

マテリアル先端リサーチインフラ オンラインセミナー
『原子層堆積技術（ALD）による成膜技術』

高純度オゾンを用いた 低温ALDバッチプロセスの開発

明電ナノプロセス・イノベーション(株)
亀田直人

1. 明電ナノプロセス・イノベーションの紹介
2. ピュアオゾンガスの特長
3. ピュアオゾンのプロセス技術
4. PO-ALDの特長
5. PO-ALD実施例
6. オゾナイザーオゾン（低濃度オゾン）との比較
7. まとめ

1. 明電ナノプロセス・イノベーションの紹介

当社独自の先端技術で超高濃度/高純度オゾン製造からプロセス技術まで
オゾンをテーマに社会発展に貢献して行きます。

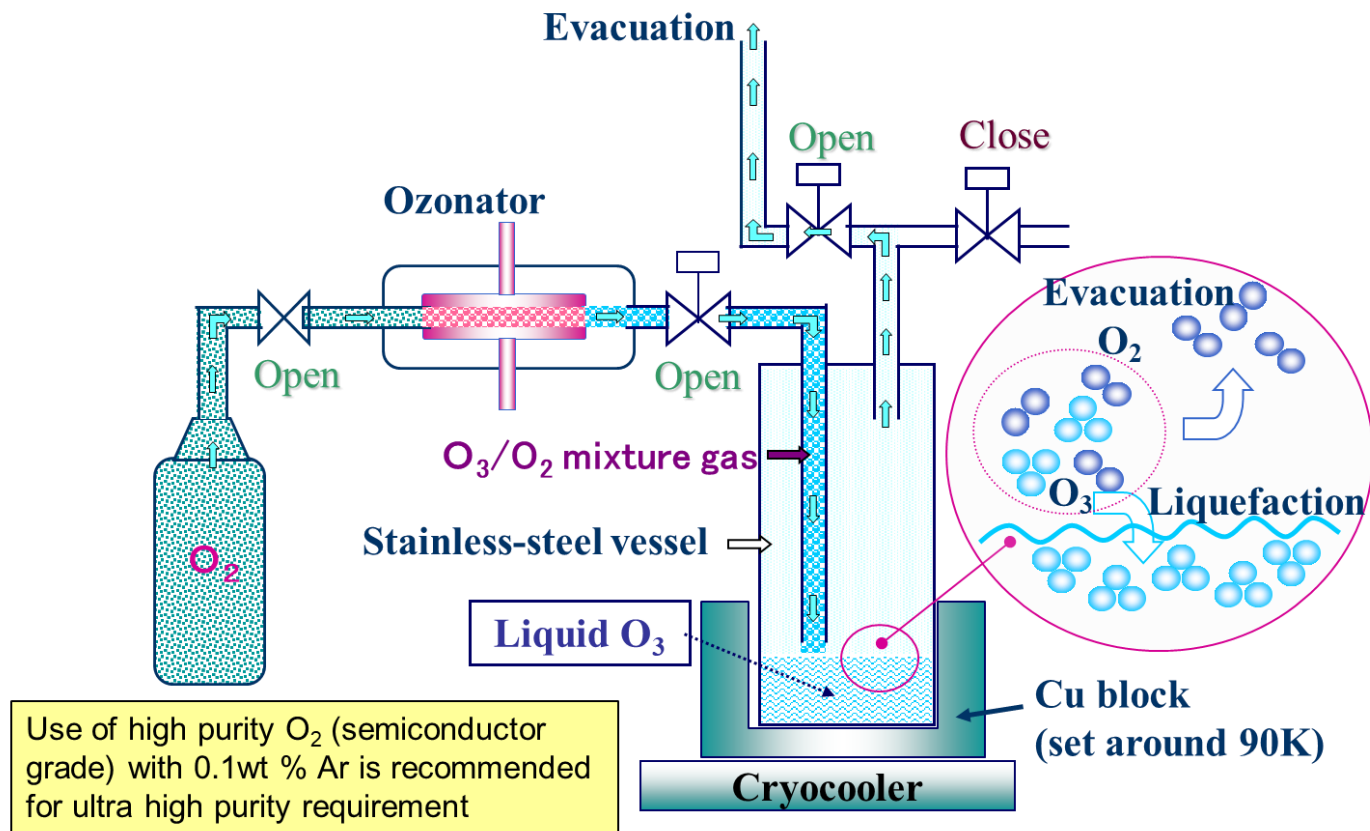
設立生月日	2020年4月1日
従業員数	23名（2021年11月末現在）
事業内容	ピュアオゾンジェネレータおよび表面改質・ 成膜装置の開発・設計・製造・販売
沿革	(株)明電舎で長年にわたり磨いてきた超高濃度・ 高純度オゾン生成技術とOHラジカル発生技術 を中心として、成膜・洗浄・改質などのプロセス技 術への応用展開を目指して2020年4月に分社
所在地	本社 東京都品川区大崎二丁目8番1号 技術開発 千葉県千葉市花見川区犢橋町1569-9



