

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6408584号
(P6408584)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日(2018.9.28)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	C 2 3 C 16/30
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455

請求項の数 29 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-538624 (P2016-538624)	(73) 特許権者	512144771
(86) (22) 出願日	平成26年11月19日(2014.11.19)		エーエスエム アイピー ホールディング
(65) 公表番号	特表2017-501303 (P2017-501303A)		ビー. ブイ.
(43) 公表日	平成29年1月12日(2017.1.12)		オランダ国 1 3 2 2 エーピー アルメ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/066316		ーレ フェルステルケルシュトラート 8
(87) 国際公開番号	W02015/094551	(74) 代理人	100118256
(87) 国際公開日	平成27年6月25日(2015.6.25)		弁理士 小野寺 隆
審査請求日	平成29年10月20日(2017.10.20)	(72) 発明者	ハウッカ スヴィー ピー.
(31) 優先権主張番号	14/133,509		オランダ国 エヌエルー 1 3 2 2 エーピ
(32) 優先日	平成25年12月18日(2013.12.18)		ー アルメーレ フェルステルケルシュト
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ラート 8
早期審査対象出願		(72) 発明者	タン フー
			オランダ国 エヌエルー 1 3 2 2 エーピ
			ー アルメーレ フェルステルケルシュト
			ラート 8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄含有薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応空間内で半導体基板上に硫化マグネシウム薄膜を堆積する方法であって、当該方法は、

気相マグネシウム反応物質が、前記半導体基板と接触する前記反応空間に提供される工程と、

過剰な気相マグネシウム反応物質及び反応副生成物を除去する工程と、

硫黄を含む第2の気相反応物質が、前記半導体基板と接触する前記反応空間に提供される工程と、

過剰な第2の気相反応物質及び反応副生成物を除去する工程と、
を含む、1つ以上の堆積サイクルを含む、方法。

【請求項 2】

前記気相マグネシウム反応物質を前記反応空間に提供する前に、前記第2の気相反応物質は、前記反応空間に提供される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記硫化マグネシウム薄膜は、マグネシウム以外の少なくとも1種の金属を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記気相マグネシウム反応物質は、少なくとも1つのシクロペンタジエニル(Cp)配位子を含む、請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記気相マグネシウム反応物質は $Mg(Cp)_2$ 又はその誘導体である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 1 つ以上の堆積サイクルの前において、マグネシウムは、その上に前記硫化マグネシウム薄膜が形成されつつある前記半導体基板の部分に存在しない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 2 の気相反応物質は H_2S である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 の気相反応物質は、硫黄原子、硫黄含有プラズマ、又は硫黄ラジカルを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記硫化マグネシウム薄膜が堆積される前記半導体基板の表面は、ケイ素を含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記硫化マグネシウム薄膜が堆積される前記半導体基板の表面は、 $InGaAs$ を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記硫化マグネシウム薄膜を堆積する前に、*ex situ* 又は *in situ* で前記半導体基板を前処理反応物質に曝露する工程を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

堆積された前記硫化マグネシウム薄膜は、約 1 ～ 約 20 の厚さを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

反応空間内で半導体基板の表面上に金属硫化物薄膜を堆積する方法であって、当該方法は、

前記半導体基板の表面を第 1 の気相金属反応物質と接触させる工程と、

過剰な気相金属反応物質及び反応副生成物を前記半導体基板から除去する工程と、

前記半導体基板の表面を第 2 の気相硫黄反応物質と接触させる工程と、

過剰な気相硫黄反応物質及び反応副生成物を前記半導体基板から除去する工程と、を含む、1 つ以上の堆積サイクルを含み、

前記気相金属反応物質は、シクロペンタジエニル (Cp) 配位子又は η^5 -ジケトナート配位子と、 Mg 、 Ca 、 Y 、 Sc 、 Sr 、 Ba 、 La 、及びその他のランタニドからなる群から選択される金属と、を含む、方法。

【請求項 14】

前記第 1 の気相金属反応物質を前記反応空間に導入する前に、前記第 2 の気相硫黄反応物質は、前記反応空間に導入される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の気相金属反応物質は、少なくとも 1 つのシクロペンタジエニル (Cp) 配位子を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 1 の気相金属反応物質の金属は Mg である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 1 の気相金属反応物質は $Mg(Cp)_2$ 又はその誘導体である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

前記第 1 の気相金属反応物質は、シクロペンタジエニル (Cp) 又はその誘導体を含み、前記金属は、 Ca 、 La 若しくはその他のランタニド、 Sc 、又は Y である、請求項 1

10

20

30

40

50

3 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記 1 つ以上の堆積サイクルの前において、前記第 1 の気相金属反応物質は、その上に前記金属硫化物薄膜が形成されつつある前記半導体基板の部分に存在しない金属を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 2 の気相硫黄反応物質は H_2S である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記第 2 の気相硫黄反応物質は、硫黄原子、硫黄含有プラズマ、又は硫黄ラジカルを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 2 2】

前記金属硫化物薄膜は MgS を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記金属硫化物薄膜が堆積される前記半導体基板の表面は、ケイ素を含まない、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記金属硫化物薄膜は、1 種を超える金属を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記金属硫化物薄膜を堆積する前に、*ex situ* 又は *in situ* で前記半導体基板を前処理反応物質に曝露する工程を更に含む、請求項 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 2 6】

堆積された前記金属硫化物薄膜は、約 1 ～ 約 20 の厚さを有する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

反応空間内で基板の表面上に金属硫化物薄膜を堆積する方法であって、当該方法は、前記基板を第 1 の気相金属反応物質と接触させる工程と、過剰な気相金属反応物質及び反応副生成物を前記基板から除去する工程と、前記基板を第 2 の気相硫黄反応物質と接触させる工程と、過剰な気相硫黄反応物質及び反応副生成物を前記基板から除去する工程と、を順に含む、1 つ以上の堆積サイクルを含み、

30

前記第 1 の気相金属反応物質は、 Mg 、 Ca 、 Y 、 Sc 、 Sr 、 Ba 、 La 、及びその他のランタニドからなる群から選択される金属を含み、

前記金属硫化物薄膜が堆積される前記基板の表面は、 $InGaAs$ を含む、方法。

【請求項 2 8】

過剰な反応物質を除去するステップは、前記基板をパージガスに曝露するステップを含む、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

過剰な反応物質を除去するステップは、前記基板をパージガスに曝露するステップを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に半導体デバイス製造の分野に関し、より具体的には、金属硫化物膜、及び原子層堆積（「ALD」）プロセスによる方法等の硫黄含有薄膜を形成する方法に関する。例えば、 MgS フィルムのような金属硫化物膜は、ALD プロセスによって形成されてもよく、基板と誘電体層との間の界面層として機能してもよい。

【背景技術】

【0002】

high-k 金属ゲート技術の性能を強化するための継続的取組において、半導体産業

50

は、望ましい正孔移動度を示すゲルマニウム、及び望ましい電子移動度を示すⅢ-Ⅴ族材料のような、高移動度基板材料への関心を示してきた。好適なⅢ-Ⅴ族材料としては、例えば、GaAs、InP、InGaAs、InAs、及びGaSbが挙げられる。しかし、上記の新規チャネル材料の問題は、高移動度材料とそれを被覆する誘電体層との間の界面に存在し得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

Ge及びInGaAs等の材料をベースとする高移動度半導体チャネルは非常に多数の界面準位を有する。これらの準位は、フェルミエネルギーをピンングする傾向があり、電子デバイスの機能を大きく低下し得る。硫黄不動態化は、界面準位を最小限に抑えるための有効な手法となり得る。界面層は、表面の不動態化の他に、high-k誘電体層との集積に望ましい。ただし、既知の界面層は、下にある高移動度チャネルの酸化を防止せず、不要な電流漏れ又は電荷トラップが起こり得ること、及びⅢ-Ⅴ族元素又はGeのゲート誘電体への上方拡散を防止しないこと等、様々な問題を有する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

いくつかの態様において、金属硫化物薄膜を形成する方法が提供される。いくつかの方法によると、金属硫化物薄膜は、反応空間内で少なくとも1つのサイクルが基板を第1の気相金属反応物質及び第2の気相硫黄反応と交互かつ順次に接触させる工程を含む周期的プロセスにおいて、基板上に堆積される。いくつかの実施形態において、金属反応物質は、Mg、Ca、Y、Sc、Sr、Ba、La、及びその他のランタニドからなる群から選択される金属を含む。

【0005】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜を形成する方法は、基板を第1の気相金属反応物質と接触させた後、過剰な気相金属反応物質及び反応副生成物を反応空間から除去する工程を含む。いくつかの実施形態においては、基板を第2の気相硫黄反応物質と接触させた後、過剰な気相硫黄反応物質及び反応副生成物を反応空間から除去する。いくつかの実施形態において、第2の反応物質は、少なくとも1つの堆積サイクルにおいて、気相金属反応物質を反応空間に導入する前に、反応空間に導入される。

【0006】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物膜は、少なくとも1つのシクロペンタジエニル(Cp)配位子を有する金属反応物質を使用して形成される。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、マグネシウム(Mg)である。いくつかの実施形態において、金属反応物質は、Mg(Cp)₂又はその誘導体である。いくつかの実施形態において、金属反応物質はCp又はその誘導体を含み、その金属はCa、La若しくは別のランタニド、Sc、又はYである。いくつかの実施形態において、金属反応物質は、その上に金属硫化物薄膜が形成されつつある基板表面の部分に存在しない金属を含む。

【0007】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物薄膜を形成する方法は、硫黄前駆体又は反応物質としてH₂Sを含む。いくつかの実施形態において、第2の反応物質、又は硫黄前駆体は、硫黄原子、硫黄含有プラズマ、又は硫黄ラジカルを含む。いくつかの実施形態において、得られる金属硫化物薄膜はMgSを含む。

【0008】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物膜が堆積される基板表面は、ケイ素を含まない。いくつかの実施形態において、基板表面はInGaAsを含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、1種を超える金属を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、硫黄に加えて、酸素又は窒素のような非金属を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜を形成する方法は、金属硫化物薄膜を堆積する前に、ex situ又はin situのいずれかで基板を前処理反応物質に供する工程を含む。

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は、堆積後に後処理反応物質に供される。

【0009】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、約1 ~ 約20 の厚さを有する。

【0010】

いくつかの態様において、硫化マグネシウム薄膜を形成する方法が提供される。少なくともいくつかの方法において、硫化マグネシウム薄膜は、1つ以上の堆積サイクルで、反応空間内の基板の上に形成される。いくつかの実施形態において、堆積サイクルは、気相マグネシウム反応物質を反応空間に提供する工程、過剰な気相マグネシウム反応物質及び反応副生成物を除去する工程、硫黄を含む第2の反応物質を反応空間に提供する工程、並びに過剰な第2の反応物質及び反応副生成物を除去する工程を含む。

10

【0011】

いくつかの実施形態によると、第2の反応物質は、気相マグネシウム反応物質を反応空間に提供する前に、反応空間に提供される。いくつかの実施形態において、硫化マグネシウム薄膜は、マグネシウム以外の少なくとも1種の金属を含む。いくつかの実施形態において、硫化マグネシウム薄膜は、窒素又は酸素のような、硫黄以外の非金属元素を含む。

【0012】

いくつかの態様において、3次元構造体を基板表面に形成する方法が提供される。いくつかの実施形態において、方法は、金属硫化物薄膜を基板表面上に形成する工程及び金属硫化物薄膜上にキャップ層を形成する工程を含む。いくつかの実施形態において、基板表面は高移動度チャネルを含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、次のうちの少なくとも1つを含む：ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、スカンジウム、イットリウム、及びランタン。

20

【0013】

いくつかの実施形態によると、3次元構造体を形成する方法は、金属硫化物薄膜を基板表面上に形成する前に、基板表面を前処理プロセスに供する工程を含む。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、基板表面を次の前処理反応物質の少なくとも1つに供する工程を含む： $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 H_2S 、 HCl 、 HBr 、 Cl_2 及び HF 。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、基板表面を少なくとも1つの前処理反応物質に、約1秒～約600秒間、好ましくは約1秒～約60秒間曝露する工程を含む。いくつかの実施形態では、金属硫化物薄膜の上にキャップ層を形成した後、そのキャップ層の上にバリア層を形成する工程を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の上にキャップ層を形成した後、そのキャップ層の上に金属ゲートが形成される。いくつかの実施形態は、金属硫化物薄膜及びキャップ層を、アニールプロセス又はガス生成プロセスを含む堆積後処理に供する工程を含む。

30

【0014】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、下にある基板表面の1種又は複数の金属とは異なる。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、後で形成されるキャップ層の1種又は複数の金属とは異なる。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、後で形成されるキャップ層の1種又は複数の金属の少なくとも1種と同じである。いくつかの実施形態によると、キャップ層は、high-k誘電体材料を含む。更に、いくつかの実施形態において、基板表面は高移動度チャネルを含む。

40

【0015】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、次の金属のうち少なくとも1種を含む： Be 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Y 、 Sc 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Al 、 Si 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、 In 、 Ga 、 Ge 、 As 、 Ta 、 Mo 、及び W 。いくつかの実施形態によると、金属硫化物薄膜は、約5 ~ 約20 の厚さを有する。

