The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シリカ－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	https://doi.org/10.18910/89609
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

シリカ－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

2022 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

内田 翔太

目次

第 1 章　序論
1.1 研究背景……1
1.1.1 半導体産業における相変化現象の利用……1
1.1.2 氷表面の擬似液体層……6
1.1.3 凝固界面が壁面に及ぼす力……8
1.2 研究目的……9
1.3 論文の構成……10

第 2 章　計算方法
2.1 はじめに……11
2.2 ポテンシャル関数と分子モデル……11
2.2.1 Stillinger-Weber ポテンシャル……12
2.2.2 Tersoff ポテンシャル……13
2.2.3 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャル……15
2.2.4 TIP4P/2005 モデル……16
2.2.5 固体壁面モデル……17
2.3 運動方程式の時間発展……19
2.3.1 運動方程式と離散化手法……19
2.3.2 RESPA 法……20
2.4 境界条件……20
2.5 電荷相互作用の計算方法……21
2.5.1 Ewald 法……22
2.6 温度制御方法……23
2.6.1 速度スケーリング法……24
2.6.2 Langevin 法……24
2.6.3 Nosé-Hoover 法……25

2.7 圧力制御方法……26
2.7.1 Parrinello-Rahmann 法 ……26

第 3 章　凝固界面が壁面上の微粒子の挙動に与える影響
3.1 はじめに……29
3.2 計算モデル……29
3.3 計算手順……32
3.4 凝固過程における微粒子の挙動 ……34
3.5 壁面近傍の水分子の密度分布 ……36
3.6 凝固界面から微粒子に作用する力 ……38
3.7 凝固界面から微粒子に作用する力と冷却温度の関係 ……39
3.8 まとめ……43

第 4 章　シリカ表面状態の調査と計算モデルの構築
4.1 はじめに……45
4.2 シリコンウエハの表面粗さ測定 ……46
4.3 結晶シリカ構造 ……48
4.4 アモルファスシリカ構造 ……49
4.5 シリカ表面の粗さ ……52
4.6 まとめ……57

第 5 章　シリカ壁面近傍における水の凝固状態
5.1 はじめに……59
5.2 計算モデル……60
5.3 計算手順……60
5.4 計算系内の状態 ……62
5.5 凝固過程……63
5.6 壁面垂直方向の密度分布 ……66
5.7 バルク領域における水分子の密度分布と配向 ……68
5.8 壁面近傍領域における水分子の密度分布と配向 ……70
5.9 冷却温度が氷壁面間領域の水分子に与える影響 ……72
5.10 計算系サイズが壁面近傍領域の水分子の状態に与える影響 ……76
5.11 冷却温度と壁面近傍の凝固状態の関係……81

5.12 表面粗さと壁面近傍の凝固状態の関係 …… 85
5.13 まとめ …… 87

第 6 章　凝固界面からシリカ壁面に作用する微視的な力の描像
6.1 はじめに …… 89
6.2 計算モデル …… 90
6.3 計算手順 …… 93
6.4 計算系内の状態 …… 93
6.5 凝固過程と壁面に作用する力の時間変化 …… 93
6.6 力の周波数特性 …… 97
6.7 凝固界面の接近が壁面に作用する力に与える影響 …… 99
6.7.1 力の時間平均の影響 …… 99
6.7.2 凝固界面接近前後の壁面に作用する力の変化 …… 101
6.8 水分子と壁面間に形成される水素結合 …… 103
6.9 凝固界面から壁面に作用する力の発生要因 …… 109
6.9.1 凝固界面の接近に伴う力と水素結合の変化 …… 109
6.9.2 壁面に作用する力と凝固界面変動および水素結合の関係 …… 112
6.9.3 凝固界面から壁面に作用する力と凝固界面変動の関係 …… 116
6.10 まとめ …… 118

第 7 章　結論 …… 119

付録 …… 125

参考文献 …… 129

研究業績 …… 137

謝辞 …… 139

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 半導体産業における相変化現象の利用

半導体はムーアの法則 [1]に従い配線の微細化が進んできた．半導体の小型化に伴い高性能で小型のデバイスがより安価に手に入れられるようになり，スマートフォンの普及，高性能サーバーの使用によるビッグデータの活用など私達の生活に多くの恩恵がもたらされている．一方で小型化した半導体内部の配線をはじめとした構造物はナノメートルオーダーに微細化しており，従来の製造工程では対応が難しくなっている．

Fig. 1.1 に示す半導体製造工程は複数の工程から構成され，各工程の間にはウエハ表面の薬液やパーティクルと呼ばれるごみを除去するための洗浄工程がある．半導体の洗浄方式は，主に薬液を使用した表面エッチングや溶解によりパーティクルを除去する化学洗浄と洗浄液による物理的な作用によりパーティクルを除去する物理洗浄の 2 つに分類される．化学洗浄においては，例えばアンモニア過酸化水素水等によりウエハ表面の酸化膜をエッチングすることでパーティクルを浮上させ除去する手法や，パーティクルそのものを薬液により溶解させる手法などが用いられる．しかし，近年半導体デバイスの複雑化により基板

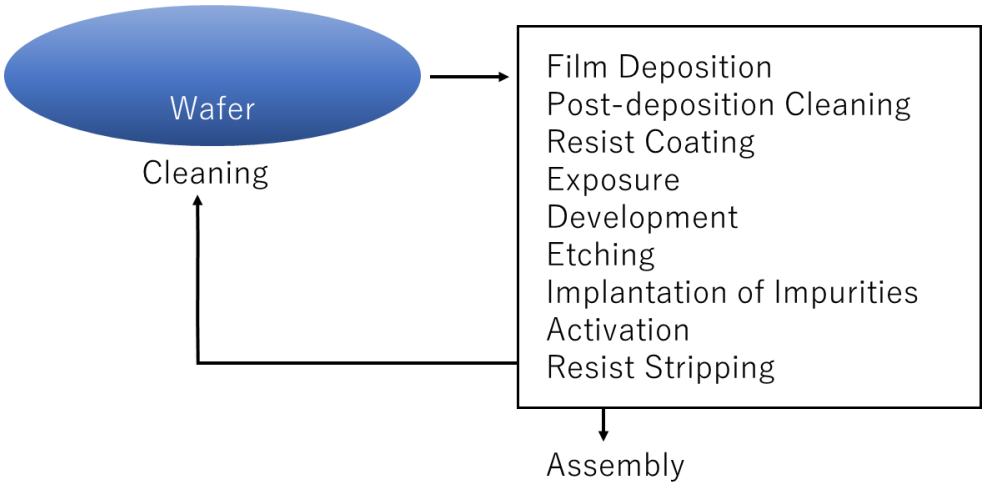


Fig. 1.1 Semiconductor manufacturing process.

に Cu，Ni を始めとした金属や低誘電率材料等さまざまな物質が用いられるようになったことで，従来の洗浄薬液では基板が侵されることが問題になっている．このような問題に対して，洗浄工程毎に洗浄薬液を選択するといった対策がとられているが洗浄薬液の多種多様化は製造コストの増大に繋がり，また混合した薬液の廃棄が環境汚染につながるという点が懸念されている．

一方，物理洗浄においては薬液を使用しないため化学洗浄における問題を避けることができる．一般的に物理洗浄では基板上のパーティクルに対して Fig. 1.2 に示した流体の粘性によるせん断力が作用することでパーティクルが基板から離脱すると考えられている．基板垂直方向を z，流体の粘性をμ，パーティクル直径を D とするとパーティクルに作用するせん断力F_τは以下の式で表される．

$$F_\tau = \mu D \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} \tag{1.1.1}$$

流体からパーティクルに働くせん断力は直径 D に比例している．しかし，近年の半導体構造の微細化に伴い除去を求められるパーティクルのサイズはナノメートルスケールになっており，従来の洗浄液をウエハ上に塗布しその後スピンにより液の除去と乾燥を行う洗浄方式ではナノメートルスケールのパーティクルを除去できないことが問題となっている．ナノメートルスケールにおいて式(1.1.1)が成り立つかどうかは不明な点もあるが，ナノメートルサイズのパーティクルが従来洗浄方式では除去できない原因の一つとして，パーティクルが小さくなることで式(1.1.1)に示した流体から働くせん断力が小さくなったことが考えられている．

半導体洗浄工程には洗浄後に洗浄液を乾燥させる工程も含まれる．乾燥工程では液が形成する気液界面により発生する表面張力とラプラス圧が構造物に対して発生するが，構造の微細化と脆弱化に伴い気液界面による力で構造物が倒壊することが問題となっている．

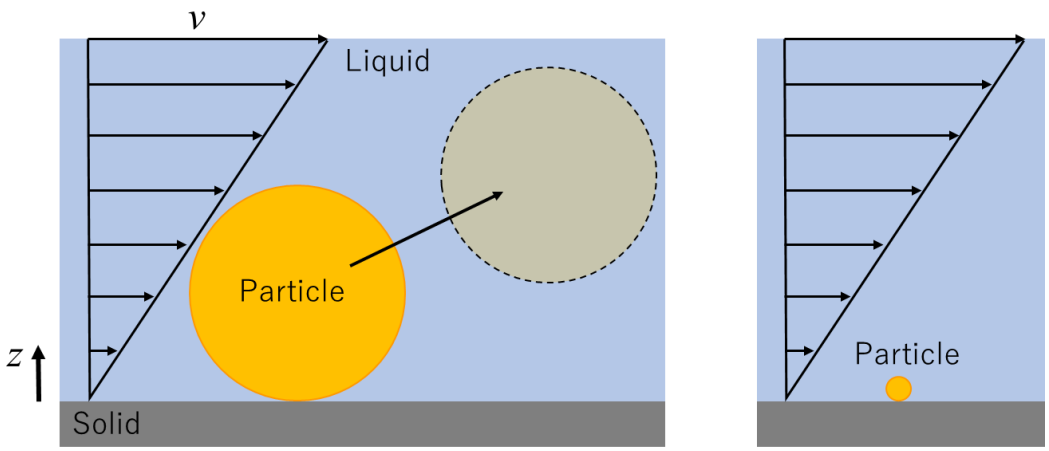


Fig. 1.2 Schematic illustration of particle lift up due to shear force from fluid.

Fig. 1.3，1.4 に乾燥時の構造物倒壊のイメージ図を示す．乾燥過程に構造物間に形成される気液界面から働く表面張力とラプラス圧により構造物に作用する力Fは奥行方向を単位長さとすると以下で表される．

$$F = \sigma\left(\sin\theta + \frac{H}{R}\right) \tag{1.1.2}$$

$$R = \frac{d}{2\cos\theta} \tag{1.1.3}$$

σは表面張力，H は液面の高さ，d は構造物間隔，θは接触角を表している．更に構造物を片持はりとみなし，構造物の変形による気液界面の変化を考慮したモデル [2]が提案されている．構造物変形に伴う気液界面の変化を考慮しない場合，構造物先端の変形量は以下の式で表される．

$$\delta = \sigma\sin\theta\frac{H^3}{3EI} + \frac{\sigma}{R}\frac{H^4}{8EI} = \delta_{\mathrm{ST}} + \delta_{\mathrm{L}} \tag{1.1.4}$$

I は断面二次モーメント$I = L^3/12$，E は構造物のヤング率を表している．また，δ_{ST}は表面張力による変形量，δ_{L}はラプラス圧による変形量を表している．

構造物の倒壊は$\delta > d/2$で発生すると仮定されており，倒壊を抑制するために乾燥工程では例えば表面張力σの小さい液体としてアルコールなどが使用されている．また，液面高さHをより早く小さくするために高速に乾燥させるなどの工夫が行われている．また，近年では構造物間の気液界面状態を TEM により観察した研究もなされているが [3]，シングルナノメートルスケールの半導体構造物間の気液界面状態に関してはよくわかっていない．

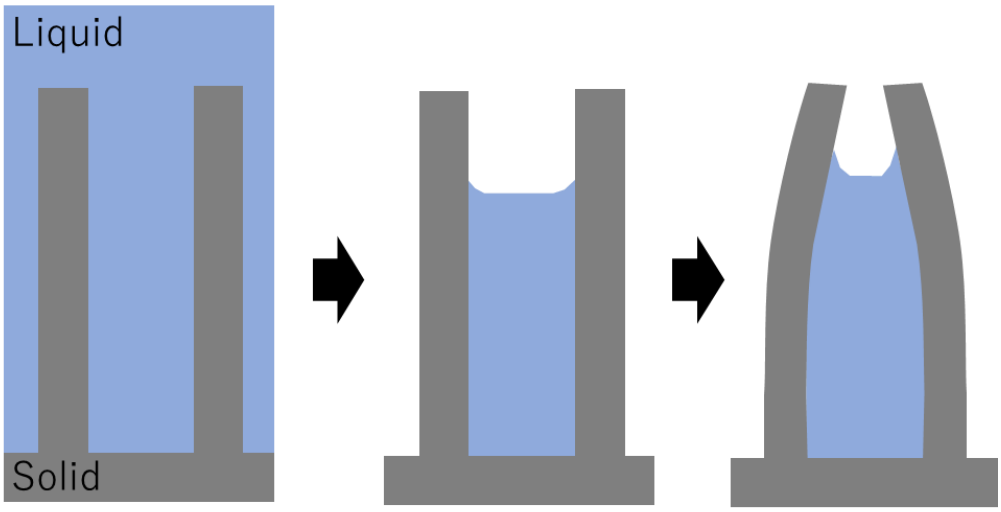


Fig. 1.3 Schematic illustration of semiconductor cleaning process, drying process of cleaning solution and surface tension and Laplace pressure that cause pattern collapse.

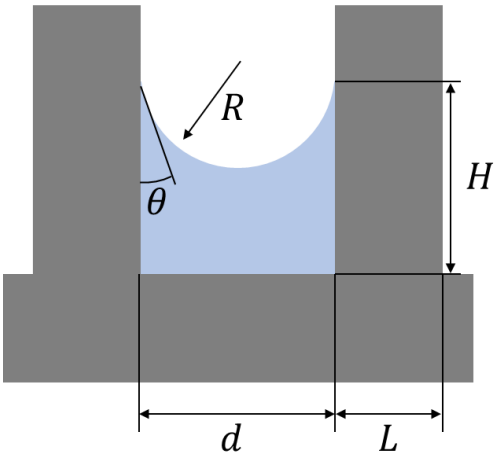


Fig. 1.4 Schematic illustration of gas – liquid interface between pattern structure.

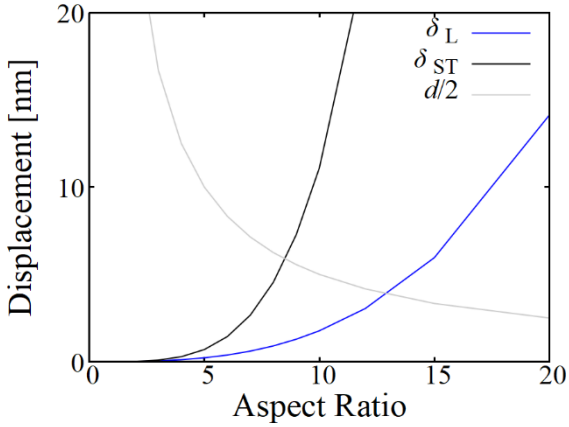


Fig. 1.5 Relationship between aspect ratio and displacement of slit structure.

近年の半導体構造の微細化では構造幅 L や間隔 d が小さくなる一方で，構造の三次元化に伴い構造物高さ H が大きくなる傾向がある．構造物高さ 100 nm とし，構造物幅と構造物間隔が同一とした場合に表面張力による変形量δ_{ST}，ラプラス圧による変形量δ_Lと構造物アスペクト比の関係を Fig. 1.5 に示す．グラフのプロットに用いた構造物の物性は単結晶 Si の面方位{1 0 0}のヤング率 130.1 GPa を使用した．また，液体は水とし，表面張力 72 mN/m，接触角を 30° とした場合の結果を表示している．接触角により変位量δ_{ST}とδ_Lは変化するが，アスペクト比が約 10－15 で変位量が $d/2$ を超え倒壊の可能性があることがわかる．現在ではアスペクト比が 20 をこえる構造物を洗浄する必要があり，従来の液体による洗浄方式では対応が難しくなっている．

構造物微細化に伴う脆弱化への対応と微細なパーティクルを除去可能な洗浄能力の獲得のため相変化現象を利用した新しい洗浄方式の研究が行われている [4]. 先行研究では Si ウ

エハ上に塗布した水液膜に冷却した窒素ガスを吹き付けることで液膜を凝固させた後に常温の洗浄液でウエハを洗浄することで構造物へのダメージ低減とパーティクル除去率が上昇したことが報告されており，現在も凝固や昇華などの相変化現象を利用した洗浄方式の開発と実プロセスへの適用が進められている．

マクロスケールでは凝固界面が球体の微粒子に与える影響が実験的，理論的に調査されており [5]，またマイクロメートルスケールの流路内部が凝固することも実験的に観察されている [6]．これらの先行研究では凝固界面近傍の微粒子（パーティクル）は，凝固界面から微粒子を分離するときの分離圧に相当する界面張力 F_{I}，微粒子と凝固界面間を流体潤滑として考えたときに得られる微粒子に作用する荷重 F_{D}，凝固界面と平行な流れにより生じる揚力 F_{L}，微粒子と液体の密度差による浮力に相当する力 F_{G} を受けるとされている．以下に式を示す．

$$F_{\mathrm{I}} = 2\pi R_{\mathrm{P}} \Delta\gamma_0 \left(\frac{a_0}{a_0 + d_{\min}}\right)^2 \frac{k_{\mathrm{P}}}{k_{\mathrm{L}}} \tag{1.1.5}$$

$$F_{\mathrm{D}} = 6\pi\mu V_{\mathrm{P}} \frac{R_{\mathrm{P}}^2}{d_{\min}} \left(\frac{k_{\mathrm{P}}}{k_{\mathrm{L}}}\right)^2 \tag{1.1.6}$$

$$F_{\mathrm{L}} = 6.46\mu V_{\mathrm{rel}} R_{\mathrm{P}}^2 \sqrt{\frac{\rho_L}{\mu}\left(\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{L}x}}{\mathrm{d}y}\right)} \tag{1.1.7}$$

$$F_{\mathrm{G}} = \frac{4}{3}\pi g R_{\mathrm{P}}^3 (\rho_{\mathrm{P}} - \rho_{\mathrm{L}}) \tag{1.1.8}$$

R_{P} は粒子の半径，$\Delta\gamma_0$ は凝固界面から微粒子を分離する際の分離圧に相当する界面自由エネルギー，a_0 は液体分子の直径，$d_{\min}$ は微粒子と凝固界面間の距離，k_{P} は微粒子の熱伝導率，k_{L} は液体の熱伝導率，μ は動粘性係数，V_{rel} は液体に対する微粒子の速度，$\mathrm{d}V_{\mathrm{L}x}/\mathrm{d}y$ は境界層における平均速度勾配，V_{P} は微粒子速度，ρ_{L} は液体の密度，ρ_{P} は微粒子の密度，g は重力加速度を表している．マクロスケールでは凝固界面から微粒子に作用する力が上記の式により提案されており，凝固界面が微粒子を押し出すか取り込むかによりパーティクルが壁面から離脱し除去されると考えられる．また，構造物間が凝固により氷結晶で満たされたことで倒壊が抑制されダメージ低減に繋がったと考えられる．

しかし，ナノメートルスケールで凝固界面から微粒子に作用する力に上述の理論を適用できるか，またナノメートルスケールの構造物間が凝固し氷結晶化しているかについては不明な点が多いのが現状である．

上記より，ナノメートルスケールにおいてウエハ上の構造物やパーティクルのような固体壁面近傍の凝固状態を明らかにし，凝固現象が構造物に与える力の要因を明らかにすることは半導体産業の発展においても必要不可欠であると考えられる．

1.1.2 氷表面の擬似液体層

本研究では凝固させる液体として水を使用する．上述のとおり水は半導体の物理洗浄においてよく用いられる物質であり，工学的にも広く用いられている．また，水と凝固現象は最も身近な相変化現象の一つであり，氷や水氷界面，固体壁面上の氷について下記に詳述するとおり多くの研究がなされている．半導体洗浄において将来的には従来の洗浄液のようにアルコールなど複数の物質を含む水溶液として使用されることも想定されるが，固体壁面近傍の水の凝固状態を明らかにすることは今後の凝固現象を利用した半導体洗浄方式の開発において極めて重要であると考えられる．

半導体産業におけるパーティクルや構造物近傍における凝固現象をより簡略化して捉えると氷，固体壁面，凝固界面と壁面間の液体層の系として取り扱うことができる．Fig. 1.6 にイメージ図を示す．氷の凝固界面と壁面間の液体層は一般的に擬似液体層（quasi–liquid layer : QLL）として知られている．

QLL は氷の固気界面，固液界面，氷と異種物質間の界面等，氷の表面に存在しており，水分子が規則的に並ぶことで結晶構造を構成している氷状態から無秩序な液体あるいは気体状態へと変化していく相変化界面近傍における準溶融状態として知られている．氷の相変化に伴う擬似液体層については 19 世紀の M. Faraday [7]や J. Thomson [8]の著書にて氷上の予融解層として液体層が存在することが示唆されている．しかし，擬似液体層の厚さはナノメートルオーダーであり，その存在を直接観察することは難しくその後長らく存在は実証されてこなかった．1 世紀近くたった 1950 年代に入ると実験的にその存在を示すような研究が行われるようになり [9, 10, 11]，その後テクノロジーの発達に伴い擬似液体層を実験的に直接観察する取組が行われてきた．現在では，擬似液体層の厚さや温度依存性などが様々な手法で決定され提案されているが，実験条件の違い等から，それらの結果を一概に比較することは難しいのが現状である [12].

水氷，氷気体の界面に存在する QLL は氷と異種物質間にも存在しており様々な物理現象と関連付けて氷，QLL，固体壁面間の相変化現象を理解しようとする試みが行われている [13]．例えば，氷の摩擦低減 [14]，吸着のコントロール [15]，気象変動 [16, 17]を始めとし

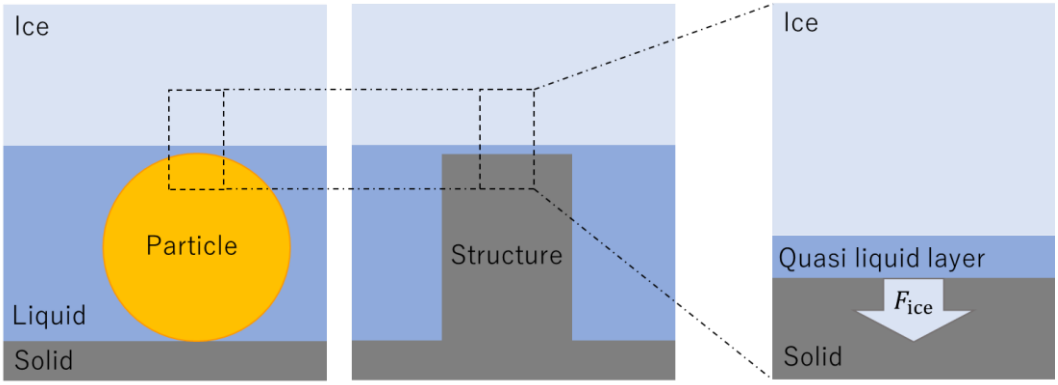


Fig. 1.6 Schematic illustration of ice-solid system near the particle and structure.

て，先に述べた半導体関連分野における氷の相変化現象を用いた新たな製造プロセスの研究が行われている [18, 19].

氷と異種物質の固体壁面間の QLL の理論的な説明は固気界面と同様に熱力学の観点からなされている．氷と固体間に存在する QLL を薄い液体層と仮定し，層の界面自由エネルギーがファンデルワールス相互作用によるものと仮定した Dzyaloshinskii らの理論 [20]，誘電率と周波数の関係から界面自由エネルギーを求めた理論 [21]，その他にも液膜に作用する力の観点から QLL の界面自由エネルギーを求めた理論 [22]が提案されている．これら理論的研究の多くは実験結果と定性的に傾向が一致することを示しているが定量的な評価は難しく，また確立された理論がないのが現状である．

QLL の特性や厚さを明らかにするために実験観察による研究もなされている [17, 23]. 氷と固体壁間の QLL の厚さと分子的な構造を明らかにするために，エリプソメトリー [24]，X 線回折（XRD） [25, 26, 27]，X 線反射 [28]，中性子回折 [29]を用いて QLL を観察した研究がなされている．また，近年のナノテクノロジーの発達に伴い原子スケールで状態を直接的に観察する手法が開発されており，原子間力顕微鏡(AFM) [30, 31]，透過型電子顕微鏡（TEM） [32, 33]，光学顕微鏡 [34]を用いた QLL の直接観察が行われている．中でもシリカ壁面上に氷を配置した場合の研究例は多く，表面を OH 基で修飾したシリカ平面上の QLL の厚さ [28]，水分子の構造 [35, 36]に加え，シリカのメソポーラス [37]やナノポーラス内 [38]での QLL 特性を調査した研究がある．これらの先行研究によれば，シリカ壁面と氷の間には過冷却度 10 K で約 1 nm 厚さの QLL が存在することが明らかとなっており，その厚さは冷却温度に依存すること，また OH 基が表面に修飾されたシリカ壁面上では QLL 内の水分子が OH 基と水素結合を形成し氷に似た構造を取ることが示されている [28, 36]．しかしながら，QLL の厚さが数ナノメートルオーダーであることから実験的に観察することが難しく，また観察手法によっては実験条件に制限が生じることから QLL の厚さや分子論的な特性を一般的に解明することは難しいのが現状である．

実験的に QLL 厚さや特性を解明しようとする研究がある一方で，シミュレーションにより壁面近傍の氷の凝固過程における水分子の挙動を明らかにしようとする研究がなされている．中でも分子動力学（Molecular Dynamics : MD）法は原子・分子スケールにおいてその挙動を解析できるツールとして幅広く使用されている．分子動力学法を使用して氷の凝固過程の詳細を調査した研究 [39, 40]，氷気体界面の QLL 厚さを調査した研究 [41]，ナノ流路内で氷の結晶化に関する研究 [42, 43, 44]，ナノ構造上の結晶核生成に関する研究がなされている．また，壁面上における液体水分子の特性を調査した研究も多く，拡散 [45]，配列 [46]，接触角 [47, 48, 49]，ナノポーラスへの吸着 [50]，ナノ構造上での核生成 [51]，シリカ壁面上に存在するシラノール基が水分子に与える影響 [52]について研究した例が挙げられる．シミュレーションによる研究では壁面上の水分子の挙動に水分子間や水分子と壁面間に形成される水素結合が影響を与えていることが明らかにされており，堅い壁面 [53]や柔らかい壁面 [54]上での水分子の挙動を調査した研究や壁面と水分子間の水素結合に着目し

た研究 [55, 56]がなされている．シミュレーションの観点では，上述の通り水氷界面のみに関しての研究や壁面上における液体状態の水分子挙動についての研究は多いが，壁面上での凝固現象や壁面と凝固界面間の QLL についての研究は少ないのが現状である．

以上で述べたように，理論，実験，計算の観点から固体壁面と水氷界面間の QLL の研究がなされているがその厚さや物理的特徴について統一的な見解はなく，知見が乏しいのが現状である．

1.1.3 凝固界面が壁面に及ぼす力

ナノメートルスケールにおいて固体壁面近傍における凝固状態の詳細は不明な点が多いため，凝固界面から固体壁面に作用する微視的な力についてもその詳細が解明されていないのが現状である．

このような現状に対して，凝固界面から QLL を通じて壁面に作用する力を分子動力学法を用いて調査した研究が行われており [18]，凝固界面が壁面に近づいた際に壁面近傍の水分子の密度分布が変化するが，壁面に作用する力の変化は観察できないと報告されている．ナノメートルスケールにおいては水分子や壁面に作用する力は原子・分子から働くランダム力が支配的であり，凝固界面が壁面に接近した際の力の変化に対してランダム力がノイズとなり観察が難しくなると考えられる．粗視化水分子モデルと平滑面の使用により計算負荷を低減することで，より大きな計算系と微粒子を使用し凝固界面がパーティクルに及ぼす力を調査した研究もなされており [57]，壁面上のパーティクルに対して壁面法線方向に凝固界面が接近する場合にパーティクル重心位置の変化とパーティクルに作用する力に相関があることが報告されている．壁面から離脱するパーティクルのように物体自体の位置が変化するような挙動が伴う場合，つまり周囲が液体状態の場合に作用していた力を超えるような力の変化が凝固界面から固体壁面に対してある場合，その力を観察することができると考えられる．これらの先行研究により凝固界面が壁面に作用する力に変化を与えることは示されたが, 力の発生要因すなわち壁面近傍における QLL や QLL 内部の水分子の状態と作用する力の関係については明らかになっていない．

また，上記の先行研究で使用されている平滑面は主に Pt 壁面で構成されている．分子動力学法で用いられる Pt 原子による平滑面では原子が持つ電荷を考慮しないため水分子と壁面間には陽に水素結合は形成されない．しかし，水分子が及ぼす力には水分子が形成する水素結合が関係していると報告する研究もあり [58]，また水分子の凝固は水分子同士が水素結合により規則的に並ぶことで生じており，凝固現象を考える上では水素結合を考慮することが重要であると考えられる．したがって，壁面近傍の凝固現象の調査にあたっても水分子と壁面間に形成される水素結合を考慮することは重要と考えられる．加えて，半導体洗浄産業において使用される最も一般的な壁面は単結晶シリコンウエハである．Si ウエハは表面の面方位が管理された状態で製造され，半導体製造プロセスで使用される．その表面は空気中や水中での酸化によりアモルファス状態の自然酸化膜が形成されることが知られてお

り [59]，更にこのような自然酸化膜は数ナノメートルの厚さを持ち，気中や液中の水分子との作用によりシリカ表面の未結合手はシラノール基で終端されていることが知られている [60].

このような結晶やアモルファス状態のシリカ壁面上で水分子の密度，接触角などの特性を分子動力学法を用いて調査した研究例はあるが [61]，アモルファスシリカ壁面近傍での水の凝固現象について研究した例はない．半導体洗浄を対象として利用される凝固現象についてその詳細を明らかにするためには，パーティクルや壁面の構成原子として半導体製造工程で使用される Si ウエハ表面を模擬した Si や SiO_2 の壁面を使用することが必要であり，特にシリカ固体壁面近傍における QLL 内の水分子の状態と，QLL を通じて凝固界面から壁面に対して作用する力の変化を明らかにすることが重要であると考えられる.

1.2 研究目的

上述の通り，構造物の微細化に伴う脆弱化への対応と微細なパーティクルの除去を可能とする凝固現象を用いた半導体デバイスの洗浄方式において，固体壁面と凝固界面間に存在する擬似液体層の状態と，凝固界面から壁面に作用する微視的な力に関しては不明な点が多い．特に半導体デバイスの表面を模擬したアモルファスシリカ壁面近傍の水分子の凝固状態を分子動力学法を用いて調査した例はなく，またシリカ壁面状態の違いや壁面上の構造物の有無が凝固界面と壁面間の水分子の状態に与える影響や凝固界面から固体壁面に作用する力について研究した例は報告されていない.

そこで本研究では，分子スケールにおいて固体壁面近傍に凝固界面が存在する際の擬似液体層内の水分子の状態の解明と，凝固界面から固体壁面に作用する微視的な力の解明を目的とする.

まず最初に半導体デバイス表面を模擬した平滑面上に不純物を模擬した Si パーティクルが存在する系において凝固過程の計算を行い，凝固界面が近づいた際にパーティクルの移動と水分子からパーティクルに作用する力が相関することを示した.

壁面近傍の詳細な水分子状態や力の発生原因を解明するためには実際の状況に近い壁面モデルを使用することが重要であるという考えに基づき，半導体デバイス表面状態と同等のシリカ壁面上での凝固状態と力に関して調査を行う．そのために，まず半導体洗浄プロセスにおけるウエハ表面状態を計算で再現するため酸化膜ウエハの表面測定と，測定結果に準じた分子モデルの構築を行う．続いてシリカ結晶平面，アモルファスシリカ平面上での水分子の凝固過程の解析を行い，壁面近傍における水分子状態について議論する．最後に，結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する壁面上での凝固過程の解析を行い，凝固界面が壁面に与える微視的な力の発生原因と壁面状態が微視的な力に及ぼす影響について議論する.

1.3 論文の構成

本論文は 7 章で構成され内容は以下のとおりである.

第 1 章では凝固現象を利用した半導体洗浄工程の課題とナノメートルスケールにおける固体壁面近傍の水の凝固現象に関する従来の研究についてまとめ，本研究の目的を示した.

第 2 章では本研究で用いた古典分子動力学法を始めとして，研究に用いた数値積分法や計算系の制御方法について述べるとともに，水分子や壁面に使用したモデルの選択理由とその詳細について記述する.

第 3 章では凝固界面が近づいた際に微粒子の移動と水分子から微粒子に作用する力の相関を明らかにすることを目的として平滑面上に不純物を模擬した Si パーティクルが存在する系において凝固過程の計算を行い，結果として微粒子の挙動と水分子から微粒子に作用する力に相関があることを示した．本章で使用した Pt 平滑面はウエハ表面を，Si パーティクルは半導体プロセスにて除去される異物を模擬している.

第 4 章では，壁面近傍の凝固状態には壁面状態が影響を与えるという考えに基づき，半導体デバイス表面を模擬したシリカ壁面の表面状態を明らかにすることを目的として原子間力顕微鏡によるアモルファスシリカ壁面の表面粗さの測定実験を行った．また，表面粗さと表面のシラノール基密度の両方が実験値を満たすような原子配置モデルの作成方法を開発し，測定結果と実験による先行研究結果を比較し妥当性を検証した.

第 5 章では半導体デバイス表面を模擬したシリカ壁面上での水分子の凝固状態を明らかにすることを目的として第 4 章で作成した結晶とアモルファスのシリカ壁面上で凝固過程の計算を行った．シリカ壁面と凝固界面間に存在する水分子の特性を密度と配向の観点から調査し，壁面表面状態と冷却温度が各特性に与える影響を明らかにした.

第 6 章では凝固を使用した半導体洗浄工程において凝固による構造物倒壊や異物除去を発生させる微視的な力の発生要因の解明を目的として第 5 章で使用したシリカの結晶平面とアモルファス平面に加え，表面に構造物を有するアモルファス壁面上で凝固過程の計算を行った．前述の力の発生要因として水素結合に着目し，水素結合の時間変化との相関から凝固により水分子から壁面に作用する力の発生要因を示し，壁面状態や構造物の有無との関係を明らかにした.

第 7 章では本論文の結論を述べる.

第 2 章

計算方法

2.1 はじめに

本研究では原子・分子スケールにおける現象を解析するための計算手法として古典分子動力学法を用いた．古典分子動力学法は物質の原子核を質点として扱った粒子系において原子・分子間の相互作用をポテンシャル関数によりモデル化し，質点の運動方程式を離散化して数値的に解くことで個々の粒子の位置と速度の時間発展を求める手法である．本章では研究に用いたポテンシャル関数と計算手法について述べる．

本研究における分子動力学シミュレーションにはサンディア国立研究所で開発された分子動力学プログラム LAMMPS（Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator）[62]を使用した．LAMMPS は分子動力学計算で使用するポテンシャル関数や分子モデルがパッケージとして用意されており手軽に使用できることから多くの学術論文で使用が報告されている．また，並列計算において優れた計算効率を示すことから大規模系の計算に適している．

本研究で使用した水分子モデル TIP4P/2005 は LAMMPS で一般的に利用できる．また，機能拡張性に優れており一般的に利用できないポテンシャル関数やモデルについてはユーザーが独自に機能を拡張できるようになっている．本研究では表面を含むシリカ壁面のポテンシャル関数を先行研究に基づき組み込んで使用した．一方，使用モデルの組み合わせなどから計算結果を自由に出力できないなどの制限がある．本研究では壁面に作用する力の詳細を調査するために新たにコードを追加することで対応した．このように LAMMPS には汎用ソフトウエアならではのメリットとデメリットがあるが，シリカ固体系 [63]や固体壁面と液体系 [32, 64]の学術研究に用いられていることから本研究においても使用可能であると判断した．

2.2 ポテンシャル関数と分子モデル

古典分子動力学法では分子間相互作用はポテンシャル関数により表される．このポテンシャル関数は適用対象に応じて様々なモデルが提案されており，調査したい現象や物理量に応じて適切なものを選ぶ必要がある．本研究では Si パーティクルや SiO_2 構造物といった固体の計算に 3 体間ポテンシャルの一つである Stillinger–Weber ポテンシャルと Tersoff ポテ

ンシャルを，水分子や一部に用いた壁面モデル，液体と固体間の計算に 2 体間ポテンシャルとして 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルを用いた．また，本研究では水分子の凝固過程を計算するためのモデルとして TIP4P/2005 モデルを用いた．本節では各ポテンシャル関数とモデルの選択理由と詳細について述べる．

2.2.1 Stillinger-Weber ポテンシャル

半導体洗浄工程における異物除去を対象として第 3 章では壁面上に微粒子を配置した系で計算を行った．本研究では Si 原子で構成された微粒子（Si パーティクル）を使用した．半導体洗浄における異物除去能力は表面に Si パーティクルを散布した Si ウエハを洗浄した際の異物除去率で評価される．Si パーティクルの洗浄性能評価のベンチマークとして使用されていることから本研究の計算系として使用した．

Si や SiO_2 のような共有結合系においては原子間の結合が特有の方向性を持つことから 2 原子間の位置関係からその相互作用を決定する 2 体ポテンシャルのみでその構造や物性を再現することが難しい．このような系に対しては多体間の相互作用を考慮した多体ポテンシャルがいくつか提案されており，Si 単一系に用いられる多体ポテンシャルの一つとして Stillinger–Weber （SW）ポテンシャルが挙げられる [65]．SW ポテンシャルは 2 体ポテンシャルでは再現が難しい Si や Ge などのダイヤモンド構造を再現するように設計されており，使用されるパラメータは凝集エネルギー，格子定数，融点を再現するように設定されている．特に SW ポテンシャルでは液体状態での構造が実験結果とよく一致することが報告されている [66]．第 3 章で Si パーティクルの作成手順の詳細を説明するが，本研究で使用した Si パーティクルは昇温により液体状態とした後に急冷により球形状となるように作成した．急冷により液体状態時の構造を保ったまま固体となることから，液体状態の物性値が実験値とよく一致する SW ポテンシャルを使用することとした．

以下に SW ポテンシャル関数を示す．

$$E = \sum_{i \neq j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i \neq j \neq k} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \tag{2.2.1}$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\epsilon_{ij}\left[B_{ij}\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{q_{ij}}\right]\exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}}\right) \tag{2.2.2}$$

$$\begin{aligned}\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk}\epsilon_{ijk}(\cos\theta_{ijk} \\ - \cos\theta_{0ijk})^2 \exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}}\right)\exp\left(\frac{\sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik}\sigma_{ik}}\right)\end{aligned} \tag{2.2.3}$$

式(2.2.2)は 2 体項を，式(2.2.3)は 3 体項を表している．式(2.2.1)–(2.2.3)におけるパラメータは，A_{ij}，B_{ij}，p_{ij}，q_{ij}，γ_{ij}，a_{ij}，λ_{ij}，σ_{ij}，ε_{ij} であり，Si 単一系におけるパラメータを Table 2.1 に示す． θ_0 は最安定となるダイヤモンド構造における結合角であり，Si 単一系では $\cos\theta_0 = 1/3$ つまり $\theta_0 = 109.47^\circ$ となっている．

Table 2.1 Parameters of Stillinger–Weber potential function.

	unit	SW
A		7.05
B		0.602
p		4
q		0
γ		1.2
a		1.8
θ_0	°	109.47
λ		21
σ	nm	0.20951
ϵ	J	-3.474×10^{-19}

2.2.2 Tersoff ポテンシャル

半導体デバイスとして一般的な Si ウエハの表面はアモルファスシリカ（SiO_2）の酸化膜が形成されている．本研究では半導体洗浄過程を模擬した計算のため第 5 章と第 6 章でシリカ壁面を使用した．

シリカ壁面の計算には以下に示す Tersoff ポテンシャルを使用した．Tersoff ポテンシャルは 3 体ポテンシャルの一つとして，Si 原子系への適用が知られており[67－69]，更には関数形の変更 [70]やパラメータの変更 [71]による SiO 系への適用，SiN 系への適用 [72]が報告されている．中でも，先行研究 [71]ではアモルファスシリカにおいて原子配置の目安となる動径分布関数が実験結果とよく一致するモデルが提案されている．また，本研究で重要となるシリカ表面の Si 原子にシラノール基を修飾した系に対して先行研究 [71]を更に拡張したモデル [73]が提案されている．このモデルではアモルファスシリカ表面の原子配置が実験値とよく一致すると考えられ，実際の半導体デバイス表面のアモルファスシリカ表面にも適していると考えられることから本研究で使用することとした．

以下に Tersoff ポテンシャル関数を示す．

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \phi_{ij} \tag{2.2.4}$$

$$\phi_{ij} = f_c(r_{ij})\left[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\right] \tag{2.2.5}$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij}\exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \tag{2.2.6}$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij}\exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \tag{2.2.7}$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right), & r_{ij} < R_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \tag{2.2.8}$$

$$b_{ij} = \chi_{ij}\left(1 + \beta_i \zeta_{ij}\right)^{-1/2} \tag{2.2.9}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ij}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \tag{2.2.10}$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{c_i}{d_i}\right)^2 - \frac{c_i^2}{d_i^2 + \left(h_i - \cos\theta_{ijk}\right)} \tag{2.2.11}$$

$$\lambda_{ij} = \frac{(\lambda_i + \lambda_j)}{2}, \qquad \mu_{ij} = \frac{(\mu_i + \mu_j)}{2} \tag{2.2.12}$$

$$A_{ij} = \left(A_i + A_j\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad B_{ij} = \left(B_i + B_j\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.2.13}$$

$$R_{ij} = \left(R_i R_j\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad S_{ij} = \left(S_i S_j\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.2.14}$$

ここで i, j, k は粒子番号，r_{ij} は粒子間距離，θ_{ijk} は結合 ij と jk 間の結合角を表している．式(2.2.5)は式(2.2.8)で表されるカットオフ関数と式(2.2.6)の斥力項，式(2.2.7)の引力項からなる．また式(2.2.9)の χ_{ij} は原子間の結合の強さを表しており，O 原子と Si 原子間の電荷移動は本パラメータにより表される．式(2.2.10)の ω_{ij} は異種原子の取り扱いを可能にする変数であり，SiO 系においては $\omega_{ij} \approx 1$ として用いられることが多い．残りの変数 A_{ij}，B_{ij}，λ_{ij}，μ_{ij}，R_{ij}，S_{ij}，β_{ij}，n_{ij}，c_{ij}，d_{ij}，h_{ij} は原子固有の値であり，Si に関しては Si 単元系で用いられる値を，O，H に関しては第一原理計算による全電子計算から格子定数と結合エネルギーを再現するように求められた値を用いている [73]．パラメータを Table 2.2 に示す．

Table 2.2 Parameters of Tersoff potential function optimized for the SiOH system.

The values of parameters for Tersoff potential.

	unit	Si	O	H
A	eV	1.8308×10^{3}	1.88255×10^{3}	86.7120
B	eV	4.7118×10^{2}	2.18787×10^{2}	43.5210
γ	$Å^{-1}$	2.4799	4.17108	3.7879
μ	$Å^{-1}$	1.7322	2.35692	1.9800
β		1.1000×10^{-6}	1.1632×10^{-7}	4.0000
n		7.8734×10^{-1}	1.04968	1.00
c		1.0039×10^{5}	6.46921×10^{4}	0.00
d		16.217	4.11127	1.00
h		-5.9825×10^{-1}	-8.45922×10^{-1}	1.00
R	Å	2.5	1.7	0.80
S	Å	2.8	2.0	1.00
Tersoff interatomic parameters (χ).				
Si		1.00	1.18	0.78
O		1.18	1.00	1.00
H		0.78	1.00	1.00

2.2.3 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャル

12–6 Lennard–Jones ポテンシャルは原子間に作用するファンデルワールス力を表現するためのモデルとして，主に気体や液体，液体–固体間のポテンシャル関数として用いられる．また，同様に原子間の電気的相互作用を表すためのポテンシャルとして Coulomb ポテンシャルが用いられる．2 つのポテンシャル関数は以下の式で表される．

$$\phi_{\text{12-6 Lennard-Jones}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left\{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\} \tag{2.2.15}$$

$$\phi_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{2.2.16}$$

式(2.2.15)に示した 12–6 Lennard–Jones ポテンシャル関数における$(\sigma_{ij} / r_{ij})^{12}$ の項は斥力を，$(\sigma_{ij} / r_{ij})^{6}$ の項は引力を表しており，σ_{ij} と ε_{ij} はそれぞれ距離とエネルギーのパラメータであり，ポテンシャルの井戸の深さと位置を表している．また，Coulomb ポテンシャル関数における q_i は各原子が持つ電荷を，ε_0 は真空誘電率を示している．

σ_{ij} と ε_{ij} は原子固有の値であり，異種原子間のポテンシャル関数を計算する際には以下に示す Lorentz–Berthelot 則を使用した．

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{2.2.17}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \tag{2.2.18}$$

2.2.4 TIP4P/2005 モデル

本研究では水分子モデルとして TIP4P/2005 モデル [74]を使用した．TIP4P の水分子モデルは水分子を構成する O 原子と H 原子の 3 つの質点と仮想的な電荷点の 4 点を持つモデルであり複数のモデルが提案 [75, 76]されている．これらのモデルは，各原子や仮想電荷点が持つ σ_{ij} や ε_{ij}，電荷値，仮想電荷点の位置を調整することで水の様々な物性を計算することができるようになっており，水分子の様々な現象を解明するための研究に使用されている [77, 78].

本研究で使用した TIP4P/2005 モデルは融点が実験値と異なることが指摘されているものの，水の固液共存線の形状が実験値とよく一致すること，また融点近傍での密度と温度の関係が実験結果とよく一致することが報告されている [74]．水分子の凝固においては，結晶化に伴い密度が変化することが報告されており [39]，壁面近傍の凝固状態と凝固界面から壁面に作用する力を正しく求めるために本モデルが適していると考え採用した．

また，TIP4P/2005 モデルでは原子間距離や結合角度が変化するフレキシブルモデル (TIP4P/2005f)が提案されているが，剛体モデルと結果がほとんど変わらないことから [79] 本研究では原子間距離と結合角が固定された本モデルを用いた．

Fig. 2.1 に TIP4P/2005 モデルの概略図を，Table 2.3 に各パラメータ値を示す．Fig. 2.1 の黄色点は電荷点であり O 原子の電荷の仮想的な位置となる．TIP4P/2005 の水分子モデルの運動は式(2.2.15)に示したファンデルワールス力と式(2.2.16)に示したクーロン力のポテンシャルの和から求められる．Table 2.3 より酸素原子間（下付き文字 O–O）はファンデルワールス力とクーロン力の両式を用いて運動が求められる．水素原子は水素原子間（H–H）と酸素原子間（O–H）において式(2.2.15)中 σ と ε が零となっており，ファンデルワールス力の項は零となりクーロン力によって運動が求められる．

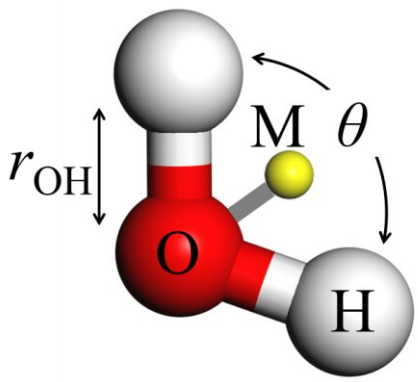


Fig. 2.1 Schematic drawing of TIP4P/2005 water model.

Table 2.3 Parameters of TIP4P/2005 water model.

	unit	
m_O	g/mol	15.9994
m_H	g/mol	1.008
σ_{O-O}	Å	3.1589
σ_{O-H}	Å	0
σ_{H-H}	Å	0
ε_{O-O}	kcal/mol	0.1852
ε_{O-H}	kcal/mol	0
ε_{H-H}	kcal/mol	0
r_{OH}	Å	0.9572
θ	°	104.52
q_O	C	-1.1128
q_H	C	0.5564
r_{OM}	Å	0.1546

2.2.5 固体壁面モデル

壁面を構成する原子間の計算に使用するポテンシャルは SW ポテンシャル，Tersoff ポテンシャルとして上述した．本研究では第 3 章において Pt 原子で構成された壁面上に Si 原子で構成された微粒子と水分子を配置した系を使用した．水分子と Pt 壁面，Si 微粒子の固体間の相互作用は 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルにより計算した．また，第 5 章，第 6 章ではシリカ（SiO_2）壁面上に水分子を配置した系を使用し，シリカ壁面と水分子の相互作用は 12－6 Lennard－Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルにより計算した．

第 3 章で使用した Pt 壁面と Si パーティクルに使用したパラメータを Table 2.4 に示す．第

5 章以降で使用した表面を OH 終端した SiO_2 壁面におけるパラメータを Table 2.5 に示す．Table 2.5 に示した値は文献 [80]によるものであり結晶シリカとアモルファスシリカに同様のパラメータを適用した．結晶シリカとアモルファスシリカの水分子との相互作用の妥当性を調査するため，各壁面上に液体状態の水分子を配置し 300 K と過冷却度 3 K に温度制御した場合の壁面垂直方向の水分子の密度分布を調査した．結果を Fig. 2.2 に示す．各壁面上で水分子が吸着層を形成していることが確認できた．また吸着層のピーク強度はアモルファス面と比較してシラノール基密度が高い結晶面で大きくなっており妥当であると判断した．また，本結果は結晶シリカ平面とアモルファスシリカのナノ細孔内の壁面近傍の水分子の密度分布を調査した先行研究 [55, 81]と同様の分布を示しており，シリカ壁面と水分子の相互作用は妥当であると判断した．

Table 2.4 Parameters of Pt and Si atom.

	σ Å	ε kcal/mol
Pt	2.54	15.71
Si	2.09	28.03

Table 2.5 Parameters of SiO_2 wall [80].

