



## 半導体製造向け高純度固体プリカーサーMoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の供給技術

### Supply technology for high-purity solid-state precursor MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for semiconductors

鹿川 聡太\* 池村 匡\* 瀬島 碧海\* 大岡 祐介\* 相葉 恵介\*\* 亀岡 崇史\*  
 KAGAWA Sota IKEMURA Tadashi SEJIMA Tamami OOKA Yusuke AIBA Keisuke KAMEOKA Takashi

#### 1. はじめに

近年、IoTやAIの普及により、社会で取り扱われるデータ量は飛躍的に増大している。この膨大なデータ処理を支える半導体デバイスには、高い処理性能と低消費電力の両立が求められる。

こうした技術動向の中で、3DNANDメモリでは多層化・微細化が進展し、従来の配線材料であるW(タングステン)の一部をMo(モリブデン)に置き換える試みが進められている<sup>1,2)</sup>。代表的なMo配線材料としてMoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(モリブデンジクロリドオキシド)が検討されている。本材料を成膜プロセスに用いるにあたり十分なデバイス性能を得るためには、高品質化と安定供給が不可欠である。

当社では、この課題に対応するため、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の品質管理技術および供給技術の開発に取り組んでいる。これまで、充填・供給・容器管理・分析など各工程における技術開発を進めてきた(図1)<sup>3)</sup>。本報告では、これらの基盤技術を活用して品質管理技術を確立するとともに、供給装置の設計およびMoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の製造に向けた取り組みについて述べる。

#### 2. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の技術課題

高品質なMoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を安定供給可能な装置を設計・製作するにあたり、材料容器および材料供給機構における技術的課題を以下に示す。

##### a) 材料容器

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>は昇華性を有し、その使用にあたっては専用容器に充填し、加熱によって気化させて用いられる。MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>は腐食性を示すため、加熱時の容器内面の腐食に伴う金属不純物の混入が懸念されており、これを抑制するための耐食性内面処理技術が必要となる。さらに、加熱気化時には気相中に高揮発性の金属不純物が高濃度で検出されることから、半導体プロセスへ適用するには、これら不純物を事前に低減する精製技術が不可欠である。

##### b) 材料供給

気化したMoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を安定的に供給するには容器内気相圧力を所定範囲に維持する必要がある。そのためには、容器加熱量を適切に制御して供給圧力を安定化させる供給機構が求められる。

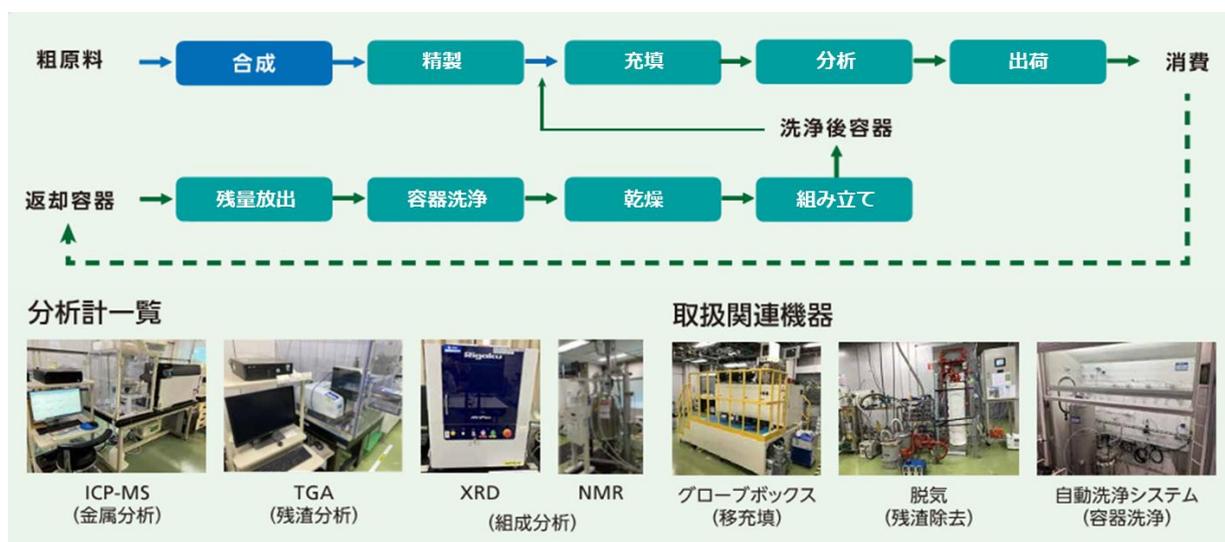


図 1. 当社固体材料の充填・供給・容器管理・分析技術開発

\* 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

\*\* 技術開発ユニット 開発企画統括部 開発業務部 デジタル解析課

### 3. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 材料品質管理技術

#### 3.1 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 腐食対策

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に対する容器内面処理の有効性を評価した。評価にあたっては、容器の繰り返し使用を想定し、加熱および洗浄を十数回繰り返す試験を実施することで、内面処理の有効性および耐久性を検証した。

