



解説

分子軌道法を用いたプロセスプラズマへのアプローチ

An Approach of Molecular Orbital Calculations to Process Plasmas

林 俊雄

HAYASHI Toshio

名古屋大学プラズマナノ工学研究センター

(原稿受付：2013年7月11日)

分子軌道法の発展とパーソナルコンピュータの発展は目覚ましく、これまで困難と思われていた分子物性の計算が机上で比較的容易にできるようになってきた。一方、エッチング等のプロセス開発はプラズマプロセス中で起っている多くの現象が解明されないまま進められてきた。今後の開発をさらに発展させるためにはプロセス中で起っている現象解明が必須である。このため、未経験者でも分子軌道法を用いることができるように初歩的な解説を試みる。

Keywords:

molecular orbital calculation, excitation energy, ionization energy, electron attachment energy, potential surface, electron collision, dissociation, Gaussian09, process plasma, chemical reaction in etching process.

1. はじめに

分子軌道法による計算について述べる前にプラズマプロセスにおける分子の一次解離過程について考えてみる。プラズマ中には熱、UV、イオン、電子、原子、分子が存在する。この内、ガス(分子)の温度は ~ 450 K程度[1-5]であるので分子の熱解離は無視できる。気相中におけるイオン・分子反応も低圧プラズマでは衝突頻度が低いので無視できる(粘性流領域では無視できない)。UV解離の可能性も考えられるが、電子励起された後の2次過程であり、電子衝突断面積に比べれば低いと思われるので無視して差し支えないであろう。2次過程でも、表面吸着物質のUV励起や化学反応、電子・イオン衝突刺激脱離等は無視できない。総じて、低圧プラズマの気相中における一次解離過程は、主に電子衝突によって引き起こされるので、電子付着解離、電子励起解離、イオン化解離が中心に起こっていると考えてよい。

結合エネルギーと電子エネルギーで分子の解離を考える議論を時折みかけるが、結合エネルギーは基底状態の物理量で熱解離の対象でしかなく、振動・回転励起の選択則は ± 1 準位であり、一回の衝突で受けるエネルギーは高くても ~ 0.4 eV(C-H伸縮振動エネルギー等)である。低圧プラズマでは衝突頻度が低いのですぐに脱励起してしまい検討する必要はない。もちろん、非常に圧力・温度とも高い条件下であれば検討すべき内容ではある。分子の温度は小さな分子の余剰エネルギーを伴う解離反応、電子衝突による振動・回転励起、イオン衝撃によって加熱された壁面からの熱伝達と考えられる。通常壁面は水冷されているか放電部から離れているのでそれほど高くはならない。熱伝導性

の低い誘電体を放電部に用いている場合には 200°C 程度になることもあるので表面での熱化学反応が起る可能性はある。それでも気相中での衝突頻度が低いのでガス温度は解離するほど高くはならない。振動準位の脱励起速度は 10^{-9} sよりも早いと考えられる。脱励起する前に次の衝突が起り、より高い準位への励起が起ればやがては解離エネルギーを超えることになる(N_2 分子は赤外不活性なので脱励起は起り難く赤外活性の分子に比べれば比較的温度は高くなるが 100 PaのDC放電でも 0.26 eV程度である[6])。一方、 0°C 、 1 気圧におけるAr原子の気相中における衝突頻度は分子運動論から 1 GHzと計算される。したがって、低圧プラズマでは気相中における分子の温度が高くなることはない。以上のことから、気相中における分子の一次解離過程としては電子付着解離、電子励起解離、イオン化解離を考えればよいことがわかる。

分子軌道法について詳しく知りたい方はよい解説書[7-11]が出ているのでそれを読んでいただくこととして、ここでは簡単にその特徴だけを述べるにとどめ、分子軌道法をプラズマプロセスに応用した例を参考にしてプロセス技術者が利用できるようになることをめざす。ただし、3体問題が解析的に解けない以上、多体問題を扱う分子軌道法は近似計算であることを最初に断っておきたい。したがって、計算結果が絶対的に正しいとは思わないでほしい。また、入力データが正しくなければ間違った計算結果も出てくることを知っておいてもらいたい。分子軌道法を用いるときには実験データを基に分子の物性や構造をよく理解し、反応過程をひとつのルートに絞らずに多面的に検討してから行ってほしい。これは筆者の反省を込めたメッセー

Plasma Nano Technology Research Center, Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8603, Japan

author's e-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

ジでもある。

2. 分子軌道法について

分子軌道法を大きく分けると波動関数を基本とした Hartree Fock (HF) 法に基づく計算方法と電子密度で表わされるポテンシャル汎関数を基本とした密度汎関数法 (Density Function Theory; DFT) がある。HF 法は 1 電子ハミルトニアンを用い、分子軌道は原子軌道の線型結合 (Linear Combination of Atomic Orbital; LCAO) で表せるとして、各原子軌道の係数を未定数法で、エネルギーと係数が自己無撞着になるまで繰り返し解く方法 (Self Consistent Field method; SCF 法) である。このようにして解いた解は近似解であるから真値より高い値を示す。もう一つの特徴は原子間距離が離れた場合、電子相関を考慮していないので各原子のイオン性を強く評価してしまうところにある。特に一重項状態にある分子の解離エネルギーを求める時に、原子間距離を関数として計算すると解離分子 (原子) の総エネルギー値の和よりも高いエネルギー値を示してしまう。解離エネルギーを求める時にはそれぞれの解離分子 (原子) の総エネルギーを求めてその和によって評価することが必要になる。ラジカルや三重項状態のエネルギーを求めるときにはこのようなことはなく、比較的正確に表現できる。このとき基底関数重なり誤差 (Basis Set Superposition Error; BSSE) が発生するので counterpoise 法による補正 [12] が必要になるが、反応性をみるだけならば和によって表現しても大きな間違いにはならない。電子相関を考慮した計算方法として MP2 (Møller-Plesset の 2 次摂動法) や CCSD (Coupled Cluster Single and Double 法), その他の方法がある。

HF 法に基づいた方法を用いてより正確に分子の諸量を求めるためにはいろいろな改良を加える必要があり、また、改良された方法を用いて計算すると時間がかかりすぎて実用的ではなくなる。この観点から見直されて普及したのが密度汎関数 (DFT) 法である。この方法では波動関数の代わりに電子密度で表されるポテンシャル汎関数を用いており、多電子系の電子状態計算時間を大幅に短縮している。密度汎関数法は古くから議論されているが、1965年に Kohn と Sham [13] が電子密度の汎関数である電子間相互作用ポテンシャルについて、変分原理に従って最低エネルギーとそれに対応する分子軌道を求める方法を提唱したことにより、化学物性や固体物性の定量的な計算が可能になり見直された。その後、改良が加えられ B3LYP が提案されると一気に化学物性計算に利用されるようになった。B3LYP は 1993 年に Becke によって提案された混成汎関数 [14] で、Hartree-Fock の交換積分項、LYP (Lee, Yang and Parr) の相関汎関数 [15]、交換汎関数を含む項に 3 つのパラメータを加えて、小さな原子・分子の G2 値 [16] (MP2-G2 によって求めた値) に合うようにパラメータセットを決めたハイブリッド密度汎関数法である。HF 法を基にして摂動や電子相関を取り入れた計算方法で分子の構造を求めるとかなりの時間を要するが B3LYP 法では数分程度で分子構造が求まる。しかし、幾つかの問題点も指摘さ

