

II. 1. 超純水電気化学加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーションとその検証

1. 研究の背景と目的

1.1 本研究の背景 —電気化学加工における水酸イオンの役割—

まず、本研究の背景について述べる。ここでは、従来の薬液を利用した電気化学加工の概要を述べ、その反応機構について考察し、電気化学加工における OH^- イオンの役割を明らかにする。

電気化学加工は電解加工とも呼ばれ、電気化学的溶解作用（陽極溶出または電解溶出）を材料の所要部に集中・制限することにより、所要の形状、寸法、表面状態を得る加工法である。電気化学加工では、電解液中において所要の形状に作られた陰極を被加工物である陽極と間隙 $0.02\sim 0.7\text{mm}$ で対向させ、 $5\sim 20\text{V}$ の直流電圧を印加する。ここで電流密度は $30\sim 200\text{A}/\text{cm}^2$ 程度である[1]。

図 II.1.1 に NaCl 水溶液中で Fe を陽極として電解加工する場合を例にとり、その反応式を示した。図中に示したように、従来の考え方では、陽極の Fe 原子がイオンとして溶出し、 Cl^- イオンと結合して FeCl_2 となり、それが陰極で生成した NaOH と反応することにより $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成されるとしている[1]。

これに対して、本研究では、陰極で Na が H_2O と反応することにより生成された OH^- イオンが、直接陽

極の Fe 原子と反応することにより $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成されるものと考えた。この考え方によれば、陽極金属の加工現象に必要なものは OH^- イオンのみであり、薬液は、 OH^- イオンを生成する役割を担っていることになる。従って、薬液を使用せずとも、超純水中の水分子を分解して OH^- イオンを生成することができれば、超純水だけで電気化学加工が可能であると予測された。

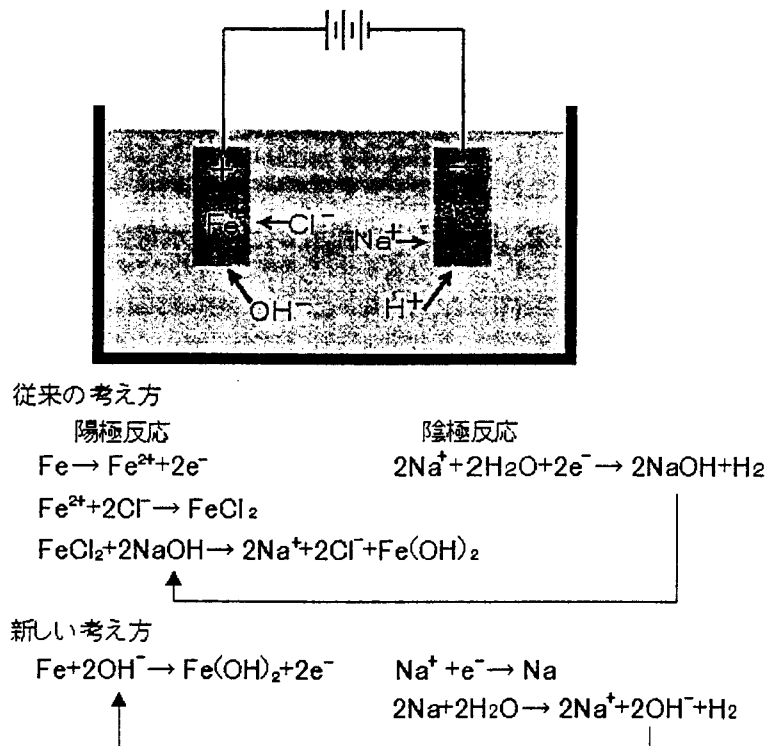
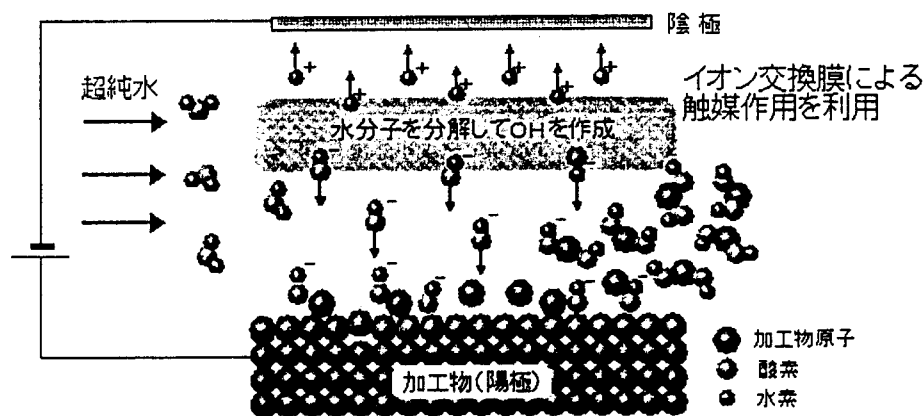


図 II.1.1 電気化学加工の反応機構に対する従来の考え方と新しい考え方

1.2 超純水による電気化学的加工プロセスの原理

常温・常圧（25℃、1気圧）の超純水には、 10^{-7}mol/l （ 6×10^{16} 個/l）の OH^- イオンが存在している。前項では、この OH^- イオンが材料表面に作用して、加工現象が誘起されると予測した。一方、通常の薬液を使用した電解加工においては、1N程度の薬液濃度の電解液が用いられ、この場合の OH^- イオン密度は、常温・常圧水の 10^7 倍である。また、電流密度の増加とともに酸化膜形成が除去加工に移行することはよく知られており、超純水による電気化学的加工の場合も、電流密度を増加させれば、種々の材料の加工が可能になるものと予測される。電流密度を増加させるには、超純水中の OH^- イオン密度を増加させる必要があり、本研究では、触媒反応の利用に着目する。即ち、触媒反応により水分子を電離し、 OH^- イオンの密度を増加させて被加工物表面に供給し、加工を行う。このような加工法の概念を、図II.1.2に示した。

現在、イオン交換膜により、水分子の電気分解を行うことが可能であることが知られており、後述するように本研究においても、実証実験に利用する。



図II.1.2 触媒反応を利用した超純水電気化学加工の概念

1.3 本研究の目的

以上のように、本研究では、従来の薬液を使用した電解加工の加工原理について考察し、溶液反応による加工現象の本質は、溶液中に含まれる OH^- イオンと試料表面原子との化学反応であることを予測した。そして、超純水による新しい電気化学的加工プロセスを提唱し、研究・開発を行うに至った。この加工法は、化学反応による加工現象を利用しているため、被加工物表面の物性を損なわずに加工を行うことが可能である。さらに、薬液廃液を排出しない、いわゆる環境に優しい加工法であるうえ、被加工材料表面を汚染せず、洗浄プロセスが不要である。従って、本加工法が実現できれば、理想的な超精密・超清浄加工プロセスが可能となる。

以上のことから、本研究の目的は以下のようなものである。

- (1) 超純水中の OH^- イオンと相互作用する固体表面の電子状態シミュレーションを行い、上記で予測したような加工現象が誘起されることを確認する。さらに、反応素過程を明らかにするとともに、加工機構や加工特性を電子論的に解明し、加工プロセスの実用化

に役立つ新しい知見を得ること。

- (2) 水分子の電離を促進する効果があるとされる触媒材料表面と水分子の相互作用に関する電子状態シミュレーションを行い、反応素過程を明らかにするとともに、水分子の電離機構を解明し、新しい触媒材料の開発に役立つ知見を得ること。なお、本研究では、具体的な触媒材料として、イオン交換材料に注目した。
- (3) 超純水中の OH^- イオンによる加工現象の実証実験を行い、実際に加工が可能であることを実証する。
- (4) イオン交換材料の触媒効果を利用して、超純水中の OH^- イオン密度を増加させることが可能であることを実証する。
- (5) 各種材料の実証加工実験により、加工機構と加工特性を実験的に解明し、実用加工プロセスを開発するに必要な知見を得る。

2. 研究実施項目

上記のような目的を達成するために必要であると考えられる研究項目を、以下のように設定した。

- (1) シリコン単結晶(001)水素終端化表面の水酸イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション
委託研究 (大阪大学)
- (2) 金属表面の水酸イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション
委託研究 (大阪大学)
- (3) 触媒材料表面における水分子の電離反応の第一原理分子動力学シミュレーション
- (4) 超純水中の水酸イオンによる加工現象の実証実験
- (5) 触媒材料 (イオン交換材料) を利用した超純水の電気分解実験
- (6) 触媒材料 (イオン交換材料) を利用した加工実験
- (7) 基礎実験装置の設計・試作・評価

3. 水酸イオンによるシリコン単結晶(001)水素終端化表面の加工現象[2]～[14]

これまでに述べたような新しい超精密加工プロセスを開発するためには、反応プロセスを設計し、高精度に制御する技術を確立しなければならない。そのためには、反応素過程や反応特性の定量的な把握が必要であるが、未だ不明な点が多いのが現状である。

現在、量子力学の第一原理に基づく分子動力学シミュレーションの技術が進歩し、加工現象の解明に応用されている。このような定量的に信頼できる計算機実験を表面反応機構の解析に応用し、その結果を反応プロセスの設計・制御に有効に利用することができれば、加工技術の開発をより効率的に行うことが可能になると考えられる。本節では、水分子や OH 基と相互作用する Si 単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果について報告する。

なお、第一原理分子動力学シミュレーションは、新たに開発した密度汎関数法と平面波展開法によるプログラムを用いて実行した。(前章 I.1 参照)

3.1 スーパーセルと初期原子配置

平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、 x 、 y 方向 (表面に

沿う方向) が格子定数 $a_0=5.428\text{\AA}$ の 2 倍、z 方向が 4 倍とし、バルクの場合は 1 単位格子をスーパーセルとした。

原子配置は、図 II.1.3 に示されたようにスーパーセル内に 5 層の原子層 (原子 40 個) を設定し、底 2 層 (原子 16 個) の原子はバルク結晶の位置に固定した。スーパーセル内の真空層の厚さは 11 原子層である。

3.2 カットオフエネルギー

カットオフエネルギーの値が大きい程計算結果の信頼性は高くなるが、計算機への負荷は増大する。従って、計算モデルの大きさと使用するコンピューターの能力に応じた、適切なカットオフエネルギーを設定する必要がある。図 II.1.4 にカットオフエネルギーと全系のエネルギーとの関係を示した。定量的な精度を得るためには、1000eV 以上のカットオフエネルギーが必要であることがわかるが、今回の計算では、計算時間の削減のため、まず 325eV (=23.9Ry) でシミュレーションを行い、注目すべき結果が得られた原子配置についてのみ、1006eV (=73.9Ry)でのシミュレーションを行った。

本研究では、 2×1 再構成表面原子配置が、理想表面よりも安定な構造として再現されたことから、基礎段階の計算に対する設定条件としては適切な値であると判断した。

なお、シミュレーションプログラムは、新たに作成・改良されたものを用いた。計算機は大阪大学大型計算機センターと東北大学大型計算機センターの SX-3 と SX-4 を使い、本プログラムの演算速度は最大 40 Gflops である。

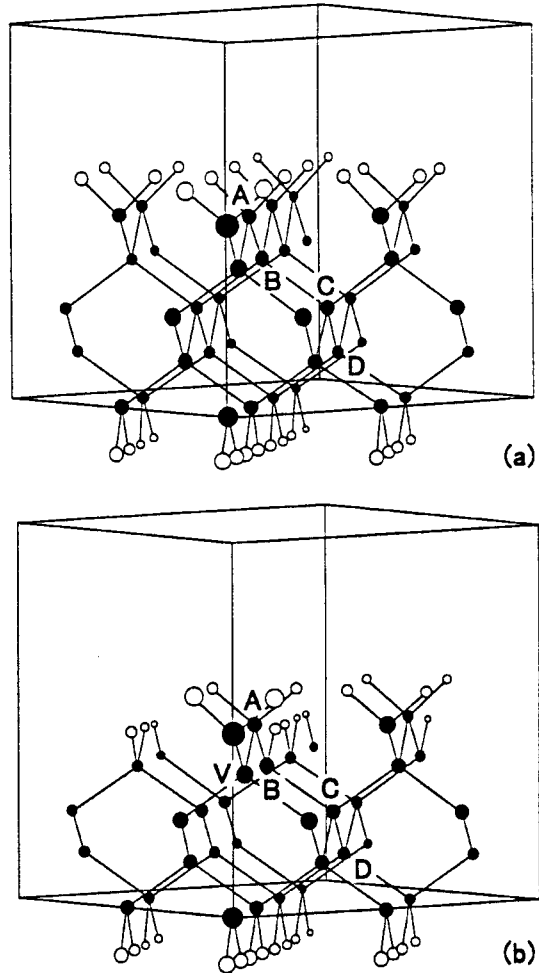


図 II.1.3 スーパーセル内の原子配置:(a)ステップの無い表面、(b)ステップのある表面。(●: Si 原子、○: H 原子)

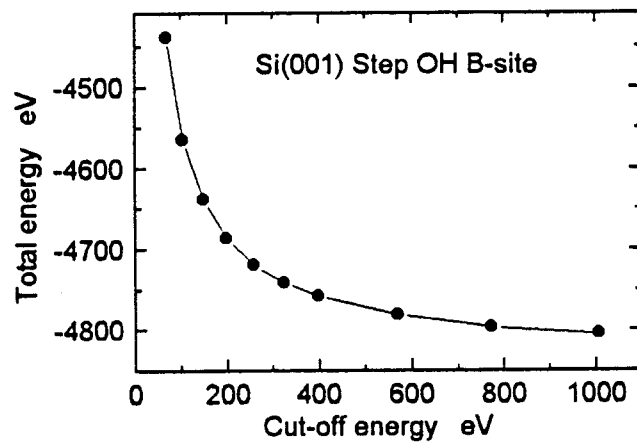


図 II.1.4 カットオフエネルギーと全系のエネルギーとの関係

3.3 水分子や水酸基を作用させる初期位置

H₂O や OH 基を作用させる初期位置として、図Ⅱ.1.3 中に A、B、C、D、V で示された Si 原子の上方 5 箇所を選択した。本研究では、1 個の H₂O や OH 基を Si 原子の上方 4 Å に配置し、初期原子配置とした。なお、H₂O や OH 基中の H 原子の初期位置は O 原子の上方とした。

3.4 シリコンバルクおよび水、水酸基の計算結果

予備計算として、Si バルク結晶、および表面と相互作用していない H₂O、OH 基の電子状態を計算した。Si バルクの場合、Si-Si 結合のボンドポピュレーションは 0.75、Si 原子のアトミックポピュレーションは 4.0 であった。

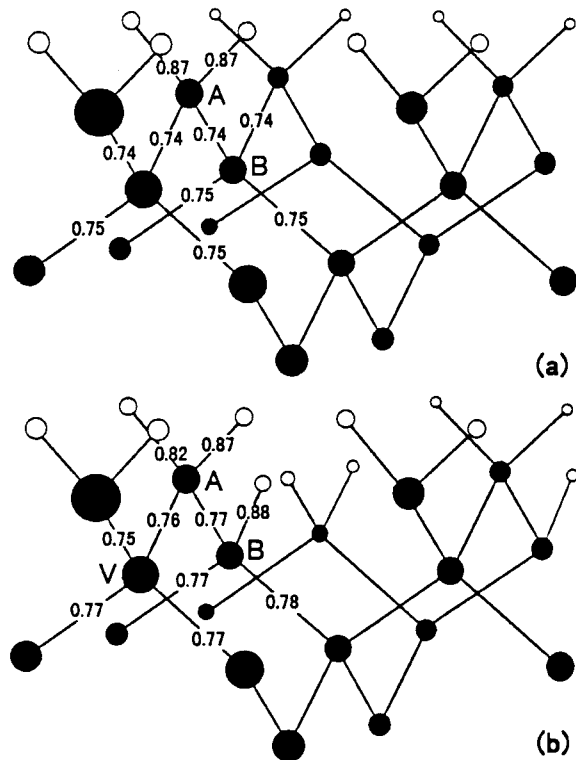
Si 表面と相互作用していない H₂O における O-H 結合のボンドポピュレーションの値は 0.34、アトミックポピュレーションは、O 原子が 6.2、H 原子が 0.9 であった。

また、Si 表面と相互作用していない OH 基のボンドポピュレーションの値は 0.42、アトミックポピュレーションは、O 原子が 6.5、H 原子が 0.5 であった。

3.5 シリコン単結晶(001)水素終端化表面

構造安定化を行ったが、ステップの無い場合もある場合も大きな構造変化は起こらず、設定した原子配置が安定な構造であることがわかった。また、A-B 原子間距離は 2.31 Å、A-V 原子間距離は 2.30 Å であった。図Ⅱ.1.5 に、ボンドポピュレーションの計算結果を示した。ステップの無い水素終端化表面では、Si-H 結合に対して 0.87、Si-Si 結合に対しては 0.74 から 0.75 のボンドポピュレーションが得られている。また、ステップが存在しても、Si-Si の結合強度は弱くならないことがわかる。

