

2026/7/29
第1回ARIM量子・電子材料領域セミナー
「ALDにおけるプリカーサーの吸着・解離プロセス」

ALD成膜におけるプリカーサーの配位子効果

2026年7月29日
東ソー株式会社 先端材料研究所
徳留功一



目次

CONTENTS

1. 弊社紹介
2. TMALの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

数字で見る東ソー



創業

90年



従業員 ※1

1万4,813人



資本金 ※1

552億円



グループ会社数 ※2

105社 (国内57社
海外48社)



連結売上高

※2

1兆634億円



連結営業利益

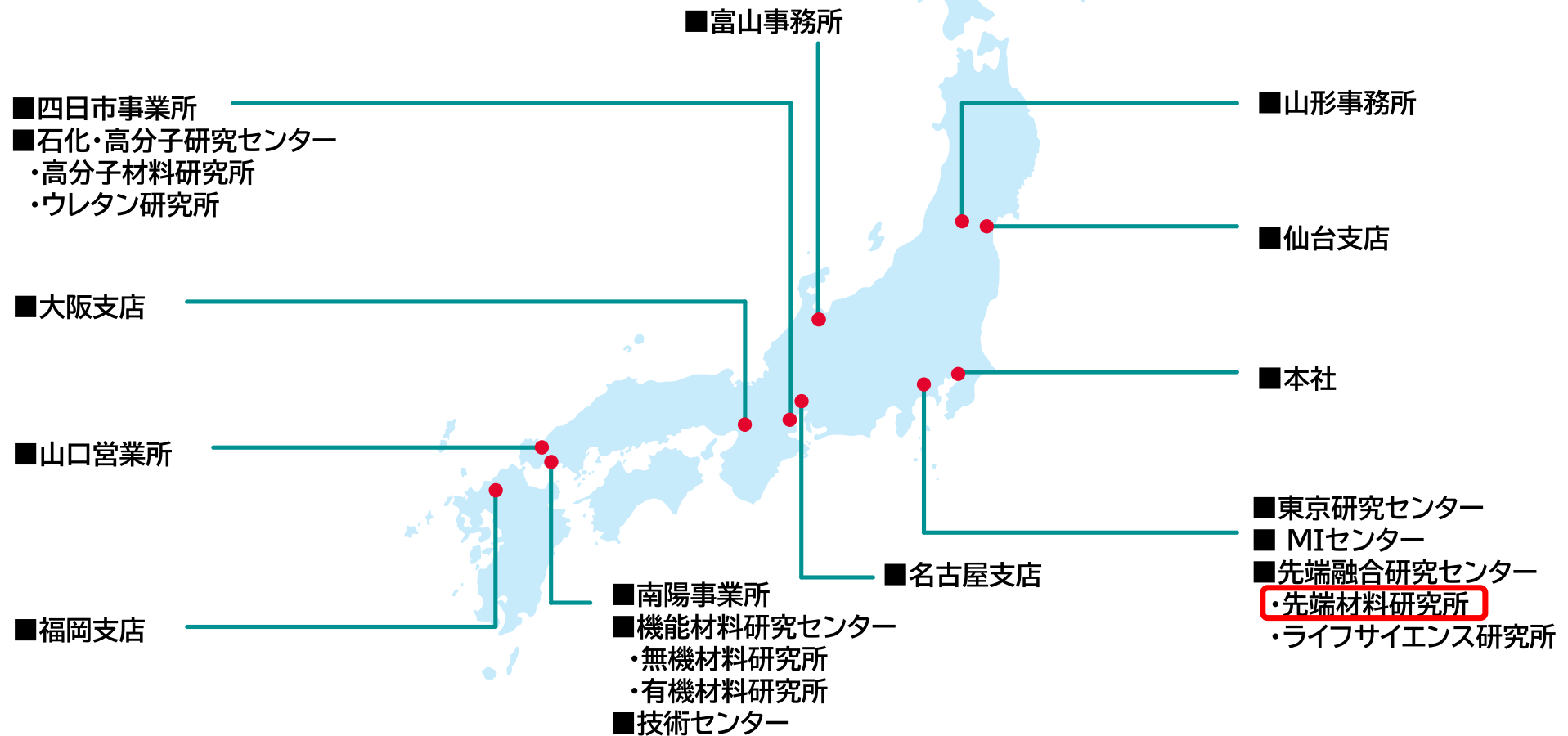
※2

989億円

※1：2025年3月末現在

※2：2025年3月期

国内拠点



事業ポートフォリオ

チェーン事業

食塩電解・ナフサ熱分解を起点とした、
プロダクトチェーンで構成される事業群

基礎素材

- オレフィン
- ポリマー
- 化学品
- ウレタン
- セメント

チェーン事業の川上製品で、
様々な産業で基礎原料として使用される

付加価値素材

- 機能性ポリマー
- 機能性ウレタン
- 有機化成品

チェーン事業の川下製品で、
基礎素材にユニークな機能を付加した製品

先端事業

他の事業と設備上の直接的な
つながりがない事業群

- バイオサイエンス
- 高機能材料
- 水処理エンジニアリング

先端的な技術・製品を取り扱う

先端事業

- バイオサイエンス
- 高機能材料
- 水処理エンジニアリング

バイオサイエンス

装置や試薬の開発・製造で健康・医療分野に貢献

主要製品例：

分析カラム、分離精製剤、臨床検査システムなど



高機能材料

化学の力で豊かな社会生活と環境負荷低減に貢献

主要製品例：

石英ガラス、スパッタリングターゲット、合成ゼオライト、ジルコニアなど



水処理エンジニアリング

多様な水処理技術で、産業の効率化と環境保全に貢献

主要製品例：

純水・超純水製造設備、水処理薬品など

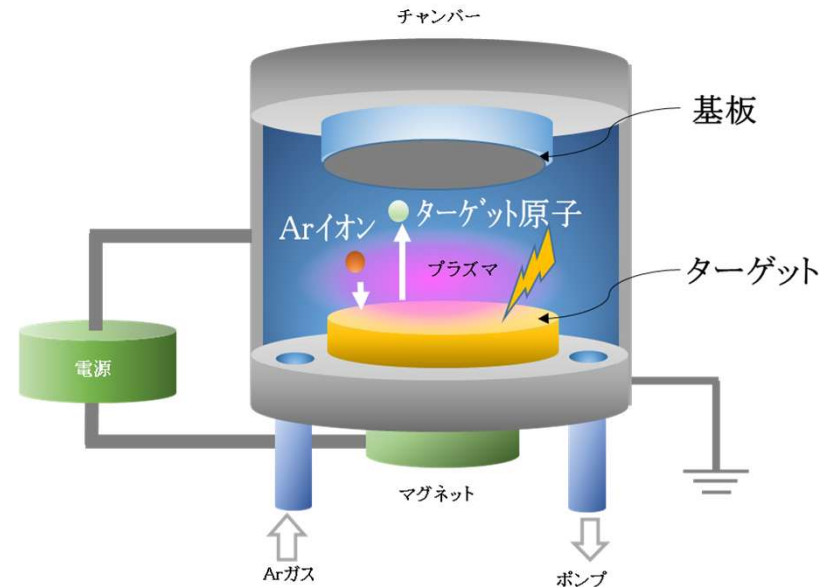


薄膜事業

①ターゲット材料の製造販売



【300mm用メタルターゲット】



- * ITO, Cr, Al, Ti, Cu, Ta, GaN, CrSiなどのターゲット(製造拠点:日本、米国)
- * 主要なターゲットは全て取り揃えており高品質で定評あり。

②CVD/ALD用プレカーサーの開発

- * 2000年より研究開発をスタート(研究開発:弊社先端材料研究所)
- * Hf, Zr, Al, Ta, Nb, Bi, Si, Ru, Ir, Coなどの材料をラインナップ

CVD/ALD用プリカーサー

Stage 1
R&DStage 2
Preparing for ProductionMetals
(Thermal)

Ru-5

Ts-Ir5

Ts-Co10

RuDER®

Rudense®

Oxides
(Thermal)Ts-Al4 Ts-Bi6 Ts-Ta7
Ts-Ti9 Ts-Nb10 SiTBAS
Ts-Ti16

Ts-Hf3

Ts-Zr2

Mass production

TMA

TMI

東ソー・ファインケム

SiOx
(PECVD)

TD-23

For Gas barrier, Planarization, etc.

