



イオン交換膜を活用したIPA中のシリカナノ微粒子の除去機構解明とその技術を応用した電子産業向け薬液フィルター事業の検討

藤村, 侑

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2023-03-25

(Date of Publication)

2024-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8680号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482428>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

イオン交換膜を活用した IPA 中のシリカナノ微粒子の

除去機構解明とその技術を応用した電子産業向け

薬液フィルター事業の検討

2023 年 1 月

神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

藤村 侑

第 1 章 序論	5
1.1 研究の背景	5
1.1.1 半導体の微細化トレンド.....	5
1.1.2 微細化構造洗浄の課題	7
1.1.3 微細構造洗浄の取り組み：IPA による洗浄と課題	10
1.2 微粒子除去技術	13
1.2.1 超純水製造システム	13
1.2.2 超純水中における微粒子除去の取り組み	17
1.2.3 溶媒中の微粒子除去の展望	19
1.3 本研究の目的	20
第 2 章 アニオン交換膜を用いた水/IPA 混合溶媒中の SNP 除去機構の解明 ...	23
2.1 緒言	23
2.2 実験方法とシミュレーションモデル	25
2.2.1 水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験とゼータ電位測定	25
2.2.1.1 水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験	25
2.2.1.2 水/IPA 混合溶液中のアニオン交換膜と SNP のゼータ電位測定	26
2.2.2 分子動力学シミュレーションを活用した対イオン拡散性評価.....	27
2.2.2.1 膜モデル.....	29
2.2.2.2 水/IPA 混合溶媒中の Cl ⁻ イオン拡散性評価モデル	31
2.2.3 密度汎関数理論に基づくシミュレーションを活用した膜モデルのエネルギー計算	33

2.3	結果と考察	37
2.3.1	水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験とゼータ電位測定	37
2.3.2	分子動力学シミュレーション：水/IPA 混合溶媒中の Cl ⁻ イオン拡散性評価..	40
2.3.3	密度汎関数シミュレーション：ゼータ電位反転現象の考察	44
2.4	結言	48
第 3 章	グラフト鎖を有するカチオン交換膜による IPA 中の SNP 除去機構の解明	49
3.1	緒言	49
3.2	実験、分析、シミュレーション手法	51
3.2.1	IPA 中における SNP 除去試験	51
3.2.2	IPA 中におけるゼータ電位測定	52
3.2.3	IPA 中における AFM によるフォースカーブ測定	52
3.2.4	分子動力学シミュレーション	54
3.2.4.1	膜モデル	55
3.2.4.2	Na ⁺ イオン拡散性評価モデル	57
3.3	結果と考察	59
3.3.1	アニオン交換膜とカチオン交換膜の除去性能の違い	59
3.3.2	分子動力学シミュレーション：Na ⁺ イオン拡散性評価	61
3.3.3	AFM によるフォースカーブ測定：グラフト鎖による脱離防止の効果	63
3.4	結言	66
第 4 章	事業化に向けた戦略の構築	67

4.1 IPA 中の微粒子除去の課題と顧客ニーズ	67
4.2 イノベーションアイデア	69
4.2.1 技術的課題の整理	69
4.2.1.1 有機溶媒中における除去機構解明の難しさ	69
4.2.1.2 従来のサイズ排除による微粒子除去フィルターの限界	70
4.2.2 イノベーションアイデアとアプローチ	70
4.2.2.1 アプローチ①：実験・分析・計算の3方向からの機構解明への取り組み	72
4.2.2.2 アプローチ②：サイズ排除以外による新たなコンセプトの微粒子除去フィルタ ーの検討	72
4.2.2.3 アプローチ③：分析・計算シミュレーションを活用した機構解明のスキームの 確立	73
4.3 環境分析	75
4.3.1 外部環境分析：PEST 分析	75
4.3.1.1 政治的要因	76
4.3.1.2 経済的要因	76
4.3.1.3 社会的要因	76
4.3.1.4 技術的要因	77
4.3.1.5 戦略の方向性.....	77
4.3.2 外部環境分析：5Forces 分析	77
4.3.2.1 競合状況.....	78
4.3.2.2 新規参入の脅威.....	78
4.3.2.3 買い手の交渉力	79
4.3.2.4 代替品の脅威.....	80

4.3.2.5 売り手の交渉力	80
4.3.2.6 戦略の方向性	80
4.4 知財戦略	82
4.4.1 本事業戦略における知財の位置付けと方向性	82
4.4.2 対応済みの知財	82
4.4.2.1 膜構造およびフィルター構造に関する特許	83
4.4.2.2 有機溶媒中の不純物除去ユニットに関する特許	83
4.5 結論	85
第5章 結言	87
投稿論文	91
学会発表	91
参考文献	92
謝辞	101

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 半導体の微細化トレンド

半導体は近年の AI 技術の台頭に伴って、より高い性能と省電力化を求められるようになってきた。そうしたニーズを満たすために、半導体は用いられる材料はアップデートされ、集積度を向上させるために、微細化が進み、非常に複雑な構造へと進化してきた。図 1-1 には、半導体研究機関の CoE である、IMEC から発表された、半導体微細加工技術の今後の展望を示している。

半導体業界の発展の歴史を示す際に、必ず用いられるのが「ムーアの法則」である [1]。ムーアの法則は、Intel のゴードン・ムーア氏が 1965 年に発表した論文で示された経験則で、集積回路 1 個あたりの部品数（トランジスタ数）は、毎年 2 倍に増えていくというものである。この法則が拠り所となって、半導体産業は技術開発に注力し、産業全体をけん引し、発展し続けてきた。近年では、このムーアの法則が崩れ始め、これ以上集積度をあげることはコストと見合わない指摘され始めているが [2]、チップ構造の 2 次元から 3 次元構造への転換 [3] [4] や、EUV リソグラフィ技術 [5] による、より細かな微細加工技術の進化により、まだ延命措置がなされている。図 1-2 にロジック/ファウンドリ各社の微細化プロセスのロードマップを示す。このことから分かるように、微細化のトレンドはまだ続いており、各社鋭意取り組んでいる。このトレンドは鈍化する可能性もあるが、基板として用いられるシリコンの代替材料がまだ開発段階であることもあり、しばらくはこの状況が継続されることが予想される。

Semiconductor Technology Landscape

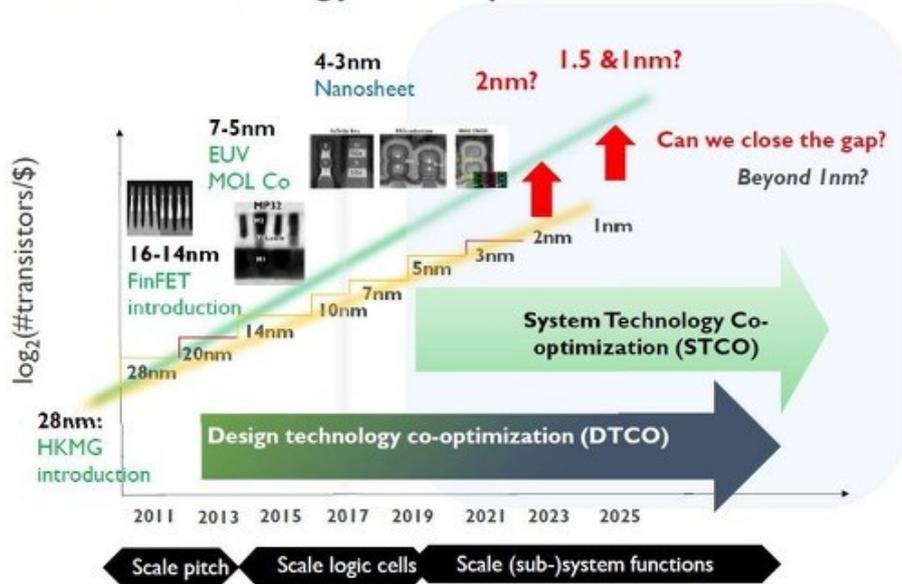


図 1-1 : 半導体の微細化技術の今後の展望 [2]

Logic/Foundry Process Roadmaps (for Volume Production)

	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Intel	14nm+	10nm (limited) 14nm++		10nm	10nm+	10nm++	7nm EUV
Samsung	10nm		8nm	7nm EUV 6nm EUV	18nm FDSOI 5nm	4nm	3nm GAA
TSMC	10nm	7nm 12nm		7nm+ EUV	5nm 6nm	5nm+	4nm 3nm
GlobalFoundries			22nm FDSOI 12nm finFET		12nm FDSOI	22nm+ FDSOI	12nm+ finFET
SMIC				14nm finFET	12nm finFET		8-10nm finFET
UMC		14nm finFET			22nm planar		

Note: What defines a process "generation" and the start of "volume" production varies from company to company, and may be influenced by marketing embellishments, so these points of transition should only be seen as very general guidelines.

Sources: Companies, conference reports, IC Insights

図 1-2 : ロジック/ファウンドリ各社の微細化プロセスロードマップ [6]

1.1.2 微細化構造洗浄の課題

このように複雑化した半導体構造における製造プロセスでは、非常に多くの加工プロセスを経て1つの製品が製造される。図 1-3 には、半導体製造プロセスの一例を示している。基板上にフォトレジストを蒸着させ、決められたパターンに沿って、フォトレジストへ UV を照射する。その後、フォトレジストを除去し、配線のための金属を薄く蒸着し、余分な金属を、化学的機械研磨（Chemical Mechanical Polishing、CMP）によって除去する。基本的なフローは以上の通りであり、より半導体の性能を向上させ、省スペース・省電力を達成するために設計された、複雑な構造に合わせて基本フローを繰り返して行く。様々な複雑な構造は、半導体メーカー各社の技術者が、より最適な構造を検討して、考案している。近年では、次世代トランジスタ構造として、GAA（Gate-all-around）が採用され始めており、さらに複雑な構造へと進化している。GAA は名前の通り、チャンネルを可能な限り全方向からゲートで囲むことでリーク電流を抑制し、さらなる小型化トランジスタへ進化させることができる技術であるが、ナノワイヤー構造やナノシート構造が必要となるため、半導体はより微細な構造が求められる。

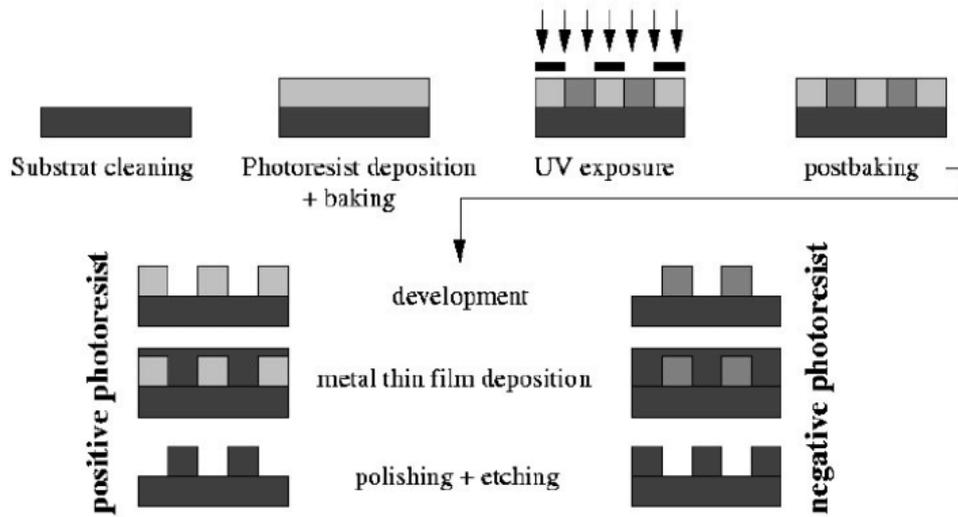


図 1-3 : 半導体製造プロセスの一例 [7]

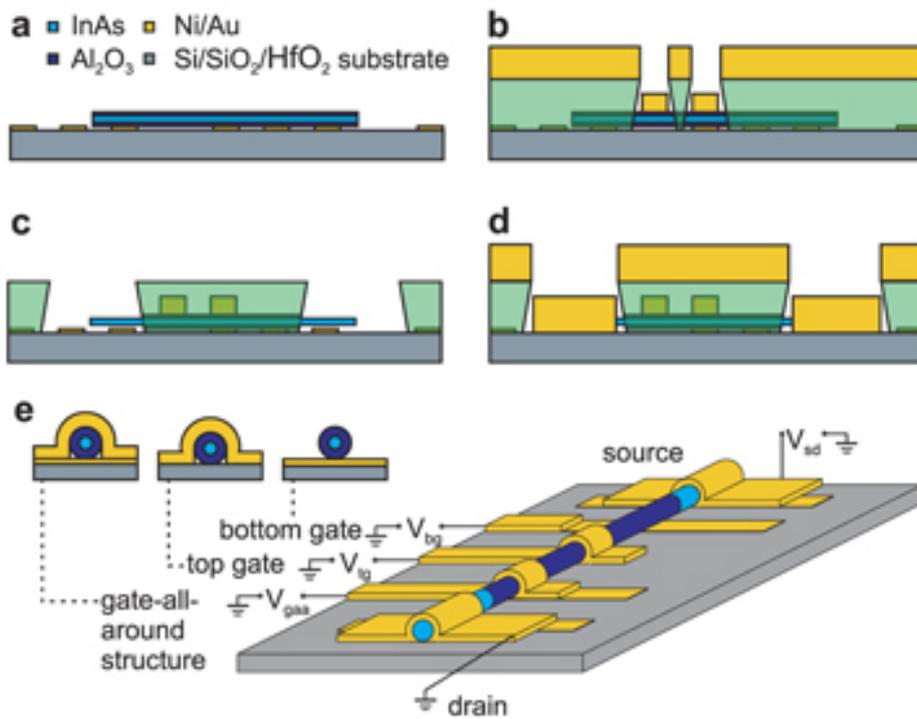


図 1-4 : Gate-all-around 構造の例 [8]

図 1-3 に示したように、半導体製造プロセスにおいては、多くの工程があり、蒸着やエッチングなどの工程を行った後に、必ずウエットプロセスによる処理をする必要となる。それは、蒸着やエッチング工程によって生じたゴミや残渣を取り除くことや、不必要なフォトレジストを除去するためである。特に、微細構造に残った残渣を取り除くことは、製品の歩留まり向上につながるため、非常に重要かつ必要不可欠なプロセスである。

このようなウエットプロセスは、微細化がまだ進んでおらず、線幅が μm オーダーの時代においては、超純水による洗浄で十分であった。しかし、これまで示した微細化のトレンドに乗った、数 nm の加工線幅を有する半導体素子の洗浄において、表面張力の大きな超純水を用いると、これまでのように表面の洗浄を行うことはできない。提供される超純水の清浄度は十分であっても、水の表面張力によるパターン倒壊が発生してしまい、歩留まりの低下を引き起こしてしまう。(図 1-5) また、高い表面張力は、微細な溝や穴の内への水の侵入を妨げるため、そもそも超純水ではその内部を洗浄することができない。(図 1-6)

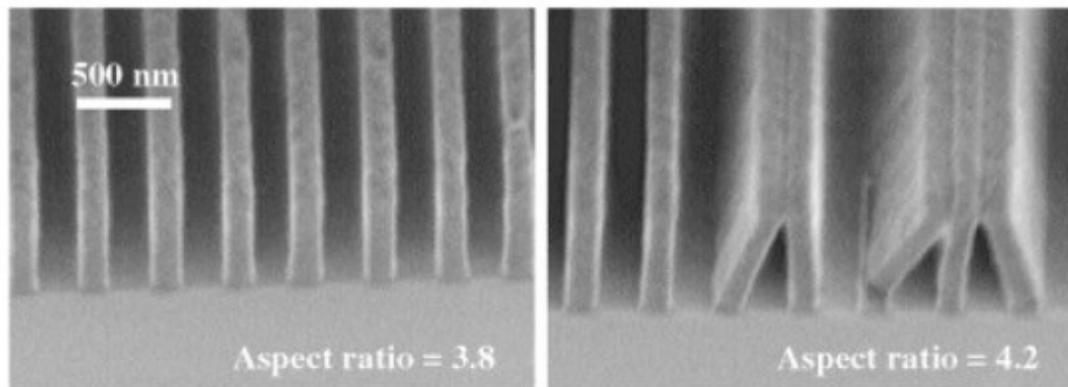


図 1-5 : アスペクト比の高い微細構造のパターン倒壊 [9]

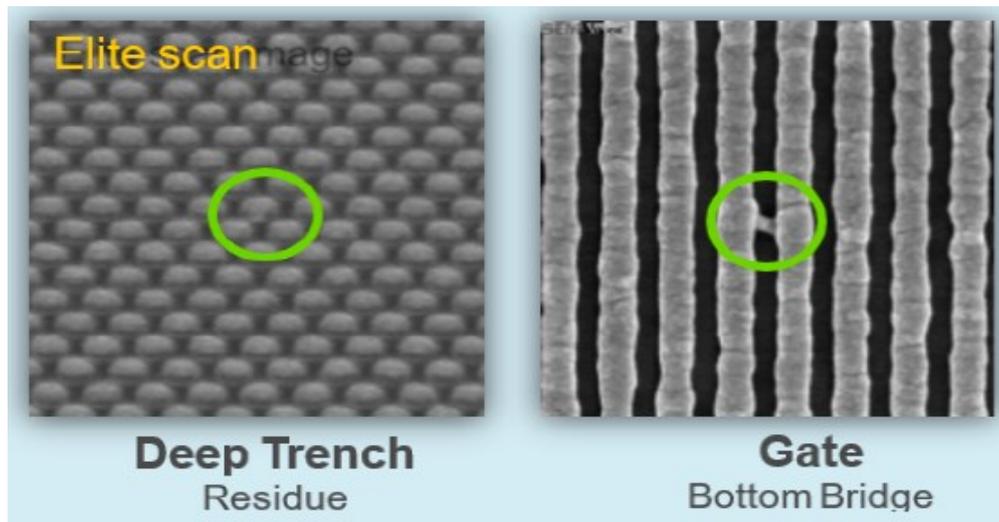


図 1-6 : 洗浄不足による微細部分の残渣 [10]

1.1.3 微細構造洗浄の取り組み : IPA による洗浄と課題

これまでに示したような微細構造を洗浄するために、これまで様々な取り組みが行われてきた。超純水を用いて洗浄する場合は、超音波を活用した洗浄方法 [11]や、基礎研究として、微細構造への水の浸入を ATR-FTIR を用いて明らかにする取り組み [12]などがある。超純水以外にも、理論上は表面張力を持たない超臨界流体を用いた洗浄方法 [13]や、最適な洗浄溶液と乾燥技術を駆使した手法 [14]などもある。

そうした中で、現在、微細構造の洗浄として用いられているのがイソプロピルアルコール (Isopropyl alcohol, IPA) である。IPA は水の約 1/3 程度の表面張力であるため、ウエハー上に加工した微細構造の深いトレンチやホールの中にまで浸入させて、製造プロセスで生じたゴミや残渣を除去することが可能である。例えば、1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl-trichlorosilane (FDTS)で超撥水加工を施したシリコン表面上において、水の接触角は 110° を示すが、IPA の場合、 $53 \pm 3^\circ$ まで減少させることができ、参考文献で示されているような、高さ $260 \pm 9\text{nm}$ 、直径 $40 \pm 3\text{nm}$ のピラー構造を有するナノ

構造体の内部まで IPA が侵入していることから、IPA は微細構造の洗浄に適している事が分かる [15]。

また、IPA はヒドロキシ基を有し、水素結合を形成することができるため、水との親和性が高い。そのため、IPA で微細構造を洗浄したあとに、超純水で追って洗浄することで、表面に残存する IPA を洗い流すことができる。IPA 単独で洗浄に用いることもあるが、水と混合させて洗浄に用いることや、より表面張力を下げるために、加熱した IPA を用いることもある [16]。

IPA が用いられている理由は他にも存在し、ウェット処理を施した後の乾燥工程において、窒素と IPA ガスを用いた乾燥方法を古くから用いていたこともあり、半導体産業で馴染みが深いことも関係している。

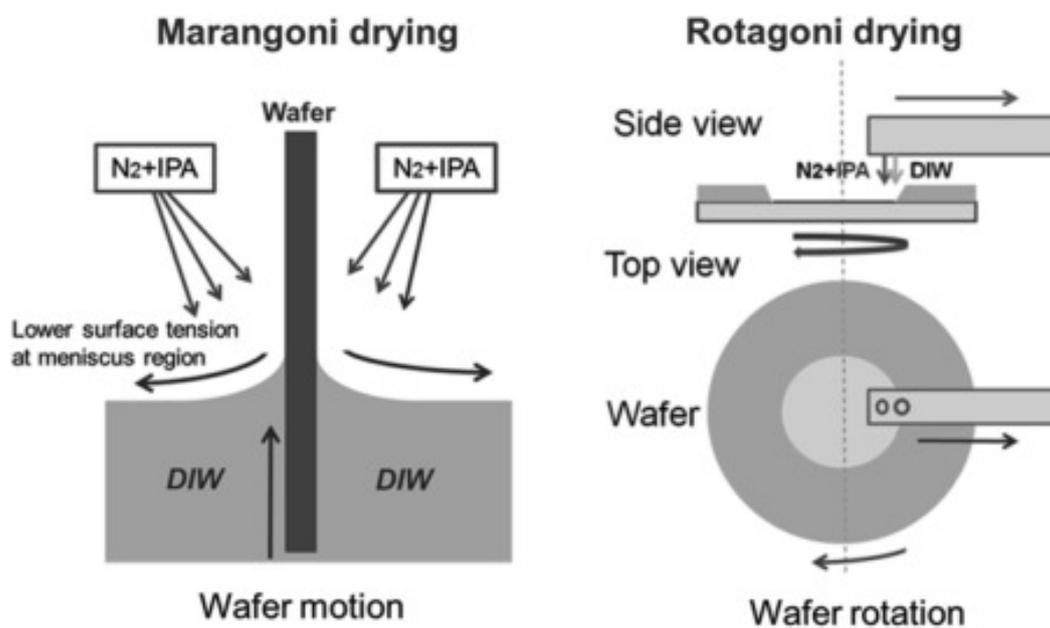


図 1-7 : ウェット処理後の乾燥工程例 [17]

