

卒業論文

TOF 質量分析装置によるシリコンクラスターの研究

60192 坂本 雄志

目次

第1章 序論

- 1・1 はじめに
- 1・2 シリコンクラスター
- 1・3 本研究の目的

第2章 実験の原理

- 2・1 TOF 質量分析の原理
- 2・2 二段加速型質量分析の原理
- 2・3 リフレクトロン型質量分析の原理

第3章 実験装置と実験方法

- 3・1 TOF 質量分析装置
 - 3・1 - 1 クラスター源部
 - 3・1 - 2 イオン加速部
 - 3・1 - 3 TOF 質量分析部
- 3・2 光学系
- 3・3 実験装置の制御システム
- 3・4 実験手順

第4章 実験結果と考察

- 4・1 TOF 質量分析実験の概要
- 4・2 リフレクトロン型質量分析器
による質量スペクトル

第5章 結論

- 5・1 結論
- 5・2 今後の課題

1.1 はじめに

クラスターとは原子や分子などの粒子が2~数100個集まった集合体を指し、物理化学の新しい研究対象になっている。クラスターは固体・液体などの凝集相と原子・分子の孤立相の中間に位置するため、その性質も独特であることが予想され、なかでも特にC・Si・Geなどの4族元素は半導体としての重要性からそれらのクラスターに関する研究も活発である。

1.2 シリコンクラスター

現在炭素、シリコンクラスターに関する研究は活発におこなわれている。

C₆₀、C₇₀等の五員環、六員環からなる閉じたケージ状の炭素分子がフラーレンとよばれ、ダイヤモンド、グラファイトに続く炭素の第三の同素体であると位置づけられているが、シリコンでもSi₆₀はC₆₀と同様の閉殻構造をしていると推定されている。またC₂からC₉までの炭素クラスターが鎖状構造をとっていると予想されているのに対し、SiのクラスターはCのクラスターと異なって小さな会合数でも鎖状でなくて環状を形成していることが予想されている。特にSi₆、Si₁₀は光電子スペクトルの形状から閉殻構造であると解釈されている。

1.3 本研究の目的

原子・分子ビームを用いた薄膜生成技術はその工業的応用が期待される一方で、原子・分子クラスターがそれに本質的な影響を与えることが明らかとなっている。そして現在、クラスターをレーザー光を用いて制御可能かが問題となっている。理論的には、量子分子動力学法での取り扱いが進められているが、実験的には種々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ように干渉を受けるのかはまだ明らかではない。そこで、TOF質量分析装置により、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でクラスターの解離挙動の検討を行う。

2 . 1 Time Of Flight 質量分析の原理

飛行時間型 (Time Of Flight , TOF) 質量分析は , イオンを電場により一定の運動エネルギーによって加速した後 , 電場のない (Field Free) 空間を飛行させ , イオン検知器でイオンの飛行時間を測定することにより , 既知の装置寸法から質量スペクトルを算出する質量分析法である . このため , 質量分析を行うにはクラスターをイオン化する必要がある . 以下 , 図 , 数式を用いて本研究で用いた TOF 質量分析器の原理について説明する .

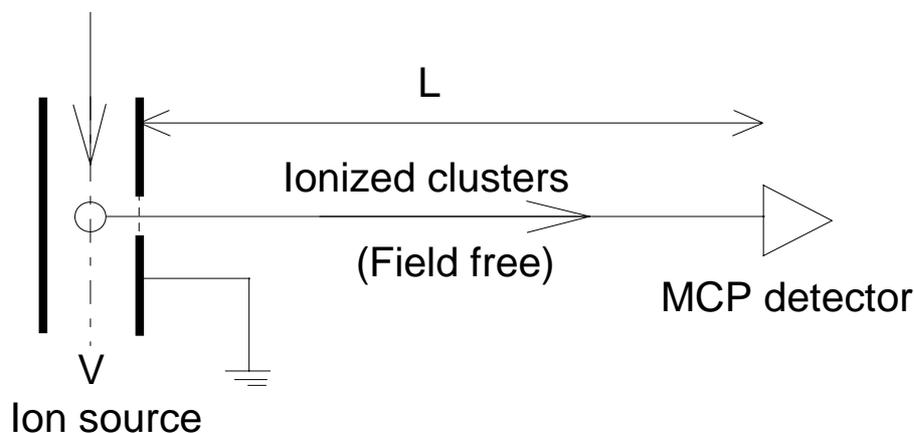


図 2 - 1 Time Of Flight 型質量分析器の原理的な構成

電気素量 e の電荷を持ったクラスター - 陽イオンの質量が m であったとする。このクラスター - を図 2 - 1 のような装置で、電圧 V で加速すると、加速後の運動エネルギー - は式 (1) で表される。

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

これから直ちに (2) が導かれ、Field Free の一定距離 L をクラスター - が飛行するのに要する時間は (3) で表される。

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (2)$$

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (3)$$

これに従いクラスター - 群に電界をかけて飛ばし、距離 L にイオン検出器として置かれた MCP (Micro Channel Plate) デテクターで到着するクラスター - の量の

3 . 1 TOF 質量分析装置

図3 - 1 に本実験で用いる Time Of Flight 質量分析装置の概略を示す。

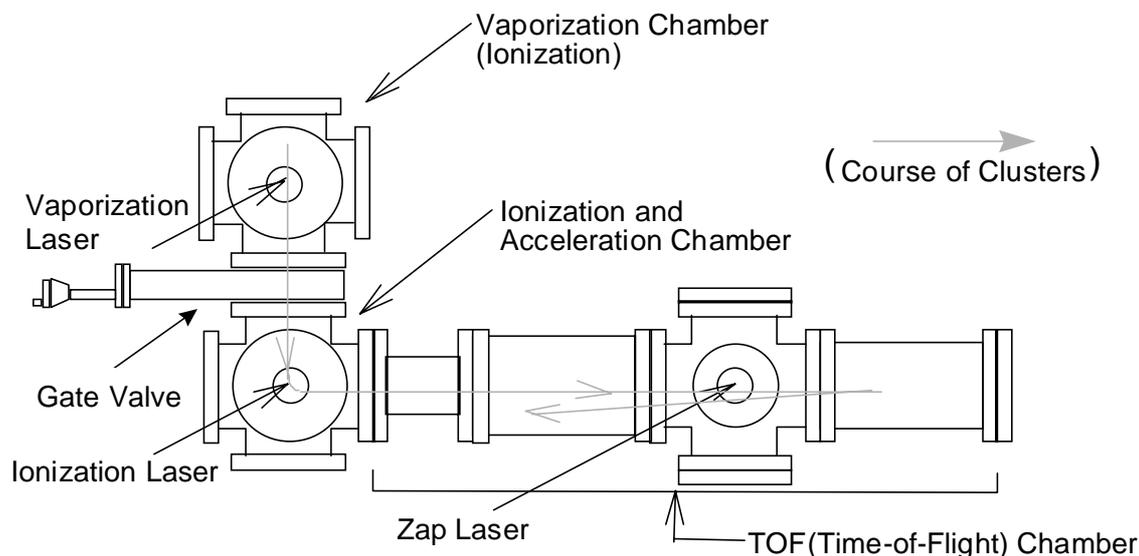


図3 - 1 Time Of Flight 質量分析装置の概略図

本実験で用いる質量分析器は上図の様な構成になっていて二段加速型質量分析器としてもリフレクトロン型質量分析器としても使用できる。

装置は大別してクラスターソース部とイオン加速部と TOF 質量分析部の3つの真空チャンバーから成り、それぞれにロータリーポンプとターボ分子ポンプ(TMP)が直列につないであり高真空が引けるようになっている。またそれぞれに電離真空計がとりつけてあり、チャンバー内部の圧力が分かる。

また、クラスターソース部とイオン加速部の二つのチャンバーの間にゲートバルブが入っていてクラスターソース部を開いてサンプルを取り替えるときなどに他のチャンバーは真空のまま作業できるようになっている。

真空チャンバー

製造元 日本真空株式会社

ロータリーポンプ(直結型油回転真空ポンプ)

製造元 日本真空株式会社

形式 GVD-100A

ターボ分子ポンプ

製造元 日本高真空株式会社

形式 UTM-50, UTM-150, UTM-300

4 . 1 T O F 質量分析実験の概要

- 図4 - 1 図4 - 2 にシリコンクラスターの質量スペクトルを示す .
図4 - 3 には炭素クラスターの質量スペクトルを示している .

