

Dissociation of the group IV compounds by collisions with metastable rare-gas atoms

西村, 幸雄
九州大学機能物質科学研究所

辻, 正治
九州大学機能物質科学研究所

関谷, 博
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6577>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (2), pp.89-96, 1991-03-30. Institute of Advanced Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



励起原子による分子の励起・解離過程

西村 幸雄・辻 正治・関谷 博

Dissociation of the group IV compounds by collisions with metastable rare-gas atoms

Yukio NISHIMURA, Masaharu TSUJI and Hiroshi SEKIYA

The reactions of rare-gas metastables are of considerable interest because of importance in the plasma chemical vapor deposition as well reaction dynamics. Exit channels and their cross sections have been determined for the reactions with the group IV compounds. Dissociation processes of these reactions have been discussed. Only a few products can be detected in emission and laser-induced fluorescence. It is pointed out that channels leading to unstable species with more than three atoms are major exit ones.

1. はじめに

化学的気相析出法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) による薄膜形成過程は、(1)気相における分子の励起・解離・イオン化、(2)気相化学種の基板表面への拡散、吸着、(3)気相化学種と表面吸着種間あるいは吸着種間の基板表面での反応、を経由して起きる。薄膜形成過程を解明し、制御するには、上記の三つの過程の素反応を明らかにし、その支配因子を知ることが不可欠である。プラズマCVDは a-Si:H やダイヤモンド状薄膜生成等の有用な方法として用いられているが、そのプロセスを制御し希望する物性をもった薄膜を形成させるまでには至っていない。プラズマプロセスにおいては、度々希ガスとの混合系が用いられる。このような系では、プラズマ形成過程で生成した希ガス準安定原子が分子の励起・解離過程に重要な役割をしている。希ガス準安定原子のエネルギーは希ガスによって異なる。希ガス準安定原子と分子との反応過程については数多くの研究がなされ、どのようなプロセスが起こるかが分かっている。その反応過程は希ガス準安定原子の励起エネルギーと分子のイオン化ポテン

シャルより小さい場合と大きい場合とに分類される。前者では、分子の励起・解離が主反応であり、Ar, Kr, Xeの準安定原子ではこのような例が多い。後者ではペニングイオン化または解離性ペニングであり He, Neの準安定原子の反応がこれに相当する。しかしながら、反応性ガスを含むプラズマを制御するには全反応速度定数 (反応断面積) 及び出口チャネル毎の分岐比を知らねばならない。Table 1 にプラズマCVDに利用されるIV族化合物について反応断面積を示している。シラン、ジシラン、ゲルマン等については最近決定された。Table 1 から明らかなように、IV族化合物の全反応断面積に関するデータは十分とは言えないが、かなりの分子について測定がなされている。ところが、出口チャネルに関する研究はメタンのような簡単な生成物についてさえ生成物の一部が同定され、その生成断面積が決定されているに過ぎない。そこで、機能制御分野では、希ガス準安定原子とIV族化合物との反応の出口チャネルを明らかにし、プラズマCVDプロセスを制御を目的とした基礎的研究を行っている。ここでは、Ar($^3P_{2,0}$)とIV族化合物との反応を中心に現在まで得られた結果と研究の現状を述べる。

Table 1 Quenching rate constants (cross sections)^{a)}

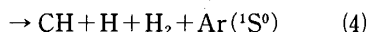
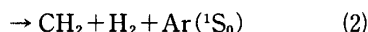
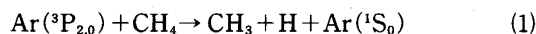
Molecule	$k_q (10^{-11} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}) (\sigma_0 (\text{\AA}^2))$			
	Ar(³ P ₂)	Ar(³ P ₀)	He(2 ³ S)	He(2 ¹ S)
CH ₄	33(45)	55(74)	19(14) 14(9.8) ^{b)}	37.5(26.8)
CH ₃ F	34(58)			
CH ₃ Cl	75(140)		82(63)	
CH ₃ Br	85(180)			
CH ₃ I	130(290)			
CH ₂ F ₂				
CH ₂ Cl ₂	85(180)	99(77)		
CHF ₃	31(64)			
CHCl ₃	105(230)			
CF ₄	4(8)			
CCl ₄	54(120) ^{c)}	73(163) ^{c)}	120(99)	
C ₂ H ₆	66(109)	62(102)	38(28)	
SiH ₄	60 ⁹ (102) ^{d)}	59.7(100) ^{d)}	24(18) ^{e)}	80(60) ^{e)}
SiH ₂ F ₂				
SiH ₂ Cl ₂				
SiHF ₃				
SiHCl ₃				
Si ₂ H ₆			54(42) ^{e)}	136(105) ^{e)}
GeH ₄	50 ² (102) ^{d)}	52.6(107) ^{d)}	34(26) ^{d)}	90(70) ^{d)}

a) Otherwise stated, the data are abstracted from "Kagaku Benran, 3rd. Ed., "Maruzen, Tokyo (1984), p. 375(II). b) Ref. 21. c) Ref. 10. d) Ref. 23. e) Ref. 24.

