

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C23C 16/20

(45) 공고일자 1994년04월 13일  
(11) 공고번호 특1994-0003098

(21) 출원번호	특1990-0015300	(65) 공개번호	특1991-0007107
(22) 출원일자	1990년09월26일	(43) 공개일자	1991년04월30일
(30) 우선권주장	1-250028 1989년09월26일 일본(JP)		
(71) 출원인	케논 가부시끼가이샤 야마지 게이조오 일본국 도오쿄오도 오오다꾸 시모마루꼬 3쥬오메 30반 2고오		
(72) 발명자	미꼬시바 노부오 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 야기야마혼쥬오 2쥬오메 30-18 쯔보우찌 가즈오 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 히도기다 2쥬오메 30-38 마스 가즈야 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 미가미네 1쥬오메 3-1-106		
(74) 대리인	이태호, 장용식		

심사관 : 서병령 (책자공보 제3597호)

(54) 퇴적막 형성법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

퇴적막 형성법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본발명의 일실시에에 관하 퇴적막형성장치를 도시한 모식도.

제2도는 그 장치에 대한 비교예를 나타내는 모식도.

제3도는 본발명의 다른 실시예에 관한 퇴적막 형성장치의 주요부를 나타내는 모식도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 퇴적막 형성법에 관하여, 특히 반도체 집적회로장치등의 배선에 바람직하게 적용할 수 있는 Al 또는 Al-Si 퇴적막의 형성법에 관한 것이다.

종래, 반도체를 사용한 전자 디바이스나 집적회로에 있어서, 전극이나 배선에는 주로 알루미늄(Al) 또는 Al-Si등이 사용되어 왔다. 여기에서, Al은 열가이고 전기전도도가 높고, 또 표면에 치밀한 산화막이 형성되기 때문에, 내부가 화학적으로 보호되어 안정화하는 것과, Si와의 밀착성이 양호한 점등, 많은 이점을 가지고 있다.

그런데, LSI등의 집적회로의 집적도가 증대하고, 배선의 미세화나 다층배선화 등이近年 특히 필요하도록 되어 있다. 그 때문에 종래의 Al이나 Al-Si 배선에 대하여 지금까지 없었던 엄격한 요구가 나오도록 되어오고 있다. 집적회로의 집적도의 증가에 의한 치수 미세화에 수반하여, LSI등의 표면은 산화, 확산, 박막퇴적, 에칭등에 의해 요철이 심해지고 있다. 그런데, 전극이나 배선금속은 단차가 있는 면상에 단선없이 퇴적되거나, 지름이 미소하고 깊은 비어홀(via-hole)속으로 퇴적되지 않으면 안된다. 4Mbit나 16Mbit의 DRAM(다이아믹 RAM)등에서는 Al-Si등의 금속을 퇴적해야 하는 비어홀의 아스펙트비(비어홀깊이÷비어홀직경)는 1.0 이상이고, 비어홀 직경자체도 1 $\mu$ m 이하로 된다. 따라서 아스펙트비가 큰 비어홀중에도 Al이나 Al-Si와 같은 금속을 확실하게 퇴적할 수 있는 기술이 필요하게 된다.

특히, SiO<sub>2</sub> 등의 절연막밑에 있는 디바이스에 대해서 확실한 접속을 행하기 위해서는, 성막이라고 하

기보다 오히려 디바이스의 비어출만을 메울수 있도록 Al이나 Al-Si 를 퇴적할 필요가 있다. 이 때에는, Si나 금속표면에만 Al이나 Al-Si를 퇴적시켜, SiO<sub>2</sub> 등의 절연막상에는 퇴적시키지 않는 방법을 요한다.

이와같은 선택퇴적 내지 선택성장은 종래 사용해 오던 스퍼터법에서는 실현되지 않는다. 스퍼터법은 타겟트에서 스퍼터된 입자의 진공중에서의 비어를 기초로하는 물리적 퇴적법이기 때문에, 단차부나 절연막 측벽에서의 막두께가 극단으로 얇아지기 쉽고, 심한 경우에는 단선도 생긴다. 그리고 막두께의 불균일이나 단선은 LSI의 신뢰성이나 수율을 현저하게 저하시키는 것으로 된다.

그래서 기판에 바이어스를 인가하고, 기판표면에서의 스퍼터 에칭작용과 퇴적작용을 이용해서, 비어출에만 Al 또는 Al-Si를 매우듯 퇴적을 행하는 바이어스 스퍼터법이 개발되고 있다. 그러나 기판에 수 100V이상의 바이어스전압이 인가되기 때문에, 하전입자손상에 의해 예컨대 MOS-FET의 역치가 변화해 버리는등의 악영향이 생기는 경우가 있다. 또, 에칭작용과 퇴적작용이 혼재하기 때문에, 본질적으로 퇴적속도가 향상하지 않는다는 문제점도 있다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 여러가지 타입의 CVD(Chemical Vapor Deposition)법이 제안되고 있다. 이들 방법에서는 성장과정에서 어떠한 형태로 원료가스의 화학반응을 이용한다. 플라즈마 CVD나 광 CVD에서는 원료가스의 분해가 기상중에서 일어나, 그곳에서 생긴 활성종이 기판상에서 다시 반응해서 막형성된다. 이들 CVD법에서는 기판표면의 요철에 대한 표면피복성이 좋다.

그러나 일반적으로 원료가스로서 Al 원자에 알킬기를 결합한 유기금속을 사용하기 때문에, 원료가스 분자중에 포함되는 탄소원자가 막중에 취입되는 문제가 있다. 또 특히 플라즈마 CVD에서는 스퍼터법 경우처럼 하전입자에 의한 손상(예컨대 플라즈마 대미지)이 생기는 경우가 있는 등의 문제점이 있었다.

이에 대해 열 CVD법은 주로 기체(基體, Substrate)의 표면에서의 표면반응에 의해 막이 성장하기 때문에 표면의 단차부등의 요철에 대한 표면피복성이 좋다. 또 비어출내에서의 퇴적이 일어나기 쉽고 고 기대할 수 있다. 또 피복성이 좋은점에서 단차부에서의 단선등도 피할 수 있다.

예컨대, 열 CVD에 의한 Al막의 형성방법으로서는 유기알루미늄을 가열기판상으로 수송하고, 기판상에서 가스분자를 열분해해서 막형성시키는 방법이 사용된다.

예컨대, Journal of Electrochemical Society 제131권 2175페이지(1984년)에서 볼 수 있는 예에서는 유기 알루미늄가스로서 트리이소부틸 알루미늄(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al(TIBA)를 이용하고, 성막온도 260℃, 반응압력 0.5Torr로 성막하고, 3.4μΩ·cm의 막을 형성하고 있다.

그러나 TIBA를 사용하는 경우는 성막전에 TiCl<sub>4</sub>를 흘려, 기판표면을 활성화하고, 핵을 형성하는 등의 전처리를 시행하지 않으면 연속적인 막을 얻을 수 없다. 또한, TiCl<sub>4</sub>를 사용한 경우도 포함하여, 일반적으로 TIBA를 사용한 경우에는 표면선택성이 떨어진다는 문제점이 있다.

