

MNC 2023 技術セミナー「ALD技術セミナー」

高純度オゾンおよび O_2 プラズマ酸化ALDによる 高ARトレンチへの被覆性

明電ナノプロセス・イノベーション株式会社 萩原崇之

E-mail: hagiwara-tak@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. ピュアオゾンALD（PO-ALD）プロセス概要
3. 高アスペクト（AR）溝への成膜 ニーズ
4. ピュアオゾンを用いたトレンチ構造への被覆性
 - 4-1. AR56トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較
 - 4-2. 高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性
5. 総括



ALD用ピュアオゾンジェネレータ

序論：明電ナノプロセス・イノベーションの紹介



技術開発事務所兼POG製造工場棟（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	21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

ピュアオゾンの中心価値は
高濃度かつ高純度な酸化源



MEMSを含む先端半導体製造への
低温またはプラズマレス工程にニーズ



さらに、ピュアオゾンの付加価値として
長寿命酸化源がALD良好被覆性へ



1. ピュアオゾンガスと生成装置特徴

1-1.ピュアオゾンガスの特長（機能・顧客メリット）

Pure Ozone Generator (POG) : **オゾン**を**液化・蓄積**し、連続で**高純度・高濃度オゾンガス**を**供給**する装置



システム	顧客メリット
超高濃度、減圧環境 (80%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※1
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、樹脂に適用可能
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※2 プロセスコスト低減
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	常時安全動作領域で動作

※1 補足①参照 ※2 P11参照

1-2. ピュアオゾンガスの生成方法

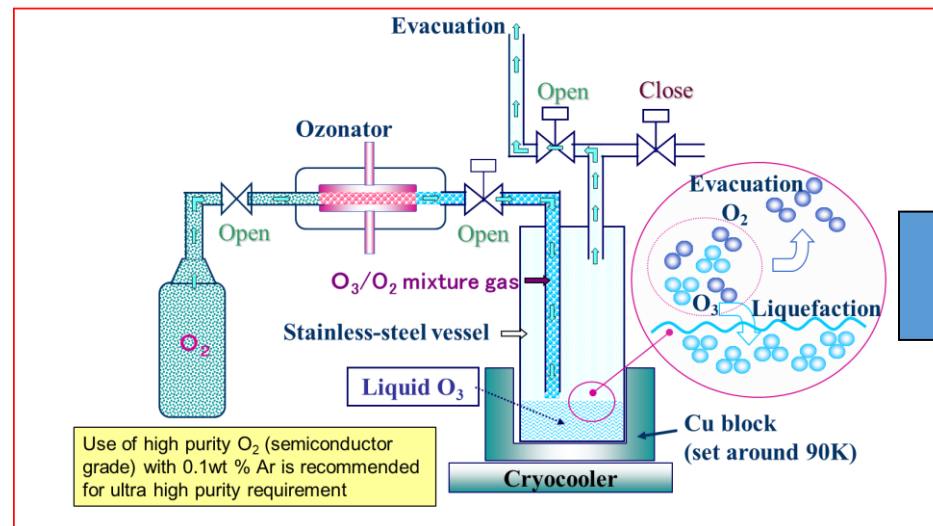
■ オゾン液化蒸留による高濃度と高純度化

Phase1. オゾナイザで発生させたオゾン（～20%以下濃度）を90K(-183℃) のベッセル内に液体オゾンとして蓄積
Phase2. ベッセル温度を90～130K（-183～-143℃）で制御し、80%以上の濃度の高純度オゾンガスを供給

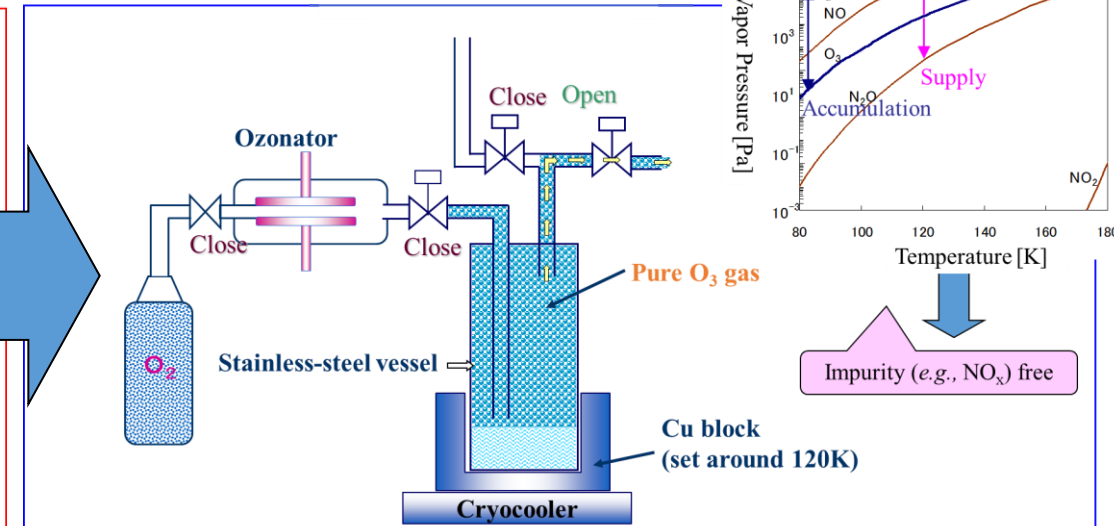


ALD用POG

Phase1. 蓄積



Phase2. 供給

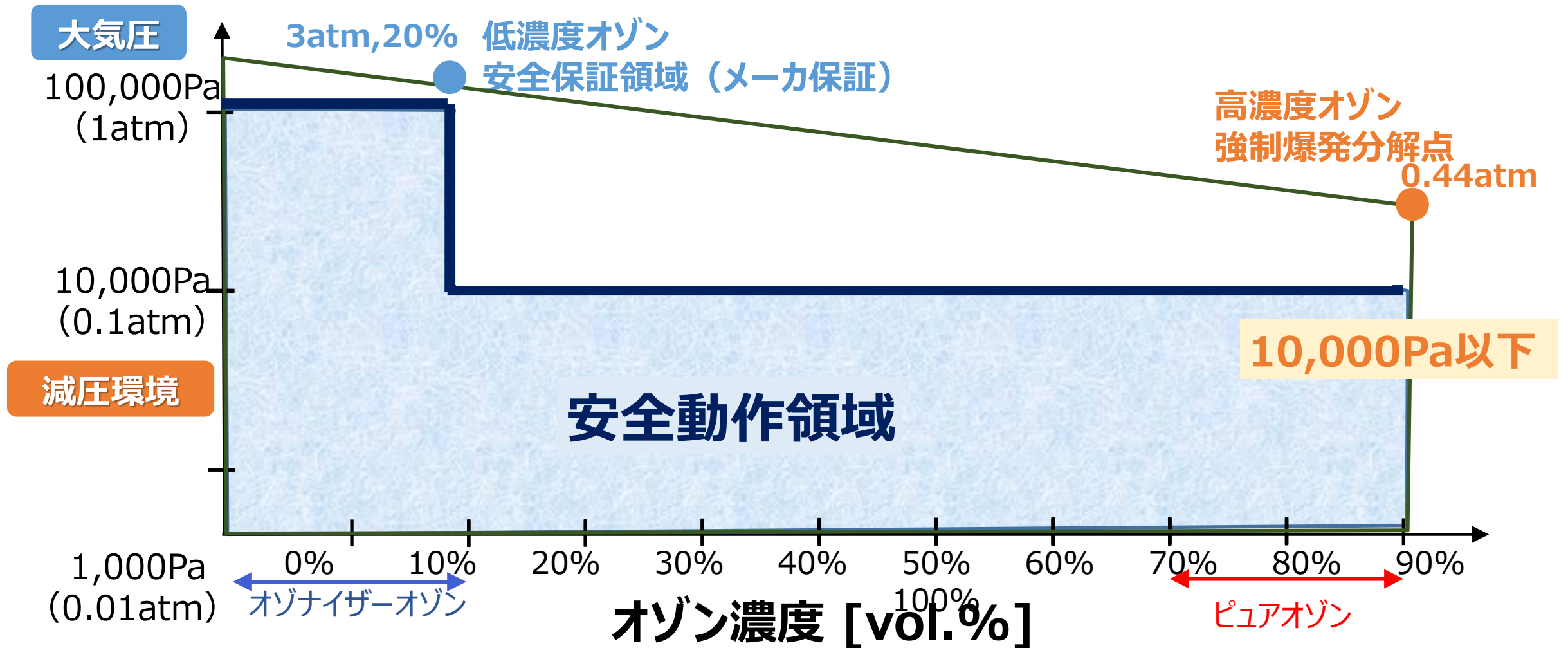


オゾン液化過程で不純物をガス排気または沈殿により高純度化可能

1-3.ピュアオゾンガスの特長（システムの安全制御）

■ オゾン濃度と使用分圧の安全動作領域

システム自動制御により制御電圧喪失時（停電等）を含め、**常時安全動作領域圧力内で圧力制御可能**



1-4. ピュアオゾンガスの特長（長寿命）

[1] 西口.高濃度オゾンガスを用いた半導体の低温酸化プロセスに関する研究.東京大学, 2010, 博士 論文

■ 気相中のピュアオゾンの寿命

- ・ ピュアオゾンは酸素分子が少ないため、オゾナイザオゾンと比べて長寿命
- ・ ピュアオゾンの方がオゾナイザオゾンよりも高温域にて利用可能
- ・ 200℃においてピュアオゾン（1,000Pa）の半減期は $10^1 \sim 10^2 \text{sec.}$ ^[1]であり、ALDのプロセスウィンドウを広げることが可能

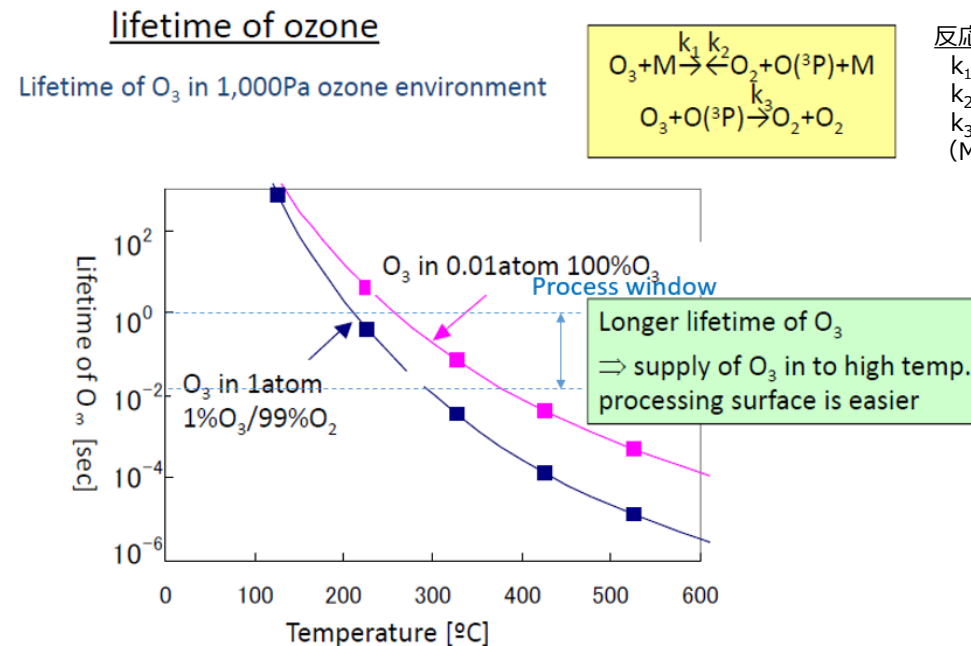
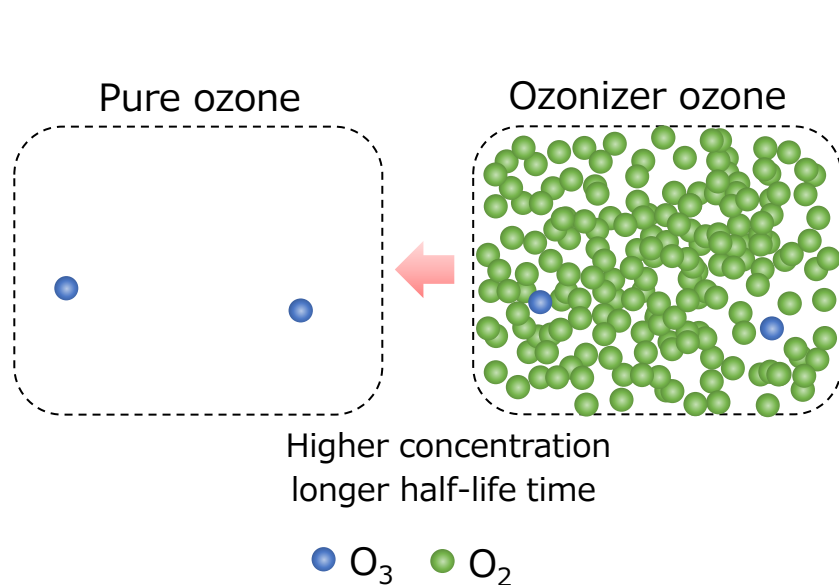


