

超精密加工技術を支援する 計算機シミュレーション



技術解説

広瀬 喜久治*

Computer Simulations Aiding Technology of Ultra Precision Machinings

Key Words : ultra precision machining, first-principles molecular-dynamics, computer simulation, surface reaction, density-functional theory

1. はじめに

半導体ウエーハの洗浄や、我々のグループで開発しつつあるCVM(Chemical Vaporization Machining)^{1,2)} およびEEM(Elastic Emission Machining)³⁾などの表面の加工プロセスは、原子分子オーダーでの固体表面現象を利用したものである。しかし、固体表面反応には未知の部分が多く、加工プロセスの設計・制御技術は経験的データと試行錯誤の積み重ねによって開発しなければならないのが現状である。計算機実験によって化学反応に起因する固体表面現象を定量的に解析することができれば、その結果を活用して、より効率的に加工技術の開発が可能になるものと期待される。

近年、量子力学に基づき固体表面や内部の電子状態を精度よく計算できる方法(第一原理分子動力学法)が提案され、計算機の性能の飛躍的な向上と相まって、物性予測や構造解析など多方面に適用されつつある。「第一原理」の意味は、対象とする物質を指定すればそれを構成

する原子の種類とその属性(原子番号や質量など)のみを入力とし、それ以外は何ら調節可能なパラメータを含まないということである。したがって、計算の入力として持ち込んだ経験的パラメータの善し悪しに悩まされることなく、現象の本質に迫る計算が実行できる。

本稿では、この第一原理分子動力学法の計算手法を概説し、また加工現象への適用例のいくつかについて言及する。

2. 第一原理分子動力学法の計算手法

分子動力学法(Molecular Dynamics法, 略してMD法)は、原子をニュートン力学の運動法則に従って動かしていくことにより、多粒子系の性質を調べる計算機シミュレーションである。MD法の基礎は1950年代半ばに確立されたが、1980年以降新しい方法論が次々と提案され、MD法を用いて調べることのできる対象は現在大きく広がってきている。

原子に対するニュートン方程式を立てるには、原子間相互作用を記述するポテンシャル(原子に働く力)を知る必要がある。ポテンシャルの形を先験的に知ることはできないので、従来のMD法の多くでは、経験的ポテンシャルやモデルポテンシャルが採用されてきた。しかし、原子に働く力は、そもそも電子を介在として働くものであって電子の状態や分布によって決まるものであるから、そのような扱いには自ずから適用限界がある。そこで、与えられた原子配置に対する電子の量子力学的状態を求め、そこ

* Kikuji HIROSE
1943年8月16日生
1974年大阪大学大学院理学研究科
物理学専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院工学研究科、
精密科学専攻、精密科学講座、教授、
理学博士、計算物理、計算機シミュレーション
TEL 06-879-7288
FAX 06-879-7290
E-Mail hirose@prec.eng.
osaka-u.ac.jp



から原子に働く力を量子力学的に定める第一原理MD法の登場となる。

現在行われている固体の電子状態計算に最もよく用いられている近似法は、密度汎関数理論における局所密度近似である⁴⁾。この近似は電子間に働くクーロン斥力の量子効果を平均的な有効ポテンシャルで置き換える一種の一電子近似である。密度汎関数理論は多電子系の基底状態についての厳密な理論として1964年に提案された。その最も簡単な近似である局所密度近似が有効であることは1980年代のバンド計算において数値計算を実際に行うことで確かめられた。この近似法は、特に基底状態における電子系の全エネルギーについて高精度な結果を導くことが知られている。

局所密度近似によると、電子-原子系の全エネルギーは、

$$\begin{aligned}
 E_{\text{total}} = & \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \sum_{i,n} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{m(n)} \frac{Z_n Z_m}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \\
 & + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1)
 \end{aligned}$$

