

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820029

研究課題名(和文) 計算科学シミュレーションを活用した化学機械研磨用スラリーの理論的設計

研究課題名(英文) Theoretical Design of Slurry for Chemical Mechanical Polishing by Computational Simulation

研究代表者

尾澤 伸樹 (Nobuki, Ozawa)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60437366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスの化学機械研磨に用いられる酸化セリウムの使用量低減に貢献するため、酸化セリウム砥粒に対する新規代替砥粒及び代替砥粒を水に溶かしたスラリーの研磨性能を向上させる分散剤の計算科学シミュレーションを活用した設計手法の確立を目標とした。TiO₂(110)上におけるCeO₂クラスターの電子状態を第一原理計算で計算した結果、バルク状態のCeO₂と比較して低価数となることが明らかにされた。これはガラスに対してより高い化学反応活性を有することを示す。また、ポリアクリル酸といった分散剤及びLa固溶CeO₂やSrFeO₃砥粒が溶解したスラリー中における分散状態の分子動力学シミュレーションに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to decrease usage amount of CeO₂ for chemical mechanical polishing (CMP) of a glass substrate, theoretical design of an alternative abrasive grain for a CeO₂ abrasive grain and dispersing that improves the performance of the slurry with the abrasive grain is aimed to be established by computational simulation method. The first-principles calculation result shows that a CeO₂ cluster on TiO₂(110) takes a lower charge value of Ce atoms than a CeO₂ bulk. This implies the increase in the reactivity for glass substrate of the Ce atoms. The potential parameters between beads of the abrasive grains (La-doped CeO₂ and SrFeO₃), water molecule, and polymer molecules (polyacrylic acid and polyvinylpyrrolidone) for coarse-grained molecular dynamics simulation are determined by first-principles calculation. Moreover, dispersion simulation of the abrasive grain and polymer in the slurry by coarse-grained molecular dynamics method are performed.

研究分野：計算科学シミュレーション

キーワード：化学機械研磨 第一原理計算 分子動力学法 量子化学 メカノケミカル反応

1. 研究開始当初の背景

身の回りの電子機器におけるフラットパネルディスプレイ及びハードディスクドライブの円盤部にはガラス材料が用いられており、原子レベルの高い平坦性及びキズ・汚れ等の無い無欠陥性が求められている。そこで、高い平坦性・無欠陥性を実現するために、酸化セリウム(CeO_2)砥粒を水に溶かしたスラリーによる研磨が行われている。しかし、セリウムは日本国内で採掘されていない希少金属であり、その供給は海外からの輸入のみに依存している。また、海外でもごく一部の地域に偏在しているため、安定供給が難しい問題がある。そのため、ガラス研磨用の CeO_2 砥粒に対する代替砥粒の開発及び使用量の低減が強く求められている。そのためには、 CeO_2 砥粒によるガラスの研磨メカニズムを詳細に理解することで、代替砥粒を理論的に設計する必要がある。ここで、 CeO_2 砥粒によるガラスの研磨プロセスは、化学的作用が研磨の機械的作用を促進する化学機械研磨(CMP)と経験的に考えられてきた。よって、 CeO_2 砥粒によるガラスの研磨メカニズムを解明するためには、化学反応を考慮しながら、ガラスが砥粒によって研磨されるダイナミクスを明らかにする必要があるが、これまでの実験研究では解明できなかった。そこで、計算科学に基づくシミュレーション手法を活用することで、 CeO_2 砥粒によってガラス表面と水分子の化学反応が触媒的に加速され、ガラス表面が軟らかくなるという CMP メカニズムを世界に先駆けて解明した(図1)。また、実際のガラスの研磨には砥粒と砥粒の研磨性能を向上させるための分散剤を水に溶かしたスラリーが用いられている。しかし、分散剤を添加しても必ずしも研磨性能が向上するわけではなく、スラリーがガラスに対して高い研磨性能を示すためには、砥粒が高い活性を持つことに加えて、スラリー中の砥粒の研磨性能を失うことなく分散させることも重要であることが実験的に知られている。そこで、砥粒の研磨性能を劣化することなく分散させる「研磨用スラリーのための分散剤」を理論的に設計できれば、更なる CeO_2 砥粒の使用量低減に貢献できる。