繰り返し試験後の MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中に含まれる金属不純物濃度を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により測定した。金属分析結果を図 2 に示す。内面処理なしの場合、Fe, Ni, Cr などのステンレス由来金属成分は高濃度で検出されたが、内面処理ありの場合、繰り返し試験においても半導体プロセス材料の当社管理基準である 100 wt.ppb 未満であることを確認した。

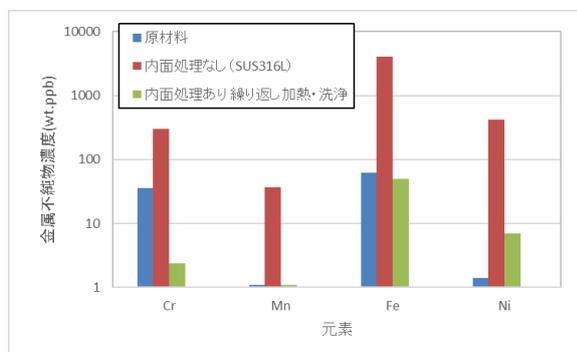


図 2. 原材料および繰り返し試験後の MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中に含まれる金属不純物濃度

繰り返し試験前後における容器内面の SEM 像を図 3 に示す。試験後においても内面処理層の剥離や劣化は認められず、容器外観についても顕著な変化は確認されなかった。

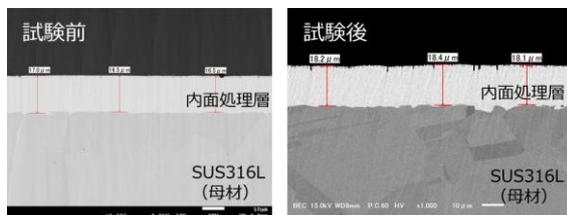


図 3. 試験前後の容器内面断面写真

以上の結果から、本内面処理技術は MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に対して十分な耐食性および耐久性を有することを見出した。また、容器内面処理に限らず、ハステロイ (C-22) 容器の使用についても検討中である。

#### 3.2 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 精製工程

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中には、原料鉱物由来あるいは製造工程由来の金属不純物が含まれる。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。これらの不純物を低減するため、当社独自の精製工程を適用した。

精製後の金属不純物分析結果の一例を表 1 に示す。本精製工程により、V および As などの不純物濃度は大幅に低減され、表 1 に示す元素において半導体プロセス材料の当社管理基準である 100 wt.ppb 未満を達成した。これにより、半導体プロセス用途に適した高純度 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>材料の製造技術を確立した。

表 1. 精製前後の気相中金属不純物濃度の一例

元素	単位	精製前 (気相)	精製後 (気相)	分析手法
Na	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
Mg	wt.ppb	<60	<60	ICP-MS
Al	wt.ppb	<50	<50	ICP-MS
K	wt.ppb	<40	<40	ICP-MS
V	wt.ppb	273	<50	ICP-MS
Cr	wt.ppb	<50	<50	ICP-MS
Mn	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
Fe	wt.ppb	71	<50	ICP-MS
Co	wt.ppb	<20	<20	ICP-MS
Ni	wt.ppb	<40	<40	ICP-MS
Cu	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
Zn	wt.ppb	<50	<50	ICP-MS
As	wt.ppb	626	<40	ICP-MS
Ag	wt.ppb	<50	<50	ICP-MS
Sn	wt.ppb	191	<40	ICP-MS
Sb	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
Ba	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
W	wt.ppb	<50	<50	ICP-MS
Re	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS
Bi	wt.ppb	<30	<30	ICP-MS

### 4. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 供給機設計

#### 4.1 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 流量安定性評価

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>供給時の流量安定性評価を実施した。試験条件は、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>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。

本供給機構では、図 4 に示すように供給圧力を監視し、その圧力に応じて容器温度を PID 制御する圧力フィードバック方式を採用している。

図 5(a)に示すように、圧力フィードバックを行わない場合、供給圧力は材料供給に伴い低下する傾向がある。一方、本制御を適用することで図 5(b)に示すように、供給圧力は一定に維持され、安定したガス供給が可能であることが確認された。本機構により、当社の特殊材料液化ガスの交換目安である残量

