

## Cp、アミン系Zr源を使ったZrO<sub>2</sub>膜のALD成膜と評価

株式会社 トリケミカル研究所  
開発部 開発企画課 今瀬 章公

2025年度 第1回ARIM量子・電子材料領域セミナー  
施設共用におけるALD成膜のユーザー事例紹介

# トリケミカル研究所 紹介

## 沿革

1970

1978 相模原市に会社設立  
1979 光ファイバー向けSiCl<sub>4</sub>が評価される  
1987 CVD原料向け金属錯体を製造

1990

1994 テイサン(株)JV エッチ・ビー・アール  
1994 **本社を山梨県上野原市に移転**

2000

2004 台湾支店設立  
2007 JASDAQ上場

2010

2016 韓国 JV (SK trichem) 設立  
2017 台湾に 三化電子設立  
2018 東証一部に市場変更

2020

2020 台湾工場建設  
2024 中国上海特李化学科技有限公司 設立  
2025 **南アルプス市に南アルプス事業所を建設**

## 主力製品

SiCl<sub>4</sub>  
GeCl<sub>4</sub>

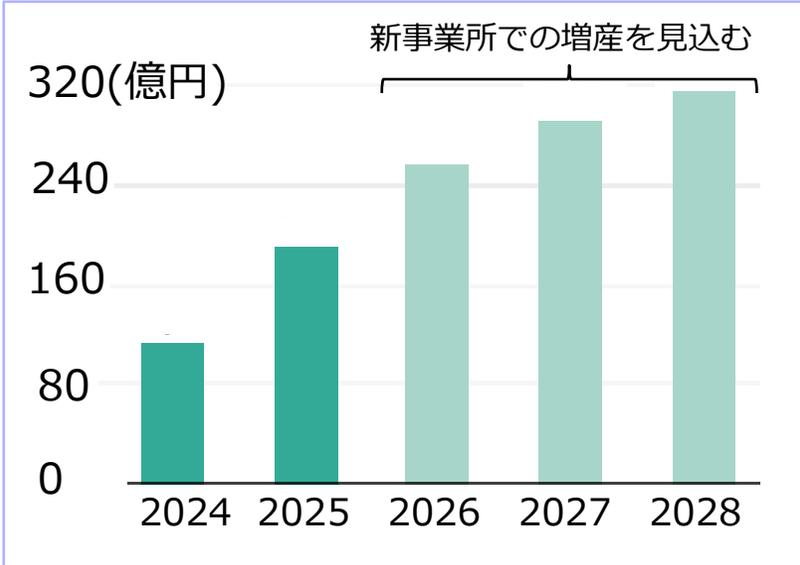
BCl<sub>3</sub>  
HBr, HI

TiCl<sub>4</sub>,  
TDMAT  
Cu, Al-CVD

Low-k  
DMDMOS

3DMAS, High-K,  
HOC<sup>®</sup> CpHf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>  
各種ALD原料  
エッチングガス

## 売上と計画



## 南アルプス事業所



本社

第二工場

Annex棟

台湾 三化電子

韓国 SK Tri Chem

# 目次

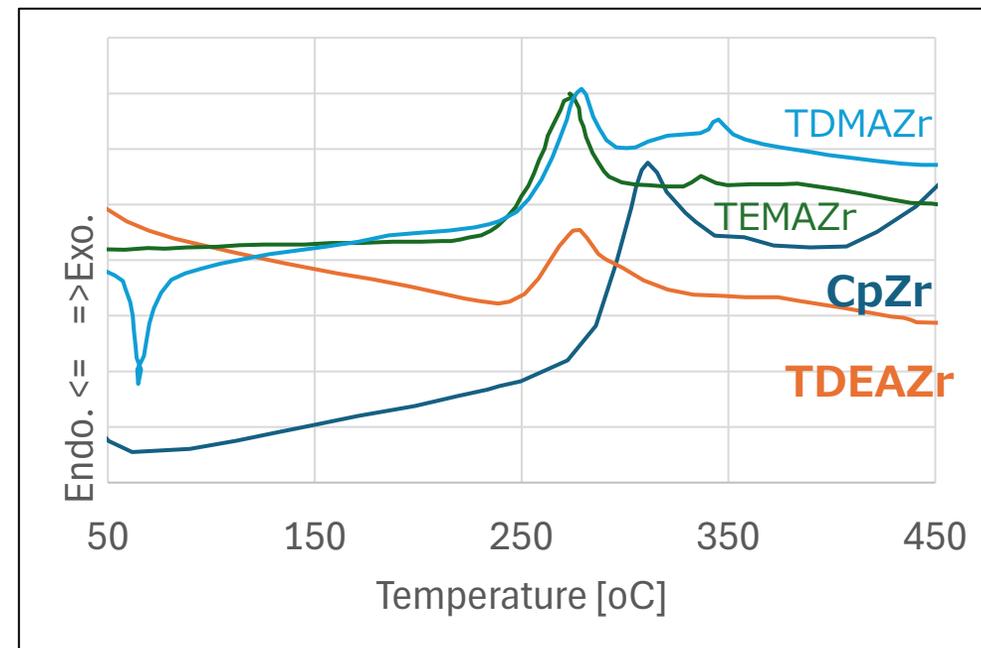
- 背景
  - アミン系Zr原料とCpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> について
- 目的
- 成膜条件
  - 実験条件、原料蒸気圧
- 成膜結果
  - 原料飽和条件の確認、基板温度依存性
- 膜評価
  - XRD, AFM, XPS
- まとめ
  
- 謝辞

# アミン系 Zr原料について

## □ 主なアミン系Zr源と熱物性

特性/ 材料名	Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (TDMAZr)	Zr(NMeEt) <sub>4</sub> (TEMAZr)	Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (TDEAZr)	CpZr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpTDMAZ)
分子構造				
形態	淡黄色結晶	淡黄色液体	黄色液体	無～黄色液体
融点	57-60 °C	< 10 °C	データなし	データなし
TG 50w%減少温度	約150°C	約185°C	約215°C	約190°C
DSC 分解開始温度	250 °C ~	230 °C ~	250 °C ~	270°C ~
ALD Window (文献値*)	~250 °C <sup>1)</sup>	~300 °C <sup>1)</sup>	~350 °C <sup>1)</sup>	~350 °C <sup>2)</sup>

