

Si クラスタと NO の化学反応

Chemical Reaction of Silicon Clusters with nitrogen monoxide

(東大院工*, 東大工総試**) 井上修平*, 河野正道**, 丸山茂夫*,**

ABSTRACT

Chemical reaction of small silicon cluster ions (Si_n^+ ; $20 \leq n \leq 30$) with ethylene and nitrogen monoxide 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. Injected and size selected clusters were thermalized to the room temperature through collisions with argon. Fully thermalized clusters were reacted with reactant gas in the ICR cell. Completely different reaction processes with ethylene and nitric monoxide were observed. Ethylene atoms simply chemisorbed on silicon clusters, but nitrogen monoxide extracted a silicon atom. When SiO was removed from Si_n cluster, resulting Si_{n-1}N clusters occasionally broke into smaller pieces. This break-down was observed for smaller cluster than a threshold original cluster size $n = 24$.

1. 序論

半導体産業などの薄膜生成プロセスにおいて原子・分子クラスタの挙動が重要な問題となっており、理論的な興味に加えてクラスタの生成、分解、化学反応などに関する基礎的な理解の必要性が高まってきた。また、分子動力学法及び量子分子動力学法の発達により分子レベルでの伝熱現象に対する理解も深まってきており、これらから得られる計算結果と直接比べることでできる実験的研究が必要とされている。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。クラスタースource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に代表的な実験プロセスに対応する質量スペクトルを示す。Fig.1(a)は

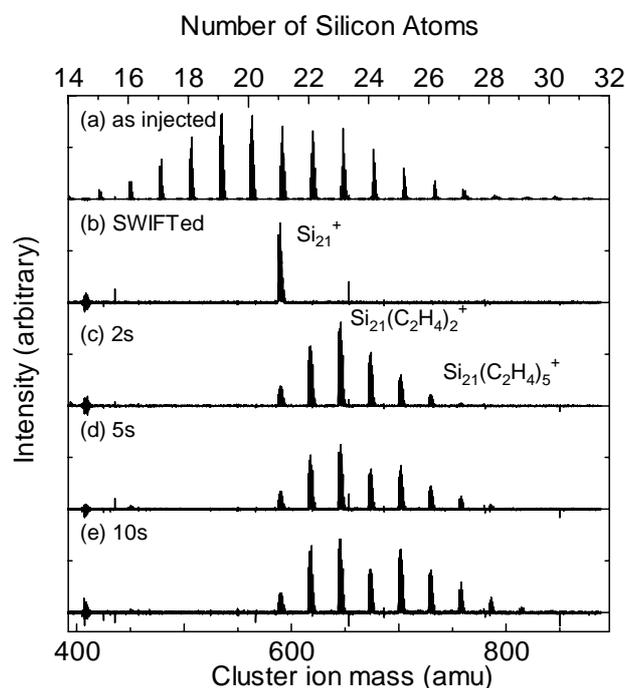


Fig.1 FT-ICR mass spectra of the typical reaction process

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。Fig.1(b)はセルにトラップされたクラスタに対しSWIFT (Stored Waveform Inversed Fourier Transform) という手法を用い、目的とするサイズ (Si_{21}^+) 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.1(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、それぞれ2,5,10sの間エチレンガスを反応させた結果である。10s 以降はあまり変化が確認できなかったため、この状態を反応の最終状態と考えた。

3. 結果及び考察

従来の研究^(3,4)及び Fig.1 からも見られるように、エチレンガスとシリコンクラスタの反応は概ね反応性の高いサイトにエチレン分子が単純に吸着していく。シリコンクラスタとエチレンガスの反応では、エチレン分子が自らのダブルボンドを切ってクラスタに存在するリアクティブなサイト (ダンダリングボンドをもつシリコン原子) と結びつくことにより安定な状態に落ち着くという反応機構が考えられる。

Fig.2 には、NO との反応結果を示す。 Si_{21} と 24 量体以上では Si 原子が一つとれて N 原子に置き換わっているが、小さいサイズではより小さなサイズに壊れた。

Si_{21} と 24 量体以上の場合には、式(1)のような Si 原子の引き抜き反応が起きると考えている。



さらに 20,22,23 量体についても、生成物は常に N を持つことから初期的には式(1)の引き抜き反応が起きていると考えられる。その後サイズの大きなクラスタは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で構造を保つことができるが、サイズの小さなクラスタでは、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も考えられる。

しかし、20,22,23 量体の場合と 21 量体及び 24 量体以上のサイズで反応の様相が極めて顕著に変わることを考慮すると、もともとの幾何学構造が異なっているということも十分考えられる。さらに、Jarrold らはシリコンクラスタの Ion Drift 実験⁽⁵⁾において 25 量体前後で構造が変化すると報告している。

Fig.3 にレーザーによる解離実験の結果を示す。(Nd: YAG 3rd harmonic, $2\text{mJ}/\text{cm}^2$) 反応実験と同じく、SWIFT によりあるサイズを残しレーザーを照射した。parent は壊れなかったクラスタであり、それ

