

4-3 スプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置の開発

4-3 Development of Molecular-Beam Apparatus with Spray-jet Technique

山田俊樹 鈴木 仁 篠原秀則 益子信郎

YAMADA Toshiki, SUZUKI Hitoshi, SHINOHARA Hidenori, and MASHIKO Shinro

要旨

非揮発性分子の溶液のミストから非揮発性分子の分子ビーム生成をする手法(スプレー・ジェット法)を用いた分子ビーム装置の開発を行った。本稿では本装置の概要とその特徴について述べるとともに、本装置を用いて行った幾つかの実験結果について述べる。また、スプレー・ジェット法を分子ビーム堆積に応用するために最近開発してきている分子ビーム堆積装置についても報告する。

We developed a molecular-beam apparatus with a spray-jet technique that produces a molecular beam of non-volatile molecules from a sprayed mist of sample solution. In the present paper, the schematic of this apparatus and its characteristics as well as some experimental results obtained with this apparatus are described. We also report recent development of a molecular-beam deposition apparatus to apply the spray-jet technique to molecular-beam deposition.

[キーワード]

スプレー・ジェット法, 分子ビーム, 共鳴多光子イオン化, 飛行時間型質量分析
Spray-jet technique, Molecular beam, Resonantly enhanced multiphoton ionization, Time-of-flight mass spectrometry

1 はじめに

分子素子の開発には、基板上に分子を吸着させる技術が必要になる。有機分子に対してはLangmuir Blodgett法、Self-Assembling法、スピンキャスト法のようなウェットプロセスや蒸着法、有機分子ビームエピタキシー法などのドライプロセスがこれまで用いられてきている。ドライプロセスでは熱安定性があり、熱により揮発させることが可能な分子が用いられる。一方ウェットプロセスは溶液から始める手法であり、様々な分子に対して適用可能であるが、ドライプロセスと両立することが困難である。我々は多くの分子は溶媒に溶かすことが可能であることに着目し、溶液からのアプローチを考えた。そして、溶液のミストから真空中で非揮発性中

性分子の分子ビームを生成し(スプレー・ジェット法)、基板上に堆積する技術を確立することを目指して研究を行っている。通常のドライプロセスでは扱いつらい分子を真空中で扱うことができるようになれば、真空中で使用できる分子材料の幅を広げることにつながると考えられる。また、超高真空走査型トンネル電子顕微鏡(UHV-STM)のようなミクロスコピックな観察手段と組み合わせることにより、非揮発性分子の超高真空下での分子観察も可能になると考えられる。上記は分子堆積という観点からみたスプレー・ジェット法の特徴であるが、この手法によって生成された分子ビーム中の非揮発性分子の分光評価も興味深い。スーパーソニックジェット法[1]、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法[2]、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法[3]など

の分析手法[4][5]とは異なった情報を得ることができる。実際に、スプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置の開発に際して、我々は分子ビーム中の分子の電子状態やこれらの分子への溶媒付着状態等を分光評価するシステム(レーザー、TOF-MS等)も構築した。分子ビーム中の非揮発性分子の基礎特性が得られるだけでなく、装置改良や条件出しにフィードバックをかけられるからである。本稿では、まず、我々が開発したスプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置について紹介し、他の分析手法との違いについて説明する。次にスプレー・ジェット法を用いて得られた分子ビーム中の非揮発性分子に対する分光実験の結果を報告する。最後に、分子ビーム堆積へスプレー・ジェット法を応用するために最近開発してきている装置について報告する。

2 スプレー・ジェット法^{[6]-[8]}

我々が開発したスプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置の概要図と写真を図1と図2に示

す。本分子ビーム装置は、(1)超音波噴霧装置、導入チャンバー、パルスノズルからなる新規導入系、(2)2段のスキマー構造を持つ差動排気真空系、(3)飛行時間型質量分析装置を持つ高真空チャンバーから構成されている。まず、超音波噴霧により試料溶液の濃いミストを生成し、導入チャンバーに蓄え、そこで溶媒をできるだけはがした後、パルスノズル、2段のスキマーを通して、断熱膨張により非揮発性分子のパルス化された分子ビームを生成する。主チャンバー内のバックグラウンドの真空度は 1.3×10^{-6} Pa程度であり、分子ビームが導入されているときの真空度は 1.3×10^{-3} Pa程度である。分光評価の際には1波長又は2波長の波長可変ナノ秒レーザーを分子ビームに照射し、共鳴多光子イオン化質量スペクトル(REMPI-TOFMSスペクトル)、共鳴多光子イオン化励起スペクトル(REMPI励起スペクトル)等を測定する。これらの測定から非揮発性分子の真空中での電子状態、振動状態に関する情報が得られる。REMPIは中性分子の励起電子状態(振動状態も含む)と入射するレーザー光の光子エネルギー

