



Title	機械学習力場MDによる原子層プロセス表面反応解析
Author(s)	浜口, 智志; 幾世, 和将; Tercero, Jomar U. 他
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 56-59
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106235
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

機械学習力場 MD による原子層プロセス表面反応解析

浜口 智志、幾世 和将、Jomar U. Tercero、磯部 倫郎、Nicolas Mauchamp、Lucas Spiske

大阪大学エマージングサイエンスデザイン R³センター

1. はじめに

現在、半導体デバイスは最先端でプロセスノード 3nm のデバイスが量産されており、近年中に 2nm 未満のデバイスの実用化が期待されている。今後の半導体製造プロセスにおいて、様々な材料に対して、エッチングや薄膜堆積のような表面加工を原子層程度の精度で行うことが求められており、[1] 原子レベルでプラズマに暴露されている物質表面の化学反応と物理的相互作用の両者を同時に解析できる分子動力学 (MD) シミュレーションが重要となる。また、MD シミュレーションの精度や信頼性は原子間ポテンシャル (力場) の精度に強く依存しているため、MD シミュレーションにより、信頼できる精度で表面反応を再現するためには、原子間相互作用エネルギーや力場を、正確に、且つ、効率よく予測できる原子間ポテンシャルモデルの作成が必要不可欠である。

近年、材料科学の分野において、大量の第一原理シミュレーションデータと機械学習を用いて、MD に用いられる力場をサロゲートモデルで表現する機械学習 (ML) 力場の活用が盛んである。本研究の目的は、この ML 力場による MD シミュレーションを、半導体製造プロセスに現れる様々なプラズマ表面相互作用の解析に活用することにある。

2. 原子層プロセス

最先端の半導体チップでは、その構成要素であるトランジスタが極めて微細で、かつ、複雑な三次元構造を取ることにより、一定のチップ面積の上に、多数のトランジスタを集積して搭載している。このため、半導体製造工程においては、ナノメートル以下の精度で、成膜やエッチング等の加

工を行う必要がある。近年、半導体製造工程の中でも、最も精度の高い加工法として注目されているのが、原子層堆積 (ALD)・原子層エッチング (ALE) 等と呼ばれる原子層プロセスである。紙面の都合により詳細は割愛するが、基本的に、ALD では、成膜プロセスにおいて、原子層を一層ずつ堆積し、ALE では、エッチングプロセスで、表面の物質を、一層ずつ除去する。こうした原子層プロセスの実現には、物質表面における化学反応の精密な制御が必要である。

3. プラズマプロセス用 MD シミュレーションにおける ML 力場の課題

原子層プロセスでは、プラズマを用いない熱 ALD など幅広く実用化されているが、半導体製造工程では、工程により、できるだけウエハの温度を上げずに表面加工を行うことが求められる。このような場合は、気体をプラズマ化して、化学反応性高いラジカル (活性種) を生成したり、あるいは、プラズマ中のイオンを電場により加速して、イオン衝撃と化学反応との相乗効果により、効率的な加工を行うことが可能となる場合がある。このようなプラズマを用いるプロセスを、プラズマプロセスという。

プラズマプロセスにおける表面化学反応を MD シミュレーションを用いて解析するには、原子を並べて構成する物質表面のモデルに、比較的高いエネルギーでイオンを入射する必要がある。イオンと中性原子の間の相互作用は複雑であるが、これまでの経験から、イオンの代わりに同じエネルギーで入射する中性原子を衝突させるシミュレーションを行っても、その際に表面で生ずる化学反応を、実験と比較できる範囲で、比較的

良い精度で再現できることが知られている。その理由は、正イオンが表面に衝突する直前に、オージェ効果により中性化して、中性原子として衝突するケースが多い事、及び、通常は、入射エネルギーが、イオンの中性化により放出されるエネルギー（例えば、アルゴンイオンの場合 15 eV 程度）よりもはるかに高いため、中性化に関与するエネルギーの影響は無視できると考えられているためである。このため、通常、高エネルギーイオン入射の MD シミュレーションは、同じ運動エネルギーをもつ中性原子入射で代用する。

古典的な Stillinger-Weber, Tersoff, EAM 等の原子間力場を用いる場合、このような高エネルギー原子のシミュレーションは問題なく行うことができる。一方、ML 力場では、Materials Project 等の個体の第一原理シミュレーションデータをもとに力場が構成されているため、個体内の特定の原子間の距離が極めて近い場合については、通常、正しい原子間力を表さない。また、原子間距離が極めて近い場合、DFT シミュレーションが発散することがあり、訓練データが得られない場合もある。このため、既存の ML 力場を用いた MD シミュレーションで、高エネルギー原子の衝突現象を行おうとすると、計算が不安定化する。