ピュアオゾンジェネレータカタログより

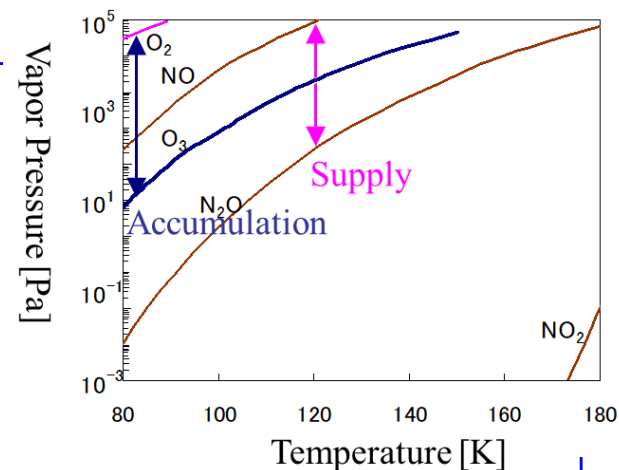
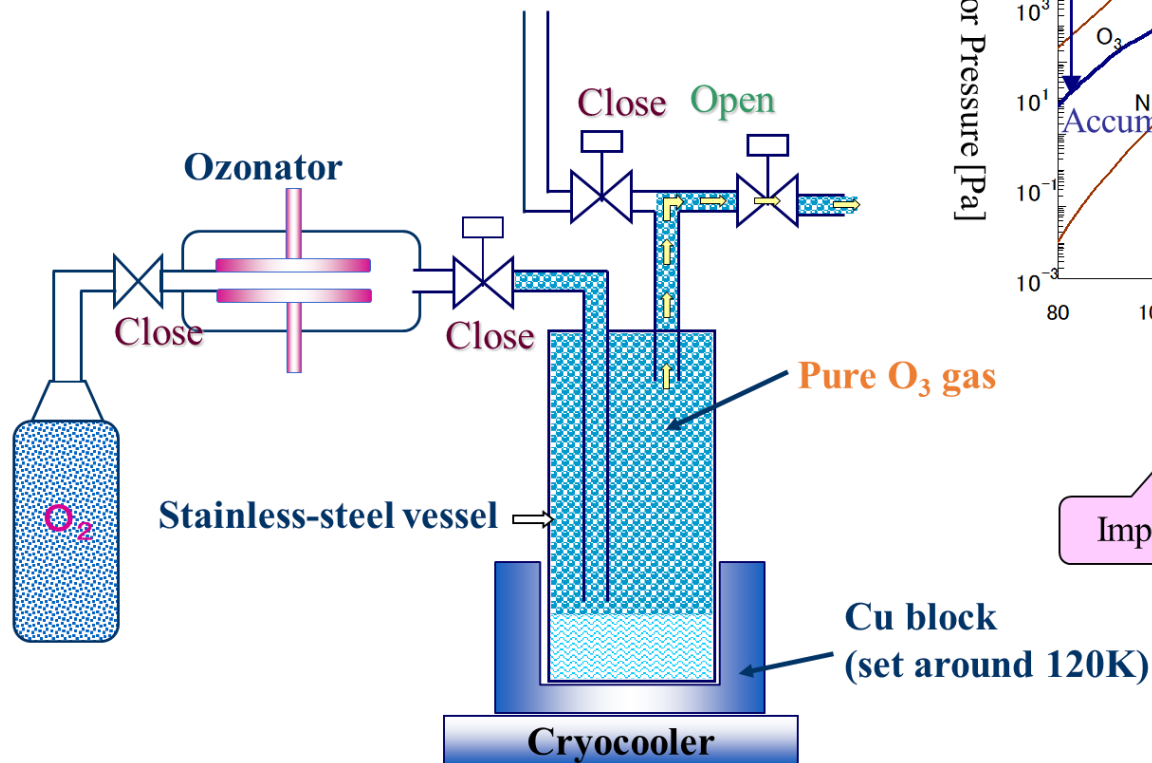
※本装置は国立研究開発法人 産業技術総合研究所様
との共同研究にて開発

2. ピュアオゾンガスの特長（ガス製造の基本原理1）



2. ピュアオゾンガスの特長（ガス製造の基本原理2）

Phase 2 (Supply)



