論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——論文——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1448~1455)

© 1991 The Chemical Society of Japan

シリカ表面のテトラフルオロメタンプラズマ処理による
フッ素化とラジカル生成およびエキソ電子放射との関連

(1991 年 4 月 30 日 受理)

百瀬 義広*・磯崎 敏夫・大石てる江・岡崎 進

シリカ表面の CF_4 プラズマ処理によるフッ素添加とプラズマ照射効果として観測されるラジカル生成とエキソ電子放射を調べた。プラズマ処理は RF 電源を用いて行った。処理後、空気中に取り出したときのシリカ表面の化学構造、ラジカルの生成、エキソ電子活性を、それぞれ、X 線光電子分光法 (XPS) と IR, 電子スピン共鳴 (ESR), 熱刺激エキソ電子放射 (TSEE) によって測定した。表面には SiF , CF_x , C=O 成分が存在することがわかった。ESR 測定ではかなり大きい非対称的なシグナルが観測された。処理後空気中に放置すると、フッ素もラジカルも一部減少することがわかった。ESR シグナルはシリカ表面に取り込まれた CF 基のようなフッ素化炭素と空气中酸素との反応により生成したペルオキシラジカルに起因すると考えられる。シリカ表面を室温から 300°C まで加熱したときの TSEE 測定では $\sim 250^\circ\text{C}$ にエキソ電子放射強度の極大が観測された。これも表面に取り込まれたフッ素と強く関係づけられる。 CF_4 プラズマと比較するため Ar プラズマ処理も行った。この場合は弱い対称的な ESR シグナルが得られたが、TSEE は観測されなかった。

1 緒 言

低温プラズマを利用した材料の表面改質はポリマーや金属の表面に高い機能性を付与するため広く用いられている¹⁾。近年、石英系光ファイバーやファインセラミックスの主要材料であるシリカが注目されている。シリカに対する電離性放射線照射の効果は欠陥構造の生成^{2)~4)}、触媒活性⁵⁾、Ar イオン衝撃による SiO_x の生成⁶⁾ などの報告に見られるように活発に研究されている。プラズマ処理による表面改質ではエチレングリコールのような液体中のシリカの分散性に関する報告がある¹⁾。 CF_4 プラズマ処理は種々のポリマー表面のぬれ性や接着性の改質方法として注目されている^{7)~10)}。石英系光ファイバーに関し、シリカ表面の屈折率低下のためフッ素添加の重要性が指摘され¹¹⁾、また、クロロフルオロ

メタン類や CF_4 によるシリカの気相フッ素化の報告¹²⁾がある。しかしながら、 CF_4 プラズマはシリコンやシリコン酸化膜に対しエッチング材として利用する報告¹³⁾はあるが、 CF_4 プラズマ処理によるシリカ表面へのフッ素添加に関する報告は見当たらない。 CF_4 プラズマ処理はフッ素添加方法の一つとして興味がある。この研究では、シリカ表面の CF_4 プラズマ処理を試み、その表面の化学構造とプラズマ照射効果としてのラジカル生成およびエキソ電子放射活性との関連性を調べた。表面化学構造は X 線光電子分光法 (XPS), ラジカルは電子スピン共鳴 (ESR), エキソ電子活性は熱刺激エキソ電子放射 (Thermally Stimulated Exoelectron Emission, TSEE) により測定した。エキソ電子放射^{14)~17)}は固体表面に機械的変形や電離性放射線照射などの外部処理を施したとき観測される一種の電子放射を意味している。また、材料を破壊

茨城大学工学部物質工学科, 316 日立市中成沢町

- 1) H. V. Boenig, "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology", Technomic, Lancaster (1988) p. 155.
- 2) D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 51(1985).
- 3) K. Nagasawa, Y. Hoshi, Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L554(1987).
- 4) 長沢可也, 大木義路, 浜 義昌, 日本電子ニュース, **29**, 27(1989).
- 5) L. M. Coyne, S. W. S. McKeever, "Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces", Ed. by L. M. Coyne, S. W. S. McKeever, D. F. Blake, ACS Symp. Ser. 415, Am. Chem. Soc., Washington, DC (1989) p. 1.
- 6) E. Paparazzo, M. Fanfoni, C. Quaresima, P. Perfetti, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2231(1990).

