

2022/12/22 14:10~14:40

## 酸化源として酸素プラズマまたは水に対する 高純度オゾンALDの特徴

明電ナノプロセス・イノベーション  
亀田直人

E-mail: [kameda-n@npi.meidensha.co.jp](mailto:kameda-n@npi.meidensha.co.jp)

# 発表内容

---

1. ピュアオゾンガスと生成装置特徴
2. これまでのピュアオゾンALD（PO-ALD）プロセス
3. 今回の報告内容：ALDの酸化種比較
4. 結果
5. まとめ

# Company profile



開発工場@千葉

社名	明電ナノプロセス・イノベーション
設立年月日	2020.4.1
代表取締役	高田 壽士（たかだ ひさし）
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 TEL: +81-43-258-1633
資本金	4億円 (明電舎100%出資)
従業員	23人
事業内容	ピュアオゾンジェネレータ（POG）および表面改質・成膜装置の開発・設計・製造・販売

# 1.ピュアオゾンガスと生成装置特徴

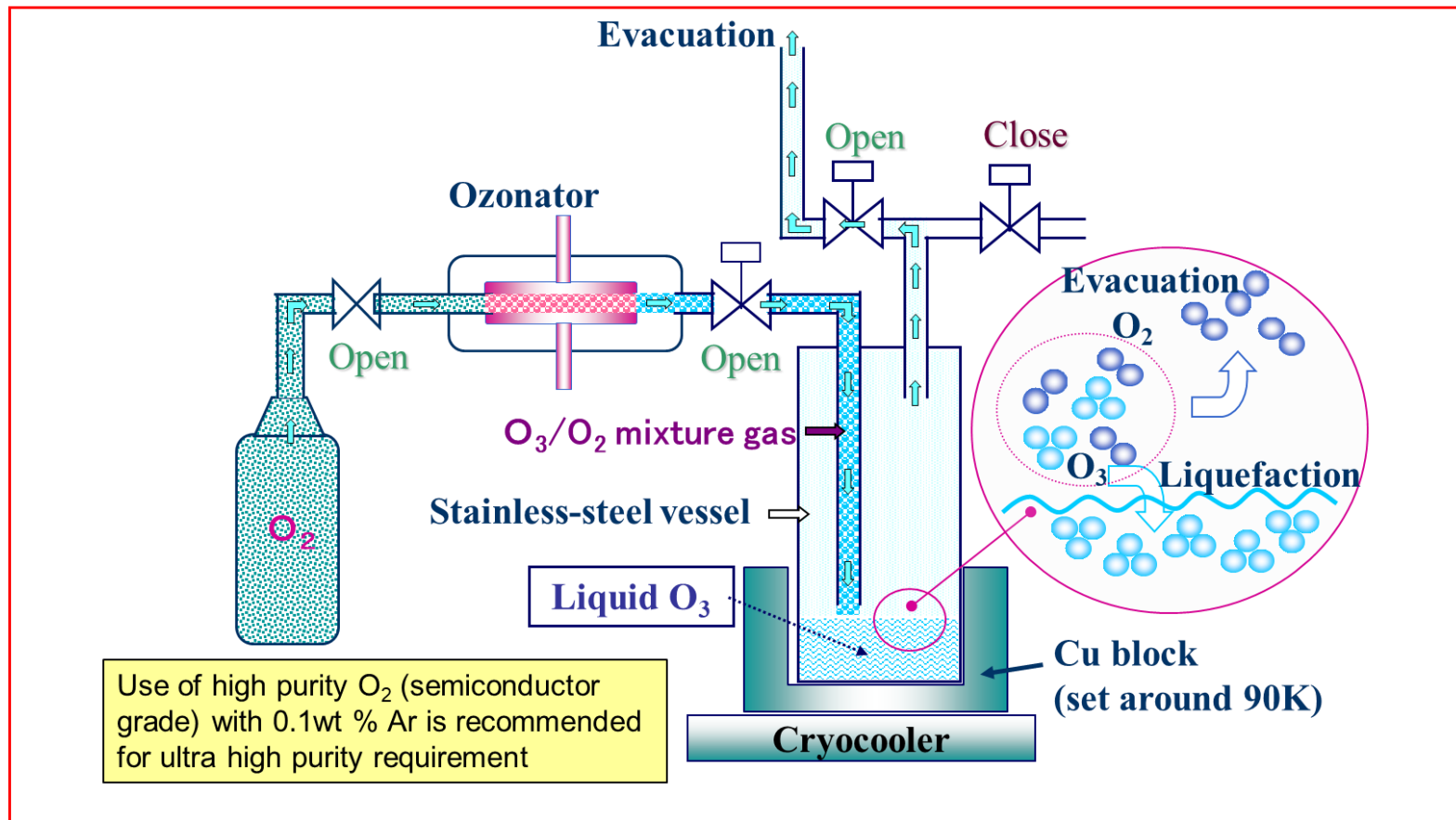
# 1.ピュアオゾンガスの特長（システム機能・顧客メリット）

大学・研究機関  
向けPOG

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 <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> <1ppm, NO <sub>2</sub> < 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

