

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

大阪大学 大学院工学研究科 精密科学専攻
 稲垣耕司 山内和人 杉山和久 広瀬喜久治

1. はじめに

近年、量子力学に基づき固体内部や表面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^{1)~3)}、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。

一方、我々の超精密加工という一見実験的研究中心の研究分野においても、興味の対象が原子のレベルでの材料の挙動に移ってきていることから、計算機シミュレーションの手法を活用して解析する手法が必要不可欠となってきた。

本稿では、スーパーコンピュータを用いた計算機シミュレーションを種々の加工現象の解析に適用した例について述べる^{4)~8)}。

2. 第一原理分子動力学法のアルゴリズムと計算ソフトウェアのパフォーマンス

分子動力学法とは、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の手法である。原子に対するニュートン方程式を立てるには、力の源となる原子核や電子分布を量子力学のシュレーディンガー方程式を解いて求め、これにもとづいて力（ヘルマン・フィンマン力）を計算し求めればよい。得られた力に従って原子を動かしていくと、化学反応の過程を追跡することができる。以上の一連の手順を図1のフローチャートに示す。

ところで、分子動力学法で通常用いられるアルゴリズムでは、原子数 N に対して計算量が N^3 で急激に増大する大規模計算が要求されるため、モデルに物理的意味がある規模で解析を行うためにはスーパーコンピュータを用いた計算が不可欠である。（後述する実際のシミュレーションにおいては $N=60\sim 75$ である。）本稿で述べるシミュレーションにおいても、数万×数万の行列に百数本のベクトルを掛ける線形演算を繰り返し実行する必要があるため、このため東北大学大型計算機センターのSX-4を利用した。本シミュレーションプログラムでは共有メモリシステムであるSX-4の能力を活かしやすいマイクロタスク並列化機能を用い、上述の多数のベクトルを行列に掛ける演算処理やベクトルの直交化処理などの実行時間の長い演算部分において、ベクトル別に処理する並列化を行っている。ベクトルは共有メ

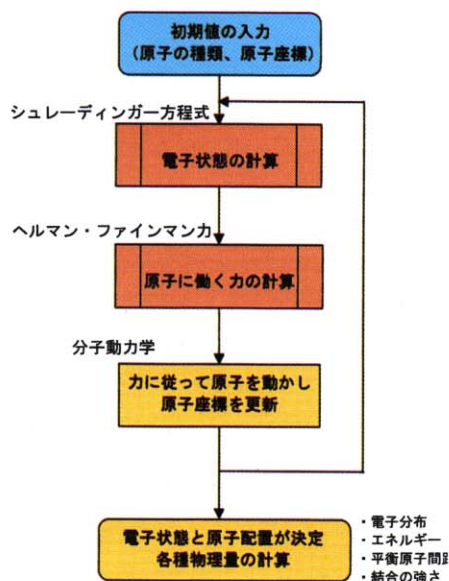


図1 第一原理分子動力学計算の手順

メモリに記憶されるため、並列化開始時の CPU 間での変数受け渡しの通信が不要であり、高速処理が期待できる。また、スーパーコンピュータ特有のベクトル演算についても、通常のベクトル化に加え、リストベクトルの使用など重い処理をできるだけ避ける工夫を凝らすことにより高速化を図った。これらの最適化によって、SX-4 の 1 ノード 32CPU (ジョブクラス p32) 使用時にピーク性能 64GFLOPS に対して 30 から 40GFLOPS 程度の演算速度を得ることができた。

```
*PDIR PARDO
DO IV=1, NVEC
  CALL HPSIP (IV)
END DO
```

マイクロタスク機能による並列化処理の例 (高負荷ルーチンの並列実行)

修正前	修正後
DO IV=1, NVEC	DO I=1, NMAX
DO I=1, NMAX	WK (I)=S (KB (I))
E (I)=E (I)+ S (KB (I))*V (I, IV)	END DO
END DO	DO IV=1, NVEC
END DO	DO I=1, NMAX
	E (I)=E (I)+WK (I)*V (I, IV)
	END DO
	END DO

