

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05147

研究課題名（和文）計算科学手法に基づくナノバブルによる超精密加工シミュレータの開発

研究課題名（英文）Development of Simulator for Super-Precision Machining by Nano-Bubbles based on Computational Method

研究代表者

尾澤 伸樹（Ozawa, Nobuki）

東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任准教授

研究者番号：60437366

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：難加工材料の高効率な化学機械研磨に向けて、ウルトラファインバブル（UFB）が利用されている。溶媒中のUFBを衝撃波で圧壊させると、ナノスケールのジェット流が発生し、研磨しやすいように基板を酸化する。しかし、UFBは非常に安定であるため、弱い衝撃波で圧壊しやすくすることが望ましい。本研究では、化学反応を考慮可能な反応分子動力学法を用いて、内包ガス、UFBのサイズ、環境などがUFBの安定性に与える影響を検討した。O<sub>2</sub>分子を内包した方が気泡内外における気体の流入出が起こりやすく、圧壊しやすいことを示した。また、イオンを溶媒に導入することでUFBが容易に凝集することをシミュレーションにより示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パワー半導体素子材料の成長基板であるAlN及びGaN基板は高硬度と高い化学安定性を有する難加工材料であり、低欠陥且つ高効率に研磨する手法の開発が強く求められている。そこで、研磨スラリーにウルトラファインバブル（UFB）を導入した化学機械研磨（CMP）手法が注目されており、UFBの圧壊時に生じるジェット流が基板の酸化を促進すると考えられている。そこで、さらなるCMPの高効率化には、安定なUFBを圧壊させやすい条件を解明する必要がある。本研究は反応分子動力学法に基づきUFBのサイズや環境がUFBの安定性に与える影響を検討したものであり、さらなる難加工材料の加工速度と高品質化への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Ultra fine bubbles (UFBs) are used for highly efficient chemical mechanical polishing methods of difficult-to-process materials. When UFBs are crushed by a shock wave, a nanoscale jet flow is generated, leading to oxidizing the substrate for easier polishing. However, UFB is very stable, it is desirable to be easily crushed by a weak shock wave for efficient chemical mechanical polishing. In this study, the effects of the included gas, UFB size, and environment on the stability of UFBs were investigated by reactive molecular dynamics, which can take chemical reactions into account. The O<sub>2</sub> molecule included in the UFB is more likely to cause gas inflow and outflow inside and outside the bubble, indicating that the bubble is more likely to be crushed. Moreover, our simulations showed that UFBs easily aggregate when ions are introduced into the solvent.

研究分野：計算科学

キーワード：ウルトラファインバブル 精密加工 化学機械研磨 マルチフィジックス現象 反応分子動力学法 圧壊

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

AlN 及び GaN といった次世代半導体素子材料の成長基板は、高硬度かつ高い化学的安定性を有している難加工材料であるため、従来の化学機械研磨 (CMP) 技術では精密加工に多大な時間とコストがかかることが問題となっている。研磨速度を向上させるためには、荷重の増加及び強酸化剤の使用が考えられるが、高荷重は研磨後の基板にスクラッチを増やす原因となり、また強酸化剤は研磨装置に多大な負荷をかけることが問題となっている。そのため、上記の難加工基板に対して、高い研磨速度と原子レベルの平坦性を同時に実現可能な、高効率の難加工材料に対する CMP 手法を開発することが強く求められている。ここで、CMP プロセスは「化学反応」と「摩擦、応力、流体」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象であり、酸化剤による基板の酸化反応と砥粒からの摩擦の連成現象であると広く認識されている(図 1a)。そのため、計算科学手法に基づき CMP におけるマルチフィジックス現象を解明することで、高効率な研磨手法の理論に基づく設計が行われてきた[1-4]。

