

SiO₂膜質に対するピュアオゾンガスとプリカーサーの関係

2025年8月6日

株式会社 明電舎
亀田直人

1. はじめに：今回の講演と過去の関連講演内容との関係

■ ALD-SiO₂成膜に関する内容

※ORTHURUS®はAir Liquid社の商標名称であり、以降ORTHURUS®で記載統一する

プリカーサー	ALD炉	酸化源			RDEへの追加データ (赤字は今回講演で紹介)
		Pure O ₃ (PO)	Ozonizer-O ₃	O ₂ Plasma (remote / direct)	
BDEAS	AD-100LP	講演2	-	講演2	・被覆率 ・電気特性 (絶縁性, 界面準位密度) ・膜応力
ORTHURUS®※	明電ナノプロセス・イノベーション製 (バッチ処理タイプ・プラズマ源無)	講演1 (成膜温度 150℃以下)	講演1 (成膜温度 150℃以下)	-	比較参照用としてプロットデーターのみ掲載 ・被覆率 ・電気特性 (絶縁性, 界面準位度) ・膜応力

■ 過去の関連講演資料

1. マテリアル先端リサーチインフラオンラインセミナー(2021/12/22)
 題目：「高純度オゾンを用いた低温ALDバッチプロセスの開発」
 URL：[Meiden Presentation](#)
2. 2022年度第1回ARIM量子・電子マテリアル領域セミナー(2022/12/22)
 題目：「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」
 URL：[Meiden Presentation](#)

2. ピュアオゾンガスの特長（システム機能・顧客メリット）

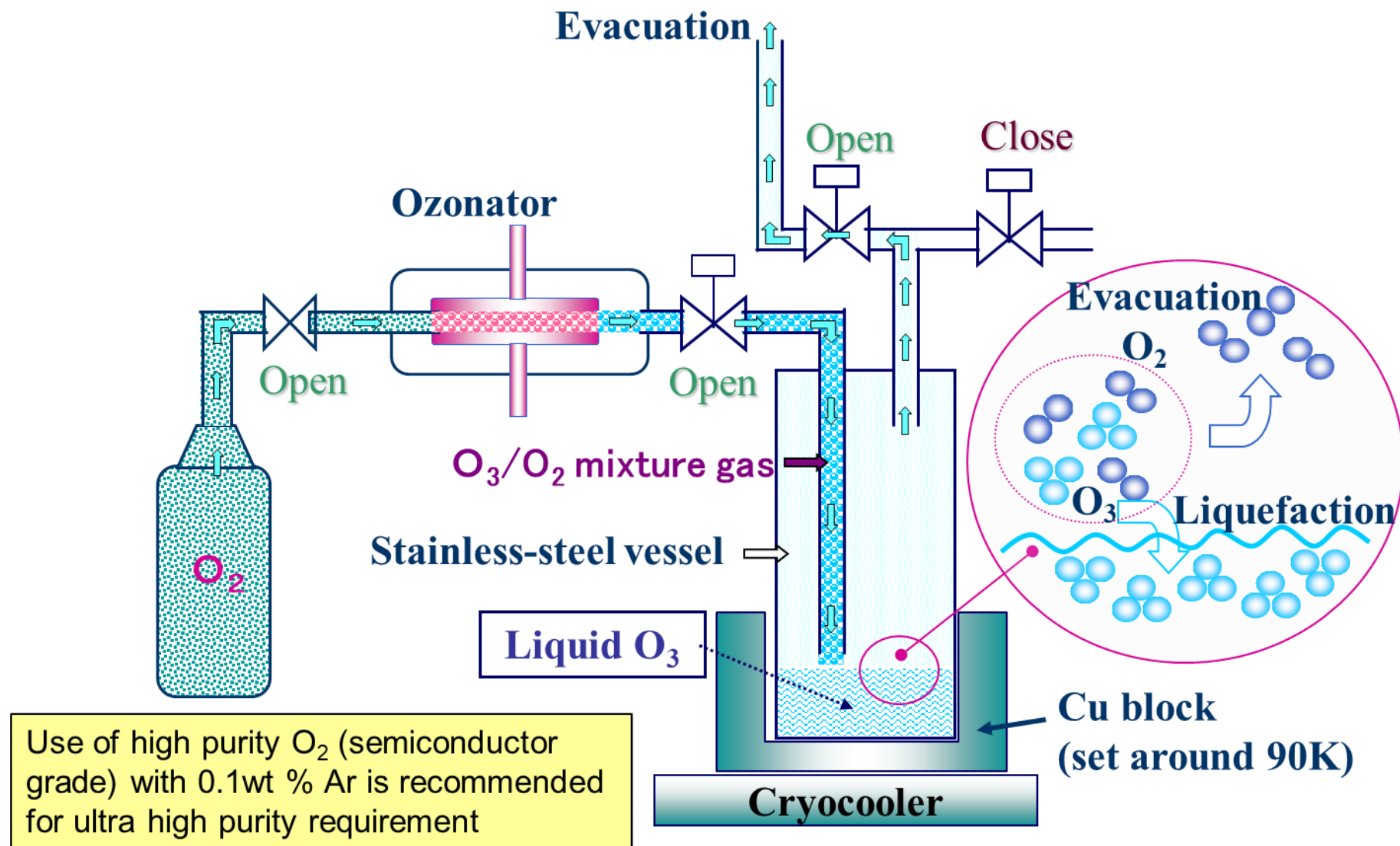
機能	顧客メリット
超高濃度、減圧環境 （90%以上、10,000Pa以下）	低温プロセス オゾン長寿命化、分解なし輸送
他社より高純度（重金属< 10ppb, H ₂ O, CO ₂ <1ppm, NO ₂ < 10ppb）	不純物準位や欠陥を励起しない処理
純化学反応利用	プラズマ、UV、電子イオンダメージなし、低耐熱半導体、樹脂に対応
必要な時必要な量、供給可能 （一時貯蔵、長距離輸送可）	間欠パルス供給にも対応 電気代、ガス代低減
オゾン供給パターン（濃度、流量）がフレキシブル	様々なレシピでの処理が可能
真空プロセスと互換性大	ALD, CVD, MBE, PVD互換
液体オゾンの自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