## □ DSCでの分解温度の比較



TEMAZrは230°C付近で分解  
 TDMAZr、TDEAZr → 250°C付近で分解  
 CpZrは270°C付近で分解→比較的耐熱性が高い

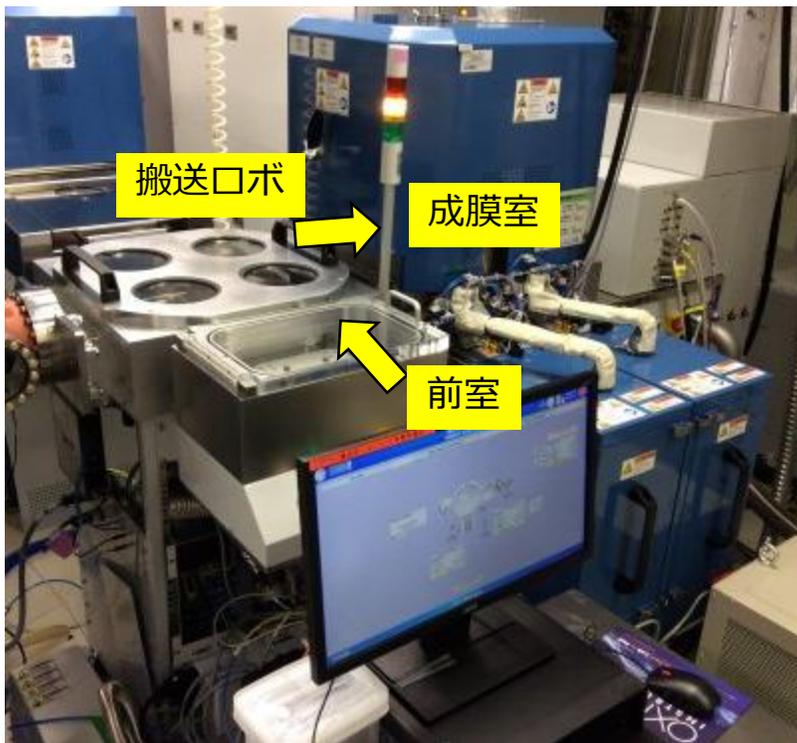
ALD WindowはTDEAZrは350°Cまで報告例があり、これはDSCでの分解温度よりかなり高い。  
 本当にそんな高温でALD成膜が可能だろうか？

# 目的

- TDEAZrの高温成膜の可能性を検証しCpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> と比較する
  - Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (TDEAZr) の成膜を行い ALD Windowの上限を確認する
  - 同様に CpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CpZr) の成膜を行い比較する
  - 各温度で成膜された膜の分析を行い、膜質を確認する