また近年、高荷重や強酸化剤を使わずに研磨速度を向上させるため、ウルトラファインバブル (UFB) を活用した CMP 技術が着目されている。水環境において超音波を与えるとキャビテーションが起こり、基板上に UFB が生成する。一般に UFB は崩壊しにくく、衝撃波を与えて圧壊させることで OH ラジカルの生成及びジェット流が発生し、それらが基板上に衝突することで基板の変形及び酸化が起こることが知られている(図 1b)。これまでの研究では、化学反応を取り扱うことができる反応分子動力学法に基づき、UFB の圧壊プロセス中に起こる「応力、流体、拡散」と「化学反応」のマルチフィジックス現象が CMP に必要な基板の酸化を促進することが提案されている[5]。また、生成する UFB のジェット流が強すぎれば基板の変形が大きくなるため平坦度が低下し、弱ければ酸化反応活性が低下し CMP 効率が向上しない。つまり、CMP 効率の向上及び低スクラッチ・高平坦度を満たす高品質な難加工材料基板を実現するためには、UFB を研磨液中の反応活性種とし、UFB の密度、大きさ、内包する活性ガス種などといった要素が、UFB の圧壊に伴う基板の酸化反応に与える影響を解明可能なシミュレータを開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本申請課題では、難加工材料における CMP に対して研磨速度を高効率化するため、化学反応を解明可能な反応力場分子動力学法に基づき、UFB による精密加工シミュレータを開発することを目標とする。そして開発したシミュレータを用い、基板上の UFB が示すマルチフィジックス現象を解明し、サイズ、密度、内包するガス種、スラリー中の酸化剤・添加剤といった UFB の導入条件を最適化可能とし、界面化学、流体、材料破壊における学問を融合した高精度な基板加工の学理を構築する

### 3. 研究の方法

難加工材料における CMP 効率の向上のためには、UFB の圧壊によって生じるジェット流の「化学反応」と「衝撃、流体、拡散」のマルチフィジックス現象を理解することが必須である。しかし、これまでの機械分野における有限要素法、流体シミュレーションや粗視化分子動力学法では、化学反応を取り扱えないため対応できず、UFB が示すマルチフィジックス現象の理解には至らなかった。そこで本研究では、低い計算コストで化学反応における結合の生成・解離と電荷の移動を扱うことができる Reaxff 力場[6]を用いた分子動力学法を活用し、数百万原子の UFB モデルにおける化学反応ダイナミクスのシミュレーションを行う。