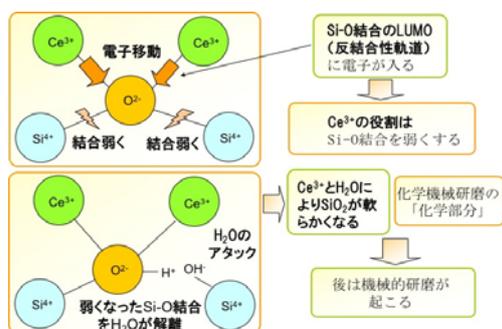


図1 これまでに提案した CeO_2 砥粒に夜ガラス表面の CMP メカニズム [引用文献①]

2. 研究の目的

前述の背景及びこれまでの研究成果をもとに、ガラス研磨における CeO_2 砥粒使用量低減に貢献するため、Ce をできるだけ使用しない代替砥粒の理論的設計を行う。そして、これまで確立した第一原理計算に基づくシミュレーション手法を用いて、そのガラス研磨性能を検討する。また、高い研磨性能を有するスラリーの理論的設計のための分子動力学法に基づくシミュレーション技術を確立し、それぞれの代替砥粒に対して高い研磨性能を示す分散剤の理論的に基づく設計を可能とすることを目標とする。

3. 研究の方法

酸化セリウム砥粒に対するガラス研磨用の代替砥粒スラリーを理論的に提案するため、計算科学シミュレーション手法を用いて、ガラスに対して高い化学反応活性を有する砥粒構造と、その砥粒の研磨性能を向上させる分散剤を検討する。最初に、これまでに提案した代替砥粒の設計指針に基づいて新規代替砥粒材料の理論的設計を行う。そして、第一原理計算コード DMol³ を用いて砥粒モデルの電子状態を計算し、ガラスに対する研磨性能を検討する。また、高い研磨性能を有するスラリーの理論的設計のため、粗視化分子動力学コード mesocite によって分散剤である高分子と砥粒の分散シミュレーションを行い、分散状態を解析する。ここでは、砥粒と分散剤間の相互作用パラメータを、第一原理計算に基づいて決定する。そして、砥粒の化学反応活性を劣化させることなく砥粒を効率良く分散させる分散剤を検討する。

4. 研究成果

(1) TiO_2 担体が CeO_2 クラスターの化学反応活性に与える影響の検討

近年、光触媒の分野で CeO_2 クラスターを TiO_2 上に担持したナノ粒子が開発されており、 TiO_2 上に担持することで CeO_2 の電子状態が大きく変化することが実験的に明らかにされている。そこで、 CeO_2 の使用量低減に貢献する代替砥粒を理論的に検討するため、アナターゼ型の $\text{TiO}_2(001)$ 上に担持された CeO_2 ナノクラスターの電子状態を第一原理計算によって計算し、ガラス表面に対する活性について検討した。最初に、 $\text{TiO}_2(001)$ 上に、39 原子相当の CeO_2 クラスターを配置し、構造最適化を行った(図2)。その結果、 CeO_2 クラスターにおける Ce 原子の電荷は 1.46 e となった。一方で、 CeO_2 バルク中の 4 価の Ce 原子は 1.71 e の電荷となる。これは、 $\text{TiO}_2(110)$ 上の CeO_2 クラスター中の Ce 原子はさらに低い価数をとることを示す。これまでの研究から、ガラス CMP を効率よく進めるためには、 CeO_2 砥粒からの電子供与によってガラスの結合を弱めることが重要であり、また砥粒表面上の Ce 原子が低価数状態であることが必要であることを提案している[引用文献①]。

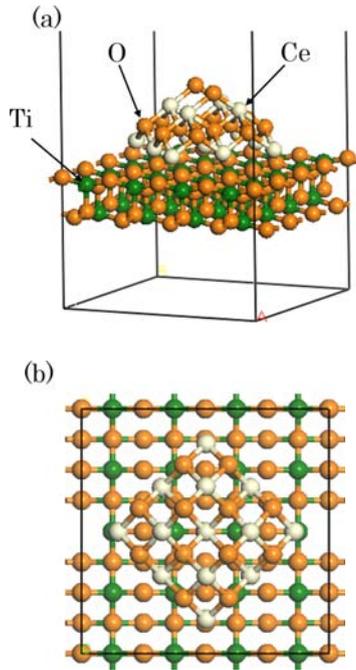


図2 TiO₂(001)上に担持された39原子で構成されるCeO₂ナノクラスターの(a)全体図と(b)上から見た図。

つまり、TiO₂(001)上に担持されたCeO₂ナノクラスターは、ガラスに対して電子供与が可能であることが明らかにされた。

次に、TiO₂担体への添加物がCeO₂クラスターの化学反応活性に与える影響を検討するため、酸素原子をF原子に置換したTiO₂(001)上に担持されたCeO₂クラスターの電荷を計算した。その結果、F原子近くのCe原子の電荷が1.46 eから1.35 eと減少した。これは、TiO₂(001)上におけるCeO₂クラスターのCe原子が、F添加によってさらに低価数状態に変化することを示す。このように、TiO₂担体へのF添加によって、担持されたCeO₂クラスターのガラスに対する研磨性能が向上することが示唆された。

