

# 多価イオンによる固体表面の微細構造生成

大谷・山田研究室 柴田 雅章

## 概要

低速多価イオンが固体表面に接近すると、固体表面から多数の電子を奪い、自らの価数を下げる。そのとき、電子捕獲は共鳴的に高励起状態へと起こる。その結果、固体表面は局所的に強く帯電する。多価イオンの持つ巨大なポテンシャルエネルギーは高励起状態からのオージェ電子放出や、X線放出により一部リリースされるが、残りの大部分は標的固体へ付与されると考えられている。この過程により、固体表面の電子状態は、ナノスケールで局所的に大きく変化することになり、これを用いたナノ量子ドットの作製が期待されている。

本研究では、単一イオン打ち込みを保障する方法として、2次電子放出過程を利用した多価イオン入射個数の特定、さらに、多価イオン照射によりできた欠損の状態をSTM(走査型トンネル顕微鏡)での観察を行った。

## 1. 2次電子を利用した単一イオン入射の保障

### 1.1 目的

従来、イオン照射というのは無数のイオンをビームとして固体に照射してきた。しかし、多価イオンによる微細加工を実現させるには、イオンを1個ずつ抽出し、試料の極微量部に注入する必要がある。その前段階として、本研究では、多価イオン照射により放出される2次電子を検出することで入射イオンの個数を特定することを目的とした。

### 1.2 概要

多価イオンを固体表面に照射することで放出される2次電子放出率は、1価イオン1個に対し0.1程であるのに対し、高価数になるにしたがって、その数は数十~数百にもなると報告されている。本研究では、この多価イオン照射により放出される複数の2次電子を計数することで入射イオンの個数を特定することを試みた。また、この2次電子測定においては、MCP(micro channel plate)と、ceratronを用いた測定を行ったので、双方についての結果報告を行う。

### 1.3 MCPを用いた2次電子測定と装置図

多価イオンを照射することで放出される2次電子を計測するために、center hole MCPを用いて以下のように配置し、計測した(図1)。

まず、EBITで生成した多価イオンを先に示した扇形質量分離機で特定のイオンのみを引き出し、その多価イオンをcenter hole MCPの中心に取り付けた1mmのアパーチャーを通し、今回のサンプルであるグラファイトに照射する(図2)。多価イオンをグラファイトに照射することによって放出される2次電子をMCPで取り込むことで、グラファイトに打ち込まれたイオンの数をカウントできるようにした。

今回の実験に用いたXe<sup>44+</sup>は、1個固体表面に入射すると100個ほどの2次電子が放出されるので、この放出される100個ほどの2次電子を1つのパルスとしてカウントできるようにすることで、イオンが何個固体表面に入射したという情報が得られるよう設計した。

2次電子の立体放出角、サンプル-MCP間の距離を考慮し、計算するとMCPでは70%の電子が取り込める計算になり、今回のXe<sup>44+</sup>のように100個近い2次電子を放出する場合は、1個のイオンが固体に照射されると、必ず70個近い数の2次電子がMCPに取り込まれるので2次電子の数え落としはないものと考えられる。また、この100個近い2次電子の1個目と、最後に放出される2次電子の間は約100fsだと言われている。MCPの立ち上

がり時間は 150ps なので、1 個のイオンが固体表面に照射されたことで放出される 100 個近い 2 次電子はひとつのパルスとして出力されるはずなので、1 個のイオンが固体に照射されると 1 つのパルスを出すことになる。よって、イオンの数と 2 次電子の数は 1 対 1 対応すると予測した。

出力された信号は、pre Amplifier で信号を増幅させた後、Discreminator でノイズ部分をカットし、更に Amplifier で増幅させた後に Counting rate meter で 2 次電子の数を勘定した。

