

2P037

$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 金属クラスター錯体薄膜の高分解能 TOF-SIMS とフラグメントイオンの生成過程

(産総研・計測フロンティア研究部門)

中永泰介、永井秀和、藤原幸雄、齋藤直昭、藤本俊幸、野中秀彦

【序】クラスターイオンを用いた飛行時間型 2 次イオン質量分析器 (TOF-SIMS) は、大質量イオンを高精度に質量分析できるだけでなく、通常 static 条件を満たす微細な 1 次イオンビームを用いるため、有機材料や生体中物質の分析への応用が急速に発展している。しかしながら、イオン化の際に分解しやすい有機物質の TOF-SIMS 分析における再現性・精度の向上のためには、質量較正法や非損傷分析のための照射量限界の規定などが課題となっている。

金属クラスター錯体 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は高精度の質量標準として検討されているが、また、金属-CO 結合エネルギーが 1eV 強程度と比較的小さいため、分解反応が質量スペクトルに与える影響を測るためのモデル分子になりうると思われる。本研究では、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 膜の高分解能 TOF-SIMS を解析し、フラグメントイオンに帰属されるピークが現れる質量位置に錯体イオンの生成・分解反応が及ぼす影響を検討した。

【実験】金属クラスター錯体膜は $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ を低温で昇華しシリコンウエハ上に厚さ約 1 μm の膜を形成したものをを用いた。TOF-SIMS は東レリサーチ社に設置されている ION-TOF 社の装置を用いて測定した。これはシングルステージのリフレクトロンシステムであり、一次イオンとして 20keV の Bi_3^{2+} を用いている。

【結果】測定した質量スペクトル中には親分子の $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 以外に、その多量体から生成・分解したと思われるシグナル、すなわち、Ir の原子数が 1 ~ 12 を超える種々のサイズの金属クラスター錯体イオン、および、そのフラグメントイオンによる多数のシグナルが観測された。図 1 にイオン中に含まれる Ir の原子数が 4、5 個の領域の質量スペクトルを示す。

図 1 で $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ のシリーズでは CO の数 n の最大値が 12 であること、また、負イオン $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^-$

では n の最大値が 11 になることがわかる。これは、中性の安定種が $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ であることとよく対応している。同様の関係は $\text{Ir}_5(\text{CO})_n$ のクラスター錯体イオンでもみられる。すなわち、正イオンでは $n=14$ の $\text{Ir}_5(\text{CO})_{14}^+$ が最大であり、負イオンでは $n=13$ の $\text{Ir}_5(\text{CO})_{13}$ が最大となっている。これは Ir_4 錯体とよく対応しており、 Ir_5 錯体は中性では $\text{Ir}_5(\text{CO})_{14}$ が安定であり、それを親分子としてイオンが生成していると思われる。

図 2 に $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ の質量スペクトルの横軸を拡大し、配位している CO 数が 1 つ増えるごとに $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の質量 (27.9949) だけずらしたものを示す。図から、質量スペクトル中には線幅の狭いメインピークとそれよりすこし低質量側に現れる線幅の広いサテラ

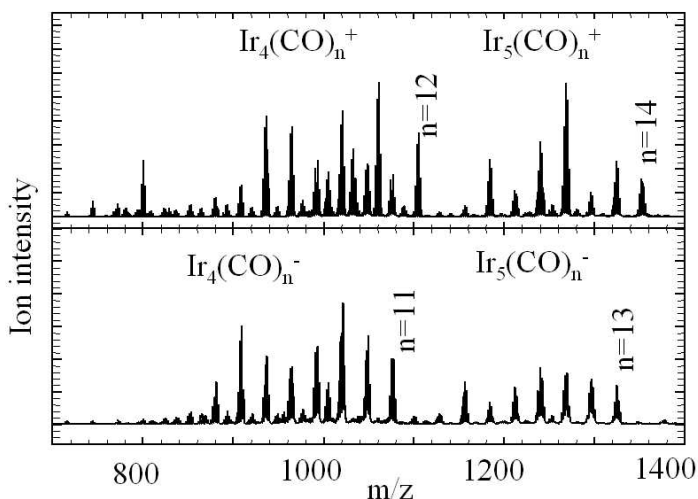


図 1 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 膜の TOF-SIMS スペクトル

イトピークの2種類のシグナルが存在することがわかる。それぞれ、同位体 ^{191}Ir と ^{193}Ir の存在により5個に分裂し、また ^{13}C によるピークも現れている。ただ、サテライトピークは親イオンである $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+$ のメインピークの近くにはあられず、 $n=11$ 以下でのみ観測される。

