

# クラスター成長領域の時空間局所閉じ込めに成功

- 機能性クラスタープロセス技術の新展開 -

Spatiotemporal confinement of cluster growth

- Progress in nanostructural cluster process technologies -

エネルギー部 クラスター物性ラボ

韓民<sup>\*1</sup>、木山 学、福田 昭<sup>\*2</sup>、岩田 康嗣<sup>\*3</sup>

STA フェロー、南京大学固体微構造研<sup>\*1</sup>、量子放射部<sup>\*2</sup>

東京大学大学院工学系研究科 武藤 麻紀子、澤田 嗣郎

日立造船株式会社技術研究所 滝谷 俊夫、小村 明夫

Cluster Science Lab, Energy Technology Division

Min Han<sup>\*1</sup>, Satoru Kiyama, Akira Fukuda<sup>\*2</sup>, Yasushi Iwata<sup>\*3</sup>

Solid State Microstructures Lab, Nanjing Univ<sup>\*1</sup>, Quantum Radiation Division<sup>\*2</sup>

Graduate School of Engineering, Univ. of Tokyo, Makiko Muto, Tsuguo Sawada

Hitachi Zosen Corp. Technical Research Institute, Toshio Takiya, Akio Komura

e-mail: y.iwata@etl.go.jp<sup>\*3</sup>

We have developed a new cluster source, which enables one to get a cluster beam with a well-defined cluster size, an electronic state and a crystallographic structure. A cluster beam with a well-defined internal freedoms has practically advantages for progress in nanostructural cluster process technologies. The internal freedoms of a cluster are determined by the thermodynamic conditions of cluster growth. In the developed new cluster source, a laser-induced shock wave in helium ambient spatiotemporally confines a cluster growth area of vapor mixed with a helium gas, and the thermodynamic conditions are uniformly confirmed. We observed a photoluminescence from a vapor pulse, and it becomes clear that the mixed gas layer is successfully confined in a space of 0.4mm and in time longer than 15 $\mu$ s.

## 1 .はじめに

電総研では気相中のクラスタービーム生成において、初めてショック波によってクラスター成長を0.4mmの領域に15 $\mu$ s以上に渡って閉じ込めることに成功した。この閉じ込めによりクラスターのサイズ、電子状態、結晶構造など内部状態が揃った機能性クラスタービームの生成を可能にし、クラスターを利用した気相プロセス技術においてナノレベル以下の微細構造制御に実用技術開発の道が開けた。

クラスターはサイズ数ナノメートルの熱的に安定な結晶構造を持ち、化学反応性や光感度に優れた性質を示す。電総研で開発を進めるクラスターのサイズ、電子状態、結晶構造など内部状態を制御した機能性クラスタービームは、薄膜生製プロセスにおいて高精度のナノレベル微細構造制御を可能にし、微細粒子が関与するプロセスにおける様々な問題を解決する。太陽電池の薄膜生製プロセスでは、微細粒子制御が廉価生産性の向上を目指す上で重要な鍵を握る。また急速な展開が進む情報インフラテクノロジーに