図Ⅱ.1.6 と図Ⅱ.1.7 に、ステップの無い場合とある場合の水素終端化 Si(001)表面における(-110)面の電荷密度分布を示した。終端化水素近傍の電荷密度が高くなっていることがわかる。

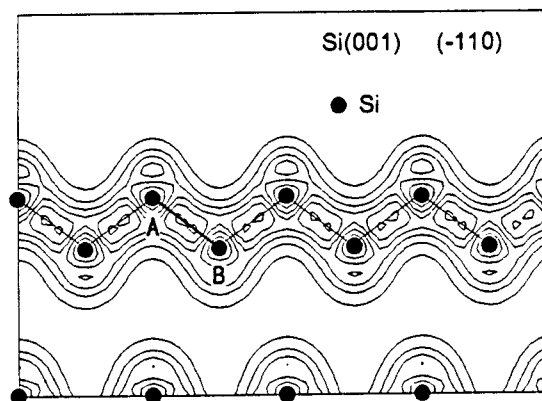


図Ⅱ.1.5 Si(001)水素終端化表面のボンドポピュレーション: (a)ステップの無い表面、(b)ステップのある表面。(●:Si 原子、○:H 原子)

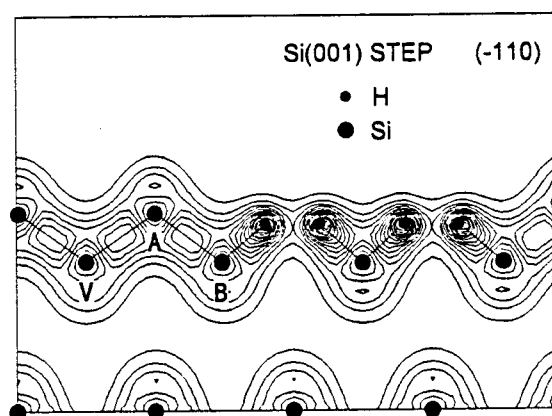
3.6 水分子と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面

次に、 H_2O を作用させて分子動力学計算を行った。その結果、ステップの無い場合もある場合も、A、B、C、D各原子の上方に H_2O が安定に吸着した。各原子とO原子との距離は、ステップの無い場合がA、B、Cサイトで2.6 Å、Dサイトで、3.4 Åであった。また、ステップのある場合はA、B、Cサイトで、2.6 Å、Dサイトで3.8 Åであった。この結果より、少なくとも4箇所の H_2O の吸着サイトが存在することが明らかになった。また、 H_2O の吸着によるSi表面原子の移動量は、ステップの存在する場合のDサイトを除けば、0.5 Å以下であった。

化学結合前後におけるスーパーセル1個あたりの全エネルギーの変化を表II.1.1に示す。この結果によると、ステップのある表面のBサイトが最も安定に吸着するサイトであることがわかる。そこで以下では、Bサイトに H_2O が化学結合した場合について計算した



図II.1.6 Si単結晶(001)水素終端化表面における(-110)面の電荷密度分布



図II.1.7 ステップのあるSi単結晶(001)水素終端化表面における(-110)面の電荷密度分布

表II.1.1 水分子の化学結合による全エネルギーの変化量(eV)(カットオフエネルギー：325eV(23.9Ry))

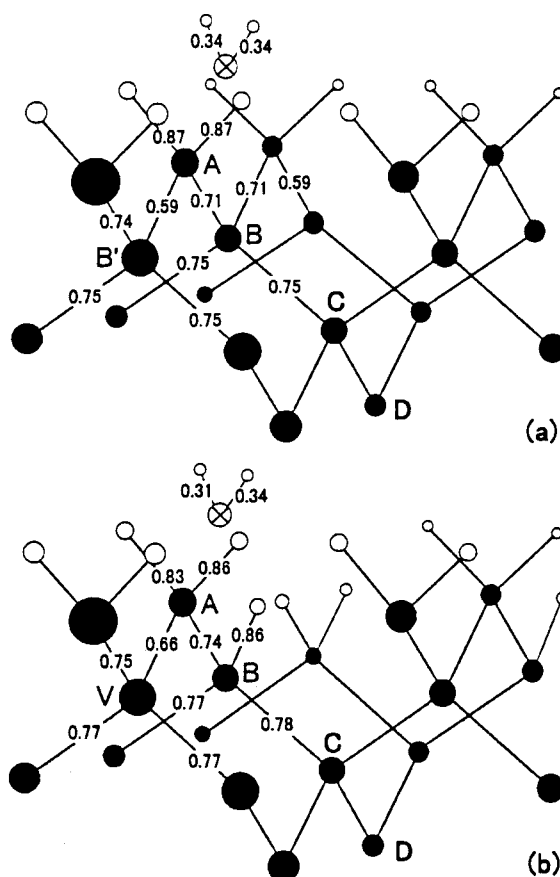
吸着サイト	A	B	C	D
ステップの有る表面	3.26	0.51	1.26	1.40
ステップの無い表面	4.40	-0.60	0.92	1.50

結果を報告する。

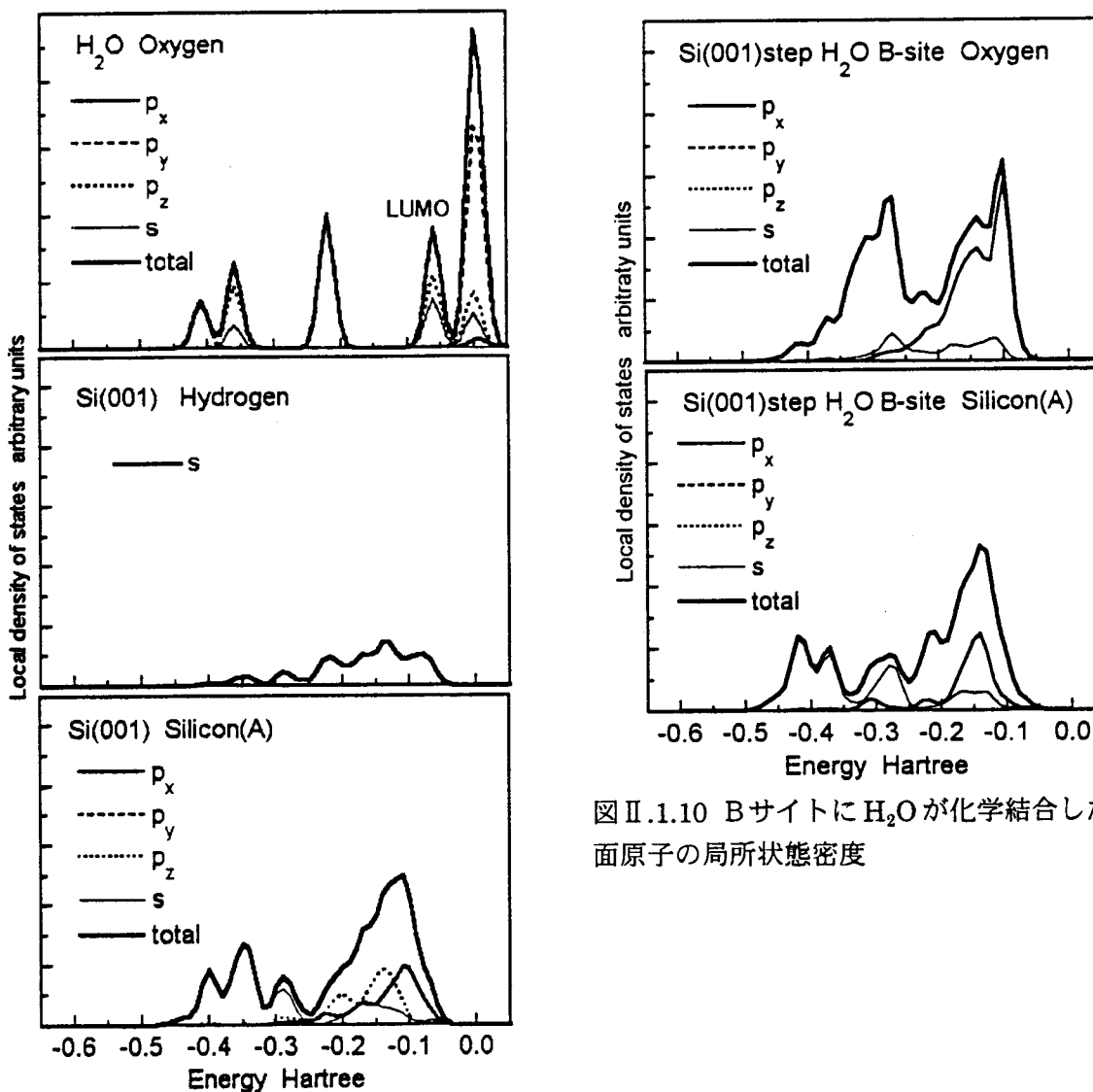
図II.1.8は、Bサイトに H_2O が吸着した場合のボンドポピュレーションの計算結果である。 H_2O の作用によってポピュレーションの値に変化のあった値のみを記している。ステップ端Si原子(A)の2本のバックボンドにおいて、B原子からみて第二近接のバックボンド(図II.1.12中(a)では原子A-B'間結合、(b)では原子A-V間結合、)のポピュレーションの値が低下していることがわかる。 H_2O と相互作用していない場合と比較して、ステップの無い場合は80%、ステップのある場合は87%に低下していた。

また、図Ⅱ.1.9は、相互作用していない状態における、 H_2O のO原子、Si表面のH原子、Si表面原子(A)の局所状態密度である。図Ⅱ.1.10は、Bサイトに H_2O が吸着した場合の、O原子およびステップ端Si原子(A)の局所状態密度である。図Ⅱ.1.9と比較してO原子の状態密度が大きく変化し、Siの充満帯と同様の電子状態になっており、Si表面原子と結合を形成していることがわかる。これは、O原子の最低空軌道(LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital)であるp型軌道とSi原子の3s、3p軌道が混成軌道を形成したためである。このような混成軌道の形成によって、バックボンドに反結合軌道成分が形成され、結合強度の低下を招くものと考えられる。上述したように、 H_2O 近傍におけるSi-Siバックボンド結合のボンドポピュレーションの低下率は最大20%に達しているが、Si表面第2層より内部みにおけるSi原子間結合のボンドポピュレーションの低下はみられなかった。

以上の結果から、Si原子(B)上方から H_2O を接近させた場合、O原子はSi原子(B)に隣接するSi原子(A)と結合軌道を形成することがわかった。また、Si原子とO原子との結合によって、Si原子のバックボンドの強度が低下するが、 H_2O の影響は局所的であり、Si表面第1層原子のバックボンドに留まることもわかった。従って、多数の H_2O あるいはより反応性の高いOH基との相互作用によって、Si表面原子のバックボンドの共有結合強度がさらに低下することが予想される。



図Ⅱ.1.8 Bサイトに H_2O が化学結合した表面のボンドポピュレーション:(a)ステップの無い表面、(b)ステップのある表面。(●:Si原子、○:H原子)



図Ⅱ.1.10 BサイトにH₂Oが化学結合した表面原子の局所状態密度

図Ⅱ.1.9 H₂OのO原子およびSi(001)水素終端化表面原子の局所状態密度

3.7 水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面

OH基は、H₂Oの最低空軌道(LUMO)より低いエネルギーレベルに半占軌道(SOMO: Singly Occupied Molecular Orbital)を有しているため、H₂Oよりもより安定な混成軌道をSi表面原子と形成し、またSi表面原子のバックボンド強度の低下する度合いも

表Ⅱ.1.2 水酸基の化学結合による全エネルギーの変化量(eV) (カットオフエネルギー: 325eV(23.9Ry))

吸着サイト	B	V
ステップの無い表面+OH	-1.28	-1.28
ステップの有る表面+OH	-3.32	-3.18

大きいものと予想される。ここでは、ステップ端原子Aの近傍にOH基を作用させて構造安定化を行い、バックボンドへの影響を確かめてみることにした。

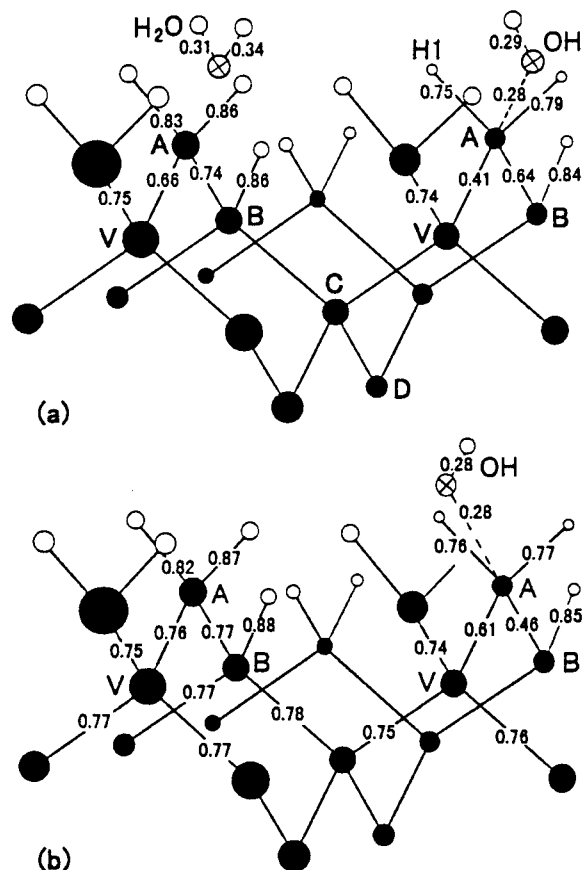
表Ⅱ.1.2に、OH基の吸着前と吸着後における全系のエネルギーの変化を示した。BサイトとVサイトの2つの吸着サイトに対して計算を行った。ステップ端のBサイトへの吸着が、最も起こりやすい反応であると結論できる。

図Ⅱ.1.11に、ボンドポピュレーションの計算結果を示した。(a)には、BサイトにH₂Oが作用した場合と、OH基が作用した場合、(b)には、分子と相互作用していない場合と、VサイトにOH基が作用した場合が示されている。Bサイトの方がVサイトよりもバックボンドのポピュレーションに与える影響が大きいことがわかる。原子Aと原子V間のボンドポピュレーションが56%まで低下しており、ステップ端Si原子(A)のバックボンドの結合強度が低下することがわかる。

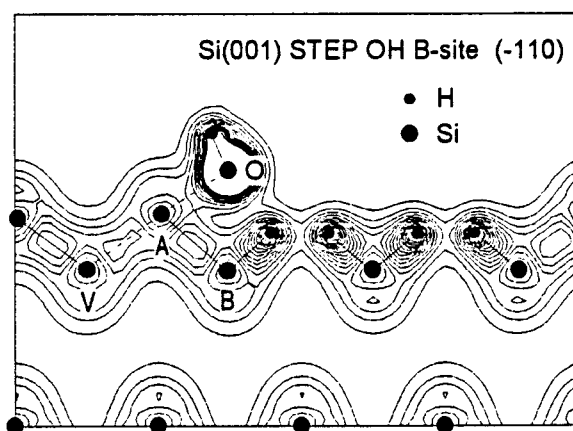
また、A-B原子間距離は2.46Å、A-V原子間距離は2.31Åであった。図Ⅱ.1.12に(-110)面の電荷密度分布を示した。原子Aと原子Vとの間の結合に関与する電子の密度が低下していること、O-H結合が垂直方向より30度程度傾斜していることがわかる。

図Ⅱ.1.13に相互作用していない状態、図Ⅱ.1.14にOH基がBサイトに吸着した状態の、OH基のO原子、ステップ端終端水素、表面ステップ端Si原子の局所状態密度の計算結果を示す。H₂Oの場合と同様に、O原子のp軌道とSi原子の3p軌道が混成軌道を形成することがわかる。

図Ⅱ.1.15は、OH基の結合軸が垂直方向より約30度傾斜して、Si表面ステップ端原子Aと結合する様子を模式的に示したものである。



図Ⅱ.1.11 ステップ端にOH基が化学結合した表面のボンドポピュレーション:(a)Bサイト(比較のためH₂Oの場合も示した)、(b)Vサイト。



図Ⅱ.1.12 BサイトにOH基が化学結合した場合の(-110)面の電荷密度分布

OH 基の半占軌道(SOMO)である 2 p 軌道は、O-H 結合軸に対して垂直な方向に大きな振幅をもっている。OH 基と Si 表面原子が結合する場合、OH 基の半占軌道(SOMO)である 2 p 軌道と Si 原子の最高被占軌道(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital)である 3 p 軌道が混成軌道を形成し結合をつくる。従って、図 II.1.15 に示されたような角度で結合する場合に、これら 2 個の軌道の重なりが最も大きく、全系のエネルギーが低くなるのである。また、OH 基の化学結合により、Si 原子(A)は 0.15Å 上昇した。

