

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18681014
 研究課題名 (和文)
 ナノスケールで構造制御した多元素複合クラスタービーム形成技術の研究
 研究課題名 (英文)
 Generation of nano-scale structure controlled composite cluster beam
 研究代表者
 瀬木 利夫 (SEKI TOSHIO)
 京都大学・工学研究科・講師
 研究者番号：00402975

研究成果の概要：

ナノ構造を持つ多元素複合クラスターの生成方法を開発し、それを用いたナノ構造材料創成技術を開発することを目的として、ガスクラスターを出発点として金属や有機物など異種の材料を周囲に被覆し、イオン化・加速するナノ構造多元素複合クラスター蒸着装置の開発を行った。Ar ガスクラスターに金属 In を被覆する試験を行った結果、Ar と In の複合クラスターが生成され、このガス-金属複合クラスターを Si 基板上に蒸着することで、ナノサイズの金属ドット形成が可能であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 12,200,000 | 3,660,000 | 15,860,000 |
| 2007年度 | 6,900,000 | 2,070,000 | 8,970,000 |
| 2008年度 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |
| 総計 | 22,500,000 | 6,750,000 | 29,250,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：クラスター・微粒子・量子ビーム科学

1. 研究開始当初の背景

量子ビームの一つであるクラスターイオンビームを生成する技術はめざましい発展を遂げ、気体・液体・固体の各材料を基にクラスタービームを生成することが可能となってきた¹⁻³⁾。また、フラーレンやデカボランのように、元々分子として存在するクラスターのイオンビームを発生する技術^{4,5)}も進歩し、サイズや構造の明らかなビームとして利用可能となっていた。しかし、気体・液体・固体・分子、いずれの場合も各単体の材料からなるクラスター生成であり、分子を除けばようやくクラスターサイズを制御できるようになってきたばかりであった。本研究

課題のように相の違う異種材料を複合し、それらをナノスケールで構造制御したクラスタービームの生成は行われておらず、ナノ構造材料創成を行うには単なる多数の原子集団としてのクラスタービームではなくクラスター粒子自身が構造を持ち、単体でも機能を持つようなビームを形成する必要があると考えられた。

ナノスケールの原子集団であるナノ粒子は、その構造を制御することにより固体材料には無い優れた電子物性、光学物性、磁気的特性、機械的特性を示すと期待されており、ナノ粒子による電子閉じ込めや高効率発光、高触媒作用などが研究されてきていた。ナノ

粒子の形成法としては、急冷法やナノ析出法によりバルク中にナノ粒子を形成する手法やプラズマ中でナノ粒子を成長させる方法がある⁶⁾。バルク中にナノ粒子を形成する手法はナノ構造粒子をビームとして利用して多機能薄膜材料創成を行おうとする本研究課題とは本質的に異なっている。プラズマ中でナノ粒子を成長させる手法は、成長したナノ粒子をビームとして利用可能であるが、成長されるナノ粒子は本研究課題で形成しようとする異種材料の多層構造というナノ構造を持ったものではない。

このような状況の中、ナノ構造を持つ多元素複合クラスターを生成しビームを形成することは、多機能なナノ構造粒子を創成し、さらにそれらを基板へ蒸着させたナノ構造粒子薄膜を形成することによる新規の多機能薄膜材料創成に向けて必要不可欠な技術の一つであると考えられた。また、量子ビームとしてナノ構造粒子を基板に照射することで、これまでにない基板上での特異な物理的・化学的反応による基板改質や加工への応用も考えられた。さらには多層構造クラスター形成過程の研究からクラスターと異種材料との衝突・結合に関するデータが蓄積できると考えられ、クラスターのサイズ・構造・機能制御に関する知見を獲得し、新たなクラスタービーム制御技術への展開も期待された。

(参考文献)

- 1) “Development of 1 mA cluster ion beam source”, Toshio Seki and Jiro Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, vol. 237 (2005) pp. 455-458
- 2) “Fundamental characteristics of liquid cluster ion source for surface modification”, G.H. Takaoka (他 3 名), Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, vol. 237 (2005) pp. 402-405
- 3) “Cluster assembling of nanostructured carbon films”, P. Milani (他 5 名), Diamond and Related Materials vol.10 (2001) 240-247
- 4) “Energy Dependence of A Single Trace Created by C₆₀ Ion Impact”, Toshio Seki (他 4 名), J. Mat. Chem. and Phys. 54 (1998) 143-146
- 5) “Decaborane implantation with the medium current implanter”, Nariaki Hamamoto (他 7 名), Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, vol. 237 (2005) pp. 443-448
- 6) “Fabrication of Nanocrystalline Silicon with Small Spread of Particle Size by Pulsed Gas Plasma”, Toru Ifuku (他 3 名), Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 4031-4034

