

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 1994년11월22일  
(11) 공고번호 특1994-0011005

(21) 출원번호	특1990-0014259	(65) 공개번호	특1991-0007075
(22) 출원일자	1990년09월10일	(43) 공개일자	1991년04월30일
(30) 우선권주장	1-233924 1989년09월09일 일본(JP) 1-233926 1989년09월09일 일본(JP) 2-6557 1990년01월16일 일본(JP) 2-6558 1990년01월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	캐논 가부시끼가이샤 야마지 게이조오 일본국 도오쿄오도 오오다꾸 시모마루꼬 3쵸오메 30반 2고오		
(72) 발명자	미꼬시바 노부오 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 야기야마흔쵸오 2쵸오메 30-18 쓰보우찌 가즈오 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 히도기다 2쵸오메 30-38 마스 가즈야 일본국 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 미가미네 1쵸오메 3-1-106		
(74) 대리인	이태호, 장용식		

심사관 : 서병령 (책자공보 제3813호)

**(54) 알킬 알루미늄 하이드라이드를 이용한 퇴적막 형성법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

알킬 알루미늄 하이드라이드를 이용한 퇴적막 형성법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 본 발명에 의한 퇴적막 형성법을 행하는데 적합한 퇴적막 형성장치를 설명하기 위한 모식도.

제 2 도는 본 발명에 의한 퇴적막 형성법을 행하는데 적합한 퇴적막 형성장치의 다른예의 설명을 위한 모식도.

제 3a 도부터 제 3e 도는 본 발명의 하나의 실시양태(實施樣態)에 의한 퇴적막 형성법을 설명하기 위한 모식도 단면도.

제 4 도는 본 발명의 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 갖고 있는 Si(111) 기체(基體)의 X선 회절패턴을 도시한 도면.

제 5a 도에서 제 5b 도는 본 발명의 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 Si(111) 기체상의 A1막의 회절패턴을 도시한 도면.

제 6 도는 본 발명의 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 갖고 있는 Si(100) 기체상의 X선 회절패턴을 도시한 도면.

제 7 도는 주사형  $\mu$ -RHEED법을 설명하기 위한 모식도.

제 8 도는 주사형  $\mu$ -RHEED법을 설명하기 위한 모식도.

제 9 도는 본 발명에 의한 선택적 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 가지고 있는 기체의 X선 회절패턴의 일예를 도시한 도면.

제 10a 도에서 제 10c 도는 본 발명에 의한 선택적 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 가지는 기

체의 주사 2차 전자상과 주사형  $\mu$ -RHEED상의 일예를 도시한 모식도.

제 11 도는 본 발명에 의한 선택적 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 갖고 있는 기체의 X선 회절 패턴의 다른예를 도시한 도면.

제 12a 도에서 제 12c 도는 본 발명에 의한 선택적 퇴적막 형성법에 의해 얻어진 A1막을 갖고 있는 기체의 주사 2차 전자상과 주사형  $\mu$ -RHEED상의 다른예를 도시한 모식도.

제 13a 도에서 제 13d 도는 반응 메카니즘을 이해하기 용이하게 하기 위한 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 퇴적막 형성법에 관한 것이며, 특히 반도체 집적회로장치 등의 전극이나 배선에 바람직하게 적용할 수 있는 A1퇴적막의 형성법에 관한 것이다.

종래 반도체를 사용한 전자장치나 집적회로에 있어서 전극이나 배선에는 주로 알루미늄(A1)이 사용되어 왔다. A1는 영가이고 전기전도도가 높다는 것, 또 표면에 치밀한 산화막이 형성되기 때문에 내부가 화학적으로 보호되어서 안정화한다는 것, Si등과의 밀착성 등이 좋다는 것 등 많은 이점을 가지고 있다.

상기 A1 또는 A1합금의 전극이나 배선의 A1막의 형성방법으로서 종래 마그네트론 스퍼터링(sputtering)등의 스퍼터링법이 사용되어 왔다. 그러나 일반적으로 스퍼터링법은 타겟로부터 스퍼터링된 입자의 진공중에서의 비래를 기초로 하는 물리적 퇴적법이기 때문에 단차부나 절연막측벽에서의 막두께가 극단으로 얇아지고 심한 경우에는 단선되어 버린다. 막두께의 불균일이나 단선은 LSI의 신뢰성을 현저하게 저하시켜 버린다는 결점이 있다.

한편에서 LSI등의 집적회로의 집적도가 증대하고 배선의 미세화나 다층 배선화 등의 근년 특히 필요하도록 되었기 때문에, 종래의 A1배선에 대하여 지금까지 없었던 엄격한 요구가 나오고 있다. 집적도의 증가에 의한 치수 미세화에 따라서 LSI등의 표면은 산화, 확산, 박막퇴적, 에칭 등에 의해 요철이 격렬하게 형성된다. 예컨대 전극이나 배선금속은 단차가 있는 면상으로 단선없이 퇴적되거나, 직경이 미소하고 또한 깊은 비어홀(via-hole)중으로 퇴적되지 않으면 안된다. 4Mbit나 16Mbit DRAM(다이내믹 RAM)등에서는 A1, A1-Si등의 A1을 주성분으로 하는 금속을 퇴적시키지 않으면 안되는 비어홀의 아스펙트비(비어홀깊이÷비어홀직경)는 1.0 이상이고 비어홀 직경 자체도  $1\mu\text{m}$  이하로 된다. 따라서 아스펙트비가 큰 비어홀에도 금속을 퇴적할 수 있는 기술이 필요로 된다.

특히,  $\text{SiO}_2$  등의 절연막의 아래에 있는 장치에 대하여 확실한 전기적 접속을 행하기 위해서는 성막이 라기 보다 오히려 장치의 비어홀만을 구멍이 메워지도록 A1을 퇴적할 필요가 있다. 이와같은 경우에는 Si나 금속표면에만 A1을 퇴적시키고  $\text{SiO}_2$  등의 절연막상에는 퇴적시키지 않는 방법을 필요로 한다.

이와같은 선택퇴적 내지 선택성장은 종래 사용되어온 스퍼터링법으로는 실현할 수 없다. 스퍼터링법은 타겟으로부터 스퍼터링된 입자의 진공중에서의 비래를 기초로 하는 물리적 퇴적법이기 때문에 단차부나 절연막 측벽에서의 막두께가 극단적으로 얇아지고 심한 경우에는 단선도 생긴다. 그리고, 막두께의 불균일이나 단선은 LSI의 신뢰성을 현저하게 저하시키게 된다.

개량된 스퍼터링법으로서 기판에 바이어스를 인가하고 기판표면에서의 스퍼터링 에칭작용과 퇴적작용을 이용하여 비어홀에만 A1 또는 A1합금을 매우도록 퇴적을 행하는 바이어스 스퍼터링법이 개발되어 있다. 그러나 기판에 수 100V 이상의 바이어스 전압이 인가되기 때문에 하전 입자 손상에 의해 예컨대 MOS-FET의 임계값(threshold)이 변화하여 버리는 등의 장치의 악영향이 생긴다. 또, 에칭작용과 퇴적작용이 혼재하기 때문에 본질적으로 퇴적속도가 향상되지 않는다는 문제점도 있다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 여러가지 종류(type)의 CVD(Chemical Vapor Deposition)법이 제안되어 있다. 이들의 방법으로는 성막과정에서 어떠한 형으로 원료가스의 화학반응을 이용한다. 플라즈마 CVD나 광 CVD에서는 원료가스의 분해가 기상중에서 일어나고, 거기에서 형성된 활성종이 기판상에서 다시 반응하여 막 형성이 일어난다. 이들의 CVD법에서는 기상중에서의 반응이 있기 때문에 기판표면의 요철에 대한 표면 피복성이 좋다. 그러나, 원료가스 분자중에 함유된 탄소원자가 막중에 혼입된다. 또 특히 플라즈마 CVD로는 스퍼터링법의 경우와 같이 하전입자에 의한 손상(소위 플라즈마 대미지)이 있는 등의 문제점이 남아 있다.

열 CVD법은 주로 기체 표면에서의 표면반응에 의해 막이 성장하기 때문에 표면의 단차부 등의 요철에 대한 표면 피복성이 좋다. 또 비어홀내에서의 퇴적이 일어나기 쉽다고 기대할 수 있다. 또한 차단부에서의 단선 등도 피할 수 있다.

이 때문에 A1막의 형성방법으로서 열 CVD법이 여러가지 연구되고 있다. 일반적인 열 CVD에 의한 A1막의 형성방법으로서 유기 알루미늄을 반송가스(carrier gas)에 분산하여, 가열된 기판상으로 수송하고 기판상에서 가스분자를 열분해하여 막형성한다고 하는 방법이 사용된다. 예컨대 Journal of Electrochemical Society 제 131권 2175페이지(1984년)에서 볼 수 있는 예에서는 유기 알루미늄 가스로서 트리이소부틸 알루미늄( $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ )(TIBA)를 사용하여 성막 온도  $260^\circ\text{C}$  반응관 압력 0.5torr 로 성막하고,  $3.4\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 막을 형성하고 있다.

특개소 63-33569호 공보에는  $\text{TiCl}_4$ 를 사용하지 않고 그 대신에 TIBA와 같은 유기 알루미늄을 기판 근방에 있어서 가열함으로써 막형성하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법으로는 표면의 자연산화막을 제거한 금속 또는 반도체 표면상에만 선택적으로 A1을 퇴적할 수가 있다.