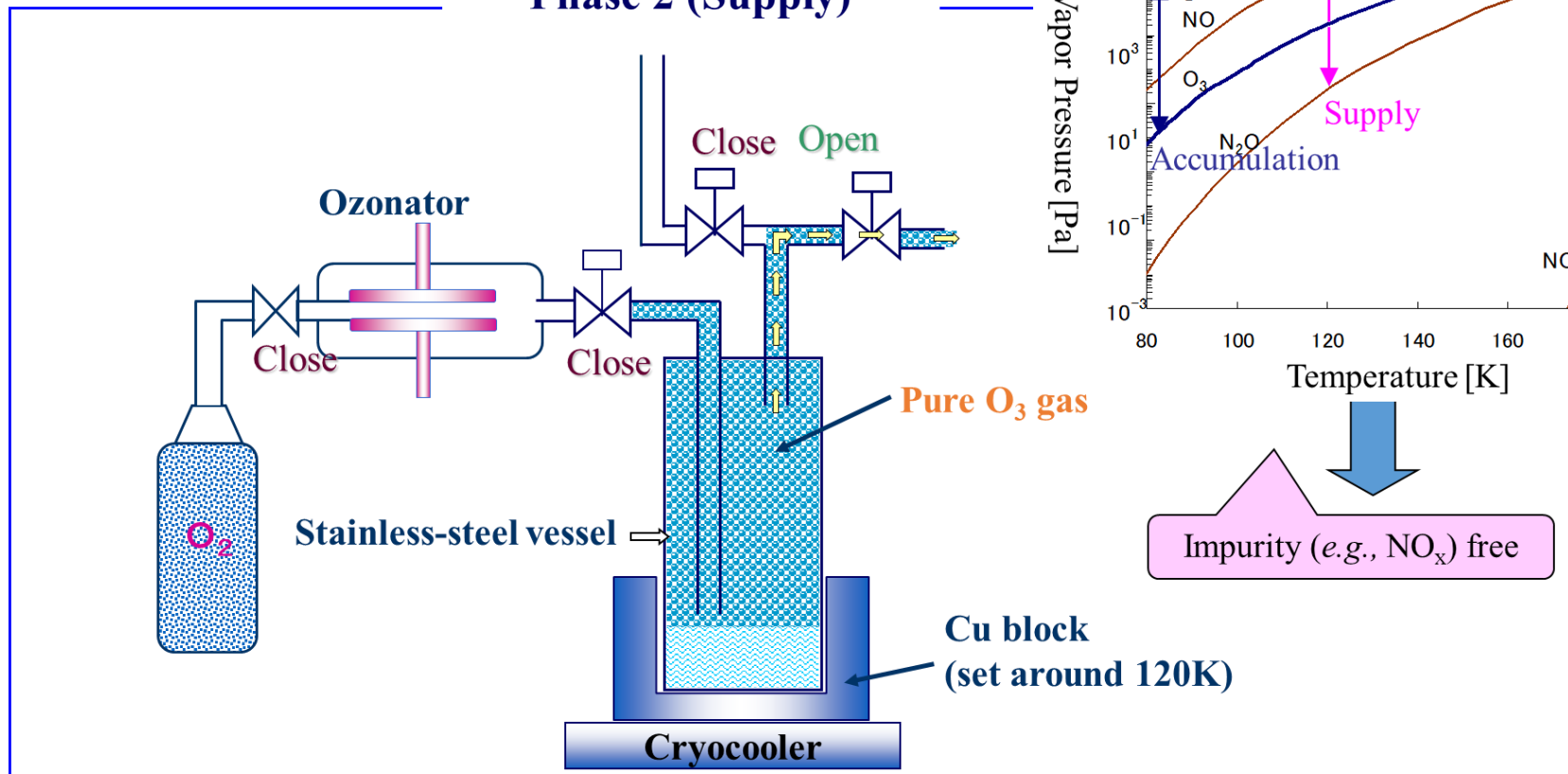


# 1. ピュアオゾンガスの生成方法1



# 1. ピュアオゾンガスの生成方法2

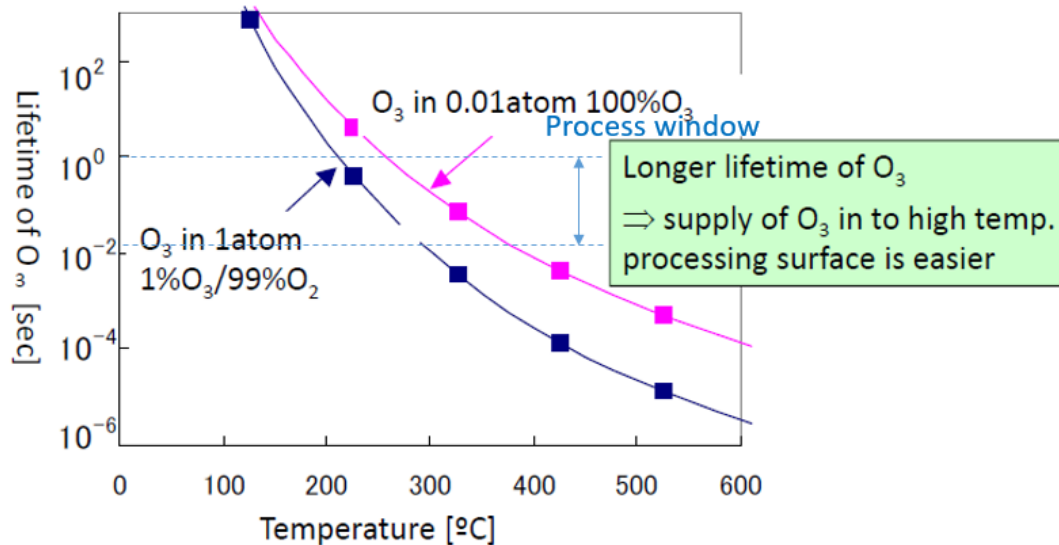
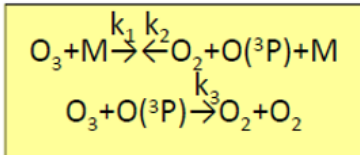
## Phase 2 (Supply)