ベクトル化処理改善の例 (概念を示す。実際に使用していたリストベクトルはもっと複雑である。この処置によりバンクコンフリクト等による cpu 時間のロスが大幅に縮小された。NVEC~200, NMAX~60000)

3. シミュレーションの実例

3.1 EEMのシミュレーション

—金属酸化物微粒子による Si(001)表面のエッチングプロセス—

EEM(Elastic Emission Machining)とは、微粒子と加工物表面間の化学反応を利用し原子レベルで平滑な表面を得ることができる超精密加工の方法のひとつである⁹⁾。図2に示すように、超純水に懸濁された微粒子が流れによって加工物表面に供給され、このとき加工物と微粒子の両表面間で化学結合が生じ、この微粒子が流れによって再び表面から取り除かれる際に、原子単位の加工が進むと考えている。本加工における表面エッチング過程のモデルを図3に示す。微粒子には、多くの場合、金属酸化物が用いられ、表面の水酸基が反応サイトとなる。水素または水酸基で終端された加工物表面と反応すると、図に示す様に H₂ または

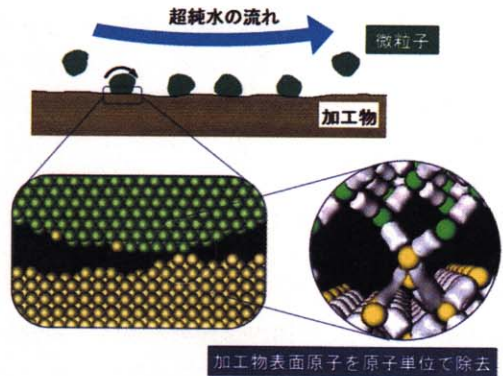


図2 EEMの加工原理

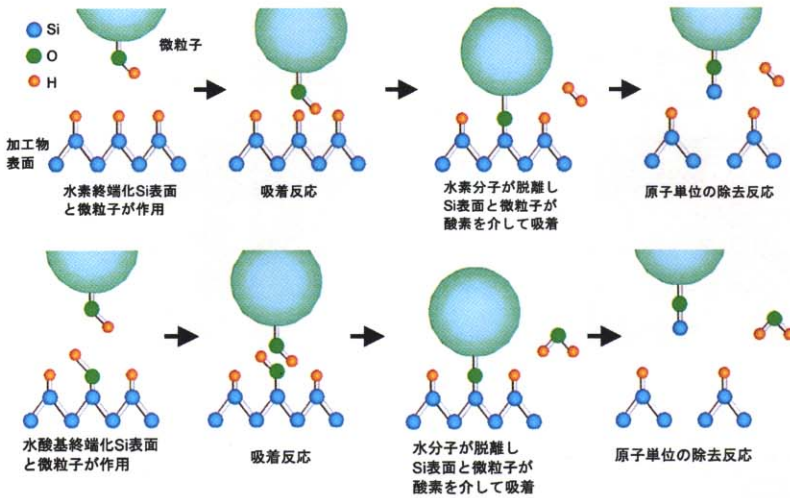
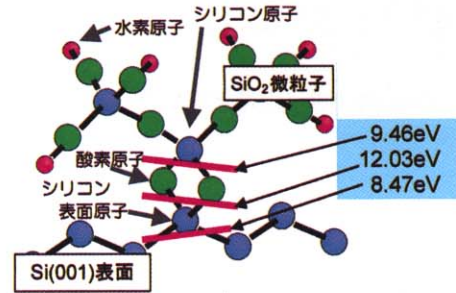


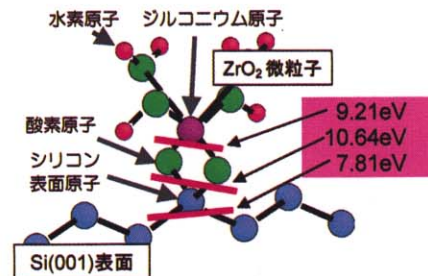
図3 EEMにおける反応プロセスモデル (加工物が Si(001)表面の場合)

