

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¹⁾。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要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

れてきた²⁾。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^+ , CO_2^+ 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³⁻¹⁴⁾。また試作装置を Ar_2^+ , ArN_2^+ , N_4^+ 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¹⁵⁻¹⁸⁾。本稿では得られた結果の代表例を紹介する。

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。

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^{-4} 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⁺ 以外に準安定希ガス原子である Ar^{+(P_{3/2})} 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⁺ には、エネルギーが近接する ²P_{3/2} (イオン-電子再結合エネルギー: 15.76 eV) と ²P_{1/2} (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^{+(P_{3/2})}/SF₆ 反応では ArF(B,C) エキシマー、一方 Ar^{+(P_{1/2})}/SF₆ 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^{19,20}。本研究条件下では放電フロー中に SF₆ 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⁺ は、すべて最低 ²P_{3/2} 状態にあると結論した。

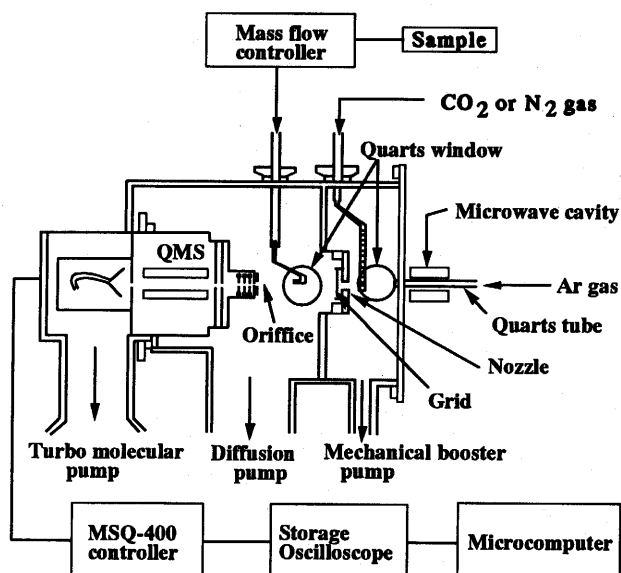


Fig. 1. Thermal-energy ion-beam apparatus.

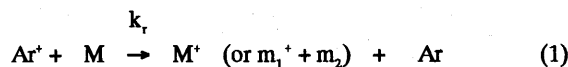
CO₂⁺ を反応イオンとする場合は、CO₂⁺ を放電フロー部において Ar^{+(P_{3/2})}/CO₂ 反応により得た。一方、クラスターイオン (Ar₂⁺, ArN₂⁺, N₄⁺) を反応イオンとする場合は放電フロー中で Ar 活性種と N₂ を反応させ、その生成物をオリフィスから低圧衝突室に断熱膨張させることにより得た。クラスターイオンを高濃度で得るためにイオン生成部の Ar/N₂ 混合物の圧力を高め、ノズルの径を小さくし、液体窒素で Ar ガスを予備冷却した。

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^{-6} 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 $1.0 \sim 3.0 \times 10^{-3}$ 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^{-7} Torr、実験時の圧力は、 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ 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。オリフィスを通じたイオンは、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。オリフィスを通じたイオンは、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 を通じ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

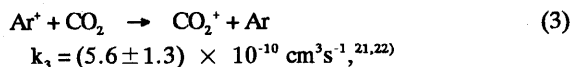
反応イオンである Ar⁺ に対して試料(M)が過剰に存在する条件では、イオン-分子反応(1)による Ar⁺ の減衰は、擬一次速度式(2)で表わされる。



$$I(\text{Ar}^+) = I_0(\text{Ar}^+) \exp(-k_r [\text{M}] t) \quad (2)$$

ここで、 m_1^+ 、 m_2^+ はフラグメントを示し、 $I_0(\text{Ar}^+)$ 、 $I(\text{Ar}^+)$ は反応初期および試料導入時の Ar⁺ のイオン強度、 k_r は反応速度定数、 $[\text{M}]$ は試料ガスの濃度(流量)、 t は反応時

