

Title	AMOSSによる固体表面反応素過程の解析
Author(s)	遠藤, 勝義
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1998, 109, p. 56-64
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/66294">https://hdl.handle.net/11094/66294</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# AMOSSによる固体表面反応素過程の解析

大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻  
遠藤勝義

## 1. はじめに

現在、我々の研究グループ（大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻）は、平成8年度から森勇藏教授を研究リーダーに「完全表面の創成」をテーマとして、「大阪大学・超精密加工研究拠点」をCOE（Center of Excellence）として形成するプロジェクトを推進している。このプロジェクトの中でも、非経験的分子軌道法（AMOSS）による固体表面反応素過程の解析は、重要な研究課題である。

ここでは、まず「大阪大学・超精密加工研究拠点」が目指しているテーマ「完全表面の創成」について概要を説明する。そして、完全表面の創成を実現し、超精密加工を学問的に体系化するために重要なプロセス設計の概念について述べる。また、プロセス設計の最終段階であり、心臓部でもある固体表面反応素過程の設計の方法について述べた後に、本来のテーマであるAMOSSによる固体表面反応素過程の計算事例について報告する。

## 2. 完全表面の創成 — COE「大阪大学・超精密加工研究拠点」が目指すところ —

これからの日本の将来を支える産業における先端技術の開発や、自然科学の根源を明らかにするような基礎的な研究を行う場合、原子のオーダーで表面構造が制御された完全表面が要求されることが数多くある<sup>1,2)</sup>。たとえば、先端技術の分野では、半導体デバイスの基板となるシリコンウェーハの表面に対して、わずかな表面粗さがデバイス特性に影響を及ぼすことから、次世代の超高集積化半導体デバイスでは物理的に限界である原子サイズの粗さしか許されない完全表面が必要であると予測されている。さらに、このような半導体デバイスの製造には、リソグラフィ技術のためのエキシマレーザーやシンクロトロン放射光等の短波長光源が利用されるが、これらの光源に適したレンズやミラー等の光学素子の開発が必要となる。紫外領域のエキシマレーザーの場合は、表面粗さを極度に小さくした非球面レンズの開発が、また軟X線領域の放射光の場合は、原子サイズで平坦であり、 $0.01\mu\text{m/m}$ の形状精度を有するトロイダルミラーの開発が望まれている。また、基礎科学の分野では、宇宙の成り立ちを探るための種々の天体望遠鏡のミラーや、最近注目されている重力波天文学において重力波検出に利用される従来より4桁も大きいフィネスを有する共振器ミラー等、完全表面を創成する超精密加工技術は重要となってきた。

本研究プロジェクトでは、任意形状に対して、形状精度 $0.01\mu\text{m/m}$ 以下、表面粗さ $R_{rms}=0.05\text{nm}$ 以下の表面を作製する超精密加工技術を確立するとともに、創成した表面を原子・電子レベルで評価する技術を開発することを目的とする。従来の加工技術では、このような高精度を実現することは不可能であり、新しい原理に基づく超精密加工技術が求められている。本研究グループでは、これまで、EEM（Elastic Emission Machining）やプラズマCVM（Chemical Vaporization Machining）といった原子制御プロセスに基づく新しい超平坦面創成技術の開発を進めてきている。EEMは微細粉末粒子を用い、その

表面と加工物表面間の化学反応により除去加工を行うものであり、今日最も平坦な表面の創成が可能な加工法である。また、プラズマCVMは気相中のラジカルと加工物表面原子との反応により除去加工を行うものであり、高精度な表面が得られるとともに、大気圧プラズマを用いることにより極めて高能率な加工を実現している。本研究プロジェクトでは、これらの研究を推進するとともに、このような超精密加工技術を科学的根拠に基づく学問領域として体系化することを目指している。

これらの目標を達成するためには、完全表面創成を目的とした超精密加工装置の開発を中核として、1) 新しい加工プロセスの開発、2) 加工現象の理論的な解明、3) 加工プロセスの計測と制御技術の開発、4) 加工表面の評価と新しい加工表面評価技術の開発を有機的に結合して実現する研究拠点を形成し、それぞれの研究を推進しなければならない。これらの研究目標を達成するためのロードマップを図1に示す。

