

3P091 III-V 族窒化物結晶成長時の寄生反応における *t*-ブチル置換基効果

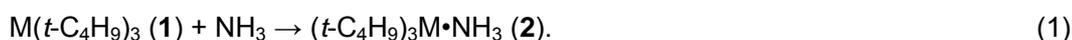
(京大院工) 岡田敬信、土井謙太郎、中村康一、立花明知

【序】MOVPE 法による AlInGaN 層の成長においては、気相で進行する寄生反応の抑制が必要となる[1]。我々はこれまで量子化学的手法を用いて $MR_3/H_2/NH_3$ ($M = Al, Ga, In; R = CH_3, C_2H_5$)系の気相反応機構を提唱し、 $R = CH_3, C_2H_5$ ともに Al 先駆体を含む系において反応性がきわめて高いことを明らかにしてきた。本研究では、寄生反応に代表される気相反応の反応性制御に関し、 R として嵩高い *t*-C₄H₉ 基を用いる効果について非経験的量子化学計算を用いて検討した[2]。

【方法】反応物、遷移状態(TS)及び分解後の生成物は、B3LYP 密度汎関数法を用いて最適構造を求めた。基底関数は金属原子に Hay-Wadt の有効殻ポテンシャル(ECP)を適用した LanL2DZ*基底関数系を使用した。

【結果と考察】

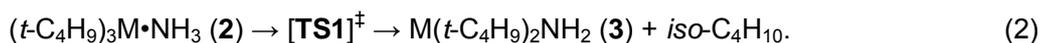
$M(t-C_4H_9)_3$ 分子 (**1**; $M = Al, Ga$, 以後 Al と Ga の識別は **1a**, **1g** のように表記する) はアンモニアと反応し安定な配位結合錯体 $(t-C_4H_9)_3M \cdot NH_3$ (**2**)を作る。



2a と **2g** に対する最適構造の M-N 結合距離、結合次数、安定化エネルギー、Mulliken 電子移動量を、 $M(CH_3)_3$, $M(C_2H_5)_3$ とそれぞれ比較して表 1 に示す。結果として Al を含む錯体は Ga の錯体よりも M-N 配位結合が強いため、安定化エネルギーが大きいため $M(CH_3)_3$ 及び $M(C_2H_5)_3$ にも見られた傾向を示した。置換基効果の観点から見るとアルキル基 R は電子供与性であり、よく知られるようにその大きさの順は $-t-C_4H_9 > -C_2H_5 > -CH_3$ である。 R の電子供与性は配位結合による相互作用を妨げる分子内分極を抑えるが、**2** における M-N 結合次数と Mulliken 電子移動量は、それぞれの金属に対して $(CH_3)_3M \cdot NH_3$ よりは大きいにしても $(C_2H_5)_3M \cdot NH_3$ と同程度であることを表している。これは 3 つの *t*-butyl 基が $(CH_3)_3M \cdot NH_3$ や $(C_2H_5)_3M \cdot NH_3$ で見られたような安定な配位結合構造となる明瞭な四面体構造を作らせないためである。**2a** 及び **2g** の安定化エネルギーが $(CH_3)_3Al \cdot NH_3$ や $(CH_3)_3Ga \cdot NH_3$ と変わらないのは、強い電子供与性による安定性と、嵩高い置換基が **1** と NH_3 との間に立体障害をもたらすことによる不安定性が打ち消しあった結果と考えられる。我々は $MR_3/H_2/NH_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$)からアルカンが解離する反応機構を研究してきた[3,4]。本研究では $R = t-C_4H_9$ について以下に示す *unimolecular mechanism* を検討した。

Table 1 Stabilization energy, bond length, and Mulliken population analysis of $R_3M \cdot NH_3$ complex formation. Data of $R = CH_3$ and C_2H_5 are referred to Ref. [4].

