

# FT-ICR によるシリコンクラスターイオン( $\text{Si}_n^+$ , $n = 10-30$ )の化学吸着特性の検討

丸山茂夫\*, 井上修平\*\*, 河野正道\*

Chemisorption of Silicon Cluster Ions ( $\text{Si}_n^+$ ,  $n = 10-30$ ) by using FT-ICR Mass Spectrometer.

Shigeo MARUYAMA, Shuhei INOUE and Masamichi KOHNO

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 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). 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. From  $\text{Si}_{15}^+$  to  $\text{Si}_{18}^+$  shows a special stability of  $\text{Si}_x\text{E}_y^+$  when  $x + y = 19$ , such as  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ . Rate constants for the adsorption of the first  $\text{C}_2\text{H}_4$  molecules on  $\text{Si}_n^+$  were estimated. The reaction kinetics data suggest that structural isomers are present for all clusters except  $\text{Si}_{14}^+$  in the size range investigated.

## 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、理論的な興味に加えて、クラスターの基礎的な理解の必要性が高まってきている。特にシリコンクラスターは、電子素子の微細化およびエッチング反応過程と CVD による薄膜生成プロセスの解明などの点において重要である。著者らは潜在的に極めて高い質量分解能を有し、クラスターイオンの化学反応実験を数分オーダーで行うことが出来る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<sup>1)</sup>を設計製作し、クラスタービーム源からの直接イオンビーム入射を可能とした。

シリコンクラスターの反応性の研究は主にクラスターイオンを中心に行われており、10 量体以下の小さなサイズのクラスター ( $\text{Si}_1^+ \sim \text{Si}_7^+$ ) に  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  や  $\text{SiD}_4$  を反応させると付加物から水素分子や重水素分子が 1~2 分子脱離したものが得られ<sup>2,3)</sup>、 $\text{NO}_2$  によるエッチング反応ではシリコン原子が 1 原子脱離して反応が進行することが知られている。60 量体程度までの大きなシリコンクラスターイオンについては、Smalley らの  $\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>4)</sup> および  $\text{NH}_3$ <sup>5,6)</sup> との反応と Jarrold らの  $\text{C}_2\text{H}_4$  との反応<sup>7,8)</sup> が知られている。このようにクラスターサイズが大きくなると、反応生成物は主に付加体であるという結果が得られている。またこれらのサイズでは異なる構造を有する構造異性体が多数存在するようになるので、反応性の測定に

よってクラスターの構造に関する情報が得られる。今回は FT-ICR を用いてシリコンクラスターイオンとエチレン分子の化学反応実験を行い、比較的長時間の反応によって反応が停止した状態である最終生成物の測定をすることが出来たので報告する。

## 2. 実験

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手法であり、原理的に 10,000 amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である。その心臓部である ICR セルの概略を Fig. 1 に示す。内径 42 mm 長さ 150 mm の円管を縦に 4 分割した形で 2 枚の励起電極 (Excite) と 2 枚の検出電極 (Detect) がそれぞれ対向して配置され、その前後をドア電極 (開口 22 mm) が挟む。一様な磁束密度  $B$  の磁場中に置かれた電荷  $q$ 、質量  $m$  のクラスターイオンは、ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロン運動を行

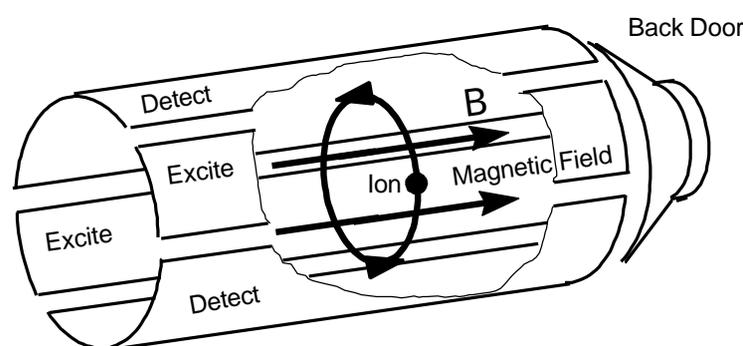


Fig. 1 Schematics of ICR cell.