H₂O分子を放出し、微粒子と加工物の表面原子間に酸素を介した化学結合が生じる。EEMでは、電気陰性度の大きい酸素により、加工物表面原子のバックボンドの結合に関与する価電子が奪われ、これによって表面原子が除去され、加工が進むものと考えられる。以下では、微粒子材料の違いによる加工速度の違いを調べるために、加工物を Si(001)表面とし、微粒子に SiO₂ および ZrO₂ を用いた場合の表面エッチング過程のシミュレーション結果について述べる⁵⁾。

図4は、微粒子と Si(001)表面間のいろいろな断面の結合エネルギーを評価した結果である。化学結合した微粒子と加工物表面が分離する際、結合エネルギーの最も小さい結合が切れると考えられる。SiO₂ および ZrO₂ のいずれの場合も、表面 Si のバックボンドの結合が最も弱く、加工物表面の原子が除去されることが確認できる。また、このエネルギーは ZrO₂ の方が小さく、ZrO₂ を用いた方が加工され易いことを示している。この結果は実験による加工速度の微粒子材料依存性と合致する。さらに、分子動力学シミュレーションを実行し、表面原子除去過程を観察した結果を図5に示す。微粒子と結合した Si 表面原子が微粒子に



SiO₂ 微粒子と Si(001)表面間の結合エネルギー



ZrO₂ 微粒子と Si(001)表面間の結合エネルギー

図4 結合エネルギー解析

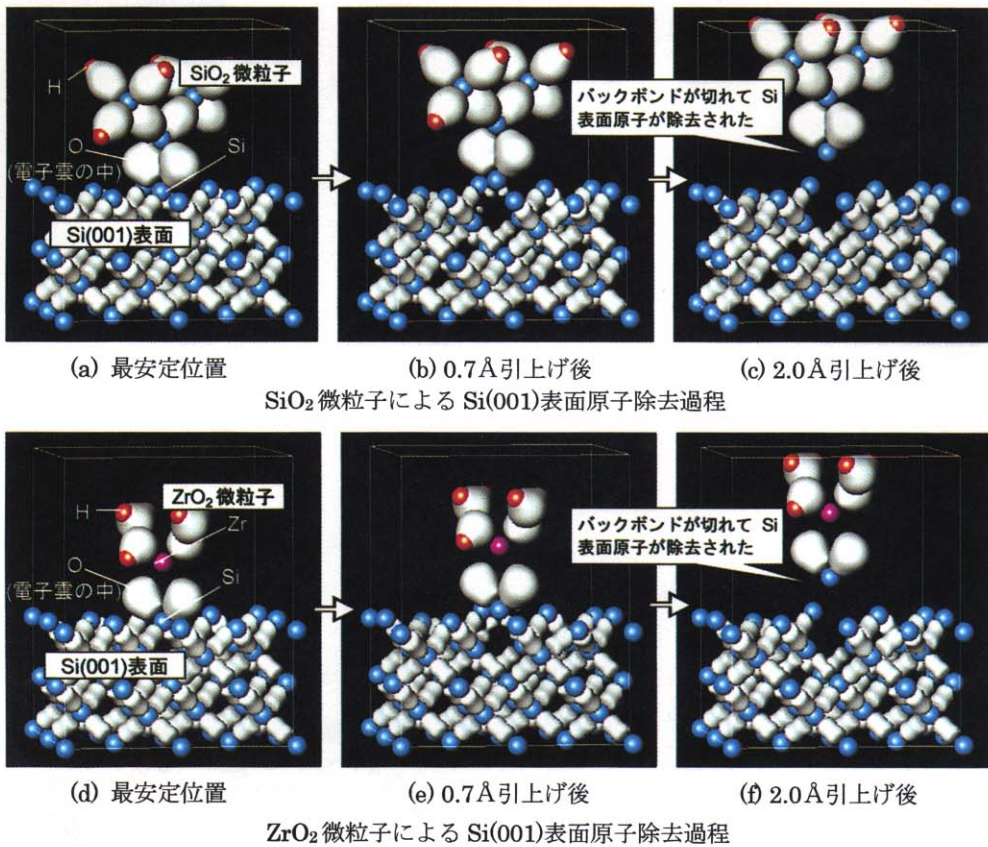


図5 微粒子クラスターの引き上げによる加工物表面原子の除去過程シミュレーションの結果

Si 表面に(a),(d)のように吸着した微粒子クラスターを強制的に(b),(c)および(e),(f)のように引き上げていき、界面での原子の動きを第一原理分子動力学法で計算した。微粒子と結合した Si 表面原子のバックボンド強度に関係する電子密度が徐々に小さくなり、この原子が微粒子クラスターに結合したまま引き上げられる様子が見て取れる。

結合したまま引き上げられ、原子を単位とする除去が進行することが見て取れる。以上から分かるように、本加工シミュレーションの結果は実験結果と良好な一致を示し、加工モデルの妥当性が裏付けられた。現在、様々な加工物に対して加工速度が高いなどの特性をもつ最適微粒子材料を非経験的に予測する研究を進めている。

3.2 プラズマCVMのシミュレーション

—Si(001)2×1再構成表面でのハロゲンガスによるエッチングプロセス—