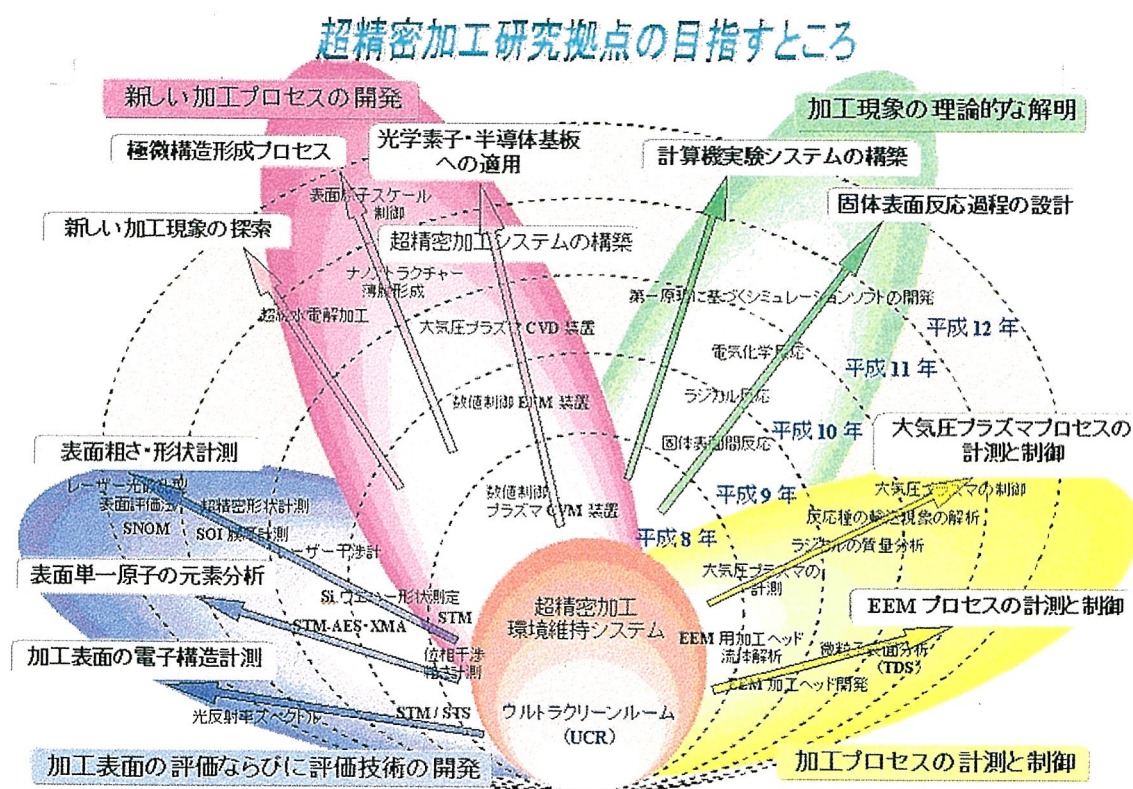


図1 大阪大学・超精密加工研究拠点の研究テーマとロードマップ

### 3. プロセス設計の概念

超精密加工を学問的に体系化する一つの方向として、プロセス設計という概念を提案したい。ここでは、完全表面の創成を具体化するEEMや高圧力・高周波プラズマを利用したプラズマCVM、大気圧プラズマCVDを例に説明する。

EEMは、微細粉末粒子を加工物表面に作用させ、粉末粒子と加工物表面間の化学反応による除去加工を行なうものである。図2に示すように、水の流れによって粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を加工表面に供給し、表面上を運動させることによって、加工表面の原子を除去していく。任意の加工物材料に対して、目的とする形状、粗さを創成する最適なプロ



