

半導体製造向け高純度固体プリカーサー MoO_2Cl_2 の供給技術

Supply technology for high-purity solid-state precursor MoO_2Cl_2 for semiconductors

向 庸 佑* 亀 岡 崇 史* 渡 部 僚 馬* 鹿 川 聡 太*

MUKAI Yosuke KAMEOKA Takashi WATANABE Ryoma KAGAWA Sota

1. はじめに

半導体デバイスの技術革新（新構造，新膜種）によって取り扱うデータ量が格段に増大した。その結果，通信インフラの強化や省電力化への取り組みが行われ，デバイス性能の伸長に牽引される形で半導体市場/材料市場も拡大している。

特に 3D-NAND メモリの高集積化においては更なる多層化と微細化が進む中，材料市場の拡大とともに配線材料（W:タングステン）の一部を Mo:モリブデンに置き換える動きがある。

そこで W 代替 Mo 配線プロセスをターゲットにモリブデン材料（ MoO_2Cl_2 ）を用いた供給システムの開発・製品化を目的とした基礎評価及び要素技術開発について報告する。

また MoO_2Cl_2 は常温常圧下で固体で，加熱により昇華する。飽和蒸気圧曲線¹⁾を図 2 に示す。成膜プロセスではガス状の MoO_2Cl_2 を使用する為，昇華したガスを安定供給する技術が不可欠である。

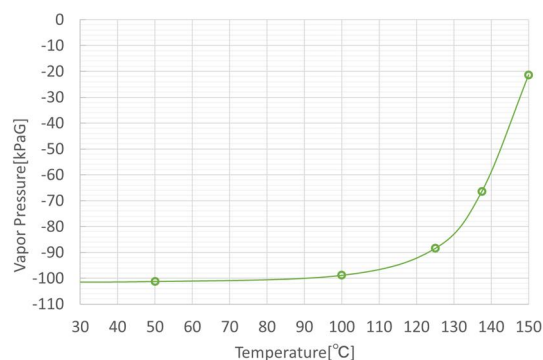


図 2. MoO_2Cl_2 の飽和蒸気圧曲線¹⁾

2. MoO_2Cl_2 物性と技術課題

MoO_2Cl_2 の物質名は「モリブデンジクロロドオキシド」であり，原子量 198.84 の黄褐色の粉末である（図 1）。



図 1. MoO_2Cl_2

MoO_2Cl_2 は専用容器に充填したものを加熱気化させて使用する。 MoO_2Cl_2 は空気中の水分と容易に反応し，反応後は難揮発性の水和物を形成する。品質の維持には MoO_2Cl_2 取扱い工程の中で水分との接触を抑制する必要がある。

3. MoO_2Cl_2 材料品質管理技術

3.1 MoO_2Cl_2 取扱い管理基準

MoO_2Cl_2 充填雰囲気管理基準を定めるため，一定濃度の水蒸気雰囲気下に静置した MoO_2Cl_2 の経時変化を外観観察および XRD 測定で評価した。結果を図 3 に示す。静置時間の増加とともに外観は緑色に変化し， MoO_2Cl_2 水和物が増加することがわかる。また静置時の水分濃度や酸素濃度を変えた実験により，これらが水和物生成速度に影響することを明らかにした。以上の結果を踏まえて，水分濃度<5ppm および酸素濃度<1ppm を管理基準と定めた。同管理基準を維持できるグローブボックスを設計・導入し，同様な静置試験での検証を踏まえ， MoO_2Cl_2 水和物の生成を抑制しながら MoO_2Cl_2 を取り扱える条件を確立した。

* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 供給技術開発課

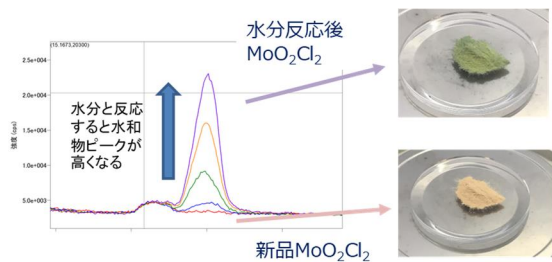


図 3. XRD 測定結果と MoO₂Cl₂ 水和物写真

3.2 MoO₂Cl₂ 金属不純物分析

MoO₂Cl₂ に原料鉱物や製造由来の金属不純物が含まれることがある。金属不純物は成膜時、膜中に取り込まれると半導体デバイスとして期待する性能を得られない。そこで製品品質を保証するために ICP-MS による金属不純物分析を実施した。ICP-MS で分析するには、前処理として MoO₂Cl₂ を溶解しておく必要がある。そこで酸による当社独自の前処理を行い、高感度測定が可能な ICP-MS である Agilent 製 Agilent 8900 を使用した。実際に MoO₂Cl₂ の金属不純物を分析した結果を表 1 に示す。その結果、各金属不純物量の分析値は当社基準 (100ppb 未満合格) の確認に使用可能と判断し、品質保証のための高感度金属不純物分析が実施できることを示した。

表 1. MoO₂Cl₂ 金属不純物分析結果

元素	測定値 (wt.ppb)	元素	測定値 (wt.ppb)
Li	<1	Sr	<1
Be	<1	Zr	<1
B	<5	Nb	<1
Na	10	Ru	<1
Mg	12	Rh	<1
Al	15	Pd	<2
P	<27	Ag	<1
K	<4	Cd	10
Ti	10	In	4
V	8	Sn	5
Cr	1	Sb	<1
Mn	4	Cs	1
Fe	14	Ba	1
Co	<1	Hf	<1
Ni	18	Ta	<1
Cu	2	W	12
Zn	36	Re	1
Ga	<1	Ir	<2
Ge	2	Pt	<4
As	9	Au	5
Se	1	Pb	4
Rb	<1	Bi	16

分析の妥当性を検証するために添加回収試験を行った。結果を表 2 に示す。添加回収試験とは、試料 (A) とその試料に既知濃度の標準液を添加したサンプル (B) を測定し、A と B の差が添加した標準液の既知濃度と一致するかを調べる試験である。標準液 (既知濃度) と ICP-MS で測定される濃度が完全一致する場合、回収率は 100% である。表 2 に示す通り、精度 (添加回収率)、方法精度、測定精度はすべて SEMI²⁾ の合格範囲内であり、測定時の高濃度 Mo による干渉はなかった。以上より、表 1 の金属不純物分析結果の正確度が確認された。

表 2. 添加回収試験結果

元素	サンプル1 回収%	サンプル2 回収%	回収% 範囲	サンプル1 相対標準偏差	サンプル2 相対標準偏差
Li	115.0	114.0	1.0	0.3	0.5
Be	83.4	81.2	2.2	1.3	0.9
B	84.2	83.0	1.3	1.3	0.6
Na	109.6	109.7	0.1	0.8	0.9
Mg	104.5	105.4	0.9	0.8	0.5
Al	104.5	105.6	1.1	0.7	0.5
P	91.4	89.2	2.2	1.3	2.1
K	88.2	91.0	2.8	2.9	5.4
Ti	99.3	100.6	1.4	0.7	0.8
V	84.0	88.1	4.1	1.7	4.5
Cr	84.4	87.7	3.3	3.0	5.5
Mn	92.1	92.9	0.8	0.8	0.7
Fe	85.3	85.5	0.2	0.6	0.6
Co	91.3	91.3	0.0	0.6	0.7
Ni	88.3	88.2	0.1	0.9	1.6
Cu	84.5	84.1	0.4	0.6	1.0
Zn	90.4	87.8	2.7	0.5	1.0
Ga	100.8	100.7	0.1	0.9	0.4
Ge	89.6	88.2	1.4	0.5	0.7
As	84.1	81.5	2.6	0.7	0.5
Se	83.2	78.5	4.7	1.9	1.2
Rb	101.4	102.1	0.7	0.6	0.6
Sr	100.0	101.6	1.6	0.4	0.6
Zr	99.7	100.2	0.5	0.7	0.4
Nb	101.1	101.7	0.6	0.4	0.2
Ru	108.1	107.5	0.6	3.0	5.9
Rh	105.9	106.1	0.2	0.4	0.3
Pd	102.4	103.1	0.7	0.4	0.4
Ag	98.8	97.9	0.9	0.4	0.4
Cd	100.4	99.7	0.7	0.8	1.0
In	108.1	108.2	0.2	3.4	5.6
Sn	103.0	103.1	0.0	3.2	5.2
Sb	98.2	97.4	0.9	0.3	0.5
Cs	104.8	106.9	2.1	0.4	0.3
Ba	102.4	103.2	0.8	3.2	5.2
Hf	98.1	98.2	0.1	1.3	0.9
Ta	97.2	97.5	0.3	1.1	1.0
W	97.3	97.3	0.1	0.9	0.8
Re	99.7	99.7	0.1	1.2	1.2
Ir	98.4	98.7	0.3	1.0	1.1
Pt	95.5	94.9	0.6	1.4	1.0
Au	91.2	90.7	0.5	1.1	0.9
Pb	96.6	96.7	0.1	1.0	0.8
Bi	89.8	88.9	1.0	1.3	0.5

