

# ガスクラスターイオンビームのサイズ分布制御に向けた分析装置の開発

## DEVELOPMENT OF ANALYZER FOR SIZE DISTRIBUTION CONTROL OF GAS CLUSTER ION BEAM

平野 裕亮<sup>#, A)</sup>, 畠山 暖太郎<sup>A)</sup>, 高橋 一匡<sup>A)</sup>, 佐々木 徹<sup>A)</sup>, 菊池 崇志<sup>A)</sup>, 原田 信弘<sup>A)</sup>  
Yusuke Hirano<sup>#, A)</sup>, Yuutarou Hatakeyama<sup>A)</sup>, Kazumasa Takahashi<sup>A)</sup>, Toru Sasaki<sup>A)</sup>, Takashi Kikuchi<sup>A)</sup>, Nob.  
Harada<sup>A)</sup>,

<sup>A)</sup> Nagaoka University of Technology

### Abstract

To generate cluster ion beams with a control of cluster size, an apparatus for analyzing the size distribution of gas cluster ion beam have been developed. Argon gas cluster formation was performed with a supersonic nozzle and ionization of the clusters and analysis systems are developed. The size of gas cluster ion beam is measured by Time-of-Fight (TOF) method. Argon gas with supply pressure of 7, 10, 13 atm are supplied to a supersonic nozzle. The estimated cluster size distribution showed that the supply pressure dependence on the experimental of mean cluster size was similar. However, the resolution of cluster size distribution should be revised with the deflection voltage and the drift distance.

### 1. はじめに

ガスクラスターは、気体を真空中へ噴出させ、断熱膨張に伴う冷却を利用して気体同士の凝縮によって生成したナノサイズの原子・分子の集合体であり、クラスター1個を構成する粒子数は数個から数万個といった幅広いサイズ分布を持っている。このガスクラスターをイオン化し、電界によって加速させたビームがガスクラスターイオンビームであり、固体表面に衝突して起こる相互作用と表面プロセスは従来のイオンビームと異なりクラスター特有の効果を有している。クラスター特有の効果を図1に示す<sup>[1,2]</sup>。

(1) 輸送原子数に対して電荷量が小さいため、等価的に大電流を得ることができる。

(2) 加速電圧をクラスターサイズ(クラスターを構成している原子数)で割った値が、クラスターを形成している1原子の持つエネルギーであり、等価的にエネルギーの低いビームとなる。そのため、基板の結晶を破壊することなく、固体表面の原子だけに作用させることができる。

(3) サイズの大きいクラスターが固体表面に衝突す

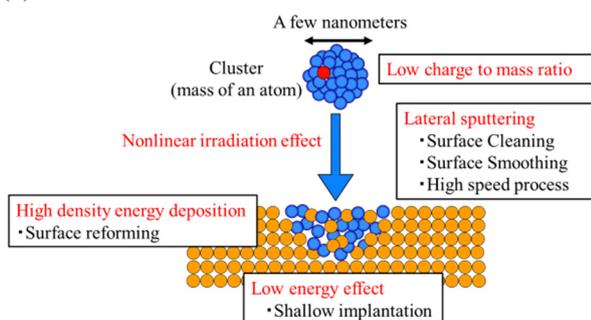


Figure 1: The features of irradiation by gas cluster ion beam.

ると、固体表面から一度に数個から数百の原子が変位する高密度照射が起きる。クラスターの衝突時、ラテラルスパッタ効果により表面平坦化<sup>[4]</sup>や浅いイオン注入などの特徴を持った非線形照射効果<sup>[5,6]</sup>が起こる。

