■ Development Project of "New Hf Precursors" Ver.3

孔底部まで届ける材料が性能限界を押し上げる！
～ Beyond TEMAHf / $CpHf(NMe_2)_3$ ～

【HAR（High Aspect Ratio）での課題】

$CpHf(NMe_2)_3$

■ 分子サイズが大きい
- 分子断面積増大
- Knudsen拡散低下

供給量勾配

■ Cp由来炭素残渣
- Carbon contamination
- Ligand decomposition

リーク増大

■ -NMe_2基の高い活性
- 表面吸着量の増加

孔上部での消費

TEMAHf

■ 熱安定性不足
- 高温条件でのβ水素脱離

C/N残渣
パーティクル

■ ガス相反応
- 気相反応

長時間露光相性×

■ -NEtMe基の高い活性
- 表面吸着量の増加

孔上部での消費

新材料Target / Concept

■ 表面吸着量の減少

孔上部消費量減少

■ 蒸気圧向上

露光時間短縮
孔底部濃度向上

■ 分子サイズ縮小

拡散性向上

■ 自己会合抑制

実効サイズ減少

■ クリーンリガンド

C/N残渣低減

■ 熱安定性向上

長時間露光耐性

■ Development Project of "New Hf Precursors" Ver.3

□ Physical & Chemical Properties

➢ Physical Property Table

	New Hf Precursor
Code Name	**TCHf-42**
Phase（@25℃）	Color-less Liquid
1）$TGA_{1/2}$（℃）	186
Residual mass（%）	< 3%
2）DSC（℃）	286
V.P.	1torr@71℃
Target（ALD）	HfO_2

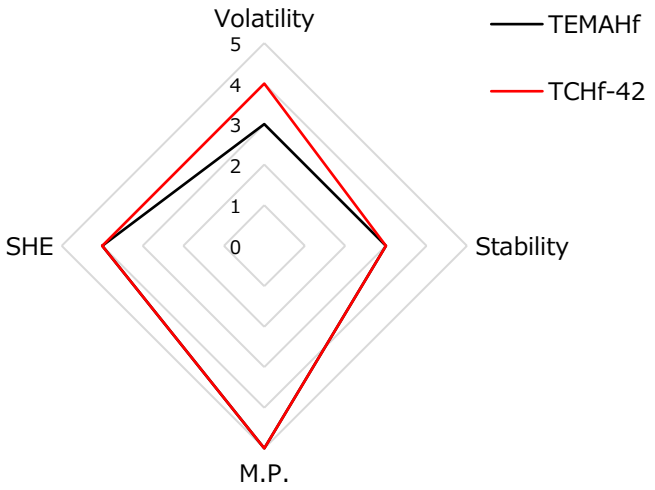
1）TGA（Thermogravimetric Analysis）: Volatility property of precursor

- $TGA_{1/2}$（℃）: Temperature at 50% vaporization
! low temperature → high volatility !

- Residual mass（%）: Residue mass after vaporization
! low value → good thermal stability !

2）DSC（Differential Scanning Calorimetry）: Decomposition temperature of precursor

➢ Property Diagram



! Legend scale（①bad → ⑤good）

1. Volatility [℃] (as $TGA_{1/2}$)
①≧250 ②220 ③200 ④180 ⑤≦160

2. Stability [℃] (as DSC)
①≦250 ②270 ③290 ④320 ⑤ ≧350

3. m.p. [℃]
①≧100 ②80 ③60 ④40 ⑤20(Liquid)