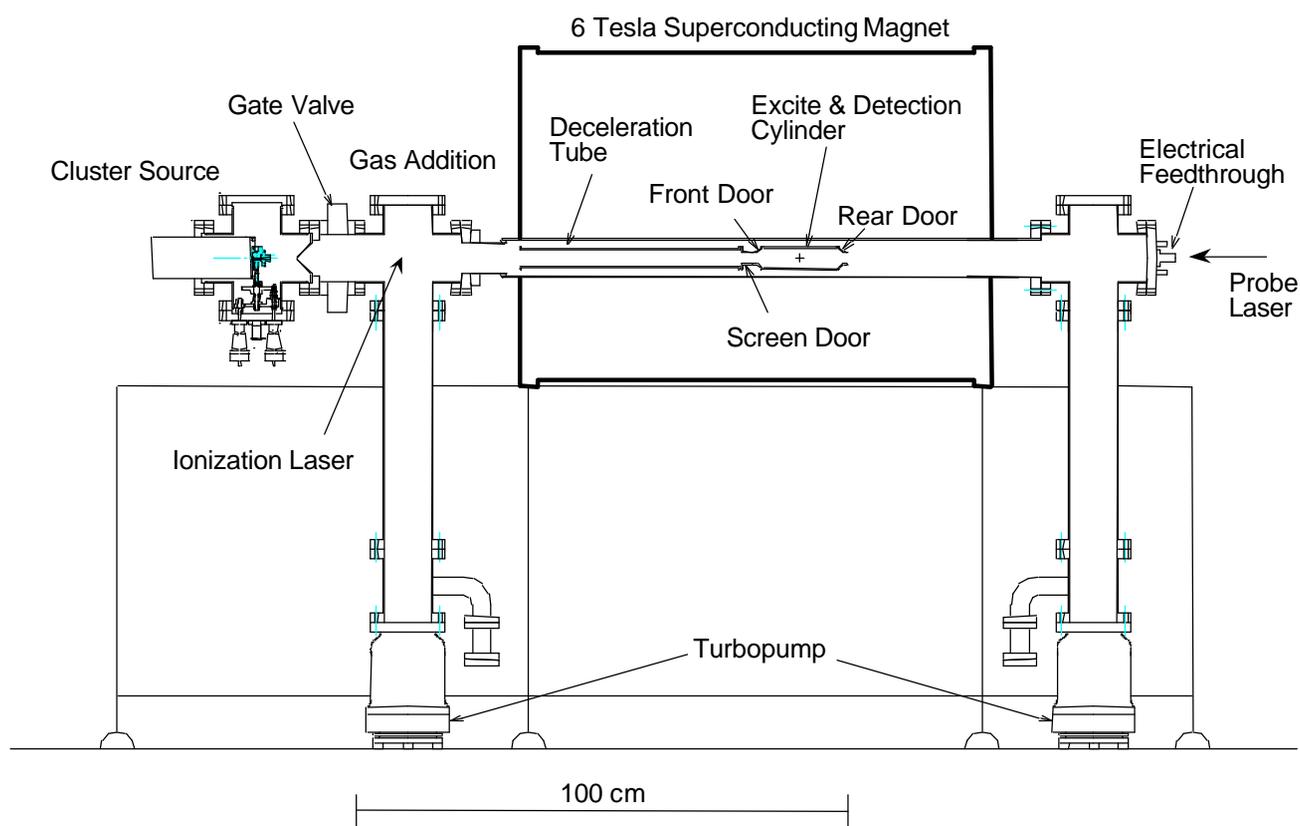


Fig. 2 FT-ICR Mass Spectrometer.