イオン注入やスパッタといったデバイスの製作にイオンビーム技術が用いられているが、ガスクラスターイオンビームもそれらの産業技術へ応用が進められている。特に、従来のイオンビーム技術では困難であった原子レベルの加工技術を行うことが出来る。一方、クラスターイオンビームにも課題があり、固体表面の平坦加工時のクラスター衝突に伴う照射損傷<sup>[7]</sup>や、固体表面にイオンをドーズできる原子数が制限されることが課題となっている<sup>[7]</sup>。そのため、ガスクラスターイオンビームを産業技術として用いる場合には目的に合ったクラスターサイズを得るため、適切に選別と制御を行う必要がある。

ガスクラスターは、比較的幅広いサイズの分布を持ち、サイズが均一なクラスターを生成することは困難であるため、幅広いクラスターサイズ分布から任意のクラスターサイズを得るために電界や磁場によって質量を分離する高周波電界法<sup>[8]</sup>や磁場偏向法<sup>[9]</sup>が利用されている。しかしながら、クラスタービームを高フラックス化するためには気体流量を増加させることが必要となるため、真空系の排気能力に制限される。一方、クラスターサイズ分布がシャープなクラスタービームを生成することができれば、真空容器の圧力の増加を最小限に抑え、高フラックスなガスクラスターイオンビームが得られると考えられる。

本研究の目的は、クラスターを生成するノズルの形状及び気体の圧力や温度のパラメータがクラスターのサイズ分布へ与える影響を調べ、その制御の可能性を検討する。そのため、ガスクラスターイオンビームのサイズ分布を計測するための分析装置の

<sup>#</sup> y\_hirano@stn.nagaokaut.ac.jp

開発を行った。

## 2. 超音速ノズルによるガスクラスターの生成

ガスクラスターは、気体を超音速ノズルを用いて真空中に噴出させる際、断熱膨張による冷却により気体温度が沸点を下回ることによって生成される。気相から液相(あるいは固相)に変わる温度は、断熱膨張の式により、次のように表される。

$$T = \left( \frac{P}{P_0 \gamma_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1)$$

ここで、 $P$ は圧力、 $T$ は温度、 $\gamma$ は断熱定数であり、添字の 0 はガス導入部のパラメータを表している。ここで、ガスの導入圧力  $P_0$  を 1 MPa とした場合に取りうる温度変化を図 2 に示す。また、固相になるときの蒸気圧曲線<sup>[10]</sup>の圧力  $P_v$  を合わせて示している。このとき、断熱膨張によって固相になるときの蒸気圧曲線の圧力  $P_v$  と断熱膨張曲線の圧力  $P_a$  の比を表す過飽和度が大きいほど凝縮核を生成し易くなる。このため、超音速ノズルを用いて断熱膨張を促し、凝縮核を生成させることが可能である。

超音速ノズルを用いてガスクラスターが生成される過程を図 3<sup>[10]</sup>に示す。超音速ノズルを通過するガスは、断熱膨張によって冷却されていく。ノズル内で冷却され続けているガスは、相変化を起こすことなく液相あるいは固相領域に入り過冷却状態になる。過飽和度がある一定の値となり、クラスターが生成できる条件下になると凝縮核が形成され始め、また、形成されたクラスターは原子の衝突により大きく成長していく。この凝縮に伴い、潜熱を放出することで、気体の温度と圧力は上昇していき、新たな凝縮核の生成は生じなくなる。

このようにして生成されたクラスターの平均クラスターサイズ  $N$  は、Hagena<sup>[11]</sup>によって経験的に求められており、以下の式で与えられる。

$$N = 33 \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2.35} \quad (2)$$

$$\Gamma^* = K \frac{P[\text{mbar}]}{(T_0[\text{K}])^{2.29}} \left( \frac{0.74d[\mu\text{m}]}{\tan \alpha} \right)^{0.85} \quad (3)$$

$K$  は Ar の比例定数であり 1646、 $d$  はノズル最小断面積部のスロート直径、 $\alpha$  はノズル出口の半角、 $P$  は導入ガス圧力、 $T_0$  は導入ガス温度である。これらの計算より、設計した超音速ノズルのパラメータを図 4 に示す。また、今回測定する導入圧力における平均クラスターサイズを表 1 に示す。