# 1.気相中のピュアオゾン分子寿命

## lifetime of ozone

Lifetime of O<sub>3</sub> in 1,000Pa ozone environment



ピュアオゾンガスは350°C以下のALDで利用可能



# 1.PO-ALDプロセス特徴

## ■ 酸化種別の比較によるPO-ALDの特長

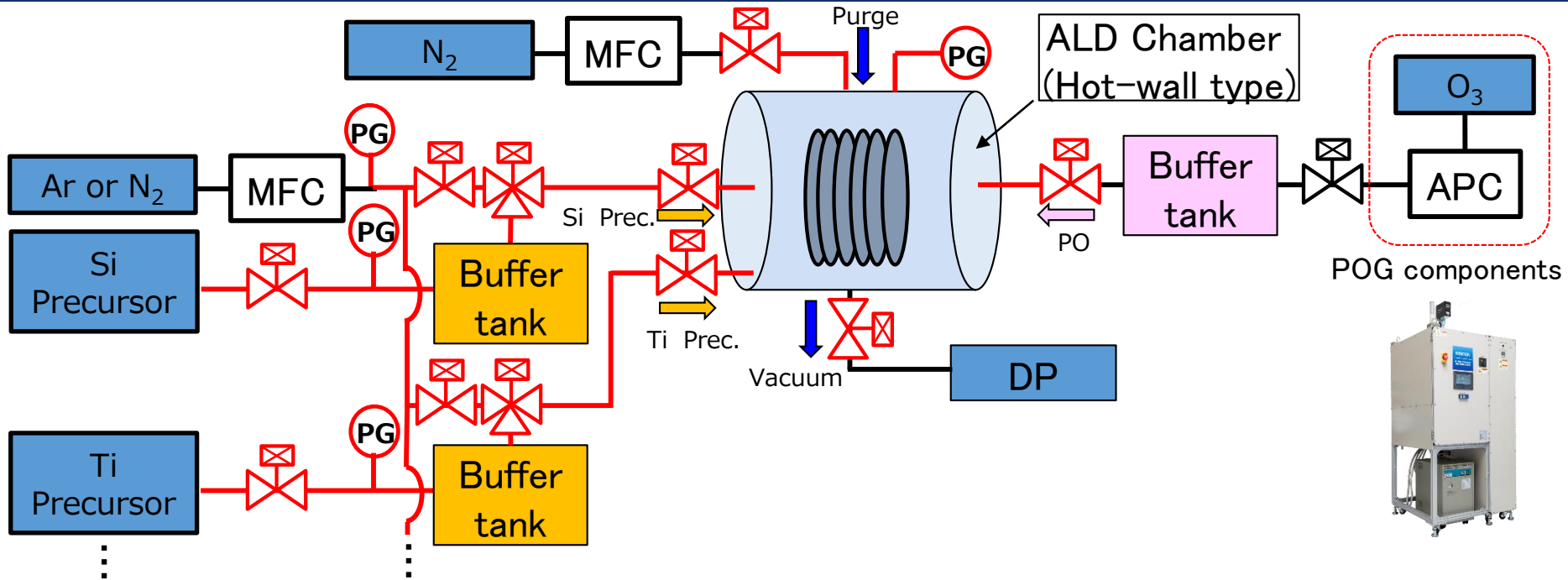
1. 高酸化力（低温成膜可） 2. 長寿命（バッチ処理可） 3. 高純度ガス 4. プラズマレス

Item/oxidation source	PO (ピュアオゾン)	H <sub>2</sub> O	O plasma	Conventional Ozone
Min. Depo. Temp.	1 R.T	150℃	50℃	150℃
Sample Productivity	2 Batch	Batch	Single wafer	Batch
Depo. Area	Both sides	Both sides	One side	Both sides
Metal contamination	3 None	None	High	High
Plasma damage	4 None	None	High	None
Residual water in camber	Low	High	Low	Low

---

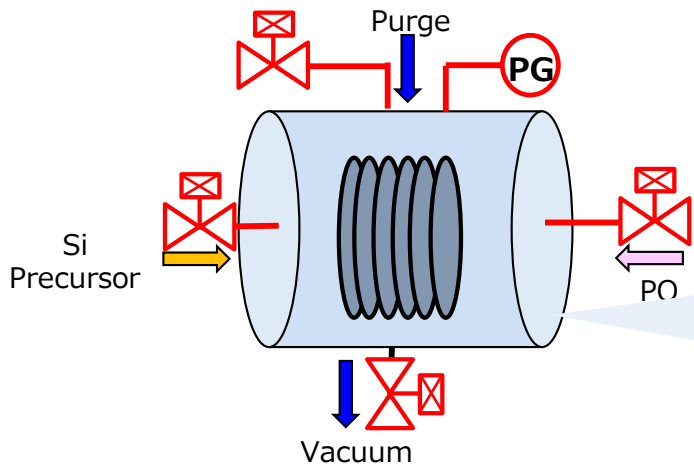
## 2.これまでのピュアオゾンALD (PO-ALD) プロセス

## 2. これまでのPO-ALDプロセス (バッチ式低温ALD)



- 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 $N_2$ にて、プリカーサーを供給前希釈

## 2. バッチ式PO-ALDプロセスレシピの一例



ORTHURUS はAir Liquid社の登録商標  
**ORTHURUS® PO-ALDプロセス (SiO<sub>2</sub>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

今回の検証炉容積：約65L  
 ※8インチウエハ25枚収容可

		ガス排気 (サイクルパーズ有)	希釈原料ガス (封止)	ガス排気 (サイクルパーズ有)	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	-

## 2. PO-ALDバッチ炉成膜の膜種実績

膜種	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )Al)	ORTHRUS <sup>®</sup> <small>ORTHRUS はAir Liquid社の登録商標</small>	TDMAT (((N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )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 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al)	3 DMAS ((N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> HSi)	-
G.P.C.(nm/cycle )	0.138~0.096	0.246~0.284	0.123~0.091
膜厚均一度 (面内・ウエ八間) ※エッジ部除く	<±2%	<±2%	<±2%

その他、HfO<sub>2</sub> (TDMAH) での膜質の一部実績有

## 2. これまでのPO-ALD膜質傾向

PO-ALDとの150 °C未満での膜質比較の見解※カッコ内は150°C以上の比較

Deposited film	Properties	PO-ALD	PE-ALD (Oプラズマ)	H <sub>2</sub> O-ALD	Note
SiO <sub>2</sub>	GPC	○	△	-	・H <sub>2</sub> O ALDではSiO <sub>2</sub> は、成膜困難なためバッチ処理にはPO-ALDが必要
	Optical, electrical	○	○	-	
	Impurity	○	○	-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GPC	○	○	△ (○)	・150°C以下ではH <sub>2</sub> O ALDの膜質が良くないため、この温度域でのバッチ処理にはPO-ALDが必要
	Optical, electrical	○	○	△ (○)	
	Impurity	○	○	△ (○)	
TiO <sub>2</sub>	GPC	○	○	○	-
	Optical	○	○	○	
	impurity	○	○	○	

- ・PO-ALDの膜質は、概ねO Plasma -ALDと同程度だが、PO-ALDはバッチ処理可能な点で生産性に優れる
- ・プリカーサーの種類により2段階酸化 (H<sub>2</sub>O+ O plasma or ozone)が必要なプリカーサーでのバッチ処理にはH<sub>2</sub>O- and PO-ALDのハイブリッドALDシステムが必要。