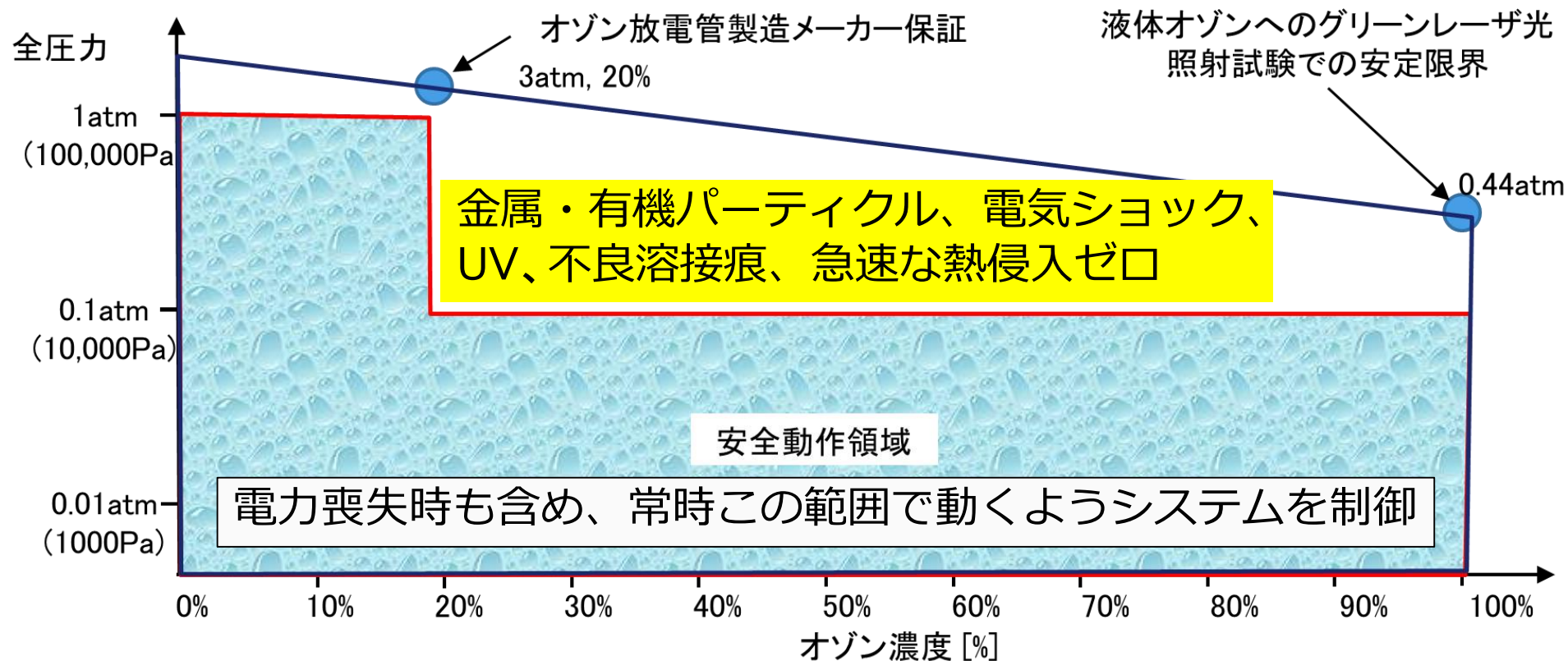
2. ピュアオゾンガスの特長（システム機能・顧客メリット）

機能	顧客メリット
超高濃度、減圧環境 （90%以上、10,000Pa以下）	低温プロセス オゾン長寿命化、分解なし輸送
他社より高純度（重金属< 10ppb, H ₂ O, CO ₂ <1ppm, NO ₂ < 10ppb）	不純物準位や欠陥を励起しない 処理
純化学反応利用	プラズマ、UV、電子イオンダメージなし、 低耐熱半導体、樹脂に対応
必要な時必要な量、供給可能 （一時貯蔵、長距離輸送可）	間欠パルス供給にも対応 電気代、ガス代低減
オゾン供給パターン（濃度、 流量）がフレキシブル	様々なレシピでの処理が可能
真空プロセスと互換性大	ALD, CVD, MBE, PVD互換
液体オゾンの自動安全制御	誤操作の心配なし

研究機関向けPOG



2. ピュアオゾンガスの特長（システムの安全制御）



3. ピュアオゾンのプロセス技術

ピュアオゾンプロセス技術

 : R&D提案可能

OER

ピュアオゾン-エチレンを用いたラジカル発生技術※枚葉処理

成膜

CVD
(2D/R2R)

ALD
(2D)

改質

洗浄

アッシング

In-Situ

PO

ピュアオゾン単体を用いた処理技術※バッチ処理

成膜

ALD
(2D/3D)

ALD
(粉体)

スパッタ

MBE

オゾン水

超高濃度
オゾン水

※開発中

洗浄

In-Situ

4. PO-ALDの特長（他種法との比較）

■ 酸化種別の比較によるPO-ALDの特長

1. 高酸化力（低温成膜可） 2. 長寿命（バッチ処理可） 3. 高純度ガス 4. プラズマレス

Item/oxidation source	PO	OER	H ₂ O	Remote H ₂ O plasma	O plasma	Conventional Ozone
Min. Depo. Temp.	1 R.T	R.T	150℃	R.T.	50℃	150℃
Sample Productivity	2 Batch	Single wafer	Batch	Batch	Single wafer	Batch
Depo. Area	Both sides	One side	Both sides	Both sides	One side	Both sides
Metal contamination	3 None	None	None	Low	High	High
Plasma damage	4 None	None	None	Low	High	None
Residual water in camber	Low	Low	High	High	Low	Low