メインピークの位置もCOの配位数でずれることがわかった。図3aに $^{191}\text{Ir}_3^{193}\text{Ir}(\text{CO})_n^+$ イオンのメインピークを拡大したものを示す。nが小さいほどピークの位置が低質量側にずれているのがわかる。同様のずれは、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ 以外でも、正負、Irの原子数に関係なく観測された。正イオンについて観測されたずれを質量に対してプロットしたものを図3bに示す。

以上のことをまとめると、観測された質量スペクトルの特徴として
 1)メインピークの低質量側にサテライトピークが存在するが、親イオンのそばには現れない。
 2)メインピークも正しい質量位置には現れず、そのずれはCOの数に依存する。

があげられる。

1)に関しては、リフレクトロンを使用した場合、加速電極を通過した後、反射電極に入射するまでの自由飛行空間でイオンが分解した場合に、そのイオンのシグナルが元のイオンの低質量側に現れるということが知られている。興味深いのは図2では親イオン $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+$ のそばには現れていないことである。これは、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+$ が自由飛行空間で分解しなかったわけではなく、その分解によって生じるサテライトピークが $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ の低質量側に現れているとして説明される。実際に測定した装置に近いパラメーターを仮定し、自由飛行空間で $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+ \rightarrow \text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+ + \text{CO}$ で分解したイオンの飛行時間を計算すると、生成したイオンのシグナル(サテライトピーク)は $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ よりも少し低質量側に現れることがわかった。すなわち、図で $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ のシグナルの低質量側に観測されているサテライトピークは、COが1つ多い $\text{Ir}_4(\text{CO})_{n+1}^+$ が分解して生成したものとして説明される。

2)のメインピーク位置のずれは加速空間でイオンが分解した結果現れたと考えられる。上記と同様の計算をすると、例えば加速空間内で $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^+ \rightarrow \text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+ + \text{CO}$ という反応で生成した $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ は、最初から存在していた $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ よりも飛行時間が短くなり、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ の質量と1)で規定される質量の間の質量位置に現れると計算される。興味深いのはnの小さなイオンの線幅が広がっておらずシフトしたように見えることである。この事実は、観測されたフラグメントイオンのほとんどはイオン衝撃の直後ではなく、 $\sim 100\text{ns}$ 程度以上時間が経過した後に加速空間内でより大きなイオンから分解生成したものであることを示すものと思われる。

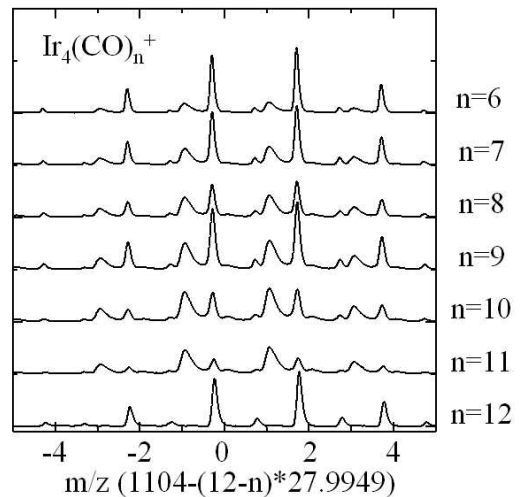


図2 $\text{Ir}_4(\text{CO})_n^+$ のTOF-SIMS。

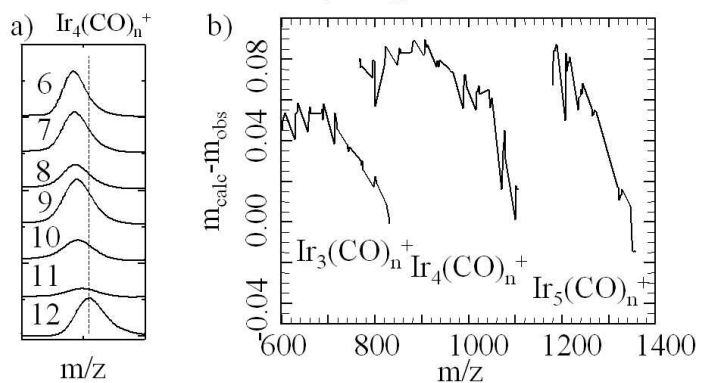


図3 観測されたシグナルのピーク位置のCO数依存とその計算値からのずれ