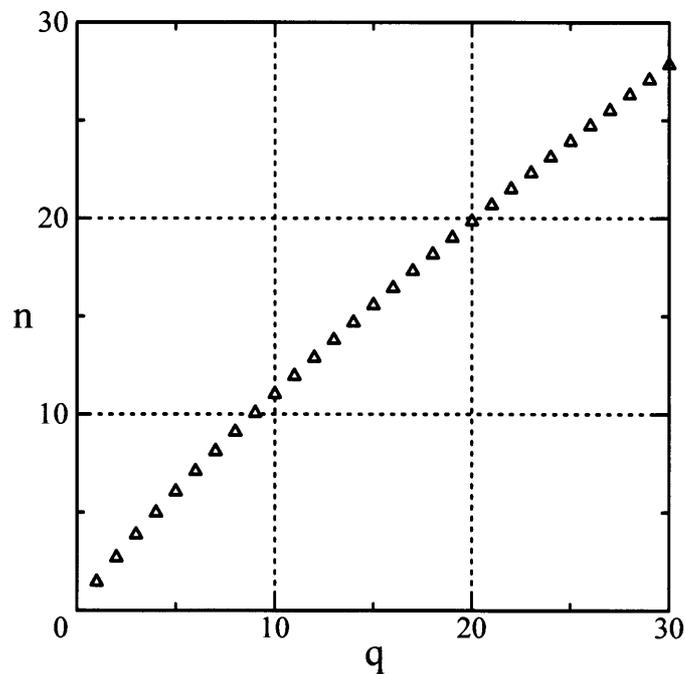


図 1-5 金属表面における捕獲先量子数 n と多価イオン価数 q の関係
(仕事関数 W は 0.2a.u. とした)

1-2-2 表面近傍における多価イオン

COB モデルによれば、金属表面に近づいた多価イオンは、イオンの価数 q で表される $R_c(q)$ の位置で電子を 1 個捕獲し、 $R_c(q-1)$ の位置で次の電子を捕獲し、最後には中性化される。多価イオンは中性化されるまでに、自分自身の作り出す鏡像電荷によって表面に向かって加速される。この過程によって多価イオンが受け取る運動エネルギーは、

$$\Delta E = \frac{W}{2} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{2(q-i)-1}{\sqrt{8(q-i)+2}} \quad (1-2)$$

で与えられる。 $q \gg 1$ の時には

$$\Delta E \approx \frac{W}{3\sqrt{2}} q^{3/2}$$

となり、 q の $3/2$ 乗に比例することが分かる⁸⁾。

H. Winter らは、多価イオン (Xe^{q+} , $q=1\sim 33$) を清浄アルミ表面で鏡面反射させ、入射角と反射角の解析から多価イオンが受け取るエネルギーを見積もった⁹⁾。図 1-6 (A) に示すように、中性原子 Xe^0 と多価イオン Xe^{q+} を同じ角度 (ϕ_{in}) で清浄表面に入射して鏡面反射させると、多価イオンは自分自身の作り出す鏡像電荷によって表面に向かって加速され、表面に近づいて中性化される。したがって、多価イオンの表面への最終的な入射角 (ϕ_{in}^q) は最初の入射角より大きくなり、中性化の後は電荷による影響はないので、多価イオンが中性化されて反射される中性粒子の反射角は入射角より大きくなる。したがって、図 1-(B) に示すように、異なる価数の多価イオンを同じ角度で入射すると、鏡面反射されて出てくる中性粒子の反射角度に差が観測される。反射角の差は多価イオンが中性化する前に、表面の鏡像電荷によって加速された効果である。この反射角の差から受け取ったエネルギーを見積もると、図 1-(C) に示すように、実験結果は COB モデルによる計算結果と良く一致している

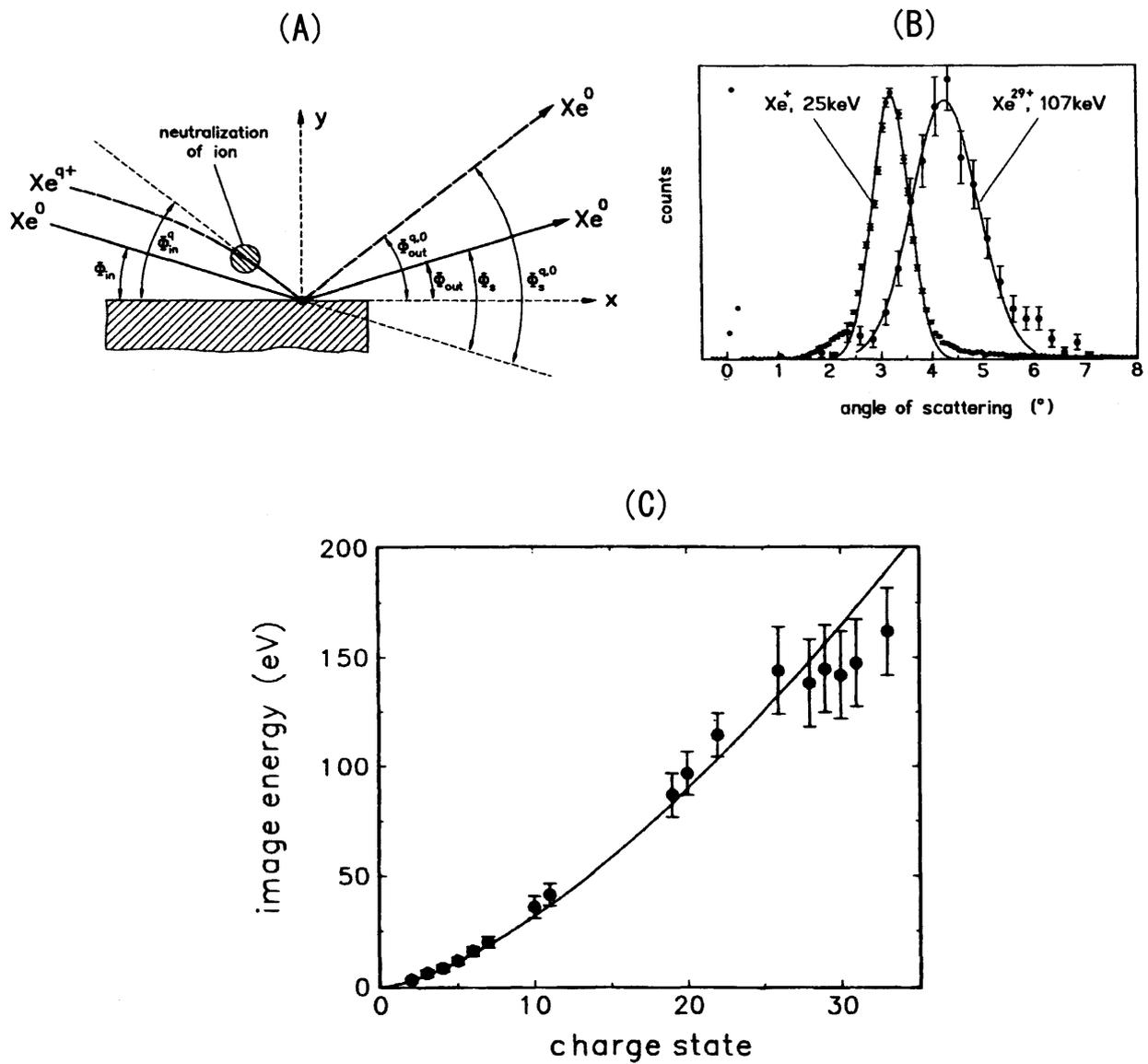


図 1-6 鏡面反射された中性粒子と多価イオンの反射角の差の解析から求められた、鏡像電荷による加速エネルギー（実線は COB モデルによる計算）

また、F.Aumayrらは多価イオン (Xe^{q+} , $q=21\sim 51$; Th^{q+} , $q=51\sim 80$) を清浄金表面に衝撃したときに出てくる二次電子の数を計測することで、多価イオンが表面から受け取るエネルギーを見積もった¹⁰⁾。図 1-7(A)は清浄 Au 表面に Th^{71+} イオンを衝撃したときの放出二次電子収量とイオンの速さの関係を示したものである。図からわかるように、多価イオンが表面に衝突したときに出てくる二次電子の数は、多価イオンの速さを遅くすると増加するが、その後一定値に達する。図 1-7(B)は同じ放出二次電子収量を速さの逆数(時間)でプロットしたものである。このグラフから、多価イオンの速さが遅くなることによって衝突に関与する時間が長くなると放出二次電子収量は、増加するが、ある程度以上長くなると増加しなくなることがわかる。このことは、鏡像電荷による加速の効果によって多価イオンの速さに下限があることを示している。したがって多価イオンの入射エネルギーを下げても、衝突直前の最終的な多価イオンのエネルギーには下限が存在し、多価イオンの衝突エネルギーをある程度以上小さくすることは出来ない。図によれば、 Th^{71+} イオンの下限速度すなわち鏡像電荷による加速エネルギーは 700eV である。このようにして異なる価数の多価イオンの鏡像電荷による加速エネルギーを求めると、図 1-7(C)に示すようになり、この多価イオン衝撃二次電子収量の解析による多価イオンの運動エネルギーの増加も COB モデルによる計算結果とよく一致している

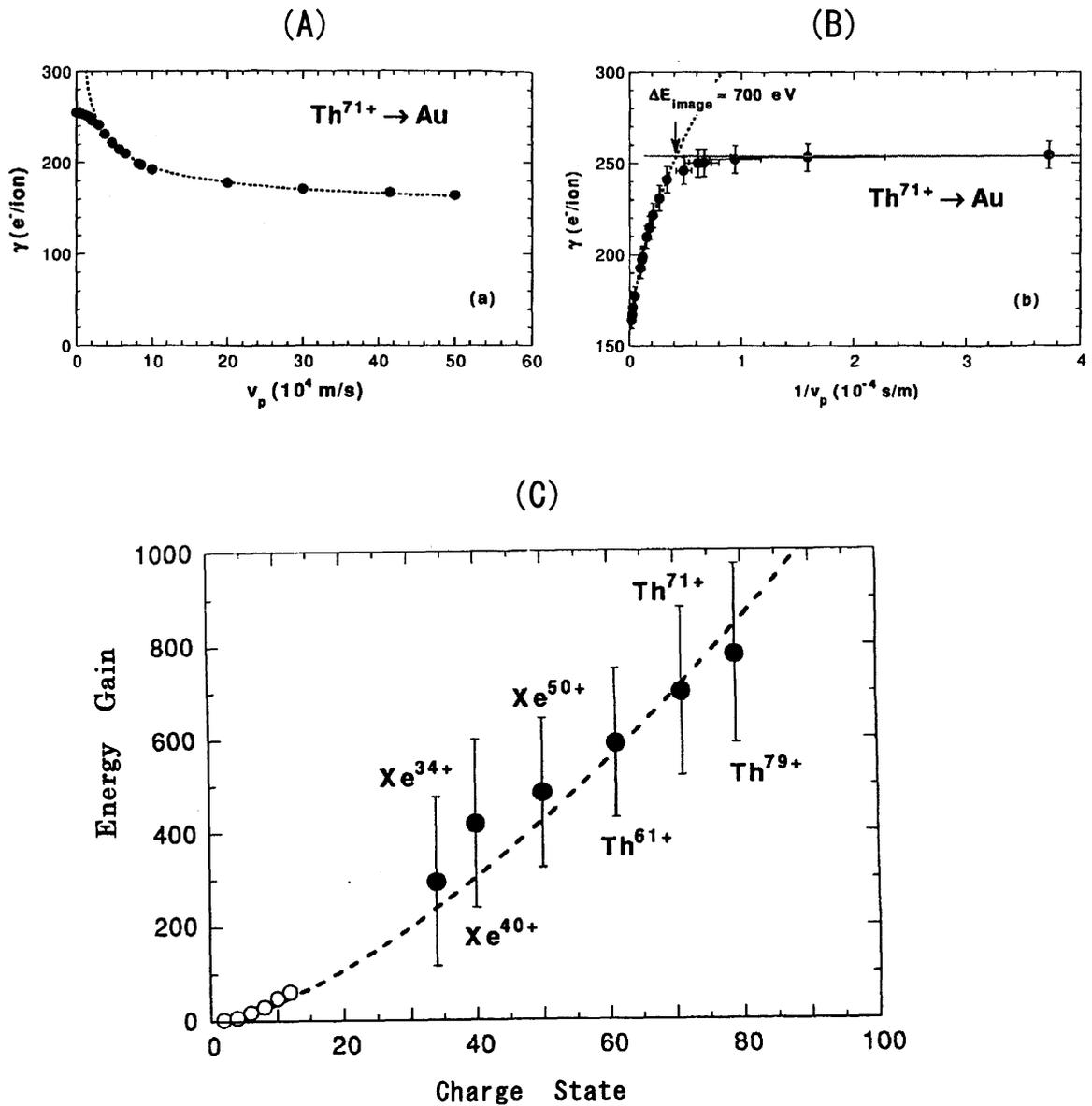


図 1-7 多価イオンを清浄 Au 表面に衝撃したときの放出二次電子収量の解析から求められた鏡像電荷による加速エネルギー、点線は COB モデル

さて、共鳴中性化で多価イオンの高い励起準位に捕獲された電子はオージェ過程によって緩和して下の準位に落ちていく。しかし、高励起状態のオージェ過程による緩和の時間スケールは 3-100fs 程度であり、多価イオンの移動時間は 3keV の Xe イオンの場合 1.4fs/Å である。共鳴中性化は 10 Å 程度の距離で起こるので、表面への衝突の方が早い場合がある。また、COB モデルにおける共鳴中性化過程は、1 電子移行の時間であり非常に早い(<1fs)ので、多価イオンが表面にぶつかる前に完了すると考えられる。そうすると、高励起状態の緩和が終了していない中性原子が存在することになり、原子の内殻に電子が存在しないで外殻に高励起電子が存在する中性の原子が生成されると考えられる。Briand らは Ar¹⁷⁺ を Ag に表面に入射させ、放出 X 線の高分解能測定を行うことにより K 殻空孔は残したまま L 殻はすべて詰まった原子状態が形成されることを示した¹¹⁾。このような原子は中空原子と呼ばれている。

中空原子は、内殻に空孔が存在し、外殻を高励起電子が多数回っているという奇妙な原子であるので、オージェ電子分光や X 線分光の手法によって精力的に研究が行われている。しかし、中空原子は生成されてもすぐに表面への衝突が起こり、表面への衝突による効果を取り除くことはなかなか困難なので、中空原子の性質を調べるのは、容易ではない。

最近、Yamazaki らは多数の直線状細孔を持つ Ni マイクロキャピラリー薄膜を標的とすることで中空原子を真空中に引き出すことに成功した¹²⁾(図 1-8)。彼らは、真空中に引き出された中空原子の K 殻空孔寿命の測定と X 線エネルギーの精密測定を行い、Ne⁹⁺入射の場合、中空原子の K 殻空孔は基底状態の K 殻空孔の 10⁶ 倍も寿命が長く、内殻コアの電子のスピンの揃っている特異な電子配位 (1s2s2p⁴P) も生成されていると報告している。

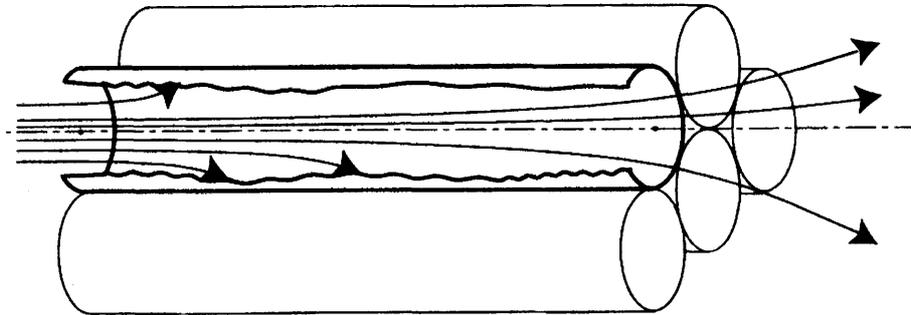


図 1-8 マイクロキャピラリーを通過する多価イオンの模式図

1-3 スパッタリング過程

荷電粒子が固体標的に衝突すると、標的原子との弾性衝突や標的原子の電子との相互作用によって、荷電粒子の入射位置周辺にエネルギーが付与され、その結果として固体標的の構成元素が中性の原子もしくはイオンとして放出される。荷電粒子衝撃による二次粒子放出はスパッタリングとして古くから知られている。荷電粒子が標的原子にエネルギーを付与する過程は、荷電粒子の持っている運動エネルギーと内部エネルギー（ポテンシャルエネルギー）によって異なり、それに応じてスパッタリング過程を分類することができる。