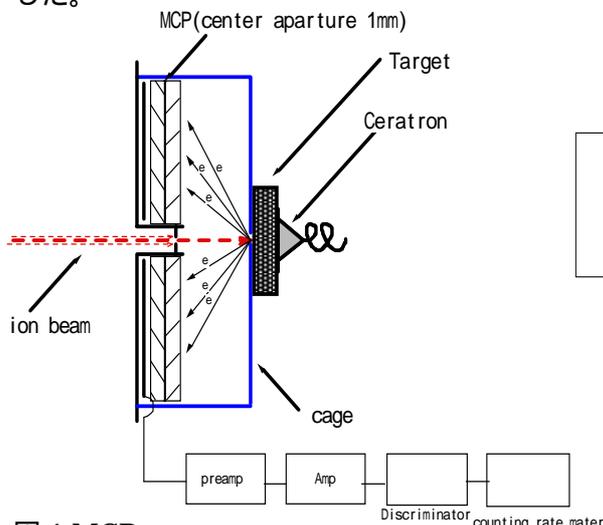


図 1 MCP set up

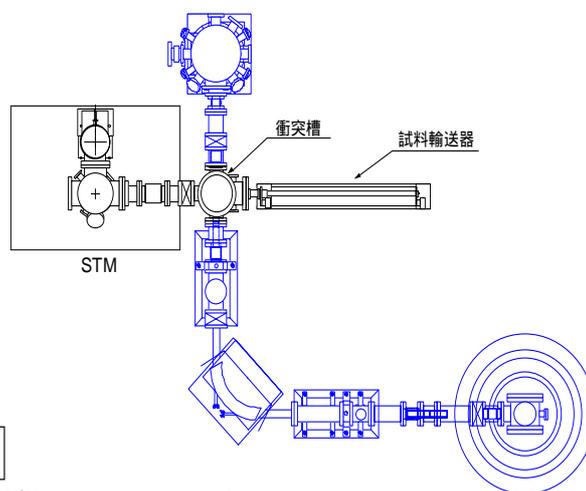


図 2 EBIT-ビームライン-STM

#### 1.4 結果と考察

$Xe^{44+}(E_k=132keV)$  をグラファイトに照射したときに、放出される 2 次電子を MCP で取り込み、pre Amp の直後にオシロスコープで取った波形を示す(図 3)。この時の多価イオンの数は、target の後ろにある ceratron で計測したところ 1 秒間当たり 1500 ~ 3500cps で、グラファイトに照射し続けた時間に換算すると、予想される総数は  $3.24 \times 10^7$  個照射されたと考えられる。(図 4)に  $Xe^{44+}$  照射後のグラファイト表面を STM で観察した画像を、(表 1)にそれぞれ target の後ろにある ceratron、center hole MCP、STM で数えた個数の比較表を示す。

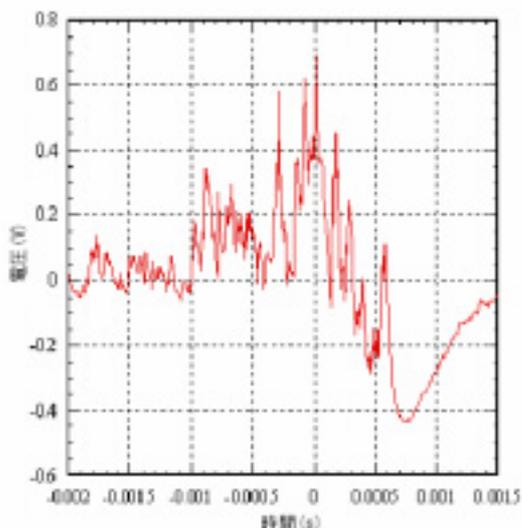


図 3 MCP から出力された 2 次電子の波形

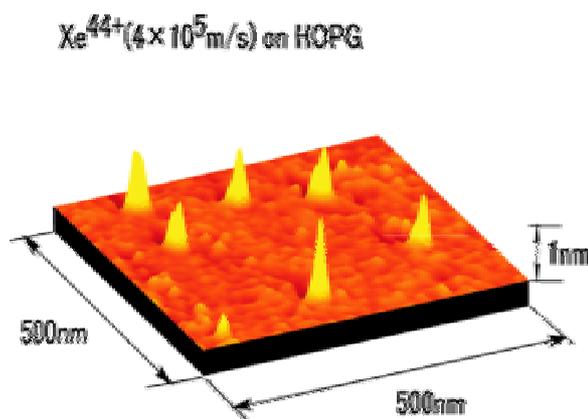


図 4 グラファイト表面上に出来た  $Xe^{44+}$  の照射痕( $1 \times 1 \mu m$  四方)