で与えられる(ハートリー単位系, すなわち, $\hbar = m = e = 1$, $\epsilon_0 = 1/4\pi$)。ここで, $\psi_i(\mathbf{r})$ は電子の波動関数, \mathbf{R}_n は原子核(またはイオン)の位置ベクトル, $\rho(\mathbf{r})$ は電子の電荷密度で $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ である。(1)式の第1項は電子の運動エネルギー, 第2項の $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ は電子と n 番目の原子核(イオン)との間のクーロン引力ポテンシャル, 第3項は電子の電荷分布間のクーロン反発エネルギー, 第4項は原子核(イオン)間のクーロン反発エネルギーを表す。最後の項 E_{xc} は電子同士の量子力学的な相互作用からくる項で, 交換相関エネルギーと呼ばれる。全ての量子多体効果が E_{xc} に押し込まれているのである。 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ の記号の意味するところは, この E_{xc} の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に対する依存性が分かりさえすれば E_{xc} が決まるという意味である。しかし, E_{xc} の正確な形

はまだ分かっていない。そこで, 局所密度近似では, 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の一様な電子ガスについて得られた交換相関エネルギー密度 $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ を借用して,

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2)$$

のように近似する。一様な電子ガスの $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ については, 最近のモンテカルロ法による計算でかなり正確にわかっているのので, とにかく E_{xc} は勘定できる⁵⁾。局所密度近似がこのような大胆な単純化にもかかわらず, 多くの物質の基底状態に関して予想以上の成果を収めている。

さて, 与えられた原子配置に対して最も安定に実現される電子状態は(1)式の全エネルギーが最低になるような状態である。電子数一定の条件の下で, 全エネルギーを電子の波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ について最小化すると, 電子状態を決定する次の一電子シュレーディンガー方程式(Kohn-Sham方程式⁴⁾と呼ばれる)が導かれる。

$$\begin{cases}
 H \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \\
 H = -\frac{1}{2} \Delta + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\
 \quad + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})
 \end{cases} \quad (3)$$

ここで, $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は,

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\rho} (\rho \epsilon_{\text{xc}}[\rho]) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (4)$$

であり, 交換相関ポテンシャルと呼ばれる量である。

Kohn-Sham方程式(3)を解くには, 通常は波動関数を適当な基底関数系 $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ で展開し,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n C_{i,n} \phi_n(\mathbf{r}), \quad (5)$$

ハミルトニアン H の行列要素

$$H_{nm} = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) H \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

を勘定し, この行列を対角化して, (3)式の固有値 ϵ_i と固有関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を求める。ハミルトニアン H は電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を与えないと決ま

らないから、適当な初期電子密度を仮定して計算の入力とする。(3)式の解である固有関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ が求まると、それを使って電子密度分布 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ を構成し、再び(3)式を解く。この手続きをインプットの $\rho(\mathbf{r})$ とアウトプットの $\rho(\mathbf{r})$ が十分な精度で一致するまで繰り返す。このようなセルフコンシステントな計算によって、真の固有関数と電子密度分布を得ることができる。

こうして、与えられた原子配置に対して電子の波動関数が決定されると、(1)式により全エネルギーが勘定できる。さらに、全エネルギーを原子座標 R_n で微分すればn番目の原子に働く力(Hellmann-Feynman力という)を求めることができる。第一原理MD法では、このようにして求めたHellmann-Feynman力が全ての構成原子について零となるように各原子を移動させながら、最安定の原子配置と電子状態を決定するのである。

計算機でハミルトニアン H の対角化計算を実行するとき次の問題点がある。波動関数を展

開する基底関数の数を M とすると、ハミルトニアンは $M \times M$ 行列となるので、その行列要素をすべて収容するには M^2 の記憶領域を必要とする。そして伝統的な3重対角化を経る方法だと、対角化には M^3 回程度の演算が必要である。基底関数の数 M は系の大きさに比例するので、系の大きさを大きくすると計算の実行が急激に困難になる。

