九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# 熱エネルギーイオンビーム法によるプラズマプロセ スガスのイオン化・分解素過程に関する研究

**辻, 正治** 九州大学機能物質科学研究所

**西村, 幸雄** 九州大学機能物質科学研究所

https://doi.org/10.15017/7882

出版情報:九州大学機能物質科学研究所報告.11(2), pp.159-168, 1997-12-15.九州大学機能物質科学 研究所 バージョン: 権利関係:

# 熱エネルギーイオンビーム法によるプラズマプロセスガスの イオン化・分解素過程に関する研究

辻 正治·西村 幸雄

# Study on Ionization and Dissociation Processes of Plasma Processing Gases Using a Thermal-Energy Ion-Beam Method

# Masaharu TSUJI and Yukio NISHIMURA

A new type of thermal-energy ion-beam apparatus has been constructed and applied to the study on ionization and dissociation processes of plasma processing gases. The total reaction rate constants and product ion distributions in the ion-molecule reactions of  $Ar^+$  and  $CO_2^+$  with halogenated methanes and aliphatic hydrocarbons were determined. The observed rate constants amounted to 23-130% of calculated values from Langevin or average-dipole-orientation theory. The product ion distributions suggested that charge transfer occurs through near-resonant electron jump at a long range. It was shown that the beam apparatus could also be applied to the reactions of the  $Ar_2^+$ ,  $ArN_2^+$  and  $N_4^+$ cluster ions with aliphatic hydrocarbons.

# 1.緒 言

プラズマプロセスは、近年、半導体を初めとする機能 性薄膜材料の合成や微細加工法として広範囲に使用され ている<sup>1)</sup>。高機能性材料の作成には、高制御の新プロセス の開発が必要であり、プロセスの設計にはプラズマ中で の原料ガスの分解素過程に関する基礎データが不可欠で ある。一般にプラズマプロセスでは、原料ガスは放電安 定化や反応促進のために希ガスで希釈して使用されるこ とが多い。これは、まずプラズマ中に反応性に富む希ガ スの準安定原子やイオンを生成させ、これと原料ガスと を反応させることにより、原料ガスを効率よく分解する ためである。一般に中性種の反応と比較してイオン種の 反応は、活性化エネルギーがゼロであることや遠距離で の双極子-双極子相互作用のために、反応速度が二桁以 上大きい。したがって、イオン種は例えプラズマ中で濃 度が薄くても薄膜作成に重用な役割を果たしている。

これまで気相中でのイオン-分子反応の研究手段として、放電フロー法、ドリフト管法、ビーム法等が使用さ

受理日 1997年9月16日 本論文を名誉教授 田代昌士先生に献呈する. れてきた<sup>3</sup>。これらのうち反応管中をイオン種を高速でフ ローさせる放電フロー法とドリフト管法は、プラズマプ ロセス解明に最も必要な熱エネルギー領域の研究に適用 できるが、作動圧力が高いために、二次反応の影響を受 けやすく、生成イオンの分岐比が、必ずしも反応初期分 布を反映しない点が欠点であった。一方、ビーム法は、 作動圧力が低いので、二次反応の影響は少ないが、入射 イオンのエネルギーを低下させるにつれてビーム強度が 著しく低下し、熱エネルギー領域の研究には適用が困難 であった。

最近、筆者らは放電フロー装置に低圧反応セルを結合 させることにより低圧下で熱エネルギー領域のイオン-分子反応の研究が可能な新しいイオン-ビーム装置を試 作した。試作装置を熱エネルギーでの Ar<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup> とハロゲ ン化メタンおよび低級炭化水素との電荷移動反応の研究 に適用し、プラズマエッチングに使用されているハロゲ ン化メタンおよびダイヤモンドを初めとする硬質炭素膜 の作成に使用されている脂肪族炭化水素のイオン化・分 解素過程について知見を得た<sup>3-14</sup>)。また試作装置を Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup> とハロゲン化メタンや脂肪族炭化水素との反 応にも適用し、最近特に注目されているファンデルワー ルスイオンの反応性を検討した<sup>15-18</sup>)。本稿では得られた 結果の代表例を紹介する。

九州大学機能物質科学研究所報告

### 2.実験装置および実験方法

#### 2.1 熱エネルギーイオンビーム装置

試作したイオンビーム装置の概略図を Fig.1 に示す。 装置は主にイオン生成部・反応部・質量分析部の三つの 部分から構成されている。イオン生成部で反応イオンを 生成し、反応部で試料と衝突させた。生じたイオンを検 出部で質量分析した。

一次イオンの生成・調整などを行うイオン生成部内は、 メカニカルブースタポンプ(排気容量 5000 l/min)で排 気し、この時の到達真空度は 8 × 10<sup>4</sup> Torr であった。 Ar'を反応イオンとする場合には、Ar'を高純度 Ar ガス の周波数 2.45 GHz、出力 100 W のマイクロ波放電によ り生成した。生成部内の圧力はデジタルピラニー真空計 で測定し、イオン生成時の圧力は 0.2~1.0 Torr であった。 放電により生じた反応イオンは、バッファーガス分子と の多数回衝突により脱励起され、反応部の入口ノズルに 至るまでに熱エネルギー分布になる。

希ガスのマイクロ波放電では Ar<sup>\*</sup> 以外に準安定希ガス 原子である Ar(<sup>3</sup>P<sub>02</sub>) も生成し、反応に関与する可能性が ある。両者の相対的寄与は、入口ノズル直後に設置した イオン捕集グリッドにより決定した。基底状態の Ar<sup>\*</sup> に は、エネルギーが近接する <sup>2</sup>P<sub>32</sub>(イオン-電子再結合エネ ルギー:15.76 eV) と <sup>2</sup>P<sub>12</sub>(15.92 eV) の二つのスピン-軌道状態が存在する。両状態の反応領域での存在比は、 Ar<sup>\*</sup>(<sup>2</sup>P<sub>32</sub>)/SF<sub>6</sub>反応では ArF(B,C) エキシマー、一方 Ar<sup>\*</sup>(<sup>2</sup>P<sub>12</sub>)/SF<sub>6</sub>反応では ArF(D) エキシマーが高選択的に 生成することを利用して決定した<sup>19,20)</sup>。本研究条件下では 放電フロー中に SF<sub>6</sub>を添加すると、ArF(B,C)エキシマー 発光だけが観測されたことから Ar<sup>\*</sup> は、すべて最低 <sup>2</sup>P<sub>32</sub> 状態にあると結論した。



Fig. 1. Thermal-energy ion-beam apparatus.

