

多価イオン照射で新しい固体表面をつくる

「場と反応」領域 持地 広造

1. 研究のねらい・目的

イオンと物質の相互作用は、プロセスや計測の多くの分野に応用されてきたが、これまで、イオンの運動エネルギーによる効果が主役であった。しかし、最近では、バルクに損傷を与えずに表面の最上層だけを分析あるいは加工したり、特定の物質とのみ反応させたりするなど、表面感度や物質選択性の高いプロセスや計測が必要になってきている。このようなニーズに対して、従来のようにイオンの運動エネルギーを制御する方法だけでは対応が困難になりつつある。イオンは運動エネルギーのほかにそのイオンを生成するのに必要なエネルギー（イオン化ポテンシャル）に相当する内部エネルギーを持っており、これはイオンの価数が高くなるほど大きくなる。例えば、1価のArイオンの内部エネルギーはたかだか15eVであるが、10価のArイオンは1 keV以上の内部エネルギーを持っている。このような大きな内部エネルギーを持つ多価イオンが表面に低速で接近すると、図1に示すようないくつかの

中性化過程を経て表面から複数の電子が多価イオンの空準位に移動すると考えられている。この結果、複数の正孔が表面層に近接して形成され、これらの正孔間のクーロン相互作用によって表面原子の放出あるいは移動などを生じる可能性がある。しかし、これまで多価イオン照射により生じた表面反応を実際に観測した例は極めて少なく、また、このような表面反応がイオンの内部エネルギーを選択することによって制御可能であるかどうかは不明である。本研究では、多価イオン照射により引き起こされる表面脱離反応および表面原子構造の変化について調

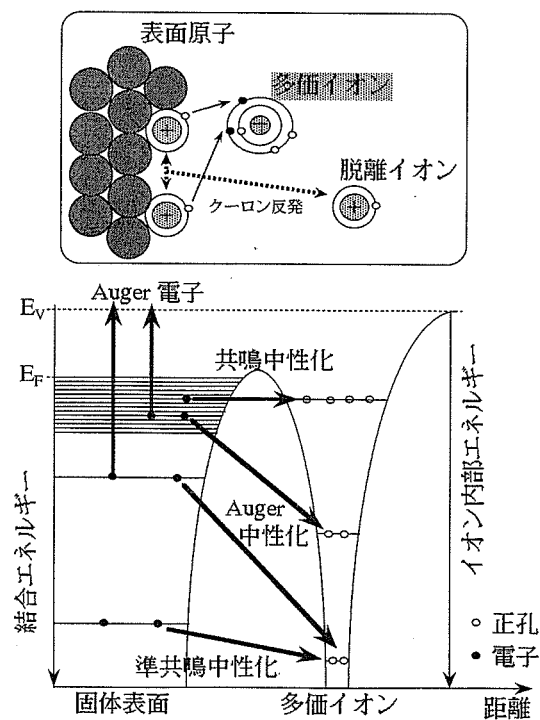


図1 多価イオンと表面の電子的相互作用

べ、これらの多価イオン励起表面反応を制御することによる新物質の創成や新しいイオン利用技術の可能性を探索した。

2. 研究方法

表面反応を引き起こすためにはイオンにどの程度の内部エネルギーが必要であるか不明であるが、表面原子の内殻電子との相互作用を想定した場合、これらの電子の結合エネルギー以上の内部エネルギーがひとつの目安と考えられる。図2にAr多価イオンの内部エネルギーといくつかの元素の内殻電子の結合エネルギーを示す。本研究を開始した当時、容易に利