プラズマ CVM¹⁰⁾とは、高圧力雰囲気中（主として大気圧の He ガス）で空間に局在した高周波プラズマを発生させ、そのガス中に混合した加工用のガス分子（電気陰性度の大きいハロゲン等）を分解して反応性の高い中性ラジカルを生成し、加工物表面原子と反応させて揮発性の物質に変えることにより、局所的に表面エッチングを行う加工法である。図 6 にその

加工原理を示す。加工現象が化学的であり原子単位の加工であることから、幾何学的、原子構造的に乱れない優れた加工面を得ることができる。

実験事実として、Si 表面の加工実験を、反応ガスとして F 系ガスあるいは Cl 系ガスを用いると、F 系ガスでは加工されやすいが、Cl 系ガスでは加工が起こりにくい、という材料に大きく依存した現象が見られている。このようなハロゲンの表面に対する作用の違いを明らかにし、プラズマ CVM の加工メカニズムを解明するとともに、他の様々な難加工物材料に対する有効ガス材料の探索を行うため、第一原理分子動力学法による解析を行った。

まず、Si(001)2×1 再構成表面上へのハロゲン分子の解離吸着プロセスを解析した⁶⁾。図 7 に示すように、分子が解離して Si 表面に吸着する様子が見て取れる。図には Cl₂ 分子の場合について示したが、F₂ 分子の場合にも同様に解離吸着する結果を得た。以上により、Si 表面に対するハロゲンの高い反応性が確認できた。

引き続き、プラズマで解離したハロゲンラジカルが作用する実際の加工中の雰囲気想定し、ハロゲン原子をさらに作用させるシミュレーションを行った。図 8 に示すように、1 つの Cl 原子を作用させた場合には(a)および(b)のように Cl₂ 分子が解離吸着している Si 原子の隣の Si 原子に吸着したのに対し、F 原子を作用させた場合には(c)および(d)のように F₂ 分子が解離吸着している一方の Si 原子に吸着することが分かった。これは、Cl 原子の原子半径の方が F 原子より大きく、既に吸着している Cl 原子が立体障害となって、1 つの表面 Si 原子に複数の Cl 原子が結合しにくいことを意味しており、F 原子の方が Cl 原子より反応性が高いと言える。このような違いは実際の加工実験で得られている F 系ガスと Cl 系ガスの加工特性の違いと同傾向にある。以上のことから、一般に F 原子と Cl 原子の違いとして認識されている電気陰性度の差に加えて、原子半径の大きさも反応性に大きく影響していることが分

