

FT-ICR によるシリコンクラスターイオンとエチレンの化学反応

(東大工総合試験所¹・東大院工²)

河野正道¹, 井上修平², 吉田哲也², 丸山茂夫^{1,2}

Chemical reactions of silicon cluster ions with C₂H₄ by using FT-ICR mass spectrometer

(1.Eng.Res.Institute, The Univ. of Tokyo, 2.School of Eng., The Univ. of Tokyo²)

M. Kohno¹, S. Inoue², T. Yoshida² and S. Maruyama^{1,2}

【はじめに】薄膜生成プロセスなどで原子・分子クラスターの挙動が重要な問題となり，理論的な興味に加えて，クラスターの基礎的な理解の必要性が高まってきている．著者らは潜在的に極めて高い質量分解能を有し，大きなクラスターを扱うフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) 装置¹⁾を設計製作し，クラスタービーム源からの直接イオンビーム入射を可能とした．今回は FT-ICR を用いてシリコンクラスターイオンとエチレン分子の化学反応実験を行ったので報告する．

【実験】図 1 に FT-ICR 質量分析装置を示す．FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析である．シリコンクラスターイオンは，レーザー蒸発超音速膨張クラスター源によって生成され，6Tesla の超伝導磁石内の ICR セルに直接導入される．この際にヘリウムとともに超音速で飛行するクラスターイオンを減速し，Front Door 電極 Back Door 電極の間に閉じこめる．クラスターイオン群に適当な変動電場を加え，円運動の半径を十分大きくした上で検出電極間に誘導される電流を計測し，得られた波形をフーリエ変換することにより質量スペクトルを得た．

【結果と考察】図 2 に FT-ICR にて測定した一例としてシリコンクラスター正イオン 15 量体 (Si₁₅⁺) とエチレンの化学反応過程を示す．(a) はレーザー蒸発法によって生成されたシリコンクラスター正イオンを FT-ICR に直接導入する事によって測定した質量スペクトルである．今回は Si₁₁⁺ ~ Si₂₀⁺ が効率よく ICR セルにトラップされるように減速管の電圧を調整した．ICR セルにトラップされたイオンをアルゴンガス (1×10⁻⁵ Torr 5 秒) にて室温程度まで冷却した後，SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) と呼ばれる手法を用いて目的とするサイズのクラスターイオンのみを ICR セルに残す (b)．SWIFT 後，再度アルゴンガス (1×10⁻⁵ Torr 5 秒) にてクラスターイオンを冷却した後に，反応実験を行う．図 2(c),(d),(e) はそれぞれエチレンガス (1×10⁻⁵ Torr) と 0.5, 5, 15 秒反応させた場合の結果である．0.5 秒反応させた場合 (c) では，エチレン分子が一個付着した Si₁₅E₁⁺ が強く観測されていることが分かる．5 秒反応させた場合 (d) では，付着す