以上のように、OH 基が B サイトに化学結合する反応が、最もエネルギーが低く、かつバックボンド強度を低下させる効果も大きいことがわかった。しかし、OH 基 1 個の作用では、アルカリ水溶液を Si 表面に作用させた場合に見られるようなエッチング現象は観測されなかった。

B サイトに OH 基を吸着させて、図 II.1.11 中の A 原子と V 原子間の結合強度を低下させると同時に、V サイトにも OH 基を吸着させ、A 原子と B 原子間の結合強度を低下させ

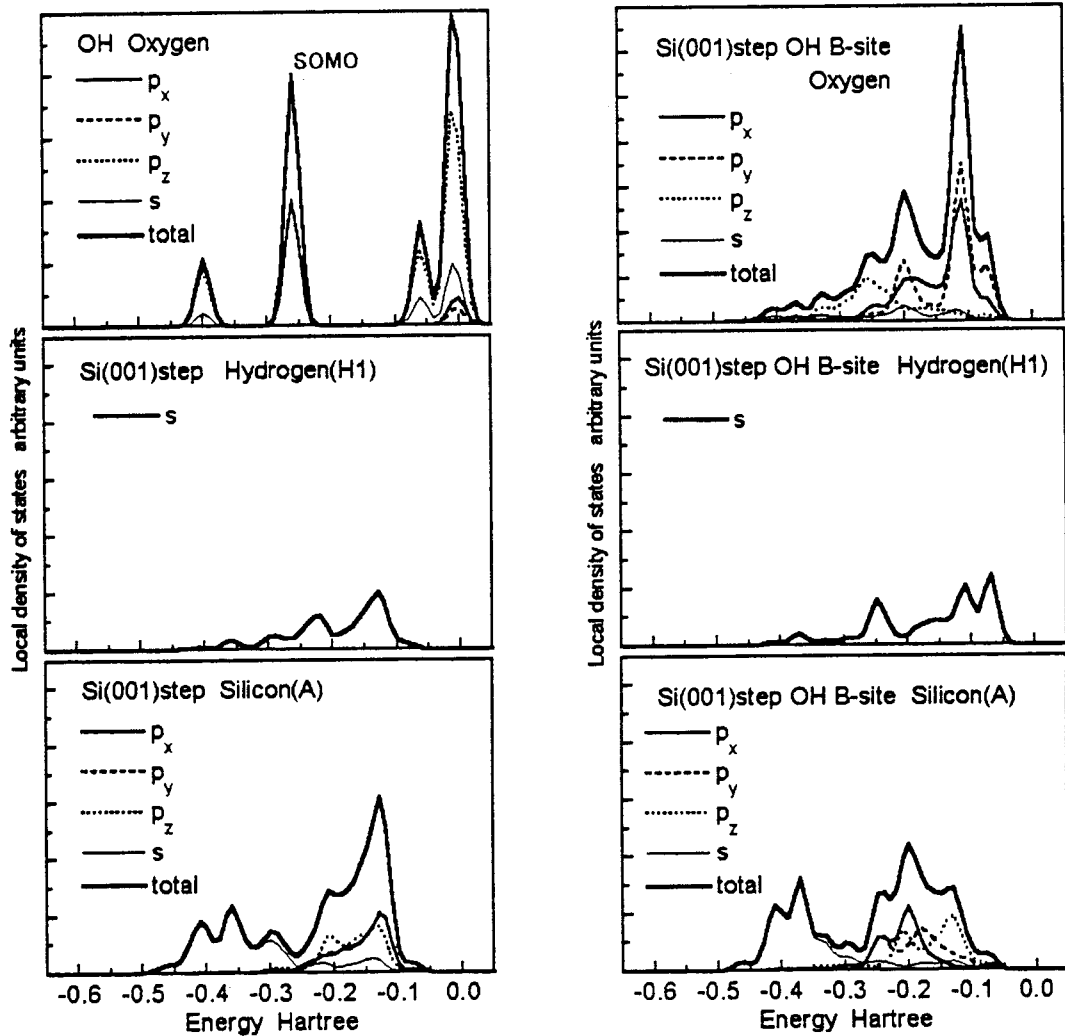


図 II.1.13 化学結合する前の OH 基の O 原子と Si 表面ステップ端原子の局所状態密度
 図 II.1.14 B サイトに OH 基が化学結合した場合の表面原子の局所状態密度

れば、ステップ端 Si 原子(A)がさらに上昇することは、十分予測できることである。

そこで、2個の OH 基と相互作用した場合のシミュレーションを行った。まず、B サイト上方から OH 基を接近させた。この間、O 原子の z 座標だけを任意の値に固定しながら分子動力学シミュレーションを実行した。図 II.1.16 に示されたように、OH 基の z 座標の減少とともに系の全エネルギーも低下し、OH 基は B サイトに化学結合した。

その後、V サイト上方から同様の操作によって OH 基を接近させた。この場合も、図 II.1.17 に示されたように、OH 基の z 座標の減少とともに系の全エネルギーも低下し、OH 基は V サイトに化学結合した。

この時点での、ポピュレーション解析の結果と(-110)面の電荷密度分布を図 II.1.19 と図 II.1.20 に示す。OH 基1個が作用した場合よりも、ボンドポピュレーションの値が低下していることがわかる。ステップ端 Si 原子(A)は、OH 基と相互作用の無い状態から 0.66Å 上昇していた。

さらに、Si 原子(A)が上昇した場合の系全体のエネルギーを、図 II.1.18 に示した。

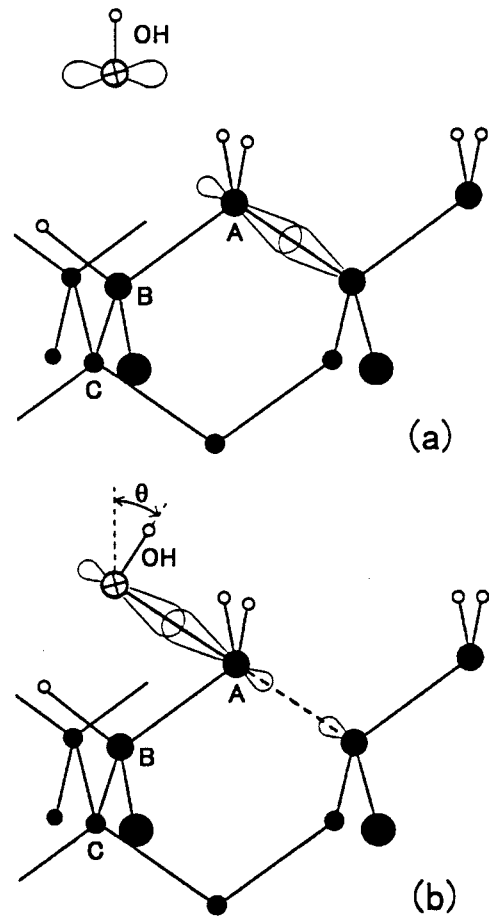


図 II.1.15 ステップ端 Si 原子(A)の sp³ 混成軌道と OH 基の 2p 軌道 (不飽和電子軌道) との相互作用と軌道の混成

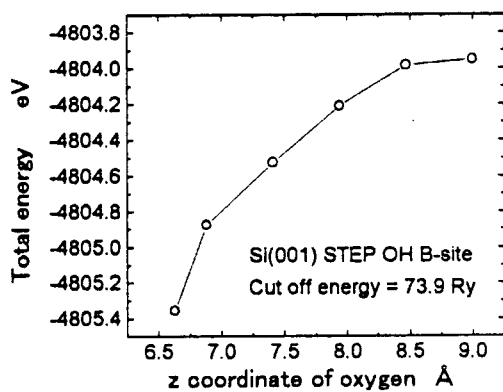


図 II.1.16 B サイトに OH 基が化学結合する場合の O 原子の z 座標と全エネルギーの関係

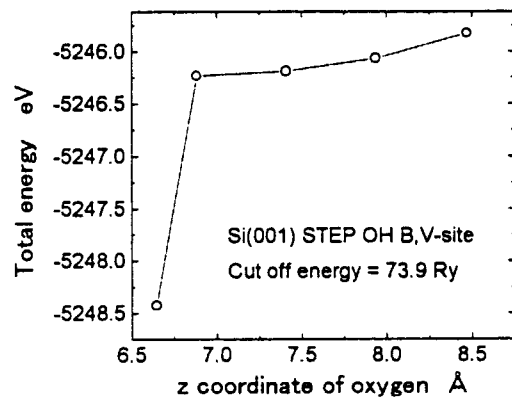


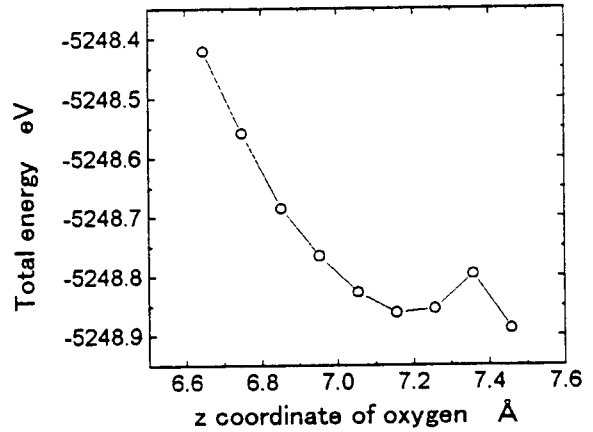
図 II.1.17 B サイトに OH 基が化学結合後、さらに V サイトに OH 基が化学結合する場合の O 原子の z 座標と全エネルギーの関係

エネルギーが増加した時点で、シミュレーションは打ち切った。

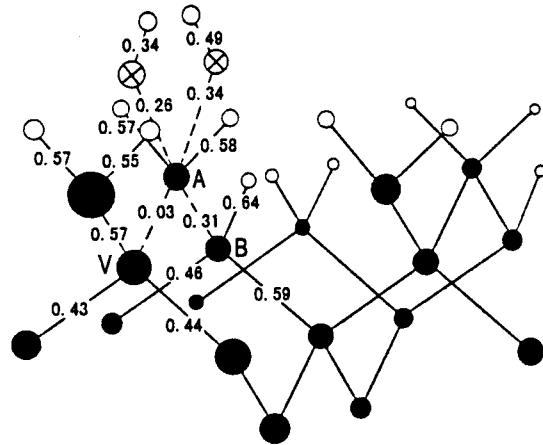
この時点での、ポピュレーション解析の結果と(-110)面の電荷密度分布を図Ⅱ.1.21と図Ⅱ.1.22に示す。A-V原子間、A-B原子間のボンドポピュレーションの値から、バックボンドが切断されていることがわかる。ステップ端 Si 原子(A)は、OH 基と相互作用の無い状態から 1.48Å 上昇していた。また、A-B 原子間距離は 3.61Å、A-V原子間距離は 3.24Åであった。(バルク内の平衡原子間距離：(2.35Å))

図Ⅱ.1.23に、ステップ端 Si 原子(A)が上昇後の局所状態密度を示した。Si 原子A、B、A原子の終端化 H 原子、OH 基の O 原子について示されている。Si 原子(B)にはダングリングボンドが、A原子にはより安定な電子状態が形成されており、A原子のバックボンドである A-B間結合が切断され、A原子が安定な分子を形成したことがわかる。また、終端化 H 原子と O 原子の状態密度も、除去加工されない場合と異なった形状になっている。

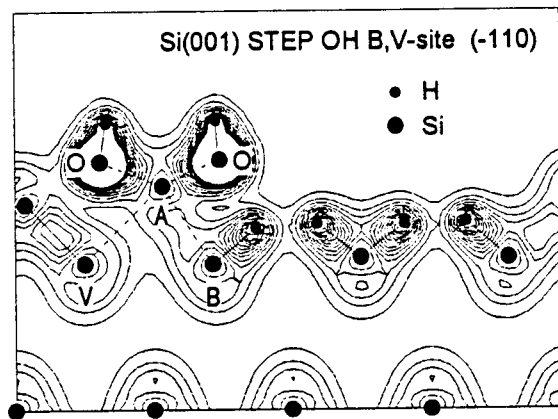
以上のように、2個の OH 基がステップ端に作用することによって、ステップ端 Si 原子(A)のバックボンドは切断されて Si 原子が上昇することがわかった。このとき、ステップ端 Si 原子(A)は、 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ 分子を形成している。さらに、これらの反応は、常温で十分起こり得る反応であることも示された。



図Ⅱ.1.18 BサイトとVサイトに OH 基が化学結合後のステップ端 Si 原子(A)の z 座標と全エネルギーとの関係



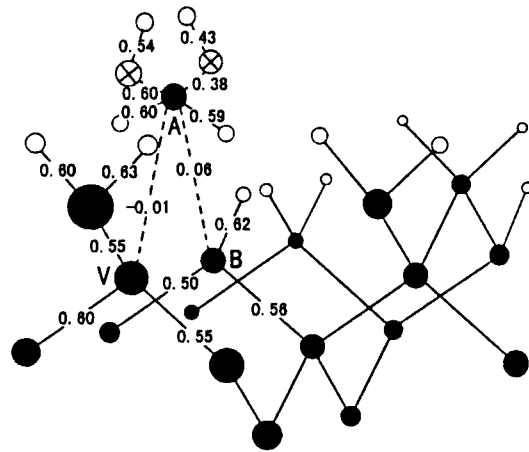
図Ⅱ.1.19 BサイトとVサイトに OH 基が化学結合した場合のボンドポピュレーション (Si 原子(A) 上昇前)



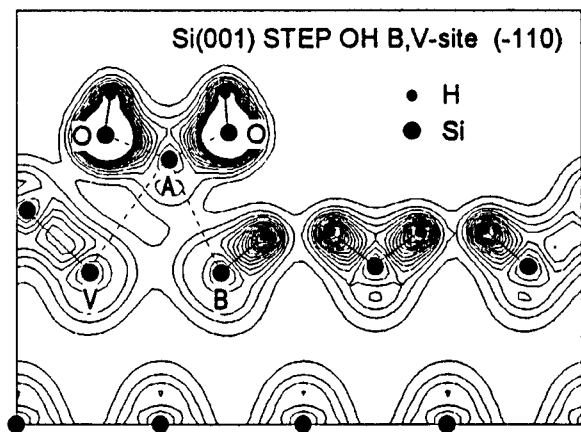
図Ⅱ.1.20 BサイトとVサイトに OH 基が化学結合した場合の(-110)面の電荷密度分布 (Si 原子(A) 上昇前)

以上の反応過程シミュレーション結果の可視化画像を、図Ⅱ.1.24に示した。図は(1-10)方向より見たものであり、原子位置が球、電荷密度分布が等値面で示されている。(a)は1個のOH基が反応する以前の状態、(b)は1個のOH基がBサイトでステップ端Si原子(A)と反応した状態、(c)は2個目のOH基がVサイトでステップ端Si原子(A)と反応した状態、(d)はステップ端Si原子(A)が除去加工された状態をそれぞれ示している。ステップ端原子AのバックボンドであるA-V間結合が切断されていることが、電荷密度等値面の消滅から理解できる。

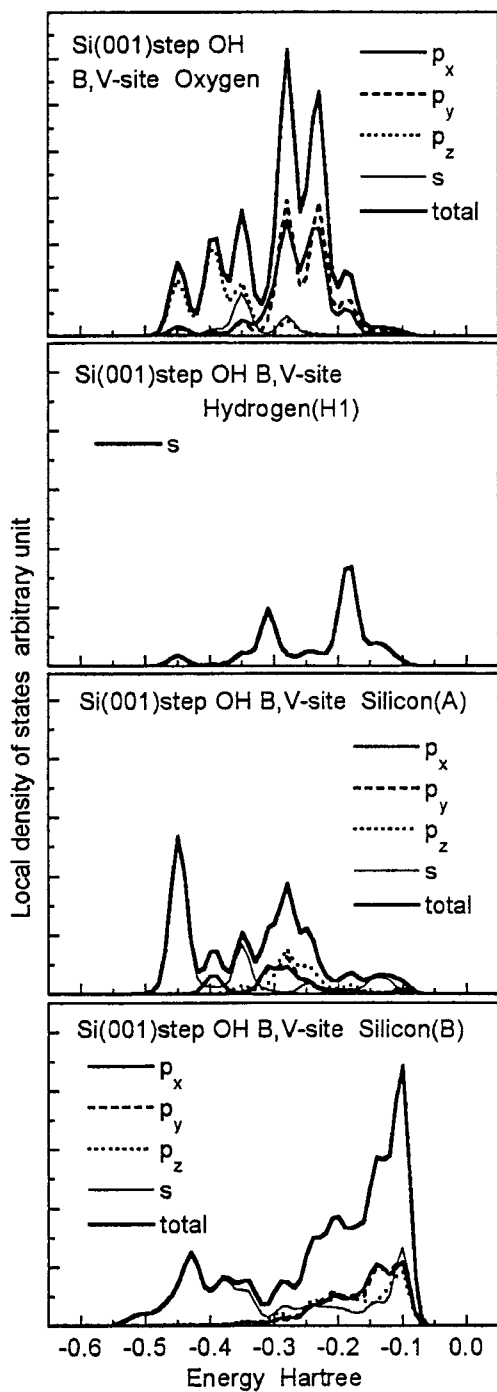
このようにして、ステップ端原子Aの2本のバックボンド強度が低下するとともに原子間距離が増加すれば、バックボンド間にO原子、H原子、あるいはOH基が進入することが容易になり、エッチング現象や酸化反応が進行するものと予測できた。