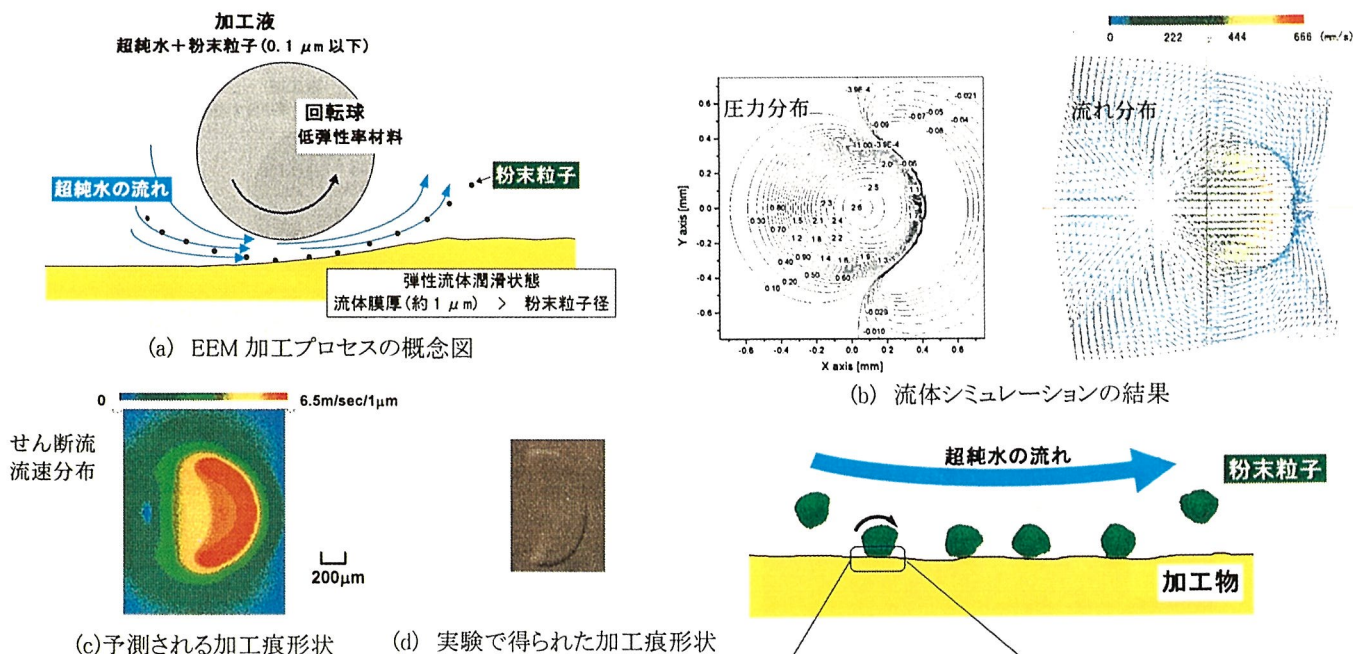
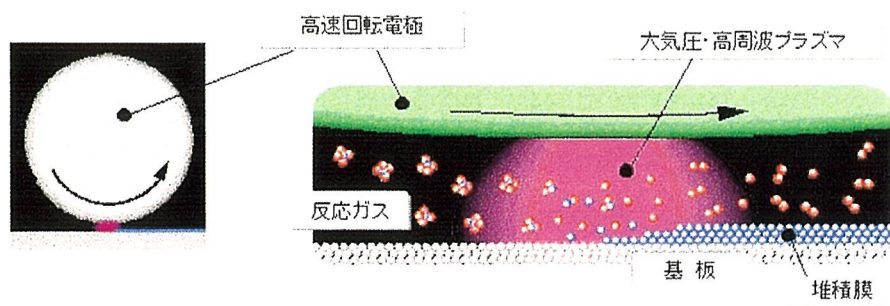
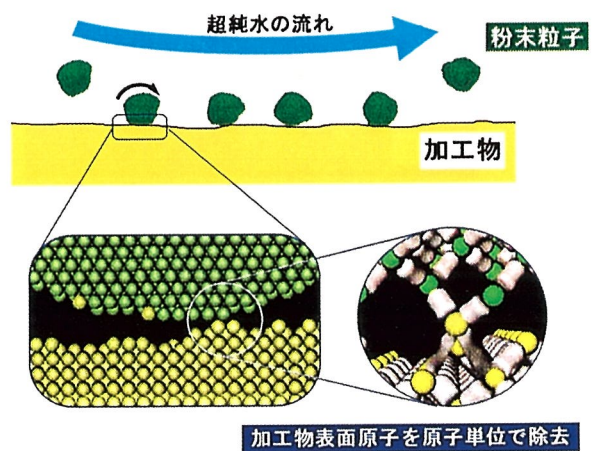
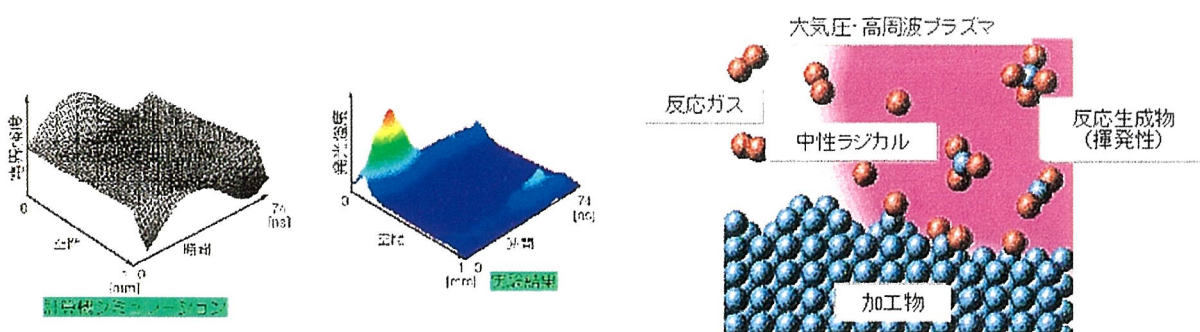


図2 EEMにおけるプロセス設計

セスを実現するためには、粉末粒子材料の選択、水の流れを決める加工ヘッドの形状・材質やその回転速度などのパラメータ設定が必要となる。そのために、まずは加工物表面近傍の流体シミュレーションを行ない水の流れを明らかにし、その流体中で粉末粒子の運動をシミュレーションすることによって、粉末粒子が加工物表面にどのように到達し運動するか



流れの数値シミュレーション



プラズマシミュレーション

固体表面反応素過程のシミュレーション

図3 高圧力・高周波プラズマプロセスのプロセス設計



が求まり、加工痕形状が予見される。さらに、加工表面に到達した粉末粒子と加工物表面の固体表面反応素過程を、量子力学の第一原理に基づいてシミュレーションすれば、非経験的に加工速度が予測できる。現実の実験を実行することなく、このような精度の高いシミュレーションを行なうことにより、加工速度が最も早い粉末粒子を選び、最適なプロセスパラメータを設定した上で、目的の形状に到達する実際の加工を実行できるようになるはずである。このように、計算機シミュレーションに基づいて最適な加工プロセスパラメータを求めることが、まさにプロセス設計である。大気圧・高周波プラズマを利用したプラズマCVM、大気圧プラズマCVDのプロセス設計の例を図3に示す。