TD-50

For Low-k film

□ : 本日、ご説明

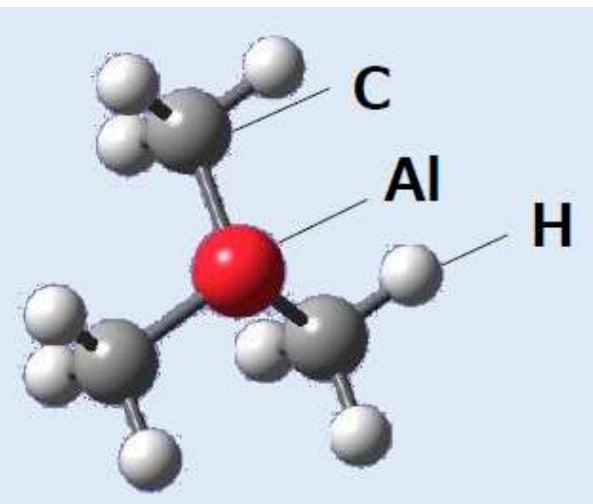
TOSOH CONFIDENTIAL

目次

CONTENTS

1. 弊社紹介
2. TMAの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

TMALの物性



TMA(Trimethyl Aluminum)

項目	物性値
分子量	72.08
融点	15°C
沸点	127°C
密度	0.743g/ml@30°C
蒸気圧	69torr@60°C
	11torr@25°C
熱分解開始温度	260°C

外観



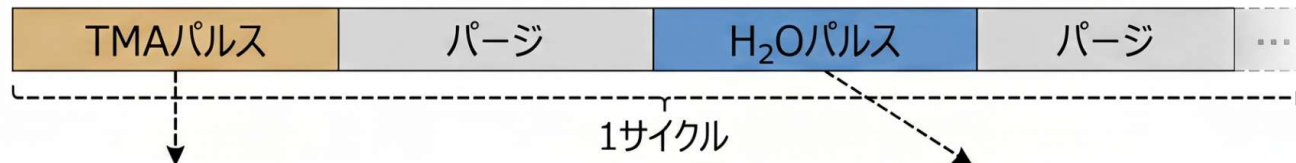
アルキルアルミの燃焼試験



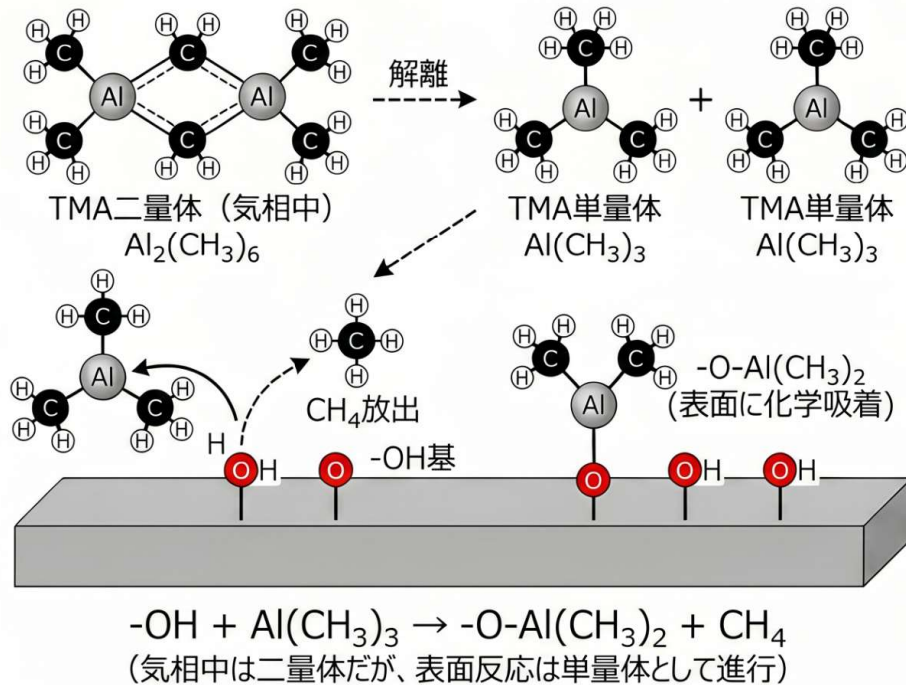
空気と接触すると激しく燃焼するため、消防法の危険物第3類（自然発火性物質）に指定されている。