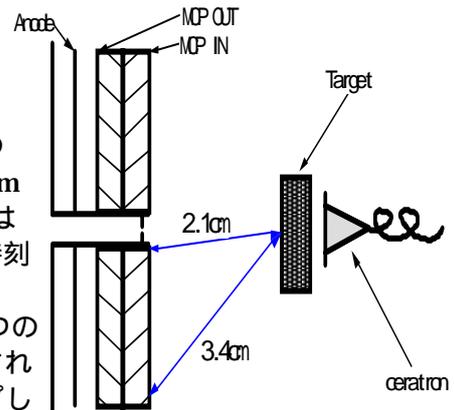
detector	count
・Ion (ceratron)	$3.24 \times 10^7$ count (1500~3500cps)
・2nd-e (Micro channel plate )	<u><math>7.158 \times 10^7</math></u> count (2500~7000cps)
・STM	$2.38 \times 10^7$ count (10 × 10 μ m– 2383個 )

表 1 それぞれの装置で得られたイオン、電子数の比較

結果は表 1 に示したように、グラフィットの後ろにある ceratron で予想されるイオンの総数と STM で観察したイオンが照射されたことでできた照射痕の数は、 $1 \times 10^7$  ほどの違いはあるものの、それほど大きく異なっているわけではない。おそらく、この違いは STM での人為的な操作による数え落としか、サンプリングした数が少ないことによるもの、また、ceratron で数えた数は照射前と照射後、あとは照射中に数回イオンの数を数え、その平均した数を照射時間に換算したもので、およその目安でしかないことから、誤差があり、これほどの違いが出たものだと思われる。

しかし、この 2 つのデータと MCP で数えた 2 次電子の数は大きく異なっている。その原因としては、Xe<sup>44+</sup> は 1 秒間に約 1500~3500 個グラフィットに照射されているので、1 個の Xe<sup>44+</sup> が照射されることで放出される約 100 個の 2 次電子を 1 つのイベントとしてパルスで 1 個出力するのではなく、複数のイベントとして見なされているため図 4-4 のようにパイルアップしてしまい、rate meter で正確な数を数えられていないということが考えられる。

この原因として、MCP は、検出面が広いため右図に示したように、2 次電子の射出点から、最短距離で 2.1cm、最長で 3.4cm というように 1.3cm もの距離に違いが出る。この距離を時間に換算すると、2 次電子の運動エネルギーは約 0~3eV だとされているので、1.3cm 進むのに約 100ns かかる。よって、MCP の rise time は 150ps を考慮すると、2 個の 2 次電子が同じ点から同時刻にスタートし、この 2 つの経路をとって MCP まで到達するとしたら、時間で 100ns 程も違いが出るのでひとつのパルスとしては出力されず、必ず 2 つのパルスが出力されるはずである。よって、このような複雑にパイルアップした波形が出力されたと思われる。



### 1.5 ceratron を用いた 2 次電子測定と装置図

基本的な原理は MCP と同様で、多価イオン照射によって固体表面から出た 2 次電子をセラトロンでカウントするというものである。測定装置の配置図を右に示す。

装置の配置として MCP と異なる点は、target となるサンプル自身の電位を基準とし、その target を取り囲み、且つセラトロンへ向かう部分のみを切り抜いた形の cage を配置し、その電位を target より 10V 低く設定することで、ほとんど全ての 2 次電子の出口を 1 箇所に集める。