2. 研究の目的

ナノ構造を持つクラスターイオンビームの研究は高い技術レベルにあるガスクラスター生成技術を活用し、サイズ・構造・機能を人為的に制御したナノ構造をもつクラスターを生成することにより、新規の機能性クラスターの発見及びその量子ビームの発生、さらにはその量子ビームを用いたナノ構造材料創成及び新機能ナノデバイス製作を行い、ナノ構造材料技術と量子ビーム技術の融合による複合新領域を切り開くものである。本研究課題ではナノ構造を持つ多元素複合クラスターの生成方法を開発し、それを用いたナノ構造材料創成技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

ナノ構造を持つ多元素複合クラスターの生成では、気体材料を用いたガスクラスターイオンビーム技術を活用した。ガスクラスターイオンビームは、近年その生成技術が大きく進歩し、サイズも大きく強度の強いビームの生成が可能となっている¹⁾。具体的には、クラスター構成原子数が数万に及ぶサイズを持つクラスター生成が可能となり、イオン化した後のビーム電流として1mAを達成するなど、ナノ構造クラスターの核として利用するのに十分なサイズと強度を持っていると考えられた。本研究課題では、図1に示すようにガスクラスターを出発点として、金属や有機物など異種材料を周囲に幾重にも被覆することによりナノスケールの多層構造を持つ多元素複合クラスターを生成する手法を提案した。このようにクラスター表面上に相の異なる異種材料を幾重にも被覆する技術は従来には無く、全く新しい試みと言える。異種材料の被覆には、蒸着材料が蒸気化したセル中にクラスターを通過させる手法を用いた。

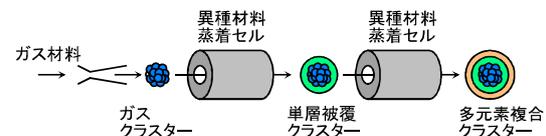


図1: ナノ構造多元素複合クラスターの生成方法

出発点となるガスクラスターの生成には、ノズルから真空中への高圧ガスジェット噴流を利用する手法を用いた。Ar や Cl₂ などのガス材料のクラスター生成を試験し、ノズル形状や生成条件の探査を行うことで、複合クラスター形成に必要と考えられる強度の強いガスクラスターの生成を行った。

ガスクラスターを出発点として金属や有機物など異種材料を周囲に被覆し、イオン化・加速するナノ構造多元素複合クラスター蒸着装置の概念図を図2に示す。ノズルから

生成されたガスクラスタは、スキマーを通して異種材料蒸着セルに導入される。セル内にて異種材料が被覆された複合クラスタは、電子衝撃法にてイオン化され、静電加速される。複合クラスタビームは 10 度の偏向により中性粒子を除去され、マグネットによりモノマーイオンも除去された後、基板に照射される。また、複合クラスタビームは、水晶振動子による蒸着速度測定及び TOF(Time of flight:飛行時間)型質量分析装置によるサイズ分布測定が可能となっている。

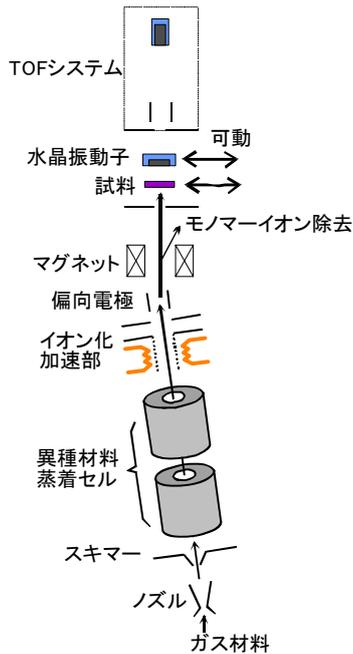


図 2：ナノ構造多元素複合クラスタ蒸着装置

多元素複合クラスタの生成試験では、ガスクラスタに Ar ガスクラスタを用い、被覆金属材料に金属 In を用いた。生成したクラスタ粒子は、イオン化・加速を行い、飛行時間型質量分析装置を用いてそのサイズ分布を測定し、金属被覆セル内の蒸気圧とクラスタサイズの関係の評価すると共に、水晶振動子を用いて生成したクラスタ粒子による蒸着速度の測定を行った。さらに、このガス-金属複合クラスタを Si 基板上に蒸着し、走査型電子顕微鏡を用いて得られた薄膜の評価を行った。