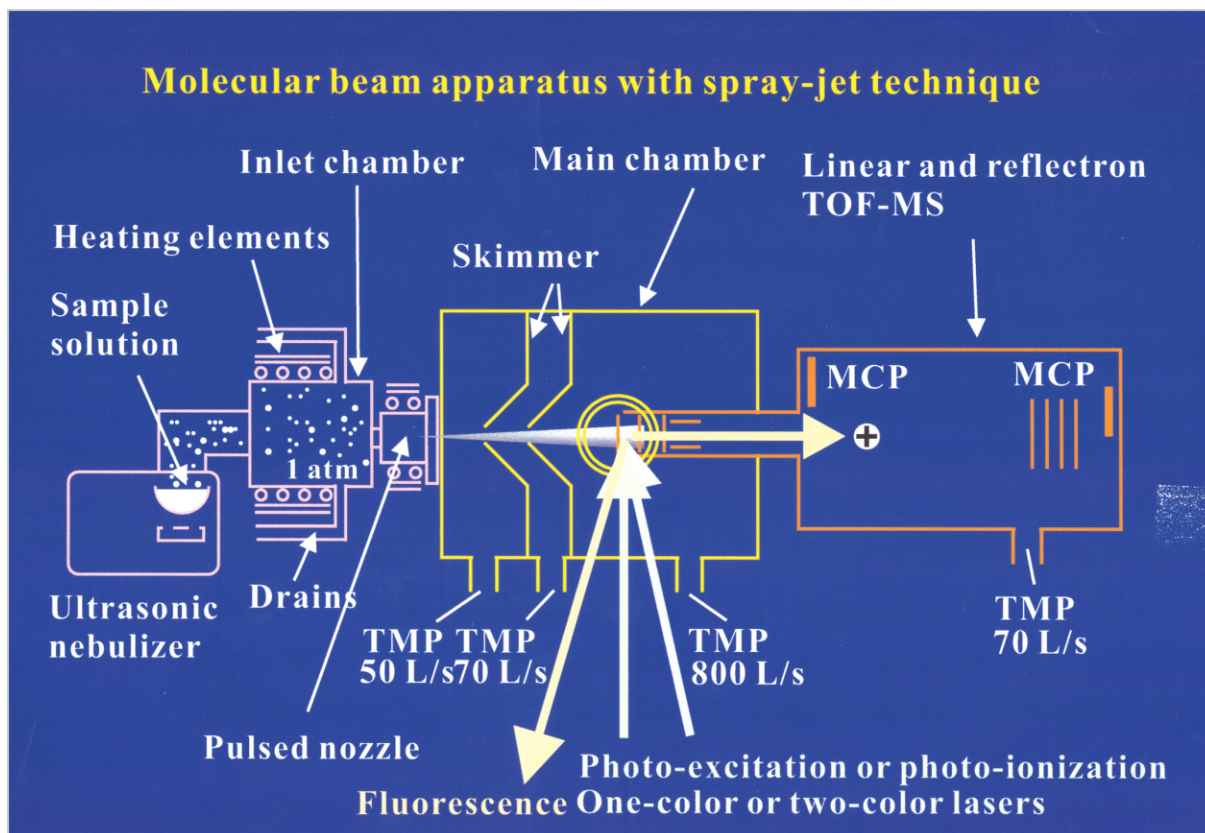


図1 スプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置の概要図

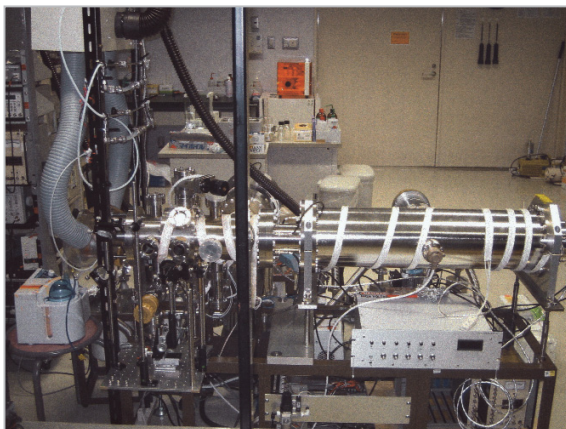


図2 スプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置

が一致したときに、共鳴により、その準位を介しての多光子イオン化効率が大きくなる現象をいう。REMPI-TOFMS スペクトルは、中性分子をある光子エネルギーを持つレーザー光で励起し、共鳴多光子イオン化によりラジカルカチオンを生成し、そのイオンを飛行時間型質量分析装置により測定することにより得られる。また、REMPI 励起スペクトルは、あるラジカルカチオンをモニターしながら、励起レーザー光の光子エネルギーをスキャンすることにより得られる。したがって、REMPI 励起スペクトルは真空中での中性分子の吸収スペクトルを反映したものになる。

ここで、スプレー・ジェット法による非揮発性分子の分光評価と他の分析手法 (Supersonic jet 法、ESI 法、MALDI-TOFMS 法) との違いについて説明する。図 3a は Supersonic jet 法の概要図を示している。この手法では試料分子を十分な蒸気圧を持つように加熱し、試料分子とキャリアガスがパルスノズル、スキマーを通して真空中に導入され、断熱膨張により冷えた分子ビームが生成される。しかし、この手法は揮発性中性分子の分光評価、分子堆積等に適用できるが、非揮発性中性分子には適用できない。