

スーパーコンピュータを用いたシミュレーションによる超精密加工プロセスの原子レベルでの解析 II

大阪大学 大学院工学研究科 精密科学専攻
広瀬喜久治 後藤英和 稲垣耕司 小野倫也

スーパーコンピュータにおけるハードウェア・ソフトウェアの発達や、高速計算アルゴリズムの開発により第一原理分子動力学シミュレーションが実用的な解析手法として確立されつつある。ここでは、従来法の欠点を克服するために新しく開発した実空間差分法による高速計算法の開発について述べるとともに、これを超精密加工（超純水電気化学的加工法）における表面化学反応や電界下での表面現象（表面原子の電界蒸発過程）の解析に応用した例を紹介する。

1. はじめに

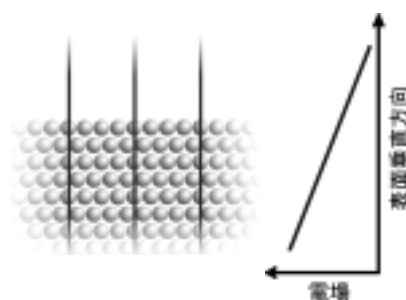
我々は、近年実用的になりつつある「第一原理分子動力学法」と呼ばれる量子力学に基づいて固体内部や表面の電子状態を精度よく計算する方法^{1)~3)}を用いて、超精密加工という一見実験的研究中心の分野で、その中の現象を原子レベルから理解しようと、計算機シミュレーションによる解析を行っている。

本稿では、最近新しく開発しつつあるスーパーコンピュータを用いた大規模高速高精度計算手法^{4)~6)}ならびに、このシミュレーションを利用して加工現象や電界蒸発現象を解析した例について述べる^{7)~11)}。

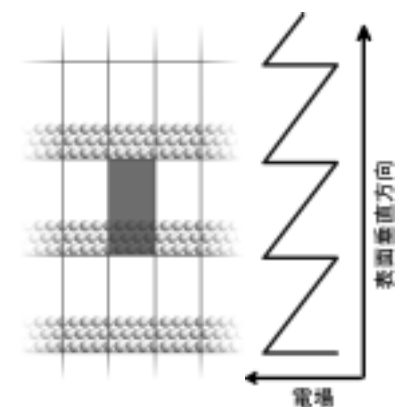
2. 実空間差分法に基づく第一原理分子動力学シミュレーションプログラム

2.1 実空間差分法

これまで第一原理分子動力学といえば平面波展開法によるものが主流であったが、



(a)実空間差分法で取り扱えるモデル



(b)従来のモデル（周期性が必要）

図1 実空間差分法の優位性

従来の平面波展開法では、モデルに周期性を仮定する必要があった。このため、例えば、電界を印加した系の場合、周期境界で非物理的な電界が印加されることになる。実空間差分法では必ずしも周期性を仮定しなくてもよいため、このような非物理的な電界を含むことなく電界を印加できる。

さまざまな重大な欠点があった(図 1)。これを克服するために、我々は実空間差分法に基づく新たなシミュレーションアルゴリズムを構築し^{5),6)}、そのプログラムを作成した。従来、実空間差分法では計算の精度を保つためには計算量が非常に多く必要だと思われていたが、我々は計算量をほとんど増加させることなく精度を保った計算ができることを見出しており、これによってはじめて実空間差分法による実用的なシミュレーションが可能になった。

2.2 計算の高速化

第一原理分子動力学シミュレーションは、図 2 における電子状態計算の部分に計算時間の大部分を占め、特に Schrödinger 方程式のハミルトニアン行列と波動関数である固有ベクトルの掛け算、そして固有ベクトル同士の直交化が支配的である。本計算で用いる行列やベクトルの次元は空間のグリッド数、ベクトルの数は電子数に比例している。グリッド数、電子数は計算する系の大きさに比例するため、全計算時間は系の 3 乗に比例することになり、大規模な計算になるほど、この部分

に膨大な計算時間が必要となる。特に、原子数が 100 個以上の大規模シミュレーションになると、この部分の計算時間が全体の 95%以上を占める。そこで、我々は大規模・

