

平成 14 年度

卒業論文

クラスターイオン源の製作

高知工科大学 知能機械システム工学科

光物性工学研究室

入江 泰樹

目次

第1章	はじめに	1
1 - 1	研究の背景.....	1
1 - 2	クラスターとは.....	1
1 - 3	レーザーアブレーション法について.....	2
第2章	TOF(Time of Flight:飛行時間)法を用いた MS(Mass Spectrometry:質量分析)	3
2 - 1	TOF - MS 法の歴史.....	3
2 - 2	TOF 法の原理.....	4
2 - 3	MS(Mass Spectrometry:質量分析)の原理.....	6
第3章	実験装置及び実験方法	7
3 - 1	TOF 装置.....	7
3 - 2	Nd : YAG レーザー.....	9
3 - 3	クラスターイオン源部.....	10
3 - 4	イオン偏光板.....	14
3 - 5	イオン検出部.....	16
3 - 6	実験手順.....	17
第4章	測定結果	18
4 - 1	セシウムイオンの質量スペクトル.....	18
4 - 2	カーボンの質量スペクトル.....	20
4 - 3	シリコンの質量スペクトル.....	21
第5章	総括	22
	参考文献.....	23
	謝辞.....	24

第1章 はじめに

1-1 研究の背景

近年，C(カーボン)・Si(シリコン)等の半導体クラスターはバルクと異なる構造や物性を持つ新物質として注目を集めている．なかでもシリコンは地球上に豊富に存在する元素でありながら，間接遷移型半導体で可視光域での発光が困難であったことからこのままでは光デバイスとしての応用ができなかった．ところが，シリコンをナノサイズのクラスターにすることで赤色から青色までの可視光域で発光することが最近知られるようになって，光デバイスへの応用が現実のものとなった．

そこで，本研究ではレーザーアブレーション法を用いてクラスターを生成するイオン源を製作し，TOF - MS(Time of Flight - Mass Spectrometry：飛行時間質量分析)を用いてクラスターイオンの質量分析を行った．

1-2 クラスターとは

クラスターとは有限個(数個～数千個)の分子や原子の集合体を指し，バルクとは異なる物性を持つ．クラスターは分子・原子の孤立相と液体・固体などの凝集相の中間に位置するためクラスター特有の物性が予想される．なかでも本研究で用いるカーボンやシリコンの半導体クラスターは，光物性の応用から新物質として注目を集めており研究が盛んに行われている．

1-3 レーザーアブレーション法について

クラスターを生成する方法には、熱スプレーイオン化法・電子イオン化法・化学イオン化法・レーザーアブレーション法等がある。

本研究では、図1-1に示すようなレーザーアブレーション法を用いてクラスターの生成を行った。

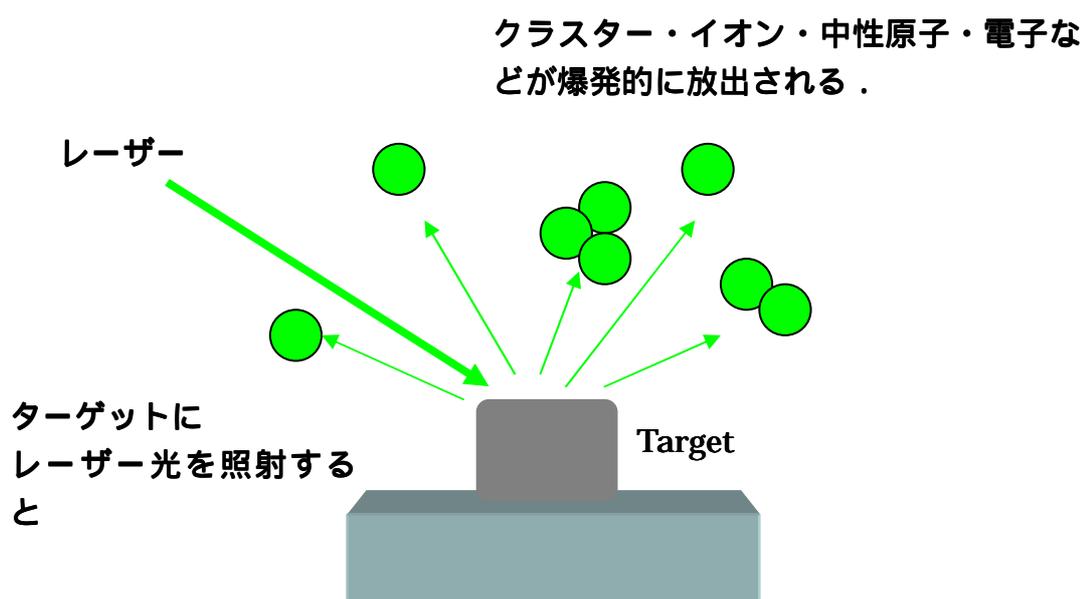


図1-1 レーザーアブレーション法

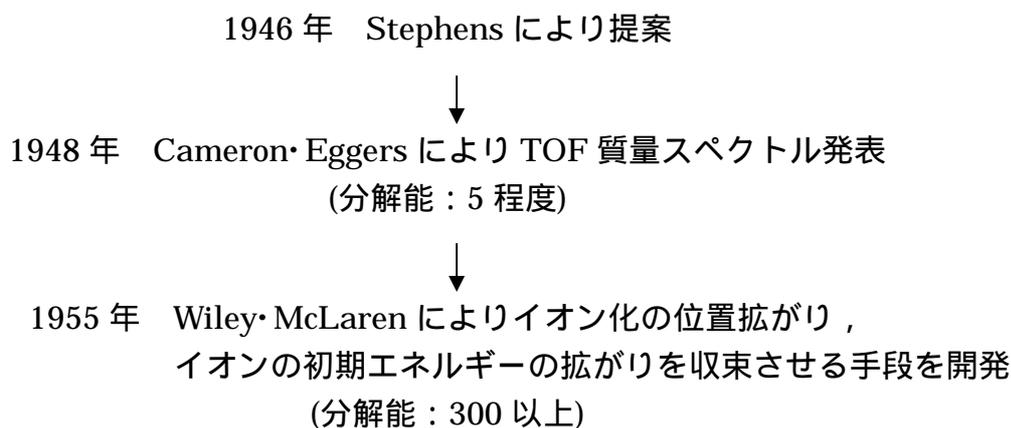
このようにレーザーアブレーション法とは ns あるいは ms の強力パルスレーザーをターゲットの固体表面に照射すると、その部分が急速に加熱されて熔融するとともに、蒸気の激しい放出により固体表面が侵食を受ける。

第2章 TOF(Time of Flight)法を用いた MS(Mass Spectrometry)

2-1 TOF - MS の歴史

TOF - MS は 1980 年代 MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) 法の発見で注目されるようになり，その歴史は，現在質量分析計の種類として四重極型・イオントラップ型・磁場型等が実用化されているなか，TOF - MS は磁場型に次いで古い．

