超純水のみによる電気化学的加工法の研究*

— 陽極 Si (001) 表面の反応素過程 —

後藤英和** 広瀬喜久治*** 小島巖貴† 當間 康†† 森 勇藏***

A Study on Electrochemical Machining Method in Ultrapure Water
— Chemical Reaction Process of Si(001) Anode Surface —

Hidekazu GOTO, Kikuzi HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA and Yuzo MORI

In order to reveal the mechanism of the electrochemical machining process in ultrapure water, first-principles molecular-dynamics simulations of Si(001) surfaces interacting with OH molecules were carried out on the basis of the Kohn-Sham local-density-functional formalism. A plane-wave basis set was used, and the cut-off energy is 327eV(24Ry). A norm-conserving pseudopotential was also used. We adopt the standard molecular-dynamics method for the optimization of the ionic system and the preconditioned conjugate-gradient (CG) method for the quenching procedure of the electronic degrees of freedom. We determined the optimized ionic configurations and electronic distributions for OH chemisorbed Si(001) surfaces and clarify the elemental process of the chemical reactions. It was confirmed that the Si surface atom cannot bond with four OH molecules, so it cannot be etched as an $\text{Si}(\text{OH})_4$ molecule. In this simulation, it was also confirmed that two OH molecules react with each other producing an H_2O molecule and an oxygen atom. The oxygen atom bonds with two Si surface atoms at the surface bridge site or back-bond. We concluded that the Si surface atom cannot be etched with $\text{Si}(\text{OH})_4$ molecule but oxidized by oxygen atom produced by two OH molecules. These results agree with the experimental results of anodic oxidation of Si surface.

Key words: electrochemical machining, ultrapure water, silicon (001) surface, hydroxyl function, anodic oxidation, first-principles molecular-dynamics simulation, density functional theory, plane-wave basis set, pseudopotential

1. 緒 言

本研究では、電気化学的加工現象の素過程が溶液中の OH^- イオンと被加工材料表面原子との化学反応であることを利用し、超純水中の OH^- イオンを用いた、新しい超精密・超清浄加工法の研究・開発を行っている。本加工法は、化学反応による加工現象を利用しているため、原理的には原子単位の加工単位を有しており、被加工材料表面の物性を損なわずに加工を行うことが可能である。また、従来の電解加工法のように電解液を利用しないため、電解質中のイオン・原子・分子による被加工材料表面の汚染がなく、加工後に電解質を含む廃液を排出しない、いわゆる環境に優しい加工法でもある。従って、加工後の試料の洗浄プロセスや、加工液の再精製・循環プロセスが、不要または容易になるものと考えられ、本加工法が実用化されれば、理想的な超精密・超清浄加工法となり得る。

これまでの研究では、加工現象が水溶液中の OH^- イオンにより誘起されることを基礎的な実験によって実証し、超純水のみによる電解加工によって、加工物表面の除去加工や酸化膜形成が可能であることを示した^{1)~5)}。これにより、本加工プロセスの可能性が立証されが、原子・電子レベルでの除去加工機構や酸化膜形成機構については、依然不明である。

一方筆者らは、化学反応による加工現象を始めとする種々の材料表面現象を原子・電子レベルで観察し、加工機構や加

工特性の理論的・定量的解析を行うこと、および新しい加工現象の発見・予測による、新しい加工プロセスの開発・改良を行うこと目的として、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プログラムの開発を行うとともに、実際の現象に適用してきた^{6)~12)}。

そこで筆者らは、超純水中の OH^- イオンによる加工機構の解明を目的として、水素終端化 Si(001) 表面の加工現象の第一原理分子動力学シミュレーションを行っている。既報¹¹⁾においては、2 個の OH の化学吸着によって Si(001) 水素終端化表面のステップ端 Si 原子のバックボンドが切断され、 $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ 分子が形成されることによって Si 表面原子の除去加工が進行することが明らかになった。しかし、Si を陽極として超純水中における電気化学的加工を行った場合、陽イオンである H が陽極 Si 表面に供給されるとは考えられず、水素終端化されていない表面に OH のみが供給される場合のシミュレーションも行った¹²⁾。その結果、Si 表面原子に最大 4 個の OH を供給しても、Si 表面原子には 3 個の OH しか結合できないため、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ が形成されて表面原子が加工される現象は観察されなかった。そこで、本報告では、陽極 Si(001) 表面原子に複数の OH が供給された場合の反応に対して第一原理分子動力学シミュレーションを適用し、電子状態や原子配列の変化を観察し、陽極 Si(001) 表面での反応素過程を、より詳細に明らかにすることを試みた。以下に結果を報告する。