れている。その一つが活性化エネルギーを低く評価してしまうことである。この改良法がいくつか報告されている。CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method) 法 [17] もそのひとつである。遠距離効果を加えたことで B3LYP 法の活性化エネルギーを低く評価してしまうことを補っている。B3LYP 法は計算時間が大幅に節約でき、これまでの経験からすると、電子付着した負イオンのエネルギー (電子付着エネルギー) やイオン化エネルギーを 6-311G (d,p) 基底関数系で正確に計算できている。最低三重項励起エネルギーは B3LYP/6-311+G(d,p) で求めることができる。振動エネルギーも少し大きく計算されるが、補正係数を掛けることでほぼ正確に予測できる。密度汎関数法では相関汎関数を含むので電子相関を一部取り入れてはいるが HF 法と同様に一重項の反応ポテンシャルを十分に表現できてはいない。HF 法と同様に解離原子・分子の総エネルギーを個別に計算して評価することが必要になる。

これらの計算を行う主な汎用プログラムには、GAMESS [18]、Gaussian [19]、MOLPRO [20] などがある。GAMESS は無料で頒布されているプログラムで登録すればだれでも使用できる。基本的には Linux ベースで使用する。Gaussian と MOLPRO は購入する必要がある。一番使いやすいのは Windows 上で使用できるようにもなっている Gaussian であろう。しかし、Windows 上で使うことのできる汎用の 32 ビット版では計算上の制約が多く、大きな分子の計算には向いていない。特に励起状態の計算ではメモリー制限のため、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ や $c\text{-C}_5\text{F}_8$ の CCSD の計算ができなかった。大きな分子の励起状態を計算するには 64 ビット版の Gaussian09 (32 ビット版の価格の 3 倍はする) や GAMESS か MOLPRO が向いている。特に MOLPRO には大幅に収束条件を速めるアルゴリズムが取り入れられており、励起状態を中心に計算したい人には向いている。

波動関数は Slater 型の原子軌道の線形結合として用いられるのが基本であるが、主量子数によって波動関数の形が異なっており、2 電子積分項を計算するのに多くの時間を要する。Slater 型の原子軌道を Gauss 関数で表すと解析的に計算できるので、この 2 電子積分項を計算する時間が大幅に短縮される。Slater 型の原子軌道は一つの Gauss 関数で表すことができないので、複数の Gauss 関数で表現する。3 つの Gauss 関数で Slater 型の原子軌道を表現するのを STO-3G と呼ぶ。構造を求めるときによく B3LYP/6-31+G(d,p) 法が用いられる。この基底関数系は、周期律表の 2 列目の原子 (Li-Ne) に対しては内殻の 1s 軌道の原子軌道を 6 つの primitive Gauss (原始) 関数で記述し、価電子の原子軌道に対しては 4 つ (3+1) の primitive Gauss 関数で記述することを示す。+ は diffuse 関数 (複数の広がった原子軌道で構成される関数で Rydberg orbital を含む) を加えたことを、(d,p) は結合した時原子軌道が分極するのを表現するために、H 以外の原子に d 軌道を加え、H には p 軌道を加えたことを意味する。後に述べる aug-cc-pVDZ 基底関数系 [21] では、correlation consistent polarized Valence Double Zeta に Diffuse 関数を加えたことを意味する augmented の略語

を先頭に付けている。この関数系は1電子および2電子励起を含めた配置間相互作用で得られるエネルギーを最適化するものとしてよく用いられる。

3. 気相化学反応の取り扱い

低圧プラズマでは気相反応を無視できると述べたが、chemical dry etchingの圧力領域は100 Pa(原子・分子の平均自由行程が数μm)以上の粘性流領域で行われるので気相中の化学反応を無視できない。その上、通常アフターグロー領域からウエハまでの距離が10 cm以上と長いのでその間でも化学反応が起こる。

N₂マイクロ波プラズマのアフターグロー領域にNF₃を導入するとSiのエッチングが起ることが偶然に発見された[22]。本来の実験目的はN₂+H₂のアフターグローにNF₃を導入して形成されるHF+NH₃によるSiO₂のダメージレスエッチングであった。しかし、SiO₂がエッチングされず本来エッチングされないはずのSiがエッチングされた。H₂の導入を忘れたためである。このように偶然に発見され、Siのダメージレスエッチングの可能性が見出された。しかし、SiがエッチングされるのでFが生成されることは予想されるがどのような機構を経てFが生成されるのかわからなかった。反応機構がわからないプロセスを使うのはあまり気持ちのよいものではない。プラズマを用いる半導体プロセスの多くはその発生機構がわからないで使用されているのでこの機構がわからなくても実用化には支障はないであろう。しかし、わかればプロセスパラメータの最適化に有利であることは間違いがない。幸いこの機構は気相反応で説明できそうであり分子軌道法を用いて解明することにした。

圧力領域は少し低く(～100 mTorr (13.3 Pa))なるがN₂アフターグロー中の活性種の測定は堀川等[23]によって報告されている。それによると、主な活性種であるN₂(A³Σ_g⁺), N(4S^o), N(2D^o)の内、後者の2種の状態にあるN原子は圧力に大きく依存しない。N(4S^o)は基底状態にある原子なので反応しない限り消滅することはないのでわかるが、励起状態のN(2D^o)も下流領域まで大きく減衰しないので残りそうであることが報告されている。N₂ダウンプロープラズマ中にNF₃を導入するとこれらの物質と反応するに違いないと思われた。図1はNF₂-Fの距離を関数としたときの基底状態、最低励起三重項状態、イオン化状態のポテンシャル曲線である[24]。点線で示したのは基底状態(C_{3v})の構造を凍結してN-Fの距離のみを延ばして(C_{3v}→C_sの対称性を保持して)求めたfrozen coreポテンシャルである。これを求めるための計算は、まずGaussianプログラムのGUIであるGauss Viewでfileの項目を開き、New→create Molecular Groupで分子構造作成画面を開き、fileの下にある⁶Cをクリックする(図2)。周期表が現れるのでNをクリックするとN化合物の構造が幾つか現れる。ここで、NH₃の構造をクリックすると予備画面にNH₃が表示されるのでこの状態で分子構造作成画面をクリックすると分子構造作成画面にNH₃が作成される。次に、もう一度、⁶Cをクリックして周期律表上のFを押すとFの化合物が示されるの

