



**2026年度 第1回ARIM・電子マテリアル領域セミナー
ALDにおけるプリカーサーの吸着・解離プロセス**

ALD-SiO₂におけるTDMAS原料の吸着 へ下地酸化物が及ぼす影響

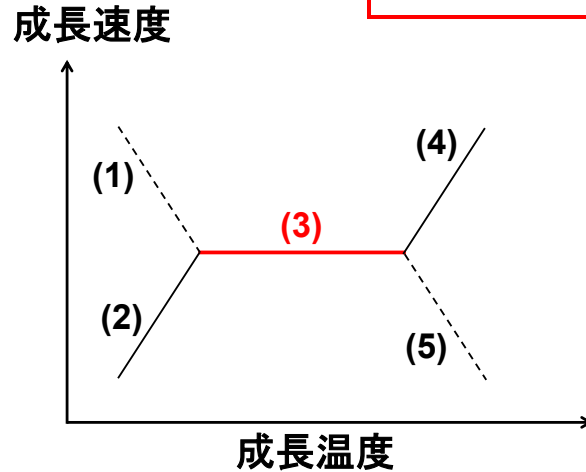
**物質・材料研究機構
生田目 俊秀**

目 次

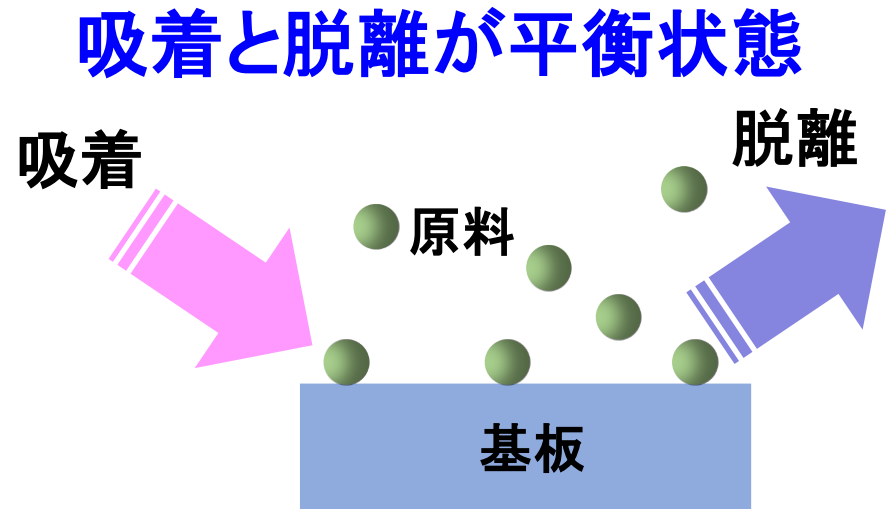
1. One cycle ? or half cycle ?
2. 下地酸化物上のALD-SiO₂成長
3. GaN基板上のALD-SiO₂成長
4. InO_x上のInEtCp原料吸着
5. まとめ

ALDモードはどこ？

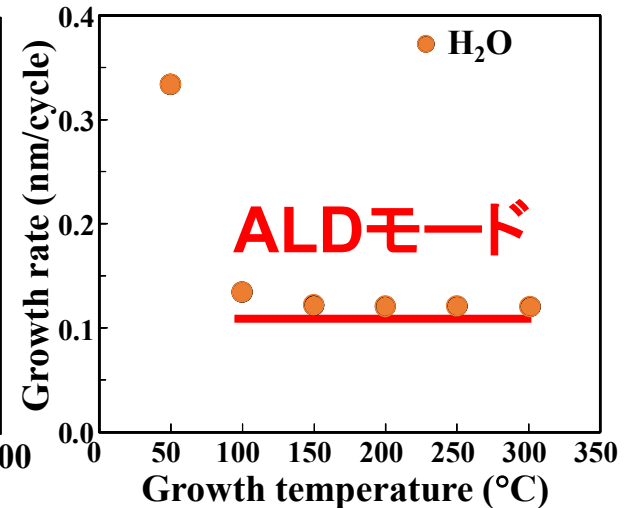
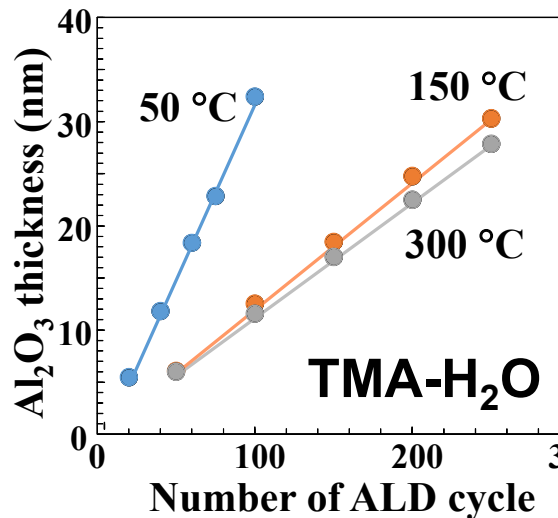
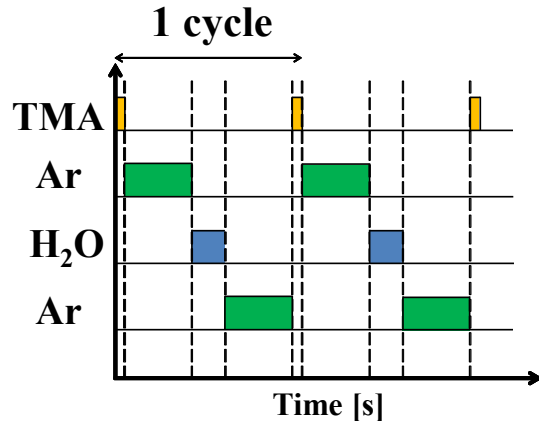
表面飽和吸着反応律速



M. Ritala, handbook of thin film materials

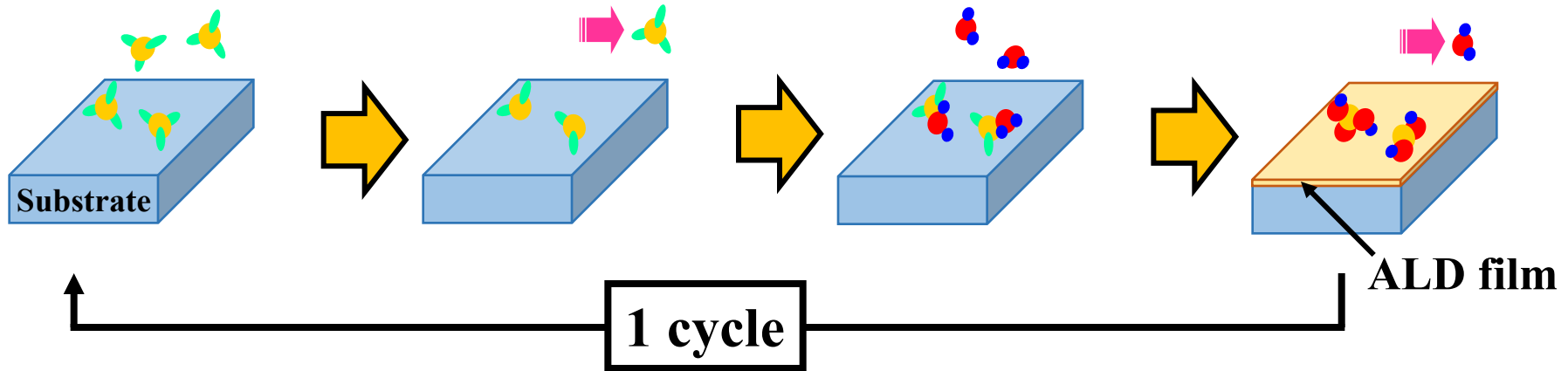


ALD- Al_2O_3 成膜



One cycle? Half cycle?

(1) Precursor gas (2) Purge gas (3) Reactant gas (4) Purge gas



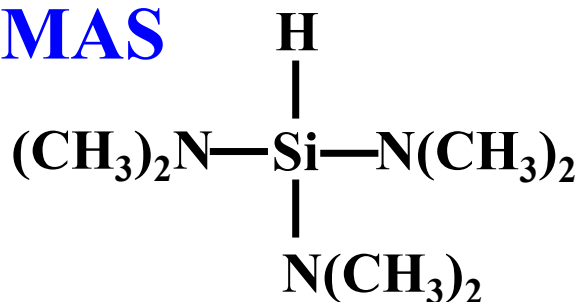
目 次

1. One cycle ? or half cycle ?
- 2. 下地酸化物上のALD-SiO₂成長**
3. GaN基板上のALD-SiO₂成長
4. InO_x上のInEtCp原料吸着
5. まとめ

TDMAS原料を用いたALD-SiO₂成長

Si precursor	Oxidant gas	Substrate	T _g (°C)	Reference
TDMAS	O ₃	P-Si	100 - 300	(a)
TDMAS	O ₃	P-Si	200	(b)
TDMAS BDMAS	O ₃	P-Si	275	(c)
TDMAS	Radical-OH	P-Si, Ge	25	(d)
TDMAS TDMACl	O ₂ plasma		100 - 250	(e)
TDMAS	H ₂ O ₂	P-Si	150 - 550	(f)
TDMAS	O ₂ plasma	P-Si	300	(g)
TDMAS	O ₂ Plasma	GaN	300	(h)

TDMAS



- (a) L. Han et al., ECS J. Solid State Sci. technol. 2, N228 (2013).
- (b) S. K. Pradhan et al., J. Vac. Sci. Technol. A 33, 01A107 (2015).
- (c) S. Kamiyama et al., Thin Solid Films 515, 1517 (2006).
- (d) M. Degai et al., Thin Solid Films 525, 73 (2012).
- (e) J. W. Lim et al., ETRI Journal 27, 118 (2005).
- (f) B. B. Burton et al., J. Phys. Chem. C 113, 8249 (2009).
- (g) E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).
- (h) T. Nabatame et al., Appl. Phys. Express 12, 011009 (2019).