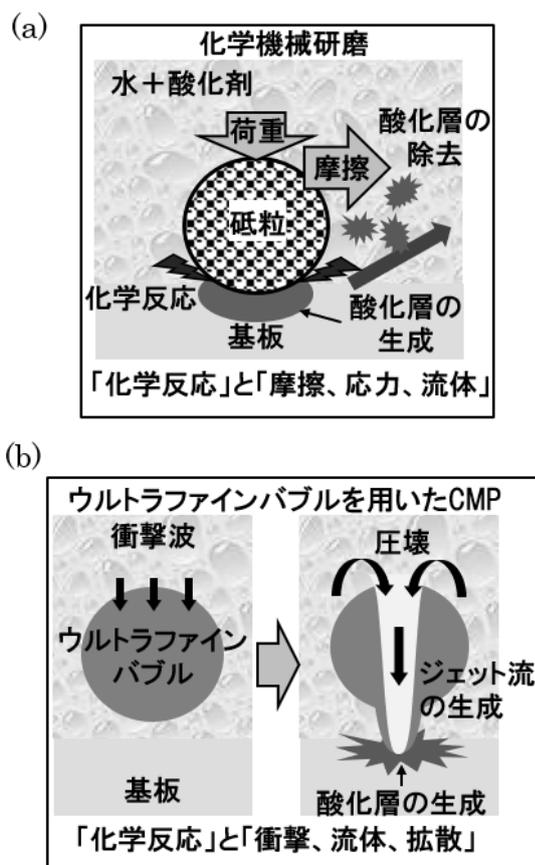


図 1 (a) 化学機械研磨(CMP)の概図と(b) 研磨スラリー中のウルトラファインバブルの挙動

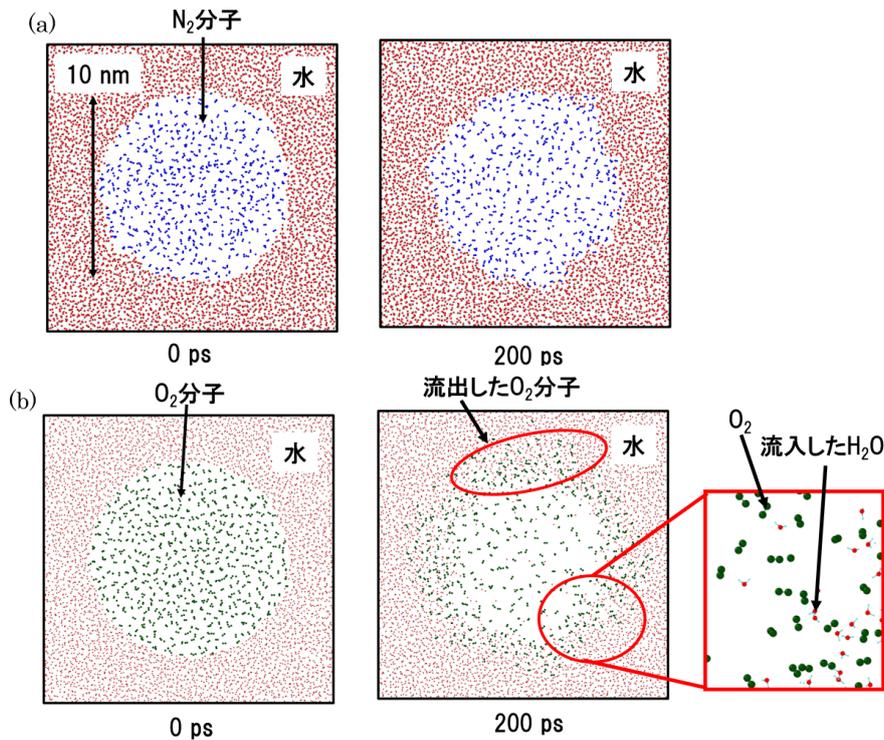


図 2 (a) N<sub>2</sub> ガス内包及び (b) O<sub>2</sub> ガス内包 UFB の断面図の構造

#### 4. 研究成果

##### (1) ガス種を内包した UFB の安定性の検討

難加工材料の CMP における研磨速度を向上させるためには、UFB が衝撃波によって圧壊しやすいことが望ましく、また内包ガスの種類によって UFB の寿命が異なることが実験的に明らかにされている。そこで、CMP の高効率化を目指した UFB の構造を明らかにするため、反応分子動力学法を用いて、N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> といった内包ガスが UFB の圧壊のしやすさに与える影響を検討した。計算に用いるセルサイズは、15.0 nm×15.0 nm×15.0 nm とし、密度 0.98g/cm<sup>3</sup> の水でセル内を満たした後に、セル中央に直径 10 nm サイズの N<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> 分子を内包した UFB 内に作成し、温度を 300 K、アンサンブルを NVT とした分子動力学計算を行った。内包するガス分子の数は、Young-Laplace 式に従って計算したバブル内外の圧力差に基づき、N<sub>2</sub> 分子は 3330 個、O<sub>2</sub> 分子は 3850 個とした。図 2 は 0 ps 及び 200 ps における N<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> 分子を内包した UFB の構造を示す。図 2a より、N<sub>2</sub> 分子を内包した場合は UFB の形状に変化が見られたが、バブル内外における水分子の流入及び N<sub>2</sub> 分子の流出は見られなかった。一方で、O<sub>2</sub> 分子を内包した UFB の場合は、バブル内に H<sub>2</sub>O 分子が流入し、また一部の O<sub>2</sub> 分子が流出した (図 2b)。ここで、気泡内外における気体の流入及び流出が釣り合うことで UFB が安定すると説明するモデルが提案されている [7]。本シミュレーションの結果より、衝撃波が加わると気体の流入及び流出の釣り合いが崩れることで圧壊しやすくなると考えられる。このように、10 nm サイズの UFB の場合、N<sub>2</sub> 分子よりも O<sub>2</sub> 分子を内包した方が気泡内外における気体の流入及び流出が起こりやすく圧壊しやすいため、CMP に有効であることが示唆された。

##### (2) AlN(0001) 基板上におけるガス分子を内包した UFB の圧壊シミュレーション

前節において、N<sub>2</sub> 分子よりも O<sub>2</sub> 分子を内包した UFB の方が圧壊しやすいことを示した。次に、UFB の安定性が UFB 圧壊時に生成するジェット流による基板の酸化反応に与える影響を解析するため、図 3 で示すように AlN(0001) 基板上に O<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> を内包した UFB を配置し、3 km/s の衝撃波を加える圧壊シミュレーションを行った。その結果、O<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊によって発生したジェット流が基板に衝突し、6.25 ps では基板表面に構造変化が見られた (図 4a)。一方で、N<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊によって発生したジェット流は基板に衝突しても、基板に構造変化は見られなかった (図 4b)。また、O<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊によって発生したジェット流の基板衝突時における構造変化を図 5 に示す。3.25 ps でジェ