	σ Å	ε kcal/mol	q C
H	0	0	0.2216
O (silanol group)	3.21	0.228	-0.3601
Si (silanol group)	4.55	0.04	0.4669
O	3.21	0.228	-0.1899
Si	4.55	0.04	0.3798

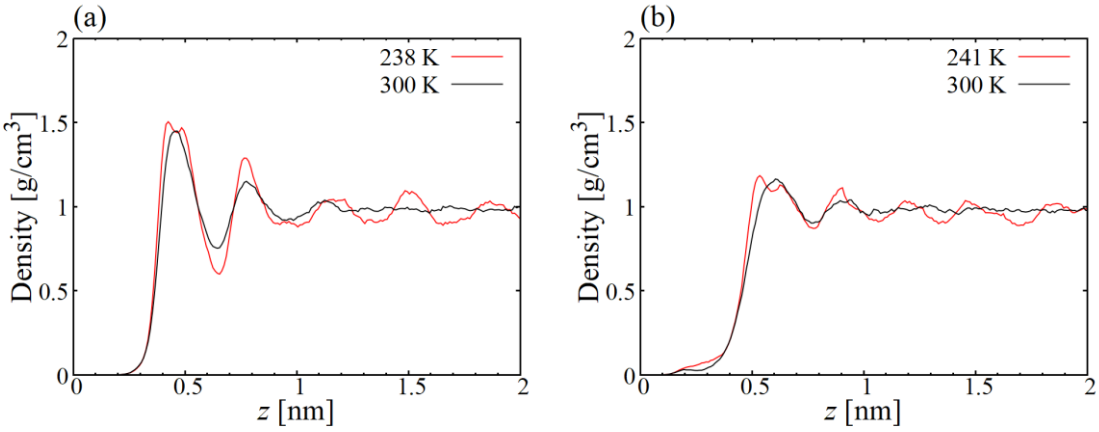


Fig. 2.2 Density profile of water molecules in the direction perpendicular to the surface; (a) crystalline and (b) amorphous silica surface.

2.3 運動方程式の時間発展

分子動力学法は分子の運動方程式を離散化して数値的に解くことで粒子の位置と速度の時間発展を追跡する手法である．原子の質点の運動はニュートンの運動方程式により記述される．本節では運動方程式とその離散化手法について述べる．更に複数の時間刻み幅を同時に取扱うための手法である RESPA 法について述べる．

2.3.1 運動方程式と離散化手法

質量 m_i の質点 i に作用する力を $\boldsymbol{F}_i$ とすると，質点の運動は以下のニュートンの運動方程式で記述される．

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2} \tag{2.3.1}$$

ここで $\boldsymbol{r}_i$ は質点の位置ベクトルである．

質点に作用する力 $\boldsymbol{F}_i$ は周囲の質点との距離 r_{ij} とポテンシャル関数ϕを用いて以下の式で記述される．

$$\boldsymbol{\Phi} = \sum_i \sum_{j, j \neq i} \phi(r_{ij}) \tag{2.3.2}$$

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial \boldsymbol{\Phi}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{2.3.3}$$

式(2.3.3)より求められる力 $\boldsymbol{F}_i$ を式(2.3.1)に代入し解くことで各時刻での質点の位置と速度を求めることができる．

本研究では式(2.3.1)の離散化に速度ベルレ法を用いた．質点 i の位置 $\boldsymbol{r}_i$ と速度 $\boldsymbol{v}_i$ をテイラー級数展開すると以下の式が得られる．

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \Delta t \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i(t)}{\mathrm{d}t^2} + O(\Delta t^3) \tag{2.3.4}$$

$$\boldsymbol{v}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \Delta t \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}_i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{v}_i(t)}{\mathrm{d}t^2} + O(\Delta t^3) \tag{2.3.5}$$

この 2 式は式(2.3.1)を用いることで以下のように記述できる．

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \boldsymbol{F}_i(t) + O(\Delta t^3) \tag{2.3.6}$$

$$\boldsymbol{v}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \boldsymbol{F}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}_i(t)}{\mathrm{d}t} + O(\Delta t^3) \tag{2.3.7}$$

次に力 $\boldsymbol{F}_i$ の微分を前進差分により近似すると以下の式が得られる．

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}_i(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{F}_i(t + \Delta t) - \boldsymbol{F}_i(t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \tag{2.3.8}$$

式(2.3.8)を式(2.3.7)に代入し高次項を無視することで質点の位置 $\boldsymbol{r}_i$ と速度 $\boldsymbol{v}_i$ の時間発展は以下の式で表される．

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t) \tag{2.3.9}$$

$$\boldsymbol{v}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i}\boldsymbol{F}_i(t) + \frac{\Delta t}{2}\{\boldsymbol{F}_i(t+\Delta t) - \boldsymbol{F}_i(t)\} \tag{2.3.10}$$

速度ベルレ法では時刻 t における位置$\boldsymbol{r}_i(t)$，速度$\boldsymbol{v}_i(t)$，力$\boldsymbol{F}_i(t)$から時刻$t+\Delta t$における質点の位置$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t)$が求まり，その値を用いて力$\boldsymbol{F}_i(t+\Delta t)$を求め，最後に速度$\boldsymbol{v}_i(t+\Delta t)$が求められる．

2.3.2 RESPA 法

本研究では微粒子を構成する Si 原子や，壁面を構成する Si，O，H 原子に対してそれぞれ SW ポテンシャルと Tersoff ポテンシャルを適用した．これらの原子は 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルを適用した水分子の LJ 項（式(2.2.15)）と比較して運動速度が速く，計算精度を保つためには 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルと比較して小さい時間刻み幅を設定する必要がある．本研究ではマルチタイムステップ法の一つである RESPA 法 [82]を用いることで同一計算系内に複数の時間刻み幅を設定し計算を行うことで，計算負荷を低減しつつ計算精度の低下を防いでいる．以下に RESPA 法の計算手順を示す．

1. 時間刻みが小さいポテンシャル関数を適用した原子に対して，上述の速度ベルレ法を用いて時間刻み幅 $\Delta t/2$ で n 回の計算を行い，$\Delta t/2n$ 時間発展させる
2. 時間刻みが大きい運動をしている原子に対して Δt の時間発展を計算する
3. 時間刻みが小さい運動をしている原子に対して，再び $\Delta t/2n$ の時間発展を計算する
4. 1～3 の手順を繰り返す．

この手法により，異なる時間刻みを必要とするポテンシャル関数を含む系でも計算が可能となる．

本研究では Si パーティクルやシリカ壁面の計算に用いた SW ポテンシャルと Tersoff ポテンシャルの時間刻み幅を 0.1 fs，水分子の時間刻み幅を 2.0 fs として計算を行った．

2.4 境界条件

分子動力学法では限られた原子・分子数の計算系から巨視的な状況と整合性の取れた状況を表現する必要がある．少数の原子・分子数の計算系に対して Fig. 2.3 に示すような周期境界条件を適用することで適用方向に無限に広がる計算領域を考慮することが可能となる．周期境界条件では中心に示す計算領域を基本セルとし，その周囲に基本セル内の原子・分子と同じ運動をするイメージセルを配置する．基本セルから出た原子・分子は隣のイメージセ

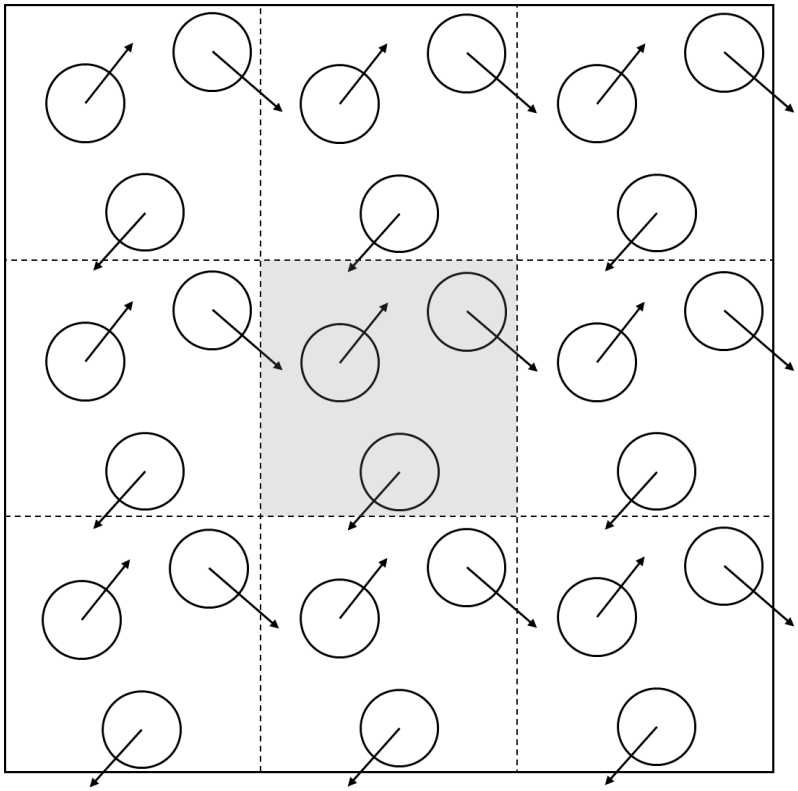


Fig. 2.3 Schematic drawing of periodic boundary condition.

ルに入る，つまり基本セルの反対側の周期境界条件から基本セルを出た際と同じ位置と速度で基本セルに入ってくることになる．これにより基本セル内に存在する原子・分子に対してイメージセル内に存在する原子・分子からの相互作用を考慮することが可能となる．

本研究では壁面と水平方向に対して周期境界条件を適用することで，水平方向に無限に広がる壁面を使用していることになるが，分子動力学計算においては計算系サイズが原子挙動に影響を与えることが知られている．計算系サイズが壁面近傍の凝固現象に与える影響については 5.10 節で詳述する．

2.5 電荷相互作用の計算方法

式(2.2.16)に示した Coulomb ポテンシャルは原子間の Coulomb 相互作用を計算するためのポテンシャル関数である．本研究では水分子同士と水分子と壁面間において Coulomb 相互作用を計算している．

Coulomb ポテンシャルは原子間距離を r_{ij} とすると $1/r_{ij}$ の関数で表されるため，$(1/r_{ij})^6$ と $(1/r_{ij})^{12}$ の関数であり比較的早く収束する 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルと比較し，減衰が遅く一般的に長距離相互作用とよばれる．長距離相互作用の計算においては計算系内の Coulomb 相互作用だけではなく周期境界の外側のイメージセル内に存在する電荷との相互

作用を計算する必要がある．このような長距離相互作用の計算においては一般的に Ewald [83]法が用いられる．本研究では Ewald 法の一種であり計算負荷軽減のための手法として提案されている PPPM（Particle–Particle–Particle–Mesh Ewald）法 [84]を使用して Coulomb 相互作用の計算を行った.

2.5.1 Ewald 法

Ewald 法は周期境界条件により基本セルの外側に配置されたイメージセル内の質点の電荷を考慮することで長距離力の影響を精度よく計算する手法である．基本セルの各辺の長さが行列 $\boldsymbol{L}$ を用いて以下のように表される場合,

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} \tag{2.5.1}$$

基本セル内の電荷相互作用エネルギーV_cは $\boldsymbol{L}$ を用いて以下の式で表される.

$$V_c(\boldsymbol{r}_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_n \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \psi(|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{Ln}|) \tag{2.5.2}$$

$$\psi(r) = \frac{1}{r} \tag{2.5.3}$$

ここでε_0は誘電率, $\boldsymbol{n}$は整数からなるベクトルであり, $\boldsymbol{n} = (0\ 0\ 0)$は基本セルを表している．このような距離に対する収束が遅い電荷相互作用エネルギーを距離に対する収束性に応じて 3 つに分割し，精度よく計算する手法が Ewald 法である.

$$V_c(\boldsymbol{r}_{ij}) = V_c^{(1)} + V_c^{(2)} + V_c^{(2)} \tag{2.5.4}$$

$$V_c^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_n \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{Ln}|)}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{Ln}|} \tag{2.5.5}$$

$$V_c^{(2)} = \frac{2\pi}{V}\sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{\exp(-|\boldsymbol{G}|^2/4\alpha^2)}{|\boldsymbol{G}|^2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}) \tag{2.5.6}$$

$$V_c^{(3)} = -\sum_j \frac{q_i^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \tag{2.5.7}$$

erfc(r)は補誤差関数であり，誤差関数erf(r)と以下の関係が成り立つ.

$$\mathrm{erfc(r)} = 1 - \mathrm{erf(r)} \tag{2.5.8}$$

補誤差関数は収束が十分に早い関数であり，この性質によりポテンシャルカット距離R_cに対して$V_c^{(1)}$を零に収束させることができる．つまりポテンシャルカット距離R_c内であれば十分な精度で計算できる項となっており，実空間で計算するエネルギーの寄与を表している．$V_c^{(2)}$は実空間では収束が遅い関数に対して，フーリエ級数展開を用いて逆格子空間で計算したエネルギーの寄与を表している．式(2.5.6)における V は基本セルの体積を表している．整

数からなるベクトル$\boldsymbol{h} = (h_x, h_y, h_z)$を考えると，逆格子ベクトル$\boldsymbol{G}$は以下のようになる．

$$\boldsymbol{G} = \begin{pmatrix} 2\pi h_x/L_x \\ 2\pi h_y/L_y \\ 2\pi h_z/L_z \end{pmatrix} \tag{2.5.9}$$

式(2.5.6)は式内にガウス関数$\exp(-x^2)$の項があるため，逆格子空間で$|\boldsymbol{G}|$が大きくなるに従い十分に早く零に収束する関数となっている．また，αは実空間，逆格子空間での収束の速さを表すパラメータである．$V_c^{(3)}$は$\boldsymbol{n} = (0\ 0\ 0)$の時，つまり i=j の時を電荷相互作用エネルギーの和から除くための項である．

Ewald 法には計算時間や計算精度に影響を与えるパラメータとして，収束性を表すパラメータα，実空間でのカットオフ距離R_c，逆格子空間でのカットオフ距離K_cがある．本研究では先行研究により次式で示される力の計算精度を満たすように値を設定した [84].

$$\Delta f_r \cong \frac{2Q^2}{\sqrt{NR_cL^3}} \exp\left(\frac{-\alpha^2 R_c^2}{L^2}\right) \tag{2.5.10}$$

$$\Delta f_K \cong \frac{2Q^2\alpha}{L^2} \sqrt{\frac{1}{\pi K_c N}} \exp\left(\frac{-\pi^2 K_c^2}{\alpha^2}\right) \tag{2.5.11}$$

$$\Delta f = \sqrt{\Delta f_r^2 + \Delta f_K^2} \tag{2.5.12}$$

$$Q = \sum_{i=0}^{n} q_i \tag{2.5.13}$$

Δf_rとΔf_Kはそれぞれ実空間と逆格子空間における計算精度を表している．

Ewald 法における実空間と逆格子空間の計算は，質点数 N に対して N^2 の計算量が必要となり，質点数の増加に伴い計算負荷が非常に大きくなる．そのため，逆格子空間の計算に高速フーリエ変換を使用した PPPM（Particle–Particle–Particle–Mesh Ewald）法が提案されている．

本研究では PPPM 法を使用し，実空間でのカットオフ距離 R_c = 1.0 nm とし，力の計算精度Δfが 10^{-6} を満たすようにαと K_c を設定した．

2.6 温度制御方法

凝固現象を観察するためには計算系の全体あるいは一部を温度制御する必要がある．本研究では計算系の温度制御のために速度スケーリング法，Langevin 法，Nosé–Hoover 法の 3 つの温度制御方法を用いた．

2.6.1 速度スケーリング法

分子動力学法における温度は各原子の各時刻における速度から求めることができる．N 個の原子の並進運動による運動エネルギーから算出される温度 T は以下の式で表される．

$$T = \frac{2}{3k_{\mathrm{B}}}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_i\boldsymbol{v}_i^2 \tag{2.6.1}$$

ここで k_{B} はボルツマン定数，m_i と $\boldsymbol{v}_i$ はそれぞれ原子 i の質量と並進速度である．

速度スケーリング法は制御領域の温度を制御するために領域に存在する原子の持つ運動エネルギー，つまり速度を補正する手法である．制御温度を T_{aim} とした場合，原子の速度は以下の式で補正される．

$$\boldsymbol{v}_{i,\mathrm{after}} = \boldsymbol{v}_{i,t}\sqrt{\frac{T_{\mathrm{aim}}}{T_t}} \tag{2.6.2}$$

ここで $\boldsymbol{v}_{i,\mathrm{after}}$ は補正後の速度，$\boldsymbol{v}_{i,t}$，T_t はそれぞれ補正前の速度と温度を表している．

本研究では氷結晶の冷却領域の温度制御に本手法を用いており，領域内の水分子の温度は水分子を構成する O，H 原子の並進速度を使用して式(2.6.1)から計算した．

2.6.2 Langevin 法

本研究では壁面の温度制御に Langevin 法 [85]を用いた．Langevin 法は以下の式を用いて温度制御を行っている．

$$m_i\frac{d\boldsymbol{v}_i}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}_{\mathrm{c}i} + \boldsymbol{F}_{\mathrm{f}i} + \boldsymbol{F}_{\mathrm{r}i} \tag{2.6.3}$$

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{f}i} = -\frac{m_i}{\gamma}\boldsymbol{v}_i \tag{2.6.4}$$

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{r}i} \propto \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}Tm_i}{\Delta t\gamma}} \tag{2.6.5}$$

ここで $\boldsymbol{F}_{\mathrm{c}i}$ は原子間の相互作用を，$\boldsymbol{F}_{\mathrm{f}i}$ は原子の速度に比例する抵抗力を，m_i は原子の質量を，γ は減衰係数を表している．$\boldsymbol{F}_{\mathrm{r}i}$ は設定温度 T の熱浴から原子に対して加わる力を表しており，熱浴から温度制御領域内の原子へのエネルギーの授受を表している．熱浴から制御領域の原子には正規分布に従うランダムな力が与えられており等温条件を再現している．Langevin 法を適用した領域は温度一定のボルツマン分布に従っておりファントム分子層と呼ばれる．

本研究では第 3 章の Pt 壁面，第 5 章以降のシリカ壁面の温度制御に Langevin 法を使用し，いずれの場合も減衰係数$\gamma = 0.2$ psとした．

2.6.3 Nosé-Hoover 法

本研究では計算系全体を昇温・冷却する場合に Nosé–Hoover 法 [86]を用いて系の温度を制御した．Nosé–Hoover 法は実際の計算領域を現実系と考え，その周囲に仮想系として熱浴を考え仮想系と現実系との熱のやり取りにより現実系の温度を制御する手法である．

N 個の質点からなる現実系のハミルトニアン H は以下の式で表される．

$$H = \sum_{i}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}) \tag{2.6.6}$$

$\boldsymbol{p}_i$は i 番目の質点の運動量，$U(\boldsymbol{r})$は系内のポテンシャルの総和である．

仮想系のハミルトニアンH'は熱浴の温度T_0とすると以下のように定義できる．

$$H' = \sum_{i}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i'^2}{2ms^2} + U(\boldsymbol{r}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_{\mathrm{B}}T_0 \log s \tag{2.6.7}$$

$\boldsymbol{p}'$と$\boldsymbol{r}'$は仮想系における質点の運動量と位置を表しており，P_sとQは熱浴に関する変数 s の正準共役な運動量と慣性量である．k_{B}はボルツマン定数を，gは系の自由度を表しており，現実系で$g = 3N$，仮想系で$g = 3N + 1$となる．現実系の変数 $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{r}$, t と仮想系の変数 $\boldsymbol{p}'$, $\boldsymbol{r}'$, t'の間に熱浴の変数 s を介して以下の関係が成り立つと仮定する．

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}'_i, \boldsymbol{p}_i = \frac{\boldsymbol{p}'_i}{s}, t = \int^{t} \frac{dt'}{s}, dt = \frac{dt'}{s} \tag{2.6.8}$$

式(2.6.7)と式(2.6.8)から仮想系の正準方程式を導くことができ，更に現実系の方程式を解くと以下の式を得る．

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \tag{2.6.9}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} - \frac{\dot{s}}{s}\boldsymbol{p}_i \tag{2.6.10}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = \sum_{i} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} - \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T_0 \tag{2.6.11}$$

$$\frac{ds}{dt} = s\frac{p_s}{Q} \tag{2.6.12}$$

上記 4 式は Nosé によって定式化された運動方程式である．これらの式に Hoover 等によって提案された熱浴$\eta = P_s/Q$を導入すると，式(2.6.9)–(2.6.12)の運動方程式は以下のように書ける．

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \tag{2.6.13}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} - \boldsymbol{p}_i\frac{p_\eta}{Q} \tag{2.6.14}$$

$$\frac{dp_\eta}{dt} = \sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} - 3\,Nk_\mathrm{B}T_0 \tag{2.6.15}$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{p_\eta}{Q} \tag{2.6.16}$$

上記 4 つの式を運動方程式として用いる方法を Nosé–Hoover 法という．式(2.6.15)の右辺は系の瞬間温度と制御温度との差を表しており，左辺p_ηにより温度差に応じて式(2.6.14)の運動量が変化し温度が制御される．速度スケーリング法のように直接質点の速度に操作を加える訳では無いため，より統計力学に忠実に系内の温度を制御できる手法である．

本研究では第 3 章の Si 微粒子と第 4 章のシリカ壁面の融解の際の昇温と冷却に，また第 3 章以降の壁面上に氷共存系を配置した計算において計算開始時の計算系の昇温に Nosé–Hoover 法を使用し，抵抗係数に相当するp_ηは 1.0 ps とした．

2.7 圧力制御方法

本研究ではバルク系の圧力の計算方法としてビリアル定理を用いた．ビリアル定理による圧力は以下の式で表される．

$$P_\mathrm{a} = \frac{Nk_\mathrm{B}T}{V} + \frac{1}{3V}\left\langle \sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle \tag{2.7.1}$$

N は系の質点数，Vは系の体積，k_B はボルツマン定数，$\boldsymbol{r}_i$は質点 i の位置，$\boldsymbol{F}_i$は質点 i に作用する力である．右辺第一項は運動エネルギーによる寄与を，第二項は相互作用による寄与を表している．本研究では剛体回転モデルの水分子を用いており，式(2.7.1)の圧力は以下の分子による圧力として表される．

$$P_\mathrm{m} = \frac{Nk_\mathrm{B}\langle T_\mathrm{m}\rangle}{V} + \frac{1}{3V}\left\langle \sum_i \boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^\mathrm{m} \right\rangle \tag{2.7.2}$$

$\langle T_\mathrm{m}\rangle$は分子の質量中心の並進速度から求められる温度，$\boldsymbol{R}_i$は分子 i の質量中心の位置，$\boldsymbol{F}_i^\mathrm{m}$は分子 i の各原子に働く力の和である．

2.7.1 Parrinello-Rahmann 法

本研究では氷水共存系を作成する前のバルク氷系の圧力制御に Parrinello–Rahmann 法[87]を用いた．分子動力学法において圧力の制御は計算系の体積を変化させることで行われる．計算系の体積を大きくすれば圧力は下がり，小さくすれば圧力は上昇する．計算系サイズを等方的に変化させる圧力制御手法として Andersen の方法 [88]が提案されており，Parrinello–Rahmann 法は体積の変化を計算系の各辺の長さを自由に変えることで圧力を制御できるよう改善された手法である．

計算系の形状として平行六面体セルを考え，セルの各辺を$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$とする．各辺のベクトル

を横に並べ以下の行列$\boldsymbol{L}$を定義する．

$$\boldsymbol{L} = (\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}) = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \tag{2.7.3}$$

拡張系の物理量を$\tilde{}$として表すと，$\boldsymbol{L}$を用いて位置と速度は以下のようにスケール化される．

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{L}\tilde{\boldsymbol{r}}_i \tag{2.7.4}$$

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i \tag{2.7.5}$$

ここで$\boldsymbol{L}$を用いて計量テンソル$\boldsymbol{G}$を導入する．

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{L}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} \end{pmatrix} \tag{2.7.6}$$

計量テンソル$\boldsymbol{G}$を用いて速度の 2 乗は以下のように書ける．

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i{}^2 = \dot{\boldsymbol{r}}_i{}^{\mathrm{T}}\dot{\boldsymbol{r}}_i = \left(\boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i\right)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i = \dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i{}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{L}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i = \dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i{}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{G}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i \tag{2.7.7}$$

スケール化した$\tilde{\boldsymbol{r}}_i$と$\boldsymbol{L}$を用いて以下のラグランジアンを導入する．

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum_i^N m_i\,\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i{}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{G}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i - U(\tilde{\boldsymbol{r}}, \boldsymbol{L}) + \frac{1}{2}M(\boldsymbol{a}^2 + \boldsymbol{b}^2 + \boldsymbol{c}^2) - P_0 V \tag{2.7.8}$$

ここで，m_iは質点の質量を，Uは計算系内のポテンシャルの総和を，Mは計算系を拡張するときに仮想的なピストンを想定した際のピストンの質量を，P_0は制御圧力を，Vは計算系の体積を表している．

ラグランジュの運動方程式は以下のように表される．

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\tilde{\boldsymbol{r}}_i} \tag{2.7.9}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\boldsymbol{L}}} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\boldsymbol{L}} \tag{2.7.10}$$

式(2.7.9)は拡張系における質点の運動方程式であり，式(2.7.10)は計算系を拡張した運動方程式である．それぞれの運動方程式は以下の式に書き直すことができる．

$$\ddot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i = m_i\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{F}_i - \boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{G}}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i \tag{2.7.11}$$

$$\ddot{\boldsymbol{L}} = \frac{1}{M}\left[\frac{1}{V}\left\{\sum_i^N m_i\left(\boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i\right)\left(\boldsymbol{L}\dot{\tilde{\boldsymbol{r}}}_i\right)^{\mathrm{T}} + \sum_i^N m_i\,\boldsymbol{F}_i\boldsymbol{r}_i{}^{\mathrm{T}}\right\} - P_0\mathbf{1}\right]\boldsymbol{\sigma} \tag{2.7.12}$$

$\boldsymbol{F}_i$は質点に作用する力であり以下で表される．

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial\boldsymbol{r}_i} \tag{2.7.13}$$

$\boldsymbol{\sigma}$は体積 V の$\boldsymbol{L}$であり，以下の式で表される．

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{L}} = (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} \quad \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a} \quad \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \tag{2.7.14}$$

式(2.7.9), (2.7.10)に基づき系を時間発展させることで計算系サイズの変更による圧力一定の計算を行うことが可能となる.

第 3 章

凝固界面が壁面上の微粒子の挙動に与える影響

3.1 はじめに

凝固現象を利用した半導体洗浄工程において半導体構造物の倒壊や微細なパーティクル除去のメカニズムを解明するためには凝固界面から固体壁面に作用する力を明らかにする必要がある．マクロスケールでは凝固界面から微粒子に作用する力が定式化されているが[5, 6]，これらの式がナノメートルスケールに適用できるかは不明である．実験による先行研究 [4]では凝固による洗浄で異物除去率が上昇したと報告されていることから，ナノメートルスケールにおいても凝固界面が半導体構造物や微粒子に接近した際に液体状態とは異なる力が発生していると考えられる．しかし，ナノメートルスケールで凝固界面から微粒子に作用する力を確認したという報告はなされていない．分子動力学法を用いた先行研究[18]では，凝固界面から壁面に作用する力は水分子から壁面に作用するランダム力がノイズとなり凝固界面の接近前後で力の変化を観察することができないことが報告されている．

本章では，固体壁面に凝固界面が接近した際の力の変化を確認することを目的として，微粒子を配置した平滑面上の水と氷の共存系に対して非平衡分子動力学シミュレーションを実施した．微粒子と壁面間の付着力を凝固界面の接近に伴い微粒子が壁面から離脱する可能性がある程度に調整した系を使用することで微粒子に作用する力の可視化を試みた．

上述の計算系で凝固過程の計算を行い，凝固界面が微粒子と壁面近傍に到達した際の水分子の密度分布と微粒子に作用する力の時間変化を調査した．凝固界面の接近に伴い水分子から微粒子に作用する力が変化することを確認し，凝固界面が微粒子に対して力を及ぼしていることを明らかにした．また，冷却温度により凝固界面の成長速度が変化することを確認し，成長速度が水分子から壁面に作用する力の方向に影響を与えることを示した．

3.2 計算モデル

本章では Fig. 3.1 に示すように壁面上に 2 種類の粒子が存在する氷水共存系を用いた．半導体洗浄工程において，従来の洗浄液を使用した洗浄では微粒子が小さくなるに従い洗浄効率が低下することが問題となっている．凝固現象を利用した洗浄方式において，凝固界面の接近が大きさの異なる微粒子の挙動に影響を与えるかを確認するために異なる大きさの

微粒子を用意して計算を行った．

水氷共存系は 1224 個（3672 原子）の水分子で構成され，全ての水分子が余剰なく I_h 構造の氷結晶構成するような原子配置を初期状態として，以下の手順で作成した．全領域が氷結晶で形成される $L_x \times L_y \times L_z = 2.20$ nm×2.33 nm×7.8 nm の系全体の温度と圧力を Nosé–Hoover 法を用いて 220 K，1 atm に制御し 1 ns 間計算を行った．次に液体領域を設けるため，z 方向に領域を二分割し壁面と接する側の領域を 300 K，反対側の領域を 1 K で速度スケーリング法を用いて制御し 1 ns 間の計算を行った．最後に系全体を Nosé–Hoover 法により 220 K に制御し 1ns 間計算を行った．

壁面は 199 個の Pt 原子からなる FCC 構造とし，壁面表面の面方位は{1 0 0}とした．壁面構造の格子定数は，氷の結晶格子の格子定数と等しくなるように調整をおこなった．

上記手順で作成した壁面上に水氷共存系を配置した．計算系のサイズは $L_x \times L_y \times L_z = 2.20$ nm×2.33 nm×12.0 nm とし，xy 方向は周期境界条件，z 方向の上側は鏡面境界条件を適用した．初期条件として，氷領域の上部（z 方向）に約 2.0 nm の真空領域を設定し，壁面表面位置を z 方向の原点とした．水領域の上部に真空領域を設け，水氷共存系に固定領域を設けないことで水分子は結晶化に伴う体積変化により z 方向に自由に動くことが可能となっている．本計算系において氷領域を固定し同等の冷却条件で計算を実施した場合，体積膨張により固定領域と壁面間の圧力が上昇し氷の結晶成長が起きないことを確認している．氷の結晶化に伴う体積変化が許容されないような計算条件下では凝固が起きないことから，巨視的な凝固現象と同等の凝固状態を計算するためには水氷共存系内に固定領域を設けないような計算条件が妥当であると判断した．壁面方向に成長する氷と水の界面の面方位は$\{11\bar{2}0\}$面とした．壁面は 4 層構造で，壁面下部を固定層，固定層の上の層をファントム分子層とし Langevin 法を用いて温度制御を行った．

使用した 2 種類の球状粒子は，32 個の Si 原子（Particle 1）と 16 個の原子から構成され（Particle 2），直径はそれぞれ 1.0 nm（Particle 1），0.7 nm（Particle 2）である．両方の微粒子は初期状態としてほぼ球状をしており，壁面に対して点接触するように配置し，微粒子が存在する領域の水分子を削除することで初期状態を作成した．この微粒子は以下の手順で作成した．初期条件として，Si 原子を全方向周期境界の計算領域に配置した後に，系全体の温度を Nosé–Hoover 法を用いて 1 K から 2400 K まで 20 ns 間かけて昇温し，その後 20 ns かけて 240 K まで冷却した．冷却過程で Si 原子が凝集し球状になり，Fig. 3.2 に示すようなアモルファス構造の粒子となる．

水分子には TIP4P/2005 モデルを用い，粒子を構成する Si 原子間の計算には Stillinger–Weber（SW）ポテンシャル [65]を用いた．壁面を構成する Pt–Pt 原子間の相互作用や異なる種類の原子間の計算は 12–6 Lennard–Jones（LJ）ポテンシャルを用いて行った．計算に使用したパラメータは第 2 章に示した各原子のパラメータを使用し，異種原子間は Lorentz–Berthelot 則により求めた．異種原子間のパラメータを Table 3.1 に示す．

異なる種類の原子間の相互作用の強さは，相互作用パラメータ α を使用して調整した．相

互作用パラメータ α を Lorentz–Berthelot 則により計算された ε に乗じることで異種原子間の相互作用強さを調整した．水分子–壁面間（O–Pt）と微粒子–壁面間（Si–Pt）のそれぞれの相互作用強さは，壁面上の水分子吸着層の密度分布と，壁面上での微粒子挙動を考慮して決定した．水分子と壁面間の相互作用パラメータ $\alpha_{\text{O-Pt}}$ は水分子吸着層の密度分布が文献 [89]に示されている状態を再現するために $\alpha_{\text{O-Pt}} = 0.3$ とした．本章では微粒子が壁面から離脱する可能性がある程度の付着力である場合を想定し $\alpha_{\text{Si-Pt}} = 0.01$ とした．

数値積分には速度ベルレ法を用い，時間ステップ幅は LJ ポテンシャルの相互作用で 2.0 fs，SW ポテンシャルの相互作用で 0.1 fs とし，複数の時間ステップ幅を計算するために RESPA 法を用いた．

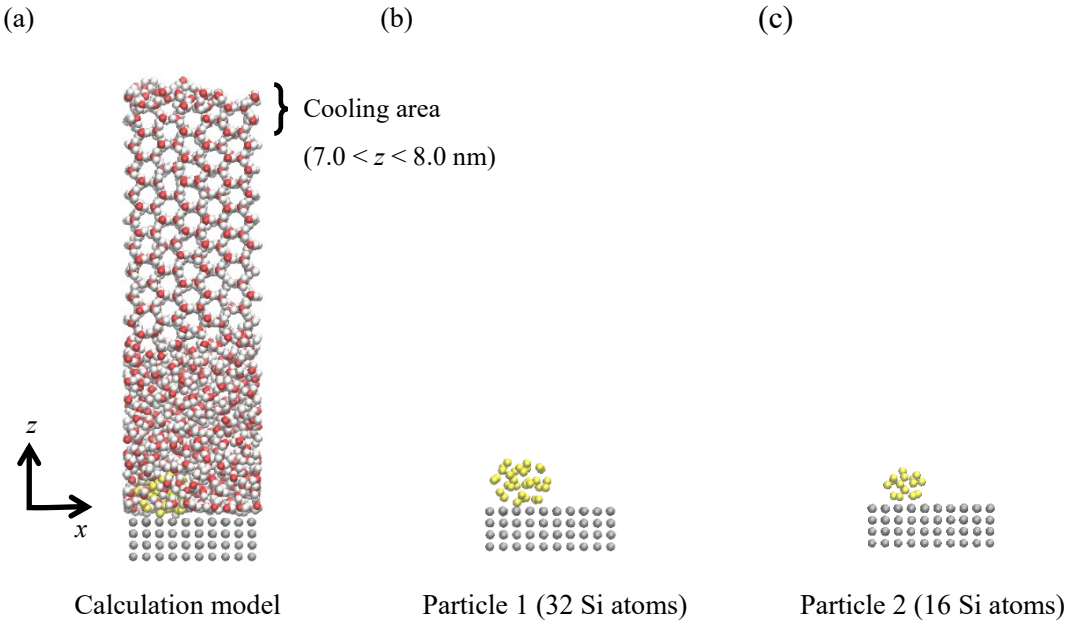


Fig. 3.1 Calculation model and particles used in this study. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

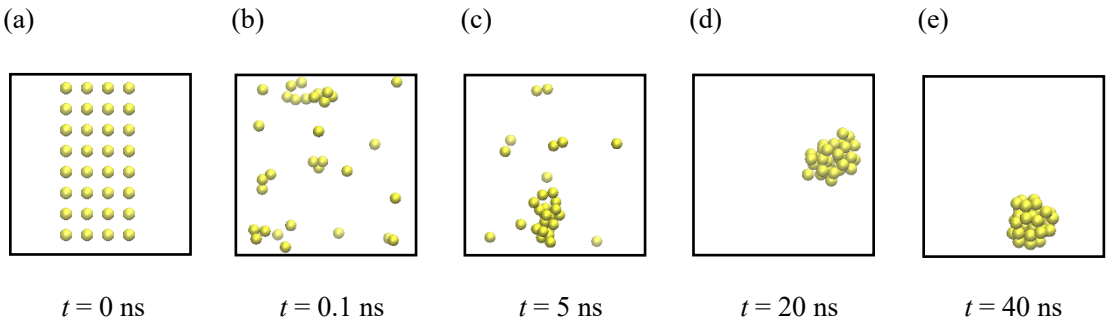


Fig. 3.2 Snapshots in the particle–making process.

3.3 計算手順

Fig. 3.1 に示した微粒子を含む計算系で計算を実施する前に，微粒子を含まない水–氷と壁面のみの計算系において融点を確認した．本研究に用いた水分子モデル TIP4P/2005 のバルク系における融点は 1 atm で 252 K と報告されているが [74]，今回使用した計算系は z 方向に壁面を有し，計算系上方には真空領域が存在している．また，先行研究のバルク系の融点は系全体を温度制御した際の結果であるが，本研究で使用したモデルは氷領域上側と壁面内部を部分的に冷却することで水氷共存系の温度を制御している．分子動力学法で使用する系はナノメートルスケールと小さく，含まれる原子・分子数，計算系サイズ，温度制御方法など計算条件により融点が変化することが報告されている [90]．本研究では微粒子を含まない同等の計算系を使用した先行研究 [18]と同等の過冷却度を実現するために融点を調査した．

Fig. 3.1 と同等の大きさで微粒子を含まないモデルを用意し，温度制御領域の温度を変化させ（240，244，245，246 K），以下の手順で融点を調査した．Nosé–Hoover 法を用いて系全体を 1 K から制御温度まで 1 ns 間かけて昇温した後，系全体の温度制御を外し 1 ns 間の緩和計算を行った．その後 5 ns 間計算を行い結果を取得した．壁面の温度制御には Langevin 法を用い，制御温度は計算系全体の制御温度と同等とした．

Fig. 3.3 に各制御温度での全水分子の温度と計算系全体の全エネルギー（運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和）の時間変化を示す．水分子はおおよそ制御温度に制御されていることがわかる．全エネルギーの時間変化においては高温時にエネルギーが増加し，低温時にエネルギーが減少することがわかる．これは水分子の凝固に伴うポテンシャルエネルギーの低下によるものであり [91, 92]，融点付近の温度では凝固と融解が同程度生じることからエネルギーが一定となる．Fig. 3.3 においてエネルギーが一定となる制御温度から本計算系における融点は 245 K と判断した．微粒子を含まない同等系を使用した文献 [18] で融点は約 247 K と報告されていることから，本計算系における融点は妥当であると考えられる．

次に計算系への微粒子の導入方法について説明する．微粒子は融点を調査した水–氷と壁面のみの計算系において，壁面近傍領域の微粒子を配置したい領域の水分子を削除しその領域に微粒子を配置した状態を初期配置とした．

数値計算の手順は以下の通りである．上記で用意した計算系全体の温度を Nosé–Hoover 法を用いて 1 K から 242 K まで 1 ns 間かけて上昇させた後，温度制御を外し 1 ns 間の緩和計算を行った．その後，Fig. 3.1 に示した氷結晶領域内に設けた冷却領域（$7.0 < z < 8.0$ nm）を速度スケーリング法を用いて任意の制御温度に制御することで氷結晶を壁面方向に成長させた．この計算中において，Langevin 法を用いて壁面温度を 242 K に維持することで，意図しない氷相の融解を防ぐこととした．

Table 3.1 Interatomic parameters of the 12–6 Lennard–Jones potential function. This table is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

	σ Å	ε kcal/mol
O–Pt	2.96	0.51
O–Si	2.62	1.52
Pt–Si	2.43	28.03
Pt–Pt	2.77	15.71

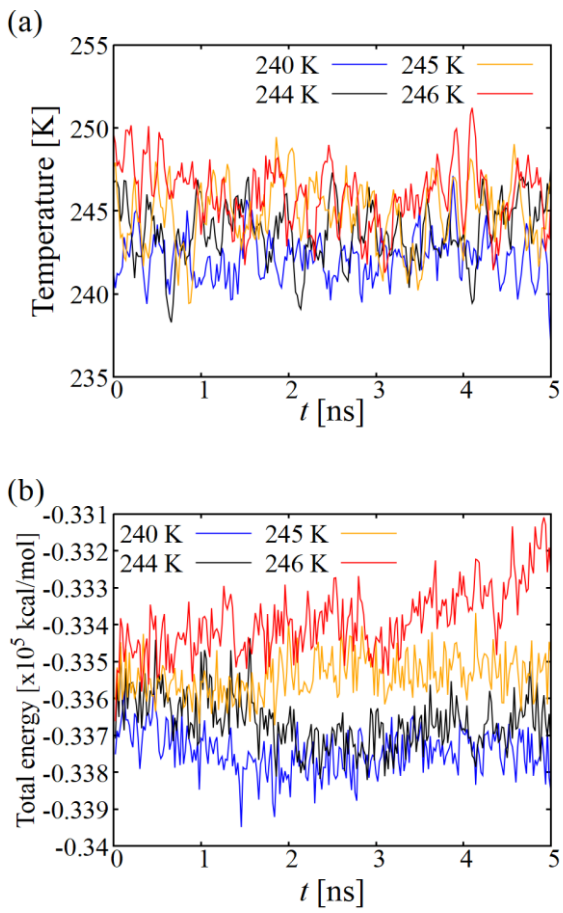


Fig. 3.3 Time evolution of (a) water temperature and (b) total energy of the calculation system. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

3.4 凝固過程における微粒子の挙動

冷却温度 240 K での Particle 1 を含む計算系での凝固過程のスナップショットを Fig. 3.4 に示す．Fig. 3.4 において，凝固界面が壁面方向に成長し t = 30 ns で微粒子に接触することがわかる．その後，t = 40，50 ns のスナップショットにおいて凝固界面は壁面近傍に存在し続けていることがわかる．

凝固界面と壁面間に存在する水分子層は一般的に擬似液体層として知られ，X 線回折を用いた観察実験によりその厚さが調査されている [28]．本計算系においても，微粒子をとり込む状態で氷結晶が形成され凝固界面が壁面直上に到達する様子をスナップショットから瞬間的に観察することができたが，凝固界面と壁面間の液体層が定常的に凝固状態を形成する様子を観察することはできなかった．このように，微粒子が存在する場合においても，凝固界面と壁面間の領域では水分子は凝固と融解を繰り返しており氷結晶が継続的に形成されることはないと考えられる．

続いて凝固過程中の微粒子の挙動について調査した結果を示す．Fig. 3.5 に Particle 1 と Particle 2 の重心（COM）の z 方向変位の時間変化を示す．図中の矢印は凝固界面が微粒子に接触した時刻を表している．微粒子が壁面上に存在するときの重心の z 方向位置は Particle 1 で約 0.45 nm，Particle 2 で約 0.35 nm となっており，本研究では微粒子の重心位置が壁面上に存在するときから 0.1 nm 以上変化した場合に微粒子が壁面から離脱した状態であると定義した．Fig. 3.5 (a)に示した Particle 1 においては凝固界面の接近に伴い微粒子の壁面からの離脱が確認できる一方で，Fig. 3.5 (b)に示した Particle 2 の場合，凝固界面の接近前から微粒子が複数回壁面から離脱していることがわかる．これは Particle 2 が液体状態の水分子の運動により壁面から離脱することを示しており，Particle 2 では凝固現象が微粒子挙動に与える影響を観察することは困難であると考えられる．

続いて，Particle 1 において凝固界面の接近に伴う微粒子の離脱挙動の一般性を確認するために，複数の異なる初期条件で計算した結果を Fig. 3.6 に示す．Fig. 3.6 (a)は Fig. 3.5 (a)と同一の結果を示しており，緩和計算時間を 1.0 ns とした条件での結果である．一方，Fig.3.6 (b)と(c)はそれぞれ緩和計算時間を 2.0 ns と 4.0 ns として計算した結果である．Fig. 3.6 に示した矢印は凝固界面が微粒子に接触する時刻を示している．各条件での微粒子の挙動を比較した場合，凝固界面が微粒子に接触する時刻は異なっているが，凝固界面が接触した場合には微粒子が壁面から離脱することが各条件で観察された．上記より，本計算条件において凝固界面の接近に伴う微粒子の壁面からの離脱は初期状態によらず生じると考えられる．

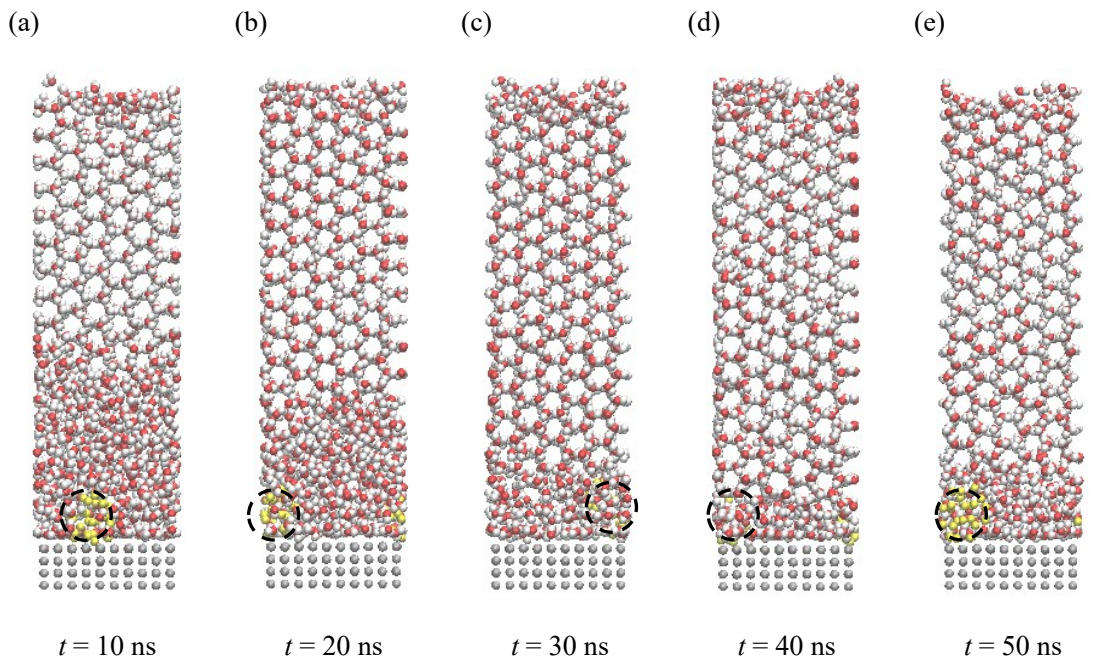


Fig. 3.4 Snapshots in the solidification process in the case of $T = 240$ K with Particle 1. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

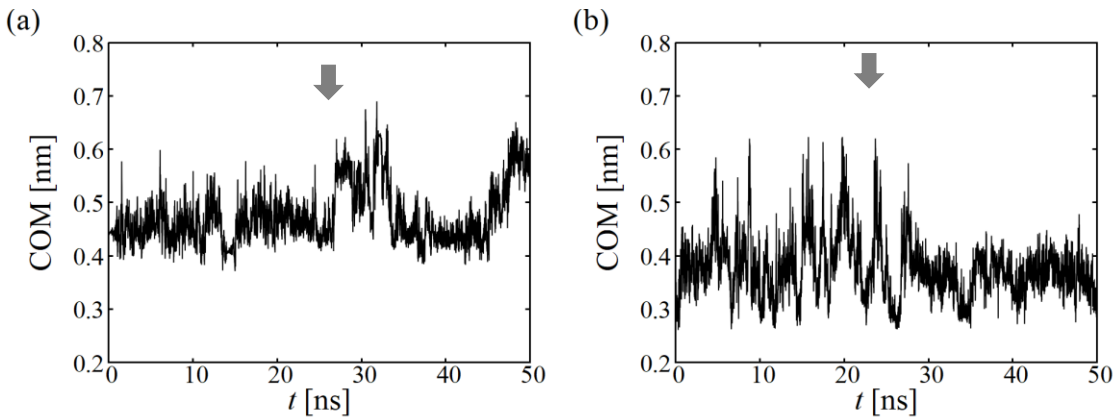


Fig. 3.5 Displacement of particles; (a) Particle 1 and (b) Particle 2. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

3.5 壁面近傍の水分子の密度分布

Fig. 3.7 に微粒子を含まない場合，Particle 1，Particle 2 をそれぞれ含む場合の壁面垂直方向の水分子密度分布を示す．密度分布は凝固界面が微粒子に接近したあとの $t = 30 - 50$ ns 間の平均値を示しており，z 方向の分解能は 0.01 nm である．また，微粒子を含む場合の密度分布は微粒子を除いた水分子のみの密度を示している．計測期間中，凝固界面は微粒子と壁面近傍で凝固と融解を繰り返し不規則に揺らいでいる．このような凝固界面の揺らぎを捉えることは困難なため，今回は凝固界面が接近した場合の壁面近傍の水分子の密度分布として長時間の時間平均をとることで凝固界面の揺らぎを平均化した値を使用した．

壁面近傍領域 ($0.0 < z < 0.5$ nm) では吸着層が形成されている一方で，$z > 0.5$ nm の壁面から離れた領域では周期的な分布が現れる．このような密度の周期性は氷結晶化に伴い水分子が規則的に並んだために現れており，密度ピーク値が大きいほど長時間氷結晶が形成されていることを表している．続いて，$z > 0.8$ nm の領域に着目すると密度ピークの z 方向位置がシフトしていることがわかる．微粒子がない場合では $z > 0.8$ nm の領域の密度ピークの z 方向位置が壁面寄りとなり，微粒子径が大きい Particle 1 の条件ではより壁面から離れた位置に密度ピークの位置がシフトしている．これは微粒子がない条件下で凝固界面がより壁面近傍に接近していることを示しており，また微粒子が存在する場合では微粒子のサイズが壁面近傍における凝固現象に影響を与えていることを示している．

微粒子の有無とサイズによらず壁面に最も近い密度ピーク領域（$0.0 < z < 0.4$ nm）に密度分布の大きな違いはなく凝固の影響は小さいと考えられる．一方，氷結晶ができていると予想される領域（$z > 0.8$ nm）と前述の壁面最近傍領域の間の領域（$0.4 < z < 0.8$ nm）では微粒子の有無やサイズにより密度分布が異なっている．この結果は微粒子の存在有無やサイズを壁面上の粗さや不均一性と仮定した場合，壁面状態により壁面近傍の凝固状態が異なることを示唆している．以上より，半導体洗浄過程を対象として壁面近傍の凝固現象を明らかにするためには，ウエハ表面に即した壁面を使用して近傍の凝固現象を調査する必要があると考えられる．