うことが知られており、イオンの速度を  $v$ 、円運動の半径を  $r$  とすると  $mv^2/r = qvB$  の関係より、イオンの円運動の周波数  $f = qB/2\pi m$  となり、比電荷  $q/m$  によって決まる。質量スペクトルを得るためには、クラスターイオン群に適度な変動電場を加え、円運動の半径を十分大きく励起したうえで検出電極間に誘導される電流を計測する。

設計した実験装置の概略を Fig. 2 に示す。ICR セルは内径 84 mm の超高真空用ステンレス管(SUS316)の中に納められ、この管が NMR 用の 6 テスラの超電導磁石を貫く設計となっている。両側のターボ分子ポンプ(300ℓ/s)によって、背圧  $3 \times 10^{-10}$  Torr の高真空が実現できる。クラスター源でイオンビームを生成した場合には、ヘリウムの超音速で飛行するクラスターイオンを減速する必要があり、パルス電圧の印可可能な減速管を有する。励起電極には、パソコンで計算した励起信号を高速任意波形発生ボードから入力し、検出電極の出力は差動アンプとデジタルオシロを介してパソコンに取り込む。ICR セルの前方には、一定電圧に保つ Front Door と、クラスタービーム入射時にパルスの電圧を下げてイオンをセル内に取り込む Screen Door、後方には Back Door 電極を配置してある。それぞれ  $\pm 20V$  の範囲で電圧を設定でき、減速管で減速されたクラスターイオンのうち、Front Door の電圧を乗り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたものがセル内に留まる設計である。

Fig. 3 に示すクラスター源は、6 インチの 6 方向 UHV クロスにパルスバルブ、サンプル駆動機構、レーザー窓、ターボポンプ、スキマーを配置したものである。およそ  $50\mu s$  のヘ

リウムガスパルスと同期して蒸発用レーザー (Nd: YAG 2 倍波) をサンプル上に約 1mm に集光する。ノズル形状がフレーザーレンなどのクラスターの生成条件と密接に関係するため、ノズル部分の交換が容易にでき、かつ、サンプルの移動を簡単な機構で実現できるような設計になっている。

### 3. 結果と考察

#### 3.1.1 シリコンクラスター正イオンの質量分析

Fig. 4 は、レーザー蒸発超音速クラスター源からの FT-ICR への直接導入によって得られたシリコンクラスター正イオンの質量スペクトルである。Decel は減速管の電圧を示し、

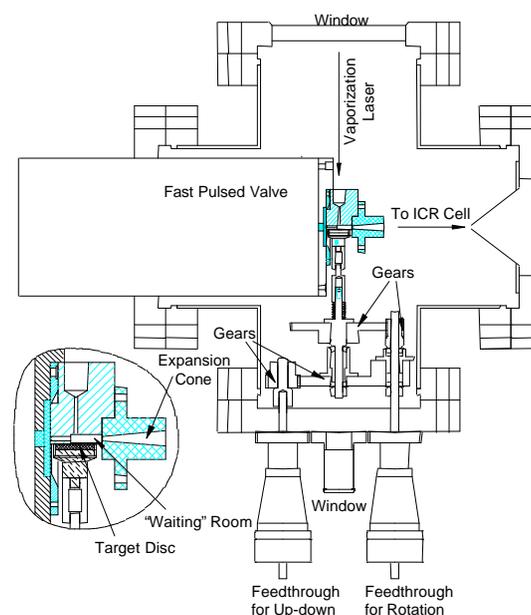


Fig. 3 Cluster Beam Source

サンプルはシリコンディスクを用いて、減速管を-10 ~ -30V とに変化させて実験を行った。-10V の場合は  $\text{Si}_{20}^+$  より大きなシリコンクラスターは十分減速されなかったため ICR セルを通り抜けてしまい検出されないことが分かる。一方 -30V の場合は  $\text{Si}_{30}^+$  位までサイズのシリコンクラスターが十分減速されたため検出されている。このことより減速管の電圧を変えることによって ICR セルにトラップするクラスターのサイズ領域を調整することができる。なお、シリコンクラスターのほぼ中間に見えるシグナルは酸化物である。

