

固体基板担持された単分散金属ナノクラスターのプローブ顕微鏡観察

(慶大理工¹, JST ERATO²) 関屋洋希¹, 角山寛規^{1,2}, 中谷真人^{1,2}, 江口豊明^{1,2}, 中嶋敦^{1,2}

Scanning probe microscopy of monodispersed metal nanoclusters deposited on a substrate

(Keio Univ.¹, JST ERATO²) Hiroki Sekiya¹, Hironori Tsunoyama^{1,2}, Masato Nakaya^{1,2},
Toyoaki Eguchi^{1,2}, Atsushi Nakajima^{1,2}

【序】金属ナノクラスターは、そのサイズ(構成原子数)によって物性が著しく変化する。この性質を利用した新しい機能性材料を開拓する上で、サイズ制御した金属ナノクラスターの固体基板表面への固定化は重要な要素技術として位置づけられる。合成された金属ナノクラスターのサイズを維持して固体基板上へ担持するためには、蒸着されたナノクラスターの表面における解離や凝集などを抑制する必要がある。本研究では、銀ナノクラスターをシリコン基板にソフトランディングし、プローブ顕微鏡観察によってナノクラスターの会合形態と蒸着密度の関係を明らかにした。

【実験】銀ナノクラスターをマグネトロンスパッタリング法によって生成し、四重極質量選別器によってサイズ選別した。市販の自然酸化膜付き Si(111)ウエハーを基板として使用し、そこへサイズ選別した銀ナノクラスターを室温で蒸着した。銀ナノクラスター蒸着時に基板へ印加する電圧を調節することにより、その衝突エネルギーを制御した。作製した試料の表面を大気中において原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察し、得られたトポグラフ像の高さ分布から会合および凝集状態を評価した。また、X線光電子スペクトル(XPS)を用いて、蒸着基板面上の位置によって Ag 3d ピーク強度が変化する様子から、ナノクラスター蒸着領域におけるクラスター密度を見積もった。

【結果と考察】図 1 に、生成した Ag ナノクラスター負イオン(Ag_n⁻)の質量スペクトルを示す。Ag_n⁻の系列に帰属されるピークが観測され、3 量体から 70 量体付近までの生成が確認された。検出されるイオン電流からクラスターイオンの蒸着速度を見積もったところ、例えば、25 量体(〜580 pA)では約 5.6×10⁴ 個/(min・μm²)であった。

図 2a に、Ag₃₄⁻を 3.0×10⁵ 個/μm²の平均密度で蒸着したサンプルにおける、Ag 3d XPS スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、直径 0.5 mm の領域からの信号を、クラスタービームの中心からの距離 R (mm) を変化させて測定したものである。 R が大きくなるにつれて、Ag 3d_{5/2}, 3/2のピーク強度が減少している。ビーム中心での 3d_{5/2} + 3d_{3/2} ピークの面積を 10 として各ピークを規格化し、蒸着領域内での密度分布を見積もった結果、ビーム中心から離れるにしたがい、密度が徐々に減少することがわかった(図 2b)。図 2b の半値全幅よりビームの広がりには約 φ 6 mm と見積もられ、ビームの出口径(φ 7 mm)とよく対応している。

試料作成では、シリコン基板に+5 V の電圧を印加して、Ag₅₈⁻を 3.0×10⁴ 個/μm²の平均密度で蒸着した。Ag₅₈⁻イオンに対して、基板電圧を掃引した際のイオン電流の変化から運動エネルギー

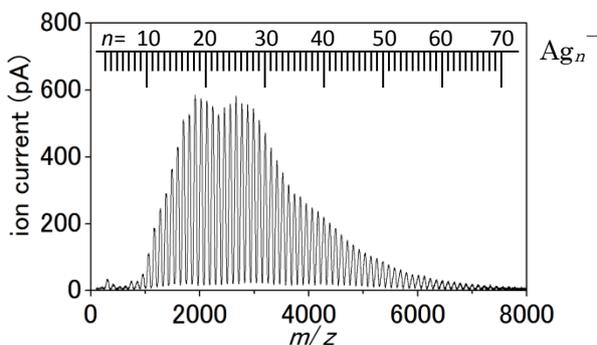


図1 生成したAgナノクラスター負イオンの質量スペクトル

ギーを見積もったところ、90%程度のクラスターは 10 eV 以下の運動エネルギーをもつことがわかった。したがって、 Ag_{58}^- のもつ運動エネルギーは、ほとんどが 15 eV 以下と見積もられる。これは 1 原子当たり 0.26 eV に相当し、バルクにおける Ag-Ag 結合エネルギー(3 eV 程度)に対して十分に低いことから、 Ag_{58}^- は壊れることなくソフトランディングされていると考えられる。