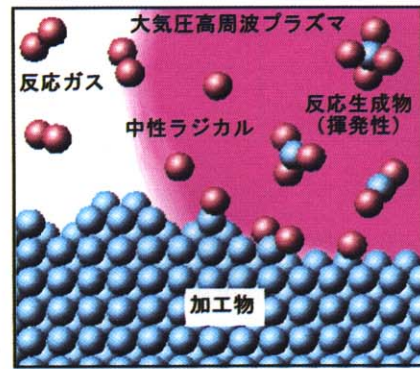


図 6 プラズマ CVM の加工原理

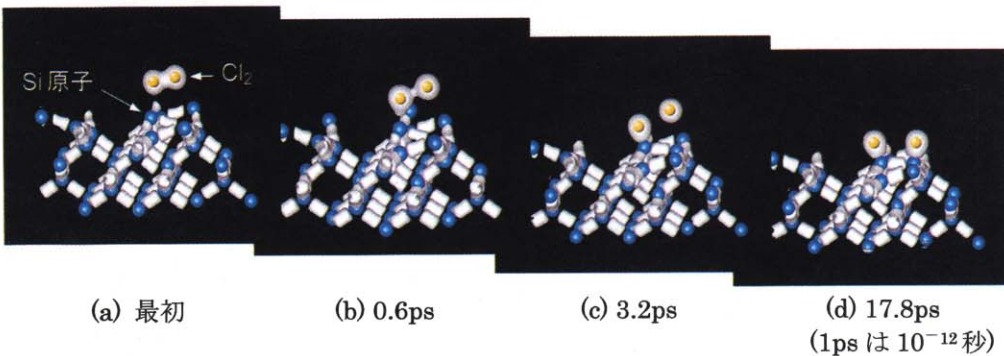


図 7 Si(001) 2×1 再構成表面上への Cl₂ 分子の解離吸着過程のシミュレーション
ハロゲン分子は Si(001)再構成表面と相互作用することによって分子の結合が切れ、原子状態となって表面に吸着する。このことから、ハロゲンの Si 表面に対する高い反応性が明らかとなった。

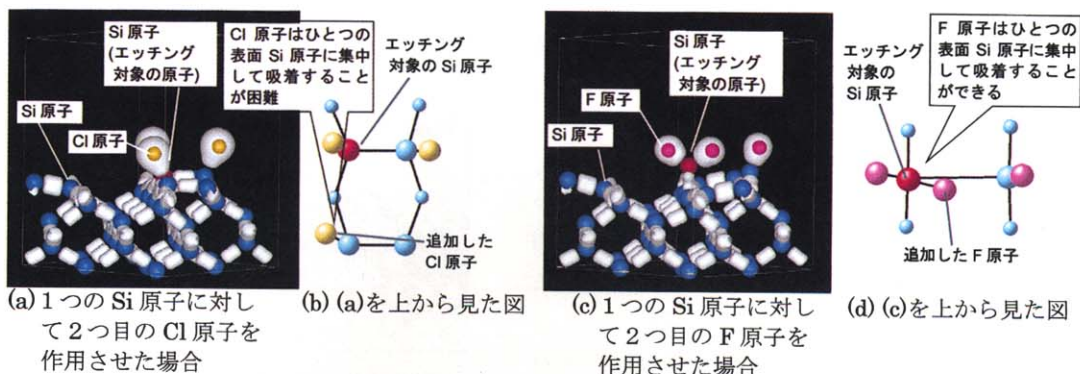


図8 ハロゲン分子が解離吸着したSi(001) 2×1再構成表面へさらにハロゲン原子が1つ吸着する過程のシミュレーション
 F原子の場合は複数の原子が1つのSi原子と結合できるが、Cl原子の場合は立体障害のため隣の表面Si原子に吸着してしまう。したがって、F原子の方がエッチング現象を起こしやすい。