1-3-1 運動エネルギーによるスパッタリング

数十 eV 程度以上の運動エネルギーを持つ荷電粒子が固体標的に衝突すると、標的原子との弾性衝突や試料原子の電子との相互作用によって運動エネルギーを失ってゆく。通常、荷電粒子が単位長さ進むときに失うエネルギーの平均値、 dE/dx 、を阻止能（stopping power）と呼んでいる。この阻止能は、弾性衝突に基づく核阻止能（nuclear stopping）と電子励起による電子阻止能（electronic stopping）の和で次のように表される。

$$dE/dx = (dE/dx)_{\text{nuclear}} + (dE/dx)_{\text{electronic}}$$

運動エネルギーが 10keV/amu 程度以下では、イオンの速さが標的原子の電子の速さより遅く、電子励起によるエネルギー損失の割合は非常に小さい。こ

の領域では、イオンは主に標的原子との二体衝突によってエネルギーを失う。標的原子はイオンとの二体衝突によって運動エネルギーをもらい、結晶の格子点からはじき出される(knock-on)。はじき出された原子は近くの原子と順次衝突を重ね、いくつかの衝突のつながりが増加してカスケード(cascade)を作る。Sigmund は、イオン衝撃によって生成される衝突カスケードが標的の表面に達したとき、表面原子の結合エネルギーより大きな法線成分エネルギーをもった粒子が真空中に放出されると考えて、この衝突カスケードの生成過程がランダムであると仮定し、線形ボルツマン輸送方程式を解いてスパッタリング収量を計算した(linear cascade theory、図 1-9)¹³⁾。標的が単原子固体の場合は、この衝突カスケードモデルで、スパッタリングの実験結果を定量的に再現できることが知られている。放出される二次粒子は大部分が中性粒子であるが、一部はイオンである。このエネルギー領域のイオン衝撃によるスパッタリングは二次イオン質量分析 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy) やイオン衝撃光放射分析 (SCANIIR: Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation) などの表面分析技術や表面処理、表面加工技術などに広く応用されている。

運動エネルギーが数十 keV/amu より大きくなると、イオンは主に標的原子を電子励起することによってエネルギーを失う。このエネルギー付与によって標的固体内には、入射イオンの軌跡に沿って、励起原子やイオンが生成される。その結果、標的原子間にクーロンの反発が生じ、電子的な励起状態がある程度の時間保持されれば、中性粒子やイオンの放出が起こると考えられている。金属などの伝導性の高い物質では、電子的な励起状態はすぐ脱励起されてしまうので二次粒子放出はあまり観測されない。しかし、アルカリハライド、固化した希ガス、有機化合物、酸化物などの絶縁体においては二次粒子放出が高収率で観測されている。電子励起による二次粒子放出の現象は、電子や光子による二次粒子放出とともに電子遷移誘起脱離(DIET: Desorption Induced by Electronic Transition)と呼ばれており、核阻止能によるスパッタリングと異なり運動量移行が非常に小さいのが特徴である。

数十 keV/amu より大きな運動エネルギーを持ったイオンも電子励起によってエネルギーを失ってゆき、核阻止能が優勢なエネルギー領域を経て標的固

体中で停止する。しかし、二体衝突による衝突カスケードが固体中の深い部分で始まるために、この衝突カスケードが表面に到達することは難しく、核阻止能による二次粒子放出の効果は小さくなると考えられる。

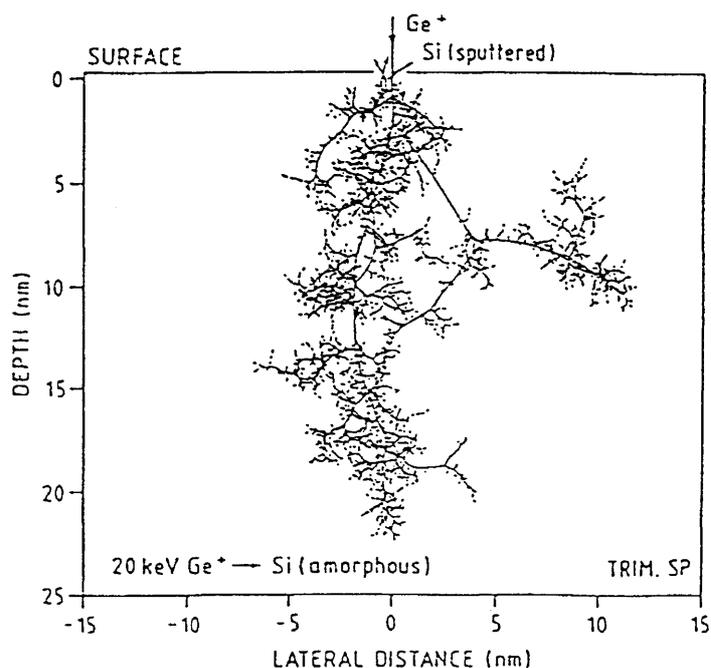


図 1-9 衝突カスケードによる二次粒子の放出

1-3-2 ポテンシャルエネルギーによるスパッタリング

多価イオンは、運動エネルギーのほかに大きなポテンシャルエネルギーをもっている。このポテンシャルエネルギーが固体表面に付与された結果引き起こされる二次粒子放出現象はポテンシャルスパッタリングと呼ばれている。

多価イオンによるスパッタリングの最初の実験は、1970年代後半に Arifovらによってなされた¹⁴⁾。彼らは Ar^{q+} ($q=4-7$, $1-10\text{keV}$)イオンを Si 標的に衝撃し放出される二次イオンの量を測定し、二次イオン量は多価イオンの価数が増えると増加し、多価イオンの運動エネルギーが減少すると減少する、と報告している。Bitenskyらは、この実験結果を、図 1-10 に示すようなクーロン爆発

モデルと呼ばれる粗いモデルによって説明した¹⁵⁾。つまり、多価イオンの中性化によって表面から多数の電子が奪われることによって局所的な高密度の帯電状態がつくられ、この帯電状態がある程度持続すれば、正の電荷を帯びた粒子は互いにクーロン反発を起こし二次イオンとして放出されるというモデルである。このモデルによれば、帯電状態の中性化が起こりにくい絶縁体、半導体に対してポテンシャルスパッタリングの効果が顕著になると考えられる。S. T. de Zwart らは、Si 清浄表面を Ar^{q+} ($q=1-9$, 20keV) イオンで衝撃し、二次粒子(中性粒子,イオン)を測定した¹⁶⁾。実験結果によれば、 Si^+ イオンの収量は、 $q=1-6$ の領域でほぼ一定であったが、 $q=7-9$ の領域において急激に3倍程度まで増加しているのが観測されている。一方、中性粒子を含めたスパッタリング収量は全く変化しなかった、と報告している。

これらの実験では、運動エネルギーが大きく、核阻止能によるスパッタリングの寄与も大きいと考えられ、ポテンシャルエネルギーによる効果だけに關して議論することは困難であると考えられる。

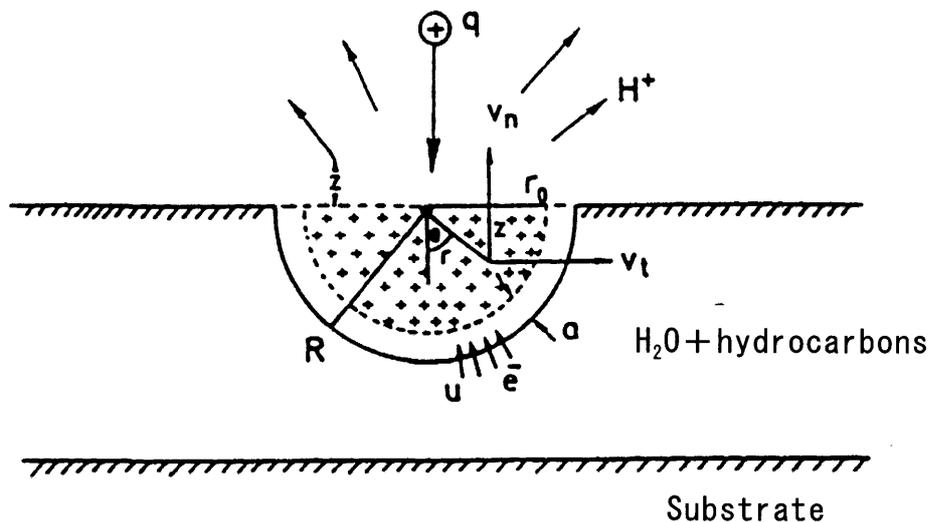


図 1-10 クーロン爆発モデル

Kakutaniらは、ポテンシャルエネルギーによる効果を調べるために、500eVと4800eVの Ar^{q+} ($q=4-16$) イオンで 10^{-7} Torr 程度の真空中で Cu メッシュに塗布された C_{60} を衝撃したときに放出されるプロトンの収量と表面の法線方向の初期エネルギーを測定した¹⁷⁾。彼らの実験結果については次のプロトンスパッタリングの節で述べる。

Neidhartらは、1keVより低速の Ar^{q+} ($q=1-9$)イオンを、超高真空中で清浄処理されたLiFに衝撃し、中性粒子も含めたスパッタ収量を、標的の質量損失を計測することで決定した¹⁸⁾。その結果は、図1-11に示すように、スパッタ収量は多価イオンのポテンシャルエネルギーの増加に応じて線形に増加していた。また、スパッタ収量の99%以上が中性粒子であった。

彼らは、LiF以外にもAu, Si, GaAs, SiO_2 , MgO, NaClなどのさまざまな標的に対して同じ方法でポテンシャルエネルギーの増加に対するスパッタ収量の変化を測定し、NaClと SiO_2 の収量は増加したが、Au, Si, GaAs, MgOの収量は変化しなかったと報告している。絶縁体のMgOや半導体のSi, GaAsにおいて収量の変化がみられないことから、彼らは、このLiFにおけるポテンシャルエネルギーによるスパッタ収量の増加をクーロン爆発モデル以外のモデルで説明している。そのモデルでは、多価イオンによって生成されたelectron-holeペアがエキシトンを介して”H center” (anion サイトにある F_2^- イオン)、“F center” (“H center”の隣もしくは、その隣のanionサイトに局所した電子)となり、これらが緩和するときに”H center”は、 $\text{F}_2^- \rightarrow \text{F}^- + \text{F}^0$ 、となり F^0 を放出し、“F center”は $\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}^0$ となり中性粒子を放出することが出来る、と説明している。

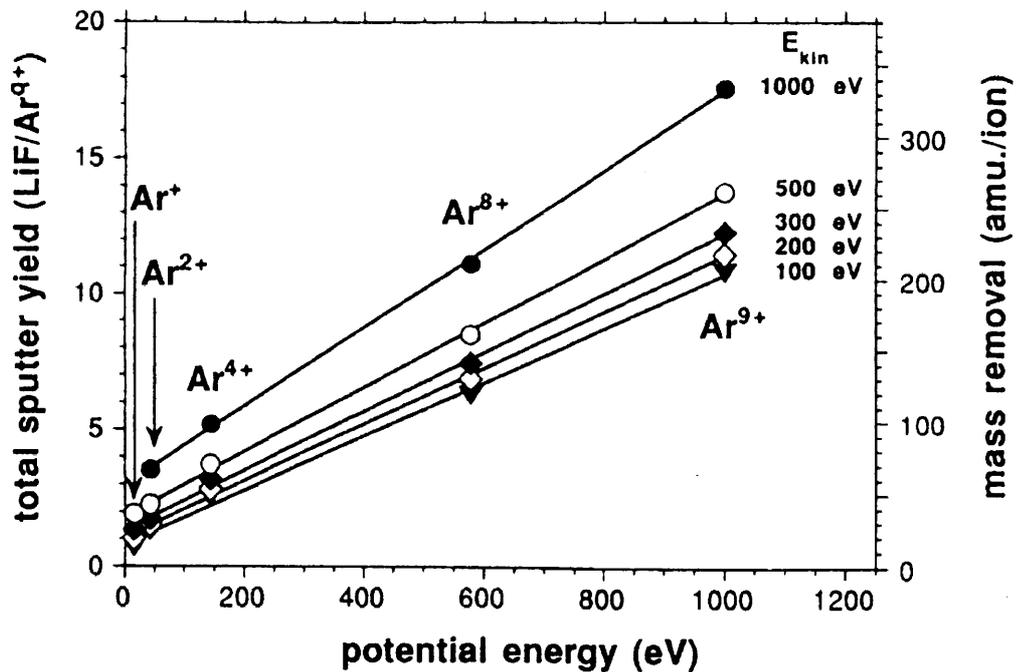


図 1-11 Ar^{q+} イオンをLiFに衝撃したときのイオンのポテンシャルエネルギーと全スパッタ収量の関係

1-3-3 プロトンスパッタリング

多価イオンのポテンシャルエネルギーによるスパッタ収量の増加は、絶縁体や半導体で観測されているが、その増加の割合は図 1-11 で示されるように、入射多価イオンのポテンシャルエネルギーに比例する程度である。しかし、多価イオンを物質の表面に衝撃した時に出てくるプロトンに関しては、非常に面白い結果が報告されている。

Della-Negra らは 18keV の Ar^{q+} ($q=1-11$)イオンを SiO_2 と CsI に入射し、二次イオンの収量を測定した¹⁹⁾。彼らの測定によれば、 Si^+ 、 Cs^+ の収量は多価イオンの価数で変化しなかったが、プロトンは価数の 3 乗に比例する量で検出された。彼らは、高エネルギー(1.16MeV/u)の Ar^{q+} ($q=7-15$)、 Kr^{q+} ($q=12-25$)イオンでもプロトンの収量がイオンの価数の 3 乗に比例していると報告している²⁰⁾。彼らの実験の真空度は 10^{-7}Torr 程度であるので、検出されたプロトンは表面上の炭化水素や水に由来するものと考えられる。この実験結果に関して、

Bitensky らは、18keV の Ar^{q+} ($q=1\text{-}11$) イオンによるプロトン収量の価数 3 乗依存性をクーロン爆発モデルで説明している²¹⁾。

Kakutani らは 500eV と 4800eV の Ar^{q+} ($q=4\text{-}16$) イオンで 10^{-7}Torr 程度の真空中に置かれた C_{60} を衝撃したときに放出されるプロトンの収量と表面の法線方向の初期エネルギーを測定した¹⁷⁾。彼らの報告によれば、プロトン収量は、500eV のとき価数の 4.6 乗、4800eV のとき 3.8 乗に比例して増加した。また、脱離時の表面法線方向の平均初期エネルギーは価数によらず 4eV 程度であり、脱離方向を等方的と仮定するとプロトンの放出初期エネルギーは 10eV 程度になると報告している。放出プロトンの起源に関しては、真空度が悪いので、表面に吸着された水や炭化水素が考えられる。彼らは、重水(D_2O)を試料に塗布したにもかかわらず D_nO^+ が観測されないなどの実験結果から、 C_{60} には水は吸着せず、プロトンの起源は主に炭化水素であると結論している²²⁾。

Burgdörfer と Yamazaki は、この実験結果を図 1-12 に示すように C_{60} の表面が炭化水素 (CH ボンド) に覆われているとして、COB モデルによって説明した²³⁾。彼らは、同一の C-H ボンドから 2 電子捕獲が起こり、 $\text{C}^+\text{-H}^+$ 間のクーロン斥力によってプロトンが放出されるというモデルによって、プロトン収量の強い価数依存性と放出エネルギーを説明できるとしている。1-2-1 で述べたように COB モデルにおいては、多価イオンに捕獲される電子の行き先の主量子数大体 q であるので行き先の状態数は q^2 であるので、2 電子捕獲の場合に q^4 という強い価数依存性を定性的に説明することができる。また、彼らはプロトン収量の強い価数依存性が、表面上空における多価イオンと表面との相互作用の時間が多価イオン自身の鏡像電荷による加速によって制限されるために、価数の高い所で飽和すると予測している。