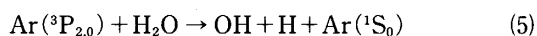
2. Ar(³P_{2,0})との反応

2.1 メタン

Ar(³P_{2,0}) とメタンとの反応でエネルギー的に許容される反応は、



である。Balamuta ら¹⁾は反応によって生成する水素原子を共鳴蛍光により定量し、その生成量を統計的に評価することによって、反応(3)の分岐比を0.65±0.12と決定している。著者らは反応(4)によって生成するCHラジカルをレーザー誘起蛍光法を用いて検出し、その分岐比を0.08決定した。²⁾ その際、標準反応として反応(5)を用いた。



$$k_5 = 2.59 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \quad (3)$$

これらの結果より、反応(1)と(2)が0.27±0.12の分岐比で生成していることになる。反応(4)によるCHラジカルが基底電子状態にあるのに対して、反応(1),(2)によ

て生成するCH₃, CH₂ラジカルは電子励起状態を生成するに十分な余剰エネルギーを有している。しかしながら、CH₃ラジカルの最低電子励起状態は反発型であり、一旦生成しても直ちにより小さなフラグメントに解裂するであろう。発光及びレーザー誘起蛍光として観測することは不可能である。他方、CH₂ラジカルでは結合型の電子励起状態が知られている。スピン保存則が成立しているとする反応(2)によって生成するCH₂ラジカルの電子状態は三重項状態でなければならない。CH₂ラジカルの三重項-三重項遷移 ($\tilde{\text{B}}^3\text{A}_2 - \tilde{\text{X}}^3\text{B}_1$) が知られているが、 $\text{B}^3\tilde{\text{A}}_2$ 状態はエネルギー的に生成し得ない。B-X 遷移は真空紫外領域 (141.5nm) にあり、レーザー誘起蛍光スペクトルによる $\tilde{\text{X}}^3\text{B}_1$ の検出も现阶段では実験的に困難である。一方、反応(3)においては2個の水素原子が生成するためCH₂ラジカルの一重項状態、 b^1B_1 , a^1A_1 状態の生成が可能になる。a-X 遷移は禁制遷移である。許容遷移であるb-a 遷移について発光スペクトル及びレーザー誘起蛍光による検出を試みたが観測されなかった。その理由としてb状態の放射寿命が長い (~15μsec) ため、その放射寿命内に観測領域を通過している可能性を除外することはできない。一方、CH₂ラジカルが検出されないのは反応(2), (3)によって生成するCH₂が $\tilde{\text{X}}^3\text{A}_1$ 状態にある可能性も大きい。

Table 2 にいくつかの励起源によるメタンの分解過程の出口チャネルの分岐比を示した。Ar(³P_{2,0})と匹敵するエネルギー領域 (104.8~106.7nm) での光分解では分岐比0.23でCHラジカルが生成する。この値はAr(³P_{2,0})との反応における分岐比よりはるかに大きい。光分解ではメタンの一重項励起状態を経由するのに対してAr(³P_{2,0})との反応においてはメタンの三重項状態を経由することを反映しているものと考えられる。Table 2 から明らかのように、メタンのような簡単な化合物においてもXe(³P₂), e⁻ (100eV) との反応の場合を除いて出口チャネルの分岐比は明らかにはなっていない。