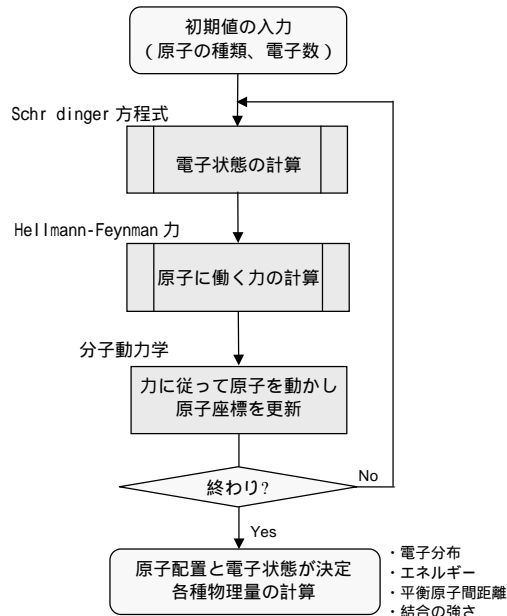


図 2 第一原理分子動力学計算の手順

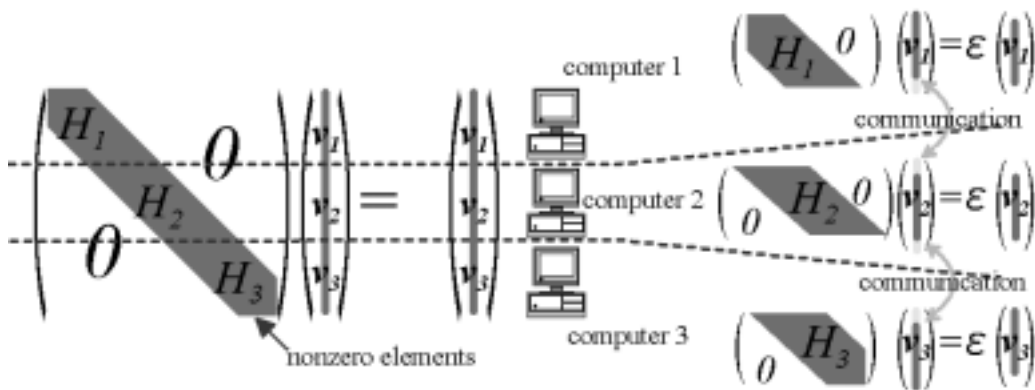


図 3 並列化のイメージ

高速計算を実現するため、これらの部分のアルゴリズムを並列化することを試みた。

並列化の方法は、分散メモリ型の並列化方式と共有メモリ型の並列化方式に大別されるが、本プログラムではこれらの両方を用いている。まず、ハミルトニアンと固有ベクトルを図3のようにいくつかのセグメントに分割し、各セグメントに対し1つのノードを割り当てる。データの記憶と演算は、各セグメントに割り当てられたノードが受け持ち、MPIで各ノード間の通信を行う。さらに、セグメント内ではOpenMPあるいはSX独自の並列化方法により高速計算を行っている。ノード間での情報のやり取りは、固有ベクトルのセグメント境界部分がほとんどであり、これらの通信にはMPI_SENDとMPI_RECVを用いる。実際のソースは、図4のように変更されている。このように、共有メモリ方式と分散メモリ方式の並列化を組み合わせることで、東北大学情報シナジーセンターにあるSX-4の全ノード、全CPUを占有して大規模計算を行うことが可能になるばかりでなく、研究室のワークステーションから大型計算機センターのスーパーコンピュータまで、様々な形態の並列計算機で大規模・高速計算が可能になる。本プログラムを実際に並列化したところ、計算能力が300MFLOPSのワークステーションで原子数個のシミュレーションしか行えなかったところが、64GFLOPSの計算資源を用いて、原子数が100~130個の大規模シミュレーションを行うことができるようになった。

このように高速計算を実現するには、計算精度を保ちつつ計算量を低く抑え、しかもスーパーコンピュータの能力を最大限に引き出すことのできる計算機アルゴリズムを構築し、これに基づいてプログラムを開発することが肝要である。