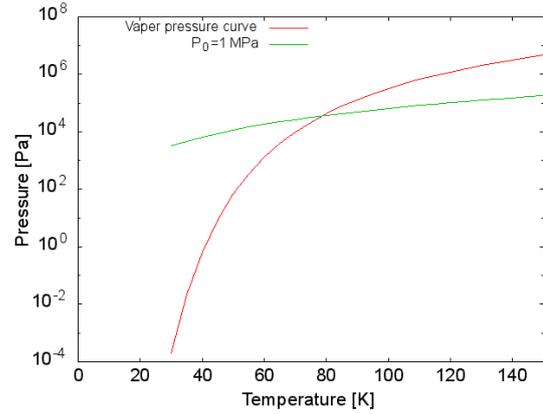


Figure 2: Phase diagram under super saturation.

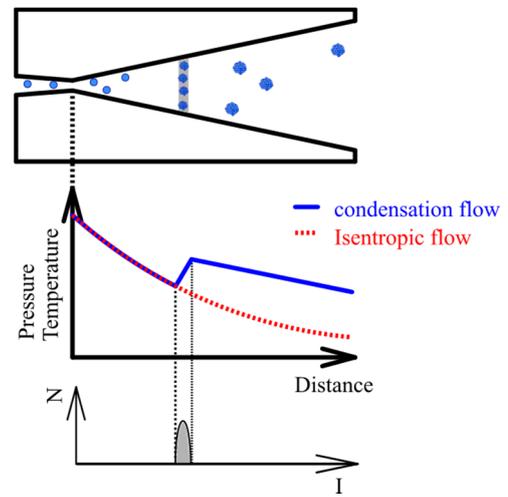


Figure 3: Typical behavior of cluster generation in supersonic nozzle.

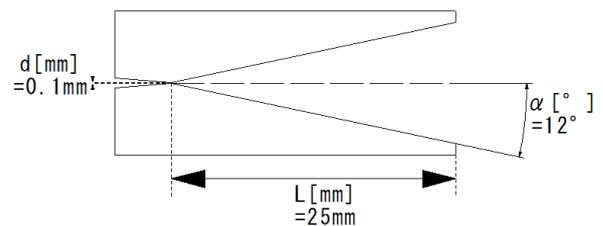


Figure 4: Shape of supersonic nozzle.

Table 1: Mean Cluster Size Under Experimental Pressure

Pin [atm]	7	10	13
N[atoms/cluster]	665	1538	2850

### 3. 分析装置の開発

#### 3.1 実験装置の概要

クラスター生成及び分析装置の概要図を図 5 に示す。装置は、クラスター生成部、イオン化部と検出部の 3 つのチャンバーで構成されている。クラスター生成部で気体の供給時や、イオン化部および測定部の真空度の悪化を防ぐため、それぞれのチャンバーには真空ポンプにより差動排気を行っている。

クラスター生成部は、2 章で設計した超音速ノズルを用いて中性クラスターを生成する。このとき、電磁弁(Parker 社製 Series 9 psi 009-1643-900)を用いてガスをノズルに流入する。真空度の悪化を最小限に抑えるため、開口時間を 2.5ms とした。

また、クラスター生成部とイオン化部の間の壁面に、直径 1mm のスキマー(skimmer)を取り付けてイオン化部に流入する気体の流量を制限している。

生成された中性ガスクラスターをイオン化する方法として電子衝撃法を用いた。イオン化部の概略を図 6 に示す。電子衝撃法は、タングステンフィラメントに電圧( $V_f$ )を印加して熱電子を放出する。これだけでは、十分に電離することが出来ないため、熱電子に衝突電離電圧( $V_e$ )を印加し、生成されたクラ