이 경우에는 TIBA의 도입전에 기판표면의 자연 산화막을 제거하는 공정이 필요하다고 명기되어 있다. 또, TIBA는 단독으로 사용하는 것이 가능하기 때문에 TIBA 외의 반송가스를 사용할 필요는 없으나 Ar가스를 반송가스로서 사용하여도 좋다고 기재되어 있다. 그러나 TIBA와 다른 가스(예컨대

H<sub>2</sub>)와의 반응은 전혀 상정되어 있지 않고 H<sub>2</sub>를 반응가스로서 사용한다는 기재는 없다. 또 TIBA 이외에 트리메틸 알루미늄(TMA)과 트리에틸 알루미늄(TEA)을 들 수 있으나 그 이외의 유기금속의 구체적 기재는 없다. 이것은 일반적으로 유기금속의 화학적성질은 금속원소에 부착되어 있는 유기치환기가 조금 변화하면 크게 변하기 때문에 어떠한 유기금속을 사용할 것인가는 개별로 상세하게 실험하여 검토할 필요가 있기 때문이다. 상술한 CVD로는 자연 산화막을 제거하지 않으면 안된다고 하는 불편이 있을 뿐 아니라 표면 평활성을 얻을 수 없다고 하는 결점이 있다. 또 가스의 가열의 필요가 있다는 것 그리고 가열을 기판 근방에서 행하지 않으면 안됨이라고 하는 제약이 있고, 게다가 어느 정도 기판에 가까운 곳에서 가열하지 않으면 안되는가를 실험적으로 결정해 나갈 수 밖에 없으며, 히이터를 설치하는 장소를 자유롭게 선택할 수 있는 사정이 아니라는 등의 문제점도 있다.

Electrochemical Society 일본 지부 제 2 회 심포지움(1989년 7월 7일) 예고집 75페이지에는 더블월 CVD법에 의한 A1의 성막에 관한 기재가 있다. 이 방법에서는 TIBA를 사용하여 TIBA의 가스온도를 기판온도보다도 높게 할 수가 있도록 장치를 설계한다. 이 방법은 상기 특개소 63-33569호의 변형으로 간주된다. 이 방법으로도 금속이나 반도체상만에 A1을 선택 성장시킬 수가 있으나 가스온도와 기체 표면온도와의 차를 정밀도 좋게 제어하는 것이 곤란할 뿐만 아니라 볼베와 배관을 가열하지 않으면 안되는 결점이 있다. 더욱이 이 방법에서는 막을 어느 정도 두껍게 하지 않으면 균일한 연속막으로 되지 않고, 막의 평탄성이 나쁘고, A1 선택성장의 선택성이 아주 긴시간동안 유지될 수 없는 등의 문제점이 있다.

이상과 같이 종래의 방법은 A1의 선택성장을 반드시 잘 실행하지 못하고, 가령 실행하였다 하더라도 A1막의 평탄성, 저항, 순도 등에 문제가 있다. 또 그 성막방법도 복잡하고 제어가 어렵다고 하는 문제점이 있었다.

이상과 같이 근년보다 고집적화가 요망되고 있는 반도체의 기술분야에 있어서 고집적화되고, 또한 고성능화된 반도체장치를 염가로 제공하기 위해서는 개선되어야 할 여지가 많이 존재하고 있었다.

본 발명은 상술한 기술적 과제에 감안하여 이루어진 것이고, 도전체로서 양질인 A1막(이하 순 A1 및 A1을 주성분으로 하는 금속을 총칭하는 것으로 한다)을 제어성 좋게 소망의 위치에 형성할 수 있는 퇴적막 형성법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 복잡하고 고가인 퇴적막 형성장치를 특히 필요로 하지 않고 극히 범용성이 넓으면서도 양질의 A1막을 얻을 수 있는 퇴적막 형성법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 알킬 알루미늄 하이드라이드와 수소를 이용한 CVD법에 의해 표면성, 전기적 특성, 순도등에 뛰어난 A1막을 형성할 수 있는 퇴적막 형성법을 제공하는데 있다.

또한 본 발명의 또 다른 목적은 복잡하고 고가인 퇴적막 형성장치를 특히 필요로 하지 않고 극히 범용성이 넓고 선택성에 뛰어난 A1막의 퇴적막 형성법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 알킬 알루미늄 하이드라이드와 수소를 이용한 CVD법에 의해 양호한 선택성하에 A1막을 형성할 수 있는 뛰어난 퇴적막 형성법을 제공하는데 있다.

본 발명에 의한 바람직한 실시양태에 대하여 이하에 상세히 기술하지만 본 발명의 목적이 달성되는 구성이면 좋다.

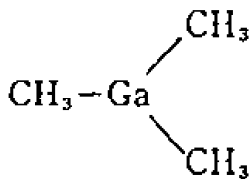
본 발명의 적합한 실시양태의 하나는 (a) 전자공여성의 표면(A)을 구비한 기체를 퇴적막 형성용의 공간에 배치하는 공정, (b) 알킬 알루미늄 하이드라이드의 가스와 수소 가스를 상기 퇴적막 형성용의 공간에 도입하는 공정, 및 (c) 알킬 알루미늄 하이드라이드의 분해 온도 이상이고 또한 450℃ 이하인 범위내에 상기 전자공여성의 표면(A)의 온도를 유지하고 이 전자공여성의 표면(A)에 알루미늄막을 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법이다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시양태의 하나는 (a) 전자공여성의 표면(A)과 비전자공여성의 표면(B)을 가지는 기체를 퇴적막 형성용의 공간에 배치하는 공정, (b) 알킬 알루미늄 하이드라이드의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용의 공간에 도입하는 공정, 및 (c) 알킬 알루미늄 하이드라이드의 분해 온도 이상이고 또한 450℃ 이하인 범위내에 상기 전자공여성의 표면(A)의 온도를 유지하고 알루미늄막을 이 전자공여성의 표면(A)에 선택적으로 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법이다.

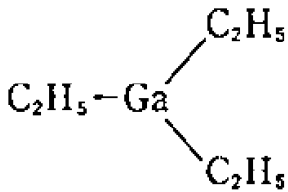
이하 구체적인 설명에 들어가기 전에 우선, 유기금속을 사용한 퇴적막 형성법에 대하여 개설한다.

유기금속의 분해반응, 나아가서는 박막퇴적반응은, 금속원자의 종류, 금속원자에 결합하고 있는 알킬의 종류, 분해반응을 생기게 하는 수단, 분위기가스 등의 조건에 의해 크게 변화한다.

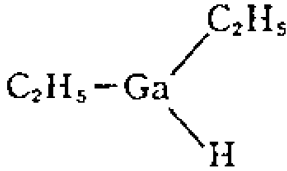
예컨대 M-R<sub>3</sub>(M : III족 금속, R : 알킬기)의 경우에 있어서, 트리메틸갈륨



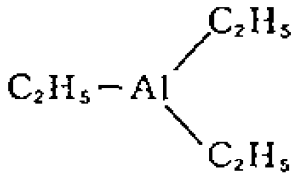
은 열분해에서는 Ga-CH<sub>3</sub>결합이 절단되는 라디칼 해열(解裂, radical cleavage)이지만 트리에틸갈륨



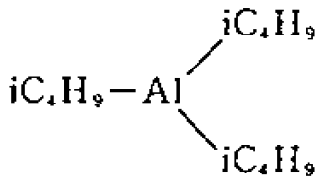
은 열분해에서는 β 이탈에 의해



와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 분해한다. 또 같은 에틸기가 붙은 트리에틸 알루미늄

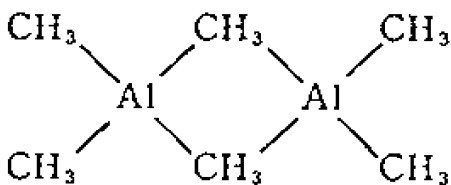


은 열분해에서는 Al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 결합이 절단되는 라디칼분해이다. 그러나 iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>이 결합한 트리아이소부틸 알루미늄



이 β 이탈한다.

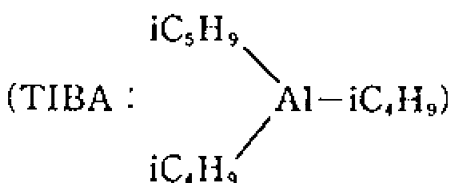
CH<sub>3</sub>기와 Al로 이루어진 트리메틸 알루미늄(TMA)은 실온에서 이량체구조



를 가지고 있고, 열분해는 Al-CH<sub>3</sub>기가 절단되는 라디칼 분해이고, 150℃ 이하의 저온에서는 분위기 H<sub>2</sub>와 반응하여 CH<sub>4</sub>가 생기고, 최종적으로 Al을 생성한다. 그러나 대략 300℃ 이상의 고온에서는 분위기에 H<sub>2</sub>가 존재하여도 CH<sub>3</sub>기가 TMA 분자로부터 H를 빼내고 최종적으로 Al-C화합물이 생긴다.

또, TMA의 경우, 광 또는 H<sub>2</sub> 분위기 고주파(대략 13.56MHz) 플라즈마에 있어서 전력의 어떤 제한된 영역에 있어서는 2개의 Al 사이의 다리를 놓는(브리징) CH<sub>3</sub>의 커플링에 의해 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>이 생긴다.

