

1998.11

ISSN 0011-846X

# 電総研ニュース

<http://www.etl.go.jp/publication-j/news-j.html>

1998年11月 586号

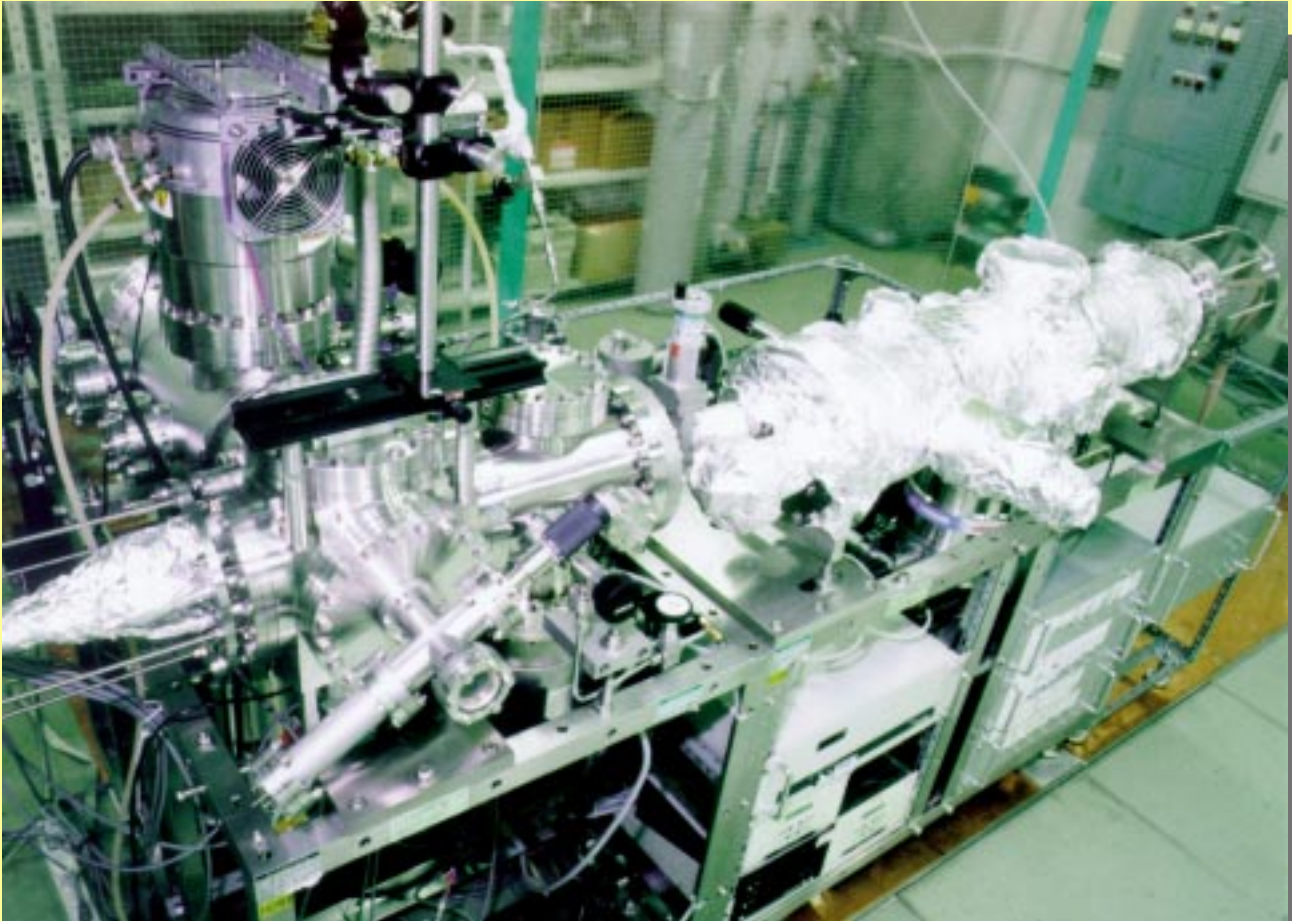


写真 クラスタ-超微粒子生成装置と飛行時間式質量分析装置

- 高性能な飛行時間式質量分析装置を開発
- 受賞
- その他

# 高性能な飛行時間式質量分析装置を開発

- 卓上サイズで超高分解能と超広質量範囲を達成 -

## Development of a tabletop time-of-flight mass spectrometer with a high mass resolution and a wide mass range

エネルギー基礎部<sup>\*1,2,4</sup> 極限技術部<sup>\*3</sup> クラスター成膜材料ラボ<sup>\*1,2,3,4</sup>

齋藤直昭<sup>\*1</sup>、小山和義<sup>\*2</sup>、岩崎 晃<sup>\*3</sup>、谷本充司<sup>\*4</sup>

Cluster Material Lab.<sup>\*1,2,3,4</sup>, Energy Fundamentals Division<sup>\*1,2,4</sup>, Frontier Technology Division<sup>\*3</sup>

Naoaki Saito<sup>\*1</sup>, Kazuyoshi Koyama<sup>\*2</sup>, Akira Iwasaki<sup>\*3</sup>, Mitsumori Tanimoto<sup>\*4</sup>

e-mail: naoaki@etl.go.jp<sup>\*1</sup>, k.koyama@etl.go.jp<sup>\*2</sup>, aiwasaki@etl.go.jp<sup>\*3</sup>, tanimoto@etl.go.jp<sup>\*4</sup>

A time-of-flight mass spectrometer has been constructed. Although it is of a tabletop size, it shows a high mass resolution up to a few thousands and a wide mass range over a million.