4. SHE ①high risk to ⑤low risk

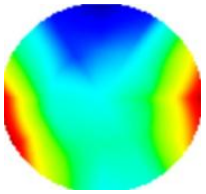
TCLC CONFIDENTIAL

■ Development Project of "New Hf Precursors" Ver.3

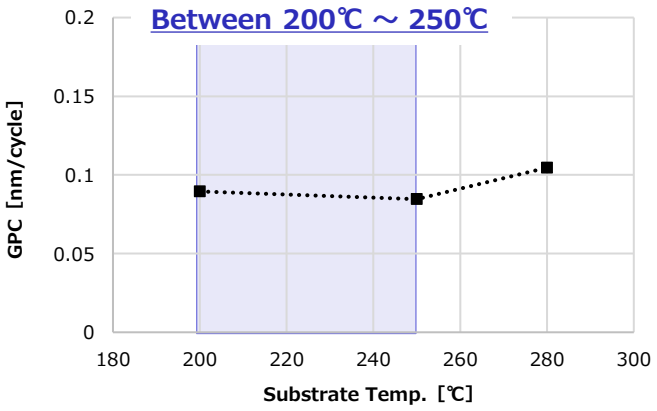
□ ALD evaluation about ～ Watty Corporation ～

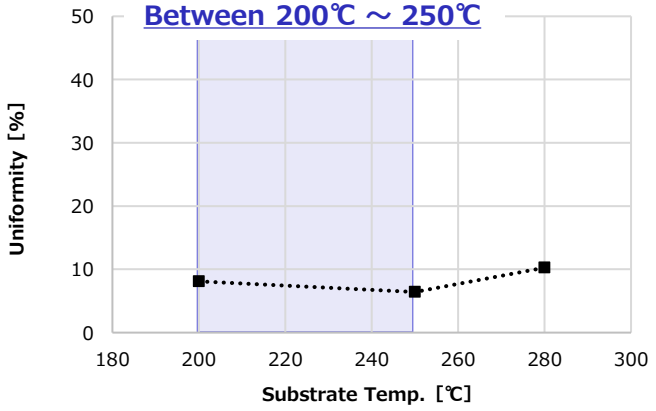


Substrate	Si
Reactant	H_2O
Remark	HfO_2

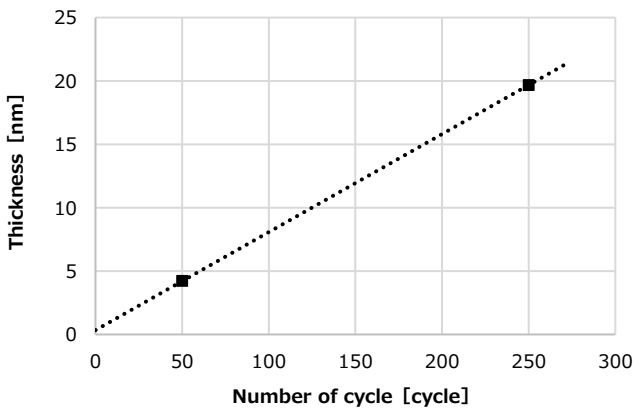
IN  **OUT**

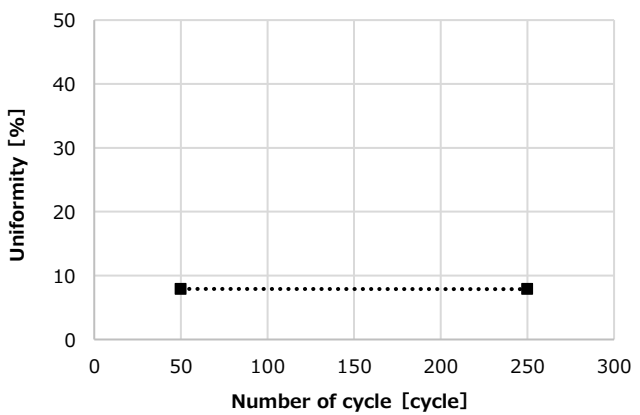
Result : ALD window





Result : Incubation cycles



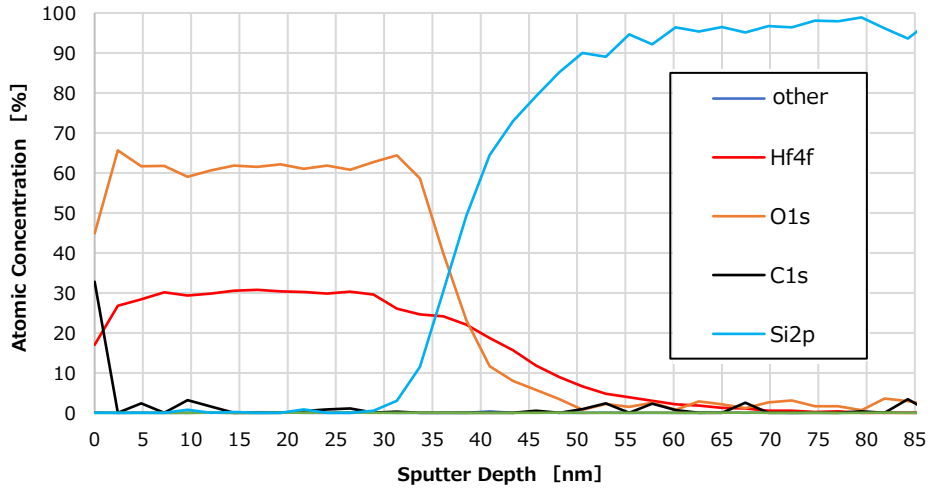


