

C₂H_xF_y 化合物の電子物性と解離(II)

Electronic properties and dissociation channels of C₂H_xF_y compounds(II)

○林 俊雄、関根 誠、石川健治、堀 勝 (名古屋大)

○Toshio Hayashi, Makoto Sekine, Kenji Ishikawa, Masaru Hori (Nagoya Univ.)

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

はじめに

RIEによる窒化膜のエッチングにCH₂F₂が主に用いられている。CH_xF_y(x, y<2)やFがHCN, SiF₄を形成して窒化膜をエッチングし、酸化膜やSi膜に対してエッチングを抑える働きがあるからとされている。しかし、CH_xF_yを生成する化合物は他にも多く存在する。そのため、C₂H_xF_y化合物に着目しどのような電子物性を持ち、どのような解離を起すのかを調べ、窒化膜エッチングに有用かどうかを比較検討することにした。C₂H_xF_yには、C₂H₃F, C₂H₄F₂(CH₃CHF₂, CH₂FCH₂F), C₂H₃F₃(CH₃CF₃, CH₂FCHF₂), C₂H₂F₄(CH₂FCF₃, CHF₂CHF₂), C₂HF₅の化合物がある。

前の講演では、C₂H₃FおよびCH₃CHF₂について、計算化学を用いてその電子物性と解離について報告した。ここでは、CH₂FCH₂FおよびCH₂FCHF₂の計算結果について報告する。

計算方法

計算にはGaussian09プログラムを用い、構造を求めるのにCAM-B3LYP/aug-cc-pVDZを、励起状態のエネルギーを求めるのにEOMCCSD/aug-cc-pVDZおよびTD-SCF CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZを用いた。負イオンのエネルギーは、diffuse functionを入れると精度よく計算されないため、diffuse functionを入れないで計算している。

結果と考察

CH₂FCH₂FはC_{2h}の高い対称性を持ち比較的安定である。そのため、イオン化過程で複雑なイオンが形成される。親分子イオン(C₂H₄F₂⁺)、ion pair formationによるC₂H₄F⁺、Hの引く抜き反応によると思われるC₂H₃F⁺、直接イオン化によってC-C結合部で切れて生成されたCH₂F⁺等である。その他、Hの引き抜き反応、付加反応によると思われるイオンが多数みられている。励起状態では、図1に示すように、C-C、C-Fの所で解離するポテンシャル曲線が得られた。

CH₂FCHF₂は対称性を持たない分子で、電子衝撃に対して非常に不安定で、正イオンでは、親分子イオン(C₂H₃F₃⁺)、ion pair formationによるC₂H₃F₂⁺、直接イオン化によって生成されたCHF₂⁺、CH₂F⁺イオンの他ion pair formationの時、分子内反応でHFが取れたと思われる、C₂H₂F⁺がみられた。¹⁾励起状態では他の分子と同様、C-C、C-F結合の所で解離するポテンシャル曲線が得られた。

参考文献 1. NIST chemistry web-book (CH₂FCHF₂).

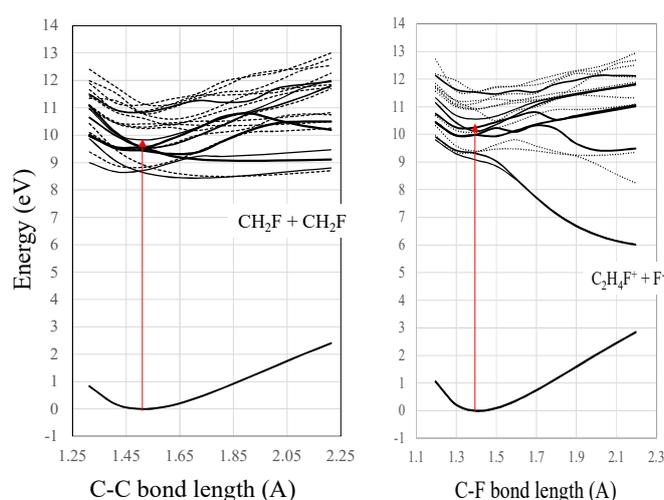


Fig.1 calculated excited state potentials as a function of C-C and C-F bonds.