

1C21

## 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法を用いた

## 高強度サイズ選択的ナノクラスターイオン源の開発

(<sup>1</sup>慶大理工・<sup>2</sup>JST-ERATO) ○角山寛規<sup>1,2</sup>, 張初航<sup>1,2</sup>, 赤塚紘己<sup>1</sup>,  
関屋洋希<sup>1</sup>, 永瀬友美<sup>1</sup>, 小林諒太<sup>1</sup>, 菅彰一郎<sup>1</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

Development of Intensive Ion Source for Size-selected Nanoclusters based on  
High Power Impulse Magnetron Sputtering

(<sup>1</sup> Keio Univ., <sup>2</sup> JST-ERATO) ○Hironori Tsunoyama,<sup>1,2</sup> Chuhang Zhang,<sup>1,2</sup>

Hiroki Akatsuka,<sup>1</sup> Hiroki Sekiya,<sup>1</sup> Tomomi Nagase,<sup>1</sup> Ryota Kobayashi,<sup>1</sup>

Shoichiro Suga,<sup>1</sup> Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

【序論】 サイズ (構成原子数) によって物性が著しく変化するナノクラスターは、ボトムアップによる物質科学という観点から魅力的な物質群である。これらに固有の性質を活かして、機能性物質やデバイスとして応用へつなげるためには、サイズ選択されたナノクラスターを高強度に生成する技術が必要不可欠である。本研究では、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS) と質量選別器を組み合わせた、高強度・サイズ選択ナノクラスターイオン源を開発し、パルス変調によるサイズ制御を試みた [1]。

【実験装置】 液体窒素で冷却した成長セル内に、2 インチのマグネトロンスパッタリング (MSP) 源を配置し、ターゲットの表面付近に導入した Ar ガス (100 sccm) を直流 (DC) もしくはパルス電源によって放電させ金属原子およびイオンを生成した。成長セル内に導入した低温の He ガス (200-500 sccm) によって、ナノクラスターへと成長させた。生成したナノクラスターは、差動排気された質量分析計部に導かれ、イオンガイドおよびイオン偏向器によって特定の電荷をもつイオンのみを選別した後、四重極質量分析計 (Q-MS) およびファラデーカップイオン検出器によってサイズ分布を測定した。DC-MSP は、定電力モードで制御した。HiPIMS には、変調パルス型の放電電源を用い、パルス長 1 ms 程度、繰り返し 10-180 Hz、ピーク出力 200-600 W で使用した。

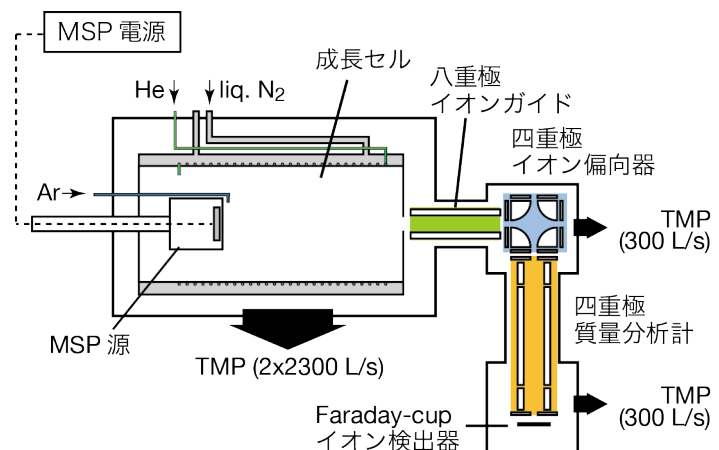


図 1. マグネトロンスパッタリング型質量選別クラスターイオン源の概略図

【HiPIMS による高強度化】 図 2 に DC-MSP 法および HiPIMS 法のそれぞれにおいて、ナノクラスターイオンの強度が最大となるように最適化して得られる、Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。質量スペクトルには、 $Ag_n^-$  ( $n=1-70$ ) が連続的に観測されており、既知の魔法数 ( $n=7, 17, 33, 57$ ) が強く観測されることはなかった。これは、生成したナノクラスターが原子の蒸発などによって解離することが抑えられているためであり、内部温度が十分に冷却されていることを示している。HiPIMS 法 (図 2a) において、最も強く観測されている  $n=19$  の強度は 1.9 nA 程度であり、既報のサイズ選別ナノクラスターイオン源 [2-4] と比べて数十倍程度高い。これは、ガイド内径の拡大やイオン光学系間でのイオン散逸を抑えられたことに加え、高電圧・低周波数のイオンガイド [4] によってイオン透過率が高められたためである。加えて、HiPIMS 法 (図 2a) において、ほぼ同程度の平均出力の DC-MSP 法に比べ 2 倍程度のイオン強度増大が見られた。同様の傾向は、Ag ナノクラスター正イオンでも観測された。これは、パルス放電によってプラズマ中の荷電粒子の密度が高まり [5]、生成するイオン種の量が増えたためと考えられる。