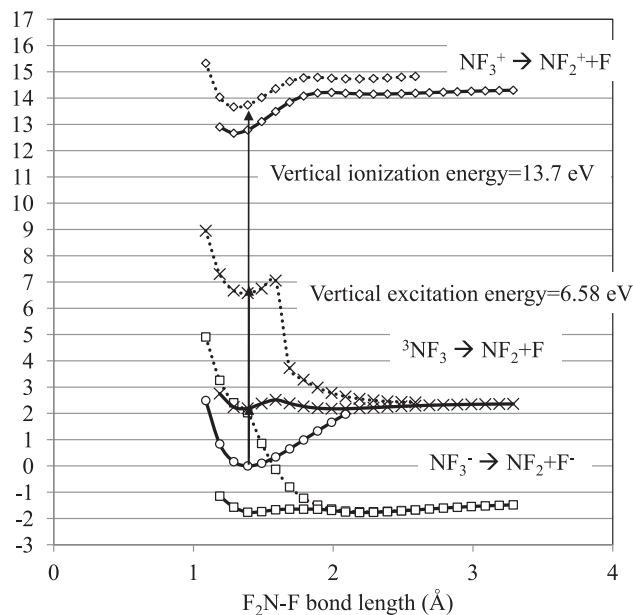


図1 NF₃→NF₂+F(C_{3v})に沿ったポテンシャル曲線。点線はfrozen coreポテンシャル、実線は非断熱ポテンシャルを示す。

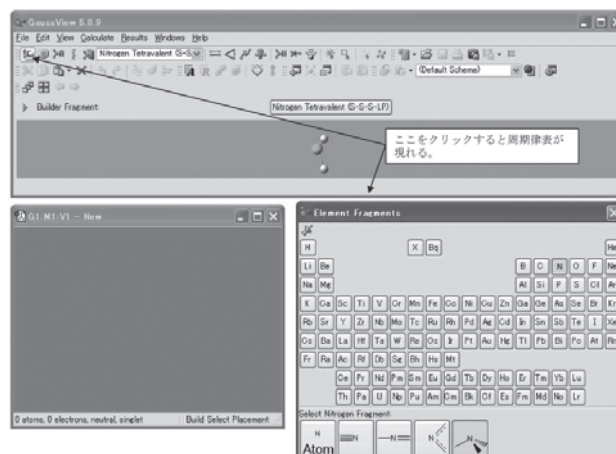


図2 GaussViewでCalculation Setup画面を開いて基底状態の構造を最適化するためのoptimizationを選択した時の画面。

で、一番左のF原子を示す項目を選び、NH₃のHをクリックするとFに置き換わる。こうしてNF₃ができたところで、Gauss Viewに戻りCalculateをクリックする。一番上のGaussian Calculation Setupをクリックして計算の方法を示す画面を出す。一番左のJobtypeをクリックしてOptimizationを押して、Optimization to Minimumになっていることを確認し、Calculation Force Constants NeverになっているところをOnceに変える(図3)。B3LYPやMP2では構造最適化の過程でForce Constantを計算することができるようになっていたのでこれを用いると容易に構造最適化ができる。この操作が終わったら、再度Gauss Viewに戻り、Methodをクリックして計算方法を選ぶ。最初に基底状態の構造を決めなければならないので、Ground Stateを選び、その右側のCustomのところをクリックしてDFTを選ぶとGauss View 5ではB3LYPが表示される。次にBasis Setに移り6-31あるいは6-311を選ぶ。右側に新しい□が現

れるのでそこで Diffuse 関数を選択する。負イオンや正イオンのエネルギーやポテンシャルを計算するときにはこの□内を空白にしておく。6-31あるいは6-311の Diffuse 関数として用意されているのは+, ++で示される関数形である。価電子を形成する原子軌道より大きな関数系で構成されており, Rydberg orbital を含んでいる。Diffuse 関数を選択する□の右側の□をクリックすると分極関数が示される。左側は水素以外の原子に対する分極関数で結合により歪んだ効果を d および f 関数で補正するものである。高精度の計算をしないのであれば, 周期表の 2 列の原子を計算するには通常 d 関数だけで十分である (図 4 参照)。右側に H に対する分極関数が示される。結合することにより H の 1s 軌道が歪み, p 関数の成分をもつことを補正するためである。Gaussian Calculation Setup 画面の一番下に charge と spin の□が表示されているので, charge (中性であれば 0, 負イオンであれば -1, 正イオンであれば 1) を入力する。この画面の入力が終わったら title 画面に移動し, わかりやすくタイトルを記入する。ここには注釈を入れるので何を記入しても計算には関係ない。次に link 画面に移動し, %chk= にファイル名を付けて残す場合には default を選択する。ここには計算された詳細なデータが残されるので多くのハードディスク領域が必要になる。励起状態を