図 3b は ESI 法の概要図を示している。この手法では、イオン性の溶液がスプレーされる。イオン性のミストをキャピラリーに高電圧をかけることによって連続的に真空中に引き込む。溶媒分子がはがされた後のイオン性の分子がスキマー、オクタポールを通り、イオントラップによって質量選別され、検出される。この手法は非揮発性のイオン性分子の質量測定には非常に有効な方法である。しかし、非

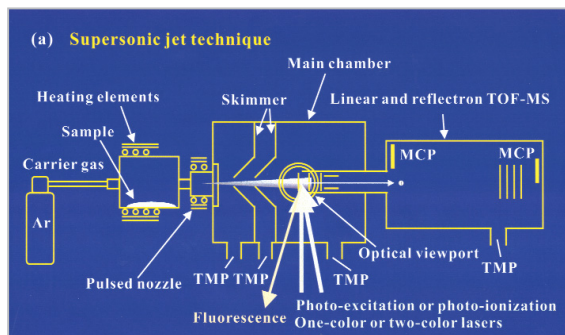


図 3a スーパーソニックジェット法の概要図

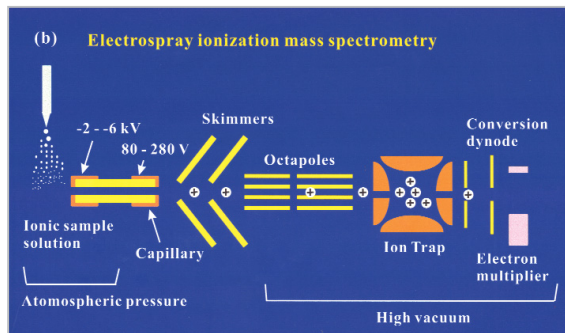


図 3b エレクトロスプレーイオン化法の概要図

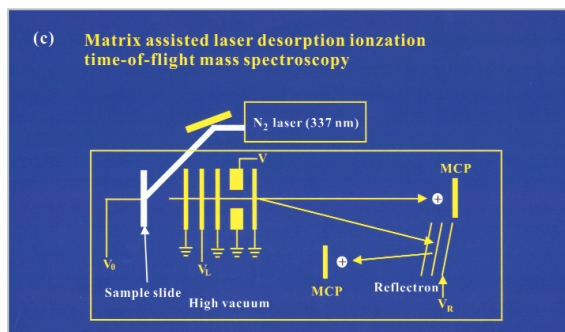


図 3c 脱離イオン化飛行時間型質量分析法の概要図

揮発性中性分子の分光評価には適用できない。図 3c は MALDI-TOFMS 法の概要図を示している。この手法ではレーザー照射によるマトリックス分子の光励起、光イオン化を通して、試料分子へのプロトン付加又はプロトン脱離を起こさせる。生成した試料分子イオンを飛行時間型質量分析計にて測定する。この手法は非揮発性中性分子の質量測定には非常に有効な方法であるが、マトリックス分子の光励起、光イオン化を通しての間接的なイオン化方法であるため、試料分子自身の分光評価を行うことはできない。このように我々が開発したスプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置では、他の分析手法とは違った情報を得ることができる。

