

FT-ICR によるシリコンクラスター、 金属・炭素混合クラスターの化学反応

(東大工総合試験所¹・東大院工²)

こうのまさみち よしだてつや いのうえしゅうへい まるやましげお
河野正道¹，吉田哲也²，井上修平²，丸山茂夫^{1,2}

Chemical Reactions of Silicon Clusters and Metal-Carbon Binary Clusters by Using FT-ICR

(Eng. Research Institute, The Univ. of Tokyo¹ School of Eng., The Univ. of Tokyo²)

Masamichi Kohno¹, Tetsuya Yoshida², Shuhei Inoue² and Shigeo Maruyama^{1,2}

Mass-selected silicon cluster ions were levitated in a Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometer and monitored during chemisorption reaction with ethylene (C₂H₄). Through measurements of "time-dependency" of this reaction process, drastic change of the reactivity depending on the number of absorbed ethylene was observed, in addition to the strong dependency to silicon cluster size.

1. 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、これらの基礎的な理解の必要性が高まってきている。そこで、著者らはレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源によって生成された、炭素クラスター、シリコンクラスター、銀クラスターなどの質量分析を飛行時間法 (TOF) を用いて行ってきた。本報では、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¹⁾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) 装置を設計製作し、その基本性能を確認した。またこの FT-ICR を用いてシリコンクラスターおよび金属原子が配位した炭素クラスターの質量分析・化学反応実験を行ったので報告する。

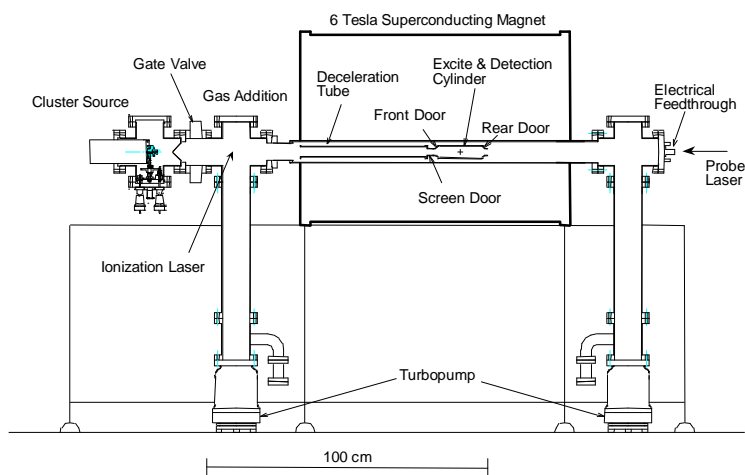


Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer with direct injection cluster beam source

1) S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., 61-12 (1990), 3686.

FT-ICR・Silicon Clusters・Chemical Reaction

2. 実験 Fig. 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, レーザー蒸発法によって生成し, 6 Tesla 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.

3. 結果と考察 Fig. 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 (Si_{15}^+) 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. 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) という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, 反応実験をおこなう. Fig. 2(c) はエチレンガス (1×10^{-4} Torr) と 0.5 秒反応させた場合の結果である. エチレン分子が一個付着した $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$ が強く観測されていることが分かる. 15 秒反応させた場合 Fig. 2(d) では, 付着す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うかがえ, $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$ と $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ の反応性が低いことが考えられる. またこの結果より, Si_{15}^+ には異なる反応性を持ったいくつかの異性体があることも考えられる.

同様な実験を他のサイズのシリコンクラスター正イオン ($\text{Si}_{11} \sim \text{Si}_{20}$, Si_{25} , Si_{30}) に対して行った結果, 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.

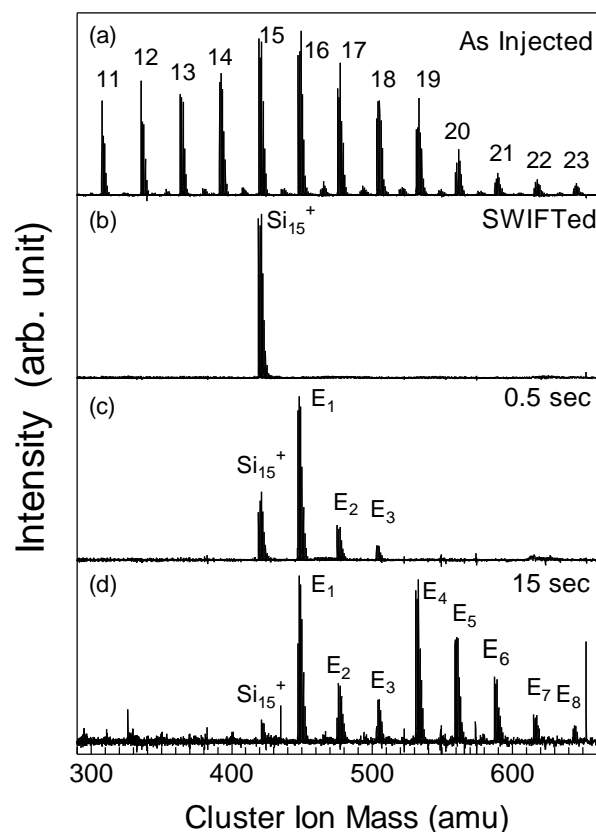


Fig.2 FT-ICR mass spectra of the reaction process, (a) silicon cluster cations as injected from a laser vaporization supersonic cluster beam source, (b) after selective SWIFT ejection, (c) after an exposure of Si_{15}^+ to ethylene at 1×10^{-4} Torr for 0.5 seconds [the $\text{Si}_{15}(\text{C}_2\text{H}_4)_n^+$ chemisorption products are marked as E_n]. (d) after an exposure of Si_{15}^+ to ethylene at 1×10^{-4} Torr for 15 seconds.