大学・研究機関
向けPOG



2. ピュアオゾンガスの生成方法1

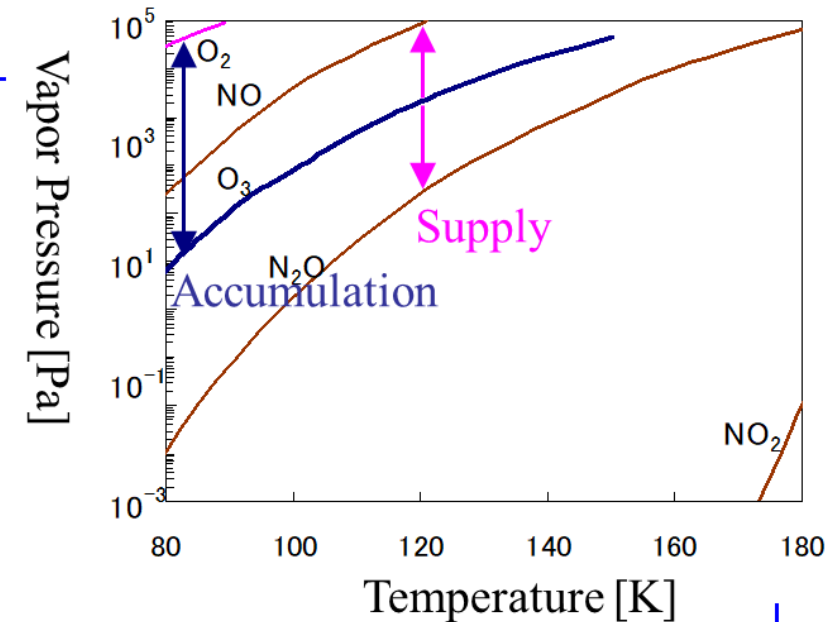
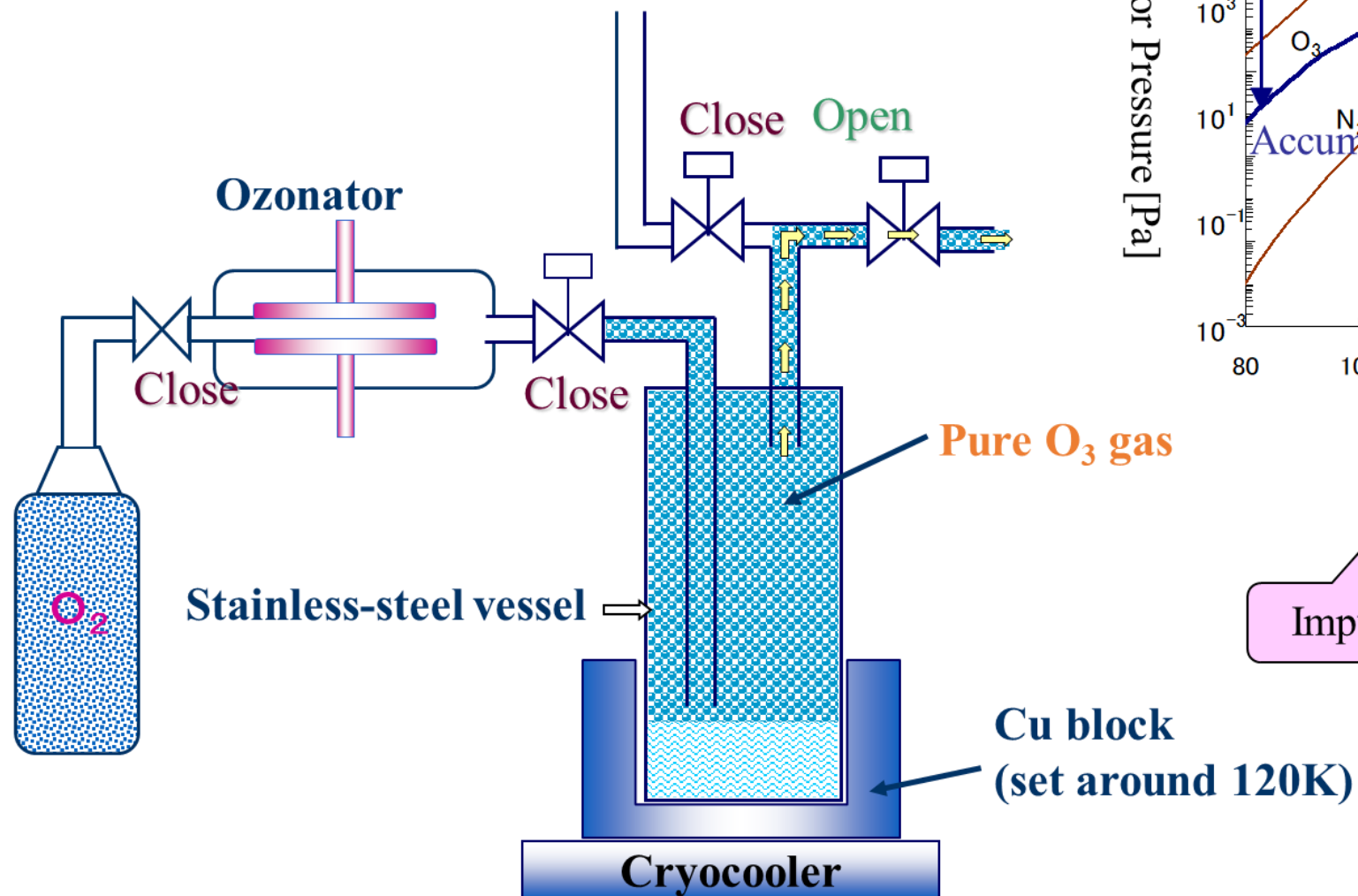
4/16



2. ピュアオゾンガスの生成方法2

5/16

Phase 2 (Supply)



3. ALD炉仕様（BDEAS用）

■ ALD装置

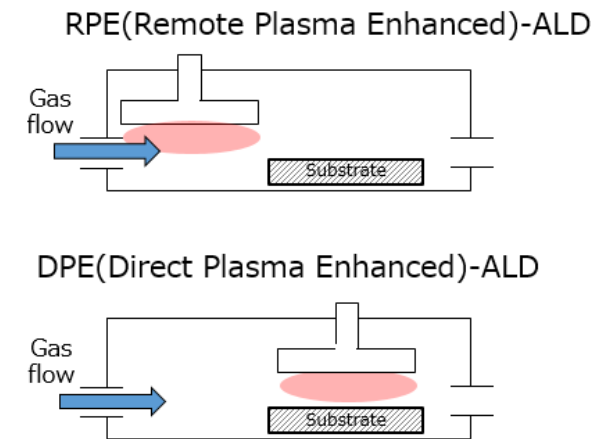
装置型式 : AD-100LP (サムコ)
 保有機関 : (国研) 産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設
 処理方式・基板サイズ : 枚葉式 4インチ以下
 プラズマ出力 : 誘導結合式ICPプラズマ 100, 250W (13.56Hz)
 酸化源 : 1. O₂プラズマ (ダイレクト型/リモート型) DPE-ALD/RPE-ALD
 2. ピュアオゾン PO-ALD
 プリカーサー : BDEAS (SiO₂膜用)、TMA (Al₂O₃膜用)



ALD装置外観

ALD装置写真引用URL

<https://www.tia-kyoyo.jp/object.php?f=1&code=198>



■ 高純度オゾン発生装置

装置型式 : MPOG-RDS01C (明電舎) ※ ※現在は明電ナノプロセス・イノベーション(株)で製造/販売/保守対応
 保有機関 : (国研) 産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設
 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