Fig. Image diagram of the ratio of O_3 and O_2 and the lifetime of ozone^[1]

2. ピュアオゾンALD（PO-ALD）プロセス概要

2-1. ピュアオゾンALD（PO-ALD）の特徴

■ 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

高純度オゾンは水蒸気よりも酸化力が高く、O₂プラズマ/オゾナイザーオゾン（～20%）よりも長寿命の特徴をもつ

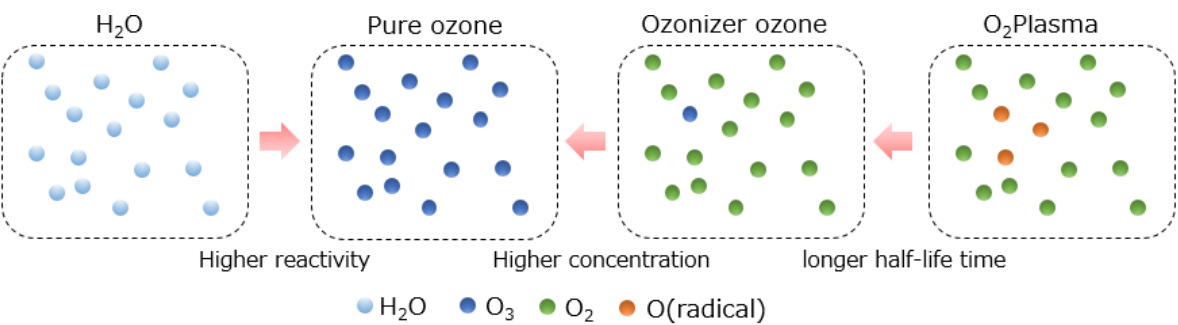


Fig. Schematic images of molecules in gas phase with various oxidation gas

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

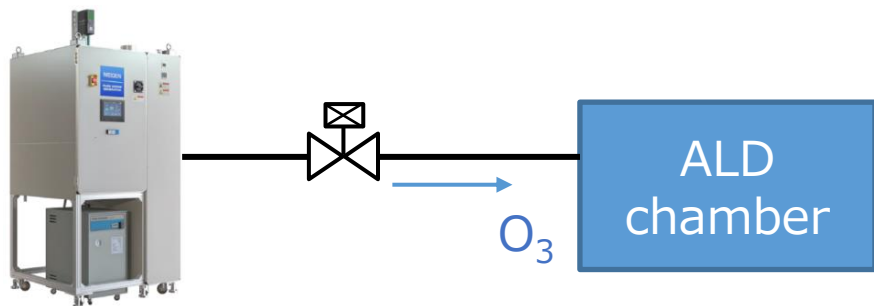
2-2. PO-ALDプロセス概要(ガスコストのメリット)

■ SiO₂成膜時のオゾナイザーとのO₂ガス利用効率（使用量）の違い

酸化源 : ピュアオゾン(PO) / オゾナイザーオゾン(OZ)
SiO₂原料ガス : Orthrus[®] (Air Liquide社製)

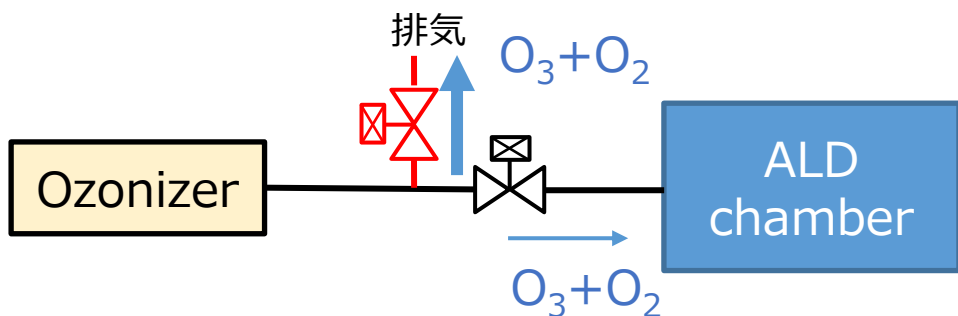
PO-ALD

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-ALD

ガス流路変更供給：ガス流路変更により供給、常時オゾナイザー稼働



SiO₂ 1nm当たりのO₂使用量



ピュアオゾンの『オンデマンド供給』による高いガス利用効率を実現

3. 高アスペクト（AR）溝への成膜 ニーズ

3-1.高アスペクト (AR) 溝への成膜 ニーズ

[2]EE Times Japan <https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/1809/28/news040.html>

[3] Raul Zazpe *et al*, J. Langmuir, **32**, 10551–10558(2016)

[4] Niko Heikkinen *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 20506–20516(2022)

■ 高ARへの成膜ニーズ

半導体分野では高集積化/微細化に伴い、3D-NAND / MEMS デバイスでAR>100の成膜ニーズの高まり
非半導体分野でも、触媒、粉体、発電、3DバッテリーのALD応用 (HAR~100) の研究が多数報告^{[3][4]}

Paradigm Shift: 2D to 3D NAND

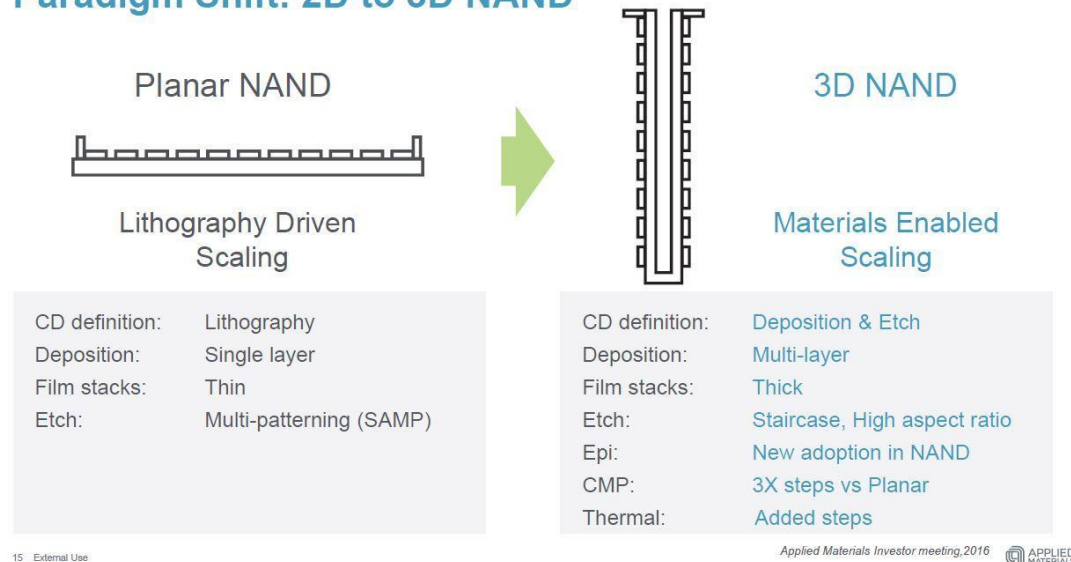


Fig. Summary of 2D NAND flash scaling (densification) methods and 3D NAND flash scaling (densification) methods^[2]

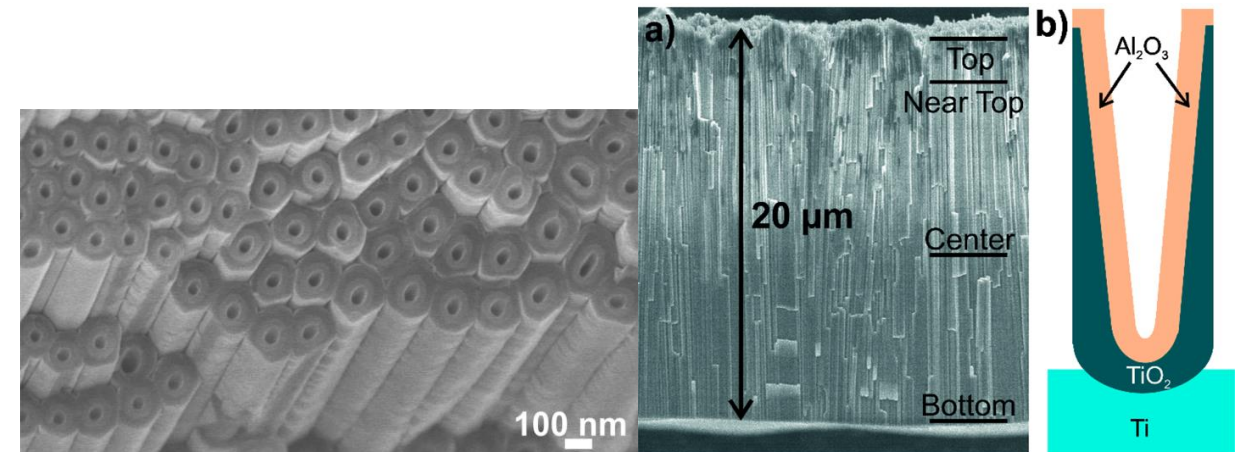


Fig. TiO₂ nanotube image and cross section (AR 180) ^[3]

3-2.高AR溝への被覆性評価用サンプル

[5] <http://pillarhall.com/description.htm>

■ PillarHall® LHAR4 test chip^[5] ※ Pillar Hall is a registered trademark of Chipmetrics Ltd.

水平方向の高ARトレンチサンプル（LHAR-trench）にて $AR < 10,000$ の範囲で被覆性評価可能
成膜後上面を剥離し、下面を顕微分光膜厚にて微小空間ステップ(5 μm)にて膜厚分布測定

Pillar Hall® LHAR4 Test Chip

Caver ratio
= Distance/Cavity height

Cavity height
(0.5 μm)

Distance

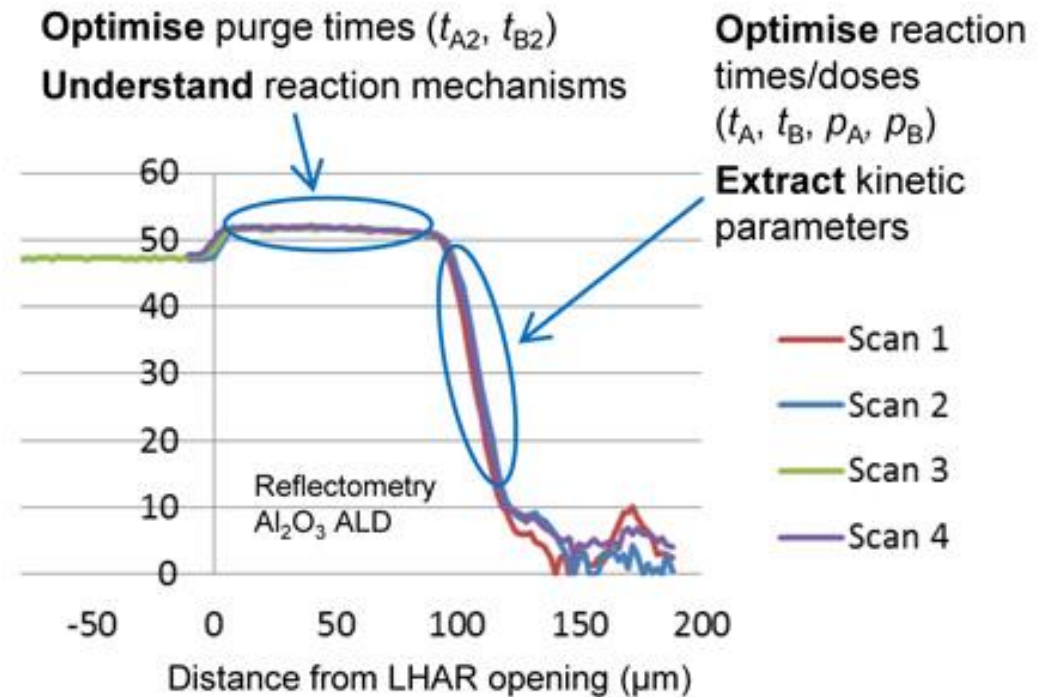
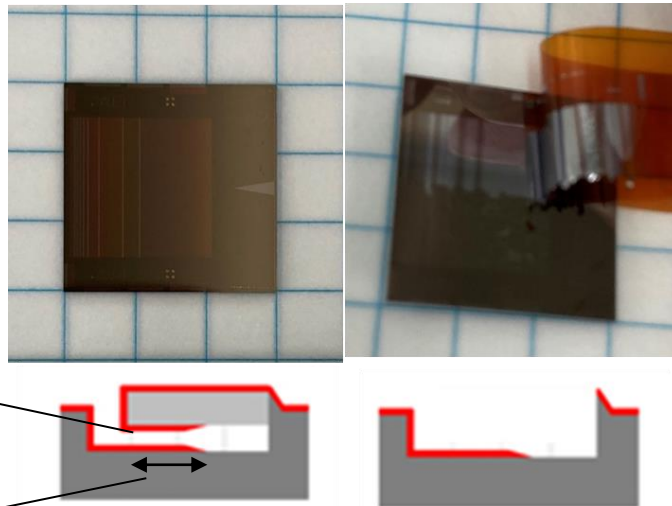