 $CO_2^+$  を反応イオンとする場合は、 $CO_2^+$  を放電フロー部 において A<sup>+</sup>(<sup>P</sup><sub>32</sub>)/CO<sub>2</sub> 反応により得た。一方、クラスタ ーイオン (Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub>)を反応イオンとする場合は放電 フロー中で Ar 活性種と N<sub>2</sub> を反応させ、その生成物をオ リフィスから低圧衝突室に断熱膨張させることにより得 た。クラスターイオンを高濃度で得るためにイオン生成 部の Ar/N<sub>2</sub> 混合物の圧力を高め、ノズルの径を小さくし、 液体窒素で Ar ガスを予備冷却した。

反応部は油拡散ポンプ(排気速度 4700 l/s)で排気し、 到達真空度は約 1×10<sup>-6</sup> Torr であった。イオン生成部で生 成した一次イオンの一部を直径 0.3-2mm のモリブデン 製ノズルを通して反応部に導き、ノズルから数センチ下 流で標的分子と反応させた。試料の導入にはマスフロー コントローラーを用い、流量の制御を行った。系内の圧 力は電離真空計により測定し、実験時の典型的な圧力は 1.0~3.0 × 10<sup>-3</sup> Torr であった。

検出部内はターボ分子ポンプ(排気速度 300 l/s)で排 気した。検出部内の圧力は電離真空計を用いて測定し、 到達真空度は約 1.0×10<sup>-7</sup> Torr、実験時の圧力は、1.0~ 2.0×10<sup>5</sup> Torr であった。イオンの抽出は、試料導入口か ら数センチ離れた直径 2 mm のサンプリングオリフィス を通して行った。この時、管の軸付近の流れを乱すこと なく、またイオンを能率よく抽出するため、オリフィス にモリブデン板を用いた。オリフィスを通過したイオン は、四重極質量分析計(日本真空技術社製 MSQ400 特 型)を用いて検出した。装置全体は、ノズル、オリフィ スを含めて全て接地されており、反応イオンは加速され ずに反応領域に到達し、生成イオンもサンプリングオリ フィスまで加速されずに到達する。オリフィスを通過し たイオンは、集束電極で集束後、四重極質量分析計の入 口へ導いた。この時、最高のイオン強度が得られるイオ ン集束電圧は 60 V であった。質量分析計により得られた 信号は、デジタル・ストレージ・オシロスコープ(ケン ウッド社製 DCS-8200 型) に取り込み、数十回の加算平 均を行った後に GP-IB を通してコンピューターに取り込 み、解析を行った。

#### 2.2 全反応速度定数および生成イオン分岐比の測定法

反応イオンである Ar<sup>+</sup> に対して試料(M)が過剰に存在 する条件では、イオン-分子反応(1)による Ar<sup>+</sup>の減衰は、 擬一次速度式(2)で表わされる。

		k,					
Ar <sup>+</sup> +	М	-	M⁺	$(\text{or } m_1^+ + m_2)$	+	Ar	(1)
I(Ar	:*) =	I <sub>0</sub> (Ar	*)exp	$(-k_r[M]t)$			(2)

ここで、m<sub>1</sub><sup>+</sup>、m<sub>2</sub> はフラグメントを示し、 I<sub>6</sub>(Ar<sup>+</sup>)、I(Ar<sup>+</sup>) は反応初期および試料導入時の Ar<sup>+</sup> のイオン強度、k, は 反応速度定数、[M] は試料ガスの濃度(流量)、t は反応時 間を表す。(2)式から ln[I(Ar')/I<sub>0</sub>(Ar')] を試料流量に対し てプロットすると、傾き -k,t の直線となる。本研究では 反応時間 t を正確に測定することが困難なために、反応 速度が既知の CO<sub>2</sub> との反応(3)を同一条件で測定し、(4) 式から反応速度を決定した。

 $Ar^{+} + CO_{2} \rightarrow CO_{2}^{+} + Ar$   $k_{3} = (5.6 \pm 1.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^{3} \text{s}^{-1}, ^{21,22}$ (3)

$$k_{r} = k_{3} \times \frac{\{\ln[I(Ar^{+})/I_{0}(Ar^{+})]M\}}{\{\ln[I(Ar^{+})/I_{0}(Ar^{+})]CO_{2}\}} \times \frac{[CO_{2}]}{[M]}$$
(4)

また CO<sub>2</sub><sup>+</sup> とクロロメタンとの全反応速度定数は、先に決定した Ar<sup>+</sup> とクロロメタンとの反応を参照して決定した。

一般に反応領域が十分低圧で単一衝突条件下で反応が 起こる場合には、得られた生成物イオンの分布は、反応 初期における分岐比を反映する。しかし、この条件が満 たされない状態、つまり一次イオンと試料との二次衝突 が起こり得る場合には、二次反応の寄与を考慮する必要 がある。本実験では、目的とする反応の分岐比および二 次衝突により生成した二次イオンの挙動を調べるために、 試料の各流量に対して得られた生成物イオン(一次イオン、 二次イオン)の強度の総和が 100 になるようにプロット し直し、流量ゼロへの外挿値から一次イオンの生成分岐 比を決定した。



**Fig.2.** Mass spectra obtaind from the  $Ar^+/CH_4$  raction obtained (a) without and (b) with the addition of  $CH_4$ .