H₂OとO₂ plasmaのALD-SiO₂成膜の比較

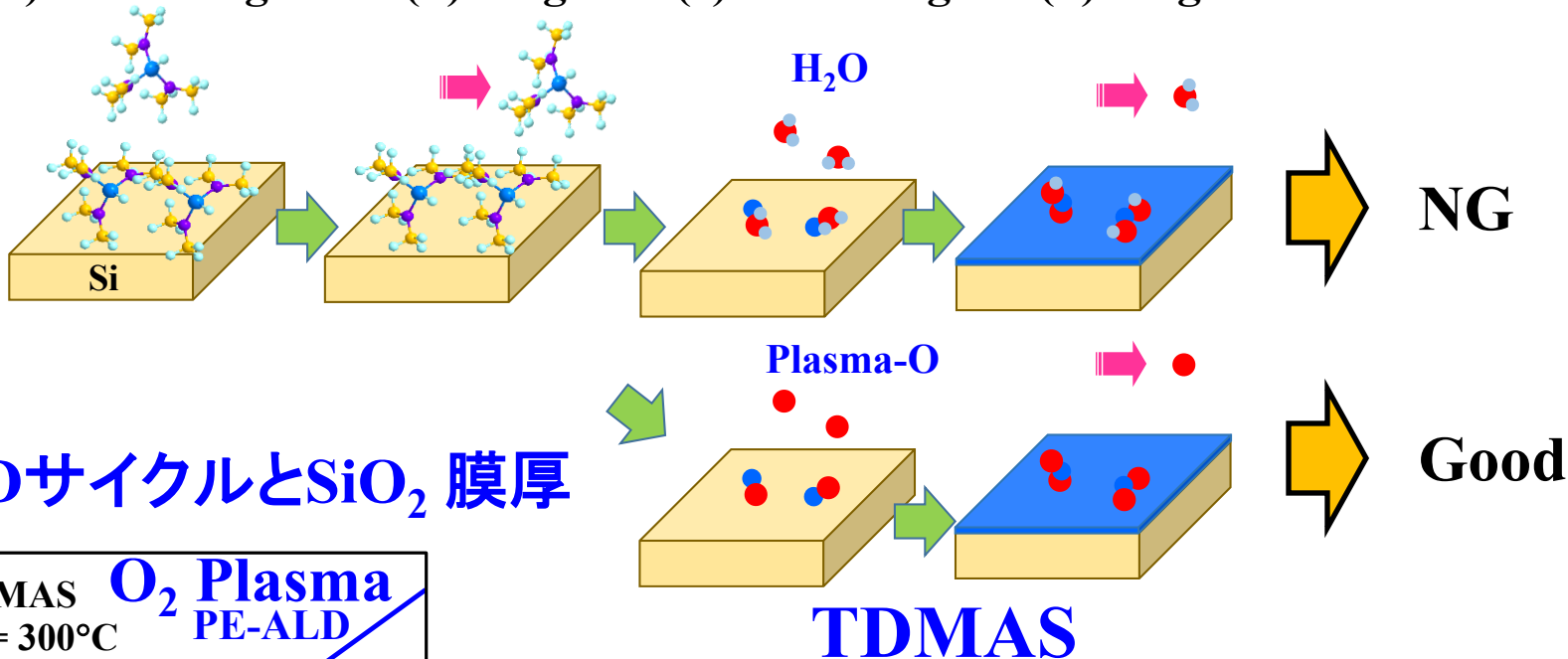
(a) ALD シーケンス

(a) TDMAS gas

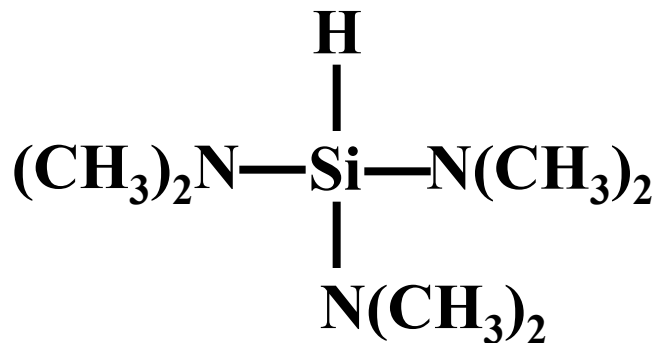
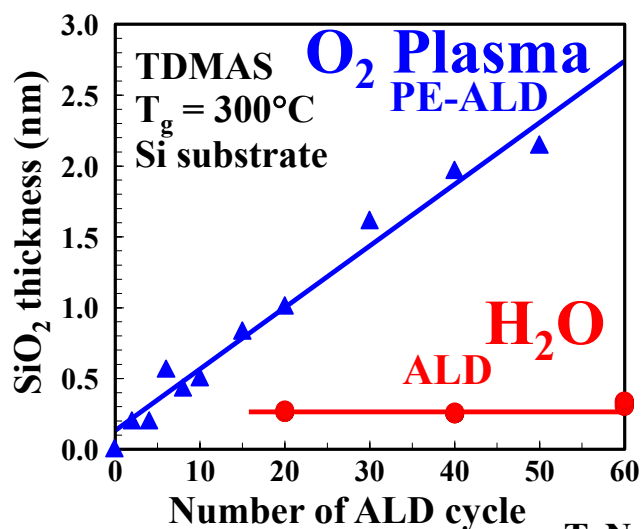
(b) Ar gas

(c) Oxidant gas

(d) Ar gas



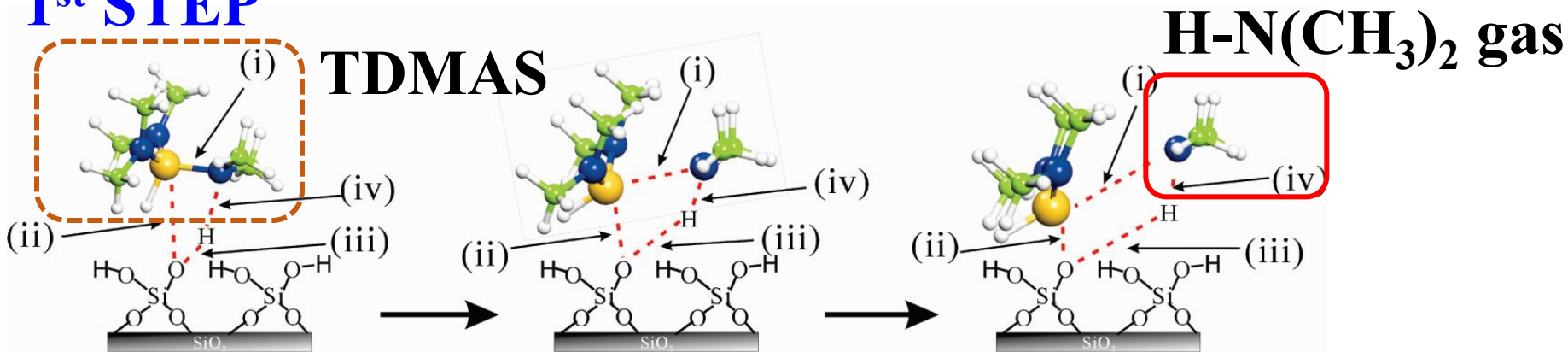
(b) ALDサイクルとSiO₂ 膜厚



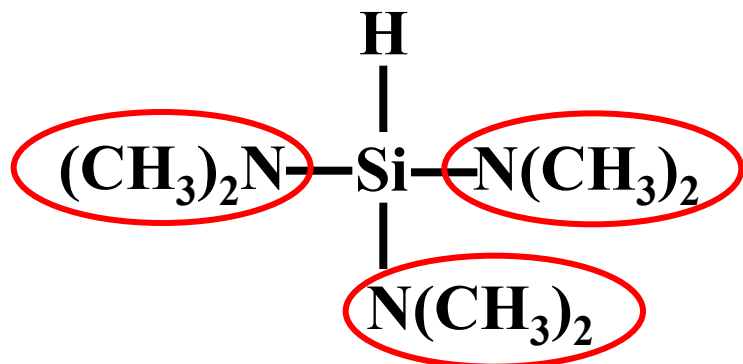
T. Nabatame and T. Onaya, to be published in Appl. Phys. Express.

提案されているALD-SiO₂膜の成膜メカニズム

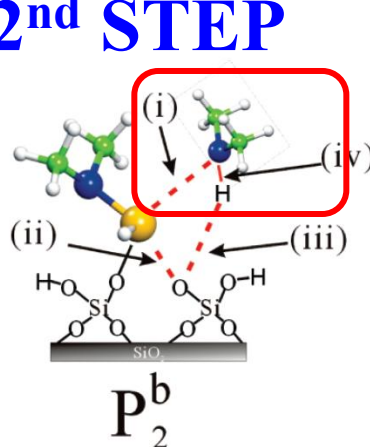
1st STEP



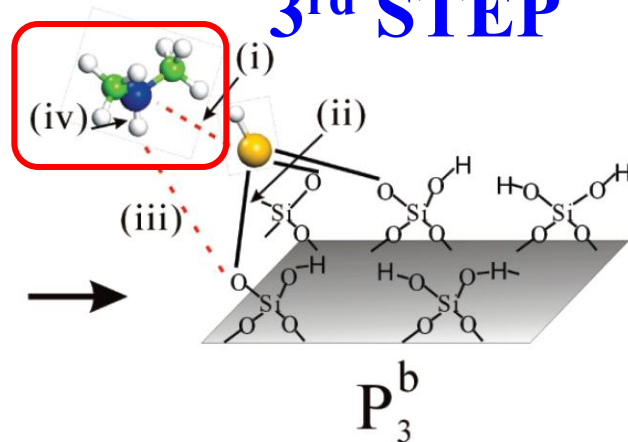
TDMAS



2nd STEP



3rd STEP



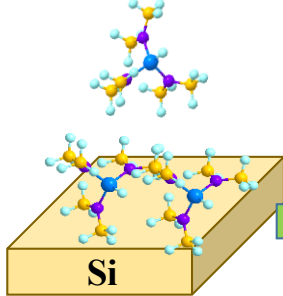
J. Lei et al., J. Phys. Chem. C 113, 9731 (2009).

この成膜メカニズムでは、Si原料の配位子が外れる時に生成されるSiダンダリングボンドが重要であり、これは200℃以上で生じる。

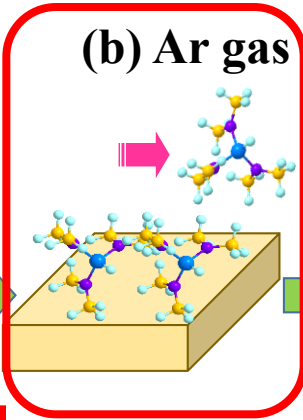
H₂OとO₂ plasmaのALD-SiO₂成膜の比較

(a) ALD シーケンス

(a) TDMAS gas

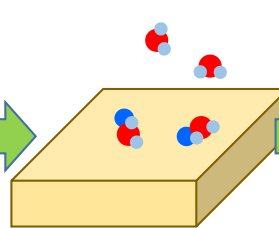


(b) Ar gas

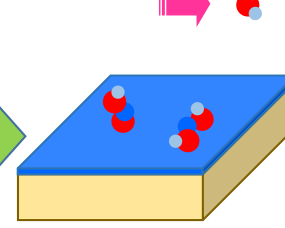


(c) Oxidant gas

H₂O



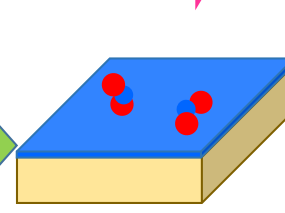
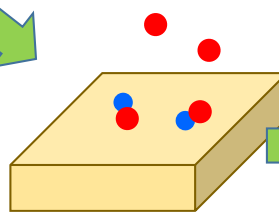
(d) Ar gas