특개소 63-33569호 공보에는 TiCl<sub>4</sub>를 사용하지 않고, 그 대신에 유기알루미늄을 기판 근방에서 가열하는 것에 의해 막형성하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서는 표면의 자연산화막을 제거한 금속 또는 반도체 표면상에서만 선택적으로 Al을 퇴적할 수가 있다.

그러나 이 경우에는 TIBA의 도입전에 기판표면의 자연산화막을 제거하는 공정이 필요하다고 명기되어 있다. 또 TIBA는 단독으로 사용하는 것이 가능하기 때문에 TIBA 이외의 캐리어가스를 사용할 필요는 없지만 Ar 가스를 캐리어가스로 사용해도 좋다고 기재되어 있다. 그러나 TIBA와 다른 가스(예컨대 H<sub>2</sub>)와의 반응은 전혀 상정하고 있지 않고, H<sub>2</sub>를 캐리어가스로 사용한다는 기재는 없다. 또 TIBA 이외에 트리메틸알루미늄(TMA)과 트리에틸 알루미늄(TEA)를 들고 있지만, 그이외의 유기금속의 구체적 기재는 없다.

이것은 일반적으로 유기금속의 화학적성질은 금속원소에 붙어있는 유기치환기가 조금 변화하면 크게 바뀌기 때문에, 어떠한 유기금속을 사용해야할 것인가를 따로따로 검토할 필요가 있기 때문이다. 이 방법에서는 자연산화막을 제거하지 않으면 안된다는 불편이 있을 뿐만아니라, 표면평활성을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

Electrochemical Society 일본지부 제2회 심포지움(1989년 7월 7일) 예고집 제75페이지에는 더블월 CVD법에 의한 Al의 성막에 관한 기재가 있다. 이방법에서는 TIBA를 사용하고 TIBA의 가스온도를 기판온도보다도 높게 하는 것이 가능하게 장치를 설계한다. 이 방법은 상기 특개소 63-33569호의 변형이라고 간주할 수 있다. 이 방법에서도 금속이나 반도체상에만 Al을 선택성장시킬 수 있지만, 가스온도와 기체표면온도와 차를 정밀도 좋게 제어하는 것이 곤란할 뿐만 아니라, бом베와 배관을 가열해야 한다는 문제가 있다. 게다가 이 방법에서는 막을 어느정도 두껍게 하지 않으면 균일한 연속막으로 되지 않고, 막의 평탄성이 나쁘고, Al 선택성장의 선택성이 그다지 긴 시간 유지될 수 없다는 등의 문제점이 있다.

또 TIBA는, 실온에서의 증기압이 0.1Torr로 작기 때문에, 대량으로 수송하는 것이 어렵다는 큰 문제점을 가지고 있다. 그 때문에 유기금속 봄베를 45 내지 50℃에 가열하고 있지만, 유기금속용기 뿐 아니라 반응용기로 이르는 배관도 가열해야 한다는 문제점이 있다.

트리메틸알루미늄(TMA)은, 실온에서의 증기압이 거의 10Torr이기 때문에, TMA 원료액체중으로 H<sub>2</sub> 등의 가스를 흐르게 함으로써 효율좋게 TMA를 반응용기로 수송하는 것이 가능하다.

j.Electrochem. Soc. 135 (2) (1985)455에는, 원료로 TMA를 사용해서 플라즈마 CVD법 또는 마그네트론 플라즈마 CVD법에 의해 Al의 퇴적이 가능함이 나타나 있다.

그러나, 마그네트론 플라즈마 CVD법에서는, 알킬기의 C-H결합까지 분해하기 때문에 퇴적막중에 수%

내지 수십%의 탄소원자기 혼입한다는 큰 문제점이 있다. 또 플라즈마에 의한 하전입자손상이 생기는 문제점도 있다.

마그네트론 플라즈마 CVD법은, 기상중에서의 TMA의 분해를 기초로 하고 있기 때문에, 기체표면이 Si 이거나 SiO<sub>2</sub>라도 퇴적하고, 선택적인 Al 퇴적은 본질적으로 불가능하다.

본 발명자에 의한 특원소 60-211149호에 의하면, TMA를 사용한 경우 웨이퍼에서 떨어진 기상중에 플라즈마에 의해 TMA분자를 여기·분해하고, 여기·분해한 분자를 사용해서 웨이퍼표면에서의 열 또는 열과 자외선 조사에 의한 반응에 의해 탄소혼입이 없는 Al 퇴적이 가능하다.

또, 마찬가지로 본 발명자에 의한 Extended Abs. of 20th Solid State Devices and Materials(1988) p.573에서는 TMA를 사용하여, H<sub>2</sub> 분위기고주파(73.56MHz) 플라즈마로 TMA를 여기하고, 260℃ 내지 350℃로 가열된 Si 또는 열산화 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼상에 탄소혼입이 없는 Al막이 10 내지 20Å/분의 퇴적속도로 퇴적하는 것이 나타나 있다.

특원소 60-211149 및 Extended Abstract of Solid State Devices and Materials(1988)p.573에 나타난 수법에서는 Al 박막의 퇴적에는 나타나 있지만 SiO<sub>2</sub>를 패터닝한 Si 웨이퍼상에 있어서, Si 노출부에만 Al을 선택적으로 퇴적하는 수법에 대해서는 언급되어 있지 않다.

Extended Abstract of 20th Solid State Devices and Materials(1988)p.573에서는 열산화 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼상과 Si 웨이퍼상에서 같은 정도의 퇴적속도로 Al이 퇴적한다고 표시되어 있다.

이상과 같이 근년부터 고집적화가 요구되고 있는 반도체의 기술분야에 있어서 고집적화되고, 고성능화된 반도체장치를 염가로 제공하기 위해서는 개선해야 할 여지가 많이 존재하고 있다.

본발명은 상술한 기술적 과제를 감안한 것으로 도전체로서 양질인 Al 또는 Al-Si막을 제어성이 좋게 소망하는 위치에 형성할 수 있는 퇴적막 형성법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본발명의 목적은 플라즈마 CVD법을 사용하여 알루미늄막을 형성하는 퇴적막 형성법에 있어서, 전자공여성의 표면(A)과, 비전자공여성의 표면(B)과를 가지는 기체를 이 기체를 향하여 단면적이 증대해가는 부분을 가지는 퇴적막 형성용의 공간에 배치하고, 트리메틸 알루미늄의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용의 공간내에 도입해서 상기 전자공여성의 표면(A)에 알루미늄막을 선택적으로 퇴적하는 퇴적막의 형성법을 제안하는 것이다.

