

量子化学的手法による水素及びフッ素とのグラファイトエッチングの初期過程の研究

(横浜国大院工) ○品川 英司 , 佐藤 浩太

序論

これまで非経験的分子軌道法を用いた計算によりグラファイト基板と水素プラズマの相互作用について検討し、水素プラズマ処理後シランプラズマCVDを行うと多くの膜成長の核が発生し均一に成長することの原因として、水素がグラファイトに付加することを明らかにしてきた。¹⁾ ある程度基板温度が高いと、これがグラファイトの水素プラズマによるエッチングにつながる可能性がある。

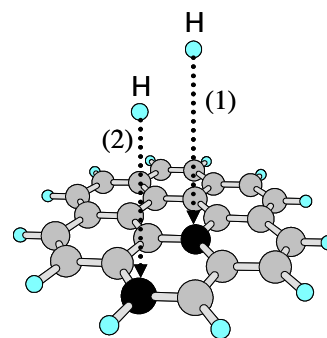
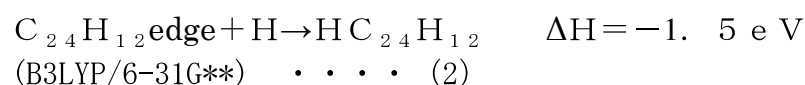
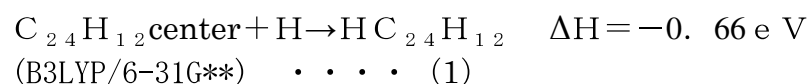
本研究では水素とグラファイトの相互作用について量子化学的手法を用いて検討し、エッチング効果の高いフッ素とグラファイトの相互作用と比較しながら、グラファイトエッチングのメカニズムを検討した。

計算方法

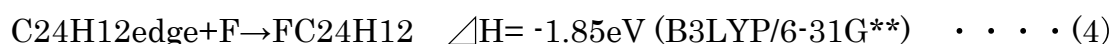
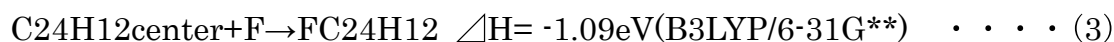
非経験的分子軌道法 (ROHF 法) 及び密度汎関数法 (Becke3LYP 法) を計算に用いた。基底関数には 6-31G** を使用した。グラファイト基板のモデルとしてコロネン ($C_{24}H_{12}$) を用いた。水素及びフッ素がグラファイトに吸着したときの安定構造をそれぞれ求め、その構造を用いて反応熱及び活性化エネルギーを求めた。プログラムは Gaussian98 及び 03 を使用した。

結果

グラファイト基板のモデルとして用いたコロネンに水素が吸着するときの吸着位置について中央の炭素 (a) と端の炭素 (b) の 2 種類について反応熱を比較した。(図 1)



端の炭素 (2) に吸着するほうが 0.84 eV 安定であることがわかった。同様にして、フッ素の吸着についても吸着位置の比較を行った。



水素の場合と同様に端の炭素に吸着するほうが 0.76 eV 安定になることがわかった。いずれもかなりの発熱反応であった。水素とフッ素の比較ではより安定な端の炭素に吸着する時の反応熱を比較して、フッ素が吸着するほうが 0.35 eV 安定になることがわかった。{← (2) と (4) } よってグラファイトは端からエッチングされやすいと考えられるので、以下端の炭素について、引き続きエッチング過程を検討した。

より安定な端の炭素上にさらに水素が吸着したときの安定構造を見出した。(図2)

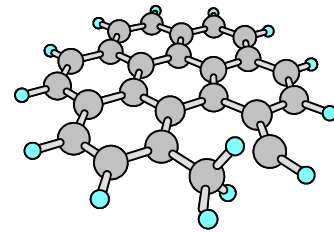
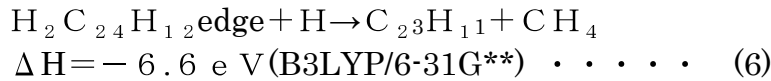
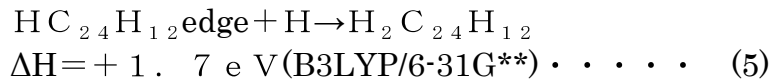