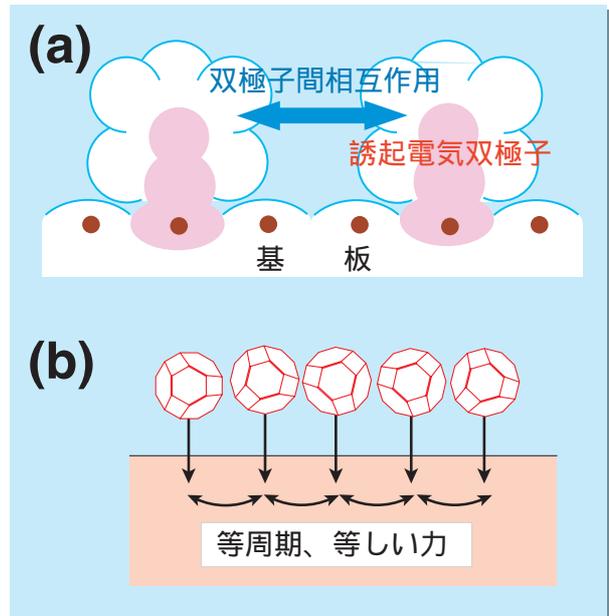


図1 (a)基板上のクラスターに誘起する電気双極子 (b) 電気双極子間の相互作用によるクラスターの長距離秩序形成

おける半導体記録媒体(ROM)、磁気記録媒体、液晶、発光・受光デバイス素子など、薄膜生製プロセス技術開発では、ナノレベル以下の精度で微細構造制御が要求される。機能性クラスタープロセス技術では、こうしたプロセスの高度な要求に的確に答えるべく開発をすすめており、幅広い分野に互りその利用が期待できる。

薄膜生製プロセスにクラスターを利用する場合、基板上でクラスターが長距離秩序を形成することにより、微細構造制御が可能になる。クラスターが基板表面に吸着すると、基板との相互作用によってクラスターと基板との間に電荷移行が生じ、クラスターには大きな電気双極子が誘起される図1(a)。電気双極子の大きさはクラスター半径の3乗即ちクラスターの構成原子数に比例して大きくなる。サイズの揃ったクラスターが基板上に配列すると、大きさの揃った双極子間相互作用は等周期的になり、長距離秩序が生まれる図1(b)。これまでに水溶液中におけるクラスター成長で長距離秩序が一部観測されている。しかし反応制御性に優れ、反応速度の点で勝る気相反応において、クラスターの長距離秩序による微細構造制御を行うことが薄膜生製プロセスの実用技術開発を進める上で重要となる。従って気相中におけるクラスターのサイズや電子状態、結晶構造など内部状態を制御した機能性クラスタービームの開発意義は大きい。

## 2. 機能性クラスタービーム源の開発

### (1) 機能性クラスターの生成原理

クラスターの素材には希ガスや酸素、窒素といった常温で気体状態にある物質から金属、半導体、誘電体などの固体に至るありとあらゆる種類があり、全てビームとして取り出すことができる。気体状態にある素材のクラスターでは、気体を直接ノズルから噴出することによってクラスター化する。これをイオンビームとして用いることで、プロセスにおける基板の清浄、酸化膜、窒化膜の形成等に威力を発揮する。一方、固体を素材にしたクラスターは、クラスターの優れた物性を薄膜生製に生かすことができることから、ナノレベル以下の高精度に制御されたクラスター成膜技術として期待される。薄膜生製に利用されるクラスタービームの生成には、素材となる固体をレーザーにより蒸発させる方法と、直接加熱やイオンスパタリングにより蒸発する方法などが採られる。前者の方法は、遷移金属などの高融点材料を

も含む適用素材の種類の高さと、化合物を素材にしたクラスターの生成が容易であるなどの優れた特徴を持つ。

レーザー蒸発型のクラスター生成では、クラスター生成セルをヘリウムガスで充たし、その中にセットした試料にレーザーパルスを照射して数千度の温度で試料を瞬時に蒸発させる。蒸発した原子は周囲のヘリウムガスによって冷やされ、凝集して10nm以下のサイズのクラスターが生成される。ここでクラスターサイズに拡がりが生じる原因はクラスター成長の熱力学的条件である気相の温度と密度が正確に規定できない事に因り、クラスターサイズ分布の拡がり幅 $\Delta N$ は平均サイズ $N$ に対して従来 $\Delta N/N \sim 0.5$ が一般的な値であった。これに対してクラスターの生成時間を短く規定することにより、サイズ分布の拡がりを $\Delta N/N \sim 0.01$ 程度にまで小さくすることが可能であることが判明した図2。これはクラスター成長を時間的空間的に局所領域に限定することにより、気相の温度と密度が正確に規定されるためである。クラスター成長における熱力学的条件が揃うことによって、クラスターサイズを始めクラスターの電子状態、結晶構造が一様となり、ナノ構造制御を可能にする機能性クラスタービームが誕生する。