このモデルによれば、放出プロトン収量はイオンペア生成断面積とプロトン中性化確率で決定され、放出プロトンエネルギーは表面の C^+ イオンの中性化時間で決定されることになる。Kakutani らの実験によれば、放出プロトンは C-H ボンド距離における $\text{C}^+\text{-H}^+$ クーロンポテンシャルに相当する運動エネルギーを得ているので表面の C^+ イオンの中性化時間は十分大きいと考えられる。また、図に示したように放出プロトンと多価イオンが相互作用することも考えられる。

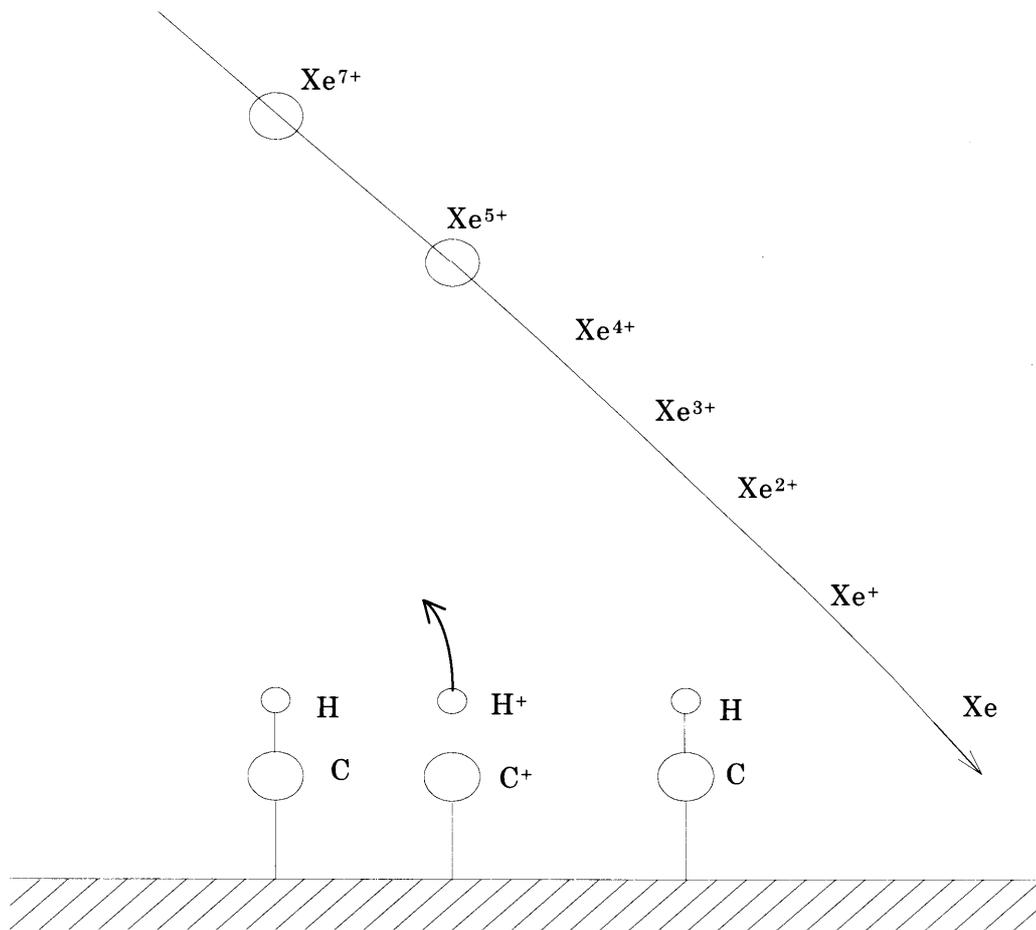


図 1-12 COB モデルによるプロトン放出過程の模式図

Xe^{7+} イオンは表面原子から電子を奪いながら中性化してゆく。プロトンは C^+ イオンとのクーロン斥力によって運動エネルギーを得る。

1-3-4 電子遷移誘起脱離によるイオン放出 (DIET)

イオン・電子・光子ビームの照射による標的の電子状態の励起とそれに続く緩和過程によって引き起こされる脱離現象は、総称して電子遷移誘起脱離 (DIET: Desorption Induced by Electronic Transitions) と呼ばれており、さまざまな吸着系、固体表面に対していろいろな実験手法を用いた研究が行われている。ESD (Electron Stimulated Desorption) や PSD (Photon Stimulated Desorption) が表面分析の手法として良く知られている。この過程は核阻止能によるスパッタリングと異なり、標的原子への運動量移行が非常に小さいという意味では、前節 (1-3-2, 1-3-3) で述べたポテンシャルエネルギーによるスパッタリングも DIET の一種であるといえる。標的表面に電子励起状態が生成されて、その緩和過程で二次粒子の放出が起こる過程に対しては、対象となる系に応じて異なる脱離機構のモデルが提唱されている。

Menzel and Gomer と Redhead によって提唱された MGR モデル²⁴⁾は、孤立分子の電子励起による解離機構を表面金属原子と吸着原子の間に適用したもので、表面原子と吸着原子の間のポテンシャル・ダイアグラムを用いて説明される。図 1-13 は Mo 表面に吸着した酸素原子の例²⁵⁾である。基底状態の O 原子は Mo+O の曲線の底 S_{eq} の近傍にある。この O 原子が電子衝撃によってエネルギー V_T を得て、Frank-Condon 遷移によって Mo+O⁺+e の曲線に移る。生成された O⁺イオンはポテンシャル曲線にそって表面から離れてゆき、最終的に運動エネルギー E_k のイオンとして放出される。O⁺イオンが表面から離れつつあるときに下地金属の電子を受け取って中性化した場合は、中性化した位置と中性化するまでに受け取ったエネルギーによって、中性 O 原子として放出されるか、あるいは再結合してはじめての吸着状態にもどるかになる。表面に吸着された原子の解離断面積は、孤立分子に比べて数桁小さい。例えば H⁺放出に関してガス状の H₂ の断面積は 100eV の電子に対して $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 程度であるが、金属表面に吸着された H 原子からの H⁺放出の断面積は 10^{-23} cm^2 程度である。この実験結果は、再中性化の過程が深く関与しているためであると解釈されている。MGR モデルは、電子や光子による二次粒子放出の際に電子や光子のエネルギーに閾値が存在するという特徴を、単純化したポテンシャル曲線によってうま

く説明している。

Antoniewicz は、より現実に近いポテンシャル曲線と、重畳している多数の励起状態のポテンシャル曲線間の遷移カスケードを取り入れたAモデル²⁶⁾を提唱している。

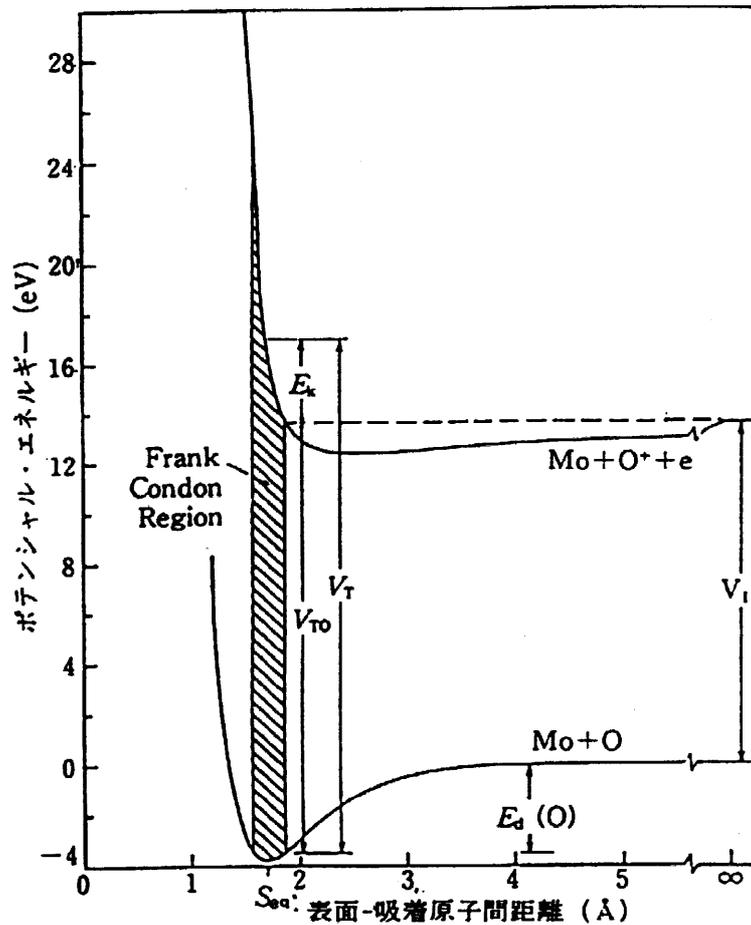


図 1-13 電子励起脱励起に対する MGR モデルのポテンシャル曲線

イオン化された酸素原子はポテンシャル曲線にそって Mo 原子から離れてゆき、 E_k の運動エネルギーを得て出てゆく。途中で中性化した時は獲得した運動エネルギーが E_d より大きければ中性原子として放出され、小さければ吸着位置に戻る。
 V_{T0} より小さい励起エネルギーではイオン放出は起こらない。

Knotek と Feibelman によって提唱された KF モデル²⁷⁾は、内殻の空孔生成とそれに続くオージェ遷移によって解離が起こるというモデルであり、MGR モデルではうまく説明できなかった遷移金属酸化表面からの O^+ イオン放出や入射電子エネルギーの閾値などをうまく説明した。例えば、 TiO_2 の表面においては結合状態で O^{2-} の状態にあるものが O^+ となって解離するが、このような大きな電荷移動は MGR モデルでは説明できない。KF モデルでは内殻でのホール生成とそれに続くオージェ遷移過程 (図 1-14) によって、 O^{2-} から O^+ への荷電変換を可能にし、 TiO_2 の表面からの O^+ イオン放出を説明した。

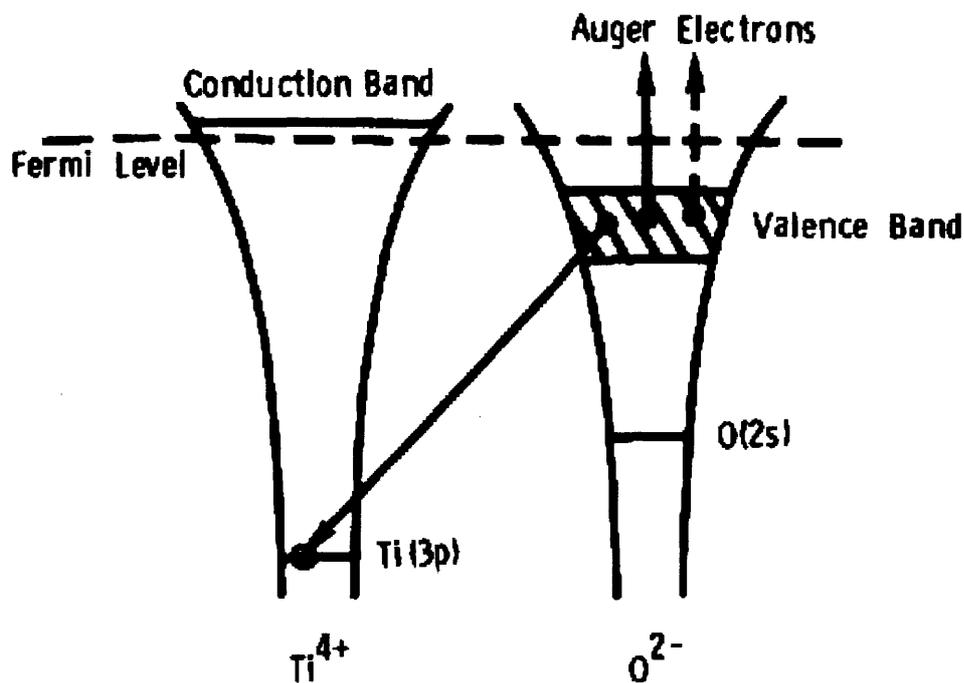


図 1-14 KF モデルによる TiO_2 からの O^+ イオン放出

1-4 本研究の目的

本研究では多価イオンによるプロトンスパッタリングを調べるために、まず、Kakutani らと同じ実験装置を使い多価イオンの種類と価数を変化させて放出されるプロトン収量の価数依存性を測定し、COB モデルによる計算結果との比較をおこなった。実験は Ne^{q+} ($q=4\cdot8$), Ar^{q+} ($q=4\cdot13$), Kr^{q+} ($q=5\cdot17$), Xe^{q+} ($q=7\cdot24$) の各種イオンで CuO メッシュを衝撃しプロトン収量を測定した。この実験では、真空環境は 10^{-7}torr 程度であり、水や炭化水素などが表面に吸着しているものと考えられる。

多価イオンによるプロトンスパッタリングの機構を詳しく議論するためには、表面状態が“良く定義されている表面” (well-defined surface) を使って実験する必要がある。これまでの多価イオンによるポテンシャルスパッタリングの実験では、真空度の問題などで、良く定義されている表面における実験とは言いがたかった。また、超高真空における清浄化された表面を用いた実験においても多価イオンスパッタリングによる表面形状の変化の問題などで良く定義されている表面における実験とは言いがたい。

そこで、超高真空条件下において、表面状態が良く定義されている $\text{Si}(100)$ の清浄表面に水素や水を飽和吸着させた表面を、表面へのダメージが無視できる非常に弱い ($\sim 10\text{kcps}$ 以下) Xe^{q+} ($q=4\cdot12$) イオンで衝撃し、プロトン収量とともに、プロトン放出角度の二次元分布、放出エネルギーなどを測定した。

これらの実験結果を、プロトンスパッタリング過程をプロトン生成過程とプロトン再中性化過程に分離し、プロトン収量の価数依存性に関してはプロトン生成過程を COB モデルを使うことで説明し、表面依存性については吸着水素原子の Si 表面からの実効距離 (高さ) が異なることによる再中性化率の変化によって説明することを試みた。

2 未処理表面からのプロトンスパッタリング

未処理表面からのプロトンスパッタリング収量に関しては 1-3-3 で述べたように Kakutani らが Ar^{q+} ($q=4\text{-}16$) イオンを使った実験で強い価数依存性を報告している。また Burgdörfer と Yamazaki は、この実験結果を C_{60} の表面が炭化水素 (CH ボンド) に覆われているとして、COB モデルによって説明している。本研究では、この価数依存性がイオン種が異なっても成り立つことを確かめるために、イオンの種類 (Ne, Kr, Xe) を変えて kakutani らと同じ実験装置を用いて実験を行った。

2-1 実験装置

2-1-1 低速多価イオン源

多価イオン源は代表的なものとして Electron Cyclotron Resonance Ion Source (ECRIS) と Electron Beam Ion Source (EBIS) の 2 種類に分類される。

ECRIS では図 2-1 に示すようにイオンと電子からなる中性の希薄なプラズマを磁場中に閉じ込め、マイクロ波を導入して中性プラズマを加熱する (電子を加速する)。磁場中でマイクロ波とサイクロトロン共鳴を起こして加速された高温の電子 (~数 10keV) がプラズマ中のイオンに衝突し、逐次電離によってイオンの価数が上がってゆく。このイオン源の特徴は大電流が安定して取り出せることである。欠点としては、中性プラズマの電子をイオンの電離に利用するために動作真空度が低く (~ 10^{-6} Torr)、価数の非常に高いイオンは得られにくく、ビームのエミッタンスもあまりよくない。加速器の入射器としてよく用いられるほか、最近では高価数のイオンが取り出せるようにしたものが原子物理実験用として広く使われている。

