

理論化学による窒化ガリウム結晶成長初期過程の機構解明

杉 山 佳 奈 美*

Theoretical Study for the Mechanism of the Initial Step of GaN Crystal Growth

Kanami SUGIYAMA*

Gallium nitride (GaN) is one of the III-V semiconductors and has been attracted attention to use for power devices. The metalorganic chemical vapor phase epitaxy (MOVPE) is a method to produce GaN. In MOVPE, substrate trimethyl gallium (TMGa), NH_3 and carrier gasses such as N_2 and H_2 are reacted in the gas phase. The decomposed species then react on the GaN surface. To produce a high-quality GaN, it is important to understand the crystal growth mechanism, in particular what decomposed species are likely to generate. However, the detailed decomposition mechanism is still unclear because of complicated reactions involving various chemical species. In this study, the reaction of $\text{TMGa} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2$ was theoretically analyzed by constructing reaction path network using automated reaction path search method.

1. 研究背景

窒化ガリウム(GaN)は III-V 族半導体の一種であり、パワーデバイスとしての活用が期待されている。より高品質な材料を得るため、材料の形成過程および不純物の生成機構を理解することは重要である。GaN の製造法の例として、有機金属気相成長(MOVPE)法が挙げられる。MOVPE ではまず、原料ガスであるトリメチルガリウム(TMGa)やアンモニア(NH_3)が、キャリアガスである窒素(N_2)や水素(H_2)とともに基板に供給される。すると気相反応により分解反応が進行した後、分解生成物が基板上に吸着し、結晶成長が進行する。ここで、反応の初期過程である TMGa の分解反応の機構は、多数の分子や原子が関与するため非常に複雑で、機構推定は困難である。先行研究では量子化学計算を用いて Ga を含む基質と NH_3 または H_2 の分子間反応の過程が検討された[1]。しかし、分子内反応や副反応を含めた反応全体の描像は依然として未解明である。そこで本研究では、反応経路自動探索法のひとつである人工力誘起反応(AFIR)法[2]を用いて、TMGa が NH_3 や H_2 と反応する過程を系統的に探索した。また速度論解析から反応全体の描像を理解することを目指した。

2. 研究方法

本研究では、GRRM23 プログラムに実装されている AFIR 法を用いて反応経路を自動かつ系統的に探索した。AFIR 法では、指定した 2 つのフラグメント間の反応を誘起し新たな生成物を得る。ある構造に対し、さまざまなフラグメントの自動定義と AFIR 法の適用を繰り返すことで、多数の構造とそれをつなぐ経路が得られる。このとき得られた安定構造をノード、反応経路をエッジとした反応経路ネットワークが構築できる。AFIR 法による探索は、初期構造のみを入力すれば良いため機構未知の反応へも適用可能である。本研究では、TMGa 1 分子、 NH_3 3 分子、 H_2 3 分子から成る $\text{TMGa} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2$ を初期構造として入力し探索を行った。電子状態計算には Gaussian16 プログラムを利用し B3LYP/6-31G(d,p)を用いた。ギブズ自由エネルギー算出の際は反応温度を $T = 1300 \text{ K}$ とした。

探索から複雑な反応経路ネットワークが得られるが、その中でどの構造や経路が重要であるかを目視で確認することは困難である。そこで、反応経路ネットワークに対する速度論解析手法である速度定数行列縮約(RCMC)法[3,4]を用いて解析を行った。RCMC 法では、指定した反応温度・時間内に到達可能な構造をグループにまとめ、反応経路ネットワークを粗視化する。構築したネットワークに対して、反応時間を変えながら RCMC 法を繰り返し適用することで、各反応時間でどのような構造が生成しやすいかを評価することができる。

3. 計算結果

図1に探索から得られた反応経路ネットワークを示す。探索から 564 の安定構造とそれらをつなぐ 640 の反応経路が得られた。図中のノードの色は、Ga に結合したメチル基の数に応じて色分けされており、赤が TMGa、オレンジがジメチルガリウム(DMGa)、緑がモノメチルガリウム(MGa)、そして青がその他のメチル基が結合していない化学種である。

2025 年 3 月 2 日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

分子同士の相対位置が異なる構造を含む、全17種類の安定構造が得られた。また図中の黒線はTMGaから速度論的に有利に進行する分解経路を示している。多段階反応でMGaへと分解する経路が得られた。

