

# 超平滑・高精度表面形成プロセスの モデリングとシミュレーション

大阪大学 大学院 工学研究科 精密科学専攻  
 広瀬喜久治 稲垣耕司 杉山和久 森 勇藏

## 1. はじめに

極限の超平滑・高精度表面を形成するためには、その加工の単位は原子の大きさでなければならない。図1は、我々のグループで開発しつつある超平滑面加工法である EEM (Elastic Emission Machining)<sup>1),2)</sup> およびプラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining)<sup>1),3)</sup> について、表面粗さと加工速度から見た超精密加工における位置付けである。EEM は原子的に平坦な表面粗さを創成するための最終仕上げ加工であり、プラズマ CVM はその前段階の表面を作る前加工法である。これらの加工法では、原子単位の除去加工が、原子分子レベルでの固体表面化学反応を利用することにより実現されている。しかし、これらに代表される各種の表面化学反応にはまだまだ未知の部分が多く、加工プロセスの設計・制御技術の開発には経験的データと試行錯誤の積み重ねが必要とされるのが現状である。計算機実験によってこれらの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<sup>4)</sup>ものと期待される。

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<sup>5)~7)</sup>、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

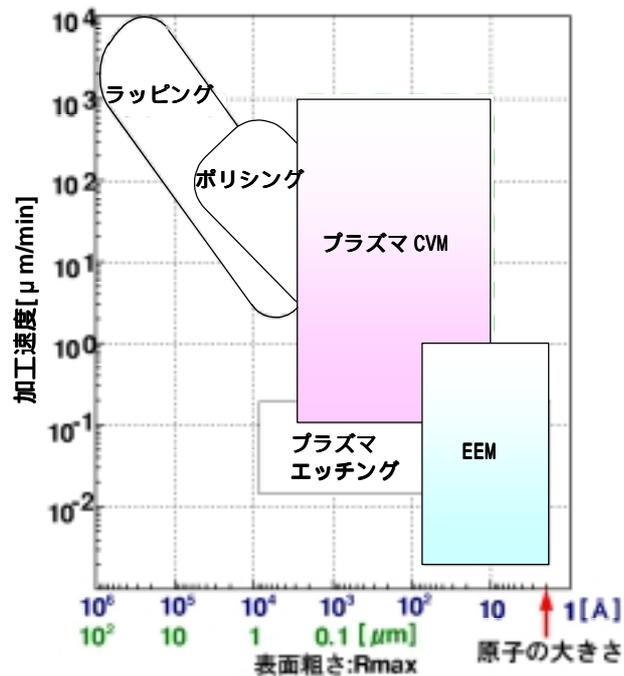


図1 加工後表面の表面粗さと加工速度から見たEEMとプラズマCVMの超精密加工における位置付け

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良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加工現象の解析に適用した種々のシミュレーション例について述べる<sup>8)~15)</sup>。

## 2. 第一原理分子動力学法の計算手法

分子動力学法は、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。原子に対するニュートン方程式を立てるには、原子に働く力を知る必要があるが、その力は原子核や電子からの力で決まるため、原子の位置を決めたときに、電子がどのような状態にあるのかを知る必要がある。そこで、まず量子力学のシュレーディンガー方程式を解いて電子の状態を求める。次に、この電子の状態を用いて原子に働く力（ヘルマンファイマン力）を計算する。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2のフローチャートに示す。

このような第一原理分子動力学法を適用することによって、各種の加工法の表面化学反応における原子の動き、電子の分布、エネルギーや結合の強さなどの各種パラメータの反応に伴う変化を詳細に、かつ精度よく解析することができる。

