

# 1P054 量子化学的手法によるグラファイトエッチング機構の研究 —隣接吸着による促進効果—

(横浜国大院工) 佐藤 浩太、○品川 英司

## [序論]

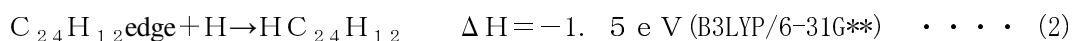
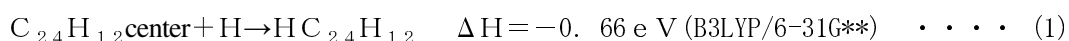
我々はこれまで非経験的分子軌道法を用いた計算によりグラファイト基板と水素プラズマの相互作用について検討し、水素プラズマ処理後シランプラズマCVDを行うと多くの膜成長の核が発生することの原因として、水素がグラファイトに付加することを明らかにしてきた。ある程度基板温度が高いと、これがグラファイトの水素プラズマによるエッチングにつながる可能性がある。本研究では密度汎関数法を用いてこの反応の機構を検討した。水素とフッ素のエッチング過程における違いについても検討した。

## [計算方法]

グラファイト等エッチングの対象となる基板のモデルとして $C_{24}H_{12}$ を用いて基板上への水素原子等のエッチングガス原子の吸着安定構造を密度汎関数法 (Becke3LYP 法) および非経験的分子軌道法を用いた量子化学的手法により求めた。計算結果のモデルクラスターサイズに対する依存性についても検討した。さらにひとつエッチングガス原子が付着した後に、もう一つエッチングガス原子が付着する過程の遷移状態および生成系の構造およびエネルギーをエネルギー勾配法による構造最適化により求めた。最終的に基板内も結合が切れてエッチング対象から、エッチングガス原子が付着した基板原子を含む原子団の脱離がおこるまでこの手順を続け、エッチング過程全体のエネルギーダイアグラムを求めた。以上の手順により、エッチングに寄与するひとつのプロセスの全素過程を解明していく。基底関数には6-31G\*\*、プログラムはGaussian03を使用した。

## [結果と考察]

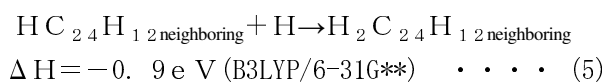
グラファイト基板のモデルとして用いたコロネンに水素が吸着するときの吸着位置について中央の炭素(1)と端の炭素(2)の2種類について反応熱を比較した。



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。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、引き続くエッチング過程を検討した。コロネンに水素原子が吸着した後、引き続いておこる水素の吸着について同炭素上にさらに水素が吸着する過程と、隣のサイトに水素が吸着する過程 (→図1) の2つのプロセスについてエッチング過程を比較検討した。



このとき反応熱を比較すると(3)では+1.7 eVと吸熱反応であるのに対し、(4)では-3.8 eVと発熱反応であり、(4)の方が熱力学的に有利であることがわかった。さらに(4)に引き続き起こる初めの炭素への水素の吸着に対する安定構造を見出した。



このときの反応熱は-0.9 eVとなりC-C結合が一つ切断さ

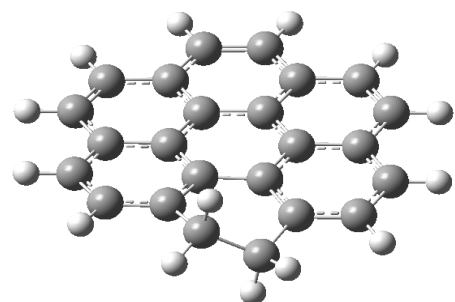
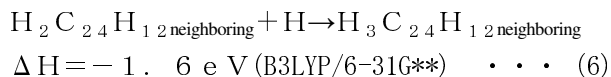


図1  $H_2C_{24}H_{12}neighboring$  の安定構造

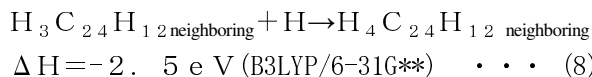
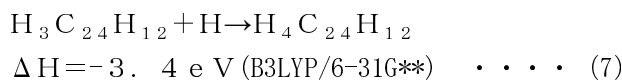
れる。よってグラファイトのエッチングは最初の炭素—水素結合の隣のサイトに水素が吸着することで促進されると考えられる。

また (4) の反応の後、さらに隣のサイトに水素が吸着する過程について検討した。(→図2)



このときの反応熱は-1.6eVとなり、対応する反応 (5) と比較して熱力学的に有利であることが分かった。

この反応に引き続いて起こる水素の吸着について両側の水素が吸着した隣接炭素に挟まれた間の炭素に水素が吸着する過程(→図3)とさらに隣のサイトに水素が吸着する過程の2つのプロセスについて比較した。