### 3.1.2 シリコンクラスターとエチレン分子の化学反応

Fig. 5 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 ( $\text{Si}_{15}^+$ ) とエチレンの化学反応過程を示す。[Fig.5 (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 に直接導入することによって測定した質量スペクトルである。今回は  $\text{Si}_{11}^+ \sim \text{Si}_{20}^+$  が効率よく ICR セルにトラップされるように減速管の電圧を調整し、かつ、ヘリウムキャリアガスを清浄に保ち、サンプル表面を何度もレーザー蒸発させることで酸化物をおさえた。ICR セルにトラップされたイオンをアルゴンガス ( $1 \times 10^{-5}$  Torr 5 秒) にて室温程度まで冷却した後、SWIFT (Stored Waveform Inverse

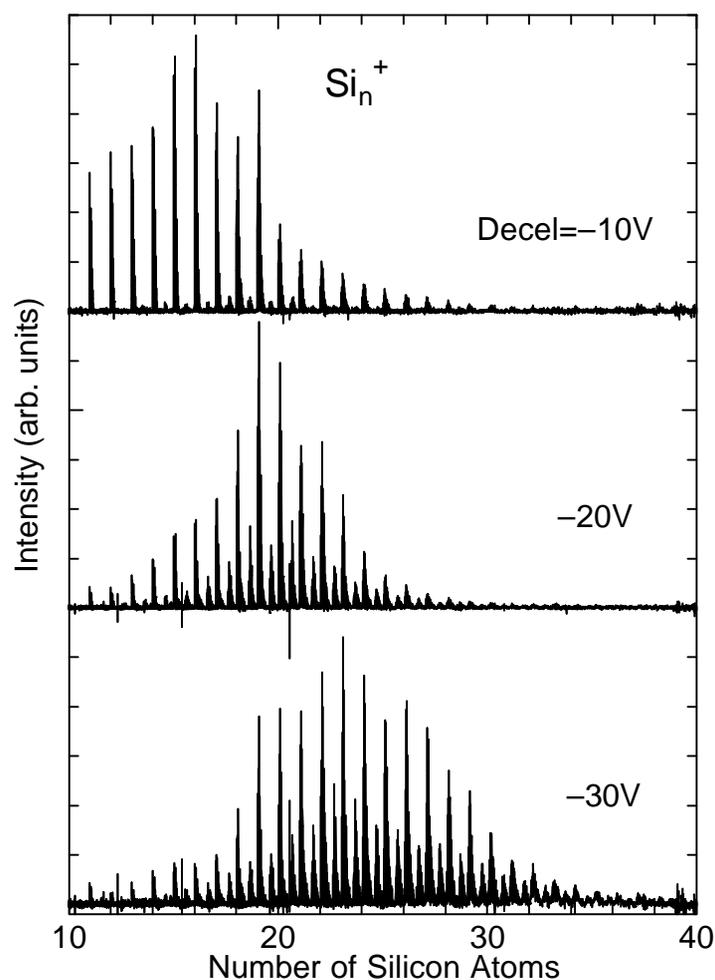


Fig. 4 Mass Spectra of Silicon Clusters.

Fourier Transform) と呼ばれる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 [Fig.5 (b)]. SWIFT 後、再度アルゴンガス ( $1 \times 10^{-5}$  Torr 5 秒) にてクラスターイオンを冷却した後、反応実験を行う。[Fig.5 (c),(d),(e)] はそれぞれエチレンガス ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) と 0.5, 5, 15 秒反応させた場合の結果である。0.5 秒反応させた場合 [Fig.5 (c)] では、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。5 秒反応させた場合 [Fig.5 (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見え、 $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  と  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$  の反応性が低いことが考えられる。また 15 秒反応させた場合 [Fig.5 (e)] で観測された反応生成物は 5 秒反応させた場合の [Fig.5 (d)] とほぼ同じであった。従って今回の実験条件では 5 秒以降においては反応が大きく進行していないと考えることができる。この最終状態の存在は、逆反応も含めた化学平衡とも考えられるが、シリコンクラスターに関しては多くの構造異性体が存在し、イオンドリフトチューブを用いた反応実験<sup>7,8)</sup> や FT-ICR を用いたレーザーアニリング実験<sup>6)</sup> によって異性体によって反応性が大きく異なることが知られていることから、各構造異性体ごとに反応が終わった状態であるとも考えられる。また場合によっては