【0016】

いくつかの態様において、3次元構造体を基板表面に形成する方法が提供される。いくつかの方法は、ALDプロセスを使用して基板表面上に金属硫化物薄膜を形成する工程及

50

び high - k 誘電体材料を含むキャップ層を上記金属硫化物薄膜の上に形成する工程を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、次の金属のうち少なくとも1種を含む：Be、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Si、Zn、Cd、Pb、In、Ga、Ge、Gd、Ta、Mo、及びW。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、硫黄元素硫、硫黄プラズマ、 H_2S 、及び $(NH_4)_2S$ から選択される硫黄前駆体を使用して形成される。

【0017】

いくつかの実施形態によると、方法は、金属硫化物薄膜を基板表面上に形成する前に、基板表面を前処理プロセスに供する工程を含み、上記前処理プロセスは、基板表面を次のうちの少なくとも1つに曝露する工程を含む： HCl 、 HF 、 H_2S 、 HBr 、 Cl_2 、及び HF 。いくつかの実施形態において、方法は、予め形成されたキャップ層及び金属硫化物薄膜を、堆積後処理に供する工程を含み、上記堆積後処理は、次の化合物又はプロセスのうちの少なくとも1つへの曝露を含む： HCl 、 HF 、 H_2S 、 $(NH_4)_2S$ 、 H_2 プラズマ、 NF_3 、熱的 H_2 ベーク、及びアニールプロセス。いくつかの方法は、キャップ層を金属硫化物薄膜上に形成した後、キャップ層の上に金属ゲートを形成する工程を含み、この金属ゲートは、次のうち少なくとも1つを含む：Ti、Al、Zr、Hf、V、Ta、Nb、Cr、Mo、W、Co、TiN、TiC、TiAlC、TaC、TaAlC、NbAlC、TiAl、TaAl、Ta₂N、TaCN、WN、及びTiWN。

【0018】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物薄膜の金属は、下にある基板表面の1種若しくは複数の金属及びキャップ層の1種若しくは複数の金属のいずれか又は両方と異なる。いくつかの実施形態において、基板表面は高移動度チャネルを含み、上記高移動度チャネルは、ゲルマニウム又はIII - V材料を含む。

【0019】

本発明は、詳細な説明及び添付図面からより良く理解され则认为られ、これらは本発明を例示することを目的とし、限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】界面層を含むゲートスタックの概略図である。

【図2】いくつかの実施形態による、金属硫化物薄膜を形成するためのALDプロセスを示すフローチャートである。

【図3】いくつかの実施形態による、硫化マグネシウム薄膜を形成するためのALDプロセスを示すフローチャートである。

【図4】本開示による3次元構造体を形成するための代表的プロセスである。

【図5】界面層に関する、周波数分散範囲100Hz ~ 1MHzの静電容量 - 電圧曲線である。

【図6】本開示の一実施形態による硫黄含有薄膜に関する、周波数分散範囲100Hz ~ 1MHzの静電容量 - 電圧曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

いくつかの実施形態において、金属硫化物膜及び金属硫化物薄膜を形成する方法が提供される。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、ベリリウム、マグネシウム、イットリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、及びその他のランタニド（例えば、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウム）、ケイ素、亜鉛、カドミウム、鉛、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、タンタル、モリブデン、並びにタングステン等、任意の数の金属から選択されてもよい。

【0022】

いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は、界面層として、例えば、基板と誘電体層との間で使用される。いくつかの実施形態において、界面層はゲートスタックの一部を構成する。いくつかの実施形態において、界面層は、誘電体層と高移動度チャネルとの間に配置される。図1は、基板110の上に形成される一般的なゲートスタック構成100を示す。高移動度チャネル115は、ソース120とドレイン130との間に配置される。金属硫化物界面層140は、高移動度チャネルと誘電体層150との間に包含されてもよい。金属ゲート160は、誘電体層150の上に存在する。いくつかの実施形態において、金属硫化物界面層140は、本明細書に記載の方法を使用して形成されてもよい。

【0023】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜の金属は、下にある基板部分と異なるように選択される。例えば、金属硫化物膜の金属は、下にある高移動度チャネル内のいかなる金属とも異なっていてもよい。いくつかの実施形態において、金属硫化物膜の金属は、上にある誘電体層内の金属と異なっていてもよい。いくつかの実施形態において、金属硫化物中間層は、下にある基板のチャネル領域内の任意の金属及び上にある誘電体層と異なる金属を含んでもよい。

【0024】

いくつかの実施形態において、金属硫化物界面層は、 MgS 、 CaS 、 ScS_x 、 YS_x 、 LaS 、ランタニド硫化物、 Al_2S_3 、 SiS_2 、 ZnS 、 CdS 、 SrS 、 CaS 、 BaS 、 PbS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS_2 、 Gd_2S_3 、 TaS_2 、 MoS_2 及び WS_2 の1つ以上を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜が3次元構造体の一部を形成する場合、セシウム及び/又はアルミニウムのような、特定の金属は明白に回避される。

【0025】

いくつかの実施形態において、好適な界面層は、下にある高移動度基板材料を望ましくない酸化から保護し得る金属硫化物物質を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、不動態化層とみなされてもよい。いくつかの実施形態において、本開示の界面層を用いて形成されるゲートスタックは、漏れの低減又は電荷の低減を示す。

【0026】

本開示の金属硫化物膜は、FET、プレーナトランジスタ、垂直ナノワイヤトランジスタ、キャパシタ、パワートランジスタ等の様々な集積回路構造体に組み込まれてもよい。

【0027】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜を形成する方法は、ALDプロセスを含む。例えば、基板を、金属を含む第1の反応物質（金属前駆体とも呼ばれる）及び硫黄を含む第2の反応物質（硫黄前駆体とも呼ばれる）に交互かつ順次に接触させてもよい。金属前駆体は、金属硫化物界面層に所望の金属を提供するように選択されてもよい。したがって、いくつかの実施形態において、金属反応物質は、下にある基板領域内の金属及び/又はその後堆積される誘電体層内の金属とは異なる金属を提供するように選択される。いくつかの実施形態において、 MgS 、 CaS 、 ScS_x 、 YS_x 及びランタニド硫化物の1種以上を含む金属硫化物膜が、ALDプロセスによって堆積される。

【0028】

いくつかの実施形態において、金属硫化物膜を形成する方法は、金属源化学物質及び硫黄源化学物質を、基板を含む反応空間に交互かつ順次にパルスするALDサイクルを含む。金属源化学物質は、金属源化学物質の少なくとも一部が基板表面に接触及び吸着する反応空間に提供される。その後、硫黄源化学物質が反応空間に提供され、吸着された金属源化学物質と反応して金属硫化物を生成する。いくつかの実施形態において、硫黄源化学物質は、金属源化学物質より先になってもよい。いくつかのこのような実施形態において、硫黄は基板と結合してもよく、その後の金属源化学物質は堆積した硫黄と反応する、又は硫黄源化学物質は表面末端を SH_x 基若しくはその他の硫黄を含む表面種に変更するか又は除去して置き換えてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

いくつかの実施形態において、金属源化学物質の供給と硫黄源化学物質の供給との間に反応物質及び反応副生成物を反応空間から除去する。除去は、各反応物質パルスの前及び／又は後に起こってもよい。反応物質及び反応副生成物を、パージガスの助けを借りて、及び／又は反応空間を真空ポンプで排気することによって生じる低圧に曝露することで、除去してもよい。

【 0 0 3 0 】

基板を金属源化学物質に曝露する工程は、金属相と呼ばれることもあり、基板を硫黄源化学物質に曝露する工程は、硫黄相と呼ばれることもある。いくつかの実施形態において、次の相に進む前に、金属相及び硫黄相の１つ又は両方を、１、２、３、４、５回又はそれ以上の回数繰り返すことが望ましいことがある。

10

【 0 0 3 1 】

かかるＡＬＤサイクルを、所望の厚さのフィルムを形成するために必要に応じて繰り返す。いくつかの実施形態において、ＡＬＤサイクルは、金属硫化物の完全で閉じた層が形成されるまで繰り返される。いくつかの実施形態において、ＡＬＤサイクルは、金属硫化物の物理的に連続した層が形成されるまで繰り返される。いくつかの実施形態において、ＡＬＤサイクルは、堆積層が所望の電気的特性を与える最小厚さに達するまで繰り返される。いくつかの実施形態において、所望の厚さは、基板表面のチャンネル領域を完全に被覆するのに十分とみなされる厚さであろう。いくつかの実施形態において、所望の厚さは、下にある基板のチャンネル材料の酸化を、後の処理の間等を実質的に防止するのに十分な厚さである。

20

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態において、基板表面は、前処理プロセスに供されてもよい。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、前処理反応物質に基板表面を曝露する工程を含み、不要な汚染物質を除去し、及び／又はその後の金属硫化物層の形成のために基板表面を調製する。前処理は、例えば、 HCl 、 HF 、又は硫黄含有化合物、例えば、 H_2S のパルス又はリンスの１つ以上を提供する工程を含んでもよい。いくつかの実施形態において、前処理は、硫黄不動態化プロセスを含んでもよい。

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、金属及び硫黄から本質的になる金属硫化物が形成される。いくつかの実施形態において、他の材料をフィルムに組み込む又は関与させるために、追加の反応物質を使用してもよく、例えば、酸素を使用して金属酸硫化物を形成してもよい。いくつかの実施形態において、２種以上の異なる金属を含む化合物の金属硫化物が形成されてもよい。例えば、金属硫化物膜は、 AlMgS 、 MgSiS 又は MgHfS を含んでもよい。硫黄に加えて、追加の非金属元素が望ましいいくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜を形成するためのＡＬＤプロセスは、当初の金属相及び硫黄相の他に相を含んでもよい。例えば、金属酸硫化物が望ましい場合、酸化相を含んでもよい。酸化相において、酸素又は酸素含有前駆体が反応チャンバに提供され、基板表面と接触する。酸素相は、１つ以上の堆積サイクルの一部であってもよい。いくつかの実施形態において、別の窒素相が１つ以上の堆積サイクルに含まれてもよい。いくつかの実施形態において、第２の金属相が、１つ以上の堆積サイクルに提供されてもよい。酸化相、又はその他の望ましい相は、金属相又は硫黄相に続いてもよいが、いずれの場合も、いくつかの実施形態において、次の相に進む前に過剰な酸素（又はその他の反応物質）及び反応副生成物を反応空間から除去することが望ましい。いくつかの実施形態において、追加の相、例えば、酸素、窒素又は追加の金属相は、最終的な堆積サイクルの後に提供されてもよく、又は堆積プロセスにおいて断続的に提供されてもよい。

30

40

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態によると、本開示の所望の金属硫化物は、１種以上の金属及び硫黄に加えて少なくとも１種の元素（例えば、酸素又は窒素）を含むであろう。したがって、第三級及び第四級組成物が好適な金属硫化物として有用であろう。例としては、限定する

50

ものではないが、 $MgHfOS$ 、 $MgSN$ 等が挙げられる。

【0035】

いくつかの実施形態において、堆積された金属硫化物は、少なくとも約5原子%の硫黄、好ましくは約15原子%を超える硫黄、より好ましくは約30原子%を超える硫黄、最も好ましくは約40原子%を超える硫黄を含む。金属酸化状態に応じて、金属硫化物は、約45原子%～約75原子%の硫黄を含んでもよい。

【0036】

いくつかの実施形態において、硫化マグネシウム(MgS_x)が生成する。いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、他所に詳細に記載するように、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン及び/又はその他のランタニド等の他の金属を含んでもよい。

10

【0037】

いくつかの実施形態において、例えば、金属硫化物薄膜が3次元構造体に組み込まれる場合、上記以外の金属を金属硫化物薄膜の形成に使用することを検討してもよい。イットリウム、ケイ素、亜鉛、カドミウム、鉛、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、タンタル、モリブデン、及びタンゲステン等の金属が好適に使用される可能性がある。いくつかの実施形態において、選択される金属は、例えば、構造体を使用される基板及び/又は誘電体層に基づいて選択される。例えば、いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、高移動度チャンネルと誘電体層との間の界面層として作用する場合、チャンネル及び誘電体層の一方又は両方に使用される金属と異なる金属を使用することが望ましい。3次元構造体が形成される実施形態において、金属硫化物界面層を形成する前に、高移動度チャンネル又は基板を前処理に供することが望ましい場合がある。次いで、誘電体層が金属硫化物の上に形成され、誘電体層の形成の前、後、又は前後に、堆積後処理が施されてもよい。その後で、後続の層、例えば金属ゲートを、誘電体層の上に形成できる。

20

【0038】

ALD型プロセスの性質から、幾何学的に困難な用途も可能である。基板表面は、1つ以上の3次元構造を含んでもよい。いくつかの実施形態において、1つ以上の構造が、1:1～10:1又はそれ以上のアスペクト比を有してもよい。

【0039】

いくつかの実施形態によると、形成されたフィルムは約1～約20であるが、実際の厚さは、薄膜の使用目的に応じて選択されてもよい。いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は約15以下、例えば、約10である。他方、いくつかの用途においては、20、30、又は更には40を超える厚さが望ましい。

30

【0040】

金属硫化物薄膜の原子層堆積(「ALD」)