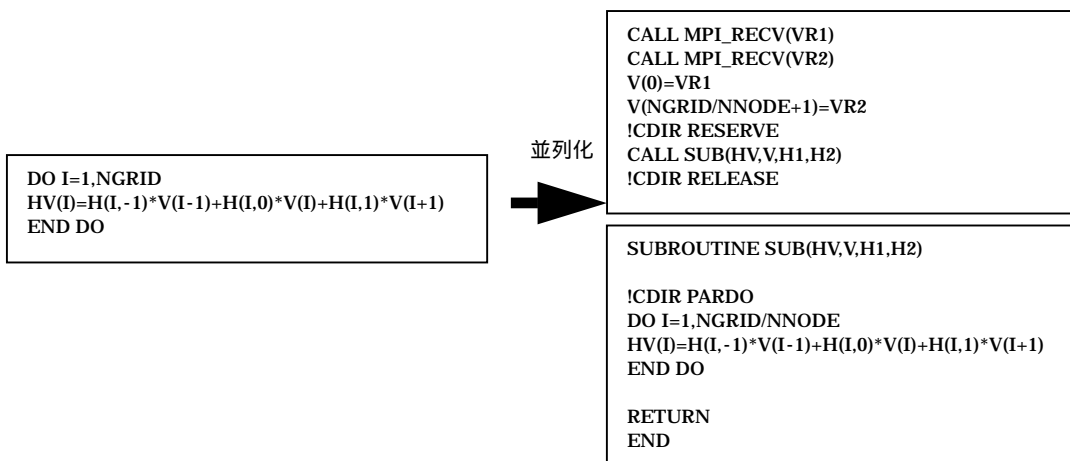


図4 従来のソース (左)と並列計算を行うソース (右)

MPIによる通信ルーチンと共有メモリ方式による並列処理ルーチンを付け加えた。ここで、NGRIDは空間のグリッド数、NNODEは計算機のノード数である。

3. 超精密加工プロセスの解析に応用した例

3.1 超純水電気化学加工のシミュレーション

陰極におけるアルミニウムのエッチングプロセス

超純水電気化学加工と

は、図5に示すように、水分子を分解する触媒作用を持つイオン交換樹脂を用いて水から OH^- イオンや H^+ イオンを多量に生成し、これらにより加工を行う新しい加工法のアイデアである^{7)~10)}。

我々は計算機シミュレーションと実験を融合した

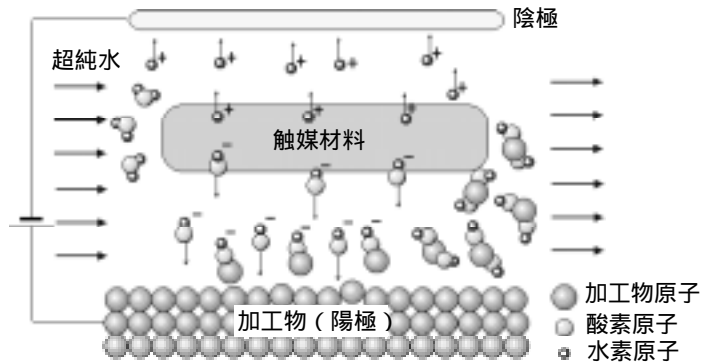


図5 電解液を使用しない電気化学的加工法のアイデア

研究を進め、その実証に成功した。現在、実用化のための研究を進めている。

ところが、この研究を通して、これまでまったく予想されなかった新しい現象が見つかった。アルミニウムを本加工法で加工する場合、表面に酸化膜が形成されそれが保護膜となってそれ以上加工が進展しないという現象が見られていたのが、陽極でなく陰極にアルミニウムを設置すると加工が進行するという驚くべき結果になった。そこで、このメカニズムを探るべく第一原理分子動力学シミュレーションを実行した。ここではこのシミュレーションについて述べる。

まず、加工の進展、すなわち Al 原子が表面から脱離していく反応の過程を、次のようにモデル化した。超純水中において陰極近傍に存在する反応種は H^+ イオンが電極から電子を受け取った H 原子であるため、次の3通りの反応経路が考えられる。

H 原子と Al 表面との化学的相互作用

H 原子から生成された別の反応種と Al 表面との化学的相互作用

および の複合作用

以下、これらのシミュレーションの結果について述べる。

3.2 Al 表面に H 原子を作用させた場合のシミュレーション

H 原子が作用することにより Al 表面がどのように変化するかを調べた。図6に多数の H 原子を Al 表面に作用させた後の Al 表面での原子配列と電子分布（存在確率分布）を示す。原子間に電子が多い場所が強い結合であることを示している。図から分かるようにこのシミュレーションでも、Al 表面原子間の結合強度は少し弱まるが

バックボンドの結合強度は弱まらず、結果としてH原子だけではAl表面原子の加工は起こり得ないことが明らかになった。

3.3 水分子存在下におけるH原子とAl表面との相互作用

前節で述べたH原子だけでは除去加工は起こらないという実験と矛盾した結果は、別な反応によって加工が進行していることを意味している。超純水中での反応であることを考えるとH原子と水分子から生成された別の反応種とAl表面との化学反応も考慮に入れる必要がある。そこで、Al表面での水分子とH原子の反応を調べた。