全反応速度定数および生成イオン分岐比の実際の測定 例として Ar<sup>+</sup>/CH<sub>4</sub> 反応の結果を以下に示す。 Fig.2(a),(b) に試料 CH<sub>4</sub> 流量ゼロおよび 25 sccm で測 定した Ar<sup>+</sup>/CH<sub>4</sub> 反応の質量スペクトルを示す。(a)には反 応イオンである Ar<sup>+</sup> のピークのみが認められる。一方(b) では CH<sub>4</sub> の添加により Ar<sup>+</sup> のピークが約 1/3 に減少してい るのに対して、生成物イオンである CH<sub>4</sub><sup>+</sup>(n=2,3), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>(n=3,4,5) のピークが低マス側に出現している。(b) に見られる弱い m/Z=16 のピークは、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> ピークと CH<sub>3</sub><sup>+</sup> の <sup>13</sup>C 同位体ピークの可能性がある。前者であれば高 CH<sub>4</sub> 流量で下記の二次反応 <sup>21)</sup>で生成する CH<sub>5</sub><sup>+</sup> イオンが観測 されるはずである。

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$$
 (5)

しかし m/Z=17 の CH,<sup>+</sup> 二次イオンが検出されないこと から、このピークを後者の <sup>13</sup>CH,<sup>+</sup> ピークに帰属した。

**Fig.3(a),(b)** に反応イオンと生成物イオンのイオン 強度と生成イオン分岐比の試料ガス流量依存性を示す。 **Fig.3(a)** の Ar<sup>\*</sup> と CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> の減衰直線の傾きの比から



Fig. 3. The variation of (a) the reactant and product ion currents and (b) the branching ratios of ionic products with CH<sub>4</sub> flow for the Ar<sup>+</sup>/CH<sub>4</sub> reaction. As a reference, the decay of Ar<sup>+</sup> with the addition of CO<sub>2</sub> under the same experimental conditions is shown in (a).

#### 九州大学機能物質科学研究所報告

Ar<sup>+</sup>/CH<sub>4</sub> 反応の速度定数を  $(9.3 \pm 3.2) \times 10^{10}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> と 決定した。Fig.3(b) に示すように CH<sub>4</sub> 流量の増加ととも に一次イオンである CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> の分岐比が減少するのに 対して、二次イオンである C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>(n=3,4,5) の分岐比が増 大している。この結果と既知のメタン系のイオン一分子 反応データ<sup>21)</sup>から、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>(n=3,4,5) は下記の二次反応で生 成すると結論した。

$$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H + 2.05 \text{ eV}$$
(6a)  
$$\Rightarrow CH_2^+ + H + 2.65 \text{ eV}$$
(6b)

$$\rightarrow C_{2}H_{4}^{+} + H_{2} + 2.05 \text{ eV}$$
(60)  
$$\rightarrow C_{2}H_{4}^{+} + H_{2} + H_{2} - 0.10 \text{ eV}$$
(6c)

$$CH_{3}^{+} + CH_{4} \rightarrow C_{2}H_{5}^{+} + H_{2} + 1.15 \text{ eV}$$
 (7)

吸熱過程(6c)による C<sub>2</sub>H<sup>+</sup> の生成が観測されたことは、反応イオンが少なくとも 0.1 eV の内部エネルギーまたは 並進運動エネルギーを保持していることを示している。 一次イオンの初期生成分岐比は Fig.3(b)の生成イオン 分岐比の試料ガス流量依存性を試料ガス流量をゼロに外 挿することから決定した。

$Ar^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + Ar$	(85±1%)	(8a)
$\rightarrow$ CH, <sup>+</sup> + H, + Ar	$(15 \pm 1\%)$	(8b)

#### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Ar\* とハロゲン化メタンとの反応

希ガスとハロゲン化メタンの混合ガスは、プラズマエ ッチングに使用されている。しかし、新エッチングプロ セスの開発や設計に必要なエッチングガスの気相素反応 速度定数は、ほとんど知られていないのが現状である。 本研究では Ar<sup>\*</sup> とハロゲン化メタンとのイオン-分子反 応を検討し、反応機構を考察した。

CH<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>, CF<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>, CH<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub> 反応の全反応速度定数の測 定結果を(9)式から得られる Langevin-Gioumousis-Stevenson(LGS) 理論値<sup>23)</sup>または(10)式から得られる Average-Dipole-Orientation (ADO) 理論値<sup>24)</sup>と比較して Table 1 に示す。

$$k_{LOS} = 2 \pi e(\alpha/\mu)^{1/2}$$
(9)  
 $\alpha$ :分極率、 $\mu$ :換算質量

$$\mathbf{k}_{ADO} = 2 \pi \mathbf{e} [\alpha^{1/2} + C \mu_{D} (2/\pi kT)^{1/2}] / \mu^{1/2}$$
(10)  
C:パラメーター、 $\mu_{D}$ :永久双極子モーメント

Laudenslager 等<sup>27,23)</sup>のイオンサイクロトロン共鳴法による 希ガスイオンと簡単な分子とのイオン-分子反応速度の 測定によると、熱エネルギーでのイオン-分子反応速度 が速い反応系は、反応イオンの電子再結合エネルギーと 近共鳴のイオン状態が存在し、その状態へのイオン化の Franck-Condon 因子(FCF)が大きい場合といわれている。 ハロゲン化メタンの全反応速度の実測値は、イオン化の FCF にほとんど依存せず、理論値の 42-130% であった。 これより Ar<sup>+</sup> とハロゲン化メタンとの電荷移動反応は、 主として運動量移行を伴わない遠距離での電子移行によ り進行し、FCF は Laudenslager 等の指摘ほど反応速度を 決定する重要な因子ではないと結論した。Ar<sup>+</sup>/ CH<sub>4</sub>F 反応 では FCF が小さくても近共鳴に反応が進行するのは、反 応イオンの接近により形成される (Ar-CH<sub>4</sub>F)<sup>+</sup> 錯合体の

Table 1. Observed and calculated rate constants of the Ar<sup>+</sup> + halogenated methanes reactions at thermal energy

