

質量分析測定に基づく反応性プラズマ中での 分子成長過程に関する考察

(九州大院総理工¹, 九州大基幹², 九州大院理³) 古屋謙治^{1,2}, 川原嗣史¹, 坂井麻希子¹,
津奈木省吾¹, 鶴川翔太¹, 玉井裕二¹, 白山靖之³, 井手章博¹,
奥村洋史¹, 雪田忍¹, 原田明¹

Growth Mechanisms of Molecules in Reactive Plasmas by Mass Spectrometric Investigation

(Kyushu Univ.) Kenji Furuya, Hideshi Kawahara, Makiko Sakai,
Shogo Tsunagi, Shota Tsurukawa, Yuji Tamai, Yasuyuki Shiroyama, Akihiro Ide,
Hiroshi Okumura, Shinobu Yukita, Akira Harata

【序論】CH₄プラズマやC₂H₂プラズマは炭素材料開発やダスト発生の観点から注目を集めており、様々な研究が報告されている。ダストの成長に関しては、ダスト自身がプラズマ中で負に帯電していること、SiH₄プラズマでは珪素数が40を超える巨大な負イオンが観測されていることから、負イオンを核とする気相中でのダストの成長機構が提唱されている[1]。しかしながら、CH₄プラズマやC₂H₂プラズマ中で観測されている負イオンは炭素数10前後までである[2]。したがって、ダストの発生、特に、その初期過程の研究においては、更に実験事実を積み重ねるとともに詳細な検討が必要である。我々のこれまでの研究により、SiH₄プラズマ中での成長機構が炭化水素プラズマやパーフルオロカーボン(PFC)プラズマ中では必ずしも当てはまらないことが解ってきた。本発表では、様々なパーフルオロカーボンや、CHF₃、CH₄、C₂H₂プラズマで得た実験結果をもとに、プラズマガスの違いによる分子成長機構の違いを総括的に報告する。

【実験】詳細については文献[3]に記載している。いずれの測定においても、導入ガスの全圧1 Pa、RF電力150 Wで誘導結合プラズマを発生させ、その下流域においてLi⁺を中性化学種に低速で衝突させて生成したLi⁺付着物を質量分析計に導き、質量スペクトルを測定(Li⁺-IAMS測定)した。また、堆積膜のない状態からプラズマを発生させ、いくつかの化学種の強度の時間変化を測定した。

【CH₄プラズマ】純CH₄プラズマのLi⁺-IAMS測定では炭素数27に至る様々な炭化水素が観測されたが、いずれも水素数は偶数個であり、¹³Cの同位体存在比を明らかに超えるような、水素数が奇数個のラジカルに帰属できるピークを確認することはできなかった。この傾向は、CH₄分圧を0.2 Paまで下げても変化しなかった。一方、正イオンの質量分析では、高々炭素数14程度までしか観測されず、また、水素数の偶奇性に由来する強度交替も観測されなかった。

次に、純CH₄プラズマで30分間アモルファス炭化水素(a-C:H)膜を堆積させた後、Arプラズマ中でLi⁺-IAMS測定を行った。この条件でも炭素数の大きな様々な化学種が観測された。ArプラズマにH₂を添加することにより質量スペクトルのピーク強度は増大した。この傾向は中性分子の方が顕著であった。また、純CH₄プラズマ下流域で観測された中性分子の質量スペクトルではC₅H₁₀が最も強く観測されたのに対し、a-C:H膜堆積後のArプラズマやAr/H₂プラズマの場合では質量スペクトルの強度分布が高質量数側へシフトし、C₈H₁₆が最も強かった。

さらに、a-C:H膜が堆積していない状態からCH₄分圧0.03 Pa以下の条件でプラズマを発生させ、いくつかのマスピーク強度の時間依存性を測定した。その結果を図1に示す。プラズマ発生と同時にC₃H₆とC₄H₈の強度は急峻に立ち上がり、時間とともに減少していく。一方、他のピークは時間とともに緩やかに立ち上がっている。C₇H₁₄のピークの立ち上がりは、CH₄分圧を下げるにつれてさらに緩やかとなった。時刻0付近を5sの分解能で測定したところ、C₃H₆強度

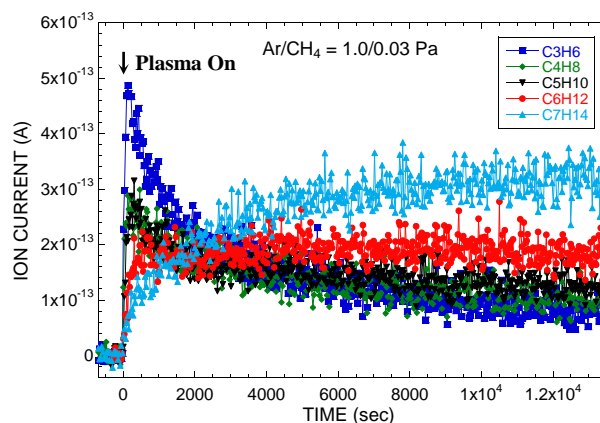


図1. Ar/CH₄プラズマにおけるいくつかのLi⁺付着物強度の時間依存性

が最大となるまでには 120 s を要していた。本装置におけるガスの滞在時間は 60 ms であるため、もっとも急峻な強度の立ち上がりを示した C_3H_6 ですら、気相反応によって生成したとは考えられない。

本実験装置では、チェンバー内壁全域に渡って均一に膜が堆積するのではなく、プラズマ発生時間の増加に伴って、膜の面積が増加していく。この事実を考慮し、得られた実験結果から次のような反応機構を考えている。すなわち、

