



文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 原子層堆積装置による研究支援

受賞者 産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設 山崎 将嗣氏に聞く

文部科学省の委託事業であるナノテクノロジープラットフォーム事業 (NPJ) は、2012年7月に発足し、最先端のナノテクノロジー施設・装置を有する全国25法人、37の大学・研究機関が、その保有する最先端設備、並びに高度な技術支援を全国の産官学の幅広い研究者・技術者に対して提供してきた。技術領域としては、「分子・物質合成」「微細加工」「微細構造解析」の3プラットフォームが設置されており、数々の成果を生み出してきた。

毎年多くの施設・装置利用があるが、それらの有効活用には、設備の整備から装置使用におけるノウハウ提供などの技術支援が不可欠である。そのため、本事業では、実施機関において実際に支援に携わっている方々の貢献に対して、平成26年度より、技術スタッフを対象とした表彰を実施してきた。

本事業もいよいよ令和3年に最終年度を迎えることになり、令和4年1月26日に東京ビッグサイトで開催された第21回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2022) の併催会議 (nano week 2022) において7件の技術スタッフ表彰が行われ、「原子層堆積装置による研究支援」に対して技術支援貢献賞が産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設の山崎 将嗣 (やまざき まさし) 氏に贈られた [1]。

今回 Web 取材によりその技術の内容、支援の状況等のお話を伺った。



山崎 将嗣氏

.....



1. 産業技術総合研究所におけるナノテクノロジープラットフォーム事業、及びナノプロセッシング施設、活動の状況

1.1 産業技術総合研究所におけるナノテクノロジープラットフォーム事業

産業技術総合研究所 (AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) は、「微細構造解析」及び、「微細加工」の二つのプラットフォーム (PF) に参画しており、「微細構造解析 PF」では AIST オリジナルの装置を中心とした7つの計測分析装置群を公開している。これらの公開装置では、他実施機関の TEM といった原子スケールのイメージング (木を見るナノ計測分析) に対して「森を見るナノ計測分析」として、原

子欠陥や特定の元素の回りの原子配位といった平均として得られるナノ情報を提供している [2]。

「微細加工 PF」では、異分野融合と人材育成を推進する場として、多種多様な超微細加工、実装、デバイス試作、材料分析、計測・評価を可能とする各種先端機器を備えたナノプロセッシング施設 (NPF: Nano Processing Facility) を産官学研究者に公開している。

1.2 ナノプロセッシング施設 (NPF) 及びその活動状況

AIST-NPF は、ナノテクノロジーの基盤研究の加速とその応用開発を追求するための共用研究開発施設として、2001年より運用を開始し、2004年に現在の場所に移転した。施設の整備、設置装置の大幅な拡充を行い、産総研内外の研究者がバリアフリーで利用できる産官学共

用ナノプロセッシング施設としては国内最大規模の施設となっている [3]. 産総研の研究者や産総研の受託プロジェクトの支援を行うのみならず, 民間企業に微細加工のアウトソーシング先としての新たなオプションを提供し, ベンチャー企業のアイデア実証支援, ナノテクノロジーに関わる人材育成のためのスクールの開催等を実施している.

NPJにおけるAISTの微細加工プラットフォームはこのAIST-NPFにおかれている. NPFは, 「微細加工」のプラットフォームの中では最大の施設, スタッフを擁しており, その特徴を活かした事業を推進している.

事業内容は, ナノエレクトロニクス, ナノマテリアル, N&MEMS, フォトニクス, バイオ, 環境エネルギー等の異分野融合推進の場として, 超微細加工, 実装, 計測・評価,