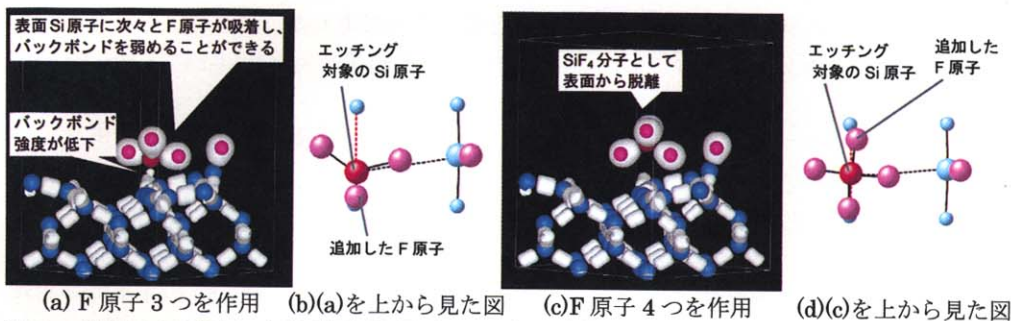


図9 多数のF原子による表面Si原子エッチング過程のシミュレーション
 多数のF原子を作用させることにより、表面Si原子のバックボンドが弱まり、ついにはSiF₄分子として表面から脱離していく。

かる。

さらに、F原子の場合について多数の原子を表面Si原子に作用させてみた。図9に示すように、作用させる原子の数を増加させるにしたがってSi表面原子のバックボンドが弱体化していき、最終的に1つのSi原子に4つのF原子を作用させたところで、Si原子が表面からSiF₄分子として脱離する、いわゆるエッチング過程が観察された。

以上のようにプラズマCVMにおける表面エッチング過程の詳細をシミュレーションで解明するとともに、Si表面の加工における反応ガス材料(F系ガス、Cl系ガス)の加工特性の違いを明らかにすることができた。今後、様々な難加工物材料に対する有効ガス材料をこのような計算機実験を通じて探索していく予定である。

3.3 超純水電気化学加工のシミュレーション

—OH⁻イオンによるSi(001)水素終端化表面および各種金属表面のエッチングプロセス—

通常の電解加工はイオンを多量に含む電解液に電流を流すことによって陽極として設置した加工物を加工するものであるが、我々は電解加工現象が陽極表面原子とOH⁻イオンとの反応により進行するものと考え、OH⁻イオンのみで加工できるのではないかと発想した。この

考えに基づく、図 10 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^- イオンを多量に生成すれば、超純水だけを用いる新しい加工法が実現される可能性がある¹¹⁾。本加工法が実現されれば以下のような効果が期待される。

(1) 化学反応による原子単位の加工現象であるため、加工物表面の物性を損なわない超精密加工が可能である。

(2) 薬液や廃液を排出せず、低コストで環境に優しい加工が可能である。

そこで、このような OH^- イオンのみによる加工の実現可能性を理論的に調べることを目的として、第一原理分子動力学法による解析を行った。図 11 は水素終端化された Si 表面が OH^- と反応して除去加工されるかどうかを調べたものである。なお、 OH^- イオンは陽極に引かれて加工物に到達した時点で速やかに電荷を失い、 OH ラジカルとして作用すると考えられるため、ここでは OH を用いてシミュレーションを行った。図から 2 個の OH との反応により Si 表面原子のバックボンドが切断され、 $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ として除去されることが見て取れる。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詳細が明らかになった⁷⁾。

また、各種金属(Cu, Fe, Al)と OH との反応過程を解析した結果を図 12 に示す。Cu の場合、1 つの OH を作用させることによって容易にバックボンドが消滅しエッチングが起こる。Fe