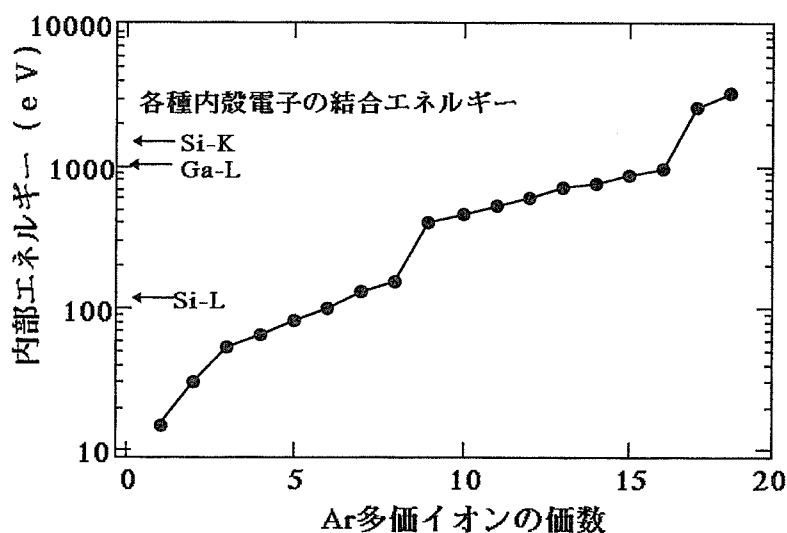


図2 Ar多価イオンの内部エネルギー

用できる多価イオン源がなかったため、図3に示すような小型の多価イオン源を試作した。これは磁場により収束させた電子線の衝撃で原子をイオン化しながら逐次イオンの価数を高めていく方式であり、 Ar^{10+} までの生成を確認した(図4)。その後、プラズマを利用したイオン電流の大きい多価イオン源が東京都立大学に設置されたのでこのイオン源も併せて利用した。本研究では、まず、多価イオン照射によって生じる脱離イオンの飛行時間計測および脱離原子の四重極質量分析を行い、表面脱離反応に及ぼすイオンの内部エネルギーの影響を検討した。つぎに、走査トンネル顕微鏡を利用して、多価イオン照射を受けた表面の原子構造変化を調べることによりイオンの内部エネルギーによる励起効果を検討した。

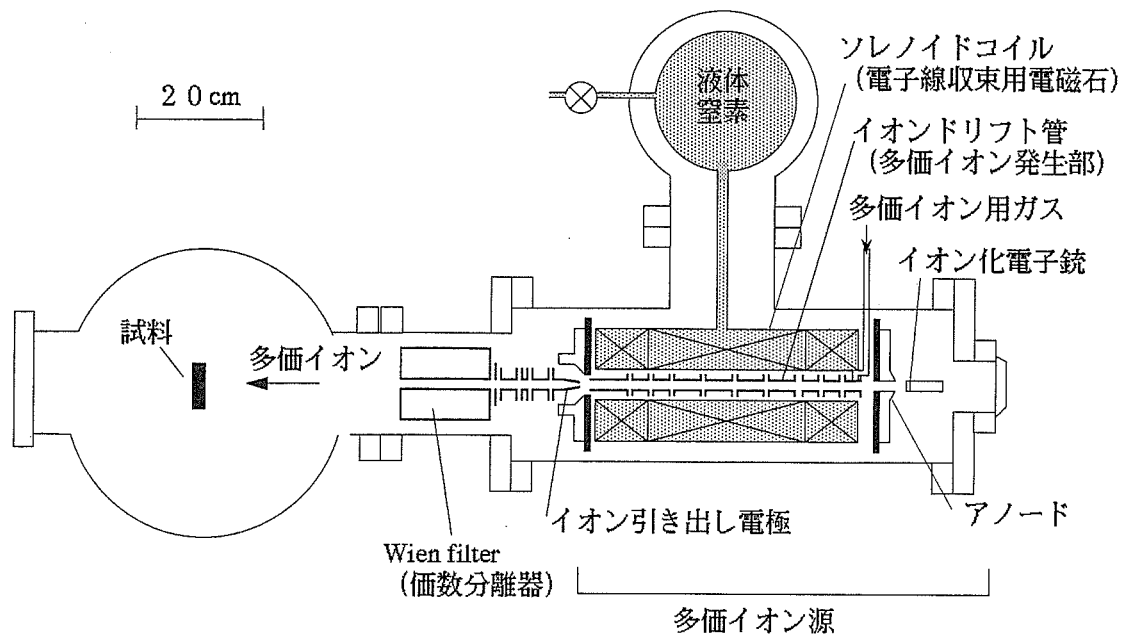


図3 試作した小型多価イオン源

3. 研究成果

3.1 多価イオン照射による表面原子の脱離

硫酸と過酸化水素の混合水溶液で洗浄したヒ化ガリウム(GaAs(100))にAr多価イオンを照射すると、試料表面から水素原子(H)、水素イオン(H⁺)、ガリウム原子(Ga)、ガリウムイオン(Ga⁺)、およびヒ素原子(As)の脱離が観測された。HおよびH⁺は洗浄によってGaAs表面に吸着した水素や水が多価イオン照射によって解離または電離して脱離したものと解釈される。照射するAr多価イオンの価数、すなわち内部エネルギーを増加させると(ただし、運動エネルギーは一定にして)、H⁺の脱離収率(検出されたH⁺イオンの数/照射したAr多価イオンの数)は桁違いに増大した(図5)。同