間を表す。(2)式から $\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^*)]$ を試料流量に対してプロットすると、傾き $-k_1 t$ 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_2 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。



$$k_1 = k_3 \times \frac{\{\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^*)]M\}}{\{\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^*)]\text{CO}_2\}} \times \frac{[\text{CO}_2]}{[M]} \quad (4)$$

また CO_2^+ とクロロメタンとの全反応速度定数は、先に決定した Ar^+ 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。

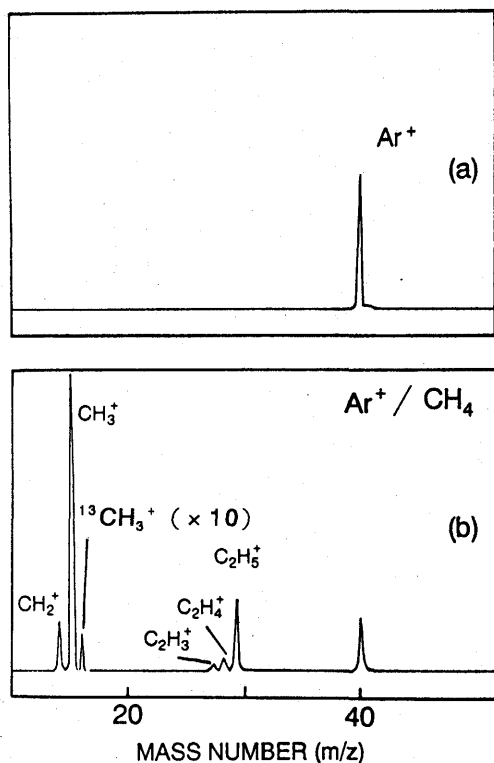


Fig. 2. Mass spectra obtained from the Ar^+/CH_4 reaction obtained (a) without and (b) with the addition of CH_4 .

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^+/CH_4 反応の結果を以下に示す。Fig. 2(a), (b) に試料 CH_4 流量ゼロおよび 25 sccm で測定した Ar^+/CH_4 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^+ のピークのみが認められる。一方(b)では CH_4 の添加により Ar^+ 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 $\text{CH}_2^+(n=2,3)$, $\text{C}_2\text{H}_n^+(n=3,4,5)$ 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_4^+ ピークと CH_3^+ の ^{13}C 同位体ピークの可能性がある。前者であれば高 CH_4 流量で下記の二次反応²¹⁾で生成する CH_5^+ イオンが観測されるはずである。



しかし $m/Z=17$ の CH_5^+ 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 $^{13}\text{CH}_3^+$ 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^+ と CO_2^+ の減衰直線の傾きの比から

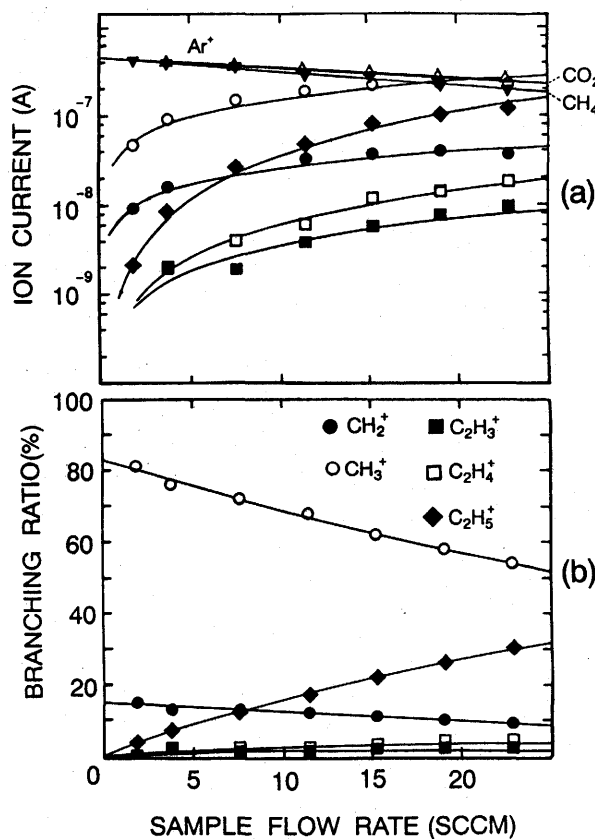
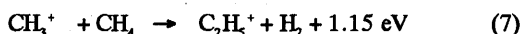
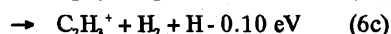
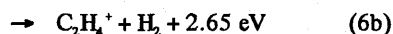
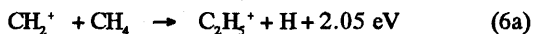