Reactions	k. (10 <sup>-9</sup>	cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>calc</sub> (10 <sup>-9</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{obs}/k_{calc}$	k(F,Cl) (10 <sup>-9</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
	Our work	Reference			
Ar⁺ + CH <sub>3</sub> F	$1.7 \pm 0.6$	1.55ª)	1.8	$0.94 \pm 0.33$	0.27
$Ar^{+} + CH_2F_2$	$1.9\pm0.7$	1.57 <sup>a)</sup>	1.7	$1.1\pm0.4$	1.7
$Ar^{+} + CHF_{3}$	$2.0\pm0.6$	1.38 <sup>a)</sup>	1.5	$1.3\pm0.5$	1.1
$Ar^{+} + CF_{4}$	$0.67\pm\!0.26$	$0.64\pm0.13^{\text{a})}$	0.88	$0.76\pm0.30$	0.67
		$0.70\pm0.26^{\text{b})}$			
$Ar^{+} + CF_{3}Cl$	$0.73 \pm 0.20$		1.1	$0.66 \pm 0.18$	0.73
$Ar^{+} + CF_2Cl_2$	$1.4\pm\!0.6$		1.2	$1.2 \pm 0.5$	1.4
$Ar^+ + CFCl_3$	$0.30\pm0.10$		1.3	$0.23 \pm 0.08$	0.30
$Ar^+ + CH_3Cl$	$1.3 \pm 0.5$		1.9	$0.68\pm0.26$	1.2
$Ar^+ + CH_2Cl_2$	$0.97\pm0.42$		1.7	$0.57\pm0.25$	0.92
$Ar^+ + CHCl_3$	$1.2\pm0.6$		1.5	$0.80\pm0.40$	0.37
$Ar^{+} + CCl_{4}$	$0.54 \pm 0.13$		1.3	$0.42 \pm 0.10$	0.33

<sup>4)</sup> Ref. 25, <sup>b)</sup> Ref. 26.

九州大学機能物質科学研究所報告

第11巻 第2号(1997)

C-H, C-F 結合が伸び、ポテンシャルエネルギーが下がり、 イオン化が可能になるためと考えられる。

Ar<sup>\*</sup> と各ハロゲン化メタンとの反応においてエッチン グに活性な F, Cl の生成速度 k(F,Cl) を Table 1 の最 終欄に示す。従来、半導体プロセスのエッチングガスと して広範囲に使用されてきたフロンガス (CF<sub>n</sub>Cl<sub>4n</sub>)は、オ ゾン層を破壊することから全廃されたので、フロンに代 わる新エッチングガスを検討する必要がある。本研究よ り、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> が新エッチングガスとし て有効であることがわかった。

Ar<sup>\*</sup> とハロゲン化メタンとの電荷移動反応の生成物分 岐比を高速電子衝撃(70 eV)<sup>30</sup>や光イオン化(21.21 eV)<sup>31)</sup>の 報告値とともに Table 2 に示す。反応の主生成物は、イ オン化が主として FCF により支配される高速電子衝撃や 光イオン化の場合とは異なり、Ar<sup>\*</sup> のエネルギー(15.76 eV) に近い出現電圧を持つフラグメントイオンである。 このことからも反応が並進へのエネルギー移動を伴わな い近共鳴的な過程で進行することが示唆された。

### 3.2 CO₂<sup>+</sup> とクロロメタンとの反応

**Table 3** に  $CO_2^+/CH_aCl_{4a}(n=0~3)$  反応で得られた全 反応速度定数を LGS または ADO 理論値とともに示す。  $CO_2^+$  反応で得られた速度定数は、**Table 1** に示した Ar<sup>+</sup> 反応の値と比較して小さい。これは、 $CO_2^+$ のエネルギー (13.78 eV) 付近には Ar<sup>+</sup> の場合と異なり FCF の大き い近共鳴状態が存在しないことと定性的に対応している。 しかし Ar<sup>+</sup> 反応の値に比べて最高約 50% しかその差は 認められないことを考慮すると、 $CO_2^+$  反応においても FCF は反応を支配する重要な因子ではないと結論できる。

 $CO_2^+/CH_4Cl_{+*}(n=0~3)$ 反応の代表例として、Fig.4 に  $CO_2^+/CH_4Cl$ 反応における各イオン強度および生成イオン 分岐比の試料流量依存性を示す。CH<sub>4</sub>Cl が高流量になると CH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> の分岐比が減少するのに対して、CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>, CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> の分岐比は増加している。この結果は、CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>, CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> の生成に次の二次反応が関与していることを示唆 している。

$CH_3^+ + CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl^+ + CH_4 + 0.58 \text{ eV}$	(11)
$CH_{Cl}^{+} + CH_{Cl}^{-} \rightarrow CH_{Cl}^{+} + CH_{Cl}^{-} + 0.26 \text{ eV}$	(12)

**Fig.4** から CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>, CH<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup> の初期生成分岐比とし て、それぞれ  $(33\pm5)$ %,  $(28\pm5)$ %,  $(39\pm5)$ % が得られた。 本研究で得られた生成分岐比は、**Table 4** に示した Copp らの Selected ion flow tube (SIFT) 法の測定結果 <sup>33)</sup>とは異 なる。SIFT 法では最高出現電圧を有する CH<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンが 全く検出されていないのは、前駆体の CH<sub>4</sub>Cl<sup>+\*</sup> が長寿命 のために、作動圧力の高い SIFT 法ではバッファーガスと の衝突により低エネルギー状態へ緩和するためであろう。



**Fig. 4**. The variation of the branching ratios of ionic products with CH<sub>4</sub>Cl flow for the  $CO_2^+/CH_3$ Cl reaction.