さらに、セラトロンの前面の電位を target 電圧より ~ 300V まで浮かせてやることでさらに、2 次電子の収集効率を上げることにした。

Ceratron は MCP よりも立ち上がり時間が 2.2ns と遅いので、イオンと 2 次電子が 1 対 1 対応するようにと考え、用いた。

出力された信号は、pre Amplifier で信号を増幅させた後、Discreminator でノイズ部分をカットし、更に Amplifier で増幅させた後に Counting rate meter で 2 次電子数を数えた。

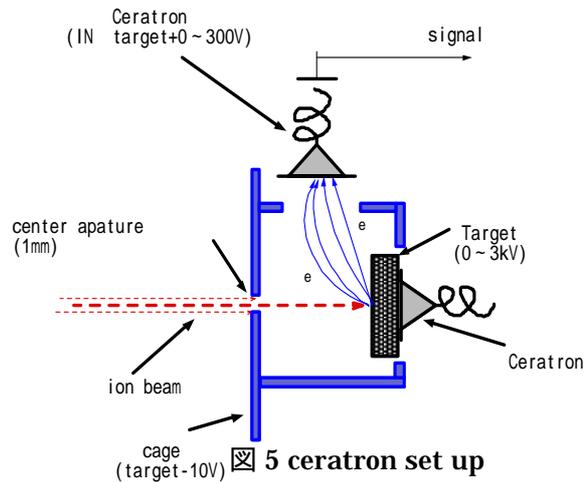


図 5 ceratron set up

## 1.6 結果

図 6 に ceratron をグラファイトより 300V 浮かせた状態で 2 次電子を取り込み、pre Amp の直後にオシロスコープで取った波形を示す。表 2 にその時検出した 2 次電子の平均数と  $Xe^{44+}$  の平均数の比較を示す。

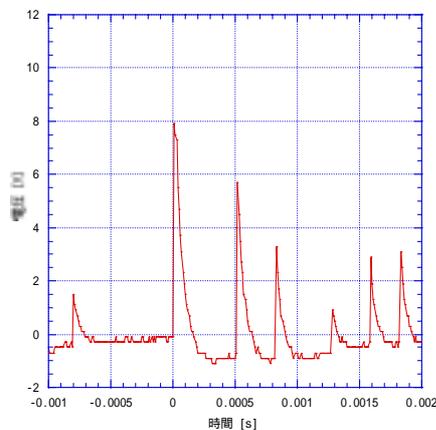


図 6 ceratron で検出した 2 次電子の波形

・ion (ceratron) 3000 cps

・Voltage (V)	0	50	100	150	200	300
・2nd-e (cps) (ceratron)	354	823	1475	2119	3038	3013

表 2 イオンの数と、2 次電子検出用 ceratron の電圧を変えて計数した数の比較

図 6 を見ると、MCP でとった 2 次電子の波形のようにパイルアップしている様子は無く、イオン ( $Xe^{44+}$ ) 1 個照射されることで放出される複数の 2 次電子が 1 つのパルスとして出力されているように見える。

表 2 から、2 次電子検出用セラトロンを浮かせることでより多くの 2 次電子を検出できていることがわかる。また、200V 以上浮かせることでほぼ全ての 2 次電子を検出できることがわかった。

これにより、ceratron を 200V 以上浮かせて 2 次電子の検出を行うことで、1 つ 1 つのパルスがパイルアップすることなく、さらに、多価イオンと 2 次電子を検出することで得られるパルスとが 1 対 1 対応することがわかったため、多価イオンを固体表面に何個照射したかわかるようなセットアップは整ったものと考えられる。

次に、Xe<sup>44+</sup>を  $1 \times 10^7$  個ずつ計 4 回長時間照射し、グラファイトの後ろに置いた ceratron で予想されるイオン総数、2 次電子検出用 ceratron での 2 次電子の数、STM で確認できた照射痕の数をそれぞれの平均を出し比較した。表 3 にそれぞれの検出器で得られたイオン、2 次電子の数を比較した表を示す。

	count
・lon (ceratron)	$1.072 \times 10^7$ count (3000~3200cps)
・2nd-e (ceratron )	$1.034 \times 10^7$ count (2900~3100cps)
・STM	$9.17 \times 10^6$ count (10 × 10 μ m– 917個 )

