

## Ⅱ.2 EEM(Elastic Emission Machining)の加工現象のシミュレーション

### 1. 研究の目的と背景

EEM(Elastic Emission Machining)[1]～[25]は、化学的な加工メカニズムに基づく超精密加工法であり、表面が原子レベルで平滑でかつ任意の形状加工が可能であることが様々な研究から明らかにされつつある。本加工法に基づく加工法の開発に関しては後のⅢ.2において詳しく述べられているとおりであるが、実用化する上で最も問題となる点は、加工速度が極めて遅いことである。本研究テーマでは、加工物材料に対して加工速度が速く表面粗さも小さい理想的な EEM 加工を実現するための条件を量子力学の第一原理シミュレーションに基づいた手法により探索するための指針を確立するとともに、そのシミュレーションによって得られる結果を EEM による超精密加工システムの開発にフィードバックすることによって、最適な加工が可能となるようにすることを大きな目標としている。このうち特に本研究では、加工メカニズムを量子力学の第一原理シミュレーションに基づいた手法により解明することを行った。

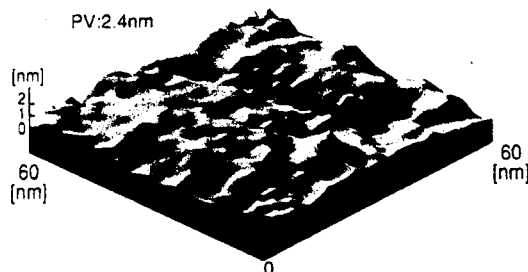
#### 1.1 EEM の加工原理

EEM は微粒子と加工表面との相互作用により加工を進行させる方法である。その加工原理の詳細については後のⅢ.2で述べるため、ここでは省略する。

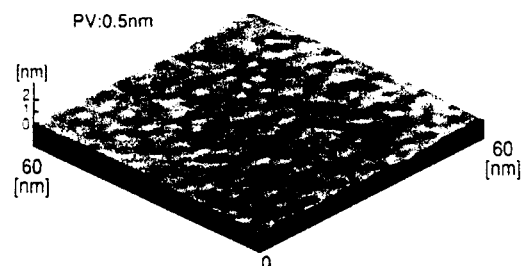
#### 1.2 EEM 加工特性と化学的作用による加工であることの根拠

EEM には際立ったいくつかの特徴がある。まず、加工表面の粗さである。後のⅢ.2でも示すが、EEM により Si(001)ウエハを加工し、その表面を STM (Scanning Tunneling Microscopy)によって観察した結果を図Ⅱ.2.2に示す。EEM 加工表面において P-V 値で 0.5nm の原子レベルの平坦面が得られていることが分かる。

もう一つは、EEM では通常のポリシングと異なり、加工速度が加工物材料や微粒子材料の違いに強く依存することである。図Ⅱ.2.3に微粒子を  $ZrO_2$  とし、加工物材料を様々な変化させた場合の加工速度の違いを示している。また、図Ⅱ.2.4には、加工物材料を Si(001)表面とし、微粒子材料を変化させた場合の加工速度の違いを示している。図Ⅱ.2.4から、加工速度が加工物材料の機械的強度とは全く逆の傾向を示していることが分かる。

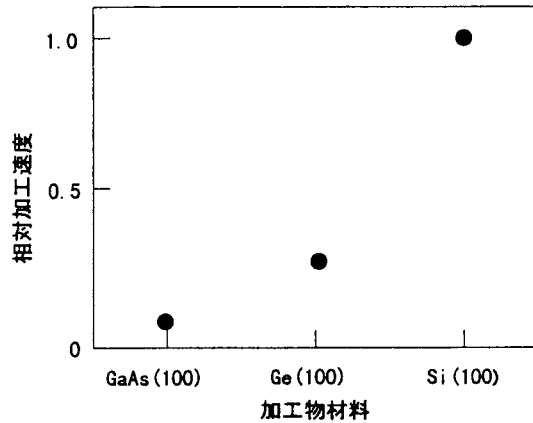


図Ⅱ.2.1 STM\*による超 LSI 用 Si ウエハ表面観察像

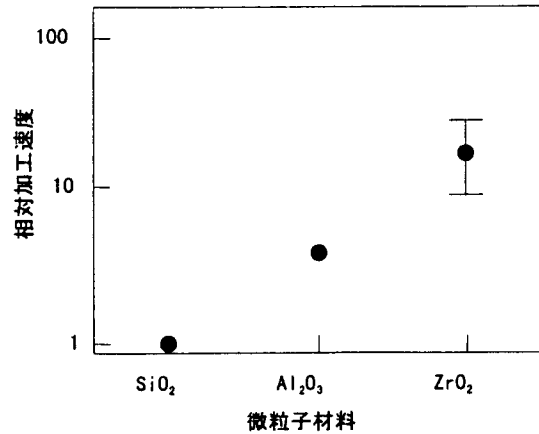


図Ⅱ.2.2 STM\*による EEM 加工面観察像

\* STM : Scanning Tunneling Microscopy



図Ⅱ.2.3 加工物材料の違いによる加工速度の変化 (微粒子:  $ZrO_2$ )



図Ⅱ.2.4 微粒子材料の違いによる加工速度の変化 (加工物材料: Si(001))

これらの結果から、EEM では、加工物表面と微粒子表面間の化学的な作用により加工が進行しているものと考えられている。本研究の目的は、EEM における加工メカニズムを詳細に解明し、さらに高能率・高精度な EEM 加工を実現するための指針を明らかにすることである。

### 1.3 シリコン(001)表面加工における加工メカニズムのモデル化

#### 1.3.1 微粒子・加工物表面間結合状態界面の検討

一般に EEM 用の微粒子には  $SiO_2$  や  $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$  等の金属酸化物が用いられ、Si、Ge などの半導体や石英ガラス、サファイアなどの金属酸化物などの加工に適用されている。超純水中におけるこれらの表面間反応の素過程をすべて理解することは極めて困難である。しかし、加工物表面の原子が取り除かれる際、この原子は微粒子表面の構成金属原子と O 原子を介して結合しているものと推察できる。このことは、2 種類以上の構成金属原子を持つすべての複合金属酸化物において、金属原子の結合は O 原子を介するイオン性の強い結合を行っていることから明らかである。加工物表面の原子と微粒子表面との O 原子を介するイオン性の強い結合は、加工物表面原子近傍の価電子密度を減少させ、加工物表面原子のバックボンドの結合強度を低下させる。このことは、EEM 加工において、表面の原子配列を乱すことなく原子単位の除去加工を行うことに大きく寄与している。

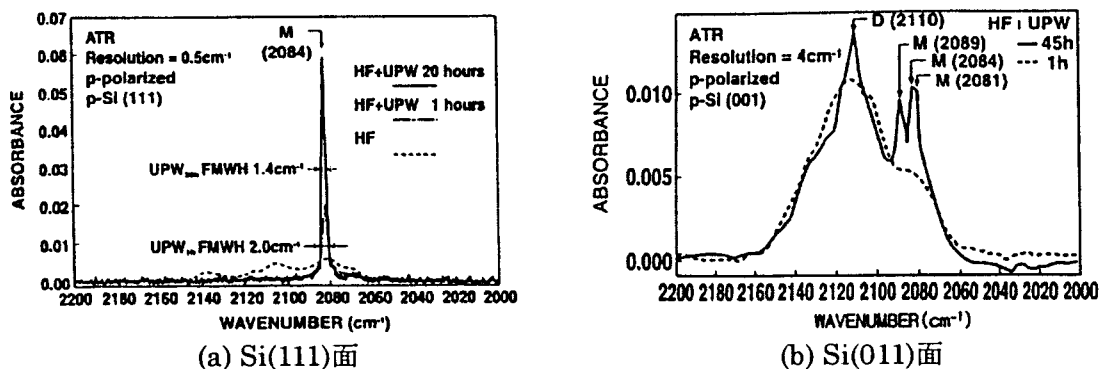
#### 1.3.2 シリコン(001)表面加工における微粒子と加工物表面間反応のモデル化

本研究では、加工物を最も重要な機能材料である Si(001)表面とし、表面 Si 原子が様々な微粒子表面の構成金属原子と O 原子を介した結合が生じるまでの過程や加工物表面から除去される過程について、量子力学の第一原理に基づくシミュレーションによって明らかにすることを試みた。特に加工物材料が Si(001)表面の場合、微粒子に  $SiO_2$  を用いたときに比べて  $ZrO_2$  を用いた場合には、数 10 倍加工速度が大きくなることから、この原因の詳細な解明を主な研究課題とした。

モデル化を行うに先立って、超純水中における Si 表面の吸着状態について述べ、その後モデル化を検討する。

### (1) 超純水中におけるシリコン表面の吸着構造

近年、Si(001)表面および Si(111)表面の超純水中における表面構造が精力的に研究されている。図Ⅱ.2.5(a)(b)は、それぞれ Si(001)および Si(111)表面を超純水中で長時間洗浄した際に現れる FTIR-ATR(Fourier Transform Infrared Absorption- Attenuated Total Reflectance)スペクトルである。Si(111)表面では非常に鋭い Si のモノヒドライドの吸収ピークが現れ、Si(001)表面でも比較的にブロードではあるが、主に Si のダイヒドライドの吸収ピークが現れていることが分かる。これらの結果は、超純水中における Si 表面原子は、主にそのダングリングボンドがHによって終端化されていることを示している。



図Ⅱ.2.5 超純水中で長時間洗浄した Si 表面の FTIR-ATR スペクトル[26]

### (2) シリコン(001)表面と金属酸化物微粒子間の反応プロセスのモデル化

EEM における Si(001)表面と金属酸化物微粒子間の反応プロセスについて、現在考えられている反応経路を整理したものが図Ⅱ.2.6 である。反応前の初期表面において、表面 Si 原子は H 原子によって終端化されている。この表面に、金属酸化物微粒子が作用する際、2つの反応経路が考えられる。第一の反応経路は、金属酸化物表面に存在する OH 基と終端 H の直接反応により、微粒子・加工物間に O 原子を介した化学結合が形成される過程である。第二の経路は、終端 H と H<sub>2</sub>O 分子の間の反応により、加工物表面の Si 原子が OH 基により終端され、その後加工物表面の OH 基と微粒子表面の OH 基の間で、微粒子と加工物間に O 原子を介した化学結合が形成される過程である。

超純水中において Si 表面の終端 H が OH 基に置き換わる反応は、触媒としての OH<sup>-</sup>イオンの存在下において、終端 H が H<sub>2</sub>O 分子と反応し、OH 基による表面 Si 原子の終端化と H<sub>2</sub> 分子の放出が起こるものと考えられている[27][28]。これは、SiH<sub>4</sub> ガスがアルカリ水溶液中で分解・処理され、H<sub>2</sub> ガスおよび Si(OH)<sub>4</sub> を生じる反応と同等であると解釈されている。微粒子を含む EEM 加工液中では微粒子表面の OH 基もしくは微粒子表面と H<sub>2</sub>O 分子の反応によって生じた OH<sup>-</sup>イオンの何れかの作用により、加工物表面 Si 原子の終端 H が OH 基に、置き換わる可能性があるかと推察できる。