以上のように、IPA は半導体製造プロセス中の様々な箇所で用いられており、今後も微細化トレンドが進むに伴って使用量も増えていくことが予想されている。しかしながら、半導体構造の急激な微細化によって、これまでは問題として顕在化しなかった IPA 中の微粒子に関する課題が生じて始めている。ウェハー洗浄に用いられる IPA 中に含まれる微粒子の問題は、国際的な半導体技術のロードマップを策定している IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) の歩留まりセクションにおいても、IPA 中の微粒子は重要項目として認知され始め、2018 年から取り上げられるようになった。2018 年当初の内容 [18]では、50 nm の微粒子が対象であったが、2022 年度版 [19]には、20nm にまで微細化し、管理すべき微粒子数も、1 mL 中に 220 個から 30 個にまで減少している。ここ数年での急激な指標の変化からも、IPA 中の微粒子管理が歩留まりに非常に大きなインパクトを与えていることが分かる。対象となる微粒子は IRDS では指定していないが、超純水中の微粒子除去でも長年の課題となっているシリカ微粒子が、IPA においても同様に課題となることが予想されるため、本論文においても、シリカ微粒子に注目している。以上のように、IPA 中の微粒子管理が今後重要な技術の一つとなる可能性は大いにあり、それに伴い、IPA 中の微粒子を除去したいニーズが大きくなっている事が考えられる。

1.2 微粒子除去技術

1.1 節では、研究の背景を紹介したが、現在の半導体製造プロセスにおいて、IPA 中の微粒子が課題となっていることを示した。それを踏まえ、本節では微粒子除去に関するこれまでの取り組みについて紹介する。

1.2.1 超純水製造システム

私達が日常的に使用している「水」は、自然で循環している水を、浄水場で適切に処理した上で供給されている。そうした一般的な水には多くの不純物が含まれており、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの電解質の他に、有機物、シリカなどの微粒子も含まれている。これらの不純物は、我々が生活する上では特に問題にならないが、産業、特に半導体産業においては、極微量の不純物も、製品の歩留まりに大きな影響を与える。水中の不純物を徹底的に除去した水である超純水は、理論上の抵抗率である $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ にほとんど近いレベルまで、現在の半導体産業では求められている。超純水の製造は、図 1-8 に示すようなフローで処理される。

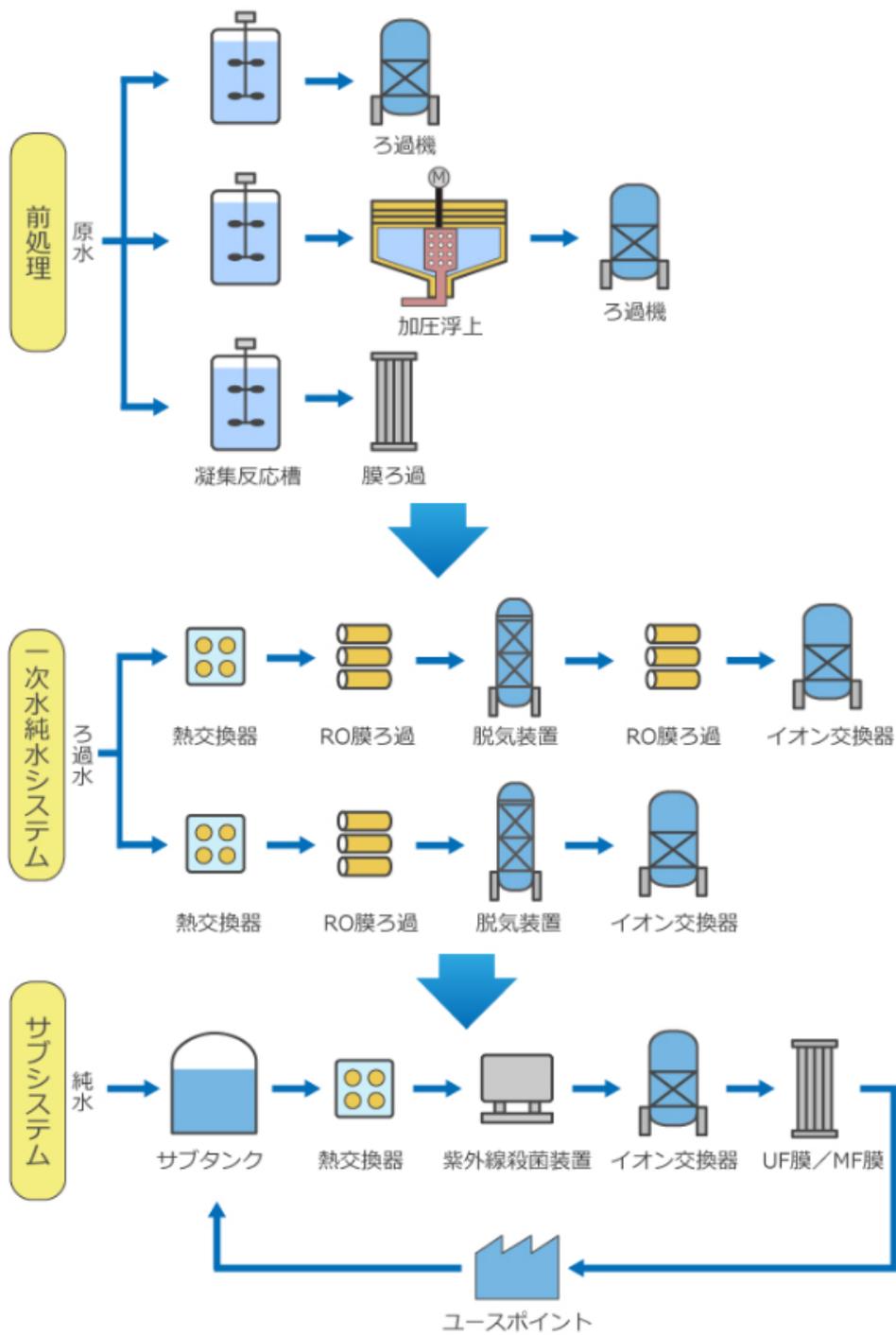


図 1-8 : 超純水製造プロセス例 [20]

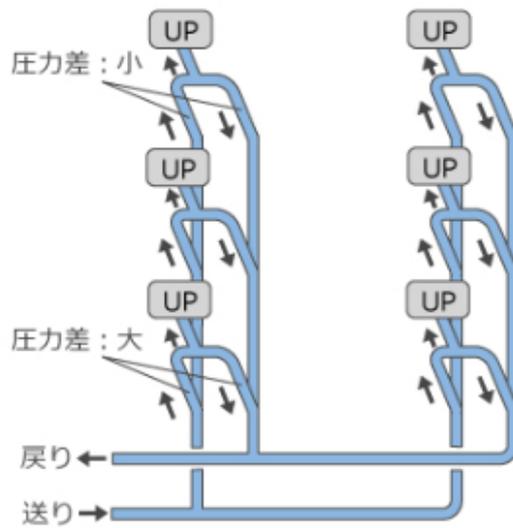
大まかには、市水や井水中に含まれる微粒子などを粗々に除去する「前処理工程」、前処理が終わった濾過水を RO 膜とイオン交換器で処理し、電解質（イオン種）、溶解している有機物、溶存ガス種、シリカ類の大部分を除去する「一次純水システム」、最後に一次純水システムで除去しきれなかった有機物やイオン種や、一次純水システムから溶出してきた不純物を除去し、ユースポイントへ供給する「サブシステム」の 3 段階で構築されている。サブシステムから送られ、ユースポイントで使用されなかった超純水は、再度サブシステムへ戻されて、一次純水として再度利用している。

サブシステムにおいては、超純水の供給品質を維持するために、配管の素材や供給する方法にも細心の注意を払う必要がある。サブシステムにおける超純水グレードの低下を引き起こす要因は、①配管材料からの溶出、②配管途中における滞留、③施工時の不純物の持ち込み、が挙げられる。①に関しては、多くの超純水供給業者が取り組んでおり、最適な素材を各社選定している。②を防止するために、リバーシターン方式による供給方法を採用している。この方法により、配管途中での滞留を防ぎながらも、どのユースポイントにおいても、同様の供給流量を確保することができる。

■ ユースポイントの水圧を一定に保つ工夫

従来の配管方式

分岐ごとに圧力差が変わってしまいます
(末端の分岐ほど水が流れにくくなります)



リバースリターン方式

分岐ごとに圧力差が変わりません(すべての分岐の流れやすさが同じになります)

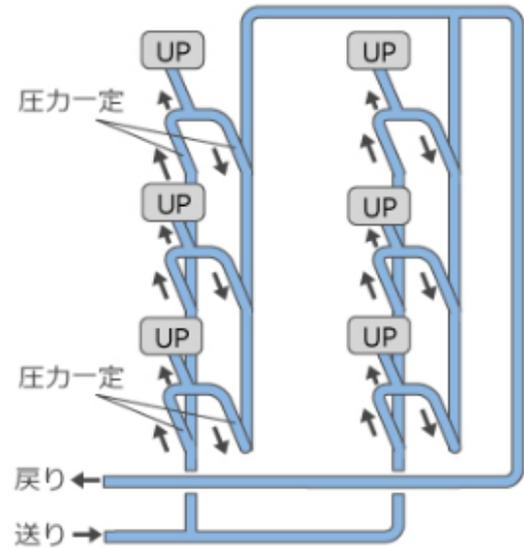


図 1-9 : 超純水の配管内の滞留を防ぐ供給方法 [20]

1.2.2 超純水中における微粒子除去の取り組み

1.2.1 項で示したサブシステムにおいて、超純水中の不純物のほぼ 100%を除去することは可能である。しかしながら、サブシステムからユースポイントまでの配管、および半導体洗浄機内において、再度汚染され、歩留まりを悪化させるケースが多くある。それは、半導体の微細化に伴って、求められる超純水のグレードが向上していることに起因している。最新の IRDS のデータでは、1 L の超純水中に、30 nm の微粒子が 50 個以下であることが推奨されている [19]。微細化構造を有するウエハーの洗浄には、更に清浄度を上げる必要があり、それを達成するために、半導体洗浄機の内部に「POU (Point of Use) フィルター」を設置している。半導体洗浄に用いる直前に濾過するため、最高の清浄度で超純水を洗浄に用いることができる。POU フィルターに用いられる膜は、図 1-10 に示した中で、UF～NF に相当するフィルターである。図 1-10 では、各膜種の孔径目安と操作圧力の一覧である。

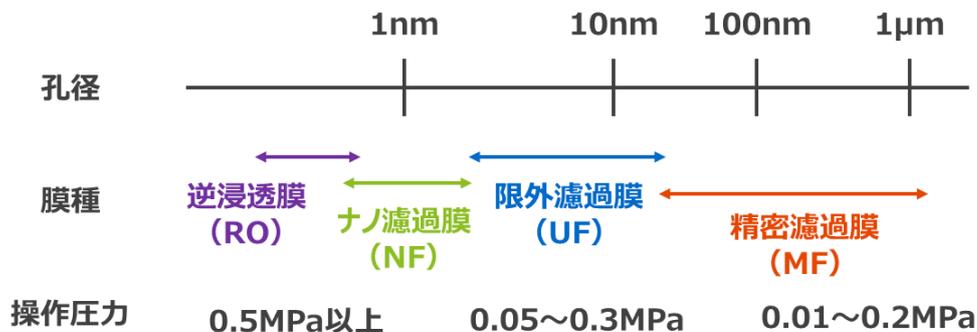


図 1-10：各膜種の孔径と操作圧力の一覧

この POU フィルターは、フィルターメーカー各社から提供されている。アメリカのポール・コーポレーションは、高性能濾過フィルターを提供するリーディングカンパニーであるが、半導体洗浄機メーカーおよび半導体メーカーに POU フィルターを提供している。ポール・コーポレーシ

ンのフィルターには、同社の特許であるウルチプリーツ構造が採用されており、不純物除去性能は下げることなく、必要な流量を確保できる独自技術を有している。

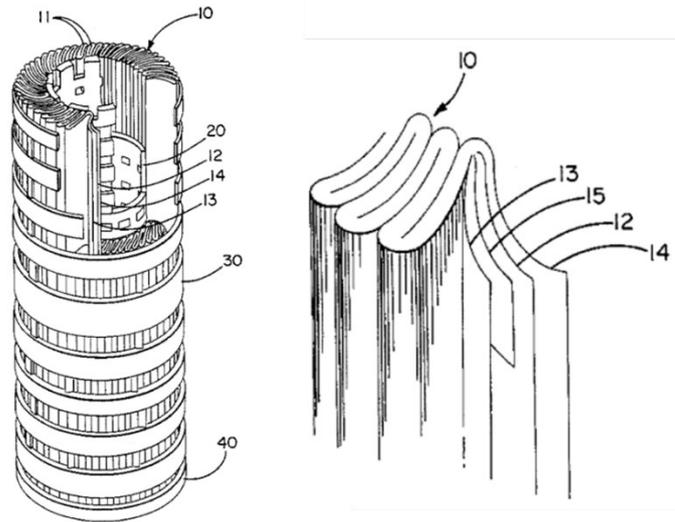


図 1-11 : ポール・コーポレーションのウルチプリーツ構造 [21]

1.2.3 溶媒中の微粒子除去の展望

これまでに、半導体産業で用いられる超純水の製造方法と、その微粒子除去方法と微細化に伴うトレンドについて紹介してきた。ここから分かるように、超純水中の微粒子除去に関する検討は、多くの研究者や企業が取り組んできたため、多くの知見を有している。除去機構についても多くのことが分かっており、最適なフィルターの構造についても多く検討されている。一方で、1.1.3 項で示した IPA については、同様の議論は殆どなされておらず、IPA 中の微粒子除去についての知見はもちろんであるが、IPA 中における不純物や微粒子の存在形態などに関する基礎データはほとんど見られない。

しかしながら、半導体洗浄機メーカーや半導体メーカーの、IPA 中の不純物を除去し、超純水グレードにまで引き上げるニーズは明らかであり、今後の半導体産業の発展には必要不可欠な技術である。

1.3 本研究の目的

本研究では、半導体製造プロセスの洗浄工程に用いられている IPA 中の不純物を、高効率に除去するフィルターを提供するために、IPA 中における不純物を除去する材や不純物の基礎データを取得し、それらの知見を基に、より効果的な除去材の開発に取り組んだ。このフィルターが提供されることにより、半導体産業の活性化とさらなる成長発展が見込まれると共に、新たな市場におけるビジネスチャンスがもたらされる。この目標に向けて、各章では以下の内容について考察し、検討を行った。

第 1 章

序論として、半導体産業の発展の歴史と微細化のトレンド、その微細化構造の洗浄の課題と解決に向けた取り組みについて紹介した。また、半導体産業で用いられている超純水の紹介と合わせて、洗浄溶液中の微粒子の除去に関する状況の違いを明確化し、IPA 中における微粒子除去の重要性とビジネス的なインパクトについて示した。

第 2 章

第 1 章で示した本研究の目的を達成するための第一ステップとして、アニオン交換膜を用いた水/IPA 混合溶媒中のシリカナノ微粒子 (Silica Nano Particle、SNP) の除去について、実験、分析、シミュレーションの観点から考察し、IPA 中における SNP やアニオン交換膜の物性や、IPA と水の比率の違いの影響について調査した。ここで得られた重要な知見として、水/IPA 混合溶媒において、IPA 比率が 70%を超えると、アニオン交換膜のゼータ電位が、水中における値から符号が逆転するが、SNP は水中と同じ符号を有する現象が確認された。その要因について、分子動力学シミュレーションおよび密度汎関数理論に基づ

いたシミュレーションから考察し、膜内部における対イオンの偏りによる影響が大きいことが示唆された。

第3章

第2章に続いて、第1章で示した本研究の目的を達成するための第二ステップとして、IPA中におけるSNPの除去率を更に高める検討を行った。具体的には、第2章で得られたデータを活用し、カチオン交換膜によるSNPの除去を試みた。3種類のカチオン交換膜について除去性能を評価し、その中で、表面にグラフト鎖を有するAGC社製のCMVNが最も高い除去性能を示した。この除去機構の解明のために、第2章の内容と同様にゼータ電位分析と分子動力学シミュレーションを実施すると共に、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy、AFM）による、IPA中の膜表面とSNPの直接的な相互作用について評価、考察を行った。AFMの評価により、グラフト鎖は、一度吸着したSNPをテンタクル効果で強固に保持し、再脱離を抑制する効果があることが示された。

第4章

第1～3章で示した技術的ブレークスルーを基に、事業化に向けた戦略とその展開方法に関する概要を示した。具体的には、課題の有する課題を整理し、それを解決するためのイノベーションアイデアおよびそれを達成させるためのアプローチについて検討した。その中でも、そうした取り組みが、なぜ当社に適しているのかも示した。

示したイノベーションアイデアに関する環境を調査するために、外部環境分析（PEST分析、5Forces分析）と内部環境分析（戦略的フィット分析）を行い、戦略の方向性について示した。また、知財戦略について、当社の立ち位置も踏まえながら、積極的に取得する領域と取得を試みない領域に分割している。

第5章

全ての章の総括として、IPA 中における SNP の高効率除去を目的としたフィルター開発において必要な要素と、事業化に向けた取組みに関する考察をまとめた。

第2章 アニオン交換膜を用いた水/IPA 混合溶媒中

の SNP 除去機構の解明

2.1 緒言

第 1 章に示したように、微細化が進んでいる半導体の微細構造の洗浄には、表面張力が小さい IPA が多く用いられている。そうした中で、半導体洗浄プロセスにおいて、IPA は単独の洗浄だけではなく、最適な洗浄条件を得るために、IPA と超純水を組み合わせて使用される工程も多くなってきている [22] [23] [24]。水とアルコールの混合溶液を利用した場合の固体界面の挙動についても研究がなされているが、粒子と膜構造の相互作用が溶媒中の粒子除去機構に及ぼす影響についてはまだ明らかにされていない。さらに、溶媒種の影響により、膜および粒子表面の化学状態が電荷や配位に関して変化することが予想される。高分子表面に対して水分子や IPA 分子が及ぼす影響を評価するためにコンピュータシミュレーションが行われているが [25] [26]、表面状態変化を起こす膜と粒子表面の相互作用に焦点を当てた研究はほとんどない。

本研究では、水/IPA 混合溶液中における粒子除去について、実験、分析、シミュレーションの観点から検討した。除去試験においては、アニオン交換膜を用いた IPA/水溶液中の SNP 除去試験を実施し、水と IPA の混合比率が除去性能に及ぼす影響について調査した。また、アニオン交換膜の対イオンである Cl⁻イオンの影響についても、同様に評価した。

分析については、水/IPA 混合溶媒中におけるアニオン交換膜と粒子表面の有機溶媒ゼータ電位測定を行い、IPA 中における各種物質の物性の変化について評価を行った。こ

ここで得られた分析データを検証するために、溶液分子と対イオンがアニオン交換膜に及ぼす影響を、MD シミュレーションと DFT シミュレーションにより評価した。溶媒には IPA と水を様々な比率で混合した系でシミュレーションし、各比率における対イオンの挙動と、各溶媒分子や対イオンがアニオン交換膜のエネルギー構造にどのような影響を与えるかをシミュレートした。

2.2 実験方法とシミュレーションモデル

2.2.1 水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験とゼータ電位測定

2.2.1.1 水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験

本章における SNP の吸着・除去試験は、アニオン交換膜を用いて行った。アニオン交換膜には、株式会社アストムの Neosepta AHA を使用し、実施する試験の溶液の水/IPA の溶液に 1 日以上浸漬させることで、イオン交換膜に含まれる水分と溶媒を置換した。使用したモデル粒子は、Micromod Partikeltechnologie 社製の sicastar® で、30nm のサイズを用いた。このモデル微粒子における分子量のばらつきを示す指標である分子量分散度 (Poly Dispersity Indices、PDI) は 0.2 以下であった。SNP の濃度は、10ppm として調整し、100 cm² のアニオン交換膜を 2.5 cm² カットして、準備した 10ppm の SNP を含む溶液に浸し、振盪攪拌して、溶液とカットしたアニオン交換膜を十分に接触させた。振盪攪拌の時間は、30 分、1 日、2 日、3 日とした。

振盪攪拌を行った後、アニオン交換膜を取り出し、溶液中に残った SNP の濃度を算出するために、炭酸ナトリウムを用いた加熱溶解-モリブデンブルー吸光光度法により、全シリカ濃度を分析した。IPA を含んだ溶液はそのまま測定することはできないため、IPA 溶液を加熱して蒸発乾固させたのち、JIS K0101 44.3.1 の試験方法に則って、測定を行った。各溶液における吸着除去率は、式 1 により算出した。

$$\text{Removal ratio [\%]} = \frac{(C_{\text{SNP before test}}) - (C_{\text{SNP after test}})}{(C_{\text{SNP before test}})} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

また、アニオン交換膜の対イオンである Cl⁻イオンが除去率に及ぼす影響を評価するために、IPA が 0% の比率、つまり水を溶媒とした場合において、1 日攪拌した後に塩化ナトリ

ウムを溶液に 10ppm、もしくは 100ppm になるように添加する試験も合わせて実施し、塩化ナトリウムを添加していない系と SNP 除去率の比較を行った。

2.2.1.2 水/IPA 混合溶液中のアニオン交換膜と SNP のゼータ電位測定

各比率の水/IPA 溶液中におけるアニオン交換膜のゼータ電位を評価するために、Malvern Panalytical 社製の Zetasizer Nano ZS を用いて、ゼータ電位測定を行った。Zetasizer Nano ZS において、膜表面のゼータ電位を測定するために、平板型ゼータ電位測定セル (ZEN1020) を用いた。測定に使用したトレーサー粒子は、除去試験にも用いた Micromod Partikeltechnologie 社製の sicastar® の 50 nm サイズの SNP を採用した。SNP の濃度は、除去試験と同様に、PDI は 0.2 以下となっている。アニオン交換膜は、ZEN1020 の測定ステージに、両面テープで固定した後、測定する比率の溶液に 10 分間浸漬し、膜内の水を溶液に置換した。測定を実施した各水/IPA の比率における溶液の物性を表 2-1 に示す。

表 2-1 : 各比率における水/IPA 混合溶媒の物性 [27] [28] [29]