Fig. 3. The variation of (a) the reactant and product ion currents and (b) the branching ratios of ionic products with CH_4 flow for the Ar^+/CH_4 reaction. As a reference, the decay of Ar^+ with the addition of CO_2 under the same experimental conditions is shown in (a).

Ar⁺/CH₄ 反応の速度定数を $(9.3 \pm 3.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定した。Fig. 3(b) に示すように CH₄ 流量の増加とともに一次イオンである CH₂⁺, CH₃⁺ の分岐比が減少するのに対して、二次イオンである C₂H_n⁺ (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-分子反応データ²¹⁾から、C₂H_n⁺ (n=3,4,5) は下記の二次反応で生成すると結論した。



吸熱過程(6c)による C₂H₃⁺ 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。



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⁺ 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_nF_{4-n}, CF_nCl_{4-n}, CH_nCl_{4-n} 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-Gioumouisis-Stevenson(LGS) 理論値²³⁾または(10)式から得られる Average-Dipole-Orientation (ADO) 理論値²⁴⁾と比較して Table 1 に示す。

$$k_{\text{LGS}} = 2 \pi e (\alpha / \mu)^{1/2} \quad (9)$$

α:分極率、μ:換算質量

$$k_{\text{ADO}} = 2 \pi e [\alpha^{1/2} + C \mu_D (2 / \pi kT)^{1/2}] / \mu^{1/2} \quad (10)$$

C:パラメーター、μ_D:永久双極子モーメント

Laudenslager 等^{27,28)}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⁺ 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⁺/CH₃F 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-CH₃F)⁺ 錯合体の

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

Reactions	k _{obs} (10 ⁻⁹ cm ³ s ⁻¹)		k _{calc} (10 ⁻⁹ cm ³ s ⁻¹)	k _{obs} /k _{calc}	k(F,Cl) (10 ⁻⁹ cm ³ s ⁻¹)
	Our work	Reference			
Ar ⁺ + CH ₃ F	1.7 ± 0.6	1.55 ^{a)}	1.8	0.94 ± 0.33	0.27
Ar ⁺ + CH ₂ F ₂	1.9 ± 0.7	1.57 ^{a)}	1.7	1.1 ± 0.4	1.7
Ar ⁺ + CHF ₃	2.0 ± 0.6	1.38 ^{a)}	1.5	1.3 ± 0.5	1.1
Ar ⁺ + CF ₄	0.67 ± 0.26	0.64 ± 0.13 ^{a)} 0.70 ± 0.26 ^{b)}	0.88	0.76 ± 0.30	0.67
Ar ⁺ + CF ₃ Cl	0.73 ± 0.20		1.1	0.66 ± 0.18	0.73
Ar ⁺ + CF ₂ Cl ₂	1.4 ± 0.6		1.2	1.2 ± 0.5	1.4
Ar ⁺ + CFCl ₃	0.30 ± 0.10		1.3	0.23 ± 0.08	0.30
Ar ⁺ + CH ₃ Cl	1.3 ± 0.5		1.9	0.68 ± 0.26	1.2
Ar ⁺ + CH ₂ Cl ₂	0.97 ± 0.42		1.7	0.57 ± 0.25	0.92
Ar ⁺ + CHCl ₃	1.2 ± 0.6		1.5	0.80 ± 0.40	0.37
Ar ⁺ + CCl ₄	0.54 ± 0.13		1.3	0.42 ± 0.10	0.33

^{a)} Ref. 25, ^{b)} Ref. 26.