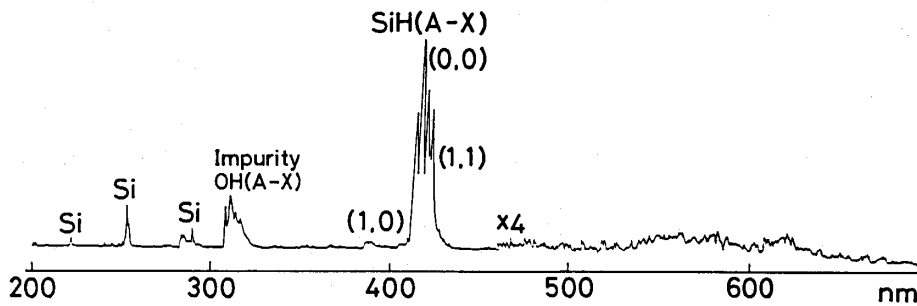
2.2 シラン

シランの励起・解離過程は、a-Si:H薄膜形成と関連した重要な反応である。Fig. 1にAr(³P₂)との反応において観測される発光スペクトルを示している。³⁾ スペクトルはSiH(A²Δ-X²Π)発光とSi原子線の発光から成っている。Si原子線の始状態は4s¹Π, 3d¹Π, 4s³Π, 3p³Π, 3p³D及び3d³Fである。エネルギー論的な考察から、SiH(A)ラジカル及びSi*は、それぞ

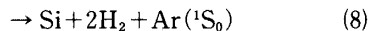
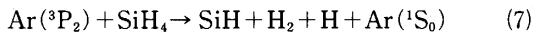
Table 2 Branching fractions for dissociation channels in the reactions of CH₃

Channel	Ar(³ P _{2,0})	Xe(³ P ₂)	hν (nm)			e ⁻ 100eV
			104.6-106.7	121.6	123.6	
CH ₃ +H	—	0.98±0.02 ^{a)}	—	—	—	0.23 ^{d)}
CH ₂ +H ₂	—	0.02±0.02 ^{a)}	—	—	0.4-0.5 ^{e)}	0.04 ^{d)}
CH ₂ +2H	0.65±0.12 ^{a)}	—	—	0.45 ^{d)}	—	—
CH+H ₂ +H	0.08 ^{b)}	—	0.23 ^{c)}	—	0.06 ^{c)}	0.07 ^{d)}

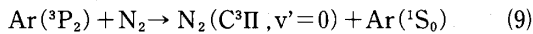
a) Ref. 1. b) Ref. 2. c) Ref. 4. d) Ref. 5, the branching fraction (CH₂+H₂/CH₂+2H)≃1. e) Ref. 6. f) Ref. 7, estimated from cross sections for formation of CH₃(1.2), CH₂(0.2), CH(0.1) and total ionization cross section (3.8) (units are in cm⁻¹).

Fig 1 Emission spectrum resulting from the reaction of Ar(³P_{2,0}) with SiH₄.

れ, 反応(6), (7)により生成する。



SiH(A)及びSi*の発光(生成)生成速度定数は, 反応(9)を標準反応として,

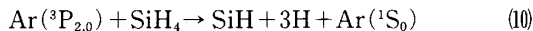


$$k_5 = 2.75 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ } ^9$$

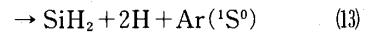
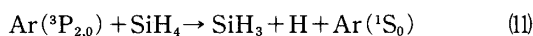
それぞれ, $2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定された。⁹⁾ レーザ誘起蛍光法により決定されたSiH(X)

ラジカルの生成速度定数は $2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である。

2) SiH(X)の生成過程は, 反応(7)のほかに反応(10)によっても生成しうるが, それらの間の相対分岐比は分かっていない。



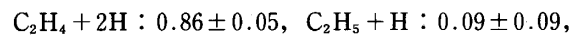
最近, 篠野ら²³⁾により Ar(³P₂), Ar(³P₀)とシランとの全反応速度定数が報告された。その結果に基づいて求めた分岐比は, Si*0.3%, SiH(A)3.9%, SiH(X)4.5%である。これらの結果は, 90%以上の出口チャンネルがわかっていないことを示している。エネルギー的に可能な他の出口チャンネルは, SiH₃ラジカル及びSiH₂ラジカルを生成するチャンネル(反応(11)~(13))と基底状態のSi原子を与えるチャンネルである。



SiH₃ラジカルの第一電子励起状態はCH₃ラジカルの場合と同様に, 反発型である。SiH₂ラジカルについては $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1 - \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ 遷移が知られている。しかしながら, 発光スペクトルあるいはレーザ誘起蛍光として検出はなされていない。このことは, 反応(12)あるいは(13)で生成するSiH₂ラジカルが励起三重項状態($\tilde{\text{a}}^3\text{B}_1$)にある可能性を示唆している。

2.3 他のIV族水素化物

Ar(³P_{2,0})とエタンとの反応の出口チャンネルは,



(CH₃+CH₃とC₂H₄+H₂): 0.04±0.04であると報告されている¹⁾。CH(X)ラジカルを与えるチャンネルの分岐比は非常に小さく, CH(A)は生成しない²⁾。これに対して, ジシランからはSiH(X)及びSiH(A)を, それぞれ, $(4.7 \pm 2.4) \times 10^{-11}$, $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の速度定数で生成する。SiH(X)ラジカルの生成速度定数はエタンからのCH(X)ラジカルの値より一桁以上大きい。また, メタンに比べてSiH(X)がSiH(A)より大きな相対速度を有することは非常に興味深い。