또, 본 발명은 플라즈마 CVD법을 이용하여 알루미늄막을 형성하는 퇴적막 형성법에 있어서, 전자공여성의 표면(A)과, 비전자공여성의 표면(B)을 가지는 기체를 플라즈마중으로의 역류방지수단을 구비한 퇴적막형성용 공간에 배치하는 공정 및 트리메틸 알루미늄의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용의 공간에 도입하는 공정을 포함하고, 상기 알루미늄막을 상기 전자공여성의 표면(A)에 선택적으로 형성하는 퇴적막 형성법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

이러한 목적을 달성하기 위하여 본발명 퇴적막 형성방법은, 플라즈마 CVD법을 이용하여 알루미늄막을 형성하는 퇴적막 형성법에 있어서,

(a) 전자공여성의 표면(A)과 비전자공여성의 표면(B)을 가지는 기체를 플라즈마속으로의 역류방지수단을 구비한 퇴적막 형성용의 공간에 배치하는 공정 및

(b) 트리메틸알루미늄의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용의 공간에 도입하는 공정을 포함하고, 상기 알루미늄막을 상기 전자공여성의 표면(A)에 선택적으로 형성하는 것을 특징으로 한다.

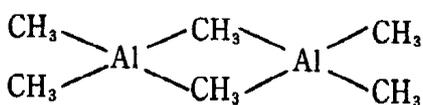
이하, 본 발명의 퇴적막 형성법에 관하여 상술한다.

우선, 트리메틸 알루미늄(TMA)을 사용한 Al 퇴적에 관하여 개설한다.

TMA는 이하 화학식으로 표시된다.



TMA는, 실온에서 이하와 같은 2량체 구조를 하고 있다고 본다.



TMA는, 유기금속으로서, 예날부터 화학공학의 분야에서는 촉매재로서 널리 사용되어 온 재료다.

일반적으로, 유기금속분해반응은, 금속원자의 종류, 금속원자에 결합하고 있는 알킬기의 종류 및 여기·분해수단에 의해 크게 다르기 때문에 개개의 재료마다 여기·분해반응을 해명해야만 한다. TMA에 관하여서는 화학기상 퇴적법에 관한 반응으로서, 이하의 점이 명확하게 드러나 있다.

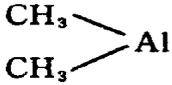
가상중에서 열분해는 Al-CH<sub>3</sub> 결합이 절단되는 라디칼분해이고, 150℃ 이하의 저온에서는 분위기수소와 반응해서 CH<sub>4</sub>를 발생시키고, 최종적으로 Al을 생성한다. 그러나 300℃ 이상의 고온에서는 분위기에 수소가 존재해도 CH<sub>3</sub>기가 TMA에서 H를 빼낸 최종적으로 Al-C 화합물이 생성된다.

빛, 혹은 H<sub>2</sub> 분위기 고주파(MHz) 플라즈마에 있어서 전력밀도가 어느정도 제한된 영역에 있어서는, 두가지의 Al간의 다리인 CH<sub>3</sub>의 커플링에 의해 C<sub>2</sub> H<sub>6</sub>가 생긴다.

TMA를 이용한 마그네트론 플라즈마 CVD법에 의해 Al 퇴적이 시도되고 있지만 퇴적막중에 수~수십%

의 탄소원자가 혼입되어 버리고 또한 퇴적막의 저항율도 벌크치의 5~20배로 매우 크게 되어 버린다.

탄소가 혼입하는 것은, TMA를 과도하게 분해해 버리기 때문이다. 게다가, 플라즈마 혹은 마그네트론 플라즈마 CVD법은 기상중에서의 반응을 기초로 하기 때문에, 원리적으로 선택성장 혹은 선택퇴적을 가능하게 할 수가 없다. 인가 고주파전력을 제어하는 것에 의해, 고주파방전 H<sub>2</sub> 플라즈마중에서 TMA 분자는,



과 안정한 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>로 여기·분해된다.

Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 와 안정한 분자종으로 여기·분해하는 상태를 선택여기상태로 부른다. 선택여기된 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등의 여기 분자종이 가열된 Si 웨이퍼상에 수송되면 탄소혼입이 없는 Al막이 퇴적한다. 그러나, 가스 흐름이 웨이퍼상에서 튀어올라서 즉, 정핑해서 플라즈마속에서 발생한 여기분자종이 효율좋게 웨이퍼에 수송되지 않거나, 본래 배출되어야 할 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>나 Al 퇴적반응후에 생기는 CH<sub>4</sub> 등의 분자가 반응관 중의 대류 혹은 소용돌이의 발생에 의해 플라즈마속으로 역류하고, 그 결과 선택여기 상태가 깨어져 Al 퇴적반응에 불필요한 반응을 일으키고 말기 때문이라고 생각할 수 있지만, 퇴적속도가 작고, 하지기판의 종류에 의한 선택성도 생기지 않는 일이 있다.

본발명에서는 TMA를 H<sub>2</sub> 분위기 플라즈마로 선택적으로 여기·분해하는 것은 종래기술과 마찬가지로지만, 플라즈마중에서 생성하는 여기분자종을 퇴적막 형성용의 공간(반응관)내에서 대류나 소용돌이에 기인한 역류가 생기는 일없이 웨이퍼상에 수송되도록 하고, 웨이퍼상에서 Al을 퇴적시킨다.

여기분자종이 효율좋게 웨이퍼상에 수송되고, 불필요한 반응이 일어나지 않기 때문에 평탄성이 높고 고품질의 Al이 퇴적할 뿐만 아니라, 하지기판의 종류에 의한 퇴적의 선택성이 생겼다.

이하 도면을 참조하면서 본발명의 가장 적당한 실시태양에 관하여 설명한다.

본발명에 있어서는, 도전성 퇴적막으로서 양질의 Al 또는 Al-Si막을 기체상에 선택적으로 퇴적시키기 위하여 CVD법을 이용하는 것이다.

즉, 퇴적막의 구성요소가 되는 원자를 적어도 한개 포함하는 원료가스로서 유기금속인 트리메틸 알루미늄

(TMA)

화학식 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

과, 원료가스로서의 Si 원자를 포함하는 가스를 사용하고, 반응가스로서 H<sub>2</sub>를 사용하여, 이들의 혼합가스에 의한 기상성장에 의해 기체상에 선택적으로 Al 또는 Al-Si막을 형성한다.

본발명의 적용가능한 기체는, Al 또는 Al-Si가 퇴적하는 표면을 형성하기 위한 제1기체 표면재료와, Al 또는 Al-Si의 퇴적하지 않는 표면을 형성하기 위한 제2기체 표면재료를 가지는 것이다. 그리고 제1기체표면재료로서는, 전자공여성을 가지는 재료를 이용한다.

이 전자공여성에 대해서 이하 상세히 설명한다. 전자공여성 재료란, 기체중에 자유전자가 존재하고 있는것 혹은 자유전자를 의도적으로 생성시킨 것으로, 예컨대 기체표면상에 부착한 원료가스 분자와의 전자수수에 의해 화학반응이 촉진되는 표면을 가지는 재료를 말한다.

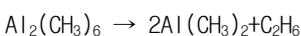
예컨대, 일반적으로 금속이나 반도체가 이에 상당한다. 금속 또는 반도체표면에 얇은 산화막이 존재하고 있는것도 포함된다. 그것은 기체와 부착원료 분자사이에서 전자수수에 의해 화학반응이 생기기 때문이다.