TOF - MS の考え方について



このような経緯を得て，実用化される分解能を持つことになる．1970 年には，リフレクトロン型 TOF - MS が開発され分解能：数千以上を得られるようになる．

2 - 2 TOF 法の原理

本研究では、質量分析法として TOF 法を用いる。図 2 - 1 に TOF 法を用いた質量分析の原理図を示す。

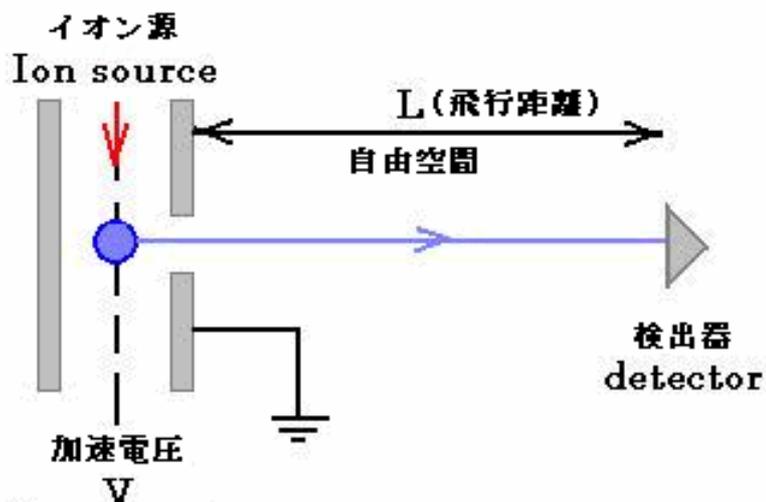


図 2 - 1 TOF の原理図

イオンは一定の加速電圧(V)で加速されると、質量(m)・速度(v)・電気素量(e)と表せられ、イオンに与える運動エネルギーは

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

と表すことができ、イオンの速度(v)は

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

と表せる。このイオンが一定の長さ L(自由空間)を速度(v)で飛行する時間(T)は

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

となり，飛行時間(T)はイオンの質量の平方根に比例する．

このように質量の小さいイオンから検出器に到達する．イオンを電場により加速させた後，電場の無い自由空間を飛行させ検出器により検出する．検出されたイオンの飛行時間を求めることで，質量を決定する．

2 - 3 MS(Mass Spectrometry:質量分析)の原理

カーボン・シリコン等の試料を，イオン化し得られたイオンを[質量(m) / 電荷(z)]により分離され，各イオンの質量を分析する方法である．

質量分析器の構成



図 2 - 2 質量分析器の構成

イオン源...試料をイオン化し生成したイオンを質量分析部方向に加速する

分析器...イオンを質量の違いにより分離する

検出器...分離したイオンを検出する

質量分析から得られるマススペクトルは，x 軸に質量電荷比(m / z)を表し，y 軸にイオンの相対強度を表す． マススペクトルは試料分子一つ一つに固有の情報から得られることから，分子の構造解析に用いられている．

第 3 章 実験装置及び実験方法

3 - 1 TOF 装置

本研究で用いた TOF 装置を図 3 - 1 , 写真を図 3 - 2 に示す .