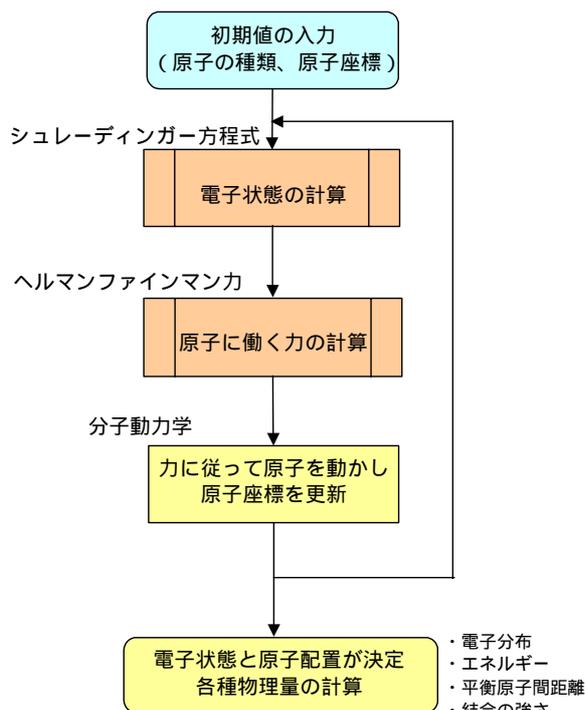


図2 第一原理分子動力学計算の手順

## 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は、微粒子と加工物表面間の化学反応を利用した超精密加工法である<sup>1),2)</sup>。図3に示すように、超純水の流れによって加工物表面に微粒子が供給され、加工物と微粒子の両表面間で化

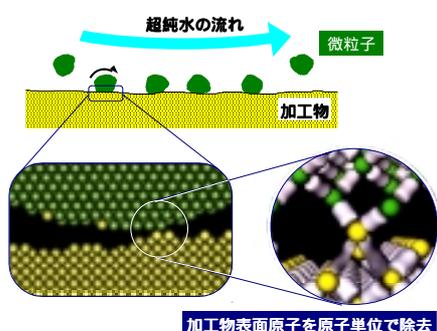
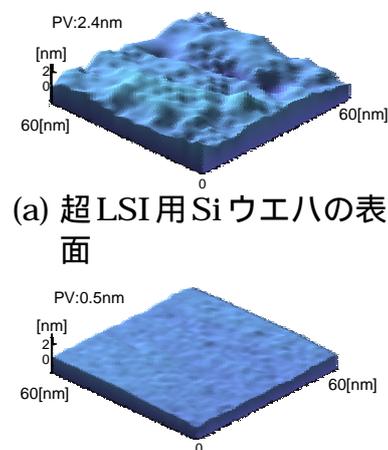


図3 EEMの加工原理



図4 数値制御 EEM 加工装置



(a) 超 LSI 用 Si ウエハの表面

(b) EEM 加工面  
加工面の走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察結果

学結合が生じた後、同じ流れによってこの微粒子が取り除かれる際に、原子単位の加工が進むと考えている。図4に我々のグループで開発した数値制御EEM加工装置を示す。EEMによって得られる表面は図5のように原子レベルで平

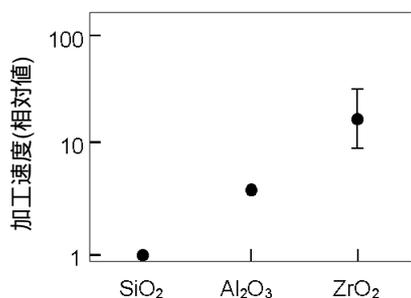


図6 微粒子材料の違いによる加工速度の実測値 (加工物がSi(001)表面の場合)

坦であることから分かるように、本加工法は最も優れた表面創成法の1つである。図6は、Si(001)表面を加工する際の、微粒子材料による加工速度の違いを示したものである。化学的な現象に基づくことから、加工特性が微粒子材料

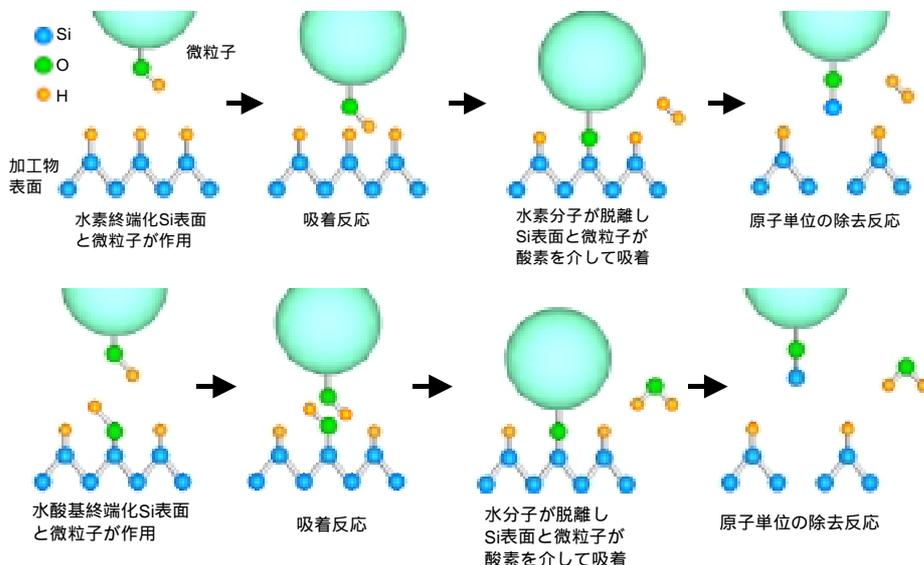


図7 EEMにおける反応プロセスモデル (加工物がSi(001)表面の場合)

