



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、生成領域を局部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、パルスレーザー照射後数十 ns から数  $\mu$ s 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力一定に調整した。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

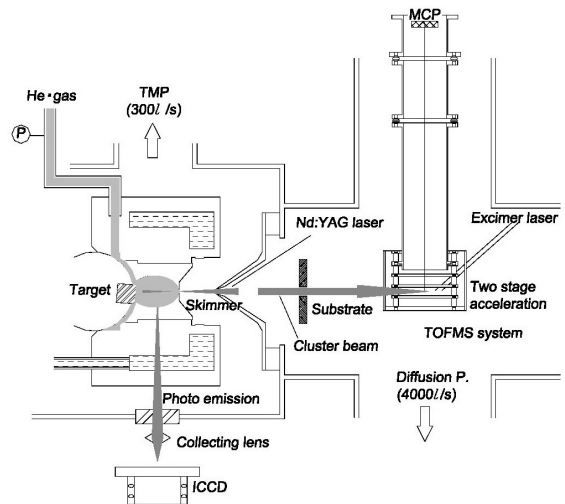


図1 レーザーアブレーション型の時空間閉じ込め型クラスター生成源SCCS

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 100 $\mu$ s 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。局部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めの初期に発光が観察される。SCCS の側面に設けた 4.5mm $\times$ 21.5mm の観測窓を通して高速 CCD カメラ (ANDOR TECHNOLOGY, 検出波長 180-850nm, ゲーティング速度 5ns, 分解能 50 $\mu$ s) で発光を時間分解観察した。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。シリコン蒸気波面は、レーザー入射から 1 $\mu$ s まで一定速度 13.6km/s で進行し、その後減速しながら 3.5 $\mu$ s 後に SCCS の出口付近に到達し、出口孔から 1.5mm の位置で停止する事が観察された。

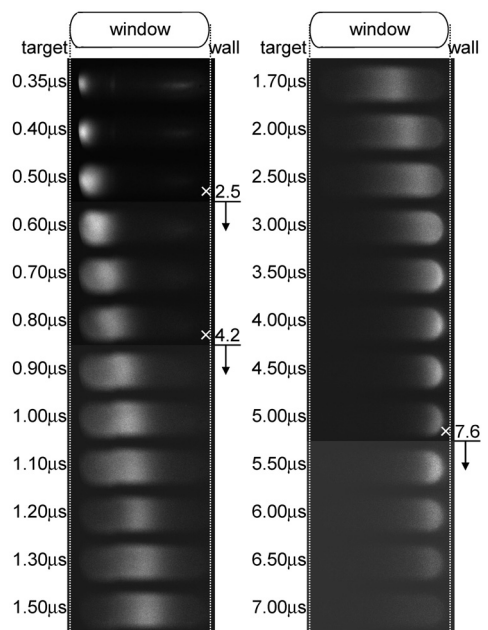


図2 He圧130PaでのSCCS内発光時間変化のICCD観察

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>N</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>N</sub>H<sub>x</sub> のサイズ分布は図 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>, 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合領域は 160 $\mu$ s 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。160 $\mu$ s 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。

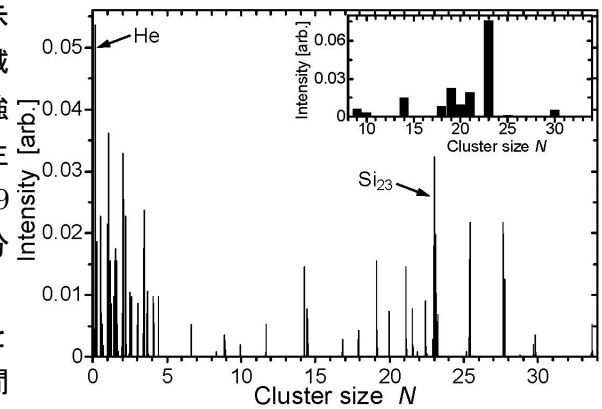


図 3 SCCS で生成されたシリコンクラスターの TOF 質量スペクトル

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中で 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  $1.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  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 クラスター層)。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)。

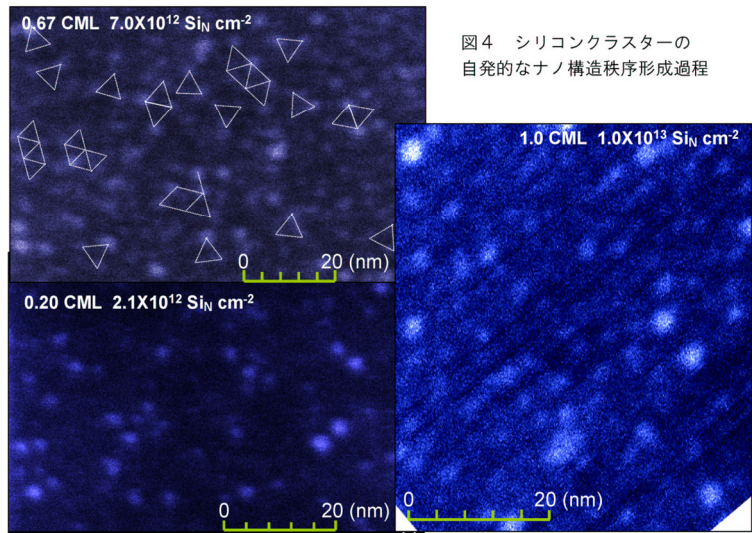


図 4 シリコンクラスターの自発的なナノ構造秩序形成過程

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 1 $\mu$ s 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  $10\mu\text{s}$  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。