IPA 比 [vol%]	密度 [g/cm ³]	屈折率 [-]	粘度 [10 ³ Pa s]	誘電率[-]
0	1.00	1.333	1.0	80
10	0.98	1.339	1.4	70
30	0.96	1.352	2.6	58
50	0.92	1.363	3.4	47
70	0.88	1.371	3.5	35
90	0.83	1.377	2.6	22
100	0.79	1.378	2.4	18

また、各比率の水/IPA 溶液における SNP のゼータ電位も同様に、Zetasizer Nano ZS と ZEN1020 を用いて測定した。使用したトレーサー粒子も、Micromod Partikeltechnologie 社製の sicastar® の 30 nm サイズの SNP を採用し、濃度は 250ppm に設定した。

2.2.2 分子動力学シミュレーションを活用した対イオン拡散性評価

本章の研究における MD シミュレーションは、以下の手順で実施した。

- ① イオン交換膜を構成する高分子ポリマー鎖の構築
- ② ①で作成した高分子ポリマー鎖と対イオンを、3次元境界条件を適用したユニットセルに充填し、膜モデルを構築
- ③ 膜モデルを構造最適化後、対象の比率における溶媒分子を充填したユニットセルを c 軸方向に結合させ、対イオンの拡散性を評価するシミュレーションモデルを構築
- ④ ③で作成したシミュレーションモデルにおいてシミュレーションを実施し、各タイムステップにおける対イオンの位置の変化を評価

シミュレーションソフトウェアには、BIOVIA 社の Materials Studio® 2020 を使用し、モデル作成時に設定した密度や分子数でユニットセル内に充填するモジュールとして、Amorphous Cell、構造安定化や分子動力学シミュレーションのモジュールとして、Forcite Plus を用いた。どちらのモジュールにおいても、シミュレーションには力場の設定が必要であるが、用いた力場は、COMPASS II [30] [31]を使用した。COMPASS II は

COMPASS を改良・発展させた力場であり、そのポテンシャルパラメータは参考文献 [30] に示されている。

また、COMPASS II の使用例は、参考文献 [32] [33] [34]で確認することができ、いくつかの材料に対する COMPASS II の検証は参考文献 [31]に示されている。さらに、参考文献[42-44]では、有機・無機材料の拡散係数や密度などの物性が、COMPASS を用いて評価されており、実験値と比較して良好な結果が報告されている。特に参考文献 [44]では、COMPASS を用いて計算された水と IPA の密度を評価し、その誤差は数パーセントに留まっていることを報告している。以上の文献に基づき、筆者は、COMPASS II を本研究の水/IPA 系のシミュレーションの力場として用いても問題ないと考えた。より詳細な COMPASS II のポテンシャル関数形は、式 2 に示している。COMPASS II のポテンシャル関数において、エネルギー項は、結合エネルギー項、相互作用項、非結合エネルギー項の 3 つのカテゴリーから構成されている。結合エネルギー項には、(a) 共有結合伸縮エネルギー項、(b) 結合角曲げエネルギー項、(c) ねじり角回転エネルギー項がある。(d) は面外エネルギー項または不適切項である。相互作用の項は、(e) ~ (j) で示した結合の伸縮、曲げ、ねじれ角回転の相互作用の間の動的変化からなる。非結合エネルギー項 (k) はクーロン静電相互作用力とファンデルワールスポテンシャル力である。

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{bond} [K_{b2}(b - b_0)^2 + K_{b3}(b - b_0)^3 + K_{b4}(b - b_0)^4] \dots (a) \\
& + \sum_{angle} [K_{a2}(\theta - \theta_0)^2 + K_{a3}(\theta - \theta_0)^3 + K_{a4}(\theta - \theta_0)^4] \dots (b) \\
& + \sum_{torsion} [K_{t1}(1 - \cos\phi) + K_{t2}(1 - \cos2\phi) + K_{t3}(1 - \cos3\phi)] \dots (c) \\
& + \sum_{OOPA} K_{\chi}(\chi - \chi_0)^2 \dots (d) \\
& + \sum_{bond/bond} K_{bb}(b - b_0)(b' - b'_0) \dots (e) \\
& + \sum_{bond/angle} K_{ba}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \dots (f) \\
& + \sum_{angle-angle} K_{aa}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \dots (g) \\
& + \sum_{bond/torsion} (b - b_0)[K_{bt1}\cos\phi + K_{bt2}\cos2\phi + K_{bt3}\cos3\phi] \dots (h) \\
& + \sum_{angle/torsion} (\theta - \theta_0)[K_{at1}\cos\phi + K_{at2}\cos2\phi + K_{at3}\cos3\phi] \dots (i) \\
& + \sum_{angle/torsion/angle} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)(\phi - \phi_0) \dots (j) \\
& + \sum_{nonbond} \left\{ \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \dots (k)
\end{aligned} \tag{式 2}$$

2.2.2.1 膜モデル

本章で使用したアニオン交換膜 AHA の構造を表現した上でシミュレーションするために、スチレンとジビニルベンゼン（DVB）で構成されるポリマー鎖を構築した。DVB は架橋剤として機能するが、AHA を構成するポリマーは、架橋率を 7~8% [35] [36] であるため、作成したポリマー鎖の構成は、スチレン分子と DVB 分子を 14:1 の割合と設定して構築した。

作成したスチレン-DVB ポリマー鎖を 15 本と、アニオン交換機の数に合わせて、210 個の対イオンである Cl⁻イオンを、密度 1.05 g/cc に設定してユニットセルに充填し、膜モデルを作製した。作成した化学構造式モデルおよび膜モデルのスチレン-DVB ポリマーモデルを図

2-1 に示す。ユニットセルのサイズは、 $a = b = 60 \text{ \AA}$ とし、導入するポリマー鎖数、密度、 a 軸と b 軸の長さを決定すると、ユニットセルの c 軸は $c = 21.177 \text{ \AA}$ に自動的に決定された。ユニットセルは 3 次元境界条件が適用されている。

分子力学的な膜モデルの構造を最適化した後、分子数、圧力、温度が一定の NPT アンサンブル条件 (2.0 GPa, 298 K, 40 ps, Time step = 1.0 fs) で MD シミュレーションを実施して、膜モデル自体の構造緩和を行った。その後、水/IPA 溶液に浸漬した状態を表現するために、ユニットセルとポリマー鎖の隙間にある空隙に、各比率における濃度の溶媒分子を充填して、膜モデルを構築した。図 2-2 にスチレン-DVB ポリマー鎖モデルと Cl⁻ イオンを含む膜モデルの化学構造式と、表 2-2 に各モデルにおける原子の数を示す。

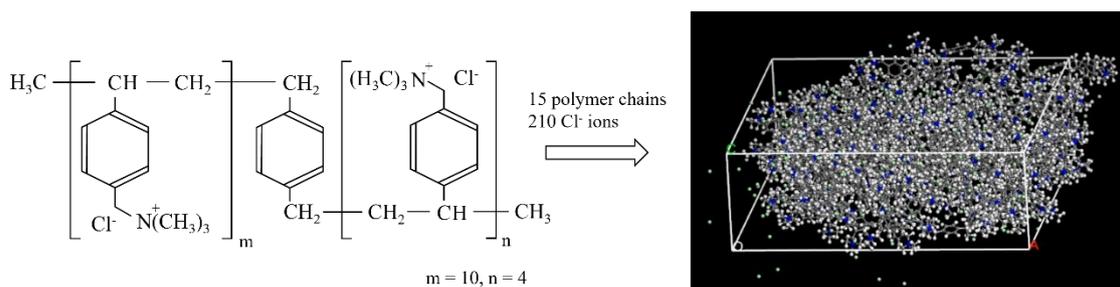


図 2-1 : スチレン-DVB ポリマー鎖モデルと Cl⁻ イオンを含む膜モデルの化学構造式 (原子の色 : 白 : H、灰 : C、青 : N、薄緑 : Cl⁻)

表 2-2 : スチレン-DVB ポリマー鎖モデルと膜モデルの原子数

原子種	スチレン-DVB ポリマーモデル	膜スラブモデル
C	178	2670
H	266	3990
N	14	210
Cl ⁻	14	210

本研究における MD シミュレーションで使用したモデルは、実際のアニオン交換膜の、イオン交換に関わるミクロな領域に注目してシミュレーションを実施するため、実際の膜の物性をそのまま適用することは難しい。この問題を回避するために、アニオン交換膜ではなく、アニオン交換樹脂の密度を参考にした。密度が 1.05~1.2 g/cc の膜モデルを用意した上で、上記の手順に従って MD シミュレーションを行い、構造を最適化した。その結果、膜モデルの密度として、全エネルギーが最も低く、安定化している 1.05 g/cc のモデルを本シミュレーションにおける膜モデルとして採用した。NPT アンサンブル条件下における MD シミュレーションでは、圧力調整アルゴリズムとして Breandsen [37] を用い、減衰定数を 0.1 ps, カットオフ距離を 1.55 nm とした。MD シミュレーションによる構造緩和後の膜モデルの密度は 1.22 g/cc であり、実際の密度に対して約 15%の誤差があったが、これ以上密度を下げた膜モデルで作成を試みると、膜モデルにピンホールが生じてしまい、正常なシミュレーションが実施できないため、本研究における MD シミュレーションにおいては、膜モデルにピンホールが発生しないことを優先し、上述の 1.05 g/cc でスチレン-DVB ポリマー鎖をユニットセルに充填するモデルを採用した。

2.2.2.2 水/IPA 混合溶媒中の Cl⁻イオン拡散性評価モデル

水/IPA 溶液中の Cl⁻イオンの拡散の違いを評価するため、2.2.2.1 で作成した膜モデルに、対象とする比率の溶媒分子を充填したユニットセルを c 軸方向に結合させ、Cl⁻イオンの拡散を評価するモデルを作成した。追加で結合させたユニットセルの a 軸と b 軸の長さは、2.2.2.1 で作成した膜モデルと一致させて格子不整合を防ぎ、c 軸の長さは 40 Å とした。このシミュレーションモデルにも、3 次元の周期境界条件を採用した。作成したシミュレーションモデルで、IPA 比率が 30%のモデルを例にしたものを図 2-2 に、各シミュレーションモ

デルにおける溶液分子数を表 2-3 に示す。なお、膜モデルと溶媒分子を含むユニットセルを結合する場合、構造緩和などによって生じた膜モデルの表面のうねりの分が加味されるため、結合させたシミュレーションモデルの c 軸方向長さは、76.57 Å となった。

このモデルを用いて、アニオン交換膜の対イオンである Cl⁻イオンの、各溶液の比率における拡散性を評価するシミュレーションを実施した。温度 298K、分子数・体積一定、時間ステップ 1.0 fs の NVT アンサンブル条件下で、Nose 温度調整アルゴリズム [38] [39] [40]を使用して、250 ps の MD シミュレーションを実施した。Cl⁻イオンの c 軸分布プロファイルは、t = 0、100、250 ps での結果と比較し、各比率の溶液中における Cl⁻イオンの拡散性の違いを評価した。

表 2-3 : Cl⁻イオン拡散性を評価するためのシミュレーションモデルにおける溶液分子数

IPA 比率*	IPA 分子数	水分子数
100%	1109	0
90%	1088	513
70%	873	1588
50%	641	2719
30%	394	3899
10%	134	5120
0%	0	5747

*混合前の純成分の体積を基準とした vol%

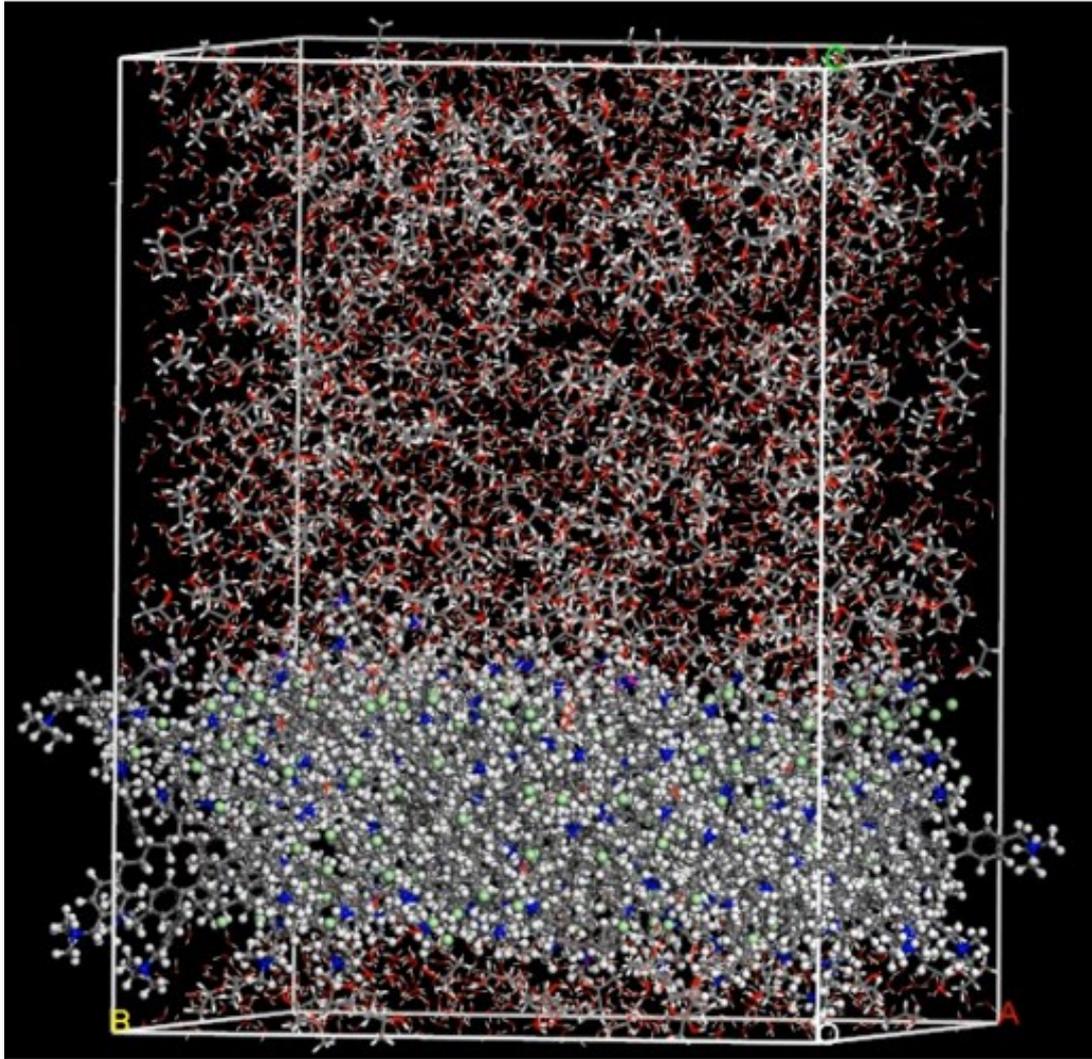


図 2-2 : Cl⁻イオン拡散の違いを評価するシミュレーションモデル (IPA 比率 30%の事例、原子の色 : 白 : H、灰 : C、赤 : O、青 : N、薄緑 : Cl⁻)

2.2.3 密度汎関数理論に基づくシミュレーションを活用した膜モデルのエネルギー計算

本章における密度汎関数理論 (Density Functional Theory、DFT) に基づくシミュレーションは、以下の手順で実施した。

- ① イオン交換膜を構成する高分子ポリマー鎖の構築 (2.2.2.1 と同様)
- ② 対イオンである Cl⁻ イオンを、モンテカルロサンプリングによるシミュレーテッドアニーリング法 [51,52]を用いて、イオン交換基の近傍に配置したモデルを構築
- ③ ②で作成した Cl⁻ イオンを配置したモデル (荷電 : 中性) と、Cl⁻ イオンを除いたモデル (荷電 : イオン交換基数に相当する+14) について、DFT シミュレーションを実施
- ④ 各モデルにおけるエネルギー構造図を作成し、Cl⁻ イオンの有無による影響や、溶媒分子からの影響について評価

シミュレーションソフトウェアには、2.2.2 と同様に、BIOVIA 社の Materials Studio® 2020 を使用し、モデル作成時に設定した密度や分子数でユニットセル内に充填するモジュールとして、Amorphous Cell、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行うモジュールとして、DMol3 を使用した。また、上記②に示したモンテカルロサンプリングによるシミュレーテッドアニーリング法で Cl⁻ イオンを配置するためのモジュールとして、Adsorption Locator を使用した。Amorphous Cell と Adsorption Locator の両モジュールにおいては、2.2.2 と同様に COMPASS II [30] [31]を使用した。

本シミュレーションにおける膜モデルは、2.2.2 で作成した、スチレン-DVB ポリマー鎖を 1 本とイオン交換基の対イオンである Cl⁻ イオン 14 個をユニットセルに充填して作成した。この時の密度も、2.2.2 と同様に 1.05 g/cc とし、ユニットセルには 3 次元周期境界条件を適用している。モンテカルロサンプリングによるシミュレーテッドアニーリング法 [41] [42]による Cl⁻ イオンの配置は、N 原子をターゲットとして、5 Å 以内に位置するよう決定された。シミュレーションのサイクル数は 5 に、1 サイクルあたりのモンテカルロステップ数は 50000 にそれぞれ設定した。シミュレーションを実施する膜モデルを図 2-3 に示す。

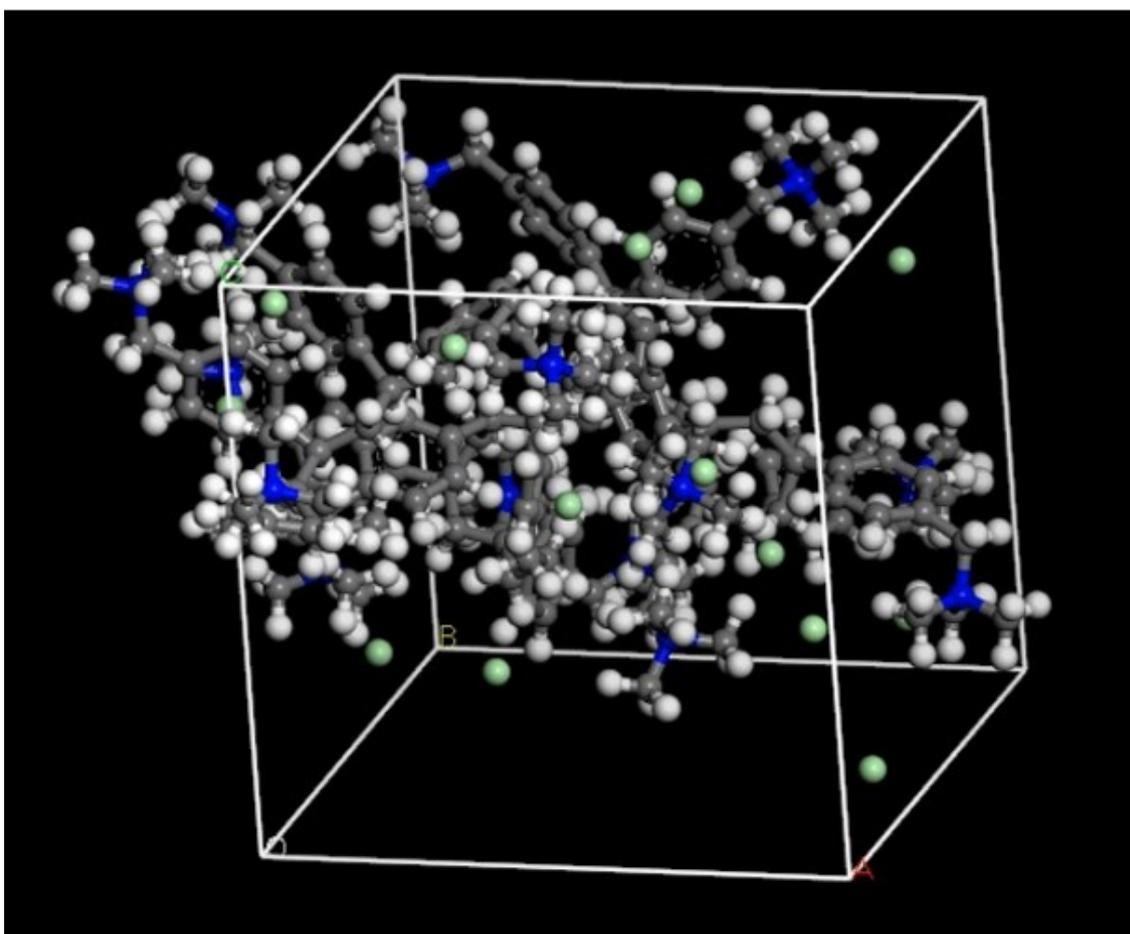


図 2-3 : DFT シミュレーション用の Cl⁻イオンを含む膜モデル (Cl⁻イオンありのモデル、原子の色 : 白 : H、灰 : C、青 : N、薄緑 : Cl⁻) 。

作成したシミュレーションモデルを分子力学的手法で構造最適化を行った後、DFT シミュレーションを行い、膜モデルの HOMO/LUMO エネルギー準位を求めた。Basis set には DNP を、基底関数には GGA-RPBE [43]を適用し、k 点は 1x1x1 に設定した。DNP は Basis set の重ね合わせ誤差 (BSSE) が十分に小さいことが示されており [44]、本シミュレーションでも使用することが可能であると考えた。すべての計算の収束条件は、エネルギーレベルが 10^{-5} Ha 以下、力の最大成分を $0.002 \text{ Ha}/\text{\AA}$ 以下、最大変位

0.005 Å 以下とした。図 2-3 に示すシミュレーションモデルにおいて、Cl⁻イオンを除いたものを作成し、系全体の電荷を+14 に設定して、同様の DFT シミュレーションを実施した。

2.3 結果と考察

2.3.1 水/IPA 混合溶液中の SNP 除去試験とゼータ電位測定

図 2-4 は、水/IPA 溶液における SNP の除去率を、IPA の添加量を変えて示したものである。横軸は除去時間を表している。IPA 比率が 0% の場合、除去率は短時間で 50% に達し、その後ゆっくりと増加した。他の IPA 比率では、1 日以上 の 攪拌時間において、除去性能の向上は見られなかった。しかし、IPA 濃度が 10% と 30% の場合、30 分 の 攪拌時間において除去が確認された。これらの結果から、30 分後には SNP が膜表面に吸着し、その後脱離したことが分かった。