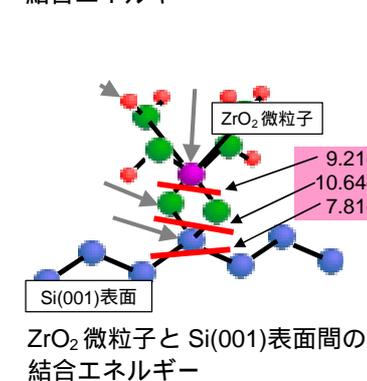
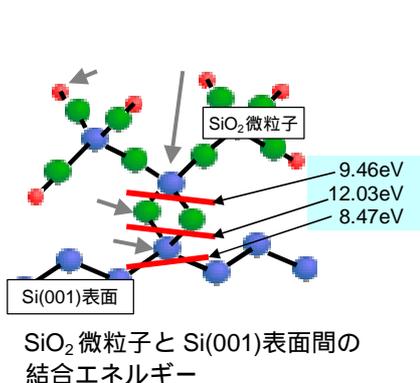


図8 結合エネルギー解析

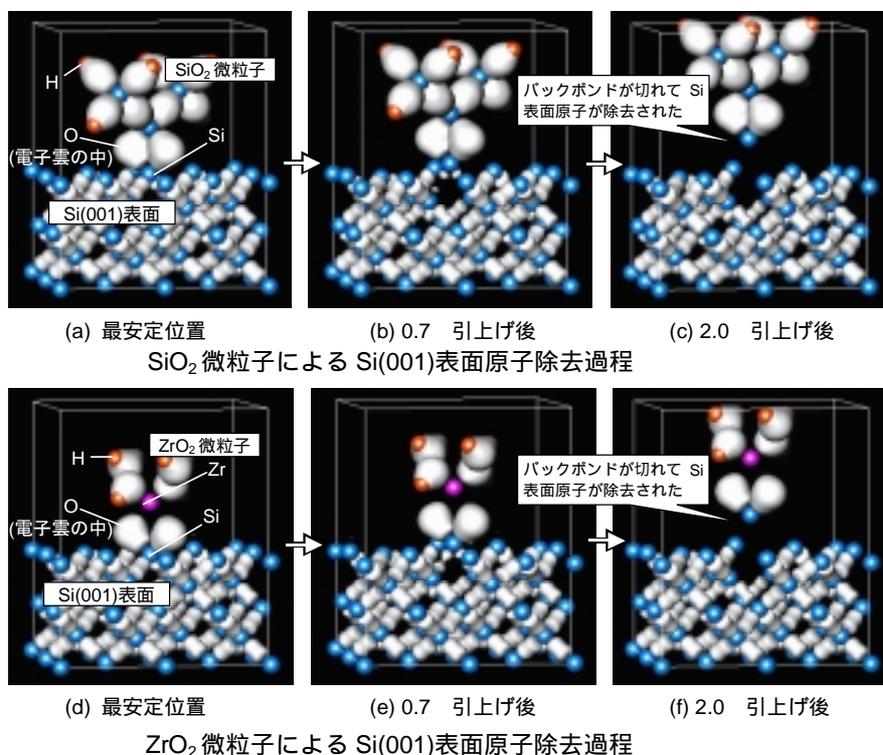


図9 微粒子クラスターの引き上げによる加工物表面原子の除去過程シミュレーションの結果

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。

に強く依存していることが分かる。

本加工における表面エッチング過程のモデルを図 7 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  $H_2$  または  $H_2O$  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参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<sup>9)~11)</sup>。加工面の平坦化は、原子単位の加工であることと、表面の凸部において表面と微粒子が相互作用する確率が高く選択的に加工が進むこと、の 2 点で説明される。

以上のような微粒子と加工物表面間に化学結合が形成される過程や、その後に表面原子が除去される過程に対するシミュレーションの詳細については参考文献 9~11 を見ていただきたい。ここでは、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  $SiO_2$  および  $ZrO_2$  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のみ述べる。