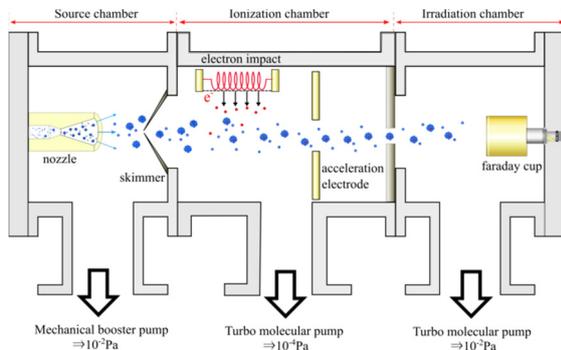


Figure 5: Experimental apparatus.

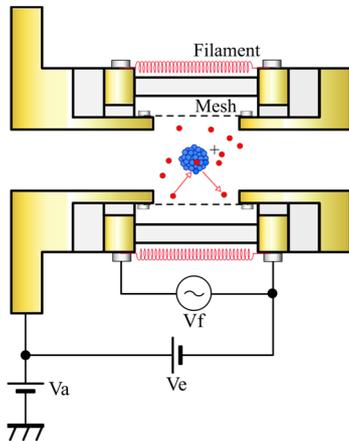


Figure 6: The blueprint of ionization part.

スターに衝突させることで、クラスターを電離する。イオン化したクラスターは、加速電圧( $V_a$ )により加速され、照射チャンバー内に入射する。照射チャンバー内には、ファラデーカップを使用した検出器を設置し、クラスターイオンビームのビーム電流を計測できる。このとき、電子放出による電子がファラデーカップに侵入することを防ぐため、ファラデーカップに負バイアスを印加して二次電子の除去を行っている。

#### 3.2 クラスターサイズの測定方法

クラスターサイズの測定には、加速されたクラスターの質量差を利用し飛行速度を測定する飛行時間(TOF: Time-of-Fight)法を用いた。飛行時間および距離を定義するため、測定時以外は静電偏向によりビームを偏向させる。測定時には、静電偏向をスイッチング素子で短絡させ、ファラデーカップへ直進してきたガスクラスターイオンビームのみを測定する。静電偏向による変位量  $Y^{[12]}$  は、次の式で表すことができる。

$$Y = \frac{eV_{def}bL}{mdV_a^2} \quad (4)$$

ここで、 $e$  は素電荷、 $V_{def}$  は偏向電圧、 $b$  は電極長さ、 $L$  はドリフト距離、 $m$  は Ar の質量、 $d$  は偏向電極の電極間距離、 $V_a$  は加速電圧を表している。本実験では、偏向電圧  $V_{def}=500V$ 、電極長さ  $b=20mm$ 、ドリフト距離  $L=300mm$ 、偏向電極の電極間距離  $d=18mm$ 、加速電圧  $V_a=35V$  と設計し、そのときの、粒子軌道変位の見積った。図 7 はクラスターの粒子軌道変位量を示している。検出部とイオン化部を差動排気しているアパーチャーは、半径 4 mm としていることから、約 2000 個までのクラスターであれば軌道を曲げることができる。これは、表 1 に示した平均クラスターサイズよりも大きく、クラスターのサイズ分布の計測は可能である。

ファラデーカップにより計測した結果を、時間分布からクラスターサイズ分布に置き換えるため、以下の式で算出を行うことができる。

$$N = \frac{2qVa}{m} \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (5)$$

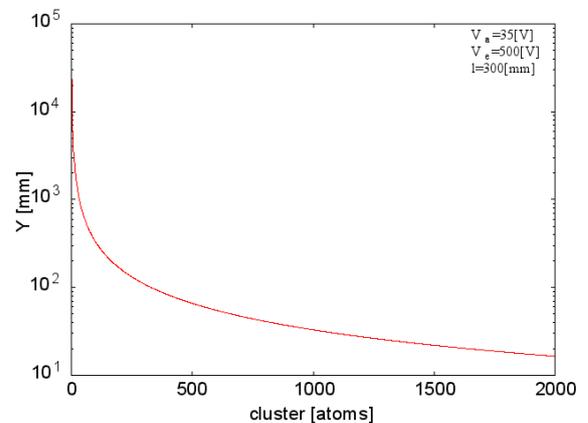


Figure 7: Cluster displacement by electrostatic deflection.