さらに、固体表面反応素過程に注目すれば、量子力学の第一原理に基づくシミュレーションを繰り返すことによって、EEMの場合は最適な粉末粒子、プラズマプロセスの場合は最適なラジカルを非経験的に効率良く選択できることになる。いずれのプロセス設計においても、未知の材料に対しては加工が進行するラジカル（粉末粒子）の探索、既に実績のある材料に対してはさらに加工速度が大きいラジカル（粉末粒子）の選択は、図4に示すような最終段階の固体表面反応素過程の設計ということになる。このようなことが可能になれば、未知の材料に対して加工現象を支配する反応系を設計することができ、さらには全く新しい加工プロセスの開発につながる場合も考えられる。

以上のようにプロセス設計を体系化することは、超精密加工を学問として構築する方法の一つでもある。

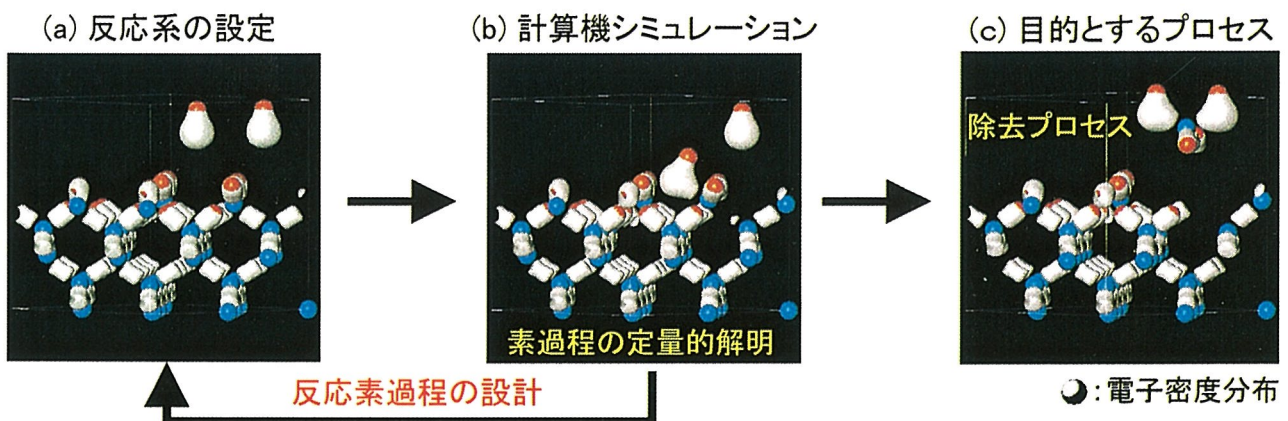


図4 非経験的分子軌道法（AMOSS）シミュレーションによる固体表面反応素過程の設計

#### 4. AMOSSによる固体表面反応素過程の計算事例

ここでは、固体表面反応素過程の設計につながる第一段階として、非経験的分子軌道法（AMOSS）による反応素過程の計算機シミュレーションによる解析事例について述べる。

AMOSSとは<sup>3,4)</sup>、「Ab-initio Molecular Orbital System for Super computers」の頭文字を取って名付けられた大阪大学大型計算機センターで利用できる日本電気株式会社製の非経験的分子軌道法のプログラムである。分子軌道法は<sup>5~9)</sup>、量子力学のSchrodinger波動方程式を出発点とした近似理論計算の一つであり、分子またはクラスターの電子状態、物理的性質、化学的性質、安定構造、遷移状態の構造などの解明に役立つ。また、非経験的とは、計算上現れる積分を実験値などにより決められたパラメータを用いて修正すること

なく、すべて数式通りに計算することを意味する。したがって、非経験的分子軌道法の計算は、計算化学の分野の中でもコンピュータの演算能力を最も必要とする理論計算である。このような計算機シミュレーションを固体表面反応素過程の解析に用いるメリットは、たとえば危険なガスや材料を扱うことができ、また現実の実験では設定することが困難な極限条件でも計算機内では可能であるということである。これからは、このような計算機実験も研究の手法として大いに利用すべきである。

以下に、EEMの加工機構<sup>10)</sup>および金属窒化物 (AlN, ZrN) 薄膜形成<sup>11)</sup>、STM/STS<sup>12)</sup>での計測結果の解釈のためにAMOSSを用いて計算した事例について報告する。

#### 4. 1 EEMの加工機構

EEMの加工機構については、実験に基づき図5のような仮説を立てている。ここでは、(c)から(d)の過程において加工物表面に吸着した粉末粒子の脱離にもない表面原子が除去されるプロセスをAMOSSによって計算機シミュレーションした。

