

解離断片対の相関スペクトルでみるパーフルオロシクロブタンの
解離過程
Dissociation Processes of Perfluorocyclobutane Probed by Correlation
Spectra of Fragment Pairs

岡田和正^{a,b}, 末光 篤^a, 長岡伸一^c, 清水亜由美^c, 新田晃子^c, 鈴木 功^{d,e}, 田林清彦^a, 為
則雄祐^f

Kazumasa Okada,^{a,b} Atsushi Suemitsu,^a Shin-ichi Nagaoka,^c Ayumi Shimizu,^c Akiko Nitta,^c

Isao H. Suzuki,^{d,e} Kiyohiko Tabayashi,^a Yusuke Tamenori^f

^a広島大学, ^b分子科学研究所, ^c愛媛大学, ^d高エネルギー加速器研究機構, ^e産業技術総合
研究所, ^f高輝度光科学研究センター

^a Hiroshima Univ., ^b IMS, ^c Ehime Univ., ^d KEK, ^e AIST, ^f JASRI/SPring-8

パーフルオロシクロブタンのフッ素内殻領域において、解離生成イオンの角度分解質量スペクトルと解離イオン対の相関スペクトルを測定した。CF⁺イオンが最大収量を与えることは炭素内殻領域と同様であったが、フッ素領域ではF⁺イオンの収量が増加した。解離イオンの角度分布ではF⁺イオンの異方性が顕著に現れた。一方において、解離イオン対の相関スペクトルから、最も多く生成する解離イオン対はCF⁺とF⁺およびCF⁺とCF₂⁺であることが分かった。

Angle-resolved mass spectra of fragment ions and correlation spectra of ion pairs formed from perfluorocyclobutane were measured in the F K-edge region. The CF⁺ ion yield gives the most abundant fragment, as the same in the case of the C K-edge, but the F⁺ ion yield was increased in the F K-shell excitation. Significant anisotropy of F⁺ was observed in the angular distribution of fragment ions. The correlation spectra of ion pairs indicate that the most abundant ion pairs are the CF⁺-F⁺ and CF⁺-CF₂⁺ ions.

キーワード：内殻励起・イオン化, 解離イオン対, パーフルオロシクロブタン

背景と研究目的： パーフルオロシクロブタン(cyclo-C₄F₈)は半導体のエッチングに使用されるガスである。エッチング分野の発展はこれまで経験的要素が大きかったが、LSIにおける加工の超微細化、材料物性の微妙な制御等、製造プロセスへの益々高度になる技術的要請に応えるためには、エッチングの物理的・化学的過程を根本的に理解し、これに基づいてプロセスを制御することが必要となる。一方、cyclo-C₄F₈中のC-C結合とC-F結合の結合エネルギーは同程度である。このため、エッチング装置においてcyclo-C₄F₈は様々なイオンやラジカルに分解する。その結果、今後の高度なエッチング速度・均一性を確保することは困難であると言われている。また、cyclo-C₄F₈ガスの解離機構の理解も未だ不十分である。特に、内殻領域の分光学的研究は

電子エネルギー損失分光¹⁾が報告されている程度である。

そこで本研究では、cyclo-C₄F₈ガスの解離機構を解明するため、内殻イオン化を用いて解離断片対を検出の容易なイオン対とし、これらを同時に検出(同時計測)することで、cyclo-C₄F₈の解離初期過程についての知見を得ることを目的とする。

実験： 実験はSPring-8のビームラインBL27SUで行った。このビームラインは8の字アンジュレータからの放射光を光源としており、次数を選んで垂直または水平の直線偏光を利用することができる。本研究ではエネルギー領域680–710 eVの放射光を用いた。内殻励起後に生じる解離イオン種の観測にはリア型の飛行時間質量分析器(L-TOF)を用い²⁾,

PEPICO (Photoelectron–Photoion Coincidence) 法に基づく質量スペクトルおよびPEPIPICO (Photoelectron–Photoion–Photoion Coincidence) 法に基づく解離イオン対の相関スペクトルを測定した。分析管は鉛直方向に設置されている。放射光の偏光を切り替えてスペクトルを取得することで、生成イオンの角度分布も調べた。

結果および考察： 図1の下段はPEPICO法に基づく質量スペクトルを示している。解離イオン種として CF^+ が圧倒的に多く生成しており、これは炭素内殻励起での結果と同じである。しかし、炭素内殻励起領域と比べて CF_2^+ の相対収量が減少し、 C^+ と F^+ の収量が増加しているという差がある。また、 $C_2F_4^+$ イオンはフッ素内殻領域ではほとんど生成しないことが分かった。

