流体力学における希薄気体のシミュレーションの課題

松本洋一郎*1・山口 浩樹*2

Research Topics of Rarefied Gas Dynamics Simulation in Fluid Dynamics

Yoichiro MATSUMOTO and Hiroki YAMAGUCHI

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1 Bunkyo, 113-8656 Tokyo

(Received January 24, 2006, Accepted June 3, 2006)

1. マルチスケール解析

希薄気体流の解析は近年盛んに行なわれている。しかし、その解析において実際の現象を再現するにあたり、新たな問題が顕在化してきている。たとえば、非平衡状態の非常に強い系における内部自由度の問題、物性値を実験的に得ることの困難な気体の流れなどが挙げられる。現在のところ、連続体スケールの物性値や特定の状態を再現できるようにした解析がほとんどである。そのため、実験的に物性値がほとんど得られていない物質に関しては、特定の状態に関してしか信頼性のない解析で満足せざるを得ない。我々はマルチスケール解析の手法¹⁾を取り入れることによりこれらの新たな問題に対する答えを提案する。そこで、マルチスケール解析について以下に述べる。

マクロスケールの希薄気体流について詳しく調べてみれば、二体衝突過程と移動過程によって実現されていることが分かるであろう。また、二体衝突過程については電子、原子核などの量子力学的効果によって支配されていることが理解できるであろう。ということは、希薄気体流は全ての電子、原子核について量子力学的に解析すればよいことになるが、それは数値計算から考えると非現実的である。そこで、空間や時間のスケール間において相互作用の無視できる領域でスケールをうまく分離し、それぞれのスケール間をモデル化によって合理的に結合することにより、ミクロスケールの量子力学的な現象までもを取り込んだ解析を行なうことが可能となる。このような手法こそがマルチスケール解析である。

希薄気体流についてスケール間の分離を考えると、量子力学に支配される電子、原子核の運動のスケール、分子の運動により表現される二体衝突過程のスケール、そして二体衝突過程と移動過程で表わされる流れのスケールに分離することが可能となる。そうすると、具体的な解析の手順は以下のようになる。

1. 第一原理計算によって分子間に働く力を求める
2. 第一原理計算の結果を再現するように力のモデルを構築する
3. 構築された力のモデルを用いて古典軌道計算より分子と分子の二体衝突過程の解析を行なう

4. 古典軌道計算の結果を基に、衝突断面積と分子間のエネルギー輸送に関する統計的な衝突モデルを構築する
5. 構築した衝突モデルを用いてボルツマン方程式を数值的に解くことにより、マクロスケールの希薄気体流の解析を行なう

このように進めることにより量子力学を出発点とし、合理的にマクロスケールの希薄気体流を解析することが可能となる。以下では、ほとんど物性値が知られていない SiH_4 に着目して、 SiH_4/H_2 混合気体による半導体製造プロセスの流動構造解析をモデルケースとして取り上げる。

2. 電子状態から分子間相互作用へ

2.1 ポテンシャルモデルの構築

まず、分子軌道法による数値解析より分子間ポテンシャル表面を得る。ここでは非経験的第一原理計算を汎用パッケージ Gaussian98²⁾ によって算出した。分子間ポテンシャルは一般的に用いられている Supermolecule 法を用いた。このような第一原理計算においては電子相関項の近似方法、基底系の選択などが計算精度を大きく左右されることが知られている。そのため、HF (Hartree-Fock) 法, MPn (Møller-Plesset) 法, CI (Configuration Interaction) 法まで変化させて算出される分子間ポテンシャルの変化を調べた。基底関数は 311+G(2df, 2p) とした。その結果、HF 法より電子相関の理論レベルを上げたものは大きな差がないことが明らかとなった。また、基底数に関しても同様に調べ、計算精度と計算負荷から条件を決定した。