(2) 砥粒と分散剤間におけるポテンシャルパラメータの決定

ガラスCMP用スラリーにおける分散状態を明らかにするための粗視化分子動力学法シミュレーションを行うため、粗視化した砥粒、水、分散剤の間のポテンシャルパラメータを第一原理計算を活用して決定した。ここでは、砥粒として40%のLaが固溶したCeO₂であ

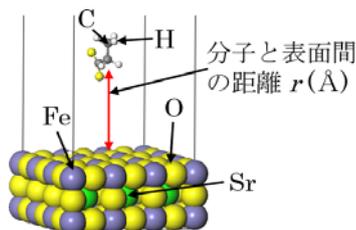


図3 (a) SrFeO₃(001)上におけるアクリル酸の吸着モデル。

表1 粗視化された砥粒と、砥粒、分散剤、水間におけるMorseポテンシャルパラメータ。

	α	D (kcal/mol)	r (Å)
Ce _{0.6} La _{0.4} O _{1.8}			
Ce _{0.6} La _{0.4} O _{1.8}	30.89	30.43	2.67
PAA	19.14	15.03	2.73
PVP	9.49	8.52	2.73
H ₂ O	23.05	13.38	2.79
SrFeO ₃			
SrFeO ₃	8.35	227.81	2.05
PAA	8.09	11.74	2.09
PVP	7.32	9.58	2.10
H ₂ O	7.70	14.62	2.10

るCe_{0.6}La_{0.4}O_{1.8}及び高い研磨性能を有する代替砥粒候補であるSrFeO₃、分散剤としてよく使われているポリアクリル酸(PAA)及びポリビニルピロリドン(PVP)について計算を行った。粗視化されたSrFeO₃とPAAのビーズ間のパラメータを決定するため、SrFeO₃(001)とアクリル酸分子間の距離 r に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算した(図3)。そして、得られたポテンシャル曲線をMorseポテンシャル E にフィッティングすることでパラメータを決定した。

$$E = D_0 \left[\exp \left(-0.5\alpha \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right)^2 - 2 \exp \left(-0.5\alpha \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right) \right] \quad (i)$$

α はポテンシャルの広がり、 D_0 はポテンシャルの深さ、 r_0 は平衡結合距離を表す。PAA、PVP、水分子間の相互作用は、調和ポテンシャル及びLennard-Jonesポテンシャルで表し、第一原理計算に基づいてポテンシャルのパラメータを決定した。

(3) 粗視化分子動力学法によるスラリーにおける分散シミュレーション

高い研磨性能を有するスラリーの理論的設計に貢献するシミュレーション技術を確認することを目標として、CeO₂及びSrFeO₃砥粒とPAA及びPVPが水に溶解したスラリーモデルにおける粗視化分子動力学法シミュレーションを行った(図4)。図5はSrFeO₃砥粒とポリアクリル酸が含まれるスラリーにおけるシミュレーションの時間変化を示す。図5(a)が示すように、水のみ環境ではSrFeO₃砥粒の凝集が見られた。また、Ce_{0.6}La_{0.4}O_{1.8}砥