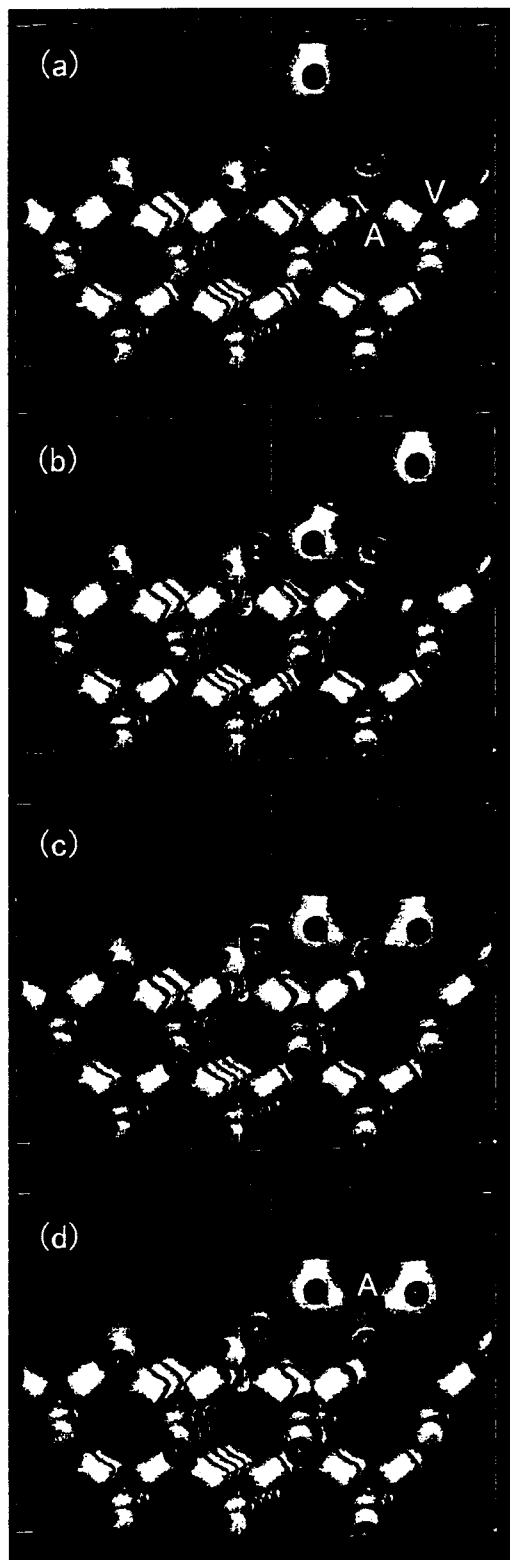
図Ⅱ.1.21 BサイトとVサイトにOH基が化学結合した場合のボンドポピュレーション (Si原子(A)上昇後)



図Ⅱ.1.22 BサイトとVサイトにOH基が化学結合した場合の(-110)面の電荷密度分布 (Si原子(A)上昇後)



図II.1.23 BサイトとVサイトに OH 基が化学結合した場合の局所状態密度 (Si 原子(A)上昇後)



図II.1.24 2個のOH基との反応による、ステップ端Si原子(A)の除去加工現象(青球: Si、赤球: H、緑球: O、白: 等電荷密度面)

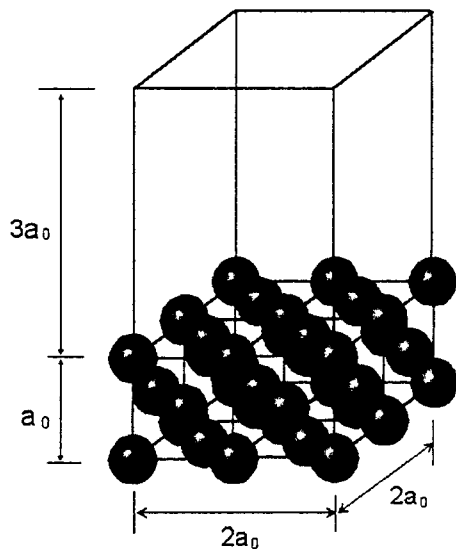
4. 水酸イオンによる金属表面の加工現象[15]～[18]

シミュレーションの対象として、Cu、Fe、Alの3種類の金属材料を取り上げ、これら金属材料と超純水中のOH基との反応素過程を定量的に明らかにすることを最終的な目的として、OH基と相互作用する金属材料単結晶表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

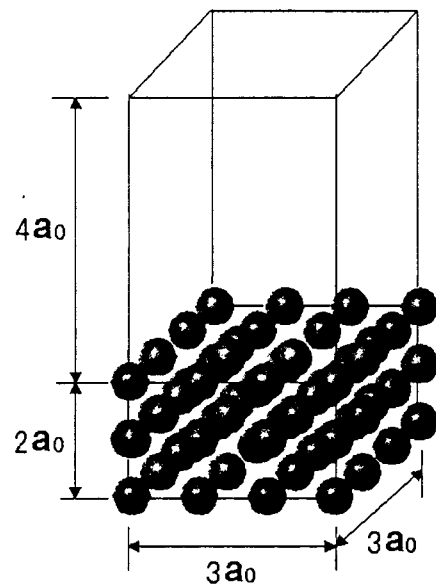
4.1 スーパーセルと初期原子配置

平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、銅とアルミニウムについては、x、y方向（表面に沿う方向）が、格子定数 a_0 の2倍、z方向が4倍とし、鉄については、x、y方向（表面に沿う方向）が、格子定数 a_0 の3倍、z方向が6倍とし、バルクの場合は1単位格子をスーパーセルとした。

原子配置は、図II.1.25、26に示されたように、スーパーセル内に、銅とアルミニウムの場合は3層の原子層を、鉄の場合は5層の原子層を設定した。底1層の原子はバルク結晶の位置に固定した。なお、銅、鉄、アルミニウムの計算に使用した格子定数を表II.1.3に示した。



図II.1.25 銅表面とアルミニウム表面のシミュレーションに用いたスーパーセルと初期原子配置



図II.1.26 鉄表面のシミュレーションに用いたスーパーセルと初期原子配置

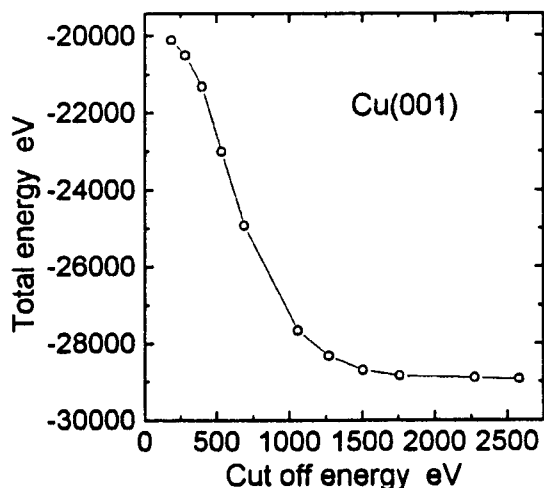
表II.1.3 計算に用いた金属単結晶の格子定数

金属	格子定数 a_0
Cu	3.385 Å
Fe	2.866 Å
Al	4.050 Å

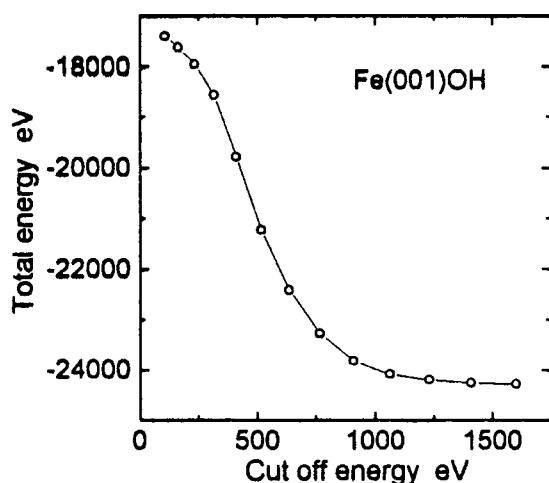
4.2 カットオフエネルギー

図Ⅱ.1.27、28、29 に、カットオフエネルギーと全エネルギーとの関係を示した。どの表面モデルについても、カットオフエネルギーの増加に従い、全エネルギーが十分に収束しており、この領域のカットオフエネルギーを用いて、シミュレーションを行った。

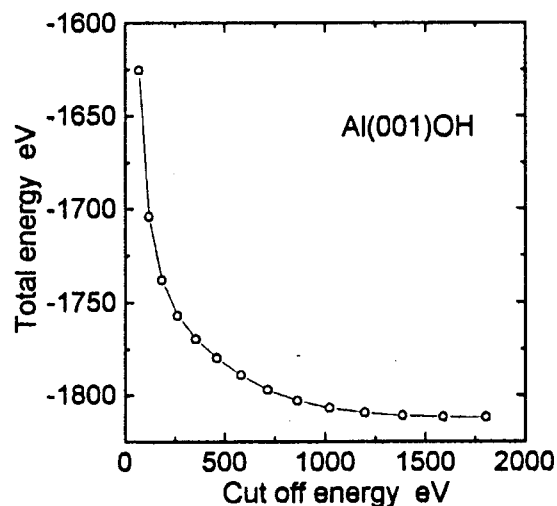
どの計算モデルにおいても、まず、OH 基と相互作用していない状態で分子動力学シミュレーションを行い、設定した表面モデルが安定構造であることを確認した。その後、表面近傍に1個のOH 基が設置した系において、分子動力学シミュレーションを行った。



図Ⅱ.1.27 銅表面モデルに対するカットオフエネルギーと全系のエネルギーとの関係



図Ⅱ.1.28 鉄表面モデルに対するカットオフエネルギーと全系のエネルギーとの関係



図Ⅱ.1.29 アルミニウム表面モデルに対するカットオフエネルギーと全系のエネルギーとの関係

4.3 1個の水酸基と相互作用する Cu(001)表面

1個の OH 基と相互作用する Cu(001)表面の第一原理分子動力学シミュレーションを実行したところ、銅表面原子は OH 基と結合し、約 0.5 Å 上昇した。図 II.1.30 に、構造安定化後の等電荷密度面、図 II.1.31 に、OH 基の O 原子を含む(010)面の電荷密度分布を示した。また、図 II.1.32 にボンドポピュレーションの計算結果を示した。これらから、OH 基の O 原子と結合した銅表面原子のバックボンドが切断されていることがわかる。

図 II.1.33 は、OH の O 原子、第 1 層 Cu 原子、第 2 層 Cu 原子の局所状態密度である。O 原子の 2 s、2 p 軌道と Cu 表面第 1 層原子の 3 d 軌道とが混成軌道を形成している。従って、バックボンドに反結合軌道成分が形成され、バックボンド強度が低下しているものと考えられる。

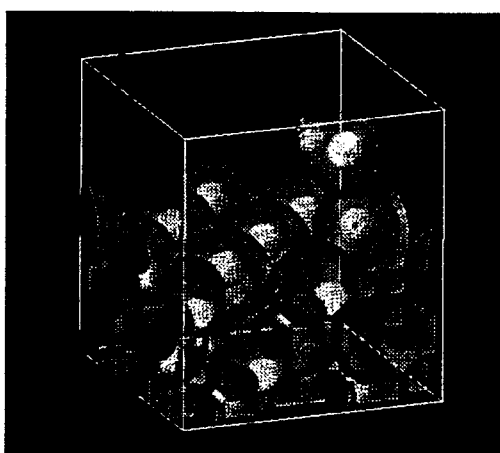
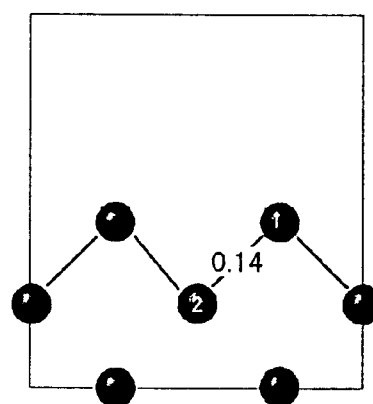


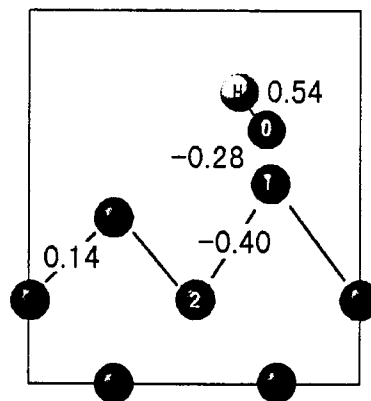
図 II.1.30 1個の OH 基と相互作用する Cu(001)表面における電荷密度分布
ピンク : Cu、緑 : O、赤 : H



(a)Cu(001)表面



図 II.1.31 1個の OH 基と相互作用する Cu(001)表面における(010)面の電荷密度分布



(b)OHと相互作用するCu(001)表面

図 II.1.32 1個の OH 基と相互作用する Cu(001)表面におけるボンドポピュレーションの計算結果

4.4 1個の水酸基と相互作用する Fe(001) 表面

1個の OH 基と相互作用する Fe(001)表面の第一原理分子動力学シミュレーションを実行したところ、鉄表面原子は OH 基と結合したが、銅の場合と異なり、約 0.5 Å 下降した。図 II.1.34 に、構造安定化後の等電荷密度面、図 II.1.35 に、OH 基の O 原子を含む(1-10)面の電荷密度分布を示した。この図から、OH 基の O 原子と結合することによって、鉄表面原子のバックボンド強度は低下するのではなく、むしろ強くなっていることがわかる。

図 II.1.36 は、O 原子、第 1 層 Fe 原子、第 2 層 Fe 原子の局所状態密度である。O 原子と第 1 層 Fe 原子との間に、Cu の場合のような混成軌道の形成がみられず、イオン性の結合が形成されているのがわかる。従って、Cu の場合のようなバックボンド結合強度の低下が生じないものと考えられる。