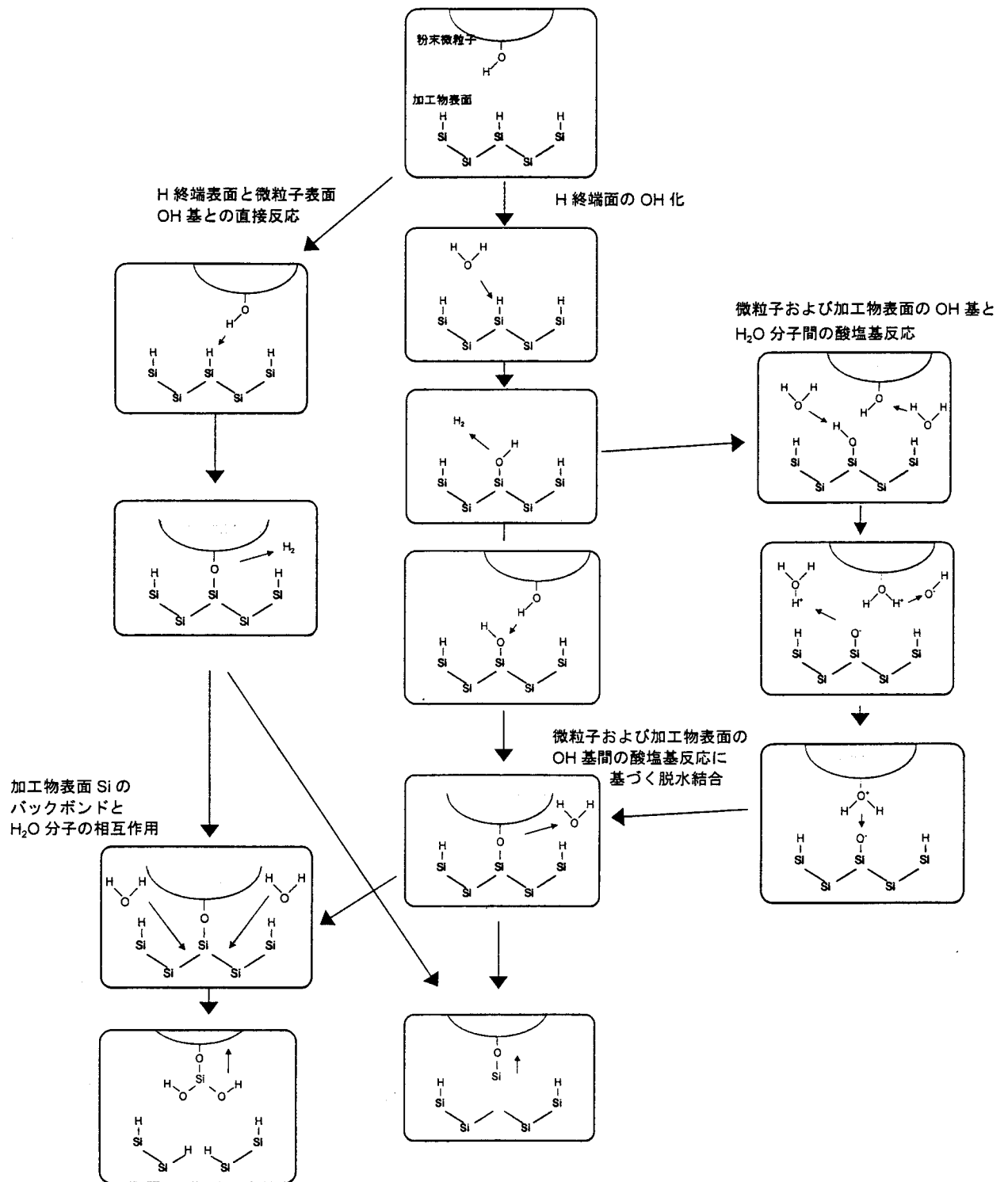


図 II.2.6 EEM における Si(001)表面と金属酸化物微粒子間の反応プロセス

次に、OH 基により終端された Si 表面と微粒子表面の OH 基との間の反応について述べる。金属原子と結合した OH 基は、 $H^+$ を放出する ( $H^+$ ドナーとして働く) 酸点としての性質とともに、 $H^+$ を受け入れ ( $H^+$ アクセプターとして働き) 中和水を放出する塩基点としての性質を持つ。これら 2 つの相反する性質は、相互作用する相手の酸性度または塩基性度に応じ、どちらかの性質を発現する[29][30]。このことから、微粒子および加工物表面間の OH 基間の反応経路も、大きく分けて 2 通り考えることができる。第一の反応経路は、2 種類の OH 基間で直接酸塩基反応に基づく脱水反応が生じ、微粒子と加工物間に O 原子を介した化学結合が形成される過程である。第二の反応経路は、双方の表面の OH 基が雰囲気中の  $H_2O$  分子との間で、酸塩基反応に基づく  $H^+$ の授受を行い、OH 基が  $-O^-$ もしくは  $-OH_2^+$ に変化した後に、微粒子と加工物表面間で反応し、O 原子を介した化学結合が形成される過程である。

最後に、Si 表面と化学結合した微粒子が超純水の流れによって取り除かれる際の Si 表面原子の除去過程について述べる。微粒子は、超純水の流れによって表面から引き剥がされる方向に力が働くことによって表面から分離されるわけであるが、この際に表面の Si 原子のバックボンドが切断され、微粒子に付着したまま取り去られる場合に EEM 加工が起こることになる。なお、この過程においても  $H_2O$  分子の作用を考慮しなければならない場合がある。超純水中における Si 表面のエッチングプロセスにおいて、OH 基によって終端された表面 Si のバックボンドが切れる際、 $H_2O$  分子が重要な働きをしていると考えられている。すなわち、バックボンドに  $H_2O$  分子が侵入し、OH 基により終端され電氣的にプラスに帯電した表面 Si と電氣的に中性に近い表面第二層の Si に対して、表面 Si に OH、また第二層の Si に対して  $-H$  の形で解離吸着し、 $Si(OH)_4$ として表面 Si 原子のエッチングが進行するとともに H 終端化表面が再生されるものと考えられている[27][28]。

以上のモデル化をもとに、“超純水中の微粒子表面の吸着構造”“加工液中の Si(100)表面の吸着構造”“微粒子と Si(001)表面の化学結合の形成過程”“表面 Si 原子の除去過程”に分類し、“超純水中の微粒子表面の吸着構造”“微粒子と Si(001)表面の化学結合の形成過程”“表面 Si 原子の除去過程”について、これまでに得られた成果について述べる。

## 2. 研究実施項目

- (1) EEM における加工物微粒子間化学結合形成過程の解析 大阪工業技術研究所
- (2) EEM 除去加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーションによる解明  
(委託研究 (大阪大学))

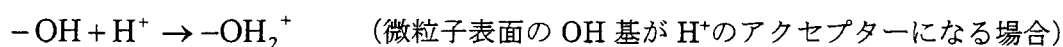
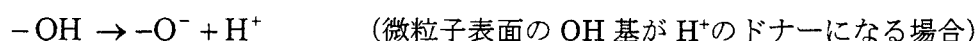
## 3. EEM における加工物微粒子間化学結合形成過程の解析

### 3.1 クラスタモデルを用いた微粒子と加工物表面間の化学結合形成過程の解明

本節では、モデル化された加工プロセスのうち、“超純水中の微粒子表面の吸着構造”“微粒子と Si(001)表面の化学結合の形成過程”の計算機シミュレーションによる解明について述べる。

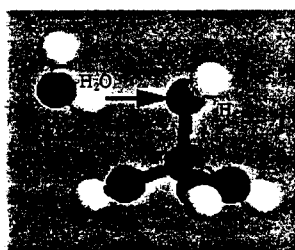
### 3.1.1 超純水中の微粒子表面の吸着構造

金属酸化物微粒子の表面は主に OH 基によって不飽和な金属原子が終端化されているものと考えられている[29]。TDS(Thermal Desorption Spectroscopy)により SiO<sub>2</sub> 微粒子を観察したところ、物理吸着している H<sub>2</sub>O 分子が約 200°Cで脱離した後に、600°C辺りに化学吸着した OH 基に基づく H<sub>2</sub>O 分子の脱離が観察された。また、FTIR-ATR 法によって超純水中に分散する SiO<sub>2</sub> 微粒子を観察したところ、980cm<sup>-1</sup>に≡Si-OH における Si と O 原子間の伸縮振動に基づく吸収ピークが観察された。微粒子表面の OH 基は、超純水中では H<sub>2</sub>O 分子との間で、次式に示す様な酸塩基反応に基づく H<sup>+</sup>の授受を行うものと考えられている。

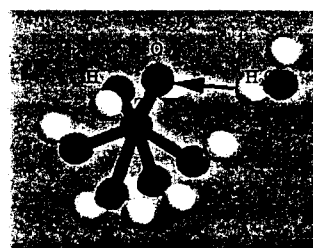


この結果、微粒子表面は帯電しており、この帯電に基づく微粒子表面の電位は、ζ 電位と呼ばれている。電気泳動光散乱光度計により、本微粒子の超純水中における ζ 電位を計測したところ、-100mV であることが分かり、表面の OH 基の一部は水との酸塩基反応により H<sup>+</sup>を放出し、-O<sup>-</sup>として存在していることが予想できる。一方、超純水中に分散した ZrO<sub>2</sub> 微粒子の ζ 電位の測定では、ほぼ 0V であることが分かり、表面の OH 基と水との酸塩基反応が生じていないか、H<sup>+</sup>の授受の結果、ほぼ同数の-O<sup>-</sup>と-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>が形成されているものと推察できる。

ここでは、金属酸化物微粒子の表面と H<sub>2</sub>O 分子の間で生じる酸塩基反応の可能性について、ハートリー・フォック法に基づく分子軌道計算を実施した。計算に用いた SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 微粒子のモデルは、クリストバライトおよび正方晶構造とし、金属原子を 1 個含む最も簡単なクラスターモデルとした。また、これらの金属酸化物クラスターモデルに作用させる H<sub>2</sub>O 分子は、単体の場合に加えて、H<sub>2</sub>O 分子間の相互作用を考慮した(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子の 2 種類について行った。さらに、それぞれの組み合わせにおける計算は、酸塩基反応の際の H<sup>+</sup>ドナーが微粒子表面の OH 基である場合と H<sub>2</sub>O 分子である場合の 2 通りについて行った。このとき H<sup>+</sup>アクセプターとなるサイトはアクセプター側のクラスターモデルの HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 軌道とした。

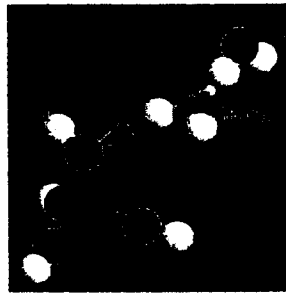


(a)SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合

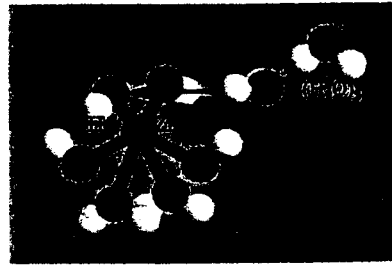


(b)ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.7 微粒子表面 OH 基と H<sub>2</sub>O 分子間の酸塩基反応過程において H<sub>2</sub>O 分子が H<sup>+</sup>ドナーと仮定した場合の計算モデル

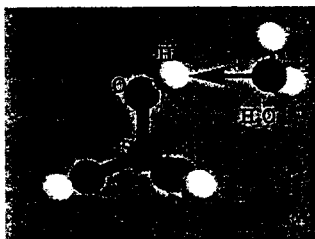


(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合

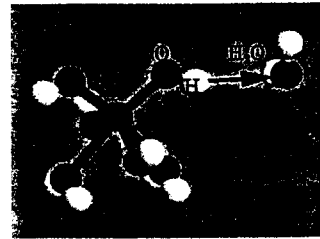


(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.8 微粒子表面 OH 基と(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子間の酸塩基反応過程において(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子が H<sup>+</sup> ドナーと仮定した場合の計算モデル

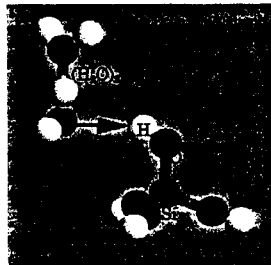


(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合

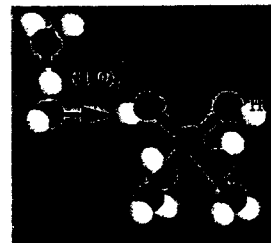


(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.9 微粒子表面 OH 基と H<sub>2</sub>O 分子間の酸塩基反応過程において H<sub>2</sub>O 分子が H<sup>+</sup> アクセプターと仮定した場合の計算モデル



(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合



(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.10 微粒子表面 OH 基と(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子間の酸塩基反応過程において(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子が H<sup>+</sup> アクセプターと仮定した場合の計算モデル

計算モデルを図 II.2.7 から図 II.2.10 に示す。ここで、H<sub>2</sub>O 分子または(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子を作用させる経路は図中に実線で示している。計算の過程において原子構造の緩和は行っていない。計算では、H<sub>2</sub>O 分子もしくは(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子と微粒子表面を近づける際の距離と各原子間の結合次数(ボンドオーダー) およびトータルエネルギーの関係を調べた。注目する H 原子について、酸塩基反応開始前に結合していた O 原子との間のボンドオーダーと反応後に新たに結合した O 原子とのボンドオーダーが等しくなる点を酸塩基反応に基づく H<sup>+</sup> 授受の終点とみなし、ここまでの反応に要するエネルギーを図中に記入するとともに、この値によって反応の起こりやすさを比較検討した。計算結果を図 II.2.11 から図 II.2.14 に示す。すべての計算において、酸塩基反応が見られ、H<sup>+</sup> の授受が進行していることが

分かる。また、微粒子表面の OH 基が  $H^+$  のアクセプターとなる場合は、中和水が形成される傾向を示している。反応に必要なエネルギーは微粒子が  $SiO_2$  のとき、 $(H_2O)_2$  分子との作用において微粒子が  $H^+$  ドナーとなる場合の  $11.3eV$  が最も小さな値となっている。また、 $H_2O$  分子がドナーとなる場合は  $14.5eV$  であり、 $H_2O$  分子がドナーとなる反応は微粒子がドナーとなる反応に比べて非常に起こりにくいことが分かる。これに対して、微粒子が  $ZrO_2$  の場合では、 $H_2O$  分子が  $H^+$  ドナーとなる場合に  $10eV$  となり、最も値が小さいが、微粒子が  $H^+$  ドナーとなる場合でも  $11.3eV$  であることから、 $SiO_2$  微粒子に比べて双方の反応が共に起こりやすいことが推察できる。この結果は、 $SiO_2$  微粒子表面の OH 基の一部が  $-O^-$  に変化していることを示しており、 $\zeta$  電位の測定結果において  $SiO_2$  微粒子がマイナスに大きく帯電していたことと対応する。また、 $ZrO_2$  微粒子の場合、 $\zeta$  電位の実測の結果、見かけ上あまり帯電はしていないものの、 $H^+$  のドナーやアクセプターとして機能しているサイトの数は共に多く、表面に  $-O^-$  や  $-OH_2^+$  が多く形成されているものと推察できる。

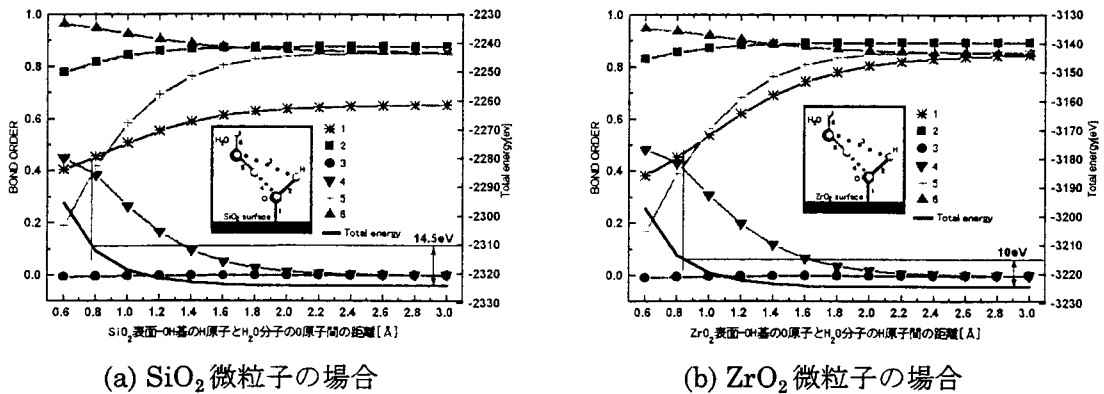


図 II.2.11 微粒子表面 OH 基と  $H_2O$  分子間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化  
( $H_2O$  分子が  $H^+$  ドナーと仮定した場合の計算結果)