この困難を回避するために、逐次近似法に基づく種々の対角化解法が提案されている。この種の代表的な解法には、Car-Parrinello法⁶⁾や、大規模連立方程式の解法として考案された最急降下法や共役勾配法を用いる方法などがある。大きな行列の固有値と固有ベクトルを求めるとき、行列を完全に対角化して求めるならば、上述のように M^2 の記憶容量と M^3 回の演算が必要となるが、通常必要なのは一部の固有値と固有関数なので、そのような場合には部分対角化の方法により大幅に記憶容量と演算量が軽減できる。すなわち、この部分対角化法を採用することにより、求めたい固有関数の数を N とすると、 NM^2 回の演算にすることができる。通常は、基底関数の数 M は N よりもはるかに大きいので、完全対角化法で必要な M^3 の演算よりも少ない演算ですむ。なお、平面波を基底関数に選ぶと高速フーリエ変換(FFT)が利用でき、演算回数は $NM \log M$ まで減らすことができる。また、部分対角化法では、ハミルトニアンの行列要素をすべて収容する必要はなく記憶容量も少なくすむ。これらの利点により、従来可能であったよりも大規模な系を取り扱うことができるようになった。

3. シミュレーションの実例

3.1 アルカリエッチングのシミュレーション -OH⁻イオンによるSi(001)水素終端化表面のエッチング過程-

図2は水素終端化されたシリコン表面がどのように水酸基イオンと反応して除去加工されていくかをシミュレートしたものである。このような反応はシリコンウエーハのアルカリによる洗浄工程において現実のプロセス中で起こっている。シミュレーション結果によれば、表面の