CH<sub>3</sub>Cl を電子衝撃や光イオン化した場合には、親分子 イオンの生成分岐比が半分以上を占め、CH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> は 4~5% と小さい。一方 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>Cl 反応では出現電圧か CO<sub>2</sub><sup>+</sup> の 電子再結合エネルギーに近い CH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup> が 67% を占 めており、電荷移動反応が主として近共鳴的に進行する ことを示唆している。CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 反応と Ar<sup>+</sup> 反応との最も顕著 な差は、CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 反応では Ar<sup>+</sup> 反応においては確認されなか った親分子イオンが検出されたことである。これは、CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 反応では、おそらく反応の余剰エネルギーの一部が生成 物ある CO<sub>2</sub> の振動や回転運動に移行するために非共鳴 的な反応チャンネルも開くためと推察される。その他の クロロメタンについても、生成物イオン分布から CO<sub>2</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>Cl 反応と同様に、生成イオンは近共鳴と非共鳴 的な反応の両方により生成すると予測される。

#### 3.3 Ar\*と炭化水素との反応

近年、ダイヤモンド膜を初めとする炭素膜の形成がプ ラズマCVD法<sup>34)</sup>やビーム法<sup>35)</sup>などにより行われ、硬質 で透過性のよい絶縁膜が得られている。CVD法の場合、 炭素源として種々の炭化水素(CH,, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>等)をAr等の希ガスで希釈して用いることが多い。 そのため、炭素膜形成過程の研究においては、各炭化水 素の単分子解離のみならず、希ガス活性種と炭化水素分 子との反応も考慮する必要がある。

本研究では、熱エネルギーイオンビーム装置を Ar と CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>m</sub>(m=2,4,6), C<sub>3</sub>H<sub>m</sub>(m=6,8), *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> と の反応に適用した。全反応速度と生成イオン分岐比の測 定結果を Table 5,6 にまとめた。全反応速度は、Ar の エネルギーと近共鳴なイオン状態が存在しない C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> で は遅いが、近共鳴なイオン状態が存在するその他の分子 では速く、LGS 理論値の 60-92% に相当した。生成物イ オンとして、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> では、フラグメンテーションがエネル ギー的に不可能なために親分子イオンのみが観測された か、その他の炭化水素分子ではフラグメントイオンが主

Reactant molecule	Product ion	Product ion Appearance potential (eV) <sup>a)</sup>		Branching fraction (%)			
			Ar⁺ (15.76 eV)	Electron (70 eV)	He(I) hv (21.21 eV)		
			Our work	Ref. 30	Refs. 31, 32		
CH.F	CH_F <sup>+</sup>	12.50	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	29.2	38.8		
3-	CH.F <sup>+</sup>	13.35	67±3	27.4	38.4		
	CHF <sup>+</sup>	14.78	14+2	2.9			
	CH.+	14.50	16+2	30.6	22.9		
	CH. <sup>+</sup>	13.90	3+1	5.3			
CH_F.	CH.F. <sup>+</sup>	12.70		3.8			
<u>-</u>	CHE. <sup>+</sup>	13.14	9+2	36.0			
	CF <sup>+</sup>	14.8		1.3			
	$CF^{+}$	18.8		10.4			
	CH F <sup>+</sup>	15.28	91+2	37.6			
	CHF <sup>+</sup>	17.20	/ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4 1			
CHF	CHF. <sup>+</sup>	13.86		0.5			
	CHF <sup>+</sup>	15 75	54 + 3	32.9			
	CF <sup>+</sup>	14 14	$46 \pm 3$	36.3			
	CF <sup>+</sup>	14.7	10 - 5	5 2			
	$CF^{+}$	20.2		17.8			
CF	CF <sup>+</sup>	15 56	100	77.2			
	$CF^+$	20.3	100	9.1			
•	$CF^{+}$	20.5		3.8			
CF CI	CF <sup>+</sup>	12.63	37+3	5.0 72.2			
	$CF_3$	15.0	$57 \pm 3$	17.1			
	$CF_2CI$	12.0	05 - 5	0.5			
	CFC1 <sup>+</sup>	14.5		0.5			
CE CI	CF CI <sup>+</sup>	17.5	31+7	62 3			
	CFCL <sup>+</sup>	14.0	$51 \pm 2$ $60 \pm 2$	12.5			
CECI	CFCl <sup>2</sup>	11.07	$\frac{09 \pm 2}{75 \pm 4}$	77.0			
CI CI <sub>3</sub>	$CC1^{+}$	11.97	$75 \pm 4$	77.0			
CCI	CCI +	12.77	$2J \pm 4$	<b>9</b> 0 1	72 5		
	CCI <sub>3</sub>	11.07	$01 \pm 2$	00.1 11 1	75.5		
CH CI	CU CI+	11.4	<u> </u>	52.2	20.3		
Chi3Ch		12.00	0+5	53	4.2		
		12.90	9-5	5.5	4.4		
	CH <sup>+</sup>	13.87	01 + 5	33.5	26 1		
	CH <sup>+</sup>	14.6	91 <u>-</u> J	33.5	20.4		
	$Cl_2$	16.6		3.2			
CHICI		11 22	5+2	35.5			
	$CH_2CI_2$	12.80	$5 \pm 2$	463			
		12.09	95 - 5	40.3			
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		4.1 Ω Λ			
				0.4 57			
		11.6	$21 \pm 2$	5.1			
CHCI3		11.0	31 ± 3	02.9			
•		12.2	(0 + 2	2.3			
		15.5	09±3	17.7			
	CHCI	17.5	· · · ·	1.1			
	Cl	22.0		9.4			

**Table 2**. Product ion distributions in the dissociative charge-transfer reactions of Ar<sup>+</sup> with halogenated methanes at thermal energy, in electron-impact ionization, and He(I) photoionization

<sup>a)</sup>Refs. 5, 29

九州大学機能物質科学研究所報告

第11巻 第2号(1997)

Reactions	k <sub>obs</sub>	k <sub>calc</sub>	k <sub>obs</sub> /k <sub>calc</sub>
	$(10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s})$	-1)	
CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> Cl	$0.87 \pm 0.37$	1.8	$0.48 \pm 0.21$
$CO_2^+ + CH_2Cl_2$	$0.67 \pm 0.31$	1.6	$0.42 \pm 0.19$
CO₂⁺ + CHCl₃	$0.91 \pm 0.41$	1.5	$0.61 \pm 0.27$
$CO_2^+ + CCl_4$	$0.49\pm0.16$	1.3	$0.38 \pm 0.12$

