

Ar/CF<sub>4</sub> プラズマ下流で観測された種々の陽イオンの成長過程

(九大院総理工) ○古屋謙治、雪田 忍、原田 明

【序】 フラーレンの発見に代表されるように、気相中における分子成長は、物理化学的な観点からだけでなく、材料科学的にも重要性が高い。プラズマを発生させると、メタンのように通常では重合しないような分子からも高分子化合物を生成できることは良く知られている。しかし、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を繰り返すことで高分子化しているのであって、気相中で分子が成長している例はあまりない。イオンの場合、SiH<sub>4</sub> プラズマでは Si<sub>12</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup> や Si<sub>44</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup> まで、CH<sub>4</sub> プラズマでは C<sub>12</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup> まで観測されている。一方、CF<sub>4</sub> プラズマでは C<sub>6</sub>F<sub>13</sub><sup>+</sup> までであり、比較的構成原子数の少ない陽イオンしか観測されていなかった。最近、Si ウェハを CF<sub>4</sub> プラズマでエッチングすると気相中での分子成長が促進され、C<sub>8</sub>F<sub>15</sub><sup>+</sup> まで観測されている[1]。我々は、Si ウェハのエッチングを行わなくても、CF<sub>4</sub> プラズマのかなり下流では、C<sub>10</sub>F<sub>15</sub><sup>+</sup> 以上のイオンや、さらに質量数の大きな中性分子が生成していることを発見した[2]。本発表では、実験結果の概略を示すととも陽イオンの成長機構について議論する。

【実験】 Ar と CF<sub>4</sub> を全圧 1.1 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。プラズマ下流に存在する陽イオンを直接四重極質量分析器へ導き、1 - 410 amu の範囲で質量スペクトルを測定した。

【結果】 図 1 は Ar/CF<sub>4</sub> プラズマ下流で観測された陽イオン種の強度を、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup>、C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub><sup>+</sup>、C<sub>n</sub>F<sub>2n-3</sub><sup>+</sup> 系列ごとにプロットしたグラフである。いずれの系列も 50 amu (CF<sub>2</sub>) 単位で増加している。C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> 系列 (n ≥ 2) と C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub><sup>+</sup> 系列 (n ≥ 3) が質量数の増加とともに直線的に減少する一方、C<sub>n</sub>F<sub>2n-3</sub><sup>+</sup> 系列では C<sub>6</sub>F<sub>9</sub><sup>+</sup> に極大を有することが特徴的である。種々の分圧で同様の測定を行ったところ、陽イオンでは CF<sub>4</sub> の分圧が 30% を超えると分圧の増加に伴って C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup> イオンの強度が減少した。一方、中性種では CF<sub>4</sub> の分圧が 0 から 100% へ増加するにつれて C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> の強度も増加した[2]。この結果は、質量数の大きな陽イオンは中性種のイオン化によって生成しているのではなく、質量数の小さな陽イオンが成長して大きな陽イオンを形成していることを示している。

【考察】 観測された C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> の強度は CF<sup>+</sup> や CF<sub>2</sub><sup>+</sup> に比べて大きく、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> に比べてかなり小さいため、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> を生成する反応における反応物イオンは CF<sub>3</sub><sup>+</sup> に限定される。一方、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> と反応する中性化学種としては CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub> および CF<sub>4</sub> が考えられるが、B3LYP/6-311+G(3df) 計算に基づく熱化学的考察により、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> はもっぱら次の反応、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + CF<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>、によって生成していると結論できる。さらに、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> 系列の生成過程として C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> (n ≥ 2) への CF<sub>2</sub> の逐次的な付加反応を考え、n ≥ 3 での C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> の生成速度と消滅速度が n の値に依存しないと仮定すると、以下の式を導くことが出来る。

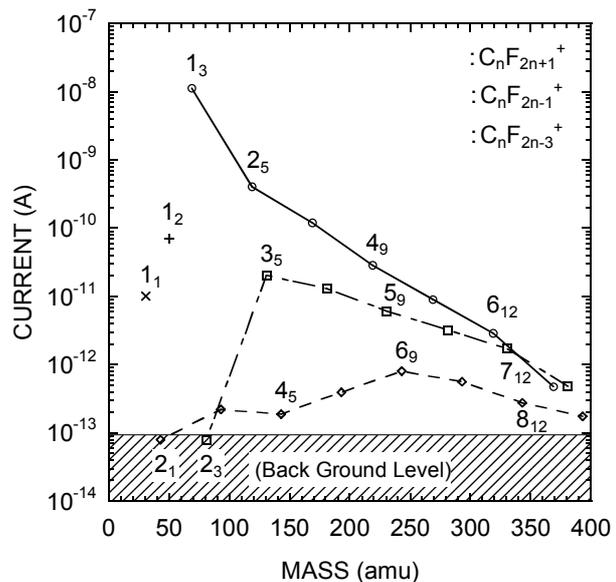


図 1. Ar/CF<sub>4</sub> プラズマ下流で観測された陽イオンの強度をプロットしたグラフ。図中の N<sub>M</sub> は C<sub>N</sub>F<sub>M</sub><sup>+</sup> を意味する。