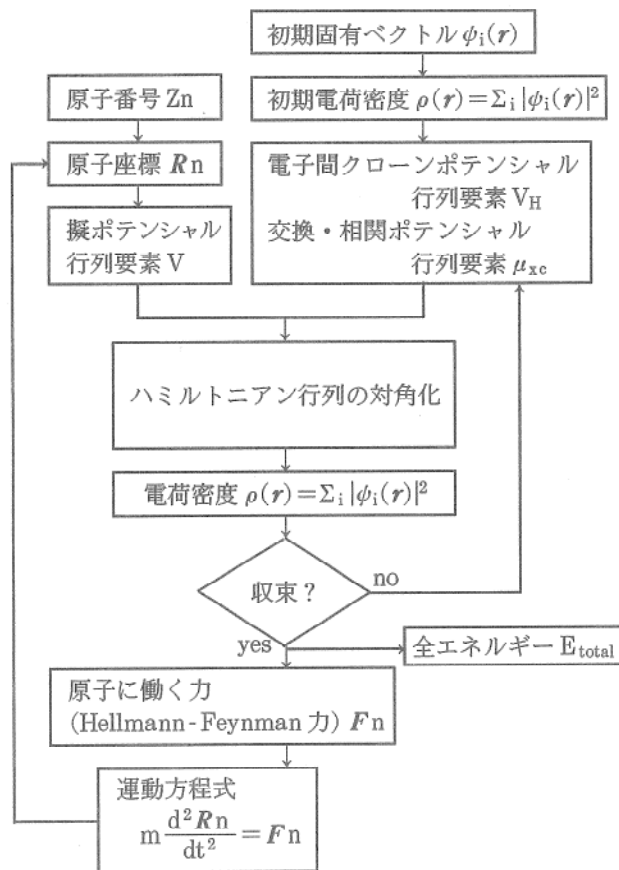


図1 計算手順

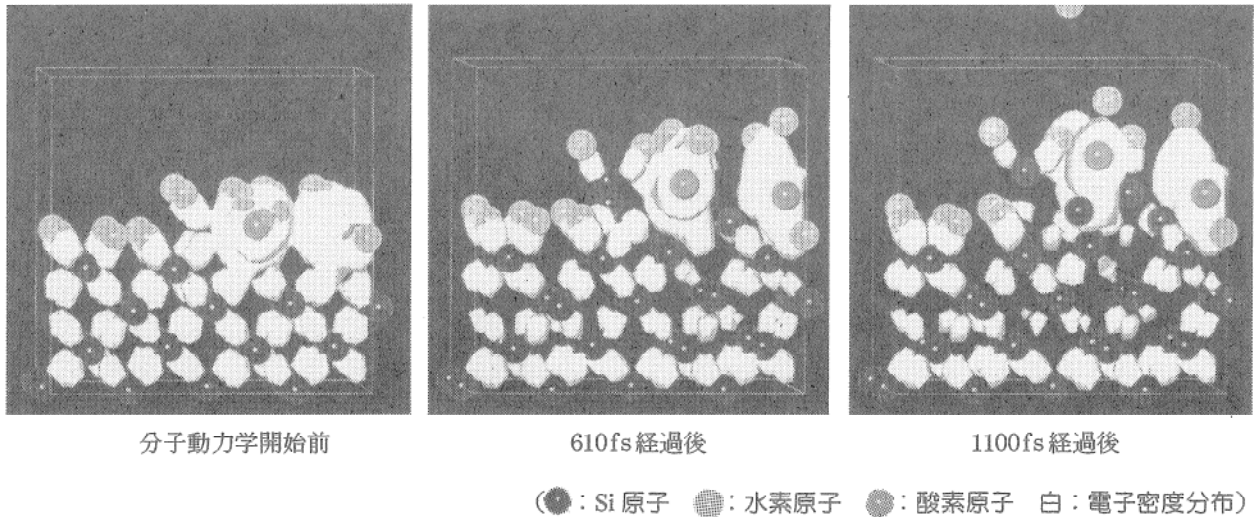


図2 水酸基イオンによるSi(001)水素終端化面のエッチング過程の分子動力学シミュレーション結果

ステップ近傍に配置した4つの水酸基イオンにより、電子密度の大きさの違いからシリコン原子間の結合強度が弱くなっていく様子を読みとれる。また、1100フェムト秒(1フェムト秒=10⁻¹⁵秒)程度の時間のMD計算を行った結果、表面ステップ端のSi原子が第2層Si原子との結合を失い、除去加工されていく様子が見てとれる。さらに、結合状態などの詳しい解析によって、除去加工のメカニズムの解明が可能となった⁷⁾。

3.2 CVMのシミュレーション

—ハロゲンガスによるSi(001)2×1再構成表面のエッチング過程—

プラズマCVMとは1気圧以上という高圧力雰囲気下でプラズマを発生させ、そこで励起された高密度で反応性の高い中性ラジカルを材料と作用させ、揮発性物質に変えることにより除去を行う純化学的な加工である^{1, 2)}。

Siを試料とし、反応ガスとしてF系ガス、C1系ガスを用いてプラズマCVM加工実験を行う

と、F系ガスでは加工現象が見られるが、C1系ガスでは加工現象が見られない、という大きく違う加工実験結果が得られている。

ハロゲン原子がSi表面を加工するときのひとつの定性的な説明は、ハロゲン原子がSi原子と強く結合しバックボンドが弱まり切断されやすくなる、というものである。同じハロゲン原子であっても、FとC1で反応の仕方が違うのは、Si表面の共有結合(ダイマー及びバックボンド)に対する影響力が違うからだと考えられる。すなわち、Siの加工において、ハロゲン原子がそのダイマーやバックボンドにどのような影響を与えるかについて調べることが、このような加工現象を明らかにする最も有効な手段である。

そこで、Si(001)2×1再構成表面原子のダンダリングボンド近傍にハロゲンを吸着させた際に、Si原子周りの電子状態にどのような変化が起こるかを計算した。図3(a)に、ハロゲンを吸着させない時のダイマー構成シリコン原子