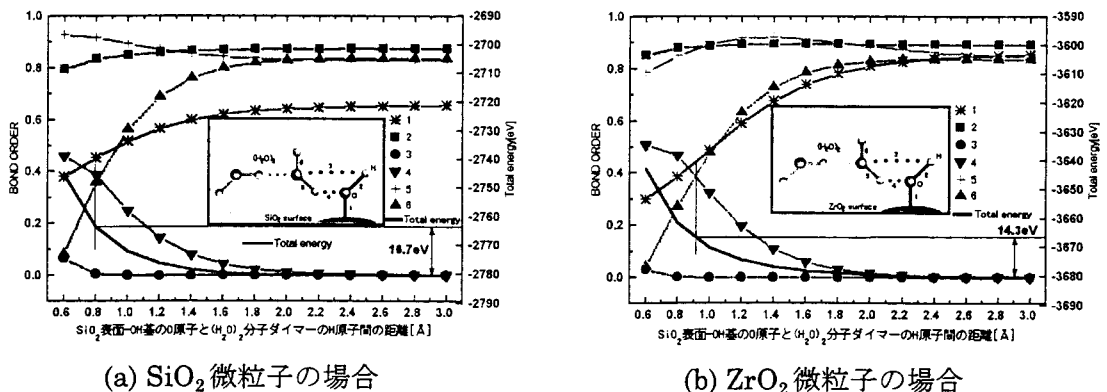
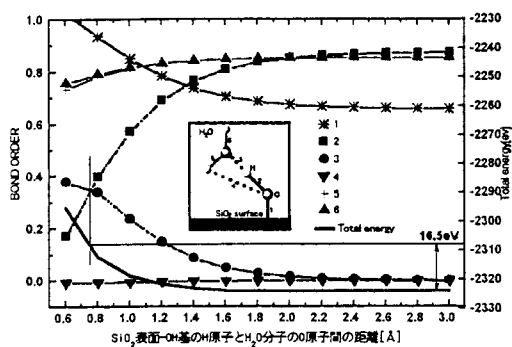
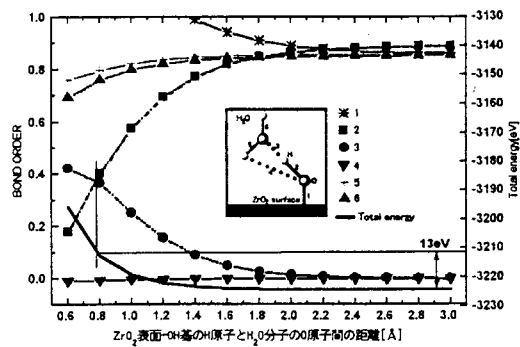


図 II.2.12 微粒子表面 OH 基と  $(H_2O)_2$  分子間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化  
( $(H_2O)_2$  分子が  $H^+$  ドナーと仮定した場合の計算結果)



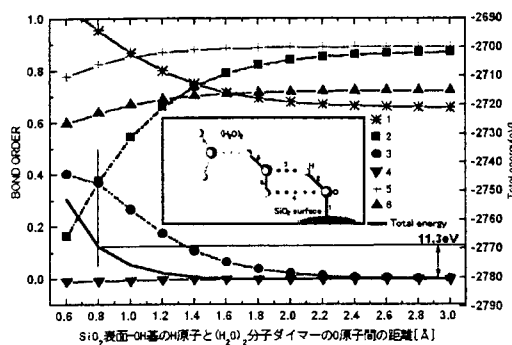


(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合

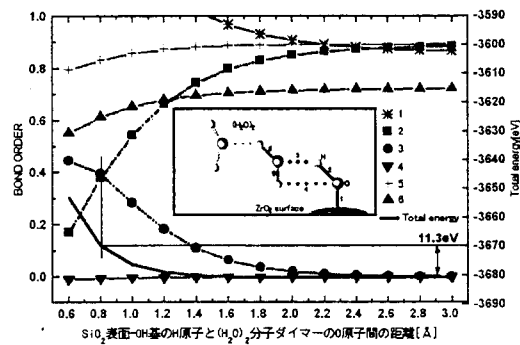


(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.13 微粒子表面 OH 基と H<sub>2</sub>O 分子間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化  
(H<sub>2</sub>O 分子が H<sup>+</sup>アクセプターと仮定した場合の計算結果)



(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合



(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.14 微粒子表面 OH 基と (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化  
(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子が H<sup>+</sup>アクセプターと仮定した場合の計算結果)

本解析では原子の構造緩和を行っていないため、反応に要するエネルギーが非常に大きく計算されている。しかし、これらの結果は超純水中における微粒子表面の電位の計測結果と定性的に一致しており、H<sub>2</sub>O 分子と微粒子表面の反応の一面を捕らえているものと考えられる。

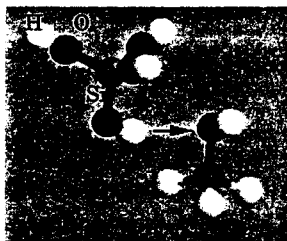
### 3.1.2 微粒子とシリコン(100)表面の化学結合の形成過程

微粒子と Si(100)表面の化学結合の形成過程では、超純水もしくは加工液と作用する Si(001)表面の FTIR-ATR 法によるその場観察によって、化学結合の形成が Si 表面上の OH 基を起点として始まるのが支配的か、それとも H 終端化表面を起点として始まるのが支配的かの定性的な検討が進むものと考えている。

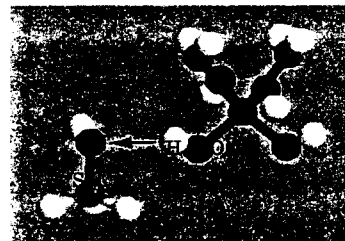
ここでは、金属酸化物微粒子表面および Si(001)表面上の OH 基間の酸塩基反応に基づく脱水結合過程と金属酸化物微粒子表面の OH 基と H 終端化 Si 表面間の化学反応について、ハートリー・フォック法に基づく分子軌道計算による検討を行った結果について述べる。計算に用いた SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 微粒子のモデルは、前出の場合と同様にクリストバライト

および正方晶構造とし、金属原子を1個含む最も簡単なクラスターモデルとした。OH基によって終端化されたSi表面のモデルは、第二層目のSi原子をH原子によるキャップ原子に置き換えた、シラノールと似た構造を持つクラスターモデルを採用した。また、H終端されたSi表面のモデルは、OH基によって終端されたSi表面モデルと同様の考えからシランと同等の構造を持つクラスターモデルを採用した。

OH基間の反応を検討した結果から述べる。ここでは、酸塩基反応に基づく脱水結合の際の $H^+$ ドナーが微粒子表面のOH基である場合とSi表面のOH基である場合の2通りについて行った。このとき $H^+$ アクセプターとなるサイトはアクセプター側のクラスターモデルのHOMO軌道とした。計算モデルを図II.2.15および図II.2.16に示す。また、作用させる経路は図中に実線で示されており、計算の過程において原子構造の緩和は行っていない。計算では、微粒子表面とSi表面を近づけた際の距離と各原子間のボンドオーダーおよびトータルエネルギーの関係を調べた。酸塩基反応に関するH原子について、酸塩基反応の開始前に結合していたO原子との間のボンドオーダーと開始後に新たに結合したアクセプター側のO原子との間のボンドオーダーが等しくなる点を $H^+$ 授受反応の終点とみなし、ここまでの反応に要するエネルギーを図中に記入するとともに、この値によって反応の起こりやすさを比較検討した。計算結果を図II.2.17および図II.2.18に示す。計算結果より、すべての場合で酸塩基反応に基づく脱水結合が生じていることが分かる。また、微粒子材料が $ZrO_2$ のとき、微粒子表面のOH基が $H^+$ ドナーと仮定した場合とSi表面のOH基が $H^+$ ドナーと仮定した場合の両方の場合において反応に必要なエネルギーが小さいことが分かる。特に、 $ZrO_2$ 微粒子が $H^+$ のアクセプターとして作用するときに必要なエネルギーは7.5eVと最も小さくなっている。このことは、OH基間の酸塩基反応に基づく微粒子と加工物表面間の反応を考えるとき、 $SiO_2$ 微粒子に比べて $ZrO_2$ 微粒子の方が加工物表面との反応性に富むものと推察できる。

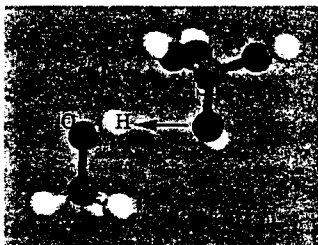


(a)  $SiO_2$  微粒子の場合

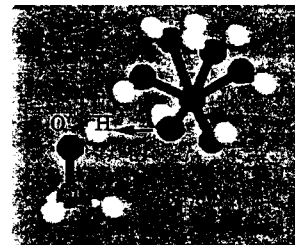


(b)  $ZrO_2$  微粒子の場合

図II.2.15 粒子表面OH基と加工物表面OH基間の酸塩基反応過程において微粒子表面のOH基が $H^+$ ドナーと仮定した場合の計算モデル

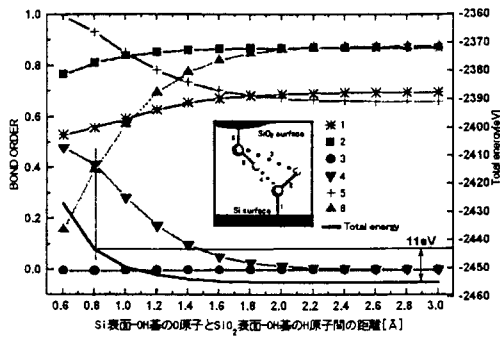


(a)  $SiO_2$  微粒子の場合

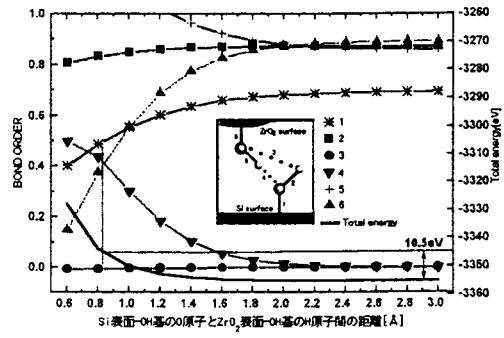


(b)  $ZrO_2$  微粒子の場合

図II.2.16 微粒子表面OH基と加工物表面OH基間の酸塩基反応過程においてSi表面のOH基が $H^+$ ドナーと仮定した場合の計算モデル

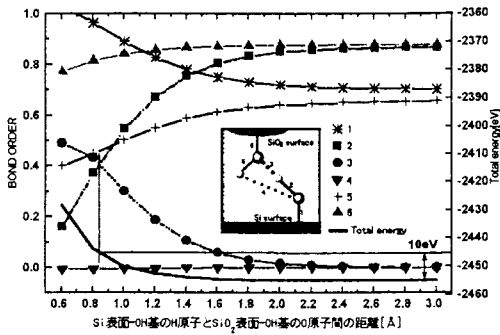


(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合

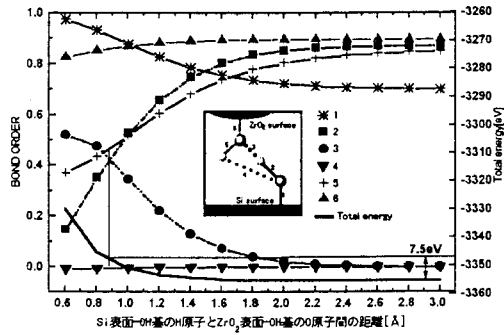


(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.17 微粒子表面 OH 基と加工物表面 OH 基間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化 (微粒子表面の OH 基が H<sup>+</sup> ドナーと仮定した場合の計算結果)



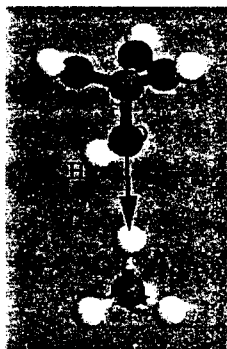
(a) SiO<sub>2</sub> 微粒子の場合



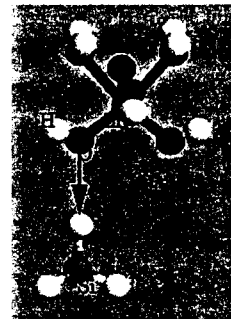
(b) ZrO<sub>2</sub> 微粒子の場合

図 II.2.18 微粒子表面 OH 基と加工物表面 OH 基間の酸塩基反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化 (Si 表面の OH 基が H<sup>+</sup> ドナーと仮定した場合の計算結果)

次に、Si 表面が H 終端された状態で微粒子表面の OH 基と直接反応する過程について検討した結果を示す。計算モデルを図 II.2.19 に示す。

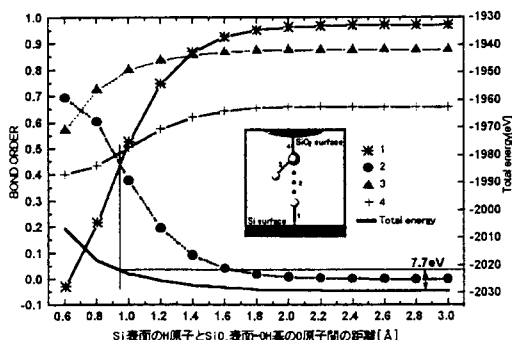


(a) 微粒子が SiO<sub>2</sub> の場合

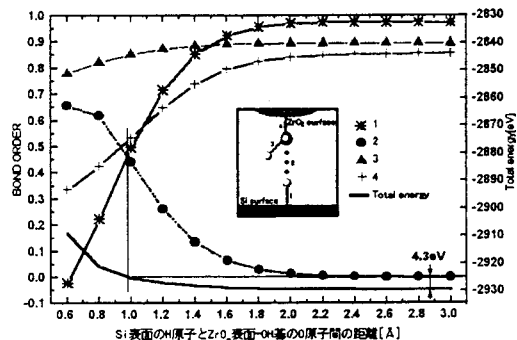


(b) 微粒子が ZrO<sub>2</sub> の場合

図 II.2.19 H 終端された Si 表面と微粒子間反応の計算モデル



(a) 微粒子が  $\text{SiO}_2$  の場合



(b) 微粒子が  $\text{ZrO}_2$  の場合

図 II.2.20 H 終端された Si 表面と微粒子間反応過程における各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーの変化