### (2) 機能性クラスタービーム源

クラスター成長を時間的空間的に局所領域に規定し、内部状態の揃ったクラスタービームを生成する機能

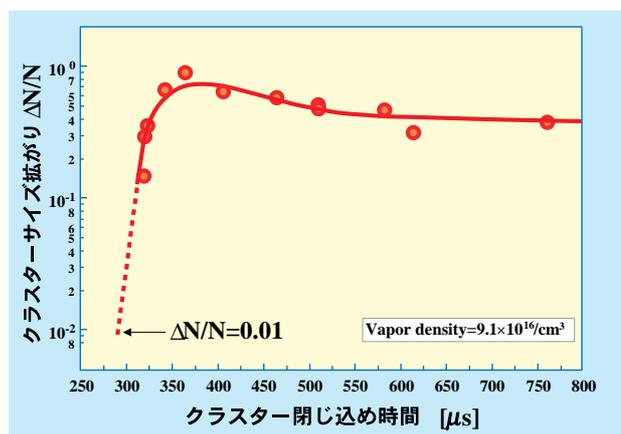


図2 クラスターサイズの拡がり閉じ込め時間との関係

性クラスター源を制作した図3。クラスター成長領域の閉じ込めには気相中のレーザー照射の際に形成されるショック波を利用する。クラスター生成セル内に固体試料を設置し、試料から20mm離れて対向するセルの壁の中心に開いた0.2mm径の穴からレー