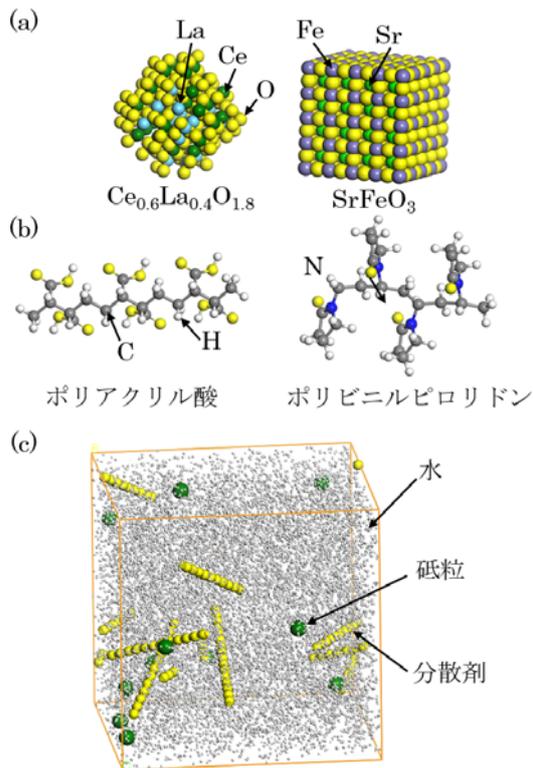


図4 粗視化前の(a) La 固溶 CeO_2 及び SrFeO_3 砥粒モデルと(b) 分散剤であるポリアクリル酸及びポリビニルピロリドンの構造。(c) 砥粒と分散剤が溶解したスラリーの粗視化モデル。

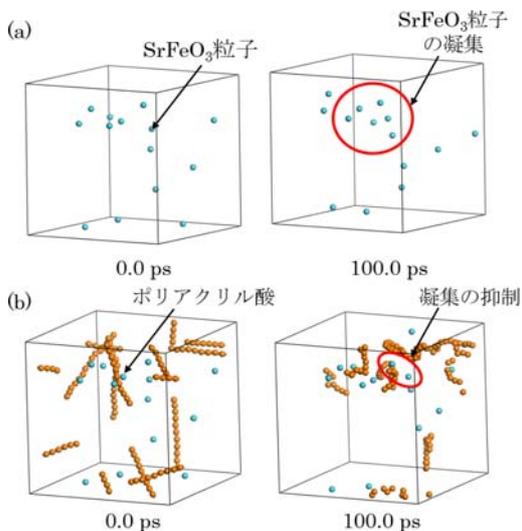


図5 (a) 水環境及び(b) ポリアクリル酸が溶解した水環境における SrFeO_3 砥粒の分散シミュレーション。水は非表示にしている。

粒の場合も同様に凝集が見られた。砥粒を表すビーズの動径分布関数を、 SrFeO_3 砥粒の及び $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ 砥粒を表すビーズの動径分布関数を比較した結果、 SrFeO_3 砥粒の方がより凝集していることが明らかにされた。この凝集の違いは、表1で示すように SrFeO_3 砥粒間の引力的な相互作用が $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ 砥粒より強いためである。一方、PAAが溶解した水

環境では、砥粒にPAAが吸着し、砥粒間の凝集を抑制した(図5(b))。また、PVPを用いたシミュレーションでも同様の現象が確認された。これは、分散剤であるPAA及びPVPが砥粒に吸着することによって、砥粒間の引力的な相互作用が働かなくなり、砥粒の分散性が向上することが理解された。このような研磨スラリー中における砥粒の分散プロセスは実験的にも多く指摘されている。このように、砥粒の研磨性能を劣化することなく分散させる研磨用スラリーのための分散剤を理論的に設計するためのシミュレーションに成功した。

<引用文献>

- ① 尾澤伸樹、中村美穂、久保百司、精密工学会誌、78、2012、941-946

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2件)

- ① K. Kawaguchi, H. Ito, T. Kuwahara, Y. Higuchi, N. Ozawa, and M. Kubo, Atomistic Mechanisms of Chemical Mechanical Polishing of a Cu Surface in Aqueous H_2O_2 : Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 査読有, 8, 2016, 11830-11841
DOI: 10.1021/acsami.5b11910
- ② 河口健太郎、會澤豪大、樋口祐次、尾澤伸樹、久保百司、量子分子動力学シミュレーションによる難加工材料の化学機械研磨メカニズムの解明、トライボロジスト、査読有、59、2014、780-786
DOI: 10.18914/tribologist.59.12_780

[学会発表] (計 2件)

- ① 尾澤伸樹、周康、河口健太郎、樋口祐次、久保百司、精密工学会 2015 年度春季大会、分子動力学法による使用済みガラス研磨用セラミックス砥粒の再生シミュレーション、2015 年 3 月 19 日、東洋大学白川キャンパス(東京都文京区)
- ② 尾澤伸樹、會澤豪大、河口健太郎、樋口祐次、久保百司、計算科学シミュレーションによるシリカ砥粒を用いた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の化学機械研磨プロセスの検討、2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会、2014 年 9 月 16 日、鳥取大学鳥取キャンパス(鳥取県鳥取市)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
尾澤 伸樹 (OZAWA, NOBUKI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：60437366