分子間ポテンシャル平面を考えた場合、分子同士の相対的な向き、距離などによって分子間ポテンシャルは大きく変化する。これらの相対関係を的確に考慮するため、Tsuzuki³⁾ 及び Rowley ら⁴⁾ の行なった方法を踏襲し、代表的な相対関係を抽出し、それぞれの関係について重心関係を変化させることで、分子間ポテンシャル平面を求めた。図 2 に代表的な相対関係及びそれぞれの関係におけるポテンシャルエネルギーの様子を示す。このように異方性の強い複雑なポテンシャル平面は、既存の単原子レナード・ジョーンズポテンシャルとは異なり、相対的な向きによって大きく変化し、分散することが明らかである。すなわち、相対的な向きに対して平均化してしまうことは非常に重要な情報が抜け落ちることになってしまう。そこで、ポテンシャルエネルギー表面のモデル化においては、異方性を表現するために各原子核位置間の距離に基づく二体ポテンシャルの線形和によるサイト-サイ

*1 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

*2 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

図1 希薄気体流におけるマルチスケール解析の概念

図2 代表的な相対関係及びそれぞれの関係におけるポテンシャルエネルギー

ト・ポテンシャルモデルを導入する。このとき、二体ポテンシャルをどのように表現すればよいについて考えてみる。分子間ポテンシャルエネルギーは斥力と引力の線形和として表現されることに着目し、斥力項と引力項に分解して求めることにする。そこで、斥力は平均的な電子密度分布に由来するものであるため、HF法は平均場として電子相関のみを取り扱うことを思い出すとHF法による計算結果が斥力を直接表現していることに他ならない。一方、引力は電子密度の揺らぎに基づくものであるため、摂動項を二次まで考慮したMP2レベルの計算をすることにより求めることができる。この計算結果には上述の斥力も含まれているため、予め斥力分を差し引くことにより引力を抽出する。二体ポテンシャルの関数形についてはポテンシャル平面をより再現するために斥力項は指数関数形を、引力項には理論的にロンドンの分散公式によって表現できることが知られているので、その表記を用いることにする。引力項についてはレナード・ジョーンズ・ポテンシャルやモース・ポテンシャルといった簡易なポテンシャルモデルでは展開式の第一項のみを用いるが、ここでは十分に表現できなかったため第二項まで用いることにした。

$$E_{\text{rep.}} = \begin{cases} c_0 \exp(-c_1 r) & \text{for Si-Si} \\ c_0 \exp(-c_1 r^3) & \text{for others} \end{cases}$$

$$E_{\text{disp.}} = c_2 r^{-6} + c_3 r^{-8} + c_4 r^{-10} + \dots$$

以上をまとめてポテンシャルモデルとすると、分子軌道法による直接解析の結果と非等方性まで含めて非常に良く一致していることが分かる。このとき、平均相対誤差は10%である。

2.2 ポテンシャルモデルの検証

非経験的に第一原理から構築したポテンシャルモデルがどの程度まで実際の物理現象を再現しうるかについて検証を行なう。このポテンシャルモデルを用いることでマクロな物性値を再現できるか否かによってモデルの評価を行なうことができる。ここでは実験的に求められている数少ない物性値である粘性係数と熱伝導率を、構築したポテンシャルモデルを用いた古典的分子動力学(MD)法により算出した値と比較検討を行なう。ここでは一般的な平衡分子動力学法^{5,6)}を適用し、時間相関関数の減衰からグリーン・久保公式を用いて粘性係数を算出する。同様に熱伝導率についても算出することが可能である。以上の手法により算出した粘性係数及び熱伝導率を図3に示す。気体においては統計誤差の範囲内で実験値と一致することが分かる。ただし、気体の場合、分子間相互作用時間よりも平均自由時間の方が圧倒的に長いため、これだけではポテンシャルモデルの検証としては十分とは言えない。そこで、圧力を上げ、液体状態における物性値を算出してみる⁷⁾。図4に示すように、既存の単原子レナード・ジョーンズ・ポテンシャルモデルでは、粘性係数に合わせて構築されているために熱伝導率については実験を再現できない。ところが分子の非等方性を考慮したモデルを用いることで粘性係数と熱伝導率の両方を同時に再現できることが分かる。液体の場合は常にポテンシャルエネルギーを通して相互

