

平成22年5月7日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760135  
 研究課題名 (和文) クラスタ蒸着による機能性炭素薄膜のテーラーメイド創成に向けた解析  
 研究課題名 (英文) Molecular Analysis toward the Taylor-Made Fabrication of Functional Carbon Film Using Cluster Deposition  
 研究代表者 山口 康隆 (YAMAGUCHI YASUTAKA)  
 大阪大学・工学研究科・准教授  
 研究者番号：30346192

## 研究成果の概要 (和文)：

14keV程度まで加速エネルギーで、単量体から20量体までのCO<sub>2</sub>クラスタの様々な構造、密度の炭素系固体表面に対する衝突過程の高精度の分子動力学シミュレーションを総括的に行い、ターゲット密度とクラスタサイズ、照射エネルギーに依存した表面付近へのエネルギーの集中率と熱への変換効率が見積もられることを示した。これにより推算した表面付近の温度上昇に伴う熱脱離によりスパッタリングが起きるとの仮定に基づく熱力学的考察から、衝突によるスパッタリング過程全体をモデリングすることに成功した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Systematic molecular dynamics simulations with high-accuracy have been carried out for the (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1-20) cluster impact onto carbon based surfaces with different morphology and density. Based on the simulations, energy concentration around the impact point contributing to thermal energy could properly evaluated depending on the target density, cluster size as well as the impact energy. The whole process was thermodynamically modeled assuming that sputtering was induced by thermal desorption upon the temperature rise around the surface due to the cluster impact.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：分子動力学法 衝突 薄膜生成 ハイブリッド 計算加速

## 1. 研究開始当初の背景

原子イオン注入による半導体表面改質や、集束イオンビーム (FIB) を用いた加工技術に

代表されるイオンビーム、原子・分子ビームを用いた表面微細加工はナノテク分野の中心的技術の一つである。またクラスタビー

ムに関しても、超音速膨張ノズルにより生成される千〜数万原子程度のアルゴンクラスターを 10 keV 程度の高エネルギーで加速、照射することで、固体表面の数原子層レベルでのスムージングが可能となることが京都大学のグループにより示され、産業応用が軌道に乗りつつある。更に研究代表者とドイツ、カールスルーエ大学の共同研究により、100 keV 程度の高エネルギーで CO<sub>2</sub> クラスターを照射した場合、反応活性化作用により、アルゴンクラスターと比較して 3〜4 倍の加工効率を示すことが実験、理論の両面から示されており、更なる応用が期待されている。

一方、以前から提唱されていた低エネルギーでのクラスタービーム蒸着による薄膜生成については、構造が既知の分子クラスター積層による機能性表面のボトムアップ的創成技術として期待されてきたものの、従来の方法ではクラスター生成のため金属、炭素などの材質をレーザーなどにより一旦気化する必要があり十分な流束が得られないことから、その潜在的ポテンシャルを活かせない状態にあった。このような状況の中、1999 年にイタリア、ミラノ大の P. Milani らにより Pulsed Microplasma Cluster Source (以下 PMCS) 法が開発され注目を集めている。この方法では連続的、多量のクラスター生成が可能であり、またノズルにより流体力学的に集束させることで、ロス無く容易にサイズ選別ができるなど、これまでの問題が一気に解決したことになる。同手法を用いたバイオチップが試作されるなど、クラスタービーム蒸着による新物質創成法への期待が高まっている。

一般にクラスターを固体表面に高速で衝突させると、固体表面が集団励起され、固体表面からの原子の放出やクレーター形成などの特徴的な現象が起こることは知られている。しかし、この衝突過程やスパッタリング現象についてのクラスターサイズや衝突エネルギー依存性に関する実験的、理論的研究はほとんど報告されていない。機能性の高いテーラーメイド的な表面実現のため、ボトムアップ要素であるクラスターと表面との相互作用メカニズムの理解が不可欠である。

## 2. 研究の目的

従来の研究において、単一のターゲットに対する衝突過程の解析は行われているが、構造・密度の異なる多種のターゲットに対する衝突過程の系統的な解析はほとんど行われていない。そこで本研究では、様々な同素体を持ち、多様な構造・密度を取りうる炭素の性質に着目し、多種類の炭素系固体（ダイヤモンド、グラファイト、C<sub>60</sub> 結晶 [fullerite] 及びアモルファス炭素）をターゲット表面とした、CO<sub>2</sub> クラスター衝突シミュレーションを

