

# 1P020

## Ar/CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ下流における中性化学種および陽イオンの質量分析

(九大院総理工) ○坂井 麻希子, 古屋 謙治, 原田 明

### 1. 緒言

プラズマを利用した高分子生成の多くは、活性種が基板表面で反応しているのであって、気相中で分子が生成している例はあまりない。当研究室では、Ar/CF<sub>4</sub> プラズマ下流域において質量数が 400 にせまる陽イオン種や中性種が生成していることを発見した<sup>1)</sup>。それらの化学種の成長機構を解明するために、これまで酸素ガスや水素ガスを添加した Ar/CF<sub>4</sub> プラズマの下流域に存在する化学種について研究を進めてきた。本研究では、N<sub>2</sub> ガスを添加して、その影響を調べた。

### 2. 実験方法

実験装置の概略図を図 1 に示す。全圧 1 Pa のもと、Ar, CF<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> ガスを種々の分圧でチャンバーに導入し、13.56 MHz の RF 電源で 150 W の電力を供給してプラズマを発生させた。プラズマ下流域に存在する中性化学種に Li<sup>+</sup>イオンを付着させ、中性化学種を解離させずに 1–410 amu の範囲で質量スペクトルを測定した。また、陽イオンを直接四重極質量分析器に導き、同様の範囲で質量スペクトルを測定した。導入した窒素量は 0–9% とした。

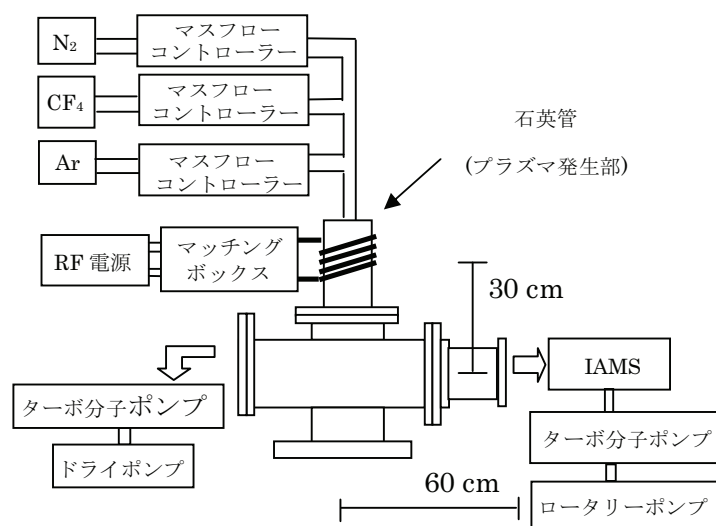


図 1. 実験装置の概略図

### 3. Li<sup>+</sup>イオン付着イオン化法

付着させる Li<sup>+</sup>イオンは、Li<sup>+</sup>イオン源である Li と Al, Si の酸化物焼結体を加熱することで容易に得ることが出来る。発生した Li<sup>+</sup>イオンは試料分子と衝突し、イオン-分子反応により Li<sup>+</sup>付加物を形成する。付着エネルギーは最大でも 2 eV であり、通常の分子の結合解離エネルギーよりも小さいため、測定対象分子のフラグメンテーションが起こらない。プラズマ下流域に存在する様々な PFC を同定するには気相中の中性化学種のフラグメントフリーなイオン化法と質量分析法を組み合わせることが必須であり、Li<sup>+</sup>イオン付着質量分析法が適している。

## 4. 結果と考察

### 4-1. 中性化学種

窒素ガス混合比 9 %の条件においてプラズマ下流域に存在する中性化学種を、Ar/CF<sub>4</sub> および Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマ下流域に存在する中性化学種<sup>2)</sup>とあわせて表 1 に示す。Ar/CF<sub>4</sub> プラズマでは、C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub> (n = 1, 3-7), C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub> (n = 4-8) が主に観測されていたが、窒素ガスを添加することにより、新たに C<sub>n</sub>F<sub>2n+k</sub>N (k = 3, ±1), C<sub>n</sub>F<sub>2(n+k)</sub>N<sub>2</sub> (k = 0, 1, 2), C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>NO (n = 2-7) のような N 原子を含む化学種が観測された。

Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマ下流域では、C<sub>n</sub>F<sub>2(n-k)</sub> (k = 1-5) のような高質量ラジカルおよび C<sub>n</sub>F<sub>2n+k</sub> (k = ±1, -3, -5) のような不飽和結合を複数有する中性化学種が観測されたが、Ar/CF<sub>4</sub> および Ar/CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ下流域では観測されなかった。この結果は、不飽和結合を複数有する中性化学種の成長にはラジカルが関与し、N 原子を有する化学種の成長にラジカルは関与していないことを示している。

### 4-2. 陽イオン種

窒素ガス混合比 9 %の条件におけるプラズマ下流域に存在する陽イオン種を、N<sub>2</sub> を未導入時の場合とあわせて表 2 に示す。窒素ガスを供給することによって、C, F のみで構成される陽イオン種が減少した。その中でも特に全ての C<sub>n</sub>F<sub>2n-3</sub><sup>+</sup> や、炭素数の大きな C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> が顕著に減少していた。

この結果から、C, F のみで構成される陽イオン種が N 原子を有する陽イオン種の成長に関与していると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) K. Furuya et al., Jpn. J. Chem. Lett. **34** (2005) 224.
- 2) H. Okumura et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 065205.

表 1. PFC プラズマ下流域で観測された  
中性化学種

系列	n		
	CF <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>	c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub>	1, 3-7	1, 3-7	1-7
C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub>	5-8	5-8	1-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-2</sub>			2-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-4</sub>			3-9
C <sub>n</sub> F <sub>2n-6</sub>			4-10
C <sub>n</sub> F <sub>2n-8</sub>			6-11
C <sub>n</sub> F <sub>2n-10</sub>			8-11
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub>			2-7
C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub>			3-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-3</sub>			3, 5-9
C <sub>n</sub> F <sub>2n-5</sub>			6-9
C <sub>n</sub> F <sub>2n+3</sub> N	1-6		
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub> N	1-7		
C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub> N	1-8		
C <sub>n</sub> F <sub>2n+4</sub> N <sub>2</sub>	3-5		
C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> N <sub>2</sub>	2-7		
C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub> N <sub>2</sub>	1-7		
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub> NO	2-7		

表 2. PFC プラズマ下流域で観測された  
陽イオン種

系列	n の値	
	CF <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub> <sup>+</sup>	1-4	1-7
C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub> <sup>+</sup>	1, 3-5	1, 3-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-3</sub> <sup>+</sup>		3-9
C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> N <sup>+</sup>	1-3	
C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub> N <sup>+</sup>	1-6	
C <sub>n</sub> F <sub>2n-2</sub> N <sup>+</sup>	1-5	
C <sub>n</sub> F <sub>2n+3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1, 3	
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1-5	
C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1-4	
C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub> NO <sup>+</sup>	1, 2	
C <sub>n</sub> F <sub>2n-2</sub> NO <sup>+</sup>	1, 2	