同様に, ゲルマンとの反応についても検討した。生成物中検出できたのはGe原子の励起状態(Ge*)とGeH(A)ラジカルのみである。Ar(³P₂)との反応による生成速度定数は, それぞれ, 7.1×10^{-12} , $1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$

Table 3 Branching fractions of products in the reactions of Ar(³P_{2,0}) with halomethanes

Product	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	CH ₃ F	CH ₂ F ₂
CH(X)	0.01	<0.01	<0.01	—	~0.12	— ^{a)}
CH(A)	trace	trace	trace	—	—	—
CCl(X)	0.01	0.03	0.07	0.12	—	—
CCl ₂ (A)	—	—	—	0.01 ^{b)}	—	—
ArCl*	—	—	—	0.05 ^{b)}	—	—
	0.42 ^{c)}	0.26 ^{c)}	0.15 ^{c)}	0.20 ^{c)}	—	—
	0.65±0.08 ^{d)}	0.42±0.03 ^{d)}	0.27±0.03 ^{d)}	0.12 ^{d)}	—	—
Ions	0.70±0.20 ^{e)}	0.30±0.06 ^{e)}	0.39±0.06 ^{e)}	0.29±0.06 ^{e)}	—	—
	0.42 ^{f)}	0.25 ^{f)}	0.15 ^{f)}	0.30±0.03 ^{f)}	—	—
	0.45 ^{g)}	0.33 ^{g)}	0.19 ^{g)}	0.11 ^{g)}	—	—
	—	—	—	0.25 ^{g)}	—	—
Other neutrals	0.1—0.5	0.5—0.7	0.5—0.8	0.5—0.7	—	—

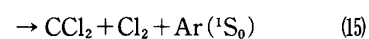
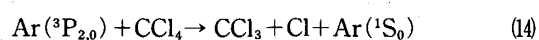
a) Cross section $\approx 3.5A^2$. b) Ref. 10, values for Ar(³P₂). c) Ref. 13. d) Ref. 12, values at low pressure. e) Ref. 12, values at high pressure. f) Ref. 11, values for Ar(³P₂). g) Ref. 11, values for Ar(³P₀).

s⁻¹である³¹⁾。Ge*とGeH(A)とを合わせた分岐比から98.5%が未知のチャンネルであることが分かる。ゲルマンのイオン化ポテンシャルはAr(³P_{2,0})の励起エネルギーより小さい。このような場合には、ペニングイオン化の寄与が大きくなることが知られている^{12, 13)}。ゲルマンとの反応においてもイオン化の分岐比は大きいと推定されるが、GeH₄の安定性から考えて解離性ペニングイオン化が主たるイオン化であろう。しかし、中性のラジカル生成物、GeH₂、GeH₃についても今後検討する必要がある。このうちGeH₂ラジカルの電子遷移は未だ見出されていず、分光学的にも非常に興味深い化学種である。

2.4 ハロゲン化メタン

Ar(³P_{2,0})とハロゲン化メタンとの反応で比較的によく研究されているのは四塩化炭素との反応である。Table 3に同定されている生成物とそれらの分岐比を示した。Ar(³P_{2,0})と四塩化炭素との反応はメタンとの反応と異なり、解離性ペニングイオン化によりCCl₃イオンが生成する。しかしながら、その分岐比には測定者により大きな差(0.12~0.30)がある¹⁰⁻¹²⁾。中性のラジカル生成物としてCCl₂(\tilde{A}_1B_1)、CCl(X²Π)及びArCl*エキシマーの生成が確認されている。発光スペクトルの形で同定されているのはCCl₂(\tilde{A})とArCl*のみであり、それらの分岐比は非常に小さい。CCl(X)ラジカルの分岐比は0.12であり、同定されたラジカル生成物の内最も大きな分岐比を示す。同定されている生成物の全分岐比は40%以下で出口チャンネルの60%以上が明らかにされていない。可能な出口チャネ