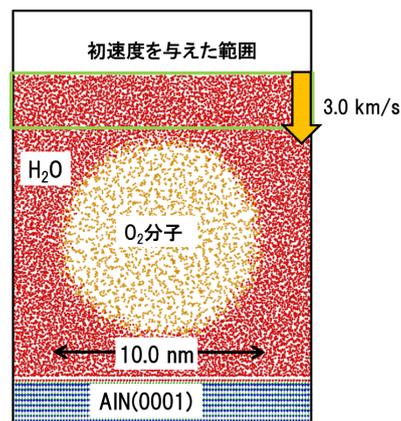


図 3 AlN(0001) 基板上における O<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊シミュレーションモデル

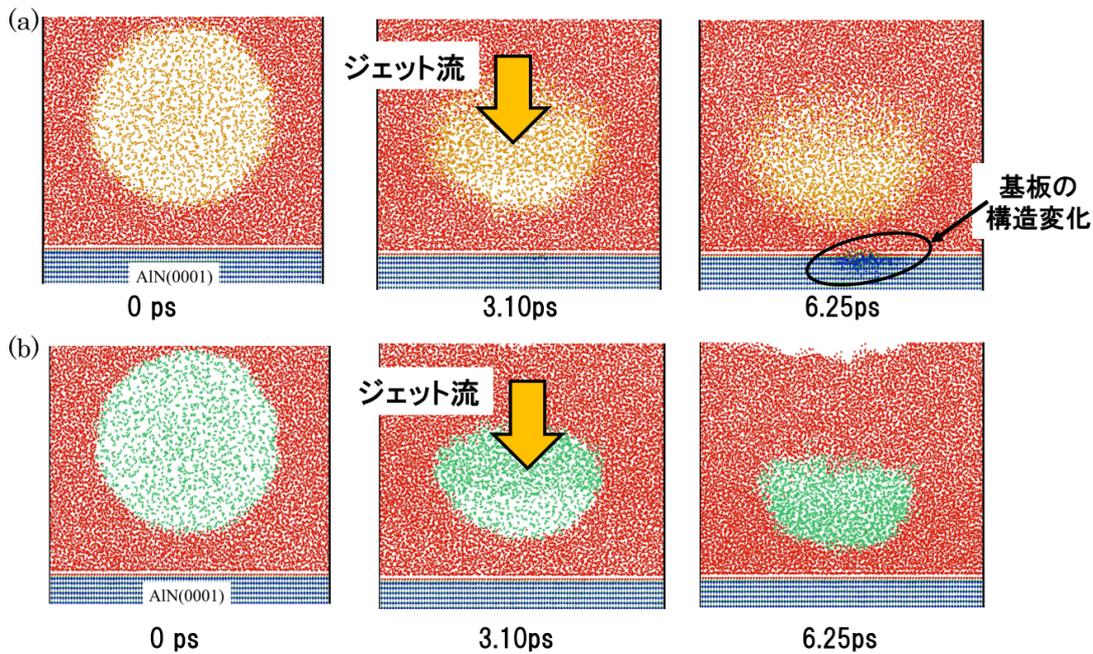


図 4 AlN(0001)基板上における(a) O<sub>2</sub>内包 UFB 及び(b) N<sub>2</sub>内包 UFB の圧壊シミュレーションにおける構造の時間変化。

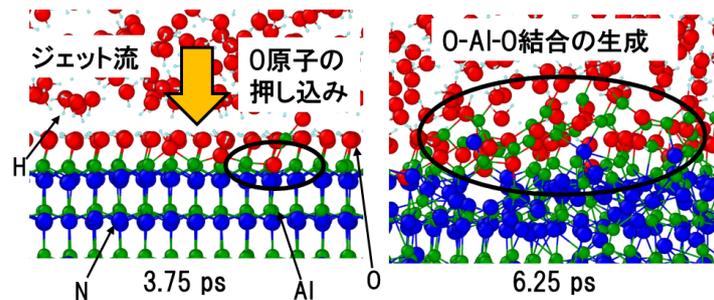


図 5 O<sub>2</sub>内包 UFB 圧壊によって生成したジェット流による AlN(0001)基板の酸化プロセス。

ット流が AlN(0001) 基板に衝突すると、AlN 基板上的 OH 末端の O 原子が基板内に押し込まれる挙動が見られた。さらに、このような反応が繰り返され、6.25 ps では AlN 基板上に多くの O-Al-O 結合が生成され、AlN 基板が酸化される化学反応ダイナミクスが明らかにされた。一方で、N<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊時には図 5 で示すような化学反応ダイナミクスは見られなかった。この原因を解明するため、圧壊後に生成するジェット流の速度を解析した結果、O<sub>2</sub> 内包 UFB の圧壊時は基板衝突時にジェット流は高い速度を有しており、N<sub>2</sub> 内包 UFB の場合は基板衝突時にジェット流の速度が減少していることを確認した。このように、内包ガスの種類によって、UFB の安定性が異なり、CMP 効率にも影響することを示唆した。