3 非揮発性中性分子に対する分光実験

図4は本実験で用いた試料と試料溶液を示している。液晶分子(4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl:5CB)、ナフタレン誘導体(1,5-dihydroxy naphthalene: DHNA)、蛍光色素(4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran: DCM)、 dendromer分子(poly(propylene imine) dendrimers)など、様々な分子系に、スプレー・ジェット法を適用し、REMPI-TOFMSスペクトル、REMPI励起スペクトルを測定した。5CB/アセトン溶液は非揮発性中性分子(溶質分子)の真空中での励起状態に関する分光研究のために用いた。DHNA/メタノール溶液は溶質分子-溶媒分子間の相互作用に関する研究のために用いた。またDCM/アセトン溶液、 dendromer/アセトン溶液、 DCM/dendromer/アセトン混合溶液は異なる溶質分子間の相互作用に関する研究のために用いた。

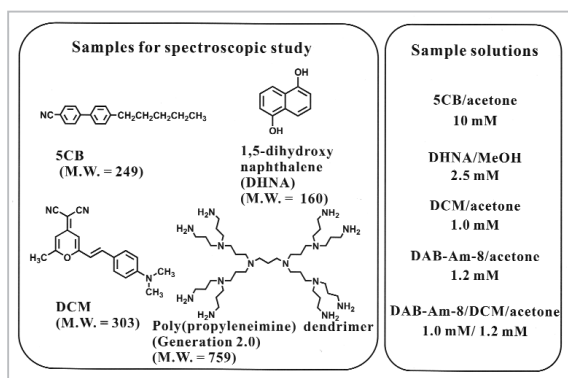


図4 分光実験で用いられた試料分子と試料溶液

5CB/アセトン溶液での実験結果を示す。図5aは270 nmのレーザー光で励起した場合のREMPI-TOFMSスペクトルを示している。通常のスーパーソニックジェット法で125℃に加熱してもシグナルは観測されないが、スプレー・ジェット法を用いると、5CBの親ラジカルカチオン($m/z=249$)とそのフラグメントイオン($m/z=192$)が観測される。このフラグメントイオンは親ラジカルカチオンの開裂により最低のエネルギーで生成されることをDFT計算により確認した。図5bは5CBの親ラジカルカチオンでモニターしたREMPI励起スペクトルを示している。REMPI励

起スペクトルは一般に真空中での吸収スペクトルを反映する。図5cのシクロヘキサン溶液中での5CBの吸収スペクトルと比べると、ピーク位置はわずかに高エネルギー側にシフトし、弱い振動準位とのカップリングによる構造も見えている。

