

SiO₂ 表面における水およびアルコールの濡れ挙動の分子動力学解析

Molecular Dynamics Analysis on the Wetting Behavior of Water and Alcohol on a SiO₂ Surface

- 林 拓弥, 阪大工院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: hayashi@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 中岡 聡, 阪大工院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: nakaoka@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 山口 康隆, 阪大工, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp
 香川 勝, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: kagawa-m5@mail.dnp.co.jp
 中島 但, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: nakajima-t12@mail.dnp.co.jp
 藤村 秀夫, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: fujimura-h@mail.dnp.co.jp
 Takuya Hayashi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Satoshi Nakaoka, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Yasutaka Yamaguchi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Masaru Kagawa, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3, Midorigahara, Tsukuba
 Tadashi Nakajima, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3, Midorigahara, Tsukuba
 Hideo Fujimura, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3, Midorigahara, Tsukuba

Molecular dynamics simulations of water and IPA molecules on a SiO₂ surface were performed toward the understanding of their wetting behavior. In the solid-vapor adsorption layer, both water and IPA molecules formed a strong hydrogen-bond network with the hydroxyl group of SiO₂, though the network structures were different due to the difference of the number of possible hydrogen bonds per molecule. Another simulation of single adsorbed water molecule on the SiO₂ surface surrounded by IPA liquid revealed that the IPA liquid reduced the strong connection between water and the hydroxyl group of SiO₂ and induced the migration of the water molecule on the surface although the detachment of the water molecule was not observed with 10 ns.

1. 緒言

近年、微細加工技術の発展に伴い、半導体の製造プロセスにおいて線幅が十数ナノメートル以下という微細な構造の洗浄が必要となり、トレンチへの水の浸入に続き IPA による水の置換、さらにはその IPA の乾燥などの工程が繰り返行われている。このような微細構造中においては連続体を前提とする流体力学の適用限界に近いことから、マクロスケールの解析では不明瞭な点が多くなるため、液体の挙動を本質的に理解するにはミクロスケールの解析が必要となってくる。特に、固体表面のごく近傍の吸着層では、液体の物性がバルクと大きく異なり、ナノスケールではこの部分が液体全体の体積に占める比率が大きいため、その影響が無視できない。

本研究では、分子動力学法を用いて、SiO₂ 表面における水およびイソプロピルアルコール[IPA,(CH₃)₂CH-OH]の挙動について解析した。濡れの解析の前段階として、固気間に形成される吸着層、および前記に関連して、SiO₂ 表面の水の IPA による置換を取り上げ、特に固体表面付近の水素結合に着目した解析を行った。

2. 計算手法

本研究では、アルコールのモデルとして、工業分野で広く用いられているイソプロピルアルコールを用い、水および IPA をそれ

ぞれ SPC/E^①, OPLS-UA^②ポテンシャルモデルにより表現した。いずれも相互作用点の分子内相対位置が固定された剛体として扱われ、IPA の場合は、2つの CH₃ と CH₂OH が相互作用点である。これらの相互作用点に、式(1), (2)で表される L-J ポテンシャルとクーロンポテンシャルによる力が働く。固液間にも同様に L-J ポテンシャルとクーロンポテンシャルによる力が働き、固液間には BMH ポテンシャル^③とクーロンポテンシャルによる力が働く。

$$\Phi_{L-J}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$$\Phi_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

$$\Phi_{BMH}(r_{ij}) = f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

ここで、 r_{ij} はサイト i, j 間の距離を表し、 $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}, q_i, \epsilon_0$ はそれぞれ L-J ポテンシャルのエネルギーと長さのパラメータ、点電荷、真空の誘電率を表す。また、 a_i, b_i, c_i はそれぞれ、有効半径、ソフトネスパラメータ、ファンデルワールスパラメータである。異種分子間の相互作用パラメータは次の Lorentz-Berthelot 混合則により設定した。

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2} \quad (4)$$

$$\epsilon_{ab} = \sqrt{\epsilon_{aa}\epsilon_{bb}} \quad (5)$$

表 1.2 に用いたパラメータの値を示す。なお、系の総電荷をゼロにするため、固体壁面の最下層に半分の電荷をもつ酸素原子を配置した。

図 1 に固気吸着層の解析に用いる系を示す。系の下部には OH 基で終端した SiO₂(111)面に対応する固体層を 3 層配置し、壁面最下層の原子の位置を座標系に固定、中間層の温度を Langevin 法によって 300K に制御した。また、系の x, y 方向には周期境界条件、

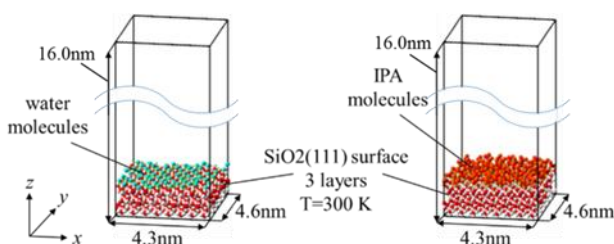


Fig.1 Simulation systems of (left) water and (right) IPA single layers on OH-terminated SiO₂(111) solid surface.

Table 1 Potential and mass parameters of water and IPA.

	$m[\text{amu}]$	$\sigma[\text{nm}]$	$\epsilon[\text{J}]$	$q[e]$
O(water)	15.9994	0.3166	1.08×10^{-21}	-0.8476
H(water)	1.00794	-	-	0.4238
CH ₃ (IPA)	15.0345	0.3910	1.112×10^{-21}	-
CH(IPA)	13.0186	0.3850	0.5561×10^{-21}	0.265
O(IPA)	15.9994	0.3070	1.182×10^{-21}	-0.700
H(IPA)	1.00794	-	-	0.435

Table 2 Potential and mass parameters of wall atoms.