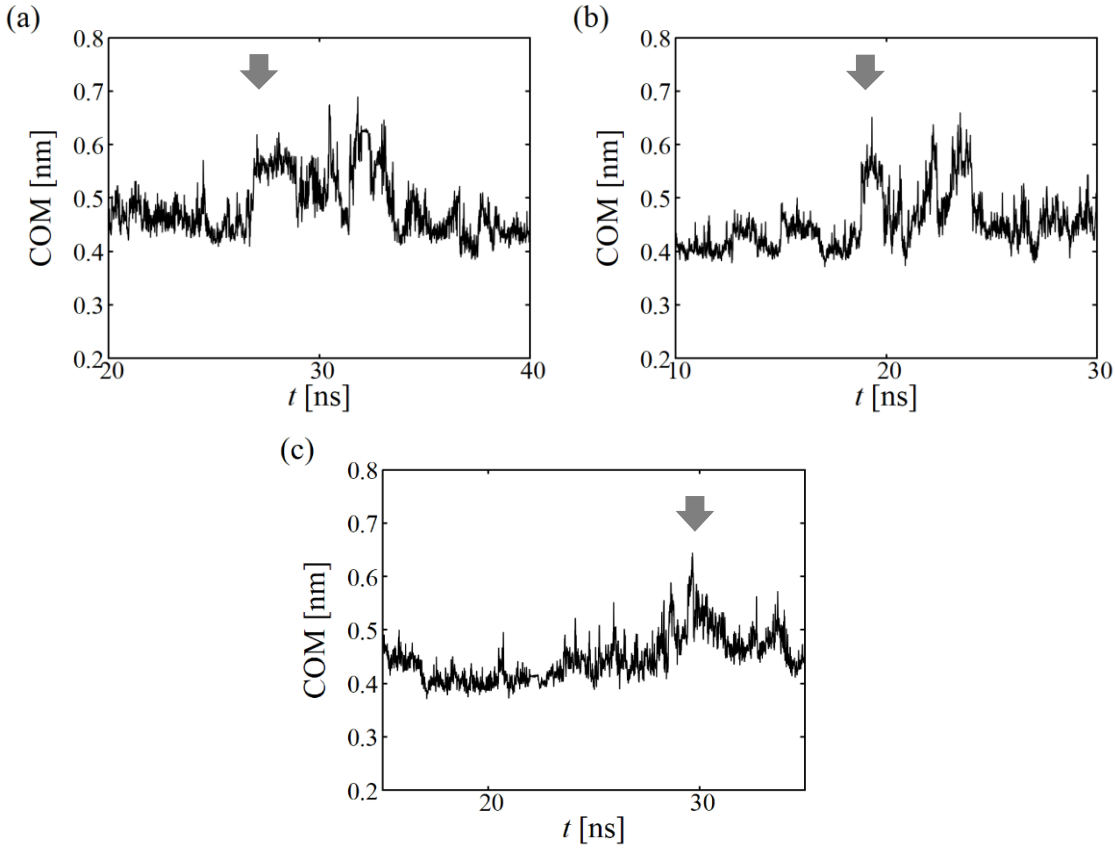


Fig. 3.6 Time evolution of the *z*–direction displacement of Particle 1. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

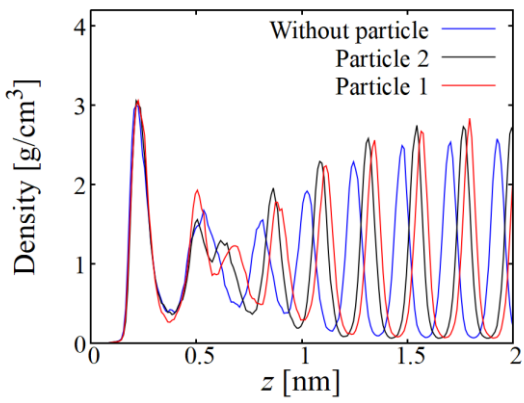


Fig. 3.7 Density distribution of water molecules in the cases with and without particle in the vicinity of the wall surface. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

3.6 凝固界面から微粒子に作用する力

微粒子に作用する力の壁面垂直方向成分の時間変化を Fig. 3.8 に示す．Fig. 3.8 (a) – (c)はそれぞれ(a)微粒子に作用するすべての力，(b)水分子から微粒子に作用する力，(c)壁面原子から微粒子に作用する力を表しており $F_{\mathrm{Total}} = F_{\mathrm{Water}} + F_{\mathrm{Wall}}$ の関係が成り立つ．また，F^{+}は作用する力の正値（壁面垂直上向き方向）を，F^{-}は作用する力の負値（壁面垂直下向き方向）を表している．

Fig. 3.8 の結果は Fig. 3.4 と Fig. 3.5 (a)に示した結果と同等の結果であり $t = 25$ ns で凝固界面が微粒子に接近しその後微粒子が壁面から離脱する．Fig. 3.8 (a)の結果において，微粒子の重心挙動と微粒子に作用するすべての力 F_{Total} との間に相関は見られない．一方で，F_{Water} と F_{Wall} は微粒子重心の挙動と相関して変化している．このことから，凝固界面が微粒子の挙動に影響を与えていることは明らかであると考えられる．

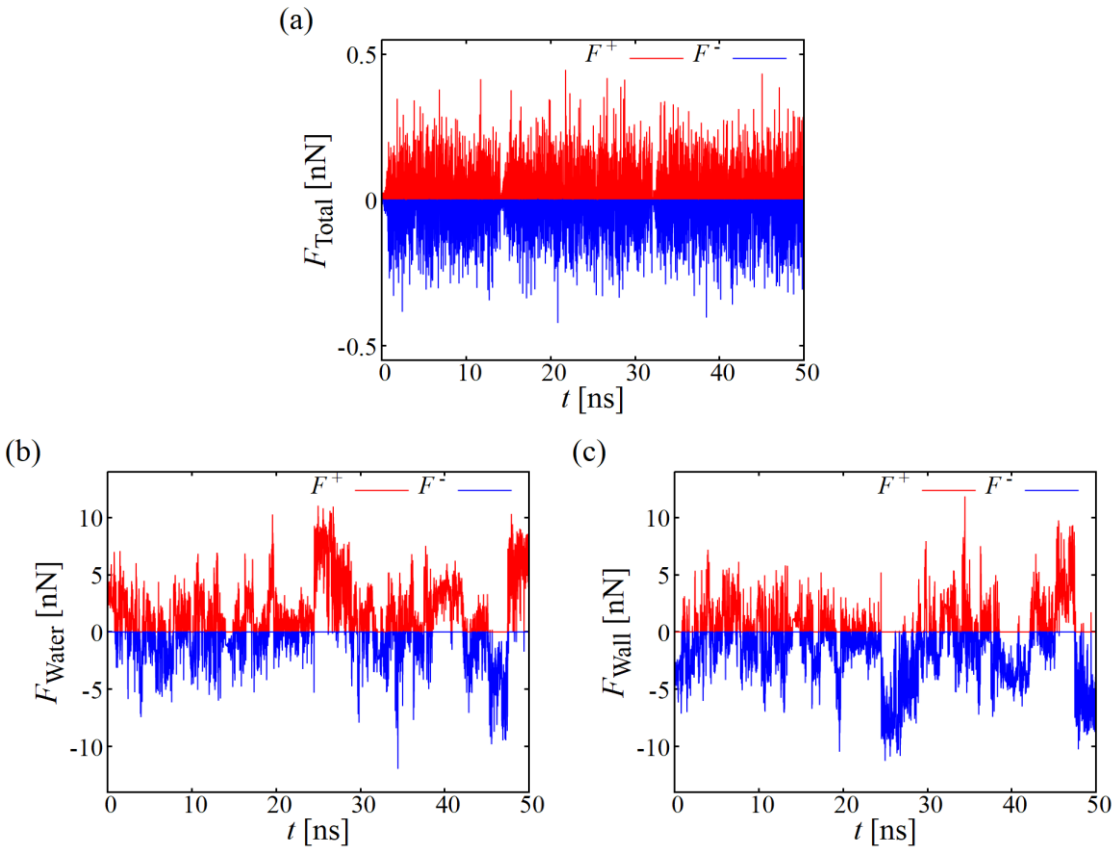


Fig. 3.8 Time evolution of force acting on a nanoparticle; (a) force acting from all atoms surrounding a nanoparticle, (b) force acting from water molecules and (c) force acting from atoms that consist the wall. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

3.7 凝固界面から微粒子に作用する力と冷却温度の関係

冷却温度が凝固過程に与える影響を明らかにするため，冷却温度を 241，240，238，236 K とした場合の計算を行った．各制御温度での水分子の温度と計算系の全エネルギーの時間変化を Fig. 3.9 に示す．水分子の温度は計算系内の全ての水分子を対象とし，水分子の O 原子と H 原子の並進速度を使用して式(2.6.1)により求めた．また，各冷却温度における 50 ns 間の温度分布を Fig. 3.10 に示す．Fig. 3.10 は 0.02 ns 毎に計算した全水分子の温度の確率分布である．Fig. 3.9 (a)と Fig. 3.10 より水分子は目標とする冷却温度に制御されていることが確認できる．Fig. 3.9 (b)において，冷却温度 240 K と 236 K の場合には冷却開始後にエネルギーが一定の領域が存在していることがわかる．これは凝固界面の成長がすぐには開始せず約 10 ns 後に凝固界面の成長が開始したことを表している．エネルギーの時間変化は凝固界面の成長速度と相関していることから，Fig. 3.9 (b)に示したグラフの傾きは各冷却温度での凝固界面の成長速度を表していると考えられる．凝固開始時の時刻が異なるものの，凝固時のエネルギー変化を示す傾きを調査した場合（Fig. 3.9 (b)内点線），冷却温度が低下するに従い凝固速度が増加することが確認できる．今回実施した冷却温度域における凝固速度は約 5 – 10 cm/s であり，TIP4P/2005 モデルを用いたバルク系において凝固速度を調査した先行研究結果 6 cm/s とよく一致する [93]．また，実験的な観察を行った先行研究結果では氷結晶の成長速度は 1 – 4 cm/s と報告されており [94]，本計算結果とおおよそ一致する．実験における観察では凝固界面の成長は様々な氷面方位を含んだ状態で成長しており，単一の氷界面のみの成長を観察している計算結果との比較については注意する必要があると考えられる．

観察実験条件と計算条件に差はあるが，凝固界面の成長速度オーダーは実験と計算でよく一致しており，TIP4P/2005 モデルを用いて凝固現象を取扱った本計算系での結果はナノスケールにおいて凝固現象を理解するために役立つと考えられる．

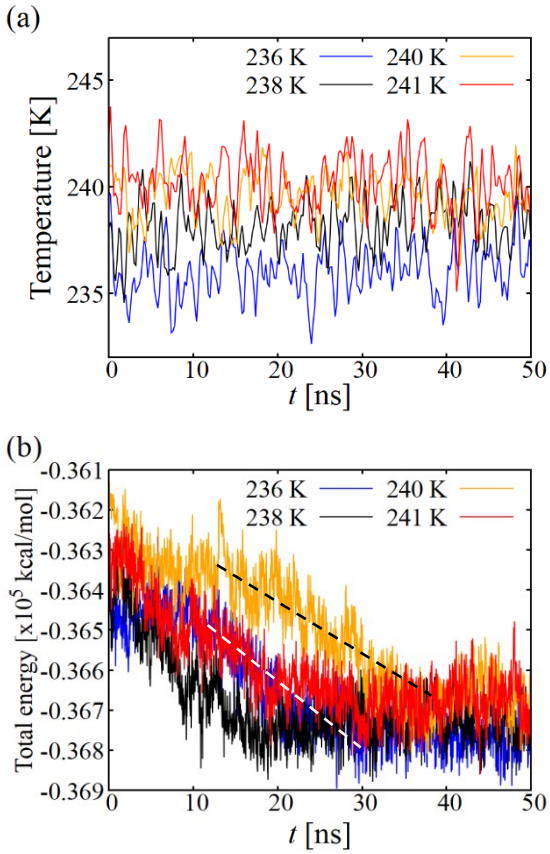


Fig. 3.9 Time evolution of (a) water temperature and (b) total energy of the calculation system. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

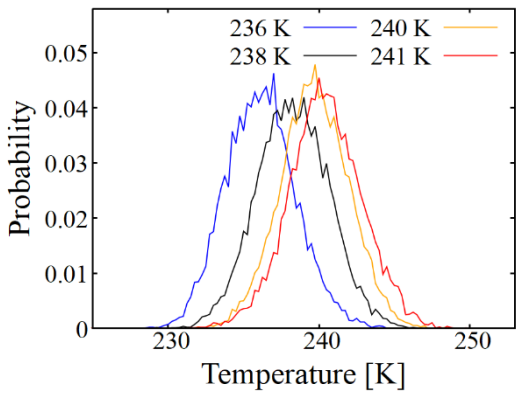


Fig. 3.10 Temperature probability distribution of water molecules. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

続いて, 各冷却温度における微粒子重心の z 方向位置と水分子から微粒子に作用する力の z 方向成分の時間変化を Fig. 3.11 に示す．図中の矢印は各条件で凝固界面が微粒子に接触した時刻を示している．いずれの冷却温度においても凝固界面の接近に伴い微粒子の壁面からの離脱と水分子から作用する力の変化が観察された．また凝固界面接近後に微粒子は壁面からの離脱と再付着を繰り返しており，凝固界面が微粒子を含んで壁面近傍で揺らいだ影響により生じたと考えられる．このような凝固界面の接近に伴う微粒子の壁面からの離脱と水分子から微粒子に作用する力の変化は原子の初期配置を変更した場合も発生することを確認しており，得られた結果は一貫したものであると考えられる．

水分子から微粒子に作用する力に着目すると，高い冷却温度条件（241，240 K）の場合，凝固界面の接近に伴い水分子から作用する力は正の値（F_z^+）となった後に負方向の力（F_z^-）が作用するのに対して，低い冷却温度条件（238，236 K）の場合，凝固界面の接近伴い水分子から作用する力は負の値（壁面方向の力）のみとなっていることがわかる．このような作用する力の傾向の違いは凝固界面の成長速度に関係していると考えられる．凝固界面の成長が比較的遅い 240，241 K の条件では凝固界面の接近に伴い微粒子はまず凝固界面に引きつけられた後に押し出される方向に力を受けている．一方，成長速度が比較的早い 238，236 K の条件では微粒子は凝固界面の接近に伴い押し出される方向の力が主となっている．これらの力の変化は凝固による水分子の密度分布の変化と関係していると考えられる．凝固界面の成長に伴い密度に粗密を持った水分子分布が接近することで微粒子周辺の水分子分布に不均衡が生じそれが力の不均衡と微粒子の壁面からの離脱につながると考えられる．

本計算では，微粒子や壁面などの固体壁近傍における凝固現象が固体壁に作用する力に影響を与えていることを力の成分を分解することで可視化した．固体壁と凝固界面間に作用する力は，凝固界面と固体壁間の凝固状態や冷却温度の影響を受けていることがわかった．しかし，壁面近傍において凝固界面は揺らいでおりその状態を長時間平均した密度分布のみで理解することは難しいことがわかった．また，壁面近傍の凝固状態は壁面表面の状態の影響も受けており，半導体洗浄など一般的な現象への適用を考えた場合には壁面状態を見直す必要性があることがわかった．

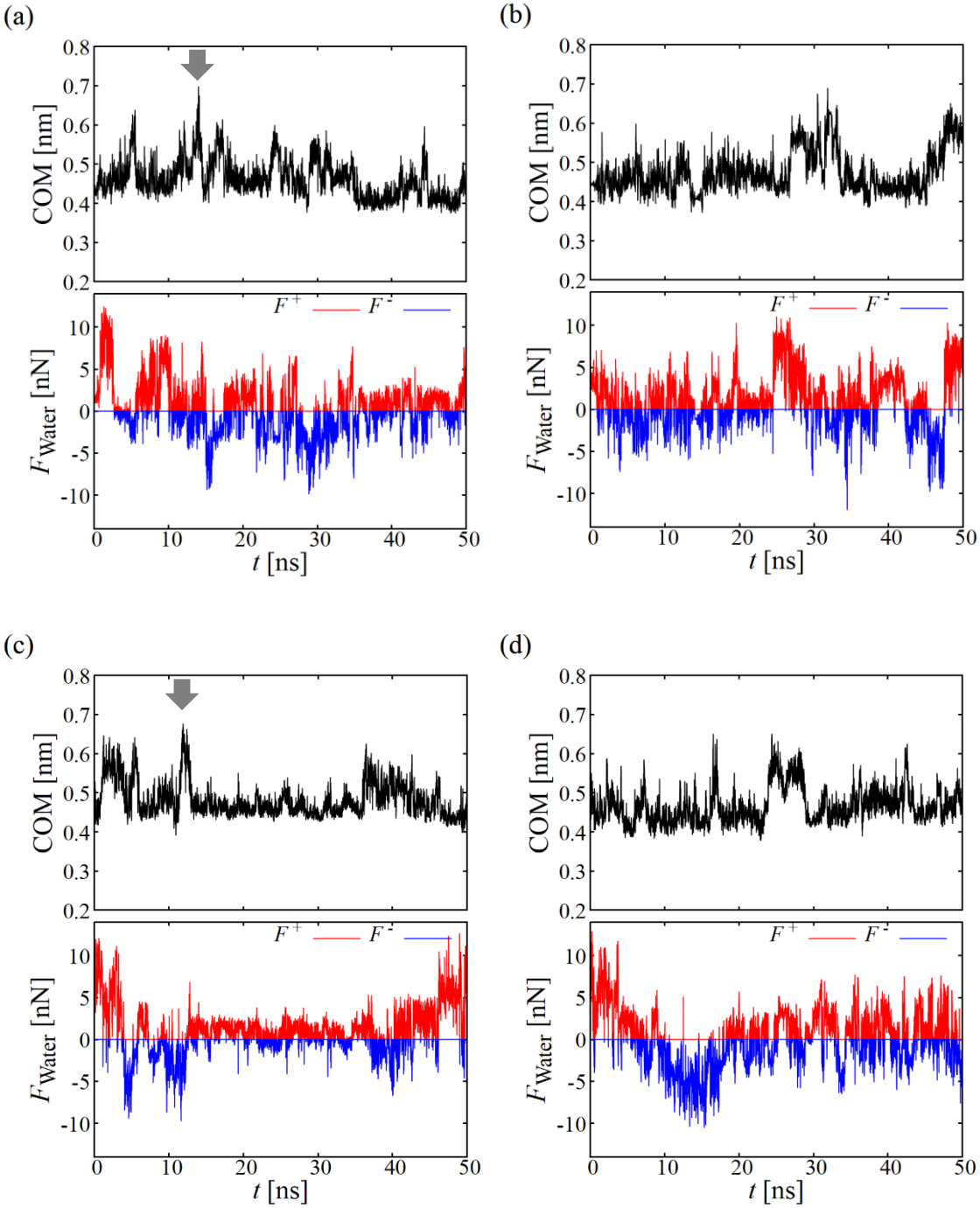


Fig. 3.11 Time evolution of forces acting on nanoparticles from water molecules (F_{Water}) and center of mass of the nanoparticle at each temperature; (a) 241 K, (b) 240 K, (c) 238 K and (d) 236 K. This figure is reprinted from an Original Manuscript of an article published by Taylor & Francis Group in Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering on 19th May 2020, available online: https://www.tandfonline.com/10.1080/15567265.2020.1765912.

3.8 まとめ

Pt 原子で構成された平滑面上に微粒子を配置した壁面上の凝固過程のシミュレーションを実施し以下の結果を得た．

壁面近傍の水分子の凝固状態について，壁面垂直方向の水分子密度分布から凝固界面は壁面近傍に到達した後に約 1 nm の液体層を挟んで揺らぎ続けることを明らかにした．凝固界面が微粒子と壁面近傍に存在する場合に，液体層内の壁面に近い領域では微粒子の有無とサイズによらず同等の密度分布となることを明らかにした．液体層内の凝固界面側の領域では微粒子の有無，サイズが密度分布に影響を与えていることを明らかにした．

本章で使用した計算系においては，初期状態によらず凝固界面の微粒子への接近により微粒子が壁面から離脱することがわかった．微粒子に作用する力を壁面から微粒子に作用する力と水分子から壁面に作用する力に分解することで，微粒子の離脱挙動と相関した力が発生することを明らかにした．

冷却温度により凝固界面の成長速度が変化することを示し，成長速度により水分子から微粒子に作用する力の傾向が異なることを明らかにした．冷却温度が高く凝固界面の成長速度が遅い場合，微粒子に作用する力は凝固界面に引きつけられる方向に作用した後に押し出す方向の力が作用することがわかった．冷却温度が低く凝固界面の成長速度が速い場合，凝固界面の接近に伴い水分子から微粒子に作用する力は押し出す方向の力が主となることがわかった．

微粒子の有無とサイズが凝固界面が壁面近傍に存在する際の水分子の密度分布に影響を与えていることから，壁面近傍の凝固状態を明らかにするためには半導体洗浄過程を模擬した壁面を使用する必要があることがわかった．第 4 章では半導体洗浄過程を対象としたシリカ壁面について議論する．凝固による壁面近傍の密度についてはシリカ壁面を対象として第 5 章で更に詳しく議論する．また，上述の力の分解は第 6 章でシリカ壁面に水分子から作用する力を調査する際にも行う．

第 4 章

シリカ表面状態の調査と計算モデルの構築

4.1 はじめに

第 3 章で議論したとおり，固体壁面近傍の水分子の凝固状態は固体壁面状態から強く影響を受けていると考えられる．半導体洗浄工程を対象とした，より実現象に近い状態で壁面近傍の凝固状態を明らかにするためには Si ウエハ表面を模擬したシリカ壁面状態を明らかにし，分子シミュレーションに適用する必要があると考えられる．

半導体産業で用いられる単結晶シリコンウエハ表面は空気中や水中での表面酸化によりアモルファス状態の自然酸化膜が形成されることが知られている [59]．このようなシリカ（SiO_2）の自然酸化膜は数ナノメートルの厚さを持ち，気中や液中の水分子との作用によりシリカ表面の未結合手はシラノール基（Si－OH）で終端されていることが知られている [60].

先行研究ではシリカ壁面上での水分子挙動と水素結合が関係していることが報告されており [55, 56]，シリカ壁面上での凝固を想定した場合，水分子と水素結合を形成するシラノール基の面密度が重要であると考えられる．また，第 3 章の結果より，微粒子サイズが凝固現象に影響を与えていたことから微粒子を壁面の不均一性と考えると，壁面の表面粗さも凝固現象に影響を与えていると考えられる．

シリカ表面のシラノール基面密度の測定実験 [95, 96]や反応分子動力学法によりシミュレーション [97]した先行研究では単位面積あたりのシラノール基数が 4.3 – 5.2 nm^{-2} と報告されている．表面粗さについても原子間力顕微鏡（AFM）による測定実験が行われており [98, 99]，表面粗さが 0.12 – 0.3 nm と報告されている．分子動力学法で使用するアモルファスシリカ表面の粗さを変化させた先行研究 [98]はあるが，シラノール基密度と表面粗さの両方を実験値と一致するようにアモルファスシリカ壁面のシミュレーションモデルが作成された例は報告されていない．

分子シミュレーションの観点からシリカ構造物を考える場合，均一構造を持つシリカ結晶は面方位を決めることで均一かつ平坦な表面状態を得ることができるため，分子動力学法を用いたシリカ平面上での液体の物性などを調査した研究がいくつかなされている [45, 61]．一方，アモルファス状態のシリカ構造物やその表面の分子シミュレーションモデルを考えた場合，構造や表面の不均一性から壁面近傍領域での現象の一般性を評価することが困難になることが予想されることから研究例は結晶シリカの場合と比較して少ない．また

半導体デバイスの表面を対象としたアモルファスシリカ壁面近傍の凝固現象について調査した研究は無いのが現状である．

本研究ではアモルファスシリカの表面状態を明らかにし分子動力学法のための壁面構造を得ることを目的とし，熱酸化により酸化膜を付与したアモルファスシリカ表面の粗さ測定実験を行った．また測定結果と同等の表面粗さとシラノール基の面密度を持つ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過程において，アニール温度とシリカ表面の SiO_2 ユニット削除数が表面粗さとシラノール基密度に及ぼす影響を調査することで作成過程の妥当性を示し，表面粗さとシラノール基密度がともに測定実験結果を満たすようなアモルファスシリカの表面モデルを作成するための手法を開発した．

本章では初めに，表面に酸化膜が形成されたシリコンウエハの表面粗さを原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定した結果を示した後に，結晶とアモルファスのそれぞれのシリカ構造の詳細とシミュレーションモデルの作成方法，その表面状態について記載する．

4.2 シリコンウエハの表面粗さ測定

測定には面方位{1 0 0}の 6 インチ Si ウエハを用いた．表面には 1000 K のアニールにより約 10 nm の酸化膜が形成されたものである．表面粗さの測定には Bruker 社の走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いた．Table 4.1 に測定条件の詳細を示す．測定に際してはウエハ中心付近を 2 cm^2 程度のチップ状に割断し，チップ中央付近を測定した．

得られた AFM 像において表面粗さに相当する壁面垂直方向の高さを明暗で表示し，上から見た図と立体表示した際の鳥瞰図を Fig. 4.1 に示す．それぞれの図では凹凸が明暗で表現されており, 明るい部分が高い位置に相当する. 表示の高さスケールは-2.5 – 2.5 nm である．Fig. 4.1 より表面には高低差は約 1 nm 程度で一様に微細な凹凸が存在することが確認された．

測定結果を定量的に評価するために Fig. 4.1 の測定領域における三次元表面粗さを求めた．測定領域内の高さ平均値と各測定点との距離の絶対値の平均値（算術平均粗さ: R_a），高さ平均値と各測定点との距離の絶対値の二乗の平均値の平方根（二乗平均平方根粗さ: R_q），測定領域内の最高点と最低点の垂直距離（最大高さ: R_{max}）の結果を Table 4.2 に示す．Table

Table 4.1 Details of SEM observation conditions.

観察装置	Bruker 社製走査型プローブ顕微鏡（SPM） NanoScope V Dimension Icon
探針（Tip）	シリコンカンチレバー
走査モード	タッピングモード
走査範囲	1 μm
走査速度	0.5 – 0.6 Hz
測定環境	室温，大気中

(a) (b)

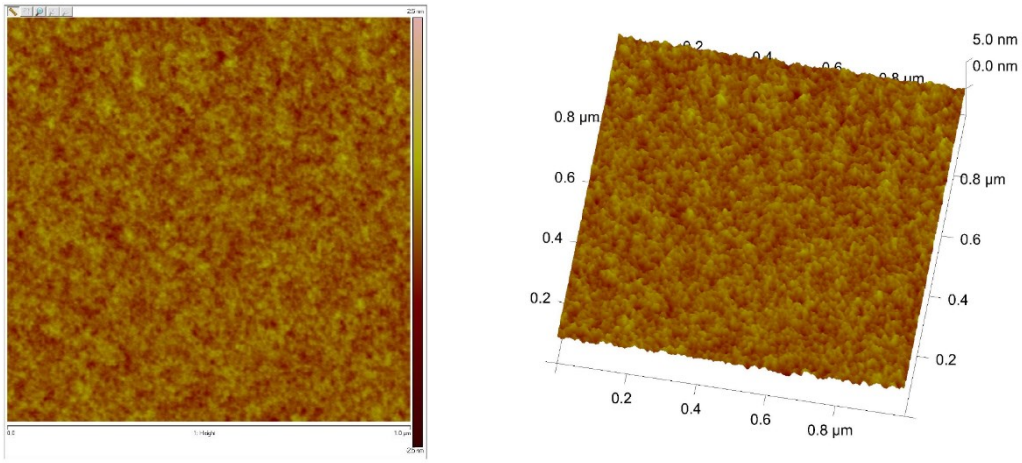


Fig. 4.1 AFM images of SiO_2 surface in height direction.

Table 4.2 The surface roughness in each field of view.

	R_a nm	R_q nm	R_{max} nm
Sample 1	0.185	0.231	2.12
Sample 2	0.196	0.247	2.30

4.2 には Fig. 4.1 に示した AFM 像から得られたデータ（Sample 1）と，同等の熱処理を施した別のウエハを割断し得られたチップを同様に測定して得られたデータ（Sample 2）を示す．

Sample 1 と比較して Sample 2 の各値が大きく表面が粗いと考えられるが，R_a，R_q，R_{max} が同等の傾向を示していること，また AFM による表面粗さ測定を行った先行研究 [98, 99]結果 R_q = 0.12 – 0.3 nm と同等の表面粗さであることから範囲内測定結果は妥当であると判断した．

本研究では Table 4.2 に示した表面粗さを実験結果として使用するが，R_a，R_q，R_{max} の実験結果とシミュレーションモデルの比較においては各指標の算出の際の検査領域の大きさ（実験：1 µm 四方，シミュレーション：2 nm 四方）と解像度（実験：0.4 nm，シミュレーション：0.02 nm）が異なっていることから注意が必要であると考えられる．R_a，R_q，R_{max} が実験結果とシミュレーションモデルで一致している場合であっても局所的な原子配置は異なっていると考えられることから，本研究では同等の表面粗さを持つ複数のアモルファスシリカ壁面モデルを作成し，壁面近傍の凝固現象に与える影響を第 5 章で調査した．

4.3 結晶シリカ構造

本研究では結晶シリカの構造として常温常圧下で最も安定とされる α クオーツ構造をシミュレーションモデルとして使用した．壁面表面の面方位は{1 0 0} 面とし，表面の未結合

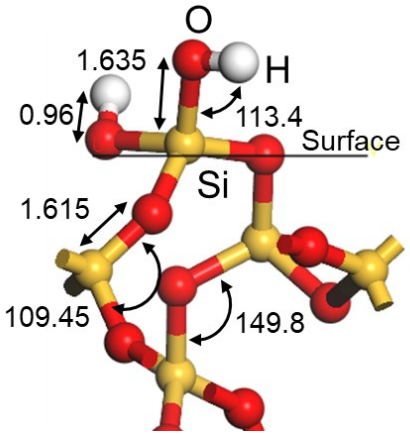


Fig. 4.2 Structure details of crystalline silica unit cell.

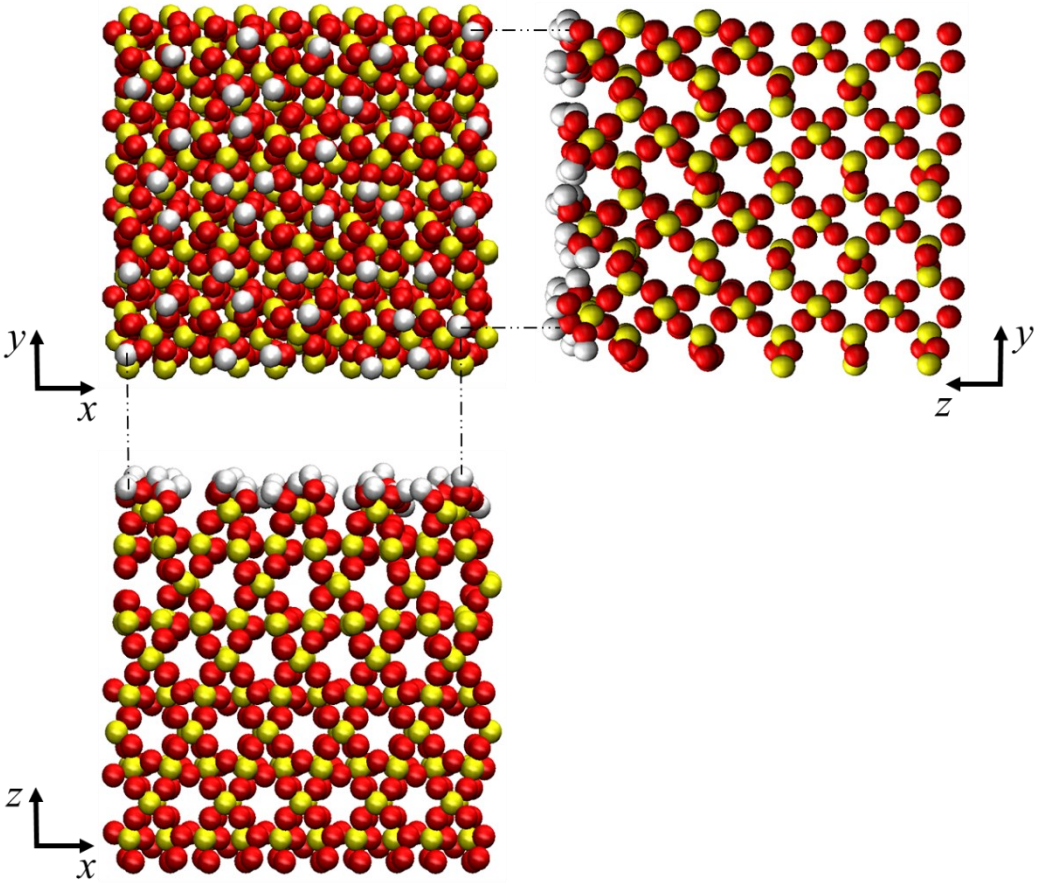


Fig. 4.3 Top and side view of crystalline silica wall with hydroxylated (1 0 0) surface.

手にはすべて OH 基を修飾した．平面系の計算に用いた結晶平面は O 原子 600 個，Si 原子 300 個から構成され，そのサイズは $L_x \times L_y \times L_z = 2.20\ \mathrm{nm} \times 2.33\ \mathrm{nm} \times 2.20\ \mathrm{nm}$ であり，密度は 2.65 g/cm^3 となっている．使用した構造のユニットセルと計算に使用した系を Fig. 4.2，4.3 に示す．Fig. 4.3 の系では表面に *xy* 方向でそれぞれ 4 つ，5 つの計 20 個の Si 原子が存在しており，各 Si 原子が 2 本ずつ持つ計 40 個の未結合手全てに OH 基を修飾した．

4.4 アモルファスシリカ構造

アモルファスシリカ構造は Fig. 4.3 のシリカ結晶構造を初期状態として昇温，融解，冷却過程を経て作成した．初期状態として $L_x \times L_y \times L_z = 2.20\ \mathrm{nm} \times 2.33\ \mathrm{nm} \times 2.20\ \mathrm{nm}$ サイズの全方向周期境界領域内に 300 個の Si 原子と 600 個の O 原子を配置した系を用意した．最初に系全体を 1 K から 5000 K まで 0.2 ns 間かけて昇温しシリカを融解させた後，0.8 ns 間 5000 K を維持し系を平衡化させた．その後，240 K まで急冷しアモルファス構造を得た．冷却後のアモルファス構造には冷却速度が影響を与えることが知られており，本研究では先行研究 [100]より冷却速度 1×10^{14} K/s とした. 計算中の温度制御はすべて Nosé–Hoover 法を用いた．計算過程における系のスナップショットを Fig. 4.4 に，系の温度とポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 4.5 に，Fig. 4.4 (b)の冷却後のアモルファス状態における動径分布関数を Fig. 4.6 に示す．アモルファスシリカの密度と動径分布関数の第 1，第 2 ピークの位置を実験および計算による先行研究と比較した結果を Table 4.3 に示す．密度，動径分布関数のピーク位置が先行研究の実験結果 [95, 101]，シミュレーション結果 [63, 100, 102]と一致していることから上記作成手順にて作成したアモルファスシリカ構造は妥当であると判断した．

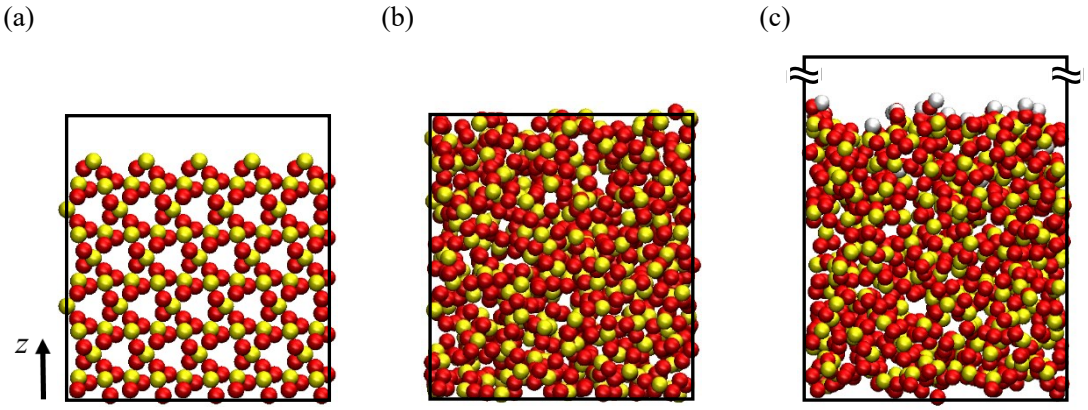


Fig. 4.4 Snapshots of silica wall. (a) initial configuration of quartz. (b) amorphous silica after annealing. (c) amorphous silica with silanol groups added to the upper surface. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

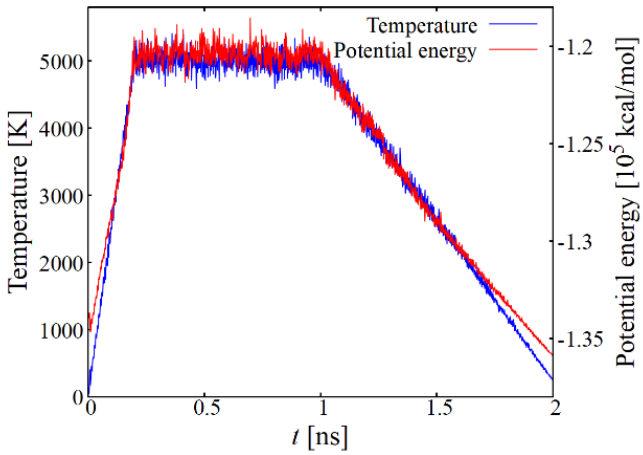


Fig. 4.5 Time evolution of temperature and potential energy during the annealing process. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

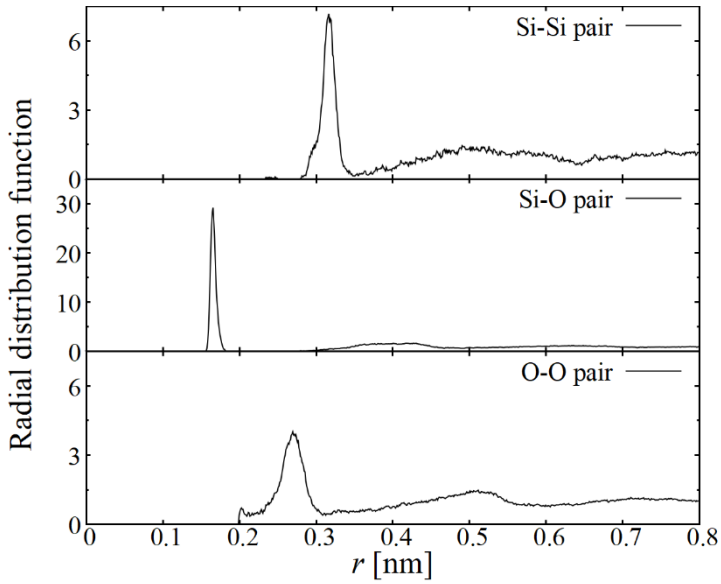


Fig. 4.6 Radial distribution function of amorphous silica shown in Fig. 4.4 (b). Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

Table 4.3 Comparison of the amorphous silica properties between our work and previous work [100, 101].

				Current work	Simulation [100]	Exp. [101]
Density			g/cm^3	2.32	2.31	2.20
RDF	Si-Si	first peak	nm	0.318	0.315	0.312
		second peak		0.513	0.505	0.518
	Si-O	first peak		0.164	0.159	0.162
		second peak		0.413	0.412	0.415
	O-O	first peak		0.272	0.259	0.265
		second peak		0.510	0.501	0.495

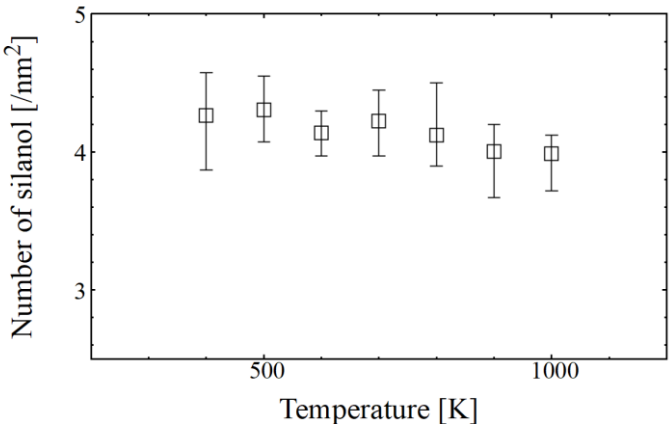


Fig. 4.7 Relationship between the silanol group density and the annealing temperature. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

続いてアモルファスシリカのバルク状態から界面を作成する手順について説明する．Fig. 4.4 (b)に示した系の z 方向表面上に 2.0 nm の真空領域を設定し，z 方向の上部境界条件を周期境界条件から鏡面境界条件に変更した．この境界条件の変更により z 方向の表面に未結合手が生じるため未結合手には O 原子を付与した．付与した O 原子は人為的に配置しているため表面構造が不自然となる．追加した O 原子を含めて表面を構造緩和するため 2 回目のアニールを行った．2 回目のアニールでは Nosé–Hoover 法を用いて系全体を 800 K まで昇温冷却し表面構造を最適化した．Fig. 4.7 に 2 回目のアニール後に現れる表面シラノール基密度の関係を示す．プロットは 5 回の計算の平均値を，エラーバーは異なる初期配置を用いた結果のばらつきを示しており，これらの初期配置は 1 回目の 5000 K のアニール時の溶融時間を 0.6, 0.8，1.0，1.2，2.0 ns に変更して作成した．2 回目のアニールにおいて，温度の上昇に伴いシラノール基密度が減少する．これは，温度の上昇に伴い表面の分子配置が最適化され，表面の未結合手が減少していることを示している．本研究では先行研究 [60, 100]による測定結果であるシラノール基の面密度は 4.3 – 5.2 /nm^2 と一致させるためアニール温度を 800 K に設定した．上記手順により作成したアモルファスシリカ壁面の一例を Fig. 4.8 に示す．

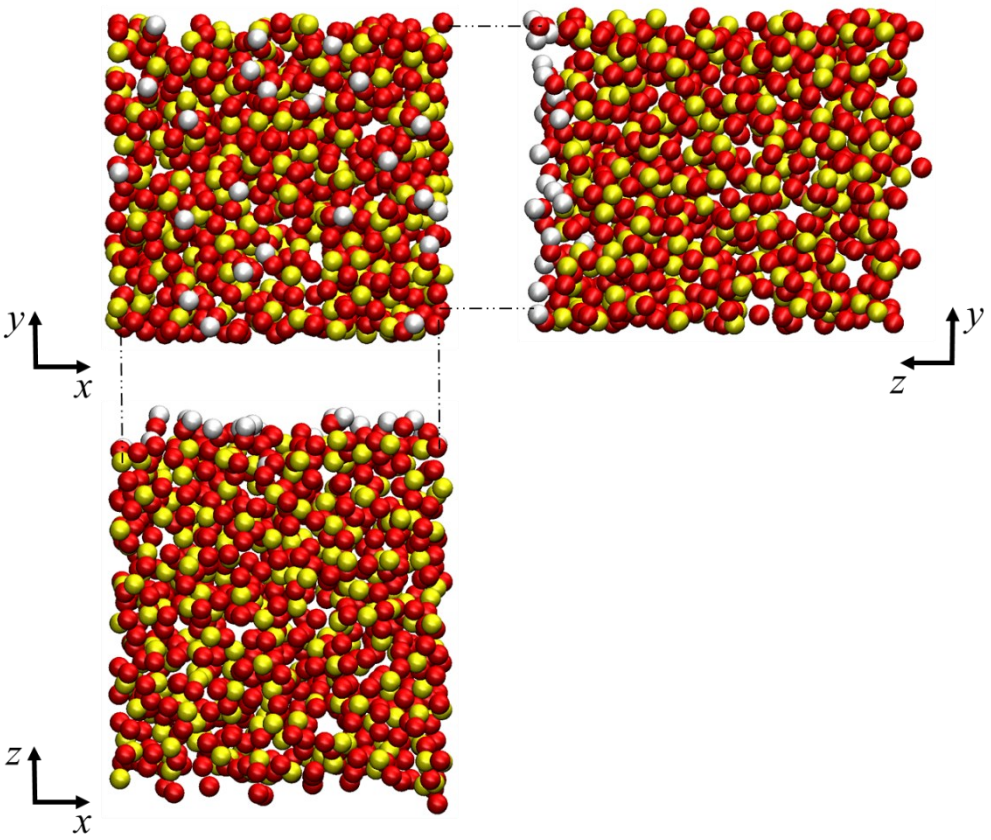


Fig. 4.8 Top and side view of amorphous silica wall with hydroxylated surface.

4.5 シリカ表面の粗さ

作成したシリカ壁面の表面粗さは溶媒露出表面積を用いて界面を定義することで算出した．溶媒露出表面積（solvent–accessible surface area : SASA）は蛋白質など立体構造を持つ分子の表面積を計算するための手法であり，各原子の質点を中心とした球体を仮定しその球体表面を仮想的なプローブでなぞることでプローブの移動軌跡を物質表面の界面とする手法である．シリカ壁面における O 原子と Si 原子の半径はそれぞれ 0.210，0.152 nm とし，表面探索のためのプローブ半径は 0.160 nm とした [103]．Fig. 4.3 と Fig. 4.8 に示した結晶とアモルファスのシリカ壁面の表面の Si 原子と修飾されたシラノール基の配置と高さ方向のコンター図を Fig. 4.9，Fig. 4.10 に示す．Fig. 4.10 において赤領域は真空側の高い領域を，青領域は壁面側の低い領域を表している．シラノール基の配置と比較すると，シラノール基が存在する領域で表面が高くなっていることがわかる．Fig. 4.9 に示した壁面モデルの表面粗さを Table 4.4 に示す．Table 4.2 の実験結果と比較して結晶面，アモルファス面共に R_a，R_q，R_{max} の値は同等か小さな値を示すことから，測定結果と比較してより平滑な表面であることがわかった．また結晶面は表面上に均一にシラノール基が並んでおり，シラノール基の間に

プローブが入らないためアモルファス面と比較してより平滑な表面であることがわかった．

アモルファス壁面の表面粗さを実験値と一致させるために，表面の SiO_2 をランダムに削除し表面に穴を開けることで粗さを調整した．ここまでの手順は文献 [103]と同等であるが先行研究では SiO_2 を削除後に表面未結合手にシラノール基の修飾を行っていない．表面粗さとシラノール基密度が共に測定実験結果を満たすようなアモルファスシリカ壁面の作成手順についてこれまでの方法を組み合わせて独自の手法を開発した．本研究では SiO_2 削除後に再度 800 K に昇温・冷却し 3 回目のアニールによる表面構造の最適化を行った．その後，表面の未結合手を検出しシラノール基を修飾した．

表面の SiO_2 を削除する回数とシラノール基密度，表面粗さの関係性を Fig. 4.11 に示す．削除する表面 SiO_2 ユニットは乱数によりランダムに決定しており，同一の削除回数でも SiO_2 ユニットが削除される場所が異なるためアニール後の表面状態が異なる．Fig. 4.11 (a) の結果より，シラノール基密度は SiO_2 削除数に対してわずかに増加する傾向があるが数値のばらつきが大きい．シラノール基密度はランダムな削除箇所の影響を受けて変化すると考えられる．シラノール基密度の先行研究による測定実験結果は 4.3 – 5.2 nm^{-2} と報告されており，複数の壁面が条件を満たしている．

Fig. 4.11 (b)，(c)より，表面粗さは SiO_2 ユニット削除数の増加に伴い増加する傾向が得られた．表面粗さの実験結果（R_a = 0.185 – 0.196 nm, R_q = 0.231 – 0.247 nm）に対して，SiO_2 ユニット削除数が 6 以上で実験値を満たす表面粗さの壁面モデルが得られることがわかった．

シラノール基密度と表面粗さの関係を Fig. 4.12 に示す．図中点線は測定実験により得られた表面粗さと，先行研究によるシラノール基の面密度の測定結果である．各点線で囲まれた領域がシラノール基密度と表面粗さ共に実験結果を満たす結果であり，いくつかの壁面が条件を満たしていることが分かった．シラノール基密度は SiO_2 ユニット削除数ではなく削除箇所に依存していると考えられることから，削除数により表面粗さを，削除箇所によりシラノール基密度を任意に調整できると考えられる．また，今回得られた表面粗さとシラノール基密度は 800 K のアニールによる表面緩和を経た後の結果であり，SiO_2 ユニットを削除した表面付近の原子も 4.4 節に示したアモルファス壁面の密度と動径分布関数を満たしていると考えられることから妥当な原子配置を得られていると考えられる．この結果から，表面粗さとシラノール基密度がともに測定実験結果を満たすアモルファスシリカ壁面の分子シミュレーションモデルの作成手法を確立できたと考えられる．

表面粗さとシラノール基密度の値が実験値と近い壁面のスナップショットと表面状態を Fig. 4.13 に示す．得られた実験結果と先行研究結果，作成した壁面モデルのシラノール基密度と表面粗さを Table 4.5 に示す．Crystalline と Amorphous case 1 は Table 4.4 に示した壁面形状と同等のものである．Amorphous case 2 – 5 は Fig. 4.12 において実験結果を満たすあるいは近い結果を示した壁面を示している．R_a と同様に R_q も実験値と近い値となるが，R_{max} はばらつきがある．これは同等の R_a，R_q であっても表面の原子配置状態は異なっていることを示している．また，Amorphous case 6, 7 は表面粗さ R_a が実験値よりも低い場合，高い場

合としてそれぞれ作成した.

Table 4.4 The surface roughness of experiment and simulation model.

	R_a nm	R_q nm	R_{max} nm
Crystalline	0.107	0.124	0.81
Amorphous	0.142	0.188	2.17

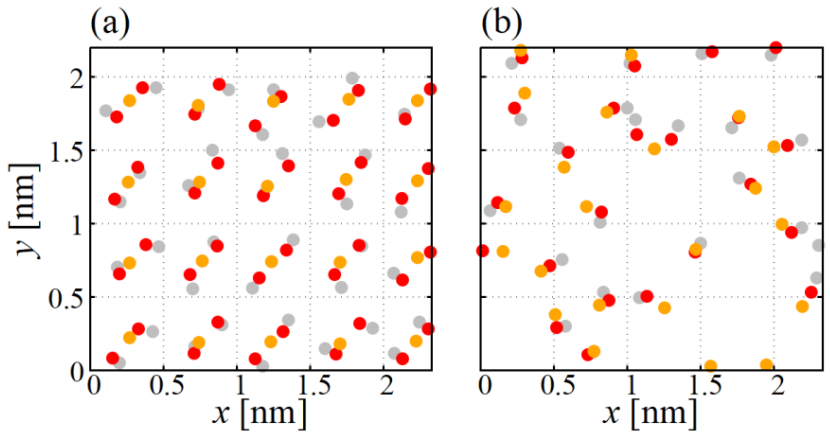


Fig. 4.9 Top view of silicon atoms (orange circle), oxygen atoms (red), and hydrogen atoms (gray) in the silanol group on the silica wall surface for (a) crystalline and (b) amorphous. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

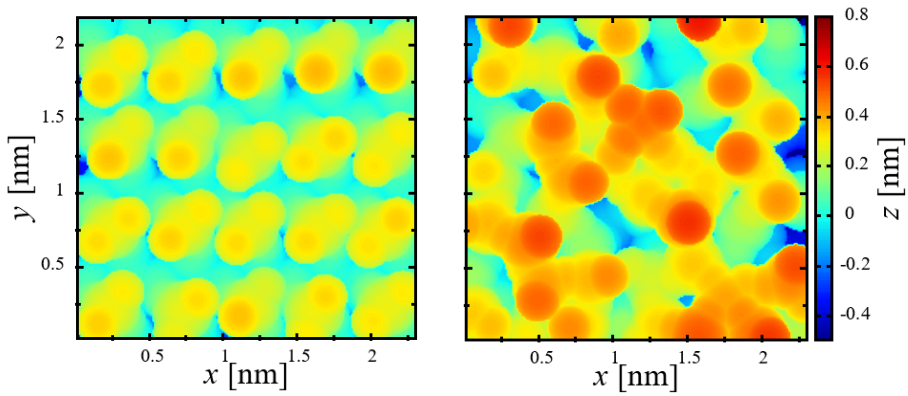


Fig. 4.10 Surface topology corresponding to the surface shown in Fig. 4.8 for (a) crystalline and (b) amorphous.