- 7) 百瀬義広, 西山博樹, 野口雅弘, 岡崎 進, 日化, **1985**, 1876.
- 8) Y. Momose, T. Takada, S. Okazaki, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **42**, 49(1988).
- 9) Y. Momose, M. Noguchi, S. Okazaki, *Nucl. Instr. Meth.*, **B39**, 805(1989).
- 10) Y. Momose, T. Kanesaka, S. Numata, *Proc. Int. Symp. Polymers for Microelectronics*, Tokyo, 1989, p. 665(1990).
- 11) 高橋 宏, 化学と工業, **36**, 298(1983).
- 12) S. Okazaki, A. Kurosaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2833(1987).
- 13) H. F. Winters, J. W. Coburn, E. Kay, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4973(1977).
- 14) A. Scharmann, "Proc. 4th Int. Symp. Exoelectron Emission Dosimetry, Liblice, 1973, p. 12(1974).

するとき、電子以外にイオン、中性粒子、光子、長波長輻射線も放射されることが知られている（これらの放射はフラクトエミッションと呼ばれ、Dickinson らにより活発に研究されている¹⁸⁾）。TSEE は外部処理後試片を加熱したとき観測されるエキソ電子放射で、表面にトラップされていた電子について知見を得ることができる。Ar プラズマ処理により金属表面に沈積した反応容器ガラス成分の TSEE¹⁹⁾²⁰⁾や CF₄, O₂, Ar プラズマ処理したグラファイトの TSEE^{21)~23)}に関する報告を行ってきている。本研究では CF₄ プラズマ処理との比較のため Ar プラズマ処理したシリカについても調べた。

2 実 験

試料はエアロジルシリカ 200（日本エアロジル社製）を用いた。前処理として空气中、1000℃で3時間加熱した。錠剤成形器を用い、300 kg/cm²で加圧し、ディスク状試片（直径 20 mm、厚さ、約 0.3 mm）にした。プラズマ気体として CF₄（純度、>99.99%）および Ar(>99.999%)を用いた。

図1にプラズマ反応容器を示す。試片を試料台に載せ、10⁻³ Torr 以下に脱気した後、CF₄あるいはArを流しながらRF電源（13.56 MHz）により、内部電極でプラズマを発生させ、処理した。処理圧力は CF₄ および Ar とともに Pirani 真空計で 0.5 Torr（流速は 25（CF₄）および 40（Ar）cm³/min）にした。処理時間は 0.5~10 分間にした。処理電力は CF₄ で 60~65 W、Ar で 45~50 W にした。試片はプラズマ処理後空气中に取り出し、XPS, ESR, TSEE の測定に用いた。また、CF₄ プラズマ処理シリカの IR スペクトルも測定した。

XPS スペクトルは 3×3 mm² に切断した試片を用い、島津製作所製 ESCA 750 により C 1s, O 1s, Si 2p, F 1s の四つのスペクトルを測定した。各スペクトルの結合エネルギーは補正しなかった。ラジカルは日本電子製 JES-3000（分解能、500 mG；X-バンド；変調幅、8 G；変調周波数、100 kHz；マイクロ波出力、12 mW）により測定した。プラズマ処理したディスク状試片を空気

