

Ar/c-C₄F₈プラズマ中で成長した高質量数を有するラジカルの直接観測

(九州大院総理工)

奥村洋史、○古屋謙治、原田明

【序論】SiH₄プラズマやCH₄プラズマ中では、浮遊した微粒子が生成することが知られている。そのような微粒子の成長機構を探るため、プラズマ中に含まれるイオン種の質量分析が行われ、報告されている。その一方で、プラズマ中に含まれる中性種については、その測定の高質量数の小さな化学種を除きこれまでほとんど研究されてこなかった。我々はLi⁺付着質量分析法(IAMS)を用いて、Ar/CF₄プラズマ中に様々な高質量数を有する中性のパーフルオロカーボン(PFC)が存在することを見出しており[1]、その成長機構について研究を進めている。プラズマ中には様々なPFCラジカル(フッ素数が奇数個のPFC)が存在すると予想されるにもかかわらず、これまでAr/CF₄プラズマ中では、IAMSを用いてPFCラジカルを観測することができなかった。今回我々は、Ar/c-C₄F₈プラズマ下流域において、高質量数を有するPFCラジカルの観測に成功した。その結果をもとに、C_nF_{2n+2}やC_nF_{2n}の成長過程を考察した[2]。

【実験】Arとc-C₄F₈を全圧 1.0 Paのもと、種々の分圧でチェンバーに導入し、150 WのRF電力を供給して誘導結合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⁺イオンを付着させてフラグメントフリーでイオン化し、四重極質量分析器を用いて1-410 amuの範囲で質量スペクトルを測定した。

【結果】図1に観測された質量スペクトルを示す。図中の数字N_Mは、C_NF_MLi⁺を意味する。また、上付き添え字にHもしくはOと記してあるものは、CやFに加えて、HもしくはO原子を含むことを意味する。HやO原子は、チェンバー中に微量に存在する水に由来する。また、O原子はプラズマ発生部に使用されている石英管のエッチングにより発生している。c-C₄F₈の導入量が2.2%の場合にはラジカルは観測されていない[図1(a)参照]。なお、観測された強いピークは⁷Li⁺の付着物であり、その左側には⁶Li⁺に由来する弱いピークが、右側には¹³Cに由来する弱いピークが現れている。

c-C₄F₈の導入量が29%の場合には、⁶Li⁺の付着では説明できない強いピークが、H原子を含むピークの左側に出現しており[図1(b)参照]、これらは明らかにラジカルに帰属できる。さらに、図1(a)と比べて新たなピークが多数観測された。