Less water molecule formation
due to oxygen-based reaction

4. PO-ALDの特長（システムの開発留意点）

1.POの安全利用

- ・安全な圧力範囲（<10kPa）での運用、POGへの反応性ガス（プリカーサーガス）逆流防止

2.ALDプロセス1サイクルごとのPOおよびプリカーサー供給量の高精度制御

- ・供給量再現性±3%以下による高精度GPC値再現

3.POおよびプリカーサーガスともに使用量低減（プロセスガスコストの低減）

- ・ほとんどのプリカーサーで、POガスコストとプリカーサーのプロセスガスコストが同じオーダー
- ・プリカーサーガスについては利用効率10%以上になるよう使用量低減

4.プロセス時間の短縮（成膜速度の増大）

- ・ガス供給時間および排気時間の短縮

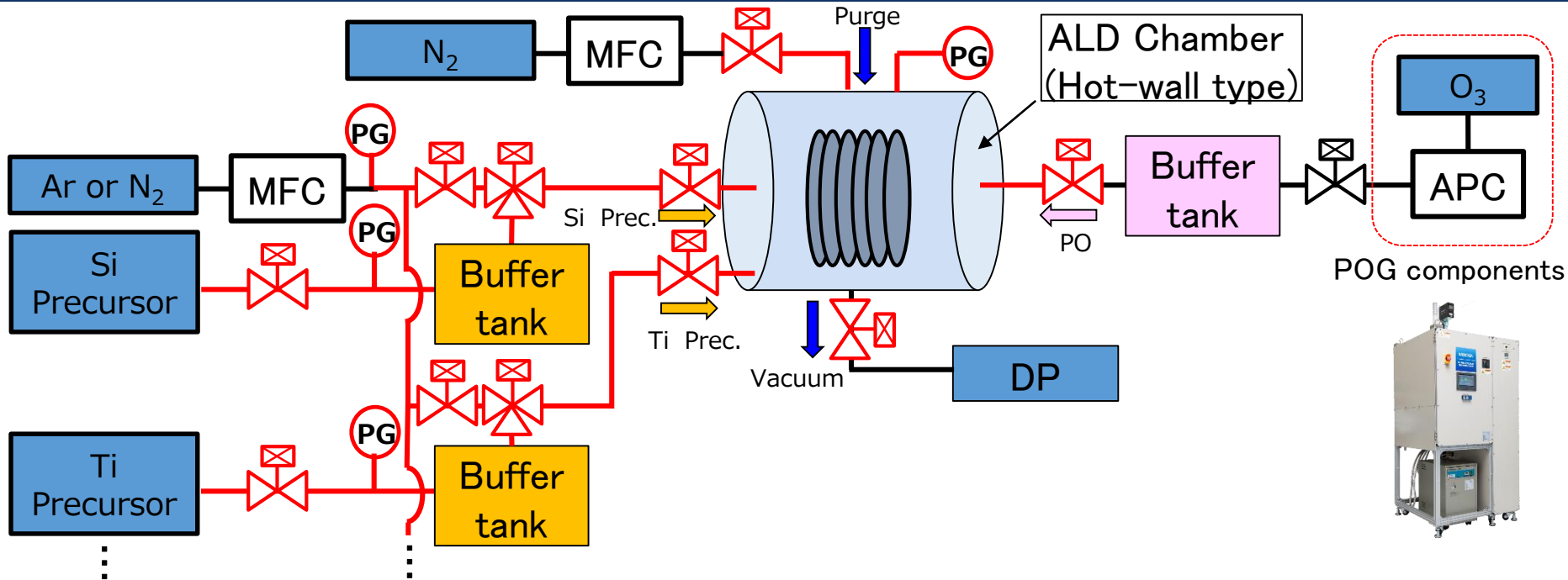
※現在のALD1のサイクル時間 80-150秒程度（Siウエハ25枚両面処理の炉容積にて）

