表面のフッ化処理における水素混入の効果

学生員 渋谷 浩司 (武蔵工業大学)

正員 湯本 雅恵 (武蔵工業大学)

正員 堺 孝夫 (武蔵工業大学)

Effect of hydrogen on fluorination of surface

Kouji Shibuya, Student Member, Motoshige Yumoto, Member, Takao Sakai, Member
(Musashi Institute of Technology)

キーワード：フッ化、流れアフターグロー、水素、フッ化水素

1. まえがき

材料表面の疎水化の手段として、フッ化炭素プラズマを用いた表面処理が広く研究されている⁽¹⁾。フッ素原子:Fは反応性に富むため、放電空間に試料を設置するのが一般的であるが、試料が放電にさらされるため、イオンエッチングによる質量減少、表面層の破壊が問題となっている。そこで著者らはそのイオンエッチングの影響を少なくするため、流れアフターグロー法を用いることにした。具体的にはヘリウムガス:Heを流し、放電空間でHeの準安定励起原子:He*を発生させ、下流でHe*とフッ素供給分子:CF₄との反応によりFを試料表面に供給しようとする考えである。しかし、高分子材料表面へのフッ素導入量が多くならないことを経験してきた。そこで、高分子材料の構成元素である水素原子:Hのフッ化に及ぼす働きに着目した。

本研究では表面のフッ化処理中に水素分子:H₂を混入し、表面に導入されるフッ素の量から水素の影響について検討を加えたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。電極には針対平板電極を用い、負のグロー状コロナ放電を発生させる。HeとCF₄の混合気体を電極上流から導入し、放電空間で励起されたHe*が試料付近でCF₄を解離することによりFが発生し試料に供給される(1)式を考えた。

なお、He(2³S) 励起エネルギー:19.8[eV], 放射寿命:6×10⁵[s], CF₄解離エネルギー:12.5[eV]である。また、H₂は放電空間より下流から混入した。

実験条件としては He:CF₄:H₂ = 95:5:0.02~0.2, 全圧:4×10³[Pa] (30[Torr]), 気体流量:10[l/min], 放電電流:2[mA] (実効値), 試料位置:電極から7.5[cm], 処理時間:

6[min]で行う。これらの実験条件は予備実験より試料に多くのフッ素を導入できることから定めたものである。

試料にはフッ素の検出が容易な銅を用い、試料表面の分析にはXPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy(X線光電子分光分析装置)を用いる。このXPSから検出されたF_{1s}のスペクトルの面積をフッ素導入量とした。

図1. 実験装置

Fig. 1. Experimental apparatus

3. 実験結果と検討

<3.1> H₂混入率に対する試料へのフッ素導入量

図2にH₂混入率に対する試料へのフッ素導入量の変化を示す。なお、図には各条件において5回の結果の平均と最大、最小値を示している。

高分子材料の場合、Hとの反応によりFが失われ金属に比べ、試料へのフッ素導入量が減少すると考えたが、むしろH₂混入により導入されたフッ素の量が増加する結果となった。CF₄プラズマ中にH₂を混入しHFが検出されたとする報告⁽²⁾があることから、この原因としてH₂とFの反応によりFがフッ化水素:HFとなり、この生成されたHFが試料と反応していることが考えられる。

<3.2> フッ化水素による反応の検討

H₂の混入により、試料へのフッ素導入量が増加した原因

図2. H₂混入率に対するフッ素導入量特性

Fig. 2. Fluorine introduced on sample as a function of H₂ added in He+CF₄

として、HFと試料の反応を考えた。

そこでHFが試料と反応し、試料へフッ素が導入されるかどうかを調べるために処理気体をCF₄のみとCF₄+H₂の条件で実験を行った。その結果を図3に示す。なお、処理条件は CF₄: 6.7×10²[Pa] (5.0[Torr]), 0.15[l/min], CF₄+H₂: 6.7×10²[Pa] (5.0[Torr]), CF₄:H₂=15:0.2~2, CF₄: 0.15[l/min], H₂: 2~20[ml/min]であり、CF₄の気体流量は図2の実験条件と時間当りの供給量を同じにしている。

図3. CF₄にH₂を混入した時のフッ素導入量特性

Fig. 3. Fluorine introduced on sample as a function of H₂ added in CF₄

処理気体が CF₄ のみでは極めて反応性の高いF は放電空間内のみで発生するため、離れた試料まで到達する量はわずかであると思われ、試料への導入量もわずかであることが確かめられた。処理気体が CF₄+H₂の場合には CF₄ の供給量は同じにもかかわらず試料へのフッ素導入量は増加している。

HFによりグラファイトがフッ化されたとの報告⁽³⁾もあり、HFによ試料へのフッ素導入が生じているものと考えられる。

また、H₂ 混入により試料へのフッ素導入量が増加した原

因としては、F の場合には極めて反応性が高いため、発生してもすぐに反応してしまうのに対し、HFは反応性は高いが Fよりは安定であるため比較的試料から離れた位置で発生したHFでもフッ素導入に寄与したものと思われる。

4. まとめ

材料表面を流れアフターグロー法を用いてフッ化処理する際の水素の働きを確かめるために実験を行った。その結果、H₂ を混入することにより、試料へのフッ素導入量はむしろ増加することがわかった。これはH₂ とFの反応により生成されたHFがフッ化に寄与したためと考えられる。

高分子材料表面へのフッ素導入量が金属に比べ少なくなる原因は明らかにできなかったが、H₂混入によりフッ素導入量を増すことができたことから、高分子材料表面のフッ化を行う有効な手段となるものと考えられる。

(平成9年2月21日受付)

文献

- (1) 例えば 河西英一・高橋和夫・小駒益弘・森脇隆夫・岡崎幸子:「放電法による黒鉛表面のフッ素化」, 表面科学, 6, 2, 30~36(1985)
- (2) H. H. Doh, J. H. Kim and K. W. Whang: "Effect of hydrogen addition to fluorocarbon gases (CF₄, C₄F₈) in selective SiO₂/Si etching by electron cycrotron rersonance plasma", J. Vac. Sci. Technol., A14, 3, 1088~1091 (1996)
- (3) K. Amine, T. Nakajima and M. Motoyama: "Structure of fluorine-graphite intercalation compounds synthesized in gaseous and anhydrous liquid hydrogen fluoride with fluorine gas", Carbon, 32, 6, 1067~1071(1994)

洪谷 浩司 (学生員) 1972年7月29日生まれ。95年3月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。97年同大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、株式会社フジクラ勤務

湯本 雅恵 (正員) 電学論A, 116巻, 11号, P992参照

堺 孝夫 (正員) 電学論A, 116巻, 11号, P992参照