### 1. はじめに

我々の研究グループでは、原子、分子、原子が数個～数千個程度からなる物質(クラスター)や、原子が数千個～数万個程度からなる物質(超微粒子)の研究を行っています。クラスターだけでなく超微粒子にも注目しているのは、原子や分子がクラスターや超微粒子のサイズ領域を経て、固体などの巨視的物性にどのように変化していくのかということにまで研究が発展してきているためです。また、これら物質の特性を利用した新材料の開発が期待されていることも大きな理由です。これら領域全般を研究するためには、優れた性能を持つ質量分析器が必要となります。

質量分析器で重要な性能のひとつは、質量分解能(mass resolution)です。これは、どれだけ精密に(細かく)計測できるかという値です。もうひとつの重要な性能は、質量範囲(mass range)です。これは、どれだけ広い質量範囲が測定可能かという値です。

質量から粒子の素性を調べる場合、一種類の原子だけからなるクラスターでは、原子数が唯一のパラメタとなります。しかし、複数の原子種(同位体原子、多種原子)からなるクラスターでは、質量から原子数と組成の2つのパラメタを求めなければなりませんので、この分析には高い質量分解能が必要となります。また、原子数が、数百個、数千個、数万個となった場合には、より広い質量範囲とより高い質量分解能が必要となります。

クラスター・超微粒子の研究に使用される質量分析

器には、特定の質量のイオンのみを選別して計測するもの、ある質量範囲のイオンを同時に計測するものがあります。前者の代表例は、磁場式分析器や四重極電場式分析器で、非常に高い質量分解能を得ることができますが、一度に一つの質量の計測しか行えず、また、装置が大型になるという欠点があります。後者の代表例は飛行時間式分析器で、ある質量範囲に含まれる粒子を一度の計測で検出でき、構造が簡単ですが、質量分解能がさほど高くないのが欠点です。この欠点を克服し、かつ、より広い質量範囲を実現すれば、高性能な分析器を得ることができます。

物理・化学や材料の研究だけでなく、大気分析、生体高分子分析、医療など様々な分野でも、微小な物質の高信頼性の分析技術がますます望まれています。様々な分野での応用のため、経済的であり、かつ、簡易であるが高性能な装置が必要とされています。

今回我々は、卓上サイズ、簡便、かつ、経済的ではあるが高性能(高質量分解能と広質量範囲)を目標にし、飛行時間式質量分析装置を開発しました。表紙の写真は、作製したクラスター・微粒子生成装置と飛行時間式質量分析装置の外観です。なお、クラスター・微粒子生成装置の詳細については、別途報告する予定です。

分析装置の全長は約1.8mです。質量分解能で世界一を目指した訳ではありませんが、初期調整段階で質量分解能の値は4,000を達成しており、この値ですでに世界有数の位置を占めています。(達成目標値は約20,000で、この値が実現できれば世界第2位にな

