

SiO₂ 反応性イオンエッチング分子動力学シミュレーションのための 機械学習原子力場の構築

浜口 智志

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻

1. はじめに

近年、半導体デバイスの高集積化および微細化に伴い、半導体プロセス技術はナノスケールに移行しており、原子レベルでの表面反応機構の解明が求められている。こうした半導体プロセス技術のシミュレーションを行う上で重要となるのが、エネルギーや力を予測する原子間ポテンシャルである。本研究では、反応性イオンエッチングおよび物理スパッタリングシミュレーションに適した汎化性能の高い機械学習原子間ポテンシャルの構築することを目的とする。また、モデルに組み込む原子種が増えることで複雑化すると予想される原子間ポテンシャルの開発プロセスに対して、機械学習を用いた自動化の手法を提案する。さらに、作成した機械学習原子間ポテンシャルを大規模な半導体プロセス技術の分子シミュレーションに適用し、半導体製造プロセスにおいて見られるプラズマ表面反応のメカニズム解明を目指す。半導体製造プロセスにおいて多用されている SiO₂ を基板材料とし、Si イオンおよび O イオンを入射することでスパッタ率の予測を行う。さらに、シミュレーション結果を実験値と比較することでシミュレーションの精度を評価する。¹⁾

2. シミュレーション手法

2.1 データセットの作成

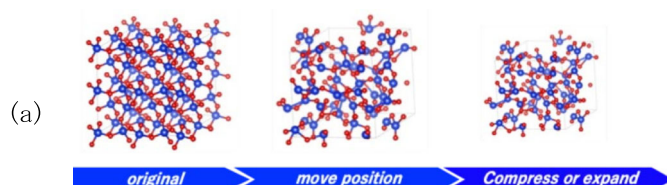
本研究では、結晶データ、アモルファスデータ、分子データの 3 パターンのデータ生成手法によって構造データを作成した。たとえば、結晶データでは、まず初めに、1 つ目の構造データの作成方法について説明する。最初に、Materials

Project から SiO₂ の結晶構造類型を取得した。次に、これらの結晶構造を構造最適化した後、それぞれに対して、Fig. 1 (a) に挙げたように、0.5 から 1.5 倍の範囲で格子を圧縮または膨張させ、さらに、その後、内部座標にランダムな変位を加え、結晶付近の多様な構造データを作成した。Fig. 1 (b) と (c) に同様に構築したアモルファスデータ、(e) に、分子データを示す。

なお、本研究では、本研究では一般化勾配近似 (GGA) の一形態である PBE 交換相関汎関数を用いて、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を実施した。また、DFT 計算には PAW 法を用い、計算の実行には計算ソフト Quantum Espresso 7.2 を用いた²⁻⁴⁾。さらに、Dimer データに関しては、Gaussian16 を用いて全エネルギー及び各原子にかかる力を計算した。

2.2 機械学習原子間ポテンシャルの構築

本研究では、機械学習原子間ポテンシャルのフレームワークとして、Harvard 大学の研究グループが開発した Allegro モデルを用いた。Allegro モデルは GNN と Equivariant Neural Network を組み合わせた機械学習原子間ポテンシャルである⁵⁾。



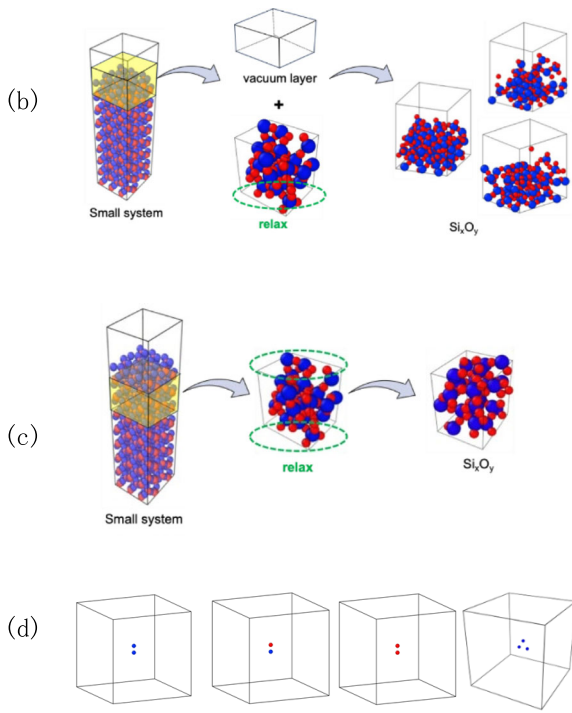


Fig. 1 Methods to create structural data (crystal, amorphous with a surface, amorphous, and dimer/trimer molecules).