■ ALDプロセス条件

特徴は、プリカーサー供給条件の固定

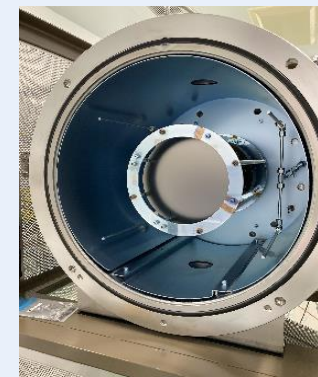
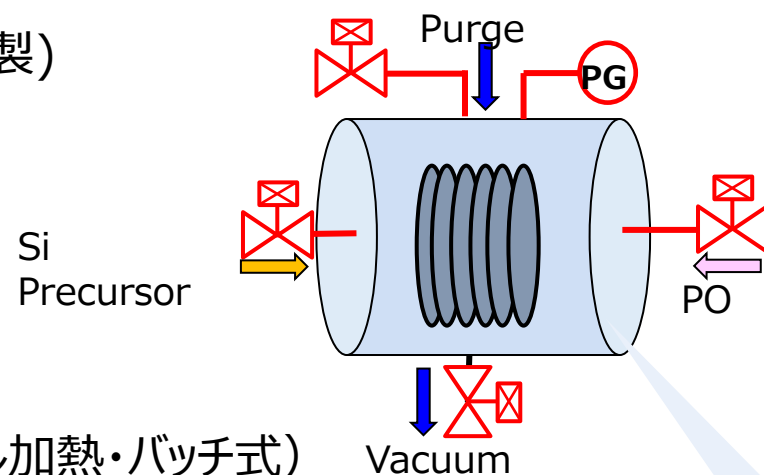
酸化種		パージ	プリカーサー供給	パージ	酸化ガス供給	サイクル時間
PO	プロセス時間	10 sec	0.1 (20 msec.)	3 sec.	6 sec. (2 sec.)	19.1 sec.
	ALD炉圧力	10 Pa	<5 Pa	10Pa	100Pa	-
DPE,RPE	プロセス時間	3 sec	20 msec. (1 sec.)	3 sec.	3 sec.	10 sec.
	ALD炉圧力	10 Pa	<5 Pa	10Pa	11Pa	-

3. ALD炉仕様（TDMAS、ORTHRUS®用）

7/16

■ ALD装置

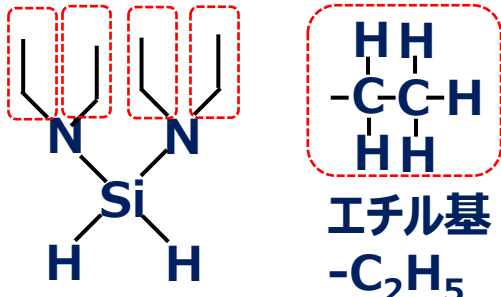
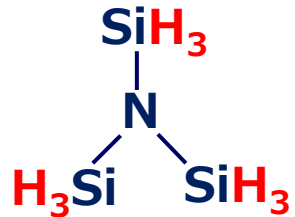
装置型式 : 無 (明電ナノプロセス・イノベーション(株)製)
保有機関 : 明電ナノプロセス・イノベーション(株)
処理方式・基板サイズ : バッチ式 8インチ以下
処理枚数 : 25枚以下
プラズマ源 : 無
酸化源 : ピュアオゾン (PO-ALD)
プリカーサー : ORTHRUS® (SiO₂膜用)
備考 : 最大基板温度 133℃ (ホットウォール加熱・バッチ式)
300℃ (ホットプレート加熱・枚葉式)



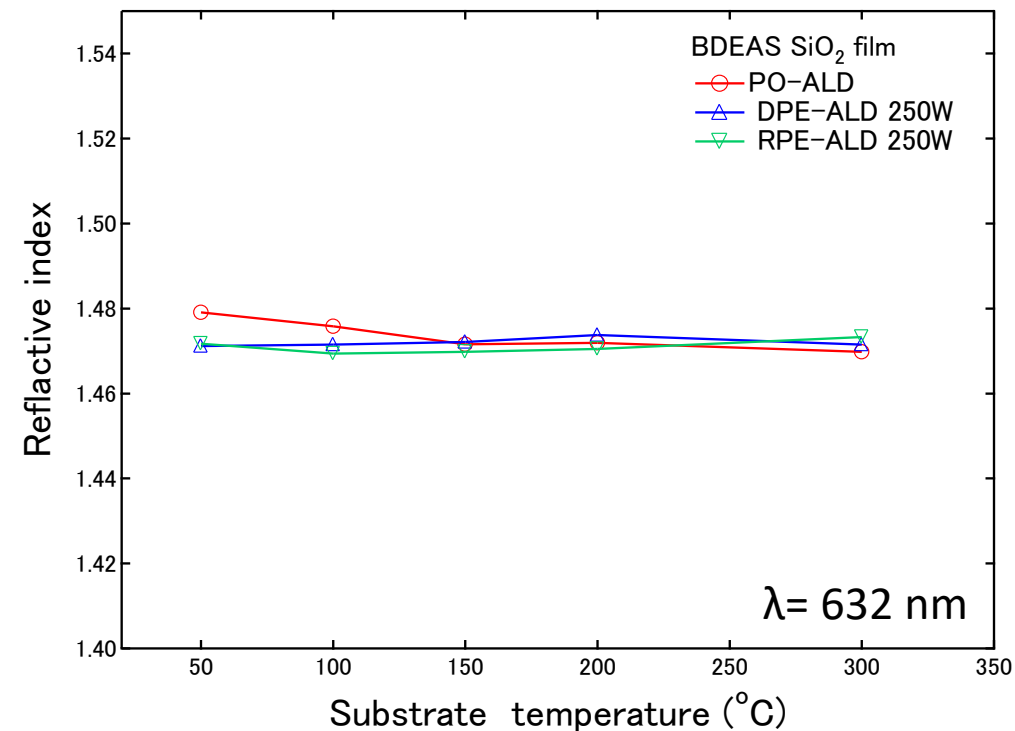
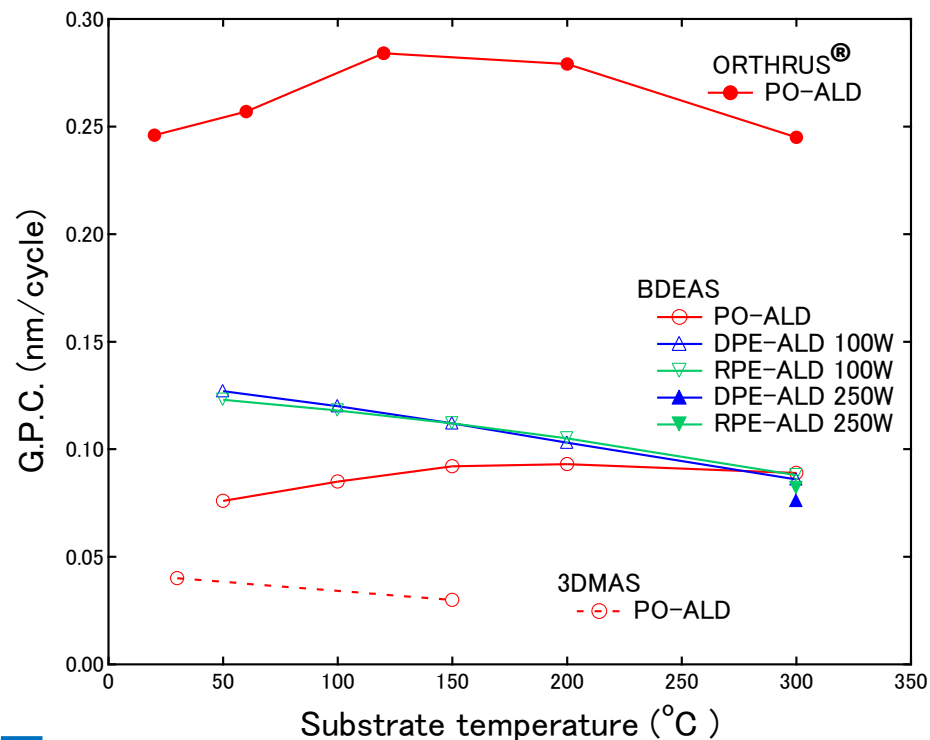
プロセス条件