#### 4. 実験結果と考察

電磁弁を開口させてから、クラスターイオンが検出される時刻を評価するため、静電偏向を用いないで検出した。その測定結果を図 8 に示す。時刻 0 は電磁弁を開放した時刻である。その結果、約 3.5ms からファラデーカップの信号が確認できた。これにより、クラスターイオンが生成されていることが確認できる。

また、静電偏向によるクラスターイオンの挙動を確認するため、静電偏向電極に 25V の電圧を定常に印加した場合と、10  $\mu$ s スwitching素子で短絡をした場合のファラデーカップの信号を比較した。その結果を図 9 に示す。図 9(a)より、定常的に偏向電圧を印加した場合には、3.5ms~5ms の間でファラデーカップの信号が低下していることが確認できる。この結果より、偏向電圧を印加することでクラスターイオンを偏向させることができていることが確認された。また、図 9(b)は図 9(a)の信号と図 7 の信号を拡大したものであるが、偏向電圧印加前と比べ、約 0.3ms 分の信号が検出されなかった。これは、静電偏向への印加電圧によって、クラスターサイズの小さな粒子が検出されていないことを示している。

ここで、0.3ms までに到達するクラスターサイズを(5)式により見積もると約 200 であった。

図 10 に、導入ガス圧力  $P_{in}=7, 10, 13$  atm と変化させたときのクラスターサイズ分布を算出した結果を示す。この結果より、導入ガス圧力を高くすることで、クラスターサイズが大きくなっていることがわかる。しかしながら、導入ガス圧力が低い場合には大きなクラスターサイズの信号が大きく検出されているため、より分解能を高める必要がある。そのためには、クラスターサイズ分析装置のゲート時間の短縮、ドリフト距離の確保を行う必要がある。

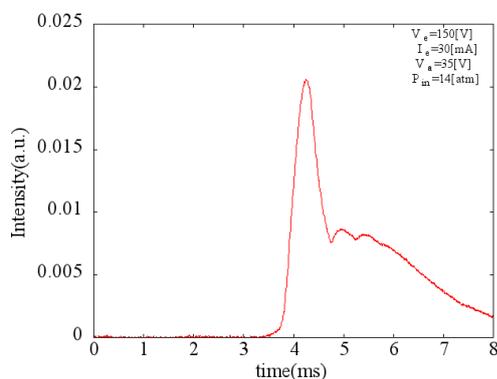


Figure 8: Ar cluster ion beam intensity without electrostatic deflection.

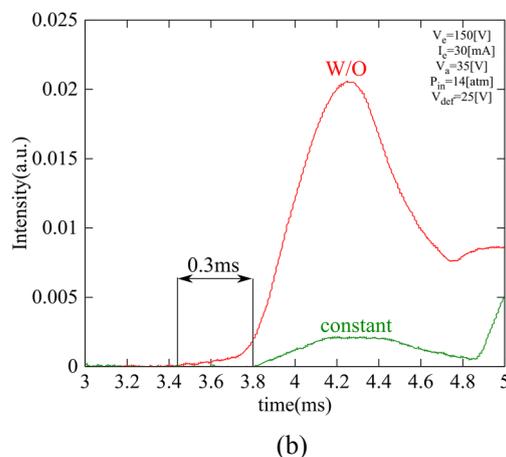
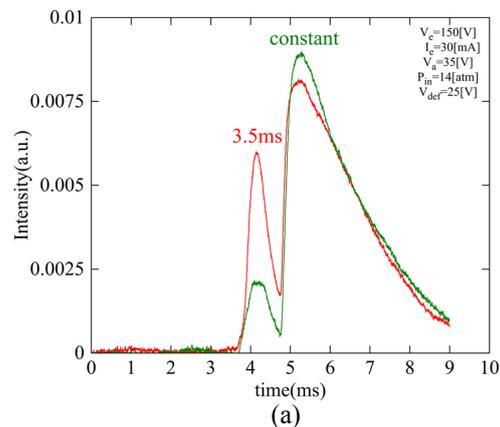