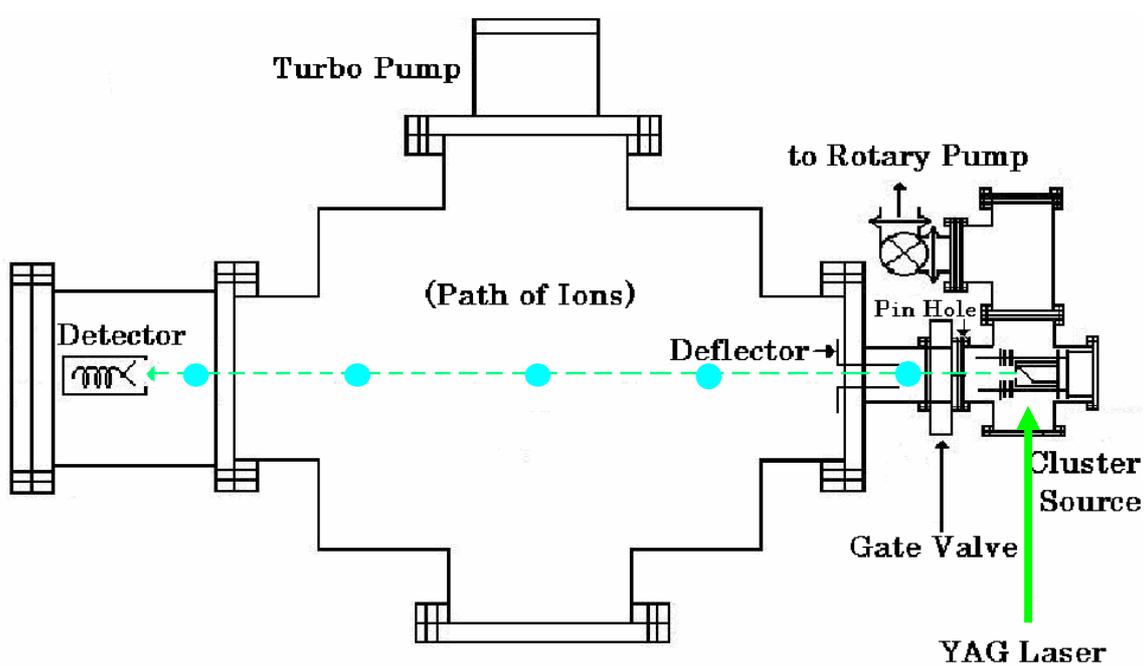


図 3 - 1 TOF 装置

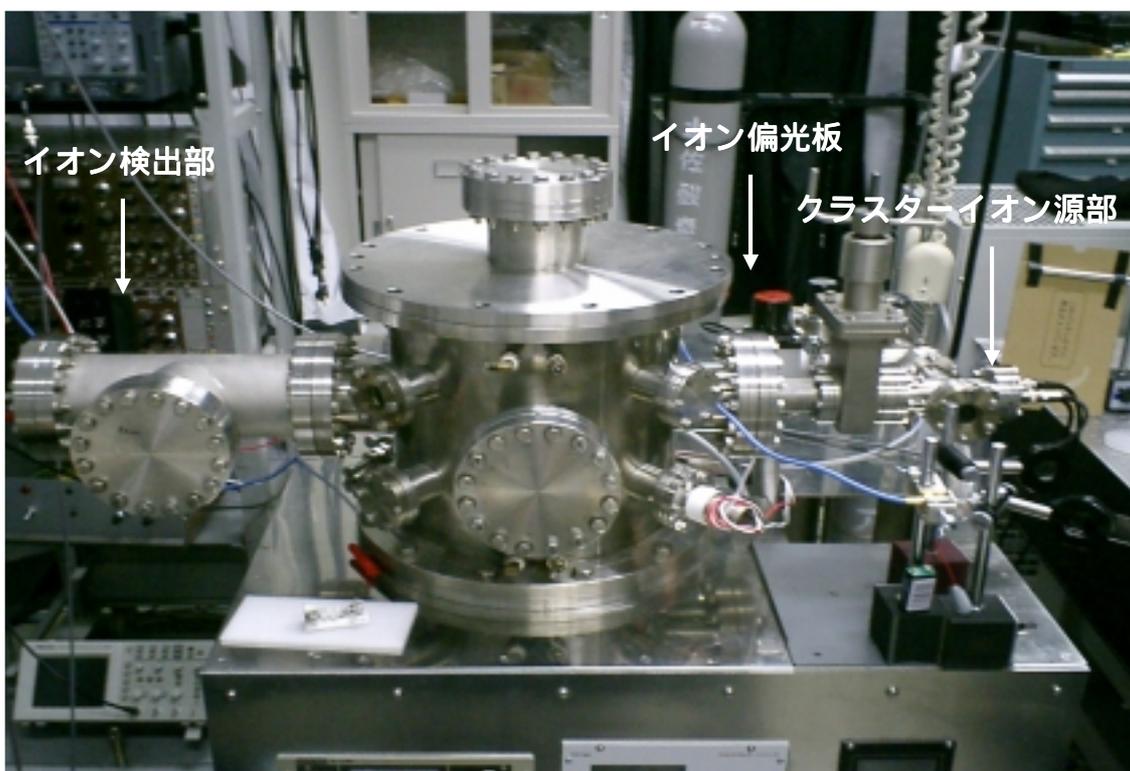


図 3 - 2 TOF 装置写真

初めに、装置全体をロータリーポンプ(油回転ポンプ)であらびきし、ターボ分子ポンプによって高真空(2×10^{-5} Pa)にする。次にクラスターイオン源部にある、カーボンやシリコンのターゲットに、Nd:YAG レーザーを照射することで、ターゲット表面を瞬間的に高温蒸気状態としクラスターイオンを生成する。生成されたクラスターイオンを電場により加速させ、次に電場の無い空間を飛行させる。このままでは検出器にクラスターイオンが到達する可能性が低いので、イオン偏光板によりクラスターイオンの進行方向を制御してやることで、検出器まで到達させる。このようにして検出されたクラスターイオンの飛行時間を測定し、質量を決定する。

3 - 2 Nd : YAG レーザー

レーザーアブレーション法を用いてクラスターイオンを生成するため本研究では、Nd : YAG レーザーを用いた。図 3 - 3 に Nd : YAG レーザーの写真を示す。

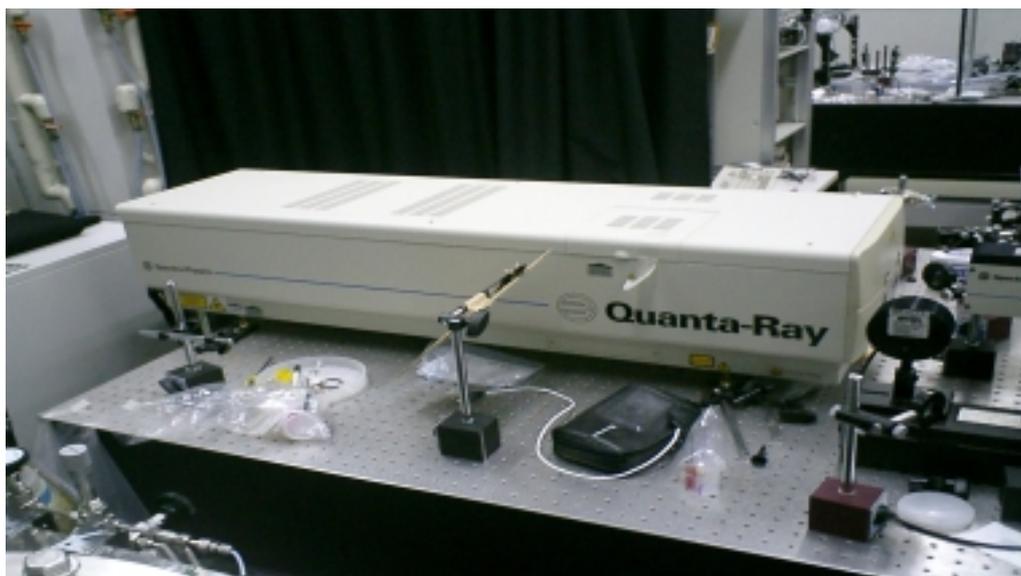


図 3 - 3 Nd : YAG レーザー写真

Nd : YAG レーザーは、連続発振・ノーマル発振・Q スイッチ発振・モード周期発振など多くの発振動作が可能であるため、設計の自由度が大きく信頼度がある。レーザー加工・医療など多方面での分野で最適化したものが使用されている。

Nd : YAG レーザーの波長は $1.064 \mu\text{m}$ の赤外であるが、本研究では非線形光学効果で第二高調波 532nm 、 30Hz 、 $10 \mu\text{s}$ 幅の緑色光を用いた。

3 - 3 クラスタイオン源部

本研究で用いたクラスタイオン源部を図 3 - 4 に写真を図 3 - 5 に示す .

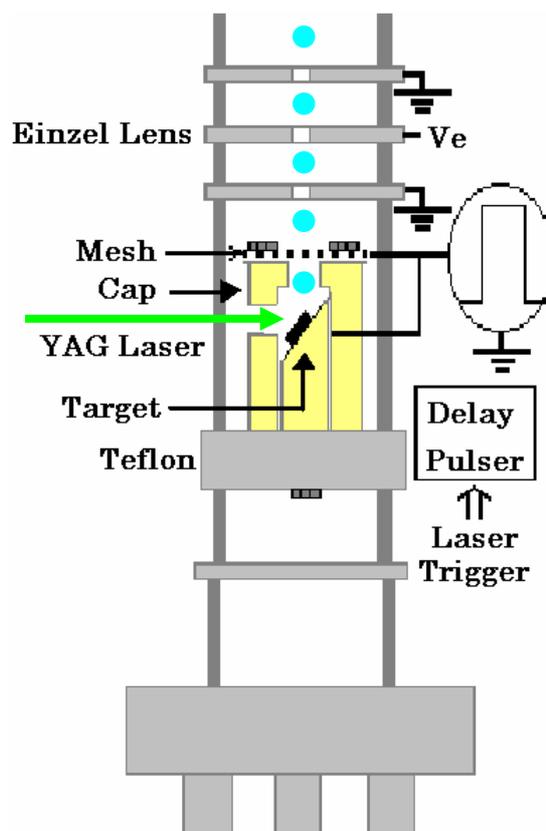


図 3 - 4 クラスタイオン源部

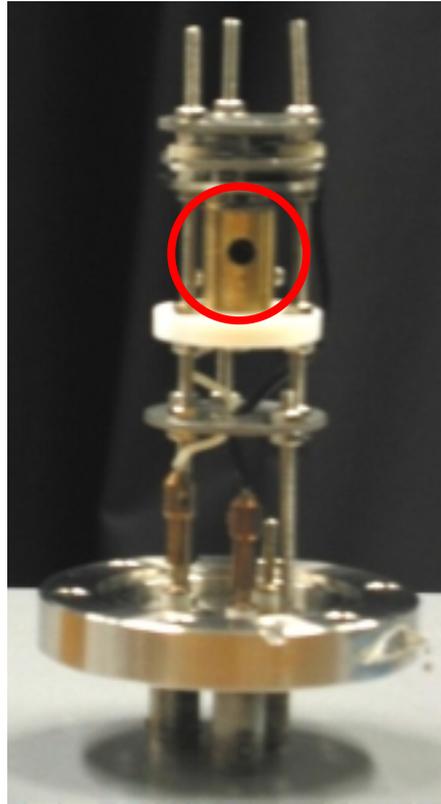


図 3 - 5 クラスターイオン源部写真

ターゲット部分に取り付けたカーボンやシリコンのターゲットに、高出力のパルス Nd:YAG レーザー(第二高調波:532nm:30Hz:10 μ s 幅)を照射することにより、ターゲット表面を瞬間的に高温蒸気状態としてクラスターイオンを生成させる。このように生成されたクラスターイオンは同時にイオン加速部内の電場により加速される。加速されたクラスターイオンは、静電レンズにより電場の歪みを利用してイオンの拡がりを集束させる。このように生成されたクラスターイオンは高真空である TOF 質量分析部に飛行させる。

図 3 - 5 クラスタイオン源部写真で , 赤丸で示しているターゲットを覆うキャップ部分を加工したので図 3 - 6 に正面図・上面図を示す .