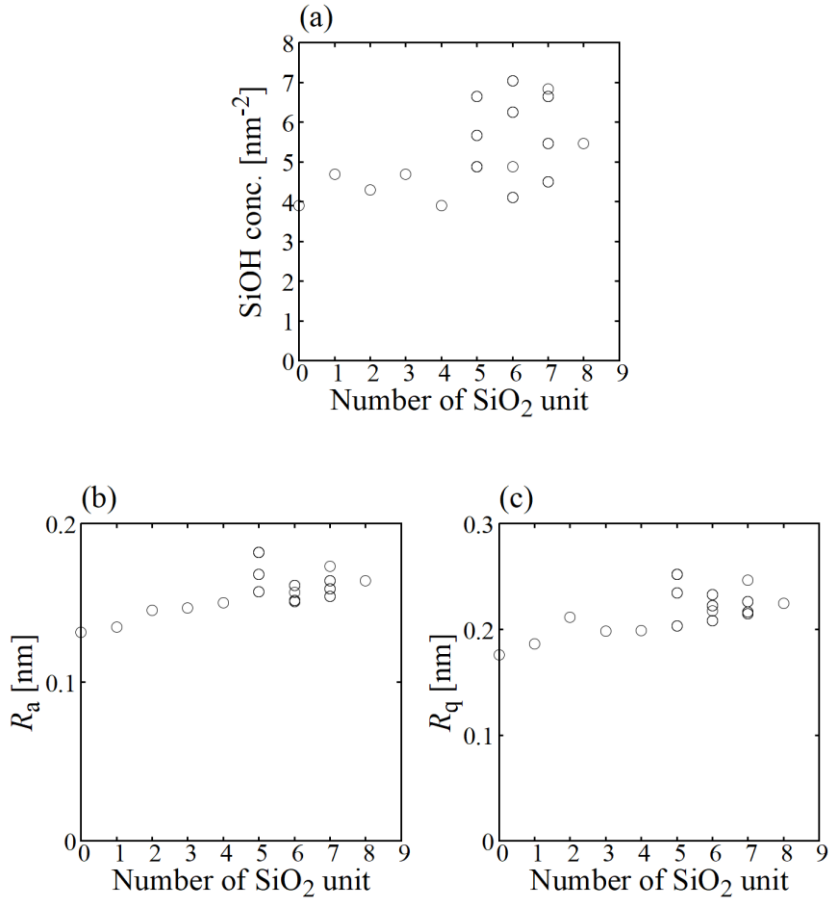


Fig. 4.11 Relationship between number of SiO_2 unit removed from surface and (a) number of silanol groups, surface roughness (b) R_a and (c) R_q.

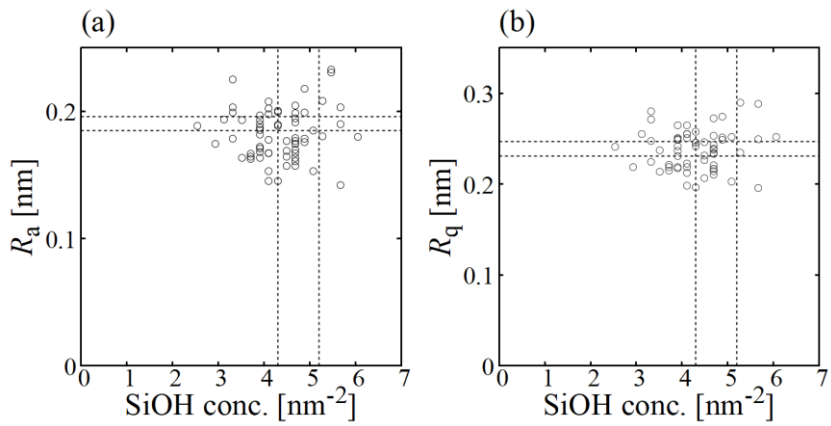
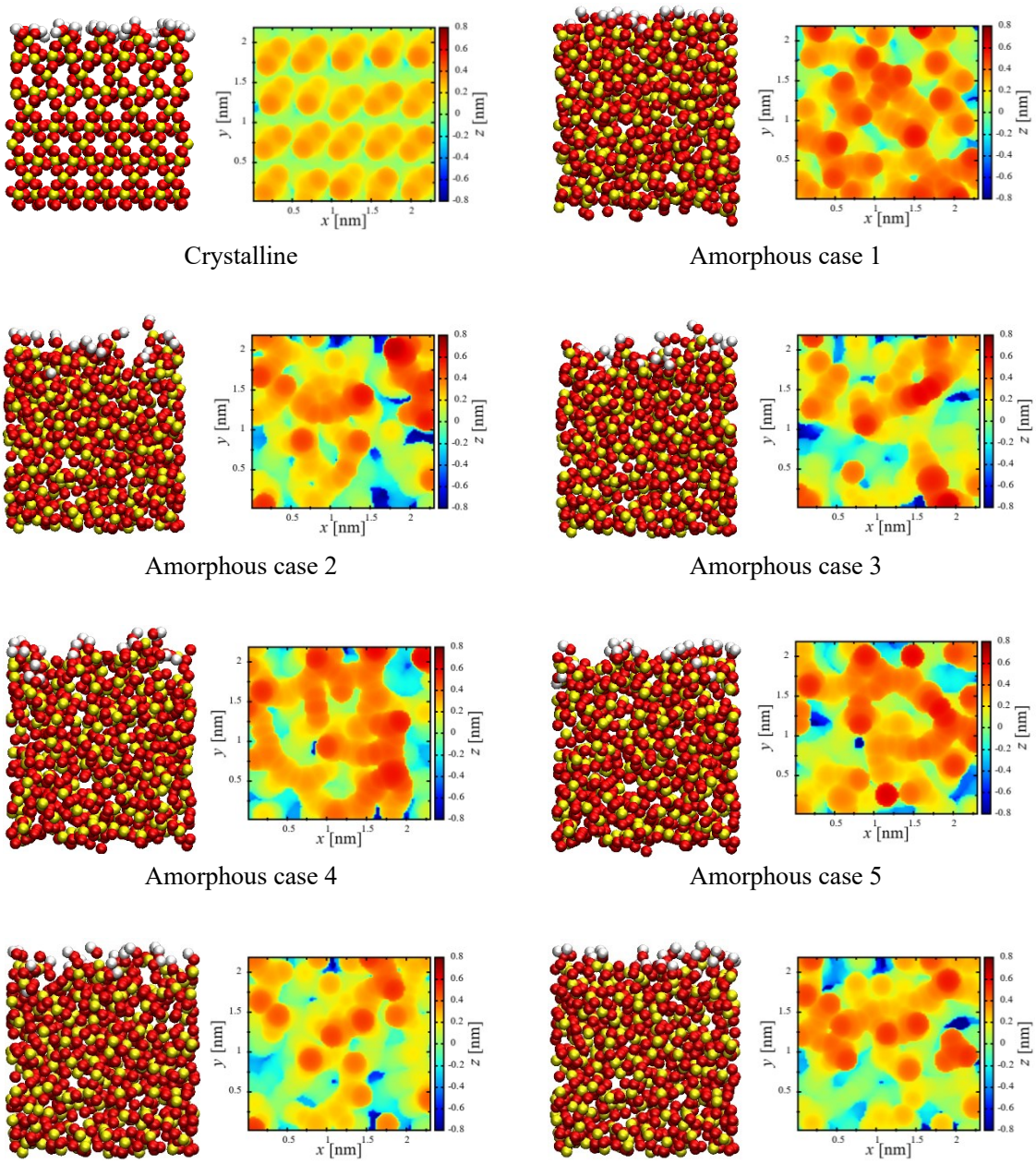


Fig. 4.12 Relationship between the surface roughness and the density of silanol groups.



Crystalline

Amorphous case 1

Amorphous case 2

Amorphous case 3

Amorphous case 4

Amorphous case 5

Amorphous case 6

Amorphous case 7

Fig. 4.13 Side view and surface topology of the crystalline and amorphous silica surfaces.

Table 4.5 The surface roughness of experiment and simulation model.

	D nm^{-2}	R_a nm	R_q nm	R_{max} nm
Previous study	4.3-5.2			
Experiment data 1		0.185	0.231	2.12
Experiment data 2		0.196	0.247	2.30
Crystalline	7.20	0.107	0.124	0.81
Amorphous case 1	4.69	0.142	0.188	2.17
Amorphous case 2	4.89	0.199	0.274	2.06
Amorphous case 3	5.08	0.185	0.252	2.78
Amorphous case 4	4.69	0.191	0.238	2.17
Amorphous case 5	4.30	0.189	0.245	1.59
Amorphous case 6	4.49	0.157	0.206	1.63
Amorphous case 7	4.89	0.217	0.512	6.18

4.6 まとめ

アモルファスシリカの表面状態を明らかにし分子動力学法のための壁面構造を得ることを目的とし，熱酸化により酸化膜を付与したアモルファスシリカ表面の粗さ測定実験を行った．また結晶シリカをアニールすることでアモルファスシリカ壁面の分子シミュレーションモデルを作成し，密度分布と動径分布関数から妥当性を確認した．測定結果と同等の表面粗さとシラノール基の面密度を持つ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ための手法を開発し，実験値を満たす表面粗さ（$R_a = 0.185 – 0.196$ nm, $R_q = 0.231 – 0.247$ nm）とシラノール基密度（4.3 – 4.9 nm^{-2}）を持つ壁面を作成することが可能となった．

本章で作成した結晶シリカ，アモルファスシリカ（Table 4.5 Amorphous case 1）の各壁面近傍での水の凝固状態について第 5 章で議論する．また，表面粗さと凝固時の水分子状態の関係についても第 5 章で議論する．

第 5 章

シリカ壁面近傍における水の凝固状態

5.1 はじめに

凝固現象を利用した半導体洗浄工程において半導体構造物や微細なパーティクル除去のメカニズムを解明するためには凝固界面から固体壁面に作用する力を明らかにする必要がある．凝固界面から微粒子に作用する力と微粒子の挙動に相関があることを第 3 章で述べたが，凝固界面から壁面に作用する力は壁面近傍の凝固状態に依存し，また壁面近傍の凝固状態は壁面表面の影響を受けて変化すると考えられる．第 3 章のシミュレーションでは壁面として Pt 原子を，微粒子として Si 原子を使用したが，第 4 章で述べたように半導体ウエハの表面は一般的に酸化膜のアモルファスシリカで覆われているとされており，半導体洗浄工程を対象とした場合シリカ壁面上での凝固状態について調査する必要があると考えられる．

シリカと水は共に一般的な物質であり，シリカ壁面と水の凝固界面間の擬似液体層を実験的に観察した研究がなされている [28, 36]．これらの研究では擬似液体層厚さと冷却温度の関係を示しているが，ナノメートルスケールの擬似液体層内部を実験的に観察することは難しく水分子状態を明らかにした実験に関する研究は殆どない．一方，シリカ壁面上の水分子の状態や挙動をシミュレーションにより調査した先行研究は多く，拡散 [45]，配列 [46]，接触角 [47 – 49]，ナノポーラスへの吸着 [50]，ナノ構造上での核生成 [51]が挙げられる．上記のシミュレーションによる先行研究は壁面として結晶シリカ面を使用しているが，第 4 章で述べた通りアモルファスシリカ面上を使用した分子動力学シミュレーション例は結晶シリカ面と比較して少ない．アモルファス面上の液晶高分子の配向を調査した例があるが [103]，水分子の凝固状態について調査した研究例は少ない．結晶シリカ面とアモルファスシリカ面上における水分子の凝固状態を詳細に分子スケールにおいて明らかにした研究はないため，本章では半導体洗浄工程を対象としてシリカ壁面近傍での水の凝固状態の解明を目的とし，結晶シリカ面とアモルファスシリカ面上の水氷共存系に対して非平衡分子動力学シミュレーションを実施した．

本章では結晶シリカ面とアモルファスシリカ面上の水氷共存系において，水氷界面を壁面垂直方向に成長・接触させた場合の壁面近傍における水分子と壁面構成原子の状態に壁面構造と壁面粗さ，冷却温度が与える影響について調査した．原子・分子状態の評価指標と

して密度分布，エネルギー，水分子の配向，水分子同士または水分子と壁面シラノール基との間に形成される水素結合数とその形成周期，水氷界面と壁面間の液体層厚さを用いた．

本章では初めに，計算系と計算手順について述べた後，結晶壁面とアモルファス壁面上での凝固状態について調査した結果について述べる．

5.2 計算モデル

本章では第 4 章で作成したシリカ壁面上に水氷共存系が存在する系を用いた．水氷共存系は 1224 個（3672 原子）の水分子で構成されるものを用い，第 3 章と同様に以下の手順で作成した．氷結晶で形成される $L_x \times L_y \times L_z$ = 2.20 nm×2.33 nm×7.8 nm の系全体の温度と圧力を Nosé–Hoover 法を用いて 220 K，1 atm に制御し 1 ns 間計算を行った．次に液体領域を設けるため，z 方向に領域を二分割し壁面と接する側の領域を 300 K，反対側の領域を 1 K で速度スケーリング法を用いて制御し 1 ns 間の計算を行った．最後に系全体を Nosé–Hoover 法により 220 K に制御し 1ns 間計算を行った．氷結晶構造は I_h とし，水氷界面の結晶面方位は$\{11\bar{2}0\}$面とした．

シリカ壁面は前章に示した手順で xy 方向の計算系サイズが上記水氷共存系と一致するよう $L_x \times L_y$=2.20 nm×2.33 nm とし，z 方向の計算系長さを変更することで計算系の体積を変更し密度を調整した．

上記手順で作成したシリカ壁面上に水氷共存系を配置し，氷領域の上に z 方向に約 2.0 nm の真空領域を設定し，壁面表面位置を z 方向の原点とした．計算系のサイズは $L_x \times L_y \times L_z$ = 2.20 nm×2.33 nm×12.3 nm とし，結晶シリカ面と粗さの異なるアモルファスシリカ面のすべての計算系で同じサイズの系を用いた．xy 方向は周期境界条件，z 方向の上側は鏡面境界条件を適用した．シリカ壁面を z 方向に 4 分割し壁面最下部を固定層，その上の領域をファントム分子層とし Langevin 法を用いた壁面の温度制御のための層とした．

結晶シリカ壁面とアモルファスシリカ壁面上に水氷共存系を配置した初期状態と次節で述べる凝固過程の計算後のスナップショットを Fig. 5.1 に示す．

5.3 計算手順

凝固界面を壁面方向に成長させるための計算手順を以下に示す．Fig. 5.1 に示した計算系全体の温度を Nosé–Hoover 法を用いて 1 K から任意の温度まで 1 ns 間で上昇させた後，温度制御を行わず 1 ns 間の緩和計算を行った．その後，Fig. 3.1 に示したものと同等領域を氷結晶領域内に設けた冷却領域（$7.0 < z < 8.0$ nm）として速度スケーリング法を用いて任意の制御温度に制御することで氷結晶を壁面方向に成長させた．壁面の温度は計算系の制御温度と同等とし，壁面ファントム分子層を Langevin 法を用いて温度制御した．

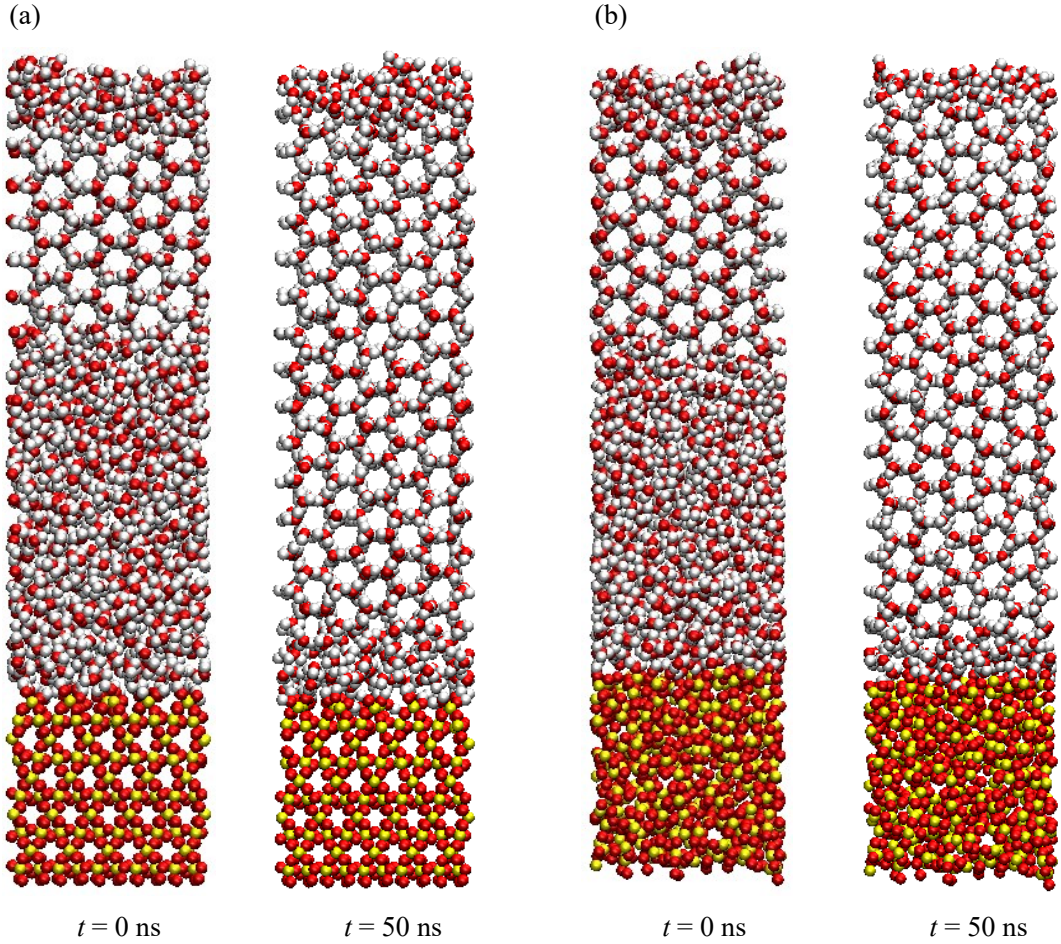


Fig. 5.1 Snapshots of the solidification process at t = 0 and 50 ns. (a) Crystalline silica. (b) Amorphous silica. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

5.4 計算系内の状態

本研究に用いた水分子モデル TIP4P/2005 のバルク系における融点は 1 atm で 252 K と報告されているが [74]，今回使用した計算系は z 方向に壁面を有し，計算系上方には真空領域が存在している．また，先行研究のバルク系融点は系全体を温度制御した際の結果であるが，本研究で使用したモデルは氷領域上側と壁面内部を冷却することで水氷共存系の温度を制御している．分子動力学法で使用する系はナノメートルスケールと小さく，含まれる原子・分子数，計算系サイズ，温度制御方法など計算条件により融点が変化する．

本研究では結晶シリカ面とアモルファスシリカ面上の 2 つの条件で壁面近傍の凝固状態を比較するが，異なる計算系で分子状態を比較するためには同等の温度条件であることが望ましい．本研究では凝固現象に焦点を当てていることから 2 つの壁面を使用した計算系で冷却条件を揃えることが重要であると考えられる．融点と冷却温度の差である過冷却度を揃えるために Fig. 5.1 に示した各壁面上の水氷共存系の融点を調査した．結晶シリカ面の制御温度を 242，241，240 K，アモルファス平面の制御温度を 245，244，240 K とした場合の各冷却温度での計算系の全エネルギー（ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの総和）の時間変化を Fig. 5.2 に示す．冷却温度が低い場合，時間の経過とともに全エネルギーが低下している．これは水分子の結晶化に伴いポテンシャルエネルギーが低下したためである．一方，高い冷却温度では全エネルギーが増加しており，氷結晶が融解したことを示している．全エネルギーが時間経過とともに変化しない冷却温度が融点となるが，今回の 1 K 刻みの制御温度では厳密な融点を見つけることはできなかった．しかし，結晶シリカ面の 242 K とアモルファスシリカ面の 245 K では全エネルギーが上昇するのに対して，結晶シリカ面の 241 K とアモルファスシリカ面の 244 K では全エネルギーが減少していることから，今回の計算系において結晶シリカ壁面上での融点は 241 K，アモルファスシリカ壁面上での融点は 244 K と判断した．なお，結晶シリカ面の 242 K とアモルファスシリカ面の 245 K の計算はスナップショットにより氷結晶の融解を確認したことで計算を 2 ns で打ち切っているためグラフを途中で終了している．

上述のとおり水分子モデル TIP4P/2005 のバルク系における融点は 1 atm 下で 252 K と報告されている．また，実験による先行研究では平面上の氷の融点が 273 K [28]，10 nm の細孔内の融点が 271.5 K [36]と報告されている．TIP4P/2005 の融点はその性質上実験値よりも低いが，上述の通り本研究で用いた計算系の融点はそれらを下回る値となった．これは，用いた計算系が水氷系を壁面上に配置しているため圧力が変化することで融点が変化したためと考えられる．水氷の圧力を壁面に作用する垂直方向の力を用いて算出した値の時間変化を Fig. 5.3 に示す．50 ns 間の圧力は結晶シリカ壁面の場合で約 15 MPa，アモルファスシリカ壁面の場合で約 4 MPa である．先行研究による TIP4P/2005 の相図 [74]によれば圧力の上昇は融点の低下につながることから，本計算系における融点の低下も壁面の存在に伴う圧力上昇が原因であると考えられる．

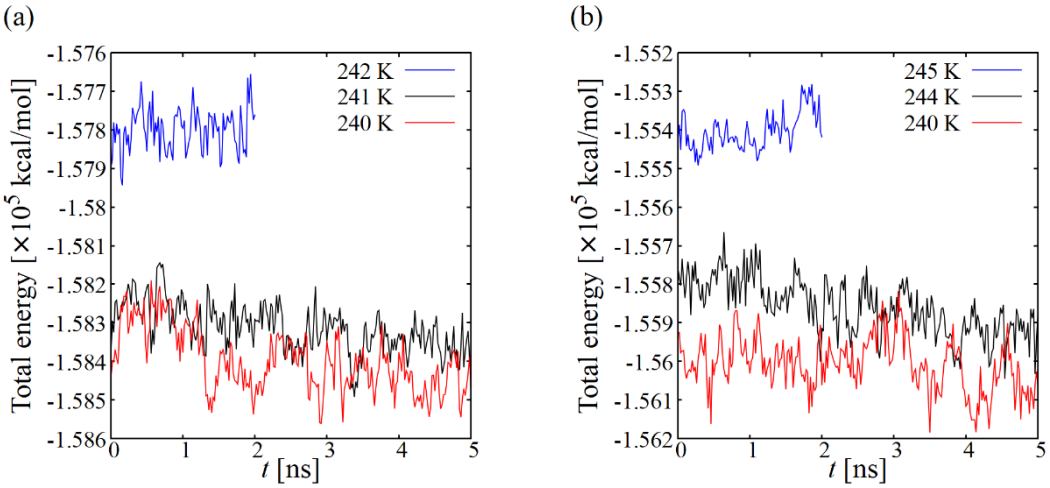


Fig. 5.2 Time evolution of the total energy of calculation system; (a) crystalline silica and (b) amorphous silica.

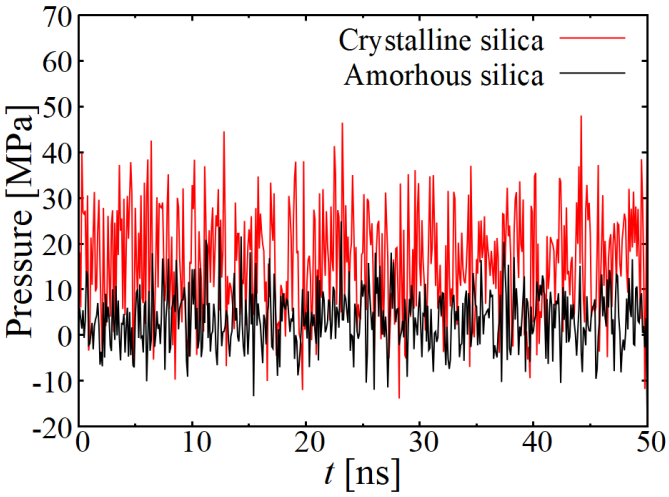


Fig. 5.3 Time evolution of the pressure of the calculation system.

5.5 凝固過程

結晶シリカ壁面とアモルファスシリカ壁面近傍での凝固過程を評価するにあたり，両壁面の計算系の冷却状態を過冷却度（$T_{\text{degree of supercooling}} = T_{\text{melting point}} - T_{\text{cooling temperature}}$）を同等にすることで比較する. Fig. 5.1 に示した計算結果は結晶シリカ面の計算系の冷却温度を 238 K, アモルファスシリカ面の計算系の冷却温度を 241 K としており，共に過冷却度 3 K であり同等の冷却条件とみなした．過冷却度を揃えることで凝固界面の成長速度を揃えることができ, 第 3 章で議論した凝固界面の成長速度の影響を回避することができると考えられる.

Fig. 5.1 に示した計算モデルにて冷却温度を変更した場合の凝固界面の成長を Fig. 5.4 (a),

(b)に示す．縦軸は氷結晶の z 方向最下点，つまり凝固界面の先端位置を示している．本研究において水分子の状態（液体状態，氷結晶状態）は水分子同士が形成する水素結合によって判定した．第 3 章では水分子の凝固を壁面垂直方向の密度分布の周期性から判断したが，周期的な密度分布を得るためには空間的，時間的に密度の平均値を計算する必要があり，瞬間的な凝固界面の揺らぎを捉えることは難しい．一方，水素結合による氷結晶の判定は下記に詳述するとおり原子の座標位置情報より行うことができるため，瞬間的な凝固界面の情報を得ることができる．よって凝固界面変動をより詳細に捉えるために水素結合による判定を行った．

水素結合の判定は各原子の座標位置を使用し以下の幾何条件により判定した [104]．(1) 水素結合のドナーとなる O 原子と水素結合のアクセプターとなる O 原子間距離が 0.35 nm 以下，(2) 水素結合のドナーとなる H 原子と水素結合のアクセプターとなる O 原子間距離が 0.25 nm 以下，(3) 水分子の OH ベクトルと水素結合のドナーO 原子とアクセプターO 原子間のベクトルの角度のずれが 30 °以下，上記 3 つの幾何条件を満たす水分子間に水素結合が形成されていると判断した．1 つの水分子は水素結合のドナーとアクセプターが 2 つずつ，計 4 つの水素結合を形成することができ，氷結晶中では周囲の水分子間で 4 つの水素結合全てが形成され結晶状態を保っている．本研究における氷結晶の判定には，任意の水分子が 4 つの水素結合を持ちそれらが 2 ns 以上維持された場合に該当する水分子が氷結晶の一部であると判定した [105].

Fig. 5.4 (a)，(b)に示したプロットの傾きは凝固界面の成長速度に相当し，結晶シリカ壁面の場合，約 5 – 35 ns の間で 3 nm，アモルファスシリカ壁面の場合，約 0 – 30 ns の間で 3 nm 成長していることからその成長速度は共に 10 cm/s となる．本研究で用いた水分子モデル TIP4P/2005 において壁面の存在しないバルク水氷系における凝固界面の成長速度は過冷却度 15 K，同一の界面成長面の面方位の条件下で約 10 cm/s と報告されている [89]．本計算系においても同等の値を示しており，凝固界面成長過程における妥当な計算結果が得られていると考えられる．また，凝固界面の成長速度の温度依存性に関して，第 3 章の Pt 壁面上では温度依存性を確認することができたが，本計算系において今回調査した冷却温度域では凝固界面の成長速度に有意差を確認することはできなかった．これは Pt 壁面とシリカ壁面の各壁面と水分子との相互作用の違いによるものと考えられる．また，第 3 章では壁面の冷却温度を一定に保ち，氷上部に設けた冷却領域の温度を変更することで凝固界面成長速度の温度依存性を調査したが，本章では壁面の冷却温度を氷上部の冷却領域と同等となるように設定しており冷却温度の設定方法の違いも影響を与えていると考えられる．凝固界面の成長開始に関して，結晶シリカ壁面の場合計算開始後約 5 ns 間は凝固界面が成長せず一定値となった．これは Fig. 5.4 (a)の左側一定領域に現れ，すべての冷却温度で同等の傾向を示した．一方，アモルファスシリカ壁面の場合，全ての冷却温度で凝固界面位置の測定開始直後から凝固界面が成長していることが確認できる．これはアモルファスシリカ壁面の方が壁面と水分子間のエネルギーの交換が生じやすいためと考えられる．温度制御によ

り冷却された壁面に水分子からエネルギーの移動が起こりやすくなることでアモルファス壁面上において凝固界面の成長開始が早まったと考えられる．結晶シリカ壁面とアモルファスシリカ壁面上で融点や凝固開始時間の違いはあるが，凝固界面の成長速度と過冷却度との関係に差は見られないことから，過冷却度が同等であれば冷却温度が異なっていても両壁面上での凝固状態を同等の冷却条件として比較できると考えられる．

凝固界面が壁面に到達した後，凝固界面は壁面から約 1 nm の位置で揺らいでおり，この氷–壁面間の領域は氷結晶が存在しないことがわかる．このような領域は一般的に擬似液体層（quasi–liquid layer : QLL）として知られている．Fig. 5.4 (c)に凝固界面壁面到達後の氷–壁面厚さと過冷却度の関係を示す．先行研究 [28]では X 線回折により 15 μm 四方の領域のシリカ平面上で QLL 厚さが観察されており，過冷却度 10 K でその厚さは約 1.0 nm，過冷却度に対する QLL 厚さの変化は約 0.03 nm/K と報告されている．実験による測定領域と本研究

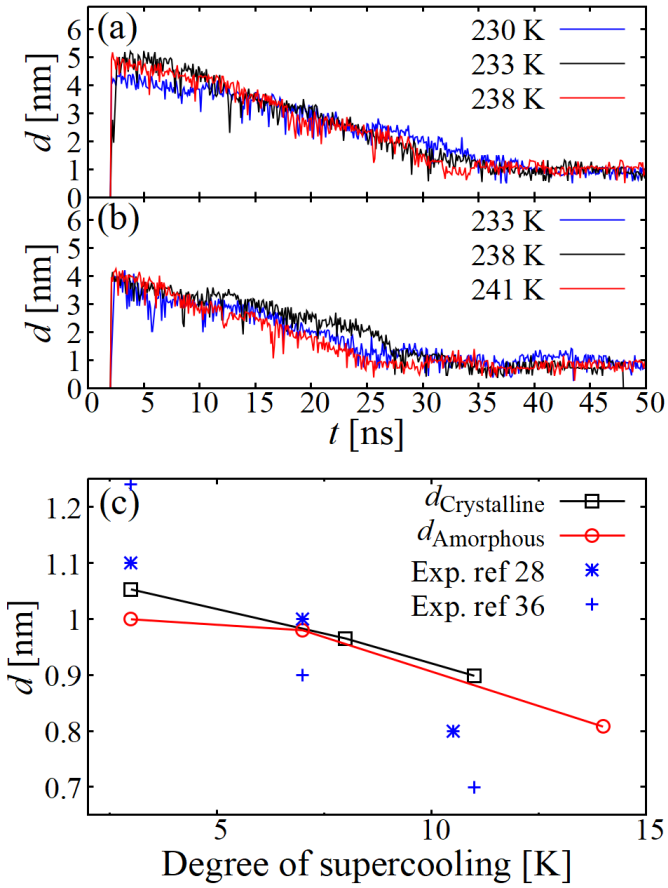


Fig. 5.4 Time evolution of minimum *z* position of an ice crystal at each temperature; (a) crystalline silica, and (b) amorphous silica. (c) The relationship between the layer thickness at ice-silica interface and the degree of supercooling. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

で調査した計算領域（2 nm 四方）の大きさは異なるが，氷の固液界面の擬似液体層における氷の結晶粒界を実験により観察した先行研究 [106–108]では結晶粒の大きさが μm オーダーであることが報告されている．このことから，シリカ–氷間の擬似液体層厚さを観察した先行研究 [28]において観察領域内は単一の氷結晶面方位とシリカ壁面間の擬似液体層の厚さを捉えていると考えられる．先行研究による実験と本研究で使用した計算系において，ともにシリカ壁面と氷結晶の単一面方位の間に存在する擬似液体層を観察していると考えられることから，実験結果と本研究におけるシミュレーション結果との比較は可能であると考えられる．

Fig. 5.4 (c)に示すとおり本計算による氷–壁面間領域の厚さと過冷却度による変化の結果は実験結果とよく一致しており，使用した計算系による壁面近傍の凝固状態の計算が妥当であることを示していると考えられる．

5.6 壁面垂直方向の密度分布

前節の氷–壁面間領域について調査するために壁面垂直方向の水分子，壁面構成原子の密度分布を Fig. 5.5 に示す．Fig. 5.5 は Fig. 5.1 に示したスナップショットの条件における結果であり，結晶シリカ壁面の冷却温度 238 K，アモルファスシリカ壁面の冷却温度 241 K の結果である．図中 Water（liquid）と Ice はそれぞれ凝固界面が壁面に到達する前後の密度分布であり，Water（liquid）は計算時間 $t = 0 – 10$ ns，Ice は計算時間 $t = 40 – 50$ ns のそれぞれ 10 ns 間の平均値である．平均値は 10 ns 間の 1000 個の座標位置データから求めた．

Fig. 5.5 が示すように，壁面近傍の水分子密度分布は壁面表面のシラノール基の影響を受けており，その影響は液体状態（図中赤線）でより顕著に現れる．壁面に最も近い吸着層の密度ピーク値はアモルファス面と比較し結晶面上で大きくなっており，これは表面のシラノール基密度がアモルファス面より結晶面上で高いことが原因であると考えられる．図中青線の氷状態において，壁面から離れた領域では氷結晶化に伴い水密度分布に周期性が現れる．密度ピーク値は壁面に近づくに従い小さくなっており，これは壁面に近づくにつれて氷結晶は恒久的に維持されず結晶と液体状態の間で揺らいでいることを示している．

壁面近傍の $z < 0.75$ nm の領域において，凝固界面が壁面に到達後に２つの密度ピークが現れる．このような密度の二重層は固気界面でも生じ，固気界面に存在する擬似液体層内において氷側の密度ピークで水分子が氷構造と同様の状態となり，気体側の密度ピークは液体状態となることで密度の二重層が形成されたと報告されている [41]．Fig. 5.5 は密度の二重層がシリカ壁面と凝固界面との間にも存在することを示している．壁面と凝固界面間の領域についてより詳しく調査するため密度二重層に従い壁面側のピークを持つ領域を Area (I)（$0 < z < 0.52$ nm），凝固界面側のピークを持つ領域を Area (II)（$0.52 < z < 0.75$ nm）とし，更に壁面から離れた領域を Area (III)として分割し，各領域の水分子の状態について調査を行った．

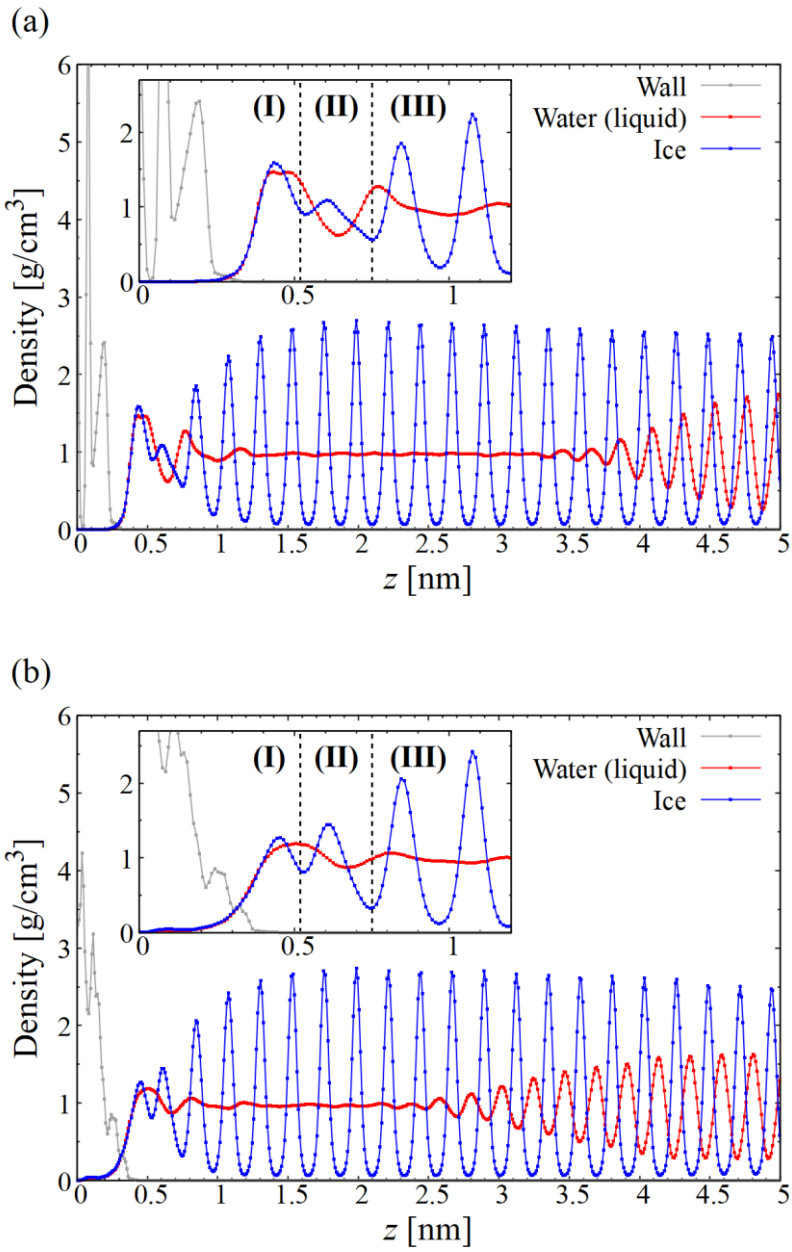


Fig. 5.5 Density profile of silica walls (gray plot) and water molecules in the z–direction. The distribution of water molecules is in the liquid water state (red plot) and the solid ice state (blue plot) for the crystalline silica (a) and amorphous silica (b). The close up panels show the region in the vicinity of the wall surface, where the regions are defined; (I) $0 < z < 0.52$ nm, (II) $0.52 < z < 0.75$ nm, and (III) $z > 0.75$ nm. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

5.7 バルク領域における水分子の密度分布と配向

壁面から離れたバルク領域（1.5 < z < 2.0 nm）における壁面と平行な xy 平面の二次元密度分布を Fig. 5.6 に示す．図中の密度コンター図は 1 ns 間の平均値として算出しており，Fig. 5.6 (a)は液体状態の t = 1 ns の状態を，Fig. 5.6 (b)は氷状態の t = 50 ns の結果を示している．Fig. 5.6 (a)は液体状態での密度分布であるが密度に不均一性が生じている．常温液体のような均一な分布が現れない原因として，過冷却状態のため瞬間的な氷結晶の生成と消滅が発生することで密度分布に不均一性が生じたと考えられる．Fig. 5.6 (b)は氷状態の密度分布を示しており，z 方向の密度分布と同様に氷の結晶化に伴い水分子が周期的に並んでいる様子が現れている．本領域における水分子の密度分布は結晶壁面，アモルファス壁面から離れていることから両壁面間の分布に違いは見られなかった．

シリカ表面に隣接する水の構造を調べるために，Fig. 5.7 (a) に示すように z 軸に対するオイラー角で水分子の配向をパラメータ化した．分子の角度はそれぞれのベクトルを用いて定義され，水の対称軸と z 軸の角を双極子角（Dipole angle），OH ベクトルと z 軸の角度を OH 角（OH angle）とした [109]．Fig. 5.7 (b)，(c)はバルク領域（1.5 < z < 2.0 nm）における水分子の角度の確率分布（P）であり，Fig. 5.7 (d) はマップ中の水分子の典型的な配向を示したものである．氷状態の分布図から水分子は氷結晶の中で 6 つの配向を持つことがわかる．また，Fig. 5.7 (b)，(c)に示した角度分布において氷結晶を形成する 6 つの配向の比率を Fig. 5.7 (e)に示した．この結果から，氷結晶は 6 つの配向をほぼ同じ割合で含んでいることがわかる．

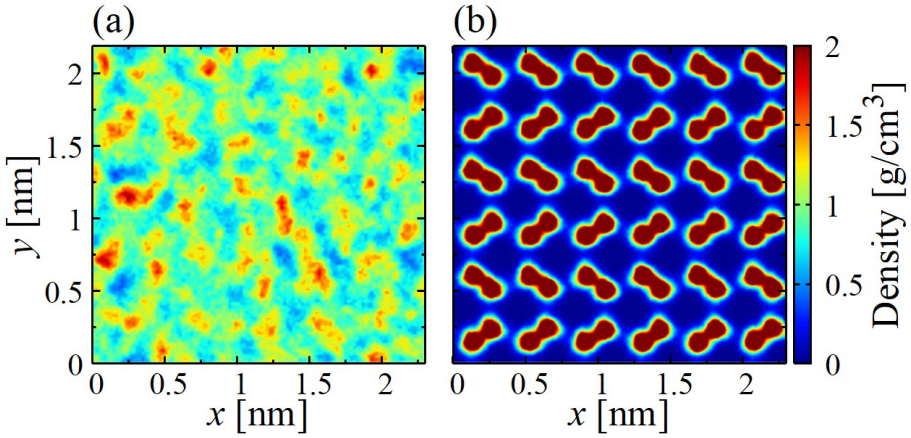


Fig. 5.6 Two-dimensional density maps of water molecules in the area of 1.5 < z < 2.0 nm on the amorphous silica; (a) liquid state at t = 1 ns, and (b) ice state at t = 50 ns. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

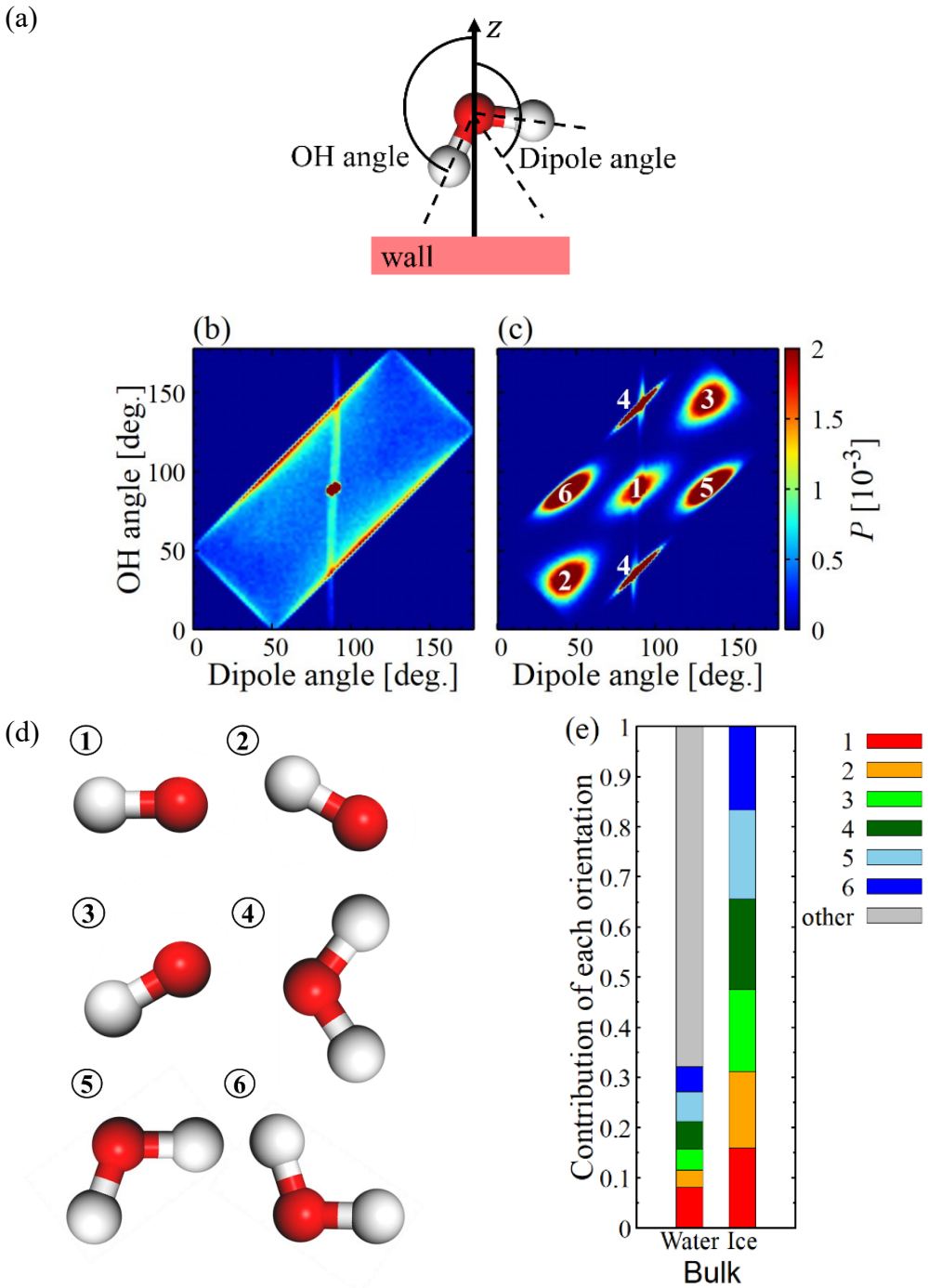


Fig. 5.7 (a) Schematic drawing of OH bond and dipole vector angles. Two-dimensional angular probability mappings of (b) liquid state, (c) ice state of water molecules in the bulk region ($1.5 < z < 2.0$ nm). (d) Six main orientations of water molecules in the bulk ice crystals and the numbers in (c) represent the corresponding areas in the two-dimensional angular probability mapping. (e) Ratio of orientations in the angular probability map. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

5.8 壁面近傍領域における水分子の密度分布と配向

Fig. 5.5 に示した壁面近傍領域 Area (I)，Area (II)の壁面水平方向 *xy* 平面の水密度分布を Fig. 5.8 に示す．Area (I)の密度分布は Fig. 5.8 (a) – (d)であり，密度分布は Fig. 4.8 に示したシラノール基の分布と一致している．密度分布から水分子はシラノール基間に多く存在していることがわかる．これは水分子が異なるシラノール基間で水素結合を形成することで吸着エネルギーを低下させているためである [110]．一方，壁面上の水分子が液体状態時の Area (II)の密度分布に特徴は見られないことからこの領域では水分子はシラノール基の影響を受けていないことがわかる．一方，壁面近傍が凝固している場合の結果，Fig. 5.8 (f)，(h)では密度は液体状態時と比較して不均一な分布を持ち，この傾向はアモルファス壁面上で顕著である．このような不均一な密度分布は氷結晶によるものと考えられ，Area (II)においては壁面の影響と比較して氷結晶の影響が密度分布に強く表れている．

これらの結果から，壁面と凝固界面間に形成される水分子の密度二重層の壁面側の領域はシラノール基の影響により形成され，凝固界面側の領域は氷結晶の影響により形成されていることがわかった．

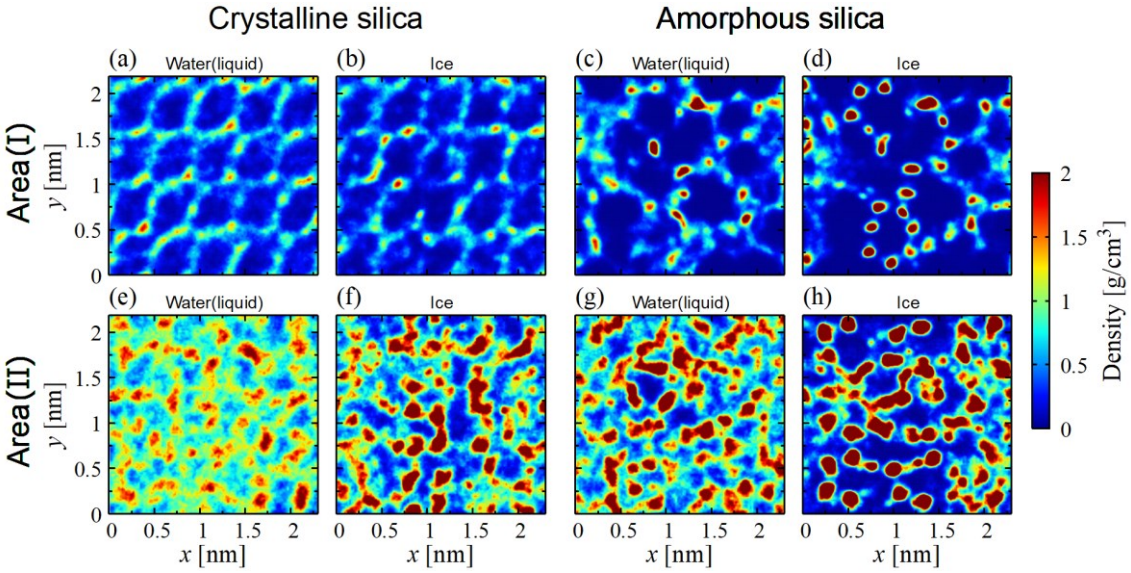


Fig. 5.8 Density maps of water molecules, (a) – (d) in the area (I) and (e) – (h) in the area (II). Areas (I) and (II) represent the density of water molecules present in the $0 < z < 0.52$ nm and $0.52 < z < 0.75$ nm regions, respectively. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