ります。なお、マックスプランク固体物理研究所の全長約3.6mの装置が、世界最高の質量分解能35,000の性能を持っています。)また、本分析装置は、1amuから約百万amuまでという質量範囲の広さでも、世界有数です(amu:原子質量単位)。つまり、本装置は、原子からクラスター領域を経て超微粒子領域までの広い質量範囲に渡っての計測が、高い質量分解能で行える優れた装置です。なお、装置設計の詳細については、本文末に記した参考文献をご覧ください。

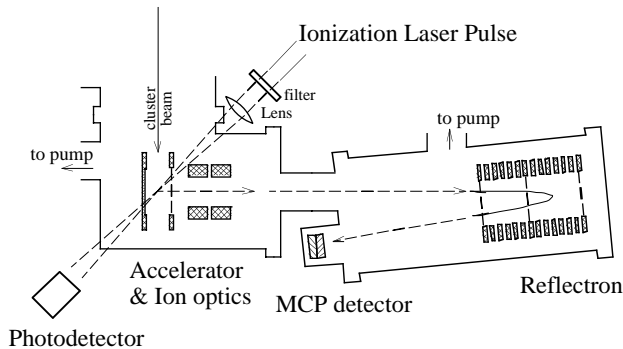


図1 質量分析器の概略

## 2. 分析装置の概略

図1は作製した分析装置の模式図です。

中性、正イオン、負イオンのクラスター・超微粒子を、個々に計測することが可能です。正イオンあるいは負イオンの計測の場合には、主加速にパルス電場を用います。他方、中性粒子についてはそのままでは検出できませんので、レーザの照射などの手法によってイオン化したものを計測します。

イオンは加速電極(Accelerator)内で加速され、イオン光学系(Ion Optics)でその軌道を制御されてリフレクトロン(Reflectron)に導かれます。次いで、イオンはリフレクトロンで反射されてマイクロチャンネルプレート検出器(MCP Detector)に至ります。加速開始から検出器に至るまでの時間が、質量と電荷の比の平方根に比例することから、飛行時間の計測によってイオンの質量を求めることができます。この方法に基づく分析法を飛行時間式質量分析器(Time-of-Flight Mass Spectrometer)といい、TOFと略して呼ばれています。

本装置では、主加速として最大25kVの加速電位(イオン化位置)を使用します。このような、大きな加速電位(エネルギー)を使用する理由は、広い質量範囲と高い質量分解能を実現するためです。