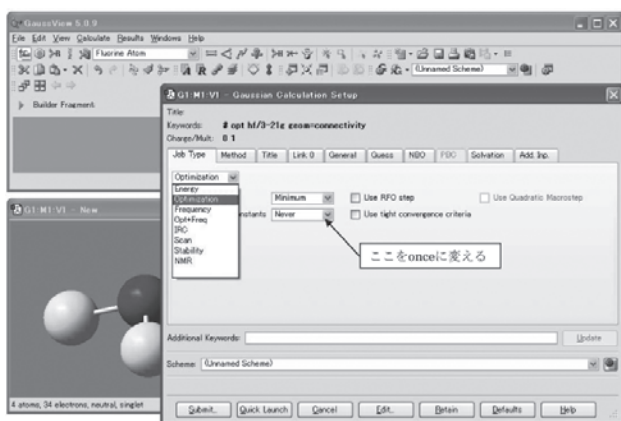


図3 GaussView で Calculation Setup 画面を開いて基底状態の構造を最適化するための optimization を選択した時の画面。

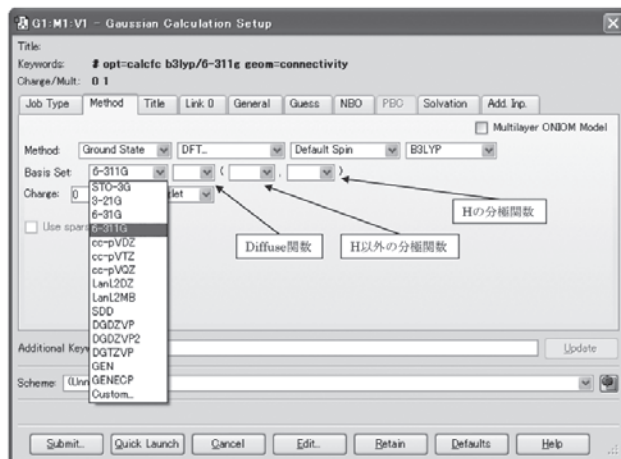


図4 基底関数系の選択画面。

計算する場合にはファイル名を残したほうがよい。後に orbital の形をみることもできる。単に構造を求めるだけならばこの項目で don't save を選択する。%mem は計算に必要なメモリー領域を確保する項目である。B3LYP で構造決定するだけならば default 値の 6 MW で十分である。励起状態を計算するときには 100 MW 以上必要になる場合が多いが 32 ビット, 4 コア対応の Gaussian09 でも最大 200 MW しか受け付けない (64 ビット版では 200 GW まで対応するようである)。32 ビット, 2 コア対応の Gaussian09 では最大 120 MW 程度である。右の general の画面では計算結果を用いて次の計算を行う場合には connectivity にチェックを入れる。特にその必要がなければチェックを外す。構造決定だけならば Guess 画面以降は通常必要ないので何もなくてよい。以上のチェックや記入を終了したら下のタスクバーに示された左端の submit を押す。Save を押してファイル名を記入すると計算が始まる。これで最も安定な構造が求まる。問題とする結合距離を除く他の原子の座標を凍結して (Frozen core の) ポテンシャル曲線を求めるには, 上記で求めた output file を出して Gauss View 上に表示されている座標を示す A をクリックする。ここには Z-matrix で表示された座標が示されている。この C-F の距離が例えば 1.38 と示されているとして, C-F を 1.18~2.18 の frozen core ポテンシャル曲線を求めるならば, calculation→job type→scan と進み, この画面で rigid を選択する。Method の画面で一重項基底状態のポテンシャルを計算するのであれば, 0 と singlet を選択し, 次の画面で構造決定の時と同様にファイル名とメモリー容量を記入して Edit を押す。この時, save 画面が現れるがそのままクリックしないで, 左下の Cartesian coordinate のところにチェックが入っているので (GaussView03 にはない), それを外し, 名前を付けて save する (図 5)。これを外さないと Cartesian coordinate で原子の座標が表示されてしまい, scan で F の座標を移動しながらポテンシャル曲線を求める計算ができない。Cartesian coordinate を使って一点ずつ計算するのであればそれでよいが, C-F の距離を変えて行うには Z-matrix 法を使った方が便利である。ファイルの save が終

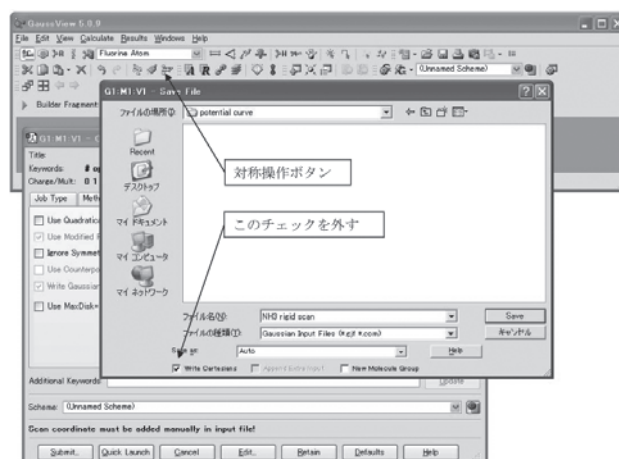


図5 rigid scan を選択し frozen core ポテンシャルを計算する時に現れる save file 画面。

わると Z-matrix で表示された座標がテキスト画面で現れるので変えたい C-F の距離が表示されている数字の右横に半角の一字分けて、scan したい数字を、さらに一字分けてどの間隔で計算したいかの数字を実数で記入する (図 6)。例えば、C-F の距離を 1.18~2.18 を 0.1 Å 刻みに 10 点計算したいときには C-F 1.38000000 のところを (テキスト画面では原子の指定順に座標が示され、C1-F2 の距離は B1 として表示されるので) B1 1.18000000 100.1 と記入する。上書きした後に、この画面で submit を押せば計算が始まる。このとき、最後の数字が整数ではなく実数でないとき error の表示が出力され動かないので注意する必要がある (例えば、角度を 10° 毎に変えてエネルギーを求める時には 10.0 とする)。距離を縮めるときには -0.1 と記入すればよい。励起や電子付着、イオン化プロセスはフェムト秒の現象であるが電子励起等が起こった後は核間距離が安定な方向に動くので非断熱ポテンシャルを求める必要がある。この計算を行うには、Gauss View の最初の画面で Job type を開いて scan の項目を選択し、その下の項目として Relaxed (Z-matrix) を選択する。他は前述した scan と同様に設定し、最後に一番下に示されている Edit 画面に入る。Save の画面が出るので scan の時と同様に Cartesian coordinate のチェックを外し、ファイル名を記入して save する。同様に、Z-matrix で表示された座標系がテキスト画面として現れるので、動かしたい結合距離のところにカーソルを移動し、B1 1.3800000 S 100.1 のように最初に scan の S をここに記入する。Job type のところの scan で指定した Relaxed (Z-matrix) はここでは単に Z-matrix で最適構造を求めるという指定でしかない。S を記入することで指定した結合距離を動かす (scan する) と同時に各点における構造最適化を行いながら計算する構造になっている。一点だけの計算をするのであれば、この S の代わりに F (Freeze の意) のみを記入するとその指定した結合距離を凍結してその他の原子位置の最適座標を探してくれる。F を使って必要とする構造を探す手法は励起状態のポテンシャルを計算するときに必要な。最後に上書き保存を押して閉じると計算が始まる。