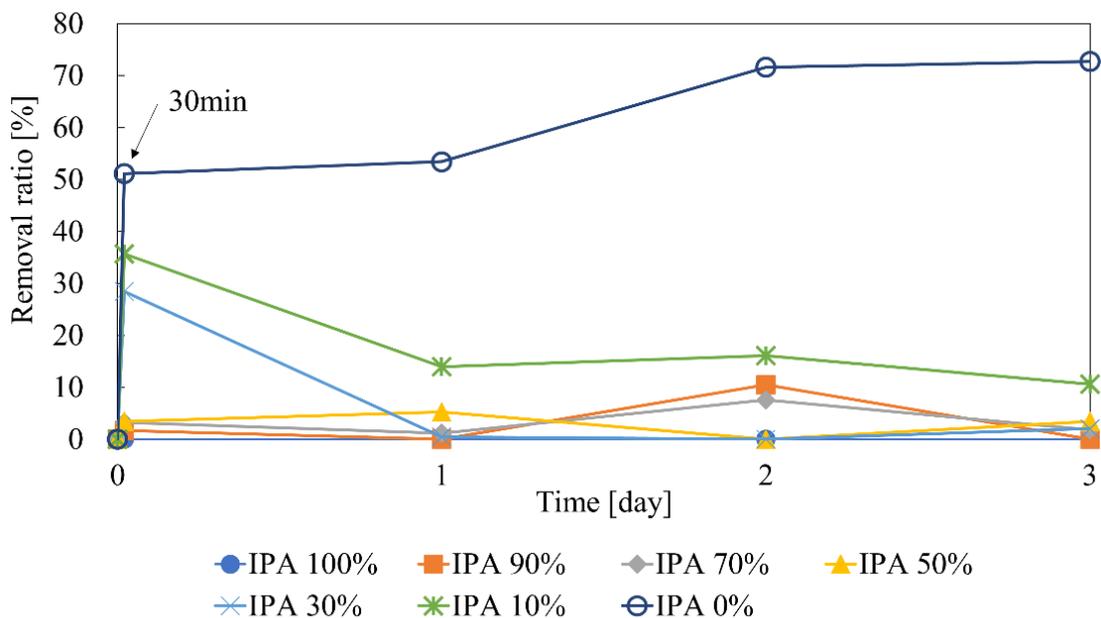


図 2-4 : 各比率における水/IPA 溶液からの SNP 除去率

図 2-5 は、IPA 比率が 0% 溶液の条件において、1 日攪拌した後、10ppm 及び 100ppm となるように NaCl を添加した時の試験における除去率の変化を示したグラフである。30 分のときには吸着していた SNP は、NaCl の添加によって脱離したため、SNP 除

去率は低下していると考えられる。つまり、10ppm 以上の Cl⁻イオンは脱離を促進させ、除去性能を低下させることが分かった。

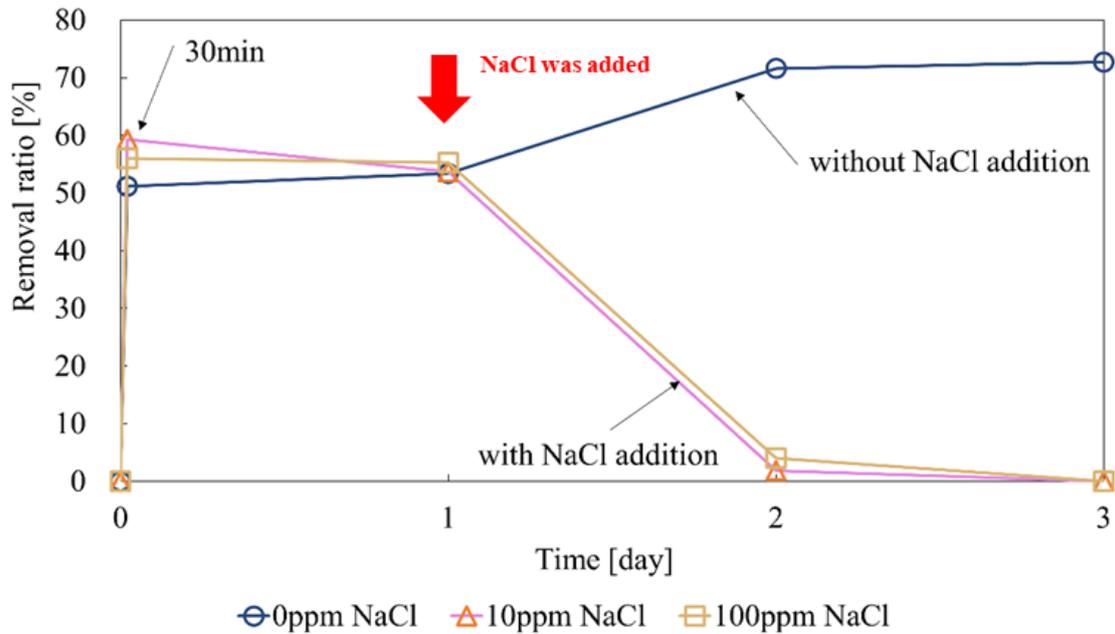


図 2-5 : IPA 比率 0%の溶液へ NaCl を添加した場合の SNP 除去率変化

各比率における水/IPA 溶液中でのアニオン交換膜と SNP のゼータ電位の測定結果を

図 2-6 に示す。

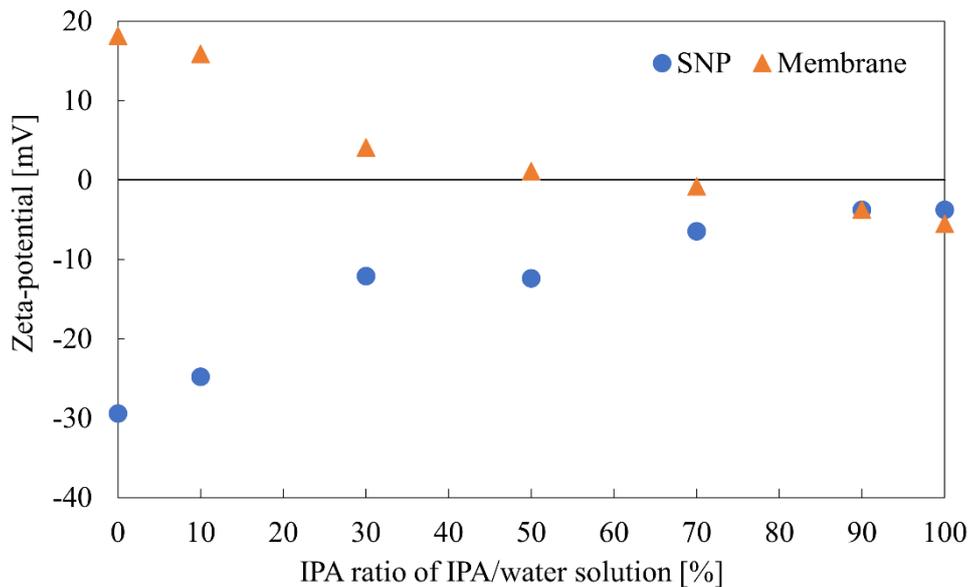


図 2-6：各比率における水/IPA 溶液中でのアニオン交換膜と SNP のゼータ電位

SNP のゼータ電位は、IPA 比率が高くなるにつれて上昇していき、IPA 比率 100%のときに、最も中性に近づいた。しかし、IPA 比率が 100%になってもゼータ電位は負のままであった。一方で、IPA 比率が 50%のときにおいては、アニオン交換膜のゼータ電位はほぼ中性状態であり、70%を超えると、アニオン交換膜は負のゼータ電位に転じる事が分かる。図 2-4 より、30 分の攪拌時間で比較すると、IPA 比率が 50%以上においては、SNP の除去が下がっていることが分かる。これらの結果をまとめると、以下のようなになる。

- ① 膜と SNP のクーロン相互作用により SNP が除去された。
- ② IPA 濃度が高くなると、吸着のクーロン相互作用が低下し、除去性能が低下した。
- ③ IPA 濃度が 50%を超えるとクーロン相互作用による駆動力がなくなり、除去性能が失われた。

- ④ IPA 濃度が 0% のとき吸着されていた SNP は、NaCl 添加により脱離することが確認された。

2.3.2 分子動力学シミュレーション：水/IPA 混合溶媒中の Cl⁻イオン拡散性評価

図 2-7 は、MD シミュレーションの結果で、IPA の比率が 0、50、100% の場合における Cl⁻イオンの c 軸分布を、それぞれ t=0、100、250 ps で示した図である。局所密度分布は 4 Å 間隔で計算した。また、実際の MD シミュレーションの結果による、各時間でのシミュレーションモデルのスナップショットを図 2-8 に示す。なお、図 2-8 中のスナップショットでは、Cl⁻イオンの位置を見やすくするために、溶媒分子は描かれていない。図 2-7 より、IPA の比率が低い場合は、時間の経過と共に膜表面付近からバルク側に向けて Cl⁻イオンが拡散していき、IPA の比率が高い場合には、Cl⁻イオンが活発に拡散せず、膜表面近傍に拘束されていることが分かる。図 2-9 は、各時間における、シミュレーションモデルの全エネルギーの変化を示したものであり、100 ps 後には計算モデルが十分に安定化していることが分かる。

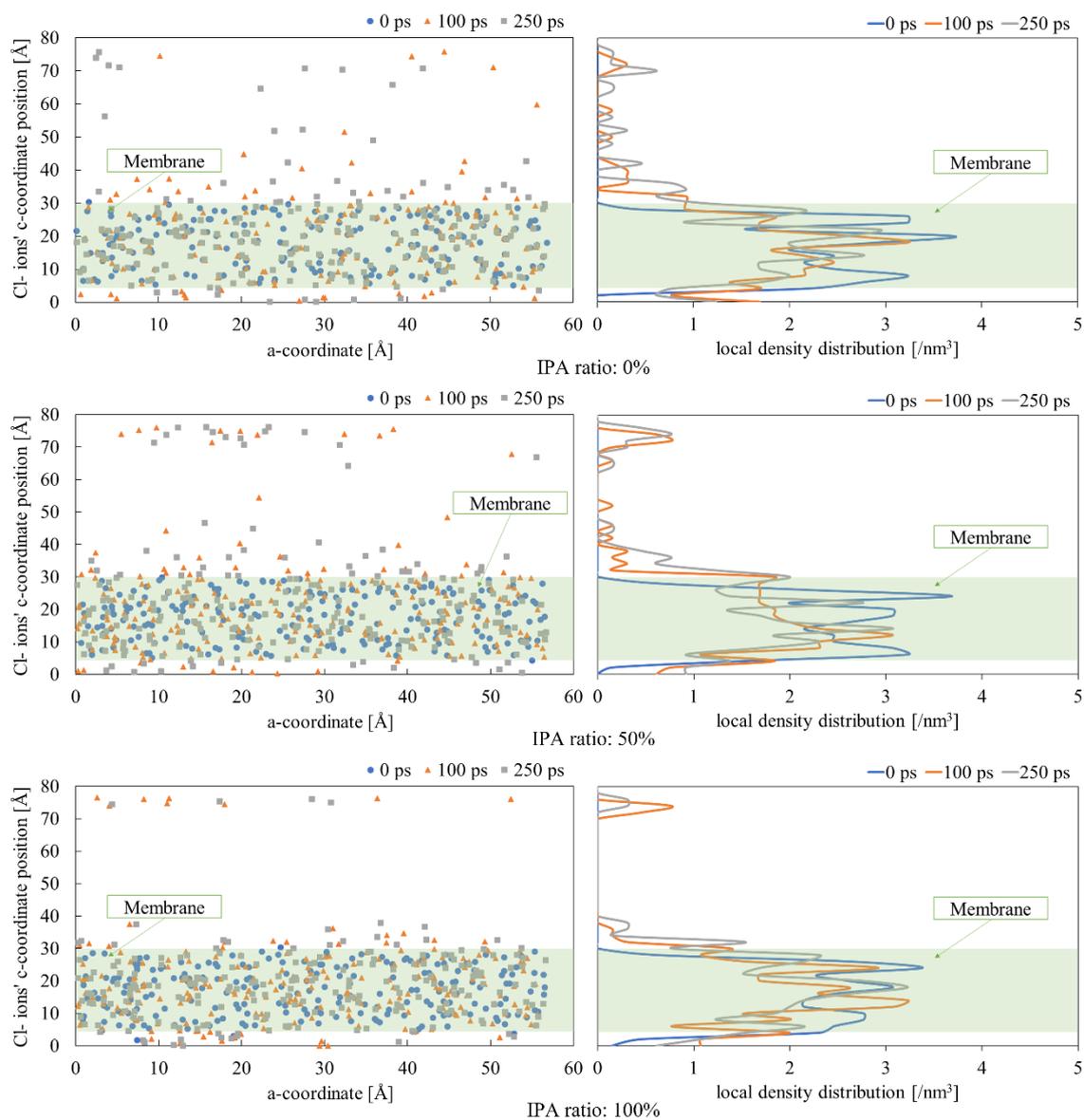


図 2-7 : 水/IPA 溶液における Cl⁻イオンの c 軸方向プロファイルと局所密度分布の MD シミュレーション結果 (IPA 濃度 0, 50, 100%の場合)

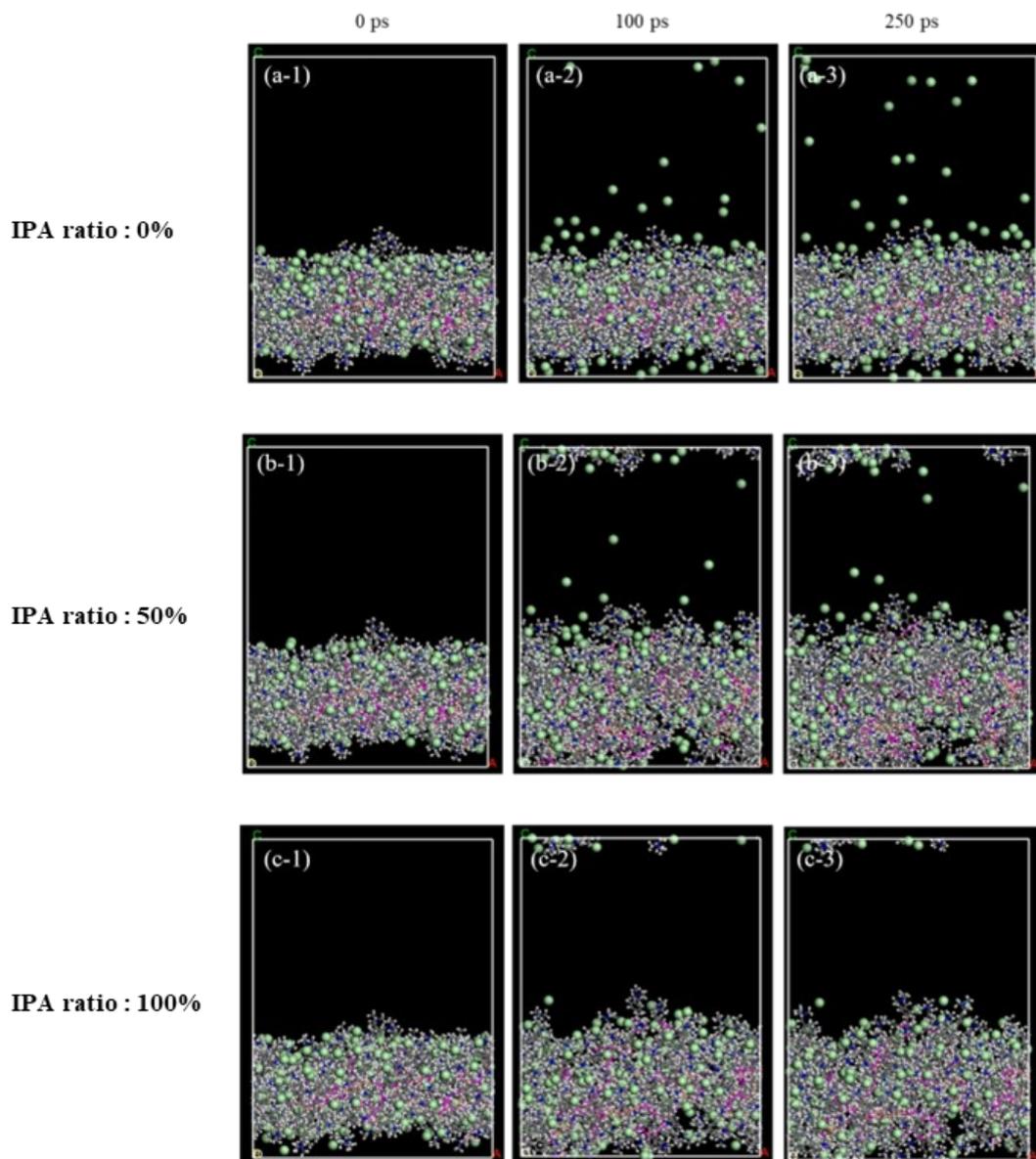


図 2-8 : 各 IPA 比率における 0、100、250 ps のスナップショット (原子色 : 白、H ;
グレー、C ; 赤、O ; 青、N ; 薄緑、Cl ; ピンク、高分子骨格の C)

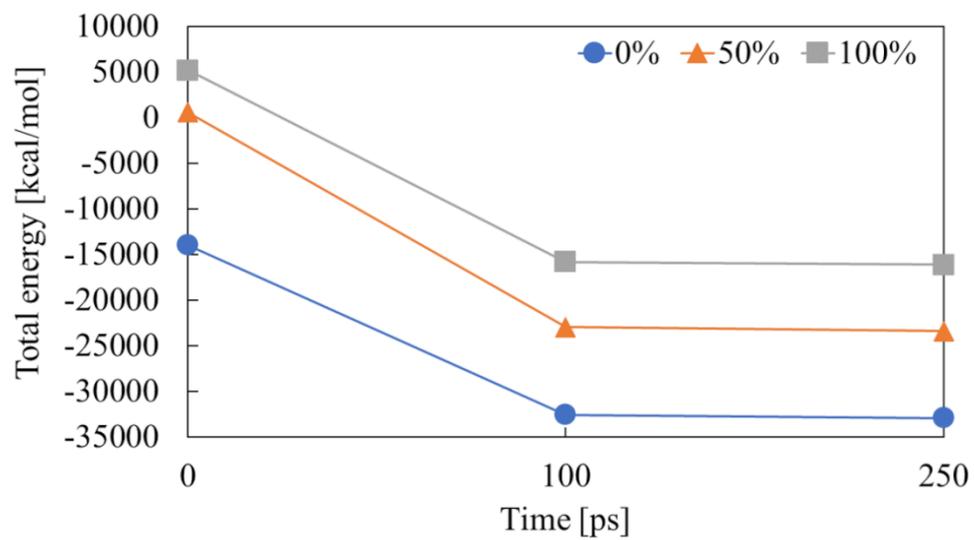


図 2-9 : 水/IPA 溶液の全エネルギー遷移 (IPA 比率 0、50、100%)

2.3.3 密度汎関数シミュレーション：ゼータ電位反転現象の考察

図 2-7 より、IPA 比率が高い場合には Cl⁻イオンが膜近傍に拘束され、IPA 比率が低い場合はバルクに拡散していることが分かる。従って、DFT シミュレーションモデルでは、「Cl⁻イオンあり」の膜モデルを IPA 中の膜モデル、「Cl⁻イオンなし」の膜モデルを水中の膜モデルと見なした。図 2-10 は、DFT シミュレーションで得られた膜モデル（Cl⁻イオンあり、なし）のエネルギー準位図を、溶媒分子である IPA と水の HOMO 準位 [45] [46] [47]と共に示した図である。実際には、水/IPA の混合溶液の HOMO 準位は不明であるが、図 2-10 に示した水と IPA の HOMO 準位の間位置するものと推定される。

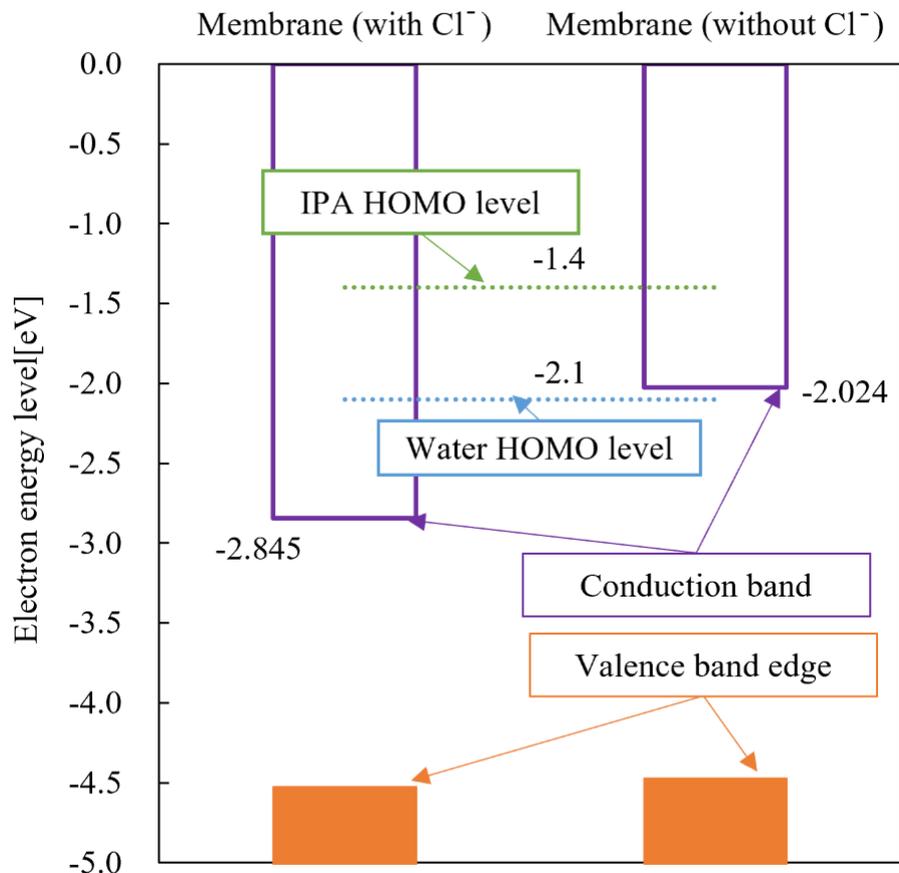


図 2-10 : DFT シミュレーションで得られた膜モデル (Cl⁻イオンあり、なし) のエネルギー準位と溶媒分子種の HOMO 準位 [45] [46] [47]

