## 論文の内容の要旨

## 論文題目 時空間閉じ込め型クラスター生成源の開発及び シリコンクラスターの自己秩序構造の研究

## 氏名 武藤 麻紀子

構成原子数 1000 個以下、サイズにして 3nm 以下のナノクラスターは、量子効果が顕著に表れる 系であり、CMOS 微細化限界を克服する新しい LSI 技術や光吸収効率の高い太陽電池として期待 されている。ナノ結晶生成を溶液中で行う研究が多くなされているが、薄膜中に不純物が残存し純 度のよいナノ結晶生成が難しく、高純度のナノ構造薄膜生成が可能な気相中でのクラスター薄膜成 腹が望まれている。数 nm レベルの微細構造を制御するためにはクラスターのサイズ制御が必要で ある。従来の気相中クラスター生成方法では C60 を除いては特定サイズのクラスターを生成する事 が難しく、実用的ビーム強度のクラスタービーム生成が気相中クラスター薄膜生成プロセスの技術 課題となっていた。我々は、クラスタービーム生成が気相中クラスター薄膜生成プロセスの技術 課題となっていた。我々は、クラスター生成領域における熱力学的条件を一様にする事によってク ラスターのサイズ分布の拡がりを小さくする新しい原理を着想した。その知見に基づいてレーザー アブレーション型の時空間閉じ込め型クラスター生成源 SCCS (spatiotemoiral confined cluster source)を新たに開発し、気相中でのシリコンクラスター生成領域の閉じ込め効果を確認し、サイ ズ分布拡がりが平均サイズの 5%以下に制御されたシリコンクラスタービーム生成に成功した。ま たアモルファスカーボン基板への蒸着により、格子定数 4nm のクラスター正方格子構造が基板上 で自発的に形成される過程を観察した。更に、実用化に向けて SCCS をスケールアップし、実用的 ビーム強度のシリコンクラスタービーム生成に成功し、成膜速度 0.2 クラスター層/分を達成した。

クラスターは、クラスター生成領域の圧力上昇と冷却によって成長するが、従来型の生成源では 熱力学的生成条件が不均一であり、生成クラスターのサイズ分布拡がりが大きくなる。我々はクラ スター生成領域を時空間的に規定するという以下のような新しい原理を考案した。パルスレーザー をターゲット基板に入射し基板表面にプルームを発生させる。プルームに押されて雰囲気気体中に 衝撃波が生じ、壁に衝突して反射する。反射した衝撃波とターゲット蒸気の進行波とが衝突し、タ ーゲット蒸気と雰囲気気体との混合気体領域が規定された領域に閉じ込められ、その領域でクラス ターが成長する、という方法である。この方法でクラスターを生成すると、生成領域を局所的に規 定する事によってクラスター生成条件が一様になり、生成クラスターサイズ分布拡がりが小さくな り、かつクラスター生成効率が高くなると考えられる。生成源の設計にあたり、direct simulation Monte Carlo (DSMC) 法を用いて生成源内の熱力学、流体力学的数値計算を行い、パルスレーザ 一照射後数+ ns から数μs 後の間に、生成セル中で雰囲気気体中に衝撃波が生じて壁で反射される 事、ターゲット蒸気波束が進行波として進み、反射した衝撃波と衝突してクラスター生成領域が形 成される事、クラスター生成領域が規定された空間に一定時間閉じ込められる事を確認した。

新原理に基づいてクラスター生成源 SCCS を製作 した(図1)。SCCS の内面は長径 26mm の回転楕 円体型構造を持ち、先端には 0.8mm 径のビーム取り 出し孔が開いている。シリコン試料をその表面が回転 楕円体の焦点に位置するように設置する。ヘリウム雰 囲気気体は試料ホルダーの球面に沿って層流を形成 するように導入し、SCCS 内で回転楕円体の中心軸に 対して対称で乱流にならないように圧カー定に調整 した。Nd:YAG パルスレーザー(532nm, 10ns, 50-300mJ/pulse)はセルのビーム取り出し孔に焦点 を合わせて導入し、レーザー蒸発された高密度の試料 蒸気(プルーム)は、Knudsen 層を形成した後ヘリ



ウムガス中に衝撃波を誘起し、衝撃波は SCCS 内を三次元的に進行し回転楕円体形状の壁面で反射 する。試料表面から垂直に噴出した蒸気波面は衝撃波の伝播速度より遅い速度で進行し、反射した 衝撃波と衝突して停止する。衝突した領域はシリコン蒸気とヘリウムガスの接触領域であり、両気 相の高密度な混合ガス層が形成されてクラスターが成長する。クラスター成長に必要な時間スケー ル 100µs に対する混合ガス層の自己拡散は 0.1mm 以下と小さいため、混合ガス層はクラスター成 長の時間にわたって空間的に閉じ込められたことになる。局所的に閉じ込められた混合ガス層では 原子衝突が十分な頻度で起こり、粒子密度や温度などの熱力学的条件の均一化が図られ、内部状態 の揃ったクラスター成長が可能になる。

シリコン蒸気及びヘリウムガス中の励起粒子からは閉じ込 0.35µs
めの初期に発光が観察される。SCCS の側面に設けた 0.40µs
4.5mm×21.5mm の観測窓を通して高速 CCD カメラ 0.50µs
(ANDOR TECHNOLOGY, 検出波長180-850nm, ゲーティ 20/ 支度 5ns, 分解能 50µs) で発光を時間分解観察した。 0.70µs
Nd:YAG レーザー照射直後のクラスター成長初期過程におけ 0.80µs
る SCCS 内の発光の時間変化を図2に示す。フルエンス 10J/cm<sup>2</sup>のレーザーによって蒸発されたシリコン蒸気は、ヘリ
ウムとの接触により高密度に圧縮され、原子衝突によって励 1.00µs
起された粒子からの強い発光が観測される。シリコン蒸気波 1.10µs
面は, レーザー入射から1µsまで一定速度13.6km/sで進行し、 1.20µs
出口孔から1.5mmの位置で停止する事が観察された。 1.50µs