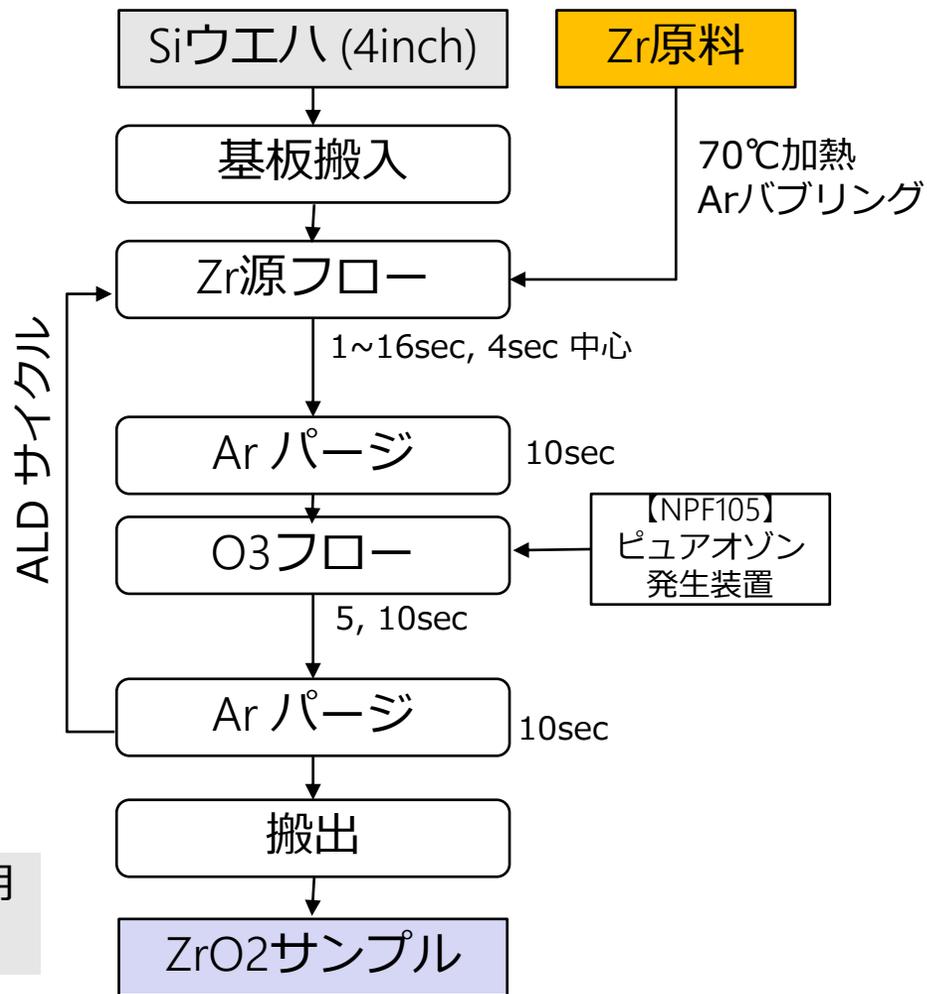
# 成膜条件

## □ 使用成膜装置

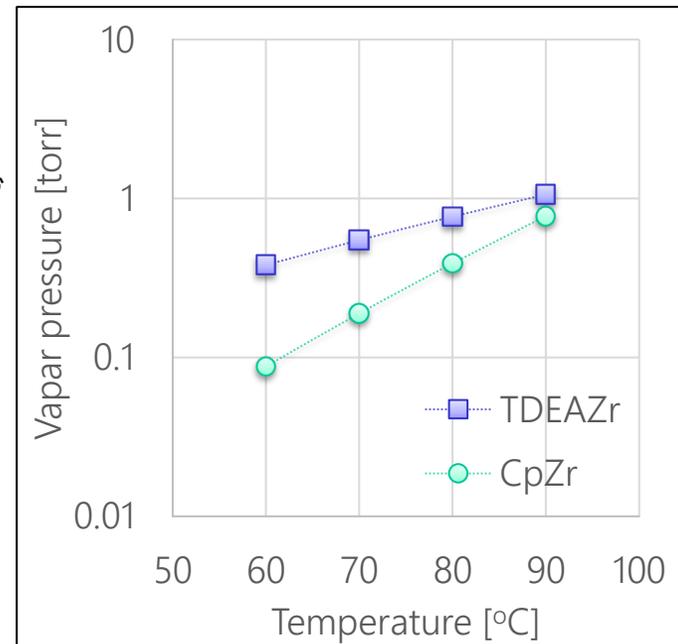


NPF102\_原子層堆積装置\_3[FlexAL]を利用  
技術代行で成膜していただいた。

## □ 実験フロー



## □ Zr源 蒸気圧



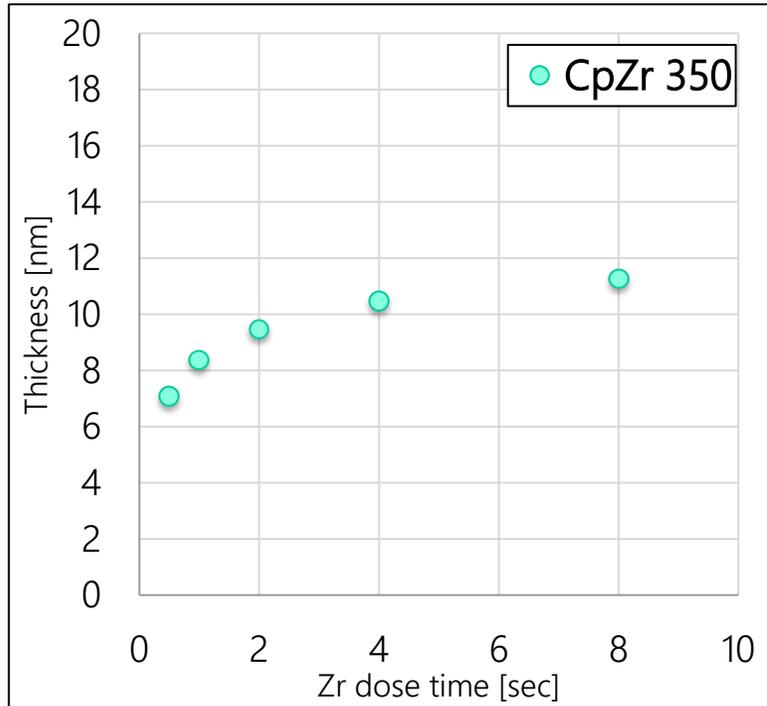
原料温度は70°C固定とした

蒸気圧はTDEAZrの方が高い  
(約3倍)