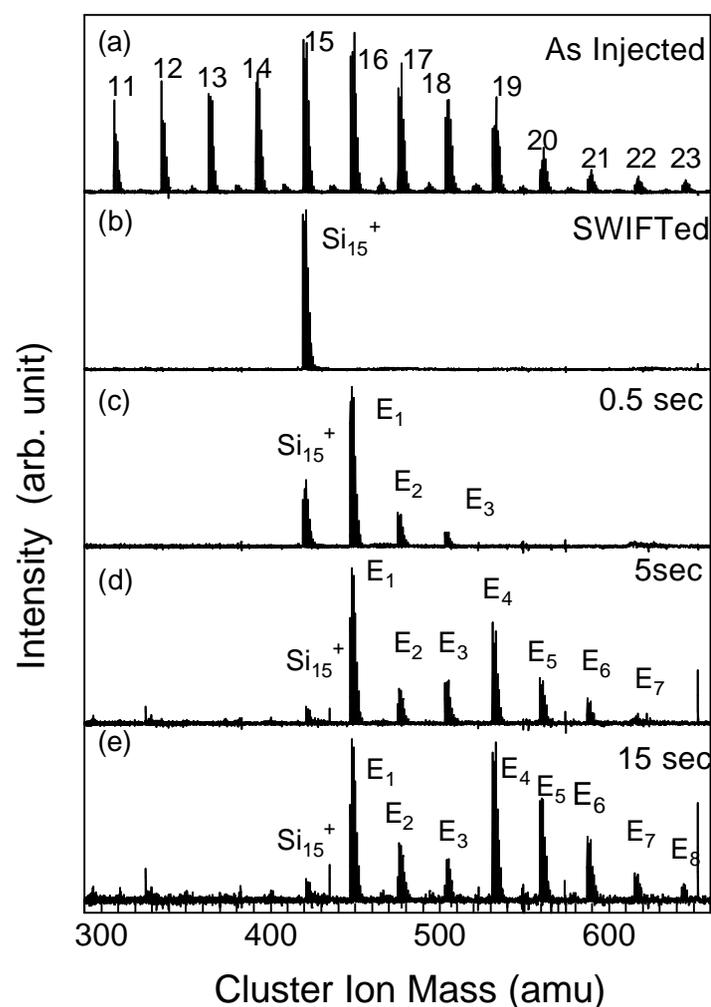


Fig. 5 Reaction Process of  $\text{Si}_{15}^+$  with  $\text{C}_2\text{H}_4$ . (a) Mass spectra measured by the direct-injection. (b) After SWIFTed. (c) Reacted for 0.5 sec. (d) 5sec. (e) 15 sec.