表1 NPFの利用可能な登録装置

【NPF001】電子ビーム描画装置 (CRESTEC)	【NPF052】デバイス容量評価装置
【NPF003】イオンコーター (SEM, FIB付帯装置)	【NPF053】ワイヤーボンダー
【NPF004】電界放出形走査電子顕微鏡[S4800_FE-SEM]	【NPF054】ダイシングソー
【NPF005】低真空走査電子顕微鏡	【NPF055】スクライパー (リソグラフィ付帯装置)
【NPF006】マスクレス露光装置	【NPF056】研磨機
【NPF008】スピニングコーター (リソグラフィ付帯装置)	【NPF057】ラッピングマシン(CMP)
【NPF009】コンタクトマスクアライナー[MJB4]	【NPF060】短波長レーザー顕微鏡[VK-9700]
【NPF010】反転露光用全面UV照射装置	【NPF061】短波長レーザー顕微鏡[OLS-4100]
【NPF011】i線露光装置	【NPF063】分光エリブソメータ
【NPF012】ドラフトチャンバー(右)	【NPF064】解析用PC(分光エリブソメータ用)
【NPF013】ドラフトチャンバー(左)	【NPF065】顕微レーザーラマン分光装置(RAMAN)
【NPF014】有機ドラフトチャンバー	【NPF066】顕微フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)
【NPF015】酸アルカリドラフトチャンバー	【NPF067】解析用PC(CADおよびSPM, FT-IR, RAMAN用)
【NPF016】スターラーウォーターバス[SWB-10L-1]	【NPF068】磁気特性測定システム(MPMS)
【NPF017】スマートウォーターバス[TB-1N]	【NPF070】X線回折装置(XRD)
【NPF018】反応性イオンエッチング装置 (RIE)	【NPF071】薄膜エックス線回折装置
【NPF019】多目的エッチング装置(ICP-RIE)	【NPF072】微小部蛍光X線分析装置
【NPF021】プラズマアッシャー (リソグラフィ付帯装置)	【NPF073】解析用PC(CADおよびX線用)
【NPF022】UVオゾンクリーナー	【NPF074】エックス線光電子分光分析(XPS)装置
【NPF023】電子ビーム真空蒸着装置	【NPF075】解析用PC(XPS用)
【NPF024】抵抗加熱型真空蒸着装置	【NPF076】解析用PC1(一般解析用)
【NPF025】スパッタ成膜装置(芝浦)	【NPF077】解析用PC2(一般解析用)
【NPF029】メッキ装置	【NPF078】解析用PC3(一般解析用)
【NPF030】プラズマCVD薄膜堆積装置	【NPF079】解析用PC4(一般解析用)
【NPF031】原子層堆積装置[FlexAL]	【NPF080】ヘリウムイオン顕微鏡
【NPF032】クロスセクションポリリッシャ(ALD付帯)	【NPF081】プラズマCVD薄膜堆積装置(SiN)
【NPF033】アルゴンミリング装置	【NPF082】化合物半導体エッチング装置(ICP-RIE)
【NPF034】集束イオンビーム加工観察装置(FIB)	【NPF084】デジタルマイクロスコープ
【NPF035】イオンコーター(FIB付帯)	【NPF085】物理特性測定装置(PPMS)
【NPF038】二次イオン質量分析装置(D-SIMS)	【NPF086】マニュアルウェハブローバー(2F)
【NPF039】オゾンクリーナー(SIMS付帯)	【NPF088】電界放出形走査電子顕微鏡[S4500_FE-SEM]
【NPF041】ウェハ酸化炉	【NPF089】赤外線ランプ拡散炉(RTA)
【NPF042】クリーンオープン(右)	【NPF091】自動塗布現像装置
【NPF044】マッフル炉	【NPF092】高圧ジェットリフトオフ装置
【NPF045】触針式段差計 (成膜プロセス付帯装置)	【NPF093】高速電子ビーム描画装置(エリオニクス)
【NPF046】走査プローブ顕微鏡SPM1[NanoscopeIV_Dimension3100]	【NPF094】解析用PC(CAD及び近接効果補正用)
【NPF047】走査プローブ顕微鏡SPM2[SPM-9600_9700]	【NPF095】RF-DCスパッタ堆積装置(芝浦)
【NPF048】ナノサーチ顕微鏡SPM3[SFT-3500]	【NPF096】単波長エリブソメータ
【NPF049】ナノプローバ[N-6000SS]	【NPF098】ECRスパッタ成膜・ミリング装置
【NPF050】四探針プローブ抵抗測定装置	【NPF099】原子層堆積装置[AD-100LP]
【NPF051】デバイスパラメータ評価装置	

表2 NPF, ALDの支援報告書件数推移

年度	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	小計
NPF	155	140	136	153	162	170	157	1073
ALD	9	15	9	21	22	24	25	125
ALD/NPF	5.8%	10.7%	6.6%	13.7%	13.6%	14.1%	15.9%	11.6%

デバイス試作を可能とする一連の先端機器を産官学研究者に公開し、専門家による①技術相談、②装置利用、③技術指導・代行、④成果創出支援サービスを提供するとともに、若手研究者や高度技術者の育成を行っている。

NPFには、任意サイズから3～8インチ基板までの各種材料の微細加工を行う装置群が整備されており、高度な支援技術者によって装置利用トレーニングをはじめとする手厚いサービスを提供し、特に、充実した人材育成カリキュラムがあることがその研究開発支援の特徴となっている。さらに、ウエハサイズのスケールアップと集積実証を可能とする研究支援サービスもある [4]。

加工、計測から分析、評価までの81台の装置が登録されており、加工に留まらず、分析等も迅速にすることを目指している。利用可能な装置を表1に示す [5]。

これ等の装置の管理・運営は、常時9名前後の技術職員によってなされており、装置別に専任で担当している。

山崎氏はその一人で、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成27年度技術スタッフ表彰では「設計から試作まで」と題してフォトリソ、成膜等から観察までプロセス全般に関わる研究支援業務で若手技術奨励賞を受賞している [6]。しかし今回の受賞はその延長ではなく、新規導入された原子層堆積 (ALD: Atomic Layer Deposition) 装置による支援に関するもので、導入当初から、専任の技術職員として、装置の立ち上げ、並びに、運営・管理に携わっている。

表2に2014年度から2020年度までのNPF全体、及び、ALD装置の支援報告書件数推移を示す。

NPF施設全体としての支援報告書件数は1年あたり、ほぼ150~160件の間で推移している。一方ALD関連の支援報告書の件数は増加傾向にあり、NPF施設全体に対するALD装置の支援報告書件数の比率も2020年度には15%を占めるまでになっている。企業からの依頼が多いことが、産総研の特徴であるが、ALD装置による支援業務は企業からの依頼が50%を超えている。



2. 受賞対象となった原子層堆積装置とその技術支援

2.1 原子層堆積装置の原理

原子層堆積装置とは、原子層堆積法 (ALD) により、基

板等の対象物上に、原子層レベルで膜厚を制御して、平坦で緻密な薄膜を形成する装置である。原子層堆積装置を用いて生成した薄膜は、近年電子デバイス作製分野の他に、医療や一般産業でも使用されるなど、その応用範囲が広がってきている。