	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	-

※ 炉容積が枚葉式炉よりも大きいため、ガス拡散とパージを枚葉式炉に比べて長時間化

プリカーサー名	BDEAS (Bis(diethylamino)silane)	ORTHRUS®
分子構造		組成非公開 類似分子構造例 (TSA) 
分子構造特徴	• 1分子につきSi原子1つ含有 • 終端構造はHまたはエチル基 • 構成元素はSi/N/C/H	• 1分子につきSi原子3つ含有 • 終端構造非公開 (H₃の部分が複雑構造化) • 構成元素はSi/N/C/H
選定理由	AD-100LPの標準運用プリカーサー	• 高いGPCへの期待 (Si原子有効利用) • 高蒸気圧液体による低温成膜との高適合性 プリカーサー容器制御温度60℃以下で運用

4. 膜質結果：SiO₂膜のGPC・屈折率



■ 結果

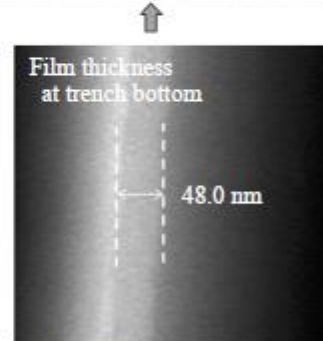
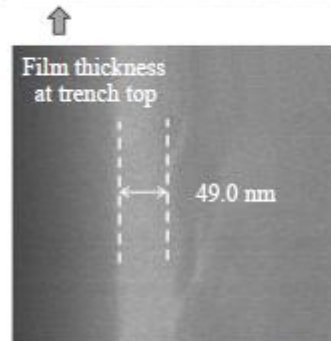
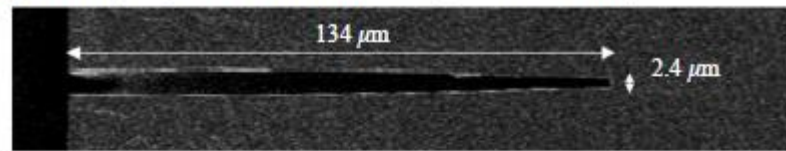
1. BDEAS：プラズマ系のALDとPO-ALDで異なるGPC温度依存性
2. 200°C以下でPO-ALDのGPCが小さい、基板温度が低いほどGPC減少量が大きい
⇒BDEASに対するオゾンの酸化反応不足により吸着BDEASを酸化しきれていない可能性を示唆
3. プラズマ系ALDとPO-ALD間で屈折率の差異は小さい

4. 膜質結果：SiO₂膜の被覆率

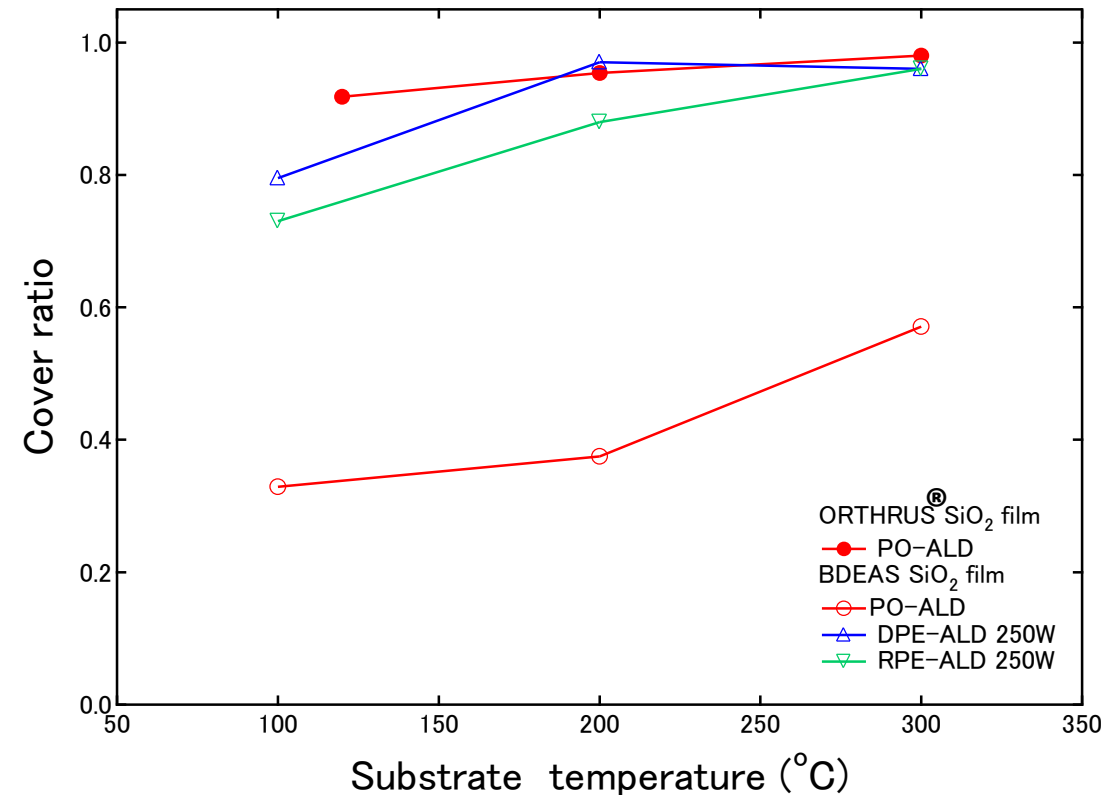
■ 概要

評価対象：アスペクト比55.8のトレンチ溝
被覆率の定義：トレンチ上面と底部の膜厚比

Aspect ratio (A.R.) of trench structure is 56 ($\sim 134 \mu\text{m}/2.4 \mu\text{m}$)