NG

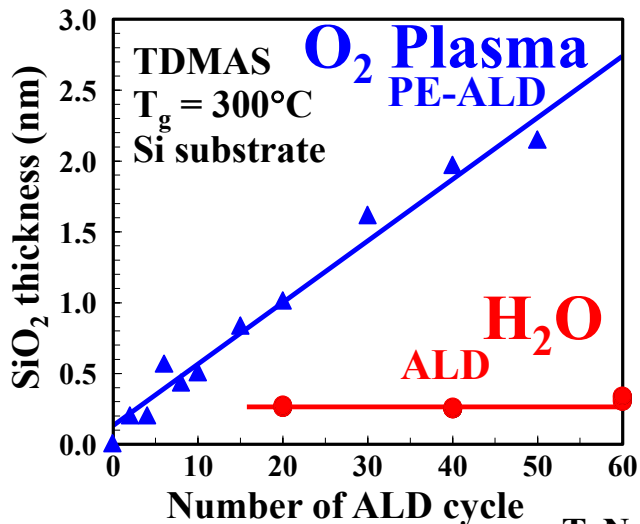
Si原料の吸着が重要！

Plasma-O



Good

(b) ALDサイクルとSiO₂ 膜厚

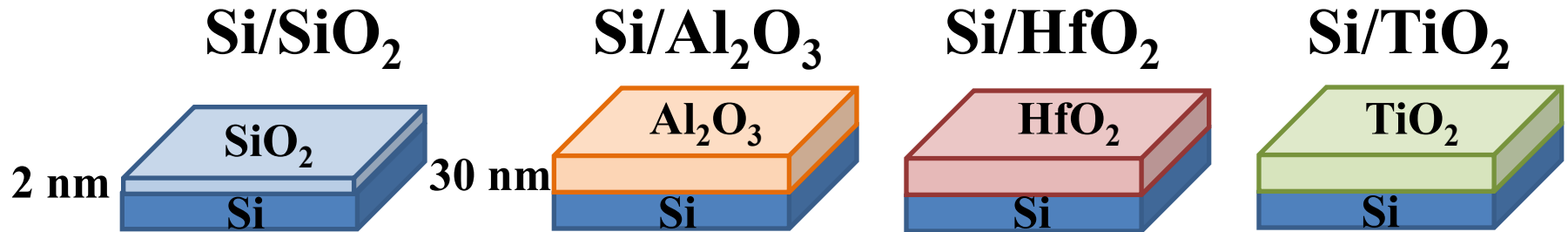


O₂ plasmaとH₂Oガスを用いたALDで、まったく異なるSiO₂膜の成膜だった。

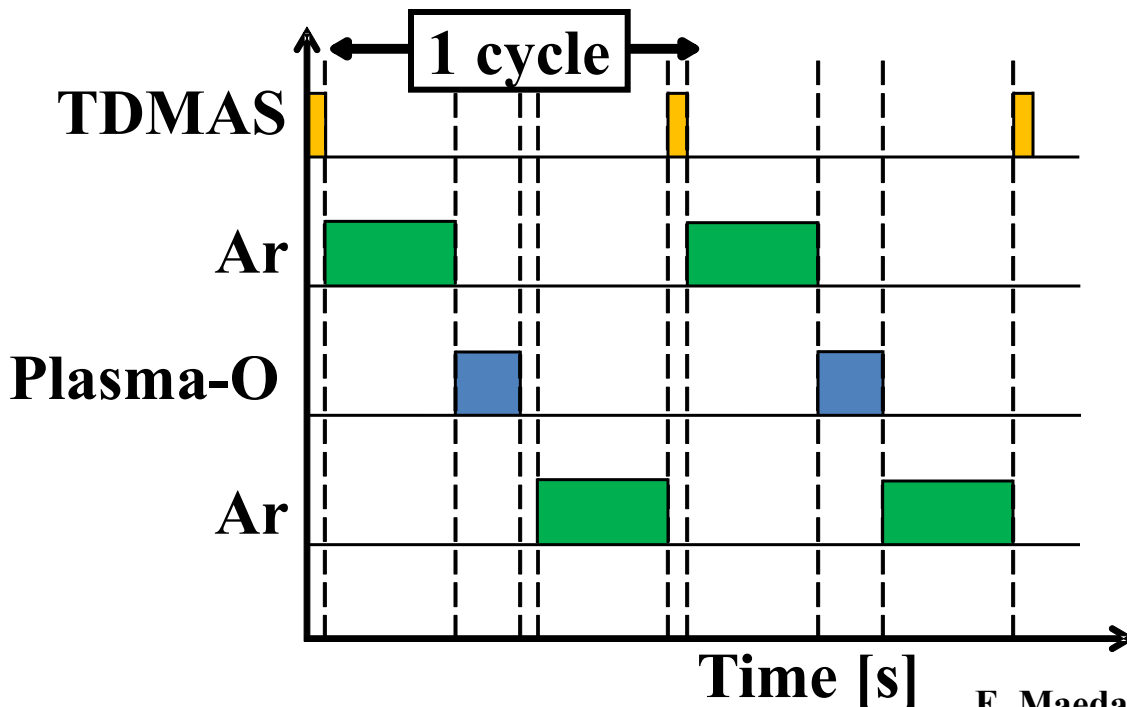
T. Nabatame and T. Onaya, to be published in Appl. Phys. Express.

4種類の下地基板 (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2)

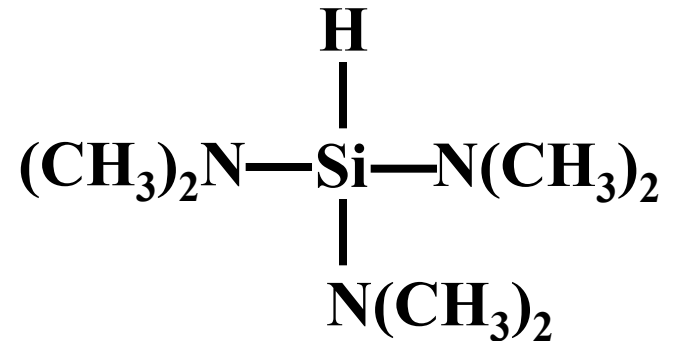
4 種類の下地基板



ALD-SiO₂ 成膜のシーケンス



TDMAS



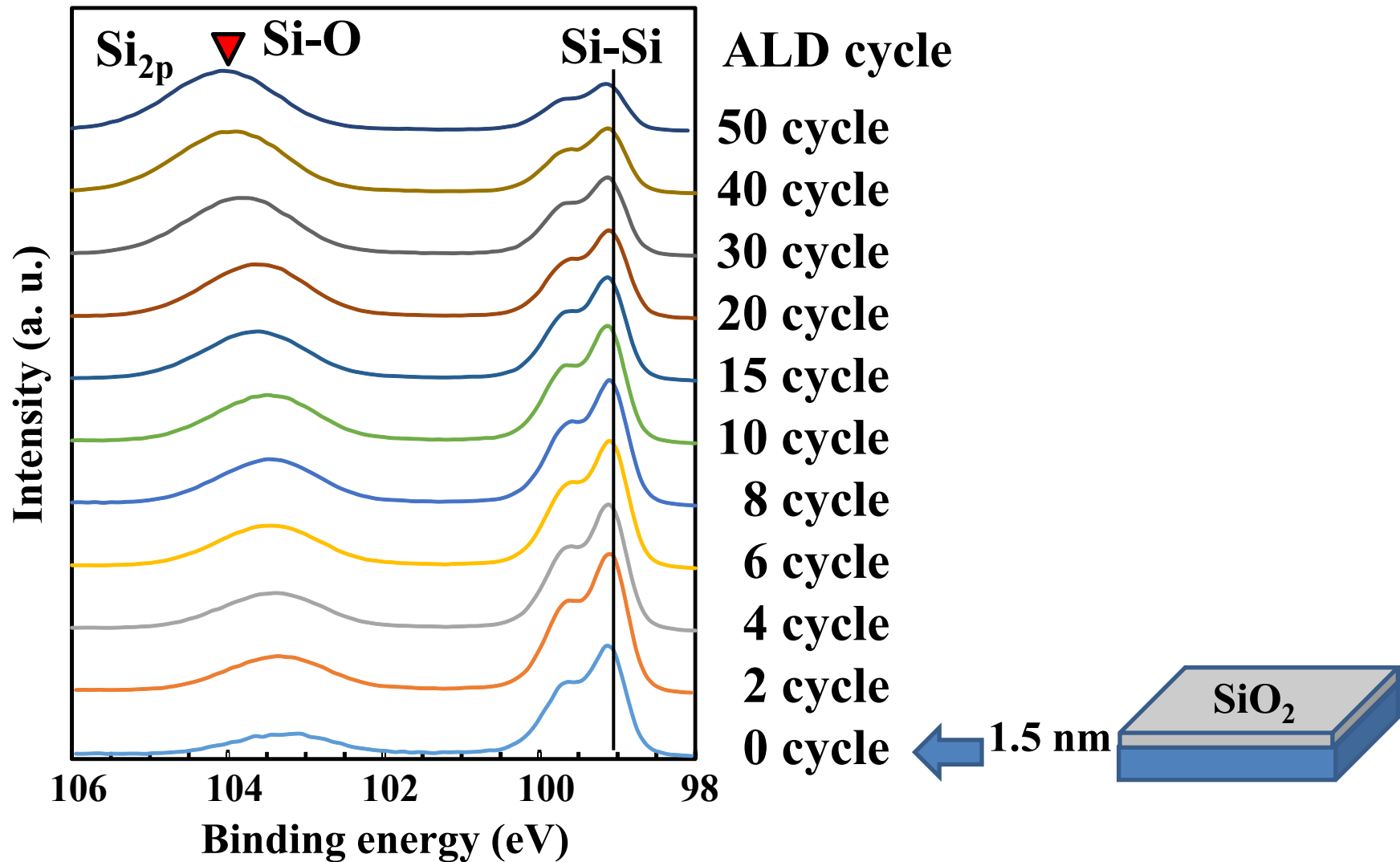
$T_g = 300\text{ }^\circ\text{C}$

ALD cycle : 0 – 260 cycle

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Toshihide Nabatame

Si/SiO₂基板上的のALD-SiO₂膜のXPS Si_{2p}

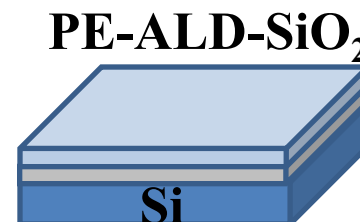
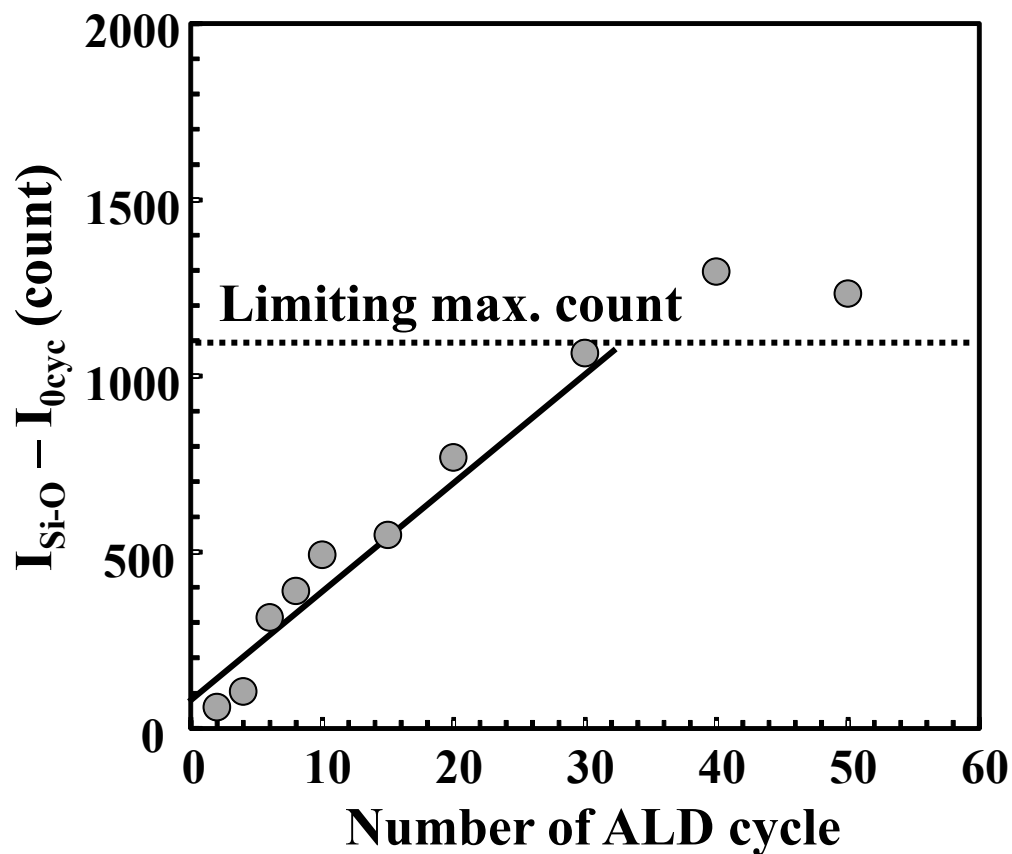