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⁺ 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_nCl_{4-n}) 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、CH₂F₂, CHF₃, CH₃Cl, CH₂Cl₂ 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⁺ 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)³⁰⁾や光イオン化(21.21 eV)³¹⁾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⁺ 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⁺ とクロロメタンとの反応

Table 3 に CO₂⁺/CH_nCl_{4-n} (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。CO₂⁺ 反応で得られた速度定数は、Table 1 に示した Ar⁺ 反応の値と比較して小さい。これは、CO₂⁺ のエネルギー (13.78 eV) 付近には Ar⁺ 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⁺ 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、CO₂⁺ 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。

CO₂⁺/CH_nCl_{4-n} (n=0~3) 反応の代表例として、Fig. 4 に CO₂⁺/CH₃Cl 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。CH₃Cl が高流量になると CH₃⁺, CH₃Cl⁺ の分岐比が減少するのに対して、CH₂Cl⁺, CH₄Cl⁺ の分岐比は増加している。この結果は、CH₂Cl⁺, CH₄Cl⁺ 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。

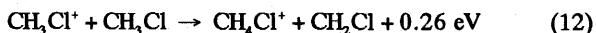


Fig. 4 から CH₃Cl⁺, CH₂Cl⁺, CH₃⁺ の初期生成分岐比として、それぞれ (33±5)%, (28±5)%, (39±5)% が得られた。本研究で得られた生成分岐比は、Table 4 に示した Coppらの Selected ion flow tube (SIFT) 法の測定結果³³⁾とは異なる。SIFT 法では最高出現電圧を有する CH₃⁺ イオンが全く検出されていないのは、前駆体の CH₃Cl⁺ が長寿命のために、作動圧力の高い SIFT 法ではバッファガスとの衝突により低エネルギー状態へ緩和するためであろう。

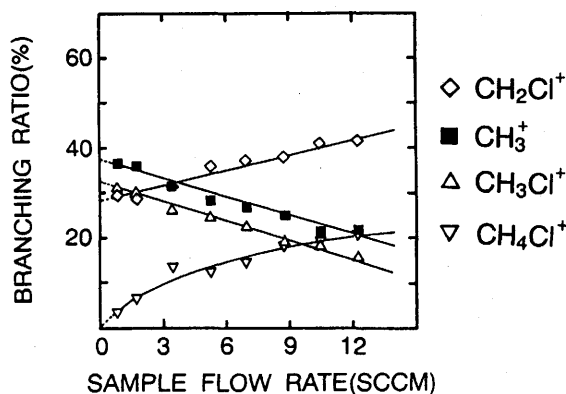


Fig. 4. The variation of the branching ratios of ionic products with CH₃Cl flow for the CO₂⁺/CH₃Cl reaction.

CH₃Cl 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、CH₂Cl⁺ は 4~5% と小さい。一方 CO₂⁺/CH₃Cl 反応では出現電圧が CO₂⁺ の電子再結合エネルギーに近い CH₂Cl⁺, CH₃⁺ 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。CO₂⁺ 反応と Ar⁺ 反応との最も顕著な差は、CO₂⁺ 反応では Ar⁺ 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、CO₂⁺ 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 CO₂ 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 CO₂⁺/CH₃Cl 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³⁴⁾やビーム法³⁵⁾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 (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₆H₆ 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 CH₄, C₂H_m (m=2,4,6), C₃H_m (m=6,8), n-C₄H₁₀, iso-C₄H₁₀ 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 C₂H₂ 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、C₂H₂ 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が、その他の炭化水素分子ではフラグメントイオンが主