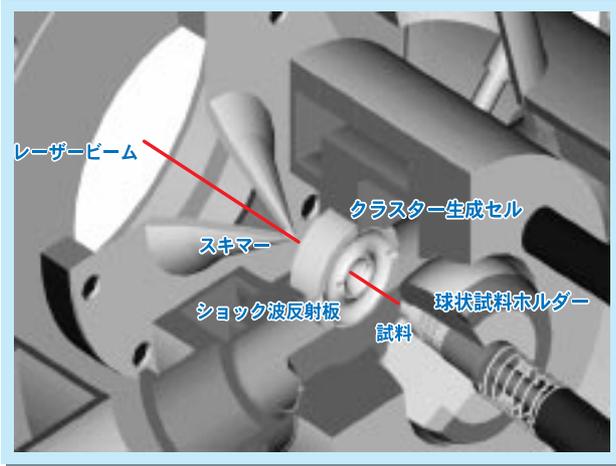


図3 機能性クラスタービーム源

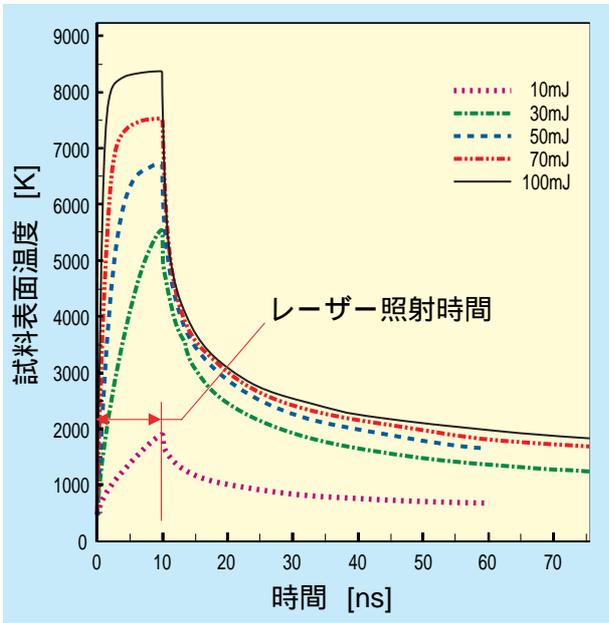


図4 レーザ照射時の試料表面温度変化

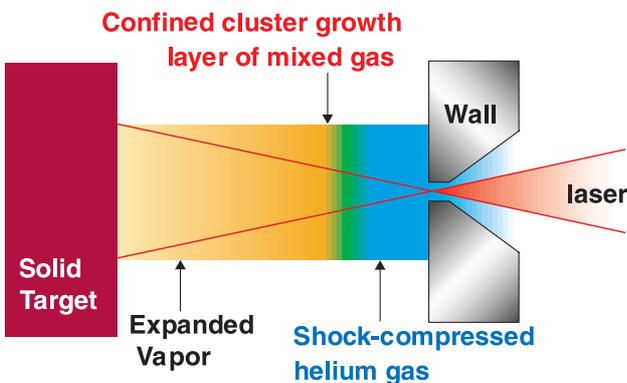


図5 ショック波によるクラスター成長領域の閉じこめ

レーザーをセル内に導入する。50mJ/pulseの強度で試料を照射すると、試料の固体表面の温度は瞬時に6500Kに達し、照射終了と同時に温度は急速に下がる図4。この間に $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の密度で原子が蒸発し、蒸気波束となって試料表面から噴出する。冷却用ヘリウムガスは球状の試料ホルダーの周囲から層流として導入し、クラスター生成セル内を1000Paの圧力で充たす。蒸気波束はヘリウム気相中を3000m/sの速度でヘリウムガスを押し退けながら進行し、ヘリウム気相中にはショック波が生じる。ショック波は蒸気波束の進行速度より速い4000m/sで気相中を伝搬し、セルの壁で反射して折り返し、蒸気波束と再び衝突して波束の進行を停止させる図5。蒸気相とヘリウム気相とが接触する境界領域では、蒸気とヘリウムの混合ガス相が形成され、クラスター成長は唯一この境界領域でのみ起こる。ショック波が反射する壁(反射板)の形状は3次元的に伝搬するショック波を1点に集中させて、境界領域の混合ガス相を局所的に閉じこめるように設計されている。反射したショック波の波面が境界領域に達すると、混合ガスの気相密度は周囲に比べて1桁高くなる。この状態がクラスター成長に必要な一定時間維持され、混合ガス相は時間的空間的に局所領域に閉じ込められることになる。この間、混合ガス相の気相密度と温度は一樣になり、クラスター成長の熱力学的条件が一律に規定され、内部状態の揃ったクラスタービーム生成を可能にする。

(3) クラスタ成長領域の局所閉じこめ観測

機能性クラスタービーム源の生成セルの側面に覗き窓を設け、クラスター成長領域の閉じこめ過程を高速度カメラ(Hamamatsu Phot. C5987)を利用して直接観測した。クラスター生成セルにシリコン試料を設置し、ヘリウムガスを1300Paの圧力で導入してNd:YAGレーザー2倍高調波パルスビーム(532nm, 10ns, 50mJ)の照射を行った。レーザー照射後 $0.2\mu\text{s} \sim 10\mu\text{s}$ の間、高速度カメラの露光を行った結果、試料表面から6mmの位置に輝度の高い発光像が観測された図6(a)。これはレーザー照射によって試料表面から噴出したシリコン蒸気がヘリウム気相のショック波に押されて圧縮され、高密度の波束となって発光したものである。ヘリウムガスの圧力を $1/10(P_{\text{He}}=130\text{Pa})$ にした場合には、レーザー照射後 $40\mu\text{s}$ を経過しても蒸気波束の進行は停止せず、蒸気がセルの壁にまで達してしまう図6(b)。これに対してヘリウムガスの圧力が $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ と十分高ければ、蒸気波束からの発光強度分布は非常にシャープであり図7(a)、前面のヘリ