図2 H₂C₂₄H₁₂の安定構造

フッ素についても同様に端の炭素上にさらにフッ素が吸着したときの安定構造が得られた。(図3)

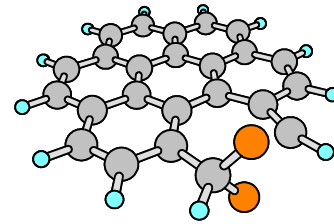
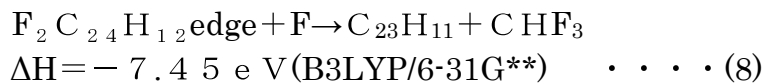
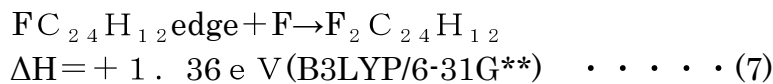


図3 F₂C₂₄H₁₂の安定構造

(5)および(7)では、水素の吸着及びフッ素の吸着によってC-C結合が一つ切断される。この時切れたC-C間の結合の強さを示す Mulliken's population はそれぞれ-0.12、0.18 となった。吸着する炭素上の電荷密度は水素及びフッ素でそれぞれ-0.49、0.36 となった。反応熱を比較すると、どちらも吸熱反応で、反応が起こるためにはある程度基板温度が高いことが必要と考えられる。この反応においてもフッ素の吸着の方が水素の吸着よりも0.34eV 安定となった。{← (5) と (7) を比較} この過程はエッチングにつながると考えられる。

引き続いて起こる水素の及びフッ素の吸着によってグラファイトからCH₄及びCHF₃の脱離が起こるのではないかと予想した。この反応 { (6) および (8) } は大きな発熱反応で起こりやすいことがわかった。ここでも水素の吸着とフッ素の吸着において反応熱を比較するとフッ素の吸着のほうが水素の吸着よりも0.85eV 安定となることがわかった。{← (6) と (8) }

グラファイトの水素エッチングのエネルギーダイアグラムを図4に示した。

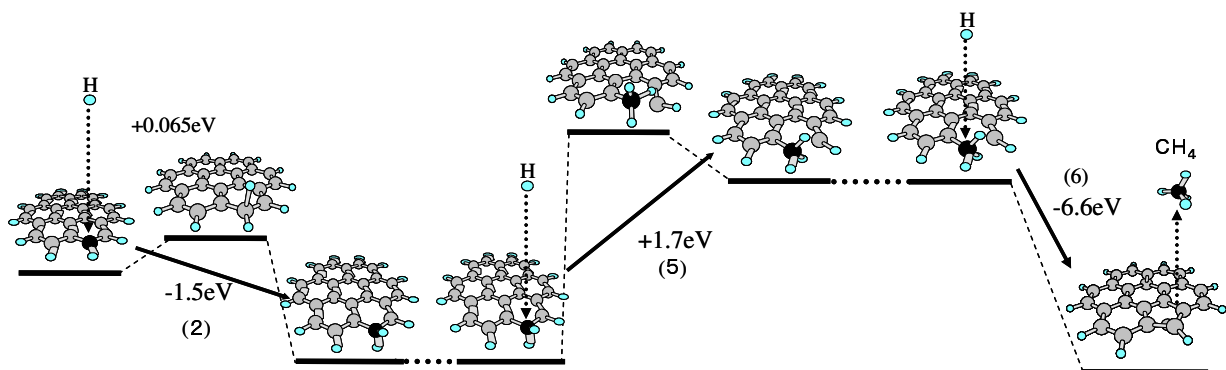


図4 グラファイトへの水素エッチングのエネルギーダイアグラム