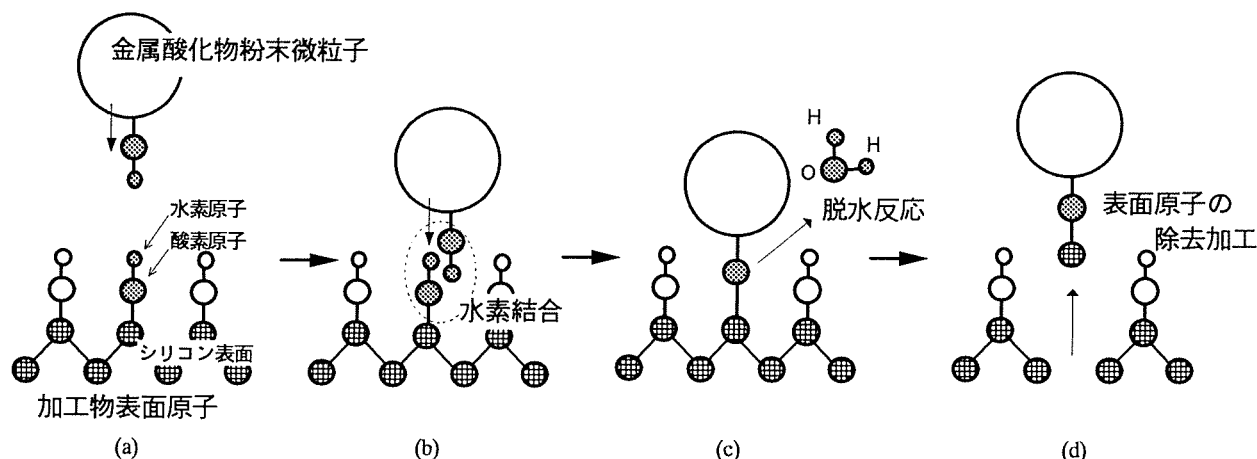


図5 EEMの加工機構の仮説

計算は、粉末粒子としてSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>を選び、図6に示すクリストバライト構造のクラスターモデルを用い、Si<sub>10</sub>H<sub>14</sub>なるSiクラスター表面に作用させた。このとき、考えられる分離点での結合エネルギーを求めたところ、SiO<sub>2</sub>の場合Siを除去するために必要なエネルギーは3.50 eVとなり、ZrO<sub>2</sub>の場合2.91 eVとなる。このことは、Siを酸化物によってEEM加工が進行することを示すとともに、SiをZrO<sub>2</sub>で加工した場合、SiO<sub>2</sub>の数10倍の加工速度になることもよく説明できる。

#### 4. 2 金属窒化物 (AlN, ZrN) 薄膜形成プロセス

金属窒化物薄膜の形成において、その素過程は、窒素と金属原子の表面反応である。ところが、N<sub>2</sub>分子は解離エネルギーが9.76 eVと等核二原子分子中で最大であり、非常に不活性である。そのため、金属とN<sub>2</sub>分子との自然反応により窒化物薄膜を形成するのは困難である場合が多い。たとえば、AlNの場合、AlとN<sub>2</sub>が直接反応しないため、N<sub>2</sub>を解離



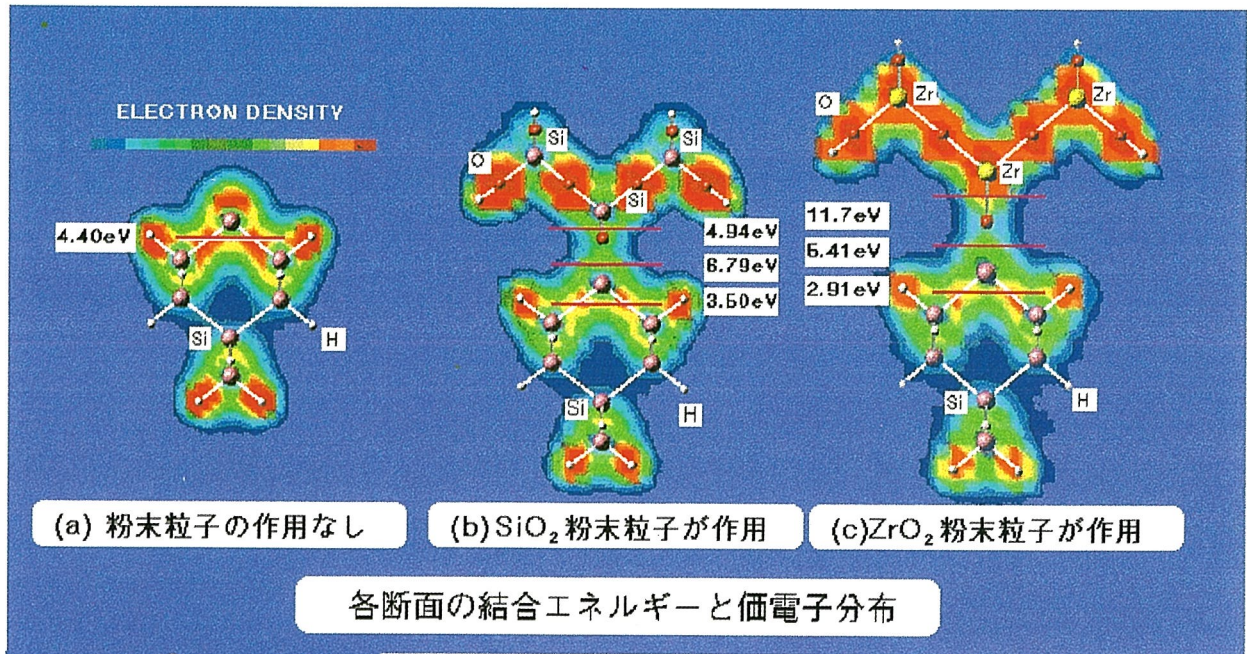


図6 EEMの加工シミュレーション

もしくはイオン化して初めてAIN薄膜を形成することができる。一方、ZrNの場合、ZrとN<sub>2</sub>が表面において真空蒸着程度の運動エネルギーがあれば、室温レベルで自然反応することが知られている。ここでは、この反応性の差を金属原子1個と窒素分子からなる仮想分子モデルによって解析してみる。図7に解析モデルを示す。