バッチ炉内の大きな容積空間にガス供給が必要なため、3.のガス使用量抑制と

4.ガス供給時間短縮はトレードオフの傾向

低温成膜分野では、半導体分野に比べて成膜コスト低減のニーズが高く3.と4.が重要な開発要素

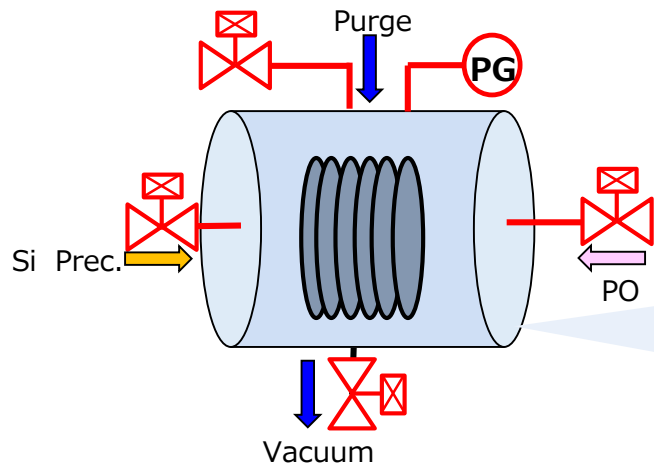
4. PO-ALDの特長（プロセス配管構成）



オゾンガスおよびプリカーサーガスの短時間・安定量供給のための構造特徴

1. オゾン（PO）ラインおよび各種プリカーサーラインにバッファタンク搭載
2. プリカーサーバッファタンク内ではArまたはN₂にて、プリカーサーを供給前希釈

4. PO-ALDの特長 (ALDプロセスフロー)



今回の検証炉容積：約65L
※8インチウエハ25枚収容可

ORTHURUS® PO-ALDプロセス (SiO₂成膜) の一例
***サイクル時間はプロセス最適化により改善の余地あり**

	POガス (封止)	ガス排気 (サイクルパージ有)	希釈原料ガス (封止)	ガス排気 (サイクルパージ有)	サイクル時間
プロセス時間	14 sec	25.5 sec	17.5 sec	25.5 sec	82.5 sec
ALD炉圧力	40 Pa	<3 Pa	10 Pa	<3 Pa	-

5. PO-ALDの実施例

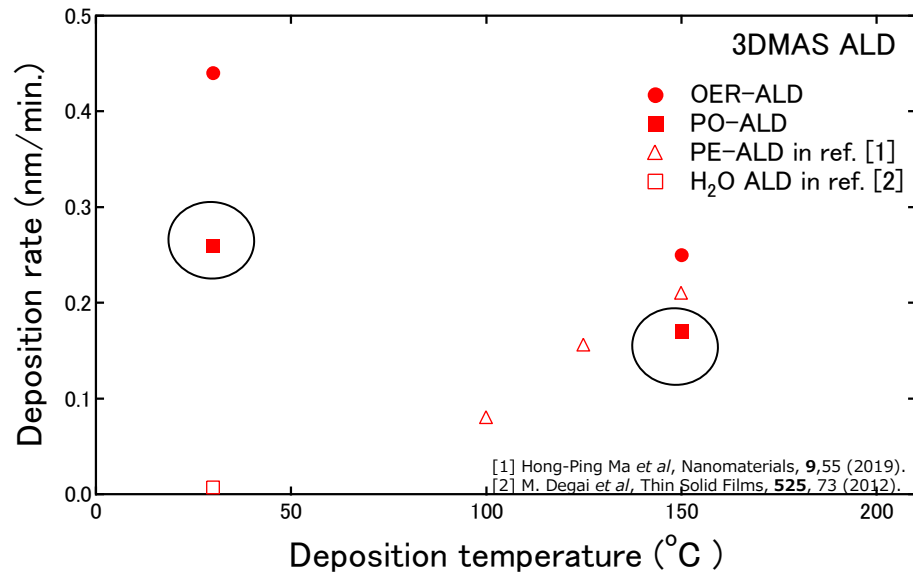
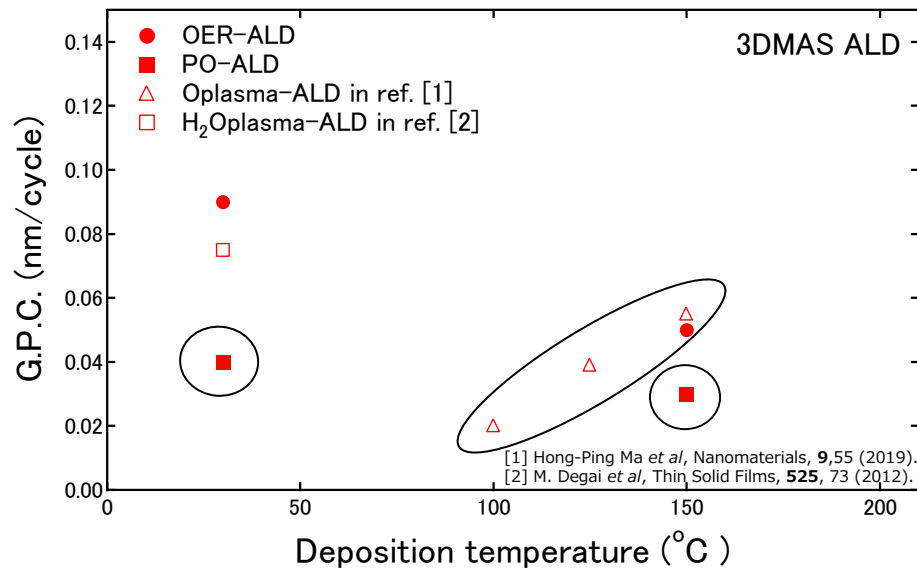
PO-ALDバッチ炉成膜実績膜種と使用プリカーサー

膜種	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
基板種・基板サイズ	Si (100) ・ 8 インチ	Si (100) ・ 8 インチ	Si (100) ・ 8 インチ
基板枚数	25枚	25枚	25枚
基板温度(℃)	20~120	20~120	60~120
プリカーサー	DMAI ((CH ₃) ₂ (OC ₃ H ₇)Al)	ORTHRUS®	TDMAT (((N(CH ₃) ₂) ₄)Ti)
プリカーサー制御温度 (℃)	55~65	50~60	65~75
参考：枚葉炉での 比較検証プリカーサー	TMA ((CH ₃) ₃ Al)	3 DMAS ((N(CH ₃) ₂) ₃ HSi)	—
G.P.C.(nm/cycle)	0.138~0.096	0.246~0.284	0.151~0.117
膜厚均一度 (面内・ウエハ間)	<±2%・<±2%	<±2%・<±2%	<±2%・<±2%