2.3 原子間ポテンシャルにおける近接距離相互作用の表現

本研究では、第一原理計算ソフトの信頼性の観点から、例えば、Si-Si 結合では 1Å 以下の原子間距離を有する構造データをデータセットから取り除いた。そのため、そのまま学習を行うと、機械学習原子間ポテンシャルは原子間距離が 1Å 以下の原子の相互作用を正しく予測することができない。そこで、本研究では、Allegro のフレームワークを用いて、ポテンシャルに反発性の Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) 項を追加した。Allegro にて使用される 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、機械学習原子間ポテンシャルの学習時に、ZBL ポテンシャルの重みが設定され、近接相互作用を ZBL ポテンシャルで表現することが可能になる。

Allegro ではニューラルネットワークから、中心原子 i と近傍原子 j の間に働くエッジエネルギー E_{ij} を出力する。本研究では、 E_{ij} に ZBL 項を追加することで ZBL ポテンシャルとの組み合わせを実施した。すなわし、 E_{ij} は

$$E_{ij} = E_{ij}^{NN} + E_{ij}^{ZBL}$$

で与えられ、 E_{ij}^{NN} はニューラルネットワークから出力されるエッジエネルギーを、 E_{ij}^{ZBL} は式 (3-24) の ZBL ポテンシャルを用いて計算されたエッジエネルギーを示す。モデルの学習過程では、 E_{ij} を用いて計算された系全体のエネルギー E_{system} が正解値に近くなるように、重みの更新が行われる。つまり、予め ZBL ポテンシャルによるエネルギー分が足し合わされた状態で学習が開始し、系全体のエネルギーから ZBL ポテンシャルによるエネルギー分を差し引いた値が、学習過程にて変化する。

3. 機械学習原子間ポテンシャルの学習結果

本研究では、まず、Si の構造を正しく再現するため、Si のデータセットから構築した。各構造の原子数およびデータ数を Table 1 に示す。Table 1 では、列名「Dataset type」に構造データの生成方法の種類、列名「Structure name」に構造の名前、列名「Number of atoms in structure」に 1 構造データに含まれる原子数、列名「Number of data instances」に構造データの数を記載している。SiO₂の機械学習原子間ポテンシャルを作成するために使用したデータセットも同様に構築した。

4. 分子動力学法による物理スパッタリングシミュレーション結果

本研究では、(100)面をもつ結晶 Si、及び、め、Alpha quartz 型の SiO₂ をエッチング対象材料としてシミュレーションボックスを作成し、スパッタリングシミュレーションを実施した。シミュレーションボックスでは、SiO₂ の場合 16、200 個の原子数を有する、46.2×44.4×113.6Å の大きさの SiO₂ 個体作成した。基板は構造最適化により、*x*、*y*、*z* 軸の方向のシミュレーションボックスの大きさを変化させた後、300 K にて 100 ps 熱化を行った。シミュレーションボックスは、平面方向 (*x*、*y* 軸の方向) に周期境界条件を用いている。

本研究では、(100)面をもつ結晶 Si、及び、め、Alpha quartz 型の SiO₂ をエッチング対象材料としてシミュレーションボックスを作成し、スパッタ

リングシミュレーションを実施した。シミュレーションボックスでは、SiO₂ の場合 16、200 個の原子数を有する、46.2×44.4×113.6Å の大きさの SiO₂ 個体作成した。基板は構造最適化により、*x*、*y*、*z* 軸の方向のシミュレーションボックスの大きさを変化させた後、300 K にて 100 ps 熱化を行った。シミュレーションボックスは、平面方向 (*x*、*y* 軸の方向) に周期境界条件を用いている。照射エネルギーは、250 eV、500 eV、750 eV、1000 eV の 4 条件で実施した。スパッタリングシミュレーションは NVIDIA A100 GPU を 8GPU 使用して行った。なお、本研究では、スパッタ率が安定する $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以上の ion dose の範囲に対して、スパッタ率を算出した。

Table 1: Structure information of each polymorph of Si.