ALDサイクルが増加するに従って、Si-Oピーク強度は増加した。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Toshihide Nabatame

ALDサイクルとXPS Si-Oピーク強度

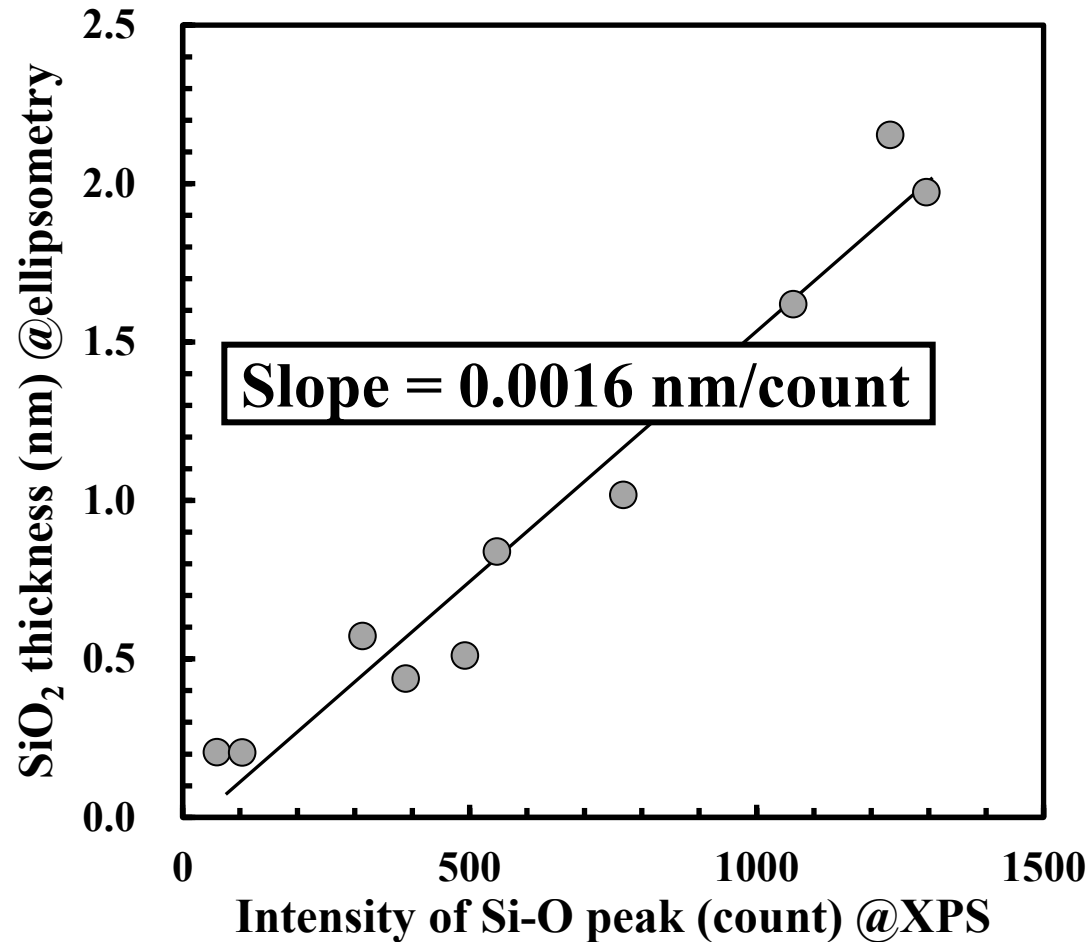


Si/SiO₂基板のSiO₂分を差し引いた真のPE-ALD-SiO₂膜のALDサイクルとXPS Si-O成分の強度の直線関係。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Toshihide Nabatame

XPS Si-O強度とエリプソメトリ測定の関係

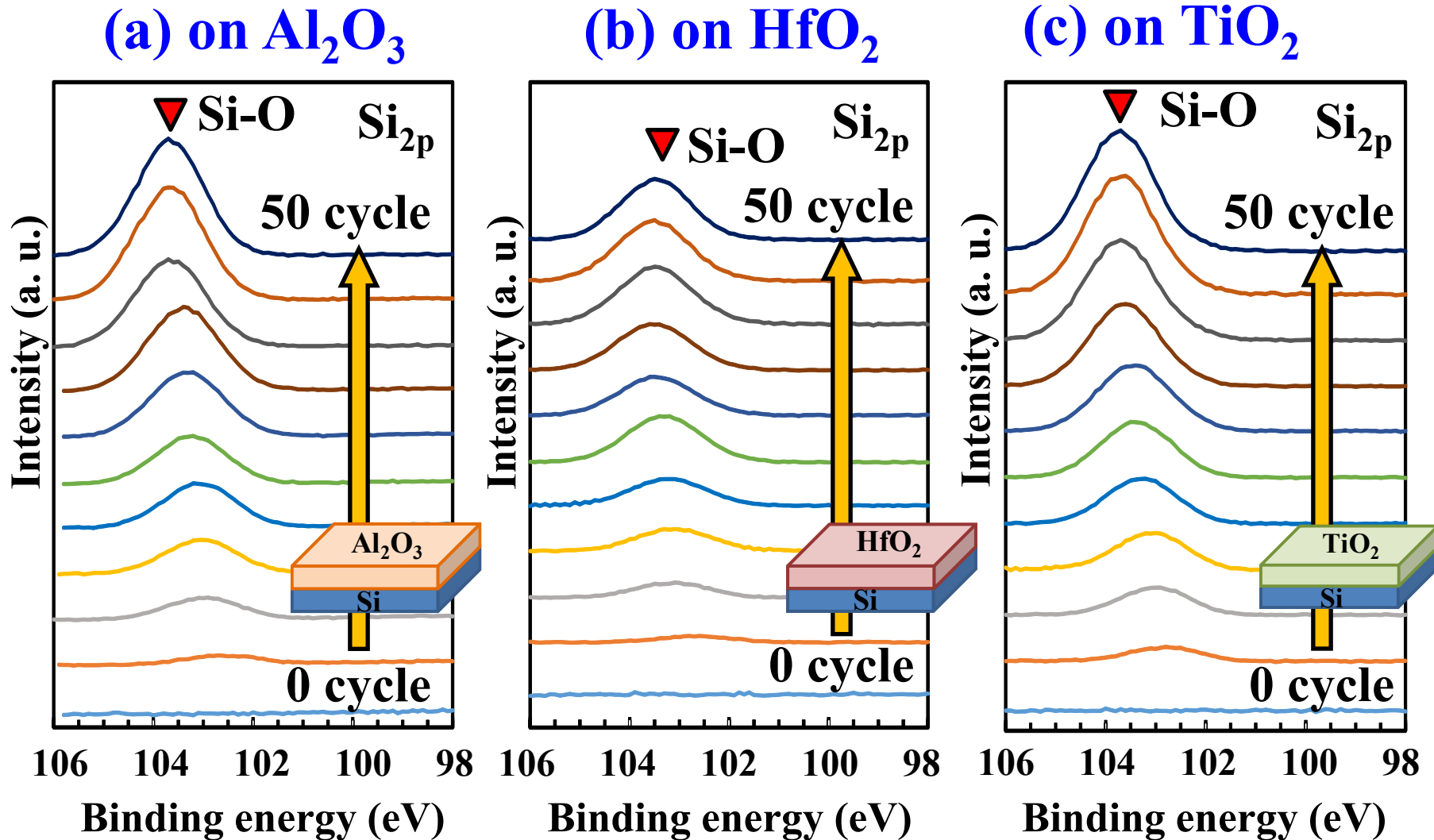


Si-O count @ XPSとエリプソメトリによるSiO₂ 膜厚は直線関係を満足し、slopeは0.0016 nm/countと求まった。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Toshihide Nabatame

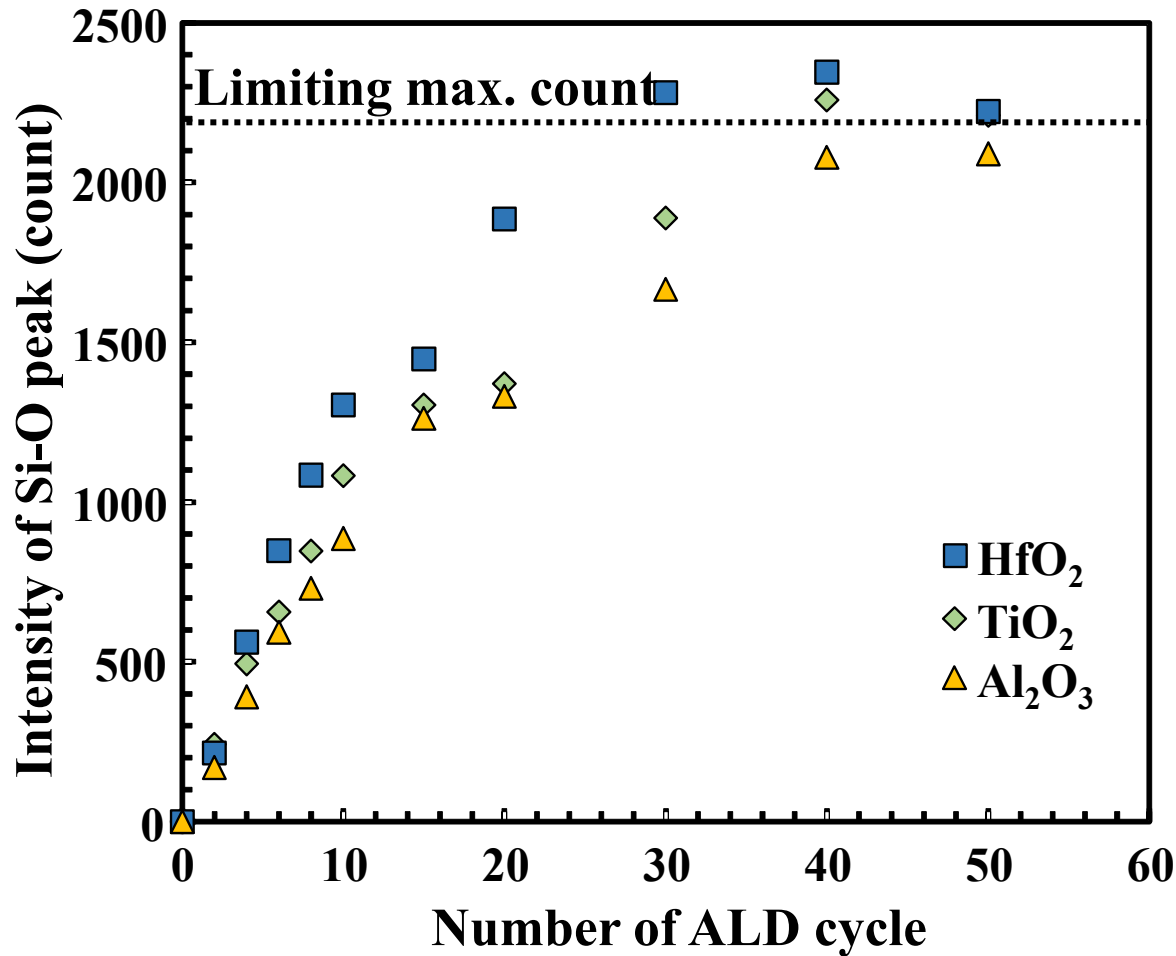
Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 基板のALD- SiO_2 膜のXPS Si_{2p}