もう一つの問題は、計算規模である。高エネルギー原子入射の MD シミュレーションでは、入射原子が物質内に深く侵入し、運動エネルギーが物質の振動（フォノン伝播）と熱エネルギーに変換されるため、イオンが入射する物質のモデルサイズを十分大きくとる必要がある。典型的には、水平方向に数ナノメートル、深さ方向は 10 ナノメートル以上が必要である。しかも、入射を、最低、数千回程度を行わないと、表面構造の変化を含めて、定常状態に達しないケースが多い。古典的力場モデルに比べて、力場評価に 20 倍程度の計算時間がかかり、必要なメモリ領域も大きな ML 力場は、限られた計算環境では、現実的なイオン入射シミュレーションが難しい場合がある。

4. シミュレーション手法

こうした課題を解決するために、本研究では、ML 力場の構築に関して、二つのアプローチをとる。一つは、これまでの古典的モデルの式を拡張してパラメータ数を増やし、最適化手法を用いて、ML 力場を作るのと同じ DFT 訓練データを用いて、パラメータの値を決定する。この場合、ほぼすべての古典モデルの式は、原子間の距離が短い場合、古典的な反発力に自然につながるため、訓練データが熱平衡系の原子配置しか含まなくても、高エネルギー入射シミュレーションに問題ない。さらに、関数形が比較的単純なため、力場の評価時間が、通常の ML 力場に比べて極めて短い。一方、大きな問題は、こうした関数形の表現力が弱く、熱平衡系に対して、予測する原子間力場の精度が著しく低い可能性がある。

もう一つの手法では、既存の ML 力場モデルを活用し、かつ、近距離相互作用に関しては、Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) 項を MD シミュレーション実行に、追加する。ZBL ポテンシャルは次式で与えられる。

$$E_{ij}^{ZBL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right)$$

ここで

$$a = \frac{0.46850}{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}}$$

$$\phi(x) = 0.18175e^{-3.19980x} + 0.50986e^{-0.94229x} + 0.28022e^{-0.40290x} + 0.02817e^{-0.20162x}$$

また、 e は電子電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 Z_i と Z_j はそれぞれ 2 つの原子の核電荷を示す。これにより、近距離反発力の精度に問題がある ML 力場に強制的に反発力を持たせることで、高エネルギー原子入射時に、原子間衝突が確実に起こる。ただし、ML 力場を完全に外挿領域で用いるため、ZBL ポテンシャルによる反発力に加えて、ML 力場による非現実的な力が各原子に印可される可能性が

ある。本研究では、この可能性は十分認識したうえで、計算が実際に安定して進行するかどうかを見極めることのみを目標とした。

本研究では行っていないが、第3の方法として考えられるのが、訓練データに原子間距離が近い DFT 計算結果を追加することである。原子間距離が極めて近い原子を含む系で、DFT 計算が発散しない場合に限って、この手法は活用可能である。

4.1 訓練データの構築

本研究では、Si、SiO₂、SiN、また、これらに H と F を適宜に混ざった原子配置、および、Si、O、N、H、F からなる比較的小さな分子やラジカル、クラスター等のエネルギーと力場データを、Quantum Espresso を用いて構築した。これら Si 系以外にも、各種金属酸化物のデータをポテンシャル・力場データを構築した。具体的には、構造最適化された物質の各種結晶構造に対して、拡大・圧縮を行い、その後、原子座標に変位を加えることで多様な結晶構造を生成し、DFT 計算によるポテンシャルと力場データを生成した。また、ランダムに原子を配置し DFT 計算による構造安定化を行うことにより、関連するアモルファス構造に対するポテンシャルと力場データも生成した。

4.2 Stillinger-Weber 関数の決定

1980 年代に開発された古典ポテンシャル関数は、少数の DFT 計算から得られた系のポテンシャル値を再現するか、また、場合によっては、その MD シミュレーションから得られる結果が実験結果を再現するようにポテンシャル表現式の数値パラメータが決定された。いずれにせよ、今日の ML 力場の決定に用いられるような、大量な訓練データを高精度で再現するには設計されていない。本研究では、古典的な Stillinger-Weber 関数 [2] に Si の多様な訓練データを fitting して、パラメータ値を決定した。

4.3 機械学習原子間ポテンシャルの構築

本研究では、SevenNet を用いて、上述の訓練データを用いて、当研究グループで取得した訓練データだけと用いた ML 力場、SevenNet の基盤モデルをファインチューニングして得たモデルを作成し、これらのモデルから得られる基本的な結晶構造や力学パラメータが、実験値や DFT から得られる値に近いものを選んで、数値シミュレーションに活用した。