Dataset type	Structure name	Number of atoms in structure	Number of data instances
Crystal data	Cubic	8~64	9,652
	Hexagonal	32	6,426
	Tetragonal	32	5,222
	Orthorhombic	16	3,712
	Trigonal	24	3,352
	Slab	56	561
Amorphous data	Amorphous	15~109	6,154
Morecular data	Dimer	2	69
	Trimer	3	824
	Tetramer	4	149
All	-	2~109	36,121

本研究では、機械学習原子間ポテンシャルを用いたスパッタリングシミュレーションの結果を評価するため、実験値および経験的ポテンシャルのシミュレーション結果と比較した。実験値は、複数の文献から、イオンビームを用いたスパッタリングの結果を引用した。Si のセルフスパッタリングの実験および SiO₂ 基板に 0 イオンを入射したスパッタリングの実験は、高真空中に置かれた基板に対して、特定のエネルギーのイオンビームを照射してスパッタするイオンビームスパッタ

法を用いて実施された。また、経験的ポテンシャルのシミュレーションでは、Si 基板を用いたシミュレーションには Stillinger-Weber ポテンシャルを用い、SiO₂ 基板を用いたシミュレーションでは、 Tersoff ポテンシャルを用いて実施した。経験的ポテンシャルを用いたシミュレーションは、機械学習原子間ポテンシャルを用いたシミュレーションと同様の条件で実施した。

Fig. 2 に、本研究で開発した機械学習力場を用いた MD シミュレーションの結果の一例を示

す。Fig. 2 の例では、同ポテンシャルを用いて、Si 基盤を構築し、 Si^+ イオンを入射イオンとして、横軸に入射イオンの運動エネルギー、縦軸に、スパッタリング・イールド（イオン入射あたりに、表面が正味に失う Si 原子数の平均値）を示している。このイールド値が正の値であれば、表面のエッチングが起こっており、府であれば、入射した Si が堆積していることを示す。赤で示した線が、本研究で得られた力場によるもの、緑が実験値、青が Stillinger-Weber の典型的なパラメータを採用して得られた結果である。数値がすべて負の値であるのは、堆積が起こっているためである。実験値とシミュレーション値は、傾向は一致しているが、定量的には、よく合っているとは言えない。この原因の究明は、今後の研究課題である。

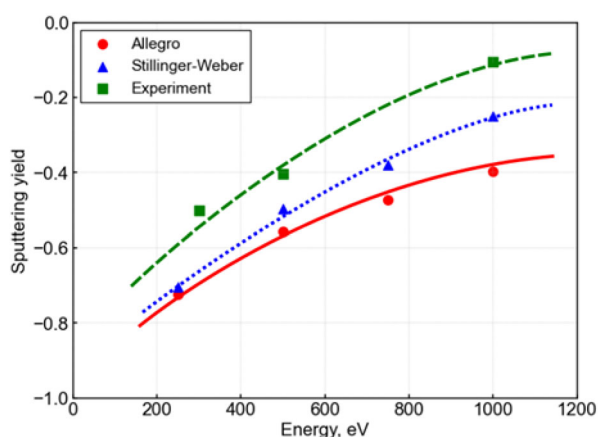


Fig. 2: Sputtering yield vs injection energy.

5. おわりに

本研究では、第一原理計算および機械学習の技術を活用し、半導体製造技術の過程で見られる非熱平衡現象に適した機械学習原子間ポテンシャルを開発した。さらに、作成した機械学習原子間ポテンシャルを用いて、従来の知見や実験値と本研究のシミュレーション結果を照らし合わせながら、スパッタリングシミュレーションの精度について考察した。

具体的には、GNN に基づいた機械学習のフレームワークを活用して、Si および SiO_2 の機械学

習原子間ポテンシャルを作成する際に、近距離相互作用に ZBL ポテンシャルを統合した。これにより、従来の機械学習原子間ポテンシャルでは困難であった物理スパッタリングシミュレーションへの応用範囲を拡張した。最終的に、Si の機械学習原子間ポテンシャル、 SiO_2 の機械学習原子間ポテンシャル、能動学習を用いた SiO_2 の機械学習原子間ポテンシャルの 3 種類のモデルを用いて、Si のセルフスパッタリングシミュレーションを実施した。

謝辞

本報告書は、同研究を修士論文研究として行った大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻の田中駿也氏の修士論文の一部をまとめたものである。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、日本学術振興会科研費基盤(A)21H04453、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) 田中駿也「 SiO_2 エッチング分子動力学シミュレーションのための機械学習原子間力場の構築」 修士論文(大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻、2025 年3月)
- 2) P. E. Blöchl, Physical Review Journals, Vol. 50, No. 17953 (1994), pp. 1-4.
- 3) P. Giannozzi, et al., J. Physics: Condensed Matter, Vol. 21, No. 39 (2009), pp. 1-19.
- 4) P. Giannozzi, et al., J. Physics: Condensed Matter, Vol. 29, No. 46 (2017), pp. 1-30.
- 5) A. Musaelian et al., Nature Communications, Vol. 14, No. 579 (2023), pp. 1-15.