TCLC CONFIDENTIAL

■ Development Project of "New Hf Precursors" Ver.3

□ Membrane analysis① ～ YOKOHAMA National University ～

Result : XPS



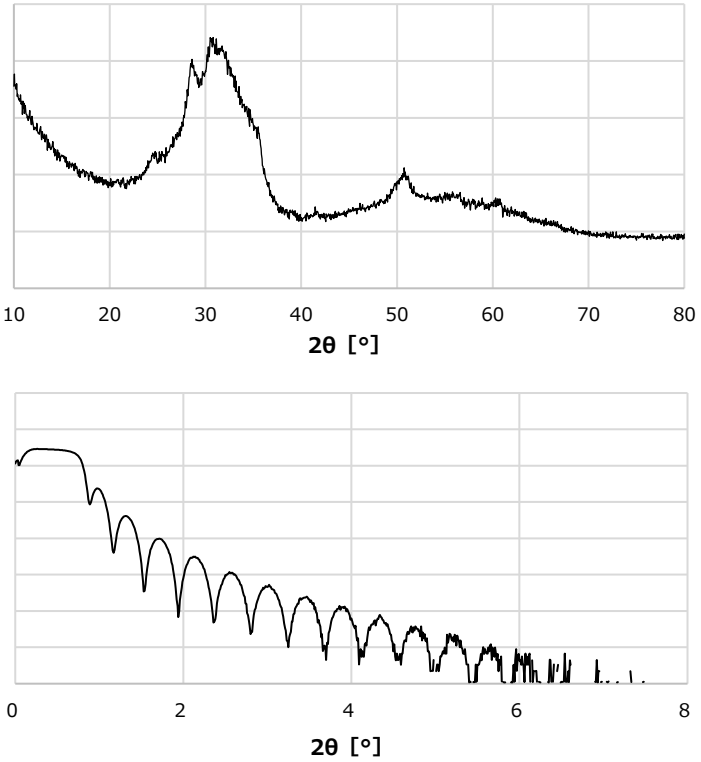
■ Quantitative value [atm%]

	Hf 4f	O 1s	C 1s	Si 2p	Other
①	16	43	35	NQ	ND
②	31	60	ND	ND	ND
③	21	21	ND	52	ND
④	NQ	2.1	ND	98	ND

① : surface ② : center of the membrane

③ : interface ④ : substrate

Result : GIXRD / XRR



Material	Phase	Density	Roughness
HfO_2	amorphous	8.613g/cm³	0.803nm
Si	–	2.33g/cm³	0.365nm

