

研究終了報告書

「次世代半導体開発におけるプロセス設計の革新」

研究期間：2020年12月～2023年3月

研究者：草場 彰

1. 研究のねらい

米国の Materials Genome Initiative 立ち上げ以降(2011年～)、材料探索に人工知能(AI)等の情報科学技術を活用するマテリアルズ・インフォマティクス(MI)は多くの成果を収めてきた。近年では、新材料を探索するのみならず、材料の作製手法までも、AIで探索(最適化)しようという取り組みが各材料プロセス分野で立ち上がっており、プロセス・インフォマティクス(PI)と呼ばれている。そこでは、材料プロセスのデジタルツインがデータ生成の中心的役割を担うことになる。デジタルツインには、実験条件・装置形状を入力とし、材料の収量・品質を出力とする実験結果の回帰システムが考えられる。さらに、物理シミュレーションによって、実験条件・装置形状から“装置内の物理状態”へ特微量変換することで、装置依存性を排した直接的かつ普遍的な材料プロセスの因果関係を取り扱うことが可能になる。しかし、しばしば物理シミュレーションは十分に定量的でないことが問題となる。

本研究では、次世代半導体 GaN の有機金属気相成長(MOVPE)という材料プロセスに着目し、その流体・熱・化学連成シミュレーションにおけるキーファクターである気相反応モデルを、情報科学技術で定量的に構築するアプローチを検討する。化学反応速度論における複雑な反応ネットワークモデルは、例えるならば、AI 分野における深層ニューラルネットワークのようなものである。反応モデルが有する多数のパラメータを、限られた実験データから如何に決定するべきかは、半導体成長プロセスに限らない様々な化学反応モデリングの分野で共通の課題と思われる。本研究の主目的である「定量的な GaN MOVPE 気相反応モデルの構築」が達成されれば、それを実装した流体・熱・化学連成シミュレーションにより、“装置内の物理状態”として、実験計測が困難な GaN 基板(ウエハ)近傍のガス濃度分布が得られる。この変換された特微量と目的変数間の直接的な因果関係に着目して、例えば、ベイズ最適化による(実験室での)逐次実験を行えば、より効率的な結晶成長 PI を行うことが可能になる。

2. 研究成果

(1) 概要

化学種が、どれ程の量(濃度で)不活性キャリアガスによって基板まで輸送されるかを正確に知るために、結晶成長炉内の流体・熱・化学シミュレーションを解く必要がある。このとき、採用する気相反応モデル(素反応のセット)によってシミュレーション結果は大きく左右される。そもそも、GaN MOVPE における主要な前駆体が何かという基本的な問いについてさえ、研究者によって意見が分かれているのが現状である。ここでは、できるだけ本質的な素反応のみで実験事実を再現するという方針で、熱力学解析に基づいて素反応の数を大幅に削減

した GaN MOVPE 縮約反応モデルを採用した。モデルが有するパラメータ(速度定数)を決定するためには、化学種の濃度データが必用である。ここでは、近年の in-situ 質量分析技術の発展により計測可能になった最新の不純物濃度データを活用した。

しかし、複雑な反応ネットワークの速度定数パラメータをすべて実験的に決定することは、現在の質量分析技術をもってしても不可能である。よって、これまでの反応モデル研究では、第一原理的に速度定数パラメータが決定されてきた。今回採用している縮約反応モデルも例外ではなく、密度汎関数理論(DFT:B3LYP/6-311G(d,p))と遷移状態理論に基づいて速度定数パラメータが決定されている。このモデルおよびパラメータは、最新の質量分析実験から明らかになった主要反応経路に関する実験事実を定性的には再現することに成功しているものの、定量的な再現を可能にする速度定数パラメータは依然として獲得できていない。本研究では、第一原理的に決定された“半定量的”パラメータと最新の飛行時間型質量分析(TOF-MS)結果を用いたデータ同化手法を検討し、定量性を有するパラメータ獲得のためのアプローチを見出した。

具体的には、データ同化手法として、多目的最適化に基づく手法とベイズ推定に基づく手法を検討した。単一原料ガスの熱分解反応という小さい反応モデルにおいては、経験的に事前分布と尤度関数のハイパーパラメータを設定することで、多目的最適化による結果と同等のパラメータがベイズ推定からも得られた。しかし、成長反応系の大きい反応モデルにおいては、手続きがより簡素な多目的最適化に基づく手法を採用した。その結果、注目している不純物ガスの濃度を定量的にシミュレーション可能かつ主要反応経路を再現可能な、つまり複数の観点から正しさが示された GaN MOVPE 気相反応モデルを構築することができた。この反応モデルを実装したシミュレーションからは、質量分析実験だけでは議論が難しかった GaN MOVPE における前駆体分子についての知見が得られはじめている。

