

図1 量子力学に基づいた電子物性シミュレーションと古典力学に基づいた力学的物性シミュレーションの概要

材料物性は、電子物性と力学的物性に大別され、電子物性は光・電気・磁気に分かれる。ナノテクノロジーにおいては、電子物性は主に性能・機能にかかわり、力学的物性は主に信頼性にかかわる。ここでは、力学的物性と、電子の比較的単純な量子力学的挙動で表される光・電気物性を取り上げ、そのシミュレーション技術につい て解析する。

産業界ではナノスケールで製品構造を制御する,いわゆる ナノテクノロジーが脚光を浴びており,日立製作所は,原子 あるいはそれより小さい電子のレベルの基本原理から,電子 物性(光・電気・磁気物性)と力学的物性に大別される材料 物性を総合的に予測するシミュレーション技術を開発して いる。

電子物性については、有機EL(エレクトロルミネッセンス) 向け材料の発光特性(光物性)と、金属酸化物の誘電特性 (電気物性)を量子力学シミュレーションによって予測すること が可能となった。また、力学的物性については、古典力学シ ミュレーションにより、密着強度を予測するとともに、支配因 子を明らかにすることもできる。

今後はこれらの技術を活用して、日立グループが開発する 各種製品を革新していく予定である。

1. はじめに

最近, ナノメートル(10億分の1メートル)のスケールで物質 の構造・組織をコントロールすることによって製品の性能を飛 躍的に向上させたり,新しい機能を持たせたりする,いわゆる ナノテクノロジーが脚光を浴びており,一部は製品化されてい る。物質を構成する原子の大きさはおよそ0.3 nm程度である ため,ナノテクノロジーにおいては原子数個分から成る寸法 で現象を制御しなければならない。そこでは,試作・実験によ る評価が難しい場合が多く,計算科学シミュレーションによる 現象予測が有用となるが,原子スケールの分解能で現象をシ ミュレートするためには,原子1個1個の運動を扱う必要があり, 原子の運動方程式を直接解く必要がある。

原子は、原子核とそれを取り巻く電子からできているため、 シミュレーションでは、原子核と電子の状態を解くことになる。 原子核は、古典力学の基礎方程式であるニュートンの運動

feature article

方程式(質量×加速度=力)に従うが,電子の質量は原子核 の数千分の1以下と軽いために,ニュートンの運動方程式に 従わず,量子力学という根本原理に従うことが20世紀初頭に 見いだされた。実は,原子核や目に見える世の中の物体のよ うに,古典力学に従う物質も,電子と同じように量子力学の 基礎方程式,すなわちシュレーディンガー方程式に従っている。 ただし,電子の数千倍以上も質量が重い場合に成り立つ近 似を持ち込むと,シュレーディンガー方程式がニュートンの運 動方程式で近似できるため,古典力学で運動状態を十分に 表現できてしまうのである。

シュレーディンガー方程式は,電子のような粒子を波として 記述するため,波の状態を表すψ(r,t)の方程式として次の ように表される。

 $\{-\hbar^2/(2m)\} \partial^2 \psi/\partial r^2 + U\psi = i\hbar \partial \psi/\partial t$ (1)

ここで,mは質量,rは空間座標,tは時間,Uはポテンシャ ルエネルギー,iは虚数単位である。また,hはプランク定数と 呼ばれ,h=1.05457×10⁻³⁴ J·sである。

詳細は省略するが,質量mが電子の数千倍となる粒子の 波は,波の存在領域が狭い領域に限られた波束という形で 表され,波束の運動がニュートンの運動方程式で近似的に表 されることが証明できる。このため,原子核や目に見える世の 中の物体は,ニュートンの運動方程式で記述できるのである。 量子力学が根本原理であることがわかった現在でも,古典力 学のニュートンの運動方程式は物体の運動を記述する重要 な方程式ということになる。

ここでは,量子力学から古典力学までのシミュレーションを 用いて,電子物性と力学的物性に大別される材料物性を高 精度予測するシミュレーション技術について述べる(図1参照)。

2. 材料の力学物性の古典力学シミュレーション

まず材料の力学的物性の中でも,産業上で最もニーズが 多く,感覚的にも理解しやすい密着強度〔剥(はく)離強度と も呼ばれる。〕を例として取り上げて,古典力学に基づく原子 シミュレーション手法を解説する¹⁰。材料としては,最近の地球 環境保全の潮流から,省エネルギー化のための軽量化を意 図して多用されつつある樹脂材料を取り上げることにする。樹 脂材料は,うまく材料を選ばないと金属材料との密着強度が 低い場合が多く,電子部品の製造工程などにおいて剥離し てしまうため,密着強度を予測し,強度の高い材料を選定す ることが重要となる。