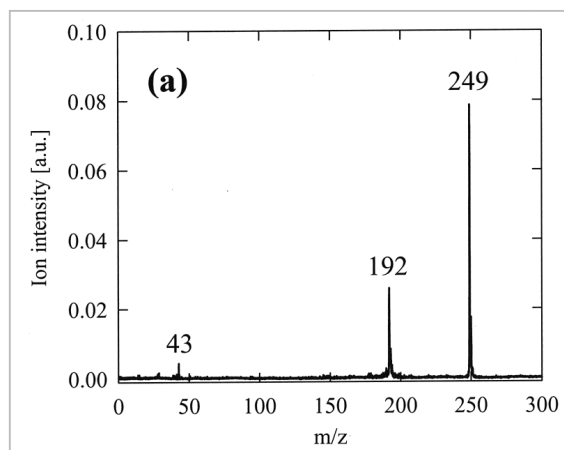


図5a 5CB/アセトン溶液に対するREMPI-TOFMSスペクトル

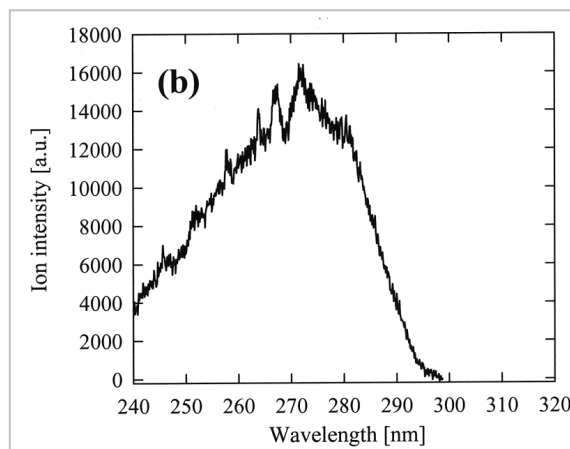


図5b 5CB/アセトン溶液に対するREMPI励起スペクトル

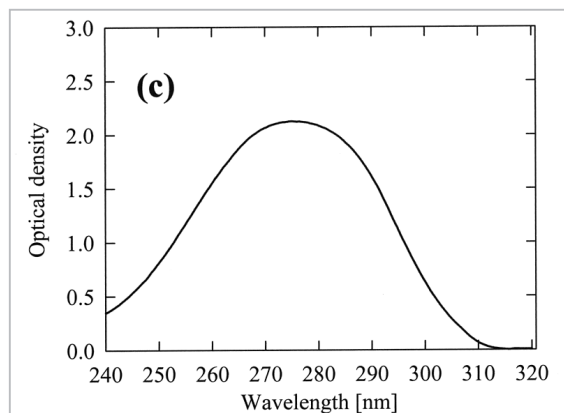


図5c 5CBのシクロヘキサン溶液中での吸収スペクトル

次にDHNA/メタノール溶液中での実験結果を示す。DHNAは分子量は小さいが、融点は250℃以上であり、非揮発性である。これは分子間水素結合によるものと考えられる。図6は300 nmのレーザー光で励起した場合のREMPI-TOFMSスペクトルを示している。親ラジカルカチオン([DHNA]⁺ (m/z=160))と共に溶媒分子と溶質分子のクラスター([DHNA-(methanol)₁]⁺ (m/z=192)、[DHNA-(methanol)₂]⁺ (m/z=224))、溶質分子のダイマー([DHNA₂]⁺ (m/z=320))が観測されている。これは溶媒分子-溶質分子間の水素結合、または溶質分子間の水素結合によるものであると考えられる。5CB/アセトン溶液ではこのようなクラスターは観測されなかった。

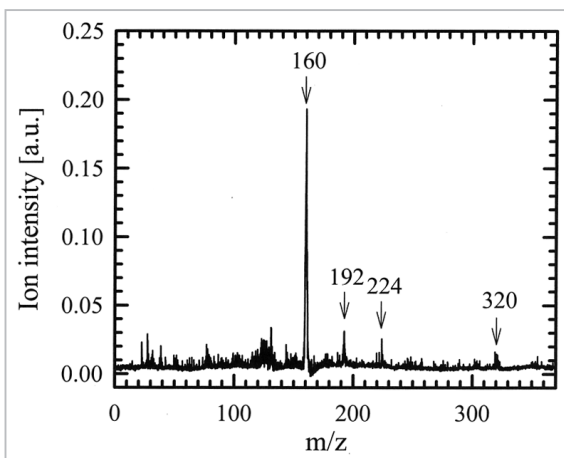


図6 DHNA/メタノール溶液に対するREMPI-TOFMSスペクトル

次に dendrimer と DCM 溶液中での溶質-溶質相互作用に関する実験結果について示す。図7aは dendrimer のアセトン溶液のREMPI-TOFMSスペクトルを示している。455 nmの励起ではシグナルが観測されなかった。図7bは DCM のアセトン溶液REMPI-TOFMSスペクトルを示している。DCM 溶液では475 nmでの励起で DCM 親ラジカルカチオン (m/z=303) が観測された。図7cは dendrimer /DCM/アセトンの混合溶液中でのREMPI-TOFMSスペクトルを示している。455 nmでの励起で、dendrimer のフラグメントと思われるピーク1~4が観測されたが、興味深いことに DCM の親イオンはほとんど観測されなかった。この実験結果から、DCM/dendrimer/アセトン溶液から作られる分子ビーム中において