요는, 가장 단순한 알킬기인 CH<sub>3</sub>기, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 또는 iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>기와 Al 또는 Ga으로 이루어진 유기금속 조차도 반응형태는 알킬기의 종류나 금속원자의 종류, 여기분해수단에 의해 다르기 때문에, 유기 금속으로부터 금속원자를 소망의 기체상에 퇴적시키기 위하여는 분해반응을 대단히 엄밀하게 제어하지 않으면 안된다. 예컨대 트리아이소부틸 알루미늄



로부터 A1을 퇴적시키는 경우, 종래의 열반응을 주로하는 감압 CVD법으로는 표면에  $\mu\text{m}$  어더의 요철이 생기고, 표면 모르폴로지가 열등하다. 또 열처리에 의한 활족발생, A1와 Si와의 계면에서의 Si 확산에 의한 Si 표면요철이 생기고 또한 마이그레이션 내성도 뒤떨어져 있으므로 초 LSI 프로세스에 사용하는 것이 어렵다.

그 때문에 가스온도와 기판온도를 정밀하게 제어하는 방법이 시도되고 있다. 그러나 장치가 복잡하고 1회의 퇴적프로세스로 1장의 웨이퍼에만 퇴적을 행할 수 있는 한장씩 처리하는 형(枚葉處理型, sheet treatment type)이다. 더욱이, 퇴적속도가 고작  $500 \text{ \AA}/\text{분}$ 이기 때문에 양산화에 필요한 처리능력(throughput)을 실현할 수가 없다.

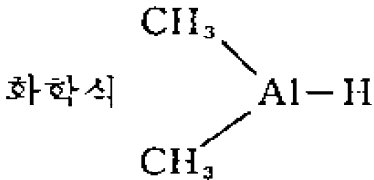
동일하게 TMA를 사용한 경우는 플라즈마나 빛을 사용하는 것에 의한 A1퇴적이 시도되고 있으나 역시 플라즈마나 빛을 사용하기 때문에 장치가 복잡하게 되고, 또한 한장씩 처리하는 형의 장치이기 때문에 처리능력을 충분히 향상시키는데는 아직 개선해야 할 여지가 있다.

본 발명에 이용되는 알킬 알루미늄 하이드라이드로서의 디메틸 알루미늄 하이드라이드(DMAH)는 알킬 금속으로서 공지의 물질이지만, 어떠한 반응형태에 의해 어떠한 A1막이 퇴적하는가는 모든 조건하에서 퇴적막을 형성하여 보지 않고서는 예상도 할 수 없는 것이었다. 예컨대 DMAH를 광 CVD에 의해 A1을 퇴적시키는 예에서는 표면 모르폴로지에서 뒤떨어지고 저항치도  $\text{수 } \mu\Omega \sim 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로서 벌크치( $2.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )보다 크고 막질이 뒤떨어지는 것이었다.

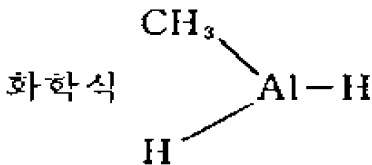
그러면 이하, 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시양태에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에 있어서는 도전성 퇴적막으로서 양질의 A1막을 기체상에 선택적으로 퇴적시키기 위해 CVD법을 사용하는 것이다.

즉, 퇴적막의 구성요소로 되는 원자를 적어도 1개 함유하는 원료가스로서 유기금속인 알킬알루미늄 하이드라이드로서 디메틸 알루미늄 하이드라이드(DMAH)



또는 알킬알루미늄 하이드라이드로서 모노 메틸 알루미늄 하이드라이드(MMAH<sub>2</sub>)



와 반응가스로서 H<sub>2</sub>를 사용하여 이들의 혼합가스에 의한 기상성장에 의해 기체상에 A1막을 형성한다.

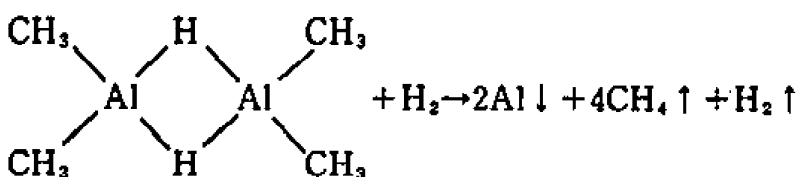
본 발명의 적용 가능한 기체는 전자공여성의 표면을 가지는 재료를 사용한다.

이 전자공여성에 대하여 이하 상세하게 설명한다.

전자공여성 재료란 기체중에 자유전자가 존재하고 있는가, 또는 자유전자를 의도적으로 생성시켰는가 한 것이고, 예컨대 기체표면상에 부착한 원료가스 분자와의 전자수 수에 의해 화학반응이 촉진되는 표면을 가지는 재료를 말한다. 예컨대, 일반적으로 금속이나 반도체가 여기에 상당한다. 금속 또는 반도체 표면에 극히 얇은 산화막이 존재하고 있는 것도 포함된다. 그와 같이 얇은 막이면 기체와 부착 원료분자 사이에서 전자수 수에 의해 화학반응이 생기기 때문이다.

구체적으로는 단결정실리콘, 다결정실리콘, 비정질실리콘 등의 반도체, III족 원소로서의 Ga, In, Al과 V족 원소로서의 P, As, N을 조합시켜서 이루어진 2원계 또는 3원계 또는 4원계 III-V족 화합물 반도체, 또는 II-VI족 화합물 반도체 또는 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 알루미늄, 티탄, 구리 등의 금속 그 자체이고, 또는 텅스텐실리사이드, 몰리브덴실리사이드, 탄탈실리사이드, 알루미늄실리사이드, 티탄실리사이드 등의 상기 금속의 실리사이드이고, 또한 알루미늄실리콘, 알루미늄티탄, 알루미늄구리, 알루미늄탄탈, 알루미늄실리콘구리, 알루미늄실리콘티탄, 알루미늄팔라듐, 티탄나이트라이드 등의 상기 금속의 구성원자중 어느 1개를 함유하는 금속 등이다.

이와같은 구성의 기체에 대하여 A1은 원료가스와 H<sub>2</sub>와의 반응계에 있어서 단순한 열반응만으로 퇴적한다. 예컨대 DMAH와 H<sub>2</sub>와의 반응계에 있어서의 열반응은 기본적으로



로 생각된다. DMAH는 실온에서 이량체구조를 취하고 있다. MMAH<sub>2</sub>에 의하여도 하기 실시예에 표시한 바와같이 열반응에 의해 고품질 A1막이 형성가능하였다.

MMAH<sub>2</sub>는 증기압이 실온으로 0.01~0.1Torr로 낮기 때문에 다량의 원료수송이 어렵고, 퇴적속도는 수 백 Å/분이 본 실시양태에 있어서의 상한치이고 바람직하기로는 증기압 1Torr인 DMAH를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 다른 실시양태에 있어서는 도전성 퇴적막으로서 양질의 A1막을 기체상에 선택적으로 퇴적시키기 위해 CVD법을 사용한 것이다.

즉, 전술한 바와같이 디메틸알루미늄 하이드라이드(DMAH) 또는 모노 메틸알루미늄 하이드라이드(MMAH<sub>2</sub>)와 반응가스로서 H<sub>2</sub>를 사용하고, 이들의 혼합가스에 의한 기상성장에 의해 기체상에 선택적으로 A1막을 형성한다.

본 발명의 적용 가능한 기체는 A1의 퇴적하는 표면을 형성하기 위한 제 1의 기체표면재료와, A1이 퇴적하지 않는 표면을 형성하기 위한 제 2의 기체표면재료를 가지는 것이다. 그리고, 제 1의 기체 표면재료로서는 전술한 전자공여성 표면을 가지는 재료를 사용한다.

이에 대하여 A1이 선택적으로 퇴적하지 않는 표면을 형성하는 재료 즉 비전자공여성 표면을 형성하는 재료로서는 통상의 절연재료, 열산화, CVD등에 의해 형성되는 산화실리콘, BSG, PSG, BPSG 등의 유리 또는 산화막, 열질화막, 플라즈마 CVD, 감압 CVD, ECR-CVD법 등에 의한 실리콘 질화막 등이다.

제 1 도는 본 발명을 적용하는데 알맞은 퇴적막 형성장치를 도시한 모식도이다.

여기서 1은 A1막을 형성하기 위한 기체이다. 기체(1)는 제 1 도에 대하여 실질적으로 닫힌 퇴적막 형성용의 공간을 형성하기 위한 반응관(2)의 내부에 설치된 기체 호출더(3)상에 설치된다. 반응관(2)을 구성하는 재료로서는 석영이 바람직하지만 금속제라도 좋다. 이 경우에는 반응관을 냉각하는 것이 바람직하다. 또, 기체 호출더(3)는 금속제이고, 설치되는 기체를 가열할 수 있도록 히터(4)가 설치되어 있다. 그리고 히터(4)의 발열온도를 제어하여 기체온도를 제어할 수 있도록 구성되어 있다.

가스의 공급계는 이하와 같이 구성되어 있다.

5는 가스의 혼합기이고, 원료가스와 반응가스를 혼합시켜서 반응관(2)내로 공급한다. 6은 원료가스로서 유기금속을 기화시키기 위해 설치된 원료가스 기화기이다.

본 발명에 있어서 사용되는 유기금속은 실온에서 액체상이기 때문에 기화기(6)내에서 반응가스를 유기금속의 액체층을 통과시킴으로써 포화증기로 형성되어 혼합기(5)로 도입된다.

배기계는 이하와 같이 구성된다.