また、分子動力学(MD)法を用いて、層構造を持つ Ar-Xe 複合クラスタの Si 基板への衝突シミュレーションを行い、ナノ構造を持つクラスタによる照射効果の構造依存性について調べた。

4. 研究成果

図 3 に、従来のノズルと新規に作成したノズルを用いた場合の、Ar ガスクラスタ中性

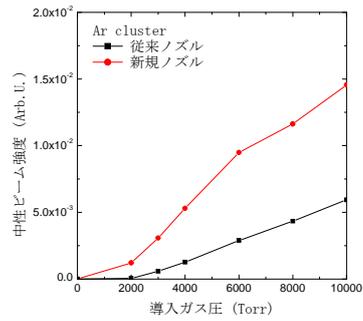


図 3：Ar ガスクラスタ中性ビーム強度の導入ガス圧依存性

ビーム強度の導入ガス圧依存性を示す。新規ノズルは従来ノズルよりもサイズの大きなノズルである。図 3 より、新規ノズルの方が従来ノズルよりも導入ガス圧 4000Torr で 4 倍以上強度の強い Ar ガスクラスタが生成できることが分かる。Ar の他にも、反応性ガス材料である Cl_2 のクラスタ生成を試験し、強度の強いガスクラスタの生成に成功した。この Cl_2 ガスクラスタを Si 基板に照射すると、Ar クラスタ照射よりも数十倍高いスパッタ率が得られた。このことは Cl_2 クラスタが基板原子である Si と反応していることを示している。従って、 Cl_2 クラスタのような反応性ガスクラスタを用いて多元素複合クラスタを生成し、基板に照射することで、これまでにない基板上での特異な物理的・化学的反応による基板改質や加工が可能であると考えられる。

ガスクラスタに Ar ガスクラスタを用い、被覆金属材料に金属 In を用いて生成したクラスタ粒子サイズのセル温度依存性を図 4 に示す。セル温度が常温 (30°C) の場合、セル内の In 蒸気圧はほぼ 0 であるため、初期の Ar クラスタビームのサイズ分布を示している。このときピーク強度を得るクラスタ粒子の質量は約 88 万 (u) であり、クラスタサイズは Ar 原子数で約 2.2 万原子数であることが分かる。クラスタビーム強度はセル温度の上昇に伴って減少している。この理由としては、セルからの放射熱によるク

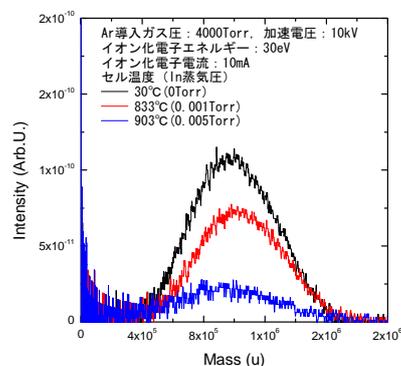


図 4：クラスタ粒子サイズのセル温度依存性

ラスタの崩壊やセル内で蒸気となった In 原子との衝突によるクラスター崩壊若しくはクラスタービームの直進性が失われた等が考えられる。セル内に In を充填しない時には、セル温度が 1000°C を超えても、ビーム強度の変化はほとんど起こらなかったことから、セルからの輻射熱の影響ではなく、In 原子との衝突の影響と考えられる。

形成したクラスター粒子を Si 基板上に蒸着したときの蒸着領域と非蒸着領域のエネルギー分散型 X 線分光(EDS)スペクトルを図 5 に示す。クラスター粒子生成条件は、Ar 導入ガス圧 4000Torr、イオン化電子電圧 30V、イオン化電子電流 20mA、セル内 In 蒸気圧 0.005Torr である。非蒸着領域においては Si のピークのみが観測されていたが、蒸着領域においては In のピークも観測された。このことは、形成したクラスター粒子に In 原子が含まれている、つまり、Ar と In の複合クラスターが形成されていることを示している。