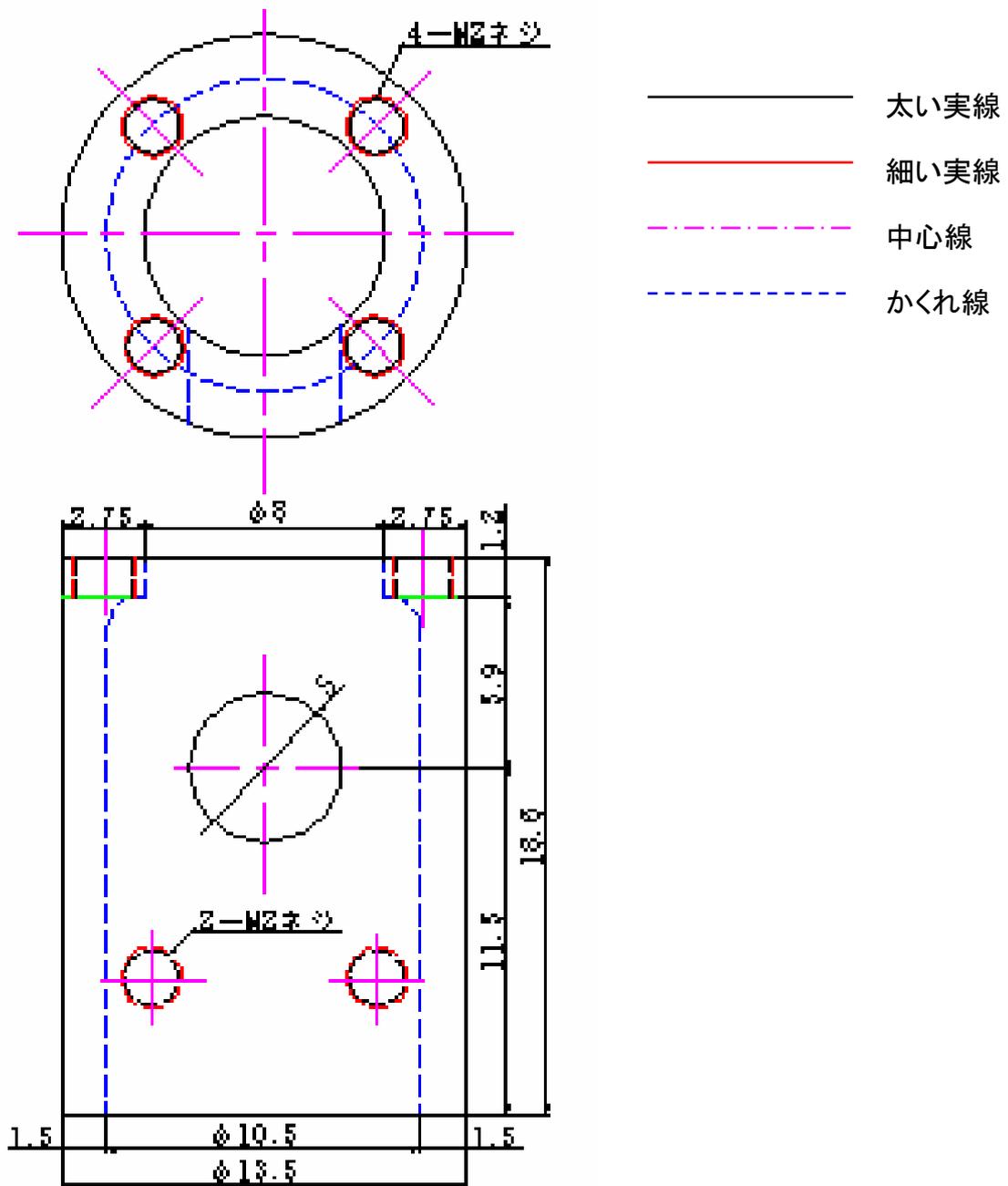


図 3 - 6 キャップ正面図・上面図

図 3 - 6 のキャップの加工は旋盤・ボール盤を用いたので加工手順を示す。

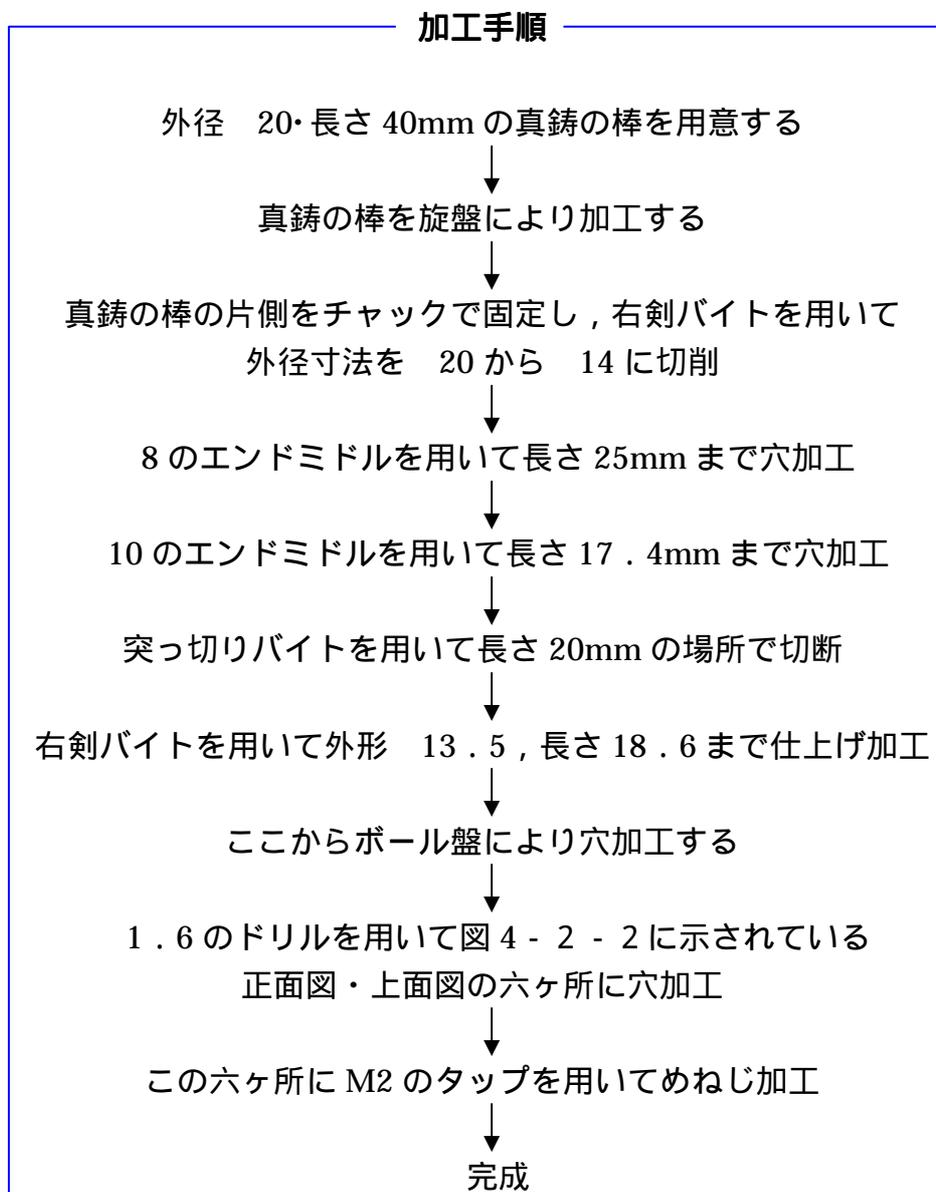


図 3 - 6 の正面図に直径 5mm で穴加工を行っているのは，カーボンやシリコンのターゲットに YAG レーザーを照射するためである．後方に直径 2mm の穴加工を二箇所行っているのは，キャップ内にターゲットを固定するためである．上面図に直径 2mm の穴加工を 4 箇所行っているのは，メッシュを張ることにより，電場の乱れを防ぎ，クラスターイオンビームの引き出し効率を向上させるためである．