いずれも、ALDサイクルと共に、Si-Oピーク強度が増加した。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 上のXPS Si-Oピーク強度

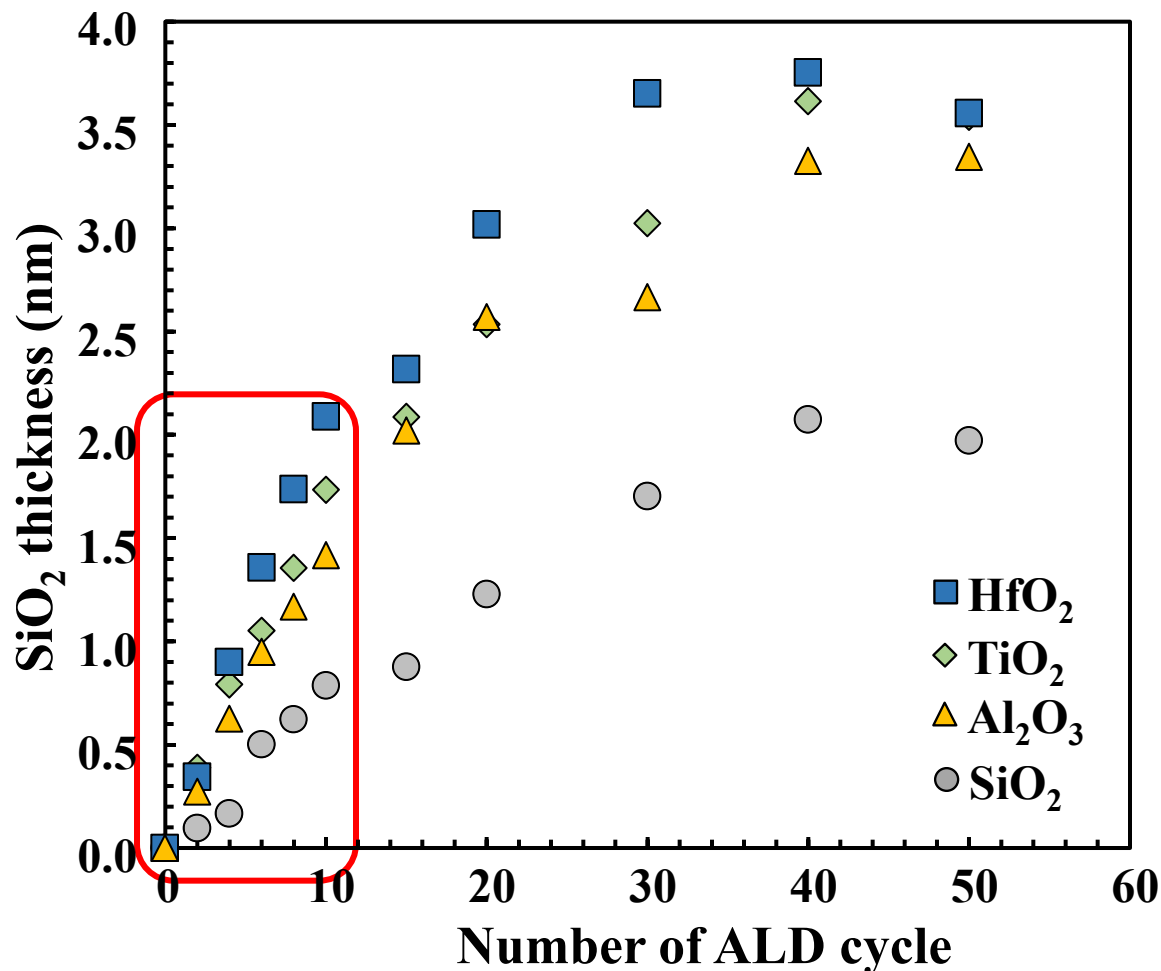


Si-Oピーク強度は、下記の順で増加した。



E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

4種類の基板上的XPS Si-Oピーク強度



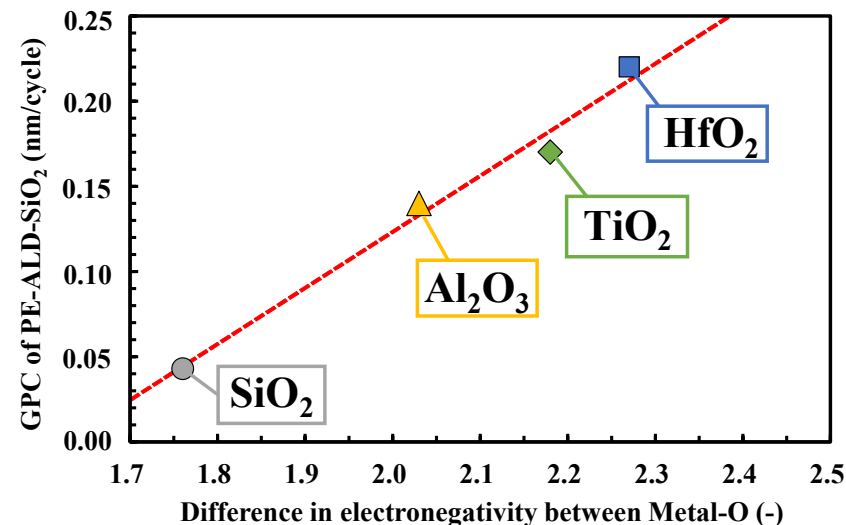
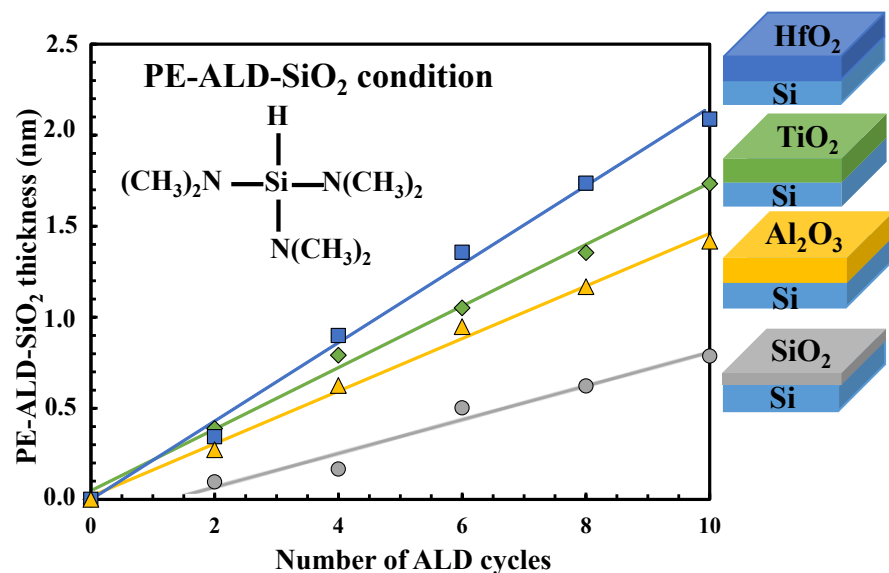
$\text{HfO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$

Slope = 0.0016 nm/countを用いて、縦軸を膜厚 (nm)へ変えた。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

Toshihide Nabatame

Metal-O下地基板上的ALD-SiO₂成長

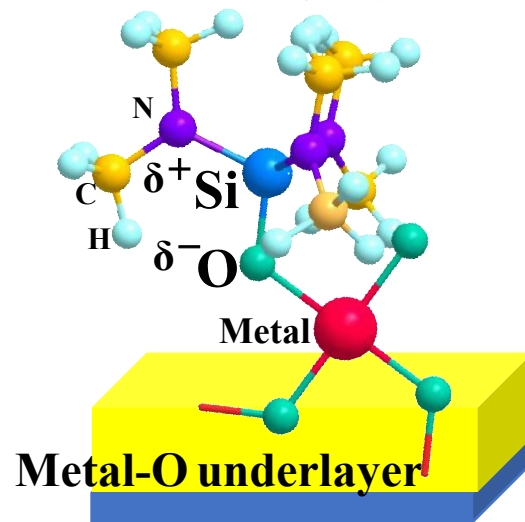


Element Electronegativity*

Hf	1.23
Ti	1.32
Al	1.47
Si	1.74
O	3.50

2.27

1.76

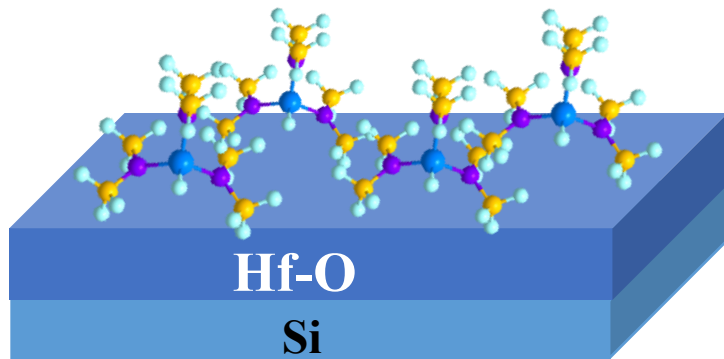


E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

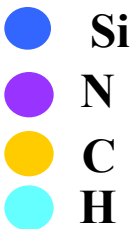
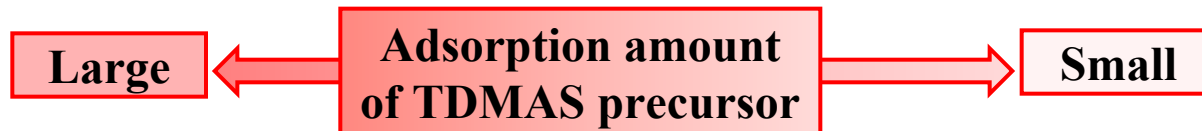
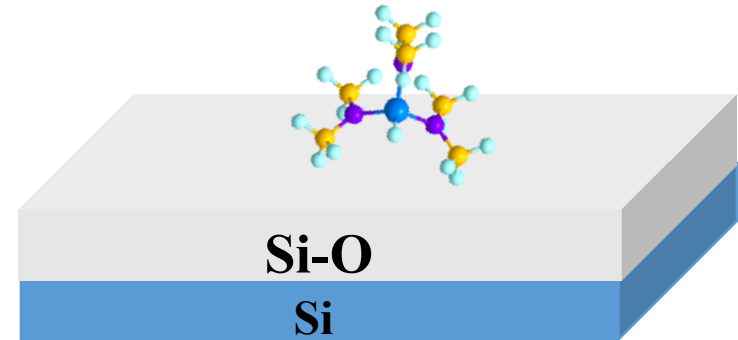
*A. L. Allred et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).