項目	合格基準	結果
精度	サンプル1、2の回収%が75~125%の範囲以内	合格
方法精度	回収%範囲が35%以下	合格
測定精度	標準添加サンプルの最大相対標準偏差が20%未満	合格
干渉チェック	干渉の無いことを確認	無し

4. MoO₂Cl₂ 容器整備技術

MoO₂Cl₂ 充填容器の洗浄評価を実施した (図 4)。洗浄は 1 次洗浄と 2 次洗浄に分けられ、1 次洗浄は残渣物を溶解させる工程で、アルカリ液を用いて 3 回バッチ洗浄を実施し、pH=12 以上で合格とした。2 次洗浄は 1 次洗浄液を洗い流す工程で、超純水による流通洗浄を実施し、比抵抗値=16 Ω・m 以上で合格とした。また洗浄前後の目視確認を実施し、洗浄前は MoO₂Cl₂ の残渣が目視で確認されたが、洗浄後は残渣物がなく洗浄完了とした (図 5)。

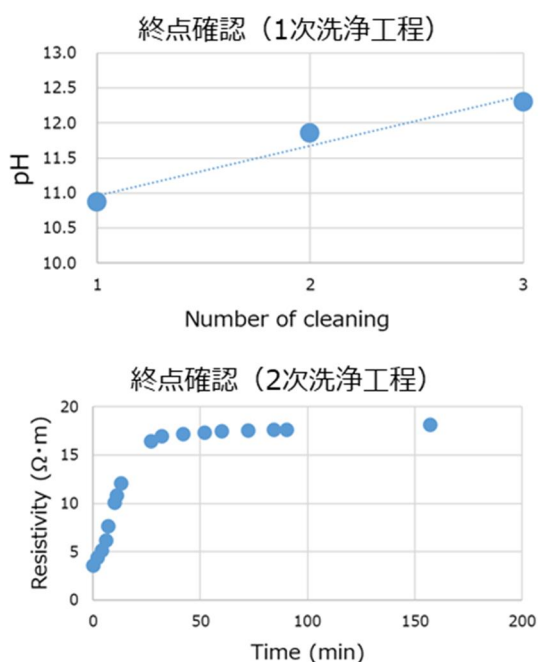


図 4. 容器洗浄評価結果

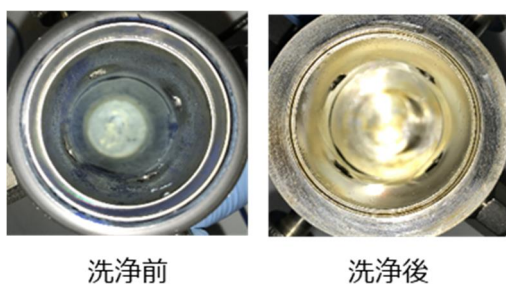


図 5. 目視確認結果

図 4 および図 5 の評価結果を元に、量産化時の容器洗浄方法を確立するため容器自動洗浄設備を構築した (図 6)。本設備により、1 次洗浄→2 次洗浄→乾燥まで自動で完了できるようになった。今後、容器自動洗浄設備を用いて洗浄評価を実施していく。