作用させる経路は図中に実線で示されており、この場合も計算の過程において原子構造の緩和は行っていない。計算では、これまでと同様に各原子間のボンドオーダーとトータルエネルギーを作用させるクラスター間の距離を変えて、その都度求めた。結果を図 II.2.20 に示す。

計算の結果は、Si 表面を終端していた H 原子は微粒子表面の OH 基の酸素と結合し、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を形成する反応が進行することを示し、 $\text{H}_2$  分子が放出される現象は観察されていない。図中に示した数字は、Si 表面を終端化していた H 原子の Si 原子とのボンドオーダーと微粒子表面の OH 基の O 原子との間のボンドオーダーが等しくなるまでに必要なエネルギーを示している。微粒子が  $\text{ZrO}_2$  である場合、反応に要するエネルギーは  $4.3\text{eV}$  と最も小さく、この場合も加工物表面と微粒子表面間の反応性は  $\text{SiO}_2$  粒子に比べて  $\text{ZrO}_2$  微粒子の方が高いことが予想される。以上に示した微粒子と加工物表面間の反応過程の計算においても、原子の構造緩和は考慮されておらず、このため、反応に必要なエネルギーが大きく見積もられている。しかし、EEM 加工において、微粒子は超純水の流れによって外力を受けていることから、加工液中の Si(001)表面が H 原子で終端されている場合であっても OH 基により終端されている場合であっても比較的容易に表面間反応が進行するものと推察できる。

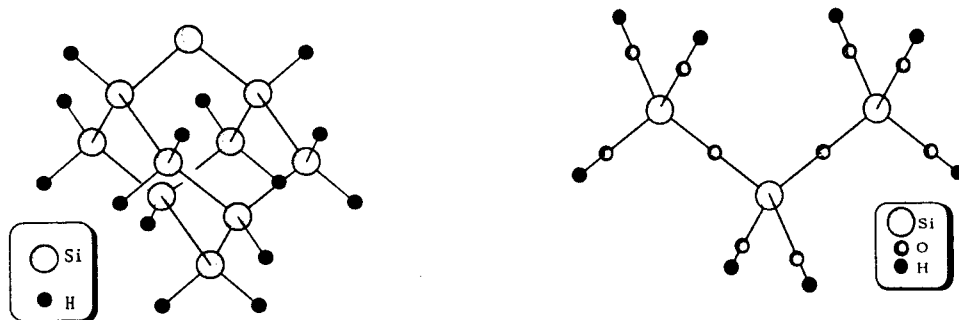
#### 4. EEM 除去加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーションによる解明

本節では、モデル化された加工プロセスのうち、“表面 Si 原子の除去過程” について述べる。その第一段階として、まず前節と同様なクラスターモデルを用いて微粒子の作用による表面原子バックボンド強度変化の解析を行い、続いて原子単位の除去過程を確認するため、クラスターモデルの代わりにより現実に近い表面モデルを用いた第一原理分子動力学シミュレーションによる解析を行ったのでそれらについて報告する。

##### 4.1 微粒子の作用によるバックボンド強度変化のクラスターモデルを用いた解析

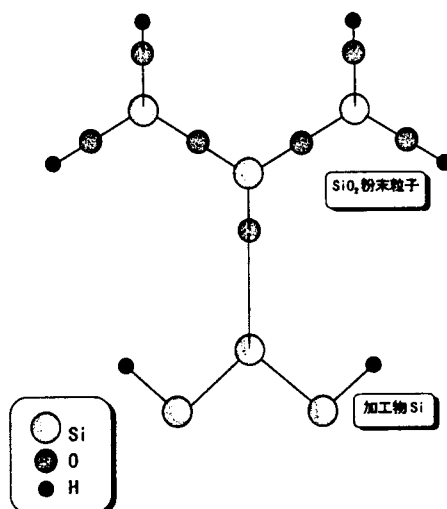
###### 4.1.1 計算モデル

本計算では図Ⅱ.2.21、2.22 に示すように、加工物 Si クラスタモデルとしては  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ 、粉末粒子クラスタモデルとしてはクリストバライト構造の  $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$  を用いて行った。そして図Ⅱ.2.23 に示すように、 $\text{SiO}_2$  クラスタを加工物 Si クラスタに対して 0.209nm 離れたところに配置して、系の電子状態を計算した。



図Ⅱ.2.21 Si(001)表面クラスターモデル ( $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  クラスタ)

図Ⅱ.2.22  $\text{SiO}_2$  微粒子クラスターモデル ( $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$  クラスタ)



図Ⅱ.2.23 Si 表面クラスターに対する  $\text{SiO}_2$  微粒子クラスターの配置

#### 4.1.2 加工物シリコンに対して $\text{SiO}_2$ 微粒子を作用させた場合

図Ⅱ.2.21、図Ⅱ.2.22 に示したクラスタモデルを用いて分子軌道計算を行った結果として、加工物モデルである表面 Si 原子の 2 本のバックボンドを含む面内の価電子密度分布を示したものが図Ⅱ.2.24 である。(a)は  $\text{SiO}_2$  微粒子クラスタモデルの相互作用が無い場合であり、(b)は相互作用がある場合である。さらに、図中に示した数字は界面層における各部の結合エネルギーを求めた結果である。結合エネルギーは注目する部分で上下のクラスタを切り離れた状態で、それぞれのトータルエネルギーを求め、結合状態にあるクラスタのトータルエネルギーとの差によって表している。

(a)の場合、表面 Si 原子のバックボンドには共有結合を形成する  $\text{sp}^3$  混成軌道に基づく電子分布が明確に現れているのに対して、(b)では結合に関与する電子密度が著しく低下

していることが分かる。また、これに伴いバックボンドの結合エネルギーは 4.40eV から 3.50eV に低下している。そして、このとき界面を構成する各部の結合エネルギーについては、微粒子中の Si 原子と界面 O 原子の間が 4.94eV、加工物表面 Si 原子と界面 O 原子の間が 6.79eV であり、いずれも加工物表面 Si 原子のバックボンドよりも大きい結合エネルギーであった。これは、このような結合状態にある微粒子が EEM 加工用の回転球が形成する速いせん断流中で導かれて移動した場合、微粒子は加工物クラスタ中の表面 Si 原子を伴った状態で相互作用を失い、容易に除去作用が起こることを予測できる結果であると言える。

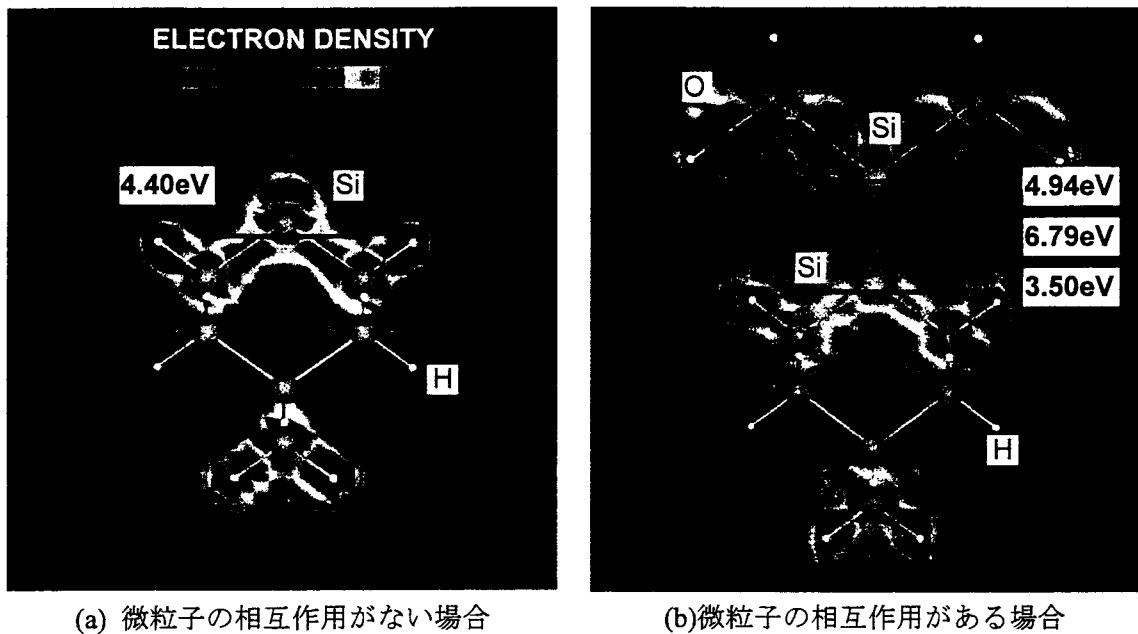


図 II.2.24 表面 Si 原子のバックボンド付近の価電子密度分布と界面原子間の結合エネルギー

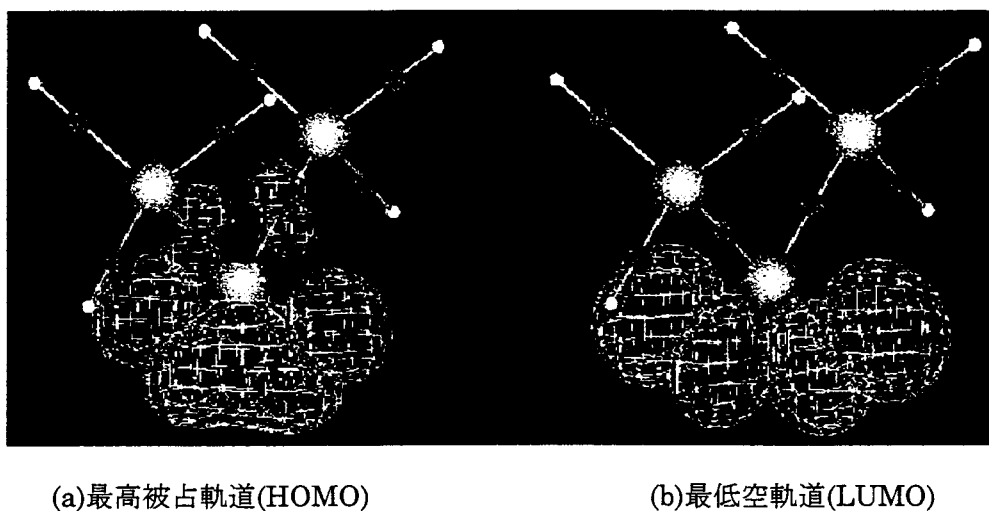
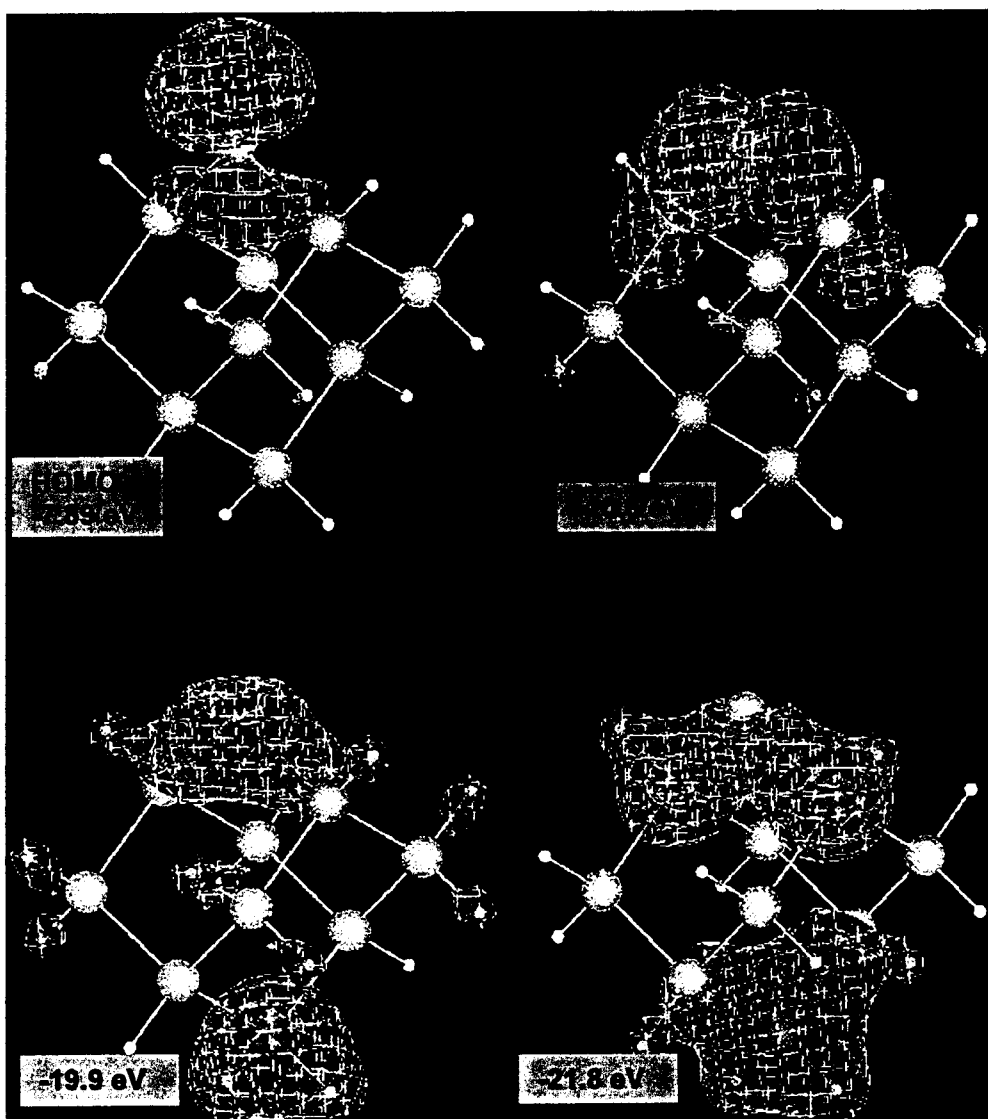
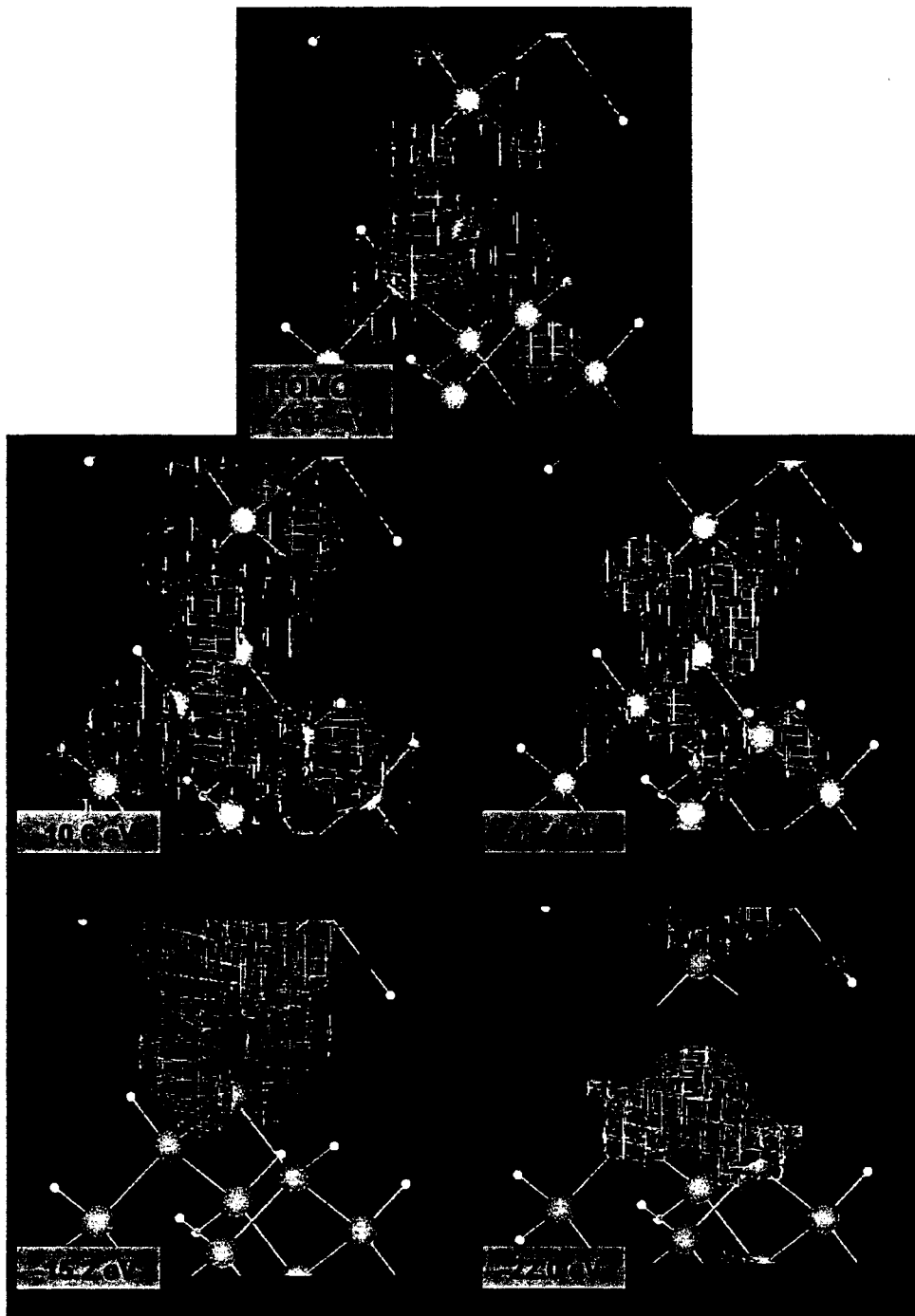