구체적으로는, 단결정실리콘, 다결정실리콘, 비정질실리콘등의 반도체, III족 원소로서의 Ga, In, Al과 V족 원소로서의 P, As, N과를 조합해서 이루어지는 2원계 또는 3원계 III-V족 화합물반도체, 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 텅스텐 실리사이드, 티탄실리사이드, 알루미늄, 알루미늄 실리콘, 티탄알루미늄, 티탄나이트라이드, 구리, 알루미늄실리콘구리, 알루미늄팔라듐, 티탄, 몰리부덴실리사이드, 탄탈실리사이드등의 금속, 합금 및 그들의 실리사이드 등을 포함한다.

이에 대하여, Al 또는 Al-Si가 선택적으로 퇴적하지 않는 표면을 형성하는 재료, 즉 비전자공여성 재료로서는 열산화, CVD등에 의해 산화실리콘, BSG, PSG, BPSG등의 유리 또는 산화막, 열 CVD, 플라즈마 CVD, 감압 CVD, ECR-CVD법 등에 의한 실리콘질화막 등이다.

이와 같은 구성의 기체에 대하여, Al 또는 Al-Si는, 원료가스와 H<sub>2</sub>의 반응계에 있어서 이하의 반응으로 퇴적한다.

우선, 고주파방전 플라즈마



의 반응에 의해 기상중에서 Al<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)이 생긴다.

Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는, 웨이퍼상으로 수송되어, 이하의 반응으로 Al이 퇴적한다. 또 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등의 첨가에 의해 Al-Si 합금이 퇴적하는 것은 기체표면에 도달한 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 표면 화학반응에 의해 분해하여 퇴적막중에

취입되는 것에 의한다.

제1도는 본발명의 적용가능한 퇴적막 형성장치를 나타내는 모식도이다.

본예에서는, 역류방지 수단으로서, 퇴적막 형성용의 공간을 구성하는 반응관을 그 형성을 적절히 정함에 의해 달성한다.

즉, 본예에서는 반응관을 그 플라즈마 발생영역(32)의 부분의 단면적이 확대해가는 형상, 예컨대 호운형상(horn shape)(원추형상이나 각추형상)을 하고 있다. 1은 실리콘웨이퍼로, Al 퇴적시에는 호운형을 한 부분을 가진 석영제의 반응관(2)중에 세트된다. 석영반응관(2)의 외부에는, 고주파 플라즈마 발생용 금속전극(3)이 부착되어 있다. 금속전극으로는, 공지의 3전극방식을 사용하고, 여기전극의 양측을 접지전극으로 감싸고 있다. 여기전극과 접지전극간에서, 방전이 생긴다.

웨이퍼홀더의 유무에 의해, 플라즈마 발생영역의 형상은 거의 변화하지 않는다. 3전극방식으로 함에 의해, 석영반응관(2)중에 발생하는 플라즈마의 발생영역(32)을 전극근방으로 집어 넣을 수 있다. 플라즈마 발생영역은, 점으로 표시한 부분이다. 플라즈마 발생에는, 발진주파수 대략 13.56MHz의 고주파전원(4)을 사용한다. 3전극구조에 의해 전계는 거의 금속전극에 집중하기 때문에, 기체상으로의 하전입자 손상은 거의 생기지 않는다.

제1도의 실시예에서는, 반응관형상을 제1도에 도시한 것처럼 호운형으로 함으로써 가스유속을 대류나 소용돌이없이 수송시키고 있다. 반응이 대기압에서 거의 수십 Torr의 점성류 영역에서 반응관형상을 호운형으로 해서 반응관내에서의 가스의 대류등을 없애는 방법이 있지만, 제1도 장치에서는, 압력 0.1 내지 10Torr인 중간류영역에서 이용하고 있다. 호운의 개각(開角)은, 압력에 의해 최적치가 다르지만, 압력 0.5 내지 2.0Torr의 범위에서는 10 내지 20° 가 좋다.

유기금속용기(13)에 배관(14)으로부터 H<sub>2</sub> 가스를 흘려 유기금속 TMA를 기화시켜 반응용기(2)로 유기금속을 인도한다. 배관(15)으로부터 희석용 수소 및 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 보낸다.

밸브(27,28)의 역할은 다음과 같다. 배관(14) 및 배관(15)내를 충분한 퍼지할 때에는 밸브(28)를 폐, 밸브(27)를 개로하고, 배관(14) 및 배관(15)을 퍼지한다. 원료가스를 반응관으로 도입할 때에는 밸브(28)를 개, 밸브(27)를 폐로 한다.

니이들밸브(29)는, TMA bombe 입구측압력을 대략 대기압으로 하기 위하여 사용한다. 압력계(18)의 지시치를 보면서 니이들밸브(29)의 개도를 조정한다.

TMA등의 유기금속은, H<sub>2</sub>가 존재하면 기상중 및 스텐레스 배관표면에서의 촉매반응등에 의해 CH<sub>4</sub>기가 H<sub>2</sub>와 반응해서 CH<sub>4</sub>를 생성하고 분해되어 버린다.

특히, 성막전에 TMA가 흐르는 스텐레스 배관부분을 베이킹 처리를 하고, 스텐레스 표면의 흡착수분등을 방출시키면 스텐레스표면은 활성화되고, 그후 TMA 분자가 흡착하기 쉽게되어 스텐레스 표면에서의 촉매반응에 의한 TMA 분자의 분해가 진행하기 쉽게 된다. 따라서, TMA 용기에서 반응관까지의 스텐레스 배관거리가 불필요하게 길면 TMA 분자가 반응관에 이르는 도중에 분해되고, 특히 성막초기에 순수한 TMA 분자가 반응관에 도달하지 않으면 평탄성이 뛰어난 Si막의 성막이 어렵다.

따라서, TMA bombe를 반응관에 가깝게 배치하는 것이 바람직하다. 또, TMA bombe 부근의 일전쇄선으로 감싸는 영역은 일체화하는 것이 바람직하다. 실시예에서 나타내듯이, 본 발명자에 의한 바이패스밸브 부착 유기금속용기를 사용하고, bombe둘레 일체화 구조배관을 사용하면, 선택성이 유지되는 시간이 길어진다.

제1도의 장치에 있어서, 플라즈마가 발생한 상태에서 TMA를 반응관(2)에 도입하면, Al 또는 Al-Si가 전자공여성 기체상에 선택적으로 퇴적한다.

Al의 퇴적은 분위기가스, 반응관압력, 기체온도에 의해 변화한다. 분위기가스에는 H<sub>2</sub>를 사용한다. 유기금속의 분해반응은, 일반적으로 금속원자의 종류, 금속원자에 결합하고 있는 알킬기의 종류, 수에 의해 반응형태는 다르지만 TMA에서 Al을 퇴적시키는 경우는 수소가스(H<sub>2</sub>)기 반응가스로서 필요하다.