← 気相中では2量体

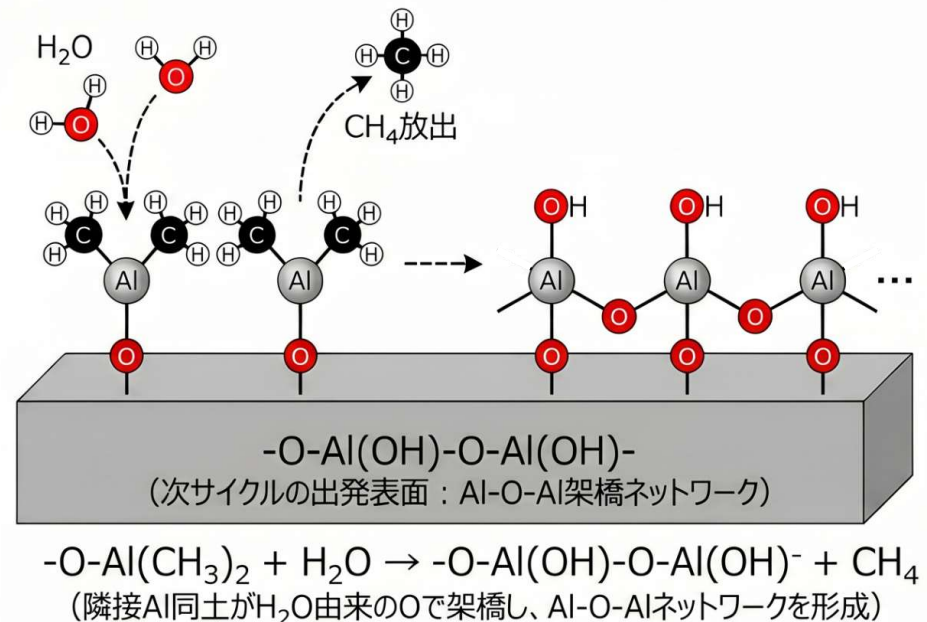
TMA/H₂O ALDプロセス：バルスシーケンスと表面反応機構



① TMAの吸着（配位子交換反応）

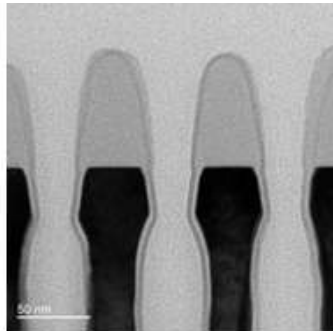


② H₂Oとの反応（再水酸化）

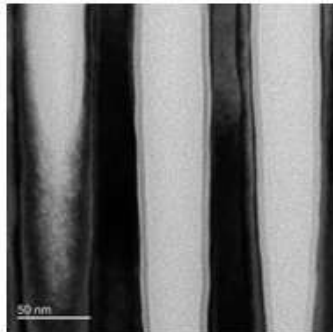


パターン基板にALD成膜した Al_2O_3 膜の断面TEM写真

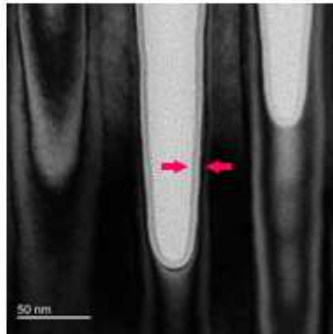
2.4nm



2.2nm



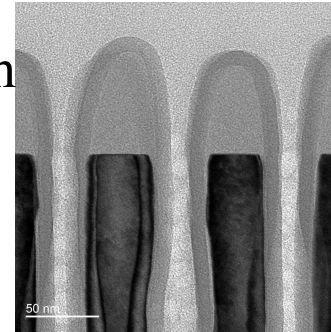
2.5nm



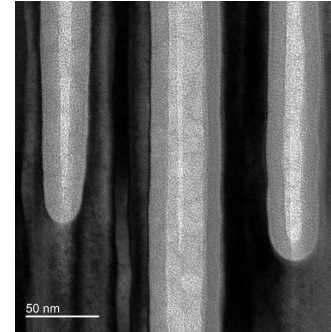
50nm

33サイクル

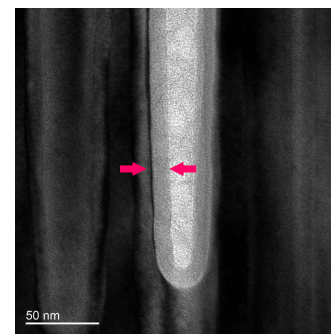
10.2nm



11.5nm



11.1nm



50nm

103サイクル

TOSOH CONFIDENTIAL

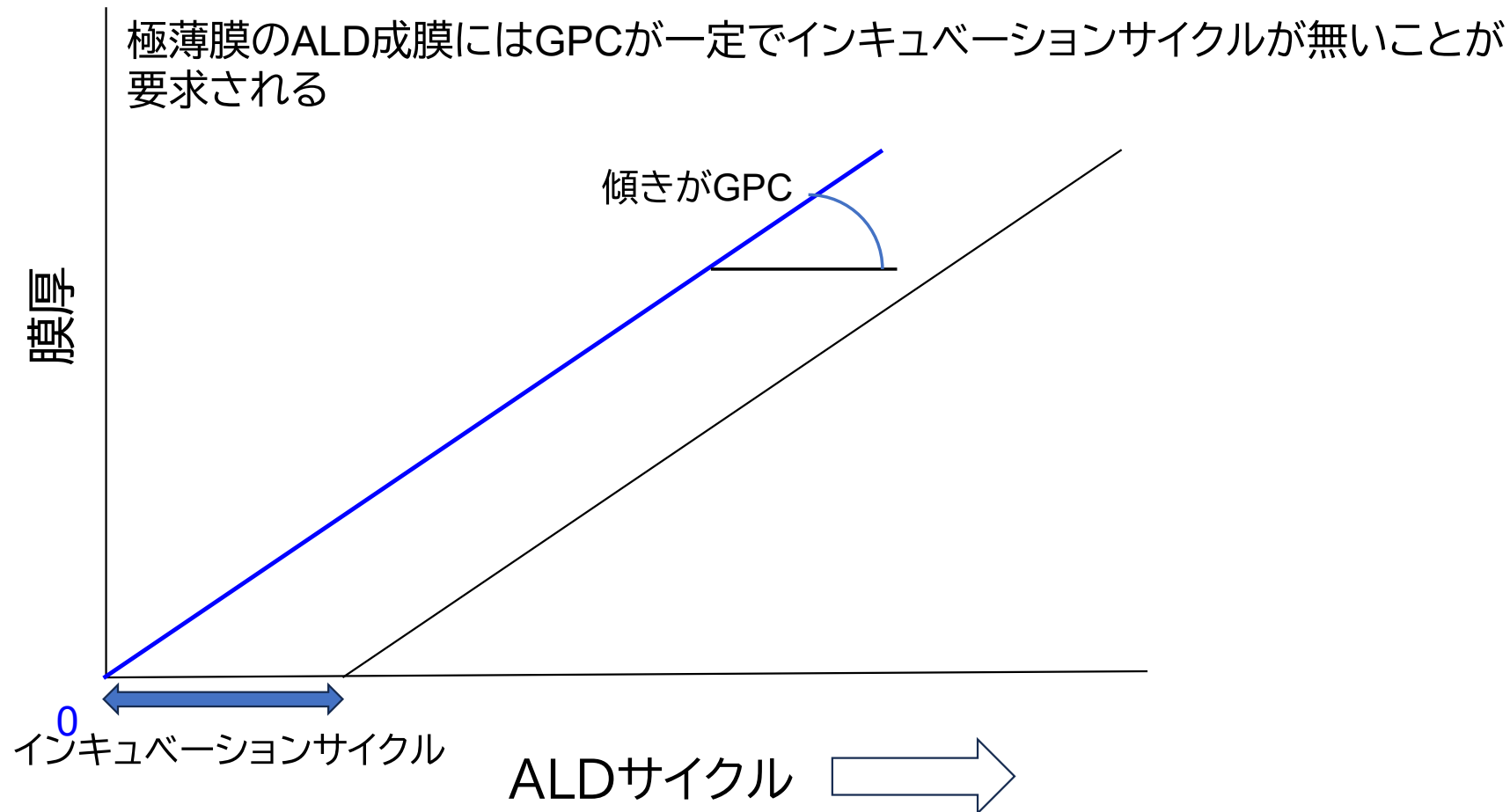
目次

CONTENTS

1. 弊社紹介
2. TMAの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

GPCとインキュベーションサイクル

※GPC: Growth per cycle



ALD用のプリカーサーに求められる特性と分子設計指針

プリカーサーの要求特性

1. 揮発性(Volatility)

- ・低温で十分な蒸気圧を持つこと

2. 熱安定性(Thermal Stability)

- ・プロセス温度域で分解しないこと

3. 反応性(Reactivity)

- ・基板表面との反応性が高いこと
- ・反応剤との反応性が適切であること
- ・自己制限的な反応(Self-limiting growth)を示すこと



分子設計指針

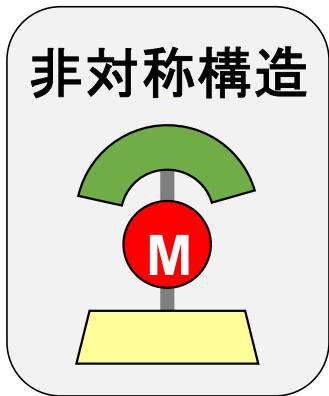
- ・配位子が中心金属を立体的にカバーしてプリカーサー同士の会合を防ぐ

- ・配位子と中心金属の結合強度が適切でプロセス温度域で安定

- ・配位子が基板表面で乖離して中心金属の吸着が緻密
- ※配位子が余分なプリカーサーの吸着を制限する

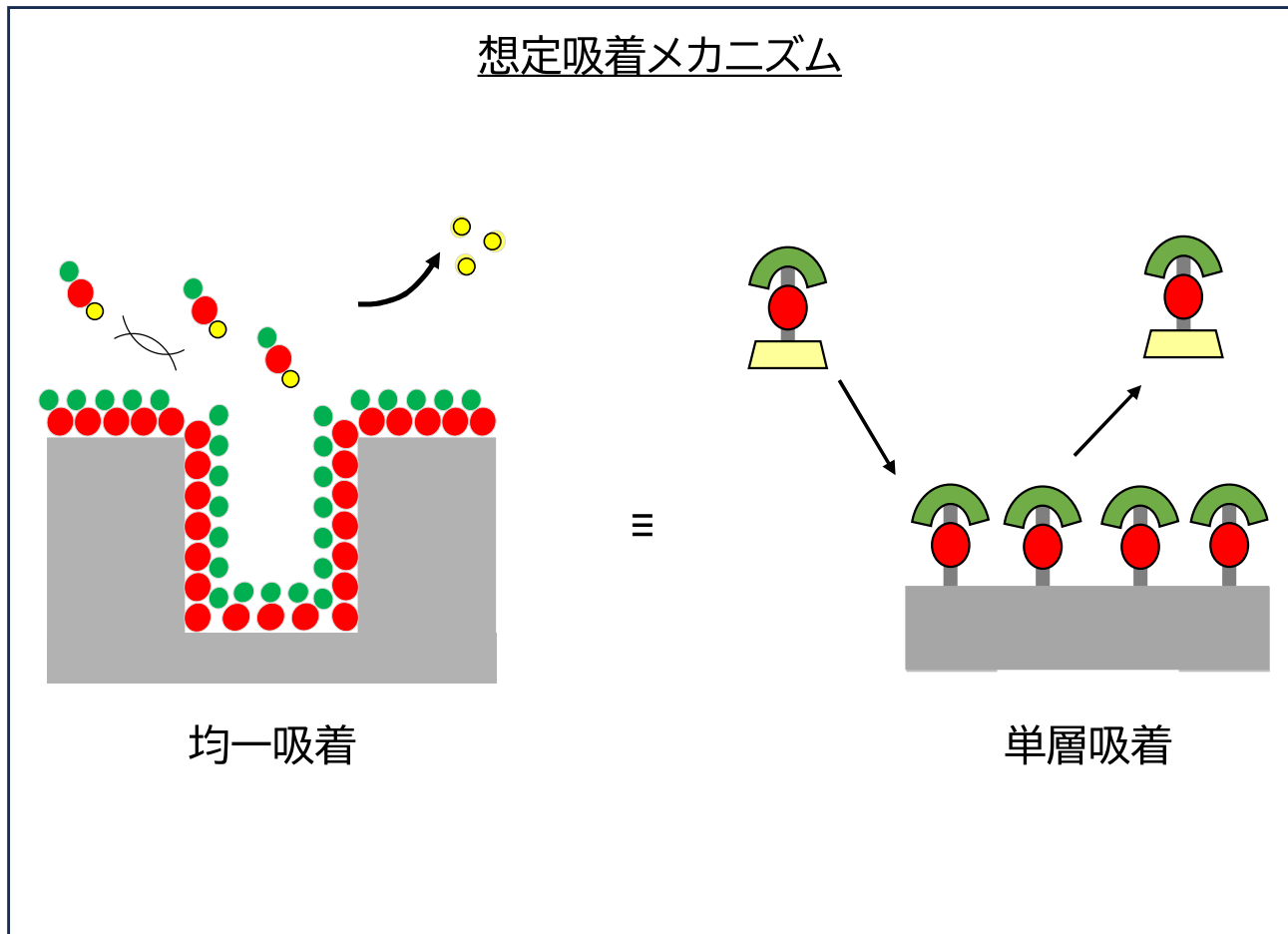
ALD用のプリカーサーに求められる特性と分子設計指針

非対称構造



下部配位子と上部配位子の基板表面での反応性を制御して単分子吸着を実現する

想定吸着メカニズム

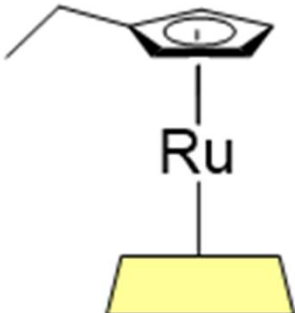
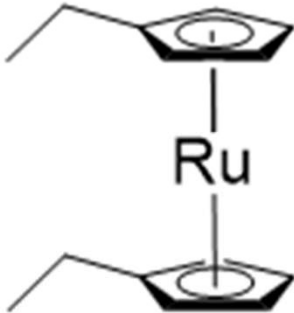