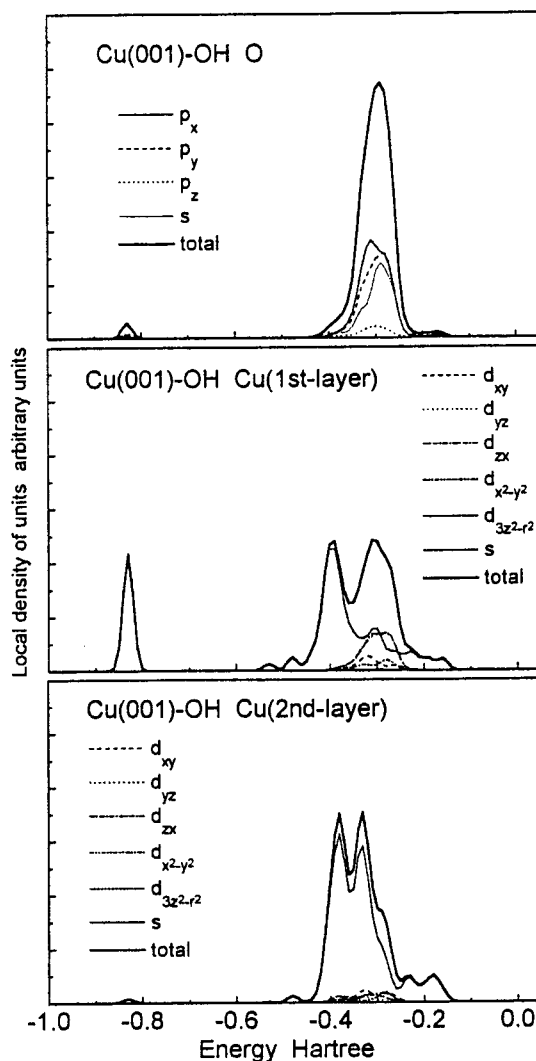


図 II.1.33 O 原子、第 1 層 Cu 原子、第 2 層 Cu 原子の局所状態密度

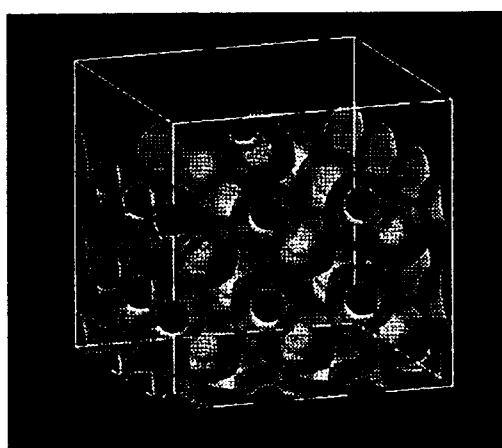


図 II.1.34 1個の OH 基と相互作用する Fe(001)表面における(1-10)面の電荷密度分布 ピンク : Fe、緑 : O、赤 : H

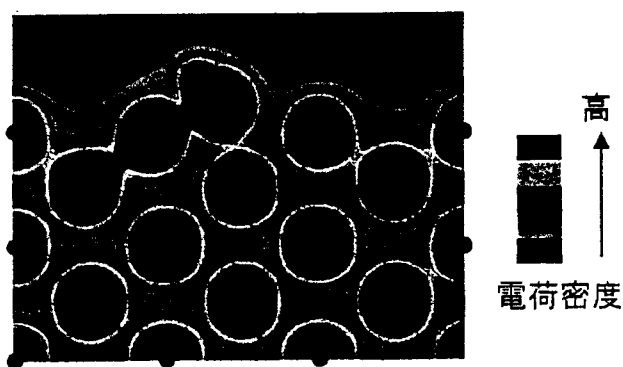


図 II.1.35 1個の OH 基と相互作用する Fe(001)表面における(1-10)面の電荷密度分布

4.5 1 個の水酸基と相互作用する Al(001) 表面

1 個の OH 基と相互作用する Al(001) 表面の第一原理分子動力学シミュレーションを実行したところ、アルミニウム表面原子は OH 基と結合したが、アルミニウム原子の高さ (z 座標) に大きな変化は無かった。図 II.1.37 に、構造安定化後の等電荷密度面、図 II.1.38 に、OH 基の O 原子を含む(010)面の電荷密度分布を示した。また、図 II.1.39 にボンドポピュレーションの計算結果を示した。これらから、アルミニウムの場合も鉄と同様に、OH 基の O 原子と結合することによって表面原子のバックボンド強度は低下せず、むしろ強くなっていることがわかる。また、OH 基と結合した表面原子のバックボンドが方向性の強い結合であること、また隣接する表面原子のバックボンド強度が低下していることなどの特徴がわかる。

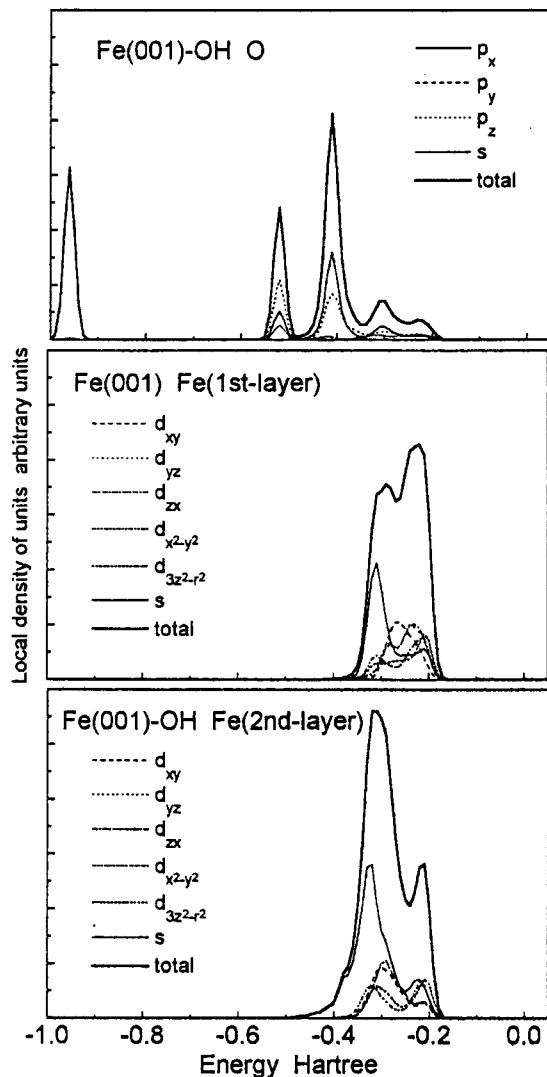


図 II.1.36 O 原子、第 1 層 Fe 原子、第 2 層 Fe 原子の局所状態密度

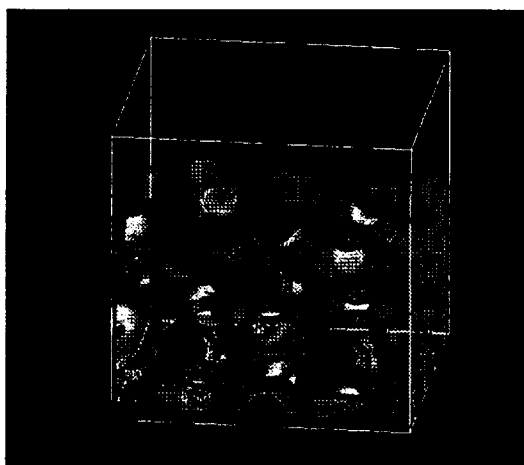


図 II.1.37 1 個の OH 基と相互作用する Al(001) 表面における(010)面の電荷密度分布 青: Al、緑: O、赤: H

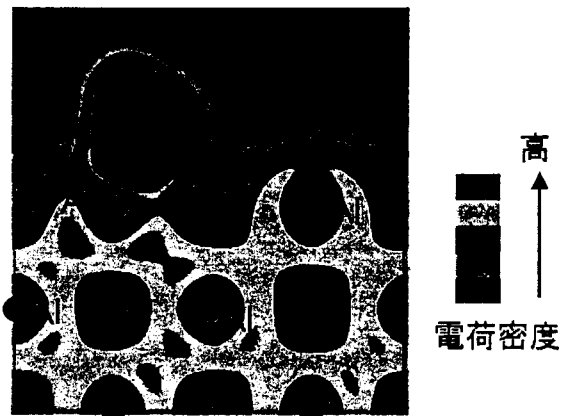
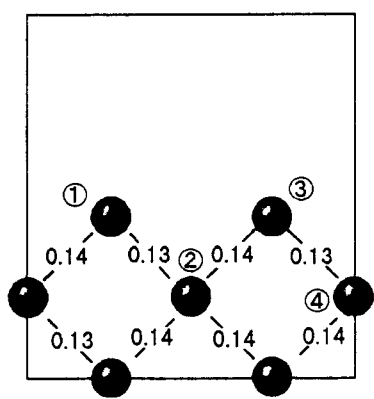
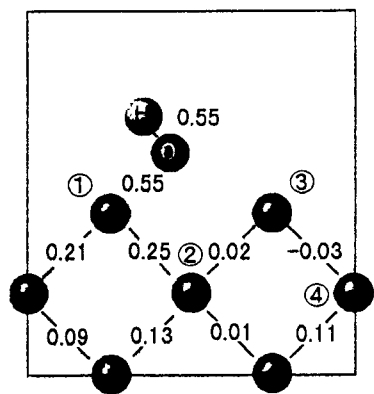


図 II.1.38 1 個の OH 基と相互作用する Al(001) 表面における(010)面の電荷密度分布

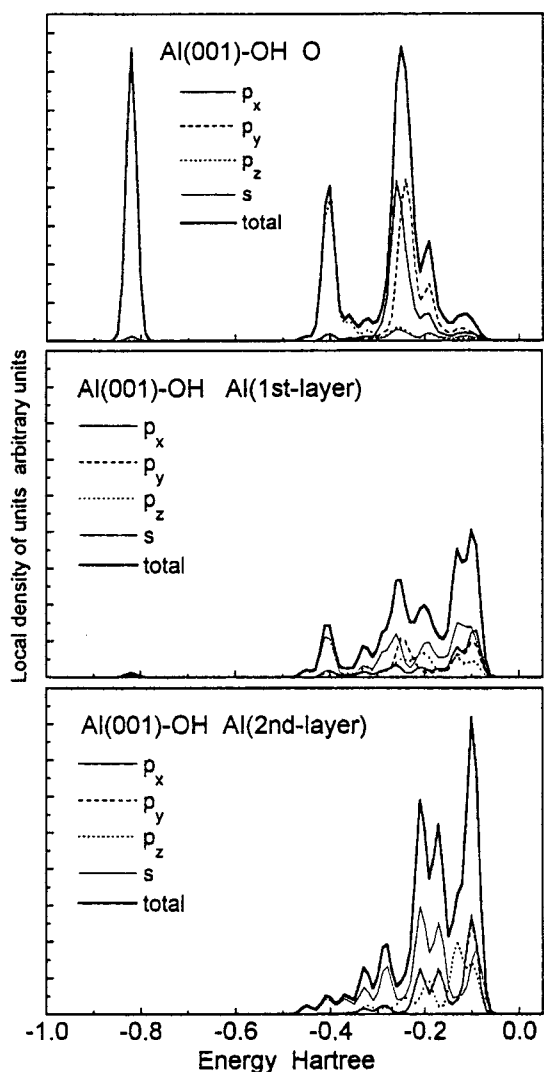


(a) Al(001)表面



(b) OHと相互作用するAl(001)表面

図Ⅱ.1.39 1個のOH基と相互作用するAl(001)表面におけるボンドポピュレーションの計算結果



図Ⅱ.1.40 O原子、第1層Al原子、第2層Al原子の局所状態密度

図Ⅱ.1.40は、O原子、第1層Al原子、第2層Al原子の局所状態密度である。O原子と第1層Al原子との間に共有結合の形成もみられるが、その結合はFeの場合のようにイオン結合性である。バックボンドの共有結合強度は低下しているものと考えられるが、新たにイオン性の結合が生じており、結果としてバックボンド強度は低下しなかったものと考えられる。

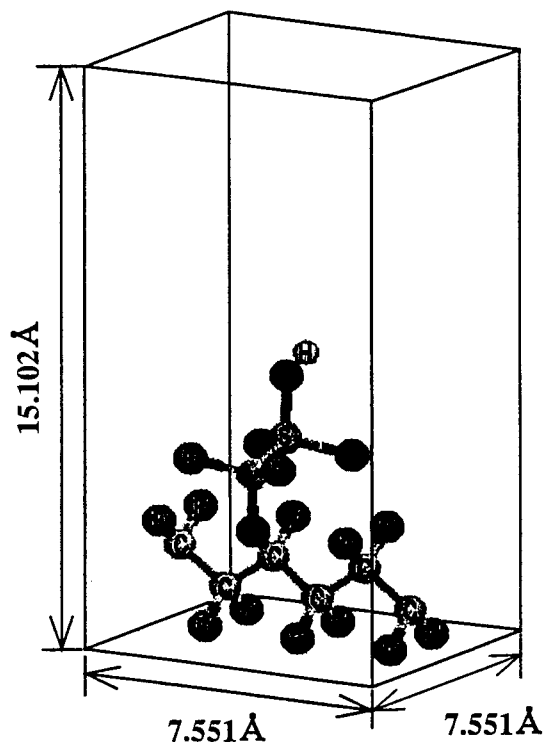
5. 触媒材料表面における水分子の電離反応

本研究では、触媒反応による水分子の電離機構を明らかにし、高効率に水の電気分解を行うことの可能な触媒材料を設計・開発することを目的としている。現在、イオン交換材料により、水の電気分解が可能であることが知られているが、その電離機構については、よくわかっていない。そこで今回、超純水中で利用可能（超純水への溶出が無い）なイオン交換膜を取り上げ、水分子の電離反応の第一原理分子動力学シミュレーションを試みた。

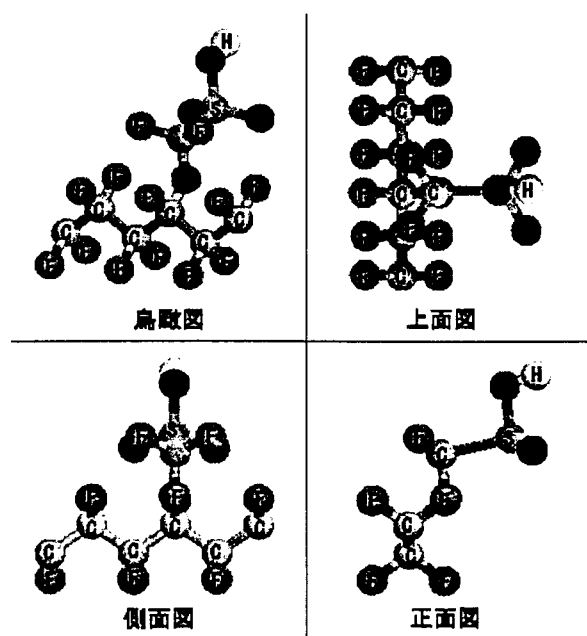
5.1 シミュレーションのモデル

図Ⅱ.1.41、42は、PTFE (Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene)を主鎖とする強酸性陽イオン交換膜の構造モデルである。官能基としてスルホン酸基が結合している。表Ⅱ.1.4には、各原子間の距離を示した。スーパーセルの大きさは、主鎖の方向をx軸として、x、y方向が7.551Å、z方向が15.102Åで、x:y:z=1:1:2である。

図Ⅱ.1.43は、スルホン酸基のO原子(Os)と水分子が相互作用するシミュレーションモデルであるが、スルホン酸基のH原子と相互作用する場合についてもシミュレーションを行った。しかし、実際に水分子の分極度に変化があったのは、O原子と相互作用する場合であった。以下では、O原子と相互作用する場合について報告する。



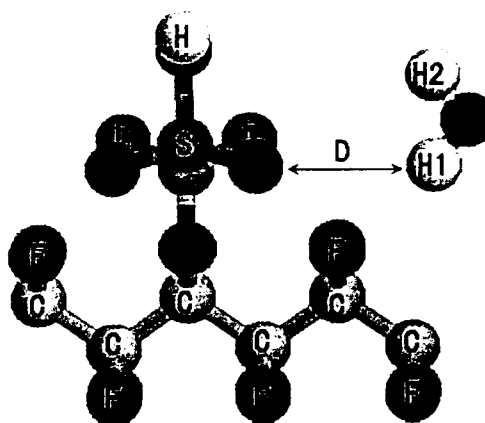
図Ⅱ.1.41 スーパーセルと原子配置



図Ⅱ.1.42 PTFE 上のスルホン酸基のモデル

5.2 シミュレーションの結果

表Ⅱ.1.5 に、孤立水分子のポピュレーション解析結果を示した。また、表Ⅱ.1.6 に、スルホン酸基と水分子との距離が、それぞれ1 Åと2 Åの場合の解析結果を示した。この結果から、スルホン酸基の O 原子に水分子が接近する場合、水分子の電離度が上昇しており、イオン交換膜の官能基の触媒の効果により、水分子の電離が促進されることがわかった。



図Ⅱ.1.43 スルホン酸基と水分子との相互作用モデル

表Ⅱ.1.4 計算モデルに用いた各原子の原子間距離

原子—原子	距離 (Å)
C-F	1.38
C-C	1.54
C-O	1.43
S-C	1.81
S-O	1.53

表Ⅱ.1.5 孤立水分子のポピュレーション解析結果

アトムポピュレーション		ボンドポピュレーション	
O	6.9088	O-H	0.5395
H1	0.5456	H-H	-0.1255
H2	0.5456		
計	8.0000		

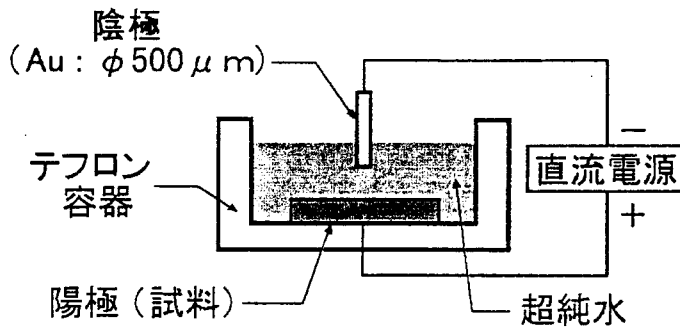
表Ⅱ.1.6 スルホン酸基と相互作用する水分子のポピュレーション解析結果

アトムポピュレーション			ボンドポピュレーション		
距離 D	1 Å	2 Å	距離 D	1 Å	2 Å
H2	0.6753	0.5728	Ow-H2	0.5264	0.5376
Ow	6.9881	6.9285	Ow-H1	0.4374	0.5374
H1	0.4762	0.5639	Os-H1	0.2550	0.0391
計	8.1396	8.0652			