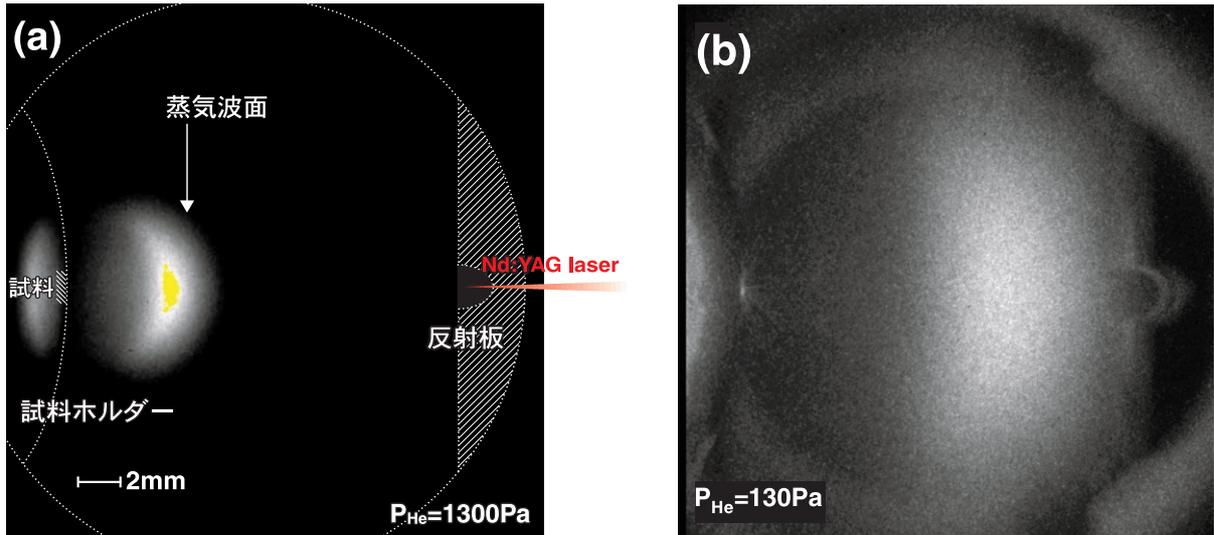


図6 蒸気波面からの発光の高速度撮影  
 (a)  $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ ,  $t=0.2\text{-}10\mu\text{s}$ 、(b)  $P_{\text{He}}=130\text{Pa}$ ,  $t=0.2\text{-}10\mu\text{s}$

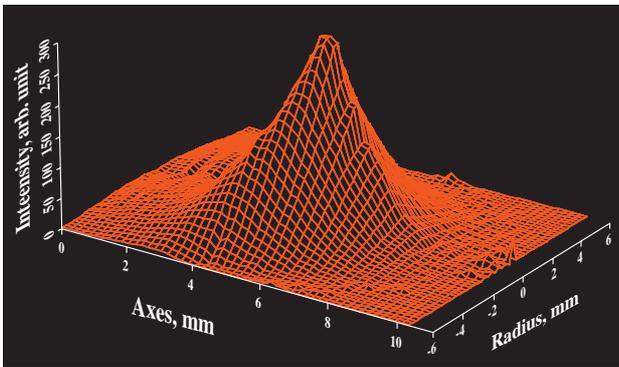


図7(a) 発光空間分布の2次元観測強度

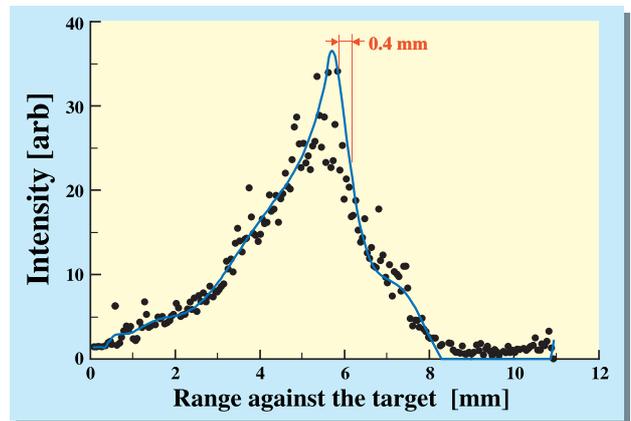


図7(b) 中心軸上における発光強度分布の解析結果

ウム気相との境界領域では、セルの中心軸に沿って0.4mmの幅で発光強度が減衰する(図7b)。 $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ の場合に蒸気波束の進行過程をより詳しく $2\mu\text{s}$ 毎に観測すると、ヘリウム気相と試料ホルダーに挟まれた蒸気相では密度の振動が見られる(図8)。これはセルの壁で反射したショック波が蒸気波束と衝突し、波面が蒸気相に進出したことに因る。蒸気相における

この疎密振動が生じている間でも、蒸気波束の境界面はヘリウム気相に押されて固定されたままている。これらの観測結果は試料と壁の距離を6mmに設定して計算機シミュレーションを行った結果と良い一致を見る(図9)。シミュレーションの結果では、蒸気波束