7은 게이트 밸브(gate valve)이고 퇴적막 형성전에 반응관(2) 내부를 배기할때 등 대용량의 배기를 행할 때 열린다. 8은 슬로우리크(slow leak) 밸브이고, 퇴적막 형성시의 반응관(2) 내부의 압력을 조정할때 등 작은 용량의 배기를 행할때 사용된다. 9는 배기유닛이고, 터어보분자 펌프 등의 배기용의 펌프 등으로 구성된다.

기체(1)의 반송계는 이하와 같이 구성된다.

10은 퇴적막 형성전 및 퇴적막 형성후의 기체를 수용가능한 기체 반송실이고, 밸브(11)을 열고 배기된다. 12는 반송실을 배기하는 배기유닛이고 터어보분자 펌프 등의 배기용 펌프로 구성된다.

밸브(13)는 기체(1)를 반응실과 반송공간에서 이송할때만 열린다.

제 1 도에 도시한 바와같이 원료가스를 생성하기 위한 가스 생성실인 원료가스 기화기(6)에 있어서는 실온으로 유지되어 있는 액체상의 DMAH에 대해 반응가스로서의 H<sub>2</sub> 또는 Ar(또는 다른

불활성가스)로 버블링을 행하여, 기체상 DMAH를 생성하고, 이것을 가스혼합기(5)로 수송한다. 반응가스로서의 H<sub>2</sub>는 다른 경로로부터 가스혼합기(5)에 수송된다. 가스는 각각 그것의 분압이 소망의 값으로 되도록 유량이 조정되고 있다.

이 장치로 성막하는 경우 원료가스로서는 물론 MMAH<sub>2</sub>도 좋으나 증기압이 실온에서 1Torr로 되는데 충분한 DMAH의 쪽이 가장 적합하다. 또 DMAH와 MMAH<sub>2</sub>를 혼합시켜서 사용하여도 좋다.

이와같은 원료가스 및 반응가스를 사용하여 기체온도 160℃~450℃에서 형성된 퇴적막의 저항율은 예컨대 막두께 400Å에서는 실온에서 2.7~3.0μΩ·cm로서 A1벌크의 저항률과 거의 동등하고, 연속하고도 평탄한 막으로 된다. 이때 성막시 압력은 10<sup>-3</sup>Torr~760Torr의 범위에서 선택할 수 있다. 또 막두께는 예컨대 1μm로 되어도 그 저항율은 역시 실온에서 대략 2.7~3.0μΩ·cm로 되고, 비교적 두꺼운 막으로도 충분히 치밀한 막이 형성된다. 또 가시광파장 영역에 있어서의 반사율로 대략 80%이고, 표면 평탄성에 뛰어난 박막을 퇴적시킬 수 있다.

기체 온도로서는 A1을 함유하는 원료가스의 분해온도 이상 또한 450℃ 이하가 바람직한 것은 전술한 대로이지만, 구체적으로 기체온도는 200~450℃인 것이 보다 바람직하고, 이 조건에서 퇴적을 행한 경우 DMAH 분압을 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>Torr로 하면 퇴적속도는 100Å/분~800Å/분으로 대단히 큰 것으로 되고 초 LSI용 A1퇴적기술로서 코스트적으로 균형맞은 충분히 큰 퇴적속도가 얻어진다.

또한 바람직한 기체온도 조건은 270℃~350℃이고, 이 조건으로 퇴적한 A1막은 배향성도 강하고, 또한 450℃, 1hour의 열처리를 행하여도 Si 단결정 또는 Si 다결정 기체상의 A1막에는 종래의 성막방법에서 보인것 같은 활력, 스파이크의 발생도 없는 양질의 A1막으로 된다. 또, 이와같은 A1막은 열

렉트로 마이그레이션 내성이 우수하다.

제 1 도에 나타낸 장치로는 1회의 퇴적에 있어서 1매의 기체 밖에 A1을 퇴적할 수 없다. 대략 800 Å /분의 퇴적속도는 얻어지지만 다수매의 퇴적을 단시간에 행하기 때문에 아직 불충분하다.

이 점을 개선하는 퇴적막 형성장치로서는 다수매의 웨이퍼를 동시에 장전하여 A1을 퇴적할 수 있는 감압 CVD장치가 있다. 본 실시양태에 의한 A1막 형성은 가열된 전자공여성 기체표면에서의 표면 반응을 이용하고 있기 때문에 기체만이 가열되는 핫월형 감압 CVD법이면 DMAH와 H<sub>2</sub>를 사용함으로써 기체상에 A1을 퇴적시킬 수가 있다.

반응관 압력은 0.05~760Torr, 바람직하기로는 0.1~0.8Torr, 기체온도 160℃~450℃, 바람직하기로는 200℃~400℃, DMAH 분압은 반응관내 압력의 1×10<sup>-5</sup>배~1.3×10<sup>-3</sup>배이고, 이와같은 조건에 있어서 A1이 전자공여성 기체상에 양호하게 퇴적한다.

제 2 도는 이러한 본 발명을 적용 가능한 퇴적막 형성장치를 도시한 모식도이다.

57은 A1막을 형성하기 위한 기체이다. 50은 주위에 대하여 실질적으로 닫혀진 퇴적막 형성용의 공간을 형성하는 석영제의 외측반응관, 51은 외측반응관(50)내의 가스의 흐름을 분리하기 위해 설치되는 석영제의 내측반응관, 54는 외측반응관(50)의 열린구멍부(開口部)를 개폐하기 위한 금속제의 플랜지이고, 기체(57)는 내측반응관(51) 내부에 설치된 기체유지구(56)내에 설치된다. 또, 기체유지구(56)는 석영제로 하는 것이 바람직하다.

또 본 장치는 히이터부(59)에 의해 기체온도를 제어할 수가 있다. 반응관(50) 내부의 압력은 가스배기구(53)를 통하여 결합된 배기계에 의해 제어할 수 있도록 구성되어 있다.

또 가스공급계는 제 1 도의 부호 5, 6으로 도시한 장치와 같이 제 1 의 가스계, 제 2 의 가스계 및 혼합기를 가지는 구성이고(어느 것도 도시하지 않음), 원료가스 및 반응가스는 원료가스도입구(52)로부터 반응관(50) 내부로 도입된다. 이들의 가스는 제 2 도중 화살표 58로 표시한 바와같은 내측반응관(51) 내부를 통과할때 기체(57)의 표면에 있어서 반응하고, A1을 기체표면에 퇴적한다. 반응후의 가스는 내측반응관(51)과 외측반응관(50)에 의해 형성되는 간극부를 지나 가스배기구(53)로부터 배기된다. 기체의 출입에 있어서는 금속제 플랜지(54)를 엘리베이터(도시하지 않음)에 의해 기체유지구(56), 기체(57)와 같이 강하시켜 소정의 위치로 이동시켜서 기체의 불이고 떼기를 행한다. 이러한 장치를 사용하여 상술한 조건으로 퇴적막을 형성함으로써 장치내의 모든 웨이퍼에 있어서 양질의 A1막을 동시에 형성할 수가 있다.

상술한 바와같이 본 발명의 실시양태에 의거하는 A1성막방법에 의해 얻어진 막은 치밀하고 탄소 등의 불순물 함유량이 극히 적고 저항률도 벌크와 비슷하고 또한 표면 평활도가 높은 특성을 가지고 있기 때문에 이하에 기술하는 현저한 효과가 얻어진다.

① 활륙의 감소

활륙은 성막시의 내부응력이 열처리 공정에서 해방될때에 A1이 부분적인 마이그레이션 되어 A1표면에 볼록부가 생기는 것이다. 또 통전에 의한 국부적인 마이그레이션에 의해서도 같은 현상이 생긴다. 본 발명에 의해 형성된 A1막은 내부 응력이 거의 없고, 또한 단결정 또는 단결정에 가까운 상태이다. 그 때문에 450℃, 1Hr의 열처리로 종래의 A1막에 있어서 10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup>개/cm<sup>2</sup>의 활륙이 생기는 데에 대하여 본 발명에 의하면 활륙수는 0~10개/cm<sup>2</sup>로 대폭으로 개선되었다. 이와같이 A1표면 볼록부가 거의 없기 때문에 레지스트막두께 및 층간절연막을 박막화 할 수가 있으므로 미세화 평탄화에 유리하다.

② 내 엘렉트로 마이그레이션의 향상

엘렉트로 마이그레이션은 고밀도의 전류가 흐름으로써 배선원자가 마이그레이션하는 현상이다. 이 현상에 의해 입계에 따라서 보이드가 발생, 성장하고 그 때문에 단면적 감소에 따르지 않는 배선이 발열, 단선하여 버린다.

내마이그레이션성은 평균배선수명으로 평가하는 것이 일반적이다.

종래의 스퍼터링이나 CVD법에 의해 형성되는 배선은 250℃, 1×10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>의 통전시험 조건하에(배선단면적 1μm<sup>2</sup>의 경우) 1×10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>시간의 평균배선수명이 얻어지고 있다. 여기에 대하여 본 발명의 실시양태에 의거한 A1성막법에 의해 얻어진 A1막은 상기 시험에 의해 단면적 1μm<sup>2</sup>의 배선으로 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>시간의 평균배선수명이 얻어졌다.

따라서 본 발명에 의하면 예컨대 배선폭 0.8μm일때 0.3μm의 배선층 두께로 충분히 실용에 견딜 수 있다. 요컨대 배선층 두께를 얇게 할 수 있기 때문에 배선을 배설한 후의 반도체 표면의 요철을 최소한으로 억제할 수 있고 또한 통상의 전류를 흘리는데 있어서 고신뢰성이 얻어진다. 또, 대단히 단순한 프로세스로 가능하다.