ルは \tilde{A}^1B_1 状態以外の電子状態にあるCCl₂、及びCCl₃を生成するチャンネルである(反応(19)~(16)④)。



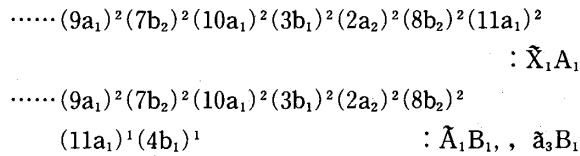
発光スペクトルとして同定できるのは前述の化学種のみである。このことは(14)~(16)により生成するCCl₂、CCl₃ラジカルが非発光性の電子状態にあることを示唆している。著者らはCCl₂(\tilde{X})ラジカル生成の可能性を検討したが、 $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移によるレーザ誘起蛍光の検出には成功しなかった。

Table 3にはハロゲン化メタン類との反応により生成するCH(X)とCCl(X)ラジカルの分岐比も示している。CH₃Cl、CH₂Cl₂、CHCl₃ではCH(A)の生成がエネルギー的に可能であるが、それらの分岐比は非常に小さく0.1%以下である。Table 3から明らかのように、全反応断面積が既知の化合物中最も大きな分岐比でCH(X)を与えるのはCH₃Fである。しかし、その分岐比はほぼ12%に過ぎない。CH₃Br、CH₃IについてもCHラジカルの生成断面積を決定したが非常に小さい²⁾。これに対して、CCl(X)はCH(X)に比べてやや大きな分岐比で生成している。このようにハロゲン化メタン類の反応についても二原子ラジカルを生成する出口チャンネルは分岐比は小さい。CH₃X(X=Cl, Br, I)、CH₂Cl₂、CHCl₃ではペニングイオン化がかなりの分岐比で起こることが知られている¹²⁻¹³⁾。しかし、それらを考慮してもなお確認されていないチャンネルが存在することは明らかである。また、CH₃Br、CH₃IでAr

とのエキシマー生成が知られている。しかし、分岐比としては1%以下である。

2.5 クロロシラン類

クロロシラン類はシリコンのエピタキシャル成長の出発物質として興味ある化合物である。Fig. 2はAr($^3P_{2,0}$)とクロロシラン類との反応において同定・帰属した $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ バンドである。 SiCl_2 は C_{2v} 対称性であり、基底状態及び最低電子励起状態の電子配置は、



である。 $\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移は既知のバンド系列であり、308~430nmに観測されることが知られていた。これに対して、 $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移は本研究により初めて見出されたものである。また、Ar($^3P_{2,0}$)とIV族化合物との反応で三原子ラジカルの三重項状態の生成を直接確認した初めての研究例である。Fig. 2から明らかなように、変角振動モードのみが励起された状態間の遷移であることが分かる。 SiCl_2 の変角振動の励起は、解離過程でクロロシラン類の変角振動の励起が必要であることを意味し、解離のダイナミクスを考える上で重要な知見である。(0,0)バンドが 18473cm^{-1} であるとして振動解析した結果、 $\nu_2 = 161 \pm 3\text{cm}^{-1}$ と決定された。 $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ の同定は、希ガス準安定原子と分子との反応が他の励起方法では生成が難しい化学種、特に励起三重項状態にある化学種、を容易に生成させることができ、その分光学的研究を可能にするユニークな方法であることを示した一例である。

Table 4に反応(9)を標準反応として測定した生成物の発光断面積をクロロシラン類について示した。 $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ はスピン禁制遷移であるため得ら

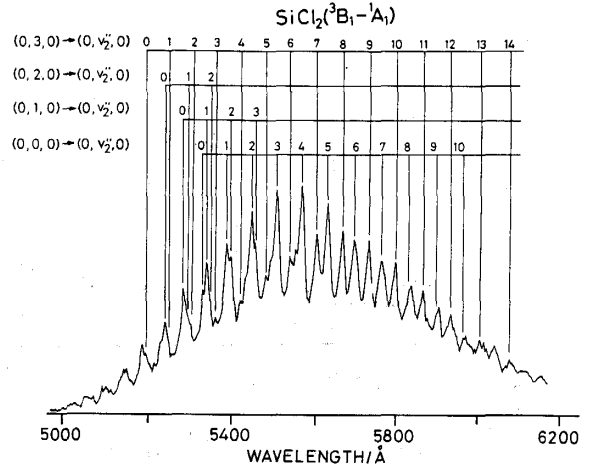
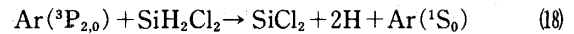
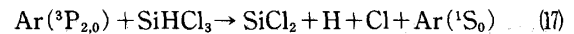
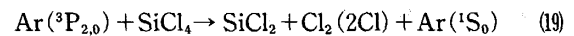


Fig 2 Emission spectrum of $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1)$.

