

Si クラスタと NO の反応及びそれに伴う解離

Chemical Reaction of Si Cluster with NO and Involved Dissociation

機学 *井上 修平 (東大院工) 化正 河野 正道 (東大工)
伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Shuhei INOUE, Masamichi KOHNO, and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Chemical reaction of small silicon cluster ions (Si_n^+ ; $13 \leq n \leq 24$) with nitric oxide was studied by using the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Silicon clusters were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to FT-ICR mass spectrometer. Fully thermalized clusters were reacted with NO in the ICR cell. Combined with the similar results for larger clusters, the following reaction mechanism of Silicon clusters with NO was confirmed. The primary reaction is the exchange of a Si atom with N atom as $\text{Si}_n^+ + \text{NO} \rightarrow \text{Si}_{n-1}\text{N}^+ + \text{SiO}$. Then smaller clusters than Si_{23}N^+ (with exceptions for Si_{16}N^+ and Si_{20}N^+) fragment to much smaller clusters. The general trend can be explained that the small cluster cannot survive with the reaction heat. On the other hand, the magic number of Si_{16}N^+ and Si_{20}N^+ probably reflects the geometrical special stability.

Key Words: FT-ICR, Chemical Reaction, Silicon Cluster, Mass-Spectroscopy, Laser-Vaporization

1. 序論

半導体産業においてシリコン酸化膜や窒化膜が重要な役割を果たすがこれらの薄膜の特性はほとんど知られていない。また近年半導体の微細化が進むにつれ、これらの膜の大きさもクラスタの領域に近づいている。そのためクラスタの構造や特性を知る必要があるが、クラスタの反応性というのはその電子構造に密接に関係している。本研究では極めて高い質量分解能を持ち、大きなクラスタを扱うことのできるフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置^(1,2)(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, (FT-ICR) mass spectrometer)にレーザー蒸発・超音速膨張クラスタースourceを取り付け、レーザー蒸発によって生成されたシリコンクラスタと一酸化窒素との化学反応性を調べた。

2. 実験装置・方法

ICR セルは内径 84mm の超高真空用のステンレス管 (SUS316) の中に納められており、この管が NMR 用の極めて均一な磁場を発生させる 6Tesla 超伝導磁石を貫く設計となっている。2つのターボ分子ポンプ(300ℓ/s)と前段のターボ分子ポンプ (50ℓ/s) により背圧約 3×10^{-10} Torr の高真空を実現する。クラスタ源で生成されたクラスタイオンはスキマーを通った後、減速管で一定電圧分の並進エネルギーを奪われ減速させられる。その後 5V と 10V の電圧をかけられている 2枚の極板 (Front Door, Rear Door) 間にお

いて Front Door を越え、Rear Door を越えることのできないエネルギーを持つクラスタ群が ICR セル内部にトラップされる。Fig.1 はレーザー蒸発法により生成され、ICR セル内にトラップされたクラスタの質量スペクトルである。このとき減速管の電圧を適当に調節することにより、実験に最適な質量分布を得ることができる。Fig. 2(a)は Fig. 1 と同じである。Fig. 2(b, d)はセルにトラップされたクラスタ (Fig. 2(a)) に対し SWIFT(Stored Waveform Inversed Fourier Transform) という手法を用い、目的とするサイズ (Si_{23}^+ , Si_{24}^+) 以外のクラスタをセルから追い出した後、クラスタの内部温度を下げるため Ar ガス(1×10^{-5} Torr 室温)と衝突させ室温程度まで冷却した状態のスペクトルである。Fig. 2(c, e)はこのようにしてある程度条件の整ったクラスタに対し、一酸化窒素ガス(1×10^{-6} Torr, 2s)を反応させた結果である。