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

Reactant molecule	Product ion	Appearance potential (eV) ^{a)}	Branching fraction (%)		
			Ar ⁺	Electron	He(I) hv
			(15.76 eV)	(70 eV)	(21.21 eV)
			Our work	Ref. 30	Refs. 31, 32
CH ₃ F	CH ₃ F ⁺	12.50		29.2	38.8
	CH ₂ F ⁺	13.35	67 ± 3	27.4	38.4
	CHF ⁺	14.78	14 ± 2	2.9	
	CH ₃ ⁺	14.50	16 ± 2	30.6	22.9
	CH ₂ ⁺	13.90	3 ± 1	5.3	
CH ₂ F ₂	CH ₂ F ₂ ⁺	12.70		3.8	
	CHF ₂ ⁺	13.14	9 ± 2	36.0	
	CF ₂ ⁺	14.8		1.3	
	CF ⁺	18.8		10.4	
	CH ₂ F ⁺	15.28	91 ± 2	37.6	
	CHF ⁺	17.7		4.1	
CHF ₃	CHF ₃ ⁺	13.86		0.5	
	CHF ₂ ⁺	15.75	54 ± 3	32.9	
	CF ₃ ⁺	14.14	46 ± 3	36.3	
	CF ₂ ⁺	14.7		5.2	
	CF ⁺	20.2		17.8	
CF ₄	CF ₃ ⁺	15.56	100	77.2	
	CF ₂ ⁺	20.3		9.1	
	CF ⁺	22.6		3.8	
CF ₃ Cl	CF ₃ ⁺	12.63	37 ± 3	72.2	
	CF ₂ Cl ⁺	15.0	63 ± 3	17.1	
	CF ₃ Cl ⁺	12.39		0.5	
	CFCl ⁺	14.5			
CF ₂ Cl ₂	CF ₂ Cl ⁺	12.55	31 ± 2	62.3	
	CFCl ₂ ⁺	14.0	69 ± 2	12.7	
CFCl ₃	CFCl ₂ ⁺	11.97	75 ± 4	77.0	
	CCl ₃ ⁺	12.77	25 ± 4		
CCl ₄	CCl ₃ ⁺	11.67	61 ± 2	80.1	73.5
	CCl ₂ ⁺	15.4	39 ± 2	11.1	20.3
CH ₃ Cl	CH ₃ Cl ⁺	11.26		53.2	69.4
	CH ₂ Cl ⁺	12.98	9 ± 5	5.3	4.2
	CHCl ⁺			1.6	
	CH ₃ ⁺	13.87	91 ± 5	33.5	26.4
	CH ₂ ⁺	14.6		3.2	
	Cl ⁺	16.6		3.2	
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ ⁺	11.33	5 ± 2	35.5	
	CH ₂ Cl ⁺	12.89	95 ± 5	46.3	
	CHCl ⁺			4.1	
	CCl ⁺			8.4	
	Cl ⁺			5.7	
	CHCl ₃	CHCl ₂ ⁺	11.6	31 ± 3	62.9
	CCl ₂ ⁺	12.2		2.3	
	CCl ⁺	15.5	69 ± 3	17.7	
	CHCl ⁺	17.5		7.7	
	Cl ⁺	22.0		9.4	

^{a)}Refs. 5, 29

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

Reactions	k_{obs}	k_{calc}	$k_{\text{obs}}/k_{\text{calc}}$
	$(10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
$\text{CO}_2^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$	0.87 ± 0.37	1.8	0.48 ± 0.21
$\text{CO}_2^+ + \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.67 ± 0.31	1.6	0.42 ± 0.19
$\text{CO}_2^+ + \text{CHCl}_3$	0.91 ± 0.41	1.5	0.61 ± 0.27
$\text{CO}_2^+ + \text{CCl}_4$	0.49 ± 0.16	1.3	0.38 ± 0.12

反応が Ar^+ 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_2H_4 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 ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$) 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	Appearance potential (eV) ^{a)}	Branching fraction (%)			
			CO_2^+ (13.78 eV)		Electron (70 eV)	He(I) hv (21.21 eV)
			Our work	Ref. 32	Ref. 30	Ref. 31
CH_3Cl	CH_3Cl^+	11.26	33 ± 5	60 ± 10	53.2	69.4
	CH_2Cl^+	12.98	28 ± 5	40 ± 10	5.3	4.2
	CH_3^+	13.87	39 ± 5		33.5	26.4
CH_2Cl_2	CH_2Cl_2^+	11.33	25 ± 3		35.5	
	CHCl_2^+	12.12	8 ± 3			
	CH_2Cl^+	12.89	67 ± 2		46.3	
CHCl_3	CHCl_2^+	11.6	100		62.9	
	CCl^+	15.5			17.7	
CCl_4	CCl_3^+	11.67	100		80.1	
	CCl_2^+	15.4			11.0	

^{a)}Ref. 29.