ALDは複数の気相の原料 (プリカーサ) を交互に基板表面に暴露させることで成膜する薄膜形成方法である。ここでプリカーサとは、化学分野でよく使われる言葉であり、前駆体とも呼ばれ、ある化学物質について、その物質が生成する前の段階の物質のことである。

薄膜成長によく使われる化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) では、薄膜の成分を含む複数のプリカーサを同時に入れ、化学反応を誘起して薄膜成長をする。これに対して、ALDは異なる種類のプリカーサが同時に反応室に入ることはなく、それぞれ独立のステップとして導入され、排出される点が大きな特徴である。各ステップにおいてプリカーサは基板表面に到達し、反応可能なサイトが表面になくなった時点で反応は終了する。したがって、プリカーサ供給と反応ガス供給の繰り返しサイクル数を制御することで、原子層レベルでの膜厚制御が可能となる。

図1に示すALDによる Al_2O_3 の成膜例をとって具体的に説明する。

最初に①原料 (プリカーサ) のTMA (トリメチルアルミニウム: $Al(CH_3)_3$) が供給 (ドーズ) される。基板にはもともと自然酸化膜などの結合のための「手」があり、ここでは基板表面のOH基と反応して、表面に $O-Al(CH_3)_2$ を形成する。表面上に結合できるOH基がなくなった時点で、反応は自己停止し、未反応のTMAは反応室を浮遊することになる。そこで、②未反応のTMAや浮遊残留物をArガスで飛ばす (パージ) と、基板表面上に $O-Al(CH_3)_2$ が一層付いた単分子膜が形成された状態になる。次の③酸化反応のステップでは、 O_2 プラズマを照射して表面の $Al-CH_3$ 結合を酸化し、 $Al-O$ 結合を作り、最表面にOH基を残して自己停止する。再び、④Arガスにより酸素ガス、その他の残留浮遊物のパージを行い、一層目の成膜を終える。

このサイクルを繰り返すことにより、多層の膜成長を行なう。この成膜法の最大のメリットは原子層レベルでの膜厚制御が可能となることである。一方、成膜時間が長い等のデメリットもある。

表3にALDのメリット、デメリットをまとめて示す。

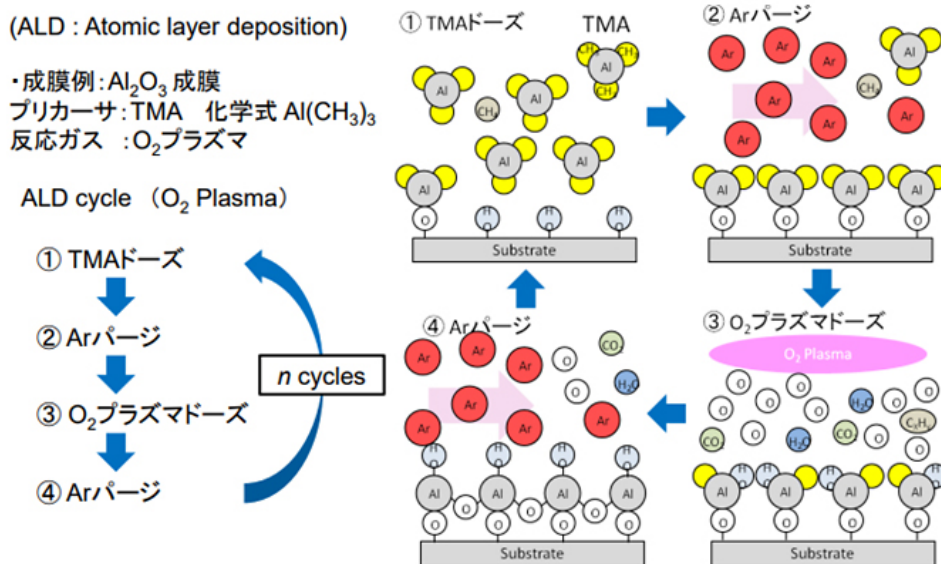


図1 原子堆積法 (ALD) の原理

表3 原子層堆積装置のメリット, デメリット

メリット	デメリット
・極薄膜での膜厚制御が可能	・厚い成膜が困難
・薄膜でもピンホールが少ない成膜が可能	・成膜時間が長い傾向にある
・ステップカバレッジが高い成膜が可能	・プリカーサは、可燃性、毒性などがあり除害装置などの設備が必要となる

2.2 AISTの原子層堆積装置を用いた技術支援とその利用目的

AISTのNPFには2台のALD装置がある。1号機のオックスフォード・インストゥルメンツ (株) 製の [FlexAL] と2号機のサムコ (株) 製の [AD-100LP] である。

いずれもプラズマ (プラズマガスと反応する) 方式とサーマル (熱で化学反応を進める) 方式が可能なALD装置であり、プラズマ放電は誘導結合 (Inductively Coupled Plasma : ICP) 方式を採用している。

今回の受賞は主としてALD1号機 FlexAL を用いたものであり、その装置の外観を図2に、その仕様を表4に示す。8インチφのウエハに対応可能で、また単層膜から多層膜の各層の膜厚等を非接触・非破壊で測定できるエリプソメータが付いており、in-situでの膜厚測定が出来る。図2の黒い角柱状のものがエリプソメータである。

一般的にプラズマ方式は反応性が高いため、低温でも不純物の少ない膜を成膜しやすい。一方サーマル方式は H_2O ガスを用いる場合が多いが、低温では反応が進行し難く、カーボンや水分子などの不純物が残り易く、改善のためには反応温度を上げる必要がある。

