

2P002

各種パーフルオロカーボンプラズマ中で生成する大きなラジカルの質量分析と生成機構

(九州大院総理工)

○古屋謙治、津奈木省吾、坂井麻希子、原田明

【序論】試料ガスを連続的に導入しながら定常的に維持されている反応性プラズマは、非平衡定常状態にある開いた化学反応系であり、それ自身興味深い。特に近年、アセチレンプラズマ中において微粒子が周期的に生成と消滅を繰り返すという非平衡状態特有の振動反応が観測され注目を集めている。微粒子生成の初期過程については、プラズマ中に存在する陽イオンや負イオンの質量スペクトルデータに基づいて諸説が唱えられているが、未だ明確に説明されていない。現状では、プラズマ中に存在する質量数の大きな中性種に関する実験データが欠如している。我々は Li^+ 付着質量分析法 (IAMS) を用いて、 Ar/CF_4 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きた。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が、 Ar/CF_4 プラズマ中ではそのような PFC ラジカルを観測することはできなかった。一方、 $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマ中においては、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ の分圧が高ければ様々な PFC ラジカルを観測できることが判明した[2]。そこで今回は、他のいくつかの PFC ガスも含めてラジカルが観測される条件を検討した。さらに、いくつかの中性化学種の強度に対するプラズマ発生時間依存性を測定し、ラジカルの生成過程について考察した。

【実験】実験装置については既報の論文で詳しく報告している[2]。全圧 1 Pa の条件で Ar と各種 PFC を種々の割合で混合し、真空チャンバーに接続した石英管外部に巻いたコイルに 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。プラズマ発生部から 90 cm 離れた下流域で Li^+ を中性化学種に付着させてイオン化し、質量分析スペクトルを測定した。 Li^+ 付着イオン化はフラグメントフリーであるため、単一種の中性分子に対する Li^+ 付着イオン化質量スペクトルには一本のピークのみが現れる。したがって、プラズマ中に存在する様々な中性種をあいまいさなく同定することが可能である。その一方で、 Li^+ 付着確率が中性種の種類に依存するため、数原子以下から構成されるような小さな分子の検出感度が特に悪い。

【結果】表 1 に各種 Ar/PFC プラズマ下流域で観測された中性化学種をまとめて示す。 CF_4 を用いた場合、100%でもラジカルを観測することができなかった。他の PFC を用いたプラズマでは、プラズマを発生させ続けると石英管内壁に膜が堆積していくが、 CF_4 を用いた場合のみ、100%でも膜が堆積することはなかった。

$\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマについて、観測されたラジカルの強度に対する

$\text{c-C}_4\text{F}_8$ 混合比依存性を図 1(a)–(c)に示す。 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ラジカルの強度は、混合比を 0.1 から 0.17 に増加させることにより急激に増加し、さらに混合比を増加させても強度はあまり変化しなかった。一方、 $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ ラジカルや $\text{C}_n\text{F}_{2n-3}$ ラジカルは $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 混合比の増加に伴って徐々に強度を増した。

図 2 は C_3F_8 混合比 7% で測定した C_7F_n ($n = 12-16$) 強度のプラズマ発生時間依存性を示している。 C_7F_{13} ラジカルと C_7F_{15} ラジカルが時間とともにゆっくりとその強度を増加させているのに対し、フッ素数が偶数個の安定分子では、プラズマ発生と同時に速やかに立ち上がっていることが判る。図には示していない C_8F_{16} や C_8F_{14} も安定分子と同じ時間依存性を示した。一方、 C_8F_{12} はラジカルと同じ時間依存性を示した。

【考察】 $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマで十分厚い膜を堆積させたのちに、 Ar/CF_4 プラズマ下流域で質量スペクトルを測定しても、膜の無い場合とスペクトルに違いは見られなかった[3]。この事実は、 Ar/CF_4 プラズマ中に存在する化

表 1. 各種 Ar/PFC プラズマ下流域で観測された中性化学種

系列	CF_4 30%	C_2F_6 100% (20%)*	C_2F_4 22% (10%)*	C_3F_8 100% (7%)*	$\text{c-C}_4\text{F}_8$ 30% (10%)*
$\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
C_nF_{2n}	4-8	1-8	1-8	1-8	1-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$		3-8	3-8	3-8	3-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-4}$		9	3,5-9	4-9	4-9
$\text{C}_n\text{F}_{2n-6}$		6	10	4-10	4-10
$\text{C}_n\text{F}_{2n-8}$				5-9	7-11
$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$		2, 4-7	2-7	2-7	2-7
$\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$			4-8	5-8	4-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-3}$			9	6-9	3-9

*ラジカルが観測された最少の PFC 混合比

学種による膜のスパッタリングによって、ラジカルや C_nF_{2n-2} あるいはもっとフッ素数の少ない分子はプラズマ中に放出されないこと示している。一方、図 2 に示したラジカルや C_8F_{12} 強度の時間依存性の結果は、これらの化学種が膜の堆積に伴って発生していることを示している。また、Ar/c- C_4F_8 プラズマの場合でも、c- C_4F_8 混合比 2.2% では、ラジカルやフッ素数が $2n-4$ 以下の分子は C_9F_{14} を除いて観測されない[2]。以上の結果から、 CF_4 プラズマ中には存在せず、かつ、他の PFC ガスのプラズマ分解では生成し得る炭素数が 2 個以上で不飽和結合を有するラジカルが、膜の生成と、ラジカルやフッ素数が $2n-4$ 以下の安定分子生成の双方に関わっていると考えられる。