HfO₂とSiO₂下地基板上的でのSi原料の吸着の差

(a) High negative charge (HfO₂)



(b) Low negative charge (SiO₂)

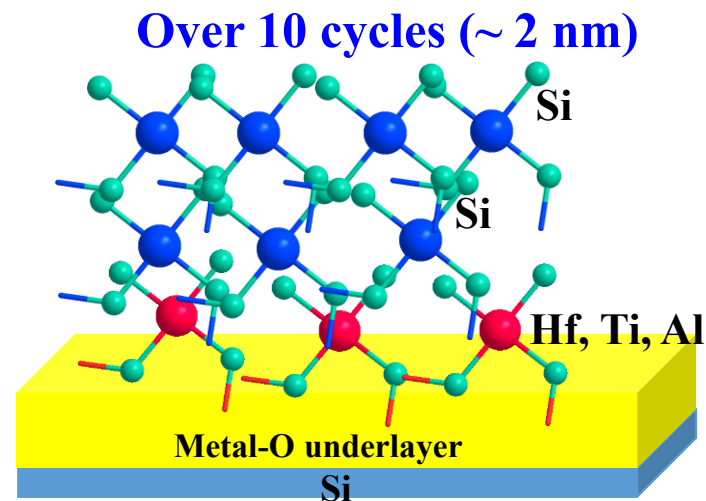
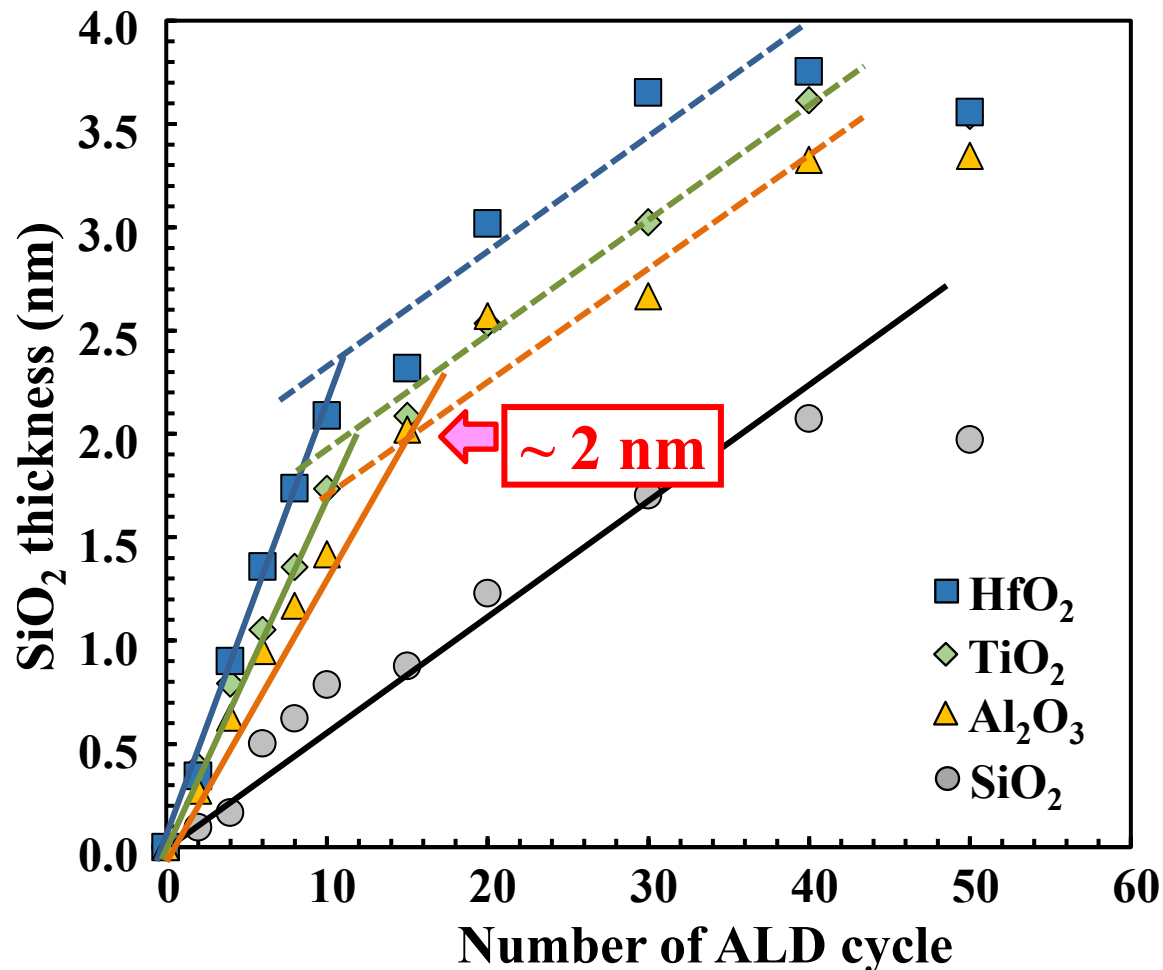


電気陰性度の大きなHfO₂下地基板では、Si原料の吸着量が
増大する。

その結果、GPC成膜速度も増加する。

E. Maeda et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 032409 (2020).

ALD-SiO₂ 膜厚が2nm以上の成膜速度



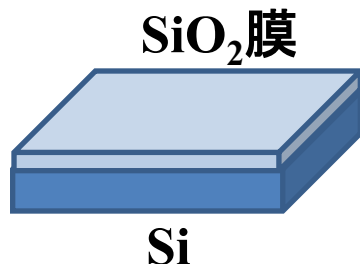
HfO₂、TiO₂及びAl₂O₃下地基板上でも、ALD-SiO₂膜の膜厚が~2nm以上になると、SiO₂下地基板上とほぼ同じGPCへ変わる。

目 次

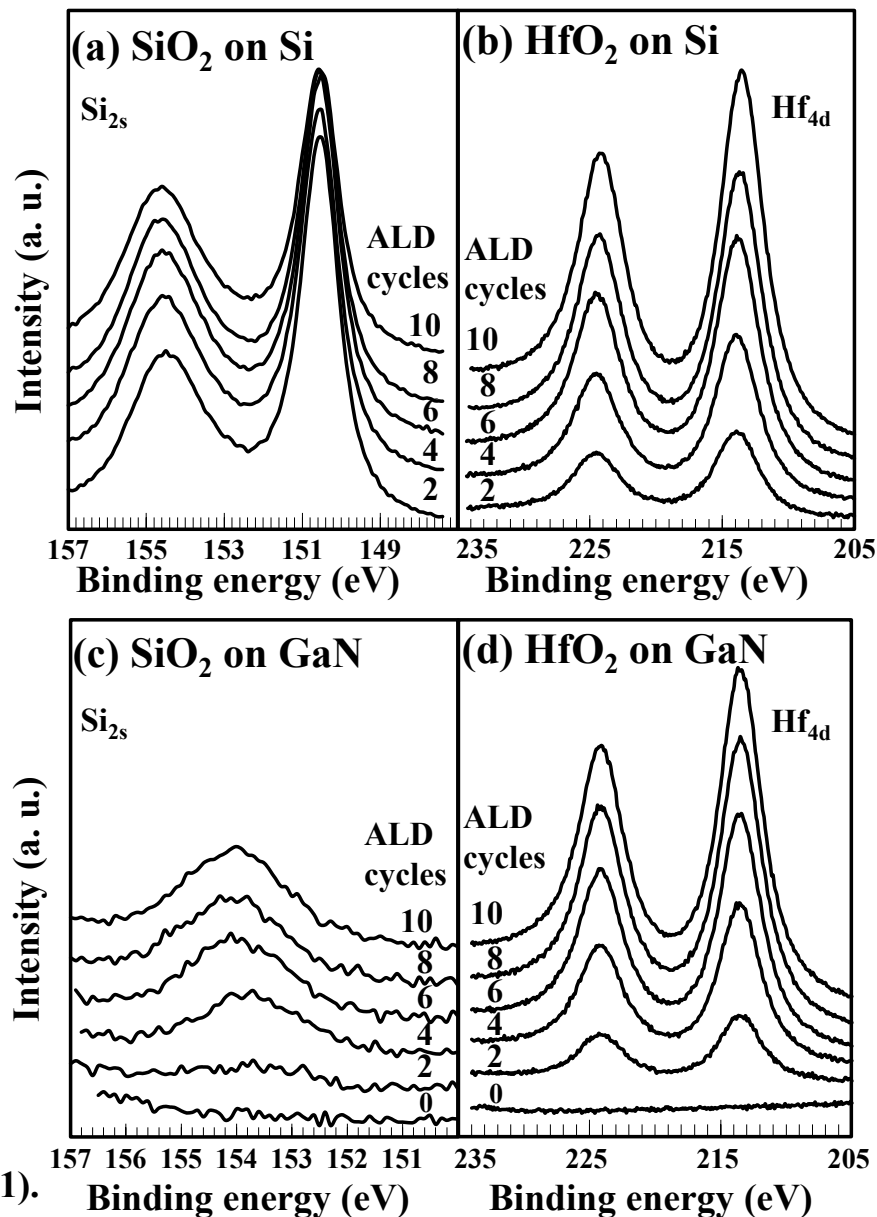
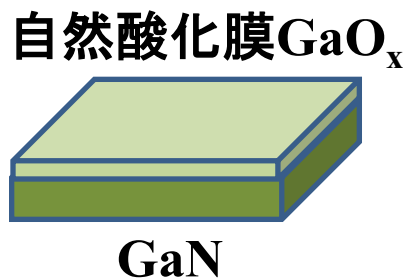
1. One cycle ? or half cycle ?
2. 下地酸化物上のALD-SiO₂成長
- 3. GaN基板上のALD-SiO₂成長**
4. InO_x上のInEtCp原料吸着
5. まとめ