このとき反応熱を比較するとどちらも発熱反応ではあるが、水素の吸着が隣のサイトへと移っていく過程 (8) よりも炭素に3つの水素が吸着した後真ん中の炭素に吸着する過程 (7) の方が熱力学的に有利であることがわかった。両側の隣接炭素に水素が吸着した場合のグラファイトエッチングの全エネルギーダイアグラムについて図4に示した。単純にひとつのサイトでエッチングが進行するためにはかなりの吸着過程を経る必要があるが、一つ目の水素またはフッ素がグラファイトに吸着した後、隣接サイトに吸着が起こると、引き続きエッチング過程が熱力学的に有利となり、隣接吸着によりエッチングの促進効果があることを見出した。隣接吸着自体も熱力学的に有利な過程である。よって、グラファイトのエッチングにはこの過程が重要な役割を果たしていると考えられる。両側の隣接炭素に吸着があるとさらにエッチングが有利となることがわかった。

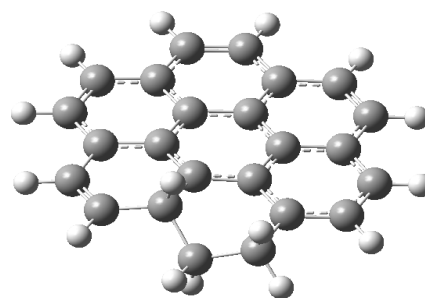


図2  $\text{H}_3\text{C}_{24}\text{H}_{12\text{neighboring}}$  の安定構造

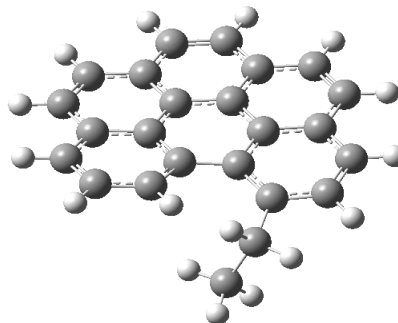


図3  $\text{H}_4\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  の安定構造

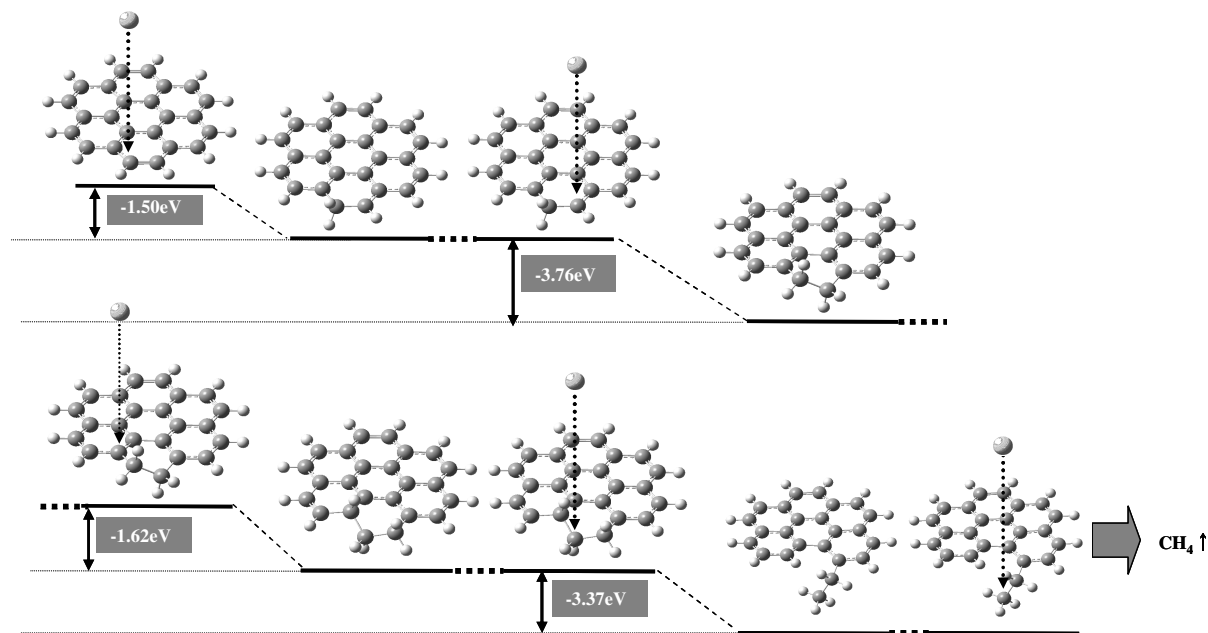


図4 両側の隣接炭素に水素が吸着した場合のグラファイトエッチングの全エネルギーダイアグラム