

## 計算化学を用いたプロセスプラズマ中における気相・表面反応解析 Computational analyses of reactions in gas phase and on surface in process plasma

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

初めに プロセスプラズマ中でガスがどのように解離し、表面でどのような反応が起っているかはまだ分かっていないことが多い。ここでは基本的なプロセスガスの解離過程について計算化学を用いて得られたことを中心に、分かっている範囲で概観してみる。表面反応については、計算化学で解析するのは大変難しいので限られた範囲で述べることにする。

**気相反応** 気相反応を考えると、圧力領域によって電子衝突を主として考えるか化学反応を含めて考えるかを検討しなければならない。低圧プラズマでは分子の平均自由行程が長いので分子同士の反応は起らないと考えて良く、電子衝突による解離(電子付着解離、イオン化解離、励起解離)と壁面との反応を考えればよい。しかし、圧力が高くなると分子の平均自由行程が短くプラズマの *down flow* 領域では分子同士の反応を考慮しなければならない。ハロゲン化合物はハロゲン原子の電子親和力が強いので電子付着解離が起り易く、比較的 low energy で解離する。エッチングガスとして基本的な  $\text{CF}_4$  は 7eV 付近の電子付着によって  $\text{CF}_3+\text{F}^-$  への解離が起り、電子励起では主に  $\text{CF}_3+\text{F}$  の解離が起る。 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$  の解離は  $\text{CF}_3$  を経由して起る。 $\text{CF}_2$  は壁面との反応を経ても気相中に出てくるので<sup>1)</sup>、壁面の影響が大きい反応容器ではその生成機構が分かり難い。これは、 $\text{CF}_2$  の基底状態が一重項で分子的な(安定な)性質を持っているためである。 $\text{C}_2\text{F}_4$  も同様に壁面から放出されることが観測されている<sup>2)</sup>。分子の解離は安定な分子ができる経路で解離することが一般的である。例えば、*c*- $\text{C}_4\text{F}_8$  は二つの  $\text{C}_2\text{F}_4$  に解離する。これは *c*- $\text{C}_4\text{F}_8$  の 9eV 付近と 11eV 付近の励起状態が主として  $\text{C}_2\text{F}_4$  の  $\pi$  結合軌道による *anti-bonding combination* で構成されており、その励起状態へ励起されることにより  $\text{C}_2\text{F}_4$  になるからである。*c*- $\text{C}_5\text{F}_8$  では  $\text{C}_4\text{F}_6+\text{CF}_2$  になるのが安定な化合物を生成する経路であり、プラズマ中でも主たる解離経路であろう。

$\text{T}_d(\text{CH}_4, \text{SiH}_4)$  や  $\text{C}_{3v}(\text{CHF}_3, \text{CH}_3\text{F})$  のような高い対称性を持つ化合物の励起解離機構を求めるのは多少難しい。基底状態の最も安定な構造からの垂直励起が起らないからである(Jahn-Teller 効果)。 $\text{CH}_4$  と  $\text{SiH}_4$  の励起は強い Jahn-Teller 効果を受け、その励起解離は非常に似ていると言ってよい。解離しやすい順序からすると  $\text{AH}_2+\text{H}_2>\text{AH}_3+\text{H}>\text{AH}_2+2\text{H}$  (A=C or Si) となる<sup>3)</sup>。 $\text{SiH}_4$  については従来提案の順序<sup>4)</sup>と異なっている。

**表面反応** 表面反応の計算化学による研究は大変難しい。計算時間(CPU time)の問題もあるが、実表面のモデル化が困難であるからである。现阶段で言えることは、 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  の化学反応による切断は F 原子の付着(反応)によることと、O 原子が  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  結合に入り込み  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  結合を形成することであろう。

### 参考文献

- 1) Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L1469. K. Sasaki et al., Thin Solid Film 374 (2000) 249.
- 2) T. Hayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 08KB01.
- 3) T. Hayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 07LD07.
- 4) G. G. A. Perkins et al., J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1109.