(2) 詳細

【研究項目：反応モデルの選定】

GaN MOVPE では、原料ガスとしてトリメチルガリウム Ga(CH₃)₃(以降 TMG)とアンモニア NH₃ が供給される。TMG はメチル基-CH₃をリリースしながら前駆体(GaH₃、GaH、Ga 単原子分子)へと熱分解される。リリースされたメチル基は副生成物メタンCH₄となる。分解途中の Ga 関連分子は NH₃ と反応し、アダクトと呼ばれる様々な中間生成物となり、条件によっては清浄な結晶表面を汚染するパーティクルへと成長する。典型的な GaN MOVPE 反応モデルでは、さらに様々なラジカル分子の存在を主張し、それらが関与する多数の素反応を用いて、上記の気相反応を取り扱って

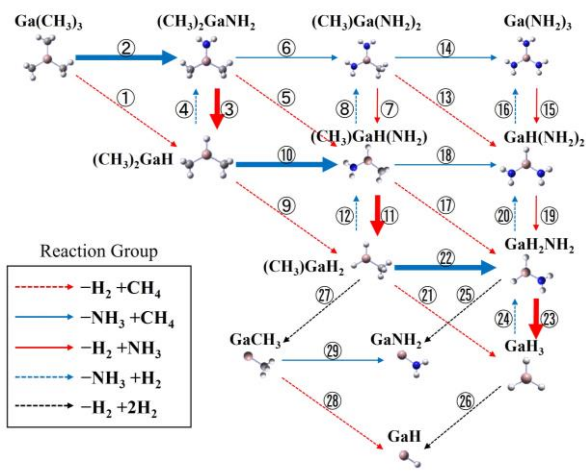


図1. GaN MOVPE 縮約反応モデル

る。よって、モデルは非常に多数のパラメータを有することになる。しかし、本研究では、現実的に取得可能な実験データ数からパラメータを決定するために、安定分子のみが関与する縮約反応モデルを採用した(図1)。縮約反応モデルは、ある実用条件域内で、着目現象を表現可能な“フィッティング関数”と考えることができる。また、成長環境でのラジカル分子の存在に懐疑的な研究グループも存在し、真の反応メカニズムとしても受容され得ると考えている。

【研究項目:実験データ換算法の考案】

縮約反応モデルに含まれる安定分子のうちアダクトは実験的に検出されず、Ga 関連分子は高温域での検出が現状困難である。よって、残る CH₄ の検出強度が唯一データ同化に用いることができる実験データである。従来の質量分析技術(QMS)の分解能では NH₂ と CH₄ を区別することができなかつたため、今回の用いる最新の高分解能 TOF-MS データによってはじめて、このデータ同化が可能になった。CH₄ 検出データを、データ同化を行うために必要な濃度データに換算する方法を以下のように考案した。CH₄ 検出強度は、低温領域で一定、その後温度とともに強度は増加し、高温領域で再び一定となった。この温度依存性は、低温領域では Ga(CH₃)₃ は完全に未分解の状態、高温領域では完全に分解後の状態であると解釈できる。よって、検出強度と濃度の比例関係を仮定すれば、Ga(CH₃)₃ 供給量と化学量論から、全温度領域において検出強度データを濃度データに変換できる。

【研究項目:データ同化手法の検討】

問題設定を以下のように行った。TOF-MS 実験データを用いて、第一原理的に決定された速度定数を修正することを考える。速度定数(k)の温度(T)依存性は修正アレニウス式で表し、活性化エネルギー(E_{act})と前指数因子(A)に修正係数(q)を乗ずることで修正を行う。

$$k = (q_A A) T \exp\left(-\frac{(q_E E_{act})}{k_b T}\right)$$

流体・熱・化学シミュレーションは、反応モデルを構成する全素反応の速度定数をパラメータとして、実験条件(ここではヒータ設定温度)を入力すると、化学種の濃度(c)分布を出力する。

$$\hat{c}(x) = f(T_{set}; k)$$

シミュレーションと TOF-MS 実験から求めた濃度の値を比較し、以下のデータ同化手法によって修正係数を決定する。

まず、多目的最適化に基づく手法を以下のように考案した。今回は縮約反応モデルを採用しているものの、依然として過適合が懸念される。モデルの実効的な自由度を下げるために、物理的な制約を取り入れる。ここでは、第一原理的に決定された活性化エネルギーの素反応間の比率を維持するための制約を導入する。この制約は、第一原理的に決定された活性化エネルギーは絶対値としては十分に正確ではないが、素反応間の相対的なバランスは正しいという考えに基づいている。この制約下での速度定数の修正を、以下の多目的最適化問題として定義する。

$$\text{minimize} \begin{cases} \sum_i \left(\frac{\hat{c}_{\text{CH}_4}(x_d; T_{\text{set}i}, k) - c_{\text{CH}_4}(T_{\text{set}i})}{c_{\text{CH}_4}(T_{\text{set}i})} \right)^2 \\ \frac{1}{N} \sum_j (q_{Ej} - \bar{q}_{Ej})^2. \end{cases}$$