ALD装置では、支援の形態は全て技術代行 (技術相談で明確にされた問題点や課題に対し、ユーザに代わり試



ALD1号機 (Oxford Inst. FlexAL)

- ・材料ガス: 8系統
- ・ダウンフロープラズマ
- ・in-situ 分光エリプソ

図2 AIST NPFのALD装置

作・分析を行い、その結果を報告する) である。FlexALのレシピが多様かつ真空に関する知識と応用力が必要で、その完全習得には数カ月を要し、装置を使いこなすことが難しいためである。

依頼元 (ユーザ) の利用目的は主に以下の3パターン

表4 ALD1号機 FlexAL仕様

放電方式	誘導結合式プラズマ(ICP)	
反応材料	プラズマ	O ₂ , N ₂ , H ₂ , NH ₃ , (Ar)
ガス	サーマル	H ₂ O, (NH ₃), O ₂
試料サイズ	~8inch Φ	
成膜温度	100°C ~ 550°C	
ICPパワー	最大600 W	
DCバイアス制御	0~-200 V	
設定圧力	~250 mTorr	

に分類される。

① ALD装置を保有していないユーザからの依頼

- ・装置の購入を検討するユーザが、自分達の狙いがどれだけ実現出来るかの確認。本施設を利用後、装置を導入したユーザもある。
- ・ALD膜そのものの、膜質、特性を試作して確認したい。例えば、High- k材であるHf/Zr/Nbなどの酸化物のALD膜を成膜し、その特性を評価。
- ・ユーザが興味を持つ膜構造が出来るか否か等の評価確認。

② ALD装置を保有しているユーザからの依頼

- ・保有装置に不足する機能をAISTのALDで確認する。サーマル方式はあるが、低温プラズマ方式を有していない、N₂ガスは使えるが、H₂, NH₃ガスは使えない等、装置、材料に不足する機能を、FlexALで成膜して機能確認するため。窒化物の形成には、N₂だけでは難しく、NH₃も必要なため、窒化物成膜の依頼は多い。
- ・新規材料の使用前、当設備で試作し、安全性等も含めた材料の問題点抽出や、成膜の条件出しをするため。企業からの複雑な複合膜での要求もあり。
- ・持っていないプリカーサの試用、また成膜のための最適プリカーサの相談が多い。

③ プリカーサメーカーからの依頼

- ・開発中の材料の成膜特性評価。



3. 成膜技術と支援事例の紹介

依頼者の利用目的は様々であり、その依頼に応えるために、各種材料、各種成膜条件の検討を行い、成膜技術のデータベース化を進めている。

3.1 多数のプリカーサ導入による多種多様な成膜例

21年度までは、使用材料は有機プリカーサのみに絞っており、既存のプリカーサの利用者が95%程度、新規プリカーサの持ち込み件数は5%程度である。

成膜条件は、プリカーサドーズ、Arガスパーズ、反応ガスドーズ、Arガスパーズの、各ステップの時間を検討することが基本である。

プリカーサはALD成膜にとって必須の原料であり、ALD導入当初は8種類のプリカーサであったが、現在保有するプリカーサは表5に示す15種で、元素としては周期律表第3周期のAl, Si, 第4周期のTi, Zn, Ga, 第5周期のY, Zr, Nb, Ru, Nb, 第6周期のHf, Taの計12種である。

例えば、SiO₂, SiN膜用のプリカーサとしては、3DMAS (トリス(ジメチルアミノ)シラン: [(CH₃)₂N]₃SiH) 及び、BDEAS (ビス(ジエチルアミノ)シラン: [SiH₂[N(CH₂CH₃)₂]₂) の2種を有しているが、プリカーサによって、出来る膜質や対応可能な成膜温度帯が異なることから、多くのプリカーサを有していることは、成膜の幅がそれだけ広がることになる。

新規材料の場合にはその安全性、除害剤の対応の可否、装置へのダメージ有無の検討から始めるため、材料デー

表5 保有するプリカーサ

プリカーサ	膜	備考	プリカーサ	膜	備考
TMA	Al ₂ O ₃ , AlN		BDEAS	SiO ₂ , SiN	
DEZn	ZnO		TRuST	Ru	
3DMAS	SiO ₂ , SiN		TMG	GaOx, GaN	
TTIP	TiO ₂		Ayra	YOx	2022年~
TDMATi	TiN				
TBTDMTa	Ta ₂ O ₅ , TaN				
TEMAHf	HfO ₂ , HfN				
Ru(EtCp) ₂	Ru	下地必要			
TBTDEN	NbN, NbOx				
TEMAZr	ZrO, ZrN				
TDMAHf	HfO ₂				