図3 SiH₄の気相における粘性係数(左)及び熱伝導率(右)

図4 SiH₄の液相における粘性係数(左)及び熱伝導率(右)

作用をしているということから、この結果はこのポテンシャルモデルの妥当性を示していると言える。

3. 分子間衝突から希薄気体流へ

3.1 衝突断面積及び散乱角のモデル化

分子間ポテンシャルをモデル化できたところで、次のスケールへのモデル化を行なうことにする。希薄気体流においては三体以上の分子が同時に相互干渉することは稀であり、分子間衝突は二体衝突過程と考えてよい。

このような二体衝突に対する衝突断面積を求めるには、粘性や拡散といったマクロな輸送係数の実験値を利用しチャップマン・エンスコグの第一近似などを用いて決定するのが一般的である。単原子の場合は比較的良好な近似であることが知られており⁸⁾、多原子に関しても内部自由度の効果を考慮した近似理論⁹⁻¹¹⁾などが知られている。しかし、信頼し得る輸送特性の実験値が乏しいような系においては為すすべがない。そのため、汎用的なモデル構築の為に、二体衝突過程の数値解析から衝突断面積モデルを構築することを考える。

そこで、分子の二体衝突過程の解析に構築したポテンシャルモデルによる古典軌道計算を用いる。古典軌道計算では、原子核の運動を古典的に取り扱えるものとし、ニュートンの運動方程式を数値積分して運動を解析する手法である。ここでは分子振動は凍結しているものとし、分子の並進及び回転運動のみを取り扱う。

衝突過程に対するイメージを示すために衝突径数による散乱角の違いを見てみると次のようになる(図5)。

- A) 衝突径数が小さいと正面衝突に近くなり、斥力により反対側に跳ね返るような衝突になる
- B) 衝突径数が大きくなると、引力によって互いに回り込む
- C) 衝突径数が相互作用距離よりも大きくなるとすれ違い、衝突しなくなる

なお、レインボー散乱を与える衝突径数 b_r によっておおよそ分類することが可能である。

衝突断面積及びエネルギー交換モデルを構築するために、

図5 衝突径数と衝突形態の概念図

図6 全衝突断面積の並進エネルギー依存性

二体衝突過程に対し初期の相対角度、衝突径数、衝突エネルギーを様々に変化させて統計的にサンプリングを行なうことで、衝突断面積を求める計算式における積分をモンテカルロ的に実行する。

まず、全衝突断面積モデルについて考えてみる。衝突径数による影響は既に見た通りであり、衝突径数を大きくしていくことでやがて無衝突となる衝突径数で与えられる衝突断面積こそが全衝突断面積である。しかし、古典軌道計算により衝突の有無を判定することは難しく、判定に任意性が生まれる。ここでは散乱角の絶対値が1度以上の散乱を衝突と定義することにし、その際の衝突径数 $b_{\max}$ を用いて全衝突断面積 σ_T を定義する。

$$\sigma_T = \pi b_{\max}^2$$

全ての計算条件に関してサンプリングを行なうと、全衝突断面積は図6に示す通り、並進エネルギーのみによってスケールリングできることが分かった。

$$\sigma_T = \sigma_{T,0} (E_{tr}/E_{tr,0})^\omega$$

この関係は定性的に、気体分子運動論から導かれるチャップマン・エンスコグによる輸送係数の表記から得られる関係式⁸⁾と一致する。また、適切にエネルギー依存指数 ω を選ぶことによって誤差2%程度の精度で古典軌道計算の結果を再現できる。