③ 표면 평활성의 향상(배선의 패터닝성 향상)

종래, 금속박막의 표면의 거칠기는 배선의 패터닝 공정에 있어서 마스크와 기체용의 얼라인먼트공정 및 에칭공정에 있어서 불편을 야기하고 있다.

요컨대 종래법에 의한 A1막의 표면에는 수 μm에 이르는 요철이 있고 표면 모르폴로지가 나쁘고, 그 때문에 1) 얼라인먼트 신호가 표면에서 난반사를 일으키고 그 때문에 잡음레벨이 높아지고 본래의 얼라인먼트신호를 식별할 수 없다. 2) 큰 표면 요철을 커버하기 때문에 레지스트 막두께를 크게 취하지 않으면 안되고 이는 미세화에 반한다. 3) 표면 모르폴로지가 나쁘면 레지스트 내부반사에 의한

할레이션(halation)이 국부적으로 생기고 레지스트의 나머지가 생긴다. 4) 표면 모르폴로지가 나쁜 면 그 요철에 준하여 배선예칭 공정에서 측벽에 노치가 생기게 되는 등의 결점을 가지고 있었다.

본 발명에 의하면 A1막의 표면 모르폴로지가 획기적으로 개선되고 상술의 결점은 모두 개선된다.

④ 콘택트호울, 관통구멍(through hole) 내의 저항 및 콘택트저항의 향상.

종래의 방법으로 콘택트호울의 크기가  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  이하로서 미세하게 되면 배선공정의 열처리중에 배선중의 Si가 콘택트호울의 기체상에 석출하여 이것을 덮고 배선과 소자와의 사이의 저항이 현저하게 크게 된다.

본 발명의 실시양태에 의하면 표면반응에 의해 치밀한 막이 형성되기 때문에 A1을  $2.7 \sim 3.3\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항율을 가지는 것이 확인되었다. 또 콘택트 저항은  $0.6\mu\text{m} \times 0.6\mu\text{m}$ 의 면적에 있어서 Si부가  $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 의 불순물을 가지는 경우  $1 \times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 가 달성된다.

요컨대 본 발명에 의하면 기체와 양호한 콘택트가 얻어진다.

환언하면 패터닝 공정에 있어서 노광기의 해상성능 한계의 선포에 있어서 얼라인먼트 정밀도  $3\sigma = 0.15\mu\text{m}$ 가 달성되고 할레이션을 일으키지 않고 매끈한 측면을 가지는 배선이 가능하게 된다.

⑤ 배선공정중의 열처리의 저온화 또는 열처리공정의 폐지가 가능하게 된다.

이상 상세하게 설명한 바와같이 본 발명을 반도체 직접회로의 배선형성 방법에 적용함으로써 종래의 A1배선에 비하여 각별히 수율을 향상시켜 저코스트화를 촉진하는 것이 가능하게 된다.

제 3a 도~제 3e 도는 본 발명에 의한 A1막의 선택 성장의 상태를 도시한다.

제 3a 도는 본 발명에 의한 A1퇴적막 형성전의 기체의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 90은 전자공여성 재료로부터 이루어진 기관, 91은 비전자공여성 재료로 이루어진 박막이다.

원료 가스로서의 DMAH를 사용한 경우 반응가스로서의  $\text{H}_2$ 를 함유한 혼합기체가 DMAH의 분해온도 이상 또한  $450^\circ\text{C}$  이하의 온도 범위내에 가열된 기체(1) 상에 공급되면 기체(90) 상에 A1가 석출하고, 제 3b 도에 도시한 바와같이 A1의 연속막이 형성된다. 여기서, 반응관(2) 내의 압력은  $10^{-3} \sim 760\text{Torr}$ 가 바람직하고, DMAH분압은 상기 반응관내 압력의  $1.5 \times 10^{-5} \sim 1.31 \times 10^{-3}$ 배가 바람직하다.

상기 조건에서 A1의 퇴적을 계속하면 제 3c 도의 상태를 거쳐 제 3d 도에 도시한 바와같이 A1막은 박막(91)의 최상부의 레벨까지 성장한다. 또한 같은 조건으로 성장시키면 제 3e 도에 도시한 바와같이 A1막은 가로방향에는 거의 성장하는 일없이  $5000\text{\AA}$ 까지 성장 가능하다. 이것은 본 발명에 의해 얻어진 가장 특징적인 점이고, 여하히 양질의 막을 양호한 선택성하에서 형성 가능한가가 이해될 것이다.

그리고 오제 전자 분광법이나 광전자 분광법에 의한 분석의 결과, 이 막에는 탄소나 산소와 같은 불순물의 혼입이 인정되지 않는다.

이와같이 하여 형성된 퇴적막의 저항율은 예컨대  $400\text{\AA}$ 에서는 실온에서  $2.7 \sim 3.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로서 A1벌크의 저항율과 동등하고 연속 또한 평탄한 막으로 된다. 또, 막두께  $1\mu\text{m}$ 이라도, 그 저항율은 역시 실온에서 대략  $2.7 \sim 3.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 되고 비교적 두꺼운 막이라도 충분히 치밀한 막이 형성된다. 가시광 파장 영역에 있어서의 반사율도 대략 80%이고, 표면평탄성이 뛰어난 박막을 퇴적시킬 수가 있다. 이와같은 선택퇴적을 행할 때의 기체온도로서는 A1을 함유하는 원료가스의 분해온도이상, 또한  $450^\circ\text{C}$  이하가 바람직한 것은 상술한 대로이지만 구체적으로는 기체온도  $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 가 바람직하고 이 조건에서 퇴적을 행한 경우 DMAH 분압이  $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{Torr}$ 일때 퇴적속도는  $100\text{\AA}/\text{분} \sim 800\text{\AA}/\text{분}$ 으로 대단히 크고 초 LSI용 A1퇴적 기술로서 충분히 큰 퇴적속도가 얻어진다.

더욱이 바람직하기는 기체온도  $270^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 이고 이 조건에서 퇴적한 A1막은 배향성도 강하고, 또한  $450^\circ\text{C}$ , 1hour의 열처리를 행하여도 Si 단결정 또는 Si 다결정기체상의 A1막에는 활력, 스파이크의 발생도 없는 양질의 A1막으로 된다. 또, 이와같은 A1막은 엘렉트로 마이그레이션 내성이 우수하다.

선택퇴적의 경우도 동일하게 제 1 도에 나타난 장치로는 1회의 퇴적에 있어 1매의 기체밖에 A1을 퇴적할 수가 없다. 대략  $800\text{\AA}/\text{분}$ 의 퇴적속도는 얻어지지만 다수매의 퇴적을 단시간으로 행하기 위하여는 불충분하다.

이점을 개선하는 퇴적막 형성장치로는 다수매의 웨이퍼를 동시에 장전하여 A1을 퇴적할 수 있는 감압 CVD장치가 있다. 본 발명의 실시양태에 의한 A1퇴적은 가열된 전자공여성 기체표면에서의 표면반응을 이용하고 있기 때문에, 기체만이 가열되는 핫월형 감압 CVD법이면 DMAH와  $\text{H}_2$ 에 의해 A1을 퇴적시킬 수가 있다.

반응관 압력은  $0.05 \sim 760\text{Torr}$ , 바람직하기는  $0.1 \sim 0.8\text{Torr}$ , 기체온도는  $160^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ , 바람직하기는  $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ , DMAH분압 반응관내 압력의  $1 \times 10^{-5}$ 배  $\sim 1.3 \times 10^{-3}$  배이고 A1이 전자 공여성 기체상에만 선택적으로 퇴적한다.

이러한 본 발명을 적용가능한 퇴적막 형성장치는 상술한 제 2 도와 같기 때문에 여기서는 상술을 피한다.

이러한 장치를 사용하여 상술한 조건으로 퇴적막을 형성함으로써 장치내의 모든 웨이퍼에 있어서 양질의 A1막을 전 웨이퍼에 동시에 선택적으로 형성할 수 있다.

상술한 바와같이 본 발명의 실시예에 의거한 A1의 선택적 성막방법에 의해 얻어진 막은 치밀하고, 탄소등의 불순물 함유량이 매우 적고, 저항율도 벌크와 같으며, 또 표면 평활도가 높은 특성을 갖기



때문에 상기한 바와같이 이하에 말하는 현저한 효과가 얻어진다.

① 힐록의 감소

본 발명에 의해 형성된 A1막은 내부응력이 거의 없고, 또 단결정 또는 단결정에 가까운 상태이다. 그 때문에 450℃ 1Hr의 열처리로 종래의 A1막에 있어서  $10^4 \sim 10^6$  개/cm<sup>2</sup>의 힐록이 발생함에 비하여 본 발명에 의하면 힐록수는 0~10개/cm<sup>2</sup>를 대폭으로 개선할 수 있었다.

② 내엘렉트로 마이그레이션성의 향상

종래법에 의한 배선은 250℃,  $1 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>의 통전 시험조건하에서(배선단면적  $1 \mu\text{m}^2$ 의 경우)  $1 \times 10^2 \sim 10^3$  시간의 평균 배선수명이 얻어지고 있다. 이에 대하여 본 발명에 의거한 A1의 선택적 성막법에 의해 얻어진 A1막은 상기 시험에 의해 단면적  $1 \mu\text{m}^2$ 의 배선에서  $10^3 \sim 10^4$  시간의 평균배선 수명이 얻어졌다.