・成膜条件の検討

・酸化方法: O₂ プラズマ ・成膜温度: 300°C ・サイクル数: 200 cycles

In-situ エリプソ膜厚測定結果

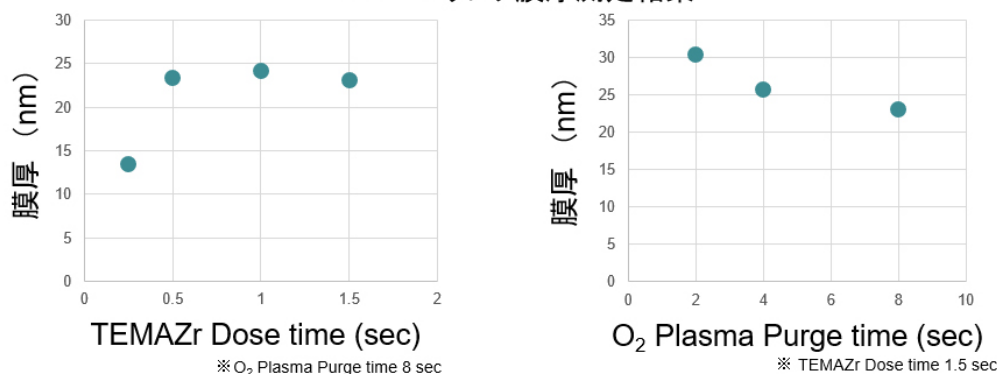


図3 プリカーサ TEMAZr 導入時の成膜条件の検討

タの収集が必要であり、プリカーサの導入試験だけでも、数日以上かかるケースが多い。また、膜がつかない、レートが遅い等の問題もあり、成膜条件出しは手探りで、多くの時間が必要となる。

新規プリカーサ TEMAZr を導入し、O₂ プラズマを用いて High-k 材料の一種である ZrO₂ 膜を成膜した際の、成膜条件決めの一例を図3に示す。

プリカーサの投入時間の検討では、プリカーサ投入時間、Ar による O₂ プラズマパージ時間をそれぞれ変化させて、ALD 成長が進む条件を見つけ出す必要がある。ここでは 200 サイクル、O₂ プラズマパージ時間を 8 秒に固定

すると、プリカーサ投入時間が 1.5 秒であれば、膜厚が一定化して来ること、また 200 サイクルで、プリカーサ投入時間を 1.5 秒に固定して、O₂ プラズマのパージ時間を変化させると、2 秒のパージ時間では膜厚が 30nm と厚くなり、パージ時間を延ばすと、膜厚が減少し、ほぼ 8 秒で、一定となる。これはパージが不足すると、CVD 的な反応が進むため、原材料を十分パージすることの重要性を示している。

山崎氏はプリカーサごとに、プリカーサの設定温度、配管の設定温度、導入時間、パージ時間、成膜温度等の条件検討を行ない、最適な成膜を可能とする成膜条件を

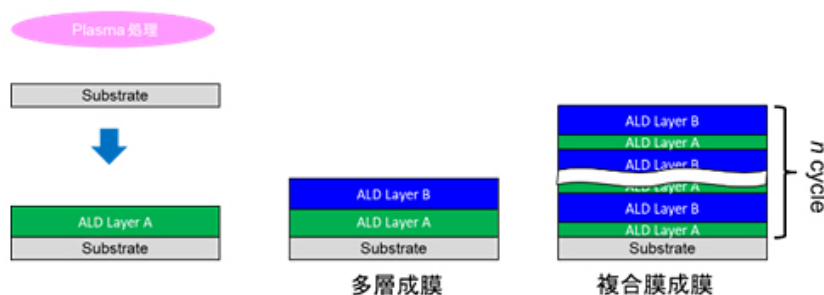


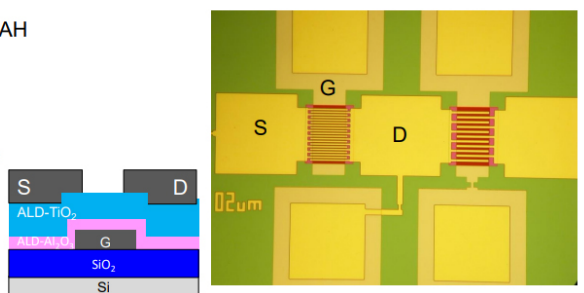
図4 NPF での成膜例

● Al₂O₃ or HfO₂ ゲート絶縁膜 (目標膜厚: 10 nm)

・プリカーサ: TMA or TEMAH
 ・酸化方法: O₂ プラズマ
 ・成膜温度: 300°C

● TiO₂ 酸化物チャンネル (目標膜厚: 20 nm)

・プリカーサ: TTIP
 ・酸化方法: O₂ プラズマ
 ・成膜温度: 300°C



断面構造 作製したTiO₂酸化物トランジスタの顕微鏡像

図5 ALD-Al₂O₃ 上に ALD-TiO₂ 積層

決定し、依頼者への迅速な対応が出来るように努めている。

こうしたALD成膜条件のデータを揃えることにより、NPFでは現在、一成分だけの成膜だけではなく、図4に示すような多層膜や複合膜の成膜が可能となり、企業からの複合膜成膜の要望も多くなっている。

多層成膜の例として、ALDでAl₂O₃ゲート絶縁膜(10nm)上に、TiO₂酸化物チャンネル(20nm)を積層したTiO₂酸化物トランジスタを試作した例を図5に示す。Al₂O₃、SiO₂は殆ど結晶化しないが、TiO₂は200℃でSi上では結晶化する。このTiO₂の酸化物トランジスタは、TiO₂が結晶化すると素子としての動作を示す。

3.2 導電性薄膜の成膜方法の検討

図6にALD装置の模式図を示す。プリカーサ(原料ガス)