### 【パルス変調によるサイズ制御】

図 3 に、HiPIMS 法において、10 Hz の繰り返しでピーク出力を変化させた場合の、Ag ナノクラスター負イオンのサイズ分布の変化を示す。いずれの場合にも、比較的サイズ分布の狭いナノクラスターが生成しており、ピーク電力の増大に伴って、平均サイズが 2 から 60 量体まで増加することがわかる。これは、DC-MSP 法において、数十量体領域でのサイズ制御が難しいこと [6] と対照的である。Q-MS の入口レンズにてパルス放電によって生じるイオンの時間分布を測定したところ、(1) イオンの群速度 (5 m/s) がほぼバッファーガスの流速 (2.4 m/s) と同程度であり熱平衡に達していること、(2) 1 ms の放電で生成したイオン群は成長セル内で 100 ms 程度まで広がっていることがわかった。成長セル内での He 原子の衝突数は、イオン ( $22 \times 10^4$  回)、中性 ( $8 \times 10^4$  回) とともに大きいことから、十分に熱平衡に達しており、両者ともにバッファーガスと同程度の群速度で運動していると考えられる。また(2)より、10 Hz 以下の繰り返し周波数では、成長セル内において、個別の放電現象によって生じたイオン群同士の重なりはほとんどないと考えられる。MSP 法では、スパッタによって中性原子もしくは原子イオンが生成していることから、ナノクラスターの成長は、単一群内において、Ag<sup>-</sup>イオンに中性原子が付着することで進行していると考えられる。すなわちこのサイズ変化は、ピーク電力の増加によって、各イオンバンチ内の Ag 原子の密度が高まったために、平均サイズが増大したものと考えられる。一方、繰り返し周波数によっても平均サイズが変化し、繰り返し周波数を 20 Hz 以上に大きくすると、繰り返しの増大に伴って平均サイズが高質量側にシフトした。これは、成長セル内で各イオンバンチ間が重なることによって、成長に寄与できる Ag 原子の密度が高まったためと考えられる。

本研究で開発した HiPIMS 型ナノクラスターイオン源は、パルス放電による高いプラズマ密度によって、従来の数~数十倍程度の高強度を達成した。さらに、ピーク電力や繰り返しを変化させることで、数から数十量体領域のナノクラスターをサイズ制御して生成することができた。

[1] H. Tsunoyama et al. *Chem. Lett.* 印刷中. [2] R. E. Palmer et al., *Nature Mater.* **2003**, 2, 443. [3] S. Pratontep et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, 76, 045103. [4] H. Yasumatsu et al., *J. Phys. Conf. Series* **2009**, 185, 012057. [5] M. Hála et al., *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 206, 4186. [6] M. Ganeva et al., *Contrib. Plasma Phys.* **2012**, 52, 881.

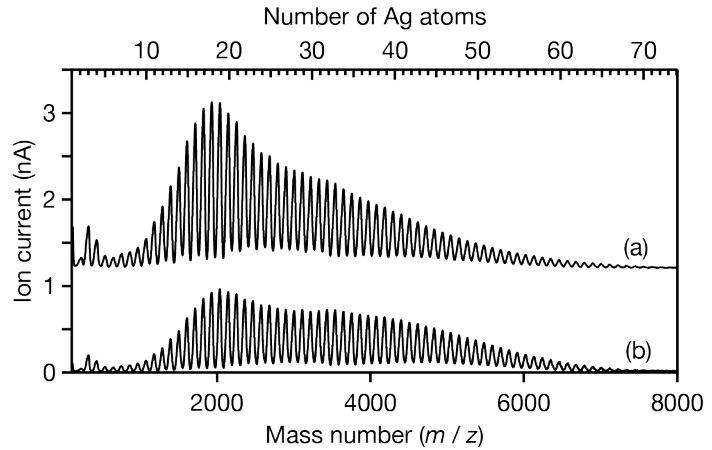


図 2. HiPIMS 法 (a) および DC-MSP 法 (b) によって生成した Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトル. (a) ピーク出力 200 W, 繰り返し周波数 100 Hz, Ar 100 sccm, He 600 sccm, 平均出力 30 W. (b) 平均出力 15 W, Ar および He 流量は (a) に同じ.

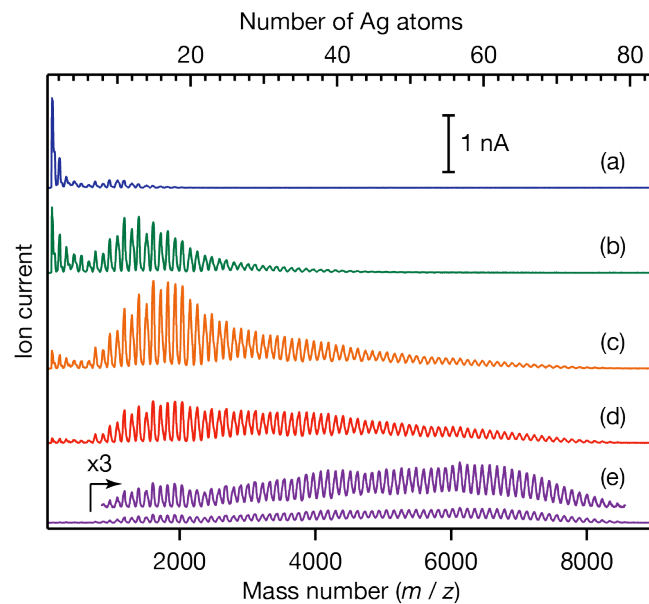


図 3. HiPIMS 法におけるピーク電力を変化させた場合の Ag ナノクラスター負イオンのサイズ変化. (a) 220 W, (b) 290 W, (c) 350 W, (d) 380 W, (e) 560 W. 繰り返し周波数 10 Hz, Ar 120 sccm, He 600 sccm.