Fig. Schematic presentation of the idea in lateral high-aspect-ratio test structures and results from the film thickness series of ALD Al_2O_3 ^[5]

3-3. 高AR溝への成膜 研究報告事例

[6] Guang-Jie Yuan et al, J. Phys. Chem. ,**123**,27030–27035(2019)

■ O₂プラズマ-ALDによるLHAR用いた成膜報告^[6]

膜種によって酸化ガス（Oラジカル）暴露時間と被覆性が変化

Oラジカルと膜表面との反応（再結合確率 r ）によるOラジカル失活

→ 気相反応だけでなく、トレンチ内部での表面反応が被覆性に対して影響を及ぼすことを示唆

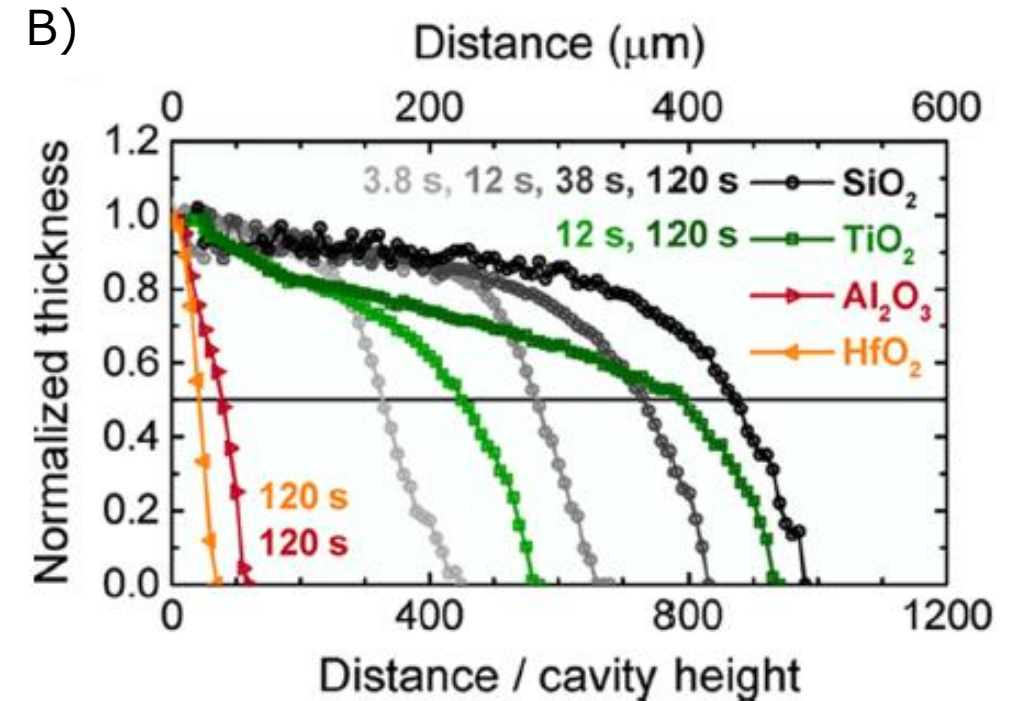
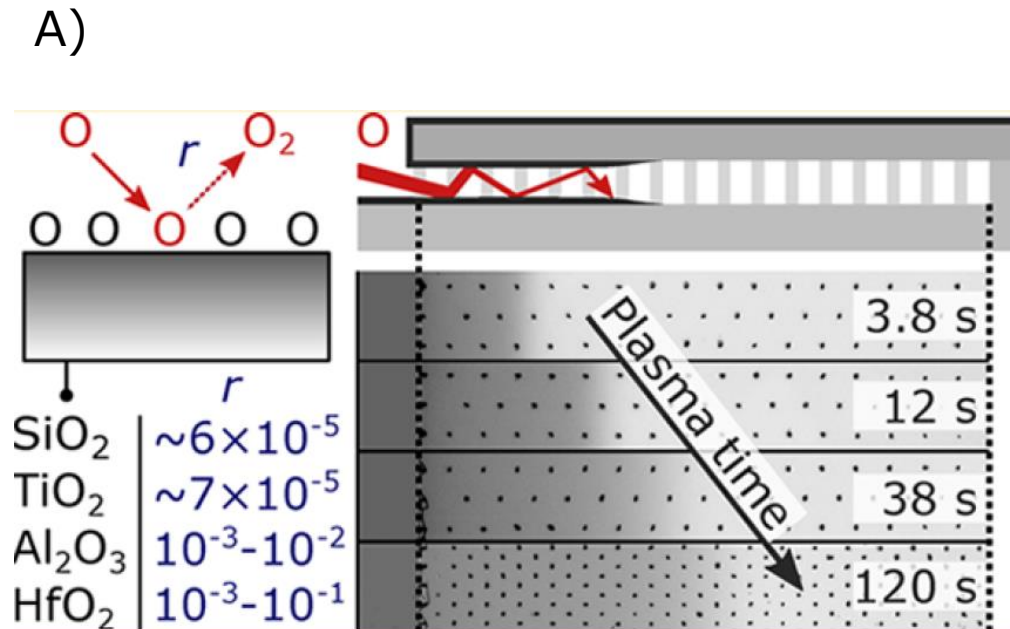


Fig. A) Correlation between O radical reach distance and exposure time inside trench and recombination probability for each oxide film B) The measured thickness profiles^[6]

4. ピュアオゾンを用いたトレンチ構造への成膜

4-1. AR56トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較

4-2. 高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

4-1. AR56トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較

同チャンバにおいて、酸化ガスを変化させ被覆率（AR56）、膜質を評価

出典：<https://www.tia-kyoyo.jp/object.php?f=1&code=198>
<https://www.tia-kyoyo.jp/object.php?f=1&code=204>

■ 実験条件

産業総合研究所 ナノプロセス施設（NPF）

○装置：AD-100LP（Samco製）

○サンプル：Aspect ratio(AR)56 トレンチ構造Siウエハ

○原料ガス：トリメチルアルミニウム（TMA）

○オゾン濃度：Ozonizer O₃ <180g/m³(<8%)
PO >1,700g/cm³(>80%)

○プラズマ出力：100W ※RF power supply is ON only during O₂ gas supply

○成膜温度：100～300℃

○酸化ガス：4種類 ※TMA供給～排気時間を同一条件として、酸化ガスのみ変更

ALD酸化種

H₂O

O₂ plasma

Pure O₃ (PO O₃>80%)

Ozonizer O₃ (OZ O₃<8%)



POG外観



ALD装置外観

■ 評価方法

各成膜温度、酸化ガスにてAl₂O₃を約50nm成膜し、GPC、被覆率、誘電率を評価

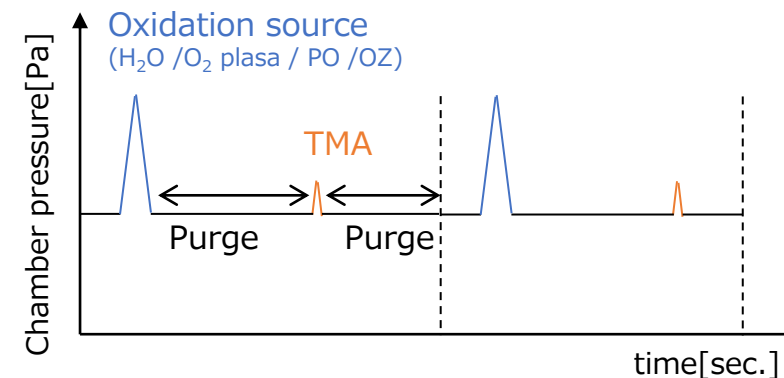
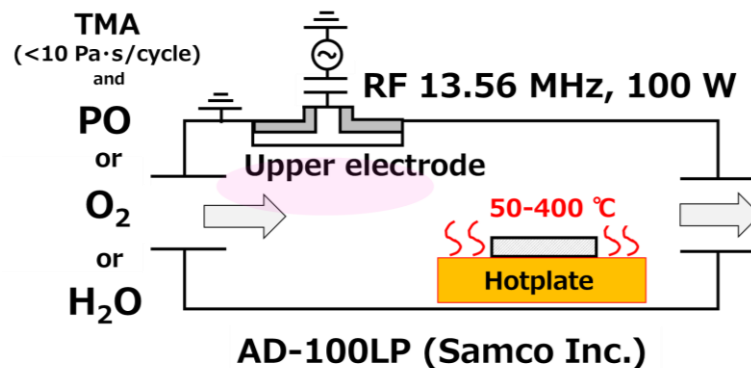


Fig. Image diagram of ALD chamber and process cycle image

4-1. AR56 トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較

■ 酸化ガスの違いによる Al_2O_3 膜特性の比較

AR56に対する被覆性は、PO-ALD、 H_2O -ALDは O_2 プラズマ-ALDよりも被覆率高い結果

PO-ALD、 O_2 プラズマ-ALD のGPC温度依存性は同等であり、いずれも酸化ガスも物理吸着された多層のTMAを酸化できることを示唆

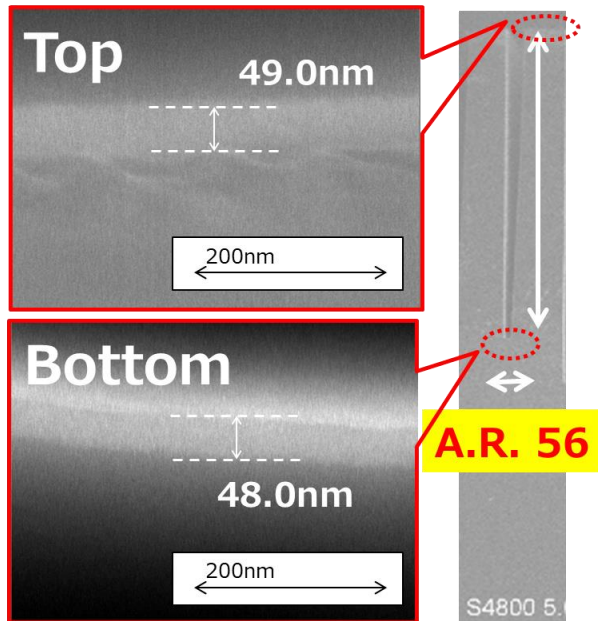


Fig. SEM cross-sectional view of coverage evaluation sample (AR56)