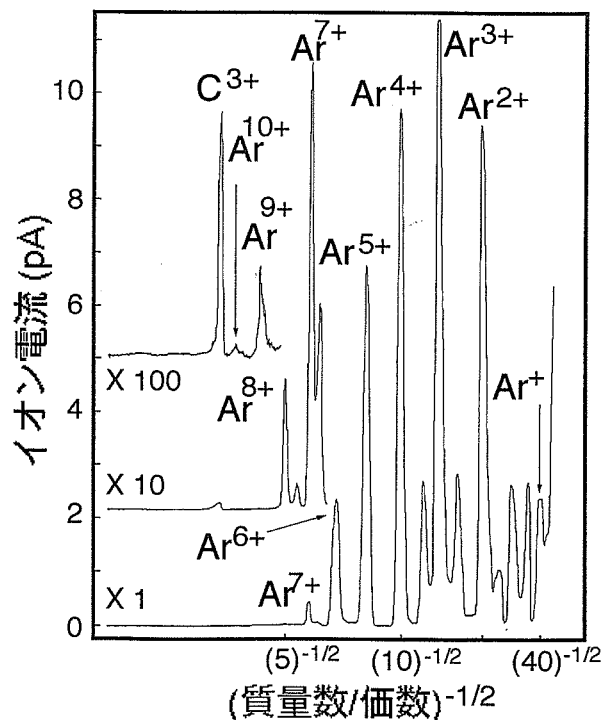


図4 試作イオン源により生成されたAr多価イオンの質量スペクトル

様に、試料表面から脱離するGaおよびAs原子の脱離収率も入射イオンの価数増加にともなって増大しており、 Ar^{9+} 照射では Ar^{5+} 照射の場合の10倍近くまで増加している(図6)。より詳しく見ると、 Ar^{5+} 照射と Ar^{8+} 照射の違いに較べて、 Ar^{8+} 照射と Ar^{9+} 照射の場合の脱離収率の増加が著しい。これは、 Ar^{8+} までの電子構造はM殻の電子がとられた閉殻構造 $((1s)^2(2s)^2(2p)^6 \dots)$ であるが、 Ar^{9+} 以降はL殻の電子がとられた構造 $((1s)^2(2s)^2(2p)^5)$ になるため、Ar多価イオンの内部エネルギーが9価のところでは特異的に大きくなるためと考えられる。先に述べた H^+ の脱離と同様、GaおよびAs原子の脱離に及ぼすイオン価数の効果は価数が多くなるにつれて多数電子の中性化によってGaAs表面により多くの正孔が発生するためと解釈される。そこで、これらの複数正孔間のクーロン反発により原子脱離が起きるというモデルを利用して図6の結果から正孔の寿命を計算した結果、 10^{-12} s程度であり、通常の単一正孔の寿命より3桁ほど長いことが明らかとなった。これは、正孔間の静電的な相互作用によって正孔のエネルギーシフトが起こり、電子との共鳴的再結合が抑えられているためと解釈される。