検出器からの信号処理は、電流モードあるいはカウ

ンティングモードのどちらでも行うことができます。「カウンティングモード」では、それぞれの質量ごとに粒子の個数を計測します。

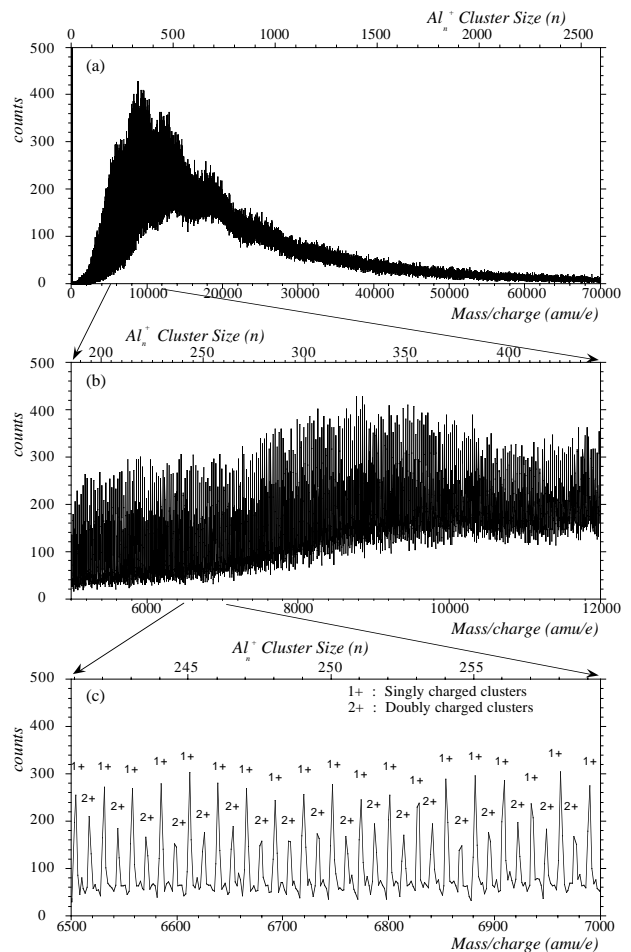


図2 アルミニウム(Al)クラスターの質量スペクトル。クラスターサイズで数千まで一つ一つ分析できている。

## 3. 計測例

以下に計測例を紹介します。

図2に示したのは、アルミニウム(Al)クラスターの質量スペクトルの一例です。アルミニウムは融点が高いので大きなクラスターまでの生成が比較的簡単で、かつ、安定に存在する原子同位体が1種類なので、分析装置の校正に適しています。図2の横軸は質量/電荷、縦軸はそれぞれのチャンネルで計測された粒子数です。この例では、クラスターサイズ(=原子の構成個数)が約3,000(約100,000amu)の大きさまでのアルミニウムクラスターを生成して分析しました。クラスターサイズで数千まで、サイズ一つ一つを分離しての計測ができています。図2(c)に示した拡大図からは、この質量スペクトルには、1価のクラスターだけでなく、2価のクラスターも存在してい

ることがはっきりとわかります。なお、この例は、ArF Excimer レーザーを用いて、中性のクラスターをイオン化して得られたスペクトルです。正イオンクラスター、負イオンクラスターについても同様の高質量分解能の計測が行えます。

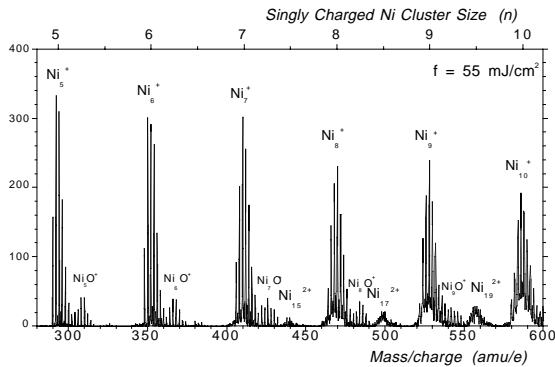


図3 ニッケル(Ni)クラスターの質量スペクトル  
ニッケルには安定に存在する原子同位体が5種類あるので、単一のクラスターサイズnに対応する質量ピークは複数のサブピークに分かれるが、これがきちんと分析できている。

図3に示したのは、ニッケル(Ni)クラスターの質量スペクトルデータ(ArF Excimer レーザーをイオン化に使用)の一例です。ニッケルでは安定に存在する原子同位体が5種類あるので、これら複数の原子同位体に起因して、単一サイズに対応する質量ピークは複数のサブピークに分かれますが、これがきれいに観測できています。なお、このサブピークの相対強度と分布の実験値は計算から予想されるものと一致しています。また、2価クラスターイオンについては、クラスターサイズn=15のクラスター(Ni<sub>15</sub><sup>2+</sup>)より大きなクラスターが現れていますが、これらのサブピークの分布からも、これらが確かに2価クラスターイオンであることがわかります。

さて、本装置は“質量”分析器ですが、質量の測定から“質量以外”の様々な物性の情報を得ることもできます。この例を少し述べましょう。まず、第一はイオン化ポテンシャルの計測です、先述したように中性の粒子を計測する場合はレーザーなどでイオン化を行います。この時、レーザーの波長(すなわちエネルギー)を変化させる実験を行うことにより、イオン化ポテンシャルを計測することができます。

また、レーザー照射により、クラスターの励起実験を行うこともできます。図4にArF Excimer レーザーを照射して得られたシリコン(Si)クラスターの質量

スペクトルの一例を示します。金属系のクラスターでは、励起されたクラスターからのエネルギーの放出が、中性原子の放出(蒸発)という形で生じます。これに対してシリコンの場合では、クラスターサイズn=11以下の単位(特にn=6や10)での放出(蒸発)が生ずることがわかりました。これは、n=11以下のクラスターが、強い結合を持って分子的になっているためと考えられています。シリコンクラスターに関する研究は、薄膜シリコン系太陽電池スーパーラボとの協力のもとに、半導体クラスターの成長過程とビームの評価・制御技術の研究を通じた新しい成膜基礎技術の開発の観点から行っています。本分析技術の適用により、成膜時の雰囲気中にどのような粒子種がどのような量で存在しているのか、ということの詳細な分析も可能となります。