$$[C_n F_{2n+1}^+] = [C_2 F_5^+] \left( \frac{k_{a,+1}}{k_{b,+1}} \right)^{n-2} \quad (n \geq 2) \quad (1)$$

ここで、 $k_{a,+1}$ は $C_n F_{2n+1}^+$ の生成速度定数、 $k_{b,+1}$ は消滅速度定数を表す。(1)式に含まれる $n$ と質量数は比例関係にあるから、この式は、図1に示されている $C_n F_{2n+1}^+$ 系列( $n \geq 2$ )の直線的な減少傾向を良く説明できる。

$C_2 F^+$ や $C_2 F_3^+$ が全く観測されなかったにもかかわらず、 $C_3 F_5^+$ から始まる $C_n F_{2n-1}^+$ 系列や $C_4 F_5^+$ から始まる $C_n F_{2n-3}^+$ 系列が明確に観測された。 $C_3 F_5^+$ は発熱反応である $C_2 F_5^+ + CF \rightarrow C_3 F_5^+ + F$ や $C_3 F_7^+ + CF_2 \rightarrow C_3 F_5^+ + CF_4$ から生成していると考えられる。一方、より炭素数の多い $C_n F_{2n-1}^+$  ( $n \geq 4$ )については、 $C_3 F_5^+$ への $CF_2$ の逐次の付加反応によって生成する機構が支配的であるという結論が速度論的考察から得られる。なぜなら、その場合の $C_n F_{2n-1}^+$ の強度は、 $C_n F_{2n-1}^+$ の生成速度定数 $k_{a,-1}$ と消滅速度定数 $k_{b,-1}$ を用いて、

$$[C_n F_{2n-1}^+] = [C_3 F_5^+] \left( \frac{k_{a,-1}}{k_{b,-1}} \right)^{n-3} \quad (2)$$

と書け、図1に示されている $C_n F_{2n+1}^+$ 系列との傾きの違いは、 $k_{a,+1}/k_{b,+1} < k_{a,-1}/k_{b,-1}$ であることより説明できる。しかし、 $C_n F_{2n+1}^+$ から $C_n F_{2n-1}^+$ が生成する反応が支配的であったならば、 $C_n F_{2n-1}^+$ 系列のプロットの傾きは $C_n F_{2n+1}^+$ 系列のそれに一致すべきであることを導けるからである。

今回使用した機器では、質量分析計の感度は、質量 $M$ の増加とともに減少し、 $M \geq 30$ では $1.35e^{-0.01M}$ と表される。そこで、(1)式の導出過程において $[C_n F_{2n+1}^+]_{\text{exp}} = 1.35e^{-0.01M}[C_n F_{2n+1}^+]$ を代入すると、(1)式に対応する式として、

$$[C_n F_{2n+1}^+]_{\text{exp}} = [C_2 F_5^+]_{\text{exp}} e^{-0.51(n-2)} \left( \frac{k_{a,+1}}{k_{b,+1}} \right)^{n-2} = [C_2 F_5^+]_{\text{exp}} \left( \frac{0.6k_{a,+1}}{k_{b,+1}} \right)^{n-2} \quad (3)$$

が得られる。このように、質量分析計の感度補正は、図1に示された $C_n F_{2n+1}^+$ 系列と $C_n F_{2n-1}^+$ 系列の直線的な減少を説明する式の傾きを変えるに過ぎない。

#### 【参考文献】

- [1] W. Schwarzenbach, G. Cunge, and J. P. Booth, J. Appl. Phys. **85** (1999) 7562.  
 [2] K. Furuya, S. Yukita, H. Okumura, and A. Harata, Chem. Lett., 34 (2005) 224.

【謝辞】 本研究の一部は科学研究費補助金(No.15540476, 17540471)の助成により行われたことを記し、謝意を表します。また、イオン付着質量分析装置の導入にご尽力いただきました伊藤 仁博士(ASET)と、アネルバテクニクス(株)の方々に感謝いたします。