目次

CONTENTS

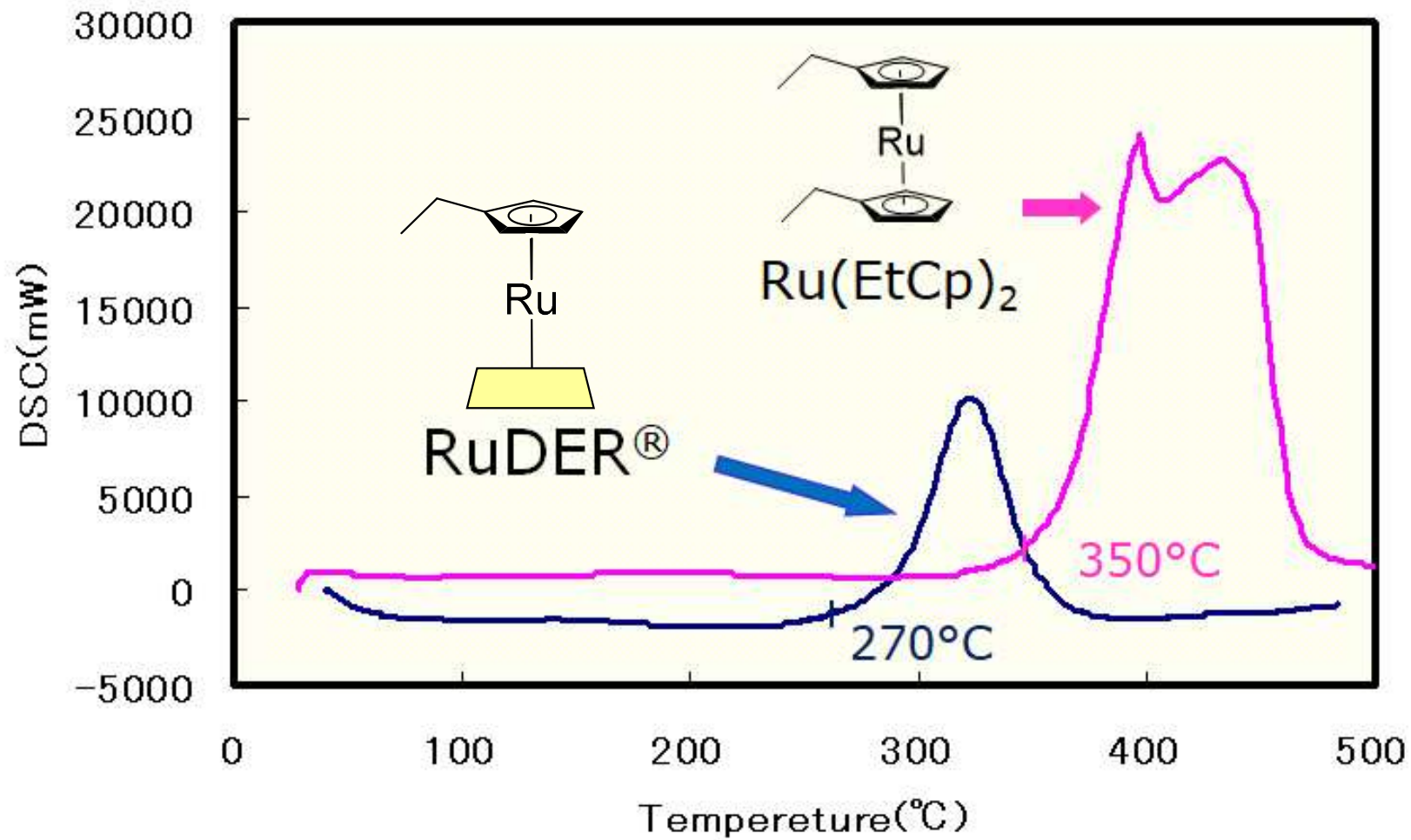
1. 弊社紹介
2. TMAの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

Ruプリカーサーの非対象配位子構造の導入例

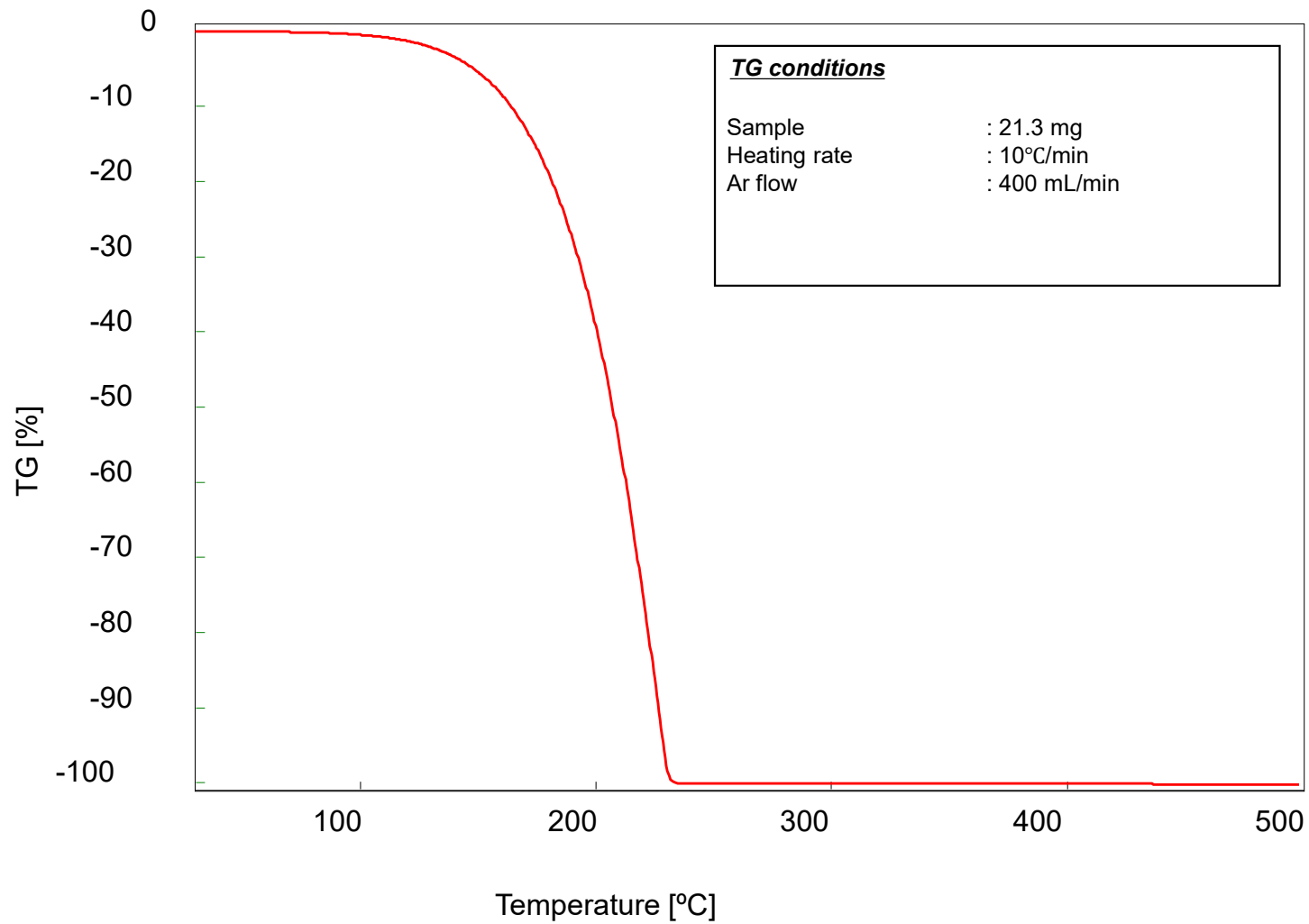
項目	物性値	
名称	RuDER [®]	Ru(EtCp) ₂
分子構造		
分子量	289	287
融点	17°C	6°C
比重	1.3g/ml	1.4g/ml
蒸気圧	0.11torr@75°C	0.15torr@75°C
	1.0torr@112°C	1.0torr@96°C
熱分解開始温度	270°C	350°C