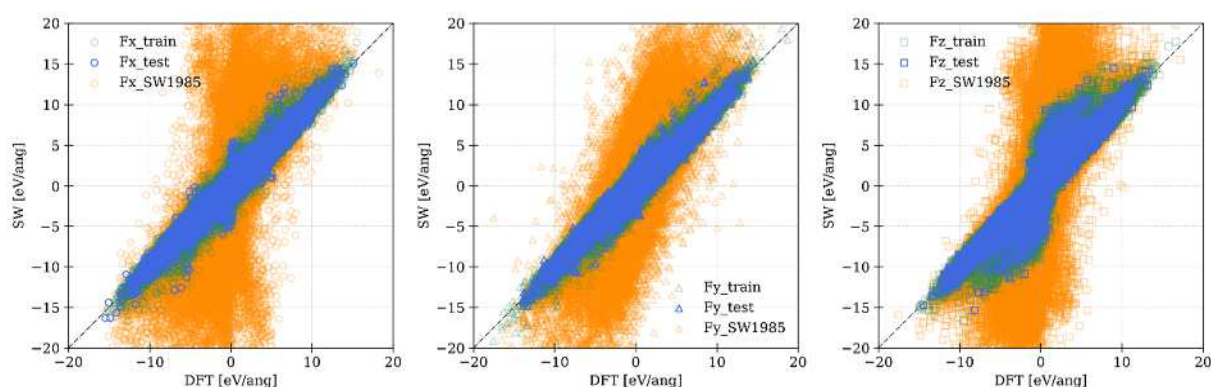


Fig. 1: Stillinger-Weber 関数に、Si の原子クラスター、ダイヤモンド結晶、アモルファス構造すべてに対してパラメータ fitting を行った場合の力場に対する DFT シミュレーションデータ・予測値のプロット。左から、各原子に働く x,y,z 方向に働く力を表している。青が本研究成果、オレンジが古典的 Stillinger-Weber 関数。本研究によるパラメータ値が、すべての場合に、DFT 値に近い値を出していることがわかる。

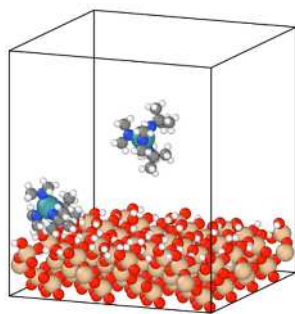


Fig. 2: 水素終端されたSiO₂表面にMoS₂のALDの最初の成膜過程であるプリカーサであるMo(NtBu)₂(NMe₂)₂の吸着プロセスシミュレーション

5. 結果

最初にStillinger-Weber関数に対する訓練データによるfittingの結果をFig.1に示す。パラメータの決定は、最初に、Stillinger-Weber関数の2体相互作用を、2体のみの訓練データ(Si原子2個のクラスター)のみを行って決定し、次に、この結果を固定して、同関数の3体部分を、3体のみの訓練データ(Si原子3個のクラスター)のみから決定した。ここまでの作業でStillinger-Weber関数のすべてのパラメータは決まってしまうが、次に、この値から出発して、ダイヤモンド構造やその一部が乱れた構造、および、完全なアモルファス構造の訓練データに対して、更に、Stillinger-Weber関数のパラメータを最適化した。

最適化にあたっては、loss functionとして、系の全ポテンシャルエネルギーを原子数で割った一原子当たりのエネルギー値の誤差、および、x, y, z方向の力の誤差それぞれの誤差の和を用いた。ただし、エネルギー値と、力の値は、それぞれ1のorderの値となるように、適宜規格化しており、エネルギーの誤差と力の誤差がバランスよく最小化されるように定義されている。Loss functionの最少化には、CMA-ES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy)を用いた。[4]

ただしこのように最適化したStillinger-Weber関数では、ダイヤモンド構造が安定化せず、すぐにアモルファス化してしまうという致命的な問題があることが確認された。即ち、表現力が足りない原子間ポテンシャルでは、訓練データを増やすと、いずれの構造をあらわすにも精度が足りなくなる可能性がある。今後、パラメータ数を増やしたモデルに対して、最適化を進める。

ALDシミュレーションの一例として、Fig.2に、SevenNetを用いたMoS₂の成膜プロセスシミュレーションの図を挙げる。

謝辞

本研究は、大阪大学D3センター大規模計算機システム公募型利用制度「人工知能研究支援枠」の支援を受けて行われた。また、本研究の一部は、科学技術振興機構(JST)先端国際共同研究推進事業(ASPIRE)™ PMJAP2321の支援により行われた。

参考文献

- [1] K. Nojiri, *Dry Etching technology for semiconductors*. Springer, Berlin 2015
- [2] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [3] Y. Park *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **20** 4857 (2024)
- [4] N. Hansen and A. Ostermeier, *Evol. Comput.* **9**, 159 (2001).