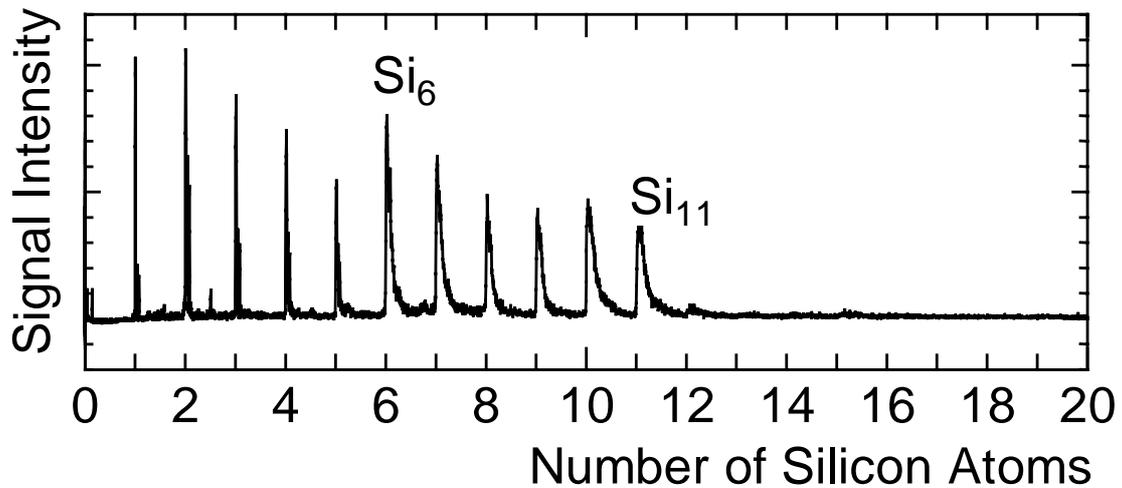


図4 - 1 Si から Si₁₁ の質量スペクトル

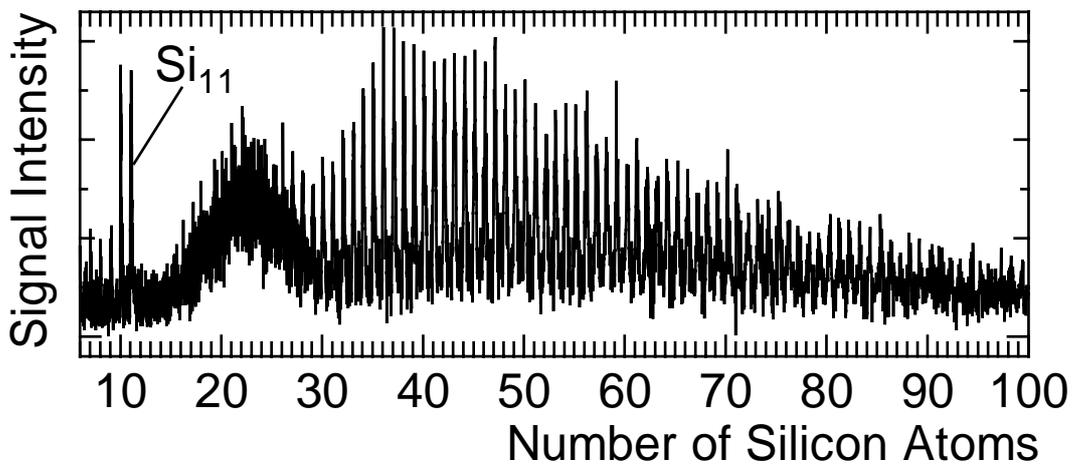


図4 - 2 Si クラスターの質量スペクトル

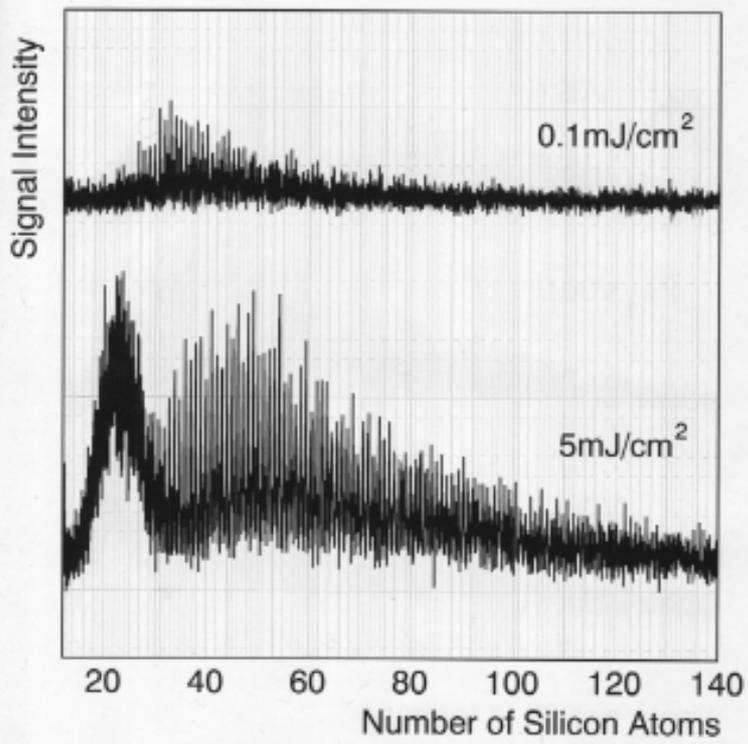


図4-4 イオン化用レーザーのパワーの影響

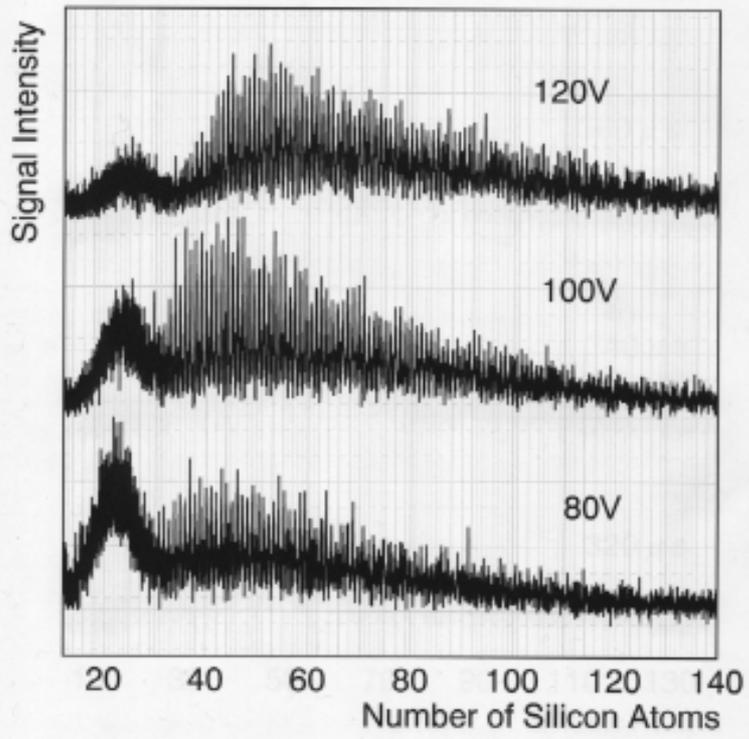


図4-5 デフレクターの影響

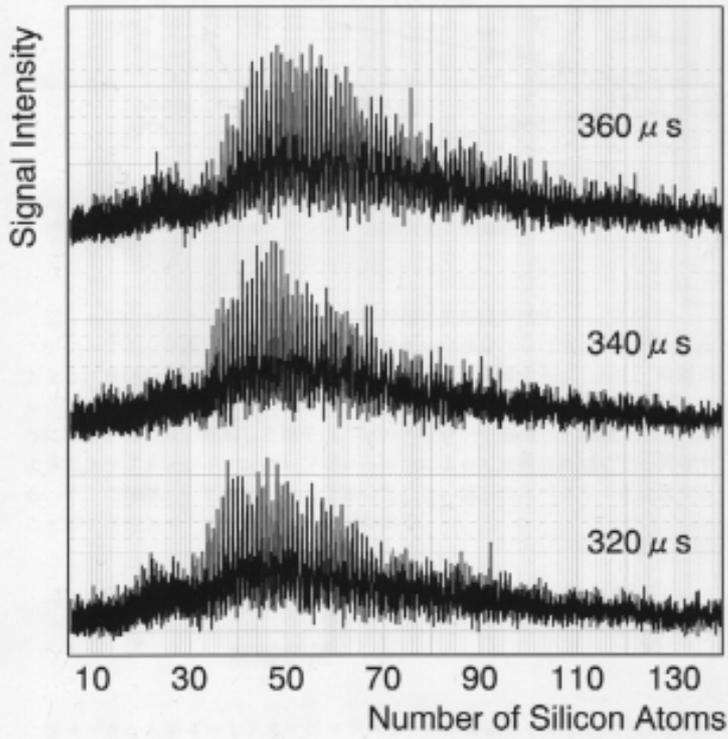


図4-6 蒸発用レーザーの照射から
イオン化用レーザー照射までの時間の影響

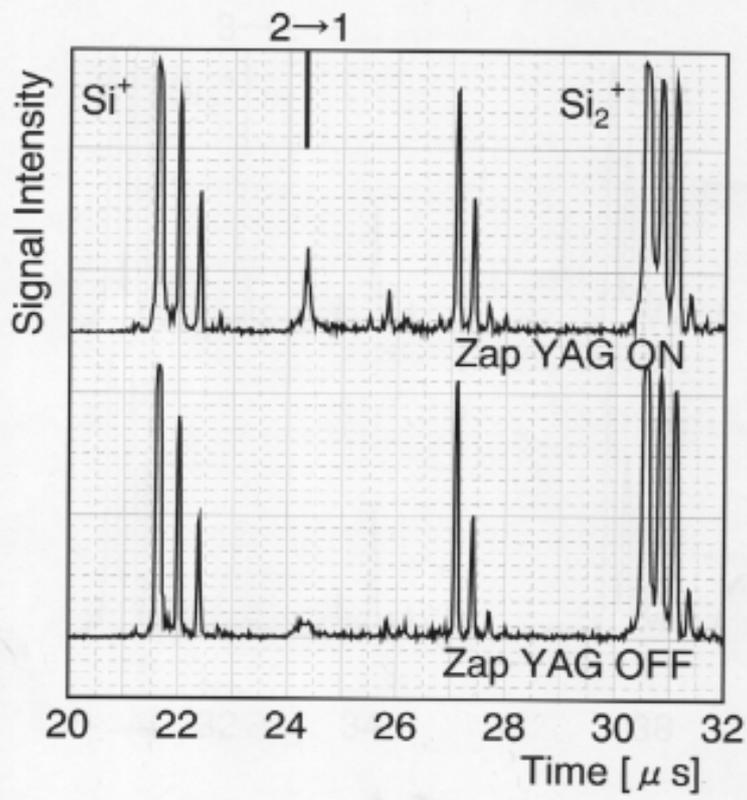


図4-8 Si_2^+ の解離スペクトル

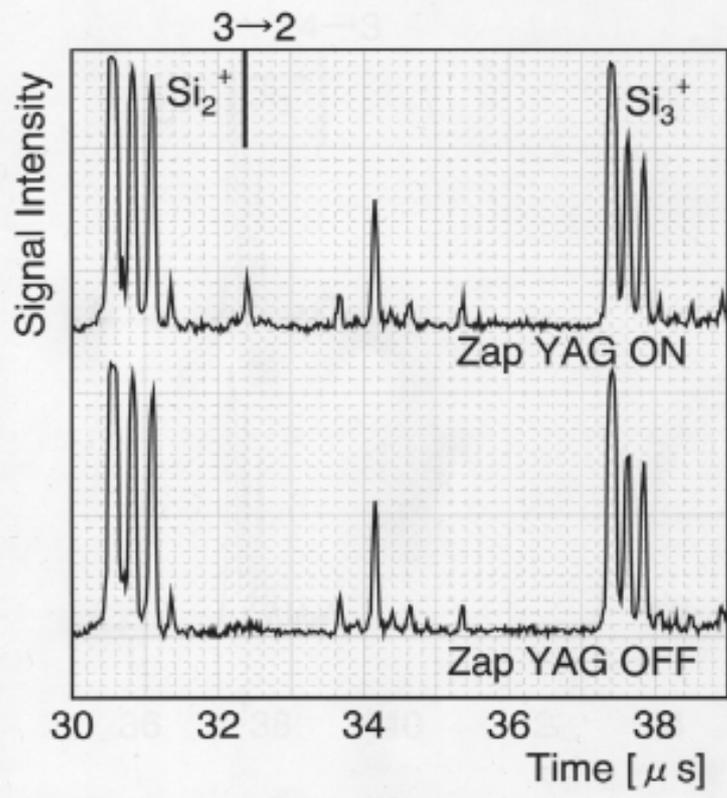


図4-9 Si₃⁺の解離スペクトル

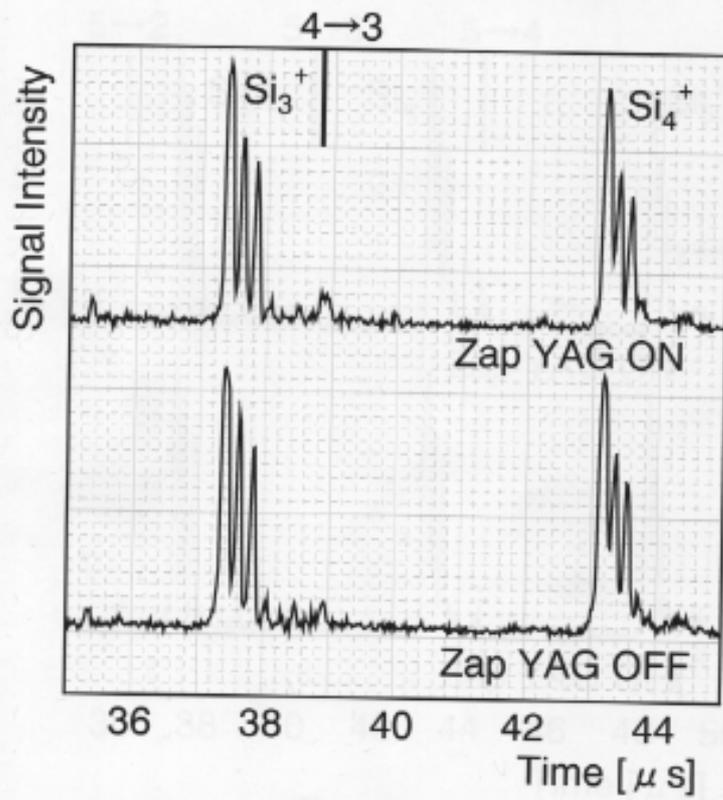


図4-10 Si_4^+ の解離スペクトル

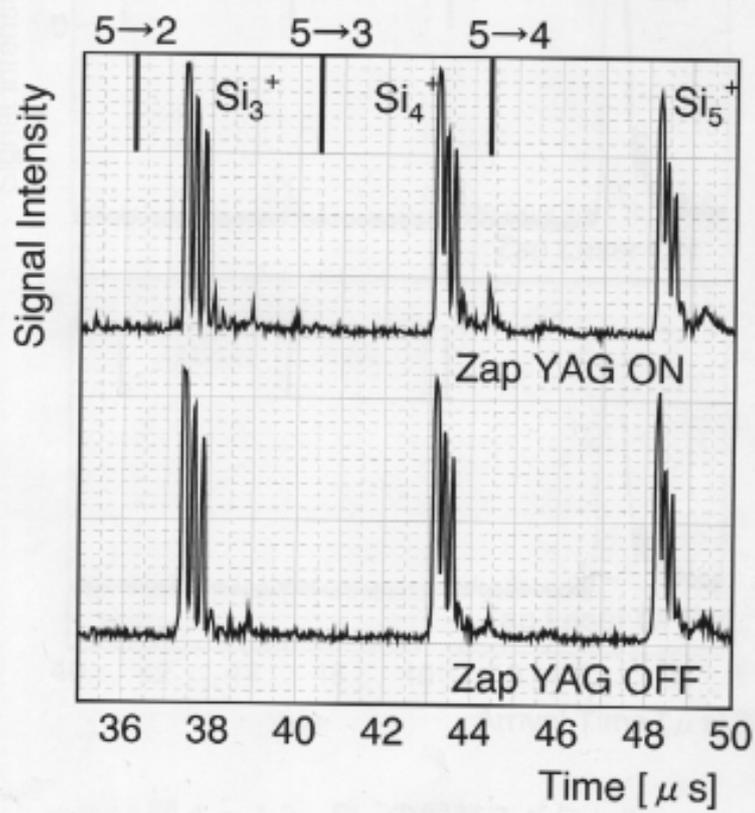
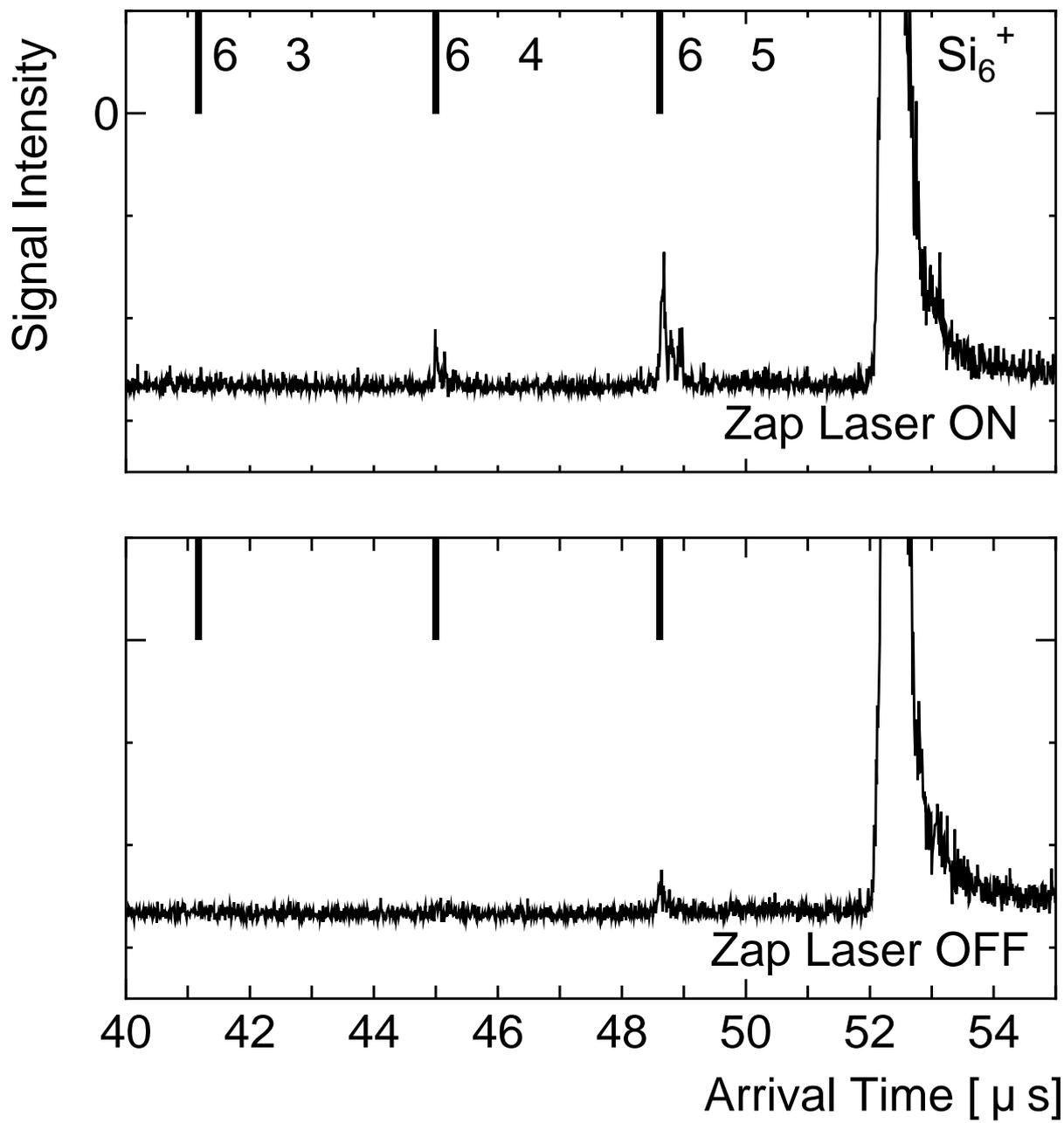
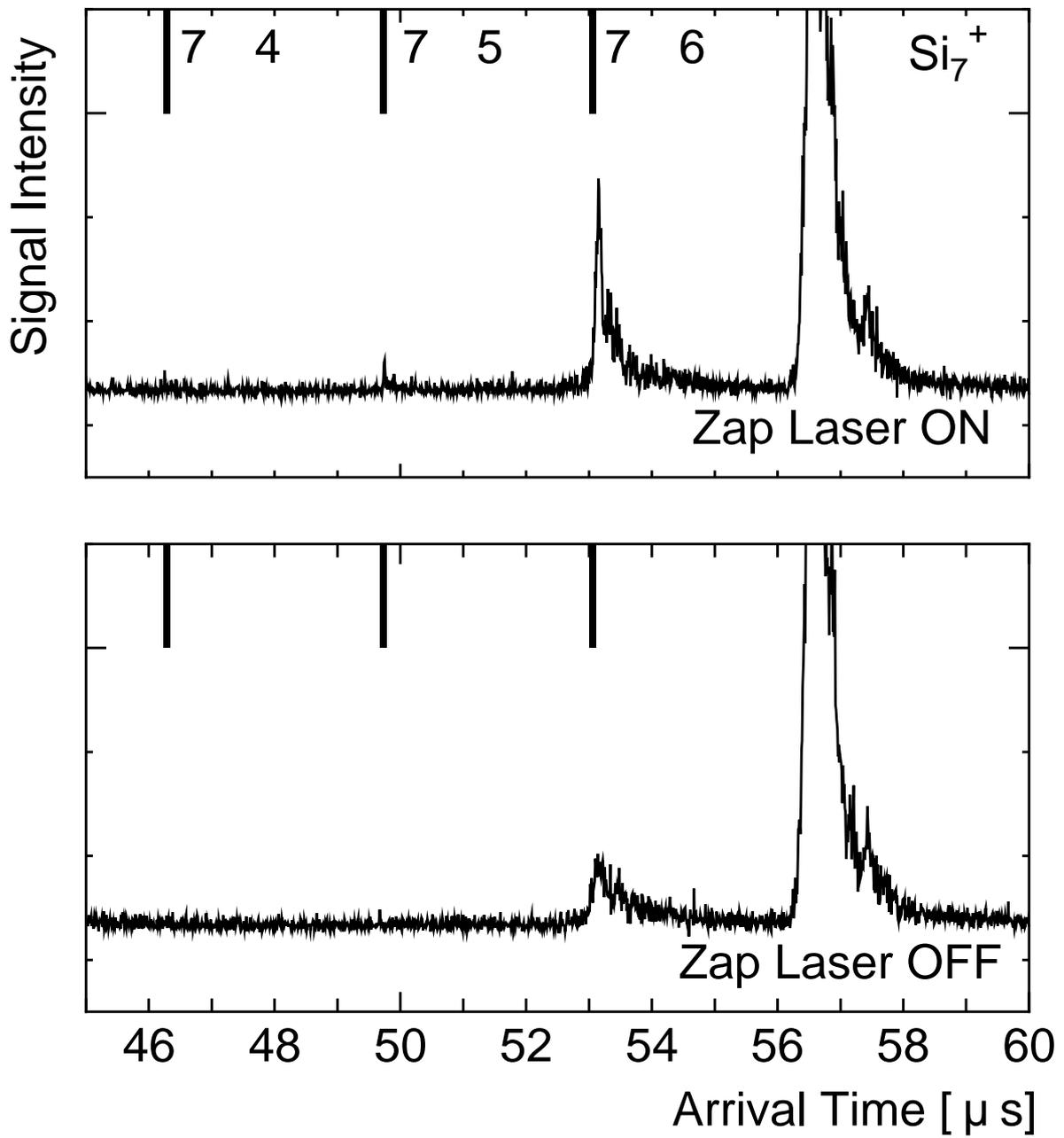