---

## 3. 今回の報告内容 : ALDの酸化種比較

# 3.実施の内容および背景

## ■ 内容

- ・同一ALD炉での酸化種違いの $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ 膜質を比較
- ・基板温度 $300^\circ\text{C}$ 以下で成膜
- ・膜質として被覆率と膜応力と誘電率を中心に報告

## ■ 背景

- ・これまで同一ALD炉で酸化種違いの膜質比較報告がなく、比較は文献値を引用
- ・これまでのPO-ALDの成膜温度は最大 $150^\circ\text{C}$
- ・ALDでの被覆性は、低温での例や温度依存性による報告例が少ないため
- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比誘電率はhigh-Kとして、成膜温度帯 $200^\circ\text{C}$ 以上で注目膜質のため
- ・膜応力は剥離をなくすため注目度が高いが報告例が少ないため



# 3.装置と使用範囲

## ■ ALD装置

- 装置型式 : AD-100LP (サムコ)
- 保有機関 : (国研) 産業技術総合研究所 ナノプロセス施設
- 処理方式・基板サイズ : 枚葉式 4インチ以下
- 温度範囲 : 50-300℃
- ロードロック : 有
- プラズマ出力 : 誘導結合式ICPプラズマ 100W (13.56Hz)
- 酸化源 : 1. O<sub>2</sub>プラズマ (ダイレクト型/リモート型) DPE-ALD/RPE-ALD  
2. 水 H<sub>2</sub>O-ALD  
3. ピュアオゾン PO-ALD
- プリカーサー : BDEAS (SiO<sub>2</sub>膜用)、TMA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜用)

## ■ 高純度オゾン発生装置

- 装置名 : ピュアオゾンジェネレーター MPOG-RDS01C (明電舎)
- 保有機関 : (国研) 産業技術総合研究所 ナノプロセス施設
- オゾン蓄積量 : 8000 cc以下 ※ALD1サイクルで6~7cc使用
- 供給圧力 : 4000 Pa

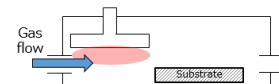
POGの概算位置



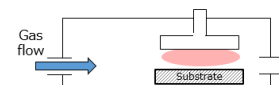
ALD装置外観

ALD装置写真引用URL  
<https://www.tia-kyoyo.jp/object.php?f=1&code=198>

RPE(Remote Plasma Enhanced)-ALD



DPE(Direct Plasma Enhanced)-ALD



# 3.ALDレシピ

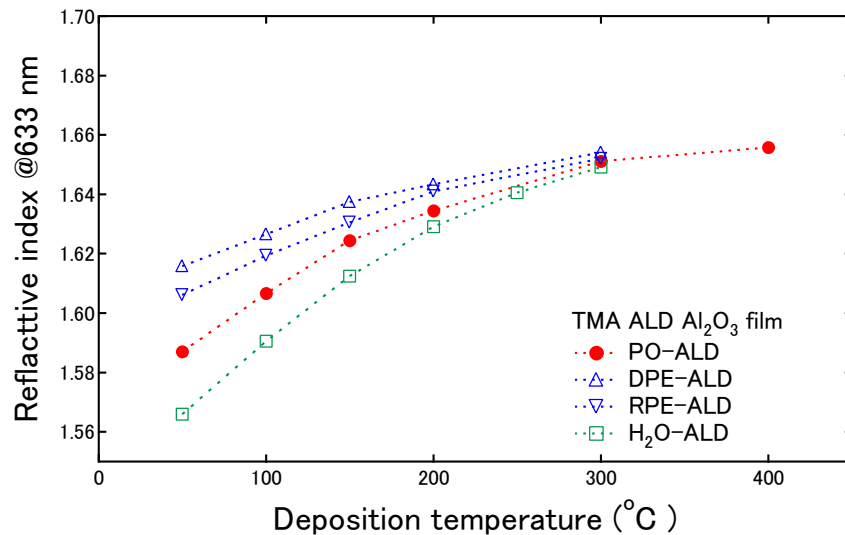
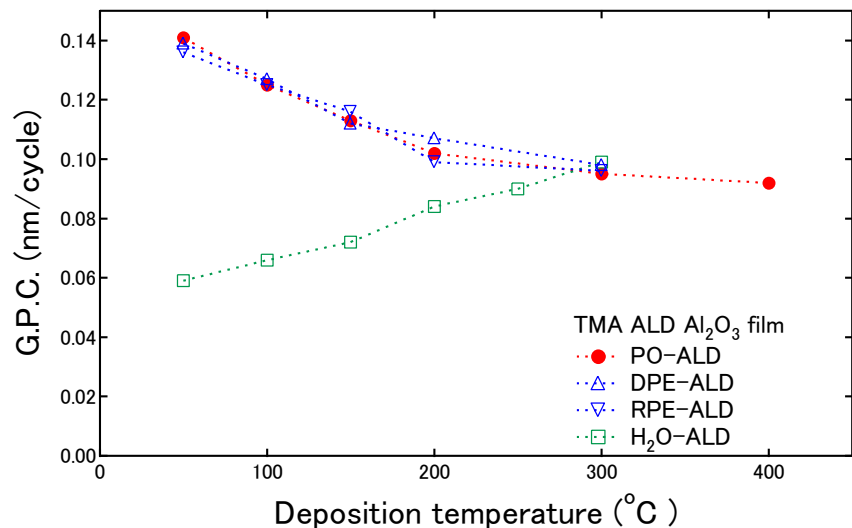
酸化種		パーズ	プリカーサー供給	パーズ	酸化ガス供給	サイクル時間
PO	プロセス時間	10 sec	20 msec. (0.1 sec.)	3.3 sec.	6 sec. (2 sec.)	19.4 sec.
	ALD炉圧力	10 Pa	<5 Pa	10Pa	100Pa	-
DPE,RPE	プロセス時間	3 sec	20 msec. (1 sec.)	3 sec.	3 sec.	10 sec.
	ALD炉圧力	10 Pa	<5 Pa	10Pa	11Pa	-
H <sub>2</sub> O	プロセス時間	7 sec	20 msec. (1 sec.)	3 sec.	3 sec. (20 msec.)	14 sec.
	ALD炉圧力	10 Pa	<5 Pa	10Pa	5Pa	-