③ 콘택트부의 알로이, 피트 감소

본 발명에 의해 선택적으로 형성된 A1은 배선공정시의 열처리에 의해서도 기본 결정의 콘택트부에 있어서의 알로이피트 발생이 억제되고, 또 콘택트성이 양호한 배선을 얻을 수 있다. 즉, 접합을 0.1  $\mu\text{m}$  정도로 얇게 한 경우에도 A1 재료만으로 접합을 파괴하는 일이 없다.

④ 표면 평활성 향상(배선의 패터닝성 향상)

본 발명에 의하면 형성된 A1막의 표면 모르폴로지가 획기적으로 개선되고, 종래의 문제점은 모두 개선된다.

즉, 패터닝 공정에 있어서 노광기의 해상성 한계의 선폭에 있어서 얼라인먼트 정밀도  $3\sigma=0.51 \mu\text{m}$ 가 달성되고, 할레이션을 일으키지 않으며, 평활한 측면을 갖는 배선이 가능해진다.

⑤ 콘택트호울, 관통구멍내의 저항 및 콘택트 저항의 향상.

본 발명에 의하면 열린구멍이  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  이하라도 표면반응에 의해 치밀한 막이 선택적으로 형성되기 때문에 콘택트호울, 관통구멍 내부에 완전히 충전된 A1은 2.7~3.3  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항률을 갖는 것이 확인되었다. 또, 콘택트 저항은 0.6  $\mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ 의 구멍에 있어서 Si 부가  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 불순물을 가질 경우  $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 가 달성된다.

즉, 본 발명에 의하면 미세한 열린구멍 중에만 완전히 배선재를 매립할 수 있고 또 기체와 양호한 콘택트가 얻어진다. 따라서, 본 발명은  $1 \mu\text{m}$  이하의 미세 프로세스에 있어서 최대 문제였던 호울내 저항 및 콘택트 저항의 향상에 크게 공헌할 수 있다.

⑥ 배선 공정중의 열처리의 저온화 혹은 폐지가 가능하다.

이상 상세히 설명한 바와같이 본 발명을 반도체 집적 회로의 배선 형성방법 특히 콘택트호울이나 관통구멍의 매립에 적용함으로써 종래의 A1배선에 비하여 현저하게 수율을 향상시키고 저 코스트화를 촉진하는 것이 가능해진다.

[실시예 1]

우선, A1성막의 순서는 다음과 같다. 제 1 도에 도시한 장치를 이용하여 배기 유니트(9)에 의해 반응관(2) 내를 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr로 배기한다. 다만 반응관(2) 내의 진공도는  $1 \times 10^{-8}$  Torr 보다 나빠도 A1은 성막된다.

Si 웨이퍼를 세정후, 반응실(10)을 대기압으로 해방하고, Si 웨이퍼를 반응실에 장전한다. 반응실을 대략  $1 \times 10^{-6}$  Torr로 배기하고, 그후 게이트밸브(13)를 열어 웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한다.

웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한 후, 게이트밸브(13)를 닫고, 반응실(2)의 진공도가 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr가 되기까지 배기한다.

본 실시예에서는 제 1의 가스라인에서 DMAH를 공급한다. DMAH라인의 반응가스는 반응가스와 같은 H<sub>2</sub>를 사용하였다. 제 2의 가스라인을 H<sub>2</sub>용으로 한다.

제 2 가스라인으로부터 H<sub>2</sub>를 흐르게 하고, 슬로우리크 밸브(8)의 개도(開度)를 조정하여 반응관(2) 내의 압력을 소정의 값으로 한다. 본 실시예에 있어서의 전형적 압력은 대략 1.5Torr로 한다. 그후 히터(4)에 통전하여 웨이퍼를 가열한다. 웨이퍼 온도가 소정온도에 도달한 후, DMAH라인으로부터 DMAH를 반응관내로 도입한다. 전압(全壓)은 대략 1.5Torr이고, DMAH분압을 대략  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr로 한다. DMAH를 반응관(2)으로 도입하면 A1이 퇴적된다. 소정의 퇴적시간이 경과한 후 DMAH의 공급을 정지한다. 다음에 히터(4)의 가열을 정지하고 웨이퍼를 냉각시킨다. H<sub>2</sub> 가스의 공급을 중지하고 반응관 내를 배기한 후, 웨이퍼를 반응실로 이송하고, 반응실만을 대기압으로한 후 웨이퍼를 꺼낸다. 이상 이 A1성막순서의 개략이다.

[실형예 1]

다음에 본 실시예 1에 의한 시료제작에 대하여 설명한다.

단결정 Si기체(N형 1~2 $\Omega\text{cm}$ )의 시료를 130매 준비하고, 기체온도를 13 수준으로 설정하고, 각 기체

온도에서 각각 10매의 시료에 대하여 상기 순서에 따라

전압 1.5Torr

DMAH분압  $1.5 \times 10^{-4}$ Torr

의 조건으로 A1막을 퇴적하였다.

기체온도를 13 수준으로 변화시켜 퇴적한 A1막을 각종 평가방법을 사용하여 평가하였다. 그 결과를 표 1에 표시한다.

[표 1]

평가항목	기체온도(°C)	150	160	200	250	270	300	330	350	370	400	430	450	470
탄소함유율(%)	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1~9
저항률( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	-	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3
반사율(%)	-	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	70	60 이하	60 이하
평균배선수명(시간)	-	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$	$10^2 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^3$
외력속도(A/min)	-	1~9	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	1000
회로밀도( $\text{cm}^{-2}$ )	-	0~ $10^2$	0~ $10^2$	0~ $10^2$	0~10	0~10	0~10	0~10	0~10	0~ $10^4$	0~ $10^4$	0~ $10^4$	0~ $10^4$	0~ $10^4$
스파이크발생율(%)	-	0~10	0~10	0	0	0	0	0	0	0~30	0~30	0~30	0~30	0~30

주의 : 기체온도 150°C에서는 퇴적하지 않음.

평균 배선수명이란 250°C에 있어서의  $1 \mu\text{m}^2$ 의 단면적에  $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도로 전류를 흘렸을 경우의 단선까지의 시간이다.

스파이크 발생비율이란 깊이  $0.15 \mu\text{m}$  접합부의 파괴확률이다.

즉, 160°C~450°C, 더욱 바람직하게는 200°C~400°C, 최적합하게는 270°C~350°C의 온도범위에 있어서 매우 양질의 A1막이 얻어졌다.

[실시예 2]

우선, A1성막의 순서는 다음과 같다. 배기 유니트(9)에 의해 반응관(2) 내를 대략  $1 \times 10^{-8}$ Torr로 배기한다. 반응관(2) 내의 진공도가  $1 \times 10^{-8}$ Torr 보다 나쁘더라도 A1은 성막된다.

Si 웨이퍼를 세정후, 반응실(10)을 대기압으로 해방하며 Si 웨이퍼를 반응실에 장전한다. 반응실을 대략  $1 \times 10^{-6}$ Torr로 배기하여 그후 게이트밸브(13)를 열고 웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한다.

웨이퍼를 웨이퍼홀더(3)에 장착한 후, 게이트밸브(13)를 닫고 반응실(2)의 진공도가 대략  $1 \times 10^{-8}$ Torr가 되기까지 배기한다.

본 실시예에서는 제 1의 가스라인을 DMAH용으로 한다. DMAH라인의 반응가스는 Ar을 이용한다. 제 2 가스라인은 H<sub>2</sub>용이다.

제 2 가스라인에서 H<sub>2</sub>를 유출하여 슬로우리크 밸브(8)의 개도를 조정하여 반응관(2) 내의 압력을 소망의 값으로 한다. 본 실시예에 있어서의 전형적인 압력은 대략 1.5Torr로 한다. 그후, 히터(4)에 통전하여 웨이퍼를 가열한다. 웨이퍼 온도가 소망의 온도에 도달한 후, DMAH라인으로부터 DMAH를 반응관내로 도입한다. 전압은 대략 1.5Torr이며, DMAH분압을 대략  $1.5 \times 10^{-4}$ Torr로 한다. DMAH를 반응관(2)에 도입하면 A1이 퇴적된다. 소망의 퇴적시간이 경과한 후 DMAH공급을 정지한다. 다음에, 히터(4)의 가열을 정지하고, 웨이퍼를 냉각한다. H<sub>2</sub> 가스 공급을 멈추어 반응관내를 배기시킨 다음 웨이퍼를 반응실로 이송하고 반응실만을 대기압으로 한 후 웨이퍼를 꺼낸다. 이상이 A1성막의 개략이다.

[실험예 2]

실시예 2의 방법에 의해 A1막을 형성하였다. 얻어진 막은 저항율, 탄소함유율, 평균배선수명, 퇴적속도, 회로밀도, 스파이크의 발생 및 반사율에 관하여 실험예 1과 같은 결과가 얻어졌다.

[실시예 3]

본 실시예 3은 원료가스에 MMAH<sub>2</sub>를 사용하며

전압력 1.5Torr

MMAH<sub>2</sub>분압  $5 \times 10^{-4}$ Torr

로 설정하여 실시예 1과 같은 순서로 퇴적을 행한 것이다.