**Table 3.** Observed and calculated rate constants of the  $CO_2^+$  + chloromethanes reactions at thermal energy

反応が Ar<sup>+</sup> のエネルギー (15.76 eV) に近い 15.3-15.5 eV のイオン状態への近共鳴電荷移動で進行することを明ら かにした。これより反応で放出されるエネルギーの 85-95% がイオンの内部エネルギーに移行し、残りが生成物 の並進エネルギーへ移行することがわかった。C<sub>2</sub>L では 例外的に大きな運動量移行を伴う親分子イオンの生成も 認められたが、その分岐比はわずか 4% に過ぎず、主反 応過程ではなかった。

 $C_4H_{10}$ の二つの異性体 (n- $C_4H_{10}$ , *iso*- $C_4H_{10}$ )の構造の相違 に伴う反応機構の変化について比較検討した。その結果、

**Table 4.** Product ion distributions in the dissociative charge-transfer reactions of  $CO_2^+$  with chloromethanes at thermal energy, electron-impact ionization, and He(I) photoionization

Reactant molecule	Product ion	Product ion Appearance potential (eV) <sup>a)</sup>		Bran	ching fraction (	%)
			C (13.7	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> 78 eV)	Electron (70 eV)	He(I) hv (21.21 eV)
			Our work	Ref. 32	Ref. 30	Ref. 31
CH,Cl	CH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	11.26	$33\pm5$	$60\pm10$	53.2	69.4
	CH <sub>2</sub> C1 <sup>+</sup>	12.98	$28 \pm 5$	$40\pm10$	5.3	4.2
	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	13.87	$39\pm5$		33.5	26.4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.33	$25\pm3$		35.5	
	CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.12	8±3			
	CH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	12.89	67±2		46.3	
CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.6	100		62.9	
-	CC1 <sup>+</sup>	15.5			17.7	
CCl₄	CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	11.67	100		80.1	
	$CCl_2^+$	15.4			11.0	

<sup>a)</sup>Ref. 29.

Table 5.Observed and calculated rate constants of the Ar\*+ aliphatic hydrocarbon reactions at thermal energy

Reactions	k <sub>obs</sub>	k <sub>calc</sub>	$k_{obs}/k_{calc}$
	$(10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s})$	<sup>1</sup> )	
Ar <sup>+</sup> + CH₄	$0.93\pm0.32$	1.1	$0.85\pm0.29$
$Ar^+ + C_2H_2$	$0.42 \!\pm\! 0.14$	1.1	$0.38 \pm 0.13$
$Ar^+ + C_2H_4$	$1.1\pm0.4$	1.2	$0.92 \pm 0.33$
$Ar^+ + C_2H_6$	$0.92\pm0.30$	1.2	$0.77 \pm 0.25$
$Ar^+ + C_3H_6$	$0.94 \pm 0.33$	1.3	$0.72 \pm 0.25$
$Ar^+ + C_3H_8$	$0.78\pm0.27$	1.3	$0.60 \pm 0.21$
$Ar^+ + n - C_4 H_{10}$	$0.79 \pm 0.28$	1.4	$0.57 \pm 0.20$
$Ar^+ + iso - C_4H_{10}$	$0.86 \pm 0.31$	1.4	$0.62 \pm 0.22$

生成物であった。

Ar<sup>+</sup> と CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> との反応では、生成イオンの分 岐比を光電子 – 光イオン同時計測法の結果<sup>36,37)</sup>と比較し、 以下の例のように、たとえエネルギー的には可能であっ ても結合の大規模な再配列を伴う反応の分岐比は小さい という結果が得られた。

$$(H_{3}C-C_{2}H-CH_{2}-CH_{3})^{+} \rightarrow H_{3}C-CH_{2}^{+} + C_{2}H_{5} (C_{2}H_{4} + H)$$
36% (13)

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ H_{3}C-CH_{2}^{+} \rightarrow H_{3}C-CH_{2}^{+} + C_{2}H_{5} (C_{2}H_{4} + H) \\ H_{3}C-CH_{2}^{+} - CH_{2}^{+} + C_{2}H_{5} (C_{2}H_{4} + H) \end{array}$$
(14)

**3.4** A r ₂<sup>+</sup>、A r N ₂<sup>+</sup>、N ₄<sup>+</sup>と低級炭化水素とのイオン-分 子反応

ファンデルワールス結合で弱く結合したクラスターイ オンは、最近特に注目されているが、その反応性は、2 ~4原子から成る簡単なクラスターイオンでも不明な点 が多い。本研究で開発したイオンビーム装置を熱エネル ギー(0.039 eV)での Ar/N<sub>2</sub>系のクラスターイオン (Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>,