このようにして計算した NF_3 の $\text{NF}_2\text{-F}$ を関数としたポテ

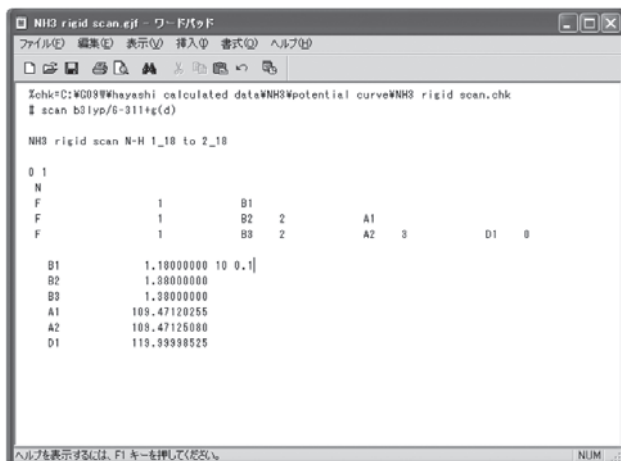


図 6 frozen core ポテンシャルを求める時の設定。

ンシャル曲線が図 1 である。負イオンと正イオンのポテンシャル曲線は B3LYP/6-311G(d) で、最低三重項励起状態のポテンシャル曲線は 6-31+G(d) で計算している。同一図に示してあるが、basis function が異なると計算される総エネルギー値が異なるので、三重項のエネルギー値は 6-31+G(d) を用いて別に計算した基底状態のエネルギー値との差を用いて求め重ね合わせてある。Frozen core ポテンシャルの曲線は基底状態の最低エネルギー付近を除いて大きな意味をもたない。電子付着、励起、イオン化等が起こった後は構造が変わると考えられるからである。この構造変化をみるのが非断熱ポテンシャル曲線である。この曲線が frozen core ポテンシャルの下 (より低エネルギー) に位置し、解離性を示せばその励起により解離すると考えられる。図 1 を見ると負イオンの frozen core ポテンシャルとそれらの非断熱ポテンシャルの間には大きな差があり、明らかに解離することを示している。この計算で、Error termination request processed by link 9999 と表示されることがある。これは optimization step の default 値が 20 回になっており、それを超えても最適構造が求まらなかったときに出力される。このような場合には option 項目欄に 20 以上の step 数を指定するか、上記で求まらなかった時の output file を開いて、再度 optimization を行うと求まる。また、calculation 画面の general の項目で ignore symmetry にチェックが入っていないと最適構造が求まらない場合がある。正負のイオン状態や励起状態では基底状態と異なった構造になる場合である。Ignore symmetry にチェックを付けないと対称性を保持して最適構造を求めることになるので、異なった対称性の構造を求めようとしない。 NF_3 の負イオン化状態も最低励起三重項状態も NH_3 の励起状態と同様に傘型構造をした C_{3v} から平面構造の D_{3h} になり、これから C_{2v} の対称性に沿ったルートで NF_2 と F に解離すると思われる。このような場合、ignore symmetry にチェックを入れないで、 D_{3h} 構造で非断熱ポテンシャルを求めると一つの F が離れていくポテンシャル曲線が得られる。このように基底状態と同じ対称性で計算して error termination になる場合の多くは、異なった対称性になっている可能性が高い。しかし、図 1 で見てわかるように、非断熱ポテンシャルを計算しなくても、frozen core ポテンシャルを見るだけで解離するかしないかの判断はできる。

図 1 から NF_3 の最低励起三重項状態の励起エネルギーが $\text{N}_2(A^3\Sigma_g^+)$ のエネルギー (約 7 eV) に近いことがわかる。これから、アフターグロー領域に $\text{N}_2(A^3\Sigma_g^+)$ が消滅しないで流れてくれば共鳴的にエネルギー移動が起こり、 $\text{NF}_3 \rightarrow \text{NF}_2 + \text{F}$ の解離が起こって F が生成されると考えられる。しかし、 $\text{N}_2(A^3\Sigma_g^+)$ は励起状態であるから衝突によりエネルギーを失って消滅し、生き残って流れてくる確率は低いと考えられる。そこで、 $\text{N}(^4S^0)$ および $\text{N}(^2D^0)$ との反応を考えることになる。

図 7 はこの原子種と NF_3 との反応ポテンシャルである。左端は基底状態の $\text{N}(^4S^0)$ と基底状態の NF_3 の総エネルギーの和を基準とした時の $\text{N}(^4S^0)$ および $\text{N}(^2D^0)$ と NF_3 を別々に計算した時の総エネルギーの差である。系全体を二

/6-311G(d)で計算している。最低三重項励起状態は Rydberg state なので 6-31+G(d)で計算した。実験値と非常によく一致していることがわかる。他の化合物でもこの方法で計算した値は実験値をよく再現する。frozen core ポテンシャルを計算したのち、非断熱ポテンシャルを計算することで解離するかしなかがわかる。

4.2 励起状態の計算

最低三重項励起状態を除く一重項、三重項励起状態の計算は大変難しく、多くの時間を要する。一般には密度汎関数 TD-DFT (Time Dependent Density Function Theory) が多く用いられるが筆者はあまり使用していない。HF 法を基本とした EOMCCSD/aug-cc-pVDZ を主に使用している。後者の方が、時間はかかるが、実験値をよく再現することがその主な理由である。しかし、大きな分子には計算時間がかかり過ぎるのと前述した制約があるので適用困難である。この場合には、精度は低いが CIS (Configuration Interaction Single) 法を用いている。計算時間は CCSD を用いるよりも TD-DFT の方がはるかに少なく済む。また、実測された VUV スペクトルをよく再現する場合がある。図10[26]は $c\text{-C}_4\text{F}_8$ の TD-DFT で計算された VUV スペクトルと実測された VUV スペクトルである。TD-DFT の計算値は一般には実測値よりも低いエネルギー値を示す。筆者が TD-DFT を使用しない理由は一重項状態に対称性禁制で振動子強度のない低い励起状態が現れることと三重項状態を計算すると多数の低い励起状態が現れることにある。励起状態がどの virtual orbital への遷移で構成されているかは未知なことが多くこれは好みの問題といえる。

図11[27]は CF_4 のいくつかの計算方法と基底関数系を用いて、一重項励起状態を計算して得た VUV スペクトルである。計算する励起状態の数を20と指定して計算した。励起状態の計算では分子の対称性が非常に重要になる。そのため、励起状態の計算を始める前に基底状態の構造を精度よく計算しなければならない。基底状態の構造は B3LYP か MP2 で通常計算される。筆者は時々 CAM-B3LYP を使って計算している。この方法で分子構造を求め、EOMCCSD/aug-cc-pVDZ で励起状態を計算すると得られ

た VUV スペクトルが実測値と非常によく一致を示すからである。

励起状態を計算する場合、先ず前述した方法で基底状態の構造を求めるが、求めた構造が本来の対称性からずれている場合がある。例えば、 CF_4 の場合、B3LYP を用いた構造最適化で T_d の対称性が得られたとする。この時、一つの結合距離が小数点以下7桁以降で他の結合距離と違っていたとする。B3LYP では小数点以下6桁で収束条件を満たすと T_d と表示して計算を終了する。しかし、この座標系を使用して EOMCCSD/aug-cc-pVDZ の計算をすると大変(10倍以上)時間がかかる。場合によっては、計算途中で表示される軌道対称性の表示が T_d の点群に含まれないで C_{3v} や他の点群の表示になることがある。この時は Gaussian09 の画面で表示されている Process のところをクリックし Kill job を実行して終わらせる。間違っても、Gaussian09 ウィンドウ画面で表示される右上の画面消去ボタン X で止めてはならない。X で消したつもりでも、計算の実行を終わらせたことにならないため、次の計算ができなくなってしまう。Kill Job で終了させたら、もう一度構造決定のプログラムを起動して、Aの座標系を表示させ、Aの左の対称操作のボタンを押す。Aの座標系で対称になっている結合距離が小数点以下8桁まで同じになっていることを確認して、再度構造最適化を行う。結果を View File か Stream Output File で求める対称性になっているかを確認するとともに A で座標を表示させ小数点以下8桁まで対称になっているかを確認する。一度の再計算で求める対称性の座標値が正確に得られなかったらもう一度同じ操作を行う。通常、1~2回で求める対称性をもつ座標系が得られる。特に一つの結合距離を動かしてポテンシャル曲線を求める場合、前述したように F をテキスト画面で表示される Z-matrix の座標表示のところに付けて、計算しようとする結合距離を固定し、残りの原子の位置を最適化する。このとき、一度の構造最適化では求める値が得られない場合が多い。例えば、 CF_4 で $T_d \rightarrow C_{3v}$ で解離する時の励起状態を計算する場合、一つの C-F の結合距離を 0.1 Å ずつ離しながら構造決定をする。F を用いて一つの結合距離を固定し、他の原子の座標系を最適化するが、一度の構造最適化では C_{3v} の対称性をもつ座標系は得られない。同じ操作を 2~