図 8 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。 $SiO_2$  および  $ZrO_2$  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  $ZrO_2$  の方が小さく、 $ZrO_2$  を用いた方が加工され易いことを示している。これは実験結果(図 6)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 9 に示す。微粒子と結合した Si 表面原子が微粒子に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。このとき、微粒子には、引き上げ力を与える必要があるが、超純水の流れによりこの程度の力が容易に与えられることも見積もられる。以上から分かるように、本加工シミュレーションの様々な結果は実験結果と極めて良好な一致を示し、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 CVM<sup>1),3)</sup>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 10 にその加工原理

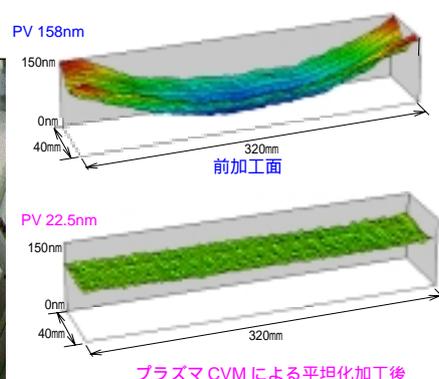
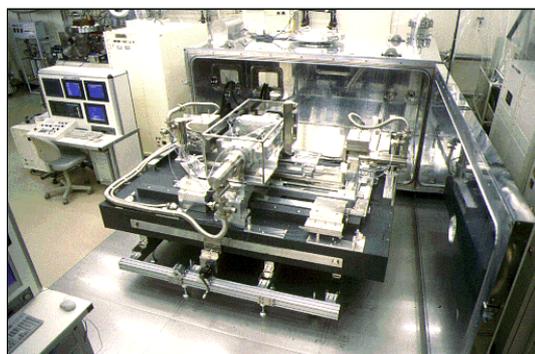
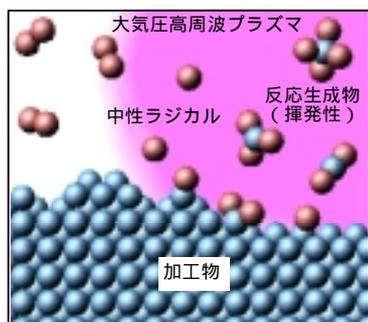


図 10 プラズマ CVM の加工原理

図 11 数値制御プラズマ CVM 加工装置

図 12 数値制御プラズマ CVM 加工により X 線ミラーの平坦化加工を行った例

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、原子構造的に乱れのない優れた加工面を得ることができる。図 11 に我々のグループで開発した数値制御プラズマ CVM 加工装置を、図 12 に本装置による X 線ミラー（材料：Si）の平坦化加工の例を示す。

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 系ガスを用いて行くと、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目指して、第一原理分子動力学法による解析を行った。

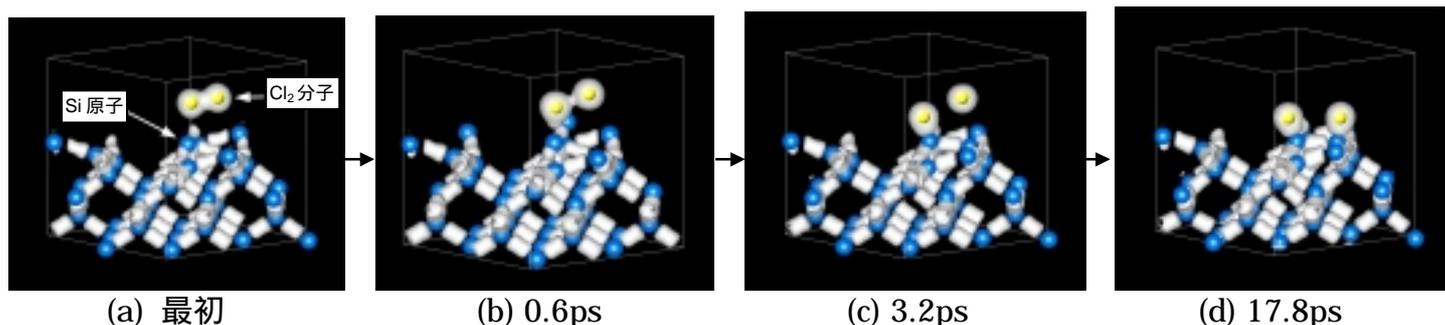


図 13 Si(001)  $2 \times 1$  再構成表面上への  $\text{Cl}_2$  分子の解離吸着過程のシミュレーション(1ps は  $10^{-12}$  秒)  
ハロゲン分子は Si(001)再構成表面と相互作用することによって分子の結合が切れ、原子状態となって表面に吸着する。このことから、ハロゲンの Si 表面に対する高い反応性が明らかとなった。