本日は半導体を始め幅広い用途で用いられるSiO₂膜を中心に紹介します

予備検証：3DMASを用いたALD SiO₂膜のGPCと成膜レート

枚葉処理炉にて成膜したSiO₂膜の他ALDとの比較検証



- ・PO-ALDにおいて30℃-150℃の温度範囲で成膜可能。GPCは0.04~0.025nm/cycle
- ・150℃成膜比較ではPO-ALDのGPCがOプラズマALDの約半分程度

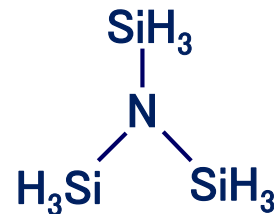
GPC向上のため、プリカーサー変更を検討

SiO₂成膜用プリカーサーORTHURUS®

ORTHURUS®の特長

- ・ORTHURUS®はAir Liquid社の登録商標
- ・分子構造は非公開だが以下を満たす
 - ・1分子につきSiを3つ含有
 - ・アミノ基（-NR₂）含有
 - ・構成元素種はSi/C/H/Nのみ

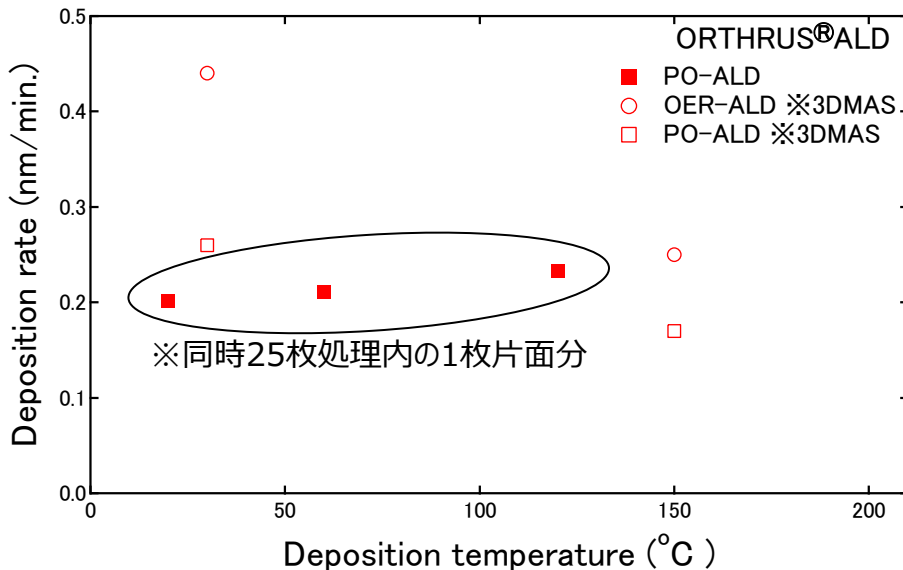
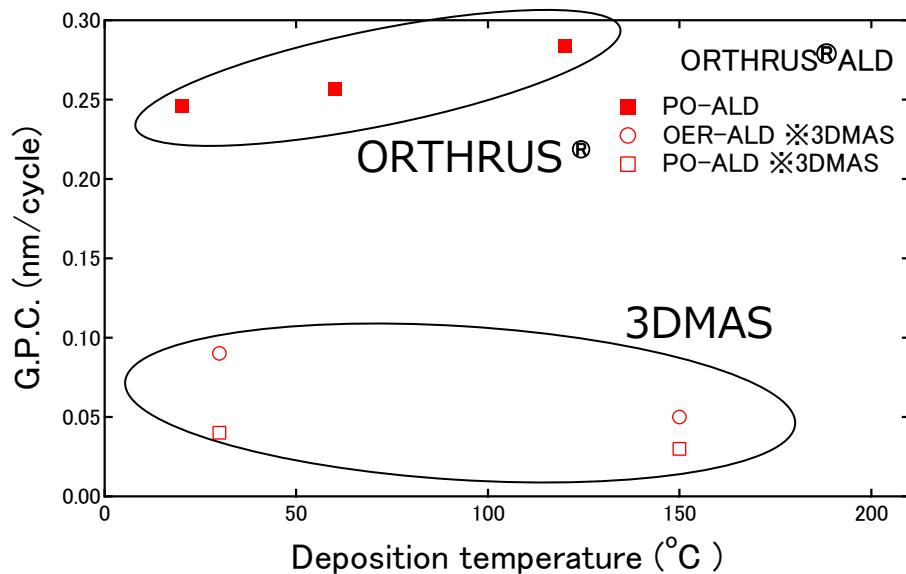
参考：類似分子構造（TSA）