分子動力学法を用いて行い、ターゲット密度・衝突エネルギー・クラスターサイズが衝突過程やスパッタリング現象に与える影響を系統的に解析する。このシミュレーション結果を基に、クレーター表面からのスパッタリング量を表現する熱力学的モデルの構築を行い、スパッタリングメカニズムを考察することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、古典分子動力学法により炭素系固体表面上への CO<sub>2</sub> クラスター衝突のシミュレーションを行う。炭素原子間相互作用に関しては Brenner のポテンシャル (D.W. Brenner, Phys. Rev. B vol. 42, p. 9458, (1992)) を、炭素-酸素および酸素原子間については Brenner のポテンシャルを元に、研究代表者らが酸素に適用できるように作成したポテンシャル (Y. Yamaguchi, and J. Gspann, Phys. Rev. B, vol. 66, p. 155408 (2002)) を用いた。炭素系のターゲット固体表面としては、ダイヤモンド、グラファイト、C<sub>60</sub> 結晶、アモルファス炭素の 4 種類の異なる密度・構造を持つ固体表面を用いた。衝突対象のサイズは衝突エネルギーに応じて変化させているが、例えばダイヤモンド面については約 13 万〜35 万個の炭素原子を使用した。(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> クラスターのサイズは実験結果との比較を視野に入れ、 $n=1, 5, 7, 15, 20$  とし、クラスターあたりの衝突エネルギーを 5, 7, 9, 11, 14 keV とした。またデータのばらつきを考慮し、同一のクラスターサイズ、衝突エネルギー、ターゲット面の条件について衝突位置、クラスターの方角を変えたもので各 20 サンプルずつの計算を行った。

## 4. 研究成果

クラスター蒸着によるボトムアップ式薄膜生成法の開発を目的として、ナノスケールの衝突に際するエネルギーの伝達経路と連続的蒸着、衝突の影響を明確化にするため、高精度の分子動力学シミュレーションにより、14keV 程度まで加速エネルギー領域で単量体から 20 量体までのクラスター当たり CO<sub>2</sub> クラスターの単一衝突過程の解析を行った。このシミュレーションの妥当性と精度とについては、並行して研究協力者により行われたグラファイト表面上への CO<sub>2</sub> クラスター照射実験結果との比較により確認した。衝突ターゲットとして、本課題での焦点である低密度アモルファス炭素薄膜に加え、ダイヤモンド、グラファイト、C<sub>60</sub> 薄膜など、様々な密度の炭素系薄膜について単一クラスターの衝突シミュレーションを総括的に行った。下図に (CO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> クラスターをクラスターあたり衝突エネルギー 14 keV で fullerite, グラファイト, アモルファス, ダイヤモンドの表面に衝

突きさせたときのスナップショットを一例として示す。

これらの結果からターゲット密度とクラスターサイズ、照射エネルギーに依存した表面付近へのエネルギーの集中度と散逸率、およびその表面付近での熱への変換効率を見積もることができることを見出した。これにより表面付近の温度上昇の推算が可能となり、それに伴う熱脱離によりスパッタリングが起きるとの仮定に基づく熱力学的考察により、クラスター衝突からスパッタリングに至る過程をモデリングすることに成功した。これは、CO<sub>2</sub>クラスター照射によって炭素系薄膜表面付近の状態をテーラーメイド的に自由に操作できる可能性を示すものであるだけでなく、熱力学的な考察によりモデルを一般化しているため、異なるクラスター、ターゲット表面についても容易に拡張することが可能であり、クラスター照射による能動的な機能性表面の創成にも活用できるものである。

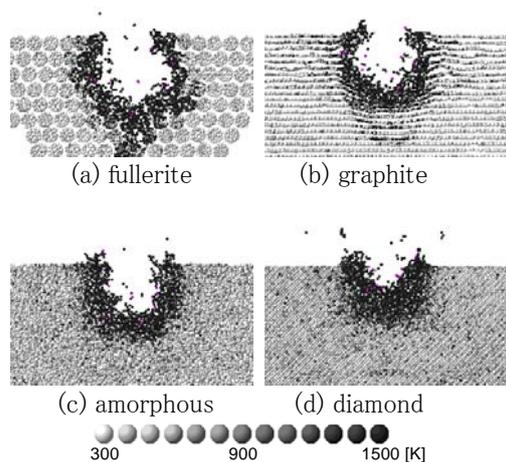


図 異なる炭素系固体面への(CO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> クラスター衝突の様子。