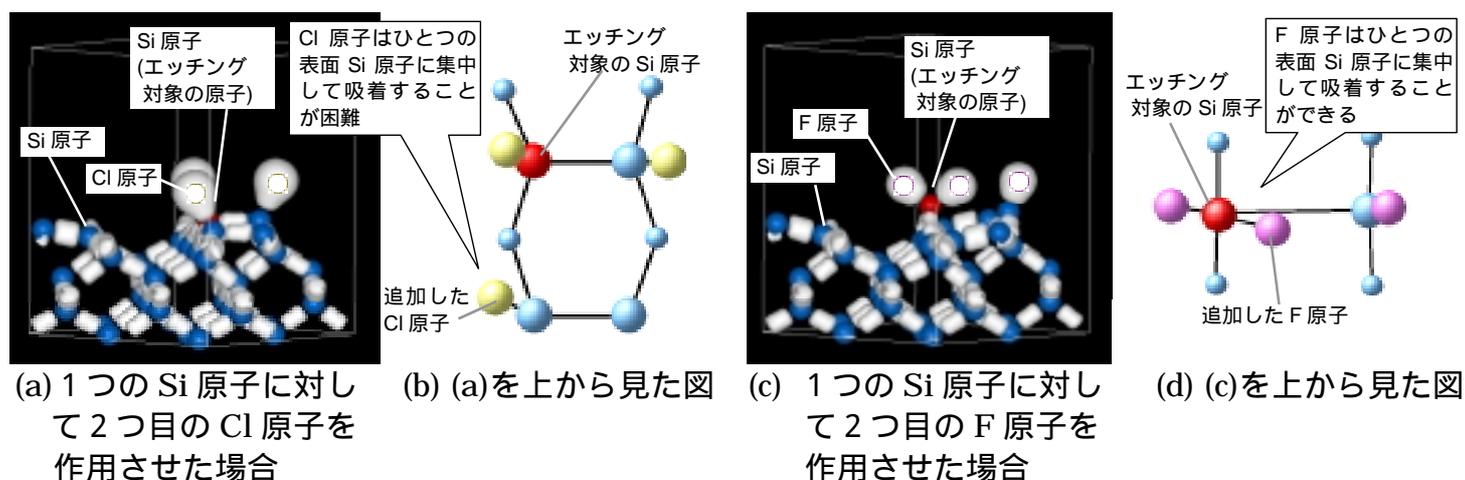


図 14 ハロゲン分子が解離吸着した Si(001)  $2 \times 1$  再構成表面へさらにハロゲン原子が1つ吸着する過程のシミュレーション

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。

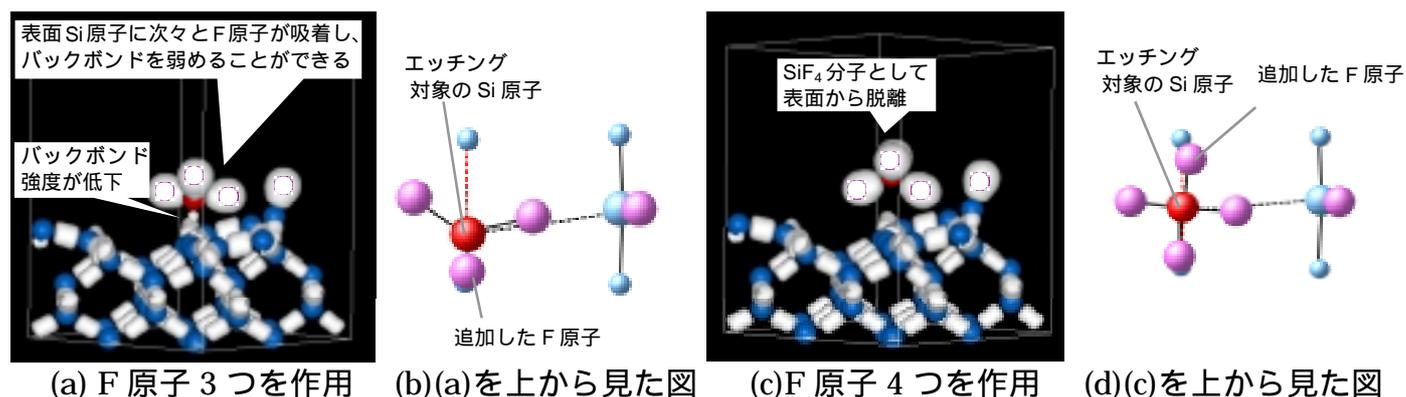


図 15 多数の F 原子による表面 Si 原子エッチング過程のシミュレーション

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  $\text{SiF}_4$  分子として表面から脱離していく。