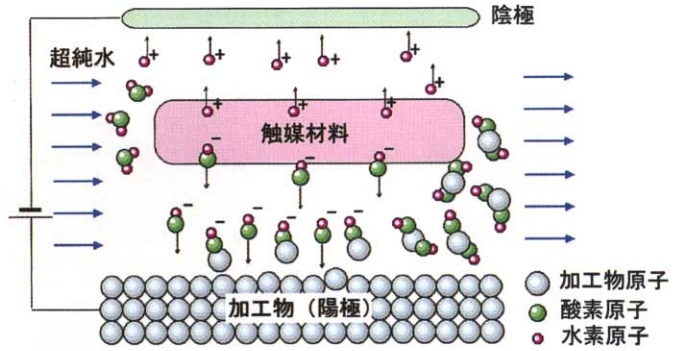


図 10 電解液を使用しない電気化学的加工法のアイディア

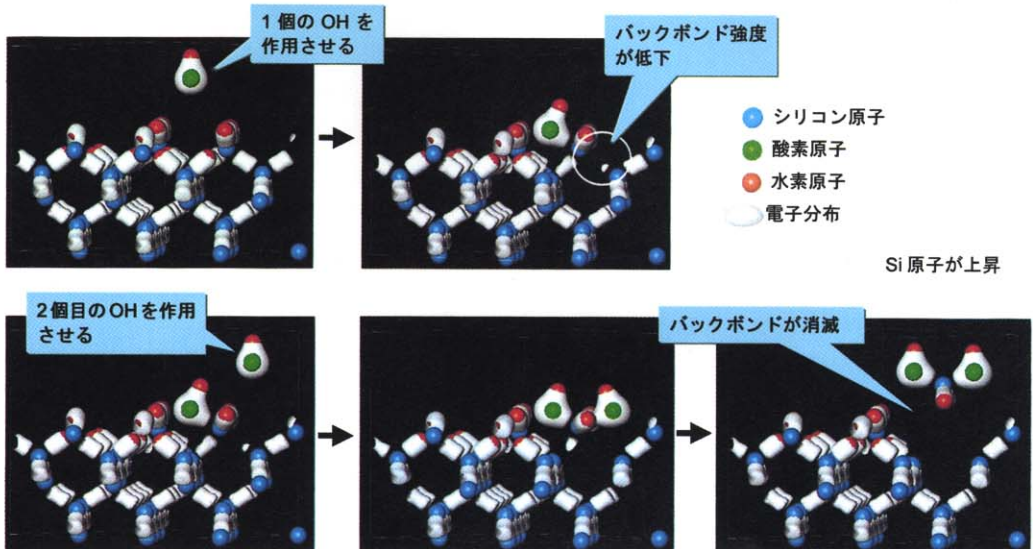


図 11 OH による水素終端化 Si(001)表面のエッチング過程のシミュレーション
 OH を表面 Si 原子に作用させることによりバックボンドが弱まり、さらに 2 つ目の OH が作用することによりバックボンドが消滅して、表面 Si 原子がエッチングされる。

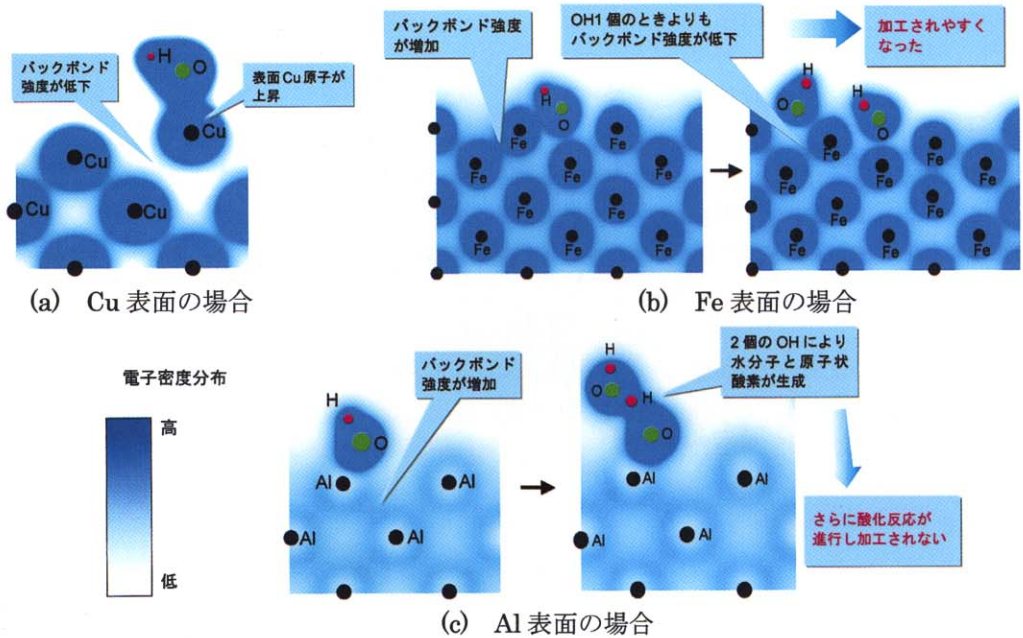


図 12 OH による各種金属表面の表面反応過程のシミュレーション
 Cu 表面の場合は Fe 表面の場合よりも低い OH 濃度でもエッチングが生じ、Al 表面の場合にはエッチングが起こらず、酸化反応が進行する。

