

## 固液界面近傍における水の物質輸送特性

### Kinetic model for molecular transport of water in the vicinity of solid-liquid interfaces

- 早坂 裕真, 東北大院, 仙台市青葉区片平 2-1-1, yuma.hayasaka.p3@dc.tohoku.ac.jp  
平澤 衛, 東北大院, 仙台市青葉区片平 2-1-1, hirasawa@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
中野 雄大, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ, 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650, takeo.nakano@tel.com  
菊川 豪太, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, kikugawa@tohoku.ac.jp  
Surblys Donatas, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, donatas@tohoku.ac.jp  
小原 拓, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, ohara@ifs.tohoku.ac.jp  
Yuma Hayasaka, Department of Finemechanics, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
Mamoru Hirasawa, Department of Finemechanics, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
Takeo Nakano, Tokyo Electron Technology Solutions Ltd., Nirasaki, 407-0192  
Gota Kikugawa, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
Donatas Surblys, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
Taku Ohara, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577

With the recent reduction in scale of semiconductor manufacturing process, various problems occur during wet processing. In particular, the problem of liquid substitution inside the micro pattern has been widely known. Due to this, molecular transport mechanism of confined liquid is being actively researched. In this study, in order to analyze the molecular transport of liquid molecules in the vertical direction near the solid-liquid interface, a theoretical model focusing on the adsorption structure of the liquid is constructed as a kinetic process, which is verified using Molecular Dynamics (MD) simulation. In this work, we analyzed the molecular transport of water between effective continuum walls, with the eventual objective of analyzing a realistic system of liquid mixture of water and alcohol between SiO<sub>2</sub> solid walls. We also presented preliminary results of systems with water between SiO<sub>2</sub> walls.

#### 1. 緒言

半導体デバイスの高集積化に伴って、基板上のパターンも微細化が進んでおり<sup>[1-2]</sup>, 現在さらに微小な間隔のパターンを製造する過程においても関連する熱流体現象の研究が進められているところである<sup>[3]</sup>.

ナノスケールの半導体基板上のナノパターン製造において表面洗浄プロセス中のパターン倒れが問題となっている。これは基板表面にパターンを形成したのちにエッチング溶液を水によって洗浄すると、乾燥時に水の表面張力がナノパターンを構成する固体構造に作用し、構造壁が倒れてしまうという問題である。そこで、この問題を解決するために水よりも表面張力の弱い IPA 溶液などに水を置換したのちに乾燥する手法が用いられている。ここでは、IPA が幅 10 nm の隙間内に浸透し、固体壁近傍で水を置換することが期待されており、液置換時の複雑な物質輸送特性を解析し、その性質を解明することが重要となる。

従来の研究で、固体表面に吸着した液体分子の固液界面平行方向の物質輸送現象には分子拡散の描像が適用され、拡散係数が表面近傍で小さくなることなどが明らかとなっている<sup>[4]</sup>。一方、界面垂直方向の物質輸送特性については明らかになっていないことが多い。本研究では固液界面近傍における液体水の界面垂直方向の物質輸送現象を解析するために理論モデルを構築し、分子動力学 (MD) シミュレーションによる分子運動観察の結果により検証を行った。現実の SiO<sub>2</sub> 固体壁と水・アルコールの混合液体の系における物質輸送特性を念頭に、まず、固体壁を単純化して仮想的な有効媒質壁と水の系について検証を行った。さらに、壁を複雑化した SiO<sub>2</sub> 固体壁と水の系について検証を進める。

界面垂直方向の物質輸送は海面からの距離に応じて一様ではないことから、分子拡散現象としてその特性を表すことは適切ではない。そこで、不均一性の存在する水の系の複雑な物質輸送特性を説明するために、現象を分子移動に対する速度論的過程<sup>[5]</sup>とみな

して解析を行った。すなわち、液体が構成する吸着層間での界面垂直方向の分子の吸着/脱離現象のメカニズムを PMF (potential mean force) 分布の測定から解析した。そこから、分子移動に対する自由エネルギー障壁とそれを越えて移動する分子のモビリティの関係をアレニウスの式 (式(1)) から速度定数を求めて表現するモデルを構築<sup>[6]</sup>し、その適用性を検証した。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $k$  は速度定数、 $k_0$  は頻度因子定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\Delta F$  は自由エネルギー障壁である。