図 2-10 より、Cl⁻イオンを含む膜モデル、すなわち IPA 中では、Cl⁻イオンを含まない膜モデル、すなわち水中よりも伝導帯のエッジが低くなっていることが確認できる。その結果、IPA 中においては、溶媒分子が膜モデルに電子を供与することになる [47]。IPA の HOMO 準位は IPA 中の膜モデルの伝導帯端より高いため、電子供与体として働き、系全体の安定化に寄与する。このことから、IPA 比率の高い溶媒に浸された膜のゼータ電位がマイナスになったのは、IPA 分子からの電子供与を積極的に受けたためと考えられる。

一方、水中に浸した膜モデルでは、Cl⁻イオンからの電子供与を受けず、伝導帯端が上昇した。また、水中における膜モデルの場合、水分子の HOMO 準位が伝導帯端より低く、溶媒分子から膜モデルへの電子供与がないことがわかった。このことから、水中でも IPA レベルの比率が 50%以下の溶媒中でも、特に 10%以下の場合、膜が Cl⁻イオンからも溶媒分子からも電子の供与を受けないため、膜のゼータ電位は正である可能性が示唆された。

以上の考察と図 2-6 の結果から、混合溶媒中の分子の HOMO 準位と溶媒中の膜の伝導帯のエッジのエネルギー準位が逆転しているため、その範囲内で膜のゼータ電位が正から負に転じていると考えられる。

2.3.1 で示したように、IPA 比率が 10%と 30%の場合、30 分間の攪拌では SNP が除去され、その後、攪拌を続けることで脱離することが確認された。図 2-4 は、IPA 比率が 0%の系で、一度膜に吸着した SNP は、その後、10ppm と 100ppm の NaCl を添加することで脱離したことを示している。NaCl を添加しない場合、膜内には対イオンとして Cl⁻イオンが存在するのみであった。しかし、NaCl を添加すると、バルクの Cl⁻イオンが過剰になり、膜の近傍に Cl⁻イオンが存在するのと同じ状態になった。したがって、SNP は Cl⁻イオンとの交換を介して脱離したことが明らかとなった。これらの結果から、IPA 比率が 10%と 30%の場合の、攪拌時間が 30 分以上で SNP が脱離する現象は、Cl⁻イオンが膜近傍からバルク側への拡散が十分でないため、一時的に吸着していた SNP が Cl⁻イオンと交換されやすかったことが原因であることが分かった。アニオン交換膜である AHA は、水中で正電荷を帯びているため、Na⁺イオンの影響を受けず、その影響を無視することができたが、SNP のゼータ電位は NaCl の濃度が高くなると絶対値が低下する [48]ことが分かっている。しかし、本論文では 10ppm (= 0.171 mM) 、100 ppm (= 1.71 mM) と低いため、NaCl 添加の影響はない。SNP の除去は、接触水溶液の IPA 比率によって変化するイオン交換膜の表面性状に大きく影響されることが示唆された。実際の実験時間と比べて非常

に短い時間の分子シミュレーションでも、表面特性に関する有用な情報を得ることができたと考えられる。従って、限られた小規模のシミュレーションであれば、SNP 除去に支配的な要因を短時間で認識することができたと考えるのが妥当である。IPA 比率の高い溶液中の SNP 除去のために、本研究で得られた基礎的な機構解明は、将来の水/IPA 溶液の精製システムに応用される。

2.4 結言

本章における研究では、アニオン交換膜を用いた SNPs の除去試験、水/IPA 溶液中での SNP および膜のゼータ電位測定、MD および DFT シミュレーションを実施した。SNP のゼータ電位は、IPA の比率が高くなるにつれて徐々に中性に近づくが、常にマイナスのままであった。一方で、IPA 濃度が 50%程度になると、膜のゼータ電位は中性に近づいた。IPA 濃度が 70%を超えると、ゼータ電位はプラスからマイナスに転じ、SNP は除去されなかった。これらの結果を説明するために、MD および DFT シミュレーションによる分子レベルでの解析を行った。MD シミュレーションでは、IPA の比率が高くなるにつれて、膜近傍に Cl⁻イオンが多く存在することが示された。DFT シミュレーションでは、溶媒分子の HOMO 準位と、Cl⁻イオンを含む膜モデルと含まない膜モデルの伝導帯エッジ準位の間に関係があり、溶媒分子が膜に電子を供与していることが示唆された。本研究の結果から、全ての IPA の比率において、負に帯電した SNP を比率よく除去するためには、膜近傍の対イオンの拡散しやすさ、溶媒分子の HOMO レベル、除去膜の伝導帯端準位などを考慮した、膜構造全体の詳細な設計が必要であることが示された。

第3章 グラフト鎖を有するカチオン交換膜による IPA

中の SNP 除去機構の解明

3.1 緒言

第 2 章では、アニオン交換膜を使用して、水/IPA 溶液中の SNP 除去メカニズムを実験、分析、およびシミュレーションによって検討し、考えられる除去機構について示した。これらの結果は、水/IPA における SNP の除去について重要な洞察を与えるものであった一方で、純 IPA 中における SNP を除去したい場合、アニオン交換膜基の対イオンである Cl⁻イオンや溶媒分子の影響により、ゼータ電位が負に反転してしまい、IPA 中においても負のゼータ電位を有する SNP となるため、反発のクーロン相互作用を示すことになり、全く除去することができないことが明らかとなった。そこで、この知見を応用し、水中での SNP の除去機構と逆の発想によって、IPA 中においても SNP を高い性能で除去するための新しい除去機構を検討した。除去材料として、水中においては、SNP と同じゼータ電位を持つカチオン交換膜を採用し、除去試験を行った。また、第 2 章の取り組みと同様に、IPA 中でのカチオン交換膜のゼータ電位測定や、カチオン交換膜の対イオンである Na⁺イオンの挙動に関する MD シミュレーションを実施した。

さらに、本章の研究では、AFM による Si-膜間のフォースカーブ測定を行い、カチオン交換膜の表面状態が除去性能に及ぼす影響について、IPA 中におけるプローブと膜表面間の直接的な相互作用を評価し、より詳細な除去メカニズムと最適な膜構造の検討を行った。具体的には、各種イオン交換膜の表面とカンチレバーの相互作用から解放される最大

距離（破断距離）と、その相互作用が起きうる頻度（破断回数）について分析し、解析を行った。

第 2 章における研究では、アストム社製のアニオン交換膜である Neosepta AHA、1 種類のみを評価していたが、本研究では、3 種類のカチオン交換膜と 1 種類のアニオン交換膜の除去性能と膜表面構造の影響を比較した。

3.2 実験、分析、シミュレーション手法

以下に示す手順は、第 2 章での実験手順をベースに、物質、濃度、モデルなどを変更したものである。

3.2.1 IPA 中における SNP 除去試験

本章における IPA 中における SNP の除去試験は、4 種類のイオン交換膜と 5 種類のサイズの SNP で除去試験を行い、各膜での除去率を比較した。表 3-1 に 3 種類のカチオン交換膜と 1 種類のアニオン交換膜の一覧を示す。SNP は、Micromod Partikeltechnologie 社製の sicastar®で、30、50、100、300、1000 nm の 5 種類を使用した。除去試験に使用したイオン交換膜は 100 cm²で統一し、2.5 cm²にカットした各膜を IPA に繰り返し浸漬し、内部の水分を置換した。その後、10ppm の SNP を含む溶液に浸し、30 分間振盪攪拌して、SNP 含有溶液とイオン交換膜を十分に接触させた。30 分の攪拌後、イオン交換膜を溶液から取り出し、残った溶液を JIS K0101 44.3.1 の試験方法に則って、測定を行った。具体的には、炭酸ナトリウム-モリブデンブルー吸光光度計を用いて、IPA 全シリカの濃度を分析し、除去率を算出した。除去率の算出式は、2.2.1.1 に示した式 1 と同じであるが、下記に再度示す。なお、AMVN による SNP 除去試験は、グラフト鎖を有する CMVN との比較を目的としたため、30 nm の SNP の除去試験においてのみ実施した。

$$\text{Removal ratio [\%]} = \frac{(C_{SNP \text{ before test}}) - (C_{SNP \text{ after test}})}{(C_{SNP \text{ before test}})} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

表 3-1：使用膜種データ

膜種	製造元	イオン交換器	グラフト鎖	使用 SNP サイズ[nm]
Neosepta CMB	Astom	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	なし	30, 50, 100, 300, 1000
Selemion™ CMTE	AGC	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	なし	30, 50, 100, 300, 1000
Selemion™ CMVN	AGC	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	あり	30, 50, 100, 300, 1000
Selemion™ AMVN	AGC	-NR ₃ ⁺ Cl ⁻	あり	30

3.2.2 IPA 中におけるゼータ電位測定

IPA 中のカチオン交換膜のゼータ電位を評価するために、Malvern Panalytical 社製の Zetasizer Nano ZS を用いて、ゼータ電位測定を行った。Zetasizer Nano ZS において、膜表面のゼータ電位を測定するために、平板型ゼータ電位測定セル（ZEN1020）を用いた。ZEN1020 セルは、平板な材料の測定が可能なオプション装置である。対象の膜は、アストム社製の Neosepta CMB と AGC 社製の Selemion™ CMTE を用いた。測定に使用したトレーサー粒子は、除去試験にも用いた Micromod Partikeltechnologie 社製の sicastar® の 1µm モデルを使用した。測定時のトレーサー粒子の濃度は 1ppm に設定した。各イオン交換膜は、ZEN1020 の測定ステージに、両面テープで固定した後、IPA 中に 10 分間浸漬し、膜内の水を IPA に置換した。

3.2.3 IPA 中における AFM によるフォースカーブ測定

IPA 中のカチオン交換膜と SNP の相互作用力を評価するために、スタティックモード AFM によるフォースカーブ測定を実施した。カンチレバーは、先端半径 35 nm 以下を保証した Si カンチレバー（HQ:NSC19、MikroMasch 社製、公称バネ定数：0.5 N/m）を使用した。力曲線の測定前に、マグネトロンスパッタコータ（Q150TS、Quorum

Technologies 社製) を用いて、先端側に 15 nm の Si をコーティングした。Si コーティングされた先端部は、空気中で酸化されて薄い酸化シリコン層が形成されるため、SNP の表面を模擬していると考えて良い。フォースカーブ測定の前に、IPA に浸漬したカチオン交換膜を 3 分間、3 回超音波処理で洗浄した。

フォースカーブの測定は、市販の AFM コントローラ (ARC 2、Oxford Instruments 社製) を装備した自作の原子間力顕微鏡を用いて実施した。AFM システムは、探針に作用する相互作用力を測定するためにスタティックモードで動作させた。探針は 100 nm/s の速度で Z 方向に 100 nm 走査された。図 3-1(a)に示すように、探針に作用する反発力が、探針接近中の表面で 2.5 nN に達した時点で探針の走査方向を反転させた。アプローチとリトラクトの各曲線において、2000 点の相互作用力を記録した。各カチオン交換膜について、700 点に渡って横方向の位置を変えながら、アプローチとリトラクトのフォースカーブのデータを収集した。隣接する横方向の位置の間の距離は 15 nm であった。

図 3-1(b)は、IPA の CMVN 表面で得られた、破断が頻発する典型的なフォースカーブであり、破断に由来する鋸歯状パターンが観察された。破断箇所を特定するために、リトラクトに由来する箇所のフォースカーブ解析を行った。その手法を図 3-1(c)に示す。各曲線の最大ノイズを閾値として定義し、破断箇所の特定におけるノイズの影響を排除した。次に、ノイズの閾値よりも大きな引力を持つ破断候補点において、その候補点の左右の近接した 2 点を比較し、候補点と表面から遠い側の近位点との差が閾値より大きい場合に破断と判定した。この評価方法により、各種イオン交換膜の表面とカンチレバーの相互作用から解放される最大距離 (破断距離) と、その相互作用が起きうる頻度 (破断回数) について分析することができる。

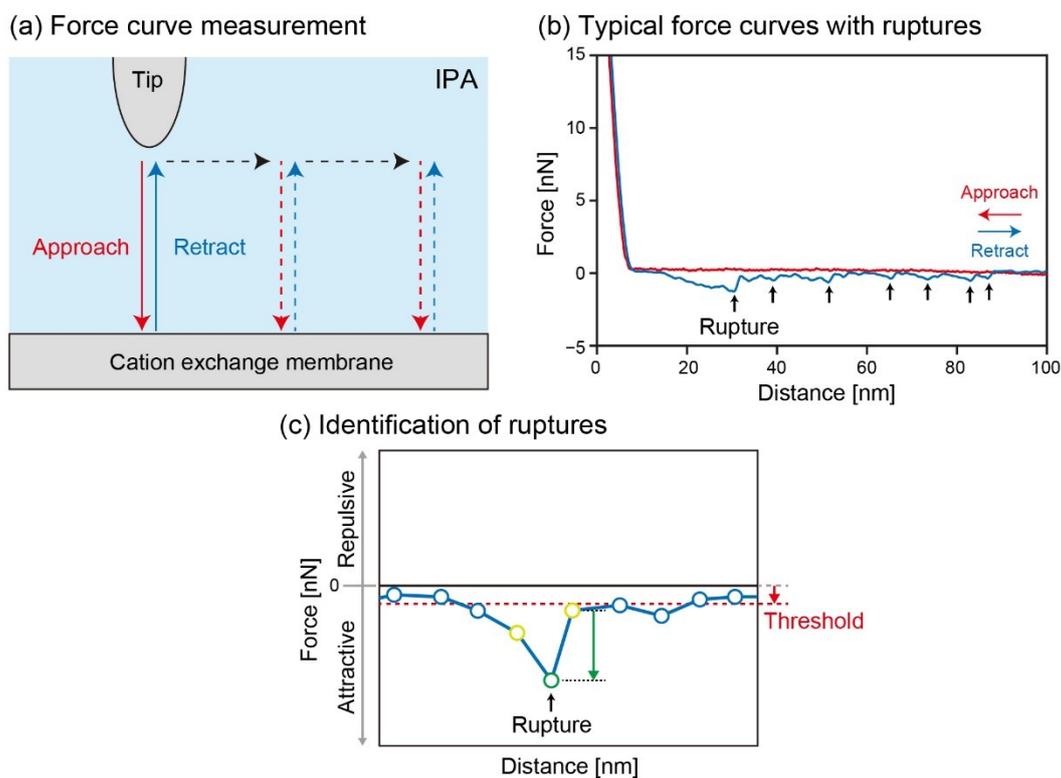


図 3-1 : IPA 中におけるカチオン交換膜のフォースカーブ測定と解析条件・手順

3.2.4 分子動力学シミュレーション

本章の研究における MD シミュレーションは、以下の手順で実施した。

- ① イオン交換膜を構成する高分子ポリマー鎖の構築
- ② ①で作成した高分子ポリマー鎖と対イオンを、3次元境界条件を適用したユニットセルに充填し、膜モデルを構築
- ③ 膜モデルを構造最適化後、空の真空層を c 軸方向に設置し、イオン交換膜の空隙を含めた空間に溶媒分子を充填して、対イオンの拡散性を評価するシミュレーションモデルを構築

- ④ ③で作成したシミュレーションモデルにおいてシミュレーションを実施し、各タイムステップにおける対イオンの位置の変化を評価

シミュレーションソフトウェアには、BIOVIA 社の Materials Studio® 2020 を使用し、モデル作成時に設定した密度や分子数でユニットセル内に充填するモジュールとして、Amorphous Cell、構造安定化や分子動力学シミュレーションのモジュールとして、Forcite Plus を用いた。使用した力場は、第 2 章と同様に、COMPASS II [30] [31] を用いた。

3.2.4.1 膜モデル

実験に使用したカチオン交換膜は、基材部分が異なっている。しかし、イオン交換に関わる基本構造は、スチレン-DVB のポリマー鎖をベースとしている。従って、表 3-1 に示した 3 種類のカチオン交換膜の間で、SNP の除去機構に大きな影響は与えないと考えた。DVB とスチレンの重合比は 7~8% であるため [35] [36]、ポリマー鎖の構成はスチレン分子と DVB 分子を 14:1 の割合と設定して構築した。

作成したポリマー鎖を 20 本と、対イオンとして Na^+ を 280 個、密度 1.35 g/cc でユニットセルに充填して、膜モデルを構築した。ユニットセルのサイズは、 $a = b = 60 \text{ \AA}$ とし、導入するポリマー鎖数、密度、 a 軸と b 軸の長さを決定すると、ユニットセルの c 軸は $c = 20.64 \text{ \AA}$ に自動計算された。ユニットセルは 3 次元境界条件が適用されている。

作成した膜モデルに対して、分子力学的な構造最適化計算を行った後、NPT MD シミュレーションを 40 ps (圧力 = 2.0 GPa、温度 = 298 K、時間ステップ = 1.0 fs) で実施し、膜モデル自体の構造緩和を行った。この計算により、ユニットセルは、 $a = b = 59.91 \text{ \AA}$ 、 $c = 20.61 \text{ \AA}$ 、密度は 1.36 g/cc となった。圧力調整アルゴリズムとして Bereandsen [37] (減衰定数 = 0.1 ps, カットオフ距離 = 1.55 nm) を適用し

た。図 3-2 に化学構造式と製作したポリマーモデルを、表 3-2 にモノマー鎖モデルおよび膜シミュレーションモデルの原子数を示す。

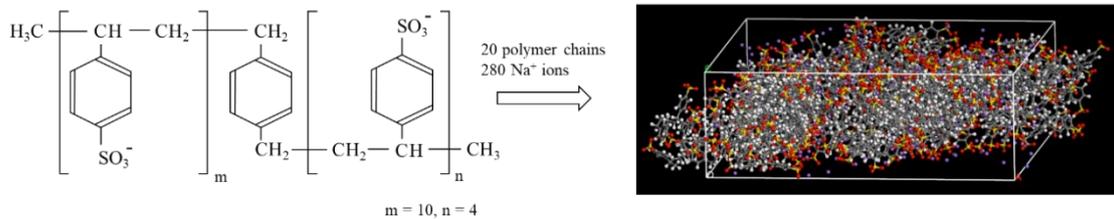


図 3-2 : スチレン-DVB モノマーモデルと膜シミュレーションモデル (原子の色 : 白 : H、
灰 : C、赤 : O、黄 : S、紫 : Na⁺)

表 3-2 : 各シミュレーションモデルにおける原子数

原子・イオン種	スチレン-DVB ポリマー鎖	膜モデル
C	122	2440
H	112	2240
O	42	840
S	14	280
Na ⁺	14	280

今回開発したモデルは、実際のシステムの限られた部分に着目したものであり、イオン交換膜のマクロな物性を再現することは困難であった。今回のシミュレーションの目的は、イオン交換基周辺の Na⁺イオンの挙動を評価することであるため、用いる物性データとして、Na⁺イオンを用いることとした。一般的なカチオン交換樹脂の密度は 1.2~1.35 g/cc であった。したがって、密度に大きなずれはないと考えてよい。

3.2.4.2 Na⁺イオン拡散性評価モデル

前項で開発した膜シミュレーションモデルに 60 Å の真空層を設け、空いた空間に溶媒分子として、水を 0.998 g/cc、IPA を 0.786 g/cc [27] [28] [29] で充填した。ここで、水分子は、比較のために用いている。ユニットセルのサイズは $a = b = 59.91 \text{ \AA}$ 、 $c = 82.31 \text{ \AA}$ とし、3次元の周期境界条件を適用した。図 3-3 は、IPA を溶媒分子としたシミュレーションモデルである。NVT アンサンブル条件 (298K, Time step = 1.0 fs) で 1500 ps の MD シミュレーションを行い、陽イオン交換基の対イオンである Na⁺イオンの位置を 0、500、1000、1500 ps で評価した。

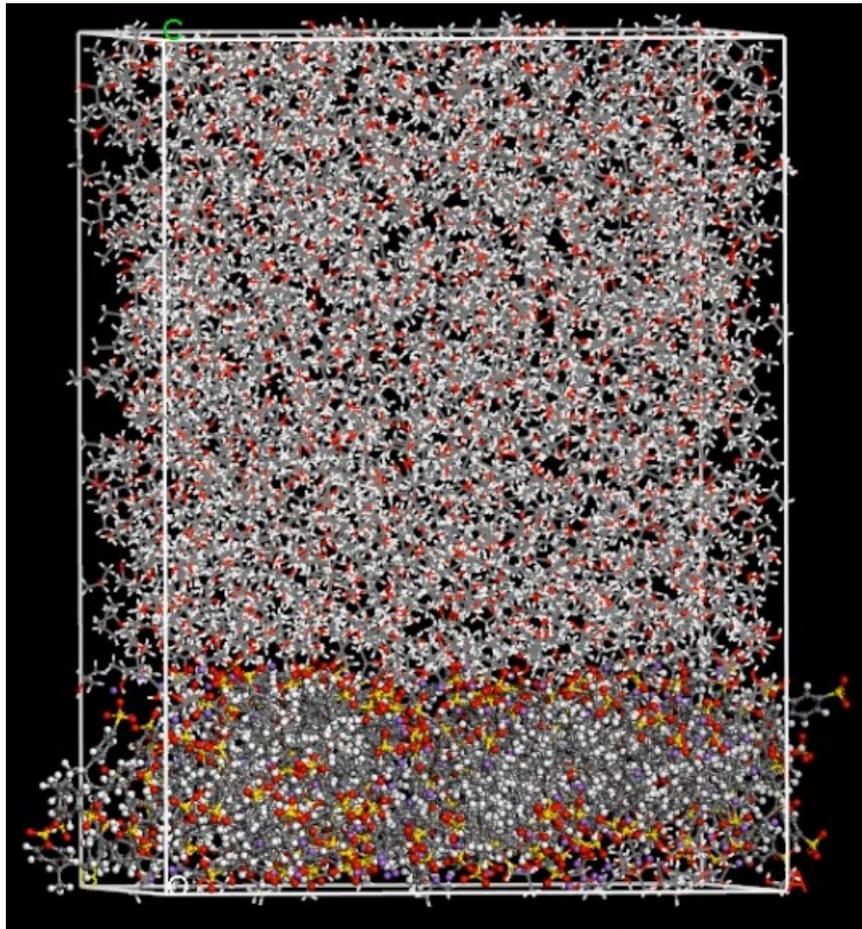


図 3-3 : IPA 中における Na^+ イオン の位置を評価するシミュレーションモデル (原子の色 : 白 : H、灰 : C、赤 : O、黄 : S、紫 : Na^+)