- ・プラズマ中で CH_4 の分解により生成した CH_x ($x = 1-3$) ラジカルはプラズマ発生部に使用されている石英管表面に吸着し、表面反応により成長して炭素数を増す。
- ・石英管表面からは、 C_3H_6 や C_4H_8 のような比較的小さな分子が放出される。よって、膜面積の増加とともにそれらの放出は抑制される。
- ・厚い a-C:H 膜表面からは、 C_7H_{14} のような、より炭素数の多い分子が放出される。
- ・中間的な大きさの分子は、ごく薄い堆積膜表面から生成している。
- ・ CH_4 の分圧が大きくなるにつれて気相中に存在する大きな分子の濃度は高くなる。それらの一部はプラズマ中で再び分解され、小さな分子を生成する。

本研究結果は、反応性プラズマ中だから気相中で観測された質量数の大きな分子は気相で成長している、という短絡的な考えは当てはまらないことを示している。

【 C_2H_2 プラズマ】 C_2H_2 プラズマでもチェンバー内壁に膜が堆積するが、その堆積速度は CH_4 プラズマより C_2H_2 プラズマの方が著しく速い。Li⁺-IAMS 観測結果は、Ar/ C_2H_2 = 1.0/0.03 Pa プラズマでは炭素数 4 までの炭化水素分子が観測されたに過ぎない。プラズマ中における微粒子生成の研究報告数は C_2H_2 プラズマの方がはるかに多く、分子レベルから微粒子成長へ至る反応が気相中で進行していれば、様々な分子サイズの化学種が C_2H_2 プラズマ中で観測されるはずである。従って我々は、 C_2H_2 プラズマ中で生成する微粒子は堆積膜の部分的な崩壊と帯電を通して直接気相中へ放出される、という生成機構を提案する。

【 CF_4 プラズマ】 CH_4 プラズマとは異なり、 CF_4 プラズマでは Ar を混合しなくても膜は全く堆積しない。C と F のみから構成される化合物としては C_nF_{2n+2} と C_nF_{2n} 系列、および C_8F_{14} が Li⁺-IAMS で観測された。また、これらの強度は Ar/ CF_4 混合ガスにおける CF_4 の分圧上昇に伴って増大していくのに対し、正イオンの質量分析で観測された $C_nF_{2n+1}^+$ や $C_nF_{2n-1}^+$ の強度は CF_4 分圧 30% で最も大きく、それ以上に CF_4 分圧を上昇させると、正イオンの強度はいずれも低下した。このことは、中性種の成長反応と正イオンの成長反応が独立であることを示している[4]。いくつかのピークについて、図 1 と同様に強度の時間変化を測定したところ、図 2 の結果を得た。Ar/ CH_4 プラズマの場合とは異なり、いずれのピークも炭素数に関わらずプラズマ発生と同時に急峻に強度が増大した後、ほぼ一定の強度を保っている。強度の立ち上がりに要した時間は本装置で測定可能な時間分解能 (5 s) 以下であった。この実験結果は、Ar/ CF_4 プラズマ中で観測された質量数の大きな分子が気相反応によって成長していることを示唆している。しかしながら、その成長機構を説明するには高濃度の CF_3CF の存在を仮定しなければならず[5]、未だ確証は得られていない。

【 C_2F_4 , C_3F_8 , C_4F_6 , c- C_4F_8 , CHF_3 プラズマ】PFC プラズマではいずれも、PFC の分圧がある値以上で膜が堆積した。 CF_4 プラズマ中で観測された様々な C_nF_{2n+2} や C_nF_{2n} の強度は、プラズマ発生と同時に立ち上がり、その後一定の強度を示した。一方、Ar/ C_3F_8 プラズマにおいては、プラズマ発生後に数 100 秒かかって一定強度に達する化学種がいくつか確認された。Ar/ CHF_3 プラズマでも、プラズマ発生と同時に強度が一定値に達する化学種やプラズマ発生後に数 100 秒かかって一定強度に達する化学種だけでなく、プラズマ発生直後に出現し、その後徐々に強度が減少していく化学種も観測された。従って、 CF_4 を除く Ar/PFC プラズマや Ar/ CHF_3 プラズマでは、気相中で成長する化学種と堆積膜のスパッタリングで気相中に放出される化学種の両方の寄与があると考えられる。

【参考文献】

1. Ch. Hollenstein, Plasma Phys. Control. Fusion 42 (2000) R93.
2. Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein and P. Fayet, J. Phys. D 32 (1999) 1876.
3. K. Furuya, A. Ide and A. Harata, J. Appl. Phys. 110 (2011) 013304.
4. K. Furuya, S. Yukita, H. Okumura and A. Harata, Chem. Lett. 34 (2005) 224.
5. K. Furuya, A. Ide, H. Okumura and A. Harata, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 934.

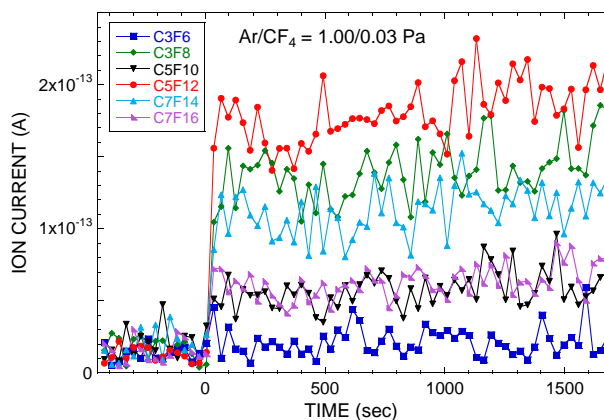


図 2. Ar/ CF_4 プラズマにおけるいくつかの Li⁺付着物強度の時間依存性