古典力学シミュレーションにより,樹脂材料と金属材料の界 面における密着強度を予測する場合,それぞれの材料中に 存在するすべての原子についてのニュートン運動方程式を連 立方程式として解くことになる。これは到底人間の力では解く ことができないため,計算機に解かせることになる。方程式は, 質量×加速度=力であるが,これを記述すると以下の式と なる。

mj $\partial^2 r j / \partial t^2 = - \partial U / \partial r j + F j^{ext}$ (2)

ここで, jは原子に付けた通し番号, mjは原子jの質量, rj は原子jの空間座標, tは時間, Uはポテンシャルエネルギー, Fj^{est}は原子jに働く外力である。方程式(1)は原子の数だけ存 在するため連立方程式となる。

方程式(2)において、-∂U/∂riは材料中の原子の間に働 く内力であり, 原子の間に存在するばね力のようなもので記 述できる。この原子間力をデータベースとして用意しておいて から方程式(2)を解き、シミュレーションを実行することになる。 したがって、簡単には、質量を持った点(質点)がばねで結ば れている系に外力が働く場合の各質点の運動を求めるのが, このシミュレーションの本質と言える。原子間力を示すばね力 は、原子間がある程度の距離(約0.5 nm程度)だけ離れてし まうと、力をほとんど及ぼさなくなり、いわばばねが切れた状態 となる。金属下地の上に接合されている樹脂の各原子に外 力を与えて引きはがすピール試験をシミュレートした結果を図2 に示す。はがれてしまっている部分があるが、それらの部分 の原子間力は、ほとんどゼロとなっており、ばねが切れたような 状態となっている。外部からどれくらいのエネルギーを与えた らはがれるかといった情報から, 密着強度を予測することが できる。

全芳香族樹脂の各金属に対する密着強度をシミュレーショ ンにより計算し,実験によって検証した結果を図3に示す。銅 (Cu)に対する密着強度が最も強く,アルミニウム(Al)や銀(Ag) に対する密着強度が弱いことがわかる。鉄(Fe)に対しては, これらの中間レベルの密着性である。原子レベルのシミュレー ションでは,このように密着強度を効率的かつ定量的に予測



図2 樹脂の密着強度を予測する引きはがしシミュレーション 金属の下地に接合されていた樹脂に外力を印加して引きはがすピール試験を 模擬した分子シミュレーション結果の一例を示す。



図3 密着強度のシミュレーションと実測 シミュレーションによる剥(はく)離エネルギーと、スクラッチ試験による剥離加 重の比がよく一致する。



図4 銅(Cu)と樹脂の界面を上から透視した図

銅と樹脂の格子定数の差が4.9%と小さく、格子がマッチングしているため、高い剥離エネルギーが得られる。

できるという利点があるだけではなく,密着強度を決定する支 配因子を把握できるという利点もある。これを図4,図5に示す。 図4から,結晶格子の特徴を示す格子定数(結晶の単位周 期)が樹脂と近く,格子定数の差が4.9%しかない銅は,規則 的な界面構造となるために密着強度が強くなることがわかる。 一方,格子定数が樹脂と19%も異なる銀の上に接合された 樹脂は,格子のずれた界面構造となってしまうために密着強 度が弱くなることがわかる。鉄は,樹脂との格子定数の差が



図5 銀(Ag)と樹脂の界面を上から透視した図 銀と樹脂の格子定数の差が19%と大きく、格子がずれているため、低い剥離 エネルギーを示している。

これらの中間程度となっているために,密着強度も中間的に なる。このように格子定数の違いという密着強度の支配因子 を明らかにすることで,別の材料にも横展開でき,効率的に 材料選定できるようになることが,連続体力学シミュレーション では得られない原子シミュレーションの最大の利点とも言える。

3. 材料の光物性の量子力学シミュレーション

ポリマー系の有機EL(Electro-luminescence)発光材料は, ディスプレイの大画面,量産性の観点から期待されているが, いっそう高い発光効率が求められ,新材料の開発が必須と なっている。この発光効率を決めているのは,まさに電子の挙 動であるため,方程式(1)を解く量子力学シミュレーションに



図6 H+H→H₂反応における電子のエネルギーと軌道 水素の電子は、連続的なエネルギー状態ではなく、量子力学に基づいて離散 化されたエネルギー状態をとる。

よって発光効率を予測することが材料設計上,きわめて重要 となる。

はじめに量子力学シミュレーションで得られる電子状態には どのような特徴があるかを、水素原子が水素分子を形成する 反応(H+H→H₂)を例にして示す。この反応における電子の エネルギーと軌道を図6に示す。量子力学では、電子のエネ ルギーは連続的ではなく、離散化される。水素原子Hの1s軌 道の電子がエネルギーの低い安定軌道に収容され、水素分 子H₂が形成される。このシミュレーションでは、電磁波(赤外、 可視、紫外など)を照射した場合の電子軌道の変化を計算 することで、実験に先駆けて、発光波長、効率、吸収係数と いった光物性を予測できる。