2. 計 算 方 法

2.1 分子動力学シミュレーションの方法

分子動力学シミュレーションの方法は、既報¹¹⁾に従った。即ち、密度汎関数理論¹³⁾に基づき、ノルム保存型擬ポテンシャル¹⁴⁾、平面波基底関数を用いて電子状態を決定した後、各

* 原稿受付 平成 13 年 1 月 28 日

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学学部 (京都市左京区松ヶ崎)

*** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘 2-1)

† 学生会員 大阪大学大学院工学研究科

†† (株) 荏原総合研究所 (藤沢市本藤沢 4-2-1)

Fig.1 Simulation model of Si(001) surface and conditions

Fig.2 Top view of the atomic configuration of four OH chemisorbed Si(001) surface

原子に働く力 (Hellmann-Feynman 力) を計算し、運動方程式に従って原子を運動させる。ただし、各ステップにおいて原子の速度は 0 に設定し、系全体のエネルギーが低下するように、断熱ポテンシャル曲面に沿って各原子を移動させ、安定原子配置を求めた。また、時間ステップは 1fs とし、各原子に働く力の大きさが 1.0×10^{-2} Hartree/a.u. (8.24×10^{-10} N) 以下になるまで行った。さらに、既報⁶⁾に従ってポピュレーション解析を行い、原子間の結合状態の評価に用いた。ボンドポピュレーションの値は、共有結合に関与する電子数に関係しており、共有結合強度の相対的変化を評価することができる。

2.2 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) がシリコンの格子定数 $a=5.428 \text{ \AA}$ の 2 倍、 z 方向が 4 倍とした。図 1 に Si(001) 表面のモデルを示す。裏面が水素終端化された 5 層の Si 原子層 (原子 40 個) を設定し、底 2 層の Si 原子 (16 個) はバルク Si 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。図中 A で示された表面 Si 原子に OH を作用させた。また、電解加工においては、中性 OH ではなく OH^- イオンが表面に作用する。しかし、電解電流が流れていることから、 OH^- イオンは電子を電極に放出し、中性 OH として表面原子と反応しているものと考え、本研究では中性 OH を表面に作用させた。

2.3 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精度が向上し、結果の信頼性が高いが、計算機への負荷は増大する。今回の計算では、327eV ($=24\text{Ry}$, 平面波数 65536 個)でのシミュレーションを行った。この値において十分な計算精度が得られることは、既報¹⁰⁾で示されている。

3. 5 個の水酸基と相互作用するシリコン単結晶 (001) 表面

既報¹²⁾されたように、水素終端化されていない Si(001) 表面原子に OH を供給すると、まず 2 個の OH によって Si 表面原子のダングリングボンドが OH 終端化されるものと考えられる。そして、さらに 3 個目の OH が供給されると、この OH は Si 表面原子の 2 本のバックボンドの 1 本を切断するような位置 ① に反応し、バックボンド強度が低下する。さらに残る 1 本のバックボンドを切断するために 4 個目の OH を供給し、構造緩和を行った原子配列を上方より見たものを図 2 に示す。既に Si 表面原子に結合していた 3 個の OH のうち、ダングリングボンドを終端していた OH の 1 個 (図 2 中 OH(1)) が隣接する Si 表面原子 E と反応し、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の形成による加工現象は誘起されないことが明らかになった。図 2 からわかるように、OH を作用させた Si 表面原子 A 以外の表面原子は、 2×1 ダイマー構造を構成した。また、Si 表面原子 A は $0.7 \text{ \AA}$ 上昇している。