충분한 수소가 있다면 Ar등의 불활성가스가 섞여 있어도 상관없다.

반응관압력은 0.1 내지 10Torr에서 Al은 퇴적하고, 바람직하게는 0.5 내지 1.5Torr이다.

플라즈마 인가전력은 매우 민감하고, 본장치의 경우 0.02W/cm<sup>2</sup>의 전력밀도에서는 기체온도 180° 내지 350°C 범위에서는 Al은 퇴적하지 않는다.

또, 0.18W/cm<sup>2</sup> 이상의 전력밀도에서는 퇴적막에 C가 혼입하고, 바람직하게는 0.03 내지 0.06W/cm<sup>2</sup>이다. 전력밀도는 플라즈마 발생에 요하는 전력을 플라즈마 발생용량으로 나눈 값이다. 플라즈마 전력밀도 0.03 내지 0.06W/cm<sup>2</sup>일때, 기체온도 180 내지 350°C의 범위에서, 전자공여성 표면상에 Al이 선택적으로 퇴적한다.

기체온도이외의 전압력, 플라즈마 전력, TMA 수송량등의 퇴적조건이 일정한 조건하에서 퇴적시키면 퇴적속도는 180-350°C의 범위에서 아레니우스 플롯에 의한 표면반응율속 과정으로 Al은 퇴적한다.

본발명에 의해 선택적으로 퇴적되는 Al 혹은 Al-Si막은, 400Å 이하의 막이어도 연속하고 평탄하고, 저항율도 벌크치 2.7μΩ·cm와 거의 동등한 고품치 Al막이었다.

따라서, 450°C 1hr의 열처리에 의해서도, 힐록의 발생도 없고, Si와의 콘택트부에서의 피트의 발생도 생기지 않았다.

TMA는, 증기압이 실온에서 10Torr로 크고, 종래 선택CVD의 시도되고 있던 TIBA(증기압 실온에서

0.1Torr)와 비교해서 용이하게 다량으로 수송이 가능하기 때문에, 다수매 웨이퍼에의 퇴적이 용이하고, 선택 AI CVD법을 초 LSI 프로세스로 적용하기 쉽다.

이에 대하여, 본예와 같은 소용돌이 방지수단이 설치되어 있지 않은 제2도와 같은 구성, 즉 직관형상의 부분을 가진 반응관(2')을 사용하고, 웨이퍼를 흐름의 축선에 대하여 수직으로 배치한 구성에서는 가스류가 웨이퍼(1)상에는 되튀어올라 플라즈마중에서 발생한 여기분자종이 효율 좋게 웨이퍼로 수송되지 않거나, 본래 배설되어야 할 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>이나 AI 퇴적 반응후에 생기는 CH<sub>4</sub> 등의 분자가 반응관(2')내에서 역류해서 선택여기상태가 깨어져 AI 퇴적반응에 불필요한 반응을 일으켜 버리기 때문이라고 생각되지만, 퇴적속도가 10~20Å/분으로 작고, 하지기판의 종류에 의한 선택성도 나타나지 않았다.

[실시에 1]

AI 퇴적순서는 다음과 같다. 제1도에 도시한 장치에서 배기설비(12)에 의해 반응관(2)내를 대략 10<sup>-18</sup>Torr로 배치한다.

단, 반응관(2)내의 진공도는 1×10<sup>-18</sup>Torr보다 나빠도 AI은 퇴적한다.

Si 웨이퍼를 세정한 후, 반응실(9)을 대기압으로 개방하고 Si 웨이퍼를 반응실(9)에 장전한다. 배기설비(10)를 사용하여 반응실(9)에 장전한다. 배기설비(10)를 사용하여 반응실(9)을 대략 1~10<sup>-6</sup>Torr로 배기하고, 그후 불일치 게이트밸브(8)를 열어 웨이퍼를 웨이퍼홀더(7)에 장착한다.

본 실시예에서는, 배관(14) 및 배관(15)으로부터 수소가스를 흘려보냈다. 밸브(28)를 폐, 밸브(27)를 개로 하여, 배관내를 충분히 퍼지한다. 또 AI 퇴적에 앞서 MTA bombe내를 퍼지하기 위하여 밸브(26)를 닫고, 밸브(24) 및 밸브(25)를 열어서 TMA bombe내를 퍼지한다. TMA bombe를 퍼지할때는 밸브(27)를 개로해서 수소캐리어가스와 함께 배기한다. 퍼지후 한쪽끝 TMA bombe내에의 캐리어가스 도입은 정지해 둔다.

배관(14) 및 배관(15)으로부터 수소가스를 반응관에 흘려 보내고, 슬로우리이크밸브(11)의 개도를 조정해서 반응관(2) 내의 압력을 소정치로 한다.

본 실시예의 전형적 압력은 0.7Torr이다. 그 뒤, 히이터(6)에 통전해서 웨이퍼를 가열한다. 웨이퍼 온도가 소정 온도에 도달한 후, 플라즈마 발생전원(4)으로부터 소정의 전력을 인가해서 반응관(2)내에 플라즈마를 발생시킨다. 플라즈마의 발생주파수는 13.56MHz이다. 플라즈마가 발생한 후 배관(14)으로부터의 수소가스를 TMA 용기내에 도입하고, TMA 수송을 개시한다. TMA 수송의 개시와 함께 AI이 퇴적한다. 소정의 퇴적시간이 경과한후 AI 수송을 정지하고, 또 플라즈마의 발생도 정지한다. 히이터(6)에의 통전을 정지하고, 웨이퍼를 냉각한다. 반응관(2)에의 수소가스의 공급을 정지해서, 반응관(2)내를 배기한 후 웨이퍼를 반응실로 이송하고, 반응실만을 대기압으로 개방해서 웨이퍼를 취출한다. 이상이 AI 퇴적순서의 개략이다.

또, 본 실시예에 사용한 유기금속용기로는, 캐리어가스의 유입용 밸브(24)와 유출용밸브(25)의 2개가 설치되어 있는 것을 사용했다.

다음에 본 실시예에 있어서의 시료제작을 설명한다. Si기체(N형 1~2Ωm)를 수소연소방식(H<sub>2</sub> : 4ℓ / M · O<sub>2</sub> : 2ℓ / M)에 의해 100℃ 온도에서 열산화를 행한다.

막두께는 7000Å ±500Å 이고, 굴절율은 1.46이었다.

이 Si 기체 전면에 포토레지스트를 도포하고, 노광기에 의해 소망하는 패턴을 프린팅했다. 패턴은 0.25μm×0.25μm~100μm×100μm의 각종 구멍이 개공하는 것같은 것이다. 포토레지스트를 현상한 후 반응성 이온에칭(RIE)등으로 포토레지스트를 마스크로하여 밑바탕의 SiO<sub>2</sub>를 에칭하고, 부분적으로 기체 Si를 노출시켰다. 이와 같이 하여0.25μm×0.25μm~100μm×100μm의 각종 크기의 SiO<sub>2</sub>의 구멍을 가지는 시료를 준비했다. 기판온도를 10레벨로, 플라즈마 전력을 6레벨로 설정하고, 그들의 조합 60레벨에 관하여, 각각 10매의 시료에 대해서 전술한 순서에 따라 퇴적했다.