の場合、1つの OH ではエッチングは起こらなかったが、複数の OH が作用した場合にバックボンドが弱体化する傾向が見られた。さらに、Al の場合は、2つの OH を作用させると、これらの中で脱水反応が起こり、酸素原子が表面に残される、いわゆる酸化反応が起こることが明らかとなった⁸⁾。

以上のようなシミュレーション結果に基づいて、実験的にもこのような超純水だけによる新しい加工法の可能性があるかどうかを検証し、実際に加工がおきることを確認した。現在、実用化に向けての研究が始まっている。

4. おわりに

日本の将来を担う先端産業や自然の根源を明らかにする基礎科学も、これらを現実のものとするためには実際に「物」を作る必要がある。この意味で、「物づくり」—生産工学—は産業・科学を根底から支える基盤技術であるといえる。われわれは、これからの「物づくり」には、物理化学現象を原子・分子レベルから深く思考して製造プロセスに応用する「原子論的生産技術」とも呼ぶべき、物理学を基盤にした生産技術の開発が不可欠であると考えている。計算機シミュレーションは、このような原子・分子レベルからの思考を手助けする有力なツールになりうると考えられる。今後、シミュレーションを実用技術として実現していくためには、より大規模かつ精度の高いシミュレーションが必要であるのも事実であり、新しい計算アルゴリズムの開発や、大規模・高速・安価なスーパーコンピュータ計算機システムの利用環境の整備など、ソフトウェア・ハードウェアにわたってより一層の発展が必須である。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、スーパーコンピュータなどに

よる演算能力の強化やサポート体制などを含めた計算機利用環境の充実を切に期待している。

この研究は、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高速化等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, pp. 1133~1138 (1965).
- 2) J. P. Perdew, and A. Zunger: "Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems", Phys. Rev. B, Vol. 23, No. 10, pp. 5048~5079 (1981).
- 3) R. Car, and M. Parrinello: "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", Phys. Rev. Lett., Vol. 55, No. 22, pp. 2471~2474 (1985).
- 4) K. Hirose: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulations Aiding Creation of Perfect Surfaces", Proc. of the 9th ICPE, pp. 913~922 (1999).
- 5) K. Yamauchi, K. Hirose, H. Goto, K. Sugiyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, and Y. Mori: "First-Principles Simulation of Removal Process in EEM (Elastic Emission Machining)", Computational Materials Science, Vol. 14, pp. 232~235 (1999).
- 6) H. Okada, R. Okunishi, K. Endo, H. Goto, K. Inagaki, K. Sugiyama, H. Toyota, K. Hirose, and Y. Mori: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulation and STM Observation of Dissociative Adsorption Process of F₂ and Cl₂ on the Si(001) Surface", Proc. of the 9th ICPE, pp. 941~946 (1999).
- 7) 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, pp. 77~79 (1999).
- 8) 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, pp. 225~228 (1999).
- 9) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Sugiyama, K. Inagaki, S. Shimada, J. Uchikoshi, H. Mimura, T. Imai, and K. Kanemura: "Development of Numerically Controlled EEM (Elastic Emission Machining) System for Ultraprecision Figuring and Smoothing of Aspherical Surfaces", Proc. of the 9th ICPE, pp. 207~212 (1999).
- 10) Y. Mori, K. Yamamura, and Y. Sano: "Development of Numerically Controlled Plasma CVM (Chemical Vaporization Machining) System for Fabrication of Ultra Precision Optical Devices", Proc. of the 9th ICPE, pp. 213~218 (1999).
- 11) 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, pp. 237~242 (1999).