TOSOH CONFIDENTIAL

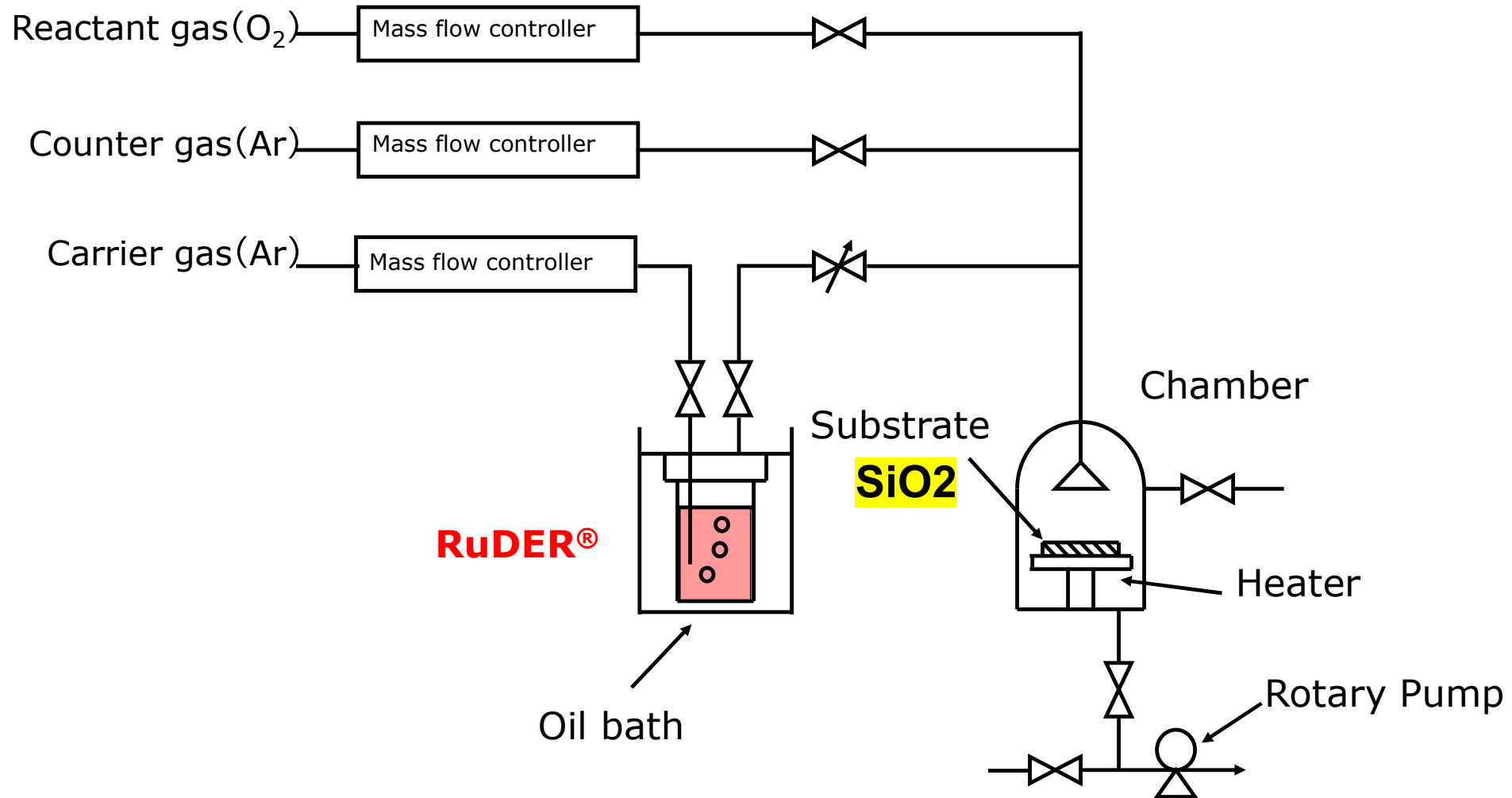
DSCによる熱分解開始温度測定



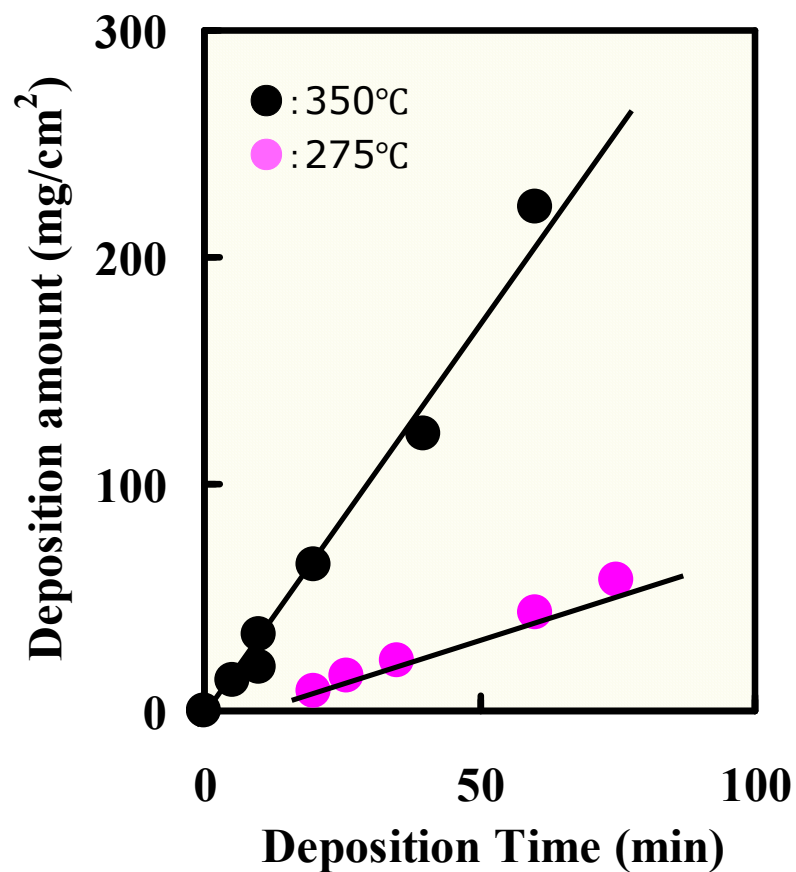
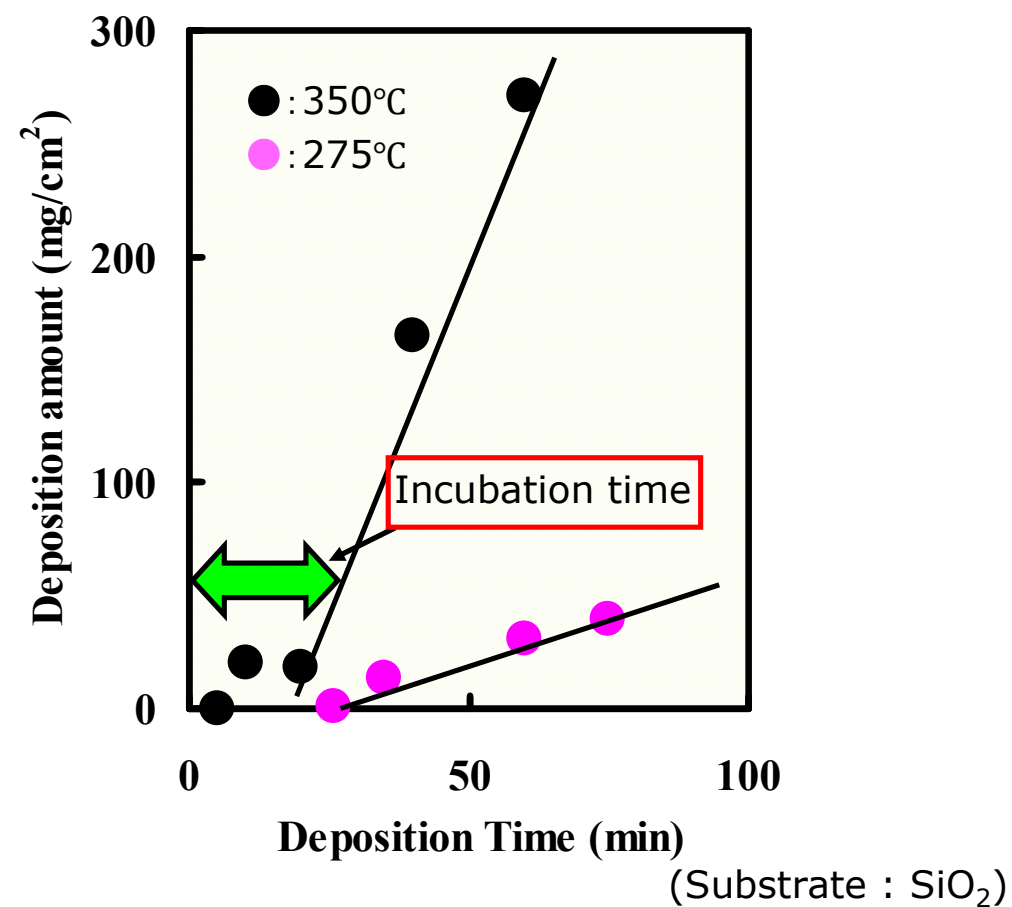
RuDER®の熱重量分析(TG)データ