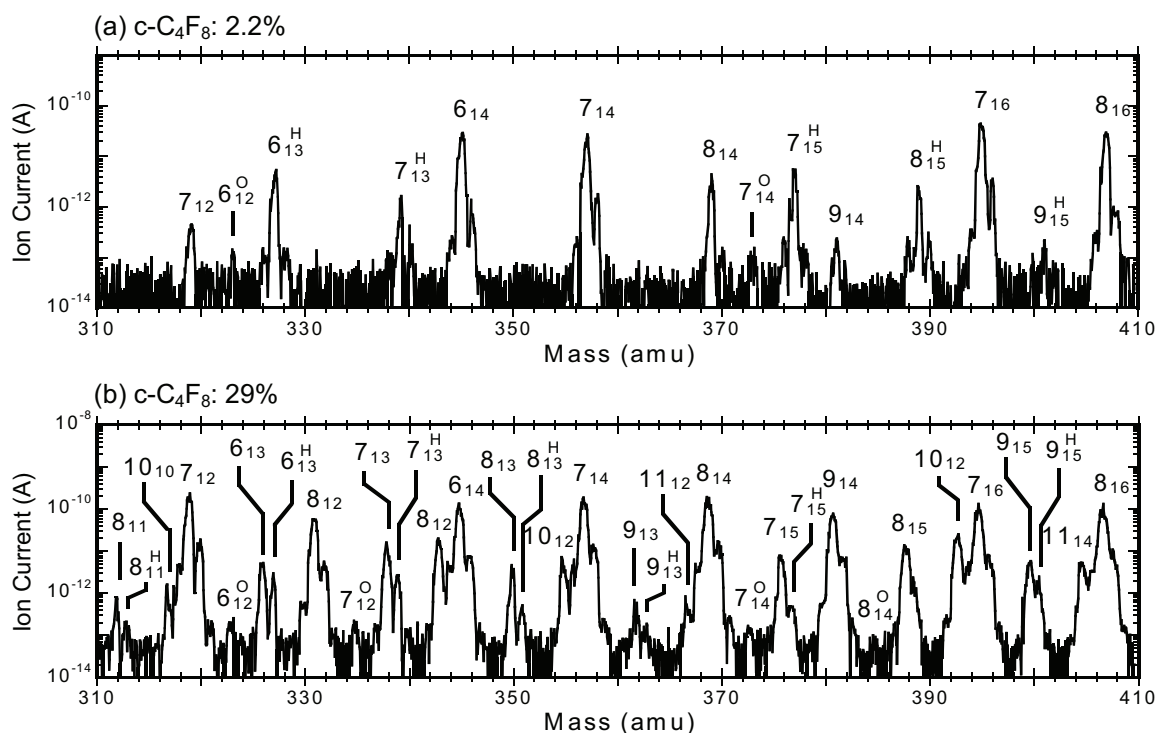


図 1. Ar/c-C₄F₈プラズマ下流域で得られたLi⁺付着質量スペクトル

観測された中性化学種をまとめて表 1 に示す。c-C₄F₈の導入量が2.2%の場合に観測された化学種は、100% CF₄プラズマの場合とほとんど変わらない。この理由は、c-C₄F₈の導入量が少ない場合には、プラズマ

発生領域で大部分のc-C₄F₈が炭素原子を1個しか含まないフラグメントに分解されるためであろうと考えられる。少量のC_nF_{2n-2} (n = 3, 5-7)やC₉F₁₄の生成は、炭素原子を2個以上含むフラグメントに由来すると考えられる。

c-C₄F₈の導入量が29%の場合における様々なC_nF_{2(n-k)} (k = 2-5)の出現は、ラジカルであるC_nF_{2n-m} (m = +1, -1, -3, -5)の出現と強く相関している。Ar/CF₄/N₂プラズマ下流域においては、N原子を含む様々な高質量数の中性種が観測されたが、N原子を含まないパーフルオロカーボン(PFC)についてはCF₄プラズマの場合と同様のPFCしか観測されなかった[3]。一方、Ar/CF₄/H₂プラズマ下流域においては、H原子を含む中性種に加えて、29%のc-C₄F₈を導入した場合と同様にPFCラジカルやC_nF_{2(n-k)} (k = 2-5)が観測された[4]。

【考察】今回得られた実験結果は、以下のことを示している。

- (i) フッ素数が奇数個のPFCラジカルは、偶数個のPFC分子と同様にIAMSで観測可能である。
 - (ii) C_nF_{2n+2}やC_nF_{2n}の成長と、C_nF_{2(n-k)} (k = 2-5)やC_nF_{2n-m} (m = +1, -1, -3, -5)の成長とは無関係である。
 - (iii) C_nF_{2(n-k)} (k = 2-5)の成長と、C_nF_{2n-m} (m = +1, -1, -3, -5)の成長とは強く相関している。
- したがって、C_nF_{2n+2}やC_nF_{2n}の成長機構を考える際、それらの成長を説明できるだけでなく、同様の成長機構ではPFCラジカルは成長しないことも説明できなければならない。

我々は1 Paという低圧化でLi⁺付着イオン化を行っているため、第3体の衝突によるLi⁺付加物の安定化があまり期待できない。このことは小さな分子で特に顕著である。実際、我々は、プラズマ中に多量に含まれるはずである、炭素数が2個以下の中性種を観測することは困難だった。そこで、このような化学種とC_nF_{2n+2}やC_nF_{2n}の反応による成長機構を考察した。今回の実験条件では成長反応はほとんど室温で起こっているため、室温では反応障壁が無視できるような発熱反応がC_nF_{2n+2}やC_nF_{2n}の成長を促していると考えられる。