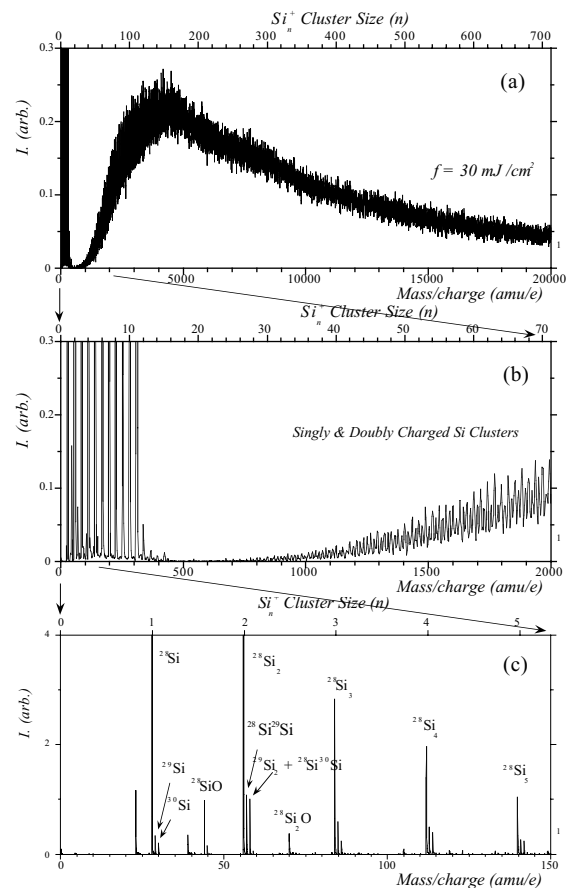


図4 シリコン(Si)クラスターの質量スペクトル  
シリコンクラスターをレーザー照射により励起させた。励起により、クラスターサイズn=11以下の単位での放出が観測された。また、シリコンには安定に存在する原子同位体が3種類あるが、これらもきちんと分析できている。なお、図(a)(b)では、n=11以下の信号は縦軸表示の範囲外の値になっている。

さらに、クラスター励起の実験では、2価、3価、といった多価クラスターイオンを生成させ、その安定・不安定性の研究を行うこともできます。図5は、タンタル(Ta)について、4価までのクラスターイオンを生成・分析した例です。図5から、2価クラスターについてはクラスターサイズ $n=7$ のクラスター( $Ta_7^{2+}$ )は観測されますが、 $n=5$ のクラスター( $Ta_5^{2+}$ )は観測されないことがわかります。つまり、生成できる最小サイズがあることがわかりました。同様に3価、4価のクラスターについても、生成できる最小サ

イズがあり、これらを求めました。多価イオンクラスターでは、各価数ごとに安定に存在できる最小サイズが存在し、それ以下のサイズになるとそのイオンクラスターは(不安定になって)存在できずに、二つに分裂してしまいます。これをクラスターの分裂と呼んでいます。ここで観測された最小サイズは、この分裂に関係したものです。クラスターイオンに関する研究は、プラズマ励起環境中での微粒子生成過程の解明・制御とそれを利用した新材料ビーム開発のために行っています。

