

CH_xF_{4-x}(x=0-3)化合物の電子衝突解離(III)**Dissociation paths caused by electron collisions for fluoromethanes**

名古屋大学 °林 俊雄, 石川健治, 関根 誠, 堀 勝

Nagoya Univ., °Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori.

E-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

はじめに プラズマエッチング特性は, fluoro-methane (CH_xF_y) 化合物の使用により, 材料選択比や形状制御の面で向上することが報告されているにも係わらず, その主要な活性種の生成過程が明らかにされたとは言えない。そこで, 著者らは電子衝突解離過程の反応経路について量子化学計算を用いて解析を試みている。既にCH₂F₂およびCHF₃の電子付着解離、イオン化解離、および励起解離の一部をSPP-30¹⁾で、CHF₃とCF₄の励起解離についてはDPS-2013²⁾で報告してきた。CHF₃の場合、C_{3v}の対称性を保持するCHF₃→CF₃+HとC_{3v}→C_sに沿うCHF₃→CHF₂+Fの二つの解離ルートが存在する。計算結果から、解離性の励起状態が後者で多いことからFの生成が優勢となる。CF₄の場合にも、Td→C_{3v}に沿うCF₃+Fと、Td→C_{2v}に沿うCF₂+2Fの二つの解離ルートが存在し、電子励起により直接CF₂ラジカルの生成が予想された。

本報告では CH₃F における、C_{3v}を保持する CH₃F→CH₃+F と C_{3v}→C_sに沿う CH₃F→CH₂F+H の二つの解離過程と、CH₂F₂における、C_{2v}→C_sに沿う CH₂F₂→CHF₂+H と、C_{2v}を保持する CH₂F₂→CF₂+2H、C_{2v}→C_sに沿う CH₂F₂→CH₂F+F の 3 つの解離過程を解析した。

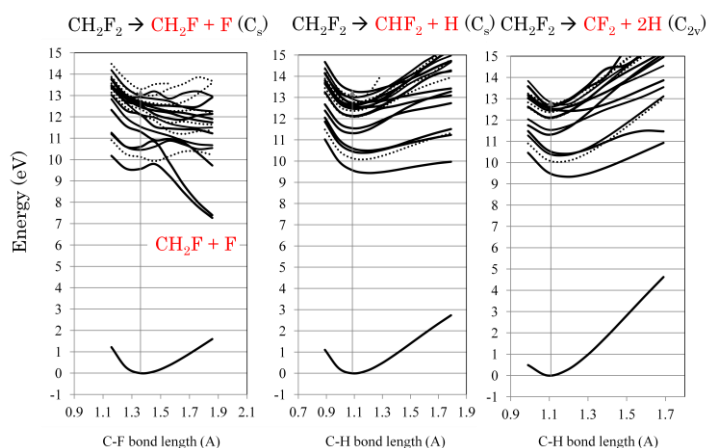
計算方法 gaussian09 プログラムを用い、基底状態の構造を CAM-B3LYP/6-311+G(d)で求め、その構造を基に現在最も精度の高いと言われている EOMCCSD/aug-cc-PVDZ により励起状態のポテンシャル曲線を求めた。

結果と考察 図1はCH₂F₂の3つの解離ルートについて計算した1重項励起状態のポテンシャル曲線である。最も高い遷移確率を持つ励起状態はA₁(12.5 eV)とB₂(12.7 eV)であり、両方ともCH₂F₂→CH₂F+F(C_s)に沿う解離ルートである。

また、多くがC_sに沿う解離性の励起状態(Rydberg series)がイオン化閾値(13.1 eV)近くに存在する。この傾向は他の fluoro-methane 化合物にも共通している。一方、最低3重項励起状態(9.3 eV)はいずれも解離性であり、CH₂F₂→CHF₂+Hがもっとも起り易い。解離生成するフッ素やラジカル組成はエッチング特性に大きく影響するため、その決定機構の解明は意義深い。

参考文献

- 1) 林 俊雄, 石川健治, 関根 誠, 堀 勝, 第 30 回プラズマプロセッシング研究会 講演予稿集 B1-04 (浜松, 2013)。
- 2) T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, Proc. DPS 2013 (Jeju, 2013)。

図 1 CH₂F₂ の 3 つの解離過程と 1 重項励起状態のポテンシャル