Cover ratio for above case is defined as 0.98 ($\sim 48.0 \text{ nm}/49.0 \text{ nm}$)



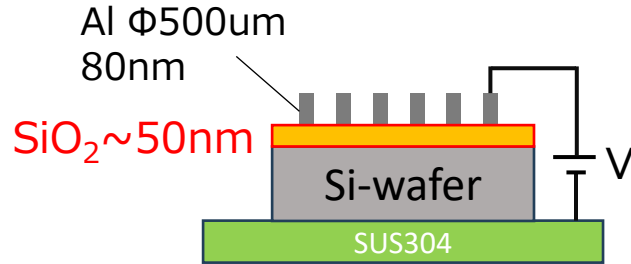
■ 結果

1. BDEAS：プラズマ系のALD膜が高被覆率に対してPO-ALD膜で低被覆率
⇒ PO-ALDにおいてトレンチ底部で酸化反応進行不足による膜厚低下影響を示唆
2. ORTHRUS[®]：PO-ALD膜がプラズマ系のALD膜と同等の高被覆率
⇒ オゾンとの高い反応性によりトレンチ底部で十分な酸化反応が進行

4. 膜質結果：補足、電気的特性評価用MISキャパシタ形成

■ 概要

MISキャパシタ構造模式図



PMA後の電極形状



PDA無
(電極陥没発生)