#### 2. 計算方法

##### 2.1 計算条件

MD シミュレーションで固液界面近傍における液体の界面垂直方向の物質輸送現象を解析した。平行に配置された 2 つの固体壁の間を水で満たし、固体壁には 2 種類の壁を用いた。一つは単原子分子によって構成される結晶に有効媒質近似を用いた仮想的な壁 (「有効媒質壁」) であり、もう一つは SiO<sub>2</sub> の全原子壁である。また、Fig. 1 のように固体壁面に垂直な方向を  $z$  方向とし、地面に垂直な方向を  $x$  方向、平行な方向を  $y$  方向とした。

本研究では、Fig. 1 のような直方体セル (40 Å × 40 Å × 70 Å) の長手方向両端 ( $z=0, 70$  Å) の位置に液体分子と相互作用する半無限の有効媒質壁を平行に設置し、その間を SPC/E ポテンシャルでモデル化した水で満たした系を構築した。想定した固体壁は 2 種類で SiO<sub>2</sub> 固体壁と水の系については、全原子モデルで構築した壁を、3 次元周期境界を適用した直方体セルに配置し、片側を H 末端 (Silane-side)、もう一方を OH 末端 (Silanol-side) とした。加えて、粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、エネルギー  $E$  が一定の NVE アンサンブルの条件下でシミュレーションを行った。固体壁から十分に離れた領域で

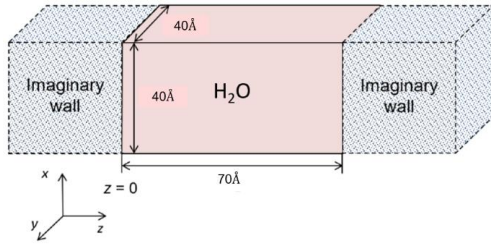


Fig.1 A schematic of simulation system with H<sub>2</sub>O molecules in saturated liquid state between imaginary walls.

はバルク液体とみなすことができるものとして、その領域での密度を系内の水の分子数によって調整した。これにより室温の飽和液体に固体壁が接している状況を再現することができた。

## 2.2 液体-壁面間相互作用

### 2.2.1 有効媒質壁-水

有効媒質壁と水の系において水と固体壁面間の相互作用エネルギーは、水と白金の固体壁間の相互作用を表す S-H ポテンシャルを数値的に積分しフィッティングを行ったもので、以下の式(2)、式(3)のように表されるものとする。式中の  $a_1 \sim a_4$ ,  $b_1 \sim b_4$  は固体壁が水分子との間に S-H ポテンシャルを持つとした際のポテンシャルパラメータ (Table 1) である。

Table 1 Parameters for S-H model.

| $a_1$ | $1.8942 \times 10^{-16}$ [J] | $b_1$ | $11.0040 \times 10^9$ [1/m] |
|-------|------------------------------|-------|-----------------------------|
| $a_2$ | $1.8863 \times 10^{-16}$ [J] | $b_2$ | $10.9660 \times 10^9$ [1/m] |
| $a_3$ | $1.0000 \times 10^{-13}$ [J] | $b_3$ | $53.5680 \times 10^9$ [1/m] |
| $a_4$ | $1.7142 \times 10^{-19}$ [J] | $b_4$ | $12.7770 \times 10^9$ [1/m] |

$$U_{O-Pt}(D) = 2\pi\rho_w \left[ \begin{array}{l} \left\{ \frac{a_1(2+b_1D)\exp(-b_1D)}{b_1^3} \right\} f(\rho) \\ - \left\{ \frac{a_2(2+b_2D)\exp(-b_2D)}{b_2^3} \right\} f(\rho) \\ + \frac{a_3(2+b_3D)\exp(-b_3D)}{b_3^3} (1-f(\rho)) \end{array} \right] \quad (2)$$

$$U_{H-Pt}(D) = 2\pi\rho_w \frac{a_4(2+b_4D)\exp(-b_4D)}{b_4^3} \quad (3)$$

ここで、 $\rho_w$  は固体分子の数密度、 $D$  は水分子と壁表面との距離、 $f(\rho)$  はフィッティングに用いた定数である。計算時には上記の固体壁と酸素原子・水素原子間のそれぞれの相互作用ポテンシャルに 9 つの異なる係数を掛けることで吸着力を変える。用いた係数は、0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 であり、計 9 つの系について計算を行った。

### 2.2.2 SiO<sub>2</sub> 固体壁-水

SiO<sub>2</sub> 固体壁と水の系において水と固体壁面間の相互作用エネルギーは、各原子種  $m$ ,  $n$  のパラメータに対して広く用いられている Lorentz-Berthelot の関係式(4)を適用した LJ ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの和として以下の式(5)で表される。水分子が SPC/E ポテンシャルを持つときの式(5)に關係する各パラメータを Table 2 に示す。なお、 $R_{OH}$ ,  $R_{HH}$  はそれぞれ水分子における O-H の結合長さと H-H の結合長さ、 $\theta_{HOH}$  は H-O-H の結合角である。