퇴적조건은,

전압 0.7Torr

TMA 분압 1.5×10<sup>-14</sup>Torr이다.

퇴적된 Si막의 평가결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

기체온도(°C) 플라즈마전력밀도(W/cm²)	170	180	200	225	250	275	300	325	350	370
0.02	← 퇴적하지 않음 →									
0.03	퇴적	← D.R=10~500 Å/분				← R=75~85% →		탄소혼입(수%) 퇴적속도 20 Å/분이하		
0.045	하지	← R=85~95% →								
0.06	않음	← D.R=15~800 Å/분				← R=75~85% →				
0.1		← R=85~95% →				← R=70~80% →				
0.18		← D.R=70~1500 Å/분								
		← R=85~95% →								
		← (D.R=70~1500 Å/분 탄소=0.01~0.4%혼입)								
		← 탄소혼입(수%~30%)								

D.R : 퇴적속도, R : 반사율

170°C 이하의 기체온도일 때 혹은 플라즈마 전력이 0.02W/cm² 이하일 때, 2시간의 퇴적에 의해서도, Si상, SiO₂상 모두에 퇴적은 생기지 않았다.

0.18W/cm²의 플라즈마 전력인가시에는 막의 퇴적이 생겼지만, 탄소혼입이 있다.

370°C 이상의 기체온도에서는 극단적으로 퇴적속도가 감소하고 퇴적막중에 탄소가 혼입했다. 요컨대, 기체온도 180°C~350°C, 플라즈마전력 0.03 내지 0.06W/cm²인 조건하에서, Al막이 퇴적했다.

퇴적한 Al막은 어느 것이나 400 Å의 막두께이고 연속적이고 평탄하고 저항율도 2.7 내지 3.0 μΩ·cm로서 벌크와 비슷하다. 막두께 1 μm이라도 저항율은 2.7 내지 3.0 μΩ·cm였다. 오제분석, 광전자 분광분석에서는 C의 혼입은 검출되지 않았다. 그러나 기체온도가 300°C 이상일 때, 1000 Å 이상의 막두께에서는 반사율이 약간 저하하고, 평탄성이 열화되었다.

기체온도 180°C 내지 350, 플라즈마전력 0.03W/cm² 내지 0.06W/cm²의 조건하의 Al 퇴적은, Si 노출부에서만 일어나고, SiO₂ 상으로 퇴적은 일어나지 않았다(퇴적의 선택성은 1시간 유지되었다). 플라즈마 전력을 각각 0.03, 0.045, 0.06W/cm²로 일정하게 했을 때, 퇴적속도(D.R.)는 기체 온도 180~350°C 일 때,

$$D.R. = D_0 \exp(-E/kT)$$

D₀ = 일정치

E = 활성화 에너지

k = 볼츠만 정수

T = 기체온도

로 표시하였다.

활성화에너지 E는 1~2eV의 값이었다.

[실시에 2]

실시에 1과 마찬가지로 순서로, 이하 조건으로 Al 퇴적을 행했다. 퇴적조건은, 반응관압력 0.7Torr, 기체온도 270°C, 플라즈마 발생전력밀도 0.045W/cm²으로 하고, TMA 분압을 5 × 10<sup>-6</sup> Torr로부터 1.5 × 10<sup>-3</sup> Torr까지 변화시켰다. 퇴적속도는 TMA 분압에 비례해서 10 Å/분으로부터 4000 Å/분까지 변화했다.

TMA 분압에 의하지 않고, 실시에와 동일하게 Si가 노출된 표면에서만 Al이 퇴적했다.

[실시에 3]

실시에 1과 마찬가지로 순서로, 이하 조건으로 Al 퇴적을 행하였다.

퇴적조건은 기체온도 270°C, 플라즈마발생 전력밀도 0.045W/cm², TMA 분압 1.5 × 10<sup>-4</sup> Torr로 하고 반응관 압력을 0.1Torr로부터 3Torr까지 변화시켰다.

반응관압력이 대략 0.5~1.5Torr일때, 대략 200~400 Å/분의 퇴적속도로 Si 노출부에만 실시에 1과 마찬가지로 Al이 퇴적했다. 반응관압력이 대략 0.3Torr 이하에서는, Si 노출부, SiO₂ 부와 함께 2시간의 퇴적을 행해도 퇴적은 일어나지 않았다. 압력이 대략 1.5Torr 이상에서는, Si 노출부에만 퇴적

이 일어나지만 퇴적속도는 100~200 Å/분으로 감소했다.

[실시에 4]

실시에 1과 마찬가지로 순서로 이하 기술하는 것같은 구성의 기체(샘플 5-1~5-179)에 Al막을 형성했다.

[샘플 5-1의 준비]

전자공여성인 제1기체 표면재료로서의 단결정 실리콘위에, 비전자 공여성인 제2기체 표면재료로서의 열산화 SiO<sub>2</sub> 막을 형성하고, 실시에 1에 표시한 것처럼 포토소그라피 공정에 의해 패터닝을 행하여 단결정 실리콘 표면을 부분적으로 노출시켰다.

이때의 열산화 SiO<sub>2</sub> 막의 두께는 7000 Å, 단결정실리콘의 노출부, 즉, 개구의 크기는 3 μm×3 μm이었다. 이처럼해서 샘플 5-1을 준비했다(이하 이와같은 샘플을 "열산화 SiO<sub>2</sub> (이하 T-SiO<sub>2</sub> 로 약기한다)/ 단결정 실리콘"으로 표기하는 것으로 한다).

[샘플 5-2~5-179의 준비]

샘플 5-2는 상압 CVD에 의해 성막한 산화막(이하 SiO<sub>2</sub>로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-3는 상압 CVD에 의해 성막한 붕소도프의 산화막(이하 BSG로 약칭) / 단결정실리콘,

샘플 5-4는 상압 CVD에 의해 성막한 인도프의 산화막(이하 PSG로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-5는 상압 CVD에 의해 성막한 인 및 붕소도프의 산화막(이하 BSPG로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-6는 플라즈마 CVD에 의해 성막한 질화막(이하 P-S : N으로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-7은 열질화막(이하 T-S : N으로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-8은 감압 DCVD에 의해 성막한 질화막(이하 LP-S : N으로 약칭)/ 단결정실리콘,

샘플 5-9는 ECR 장치에 의해 성막한 질화막(이하 ECR-SiN으로 약칭)/ 단결정실리콘,

또, 전자공여성인 제1기체 표면재료와 비전자공여성인 제2기체 표면재료의 조합에 의해 표 2에 표시한 샘플 5-11~5-179를 작성했다.