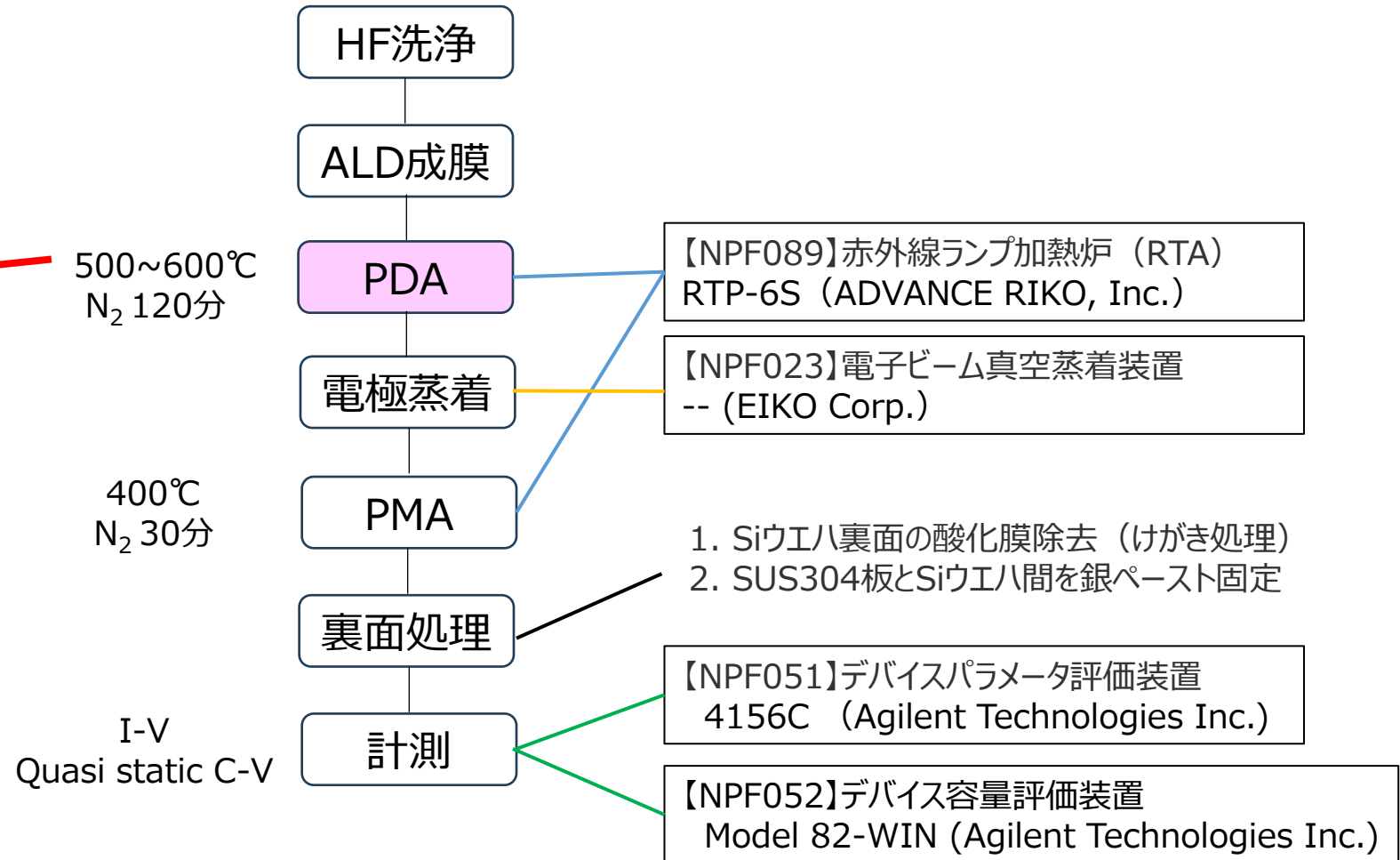


PDA有

電極陥没防止のためPDA実施が必要

例) BDEAS 200℃ PO-ALDのSiO₂膜
PDA 600℃ 120分で約10%膜厚収縮

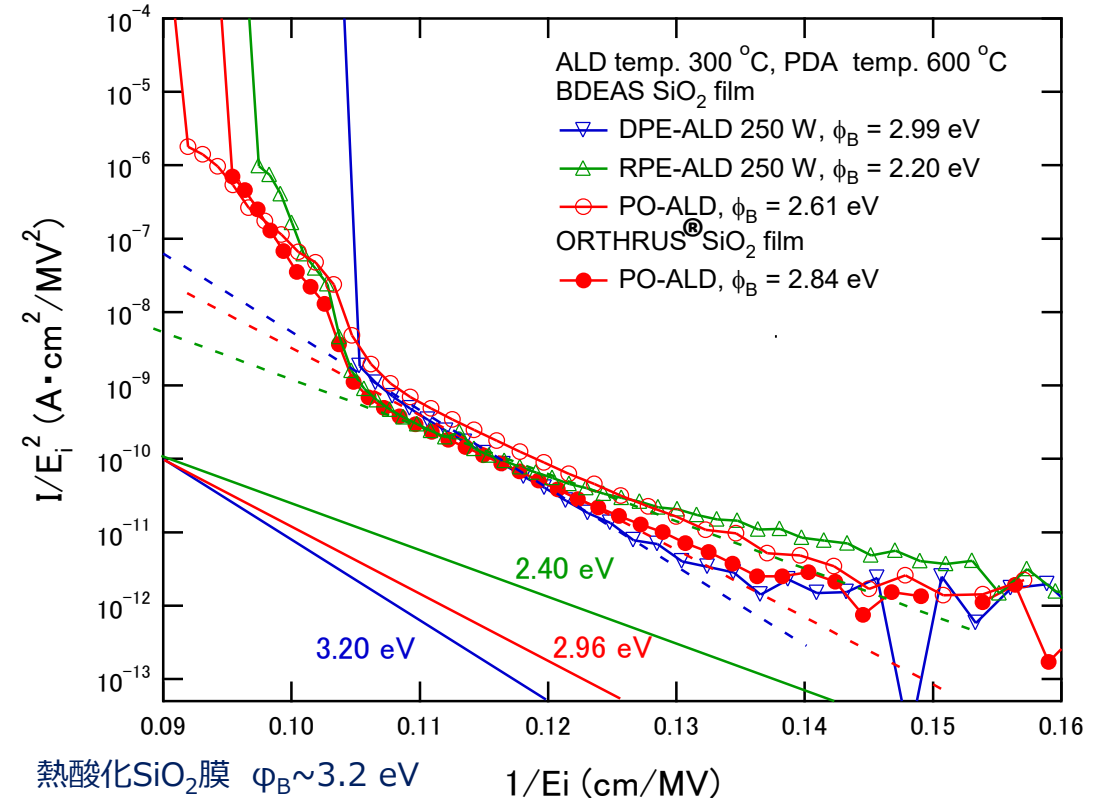
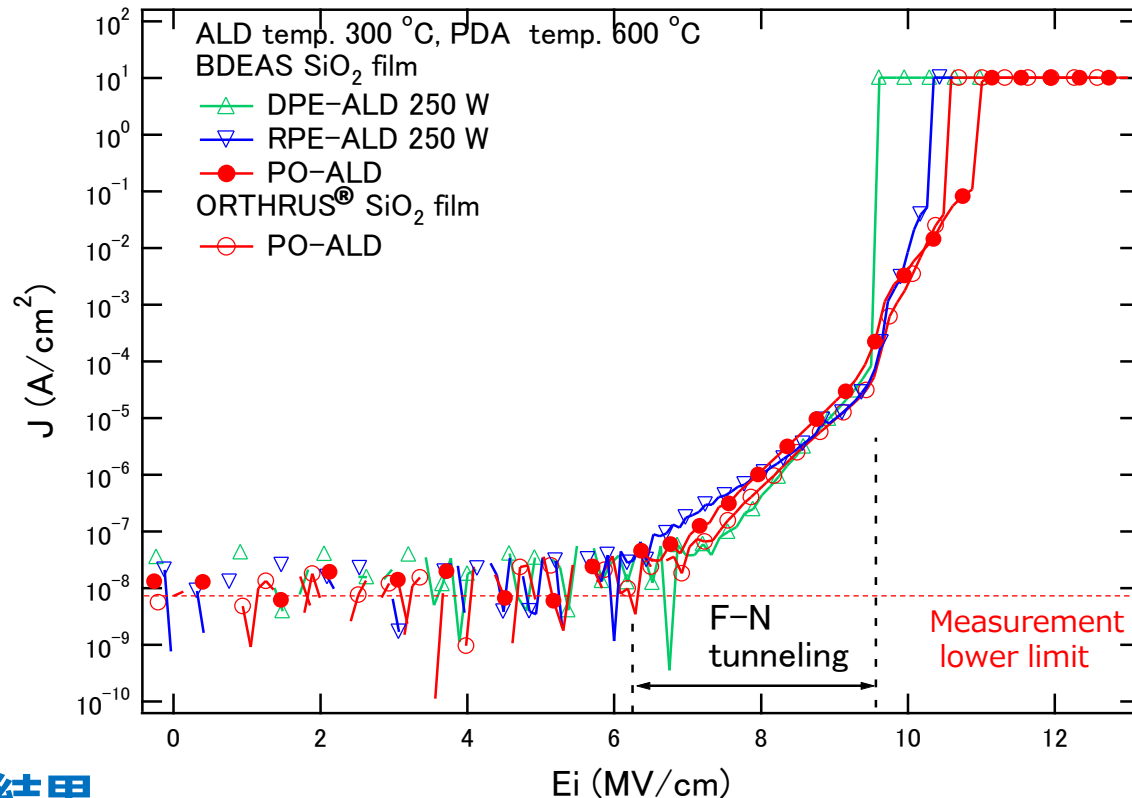
MISキャパシタ作製の流れと使用装置



4. 膜質結果：SiO₂膜の絶縁特性(I-V特性)

■ 概要

- 2端子間I-V測定に対して光学膜厚値を用いてJ-E_i曲線に規格化（左図）
- F-Nプロットでの障壁高さφ_b算出(右図) $\log_{10}(J/E_i^2) \propto \phi_B^{1.5}/E_i$