ALD型プロセスは、制御された自己限定的な表面反応に基づき、フィルム組成の精密な制御をもたらすことができる。ガス相反応は、基板を交互かつ順次に反応物質と接触させることによって回避される。気相反応物質は、例えば、反応物質のパルスとパルスとの間に反応チャンバから過剰な反応物及び/又は反応副生成物を除去することによって、反応チャンバ内で互いに分離される。過剰な反応物質及び/又は反応副生成物の除去は、例えば、反応物質ガスのパルスが終わる度に、真空及び/又はパージガスを使用して、反応空間をパージすることによって達成されてもよい。パージガスはまだ、毎回の反応物質ガスのパルスの前、間、及び後に連続的に流されてもよい。例えば、いくつかの実施形態において、パージガスは、反応物質の1つ以上のキャリアガスとしても機能してよい。

40

【0041】

簡単に述べると、基板は反応チャンバに投入され、一般的には減圧で、好適な堆積温度まで加熱される。いくつかの実施形態において、堆積が起こる基板表面は、ケイ素を含む。いくつかの実施形態において、堆積が起こる基板表面は、ゲルマニウムを含む。いくつかの実施形態において、基板表面は、1種以上のIII-V材料を含む。いくつかの実施形態において、堆積が起こる基板表面は、高移動度材料を含む。いくつかの実施形態にお

50

いて、基板表面は InGaAs を含む。その他の好適な基板表面としては、 GaAs 、 InP 、 InAs 、及び GaSb が挙げられる。いくつかの実施形態において、基板は、 300mm 又は 450mm のウエハであってもよい。いくつかの実施形態において、基板表面は、1 種以上の III-V 材料、ケイ素、酸化ケイ素、窒化ケイ素、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 又は Ge 等の、複数の物質を含む。

【0042】

堆積温度は、前駆体分解温度よりも低く維持されるが、反応物質の縮合を避け、所望の表面反応のための活性化エネルギーを提供するのに十分に高いレベルである。当然、任意の所与の ALD 反応に適した温度範囲は、表面終端及び関与する反応物質種に依存するであろう。反応温度は、約室温～約 500°C 又は約 20°C ～約 500°C であってもよい。いくつかの実施形態において、反応温度は、約室温～約 400°C 。いくつかの実施形態において、反応温度は、約 150°C ～約 400°C 、約 200°C ～約 350°C 、又は約 250°C ～約 300°C である。

【0043】

反応圧力は、約 0.1Torr ～約 760Torr であってもよい。いくつかの実施形態において、反応圧力は、約 0.5Torr ～約大気圧であってもよい。

【0044】

いくつかの実施形態において、少なくとも 1 つの ALD サイクルを使用して金属硫化物薄膜が形成される。いくつかの実施形態によると、形成されたフィルムは約 1nm ～約 20nm であるが、実際の厚さは、薄膜の使用目的に基づいて選択されてもよい。いくつかの実施形態において、標的基板表面の全部又は大部分が界面層によって確実に覆われるようにすることが望ましい。このような場合、少なくとも約 5nm 、好ましくは 10nm の厚さ、又は 10nm を超えるフィルムを形成することが望ましい場合がある。いくつかの実施形態において、 2nm 、 3nm 、 4nm 、又は更には 5nm の厚さは、標的基板表面、例えば、チャネル領域を十分に被覆するであろう。いくつかの実施形態、例えば、フィルムがキャパシタに組み込まれる場合において、フィルムの厚さを約 20nm 以下に制限することが望ましい場合があり、場合によっては 15nm 又は 10nm さえもが最も望ましい。場合によっては、厚すぎるフィルムを使用すると、静電容量が望ましくないほど低下することが確認されている。その他の用途では、約 20nm を超える厚さが望ましい場合がある。例えば 30nm 、 40nm 、又は 40nm 超の厚さを有するフィルムは、パワートランジスタ等のいくつかの用途で望ましい場合がある。フィルムの厚さの様々な制約及び利点から、いくつかの実施形態において、約 5nm ～約 10nm の厚さを有するフィルムを形成することが望ましい場合がある。いくつかの実施形態において、標的厚さの代わりに、約 5 堆積サイクル～約 20 堆積サイクル、好ましくは約 7 サイクル～約 15 サイクル等の特定の数の堆積サイクルでフィルムを形成することが望ましい場合がある。

【0045】

上記のように、各サイクルの各パルス又は相は、好ましくは、自己限定的である。反応しやすい構造表面を飽和するため、各相に過剰の反応物質が供給される。表面飽和は、(例えば、物理的大きさ又は「立体障害」の制限を受ける) 利用可能な反応性部位の全てを反応物質が占有することを確実にし、それによって、優れたステップカバレッジを提供する。いくつかの構成において、自己限定挙動の度合を、例えば、反応物質パルスの一部を重ねて、コンフォーマル性のために堆積速度を犠牲にする(いくらかの CVD 型反応を可能にすることにより) ことによって、調節することができる。反応物質が時間的及び空間的に十分に分離される理想的な ALD 条件は、自己限定挙動をもたらす、それによって、コンフォーマル性を最大にする。いくつかの実施形態において、例えば立体障害により、1 つ以上のサイクルでの堆積が、完全な単層より少なくなる場合がある。いくつかの実施形態において、例えば、 CVD 又は CVD 様プロセスで起こるような、いくつかの堆積反応を達成するように条件を調節することによって、1 つを超える単層が堆積されてもよい。限定された CVD 反応と自己限定的 ALD 反応の混合により、堆積速度を上げることができる。

10

20

30

40

50

【0046】

使用され得る好適な反応器の例としては、ASM America, Inc (アリゾナ州、フェニックス) 及び ASM Europe B.V. (オランダ、アルメラ) より入手可能な F-120 (登録商標) 反応器、Pulsar (登録商標) 反応器及び Advance (登録商標) 400 シリーズ反応器等の市販の ALD 装置が挙げられる。これらの ALD 反応器に加えて、前駆体をパルスするための適切な設備および手段を備える CVD 反応器等、薄膜の ALD 成長が可能な多数の他の種類の反応器を使用できる。いくつかの実施形態において、フロー型 ALD 反応器が使用される。

【0047】

いくつかの実施形態において、反応器はバッチ反応器であり、約 50 個超の基板、約 100 超の基板又は約 125 個超の基板を有する。いくつかの実施形態において、反応器はミニバッチ反応器であり、約 2 ~ 約 20 個の基板、約 3 ~ 約 15 個の基板又は約 4 ~ 約 10 個の基板を有する。

10

【0048】

本明細書に記載の金属硫化物 ALD プロセスは、任意選択的に、クラスターツールに接続される反応器又は反応空間において実施されてもよい。クラスターツールにおいて、各反応空間は 1 種類のプロセス専用となることから、各モジュールにおける反応空間の温度を一定に維持することができ、これにより、各運転の前に基板がプロセス温度まで加熱される反応器と比べてスループットが改良される。

【0049】

スタンドアロン型反応器には、ロードロックを備えることができる。その場合、各運転と運転の間に反応空間を冷却する必要がない。

20

【0050】

好ましくは、金属硫化物膜を形成するためには、各 ALD サイクルは少なくとも 2 つの別個の相を含む。反応物質の提供及び反応空間からの除去は、1 つの相とみなされてもよい。金属堆積サイクルの場合、第 1 の金属相において、好適な金属 (例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、又はランタニド) を含む第 1 の反応物質が提供され、約 1 つを超える単層を基板表面上に形成する。この反応物質は、本明細書において「金属前駆体」、「金属反応物質」又は「金属源化学物質」とも呼ばれ、例えば、上記の金属の対応する β -ジケトナート前駆体及びシクロペンタジエニル系前駆体であってもよい。第 2 の硫黄相において、硫黄を含む第 2 の反応物質が提供され、吸着された金属反応物質を金属硫化物に変換してもよい。この反応物質は、本明細書において「硫黄前駆体」、「硫黄反応物質」、又は「硫黄源化学物質」とも呼ばれ、例えば、硫化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の水溶液、又は硫化水素 (H_2S) であってもよい。1 つ以上の反応物質が、 N_2 、Ar 又は He 等のキャリアガスの助けを借りて提供されてもよい。追加の相が追加されてもよく、最終的なフィルムの組成を調節するために、所望に応じて相が除去されてもよい。

30

【0051】

用語「第 1」及び「第 2」は、任意の特定の実施形態の連続に応じて、任意の特定の反応器に適用されてもよい。例えば、実施形態に応じて、第 1 の反応物質は、金属前駆体又は硫黄前駆体のいずれかであることができる。

40

【0052】

図 2 は、いくつかの実施形態に従って、金属硫化物薄膜が複数のパルスサイクル 200 を含む ALD 型プロセスによって形成されることを例証し、少なくとも 1 つのサイクルが、

工程 220 において、気化した第 1 の金属前駆体を反応チャンバにパルスして、多くとも 1 つの金属前駆体の分子単層を基板上に形成する工程、

工程 230 において、反応チャンバをパージして、過剰な金属前駆体及び反応副生成物 (存在する場合) を除去する工程、

工程 240 において、第 2 の硫黄前駆体のパルスを基板と接触するように提供する工程

50

、
工程 250 において、反応チャンバをパージして、過剰な第 2 の硫黄前駆体及び基板上の金属前駆体層と第 2 の反応物質との間の反応で生成したガス状副生成物を除去する工程、並びに

工程 260 において、パルス工程及びパージ工程を、所望の厚さの金属硫化物薄膜が形成されるまで繰り返す工程、
を含む。

【0053】

反応チャンバをパージする工程は、パージガスの使用及び／又は反応空間への真空の適用を含んでもよい。パージガスが使用される場合、パージガスは、連続的に流れてもよく、又は反応物質ガスの流れが停止した後、次の反応物質ガスが反応空間を流れ始める前にのみ、反応空間内に流されてもよい。非反応性ガスを様々な反応種のキャリアガスとして使用するように、パージガス又は非反応性ガスを反応チャンバに連続的に流すことも可能である。したがって、いくつかの実施形態において、窒素等のガスは、金属及び硫黄前駆体が必要に応じて反応チャンバ内にパルスされている間に、反応空間内を連続的に流れる。キャリアガスは連続的に流れていることから、過剰な反応物質又は反応副生成物の除去は、単に反応空間への反応物質ガスの流れを停止することによって達成される。

【0054】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物薄膜が、複数のパルスサイクルを含む ALD 型プロセスによって形成され、各サイクルは、

気化した第 1 の金属前駆体を反応チャンバにパルスして、多くとも 1 つの金属前駆体の分子単層を基板上に形成する工程、

第 2 の硫黄前駆体のパルスを基板上に提供する工程、

上記パルス工程を、所望の厚さの硫化マグネシウム薄膜が形成されるまで繰り返す工程、
を含む。

【0055】

いくつかの実施形態において、金属前駆体パルスの硫黄前駆体パルスに対する比が調節される。したがって、いくつかの実施形態において、金属前駆体が反応チャンバにパルスされる回数は、少なくとも 1 つのサイクルで、硫黄前駆体のパルスを基準にして 1 回を超える。更に、いくつかの実施形態において、硫黄前駆体が反応チャンバにパルスされる回数は、少なくとも 1 つのサイクルで、金属前駆体のパルスを基準にして 1 回を超える。例えば、フィルム内の金属の量を増やすことが望ましい場合、少なくとも 1 回の ALD サイクル、1 回おきの ALD サイクル、又は 3 回毎、4 回毎、5 回毎、6 回毎等のサイクルに、1 つ以上の追加の金属前駆体パルスを含むことができる。同様に、フィルム内の硫黄の量を増やすことが望ましい場合、少なくとも 1 回の ALD サイクル、1 回おきの ALD サイクル、又は 3 回毎、4 回毎、5 回毎、6 回毎等のサイクル等に、1 つ以上の追加の硫黄前駆体パルスを含めることができる。

【0056】

いくつかの実施形態において、少なくとも 2 種の金属を金属硫化物界面層に組み込むことが望ましい。したがって、適切な ALD サイクルにおいて、1 つ以上のサイクルが、第 1 の金属に加えて又は第 1 の金属の代わりに、第 2、第 3、又は第 4 の金属のパルスを含んでもよい。例えば、いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は、アルミニウム及びマグネシウムを含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は、ケイ素及びマグネシウムを含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物膜は、ハフニウム及びマグネシウムを含む。例えば、Al 及び Mg のパルスを、硫黄前駆体パルスと組み合わせて使用して、AlMgS を形成してもよい。同様に、Si 及び Mg のパルス又は Si 及び Hf のパルスを、硫黄前駆体パルスと組み合わせて使用して、それぞれ MgSiS 又は MgHfS を形成してもよい。特に束縛されるものではないが、1 種を超える金属の使用は、高温での結晶化の抑制、吸湿性の最少化、及び／又は誘電定数の増大等の特定の利益を達成し得

10

20

30

40

50

ると考えられる。

【0057】

再度、図2を参照すると、図は、代表的な金属硫化物堆積プロセス200を例証する。いくつかの実施形態は、工程201において基板表面に適用される前処理プロセスを含んでもよい。前処理は、1つ以上の工程を含んでもよい。前処理において、金属硫化物がその上に堆積される基板表面は、1つ以上の前処理反応物質及び/又は特定の条件（例えば、温度又は圧力）に曝されてもよい。前処理は、基板表面の清浄化、不純物の除去、自然酸化物の除去、及び所望の表面終端の付与等、任意の数の理由で使用されてもよい。いくつかの実施形態において、前処理は、基板表面を1つ以上の前処理反応物質、例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 H_2S 、 HCl 、 HBr 、 Cl_2 、又は HF に曝露する工程を含む。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、後続の堆積プロセスとほぼ同じ温度で実施される。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、好適な化学物質の1つ以上のパルスを含み、当該パルスは、約0.05秒～約600秒、好ましくは約0.1秒～約60秒の範囲である。いくつかの実施形態において、前処理プロセス中の圧力は、約0.01 Torr～約100 Torr、好ましくは約0.1 Torr～約10 Torrに維持される。