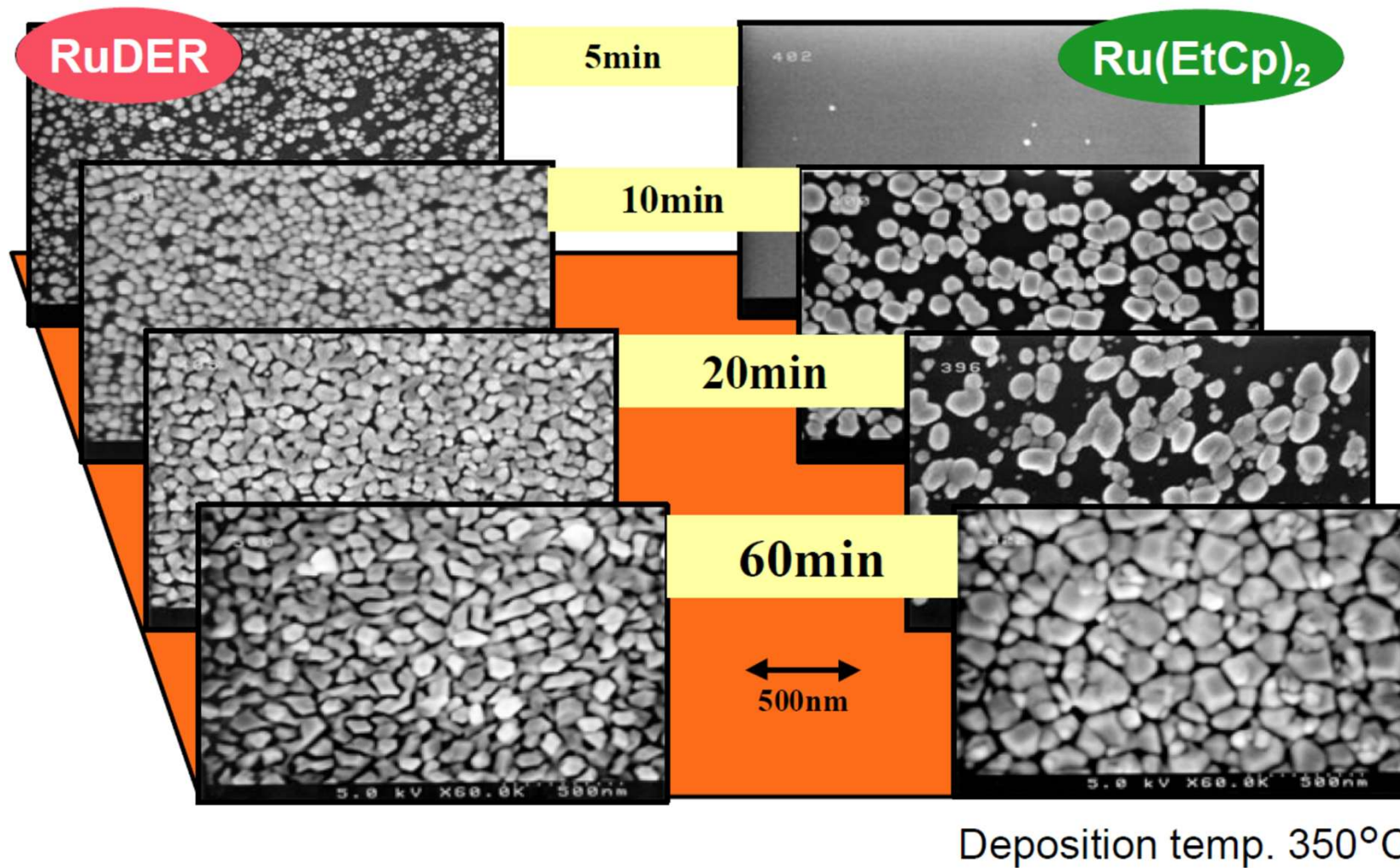
酸化条件でのCVD法によるRu成膜評価装置



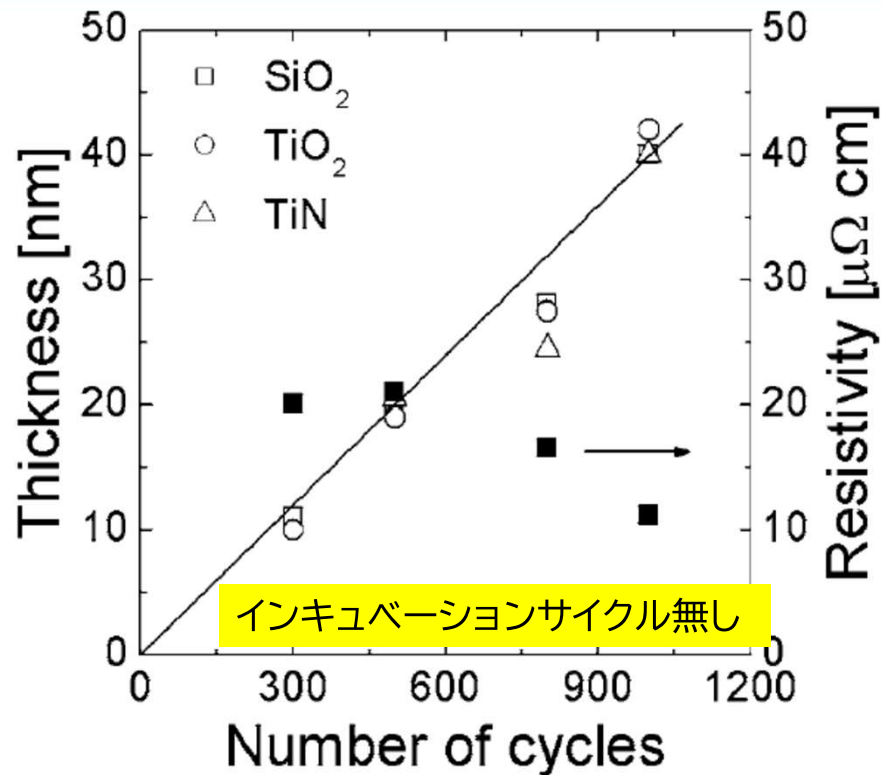
酸化条件でのCVD成膜によるRu成膜評価比較

RuDER®**Ru(EtCp)₂**

酸化条件でのCVD成膜によるRu成膜評価比較 SEM写真



RuDER®の酸化条件でのALD法によるRu成膜評価



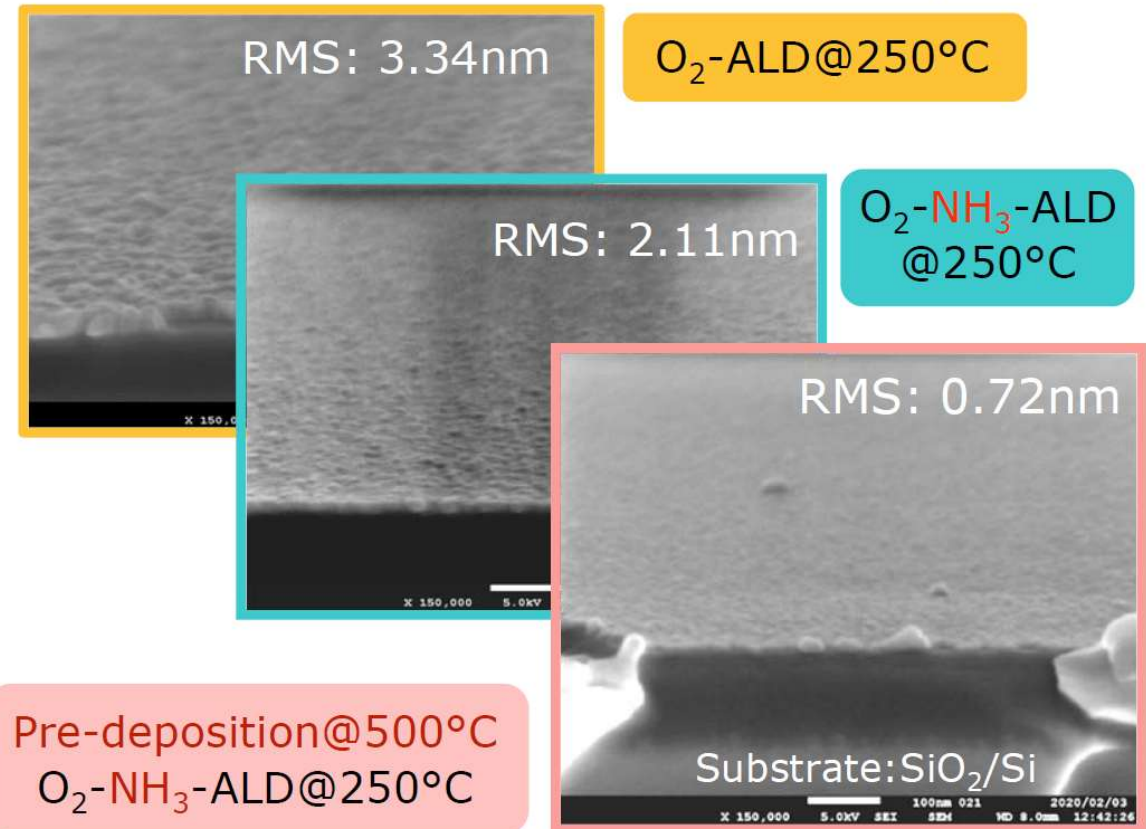
Deposition Temp. : 250°C

Growth Rate : 0.04 nm/cycle

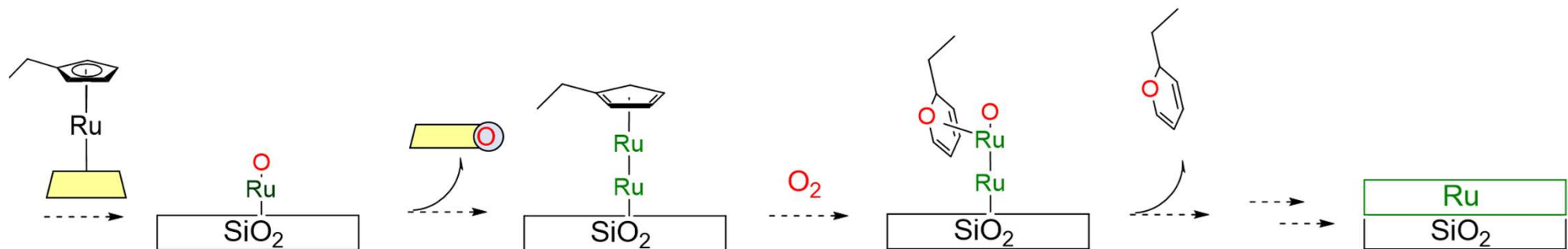
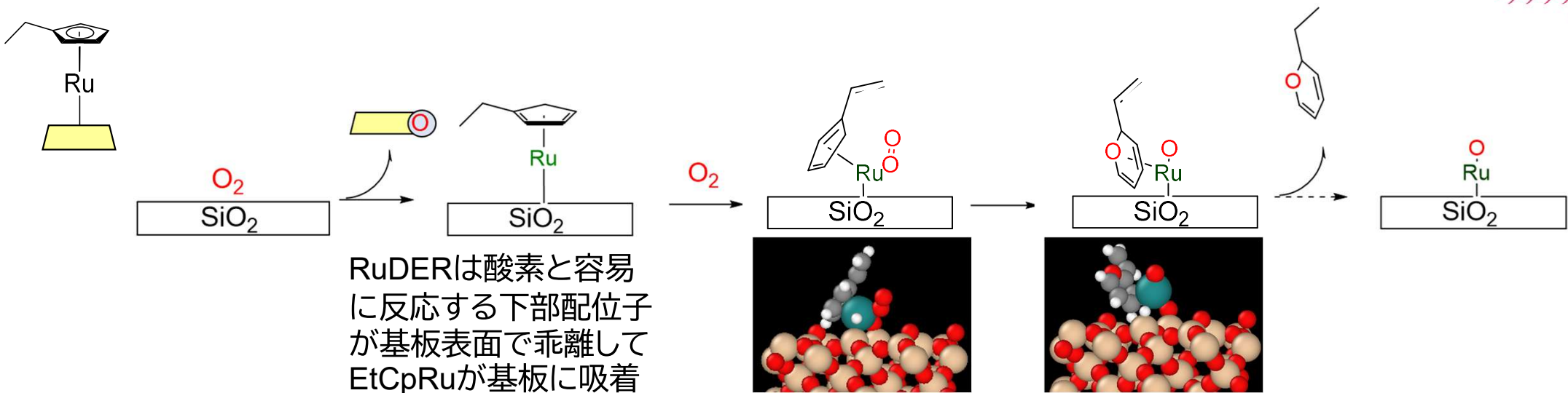
RuDER®によるALD成膜の温度依存性

J. Electrochem. Soc., **154**(2) D95 (2007)

Improvement of Ru Film Morphology



RuDER®の酸化条件でのALD法によるRu成膜メカニズム