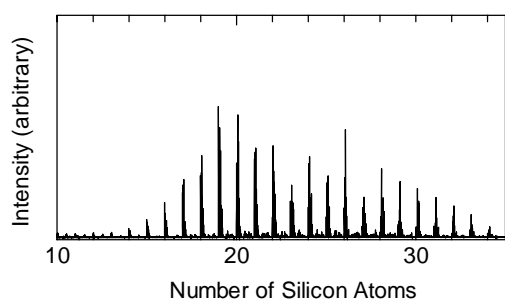


Fig. 1 A typical FT-ICR mass spectrum

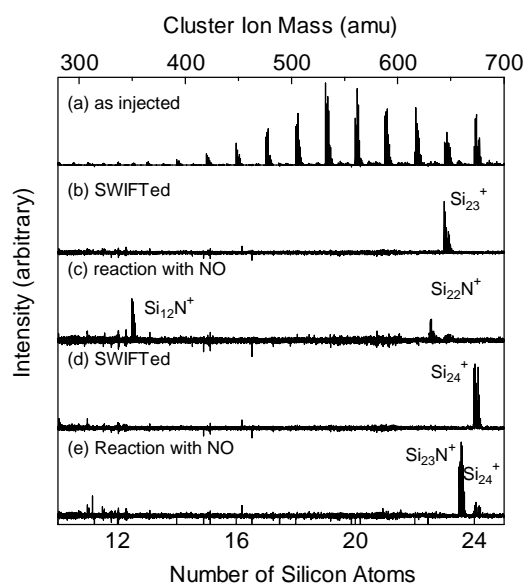
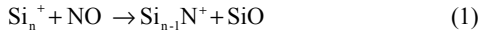


Fig.2 FT-ICR mass spectra of the reaction process

3. 結果及び考察

Fig.2(c, e)よりシリコンクラスターと NO との反応では、式(1)のような Si 原子の引き抜き反応が起きると考えられる。



さらに Fig. 2(c)では反応による発熱で生成物が解離反応を起こすと考えられる。これらの結果は既報⁽³⁾と同様であるが、既報においては装置の都合上シリコンの 11 量体以上しか励起することができず、また実験範囲も 20 量体以上に限っていたため 23,24 量体を境にこのような反応が起きるといって断言できなかったが、Fig. 3 に示す本報のより小さなクラスターに対する反応実験の結果から、このサイズを境として解離反応の有無が起きるといことが明らかとなった。

Fig. 3 に $\text{Si}_{15}^+ \sim \text{Si}_{22}^+$ を選択して NO と反応 (1×10^{-6} Torr, 2s) させた結果を示す。24 量体以上では反応後の解離が全く見られない。23 量体以下のサイズ (Si_{17}^+ と Si_{21}^+ を除く) では引き抜き反応の後、解離パターンが、Table1 に示すレーザーによる解離実験及び過去の解離実験の結果^(5, 6) とある程度一致する。ここで n は親クラスターのサイズであり、表の中の数字はそれぞれの実験により解離した子クラスターのサイズを示している。NO との反応による解離では、初期過程において Si 原子が一つ引き抜かれているため、一つ上のサイズと比べている。このことから反応過程の傾向としてある程度大きなサイズの場合、クラスター自身が反応による発熱を自分の振動モードでエネルギーを吸収することができるが、サイズの小さなクラスターでは、反応熱を自分の振動で吸収しきれないため、そのエネルギーを逃がすために解離に至ってしまうと考えられる。

しかし、 Si_{17}^+ と Si_{21}^+ で例外を示すこと、また 23, 24 のサイズを境として反応の様相が極めて顕著に変わることを考慮すると、Jarrold⁽⁴⁾らがシリコンクラスターの Ion Drift 実験において 25 量体前後で構造が変化すると報告しているような、構造の変化が関係していると考えられる。

また、Fig.3 で Si_n^+ ($17 \leq n \leq 23$) において Si_6^+ の存在が確認されるがこれは反応に実験によるものではなく SWIFT

Table1 Dissociation Pattern of Si clusters

n	present	n	Laser	Laser (5)	Collision (6)
	React				
15	7	14	n/a	7,6,8,10	7, 8
16	8	15	8, 9	8, 9	8, 9
17	no	16	10	10, 6, 4	10, 6
18	7	17	10, 11	10, 11, 7	10, 11
19	11, 8	18	11	11, 15, 17, 8	11
20	12	19	9, 10, 12	9, 10, 6, 7, 12, 13, 16	9, 12
21	20	20	10	10, 6-11	10
22	11,(21)	21	11	11, 6-10	11
23	12	22	12, 15	12, 15, 10, 6	12, 15
24	no	23	13, 16	10, 13, 11, 16, 6, 7	13, 16

*Bold numbers represent the primary product.