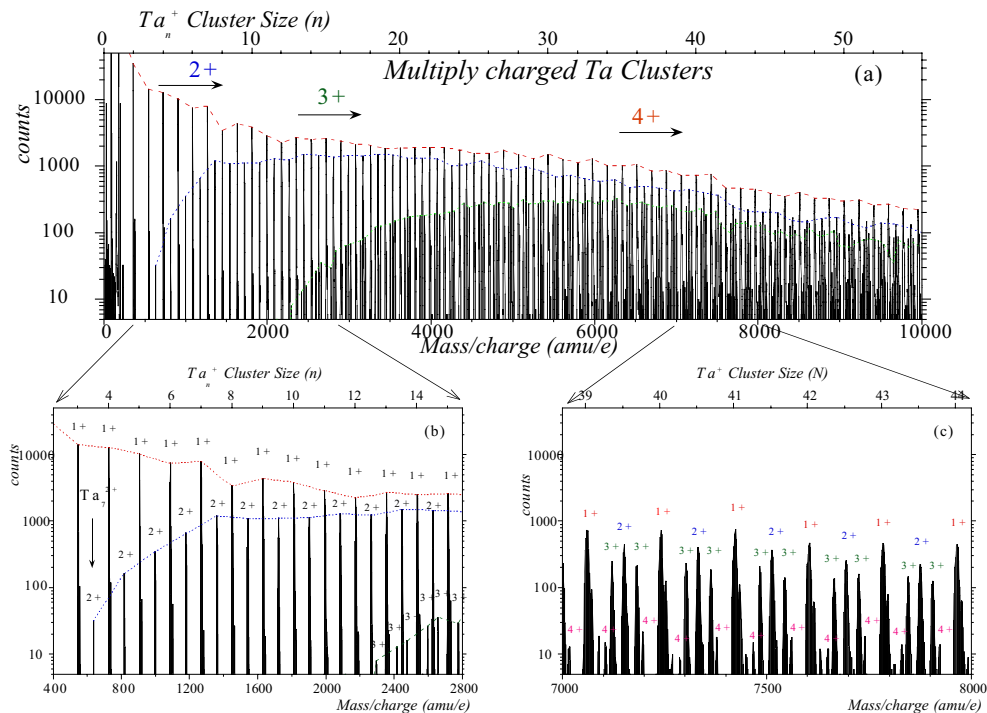


図5 タンタル(Ta)の多価イオンクラスターの質量スペクトル。1価だけでなく、2価、3価、4価までの多価イオンクラスターを生成・分析した。多価イオンクラスターでは、各価数ごとに安定に存在できる最小サイズが存在する。

#### 4. 結び

ここで紹介した実験は、分析装置の初期調整を兼ねて行ったものであり、現在も引き続き実験を詳細に行っています。今後、正・負イオンクラスターの分析、多種元素からなる複合クラスターの生成と分析、特定クラスターを選別した上での実験(励起・分裂の詳細実験、基盤上の保持)など、様々な実験を行う予定です。また、本装置による分析・技術は、様々な分野に応用が可能ですので、共同研究により、さらに多くの発展があることを望んでいます。

#### 5. 謝辞

我々の装置の一部は、マックスプランク固体物理

研究所(Max-Planck-Institut für Festkörperforschung)のマーティン博士(Dr. T. P. Martin)のグループが開発した装置を基本にして開発しました。助言を頂いた、マーティン博士(Dr. T. P. Martin)およびシャーパー氏(Mr. H. Schaber)に感謝いたします。

#### 研究課題名

薄膜シリコン系太陽電池実用化のための解析・評価

#### 参考文献

齋藤直昭、小山和義、谷本充司、電子技術総合研究所彙報 No.11, (1997), 529.

N. Saito, K. Koyama, M. Tanimoto, to be published in Chem. Phys. Lett. (1999)

## 受賞

## 作道 恒太郎氏が勲三等瑞宝章を受章

(元基礎部長)

(平成10年11月3日)



## 功績(電総研在籍中の概要)

作道恒太郎氏は、昭和26年7月に電気試験所(昭和45年名称変更、現電子技術総合研究所)へ入所し、28年間にわたり強誘電体の相転移現象の研究や新奇な現象を示す物質探索の研究に従事しました。物性科学の立場からエレクトロニクスの基盤形成と科学技術振興への貢献が今回の受章理由になっています。

今日、エレクトロニクスの基礎研究として物性科学の果たす役割の重要性は十分認識されています。氏が入所された頃は敗戦の混乱の中から物性科学が新分野として確立され始めた黎明期です。当所でも点在していた物性研究を集約すべく電子基礎部の前身である物理部が昭和27年に設立され、物性研究を積極的に展開し始めています。とは言え、まずは研究手法や環境の整備から進める厳しい状況でした。

氏が研究対象とした強誘電体は、第2次世界大戦中に電波技術関係の重要な部品であるコンデンサーの研究として各国独自に行われていました。戦後、物

性科学、電気材料の研究開発分野で重要なテーマの一つとして取り上げられ、今日では、不揮発性ICメモリ、いわゆる強誘電体メモリの材料として研究の鎬が削られています。

氏は強誘電体の示す電界-分極履歴(ヒステリシス)から強誘電体を構成しているイオンの配列の乱れや様々な相転移に関する情報を得ることに着目し、詳細に調べるために単結晶の作製を試み、BaTiO<sub>3</sub>とSrTiO<sub>3</sub>(チタン酸ストロンチウム)との固溶体で、キュリー点と組成の関係、熱処理効果の影響、電気的な特性変化等から、固溶体効果を系統的に明らかにしました。ちなみに、BaTiO<sub>3</sub>は多彩な誘電体の中でも誘電率が異常に大きいため応用上特に重要な物質で、日本では当所、アメリカ、ロシアで戦時中に独立に発見されたことが、戦後に情報交換が可能になって判明したという背景が有る当所とは縁の深い物質です。