ORTHURUS®選定理由

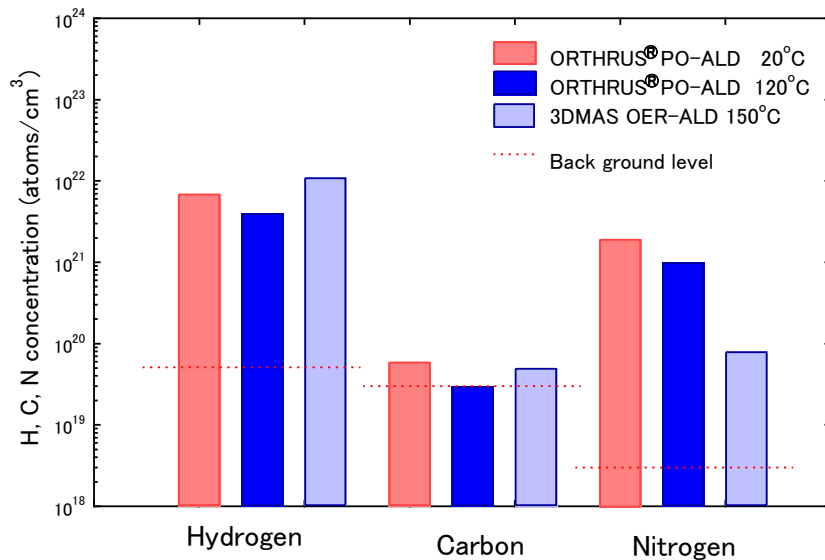
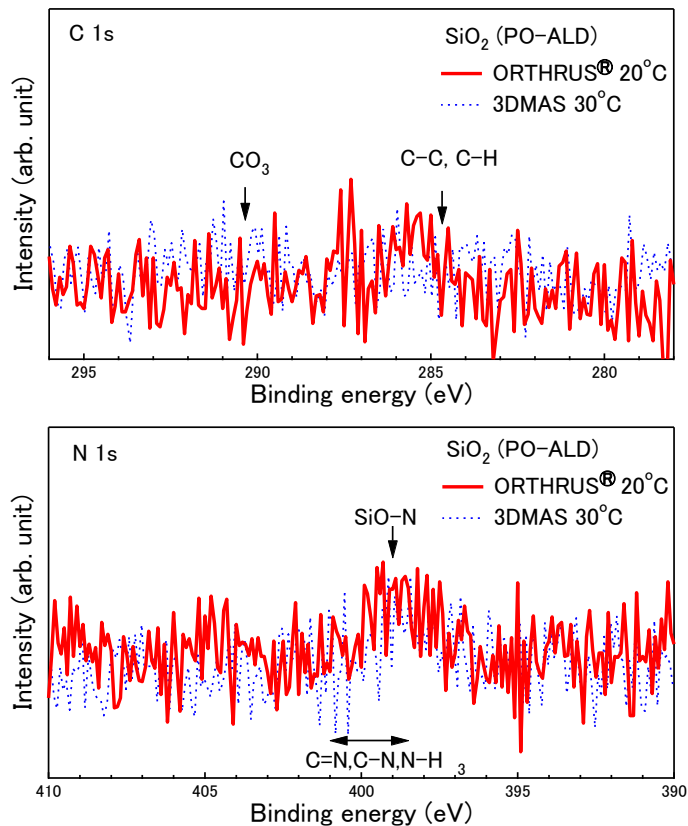
- ・1分子Si分子含有によるSi元素有効利用を期待
- ・供給量制御方式と適合(蒸気圧制御の温度範囲：50-60℃)
→プリカーサー容器温度をヒーターにより制御可能

ORTHRUS[®] SiO₂膜のGPCと成膜レート



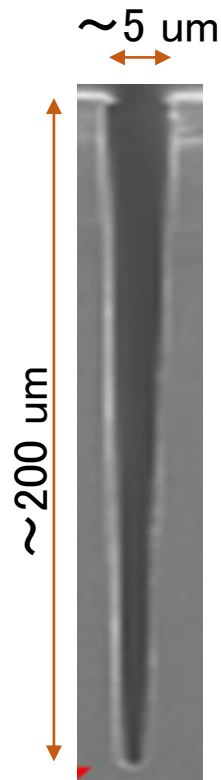
- GPCが3DMAS OER-ALD3倍以上増加
 - 成膜速度は25枚同時成膜処理にも関わらず、3DMAS OER-ALDの1枚成膜処理と同等
- ⇒ ORTHRUS[®]を用いたPO-ALDにより低温で生産性の高い成膜が可能

ORTHRUS® SiO₂膜の膜中不純物量評価



- ・XPS測定ではCとNの含有量が検出限界以下
- ・SIMSによる測定ではHとC残留量が、
3DMAS OER-ALD SiO₂膜と同等レベル

ORTHRUS[®] SiO₂膜のトレンチ溝被覆率



	表面	底面
60℃ 400cycle アスペクト比40 0.44	98nm 2110310-96 3.0kV x100k SE Photo. 4-1-SE 材料名 P ALD63 60℃ Si 膜トレンチ 二次電子像	43nm 2110311-14 3.0kV x100k SE Photo. 4-5-SE 材料名 P ALD63 60℃ Si 膜トレンチ 二次電子像
120℃ 385cycle アスペクト比40 0.90	88nm S4800 5.0kV 9.4mm x200k SE(U)	79nm S4800 3.0kV 8.6mm x200k SE(U)