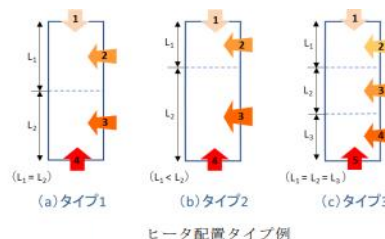


図 6. 容器自動洗浄設備

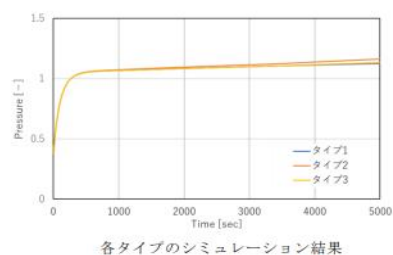
5. MoO₂Cl₂ ガス供給技術評価

5.1 容器ヒータ加熱最適化

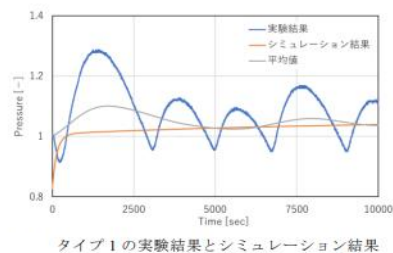
MoO₂Cl₂ ガスの安定供給には容器内の気相圧力を所定圧力に維持することが必要であり、その気相圧力を維持するためには、ヒータによる容器への加熱量を適切に制御する必要がある。そこで既報³⁾で述べたように複数のヒータ配置とその配置の違いに応じた容器内気相圧力の挙動シミュレーションを行った。シミュレーション結果より容器ヒータ加熱方法を最適化した結果、タイプ 1 のヒータ配置を用いてヒータ出力を ON-OFF 制御することで安定供給できることを示した (図 7)。



ヒータ配置タイプ例



各タイプのシミュレーション結果



タイプ 1 の実験結果とシミュレーション結果

図 7. 容器ヒータのシミュレーション結果

5.2 供給評価

MoO₂Cl₂ ガスの供給試験を実施した。試験は MoO₂Cl₂ 濃度 100%, 供給流量 1000 sccm とし, ALD (Atomic Layer Deposition: 原子層堆積法) 成膜を模擬した供給と停止を繰り返す条件で行った。結果を図 8 に示す。容器加熱温度を 130 °C~200 °C の範囲で制御することで, 材料タンク内の圧力(右軸青色)を -72 kPaG 一定とし, 1000 sccm の安定した供給(左軸オレンジ)を達成した。

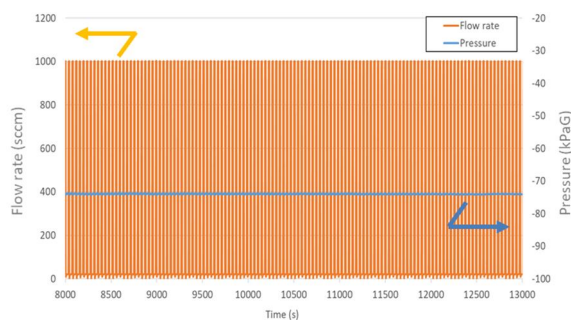


図 8. MoO₂Cl₂ ガス供給評価結果

6. まとめ

次世代材料として期待される MoO₂Cl₂ の取り扱い要素技術開発を実施し, 下記結果を得た。

- MoO₂Cl₂ 中の金属不純物分析手法を確立し, 金属不純物量 < 100 wt.ppb の高品質材料を確認する手法を確立した。
- MoO₂Cl₂ の品質を維持する取扱い管理技術を確立した。
- 返却容器の容器整備技術を確立した。
- 容器ヒータ加熱方法を最適化し, 高流量でも安定した供給技術を確立した。

これらの技術確立により MoO₂Cl₂ の充填~供給~容器整備~品質管理まで一貫して対応できる体制を構築した。

今後は MoO₂Cl₂ 材料および供給装置の製品化に向けた開発を進めていく。

参考文献

- 1) H.W. Gaggeler et al., The Chemistry of Super-heavy Elements, p251-253, 2003
- 2) SEMI C1-0704, 液体化学薬品の分析のためのガイド, p7-8, 2004
- 3) 相葉恵介, サロゲートモデルを利用した半導体用材料ガス供給システムのシミュレーション, 大陽日酸技報 No.41, 2022