EBIS では図 2-2 に示すようにソレノイド磁場中で細く絞られた高エネルギー電子ビームとそれを囲む円筒電極によって、電子ビーム中心へ向かう動径方向の電場を作る。この電場によってイオンを電子ビーム内に閉じ込め、逐次電離によってイオンの価数をあげる。EBIS は超高真空下 (~ 10^{-10} Torr) で運転されるために、中性化率が低く価数の高いイオンが得られる。また、ビームのエミッタンスがよくエネルギー幅の狭いイオンビームが得られる。しかし、超高真空で運転されるので強度の強いイオンビームは取り出せない。

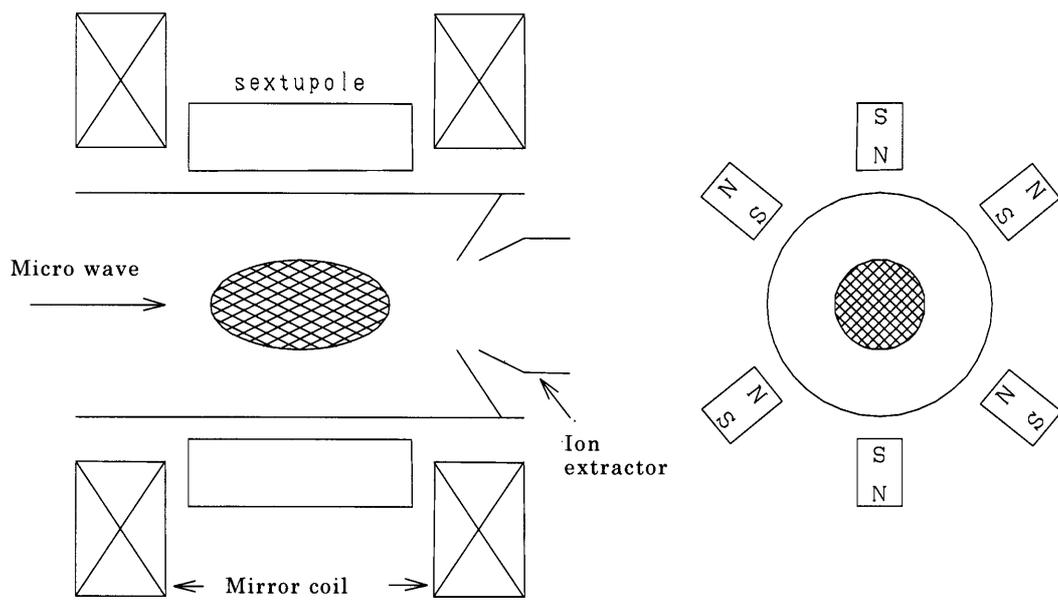


図 2-1 ECRIS の構造模式図

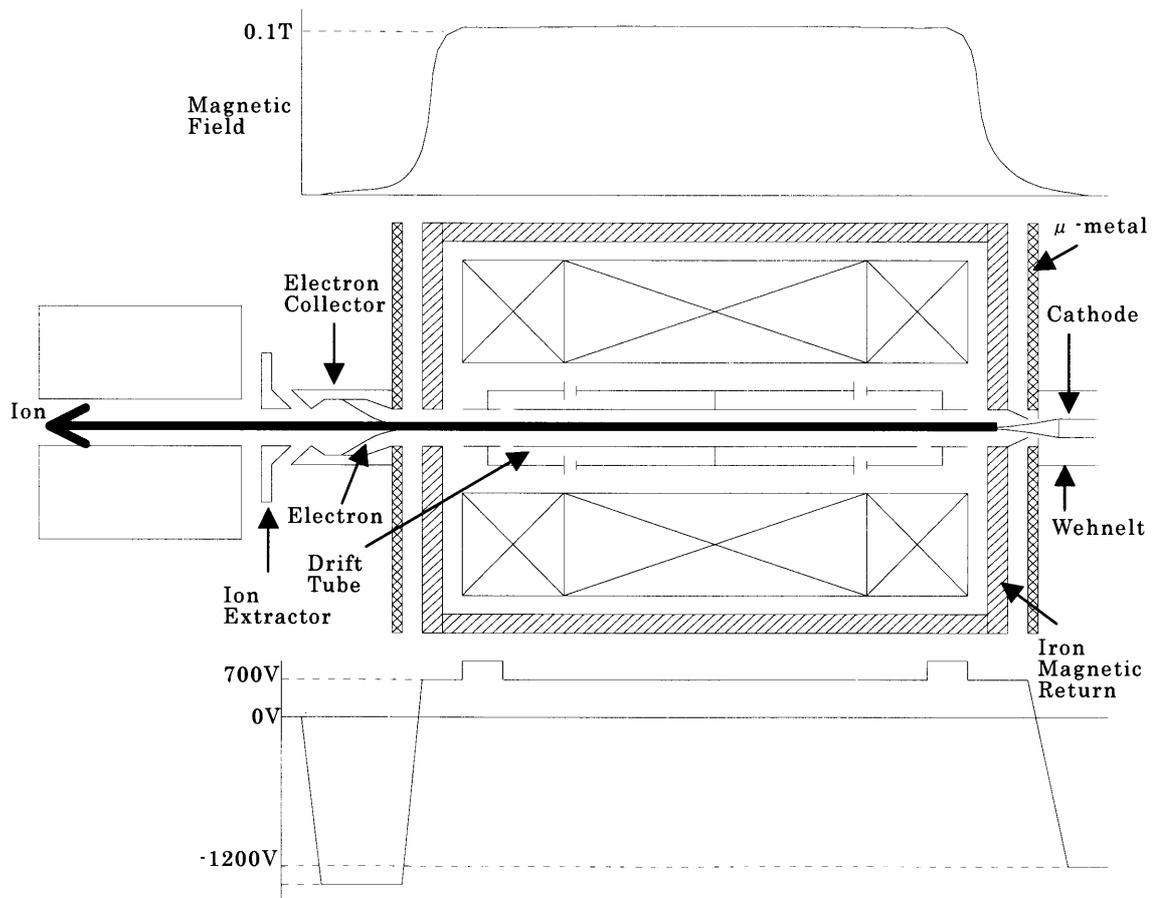


図 2-2 EBIS の構造模式図

これらのイオン源は一般に大規模なものが多かったが、Okuno によって小型の EBIS 型イオン源が開発された²⁸⁾。本研究では、多価イオン源として Okuno 型 mini-EBIS 型多価イオン源をもとに開発した EBIS 多価イオン源を用いて実験を行った。

2-1-1-1 EBIS 多価イオン源

本研究で使用した EBIS の構造と磁場・電位分布を図 2-2 に示す。電子銃のカソードから引き出された電子は 2keV 程度に加速され、ソレノイド磁場によって圧縮され、ドリフトチューブを通過し、電子コレクタで回収される。電子ビームの圧縮拡散の割合は電子が通過する場所の磁場の強度比で決まるので、電子銃と電子コレクタを軟鉄と μ メタルによって磁気遮蔽することで磁場の強度比を高めている。カソードは傍熱型の 2mm ϕ BaO カソードである。電子コレクタは 20W(2kV10mA)程度の発熱があるのでソレノイドコイルとともに液体窒素で冷却している。

電子ビームはドリフトチューブ中ではソレノイド磁場 ($\sim 0.1\text{T}$) によって細く ($\sim 0.1\text{mm}$ ϕ) 絞られ高密度化される。高密度の電子ビームを作るための円筒磁場生成用ソレノイドコイルは液体窒素によって冷却されている。銅線の抵抗は液体窒素温度では室温の約 1/8 になるために消費電力が 1/8 となり、コイルの構造を単純にして小さく作ることができる。ソレノイドコイルの容器は、真空中におかれるので残留ガストラップとしても働き、EBIS イオン源の真空度を向上させる。イオン源は 300 λ /s.のターボ分子ポンプ(TMP)によって排気されている。真空度は 180 $^{\circ}\text{C}$ ・72 時間のベーキングの後、室温で $1 \times 10^{-9}\text{Torr}$ 程度であり、液体窒素で冷却後は $1 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 程度である。EBIS イオン源では最適なガス流量が引き出すイオンの価数に依存するが、高い価数のイオンを生成するためにはイオン源の真空度を上げる必要があるので、多価イオン実験時には、ガスの流量を抑えて、イオン源は $4 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 程度の真空度で運転される。

高密度の電子ビームによって電離されたイオンは、電子ビームの作る電場によって電子ビーム中に閉じ込められ、またドリフトチューブの上流下流端に設定されたポテンシャル障壁によってドリフトチューブ内に閉じ込められる。閉

じ込められたイオンは電子ビームとの多重衝突によって価数が上がってゆき、多価イオンが生成される。イオン源の中で生成された多価イオンは、ドリフトチューブ下流端のポテンシャル障壁をドリフトチューブ内での多価イオンの運動エネルギーより低く設定することで連続的に引き出すことができる（DC 引出しモード）。また、下流端のポテンシャル障壁の電圧をパルス制御することでパルス状の多価イオンを取り出すこともできる（パルス引出しモード）。本研究では、アノード電位に対して、上流端は 100V 程度、下流端は数 V 程度の DC 引出しモードで運転を行った。ドリフトチューブから取り出されたイオンは直後の Electron Collector を通り Ion Extractor によって引き出される。

Ion Extractor は電子ビームを Electron Collector に追い返すように電子銃のアノードの電位よりも 100V 程度低い電位に設定されている。

イオン源釣り下げ用
ステンレス線 リターンヨーク 電子銃 液体窒素導入用
フレキシブルホース

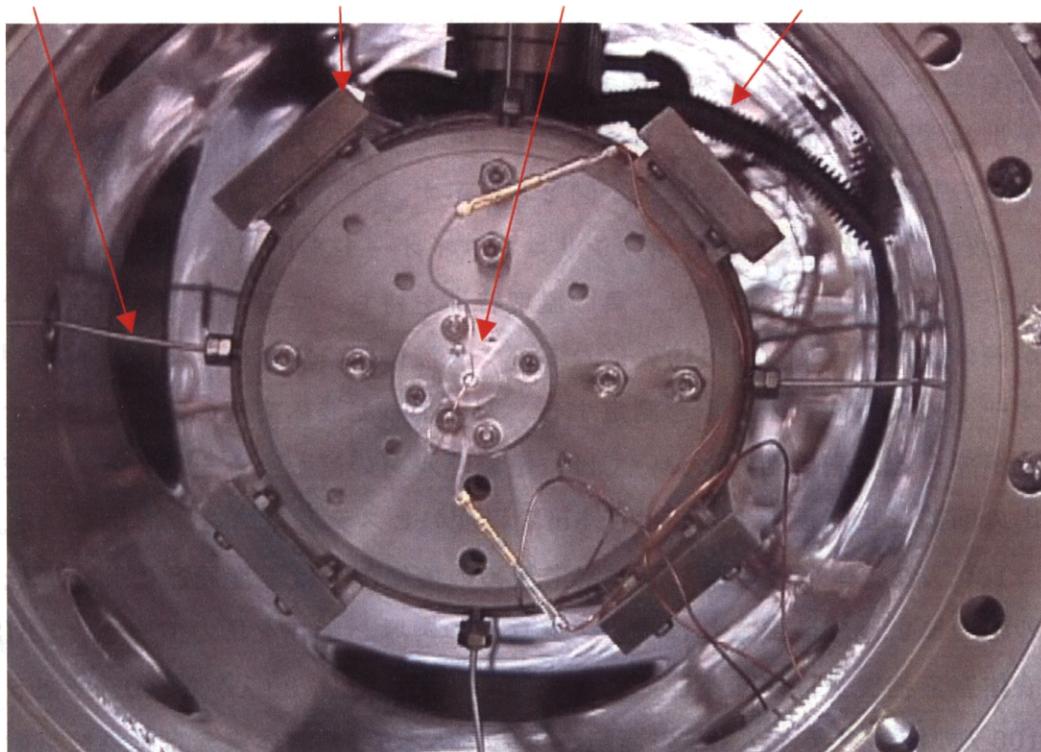


図 2-3 EBIS の内部写真

EBIS 多価イオン源を電子銃方向から撮影したもの。EBIS 本体は真空容器中にステンレス線で吊るされている。中心手前が電子銃、周りに有る 4 枚の板は磁気回路用の軟鉄板である。ステンレス製のフレキシブルホースは液体窒素導入用である。

引き出されたイオンビームは einzel レンズ、4 重極レンズ、deflector によって、後述する Wien フィルターに導かれる。図 2-3 に EBIS 多価イオン源を電子銃の方向から撮影した写真を示す。

2-1-1-2 液体窒素自動供給装置

本研究で用いた mini-EBIS 多価イオン源は液体窒素によってソレノイドコイルを冷却しているため、長時間の多価イオン衝撃実験を行うために液体窒素自動供給装置を制作した。

ソレノイドコイル容器への液体窒素供給は、EBIS 側面の真空槽内に設置された 6.5 λ の液体窒素溜めから行われる。図 2-4 において、電磁バルブ 1,2 が閉じていると、蒸発による内圧の上昇で液体窒素がソレノイド容器に供給される。コイル容器が液体窒素で満たされ液面がセンサ A まで上がると、電磁バルブ 2 が開いて内圧が開放され液体窒素の供給が停止する。液面がセンサ A 以下になると電磁バルブ 2 が閉じて液体窒素が供給される。液体窒素溜めの液面がセンサ C まで下がると電磁バルブ 1,2 が開き、100 λ の液体窒素容器から液体窒素が供給され、液面がセンサ B まで上昇すると電磁バルブ 1,2 が閉じる。電磁バルブの制御回路のブロック図を図 2-5 に示す。

液面センサには小信号用のシリコンダイオードを用いている。シリコンダイオードの順方向電圧降下は、負の温度特性を持ち、常温では 0.6V 程度であるが液体窒素温度では 1.049V になるため、液体窒素容器の中に配置されたダイオードの順方向電圧降下を測定することによって液体窒素の液面を検出することができる。制御回路においては、電磁バルブのばたつきを防ぐために液面検出の回路に正帰還を少しかけて 5mV 程度のヒステリシスを持たせている。

100 λ の液体窒素容器と液体窒素溜めの接続部分は温度履歴に強く、低温時の応力によって破壊されにくいテフロン製の肉厚パイプを用いている。EBIS の液体窒素消費量は運転条件によって 24 時間あたり 30 λ から 40 λ であるため、100 λ の液体窒素で 2,3 日の運転が可能である。この液体窒素自動供給装置を用いることで EBIS 多価イオン源を数ヶ月程度連続運転することができるようにした。