図 II.2.25 SiO<sub>2</sub> 微粒子の最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の状態

次に、各エネルギー準位での結合軌道について調べ、相互作用前後で比較を行った。まず、図Ⅱ.2.25 の(a)(b)に示したものは、 $\text{SiO}_2$  クラスターの最高被占軌道 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と最低空軌道 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) での軌道の分布状態である。このように  $\text{SiO}_2$  は最低空軌道で 2 個の酸素原子からプラスとマイナスの軌道が下向きに広がったような軌道形態を構成していることが確認された。さらに、図Ⅱ.2.26、図Ⅱ.2.27 に微粒子の相互作用の有無による各準位での結合軌道状態を表す。相互作用の無い場合の代表的な準位を図Ⅱ.2.26 に示すが、表面 Si に関係するすべての準位で表面 Si 原子は最近接 Si 原子に対して  $sp^3$  混成軌道を形成していることが分かる。ところが、相互作用がある場合は図Ⅱ.2.27 に示すように、表面 Si 原子が  $\text{SiO}_2$  クラスター中の界面 O 原子との間で結合軌道を形成し、その状態は図Ⅱ.2.25(b)で示す  $\text{SiO}_2$  の最低空軌道に似通った軌道形態になっていることが分かる。そのために、近接した Si 原子との間で反結合を形成する準位等も発生し、定性的に表面 Si のバックボンドの結合が微粒子クラスターの影響で低下していることが確認できた。



図Ⅱ.2.26 相互作用がない場合の各準位における軌道



図Ⅱ.2.27 相互作用がある場合の各準位における軌道

以上のように、図Ⅱ.2.21、図Ⅱ.2.22 のクラスターモデルにより計算を行うことで、 $\text{SiO}_2$  微粒子による加工物 Si のバックボンドの結合力低下の様子を確認することができた。



#### 4.1.3 加工物シリコンに対する SiO<sub>2</sub> 粒子の作用方向を変えた場合の計算

微粒子には表面上にランダムに OH 基が化学吸着しているために、それが加工物と相互作用する場合、分子や原子とは異なって局所的に様々な方向性を持った酸素原子による界面結合を形成すると考えられる。

そこで、図 II.2.23 に示した加工物 Si クラスタに対する SiO<sub>2</sub> クラスタの配置方向を 90° 回転させて、図 II.2.28 のように表面 Si 原子のバックボンドと 2 つの界面酸素原子が同一面内になるように配置して同様の計算を行った。図 II.2.29 にその計算で得られた価電子密度と界面原子間の結合エネルギーを示す。

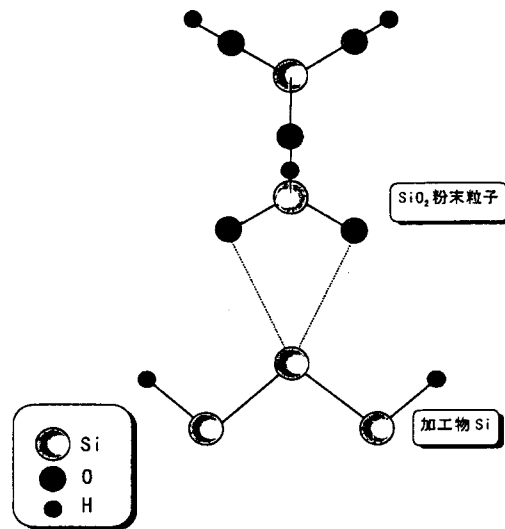


図 II.2.28 表面 Si 原子のバックボンドと界面酸素原子が同一面上になるように配置した場合の位置関係

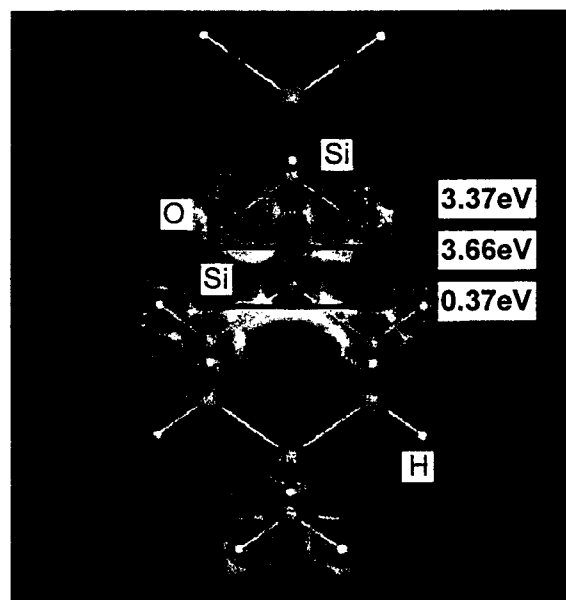


図 II.2.29 図 II.2.28 のように配置した場合のバックボンド付近の価電子密度分布及び界面原子間の結合エネルギー

このように図Ⅱ.2.24(a)(b)と図Ⅱ.2.29を比較すると、表面 Si 原子のバックボンドの結合エネルギーが  $0.370\text{eV}$  と極端に減少しており、電子密度分布も同様に著しく低下しているのが確認される。またさらに、各エネルギー準位における結合軌道を見ると、図Ⅱ.2.27と同様に表面 Si 原子と界面酸素原子との間で、図Ⅱ.2.25(b)の軌道状態に似通った結合軌道が形成されていた。しかも、そういった軌道を形成する準位の数が図Ⅱ.2.3に示す配置の場合よりも多く、各準位の軌道をもみても定性的に表面 Si 原子のバックボンドの結合力の低下が確認できた。

以上述べた計算結果を総括すると、EEM 加工は加工用材料として微粒子を使用するために、微粒子が持つ表面積の影響で、加工物に対して局所的にランダムな方向へ作用すると考えられる。そして、その作用する方向により表面 Si 原子への影響力が異なる。特に、図Ⅱ.2.28のように  $\text{SiO}_2$  クラスタが持つ最低空軌道によって表面 Si 原子のバックボンドを形成する  $\text{sp}^3$  混成軌道が曲げられるような方向に微粒子を配置すると、極端に表面 Si のバックボンドの結合力が低下することが分かった。実際に EEM では、速いせん断流の中で微粒子が加工物に対して作用した場合、局所的に図Ⅱ.2.28のように影響力の大きい原子配置にある表面 Si だけが選択的に除去されるような加工現象になっている可能性も考えられる。

#### 4.1.4 $\text{ZrO}_2$ 微粒子による Si 表面の EEM 加工現象

次に、 $\text{SiO}_2$  以外の材料からなる微粒子の使用による EEM 加工現象の違いを明らかにするために、図Ⅱ.2.22に示す微粒子クラスタモデル中の3つの Si 原子を他の金属元素に置き換えて他材料のクラスタモデルとし、同様の計算を行った。ターゲットとなる微粒子材料としては  $\text{ZrO}_2$  を採用した。 $\text{ZrO}_2$  を材料とした微粒子は  $\text{SiO}_2$  に比べて Si の加工速度が数倍大きく、加工物である Si に対して相互作用が大きいことが実験により明らかにされている。そこで、 $\text{SiO}_2$  と同様の計算を行い、結果として得られる電子密度分布や界面原子間の結合エネルギーから、 $\text{ZrO}_2$  粒子の Si に対する相互作用メカニズムを解明することにした。

$\text{ZrO}_2$  粒子のクラスタモデルは図Ⅱ.2.22に示す  $\text{SiO}_2$  粒子モデル中の3つの Si 原子を Zr に置き換え、Zr-O の原子間距離を  $0.205\text{nm}$  にしてクリストバライト構造モデルを作成した。また、加工物 Si に対して図Ⅱ.2.23のように相互作用させる場合、 $\text{SiO}_2$  粒子との比較の上で界面 O 原子の位置を  $\text{ZrO}_2$  中の Zr 原子が持つ  $\text{sp}^3$  混成軌道に対応させて置く方法と、或は表面 Si 原子の  $\text{sp}^3$  混成軌道に対応させて配置する2種類が考えられる。そこで、其々の配置状態で計算してトータルエネルギーを求め、エネルギー的に安定である後者の状態を  $\text{ZrO}_2$  粒子による安定界面結合状態として採用した。

図Ⅱ.2.30に相互作用した際の表面 Si 原子のバックボンド付近での価電子密度分布及び界面原子間の結合エネルギーを示す。このように  $\text{ZrO}_2$  粒子を作用させた場合、図Ⅱ.2.24(b)に示したような  $\text{SiO}_2$  微粒子による加工物 Si への相互作用の場合と比較して、表面 Si 原子のバックボンド付近での電子密度が減少し、同時に界面原子間の結合エネルギーも低下していることがわかった。また  $\text{ZrO}_2$  粒子の場合  $\text{SiO}_2$  粒子中の Si-O 結合と比べて界面の Zr-O の結合エネルギーが非常に高く、界面でこのような結合強度の関係をもった状態を形成することで、より自然に Si 原子の除去作用がおきることが期待できると予想される。

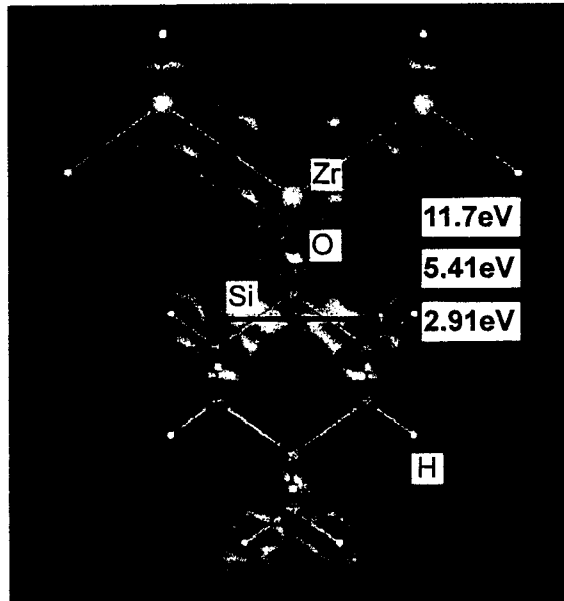


図 II.2.30 図 II.2.23 に示す配置で  $ZrO_2$  微が加工物 Si に相互作用した場合の価電子密度分布及び界面原子間の結合エネルギー

#### 4.1.5 ポピュレーション解析による結合強さの評価

$ZrO_2$  と  $SiO_2$  の各微粒子による加工物 Si への相互作用現象をより深く理解するために、ポピュレーション解析を行い結合強度の比較を行った。表 II.2.1 にポピュレーション解析結果を示す。これにより相互作用前後での各微粒子の界面原子が持つ価電子（アトミックポピュレーション）の変化が明らかとなる。

