

内殻励起 *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの光解離ダイナミクス(広島大院理¹, JASRI/SPring-8², 高エネ研³, 愛媛大理⁴)○中島 徹¹, 梶谷 祐美子¹, 岡田 和正¹, 末光 篤¹, 為則 雄祐², 鈴木 功³, 長岡 伸一⁴

【序論】半導体産業でドライエッチング等に利用されるパーフルオロシクロブタン ($c\text{-C}_4\text{F}_8$) は大気寿命が長く地球温暖化係数が高いため、使用を控えたほうがよい。そのため代替ガスの探索とそれを用いたプロセス技術の開発が望まれている。*cis*-ヘキサフルオロシクロブタン ($cis\text{-}c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$) はその代替化合物のひとつとして期待される。しかし解離に関する基礎データは十分でない。そこで本研究ではイオン性解離過程を調べるために内殻励起を利用して解離イオン対を生成し、イオンの検出から解離のダイナミクスを考察した。

【実験】実験はSPring-8のBL27SU cブランチで行った。光源はC 1s領域 (285~315 eV) およびF 1s領域 (680~710 eV) の直線偏光した放射光で、解離イオン種の観測にはリア型飛行時間質量分析計(L-TOF)を用いた。まず、各領域において解離生成したイオンの全イオン収量 (TIY) スペクトルと部分イオン収量 (PIY) スペクトルを測定した。次に、典型的な励起エネルギーにおいて解離イオン対を光電子-光イオン-光イオン同時計測(PEPIPICO)法に基づいた飛行時間の相関スペクトルとして観測した。なお、測定中のチャンバー圧は約 3×10^{-4} Paに保った。

【結果と考察】図1にF 1s領域で測定した主な解離イオン種のPIYスペクトルを示す。PIYスペクトルは各解離イオンの質量スペクトルにおけるピーク面積強度を光子エネルギーに対してプロットしたものである。全エネルギー領域において CH_nF^+ ($n=0-2$)が最も収量が多く、相対収量は約35-41%を占めていた。 CH_mF_2^+ ($m=0,1$)や $\text{C}_2\text{H}_n\text{F}^+$ は相対収量がそれぞれ8.0-9.7%, 4.4-6.2%であったが、スペクトル形状は CH_nF^+ と類似していた。一方で CH_n^+ , C_2H_n^+ , F^+ , H^+ などのイオン種は695 eVにピークを持たないことがわかる。これらのイオン種の特徴としてC-F結合を持っていないことが挙げられる。これから内殻共鳴励起先の軌道に依存した解離経路が存在することが強く示唆される。つまり、このエネルギーでは $\sigma_{\text{C-C}}^*$ 軌道に電子が共鳴励起されることで、C-C結合が解離しやすくなる。これから逆に、C-F結合の解離が抑制される結果となり、 CH_nF^+ や CH_mF_2^+ のようなC-F結合を持つイオンが多く生成すると考えられる。同様に $\sigma_{\text{C-C}}^* \leftarrow \text{C}_{\text{CHF}} 1s$ へ遷移のエネルギーにおいて CH_nF^+ や CH_mF_2^+ が多く生成する傾向が見られた。

次に解離イオン対の飛行時間の相関スペクトルに関する結果を示す。F 1sイオン化しきい値以上の699.7 eVで測定したPEPIPICOマップを図2に示す。図中の上段と左段のパネルは解離イオンの飛行時間スペクトルを示し、中央のパネルには同時生成した解離イオン対の飛行時間の相関マップを示す。解離イオン対として、 CHF^+/H^+ の収量が最も多く、次に $\text{CF}^+/\text{C}_2\text{H}_2^+$, $\text{C}_2\text{HF}^+/\text{CF}^+$, $\text{CF}_2^+/\text{CF}^+$ など比較的軽いイオンと CF^+ との解離イオン対が多かった。一方、C 1s励起では $\text{C}_2\text{F}_4^+/\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$ といった重いイオン同士のイオン対も多く検出された。これはF 1s励起

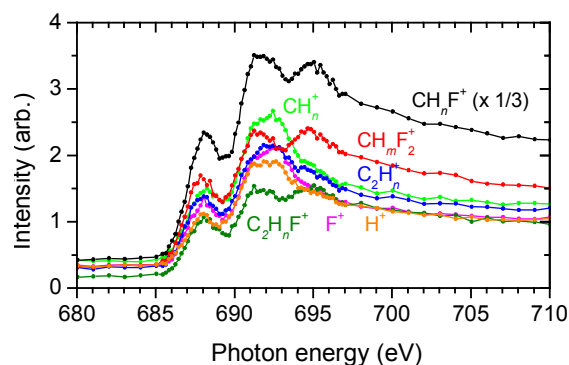
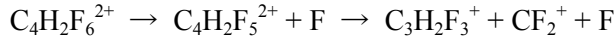