	$m[\text{amu}]$	$\sigma[\text{nm}]$	$\epsilon[\text{J}]$	$q[e]$	$a_i[\text{nm}]$	$b_i[\text{nm}]$	$c_i[\text{J}^{1/2} \text{nm}^3]$	$f_0 [\text{J nm}^{-1}]$
Si	28.0855	0.3920	4.171×10^{-21}	2.4	0.08688	0.00329	5.8667×10^{-12}	6.951×10^{-20}
O	15.9994	0.3279	5.906×10^{-21}	-1.2	0.20474	0.01757	1.9325×10^{-12}	-
H	1.00794	-	-	0.6	-	-	-	-

z方向上部には鏡面境界条件を課した。この壁面に水分子およびIPA分子がそれぞれ平衡状態で吸着している状態を解析した。この際、吸着層1層分程度となるように分子数を調節した。

次に図2に水分子のIPAによる置換の解析に用いる系を示す。系の下部の壁面、および境界条件は上述の系と同様であり、初期条件として水分子を1つだけ壁面表面のOH基に吸着させ、その上部の離れた位置に十分な量のIPAの液膜を配置した。

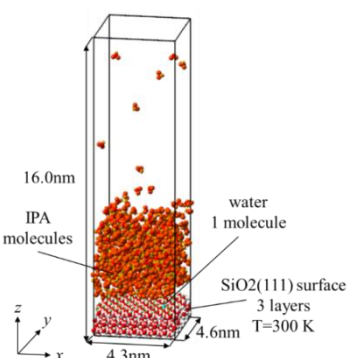


Fig.2 Simulation systems of single adsorbed water molecule on a SiO₂ (111) surface surrounded by IPA liquid.

3. 計算結果

図3に、水およびIPA分子が固気間で1層程度の吸着層を形成している系について、SiO₂面上における水素結合を可視化したものを示す。なお、水素結合形成の定義は既報⁽⁴⁾に従った。図3より、水とSiO₂表面のOH基が六角形状の水素結合ネットワークを構成するのに対し、IPAのヒドロキシ基とSiO₂表面のOH基が直線状の水素結合ネットワークを構成することが確認できる。この差異は、水分子が、表1に示すようにいずれも強い電荷を有する1つの酸素原子と2つの水素原子のみにより形成されるため、1つの分子が3つ以上の水素結合をもちうるのに対し、IPAは電荷を有さない疎水性のCH₃を含むため、1つの分子がもちうる水素結合が2つ程度に限られることに起因すると考えられる。

次に、水のIPAによる置換の系について、図4に初期状態と、5.1 ns経過後のSiO₂表面での水素結合ネットワークの様子を系の上部から見たものを示す。なお、吸着層第一層の分子のみに着目して可視化しているが、実際には上部にはIPAの液膜が存在する。図4(a)に示すように、初期状態で単独で壁面上にいる水分子は、SiO₂表面のOH基と3つの水素結合を形成することで強く拘束されているが、図4(b)に示すように、これがIPAに覆われると、吸着層第一層の上部に存在するIPAのヒドロキシ基が水分子に作用し、SiO₂表面から引きはがそうとする。しかし、依然として固体面との水素結合が残り強く拘束されていることから、10nsまで計算を行った段階では置換は起こらなかった。しかし、水分子の面内での移動は確認されており、長時間スケールにおいては置換が起こる可能性はある。

参考文献

- (1) Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A. and Haak, J.R., "Molecular dynamics with coupling to an external bath," J. Chem. Phys., 81 (1984), pp.3684-3690.
- (2) Jorgensen, W.L., "Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols," J. Phys. Chem., 90 (1986), pp.1276-1284.
- (3) S.Tsuneyuki, M.Tsukada, H.Aoki, "First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics," Phys. Rev Lett., 61 (1988), pp.869-872.

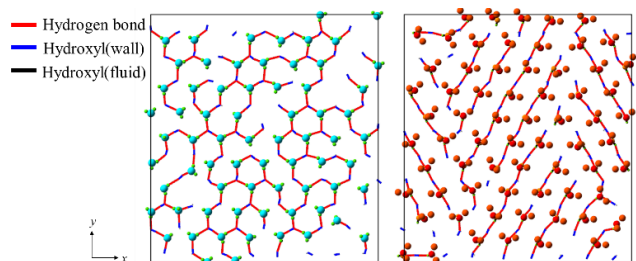


Fig.3 Hydrogen bond network of (left) water and (right) IPA adsorption layers on the SiO₂ surface.

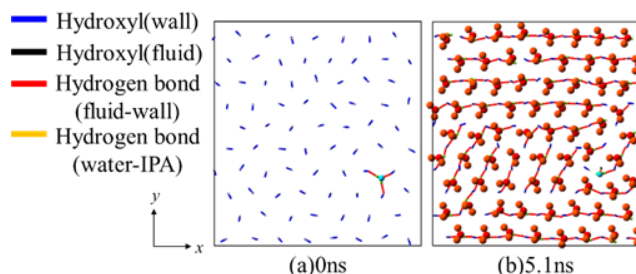


Fig.4 Hydrogen bond network around the IPA-surrounded water molecule at (a) 0 ns and (b) 5.1 ns.

- (4) Surblys, D., Yamaguchi, Y., Kuroda, K., Nakajima, T. and Fujimura, H., "Analysis on wetting and local dynamic properties of single water droplet on a polarized solid surface: A molecular dynamics study," J. Chem. Phys., 135 (2011), pp. 014703_1-8.