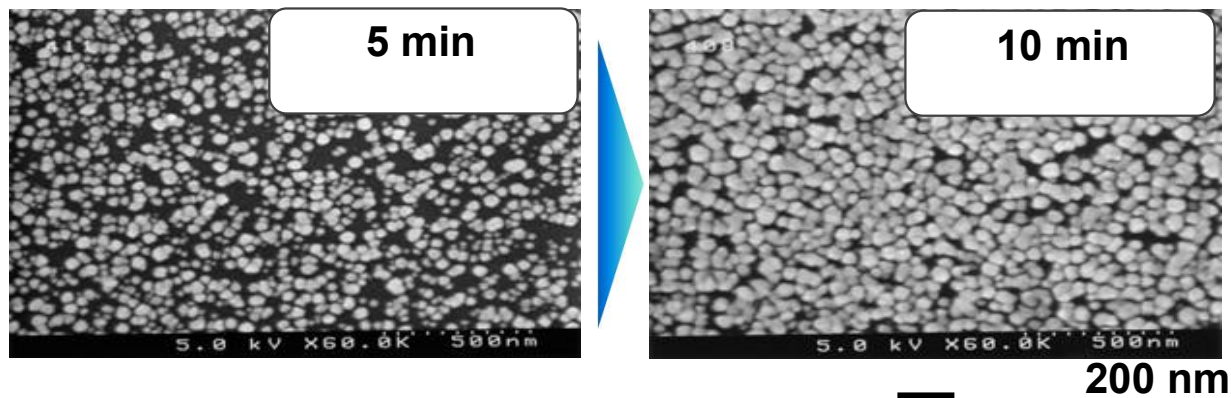
目次

CONTENTS

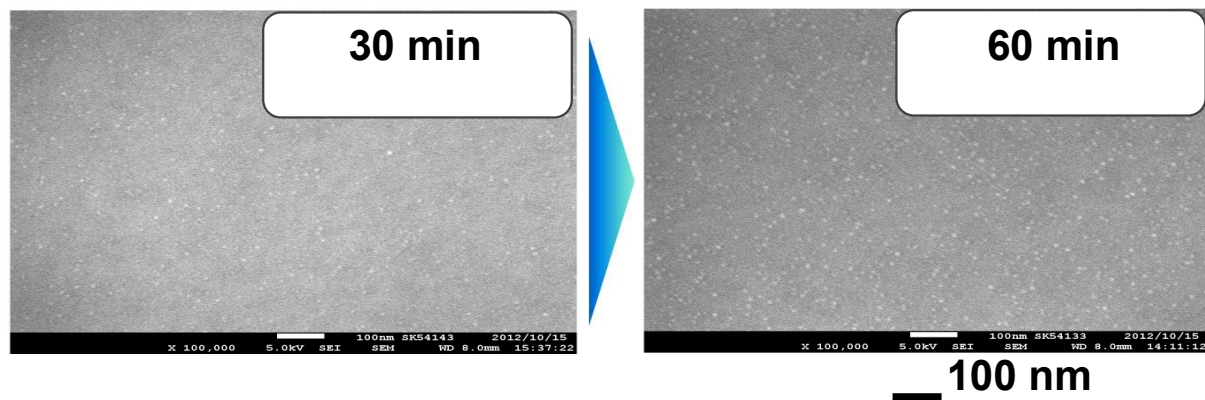
1. 弊社紹介
2. TMAの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

還元条件でのRuDER®によるCVD法 成膜評価

・反応ガス: O_2 成膜温度: $350^\circ C$

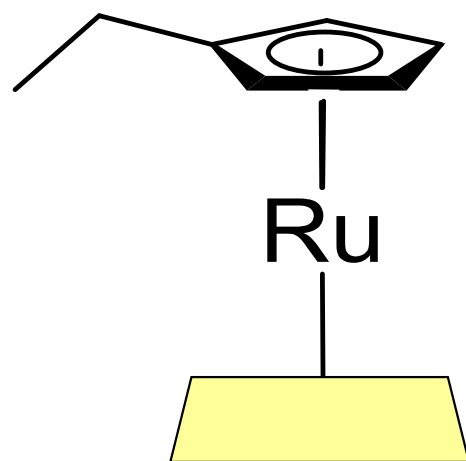


・反応ガス: NH_3 成膜温度: $450^\circ C$



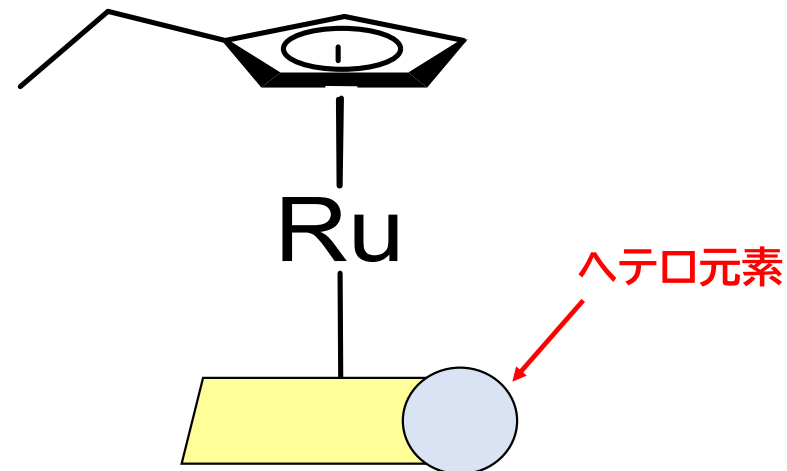
還元条件だとRuDERの下部配位子が乖離せず $450^\circ C$ でも全くRu膜形成されなかった

還元条件成膜用のRuプリカーサーの設計



RuDER®

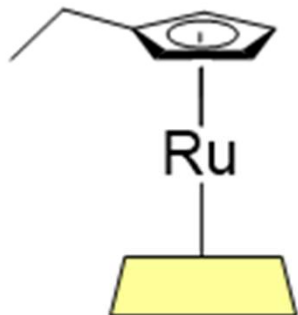
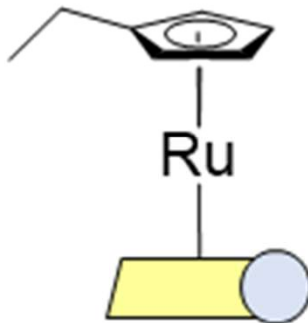
RuDERは酸素が無いと
下部配位子が乖離しにくい