Fig. 1 Reactor for plasma treatment

中でめのう乳鉢で粉状にした後 ESR 石英管に入れ、ESR スペクトルを測定した。生成したラジカル量は標準物質として用いた Mn²⁺ の *g* 値 (1.981) の ESR シグナル強度に対するラジカルの強度の相対値として求めた。ESR 石英管に入る試料は ~0.05 g であったが、相対値は 0.1 g に換算してある。また、シグナルに対する見かけの *g* 値およびシグナルのピークとピークとの線幅 (ΔH_{max}) は Mn²⁺ に対する二つのシグナルに基づいて求めた。ESR 測定では、また、プラズマ処理後の空気との反応性を調べるために、ESR 石英管を連結したパッチ式プラズマ反応容器も用いた。この場合、粉状の試料を入れた反応容器に CF₄ あるいは Ar（それぞれ、0.5 Torr）を導入した後、外部電極を用いて、CF₄ で ~50 W、Ar で ~40 W の処理電力で、プラズマを発生させ、10 分間処理した。この後、脱気し、ESR スペクトルを測定した。TSEE は改良型ガイガーカウンター²⁴⁾により測定した。この場合、カウンターガスとして Ar (84 Torr) と C₂H₅OH 蒸気 (20 Torr) との混合ガスを採用した。ディスク状試料を Au（大きさ、20×20 mm²）の試料台に載せ、カウンター内に入れ、昇温速度 20℃/min で 25 から 300℃までの加熱中のエキソ電子放射強度を測定した。なお、カウンターのグリッドと試料台との間に加速電圧 92 V を印加した。放射強度の温度依存性は TSEE グローブ曲線と呼ばれる。ここでは放射強度は試片面積 1 cm² 当りの値に換算してある。

3 結 果

図2は CF₄ プラズマ処理時間に対する XPS スペクトルの依存性を示す。CF₄ 処理によりシリカ表面にフッ素が導入され、O 1s および Si 2p ピークの結合エネルギーは未処理面に比べて、それぞれ、約 0.86 eV 高エネルギー側に移行していることがわかる。また、C 1s スペクトルでは 285 および 287 eV に二つの成分が現れるが、処理により後者が増加していることがわかる。表1は XPS スペクトルから得た各元素の表面組成および原子比を示す。O 1s/Si 2p の原子比は処理すると減少し、F 1s/Si 2p の原子比は処理時間とともに増加していることがわかる。

24) 百瀬義広, 富田和俊, 日化, 1982, 1435.

- 15) J. A. Ramsey, "Progress in Surface and Membrane Science", Ed. by D. A. Cadenhead, J. F. Danielli, Academic Press, New York (1976), Vol. 11, p. 117.
- 16) H. Glaefke, "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", Ed. by P. Braunlich, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1979) p. 225.
- 17) 塘 賢二郎編, IONICS, No. 93, 7 月号 (1983).
- 18) S. C. Langford, J. T. Dickinson, "Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces", Ed. by L. M. Coyne, S. W. S. McKeever, D. F. Blake, ACS Symp. Ser. 415, Am. Chem. Soc., Washington, DC (1989) p. 224.
- 19) Y. Momose, M. Noguchi, T. Kumada, A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, Suppl. 24-4, 48(1985).
- 20) Y. Momose, H. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 8, 3948(1990).
- 21) Y. Momose, T. Ohaku, S. Okazaki, Y. Fujii, Proc. 9th Int. Symp. Exoelectron Emission and Applications, Wroclaw, Poland, 1988, p. 158(1989).
- 22) 百瀬義広, 大阿久俊幸, 岡崎 進, 藤井義勝, 電気学会プラズマ研究会資料, EP-89-23, p. 51 (1989).
- 23) Y. Momose, T. Ohaku, H. Chuma, S. Okazaki, T. Saruta, M. Masui, M. Takeuchi, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 46, 153(1990).

Fig. 2 XPS spectra for silica as a function of CF_4 plasma treatment time

(a) untreated, (b) 0.5 min, (c) 1 min, (d) 3 min, (e) 5 min, (f) 10 min

The plasma condition : 0.5 Torr and 60~65 W

Table 1 XPS analysis for silica surfaces as a function of CF_4 plasma treatment time^{a)}

Treatment time (min)	Composition (%)				Ratio	
	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	O 1s/Si 2p	F 1s/Si 2p
Untreated	8.8	60.5	30.7		1.97	
0.5	14.0	44.7	25.9	15.4	1.73	0.59
1	9.6	46.7	26.7	17.0	1.75	0.64
3	12.3	45.7	24.4	17.6	1.87	0.72
5	10.0	45.0	26.6	18.4	1.69	0.69
10	14.4	44.6	23.2	17.8	1.92	0.77

a) The data were obtained from the XPS spectra shown in Fig. 2.