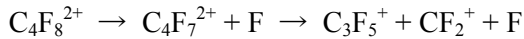
図1 F 1s領域におけるPIYスペクトル

では C 1s 励起に比べ、C-F 結合が解裂しやすいため、軽いイオンが生成するためであると考えられる。

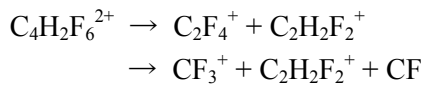
図 2 において解離イオン対の飛行時間の相関を表す「島」は傾きを持っている。この傾きから解離イオン対の生成に至る解離経路を明らかにした。例えば、 $C_3H_2F_3^+/CF_2^+$ の解離イオン対の島の傾きは-1.03 であり、



という遅延型電荷分離で解離していることがわかった。この解離経路のすべての H 原子を形式的に F 原子に置換すると、 $c-C_4F_8$ の実際の解離経路と一致した。すなわち、



の解離経路が、 $c-C_4F_8$ の 700 eV 励起で見出されている[1]。 $C_2H_2F_2^+/CF_3^+$ の解離イオン対の島の傾きは-0.65 の傾きを持ち、



の経路で生成する。すなわち、まず電荷分離により $C_2H_2F_2^+$ と $C_2F_4^+$ に解離し、その後 $C_2F_4^+$ から CF が脱離する二段階の経路を通る二次的崩壊で生成している。これは $c-C_4F_8$ の $C_2F_4^+/CF_3^+$ を生じる経路と一致していた。このように、 $c-C_4F_8$ と $cis-c-C_4H_2F_6$ の解離には反応過程の類似性が示唆される。

さらに、解離イオンを構成する炭素原子の数と、水素原子とフッ素原子の数の合計で系列に分類して解離過程を考察した。例えば、「 $C_2X_4^+/C_2X_3^+$ 系列」に属する解離イオン対は $C_2F_4^+/C_2HF_2^+$ 、 $C_2F_4^+/C_2H_2F^+$ 、 $C_2HF_3^+/C_2F_3^+$ 、 $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$ 、 $C_2H_2F_2^+/C_2F_3^+$ の 5 種類が考えられるが、実際に観測された解離イオン対は $C_2F_4^+/C_2H_2F^+$ と $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$ のみであり、島の傾きはおおよそ-1 であった。図 3 の上段にこれらの解離イオン対を生成するときの結合解離パターンを模式的に表す。赤線は結合解離を示している。 $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$ については二通りの解離パターンが考えられる。下段には生成していない解離イオン対が上段の解離イオン対と同様の遅延型電荷分離で解離すると仮定したときの、結合解離パターンを表している。青線は解離しないと考えられる結合である。この考察からこの系列では解離は F 原子の脱離を伴うが、H 原子の脱離を伴う解離は起こらないことがわかった。

【参考文献】

[1] K. Okada et al., *J. Mass Spectrom.* **46**, 635 (2011).

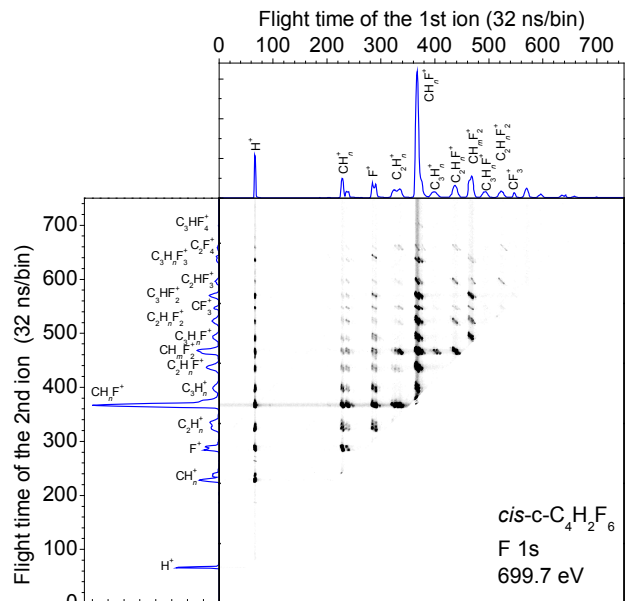


図 2 699.7 eV での PEPICO マップ

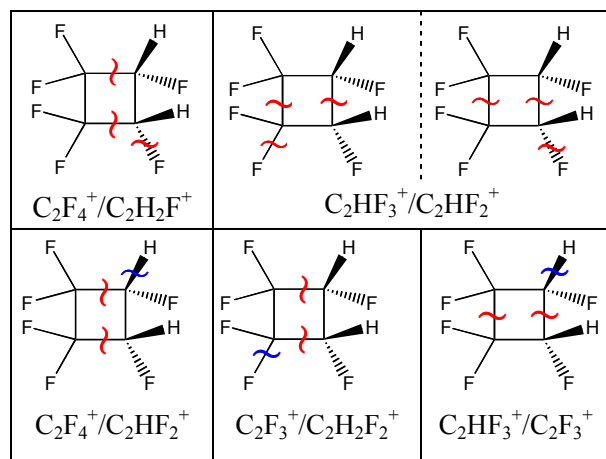


図 3 $C_2X_4^+/C_2X_3^+$ 系列の考えられる結合解離パターン