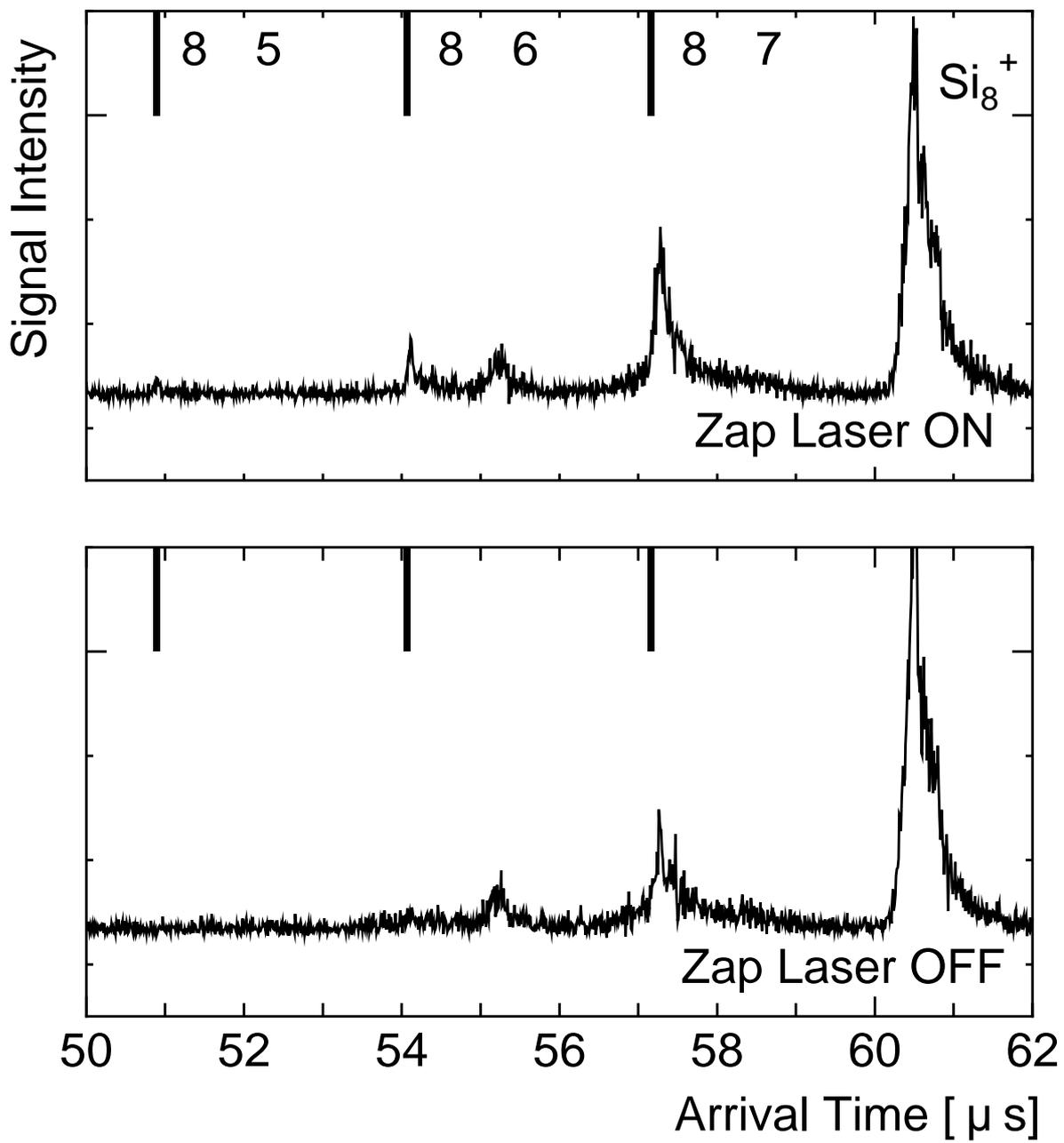
図 4-11 Si_5^+ の解離スペクトル



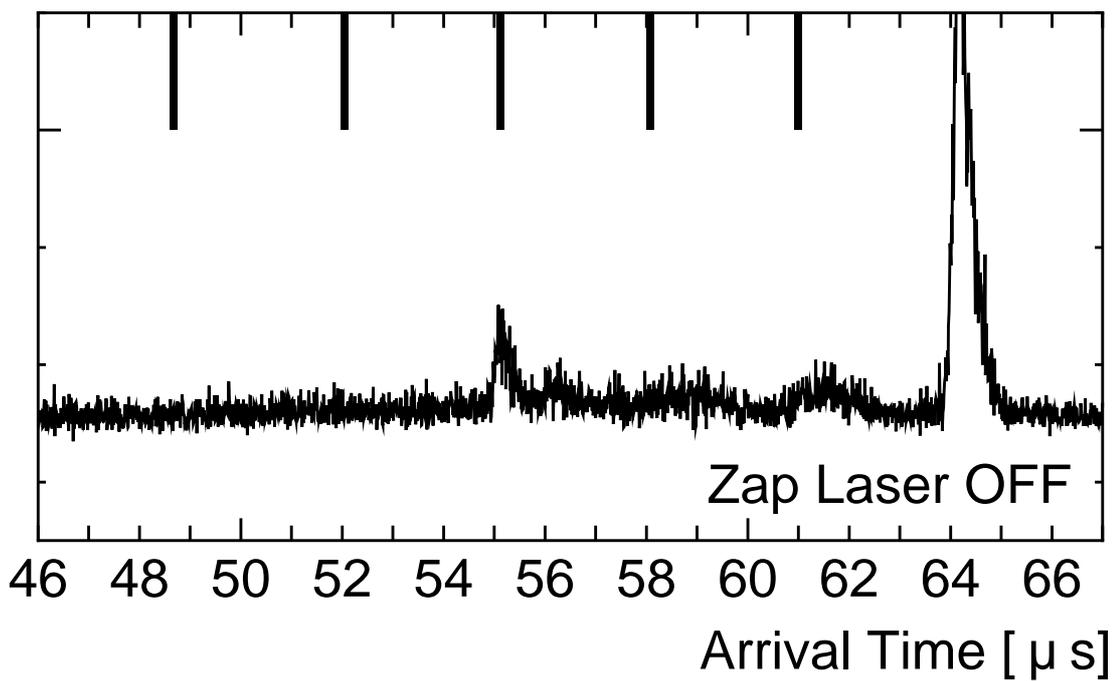
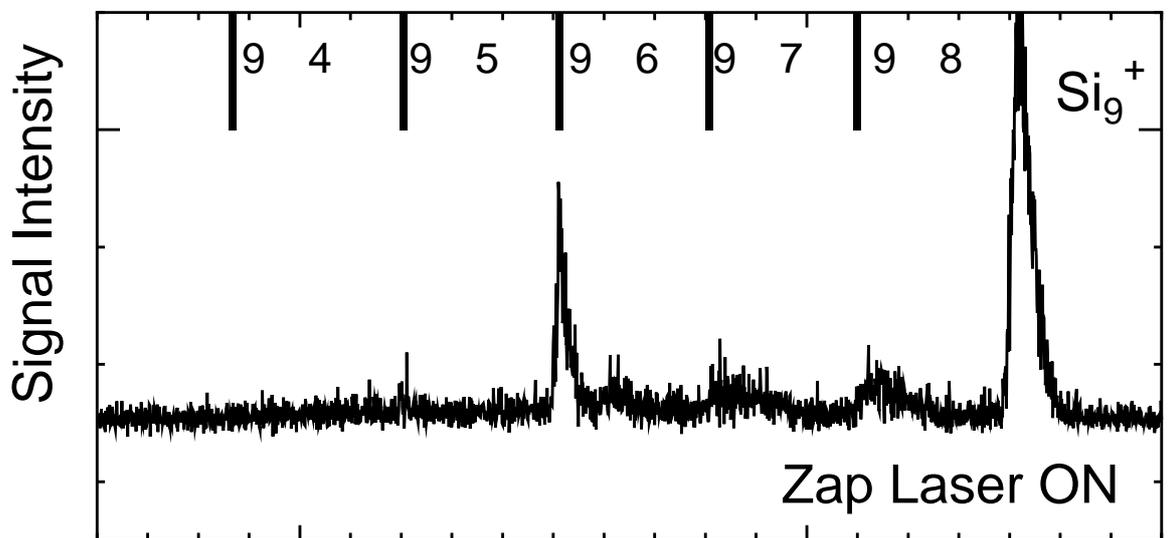
Spectra of fragment ions from Si_6^+ (with Mass gate)