- すべての酸化種のレシピは産総研で運用されているものを使用
- プリカーサー供給条件は、酸化種間で統一
- POの酸化ガス供給時間は、ガス源の一次側圧力と圧損のため調整
- RPE-ALDとDPE-ALDは同一レシピでプラズマ発生源の位置のみ変更

---

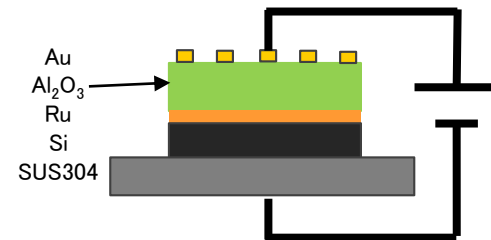
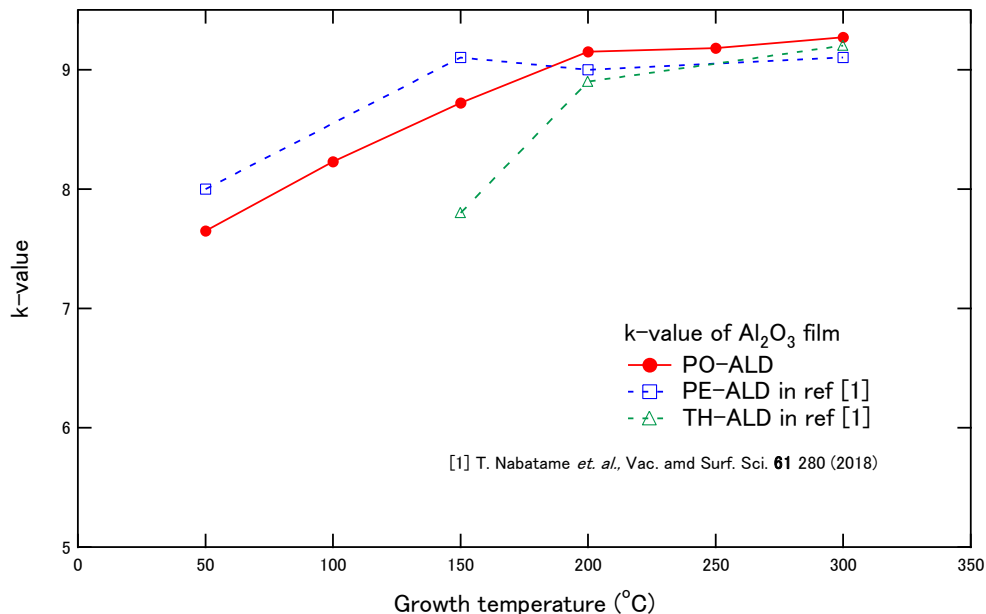
## 4.結果

## 4. GPCおよび屈折率 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



- PO-ALDのGPCはRPE-ALD、DPE-ALDと同程度。温度上昇に伴いGPC減少（プリカーサー吸着量減少のため）
- PO-ALDの屈折率はDPE-ALDよりも100°Cで0.02程度小さく、H<sub>2</sub>O-ALDよりも0.01程度大きい
- GPCおよび屈折率とも300°Cでは、酸化種による違いが小さくなる

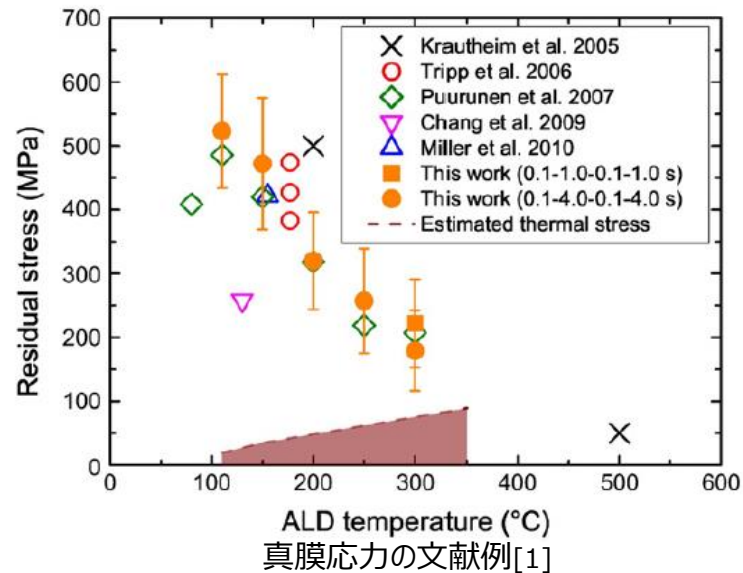
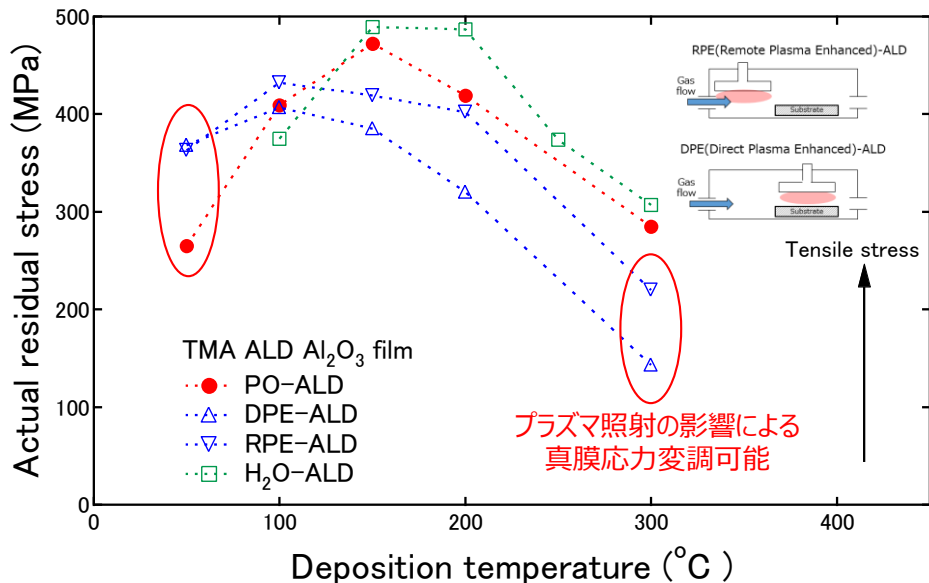
## 4. 比誘電率 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