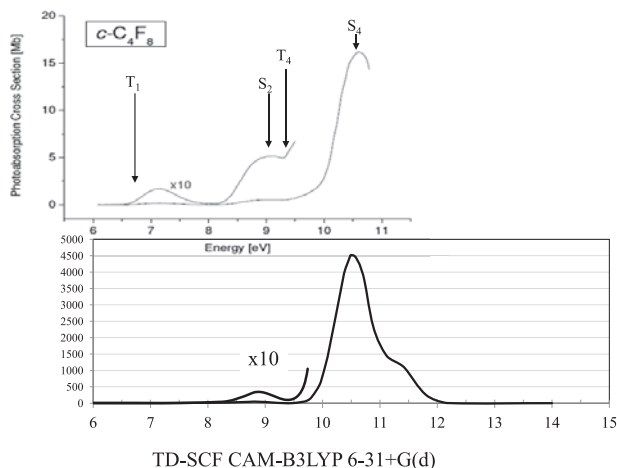


図10 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ の実測 VUV スペクトルと TD-DFT で求めた VUV スペクトル。

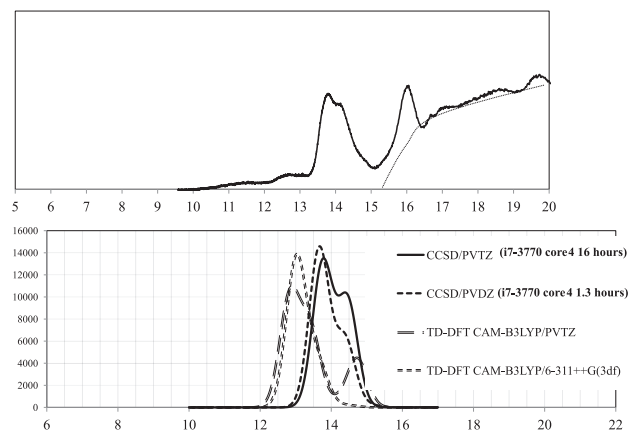


図11 CF_4 の VUV スペクトルと各計算法による VUV スペクトル。

3度行って C_{3v} の対称性が得られる。

励起状態の計算の手順は、Gauss Viewで構造最適化を行った時のoutput fileを開き、CalculateをクリックしてGaussian Calculation Setup画面を開く。Job TypeをEnergyにして、Methodの画面に入り、Methodで例えばEOMCCSDを選択する。次に、Basis Setでcc-pVDZを選択すると左に空白の□が現れる。ここにDiffuse関数を加えるaug-を表示させる。一重項の計算をするのであればその下の□でdefaultかsinglet onlyを選択する。Solve for More Statesに励起状態をいくつまで計算させたいかの数字を記入する。Default値は6になっている。筆者は通常イオン化閾値付近まで計算するようにしている(N=20程度)。この数字はどの励起状態までを計算させるかで決めればよいが、この数が多くなれば高い励起状態に対する計算値の精度は上がるものの、計算時間はその分長くなる。次にタイトル画面に入り、任意の文字列で計算内容をわかりやすく記入する。注釈欄なので何を書いても計算には関係ない。Link 0の欄に入り、Memory Limitを32ビット4 coreコンピュータ用のプログラムであれば200 MWまで設定できる。32ビット2 core用のプログラムでは120 MW以上にすると計算しないで終了してしまうことがある。Checkpoint Fileの欄はできればsaveにした方がよい。かなりハードディスクのメモリー領域を必要とするので計算内容をチェックするの必要がなければDon't saveを選択する。これらの設定が済んだら下のSubmitを押すとsave画面が現れて、file名を記入し計算をスタートさせることができる。

図12はCF₄の励起状態計算に用いたaug-cc-pVDZ基底関数系で構成される分子軌道の例である。CF₄のoccupied orbitalの数は21で、aug-cc-pVDZを用いた時のvirtual (unoccupied) orbitalの数は94である。aug-cc-pVTZを用いた時のvirtual orbitalの数はさらに多くなり209になる。多くのvirtual orbitalを用いればそれだけ計算精度は高くなるが10倍以上の時間を要する。現時点で最速のCPU(i7-3770)を使用しても、CF₄をEOMCCSD/aug-cc-pVTZで計算すると16時間を超える。この方法で多数点を計算し励起状態のポテンシャル曲線を求めるのは現実的ではない。pVDZとpVTZを用いた時のエネルギー値は僅かに異なるが低い励起状態のエネルギー値は大きく異なるないので、pVDZを用いることとした。

ポテンシャル曲線は、基底状態の振動構造解析から、 $T_d \rightarrow C_{3v}$ の対称性で解離するルートと $T_d \rightarrow C_{2v}$ で解離するルートが考えられる。このルートに沿ってC-Fの距離を0.1 Åずつ変えながら、以前に述べたFによる構造最適化法を用いて、各結合距離で得られた最適化構造の座標を用いて励起状態の計算を行うことでポテンシャル曲線が得られる。 $T_d \rightarrow C_{3v}$ では $T_1 \rightarrow A_2 + E$, $T_2 \rightarrow A_1 + E$ に、 $T_d \rightarrow C_{2v}$ では $T_1 \rightarrow A_2 + B_1 + B_2$, $T_2 \rightarrow A_1 + B_1 + B_2$ に分かれるので、この対称性に従い各点の励起エネルギーをプロットして求める。基底状態のエネルギーはoutput fileの最後にHF, MP2, MP3の値として出力される。基底状態のエネルギーとしてはMP2かMP3の値が通常選ばれる。筆者はMP2の値を用いている。各点における励起エネルギーはこの基底状態から