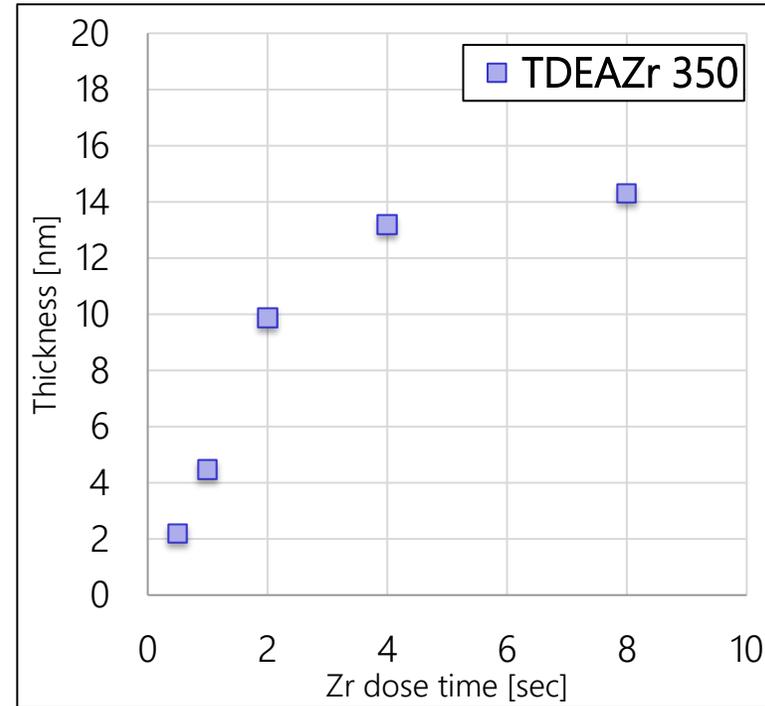
# 原料飽和条件と膜厚

## □ 原料導入時間と膜厚

基板温度350°C, O3導入5sec, 100 cycle



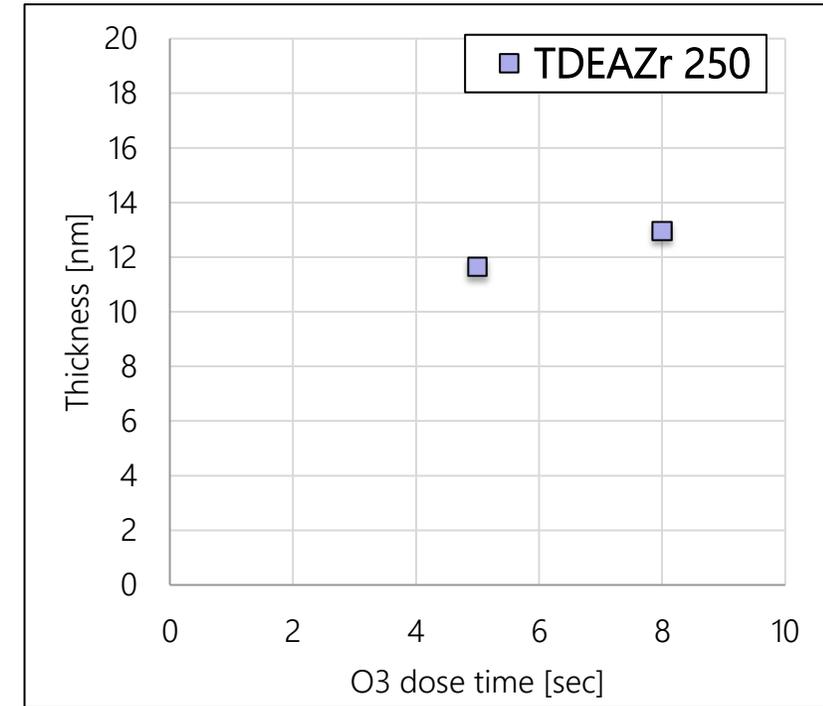
Zr導入 2~4secで膜厚が飽和



Zr導入 4secで膜厚が飽和

## □ O3導入時間と膜厚

基板温度250°C, TDEAZr 4 sec



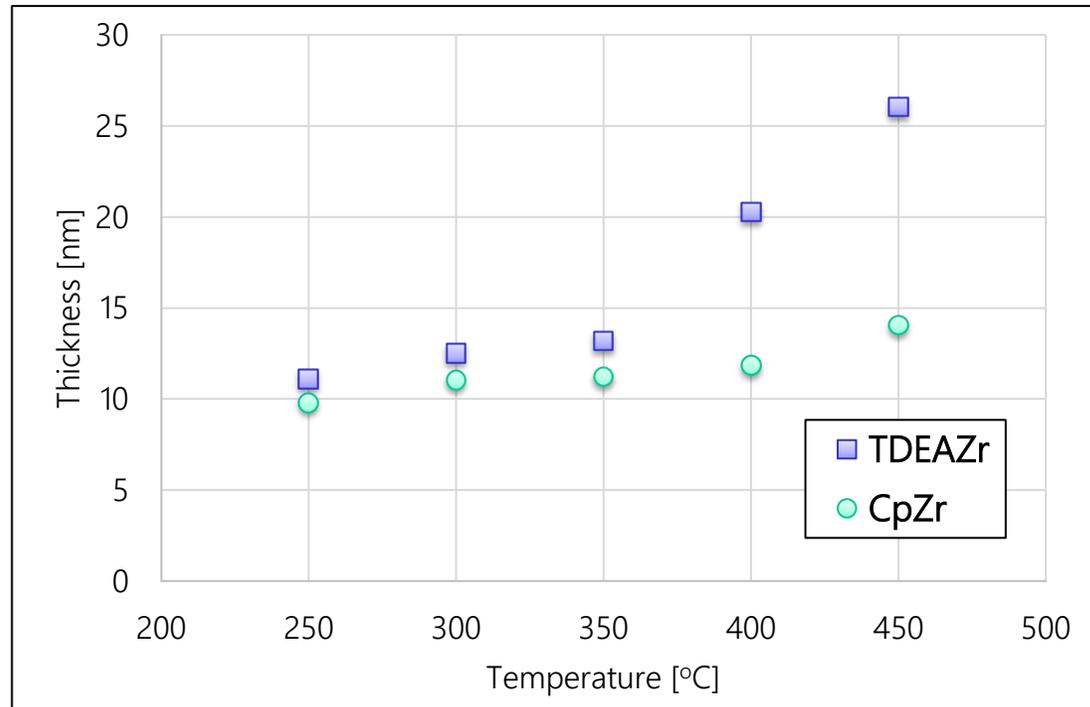
O3導入についても飽和を確認