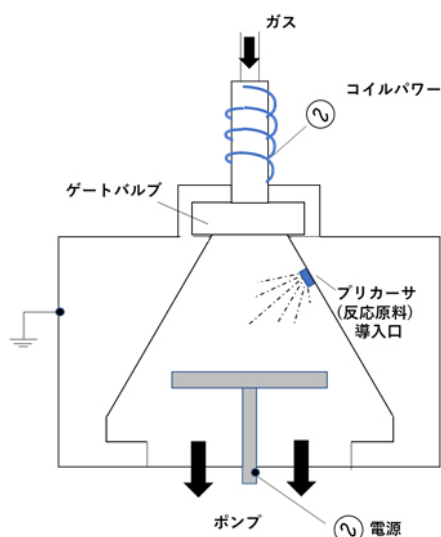


図6 ALD装置の模式図

は反応室に直接入り、プラズマ用ガスは上部から、放電部のコイルを巻かれたICPチューブを通過してプラズマ化し、反応室に入り、不要となったガスは反応室下部からポンプで排出される。また放電部と反応部の間にはゲートバルブが設定されている。ALDの場合は装置全体に膜が付くが、TiNやRuなどの導電性材料がICP放電部に付着すると、放電パワーの供給が弱くなり、放電が起らなくなる現象がある。

そのため、プリカーサを入れる直前にゲートバルブを閉め、プラズマ用ガスを流す直前に開けるサイクルを繰り返すことで、プラズマ室の導電材付着汚染を回避していた。しかしながら、サイクルごとのバルブ開閉による振動で、可動部からのパーティクルの落下がおり、きれいな膜が得られなかった。特にTiNの成膜では厚膜の要求が多いため、これが大きく影響した。そこで対策を装置メーカーと相談し、ゲートバルブを解放したままでも、放電室に成膜されないレシピを協力して作成し、放電上部から反応室側に大量のガスを流し、反応ガスの放電部側への逆流を防ぐレシピに変更して、パーティクルの発生を大幅に削減することに成功した。現在のFlexAL後継機種はゲートバルブの無い構造になっている。

3.3 ALD成膜法のカバレッジ評価

ALDの特徴としては、プリカーサが基材表面に1層ついてから、反応ガスを流すため、気相のプリカーサの回り込みが可能であれば、深いトレンチや、複雑な構造を有していても、ガスさえ流れて基板に到達すればカバレッジ(被覆)の良い膜を形成することが可能である。

ここでは底形状の構造に、SiO₂、TiO₂のALD成膜を行い、良好なカバレッジを実現した写真を図7に示す。

SiO₂、TiO₂いずれも底の外側、内側にも均一に成膜されており、その内側の膜厚も外側とほとんど変わってお

- SiO₂ 成膜
 - ・プリカーサ: 3DMAS (Hold)
 - ・酸化方法: O₂ プラズマ
 - ・成膜温度: 120℃
 - ・サイクル数: 1000 cycles
 - ・in-situエリブソ測定: 101.3 nm

- TiO₂ 成膜
 - ・プリカーサ: TTIP
 - ・酸化方法: O₂ プラズマ
 - ・成膜温度: 120℃
 - ・サイクル数: 2000 cycles
 - ・in-situエリブソ測定: 77.1 nm

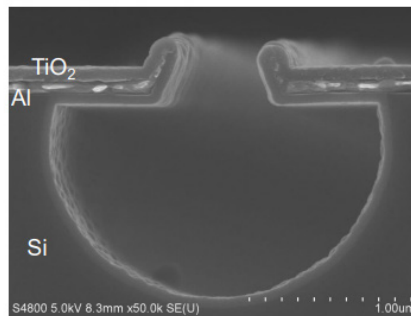
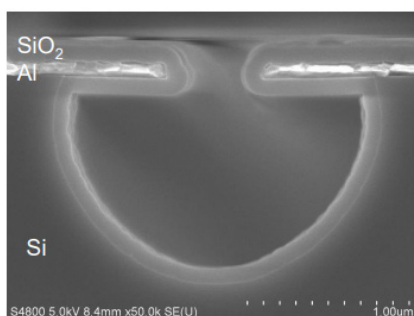


図7 底形状へのSiO₂、TiO₂成膜

らず、絶縁破壊の起りにくい信頼性の高い膜になっている。いずれの成膜温度も 120℃であるが、1 サイクル当たりの成長速度は SiO₂ が 0.10nm/cycle, TiO₂ が 0.04nm/cycle であり、SiO₂ の成膜速度が TiO₂ に比べて速い。こうした ALD における成長速度の差の要因としては、プリカーサの分子サイズ、反応表面への吸着率、酸化や窒化の反応性等が関与していると考えられる。

また、成膜する形状等によってはプラズマとサーマルの両方式の特徴を考慮する必要がある。プラズマ方式による反応は低温でも、良質な膜形成が可能であるが、その問題点は寿命と低圧力である。即ち、基材までの到達距離が長くなると、その間にプラズマが失活する可能性が増大し、膜成長が起らなくなる。これに対して、例えば、反応ガスとして水蒸気を流し、加熱して酸化反応をさせるサーマル方式は、低温では水分等が残存し良質な膜が得られないが、その水蒸気ガスの寿命はプラズマガスより長く、その到達距離が長い利点がある。したがって、被覆をする構造等によって方式を選択する必要がある、データベースの蓄積を進めている。

3.4 InGaAs ナノシートゲート電極作製

本案件は東京工業大学 宮本研究室からの依頼である。新たな材料を MOS トランジスタに導入することを目指して、InGaAs をチャンネルにした MOSFET の研究に取り組んでいる。