Si, GaN基板上のALD-SiO₂, HfO₂成長

ALD-SiO₂
T_g = 300 °C
TDMAS
O₂ plasma



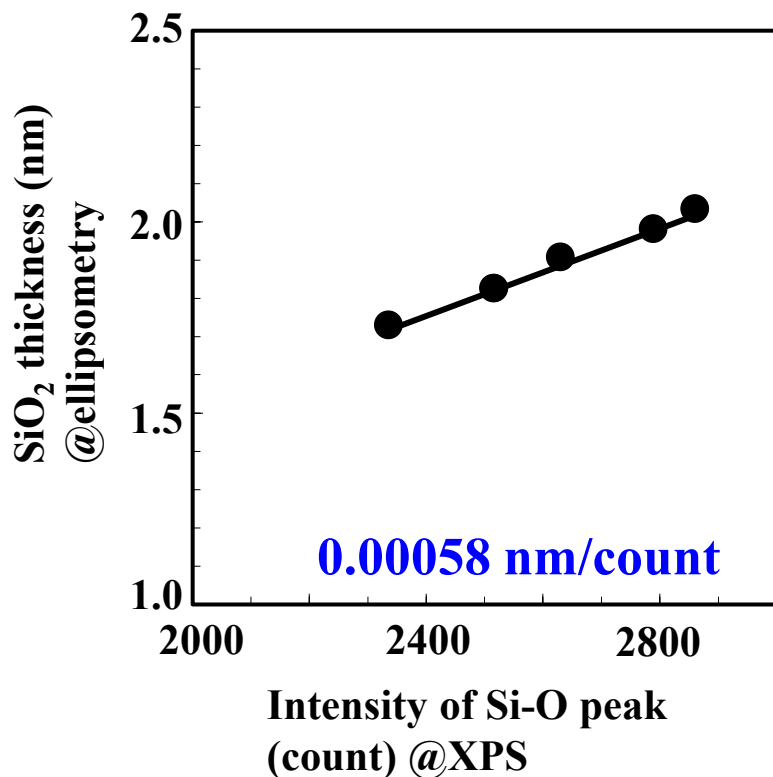
ALD-HfO₂
T_g = 300 °C
TDMAHf
O₂ plasma



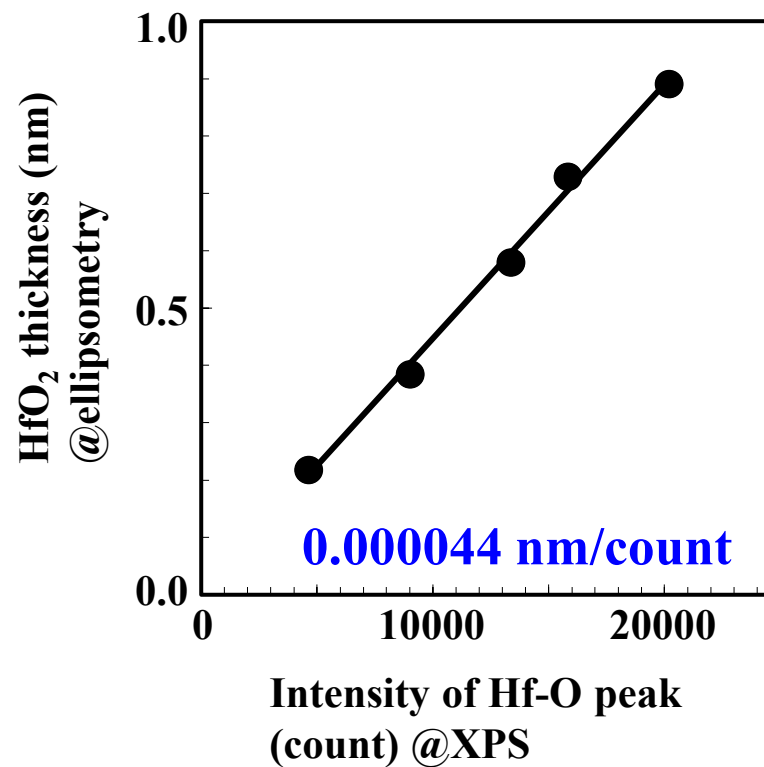
T. Nabatame et al., J. Vac. Sci. Technol. A 39, 062405 (2021).

ALD-SiO₂, HfO₂の膜厚vs XPS強度

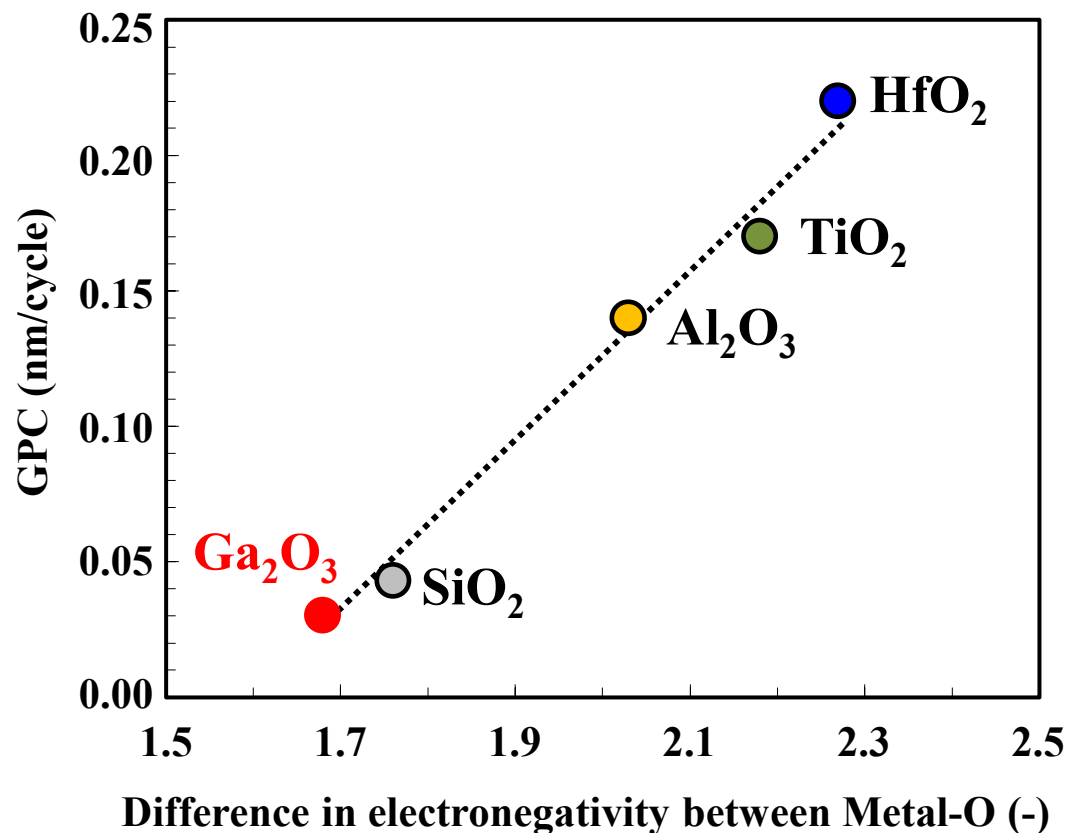
(a) ALD-SiO₂



(b) ALD-HfO₂



Ga-O下地基板上のALD-SiO₂成長



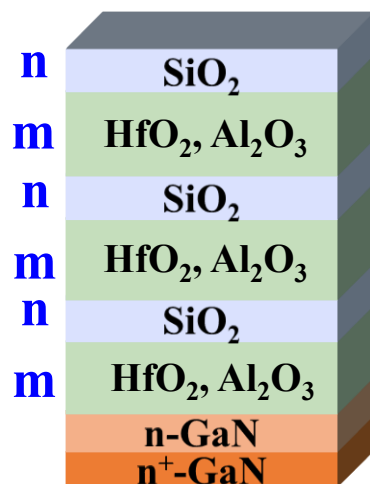
Element	Electronegativity*
Hf	1.23
Ti	1.32
Al	1.47
Si	1.74
Ga	1.82
O	3.50

1.68

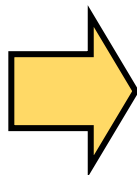
HfSiO_x、AlSiO_x絶縁膜の(MeO)_m/(SiO₂)_n ラミネートからの作製

(MeO)_m/(SiO₂)_n laminate

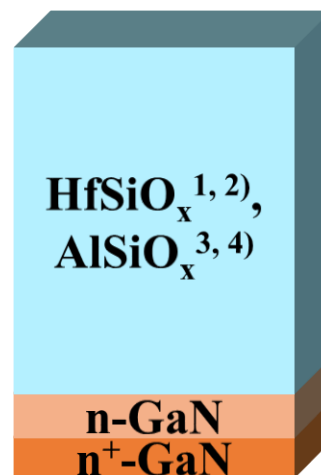
MeO : HfO₂, Al₂O₃



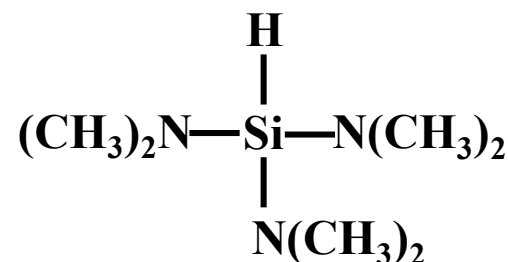
Annealing



HfSiO_x, AlSiO_x films



TDMAS



1) T. Nabatame et al., Appl. Phys. Express 12, 011009 (2019).

2) E. Maeda et al., Microelectron. Eng. 216, 111036 (2019).

3) D. Kikuta et al., J. Vac. Sci. Technol. A 35 01B122 (2017).

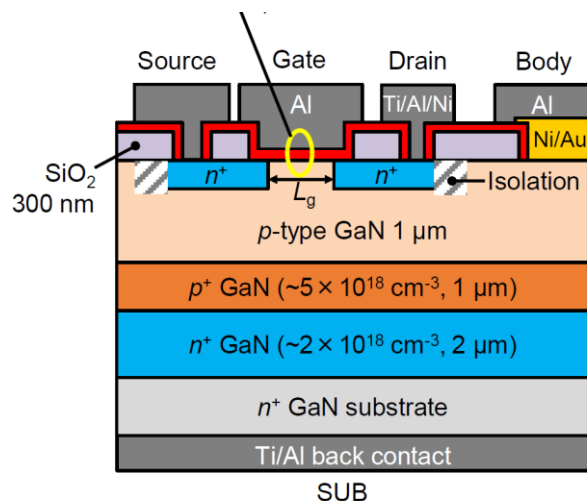
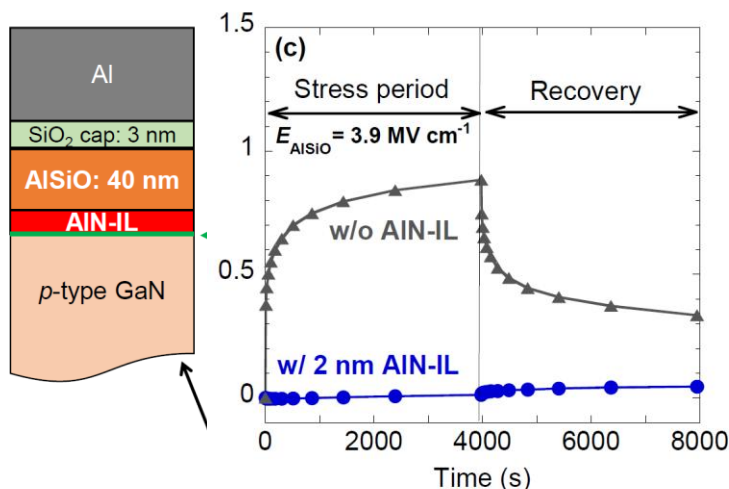
4) A. Uedono et al., J. Appl. Phys. 123 155302 (2018).