次に、衝突径数と散乱角の関係についてモデル化する。散乱角は等方的な分子間ポテンシャルにおいては古典散乱理論により解析的に与えることができる。散乱角 χ が相対並進エネルギー E_{tr} と衝突径数 b の関数として次のように表される¹²⁾。

$$\chi^{\text{th}}(b, E_{tr}) = \pi - 2 \int_0^{W_A} \frac{dW}{\sqrt{1 - W^2 - E_{\text{pot}}(W)/E_{tr}}}$$

ただし、 $W = b/r$ であり r は分子間距離である。 E_{pot} は等方的な分子間ポテンシャルである。また、積分上限の W_A は $W_A = \{1 - E_{\text{pot}}(W_A)/E_{tr}\}^{1/2}$ の解である。本研究で構築した

図7 散乱角分布

分子間ポテンシャルは非等方的であり、散乱角は図7に示す通り、角度方向に平均化した分子間ポテンシャルを用いた古典散乱理論による散乱角周りに分布する。また、レインボー散乱を与える衝突径数 b_r を境に散乱の様子が変化することも見て取れる。そこで、レインボー散乱となる衝突径数以下においては、散乱角は古典散乱理論による値に非等方的な効果としての揺らぎを加えたものとしてモデル化することが可能となる。この揺らぎは、古典軌道計算の結果を整理すると正規分布によって与えられることが分かる。そのため、散乱角モデルとして次式のようにまとめることができる。

$$\chi(b, E_{tr}) = \chi^{th}(b, E_{tr}) + \Delta\chi$$

$$P(\chi \leq \Delta\chi \leq \chi + d\chi) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi S^2}} \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{2S^2}\right) d\chi & (b < b_r) \\ 0 & (b \geq b_r) \end{cases}$$

なお、レインボー散乱を与える衝突径数 b_r 及び正規分布の分散 S はデータベースを構築して与える。実際にモデルの検証を行なうため、次式によって定義される微分衝突断面積をモデルと古典軌道計算で比較する。

$$I_\chi = \frac{\sigma_T}{2\pi \sin \chi} \frac{N_{\Delta\chi}}{N_{total}}$$

ここで、 N_{total} は古典軌道計算の軌道数、 $N_{\Delta\chi}$ はそのうちで散乱角 $\Delta\chi$ を通過した軌道数を表わすものとする。図8に検証のために比較を行なった結果を示す。比較結果を見ると、非常によく一致していることがわかる。

以上のモデルの検証として、熱浴における並進温度の緩和計算を示す。温度の異なる SiH_4 ガスを単一セルに封じ込めておき、並進及び回転温度の時間推移を解析した。結果を図9に示す。初期状態を300 K 及び1000 K としておくと、平衡状態へ移行した後は650 K となり、速度分布関数もマクスウェル・ボルツマン分布に従うことが確認できた。

3.3 内部自由度のエネルギー交換に関するモデル化

多原子分子の内部自由度に対するエネルギー交換に関してもモデル化することができる。ここでは簡単のため、二原子分子を例にとって説明する¹³⁾。全衝突断面積は弾性衝突となる衝突断面積と内部自由度のエネルギー交換を行なう非弾性衝突断面積の合計として表現される。そこで、まず非弾性衝突断面積を全ての衝突における総エネルギー交換量の95%となるような衝突径数によって決定されるものとして定義する。よって、非弾性衝突断面積は全衝突断面積から容易にモデル化できる。次に、古典軌道計算によって衝突前後のエネルギー交換確率を解析する。統計量を取り、衝突による並進・回転エネルギーの移動量に着目して整理をすると、エネ

図8 古典軌道計算及びモデルによる微分断面積

図9 平衡状態への緩和過程の温度遷移(左)及びそれぞれの温度における速度分布関数(右)

図10 回転の自由度に対するエネルギー交換率(左)及び衝突後エネルギー分布(右)

図11 一次元衝撃波における温度・数密度分布(左)及び各点における回転エネルギー分布(右)