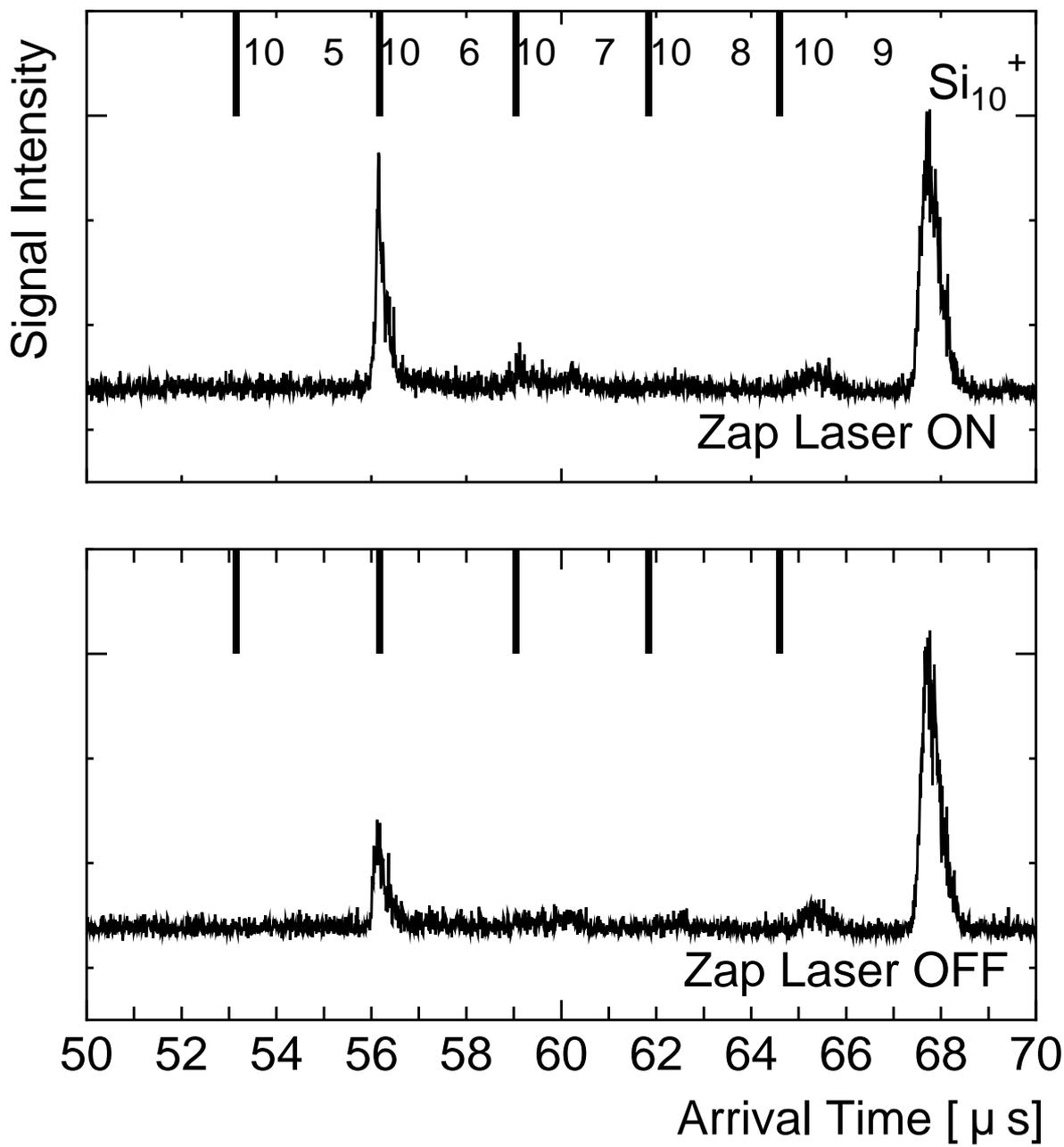
Spectra of fragment ions from Si_7^+ (with Mass gate)



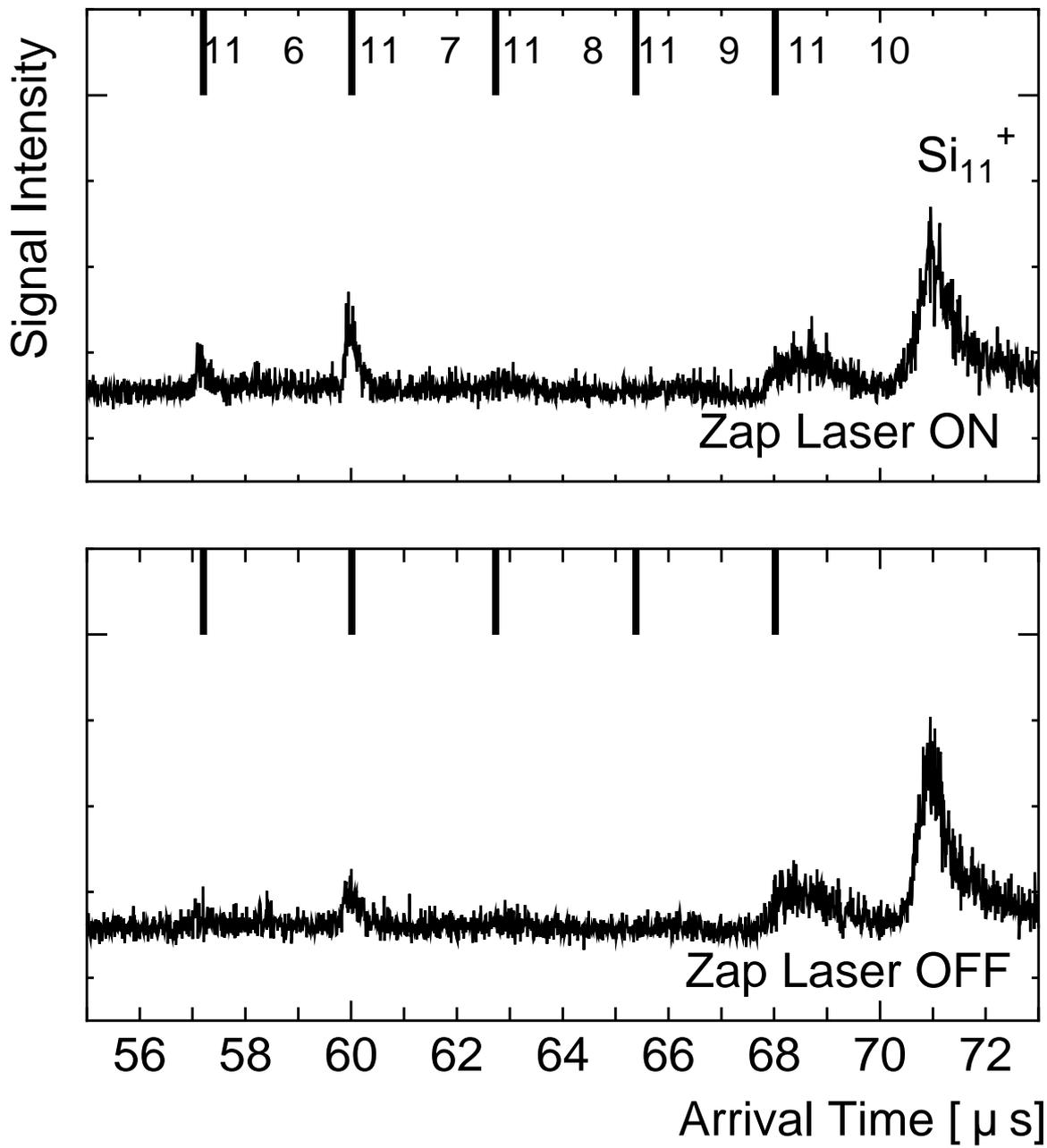
Spectra of fragment ions from Si_8^+ (with Mass gate)



Spectra of fragment ions from Si_9^+ (with Mass gate)



Spectra of fragment ions from Si_{10}^+ (with Mass gate)



Spectra of fragment ions from Si_{11}^+ (with Mass gate)

5 . 1 結論

本研究の結果，以下のようなことがわかった．

- 1 . T O F 質量分析装置により，シリコンクラスターが Si_{100} 程度まで質量分析が可能である．
- 2 . Si クラスタは，C クラスタと異なり高い質量数の領域でも偶数の原子を持つクラスターのみが検出されるのではなく，連続してクラスターが検出される．
- 3 . Si クラスタをマスゲートによりマスセレクトした後，レーザーを照射して解離させることにより， $\text{Si}_2^+ \sim \text{Si}_{11}^+$ の範囲で Si クラスタのレーザー解離の傾向を調べた．その結果， $\text{Si}_n^+ \rightarrow \text{Si}_{n-1}^+ + \text{Si}$ ($n = 2 \sim 8$) の形でクラスターが変化する過程が検出された．また， $\text{Si}_7^+ \sim \text{Si}_{11}^+$ において Si_6^+ が多く解離することから， Si_6^+ は他のクラスターに比べて安定であることも確認された．

5 . 2 今後の課題

今後は構造や性質がよく知られていない，より大きなクラスターについての解離の傾向を調べるのが重要であると思われる．そこでクラスターのスペクトルをより大きなものにするのが課題である．現在，ヘリウムガスを噴出させるノズルを改良して，クラスターの生成量を多くすることが計画されている．

また解離用レーザーの波長を変化させて，クラスターの特性を調べることも重要であり，有効な手段をたてる必要がある．

参考文献

Maruyama, S. et al., "Photoionized TOF Mass Spectrometry of Atomic Clusters," *Microscale Thermophysical Engineering*, 1-1(1997), pp. 39-46

K.Fuke, K.Tsukamoto, F.Misaizu and M.Sanekata, "Near Threshold Photoionization of Silicon Clusters in the 248-146nm region: Ionization Potentials for Si_n ," *J. Chem. Phys.*, 99(1993), pp. 7807-7812

梶本興亜編：“クラスターの化学”，培風館

謝辞

本論文作成にあたり，親切なご指導を頂きました丸山茂夫助教授に心から感謝致します。

また研究会で不理解な点をいろいろ御指摘頂いた庄司正弘教授，日頃から多くの面で協力して頂いた横谷定雄助手，井上満助手，渡辺誠技官、研究室が異なるにもかかわらず、実験装置の修理を手伝っていただいた松本研の青木さんにも感謝致します。

研究室での不慣れな面で，常に御指導下さった山口さん，上野さんをはじめ，多くの御助言を頂いた賀さん，李さん，劉さん，徐さん，豊原さん，畑江さん，高木さん，木村達人さん，小林さん，成瀬さん，吉田さん，伊藤さん，阿部さんに感謝致します。

また共に学び，苦しんだ4年生の池君，井田君，麻生君，福留君，堀君の今後の活躍を期待しています。

そして最後に，ともに実験の進行に当たった修士2年の木村先輩には，度重なる御迷惑をおかけしたことを深くお詫び致します。未熟者の私に実験や論文の作成のみならず様々な面におきまして御指導頂き，本当にどうも有り難うございました。社会人になってからのより一層の御活躍を期待しています。

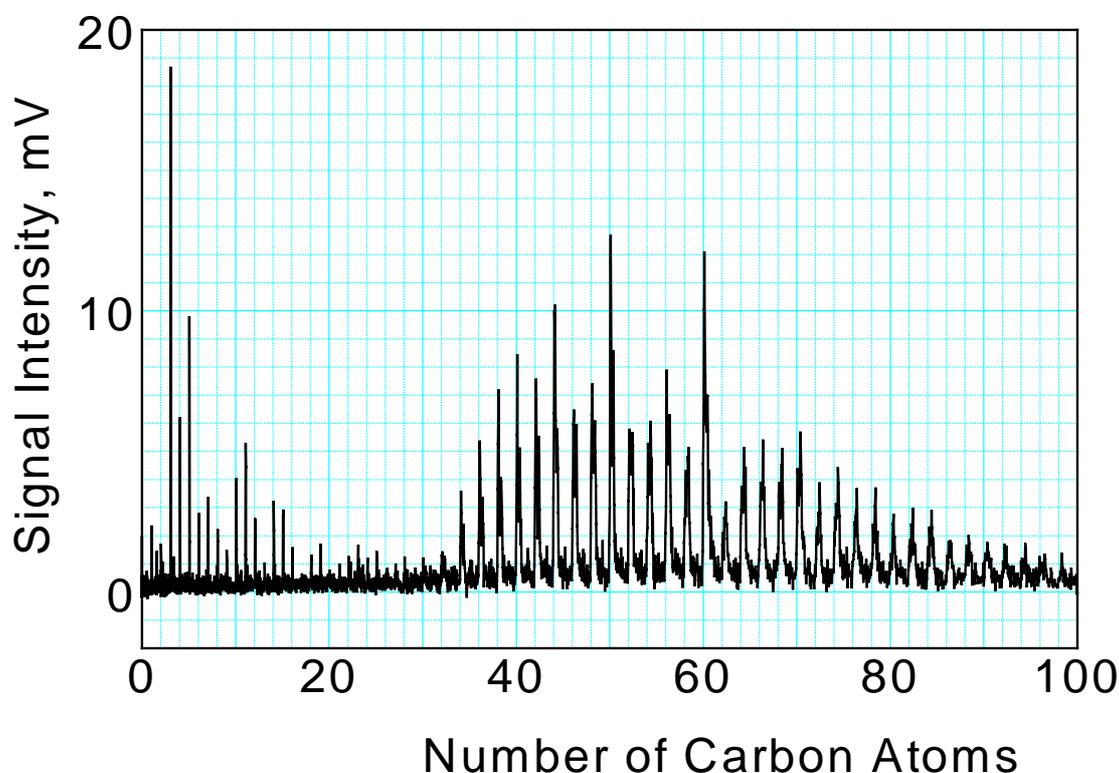


図4 - 3 炭素クラスターの質量スペクトル

シリコンクラスターの質量スペクトルは，上述のクラスター源で生成したシリコンクラスターについて Excimer レーザー(Ar-F,193nm)でイオン化し，リフレクトロンを使用して得られたものであり，炭素クラスターの質量スペクトルも同様にイオン化，リフレクトロンによって得られたものである．

なお，スペクトルは，図4 - 1，図4 - 3が100回分，図4 - 2が200回分のデータを平均化したものである．スペクトルの傾向は，図4 - 1では Si_1 と Si_2 が顕著に現われ，クラスター数が大きくなるにつれ，スペクトルは小さくなるのだが， Si_6 と Si_7 は比較的大きなシグナルとなっている． Si_6 はマジックナンバーであり，その構造に安定性があるため，このような結果となっていることが推定される．図4 - 2では，小さなシグナルではあるが， $Si_{10} \sim Si_{130}$ といった大きなクラスターも検出されていることがわかる．また図4 - 3 炭素クラスターの質量スペクトルと比較してみると，炭素では炭素数の小さい領域では

奇数個・偶数個の原子からなるクラスターがともに存在するが、炭素数が 30 程度よりも大きい領域では偶数個の原子によるクラスターしか存在しないのに対し、Si クラスターは連続してシグナルが検出されている。