3 - 4 イオン偏光板

本研究で用いたイオン偏光板を図 3 - 6 に写真を図 3 - 7 に示す .

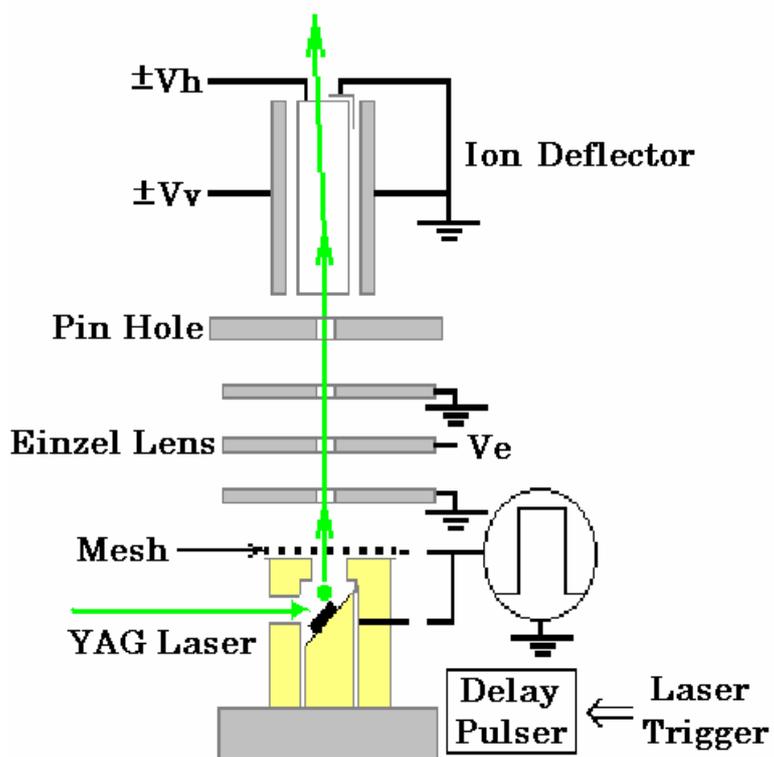


図 3 - 6 イオン偏光板

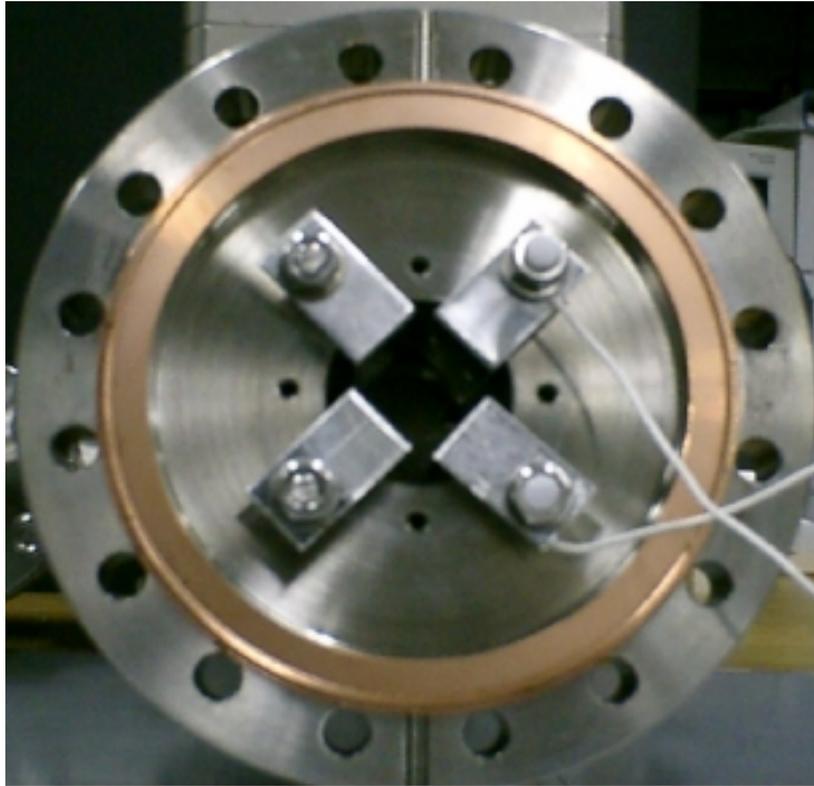


図 3 - 7 イオン偏光板写真

クラスターイオン源部で生成されたクラスターイオンは、このままでは検出器でのクラスター検出効率が低いので、イオン偏向板によりクラスターイオンの進行方向を制御することで、検出器でのシグナルを最適化する。