図7(a)が分子動力学を行う際の初期状態、そして(b)が最終状態での原子位置と電子分布である。この図からAl表面に吸着した水分子にH原子が作用することにより、OHとH₂分子が生成することが分かる。また、生成したOHによりバックボンドが消滅することも見て取れる。このOHが生成されるという計算結果は、実験により確認された陰極近傍のpHが塩基性である事実と一致しており、正しい結果であると考えられる。

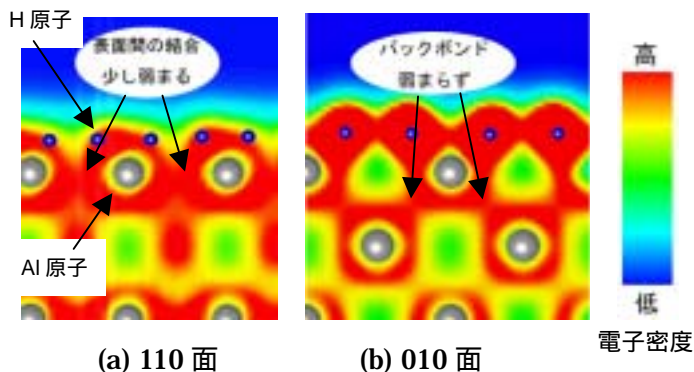


図6 多数のH原子が作用したAl表面

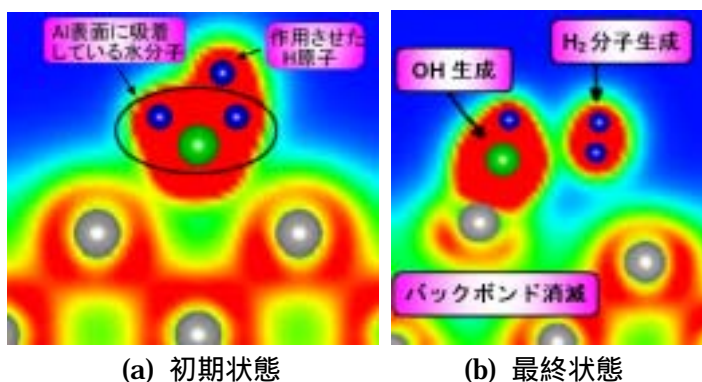


図7 Al表面上における水分子とH原子の相互作用

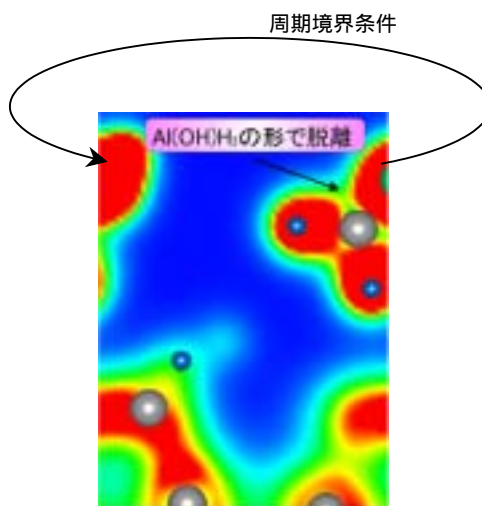


図8 水素終端化Al表面とOHの相互

3.4 水素終端化 Al 表面と OH の相互作用

前節の結果より、H 原子が吸着した Al 表面に OH が作用することにより、Al 表面原子の脱離が起こるのではないかと考え、水素終端化 Al 表面に OH を作用させるシミュレーションを行った。図 8 にそのときの原子配置と電子の存在確率分布を示す。図からはっきり分かるように Al 表面原子は Al(OH) H₂ の形で脱離した。脱離した要因としては、H 原子が隣の Al 表面原子との結合強度を弱め (3.2 参照)、さらに OH が作用したことで第 2 層のバックボンドの結合強度を弱めた (3.3 参照) ことであると考えられる。

以上のように、陰極で Al が加工されるという、実験で発見された新しい特異な現象が、コンピュータシミュレーションを使うことによって初めて原子や分子レベルから解明することができた。

4 . 電界印加下の表面現象の解析に応用した例

4.1 シリコン表面原子の電界蒸発シミュレーション

我々が開発した実空間差分法に基づく第一原理分子動力学シミュレーションプログラムでは、従来の平面波展開法では容易に成しえなかった電界下でのシミュレーションが可能である。以下では本プログラムを用いて、電界下における物理現象の解明を行った例を紹介する。