ORTHRUS® SiO₂膜の膜質一覧表

3DMAS SiO₂膜との比較

	成膜方法	ORTHRUS® PO		3DMAS OER		備考(熱酸化SiO ₂)
	成膜温度[℃]	55	133	30	150	
1	膜組成比 O/Si	2.1	2.1	2.1	2.1	~2.1
2	不純物量H (atom/cm ³)	7.0×10 ²¹	4.0×10 ²¹	-	1.2×10 ²²	~5×10 ¹⁹
	不純物量C (atom/cm ³)	6.0×10 ¹⁹	3.0×10 ¹⁹	-	5.0×10 ¹⁹	~3×10 ¹⁹
	不純物量N (atom/cm ³)	1.8×10 ²¹	1.0×10 ²¹	-	8.0×10 ¹⁹	~3×10 ¹⁸
3	密度 (g/cm ³)	2.16	2.20	2.10	2.12	~2.2
4	屈折率 n @633nm	1.49	1.47	1.46	1.46	~1.47
	消衰係数 k@633nm	検出下限 (10 ⁻³) 以下				<10 ⁻³
5	漏れ電流密度@4MV/cm (A/cm ²)	1.7×10 ⁻⁷	1.5×10 ⁻⁷	3.1×10 ⁻⁷	4.0×10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷
	絶縁破壊強度 (MV/cm)	12.1	12.2	11.6	12.4	>15
6	比誘電率	4.0	4.1	4.2	4.6	~3.9

ORTHRUS®使用により、3DMAS使用時と同等レベルの膜質でGPC向上が可能

6.オゾナイザーオゾン（低濃度オゾン）との比較

ピュアオゾンガス利用メリット（オゾン濃度による膜質観点）

PO-ADLにPOをオゾナイザーオゾンガス（濃度15.2 vol.%以下）に置換した場合の比較例

1. ORTHRUS[®] SiO₂膜のGPC・膜厚分布

膜質項目	オゾン濃度 vol. %		POに対する変化量
	>95.0 (PO)	15.2	
GPC (nm/cycle)	0.219	0.131	～40%低下
膜厚均一度	<±1.1%	<±9.1%	ばらつき±8.0%上昇

成膜温度133℃
25枚バッチ処理内代表3枚から算出

2.TMA Al₂O₃膜のトレンチ被覆率

膜質項目	オゾン濃度 vol. %		POに対する変化量
	>95.0 (PO)	7.0	
トレンチ上部膜厚 (nm)	121	93	-
トレンチ下部膜厚 (nm)	51	21	-
被覆率（膜厚比）	0.42※	0.22	0.20低下

※使用ブリーカーをDMAI変更により0.8以上到達可能



成膜温度30℃
トレンチアスペクト比1：40
(幅5um, 深さ200um)

低濃度オゾンガスでの膜質低下要因の一つとして、気相輸送中のオゾン失活反応による拡散不足の可能性が考えられる

ピュアオゾンガス利用メリット（オゾン濃度によるガスコスト観点）

オゾンガスの蓄積有無によりオゾナイザー稼働のための酸素ガス使用量に差が発生

PO-ALD …蓄積供給方式、**オゾン液体蓄積時のみオゾナイザー稼働**
オゾナイザーオゾン-ALD …ガス流路変更により供給、**常時オゾナイザー稼働**

酸素ガス使用量例 ORTHRUS® SiO₂膜 100nmの場合 ※前項と同じ成膜温度133℃で25枚バッチ処理条件での比較

評価項目	オゾン濃度 vol. %		POに対する変化量
	>95.0 (PO)	15.2	
GPC (nm/cycle)	0.219	0.131	-
必要サイクル数	457	763	-
1サイクル時間 (秒)	93	93	-
プロセス時間 (分)	708	1183	-
オゾナイザー稼働時間 (分)	283	1183	-
酸素ガス使用量 (ℓ)	235	1183	5.0倍増大

- ・成膜種の違い（使用プリカーサーの違い）により、酸素ガス必要量差が変動
- ・例えばガスパージにより時間を要するTiO₂成膜（使用プリカーサーTDMAT）では酸素ガス必要量差が9倍程度に拡大

7.まとめ

- ピュアオゾン生成装置およびピュアオゾンを用いたALDの紹介
 - ・ SEMI規格に準拠したピュアオゾン生成技術と安全利用技術取得
 - ・ 100%に近い濃度と半導体プロセス適合した高純度ガス生成方式
 - ・ ピュアオゾンの長寿命と高い反応性を考慮した低温バッチALD
- ピュアオゾンの特性を考慮したALDシステム構成
- 150℃以下での高品質SiO₂事例
- ピュアオゾンを用いることによる膜質向上・ガスコストメリット

本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において実施されました



MEIDEN

Quality connecting the next