

横浜国大院工 佐藤浩太 ○神初正貴

[緒言、目的]我々はすでに、グラファイト上に水素ラジカルが付加することを量子化学計算によって見出したが、これがグラファイト上のシランプラズマ CVD における核成長につながる可能性が大きいことを、STM 像なども比較しながら指摘した。1)今回は同じIV族であるメタンなどの炭素系プラズマ CVD について同様の検討を行った。さらに実際の実験では、メタンガスを降らせることにより黒鉛上にダイヤモンド薄膜が形成されることもわかっているが、その反応経路についてはきちんと説明はされていない。よって今回の研究では、基板にグラファイトモデルのコロネン (C₂₄H₁₂) を用いて、メチルラジカル吸着とすでになされたシリルラジカルの吸着との比較をしつつさらに、メチルラジカルがどのようにしてグラファイト基板に吸着していくのかを、密度汎関数法計算により説明することを目的とした。

[計算方法]プログラム: Gaussian03 近似方法: B3LYP 基底関数: 6-31G(d, p)

[結果、考察]プラズマ CVD 中では電子の高速衝突により原料ガスのメタンなどが分解されイオンやラジカルなどの反応性の高い活性種に変化する。この中で炭素膜の一部であるダイヤモンド薄膜などで特に膜形成に重要な役割を持つメチルラジカルと水素原子を基板との反応物質として選んだ。

水素ラジカルが吸着したあと、隣の炭素にメチルラジカルが吸着する過程のエネルギー変化と安定構造を調べた。下には基板の edge での反応を、エネルギー図として載せた。これが今回の研究で進めてきたなかでの一番エネルギー的に安定な吸着であった。このほかにも水素原子、メチルラジカルの吸着位置によってさまざまなエネルギー変化を引き起こすことがわかった。

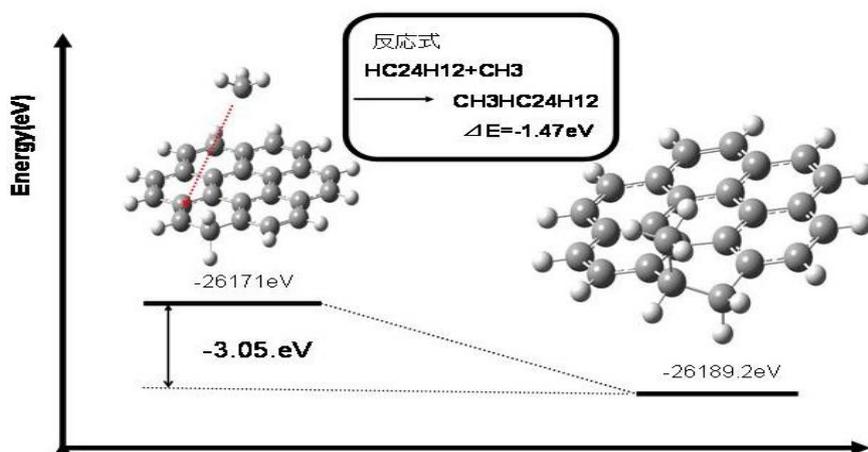


図1.水素原子とメチルラジカルの吸着によるエネルギー変化と安定構造

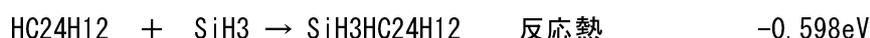
この過程と同様の過程を基板の center の位置でも行い、隣のサイトへのシリルラジカル

吸着とメチルラジカル吸着について比較を行った。シリルラジカル吸着の吸着過程の研究は、シランプラズマ CVD による太陽電池に用いられている、アモルファスシリコン薄膜形成の初期過程としてすでに提案したものである。下に、その反応式と反応熱を載せた。これによりメチルラジカル吸着のほうがシリルラジカル吸着よりも吸着後の構造が安定であることが分かった。

CH₃ ラジカル吸着



SiH₃ ラジカル吸着



H が吸着すれば、π 共役が切れるため、隣に吸着しやすいのではないかと予想されて、実際に計算したところメチルラジカル、シリルラジカルどちらも反応が有利に進むことが分かった。そこで、我々はさらにその隣のサイトへの吸着が起こるかどうかを研究した。この結果、吸着位置によって吸着が進んだ位置とそうでない位置とができることが新たに分かった。

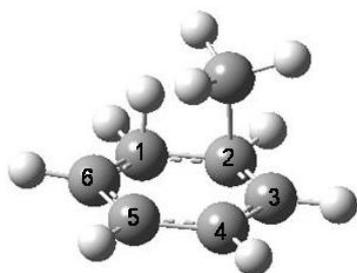


図2.吸着位置を示すためのモデル

水素原子・メチルラジカルが基板の center の位置を中心に吸着している構造ではそのさらに隣のサイト、つまり 3, 6 の位置への吸着は起こらなかった。しかし、基板の edge の部分を中心に結合した構造では 3, 6 への吸着は水素原子、メチルラジカル、どちらの吸着も反応が進むことがわかった。また、吸着位置を変えて反応を進めてみると、3, 6 の位置で吸着が起こらなかった center を中心とした構造でも新たに、4, 5 の位置では水素原子・メチルラジカルの吸着が起こることがわかった。このことからグラファイト基板上でのメチルラジカルの核成長は center と edge で反応機構が違うと考えられる。

メチルラジカルの核成長は center と edge で反応機構が違うと考えられる。

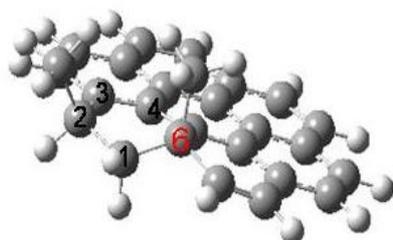
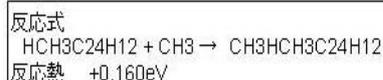
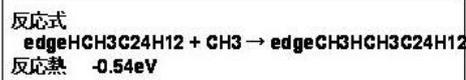


図3.edgeへの吸着を中心とした構造への6番の位置へのメチルラジカル吸着後の構造



図4.centerへの吸着を中心とした構造への4番の位置へメチルラジカルの吸着後の構造