表 3 それぞれの装置で得られたイオン、電子数の比較

結果は表 3 に示したように、グラファイトの後ろにある ceratron で予想されるイオンの総数と STM で観察したイオンの照射痕の数、2 次電子検出用 ceratron で数えたパルス数が、大きな違いも無く、ほぼ一致していた。この違いは STM での人為的な操作による数え落としか、サンプリングした数が少ないことによるもの、照射はされたが跡になって残らなかったことが考えられる。また、イオン検出用 ceratron で数えた数は照射前と照射後、あとは照射中に数回イオンの数を数え、その平均した数を照射時間に換算したものである。およその目安でしかないことから、誤差があり、これほどの違いが出たものと思われる。

## 2、多価イオン照射による固体表面の構造変化の STM 観察

### 2.1 概要

多価イオン照射によってできる照射痕は、入射エネルギー、内部エネルギーがそれぞれ変化した場合、どのように変化するのか STM で調べた。

今回行った測定に使ったイオンは、Xe<sup>22+</sup>:E<sub>k</sub>(入射エネルギー)=66keV、Xe<sup>32+</sup>:E<sub>k</sub>=66keV、Xe<sup>44+</sup>:E<sub>k</sub>=66keV、132keV、Xe<sup>46+</sup>:E<sub>k</sub>=108keV で、ターゲットとなる固体は HOPG(高配向グラファイト)である。また、STM の単針にはタングステンをを用いた。

### 2.2 測定方法

EBIT から引き出された多価イオンを衝突槽まで引き出し、その衝突槽では、ceratron を使った 2 次電子測定の時の set up で照射を行った。また、照射中は ceratron で多価イオンの入射個数を確認した。照射後のグラファイトは図 2 に示したように真空を破らずそのまま STM まで移動させて測定した。

### 2.3 結果、考察

図7はXe<sup>22+</sup>を入射エネルギー66keVでHOPGに照射した時に出来た照射痕をSTMで観察した図で、その右にあるグラフは、STMの図に青で引いた線の断面を示したものである。図8はポテンシャルエネルギー(E<sub>p</sub>)、縦軸に高さ(height)、体積(volume)をとったものである。また、それぞれ1つのイオン種に対して50個ずつサンプリングし、誤差は統計によるもののみを示した。