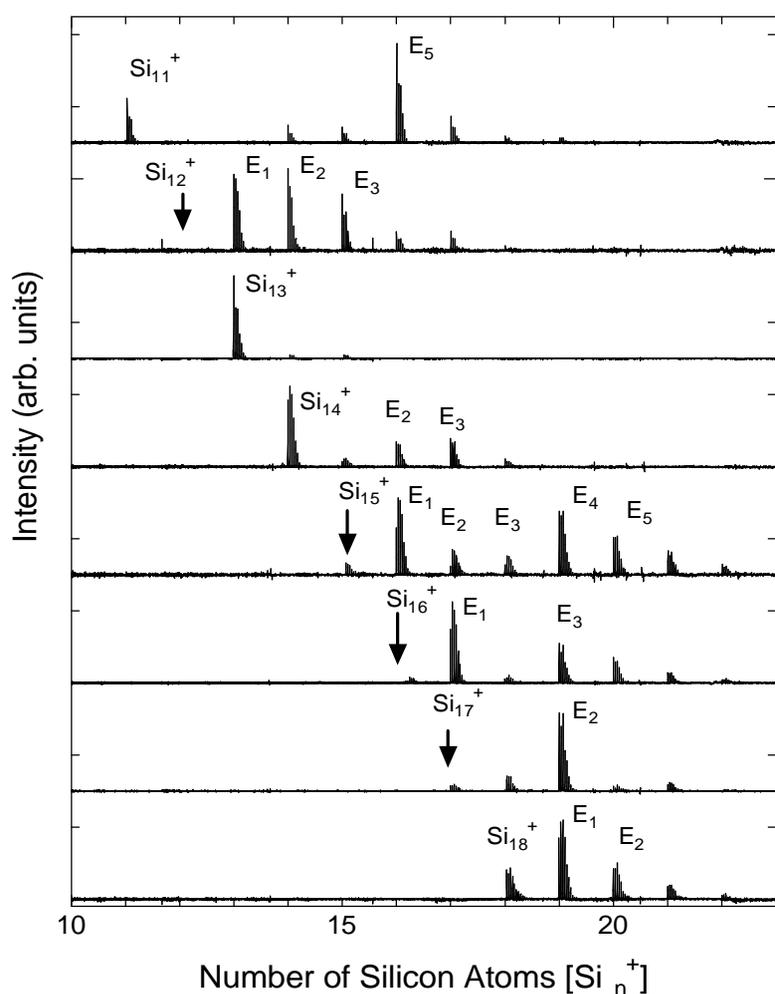


Fig. 6 Terminal products of Chemical Reaction of  $\text{Si}_n^+$  ( $n=11\sim 18$ ) with  $\text{C}_2\text{H}_4$  for 10 sec. (Only  $n=10$  and  $11$  were reacted for 5 sec)

エチレンの化学吸着後、その吸着サイトに応じた異性化が起こっている可能性もある。

Fig. 6 は各サイズのシリコンクラスター正イオン( $\text{Si}_n^+$   $n=11\sim 18$ )とエチレンを 10 秒間( $\text{Si}_{11}^+$   $\text{Si}_{12}^+$  のみ 5 秒間)反応させた場合の最終反応生成物である。いずれのサイズのクラスターでもこれ以上の時間反応させても反応はほとんど進行しなかった。一見して 12,15,16,17 量体では親クラスターはほとんど残っていないが 11,13,14,18 量体では相当量残っている。特に  $\text{Si}_{13}^+$  はこの条件ではほとんど反応していない。反応生成物では、 $\text{Si}_{11}\text{E}_5^+$ ,  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$ ,  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_1^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_3^+$ ,  $\text{Si}_{17}\text{E}_2^+$ ,  $\text{Si}_{18}\text{E}_1^+$ , などが安定にのこるマジックナンバーになっている。なかでも  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_3^+$ ,  $\text{Si}_{17}\text{E}_2^+$ ,  $\text{Si}_{18}\text{E}_1^+$  等のシリコン原子数とエチレン分子数の合計が 19 となる反応生成物が特異的に安定的である点は非常に興味深く、吸着サイトがエチレンによって埋められているようなモデルを予想させる。

### 3.1.3 シリコンクラスターとエチレンの反応定数

FT-ICR によるシリコンクラスターとエチレンの反応速度式は、エチレン分子の数がシリコンクラスター数に比べて遙かに多いので以下のような簡単な反応速度式に近似して表

すことができる。

$$\ln(I/I_0) = -k [\text{C}_2\text{H}_4] t$$

ここで  $t$  は反応時間を表し  $I_0$  と  $I$  はそれぞれ時間  $t=0$  と  $t=t$  における  $\text{Si}_n^+$  の相対的な量である。 $[\text{C}_2\text{H}_4]$  はエチレン分子の濃度を表しており  $k$  が反応定数である。この式より縦軸に  $\ln(I/I_0)$ , 横軸に  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  のプロットを書けば傾き  $-kt$  の直線が期待される。しかし今回の測定から求めた  $\ln(I/I_0)$  と  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  のプロットを描いてみると  $\text{Si}_{14}^+$  以外は直線にならないことがわかった。