のエネルギーなので、基底状態のエネルギーを計算した後に、これに計算された励起エネルギーを加える形でポテンシャル曲線が得られる。B3LYPで構造最適化した時の全エネルギー(total energy)を含め、分子軌道計算ではエネルギー、結合距離等において原子単位(atomic unit)が用いられている。励起状態の計算結果はeV単位で表示されるが、総エネルギーはhartree単位(1 hartree = 27.211 eV)で示されているので、基底状態の最小値を0とした時の各点でのエネルギー差をhartree単位からeV単位に換算し、基底状態のポテンシャル曲線を求めてから、各点における励起エネルギーを加えて励起状態のポテンシャル曲線を求めることになる。CH₂F₂のC-HあるいはC-Fの結合距離を関数としたポテンシャル曲線を求めるときの例を図13に示す。 $C_{2v} \rightarrow C_s$ の対称性に沿って解離する場合には、この点群に含まれる対称性が、C-Hの場合は $A_1 \rightarrow A'$, $A_2 \rightarrow A''$, $B_1 \rightarrow A'$, $B_2 \rightarrow A''$ に、C-Fの場合は $A_1 \rightarrow A'$, $A_2 \rightarrow A''$, $B_1 \rightarrow A''$, $B_2 \rightarrow A'$ に変わる。前述したように、各点における構造最適化の時に対称性を十分確認しておかないとポテンシャル曲線を求めることが大変困難になる。その上に、前述したように、CCSD法では求めた基底状態の対称性が低いと10倍以上の時間を要するので注意が必要になる。解離ポテンシャルはこのモードに沿って結合距離を0.1 Å変化させながら基底状態および励起状態のエネルギーをプロットして求めている。

図14はNH₃のポテンシャル曲線である。左図は C_{3v} の傘型構造から C_s の対称性に沿ってH₂N-Hに解離する時の基底状態および一重項励起状態のEOMCCSD/aug-cc-pVDZを用いて得た曲線、右図は平面構造の D_{3h} におけるH₂N-H

Occupied	(A1)	(T2)	(T2)	(T2)	(A1)	(A1)	(T2)	(T2)	(T2)	(A1)
	(T2)	(T2)	(T2)	(E)	(E)	(T2)	(T2)	(T2)	(T1)	(T1)
	(T1)									
Virtual	(A1)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(E)	(E)	(A1)
	(T2)	(T2)	(T2)	(A1)	(T1)	(T1)	(T1)	(T2)	(T2)	(T2)
	(A1)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)	(E)	(E)	(T2)
	(T2)	(T2)	(A1)	(E)	(E)	(T1)	(T1)	(T1)	(T2)	(T2)
	(T2)	(E)	(E)	(T1)	(T1)	(T1)	(T2)	(T2)	(T2)	(T2)
	(T2)	(T2)	(A1)	(T2)	(T2)	(E)	(E)	(T1)	(T1)	(T1)
	(T1)	(T2)	(T2)	(T2)	(A1)	(T2)	(T2)	(T2)	(E)	(E)
	(T2)	(T2)	(T2)	(A1)	(E)	(E)	(A1)	(T1)	(T1)	(T1)
	(T2)	(T2)	(T2)	(E)	(E)	(T2)	(T2)	(T2)	(T1)	(T1)
	(T1)	(T2)	(T2)	(T2)						

図12 aug-cc-pVDZを用いた時のoccupied orbitalとVirtual orbitalの準位と数(上に行く程エネルギーが低くなる)。

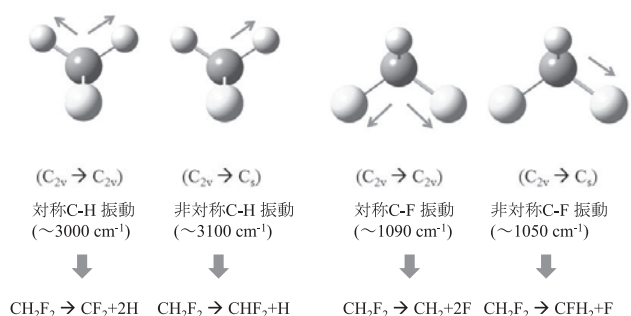


図13 基底状態の各振動モードおよびそれに沿って解離ポテンシャルを求める時の対称性の変化。

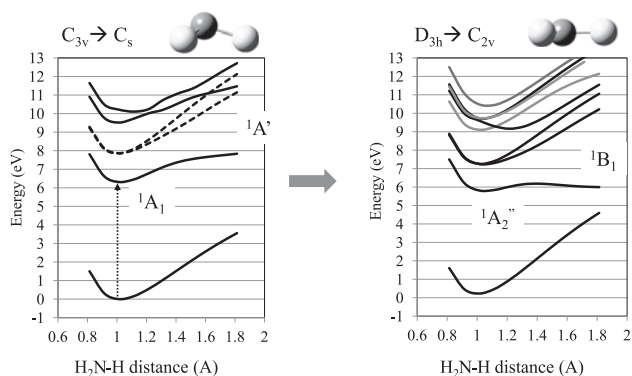


図14 NH₃のポテンシャル曲線と最低励起一重項の解離。

に解離する時の基底状態および一重項励起状態のEOMCCSD/aug-cc-pVDZを用いて得た曲線である。基底状態はC_{3v}なのでこの構造の第1励起状態へ励起が起こる。励起されると平面構造のD_{3h}になり、最低一重項励起状態は解離性になるのでNH₂+Hに解離する。さらに、N-Hが2 Åを超えるとこの励起状態は基底状態と入れ替わる[28, 29]。実験では6.3 eV付近に吸収極大をもつ振動構造が得られている[27]が励起されると解離する。計算で求めたポテンシャル曲線はこの実験結果をよく表現している。

励起状態の計算例をいくつか述べてきたが、励起状態の非断熱曲線を求めるのは容易ではない。CF₄の場合、C-Fの距離を変えながら各励起状態のエネルギーをEOMCCSD/aug-cc-pVDZを用いて求めるが、1点の計算に最速のCPUを使っても1時間20分の時間を要する。8点の計算をするには10時間以上の時間が必要となり、三重項の計算も行うのであれば20時間以上になる。入力を間違えると更に時間を要する。また、分光学的にどのような構造になっているかがわかっているならば、小さな分子については、比較的容易に計算できるが未知の化合物の励起解離曲線を求めるのは現実的に無理といってよい。励起状態にある分子の構造を求める方法が大変難しい上に、デスクトップ用の32ビット版 Gaussian では多くの制約があるからである。この計算にはよく CASSCF (Complete Active Space Multi Configuration SCF) [30] が用いられるが制約のない大型コンピュータ用のソフトを使うことが必要となる。デスクトップコンピュータで計算するのならば GAMESS や MOLPRO などが利用できると思うが CASSCF を使うには分子軌道法に精通していないと使用するのは難しい。まずは励起状態の構造がわかっている簡単な分子について計算し、解析が十分行えるようになった後に挑戦してみようであろう。