Figure 9: Comparison of Ar cluster ion beam intensity at different electrostatic deflection. (a)whole evolution, (b)3ms-5ms evolution.

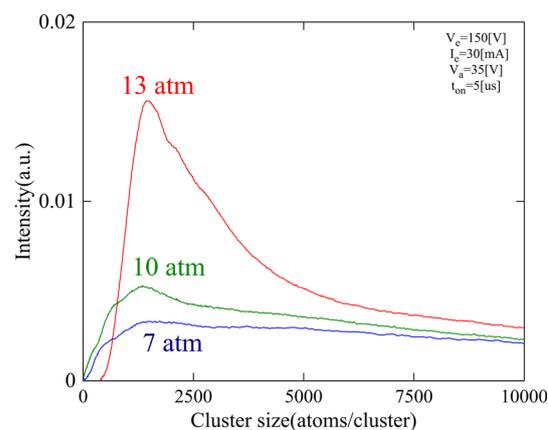


Figure 10: TOF spectra of Ar cluster ion beam at different gas pressure.

## 5. まとめ

クラスターを生成するノズルの形状及び気体の圧力や温度のパラメータがクラスターのサイズ分布へ与える影響を調べ、その制御の可能性を検討するため、クラスターサイズ分布の分析装置の開発を行った。

まず、ガスクラスターイオンビームを形成するため、超音速ノズルを設計し、初期導入圧力を変えることでクラスターのサイズ分布を変化させた。また、クラスターのサイズ分布を評価するため静電偏向型TOF法により観測を行った。この結果、設計した超音速ノズルを用いてクラスターイオンビームが生成されていること観測した。また、クラスターサイズ分析装置の評価を行うため、初期導入ガス圧力に対して、サイズ分布の評価を行った結果、初期導入圧力に対する平均クラスターサイズの定性的な依存性は確認できたが、導入ガス圧力が低い場合には大きなクラスターサイズの信号が大きく検出されているため、より分解能を高める必要がある。そのためには、クラスターサイズ分析装置のゲート時間の短縮、ドリフト距離の確保を行う必要がある。

## 参考文献

- [1] I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki, and N. Toyoda : Nucl. Instrum. Methods B **163**, 944 (2000).
- [2] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick Mater. Sci. Eng. R, **34**, 231 (2001).
- [3] N. Shimada, Y. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, K. Goto, and T. Sugui : J. Mat. Chem. Phys. **54**, 80 (1998).
- [4] H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada : Nucl. Instrum. Methods B, **121**, 489 (1997).
- [5] I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki, and N. Toyoda : Nucl. Instrum. Methods B, **164**, 944 (2000).
- [6] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick : Mater. Sci. Eng. Res., **34**, 231 (2001).
- [7] K. Ohwaki, Y. Dake, N. Toyoda, I. Yamada / Nucl. Instr. and Meth. B, 241, 614–617 (2005).
- [8] N. Toyoda et al. / Nucl. Instr. and Meth. B 242 (2006) 466–468.
- [9] A. Ryzhov, G. Pirumov, N. Gorbunov. / "Nonequilibrium Condensation in High-speed Gas Flows".
- [10] O.F. Hagen, Rev. Sci. Instrum., **63**, 4 (1992).
- [11] 石川 順三. "荷電粒子ビーム工学" コロナ社(2001).