有機ELでは、図7に示すように、陰極から注入された電子 と、陽極から注入された正孔とが、発光層で再結合すること で発光する。ポリマーには、多彩な分子骨格、修飾基とその 組み合わせによる多数の候補が存在し、輝度の高い材料を 効率よく探索する必要がある。新規材料の試作期間を削減 するために、励起軌道から安定軌道への電子遷移による発 光現象を扱える量子力学シミュレーション²を開発した。これを



図7 デバイス構造と発光ポリマーの電子軌道

励起軌道から安定軌道に電子が遷移することによって発光が起こるため、こ の遷移確率が高いほど発光効率が高い。



図8 フルオレン系ポリマーの発光効率の比較

量子力学シミュレーションを用いて発光効率を計算した結果と測定結果を 示す。



図9 計算と測定結果の比較

シミュレーションを用いた計算により、バンドギャップと発光効率を予測できることを示している。



図10 シミュレーションを用いた発光材料探索の例

シミュレーションを用いた計算により、バンドギャップと発光効率を予測できるこ とを示している。

用いて発光効率を計算した結果を,測定結果と合わせて図8 に示す。表の結果から,発光効率の大小が計算と測定で一 致することが確認できた。

発光波長の計算と測定の比較を図9(a)に示す。発光波長 に対して可視光域(1.5~3 eV)を平均誤差0.2 eVで予測でき ることがわかった。発光効率の結果を図9(b)に示す。種々の ポリマーに対して,発光効率の大小を予測できていることが 見てとれる。特に,黄色,青色では,従来に比べてそれぞれ 1.3倍,1.5倍の高効率のポリマーを計算で予測し,測定で確 認した(図10参照)。このシミュレーションでは,1台のPCで1.5 日で計算できる(実験は1か月以上)。これにより,所望の発 光色を有する高効率な発光ポリマーを効率的に探索できるこ とがわかった。

4. 材料の電気物性の量子力学シミュレーション

通信の分野では、ミリ波と呼ばれる「波長がミリメートルレベルで周波数が数十ギガヘルツ(1 GHz=1億Hz)から数百ギガヘルツである電磁波」を応用した高速通信が次世代向けに期待されている。例えば、10 mから20 m程度の小さなエリア内での高速無線通信に最適と言われており、家庭内でハイビ

eature article



注:略語説明 UVSOR (Universal Virtual Spectroscope for Opto-electronics Research)

図11 固体の誘電率の波長依存性とUVSORの解析波長域

UVSORは、産業上、興味があるほとんどの電磁波を対象とした誘電率の計算が可能である。

ジョン映像を非圧縮で無線伝送するような機器への応用が考 えられている。このようなミリ波デバイスには、誘電率の周波数 依存性が小さい材料が適しており、ここでも材料の選定が重 要な課題となっている。電気物性の中でも、誘電特性を予測 する量子力学シミュレーションについて以下に述べる。

まず静的誘電率について解説する。誘電率は、物質が電場によって電気的に分極することに起因し、電場の周波数によって変化する(図11参照)。

日立製作所は,静電場(0 Hz)から真空紫外波長の周波 数域において,誘電率を計算するプログラムUVSOR (Universal Virtual Spectroscope for Opto-electronics Research) を東京大学生産技術研究所および独立行政法人物質・材料 研究機構と共同開発した。UVSORは,静電場から紫外域に 至る全波長域における誘電特性の解析が可能である。

UVSORを用いて,各種金属酸化物の静電場に対する誘 電率(静的誘電率)を計算した結果を表1に示す。誘電率は, 材料を構成するイオンの振動に起因するイオン成分と,イオン を構成する電子に起因する電子成分から成り,誘電率はこ れらの成分の和で与えられる。計算により,酸化物の誘電率 をほぼ定量的に予測できることがわかる。金属酸化物は,誘 電率のイオン成分が大きい特徴があり,より重い金属原子を 含む酸化物ほど,イオン成分がより大きくなる特徴がある。この

表1 UVSORによって計算された各種金属酸化物の静的誘電率(静電場に対する誘電率)

全誘電率は、電子成分とイオン成分の和で与えられる。かっこ内は実測値である。

金属酸化物	電子成分	イオン成分	全誘電率
結晶 α-Al2O3 monoclinic-HfO2 cubic-CeO2	3.25(3.05) 4.74(4~5) 7.5(6)	7.21(6.58) 11.24(~11) 16.8(17)	10.46(9.63) 15.98(~16) 24.3(23)
アモルファス Al2O3 HfO2	3.11(2.5~2.8) 4.96(4~5)	7.53(5.5~8.5) 13.78(11~20)	10.64(8~11.3) 18.74(15~25)