そこで、今回さらに 5 個目の OH を作用させ、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ が形成されるかどうかを確認することとした。5 個目の OH は、図 2 に①で示された Si 表面原子 A のダングリングボンド近傍、即ち A-E 間のブリッジサイト上方に設置した。図 3 に初期状態、および 20.8ps 後の原子配置と電子密度分布を示した。原子の位置を着色された球、電子密度分布を白色の等値面 (1.97 a.u.^{-3}) として表している。図 4 に時間と全エネルギーの変化との関係を示す。この結果から、5 個目の OH は、Si 表面原子と結合できず、OH 同士の反応が生じていることがわかる。これより、Si(001) 表面原子に 4 個の OH が結合し、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子として除去加工されることは困難であるものと結論した。Si 表面原子 A のバックボンド、即ち A-B 間と A-C 間のボンドポピュレーションは、それぞれ 0.20 と 0.46 まで低下したが、完全に切断されるまでには至らなかった。なお、Si バルク結晶における Si-Si 結合のボンドポピュレーションは 0.75 である¹¹⁾。

(a) Initial atomic configuration and electronic distribution

(b) 20.8ps

● Si ● O ● H ○ Electronic distribution

Fig. 3 Atomic configuration and electronic distribution of Si(001) surface interacting with five OH molecules

Fig. 4 Relationship between simulation time and energy change for Si(001) surface interacting with five OH molecules

4. OHによる酸素原子の生成と酸化反応

既報¹²⁾では、3個のOHがSi表面原子に結合できるが、4個目のOHは結合できないことがわかり、前章の結果から、5個目のOHは、既にSi表面原子と結合しているOHと反応することがわかった。この結果から、2個のOHによる、

Fig. 5 Top view of the atomic configuration of three OH chemisorbed Si(001) surface

という反応が予測される。このような反応が起これば、酸素原子が生成され、Si表面の酸化反応が進行するものと予測される。そこで、3個のOHがSi表面原子に結合した状態に、さらに4個目のOHを既にSi表面原子と結合しているOHの上方から作用させることにした。図5は、3個のOHがSi表面原子Aと結合し、構造緩和が終了した状態¹²⁾を上方から見たものである。

まず、図中①と示した位置の上方に4個目のOHを配置した。図6に初期原子配置、および0.9ps後、19.8ps後の原子配置と電子密度分布を、(110)方向を見た図で示す。また図7に、時間と全エネルギーの変化との関係を示す。予測されたように、式(1)の反応により酸素原子が生成され、2×1ダイマーのSi原子間(A-E)をブリッジする形でSi表面が酸化された。

次に、図5で②と示された位置の上方に、4個目のOHを配置して構造緩和を行った。図8に初期原子配置、および6.0ps後、18.0ps後の原子配列と電子密度分布を、(110)方向を見た図で示す。また、図9に時間と全エネルギーの変化との関係を示す。図5の①にOHを設置した場合と同様に、式(1)の反応によって酸素原子が生成されたが、今回の場合は、Si表面第1層原子(A)と第2層原子(B)間の結合であるバックボンドに酸素原子が入り込む形で、酸化反応が進行した。また、この反応の進行によって、第2層Si原子(B)と第3層Si原子(D)の間の結合強度が低下することも明らかになった。B-D間のボンドポピュレーションは、0.40まで低下した。従って、B-D間には酸素原子が入り込み易くなっているものと考えられ、酸化反応がSi内部へ進行することが予測される。

以上の結果から、Si(001)表面原子は、OHを供給するのみでは除去加工されず、OH同士の結合によって生成される酸素原子による表面酸化反応が優先的に進行することが明らかになった。超純水中での電解加工においては、陽極Si表面に酸化膜が形成されることが実証されており¹⁴⁾、今回の計算は、このような超純水中における陽極酸化反応機構を、原子レベルにおいて説明することができるものである。

(a) Initial atomic configuration and electronic distribution

(b) 0.9ps

(c) 19.8ps

● Si ● O ● H ○ Electronic distribution

Fig.6 Atomic configuration and electronic distribution of Si(001) surface interacting with four OH molecules (type I)