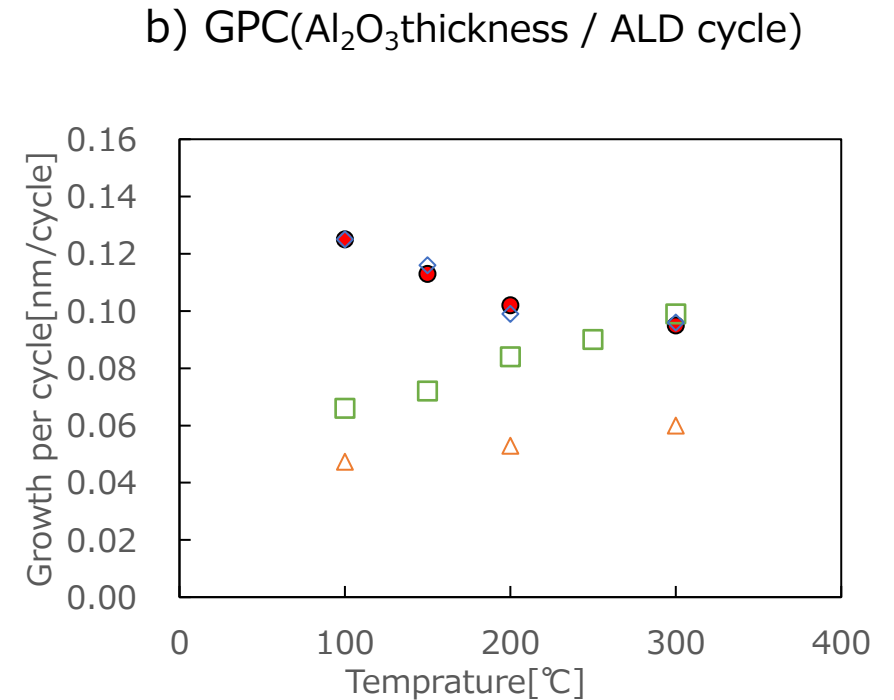
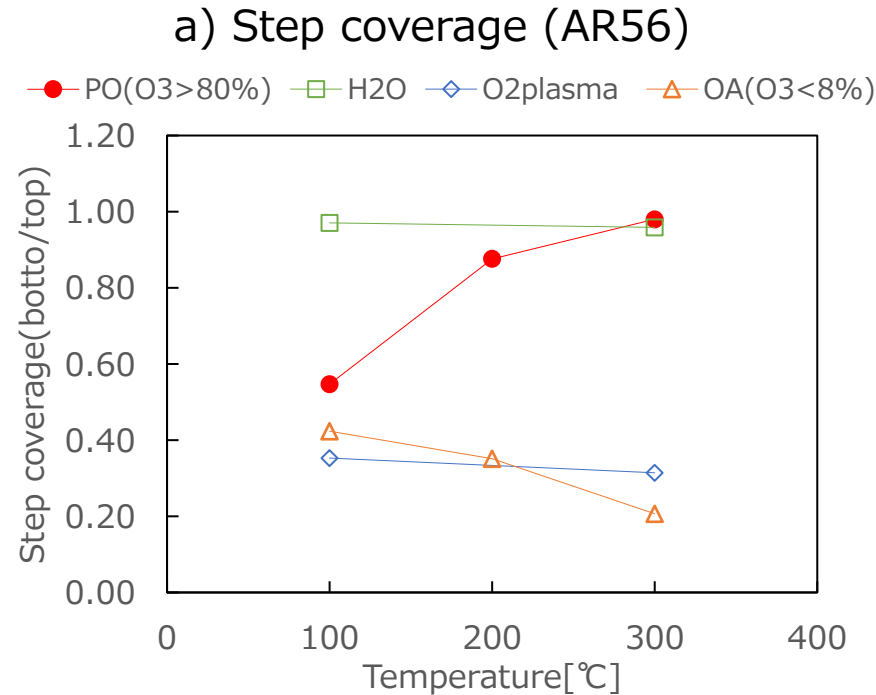


Fig. Comparison of Al_2O_3 film characteristics depending on deposition temperature (100°C to 300°C) and oxidation source (a) Step coverage (b) Growth per cycle(GPC)

4-1. AR56 トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較

■ 酸化ガスの違いによる Al_2O_3 膜特性の比較

誘電率の結果は、 $\text{H}_2\text{O} < \text{RPE} \leq \text{PO}$ であり、酸化ガスによって膜質（膜中不純物）が変化することを示唆

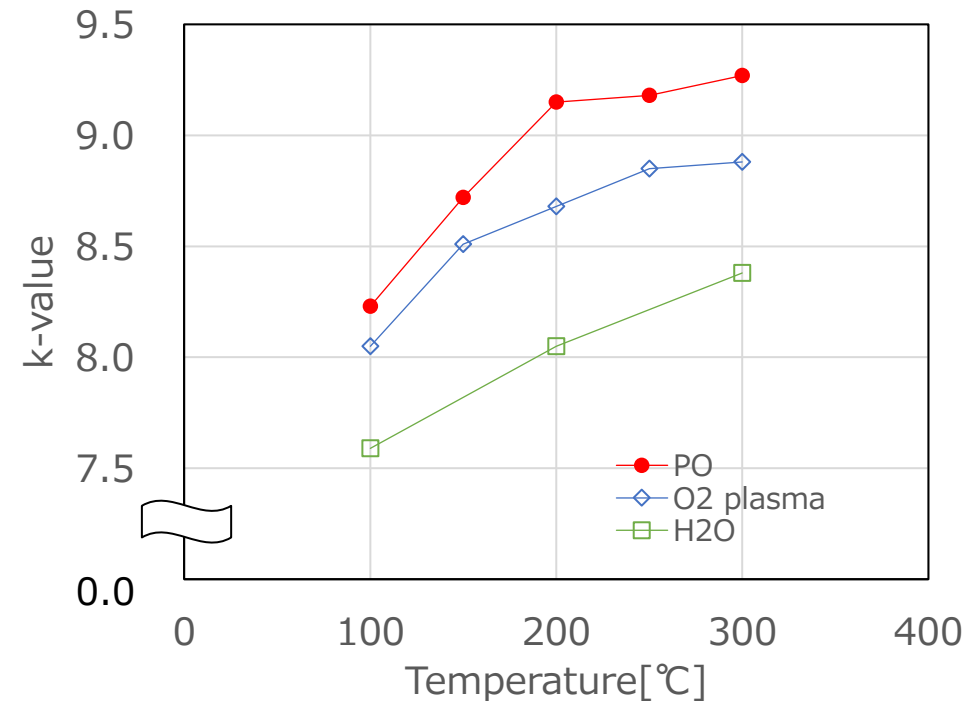


Fig. Structure of C-V characteristic measurement sample and comparison of Al_2O_3 film Relative permittivity (k) depending on deposition temperature (100°C to 300°C) and oxidation source

4. ピュアオゾンを用いたトレンチ構造への成膜

4-1. AR56 トレンチでのPO-ALDとその他酸化源との比較

4-2. 高AR トレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

[6] Guang-Jie Yuan et al, J. Phys. Chem. ,**123**,27030–27035(2019)

先行研究^[6]と原料ガス供給条件を合わせてPO-ALD、O₂プラズマ-ALDの被覆性を比較

■実験条件

- 成膜装置 : PO-ALD (明電NPI)
- 成膜温度 : 200℃
- 原料ガス : トリメチルアルミニウム (TMA)
- 酸化ガス : ピュアオゾン (PO)
- サンプル : Pillar Hall® LHAR4 test chip (chipmetrics Ltd.)
Aspect ratio(AR) ~10,000
- Cycle数 : 385cycle
- 評価装置 : 顕微分光膜厚計 F54-XY-200-UV (フィルメトリクス株式会社)

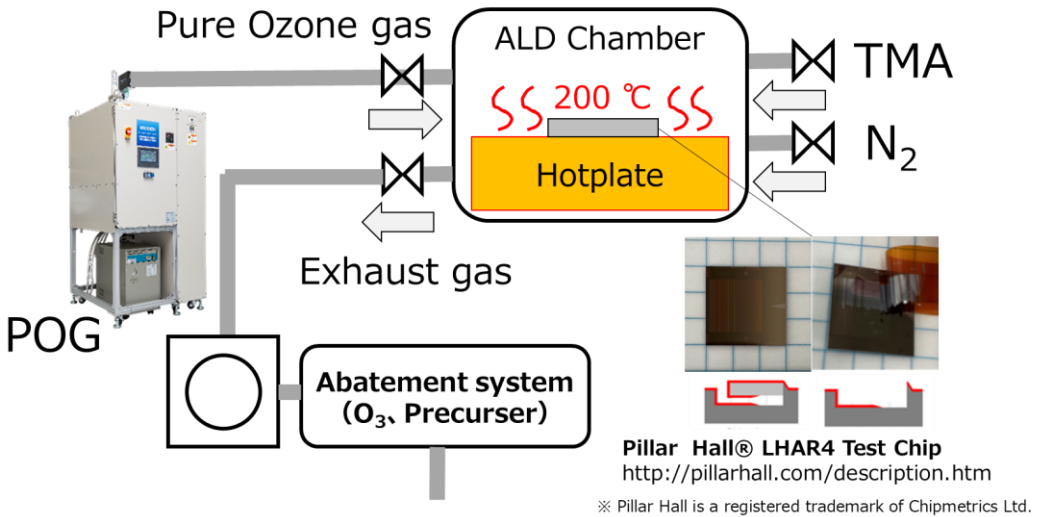
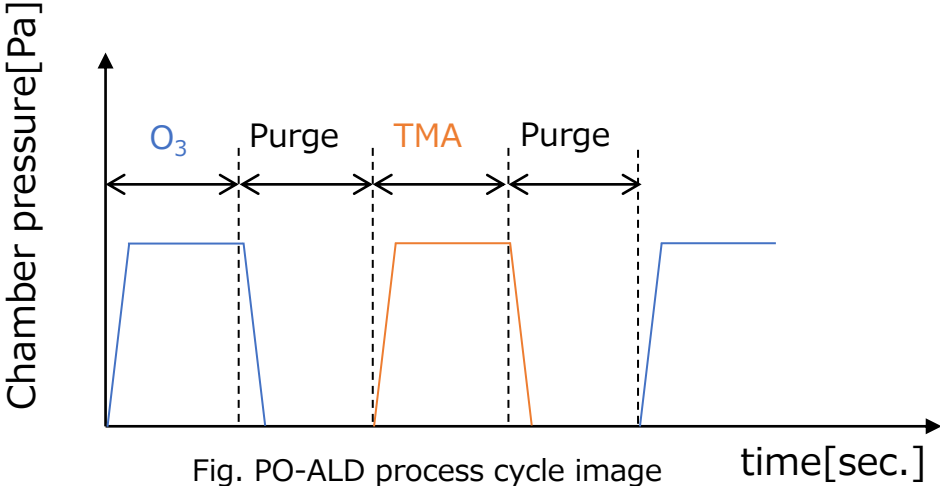


Table Al₂O₃ film deposition conditions with the same TMA supply amount

	PO-ALD	O ₂ plasma-ALD ^[6]
Oxdation gas dose	120Pa*sec. (40Pa*3sec.)	804Pa*sec (6.7Pa*120sec.)
TMA dose	122Pa*sec.	111Pa*sec.



4-2.高ARトレంచిサンプル (AR100～) でのPO-ALD被覆性

■ PO-ALDとO₂プラズマALDとのLHARトレంచి成膜比較

入口膜厚で規格化した被覆率50% (PD_{50%})は、O₂プラズマALD A.R.80、PO-ALD A.R.500
酸化ガス (Pure O₃ / O*) の違いにより、高A.R.の被覆率に約10倍の違いが見られる

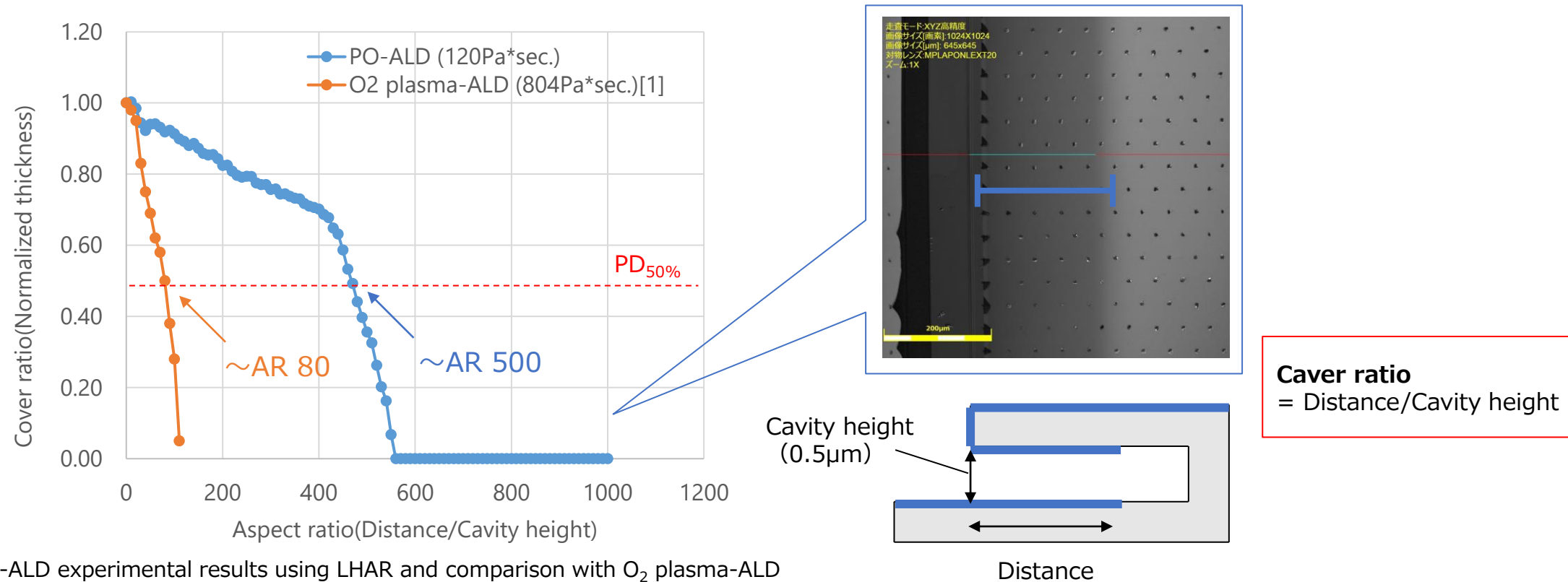


Fig. PO-ALD experimental results using LHAR and comparison with O₂ plasma-ALD

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

[6] Guang-Jie Yuan et al, J. Phys. Chem. ,**123**,27030–27035(2019)