10

【0058】

いくつかの実施形態、例えば、III-V材料が使用される場合に、前処理反応物質として HCl を使用してもよい。いくつかの実施形態、例えば、ゲルマニウム基板が使用される場合に、前処理反応物質として HF を使用してもよい。いくつかの実施形態において、複数の前処理反応物質が順次又は同時に使用される。いくつかの実施形態において、前処理は、1つ以上の前処理反応物質の複数回の適用を伴ってもよい。

20

【0059】

いくつかの実施形態において、前処理は、最初に基板表面をある時間 HCl に曝露する工程と、その後、基板表面をある時間 H_2S に曝露する工程とを含んでもよい。追加の工程も含まれてもよい。例えば、いくつかの実施形態において、 HCl 及び H_2S のそれぞれの曝露の間に水を使用して基板表面を洗浄してもよい。したがって、1つの可能な前処理において、好適な基板表面は、1秒～5分の時間 HCl に曝され、約1秒～60秒の概時間で脱イオン $(\text{DI})\text{H}_2\text{O}$ で2回洗浄され、 H_2S に約1秒～約60秒で2回曝される。上記のプロセスは、任意の好適な温度、例えば、約100～約400で起こってもよい。

30

【0060】

いくつかの実施形態によると、前処理は、その後に1つ以上の*in-situ*プロセスが続く、*ex-situ*の湿式洗浄処理を含んでもよい。*in-situ*プロセスは、前処理反応物質が異なる複数の工程を含んでもよい。例えば、1つの*in-situ*シーケンスは、 HCl と H_2S への交互曝露（ $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}$ 等）を含む可能性がある。当然、他の組み合わせ又は他の前処理反応物質の類似の若しくは異なる組み合わせも使用してよいことが理解されるであろう。

【0061】

いくつかの実施形態において、基板表面は、硫黄含有化合物で前処理される。いくつかの実施形態において、硫黄含有化合物は、後続の金属硫化物堆積プロセスで使用される硫黄前駆体と同じでも異なってもよい。いくつかの実施形態によると、硫黄含有前処理剤は、一般式 $\text{R}-\text{S}-\text{H}$ のチオールを含み、式中、 R は、アルカン、アルケン、又はその他の炭素含有原子基であってもよい。いくつかの実施形態において、硫黄含有前処理反応物質は、 S 含有種から誘導されるプラズマ又はラジカルを含む。いくつかの実施形態において、前処理剤は、硫黄元素を含む。硫黄を含む前処理反応物質の使用は、基板表面に $-\text{SH}$ 終端をもたらす得る。このような場合、その後のマグネシウム前駆体等の金属前駆体への曝露により、 $\text{Mg}-\text{S}$ 結合が直ちに形成し、 MgS 薄膜のような金属硫化物膜が始まる。いくつかの実施形態において、前処理は*ex-situ*又は*in-situ*で提供され、液浴として、又は前処理反応物質の気相への曝露によって、提供されてもよい。いく

40

50

つかの実施形態において、前処理プロセスは、硫黄不動態化プロセスを含む。

【0062】

いくつかの実施形態において、S - H終端以外の表面終端が望ましい場合がある。このような場合、非硫黄含有前処理反応物質の使用が望ましい場合がある。例えば、いくつかの実施形態において、前処理反応物質は、基板表面にN - H終端をもたらしてもよい。いくつかの実施形態において、このような前処理は、NH₃アニール、N₂プラズマ処理、又はN₂H₄への曝露を含む可能性があるが、他の方法及び他の窒素含有化合物も使用してよい。硫黄含有前処理反応物質を使用して達成される結果と同様に、窒素含有反応物質の使用は、基板表面のN - H終端を達成し得る。

【0063】

前処理プロセスは、前処理反応物質を蒸気形態及び/又は液体形態で使用してもよい。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、後続の堆積プロセスと同じ温度及び/又は圧力で実施されてもよい。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、前処理プロセスの方が後続の堆積プロセスで使用されるよりも長いパルス時間又は曝露時間を伴うことを除いて、後続の堆積プロセスと類似していてもよい。

【0064】

いくつかの特定の実施形態において、HClは、前処理化学物質として使用してもよく、液体形態で使用されてもよく、HClは希釈されてもよく（例えば、1（37%）：10）、1分間のエッチングで使用されてもよい。いくつかの特定の実施形態において、濃度が22%の液体（NH₄）₂Sを5分間の浸漬プロセスに使用して、基板表面を前処理してもよい。いくつかの実施形態において、前処理プロセスの持続時間は、後で堆積されるフィルムのフィルム特性に影響することなく、広く変動し得る。

【0065】

前処理プロセスは、後続のALDプロセスと同じ温度及び/又は圧力で実施されてもよいが、異なる温度及び/又は圧力で実施されてもよい。前処理がex situで実施される実施形態において、前処理を後続のALDプロセスと同じ温度及び/又は圧力で実施することは不可能又は望ましくない場合がある。例えば、前処理が水溶液への基板の浸漬を伴う場合、前処理をALDプロセス（これは、望ましくない前処理反応物質の蒸発を起こし得る比較的低压で実施される場合がある）よりも高い圧力で進むようにすることが望ましい場合がある。

【0066】

再度図2を参照すると、第1の金属反応物質又は前駆体は、工程220において、気相パルスの形態でチャンバに導入され、基板の表面と接触される。条件は、好ましくは、約1つ以下の前駆体の単層が、自己限定的に基板表面に吸着されるように選択される。

【0067】

工程230において、過剰な第1の反応物質及び反応副生成物は、存在する場合、たいていは窒素又はアルゴンのような不活性ガスのパルスでパージすることによって、反応チャンバから除去される。反応チャンバのパージは、例えば、真空ポンプでチャンバを排気することによって、及び/又は反応器内のガスをアルゴン又は窒素のような不活性ガスで置換することによって、気相前駆体及び/又は気相副生成物が反応チャンバから除去されることを意味する。典型的なパージ時間は、約0.05～20秒、より好ましくは約1～10秒であり、更により好ましくは約1～2秒である。しかし、非常に高いアスペクト比の構造又は複雑な表面モルホロジーを有する他の構造の上に層を堆積することが必要な場合等、必要な場合には、他のパージ時間を用いることができる。適切なパルス時間は、具体的な状況に基づいて、当業者によって容易に決定され得る。

【0068】

工程240において、硫黄を含む第2のガス状反応物質（硫黄反応物質又は硫黄前駆体とも呼ばれる）がチャンバ内にパルスされ、そこで表面と結合した第1の反応物質と反応する。この反応は、基板表面に金属硫化物の単層を最大で1つ形成する。

【0069】

10

20

30

40

50

工程 250 において、過剰な第 2 の反応物質及び表面反応のガス状副生成物は、存在する場合には、工程 230 に関する上記記載の通り、反応チャンバから除去される。いくつかの実施形態において、過剰な反応物質及び反応副生成物は、好ましくは、不活性ガスの助けを借りて除去される。

【0070】

パルス及びパージの工程は、工程 260 において、所望の厚さの薄膜が基板上に形成されるまで繰り返され、各サイクルは 1 つ以下の分子単層を残す。場合によっては、少なくとも 1 つの種々の前駆体の少なくとも部分的な分解を達成することが好ましい。

【0071】

いくつかの実施形態において、成長中のフィルムの元素に寄与しない追加の反応物質も供給されてよい。かかる反応物質は、それ自体のパルスで、又は金属及び/若しくは硫黄前駆体パルスと共に、供給することができる。追加の反応物質は、例えば、所望の表面終端をもたらすため、又は反応物質及び/又は遊離副生成物の 1 つ以上から配位子をストリッピング又は除去するために使用できる。

【0072】

いくつかの実施形態において、酸素又は窒素のような追加の種を、成長中の薄膜に関連させるために、追加の反応物質が使用される。いくつかの実施形態において、追加の反応物質は、金属相又は硫黄相の間等、同じ相で別の前駆体として提供されてもよい。いくつかの実施形態において、追加の 1 つ又は複数の反応物質は、それ自体の 1 つ又は複数の相を構成し、金属及び硫黄相のいずれとも別で提供される。別の相と共に提供されるか別々に提供されるかにかかわらず、追加の反応物質 (1 つ又は複数) は、堆積プロセスの各サイクル、いくつかのサイクル、又は 1 つだけのサイクルで提供されてもよい。

【0073】

いくつかの実施形態において、窒素又は酸素のような、1 つ以上の追加非金属元素が、金属硫化物膜で望ましい場合がある。追加相は、1 つ以上の堆積サイクルに組み込まれてもよく、又は金属硫化物膜の堆積後に、かかる物質を組み込むために提供されてもよい。例えば、いくつかの実施形態において、1 つ以上のサイクルが、基板を窒素反応物質に曝露する窒素相を含んでもよい。いくつかの実施形態において、窒素相は、少なくともいくつかの窒素を金属硫化物薄膜に組み込む。いくつかの実施形態において、窒素相は、基板表面又は成長中のフィルムを N_2 プラズマに曝露する工程を含む。いくつかの実施形態において、窒素相は、基板表面又は成長中のフィルムを、 NH_3 を使用するアニールプロセスに供する工程を含む。いくつかの実施形態において、窒素相は、基板表面又は成長中のフィルムを N_2H_4 に供する工程を含む。いくつかの実施形態において、窒素相は、基板を窒素前駆体、窒素ラジカル、原子窒素、窒素プラズマ、又はこれらの組み合わせに曝露する工程を含む。窒素相は、窒素反応物質のパルスを提供しパージすることによって、又は完全なフィルムの一部又は全てを堆積した後で、1 つ以上の堆積サイクルに含めることができる。いくつかの実施形態において、窒素相は、1 つ以上の堆積サイクルにおいて金属相又は硫黄相の後に続いてよい。

【0074】

いくつかの実施形態において、1 つ以上のサイクルが、基板を酸素反応物質に曝露する酸素相を含んでもよい。いくつかの実施形態において、酸素相は、少なくともいくつかの酸素を金属硫化物薄膜に組み込む。いくつかの実施形態において、酸素相は、基板表面又は成長中のフィルムを酸素プラズマに曝露する工程を含む。いくつかの実施形態において、酸素相は、基板表面又は成長中のフィルムを酸素雰囲気中でのアニールプロセスに供する工程を含む。いくつかの実施形態において、窒素相は、基板を窒素前駆体、窒素ラジカル、原子酸素、酸素プラズマ、又はこれらの組み合わせに曝露する工程を含む。酸素相は、酸素反応物質のパルスを提供しパージすることによって、又は完全なフィルムの一部又は全てを堆積した後で、1 つ以上の堆積サイクルに含めることができる。いくつかの実施形態において、酸素相は、1 つ以上の堆積サイクルにおいて金属相又は硫黄相の後に続いてよい。

10

20

30

40

50

【0075】

本開示の金属硫化物薄膜は、任意の数の金属を含むことができる。したがって、金属硫化物の所望される金属を含む好適な金属前駆体を選択できる。いくつかの実施形態において、Mg、Ca、La、Sc、Yを含む金属硫化物が形成される。他の実施形態においては、Al、Si、Zn、Cd、Pb、In、Ga、Ge、Gd、Ta、Mo、又はWを含む金属硫化物が形成される。適切な金属硫化物としては、安定性（例えば、基板、キャップ層、又は空気と反応しない）、高融点（例えば、約1000 超）、電荷トラップ部位が少ない（例えば、 $D_{it} < 5 \times 10^{11} \text{ 1/cm}^2$ ）、及び広いバンドギャップ（例えば、 $> 3 \text{ eV}$ ）等の所望の特性を示すものが挙げられる。

【0076】

10

いくつかの実施形態によると、金属硫化物薄膜は2種以上の金属を含む。いくつかの実施形態において、追加の1つ又は複数の金属を組み込むために、追加の堆積相を1つ以上の堆積サイクルに追加する。追加の金属相（1つ又は複数）は、第1の金属相の後又は硫黄相の後に続く。いくつかの実施形態において、堆積サイクルの同じ金属相において、2種以上の異なる金属前駆体が同時に提供されてもよい。いくつかの実施形態において、異なる金属を含む金属前駆体を異なる堆積サイクルに使用してもよい。例えば、第1の金属前駆体は、1つ以上の堆積サイクルに使用される唯一の金属前駆体であってもよく、第2の異なる金属を含む第2の金属前駆体は1つ以上の他の堆積サイクルに使用されてもよい。

【0077】

20

2種以上の金属を有するいくつかのフィルムにおいては、硫黄以外の追加の非金属、例えば、酸素又は窒素も含まれてもよい。この場合も、追加の材料を組み込むために、追加の堆積相を1つ以上の堆積サイクルに追加してもよい。したがって、2種以上の金属、硫黄、及び窒素を有する金属硫化物薄膜、又は2種以上の金属、硫黄、及び酸素を有する金属硫化物薄膜を得ることが可能である。例としては、限定するものではないが、 $MgHfOS$ 、 $MgHfS$ 、 $MgSiS$ 、 $AlMgS$ 、 $MgSO$ 、及び $MgSN$ が挙げられる。