ようにして,金属酸化物で大きな誘電率を得るには,より重い 金属の酸化物を用いるか,より重い金属原子を酸化物中に 導入すればよいという材料の設計指針がシミュレーションによ り得られた。

次に、アルミナ(Al₂O₃)およびハフニア(HfO₂)のミリ波域で の誘電特性について解説する。アルミナおよびハフニアは、常 温・常圧で結晶相とアモルファス相を有する。結晶相とアモル ファス相の誘電関数をUVSORで計算し、誘電関数の違いを 調べた。アモルファス相の構造は、前述した古典力学シミュ レーションを用いて、アルミナおよびハフニアの液体状態(温度 3,000 K)を計算し、液体を常温(温度300 K)まで急冷するこ とによって得た(メルト・クエンチ法)。

得られた構造を図12に示す。これらの構造は、実測に近 い密度を有し、実際のアモルファス構造をよく表現している。

UVSORによって得られた誘電関数(実部)を図13に示す。 アルミナおよびハフニアはいずれの場合においても,結晶相と アモルファス相で誘電関数が異なる。結晶相の誘電率は,静 電場から1 THz(1,000 GHz)以上の領域でほぼ一定であるの に対し,アモルファス相の誘電率は,おおむね500 GHz以上 で大きく変動する。また,ハフニアの場合,静的誘電率そのも



図12 アモルファス金属酸化物のモデル構造 アルミナ、ハフニアとも実測に近い密度である。



図13 アモルファス金属酸化物のミリ波誘電関数 アルミナ、ハフニアのいずれの誘電体においても結晶相とアモルファス相は異 なる誘電関数を有する。

のが結晶とアモルファス相で異なり、アモルファス相がより高い 静的誘電率を有する。この結果は実験結果と一致しており、 金属酸化物の結晶相とアモルファス相は異なる誘電体である ことを示している。ミリ波素子用誘電体としては、誘電率の周 波数依存性が小さいことが望ましく、結晶性アルミナあるいは ハフニアを用いる必要があることがわかる。

以上に示すように、UVSORによる誘電特性解析は、電子 デバイス用誘電体の材料設計に有効である。特に、測定が 困難なミリ波やテラヘルツ波域では、実験に代わる手段となり える。ここでは言及しなかったが、UVSORは電子・有効質量、 ドルーデ項計算機能、非線形光学感受率の計算を行うこと もでき、磁性材料、金属、ハーフメタルにも対応している。 UVSORのソースコードはインターネットサイト³⁾で公開されてお り、誰でも自由にダウンロードして使うことができる。動作環境 はLinux^{**)}であり、PCから大規模並列コンピュータに対応して いる。

上述した研究は、文部科学省のITプログラム「戦略的基盤

岩崎 富生

執筆者紹介



1990年日立製作所入社,機械研究所 高度設計シミュ レーションセンタ 所属 現在,材料設計のための分子動力学解析に従事 理学博士 日本機械学会会員,日本物理学会会員, 応用物理学会会員,日本材料学会会員



小林 金也 1987年日立製作所入社,日立研究所 モータイノベーショ ンセンタ 所属 現在,電気系モノづくりのための解析技術に従事 工学博士 日本物理学会会員,電気学会会員

ソフトウェアの開発」ならびに同省の次世代IT基盤構築のた めの研究開発「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開 発」において実施された。関係各位に謝意を表する次第で ある。

5. おわりに

ここでは,量子力学から古典力学までのシミュレーションを 用いて,電子物性と力学的物性に大別される材料物性を高 精度予測するシミュレーション技術について述べた。

これらの技術は,界面材料の組み合わせや元素組成,微 細組織を最適化して,密着強度のような力学的物性と,発光 特性や誘電率のような電子物性を制御するうえで有効である ことがわかった。今後は,種々の製品の信頼性や性能を向 上させるために,これらの技術を適用していく予定である。

参考文献など

- T. Iwasaki, et al.: Molecular dynamics analysis of adhesion strength of interfaces between thin films; Journal of Materials Research, Vol.16, No.6, pp.1789-1794(2001.6)
- 2) 佐野,外:有機EL発光ポリマ系材料のシミュレーション技術の開発,高分 子学会第14回ポリマー材料フォーラム講演要旨集 2PB25(2005.3)
- 3) 東京大学, RSS21, http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/



1988年日立製作所入社,基礎研究所 ナノ材料・デバイス ラボ 所属 現在,材料設計のための第一原理計算技術の研究開発に 従事 工学博士 応用物理学会会員,アメリカ化学会会員

佐野 彰洋

濱田 智之

1998年日立製作所入社,日立研究所 モータイノベーショ ンセンタ 所属 現在,分子軌道法による電子物性解析に従事 理学博士 日本物理学会会員,応用物理学会会員

^{※)} Linuxは, Linus Torvaldsの米国およびその他の国における登録商標あるい は商標である。