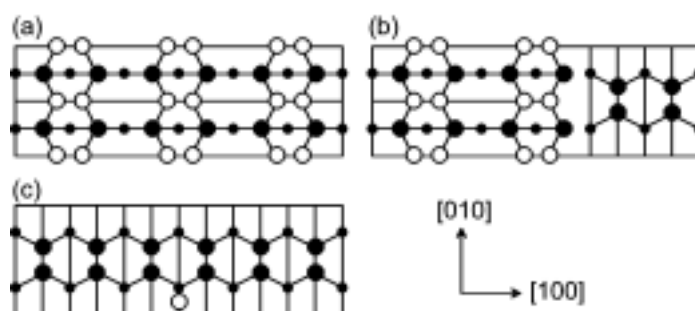


図 9 計算に用いた Si(001)表面モデルの上面図。(a)完全にフラットなテラス表面。(b)ステップのある表面。(c)原子 1 個が吸着したテラス表面。

表面第 3 層までの原子を書いている。白丸は第一層原子、大黒丸は第二層原子、小黒丸は第三層原子である。

走査型トンネル電子顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM)を用いた実験により、Si(001)表面に強電界を印加すると、表面吸着原子やステップ端の原子が電界蒸発し、フラットな表面が形成されることが分かっている¹¹⁾。そこで、この現象を理論的に裏付けるため、第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを用いて完全にフラットなテラス表面、ステップのある表面、原子 1 個が吸着したテラス表面に外部電界を印加し、各表面の表面原子が電界蒸発する可能性を比較した。

図9に、我々が計算に用いた Si(001)表面のモデルを示す。スーパーセルは 49~60 個のシリコン原子と、24 個の水素原子から構成されている。外部電界は、表面に垂直な方向に印加した。

まず初めに、30 V/nm の電界を印加したところ、いずれのモデルからも表面原子が電界蒸発する様子はなかった。次に、35 V/nm の電界を印加したところ、図 10 のように原子 1 個が吸着した表面モデルから、吸着していた原子が蒸発した。最後に、40 V/nm の電界を印加したところ、図 11 のようにステップのある表面モデルから、ステップ端に位置する表面原子が電界蒸発した。一方、フラットな表面からは、40 V/nm 以下の電界では表面原子が電界蒸発することはなかった。

次に、35 V/nm の電界を印加した状態で、表面原子 1 個を強制的に引き上げ、表面原子を除去するために必要な活性化エネルギーを計算した。結果を

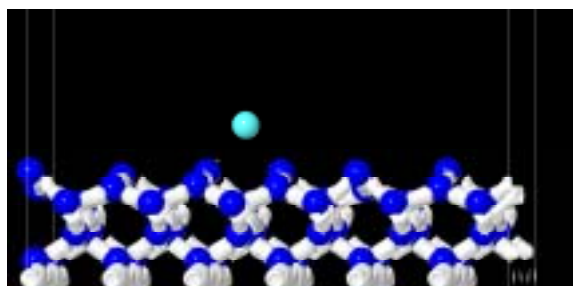


図 10 原子 1 個が吸着した表面モデルに 35 V/nm の電界を印加した結果。水色球は、電界蒸発した表面第一層シリコン原子、青色球は第二から第五層のシリコン原子。また白は電子分布。第一層シリコン原子のバックボンドが切れ、表面から蒸発していく様子がわかる。

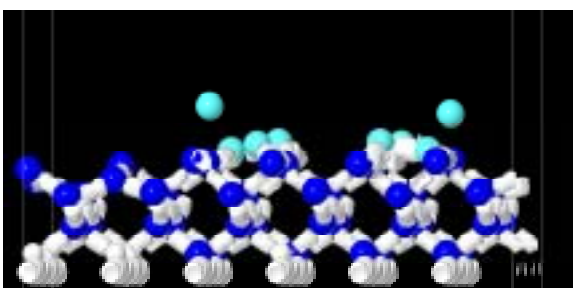


図 11 ステップのある表面モデルに 40 V/nm の電界を印加した結果。両ステップ端のシリコン原子のバックボンドが切れ、表面から蒸発していく様子がわかる。

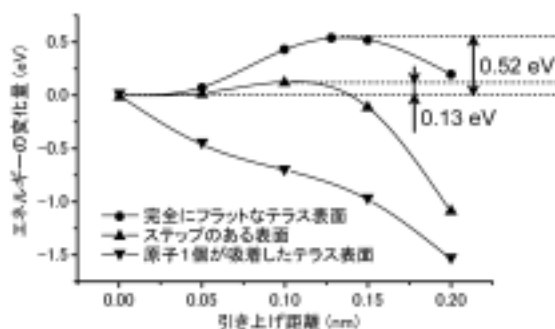


図 12 表面原子 1 個を強制的に引き上げていったときの全エネルギーの変化

図 12 に示す。表面原子を除去するために必要なエネルギー障壁の大きさは、フラットな表面の表面原子が一番大きく、フラットな表面に吸着した原子では障壁が全くないことが分かった。