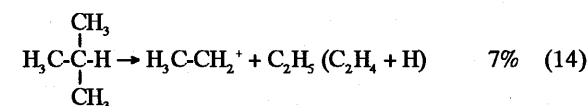
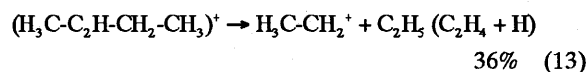
Table 5. Observed and calculated rate constants of the Ar^+ + aliphatic hydrocarbon reactions at thermal energy

Reactions	k_{obs}	k_{calc}	$k_{\text{obs}}/k_{\text{calc}}$
	$(10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
$\text{Ar}^+ + \text{CH}_4$	0.93 ± 0.32	1.1	0.85 ± 0.29
$\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	0.42 ± 0.14	1.1	0.38 ± 0.13
$\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	1.1 ± 0.4	1.2	0.92 ± 0.33
$\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	0.92 ± 0.30	1.2	0.77 ± 0.25
$\text{Ar}^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	0.94 ± 0.33	1.3	0.72 ± 0.25
$\text{Ar}^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	0.78 ± 0.27	1.3	0.60 ± 0.21
$\text{Ar}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.79 ± 0.28	1.4	0.57 ± 0.20
$\text{Ar}^+ + iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.86 ± 0.31	1.4	0.62 ± 0.22

生成物であった。

Ar^+ と CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 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^{36,37)}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。



3.4 Ar_2^+ , ArN_2^+ , N_4^+ 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_2 系のクラスターイオン (Ar_2^+ ,

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

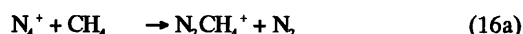
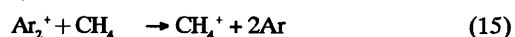
Reactant molecule	Product ion	Appearance potential (eV) ^{a)}	Branching fraction (%)			
			Ar ⁺ (15.76 eV)	PEPICO (15.76 eV) (15.3 -15.5 eV)		
				Our work	Ref. 36, 37	
CH ₄	CH ₄ ⁺	12.70	0	0	0	} 15.3 eV
	CH ₃ ⁺	14.30	85 ± 1	68	85	
	CH ₂ ⁺	15.18	15 ± 1	32	15	
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	11.40	100			
	C ₂ H ⁺	17.22	0			
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ ⁺	10.51	4 ± 1	0	0	} 15.5 eV
	C ₂ H ₃ ⁺	13.28	76 ± 1	80	79	
	C ₂ H ₂ ⁺	13.12	20 ± 2	20	21	
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ ⁺	11.52	0	0	0	} 15.4 eV
	C ₂ H ₅ ⁺	12.46	8 ± 1	0	6	
	C ₂ H ₄ ⁺	11.87	22 ± 1	17	27	
	C ₂ H ₃ ⁺	14.63	42 ± 1	55	47	
	C ₂ H ₂ ⁺	14.47	23 ± 1	23	16	
	CH ₃ ⁺	13.59	5 ± 1	5	4	
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ ⁺	9.73	0			
	C ₃ H ₇ ⁺	11.85	5 ± 1			
	C ₃ H ₄ ⁺	11.46	0			
	C ₃ H ₃ ⁺	14.24	69 ± 2			
	C ₂ H ₅ ⁺	15.47	0			
	C ₂ H ₄ ⁺	15.01	0			
	C ₂ H ₃ ⁺	12.97	26 ± 1			
	C ₂ H ₂ ⁺	10.95	0			
	C ₃ H ₇ ⁺	12.32	0			
n-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₆ ⁺	11.01	0			
	C ₃ H ₅ ⁺	13.14	9 ± 2			
	C ₂ H ₅ ⁺	12.05	25 ± 2			
	C ₂ H ₄ ⁺	11.53	10 ± 1			
	C ₂ H ₃ ⁺	14.29	52 ± 3			
	C ₂ H ₂ ⁺	14.14	4 ± 1			
	C ₄ H ₁₀ ⁺	10.55	0			
	C ₄ H ₉ ⁺	11.65	0			
	C ₄ H ₇ ⁺	12.51	0			
	C ₃ H ₇ ⁺	11.19	0			
	C ₃ H ₆ ⁺	11.16	0			
	C ₃ H ₅ ⁺	13.40	22			
	C ₃ H ₃ ⁺	14.96	0			
C ₂ H ₅ ⁺	12.55	36				
C ₂ H ₄ ⁺	11.65	10				
C ₂ H ₃ ⁺	13.66	32				
C ₂ H ₂ ⁺	13.52	0				
CH ₃ ⁺	13.35	0				
iso-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀ ⁺	10.57	0			
	C ₄ H ₉ ⁺	11.60	0			
	C ₃ H ₈ ⁺	15.33	0			
	C ₃ H ₇ ⁺	11.23	1			
	C ₃ H ₆ ⁺	10.93	2			
	C ₃ H ₅ ⁺	14.55	42			
	C ₃ H ₃ ⁺	15.05	0			
	C ₃ H ₂ ⁺		0			
	C ₂ H ₅ ⁺	13.80	7			
	C ₂ H ₄ ⁺	11.65	2			
	C ₂ H ₃ ⁺	13.75	46			
CH ₃ ⁺	14.75	0				