	M= Al			Ga		
	R= CH ₃	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉
Stabilization energy (kcal/mol)	-20.23	-18.99	-20.74	-16.18	-14.25	-16.30
M-N bond length in 2 (Å)	2.132	2.131	2.118	2.195	2.196	2.189
M-N bond order	0.337	0.401	0.402	0.287	0.317	0.329
Mulliken charge transfer for $NH_3 \rightarrow$ 1 in 2	0.179	0.221	0.216	0.179	0.197	0.194
Atomic charge in 1						
M	0.962	0.821	0.649	0.869	0.781	0.614
R part	-0.321	-0.274	-0.216	-0.290	-0.260	-0.205



反応(2)における相対エネルギーと M = Al での遷移状態(TS1a)の最適構造をそれぞれ表 2、図 1 に示す。R = CH₃, C₂H₅ の場合と同様、Al の活性化エネルギーは Ga のそれよりも低い。また 3a と 3g の相対エネルギーは R = CH₃, C₂H₅ の場合と比べて低くなっているが、これは MR₂NH₂ の M–N 相互作用が配位結合ではなく共有結合であるため、R による電子供与性が大きく影響していることが原因である。一方で TS1a と TS1g の相対エネルギーが R = CH₃, C₂H₅ の時と比べて高くなっているのは、より大きな立体障害と M–N 共有結合がまだ不完全であることによる。

さらに *t*-butyl のような嵩高い置換基による立体障害は *bimolecular mechanism* [3]や NH₃ 過剰の反応[3,4]にも効果的に働く。とりわけ、R = CH₃, C₂H₅ ではアンモニア過剰の系で 2 つの NH₃ 分子が配位することにより活性化エネルギーが低下することを報告してきたが、R = *t*-C₄H₉ の場合、図 1 で示されるように嵩高い置換基に阻まれて 2 つの NH₃ 分子が配位するスペースがない。活性化エネルギーは *unimolecular mechanism* の時でさえ高くなることがわかったので、*bimolecular mechanism* のような混雑した反応では、活性化エネルギーが際立って高くなることが考えられる。さらに置換基の嵩高さは生成物が鎖状に結合してゆくのも抑制すると期待される。領域密度汎関数理論[5]に基づいた R 置換に伴う配位結合や立体障害における電子相互作用の解析など、詳細は当日発表する。

Table 2. Relative energies of RH elimination by unimolecular mechanism at the B3LYP/LanL2DZ* + ZPE level (kcal/mol). Data of R = CH₃ and C₂H₅ are referred to Ref. [4].

	M= Al			Ga		
	R= CH ₃	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉
MR ₃ + NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R ₃ M·NH ₃	-20.23	-18.99	-20.74	-16.18	-14.25	-16.30
TS	7.11	6.80	8.47	14.26	14.56	15.35
MR ₂ NH ₂ + RH	-26.32	-31.31	-36.12	-22.06	-23.05	-31.43

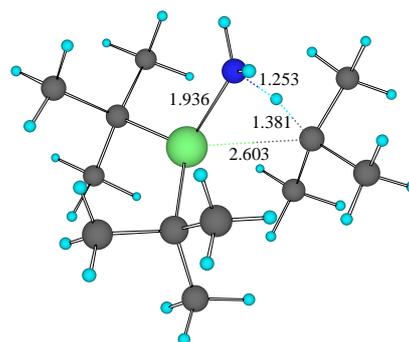


Fig. 1. RHF/LanL2DZ* optimized structure of transition state of RH elimination (TS1a) in Al(*t*-C₄H₉)₃ + NH₃ system. All bond lengths are in angstroms.

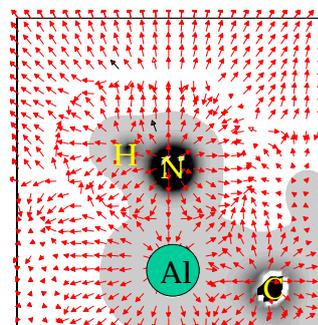


Fig. 2. Map of the kinetic energy density of complex formation. Gray area is the electronic drop region and arrows denote the tension density

- [1] K. Uchida, H. Tokunaga, Y. Inashi, N. Akutsu, and K. Matsumoto, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 129 (1997).
- [2] T. Okada, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, Phys. Stat. Sol. (b), in press..
- [3] K. Nakamura, O. Makino, A. Tachibana, and K. Matsumoto, J. Organomet. Chem. **611**, 514 (2000).
- [4] M. Ikenaga, K. Nakamura, A. Tachibana, and K. Matsumoto, J. Cryst. Growth **237-239**, 936 (2002).
- [5] A. Tachibana, in: E. J. Brändas and E. S. Kryachko (eds.), Fundamental World of Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, Vol. 2 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), pp. 211-239.