まず、相互作用前の微粒子の状態を比較すると、 $SiO_2$  粒子中の界面 Si 原子の価電子が 2.00 と中性状態である 4 に対して 2 も減少しているのに対し、界面 Zr 原子の価電子は中性状態 12 に対して 10.23 と 1.77 しか減少していない。また界面 O 原子は  $SiO_2$  粒子の方が  $ZrO_2$  粒子よりも価電子は大きい。つまり、 $SiO_2$  粒子中の Si-O 結合に関与する電子は  $ZrO_2$  中の Zr-O の結合に関与する電子よりも酸素側に局在しており、Zr-O は Zr の価電子が O 原子に対して電子を過剰に与えないために、O 原子自身もつ電子許容能力が大きい状態になっていることが確認される。

次にそのような状態にある微粒子を加工物 Si に相互作用させた場合、界面 O 原子の価電子が上昇するとともに表面第一層 Si 原子の価電子の低下がみられるが、依然として  $ZrO_2$  中の O 原子の価電子数が  $SiO_2$  に比べて小さく、 $ZrO_2$  中の界面 O 原子の電子許容能力が大きいことが言える。

このように結合状態を決定する価電子数からも  $ZrO_2$  粒子の方が  $SiO_2$  粒子よりも電子を奪う能力が高く、それが作用した場合に加工物間の結合を弱める原因である価電子数の低下をより強く引き起こすことが分かった。

表 II.2.1 相互作用前後での SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 粒子のアトミックポピュレーション計算結果  
(a)SiO<sub>2</sub> の場合

	加工物 Si		SiO <sub>2</sub> 粒子		相互作用後	
	価電子	中性状態との差	価電子	中性状態との差	価電子	中性状態との差
Si (SiO <sub>2</sub> 内)	—	—	2.00	-2.00	1.97	-2.03
界面 O	—	—	6.51	+0.51	6.80	+0.80
第一層 Si	3.88	-0.12	—	—	3.50	-0.50
第二層 Si	4.15	+0.15	—	—	4.10	+0.10

(a)ZrO<sub>2</sub> の場合

	加工物 Si		ZrO <sub>2</sub> 粒子		相互作用後	
	価電子	中性状態との差	価電子	中性状態との差	価電子	中性状態との差
Zr (ZrO <sub>2</sub> 内)	—	—	10.23	-1.77	10.08	-1.92
界面 O	—	—	6.41	+0.41	6.73	+0.73
第一層 Si	3.88	-0.12	—	—	3.52	-0.48
第二層 Si	4.15	+0.15	—	—	4.12	+0.12

以上、ZrO<sub>2</sub> 粒子による加工物 Si の EEM 加工現象について述べた。ここでは微粒子の構成材料による相互作用の違いを比較するために、ZrO<sub>2</sub> 粒子のクラスタモデルを SiO<sub>2</sub> 粒子と同様にクリストバライト構造にし、結晶構造に左右されず本来金属元素が持つ性質の違いが原因で起こる加工物 Si への影響について比較評価することにより、それぞれの加工速度の違いに対応して、加工される Si 原子のバックボンドへの作用の違いについて観察することができた。

#### 4.2 EEM 除去加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーション

本節では、モデル化された加工プロセスのうち、“表面 Si 原子の除去過程”のうち原子単位の除去過程をより高精度に確認するため、周期境界条件を適用して構成した無限表面モデルを用いて第一原理分子動力学シミュレーションを行った内容について述べる。

これまでにも述べたように、加工物表面の Si 原子が微粒子表面との間で O 原子を介した化学結合が生じた際、その結合がイオン結合性であることから、加工物表面の Si 原子の価電子が奪われ、その結果バックボンドの結合強度が低下することが予想される。このバックボンドの結合強度の低下が、表面の原子配列を乱すことなく原子単位の除去加工が進行する EEM に大きく寄与していると考えられる。このような効果により表面原子が原子単位で除去される過程を、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を実行することによって確認した。さらに、バックボンドの結合強度の低下の度合いが微粒子材料を変えた場合の加工速度の違いに関係している可能性がある。そこで、微粒子材料を SiO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub> とした場合の表面原子除去過程について、第一原理分子動力学シミュレーションを実施したので、その結果について述べる。

#### 4.2.1 計算モデル

微粒子のクラスターモデルには 3.2 で用いたものと同じものを用いた。また加工物である Si(001) 表面には、4 原子層の薄膜モデルを採用した。計算手法として用いた理論から、xyz 方向 3 次元周期構造とした。初期状態は Si(001) の理想表面とし、図 II.2.31 に示したようなモデルを用いて微粒子と表面を相互作用させ、表面原子除去過程の分子動力学シミュレーションを行った。図は、微粒子と表面の相互作用の向きとして、表面 Si の  $sp^3$  混成軌道方向から微粒子の O 原子が接近した場合を示したものである。前節で述べたクラスターモデルの計算の場合と同様に、一部の計算については微粒子を表面法線方向を軸として  $90^\circ$  回転させて作用させたものについても行っている。この場合は、表面 Si 原子に  $sp^3$  混成軌道を形成させない方向での相互作用となる。

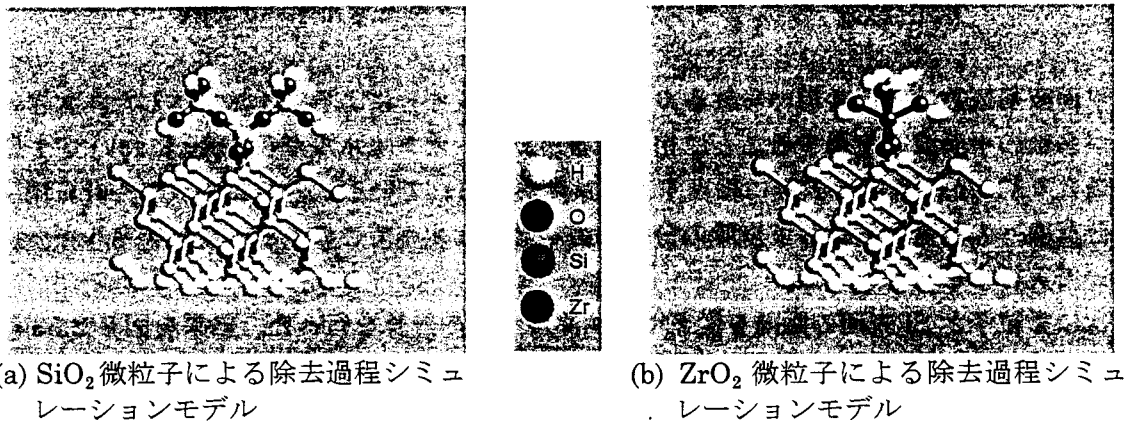


図 II.2.31 表面原子除去過程の分子動力学シミュレーションに用いたモデル

#### 4.2.2 結合エネルギーの解析

分子動力学シミュレーションを行うに先立ち、結合エネルギーの解析を行った。まず、図 II.2.32 に、微粒子を  $\text{SiO}_2$  とした場合について計算したトータルエネルギーの平面波基底数依存性を示す。

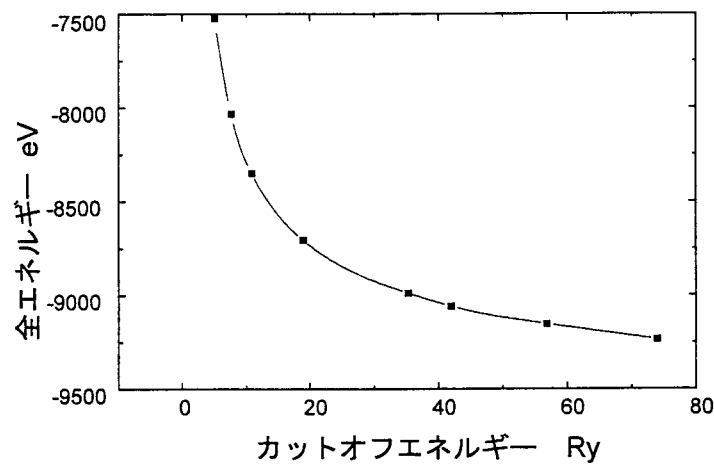


図 II.2.32 Si 表面に  $\text{SiO}_2$  微粒子モデルが作用したモデルにおける全エネルギーの収束

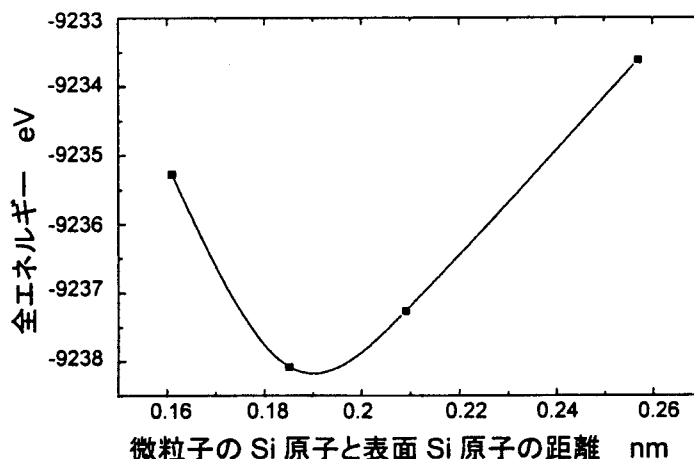


図 II.2.33 SiO<sub>2</sub> クラスタの設定高さ と全エネルギーの関係

平面波基底数は、通常用いられるカットオフエネルギーによる表示法で示した。大きい値が多数の平面波を使用することに相当する。カットオフエネルギー72Ry において1原子当たり約 1eV 程度の誤差に相当する収束度が得られていることがわかった。計算精度と計算機への負荷を考慮して以降の分子動力学計算はすべてこのカットオフエネルギーにおいて実行することとした。

次に微粒子と Si 表面の距離を変えて全エネルギーの計算を行った。結果を図 II.2.33 に示す。これより微粒子の Si 原子と Si 表面原子との距離が約 0.185nm の場合が最もエネルギーが低い状態であることがわかった。この状態を基準に結合エネルギーを求め、微粒子および材料依存性を調べることにした。

図 II.2.34 に結合エネルギーの評価方法を示す。図 II.2.31 に示されるように結合した微粒子と表面が互いに引き剥がされていく場合に、分離点 1 から分離点 3 のいずれかで切断されると仮定して、各ボンドについて結合エネルギーの計算を行った。この方法により、微粒子の加工物表面上での最安定な吸着状態から、無限遠まで微粒子を表面から引き離すときに必要なエネルギーを見積ることができる。結果を表 II.2.2 に示す。

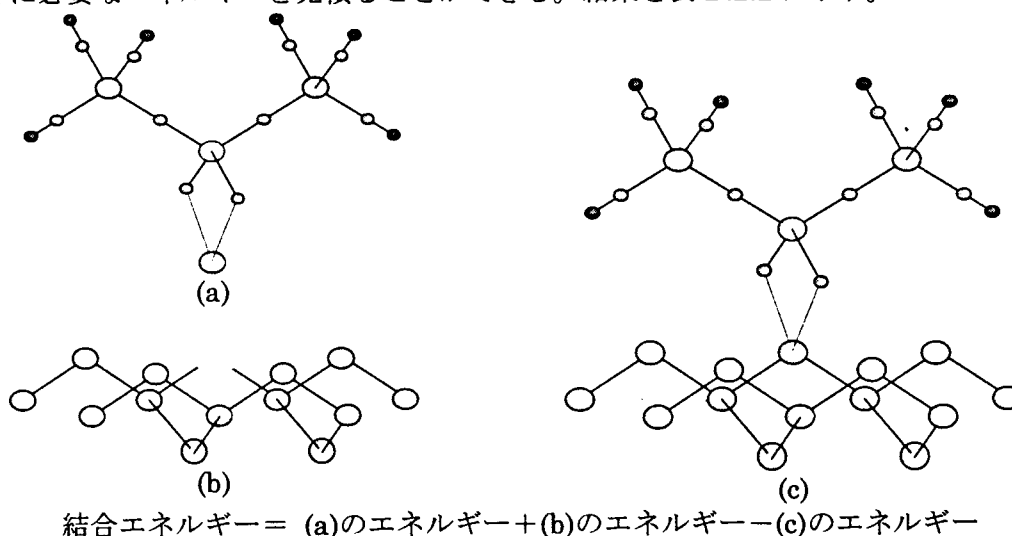
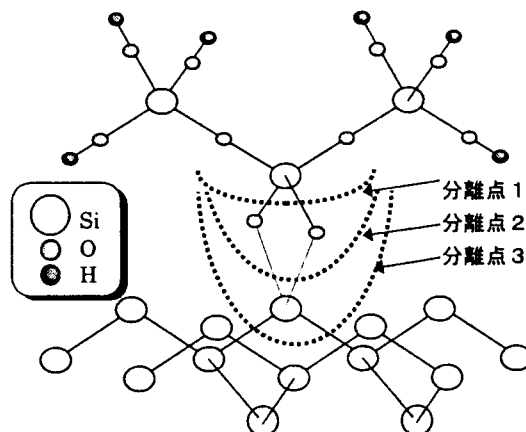