Table 2 Parameters for SPC/E model.

|                |                              |              |                              |
|----------------|------------------------------|--------------|------------------------------|
| $R_{OH}$       | 1.0000 [Å]                   | $R_{HH}$     | 1.6333 [Å]                   |
| $\theta_{HOH}$ | 109.50 [°]                   | $q_O$        | -0.8476e                     |
| $q_H$          | 0.4238e                      | $\sigma_O$   | $3.1654 \times 10^{-10}$ [m] |
| $\sigma_H$     | $0.8909 \times 10^{-10}$ [m] | $\epsilon_O$ | $1.0796 \times 10^{21}$ [J]  |
| $\epsilon_H$   | 0.000 [J]                    | $e$          | $1.6 \times 10^{-19}$ [C]    |

$$\sigma_{mn} = \frac{\sigma_m + \sigma_n}{2}, \quad \epsilon_{mn} = \sqrt{\epsilon_m \cdot \epsilon_n} \quad (4)$$

$$V_{LJ+Coulomb} = \sum_{i < j} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{i-o}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{i-o}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (5)$$

ここで、 $\epsilon$  はエネルギー、 $r_{o-o}$  は酸素原子間の距離、 $q$  は電荷である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 吸着/脱離モデルの構築

壁面と水の相互作用により、壁面付近には水分子の吸着層が形成される。例として、結晶面(1 0 0)の SiO<sub>2</sub> 固体壁と水の系における水の数密度分布により、吸着層の様子を Fig. 2 に示す。吸着層から水分子が脱離する過程の進行速度を吸着層における分子の残存確率で定量化する。ある状態から  $t_s$  秒後の分子残存確率は式(6)で表される。

$$P_s(t_s) = \frac{N(0, t_s)}{N(0)} \quad (6)$$

ここで、 $N(0)$  は初めにその領域に存在している分子の数で、 $N(0, t_s)$  は初めの状態から  $t_s$  秒後まで継続してその領域に存在している分子数である。MD シミュレーションで観測した残存確率のグラフを式(7)に示す指数関数的減衰曲線でフィッティングすることで、ある吸着層領域から水分子が脱離する過程の速度定数  $k$  を求めた。

$$P_s(t_s) = \exp(-kt_s) \quad (7)$$

水分子の移動を決める自由エネルギー分布に対応する PMF 分布は式(8)に示すように水分子の数密度と対応付けられる<sup>[6]</sup>。

$$F(z) = -k_B T \ln \left( \frac{\rho(z)}{\rho_0} \right) \quad (8)$$

ここで、 $\rho(z)$  は位置  $z$  での数密度、 $\rho_0$  はバルクでの数密度である。アレニウスの式に基づく理論モデルが成立するとすれば、式(1)と式(8)から以下の式(9)が導かれる。

$$\frac{k_{ij}}{k_{0i}} = \frac{\rho_{\min}}{\rho_{\max}} \quad (9)$$

ここで、 $k_{ij}$  は吸着層  $i$  から吸着層  $j$  に液体分子が移動する際の反応速度定数である。また、 $\rho_{\max}$  は対象吸着層の密度の極大値で、 $\rho_{\min}$  は粒子が移動する際に通過する密度分布の極小値である。頻度因子定数  $k_0$  は吸着層  $i$  から分子が脱離する過程での頻度因子と

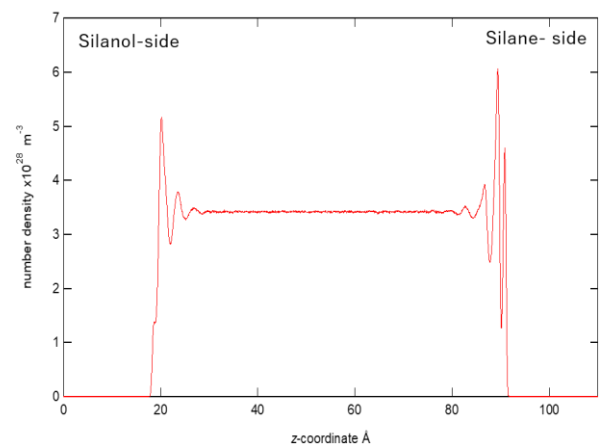


Fig.2 Number density profiles of water molecules between the SiO<sub>2</sub> walls. The wall has -OH end groups on one side and -H on the other side.

