



Title	シリカー氷界面における水分子の状態とシリカ壁面に作用する微視的な力に関する分子動力学的研究
Author(s)	内田, 翔太
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/89609">https://doi.org/10.18910/89609</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 論文内容の要旨

氏 名 ( 内 田 翔 太 )

論文題名 シリカー氷界面における水分子の状態とシリカ壁面に作用する微視的な力に関する分子動力学的研究

## 論文内容の要旨

半導体デバイス製造プロセスにおける洗浄工程においては、近年の半導体デバイスの微細化に伴う半導体構造物の脆弱化と洗浄工程で除去を求められる異物の微小化に伴う除去率の低下が大きな問題となっており、対策として凝固現象を用いた新たな洗浄方式の開発が進められている。この凝固現象を用いた洗浄方式において、洗浄液となる水の凝固現象が半導体構造物の倒壊と異物の除去に及ぼす影響を明らかにすることは重要であるが、ナノメートルスケールにおいて固体壁面近傍の水の凝固状態や凝固界面が接近した際に壁面に作用する力の詳細については研究例が少なく、分子スケールでの詳細なメカニズムの解明が望まれている。このような背景から、本論文では非平衡分子動力学法を用いて、半導体デバイスの表面を模擬したシリカ固体壁面近傍において、壁面と凝固界面間の擬似液体層内に存在する水分子の状態と凝固界面が接近した際に水分子からナノメートルスケールの壁面に作用する局所的な力の発生メカニズムを解明することを目的として、解析モデルや解析手法の開発とさまざまな条件における数値解析を行った。本論文は以下の7章で構成される。

第1章では、半導体洗浄工程における凝固現象の利用の背景を説明し、氷と固体壁面間の擬似液体層と凝固界面が接近した際に壁面に作用する力について調査する意義を示し、研究目的を述べた。

第2章では、本研究で使用した古典分子動力学法と使用したモデルの選択理由と詳細について説明した。

第3章では、Pt原子で構成された平滑面上にSi原子で構成された微粒子を配置した壁面上の水の凝固過程に関して解析を実施し、微粒子に作用する力を水分子から作用する力と壁面から作用する力に分解することで凝固界面が接近した際の固体壁面に作用する力の変化を観察可能であることを示した。また、凝固界面が壁面近傍に存在する場合の水分子の密度分布の解析結果より、壁面上の微粒子の有無と大きさが壁面近傍の凝固状態に影響を及ぼすことを示した。

第4章では、シリカ表面の原子をランダムに削除することで表面粗さを調整し、表面原子配置の構造緩和のためのアニール温度の変更によりシラノール基の面密度を調整することで、AFMによるアモルファスシリカ表面粗さの計測結果と先行研究におけるシラノール基の面密度の計測結果を共に満たすようなアモルファスシリカ壁面のシミュレーションモデルを作成する手法を構築した。

第5章では、結晶状態とアモルファス状態の2つの異なるシリカ壁面上の水氷共存系に対して凝固過程の解析を実施し、壁面近傍の水分子の密度分布と配向の調査を行った。その結果、凝固界面とシリカ壁面間の擬似液体層内には密度の二重層が存在することが明らかとなった。この密度の二重層に関して、凝固界面側の領域では水分子は氷結晶と同様の配向状態であるが、壁面側の領域では氷結晶と類似した配向を持つことが示された。また、このような配向を持つ水分子の割合は結晶シリカ面と比較してアモルファスシリカ面上で高く、その傾向は冷却温度の低下に伴い顕著になる結果が得られた。

第6章では、結晶シリカ平面とアモルファスシリカ平面、また表面にアモルファスシリカ構造物を有する壁面上の水氷共存系に対して凝固過程の解析を実施し、水分子から壁面に作用する力と凝固界面変動の周波数分布を調査することで、水分子からナノメートルスケールの壁面に作用する力を観察するための平均時間の基準を明らかにした。凝固界面が壁面近傍に存在する場合に、水分子から壁面に作用する力のばらつきが大きくなり液体状態時を超える大きさの力が発生することを示した。また、凝固界面の接近による水分子から壁面に作用する力の変化が壁面と水分子間に形成される水素結合に関係していることが明らかとなった。特に水素結合の維持時間の変化が水分子から壁面に作用する力と強く相関していることが定量的に示された。また、壁面表面のシラノール基の配置が不均一なほど、凝固界面接近時の水分子から壁面に作用する力のばらつきが顕著となり、壁面に作用する力と水素結合の相関性が強くなることが示された。