凝固界面接近前後の壁面近傍領域の水分子の配向分布を Fig. 5.9 に，配向分布と氷結晶配向と同じ配向を持つ水分子の比率を Fig. 5.10 に示す．

Area (I)において，結晶面とアモルファス面で共に Fig. 5.7 (d)に示した水分子配向 No. 1 がバルク液体状態よりも増加する．水分子配向 No. 1 の増加はアモルファス壁面と比較して結晶壁面上で顕著である．これは水分子がシラノール基との間に水素結合を形成することが原因であり，表面シラノール基密度が高い結晶壁面上でより多くの水–シラノール基間の水素結合が形成されていることを示している．このような水分子配向の傾向は実験 [35]や計算 [111]による先行研究結果と一致している．

Area (II)において, 液体状態の場合の水分子配向はバルク液体状態とほとんど同等であり，この領域で壁面シラノール基の影響が小さいことを示している．水氷界面接近後は氷結晶と同じ 6 つの配向が増加しており氷結晶の影響が表れている．Fig. 5.4 の結果では本領域は氷結晶が恒久的に形成されないことを示しているが，氷結晶と同等の配向の増加は水氷界面の接近により壁面近傍領域で一時的な氷結晶形成が生じていることを示している．また，氷結晶と同等の配向を持つ水分子の増加は主に配向 No. 2 – 6 の増加によるものであることもわかる．氷結晶配向の増加は Fig. 5.5 の密度変化とも相関しており，氷結晶配向割合が高いアモルファス壁面上では該当領域の密度増加も大きくなっている．

一方，Area (I)においては凝固前後での氷結晶配向の増加はわずかである．これは Area (I)が氷結晶の影響を受けにくく一時的な氷結晶化頻度も低いことを示しており，本領域の水分子構造は氷結晶とは異なることを示唆している．

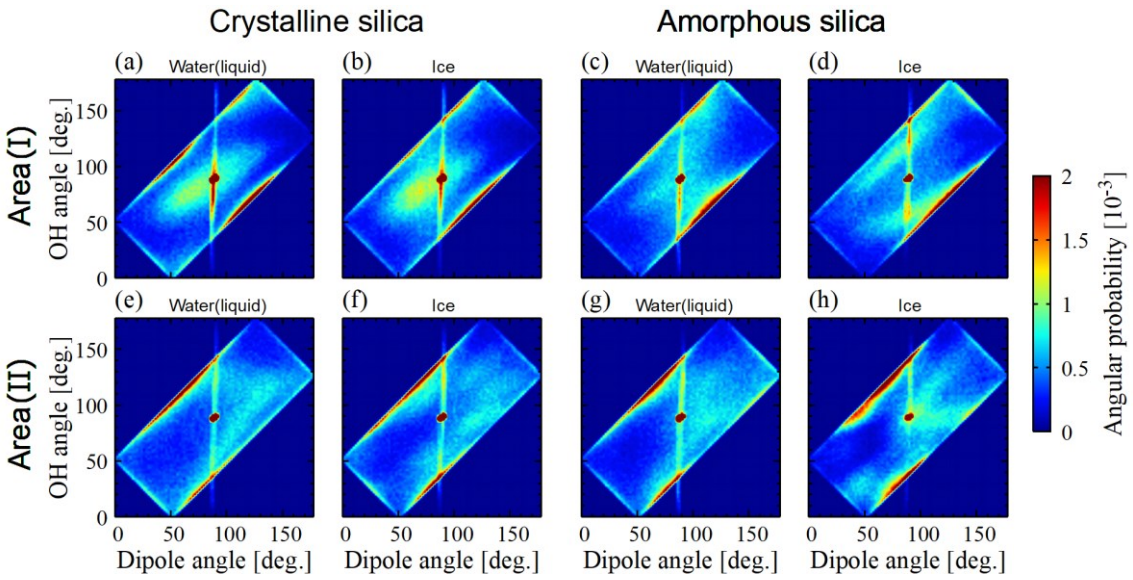


Fig. 5.9 Angular probability of water molecules in (a) – (d) area (I) and (e) – (h) area (II). Areas (I) and (II) represent the density of water molecules present in the $0 < z < 0.52$ nm and $0.52 < z < 0.75$ nm regions, respectively. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

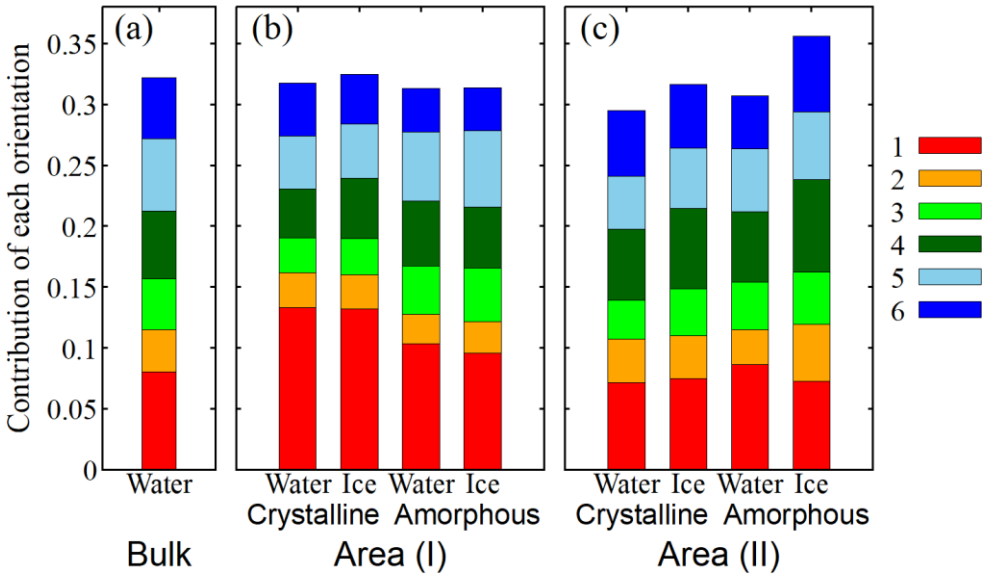


Fig. 5.10 Angular probability ratio of water molecules in (a) bulk, (b) area (I) and (c) area (II). Areas (I) and (II) represent the density of water molecules present in the $0 < z < 0.52$ nm and $0.52 < z < 0.75$ nm regions, respectively. State No. 1 – 6 show the orientation of the water molecules illustrated in Fig. 5.7 (d). Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

5.9 冷却温度が氷壁面間領域の水分子に与える影響

冷却温度を結晶面上（238, 233, 230 K），アモルファス面上（241, 238, 230 K）で変更した場合の Area (I)，Area (II)における水分子の配向を Fig. 5.11 に示す．

Area (II)において，冷却温度の低下とともに氷結晶と同等の配向を持つ水分子の割合が増加しており，その傾向はアモルファス面上で顕著である．このような冷却温度と氷結晶配向の増加の関係は Fig. 5.4 に示した氷壁面間の液体層厚さが冷却温度の低下とともに減少する傾向と一致している．

冷却温度が水分子配向に与える影響を理解するために壁面近傍領域の水分子の密度分布，水分子が持つポテンシャルエネルギー分布を Fig. 5.12 に，凝固前後での水分子配向の差分を Fig. 5.13 に示す．差分マップの配向分布は$P_{\mathrm{Difference}} = P_{\mathrm{Ice}} - P_{\mathrm{Water(liquid)}}$として計算し，ポテンシャルエネルギー（$E_{\mathrm{Potential}}$）は単位原子当たりの値である．氷結晶領域では密度とポテンシャルエネルギーは z 方向に周期的な分布を持ち高密度領域でポテンシャルエネルギーが低下している．高密度領域には負値のポテンシャルエネルギーを持つ水分子 O 原子が

多く存在し，低密度領域は正値のポテンシャルエネルギーを持つ水分子 H 原子が多く存在することを示しており密度と負の相関を持つ分布となる．

Area (II)における冷却温度の低下に伴う密度ピーク強度の増加は結晶面，アモルファス面の両方で見られる．この傾向は Fig. 5.11 (c)，(d)に示した結晶化度の総和の上昇と一致している．Fig. 5.13 の配向差分分布から冷却温度の低下に伴い配向 No. 1 から配向 No. 2 – 6 へ配向が変化していることがわかる．この傾向は冷却温度が低いほど顕著に現れており，氷結晶化によるものと考えられる．Fig. 5.11 (c)，(d)における配向の変化と Fig. 5.13 の配向差分分布の変化傾向は一致しており，Area (II)において水分子は氷結晶と同じ配向を持ちその傾向は冷却温度が低下するほど強くなる．

Area (I)においては密度分布とポテンシャルエネルギーと冷却温度の間に相関は見られない．一方，Fig. 5.13 の配向差分分布においては冷却温度の低下に伴い明確な変化が現れる．冷却温度の低下とともに配向 No. 1 が減少しその周囲の配向が増加する．配向が増加した領域は配向 No. 2 – 6 の領域とも一致せず，水分子は氷結晶と異なる配向を持っていることがわかる．このような氷結晶と同様の構造の配向は Fig. 5.8 (d)で定義した氷結晶の配向と異なるため Fig. 5.13 (a)，(b)の Area (I)の配向に変化が現れず冷却温度依存性が見られない結果となる．しかし，配向差分分布では冷却温度が低下するほど配向分布の差分の偏りが大きくなっており Area (I)においても冷却温度により水分子の構造が変化することがわかる．ここまでの温度領域では Area (I)において氷結晶構造と同等の水分子配向の増加は確認できなかったが，冷却温度に依存し氷と似た構造を持つ水分子が増加することがわかった．密度二重層内では冷却温度の低下に伴い凝固するといった報告がなされており [112]，この結果は同等の傾向を示していると考えられる．

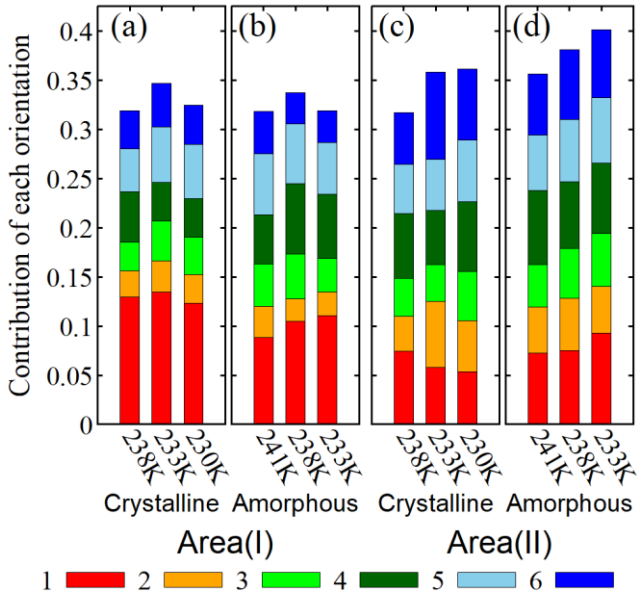


Fig. 5.11 Angular probability ratio of water molecules in (a) bulk, (b) area (I) and (c) area (II). Areas (I) and (II) represent the density of water molecules present in the $0 < z < 0.52$ nm and $0.52 < z < 0.75$ nm regions, respectively. State No. 1-6 show the orientation of the water molecules illustrated in Fig. 5.7 (d). Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

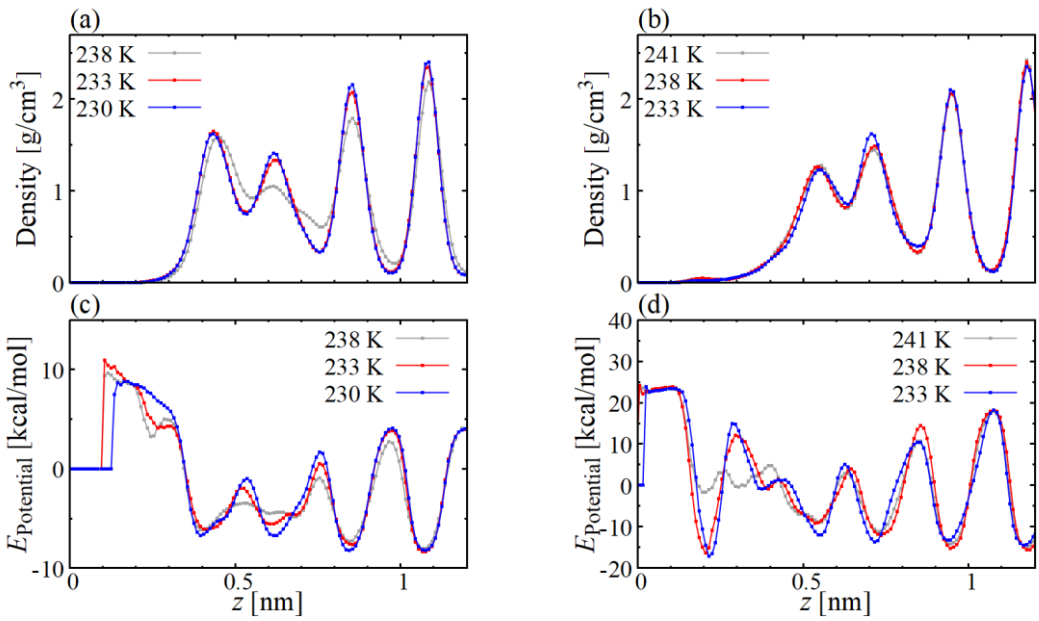


Fig. 5.12 z–direction distribution of density and the per-atom potential energy for each atom at each controlled temperature. (a) and (c) are the results of crystalline surface and (b) and (d) are the results of amorphous surface. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

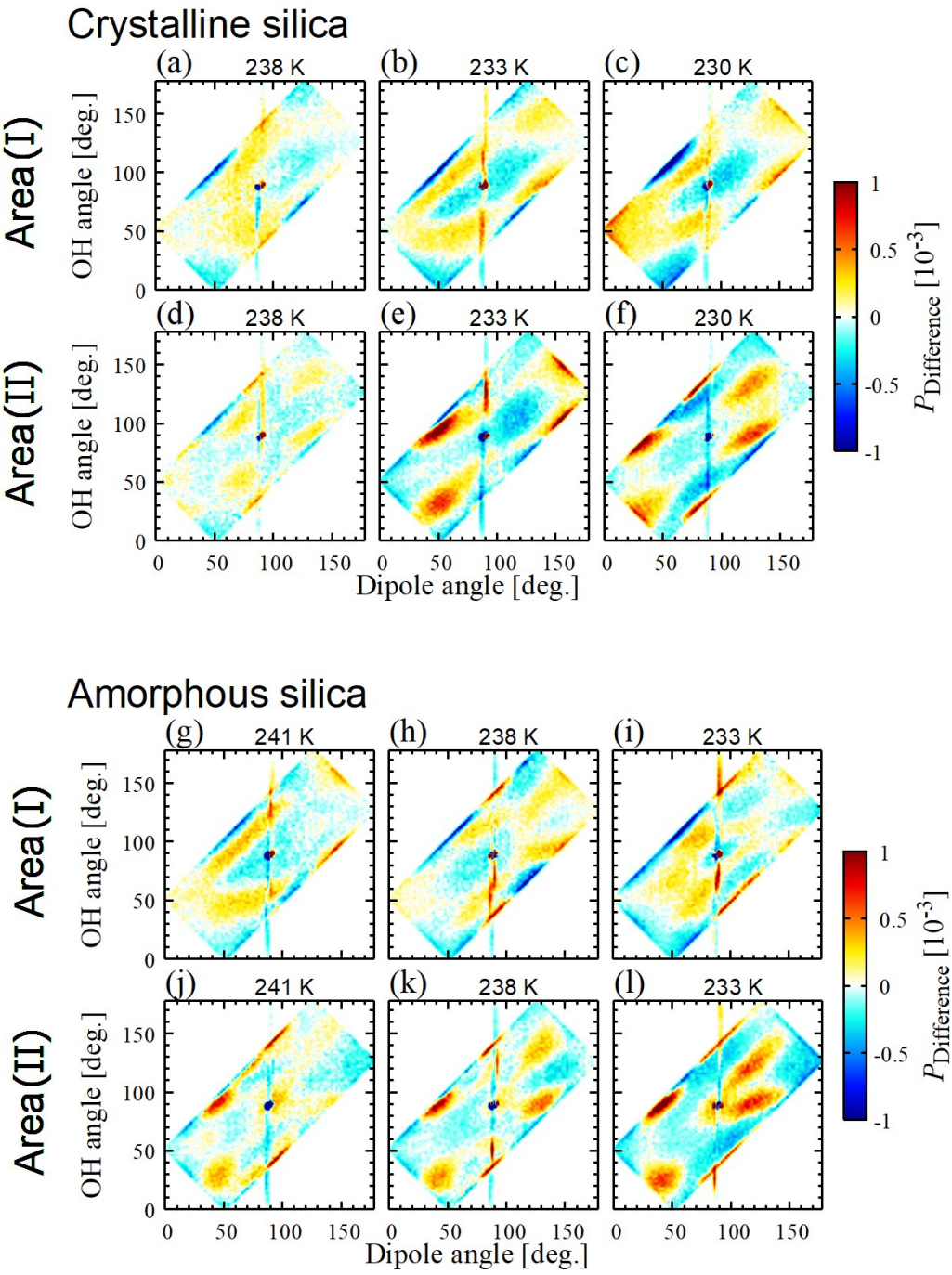


Fig. 5.13 Difference in angular probability before and after the solidification interface contacts the wall surface. Reprinted with permission from S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, J. Phys. Chem. B 125, 9601–9609 (2021). Copyright 2022 American Chemical Society.

5.10 計算系サイズが壁面近傍領域の水分子の状態に与える影響

ここまでの結果は $L_x \times L_y \times L_z$ = 2.20 nm×2.33 nm×7.8 nm の計算系を使用して得たものである．*xy* 方向に周期境界を設けているため理論上壁面水平方向は無限に連なる平面となっているが，分子動力学計算においては計算系サイズが原子挙動に影響を与えることが知られている．前節で得た壁面近傍における水分子の密度分布，配向状態，配向の温度依存性に関して計算系のサイズによらず一貫した結果を得ることができるかどうかを調査した．

計算系は Fig. 5.1 の計算系を *xy* 方向にそれぞれ 2 倍，3 倍したものを使用した．以下，Fig. 5.1 で使用したオリジナルの計算系を case 1, 2 倍した計算系を case 2, 3 倍した計算系を case 3 とする．計算系の詳細を Table 5.1，表面シラノール基の配置を Fig. 5.14，凝固時のスナップショットを Fig. 5.15 に示す．結晶シリカ面は case 1 から 3 で同等のシラノール基配置を持つが，アモルファスシリカ面は全ての場合で異なるランダムなシラノール基配置を持ち，シラノール基密度も異なる. 冷却温度は結晶面の場合で 230 K, アモルファス面の場合で 233 K とした．

結晶面，アモルファス面の全ての場合の壁面近傍の水分子密度分布を Fig. 5.16 に示す．結晶面上では計算系サイズによらず密度は一致した分布を示す．アモルファス面上では壁面近傍の分布が僅かに異なるが，壁面から離れた領域では一致することが確認できる．壁面近傍で密度分布が異なる理由として，シラノール基配置のランダム性とその密度が影響していると考えられる．密度分布は僅かに異なる部分もあるが，前節で定義した密度の二重層領域 Area (I)，Area (II)の幅は全ての場合で一致していることから，密度分布に関して計算系サイズの影響によらず一貫した結果が得られていると判断した．

密度の二重層領域 Area (I)，Area (II)に存在する水分子の配向を Fig. 5.17 に示す．Area (I)における水分子配向は結晶面，アモルファス面の両方で計算領域サイズによらずおおよそ一定の値を示す．Area (II)においてはアモルファス面では計算系サイズによらずおおよそ一定値であるが結晶面では変化が見られる．しかし，Area (I)と比較して Area (II)で氷結晶配向を持つ水分子割合が増加するという傾向は全ての計算系サイズで確認できることから一貫して得られる傾向であると考えられる．

Fig. 5.18 に冷却温度と Area (I)，Area (II)における水分子配向の関係と計算系サイズ case 1，case 2 について調査した結果を示す．冷却温度は結晶面の場合で 238，230 K を，アモルファス面の場合で 241，233 K のそれぞれ 2 種類ずつ計算を実施した．また，case 3 については計算負荷の観点から複数の温度での計算は実施していない．前節で示した，Area (II)において冷却温度が低下するほど氷結晶と同じ配向を持つ水分子が増加する傾向は case 2 の結晶面とアモルファス面の両方の場合で確認できた．また，Area (I)の水分子配向は冷却温度によらずほとんど変化しないことも case 2 において確認できた．

この結果から，前節で得られた密度，水分子配向に関する結果は計算領域の影響によらず現れる結果であり一貫性のあるものと考えられる．

Table 5.1 Details of the simulations of each simulation box size.

		case 1 (original size)	case 2 (doubled size)	case 3 (tripled size)
Simulation box size	[nm]	2.33×2.2×12.3	4.66×4.4×12.3	6.99×6.6×12.3
Number of atoms	Crystalline	4220	16880	37980
	Amorphous	4616	16698	37571
Density of silanol groups [nm^{-2}]	Crystalline	7.9	7.9	7.9
	Amorphous	4.6	3.9	4.2

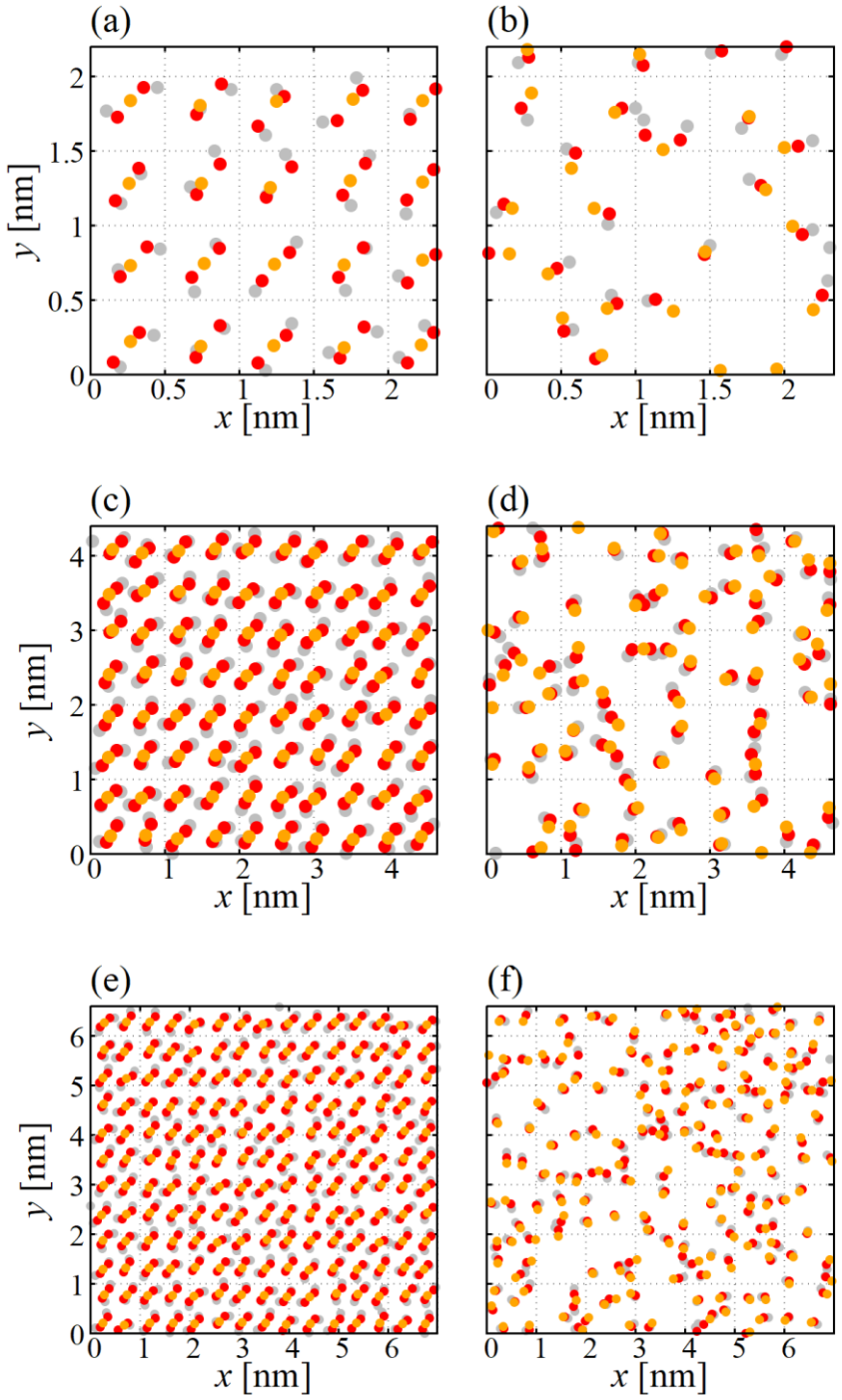
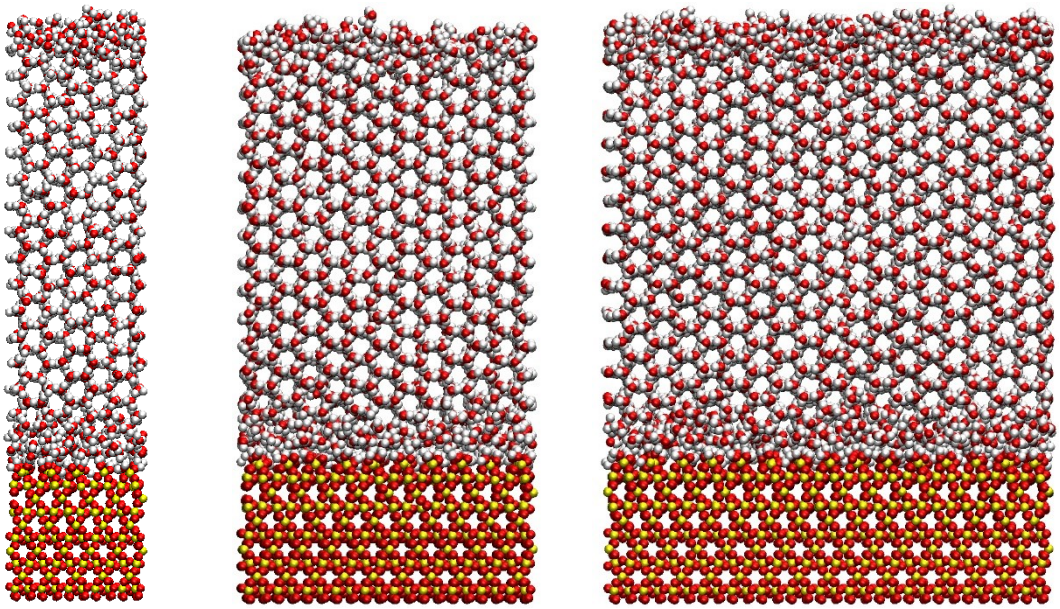
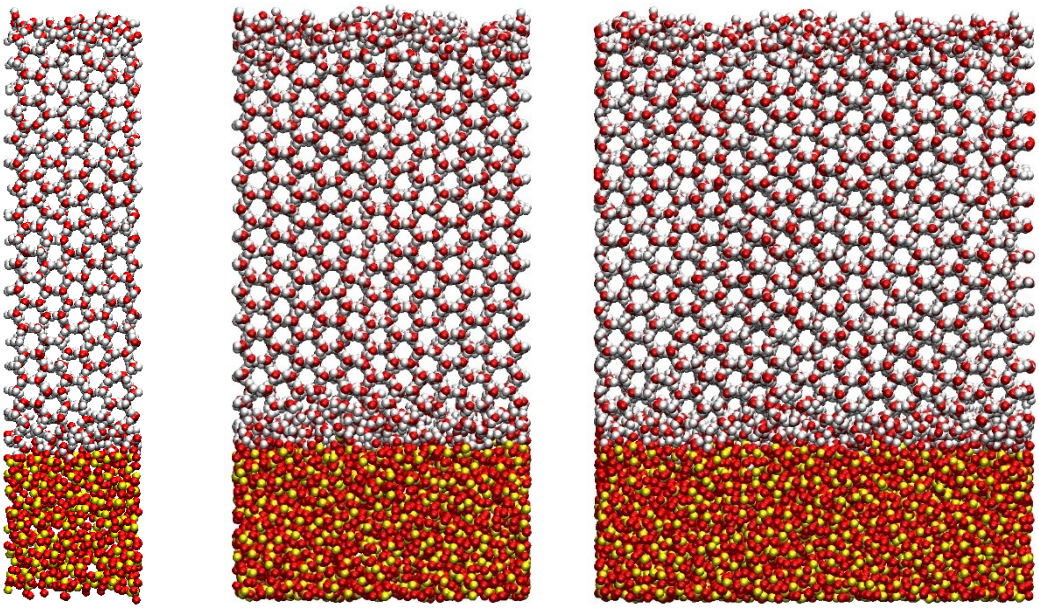


Fig. 5.14 Top view of silicon atoms (orange circle), oxygen atoms (red), and hydrogen atoms (gray) in the silanol group on the silica wall surface for crystalline (a), (c), (e) and amorphous (b), (d), (f). (a) and (b) are the original size of the simulation box as case 1, and (c) and (d) are the 2 times enlarged model as case 2, and (e) and (f) are 3 times enlarged model as case 3 in the *x* and *y* direction from the original simulation box, respectively.



Case 1 Case 2 Case 3

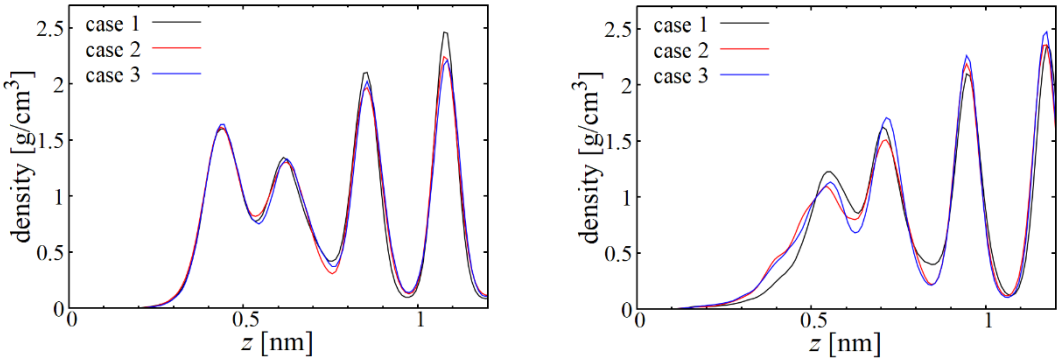
(a) Crystalline silica



Case 1 Case 2 Case 3

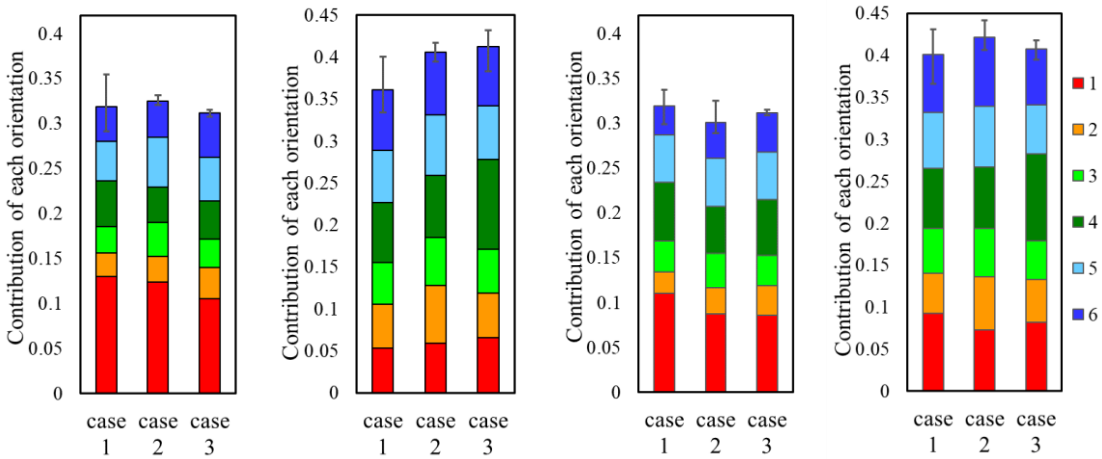
(b) Amorphous silica

Fig. 5.15 Snapshots of each size of the simulation box. (a) crystalline silica and (b) amorphous silica.



(a) Crystalline silica (b) Amorphous silica

Fig. 5.16 Density profiles of water molecules in the vicinity of the wall in cases 1–3.



Area (I) Area (II) Area (I) Area (II)

(a) Crystalline silica (b) Amorphous silica

Fig. 5.17 Angular probability ratio of water molecules in cases 1–3.

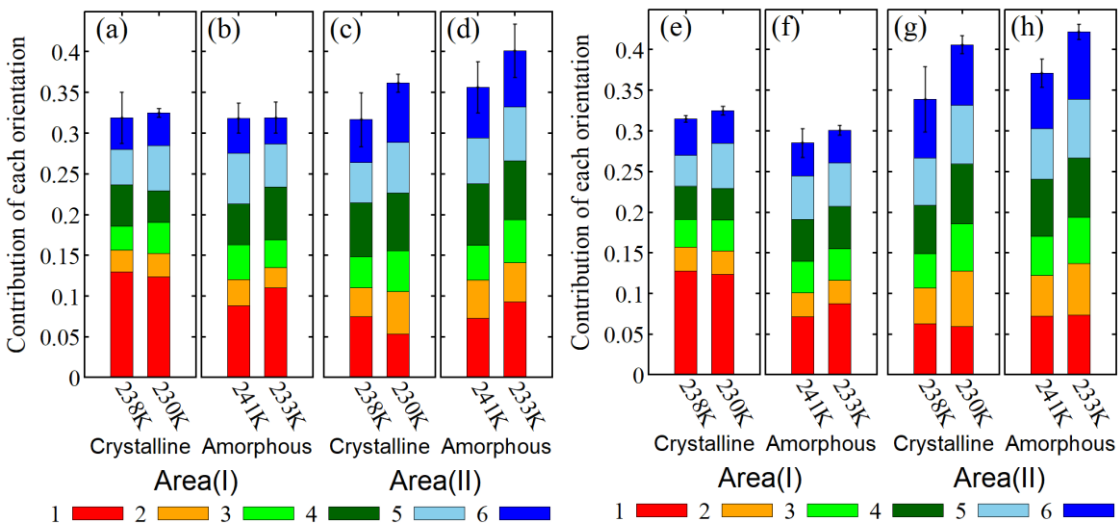


Fig. 5.18 Angular probability ratio of water molecules in case 1 ((a) – (d)) and case 2 ((e) – (h)).

5.11 冷却温度と壁面近傍の凝固状態の関係

前節で冷却温度が壁面近傍の水分子の密度と配向に及ぼす影響について議論した．本節ではより幅広い冷却温度において壁面近傍の水分子密度，運動エネルギー，ポテンシャルエネルギー，壁面と水分子間で形成される水素結合，その水素結合の維持時間，凝固界面と壁面間の QLL 厚さとの関係について調査する．結晶面とアモルファス面において調査を行った温度の一覧を Table 5.2 に示す.

Fig. 5.21 に一部の冷却温度における水分子の壁面垂直方向密度分布を示す．結晶面，アモルファス面共に冷却温度によらず壁面近傍に二重層を持つような密度分布を示す．結晶面で過冷却度が 3 K の場合のみ密度の二重層が現れていないが，これは前節で述べた通り過冷却度が小さいためである．前節で定義した密度の二重層領域 Area (I)，Area (II)の分布は冷却温度毎にわずかに異なるが，z 方向の範囲はすべての場合で $z < 0.75$ nm 近傍となっており，それより壁面から離れた領域では冷却温度によらず一様に凝固していると考えられる．今回は Area (I)と(II)を合わせた領域を壁面近傍領域とし，該当領域に存在する水分子の特性を調査する．調査の方法として，各冷却温度において凝固界面が壁面近傍に存在する時間帯から任意の時間の座標位置を 3 つ取り出し，それぞれの原子配置を初期配置として 1.0 ns 間の計算を実施し水分子と壁面構成原子のポテンシャルエネルギー，運動エネルギー，密度分布，原子座標位置のデータを取得する．以下で示すグラフの値は 1 ns×3 の平均値を示しており，エラーバーは最大値と最小値を示している．

壁面近傍領域の水分子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを Fig. 5.22 に，壁面シラノール基とシラノール基が修飾されている Si 原子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを Fig. 5.23 に示す．ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーは検査領域内の水分子や壁面構成原子が持つ値の総和を示している．Fig. 5.22 に示した水分子のポテンシャル

Table 5.2 List of cooling temperatures.

Crystalline [K]		Amorphous [K]	
Temperature	Degree of supercooling	Temperature	Degree of supercooling
238	3	241	3
218	23	220	24
208	33	211	33
203	38	206	38
200	41	203	41
198	43	201	43
192	49	196	48
188	53	191	53
178	63	181	63
168	73	171	73
158	83	161	83
154	87	157	87
148	93	151	93

エネルギーは過冷却度が 40 K 付近で減少している．この原因は過冷却度に対する水分子の挙動の変化により説明でき，氷と気体の固気界面で過冷却度 40 K 付近で水分子が水素結合を最大にするような挙動によりポテンシャルエネルギーが低下し，更に高い過冷却度では水分子は氷結晶化を優先するためポテンシャルエネルギーが増加することが報告されている [112]．シリカ壁面上での凝固界面に対しても同様の傾向が表れていると考えられ，シラノール基密度が低いアモルファス平面上では壁面の影響が弱くなるため水分子特有のポテンシャルエネルギーの変化が顕著に表れていると考えられる．Fig. 5.23 の壁面のポテンシャルエネルギーについても水分子の影響を受けて過冷却度 40 K 付近で低下が見られる．運動エネルギーに関しては水分子，壁面共に温度の低下に伴い減少する傾向が得られた．

Fig. 5.24 (a)に壁面近傍領域（Area (I)と Area (II)を合わせた領域）に存在する水分子のうち壁面と水素結合を形成する割合を，Fig. 5.24 (a)で示した水素結合のうち形成時間が 0.01 ns を超える水素結合の割合を Fig. 5.24 (b)に示す．過冷却度 40 K で水素結合数の増加と，水素結合形成時間の長期化を示す結果が得られた．水素結合の増加はポテンシャルエネルギーの低下につながることから，Fig. 5.22，5.23 に示したポテンシャルエネルギーの変化と同等の結果となることが確認できた．

Fig. 5.24 (c)に凝固界面と壁面間の距離（擬似液体層厚さ）を示す．過冷却度の増加に伴い擬似液体層厚さが減少していることがわかる．実験による先行研究では高い過冷却度では擬似液体層厚さが零になると報告している例 [28]があり，分子動力学シミュレーションでも氷の固気界面では表面まで水分子が結晶化することが報告されている [112]．しかし，今回の計算結果では過冷却度によらず擬似液体層は存在していることがわかった．壁面上の凝固においても水分子は先行研究と同様の温度依存性を示しているが，壁面の存在により氷結晶化が妨げられ高い過冷却度領域でも擬似液体層が残ったと考えられる．

Fig. 5.24 (d)に前節で示した氷結晶と同じ配向を持つ水分子の割合を示す．結晶面，アモルファス面で水素結合とポテンシャルエネルギーの傾向と同様の過冷却度 40 K 付近で氷結晶化が進行していることを示す結果が得られたが，結晶面に関してはその傾向が弱い．

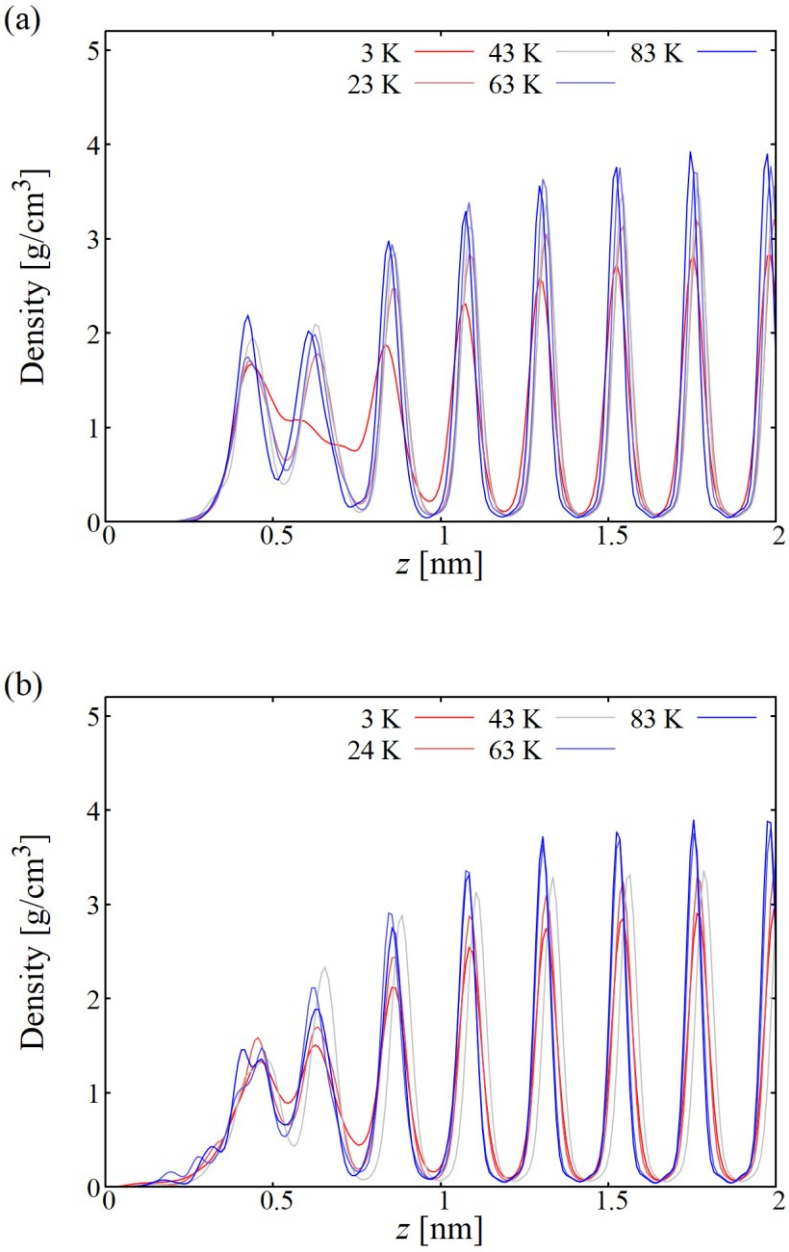


Fig. 5.21 Density profile of water molecules in the *z*–direction at each degree of supercooling; (a) crystalline and (b) amorphous silica surface.

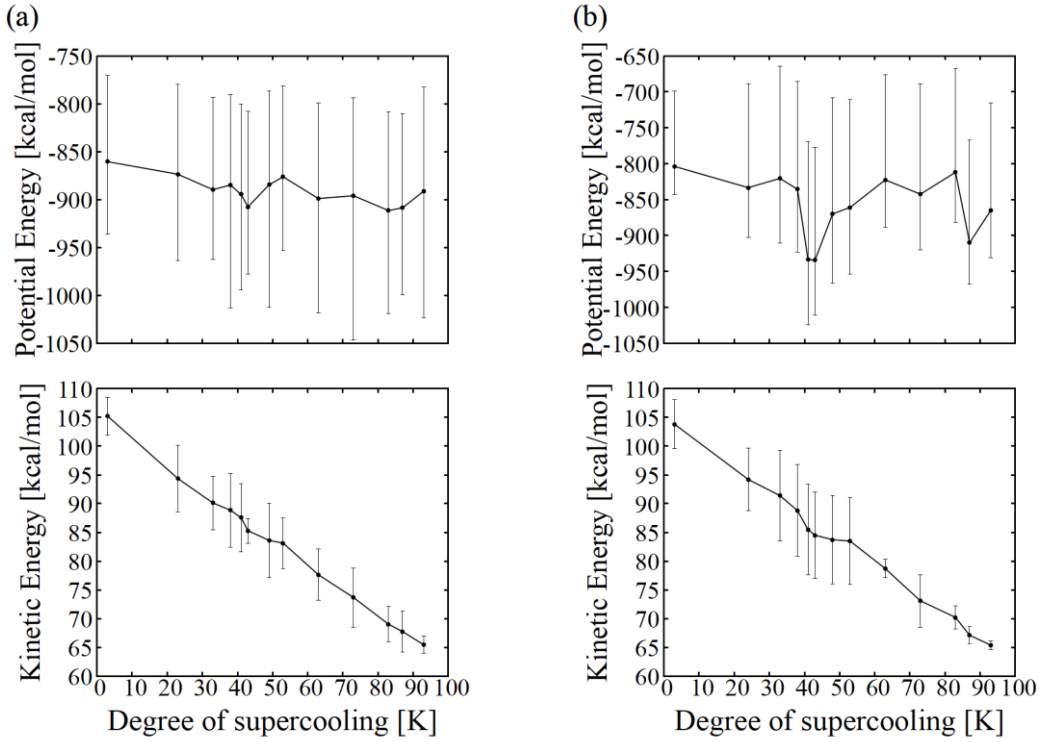


Fig. 5.22 Potential and kinetic energy of water molecules in the vicinity of the wall surface at each degree of supercooling; (a) crystalline and (b) amorphous silica surface.

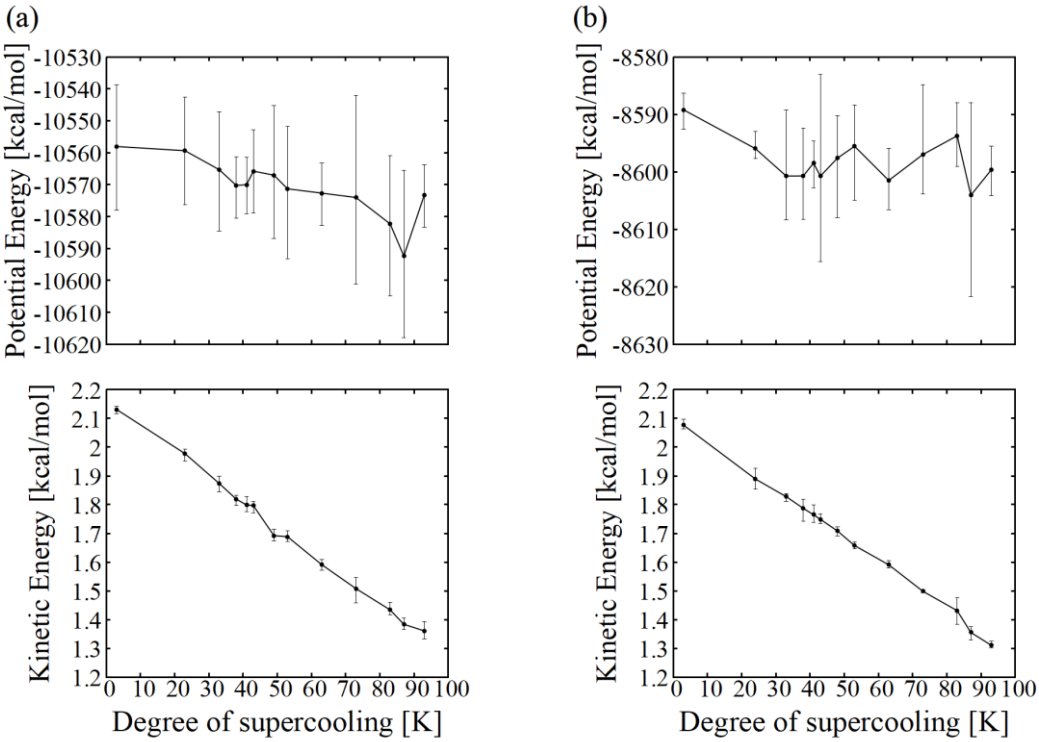


Fig. 5.23 Potential and kinetic energy of wall silanol groups at each degree of supercooling; (a) crystalline and (b) amorphous silica surface.

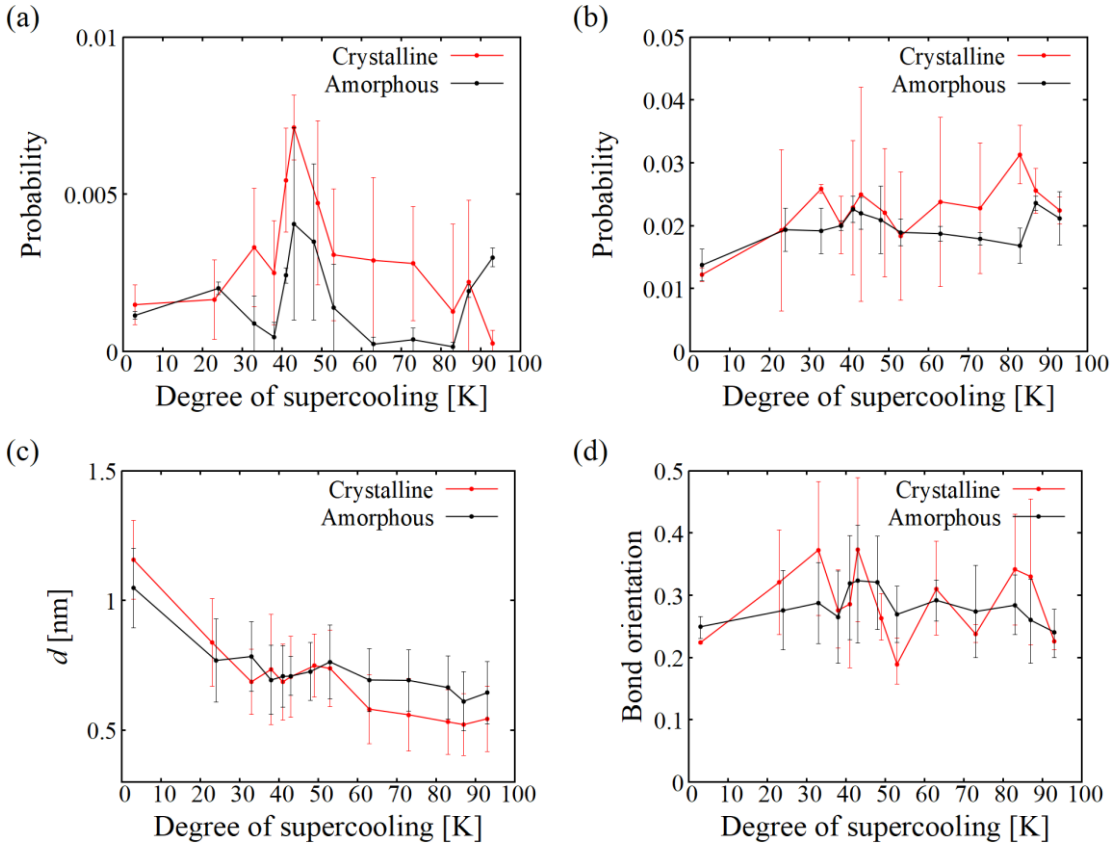


Fig. 5.24 (a) Probability of water molecules in the near wall region that have hydrogen bonds between the silanol group and other water molecules. (b) probability of water molecules with a hydrogen bond formation time larger than 0.01 ns in (a). (c) thickness of QLL. (d) Angular probability of water molecules with the same orientation as ice crystals.