【0078】

いくつかの実施形態において、追加元素は、金属前駆体又は硫黄前駆体のいずれかの部分を既に構成してもよい。例えば、金属又は硫黄前駆体のいずれかが酸素又は窒素を含んでもよく、これは得られる金属硫化物膜において、追加の望ましい構成成分として機能し得る。金属及び硫黄前駆体の1つ又は両方が追加元素も含む場合、堆積サイクルの全部又は一部のみにその特定の前駆体を使用することが望ましい場合がある。例えば、硫黄前駆体が追加の所望の元素（例えば、酸素）を含む場合、その前駆体を堆積サイクルの1つのみ又はいくつかに使用し、異なる非酸素含有硫黄前駆体を残りのサイクルに使用することができる。

30

【0079】

いくつかの実施形態において、堆積は、金属酸硫化物薄膜を形成するとき等、2工程プロセスとして実施してもよい。したがって、第1の工程は金属硫化物膜の形成を伴ってもよく、第2の工程は金属硫化物膜から金属酸硫化物膜への形成又は改質を伴ってもよい。

【0080】

40

同様に、2工程プロセスを使用して、窒素等の他の物質を金属硫化物膜に組み込んでもよい。例えば、第1の工程は金属硫化物膜の形成を伴ってもよく、第2の工程は、少なくともいくつかの窒素をフィルムに組み込むための、金属硫化物膜の窒素前駆体又は窒素リッチ雰囲気への曝露を伴ってもよい。

【0081】

MgS は、本開示の目的で、代表的な金属硫化物として選択されている。いくつかの実施形態において、 MgS を形成するためのALDサイクルで、マグネシウム前駆体が最初に提供される。初期表面終端の形成後、必要である又は望ましい場合には、第1のマグネシウム前駆体パルスが加工物に供給される。いくつかの実施形態によると、第1の前駆体パルスは、キャリアガスフロー及び対象となる加工物表面との反応性がある揮発性マグネ

50

シウム種を含む。代表的なマグネシウム前駆体としては、マグネシウム ジケトナート及びシクロペンタジエニル系（「Cp」）前駆体、例えば、 $MgCp_2$ が挙げられ、これはその高い揮発性及び反応性から望ましい。したがって、マグネシウム前駆体は、加工物表面に吸着する。いくつかの実施形態において、反応は自己限定的であり、第1の前駆体パルスは加工物表面を自己飽和し、その結果、第1の前駆体パルスの過剰な成分は、このプロセスによって形成された分子層とそれ以上反応しない。

【0082】

第1の金属前駆体パルスは、好ましくはガス状形態で供給される。金属前駆体ガスは、その種を曝露表面を飽和するのに十分な濃度で加工物に送るためのプロセス条件下で、その種が十分な蒸気圧を示す場合に、本記載の目的で「揮発性」とみなされる。

10

【0083】

いくつかの実施形態において、金属前駆体パルスは、約0.01秒～約60秒、約0.02秒～約30秒、約0.025秒～約20秒、約0.05秒～約5.0秒、約0.05秒～約2.0秒又は約0.1秒～約1.0秒である。

【0084】

分子層が基板表面に吸着するための十分な時間の後、過剰な第1の前駆体が反応空間から除去される。いくつかの実施形態において、キャリアガス又はパージガスを、過剰な反応物質及び反応物質副生成物（存在する場合）を反応空間から拡散又はパージするのに十分な時間流し続けながら、第1の化学物質の流れを停止することによって、過剰な第1の前駆体がパージされる。いくつかの実施形態において、過剰な第1の前駆体は、酸素ガス、又はALDサイクル全体を通して流れる別のパージガスの助けを借りて、パージされる。

20

【0085】

いくつかの実施形態において、第1の前駆体は反応空間から除去され、これは約0.05～20秒、より好ましくは約1～10秒、更により好ましくは約1～2秒の間流れるパージガスを必要とする場合がある。

【0086】

第2の相において、硫黄前駆体が反応空間に提供される。吸着された第1の反応物質は、次に硫黄前駆体と反応して硫化マグネシウムを形成し得る。いくつかの実施形態において、硫黄前駆体パルスは、約0.01秒～約60秒、約0.02秒～約30秒、約0.025秒～約20秒、約0.05秒～約5.0秒、約0.05秒～約2.0秒又は約0.1秒～約1.0秒である。ただし、反応器の種類、基板の種類及びその表面積に応じて、硫黄前駆体パルス時間は10秒を超えることさえある。いくつかの実施形態において、パルス時間は、数分のオーダーとなり得る。最適なパルス時間は、具体的な状況に基づいて、当業者によって容易に決定され得る。

30

【0087】

反応チャンバ内の硫黄前駆体の濃度は、約0.01体積%～約99.0体積%であってもよい。更に、硫黄前駆体は、約1標準 cm^3 /分～約4000標準 cm^3 /分の速度で反応チャンバから流れてもよい。

【0088】

いくつかの実施形態において、金属硫化物物質の成長速度は、約0.01/サイクル～約2.0/サイクルである。いくつかの実施形態において、成長速度は約0.1/サイクル～約1.0/サイクルである。いくつかの実施形態において、成長速度は約0.2/サイクルである。

40

【0089】

本開示の金属硫化物ALDプロセスは1つ以上のサイクルを含む。いくつかの実施形態は、少なくとも約5サイクル、少なくとも約10サイクル、又は少なくとも約50サイクルの繰返しを伴う。いくつかの実施形態において、所望の厚さの薄膜を形成するために100サイクル以下が実施される。

【0090】

50

以前に吸着された分子層が硫黄前駆体、例えば硫黄前駆体パルスと完全に反応するのに十分な時間の後、過剰な反応物質及び反応副生成物が反応空間から除去される。第1の反応物質の除去と同様に、この工程は、硫黄前駆体の流れを停止し、過剰な反応種及び揮発性反応副生成物が反応空間から拡散又はパージされるのに十分な時間、キャリアガスを流し続ける工程を含む。いくつかの実施形態において、別のパージガスが使用されてもよい。パージは、いくつかの実施形態において、約0.1～約10秒、約0.1～約4秒又は約0.1～約0.5秒である。硫黄前駆体提供及び除去は、合わせて、金属硫化物ALDサイクルにおける第2の相を表し、硫黄又は硫化物相とみなすこともできる。

【0091】

上記の2つの相は合わせて1つのALDサイクルを表し、これが繰り返されて、硫化マグネシウム層のような、金属硫化物層を形成する。本明細書においてALDサイクルは一般的に金属相で始まるものとして言及されるが、他の実施形態では、サイクルが硫黄相で始まってよいことが想到される。上記のように、硫黄前駆体を最初に提供することは、基板表面を前処理する役割も果たし得る。したがって、いくつかの実施形態において、前処理反応物質が硫黄前駆体と同じである場合、基板は前処理に供される。

【0092】

ALD型プロセスに使用される金属前駆体は、その金属前駆体が反応チャンバに導入されて基板表面と接触する前に気相であるという条件で、標準条件（室温及び大気圧）下で固体、液体、又はガス状材料であってもよい。

【0093】

いくつかの実施形態において、硫黄前駆体は、硫黄プラズマ又は硫黄ラジカルを含む。かかる実施形態において、硫黄は、反応チャンバ内又は反応チャンバの上流でエネルギー付与されてもよい。プラズマが望ましい場合、エネルギー付与されていない硫黄前駆体の流れは、パージガスの1種を備えてもよく、その結果基板が所望の時間硫黄プラズマに曝露した後、プラズマ発生器を停止し、硫黄前駆体自体の流れを使用して反応チャンバから過剰な硫黄プラズマ及び未反応副生成物を除去してもよい。

【0094】

当業者は、任意の数の好適な硫黄前駆体を使用してもよいことを理解すると思われるが、適切な硫黄前駆体としては、配位子又は予め若しくは後で堆積される金属前駆体と好都合に反応する硫黄含有化合物が挙げられる。したがって、適切な硫黄前駆体の選択は、使用される具体的な金属前駆体及びその金属前駆体の配位子の性質に依存してもよい。いくつかの実施形態において、金属前駆体は $MgCp_2$ であり、硫黄前駆体は H_2S 又は $(NH_4)_2S$ のいずれかである。

【0095】

フィルムの堆積を開始する前に、基板は典型的には、上記のように、好適な成長温度まで加熱される。好ましい堆積温度は多数の要因によって変動する場合があります、その例としては、限定するものではないが、反応物質前駆体、圧力、流速、反応器の構成、その上に堆積される材料の性質を含めた基板の組成等が挙げられる。

【0096】

図3は、本開示のいくつかの実施形態による、硫化マグネシウム薄膜を形成するためのALDプロセスの例を示す。硫化マグネシウムALDプロセスは、表示の順序で起こってもよく、又は以下に更に詳述するように構成し直されてもよい、複数の工程を含む。いくつかの実施形態によると、硫化マグネシウム薄膜が、複数のパルスサイクルを含むALD型プロセス300によって形成され、各サイクルは、

工程320において、気化した第1のMg前駆体を反応チャンバにパルスして、多くとも1つのMg前駆体の分子単層を基板上に形成する工程、

工程330において、反応チャンバをパージして、過剰なMg前駆体及び反応副生成物（存在する場合）を除去する工程、

工程340において、第2の硫黄前駆体のパルスを基板上に提供する工程、

工程350において、反応チャンバをパージして、過剰な第2の反応物質及び基板の第

10

20

30

40

50

1の表面上のMG前駆体層と第2の反応物質との間の反応で生成したガス状副生成物を除去する工程、並びに

工程360において、パルス及びパージ工程を、所望の厚さの硫化マグネシウム薄膜が形成されるまで繰り返す工程、を含む。

【0097】

いくつかの実施形態によると、ALDプロセス300の前に、工程310において基板の前処理が行われてもよい。いくつかの実施形態において、前処理反応物質は硫黄を含んでもよく、いくつかの実施形態において、硫黄含有前処理反応物質は、工程340で使用する硫黄前駆体と同じであってもよい。

10

【0098】

いくつかの実施形態によると、金属硫化物膜は、少なくともいくつかの酸素を含む。かかる酸素は、前駆体の少なくとも1つが酸素を含有していることから、又は前駆体に使用される化合物が酸素を含有する（例えば、硫化アンモニウム水溶液の H_2O ）ことから、存在し得る。ただし、いくつかの実施形態において、酸素の存在は望ましくない。したがって、薄膜中の酸素の量は、最小限に維持されるか、又はいかなる感知される量でも存在しないであろう。更に、いくつかの実施形態において、酸素をまったく又は本質的に有さない前駆体が使用される。

【0099】

金属硫化物薄膜には吸湿性のものがある等の理由から、キャップ層は、いくつかの実施形態において望ましい場合がある。したがって、いくつかの実施形態によると、キャップ層は、金属硫化物薄膜の最上部に堆積又は形成される。いくつかの実施形態において、後で堆積又は形成された誘電体層がキャップ層として作用する。いくつかの実施形態において、キャップ層は、基板の輸送中に薄膜を保護し得る。

20

【0100】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は堆積後処理プロセスに供される。いくつかの実施形態において、後処理プロセスは、界面層の上に誘電体層を形成した後で使用される。ただし、いくつかの実施形態において、前処理は、キャップ層の堆積のような、任意の後続の堆積の前に実施される。いくつかの実施形態において、堆積後処理プロセスとしては、例えば、アニールプロセス、生成ガスアニールプロセス、及び硫黄不動態化プロセスの少なくとも1つが挙げられる。硫黄不動態化プロセスは、金属硫化物薄膜又は金属硫化物薄膜の上のキャップ層（例えば、誘電体層）中に存在し得る結合していない又は望ましくない炭素の少なくとも一部を除去し得る。 H_2S は、以下に更に詳述するように、好適な硫黄不動態化プロセスに使用されてもよい。

30

【0101】

金属前駆体

本開示の金属硫化物薄膜の金属は、任意の数の選択枝から選択されてもよいことは、当業者に理解されるであろう。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、Be、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Sc、La及びその他のランタニド（すなわち、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLu）を含有する化合物から選択される。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、Al、Si、Zn、Cd、Pb、In、Ga、Ge、Gd、Ta、Mo、又はWを含有する化合物から選択される。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、1つ以上の配位子、例えば、シクロペンタジエニル（「Cp」）配位子を含む。 $MgCp_2$ は、好適な金属前駆体の一例である。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、金属-ジケトナートである。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、Ba又はSrのシクロペンタジエニル化合物ではない。いくつかの実施形態において、金属前駆体は、Ce又はMnのシクロペンタジエニル化合物ではない。