第一の目的関数は CH4 濃度の実験値とシミュレーション値の間の相対誤差であり、第二の目的関数は素反応間の修正係数の分散である。添え字 i と j は、実験条件と素反応のインデックスを示す。分散が小さくなれば、各修正係数の値は互いに近づき、素反応間の相対的なバランスが概ね保たれたまま修正されることを意図している。ただし、第一原理的な活性化エネルギーの比率が厳密に正しいとは限らないので、このようなソフトな拘束として導入した。

【研究項目：データ同化による定量的な速度定数の獲得】

まず、採用した上記の手法をそのまま GaN MOVPE 反応系に適用した。反応モデルがより小さい TMG 熱分解反応系に適用した結果と比べると、過適合と判断される結果が得られた。縮約モデルの採用、ソフトな拘束の導入に続く、さらなる過適合対策が必要となった。そこで、縮約モデルに含まれる全 29 反応を、反応相手と副生成物に着目して 7 グループに分け、同グループに属する反応は同一の修正係数をもつとするハードな拘束を導入した。

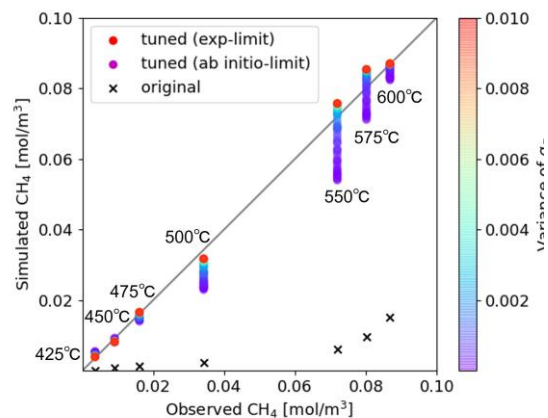


図2. 実験濃度 vs シミュレーション濃度

NSGA-II という進化計算アルゴリズムにより 30000 回の関数評価を実施して多目的最適化を解き、修正係数を得た。第一原理的な速度定数と修正後の速度定数を用いたシミュレーション結果の比較を図2に示す。第一原理的な速度定数では CH4 濃度は極端に過小評価されていたが(図中×)、修正後の速度定数では Ga(CH3)3 分解が促進されて CH4 生成が増加し、十分に定量的な結果が得られている(図中○、各実験温度での紫～赤の多数の○はパレート解に対応)。

次に、多数のパレート解の中から実際に採用すべき解を選択しなければならない。そのため、目的関数では考慮されていない観点から解を再度検証する必要がある。ここでは、主要反応経路に着目する。第一の目的関数を重視した experiment limit(図中赤○)の解は、CH4 濃度の再現の観点からは最も優れているが、最新の TOF-MS 実験が示唆している主要反応経路を再現できなかった。一方、第二の目的関数を重視した ab initio limit(図中紫○)の解は、その反応経路を正しく再現することができた。よって、後者の解を採用した。実験データに第一原理的な知見を取り入れること(ab initio limit の採用)が反って別の実験事実の再現につながったことは、注目すべきポイントであり、今回のデータ同化の核心といえる。以上から、本研究の主目的である「定量的な GaN MOVPE 気相反応モデルの構築」が達成された。

3. 今後の展開

気相反応モデルの将来研究として、現状の縮約反応モデルを H2 が希薄な系にも適用可能にするためには、新たな反応経路を考慮する必要がある。原料分子を始点とした反応経路自動探索によって一度モデルを複雑化したのちに、機械学習手法によって再度モデルを縮約するアプローチが考えられる。得られた縮約モデルに、今回提案したデータ同化手法を適用することで、反応ネットワークと速度定数ともに、より客観的な決定が可能になる。また、AlN・InN MOVPE、他の材料系・成長法への展開や、気相反応・表面反応の連成解析への発展も期待される。以上の将来研究を、社会実装も見据えて企業とも連携しながら(共同研究)、今後3年程のタイムスパンで大きく推進していく予定である。