東工大にて InGaAs の 10nm ナノシートチャンネル層（複数のブリッジ状で、浮いた構造をしている）までの構造を半導体プロセスで作製し、さらに東工大所有の ALD で InGaAs チャンネルを high-K の酸化物で被覆し [7]、その上に NPF の ALD で TiN をコートすることを依頼された。

東工大では当初、high-k 材の上には Mo を斜めスパッタリングにより付けることを試みたが、十分な被覆が来ず、性能が出ないということで、持ち込まれたものである。

TiN 成膜では成膜温度が高いほど、電気抵抗の低い良質の成膜が可能であるが、III-V 属化合物半導体では、高温による性能低下や装置汚染の問題がしばしば発生することから、依頼者側とデバイス構造などを検討し、成膜を

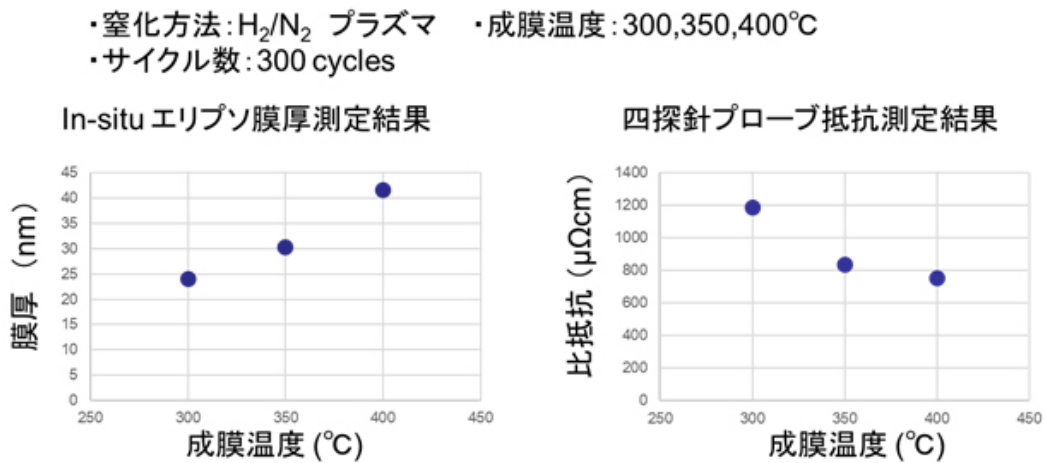


図 8 ALD による TiN 膜の成長条件評価

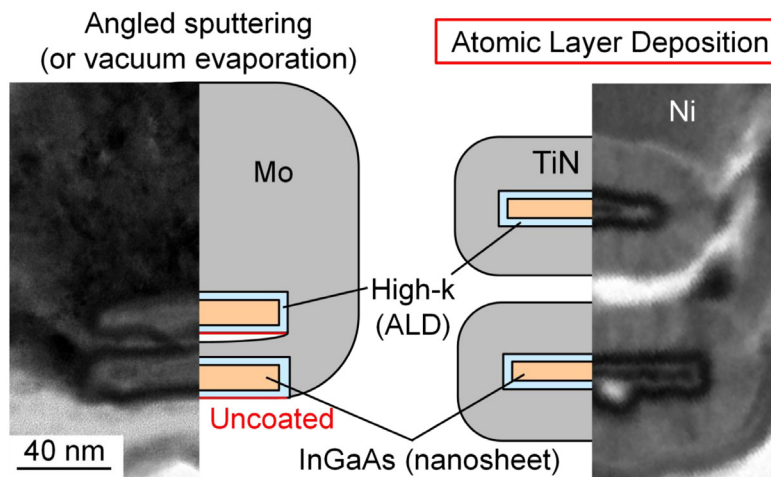


図 9 Mo と TiN ゲート電極断面比較

試みた。

Ti のプリカーサとしては TDMATi : (Tetrakis (dimethylamino)titanium : テトラキスジメチルアミノチタニウム), 分子式 $((\text{CH}_3)_2\text{N})_4\text{Ti}$ を用い, 窒化反応には H_2/N_2 プラズマを用いた。図 8 に成膜温度と膜厚, 比抵抗の関係を示す。膜厚は in-situ エリプソメータを用いて測定している。サイクル数が同じでも, 温度が上がるほど膜厚が高くなり, 比抵抗は下がっている。

図 9 に Mo と TiN のゲート電極断面比較を示す。Mo の斜め蒸着では InGaAs ナノシートの下部まで, Mo が回り込めていないが ALD で成膜した TiN は High-k 材の周りを完全に被覆していることが分かる。結果として, 依頼者側の満足するデバイス性能を実現することが出来た。東工大からのこの関係の依頼は, その後も継続的に続いている。

3.5 新規プリカーサの ALD 成膜

本件は (株) 高純度化学研究所よりの依頼案件で, 開発中の GaN 用の新規プリカーサを用いた成膜実験の支援業務である。GaN の ALD 成膜では, プリカーサとして TMG (トリメチルガリウム: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) が一般的であるが, 不純物残留 (カーボン) の可能性もあり, 危険物第 3 類にも分類されている。そのため不純物のより少なく, 安全性に優るプリカーサとして, GaCp* (ペンタメチルシクロペンタジエニルガリウム: $\text{GaC}_5(\text{CH}_3)_5$) を開発し, その成膜性を評価したいとの依頼であった。