5.12 表面粗さと壁面近傍の凝固状態の関係

第 4 章で作成した表面粗さの異なるアモルファス面上での凝固について調査した結果について述べる．表面粗さの異なるアモルファス壁面は 4.5 節に示した通り，表面粗さを調整するためにアモルファスシリカ表面の SiO_2 ユニットを削除する必要があり，SiO_2 ユニットをランダムに削除した際にできた複数の壁面モデルである．

Table 4.5 に示した結晶シリカ壁面と 7 種類のアモルファス壁面の壁面近傍の水分子の密度分布はおおよそ 2 つの密度ピークを持つ分布となることを確認した．各壁面上の密度分布は付録 A に記載した．

各壁面近傍領域（Area (I)と Area (II)を合わせた領域）に存在する水分子のうち壁面と水素結合を形成する割合を Fig. 5.25 (a)に，(b)に(a)で示した水素結合のうち形成時間が 0.01 ns を超える水素結合の割合を示す. Fig. 5.25 (c)に凝固界面と壁面間の距離（擬似液体層厚さ）を，

Fig. 5.25 (d)に前節で示した氷結晶と同じ配向を持つ水分子の割合を示す.

今回調査した 4 つの指標において表面粗さと明確な相関は見られなかった．アモルファス面上での水分子の挙動に対しては表面粗さよりも OH 基配置が影響していると考えられ，調査した各指標における変化は配置のランダム性に依存していると考えられる．結晶面とアモルファス面における OH 基配置の差が凝固に与える影響については第 6 章で議論するが，アモルファス面上ランダムな OH 基の配置に対しては OH 基配置のランダム性を定量的に表す指標がないことなどからこれ以上の調査ができなかった．しかし，今回調査した表面粗さの範囲内では壁面上での水分子の状態に大きな差異が認められなかったことから，第 6 章では本章で使用した壁面（Table 4.5 Amorphous case 1）を用いることとした．理由として，Amorphous case 1 以外の壁面は表面粗さを調節するために SiO_2 ユニットをランダムに削除する操作を加えている．Amorphous case 1 ではこのような人為的な操作を加えていないことから，計算に使用した Tersoff ポテンシャルが表す物性を最も再現できていると考えられる．上記理由より計算モデルとしての妥当性が高い Amorphous case 1 を第 6 章でも使用することとした．

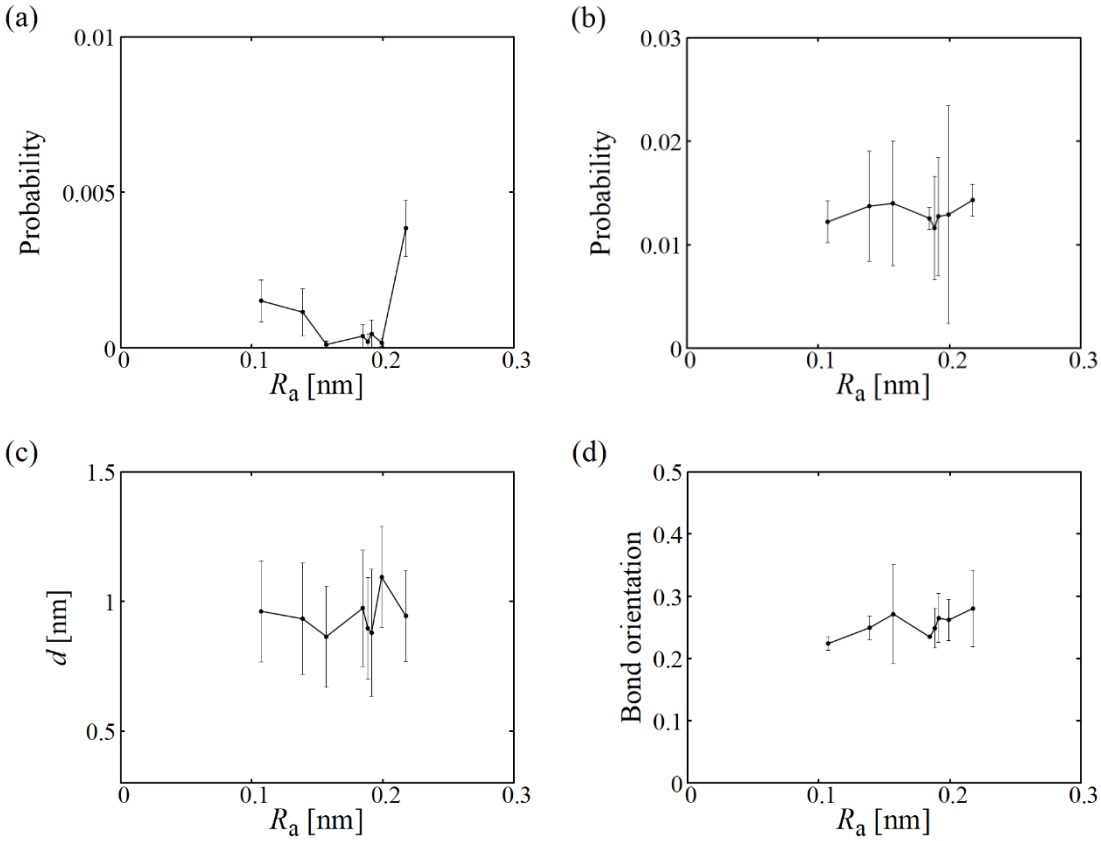


Fig. 5.25 (a) Probability of water molecules in the near wall region that have hydrogen bonds between the silanol group and other water molecules. (b) probability of water molecules with a hydrogen bond formation time larger than 0.01 ns in (a). (c) thickness of QLL. (d) Angular probability of water molecules with the same orientation as ice crystals.

5.13 まとめ

結晶シリカ面，アモルファスシリカ面上での凝固過程のシミュレーションを実施し以下の結果を得た．

シリカ壁面近傍の水分子は水（液体）状態と氷（固体）状態で壁面シラノール基の影響を受けた密度分布と配向を持ち，その影響はシラノール基密度が高い結晶シリカ壁面上で顕著であることがわかった．

氷の凝固界面とシリカの界面間にある層では，水分子は一時的な結晶化と融解を起こし恒久的な氷の結晶化は生じない．このシリカ–凝固界面間の液体層の厚さは，実験的に得られた QLL 厚さとおおよそ一致する．この層には 2 つの密度ピークが現れ，ピークの強度と分布はシラノール基密度と過冷却の程度に影響される．密度の二重層のピークはポテンシャルエネルギーの分布から水分子の O 原子が多く存在していることがわかり，凝固界面側のピークは氷結晶化の影響を受けて，壁面側のピークは壁面シラノール基の影響を受けて形成されていることがわかった．

水分子は密度の二重層内で結晶化と融解を繰り返しており，一時的な氷の結晶化は密度の二重層の氷結晶側で頻繁に生じていることがわかった．さらに，このような一時的な氷結晶化は結晶シリカ面と比較してアモルファスシリカ表面でより頻繁に起こっていることがわかった．水分子の密度と配向の結果からは，壁面上のシラノール基の密度とシラノール基からの距離が氷の結晶化に影響を与えることがわかった．また，温度が低いほど層内で氷の結晶化が進行し，アモルファス壁面上でその傾向が顕著であることが確認された．さらに，密度の二重層の氷界面側の領域では水分子配向は氷結晶と同じであり，密度二重層の壁面側の領域の水分子は氷結晶と同一ではないが近い構造であることがわかった．

冷却温度の影響を調査した結果から，過冷却度約 40 K で水素結合数と形成時間の増加とそれに伴うポテンシャルエネルギーの低下を確認した．また，この傾向が氷の固気界面において水分子が形成する水素結合と冷却温度の関係と一致することがわかった．

アモルファスシリカ壁面と壁面近傍の水分子状態を調査した結果から，アモルファスシリカ壁面の表面粗さと壁面近傍の凝固状態に一貫した傾向は確認できなかった．今回調査した表面粗さ範囲では壁面近傍での凝固現象に対する影響は無視できると判断し，第 6 章で使用するアモルファス壁面を決定した．

第 6 章

凝固界面からシリカ壁面に作用する微視的な力の描像

6.1 はじめに

凝固現象を利用した半導体洗浄工程における半導体構造物の倒壊や微細なパーティクル除去のメカニズムを解明するためには凝固界面から壁面に作用する微視的な力を調査し，力の発生要因を明らかにする必要がある．ナノメートルスケールにおいて，分子動力学法を用いて Pt などの理想的な平滑壁面に対して凝固界面から作用する力について調査した先行研究はあるが [18, 57]，半導体デバイス表面に即したシリカ壁面に凝固界面から作用する力について調査した研究例はない．また，ナノメートルスケールにおいて原子・分子間に作用する力はランダム力が支配的であり，凝固界面により壁面に作用する力の変化を見るためには適切に空間的・時間的に平均化された力を見る必要がある．

本章では，凝固界面からシリカ壁面に作用する微視的な力とその発生要因を明らかにすることを目的として，水分子から壁面に作用する力の時間変化と凝固過程の関係を調査した．そのために第 5 章で用いた結晶シリカ平面とアモルファスシリカ平面，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非平衡分子動力学シミュレーションを実施した．

各壁面上で凝固界面を壁面方向に成長・接触させる過程において，水分子から壁面に作用する力の時間変化の周波数特性を明らかにすることで凝固界面が壁面に対して影響を与える力の周波数帯を明らかにした．得られた周波数情報から力を時間的に平均化し，平均化した力と水分子と壁面間に形成される水素結合とその維持時間を比較し相関していることを示した．凝固により変化する力，水素結合数，水素結合維持時間がそれぞれ相関していることを示すとともに，凝固による力の発生が水素結合の変化によるものであることを明らかにした．また，凝固による力の変化が壁面の不均一性と関係していることを明らかにした．

本章では初めに，計算系と計算手順について述べた後，シリカの結晶壁面，アモルファス平面，構造物を有するアモルファス平面上での凝固状態について前述の調査した結果を述べる．

6.2 計算モデル

本章では結晶シリカ平面，アモルファスシリカ平面の計算系として第 5 章で使用した系を使用した．アモルファス壁面上に構造物を有する場合の壁面として Fig. 6.1 に示す形状を用いた．構造物は奥行き y 方向に続く構造となっている．このように一方向に溝がある構造はスリット構造と呼ばれ，半導体配線における基本的な構造の一つとなっている．洗浄工程における性能テストのためにテストパターンを用いた評価が行われるが，そのテストパターンの一つとして用いられることが多い．また，乾燥過程の気液界面による構造物の倒壊もスリット構造において議論されることが多い．さらに，構造物を壁面上に異物が存在する場合の壁面の不均一性とみなすこともできることから，今回使用したスリット構造において構造物近傍の凝固状態と凝固界面から壁面に作用する力を明らかにすることは，凝固を使用した半導体洗浄プロセスにおける構造物倒壊や微粒子除去の解明につながると考えられる．

スリット構造の作成は第 4 章に示したアモルファスシリカ壁面の作成手順と同等の手順で行った．5000 K にアニールしアモファス壁面を作成した後にスリット構造の高さ，幅，間隔がそれぞれ 2.0 nm となるように SiO_2 原子を削除した．その後表面緩和のため 800 K のアニールを行い，最後に表面の未結合手にシラノール基を修飾した．

水氷共存系は前節まで用いていた系を x 方向に 2 倍した系を使用した．2448 個の水分子で構成される氷結晶を $L_x \times L_y \times L_z$ = 4.40 nm×2.33 nm×7.80 nm の系に配置し以下の計算手順で水氷共存系を作成した．最初に系全体の温度と圧力を Nosé–Hoover 法を用いて 220 K, 1 atm に制御し 1 ns 間計算を行った．次に液体領域を設けるため，z 方向に領域を二分割し壁面と接する側の領域を 300 K，反対側の領域を 1 K で速度スケーリング法を用いて制御し 1 ns 間の計算を行った．最後に系全体を Nosé–Hoover 法により 220 K に制御し 1 ns 間計算を行った．氷結晶構造は I_h とし，水氷界面の結晶面方位は$\{11\bar{2}0\}$面とした．

上記手順で作成したシリカ壁面上に水氷共存系を配置し，氷領域の上に z 方向に約 2.0 nm の真空領域を設定し，壁面表面位置を z 方向の原点とした．計算系のサイズは $L_x \times L_y \times L_z$ = 4.40 nm×2.33 nm×12.3 nm とした．xy 方向は周期境界条件，z 方向の上側は鏡面境界条件を適用した．スリット構造を含まない平面領域を z 方向に 4 分割し壁面最下部を固定層，その上の領域をファントム分子層とし Langevin 法を用いた壁面の温度制御のための層とした．

凝固過程計算の初期状態と凝固過程の計算後のスナップショットを Fig. 6.2 に示す．

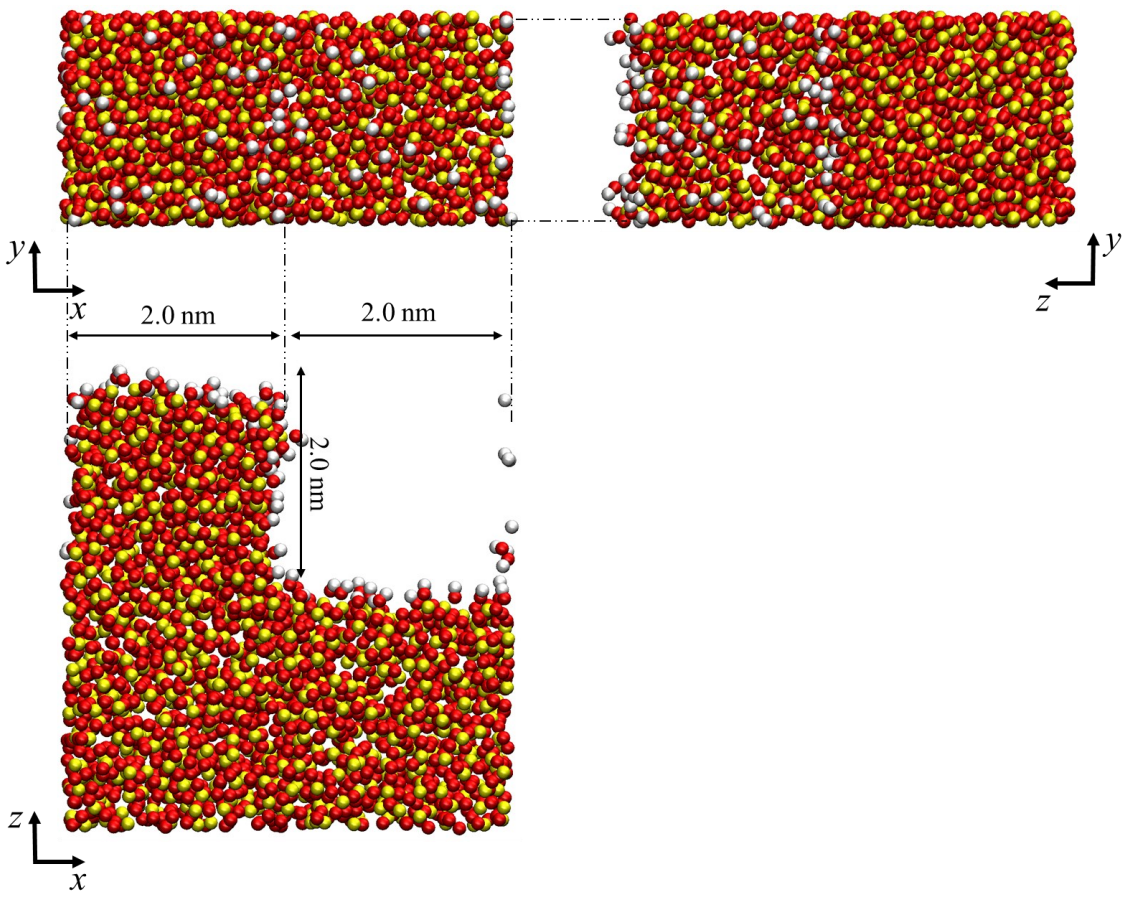
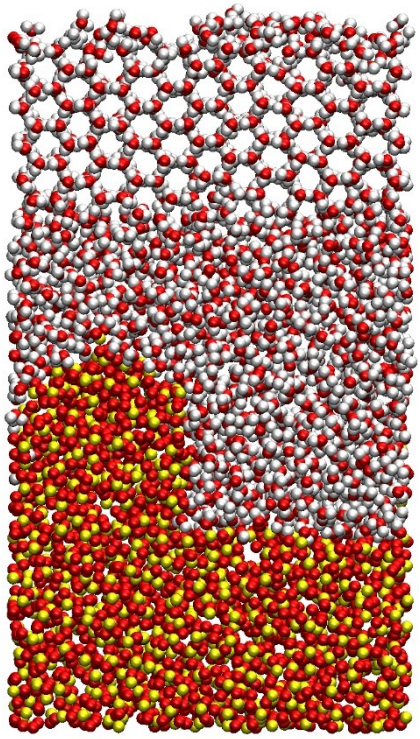
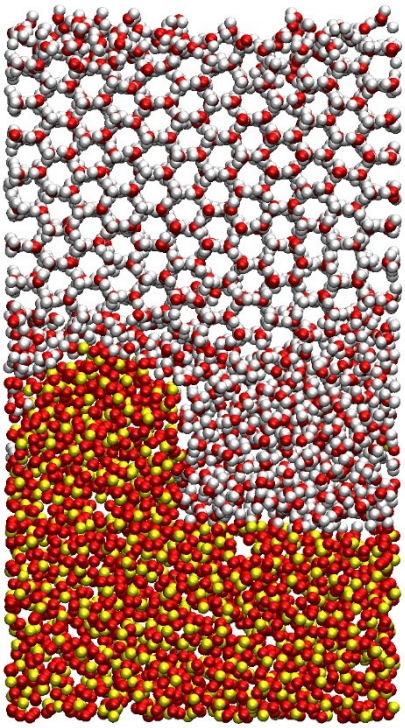


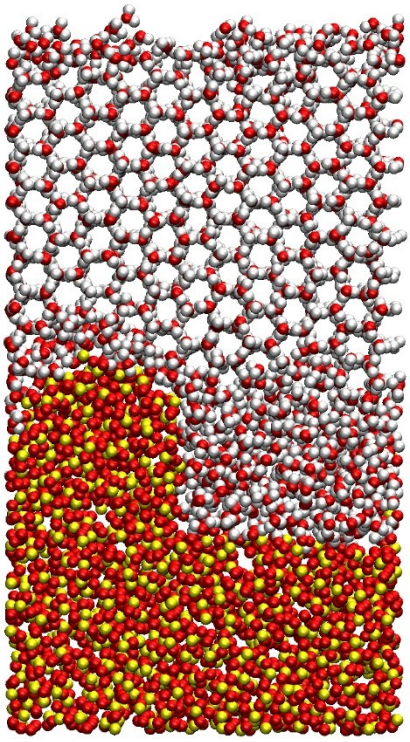
Fig. 6.1 Top and side view of amorphous silica wall with slit structure.



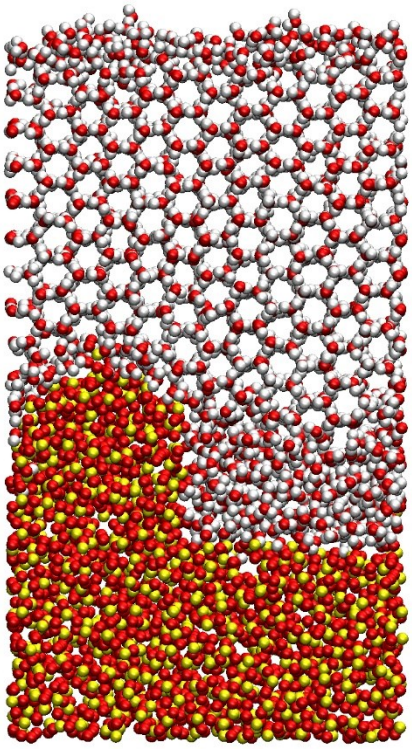
(a) t = 0 ns



(b) t = 25 ns



(c) t = 50 ns



(d) t = 100 ns

Fig. 6.2 Snapshots of the solidification process at t = 0 to 100 ns.

6.3 計算手順

凝固界面を壁面方向に成長させるための計算手順を以下に示す．結晶シリカ平面とアモルファスシリカ平面は Fig. 5.1 に，構造物を有する壁面は Fig. 6.2 に示した計算系全体の温度を Nosé–Hoover 法を用いて 1 K から任意の温度まで 1 ns 間で上昇させた後，温度制御を外し 1 ns 間の緩和計算を行った．その後，Fig. 3.1 に示した氷結晶領域内に設けた冷却領域（$7.0 < z < 8.0$ nm）を速度スケーリング法を用いて任意の制御温度に制御することで氷結晶を壁面方向に成長させた．壁面の温度は計算系の制御温度と同等とし，壁面ファントム分子層を Langevin 法を用いて温度制御した．

6.4 計算系内の状態

Fig. 6.2 の構造物を有する壁面系における融点を調査した結果を Fig. 6.3 に示す．Fig. 6.3 は系の全エネルギーの時間変化を示しており，全エネルギーが増加した場合に融解，減少した場合に凝固界面が成長していることを示している．245 K で全エネルギーが増加，240 K でわずかに減少しており構造物を有する壁面系における融点は 240 – 245 K の温度範囲内であることがわかった．233 K では全エネルギーが減少しており凝固が生じていることがわかる．以降の計算において構造物を有する系における冷却温度は 233 K とした．

6.5 凝固過程と壁面に作用する力の時間変化

結晶，アモルファス，構造物ありの各シリカ壁面上での凝固過程を評価するにあたり，結晶とアモルファスの各シリカ平面の冷却温度は前章と同等温度（結晶シリカ平面：238 K，アモルファスシリカ平面：241 K）とし，構造物を有する壁面の場合の冷却温度を 233 K とした．

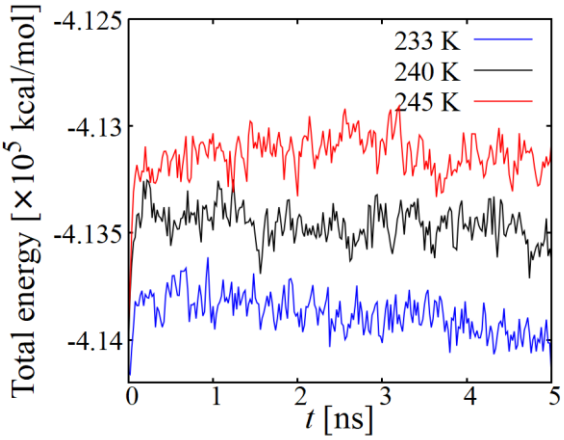


Fig. 6.3 Time evolution of the total energy at each controlled temperature.

各壁面上で凝固過程を 100 ns 計算した場合の凝固界面の成長を Fig. 6.4 に示す．なお，凝固界面の判定には 5.5 節で述べた原子の座標位置より水素結合を幾何学条件により判定する方法を用いた．

Fig. 6.4 (a)，(b)に示した結晶平面とアモルファス平面上での凝固界面の成長過程から，両壁面上では結晶成長速度は同等であり $t = 20$ ns 付近で壁面に到達し，その後凝固界面は約 1 nm の位置で揺らいでいる．構造物を有する系では計算開始直後（$0 < t < 10$ ns）の凝固界面の成長速度は平面上の計算系と同等であるが，以降の成長速度は緩やかになる．これは，計算開始直後（$0 < t < 10$ ns）では構造物上部のバルク液体領域内での成長速度であるのに対して，以降の時間帯では構造物付近や構造物間の成長速度となるためと考えられる．平面系の過冷却度（3 K）と比較して構造物を有する系の過冷却度（7 K）は大きいが，凝固界面の成長速度が同等であることから壁面近傍の凝固現象についてはほぼ同等の冷却条件下で計算できていると判断した．凝固界面は構造物上間 $d = 2.2$ nm 付近に到達後に揺らいでいる．構造物間領域の水分子は凝固せず液体状態を保っており，構造物入口付近で凝固界面は揺らいでいるためである．構造物付近での凝固界面の状態は Fig. 6.2 (c)，(d)に示したスナップショットに近い状態が繰り返し発生する．

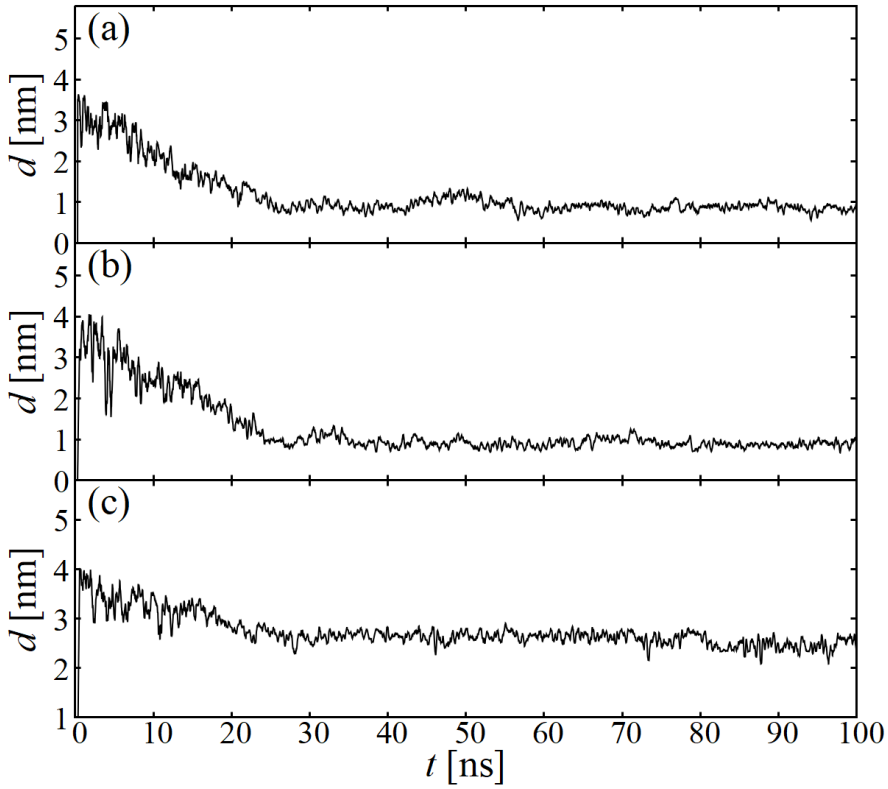


Fig. 6.4 Time evolution of minimum z position of an ice crystal; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) amorphous silica with structure.

凝固界面が構造物に与える影響を詳細に調査するため，構造物を有する系内の領域を Fig. 6.5 に示すように局所の検査領域に分割した．各検査領域は以下の通りである．領域 $\mathrm{Wall_{total}}$ は壁面領域全て，領域 $\mathrm{Wall_{slit}}$ は幅 2.0 nm の構造物部分，領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ は構造物の先端部付近，Area 1 – 5 は $\mathrm{Wall_{top}}$ を水平方向に五等分した領域とした．領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ は結晶シリカ平面，アモルファス平面と検査領域が同等であることから，以降の平面上の結果との比較に主に使用する．

壁面に作用する力は，水分子から受ける力 F_{water} と壁面を構成する原子から受ける力 F_{wall} に分けることができ，周囲の全ての原子から壁面に作用する力 $F_{\mathrm{total}} = F_{\mathrm{water}} + F_{\mathrm{wall}}$ が成り立つ．Fig. 6.4 に示した各壁面上での凝固過程に力の時間変化について，水分子からのみ壁面に作用する力 F_{water} を Fig. 6.6 に示す．なお，構造物を有する壁面上において表示している力は領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ の結果である．表示に使用した力は 10 ps（5000 ステップ）間隔で出力しており，その出力値は 0.02 ps 間隔（10 ステップ）の力の瞬時値を 500 回平均したものである．

Fig. 6.4 の凝固界面位置の変化より各壁面上で約 20 ns 付近で凝固界面が接近しその後凝固界面は壁面近傍で揺らいでいることが分かるが，Fig. 6.6 の力の時間変化において凝固界面の接近前後で壁面に作用する力に明確な変化は見られない．これは壁面に作用するランダム力がノイズとなり凝固界面の接近による変化が観察できないためと考えられる．

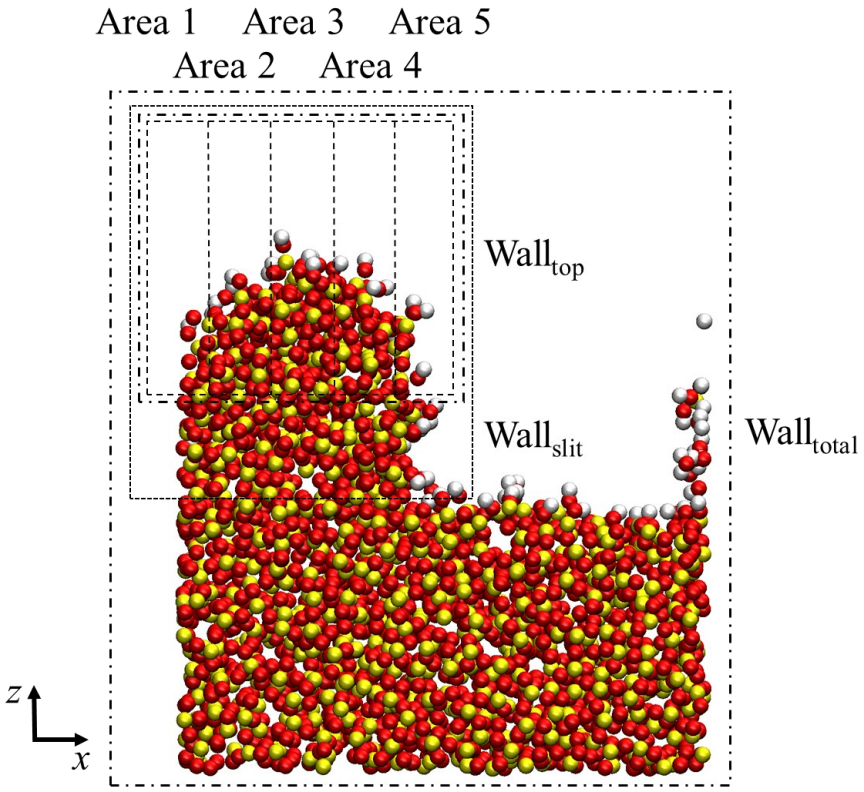


Fig. 6.5 Area definition of slit structure on the amorphous silica wall.

Fig. 6.6 において，各グラフ縦軸の表示範囲幅を統一して表示している．各壁面に作用する力のばらつきは結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する壁面の領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ の順に大きくなる傾向が見られる．構造物を有する壁面の領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ の結果において，y 方向のみばらつきが小さくなる．これは構造物が y 方向に連なっており，構造物の動きが制限されるためと考えられる．構造物の形状による差異はあるが，この結果は表面状態が粗くなる，あるいは不均一になるほど壁面の上に存在する水分子から受ける力のばらつきが大きくなることを示している．各壁面上の力のばらつきの違いを考慮した上で凝固による力の変化を調査する必要があることを示している．

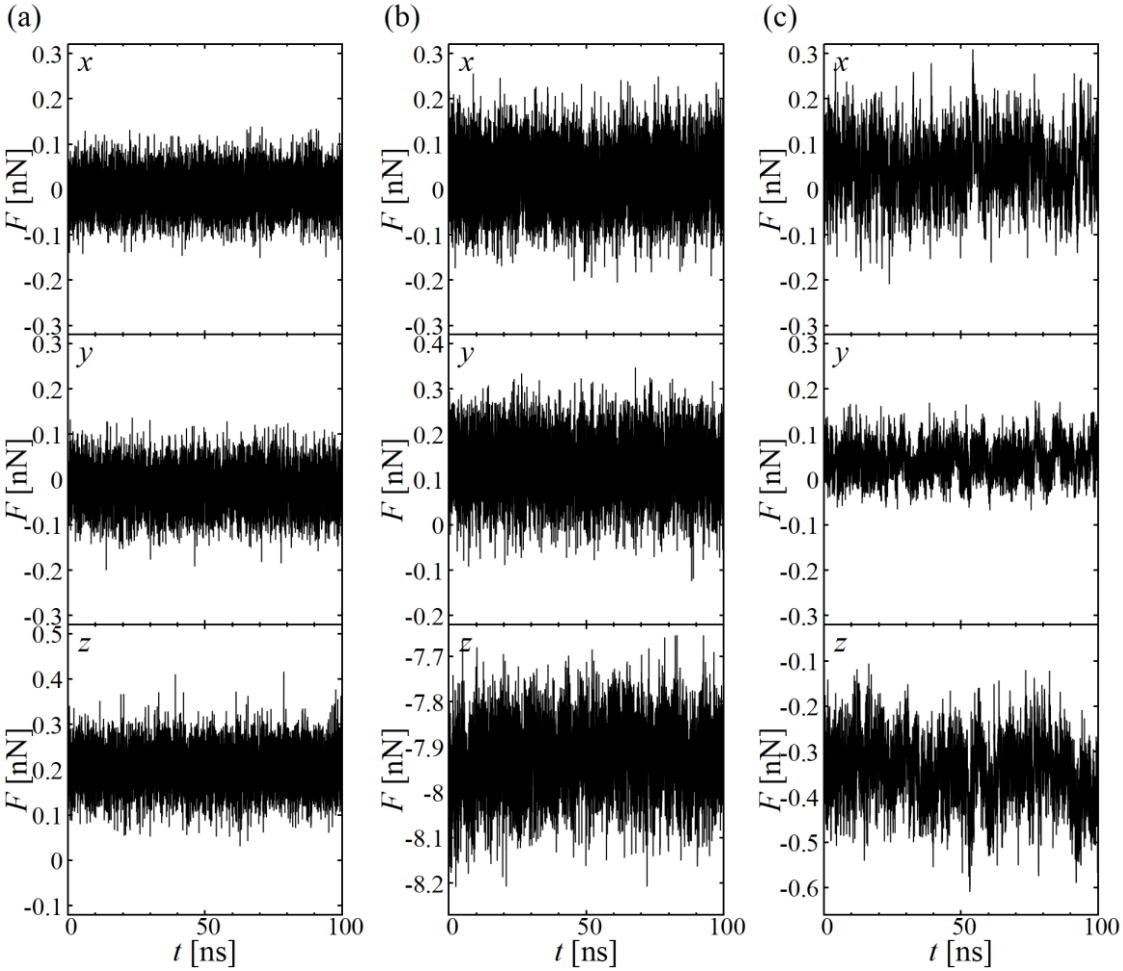


Fig. 6.6 Time evolution of the force acting on the silica surface from water molecules; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $\mathrm{Wall_{top}}$ in amorphous silica with slit structure.

6.6 力の周波数特性

Fig. 6.6 に示した壁面が受ける力の時間変化において，凝固現象による力の変化はランダム力がノイズとなり観察が難しい状態にあると考えられる．しかし，Fig. 6.6 (c)の $t = 50 – 60$ ns では x 方向，z 方向で力が大きく変化していることが分かる．Fig. 6.6 (c)に確認できるような大きな力の変化はランダム力ではなく別の要因により発生したと考えられる．本計算では凝固界面の接近が要因の一つとして考えられることから，水分子から壁面に作用する力と凝固界面変動の影響を区別し明確にするために，力の時間変化の特性を周波数の観点から評価した．Fig. 6.6 に示した水分子から壁面に作用する力のデータを用いて，力の時間変化に対してフーリエ変換を行いその周波数特性を調査した．

使用した力のデータの出力間隔は 0.01 ns（5000 ステップ）毎，平均化は 0.0002 ns（10 ステップ）毎に 500 回行ったものを出力値とし，サンプリングデータ数は 10000 とした．凝固界面変動の計算に用いるための原子座標位置は 0.02 ns（10000 ステップ）毎としサンプリングデータ数は 5000 とした．結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する壁面の領域 $\mathrm{Wall_{top}}$ における結果を Fig. 6.7 に示す．

Fig. 6.7 では凝固界面の変動と水分子から壁面に作用する力の周波数は，共に低周波数帯で大きくなる分布を持っている．5 GHz を超える高周波数帯においては値が小さく，凝固界面変動と水分子から壁面に作用する力で共通した特定の周波数ピークは観察できないことから相関は弱いと考えられる．5 GHz 以下の低周波数帯において，アモルファス面と構造物を有する壁面において約 1 GHz で凝固界面変動と力に共通したピークが生じていると考えることもできるが，低周波数帯ではノイズが強く凝固界面と壁面に作用する力の間に共通して現れる周波数を明確に特定することは難しい．Fig. 6.6 (c)の $t = 50 – 60$ ns に見られるような変化は 1 GHz 以下の更に低周波数帯の変化であり，低周波数帯の高解像度の情報を得るためにはさらなる長時間の計算が必要となり計算負荷の観点から困難である．しかし，今回得られた周波数域の結果から凝固界面変動が壁面に及ぼす力の周波数帯が GHz 以下であることがわかったため，高周波成分の力の変動をフィルター処理等により取り除くことができると考えられる．次節では平均化により高周波数成分の力の変動を取り除いた場合の力の時間変化と凝固界面変動の関係について調査した結果を示す．

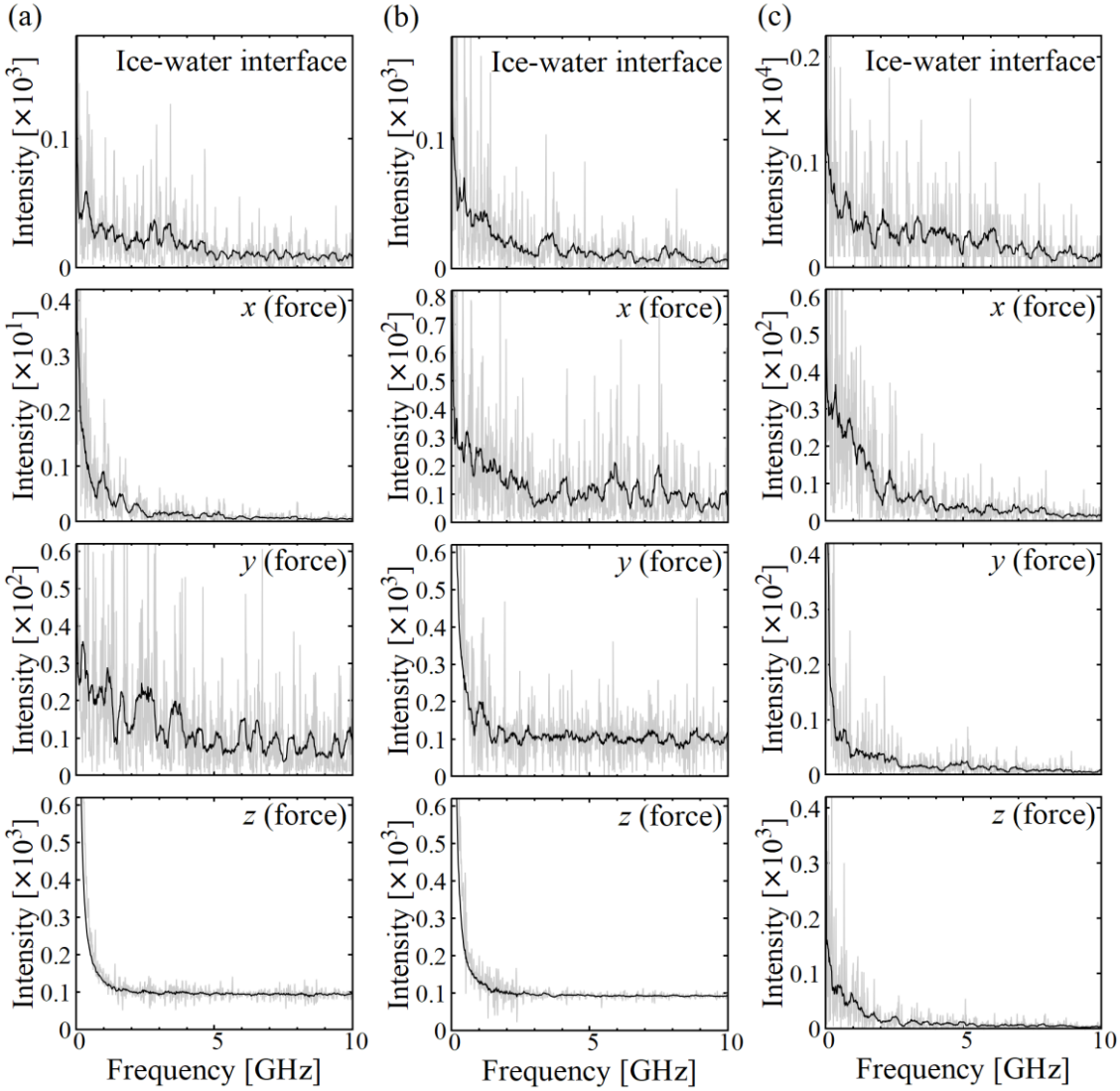


Fig. 6.7 Frequency distribution of the ice–water interface and forces acting from water molecules to the wall; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

6.7 凝固界面の接近が壁面に作用する力に与える影響

前節で得られた周波数情報を基に力の時間変化に対して時間の平均化を行うことで凝固による力の変化について調査した結果について述べる．最初に時間の平均化が力の分布に及ぼす影響を示した後に，平均化された力に現れる凝固界面の影響について示す．

6.7.1 力の時間平均の影響

Fig. 6.6 に示した壁面に水分子から作用する力の時間変化に対して，前節で議論した凝固との関係が比較的弱いと考えられる高周波数帯の力の振動を平均化により取り除いた．周波数の閾値は 4 GHz 以上の振動，つまり 0.25 ns 以下の振動を取り除く．力の平均化は以下の式により行った．

$$F_{\mathrm{C}} = \frac{1}{n}\sum_{i=0}^{n-1} F_{\mathrm{O}}(t - i\Delta t) \tag{6.7.1}$$

ここで平均化処理を施す前の力をF_{O}とし，任意の時刻から 0.25 ns 遡って平均化を行った．今回F_{O}のデータ間隔は$\Delta t = 0.01$ ns のため $n = 25$ として高周波数成分を取り除いた力F_{C}を計算した．Fig. 6.6 に示した壁面が水分子から受ける力を 0.25 ns 間平均化した結果を Fig. 6.8 に黒線として示す．図中の灰色線は 0.01 ns の平均化を施した値である．また，Fig. 6.8 の 0.25 ns 平均した力の分布状態を見るために力の確率分布を Fig. 6.9 に示す．確率分布は t = 0 – 100 ns 間のすべてのデータによる結果であり，凝固界面の成長過程と壁面近傍到達後の状態を含んでいる．

Fig. 6.9 において，それぞれの力の時間変化は平均化によりばらつきが小さくなっていることがわかる．結晶平面，アモルファス平面上では全方向で正規分布に近い分布となっており，平均化時間の増加に伴い分布範囲が狭くなっている．これは平均化に伴い水分子から壁面に作用する高周波成分のランダム力が取り除かれることで分散が小さくなったためと考えられる．構造物を有するの壁面の場合，0.01 ns 平均化の力の分布は正規分布に近い分布を示しているが，0.25 ns 平均化を施した力の確率分布は分布に偏りが生じている．特に x 方向と z 方向では正規分布とは異なり分布に偏りが見られる．平均化に伴い現れた分布は低周波数の分布であり凝固界面の影響により壁面に作用する力に偏りが生じていることを示している．平均化に伴う力の偏りは構造物を有する壁面の場合のみで現れているが，力の平均化により凝固界面が壁面に及ぼす力が観察しやすくなる可能性があることを示している．

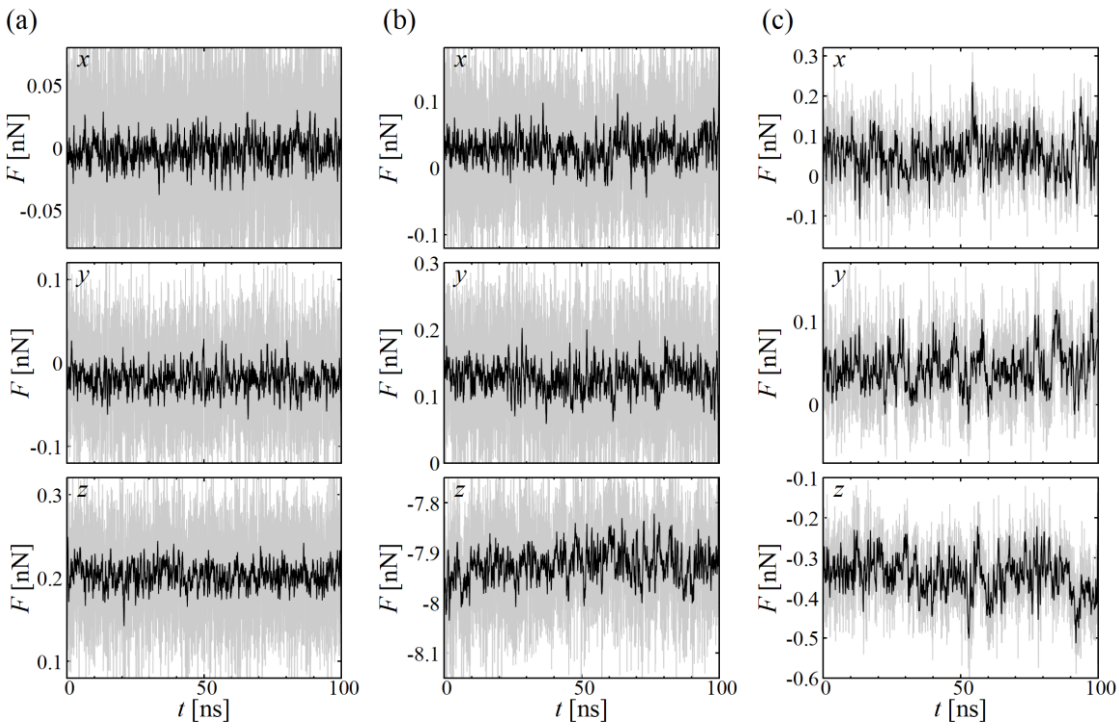


Fig. 6.8 Time evolution of the force acting from water molecules on the wall (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure. The gray and black lines show the average values during 0.01 ns and 0.25 ns, respectively.

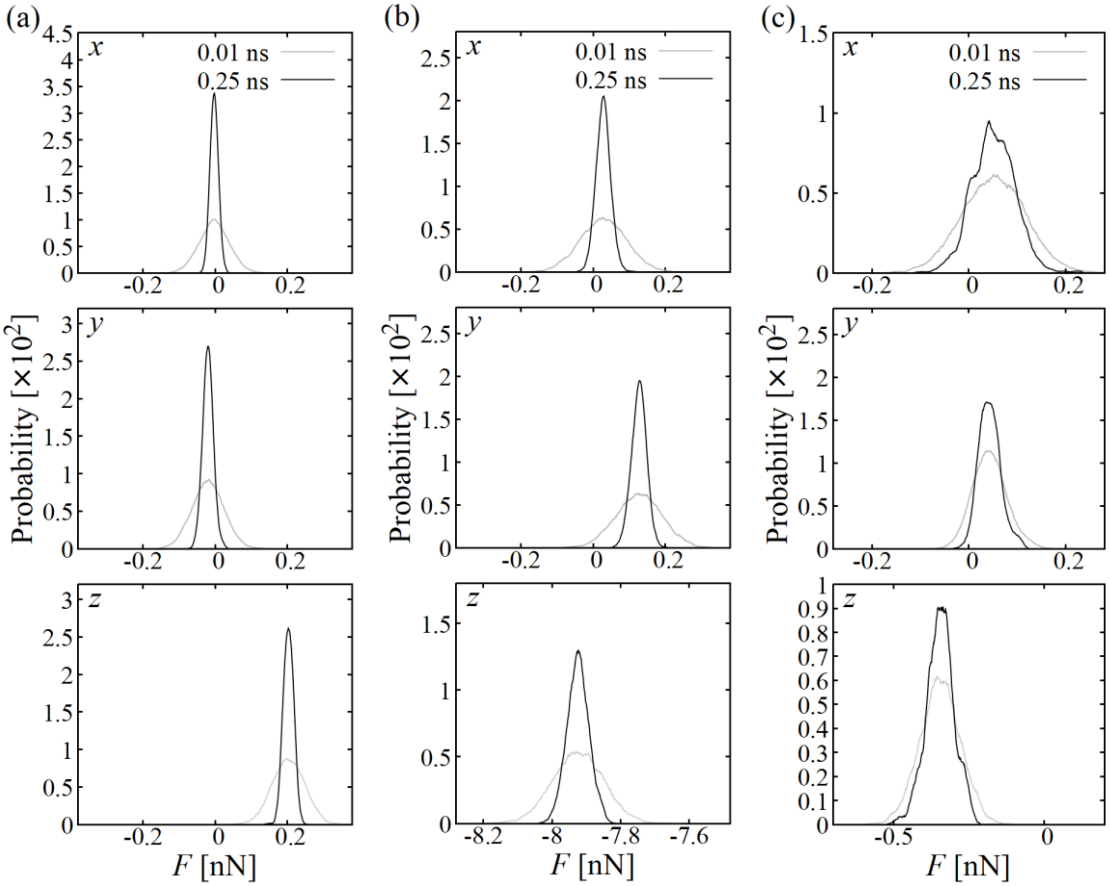


Fig. 6.9 Probability distribution of the force acting from water molecules to silica surface shown in Fig. 6.8; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure. The gray and black lines show the average values during 0.01 ns and 0.25 ns, respectively.