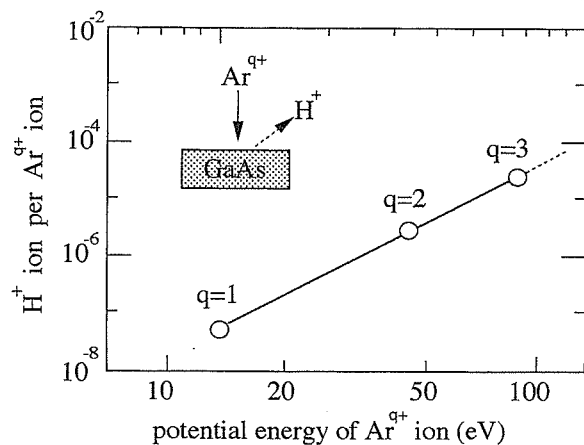


図5 H^+ 脱離収率のイオン内部エネルギー依存性

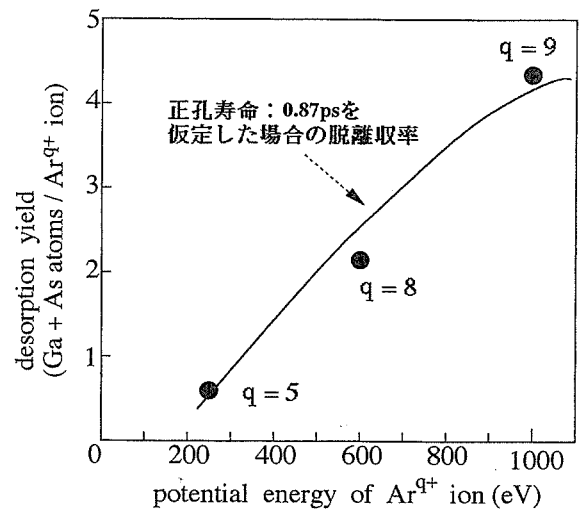


図6 GaおよびAs脱離収率のイオン内部エネルギー依存性

3.2 多価イオン照射による表面原子構造の変化

多価イオン照射による表面原子構造の変化を調べるためにグラファイト表面を利用した。グラファイトは、層状構造をしており表面が化学的に安定であるため、真空中でAr多価イオンを照射した後、大気中で走査トンネル顕微鏡により表面の変化を観察した。多価イオンの照射量は個々のイオンの照射効果が重ならないように、 10^{12} イオン/ cm^2 前後に抑えた。図7(a)は Ar^{8+} イオンを照射した表面の走査トンネル顕微鏡の低倍率画像であり、図中の明るい

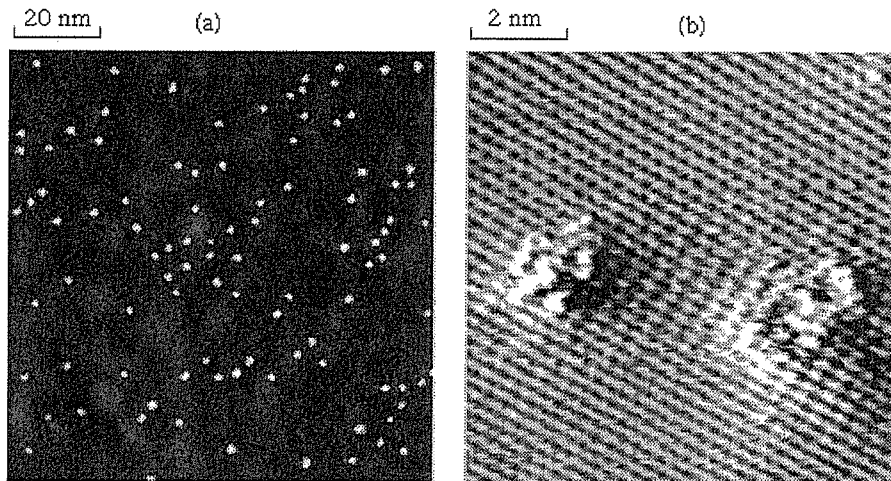


図7 グラファイト表面の多価イオン照射痕の走査トンネル顕微鏡像

スポット部分が1個の多価イオンの衝撃を受けた痕跡である。この照射痕を高倍率で観察すると同図(b)に示すように、直径数nm、高さ1nm程度のほぼ円形の隆起形状となっているように見える。この隆起部分と平坦な部分（イオン照射を受けていない部分）にそれぞれトンネル顕微鏡の探針を近づけて試料に掛けるバイアス電圧とトンネル電流の相関（I/V特性）を測定したところ、図8に示すように、隆起部分におけるバイアス電圧0V付近でのdI/dVの値が平坦部分における値より大きいことが判明した。この結果は、グラファイト表面のフェルミレベル付近の局所的な電子状態密度が多価イオン照射によって増加することを示すものである。さらに、Arイオンの価数を変えて照射し、表面に見られる照射痕の中から数10個についてそのサイズを測定しそれらの平均値を求