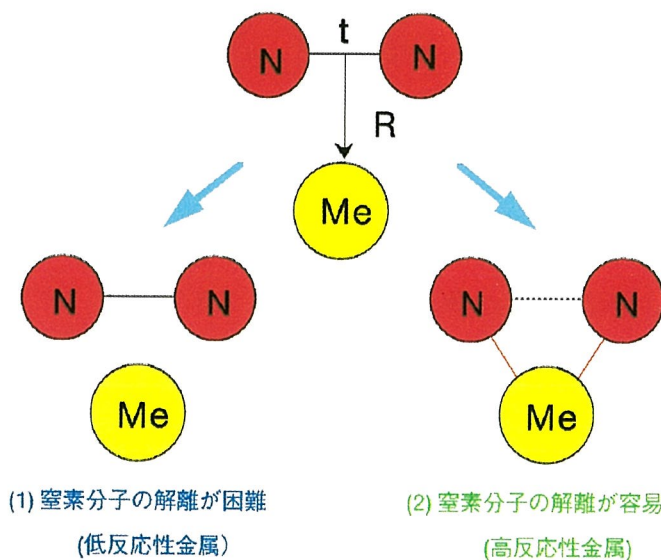


図7 窒素分子と金属原子の反応解析モデル

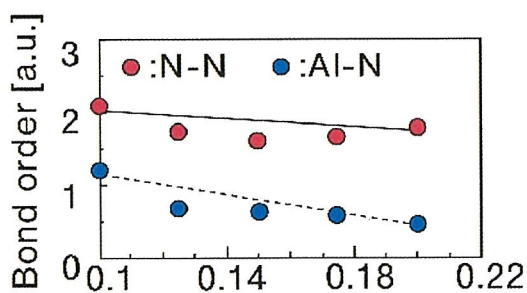
(1) 結合次数

N<sub>2</sub>と金属原子との距離Rをパラメータとして、Al-N<sub>2</sub>およびZr-N<sub>2</sub>におけるN-N間およびAl, Zr-N間の結合次数を計算した結果を図8に示す。Al-N<sub>2</sub>の場合には、距離Rが減少してもN-N、Al-N間の結合次数はほとんど変化しない。一方、Zr-N<sub>2</sub>の場合、距離Rが減少するに従い、N-N間の結合次数が減少し、N-N間の結合が弱まり、解離する方向にあることがわかる。

(2) 分子軌道

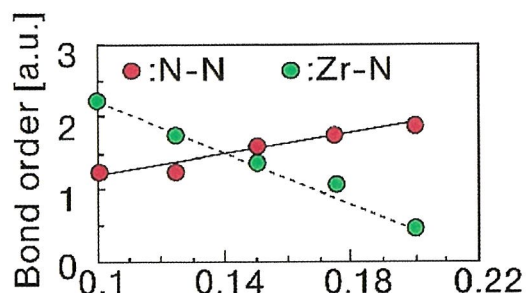
Al-N<sub>2</sub>とZr-N<sub>2</sub>のR=0.2nmの場合の分子軌道について考察してみる。図9はそれぞれHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) とその一つ下のエネルギーでの分子軌道を位相も含めて表示したものである。Al-N<sub>2</sub>の場合、HOMOの一つ下の分子軌道





Distance of Al atom and N<sub>2</sub> molecule [nm]

Al-N<sub>2</sub> 分子



Distance of Zr atom and N<sub>2</sub> molecule [nm]