Fig. 7 には典型的な例として  $\text{Si}_{11}^+$  と  $\text{Si}_{14}^+$  に関するプロットを示すが、この結果は  $\text{Si}_{14}^+$  以外の各サイズのクラスターに、異なる反応速度定数を持つ 2 種類以上のものが存在することを示唆している。このような振る舞いをみせる原因としては 構造異性体の存在、ホットなクラスターの存在、化学平衡の 3 つの可能性が考えられる。現段階において、筆者らは構造異性体の存在がその原因と考えている

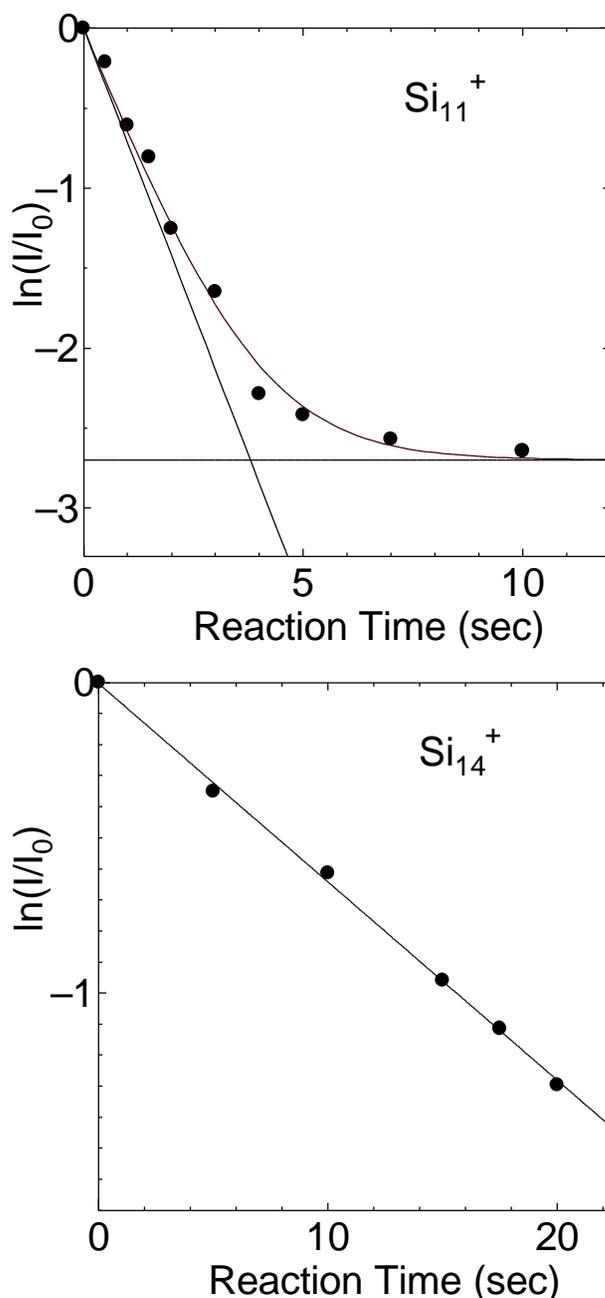


Fig. 7 Kinetic data for the reactions of  $\text{Si}_n^+$  with  $\text{C}_2\text{H}_4$ . The figure shows plots of  $\ln(I/I_0)$  against reaction time.