昭和41年度からは、SrTiO<sub>3</sub>結晶の低温度領域での誘電異常を調べる目的で、常磁性イオンをドーピング電子スピン共鳴の実験を行っています。その結果110 Kにおける正方晶系への転移では「結晶中の酸素八面体が連続的に回転変位をし、対称性の低い相へ転移をする」というモデルで結果の説明に成功しました。このモデルの中で、「回転に伴う原子変位はブリルアン帯境界にある非極性フォノンモードに起因する」という初の指摘は、強誘電体の帯境界相転移の概念の発展に繋がる重要な発見です。この仮説は発表された直後から各国の物性研究者から注目され、米国の2著名研究所と英国で独立にラマン散乱法と中性子非弾性散乱法によって実験がただちに開始され、モデルの適切さが確認されたことで、より広く世界的に知れ亘りました。また、この研究に触発された多くの研究が後に銅酸化物高温超伝導物質の発見に影響を与えています。

その後、この相転移現象は各方向面で様々な手法で調べられ、相転移に伴う誘電率の異方性や内部電場の解析などの研究が進んでいます。

ところで、これらの研究には単結晶が用いられてますが、世界中で入手不可能な良質な単結晶の作製こそが先導的な物性研究の展開に不可欠であると言う信念を氏は持ち続けました。今日では常識となっている物性研究の基本ですが、氏はわが国ではめずらしかつた多目的結晶成長炉の導入、結晶育成を専門

とする研究者の確保と教育に情熱を傾け所内に結晶育成部門の立ち上げでも貢献しています。時は流れて20年近くなりますが、今なおその伝統は継承され、良質な結晶が当所から世界の主要研究拠点にも供給されて共同研究を通じて物性研究の進展に貢献し、氏の先駆性に対して高い評価が得られています。

また、研究の新展開には新しい手法の導入も不可欠です。物性評価に適したアルゴンレーザーの導入を計り、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$  などにおいて、非線形光学物性、外部電場による誘起光第二高調波発生 (Induced SHG) など研究対象を広げ、固溶体誘電体結晶のソフトフォノンの観測に成功しております。さらに、誘導ラマン散乱の基礎データを得るため、一軸性応力誘起強誘電体  $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$  で、ソフトフォノンモードの周波数、線幅、強度の応力依存性をラマン散乱法で調べ、 $\text{SrTiO}_3$  の低温相の誘電率テンソルを全温度領域に亘って精密な測定に成功しました。また、これら物質の強誘電相転移臨界圧力附近におけるソフトモードの寿命の異常性を見出しました。

このように氏は物性科学の研究分野で卓越した業績をを多数上げられてますが、通商産業省産業技術審議会次世代技術開発部会委員や高温超伝導プロジェクトの評価委員などの要職を多数務められ、基礎研究の立場から産業科学技術の振興に適切な助言を述べて来てます。その後、昭和54年筑波大学に向われ、教育分野でも多大の貢献をされ、現在同大の名誉教授として多方面でお元気に活躍されてます。

第46回電気科学技術奨励賞 (オーム技術賞)  
(平成10年11月10日受賞)

関川敏弘、藤森 威両氏に

関川敏弘氏 (電子デバイス部主任研究官)