ルギー移動量とその衝突が起こる頻度は指数関数によって表現できることが分かる。よって、この知見を基に、非弾性衝突断面積に関する二体衝突過程に対する統計的なサンプリングを行なうことで、エネルギー交換モデルを構築することが可能となる。図10に示すように、指数関数の衝突後の最大確率エネルギー及び標準偏差がパラメータとなるが、これらは適切にサンプリングを行い、代表点のデータによるテーブルから補間することによって求めることにする。

内部自由度のエネルギー交換モデルに対する検証を行なうため、平衡状態においてエネルギー分布がマクスウェル・ボルツマン分布に従うことを確認した。また、一次元垂直衝撃波におけるエネルギー緩和の解析を行なった例を次に示す。連続体的に衝撃波をとらえると、波面を境に熱力学的状態が不連続に変化するが、希薄気体流においてはクッセン数が大きいと波面に有限な幅があり、その内部構造についても

詳細に調べることが可能となる．図11の通り，並進・回転温度分布や密度が実験結果¹⁴⁾と良く一致することが見て取れる．なお，ここでは振動運動に関しては凍結しているものとみなしている．

4. 希薄気体流の数値解析

上述の衝突モデルを用いることにより，実際のマクロスケールにおける希薄気体流を，ミクロスケールの情報を失わずに合理的に解析することが可能となる．

実際に行なった半導体製造プロセスのマクロスケール解析例を示す．具体的には，コールドウォール減圧CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置による単一ノズルからの多結晶シリコン薄膜生成過程を解析した．ここでは特に装置内流動構造と気相反応が成膜に及ぼす影響について解析を行なった．流れの解析手法はDSMC (Direct Simulation Monte Carlo) 法¹⁵⁾を用い，衝突モデルは上述したものを用いる．試料気体は H_2 によって1%まで希釈した SiH_4 を想定した．成膜を行なう基板は1800 Kに加熱されているものとし，一定の確率で反応を起こして結晶として堆積するものとした．図12に計算系及び H_2 の流速分布を示す． H_2 などの軽い気体で SiH_4 を希釈して真空中に噴出させると，シード効果によって並進エネルギーが1 eV程度まで加速される．そのため，基板に入射する SiH_4 の並進エネルギーは図13に示すように熱的非平衡状態にあることが分かる．その結果，最終的に得られる膜厚分布は入射分子のエネルギー分布を反映したものとなるために，剛体球を仮定した解析とは結果が大きく異なる．

また，気相反応によって生成される化学種の成膜への寄与についても詳しく解析することが可能となり，この例においては予想に反し，気相における数密度が非常に低い SiH_2 の寄与が成膜においては大きくなる．このようにマクロスケールの成膜について議論する際にも，個々のミクロスケールの

図12 半導体製造プロセスのモデル系概念図，計算条件(左)及び真空チャンバ内水素速度分布(右)

図13 基板に入射する分子の速度分布(左)及び膜圧分布(右)

気相反応など現象に対しても十分に吟味する必要があることが分かる．

5. 更なる展開

ここでは，気相における分子衝突において，振動の自由度は凍結しているものとして議論を行なった．しかし，振動の自由度に対する内部自由度緩和衝突モデルについても同様の手法を用いることで構築することが可能である．たとえば，二原子分子の代表例として窒素について考えると，窒素の回転特性温度と振動特性温度はそれぞれ，2.879 K 及び3371 K ということが知られている¹⁶⁾．つまり，分子の取りうるエネルギー準位について考えたときに，回転の自由度に対してはこれまで述べた通り古典的に考えても問題はないが，振動の自由度に対しては離散的に考える必要が出てくる．そのため，マルチスケール解析の考え方を導入する際に，軌道計算に対してエネルギーを離散的に扱う量子力学的な手法を用いる¹⁷⁾か，古典軌道計算を行なった後でエネルギーのみ量子力学的に離散化する手法を導入する必要がある．そのため，回転の自由度に比べるとモデル化は難しくなるものの，十分実用的なレベルで可能である．