### (3) サイズの異なる UFB の安定性の評価

UFB のサイズが UFB の安定性に与える影響を検討するため、直径 20 nm、50 nm、100 nm の O<sub>2</sub> 内包 UFB モデルを作成し、構造の時間変化を反応分子動力学法を用いて検討した。また、50 nm 及び 100 nm の UFB をモデル化するためには、それぞれ 2000 万原子及び 8000 万原子の大規模モデルが必要となり、安定構造の計算のために分子動力学計算の高速化が必要となった。そこで、水素原子を含む結合を拘束する Rattle 法を東北大学久保研究室で独自に開発している分子動力学計算コードに適用し、分子動力学計算の高速化を図った。その結果、タイムステップを 0.25 fs から 1.0 fs まで増加させることで、計算時間の大幅な短縮に成功した。また、分子動力学計算の結果、UFB のサイズが大きくなるにしたがって時間変化に伴う構造変化が小さくなることが明らかとなった。さらに、UFB のサイズが小さい場合は、バブル内への H<sub>2</sub>O 分子の流入が起りやすくなり、圧壊しやすくなることを明らかにした。

### (4) 溶媒中にイオンが存在する UFB の分子動力学シミュレーション

UFB は溶媒中にイオンがあることで消滅しやすいことが経験的に知られている。そこで、本研究では、UFB の安定性にイオンが与える影響を明らかにするため、CuCl<sub>2</sub> が溶解した溶媒中に 2 つの 10 nm サイズの UFB を配置し、UFB の中心間距離を変化させながら分子動力学計算

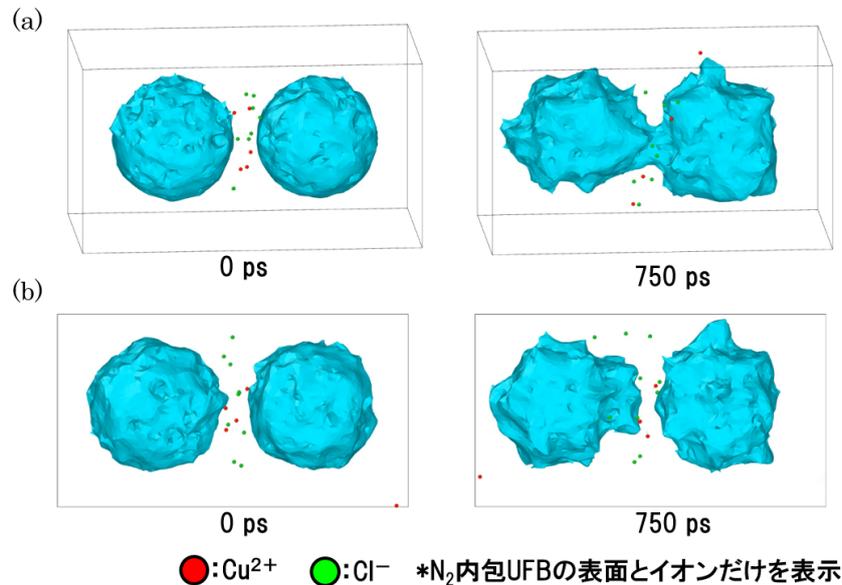


図 6 (a) Cu<sup>2+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンが導入された水溶媒及び (b) 純水溶媒中における N<sub>2</sub> 内包 UFV の凝集シミュレーション。