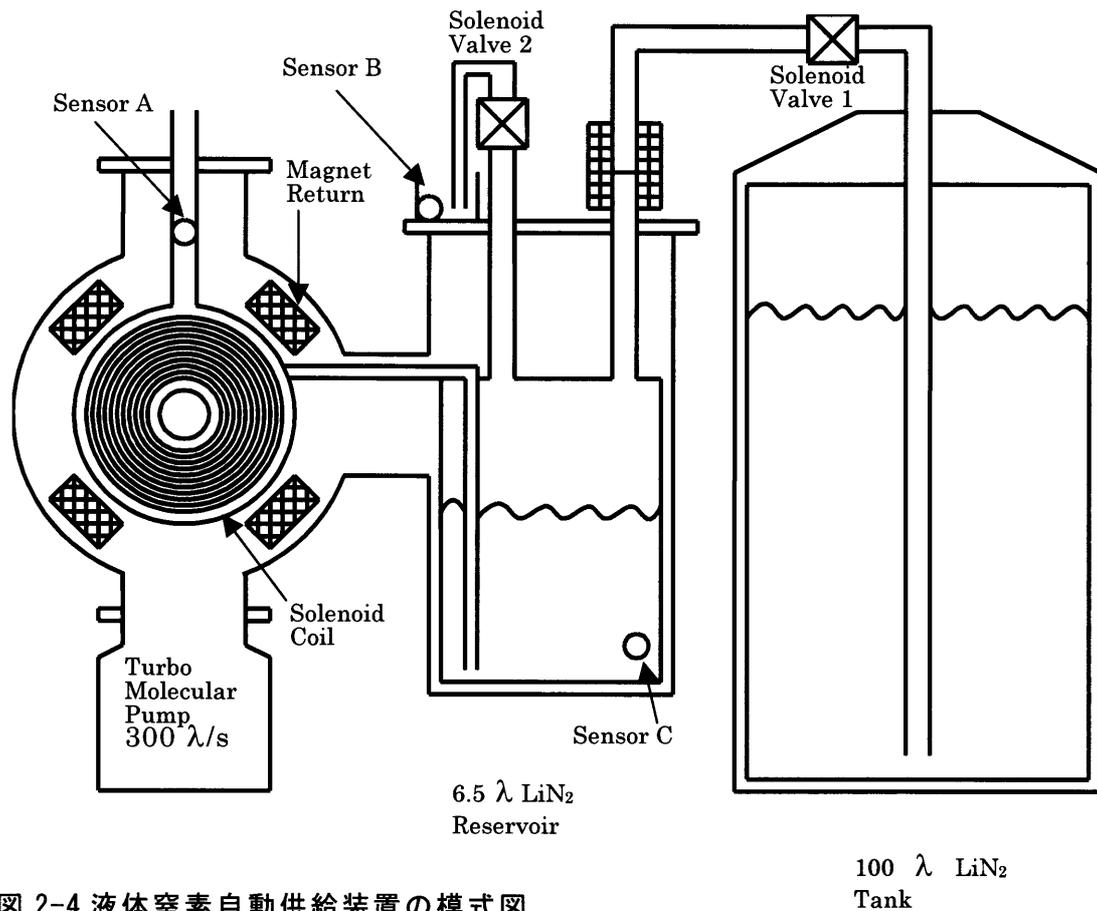


図 2-4 液体窒素自動供給装置の模式図

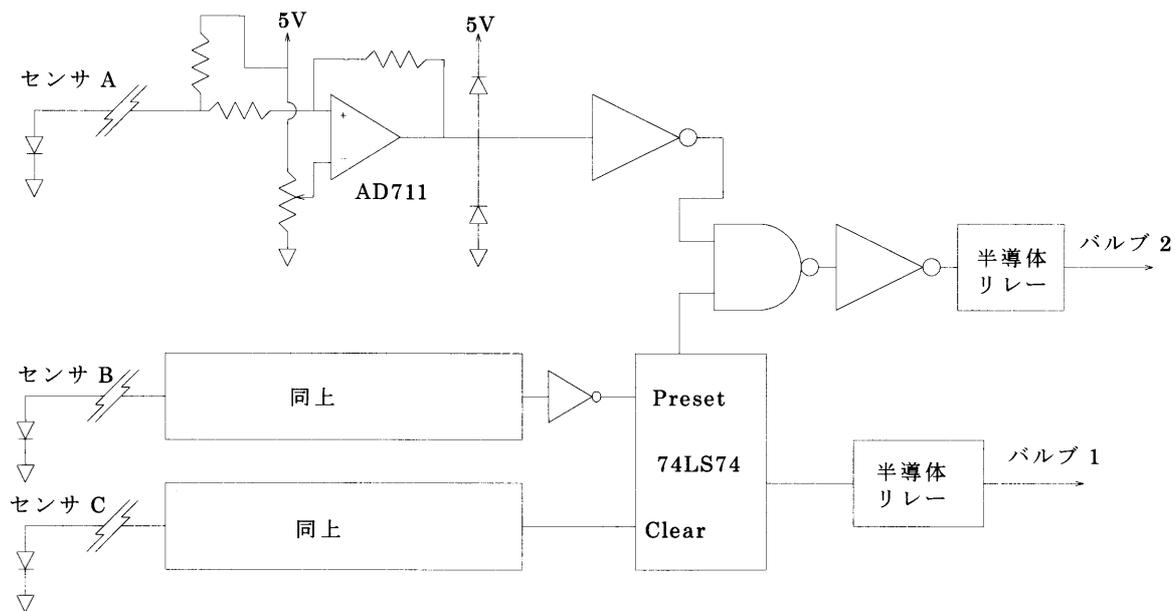


図 2-5 電磁バルブの制御回路

2-1-2 ビーム輸送系

図 2-6 に清浄表面実験槽に接続されたイオンビーム輸送系のブロック図を示す。ビーム輸送系は排気速度 $150 \lambda / s$ の TMP で排気されており、 180°C 48 時間のベーク後の到達真空度は $8 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 程度である。未処理表面実験槽に接続された場合の真空度は実験槽の真空度と同程度の $1 \times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度である。ビーム輸送系と EBIS イオン源は Wien フィルターのスリット ($0.25\text{mm} \times 10\text{mm}$) によって真空中に分離されており、ビーム輸送系の真空度が $1 \times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度でも EBIS イオン源は 10^{-10}Torr 台で運転が可能である。EBIS イオン源から引き出された多価イオンは、Wien フィルターで m/q が選別されデフレクターとアパーチャによってパルス化されて衝突実験槽に導かれる。

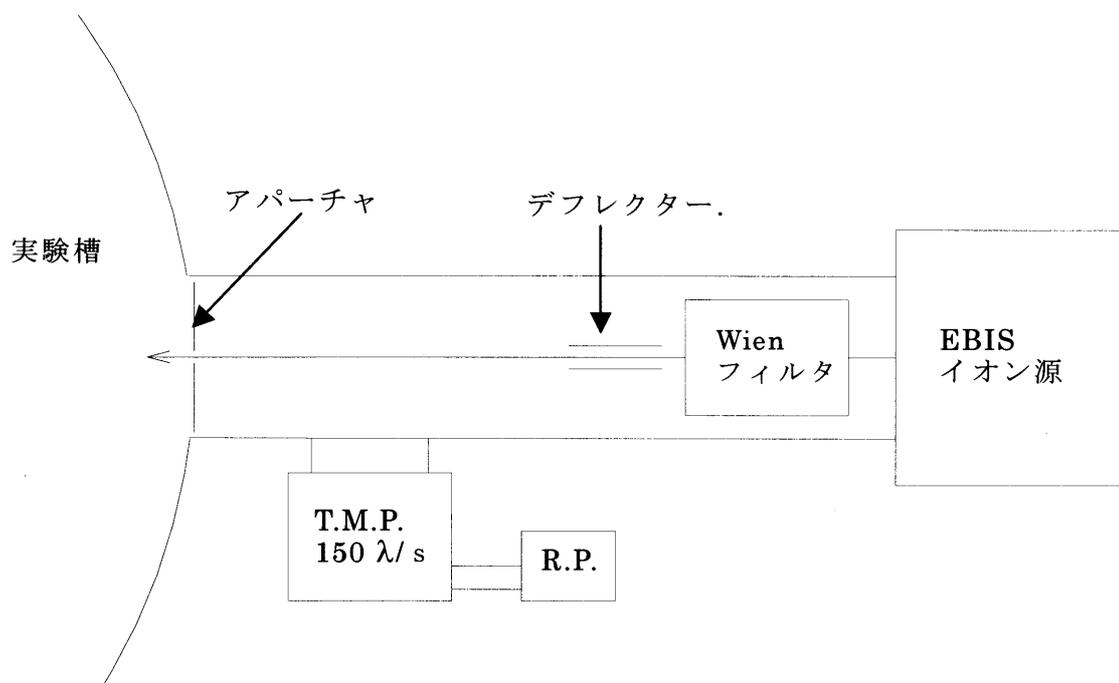


図 2-6 ビーム輸送系のブロック図

2-1-2-1 Wien フィルター

EBIS イオン源から引き出されるイオンビームにはさまざまな価数(q)と質量(m)を持つイオンが混在している。その中から特定のイオンを選別するために磁場と電場を用いた Wien フィルターを用いた。

図 2-7 と図 2-8 にそれぞれ Wien フィルターの模式図と写真を示す。ビームの進行方向に対して垂直に一様電場をかける。また、ビーム軸と電場の両方に対して垂直方向に一様磁場をかけて、イオンにかかる電場の力を打ち消すようにする。このとき、イオンの速さを v 、磁場の強さを B 、電場の強さを E とすると、

$$v = \frac{E}{B}$$

と価数、イオン種によらず、同じ速さのイオンが選別できることがわかる。こ

の式をイオンの引出電圧 V で書き直すと、
$$\frac{m}{qe} = \frac{2VB^2}{E^2}$$

となる。ここで、 m と q はそれぞれイオンの質量と価数、 e は素電荷である。EBIS イオン源から引き出されるイオンの速さはイオンの質量と価数、引出し電圧で決まるので、Wien フィルターの入口と出口にスリットを設ければ、特定の m/q を持ったイオンを選別することができる。

Wien フィルターの分析部の長さを L とすると、ビームの平行度がよいとき

$$\frac{m}{qe} = \frac{LB^2}{\pi E^2}, V = \frac{LE}{2\pi}$$

の条件のときに、質量分解能が最大になり

$$\frac{(m/q)}{\Delta(m/q)} \approx \frac{L}{\pi(S_i + S_o)}$$

で与えられる²⁹⁾。これを極限分解能と呼ぶ。ここで、 S_i, S_o はそれぞれ入口、出口のスリット幅である。

使用した Wien フィルターの分析部の長さは 90mm、電極間隔は 5mm、磁場の強さは約 1400G、スリット幅は出入口とも 0.25mm であり極限分解能

$$\frac{(m/q)}{\Delta(m/q)} \quad \text{は約 60 である。}$$

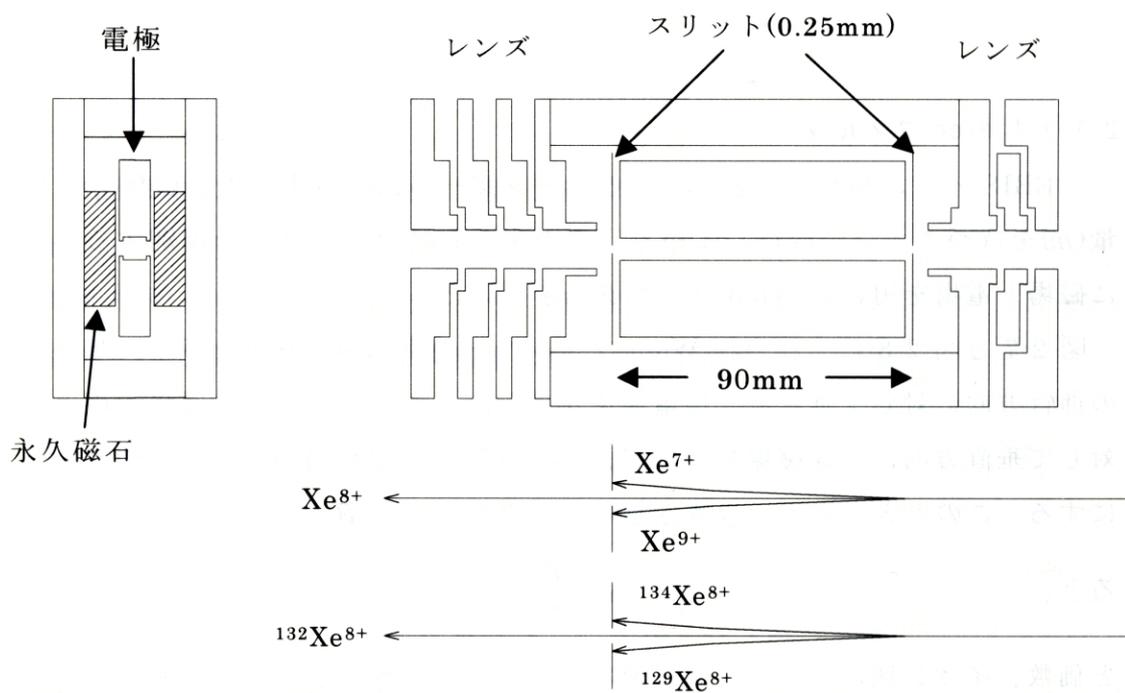


図 2-7 Wien フィルターの概略図

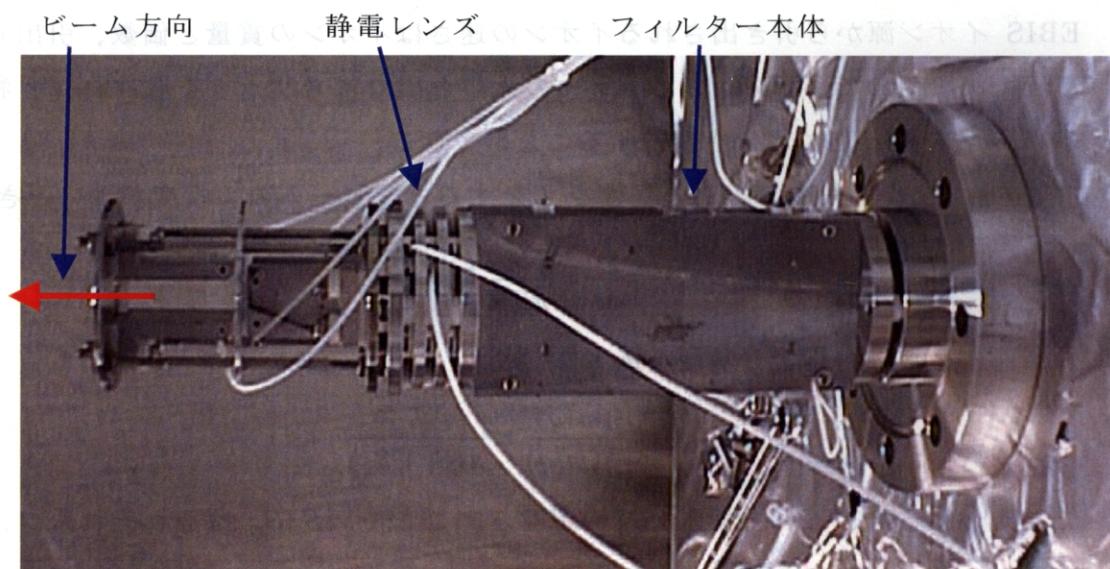


図 2-8 Wien フィルターの外観写真

中央の四角い部分に永久磁石と電極が収められている。静電レンズの左（ビーム下流側）に取り付けられているのは X-Y 方向のデフレクター

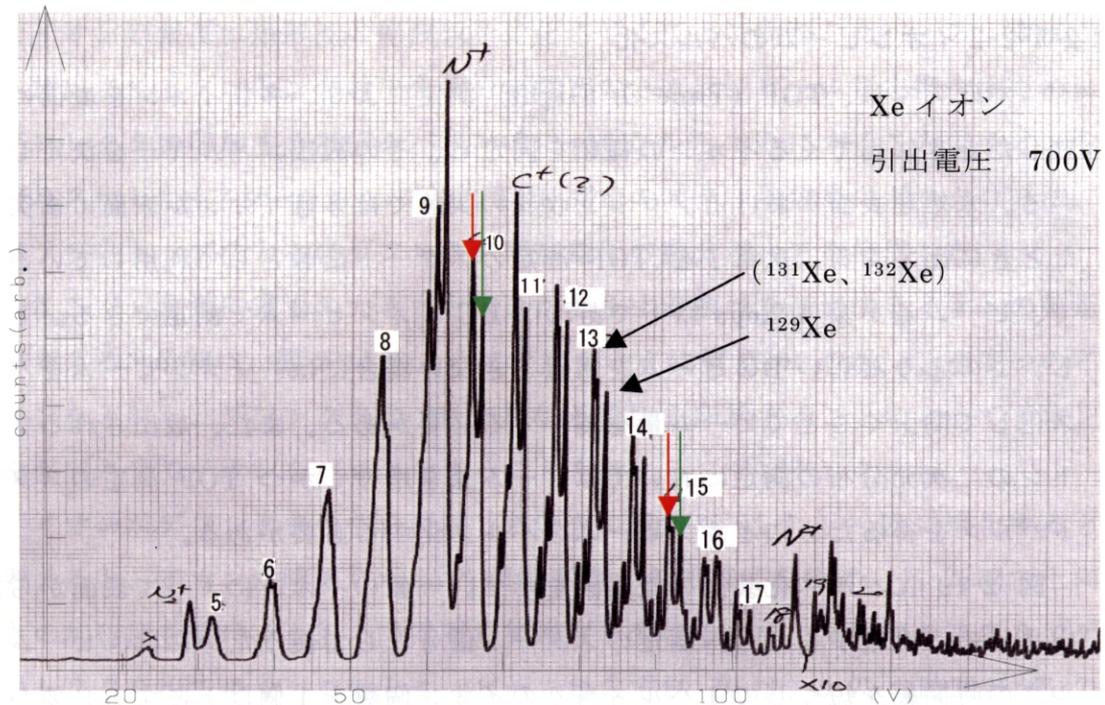


図 2-9 Wien フィルターによる多価イオンの価数分離

EBIS から引出電圧 700V で取り出された Xe イオンを Wien フィルターで 価数分離した。Xe 同位体の分離幅 (赤と緑の矢印幅) が高い価数ほど広がっている。