3.3 結果と考察

3.3.1 アニオン交換膜とカチオン交換膜の除去性能の違い

図 3-4 は、SNP 除去率を SNP の大きさを横軸にして示したものである。全てのカチオン交換膜は、最小の 30 nm の SNP をある程度除去することができた。30 nm の SNP の除去試験において、CMVN が 72.17% という最も高い除去率を示した。また、どのカチオン交換膜でも SNP のサイズが大きくなるにつれて除去率は低下し、1000 nm の SNP では除去率がほぼゼロになることが確認された。この理由は、粒子径の比表面積が小さくなるため、膜との相互作用が低下し、吸着しないためであると考えられる。また、CMVN と同様にグラフト鎖を有するアニオン交換膜 AMVN では、最小の 30 nm の SNP においても除去できなかった。これらの結果は、第 2 章の結果と一致する。

CMB は 50 nm 以上の SNP に対して除去性能を示さず、CMTE は除去率が 5% 未満となり、除去性能はほとんどないことがわかった。30 nm の SNP に関しては、CMB は CMTE よりも除去性能が高かった（CMB: 29.35%, CMTE: 12.88%）。CMB と CMTE の SNP 除去性能の違いを調べるために、X 線光電子分光法（XPS）により CMB と CMTE の表面元素特性を測定した（ULVAC Phi PHI 5000 Versa Probe II, JAPAN）。官能基の S 原子組成を基材の C 原子組成で割った S/C の規格化値は、CMB : 7.48%、CMTE : 5.45% であった。図 3-4 より、30nm の SNP に対する除去率は、CMB の方が高いことがわかる。両膜とも構造は似ているが、S/C に違いがある。CMB の方が S/C 値が高いということは、官能基密度が高いということである。したがって、30nm の SNP 除去率は、CMB > CMTE となる。

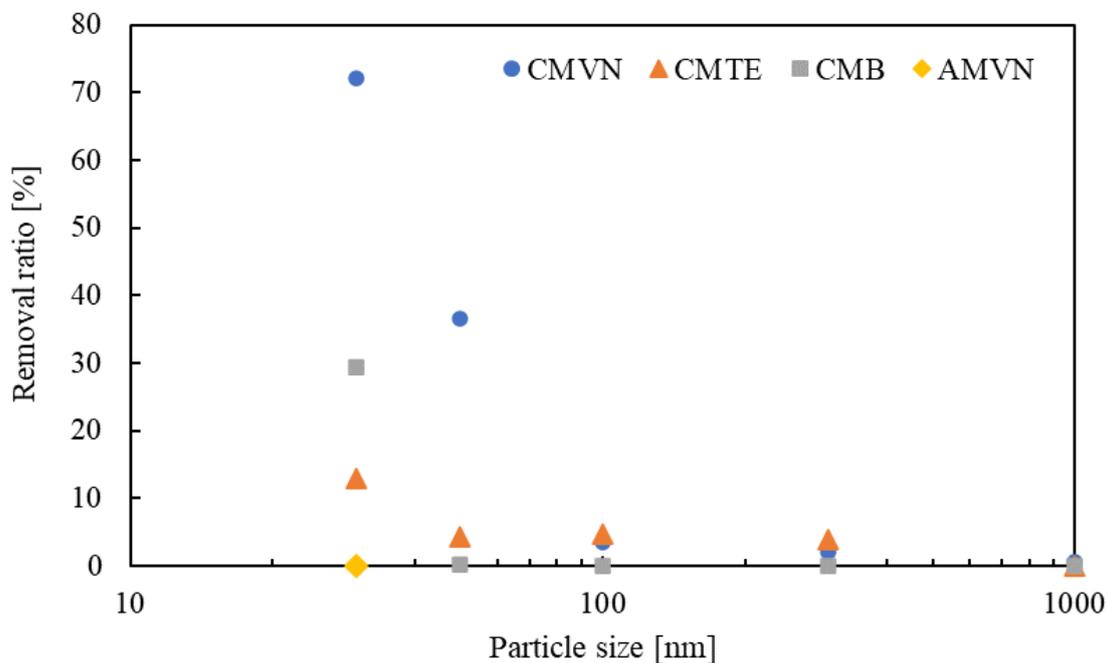


図 3-4：各カチオン交換膜を用いた各種サイズの SNP 除去率

表 3 に、カチオン交換膜（Neosepta CMB、Selemion™ CMTE）、アニオン交換膜（Neosepta AHA）、および IPA 中における SNP のゼータ電位を示す。IPA 中のカチオン交換膜のゼータ電位は正であり、水中のカチオン交換膜とは逆の電位を示すことが分かった。2.3.1 で示したように、SNP は負のゼータ電位であったことから、カチオン交換膜と SNP のクーロン相互作用により、SNP が除去できる可能性が示唆された。ゼータ電位の絶対値は CMB > CMTE であり、図 3-4 の SNP サイズ 30nm の除去率は、CMB > CMTE であることから、ゼータ電位の絶対値と除去率には相関があると推測される。なお、CMVN のゼータ電位の測定も試みたが、トレーサー粒子である SNP が吸着してしまい、再現性のあるデータを得ることができなかった。一方、第 2 章でも示したように、アニオン交換膜は IPA ではゼータ電位がマイナスである。そのため、アニオン交換膜と SNP は反発し合うため、アニオン交換膜では SNP を除去することができなかったと考えられる。

表 3-3 : 各種膜と SNP の IPA 中におけるゼータ電位

膜種及び SNP	IPA 中のゼータ電位 [mV]
Neosepta CMB	7.39
Selemion™ CMTE	5.06
Neosepta AHA*	-5.52*
SNP*	-3.75*

*2.3.1 のデータ

3.3.2 分子動力学シミュレーション : Na⁺イオン拡散性評価

IPA におけるカチオン交換膜のゼータ電位が正となる理由について、MD シミュレーションの結果から考察する。図 3-5 に、0、500、1000、1500 ps における Na⁺イオンの位置変化 (a-1、a-2) と、2 Å 間隔における c 軸方向の Na⁺の局所密度分布 (b-1、b-2) を示す。

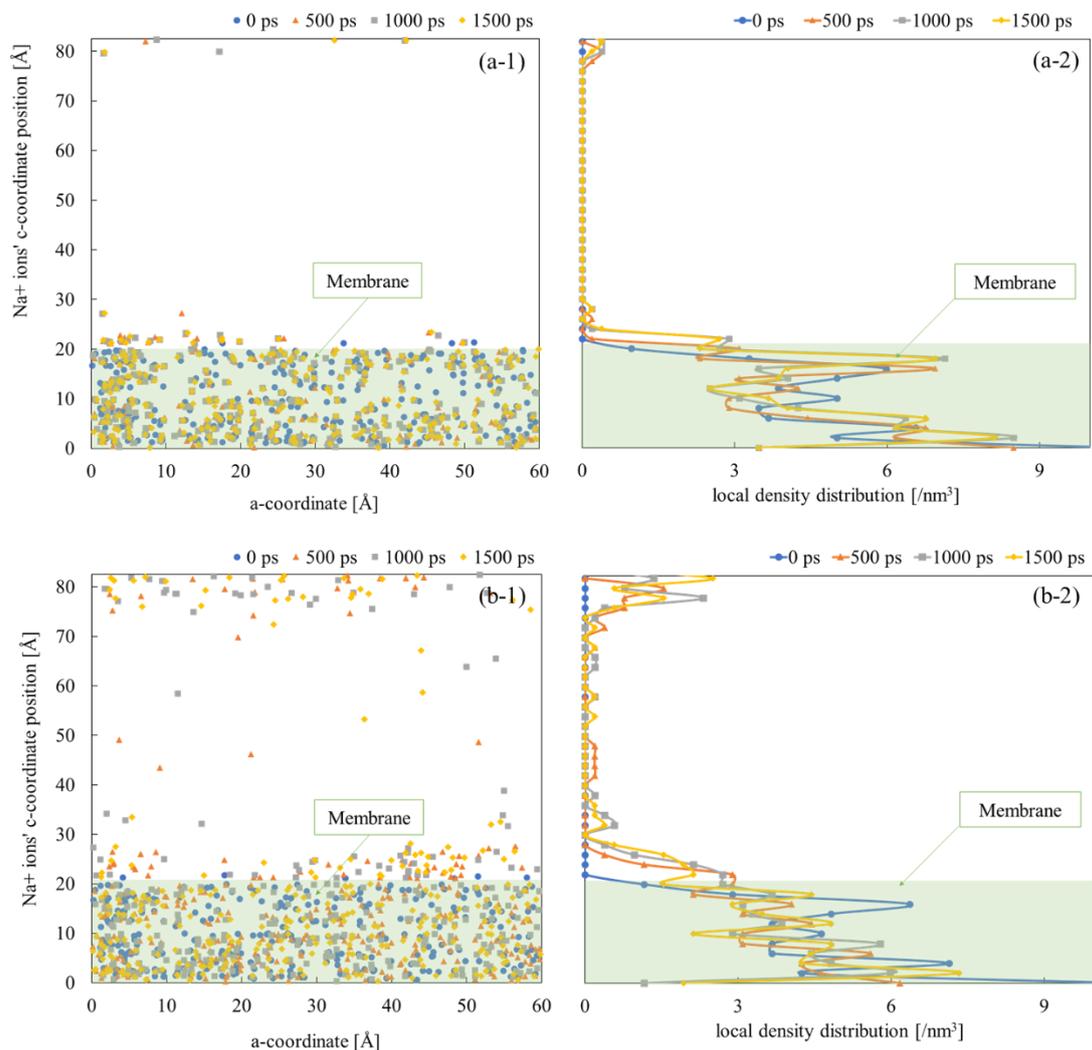


図 3-5 : IPA 中 (a-1, 2) と水中 (b-1,2) の Na^+ イオンの c 軸方向プロファイルと局所密度分布

図 3-5 より、水分子と IPA 分子では、 Na^+ イオンの挙動が異なることがわかった。溶媒が水の場合、 Na^+ イオンは膜の内側から溶媒バルク側に拡散した。一方、溶媒が IPA の場合、ほとんどの Na^+ イオンが膜内に留まっており、留まった Na^+ イオンは、IPA と膜の界面にわずかに移動、もしくは拡散して、膜表面の内側付近に留まっている。このことから、 Na^+ イオ

ンを対イオンとするカチオン交換膜は、IPA 溶媒中では Na^+ イオンが膜表面近傍に蓄積するため、ゼータ電位が正になる可能性が示唆された。1000 ps と 1500 ps の結果を比較すると、 Na^+ イオンの位置は大きく変化していない。したがって、このシミュレーションシステムはほぼ定常状態に達しており、実際の膜-IPA 界面の状態を表現できていると考えられる。

3.3.3 AFM によるフォースカーブ測定：グラフト鎖による脱離防止の効果

3 種類のカチオン交換膜で SNP 除去率が異なる理由について、AFM 測定におけるフォースカーブから考察する。図 3-6 は、1 回のフォースカーブ計測のリトラクトカーブにおいて、プローブ先端がカチオン交換膜から破断した回数の相対確率を示したものである。図 3-7 は、横軸を破断が発生したときの膜面からの距離とし、破断回数の相対確率を再計算したものを示している。なお、相対確率の計算には、破断回数がゼロの測定結果も含まれている。破断数が 0 の場合は破断距離が 0 nm となるが、グラフの見やすさのために図 3-7 からは除外した。

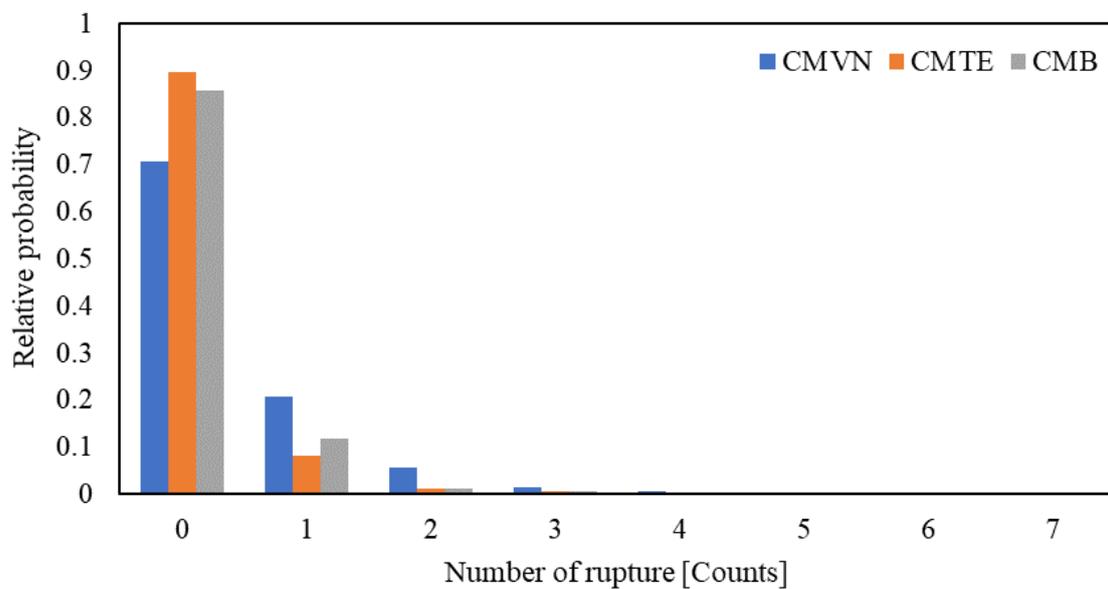


図 3-6 : リトラクトフォースカーブによる各カチオン交換膜の破断回数と相対確率の関係

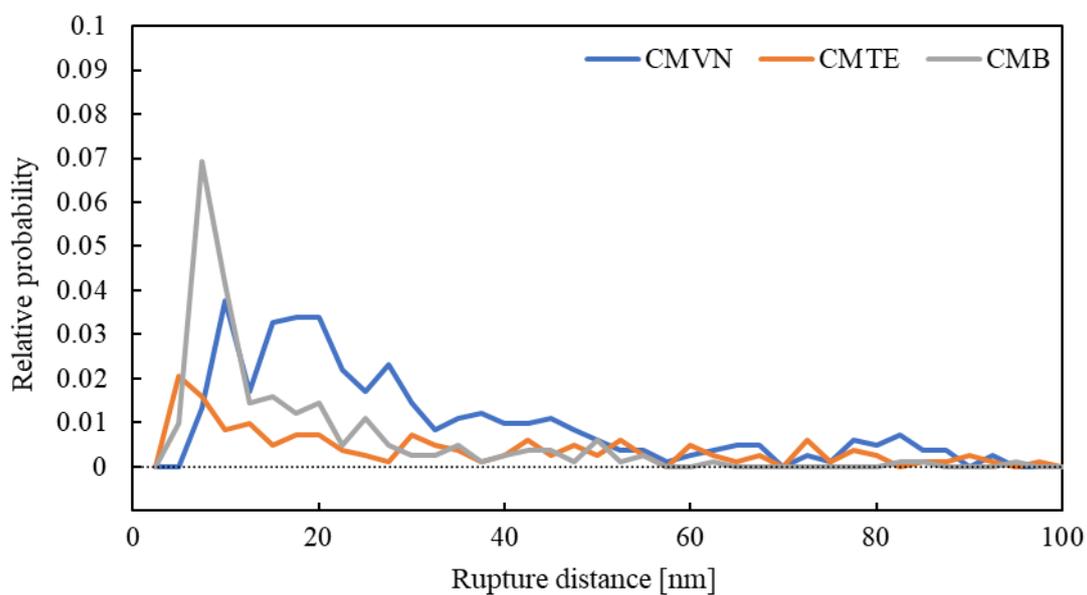


図 3-7 : リトラクトカーブにおける破断距離と各カチオン交換膜の相対確率の関係

AFMによるフォースカーブ測定では、図 3-6 より、CMVN の破断回数が他の 2 つの膜の 2 倍以上であり、カチオン交換膜がプローブと複数箇所でも相互作用していることが示唆された。また、図 3-7 より、CMVN の破断距離は膜表面から遠く離れており、その影響が広範囲に及んでいることが示された。これらの結果は、CMVN のグラフト鎖が SNP と多点で接触し、一度吸着した SNP の脱離を抑制していることを示唆している（テンタクル効果 [49] [50] [51] [52]）。このグラフト鎖の存在が、3 種類のカチオン交換膜で除去率に差が出る主な理由である。また、SNP の粒子径が大きくなると除去率が低下することから、グラフト鎖の影響を受ける距離よりも粒子径が大きくなっていることが推測された。

3.4 結言

本章における研究では、カチオン交換膜を用いた IPA 中の SNP 除去機構について、除去試験、ゼータ電位測定、MD シミュレーション、AFM 測定により考察・検討した。3 種類のカチオン交換膜のうち、CMVN が最も除去率が高く、SNP のサイズが大きくなるにつれて、どのカチオン交換膜においても除去率は減少し、1000 nm を超えると除去できなかった。また、グラフト鎖を持つアニオン交換膜である AMVN を用いた除去試験では、除去性能は確認されなかった。これは、第 2 章の結果と一致している。

除去試験結果をより詳細に検討するために、まず IPA 中のゼータ電位を測定した。IPA 中のカチオン交換膜のゼータ電位は正であり、IPA 中のゼータ電位が負である SNP を、クーロン相互作用によって除去できる可能性が見出された。水中で負のゼータ電位を持つカチオン交換膜が、IPA 中で正のゼータ電位に反転する理由を調べるため、MD シミュレーションを実施した。膜内の Na^+ イオンは、溶媒分子が水のときはバルク側に拡散していた。しかし、溶媒分子が IPA の場合は、膜内部から膜表面近くまで移動もしくは拡散するが、それ以上は移動せずに、留まっていた。この膜内における Na^+ イオンの偏りによって、IPA 中でのカチオン交換膜のゼータ電位が正に転じた可能性が示唆された。

3 種類のカチオン交換膜の除去率の違いの理由を、IPA 中のカチオン交換膜の AFM 測定で評価した。AFM 測定から得られた破断回数と破断距離から、グラフト鎖が SNP に対してテンタクル効果を持つことが示された。この効果によって、SNP が脱離することを防ぐため、CMVN が最も高い除去率を示したと考えられる。本論文の成果は、有機溶媒中の不純物除去に適した膜構造を持つフィルターの開発に貢献することが期待される。

第4章 事業化に向けた戦略の構築

4.1 IPA 中の微粒子除去の課題と顧客ニーズ

1.1 節に示した、IPA を用いた洗浄は、半導体製造工程のウエットプロセスにおいて非常に多く用いられているが、IPA 中の不純物に由来する課題も多く山積している。当社が独自に行った半導体メーカーへのヒアリングによると、IPA の清浄度は、超純水に比べると低く、IPA 中に含まれる不純物によって歩留まりが低下するという問題があることが分かっている。特に、IPA 中のシリカ微粒子（Silica Nano Particle、SNP）の除去が難しく、製造プロセスに大きな影響を与えるため、除去できるようなフィルターを望む声が多かった。

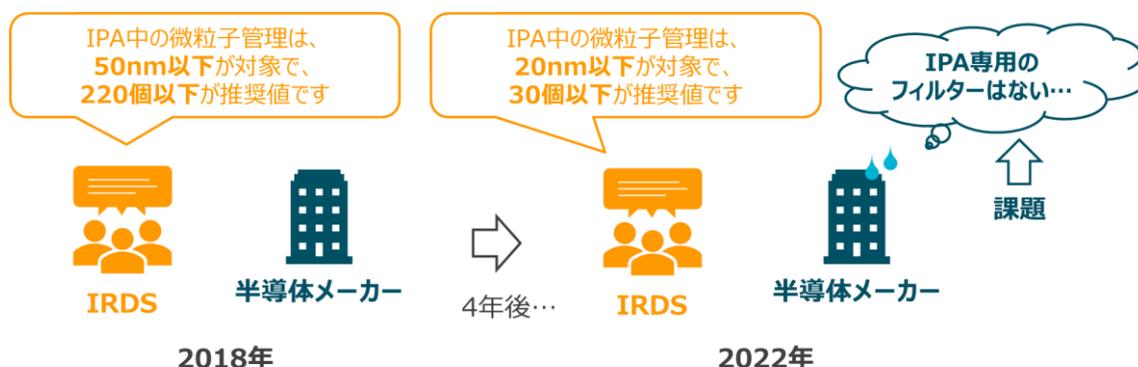


図 4-1 : IPA 中の微粒子管理の急激な変化と課題 [18] [19]

こうした背景より、半導体メーカーは、IPA 中のシリカナノ微粒子を高効率に除去するフィルターを望んでいる。しかし、フィルターの使用によって、スループットが下がることは望んでいないことはヒアリングから情報が得られており、同時に達成することが顧客の真のニーズであると捉えることができる。

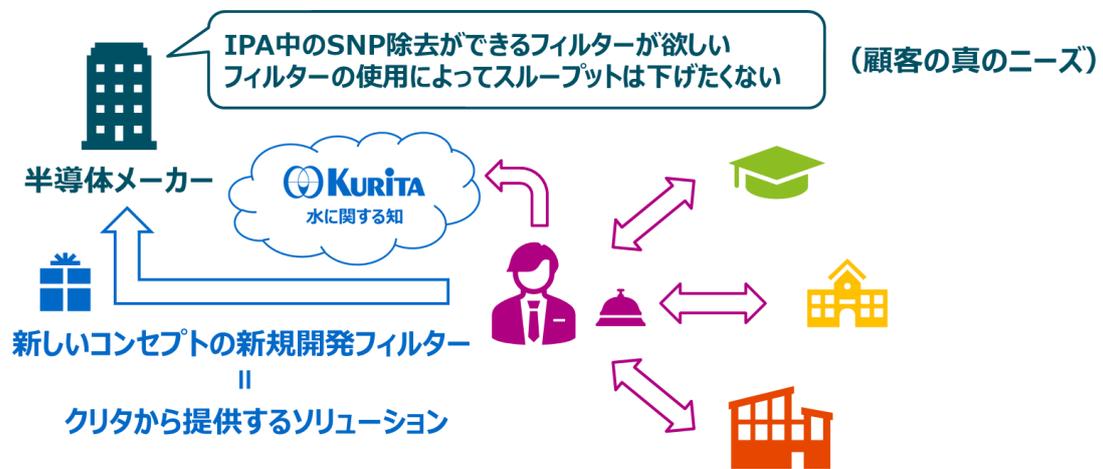


図 4-2：顧客の真のニーズとクリタの提供する価値

これらのニーズに向けたソリューションとして、IPA中の微粒子除去を目指した、イオン交換膜を用いた除去機構の解明に取り組み、第2章および第3章において、技術的ブレークスルーを得た。本章では、その技術の紹介と、それらを用いて当社でイノベーションを創出するために必要な戦略を示す。