4. 自己評価

研究目的の達成状況については、主目的であった「定量的な GaN MOVPE 気相反応モデルの構築」を達成できており(Appl Phys Lett 誌にて公表済み)、十分な成果が得られたと評価する。さらに、構築した気相反応モデルを気-固相互作用モデルに接続した成長プロセス改善のためのシミュレーション研究も共同研究を含めて進展させることができた(未公表)。研究の進め方については、実験データを提供頂く研究者との定期的な議論による連携、計算機ワークステーション導入と、実施体制・研究費を有効に活用できた。今回提案した気相反応モデル構築手法は、化学反応モデリングを行う多様な分野へ応用可能だと考えており、波及効果は大きい。また、特に、その定量的な反応モデルを活用したプロセス・インフォマティクスは新材料の社会実装を加速する科学技術イノベーションそのものであり、価値創造に貢献できる。異分野研究者との相互触発としては、領域会議で AI 技術に関する幅広い知識と様々な応用分野での活用状況について学ぶことができた。ロボティクス分野の研究者から学会誌への寄稿依頼を受け、分野の異なる学会間での技術交流に関わる機会を頂くことができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. Akira Kusaba, Shugo Nitta, Kenji Shiraishi, Tetsuji Kuboyama, Yoshihiro Kangawa, “Beyond ab initio reaction simulator: An application to GaN metalorganic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters* **121**, 162101 (2022). [IF2021: 3.971]

ABSTRACT: To develop a quantitative reaction simulator, data assimilation was performed using high-resolution time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) data applied to a GaN metalorganic vapor phase epitaxy system. Incorporating ab initio knowledge into the optimization enables it to reproduce not only the concentration of CH₄ (an impurity precursor) as an objective variable but also known reaction pathways. The simulation results show significant production of GaH₃, a precursor of GaN, which has been difficult to detect in TOF-MS experiments. Our proposed approach is expected to be applicable to other applied physics fields that require quantitative prediction that goes beyond ab initio reaction rates.

2. Akira Kusaba, Yoshihiro Kangawa, Tetsuji Kuboyama, Atsushi Oshiyama, “Exploration of a large-scale reconstructed structure on GaN(0001) surface by Bayesian optimization,” *Applied Physics Letters* **120**, 021602 (2022). [IF2021: 3.971]

ABSTRACT: GaN(0001) surfaces with Ga- and H-adsorbates are fundamental stages for epitaxial growth of semiconductor thin films. We explore stable surface structures with a nanometer scale by the density-functional calculations combined with Bayesian optimization and reach a single structure with satisfactorily low mixing enthalpy among hundreds of thousand possible candidate structures. We find that the obtained structure is free from any postulated high symmetry previously introduced by human intuition, satisfies an electron counting rule locally, and shows a complex adsorbate arrangement, reflecting characteristics of nitride semiconductors. The proposed scheme toward a high-resolution surface phase diagram contributes to a more precise design of GaN epitaxial growth conditions, especially the ratio of Ga and H partial pressures.

3. Akira Kusaba, Romeo Marcel Kurniawan, Pawel Kempisty, Yoshihiro Kangawa, “DFT modeling of unintentional oxygen incorporation enhanced by magnesium in GaN(0001) and AlN(0001) growth surfaces during metalorganic vapor phase epitaxy,” *Physica Status Solidi B*, 2100430 (2022). [IF2021: 1.782]

ABSTRACT: Understanding the physics of unintentional doping and defect formation during epitaxial growth of III-nitride semiconductors is crucial to develop optical and electronic devices. Herein, the impact of magnesium doping on unintentional oxygen incorporation into GaN and AlN during metal-organic vapor-phase epitaxy is investigated by first-

principles calculations. It is found that the presence of Mg substituting group-III atoms (Ga or Al) in subsurface layers energetically promotes unintentional oxygen incorporation. The calculation results also suggest that even when Mg+H complex defects exist in subsurface layers, they promote unintentional oxygen incorporation in a similar manner. The mechanism of unintentional oxygen incorporation enhanced by magnesium doping and complex defect structures is discussed in terms of charge neutrality or electron-counting model in the growth surface.

(2)特許出願

研究期間全出願件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. [招待講演] 草場彰, 久保山哲二, 寒川義裕, “結晶成長デジタルツイン—AI と計算科学からのアプローチ,” 第 50 回結晶成長国内会議, 2021 年 10 月 27 日.
2. [招待講演] 草場彰, “結晶成長の計算科学と機械学習応用,” 2022 年日本結晶成長学会特別講演会『赤崎勇先生追悼講演会～結晶成長が描く夢の継承～』, 2022 年 2 月 18 日.
3. [受賞] 日本結晶成長学会 第 19 回奨励賞, 2021 年 10 月.
4. [解説論文] 草場彰, 寒川義裕, 久保山哲二, 新田州吾, 白石賢二, 押山淳, “GaN 有機金属気相成長におけるデジタルツイン開発の現状,” 日本結晶成長学会誌 50(1), 50-1-05 (2023).