

TOF 質量分析装置によるクラスターのレーザー解離

Laser Fragmentation of Clusters Using TOF Mass Spectroscopy

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 * 木村 大 (東大工院)

機学 山本 愛彦 (東大工学)

伝正 井上 満 (東大工)

Shigeo MARUYAMA, Dai KIMURA, Akihiko YAMAMOTO and Mitsuru INOUE

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The photo-fragmentation characteristics of small silicon clusters were studied with the reflectron type time-of-flight (TOF) mass spectrometer. Positive silicon clusters of 1 to 11 atoms were generated by the laser-vaporization supersonic-expansion cluster source. The 3rd harmonics of Nd:YAG laser was irradiated to the cluster beam in the field free region before the reflectron. The reflectron voltages were adjusted so that the fragments which have lower kinetic energy could be distinguished by the arrival time to the MCP ion detector. It

was demonstrated that the daughter ions from Si_x ($2 \leq x \leq 6$) could be detected by this simple technique. All silicon clusters tested [Si_x^+ ($2 \leq x \leq 6$)] showed a simple successive single neutral atom loss characteristics [$\text{Si}_x^+ \rightarrow \text{Si}_{x-1}^+ + \text{Si}$].

Key Words: Time of Flight, Cluster, Laser, Fragmentation, Reflectron

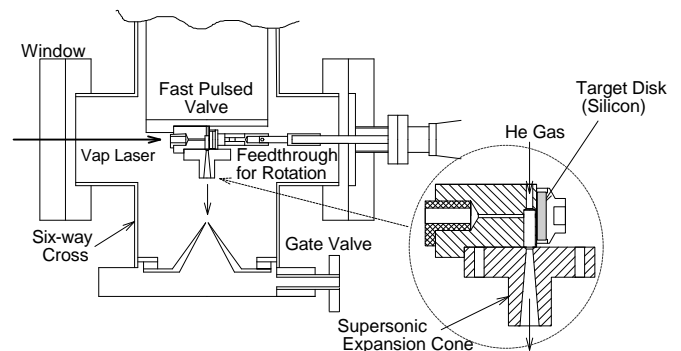


Fig. 1 Schematics of cluster source apparatus

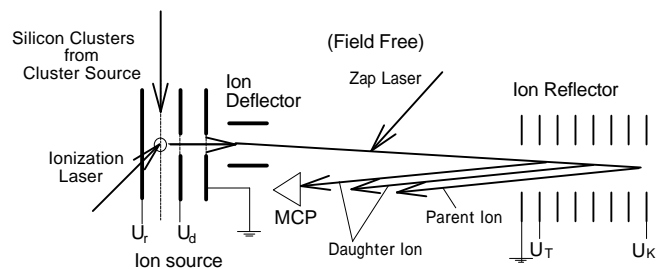


Fig. 2 Schematics of acceleration and TOF region

1. はじめに 原子・分子ビームを用いた薄膜生成技術において原子・分子クラスターの存在が薄膜性状に本質的な影響を与えることが明らかとなっており、さらに、これらのクラスターに対するレーザー光を用いた制御の可能性が示唆されている。より一般的には、相変化や相界面の伝熱現象の分子レベルからの解明の過程で、分子・原子クラスターが重要な役割を演ずること、および、レーザー光を用いた界面現象の制御の可能性も議論されている。ところが、原子・分子クラスターとレーザー光との干渉に関しての物理機構には未知の部分が多い。理論的には、量子分子動力学法を用いた取り扱いが進められているが、実験的にそれぞれのサイズのクラスターが一定の波長のレーザー光によってどの様に干渉を受けるかの基礎的な知見が渴望されている。著者らは、実験的にレーザー蒸発超音速膨張クラスター源を用いて一定のサイズレンジの原子・分子クラスターを生成し、レフレクトロン型質量分析装置による質量分析を行ってきており⁽¹⁾、本報では、飛行中のシリコンクラスターイオンに一定波長のレーザー光を照射することによって、クラスターの解離の挙動を検討した。

2. 実験装置 実験装置の概略図を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。実験装置は大別してクラスター源部、イオン加速部および TOF (Time of Flight) 質量分析部に分かれており、分子ターボポンプによって 5×10^{-9} Torr の高真空背圧が実現できる。Fig. 1 に示すように、クラスター源部では、上方のパルスバルブの開放により背圧 10 気圧の容器から生じるヘリウムガス流中で、サンプルホルダーに取り付けたシリコンのサンプルが集光された蒸発用レーザー (Vap