一般に、ラジカルは安定分子に比べてはるかに物質表面に吸着しやすいため、ラジカルのままで膜から脱着するとは考えにくい。実際、Ar/メタンプラズマではメタン分圧に依らずラジカルはほとんど観測されないが、混合比 1% でも膜が堆積し、様々な安定分子が化学スパッタリングによってプラズマ中に放出されている[4]。しかしながら、PFC プラズマで生成する膜の場合には、フッ素数が $2n+1$ や $2n-1$ のラジカルが膜から直接放出されていると考えざるを得ない。なぜなら、膜から放出されたフッ素数が $2n-4$ 以下の安定分子が気相中で反応してラジカルを生成したと考えるとラジカルのフッ素数を説明できないし、気相中の C_nF_{2n+2} や C_nF_{2n} が反応してラジカルを生成したと考えると、図 2 に示したラジカル強度の時間依存性を説明できないからである。

炭素数 2 の不飽和結合を有するラジカルとして、 C_2F_3 ラジカルが考えられる。B3LYP/6-311+G(3df)レベルの計算では、 CF_x ($x=1-4$) 同士が反応して C_2F_3 を生成する場合、 CF と CF_2 との会合反応を除き、最低でも 1.4 eV 以上の吸熱反応となった。全圧 1 Pa の実験条件下では会合反応が起こる確率がかかなり小さいために Ar/ CF_4 プラズマ中での C_2F_3 ラジカル生成は無視できる。よって、膜は堆積せず、ラジカルも観測されなかったと考えられる。

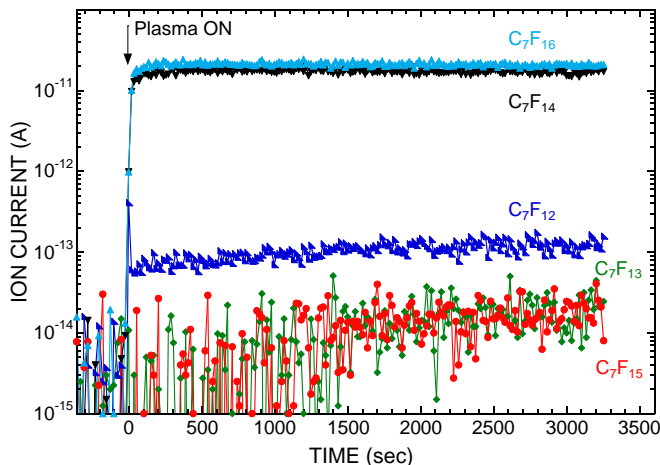


図 2. C_3F_8 混合比 7% で測定した C_7F_n ($n=12-16$) 強度のプラズマ発生時間依存性

【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、第 3 回分子化学討論会要旨 1P020 (2009).
4. 古屋、井手、原田、第 26 回化学反応討論会講演要旨集 p.34 (2010).

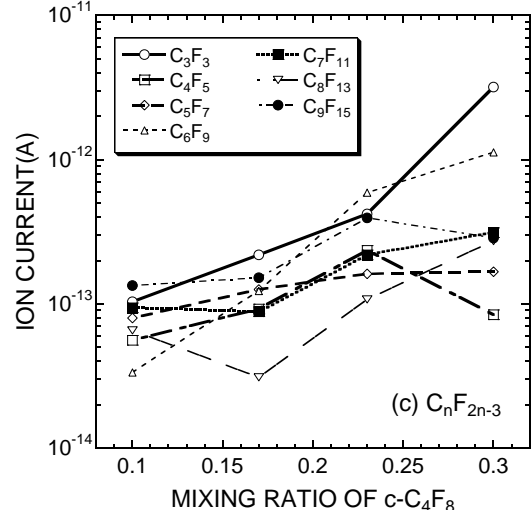
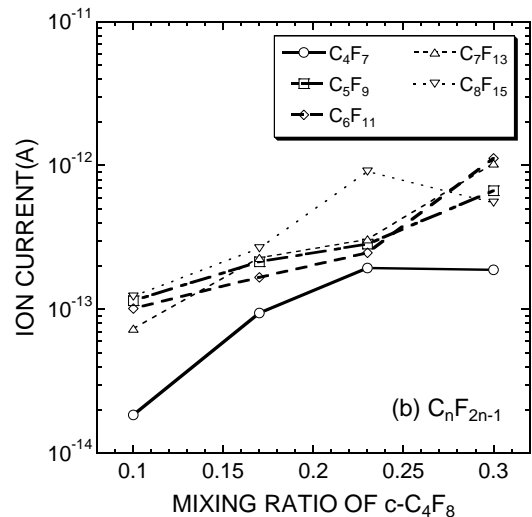
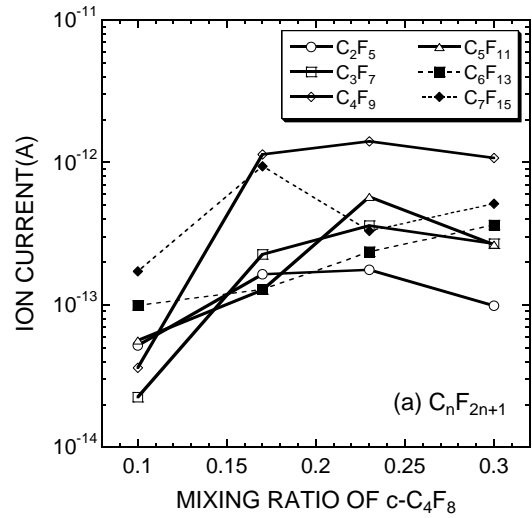


図 1. ラジカル強度の c- C_4F_8 混合比依存性 (a) C_nF_{2n+1} , (b) C_nF_{2n-1} , (c) C_nF_{2n-3}