「二重ゲート電界効果トランジスタ(XMOS FET)の研究開発」

業績

- (1) シリコン集積回路の基本素子である MOS(Metal-Oxide-Semiconductor: 金属 - 酸化膜 - 半導体) 電界効果トランジスタの極微細化における問題点を解決する新しい素子構造を考案し、特許出願をした。
- (2) MOS トランジスタを単に微細化していくと、そのしきい値電圧が急激に低下すると言いつゆる短チャネル効果があり、これを抑制しなければ超高性能集積回路の実現は不可能となっていた。その要因を解析し、「二重ゲート構造のMOS電界効果トランジスタ(XMOS FET)」とすればこれを抑制でき、一層の短チャネル化が可能であることをシミュレーションにより世界で初めて示した。
- (3) 実際にチャネル長 0.25 ミクロンまでの二重ゲート構造の MOS 電界効果トランジスタ(XMOS FET)を試作して素子の基本動作を確認し、素子の微細化限界が当時言われていたよりもさらに小さいことを示した。
- (4) この試作結果をもとに、シミュレーションにより将来の超高集積回路の基本素子であるチャネル長 20 ナノメートル (0.020 ミクロン) レベルの極短チャネル MOS FET として本構造が極めて有用であることを初めて示し、実際にゲート長 40 ナノメートルの素子を試作しその優位性を実証した。
- (5) 本素子は、現在提案されている極短チャネル MOS FET 構造のなかで、最も効果的に短チャネル効果を抑制し、最も合理的な構造であることが世界的な研究機関から認識されている。

藤森 威氏 (基礎計測部主任研究官)



「標準マイクロホン校正技術の精度向上と自動化」  
業績

騒音計、電話送受話器やオーディオ機器の音響性測定のための基準として、いわゆる標準マイクロホンが広く使われている。それらの標準マイクロホンは電総研(電子技術総合研究所)の国家標準にトレーサブルでなければならない。電総研に存在する国家標準とは、標準マイクロホンの音圧感度を絶対校正する測定システムである。

従来法ではそのシステムの操作は熟練者の手に委

ねられてきたために精度の向上や操作の容易化には限界があり、それらの改善が強く望まれてきた。氏は、そのような必要性を強く認識しつつ研究を進め、次のような高く評価すべき成果を上げた。

(1) 測定を自動化することにより校正(測定)精度の向上と測定システムの操作性の向上がともに期待できるものと強く確信し、平成3年ごろより本格的な研究を開始し、昨年度に標準マイクロホン音圧感度の完全自動校正システムを実現した。

(2) その実現により、所期の期待通り、従来法に比べて、標準マイクロホンの校正精度を1桁向上させると同時に、校正業務に人が関わる時間を大幅に短縮することに成功した。実現した標準マイクロホン音圧感度自動校正システムの技術的レベルは世界の最高水準にあると評価できる。

(3) 実現した標準マイクロホン音圧感度自動校正システムを本年度後半から計量法トレーサビリティ制度における特定標準器とすることが本年5月26日に開かれた計量行政審議会において承認され、同システムは公式に実用の役にたてられることになった。

人事異動

氏名	(新)	(旧)	
古明地 勇人	産業技術融合領域研究所 超分子部に併任	超分子部主任研究官	
馬渡 康德	企画室開発班に併任 工業技術院総務部研究開発官 (超電導担当) 付に併任	極限技術部主任研究官	(平成10年11月1日付)
津田 泉	辞職 (新エネルギー・産業技術総合開発機構)	エネルギー部主任研究官	(平成10年11月30日付)

## 大阪ライフエレクトロニクス研究センター 研究講演会 開かれる

1998.11.20

当所大阪ライフエレクトロニクス研究センターの研究講演会が11月20日開催された。当日は大阪市北区の中央電気倶楽部に産学官より120名の参加者を得て盛会裡に行われた。湊主任研究官の司会により諏訪次長の挨拶に引き続き「感性を考慮する情報処理技術をめざして」坂本知能システム部主任研究官、「ニオイ受容細胞の優れたニオイ分子識別能」佐藤主任研究官、「人間の hochi 脳情報処理「認知・注意・情動制御」に対する脳磁図計測」外池総括主任研究官、「最重度難聴者でも超音波が聞こえる！ 難聴と超音波聴覚」細井近畿大学医学部助教授がそれぞれ講演を行い、山根大阪ライフエレクトロニクス研究センター長が閉会の挨拶を行った。参加者は、終始熱心に耳を傾け、熱気のこもる講演会であった。



諏訪次長 挨拶



研究講演会の様子

## 南極へ行っていらっしゃい 櫻庭さん



櫻庭俊昭さん（基礎計測部主任研究官）は、第40次南極地域観測隊員として、11月14日に東京港から、南極観測船「しらせ」で南極へ出発しました。日本へ戻ってくるのは2000年3月になります。

南極での主な業務は、気象観測などをおして、地球環境の変化を調査することです。電総研から南極地域観測隊に参加するのは今回を含めて6人目になります。



南極観測船「しらせ」