図3は CF_4 プラズマ処理シリカの IR スペクトルを示す。このときの処理は 0.5 Torr, 18 W, 20 分で行った。図3(b)のスペクトルに示されているように、処理後 940 cm^{-1} に Si-F 結合¹²⁾, $1400\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に CF_x , 1700 cm^{-1} に C=O, 3500 cm^{-1} 付近に幅の広い O-H の吸収が現れている²⁵⁾。この試片を 130°C , 30 分間脱気すると、図3(c)のスペクトルになった。Si-F 結合は残っているが、 CF_x は減少し、C=O の吸収は消失している。

図4は CF_4 プラズマ処理シリカの深さ方向の XPS スペクトルを示す。この場合、ESCA 750 の Ar イオンエッチング装置を用い、圧力 5×10^{-6} Torr, 電圧 2 kV の条件で 5~30 分間エッチングを行った。エッチング時間とともに O 1s, Si 2p, F 1s のピークは低エネルギー側へ移行し、C 1s スペクトルでは高エネルギー側の 287 eV 成分が増加していることがわかる。元素組成に関し、明らかに、フッ素は減少し、炭素は増加している。また、O 1s/Si 2p および F 1s/Si 2p の原子比はエッチング時間とともに減少し、処理直後(図4(b))では O 1s/Si 2p=1.78, F 1s/Si 2p=0.68, 30 min エッチング後(図4(e))では O 1s/Si 2p=1.57, F 1s/Si 2p=0.43 であった。この装置のエッチング速度は数 $\text{\AA}$ ~100 $\text{\AA}/\text{min}$ といわれているので、数十 $\text{\AA}$ 以上の深さまでフッ素が侵入していることが推定される。

図5は CF_4 プラズマ処理後空气中(相対湿度, 約 20%)に放

Fig. 3 IR spectra for silica

- (a) After evacuation at 520°C for 1 h for untreated silica
- (b) After subsequent air exposure and evacuation at room temperature for silica CF_4 -plasma treated at the condition of 0.5 Torr, 18 W, and 20 min
- (c) After evacuation at 130°C for 30 min following (b)

25) A. D. Cross, R. A. Jones, "An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy", 3rd Ed., 名取信策, 千原具郎, 羽室淳爾訳, 東京化学同人 (1971).

Fig. 4 XPS spectra for CF_4 -plasma treated silica as a function of Ar ion etching time

(a) untreated, (b) without etching, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 30 min
The plasma condition: 5 min and 60~65 W.

Fig. 5 XPS spectra for silica as a function of standing time in air after CF_4 plasma treatment

(a) untreated, (b) immediately after the treatment, (c) 6 h, (d) 24 h, (e) 96 h, (f) 128 h

The plasma condition 0.5 Torr, 18 W, and 20 min

置したときの XPS スペクトルを示す。処理は 0.5 Torr, 18 W, 20 分間で行った。放置時間とともに、各スペクトルのピークの結合エネルギーはほとんど変わらないが、Si 2p ピークに対する O 1s および F 1s ピークの相対強度は減少していることがわかる。F 1s/Si 2p の原子比は処理後直後の 0.95 (図 5 (b)) から 128 時間後では 0.59 (図 5 (f)) になった。

Ar プラズマ処理では O 1s/Si 2p の原子比は ~2 で、処理によりほとんど変わらなかった。なお、Ar プラズマ処理シリカを Ar エッチングすると、 CF_4 処理のときと同様に C 1s スペクトルの 287 eV 成分が増加することがわかった。

図 6 は CF_4 および Ar プラズマ処理したシリカの ESR スペクトルを示す。 CF_4 および Ar 処理によりラジカルが生成し、その ESR スペクトルは Mn^{2+} の二つのシグナル ($g=1.981$ と $g=2.034$) の間に現れた。 CF_4 処理では ESR シグナルは強度が