気相反応に関しては反応確率と速度定数を結びつけるモデルがいくつか提案されている¹⁸⁾ので，これらを用いることで容易に解析を行なえる．第一原理計算などを用いることにより，同様のプロセスに従ってモデル化することも十分可能である．

また，表面における気体分子の散乱過程についてもマルチスケール解析の概念を用いてモデル化することができる．その際に，表面については完全に定義できるものである必要がある．表面が定義可能であれば，気体分子の衝突・散乱過程を，気体分子同士の場合と同様に古典軌道計算を用いることで解析することができる¹⁹⁾．また，この様にして構築したモデルを用いると，実験と良く一致する散乱分布を得ることができる．

さらに，表面散乱過程を拡張することによって，表面反応モデルをも構築することが可能であると考えられる²⁰⁾．表面反応モデルを導入することにより解離吸着以外の化学反応を伴う成膜現象についても取り扱うことが可能となる．この場合は更に複雑な解析が必要となる．それは，表面反応においては，気体分子の固体表面への吸着，固体表面上における熱拡散，そして表面上での衝突による化学反応など，様々なプロセスが複雑に絡み合っているためである．しかし，手法自体は確立されているので，的確にスケール分離を行なった上で大規模数値解析を実施することにより，十分モデル化可能であると考えられる．今後の大きな課題と言えよう．

流れの現象をスケールごとにうまく分離し，それぞれのスケール間を合理的に接合するマルチスケール解析の手法により，希薄気体流の解析が可能となった．この手法の最大の利点は経験的要素を全く含まないという点である．また，更に複雑な現象への適用も行なっており，マルチスケール解析の考えにより様々な問題に対する解決が進むと考えている．

〔文 献〕

- 1) Y. Sakiyama, S. Takagi and Y. Matsumoto: Phys. Fluids, **16** (2004) 1620.
- 2) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Bruant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, L. A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople: *Gaussian 98, Revision A.9* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- 3) S. J. Tsuzuki: J. Phys. Chem., A **98** (1994) 1830.
- 4) R. L. Rowley and T. Pakkanen: J. Chem. Phys., **110** (1998) 3368.
- 5) M. P. Allen and D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids* (Carendon Press, Oxford, 1986).
- 6) G. Arya, E. J. Maginn and H. C. Chang: J. Chem. Phys., **113** (2000) 2079.
- 7) Y. Sakiyama, S. Takagi and Y. Matsumoto: J. Chem. Phys., **122** (2005) 234501.
- 8) S. Chapman and T. G. Cowling: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, 3rd ed.* (Cambridge University Press, New York, 1970).
- 9) N. Taxman: Phys. Rev., **110** (1958) 1235.
- 10) E. A. Mason and L. Monchick: J. Chem. Phys., **36** (1962) 1622.
- 11) J. A. Lordi and R. E. Mates: Phys. Fluids, **13** (1970) 291.
- 12) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquid* (John Wiley & Sons, 1954).
- 13) T. Tokumasu and Y. Matsumoto: Phys. Fluids, **11** (1999) 1907.
- 14) F. Robben and L. Talbot: Phys. Fluids, **9** (1966) 653.
- 15) G. A. Bird: *Molecular Gas Dynamics* (Carendon Press, Oxford, 1976).
- 16) C. F. Hansen: *Molecular Physics of Equilibrium Gases* (NASA SP-3096, 1976).
- 17) H. Yamaguchi, S. Takagi and Y. Matsumoto: *Rarefied Gas Dynamics-24th International Symposium, Bari, Italy, 2004* (AIP Conference Proceedings vol. 762, New York, 2005) p.1085.
- 18) D. C. Wadsworth and I. J. Wysong: Phys. Fluids, **9** (1997) 3873.
- 19) N. Yamanishi, Y. Matsumoto and K. Shobatake: Phys. Fluids, **11** (1999) 3540.
- 20) 塩崎聖治, 崎山幸紀, 山口浩樹, 高木 周, 松本洋一郎: 第37回流体力学講演会講演集, 千葉, 日本, 2005, p. 89.