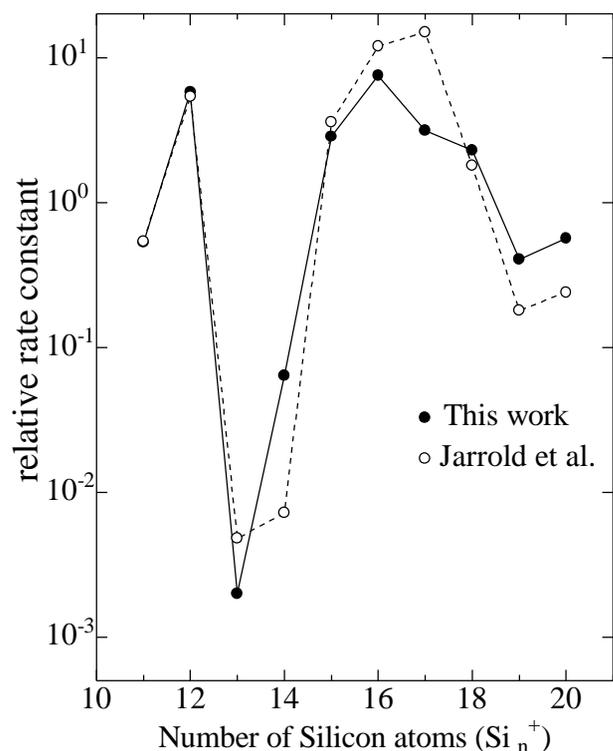


Fig. 8 Plots of relative rate constants for the  $Si_n^+$  with  $C_2H_4$ .

が、この件に関しては更なる検証実験が必要と思われる。

Fig. 8 は今回の測定結果から求めたシリコンクラスターとエチレン分子の反応定数を各サイズに対して相対的に比べたものである。Jarrold らがイオンドリフトチューブを用いて測定したシリコンクラスターイオンとエチレンの反応定数<sup>7)</sup>と比べてみると  $Si_{13}^+$  が極端に小さく、11,13 量体のそれがその次に小さいことから、その傾向は良く似ているといえる。 $Si_{13}^+$  の反応性が極端に低いことについては計算面からのアプローチがいくつかあるが、はっきりとした理由はまたわかっていない。またシリコンクラスターの反応定数とその内部温度と深い関わりを持つことが知られているので、この件に関してはクラスターの冷却具合と反応定数の相関を実験的に調べていきたいと考えている。

#### 4. 今後の展望

今回の研究によって、シリコンクラスターとエチレンの反応の経時変化を観測するでき、新たに設計制作した FT-ICR 質量分析装置で「数分オーダー」で ICR セルにトラップ出来ることを確認した。シリコンクラスターとエチレンの化学反応に関しては Jarrold らのグループがイオンドリフトチューブを用いて詳細に研究しているが、我々の FT-ICR と実験条件が異なるため、いくつかの異なる結果が得られている。今後、この実験結果の違いの原因を探る詳細な実験を行うこと

によってシリコンクラスターの反応に対しての新たな知見が得られると考えている。また、レーザーアニーリング実験や CID 実験を行い構造異性体についての詳細な検討を行っていく予定である。従来の研究はほとんどのものが正イオンを対象としたものであったが、我々としては正イオンのみでなく負イオンの反応実験や反応ガスを変えて実験を行い、シリコンクラスターの幾何構造および電子状態を総括的に追求していく計画である。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、文部省科学研究費基盤研究 09450085 の補助を受けた。

#### 参考文献

- 1) S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., **61**, 3686, (1990).
- 2) M. L. Mandich et al., J. Chem. Phys., **86**, 4245, (1987).
- 3) W. R. Creasy et al., J. Phys. Chem., **91**, 2848, (1987).
- 4) L. R. Anderson et al., Chem. Phys. Lett., 176, 348, (1991).
- 5) J. M. Alford et al., J. Chem. Phys., **94**, 2618, (1991).
- 6) S. Maruyama et al., J. Chem. Phys., **93**, 5349, (1990).
- 7) K. M. Creegan et al., J. Am. Chem. Soc., **112**, 3768, (1990).
- 8) M. F. Jarrold et al., J. Chem. Phys., **96**, 9180, (1992).