MIMキャパシタ-C-V測定による電氣的膜厚と  
分光エリプソメータ測定による光学膜厚から算出

- Ru蒸着Si基板での評価により、Si熱酸化膜無での $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単層膜として電氣的膜厚を算出
- PO-ALDは他の酸化種に比べて高い比誘電率。200°C以上で9.1程度
- PO-ALDの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜はhigh-k膜用として適用できる可能性が高い、また200°C以上でもバッチ処理が可能

# 4. 真膜応力( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



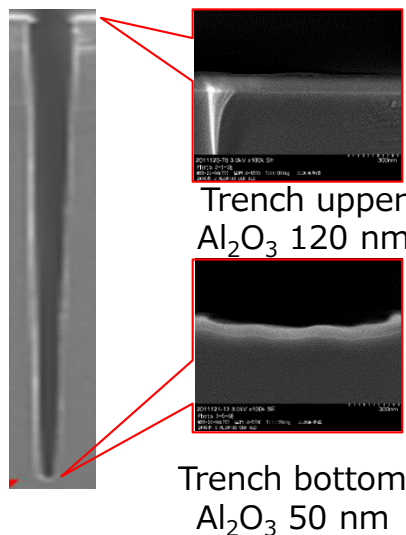
[1] O.M.E.Ylivaara et al, Thin Solid Films, **552**,124-135 (2014)

- 100-200 $^{\circ}\text{C}$ の間にて、すべての酸化種で真膜応力が最大となる
- 50 $^{\circ}\text{C}$ ではPO-ALDが最も小さな値をとる
- 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上ではプラズマALDの真膜応力がPO-ALDよりも小さい、プラズマ照射を基板が受けることによる変調の可能性  
DPE-ALDで最も小さな値をとる

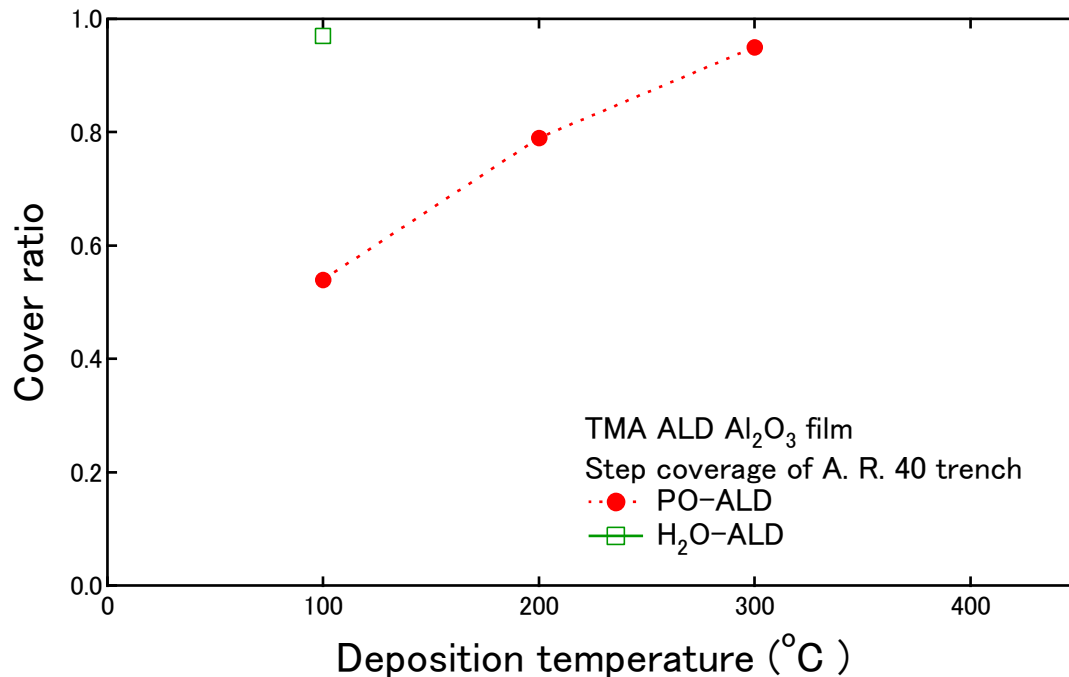
# 4. トレンチ被覆率 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

トレンチアスペクト比1 : 40の被覆率  
(幅5 $\mu\text{m}$ , 深さ200 $\mu\text{m}$ )