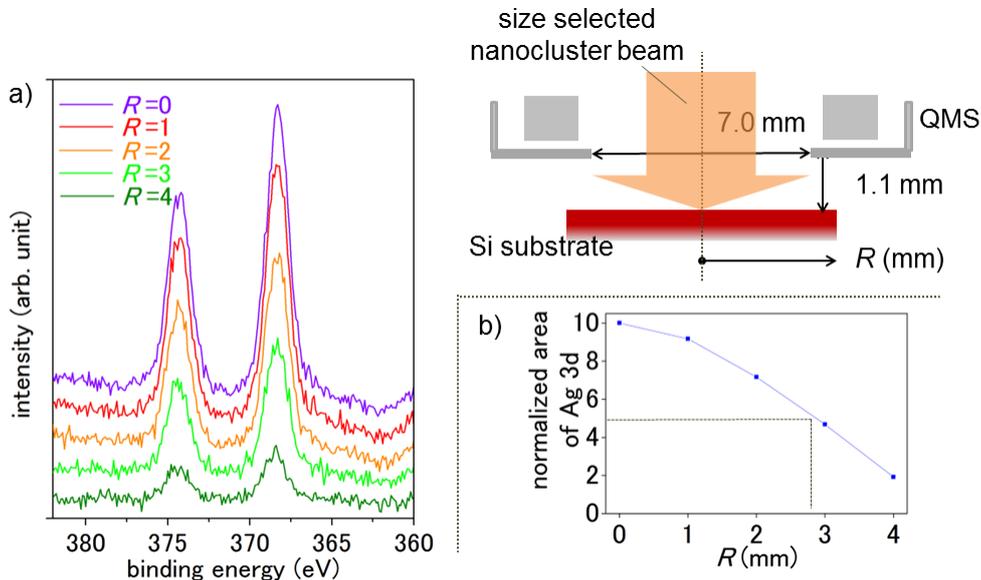


図 2 (a) Ag_{34}^- を 3.0×10^5 個/ μm^2 の平均密度で蒸着した試料の Ag 3d XPS スペクトル(左)。ナノクラスター蒸着領域の模式図(右)。 (b) Ag 3d の面積強度から見積もったナノクラスタービームのプロファイル。

図 3 は、上記の蒸着によって得られた試料基板の AFM 像であり、蒸着したクラスターと思われる粒子が多数確認できる。蒸着前のシリコン基板表面の凹凸は 0.3 nm 程度であり、本試料基板でも図 3 のような粒子が存在しない部分では同様の凹凸が観測された。この領域を基準の基板表面として測定した粒子の高さは 0.9 ± 0.5 nm であった。 Ag_{58} を球形とした場合、その粒径は 1.3 nm 程度であることから、AFM で観測された粒子のほとんどは凝集せずに担持された Ag_{58} であり、基板蒸着に伴って Ag_{58} クラスターの形状が変化するため高さが低くなっていると考えられる。一方、AFM 像に観測された密度は 6.4×10^2 個/ μm^2 であり、ビームプロファイル(図 2b)から見積もったクラスターの密度 (4.6×10^4 個/ μm^2) に比べて 2 桁程度小さい。これは、 Ag_{58} が二次元の会合体を形成し、AFM 測定では個別の粒子を判別できなかったためと考えられる。これらの結果は、 Ag_{58} がそのサイズを保ったまま自然酸化膜 SiO_2 上を比較的自由に動き回り、 Au_{58} の単層アイランドを形成したことを示唆している。一方、平均蒸着密度を 5.0×10^4 個/ μm^2 まで高めると、観測される粒子の数密度はほとんど変化せず、高さ 1 nm の粒子に加えて、2~3 nm 程度の粒子が合わせて観測された。すなわち、 3.0×10^4 個/ μm^2 程度

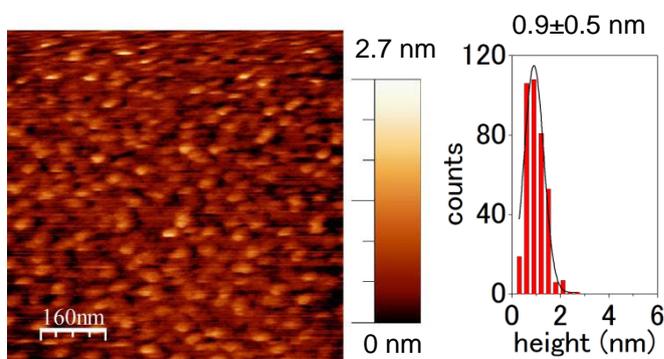


図 3 Ag_{58}^- を 3.0×10^4 個/ μm^2 の平均密度で蒸着した試料のビーム中心における AFM 像(左)と、観測された粒子の高さ分布(右)。

の蒸着量では、 Au_{58} が二次元的な会合体を形成し、それ以上では三次元会合体の形成もしくはクラスターの融合が進んだものと考えられる。

本研究では、サイズ選別された銀ナノクラスターの自然酸化膜付き Si(111)基板へのソフトランディングを実現し、その基板におけるクラスターの会合過程について検討した。その結果、 3.0×10^4 個/ μm^2 以下の蒸着量では、 Ag_{58} クラスターが二次元会合体を形成することがわかった。