様々な反応の生成熱をB3LYP/6-311+G(3df)レベルで計算したところ、CF₃CFとC_nF_{2n+2}もしくはC_nF_{2n}との反応は、n ≤ 3のすべての場合において発熱反応であった。計算結果をまとめて表2に示す。一方、CF₃CFとの反応でラジカルができる反応のほとんどは吸熱反応であった。

C₂F₅については、C_nF_{2n}と反応でC_{n+1}F_{2(n+1)}とCF₃が生成する反応のみ、多くの場合で発熱反応であり、C_nF_{2n+2}の成長では吸熱反応となった。しかし、ラジカルを生成する反応も発熱反応となる場合が見出された。

CF₃が関与した成長反応はいずれも吸熱反応であった。また、CF₂やCF₂CF₂が成長反応に関わっていないことは、c-C₄F₈の導入量に対するCF₂、CF₂CF₂、C_nF_{2n+2}、C_nF_{2n}の強度変化を比較することにより明らかとなった。

現在、表2に示した反応の反応障壁の大きさを見積もるため、量子化学計算を進めている。

【参考文献】

1. K. Furuya, S. Yukita, H. Okumura, A. Harata, Chem. Lett. 34 (2005) 224.
2. H. Okumura, K. Furuya, A. Harata, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065205.
3. 坂井、古屋、原田、分子科学討論会 2009、1P020.
4. 鶴川、玉井、古屋、原田、未発表データ.

表 1. Ar/c-C₄F₈とCF₄プラズマ下流域で観測されたパーフルオロカーボン

系列	n		
	2.2% c-C ₄ F ₈	29% c-C ₄ F ₈	100% CF ₄
C _n F _{2n+2}	1-7	1-7	1-7
C _n F _{2n}	1, 4-8	1-8	4-8
C _n F _{2n-2}	3, 5-8	2-8	8
C _n F _{2n-4}	9	3-9	
C _n F _{2n-6}		4-10	
C _n F _{2n-8}		6-11	
C _n F _{2n-10}		8-11	
C _n F _{2n+1}		2-7	
C _n F _{2n-1}		3-8	
C _n F _{2n-3}		3, 5-9	
C _n F _{2n-5}		6-9	

表 2. CF₃CFとC_nF_{2n+2}もしくはC_nF_{2n} (n = 1-3)との反応におけるエンタルピー変化

Reactions	Δ _r H ⁰ (eV)
CF ₄ + CF ₃ CF → C ₂ F ₆ + CF ₂	-0.92
C ₂ F ₆ + CF ₃ CF → C ₃ F ₈ + CF ₂	-0.87
C ₃ F ₈ + CF ₃ CF → <i>l</i> -C ₄ F ₁₀ + CF ₂	-0.85
C ₃ F ₈ + CF ₃ CF → <i>iso</i> -C ₄ F ₁₀ + CF ₂	-0.99
CF ₂ CF ₂ + CF ₃ CF → <i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₂	-1.52
CF ₂ CF ₂ + CF ₃ CF → <i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₂	-0.20
<i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → 1-C ₄ F ₈ + CF ₂	-0.93
<i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → 1-C ₄ F ₈ + CF ₂	-2.25
<i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>trans</i> -2-C ₄ F ₈ + CF ₂	-1.26
<i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>trans</i> -2-C ₄ F ₈ + CF ₂	-2.58
<i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>cis</i> -2-C ₄ F ₈ + CF ₂	-1.23
<i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>cis</i> -2-C ₄ F ₈ + CF ₂	-2.55
<i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>iso</i> -C ₄ F ₈ + CF ₂	-1.69
<i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>iso</i> -C ₄ F ₈ + CF ₂	-3.01
<i>l</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>c</i> -C ₄ F ₈ + CF ₂	-0.74
<i>c</i> -C ₃ F ₆ + CF ₃ CF → <i>c</i> -C ₄ F ₈ + CF ₂	-2.06