4.2 イノベーションアイデア

4.2.1 技術的課題の整理

4.2.1.1 有機溶媒中における除去機構解明の難しさ

当社がこれまで培ってきた水処理に関する知見により、超純水中の微粒子除去については、機構が明らかとなっており、それらの知見を駆使することで、より性能の高い、最適な除去フィルターの開発がなされてきた。しかし、本報告書における IPA をはじめとする、有機溶媒における SNP やイオン交換膜の物性の変化は明らかとなっておらず、世の中でも報告数が非常に少なく、研究として未発達の領域が多いため、IPA 専用のフィルターが未だ開発されていないと想定される。水のように一般的に使用されるものではなく、また種類が非常に多くあるため、画一的な性能評価が難しいという側面もあるが、実験による評価は可能であっても、各種シミュレーションを活用し、分子レベルでの現象の理解に到達するまでには多くの労力が必要とし、それを検証するための分析手法も、ただ分析するだけではなく、得られた結果と実験・シミュレーションの結果と照らし合わせて十分に解析し、考察する必要があり、非常に深い検討が必要である。また、これらのような専門的な取り組みを上手くコーディネートし、シームレスなスキームに落とし込むことは、一朝一夕では難しい。



図 4-3：有機溶媒中における除去機構解明の難しさ

4.2.1.2 従来のサイズ排除による微粒子除去フィルターの限界

これまで超純水で用いられてきたサイズ排除による微粒子除去フィルターの限界について示す。1.1 節で示したように、半導体デバイスの加工線幅は数 nm に及んでおり、それに伴って、超純水中の除去すべき微粒子サイズも減少している [18] [19]。それらを達成するために、半導体洗浄機の内部にはファイナルフィルターが設置され、サブシステムで製造された超純水を、使用する直前で更に綺麗にしている。このファイナルフィルターには、各社から様々なコンセプトの膜を搭載したフィルターが提供されているが、多くの半導体工場で用いられているのは、Pall 社のサイズ排除によるフィルターである。Pall 社のファイナルフィルターは、非対称構造を有するポリアリールスルホンを用いており、RO 膜のスキン層に相当する緻密膜で、微粒子をサイズ排除している。こうした卓越した技術力で、Pall 社の膜は半導体ファイナルフィルターとして、市場で大きなシェアを持っているが、課題はまだ多い。その中に、圧力損失の問題があり、製品のスループットを向上させたい半導体メーカーの真のニーズは、微粒子の除去性能は落とさずに、より圧力損失の小さなフィルターである。サイズ排除によるフィルターは、微細化や複雑化が進んでいくトレンドとは一線を画している。また超純水におけるサイズ排除の機構と、溶媒中におけるサイズ排除は異なることが予想される。つまり、サイズ排除によるフィルターは近い将来には、技術的・顧客ニーズ的限界を迎えるため、これまでとは異なるコンセプトで、フィルターの膜を検討する必要がある。

4.2.2 イノベーションアイデアとアプローチ

4.2.1 項で示した技術的課題を解決するためのイノベーションアイデアと、その取組のアプローチを、当社の持つ技術ノウハウや得意なフィールドと重ね合わせて検討する。イノベーションアイデアとしては、図 4-4 で示すように、3 点検討しており、それらの技術的ブレークスルーを獲得することで、4.2.1 項の課題を解決することができる。なお、外部環境分析

(PEST 分析、5 Forces 分析) などに基づくこれらの技術的ブレークスルーの理論的な考察については、4.3 項の環境分析で詳細に述べている。



図 4-4 : イノベーションアイデア

このイノベーションアイデアに基づいた技術的ブレークスルーを獲得するために、以下の3つのアプローチを検討した。

4.2.2.1 **アプローチ①：実験・分析・計算の3方向からの機構解明への取り組み**

水中のイオン種の除去には、イオン交換による除去や電気透析法等があるが、当社では、イオン交換樹脂およびイオン交換膜を活用したシステムについて多くの知見を蓄積してきている。IPAに限らず水中においても、キラー因子（溶液中に存在することで歩留まり低下を引き起こし、優先的に除去を試みるべき要因）となりうる SNP について、イオン交換を活用して除去する方法に関する知見は当社に多くあるが、それらは全て「水中」における知見であるため、IPA 中における微粒子やイオン交換基の存在形態や挙動の変化などの、基礎的なデータについては、新しく情報を得る必要がある。

そこで、機構解明についての取り組みを3つのパートに分割することを検討した。つまり、実験・分析・計算の3方向からの機構解明を実施することで、実験だけでは到達し得ない分子レベルにおける詳細な機構の解明に分子シミュレーションを活用し、それらの結果を In-situ の分析によって、検証することを試みた。それらの結果を応用し、IPA 中の SNP の除去に最適なイオン交換膜の材料及び構造に展開することを検討した。

以降に詳細を示すが、このような理論に基づいた基礎データや機構解明は、顧客である半導体メーカーにアピールする際に非常に重要な役割を果たす。その理由として、世界最先端の技術で戦っている半導体メーカーは新技術を深掘りする傾向が強く、それは外部からの技術を導入するときにおいても同様なためである。

4.2.2.2 **アプローチ②：サイズ排除以外による新たなコンセプトの微粒子除去フィルターの検討**

サイズ排除以外の微粒子除去の方法として、これまでなかったような画期的な方法で除去する方法に取り組む必要がある。本研究では、電気的な相互作用力（クーロン力）で

吸着除去する方法について、イオン交換材を活用して達成できないか検討した。その理由として、①当社がこれまで培ってきたイオン交換の使い方及び材の知見が多くある、②サブシステム内にイオン交換のシステムは既にあるため、実用化の際に抵抗感がない、③数 nm オーダーの領域においても、クーロン力による相互作用は大きく作用する、の 3 点がある。②については、過去に他社が取り組んだフィルター開発において、性能は良かったが、これまで半導体製造プロセスで使用したことのない材料を用いたため、適用されず、事業に結びつかなかった事例がある。その事例を踏まえ、半導体電子産業への適用するためには、これまで活用の実績があることが必須と定めたものである。また、サイズ排除ではなく、クーロン力を活用する場合は、対象の溶液を吸着材に接触させるだけで良いため、濾過するときの孔径のサイズダウンによって、圧力損失が増加する心配はない。

極性の小さな有機溶媒中において、クーロン力を活用することは一般的ではなく、独自性が高い技術的ブレークスルーのコンセプトであり、他社が容易に到達できるものではない。

4.2.2.3 アプローチ③：分析・計算シミュレーションを活用した機構解明のスキームの確立

実験のみで IPA 中の微粒子除去に適した材料・構造を有する膜材料を開発することは可能である。しかし、半導体製造プロセスは日々進化しているため、本研究では IPA を洗浄溶媒として用いているが、今後、さらに適した材料が開発され、その材料に合わせた溶媒種に変更することは容易に想像される。実際に、薬液メーカーから、Formulated Chemistry という名称で、新規半導体素材に最適にフィッティングさせた混合溶媒が、半導体メーカーに提供されていることが分かっている。こうした状況を鑑み、顧客から提示された新しい溶媒種ヘスピーディーに対応するために、独自性が高く、最先端の分析・計算シミュ

レーションを活用した機構解明のスキームの確立をイノベーションアイデアとして盛り込んでい
る。

4.3 環境分析

4.2 節では、得られた技術的ブレークスルーから考察したイノベーションアイデアを示したが、それらのイノベーションアイデアが、なぜイノベーションにつながるのかを、外部および内部環境分析に基づいて検証する。

4.3.1 外部環境分析：PEST 分析

図 4-5 に、半導体産業を取り巻く外部環境をマクロ的に分析した PEST 分析の結果を示す。

P：政治的要因	CHIPS法：5.5兆円（米国） 国家集積回路産業投資基金：5兆円（中国） デジタル戦略の投資：17.5兆円（EU） ハイテク分野への投資、補助金：約2.7兆円（台湾） AI、半導体産業の技術開発に投資：約6000億円（韓国）
E：経済的要因	半導体電子産業の拡大成長 半導体メーカーの積極的な設備投資
S：社会的要因	SDGs、ESG経営の企業への積極的な投資 ポストコロナ社会に向けたデジタル化社会への進行 半導体不足への早急な対応
T：技術的要因	AI、IoT技術のさらなる進歩 量子ドット、3D NAND、III-V族基板などの新ステージの技術開発

図 4-5：半導体産業の PEST 分析結果

以下に、各項目における考察を示す。

4.3.1.1 政治的要因

図 4-5 には、各国の半導体産業への投資および補助金の額を示している。アメリカ、中国、EU は投資の規模が大きく、数～十数兆円の投資を行っていることから、国家として半導体産業を促進させていく政策を見て取ることができ、業界市場として、今後も確実に成長していくことが分かる。

4.3.1.2 経済的要因

半導体産業は、政治的要因にも示したが、国家として多くの支援が入ることから、今後も継続して成長することが見込まれる。それに伴い、半導体メーカー各社も積極的な設備投資を行っている。米 Intel は、2021 年 3 月に、アリゾナ州に約 2 兆 1700 億円を投資して、7nm 製造プロセスを有する新工場を建設することを発表し、TSMC も、数百億ドル規模の投資を行い、5nm 製造プロセス工場に、3nm プロセス製造工場を追加して新設する計画を発表している。

4.3.1.3 社会的要因

経済的要因で示した、半導体メーカー各社の積極的な投資は、政治的要因だけではなく、社会的要因とも密接に結びついており、ポストコロナ社会に向けたデジタル化社会への促進と、半導体不足への早急な対応が挙げられる。また、半導体はグリーンエネルギーには欠かすことのできないデバイスであることから、昨今の SDGs や ESG 経営への積極的な投資にも関連付いていることが考えられる。

4.3.1.4 技術的要因

技術的要因として、AI、IoT 技術のさらなる進歩は言うまでもないが、半導体技術についても、新たなステージの技術開発が積極的なされている。例えば、Si 基板代替として、GaN などの III-V 族半導体や SiC、Ga₂O₃ などの新素材の技術開発も積極的なされており、今後も半導体産業は、成長の伸び代があることが分かる。こうした新技術に対応するために、その周辺技術（本研究に関連するならば、表面改質技術や洗浄技術）もさらなる進歩が見込まれる。

4.3.1.5 戦略の方向性

以上の PEST 分析により、半導体産業は、それぞれの要因から考察しても、今後も堅調に成長することは確実であると予想される。その中で、当社が取り組むべき戦略の方向性は、社会的要因の「環境対応」と、技術的要因の「新技術開発」に注目したい。これまでに紹介した技術により、歩留まりとスループットを向上させることが可能である。また、実験・分析・シミュレーションによる機構解明スキームによって、新素材への対応もスピーディーに行うことが可能である。

4.3.2 外部環境分析：5Forces 分析

図 4-6 に 5 Forces 分析の結果を示す。

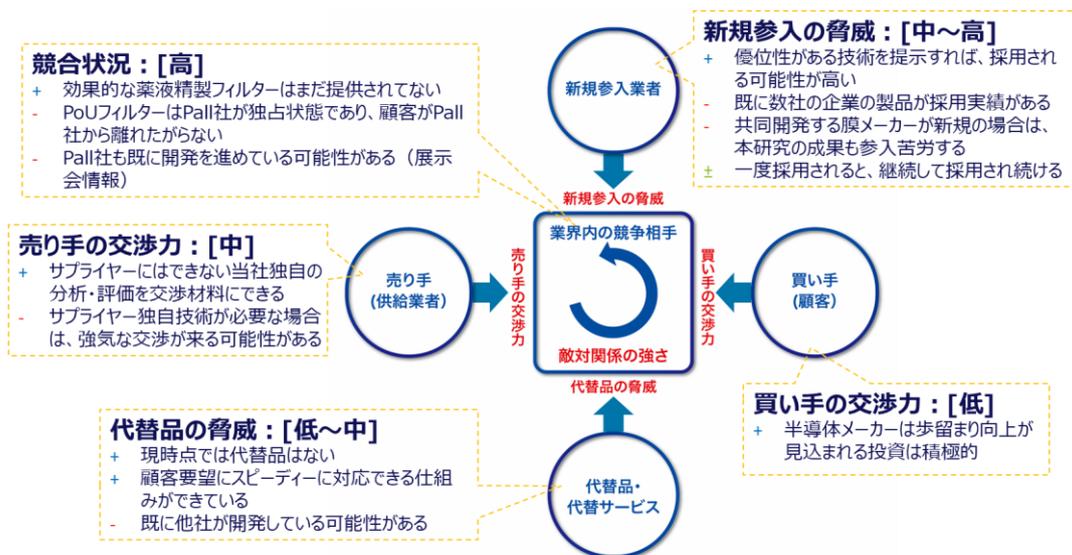


図 4-6：有機溶媒中微粒子除去フィルター事業の 5 Forces 分析

4.3.2.1 競合状況

当社の調査では、IPA 中の微粒子除去に関する効果的なフィルターはまだ提供されていないことが分かっている。一方で、半導体洗浄における超純水用の Point of Use (POU) フィルターは、Pall 社が市場のシェアを大きく獲得している。また、歩留まりを気にする半導体産業では、これまでの実績を最重要視する特有の事情も相まって、競合の Force が強い。また、展示会得られた情報では、Pall 社は既に薬液フィルターの開発も検討しており、まだリリースされていないが、もし商品としてリリースされた場合は、非常に強大な Force となり得る。

4.3.2.2 新規参入の脅威

現在、半導体洗浄に用いられる薬液フィルター産業は、当社の調査によると、Entegris 社が大きくシェアを有しており、一部、W.L. Gore & Associates 社や旭化成株式会社などのフィルターが採用されている。上述の競合状態でも述べたが、半導体産業は実績を重

要視するため、新規の参入は非常にハードルが高く、これまでに述べた会社以外は、革新的な性能を有しない限り、導入される可能性は低いと考えられる。逆説的には、技術的に優位性を提示することができれば、採用してくれる可能性は大いにある。本イノベーションアイデアの場合、共同開発先が、既に導入実績がある場合は、スムーズに参入できることが想定されるが、全くの新規の膜メーカーなどの場合は、厳しいことが予想される。

一方で、全くの新規膜メーカーと共同開発した場合においても、新規参入の障壁を下げ方法も存在する。それは、直接半導体メーカーにフィルターを提供するのではなく、SCREEN セミコンダクターソリューションズや東京エレクトロンなどの、半導体洗浄機メーカーと協業し、半導体洗浄機メーカーのお墨付きをもらうことで、新規参入の障壁を下げる事ができる。このような切り口での取り組みは、膜メーカーには難しい、川中産業である当社特有の方法である。図 4-6 の指標では「中～高」と定めているが、本イノベーションアイデアによる参入を試みる場合、共同開発先に大きく依存する。

4.3.2.3 買い手の交渉力

半導体産業は、歩留まり向上が売り上げに直結するため、歩留まり改善に貢献する内容については、基本的には積極的に投資をする傾向が強い。そのため、買い手の交渉力はそこまで強くないことから、「低」と定めた。実際に、これまで POU フィルター開発において、価格についてほとんど言及されたことはなく、寧ろ、明確な除去性の高さや圧力損失の削減を、論理的に示せることが最重要視されており、それらを明確に提示できることで、法外な価格でなければ、強気の価格設定をすることができる。

4.3.2.4 代替品の脅威

現時点では、IPA 中の SNP 除去を目的としたフィルターは提供されていないため、代替品の脅威は小さい。また、イオン交換膜を用いるという新しいコンセプトのフィルターは、当社の技術的優位性が高いため、早急に代替品が出現するとは考えにくい。ただし、洗浄薬液として IPA から新たな薬剤へシフトしたときには、代替品が出てくる可能性があることや、他社が、さらなる新しいコンセプトで代替品をデザインしている可能性も少なからずあるため、「低～中」と定めた。

4.3.2.5 売り手の交渉力

当社が本研究内容に準じたコンセプトのフィルターを作ってもらう立場のため、交渉力は高くなる可能性はある。しかし、フィルターのサプライヤーのほとんどは、半導体電子産業への販売ルートを持っていないことに加え、ナノレベルの分析や微粒子管理をすることはできない。こうした分析や保証については、当社がノウハウと大規模設備を持っているため、交渉の材料として有利に活かすことができる。共同開発先と当社の得意/不得意を洗い出し、Win-Win の関係を構築しながら、交渉を進めていく必要がある。これまで過去の事例では、適用できる市場を、当社とサプライヤーで折半することで、お互いが妥協できる点を見出すという方法が取られている。

4.3.2.6 戦略の方向性

以上の 5 Forces 分析を踏まえ、戦略の方向性を以下に示す。

- ・ 半導体産業で実績のある共同開発先と協業 or 半導体洗浄機メーカーとの協業
(新規参入の脅威)

- ・ 技術ブレークスルーで示した技術・ノウハウの知財的占有（新規参入の脅威、売り手の交渉力）
- ・ 技術的優位性をアピールする（買い手の交渉力、代替品の脅威）

これらの取り組みによって、対象の市場において、比較的優位性のあるポジションにおいて活動することが見込まれる。

4.4 知財戦略

4.4.1 本事業戦略における知財の位置付けと方向性

本事業における知財は、第2章及び第3章の技術戦略で示した技術ブレイクスルーから得られた知見を応用し、顧客の有する課題を解決する技術を占有するための位置付けとなる。今後の事業の発展によって、膜材料から検討を進め、フィルターを開発する可能性もあるが、これまで示したように、半導体産業は新規開発品に抵抗感を示すことが多く、認証するまでに多くの時間と労力が必要となるため、本事業案では全くの新規開発品は想定していない。そのため、ベースとなる材料は既存の物を使用し、それらの組み合わせ方や運転の方法、制御の方法に新規性や進歩性を持たせるような知財を取得する。

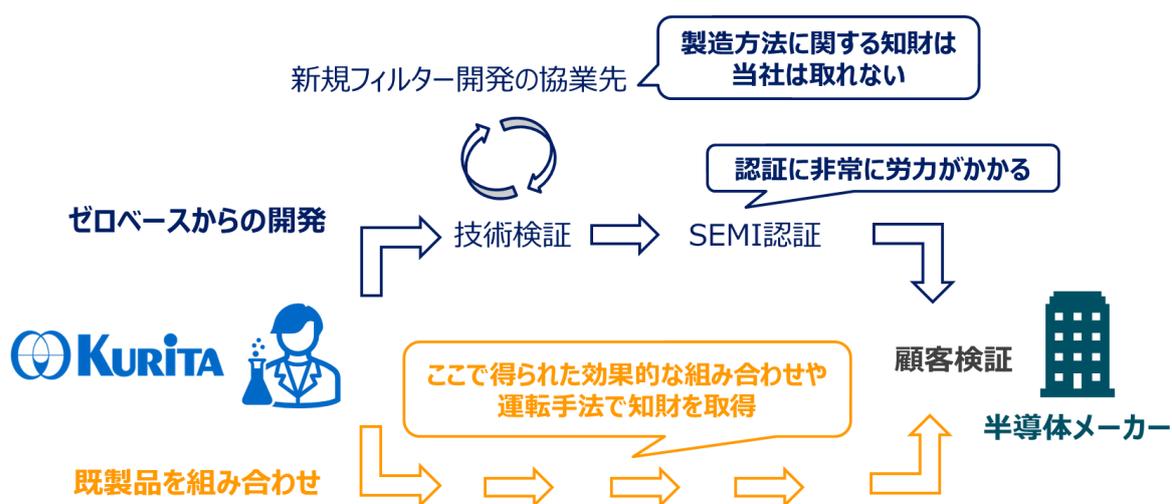


図 4-7：当社の知財取得領域

4.4.2 対応済みの知財

本研究で得られた知見を基に、膜構造およびフィルター構造に関する複数の特許を出願している。

4.4.2.1 膜構造およびフィルター構造に関する特許

登録番号：第 6819713 号、第 7106937 号

公開番号：特開 2021-159785

これらの知財は、半導体メーカーのウエットプロセスで適用させることが必要なため、主に PCT と台湾で出願しており、内容に応じて、アメリカや韓国、中国において先行して出願している。

4.4.2.2 有機溶媒中の不純物除去ユニットに関する特許

本事業案からは少し逸脱するが、半導体洗浄プロセスに限らない産業における有機溶媒の精製に関する特許の取得を目指している。IPA の産業における利用は、溶剤や中間体としての利用も非常に多く、世界における市場規模は、2021 年の 260 億ドルから、2029 年には 490 億ドルにまで成長すると予想されている [53]。第 2 章で示した IPA 中の水分量が除去率に与える影響について、その技術を応用した、有機溶媒中の不純物除去ユニットの特許を出願している。これらは溶媒中への注水を行い、より効率的に不純物を除去する機構を有するユニットである。半導体洗浄プロセスの中～後工程における IPA + 水混合溶媒での洗浄プロセスを見据えた特許ではあるが、近年の SDGs やサーキュラーエコノミーへの取り組みの一環として、工場等で一度使用された有機溶媒をリサイクルする工程においても活用することができる可能性がある。当社は水処理エンジニアリングメーカーであるため、このようなユニットに関する知財を保有していることにより、新たな領域での発展も見込まれるため、このような知財も取得している。