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<sup>12)</sup>。図13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Cl<sub>2</sub>分子の場合について示したが、F<sub>2</sub>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を想定し、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14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Cl<sub>2</sub>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F<sub>2</sub>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15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SiF<sub>4</sub>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<sup>-</sup>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数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<sup>-</sup>イオンとの反応により進行するものと考え、OH<sup>-</sup>イオンのみで加工できるのではないかと発想した。この考えに基づくと、図16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<sup>-</sup>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<sup>1),4)</sup>。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) 加工物表面を汚染しないため、洗浄プロセスが不要な超清浄加工が可能である。
- (3) 薬液や廃液を排出せず、いわゆる環境に優しい加工が可能である。
- (4) 薬液と廃液の処理が不要なため、従来と比較して低コストな加工が可能である。
- (5) 室温での高速加工が可能である。

そこで、このようなOH<sup>-</sup>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<sup>8),13)~15)</sup>。図17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<sup>-</sup>イオンは陽極に引か

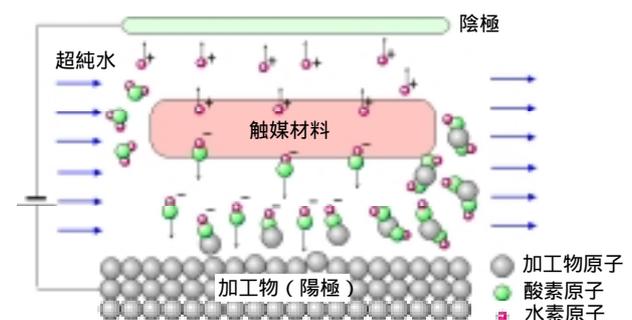


図16 電解液を使用しない電気化学的加工法のアイデア

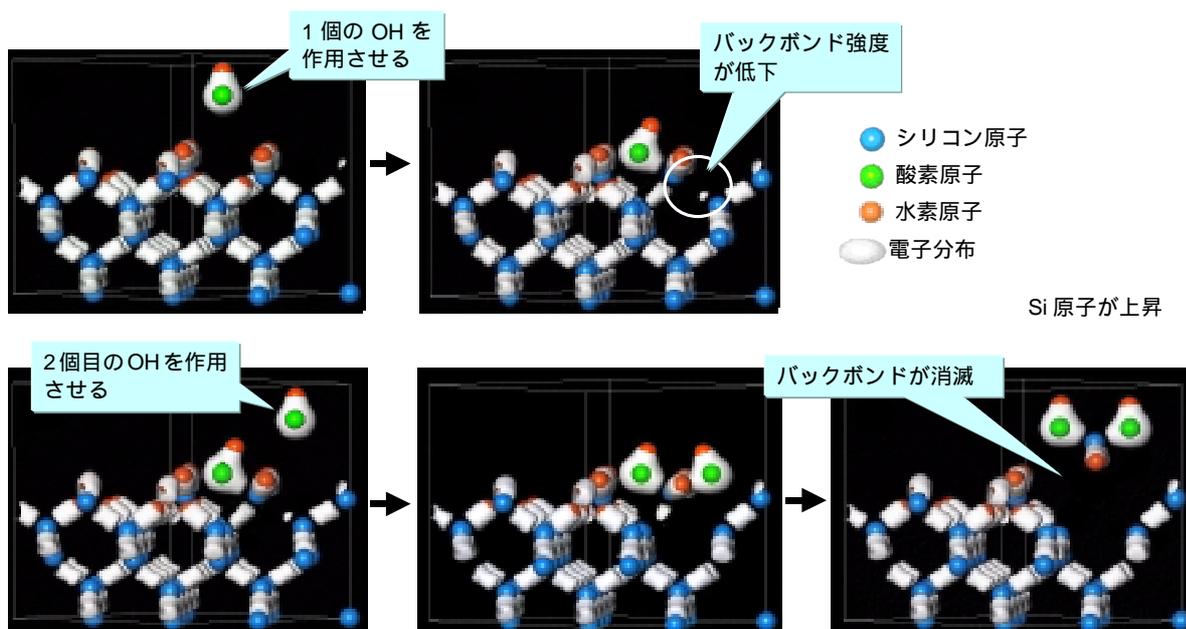


図 17 OH による水素終端化 Si(001)表面のエッチング過程のシミュレーション

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。

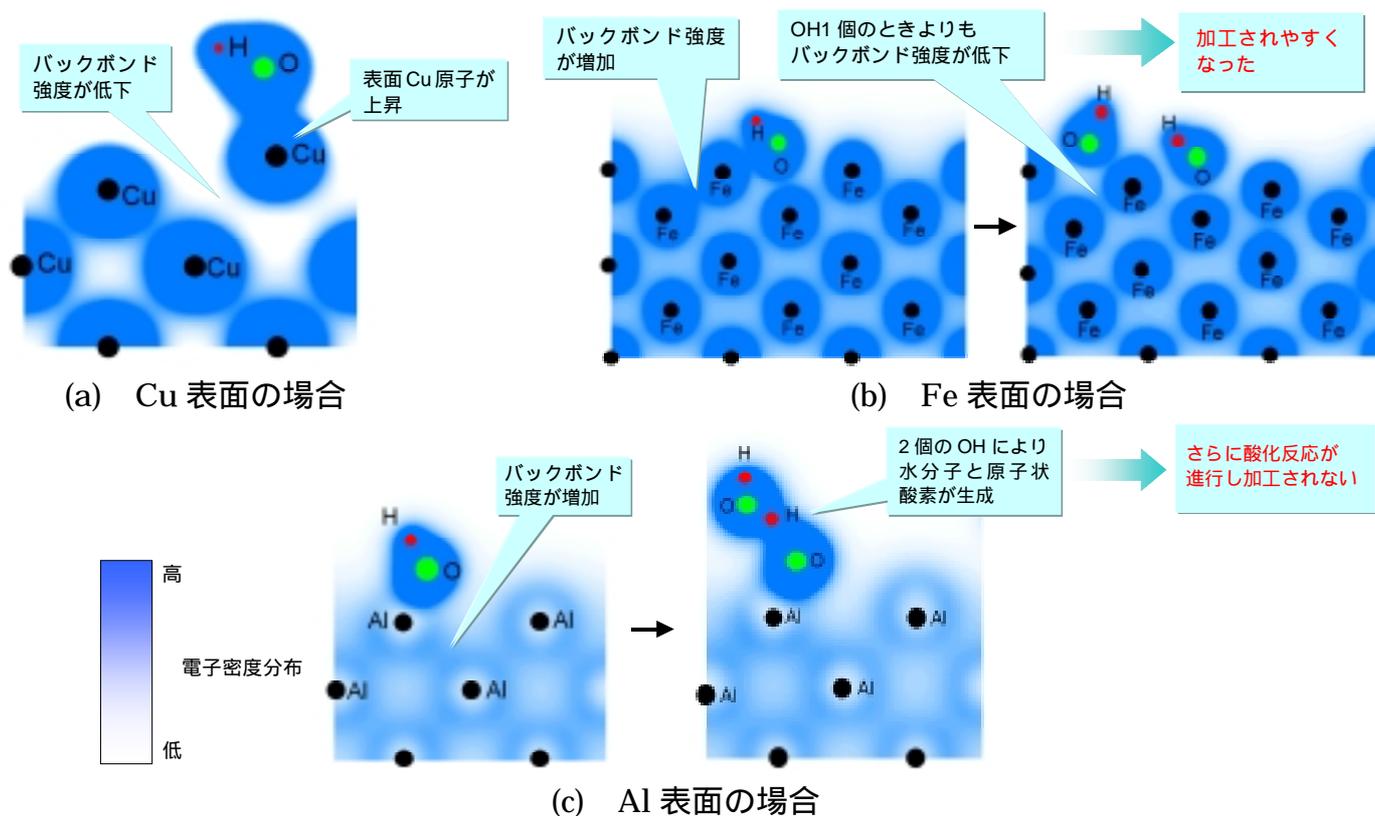


図 18 OH による各種金属表面の表面反応過程のシミュレーション

Cu 表面の場合は Fe の場合よりも低い OH 濃度でもエッチングが生じ、Al の場合にはエッチングが起こらず、酸化反応が進行する。

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<sup>8),13),15)</sup>。

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18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<sup>14),15)</sup>。

以上のようなシミュレーション結果から、超純水だけによる新しい加工法の可能性が予測される。そこで、この加工法を実現するため、図

19のような試作システムを設計・製作し、各種材料の加工特性の評価を行った。その結果を図20に示す。従来の薬液を用いた電解加工に匹敵する加工速度で超純水中での電気化学的加工が進行することが分かる。