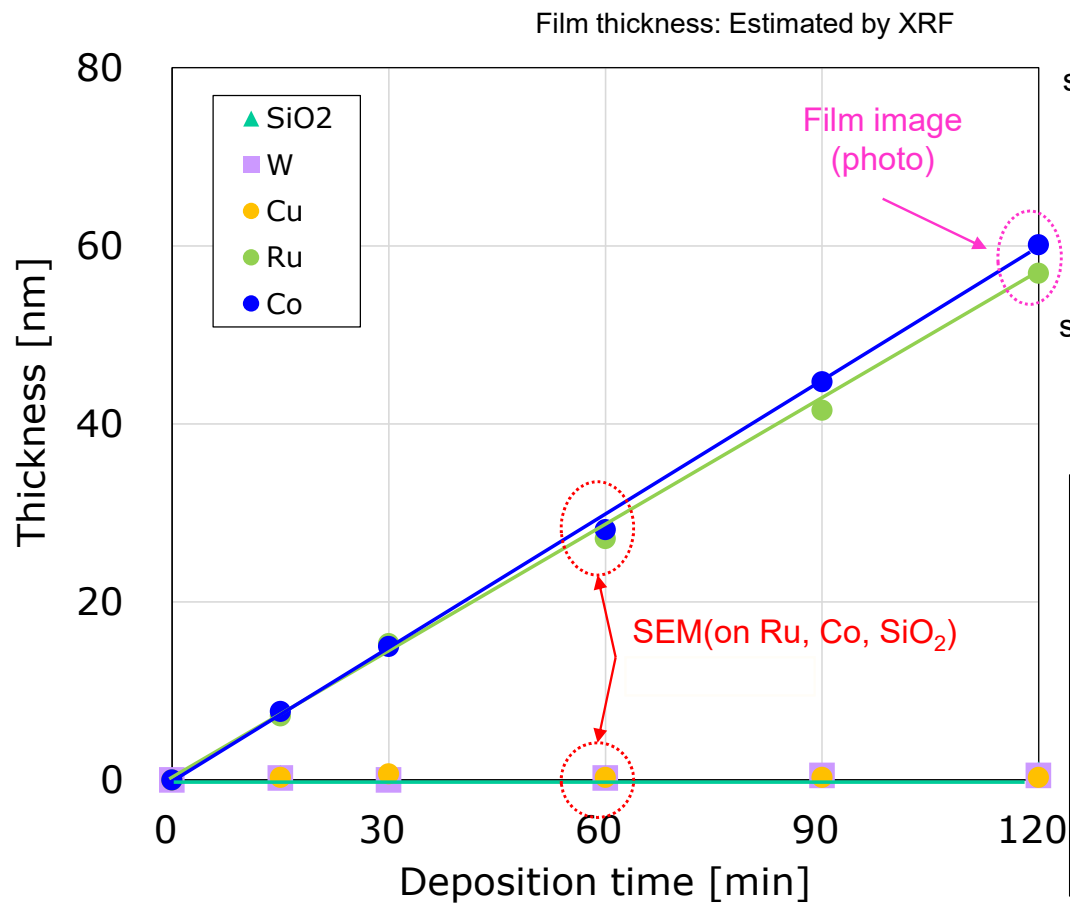
Rudense®

基板吸着による下部配位子の
乖離促進のため最初から
ヘテロ元素を下部配位子に導入

RuDER[®]とRudense[®]の物性比較

項目	物性値	
名称	RuDER [®]	Rudense [®]
分子構造		
分子量	289	291
融点	17°C	28°C
比重	1.3g/ml	1.5g/ml
蒸気圧	0.11torr@75°C	0.09torr@75°C
	1.0torr@112°C	1.0torr@110°C
熱分解開始温度	270°C	230°C

還元条件でのRudense®によるCVD法 成膜評価



on Co substrate



on Ru substrate



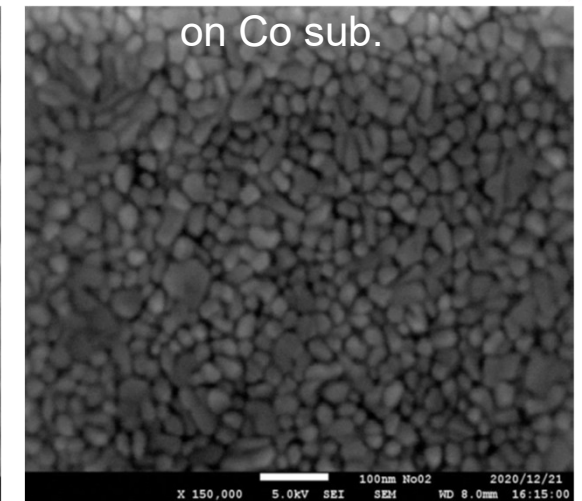
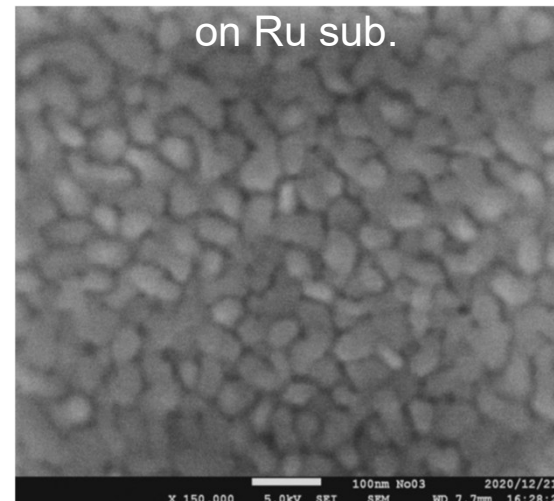
Deposition Conditions

Deposition Temperature: 400°C
 Deposition Pressure: 10 Torr
 Deposition Time: 15, 30, 60, 90, 120 min.
 Precursor temperature: 69°C
 Precursor Supply Rate: 0.016 sccm
 Total Gas: 200 sccm
 Reactant: NH₃
 Reactant Concentration: 50 vol%

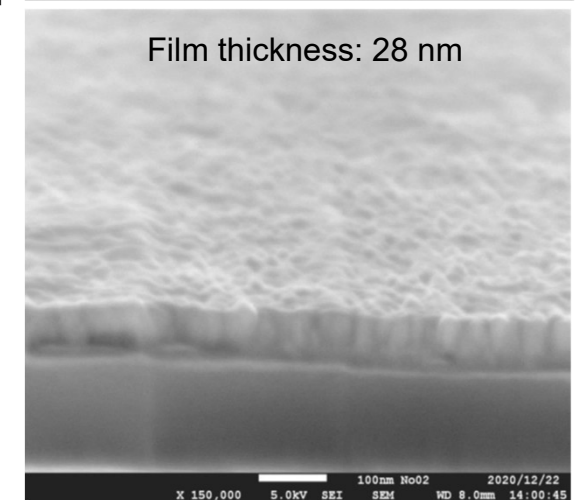
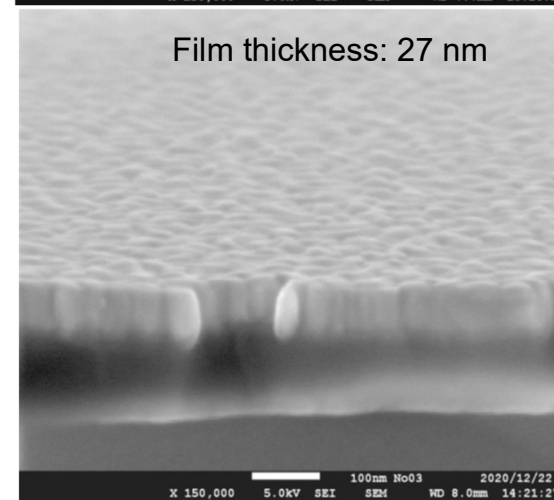
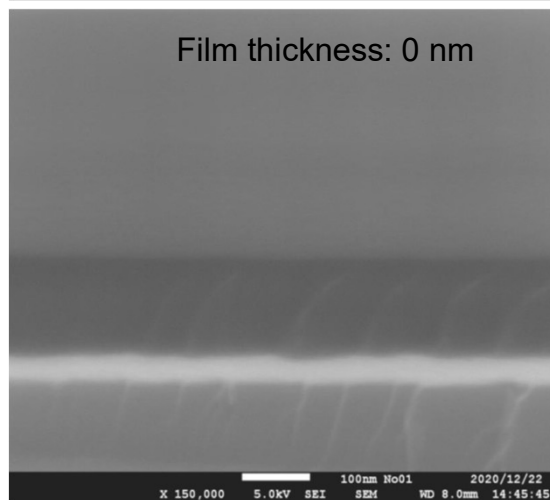
還元条件でのRudense®によるCVD法 成膜評価 SEM写真

成膜時間
60min

SEM
(Top view)



SEM
(Cross section)



目次

CONTENTS

1. 弊社紹介
2. TMAの物性と Al_2O_3 のALD成膜
3. プリカーサーへの非対称配位子の導入
4. Ru薄膜の酸化条件成膜
5. Ru薄膜の還元条件成膜
6. まとめ

まとめ

1. 東ソーグループでは国内で唯一TMAを工業的に生産してALD用プリカーサーとして販売している
2. TMAはMe基のみを配位子として反応剤に H_2O や O_3 を用いる酸化条件で Al_2O_3 をALD成膜できる
3. Ruプリカーサーに非対称配位子で分子設計する手法を導入
 RuDER®:酸化条件のALD成膜で低抵抗率のRu極薄膜の成膜できた
 Rudense®:還元条件のCVD成膜でRu膜の基板選択成膜できた

東ソーでは独自の非対称配位子設計による様々なCVD/ALD用のプリカーサーを開発しており、お客様のご要望に合う金属や金属酸化物の成膜のお役に立ちます。

ご興味ある方は下記のアドレスにお問い合わせ下さい。
tosoh-cvd-pv@tosoh.co.jp