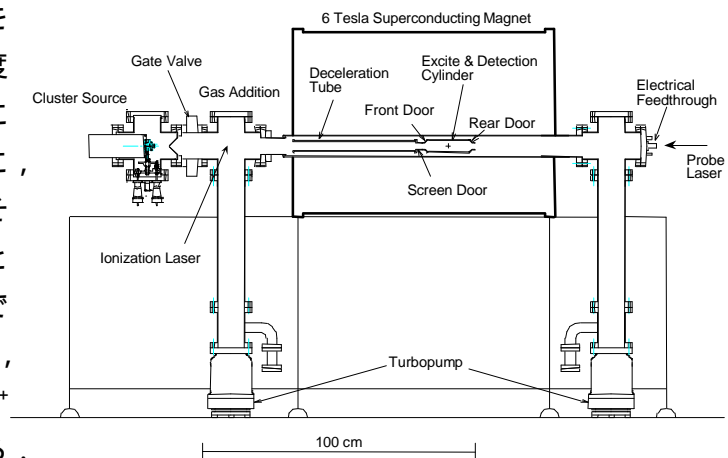


図 1 FT-ICR 質量分析装置

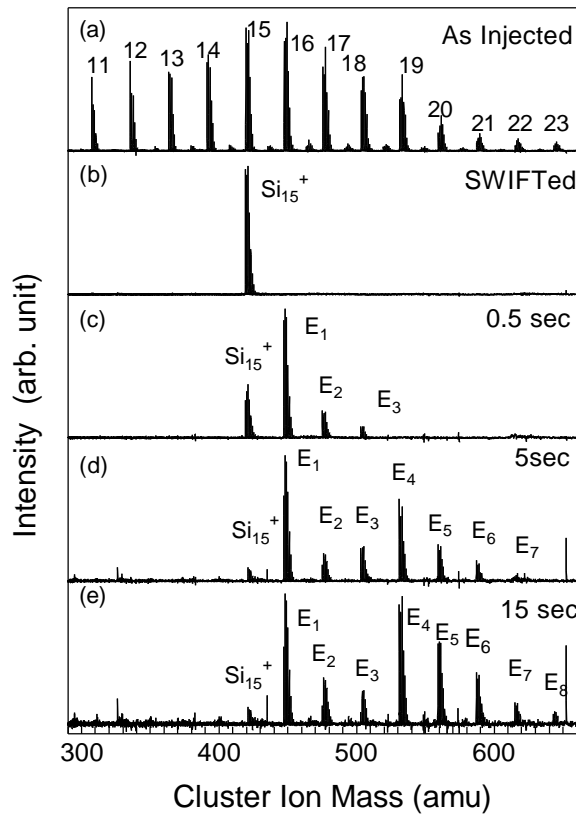


図2 Si_{15}^+ とエチレンの反応過程。(a) 入射直後、(b) SWIFTed Si_{15}^+ 選択後、(c) 0.5秒反応、(d) 5秒反応、(e) 15秒反応。 $\text{Si}_{15}(\text{C}_2\text{H}_4)_n^+$ を E_n と表記。

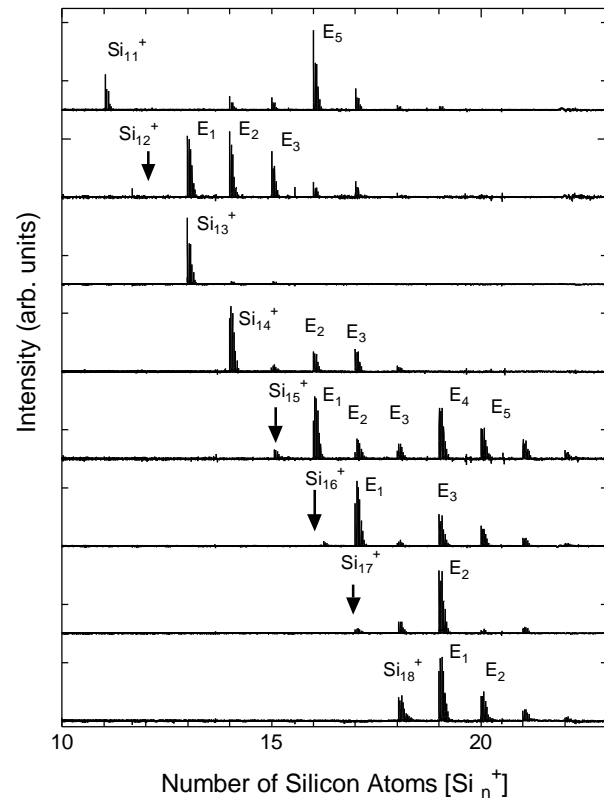


図3 Si_n^+ ($n=11 \sim 18$)とエチレンを10秒間(Si_{11}^+ 、 Si_{12}^+ のみ5秒間)反応させた場合の反応生成物

るエチレン分子の数によって反応性が大きく変わってくる様子が見え、 $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$ と $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ の反応性が低いことが考えられる。また15秒反応させた場合(e)で観測された、反応生成物は5秒反応させた場合(d)とほぼ同じであった。従って今回の実験条件では5秒以降においては反応が大きく進行していないと考えることができる。この最終状態の存在は、逆反応も含めた化学平衡とも考えられるが、シリコンクラスターに関しては多くの構造異性体が存在し、イオンドリフトチューブを用いた反応実験²⁾やFT-ICRを用いたレーザーアニーリング実験³⁾によって異性体によって反応性が大きく異なることが知られていることから、各構造異性体ごとに反応が終わった状態であるとも考えられる。また場合によってはエチレンの化学吸着後、その吸着サイトに応じた異性化が起こっている可能性もある。図3は各サイズのシリコンクラスター正イオン(Si_n^+ $n=11 \sim 18$)とエチレンを10秒間(Si_{11}^+ 、 Si_{12}^+ のみ5秒間)反応させた場合の反応生成物である。いずれのサイズのクラスターでもこれ以上の時間反応させても反応はほとんど進行しなかった。15量体から18量体のサイズ領域では、シリコン原子数とエチレン分子数の合計が19(例 $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$)となる反応生成物が特異的に安定的であることがわかった。今後ある特定の反応生成物に対する反応性やレーザーアニーリング実験を行い構造異性体について検討する。

1) S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., **61**, 3686, (1990).

2) M. F. Jarrold et al., J. Am. Chem. Soc., **114**, 459, (1992).

3) S. Maruyama et al., J. Chem. Phys., **93**, 5349, (1990).