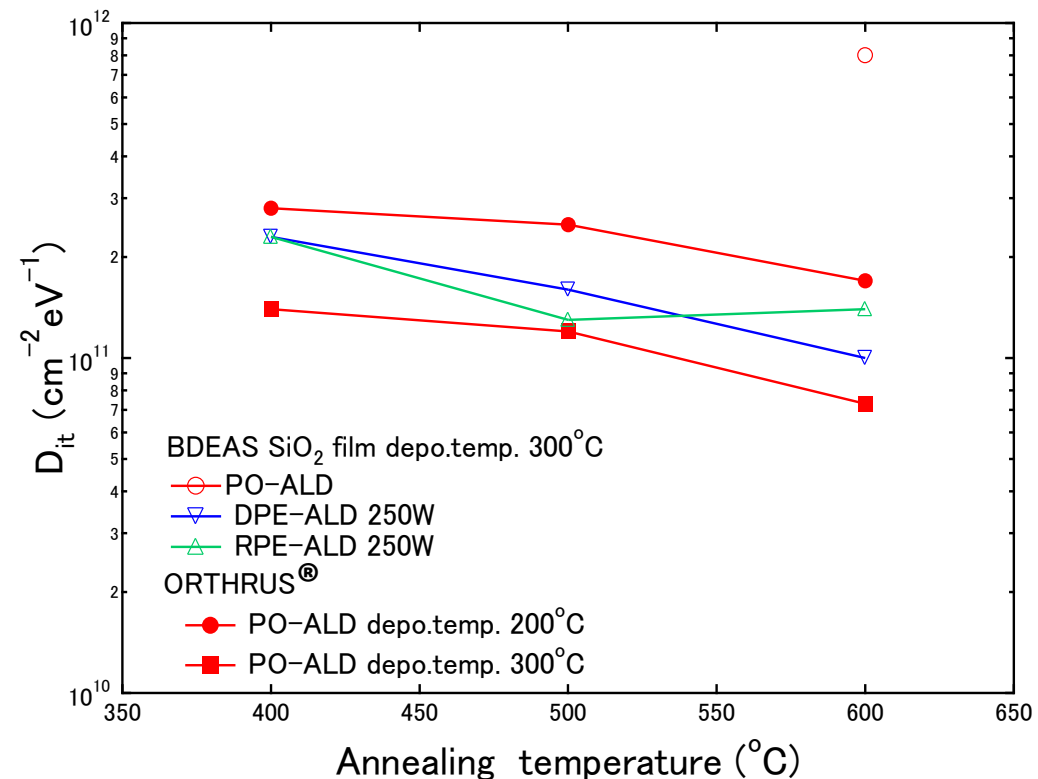
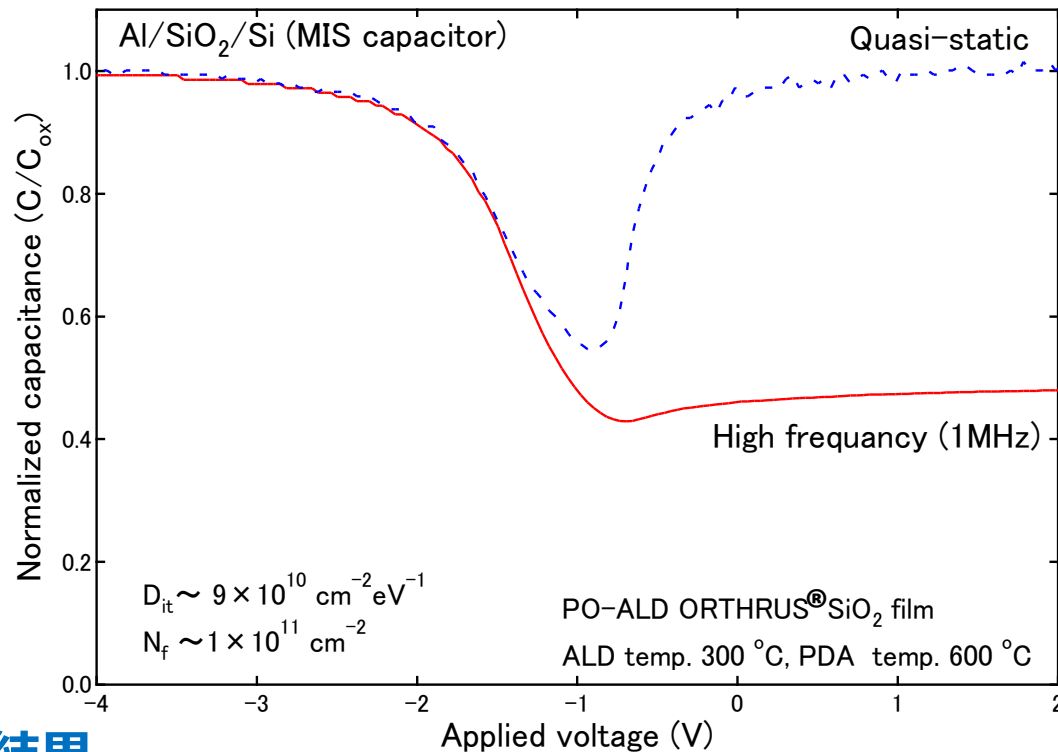
■ 結果

1. 300℃成膜（および600℃ PDA）では、プラズマ系およびPO-ALDいずれもF-N電流特性を観測
2. φ_bが最も高くなる酸化源はDPE、次にORTHURUS®を用いたPO、ただし熱酸化膜SiO₂より小さい

4. 膜質結果：SiO₂膜の界面準位密度（C-V特性）

■ 概要

- 2端子間Quasi-static C-V測定法を用いて、低周波(Quasi-static)と高周波(1MHz)のC-V曲線計測(左図)
- 2つのC-V曲線差分から界面準位密度 D_{it} 算出(右図)



■ 結果

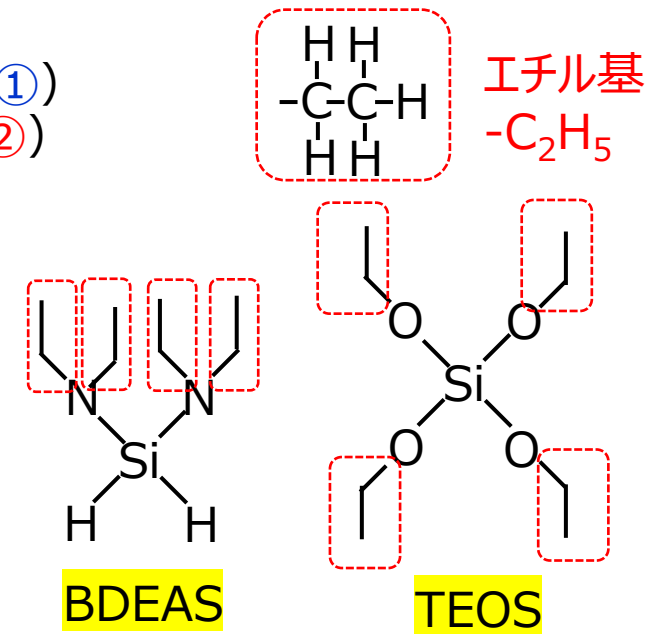
- BDEAS: プラズマ系ALDの D_{it} は $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 台、PO-ALDの $D_{it} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ または算出不可
(低周波C-V測定不可)
- ORTHRUS® : PO-ALDの $D_{it} < 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、ただし熱酸化SiO₂膜の $D_{it} \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ より大きい

4. 膜質結果：ここまでの状況整理と反応性に関する知見

■ 酸化源とプリカーサーの組み合わせ別のSiO₂膜質比較

- ・プリカーサーBDEASではプラズマ系酸化源がPOよりも良い膜質が得られる（左下図①）
- ・PO-ALDはプリカーサーをBDEASからORTHURUSへ変更により膜質向上（左下図②）

	ALD手法/膜種	GPC	屈折率	被覆率	絶縁障壁高さ	界面準位密度
①	BDEAS RPE-,DPE ALD	○	○	○	○	○
	BDEAS PO-ALD	△	○	△	○	×
②	ORTHURUS® PO-ALD	◎	○	○	○	○



