

明 細 書

発明の名称：パッシベーション膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はパッシベーション膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体分野において、シリコン（Si）以外の元素を含有する半導体材料が注目されている。シリコン以外の元素を含有する半導体材料としては、例えば、ゲルマニウム（Ge）、インジウムガリウム砒素（InGaAs）等のIII-V族元素を含有する半導体材料や、硫化モリブデン（MoS₂）等の金属カルコゲナイドを含有する半導体材料が挙げられる。

これらの半導体材料は、シリコン材料と比較してモビリティ（移動度）が高いというメリットを有しているものの、成膜が困難である場合や、材料間の界面の欠陥密度が高いことによりモビリティが低下する場合があった。

[0003] そこで、材料間の界面の欠陥密度を低くするために、ゲルマニウム、モリブデン等の基板の上に硫化水素（H₂S）ガスを用いてパッシベーション膜を形成する方法が提案されている（例えば特許文献1を参照）。また、金属カルコゲナイドの成膜方法として、モリブデン酸化物層、タングステン酸化物層を硫化水素ガスで処理して硫化モリブデン層、硫化タングステン層を形成する方法が提案されている（例えば特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公開公報 2016年第207789号

特許文献2：日本国特許公開公報 2017年第61743号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、硫化水素ガスの品質によって、パッシベーション膜が含有する酸素原子の濃度が高くなり、パッシベーション膜の性能が低下する場合

があった。

本発明は、酸素原子の濃度が低いパッシベーション膜を再現性良く製造することが可能なパッシベーション膜の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔５〕の通りである。

〔１〕 ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を表面に有する基板を、分子中に酸素原子を有する化合物である酸素含有化合物と硫化水素とを含有するパッシベーションガスで処理して、硫黄原子を含有するパッシベーション膜を前記基板の表面上に形成するパッシベーション工程を備え、

前記パッシベーションガス中の前記酸素含有化合物の濃度が０．００１モルｐｐｍ以上７５モルｐｐｍ未満であるパッシベーション膜の製造方法。

[0007] 〔２〕 前記パッシベーションガス中の前記酸素含有化合物の濃度が０．５モルｐｐｍ以上６５モルｐｐｍ以下である〔１〕に記載のパッシベーション膜の製造方法。

〔３〕 前記酸素含有化合物が酸素ガス及び水の少なくとも一方である〔１〕又は〔２〕に記載のパッシベーション膜の製造方法。

〔４〕 前記基板は、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有する膜を表面に有する〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のパッシベーション膜の製造方法。

〔５〕 温度２０℃以上１５００℃以下、圧力１Ｐａ以上１０１ｋＰａ以下の条件下で、前記基板を前記パッシベーションガスで処理する〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のパッシベーション膜の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、酸素原子の濃度が低いパッシベーション膜を再現性良く製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明に係るパッシベーション膜の製造方法の一実施形態を説明する成膜装置の概略図である。

[図2]パッシベーション膜が形成されたゲルマニウム膜の表面状態の分析結果を示すグラフである。

[図3]パッシベーション膜が形成されたモリブデン膜の表面状態の分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0011] 本実施形態に係るパッシベーション膜の製造方法は、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を表面に有する基板を、分子中に酸素原子を有する化合物である酸素含有化合物と硫化水素とを含有するパッシベーションガスで処理して、硫黄原子を含有するパッシベーション膜を基板の表面上に形成するパッシベーション工程を備える。そして、パッシベーションガス中の酸素含有化合物の濃度は、0.001モルppm以上75モルppm未満である。

[0012] 本実施形態に係るパッシベーション膜の製造方法によれば、意図しない酸化膜の生成を抑制しつつ安定な硫化膜を生成することができるので、酸素原子の濃度が低いパッシベーション膜を再現性良く製造することが可能である。

意図しない酸化膜の生成を十分に抑制して、酸素原子の濃度が低いパッシベーション膜を再現性良く製造するためには、パッシベーションガス中の酸素含有化合物の濃度は0.001モルppm以上75モルppm未満とする必要があるが、上限は、65モルppm以下とすることが好ましく、40モルppm以下とすることがより好ましく、5モルppm以下とすることがさらに好ましく、下限は0.5モルppm以上であってもよい。なお、パッシ