[실험예 3]

상기 실시예 3의 방법에 의해 기체온도를 160°C에서 400°C의 온도범위내에서 변화시켜 성막한 결과 실험예 1과 동일하게 탄소 불순물을 함유하지 않는, 평탄성, 치밀성이 뛰어난 A1박막이 퇴적되었다.

[실시예 4]

본 실시예 4는 감압 CVD법에 의한 성막이다.

[실험예 4]

단결정 실리콘 기판을 제 2 도에 도시한 감압 CVD장치에 넣고, 동일 챔버내에서 A1막을 성막하였다. 성막 조건을 반응관 압력 0.3Torr, DMAH분압  $3.0 \times 10^{-5}$  Torr, 기체온도 300℃, 성막시간 10분으로 하였다.

이와같이 조건에서 성막한 결과 7000 Å의 A1막이 퇴적되었다. A1막의 막질은 실험예 1에서 예시한 기체온도 300℃의 것과 동일한 성질을 나타내어 매우 양호하였다.

[실험예 5]

실시예 1과 같은 방법에 의해 A1막을 형성한 샘플을 준비하였다. 각 샘플 즉 실시예 1과 같은 각 성막조건에 있어서 Si 웨이퍼 상에 퇴적한 A1막의 결정성을 X선 회절법과 반사전자선 회절법을 이용하여 평가하였던바 단결정 A1인 것이 판명되었다.

우선 평가 방법에 대하여 설명한다.

Si기체 표면의 결정 방위가(111) 면일때, X선 회절에서는 제 4 도에 도시하는 바와같이 A1에 관하여서는 A1(100)을 나타내는 회절피크밖에 관측되지 않았다. 또, 가속전압 80kV 혹은 100kV의 전자선을 이용한 반사고속전자선 회절에서는 제 5 도와 같이 A1(100)을 나타내는 단결정 스폿트가 관찰되었다. 제 5a 도는 A1(100)에 [001]방향으로부터 전자선을 입사했을때의 회절패턴, 제 5b 도는 A1(100)에 [011]방향으로부터 전자선을 입사했을때의 회절패턴이다. 즉, Si(111) 기체상의 A1막은 (100)면을 갖는 단결정이었다. 표 1의 기체 온도범위 안에서 유난히 250℃에서 330℃의 범위에서 퇴적된 것은 퇴적한 A1막이 안정적으로 단결정이 되어 있었다.

또, Si(111) 면이 Si기체표면과 1°, 2°, 3°, 5° 상이한 어긋남각(off-angle)의 Si(111) 기체상에 퇴적한 A1막도 상기 Si(111) 기체상에 퇴적했을 경우와 같이 유난히 기체온도가 250℃에서 330℃인 범위의 온도조건에서는 A1(100) 단결정이 안정적으로 퇴적하였다.

Si기체표면의 결정 방위가(100) 면일때, X선회절로부터는 제 6 도에 도시하는 바와같이 A1에 관해서는 A1(111)을 나타내는 회절피크 밖에 관측되지 않았다. 또, 가속전압 80kV 혹은 100kV의 전자선을 이용한 반사 고속전자선 회절에서는 A1(111)을 나타내는 단결정 스폿트가 관찰되었다. 즉, Si(100) 기체상의 A1막은 (111)면을 갖는 단결정 이었다. 표 1의 기체온도 범위안에서 250℃에서 330℃의 범위의 것은 퇴적된 A1막이 안정적으로 단결정이 되어 있었다. 또, Si(100) 면이 Si기체 표면과 1°, 2°, 3°, 4°, 5° 상이한 어긋남각의 Si(100) 기체상에 퇴적된 A1막도 상기 Si(111) 기체상에 퇴적되었을 경우와 같이 기체온도가 250℃에서 330℃ 범위의 온도조건에서는 A1(111) 단결정이 퇴적되었다.

[실험예 6]

실시예 2의 방법에서 형성된 A1막의 결정성을 평가하였다. 실시예 5의 경우와 같이 유난히 표 1의 기체온도가 250℃에서 330℃ 범위에서는, Si(111) 기체상에서는 A1(100) 단결정, Si(100) 기체상에서는 A1(111) 단결정이 퇴적되었다.

[실험예 7]

Si기체상에 실시예 3의 방법에 의해 A1막을 형성하였다. 그 A1막의 결정성을 X선 회절법 및 반사고속전자선 회절법으로 평가하였던바 다음과 같았다.

Si기체 표면의 결정방위가(111) 면일때, X선 회절로부터는 제 4 도에 도시하는 바와같이, A1에 관해서는 A1(100)을 나타내는 회절 피크밖에 관측되지 않았다. 또, 가속전압 80kV 또는 100kV의 전자선을 이용한 반사고속 전자선 회절에서는 제 5 도와 같이 A1(100)을 나타내는 단결정 스폿트가 관측되었다. 즉, Si(111) 기체상의 A1막은 (100)면을 갖는 단결정이었다.

또, Si(111) 면이 Si기체표면과 1°, 2°, 3°, 4°, 5° 상이한 어긋남각의 Si(111) 기체상에 퇴적한 A1막도 상기 Si(111) 기체상에 퇴적했을 경우와 같이, A1(100) 단결정이 퇴적되었다.

Si기체 표면의 결정방위가(100) 면일때, X선 회절로부터는 제 6 도에 도시하는 바와같이, A1에 관해서는 A1(111)을 나타내는 회절피크 밖에 관측되지 않았다. 또, 가속 전압 80kV 혹은 100kV의 전자선을 이용한 반사고속 전자선 회절에서는 A1(111)을 나타내는 단결정 스폿트가 관측되었다. 즉, Si(100) 기체상의 A1막은(111)면을 갖는 단결정이었다. 또, Si(100)면이 1°, 2°, 3°, 4°, 5° 상이한 어긋남각의 Si(100) 기체상에 퇴적한 A1막도 상기 Si(111) 기체상에 퇴적했을 경우와 같이 A1(111) 단결정에 퇴적되었다.

이하에 설명하는 실시예 5~실시예 8 및 실험예 8~실험예 15는 A1막을 선택적으로 형성하는 예이다.

[실시예 5]

우선 본 실시예에 의한 A1성막의 순서는 다음과 같다. 제 1 도에 도시한 장치를 이용하여 배기유니트(9)에 의해 반응관(2) 내를 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr로 배기하다. 다만, 반응관(2) 내의 진공도는  $1 \times 10^{-8}$  Torr 보다 나빠도 A1은 성막된다.

선택퇴적을 행하게끔 처리된 Si 웨이퍼를 세정 후, 반응실(10)을 대기압으로 해방하여 Si 웨이퍼를 반응실에 장전한다. 반응실을 대략  $1 \times 10^{-6}$  Torr로 배기하고, 그 후 게이트밸브(13)를 열어 웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한다.

웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한 후, 게이트밸브(13)를 닫고, 반응실(2)의 진공도가 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr가 되기까지 배기한다.

본 실시예에서는 제 1의 가스라인에서 DMAH를 공급한다. DMAH라인의 반응가스는 H<sub>2</sub>를 이용하였다. 제 2의 가스라인은 H<sub>2</sub>용으로 한다.

제 2 가스라인으로부터 H<sub>2</sub>를 흐르게 하고, 슬로우 리크 밸브(8)의 개도를 조정하여 반응관(2) 내의 압력을 소정값으로 한다. 본 실시예에 있어서의 전형적인 압력은 대략 1.5Torr로 한다. 그후 히터(4)에 통전하여 웨이퍼를 가열한다. 웨이퍼 온도가 소정온도에 도달한 후, DMAH라인으로부터 DMAH를 반응관내로 도입한다. 전압은 대략 1.5Torr이고, DMAH분압을 대략  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr로 한다. DMAH를 반응관(2)으로 도입하면 A1이 퇴적된다. 소정의 퇴적시간이 경과한 후, DMAH의 공급을 정지한다. 다음에 히터(4)의 가열을 정지하고 웨이퍼를 냉각시킨다. H<sub>2</sub> 가스 공급을 멈추고 반응관내를 배기한 후, 웨이퍼를 반응실로 이송하고, 반응실만을 대기압으로 한 후 웨이퍼를 꺼낸다. 이상이 A1성막 순서의 개략이다.

[실험예 8]

Si기체(N형 1~2Ωcm)를 수소연소방식(H<sub>2</sub> : 4 l/M, O<sub>2</sub> : 2 l/M)에 의해 1000℃의 온도로 열산화를 행하였다.

막두께는 7000 Å ± 500 Å 이고, 굴절율은 1.46이었다. 이 Si기체 전면에 포토레지스트를 도포하여 노광기에 의해 소망의 패턴을 형성시킨다. 패턴은 0.25 μm × 0.25 μm ~ 100 μm × 100 μm의 각종의 구멍이 열려있는 모양의 것이다. 포토레지스트를 현상 후 반응성 이온에칭(RIE) 등으로 포토레지스트를 마스크로 하여 하지인 SiO<sub>2</sub>를 에칭하여, 부분적으로 기체 Si를 노출시켰다. 이와 같이 하여 0.25 μm × 0.25 μm ~ 100 μm × 100 μm의 각종 크기의 SiO<sub>2</sub>의 구멍을 갖는 시료를 130매 준비하여 기판온도를 13 수준으로 설정하고, 각 기체온도에서 각각 10매의 시료에 대하여 상기한 순서에 따라

전압 1.5Torr

DMAH분압  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr

의 조건으로 A1막을 선택적으로 퇴적하였다.

기체온도를 13 수준으로 변화시켜 퇴적한 A1막을 각종 평가방법을 이용하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 표시한다.