次に、解離イオンの放出角度分布を眺めると、 F^+ の異方性が顕著であった。そこで、 F^+ および CF_2^+ イオンに着目し、これらのピーク形状から異方性パラメータ β を評価した。図2は、角度分解質量スペクトルの F^+ と CF_2^+ 部分の拡大図である。上側の図が放射光の偏光面に対して垂直方向へ放出する成分、下側が平行方向へ放出する成分である。文献2に基づいて、測定スペクトルと計算から再現した飛行時間スペクトルとの差が最小となる分布を見つけることで、解離イオンの β 値と運動エネルギー分布を求めた。図2の実線が計算で再現したスペクトルである。最低共鳴遷移に相当するこの励起エネルギーにおいて、それぞれ運動エネルギー約2.5 eV以上と約2.0 eV以上の成分に対する β 値は、+1.20および-0.50と求まった。内殻励起状態において、基底状態の環骨格構造から CF_2^+ が解離するモデルを立てて CF_2^+ の β 値を見積もってみると、 b_2 対称軌道への共鳴遷移と帰属すれば、この実験結果の合理的な解釈を与えることができる。

最後に、解離イオン対の相関スペクトル(図1の大きなパネル)をみる。このスペクトルは両軸に飛行時間を取り解離イオン対を座標に対応づけ、イオン対の検出イベント数を濃淡として表現したものである。できた「島」の位置から、最も多く生成する解離イオン対は CF^+ と F^+ および CF^+ と CF_2^+ であることが分かる。さらに、 CF^+ と $C_3F_3^+$ や CF^+ と CF_3^+ などのイオン対も存在する。フッ素内殻励起で F^+ の収量が増加する事実とあわせて考えると、この領域ではC-F結合がより容易に切れるが、同時にC-C結合も切れ、小さな解離イオンを生じていると解釈することができる。

今後の課題： 解離イオン対は段階的に解離が進行して生成したものであるが、相関スペクトルの島の形状(方向・長さ)を詳細に解析することにより、その解離過程を明らかにすることができるかと期待される。その解析のためには自作の解析プログラムを改良する必要があり、目下作業中である。また、炭素内殻領域など低エネルギーにおけるS/N比の良いデータを取得することが、実験面における今後の課題である。

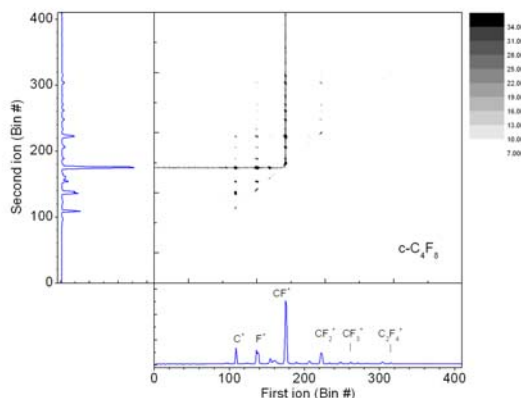


Fig. 1. Typical correlation spectrum of fragment ion pairs formed through the F K-shell photoionization of perfluorocyclobutane.

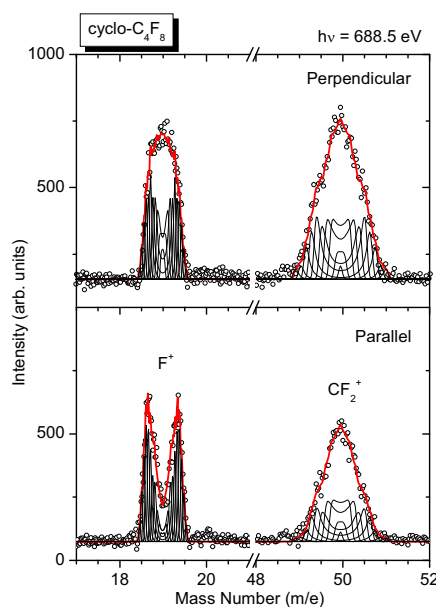


Fig. 2. Experimental and calculated angle-resolved mass spectra recorded at 688.5 eV.

参考文献

- 1) I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock, K. D. Jordan, Y. Choi, and M. B. Robin, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2104.
- 2) N. Saito et al., *Phys. Rev. A* **62** (2000) 042503.