れた値は下限値である。 $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1)$ の生成断面積は SiCl_4 で最も大きく、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 の順に小さくなっている。Fig. 3に示すように、 $\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ の強度は、反応位置から観測位置までの距離が増大するとともに大きくなり、このバンドが禁制遷移であることも一致する。 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 では $\text{SiCl}_2(\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ の発光も認められた。 $\text{SiCl}_2(\tilde{A}^1B_1)$ の生成はもしスピン保存則が成立すると考えると、反応(17)、(18)によるものでなければならない。



Ar($^3P_{2,0}$)と SiCl_4 との反応で非常に興味深いことは、 $\text{SiCl}_2(\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ が観測されないことである。このことは、反応(19)により生成する SiCl_2 の電子



励起状態は \tilde{a}^3B_1 状態であることを示している。もし、このことがそのまま反応(2)、(3)及び(12)、(13)に対して適用できるとすると、それらの過程によって生成する CH_2 ラジカルや SiH_2 ラジカルは \tilde{a}^3B_1 状態にある可能

Table 4 Emission rate constants (cross sections) of products in the reactions of Ar($^3P_{2,0}$) with chlorosilanes

Molecule	$k_{em} (10^{-12}\text{cm}^2\text{sec}^{-1}) (\sigma_{em} (\text{Å}^2))$			
	$\text{SiCl}_2(\tilde{a}^3B_1)$	$\text{SiCl}_2(\tilde{A}^1B_1)$	$\text{HSiCl}(\tilde{A}^1A'')$	$\text{SiH}(\tilde{A}^2\Delta)$
SiCl_4	>30 (> 6.8)	—	—	—
SiHCl_3	> 2.4 (> 0.53)	2.0 (0.45)	—	—
SiH_2Cl_2	> 0.3 (> 0.06)	2.0 (0.43)	0.4 (0.08)	0.04 (0.01)

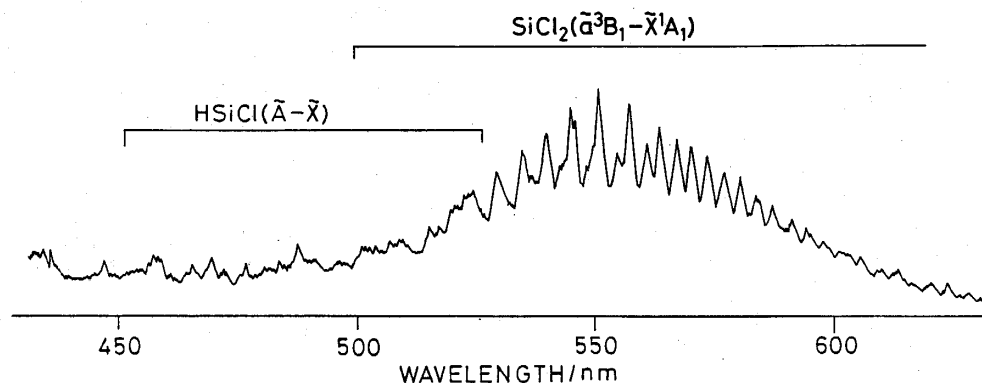
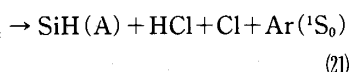
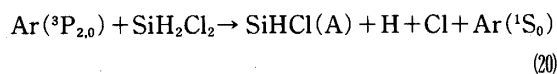


Fig 3 Emission spectrum resulting from the reaction of Ar(³P_{2,0}) with SiH₂Cl₂ at 10 cm downstream from the discharge region.

性が非常に大きい。そのように考えると、CH₂及びSiH₂ラジカルが発光スペクトル法、レーザ誘起蛍光法で観測できないことも合致する。

SiHCl(¹A¹)とSiH(A²Δ)の生成はSiH₂Cl₂の反応でのみ認められた。その生成過程は



であることがエネルギー論的な考察及びスピン保存則から導かれる。レーザ誘起蛍光法によるSiHの生成断面積は1.6 Å²と決定されている。したがって、SiH(X)ラジカルの生成が主なSiH生成過程と結論できる。しかし、その断面積はSiH₄からのSiH(X)の生成断面積より小さい。SiHCl₃からはSiHラジカルの生成は観測されなかった。このことは反応(21)がSiHCl₃とAr(³P_{2,0})との出口チャンネルとして存在しないことを示している。

