

CF₄およびC₂F₆, C₃F₈プラズマ下流に存在する中性化学種と気相分子成長

(九大院総理工) 奥村洋史, 古屋謙治, 原田明

【背景】

プラズマ中の気相反応では、フラーレンなどの材料化学的に重要な物質の生成が知られている。しかし、このような分子成長の例は稀であり、特に中性化学種の気相反応については、従来の質量分析法や分光的手法ではその検出対象化学種が限られているために生成物に関する直接的な観測報告例は少ない。したがってこれらの生成物や反応機構を明らかにすることは未知の特性を持つ新材料発見の観点からも重要である。最近、Li⁺イオンを測定対象分子に付着させることでイオン化を行う Li⁺イオン付着質量分析法が確立され、中性分子のフラグメントフリーな質量分析が可能となった。これにより我々の研究グループでは CF₄ プラズマ下流には多種で分子量の大きな中性化学種が存在することを発見してきた。今回、我々はさらに大きな質量数を有するパーフルオロカーボン(PFC)プラズマ中に存在する化学種及びその成長機構を調べるために、CF₄に加え C₂F₆, C₃F₈の三種類の PFC プラズマ下流で中性化学種に Li⁺イオンを付着させて質量分析を行った。得られた質量スペクトルを同定し、それらのプラズマ下流ではより多種で分子量の大きな中性化学種やラジカルが存在することを発見した。

【実験方法】

図1に実験装置の概略図を示す。Ar と CF₄, C₂F₆, または C₃F₈を種々の混合比で真空チェンバーに導入し、全圧 1.0 Pa の条件で 150 W の RF 電力を供給することによりプラズマを発生させた。発生したプラズマ下流の中性化学種に Li⁺イオンをソフト付加し、四重極質量分析計に導いた。質量分析は 1–410 amu の範囲で行った。

【結果および考察】

図2は C₃F₈ プラズマ下流において得られた質量スペクトルである。同定の結果、すべてのパーフルオロカーボンプラズマ下流に共通に存在する化学種として、主生成物である C_nF_{2n+2}Li⁺ (n=1–7), C_nF_{2n}Li⁺ (n=4–8), 及び C_nF_{2n-2}Li⁺ (n=8)が確認された。

C₃F₈ プラズマ下流においてのみ、上記の化学種に加えて C_nF_{2n}Li⁺ (n=2,3), C_nF_{2n-2}Li⁺ (n=3–7), C_nF_{2n-4}Li⁺ (n=8–9), C_nF_{2n+1}Li⁺ (n=6, 7) 及び C_nF_{2n-1}Li⁺ (n=7, 8)が確認された。

C₃F₈ プラズマ下流において、C₇F₁₅ などの質量数の大きなラジカル種が検出された一方、CF₃ などの小さなラジカル種は検出されなかった。

表 1 に Gaussian03 B3LYP/6–311+G (3df) 構造最適化計算により得られた、中性化学種の Li⁺ 親和力を示す。Li⁺イオン付着法の感

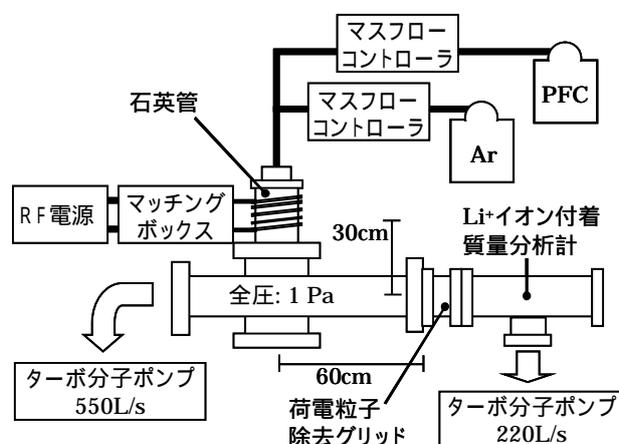


図1. 実験装置の概略図

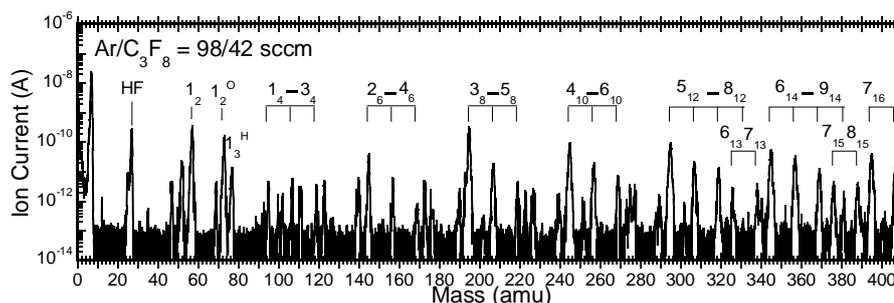
図2. C₃F₈ プラズマ下流に存在する中性化学種(1₃H=CHF₃Li⁺)

表 1. B3LYP/6-311+G (3df) 構造最適化計算より得られた Li^+ 親和力

化学種	Li^+ 親和力 (eV)
CF_2	1.03
CF_3	0.53
CF_4	0.53
C_2F_4	0.64
C_2F_5	0.74
C_2F_6	0.75
C_3F_6	1.03
C_3F_7	1.01