6. 超純水中の水酸イオンによる加工現象の実証実験[19]～[21]

6.1 針電極による加工実験

常温・常圧（25℃、1気圧）の超純水には、 10^{-7} mol/l の OH^- イオンが存在している。この OH^- イオンによって、電気化学的加工現象が誘起されるものと考えられるが、その密度は薬液を使用した場合の 10^{-7} 程度である。そこで、図Ⅱ.1.44 に示したように、針状の陰極電極によって形成される電界を利用し、陽極である被加工材料表面に局部的に OH^- イオンを集中させる方法による実験を行った。実験条件と実験結果を、表Ⅱ.1.7 に示した。図Ⅱ.1.45 に示したように、Cu、Mo については、針電極直下に加工穴が形成されたが（加工時間 Cu: 10min、Mo: 60min）、Fe、Al、Si については、酸化膜が形成されるだけであっ



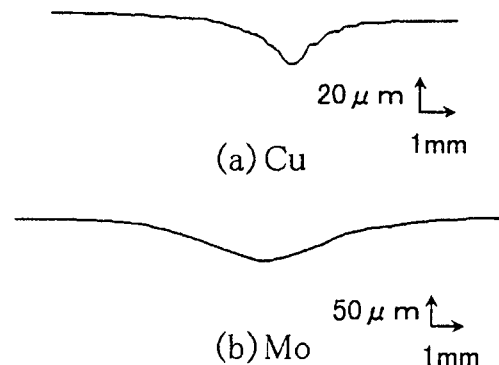
図Ⅱ.1.44 針電極による超純水電解加工実験

表Ⅱ.1.7 実験条件及び実験結果

試料	電界強度 (V/cm)	電流密度 (A/cm ²)	実験結果
Cu	$1\sim 2 \times 10^6$	0.4	加工現象(電流効率 14%)
Mo	5×10^5	0.038	加工現象(電流効率 22%)
Fe	4.5×10^6	0.016	酸化膜形成
Al	6×10^6	0.012	酸化膜形成
Si	1×10^7	0.0079	酸化膜形成

た。

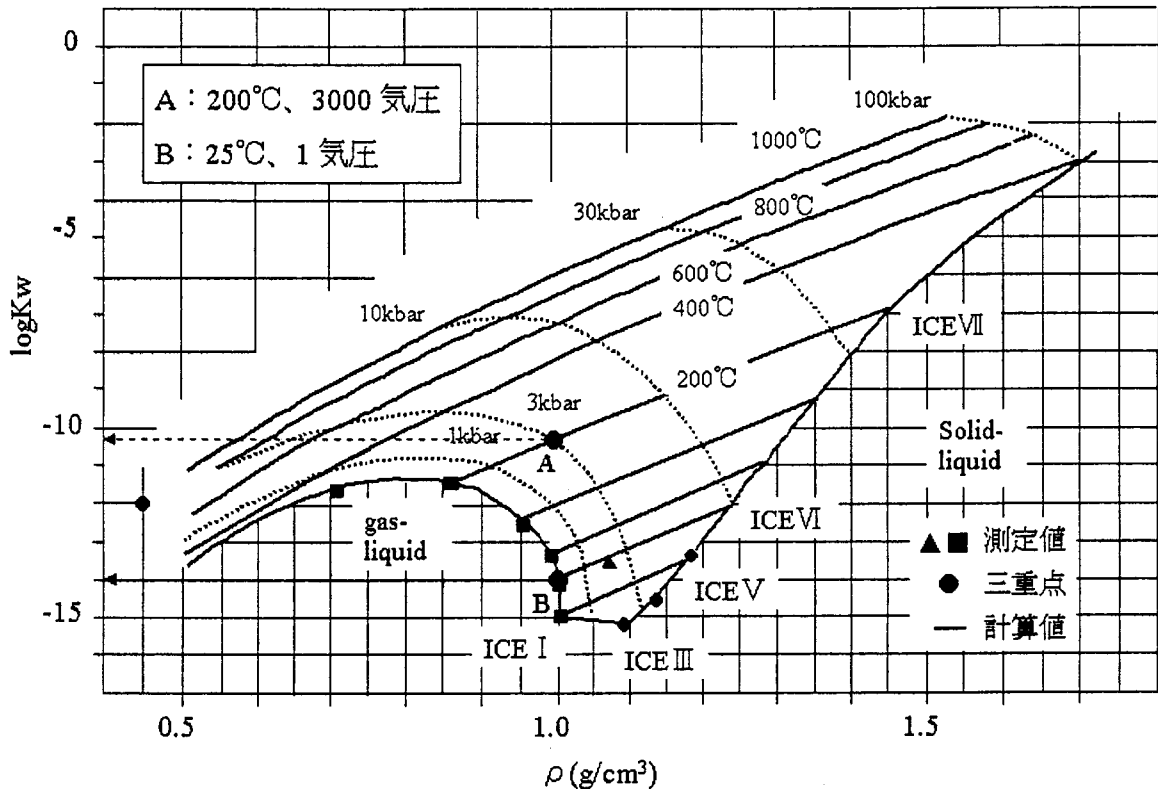
この実験結果から、超純水中の OH^- イオンによる電気化学加工が可能であることがわかった。しかし、通常の電解加工に比較して、得られた電流密度と電流効率は小さかった。また、通常の電解加工で加工可能な Fe が加工されなかった。これは、電流密度が小さいためであると考えられる。本研究では、電流密度を増加させる方法として、後に述べるような触媒反応を利用した方法を提案する。



図Ⅱ.1.45 針電極直下の加工痕（加工時間、Cu:10min、Mo:60min）

6.2 高温・高圧超純水による加工実験

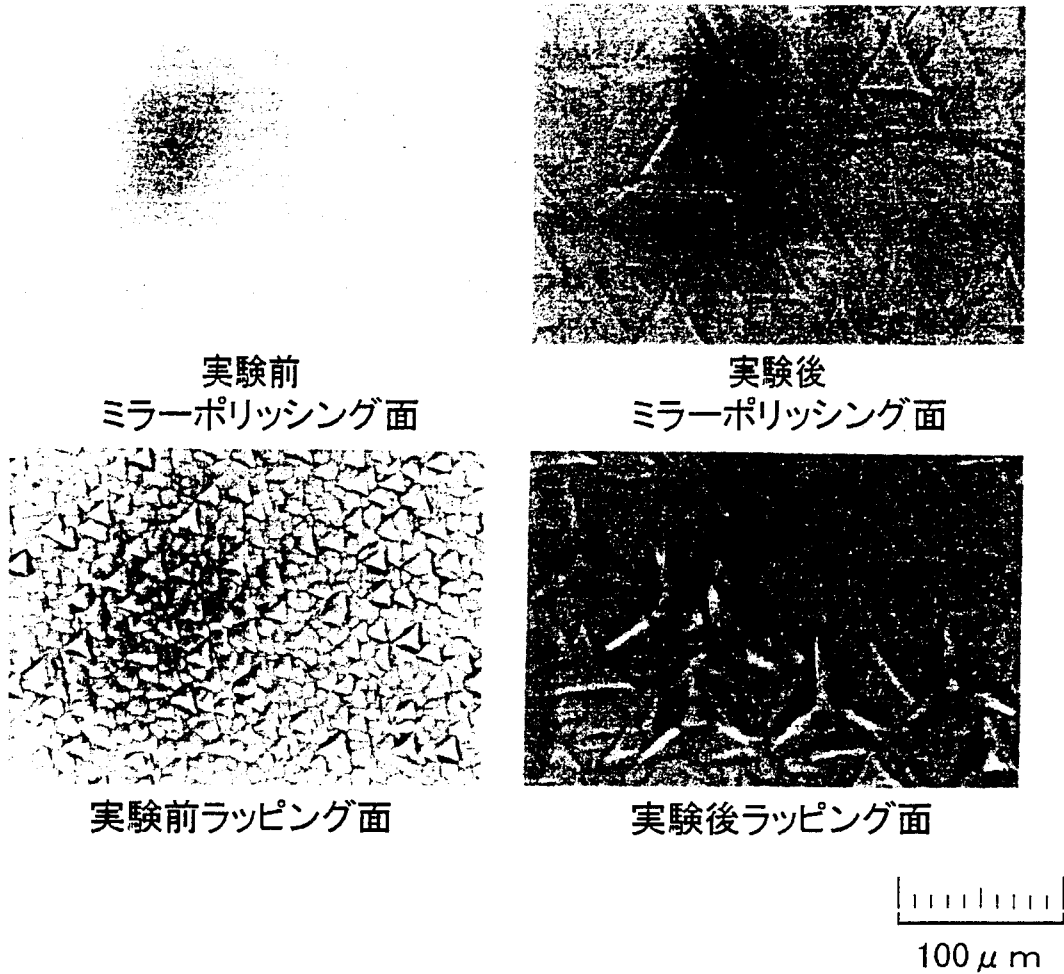
図Ⅱ.1.46 に示したように、水の電離度は、温度と圧力に依存する。従って、水の温度と圧力を変化させることによって、超純水中の OH⁻イオン密度を上昇させることが可能である。接液部に PTFE(Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene)を用いたステンレス製の压力容器を製作し、200℃、3000 気圧の条件（図Ⅱ.1.46 中の A 点:イオン積 10.118）で、p 型 Si 単結晶(111)面の表面状態の変化を調べた。この場合、25℃・1 気圧の水（図Ⅱ.1.46 中の B 点:イオン積 14）の約 87.3 倍の OH⁻イオン密度となっているはずである。表Ⅱ.1.8 に実験条件と実験結果を示す。図Ⅱ.1.47 は、実験前と実験後の Si 表面の顕微鏡写真である。この実験により、高温・高圧超純水によって、Si 表面がエッチングされることがわかった。



図Ⅱ.1.46 水の密度、圧力、温度とイオン積との関係

表Ⅱ.1.8 実験条件と実験結果

試料	p-Si(111) $\rho=1\sim 2\Omega\text{cm}$ 10mm×20mm
超純水	200℃、3000atm、イオン積 10.118
実験時間	1h
実験後の質量減少比	0.6% (厚さ減少量に換算して 2.1 μm)
実験後の超純水中の Si 濃度	2000ppb



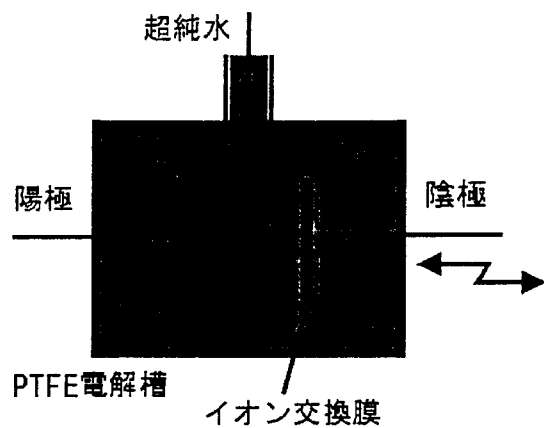
図Ⅱ.1.47 高温・高圧超純水によるSi単結晶表面のエッチング

7. 触媒材料（イオン交換膜）を利用した超純水の電気分解実験

Ⅱ.1.5 節で述べたシミュレーションによって、イオン交換膜の交換基による触媒的効果により、水分子の電離が促進されることが予測された。ここでは、市販のイオン交換膜（デュポン社 Nafion117）を利用した、超純水の電気分解実験を行った結果について報告する。

7.1 実験方法

図Ⅱ.1.48 に、イオン交換膜（デュポン Nafion 117）を利用した電気分解の実験方法の概要を示した。白金電極間に、イオン交換膜を設置し、電極間に超純水を流す。



図Ⅱ.1.48 イオン交換膜を利用した電気分解実験方法の概略

イオン交換膜の厚さは、約 $120\ \mu\text{m}$ であり、白金電極間距離は、 $200\ \mu\text{m}$ から 1mm まで変化させた。超純水は、汎用の純水製造装置から供給し、比抵抗は $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$ (25°C 換算)、溶存酸素や TOC (Total Organic Carbon : 全有機体炭素) の除去は行っていない。水温 $17\sim 19^\circ\text{C}$ 、流量 $2\text{L}/\text{min}$ である。

7.2 超純水の電気分解特性

図 II.1.49 に、イオン交換膜を使用した場合の電解電流密度の測定結果を示した。電流密度が 1000 倍以上増加していることがわかる。

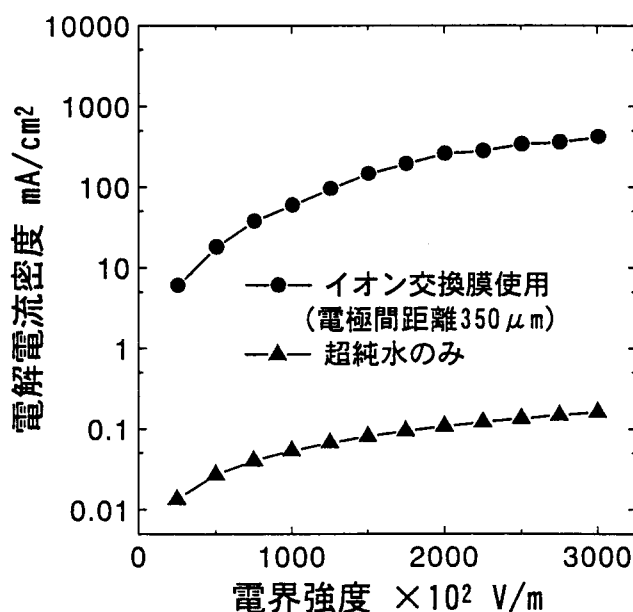


図 II.1.49 電解電流密度の測定結果

8. 触媒材料 (イオン交換膜) を利用した加工実験

8.1 各種金属材料に対する加工実験結果

図 II.1.48 に示した実験装置により、陽極として各種金属を用いて電解加工を行った場合の、電流密度と加工速度の関係を図 II.1.50 に示した。金属種によって加工速度が 100 倍以上異なることがわかる。なお、加工速度が 0 の領域においては、試料表面に酸化膜の形成がみられた。また、Al などの試料については、酸化膜の形成だけが観察され、除去加工現象は起こらなかった。図 II.1.51 は、各種金属について、電流密度と電流効率との関係を求めたものである。 100% 近い電流効率が得られたのは、Cu だけであった。

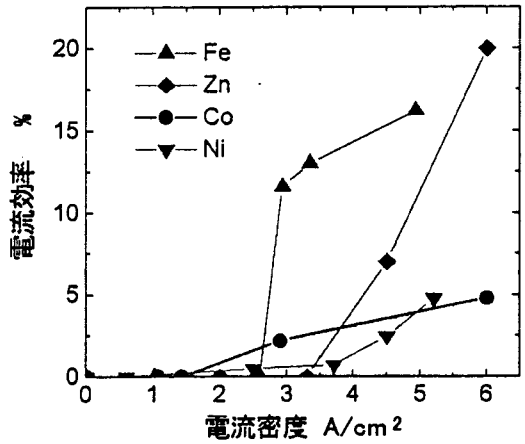
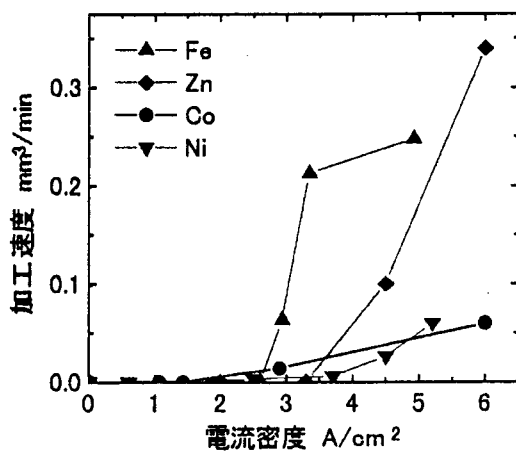
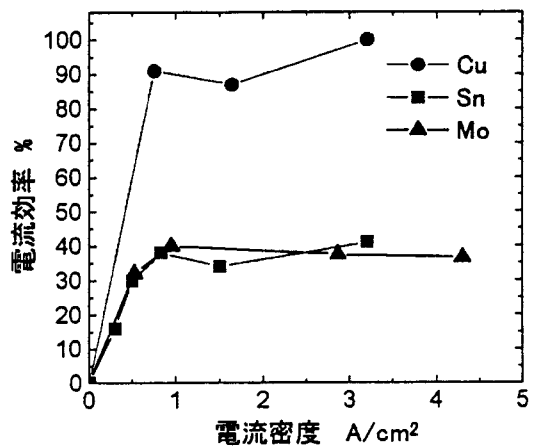
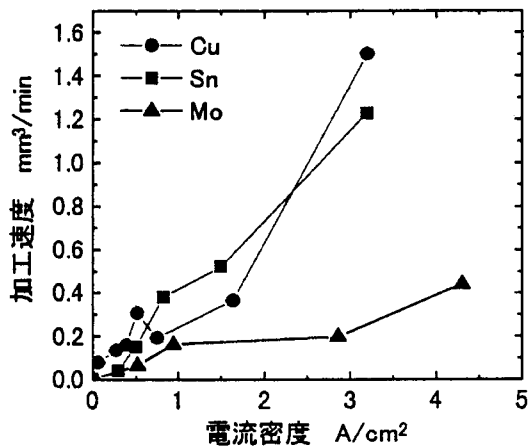