図2 He圧130PaでのSCCS内発光時間変化のICCD観察

SCCS で生成されたシリコンクラスターの中性成分を真空中に取り出し、加速電極間で ArF エキ シマーレーザー (MBP Technology Inc., 6.41eV, 10ns, 1.4-1.7mJ/cm<sup>2</sup>) によりイオン化し、二段 加速飛行時間型質量分析器 (TOFMS) で質量スペクトルを測定した。SCCS で生成されたシリコ

ンクラスターの典型的な質量スペクトルを図3に示 す。構成原子数 4 より大きなクラスターサイズ領域 では、安定構造の Si<sub>23</sub> が Si<sub>23</sub>H<sub>3</sub>、Si<sub>23</sub>H<sub>6</sub>と共に高強 [0.04]度で観測され、 $\Delta N/N < 5\%$ 以下の狭いサイズ分散で生 成された。炭素化合物 Si<sub>A</sub>CH<sub>x</sub>を除くと構成原子数 9 から 34 までのシリコンクラスターSi<sub>A</sub>H<sub>x</sub>のサイズ分 [0.03]布は図3の挿入図のようになり、Si<sub>23</sub>H<sub>x</sub>、Si<sub>19</sub>H<sub>x</sub>, 0.01 Si<sub>21</sub>H<sub>x</sub> がそれぞれ 46%、14%、12%存在していると わかった。TOF でセル中のヘリウム流速密度の時間 変化を計測すると、シリコン蒸気とヘリウムガスの混



変化を計測すると、シリコン蒸気とヘリワムカスの混 図3 SCCSで生成されたシリコンクラスターのTOF質量スペクトル 合領域は 160μs にわたって SCCS 内で高密度に閉じ込められている事がわかった。160μs という 時間領域は、従来方法でのクラスター成長時間数 ms と比べて一桁小さく、成長時間が規定された 事によってクラスターのサイズ分散が小さくなったと考えられる。

SCCS で生成したサイズの揃ったシリコンナノクラスタービームを超高真空下で 4nm 厚のアモ ルファス炭素薄膜に蒸着した。基板への衝突エネルギー1.1eV/atom は、シリコンクラスターから 原子が解離するのに必要なエネルギー4.0eV と比べて小さいため、基板表面に着地したクラスター が解離することなくナノクラスター薄膜が生成される。蒸着した基板試料を走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Hitachi) で観察した結果、蒸着密度が 1.0×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> の時にシリコンクラスターで基板表

面がほぼ全面が覆われた(=1クラスタ 一層)。蒸着密度によるクラスター配列 秩序の形成過程を調べると、0.2 クラス ター層の被覆率では、シリコンクラスタ ーは対形成しながら無秩序に配列し、 0.67 クラスター層の被覆率では、クラス ターは部分的に正三角形から正六角形の 秩序構造を形成し始める。1.0 クラスタ ー層になると、広範な領域にわたって粒 径平均 2.3nm、格子間隔約 4.0nm の正方 格子構造を形成した。シリコンクラスタ ーは蒸着密度が上昇するに従いクラスタ



ー間相互作用を強め、自発的に正方格子のナノ構造秩序を基板上に形成したと考えられる(図4)。 上記 SCCS では1クラスター層の蒸着に20時間以上かかるため、実用化に向けてクラスタービ ームの大強度化が必要であり、長径100mmの回転楕円型構造を持つセルにスケールアップし、シ リコンターゲットに大強度 Nd:YAG パルスレーザー(Quantel, 532nm, 11ns, 800mJ/pulse, 20Hz) を照射して実験を行った。以前と同様に高速 CCD カメラでセル内部の発光を観察すると、クラス ター源にヘリウムを充填しない場合(真空状態)には、アブレーションされた蒸気が18km/s で進 行しセル中に拡散して1µs 位で発光が消えるのに対し、ヘリウムガスを3.85kPa 充填した場合に は、アブレーション直後に蒸気波面が形成されて試料に垂直に36km/s で飛行していく過程の発光 が 10µs に渡って観察された。ヘリウム充填下での発光はクラスター源のビーム出孔部まで到達し ており、効率的にビームを取り出せる事を確認した。大強度化したクラスタービームを基板に蒸着 し、STEM、原子間力顕微鏡(SHIMADZU)で観察したところ、約 0.2 クラスター層/分で蒸着さ れていると見積もる事ができ、4 倍のスケールアップによってクラスタービームの大強度化を図る 事に成功した。今後、ナノクラスター薄膜構造の解明、物性評価などを行っていく必要がある。

博士課程の研究において、新しい原理に基づきレーザーアブレーション型の時空間閉じ込め型ク ラスター生成源 SCCS の開発を行い、クラスター生成領域の時空間的閉じこめに成功し、規定され た熱力学的条件の下で従来よりもサイズ分布の小さいクラスターを生成した。また、得られたシリ コンクラスタービームを基板上へ蒸着し、自発的に正方格子のナノ構造秩序を基板上に形成する過 程を観察した。さらに、SCCS を4倍にスケールアップし、大強度クラスタービームを生成する事 に成功した。今後、クラスタービームの更なる大強度化、クラスターによるナノ構造秩序薄膜の物 性評価を行い、半導体新機能性材料の開発へとつなげていきたい。