■ BDEASとオゾンとの反応性知見（CVD開発経験との比較）

ALD条件：

- ・300℃以下の温度域は、気相中でオゾンが原子状への熱分解が起きにくい、オゾン分子が主な酸化源
- ・BDEAS-ALDでは膜成長にエチル基（-C₂H₅）に対しオゾン分子との分解（酸化）反応が必要

TEOS オゾン SiO₂膜CVDの事例：

- ・同温度帯のTEOS-オゾンCVDではSiO₂膜の成膜速度が小さく、電気的特性が特に良くない
- ・TEOS(Si(OC₂H₅)₄)分子は4つのエチル基に覆われているため、オゾン分子によるエチル基分解反応が必要
- ・一方で低温CVD SiO₂成膜ではTEOS-プラズマCVDが主流

以上、エチル基含有原料ガスに対するオゾンの反応性観点でCVDの膜質傾向が、ALDで踏襲

5. 今後の展開 (CVD開発経験からのALDへの展開所見)

■ オゾンCVD SiO₂膜の膜質改善実績とALDへの展開

2つの方法によるCVD膜質改善実績：

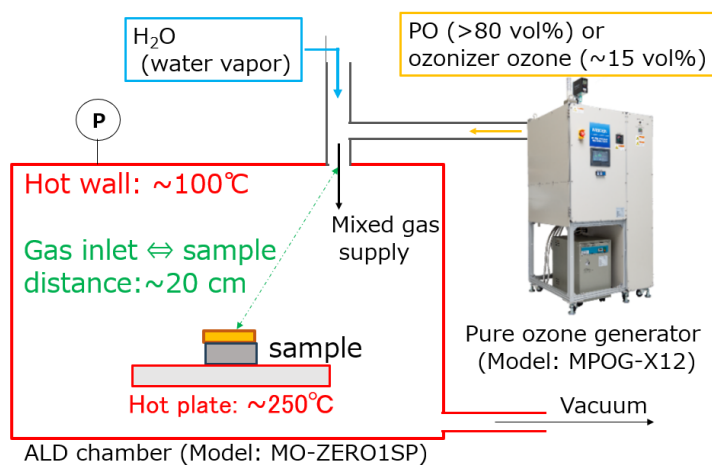
1. TEOSをHMDSに変更による原料ガス内のエチル基除去およびメチル基導入 ($-C_2H_5 \Rightarrow -CH_3$)
2. 紫外光分解や添加ガスとオゾン反応によるラジカル生成を取り入れたCVD (OやOHラジカル導入)

ALDへの展開：

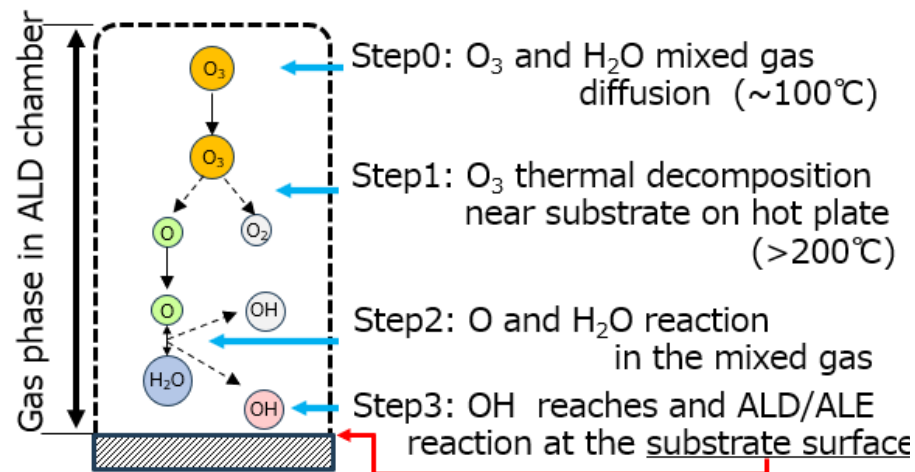
1. オゾンALDには $-C_2H_5$ 構造を持たないブリーカーの使用を推奨
 $-CH_3$ 構造含有ブリーカーの例 (TMA(Al), DMG(Ga), TDMA ■ ■はS(Si), T(Ti), H(Hf), Z(Zr)等)

2. ALDウインドウでの添加ガスによるオゾン反応によるラジカル生成手法開発 (OやOHラジカル導入)

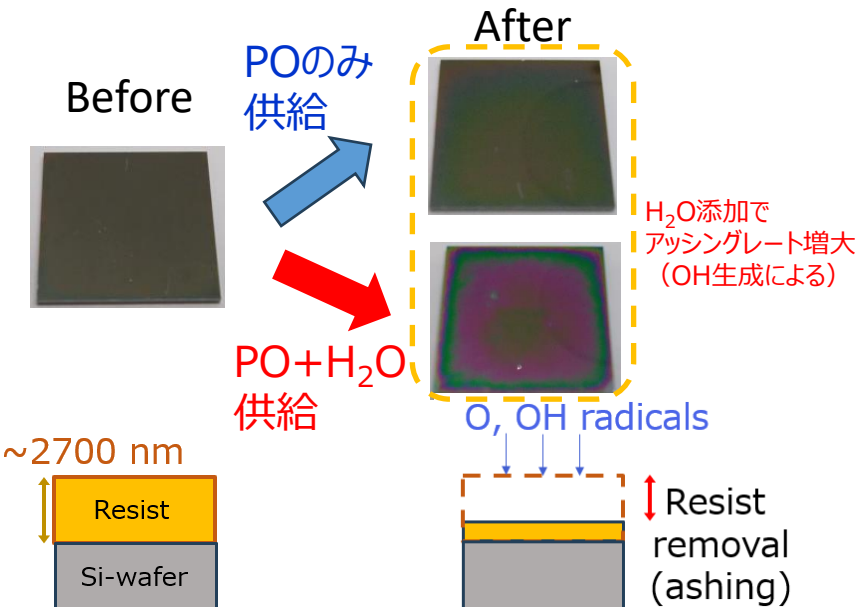
例) H₂O (水蒸気) とPO混合ガスによるOH生成の試み ⇒ アッシングレートにてOHラジカル生成兆候確認



PO+H₂O供給の機器配置



OHラジカル生成反応までの気相中輸送イメージ



6. まとめ

■ALD SiO₂膜質に対するプリカーサーと酸化源の関係

1. 産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設で稼働中のピュアオゾンジェネレーターの特徴
2. AD-100LPにて、プリカーサーBDEASを用いたSiO₂成膜における酸化源比較を中心としたRDEへの膜質登録データ内容ご紹介
3. ピュアオゾンALD (PO-ALD) に対するプリカーサー変更による膜質影響
4. 酸化源とプリカーサー組み合わせ選択の重要性
BDEASと相性の良い酸化源は酸素プラズマ、
PO-ALDはORTHUS®を用いることで良好膜質取得可能
5. CVD開発経験に基づいた見解

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「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号：JPMXP1222AT0049）の支援を受け行われました。