10%を十分に下回る残量まで安定して供給することが可能となった。

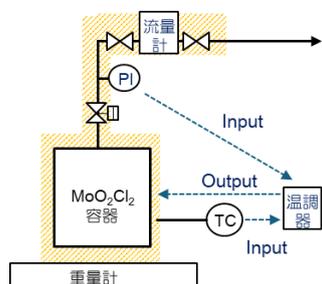
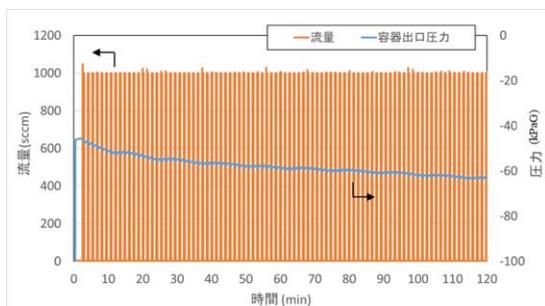


図 4. 圧力フィードバック制御方式

(a) 圧力フィードバックなし



(b) 圧力フィードバックあり

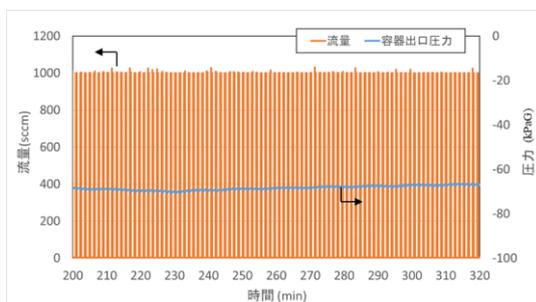


図 5. フィードバック制御の有無による容器出口圧力および流量

4.2 供給容器の温度均一性

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を安定的に供給するには、容器内部を均一かつ効率的に加熱する必要がある。そこで、容器内固体材料および供給容器を加熱した時の容器内部の温度分布についてシミュレーションによる評価を実施した。シミュレーションの一例として容器内部に伝熱板を挿入した場合としない場合での温度分布の結果を図 6 に示す。シミュレーション結果から、容器内部へより効率的に入熱できる伝熱板位置の傾向が明らかとなった。これにより、適切な位置に伝熱板を配置することで、容器全体の温度均一性が向

上し、伝熱効率が改善されることが示唆された。

前述の通り、現容器での限界残量は 10%以下であることから、本結果を踏まえて容器内部構造および伝熱板配置を最適化することで、さらなる材料利用効率の向上が期待される。

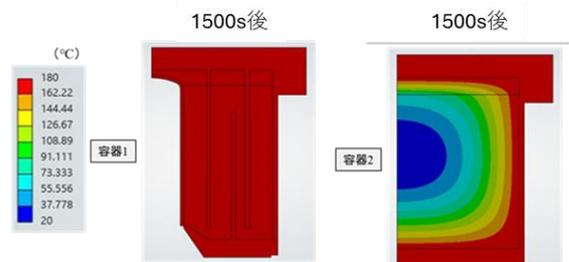


図 6. 容器内部温度シミュレーションの一例

5. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 製造に向けた取り組み

MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の事業化に向け、2026 年 10 月に大陽日酸 JFP 三重工場にて MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>生産設備の稼働を予定している(図 7)。本設備の計画生産能力は 12 t/年である。



図 7. 大陽日酸 JFP 三重工場

また、図 8 に MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>供給機の外観および内観を示す。本供給機は良好な温度追従性を有しており、前述の圧力フィードバック制御を組み合わせることで、安定したガス供給が可能となる。さらに、容積 40 L 以上の大型容器を 2 系統搭載する構成とすることで、長時間の連続稼働を実現するとともに、容器交換時のダウンタイムを回避できる構成とした。今後は、複数チャンバーへ自圧供給およびキャリアガス供給の双方に対応可能な次世代モデルの設計を目標に、各種性能評価および信頼性検証を進めていく予定である。



図 8. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>供給機

## 6. まとめ

次世代材料として期待される MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> について、材料品質管理技術および供給技術に関する要素技術開発を実施し、以下の結果を得た。

- ・耐食性内面処理を施した容器を適用することで、繰り返し使用後においても容器由来の金属不純物混入を抑制できることを確認し、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に対する腐食対策技術を確立した。
- ・独自の精製工程を適用することにより、気相中金属不純物濃度を当社管理基準である 100 wt.ppb 未満まで低減し、半導体プロセス用途に適した高純度 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 材料の製造技術を確立した。
- ・圧力フィードバック制御方式を採用した供給機構により、安定した MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス供給技術を確立した。
- ・供給容器内部構造の最適化により温度均一性を向上させ、材料利用効率改善の可能性を示した。

今後は、大陽日酸 JFP 三重工場への量産設備の稼働および供給装置の高機能化に向けた信頼性評価を進め、次世代半導体プロセスへの適用拡大を目指す。

## 参考文献

- 1) Wordline Metallization – Transitioning to Molybdenum, Lam Research
- 2) 日経エレクトロニクス, 202405 号
- 3) 向 庸佑, 半導体製造向け高純度固体プリカーサー MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の供給技術, 大陽日酸技報 No.42, 2023