4 . 2 リフレクトロン型質量分析器による Si クラスターの質量スペクトル

本章では質量分解能の高い、リフレクトロン型質量分析器により、各種パラメーターを変化させて得たスペクトルを比較することにより、シリコンクラスターの生成条件にそれらが与える影響について考察する。

またシリコンクラスターの解離に関する考察も行う。

4 . 2 - 1 Si クラスター生成における 各種パラメーターの影響

(1) Excimer レーザーでのイオン化によるスペクトルの違いの考察

図 4 - 4 はイオン化用レーザーとして Excimer レーザー (Ar-F, 193nm, 6.42eV) を用いた時にそのレーザーのパワーの違いがスペクトルにどのように影響するか調べたものである。これを見ると Excimer レーザーのパワーを上げると、シリコンの質量数が 20 から 30 程度のスペクトルが大きく検出されていることがわかる。シリコンクラスターのイオン化ポテンシャルと Excimer レーザーのエネルギーの相関関係を考えると、 Si_{30} 以上の大きなクラスターはイオン化ポテンシャルが Excimer レーザーの 1 光子あたりのエネルギー (6.42eV) より低いため、レーザーのパワーが弱い時もイオン化するが、 Si_{20} から Si_{30} までのイオン化ポテンシャルは Excimer レーザーの 1 光子あたりのエネルギーより高いものの、レーザーのパワーを上げ、クラスターにレーザーを多光子あてるこ

とでイオン化が可能になっていると推定される。

(2) デフレクター(イオン偏光板)の電圧による影響についての考察

図4-5に水平方向のデフレクター電圧によるスペクトルの変化を示す。

電圧値が大きくなっていくほどスペクトル全体としてのピークが質量数の大きい方へと移っていることが見て取れる。

クラスターがイオン化されたときの進行方向は初め、MCPに正確に向いていない。そこでデフレクターの電圧値を適当な値に設定することでクラスターの進行方向を調整し、MCPでクラスターを検出できるようになるのだが、この電圧値によって効率よく検出されるクラスターの質量範囲が決まる。2章で解析したように、デフレクター電圧を大きくすれば、デフレクターにおいてクラスターが受ける偏向力は大きくなり、その結果より大きな質量のクラスターが検出されるようになる。その一方、質量の小さいクラスターは必要以上の横きの運動エネルギーを得てしまうようになり、検出されなくなる。

このように図4-5のスペクトル分布の移動は説明できる。

(3) 蒸発用レーザーを照射してからイオン化用レーザーを照射するまでの時間(Vap-Ion time)による影響についての考察。

図4-6にVap-Ion timeによるスペクトルの変化を示す。

320 μ sec、340 μ sec、360 μ secと時間が大きくなっていくにつれて、質量数の大きなクラスターの占める面積が大きくなるようにスペクトルの分布が移動している様子が見てとれる。

蒸発したシリコン原子は超音速膨張によりクラスターへと成長するが、これらの中には蒸発部に比較的短時間だけ存在するものや、長時間存在するものがある。長時間蒸発部に保持されることによって、より大きな質量数のクラスターに成長し、またこれらの大きいクラスターはその分だけイオン加速部に到着するまでの時間に遅れが生じることになる。これにより、クラスタービームは時間的なある程度の幅を持つことになり、このビームのどの部分をイオン化するかで上述のようなスペクトルの違いが生ずるものと考えられる。ちょうどVap-Ion timeを大きくするということは、(2)のデフレクター電圧値を大きくすることに対応する。

4.2.2 Si クラスターの解離行程

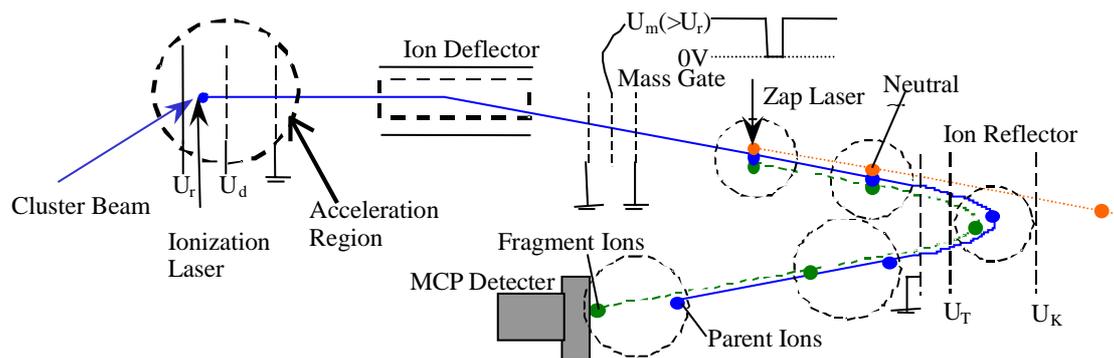


図 4 - 7 解離行程の概略図

図 4 - 7 にシリコンクラスターの解離行程の概略図を示す。

デフレクターを通過したシリコンクラスターは通常ならば図の実線で示されるようにリフレクトロンによって反射されMCPに到着する。しかし、解離用レーザーを飛行中のクラスターイオンに照射した場合、図の点線で示されるように電荷を持たない解離した原子はリフレクトロンを通過し、破線で示されるようにフラグメントイオンはリフレクトロンによって反射されMCPへ到着する。そこで解離レーザーを照射した場合としない場合のスペクトルを比較することでクラスターイオンの解離挙動がわかる。

4.2.3 マスゲートを用いた Si クラスターの 解離結果

図 4 - 8 から図 4 - 17 までにクラスターの解離結果を示した。尚、図 4 - 8 から図 4 - 11 はマスゲートを用いていない。スペクトルはすべて 200 回分のデータを平均化したものであり、解離用レーザーには Nd:YAG レーザー (3 倍波, 355nm, 20mJ/cm²) を用いてある。図の上部は解離用レーザーを照射した時、

下部は解離用レーザーを照射しなかった時のものである。また、横軸はイオン化用レーザー照射からの時間を表しており、既知の装置寸法、電圧から計算されたフラグメントイオンの到着時間に縦棒の印を記してある。縦軸はシグナル強度を示し、無次元数である。

例として、図4-11 Si_5 についてみると、 Si_4 として到着する時間に顕著なスペクトル変化が確認されるが他の時間帯には確認されない。そこで Si_5 は解離用レーザーを照射した場合 $Si_5^+ \rightarrow Si_4^+ + Si$ の形でシリコンが解離する過程がおりやすいと推定される。解離用レーザーを照射しない場合にも Si_4 として到着する時間に小さなスペクトルピークがみとめられるが、これは、イオン化された後に加速領域で加速されたクラスターイオンが、加速領域を通過後、解離用レーザーを照射される前に解離し、解離用レーザー照射により生じたフラグメントイオンと同時刻にMCPに到着したためだと考えられる。

図4-8から図4-11を比較すると、それぞれのシリコンクラスターでは1つのシリコン原子を失ったフラグメントイオンのみが検出されている。つまり、 $Si_2^+ \sim Si_5^+$ については中性原子を一つ失った解離挙動が推定される。

図4-12から図4-17を比較すると $Si_6^+ \sim Si_7^+ \sim Si_8^+$ を解離させた場合、フラグメントの質量が大きくなるほどそのピークが大きい傾向があるのに対し、 $Si_9^+ \sim Si_{10}^+$ を解離させると、 Si_6^+ のフラグメントピークが、 Si_{11}^+ を解離させると、 $Si_6^+ \sim Si_7^+$ のピークが顕著に現れるようになる。これにより、原子数6以上11以下のシリコンクラスターを解離させた場合、 Si_6^+ が多く解離することが確認され、 Si_6 が非常に安定な構造を持つことがこれによって実証されたと考えられる。

電離真空計

製造元 日本高真空株式会社

形式 GI-TL3,GI-N7

3. 1 - 1 クラスター源部

図 3 - 2 にクラスター源部の概略を示す。

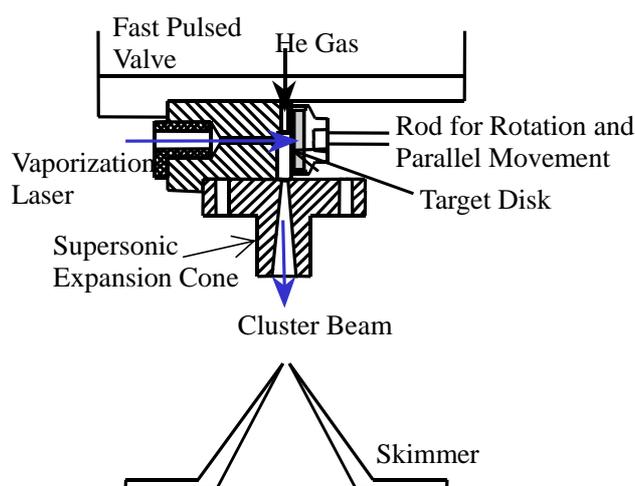


図 3 - 2 クラスターソース部の概略図

クラスター源部は質量分析の対象となるクラスターをガス流に乗せて、高真空の TOF 質量分析部に送る役割をする。

サンプルホルダーに取り付けた固定試料が、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、集光された蒸発用レーザーを受けて蒸発する。そして、試料の蒸気がヘリウム原子と衝突することで熱を奪われながらクラスターとなり、その後ガスとともに下方のノズルにおいて超音速膨張によって冷却され、下方のイオン加速部に送られる。

図 3 - 3 にサンプルを動かす機構の概略図を示す。サンプルホルダーは、二つのステッピングモーターに接続されたフィードスルーの回転運動から二組の歯車を通して回転、平行移動が可能となっている。ステッピングモーターはドライバを介して PC で制御される。この機構により、サンプルを広範囲に消費すること、高真空状態を保ったまま蒸発用レーザーのアラインメントをすることが可能である。

サンプルホルダーはアルミニウム製で、シリコンクラスターを成長させる場合、これにシリコンのサンプルを接着した後、ガスが漏れないようにテフロン

製のリングをはめて使用するようになっている。シリコン蒸気がガス流路に入る穴は、サンプルホルダー側から見ると平面上にあいていて、レーザーの入り口もかねている。このとき平面には、試料は接触せずテフロンリングのみが接触するようにしておく。クラスターを含んだガスは流路を通った後は直線的に広がりながら飛んでいく。クラスターがイオン加速器に入ったときの初期位置の幅はある程度狭くないと質量分析の分解能があがらない。そこでスキマーの2 mm ほどの穴を通してクラスタービームをイオン加速部に送る。スキマーにはこの作用の他に、噴出された超音速ジェットと真空槽中の残留ガスとの衝突面にマッハディスクと呼ばれる不連続面が生じ、この外側ではジェットの低温状態が保たれないため、マッハディスクの手前でジェットを切り出して高真空側に導くという作用も持つ。

バルブ

製造元 R.M.Jordan Company

仕様

パルス幅 60 μ s

バルブの主要な直径 0.5mm

ノズルの仕様

形状 円錐型

広がり角 10°

長さ 20mm

スロート直径 1.5mm

ノズルからイオン加速部までの距離 30cm

ステッピングモーター

製造元 VEXTA

形式 UPX245-B

ステッピングモーター用ドライバ

製造元 VEXTA

形式 UDX2107

D/A 変換ボード

製造元 アドテックシステムサイエンス株式会社

形式 aISA-M59

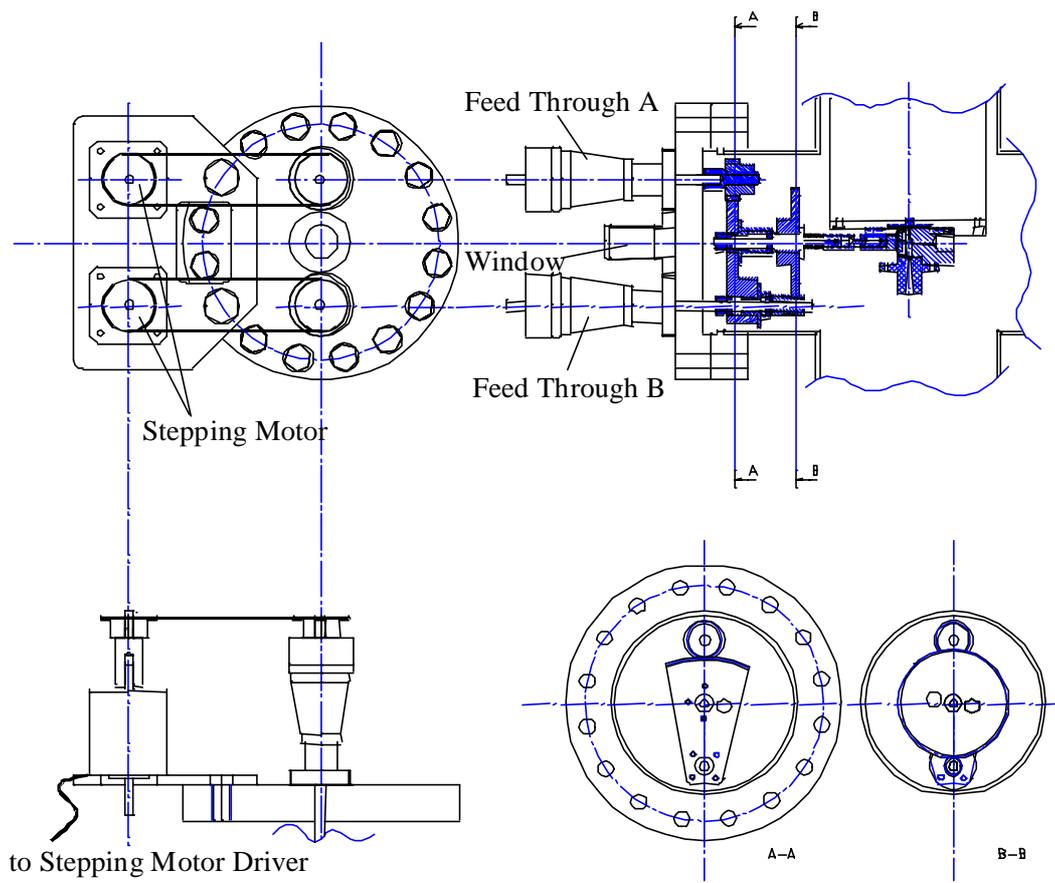


図 3 - 3 サンプル動作機構の概略図

3. 1 - 2 イオン加速部

図 3 - 4 にイオン加速部の概略を示す.