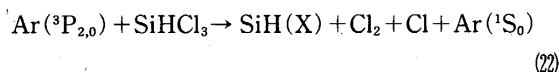


Table 5 Cross sections of MY (M=C, Si, Ge; Y=H, Cl) produced from reactions of group IV compounds with Ar(³P_{2,0})

Molecule	Cross sections (Å ²)			
	MH		MCl	
CH ₄	CH(X)	4.1		
CH ₃ Cl	CH(X)	1.6	CCl(X)	1.3
CH ₃ Br	CH(X)	0.6		
CH ₃ I	CH(X)	0.2		
CH ₃ F	CH(X)	6.7		
CH ₂ Cl ₂	CH(X)	1.1	CCl(X)	5.3
CH ₂ F ₂	CH(X)	3.5		
CHCl ₃	CH(X)	1.1	CCl(X)	16.1
CCl ₄			CCl(X)	15.2
C ₂ H ₆	CH(X)	0.5		
SiH ₄	SiH(X)	4.6		
	SiH(A)	4.0		
SiH ₂ Cl ₂	SiH(X)	1.59		
	SiH(A)	0.01		
SiHCl ₃	SiH(X)	0		
Si ₂ H ₆	SiH(X)	10.4		
	SiH(A)	0.5		
GeH ₄	GeH(A)	0.03		

Table 5にAr(³P_{2,0})とIV族化合物との反応により生成する二原子ラジカル生成物の生成断面積を示した。その際、ラジカルの検出には可視・紫外域における発光スペクトル法及びレーザ誘起蛍光法を用いている。表から明らかなように、二原子ラジカルを生成物として与えるチャンネルの分岐比は大きいもので10数%に過ぎない。このことは三原子分子以上のラジカルあるいは非発光性のラジカルを与えるチャンネルの分岐比が大きいことを示唆している。

3. He(2³S)の反応

He(2³S)とメタン、シラン及びゲルマンとの反応について可視・紫外域における発光スペクトル法を用いて研究した。メタンとの反応においてはCHラジカルおよび水素原子、シラン、ゲルマンとの反応からは、それぞれ、Si, Ge原子が検出された。しかし、それらの生成の分岐比は何れも1%以下である。He(2³S)との反応においては、IV族化合物のイオン化ポテンシャルがHe(2³S)の励起エネルギーより小さいためにペニングイオン化(解離性ペニングイオン化)が主反応

Table 6 Branching fractions of ions produced from the reaction of He(2³S) with CH₄

Ion	Cermak & Herman ^{a)}	Herce et al. ^{b)}	Hotop et al. ^{c)}
CH ₃ ⁺	39.5	46.7±0.6	48.8
CH ₂ ⁺	56.6	49.1±0.6	46.6
CH ₂ ⁺	4.8	4.2±0.6	4.6

a) Ref. 18. b) Ref. 19. c) Ref. 20.

過程となることによる。例えば、CH₄との全反応断面積は14Å²¹⁵⁾, 9.8Å²¹⁶⁾, 全イオン化断面積は12Å²¹⁷⁾と報告されており、反応の95%以上がペニングイオン化(解離性ペニングイオン化)であることを示している。CH₄¹⁸⁻²⁰⁾及びそのハロゲン置換体^{12,13)}については出口チャンネルとその分岐比も決定されている。Table 6にCH₄について生成イオンの組成を示している。しかしながら、シラン、ゲルマン系の化合物については研究例はなく、今後の課題として残されている。これらの分子では、親分子イオンの安定性から考えて解離性ペニングイオン化が主たるイオン化過程であろう。

4. おわりに

準安定原子による分子の励起・解離過程については、可視・紫外域における発光スペクトル法等の分光学的方法を用いて数多くの報告がなされている。しかしながら、出口チャンネル及びその分岐比については全てが解明されているわけではない。Table 7に示すように、発光として検出される出口チャンネルの分岐比は極く一部の分子を除いては小さい。従来、化学反応の分光学的研究はスペクトルが観測される場合についての研究が多く、しかも二原子分子ラジカルやイオンに関するものが大部分である。今後、化学反応をより詳細に解明するには、三原子分子以上のラジカルや非発光性の化学種を生成するチャンネルについての研究が不可欠である。最近、赤外半導体レーザー吸収法あるいは多光子イオン化法の化学反応への応用も試みられており、このような方法が簡単かつ手軽に用いられるようになることを期待している。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究補助金重点領域研究「反応性プラズマの制御」として行った。感謝の意を表します。