ベーションガス中の酸素含有化合物の濃度は低いほど好ましいが、0.001モルppmよりも低い濃度は測定が困難である。

- [0013] 酸素含有化合物の種類は特に限定されるものではないが、例えば、酸素ガス (O_2)、水 (H_2O)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、硫化カルボニル (COS)、及び二酸化硫黄 (SO_2) が挙げられる。これらの酸素含有化合物の中では、酸素ガス及び水の少なくとも一方が好ましい。
- [0014] パッシベーションガスで処理される基板は、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を表面に有する基板であるが、基板の表面がゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方をどのような形態で有しているかは、特に限定されない。例えば、基板は、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有する膜を表面に有していてもよい。
- [0015] また、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有する膜を表面に有する基板は、膜がゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有するならば、どのような基板であっても差し支えないが、例えば、半導体素子の形成に使用される基板が好適である。特に、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有する膜が物理蒸着 (PVD) や化学蒸着 (CVD) で表面に成膜された単結晶シリコン基板が好ましい。
- [0016] パッシベーションガス中の硫化水素の濃度は、パッシベーション膜の成膜に十分な量であれば特に限定されるものではないが、1体積%以上であることが好ましく、2体積%以上であることがより好ましく、10体積%以上であることがさらに好ましく、100体積%であることが特に好ましい。パッシベーションガスに含有される成分のうち硫化水素及び酸素含有化合物以外の成分は、特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスを挙げることができる。
- [0017] パッシベーション工程において基板をパッシベーションガスで処理する際の圧力 (例えば、パッシベーションガスによる処理が行われるチャンバー内の圧力) は、特に限定されるものではないが、1Pa以上101kPa以下であることが好ましく、10Pa以上90kPa以下であることがより好ま

しく、100Pa以上80kPa以下であることがさらに好ましい。

[0018] また、パッシベーション工程において基板をパッシベーションガスで処理する際の温度（例えば、チャンバー内に配された基板の温度）は、特に限定されるものではないが、パッシベーションガスによる基板表面の処理の高い面内均一性を得るためには、20℃以上1500℃以下であることが好ましく、50℃以上1200℃以下であることがより好ましく、100℃以上1000℃以下であることがさらに好ましい。

[0019] さらに、パッシベーション工程において基板をパッシベーションガスで処理する時間の長さは、特に限定されるものではないが、半導体素子製造プロセスの効率を考慮すると、120分以内であることが好ましい。なお、基板をパッシベーションガスで処理する時間とは、基板が収容されたチャンバーにパッシベーションガスを供給してから、パッシベーションガスによる基板の表面の処理を終えるためにチャンバー内のパッシベーションガスを真空ポンプ等により排気するまでの時間を指す。

[0020] 本実施形態に係るパッシベーション膜の製造方法は、基板の表面にパッシベーション膜を成膜する半導体の成膜装置に対して好適に適用することができる。この成膜装置の構造は特に限定されるものではなく、反応容器であるチャンバー内に収容された基板と、チャンバーに接続された配管との位置関係も特に限定されない。

実施例

[0021] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。

（実施例1）

図1に示す成膜装置1を用いて、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。成膜装置1は、パッシベーション工程を行うチャンバー10と、チャンバー10の内部の温度を調整する温度調整装置（図示せず）と、を有する。チャンバー10の内部には、試料20を支持するステージ11が備えられている。試料20としては、シリコン基板上に厚さ150nmのシリコン酸化膜が形成され、さらにその上に厚さ80nmのゲルマニウム膜が形成され

たものを使用した。

[0022] チャンバー 10 には、その上流側に、酸素含有化合物と硫化水素とを含有するパッシベーションガスをチャンバー 10 に供給するパッシベーションガス給気用配管 12 と、不活性ガスをチャンバー 10 に供給する不活性ガス給気用配管 13 とが、それぞれバルブ 32、33 を介して接続されている。

[0023] また、チャンバー 10 には、その下流側に、チャンバー 10 内のガスを外部に排出する排気用配管 15 が接続されており、排気用配管 15 の下流側にはバルブ 35 を介して真空ポンプ 38 が接続されている。チャンバー 10 の内部の圧力は、バルブ 35 を制御する圧力コントローラ 37 により制御される。

[0024] このような成膜装置 1 を使用して、パッシベーション工程を行った。ステージ 11 上に試料 20 を設置し、チャンバー 10 内の圧力を 10 Pa 未満まで減圧した後に、チャンバー 10 内の温度を 800℃ に昇温した。その後、バルブ 32 を開状態とし、パッシベーションガス給気用配管 12 からチャンバー 10 内にパッシベーションガスを 101 kPa の圧力で供給した。このパッシベーションガスは酸素ガスと硫化水素ガスの混合ガスであり、パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度は 60 モル ppm である。このときのパッシベーションガスの流量は 100 sccm とし、試料 20 の表面にパッシベーション膜を成膜する際のチャンバー 10 内の圧力は 67 kPa とした。なお、sccm は、0℃、101.3 kPa における流量 (mL/min) を表す。