図 2-9 は EBIS から引出電圧 700V で取り出された Xe イオンを Wien フィルターを通過させて未処理の Si 標的に衝撃し、放出二次イオンの数を計数したものである。価数の高いイオンのほうが放出二次イオン収率（プロトン収率はイオン化数の 5 乗で増加）が大きいので高い価数のイオンは相対的に強く見えている。横軸は電極への印加電圧、縦軸は放出二次イオンの個数である。各ピークの上に書かれた数字は Xe イオンの価数を表している。Xe イオンは 4 価から 20 価までが観測されている。Xe イオン以外に、残留ガスに由来すると考えられる N_2^+ , N^+ , N^{2+} , C^+ などが観測されている。各 Xe のピークには同位体による構造が見られ、図において赤と緑の矢印で示すように Xe^{10+} と Xe^{15+} における、 $^{131,132}\text{Xe}$ と ^{129}Xe の間隔から、高い価数の Xe ほどよく分離されていることがわかる。これは、使用した Wien フィルターの質量分解能が印加電圧の値で変化しており、この領域では印加電圧が高いほうが質量分解能が高くなっていることを表している。

2-1-2-2 イオンビームのパルス化

本研究では、TOF (Time Of Flight) 測定により、多価イオンを表面に衝撃したときに出てくるイオンの種類を同定し、その放出エネルギーを決定している。未処理表面におけるプロトン収量の実験では多価イオンが表面に衝突したときに出てくる二次電子を TOF 測定のスタート信号として利用しているのので、ビーム量が数 10kcps 以下であれば DC イオンビームで測定できる。しかし、このような弱い DC ビームを用意できない場合には、イオンビームをパルス化して間引くことでビーム量を弱くする必要がある。また、放出されるプロトンの二次元分布の測定においてはビーム量を増やしかつ TOF 測定のスタートパルスを得るためにイオンビームをパルス化する必要がある。

図 2-10 にパルス化装置の概略図を示す。一個のイオンによって表面から放出される二次電子を TOF 測定のスタート信号として使うためには、ビームパルスの時間幅を短くして 1 パルス当りのイオン個数を 1 個以下にする必要がある。そこで、デフレクターに発振器からの矩形波 ($\pm 10V$) を与え、Wien フィルターで m/q が選別された多価イオンの中で、デフレクターに印加される電圧が 0 V を横切るときにデフレクターの中央に位置していたイオンだけがアパーチャスリットを通りぬけることができるモード (ゼロクロス法) にした。

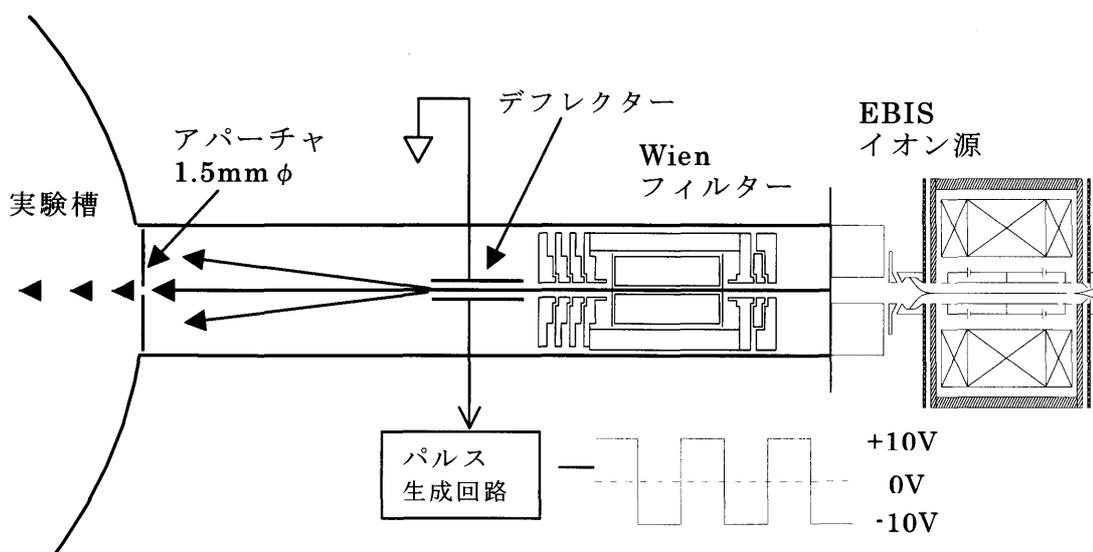


図 2-10 イオンパルス化装置の概略図

イオンの強度は矩形波の周波数を変化させることで調整した。一方、表面から放出されるプロトンの放出角度分布測定的时候は、ビーム量を増やすためにデフレクタに印加する電圧をパルス的に+10V から 0V にすることでイオンをパルス化した(フラットトップ法)。TOF 測定のスタート信号はゼロクロス法、フラットトップ法ともにデフレクタ印加電圧の微分パルスを使用した。

ここで、急激に電場の大きさと向きが変化する領域を通過するイオンの軌道を考える。最初に、図 2-11 のようにデフレクタに質量 m 、価数 q 、速度 v のイオンを入射し、デフレクタに 0V を横切る電圧を印加することによってイオンを偏向させてイオンをパルス化することを考える (ゼロクロス法)。

イオンがデフレクタの中心に達したときに電圧が V_0 から $-V_0$ に変化すると考えると、イオンは時刻 0 から T_1 間で下向きの加速度を受け、 $T_1 \cdot T_2$ 間で上向きの加速度を受け、上下方向で同じ加速度を受けるので上下方向の速度 0 でデフレクタを出てゆく。このとき、ビーム軸のずれ B_d は、 $0 \cdot T_1$ の時間が $T_1 \cdot T_2$ 時間と同じであるので、

$$B_d = 2 \times \frac{aT_1^2}{2}$$

$$\left(\text{ここで、 } a = \frac{q \times V_0}{m \times D_w}, T_1 = \frac{1}{2} \times \frac{L_d}{v} \right)$$

で与えられる。ここで、 a は電圧 V_0 の時にイオンが受ける加速度である。このビーム軸のずれをターゲット前方のスリットの位置で 0 に戻すためには少し上向きの速度を得る必要がある。必要な速度 v_0 は図から

$$v_0 = \frac{B_d}{L_{ds}} \times v$$

そのためには図において時間原点を dt だけ上向きの加速度が多くなるようにずらせばよい。つまり、

$$2a \times dt = \frac{B_d}{L_{ds}} \times v$$

ここで、ターゲットの直前に幅 S_w のスリットがあるので、イオンがターゲットに到達するためには dt は、

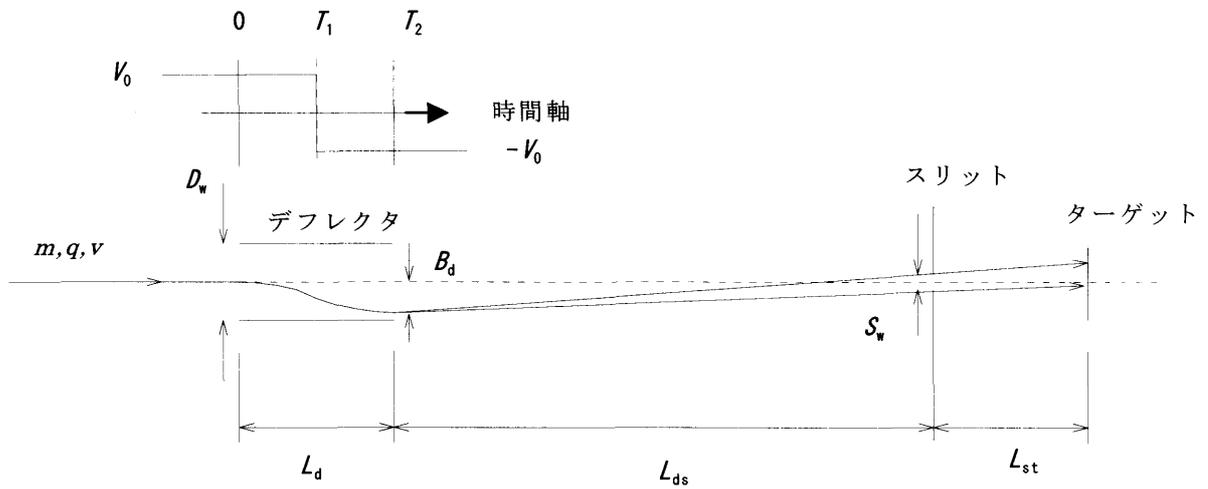


図 2-11 デフレクタを通過するイオンの軌道

デフレクタ電圧が 0V を横切るときにイオンを通すモード（ゼロクロス法）

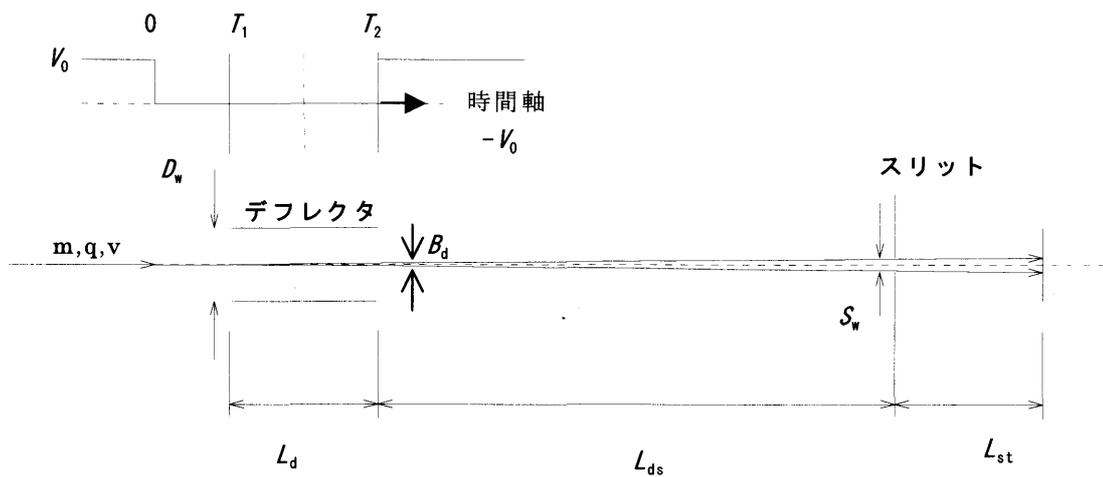


図 2-12 デフレクタを通過するイオンの軌道

デフレクタ電圧が 0V のときにイオンを通すモード（フラットトップ法）

$$dt = \frac{(B_d \pm \frac{S_w}{2})}{2a \times L_{ds}} \times v$$

であるので、ターゲットに到達するイオンの時間幅 Δt は、

$$\Delta t = \frac{v \times S_w}{2a \times L_{ds}}$$

となり、イオンの速度とスリット幅に比例し、デフレクタ電圧とデフレクタ-スリット間距離に反比例することがわかる。また、ターゲット上でのビーム位置はデフレクタなしのビーム位置から

$$\frac{L_{st} \times B_d}{L_{ds}}$$

だけ変位することに注意する必要がある。

デフレクタに印加する電圧は、実際には有限の立ち上がり、立ち下がり時間を持っているが、立ち上がり、立ち下がり時間が T_2 より小さい場合、時間幅はあまり変化しない。 T_2 と同じか大きくなると、時間幅は立ち上がり、立ち下がり時間に比例して大きくなっていく。

次に、図 2-12 に示すようにデフレクタに印加する電圧を V_0 からパルス的に 0 にする方法でイオンビームをパルス化する方法を考える(フラットトップ法)。この場合、0 電圧のパルス幅がイオンのデフレクタ通過時間より長ければイオンは直進する。また、スリット幅の分の偏向は許されるので、イオンビームのパルス幅は、0 電圧のパルス幅からイオンのデフレクタ通過時間を引いたものとスリット幅に起因する時間幅を加えたものとなる。スリットの位置で S_w だけ変位するための速度を得るための電場ありの時間を dt とすると

$$dt = \frac{v \times S_w}{a \times L_{ds}}$$

であり、これが 0 電場パルスの前か後に存在したときのイオンがターゲットの前のスリットを通り抜けることが出来るので、イオンのパルス幅 Δt は、

$$\Delta t = (T_2 - \frac{L_d}{v}) + 2 \times \frac{v \times S_w}{a \times L_{ds}}$$

となる。パルス幅 T_2 が長いときはほぼパルス幅に比例したビームパルスを得

ることができる。イオンのデフレクタ通過時間と印加パルス幅が等しいときにはゼロクロス法と同じようにイオンの速度とスリット幅に比例し、デフレクタ電圧とデフレクタ-スリット間距離に反比例する。パルス幅は印加電圧の変化を同じにするとゼロクロス法の2倍になっている。また、直進する成分をビームとして取り出しているため、ターゲット上でビームの位置がスリット幅以上に変位することはない。

本研究で用いた低速多価イオン (Xe^{8+} , 5.6keV) では1 cm 程度のデフレクタ電極を通過するのに 110ns 程度を要している。一方デフレクタに使用した発振器の立ち上がり、立ち下がり時間は 100ns から 150ns 程度であった。したがって、ゼロクロス法では、イオンビームの時間幅は矩形波の立ち上がり、立下がり時間によって変化する。デフレクタ印加パルスを TOF 測定のスタート信号として使用する時には注意する必要がある、高時間分解の TOF 測定を行うときには矩形波の立ち上がり、立下がりのどちらか一方を使用する必要がある、イオンビームの使用効率が低くなる。

未処理表面におけるプロトン収量測定実験では、二次イオンの TOF 測定のスタート信号として、一個一個の多価イオンが表面に衝突したときに放出される二次電子の信号を用いているが、二次電子が検出器によって検出されるまでの時間は 1~3ns 程度であり、到達時間の揺らぎは 2ns 程度である。したがって、イオンビームを少なくするためにパルス化した場合でも TOF 測定のスタート信号として二次電子の信号を使用するほうが高分解能の TOF 測定が可能である。また、入射イオンのエネルギー幅や同位体の存在によって TOF 測定の時間分解能に影響が出ることもない。

2-1-3 実験槽

Mini-EBIS 多価イオン源で作られた多価イオンは Wien フィルターによって特定のイオン種が選別され、実験槽において固体表面に入射される。

未処理表面実験の実験槽の概略を図 2-13 に示す。実験槽はアルミ製でフランジのガスケットはバイトンである。真空排気は $150 \lambda/s$ のターボ分子ポンプで行っており、到達真空度は $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$ 程度である。この程度の真空において残留ガスはほとんど水である。この真空槽の中に多価イオンを導入し、銅製のメッシュに衝突させて出てくる二次イオンを TOF 測定装置で計測した。TOF 測定装置は真空槽の中心に固定されている。多価イオンビームのビーム強度が強い時は、ビームをパルス化して間引くことによってビーム強度を調整した。