^{a)}Ref. 29.

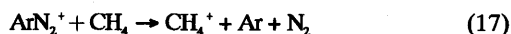
ArN₂⁺, N₄⁺) と低級炭化水素 [CH₄, C₂H_n (n=2,4,6)] との反応にも適用した。

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⁺ 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 C₂H₂ 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) × 10⁻⁹ と速い。ほぼ同一の再結合エネルギーを有する Ar₂⁺, ArN₂⁺, N₄⁺ の中で、Ar₂⁺ が電荷移動のみ起こすのに対して、N₄⁺ 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³⁹⁾。

反応例:



混合クラスター ArN₂⁺ の反応性は、これまで不明であったが、本研究において ArN₂⁺ 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。



よって ArN₂⁺ の反応性は Ar₂⁺ に近いことがわかった。ArN₂⁺ の反応性が N₄⁺ よりも Ar₂⁺ に近い理由の一つとして、ArN₂⁺ の電荷 84% が Ar 原子側に偏在している³⁹⁾ ことが挙げられる。

Table 7. Total rate constants of the ion-molecule reactions of Ar/N₂ cluster ions with aliphatic hydrocarbons at thermal energy

Reagent	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Ionization potential (eV)	12.7	11.40	10.51	11.52
Reactant				
Ar ₂ ⁺ (14.5 eV)	1.3(-9) ^{a)}	1.4(-10)	8.1(-10)	7.0(-10)
ArN ₂ ⁺ (14.6 eV)	9.0(-10)	6.8(-10)	8.5(-10)	9.8(-10)
N ₄ ⁺ (14.51 eV)	1.2(-9)	1.3(-10)	6.2(-10)	6.2(-10)

^{a)} (-n) indicates × 10⁻ⁿ cm³s⁻¹.

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⁺ 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⁺ 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⁺ 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⁺ の質量数に近い CO₂⁺ 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。CO₂⁺ 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⁺ 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/N₂ 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、ArN₂⁺ の反応性は N₄⁺ とは異なり、Ar₂⁺ 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、10⁻⁷~10⁻⁶ 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

- 1) 光・プラズマプロセッシング、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).
- 6) 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).
- 8) 辻 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).
- 10) M. Tsuji, K. Matsumura, T. Funatsu, Y. Nishimura, and H. Obase, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **135**, 165 (1994).
- 11) 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) 辻 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. Gioumouisis 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).
- 29) (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).