[7] Harm C.M. Knoop et al, Chem. Mater., **23**, 2381–2387(2011)

■ PO-ALDとO₂プラズマALDとのLHARトレンチ成膜比較

酸化ガスがAl₂O₃表面に衝突し際に、失活する確率（＝表面再結合確率 r ）によって被覆性が変化^[6]

先行研究^{[6][7]}にて、Al₂O₃との r は『 O₃ : $< 10^{-6}$ / O* : $(1-10) \times 10^{-3}$ 』との報告

⇒ 表面再結合確率が 10^3 以上の違いにより、PO-ALDはO₂プラズマALDと比較して高い被覆性が得られると示唆

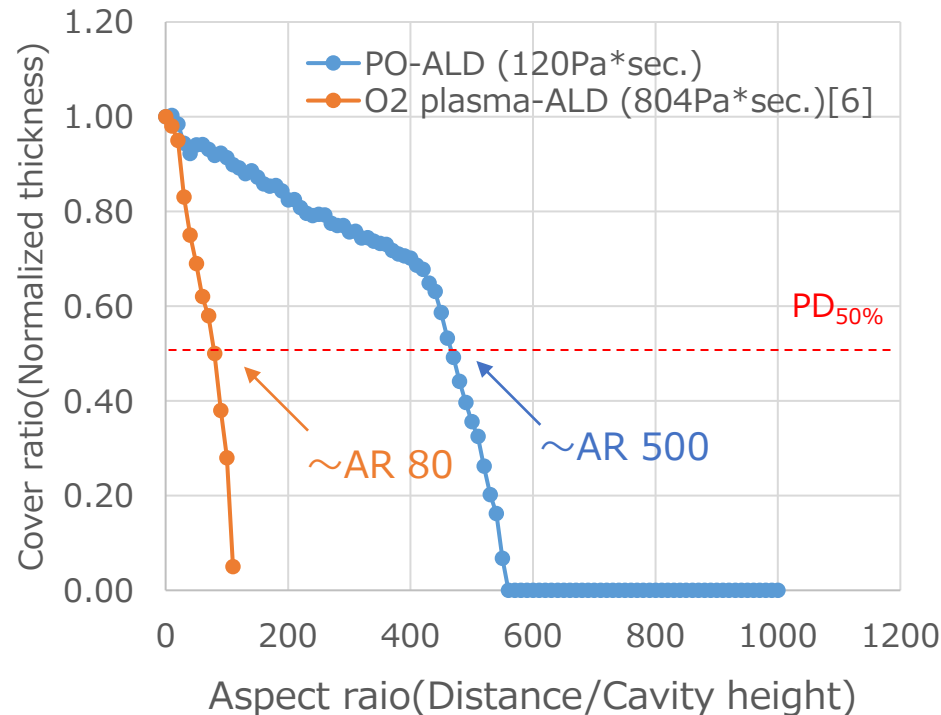


Fig. PO-ALD experimental results using LHAR and comparison with O₂ plasma-ALD

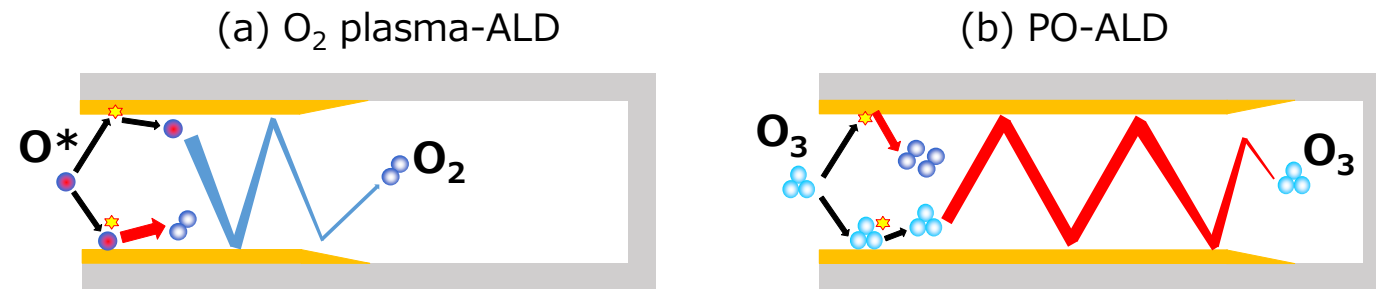


Fig. Schematic image of oxidation sources diffusion in trench

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

[8] Arts, Karsten *et al*, J. Vac. Sci. Technol. **A 37**(3) (2019)

■ LHARサンプルへの被覆性影響因子^[8]

先行研究^[8]より、酸化ガスに H_2O （表面失活なし）を用いた研究にてTMA供給量により被覆率が変化
⇒ LHARの被覆率に影響する因子が原料ガス（TMA）供給量の可能性

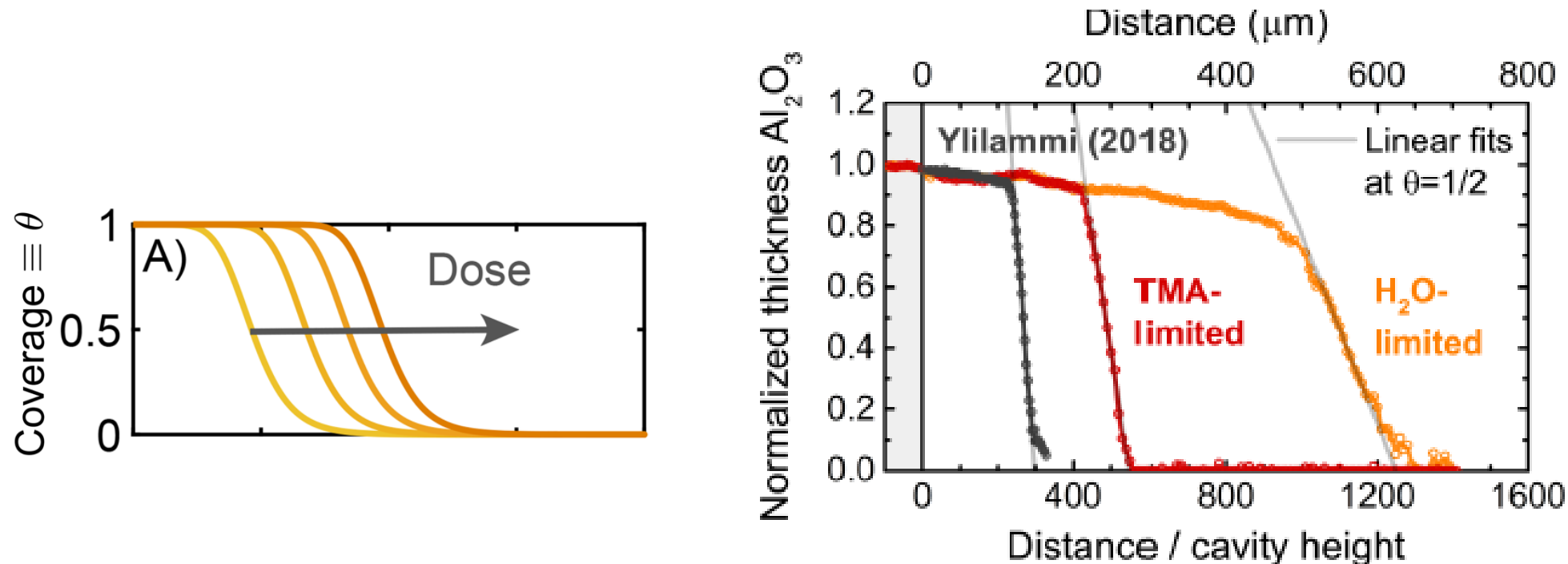


Fig. Normalized thickness profiles of Al_2O_3 deposited in LHAR3 structures with varied TMA dosing^[8]

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

プロセス条件を変化させLHARの被覆率に影響を及ぼすパラメータを評価

■実験条件

- 成膜装置 : PO-ALD (明電NPI)
- 成膜温度 : 200℃
- 原料ガス : トリメチルアルミニウム (TMA)
- 酸化ガス : ピュアオゾン (PO)
- サンプル : Pillar Hall® LHAR4 test chip (chipmetrics Ltd.)
Aspect ratio(AR) ~10,000
- Cycle数 : 385cycle
- 評価装置 : 顕微分光膜厚計 F54-XY-200-UV (フィルメトリクス株式会社)

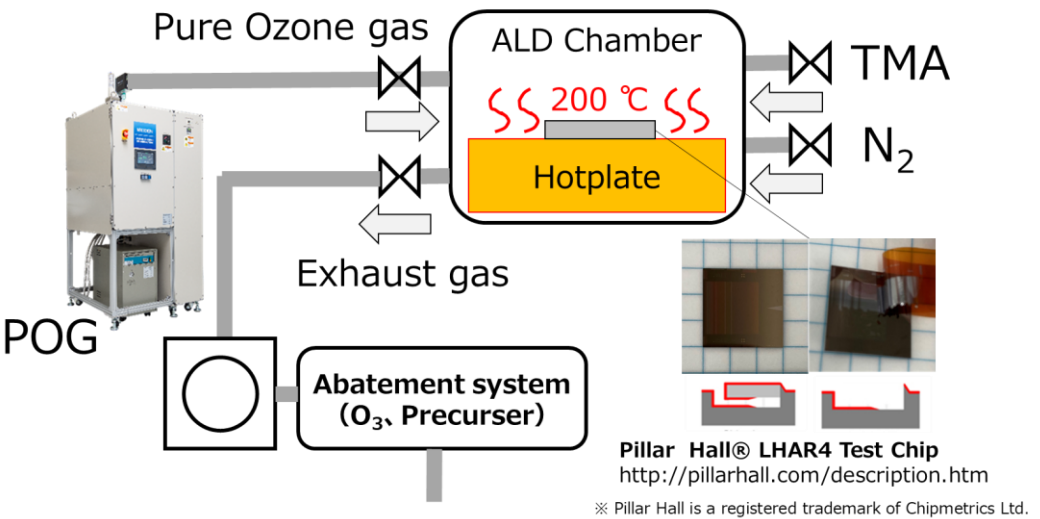


Table Al₂O₃ film deposition conditions by PO-ALD

	プロセス① AR 500 条件	プロセス② PO供給量	プロセス③ TMA供給量
PO dose	120Pa*sec. (40Pa*3sec.)	400Pa*sec. (40Pa*10sec.)	400Pa*sec (40Pa*10sec.)
TMA dose	122Pa*sec.	122Pa*sec.	1171Pa*sec.