Zr-N<sub>2</sub> 分子

図8 窒素分子と金属原子間距離と結合次数 (bond order) との関係

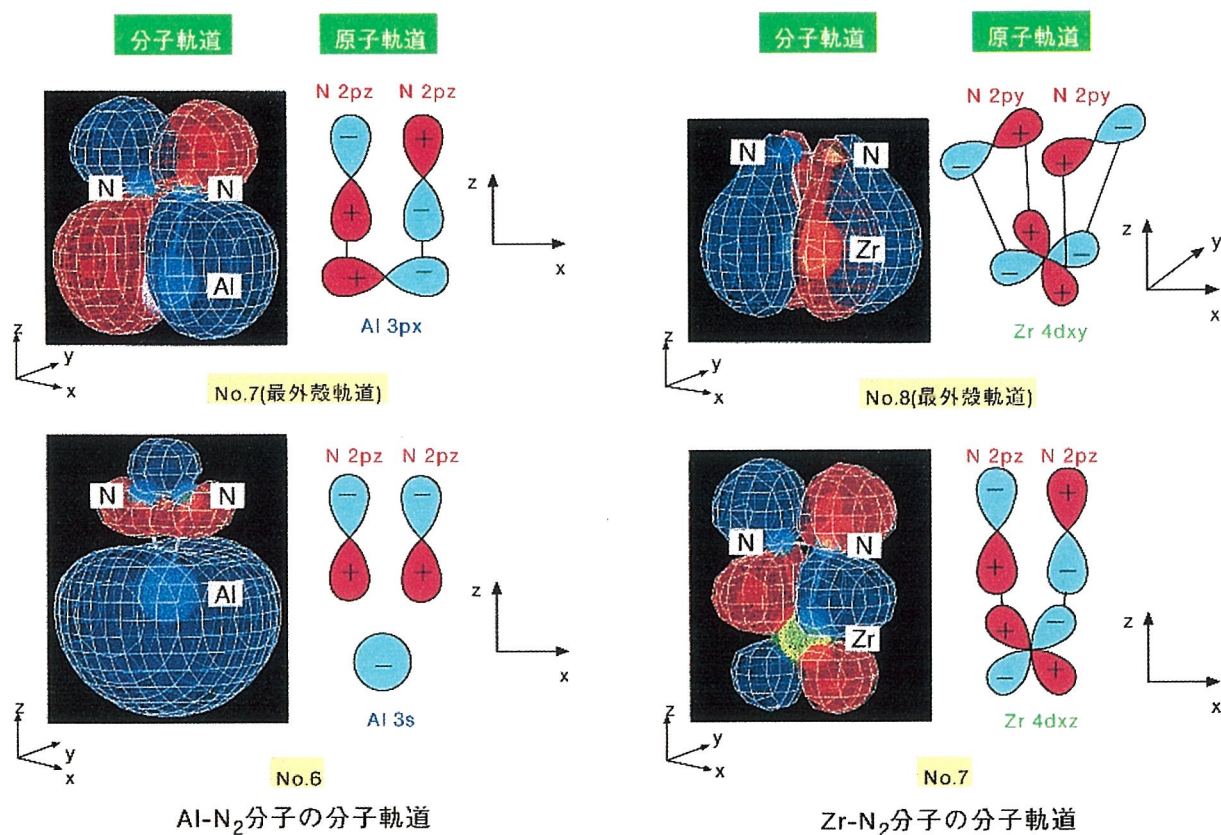
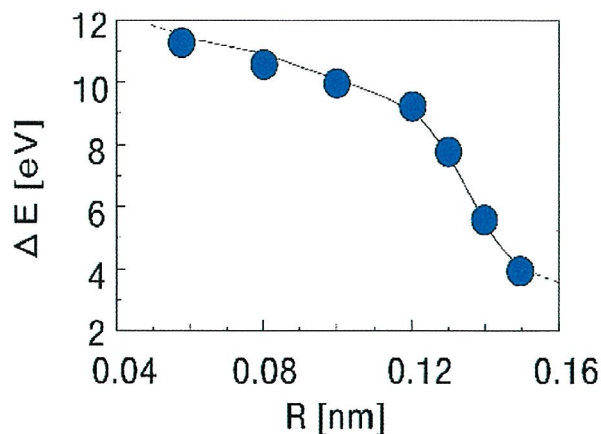
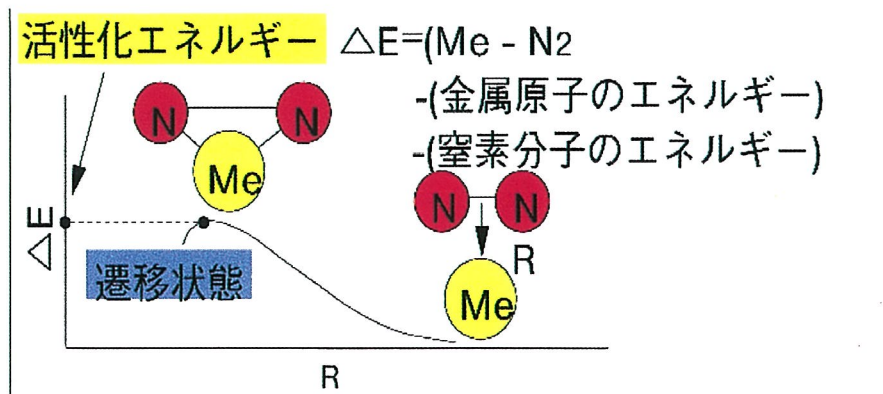


図9 Al-N<sub>2</sub>とZr-N<sub>2</sub>の分子軌道と原子軌道

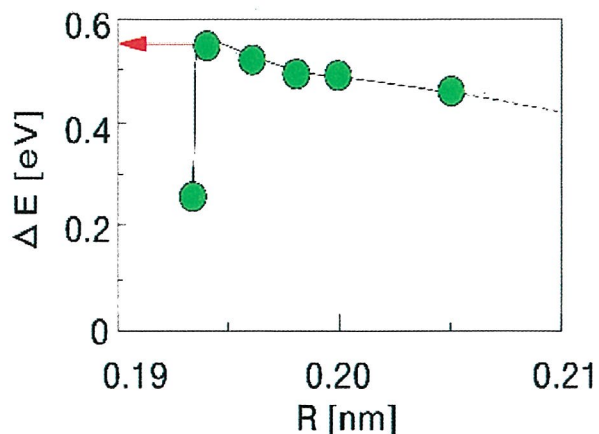
ではAl(3s)とN(2pz)が反結合性を示し、N<sub>2</sub>分子は(2pz)のπ結合で結ばれており、解離には結びつかない状態である。HOMOではAl(3px)とN(2pz)が結合したとき、N(2pz)間では反結合性π軌道であることがわかる。