度は Li^+ イオン親和力 0.1 eV につき 6 倍大きくなる。 CF_3 や C_2F_5 といった質量数の小さなラジカル種の Li^+ 親和力は、質量数が大きなものと比較して小さい。このため Li^+ イオン付着法による検出が困難である。しかし、 CF , CF_3 などの小さな化学種の存在はプラズマ上流において分光学的手法により報告されている。今回 C_7F_{15} などの大きく成長したラジカル種が観測されたことから、より小さなラジカル種もプラズマ中に存在し、分子成長に関与していると考えられる。

図 3-5 は CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 プラズマにおいて観測された化学種 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}\text{Li}^+ \sim \text{C}_n\text{F}_{2n-4}\text{Li}^+$ の生成量の親ガス分圧依存性をプロットしたものである。各化学種の増加傾向は系列ごとにほぼ同様であったので、代表として炭素数が 7 の化学種を示している。親ガスの分圧を 0.02 Pa から 0.3 Pa へと増加させたとき、 CF_4 , C_2F_6 プラズマ生成物は生成量が 0.5~1 桁増加したのに対し、 C_3F_8 プラズマでは 2~3 桁増加している。また、 C_3F_8 プラズマでのみ観測された化学種は 0.02 Pa 付近ではほとんど観測されず、主生成物は CF_4 または C_2F_6 プラズマと同様に $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n=2-7$) 及び C_nF_{2n} (5-8) であった。

CF_4/O_2 プラズマ下流における同様の実験では、すべての生成物の強度が減少したが、大きな分子ほど減少の程度が小さい結果となった。 CF_4/O_2 プラズマは CF_4 プラズマと比較して CF_X ラジカル ($X=1-3$) 濃度が低い状態を作り出すことが報告されている。

また CF_4/H_2 プラズマ下流における同様の実験では、 H_2 供給量に依存して不飽和結合を多く有する $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n-4}$ が、生成・増加した。 CF_4/H_2 プラズマは CF_4 プラズマと比較して F ラジカル濃度が低く CF_X ラジカル濃度が高い状態を作り出すことが報告されている。これらの実験結果を総合して、反応機構の検討を進めている。

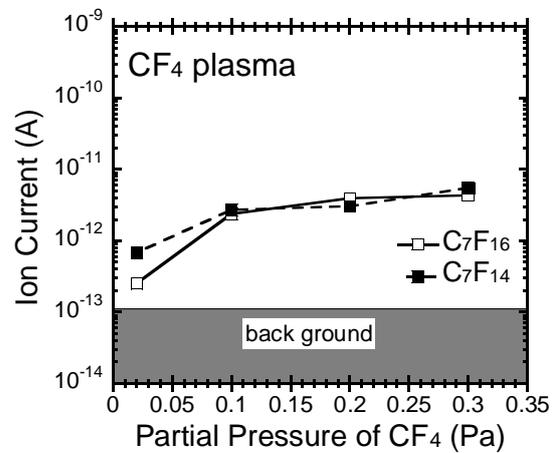


図 3. CF_4 プラズマ生成物の親ガス分圧依存性

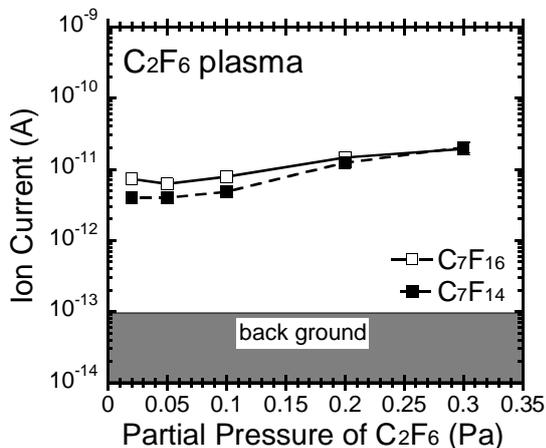


図 4. C_2F_6 プラズマ生成物の親ガス分圧依存性

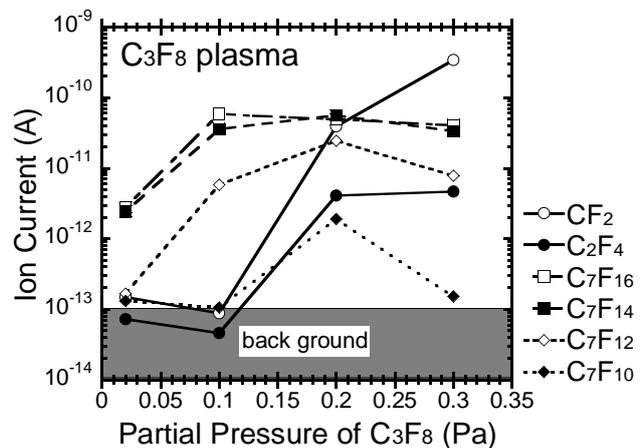


図 5. C_3F_8 プラズマ生成物の親ガス分圧依存性