

4p051 FT-ICR によるシリコンクラスターの化学反応とそれに伴う解離

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

【序論】半導体プロセス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、微細化が進むにつれこれらの膜の大きさもマイクロクラスターの領域に近づいている。このためクラスターの構造や反応性に関する知見が従来からの理論的興味に加えて必要不可欠となりつつある。本研究では極めて高い質量分解能を持ち、大きなクラスター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でレーザー蒸発によって生成されたシリコンクラスターと一酸化窒素及び一酸化炭素との化学反応性を調べた。

【方法】レーザー蒸発法により生成されたシリコンクラスターを 6T の強磁場中に閉じこめ、アルゴンとの衝突により室温程度まで冷却した後、反応実験を行う。本実験では反応ガス濃度を NO の場合は 1×10^{-6} Torr, CO の場合は 1×10^{-5} Torr とした。

【結果・考察】Fig. 1 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。 Si_{17}^+ と Si_{21}^+ を除くサイズでは、引き抜き反応の後、解離が起こるがその傾向がレーザーによる解離実験及び過去の解離実験の結果とある程度一致することが分かった。また昨年度報告⁽¹⁾した通り 24 量体以上では解離を起こさないという反応過程の傾向から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 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。Fig.2 にシリコンの 18, 19, 20 量体と CO の反応実験の結果を示す。過去の研究例⁽²⁾から活性化エネルギーが高く室温では反応が進みにくいと報告されていたが、18 量体では吸着反応が確認された。一般的な結論を導くには、さらに広い範囲での実験が必要であるが、ここでも反応のサイズ依存性が現れている。

(1) 井上修平, 河野正道, 丸山茂夫, 2000 年分子構造総合討論会要旨集.

(2) M. F. Jarrold *et. al.*, 1991, Science, **252**, 1085.

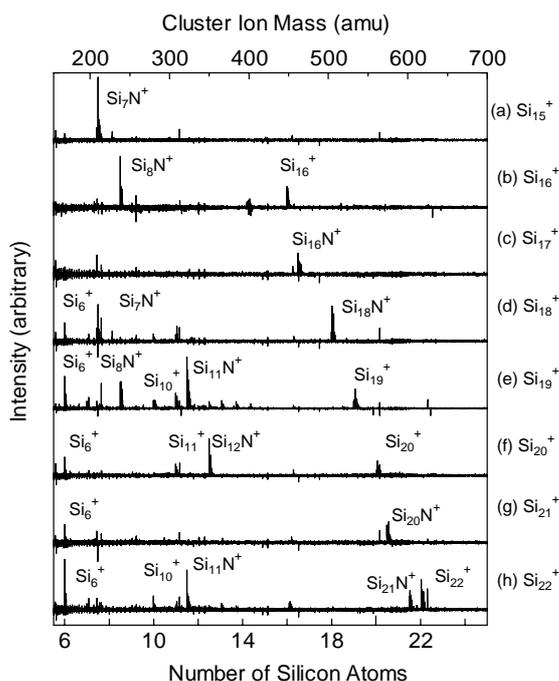


Fig. 1 Chemical reaction of Si clusters with NO.

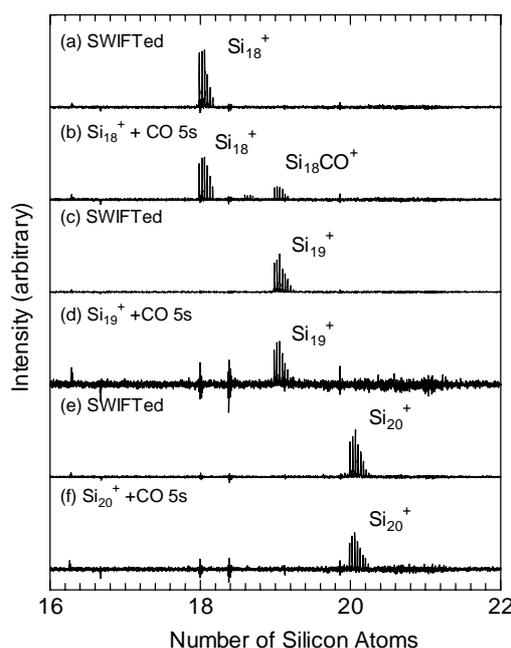


Fig.2 Reaction of Si clusters with CO.