大きく、線幅が広い非対称的な形をしている。見かけの g 値は 2.010 であった。Ar 処理に対する ESR シグナルは弱く対称的で、 g 値は 2.002 であった。

図 7 は処理時間に対するシグナル強度の依存性を示す。 CF_4 ではシグナル強度は、最初、急激に立ち上がるが、その後処理時間の増加とともに少しずつ増大することがわかる。Ar でもシグナル強度は少しずつ増加している。

図 8 および図 9 はバッチ式反応容器で、それぞれ、 CF_4 および Ar プラズマ処理後脱気したときとその後空気を導入したときの ESR スペクトルを示す。どちらの気体に対しても脱気下および空気導入後の ESR スペクトルはともに対称的である。見かけの g 値は 2.002 であった。空気導入後シグナル強度は大きくなっているが、線幅 (ΔH_{max}) は変わらないことがわかる (図 8 (b) および図 9 (b))。

Fig. 6 ESR spectra for silica subjected to plasma treatment and subsequent air exposure

(a) CF_4 plasma, (b) Ar plasma

The plasma condition: 0.5 Torr, 10 min, and 60~65 W (CF_4) and 45~50 W (Ar)

Fig. 7 Dependence of ESR signal intensity for silica on plasma treatment time

(○) CF_4 plasma, (△) Ar plasma

The plasma condition: 0.5 Torr and 60~65 W (CF_4) and 45~50 W (Ar)

図 10 (a) および (b) は、それぞれ、空气中室温および 120°C での CF_4 および Ar 処理シリカの ESR シグナル強度の経時変化を半対数目盛りで示す。処理は 10 分間行った。 CF_4 処理では、最初、急激に減少するが、その後ほとんど一定になる。また、 120°C のときのほうが早く減少し、一定になっている。Ar 処理では室温でほとんど一定になっているが、 120°C では明らかに減少している。 CF_4 プラズマ処理ラジカルの減衰速度に対

Fig. 8 ESR spectra for silica under vacuum (a) and after admission of air (b) after CF_4 plasma treatment

The treatment was performed at the condition of 0.5 Torr, ~50 W, and 10 min using a batch type reactor with two external electrodes

Fig. 9 ESR spectra for silica under vacuum (a) and after admission of air (b) after Ar plasma treatment

The treatment was performed at the condition of 0.5 Torr, ~40 W, and 10 min using a batch type reactor with two external electrodes

Fig. 10 Dependence of ESR signal intensity for silica on standing time in air at room temperature (a) and 120°C (b) after plasma treatment

(●) CF₄ plasma, (○) Ar plasma

The plasma condition : 0.5 Torr, 10 min, and 60~65 W (CF₄) and 45~50 W (Ar)

する活性化エネルギー (ΔE) を, 図 10 の室温および 120°C で
の初期段階のシグナル強度の時間変化から求めると, ΔE は~12
kcal/mol であった。

図 11 は CF₄ 処理シリカの TSEE グロー曲線(この曲線では
バックグラウンド計数率を含んでいる)を示す。電子放射強度は
150°C 付近から温度上昇とともに増大し, 250°C 付近に極大を示
し, その後減少することがわかる。図 12 はこの極大放射強度
(バックグラウンド計数率は含んでいない) の CF₄ 処理時間に対
する依存性を示す。処理時間が増加するとともに放射強度は増大

Fig. 11 TSEE glow curve for CF₄-plasma treated silica
The plasma condition : 0.5 Torr, 5 min, and 60~65 W