図 II.2.34 結合エネルギーの計算方法の例



図Ⅱ.2.35 結合エネルギーを計算したボンド

表Ⅱ.2.2 より、分離点 1、2、3 を比較すると結合エネルギーは分離点 3 における場合が最も低く、微粒子と表面が引き剥がされる場合、Si 表面の原子が微粒子と結合したままバックボンドの切断が起き分離する、すなわち原子単位の除去加工の起きる可能性が大きい。この傾向は前節で述べたクラスターモデルを用いた場合とも一致していた。さらに、表に示されるように、微粒子を作用させる向きを 90° 回転させたモデルについても、クラスターモデルを用いた場合と同様、結合エネルギーが少なく計算された。

表Ⅱ.2.2 結合エネルギー (Si(001)理想表面)

	表面モデル (平面波展開法)	クラスターモデル (分子軌道法)	表面モデル 微粒子 90 度回転	クラスターモデル 微粒子 90 度回転
分離点 1	9.46 eV	4.94 eV	9.87 eV	3.37 eV
分離点 2	12.03 eV	6.79 eV	10.22 eV	3.66 eV
分離点 3 (除去加工に対応)	8.47 eV	3.50 eV	6.67 eV	0.37 eV

#### 4.2.3 分子動力学シミュレーションによる原子単位加工現象の観察

結合エネルギーの解析より、単一原子の除去が起きる可能性を示すことができたので、引き続き第一原理分子動力学シミュレーションにより原子単位加工現象の観察を行った。原子の構造緩和は、図Ⅱ.2.36 に示すように、Si(001)表面第 2 層までの Si 原子と界面の O 原子についてのみ行い、微粒子のクラスターモデルを構造緩和を行うことなく強制的に引き上げることによって行った。計算は、図Ⅱ.2.33 に示した最安定吸着状態から開始し、0.01nm 微粒子を強制的に上昇させ、その状態で界面原子の構造最適化を行い収束させ、再び強制的引き上げを行う、という操作を繰り返し行うことによって実行した。

微粒子クラスターモデルの引き上げに伴う原子配置と価電子の分布の変化の様子を図Ⅱ.2.37、図Ⅱ.2.38 に示す。それぞれ微粒子材料を SiO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub> としたものである。

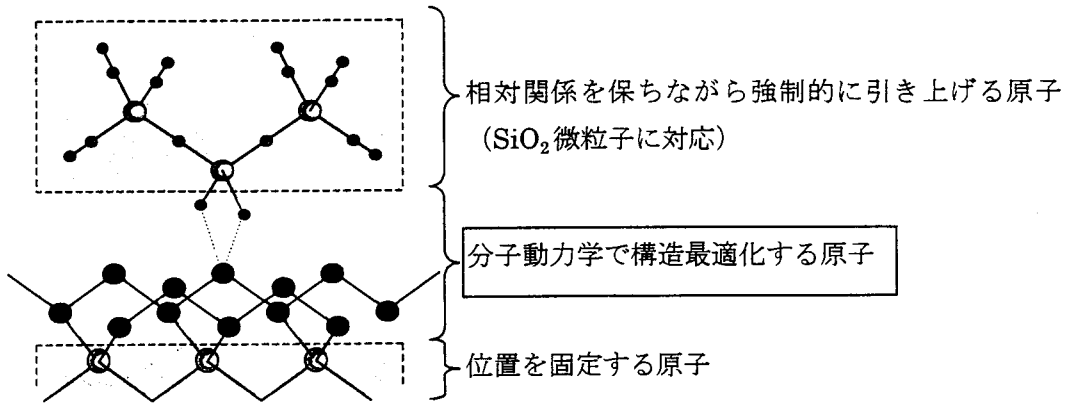
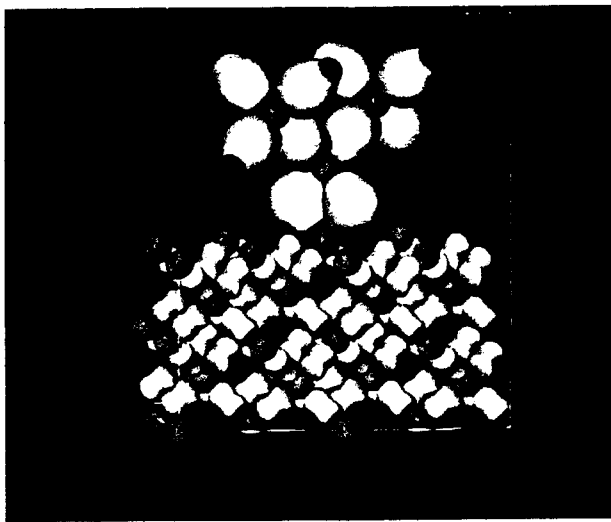
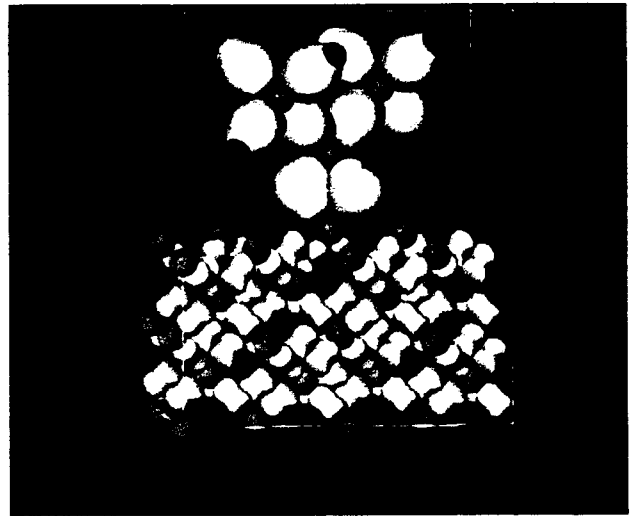


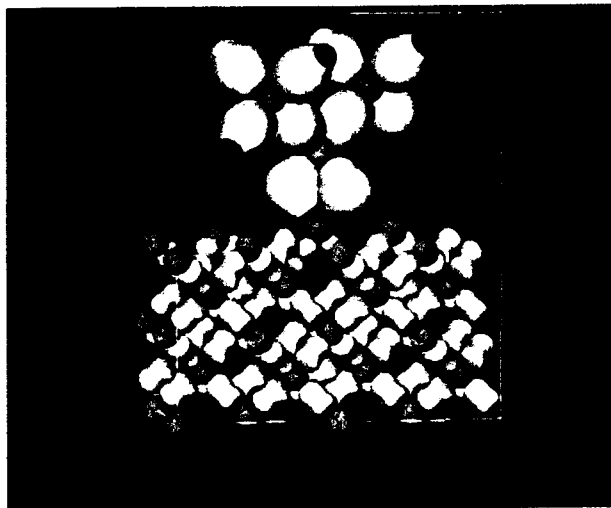
図 II.2.36 分子動力学シミュレーションの際に構造緩和する領域



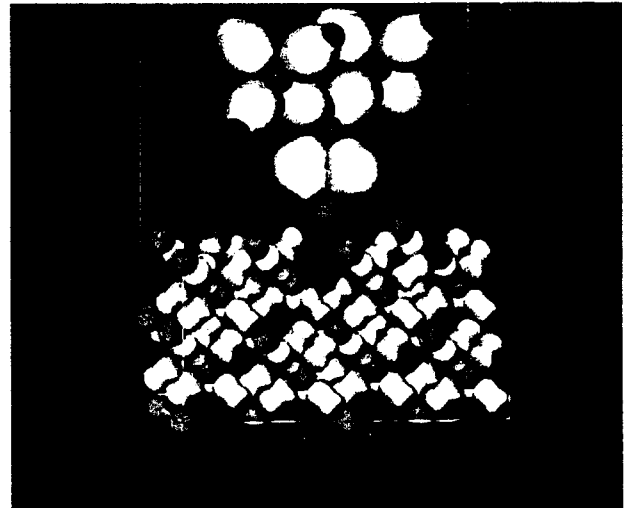
(a) 引き上げ距離 0nm



(b) 引き上げ距離 0.04nm



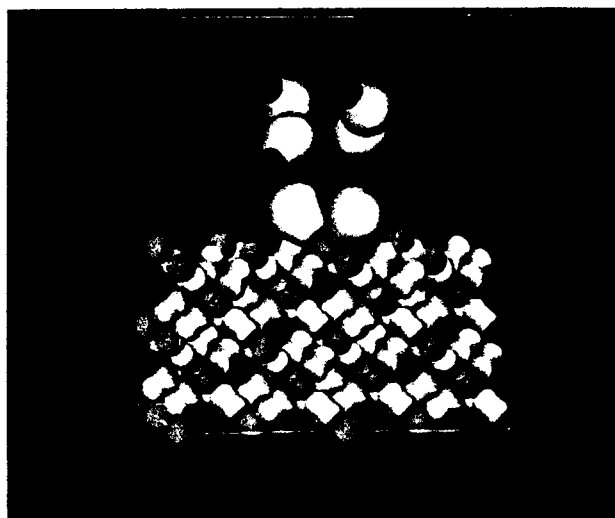
(c) 引き上げ距離 0.07nm



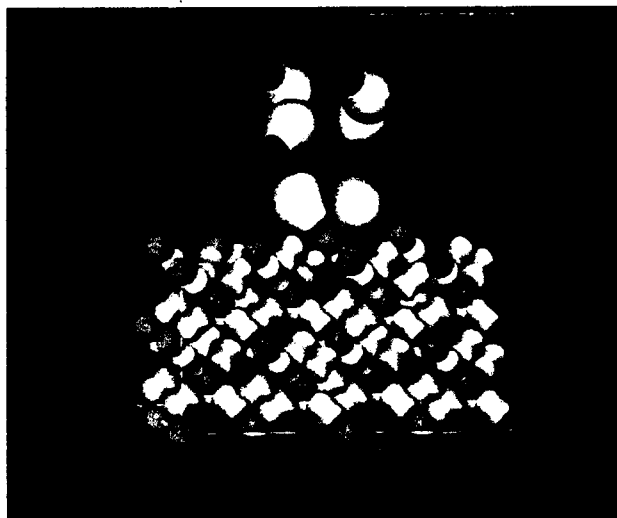
(d) 引き上げ距離 0.1nm

図 II.2.37 微粒子引き上げに伴う原子の動きと電荷分布の変化 < $\text{SiO}_2$ -Si(001)理想表面系>

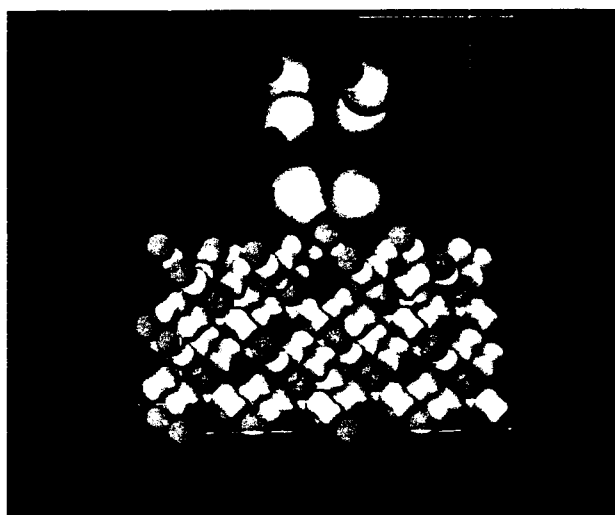




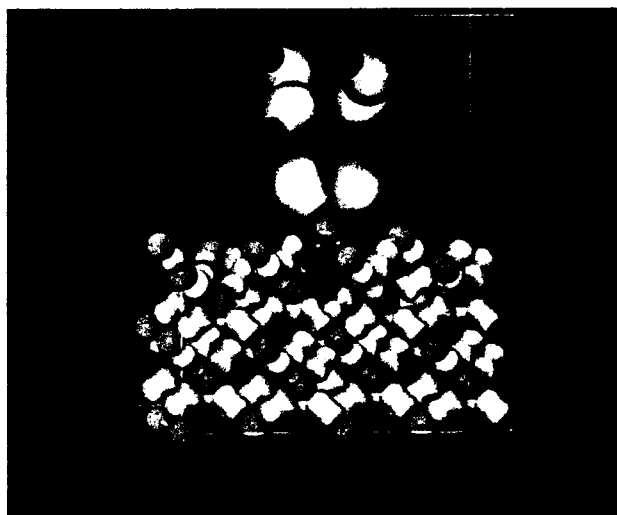
(a) 引き上げ距離 0nm



(b) 引き上げ距離 0.04nm



(c) 引き上げ距離 0.07nm



(d) 引き上げ距離 0.1nm

図Ⅱ.2.38 微粒子引き上げに伴う原子の動きと電荷分布の変化 <ZrO<sub>2</sub>-Si(001)理想表面系>

図より、微粒子クラスターモデルを 0nm, 0.04nm, 0.07nm, 0.1nm と引き上げて行くにしたがって表面 Si 原子が上昇するとともに、バックボンドの電荷密度が減少して結合が弱体化し、ついには結合が切断され、除去加工が進行していく様子がうかがえる。本シミュレーション結果は、EEM における表面加工が原子単位で進行するものであることを裏付けたものといえる。