Reactant	Product ion	Appearance	Branching fraction (%)			
molecule		potential (ev) /	Ar⁺ (15.76 eV)	PH (15.76 eV)	EPICO (15.3 -15.5 eV)	
			Our work	Re	f. 36, 37	
CH	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.70	0	0	0)	
•	CH,⁺	14.30	85±1	68	85 15.3 eV	
	CH,⁺	15.18	$15\pm1$	32	15 J	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$C_2 H_2^+$	11.40	100			
	$C_2H^+$	17.22	0			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$C_2H_4^+$	10.51	4±1	0	0 ]	
	$C_2H_3^+$	13.28	76±1	80	79 👌 15.5 eV	
	$C_2H_2^+$	13.12	$20 \pm 2$	20	21	
C₂H₅	$C_2 H_6^+$	11.52	0	0	0 ]	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.46	8±1	0	6	
	$C_2H_4^+$	11.87	$22 \pm 1$	17	27 \ 15.4 eV	
	$C_2H_3^+$	14.63	42±1	55	47	
	$C_2H_2^+$	14.47	$23 \pm 1$	23	16	
	CH₃⁺	13.59	$5\pm1$	5	4 J	
C,H	C₃H₅⁺	9.73	0			
	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	11.85	5±1			
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11. <b>46</b>	0			
	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	14.24	69±2			
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.47	0			
	$C_2H_4^+$	15.01	0			
	$C_2H_3^+$	12.97	$26\pm1$			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	10.95	0			
	$C_3H_7^+$	12.32	0			
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	11.01	0			
	C,H,+	13.14	9±2			
	С,Ң,⁺	12.05	$25\pm2$			
	$C_2H_4^+$	11.53	$10\pm1$			
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	14.29	$52 \pm 3$			
	$C_2 H_2^+$	14.14	4±1			
$n-C_4H_{10}$	$C_4 H_{10}^+$	10.55	0			
	C,H,+	11.65	0			
	$C_4H_7^+$	12.51	0			
	$C_3H_7^+$	11.19	0			
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	11.16	0			
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ⁺	13.40	22			
	$C_3H_3^+$	14.96	0			
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.55	36			
	$C_2 H_4^+$	11.65	10			
	$C_2 H_1^+$	13.66	32			
	C,H,⁺	13.52	0			
	CH	13.35	0			
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C,H <sub>0</sub> <sup>+</sup>	10.57	0			
4 10	C,H, <sup>+</sup>	11.60	0			
	C,H,+	15.33	0			
	C,H,⁺	11.23	1			
	C,H,⁺	10.93	2			
	Ċ,H.⁺	14.55	42			
	Ċ.H.⁺	15.05	0			
•	C.H.*		0			
	C.H.+	13.80	7			
	C.H.+	11.65	2			
	C.H.+	13.75	46			
	CHL <sup>+</sup>	14.75	0			

**Table 6.** Product ion distributions in the dissociative charge-transfer reactions of  $Ar^+$  with aliphatic hydrocarbons at thermal energy and photoionization

\*)Ref. 29.

九州大学機能物質科学研究所報告

ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup>) と低級炭化水素 [CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (n=2,4,6)] との反 応にも適用した。

各クラスターイオンと炭化水素との全反応速度定数を 反応イオン中に含まれる Ar<sup>\*</sup>の反応を参照して決定した (**Table 7**)。全反応速度は近共鳴イオン状態が存在しな い  $C_2H_2$  では他の炭化水素分子よりも遅いが、その他の分 子では (0.62-1.3) × 10<sup>\*3</sup> と速い。ほぼ同一の再結合エネ ルギーを有する  $Ar_2^*$ ,  $ArN_2^*$ ,  $N_4^*$ の中で、 $Ar_2^*$ が電荷移動 のみ起こすのに対して、 $N_4^*$ は配位子交換反応を起こすこ とが簡単な分子との反応で知られている <sup>33)</sup>。

#### 反応例:

$Ar_2^+ + CH_4$	$\rightarrow$ CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2Ar	(15)
$N_4^+ + CH_4$	$\rightarrow$ N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	(16a)
	$\rightarrow$ CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2N <sub>7</sub>	(16b)

混合クラスター ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>の反応性は、これまで不明であったが、本研究において ArN<sub>2</sub><sup>+</sup> が主反応イオンである条件でも電荷移動反応の生成物しか観測されなかった。

$$ArN_{2}^{+} + CH_{4} \rightarrow CH_{4}^{+} + Ar + N_{2}$$
(17)

よって  $ArN_2^+$  の反応性は  $Ar_2^+$  に近いことがわかった。  $ArN_2^+$  の反応性が  $N_1^+$  よりも  $Ar_2^+$  に近い理由の一つとし て、 $ArN_2^+$  の電荷 84% が Ar 原子側に偏在している <sup>39)</sup>こ とが挙げられる。

Table 7. Total rate constants of the ion-molcule reactionsof  $Ar/N_2$  cluster ions with aliphatic hydrocarbons at thermalenergy

Reagen	it .	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C₂H₄	C₂H₅
Ionizat	ion potential				
	(eV)	12.7	11.40	10.51	11.52
Reacta	nt				
$\operatorname{Ar_2^+}$	(14.5 eV)	1.3(-9) <sup>a)</sup>	1.4(-10)	8.1(-10)	7.0(-10)
ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(14.6 eV)	9.0(-10)	6.8(-10)	8.5(-10)	9.8(-10)
N4 +	(14.51 eV)	1.2(-9)	1.3(-10)	6.2(-10)	6.2(-10)
- 1					

<sup>a)</sup> (-n) indicates  $\times 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>.

#### 4. 結 言

熱エネルギーイオンビーム装置を試作し、次世代の半 導体プロセス技術の開発に不可欠な放電プラズマ中での 半導体プロセスガスのイオン-分子反応の研究に適用し た。質量スペクトル法でイオン種の生成速度定数並びに 生成分布を求め、イオンの生成・分解機構を明らかにし た。 Ar<sup>+</sup> とハロゲン化メタンや低級炭化水素との反応を系 統的に研究した。その結果、これまで熱エネルギー領域 のイオン-分子反応の研究に広く使用されてきた SIFT 法の生成分岐比は、動作圧が高いために初期生成分岐比 を与えない場合があることがわかった。 Ar<sup>+</sup> 反応では、 Franck-Condon 的に有利な基底イオン状態への遷移確率 が大きい光イオン化法や電子衝撃法とは異なり、近共鳴 的な励起イオン状態への遷移確率が大きいことを見いだ した。本研究は、Ar<sup>+</sup> 反応によるハロメタン類のイオン化 が、光や電子によるイオン化とは大きく異なることを示 すものであり、熱エネルギーのイオンを使用すると、従 来の光や電子では生成不可能なイオン状態を生成可能な ことがわかった。