し, その後はほぼ一定になることがわかる。一方, Ar 処理では
TSEE は観測されなかった。

4 考 察

初めに, シリカ表面に対する CF₄ プラズマの反応について考
える。図 2 の XPS スペクトルからフッ素の取り込みが明らか
である。表 1 からフッ素原子はケイ素 1 原子当たりになると,
0.6~0.8 個がついていることがわかる。しかし, 図 3 の IR スペ
クトルはフッ素は Si-F だけでなく, CF_x の形でも導入されてい
ることを示唆している。また, 図 3 において 3740 cm⁻¹ の鋭い弧
立状の O-H⁽²⁾は CF₄ 処理後でも残っているのに, 弧立状 OH
基の F 原子による置換は起こらないように思われる。図 2 の C 1s
スペクトルで観測される 285 eV 成分は処理により結合エネルギ
ーは変わらず, 炭素不純物と考えられる。Clark と Dilks⁽²⁶⁾ は
C-C あるいは C-H の炭素の結合エネルギーを 285.0 eV とおくと,
酸素と一重結合した炭素は~286.6 eV, 酸素と二重結合した

Fig. 12 Dependence of TSEE peak emission intensity for CF₄-plasma
treated silica on treatment time

The plasma condition : 0.5 Torr and 60~65 W

26) D. T. Clark, A. Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 957(1979).

炭素は ~ 287.9 eV にシフトすることを報告した。それゆえ、処理により増加する 287 eV 付近の成分は、C-O および C=O に起因すると考えられる。C=O の導入は図 3 の IR スペクトルからも支持される。C-O の導入は後述のペルオキシラジカルの生成と関係づけられる。フッ素化された炭素の結合エネルギーは ~ 293.7 eV (CF_3), ~ 291.3 eV (CF_2), ~ 289.1 eV (CF) であることが報告されている²⁷⁾。それゆえ、Cl s スペクトル (例えば、図 2 (d)) の 289 eV 付近にある肩ピークは CF 基に起因すると思われる。Winters, Coburn, Kay¹³⁾ は CF_4 と SiO_2 の反応系では流出気体は SiF_4 , C_2F_6 , CF_4 , CO , CO_2 , COF_2 であり、炭素は基本的には SiO_2 から出る酸素により CO と CO_2 として除去されることを報告した。また、Kay は CF_4 のエッチング過程に関し、 CF_4 は電子衝撃によりおもに CF_3^+ , F , CF_3 と極めて低濃度の CF および CF_2 ラジカルを生成することを報告し²⁸⁾、そして CF_3 , CF_2 , CF , F の活性種は表面に化学吸着し、その化学吸着は解離的性質をもつ (例えば、 $\text{CF}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{C}(\text{ad}) + 3\text{F}(\text{ad}) + \text{Si}$) ことを示唆している¹³⁾。それゆえ、C=O の存在は上記の流出気体の一部が弱く吸着されたものと考えられる。また、IR スペクトルの温度依存性 (図 3 (c)) は CF_x および Si-F はかなり強く吸着されていることを示唆しているが、図 5 では空気中に放置するだけで脱離しやすい酸素およびフッ素が存在することを示唆している。

図 4 でフッ素は数十 Å 以上のかんりの深さまで侵入していることを述べた。一方、287 eV の Cl s ピークはエッチング時間とともに増大している。この挙動は Ar プラズマ処理シリカでも観測された。それゆえ、 CF_4 処理によりシリカ内部に取り込まれた C=O がエッチングによって現れたためか、あるいは ESCA 装置の測定室内の炭素成分の汚れがエッチングされた表面に吸着したためか、その原因は現在わからない。

本実験の ESR 装置で測定されたスペクトルについて詳しく定量的なことを述べることは困難であるが、図 6 は CF_4 と Ar 処理で生成するラジカル種がまったく異なることを示唆している。また、 CF_4 処理のシグナル強度は Ar 処理にくらべ極めて大きいことを示唆している。 CF_4 に対するラジカルはスペクトルの非対称性と大きな g 値 (2.010) からペルオキシ型と考えられる²⁹⁾³⁰⁾。

27) D. T. Clark, D. Shuttleworth, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27(1980).

28) E. Kay, Proc. Int'l Ion Engineering Congress-ISIAT' 83 & IPAT'83, Kyoto (1983) p. 1657.