Table 7 Branching fractions for emissive products

Metastable atom	Molecule	Emissive product	Branching fraction
Ar(³ P _{2,0})	H ₂	H ₂ (a)	<0.05 ^{d)}
	N ₂	N ₂ (C)	1.0 ^{b)}
	CO	CO(A, b, c)	0.16 ^{d)}
	CO ₂	CO(a)	0.16±0.08 ^{d)}
	SO ₂	SO(A)	0.031 ^{d)}
		SO(B)	0.003 ^{d)}
	H ₂ O	OH(A)	0.28±0.09 ^{d)}
	NO ₂	NO(A, B, B', D)	0.13 ^{d)}
	N ₂ O	N ₂ (B)	0.96 ^{d)}
	H ₂ S	SH(A)	0.02 ^{d)}
He(2 ³ S)	N ₂	N ₂ ⁺ (B)	0.41 ^{e)}
		N ₂ ⁺ (A)	0.24 ^{d)} , 0.19 ^{e)}
	O ₂	O ₂ ⁺ (A)	0.06 ^{f)}
		O ₂ ⁺ (b)	0.13 ^{f)}
	NO	NO ⁺ (A)	0.19 ^{d)}

a) Ref. 25. b) Value for Ar(³), ref. 26. c) Ref. 27

d) Ref. 28. e) Ref. 29. f) Ref. 30.

参考文献

1. J. Balamuta, M. F. Golde, Y.-S. Ho, J. Chem. Phys., **79**, 2822(1983).
2. H. Sekiya, Y. Nishimura, Chem. Phys. Lett., **171**, 291(1990).
3. J. E. Velazco, J. H. Koltz, D. W. Setser, J. Chem. Phys., **69**, 4357(1978).
4. R. E. Rebert, P. J. Ausloos, J. Photochem., **4**, 419(1975).
5. T. G. Slanger, G. Black, J. Chem. Phys., **77**, 2432(1982).
6. B. H. Mahan, R. Mandal, J. Chem. Phys., **37**, 207(1962); A.H. Laufer, J. R. McNesby, J. Chem. Phys., **49**, 2272(1968).
7. C. E. Melton, P. S. Rudolph, J. Chem. Phys., **47**, 1771(1967).
8. T. D. Nguyen, N. Sadeghi, Chem. Phys., **79**, 41(1983).
9. M. Tsuji, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, H. Obase, K. Yamaguchi, Y. Nishimura, Chem. Phys. Lett., **155**, 481(1989).
10. N. Sadeghi, M. Cheaib, D.W. Setser, J. Chem. Phys., **90**, 219(1989).
11. M. F. Golde, Y.-S. Ho, J. Chem. Phys., **82**, 3160(1985).
12. M. T. Jones, T. D. Dreiling, D. W. Setser, R. N. McDonald, J. Phys. Chem., **89**, 4501(1985).

13. M. F. Golde, Y.-S. Ho, H. Ogura, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3535(1982).
14. D. R. Rao, *J. Mol. Spectrosc.*, **34**, 284(1970).
15. T. Ueno, A. Yokoyama, S. Takao, Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **45**, 261(1980).
16. E. W. Lee, L. D. Collins, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5189(1976).
17. R. C. Bolden, R. S. Hemsworth, M. J. Shaw, N. D. Twiddy, *J. Phys. B*, **3**, 61(1970).
18. V. Cermak, Z. Herman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 169(1965).
19. J. A. Herce, J. R. Penton, R.J. Cross, E. E. Muschlitz, Jr., *J. Chem. Phys.*, **49**, 958(1968).
20. H. Hotop, A. Niehaus, A.L. Schmeltekopf, *Z. Phys.*, **229**, 1(1969).
21. F. W. Lee, C. D. Collins, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5189(1979).
22. M. Bourene, J. Le Calve, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1452(1972).
23. 旗野嘉彦, 重点領域研究「反応性プラズマの制御」報告会(1990).
24. 旗野嘉彦, 重点領域研究「反応性プラズマの制御」報告会(1989).
25. J. Balamuta, H. F. Golde, *J. Chem. Phys.*, **76**, 2430(1982).
26. T. D. Nguyen, N. Sadeghi, *Chem. Phys.*, **79**, 41(1983).
27. L.A. Gundel, S.W. Setser, M.A.A. Clyne, J.A. Coxon, W. Nip, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4390(1976).
28. H. Hotop, A. Niehaus, *J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **5**, 415(1970).
29. D. S. C. Yee, W. B. Stewart, C. A. McDowell, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.*, **7**, 93(1975).
30. R. S. F. Chang, D. W. Setser, *Chem. Phys.*, **35**, 201(1975).
31. M. Tsuji, K. Koburai, Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **93**, 3133(1990).