※【NPF063】分光エリプソメータ UVISEL-M200-FUV-FGMS にて測定

# 基板加熱温度と膜厚

## □ 基板加熱温度と膜厚

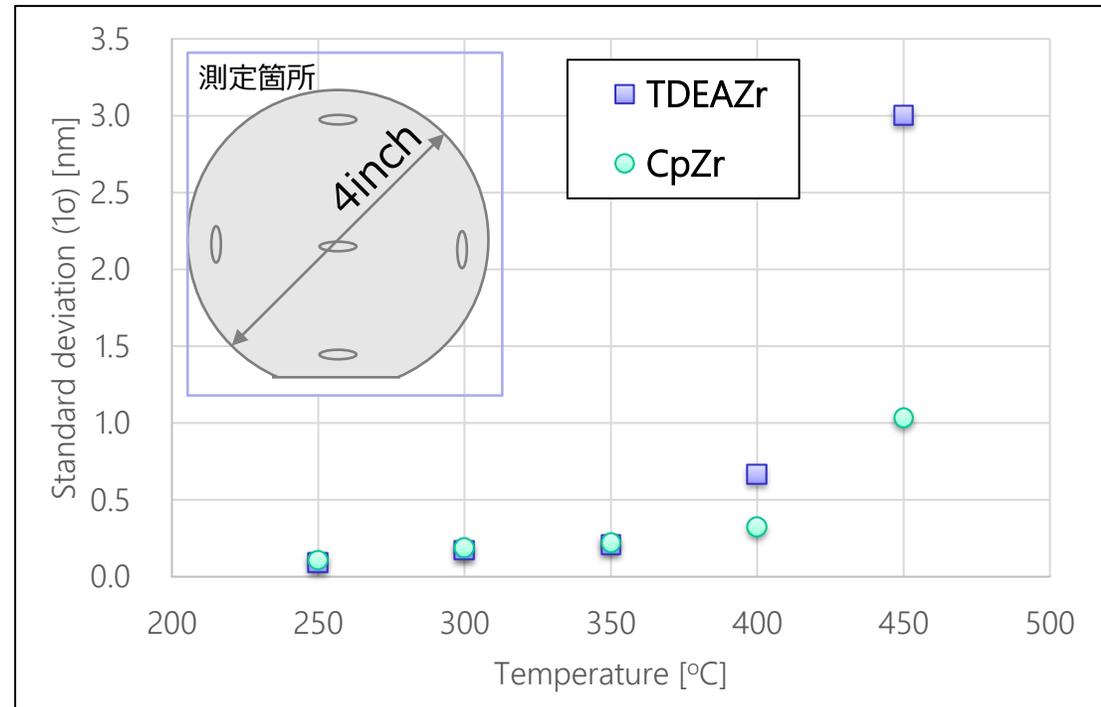
Zr導入4sec, O3導入5sec, 100 cycle



TDEAZr, CpZrともに350°C以下でALD的  
CpZrは高温でも膜厚増加が緩やかになった

## □ 基板加熱温度と膜厚の面内ばらつき(1σ)

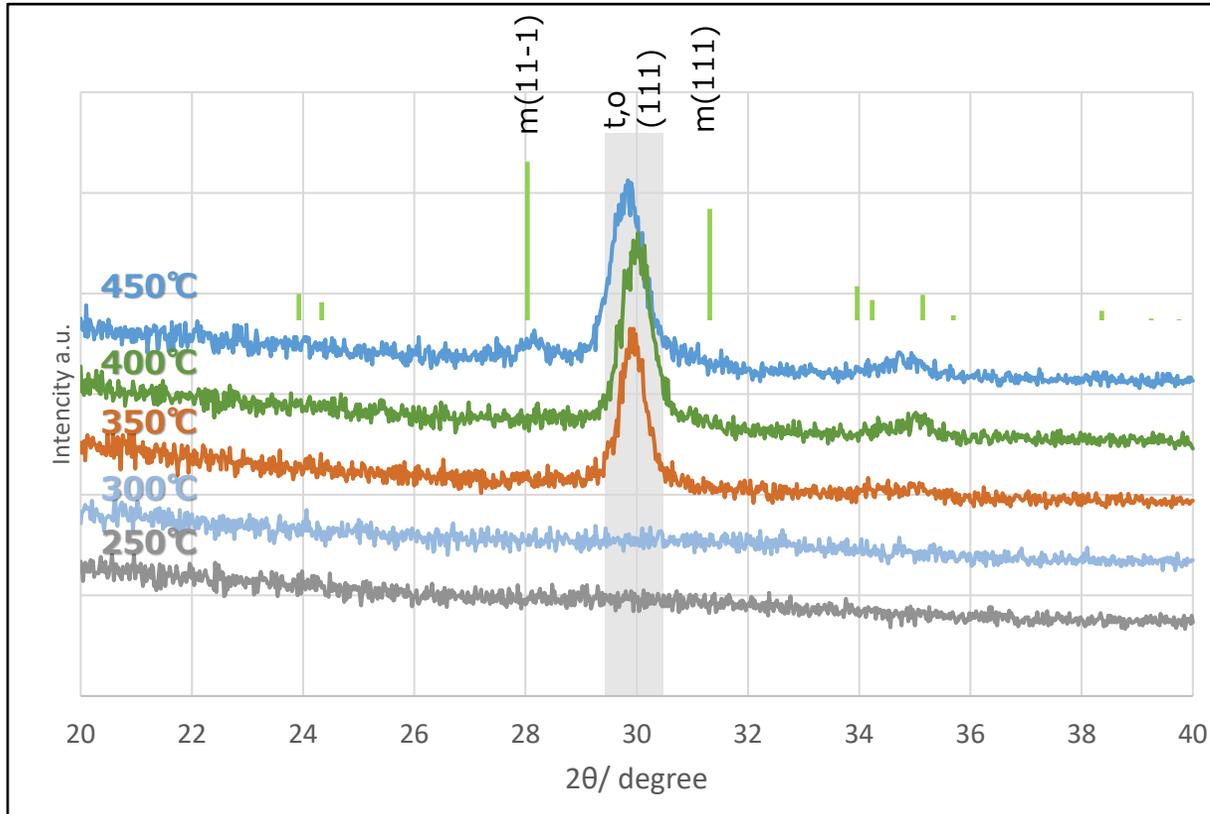
※基板の中央と4隅(端から10mm)の5点を測定し算出



TDEAZr 400°C以上でばらつきが増大(CVD的)  