5. まとめ

以上、プラズマプロセスへのアプローチという観点から分子軌道法を用いた計算方法について述べてきた。分子軌道法は原料物質が気相中でどのような解離や化学反応を起こしエッチング種や堆積性の物質がどのように形成されるかの情報を得る手段として使うことができると考えている。例えば、c-C₄F₈ プラズマではエッチング反応に大きく

影響を与える C₃F₅⁺ イオンが大きなピークとして質量分析計で測定されている [31]。このイオンは c-C₄F₈ のイオン化閾値付近で F の転移と開裂反応が同時に起こることにより CF₂CFCF₂⁺+CF₃ になることが分子軌道計算で明らかになっている [32]。また、CF₄ プラズマの負イオンを計測すると F⁻ イオンが主となるが、この F⁻ イオンは電子付着解離により CF₃ ラジカルとともに生成されることが分子軌道法を用いると容易にわかる (図 9)。文中で述べたように N₂ アフターグロー中に NF₃ を導入すると F の生成が起きることも説明できる。このように計測だけではわからないことが分子軌道法を用いることにより明らかになる。分子 (原子) およびそのイオンの計測でわかることは原料物質のプラズマ分解種が何であるかであり、原料物質と分解種の間を繋ぐ情報を提供するのが分子軌道法の 1 つの役割であるともいえる。

この分子軌道法について、簡単に Windows 上で使用できる Gaussian09 を例にして、未経験者でも使用できるように述べてきたつもりであるが、計算方法や基底関数系も多義にわたっており、用いる際には参考文献に挙げた入門書を是非よく読んで間違った使い方をしないように注意して戴きたい。また、ここで述べた使い方は非常に限られた範囲のものであり、Gaussian09 や GAMESS, MOLPRO 等に付随している取扱説明書をよく読んで使用することをお薦めする。励起状態の計算では群論の知識が必要になるので分子軌道法の入門書 [7] あるいは群論の専門書を読み基礎知識を身につけてから計算することをお薦めする。

全くの未経験者には確かに敷居が高いかもしれないが基本的なことを知れば使えないことはなく、使い易い GUI が装備されているものもあり、パーソナルコンピュータの性能も高くなって使いやすい環境は整いつつある。エッチングプロセスに限らず、CVD やその他のプロセスへの適用も可能である。コンピュータの性能やソフトは改良が続けられ今後さらに使い易くなるものと思われる。現状困難であるエッチング等の表面反応へ適用できる日も近いであろう。プロセスプラズマでどのような気相および表面反応が起こっているかの解析を進めるのに分子軌道法は大いに役に立つものと考えている。多くの人がプロセス中で起こっている現象の解明に携わることができればプロセスの開発や効率向上に役に立つことは間違いがない。是非多くの人がこの分野に参入し議論を戦わすことを期待したい。

謝辞

草稿をまとめるにあたり終始議論に加わって下さった名古屋大学の石川健治教授、励起状態の計算や GAMESS について御教授いただいた大阪府大の小関史朗教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Matsumi *et al.*, J. Appl. Phys. **60**, 4102 (1986).
- [2] D.B. Oh *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 954 (1995).
- [3] T. Nakano *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L338 (1996).
- [4] J.P. Booth *et al.*, J. Phys. Chem. **100**, 47 (1996).

- [5] P. Fendel *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 1 (2005).
 [6] K.S. Suraj *et al.*, Surf. Coatings Technol. **202**, 301 (2007).
 [7] 原田義也：量子化学 上下巻（裳華房，2007）.
 [8] 平尾公彦監修，武次徹也編：すぐできる量子化学計算
 ビギナーズマニュアル（講談社，2006）.
 [9] 常田貴夫：密度汎関数法の基礎（講談社，2012）.
 [10] 堀 憲次監修：Gaussian プログラムによる量子化学計算
 マニュアル（丸善出版，2009）.
 [11] 古賀伸明編：実験科学講座12「計算化学」（丸善出版，
 2004）.
 [12] S. Simon *et al.*, J. Chem. Phys. **105**, 11024 (1996).
 [13] W. Kohn *et al.*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
 [14] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
 [15] C. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
 [16] L.A. Curtiss *et al.*, J. Chem. Phys. **94**, 7221 (1991).
 [17] T. Yanai *et al.*, Chem. Phys. Lett. **393**, 51 (2004).
 [18] www.msg.ameslab.gov/gamess
 [19] www.gaussian.com/g_prod/g09.htm
 [20] www.molpro.net
 [21] 例えば，M. Kállay *et al.*, J. Chem. Phys., **121**, 9257 (2004).
 [22] Y. Tajima and S. Takahashi: *Japan Patent JP2010165954*,
 and *private communication* (2011).
 [23] Y. Horikawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 026101 (2010).
 [24] T. Hayashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 026505 (2012).
 [25] T. Koopmans, Physica, **1**, 104 (1933).
 [26] E. Vašková, Ph. D Theses of The Open University, 2006.
 [27] R.Y.L. Chim *et al.*, Chem. Phys. Lett. **367**, 697 (2003).
 [28] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure III*,
 (Van Nostrand Reinhold Co. New York 1966).
 [29] B. Cheng *et al.*, Astrophys. J. **647**, 1535 (2006).
 [30] 例えば，N. Yamamoto *et al.*, Chem. Phys. Lett. **250**, 373
 (1996).を参照.
 [31] H. Hayashi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2557 (1999).
 [32] T. Hayashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 036203 (2011).



はやし とし お
 林 俊雄

現在の所属；名古屋大学大学院工学研究科
 付属プラズマナノ工学研究センター。
 略歴；東北大学院理学研究科博士課程を
 修了し，1977年に日本真空技術株式会社
 (現：㈱アルバック)に入社。質量分析器，MOCVD 装置の開
 発に従事した後，1990年ころからエッチング装置の開発に従
 事し，NLD エッチング装置を実用化する。2006年秋から名古屋
 大学・プラズマナノ工学研究センター特任教授に赴任し，現
 在に至る。現在，エッチング中の化学反応をテーマにプラズ
 マ中の解離過程や気相中の反応過程を中心に研究を進めてい
 る。趣味はゴルフであるが近隣の先生方は真面目で趣味のゴ
 ルフができないのが現在の悩みである。新しい音楽について
 いけないので主に古い音楽を聴いている。バロックやロマン
 派の音楽が好みであり，研究が思うように進まないときはバ
 ロックを聞いて心を癒している。ドライブも嫌いではなく2
 週に一度神奈川県の家に戻る。最近はどの程度の低燃費
 で走れるかを考えており，スピードを出したことはない。現
 在のところ 29 km/L が最高で 30 km/L は未だ達成したことが
 ない。