一方、Zr-N<sub>2</sub>の場合、HOMOの一つ下の軌道ではZr(4dxz)とN(2dz)が、またHOMOではZr(4dxy)とN(2py)が結合することによって、それぞれN-N間は反結合性π軌道となり、解離が進行することがわかる。このように、ZrとN<sub>2</sub>分子が反応しN<sub>2</sub>が解離するのは、Zrのd軌道が作用することでN<sub>2</sub>分子は反結合性π結合となるためである。このようにN<sub>2</sub>の解離にはd電子が大きく寄与する。





N<sub>2</sub>分子とAl原子の反応



N<sub>2</sub>分子とZr原子の反応

## 図10 窒素分子と金属原子の反応の活性化エネルギー

### (3) 解離反応の活性化エネルギー

次に、解離反応の活性化エネルギーを求めた。まず、概略の反応経路を知るためにN-N間距離 $t$ と金属原子との距離 $R$ をパラメータとしたポテンシャル曲面を求め、おおよその遷移状態を探った。その後、図10に示すように金属原子とN<sub>2</sub>間の距離 $R$ の反応パラメータとして解離反応の活性化エネルギーを求めた。その結果、Al-N<sub>2</sub>の場合N<sub>2</sub>分子の解離活性化エネルギーは10eV以上、Zr-N<sub>2</sub>の場合は0.55eVであることがわかる。このことから、ZrNは0.55eVと大変低い活性化エネルギーであるため、室温の基板に真空蒸発程度の運動エネルギーで薄膜が形成できるという実験事実を説明することができる。

### 4. 3 STM/STSの計測結果の解釈

Siクラスターモデルに、AMOSSを適用することによって、種々の金属原子が吸着したSi(001)水素終端化表面の局所状態密度を計算し、その違いから表面に吸着した原子1個の元素分析の可能性を示した。また、STM/STSの計測結果を解釈する場合、表面局所状態密度だけでなく、吸着原子の波動関数の空間的な分布を考慮に入れる必要があることを実験およびAMOSSによるシミュレーション結果から示した。

### 5. おわりに

これまで述べてきたように、非経験的分子軌道法（AMOSS）は、固体表面反応素過程を解析する上で、強力な武器となり得る。さらに言えば、AMOSSを駆使することによって、未知の反応過程を発見し、新しい固体表面反応素過程を設計することも期待できる。このことは、取りも直さず新しいプロセスの設計につながり、完全表面の創成を目指す我々にとっては、大変重要なことである。

最後に、AMOSSを利用するにあたり、適切な御意見・御協力を頂いた日本電気株式会社基礎研究所探索研究部 高田俊和氏、望月祐志氏、岡本氏に心から感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 森 勇藏：これからの精密工学と電子論，精密工学会誌，59,6(1993)869.
- 2) 森 勇藏、安武 潔、遠藤勝義、山内和人：次世代を担う原子・電子レベルの先端技術，精密工学会誌，62,6(1996)766.
- 3) GUY42-2 SXシステムソフトウェア SUPER-UX 分子・材料設計支援システム AMOSS 利用の手引<分子軌道計算編>，日本電気(1994)
- 4) GUY44-1 SXシステムソフトウェア SUPER-UX 分子・材料設計支援システム AMOSS 利用の手引<プリポスト編>，日本電気(1995)
- 5) S.Huzinaga：Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier(1984)
- 6) 大岩正芳：初等量子化学—その計算と理論 第2版，化学同人(1988)
- 7) 大野公一：量子物理化学，東京大学出版(1989)
- 8) 足立裕彦：量子材料化学入門—DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ，三共出版(1991)
- 9) A.Szabo, N.S.Ostlund著，大野公男，阪井健男，望月祐志訳：新しい量子化学 上下，東京大学出版(1989)
- 10) K.Yamauchi, K.Hirose, H.Goto, M.Sakamoto, K.Yamamura, Y.Sano and Y.Mori: First-principle analysis of chemical reactions between metal oxide fine powder and Si(100) surface in EEM(Elastic Emission Machining), Transactions of MRS-J, 20(1996)819.
- 11) 平野 均、遠藤勝義、堂本洋一、蔵本慶一、木山精一、津田信哉、中野昭一：非経験的分子軌道法を用いた窒化物セラミックス薄膜形成における窒素分子と金属の反応解析，精密工学会誌，62,7(1996)1024.
- 12) K.Endo, T.Kataoka, Y.mori, K.Inagaki, Y.Oshikane, H.Inoue, K.Arima, Y.Masuda and Y.Tatara: Observation of metal atoms adsorbed on H-terminated Si(001) surfaces by STM/STS and its consideration based on ab-initio molecular orbital calculations, Transactions of MRS-J, 20(1996)867