[0025] パッシベーションガスの導入を 30 分間行って、温度 800℃、圧力 67 kPa の条件下で試料 20 の表面を硫化しパッシベーション膜を成膜したら、パッシベーションガスの導入を停止した。そして、チャンバー 10 の内部を真空ポンプ 38 で真空にし、不活性ガス給気用配管 13 からチャンバー 10 内に不活性ガスである窒素ガスを供給してチャンバー 10 の内部を窒素ガスで置換した。その後、チャンバー 10 内の温度を室温に下げ、パッシベーション膜を成膜した試料 20 をチャンバー 10 から取り出した。

[0026] (実施例2)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を30モルppmとした点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

(実施例3)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を3.8モルppmとした点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

。

(実施例4)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を0.75モルppmとした点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

[0027] (比較例1)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を75モルppmとした点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

(比較例2)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を150モルppmとした点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

。

[0028] (実施例5)

試料20として、シリコン基板上に厚さ150nmのシリコン酸化膜が形成され、さらにその上に厚さ80nmのモリブデン膜が形成されたものを使用した点以外は、実施例1と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

(実施例6)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を30モルppmとした点以外は、実施例5と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

[0029] (実施例7)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を3.8モルppmとした点以

外は、実施例 5 と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

(実施例 8)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を 0.75 モル ppm とした点以外は、実施例 5 と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

[0030] (比較例 3)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を 75 モル ppm とした点以外は、実施例 5 と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

(比較例 4)

パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度を 150 モル ppm とした点以外は、実施例 5 と同様にして、基板の表面にパッシベーション膜を成膜した。

[0031] 実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 4 のパッシベーション膜を成膜した試料 20 に対して、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) による分析を行い、パッシベーション膜が形成されたゲルマニウム膜又はモリブデン膜の表面状態を分析した。それぞれのパッシベーション膜中の酸化ゲルマニウム (GeO_x)、硫化ゲルマニウム (GeS_x)、酸化モリブデン (MoO_x)、硫化モリブデン (MoS_x) の量を表 1、2 及び図 2、3 のグラフに示す。

[0032] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
酸素ガスの濃度 (モルppm)	60	30	3.8	0.75	75	150
GeO _x の量 (任意単位)	516	472	385	292	827	1821
GeS _x の量 (任意単位)	822	936	1408	1507	390	384
GeO _x /GeS _x 比	0.63	0.50	0.27	0.19	2.12	4.74

[0033]

[表2]

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4
酸素ガスの濃度 (モルppm)	60	30	3.8	0.75	75	150
MoO _x の量 (任意単位)	501	430	424	272	852	1639
MoS _x の量 (任意単位)	748	833	1211	1266	382	357
MoO _x /MoS _x 比	0.67	0.52	0.35	0.21	2.23	4.59

[0034] 表1、2及び図2、3のグラフから分かるように、パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度が75モルppm以上である比較例1、2、3、4は、試料20のパッシベーション膜中の硫化物の量に対する酸化物の量の比率が大きかった。これに対して、パッシベーションガス中の酸素ガスの濃度が75モルppm未満である実施例1～8は、試料20のパッシベーション膜中の硫化物の量に対する酸化物の量の比率が、比較例に比べて顕著に小さく、実施例と比較例の間に臨界的条件が存在することを示す結果であった。このように、酸素ガスの濃度が低いパッシベーションガスを用いて処理することにより、酸化膜の生成を抑制しつつ硫化膜を成膜できることが示された。

符号の説明

[0035] 1・・・成膜装置
 10・・・チャンバー
 11・・・ステージ
 12・・・パッシベーションガス給気用配管
 13・・・不活性ガス給気用配管
 15・・・排気用配管
 20・・・試料

請求の範囲

- [請求項1] ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を表面に有する基板を、分子中に酸素原子を有する化合物である酸素含有化合物と硫化水素とを含有するパッシベーションガスで処理して、硫黄原子を含有するパッシベーション膜を前記基板の表面上に形成するパッシベーション工程を備え、
- 前記パッシベーションガス中の前記酸素含有化合物の濃度が0.001モルppm以上75モルppm未満であるパッシベーション膜の製造方法。
- [請求項2] 前記パッシベーションガス中の前記酸素含有化合物の濃度が0.5モルppm以上65モルppm以下である請求項1に記載のパッシベーション膜の製造方法。
- [請求項3] 前記酸素含有化合物が酸素ガス及び水の少なくとも一方である請求項1又は請求項2に記載のパッシベーション膜の製造方法。
- [請求項4] 前記基板は、ゲルマニウム及びモリブデンの少なくとも一方を含有する膜を表面に有する請求項1～3のいずれか一項に記載のパッシベーション膜の製造方法。
- [請求項5] 温度20℃以上1500℃以下、圧力1Pa以上101kPa以下の条件下で、前記基板を前記パッシベーションガスで処理する請求項1～4のいずれか一項に記載のパッシベーション膜の製造方法。