次に、得られた反応経路ネットワークに対してRCMC法を適用し速度論解析を行った。その結果を図2に示す。図2(a)では横軸を設定した反応時間の対数、縦軸をポピュレーションとしている。そして各反応時間で対応する安定構造のポピュレーションの和を取り、構造の種類ごとにまとめている。また各反応時間において全安定構造のポピュレーションの和を1.0としている。ポピュレーションの大きい構造をたどっていくと、反応物であるTMGaからNH₃との反応が有利に進行し、DMGa(NH₂)を経て、10⁻⁴秒以内にMGa(NH₂)₂へと至ることが明らかになった(図2(b))。以上の結果から、TMGaについてH₂よりもNH₃との反応が速度論的に有利であることが示唆された。また得られた安定構造にはGa(CH₂CH₃)(NH₂)₂のようにC-C結合が生成した構造も含まれていたが、これらの副生成物へと至る経路が不利であることも明らかになった。またMGa以降の分解過程をより詳細に検討するため、MGa(NH₂)₂ + NH₃ + 3H₂を初期構造とした反応経路探索も同様に行った。詳細は解析中であるが、計算の先行研究[1]でも報告されたGa(NH₂)₃やGaH₃のような分解生成物およびそれらの構造へと至る経路が得られている。

本研究ではさらに、基板表面上で起こる反応過程を理解するためGaN(0001)面上のNH₃分解過程の探索を実施した。この表面反応の計算は2層表面から成るスラブモデルを利用し、計算レベルPBE/DZPで行った。探索からNH + 2Hが特に安定な構造であることがわかった。また、吸着サイトの異なる安定構造間をつなぐマイグレーションの経路が得られた。

4. 今後の展望

本研究ではMOVPEによる結晶成長初期過程であるTMGaの分解過程の解析を行った。反応経路を系統的に探索し複雑な反応経路ネットワークを構築した。また速度論的に有利に進行する分解過程を明らかにした。加えて、GaN表面上のNH₃分解過程についても探索を行った。今後はいくつかのTMGa分解生成物について、GaN表面上での反応経路探索を行う。そして、基板表面に吸着した原子や分子から結晶成長が進行していく過程についてさらに解析を進めていく予定である。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によりご支援をいただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) S. Sakakibara, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** (2021) 045507.
- 2) S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 233.
- 3) Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **119** (2015) 11641.
- 4) Y. Sumiya and S. Maeda, *Chem. Lett.*, **49** (2020) 553.

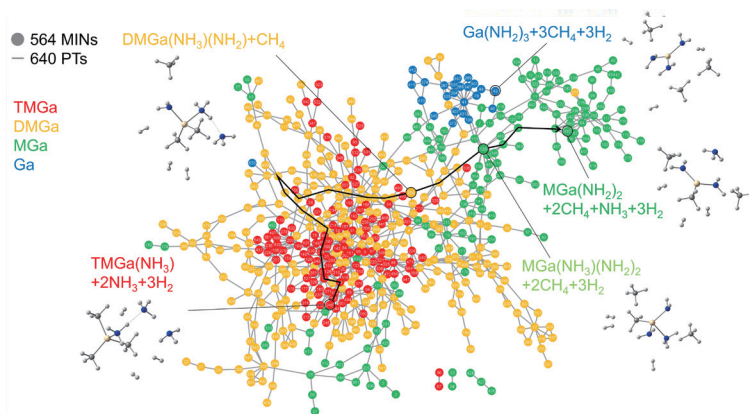


図1 TMGa + 3NH₃ + 3H₂の反応経路ネットワーク。

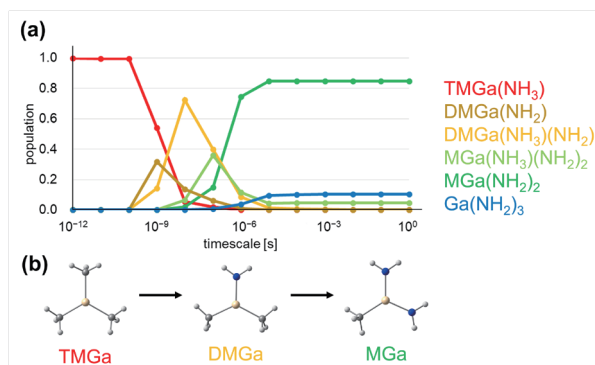


図2 速度論解析の結果。(a) 反応時間に対する各構造のポピュレーション変化。(b) 主要な分解過程。