表 1 の F 1s/Si 2p の原子比と図 7 のシグナル強度の処理時間に対する増加は極めて類似している。それゆえ、ペルオキシ型ラジカルは導入されたフッ素と関係していると考えられる。 $\text{CFOO}\cdot$ のような型が推察される。Hetzler と Kay³¹⁾ はテトラフルオロエチレン重合膜は空气中酸素と反応することを報告した。また、Ar プラズマ処理したテフロン表面も空气中酸素と反応し、ペルオキシラジカルを生成することがわかっている³²⁾。また、処理後空气中放置時間に対するフッ素の減少 (図 5) とラジカルの減衰 (図 10) の類似性は、ラジカルはシリカ表面上のフッ素と強く関係していることを示唆する。それゆえ、本実験のラジカルはシリカ表面に吸着した CF 基と空气中酸素との反応によって生成すると考えられる。Ar 処理では対称的なスペクトル (見かけの g は 2.002) が得られる (図 6 (b))。また、このシグナル強度も処理時間とともに増加している (図 7)。この常磁性欠陥はよく知られている SiO_2 の E' 中心 ($\equiv \text{Si}\cdot$)²¹⁻⁴⁾ に起因するように思われる。図 8 では CF_4 処理後脱気下と空気導入後の ESR シグナルは強度は異なるが、その形は同じであることがわかる。これは空气中の酸素を吸着できる CF 基が脱気下でシリカ表面から除去されたためと考えられる。図 9 の Ar 処理の ESR シグナルとの類似性から、 CF_4 処理でも SiO_2 の E' 中心が生成しているように思われる。空気導入後シグナル強度が増加する (図 8 (b)) と図 9 (b)) 原因は現在わからない。

図 11 における $\sim 250^\circ\text{C}$ の TSEE 極大は CF_4 プラズマ処理したグラファイトでも観測された²¹⁾²²⁾。図 12 の極大放射強度の処理時間に対する傾向は表 1 の F 1s/Si 2p の原子比のそれと極めてよく類似している。また、グラファイトの表面電位は CF_4 プラズマ処理後大きくマイナスになることも見いだしている²¹⁾²²⁾。それゆえ、この TSEE はシリカ表面に導入されたマイナス電荷をもつフッ素成分の導入と密接に関連していると考えられる。

終りに、本研究に関し実験の助言と貴重な議論していただいた黒崎章氏に感謝いたします。

29) S. Siegel, H. Hedgpeth, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3904 (1967).

30) M. Iwasaki, Y. Sakai, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 265 (1968).

31) U. Hetzler, E. Kay, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5617(1978).

32) 百瀬義広, 田村芳久, 岡崎 進, 平山昌甫, 第12回フッ素化学討論会講演予稿集 (1987) p. 20 (J. Vac. Sci. Technol. A Jan/Feb., 1992 に掲載予定)。

**Special Articles on
Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials**

**Fluorination of Silica Surface by Tetrafluoromethane Plasma Treatment
and Its Relationship to Radical Formation and Exoelectron Emission**

Yoshihiro MOMOSE*, Toshio ISOZAKI, Terue OHISHI and Susumu OKAZAKI

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University ;
Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi 316 Japan*

Surface modification of silica induced by CF_4 plasma treatment and subsequent air exposure has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron spin resonance (ESR) and thermally stimulated exoelectron emission (TSEE). Species such as SiF , CF_x and C=O were formed on the surface. A large ESR signal was observed, and the intensity of the signal increased with increasing treatment time in the same manner as the F/Si atomic ratio increased. The signal intensity decreased and became stabilized with standing time in air just as the fluorine content decreased. The ESR signal may be attributed to a peroxy radical like $\text{CFOO}\cdot$ formed by a post reaction of the CF_x radicals on the surface with atmospheric oxygen. For the surface evacuated after the plasma treatment the signal due to the peroxy radical was not observed. The TSEE glow curve exhibited a broad peak emission at $\sim 250^\circ\text{C}$. The intensity of the emission increased and then became almost constant with treatment time. This peak is closely associated with the introduction of fluorine on the surface.

~~~~~