40

【0102】

いくつかの実施形態において、金属前駆体は次式を有し：

50

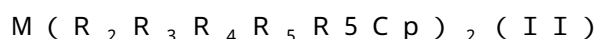
$ML_2A_x(I)$

式中、各Lは、炭化水素基であるように独立に選択でき、Mは、Be、Mg、Ca、Ba又はSrであってもよく、Aは中性の配位子又は付加物、例えば、エチレンジアミン又はEtOHであってもよく、xは0～2であってもよい。好ましくは、Lは、線状、分枝状、環状アルキル又は不飽和炭化水素基、例えば、アルケニル、アルキニル、芳香族、シクロペンタジエニル、フェニル、シクロオクタジエニル、又はシクロヘプタトリエニル基であってもよい。好ましくは、MはMg又はCaである。好ましくはxは0である。より好ましくは、Lはシクロペンタジエニル基である。より好ましくは、MはMgである。いくつかの実施形態において、Lは、 η^5 -ジケトナート、グアニジナート又はアミジナートのような、二座配位子であることができる。いくつかの実施形態において、 η^5 -ジケトナート配位子は、アセチルアセトナート又は2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート(thd)であることができる。

10

【0103】

いくつかの実施形態において、金属前駆体は、シクロペンタジエニル化合物又はその誘導体、例えば、アルキル置換シクロペンタジエニル化合物であり、次式を有する：



式中、 $R_1 \sim R_5$ のそれぞれは、水素又は置換若しくは非置換アルキル基から独立に選択でき、MはBe、Mg、Ca、Ba又はSrであることができる。好ましい実施形態において、MはMgであり、 $R_1 \sim R_5$ のそれぞれは、 $R_1 \sim R_5$ が水素又は線状若しくは分枝状 $C_1 \sim C_5$ アルキル基となるように独立して選択できる。より好ましい実施形態において、MはMgであり、 $R_1 \sim R_5$ のそれぞれは、水素又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル若しくはi-プロピルであるように独立に選択できる。最も好ましい実施形態において、前駆体は $Mg(Cp)_2$ である。

20

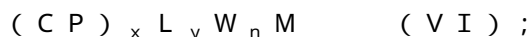
【0104】

好ましい実施形態において、配合物中の金属Mは、Mg、Ca、Sc、Y又はLaである。より好ましい実施形態において、配合物中の金属はMgである。

【0105】

いくつかの実施形態において、金属前駆体は、1つ以上の配位子、例えば、シクロペンタジエニル(Cp)配位子を含む。ソース化合物は、次の化合物からなる群から選択でき：

30



式中、MはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuであり；

Cp は、シクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニル基であり、その結果化学式I～IVの Cp 基は、互いに同じでも異なってもよく、xは Cp 配位子の数を表し、それは1から酸化状態のMまでの整数である。

L_y は、その原子の1つ以上から希土類金属へと結合する中性付加物配位子であり、式中yは結合配位子の数であり、

40

Wは、 $Cp-1$ の価数の他の配位子であり、式中nは配位子の数を表す。Wは、好ましくは η^5 -ジケトナート又はその対応する硫黄若しくは窒素化合物、ハロゲン化物、アミド、アルコキシド、カルボキシラート又はシッフ塩基である。シクロオクタジエンは通常 Cod と短縮されるが、本明細書では、シクロペンタジエニルとシクロオクタジエニルの両方に1つの共通の略称 Cp を使用することによって、表記を単純化する。

【0106】

化学式I～IVにおいて、シクロペンタジエニル及び/又はシクロオクタジエニル基は、同じ分子内であってもよく、その結果、Si、N、P、Se、S又はBから選択されるヘテロ原子を含有してもよい置換又は非置換 $C_1 \sim C_6$ 鎖からなる2個の Cp 基の間に架

50

橋が存在する。

【0107】

Lは、好ましくは、

- (i) 炭化水素、
- (ii) 酸素を含有する炭化水素、
- (iii) 窒素を含有する炭化水素、
- (iv) 硫黄を含有する炭化水素、
- (v) リンを含有する炭化水素、
- (vi) ヒ素を含有する炭化水素、
- (vii) セレンを含有する炭化水素、及び/又は
- (viii) テルルを含有する炭化水素である。

10

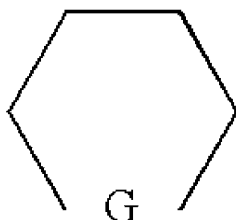
【0108】

Lは、より好ましくは、

- (a) アミン又はポリアミン、
- (b) ピピリジン、
- (c) 下記の化学式による配位子

【0109】

【化1】



20

【0110】

(式中、Gは - O - 、 - S - 、又は - NR¹ であり、R¹ は、水素又は置換若しくは非置換の、環状、線状若しくは分枝状アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、シアノ又はシリル基である。R¹ の環状又は芳香環は、ヘテロ原子を含有してもよい。水素又はR¹ 型置換基はまた、化学式Vの炭素原子に結合してもよい)、又は

30

- (d) エーテル又はチオエーテルである。

【0111】

化学式I ~ IVのシクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニル基C_pは、

C_{p'}R_mH_{a-m} (VII)

の形態を有し、式中、aが8のときにmは0 ~ 8の整数であり、aが5のときにmは0 ~ 5の整数であり、C_{p'}は縮合又は単離したシクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニルであり、Rは、1 ~ 20個の炭素原子を含有する炭化水素フラグメント、好ましくはC₁ ~ C₆炭化水素である。

【0112】

40

R配位子は、互いに同じであることも互いに異なることもできる。Rは、置換若しくは非置換の、環状、線状若しくは分枝状アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、アミノ、シアノ又はシリル基であることができる。置換基の環状又は芳香環は、ヘテロ原子を含有してもよい。置換基の例は、メチル、エチル、プロピル及びイソプロピル基である。

【0113】

化学式I及びIVに示す中性の付加物配位子Lは、エーテル、アミン、又はテトラヒドロフランのような1個の原子で金属との結合を形成する溶媒分子であることができる。数個の原子で金属との結合を形成する好適な中性付加物配位子の例としては、ポリエーテル及びポリアミンが挙げられる。

50

【0114】

いくつかの実施形態において、金属硫化物層の上に堆積しようとする誘電体層中の金属と同じ金属を金属硫化物薄膜中に有することが望ましい。したがって、いくつかの実施形態において、同じ金属を有する金属前駆体が選択される。いくつかの実施形態において、前駆体は、後のプロセスで誘電体層を堆積するために使用される前駆体と同じ、例えば、金属酸化物であってもよい。このように、いくつかの実施形態において、金属は、所望の誘電性又は $high-k$ 材料である金属酸化物、例えば、 MgO 、 $SrTiO_x$ 、及び $BaTiO_x$ から選択される。

【0115】

特定の金属酸化物が好適又は良好な誘電体材料として知られている場合、金属酸化物を形成するために使用される金属前駆体を、本開示における所望の金属硫化物界面層を形成するための方法に使用してもよい。

10

【0116】

いくつかの実施形態において、金属前駆体はセシウムを含まない。ただし、セシウムは、他の実施形態において、金属前駆体の構成要素に含まれてもよい。いくつかの実施形態において、金属前駆体はストロンチウム及び/又はバリウムを含まない。ただし、ストロンチウム及び/又はバリウムは、他の実施形態において、金属前駆体の構成要素に含まれてもよい。いくつかの実施形態において、金属前駆体はカルシウムを含まない。

【0117】

いくつかの実施形態において、金属前駆体は、金属前駆体の金属が、下にある基板中に存在し得るいかなる金属とも異なるように選択される。例えば、金属前駆体は、下にある高移動度チャネル内の金属とは異なる金属を提供するように選択されてもよい。したがって、いくつかの実施形態において、金属前駆体は、高移動度チャネルの種類又は下にある使用される基板によっては、 Ga 、 As 、 In 、 Sb 等を明確に含まない。同様に、いくつかの実施形態において、金属前駆体は、金属前駆体の金属が、界面層の上に形成される $high-k$ 材料又は誘電体層中に存在し得るいかなる金属とも異なるように選択される。ただし、いくつかの実施形態において、金属前駆体の金属はまた、下にある高移動度チャネル及び上にある $high-k$ 材料又は誘電体層の1つ又は両方に存在してもよい。

20

【0118】

いくつかの実施形態によると、金属酸硫化物又は金属酸硫化物薄膜の形成が望ましい場合、好適な金属前駆体としては、例えば、 Mg 、 Al 、 In 、 Ga 、 Ge 、及び Gd を含む化合物が挙げられる。

30

【0119】

硫黄前駆体

任意の数の硫黄前駆体を使用してもよいことは、当業者に理解されるであろう。いくつかの実施形態において、硫黄前駆体は、以下のリストから選択される： H_2S 、 $(NH_4)_2S$ 、ジメチルスルホキシド($(CH_3)_2SO$)、 S 元素又は原子、 $S-H$ 結合を含むその他の前駆体、例えば、 H_2S_2 又はチオール $R-S-H$ (式中、 R は置換又は非置換炭化水素、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基、更に好ましくは線状若しくは分枝状 $C_1 \sim C_5$ アルキル基であることができる)。好適な硫黄前駆体は、少なくとも1個の $S-H$ 結合を含む限り、任意の数の硫黄含有化合物を含んでもよい。いくつかの実施形態において、硫黄前駆体は、硫黄プラズマ又は硫黄ラジカルを含んでもよい。いくつかの実施形態において、エネルギー付与された硫黄が望ましい場合、反応チャンバ内又は反応チャンバの上流でプラズマが発生されてもよい。

40

【0120】

いくつかの実施形態において、 $(NH_4)_2S$ が使用される場合、 $(NH_4)_2S$ は水溶液で提供されてもよい。このような実施形態において、溶液からの H_2O 蒸気が基板又はフィルム成長に及ぼし得る影響を低減するため、より短いパルスで硫黄前駆体を提供することが望ましい場合がある。ただし、いくつかの実施形態において、硫黄前駆体自体は、酸素を含んでもよい。

50

【 0 1 2 1 】

いくつかの実施形態によると、酸硫化物（一般的に $O_x S_y$ と記載される）又はオキシ硫酸塩（一般的に $O_x (SO_4)_y$ と記載される）を使用することが望ましい。いくつかの実施形態において、 SO_x 、例えば、 SO_4 の水溶液を、硫黄前駆体として使用してもよい。

【 0 1 2 2 】

集積

本開示の金属硫化物薄膜は、種々の半導体用途に使用してもよい。例えば、金属硫化物膜は、高移動度チャネル用途で、例えば、 $III-V$ 材料又はゲルマニウム基板が使用される場合に、特に有用となり得る。高移動度チャネルは、一般的に、高速用途又は高スイッチング用途で望ましい。金属硫化物膜は、例えば、 $FinFET$ 、プレーナトランジスタ、 $MOSFET$ 、キャパシタ、垂直ナノワイヤ、及びパワートランジスタに使用してもよい。

10

【 0 1 2 3 】

図4は、ゲートスタック、キャパシタ等の3次元構造を形成するための代表的なプロセスフロー400を示す。いくつかの実施形態において、好適な半導体構造の形成は、次のように進行する：

工程410において、好適な基板、例えば、高移動度チャネル（例えば、 $InGaAs$ ）を有する基板が提供される；

工程420において、基板は、任意追加的に、 $ex situ$ 又は $in situ$ のいずれかで前処理プロセスに供される。；

20

工程430において、例えば ALD プロセスによって、好適な金属硫化物薄膜が基板表面に形成される；

工程450において、キャップ層（例えば、誘電体、例えば、 Al_2O_3 又は HfO_2 のような $high-K$ 誘電体）が金属硫化物薄膜上に形成される；

工程460において、基板は、キャップ層の形成の前又は後のいずれかに、任意追加的に堆積後処理プロセスに供される；

任意追加的に、工程470において、 TiN 等のバリア層が、 ALD プロセス等のプロセスによってキャップ層の上に形成される。

次いで、工程480において、前に形成された層の上に金属ゲートが形成される；

30

工程490において、後の加工工程で、任意の更なる層又は材料が必要に応じて金属ゲートの上に形成される。

【 0 1 2 4 】

いくつかの実施形態によると、工程410で提供される表面基板は、高移動度チャネルを含むであろう。代表的な高移動度チャネルとしては、 $InGaAs$ 及び類似の $III-V$ 材料の化合物を含むものが挙げられる。基板表面は、金属硫化物膜集積プロセス400に供される前に、事前加工を受けてもよい。例えば、基板は、ソース若しくはドレイン又はその両方を形成するドーピングプロセスに供されてもよい。

【 0 1 2 5 】

いくつかの実施形態によると、プロセス400は、トランジスタ、 $FinFET$ 、垂直ナノワイヤトランジスタ、プレーナトランジスタ、キャパシタ、パワートランジスタ等のような3次元構造の形成に使用されるであろう。基板は、工程400で提供される。いくつかの実施形態において、基板は、 ALD 反応器等の堆積反応器の一部である反応空間内に置かれ、そこで金属硫化物界面フィルムが堆積されるであろう。いくつかの実施形態において、基板は、前処理プロセス420のためのツールに供給され、その後堆積反応器に提供される。

40

【 0 1 2 6 】

図4は、工程420における任意選択の前処理を示す。前処理は、基板表面の清浄化、不純物の除去、自然酸化物の除去、及び/又は所望の表面終端の付与等の任意の数の理由で使用されてもよい。いくつかの実施形態において、前処理反応物質は任意の好適な還元

50

化学物質を含む。いくつかの実施形態において、前処理は、基板表面を前処理反応物質に曝露する工程を含み、前処理反応物質は、例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 H_2S 、 HCl 、又は HF を含んでもよい。適切な前処理反応物質は、具体的な状況及び所望の効果に基づいて、当業者によって選択されてもよい。

