

水触媒によるゲルマン分解反応過程に関する量子化学計算

(京大院工・日本酸素*) ○井蓋 直臣・相良 文彦・上原 寛貴・土井 謙太郎・
中村 康一・立花 明知・石原 信夫*

【序】半導体の製造・研究には多種類のガスが使用されるが、その中でも毒性や爆発の危険性が高く、取り扱いに注意が必要なものは特殊材料ガスと呼ばれる。とりわけゲルマン (GeH_4) は、Si-Ge 薄膜の主な製造法である CVD において先駆物質として主に用いられ、その技術は確立されているが、CVD 工程の詳細なメカニズムは未だ明らかにされていない。また、ゲルマンは自発的に分解爆発をおこす極めて危険な物質としても知られており、その分解反応過程においても未だに不明である。本研究では水分子を触媒としたゲルマン分子の分解反応過程に着目し、非経験的電子状態計算を用いて水分子の触媒反応性および触媒水分子の回収機構を検討した。

【計算方法】本研究では、B3LYP 密度汎関数を用いた非経験的電子状態計算を行った。基底関数系は 6-31G** および 6-311G** を適用し構造最適化・調和振動解析を行った。1 電子系である水素原子については電子相関がないため Hartree-Fock 法による計算を行った。

【結果と考察】最も基本的なゲルマン分子の素反応過程として、ゲルマンから水素原子・分子が脱離する過程が挙げられる。これらの素反応過程のエネルギーダイアグラムを図 1 に示す。基底関数系の違いによって結果に大きな差が見られることはなく、実験値やより高精度 (QCISD 法) の計算値[1]にも近い値を示していることから、結果は信頼できるものだと判断できる。図 1 に示した結果から、水素原子の脱離より水素分子が脱離する反応の方が起こりやすい。しかし、これらの反応は吸熱反応であり、自発的に起こるとは考えにくい。

続いて、ゲルマン分子が Ge-Ge 結合を生成することを想定し、ゲルマン 2 分子がジゲルマンに生長する反応について考察した。Ge の同族元素である C、Si についての同様の反応は吸熱反応であることが知られているが、ゲルマンの場合は発熱反応となり極めて反応性が高くなることがわかった。しかし、Ge 鎮の生長反応が段階的に起こる場合のエネルギーダイアグラム (図 2) は、B3LYP/6-31G** レベルと B3LYP/6-311G** レベルとでは反応熱が大きく異なることがわかった。すなわち、Ge-Ge 結合が関与する場合は基底関数による依存性が大きく影響すると考えができる。

ゲルマンの分解爆発を引き起こす要因として H_2O 分子が触媒として関与することを考え、それらの反応過程について検討した。すでに、トリクロロシランの HCl 脱離反応において水分子が触媒として作用し、HCl 脱離反応の活性化エネルギーが極端に低くなることが報告されている[2]。ゲルマンやジゲルマンと水との反応においても、水が触媒として作用し、反応性が高くなることが想定される。本研究では水分子による触媒反応および触媒水分子の回収機構を提案し、それらの反応を明らかにした。さらに、反応経路に沿って領域密度汎関数理論に基づく量子エネルギー密度を解析し、微視的な電子ストレスの描像を示した (図 4)。詳細は当日発表する。

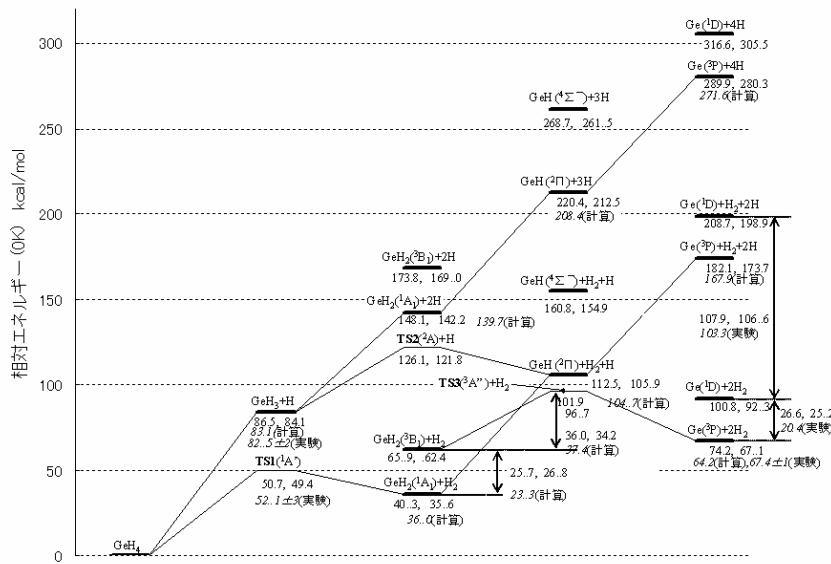


図 1 ゲルマン分解のエネルギーダイアグラム (左) B3LYP/6-31G** レベル, (右) B3LYP/6-311G** レベル 斜体は計算値 (QCISD/cc-pvTZ レベル) [1] および実験値

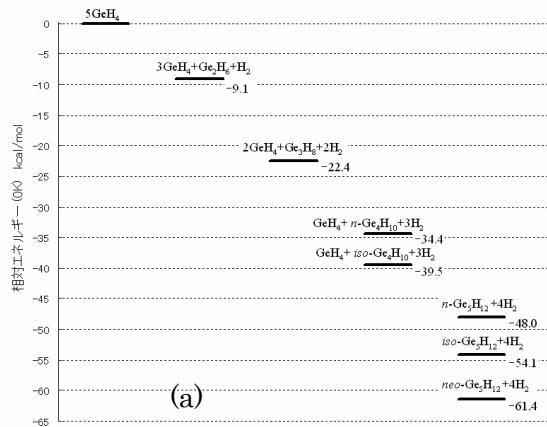


図 2 ゲルマン生長のエネルギーダイアグラム
(a)B3LYP/6-31G**, (b)B3LYP/6-311G** レベル

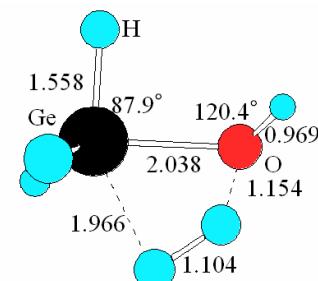


図 3 $\text{GeH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeH}_3\text{OH} + \text{H}_2$ 反応における遷移状態構造

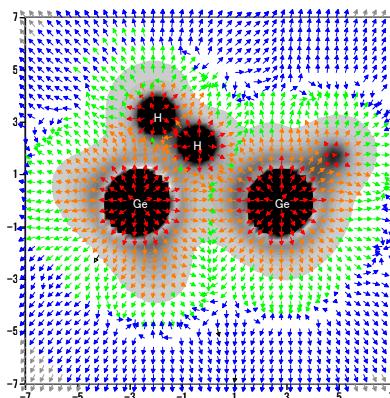


図 4 $2\text{GeH}_4 \rightarrow \text{Ge}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 反応の遷移状態における運動エネルギー密度および張力密度

Ref. [1] S. D. Chambreau, J. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **351** (2002) 171.

[2] T.Makita, K.Nakamura, A.Tachibana, H. Masusaki, K. Matsumoto and Y. Ishihara,

Jpn. J. Appl. Phys., in press.

[3] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 3497.