제1기체 표면재료로서 단결정 실리콘(단결정 Si), 다결정실리콘(다결정 Si), 비정질 실리콘(비정질 Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 텅스텐 실리사이드(WSi), 티탄실리사이드(TiSi), 알루미늄(AI), 알루미늄실리콘(AI-Si), 티탄알루미늄(AI-Ti), 티탄나이트라이드(Ti-N), 구리(Cu), 알루미늄 실리콘구리(AI-Si-Cu), 알루미늄팔라듐(AI-Pd), 티탄(Ti), 몰리브덴실리사이드(Mo-Si), 탄탈실리사이드(Ta-Si)를 사용했다. 이들 샘플 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판, SiO<sub>2</sub> 유리기판을 사용하여 다음퇴적조건에서 Al을 퇴적시켰다.

반응관압력 0.7Torr

TMA 분압 1.5×10<sup>-4</sup>Torr

플라즈마 발생 전력밀도 0.045W/cm<sup>2</sup>

퇴적시간 20분

성막조건은 반응관압력 0.3Torr, DMAH분압 3.0×10<sup>-5</sup>Torr, 기체온도 300℃, 성막시간 10분이다.

[표 2]

전자공여/공여성	단결정 Si	다결정 Si	비정질 Si	W	Mo	Ta	WSi	TiSi	Al	AlSi	AlTi	Ti-N	Cu	Al-Si-Cu	AlPd	Ti	MO-Si	Ta-Si
T-SiO <sub>2</sub>	5-1	5-11	5-21	5-31	5-41	5-51	5-61	5-71	5-81	5-91	5-101	5-111	5-121	5-131	5-141	5-151	5-161	5-171
SiO <sub>2</sub>	5-2	5-12	5-22	5-32	5-42	5-52	5-62	5-72	5-82	5-92	5-102	5-112	5-122	5-132	5-142	5-152	5-162	5-172
BSG	5-3	5-13	5-23	5-33	5-43	5-53	5-63	5-73	5-83	5-93	5-103	5-113	5-123	5-133	5-143	5-153	5-163	5-173
PSG	5-4	5-14	5-24	5-34	5-44	5-54	5-64	5-74	5-84	5-94	5-104	5-114	5-124	5-134	5-144	5-154	5-164	5-174
BSPSG	5-5	5-15	5-25	5-35	5-45	5-55	5-65	5-75	5-85	5-95	5-105	5-115	5-125	5-135	5-145	5-155	5-165	5-175
P-SiN	5-6	5-16	5-26	5-36	5-46	5-56	5-66	5-76	5-86	5-96	5-106	5-116	5-126	5-136	5-146	5-156	5-166	5-176
T-SiN	5-7	5-17	5-27	5-37	5-47	5-57	5-67	5-77	5-87	5-97	5-107	5-117	5-127	5-137	5-147	5-157	5-167	5-177
LP-SiN	5-8	5-18	5-28	5-38	5-48	5-58	5-68	5-78	5-88	5-98	5-108	5-118	5-128	5-138	5-148	5-158	5-168	5-178
ECR-SiN	5-9	5-19	5-29	5-39	5-49	5-59	5-69	5-79	5-89	5-99	5-109	5-119	5-129	5-139	5-149	5-159	5-169	5-179

이와같은 조건으로 성막한 결과, 샘플 5-1에서 5-179까지의 패터닝을 실시한 샘플에 관하여서는 모두, 전자공여성인 제1기체 표면에만 Al막의 퇴적이 일어나고, 7000 Å의 깊이의 개구부를 완전하게 매웠다. Al막의 막질은 실시에 1에 표시한 같은 조건으로 퇴적한 것과 동일한 성질을 나타내고, 저항률, 반사율 모두 매우 양호했다. 한편 비전자공여성인 제2기체표면에는 Al막은 전혀 퇴적되지 않고 완전한 선택성이 얻어졌다. 비전자공여성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 및 SiO<sub>2</sub> 유리기판에도 Al막은 전혀 퇴적하지 않았다.

[실시에 5]

SiO<sub>2</sub> 박막을 패터닝하고 Si를 일부 노출시킨 Si 웨이퍼상에 이하의 조건으로 Al을 퇴적했다. Si 웨이퍼의 준비는, 실시에 1과 동일한 순서로 작성했다.

우선, 퇴적조건(1)로 Al을 퇴적한 후, 퇴적조건(2)로 Al을 계속 퇴적했다.

퇴적조건은(1)은,

반응관압력	0.7Torr
TMA 분압	$1.5 \times 10^{-4}$ Torr
플라즈마 발생 전력밀도	0.045W/cm <sup>2</sup>

기체온도 220℃ 또는 250℃이다.

기체온도 220℃의 경우를 퇴적조건(1a), 기체온도 250의 경우를 퇴적온도(2a)로 한다.

퇴적조건은(2)은,

반응관압력	0.7Torr
TMA 분압	$1.5 \times 10^{-4}$ Torr
또는	$1.5 \times 10^{-4}$ Torr
플라즈마 발생 전력밀도	0.045W/cm <sup>2</sup>

기체온도 300℃ 또는 350℃이다.

TMA 분압  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr, 기체온도 300℃의 경우를 퇴적조건(2a), TMA 분압  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr, 기체온도 350℃의 경우를 퇴적조건(2b), TMA 분압  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr, 기체온도 300℃의 경우를 퇴적조건(2c), TMA 분압  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr, 기체온도 350℃의 경우를 퇴적조건(2d)로 한다.

퇴적조건(1a),(1b)와 퇴적조건(2a)~(2d)의 조합 8가지 조건으로 Si막을 7000 Å 퇴적했다.

어느 조건에 있어서도, Al은 Si 노출부에만 퇴적했다.

또 어느 샘플도 저항율은 2.7~3.0 μΩ · cm로 벌크와 비슷하다.

실시에 1에서는 퇴적온도가 300℃ 이상인 경우, 반사율이 열화하고 있지만, 퇴적조건(1a) 또는 (1b)에 이어서 퇴적한 본 실시예에 있어서는 반사율은 85~95%로 표면평탄성도 매우 양호했다. 또 퇴적조건(1a) 또는 (1b)에 이어 퇴적조건(2d)로 퇴적한 경우, 퇴적속도는 대략 0.7~1.0 μm/분으로 매우 컸다.

[실시에 6]

실시에 1과 마찬가지로 순서에 따라 이하 조건으로 퇴적을 했다.

반응관압력	0.7Torr
TMA 분압	$1.5 \times 10^{-4}$ Torr
플라즈마 발생 전력밀도	0.045W/cm <sup>2</sup>
기체온도	270℃

TMA를 반응관으로 수송할 때, 제1도 배관(2)(15) Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 포함한 H<sub>2</sub> 가스를 반응관으로 수송했다. Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 분압을  $1.5 \times 10^{-6}$  Torr까지 변화시켜 퇴적을 했다. 실시예 1에서의 같은 기체온도, TMA 분압, 플라즈마 발생전력에 의한 Si과 같은 성질의 Si를 포함한 Al-Si막을 Si의 노출한 부분에만 퇴적할 수가 있었다. 퇴적막중의 Si량은 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 분압에 비례하고 상기 조건에서는 0.25%에서 2.5%까지 변화했다.