(MeO)_m/(SiO₂)_n ラミネート膜は、PE-ALD法で作製して、Hf/Si及びAl/Si比は、ALDサイクルで制御できる。

HfSiO_x 及びAlSiO_x 絶縁膜は熱処理で作製した。

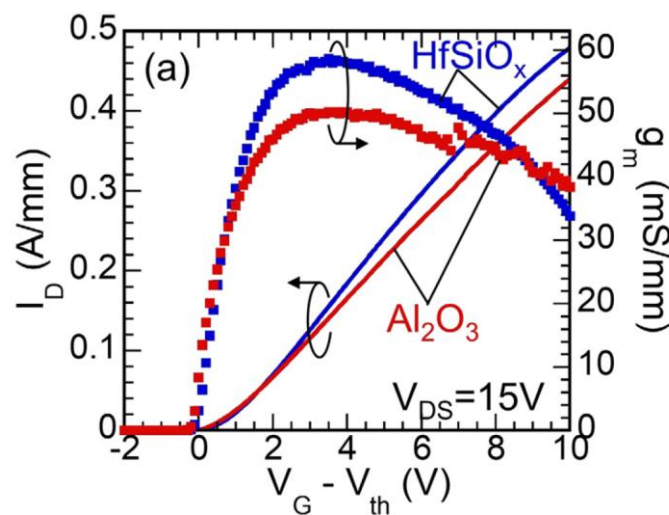
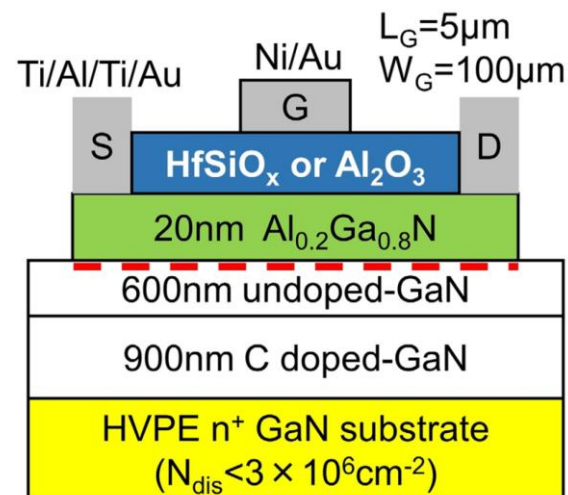
HfSiO_x膜をデザインする上で、SiO₂ 成長を理解する事が重要である。

GaNパワーデバイスのALD-絶縁膜



トヨタ中研&名大

K. Ito et al., IEDM2023, T26-2 (2023).



北大&NIMS

R. Ochi et al., AIP Advances 10, 065215 (2020).

T. Nabatame et al., Appl. Phys. Express 12, 011009 (2019).

Toshihide Nabatame

目 次

1. One cycle ? or half cycle ?
2. 下地酸化物上のALD-SiO₂成長
3. GaN基板上のALD-SiO₂成長
- 4. InO_x上のInEtCp原料吸着**
5. まとめ

$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ コンビネーションのALD- In_2O_3

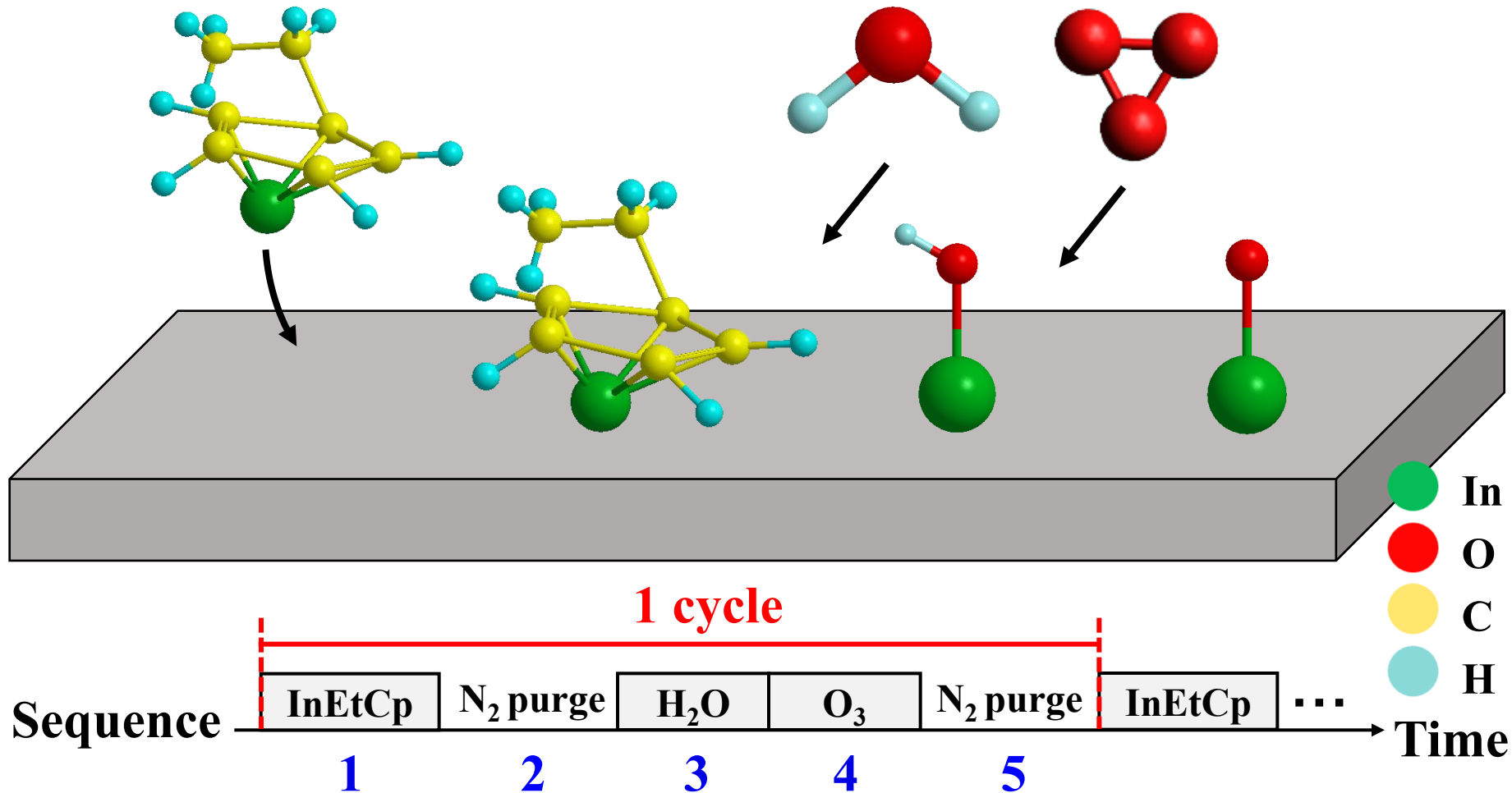
1. InEtCp

2. N_2 purge

3. H_2O

4. O_3

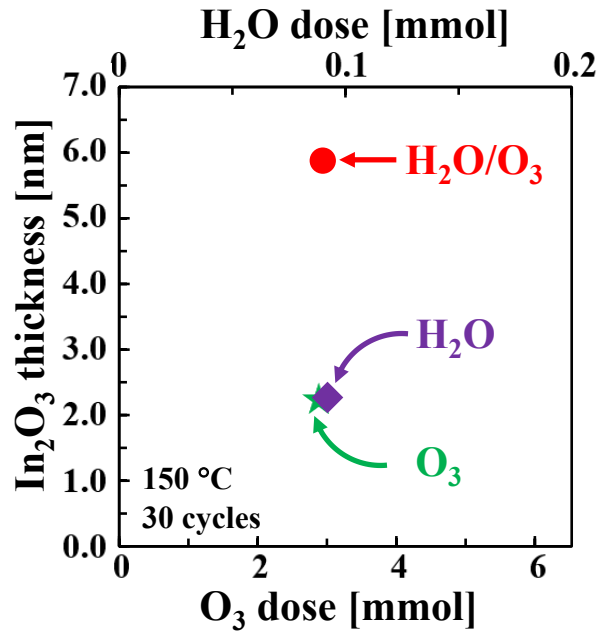
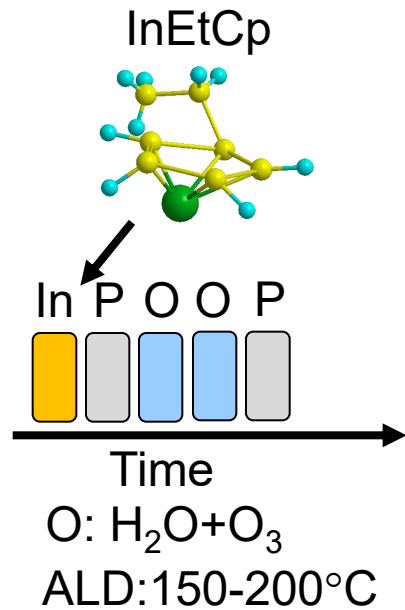
5. N_2 purge



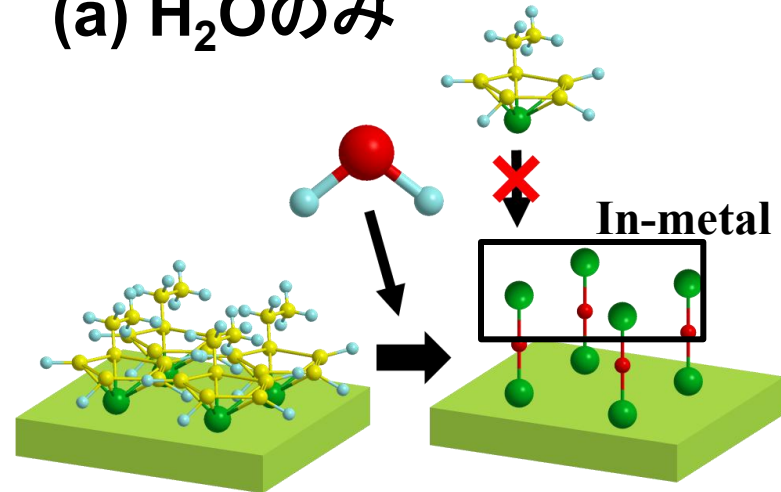
F. Mizutani et al., AIP Advances. 9, 045019 (2019).

R. Kobayashi et al., J. Appl. Phys. 60, 030903 (2021). R. Kobayashi et al., ECS Trans. 92 3 (2019).

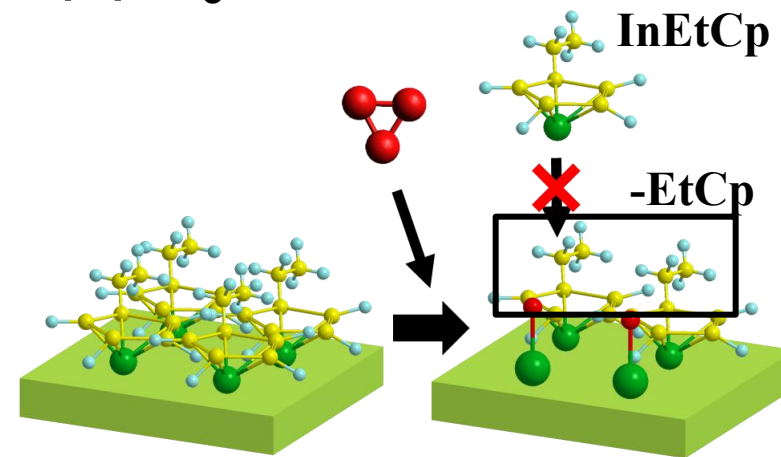
ALD-C-doped-InO



(a) H_2O のみ



(b) O_3 のみ



(c) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$

H_2O

O_3

R. Kobayashi et al., ECS Trans. 92 3 (2019).

Toshihide Nabatame

まとめ

ALDの成膜サイクルにおける原料吸着は重要なパラメーターである。

ALD-SiO₂成長;

TDMAS原料のSi原子の正の帯電(δ^+)と下地酸化物(Metal-O)のO原子の負の帯電(δ^-)の吸着が主であり、Metal-Oの電気陰性度の差が、TDMAS原料の吸着量を決定する。



ALD-In₂O₃成長;

吸着は、 $\text{In-O} > \text{In-metal}$

ご清聴ありがとうございました。