第7章では本論文を通じて得られた結果をまとめ、結論を述べた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 内 田 翔 太 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	芝原 正彦
	副 査	教授	赤松 史光
	副 査	教授	津島 将司

## 論文審査の結果の要旨

半導体デバイス製造工程で大きな割合を占める洗浄工程においては、微細化した半導体デバイスの脆弱性と洗浄工程での異物除去率低下が大きな問題となっている。その問題への対策として凝固現象を用いた新たな洗浄方式の開発が進められている。一方で、洗浄液の凝固現象が半導体構造物や異物除去に及ぼす影響に関する解析・実験例があるものの、微細化した半導体デバイス近傍における液体の凝固状態や半導体デバイス表面に作用する力については計測や観察が困難であるために詳細については明らかになっていない。このような背景から、半導体デバイス近傍におけるナノメートルスケール領域の凝固状態や凝固界面が接近した際に半導体デバイス表面に作用する力の詳細について数値シミュレーションによる解明が渴望されている。

本論文は、洗浄液として水を用いた場合の凝固洗浄過程を想定し、シリカー氷界面における水分子の状態とシリカ表面の局所領域への作用力について分子動力学シミュレーションを用いて明らかにすることを目的として、実施した研究をとりまとめたもので、以下のような成果を示している。

1. 固体表面に付着するナノメートルスケールの微粒子や固体表面に作用する力について、水分子から作用する力とそれ以外の原子・分子から作用する力に分解することで、水の凝固界面が固体表面に接近した際のナノメートルスケールの微粒子や表面局所領域に作用する力の変化を明確に観察可能であることを示している。
2. 表面原子をランダムに削除することで表面粗さを調整した後に、アニール温度を制御して表面構造緩和を行うことにより、表面粗さとシラノール基の面密度の実験結果を共に満たすようなアモルファスシリカ表面の分子動力学シミュレーションモデルを作成することが可能であることを示している。
3. 結晶とアモルファスの二つの異なるシリカ表面上の水氷共存系に対して凝固過程の非平衡分子動力学シミュレーションを実施し、水分子の密度分布と配向に対する表面性状の影響を調べている。その結果より、表面が結晶あるいはアモルファスであるかに関わらず、水の凝固界面とシリカ表面間に存在する擬似液体層内には、密度の二重層が存在することを明らかにしている。また、この密度の二重層において、凝固界面側の領域では水分子は氷結晶と同一の配向状態を示すが、シリカ表面側の領域では氷結晶と類似しているが同一ではない配向を持つことが示されている。
4. 結晶シリカ面、アモルファスシリカ面、ナノメートルスケールの構造を有するシリカ面の三つの異なる表面上の水氷共存系に対して凝固過程の非平衡分子動力学シミュレーションを実施し、水分子からナノメートルスケールの表面局所領域に作用する力の時間変動を調べている。その結果より、凝固界面が表面近傍に存在する場合に、水分子から表面に作用する力は表面性状の影響を大きく受けるが、いずれの表面においても凝固進行前よりも大きな力が発生することを示している。また、このような凝固界面の接近による水分子から表面に作用する力の変化は、表面に形成される水素結合と関係しており、特に水素結合の維持時間の変化と強く相関していることが定量的に示されている。

以上のように、本論文は半導体デバイスの凝固洗浄過程において重要となるシリカ表面近傍での水の凝固状態、

ならびに凝固界面接近時のシリカ表面局所領域に作用する力の変化とその要因について，分子動力学シミュレーションによって明らかにしている．また，本論文で用いた解析手順やデータ処理方法は洗浄液や冷却温度が異なる場合にも適用可能であることから，汎用的な半導体デバイスの凝固洗浄過程の微視的解析に適用可能と考えられる．よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．