[실시에 7]

실시에 1에 있어서 사용한 유기금속 용기는 캐리어가스의 유입밸브(24)의 유출밸브(25)만이 설치된 것이다. 본 발명자들에 의한 바이패스 밸브부착 유기금속용기를 사용하고, 유기금속용기에 부착된 캐리어가스밸브(25)에서 반응관 상부의 이음매(33)까지의 거리를 대략 50cm 이하로 한 제1도의 장치를 사용해서 실시예 1과 동일한 실험을 했다.

표 1과 동일한 Si막이 Si 노출면에만 퇴적했다.

또, 실시예 1에서는 선택성이 유지되는 시간이 대략 1시간이었지만, 본 실시예에서는 선택성이 유지되는 시간이 대략 2시간으로 크게 되었다.

즉, 배관중의 데드존 감소에 의해, 배관내에 잔류하는 알칸 혹은 완전하게 분해되지 않은 TMA 분자의 감소에 의해 이상적인 반응이 장시간 유지되었다. 또, 선택여기 상태를 확보하기 위한 역류방지수단의 구성은 위의 예에만 한정되는게 아니라 적절히 정할 수가 있다. 예컨대, 제3도에 도시한 것처럼, 반응관이 제2도와 동일한 직관형상을 가지는 것이라 하더라도, 웨이퍼(1)를 기울어지게 배치하는 것같은 홀더(7')를 설치하면, 축선에 대하여 경사진 성분을 가지는 흐름을 얻을 수 있게 되고, 대류나 소용돌이의 발생에 기인한 플라즈마중으로의 역류가 생기기 힘들게 되어, 양호한 선택퇴적상태가 얻어졌다. 물론, 제3도에 도시된 것같은 기체의 경사배치와 제1도의 호온형상과의 조합도 극히 양호한 것이었다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

알루미늄 함유막을 퇴적막 형성용 공간에서 기체상에 형성하기 위한 퇴적막 형성법에 있어서, (a)출발가스로서의 트리메틸알루미늄가스와 수소가스를, 가스역류를 방지하기 위해서 가스도입측으로부터 기체로 향하는 방향으로 단면적이 점차로 증대해 가는 부분을 가지고 있고, 압력이 0.5 내지 1.5Torr인 반응영역으로 도입하고, (b) 상기 출발가스의 화학적 증기 플라즈마를 0.03 내지 0.06W/cm<sup>2</sup>의 플라즈마 전력밀도로 출발가스도입측과 기체사이의 반응영역에서 생성시키고, (c) 상기 막의 퇴적을, 180℃ 내지 350℃의 상승된 기체온도에서 전자공여성의 표면(A)와 비전자공여성의 표면(B)를 가지는 기체의 표면상에 행하여 상기 알루미늄 함유막을 선택적으로 성장시키는 것으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 단면적이 증대해가는 부분은, 상기 기체에 대향해서 설치된 호온형상 부분인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 호온형상은 원추형상 또는 각추형상인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 4**

제2항에 있어서, 상기 호온형상부분의 개각은 10° 내지 20° 인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 알루미늄막은 알루미늄 또는 알루미늄 실리콘의 막인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 전자공여성의 표면(A)의 재질은, 단결정실리콘, 다결정 실리콘, 비정질실리콘, 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 텅스텐 실리사이드, 티탄실리사이드, 알루미늄, 알루미늄실리콘, 티탄알루미늄, 티탄나이트라이드, 구리 알루미늄실리콘구리, 알루미늄팔라듐, 티탄, 몰리브덴실리사이드, 탄탈 실리사이드로 부터 선택되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 비전자공여성의 표면(B)의 재질은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN 붕소 또는 인이 도핑된 산화실리콘으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 기체는 축선에 대해서 경사지게 배치하는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 9**

알루미늄 함유막을 퇴적막 형성용 공간에서 기체상에 형성시키기 위한 퇴적막 형성법에 있어서, (a)출발가스로서의 트리메틸알루미늄의 가스와 수소가스의 화학적 증기 플라즈마를, 0.03 내지 0.06W/cm<sup>2</sup>의 플라즈마 전력밀도로 출발가스도입측과 기체축의 사이에 있고, 압력이 0.5 내지 1.5Torr인 반응영역에서 생성시키고, (b) 상기 기체를 플라즈마 흐름에 대하여 경사지게 하기 위한 부재에 의해 상기 플라즈마의 역류를 방지 하고, (c) 상기 막의 퇴적을, 180℃ 내지 350의 상승된 기체온도에서 전자공여성의 표면(A)과 비전자공여성의 표면(B)를 가지는 기체의 표면상에 행하여 상기 알루미늄 함유막을 선택적으로 성장시키는 것으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 반응영역의 일부분은 단면적이 점차로 증대되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 단면적이 증대해가는 형상부분의 개각은 10° 내지 20° 인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 알루미늄막은 알루미늄 또는 알루미늄실리콘의 막인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 13**

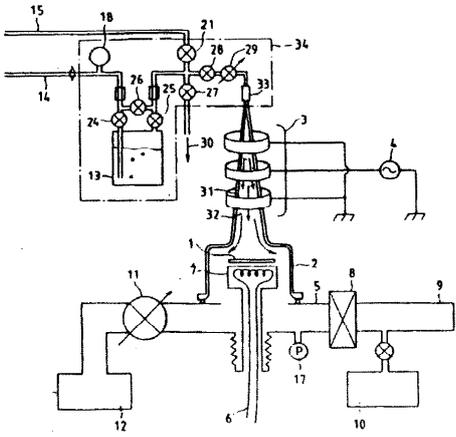
제9항에 있어서, 전자공여성의 표면(A)의 재질은, 단결정실리콘, 다결정실리콘, 비정질실리콘, 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 텅스텐실리사이드, 티탄실리사이드, 알루미늄, 알루미늄실리콘, 티탄알루미늄, 티탄나이트라이드, 구리 알루미늄실리콘구리, 알루미늄팔라듐, 티탄, 몰리브덴실리사이드, 탄탈실리사이드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

청구항 14

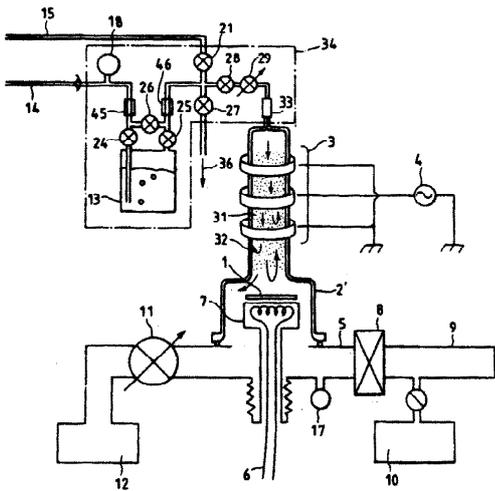
제9항에 있어서, 비전자공여성의 표면(B)의 재질은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiN}$ , 붕소 또는 인이 도핑된 산화실리콘으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

도면

도면1



도면2



도면3