CpZrは450°Cでばらつき増大

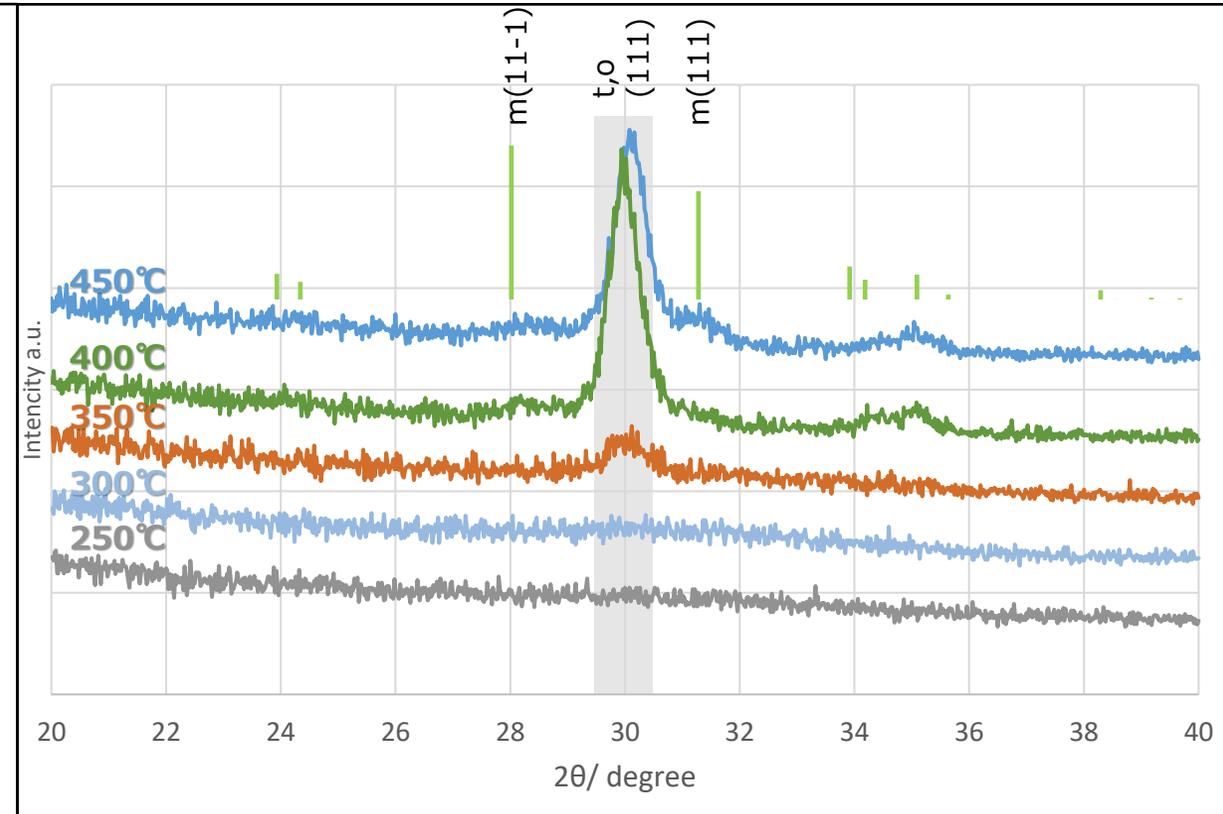
# XRDによる結晶性の比較

## □ CpZr



## □ TDEAZr

※いずれもAs depo膜の測定



CpZrは350°C以上で結晶性の膜が成長

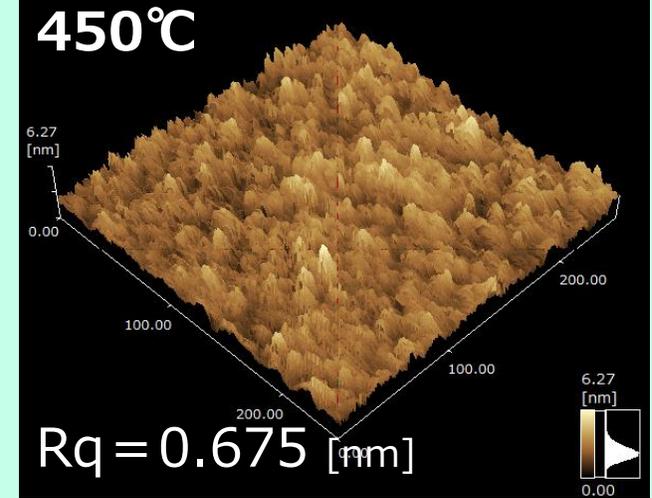
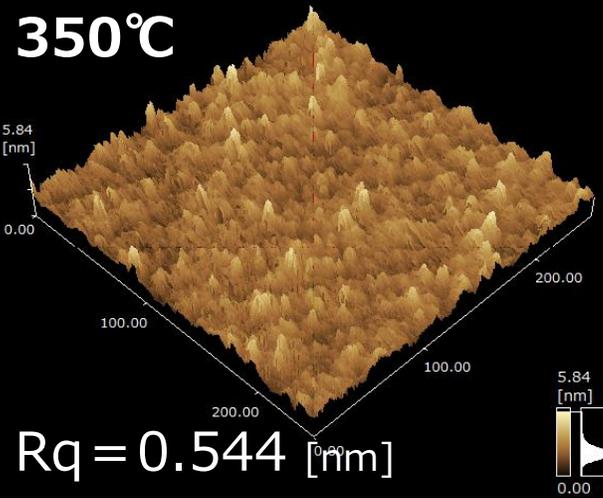
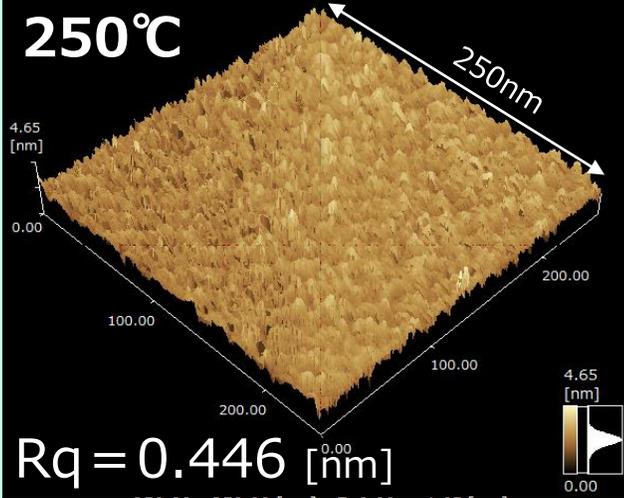
TDEAZrは350°Cではあまり結晶化していない