5. 結 言

超純水中の OH による加工現象の反応素過程を解明することを目的として、OH と相互作用する水素終端化されていないシリコン単結晶 (001) 表面の電子状態や原子配置を、第一原理分子動力学シミュレーションによって解析した。結果をま

Fig.7 Relationship between simulation time and energy change for Si(001) surface interacting with four OH molecules (type I)

とめると以下のようなである。

- (1) 既報¹²⁾では、4 個の OH を Si 表面原子に供給すると、1 個の Si 表面原子に 3 個の OH が結合し、残りの OH は隣接する Si 表面原子に結合することを明らかにした。そこで、今回 5 個目の OH を Si 表面原子上方に作用させたが、5 個目の OH は、既に Si と結合している OH と反応するため、Si 表面原子に 4 個の OH は結合できず、Si(OH)₄として除去されないことがわかった。
- (2) Si 表面原子に 3 個の OH が結合した状態から、さらに OH を作用させると、OH 同士が反応し、

$$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$$
の反応によって、原子状酸素が生成される。
- (3) (2)の反応によって生成された原子状酸素は、第 1 層 Si 表面原子間や、Si 表面第 1 層と第 2 層原子間 (バックボンド) に入り込むことによって、Si 表面を酸化する。さらに、Si 表面第 2 層原子と第 3 層原子間の結合強度が低下することがわかった。
- (4) (3)の反応は、よく知られている Si 陽極酸化反応を説明することができる。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業、平成 12 年度フィジビリティスタディ、「超純水のみによる電気化学的加工法の研究」により実施されたことを付記し、謝意を表します。

また、シミュレーションの一部は、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所のスーパーコンピュータを利用して行ったことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠厳貴, 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.
- 2) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠厳貴, 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学術講演会講演論文集 (1999) 421.
- 3) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠厳貴, 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 3 報), 1999 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演

(a) Initial atomic configuration and electronic distribution

(b) 6.0ps

(c) 18.0ps

● Si ● O ● H ● Electronic distribution

Fig.8 Atomic configuration and electronic distribution of Si(001) surface interacting with four OH molecules (type II)

Fig.9 Relationship between simulation time and energy change for Si(001) surface interacting with four OH molecules (type II)

論文集 (1999) 571.

- 4) Y.Mori, H.Goto, K.Hirose, I.Kobata, Y.Toma: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3 (1999) 237.
- 5) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島徹貴, 當間 康, 森田健一: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—触媒反応を利用した超純水中の OH⁻イオン密度の増加方法—精密工学会誌, **67**, 6 (2001) 932.
- 6) 広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 森 勇藏, 遠藤勝義, 山内和人: 材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーション—シリコン単結晶(001)表面の水素終端化反応—, 精密工学会誌, **60**, 3 (1994) 402.
- 7) 広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 森 勇藏, 遠藤勝義, 山内和人: 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, 精密工学会誌, **60**, 8 (1994) 1139.
- 8) 広瀬喜久治, 後藤英和, 森 勇藏, 芳井熊安, 安武 潔, 垣内弘章, 坂本正雄, 堤 建一: Si(001)表面におけるアンモニア吸着過程の第一原理分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **61**, 12 (1995) 1755.
- 9) H.Goto, K.Hirose, Y.Mori, K.ugiyama, K.Inagaki, I. Kobata and H.Toyota: First-principles Molecular-Dynamics Simulations of Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water, *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3 (1999) 923.
- 10) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島徹貴, 當間 康: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—Si(001)水素終端化表面の OH⁻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—, 精密工学会誌, **67**, 7(2001)1159.
- 11) 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島徹貴, 當間 康, 森 勇藏: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—Si(001)水素終端化表面の OH による加工現象の反応素過程—, 精密工学会誌, **67**, 7(2001)1169.
- 12) 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島徹貴, 當間 康, 森 勇藏: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—水素終端化されていない Si(001)表面原子と OH との反応素過程—, 精密工学会誌, **67**, 8, 1321.
- 13) W.Kohn and L.J.Sham: Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys.Rev.*, **140**, 4A (1965) 1133.
- 14) N.Troullier and L.Martins: Efficient Pseudopotentials for Plane-wave Calculations, *Phy.Rev.*, **B43**, 3 (1991) 1993.