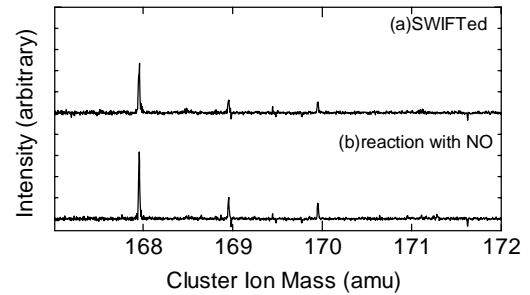
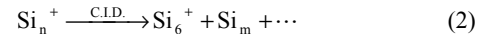


Fig. 4 Unreactive Si_6^+ produced by SWIFT

によってできたものと考えられる。Fig. 4 に示すとおり 6 量体は SWIFT 後すでに存在している。これは式(2) に示すように SWIFT により 24 量体以外の質量を持つクラスターが激しくサイクロトロン運動をするときセル内部の残留ガスと衝突してきたものと考えられる。一般的にクラスターサイズの大きな方がイオン化ポテンシャルの関係上イオンになりやすいと考えられるので、 Si_6^+ 以外の副産物は見られなかったことからクラスターがバラバラに解離したと考ええる⁽⁵⁾。



また反応後シリコンの 6 量体が残っていることからシリコンの 6 量体が極めて一酸化窒素に対して安定であるということがうかがえる。このことと同様のことが $\text{Si}_{19, 22}^+$ の SWIFT 後に生じる 10 量体に対しても言える。

4. 結論

一酸化窒素とシリコンクラスターの反応では、シリコン原子の引き抜き反応が起きることが確認された。シリコンの 23, 24 量体を一つの境に反応後の解離の有無があり、それがある程度クラスターの内部構造の違いを示すものであるということが分かった。また、シリコンの 6 量体及び 10 量体が一酸化窒素との反応に対しても安定に存在することが分かった。

本研究の遂行に当たり、文部省科学研究費基盤研究 12450082 及び奨励研究 11750155 を受けた。

5. 参考文献

- (1) S. Maruyama 他 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, 61-12, 1990, pp. 3686-3693.
- (2) 丸山茂夫, 他 2 名, 日本機械学会論文集(B編)65-639, 1999, pp. 3791-3798.
- (3) 丸山茂夫, 他 2 名, 伝熱シンポジウム要旨集, 2000 年
- (4) Robert R. Hudgins, 他 3 名, *J. Chem. Phys.*, 111-17, 1999, pp. 7865-7870.
- (5) Q. L. Zhang, 他 4 名, *J. Chem. Phys.*, 88, 1988, 1670-1677.
- (6) Alexander A. Shvartsburg, 他 5 名, *Phys. Rev. Lett.*, 81-21, 1988 4616-4619.

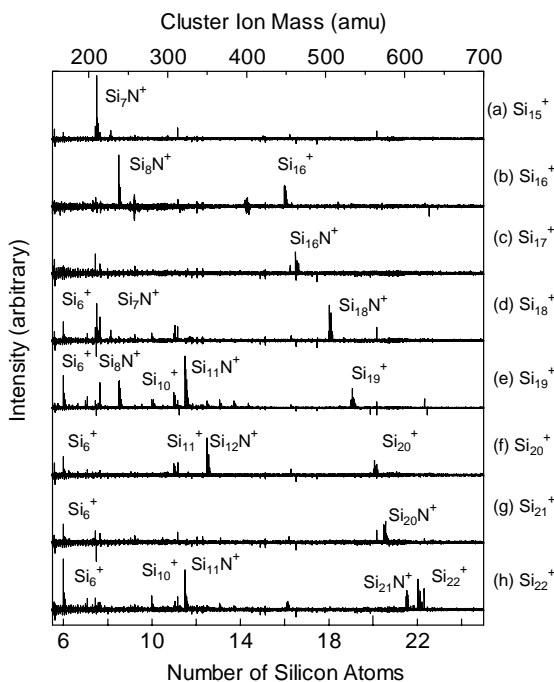


Fig. 3 Chemical Reaction of Si cluster with NO