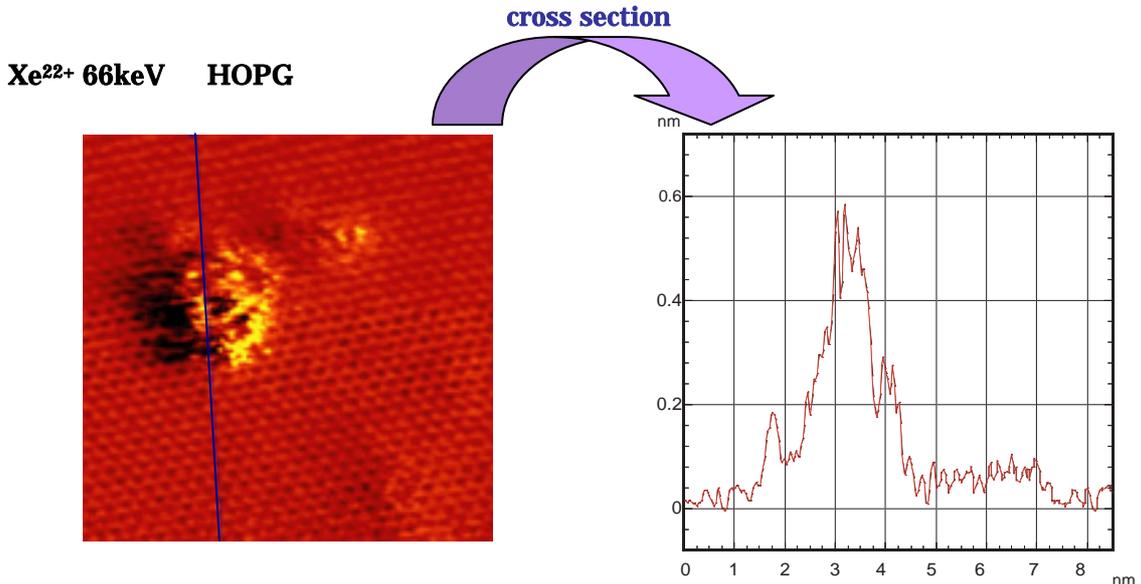


図7 Xe<sup>22+</sup> 66keVでHOPGに照射した時に出来た照射痕

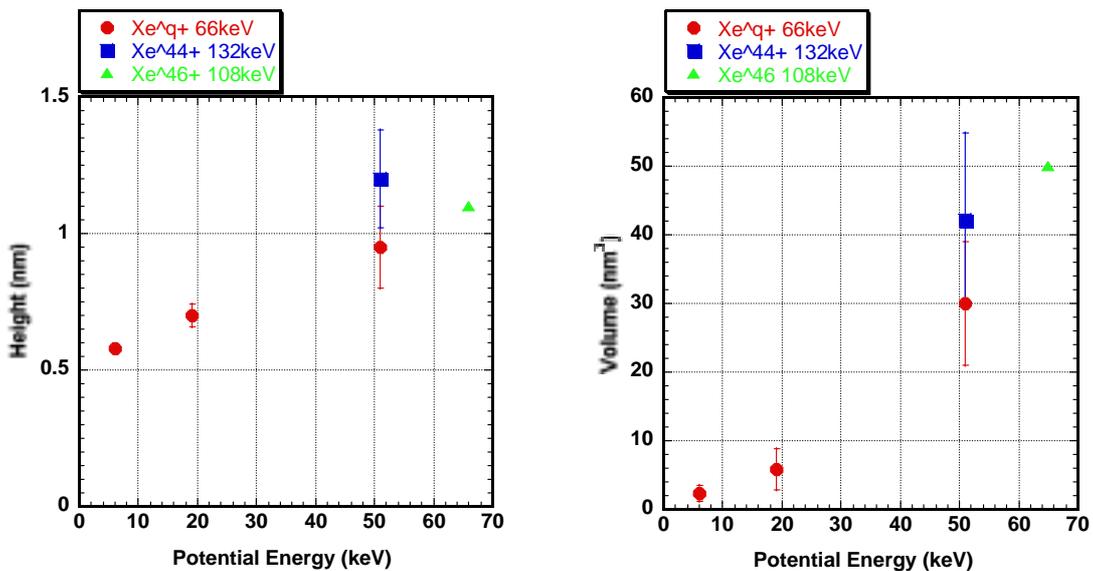


図8 potential Energyの違いによる照射痕の高さ、体積の違い

照射痕の高さは、ポテンシャルエネルギーが大きくなるにつれて高くなり、また、入射エネルギーが大きくなって同様に高くなる傾向がある。よって、照射痕の高さに関しては、グラファイトに与えるイオン自身が持つエネルギーが大きければ大きいほど、照射痕の高さは高くなると思われるが、体積についてみると、ポテンシャルエネルギーによる欠損の方がより効果的であるように見える。多価イオンが固体と衝突するメカニズムとして、多価イオンが実際に固体と衝突する前にポテンシャルエネルギーによる効果から最表面の電子を広域から引き剥がす特徴がある。そのため、ポテンシャルエネルギーが大きければ大きいほど広域から電子を引き剥がす力を持っているため照射された体積の増大に大きな影響を与えているものと考えられる。その他、詳細については本論文で述べる。