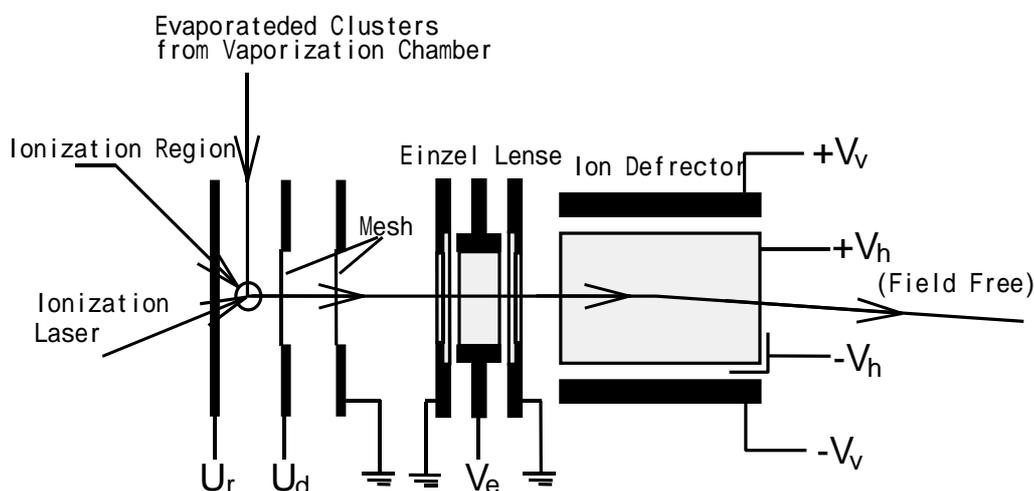


図 3 - 4 イオン加速部の概略図

図の U_r , U_d , グランドにそれぞれ接続された 3 つの電極板から成る部分をイオン加速部と呼ぶ。クラスター源部で生成したクラスタービームはイオン加速部内でイオン化用レーザーを照射されイオン化する。各極板には予め所定の電圧がかけられており、クラスターはイオン化されると同時にイオン加速部内の電場によって加速され、TOF 質量分析部に向かって飛行する。加速されたクラスターは、アインゼルレンズを通り抜ける。アインゼルレンズは電場のゆがみを利用してイオンビームに対してレンズの役割をする。適当な電圧を V_e にかけて散らばろうとするイオンビームを平行に直したり、イオン検出器に焦点を合わせたりする。

さらにイオンビームの方向はこのままではイオン検出器の方を向いておらず、またクラスターの鉛直方向の運動エネルギーの影響を取り除くため、イオン偏向板でイオンビームの飛行方向を変えてイオン検出器に当たるように向ける。イオン偏向板は向かい合った電極板であり、この間をイオンが通過する間に電界の力を受けてイオンの方向が変わる。イオン偏向板の効果の解析は 2 - 5 に記載の通りである。

高圧電源

製造元 東京システム開発株式会社

形式 FPU - 102, FPU - 103, FPU - 104, FPU - 105

3.1-3 TOF 質量分析部

TOF 質量分析部の真空チャンバー内には図 2 - 2 のとおりに電極板 , マスゲート及び MCP ディテクターが配置されている . TOF 質量分析部の全体的な構成は第 2 章で説明したので , さらに説明を要する部分の詳細のみ以下で説明する .

図 3 - 5 に MCP ディテクターの原理図を示す .

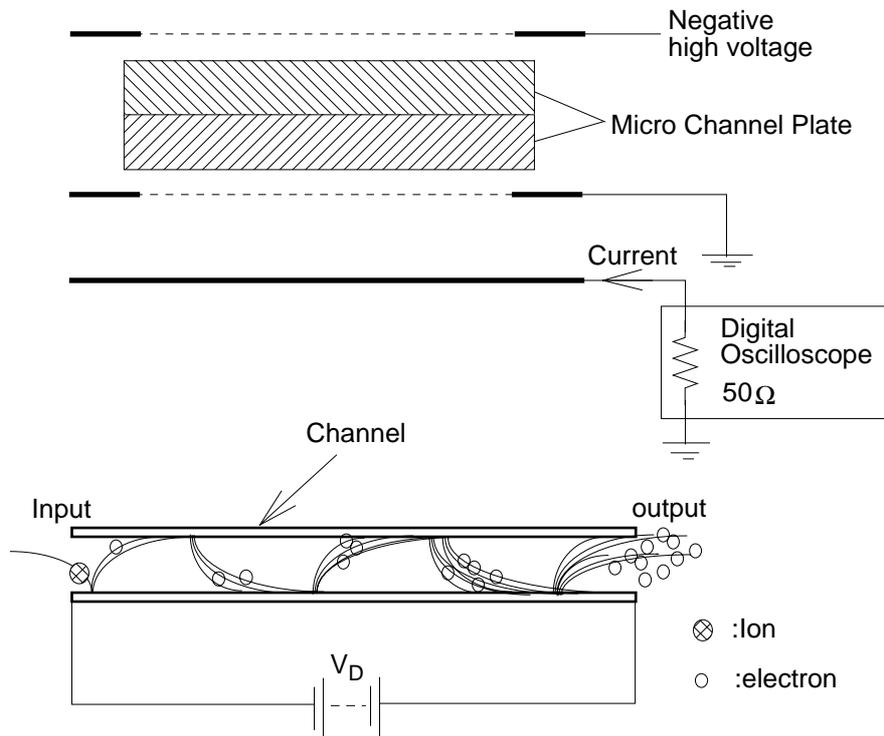


図 3 - 5 MCP ディテクターの原理図

マイクロチャンネルプレート (MCP) は内壁を抵抗体とした非常に細いガラスパイプ (チャンネル) を多数束ねた二次元構造をしており , それぞれのチャンネルは独立した二次電子倍増器を形成している . 入射した粒子 , 放射線等 (本研究の場合はイオン化したクラスター) によりかべから放出された二次電子は , MCP の両端に印加された電圧 V_D により生ずる電場により加速され , 放物線軌道を描き対向する壁に衝突し再び二次電子を放出する . この過程がチャンネルにそって繰り返された結果 , 出力側より多数の電子が放出されるされイオンコレクターの上に落ちる . これらの電子が電流を起こし , この電流がオシロスコープで観察されることになる . チャンネルはプレートの垂直軸に対しある一定の角度を持っており , 入射粒子の検出効率向上やチャンネル壁に衝突せずに突

き抜けてしまうことの防止，2枚以上のMCPを重ねて使うときの効率などを考慮して角度設定されている。

2段MCPは図2-2に示すように2ヶ所に設けてあるが，本研究における実験ではリフレクターに跳ね返されたクラスターのみを検出の対象としているので，リフレクター後方にあるMCPは使用していない。また，MCPの印加電圧は全実験を通じて-2.0kVで使用した。この場合MCPの利得は約 7×10^6 である。ただし，MCPの検出効率はイオンの入射角度や運動エネルギーによって変化するため，MCPからのシグナル強度から生成したクラスターの定量的な議論をするのは難しい。

マイクロチャネルプレート
製造元 浜松ホトニクス
形式 F2224

図3-6にイオンリフレクター部の概略を示す。

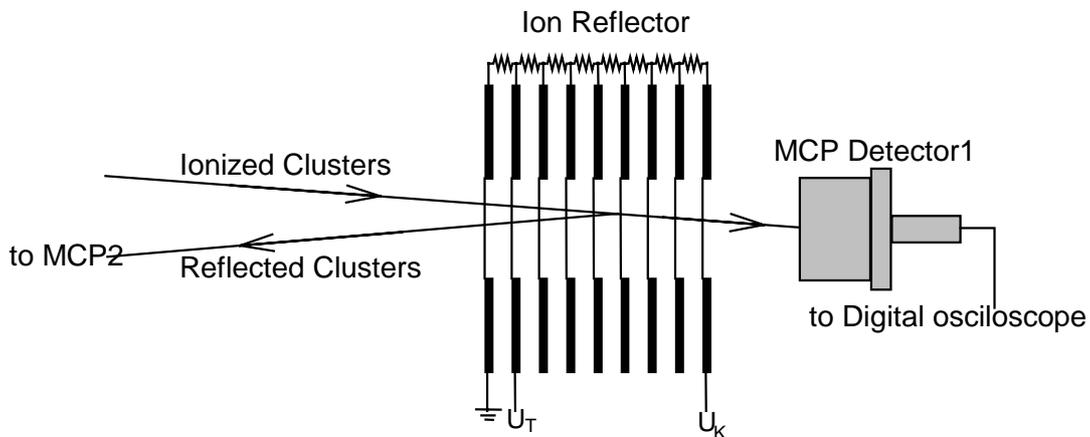


図3-6 イオンリフレクター部

二段加速型質量分析器として使うときには図の U_T ， U_K はグランドにしてMCPディテクター1でクラスターを検出する。

本実験におけるように，リフレクトロン型質量分析器として質量分析や解離実験を行うときには U_T ， U_K に適当な電圧（計算することができる）をかけて飛行してきたクラスターを跳ね返し，その先にあるMCPディテクター2でクラスターを検出する。

イオンリフレクターが理論どおりにイオンを跳ね返すためには電圧の勾配

が一樣であることが必要である．これを実現するために U_T , U_K 間には何枚ものメッシュをはった極板が等間隔にはいついて、極板間は抵抗分割してある．

図 3 - 7 にマスゲートの概略図を示す．

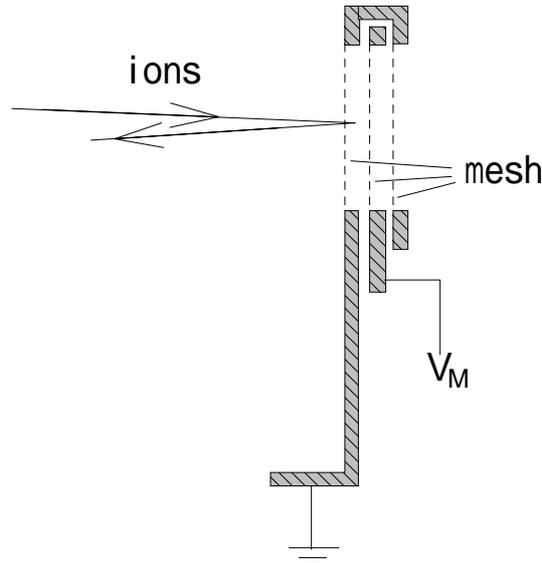


図 3 - 7 マスゲートの概略図

クラスタの解離に成功したフラグメントのスペクトルは解離させるクラスタ以外のスペクトルと混合してしまう．そして、より大きなクラスタの解離を検討する場合、そのスペクトルピークが大きくなるに従い互いのピーク間隔が狭くなっていくため、解離して生じたフラグメントのスペクトルの判断が困難になる．そこで、マスゲートを用い特定の質量数を持ったクラスタのみレフレクトロンを通過させることによって、その解離挙動を検討することが可能になる．

マスゲートはデフレクターとリフレクターの間、そして解離用レーザーがイオンクラスタに照射される前方に設置されており、 V_M にクラスタイオンのエネルギー以上の高電圧がかかっていると、このマスゲートを通過しようとしたイオンは跳ね返されて、これを通過できない．普段は高電圧をかけておいて、通過させるべき質量のイオンが飛んでくるはずの時間だけ、パルス的に V_M をグランドにする．これにより選択的に通過させられた一定質量のクラスタ群に解離レーザーを当ててその一部を崩壊させ、そのフラグメントを質量分析することができる．

マスゲートは高速パルスユニットに接続されている．高速パルスユニットは高電圧電源によって電圧を供給され、ディレイジェネレーターからの TTL パ

ルスによってパルス的に電圧の ON/OFF を行う。

高速パルスユニット

製造元 東京システム開発株式会社

形式 FPU-105

高電圧電源

製造元 マクセレック株式会社

形式 LS10-15R1

3.2 光学系

本研究における実験では蒸発用, イオン化用, 解離用にそれぞれ以下のレーザーを用いた. なお, レーザーの使用目的は必要に応じて交換することが可能である.

蒸発用レーザー

Nd: YAG レーザー (1064nm)

製造元 Continuum

形式 Surelite

イオン化用レーザー

Excimer レーザー (ArF: 193nm, KrF: 248nm)

製造元 LAMDA PHYSIK

形式 COMPex102

解離用レーザー

Nd: YAG レーザー (1064nm)

製造元 Continuum

形式 Powerlite 8010

図3-8に光学系配置の概略図を示す.