6.7.2 凝固界面接近前後の壁面に作用する力の変化

Fig. 6.9 に示した平均化後の力の分布に偏りが生じることを確認したが，力の分布の偏りと凝固関係を調査するため，$t = 0 – 20$，$20 – 40$，$40 – 60$，$60 – 80$，$80 – 100$ ns のそれぞれの時間領域で力の分布を求めた．$t = 0 – 20$ ns は壁面直上が液体状態の凝固前，$t = 20 – 40$ ns は凝固界面が壁面近傍に到達する過渡期，それ以降の時間領域を凝固後として時間領域を区別した．Fig. 6.10 に凝固前の時間帯として $t = 0 – 20$ ns を，凝固後の時間帯として $t = 80 – 100$ ns の結果を示す．Fig. 6.10 の結果は 0.25 ns 間の平均値（Fig. 6.8 黒線）の力の分布確率を示している．

Fig. 6.10 の結果において，結晶平面とアモルファス平面に作用する力はおおよそ正規分布に近い分布を持つが，構造物を有する壁面では正規分布とはならず分布内に複数のピーク

を持つ．これは表面粗さが粗い壁面や不均一な壁面に作用する力が凝固とは関係なくばらつくことを示している．

凝固前後での分布の変化を比較すると，結晶平面の場合には大きな変化は見られない．一方，アモルファス平面と構造物を有する壁面では凝固界面接近後に力の分布範囲が広がっており，凝固界面が壁面近傍に存在する場合に壁面により大きな力が作用する可能性があることを示している．

これらの結果は凝固界面が壁面近傍に存在する場合に液体状態時よりも大きな力が加わることを示唆している．次節で凝固により壁面に作用する大きな力の発生要因を調査するために水素結合について調べた．

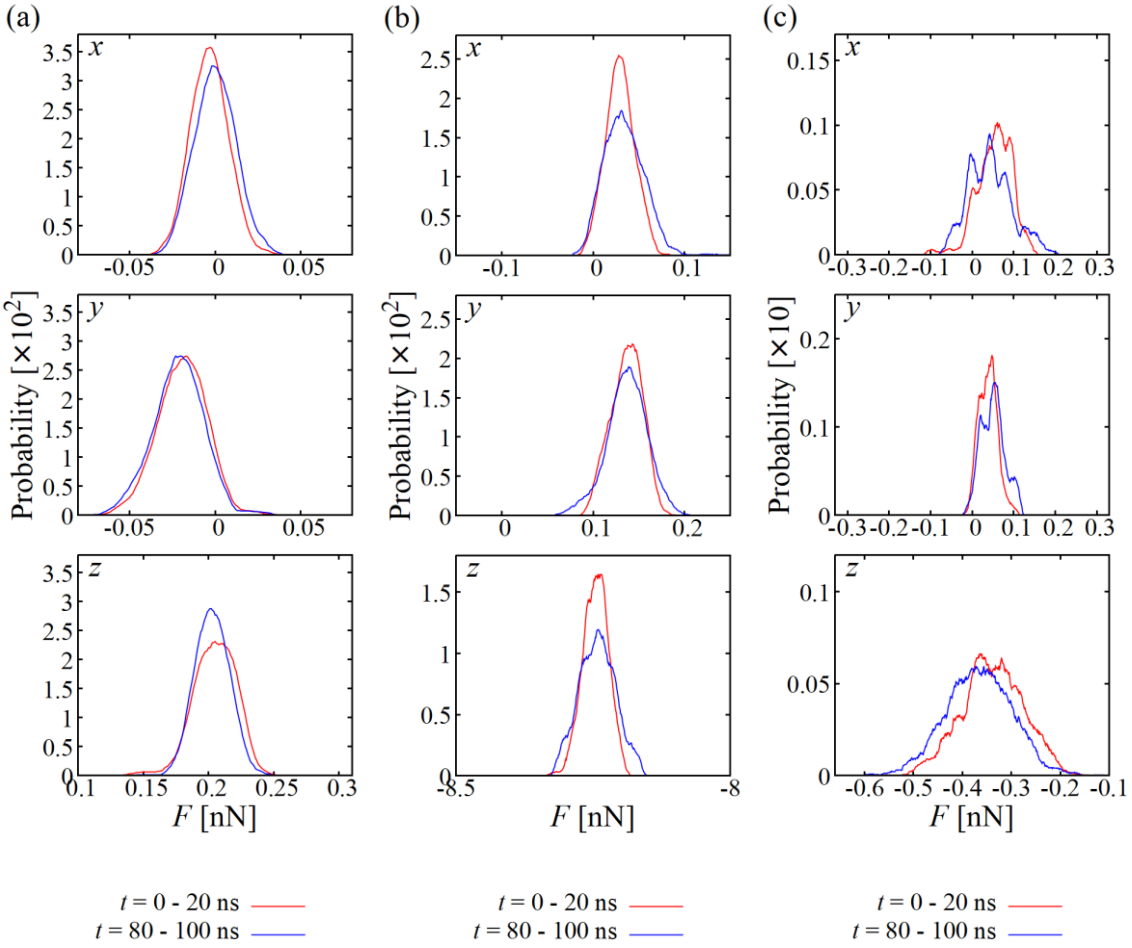


Fig. 6.10 Probability distribution of the force acting from water molecules to silica surface shown in Fig. 6.8; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $\mathrm{Wall_{top}}$ in amorphous silica with slit structure. The forces were averaged during 0.25 ns.

6.8 水分子と壁面間に形成される水素結合

前節で凝固界面が壁面近くに存在することで水分子から壁面に作用する力に変化が生じていることを示した．本節では力の変化要因を明らかにするために水分子と壁面間に形成される水素結合について調査した結果について記す．

シリカ壁面と水分子間の水素結合には Fig. 6.11 (a)，(b)に示すように水分子が壁面シラノール基に対して水素結合のドナーとなる場合と水素結合のアクセプターとなる場合の２種類がある．また，(c) – (h)に示す通りシラノール基と水素結合を形成する水分子は周囲の他の水分子と水素結合を形成しており，壁面シラノール基と水素結合を形成する水分子がもつ水素結合状態は 8 種類に分類される．それぞれの水素結合を水分子の種類を水素結合のアクセプター$a_0 – a_3$，水素結合のドナー$d_0 – d_3$として分類し，$a_0 – a_3$と $d_0 – d_3$のそれぞれの総和，つまり水分子がシラノール基と水素結合を形成する場合を a_{total}，d_{total}とする．該当する水素結合を持つ水分子の数を n_i とし，i は a_{total}，d_{total}，$a_0 – a_3$，$d_0 – d_3$を示している．水素結合の判定は第 5 章と同等の手順を使用して原子の座標位置より行い，水素結合形成数として該当する水素結合を持つ水分子の数を計算した．一方，前節で議論した力は 0.25 ns の平均化を行っている．力と水素結合の関係を議論するために，力の平均化時間に合わせて水素結合にも時間の概念を導入する．座標位置から判定されるある瞬間の水素結合がそれまでに維持された時間を t_i として算出し水素結合維持時間として定義する．i は a_{total}，d_{total}，$a_0 – a_3$，$d_0 – d_3$を示しており，t_i の判定は最長 0.25 ns とし力の時間平均と同等とした．a_{total}，d_{total}の n_i，t_i の結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する壁面の領域 $Wall_{top}$ 上での時間変化を Fig. 6.12，6.13 に示す．a_{total}，d_{total}をそれぞれ $a_0 – a_3$，$d_0 – d_3$に分解した場合の n_i，t_i の時間変化を Fig. 6.14 – 17 に示す．

Fig. 6.12 より，壁面シラノール基と水素結合を形成する水分子の数は凝固前後で大きな変化は見られない．Fig. 6.12 (b)のアモルファス平面の結果ではドナー数とアクセプター数は同程度であるが，Fig. 6.12 (a)の結晶平面の結果ではアクセプター数が多い．これは表面シラノール基の数が多いためである．一方，構造物がある場合はドナーの数が多くなる．これは壁面が凸形状のためシラノール基間隔が広くなるためである．ドナーとアクセプターのそれぞれの水素結合を持つ水分子の配置については後ほど議論する．ドナー数とアクセプター数の和の平均値は各壁面上で約 17 であり同等となる．計算系の大きさは同等であり，壁面の水分子間の水素結合は面積に依存していると考えられる．

Fig. 6.13 の水素結合維持時間はアモルファス平面と比較して結晶平面上で短くなる．結晶平面上では短い周期で水素結合の形成と解消が繰り返されていることがわかる．形成時間はドナーとアクセプターで大きな差は見られないが，アモルファス平面と構造物を有する壁面の結果では t = 20 ns 以降分布のばらつきが大きくなっており，力のばらつきの変化傾向と一致することから凝固界面の影響と考えられる．

Fig. 6.14 – 17 は d_{total} と a_{total} をそれぞれ $a_0 – a_3$，$d_0 – d_3$に分解した際の n_i，t_i の時間変化を示している．水素結合数 n_i の数は凝固前後でも大きく変化しない一方で，水素結合の維持

時間 t_i は a_0，d_0 のばらつきが他の水素結合と比較して大きい．これは，a_0，d_0 が壁面と一つだけ水素結合を有する状態であり，水分子が容易に a_0，d_0 の状態から他の水素結合状態あるいは水素結合を持たない状態に変化するためであると考えられる．t_{d0}，t_{a0} は凝固前の液体時からばらつきが大きく凝固後も大きなばらつきを示している．水素結合 t_{a2}，t_{a3} には凝固の影響が確認でき，凝固前と比較して凝固後 $t = 20$ ns 以降にばらつきが大きくなっている．凝固界面が壁面近傍に存在することで，壁面と水素結合を形成した水分子が他の水分子と水素結合を形成しやすくなり，特に a_2，a_3，d_2，d_3 の水素結合を持つ水分子の数と維持時間が変化すると考えられる．

これらの結果から，凝固界面が壁面に接近することで壁面シラノール基と水分子間の水素結合数とその形成時間のばらつきが大きくなることがわかった．このような変化はシラノール基に対してドナーとなる水分子，アクセプターとなる水分子で共通しているが，アクセプターとなる水分子で凝固界面接近後に影響がより顕著に現れることがわかった．これはアクセプターとなる水分子とドナーとなる水分子の壁面との距離が異なることが原因の一つであり 6.9.2 節に詳述する．また，凝固の水素結合への影響は水素結合の数よりも水素結合の形成時間に強く現れることがわかった．

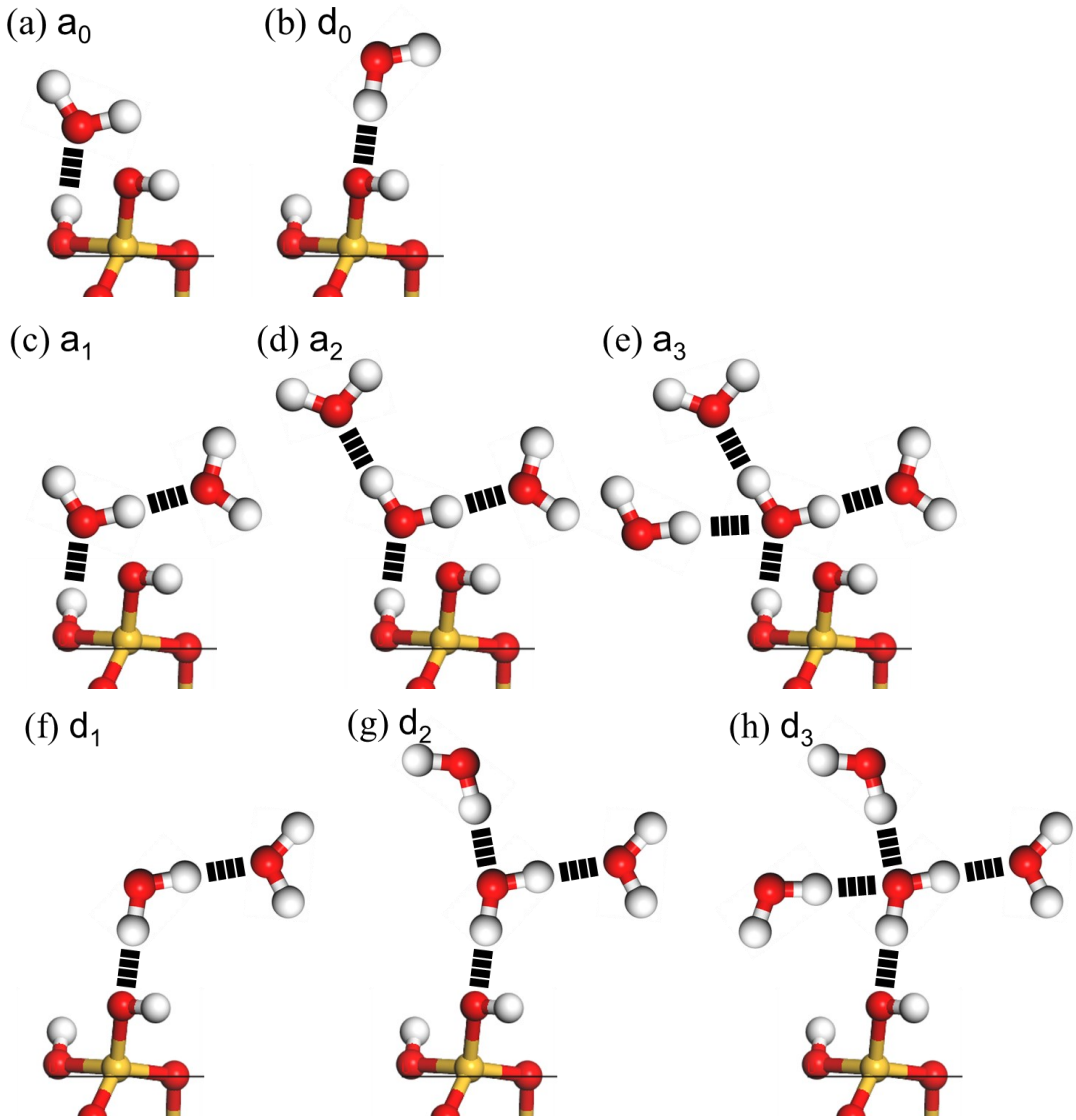


Fig. 6.11 The scheme of hydrogen bonds formed between water molecules and silanol groups; (a) water molecules are hydrogen bond acceptors and (b) water molecules are hydrogen bond donors. The scheme of multiple hydrogen bonds between other water molecules and a water molecule with silanol groups; (c) – (e) water molecules are hydrogen bond acceptors and (f) – (h) water molecules are hydrogen bond donors.

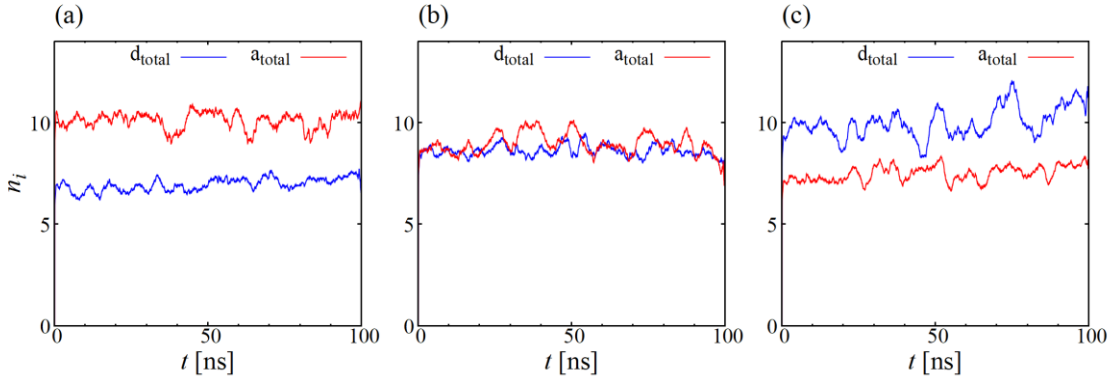


Fig. 6.12 Time evolution of the number of water molecules with hydrogen bond with silanol groups; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure. The blue line is the number of water molecules forming the hydrogen bond with silanol group as a donner and red line is as an acceptor.

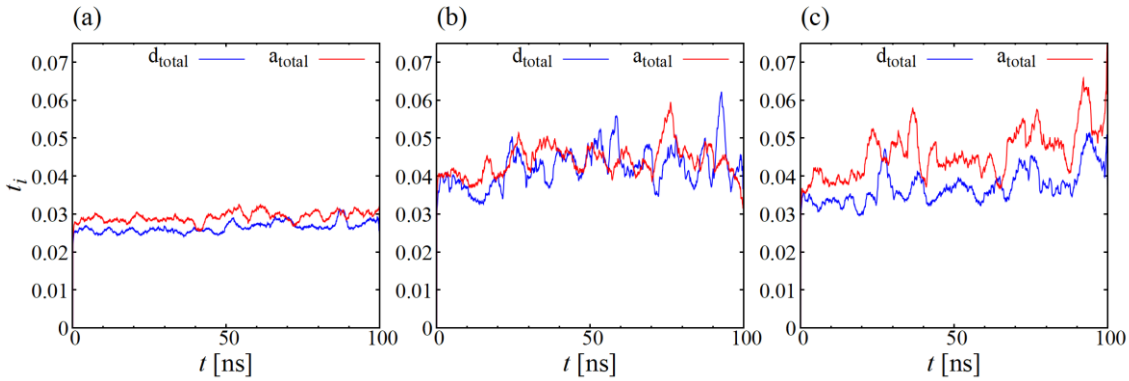


Fig. 6.13 Time evolution of the duration of the hydrogen bonds maintained; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

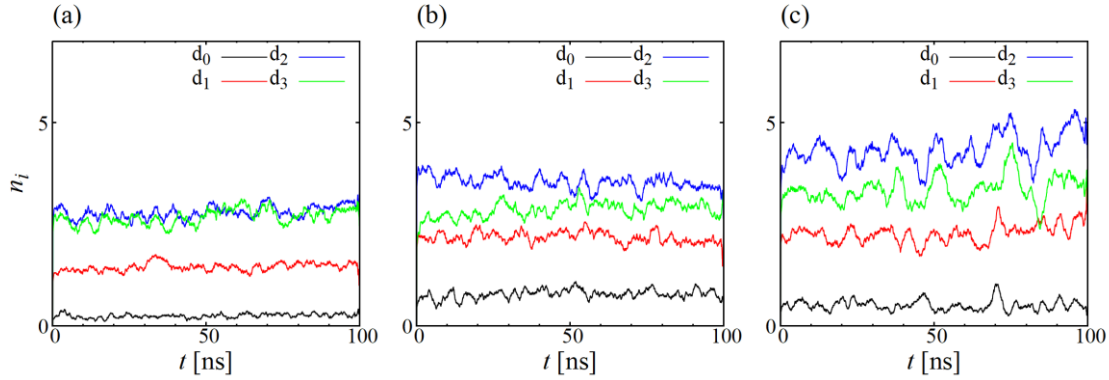


Fig. 6.14 Time evolution of the number of water molecules with hydrogen bond with silanol groups as a donor; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

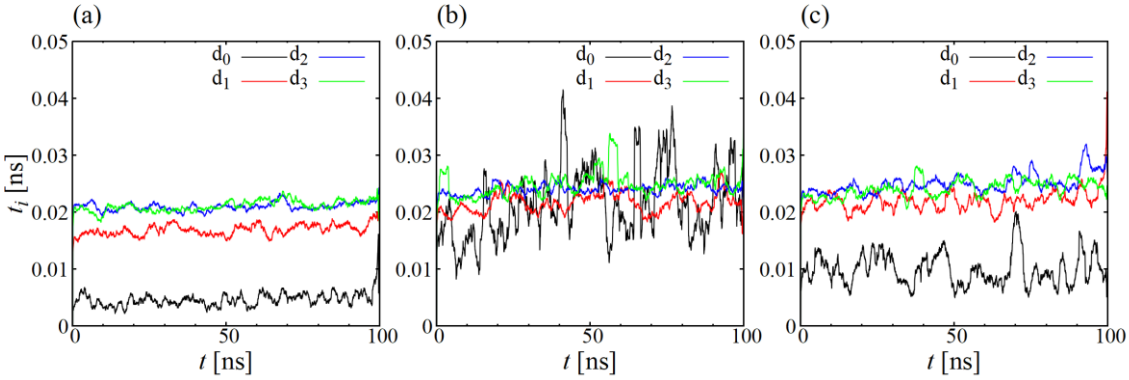


Fig. 6.15 Time evolution of hydrogen bond duration time of a water molecule forming a hydrogen bond with a silanol group as a donor; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

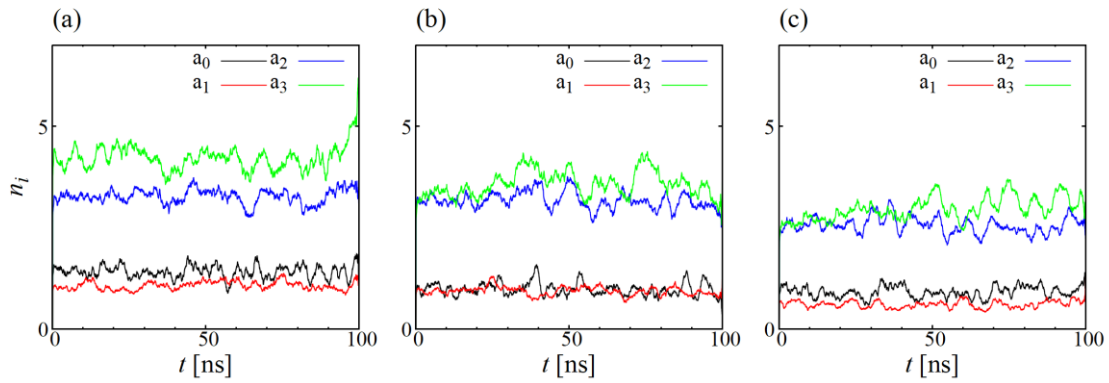


Fig. 6.16 Time evolution of the number of water molecules with hydrogen bond with silanol groups as an acceptor; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

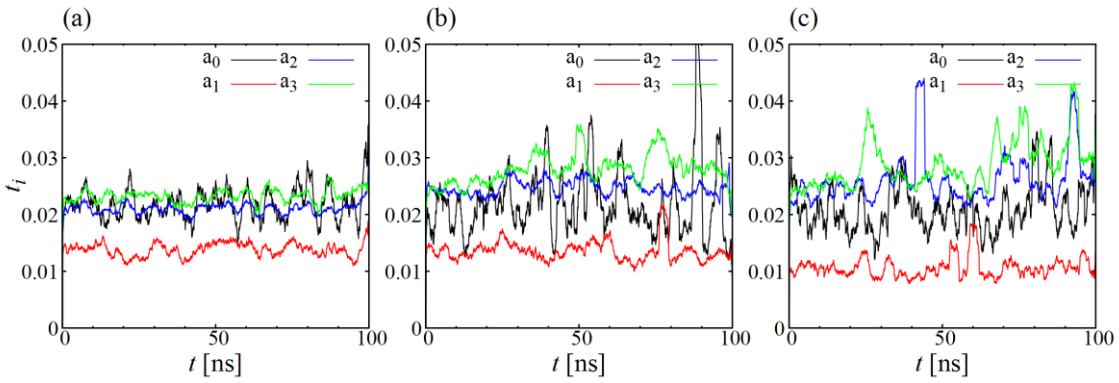


Fig. 6.17 Time evolution of hydrogen bond duration time of a water molecule forming a hydrogen bond with a silanol group as an acceptor; (a) crystalline silica, (b) amorphous silica and (c) area of $Wall_{top}$ in amorphous silica with slit structure.

6.9 凝固界面から壁面に作用する力の発生要因

上述のとおり，凝固界面の接近前後で壁面に作用する力と壁面表面のシラノール基と水分子間に形成される水素結合に変化が生じることを明らかにした．本節では，凝固界面変動，水分子から壁面に作用する力，水分子と壁面間の水素結合の相関を調査し凝固により発生する力の要因について考察する．

6.9.1 凝固界面の接近に伴う力と水素結合の変化

前節で求めた水素結合数 n_i，水素結合維持時間 t_i，壁面に作用する力 F，凝固界面位置 d の各変数の時間変化における相関を調査するため各変数に対して以下の計算を実施した．各変数を時間tの関数$g(t)$とし以下を求める．

$$\bar{g}_{\mathrm{liquid}} = \frac{1}{t_{\mathrm{liquid}}}\int_0^{t_{\mathrm{liquid}}} g(t)dt \tag{6.9.1}$$

$$\sigma_{\mathrm{liquid}} = \sqrt{\frac{1}{t_{\mathrm{liquid}}}\int_0^{t_{\mathrm{liquid}}} \left(g(t) - \bar{g}_{\mathrm{liquid}}\right)^2 dt} \tag{6.9.2}$$

$$g_{\mathrm{ice}}(t) = \begin{cases} g(t) - \bar{g}_{\mathrm{liquid}}, & \left|g(t) - \bar{g}_{\mathrm{liquid}}\right| > 3\sigma_{\mathrm{liquid}} \\ 0, & \left|g(t) - \bar{g}_{\mathrm{liquid}}\right| \leq 3\sigma_{\mathrm{liquid}} \end{cases} \tag{6.9.3}$$

変数 d，n_i，t_i，F に対して上記処理を行うことで各変数が液体状態時（$0 \leq t \leq t_{\mathrm{liquid}}$）の平均値($\bar{g}_{\mathrm{liquid}}$)と偏差（$\sigma_{\mathrm{liquid}}$）を求めた．$t > t_{\mathrm{liquid}}$も時間帯において，液体状態時のばらつき（$\pm 3\sigma_{\mathrm{liquid}}$）を超える変化が生じた場合を凝固による変化とみなして下付き文字 ice をつけ，液体状態時の平均値からのずれ量（$g_{\mathrm{ice}}(t)$）を求めた．結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する壁面の場合の構造物頂上部付近の領域$\mathrm{Wall_{top}}$の結果に対して，$t_{\mathrm{liquid}} = 20$ ns として変数 n_i，t_i，F の凝固による変動を式(6.9.3)により求めた$|g_{\mathrm{ice}}(t)|$を Fig. 6.18 に示す．凝固界面位置 d については液体時の壁面近傍の凝固界面変動を定義できないため凝固界面が壁面上に存在する時間（$t_{\mathrm{liquid}} \leq t \leq 100$ ns）における平均値と偏差に対して同様の処理を行った．

Fig. 6.18 の各変数の$g_{\mathrm{ice}}(t)$の時間変化において，結晶平面では凝固による各変数への影響が小さいことが分かる．アモルファス平面，構造物を有する壁面では共に凝固による変化が現れている．Fig. 6.18 の$|F_{\mathrm{ice}}(t)|$の時間変化において，縦軸の表示範囲が異なっており，結晶平面，アモルファス平面，構造物を有する場合の順に凝固により水分子から作用する力が大きくなっていることがわかる．Table 6.1 に水素結合のドナーとなる水分子の，Table 6.2 に水素結合のアクセプターとなる水分子の各変数の液体状態時の平均値と偏差，凝固時に現れる変化の最大値を示す．水素結合数 n_i について，Fig. 6.12 より今回の検査面積におけるドナーとアクセプターの水素結合数の和 17 に対して，凝固界面の接近後に 1.08 – 2.41 の変動が確認でき，10 %程度変化することが確認できる．水素結合維持時間 t_i の液体状態での平均

値は 0.25 – 0.39 ns となる．凝固後の変化は結晶平面上では 20 %程度の増加に対して，アモルファス平面，$\mathrm{Wall_{top}}$ では凝固前の 50 – 100 %の水素結合維持時間の増加がみられる．Tabel 6.3 に液体状態時の力の平均値，偏差と凝固時に現れる変化の最大値を示す．水分子から壁面に作用する力に関して，方向により凝固前後の変化の割合は異なるが，凝固前と比較して凝固後に最大で 3 倍程度の大きさの力が作用することがわかった．

Table 6.1 $g_{\mathrm{ice}}(t)$ in variable n_i, t_i of water molecules forming hydrogen bond with the wall surface as a donor.

	$n_{\mathrm{dtotal\ liquid}}$	$\sigma_{\mathrm{dtotal\ liquid}}$	$\max(n_{\mathrm{dtotal\ ice}}(t))$	$t_{\mathrm{dtotal\ liquid}}$	$\sigma_{\mathrm{dtotal\ liquid}}$	$\max(t_{\mathrm{dtotal\ ice}}(t))$
Crystalline	6.65	0.85	1.08	0.025	0.002	0.0058
Amorphous	8.57	0.63	1.07	0.036	0.009	0.026
$\mathrm{Wall_{top}}$	9.73	0.98	2.41	0.033	0.003	0.003

Table 6.2 $g_{\mathrm{ice}}(t)$ in variable n_i, t_i of water molecules forming hydrogen bond with the wall surface as an acceptor.

	$n_{\mathrm{atotal\ liquid}}$	$\sigma_{\mathrm{atotal\ liquid}}$	$\max(n_{\mathrm{atotal\ ice}}(t))$	$t_{\mathrm{atotal\ liquid}}$	$\sigma_{\mathrm{atotal\ liquid}}$	$\max(t_{\mathrm{atotal\ ice}}(t))$
Crystalline	10.0	0.70	1.11	0.028	0.003	0.0043
Amorphous	8.84	0.73	1.96	0.039	0.004	0.020
$\mathrm{Wall_{top}}$	7.12	0.49	1.22	0.038	0.006	0.038

Table 6.3 Results of force acting from water molecules to the wall.

x nN	$F_{x\ \mathrm{liquid}}$	$\sigma_{Fx\ \mathrm{liquid}}$	$\max(\lvert F_{x\ \mathrm{ice}}(t)\rvert)$
Crystalline	-0.0033	0.014	-0.018
Amorphous	0.029	0.016	0.034
$\mathrm{Wall_{top}}$	0.052	0.061	0.098

y nN	$F_{y\ \mathrm{liquid}}$	$\sigma_{Fy\ \mathrm{liquid}}$	$\max(\lvert F_{y\ \mathrm{ice}}(t)\rvert)$
Crystalline	-0.019	0.021	0
Amorphous	0.13	0.024	0.040
$\mathrm{Wall_{top}}$	0.041	0.023	0.056

z nN	$F_{z\ \mathrm{liquid}}$	$\sigma_{Fz\ \mathrm{liquid}}$	$\max(\lvert F_{z\ \mathrm{ice}}(t)\rvert)$
Crystalline	0.21	0.022	0.025
Amorphous	-7.94	0.056	0.073
$\mathrm{Wall_{top}}$	-0.33	0.051	0.13

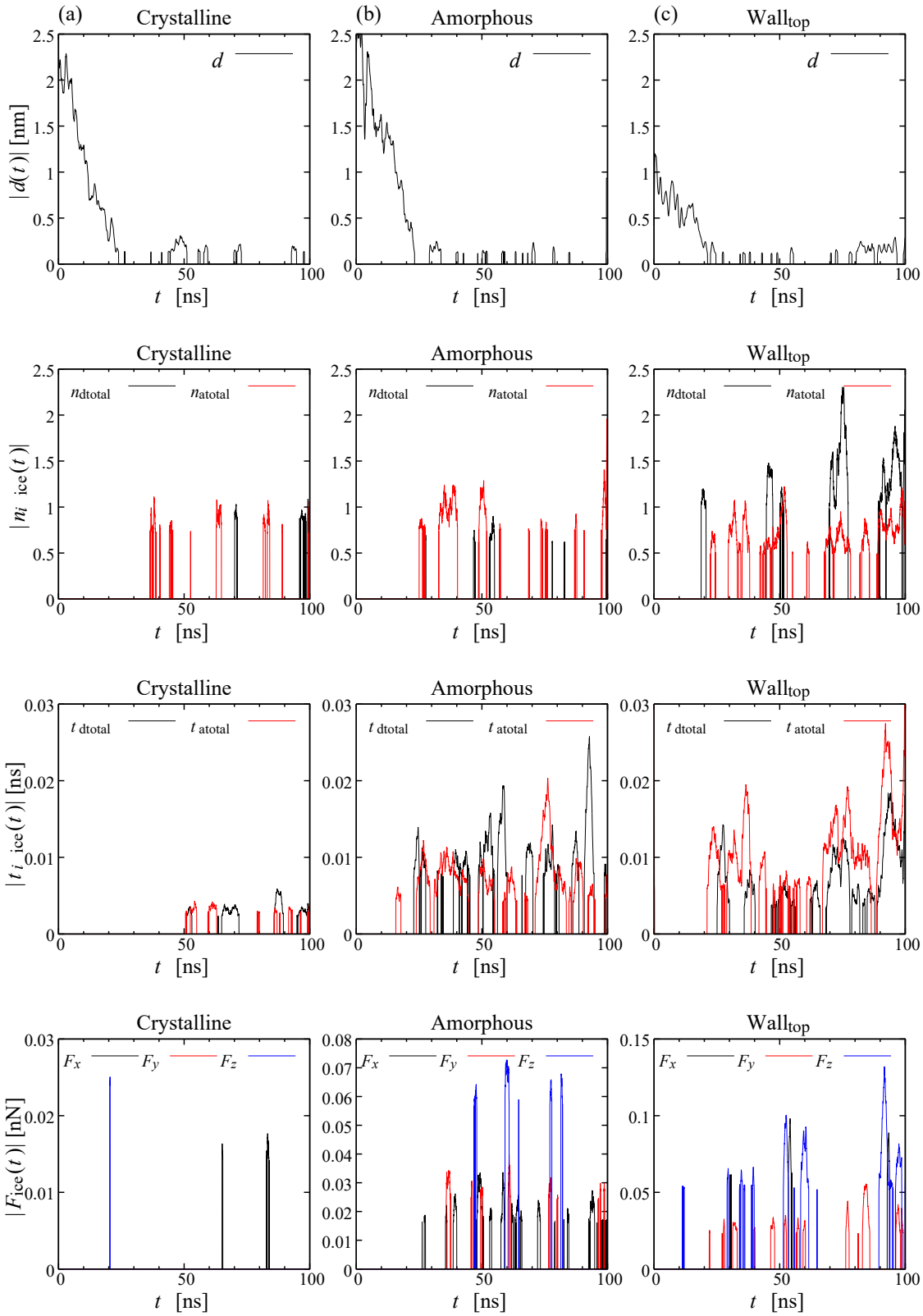


Fig. 6.18 Time evolution of $d_{\mathrm{ice}}(t)$, $n_{i\ \mathrm{ice}}(t)$, $t_{i\ \mathrm{ice}}(t)$ and $F_{\mathrm{ice}}(t)$; (a) crystalline, (b) amorphous and (c) area of Wall$_{\mathrm{top}}$ in amorphous silica with slit structure.

6.9.2 壁面に作用する力と凝固界面変動および水素結合の関係

変数 d，n_i，t_i と F の相関を調査するために以下の関数 I を定義する．I は$g_{\mathrm{ice}}(t)$が零以外の値を持つ場合に 1 を返す関数であり，以下の式で表される．

$$I(g_{\mathrm{ice}}) = \begin{cases} 1, & g_{\mathrm{ice}} \neq 0 \\ 0, & g_{\mathrm{ice}} = 0 \end{cases} \tag{6.9.4}$$

各変数の$g_{\mathrm{ice}}(t)$が同時に零以外の数値を持った場合を凝固による相関と考え，力 F と各変数が同時に値を持つ場合に 1 を返す関数 G を考えると以下のようになる．

$$G(F, n_i) = I\big(F_{\mathrm{ice}}(t) \cap n_{i\,\mathrm{ice}}(t)\big) \tag{6.9.5}$$

$$G(F, t_i) = I(F_{\mathrm{ice}}(t) \cap t_{i\,\mathrm{ice}}(t)) \tag{6.9.6}$$

$$G(F, d) = I(F_{\mathrm{ice}}(t) \cap d(t)) \tag{6.9.7}$$

壁面に作用する力 F に対して，水素結合 n_i，t_i と凝固界面変動 d がどの程度相関して変化しているかを調べるために以下の相関係数 [113]を計算した．

$$\sigma_{IG} = \frac{1}{t}\int_0^t (I(t) - \bar{I})(G(t) - \bar{G})dt \tag{6.9.8}$$

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{1}{t}\int_0^t (I(t) - \bar{I})^2 dt} \tag{6.9.9}$$

$$\sigma_G = \sqrt{\frac{1}{t}\int_0^t (G(t) - \bar{G})^2 dt} \tag{6.9.10}$$

$$r(I, G) = \frac{\sigma_{IG}}{\sigma_I \sigma_G} \tag{6.9.11}$$

$\bar{I}$，$\bar{G}$は式(6.9.1)により求められる．力 F と各変数の相関係数は以下のように書くことができ，$r(I(F), G(F, n_i))$，$r(I(F), G(F, t_i))$，$r\big(I(F), G(F, d)\big)$となる．相関係数$r(I, G)$が 1 に近いほど 2 つの変数において凝固界面の接近に伴う変動が同時に生じていることを示している．Fig. 6.18 の結果を用いて結晶平面，アモルファス平面と構造物を有する壁面の各領域の$r(I(F), G(F, n_i))$，$r(I(F), G(F, t_i))$，$r\big(I(F), G(F, d)\big)$を計算した結果を Fig. 6.19 に示す．

Fig. 6.19 (a)において$r(I(F), G(F, n_i))$の結晶面の値が大きいのは，凝固による力の変化がほとんど生じないため式(6.9.5)が零となり，その結果式(6.9.9)の値が小さくなるためである．わずかな力の変化の相関が相関係数に反映され大きな値となっていると考えられる．アモルファス平面，構造物の頂上部領域（$\mathrm{Wall_{top}}$）はアクセプターとなる水分子の場合で相関係数が 0.5 を超えており力と水素結合数の間に相関があるといえる．ドナーとなる水分子はアクセプターの場合と比較して相関が弱いが，Area 3 など一部領域では 0.5 を超えて相関があることがわかった．

Fig. 6.19 (b)において，力 F と水素結合維持時間 t_i の相関$r(I(F), G(F, t_i))$は水素結合数と力の相関と比較して相関係数の値が大きく強い相関があることを示している．凝固界面から壁面に作用する力には水素結合の数と比較して維持時間が影響を与えていることがわかった．また，アモルファス平面と構造物 $\mathrm{Wall_{top}}$ 領域では相関係数が 0.7 を超えており力と水素結合維持時間の間に強い相関があるといえる．

Fig. 6.19 (c)の力 F と凝固界面変動 d の相関係数$r(I(F), G(F, d))$は 0.1 以下であり，ほとんど相関していないとみなすことができる．また，図中の相関係数が零となっているのは力 F と凝固界面変動 d が同時に生じず式(6.9.7)が零となるためである．

Fig. 6.19 (a)，(b)では構造物を有する壁面の検査領域 $\mathrm{Wall_{total}}$，$\mathrm{Wall_{slit}}$ において相関係数が約 0.3 以下となり，力と水素結合間の相関が弱い結果となった．これは，検査領域内に構造物間の凝固していない液体状態の領域を含んでいるためと考えられる．一方，検査領域内の壁面近傍が凝固する Area 1，3，5 では力と水素結合数，水素結合維持時間の相関係数が 0.5 を超えており凝固の影響が現れていると考えられる．しかし，検査領域によりドナーとアクセプターの相関傾向が逆転している場合や相関係数が 0.3 を下回る場合がある．その理由について以下で考察する．

Fig. 6.19 (a)，(b)の結果から，ドナーと比較してアクセプターの水分子が凝固による力と相関していることがわかる．ドナーとして水素結合 d_3，アクセプターとして水素結合 a_3 を持つ水分子と，凝固界面の最下点つまり QLL 厚さに相当する d の算出に用いた水分子の座標位置を，凝固前 $t = 0 – 15$ ns，凝固後 $t = 85 – 100$ ns 間で算出したものを Fig. 6.20（結晶平面），Fig. 6.21（アモルファス平面），Fig. 6.22（構造物を有する壁面の領域 $\mathrm{Wall_{top}}$）に示す．アクセプターとして壁面と水素結合を持つ水分子（図中赤点）はシラノール基に最も近い位置に存在し，ドナーとして壁面と水素結合を形成する分子（図中青点）がその周辺に存在している．その外側に凝固界面結晶の先端の水分子（図中橙点）が存在し，それらは壁面垂直方向に氷結晶周期に従って分布している．第 5 章の密度分布による壁面近傍の領域分割（壁面側の密度第一ピークを Area (I)，氷側の密度ピークを Area (II)）において，青点の分布が Area (I)に，橙点の壁面に最も近い分布が Area (II)に相当する．Fig. 6.19 (a)，(b)よりアクセプターとなる水分子がドナーとなる水分子と比較して力との相関が強くなる傾向がある．これはアクセプターとなる水分子が壁面の最近傍に存在するため，壁面に及ぶ力との相関が強くなると考えられる．Fig. 6.19 (a)，(b)で結晶平面と比較してアモルファス平面，構造物を有する壁面でドナーと力の相関が強くなるが，これは表面の不均一性によるものと考えられる．シラノール基が不均一に存在する場合，シラノール基間隔の広い箇所でドナーとなる水分子が壁面に近づくことで力との相関が強くなると考えられる．また，凸曲面を持つ $\mathrm{Wall_{top}}$ においてもシラノール基間隔が広くなる箇所でドナー水分子の影響が出ていると考えられる．

ここまでの結果から，凝固界面の接近により壁面に作用する力の変化は壁面と水分子間の水素結合の変化が原因の一つであることがわかった．また，壁面状態が水素結合の形成に与

える影響について明らかにした.

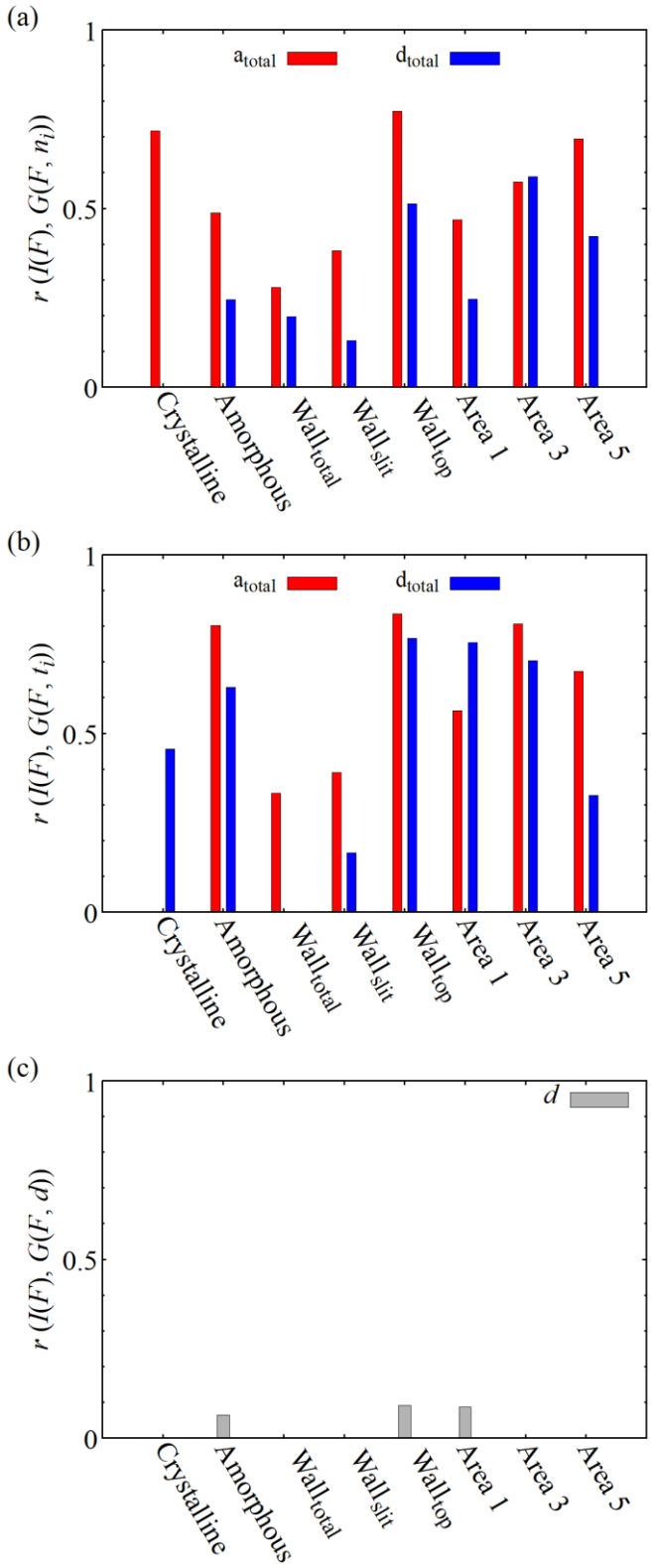


Fig. 6.19 Correlation between the force acting from water molecules to the wall, hydrogen bond and fluctuation of ice–water interface; (a) crystalline silica and (b) amorphous silica.

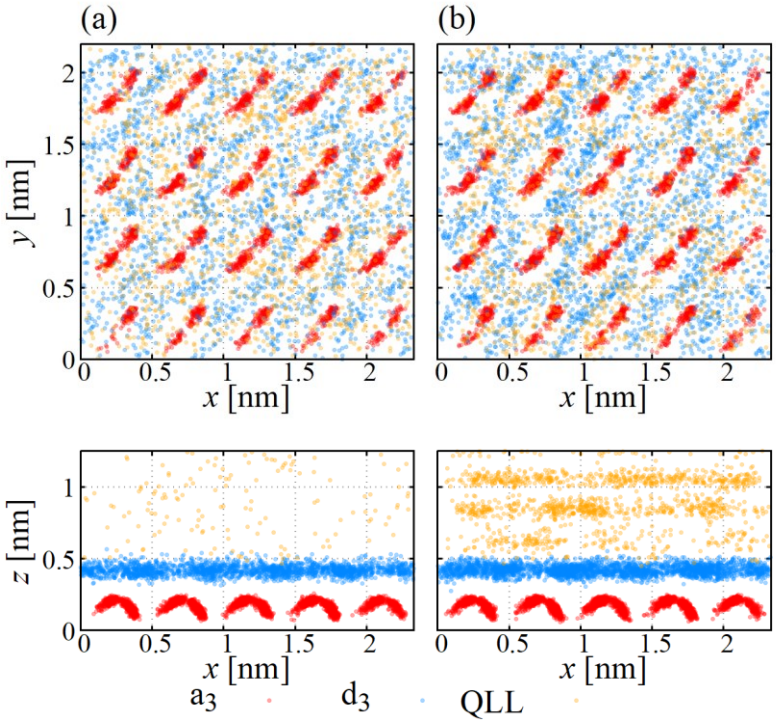


Fig. 6.20 Configuration of water molecules with a_3/d_3 type of hydrogen bonds and the minimum position of an ice crystal (QLL) on crystalline surface; (a) t = 0 – 15 ns and (b) t = 85 – 100 ns.

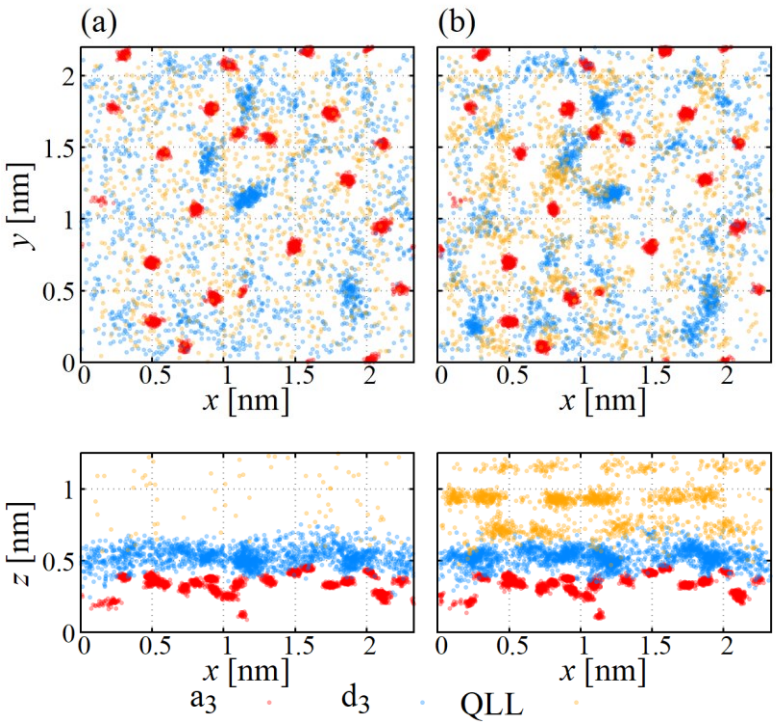


Fig. 6.21 Configuration of water molecules with a_3/d_3 type of hydrogen bonds and the minimum position of an ice crystal (QLL) on amorphous surface; (a) t = 0 – 15 ns and (b) t = 85 – 100 ns.

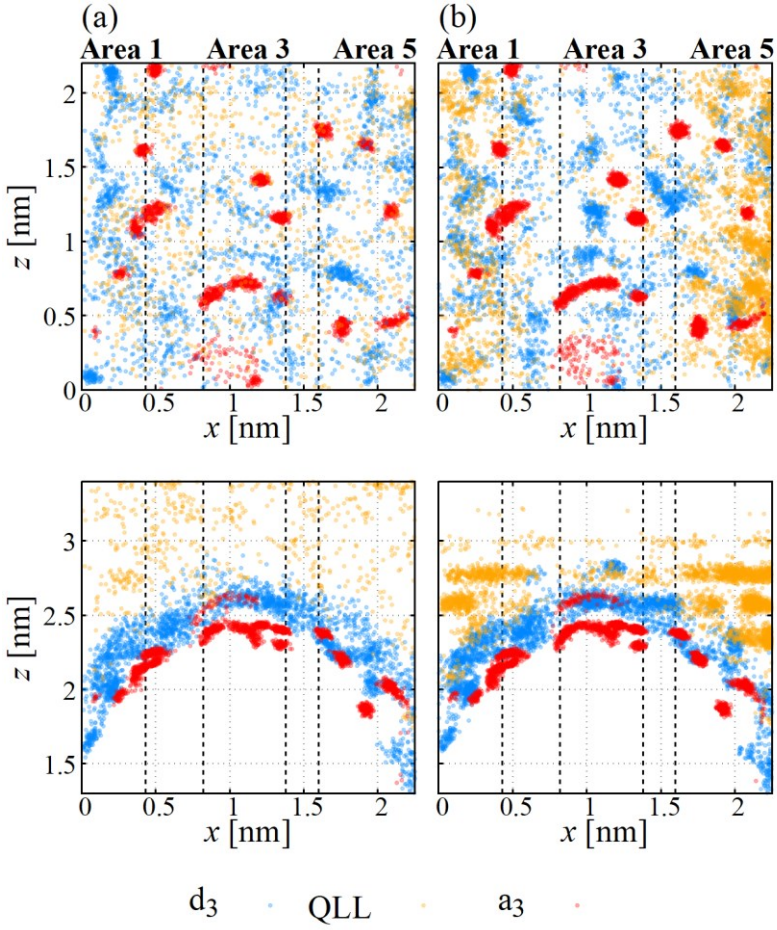


Fig. 6.22 Configuration of water molecules with a_3/d_3 type of hydrogen bonds and the minimum position of an ice crystal (QLL) on the area of $Wall_{top}$ in the wall with slit structure; (a) t = 0 – 15 ns and (b) t = 85 – 100 ns.