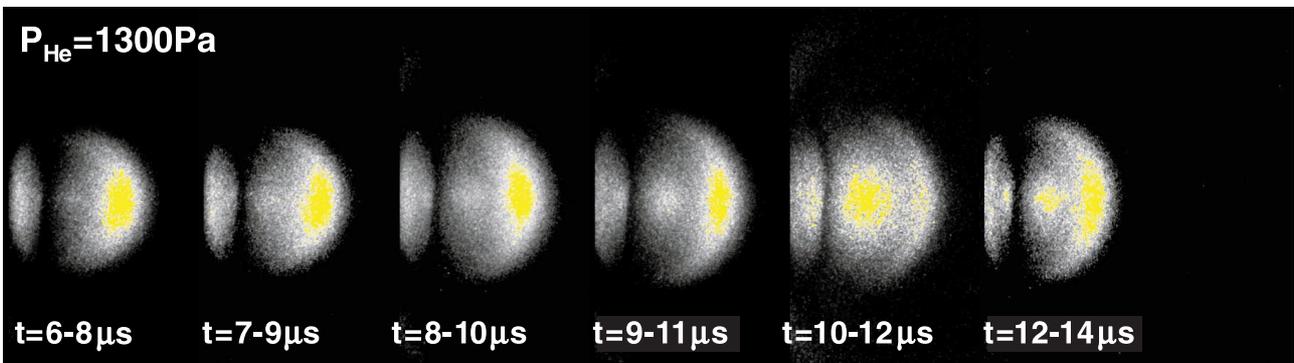


図8 蒸気中の波面の伝搬

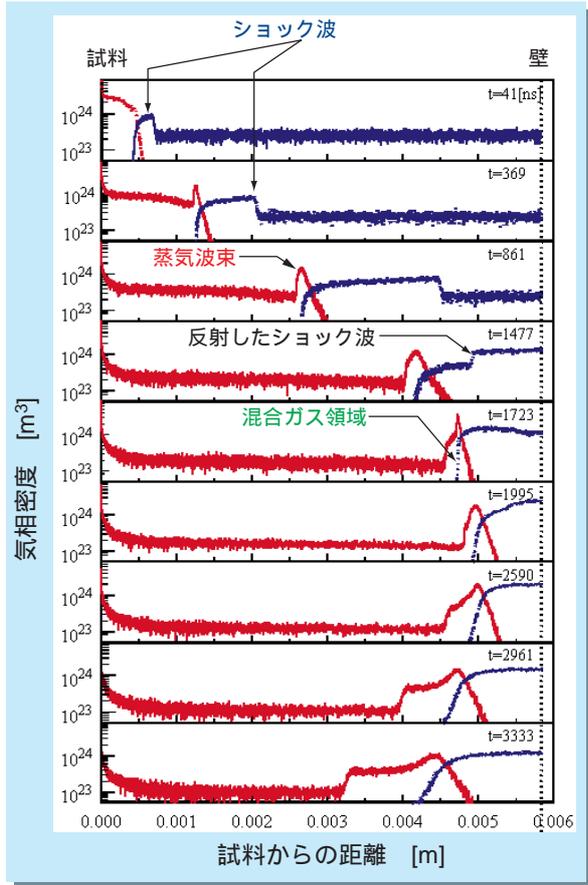


図9 ヘリウム気相中の銅蒸気波束の進行とショック波の伝搬

がヘリウムを押し退けて進行するのに伴い発生するショック波がヘリウム気相中を伝搬し、壁で反射して蒸気波束と再び衝突すると、蒸気相とヘリウム気相双方の密度が上昇し、混合ガス相の幅は狭くなる。それと同時に蒸気波束の進行が停止し、その後若干押し戻される様子が良く再現されている。ショック波の波面が衝突後も蒸気相に移り、試料に向かって進行する様子は図8の観測結果を良く表している。次にヘリウムガスの圧力を  $P_{\text{He}}=200\text{Pa}$  と  $P_{\text{He}}=260\text{Pa}$  に変えて、蒸気波束が停止する様子を  $0.2\mu\text{s}\sim 8\mu\text{s}$  に渡って観測した図10。蒸気波面の位置を時間経過に沿って表すと、 $6\mu\text{s}$  で蒸気波面の進行は停止し、ヘリウムガスの圧力に依存して停止位置が決まることが判明した図11。この結果からクラスター成長の閉じ込めに必要なヘリウム気相の圧力に対して、試料と壁との最適距離が求まり、機能性クラスター源の実用機を設計する上で重要となる。