3-5 イオン検出部

本研究で用いたイオン検出部を図3-8に写真を図3-9に示す。

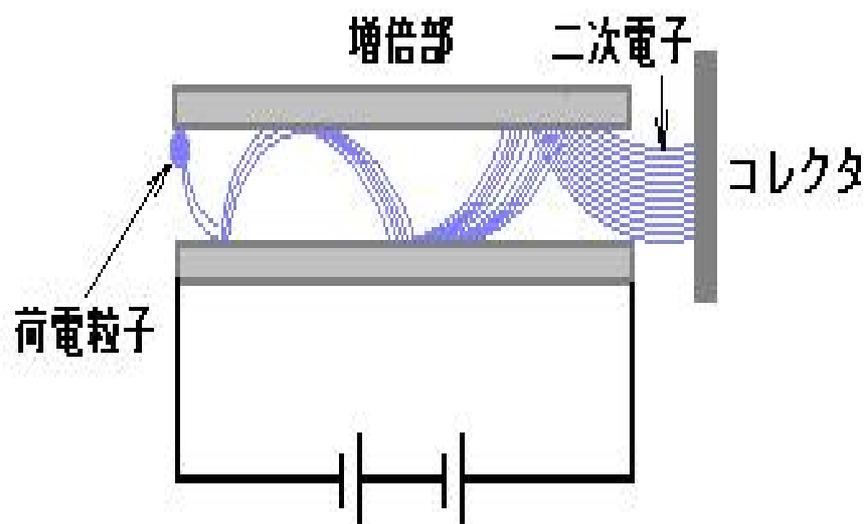


図3-8 イオン検出部

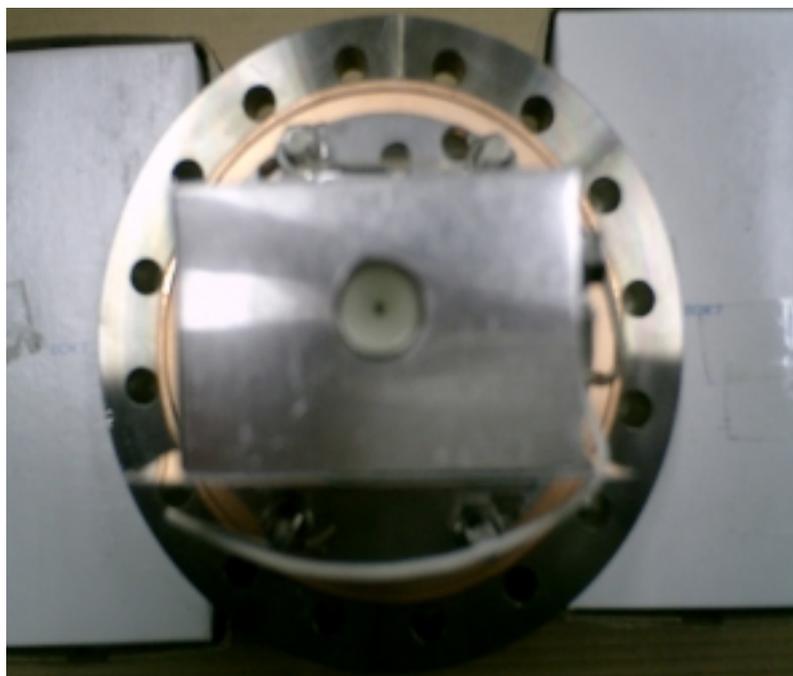


図3-9 イオン検出器写真

検出器として二次電子増倍管を用いている。二次電子増倍管は増幅機能・センサ機能を合わせ持つ電子部品である。構造として、セラミックチューブをバネのようにコイル状にし、片方の端をラッパ状にした高抵抗の半導体セラミックスである。両端に電圧をかけた状態にし、入口であるラッパ状の形をしたところにイオンが飛び込み、セラミック表面にぶつかると、二次電子が飛び出る。この飛び出た電子は電圧により加速されセラミックチューブ内に吸い込まれ、内側にぶつかることで、二次電子を放出する。この電子の衝突と二次電子の放出が繰り返し行うことで電子の数が増加していく。

3 - 6 実験手順

- (1) 実験前にチャンバー内をロータリーポンプであらびきし、ターボ分子ポンプで高真空にする。
- (2) 高真空にするため、エタノールを用いてリークチェックを行う。
- (3) ゲートバルブを閉じ、クラスターソースの入ったチャンバーを開け、サンプルホルダーにサンプルを取り付け、再びチャンバーを閉じ真空に引く。
- (4) YAG レーザーの電源を入れ、フラッシュランプを焚くことにより、暖気運転を行う。
- (5) パソコン、デジタルオシロスコープ、ディレイパルスジェネレーター等の各機器の電源をいれる。
- (6) オシロスコープに取りこまれた質量スペクトルを見ながら、アインツェルレンズ、イオン偏向板などに加える電圧を調節し、より良い質量スペクトルを検出する。
- (7) 必要な質量スペクトルのデータをパソコンに取りこむ。
- (8) 実験が終了後、各機器の電源を切る。

第4章 測定結果

4-1 セシウムイオンの質量スペクトル

クラスターイオン源で生成されたイオンは、初期エネルギー分布が大きく質量スペクトルの分解能が低いため、カーボン・シリコンイオンの同定が出来なかった。本実験ではCsI(ヨウ化セシウム)をターゲットに使うとセシウムイオンだけが現れるのでそれを使ってTOFの校正を行った。