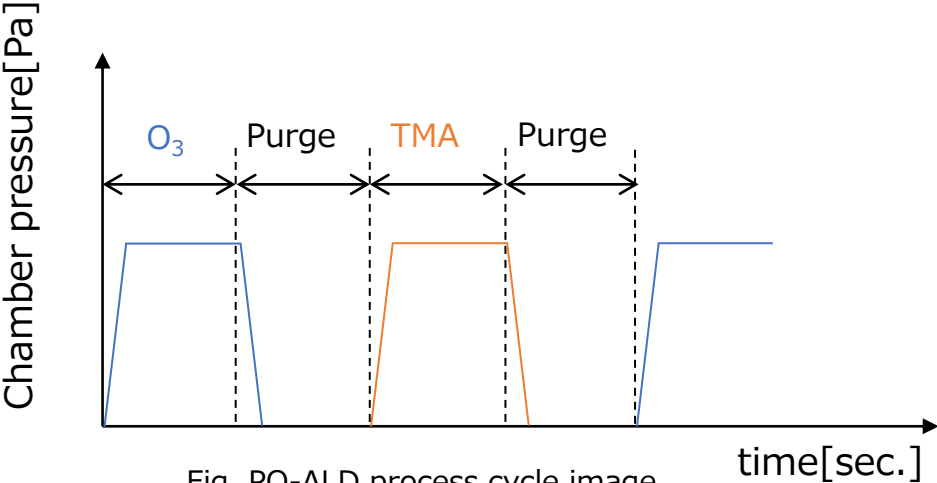


Fig. PO-ALD process cycle image

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

■ 成膜プロセス条件によるLHAR被覆性への影響

ピュアオゾンの供給条件（プロセス①②）によって被覆率の変化は見られない
TMAの供給条件の変化（プロセス②③）によって、被覆率50%は500から1500へ向上
⇒ 被覆率を決めている因子がTMA供給量であることを示唆

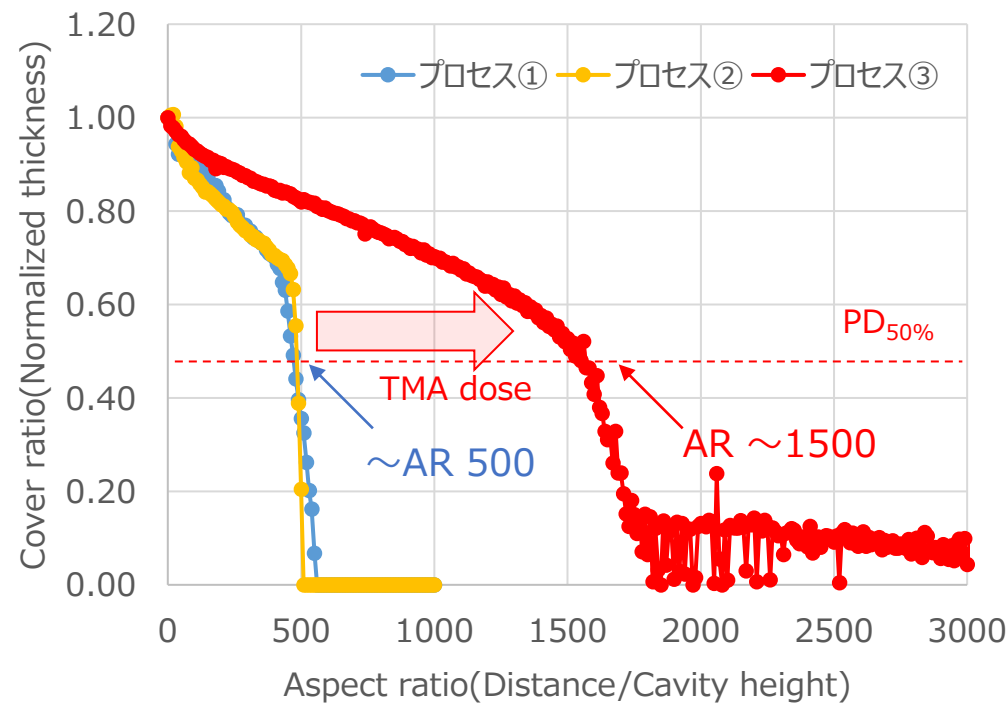


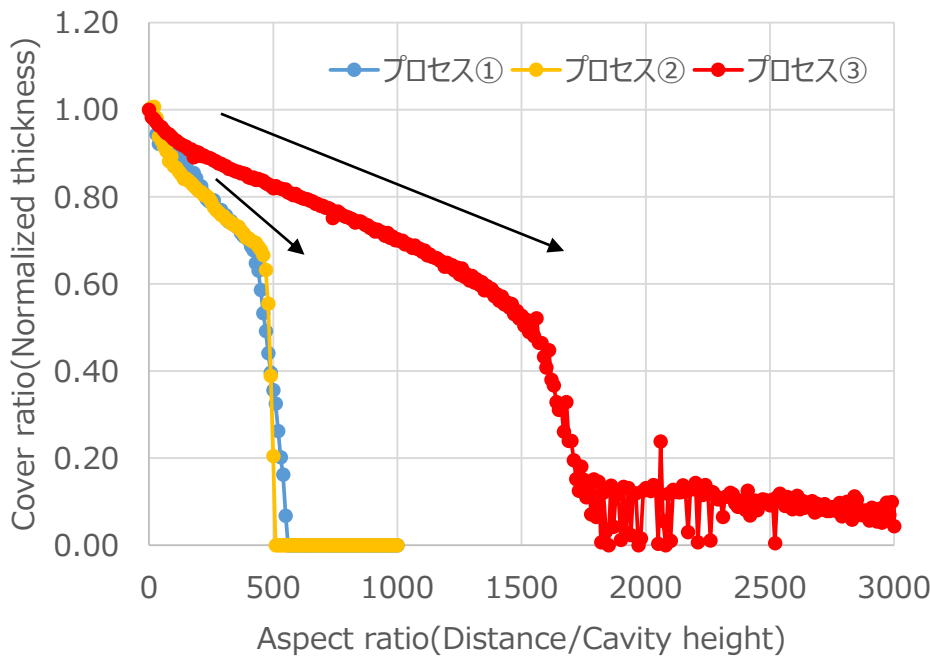
Fig. Al₂O₃ film deposition measurement results on LHAR with different PO-ALD deposition conditions

Table Al₂O₃ film deposition measurement results on LHAR

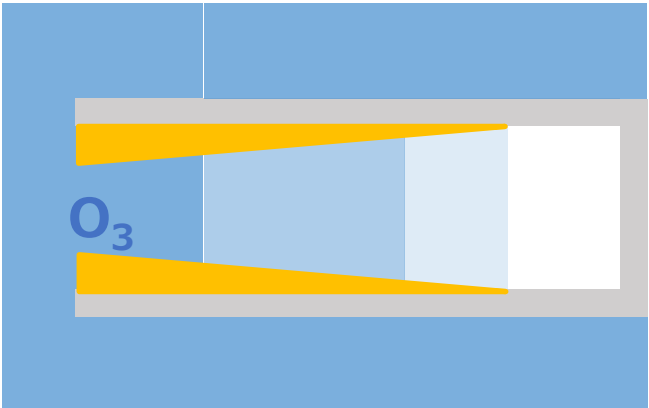
	プロセス① AR 500 条件	プロセス② PO供給量	プロセス③ TMA供給量
PO dose	120Pa*sec. (40Pa*3sec.)	400Pa*sec. (40Pa*10sec.)	400Pa*sec (40Pa*3sec.)
TMA dose	122Pa*sec.	122Pa*sec.	1171Pa*sec.
A.R. (PD _{50%})	470	490	1560

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

ピュアオゾン供給条件を変化させ、高ARの被覆率（膜厚の減衰）に及ぼす影響因子(a)(b)を評価



(a)O₃供給量勾配による被覆率の減衰



(b)TMA供給量勾配による被覆率の減衰

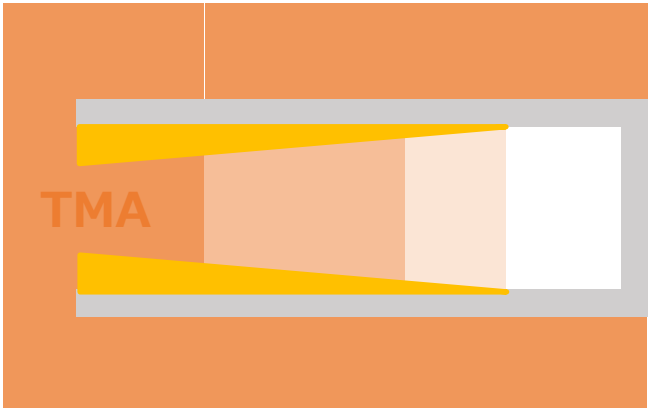
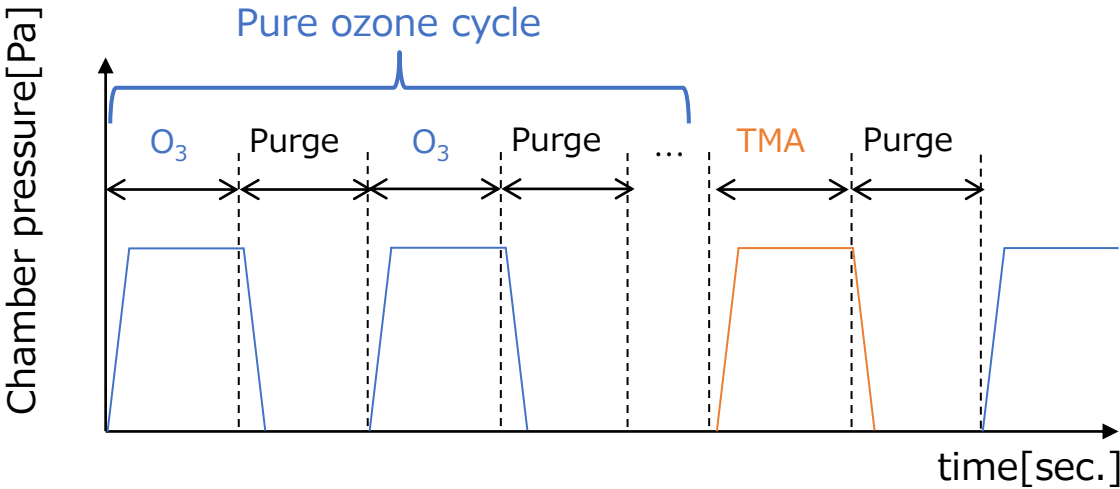


Table Al₂O₃ film deposition conditions by PO-ALD

	プロセス① AR 500 条件	プロセス② PO供給量	プロセス③ TMA供給量	プロセス④ POサイクル供給
PO dose	120Pa*sec.	400Pa*sec.	400Pa*sec	400Pa*sec ×8cycle
TMA dose	122Pa*sec.	122Pa*sec.	1171Pa*sec.	1171Pa*sec.



4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

■ 成膜プロセスによる膜厚減衰の変化

PO-ALDマルチサイクル供給により被覆率50%(PD_{50%})のA.R.は変化せず、
ただし、被覆率90%(PD_{90%})はA.R.100から1000へ向上
膜厚の減衰は、トレンチ内の酸化ガスの供給量の減衰が原因と推定される

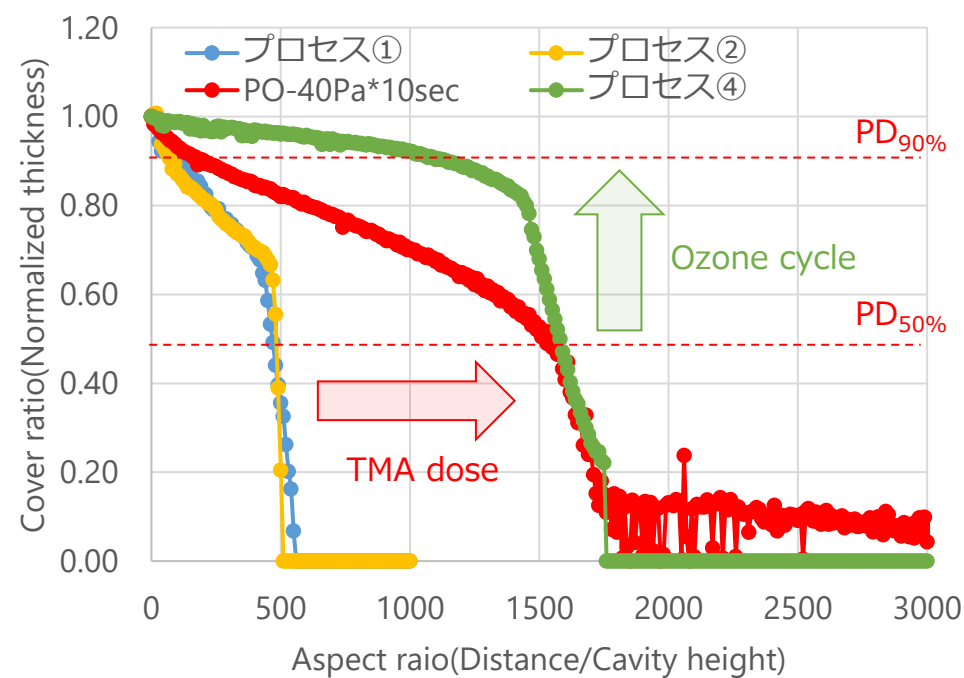


Fig. Al₂O₃ film deposition measurement results on LHAR with different PO-ALD deposition conditions

Table Al₂O₃ film deposition measurement results on LHAR

	プロセス① AR 500 条件	プロセス② PO供給量	プロセス③ TMA供給量	プロセス④ POサイクル供給
PO dose	120Pa*sec.	400Pa*sec.	400Pa*sec	400Pa*sec ×8cycle
TMA dose	122Pa*sec.	122Pa*sec.	1171Pa*sec.	1171Pa*sec.
A.R. (PD _{50%})	470	490	1560	1560
A.R. (PD _{90%})	110	110	220	1180