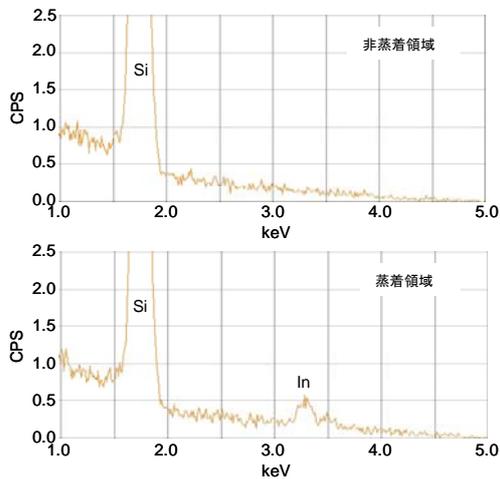


図 5: 蒸着領域と非蒸着領域の EDS スペクトル

図 6 に 1 イオンあたりに含まれる In 原子数のセル内 In 蒸気圧依存性を示す。1 イオンあたりに含まれる In 原子数は In 蒸着速度とイオンビーム電流の関係から算出した。1

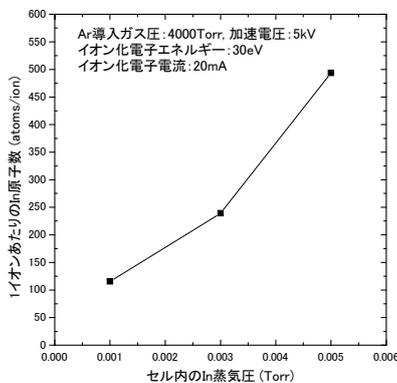


図 6: 1 イオンあたりに含まれる In 原子数のセル内 In 蒸気圧依存性

イオンあたりの In 原子数は In 蒸気圧が高くなるにつれ多くなっていることが分かる。これは、蒸気圧が高い程、セル内での Ar クラスターと In 原子の衝突頻度が増し、Ar 原子と In 原子の置換がより多く行われたためである。このように、複合クラスター内の金属原子の数は、セル温度を調節して金属材料の蒸気圧を制御することにより可能であることが分かった。

図 7 に形成した複合クラスター粒子を Si 基板上に蒸着した表面の二次電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。複合クラスター粒子を蒸着イオンドーズ量 2×10^{12} ions/cm² だけ蒸着した表面には、直径数 nm 程度の In のナノドットが形成された。また、ナノドットの大きさは蒸着イオンドーズ量が増大するに従って大きくなり、 2×10^{14} ions/cm² では、直径数十～100nm 程度まで成長した。この結果は、複合クラスター粒子を蒸着することにより、ナノドットを形成し、そのサイズを制御することが可能であることを示している。

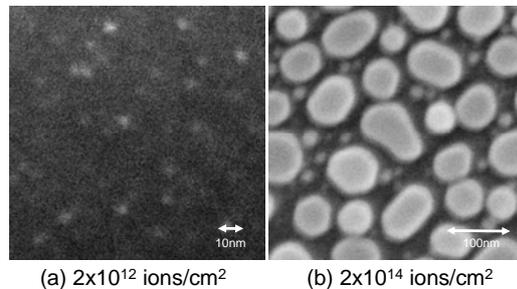


図 7: 複合クラスター粒子を Si 基板上に蒸着した表面の二次電子顕微鏡 (SEM) 像

このように、金属とガスという相の異なる材料の複合クラスターを生成できたことはナノ構造をもつクラスターの生成に向けた第一歩である。図 8 に層構造を持つ Ar-Xe 複合クラスターが加速エネルギー 20keV で Si