【0127】

いくつかの実施形態において、例えば、基板がIII-V材料を含む場合、 HCl を前処理反応物質として使用してもよい。 HCl 浸漬は、炭化水素、粒子及び金属等の表面汚染物質を除去するが、自然酸化物を完全に除去しない場合がある。 HCl 濃度は、限定するものではないが、濃溶液の約37重量%から希釈液の1重量%まで変動し得る。

【0128】

いくつかの実施形態、例えば、ゲルマニウム基板が使用される場合に、前処理反応物質として HF を使用してもよい。 HF 浸漬は、炭化水素、粒子及び金属等の表面汚染物質を除去するが、自然酸化物を完全に除去しない場合がある。 HCl 濃度は、限定するものではないが、濃溶液の約50重量%から希釈液の0.1重量%まで変動し得る。

【0129】

いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、 HCl 及び HF の両方を使用するであろう。例えば、基板表面を最初に HCl 溶液、次いで HF 溶液に曝露してもよく、その逆でもよい。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、硫黄不動態化プロセスを含む。いくつかの実施形態において、基板は、硫黄を含む前処理反応物質に曝露される。硫黄を含む前処理反応物質の使用は、基板表面に-SH終端をもたらし得る。このような状況において、工程430の開始時において金属前駆体（例えば、マグネシウム前駆体）に後で曝露することで、金属-硫黄結合が直ちに形成され、金属硫化物界面層が開始されると考えられる。いくつかの実施形態において、前処理プロセスは、 H_2S に曝露している基板表面を含んでもよい。

【0130】

いくつかの実施形態において、-SH終端以外の表面終端が望ましい場合がある。このような場合、上記の HF 又は HCl 曝露のような、非硫黄含有前処理反応物質の使用が望ましい場合がある。いくつかの実施形態によると、 HCl 及び/又は HF は、*in-situ*で又はクラスター化装置内で、適用されてもよい。

【0131】

前処理420は、例えば基板を液浴に浸漬することによる、又は基板を気相前処理反応物質に曝露することによる、液体反応物質への曝露を含んでもよい。場合によっては、ガス層からの*in-situ*の HCl 又は HF 前処理は、エアブレイク又は空気曝露なしで実施される。場合によっては、ガス層からの*in-situ*の H_2S 前処理は、エアブレイク又は空気曝露なしで実施される。

【0132】

いくつかの実施形態において、前処理は、水素プラズマ処理、 NF_3 プラズマ処理、又は熱的 H_2 ベークのような、温度及び雰囲気の変更を含んでもよい。

【0133】

実施される場合、前処理工程の後に、金属硫化物界面層が形成される430。いくつかの実施形態において、好適な界面層は、金属硫化物を含むものである。好適な金属硫化物としては、金属が以下から選択されるものが挙げられる： Be 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Y 、 Sc 、 La 、及びその他のランタニド（すなわち、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、及び Lu ）、 Al 、 Si 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、 In 、 Ga 、 Ge 、 Gd 、 Ta 、 Mo 、及び W 。いくつかの実施形態において、好適な金属硫化物としては、金属が以下から選択されていないものが挙げられる： Al 、 Ga 、又は In 。いくつかの実施形態において、金属硫化物膜の金属は、下にある基板表面及び上にある層、例えば、後で形成されるキャップ層若しくは誘電体層のいずれか又は両方と異なることが望ましい。いくつかの実施形態において、界面層は、基板とは異なる層に堆積され、これは、基板と界面層との間にいくつかの結合が形成し得ることを除

10

20

30

40

50

いて、界面層のために基板から消費される材料がないことを意味する。

【0134】

いくつかの実施形態において、金属硫化物薄膜は、特定の厚さを達成するように堆積される。好適な厚さは、約1以上かつ約50以下である。いくつかの実施形態において、厚さは約5～約30であろう。いくつかの実施形態において、厚さは約5～約15又は約10であろう。いくつかの実施形態において、厚さは約1～約5である。いくつかの実施形態において、好適な厚さは、基板表面上に完全な層を達成する厚さ（すなわち、間隙を残さない厚さ）であろう。したがって、完全な層を達成する実際の厚さは、形成される金属硫化物及びその金属硫化物の形成に使用される前駆体の種類によって変わり得る。

10

【0135】

いくつかの実施形態において、好適な金属硫化物は、以下のうち1つ以上を含む：硫化ベリリウム（ BeS ）、硫化マグネシウム（ MgS ）、硫化カルシウム（ CaS ）、硫化バリウム（ BaS ）、硫化ストロンチウム（ SrS ）、硫化イットリウム（ Y_2S_3 ）、硫化鉛（ PbS ）、硫化インジウム（ In_2S_3 ）、硫化ガリウム（ Ga_2S_3 ）、硫化アルミニウム（ Al_2S_3 ）、硫化ケイ素（ SiS_2 ）、硫化亜鉛（ ZnS ）、硫化カドミウム（ CdS ）、硫化ゲルマニウム（ GeS_2 ）、硫化タンタル（ TaS_2 ）、硫化モリブデン（ MoS_2 ）、硫化ランタン（ LaS ）及びその他のランタニドの硫化物（例えば、硫化ガドリニウム（ Gd_2S_3 ））、硫化タングステン（ WS_2 ）、硫化ハフニウム（ HfS_x ）、硫化ジルコニウム（ ZrS_x ）、硫化チタン（ TiS_x ）、並びにこれらの混合物。その他の金属硫化物も可能である。単純化のため、これらの金属硫化物は、上記の一般的化学量論を有するように表示されている。しかし、いずれの所与の金属硫化物も、正確な化学量論は、金属の酸化状態に基づいて変動することは理解されるであろう。したがって、他の化学量論は、明らかに想到される。

20

【0136】

いくつかの実施形態において、金属硫化物界面層は、 Al_2S 、 SiS_2 、 ZnS 、 CdS 、 SrS 、 CaS 、 BaS 、 PbS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS_2 、 Gd_2S_3 、 TaS_2 、 MoS_2 又は WS_2 を含む。いくつかの実施形態において、金属硫化物界面層は、 MgS_x 層である。いくつかの実施形態において、金属硫化物は更に、酸素及び窒素並びに任意選択的に追加の金属、例えば、 MgHfOS 、 MgHfS 、 MgSiS 、 AlMgS 、 MgSO 、及び MgSN 中の金属を含む。

30

【0137】

いくつかの実施形態において、堆積された金属硫化物界面は、少なくとも約5原子%の硫黄、好ましくは約15原子%を超える硫黄、より好ましくは約30原子%を超える硫黄、最も好ましくは約40原子%を超える硫黄を含む。金属酸化状態に応じて、金属硫化物界面は、約45原子%～約75原子%の硫黄を含んでもよい。

【0138】

いくつかの実施形態において、金属硫化物中間層は、上記のALDプロセスによって形成される。いくつかの実施形態において、金属硫化物は、CVDプロセスによって形成される。CVD様プロセス又はALDプロセスとCVDプロセスとの組み合わせも使用してもよい。いくつかの実施形態において、PVD、PEALD等のようなその他のプロセスが使用されてもよい。

40

【0139】

いくつかの実施形態において、金属硫化物界面層は、キャップ層の形成450の前に、堆積後処理440に供されてもよい。例えば、金属硫化物の所望の厚さ430が達成された後、硫黄不動態化プロセス（又はその他の好適な堆積後処理、例えば、アニールプロセス又は生成ガスアニールプロセス）が実施されてもよく、その後で、処理界面層の上にキャップ層が形成されてもよい。

【0140】

任意の堆積後処理プロセスの後に、金属硫化物界面層の上にキャップ層が形成されても

50

よい。金属硫化物薄膜には吸湿性のものがある等の理由から、キャップ層がいくつかの実施形態において望ましい場合がある。したがって、いくつかの実施形態によると、キャップ層は、金属硫化物薄膜の最上部に堆積又は形成される。いくつかの実施形態において、後で堆積又は形成された誘電体層がキャップ層として作用する。いくつかの実施形態において、キャップ層は、基板の輸送中に薄膜を保護する。

【0141】

いくつかの実施形態において、キャップ層450は誘電体層であってもよい。いくつかの実施形態において、キャップ層が堆積され、別の誘電体層がキャップ層の上に堆積され、この場合誘電体層はキャップ層とは異なる材料を含む。例えば、いくつかの実施形態において、界面層430に使用された金属とは異なる金属を有する金属硫化物又は金属酸硫化物を含むキャップ層が、誘電体又はhigh-k材料を堆積する前に、界面層430の上に堆積される。

10

【0142】

工程450で形成されるキャップ層は、誘電体層を含んでもよい。一般的に、誘電体層は、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化ハフニウム、又は酸化チタンのようなhigh-k材料を包含する。いくつかの実施形態において、キャップ層は、非high-k材料を含んでもよい。界面層と同様に、キャップ層は、ALDプロセス、CVDプロセス等によって形成されてもよい。キャップ層は、約5 ~ 約200、好ましくは約7 ~ 約100、より好ましくは約10 ~ 約80の厚さを有してもよい。具体的な材料及び厚さは、形成される構造の種類等の具体的な状況に基づいて、当業者が選択できる。いくつかの実施形態において、電源デバイスの場合のように、デバイスが高い破壊電圧を有する必要がある場合、誘電体キャップ層は、所望の特性を達成するために、最大で100nmの厚さを有してもよい。

20

【0143】

堆積後処理工程460は、工程450におけるキャップ層の形成後に実施されてもよい。いくつかの実施形態において、堆積後処理は、キャップ層の形成に先行してもよい。いくつかの実施形態において、キャップ層が誘電体層ではない場合、堆積後処理は、キャップ層の形成後であるが、誘電体層の形成の前に、適用されてもよい。他の実施形態において、堆積後処理工程は、誘電体層の形成後に実施されてもよい。

【0144】

30

工程420において任意選択的に適用される前処理と同様に、堆積後処理は、堆積フィルムの特性を改善するため、事前に形成された層を特定の条件及び/又は反応物質に曝露する工程を伴ってもよい。例えば、堆積後処理工程は、未反応の反応物質若しくは反応副生成物を除去する作用、及び/又は不要な不純物を1つ又は複数の堆積層から除去する作用があってもよい。堆積後処理工程はまた、堆積層の物理的特性を変更してもよい。いくつかの実施形態において、堆積後処理プロセスは、例えば、アニールプロセス（例えば、生成ガス雰囲気内でのアニール）、又は不動態化プロセスを含んでもよい。不動態化は、金属硫化物薄膜又は金属硫化物薄膜の上のキャップ層（例えば、誘電体層）中に存在し得る結合していない又は望ましくない炭素の少なくとも一部を除去し得る。

【0145】

40

好適な堆積後処理は、約300 ~ 約800の温度、約0.1 Torr ~ 約760 Torrの圧力、及び生成ガス N_2/H_2 又は N_2 雰囲気において実施される特定雰囲気でのアニールを伴ってもよい。いくつかの実施形態によると、堆積後プロセスは、堆積材料に追加の元素を組み込んでもよい。例えば、いくつかの実施形態において、窒素前駆体を伴う堆積後処理の使用により、窒素が金属硫化物薄膜及びキャップ層のいずれか又は両方に組み込まれてもよい。同様に、酸素を伴う堆積後プロセスの使用により、少なくともいくつかの酸素が金属硫化物薄膜に組み込まれてもよい。

【0146】

堆積後処理の後、追加のバリア層が形成されてもよい470。バリア層に好適な材料としては、金属元素、金属窒化物、ケイ素ドーパされた金属窒化物、金属ボロンカーバイド

50

、金属アルミニウムカーバイド、金属アルミニウムシリコンカーバイド、金属ボロンシリコンカーバイド、カーバイド、及びチタン、タンタル等の種々の金属の炭窒化物、並びにこれらの混合物が挙げられる。好適な例としては、 SiN 、 TaCN 、 TiSiN 、及び TaSiN が挙げられる。金属カーバイドの場合、好適な金属としては、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、及び W が挙げられ、 Ti 又は Ta はいくつかの実施形態において最も好ましい選択肢である。いくつかの実施形態において、バリア層はまた、 Al_2O_3 、 MgO 又は La_2O_3 のような酸化物であってもよく、これは、デバイス内の金属ゲートの有効な動作機能のような、デバイスの特性の調製に有用となり得る。前の層と同様に、バリア層は、ALDプロセス、CVDプロセス等によって形成されてもよい。

10

【0147】

工程480において、ゲートが形成される。いくつかの実施形態において、ゲートは金属ゲートである。ゲートは、ALDプロセス、CVDプロセス等の、当該技術分野において既知の任意のプロセスによって形成されてもよい。金属ゲートは、 TiN 、 TiC 、 TiAlC 、 TaC 、 TaAlC 、 NbAlC 、 TiAl 、 Al 、 TaAl 、 Ta 、 TaCN 、 W 、 WN 、 TiWN 、及び Co のような、任意の数の材料を含んでもよい。いくつかの実施形態において、金属ゲート材料への使用に好適な金属としては、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、及び W 並びに、窒化物、ケイ素ドーパされた窒化物、ボロンカーバイド、アルミニウムカーバイド、アルミニウムシリコンカーバイド、ボロンシリコンカーバイド、カーバイド、及びこれらの金属の炭窒化物が挙げられる。