4-2.高ARトレンチサンプル（AR100～）でのPO-ALD被覆性

■ LHARへの被覆性影響因子

表面反応での失活が無いことから、気相での失活（TMA- O_3 反応時の副生成物との反応）が考えられる

⇒ POサイクル供給することで、再度オゾンがトレンチ内部まで O_3 の拡散が可能

到達AR（被覆率）は原料ガスの供給量、保持率（膜厚減衰）は酸化ガス供給条件にて高ARトレンチへの被覆率制可能

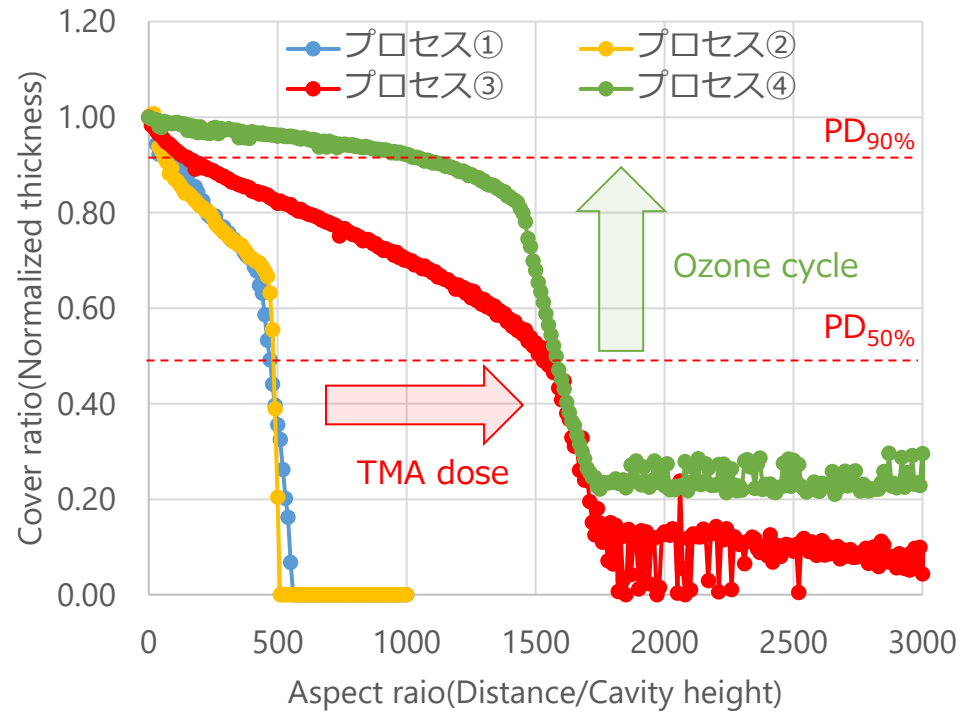
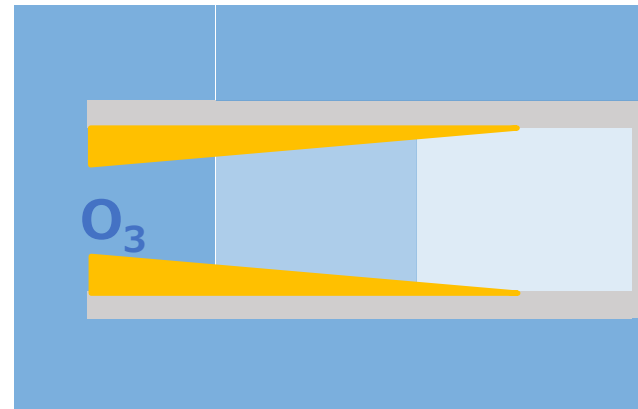
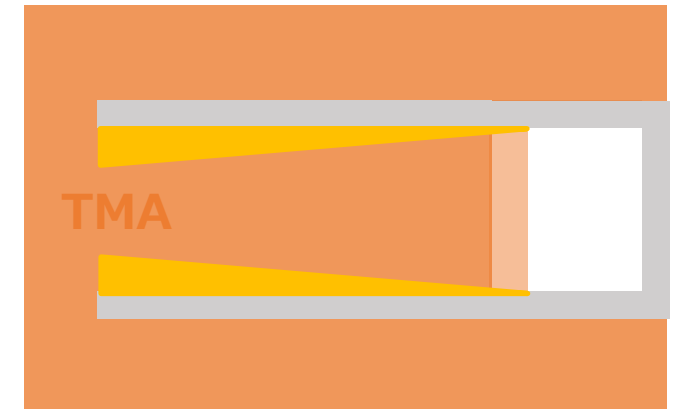


Fig. Al_2O_3 film deposition measurement results on LHAR with different PO-ALD deposition conditions

影響因子①
 O_3 供給量勾配による膜厚減衰



影響因子②
TMA供給量勾配による被覆率



5. 総括

5. まとめ

■ 高純度オゾンおよびO₂プラズマ酸化ALDによる高ARトレンチへの被覆性

- 半導体分野では高集積化/微細化に伴いアスペクト比100を超える高ARへの成膜ニーズの高まり
- 非半導体分野においても触媒、粉体、発電、3Dバッテリーにて高A.R.のニーズへALD応用が報告
- Al₂O₃との表面再結合確率が10³ 以上の違いにより、PO-ALDはO₂プラズマALDと比較して高い被覆性になることを示唆
- 高純度オゾンを用いることで、O₂プラズマ同等膜質で1000以上の高A.R.への成膜が可能であり、プロセス条件によりさらに高いアスペクト比にも成膜が可能であると予想 (Al₂O₃膜被覆率50%アスペクト比：高純度オゾンALD 1500～、プラズマ酸化ALD ～80)



謝辞

高純度オゾン発生装置を共同研究にて開発および成膜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 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 応用ナノ計測研究グループの中村健先生および野中秀彦先生に感謝致します。また、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。

MEIDEN

Quality connecting the next

補足① ピュアオゾンガスの特長（長寿命）

■ 気相中のピュアオゾン分子寿命

POGとALD炉との間に封止される高純度オゾンガス、封止後1時間経過で濃度80 vol.%以上保持可能

オゾン封止条件

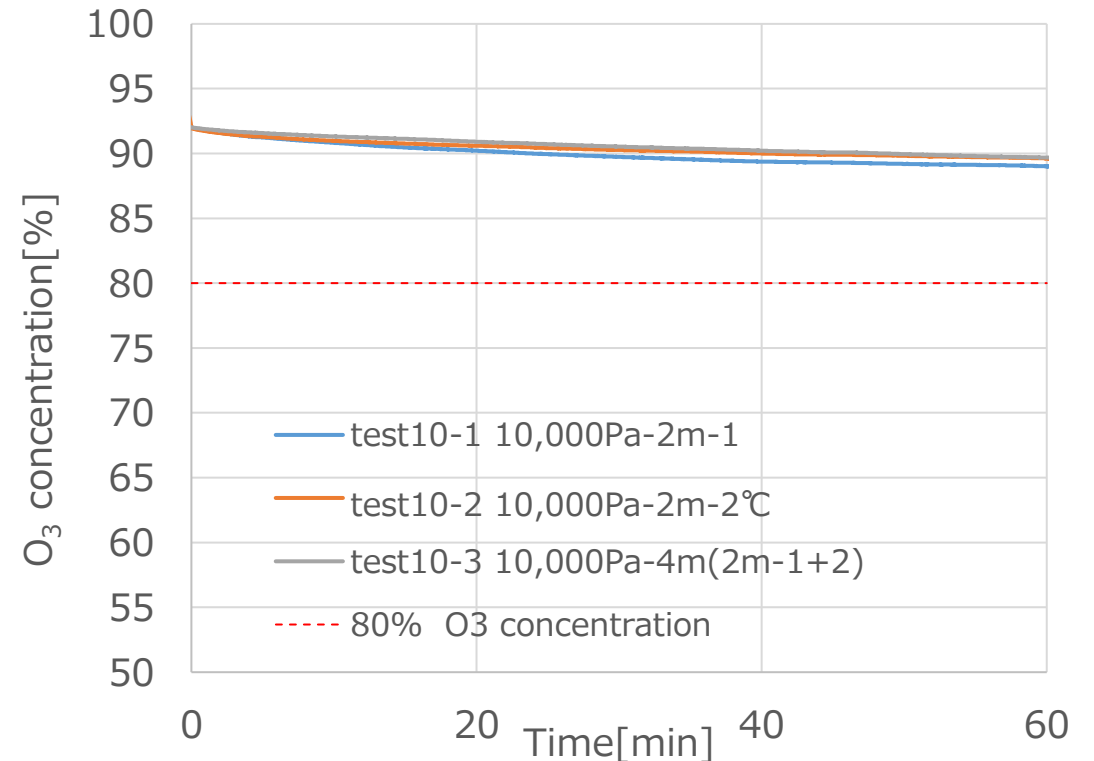
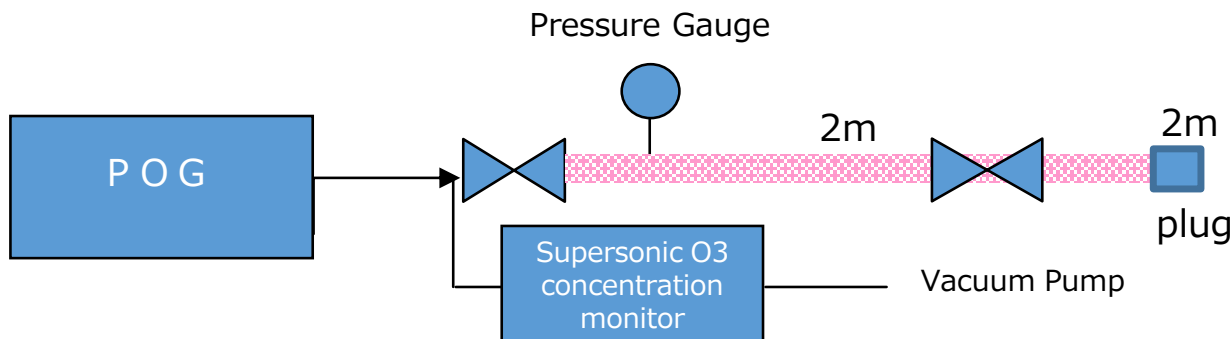
封止圧力：10000 Pa

配管部材：SUS316-EP

配管長：4 m（20 mまで運用実績有）

配管温度：40 °C以下

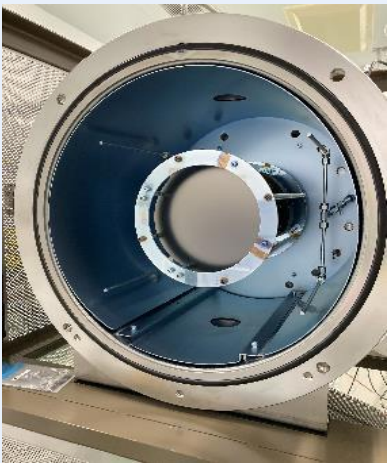
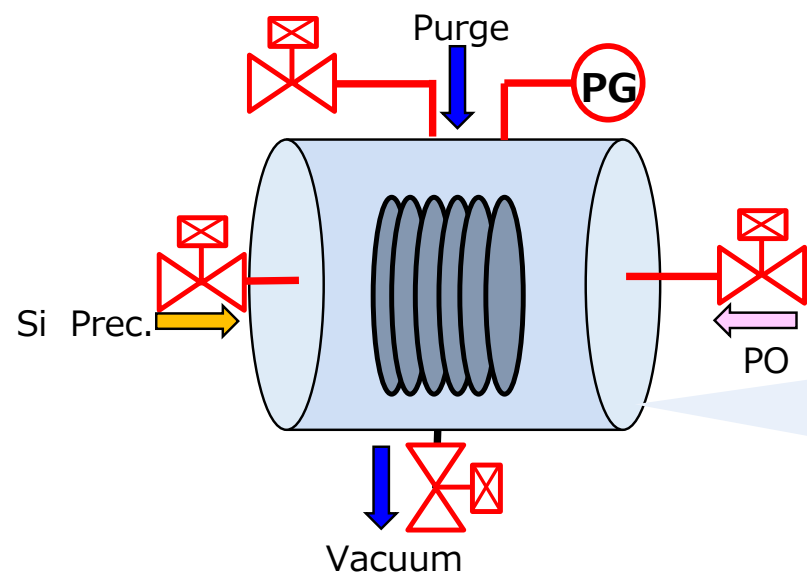
配管内面処理：ピュアオゾンによる不動態化処置