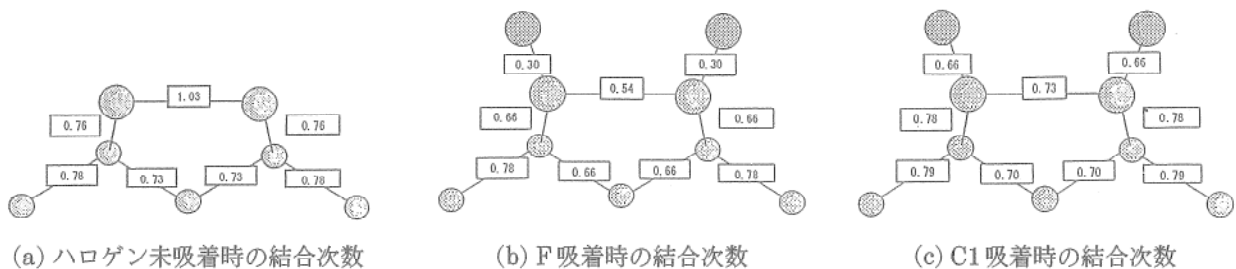


図3 ハロゲン原子によるSi(001)2×1再構成表面のエッチング過程の分子動力学シミュレーション結果

及びその下層のシリコン原子間の結合次数計算結果を示す。図中、四角で囲った数値が結合次数を表し、この値が大きいほど、強い共有結合が生じていることになる。図3(b)と(c)を見比べると、F原子が吸着した時の方がC1原子が吸着した時より、ダイマーボンド及びバックボンドの弱体化が顕著に起こることがわかる。

以上のことより、ボンドの弱体化に対する影響は、F原子が吸着した時の方がC1原子が吸着した時より大きいことが示され、プラズマCVMにおける加工実験結果を定性的に説明することができた。

3.3 EEMのシミュレーション

—酸化物クラスターによるSi(001)表面の固相エッチング過程—

EEM(Elastic Emission Machining)は、微細粉末粒子の化学的な反応性を利用した超精密加工法である³⁾。

多くの金属酸化物や半導体、金属の表面では、配位数が不飽和な原子上に、水酸基が化学吸着していることが知られており、このような表面どうしが作用した際に、酸素を介した界面結合が生じる。EEMにおける加工メカニズムは、このような界面反応が生じた際に、加工物表面原子のバックボンドの結合力が低下し、これによって容易に表面原子の除去が行われる場が形成され、加工が進行するものと考えられている³⁾。

加工物モデルとして $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ クラスター、また、 SiO_2 粉末粒子モデルとしてクリストパライト構造の $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$ クラスターを用いて行なった。これらを図4に示す位置関係に配置し系の

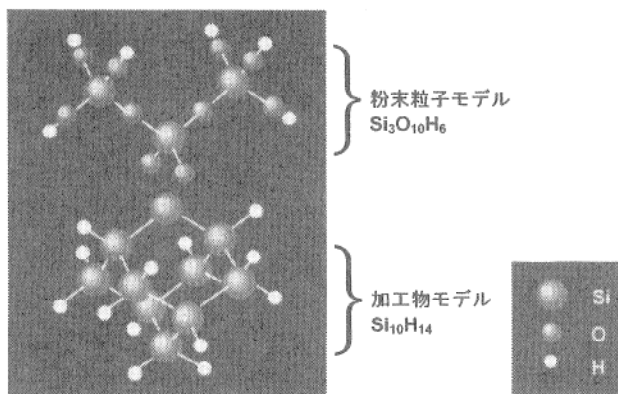
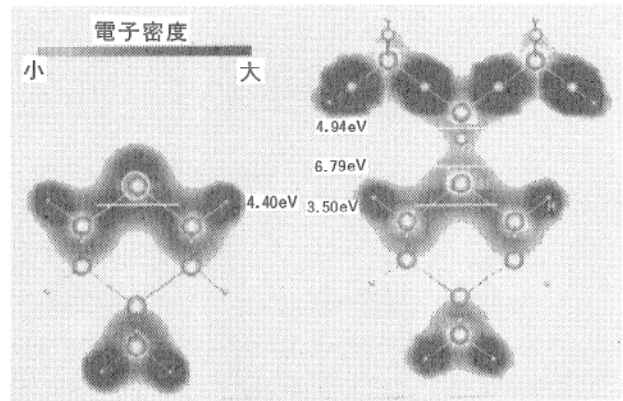