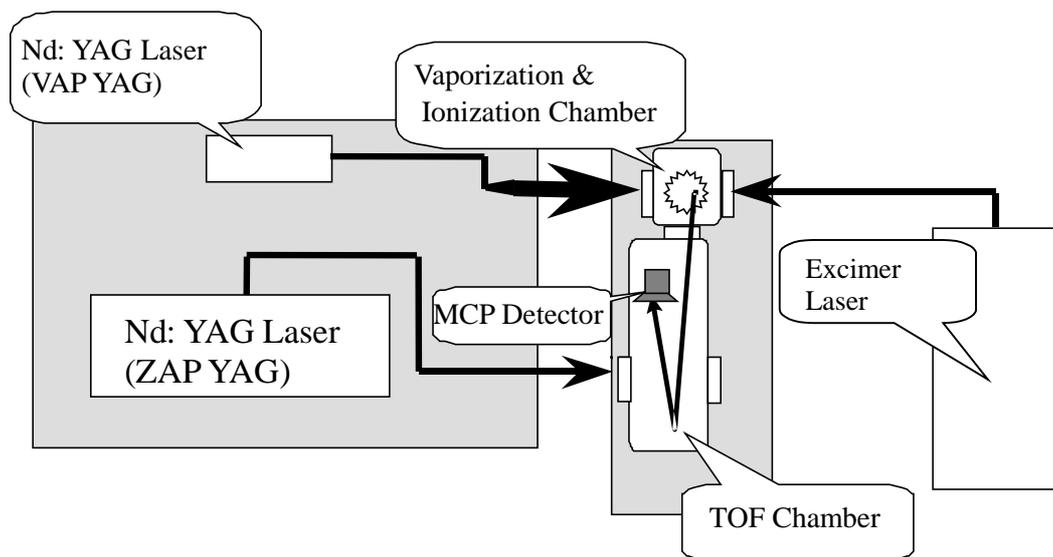


図 3 - 8 光学系配置の概略図

3.3 実験装置の制御システム

図3-9に実験装置の制御システムの概観を示す。

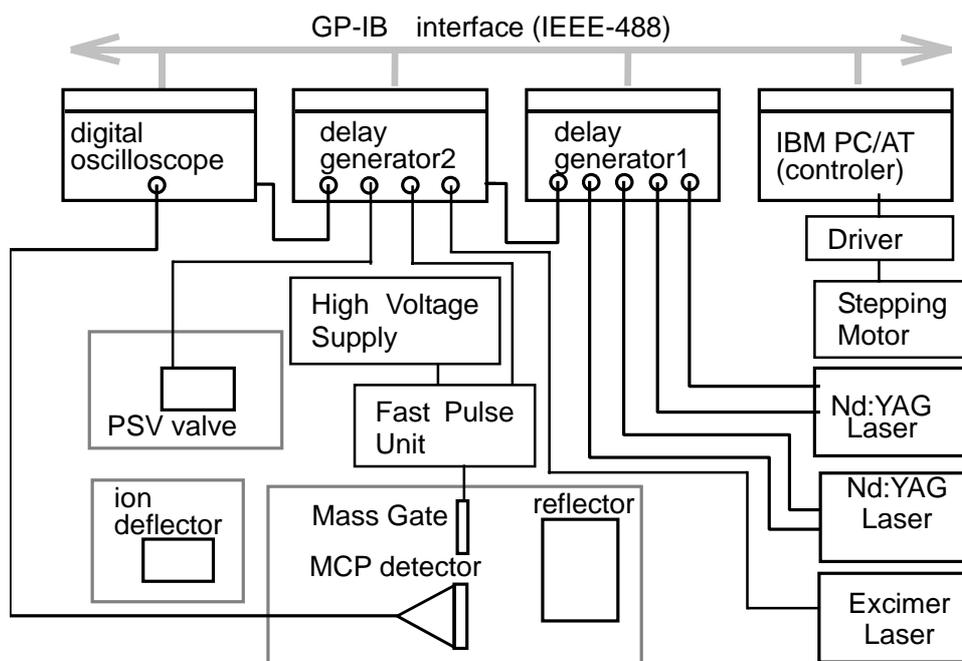


図3-9 実験装置の制御システムの概観図

デジタルオシロスコープ1台とディレイパルスジェネレーター2台が GPIB (General Purpose Interface Bus) を通じてパーソナルコンピュータに接続されている。ディレイパルスジェネレーターの各出力端子はBNCケーブル(同軸ケーブル)でトリガーをかけるべき各機器に接続されている。なお、TOF質量分析部の他の各機器の電圧値、パルスバルブ電源の電流値は手動で設定されており、サンプルホルダーを動かすステッピングモーターはドライバー、D/A変換ボードを介してPCに接続されている。

本実験ではパソコンによる制御で連続して自動計測を行う。GPIBを通じてパソコンはオシロスコープおよびディレイパルスジェネレーターにコマンドを出し、またオシロスコープからはデータを受け取る。ディレイパルスジェネレーターはA B C Dの4端子から指定された遅れ時間でパルス波を出力する。このパルスによってレーザー3台とマスゲート用の高速スイッチ(Fast Pulse Unit)およびオシロスコープにトリガーがかかるようになっている。

レーザーのフラッシュランプは熱平衡を保つため実験中0.1秒に1回ずつ

焚きつづけねばならない。これと同期して実験を繰り返すために1サイクルの実験は0.3秒に1回のレートで繰り返される。割り込み処理をつかったプログラムによりデータ処理などのプロセスの裏で常にレーザーのランプにパルスを送るようになっている。

パーソナルコンピューター (IBM PC / AT 互換機)

製造元 IBM

形式 2176-H6D

GPIB ボード

製造元 株式会社コンテック

形式 PC-HELPER IEEE-488 計測モジュール

デジタルオシロスコープ (デジタルストレージスコープ)

製造元 レクロイ・ジャパン株式会社

形式 9350AM

最大サンプリングレート 1Gsample/sec

ディレイパルスジェネレーター

製造元 Stanford Research Systems, Inc

形式 DG535

以下にディレイパルスジェネレーターによる各機器の時間制御の内容を説明する。説明に当たって、図中等で以下の略称を用いる。

VAP Lamp	: サンプル蒸発用 YAG レーザーのフラッシュランプ
VAP Q	: サンプル蒸発用 YAG レーザーの Q スイッチ
ION EXC	: イオン化用エキシマレーザー
ZAP Lamp	: 解離用 YAG レーザーのフラッシュランプ
ZAP Q	: 解離用 YAG レーザーの Q スイッチ
NOZZLE	: PSV バルブ
DSS	: デジタルオシロスコープ (Digital Storage Scope)

図 3 - 10 にディレイパルスジェネレーターと各機器との接続及びタイミングチャートを示す。

YAG レーザーにはフラッシュランプとQスイッチの2つにパルスを出す必要がある。フラッシュランプでYAGの結晶にエネルギーをためて、Qスイッチでレーザーが発振する。フラッシュランプからQスイッチまでのディレイ(遅れ時間)でレーザーのパワーを調節することができる。一方、エキシマレー

ザーは、レーザー発振時間にのみパルスを出す必要がある。

また図の Fast Pulse Unit はマスゲートにパルスの電圧をかけるための高速スイッチである。特定の時間にマスゲートの電圧を下げるために、TTLレベル (LOW: 0V, HIGH: 4V) で HIGH になるパルスと LOW になるパルスの2つを入力することが必要である。

タイミングチャートは上段が通常の質量分析、下段が解離実験を行う際のものである。マスゲートは使わない場合もある。

プログラムによって調節可能なパラメーター (時間) を以下に示す。

```
NOZZLE VAP Q  
VAP Lamp VAP Q  
VAP Lamp ION EXC  
VAP Lamp ZAP Q  
ZAP Lamp ZAP Q  
ION EXC MASSGATE  
MASSGATE MASSGATE END
```

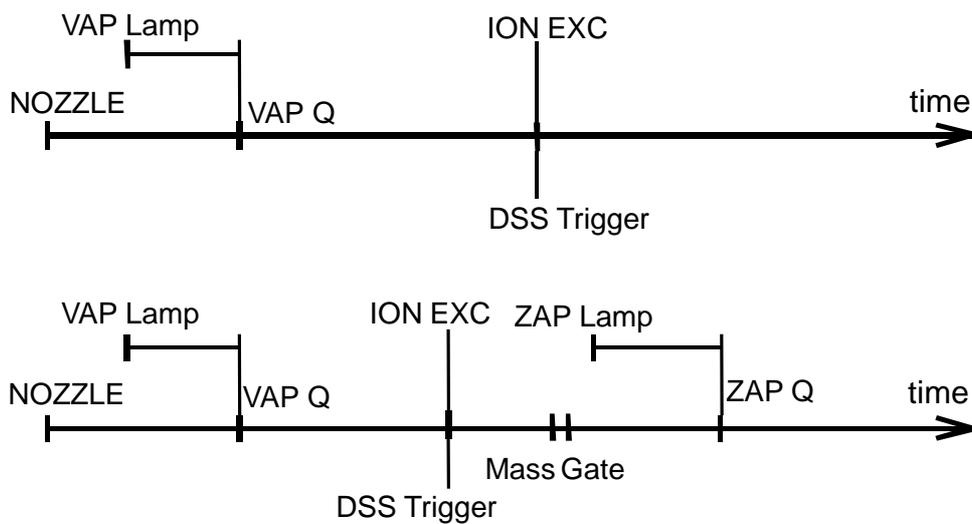
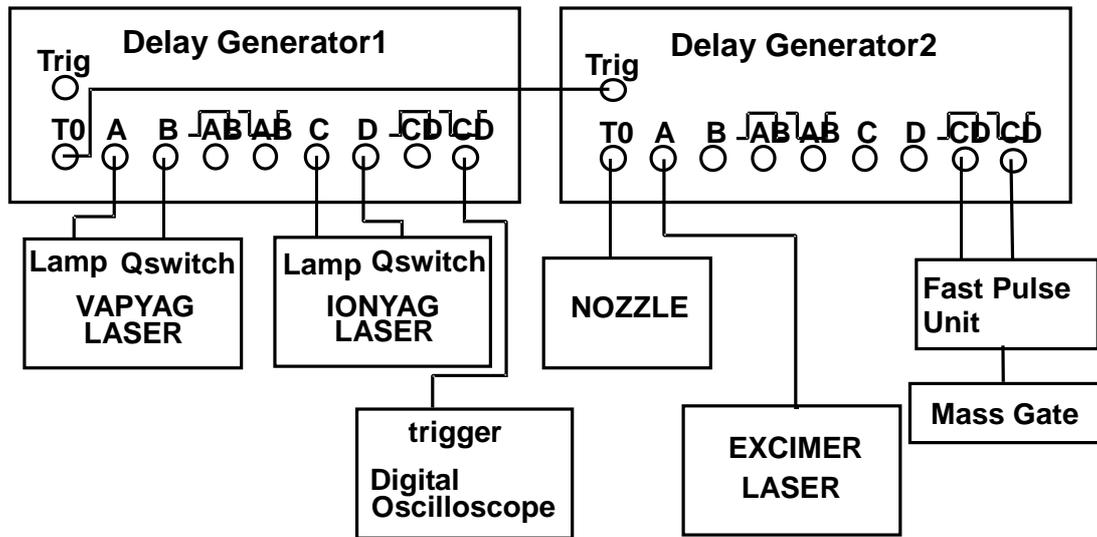


図 3 - 1 0 デイレイパルスジェネレーターと各機器の接続及びタイミングチャート

3 . 4 実験手順

以下に本実験の手順を示す .

- (1) 実験前にチャンバーは真空にしてあるとする .
- (2) ゲートバルブを閉めておいてクラスターソースのチャンバーを開きサンプルを接着したサンプルホルダーを取り付け , またチャンバーを閉める .
- (3) クラスターソース部のチャンバー内を真空に引く .
- (4) レーザーの電源を入れてフラッシュランプのみを焚き続けてレーザーが熱平衡に達するまで待つ .
- (5) ヘリウムガスのパイプをクラスターソース部のチャンバーにつなぐ .
- (6) ガスをしばらく開放してチャンバー内のガスのスペースから空気を追い出す .
- (7) パソコン , オシロスコープ , ディレイパルスジェネレーター , エキシマレーザーの電源をいれる .
- (8) パソコンで tof.exe を立ちあげる .
- (9) レーザーを外部トリガーモードにして , トリガーをディレイパルスジェネレーターにつなぐ . レーザーがプログラムに同期して動き始める .
- (10) 高圧電源 , PSV バルブの電源を入れ , ディレイパルスジェネレーターと BNC ケーブルでつなぐ .
- (11) オシロスコープと MCP ディテクターをつなぐ .
- (12) tof.exe の画面で測定開始を選択する .
- (13) イオン偏向板とリフレクターの電圧をセットする .
- (14) 画面に現れるスペクトルを見ながら , イオン偏向板の電圧 , パルスバルブの電流値及び必要に応じて他のパラメーターを調節する .
- (15) 必要な回数平均化したデータを保存する .
- (16) 実験が終わったら各機器のスイッチを OFF にして電源を切る .

以下に実験用のシリコンのサンプルを作る手順を示す .

- (1) サンプルホルダーに , あらかじめ円形状に加工してあるシリコンの板を真空用接着剤 (トールシール) で接着する .

- (2) テフロンリングをはめて、そのままリングとシリコンを一緒にサンドペーパーで削って、表面を平らにする。
- (3) テフロンリングを外してシリコンのみをサンドペーパーでわずかに削る。
- (4) これに(3)で外したテフロンリングをはめて、実験に使用する。

時間的推移を測定すれば、クラスター - 群の質量分布を見ることができる。これが Time Of Flight 型質量分析の基本原理である。

しかし、実際の質量分析器ではイオン化されたクラスター - の初期位置にある程度のバラつきがある。このバラつきはそのままクラスター - の持つエネルギー - のバラつきになるので、同じ質量のクラスター - が同じ時間に MCP に到着しないことになり装置の質量分解能が低くなる。これを小さくおさえるための方法が二段加速やリフレクトロンである。

2.2 二段加速型質量分析の原理

二段加速型質量分析器の解析をする。

図 2 - 2 に本実験で用いる質量分析器の原理的な構成を示す。

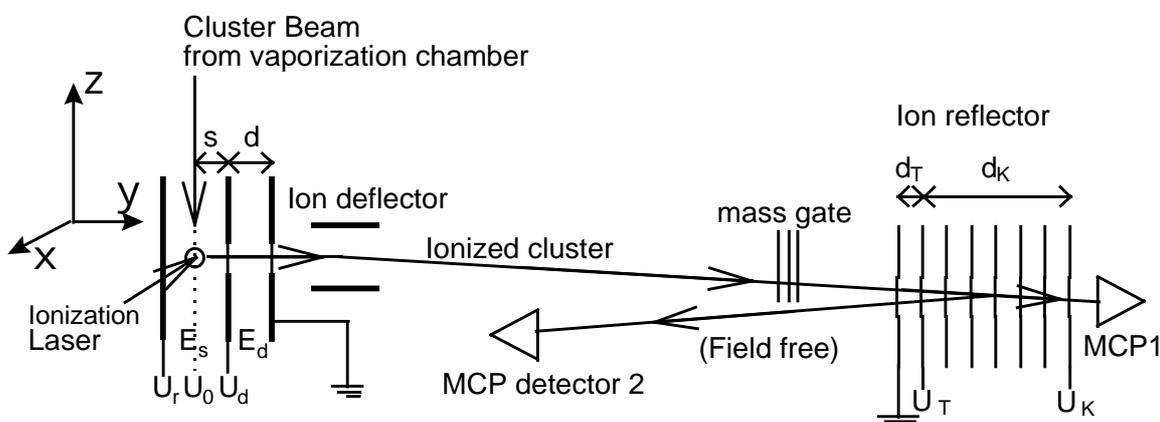


図 2 - 2 本実験で用いる質量分析器の原理的な構成図

この質量分析器は二段加速型としてもリフレクトロン型としても使用できる様になっている。二段加速型として使う場合、 U_T, U_K には電圧をかけないで MCP 1 でクラスター - を検出する。