校正に用いたセシウムイオンの質量スペクトルを図4-1に示す。

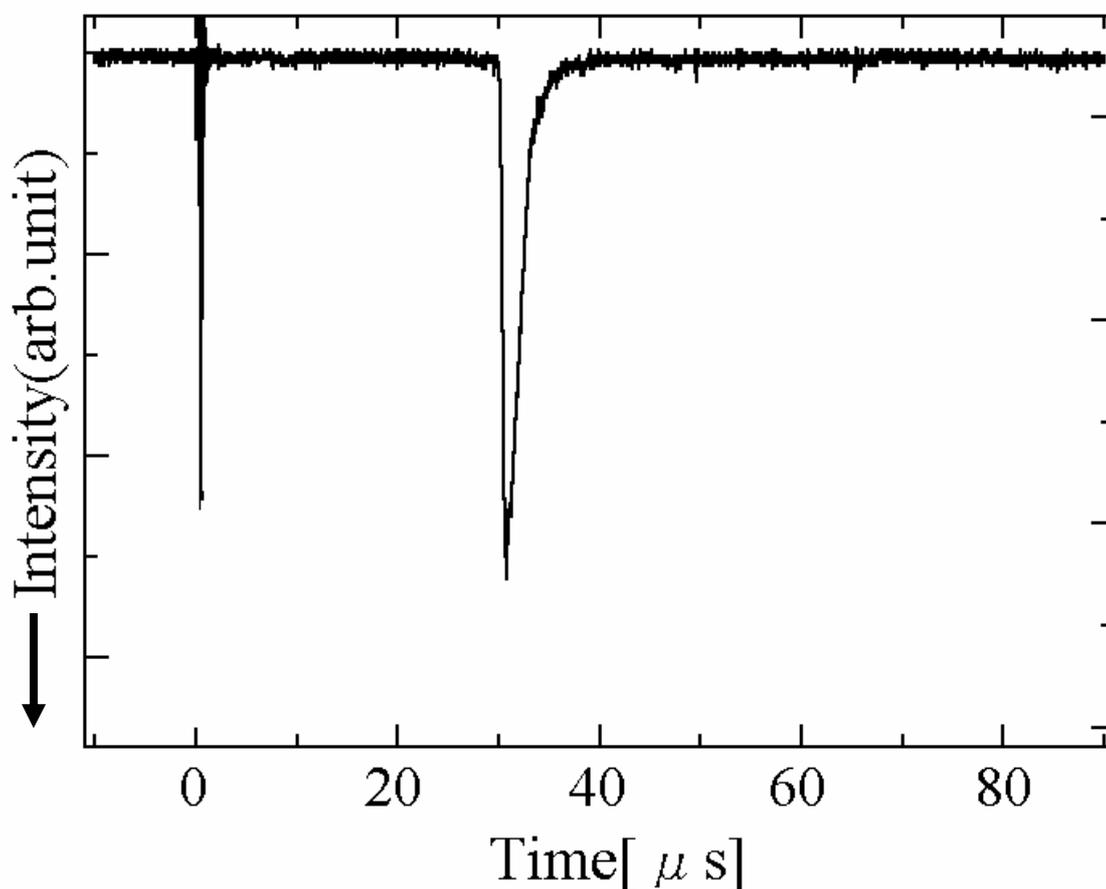


図4-1 セシウムイオン質量スペクトル

セシウムイオンの質量スペクトルが検出されたので、クラスターイオンの加速電圧を変化させて、セシウムイオンの飛行時間を測定した結果を図4-2に示す。

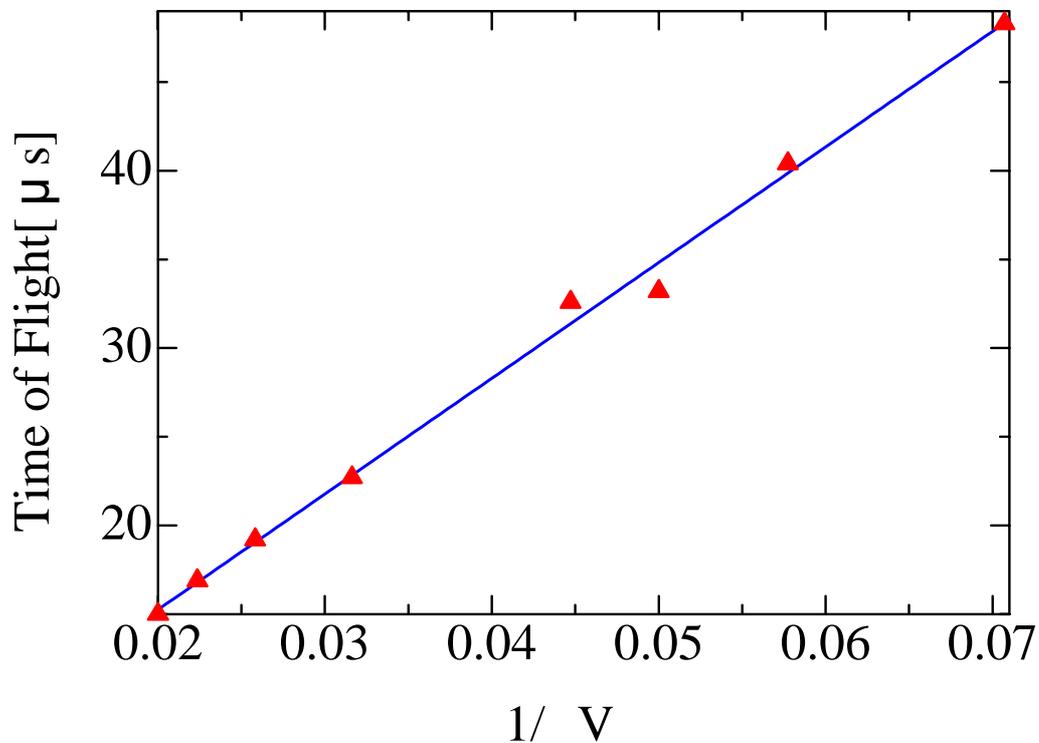


図 4 - 2 加速電圧($\frac{1}{\sqrt{V}}$)と飛行時間の関係

下記に校正した関係式を示す .

$$T = 56.4 \sqrt{\frac{M}{V}} + 2.2 \times 10^{-6} [\text{s}]$$

T : 飛行時間 M : 質量 V : 加速電圧

これにより求められた関係式を用いて , カーボンやシリコンの質量スペクトルを校正する .

4 - 2 カーボンの質量スペクトル

図 4 - 3 にカーボンの質量スペクトルを示す .

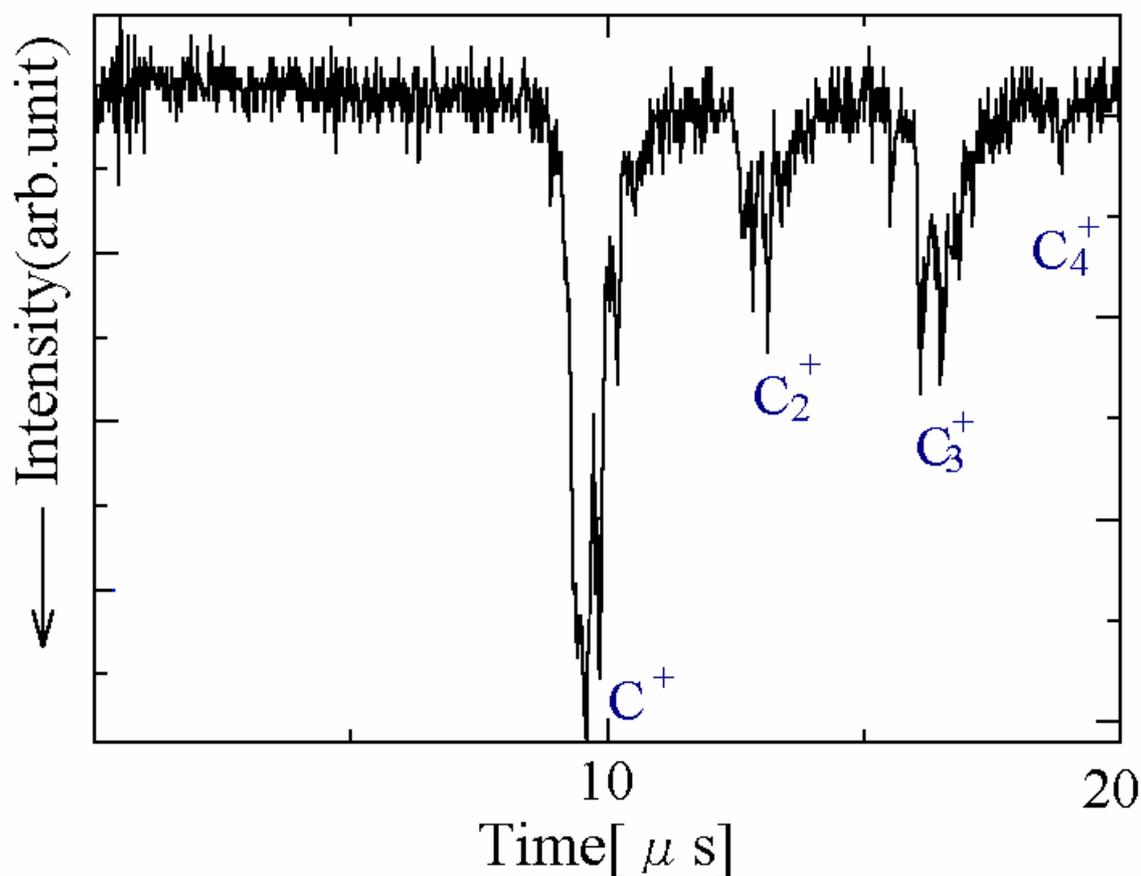


図 4 - 3 カーボンの質量スペクトル

(真空度 : 1.3×10^{-4} Pa , レーザー強度 : 0.552W , 加速電圧 : 1.5kV)

図 4 - 3 に示している数字は , 図 4 - 2 によって得られた Cs^+ イオンの飛行時間と質量の関係式を用い , 計算を行った結果の質量数を示している . これらの主な 4 本のピークは , 左からカーボンのモノマー , ダイマー , トリマー , テトラマーイオンが検出されていることを示す .