(4) まとめ

我々はクラスター成長領域を時間的・空間的局所領域に閉じ込めることによって、内部状態の揃ったク

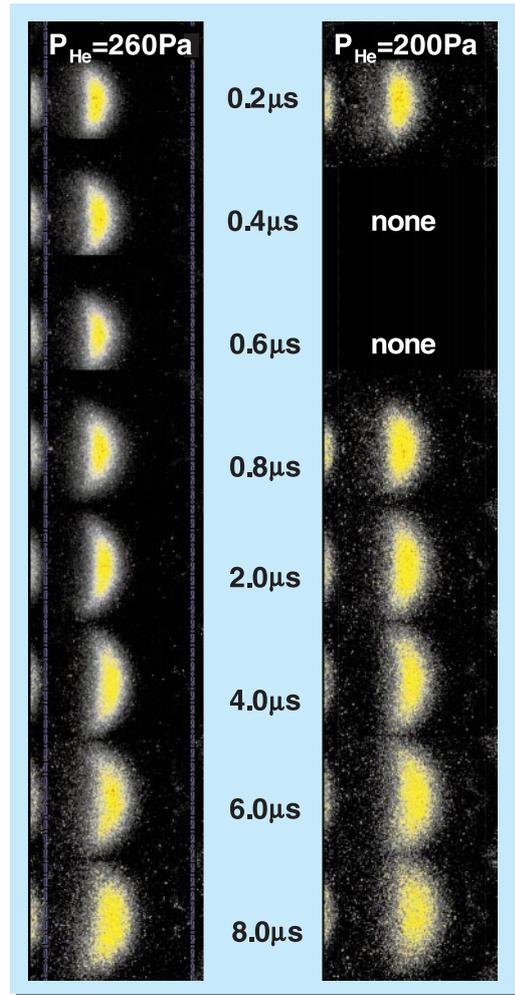


図10 蒸気波束の進行

ラスタービームを生成する機能性クラスター源を制作し、その性能を次の通り評価した。

- 1) クラスター生成セル内でレーザー照射により噴出した試料素材の蒸気はヘリウム気相中を波束となって進行し、適当なヘリウムガスの圧力の下ではセルの壁まで到達することなく気相中で停止する。
- 2) ヘリウムガスの圧力が十分高く  $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$  では、蒸気波束とヘリウム気相との境界は  $0.4\text{mm}$  の幅で明確に規定でき、この状態を  $15\mu\text{s}$  以上に渡って維持できる。
- 3) 蒸気波束とヘリウム気相との境界の時間空間的局所領域に閉じ込められた混合ガス層では、温度と気相密度の均一な状態が形成される。クラスター成長の熱力学的条件が一律に規定できることで、クラスターサイズやクラスターの電子状態、結晶構造など内部状態の揃った機能性クラスタービームの生成を可能にする。

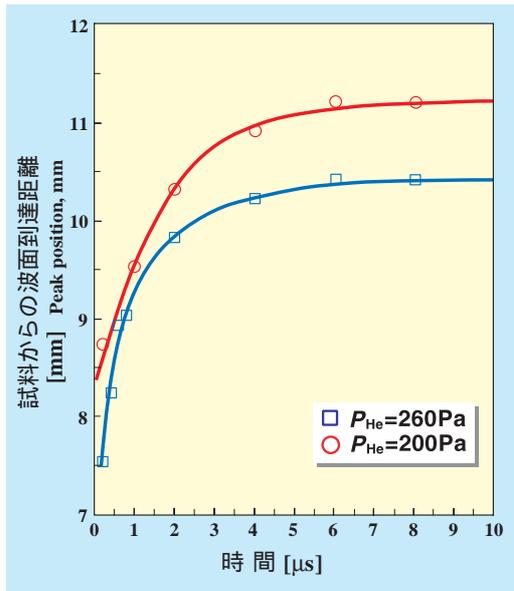


図 1 1 蒸気波面到達距離のヘリウムガス圧力依存

4) レーザー出力とヘリウムガスの圧力を調整することで混合ガス層の気相密度と温度が制御できると同時に、混合ガス層が閉じ込められる時間も規定される。クラスター成長の熱力学的条件と閉じ込め時間を調整することにより、任意の大きさのサイズを持つクラスタービームが生成出来る。