高温ではどちらもm相が少なく、t相もしくはo相が発達している

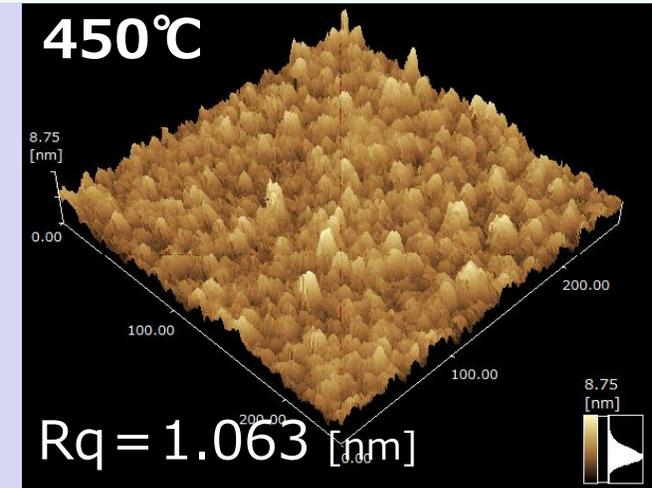
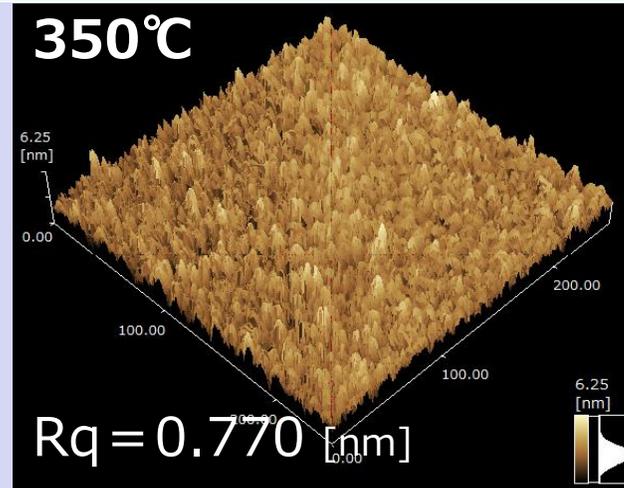
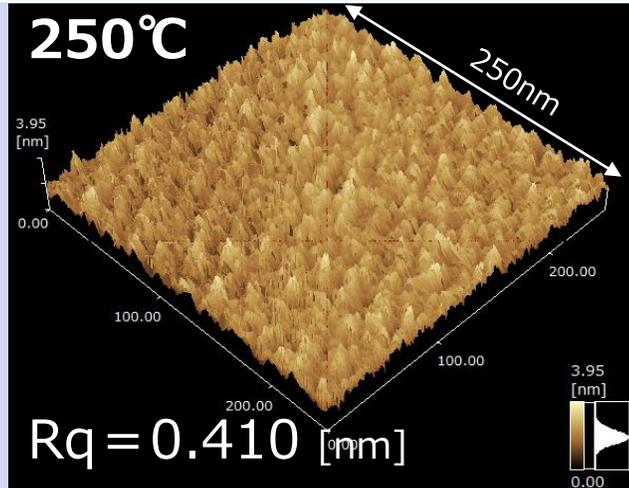
※【NPF070】X線回折装置 (XRD) Ultima\_III でin plane モードで測定