#### 4.2.4 微粒子引き上げに要する力の変化

微粒子を引き上げて行くにつれて全エネルギーの上昇が見られるが、それを示したものが図Ⅱ.2.39 である。

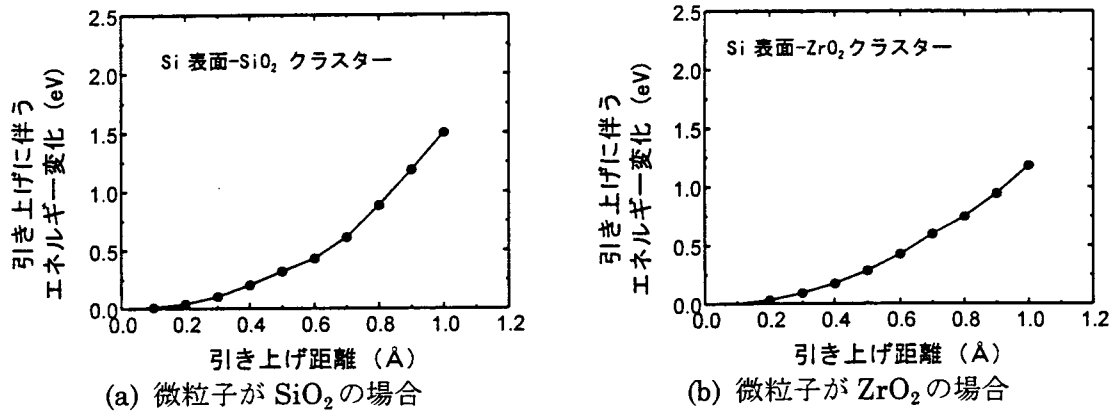


図 II.2.39 微粒子引き上げに伴う全エネルギーの上昇

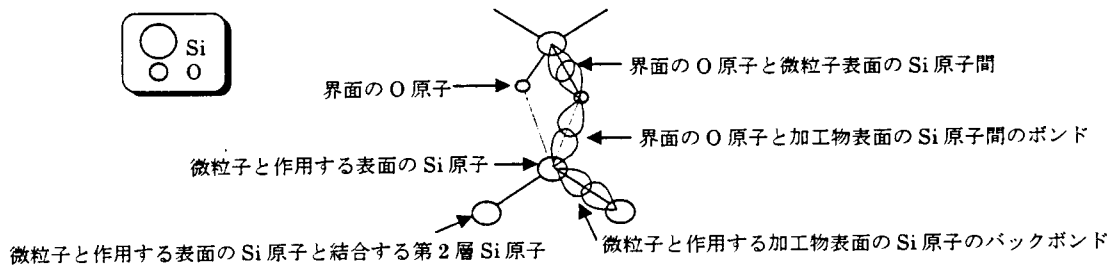
このシミュレーションで実行した引き上げ距離の範囲では特にエネルギー障壁はみられず、単調に全エネルギーが上昇するのみであった。このポテンシャルカーブから引き上げに必要な力を算出すると、表面と微粒子の間には弾力的な力が働いており、微粒子クラスターを 0.1nm 引き上げた状態で  $5 \times 10^{-9}$ N 程度であることがわかった。結合の切断を示すような力の変化はこの引き上げ距離の範囲では見られなかった。今後さらに微粒子の引き上げを継続して実行していくことにより、力が減少していくと考えられる。しかし、図 II.2.37 および 38 から明らかなように、加工された Si 原子のバックボンドにおいて電荷密度が減少して結合が切断されることが、シミュレーションで実行した引き上げ距離の範囲ですでに起きていることから、引き上げに要する力は分離点 3 での結合力そのものよりも、他の部分での結合力、例えば微粒子の表面への物理吸着力のようなものが現れている可能性も考えられる。これについては、Si 表面の終端化状態を考慮することや、周囲の水分子の挙動まで含めた解析が必要となってくるため、今後の研究が待たれるところである。

一方、微粒子に働く力は、回転球型加工ヘッドの加工ポイント直下における表面付近のせん断流から見積もと、ストークス抵抗による表面に平行方向の力が  $10^{-9}$  N 程度、揚力による表面法線方向の力が  $10^{-10} \sim 10^{-11}$ N と見積もられる。シミュレーションから求めた力が加工環境下で発生する力とほぼ同オーダーの力であることから、除去加工の可能性を示すことができたと考えている。

#### 4.2.5 ポピュレーション解析による結合強さの評価

原子除去過程における各原子間の結合強度を表すボンドポピュレーションおよび原子に属する電子数を表すアトミックポピュレーションの変化について計算を行い、表面原子除去の素過程の考察を行った。ボンドポピュレーションおよびアトミックポピュレーションについては図 II.2.40 に示したようなボンドおよび原子について計算した、ボンドポピュレーションとアトミックポピュレーションの結果を表 II.2.3 および表 II.2.4 に示す。表 II.2.3 より、微粒子と作用する加工物表面 Si 原子のバックボンドのボンドポピュレーションは、作用していない加工物表面 Si 原子に比べて小さい値となっており、微粒子クラスターモデルの引き上げにより、その値は急激に減少し、結合強度が低下していることが

分かる。この原因は、表Ⅱ.2.4 から分かるように、微粒子と作用する加工物表面 Si 原子のアトムックポピュレーションが、酸素原子との結合によって大きく低下しており、このことが原因で価電子の密度低下に伴うバックボンドの結合強度の低下が生じているものと考えられる。



図Ⅱ.2.40 計算したボンドポピュレーションおよびアトムックポピュレーションの位置

表Ⅱ.2.3 各原子間のボンドポピュレーション

	引き上げ前	引き上げ後
界面の O 原子と微粒子表面の Si 原子間のボンド	0.430	0.416
界面の O 原子と加工物表面の Si 原子間のボンド	0.403	0.472
微粒子と作用する加工物表面の Si 原子のバックボンド	0.653	0.524
微粒子と作用していない加工物表面の Si 原子のバックボンド	0.676	0.682

表Ⅱ.2.4 各原子のアトムックポピュレーション

	引き上げ前	引き上げ後
界面の O 原子	6.84	6.88
微粒子と作用する表面の Si 原子	3.10	2.99
微粒子と作用する表面の Si 原子と結合する第 2 層 Si 原子	4.10	4.09
微粒子と作用していない加工物表面の Si 原子	4.13	4.02

表Ⅱ.2.5 表面原子除去過程における結合エネルギーの比較

	微粒子が SiO <sub>2</sub> の場合	微粒子が ZrO <sub>2</sub> の場合
結合エネルギー	8.47eV	7.81eV

続いて、微粒子材料 SiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> における、表面 Si 原子のバックボンドの結合エネルギーの違いの評価を行い、加工特性の材料依存性について検討した。計算方法は、図Ⅱ.2.34 と同じ方法である。加工物表面に微粒子を最安定な位置で作用させ、その状態で加工されると思われる表面 Si を含めて微粒子材料を無限遠まで引き離すときに必要なエネルギーにより見積もった。引き離す際、それぞれのモデル内で各原子の相対位置は固定している。その結果を表Ⅱ.2.5 に示す。除去される表面 Si 原子のバックボンドは微粒子が ZrO<sub>2</sub> の場合に大きく低下しており、図Ⅱ.2.4 に示した微粒子の違いによる加工速度の差と定性的に対応している。

以上、EEM における表面原子の原子単位での除去加工について第一原理分子動力学により除去加工が起きることを理論的に解明することができた。また、微粒子材料の違いに

についても、結合エネルギーが  $\text{SiO}_2$  で  $\text{ZrO}_2$  より小さく、EEM 加工速度が大きいという実験値と対応する結果が得られた。

## 5. まとめ

本研究では、EEM の原子単位除去加工の加工機構を解明するとともに、加工物に対して最適微粒子材料を選択するために、量子力学の非経験的な計算手法に基づく第一原理エネルギー計算および分子動力学計算を行った。

その結果、結合過程に関しては、微粒子と表面が反応する前駆体としてのそれぞれの表面構造に関して、水分子との相互作用により表面の OH 基に付着したり、逆に  $\text{H}^+$  が放出されたりする可能性があるという基礎的な知見が得られた。また、結合プロセスそのものに関しても、OH 基同士の相互作用による脱水反応を介した結合過程と、表面の水素終端化面と微粒子の OH 基による水素分子の発生を伴う結合過程について、それらの可能性を示すことができた。また、微粒子材料の違いにより結合エネルギーが異なり、EEM 加工速度の微粒子材料依存性と一致する結果が得られた。

さらに、原子単位の除去加工の加工機構の解明のため、クラスターモデルによる結合エネルギー解析と、表面モデルによる第一原理分子動力学シミュレーションを用いた微粒子・表面間分離プロセスの解析を実行した。その結果、結合した微粒子と表面を外力によって分離することで、表面原子が微粒子に付着したまま分離し、単一原子での除去加工が生じることがわかった。この解析においても微粒子材料依存性を調べたところ、やはり EEM 加工速度の微粒子材料依存性と一致する結果が得られた。

以上、本成果は、EEM 加工特性の非経験的な予測を可能にするものであり、新しい加工物に対する適切な微粒子材料の予測に大きく貢献するものといえる。

## 参考文献

- [1] 森 勇藏,山内和人,遠藤勝義: 極限精密加工技術, 精密工学会誌, 57, 1(1991) 36.
- [2] Elastic Emission Machining as an Ultra-fine Finishing Method: Proc. of the Int. Conf. on Prod. Eng., (1974) 33.
- [3] Y.Mori, N.Ikawa, and K.Sugiyama: Elastic Emission Machining: Technol. Repts. of the Osaka Univ.,26,1329 (1976) 557.
- [4] 森勇藏,津和秀夫,杉山和久: EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第 1 報)-極微小弾性破壊の概念とその可能性, 精密機械, 43,5 (1977) 542.
- [5] H.Tsuwa, N.Ikawa, Y.Mori and K.Sugiyama: Numerically Controlled Elastic Emission Machining, Annals of the CIRP, 28,1 (1979) 193.
- [6] 森 勇藏: Elastic Emission Machining とその表面, 精密機械, 46,6 (1980) 659.
- [7] 森 勇藏,井川直哉,奥田 徹,杉山和久: EEM(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工法, 精密機械, 46,12(1980)85.
- [8] 森 勇藏,井川直哉,奥田 徹,杉山和久,山内和人: EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法—流体の挙動解析と膜圧分布—, 精密機械 49, 11 (1983) 1540.

- [9] 森 勇藏,奥田 徹,杉山和久,山内和人: EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法－流体中の粉末の挙動と加工特性－, 精密機械, 51, 5 (1985) 1033.
- [10] 森 勇藏,井川直哉,奥田 徹,杉山和久,山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第 2 報)-応力場から見た格子欠陥の発生,増殖の可能性-: 精密機械, 51,6 (1985) 1187.
- [11] 森 勇藏,山内和人:原子の大きさに迫る加工: 精密工学会誌, 51,1 (1985) 12.
- [12] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo: 4th Int. Conf. Prec. Eng., (Cranfield) 1987.
- [13] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo: Elastic Emission Machining as Evaluated by Atomistic Techniques, 6th Int. Conf. Prod. Eng.(1987) .
- [14] Y. Mori, K. Yamauchi and K. Endo: Elastic Emission Machining, Prec. Eng., 9, (1987) 123.
- [15] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo: Removal Mechanism in Elastic Emission Machining, Prec. Eng., 10, (1988) 24.
- [16] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, T. Ide, H. Toyota, K. Nishizawa and M. Hasegawa: Evaluation of Elastic Emission Machined Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, (1990) 621.
- [17] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, T. Ide, H. Toyota, K. Nishizawa and M. Hasegawa: Evaluation of Elastic Emission Machined Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, 4th Int. Conf. Scanning Tunneling Microscopy / Spectroscopy(1989).
- [18] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo: Elastic Emission Machining-An Ultra Precision Machining Utilizing Fine Particle Surface Activities-, Proc. Special Symposium on Advanced Materials-II(1990).
- [19] 山内和人,山村和也,佐野泰久,広瀬喜久治,後藤英和,森勇藏: EEM(Elastic Emission Machining)における加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション(第 3 報)-化学結合の分子軌道計算-, 1996 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (1996) 989.
- [20] 広瀬喜久治, 森勇藏, 山内和人, 後藤英和, 杉山和久, 稲垣耕司, 杉本光宏: EEM(Elastic Emission Machining)における原子除去過程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) 97.
- [21] 稲垣耕司, 山内和人, 広瀬喜久治, 後藤英和, 杉山和久, 杉本光宏, 森勇藏: EEM(Elastic Emission Machining)における原子除去過程の計算機シミュレーション, 1998 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(1998) 176.
- [22] 兵頭潤一, 森勇藏, 片岡俊彦, 山内和人, 島田尚一, 杉山和久, 打越純一, 稲垣耕司: EEM(Elastic Emission Machining)加工システムの超清浄化, 1998 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(1998) 517.
- [23] 山内和人,片岡俊彦,遠藤勝義,稲垣耕司,杉山和久,牧野修之,森 勇藏: EEM(Elastic Emission Machining)に関する研究 -加工液中の溶存酸素が Si ウエハに与える影響-, 精密工学会誌, 64, 6(1998) 907.

- [24] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, H. Wang, T. Ide and H. Goto: Sub-Band-Gap Surface Photovoltage in Finely-Polished Si: Technol. Repts. of the Osaka Univ., 40,2020 (1990) 293.
- [25] 森 勇藏,片岡俊彦,遠藤勝義,山内和人,稲垣耕司,山村和也,広瀬喜久治: 光反射率スペクトルによる超精密加工表面の評価法の開発, 精密工学会誌, 60,9 (1994) 1360.
- [26] K. Usuda and K. Yamada: SPM and FT-IR observations of hydrogen-terminated Si surfaces after rinsing in ultrapure water with low dissolved oxygen concentration, Proc. of JRCAT International Workshop on Science and Technology of Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces, (1997) 5.
- [27] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma: Control Factor of Native Oxide Growth on Silicon in Air or in Ultrapure Water, Appl. Phys. Lett., 55, (1989) 562.
- [28] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada: Growth of Native Oxide on a Silicon Surface, Appl. Phys., 68, (1990) 1272.
- [29] E. P. Boonekamp, J. J. Kelly, J. van de Ven and H. M. Sondag: The Chemical Oxidation of Hydrogen-Terminated Silicon (111) Surfaces in Water Studied *in situ* with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, J. Appl. Phys. 75,12 (1994) 8121.
- [30] S. Watanabe and Y. Sugita: The Role of Dissolved Oxygen in Hot Water during Dissolving Oxides and Terminating Silicon Surfaces with Hydrogen, Surf. Sci. 327 (1995) 1.
- [31] 田部浩三,清山哲郎,笛木和男: 金属酸化物と複合酸化物,講談社,(1978)294.