以上の結果を踏まえ、機能性クラスタービーム源の開発はプロセスへの利用を想定した実証段階に入っている。今後、サイズの揃ったクラスタービームの取り出し試験、及び結晶基板上への蒸着によるクラスターの長距離秩序形成の観測試験を進める予定である。

### 3 .機能性クラスタープロセス技術の展望

#### (1) 太陽光発電

エネルギーの規制緩和に伴いエネルギー技術の自由化が進む中で、競争原理に打ち勝ち長期的環境保全を図る発電技術として、太陽光発電の意義は大きい。現在開発が進められている薄膜太陽電池では、高効率化と高安定化を目指した技術開発と廉価生産性を図るための高速化・大面積生産技術開発が進められている。開発が進められている薄膜太陽電池の製造過程では、その気相中に多量の微細粒子が発生し、それが薄膜の効率と安定性の低下を招いている。高速化・大面積化の技術開発では、本質的に微細粒子の発生は益々助長され、薄膜生成の廉価生産プロセスでは微細粒子の制御が重要な鍵を握る。開発を進め

る機能性クラスタープロセス技術では粒径の揃った微細粒子を含むシリコン系ビーム( $\text{SiH}_2$ ,  $(\text{SiH}_2)_N$ )の生成を可能にする。これを利用して、薄膜の均一成長を促し効率が高く耐光損傷性に優れた薄膜太陽電池の製造が可能になる。成膜過程において微細粒子の生成が本質的であれば、微細粒子を含む粒子ビームの高品質化を図ることで均一な薄膜が生成出来る技術が重要であり、今後廉価生産性を目指した薄膜太陽電池の製造技術開発を進める上でも、高品質な微細粒子ビーム技術の意義は大きい。

#### (2) 磁気記録メディア

磁気記録メディアの高密度化の技術開発は近年急速な勢いで進み、1996年に5Gb/in<sup>2</sup>のものが現在では40Gb/in<sup>2</sup>の研究開発が進められ、米国では100Gb/in<sup>2</sup>を2005年までに達成しようとしている。この高密度化に伴い、磁性粒子の粒径も10nm程度にまで小さくなり、ナノレベルの制御が要求されている。しかし現在の薄膜生成技術では粒径分布が均一でないため、磁気記録メディアを室温で利用する場合その熱的安定性に欠け、10年間記録を維持することが困難になっている( $M_{r10\text{years after}}/M_{r1\text{sec after}} < 1.0$ )。この理由から、40Gb/in<sup>2</sup>以上の高密度化は原理的に難しいとされている。開発を進める機能性クラスタープロセス技術では、均一な粒径分布( $\sigma = 1.01$ 目標値)を持ち、結晶構造の揃った10nm以下の磁性粒子を生成可能にする。従って、大きさの等しい磁気双極子を持つ磁性粒子がそれぞれ独立に結晶軸を揃えて基板上に配列することで高密度化を図る「patterned media」を可能にする。これにより、高密度で熱的に安定な( $M_{r10\text{years after}}/M_{r1\text{sec after}} = 1.0$ )磁気記録を可能にし、磁気記録メディアの開発における技術革新が期待出来る。

#### 研究課題

NSS 基礎基盤研究：

クラスター粒子の太陽電池用材料の解析評価

科振費緊急受託研究：

機能的ナノ構造ビーム源に関する緊急研究

#### 参考文献

- Y. Iwata, M. Han, S. Kiyama, A. Fukuda, M. Muto, T. Sawada, T. Takiya and A. Komura: *Appl. Phys. Lett.*, to be submitted.  
M. Han, S. Kiyama, M. Muto, A. Fukuda, T. Sawada and Y. Iwata: *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B153** pp302-308 (1999).