図4 シミュレーションを実行したクラスターの配置



(a) $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$ クラスターの作用のないとき (b) $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$ クラスターの作用のあるとき

図5 加工物表面Si原子の2本のバックボンドを含む面内の価電子密度と注目する原子間の結合エネルギー

電子状態を計算した。

加工物クラスターの表面原子の2本のバックボンドを含む面内の電子密度分布を示したのが図5である。(a)は粉末粒子クラスターからの相互作用がない場合であり、(b)は相互作用がある場合である。さらに、図中に示した数字は界面層における各部の結合エネルギーを求めた結果である。結合エネルギーは注目する部分で上下のクラスターを切り離し、それぞれのトータルエネルギーを求め、結合状態のトータルエネルギーとの差によって表している。(a)の場合では、表面Si原子のバックボンドには sp^3 混成軌道に基づく共有結合に関与する電子の分布が明確に現れているのに対して、(b)では結合に関与する電子密度が著しく低下していることが見てとれる。これに伴い、バックボンドの結合エネルギーは、4.40eVから3.50eVに低下しており、表面原子が容易に除去されることがわかる。このとき界面を構成する各部の結合エネルギーは、粉末粒子・界面酸素の間が4.94 eV、加工物表面Si・界面酸素の間が6.79eVであり、いずれも加工物表面Si原子のバックボンドの結合エネルギーより大きく、これまでに予測された加工原理を裏付ける結果となった。

このようなシミュレーションを種々の加工プロセスに適用することにより、プロセスの理論的解明と最適制御のための指針が得られるものと考えている。

4. お わ り に

以上のように、一見純粋な物理学とはかけ離れたように思われがちな加工の分野でも、その現象を原子・電子レベルから量子力学的思考に基づいて理解することが可能であることを実例を挙げて示した。結局、科学技術がここまで進歩すれば、加工といった実用的な研究分野でも原子・電子レベルからの物理現象の理解すなわち電子論が不可欠であり、そこから新しい飛躍が生まれると確信している。

最後になりましたが、本稿を執筆する機会を与えて頂きました工学研究科産業機械工学専攻の久保司郎教授および物質・生命工学専攻の梅野正隆教授に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Mori, et al : Technol. Repts. of the Osaka Univ., 43, 2020(1993)261.
- 2) 森 勇藏, 山内和人, 遠藤勝義 : 精密工学会誌, 57, 1(1991)36.
- 3) Y. Mori, et al : Prec. Engineering, 9(1987)123.
- 4) W. Kohn and L. J. Sham : Phys. Rev., 140, 4A(1965)1133.
- 5) J. P. Perdew and A. Zunger : Phys. Rev., B23, 10(1981)5048.
- 6) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett., 55, 22(1985)2471.
- 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 : 精密工学会誌, 60, 8(1994)1139.



「訂 正」

1996年 春号 vol.48(No.2)の「トップマネージャーのための経営セミナーより」の執筆者の文中に誤りがありました。次のように訂正してお詫びを申し上げます。

P.77(右下から1行目) (誤) 驚異 → (正) 脅威

P.81(左上から17行目および23行目)

(誤) An Reliably Friend → (正) Unreliable Friend

P.83(左上から19行目) (誤) 驚異 → (正) 脅威

P.83(右上から3行目) (誤) 間違 → (正) 間違い