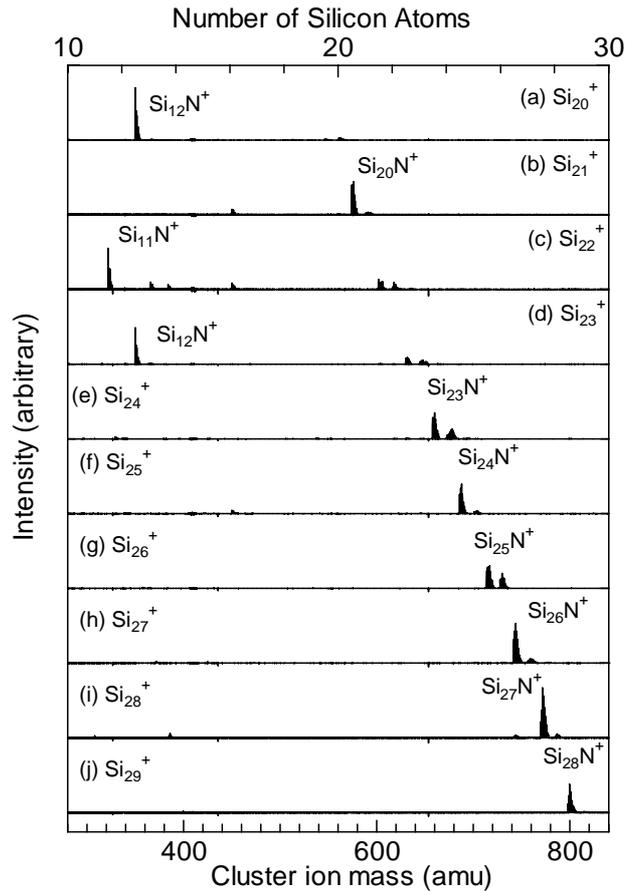


Fig.2 Chemical reaction of Si cluster with NO

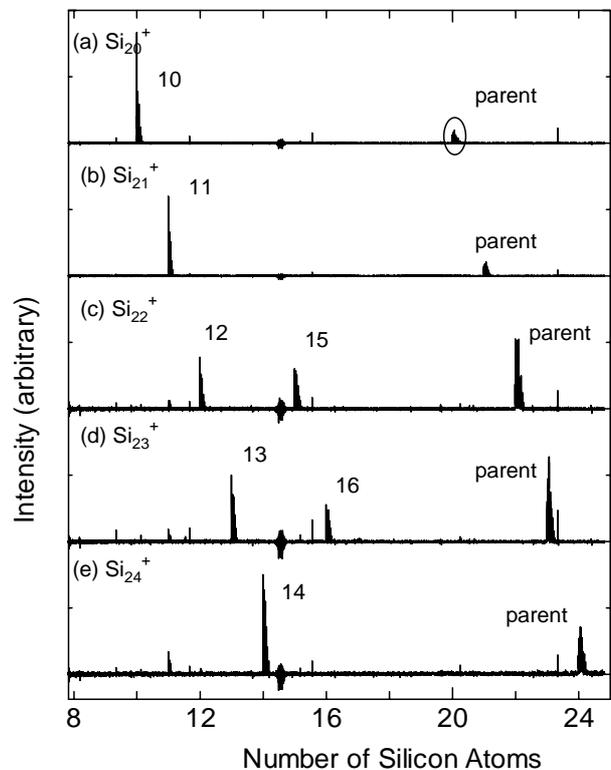


Fig.3 Laser dissociation

より小さなサイズのクラスターが解離により生成されている。この結果は過去に行われたレーザーによる解離実験⁽⁶⁾や、希ガス分子との衝突による解離実験⁽⁷⁾の結果とほぼ完全に一致しており、この結果から 21 量体や 24 量体以上でも同程度の割合で解離すること、また、22, 23 量体ではほぼ同程度の量の二種類に壊れることが分かる。反応による解離パターンからはこのように二種類の解離パターンを示すものは見られないこと、また、レーザーによるクラスターの解離が純粋に熱的プロセスだと考えると、反応によるクラスターの解離と、熱による解離のパターンが一致していないことになる。このことから一酸化窒素との反応で現れた 23, 24 量体間での変化は単にクラスターサイズが小さく、反応による発熱を吸収しきれないためだけではなく、クラスターの内部構造をある程度反映させているものであり、また式(1)のような単純な引き抜き反応がバルクで考えられている反応に非常によく似ているため、構造がバルクに近くなっていると考えられる。

4. 結論

一酸化窒素との反応では単なる吸着反応ではなく、シリコン原子の引き抜きが起きることが確認された。また 23, 24 量体を一つの境に反応の様相が変化し、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。レーザーによる解離実験は過去と一致し、FT-ICR 装置においてレーザー解離実験が行えることが確認できた。

5. 謝辞

本研究の遂行に当たり、文部省科学研究費基盤研究 09450085 及び奨励研究 11750155 を受けた。

参考文献

- (1) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, 61-12, 1990, pp. 3686-3693.
- (2) 丸山茂夫, 吉田哲也, 河野正道, *日本機械学会論文集 (B 編)* 65-639, 1999, pp. 3791-3798.
- (3) M. F. Jarrold and J. E. Bower, *J. Chem. Phys.*, 96-12, 1992, pp. 9180-9190.
- (4) S. Maruyama, M. Kohno and S. Inoue, *Therm. Sci. Eng.*, 7-6, 1999, pp. 69-74.
- (5) Robert R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, Philippe Dugourd, *J. Chem. Phys.*, 111-17, 1999, pp. 7865-7870.
- (6) Q. L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 88, 1988, 1670-1677.
- (7) Alexander A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, Bei Liu, Zhong-Yi Lu, Cai-Zhuang Wang, and Kai-Ming Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 81-21, 1988 4616-4619.