80 vol. %以上のオゾン濃度にてALD装置へ供給が可能

補足② PO-ALDプロセス概要(バッチ成膜プロセス)

■ PO-ALDプロセスレシピの一例



今回の検証炉容積：約65L
※8インチウエハ25枚収容可

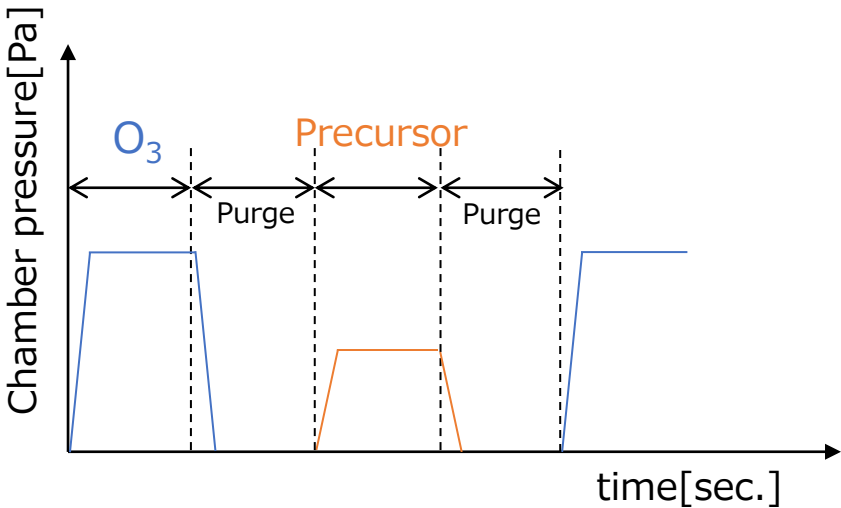


Fig. PO-ALD process cycle image

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	10 sec	30 sec	20 sec	30 sec	90 sec
ALD炉圧力	40 Pa	<3 Pa	10 Pa	<3 Pa	-

補足③ 高ARトレンチ内部の拡散方程式

[6] Guang-Jie Yuan et al, J. Phys. Chem. ,**123**,27030–27035(2019)

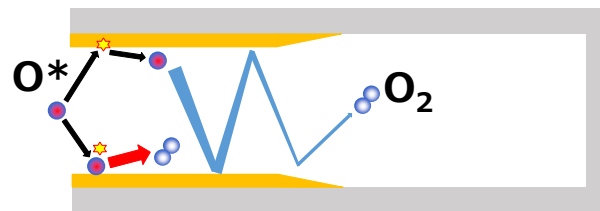
■ PO-ALDとO₂プラズマALDとの表面再結合確率 r

酸化ガスがAl₂O₃表面に衝突し際に、失活する確率（＝表面再結合確率 r ）によって被覆性が変化

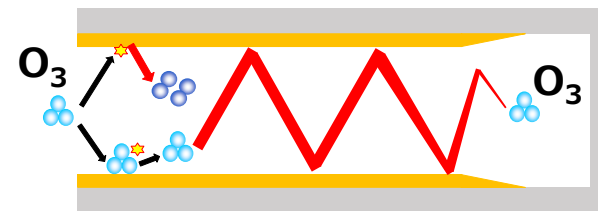
高AR内部の拡散方程式^[6]

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = -\frac{1}{4} n v_{th} \frac{S}{V} (s_0(1 - \theta) + r)$$

$n(z,t)$: Number density of gas-phase reactant species (m⁻³)
 t : Dose time of (co-)reactant (s)
 D : Diffusion coefficient of gas-phase reactant in high-AR structure (m²·s⁻¹)
 z : Distance into high-aspect-ratio structure (m)
 v_{th} : Average thermal velocity of gas-phase reactant species (m·s⁻¹)
 S : Surface area of high-aspect-ratio structure (m²)
 V : Volume of high-aspect-ratio structure (m³)
 s_0 : Initial sticking probability (0 ≤ s_0 ≤ 1)
 $\theta(z,t)$: Surface coverage, with $\theta=1$ when being in saturation (0 ≤ θ ≤ 1)
 r : Surface recombination probability (0 ≤ r ≤ 1)



(a) O₂ plasma-ALD



(b) PO-ALD

Fig. Schematic image of oxidation sources diffusion in trench

補足④ オゾン濃度(20%,80%~)の比較

■ オゾン濃度 (20%、80%~) の違いによる被覆率の比較 ※オゾナイザ：GRF-RG21(住友精密製)：400g/cm³(約20%)

膜厚の減衰は同等であるが、オゾナイザオゾンにより被覆率50%がA.R.1500からA.R.2000へ上昇
Al₂O₃のように表面再結合が低い場合、20%濃度においても同量のオゾン供給（分圧）でも同等の結果を確認
ただし、8%以下の濃度では被覆性は低下すると推定（P18 AD-100LP結果より）
同バッチの2inchウエハ（40点平均）から屈折率に有意差が見られることから、オゾン濃度により膜質の変化を示唆

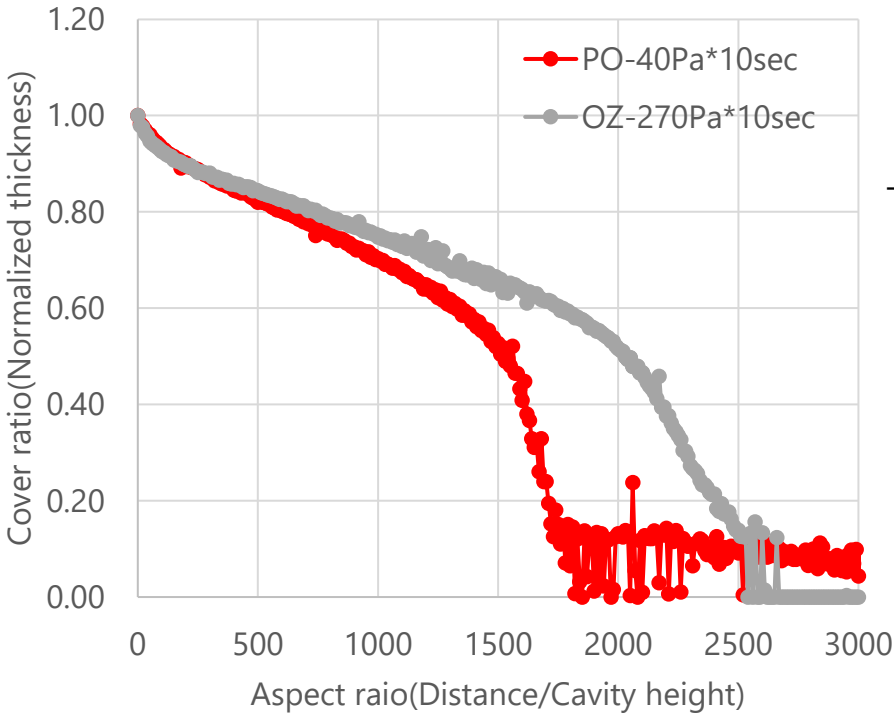


Fig. Al₂O₃ film deposition measurement results in LHAR of PO-ALD and OZ-ALD

Table Al₂O₃ film deposition measurement results on LHAR

	PO-ALD (O ₃ 80%~)	OZ-ALD (O ₃ 20%)
PO dose	400Pa*sec (40Pa*10sec)	2,700Pa*sec (270Pa*10sec)
TMA dose	1171Pa*sec.	1171Pa*sec.
A.R.(PD _{50%})	1500	2000

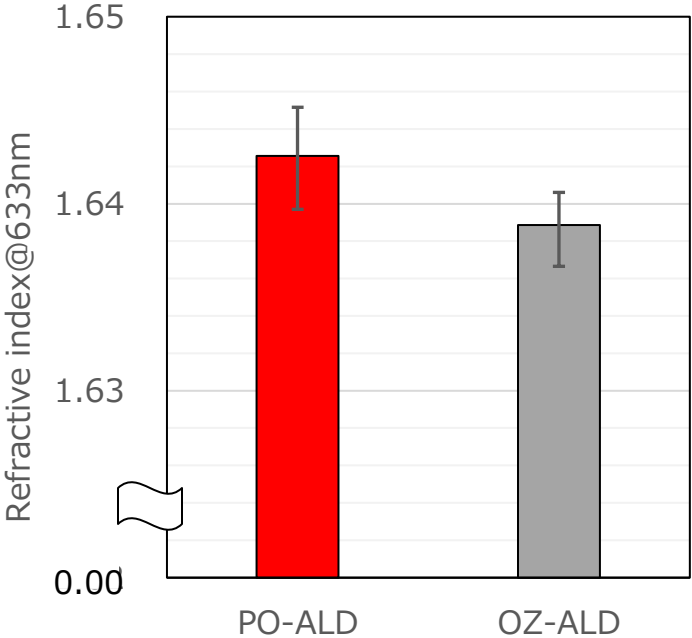


Fig. Refractive index of Al₂O₃ film by PO-ALD, OZ-ALD at 633 nm (Al₂O₃ refractive index average value of 45 points on 2 inch Si wafer)

補足④. TMAとオゾンの反応機構^[9]

[9] Kayanuma et al, ACS Omega, **6**, 26282–26292(2021)

■ オゾン濃度（20%、80%~）の違いによる被覆率、および膜質の比較

- 量子化学計算によるTMAとO₃の反応^[9]より、TMAおよび中間生成物とオゾンが反応することでOH終端との報告
- 同分圧において、反応に寄与しないO₂が存在することで、未反応種が膜中に存在の可能性があることを示唆
⇒ オゾン濃度の違いによる反応性の違いによって、被覆率、膜質に影響すると推定

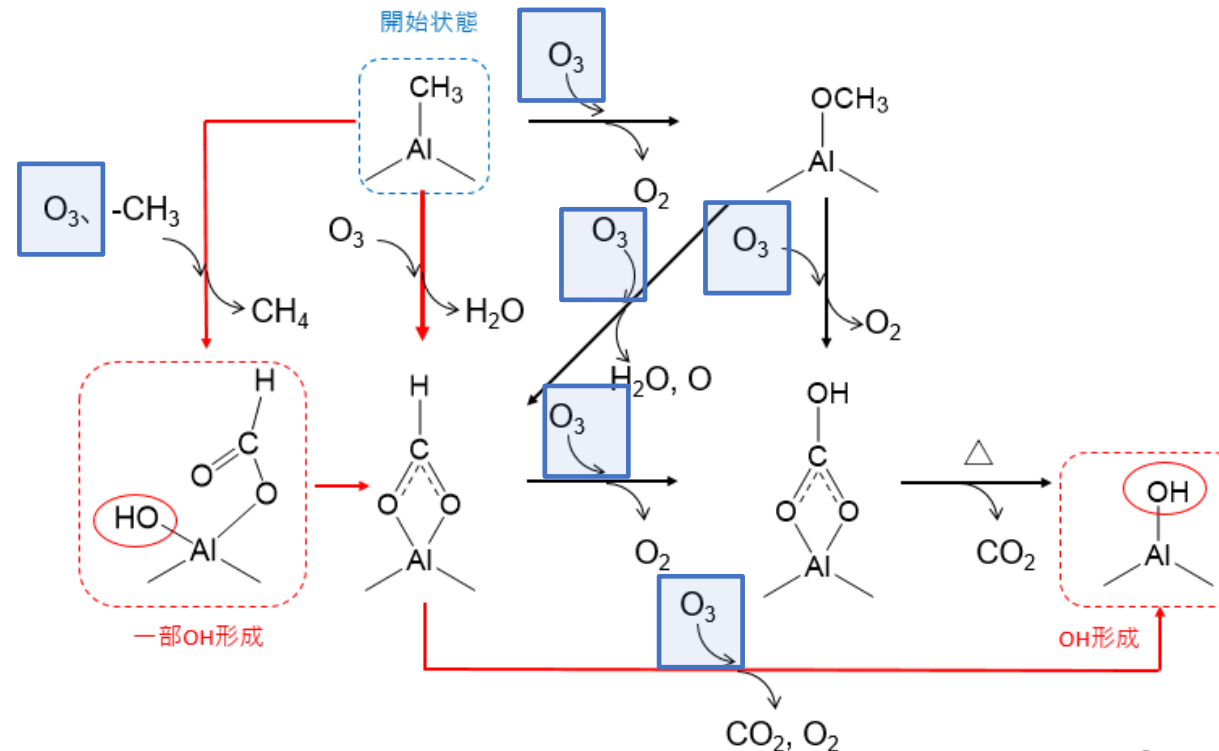


Fig. Al₂O₃ film deposition measurement results in LHAR of PO-ALD and OZ-ALD