# AFM像と表面粗さ

CpZr



TDEAZr

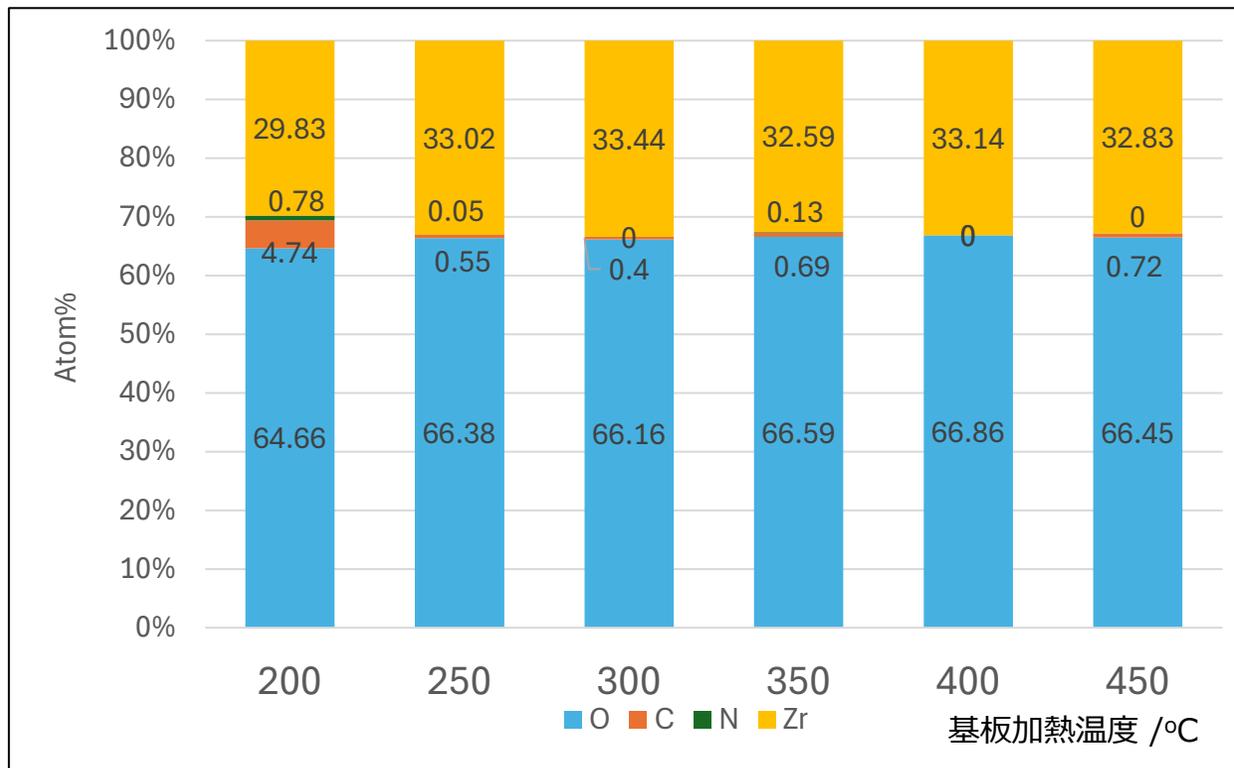


高温では島状の成長が見られラフネスが増加したが、350°C以下で平坦性の高い膜が得られた

※【NPF047】走査プローブ顕微鏡SPM\_2[SPM-9600]で測定

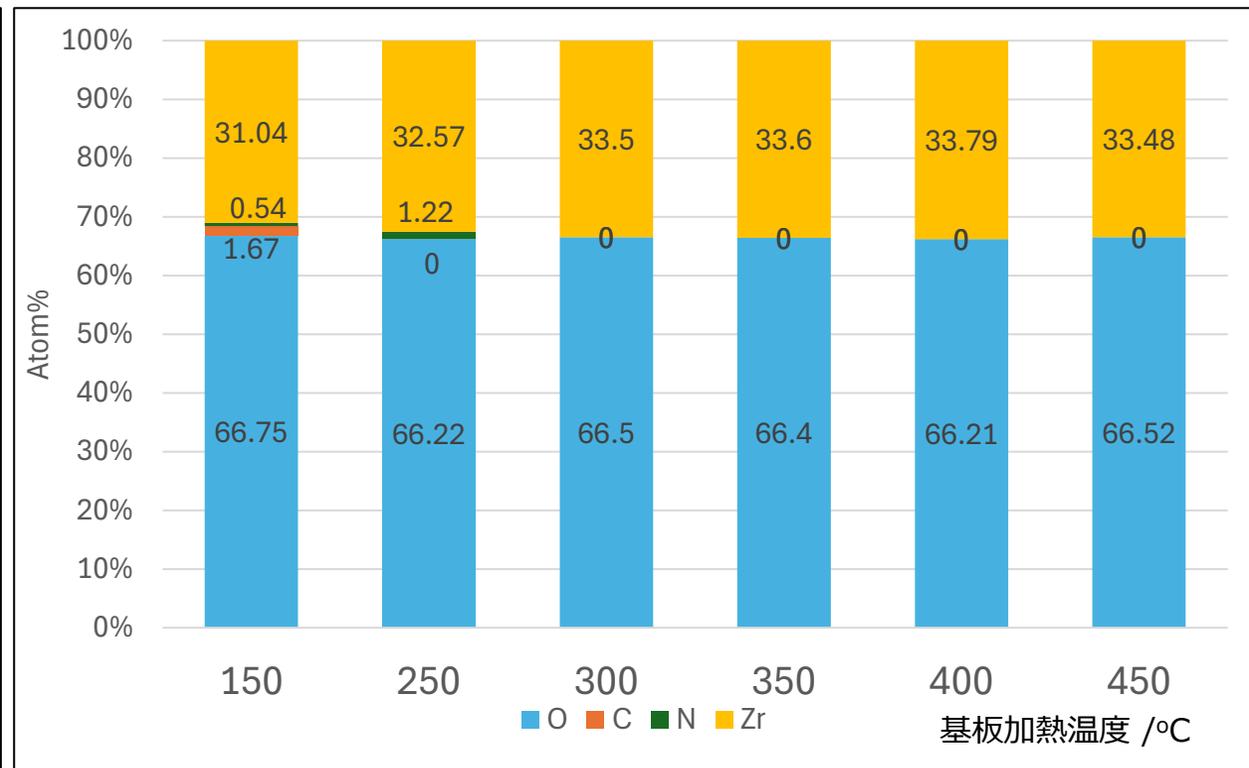
# XPSによる組成分析

## □ CpZr



## □ TDEAZr

※いずれも表面をスパッタし、有機物除去後の測定



いずれの原料でも200°C以下の低温では不純物として、C, Nのピークが見られた  
300°C以上では、C, Nはノイズレベルであり、不純物の少ないZrO<sub>2</sub>膜が得られた

※【NPF074】X線光電子分光分析装置 (XPS) KRATOS ANALYTICAL / (株)島津製作所 を使用

# まとめ

- 【NPF102】 原子層堆積装置\_3[FlexAL] と【NPF105】 ピュアオゾン発生装置を用い TDEAZr, CpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> のO<sub>3</sub>酸化でのALD成膜を行った
- TDEAZr の ALD Window の確認と各温度で膜の分析を行った
  - 350°C 以下でALD的な成膜を行えた
  - 350°C 以下で均一で平滑な膜が得られた
  - 300°C 以上で不純物の少ないZrO<sub>2</sub>が得られた
  - 350°C でのAsDepo 膜はほぼ非晶質であった
- TDEAZr はCpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> に対して耐熱性でやや劣るが、300°C ~ 350°C で良好なZrO<sub>2</sub>膜が得られるALD原料といえる
  - TDEAZr はCpZr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>より合成しやすく、低コストな選択肢になりえる

# 謝辞

- 本研究は、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：JPMXP1224AT0175 , JPMXP1224AT0091）の支援を受けた。
- 技術代行でご協力いただきました、山崎先生、大塚先生に感謝申し上げます。
- データ登録でご協力いただきました、鬼澤先生に感謝申し上げます。

## 引用文献

1. Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors, Dennis M. Hausmann, Chem. Mater. 2002, 14, 4350-4358
2. Effect of Growth Temperature on the Structural and Electrical Properties of ZrO<sub>2</sub> Films Fabricated by Atomic Layer Deposition Using a CpZr[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Cocktail Precursor, Jong-Ki An, Materials 2018, 11(3)