以上のシミュレーションより、Si(001)面に外部から強電界を印加すると、フラットな表面に吸着している原子、ステップ端にある表面原子の順に電界蒸発を起こしやすく、フラットな表面の表面第一層原子は、最も電界蒸発を起こしにくいことが分かる。これらの結果は、表面に強電界を印加すると、表面の平坦化が起こることを示している。

5. おわりに

本稿では、計算機シミュレーションを用いて実験で見られる原子レベルでの特異な現象を説明することができるという2例を示した。これらの例を通して、原子数十個レベルでの現象の解析は、もはや実用化されたといっても過言でないことがおわかりいただけよう。また、ここで述べた次世代の計算手法である実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法によって、従来困難であった電界などの外場が印加された計算モデルも取り扱い可能になり、ナノ電子デバイスの解析などに役立てることができると考えている。

以上のように第一原理分子動力学シミュレーションはその実力の片鱗を見せはじめたが、真に化学反応プロセスや、電子・光デバイスの設計技術として実用化されるためには、より大規模かつ精度の高いシミュレーションの実現が必要であるのも事実である。このため、東北大学をはじめとする大型計算機センターには、今後とも演算能力や記憶領域などの高速・大容量化などの計算機利用環境を充実していただけるよう切望している。また、もちろん計算効率そのものを向上させることも必要であり、これは我々のほうに課された使命であると考えている。

謝辞

本研究は、文部省中核的研究拠点(COE)形成プログラムである大阪大学・超精密加工研究拠点における共同研究の一環として行われた。また、計算ソフトウェアの並列化・高速化については東北大学大型計算機センター殿に多大な協力をいただいた。

参考文献

- 1) W. Kohn, and L. J. Sham: "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev., Vol. 140, No. 4A, p 1133 (1965).
- 2) J. P. Perdew, and A. Zunger: "Self-Interaction Correction to Den-

- sity-Functional Approximations for Many-Electron Systems”, *Phys. Rev. B*, Vol. 23, No. 10, p. 5048 (1981).
- 3) R. Car, and M. Parrinello: “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, No. 22, p. 2471 (1985).
 - 4) K. Hirose: “First-Principles Molecular-Dynamics Simulations Aiding Creation of Perfect Surfaces”, *Proc. of the 9th ICPE*, p. 913 (1999).
 - 5) Tomoya Ono and Kikuji Hirose: “Timesaving Double-Grid Method for Real-Space Electronic-Structure Calculations”, *Phys. Rev. Lett.* Vol.82, No.25 ,p.5016 (1999).
 - 6) K.Hirose and T.Ono: “Direct minimization to generate electronic states with proper occupation numbers”, *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No.8, 085105.
 - 7) H. Goto, K. Hirose, Y. Mori, K. Sugiyama, K. Inagaki, I. Kobata, and S. Kawasumi: “First-Principles Molecular Dynamics Simulation of Metal Surfaces Interacting with OH Molecule”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.24, p. 225 (1999).
 - 8) Y. Mori, H. Goto, K. Hirose, I. Kobata, and Y. Touma: “Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water”, *Proc. of the 9th ICPE*, p. 237 (1999).
 - 9) H.Goto, K.Hirose, I.Kobata, Y.Toma and Y.Mori: “A Study on Electrochemical Machining Method in Ultrapure Water -Etching Process of Hydrogen-Terminated Si(001) Surface by Hydroxyl Function-“, *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, Vol.67, No.7, p. 1159,(2001).
 - 10) H. Goto, K. Hirose, M. Sakamoto, K. Sugiyama, K. Inagaki, H. Tsuchiya, I. Kobata, T. Ono, and Y. Mori: “Chemisorption of OH on the H-Terminated Si(001) Surface”, *Computational Materials Science*, Vol.14, p. 77 (1999).
 - 11) K.Sudoh and H.Iwasaki:” Nanopit Formation and Manipulation of Steps on Si(001) at High Temperatures with a Scanning Tunneling Microscope”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 39, 4621,(2000).