#### 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を根底から支えるのが「物づくり」生産工学である。しかし、先端産業や基礎科学から要求される「物づくり」には、既存技術の延長線上を経験に基づき改良を重ねていく従来の方法だけでは不可能なものが多々存在する。その例がここで述べたような極限の表面形成プロセスである。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。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<sup>8),16)~20)</sup>。本稿では、この「原子論的生産技術」を実現するため、極限の超平滑・高精度表面形成プロセスにおける物理化学現象の解析に、計算機シミュレーションの手法を実際に適用し、その有効性を示した。

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。

#### 参考文献

- 1) Y. Mori: "Activities on Perfect Surfaces in Osaka University Ultra Precision Machining Research Center", Proc. of the 9th ICPE, pp. iii ~ xxii (1999)
- 2) 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)

図 19 製作した超純水電気化学加工装置

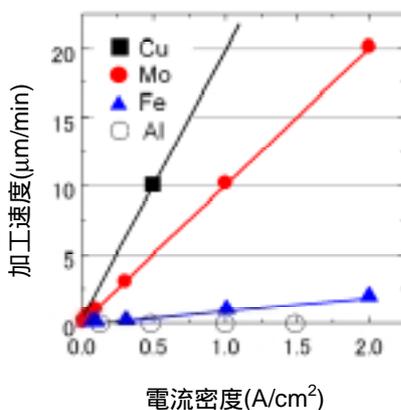


図 20 超純水による電気化学加工法の各種材料の加工特性  
電流密度は加工物表面に作用したOH<sup>-</sup>イオンの数に比例する。

- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) W. Kohn, and L. J. Sham: "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev., Vol. 140, No. 4A, pp. 1133 ~ 1138 (1965)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) K. Hirose: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulations Aiding Creation of Perfect Surfaces", Proc. of the 9th ICPE, pp. 913 ~ 922 (1999)
- 9) 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)
- 10) R. Hosoi, K. Hirose, K. Yamauchi, K. Sugiyama, K. Inagaki, K. Yamamoto, and Y. Mori: "A Simulation of Removal Process in EEM (Elastic Emission Machining) by Ab Initio Molecular Orbital Method", Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.24, pp. 229 ~ 232 (1999)
- 11) K. Inagaki, K. Yamauchi, K. Yamamoto, M. Sugimoto, K. Sugiyama, H. Toyota, K. Hirose, and Y. Mori: "First-Principles Molecular-Dynamics Calculation for Evaluating Separation Energy and Force between Powder and Work Surfaces in EEM(Elastic Emission Machining) Process", Proc. of the 9th ICPE, pp. 929 ~ 934 (1999)
- 12) K. Inagaki, K. Sugiyama, H. Toyota, K. Hirose, and Y. Mori: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulation and STM Observation of Dissociative Adsorption Process of F<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> on the Si(001) Surface", Proc. of the 9th ICPE, pp. 941 ~ 946 (1999)
- 13) 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)
- 14) 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)
- 15) H. Goto, K. Hirose, Y. Mori, K. Sugiyama, K. Inagaki, I. Kobata, and H. Toyota: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water", Proc. of the 9th ICPE, pp. 923 ~ 928 (1999)
- 16) T. Ono, and K. Hirose: "Timesaving Double-Grid Method for Real-Space Electronic-Structure Calculations", Phys. Rev. Lett., Vol. 82, No. 25, pp. 5016 ~ 5019(1999)
- 17) T. Ono, S. Tsukamoto, K. Inagaki, K. Sugiyama, K. Hirose, and T. Nakamura: "Development of Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation Program Based on Real-Space Finite-Difference Method", Proc. of the 9th ICPE, pp. 1037 ~ 1042 (1999)
- 18) N. Sumida, I. Kobata, T. Ono, S. Tsukamoto, K. Inagaki, K. Sugiyama, and K. Hirose: "First-Principles Molecular-Dynamics Simulation Based on Real-Space Finite-Difference Method: Dissociation of H<sub>2</sub>O Molecule", Proc. of the 9th ICPE, pp. 1043 ~ 1046 (1999)
- 19) K. Toda, T. Ono, K. Inagaki, K. Sugiyama, and K. Hirose: "Ab Initio Monte Carlo Simulation: Stable Structure of Carbon Cluster", Proc. of the 9th ICPE, pp. 1047 ~ 1050 (1999)
- 20) S. Tsukamoto, Y. Fujimoto, K. Inagaki, M. Sakamoto, K. Sugiyama, and K. Hirose: "Development of Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation Program for Analyzing Semi-infinite System", Proc. of the 9th ICPE, pp. 1051 ~ 1056 (1999)