図の記号に従ってクラスター - が初期位置から MCP 1 に到着するまでの時間を計算する。あるクラスター - の初期位置の電位を U として

$$U = kU_0$$

$$k_1 = \frac{E_s}{E_d}$$

とする。電位 U_0 の位置を中心にクラスタ - 群を置いたとき最高の分解能が得られることをねらう。

加速領域（初期位置からグラウンドの電極板まで）にかかる時間 t_a は

$$t_a = \frac{1}{E_s} \sqrt{\frac{2mU_0}{e}} \left\{ (1 - k_1) \sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}} + k_1 \sqrt{k} \right\} \quad (4)$$

そこから MCP 1 までのフィ - ルドフリ - 領域の長さを L_l とすると、これを通過するのに要する時間 t_l は

$$t_l = L_l \sqrt{\frac{m}{2ekU_0}} \quad (5)$$

よって測定される時間は

$$t_i = t_a + t_l = \sqrt{\frac{2mU_0}{e}} \left[\frac{1}{E_s} \left\{ (1 - k_1) \sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}} + k_1 \sqrt{k} \right\} + \frac{L_l}{2U_0 \sqrt{k}} \right] \quad (6)$$

となる。初期位置の変化に対する t_i の変化を小さくするためには $k=1$ において

$$\frac{dt_i}{dk} = \sqrt{\frac{2mU_0}{e}} \frac{d}{dk} [\dots] = 0$$

すなわち

$$\frac{d}{dk} [\dots] = \frac{1}{E_s} \left\{ (1 - k_1) \frac{1}{2\sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}}} + \frac{k_1}{2\sqrt{k}} \right\} - \frac{L_l}{4U_0 k^{\frac{3}{2}}} = 0 \quad (7)$$

が満たされる様にする。この式に $k=1$ を代入して L_l について解くと

$$L_l = \frac{2U_0}{E_s} \left(\frac{(1 - k_1)k^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}}} + k_1 k \right) \quad (8)$$

となる。二段加速されたクラスタ - 群はこの距離で初期位置が後ろの方のもの

が前の方のものに追いつき，ここに MCP があると質量分解能が最高になる．

L_1 は装置によって決まっているので調節可能な電圧 U_d について解くと

$$U_d = U_0 - 4U_0^3 \left(\frac{1 - k_1}{E_s L_1 - 2k_1 U_0} \right)^2 \quad (9)$$

これによって最適な U_d を求めるとよいのであるが、 $E_s k_1$ は U_d によって変化する値であるので求めた U_d をもとに $E_s k_1$ を再度計算し直す反復法を用いる等の方法が考えられる。

2.3 リフレクトロン型質量分析の原理

リフレクトロン型質量分析器の解析を以下に示す。

クラスタ - がリフレクタ - によって跳ね返されるのにかかる時間 t_r は

$$t_r = \sqrt{\frac{2mU_0}{e}} \left\{ \frac{2d_T}{U_T} \left(\sqrt{k} - \sqrt{k - \frac{U_T}{U_0}} \right) + \frac{2d_K}{U_K - U_T} \sqrt{k - \frac{U_T}{U_0}} \right\} \quad (10)$$

リフレクタ - の前後のフィ - ルドフリ - 領域の長さの和を L_2 とすると、MCP に到着するまでにかかる時間 t_t は、

$$t_t = t_a + t_l + t_r$$

$$= \sqrt{\frac{2mU_0}{e}} \left[\frac{1}{E_s} \left\{ (1 - k_1) \sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}} + k_1 \sqrt{k} \right\} + \frac{L_2}{2U_0 \sqrt{k}} \right] \quad (11)$$

$$+ \frac{2d_T}{U_T} \left(\sqrt{k} - \sqrt{k - \frac{U_T}{U_0}} \right) + \frac{2d_K}{U_K - U_T} \sqrt{k - \frac{U_T}{U_0}} \Big]$$

なる。二段加速のときと同様に k で微分すると

$$\frac{d}{dk}[\dots] = \frac{1}{2E_s} \left\{ \frac{1-k_1}{\sqrt{k-\frac{U_d}{U_0}}} + \frac{k_1}{\sqrt{k}} \right\} - \frac{L_2}{4U_0k^{\frac{3}{2}}} \quad (12)$$

$$+ \frac{d_T}{U_T} \left(\frac{1}{\sqrt{k}} - \frac{1}{\sqrt{k-\frac{U_T}{U_0}}} \right) + \frac{d_K}{(U_K-U_T)\sqrt{k-\frac{U_T}{U_0}}}$$

となる。パラメータの数が多くなっているため二階微分も0にすることができる。二階微分は

$$\frac{d^2}{dk^2}[\dots] = -\frac{1}{4E_s} \left\{ \frac{1-k_1}{\left(k-\frac{U_d}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{k_1}{k^{\frac{3}{2}}} \right\} + \frac{3L_2}{8U_0k^{\frac{5}{2}}} \quad (13)$$

$$+ \frac{d_T}{2U_T} \left(\frac{1}{\left(k-\frac{U_T}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{k^{\frac{3}{2}}} \right) - \frac{d_K}{2(U_K-U_T)\left(k-\frac{U_T}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

となる。この二式に $k=1$ を代入して0となるように U_T , U_K を定めると、高分解能が得られる。 $U_T U_K$ について解くと

$$k_2 = \frac{d_K}{d_T}$$

$$\alpha = \frac{1}{2d_T} \left[\frac{1}{E_s} \left\{ \frac{1-k_1}{\sqrt{1-\frac{U_d}{U_0}}} + k_1 \right\} - \frac{L_2}{2U_0} \right]$$

$$\beta = \frac{1}{2d_T} \left[-\frac{1}{E_s} \left\{ \frac{1-k_1}{\left(1-\frac{U_d}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}} + k_1 \right\} + \frac{3L_2}{2U_0} \right]$$

として

$$U_T = \frac{1+(\beta+\alpha)U_0}{\beta} \quad (14)$$

$$U_K = U_T + \frac{k_2}{\frac{1}{U_T} - \left(\alpha + \frac{1}{U_T}\right) \sqrt{1-\frac{U_T}{U_0}}}$$

となる。

このように、リフレクトロンでは U_r , U_d の値から最適な U_T , U_K を求めることができる。

本実験で用いる装置の仕様に従い、二段加速型とリフレクトロン型の理論的な性能を比べてみる。装置の仕様は以下の通りである。

$$s = 0.8 , d = 1.6 , L_1 = 126.73 , L_2 = 195.43 , d_T = 0.88 , d_K = 17.6$$

この数値を用いて 2 . 2 章二段加速型の理論に従い、 $U_r = 2400 (V)$ における最適な電圧値を計算すると $U_d = 2166.4(V)$ となる。

これに対し 2 . 3 章の理論に従い $U_r = 2400 (V)$, $U_d = 1900(V)$ における最適な電圧値を計算すると $U_T = 1008.85(V)$, $U_K = 2497.41(V)$ となる。

これらの電圧をかけたときの Si_{20} (560amu) の MCP1 , MCP2 への到着時間が、初期位置のずれによりどう変化するかを表 2 - 1 に示す。

表 2 - 1 Si₂₀ の初期位置 (mm) と MCP への到着時間(μ sec)の関係

初期位置 (mm)	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
二段加速	48.57	48.59	48.61	48.62	48.63	48.63	48.63	48.62	48.59	48.55	48.48
リフレクトロン	93.07	93.07	93.07	93.07	93.07	93.07	93.07	93.07	93.06	93.06	93.04

(μ sec)

イオンの初期位置に ± 3 mm の幅を仮定するとリフレクトロンでは Si₂₀ を示すピークの幅は 0.03 μ sec に収まるのに対し二段加速では 0.09 μ sec の幅を持つ。これの意味することは、560amu (Si₂₀) と 561amu (1 個の Si の同位体を含む Si₂₀) を区別することは二段加速型では原理的に不可能だが、リフレクトロン型ではこれが可能だということである。

2 . 4 リフレクトロンによるクラスタ の崩壊過程の分析

リフレクトロン型質量分析器の特長として、飛行中のある特定の質量のクラスタ (例えば Si₆) にレーザーを当てて崩壊させそのフラグメント (破片) の質量分布を見るといったことが可能である。

図 2 - 2 のマスゲートは、電圧をかけておいて特定の時間だけその電圧を 0 にする事により、その時間だけイオンを通過させることができる。ここで例えば Si₆ が飛んでくる時間にだけマスゲートの電圧を下げて Si₆ を通し、その直後にここにレーザーを当てると、崩壊した Si₆ のフラグメントの速度は Si₆ が普通に飛んできたのと同じになる。するとこれらがリフレクターのどこまで奥に進んで跳ね返されるかは、これらのフラグメントの質量によるので、最終的に MCP2 に到着する時間をみればフラグメントの質量分布を知ることができる。フラグメントのピークは、Si₆ の到着を示すピークから前へと、質量の欠損が小さい順に並ぶはずである。

この分析において、リフレクターの電圧をどのようにすればフラグメントの質量スペクトルの分解能が上がるか考えてみる。

フラグメントがリフレクターで跳ね返されるのにかかる時間は、フラグメン

トの質量を m_f とすると，式 (1 0) の m を m_f で， U_0 を $\frac{m_f}{m}U_0$ で置き換えたものだから

$$t_{rf} = m_f \sqrt{\frac{2U_0}{em}} \left[\frac{2d_T}{U_T} \left(\sqrt{k} - \sqrt{k - \frac{mU_T}{m_f U_0}} \right) + \frac{2d_K}{U_K - U_T} \sqrt{k - \frac{mU_T}{m_f U_0}} \right] \quad (1 5)$$

となる．

この式の U_T, U_K をそれぞれ $\frac{m_f}{m}U_T, \frac{m_f}{m}U_K$ で置き換えてみると k の式として式 (1 0) と同じになる．フラグメントの全飛行時間は式 (1 1) の t_r の項を t_{rf} で置き換えたものなので，この 1, 2 階微分を 0 にする U_T, U_K の解を U_{Tf}, U_{Kf} とすると式 (1 4) の U_T, U_K を使って，

$$U_{Tf} = \frac{m_f}{m} U_T$$

$$U_{Kf} = \frac{m_f}{m} U_K \quad (1 6)$$

となる．つまり質量 m_f のまわりのフラグメントの質量分布を見たいときには，普通に質量分析するときの U_T, U_K に対して m_f に比例した U_T, U_K をリフレクターにかければ高分解能を得ることができる．

2 . 5 Deflector の効果の解析

図 2 - 2 で示すようにクラスタービームの入射方向と平行に z 軸をとり，イオン化用レーザーの入射方向と平行に x 軸，イオン加速部による加速方向を y 軸にとる．これまでの議論ではデフレクターの効果を見捨てて，あたかもクラスターが y 方向の一直線上のみで運動するような解析をしてきたが，イオン偏向板は y 方向にはほとんど効果を持たず，これまでの解析が十分に正確であることをまず示す．イオン偏向板の前後の空間の電位はともにグランドレベルであるから，イオン偏向板を通る前後のクラスターの速度の絶対値は等しいはずである．よって，イオン偏向板を通る前の y 方向速度を v_{y1} ，通った後の x 方向速度を v_{x2} ， y 方向速度を v_{y2} ， z 方向速度を v_{z2} とすると

$$v_{y2} = \sqrt{v_{y1}^2 - v_{x2}^2 - v_{z2}^2} \quad (17)$$

となるが、本実験で使用する装置では v_{x2}, v_{z2} は v_{y1} の 1/20 程度である。これより、リフレクターを通ることによる v_y の減少はもとの v_y の 1/800 程度であると分かる。これは本実験では電圧等の誤差の範囲内である。

次に、観察したい範囲の質量のクラスターが MCP で検知されるようにするためには、イオン偏向板にかける電圧をどうすればよいか考える。

イオン偏向板間の電界は極板間の幅を W とすると

$$E = \frac{\Delta V}{W}$$

となり、クラスターがイオン偏向板間にいる間

$$f = eE$$

の横向きの力がかかる。

水平方向のデフレクターについて考える。MCP に到着した時点での初期位置からの水平方向変位 x は

$$x = \frac{f_h}{m} \left(\frac{1}{2} t_1^2 + t_1 t_2 \right) \quad (18)$$

となるが

$$t_1 = \sqrt{m} T_1 \quad t_2 = \sqrt{m} T_2$$

とすると T_1, T_2 は m に依存しない値となり

$$y = f_h \left(\frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 \right) \quad (19)$$

より y は m に依存しない。

よってどのような値の m の周りの質量スペクトルを見ようとするときもイオン偏向板の水平方向電圧 V_h はこの f_h に合わせればよい。

次に垂直方向電圧 V_v について考える。クラスターはクラスター源から $-z$ 方向に出てきてそのままイオン加速部で加速される。このときのクラスターの下向きの初期速度を v_0 とすると、MCP に到着した時点での初期位置からの垂直方向変位 z は

$$z = \frac{f_v}{m} \left(\frac{1}{2} t_1^2 + t_1 t_2 \right) - v_0 t_1 \quad (20)$$

となるが

$$t_t = \sqrt{mT_t}$$

と表すと

$$z = f_v \left(\frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 \right) - v_0 \sqrt{mT_t} \quad (21)$$

となる。つまり z は m に依存する。この f_v にあわせた電圧がかかっていると、 $z = 0$ となる m の周りの質量スペクトルのピークが、大きく観察されることになる。

これを m について解くと

$$m = \frac{1}{v_0^2 T_t^2} \left\{ f_v \left(\frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 \right) - z \right\}^2 \quad (22)$$

となる。この z に MCP の検出可能な範囲をいれると観察される m の範囲が分かる。