原子イオンと多原子分子イオンの反応性の違いを調べ るために Ar<sup>+</sup> の質量数に近い CO<sub>2</sub><sup>+</sup> を反応イオンとして 用い、クロロメタンとの電荷移動反応について検討した。 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 反応では近共鳴反応のみならず、非共鳴反応も同時 に生じ、Ar<sup>+</sup> 反応では検出されない親分子イオンも確認さ れた。これは多原子分子イオンでは内部自由度が多いた めに、余剰エネルギーの一部が多原子分子自体の振動や 回転エネルギーに移行するために、非共鳴反応の確率が 増大するためと結論した。さらに本研究装置を Ar/N<sub>2</sub> 混 合クラスターイオンと炭化水素との反応にも適用し、反 応速度を決定した。各反応の生成物イオン分布を比較し、 ArN<sub>2</sub><sup>+</sup> の反応性は N<sub>4</sub><sup>+</sup> とは異なり、Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> に近いことを明 らかにした。

本研究で開発したイオンビーム装置は、10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup> A と いう極めて高濃度のイオンビームを発生させることが可 能であり、今後さらにプラズマプロセスの制御に不可欠 な他のイオン-分子反応への広範囲な応用が期待される。

本研究を遂行する際には 九大総理工 分子工学専攻 活 性種解析学講座に在籍された田村(旧姓河野)裕之、現 出光興産)、船津 剛(現 NEC)、松村健一(現積水化 学)、相澤将人(現ユタ大学)の各氏の協力を得た。こ こに感謝の意を表します。また本研究の一部は機能物質 科学研究所奨励研究費、三菱財団、旭硝子財団、岩谷直 治記念財団、昭和シェル石油環境研究助成財団、分子科 学奨励森野基金、文部省科学研究費[試験研究 B(No. 02555170)、基盤研究 B(Nos. 0643026, 09440201)]の助 成により行われたものであることを記し謝意を表します。

## 文 献

- 光・プラズマプロセシング、明石和夫、服部秀三、松本 修編、日刊工業新聞社 (1987).
- 2) Techniques of Chemistry, edited by J. M. Farrar and W. H. Saunders, Jr., John Wiley & Sons, New York (1988).

- 3) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, Y. Nishimura, and H. Obase, J. Chem. Phys., 96, 3649 (1992).
- 4) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, and Y. Nishimura, Chem. Phys. Lett., 192, 362 (1992).
- 5) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., 97, 8216 (1992).
- M. Tsuji, H. Kouno, K. Matsumura, T. Funatsu, Y. Nishimura, H. Obase, H. Kugishima, and K. Yoshida, J. Chem. Phys., 98, 2011 (1993).
- 7) M. Tsuji, T. Funatsu, K. Matsumura, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., **99**, 4526 (1993).
- む 正治、松村健一、船津 剛、河野裕之、西村幸雄、 尾場瀬 宏、香川慎二、金高康仁、釘島浩史、吉田浩 一, 質量分析, 41, 63 (1993).
- 9) M. Tsuji, K. Matsumura, T. Funatsu, and Y. Nishimura, H. Obase, S. Kagawa, and Y. Kanetaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 2864 (1993).
- M. Tsuji, K. Matsumura, T. Funatsu, Y. Nishimura, and H. Obase, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 135, 165 (1994).
- 辻 正治、旭硝子財団研究成果報告, 1993 年度自然科 学-特別研究, 49 (1993).
- 12) 迁 正治、岩谷直治記念財団報告書, 平成8年度, 19, 77 (1996).
- 13) 辻 正治、岩谷直治記念財団報告書,平成9年度,20, 24 (1997).
- 14)昭和シェル石油環境研究助成財団助成研究成果報告書,平成8年度,印刷中(1997).
- 15) M. Tsuji, K. Matsumura, H. Kouno, T. Funatsu, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., 99, 6215 (1993).
- 16) M. Tsuji, K. Matsumura, H. Kouno, T. Funatsu, and Y. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 1781 (1994).
- 17) M. Tsuji, K. Matsumura, H. Kouno, M. Aizawa, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., 101, 8687 (1994).
- 18) M. Tsuji, K. Matsumura, M. Aizawa, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., 102, 4842 (1995).
- 19) M. Tsuji, M. Furusawa, and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 363 (1990).
- 20) M. Tsuji, M. Furusawa, and Y. Nishimura, J. Chem. Phys., 92, 6502 (1990)
- 21) Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, and A. Viggiano, Gas-Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants

through 1986, Maruzen, Tokyo (1987).

- 22) R. J. Shul, B. L. Upschulte, R. Passarella, R. G. Keesee and A. W. Castleman Jr., J. Phys. Chem., 91, 2556 (1987).
- 23) G. Gioumousis and D. P. Stevensen. J. Chem. Phys., 29, 292 (1958).
- 24) T. Su and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 17, 211 (1975).
- 25) M. Chau and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 24, 191 (1977).
- 26) E. R. Fisher, M. E. Weber, and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys., 92, 2296 (1990).
- 27) J. B. Laudenslager, W. T. Huntress Jr., M. T. Bowers, J. Chem. Phys., 61, 4600 (1974).
- 28) V. G. Anicich, J. B. Laudenslager, W. T. Huntress Jr., and J. H. Futrell, J. Chem. Phys., 67, 4340 (1977).
- (a) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, Suppl. 1 (1977).
  (b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. E. Bartman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, Suppl. 1, Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry (1988).
- 30) A. Cornu and R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data (Heiden & Son Limited, London, 1966).
- 31) J. H. D. Eland, R. Frey, A. Kuestler, H. Schulte, and B. Brehm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 22, 155 (1976).
- 32) W. Kischlat and H. Morgner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 35, 273 (1985).
- 33) N. W. Copp, M. Hamdan, J. D. C. Jones, K. Birkinshaw, and N. D. Twiddy, *Chem. Phys. Lett.*, 88, 508(1982).
- 34) H. Vora and T. J. Moravec, J. Appl. Phys., 52, 6151, (1981).
- 35) S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys., 42, 2953, (1971).
- 36) R. Stockbauer, J. Chem. Phys., 75, 23 (1983).
- 37) R. Stockbauer and M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 62, 4862 (1975).
- 38) D. Smith, N. G. Adams, and T. M. Miller, J. Chem. Phys., 69, 308 (1978).
- 39) K. Hiraoka, T. Mori, and S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.*, 187, 7 (1992).