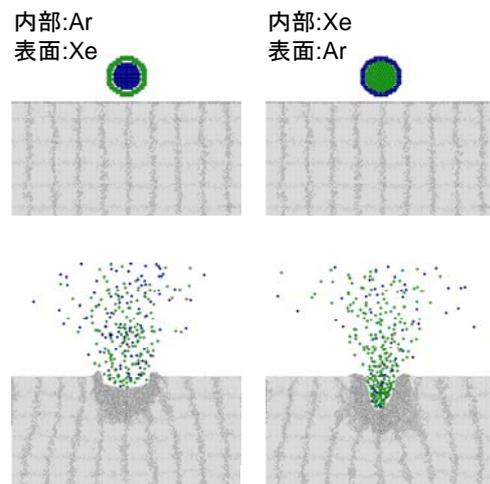


図 8: 層構造を持つ Ar-Xe 複合クラスターの Si 基板への分子動力学 (MD) 法を用いた衝突シミュレーション (加速エネルギー: 20keV, Ar 原子: 1000 個 (青色)、Xe 原子: 1000 個 (緑色))

基板に衝突した場合の分子動力学(MD)法を用いたシミュレーション結果を示す。クラスターに含まれる Ar 原子と Xe 原子の数はいずれも 1000 個である。図 8 より内部が Ar で表面が Xe の層構造を持つクラスター衝突と内部が Xe で表面が Ar の層構造を持つクラスター衝突では、衝突痕の形状が異なっていることが分かる。このことは、クラスター内の成分比及び加速エネルギーが同じでも構造が異なることにより基板への照射効果が異なることを示しており、構造を制御することがクラスターの照射効果の制御につながることを示している。

今後、反応性ガス材料と金属を組合せた反応性複合クラスターの生成や 3 種以上の材料の複合クラスター生成により、様々なナノ構造を持つ複合クラスタービーム形成が可能になっていくと考えられ、それらを用いたナノ構造材料創成及び新機能ナノデバイス製作が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, “High-Speed Nano-Processing with Cluster Ion Beams”, Transactions of the MRS-J, 33 [4], pp.1019-1022, (2008), 査読有
- ② T. Seki, J. Matsuo, “Energy distribution of high-energy cluster ion beams”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 261, pp.647-650, (2007), 査読有
- ③ T. Seki, J. Matsuo, “Surface processing with high-energy gas cluster ion beams”, Surface and Coatings Technology, 201 (19-20 SPEC. ISS.), pp.8646-8649, (2007), 査読有
- ④ T. Seki, J. Matsuo, “High-speed processing with high-energy SF₆ cluster ion beam”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 257, pp.666-669, (2007), 査読有
- ⑤ T. Seki and J. Matsuo, “High-Speed Nano-Processing with Cluster Ion Beams”, AIP Conf. Proc., 866, pp.214-217, (2006), 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎、“塩素ガスクラスターイオンビームによるスパッタ率のクラスターサイズ依存性”、2008 年春季第 56 回応用物理学関係連合

講演会 (筑波大学, 2009/3/30)

- ② T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, “Etching Characteristics with Ar-Cl₂ Gas Mixed Cluster Ion Beam”, The IUMRS International Conference in Asia (Nagoya Congress Center, Japan, 2008/12/11)
- ③ 瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎、“塩素ガスクラスターイオンビームによる高速加工”、第 9 回京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究実験センター公開シンポジウム (京都大学 2008/10/17)
- ④ T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, “High-speed processing with Cl₂ cluster ion beam”, 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, (Dresden, Germany, 2008/9/3)
- ⑤ T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, “Investigation of Damage with Cluster Ion Beam Irradiation”, 17th International Conference on Ion Implantation Technology (California, USA, 2008/6/12)
- ⑥ 瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎、「塩素ガスクラスターイオンビームによる金属材料エッチング特性」、2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学 船橋キャンパス 2008/3/29)
- ⑦ T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, “High-Speed Nano-Processing with Cluster Ion Beams”, MRS-J 2007 Symposium (Tokyo, Japan, 2007/12/9)
- ⑧ T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, “High-Speed Nano-Processing with Reactive Cluster Ion Beam”, 8th Workshop on Cluster Ion Beam Technology (Tokyo, Japan, 2007/11/9)
- ⑨ T. Seki, “Nano-processing with gas cluster ion beams”, 15th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (Mumbai, India, 2007/9/30-10/5)
- ⑩ 瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎、「塩素ガスクラスターイオンビームの生成」、第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道工業大学 2007/9/4-8)

[図書] (計 1 件)

- ① 山田公, 日刊工業新聞社, 「クラスターイオンビーム基礎と応用」, 2006 年, 25-51 頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬木 利夫 (SEKI TOSHIO)

京都大学・工学研究科・講師
研究者番号：00402975

(2)研究分担者
(なし)

(3)連携研究者
(なし)