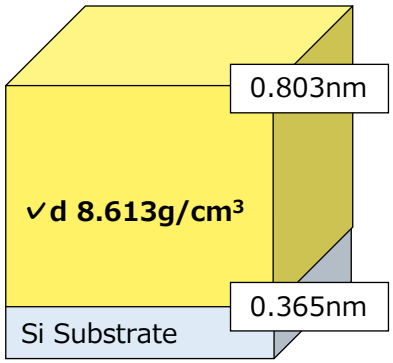
TCLC CONFIDENTIAL

■ Development Project of "New Hf Precursors" Ver.3

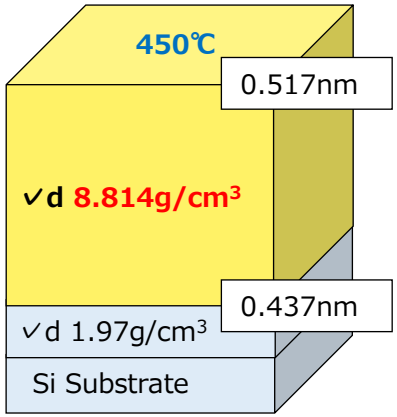
□ Membrane analysis② : after annealing ～ YOKOHAMA National University ～

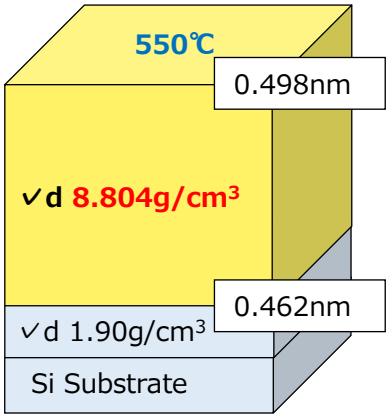
Result ： annealing test（GIXRD , XRR）

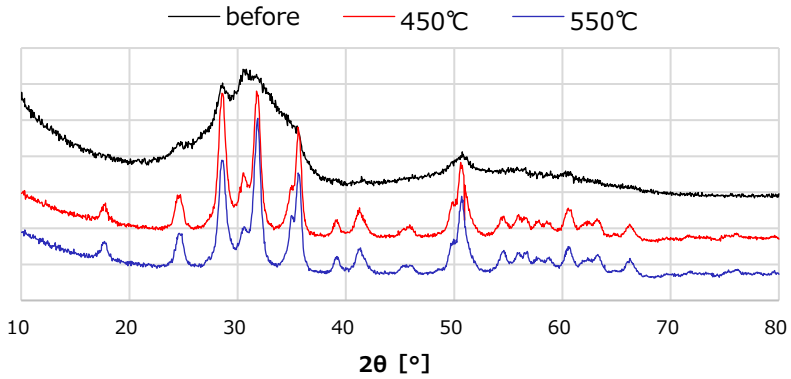
■ before

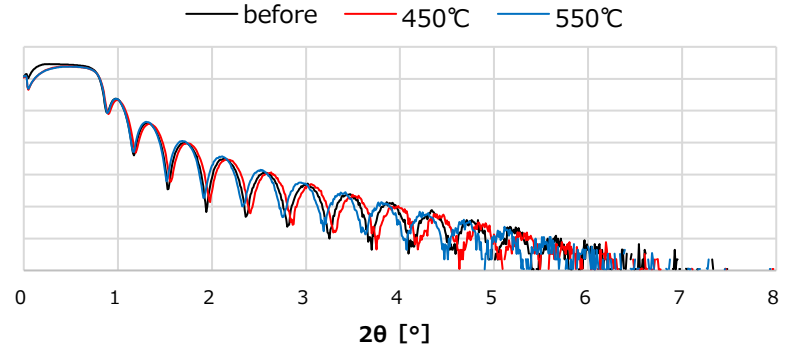


■ after









！ Crystal structure ！

- HfO_2 (m, c)

TCLC CONFIDENTIAL