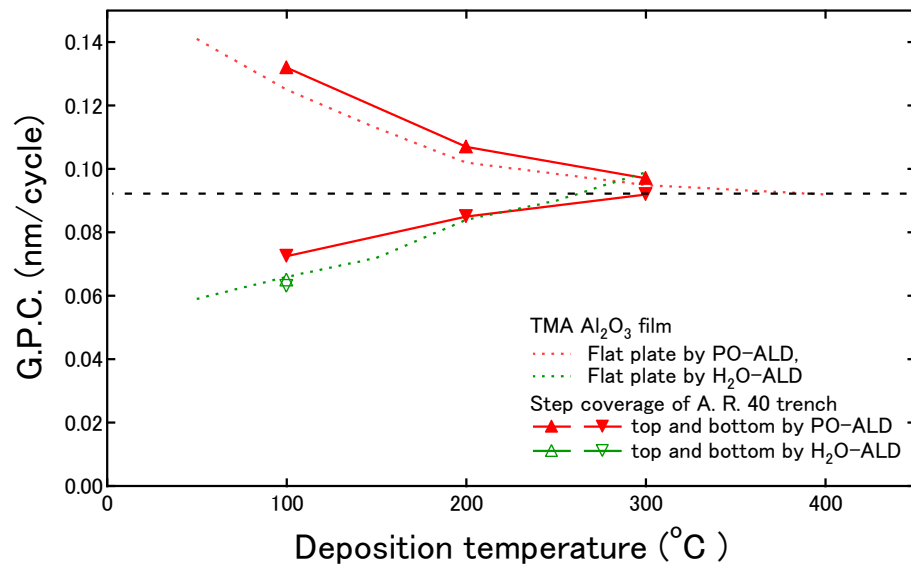
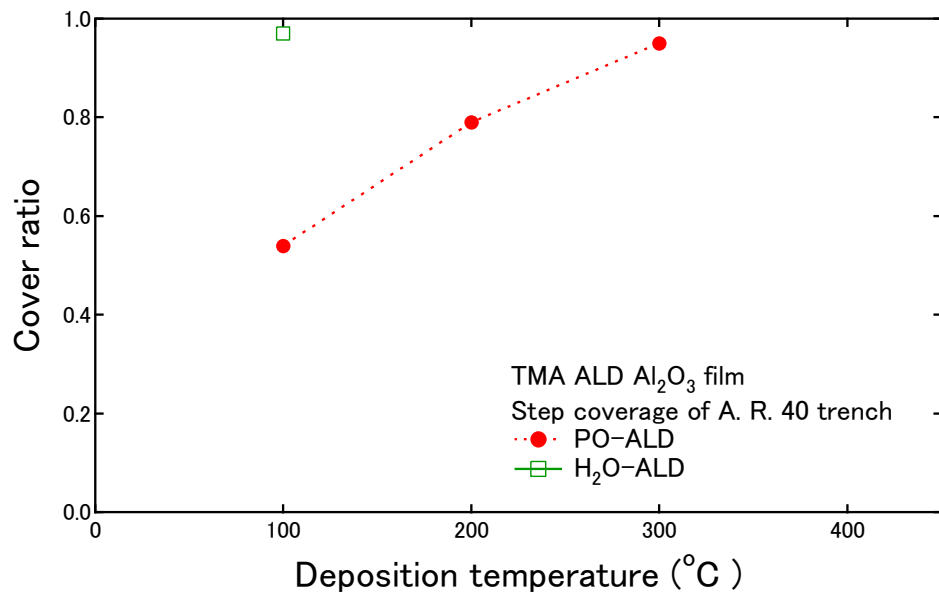
被覆率は、トレンチ上部と下部の膜厚比



測定例



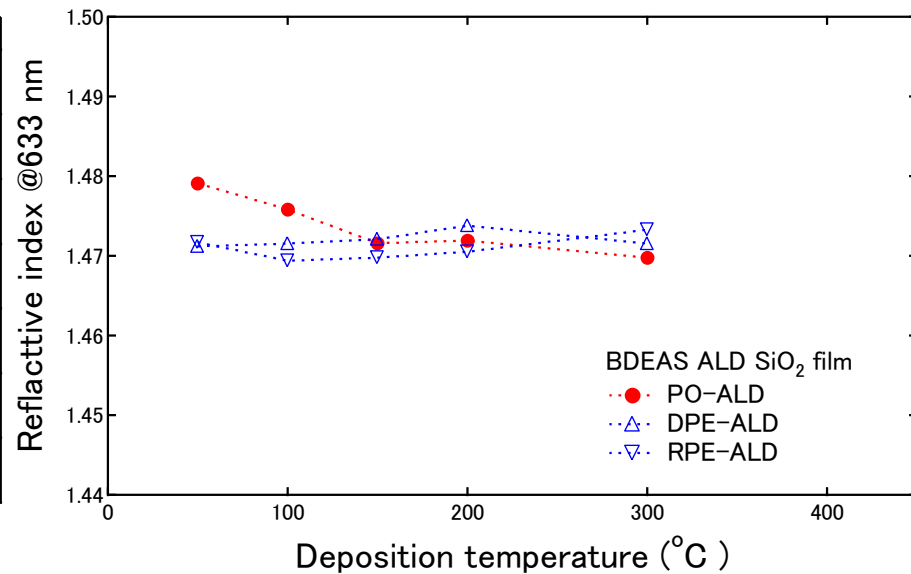
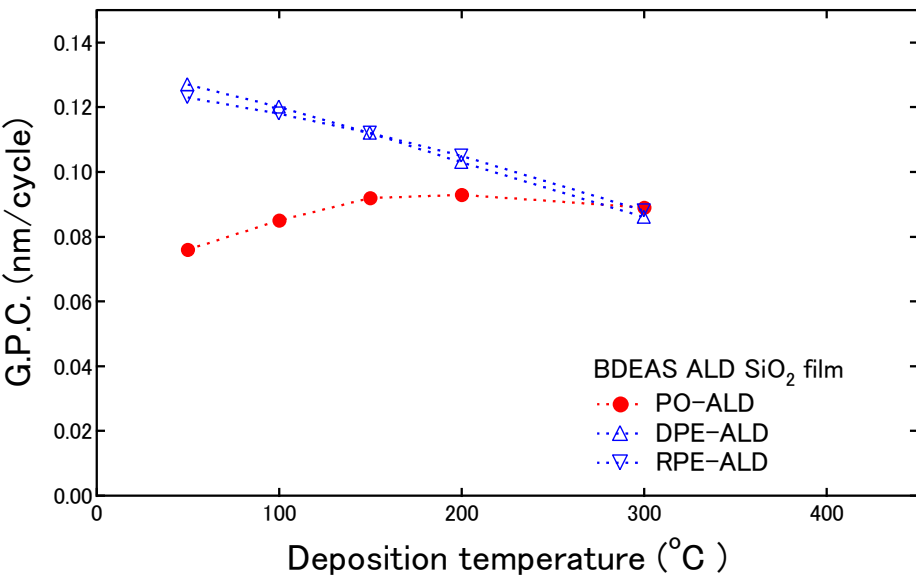
## 4. トレンチ被覆性 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )のつづき (GPCと比較)



- PO-ALDは温度上昇に伴い被覆率が上昇。プリカーサーの吸着量がトレンチ内での均一化による影響のため
- H<sub>2</sub>O-ALDは100°Cで良好な被覆性。GPCの温度依存性により100°CではH<sub>2</sub>Oの反応度合いでGPCが決まるため
- RPE-ALDの被覆率は、PO-ALDと同様の傾向。
- 低温PO-ALDの被覆率は、プリカーサー導入時間や酸化時間の変更により改善できる可能性有