図 II.1.50 各種金属に対する電流密度と加工速度との関係

図 II.1.51 各種金属に対する電流密度と電流効率との関係

図 II.1.52 は、形成された酸化膜厚さを負の加工速度として、銅と鉄の実験結果を示したものである。鉄の場合、電流密度の増加とともに、酸化膜形成反応から除去加工反応へと加工現象が移行していることがわかる。

表 II.1.9 は、以上のような各種金属材料の実験結果を、金属元素の電気陰性度に従ってまとめたものである。電気陰性度が高くなるに従って加工しやすくなるが、Pt と半導体である Si については例外である。

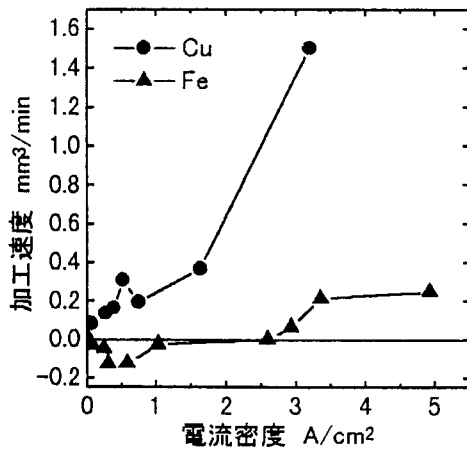


図 II.1.52 電流密度の増加による、酸化膜形成反応から除去加工反応への移行

表 II.1.9 各種金属の電気陰性度と加工特性

金属	電気陰性度	加工特性
Ti	1.54	酸化膜形成
Al	1.61	酸化膜形成
Zn	1.65	高電流密度で加工
Fe	1.83	高電流密度で加工
Co	1.88	高電流密度で加工
Cu	1.90	低電流密度から加工
Si	1.90	酸化膜形成
Ni	1.91	低電流密度から加工
Sn	1.96	低電流密度から加工
Mo	2.16	低電流密度から加工
Pt	2.28	ガス発生

8.2 シリコン単結晶表面の酸化膜形成実験結果

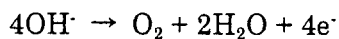
8.2.1 酸化膜形成実験

陽極を Si 単結晶として電解加工を行うと、Si 表面の酸化膜形成が観察された。表 II.1.10 に、酸化膜形成実験における実験条件を示した。

表 II.1.10 実験条件

試料	Si(001)、 $\rho = 11.5 \sim 15.5 \Omega \text{cm}$ 、 10mm×20mm、 $t = 660 \sim 690 \mu \text{m}$
超純水温度	18°C
超純水抵抗率	26.5M Ωcm
超純水流量	250ml/min
全有機体炭素 (TOC:Total Organic Carbon) 濃度	<1ppb
溶存酸素(DO:Dissolved Oxygen) 濃度	<5ppb

図 II.1.53 に、加工時間 30 分の場合の、電流密度と酸化膜厚さとの関係を示した。また、図 II.1.54 には、電流密度の場合の、加工時間と酸化膜厚さとの関係を示した。さらに、図 II.1.55 は、酸化膜形成実験中における超純水中の溶存酸素濃度の変化を示したものである。



の反応が生じたものと考えられる。この結果から、酸化膜形成の電流効率は、20~30%であった。

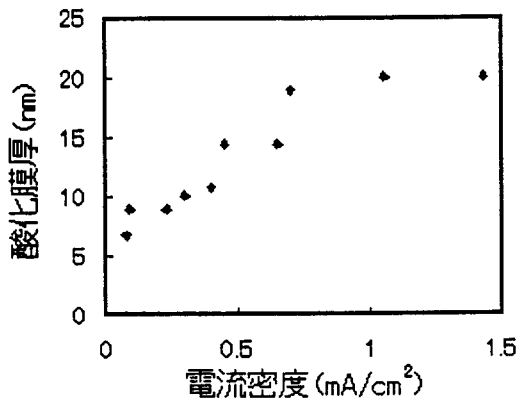


図 II.1.53 電流密度と酸化膜厚さとの関係 (加工時間 30 分)

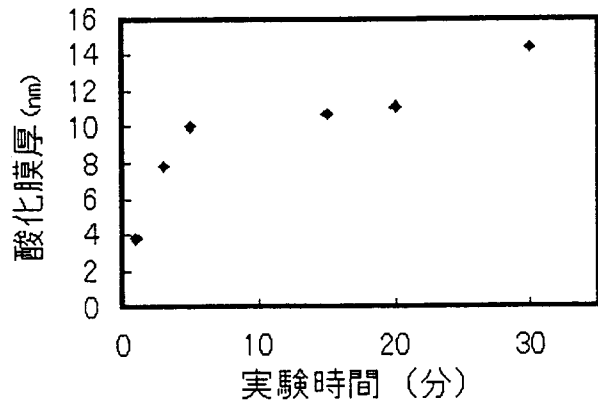


図 II.1.54 加工時間と酸化膜厚さとの関係 (電流密度 0.65mA/cm²)

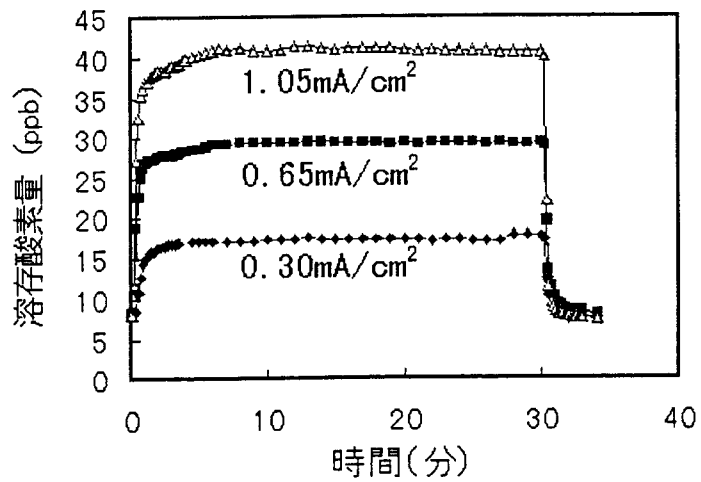


図 II.1.55 電気化学加工中の溶存酸素濃度の変化

8.2.2 フーリエ変換全反射赤外吸収分光法による陽極 Si(001) 表面の観察

超純水電気化学加工により、Si(001)表面に酸化膜が形成される過程を、フーリエ変換全反射赤外吸収分光法 (FTIR-ATR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflection) により観察することを試みた。図 II.1.56 は、FTIR-ATR による実験方法の概念図である。陽極である Si プリズムに対抗して Pt 陰極を設置し、両極間に超純水を供給できるようにしている。

Si プリズム表面を、1% HF 処理(10min)により、水素終端化した後、表面に超純水を供給しながら電解加工を行った。図 II.1.57 に、FTIR-ATR による赤外吸収ピークの時間変化を示した。SiH₂ と SiH による吸収ピーク強度が時間とともに小さくなり、2250cm⁻¹ 付近には、Si-O 結合による吸収ピークが現れている。SiH₂ と SiH による吸収ピーク強度の減少速度は、自然酸化膜が形成される場合の数千倍であった。

この実験から、超純水中の OH⁻ イオンによって、シリコン単結晶表面の高速・低温酸化膜形成が可能であることが明らかになった。

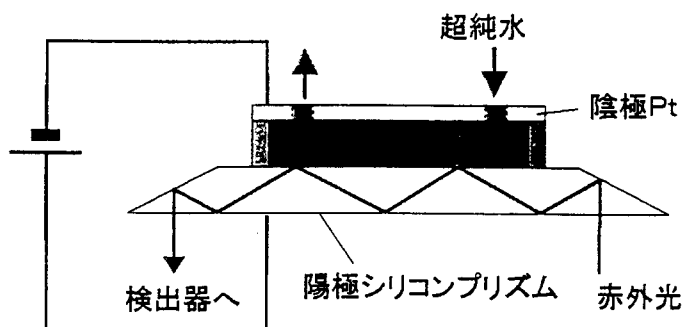


図 II.1.56 FTIR-ATR による酸化膜形成過程の観察

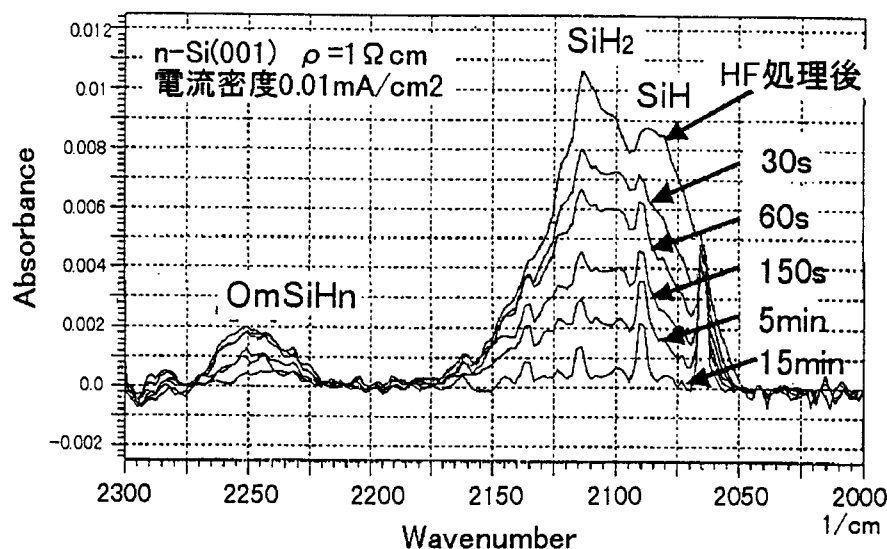


図 II.1.57 Si(001)表面酸化膜形成過程の FTIR-ATR による観察結果

9. 基礎実験装置の設計・試作・評価

9.1 実験装置の仕様と性能

イオン交換膜の触媒効果により、超純水の電気分解が可能であることが明らかになった。また、各種材料を電極とした場合、表面酸化膜形成や除去加工が可能であることも明らかになった。そこで、クリーンルーム内で供給されるような高性能超純水を利用した超純水電気化学加工機を試作するために必要な、電気分解特性および加工特性などの基礎データを得ることを目的とした実験が可能な、基礎実験装置を設計・試作・評価した。

本装置に求められる性能は、下記のようなものである。

- (1) 装置内で超純水の性能が維持されること。
- (2) 電極間で、平等・一様電界が形成されていること。
- (3) 電極間で、超純水の流れが層流であること。
- (4) 陽極側と陰極側の超純水を個別に回収し、分析することが可能であること。

図 II.1.58 に、電解装置の基本構想を示した。両電極の間にイオン交換膜を設置し、両

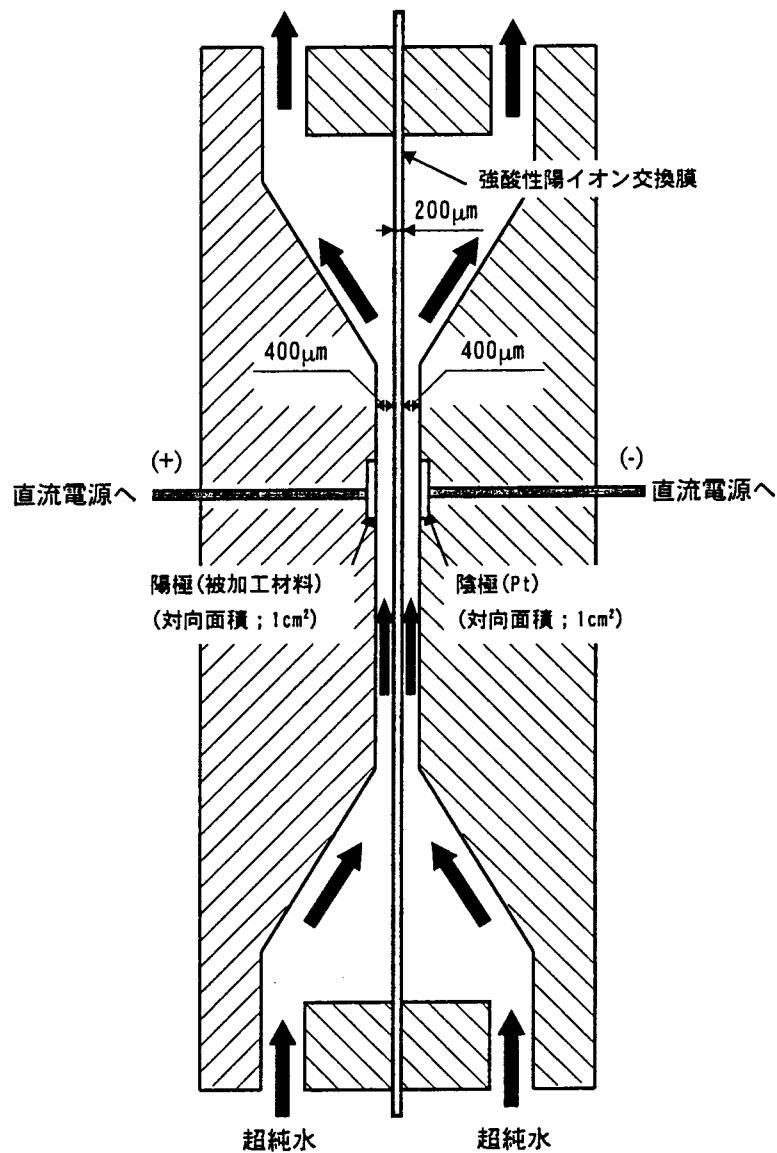
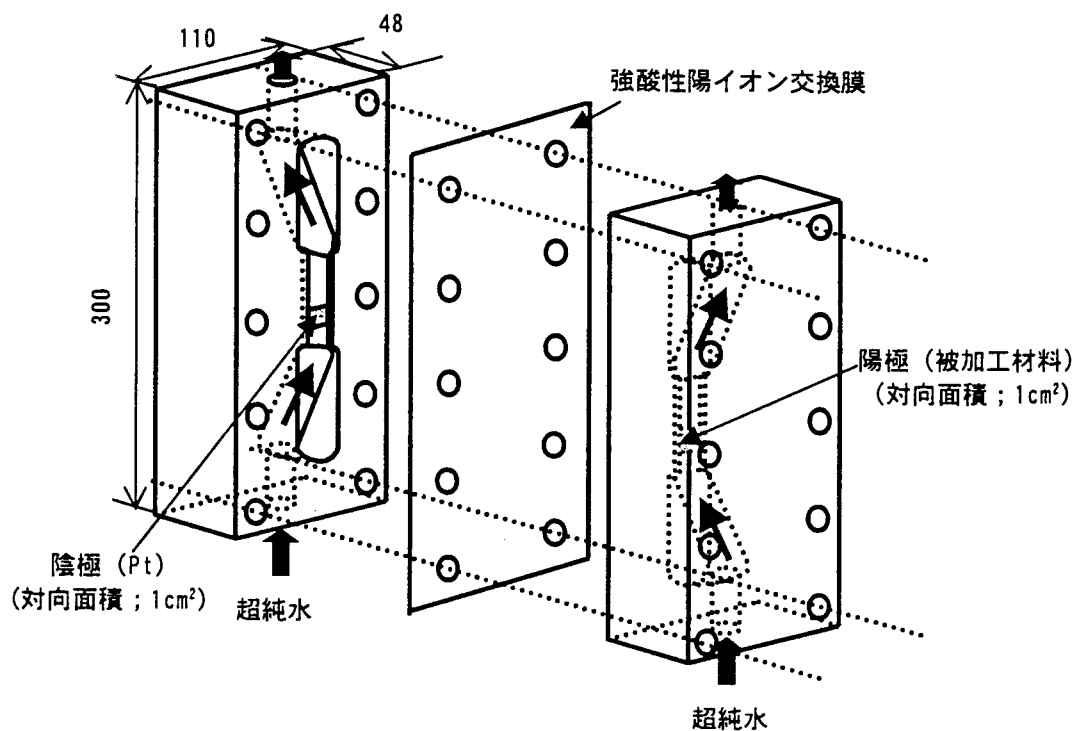