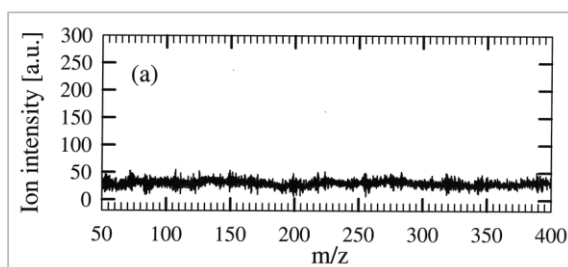


図7a dendrimer/アセトン溶液に対するREMPI-TOFMSスペクトル

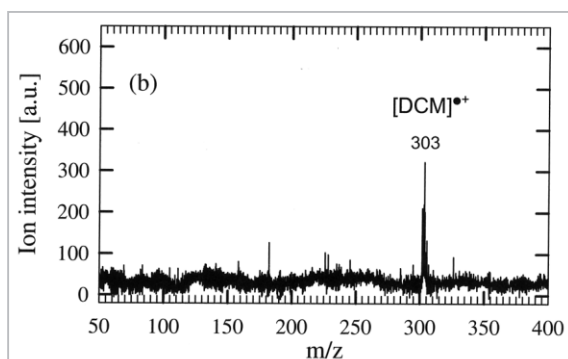


図7b DCM/アセトン溶液に対するREMPI-TOFMSスペクトル

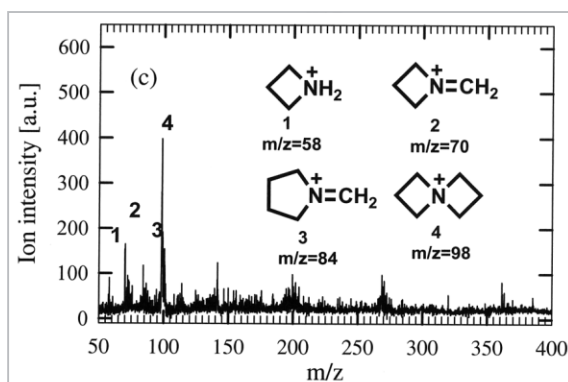


図7c dendrimer/DCM/アセトン混合溶液に対するREMPI-TOFMSスペクトル

は DCM と dendrimer は非常に近い位置にいて、dendrimer と相互作用を持っている DCM の多光子共鳴光イオン化によって、dendrimer と DCM 間で反応が起こったのではないかと考えられる。図7c中にはピーク1~4の帰属を行った結果も示されている。詳細は参考文献[8]に示されているが、DFT計算を行い、図7c中の dendrimer のフラグメントイオンが観測される可能性があることも確認している。

図8aは DCM/アセトン溶液のREMPI励起スペクトルを示している。図8bは dendrimer のフラグメントイオンでモニターした dendrimer

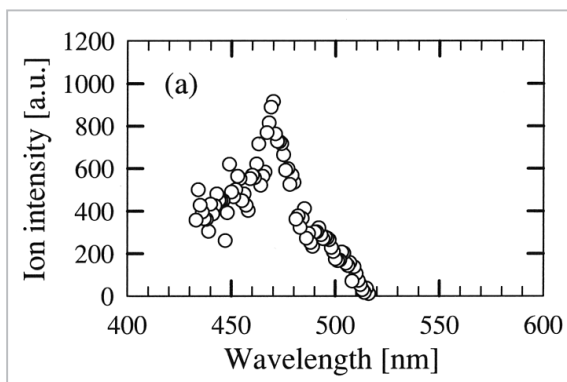


図8a DCM/アセトン溶液に対するREMPI励起スペクトル

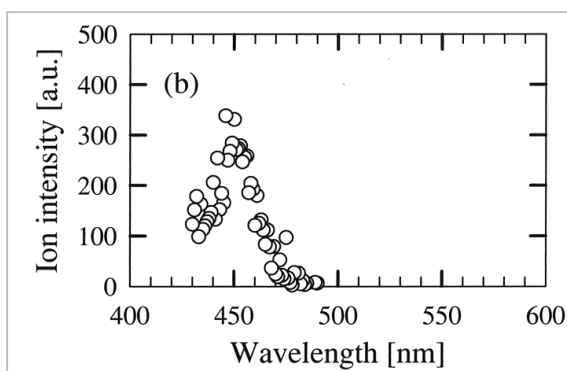


図8b デンドリマーDCMアセトン溶液に対するREMPI励起スペクトル(デンドリマーのフラグメントイオンでモニター)

DCM/アセトン溶液中でのREMPI励起スペクトルを示している。REMPI-TOFMSスペクトルから、デンドリマーと相互作用を持っているDCMの多光子共鳴光イオン化によって、デンドリマーとDCM間で反応が起こり、デンドリマーのフラグメントイオンが観測されること示した。したがって、図8bはデンドリマーと相互作用を持つDCMの真空中での吸収スペクトルをある程度反映すると考えられる。図8aと図8bを比べると、図8bではピーク位置は高エネルギー側にシフトしている。この傾向はそれぞれの溶液中での吸収スペクトルにおける傾向とも一致していることも確認している。