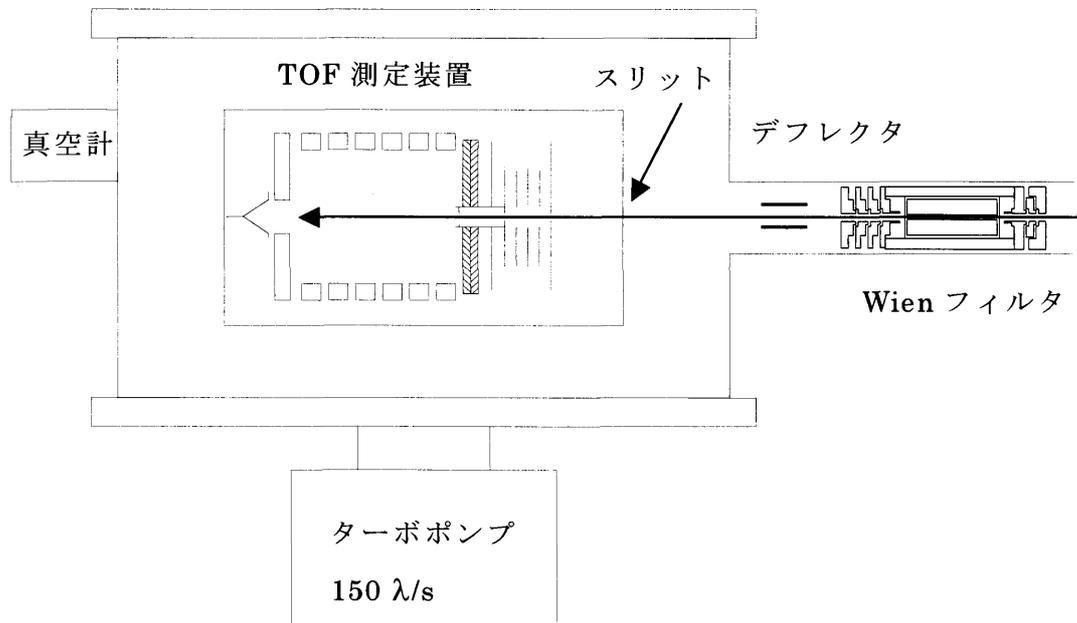


図 2-13 未処理表面実験の真空槽

2-1-4 二次イオン TOF 測定装置

未処理表面実験における二次イオン測定装置は基本的には DC のイオンビームを用いて、個々のイオンによる二次電子をスタート信号として TOF 測定を行うものである。

未処理表面実験における二次イオン TOF 測定装置の概略図を図 2-14 に示す。EBIS 多価イオン源から引き出され、Wien フィルターで m/q を選別されたイオンビームはマルチチャンネルプレート(MCP)の中央の穴を通過し、ターゲットに衝突する。装置内部の電位は図に示すように設定されているので、アパーチャを通過した多価イオンはいったん加速され、MCP を通過した後減速される。イオンの衝突エネルギーはターゲットの電位を変化させることで調整する。

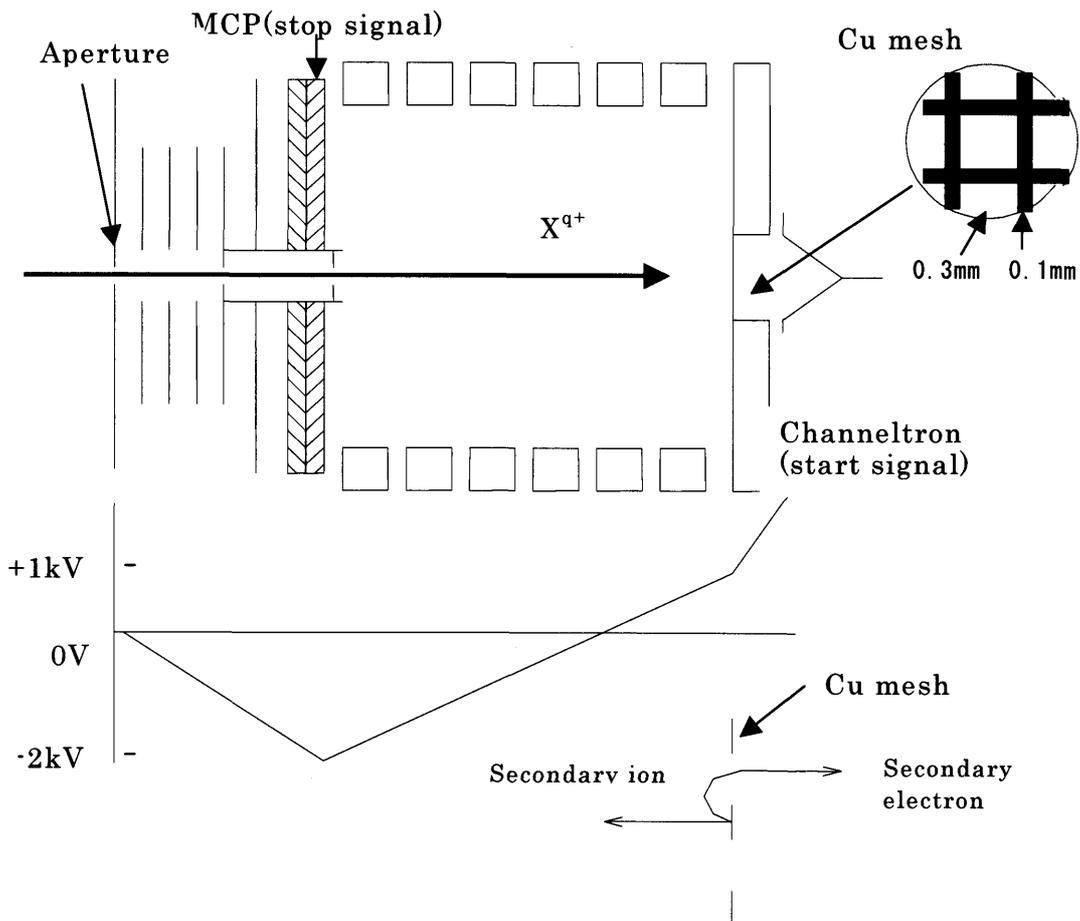


図 2-14 二次イオン TOF 測定装置の概略図と各部の設定電位

イオンは装置内で加速減速をうける。イオンの衝突エネルギーは Cu メッシュの電圧で調整する。

ターゲットには銅メッシュを用いている。銅メッシュは表面処理を施しておらずに酸化膜で覆われていると考えられる。また、実験槽の真空度が 1×10^{-7} Torr 程度であるので、表面は炭化水素や残留ガスの水分子が吸着していると考えられる。銅メッシュの寸法は、有効径 16mm ϕ 、グリッドの間隔及び幅はそれぞれ 0.4mm と 0.1mm で光学的透過率は約 60% である。

多価イオンが銅メッシュの表面に衝突すると、多価イオン 1 個当り複数個の二次電子と一個以下の二次イオンが同時に放出される。イオンの進行方向から見て、銅メッシュの後方に取り付けられた MCP には負の高電圧、前方に取り付けられたチャンネルトロンには正の高電圧が印加されているので、メッシュから後方に放出された電子は押し返され、メッシュを通り抜けて前方のチャンネルトロンで検出される。正電荷の二次イオンはメッシュ後方の MCP 方向に加速され、MCP で検出される。図 2-15 の計測系ブロック図において、チャンネルトロンからの電子の信号をスタート信号とし、MCP からの二次イオンの信号をストップ信号として TAC に入力し、二次イオンの TOF を測定することによって、二次イオンの同定を行う。

この計測システムは、一個一個の多価イオン衝突による二次電子を TOF のスタート信号としているので、一般的な TOF 測定のようにビームをパルス化する必要がなく、非常に弱いイオンビーム強度でも測定が可能である。また、銅メッシュから放出された二次電子がチャンネルトロンに入るまでの飛行時間のばらつきは、二次電子のエネルギー分布を 0–10eV と仮定すると、高々 2ns 程度であるので、高時間分解の TOF 測定が可能であり、放出二次イオンのエネルギー分布も測定できる。さらに、弱いビーム強度で測定できるので、ターゲットのマクロな帯電を無視でき、標的へのダメージも無視することができる。

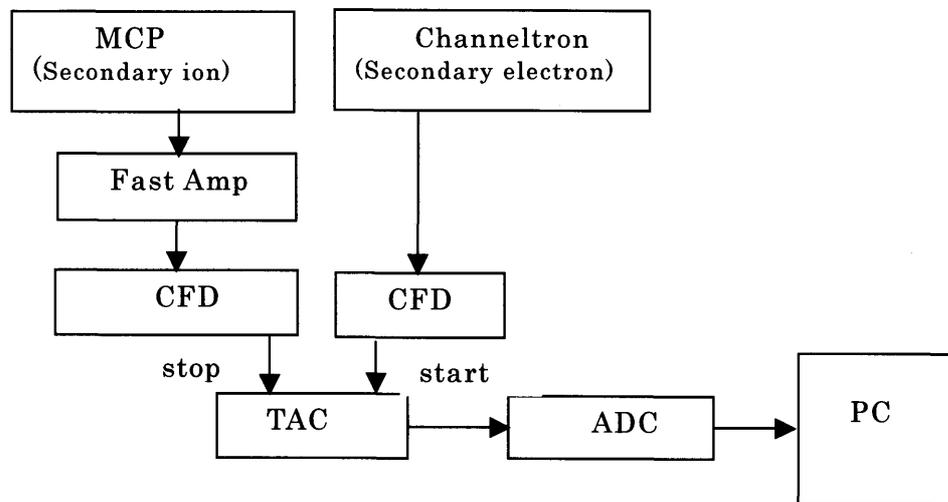


図 2-15 計測系のブロック図

2-2 実験

表面処理されていない銅メッシュ表面に低速の多価イオンを入射し、放出されるプロトンの収量に関して二次イオン TOF 測定装置を使って測定した。また、清浄表面実験用に製作した超高真空実験槽と二次イオン TOF-2DPSD 測定装置(3章の実験装置で後述)を用いて、未処理の C 表面からの放出二次イオンの二次元分布を測定した。

2-2-1 放出二次イオン

未処理の固体表面に多価イオンを入射するとさまざまな二次イオンが放出される。固体表面にイオンビームを照射して試料から放出される二次イオンを測定する分析手法は、SIMS(Secindary Ion Mass Spectrometry)としてよく知られている。本研究における実験手法と SIMS の違いは、圧倒的なビーム量の差である。SIMS において、イオンビーム量は通常～nA ($\sim 10^{10}$ 個/秒) 程度であるが、本研究においては多価イオンのビーム量は通常～10kcps (10^4 個/秒) 以下である。したがって、本実験手法では表面の状態を変えることなく観察することが可能である。

図 2-16 は 1.2keV の Xe^{3+} 、2.8keV の Xe^{7+} を未処理の C 表面に入射したときに放出される二次イオンの TOF スペクトルと、その TOF スペクトルを Mass スペクトルに変換したものである。この図における Xe^{7+} イオンのビーム総量は $\sim 10^7$ 個程度である。Mass スペクトルでは水素原子、水素分子イオンの他に表面不純物や表面の炭化水素 (C_nH_m^+) イオンのシリーズが見られる。3 価と 7 価を比べるとプロトン以外の二次イオン収量があまり変化していないのに対して、プロトン収量が 1 桁以上増加しているのがわかる。多価イオンの価数が増加すると放出二次イオンはほとんどが水素イオンとなる。

二次イオンの Mass を m として $m=0$ のとき TOF の t が 0 であるとする、

$$m = kt^2$$

$$\Delta m = 2kt \cdot \Delta t$$

であるので (k は装置定数)

$$\frac{\Delta Y(m)}{\Delta m} = \frac{\Delta Y(t)}{2kt \cdot \Delta t}$$

となるので、横軸を TOF の t から Mass の m に変換すると縦軸 Y は、

$$\Delta Y(m) \leftarrow \frac{\Delta Y(t)}{2kt}$$

に変換される。

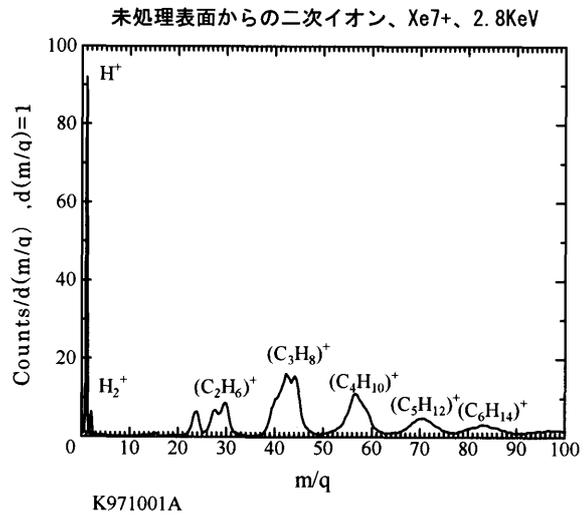
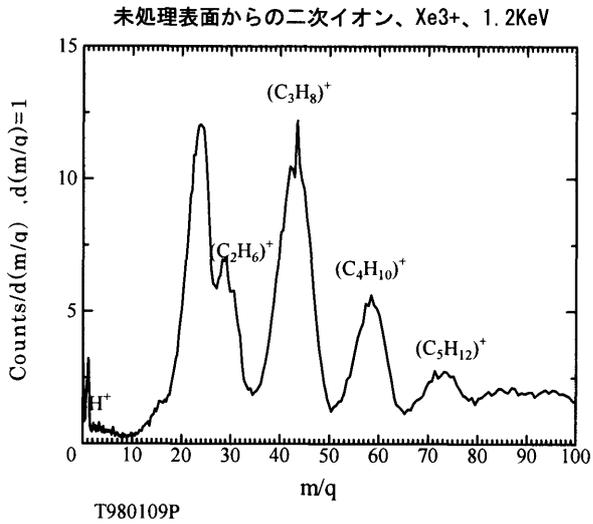
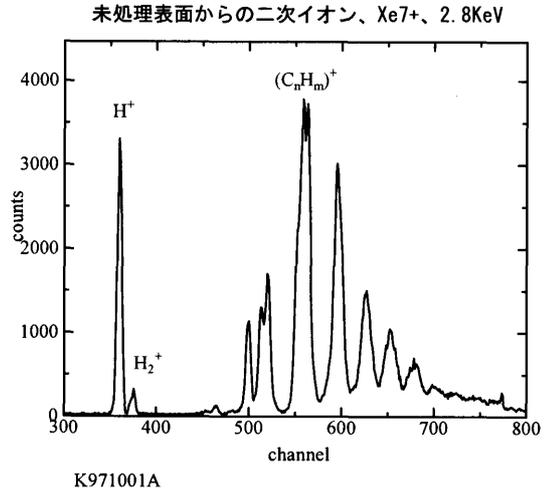
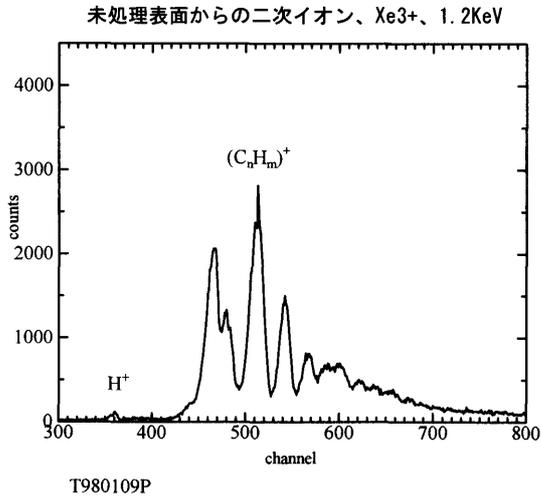


図 2-16 未処理表面からの二次イオン TOF, Mass スペクトル

2-2-2 プロトン収量の価数依存性

表面処理されていない銅メッシュ表面(CuO)に 500eV の Ne^{q+} ($q=4\sim 8$)、 Ar^{q+} ($q=4\sim 13$)、 Kr^{q+} ($q=5\sim 17$)、 Xe^{q+} ($q=7\sim 23$)を入射し、出てくるプロトンの収量を二次イオン TOF 測定装置(図 2-14,2-15)を使って測定した。プロトン収量と入射イオン価数の関係を図 2-17 に両対数表示で示す。図において横軸は入射イオンの価数、縦軸は入射イオンあたりのプロトンの収量である。同じ測定装置を用いて Kakutani らが測定した C_{60} 表面に Ar^{q+} ($q=5\sim 17$)を入射して得られたプロトン収量も表示してある。二次イオン TOF 測定装置の設置された真空槽は真空度 1×10^{-7} Torr 程度であり、表面は残留ガスの水や hidrocarbon によって覆われており、これらの物質が出てくるプロトンの起源であると考えられる。Kakutani らは重水を用いた実験によって、 C_{60} 表面の場合は、プロトンの起源は主に hidrocarbon であると報告している。