図 II.1.58 超純水電気化学加工装置の構成

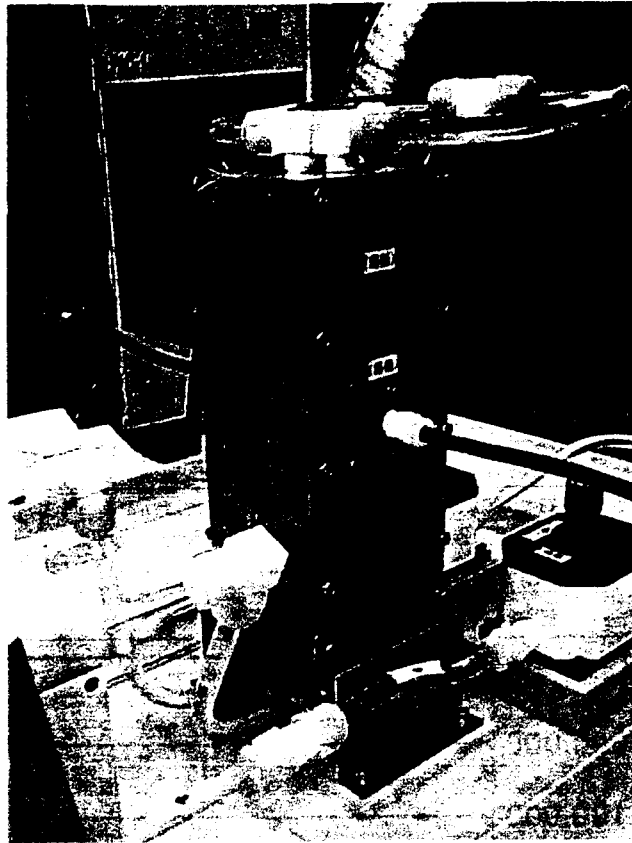
電極と膜の間を超純水が流れる構造となっている。また、装置の仕様を表Ⅱ.1.11に示した。図Ⅱ.1.59、60には、製作した装置の概要を示した。なお、製作は(株)荏原製作所と(株)荏原総合研究所が行った。

表Ⅱ.1.11 超純水電気化学加工実験装置の仕様

電解槽材質	PEEK(Poly-Ether-Ether-Keton)
電極面積	1cm ²
電極間距離	1mm
流路断面積	1mm×8mm
流量	0～1L/min
流速	0～2m/s
電解電流密度	0～50A/cm ²



図Ⅱ.1.59 超純水電気化学加工実験装置の概略（分解した状態）



図Ⅱ.1.60 超純水電気化学加工実験装置を組み立てたところ

9.2 供給される超純水および実験装置通過後の超純水の性能

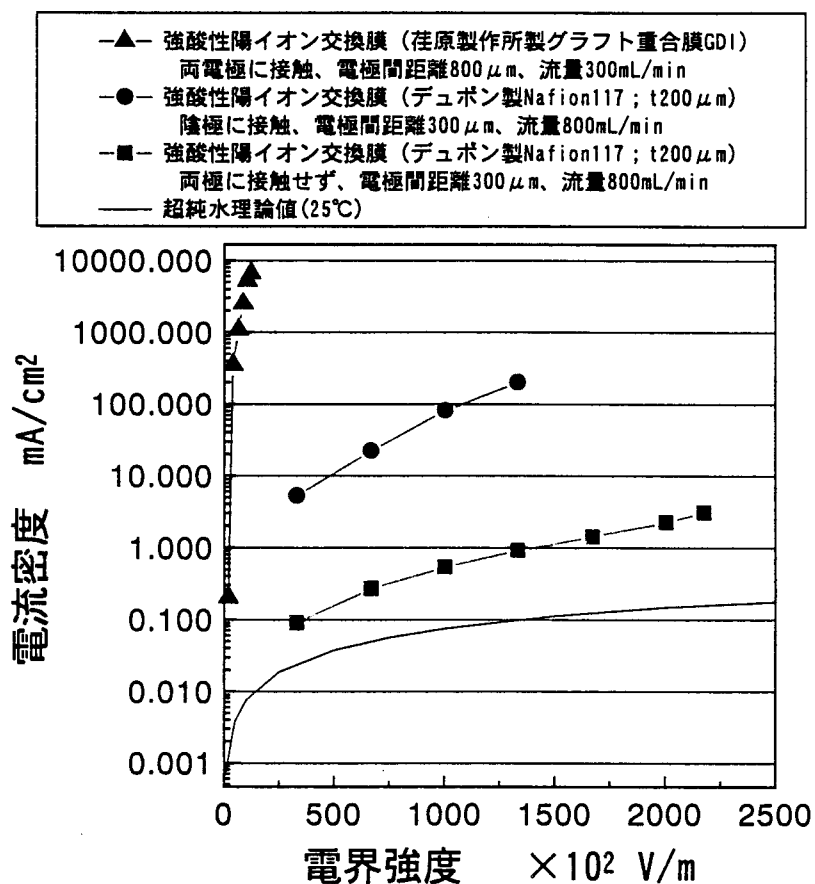
供給される超純水（大阪大学超精密加工研究拠点:Ultra Clean Room 内において供給される超純水）の性能、および本装置を通過後の超純水の性能評価を行った。結果を表Ⅱ.1.12に示した。溶存酸素濃度以外は、供給超純水の性能が保たれていた。超純水の供給バルブから実験装置までの配管継ぎ手や実験装置のシール部分から酸素が混入したため、溶存酸素濃度が増加したものと考えられる。

表Ⅱ.1.12 超純水電気化学加工実験装置通過後の超純水の性能

	供給超純水	装置通過後
溶存酸素(DO:Dissolved Oxygen)濃度	< 1ppb	7.31ppb
全有機体炭素濃度(TOC:Total Organic Carbon)	< 1ppb	0.88ppb
金属イオン濃度	< 1ppb	<1ppb
陰イオン濃度	< 1ppb	<1ppb

9.3 電解電流の測定結果

図Ⅱ.1.61 に電界強度と電界電流密度との関係を示した。陽イオン交換材料を、両極に接触させない場合、陰極に接触させた場合、両極に接触させた場合について実験を行った。陽イオン交換膜を両極に接触させた場合、電流密度が超純水のみの場合に比較して、1,000,000 倍近く増加していることがわかる。この場合、電界強度 13000V/m 以上では、陰極での気泡（水素ガス）発生が激しいため、正確な電解電流密度が測定できなかった。従って、実用機では陰極表面で発生するガスの除去を効率良く行う必要があることがわかった。



図Ⅱ.1.61 電界強度と電流密度との関係
Pt 電極、超純水温度 20~21℃

10. まとめ

以上の結果をまとめると、以下ようになる。

10.1 シリコン単結晶(001)水素終端化表面の水酸イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション

1個の水分子、1個の水酸基、2個の水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果をまとめると以下のようである。

- (1) OH基は、Siの充満帯内にエネルギーレベルを持つ半占軌道(SOMO)を有しているために、 H_2O よりも反応性が高い。Si単結晶表面原子との結合は、OH基のO原子の最低空軌道(LUMO)であるp型軌道と、Si表面原子の最高被占軌道(HOMO)である3p軌道とが共有結合を形成することによって生じる。また、これはp軌道同志の共有結合であるため、Si表面原子のバックボンドに反結合性軌道を誘起し、バックボンドの共有結合強度が低下する。
- (2) 最も安定に化学結合する位置は、ステップ端Si原子(A)と共有結合を形成するような位置(Bサイト)であり、このとき、ステップ端Si原子のバックボンドのポンドポピュレーションは、 H_2O の場合13%、OH基の場合44%低下することがわかった。
- (3) 2個のOH基がステップ端原子に化学結合する反応によって、ステップ端Si原子のバックボンドが切断され、ステップ端原子が $Si(OH)_2H_2$ 分子を形成することがわかった。
- (4) 超純水中の OH^- イオンによって、シリコン単結晶表面原子の除去加工が可能であることが予測された。

10.2 金属表面の水酸イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション

1個のOH基と相互作用する銅、鉄、アルミニウム(001)表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果をまとめると以下のようである。

- (1) OH基と結合した銅表面原子は、バックボンドが切断され、加工現象が観察された。
- (2) 鉄とアルミニウム表面原子はOH基と結合するが、バックボンド強度は増加し、加工現象は観察されなかった。
- (3) 超純水中の OH^- イオンによって、銅表面原子が除去加工される可能性が予測された。鉄やアルミニウム表面原子は除去加工されず、酸化膜が形成されることが予測された。ただし、複数の OH^- イオンが作用した場合の反応については不明である。

10.3 触媒材料表面における水分子の電離反応の第一原理分子動力学シミュレーション

強酸性陽イオン交換材料のスルホン酸基と相互作用する水分子の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果は、以下のようである。

- (1) 水分子がスルホン酸基の酸素原子と相互作用した場合、水分子内に電荷密度分布の偏りが増加し、 OH^- イオンと H^+ イオンに電離する傾向となった。
- (2) 水分子がスルホン酸基の水素原子と相互作用する場合は、上記のような現象は観察されなかった。
- (3) 強酸性イオン交換材料を使用することによって、超純水中の OH^- イオン密度を増加さ

せることが可能であると予測された。

10.4 超純水中の水酸イオンによる加工現象の実証実験

薬液を使用した従来の電解加工において、加工現象を誘起しているのは溶液中の OH^- イオンであり、薬液は OH^- イオンを製造するための働きを担っていると予測した。これを、以下のような超純水を用いた基礎実験によって実証した。

- (1) 針状陰極電極によって形成される電界を利用し、陽極試料表面に局部的に OH^- イオンを集中させる方法による加工実験を行い、金属表面の除去加工や酸化膜形成が可能であることを実証した。
- (2) 超純水を高温・高圧に保つことによって、 OH^- イオン密度を増加させる方法による加工実験を行い、Si 単結晶表面が加工されることを実証した。

10.5 触媒材料（イオン交換膜）を利用した超純水の電気分解実験

汎用の純水製造装置とイオン交換膜を用いた超純水の電気分解実験を行い、常温・常圧水の 1000 倍以上の OH^- イオン密度を得ることが可能であることを実証した。

10.6 触媒材料（イオン交換膜）を利用した加工実験

- (1) 電流密度 $5\text{A}/\text{cm}^2$ までの領域において金属や半導体の電気化学加工実験を行い、除去加工や酸化膜形成が可能であることを確認した。
- (2) 電流密度の増加に従い電極表面反応が表面酸化膜形成から除去加工に移行することを明らかにした。

10.7 基礎実験装置の設計・試作・評価

- (1) クリーンルーム内で供給される高性能超純水を利用した超純水電気化学加工機を試作するために必要となる、電気分解特性や加工特性の基礎データを得ることが可能な、基礎実験装置を設計・試作した。
- (2) クリーンルーム内で供給される高性能超純水とイオン交換材料を用いた電解実験を行った。比抵抗 $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$ (25°C 換算)、溶存酸素濃度 10ppb 以下、全有機体炭素濃度 1ppb 以下、不純物イオン濃度 1ppb 以下の常温超純水中で、電界強度 $13000\text{V}/\text{m}$ 以下の条件において、通常の $1,000,000$ 倍近い電流密度が達成可能であることが確認できた。

参考文献

- [1] 佐藤敏一：特殊加工、養賢堂 (1985) 205.
- [2] K.Hirose, H.Goto, H.Tsuchiya, Y.Mori, K.Endo and K.Yamauchi, First-principles Molecular-dynamics Simulations of Material Surface Processing - H-termination Process of Si(001) Surface -, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.60 (1994) 402-406.
- [3] K.Hirose, H.Goto, H.Tsuchiya, Y.Mori, K.Endo and K.Yamauchi, First-principles Molecular-dynamics Simulations of H-terminated Si(001) Surface Interacting with H_2O Molecule, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.60

- (1994) 1139-1143.
- [4]広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 遠藤勝義, 山内和人, 森 勇藏, 水分子と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション、Symposium on Supercomputing and Visualization '94 Osaka、(1994)
- [5]広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 森 勇藏, 表面反応による除去加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション、日本機械学会関西支部第 253 回講演会フォーラム試料集, (1994) 19-20.
- [6]Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE and Yuzo MORI, First-principles molecular-dynamics simulations of H-terminated Si(001) surface interacting with H₂O molecule, Workshop on Computational Methods as Applied to Industrial Problems (1995)
- [7]H.Goto, K.Hirose and Y.Mori, Chemisorption of the H₂O on the H-terminated Si(001) Surface, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.20 (1996) 871-874.
- [8]H.Goto, K.Hirose and Y.Mori, Chemisorption of the H₂O on the H-terminated Si(001) Surface, 日本 MRS シンポジウム (1996)
- [9]Hidekazu Goto, Kikuji Hirose, Masao Sakamoto, Hachiro Tsuchiya and Yuzo Mori, First-principles Molecular Dynamics Simulations of H-terminated Si(001) Surfaces In Alkaline Solution, 1996 The Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering, (1996) 73-78.
- [10]後藤英和, 広瀬喜久治, 坂本正雄, 杉山和久, 稲垣耕司, 小島巖貴, 小野倫也, 森 勇藏, Si(001)水素終端化表面の水酸基によるエッチング現象の第一原理計算 (I)、日本物理学会講演概要集 (1997 年秋の分科会) 第 2 分冊, Vol.52, No.2, (1997) 331-331.
- [11]後藤英和, 広瀬喜久治, 坂本正雄, 杉山和久, 稲垣耕司, 土屋八郎, 小島巖貴, 森 勇藏, 水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション、1997 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1997) 95-95.
- [12]H.GOTO, K.HIROSE, M.SAKAMOTO, K.SUGIYAMA, K.INAGAKI, H.TSUCHIYA, T.ONO, I.KOBATA and Y.MORI: First-principles molecular dynamics simulations of H-terminated Si(001) surfaces interacting with OH molecules, Institute for Numerical Simulations and Applied Mathematics Symposium 1997, 1997.
- [13] H.GOTO, K.HIROSE, M.SAKAMOTO, K.SUGIYAMA, K.INAGAKI, H.TSUCHIYA, I.KOBATA and Y.MORI: Chemisorption of OH on the H-terminated Si(001) surface, Abstracts and program IUMRS-ICA-97, (1997) 555-555.
- [14]H.GOTO, K.HIROSE, M.SAKAMOTO, K.SUGIYAMA, K.INAGAKI, H.TSUCHIYA, I.KOBATA and Y.MORI, Chemisorption of OH on the H-terminated Si(001) surface, Computational Materials Science, 印刷中
- [15]広瀬喜久治, 後藤英和, 森 勇藏, 杉山和久, 稲垣耕司, 川住誠吾, 水酸基による金属表面原子の除去加工の第一原理分子動力学シミュレーション、1997 年度精密工学

- 会秋季大会学術講演会講演論文集, (1997) 96-96.
- [16] 広瀬喜久治, 森 勇藏, 後藤英和, 杉山和久, 稲垣耕司, 小島巖貴, 土屋八郎, 川住誠吾, 水酸基と相互作用する金属表面の第一原理分子動力学シミュレーション, 精密工学会 1998 年度関西地方定期学術講演会講演論文集, (1998) 17-18.
- [17] K.Hirose, Y.Mori, H.Goto, K.Sugiyama, K.Inagaki, I.Kobata, S.Kawasumi, First-principles molecular dynamics simulation of metal surfaces interacting with OH molecule, The Materials Research Society of Japan, 第 10 回年次総会・学術シンポジウム, プログラム・要旨集, (1998) 118-118.
- [18] 後藤英和, 広瀬喜久治, 森 勇藏, 杉山和久, 稲垣耕司, 小島巖貴, シリコンおよび金属表面の水酸基によるエッチング現象の第一原理計算, 日本物理学会第 54 回年会, (1999) 発表予定.
- [19] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島巖貴, 當間 康, 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応および超純水による加工への応用, 平成 9 年度共同プロジェクト研究 H09/A07 「超高速 LSI 用 SOIMOS デバイス・プロセスの研究」研究討論会, (1998)
- [20] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島巖貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用 (第 1 報), 1998 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1998) 443-443.
- [21] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島巖貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用 (第 2 報), 1999 年度精密工学会春季大会, 発表予定.