4 分子ビーム堆積-の応用

最近、スプレー・ジェット法によって分子を清浄基板表面上に堆積した状態を超高真空走査型トンネル電子顕微鏡(UHV-STM)を用いて観察するために、図9のような装置を開発している。この

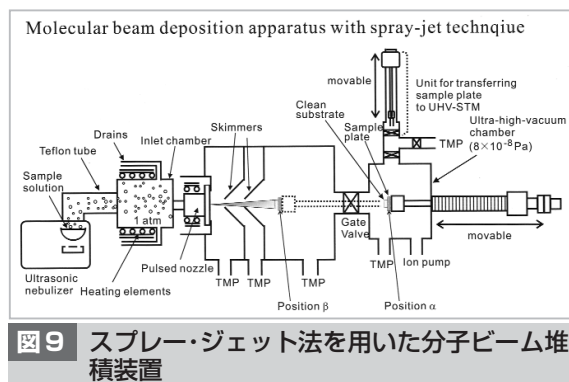


図9 スプレー・ジェット法を用いた分子ビーム堆積装置

装置ではスプレー・ジェット導入源は図1と同じであるが、飛行時間型質量分析器の代わりに、UHV-STMへの基板移動機構を持つ超高真空チャンバーがある。超高真空チャンバーのバックグラウンドの真空度は 8×10^{-8} Pa程度である。まず、超高真空チャンバー内に清浄基板を準備する(位置a)。分子堆積のときには、清浄基板を位置bに移動し、分子堆積を行い、分子堆積後、超高真空チャンバーに基板を戻す(位置a)。その後、更に、真空を破ることなく、基板移動機構を用い、UHV-STMに基板を移動し、分子堆積膜のモルフォロジーの観察を行う。最近、この装置を用い、非揮発性分子の単一分子像が得られるようになってきている。

5 まとめ

我々が開発したスプレー・ジェット法を用いた分子ビーム装置について、その特徴を報告した。また、スプレー・ジェット法を用いて得られた非揮発性分子の分子ビームに対する分光実験の結果を示すとともに、分子ビーム堆積へのスプレー・ジェット法の応用に関する最近の進展について報告した。今後、本手法の更なる高性能化を行い、ポリマー、生体分子等、更に分子量の大きい機能性分子に適用していき、分光評価、分子堆積、表面分析等を系統的に行っていく予定である。また、スプレー・ジェット法を機能性分子の分子素子作製にも応用していく予定である。

謝辞

スプレー・ジェット装置の開発にご協力いただいた、当時特別研究員であったGe Maofa氏、物質

材料研究機構の木村克美氏に感謝いたします。

参考文献

- 1 T.G.Dietz, M.A.Duncan, M.G.Liverman, and R.E.Smallley, Chem. Phys. Lett. , 64,413,1979, and references therein.
- 2 J.B.Fenn, M.Mann, C.K.Meng, S.F.Wong, and C.M.Whitehouse, Science,246,64, 1989.
- 3 K.Tanaka, H.Waki, Y.Ido, S.Akita, Y.Yoshida, and T.Yoshida, Rapid Communi Mass Spectrom, 2,151,1988.
- 4 A.E.Ashcroft, "Ionization methods in organic mass spectrometry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
- 5 Edmond de Hoffmann, and Vincent Stroobant, "Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2002.
- 6 T.Yamada, H.Shinohara, Ge Maofa, S.Mashiko, and K.Kimura, Chem. Phys. Lett. ,370,132, 2003.
- 7 T.Yamada, H.Shinohara, Ge Maofa, K.Kimura, and S.Mashiko, Thin Solid Films,438-439,7, 2003.
- 8 T.Yamada, Ge Maofa, H.Shinohara, K.Kimura, and S.Mashiko, Chem. Phys. Lett., 379,458, 2003.



やまだ としき
山田俊樹

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 工学博士
有機材料物性、ナノテクノロジー



すずき に
鈴木 仁

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 博士(理学)
走査プローブ顕微鏡技術、生体分子応用技術、非平衡物理



しほら しゅうすけ
篠原秀則

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ専攻研究員 博士(材料科学)
分子分光



ましひら しんじろ
益子信郎

基礎先端部門関西先端研究センター長 工学博士
光計測、レーザー光学、分光計測、ナノテクノロジー