Laser) を受けて蒸発する。シリコン蒸気はヘリウムガス中での衝突でクラスターとなり、さらに超音速膨張によって冷却されてクラスタービームとして下方のイオン加速部に送られる。

生成されたクラスターは、Fig. 2 に示すように、イオン加速部において、イオン化用レーザー (Ionization Laser) によってイオン化されると同時に予め電極間に加えられた電場によって二段加速される。そして、イオン偏向板 (Ion Deflector) により飛行方向を補正された後、レフレクトロン (Ion Reflector) により跳ね返されて、マイクロチャンネルイオン検出器 (MCP) に入る。また、各検出器はデジタルストレージオシロスコープ (DSS) に接続されており、各クラスターの飛行時間を求め、既知の装置寸法、加速電圧

を用いて飛行時間に対応するクラスター質量を演算し質量スペクトルを得ることができる。パルスバルブ、レーザーのタイミング用遅延回路と DSS の設定・読み込みは、GP-IB を介してパソコンで制御される。

以上が通常の質量分析であるが、本報ではレフレクトロンの前方でクラスターにレーザーを照射して解離させる。本来レフレクトロンの役割は、イオン化時点でのクラスターの空間的広がりによってクラスターに与えられる運動エネルギーがわずかに異なるため、高エネルギーのクラスター（速度大）ほどレフレクトロンの奥で反射させて飛行時間を増やして MCP のところで収束させることである。レフレクトロンの前で解離した場合には、その質量によってレフレクトロンでの行程が大きく異なるので、異なる質量のフラグメントの MCP への到着時間は異なってくる。

既知の装置寸法及びそれぞれの電圧値を用いて、目的のイオンに当てるために解離用レーザーを照射するべき時間（Zap Time）、解離したフラグメントイオンが MCP に到達する時間を計算した結果を Table.1 に示す。レフレクトロンの全体を使うように $U_i=2.4\text{kV}$, $U_d=1.9\text{kV}$, $U_T=0.7\text{kV}$, $U_K=2.2\text{kV}$ として計算している。ただし、カッコ付きで示したイオンはレフレクトロンの先端で反射するために、それ以下の質量のイオンと分離が困難である。

尚、今回の実験では蒸発用に Nd:YAG レーザー（2 倍波, 532nm, 50mJ/pulse）、イオン化用にエキシマレーザー（ArF, 193nm, 14mJ/cm²）、解離用に Nd:YAG レーザー（3 倍波, 355nm, 40mJ/cm²）を用いた。

Table.1 Calculated arrival time of fragments

Parent Ion	Zap Time (μs)	Arrival Time (μs)	Arrival Time of Daughter Ion (μs)					
			Si	Si2	Si3	Si4	Si5	Si6
Si2	8.83	30.46	24.31					
Si3	10.82	37.30	26.39	32.37				
Si4	12.49	43.07	29.57	34.39	38.82			
Si5	13.97	48.15	32.96	36.22	40.48	44.36		
Si6	15.30	52.75	(36.03)	38.72	42.12	45.77	49.29	
Si7	17.67	56.98	(38.86)	(39.20)	43.65	47.22	50.54	53.77

3. 実験結果と考察 クラスター源で生成されたシリコンクラスターの代表的な質量スペクトルを Fig. 3 に示す。以後、スペクトルは全て 100 回分のデータを平均したものである。質量が大きくなるとともにスペクトルのピークが小さくなる傾向があるが、Si₆ に関しては例外的に大きなピークが得られている。この傾向は 266 nm のレーザーでイオン化した既報⁽¹⁾の結果ほどは顕著ではなく、おそらくより大きなクラスターのイオン化時の解離によって比較的安定な Si₆⁺が多くなると考えられる。

例えば、飛行中の Si₆ に直交方向から解離用レーザーを照射する場合、飛行速度が約 50mm/μs であるから、レーザーの直径 5mm がおよそ 0.1μs あるいは質量では 2 amu に対応する。このため、完全に Si₆ のみを照射する条件となっている。この結果得られたスペクトルは Fig. 4（上部）となる。比較のため下部に解離用レーザーを照射しない場合のスペクトルを示してある。横軸はイオン化用レーザー照射からの時間である。計算されたところにフラグメント Si₅ (49.29μs) 及び Si₄ (45.77μs) のピークが観察される。解離用レーザーを照射しない場合にも同じ場所に小さなピークが認められるが、これは、イオン化用レーザーの照射によって少し遅れて 2 段加速部を出てからレフレクトロンに到着する以前に解離したものと考えられる。フラグ