登録番号：第 7017169 号

公開番号：2022-020364

以上 2 つの領域に関する知財において、既に出願を済ませている内容について示した。

どのような領域の知財を確保できているかを図 4-8 に示す。



図 4-8：本事業案における取得に取り組んでいる領域図

4.5 結論

本章では、第2章及び第3章で示したIPA中におけるイオン交換膜を活用したSNP除去の機構解明技術を、どのようなビジネスにつなげていくのかを検討し、まず、再度技術的な課題を整理した上で、それらを解消するためのイノベーションアイデアを示した。イノベーションアイデアには、3つのアプローチがあり、アプローチ①：実験・分析・計算の3方向からの機構解明への取り組み、アプローチ②：サイズ排除以外による新たなコンセプトの微粒子除去フィルターの検討、アプローチ③：分析・計算シミュレーションを活用した機構解明のスキームの確立、をそれぞれ示した。またこれらのアプローチは、なぜ当社にできるのか、どの領域に独自性があるのかについて、IMECとの共同研究で得られた半導体メーカーとの繋がりを活かし、単なるサプライヤーとしてではなく、ウエットプロセスにおける課題を理解し、新たなソリューションを提供できる企業であると認識してもらえる点、また、クリタ水・環境科学振興財団による、最先端技術を保有する若手研究者とのつながりを構築することができ、そこから画期的な技術を得ることができる点を挙げた。

また、環境分析においては、マクロ外部環境分析としてPEST分析、ミクロ外部環境として5Forces分析、内部環境分析として戦略的フィット分析を実施した。PEST分析からは、半導体産業は今後も堅調に成長することは確実であると予想され、当社が取り組むべき戦略の方向性は、社会的要因の「環境対応」と、技術的要因の「新技術開発」に注目し、歩留まりとスループットを向上させることが可能である点に重きを置くべきであり、また、実験・分析・シミュレーションによる機構解明スキームによって、新素材への対応もスピーディーに行うことが可能である点に重点を置くべきであることが分かった。

5 Forces分析では、以下の方向性を得ることができ、それらを実行することで、市場において優位な取り組みを実施できることを見出した。

- ・ 半導体産業で実績のある共同開発先と協業 or 半導体洗浄機メーカーとの協業
（新規参入の脅威）
- ・ 技術ブレークスルーで示した技術・ノウハウの知財的占有（新規参入の脅威、売り手の交渉力）
- ・ 技術的優位性をアピールする（買い手の交渉力、代替品の脅威）

最後に、知財戦略に基づく、本事業戦略における知財の位置づけを示し、方向性と既に出願済みの特許に関する棲み分けについて述べた。

以上を踏まえ、本技術を活用した当社における事業の展開は、これまでに示した戦略に基づいて実行することで、当社に利益をもたらす事業へと成長することが予想される。

第5章 結言

半導体産業における微細化・複雑化する半導体デバイスの構造において課題となっている、有機溶媒、特に IPA 中の微粒子除去について、技術的ブレークスルーの獲得と、そのソリューションの価値を最大化する事業戦略を構築について取り組んだ。各章において検討した内容とその結論を以下に示す。

第1章

第1章では、半導体産業の発展の歴史と、現代における半導体のニーズの上昇に伴う微細化のトレンド、その微細化構造の洗浄の課題と解決に向けた取り組みについて紹介した。液中の微粒子除去に関する歴史を示すために、半導体産業で用いられている超純水の紹介と合わせて、洗浄溶液中の微粒子の除去に関する状況の違いを明確化し、IPA 中における微粒子除去の重要性と、ビジネス的なインパクトについて示した。

第2章

第1章で示した微粒子除去に関する技術的課題をクリアするために行った、アニオン交換膜を用いた水/IPA 混合溶媒中の SNP 除去メカニズムの解明について示した。この研究では、実験、分析、シミュレーションの観点から SNP の除去メカニズムについて考察しており、IPA 中における SNP やアニオン交換膜の物性や、IPA と水の比率の違いの影響について評価した。

第2章で得られた重要な知見として、溶液中の IPA 比率が増加すると、イオン交換膜のゼータ電位の符号が、水中と比べて反転するという現象であった。その比率は、水/IPA 混合溶媒においては、IPA 比率が 70%であり、この現象が SNP の除去率に大きく影響し

ていることが示唆された。IPA 比率が大きくなった際に、符号が反転する要因について、分子動力学シミュレーションおよび密度汎関数理論に基づいたシミュレーションから考察し、膜内部における対イオン（Cl⁻イオン）の偏りによる影響が大きいことが示唆された。

IPA 比率が高い混合溶液においては、アニオン交換膜では SNP の除去が難しいという結果ではあったが、高 IPA 比率ではゼータ電位の符号が反転し、それが対イオンの影響であるという重要な知見を活用し、第 3 章では、純 IPA 溶液中の SNP の高除去率を目指して取り組んだ。

第 3 章

第 2 章では、アニオン交換膜を用いた SNP の除去に取り組んだが、高 IPA 比率の溶液ではアニオン交換膜のゼータ電位の符号が反転することにより、SNP の除去が難しいことが分かった。その知見を活かし、カチオン交換膜による SNP の除去を試みた研究を、第 3 章では示している。

評価対象としたカチオン交換膜は 3 種類で、各カチオン交換膜の除去性能を評価した。その中で、表面にグラフト鎖を有する AGC 社製の CMVN が最も高い除去性能を示した。その理由と除去機構の解明のために、第 2 章の内容と同様にゼータ電位分析と分子動力学シミュレーションを実施すると共に、AFM による、IPA 中の膜表面と SNP の直接的な相互作用について評価、考察を行った。ゼータ電位は第 2 章におけるアニオン交換膜と同様に、IPA 中では水中のゼータ電位の符号とは反転していることが明らかとなった。

また、AFM の評価により、CMVN が有するグラフト鎖が、一度吸着した SNP をテンタクル効果で強固に保持し、再脱離を抑制する効果があることが示された。

以上より、IPA 中の SNP の高除去率を達成するためには、カチオン交換膜を用い、かつ、イオン交換膜表面にグラフト鎖を有するものが望ましいという技術的ブレイクスルーを得る

ことができました。この技術的ブレークスルーを得るために、実験による取り組みだけではなく、神戸大学での MD シミュレーションと、金沢大学での AFM 分析が大いに貢献し、外部との共創が非常に有効に作用した事例であり、革新的なイノベーション創出には、こうした外部共創の取り組みが必要であることを示した。

第4章

第1～3章で示した技術的ブレークスルーを基に、顧客の課題を再度整理し、それを達成するためのイノベーションアイデアの検討、またそれを達成させるためのアプローチ方法について、検討した。このイノベーションアイデアが有する当社の独自性について示すために、当社が適している理由についても示した。また、外部環境分析（PEST 分析、5Forces 分析）と内部環境分析（戦略的フィット分析）を行うことで、対象としている市場を把握し、どのような戦略で当社は取り組むべきかを理解し、その方向性を検討した。

知財戦略については、川中産業という特殊な立ち位置である当社の状況を鑑み、戦略に基づいて、知財を取得する領域としない領域に分割し、現状の状況について示した。

今後の展望

半導体の微細構造の洗浄には、現時点では IPA が多く用いられており、顧客のニーズもそこに集中している。しかし、半導体に用いられる材料の変化などにより、IPA ではなく、他の溶媒に取って代わる可能性も大いにある。そうした場合、従来の取り組みであれば、再度ゼロから開発を進めていく必要があるが、これまでに示した、当社の知見 + 実験・分析・シミュレーションによる開発スキームを応用することで、スピーディーに顧客のニーズ沿ったソリューションを提供することができ、社会へと大きな貢献ができると考えられる。この事業を達成させるために、今後も継続して検討を進めてく。

また、別冊で示したイノベーション戦略研究成果報告書では、具体的な事業戦略だけでなく、これまでに示した外部との共創を行うために必要な人材の育成についても示している。大企業において、外部と共創してイノベーションを創出することは非常にハードルが高く、その多くは、社内の問題に由来する。それらを上手くコーディネートしていくための人材の設置や育成も重要であることをここにも示しておきたい。

投稿論文

Yu Fujimura, Takahiro Kawakatsu, Keizo Nakagawa, Takuji Shintani, Tomohisa Yoshioka: Mechanism of silica nanoparticles removal in an isopropyl alcohol/water solution with an anion exchange membrane. *Journal of Molecular Liquids*, **347** (2022) 118366.

DOI: [10.1016/j.molliq.2021.118366](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118366)

Yu Fujimura, Takahiro Kawakatsu, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa, Keizo Nakagawa, Tomohisa Yoshioka: Study for removing of silica nanoparticle in pure isopropyl alcohol with a cation exchange membrane. *Journal of Molecular Liquids*, **367A** (2022) 120441.

DOI: [10.1016/j.molliq.2022.120441](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120441)

学会発表

藤村侑、川勝孝博、森本将行、浅川雅、中川敬三、吉岡朋久、“イオン交換膜を用いたイソプロピルアルコール中のシリカ微粒子除去メカニズム”、O-212、膜シンポジウム 2022、神戸大学百年記念館、2022年11月9日（水）～10日（木）

参考文献

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics," IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter, 11(3), 33-35, 2006.
- [2] 福田昭, "微細化の極限を目指す CMOS ロジックの製造技術," EE Times Japan, 28 5 2021. [オンライン]. Available: https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2105/28/news037_2.html. [アクセス日: 18 1 2023].
- [3] A. Silvagni, "3D NAND Flash Based on Planar Cells," Computers, 6(4), 28, 2017.
- [4] Qin Xiong, Fei Wu, Zhonghai Lu, Yue Zhu, You Zhou, Yibing Chu, Changsheng Xie, Ping Huang, "Characterizing 3D Floating Gate NAND Flash: Observations, Analyses, and Implications," ACM Transactions on Storage, 14(2), 1-31, 2018.
- [5] Danilo De Simone, Geert Vandenberghe, "Photoresist Challenges for Logic and Memory using 0.33NA EUV Lithography," J. Photopolym. Sci. Tec., 32(1), 87-91, 2019.
- [6] George Leopald, "Advanced Nodes Boosting Foundry Revenues," EE Times ASIA, 18 3 2021. [オンライン]. Available: <https://www.eetasia.com/advanced-nodes-boosting-foundry-revenues/>. [アクセス日: 18 1 2023].

- [7] Matthieu Museau, Cédric Masclet, Serge Tichkiewitch, "Integrated design of MEMS: aiming at manufacturability," *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, 1(3), 127-134, 2007.
- [8] J. G. Gluschke, J. Seidl, A. M. Burke, R. W. Lyttleton, D. J. Carrad, A. R. Ullah, S. Fahlvik, S. Lehmann, H. Linke, A. P. Micolich, "Achieving short high-quality gate-all-around structures for horizontal nanowire field-effect transistors," *Nanotechnology*, 30(6), 064001, 2018.
- [9] Oberai, Ankush, Jiann-Shiun Yuan, "Smart E-Beam for Defect Identification & Analysis in the Nanoscale Technology Nodes: Technical Perspectives," *Electronics*, 6(4), 87, 2017.
- [10] P.F. Nealey, M.P. Stoykovich, K. Yoshimoto, H.B. Cao, *Nanolithographic Polymer Structures: Mechanical Properties*, Elsevier, 2003, pp. 1-9.
- [11] Kurt Wostyn, Vincent Quenette, Guy Vereecke, Paul W. Mertens, "The removal of silica particles from micron wide trenches by megasonic cleaning," *Solid State Phenomena*, 134, 221-224, 2008.
- [12] Nandi Vrancken, Stefanie Sergeant, Guy Vereecke, Geert Doumen, Frank Holsteyns, Herman Terryn, Stefan De Gendt, XiuMei Xu, "Superhydrophobic Breakdown of Nanostructured Surfaces Characterized in Situ Using ATR-FTIR," *Langmuir*, 33(15), 3601-3609, 2017.

- [13] 服部毅, “超臨界流体を用いた先端半導体洗浄技術,” 表面技術, 61(8), 578-582, 2010.
- [14] H. Mishima, T. Yasui, T. Mizuniwa, M. Abe, T. Ohmi, “Particle-free wafer cleaning and drying technology,” *EEE Trans. Semicond. Manuf.*, 2(3), 69-75, 1989.
- [15] Nandi Vrancken, Stefanie Sergeant, Guy Vereecke, Geert Doumen, Frank Holsteyns, Herman Terryn, Stefan De Gendt, Xiu Mei Xu, “Superhydrophobic Breakdown of Nanostructured Surfaces Characterized in Situ Using ATR-FTIR,” *Langmuir*, 33, 15, 3601, 2017.
- [16] Chang Hyun Kim, Min Sang Yun, Tae Ho Hwang, Chang Hyeon Nam, Si Chul Kim, Jung Hun Roh, Mong Sup Lee, Jung Soo An, “Improved Drying Technology of Single Wafer Tool by Using Hot IPA/DIW,” *Ultra clean processing of semiconductor surfaces XI*, 195, 243-246, 2012.
- [17] Yufei Chen, Katrina Mikhaylichenko, Brian Brown, Fritz Redeker, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology (Third Edition)*, William Andrew Publishing, 253-301, 2018.
- [18] International Roadmap for Devices and Systems, “International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™) 2020 Edition,” IEEE, 2020. [オンライン]. Available: <https://irds.ieee.org/editions/2020>. [アクセス日: 18 1 2023].

- [19] International Roadmap for Devices and Systems, "International Roadmap for Devices and Systems (IRDS) 2022 Edition," IEEE, 2022. [オンライン]. Available: <https://irds.ieee.org/editions/2022>. [アクセス日: 18 1 2022].
- [20] 栗田工業株式会社, よくわかる水処理技術, 株式会社日本実業出版社, 2008, p. 173.
- [21] R. C. Stoyell, "Filter with over-laid pleats in intimate contact". United States 特許番号: US5543047A, 6 11 1992.
- [22] C. Seo, D. Kim, "Laser-induced Spray Jet Cleaning Using Isopropyl Alcohol for Nanoparticle Removal from Solid Surfaces," Part. Sci. Technol., 33(5), 572–578, 2015.
- [23] I.D. Mikheev, F.K. Vakhitov, "The use of atomic force microscopy to assess the quality of cleaning and tribometric properties of a silicon wafer surface," Comput. Opt., 43(3), 507-511, 2019.
- [24] Y. Le Tiec, F. Fournel, N. Rochat, J.-P. Barnes, M. Veillerot, C. Morales, H. Moriceau, L. Clavelier, F. Rieutord, C. Morote, M. Vandebossche, J. Butterbaugh, I. Radu, "Drying Impact on Semiconductor Surfaces after Innovative Solvent Exposure," ECS Trans., 25(5), 131-138, 2009.
- [25] Z.-W. Dai, J. Ling, X.-J. Huang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, "Molecular Simulation on the Interactions of Water with

- Polypropylene Surfaces," *J. Phys. Chem. C.*, 115(21), 10702–10708, 2011.
- [26] Z.-W. Dai, L.-S. Wan, X.-J. Huang, J. Ling, Z.-K. Xu, "Selective Adsorption of Isopropyl Alcohol Aqueous Solution on Polypropylene Surfaces: A Molecular Dynamics Simulation," *J. Phys. Chem. C.*, 115(45), 22415–22421, 2011.
- [27] V.I. Kuchuk, I.Y. Shirokova, E. V Golikova, "Physicochemical properties of water-alcohol mixtures of a homological series of lower aliphatic alcohols," *Glas. Phys. Chem.*, 38(5), 460-465, 2012.
- [28] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, "Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K," *J. Mol. Liq.*, 136(1), 71–78, 2007.
- [29] J.-G. Park, S.-H. Lee, J.-S. Ryu, Y.-K. Hong, T.-G. Kim, A.A. Busnaina, "Interfacial and Electrokinetic Characterization of IPA Solutions Related to Semiconductor Wafer Drying and Cleaning," *J. Electrochem. Soc.*, 153(9), G811, 2006.
- [30] H. Sun, "COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds," *J. Phys. Chem. B.*, 102(38), 7338–7364, 1998.

- [31] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R.L.C. Akkermans, S.H. Robertson, N.A. Spenley, S. Miller, S.M. Todd, "COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases," *J. Mol. Model.*, 22(47), 1–10, 2016.
- [32] H. Moradi, H. Azizpour, H. Bahmanyar, M. Mohammadi, M. Akbari, "Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation," *Heliyon.*, 6(11), e05385, 2020.
- [33] J. Y. Wu, Q. L. Liu, Y. Xiong, A. M. Zhu, Y. Chen, "Molecular simulation of water/alcohol mixtures' adsorption and diffusion in zeolite 4a membranes," *J. Phys. Chem. B.*, 113(13), 4267–4274, 2009.
- [34] D. Rigby, "Fluid density predictions using the COMPASS force field," *Fluid Phase Equilib.*, 217(1), 77–87, 2004.
- [35] B. Thomson, A. Rudin, G. Lajoie, "Dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene: Synthesis of monodisperse, uniformly crosslinked particles," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 33(3), 345–357, 1995.
- [36] W. Yang, W. Ming, J. Hu, X. Lu, S. Fu, "Morphological investigations of crosslinked polystyrene microspheres by seeded polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, 276(8), 655–661, 1998.

- [37] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *J. Chem. Phys.*, 81(8), 3684–3690, 1984.
- [38] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Mol. Phys.*, 52(2), 255–268, 1984.
- [39] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *J. Chem. Phys.*, 81(1), 511–519, 1984.
- [40] N. Shuichi, "Constant Temperature Molecular Dynamics Methods," *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 103, 1–46, 1991.
- [41] V. Černý, "Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm," *J. Optim. Theory Appl.*, 45(1), 41–51, 1985.
- [42] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, M.P. Vecchi, "Optimization by Simulated Annealing," *Science*, 220(4598), 671–680, 1983.
- [43] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Phys. Rev. B.*, 59(11), 7413–7421, 1999.
- [44] Y. Inada, H. Orita, "Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: Evidence of small basis set superposition error

- compared to Gaussian basis sets," *J. Comput. Chem.*, 29(2), 225–232, 2008.
- [45] V. Gutmann, "Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds," *Coord. Chem. Rev.*, 18(2), 225-255, 1976.
- [46] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Springer New York, 1978, p. 279.
- [47] V. Pande, V. Viswanathan, "Descriptors for Electrolyte-Renormalized Oxidative Stability of Solvents in Lithium-Ion Batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, 10(22), 7031-7036, 2019.
- [48] M. A. Brown, A. Goel, Z. Abbas, "Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 55(11), 3790-3794, 2016.
- [49] S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, "High-throughput processing of proteins using a porous and tentacle anion-exchange membrane," *J. Chromatogr. A.*, 689(2), 211-218, 1995.
- [50] S. Tsuneda, H. Kagawa, K. Saito, T. Sugo, "Hydrodynamic evaluation of three-dimensional adsorption of protein to a polymer chain grafted onto a porous substrate," *J. Colloid Interface Sci.*, 176(1), 95-100, 1995.

- [51] L. Zhao, C. Liang, S. Li, K. Du, "Study of tentacle-like cationic macroporous cellulose spherical adsorbent for heavy metals," *J. Clean. Prod.*, 303(2), 127114, 2021.
- [52] C. Aydođan, K. Çetin, A. Denizli, "Novel tentacle-type polymer stationary phase grafted with anion exchange polymer chains for open tubular CEC of nucleosides and proteins," *Analyst.*, 139(15), 3790-3795, 2014.
- [53] MAXIMIZE MARKET RESEARCH PVT. LTD., "Isopropyl Alcohol Market- Global Industry Analysis and Forecast (2022-2029)," 12 2019. [オンライン]. Available: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/isopropyl-alcohol-market/39986/>.

謝辞

本研究の遂行にあたり、多くの方々からご助力、ご助言を賜りました。

2020年度より、神戸大学科学技術イノベーション研究に在籍させていただき、指導教官の吉岡朋久教授には、論文執筆、学会発表、シミュレーション結果の考察など、様々な面からご指導賜りました。また、中川敬三准教授からも、論文のレビューなどにおきまして、多くのご助言を賜りました。深く御礼申し上げます。コロナ禍において、多くの行動が制限され、対面でのディスカッションなどが積極的にできない中におきましても、気をかけてくださり、密に情報を共有し合うことで、本論文で示したような成果につなげることができました。重ねて、深く御礼申し上げます。

事業戦略の構築につきましては、内容の性質上、本論文に詳細を記すことはできませんでしたが、科学技術イノベーション研究科アントレプレナーシップ分野の尾崎弘之教授には、多くのご指導を賜りました。ご多忙の中、私の拙い文章やスライドから真意を読み取ってくださり、適切なアドバイスと方向性を与えて頂きました。深く御礼申し上げます。また、科学技術イノベーションアントレプレナーシップ分野の山本一彦教授、蔭山広明教授、福家信洋准教授には、本事業戦略において、先生方の膨大な知識とご経験から、多くのご助言を賜りました。本事業戦略を、よりブラッシュアップすることができたと確信しております。深く御礼申し上げます。

また、理系分野と事業戦略の両方において、新谷卓司元特命教授には、多くのご指導を賜りました。以前お勤めでいらしかった企業での、当社との出来事などを分かりやすくお伝え頂き、理系の研究と事業戦略の構築両面において、大きな糧とすることができました。深く御礼申し上げます。

この博士論文は、2017年度に当社と吉岡教授で実施していた共同研究の内容がベースとなっております。その成果を引き継ぐ形でしたが、当社における社会人博士取得を推薦して頂いた、当社の開発本部の皆様、特に実験や研究の進め方において、多くのサポート、やアドバイスをして頂きました川勝孝博氏には深く御礼申し上げます。

最後に、仕事と学業を両立する上で、心身ともに支えて頂きました妻、家族、友人に深く感謝したいと思います。ありがとうございました。

神戸大学博士論文「イオン交換膜を活用した IPA 中のシリカナノ微粒子の除去機構解明

とその技術を応用した電子産業向け薬液フィルター事業の検討」全 102 頁

提出日 2023 年 1 月 23 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 藤村 侑

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。

本論文に基づく学位審査にあたっては、以下の参考論文とともに審査された。

Yu Fujimura, Takahiro Kawakatsu, Keizo Nakagawa, Takuji Shintani, Tomohisa Yoshioka, “Mechanism of silica nanoparticles removal in an isopropyl alcohol/water solution with an anion exchange membrane”, *Journal of Molecular Liquids*, **347**, 118366 (2022)

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118366>

Yu Fujimura, Takahiro Kawakatsu, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa, Keizo Nakagawa, Tomohisa Yoshioka, “Study for removing of

silica nanoparticle in pure isopropyl alcohol with a cation exchange membrane", *Journal of Molecular Liquids*, **367A**, 120441 (2022)

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120441>