## 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 4 件)

- ① T. Shinya, H. Kirihata, Y. Yamaguchi, H. Yasumatsu, T. Kondow, H.M. Urbassek and J. Gspann, Molecular simulations of cluster ejection by CO<sub>2</sub> cluster impact on carbon-based surfaces, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (2009), 査読有, 267 巻, 2009, pp.3080-3083
- ② T. Shinya, Y. Yamaguchi, H. Yasumatsu and T. Kondow, Molecular Simulations of Cluster Impact on Carbon-Based Surfaces

and Thermodynamic Modeling of the Impact-Induced Sputtering, Proc. Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, 査読有, 2 巻, 2009, pp.215-219

- ③ H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi, T. Kondow, Ejection of Clusters from Solid Surface by Impact of Size-Selected Cluster Ion, Molecular Physics, 査読有, 2008, 106 巻, pp.509-520
- ④ N. Ohnishi, E.M. Bringa, B.A. Remington, G. Gilmer, R. Minich, Y. Yamaguchi, A.G.G.M. Tielens, Numerical Analysis of Nanograin Collision by Classical Molecular Dynamics, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 2008, 112 巻, 042017\_1-4.

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Shinya, Y. Yamaguchi, H. Yasumatsu and T. Kondow, Molecular Simulations of Cluster Impact on Carbon-Based Surfaces and Thermodynamic Modeling of the Impact-Induced Sputtering, ASCHT09, 2009 年 10 月 21 日  
発表場所: Jeju (韓国)
- ② 新屋智弘, 山口康隆, 安松久登, 近藤保  
発表標題: 炭素系固体表面へのクラスター衝突の解析と熱力学的スパッタリングモデル, 第 22 回計算力学講演会, 2009 年 10 月 11 日, 金沢
- ③ 新屋智弘, 山口康隆, 安松久登, 近藤保,  
炭素系薄膜へのクラスター照射によるスパッタリング特性の解析, 第 14 回分子動力学シンポジウム, 2009 年 5 月 22 日, 松山
- ④ 佐々木真吾, 山口康隆, TBMD を用いた酸素反応によるカーボンナノチューブ先端開放の解析, 第 21 回計算力学講演会, 2008 年 11 月 2 日, 沖縄
- ⑤ T. Shinya, H. Kirihata, Y. Yamaguchi, H. Yasumatsu, T. Kondow, H.M. Urbassek, Molecular Simulations and Thermodynamic Modeling of Cluster Ejection by Cluster Impact on Carbon-Based Surfaces, COSIRES2008, 2008 年 10 月 17 日, 北京 (中国)
- ⑥ K. Morishima, Y. Yamaguchi, N. Ohnishi, E.M. Bringa, MD Simulation on the Fragmentation upon Collision of Carbon Nanograins, COSIRES2008, 2008 年 10 月 16 日, 北京 (中国)
- ⑦ Y. Yamaguchi, T. Shinya, H. Yasumatsu, T. Kondow, J. Gspann, Molecular Simulations of Cluster Ejection by Cluster Impact on Carbon-Based Surfaces, ISSPIC14, 2008 年 9 月 18 日, ヴァリャドリッド (スペイン)
- ⑧ Koay Keat, 山口康隆, クラスター照射による

る高硬度 DLC 薄膜生成の MD シミュレーション, 第 21 回計算力学講演会, 2008 年 11 月 2 日, 沖縄

- ⑨ 安松久登, 新屋智弘, 山口康隆, 近藤保, クラスター衝撃による固体表面への瞬間的なエネルギー局在とクラスター放出, 分子科学討論会 2008, 2008 年 9 月 28 日, 福岡
- ⑩ 山口康隆, 安松久登, 近藤保, 新屋智弘, 炭素系表面上へのクラスター衝突によるスパッタリング過程の熱力学モデリング, 第 45 回日本伝熱シンポジウム, 2008 年 5 月 22 日, つくば

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 康隆 (YAMAGUCHI YASUTAKA)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 30346192

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

安松 久登 (YASUMATSU HISATO)  
豊田工業大学・准教授

新屋 智弘 (SHINYA TOMOHIRO)  
大阪大学・工学研究科・博士前期課程学生

コエイ キエット (KOAY KEAT)  
大阪大学・工学研究科・博士前期課程学生

佐々木 智弘 (SASAKI SHINGO)  
大阪大学・工学研究科・博士前期課程学生