6.9.3 凝固界面から壁面に作用する力と凝固界面変動の関係

水–壁面間の水素結合の変化と凝固界面の関係について考察する．Fig. 6.19 (c)に示した力と凝固界面変動との相関係数$r\big(I(F), G(F,d)\big)$の値は 0.1 以下であり，一般的に相関がないとされる．

原因の一つに凝固界面が壁面から離れている凝固前の状態で式(6.9.1)，(6.9.2)を力や水素結合と同様に定義できない点が挙げられる．凝固界面が壁面に向かって成長するため平均値とばらつきを定義することができない．今回は，凝固界面が壁面近傍に存在する状態下で大きな変化が生じた際に力との相関を調査しているが Fig. 6.19 (c)に示した通り強い相関を確認することはできなかった．

もう一つの原因が凝固界面位置 d の定義方法である．凝固界面の先端，つまり凝固界面と壁面が最も近くなる位置の水分子を凝固界面位置 d としている．d は第 5 章で示した擬似液

体層と同等の 0.8 – 1.0 nm 程度の厚さを有しており，d の計算に用いた水分子（橙点）は第 5 章 Fig. 5.5 の Area (III)に多く存在している．一方，力の発生要因と考えられる Fig. 6.20, 6.21 に示した壁面と水素結合を形成する水分子の層（赤点，青点）は $0.0 < z < 0.52$ nm に多く存在している．この層は第 5 章で示した密度二重層の壁面側の領域（Area (I)）に相当し，力との相関が強いアクセプターとなる水分子はより壁面に近い $0.0 < z < 0.3$ nm の領域に多く存在している．上記より壁面に力を及ぼす水分子の存在する領域と凝固界面が壁面に最も接近する領域が異なるために F と d の相関が弱くなったと考えられる．

凝固界面から壁面に力が発生する際にはこの領域内に局所的に氷結晶が形成されることで，壁面と水分子の水素結合数と維持時間に変化がもたらされると考えられる．Fig. 6.23 に構造物が存在する壁面上で力と水素結合数，維持時間が同時に変化した t = 93 ns（Fig.6.18 で確認）における構造物近傍のスナップショットを示す．また比較のため力と水素結合いずれも変化が確認できない $t = 60$ ns におけるスナップショットも掲載する．$t = 60$ ns では構造物周辺の水分子が液体状態であるが，$t = 93$ ns では構造物頂上部付近に氷結晶が形成されている．一時的に擬似液体層内に氷結晶が形成されることで壁面と水分子の水素結合に変化が生じ，凝固による力として現れると考えられる．本研究ではこのような局所的な擬似液体層内の結晶化を定量的に捉えることはできなかったが，凝固界面から擬似液体層を介して壁面に力が及ぶことを定性的に示すことができたと考えられる．

凝固界面と凝固界面から壁面に作用する力の相関を明確にするためには第 5 章で示した密度二重層の壁面側の領域（Area (II)）の状態，特に水素結合状態を定量的に明らかにすることが重要であると考えられる．

(a) (b)

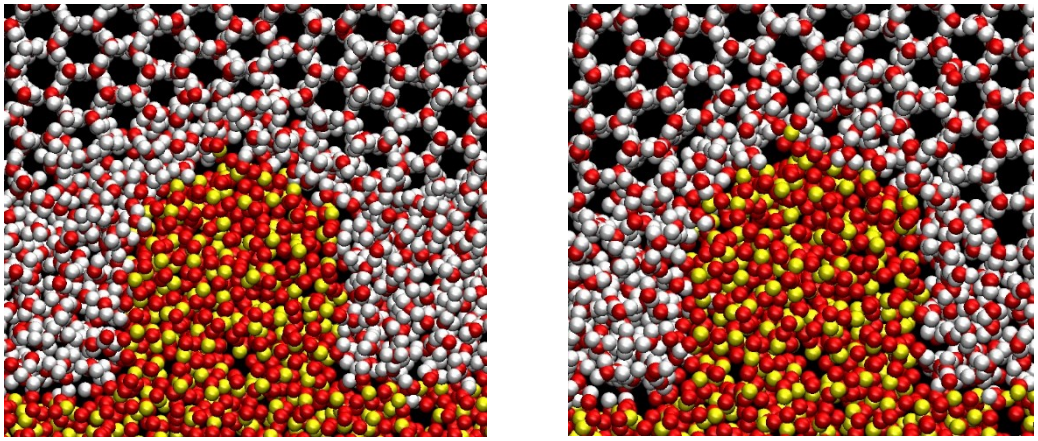


Fig. 6.23 Snapshots of ice–water interface near the slit structure; (a) t = 60 ns and (b) t = 93 ns.

6.10 まとめ

シリカの結晶平面，アモルファス平面，構造物を有するアモルファス平面上での凝固過程のシミュレーションを実施し，以下の結果を得た．

水分子から壁面に作用する微視的な力は壁面の表面状態が不均一なほどばらつきが大きくなることがわかった．この傾向は水分子が液体状態，凝固状態によらず同等であった．

0.01 ns 間の時間平均により計算した水分子から壁面に作用する力の時間変化では凝固界面が壁面に及ぼす影響を捉えることはできなかった．

水分子から壁面に作用する力の周波数分布から，凝固界面から壁面に作用する力の変動は GHz 以下の周波数帯で生じていることを明らかにした．力の振動の高周波成分を取り除いた 0.25 ns の時間平均化を施した力の時間変化により凝固界面の壁面への接近前後で力のばらつきが大きくなることを明らかにした．

壁面表面のシラノール基と水分子間の水素結合を調査し，凝固界面の接近後に水素結合数と水素結合維持時間のばらつきが大きくなることを明らかにした．凝固後の水素結合数の変化が凝固前と比較して 10 %程度に対して，水素結合維持時間の凝固前後の変化は約 2 倍となることがわかった．水分子から壁面に作用する力は凝固前と比較して凝固後に最大で約 3 倍の大きさの力が作用することがわかった．

凝固により発生する水素結合数，水素結合維持時間と水分子から壁面に作用する力の変化を比較し相関していることを示した．特に水素結合維持時間と壁面に作用する力が強く相関していることを明らかにし，力の発生要因が壁面シラノール基の配置に依存することを明らかにした．

凝固界面変動と水分子から壁面に作用する力の相関を定量的に示すことはできなかったが，擬似液体層内の瞬間的な氷結晶化により上記の水素結合の変化が生じることで凝固界面から壁面に作用する力に影響が及ぶことを示唆する結果を得た．

第 7 章

結論

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への対応と微細なパーティクル除去を可能とする凝固現象を用いた半導体デバイスの洗浄方式において重要となる，Si 微粒子やシリカ固体壁面近傍のナノメートルスケールにおける水の凝固状態と凝固界面から固体壁面に作用する微視的な力の発生メカニズムを明らかにすることを目的として非平衡分子動力学法を用いて解析を行った．以下に本研究の成果をまとめる．

第 1 章では凝固現象を利用した半導体洗浄工程の課題とナノメートルスケールにおける固体壁面近傍の水の凝固現象に関する従来研究についてまとめ，本研究の目的を示した．

第 2 章では本研究で用いた古典分子動力学法を始めとして，研究に用いた数値積分法や計算系の制御方法について述べるとともに，水分子や壁面に使用したモデルの選択理由とその詳細を示した．

第 3 章では，微粒子が存在する固体壁面に凝固界面が近づいた際に微粒子に作用する力と凝固現象の関係を明らかにすることを目的として，Pt 原子で構成された平滑面上に Si パーティクルを配置した壁面上の水の凝固過程の計算を行い，微粒子に作用する力と固体壁面上に存在する微粒子の挙動の関係を調べた．その結果，以下の知見が得られた．

- 第 3 章で使用した計算系では初期状態によらず凝固界面の微粒子への接近により微粒子が壁面から離脱する条件があることがわかった．微粒子に作用する力を壁面から微粒子に作用する力と水分子から微粒子に作用する力に分解することで，水分子から微粒子に作用する力と微粒子の壁面からの離脱挙動とが関係することを明らかにした．
- 冷却温度により凝固界面の成長速度が約 5 – 10 cm/s の間で変化することを示し，凝固界面の成長速度により水分子から微粒子に作用する力の傾向が異なることを明らかにした．冷却温度が高く凝固界面の成長速度が遅い場合，微粒子に作用する力は凝固界面に引きつけられる方向に作用した後に押し出す方向の力が作用することがわかった．冷却温度が低く凝固界面の成長速度が速い場合，凝固界面の接近に伴い水分子から微粒子に作用する力は押し出す方向の力が主となることがわかった．
- 壁面垂直方向の水分子密度分布から，凝固界面は壁面近傍に到達した後に約 1 nm の

液体層（擬似液体層，QLL）を挟んで凝固と融解を繰り返していることを明らかにした．凝固界面が微粒子と壁面の近傍に存在する場合において，擬似液体層内の壁面に近い領域（$z < 0.4$ nm）では微粒子の有無とサイズによらず同等の密度分布となることを明らかにした．擬似液体層内の凝固界面側の領域（$0.4 < z < 0.8$ nm）では微粒子の有無，サイズが密度分布に影響を与えていることを明らかにした．

第 3 章の結果は半導体洗浄工程を対象とした場合に実現象を模擬した壁面を使用する必要性を示唆している．第 4 章では，Si ウエハ表面を模擬したシリカ壁面状態を明らかにし，分子シミュレーションに適用可能なシリカ壁面モデルを作成することを目的として，熱酸化により酸化膜を付与したウエハ表面の粗さ測定実験を行い，測定結果と同等の表面粗さとシラノール基の面密度を持つ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ための手法を開発した．

- アモルファスシリカ壁面の作成過程において，アニール温度と表面 SiO_2 ユニットの削除過程が表面粗さとシラノール基の面密度に及ぼす影響を明らかにし，アモルファスシリカ壁面の密度と動径分布関数から作成した壁面の原子配置が妥当であることを示した．
- 表面の構造緩和のための複数回のアニール過程と表面 SiO_2 ユニットの削除過程を新たに組み合わせた手順を用いることで，表面粗さとシラノール基密度がともに実験結果を満たすアモルファスシリカ壁面の作成手法を確立した．その結果，表面粗さとシラノール基の面密度が実験結果を満たすような分子シミュレーションのための壁面モデルを得た．

第 5 章では，第 4 章で作成した結晶とアモルファス状態のシリカ壁面を使用し，シリカ壁面近傍での水の凝固状態の解明を目的として結晶シリカ面とアモルファスシリカ面上の水氷共存系に対して凝固過程の計算を行い，壁面近傍の水分子の密度分布と配向を調査することで壁面近傍の凝固状態の解明を試みた．その結果，以下の知見が得られた．

- シリカ壁面近傍の水分子は凝固界面が壁面近傍にあるかどうかに関わらず壁面シラノール基の影響を受けた密度分布と配向を持ち，その影響はシラノール基密度が高い結晶シリカ壁面上で顕著であることがわかった．
- 氷の凝固界面とシリカの界面間にある擬似液体層では，水分子は一時的な結晶化と融解を起こし恒久的な氷の結晶化は生じない．このシリカ–凝固界面間の液体層の厚さは，実験的に得られた擬似液体層厚さとおおよそ一致する．
- この層には 2 つの密度ピークが現れ，各ピークはポテンシャルエネルギーの分布から水分子の O 原子が多く存在していることを示し，凝固界面側のピークは氷結晶化

の影響を受けて，壁面側のピークは壁面シラノール基の影響を受けて形成されていることを明らかにした．また，壁面側のピークはシラノール基密度の，凝固界面側のピークは過冷却度の影響を強く受けて変化することを明らかにした．

- 擬似液体層内に存在する密度の二重層内で水分子は凝固と融解を繰り返しており，一時的な氷結晶化は密度の二重層の氷界面側で頻繁に生じており，このような一時的な氷結晶化は結晶シリカ面と比較してアモルファスシリカ表面でより頻繁に生じることがわかった．水分子の密度と配向から，壁面上のシラノール基の密度とシラノール基からの距離が氷の結晶化に影響を与えることがわかった．また，温度が低いほど擬似液体層内で氷の結晶化が進行し，アモルファス壁面上でその傾向が顕著であることがわかった．密度の二重層の氷界面側の領域では水分子配向は氷結晶と同等であり，密度二重層の壁面側の領域の水分子は氷結晶と同一ではないが氷結晶と近い構造であることがわかった．
- 冷却温度の影響を調査した結果から，過冷却度約 40 K で水素結合数と形成時間の増加とそれに伴うポテンシャルエネルギーの低下が生じることを示した．また，この傾向が氷の固気界面において水分子が形成する水素結合と冷却温度の関係と一致することを明らかにした．
- アモルファスシリカ壁面と壁面近傍の水分子状態を調査した結果から，アモルファスシリカ壁面の表面粗さと壁面近傍の凝固状態に一貫した傾向は確認できなかった．本研究で調査したアモルファス壁面の表面粗さの範囲では壁面近傍での凝固現象に対する影響は無視できる範囲と判断した．

第 6 章では，水分子から壁面に作用する微視的な力の発生要因を明らかにすることを目的として，結晶シリカ平面とアモルファスシリカ平面，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計算を実施した．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し，周波数情報を基に本研究で使用した計算系において凝固界面から壁面に作用する力を観察するための時間平均化の基準を示した．壁面と水分子間の水素結合に着目し水分子から壁面に作用する力との相関を調査した．以下に得られた結果を示す．

- 0.01 ns の時間平均化を施した水分子から壁面に作用する力は，結晶シリカ平面，アモルファスシリカ平面，表面に構造物を有するアモルファスシリカ壁面の順に大きくなることから壁面の表面状態が不均一なほどばらつきが大きくなることがわかった．この傾向は凝固界面が壁面近傍にあるかどうかに拘わらず同等であった．
- 水分子から壁面に作用する力の周波数分布から，凝固界面から壁面に作用する力の変動は GHz 以下の周波数帯で生じていることを明らかにし力の振動の高周波成分を取り除いた 0.25 ns の時間平均化を施した力の時間変化により凝固界面の壁面への接

近前後で力のばらつきが大きくなることを明らかにした.

- 壁面表面のシラノール基と水分子間の水素結合を調査し，凝固界面の接近後に水素結合数と水素結合維持時間のばらつきが大きくなることを明らかにした．凝固後の水素結合数の変化が凝固前と比較して 10 %程度に対して，水素結合維持時間の凝固前後の変化は約 2 倍となることがわかった．水分子から壁面に作用する力は凝固前と比較して凝固後に最大で約 3 倍の大きさの力が作用することがわかった.
- 凝固により発生する水素結合数，水素結合維持時間と水分子から壁面に作用する力の相関係数を求め，水素結合数，水素結合維持時間と力がそれぞれ相関していることを示した．特にアモルファスシリカ平面と構造物を有するシリカ壁面において水素結合のアクセプターとなる水分子と壁面間の水素結合維持時間と壁面に作用する力の相関係数が 0.7 を超え強く相関していることを示した.
- 壁面の不均一性が壁面シラノール基と水素結合を形成する水分子の配置に影響を与えていることを明らかにし，凝固により水分子から壁面に作用する力の発生要因が壁面シラノール基の配置に依存することを明らかにした.
- 擬似液態層内の局所的かつ瞬間的な氷結晶化により上記の水素結合の変化が生じることで凝固界面から壁面に作用する力に影響が及ぶことを示唆する結果を得た.

以上より，シリカ壁面近傍での凝固過程を分子動力学法により計算することで壁面近傍の凝固状態を明らかにし，凝固により壁面に作用する微視的な力が変化していることと力の発生要因を明らかにした．凝固界面が壁面近傍に存在することで液体状態時に水分子から作用する力を超える大きさの力が発生しており，固体表面が不均一なほど凝固による力の変化が大きくなることを示した．このような知見は，凝固現象を利用した半導体洗浄工程における構造物倒壊や微粒子除去の発生メカニズムの全容解明に繋がる一歩となると考えられる.

今後の展望として，局所における凝固界面の決定方法が必要になると考えられる．本研究では水分子同士の水素結合により定義し求めた凝固界面の変動と水分子から壁面に作用する微視的な力の相関を定量的に示すことができなかった．凝固界面変動と力の相関を示すためにはより局所的かつ瞬間的な凝固と氷結晶化を捉える必要があると考えられる．また，分子シミュレーションにより凝固界面を正確に定義するためには実験によりナノメートルスケールで凝固界面を可視化し比較する必要があると考えられる．近年では TEM により凝固状態を観察した例 [32, 33]が報告されており，将来的には本研究で示したようなシリカ構造物間の凝固界面状態の観察結果とシミュレーション結果の比較による局所の凝固界面の決定方法の検証が必要になると考えられる.

また，本研究では壁面の不均一性が凝固界面から壁面に作用する微視的な力に影響を与えていることを示したが，使用した構造物を有する壁面の構造物は同一構造物が同一間隔で並んでおり，巨視的に見ると均一構造とみなすことができる．現状の半導体では数 nm の

構造物幅，構造物間隔に対して数十 nm オーダーの高さを持つような構造物の洗浄が必要であり，構造物サイズのばらつきは本研究で調査した計算系よりも大きいと推測される．凝固による半導体洗浄過程における構造物倒壊や微粒子除去の全ての現象を解明するためにはより大きなスケールでのシミュレーションに取り組む必要があると考えられる．

付録

A 表面粗さと壁面近傍の凝固状態の関係

5.12 節で示した結晶シリカ壁面と表面粗さの異なるアモルファスシリカ壁面上の凝固時における壁面と水分子の z 方向の密度分布を Fig A1 に示す．(a) Crystalline と(b) Amorphous case1 は第 5 章で主に使用した結晶面，アモルファス面と同じものである．表面粗さの異なるアモルファス壁面と水分子の密度分布では結晶面の結果と比較して壁面近傍で水分子が壁面側に入り込んでいる様子がわかる．各壁面近傍の水分子の密度分布はおおよそ 2 つの密度ピークを持つ分布となっており，表面粗さにかかわらず水分子の凝固状態は一定であると予想される．

密度二重層の領域を壁面近傍とし領域内に存在する水分子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを Fig. A2 (a)に示す．Fig. A2 (b)は壁面表面の OH 基と OH 基が修飾された Si 原子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーである．各エネルギーは検査領域内の水分子や壁面構成原子が持つ値の総和を表している．グラフ x 軸は第 3 章で示した表面粗さ R_a であり，R_a = 0.1 nm 付近の結果は結晶面の，それ以外は表面粗さの異なるアモルファス面の結果である．Fig. A.2 (a)の水分子のエネルギーは表面粗さによって大きく変化しない．Fig. A2 (b)の壁面構成原子のエネルギーにおいて，R_a = 0.1 nm 付近の結晶平面構成原子のポテンシャルエネルギーが小さく運動エネルギーが大きくなる．これは，エネルギーの総和に用いた OH 基数が結晶面で 40 個に対してアモルファス面で 22 – 25 個と少ないためと考えられる．表面粗さの異なるアモルファス壁面近傍の水分子，OH 基と OH 基が修飾された Si 原子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーについて表面粗さとの相関は見られなかった．

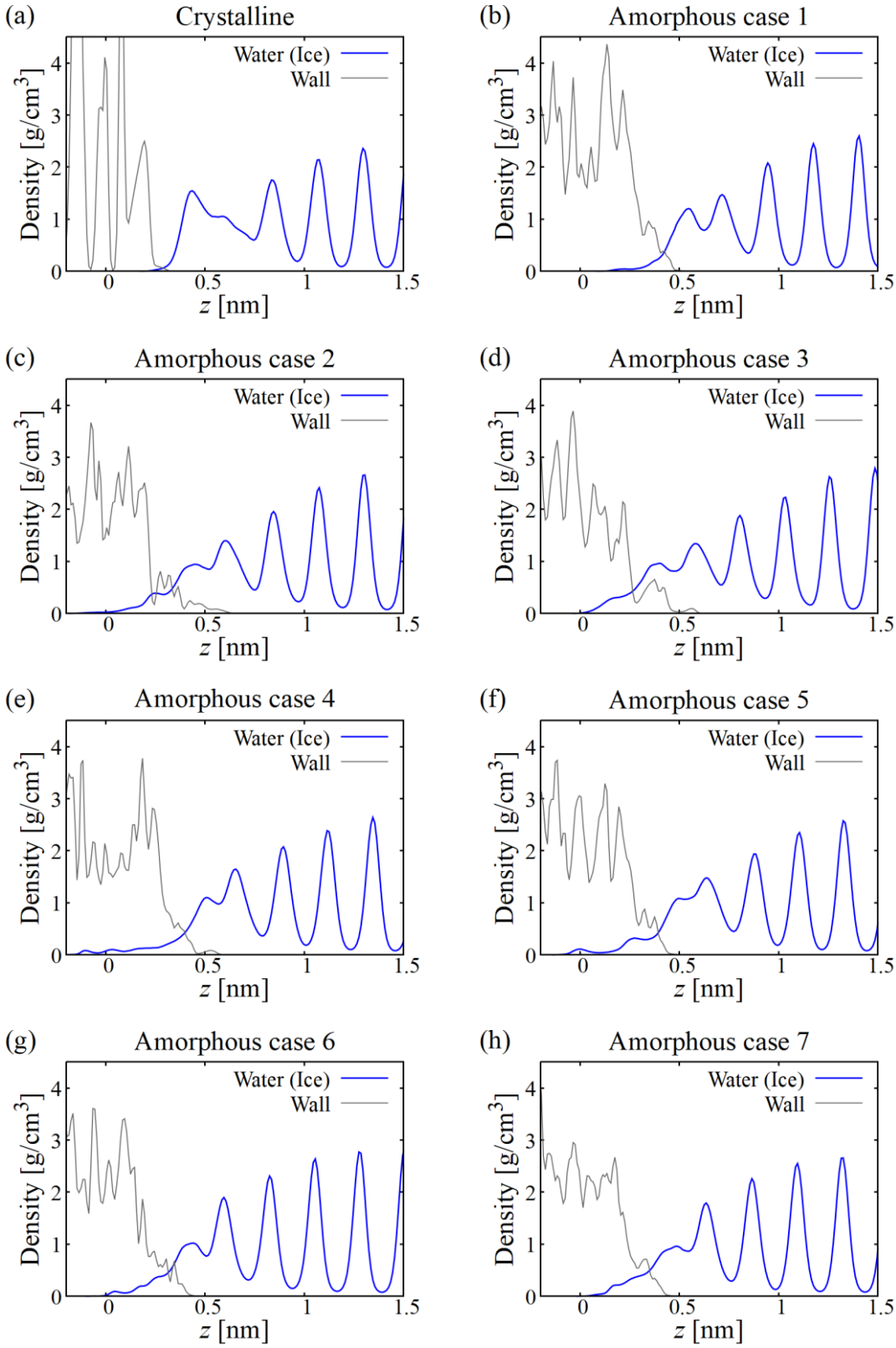


Fig. A1 Density profile of water molecules and silica wall in the *z*–direction; (a) crystalline and (b) – (h) amorphous silica surfaces with different surface roughness.

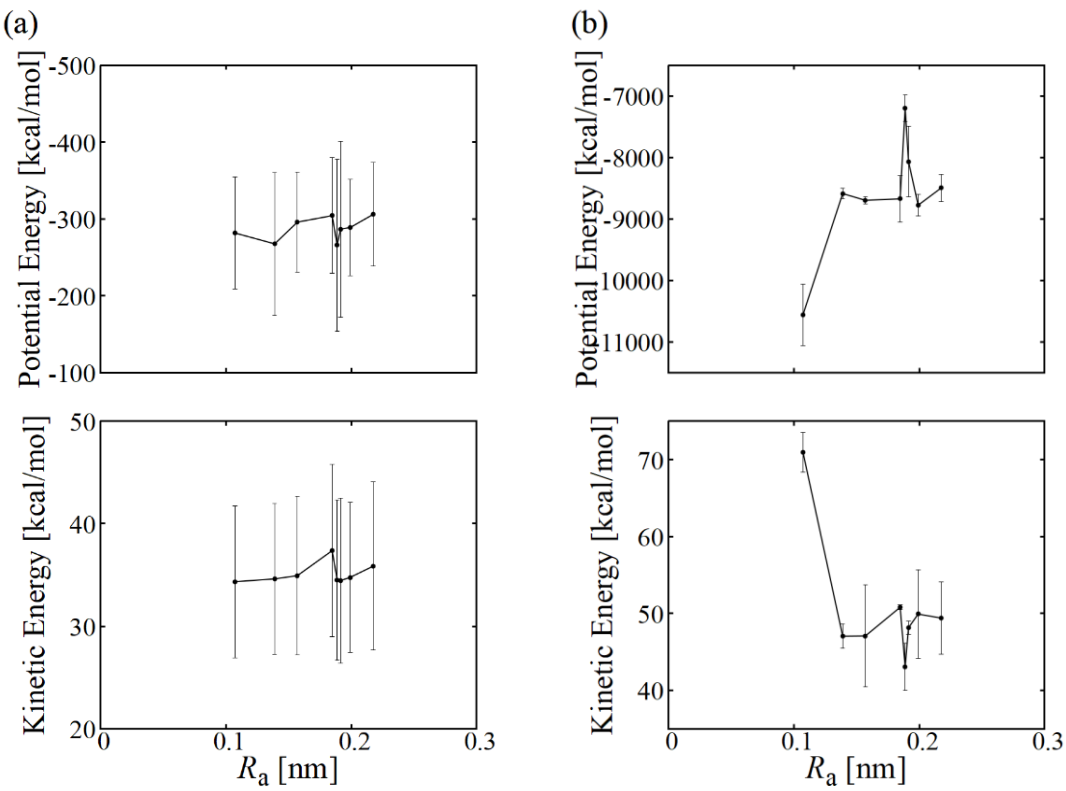


Fig. A2 (a) Relationship between potential and kinetic energy of water molecules and the roughness of silica surfaces. (b) Relationship between potential and kinetic energy of silanol groups and the roughness of silica surfaces.

参考文献

[1] G. M. Moore, Cramming More Components onto Integrated Circuits, *Electronics* **38**, 114 (1965).

[2] T. Tanaka, M. Morigami, and N. Atoda, Mechanism of Resist Pattern Collapse During Development Process, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 6059–6064 (1993).

[3] Y. Sasaki, Y. Hanawa, M. Otsuji, N. Fujiwara, M. Kato, Y. Yamaguchi, and H. Takahashi, Breakthrough of Sublimation Drying by Liquid Phase Deposition, *Solid State Phenomena* **314 SSP**, 172–177 (2021).

[4] K. Miya, N. Fujiwara, M. Kato, and A. Izumi, A New Cleaning Technology Using the Effect of Freezing Water on Wafer Surface, in *ECS Transactions* **41**, 215–220 (2011).

[5] D. R. Uhlmann, B. Chalmers, and K. A. Jackson, Interaction Between Particles and a Solid-Liquid Interface, *Journal of Applied Physics* **35**, 2986–2993 (1964).

[6] J. Friedrich, C. Reimann, T. Jauss, A. Cröll, and T. Sorgenfrei, Interaction of SiC Particles with Moving Solid-Liquid Interface during Directional Solidification of Silicon, *Journal of Crystal Growth* **447**, 18–26 (2016).

[7] M. Faraday, Experimental researches in Chemistry and Physics, *Taylor and Francis* **372**, (1859).

[8] J. I. Thomson, On Recent Theories and Experiments Regarding Ice at or near Its Melting-Point. *Proceedings of the Royal Society of London* **10**, 151–160 (1860).

[9] U. Nakaya, Snow Crystals: Natural and Artificial. *Harvard University Press*, (1954).

[10] C. L. Hosler, D. C. Jensen, and L. Goldshlak, On the Aggregation of Ice Crystals to Form Snow, *Journal of the Atmospheric Sciences* **14**, 415–420 (1957).

[11] C. R. Hosler, Low-Level Inversion Frequency in the Contiguous United States*, *Monthly Weather Review* **89**, 319–339 (1961).

[12] H. H. G. Jellinek and F. Flajsman, Reaction of Nitrogen Dioxide with Polystyrene Films, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **7**, 1153–1168 (1969).

[13] Y. Li and G. A. Somorjai, Surface Premelting of Ice, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 9631–9637 (2007).

[14] R. Rosenberg, Why Is Ice Slippery, *Physics Today* **58**, 50–55 (2005).

[15] K. A. Emelyanenko, A. M. Emelyanenko, and L. B. Boinovich, Water and Ice Adhesion to Solid Surfaces: Common and Specific, the Impact of Temperature and Surface Wettability, *Coatings* **10**, 1–23 (2020).

[16] T. Bartels-Rausch, Ten Things We Need to Know about Ice and Snow, *Nature* **494**, 27–29 (2013).

[17] T. Bartels-Rausch, H. W. Jacobi, T. F. Kahan, J. L. Thomas, E. S. Thomson, J. P. D. Abbatt, M. Ammann, J. R. Blackford, H. Bluhm, C. Boxe, F. Domine, M. M. Frey, I. Gladich, M. I. Guzmán, D. Heger, T. Huthwelker, P. Klán, W. F. Kuhs, M. H. Kuo, *et al.*, A Review of Air-Ice Chemical and Physical Interactions (AICI): Liquids, Quasi-Liquids, and Solids in Snow, *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**, 1587–1633 (2014).

[18] K. Fujiwara, S. Sasaki, and M. Shibahara, 固体壁面近傍の水分子に凝固現象が与える影響に関する 分子動力学解析, *Thermal Science & Engineering* **25**, 9–16 (2016).

[19] K. Fujiwara, and M. Shibahara, A Molecular Dynamics Study on Wetting Phenomena at a Solid Surface with a Nanometer-Scale Slit Pore. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **17**, 9–16 (2013).

[20] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, The General Theory of van Der Waals Forces, *Advances in Physics* **10**, 165–209 (1961).

[21] L. A. Wilen, J. S. Wettlaufer, M. Elbaum, and M. Schick, Dispersion-Force Effects in Interfacial Premelting of Ice, *Physical Review B* **52**, 12426–12433 (1995).

[22] L. B. Boinovich and A. M. Emelyanenko, Forces Due to Dynamic Structure in Thin Liquid Films, *Advances in Colloid and Interface Science* **96**, 37–58 (2002).

[23] Y. Nagata, T. Hama, E. H. G. Backus, M. Mezger, D. Bonn, M. Bonn, and G. Sazaki, The Surface of Ice under Equilibrium and Nonequilibrium Conditions, *Accounts of Chemical Research* **52**, 1006–1015 (2019).

[24] Y. Furukawa and I. Ishikawa, Direct Evidence for Melting Transition at Interface between Ice Crystal and Glass Substrate, *Journal of Crystal Growth* **128**, 1137–1142 (1993).

[25] K. Morishige and K. Nobuoka, X-Ray Diffraction Studies of Freezing and Melting of Water Confined in a Mesoporous Adsorbent (MCM-41), *The Journal of Chemical Physics* **107**, 6965–6969 (1997).

[26] K. Morishige, Influence of Pore Wall Hydrophobicity on Freezing and Melting of Confined Water, *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 5013–5019 (2018).

[27] H. Li, M. Bier, J. Mars, H. Weiss, A. C. Dippel, O. Gutowski, V. Honkimäki, and M. Mezger, Interfacial Premelting of Ice in Nano Composite Materials, *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 3734–3741 (2019).

[28] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, and A. Snigirev, Interfacial Melting of Ice in Contact with SiO_2, *Physical Review Letters* **92**, 205701 (2004).

[29] A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagi, K. Iwakabe, and T. Ohmori, Characterization of Nonfreezable Pore Water in Mesoporous Silica by Thermoporometry, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 9034–9039 (2008).

[30] H. J. Butt, A. Döppenschmidt, G. Hüttl, E. Müller, and O. I. Vinogradova, Analysis of Plastic Deformation in Atomic Force Microscopy: Application to Ice, *Journal of Chemical Physics* **113**, 1194–1203 (2000).

[31] B. Pittenger, S. C. Fain, M. J. Cochran, J. M. K. Donev, B. E. Robertson, A. Szuchmacher, and R. M. Overney, Premelting at Ice-Solid Interfaces Studied via Velocity-Dependent Indentation with Force Microscope Tips, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **63**, 1–15 (2001).

[32] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, Square Ice in Graphene Nanocapillaries, *Nature* **519**, 443–445 (2015).

[33] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, and A. P. Alivisatos, High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells, *Science* **335**, 61–64 (2012).

[34] G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, and Y. Furukawa, How Do Quasi-Liquid Layers Emerge from Ice Crystal Surfaces?, *Crystal Growth and Design* **13**, 1761–1766 (2013).

[35] A. Anderson and W. R. Ashurst, Interfacial Water Structure on a Highly Hydroxylated Silica Film, *Langmuir* **25**, 11549–11554 (2009).

[36] J. F. D. Liljeblad, I. Furó, and E. C. Tyrode, The Premolten Layer of Ice next to a Hydrophilic Solid Surface: Correlating Adhesion with Molecular Properties, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 305–317 (2017).

[37] J. Abe, N. Hirano, and N. Tsuchiya, Infrared Spectroscopic Study of Water in Mesoporous Silica under Supercritical Conditions, *Journal of Materials Science* **47**, 7971–7977 (2012).

[38] Y. R. Huang, K. H. Liu, C. Y. Mou, and C. K. Sun, Relaxation Dynamics of Surface-Adsorbed Water Molecules in Nanoporous Silica Probed by Terahertz Spectroscopy, *Applied Physics Letters* **107**, (2015).

[39] J. A. Hayward and A. D. J. Haymet, The Ice/Water Interface: Molecular Dynamics Simulations of the Basal, Prism, $\{20\bar{2}1\}$, and $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ Interfaces of Ice I_h, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 3713–3726 (2001).

[40] H. Nada and Y. Furukawa, Anisotropy in Growth Kinetics at Interfaces between Proton-Disordered Hexagonal Ice and Water: A Molecular Dynamics Study Using the Six-Site Model of H_2O, *Journal of Crystal Growth* **283**, 242–256 (2005).

[41] T. Kling, F. Kling, and D. Donadio, Structure and Dynamics of the Quasi-Liquid Layer at the Surface of Ice from Molecular Simulations, *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 24780–24787 (2018).

[42] X. X. Zhang, Y. J. Lü, and M. Chen, Crystallisation of Ice in Charged Pt Nanochannel, *Molecular Physics* **111**, 3808–3814 (2013).

[43] E. B. Moore, E. De La Llave, K. Welke, D. A. Scherlis, and V. Molinero, Freezing, Melting and Structure of Ice in a Hydrophilic Nanopore, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 4124–4134 (2010).

[44] A. Nouri-Khorasani, K. Malek, and M. Eikerling, Molecular Modeling of Hydronium Ion and Water Distribution in Water-Filled Pt Nanochannels with Corrugated Walls, *Electrocatalysis* **5**, 167–176 (2014).

[45] Y. Naruke, S. Kosaka, T. Nakano, G. Kikugawa, and T. Ohara, A Molecular Dynamics Study on Mass Transport Characteristics in the Vicinity of SiO_2-Water/IPA Interfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **84**, 584–591 (2015).

[46] J. Yang, S. Meng, L. F. Xu, and E. G. Wang, Ice Tessellation on a Hydroxylated Silica Surface, *Physical Review Letters* **92**, 1–4 (2004).

[47] A. A. Hassanali and S. J. Singer, Model for the Water - Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface, *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 11181–11193 (2007).

[48] Y. Katasho, Y. Liang, S. Murata, Y. Fukunaka, T. Matsuoka, and S. Takahashi, Mechanisms for Enhanced Hydrophobicity by Atomic-Scale Roughness, *Scientific Reports* **5**, 1–12 (2015).

[49] J. Chai, S. Liu, and X. Yang, Molecular Dynamics Simulation of Wetting on Modified Amorphous Silica Surface, *Applied Surface Science* **255**, 9078–9084 (2009).

[50] S. I. Furukawa, T. Nishiumi, N. Aoyama, T. Nitta, and M. Nakano, A Molecular Simulation Study on Adsorption of Acetone/Water in Mesoporous Silicas Modified by Pore Surface Silylation, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **38**, 999–1007 (2005).

[51] X. X. Zhang, M. Chen, and M. Fu, Impact of Surface Nanostructure on Ice Nucleation, *Journal of Chemical Physics* **141**, (2014).

[52] N. Giovambattista, P. J. Rossky, and P. G. Debenedetti, Effect of Temperature on the Structure and Phase Behavior of Water Confined by Hydrophobic, Hydrophilic, and Heterogeneous Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 13723–13734 (2009).

[53] M. Chiricotto, F. Martelli, G. Giunta, and P. Carbone, Role of Long-Range Electrostatic Interactions and Local Topology of the Hydrogen Bond Network in the Wettability of Fully and Partially Wetted Single and Multilayer Graphene, *Journal of Physical Chemistry C* **125**, 6367–6377 (2021).

[54] F. Martelli, J. Crain, and G. Franzese, Network Topology in Water Nanoconfined between Phospholipid Membranes, *ACS Nano* **14**, 8616–8623 (2020).

[55] P. A. Bonnaud, B. Coasne, and R. J. M. Pellenq, Molecular Simulation of Water Confined in Nanoporous Silica, *Journal of Physics Condensed Matter* **22**, 1–15 (2010).

[56] S. M. Melnikov, A. Höltzel, A. Seidel-Morgenstern, and U. Tallarek, Adsorption of Water–

Acetonitrile Mixtures to Model Silica Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 6620–6631 (2013).

[57] T. Miyamoto, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Molecular Dynamics Study on Interaction Between Solidification Interface and Nanoparticle, *The 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow* 6–7 (2019).

[58] Y. Huang, X. Zhang, Z. Ma, Y. Zhou, W. Zheng, J. Zhou, and C. Q. Sun, Hydrogen-Bond Relaxation Dynamics: Resolving Mysteries of Water Ice, *Coordination Chemistry Reviews* **285**, 109–165 (2015).

[59] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, Growth of Native Oxide on a Silicon Surface, *Journal of Applied Physics* **68**, 1272–1281 (1990).

[60] L. T. Zhuravlev, The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **173**, 1–38 (2000).

[61] F. S. Emami, V. Puddu, R. J. Berry, V. Varshney, S. V. Patwardhan, C. C. Perry, and H. Heinz, Force Field and a Surface Model Database for Silica to Simulate Interfacial Properties in Atomic Resolution, *Chemistry of Materials* **26**, 2647–2658 (2014).

[62] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics* **117**, 1–19 (1995).

[63] J. Wang, A. M. Rajendran, and A. M. Dongare, Atomic Scale Modeling of Shock Response of Fused Silica and α-Quartz, *Journal of Materials Science* **50**, 8128–8141 (2015).

[64] I. C. Bourg and C. I. Steefel, Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in Silica Nanopores, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 11556–11564 (2012).

[65] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, *Physical Review B* **31**, 5262–5271 (1985).

[66] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller, Comparative Study of Silicon Empirical Interatomic Potentials, *Physical Review B* **46**, 2250–2279 (1992).

[67] J. Tersoff, New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems, *Physical Review B* **37**, 6991–7000 (1988).

[68] J. Tersoff, Empirical Interatomic Potential for Silicon with Improved Elastic Properties, *Physical Review B* **38**, 9902–9905 (1988).

[69] J. Tersoff, Modeling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems, *Physical Review B* **39**, 5566–5568 (1989).

[70] T. Kumagai and S. Izumi, Development of a Software to Optimize Parameters of Interatomic Potentials for Solid Systems, *Transactions of The Japan Society of Mechanical Engineers Series A* **77**, 2026–2040 (2011).

[71] S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani, Interatomic Potential for Si-O Systems Using Tersoff Parameterization, *Computational Materials Science* **39**, 334–339 (2007).

[72] F. De Brito Mota, J. F. Justo, and A. Fazzio, Hydrogen Role on the Properties of Amorphous Silicon Nitride, *Journal of Applied Physics* **86**, 1843–1847 (1999).

[73] J. A. Martinez-Gonzalez, N. J. English, and A. A. Gowen, Understanding the Interface between Silicon-Based Materials and Water: Molecular-Dynamics Exploration of Infrared Spectra, *AIP Advances* **7**, (2017).

[74] J. L. F. Abascal and C. Vega, A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water: TIP4P/2005, *Journal of Chemical Physics* **123**, (2005).

[75] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *The Journal of Chemical Physics* **79**, 926–935 (1983).

[76] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, and C. Vega, A Potential Model for the Study of Ices and Amorphous Water: TIP4P/Ice, *Journal of Chemical Physics* **122**, (2005).

[77] M. F. Döpke, O. A. Moultos, and R. Hartkamp, On the Transferability of Ion Parameters to the TIP4P/2005 Water Model Using Molecular Dynamics Simulations, *Journal of Chemical Physics* **152**, (2020).

[78] J. Benet, L. G. MacDowell, and E. Sanz, A Study of the Ice-Water Interface Using the TIP4P/2005 Water Model, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 22159–22166 (2014).

[79] M. A. González and J. L. F. Abascal, A Flexible Model for Water Based on TIP4P/2005, *Journal of Chemical Physics* **135**, (2011).

[80] T. J. Hou, L. L. Zhu, and X. J. Xu, Adsorption and Diffusion of Benzene in ITQ-1 Type Zeolite: Grand Canonical Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation Study, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9356–9364 (2000).

[81] A. A. Milischuk and B. M. Ladanyi, Structure and Dynamics of Water Confined in Silica Nanopores, *Journal of Chemical Physics* **135**, (2011).

[82] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, Reversible Multiple Time Scale Molecular Dynamics, *The Journal of Chemical Physics* **97**, 1990–2001 (1992).

[83] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, Particle Mesh Ewald: An N·log(N) Method for Ewald Sums in Large Systems, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 10089–10092 (1993).

[84] D. M. York, T. A. Darden, and L. G. Pedersen, The Effect of Long-Range Electrostatic Interactions in Simulations of Macromolecular Crystals: A Comparison of the Ewald and Truncated List Methods, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 8345–8348 (1993).

[85] T. Schneider and E. Stoll, Molecular-Dynamics Study of a Three-Dimensional One-Component Model for Distortive Phase Transitions, *Physical Review B* **17**, 1302–1322 (1978).

[86] 岡崎進，吉井範行，コンピュータ・シミュレーションの基礎，化学同人，(2011).

[87] M. Parrinello and A. Rahman, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *Journal of Applied Physics* **52**, 7182–7190 (1981).

[88] H. C. Andersen, Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *The Journal of Chemical Physics* **72**, 2384–2393 (1980).

[89] M. F. Harrach and B. Drossel, Structure and Dynamics of TIP3P, TIP4P, and TIP5P Water near Smooth and Atomistic Walls of Different Hydroaffinity, *Journal of Chemical Physics* **140**, (2014).

[90] D. Rozmanov and P. G. Kusalik, Temperature Dependence of Crystal Growth of Hexagonal Ice (I_h), *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 15501–15511 (2011).

[91] K. Koga, H. Tanaka, and X. C. Zeng, First-Order Transition in Confined Water between High-Density Liquid and Low-Density Amorphous Phases, *Nature* **408**, 564–567 (2000).

[92] R. García Fernández, J. L. F. Abascal, and C. Vega, The Melting Point of Ice I_h for Common Water Models Calculated from Direct Coexistence of the Solid-Liquid Interface, *Journal of Chemical Physics* **124**, 1–11 (2006).

[93] R. A. Nistor, T. E. Markland, and B. J. Berne, Interface-Limited Growth of Heterogeneously Nucleated Ice in Supercooled Water, *Journal of Physical Chemistry B* **118**, 752–760 (2014).

[94] A. A. Shibkov, Y. I. Golovin, M. A. Zheltov, A. A. Korolev, and A. A. Leonov, Morphology Diagram of Nonequilibrium Patterns of Ice Crystals Growing in Supercooled Water, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **319**, 65–79 (2003).

[95] P. A. V. Johnson, A. C. Wright, and R. N. Sinclair, A Neutron Diffraction Investigation of The Structure of Vitreous Boron Trioxide, *Journal of Non-Crystalline Solids* **50**, 281–311 (1982).

[96] E. Papirer, Adsorption on Silica Surfaces, *Surfactant Science Series* **90**. Dekker, (2000).

[97] J. C. Fogarty, H. M. Aktulga, A. Y. Grama, A. C. T. Van Duin, and S. A. Pandit, A Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Silica-Water Interface, *Journal of Chemical Physics* **132**, (2010).

[98] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley, Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope, *Nature* **353**, 2239 (1991).

[99] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, and S. Ingebrandt, Surface Activation of Thin Silicon Oxides by Wet Cleaning and Silanization, *Thin Solid Films* **510**, 175–180 (2006).

[100] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, Cooling-Rate Effects in Amorphous Silica: A Computer-Simulation Study, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **54**, 15808–15827 (1996).

[101] R. L. Mozzi and B. E. Warren, Structure of Vitreous Silica, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 164–172 (1969).

[102] B. Vessal, M. Leslie, and C. R. A. Catlow, Molecular Dynamics Simulation of Silica Glass, *Molecular Simulation* **3**, 123–136 (1989).

[103] O. M. Roscioni, L. Muccioli, R. G. Della Valle, A. Pizzirusso, M. Ricci, and C. Zannoni, Predicting the Anchoring of Liquid Crystals at a Solid Surface: 5-Cyanobiphenyl on

Cristobalite and Glassy Silica Surfaces of Increasing Roughness, *Langmuir* **29**, 8950–8958 (2013).

[104] A. Luzar and D. Chandler, Hydrogen-Bond Kinetics in Liquid Water, *Nature* **379**, 55–57 (1996).

[105] M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing, *Nature* **416**, 409–413 (2002).

[106] J. Chen, T. Maki, K. Nagashima, K. I. Murata, and G. Sazaki, Quasi-Liquid Layers in Grooves of Grain Boundaries and on Grain Surfaces of Polycrystalline Ice Thin Films, *Crystal Growth and Design* **20**, 7188–7196 (2020).

[107] M. Cascajo-Castresana, S. Morin, and A. M. Bittner, The Ice-Vapor Interface during Growth and Sublimation, *Atmospheric Chemistry and Physics* **21**, 18629–18640 (2021).

[108] E. Pach and A. Verdaguer, Studying Ice with Environmental Scanning ElectronMicroscopy, *Molecules* **27**, (2022).

[109] M. Imai, Y. Yokota, I. Tanabe, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. I. Fukui, Correlation between Mobility and the Hydrogen Bonding Network of Water at an Electrified-Graphite Electrode Using Molecular Dynamics Simulation, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 1767–1773 (2020).

[110] J. Yang, S. Meng, L. Xu, and E. G. Wang, Water Adsorption on Hydroxylated Silica Surfaces Studied Using the Density Functional Theory, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71**, 1–12 (2005).

[111] K. S. Smirnov, A Molecular Dynamics Study of the Interaction of Water with the External Surface of Silicalite-1, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 2950–2960 (2017).

[112] W. J. Smit, F. Tang, M. A. Sánchez, E. H. G. Backus, L. Xu, T. Hasegawa, M. Bonn, H. J. Bakker, and Y. Nagata, Excess Hydrogen Bond at the Ice-Vapor Interface around 200 K, *Physical Review Letters* **119**, 1–5 (2017).

[113] 片岡勲，安田秀幸，高野直樹，芝原正彦，数値解析入門，コロナ社，(2002).

研究業績

学術論文

1. S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Structure of the Water Molecule Layer between Ice and Amorphous/Crystalline Surfaces Based on Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B* **125**, 9601–9609 (2021).
2. S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Molecular Dynamics Study of Interactions between the Water/Ice Interface and a Nanoparticle in the Vicinity of a Solid Surface, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **24**, 53–65 (2020).

国際会議

1. S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, "Effects of temperature on water molecule layer between ice and silica surface using molecular dynamics simulation," *Second Asian Conference on Thermal Sciences (2nd ACTS)*, 40212, Online, October 2021.
2. S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, "Molecular dynamics study on interactions between wall surface and solidification interface of water molecules," *Advances in Computational Heat Transfer (CHT-21)*, CHT-21-219, Online, August 2021.
3. K. Fujiwara, T. Miyamoto, S. Uchida and M. Shibahara, "Molecular Dynamics Study on Particle Pushing and Engulfment by A Solidification Front," *The 31st Symposium on Transport Phenomena (ISTP31)*, 82, Online, October 2020.

国内会議

1. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，シリカ構造物近傍における水の凝固状態に関する分子動力学的研究，第 59 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，H124，2022.
2. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，シリカ壁面近傍の水の凝固状態と冷却温度の関係に関する分子動力学的研究，第 12 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集，MN1-09P2-6，2021.
3. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，SiO_2 アモルファス 結晶の壁面近傍における水の凝固状態に関する分子動力学的研究, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, J221, 2021.
4. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，SiO_2 壁面構造が水の凝固現象に及ぼす影響に関する分子動力学解析，日本機械学会 2020 年度年次大会講演論文集，J05201，2020.
5. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，SiO_2 壁面近傍の水の凝固状態に関する分子動力学的研究，第 57 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，D234，2020.
6. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，SiO_2 壁面と水の凝固界面の相互作用に関する分子動力学解析，日本機械学会 2019 年度年次大会講演論文集，J05416，2019.
7. 内田翔太，藤原邦夫，芝原正彦，固体壁面近傍における水の凝固界面と微粒子の相互作用に関する分子動力学解析，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，G323，2018.
8. 藤原邦夫，宮本智也，内田翔太，芝原正彦，凝固界面が微粒子に及ぼす力の微視的描像に関する分子動力学的研究, 第 11 回マイクロ･ナノ工学シンポジウム講演論文集, 26A3-MN1-4，2020.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻　芝原 正彦教授には社会人として博士課程に入学する前より，7 年間に渡り終始丁寧なご指導・ご助言をいただきました．ここに心から感謝の意を表します．

赤松 史光教授，津島 将司教授には，ご多忙の中，本論文の査読をお引き受けいただきましたこと，ここに厚く御礼申し上げます．

藤原 邦夫助教には，7 年間に渡り，研究において多くの貴重なご助言と温かい励ましの言葉をいただきました．ここに深く御礼申し上げます．

中谷 彰宏教授，土井 祐介准教授には学部，修士課程でご指導頂き，研究の楽しさを教えていただきました．あらためて御礼申し上げます．

植木 祥高助教，奥田 尚代事務補佐員，学生の皆様には研究活動を円滑に送れるよう全てにわたり大変お世話になりました．重ねて御礼申し上げます．

また，本研究は株式会社 SCREEN ホールディングスにおいて行ったものであります．大阪大学への入学の機会を与えていただきましたこと，多くのご助言を頂いたことを社員の皆様に深く感謝いたします．

最後に，教育を受ける機会を与えてくれた両親と，3 年間に渡り研究に専念できるよう支援しくれた家族に深く感謝いたします．