20

【0148】

いくつかの実施形態において、上で概説したもののようなプロセスは、*in situ*で又はクラスターツール内で、実施されてもよい。いくつかの実施形態において、金属硫化物形成及びキャップ層形成のみが*in situ*で実施される。場合によっては、キャップ層の存在は、基板がツール間をより容易に移動できるようにする。

【0149】

いくつかの実施形態において、後続の加工は、金属ゲートの形成後に起こってもよい。例えば、追加層が形成されてもよく、又は堆積層のパターンニングが起きてもよい。いくつかの実施形態において、プロセスは、FinFETデバイスのfinのような3次元構造を形成するために使用される。

30

【0150】

実施例1

多数の金属硫化物膜を、プロセス条件を変えたALDプロセスを用いて形成した。金属硫化物に選択した金属はマグネシウムであり、前駆体は $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ であった。硫黄前駆体は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液を含有するバブラーから抽出した $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ であった。金属及び硫化物反応物質又は前駆体を、ALDプロセスの反応空間に、40ミリ秒~50ミリ秒の範囲のパルス時間でパルスした。約0.2 / サイクル~約0.5 / サイクルで変動する成長速度が観察され、その際、最初により速い成長速度が起こり、安定した0.2 / サイクルまで成長速度が低下した。反応温度は、約250 ~ 約300 で変動した。

40

【0151】

得られたフィルムをXRR分析を用いて分析し、 MgS 密度を約 2.6 g/cm^3 と判定した。これは、バルク MgS 密度($2.6 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$)の範囲内であった。XRD分析によって、約50ミリ秒の硫黄前駆体パルス時間で MgS が支配的なフィルムが得られること、及び約1000ミリ秒のパルス時間で、 MgO が支配的なフィルムが得られることも明らかとなった。ごく短い曝露(パルス)時間で、ほぼ純粋な MgS のフィルムが形成された。曝露(パルス)時間が増大すると、 $\text{MgS}_{1-x}\text{O}_x$ を形成するフィルムに、非常に長い曝露(パルス)時間で限界(フィルムがほぼ純粋な MgO である)まで酸素が組み込まれた。

【0152】

50

この実験の結果に基づき、好適な反応条件は以下を含むと判断した：約室温（例えば、 18°C ）～約 400°C 、より好ましくは約 50°C ～約 375°C 、最も好ましくは約 100°C ～約 350°C の反応温度；約 0.025 秒～約 60 秒のパルス時間；約 0.5 Torr～約大気圧（すなわち、 760 Torr）の圧力範囲；及び蒸気又は液体形態のいずれかで提供される硫黄前駆体。

【0153】

実施例 2

多数の金属硫化物膜を、プロセス条件を変えた ALD プロセスを用いて形成した。フィルム形成の前に、基板を、 HCl 及び H_2S への曝露を含む前処理プロセスに供した。金属硫化物に選択した金属はマグネシウムであり、前駆体は $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ であり、硫黄前駆体は H_2S であった。金属及び硫化物反応物質又は前駆体を、ALD プロセスの反応空間に、約 50 ミリ秒～約 3 秒の範囲のパルス時間でパルスした。成長速度は約 0.2 / サイクル～約 0.5 / サイクルで変動し、その際、最初により速い成長速度が起こり、安定な 0.2 / サイクルまで成長速度が低下した。反応温度は約 250°C であった。堆積が完了した後、フィルムを、 N_2 と H_2 のガス混合物に 400°C で曝露する工程を含む堆積後処理に供した。得られたフィルムを XRR 分析を用いて分析し、 MgS 密度を約 2.6 g/cm^3 と判定した。これは、バルク MgS 密度（ $2.6 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ ）の範囲内であった。XRD 分析によって、フィルムは MgS が支配的であることも明らかになった。RBS は、 $\text{Mg} : \text{S} = 1 : 1$ の化学量論を示した。

【0154】

この実験の結果に基づき、好適な反応条件は以下を含むと判断した：約室温（例えば、 18°C ）～約 400°C 、より好ましくは約 50°C ～約 375°C 、最も好ましくは約 100°C ～約 350°C の反応温度；約 0.025 秒～約 60 秒のパルス時間、約 0.5 Torr～約大気圧（すなわち、 760 Torr）の圧力範囲。

【0155】

実施例 3

この実施例では、個別の InGaAs 基板上に形成した 2 つの金属酸化物半導体キャパシタ（MOSCAP）を比較した。第 1 の MOSCAP は、 Al_2O_3 界面層を用いて形成し、第 2 の MOSCAP は、 $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ が金属前駆体として作用し、 H_2S が硫黄前駆体として作用する本開示に従って形成された MgS 界面層を用いて形成した。得られたそれぞれの特徴及び結果を表 1 に示す。

【0156】

【表 1】

表1 MgS及びAl₂O₃界面層使用時の物理的特性の比較

項目	基準層	MgS界面層
構造	In _{0.53} Ga _{0.47} As上の PtゲートMOSCAP	In _{0.53} Ga _{0.47} As上の PtゲートMOSCAP
<i>Ex-situ</i> 前処理	HCl湿式洗浄	HCl湿式洗浄
<i>In-situ</i> 前処理	H ₂ S	H ₂ S
界面層	—	MgSを11サイクルで堆積して 約10Å～15Åの厚さを達成
<i>High-k</i> 層	10Å Al ₂ O ₃ 及び 30Å のHfO ₂	10Å Al ₂ O ₃ 及び 30Å のHfO ₂
<i>high-k</i> 後処理	400℃でのH ₂ /N ₂ アニール	400℃でのH ₂ /N ₂ アニール
<i>CET</i>	1.6 nm	2.3 nm
ミッドギャップにおける <i>Dit</i> (eV-cm ⁻²)	～1.4E12	<4E11
1Vにおける分散 (%/dec)	4.5	0.8

【0157】

上の表1に示すように、MgS界面層は、特に分散（様々な周波数における静電容量の変動性）に関して、Al₂O₃界面層と比べて著しい改善を達成した。図5は、Al₂O₃界面層の使用の結果生じた望ましくない分散を示す。図6は、本開示に従って形成したMgS界面層を使用することによって得られた分散の劇的な低下を示す。分散が低いことは、その界面層に欠陥がより少ないことを示す。

【0158】

実施例4

実施例1～3と同様に、いくつかは様々な組成及び厚さの界面層を有し、いくつかは界面層なしで、多数のMOSCAP構造を形成し、それぞれの特性を測定した。サンプル構造のそれぞれを、InGaAsチャネル上に形成した。

【0159】

各サンプルにおいて、基板表面を、最初に37% HClに1分間曝露して前処理し、次いでD1 H₂Oを用いて1回15秒間で2回洗浄した後、250℃でH₂Sに曝露した。

【0160】

上記の様々なフィルムは、金属硫化物を含む界面層を含めることによって達成された。特に、高移動度チャネルと誘電体層との間の界面層として金属硫化物薄膜を使用することで、フィルムの静電容量-電圧曲線の周波数分散が有意に低減されることが明らかになった。形成した様々な構造に、Al₂O₃、AlSiO_x、HfO₂、HfSiO_x、及びTaSiO_xのような様々な誘電体材料を使用した。1組の制御構造に、酸化アルミニウムの薄膜を界面層として使用した。金属硫化物界面層を含まない構造は、一般的に、最低値が4、最高値が8.8、平均値が5.6、中央値が4.9の分散を示した。金属硫化物界面層を含む構造の場合、分散は、最低値が0.7、最高値が3.8、平均値が約1.74、中央値が1.2であった。

【0161】

この実施例に基づき、high-k誘電体をInGaAs高移動度(high-mobility)チャンネルに直接使用した場合、所望の結果が得られないと判断した。対照的に、MgS界面は所望の結果を達成した。TMAを使用した前処理は、限られた効果を与えるか又は効果がないことも明らかとなった。

【0162】

本発明の趣旨から逸脱することなく多数かつ様々な修正を実施できることは、当業者に理解されるであろう。記載の特徴、構造、特性及び前駆体は、任意の好適な方法で組み合わせることができる。したがって、本発明の形態は、例示的でしかなく、本発明の範囲を制限することを意図するものではないことをはっきりと理解されたい。添付の特許請求の範囲によって規定されている通り、全ての修正及び変更が、本発明の範囲内にあることを意図するものである。

10

【図1】

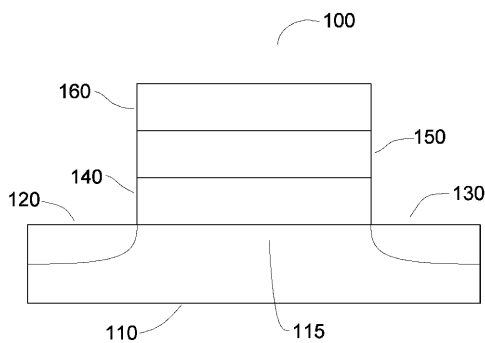
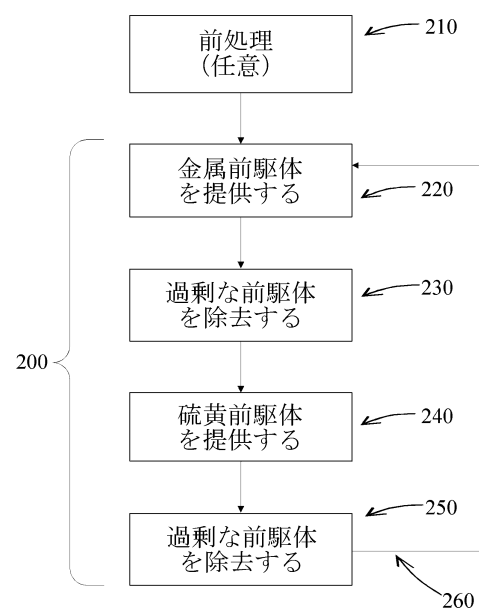
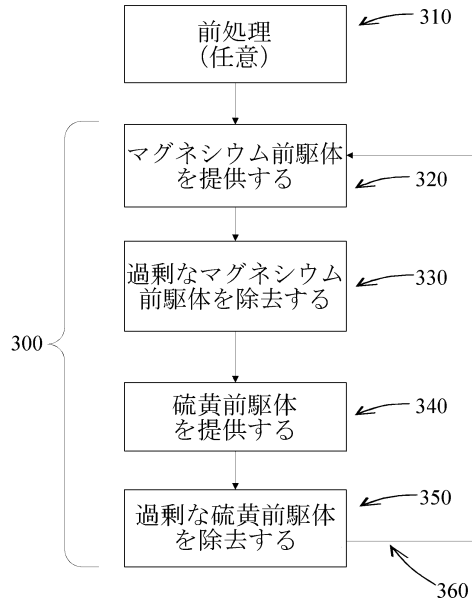


FIG. 1

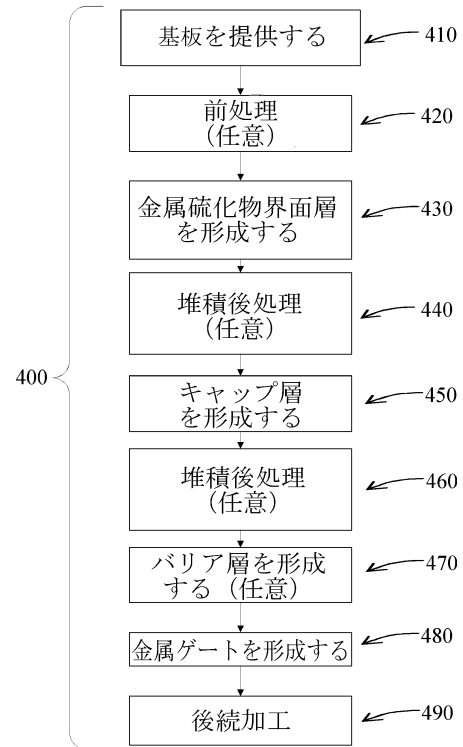
【図2】



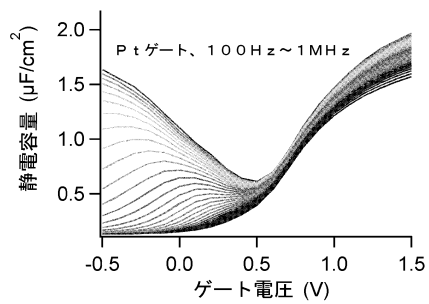
【図 3】



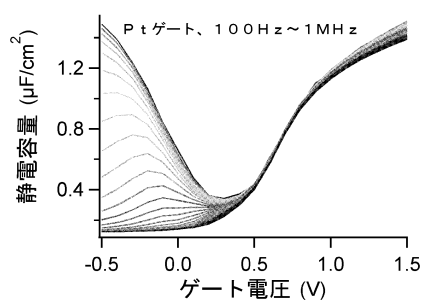
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ギブنز マイケル イー .
オランダ国 エヌエル - 1 3 2 2 エーピー アルメーレ フェルステルケルシュトラート 8
- (72)発明者 マエス ジャン ウィリアム
オランダ国 エヌエル - 1 3 2 2 エーピー アルメーレ フェルステルケルシュトラート 8
- (72)発明者 シエ チー
オランダ国 エヌエル - 1 3 2 2 エーピー アルメーレ フェルステルケルシュトラート 8

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 1 0 3 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 1 1 8 8 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 1 3 7 5 5 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 0 4 5 4 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 1 6 / 3 0
C 2 3 C 1 6 / 4 5 5