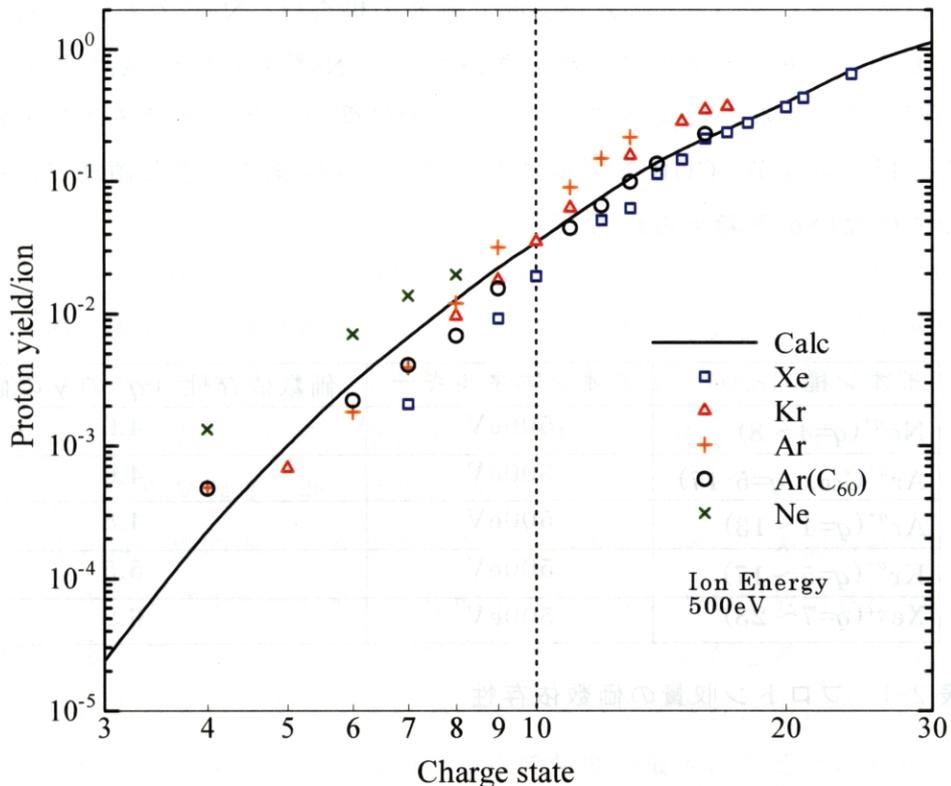


図 2-17 多価イオンの価数とプロトン収量

(各イオンの入射エネルギーは 500eV)

表 2-1 に示すように、価数依存性を q^γ とするとべき指数 γ は $\text{Ne}^{q^+}(q=4\sim 8)$ 、 $\text{Ar}^{q^+}\text{C}_{60}$ 、 $q=5\cdot 17$)、 $\text{Ar}^{q^+}(q=4\sim 13)$ 、 $\text{Kr}^{q^+}(q=5\sim 17)$ 、 $\text{Xe}^{q^+}(q=7\sim 23)$ に対してそれぞれ 4.0、4.6、4.8、5.5、6.2 となる。多価イオンの種類とその価数を変化させて測定したプロトン収量が、多価イオンの種類によらず、同じような価数のべき乗依存性を示すのは非常に興味深い。**Kr** と **Xe** に対するプロトン収量は明らかにべき乗依存性が飽和してきていることを示している。**COB** モデルによる理論計算によれば、多価イオンによるプロトン収量の価数べき依存性は、多価イオンが表面に衝突するまでの時間が多価イオン自身の鏡像による加速などである程度以上長くならないことなどから、価数が大きくなると弱くなると予想されている。図中の実線は **COB** モデルによる計算結果であるが、プロトン収量の入射多価イオン価数へのべき依存性と高価数におけるべき依存性の飽和の様子をよく再現している。

図 2-17 において **Ne** のデータが $q < 8$ の低い価数の領域において **Ar** よりも大きい値を示している。これは、同じ価数の場合は、 Ne^{q^+} イオンが Ar^{q^+} イオンよりポテンシャルエネルギーが大きいこと、 Ne^{q^+} イオンが Ar^{q^+} イオンより速度が速いこと、などによってイオンが表面に衝突したあとでプロトンが放出される過程の寄与が、**COB** モデルによるプロトン収量の小さな領域で、大きくなるのではないかと考えられる。

イオン種	イオンエネルギー	価数依存性 (q^γ の γ の値)
$\text{Ne}^{q^+}(q=4\sim 8)$	500eV	4.0
$\text{Ar}^{q^+}\text{C}_{60}$ 、 $q=5\cdot 17$)	500eV	4.6
$\text{Ar}^{q^+}(q=4\sim 13)$	500eV	4.8
$\text{Kr}^{q^+}(q=5\sim 17)$	500eV	5.5
$\text{Xe}^{q^+}(q=7\sim 23)$	500eV	6.2

表 2-1 プロトン収量の価数依存性

2-2-3 放出プロトンの二次元分布

清浄表面実験槽に設置された二次イオン TOF-2DPSD 測定装置(図 2-18)を用いて、未処理の C 標的を Xe イオンで衝撃し、放出されるプロトンの二次元分布を測定した。Xe⁷⁺ (1050eV、パルス幅 1 μ s、衝突角度 45 度、バイアス 400V) で衝撃した時の 2 次イオンの TOF スペクトルを図 2-19 に示す。二次元分布測定の際は、イオンビーム強度を上げるためにビーム幅を 1 μ s に広げているので m/q の分解能が悪く、重いイオンは hidroカーボンであると考えられるが、プロトン以外は特定できない。プロトンのピークに構造が見られるのは、1 μ s 幅のイオンビーム強度が同じような構造をもつためである。プロトン以外のイオンをここでは重いイオンとよぶこととする。ここで、衝突角度は多価イオンが表面を衝撃するときの表面との角度である。二次イオン TOF-2DPSD 測定装置においては放出二次イオンを引き出すために標的にバイアス電圧を印加するので、多価イオンの 価数、エネルギーとバイアス電圧によって最終的な衝突角度が変化する。本実験では、ターゲットの角度とバイアス電圧を調整して多価イオンの最終的な衝突角度が 45 度になるようにした。

図 2-20 にプロトンと重いイオンの二次元分布を示す。図からプロトンの分布が広く、重いイオンの分布が狭いことがわかる。測定装置の構造からも分かるように、この 2DPSD 測定装置は一種の静電型のエネルギー分析器であるのでイオンの位置分布の幅は質量によらず、そのイオンの表面と平行方向の運動エネルギー成分だけに依存する。図中の青色矢印の長さは 2 DPSD 測定装置のエネルギースケールを表している。重いイオンの重心周りのエネルギーをその分布から求めると 0.2eV 程度と非常に小さい。

重いイオンは、標的内での衝突カスケードが表面に達し、表面の結合エネルギーより大きなエネルギーを持った標的原子がイオンとして放出された(いわゆる運動エネルギーによるスパッタリングによる)ものだと考えられる。運動エネルギーによるスパッタリングにおいて、スパッタされた中性原子のエネルギーは表面結合エネルギーの半分のところで強度が最大になるといわれている。スパッタされたイオンとスパッタされた中性原子の運動エネルギーが同程度であり、スパッタイオンの放出方向はランダムに近いと仮定すると、表面と平行

方向のエネルギー成分はイオンの運動エネルギーの 1/2 になる。

本実験においてイオンとして検出された重いイオンは、横方向の運動エネルギー分布の幅が非常に小さいので、全体のエネルギーも小さいと考えられるので、重いイオンの重心の位置は横方向エネルギー 0 の位置を示すと考えられる。一方、プロトンの分布は広く、重心周りのエネルギーは 2eV 程度と大きい。また重心の位置も重いイオンの重心位置からイオンの上流方向へとずれているのがわかる。このことは、図 1-12 に示すように COB モデルにおいてはプロトンが放出されるときにはまだ多価イオンが存在しているので、放出されるプロトンが入射イオンとの相互作用によって表面と平行方向の運動量を得るためではないかと考えられる。

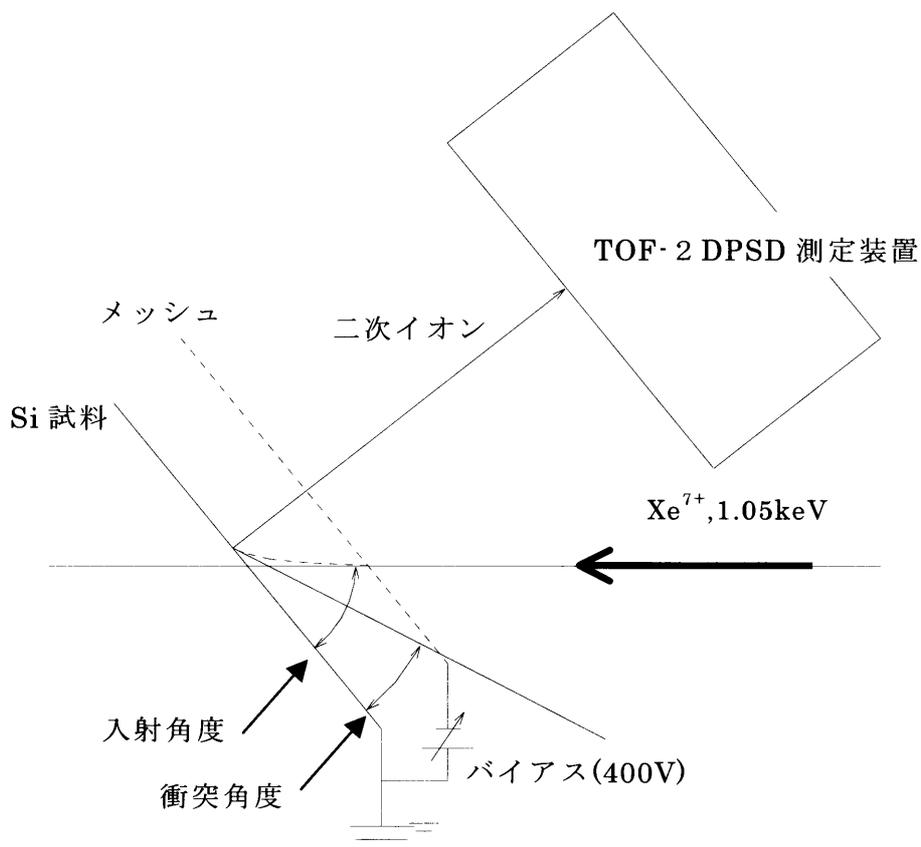


図 2-18 TOF-2 DPSD 測定装置

TOF-2 DPSD 測定装置に関しては 3 章において詳しく述べる

未処理表面二次イオンTOF、Xe⁷⁺、1050eV

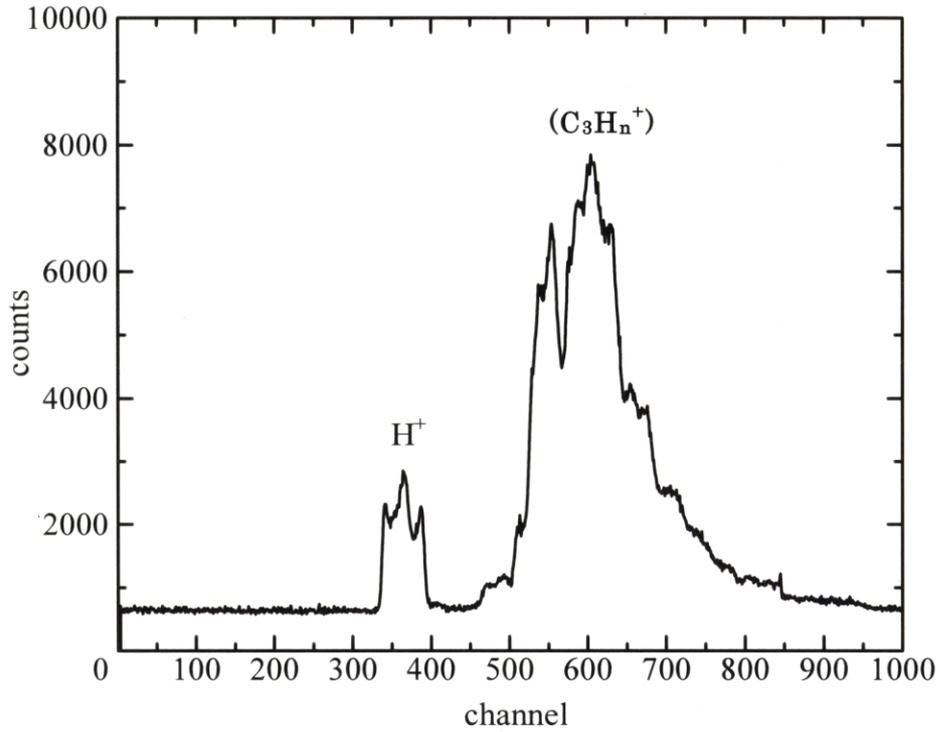


図 2-19 C 未処理表面を Xe⁷⁺ で衝撃したときの二次イオン TOF スペクトル
 プロトンピークのプロファイルは Xe⁷⁺ のビームプロファイルを示している

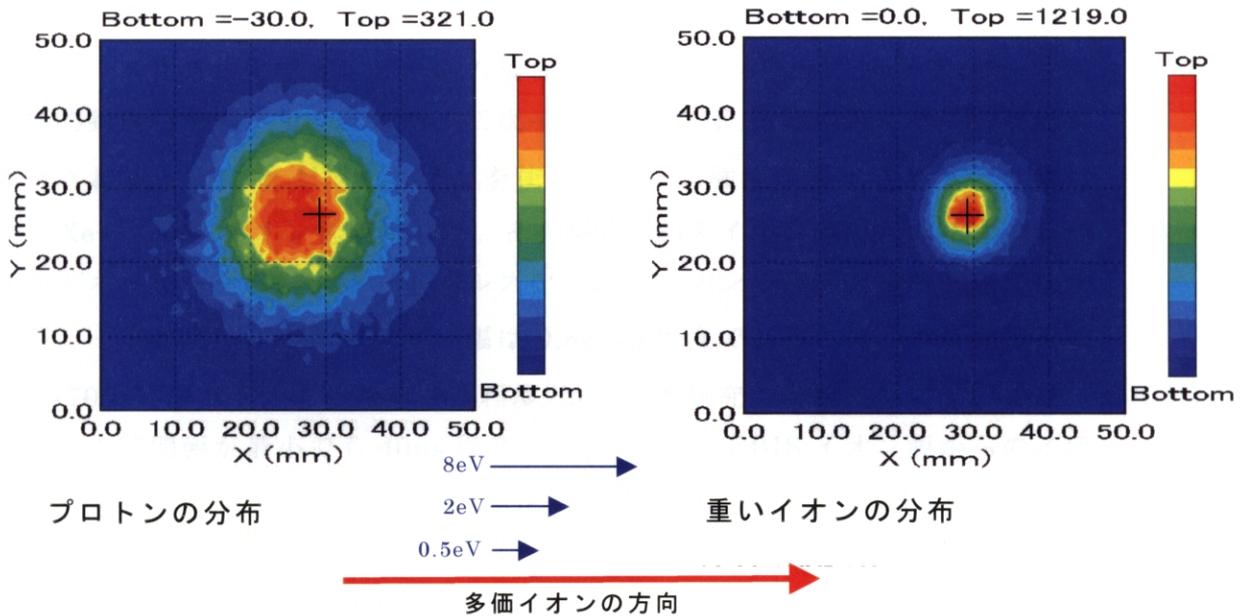


図 2-20 プロトンと重いイオンの二次元分布

図中の+は重いイオンの中心を示す

2-3 まとめ

本章では、実験装置の低速多価イオン源、イオンビーム輸送系、実験槽、二次イオン TOF 測定装置について説明した。そして未処理表面からのプロトンスパッタリング収量の価数依存性は、衝撃する低速多価イオンの種類にかかわらず強い価数依存性を持つことを示した。また二次イオンとして放出されるプロトンとそれ以外の重い二次イオンの二次元分布が大きく異なることから、両者の放出過程が異なっていることを示した。