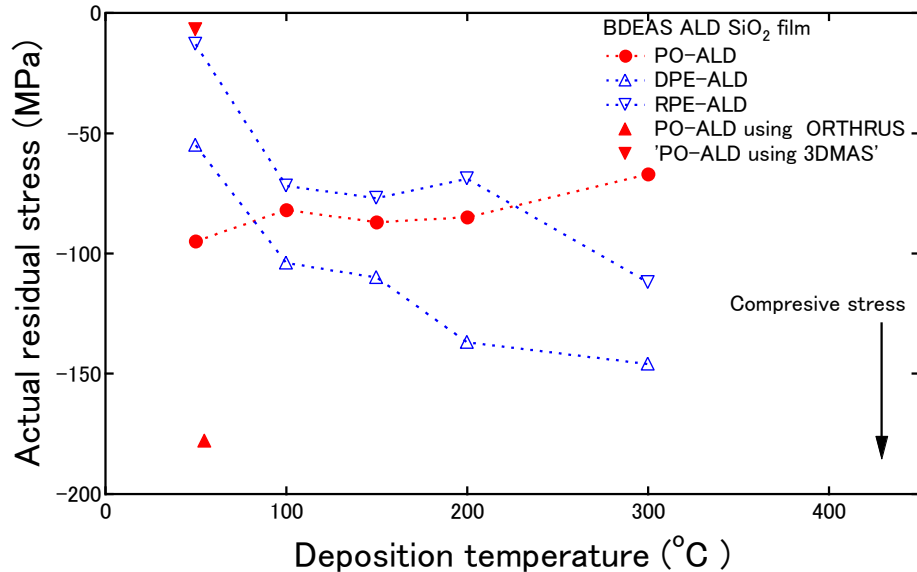
## 4. GPCおよび屈折率 (SiO<sub>2</sub>)



- GPCの温度依存性がPO-ALDとOプラズマALDで異なる
  - 屈折率は、PO-ALDとOプラズマALDでほぼ同等
  - 被覆性については、GPC温度依存性の傾向から、PO-ALDが低温で良好な被覆率が得られると予想される
- 参考：別プリカーサー（ORTHRUS®）を用いたPO-ALDでのSiO<sub>2</sub>膜被覆率は0.9@133°C

ORTHRUS はAir Liquid社の登録商標

## 4. 真膜応力(SiO<sub>2</sub>)



- SiO<sub>2</sub>の真膜応力はいずれも圧縮応力であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の真膜応力（引っ張り応力）とは符号を逆でプロット
- PO-ALDの真膜応力は、温度増加に対して絶対値減少
- Oプラズマの真膜応力は、SiO<sub>2</sub>でもプラズマ照射パワーにより変調可能
  - ※ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合は、プラズマ照射が大きいDPEの方が絶対値が減少したがSiO<sub>2</sub>では、逆に絶対値が増大する
- PO-ALDでは、用いるプリカーサー変更により真膜応力が大きく変わる

## 4. 積層構造と膜応力の関係

### 高圧縮膜応力SiO<sub>2</sub>膜が望まれる事例

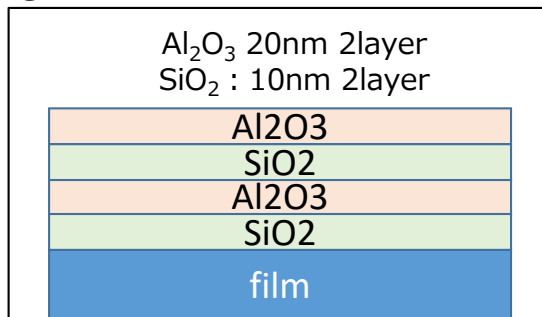
用途：水蒸気透過バリア膜（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>積層）

積層理由：フィルム表面クラック、パーティクル混入によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に内在する水蒸気透過経路のブロック

SiO<sub>2</sub>に必要な膜応力と理由：高圧縮応力、薄いSiO<sub>2</sub>にてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の引張応力寄与分をキャンセルするため

備考：総膜厚で100nm以下の薄膜だが、フィルムとALD膜との密着性低下による剥離を抑制するため、積層構造での膜応力を減らすことが重要。

PO-ALDのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は、他の酸化種に比べて低温（50℃）で最も膜真応力が小さいため、本ケースでの利用で最も適合する



水蒸気透過性評価積層膜例  
API-MS法にて $2.8 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day  
※評価領域寸法はΦ90mm

一方で応力キャンセルができない積層組み合わせ(例えば光学薄膜用途SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>積層)では、積層膜全体での膜応力を小さくするため低圧縮応力のSiO<sub>2</sub>がより適合する

## 5. まとめ

- ピュアオゾン生成装置および酸化種の違いによるALDの膜質比較
  - ・高純度オゾンを用いたALD (PO-ALD)、リモートプラズマALD (RPE-ALD)、ダイレクトプラズマALD (DPE-ALD)、水ALD (H<sub>2</sub>O-ALD) を酸化種として同一ALD炉および同一プリカーサー供給条件において膜質を比較
  - ・PO-ALDのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は高い誘電率となる。
  - ・真膜応力は酸化種で異なりまた、プラズマ照射度合いの影響も受ける。
  - ・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>トレンチ被覆率は成膜温度100℃で、H<sub>2</sub>O-ALDが最も良い特性となる。GPCの温度性と結びつけて考察することで、H<sub>2</sub>O-ALDではH<sub>2</sub>O反応度合いで被覆率が決まるのに対しその他酸化源では、プリカーサー吸着量で被覆率が決まるためと思われる。
  - ・今後、SiO<sub>2</sub>の被覆率比較予定。



### 謝辞

- ・高純度オゾン発生装置を共同研究にて開発およびプロセスに関して多大なご指導・ご助言をいただいた、国立研究開発法人産業技術総合研究所の野中秀彦先生および中村健先生に感謝致します。
- ・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ス施設において実施されました

**MEIDEN**

Quality connecting the next