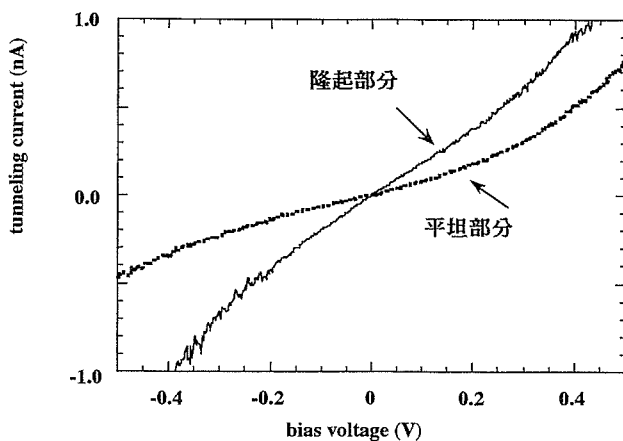


図8 走査トンネル顕微鏡像における電流／電圧特性

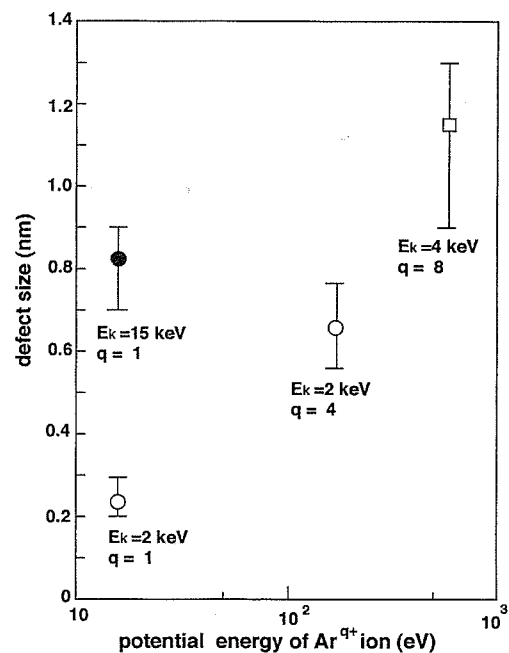


図9 照射痕サイズに及ぼす多価イオンの内部エネルギー依存性

めたところ、図9の結果を得た。ここで、15 keVの運動エネルギーを持つAr⁺(内部エネルギー：15 eV)を照射した場合と2 keVの運動エネルギーを持つAr⁴⁺(内部エネルギー：162 eV)を照射した場合とではほぼ同じサイズの照射痕が発生している。すなわち、イオンの持つ内部エネルギーの方が運動エネルギーに比べて表面の構造変化により有効に働いていることがわかる。

4. 今後の展望

本研究の結果から、照射するイオンの内部エネルギーによって表面原子の脱離反応や表面の原子構造変化が促進されることが明らかとなり、また、これらの表面反応がイオンの内部エネルギーを選択することによって制御可能であることが示された。これらの事実は、イオンの運動エネルギーを使わずにイオンの内部エネルギーだけを利用して物質を加工したり、新たな物質を創る可能性を示唆するものである。例えば、1個の多価イオンを操作することにより、その内部エネルギーを利用して原子サイズの構造をつくることも夢ではない。

5. 論文リスト

- 1) K. Mochiji, N. Itabashi, S. Yamamoto, I. Ochiai, and K. Okuno, "Surface Reaction Induced by Multiply-Charged Ions", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, pp.7108-7111 (1994).
- 2) 持地広造, 「多価イオンによる原子層エッチング」、表面科学、Vol.16(6), pp.23-28 (1995).
- 3) N. Itabashi, K. Mochiji, H. Shimizu, S. Ohtani, Y. Kato, H. Tanuma, N. Kobayashi, "Desorption of Ga and As Atoms from a GaAs Surface Induced by Slow Multiply-Charged Ar Ions", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.34, pp.6861-6865 (1995).
- 4) K. Mochiji, N. Itabashi, S. Yamamoto, H. Shimizu, S. Ohtani, Y. Kato, H. Tanuma, K. Okuno, and N. Kobayashi, "Desorption Induced by Electronic Potential Energy of Multiply Charged Ions", Surf. Sci., Vol. 357/358, pp.673-677 (1996).
- 5) K. Mochiji, S. Yamamoto, H. Shimizu, S. Ohtani, T. Seguchi, and N. Kobayashi, "Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy Study of Graphite Defects Produced by Bombarding with Highly Charged Ions", J. Appl. Phys. (1997), accepted for publication.