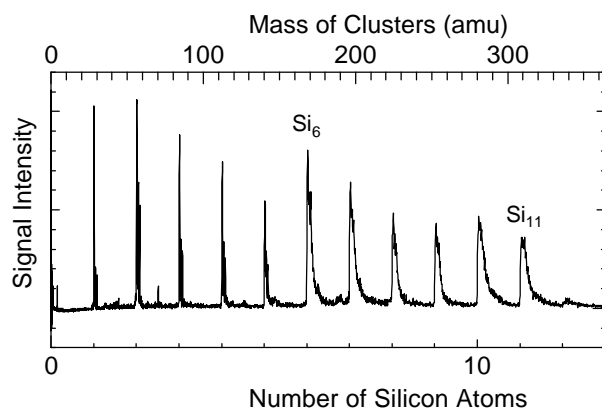


Fig. 3 TOF mass spectrum of silicon clusters

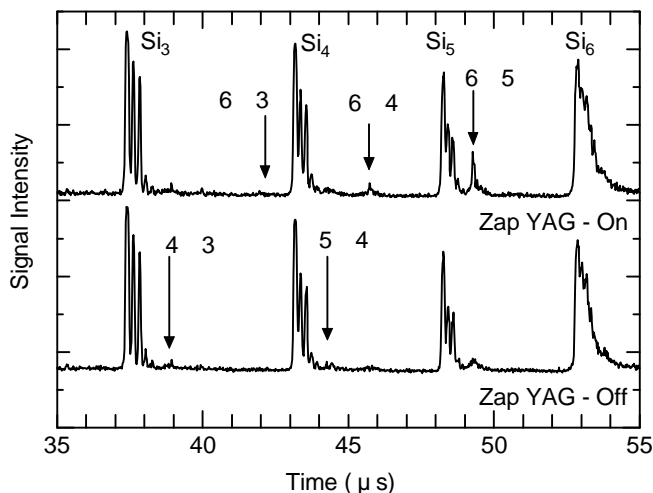


Fig. 4 Spectra of fragment clusters of silicon

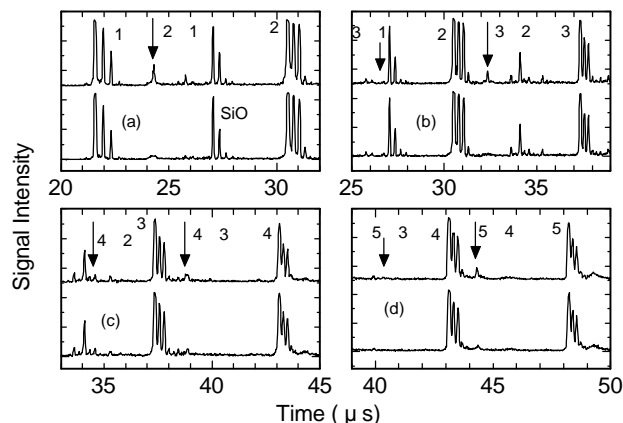


Fig. 5 Fragments of various silicon clusters from

メントのピークは Si₅ よりも Si₄ の方が小さく、Si₃ と Si はその存在を確認することが出来ない。フラグメント Si₂ は Si₃ (親イオン) のピークと重なってしまい現在の設定では確認ができない。

Si₆ の他にも原子数 2~5 までのクラスターについて同様にレーザー解離の実験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。それらの解離過程は概して同じ傾向を示している。すなわち解離させるイオンよりシリコン数が 1 つ少ないフラグメントイオンのスペクトルのピークが大きくなっている。また Fig. 4, 5 では、フラグメントを見えやすくするために DSS のレンジを小さくしており、同位体分布の最大のもの

はおおよそオーバーレンジとなっているので注意が必要である。いずれの場合もシリコンの原子1個が失われたピークのみが判別可能である。

4. 結論 飛行中のクラスターに直交方向から解離レーザーを当てることによって一定の大きさのクラスターを解離させ、レフレクトロンを経たMCPへの到着時刻の差異からそのフラグメントを検出できることを実証した。また、 Si_x^+ ($2 \leq x \leq 6$)に対する355 nmのレーザーによる解離実験では全て $\text{Si}_x^+ \rightarrow \text{Si}_{x-1}^+ + \text{Si}$ の形で中性のシリコン原子が失われる過程が検出された。

文献 (1)S. Maruyama et al., Microscale Thermophysical Engineering, 1-1 (1997), 39.