4 - 3 シリコンの質量スペクトル

図 4 - 4 にシリコンの質量スペクトルを示す .

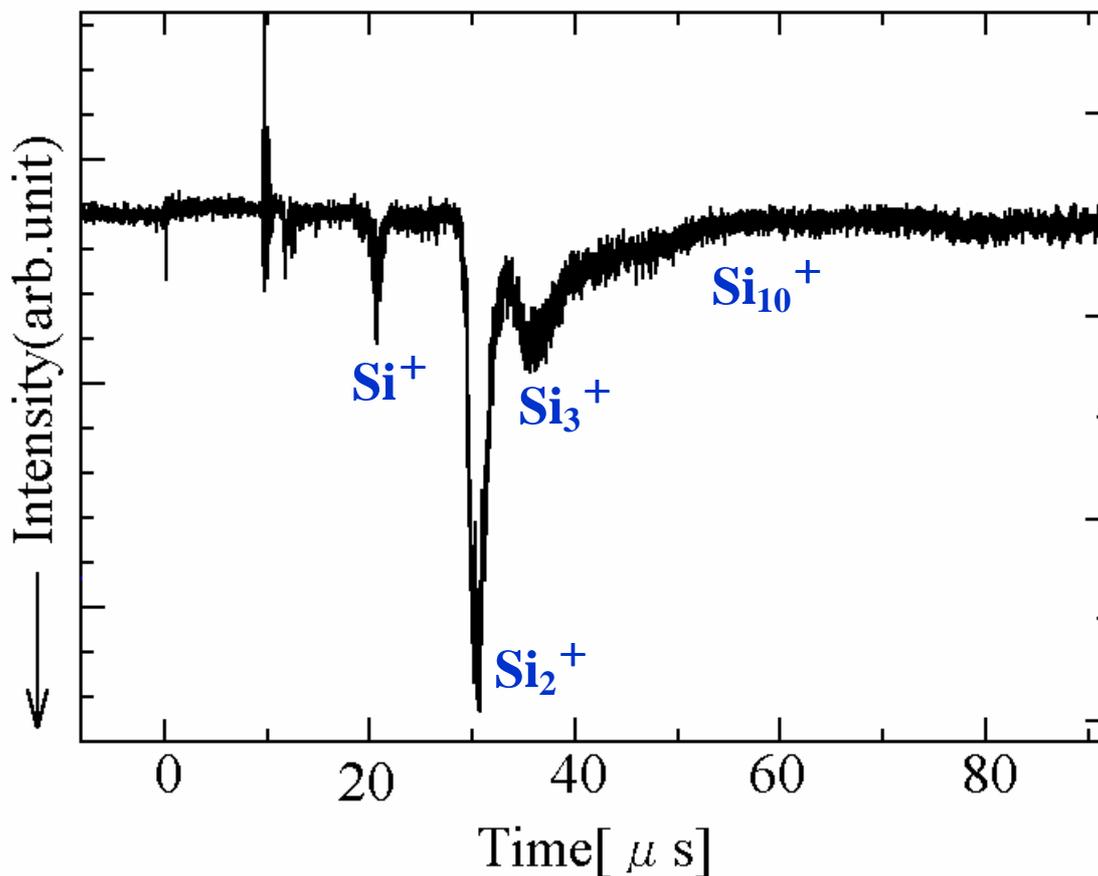


図 4 - 4 シリコンの質量スペクトル

(真空度 : $4e-5\text{Pa}$, レーザー強度 : 0.293W , 加速電圧 : 500V)

図 4 - 4 に示されているように , シリコンはモノマー・ダイマー・トリマー・イオンの生成を検出 . また , シリコン $n=10$ まで観測されたが本研究で用いた実験装置の分解能が悪いため一本のピークとして検出が出来なかった .

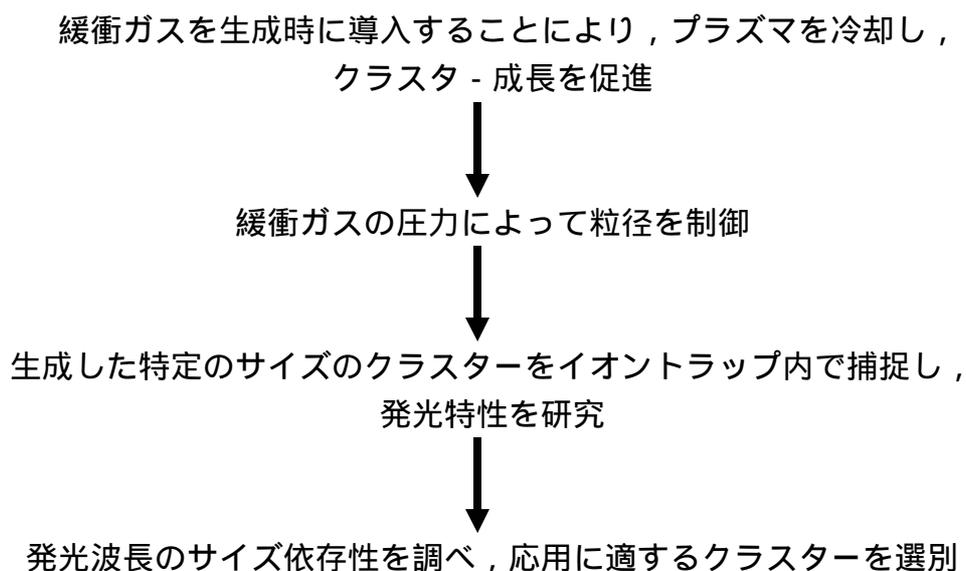
第5章 総括

本研究では以下のことを行った．

- 1．クラスターイオン源の製作
- 2． C_n^+ では $n=4$ 以下のクラスターイオンを観測
- 3． Si_n^+ では $n=10$ 以下のクラスターイオンを観測

本研究ではレーザーアブレーション法を用いてクラスターを生成するイオン源の製作を行い，カーボンやシリコンのクラスターイオンの検出・測定を行った．

今後の課題を以下に示す．



また，質量分析装置の分解能を上げるため，リフレクトロンや二段加速の装置に改善していきたいと考えている．

参考文献

- 1) 日本質量分析学会編，マスペクトロメトリーってなあに
(国際文献印刷社，2001) .
- 2) 電気学会レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編，
レーザーアブレーションとその応用(コロナ社，1999) .
- 3) 梶本興亜編，クラスターの化学(培風館，1992) .
- 4) 坂本雄志，TOF 質量分析装置によるシリコンクラスターの研究
東京大学卒業論文(1999) .
- 5) 物理学辞典編集委員会，物理学辞典 縮刷版 (培風館，2001)
- 6) 小町弘，絵とき機械図面のよみ方・かき方(オーム社，1995)
- 7) 江沢正，本田智，基礎機械製図(実教出版株式会社，1999)

謝辞

本研究を進めるにあたって、終始懇篤な御指導を賜った木村正廣先生(現高知工科大学知能機械システム工学科教授)と戸名正英先生(高知工科大学知能機械システム工学科実験講師)に心から感謝致します。また、共同実験者である森下祥代氏をはじめ研究室の皆様にも深く感謝しております。本研究中には、皆様の多くの御指導と技術的援助を賜り厚く御礼申し上げます。