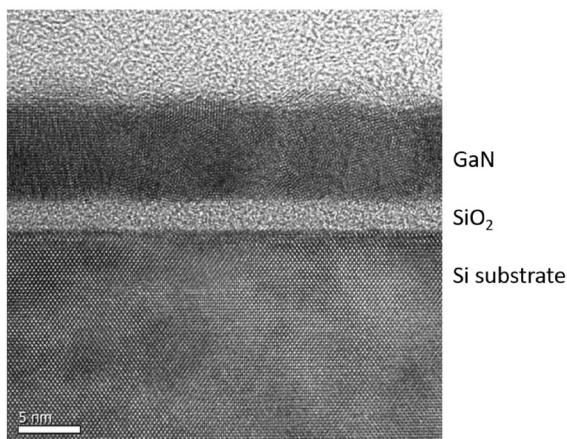


図 10 GaCp* を用いて成膜した GaN 薄膜の TEM 断面画像

GaCp* は Ga に 5 個の C 原子が結合し, その 5 個の C 原子それぞれに, CH_3 が 1 個ずつ付いた構造をしている。

新規プリカーサのため, 成膜条件の検討に時間を要すること, 汚染への対応, 他の支援依頼との調整等を考慮して, 成膜テストの支援を開始した。

窒化用反応ガスとして, N_2 , H_2 , NH_3 の組合せ, 流量や圧力を変えながら成長を試みた。当初は GaCp* の成膜レートが想定より低く, 1/10 程度の成膜レートしか出なかった。これを改善するために GaCp* の分解と窒化を 2 段階で行う成膜を試みた。その結果, GaCp* パルス, パージ, NH_3/H_2 プラズマパルス, パージ, N_2 プラズマパルス, パージを 1 サイクルとする, いわゆる ABC タイプの成膜によって, 反応速度が上がり, GaN 薄膜を得た。その TEM 断面画像を図 10 に示す。



4. これからに向けて

NPF ではナノテク分野において, ALD の出番はさらに増大すると考えており, 2022 年度からは表 6 に示す 2 台の ALD 装置が新規に導入され, 計 4 台の ALD 装置が稼働することになっている。

山崎氏はその全装置を新たに加わったスタッフ 1 名との 2 名体制で, 管理運営することになる。3 号機では, in-situ の XPS を入れることにより成分分析を真空を破らずに行うことができる仕様となっている。また重水, D_2 ガス, ND_3 ガスの使用が可能で他の分析と合わせることでより反応機構の解明などを行うことができるようになっていく。4 号機では, 今まで使えなかった, 室温で配管を詰まらせる可能性が高い固体材料, 装置の運用に配慮が必要となる塩素系材料など, リスクがある材料の使用も検討に入れた成膜を考えており, プリカーサメーカー等の積極的な活用を期待している。またメーカーから既にその利用に対して大きな期待がかけられているとのことである。

最近では ALD の用途が広がり, プラスチックフィルム上への低温での成膜等の希望もあるとのこと。ALD 成膜のデータ集積と, そのために必要な分析技術にも注力しながら, 低温成長など, この技術の可能性をさらに追求したいとのことである。

表 6 2022 年度より利用開始の ALD 装置

ALD3号機 (Oxford Inst. FlexAL)	ALD4号機 (Oxford Inst. FlexAL)
材料ガス : 8系統	材料ガス : 3系統
高濃度オゾン(低温サーマルALD)	将来的に固体材料、塩素系材料
重水、D ₂ ガス、ND ₃ ガス	D ₂ ガス、ND ₃ ガス
in-situ XPS	in-situ 分光エリプソメータ



5. 終わりに

文部科学省ナノテクノロジープラットフォームも本年度で終了するが、2021年度に発足した文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM Japan：Advanced Research Infrastructure for Material and Nanotechnology in Japan）が、2022年度から本格的に始動することになっており、産総研も参加する。山崎氏はナノプロセス全般の経験に、今回のALDという新しい技術を立ち上げた経験を加えて、新しい事業でも大きな力を発揮されることと思う。負荷も増大すると思うが、それを補う予算的、人的補強も並行して為され、この分野のますますの隆盛を願ってやまない。



参考文献

- [1] ナノテクノロジープラットフォーム令和3年度秀でた利用成果と技術スタッフ表彰者が決定！！, https://www.nanonet.go.jp/ntj/topics_gov/?mode=article&article_no=5858
- [2] 森を見るナノ計測装置（産業技術総合研究所）, <https://www.nanonet.go.jp/ntj/insti/aist/nc/>
- [3] 産総研：産官学共用ナノプロセッシング施設が完成ー内外に開かれた極微細加工と計測評価のための共用施設ー, https://www.aist.go.jp/aist_j/news/pr20040715.html
- [4] ナノプロセッシング施設（NPF）（産業技術総合研究所）, <https://www.nanonet.go.jp/ntj/insti/aist/nf/>
- [5] 装置の紹介, <https://ssl.open-innovation.jp/npf/device/>
- [6] 「技術スタッフ表彰」平成27年度若手技術奨励賞「設計から試作まで」, <https://www.nanonet.go.jp/magazine/feature/outstanding-staff/4.html>
- [7] ALDで絶縁膜を形成したMOSFETについて～III-V族系を中心として～, <https://www.tia-kyoyo.jp/npf/seminar/2021-1/profile/doc/TITECH.pdf>

表及び図1～8は全て山崎氏より提供された。図9、10はそれぞれ東京工業大学、(株)高純度化学研究所より山崎氏に提供されたものである。

(金久修)