して考慮する必要があるため  $k_{0i}$  として扱った. 分子が  $z$  方向に一次元的な障壁を越える際の頻度因子定数は, 遷移状態理論に基づき次のように表すことができる<sup>7)</sup>.

$$k_{0i}(T) = \frac{k_B T}{h Q^R(T)} \quad (10)$$

$$Q^R(T) = \sqrt{\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2}} \int_{\text{well},i} \exp\left[-\frac{[F(z) - F_{\min}]}{k_B T}\right] dz \quad (11)$$

ここで,  $Q^R$  は反応物の分配関数であり, ここでは自由エネルギー障壁を越えて吸着層間を移動する前の分子の分配関数である. また,  $M$  は 1 分子の質量,  $h$  はプランク定数,  $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った値である. 積分範囲の "well, $i$ " は吸着層  $i$  について, PMF の極大値から極小値を経て極大値に至る領域である.

### 3.2 反応速度定数

有効媒質壁と水の系において, 吸着力を変えた各系で得られた全ての反応速度定数についての結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3 には各条件によって得られた点とそれを最小二乗法で近似して得られた直線が示されている. グラフから,  $k_{ij}/k_{0i}$  と  $\rho_{\min}/\rho_{\max}$  は概ね比例の関係にあることが見て取れる. このことから, 吸着力が変わった場

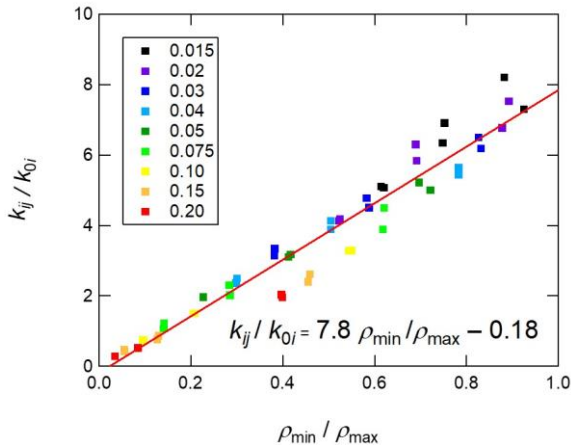


Fig.3 The value of  $k_{ij}/k_{0i}$  as a function of  $\rho_{\min}/\rho_{\max}$  for systems with water between imaginary walls.

合でもアレニウス型の吸着・脱離モデルで現象が表されていると考えられる. しかし, 式(9)と比較して近似直線の傾きは 1 から大きく外れている. これは式(9)の時に想定している遷移状態理論では, 生成物が遷移状態を超えた後に反応前の状態に戻らないことが前提とされているのに対し, 実際の系での吸着層間の物質輸送では遷移状態を超えた分子が直ちに元の吸着層に戻るという現象(再交差)が生じることが一因となっていると考えられる.

### 4. 結言

本研究では, MD シミュレーションを用いて固体壁近傍における界面垂直方向の水の物質輸送特性を解析した. 固体壁を有効媒質壁とし, アレニウスの式に基づく速度論を利用した吸着/脱離モデルを適用し<sup>10)</sup>て検証を行ったところ, 計算で観測された水の物質輸送特性をよく説明できることがわかった. 現在は壁を  $\text{SiO}_2$  固体壁として解析を進め, 現実の系における現象を明らかにしようとしている. 今後は,  $\text{SiO}_2$  固体壁と水の系についても同様に理論モデルを適用することができるかを明らかにし, 再交差を含む, 理論モデルからのずれを生じさせる要因を明らかにする予定である.

### 5. 参考文献

- [1] A huge team from TSMC, A 7 nm Platform Technology Featuring 4th Generation FinFET Transistors with a 0.027  $\mu\text{m}^2$  High-Density 6-T SRAM Cell for Mobile SoC Applications, 2016 IEEE International Electron Devices Meeting, #2.6, San Francisco, Dec.2016.
- [2] A huge team from IBM/Globalfoundries/Samsung, A 7nm FinFET Technology Featuring EUV Patterning and Dual-Strained High-Mobility Channels, 2016 IEEE International Electron Devices Meeting, #2.6, San Francisco, Dec.2016.
- [3] N. Loubet, et al., Stacked nanosheet gate-all-around transistor to enable scaling beyond FinFET, 2017 Symposia on VLSI Technology and Circuits, 2017.
- [4] Y. Naruke et al, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 84 (2015), pp.584-591.
- [5] J. Suzuki et al, JSME Mechanical Engineering Letters, Vol.1 (2015), 15-00353.
- [6] D.W. Collin et al, J. Phys. Chem., B 109 (2005), pp.15574-15579
- [7] B.C. Garrett et al, Chem., B 112 (2008), pp.13802-13811.