を行い、UFV の形状変化を解析した。ここでは、N<sub>2</sub> 内包 UFV について検討した (図 6)。また、温度は 300 K、計算時間は 750 ps とした。N<sub>2</sub> 内包 UFV の周辺に Cu<sup>2+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンを配置し、分子動力学計算を行った結果、Cu<sup>2+</sup>イオンが N<sub>2</sub> 内包 UFV に吸着する挙動が見られた。これは、N<sub>2</sub> 内包 UFV の表面が負に帯電しているためと考えられる。また、中心間距離を 12 nm とした場合は、2 つの N<sub>2</sub> 内包 UFV は形を保ったままであったが (図 7a)、中心間距離を 11.5 nm とした場合、2 つの N<sub>2</sub> 内包 UFV が凝集する挙動が見られた (図 7b)。このような凝集が繰り返され UFV がある一定の大きさを超えると、UFV は消滅すると考えられている。また、溶媒中のイオンの効果を明確にするために、Cu<sup>2+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンを導入せずに、N<sub>2</sub> 内包 UFV の中心間距離を変化させながら分子動力学計算を行った。その結果、イオンを導入しなかった場合は、中心間距離を 11.5 nm としても凝集が見られなかった。これは、イオンによって UFV の凝集が促進されていることを示す。ここで、Cu<sup>2+</sup>イオンは水中で錯体構造をとっており、UFV に近づくと水分子が Cu<sup>2+</sup>イオンに配位することで UFV 表面の水分子の配列が乱れ、UFV における内圧と外圧の釣り合いが崩れるため、UFV が凝集しやすくなったと考えられる。このように、イオンが UFV の凝集を促進されるメカニズムを分子動力学法に基づき提示することに成功した。

#### (5) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

国内において、UFV を援用した研削や研磨加工プロセスの高効率化に関する研究が行われており、特に UFV に内包する活性ガス種や添加物などが検討されている。また、従来の UFV に関するシミュレーションにおいては、基板上における UFV の吸着、成長、寿命といった基本的な性質に着目しており、基板の精密加工といった工学的な観点からは行われておらず、どのような UFV の導入環境が基板の研磨速度向上に寄与するかの知見が不足している。本研究は、UFV が化学機械研磨プロセスを高効率化するメカニズムを明らかにするため、UFV に内包されるガス種、溶媒環境などが、UFV の安定性に与える影響を検討しており、低スクラッチ・高平坦度の高品質な基板を得るための、高効率な CMP 手法の理論設計に寄与するものである。

#### (6) 今後の展望

低スクラッチ・高平坦度を満たす高品質な難加工材料基板を実現するためには、UFV の圧壊プロセス中に起こる「応力、流体、拡散」と「化学反応」のマルチフィジックス現象を解明することが重要である。これまでは、UFV の導入条件に着目して研究を行ってきたが、砥粒や研磨する基板の組成が UFV の特性に与える影響を解明可能なシミュレーションの開発を引き続き推進する。そこで、スーパーコンピュータの活用や並列化効率の向上など計算手法の高度化を行い、数千万原子規模の UFV の反応分子動力学シミュレーションを実現することで、高品質な基板を得るための最適な UFV 導入条件の理論的設計を可能とすることを目標とする。

- [1] 河口健太郎, 尾澤伸樹他, トライボロジスト, 59, 780-786 (2014).
- [2] K. Kawaguchi, N. Ozawa, et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 11830-11841, (2016).
- [3] K. Kawaguchi, N. Ozawa, et. al, Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 4075-4084 (2021).
- [4] K. Kawaguchi, N. Ozawa, et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 41231-41237 (2021).
- [5] 尾澤伸樹他, 砥粒学会誌, 65, 463-466 (2021).
- [6] A.C.T. van Duin, et. al, J. Phys. Chem. A 105, 9396-9409 (2001).
- [7] K. Yasui, et. al, Langmuir 32, 11101 (2016).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kentaro Kawaguchi, Yang Wang, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, and Momoji Kubo	4. 巻 13
2. 論文標題 Atom-by-Atom and Sheet-by-Sheet Chemical Mechanical Polishing of Diamond Assisted by OH Radicals: A Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 41231 ~ 41237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c09468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 尾澤伸樹, 木村颯太, 久保百司	4. 巻 65
2. 論文標題 ウルトラファインバブルを活用した化学機械研磨プロセスの 反応分子動力学シミュレーション	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society for Abrasive Technology	6. 最初と最後の頁 463-466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kentaro Kawaguchi, Yang Wang, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, and Momoji Kubo	4. 巻 23
2. 論文標題 Cooperative roles of chemical reactions and mechanical friction in chemical mechanical polishing of gallium nitride assisted by OH radicals: tight-binding quantum chemical molecular dynamics simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 4075-4084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP05826B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 尾澤伸樹, 木村颯太, 久保百司
2. 発表標題 ウルトラファインバブルの圧壊による窒化物半導体基板の酸化促進プロセス : 反応力場分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 反応分子動力学法に基づくウルトラファインパブルが窒化物半導体基板の CMPプロセスに与える影響の検討
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------