[표 2]

평가항목	기체온도(℃)	150	160	200	250	270	300	330	350	370	400	430	450	470
탄소함유율(%)	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1~9
저항률(μΩ·cm)	-	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3	2.7~3.3
반사율(%)	-	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	85~95	70	60 이하	60 이하
평균배선수명(시간)	-	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>
외적속도(Å/min)	-	1~9	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	1000
전류밀도(cm <sup>-2</sup> )	-	0~10 <sup>2</sup>	0~10 <sup>2</sup>	0~10 <sup>2</sup>	0~10	0~10	0~10	0~10	0~10	0~10 <sup>4</sup>	0~10 <sup>4</sup>	0~10 <sup>4</sup>	0~10 <sup>4</sup>	0~10 <sup>4</sup>
스파이크 발생률(%)	-	0~10	0~10	0	0	0	0	0	0	0~30	0~30	0~30	0~30	0~30

주의 : 기체온도 150℃에서는 퇴적하지 않음.

평균 배선수명이란 250℃에 있어서의 1 μm<sup>2</sup>의 단면적에 1 × 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전류를 유입한 경우의 단선까지의 시간이다.

스파이크 발생율이란 깊이 0.15 μm의 접합부의 파괴확률이다.

상기 시료에서 160℃~450℃의 온도범위에 있어서 SiO<sub>2</sub> 상에는 A1은 퇴적하지 않고, SiO<sub>2</sub>가 제공하여 SiO<sub>2</sub>가 노출하고 있는 부분에만 A1이 퇴적하였다. 또, 상술한 온도범위에 있어서 2시간 연속하여 퇴적을 행할 경우에도 같은 선택 퇴적상이 유지되었다.

[실시예 6]

우선 A1성막의 순서는 다음과 같다. 배기유닛(9)에 의해 반응관(2)내를 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr로 배기한다. 반응관(2)내의 진공도가  $1 \times 10^{-8}$  Torr보다 나빠도 A1은 성막한다.

Si 웨이퍼를 세정 후, 반응실(10)을 대기압으로 해방하여 Si 웨이퍼를 반응실에 장전한다. 반응실을 대략  $1 \times 10^{-6}$  Torr로 배기하여 그후 게이트 밸브(13)를 열고 웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한다.

웨이퍼를 웨이퍼 홀더(3)에 장착한 후, 게이트 밸브(13)를 닫아 반응실(2) 진공도가 대략  $1 \times 10^{-8}$  Torr가 되기까지 배기한다.

본 실시예에서는 제 1의 가스라인에서 DMAH용으로 한다. DMAH 라인의 반응가스에는 Ar을 이용하였다. 제 2 가스라인은 H<sub>2</sub>용이었다.

제 2 가스라인으로부터 H<sub>2</sub> 를 흐르게 하고, 슬로우 리크 밸브(8)의 개도를 조정하여 반응관(2)내의 압력을 소망의 값으로 한다. 본 실시예에 있어서의 전형적인 압력은 대략 1.5Torr로 한다. 그후 히터(4)에 통전하여 웨이퍼를 가열한다. 웨이퍼 온도가 소망의 온도에 도달한 후, DMAH 라인으로부터 DMAH를 반응관내에 도입한다. 전압은 대략 1.5Torr이고, DMAH 분압을 대략  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr로 한다. DMAH를 반응관(2)에 도입하면 A1이 퇴적한다. 소망의 퇴적시간이 경과한 후, DMAH의 공급을 정지한다. 다음에 히터(4)의 가열을 정지하고 웨이퍼를 냉각한다. H<sub>2</sub> 가스의 공급을 멈추어 반응관내를 배기한 후, 웨이퍼를 반송실로 이송하여 반송실만을 대기압으로 한 후 웨이퍼를 꺼낸다. 이상이 A1성막의 개략이다.

[실형예 9]

실시예 6과 같이 하여 A1을 형성하였다. 얻어진 퇴적막은 저항율, 탄소함유율, 평균배선수명, 퇴적속도, 힐록밀도, 스파이크 발생과 반사율에 관해서는 실험예 8과 같은 결과가 얻어졌다.

또, 기체에 의해 선택퇴적성도 실험예 8과 같았다.

[실시예 7]

본 실시예는 감압 CVD법에 의한 A1의 선택퇴적이다.

[실형예 10]

제 2 도에 도시한 감압 CVD장치를 이용하여 이하에 설명하는 바와 같은 구성의 기체(샘플 5-1~5-179)에 A1막을 형성하였다.

샘플 5-1의 준비

전자공여성인 제 1 의 기체표면재료로서의 단결정 실리콘상에 비전자공여성인 제 2 의 기체표면재료로서의 열산화 SiO<sub>2</sub> 막을 형성하여 실시예 1에 예시한 바와 같은 포토리소그래피 공정에 의해 패터닝을 행하고, 단결정 실리콘 표면을 부분적으로 노출시켰다.

이때의 열산화 SiO<sub>2</sub> 막의 막두께는 7000Å, 단결정 실리콘의 노출부 즉, 열린구멍의 크기는 3μm×3μm였다. 이와 같이 하여 샘플 5-1을 준비하였다(이하 이와 같은 샘플을 "열산화 SiO<sub>2</sub>(이하 T-SiO<sub>2</sub>라 약칭함)/단결정 실리콘"이라 표기하기로 함).

샘플 5-2~5-179의 준비

샘플 5-2는 상압 CVD법에 의해 성막한 산화막(이하 SiO<sub>2</sub>라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-3은 상압 CVD에 의해 성막한 붕소가 도핑된 산화막(이하 BSG라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-4는 상압 CVD에 의해 성막한 인인 도핑된 산화막(이하 PSG라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-5는 상압 CVD에 의해 성막한 인 및 붕소가 도핑된 산화막(이하 BSPG라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-6은 플라즈마 CVD에 의해 성막한 질화막(이하 P-S : N이라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-7은 열질화막(이하 T-S : N이라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-8은 감압 CVD에 의해 성막한 질화막(이하 LP-S : N이라 약칭함)/단결정 실리콘, 샘플 5-9는 ECR 장치에 의해 성막한 질화막(이하 ECR-SiN이라 약칭함)/단결정 실리콘이다. 그리고 전자공여성인 제 1 의 기체표면재료와 비전자공여성인 제 2 의 기체표면재료의 조합에 의해 표 3에 표시한 샘플 5-11~5-179를 작성하였다. 제 1 의 기체표면재료로서 단결정 실리콘(단결정 Si), 다결정 실리콘(다결정 Si) 비정질 실리콘(비정질 Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 텅스텐실리사이드(WSi), 탄탈실리사이드(TiSi), 알루미늄(Al), 알루미늄실리콘(Al-Si), 티탄알루미늄(Al-Ti), 티탄나이트라이드(TiN), 구리(Cu), 알루미늄실리콘구리(Al-Si-Cu), 알루미늄팔라듐(Al-Pd), 티탄(Ti), 몰리브덴 실리사이드(Mo-Si), 탄탈실리사이드(Ta-Si)를 사용하였다. 이들 샘플 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판, SiO<sub>2</sub> 유리기판을 제 2 도에 도시한 감압 CVD장치에 넣고 동일 챔버내에서 A1막을 성막하였다. 성막조건을 반응관 압력 0.3Torr, DMAH 분압  $3 \times 10^{-5}$  Torr, 기체온도 300℃ 성막시간 10분이다.

이와 같은 조건으로 성막한 결과, 샘플 5-1에서 5-179까지의 패터닝을 시공한 샘플에 관해서는 모두 전자공여성인 제 1 의 기체표면에만 A1막의 퇴적이 일어나고, 7000Å 깊이의 열린구멍부를 완전히 매립하였다.

A1막의 막질은 실험예 8에서 나타낸 기체온도 300℃의 것과 동일한 성질을 나타내고 매우 양호하였다.

한편 비전자공여성인 제 2 의 기체표면에는 A1막은 전혀 퇴적되지 않고 완전한 선택성이 얻어졌다. 비전자공여성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 및 SiO<sub>2</sub> 유리기판에도 A1막은 전혀 퇴적되지 않았다.

[실형예 11]

제 2 도의 감압 CVD장치를 이용하여 이하에 설명하는 바와 같은 구성의 기체에 A1막을 형성하였다.

비전자공여성인 제 2 의 기체표면재료로서의 열산화막상에 전자공여성인 제 1 의 기체표면재료로서의 다결정 Si를 형성하고, 실시예 1에 나타낸 바와 같은 포토리소그래피 공정에 의해 패터닝을 행하여, 열산화막 표면을 부분적으로 노출시켰다. 이때의 다결정 실리콘 막두께는 2000Å, 열산화막 노출부 즉 열린구멍부의 크기는 3μm×3μm였다. 이와 같은 샘플을 6-1로 한다. 비전자공여성인 제 2 의 기체표면재료(T-SiO<sub>2</sub>, CVD-SiO<sub>2</sub>, BSG, PSG, BSPG, P-SiN, T-SiN, LP-SiN, ECR-S : N)와 전자공여성인 제 1 의 기체표면재료(다결정 Si, 비정질 Si, Al, W, Mo, Ta, WSi, TiSi, TaSi, Al-Si, Al-Ti, TiN, Cu, Al-Si-Cu, Al-Pd, Ti, Mo-Si)의 조합에 의해 제 4 표에 나타낸 6-1~6-169의 샘플을 준비하였다. 이들 샘플을 제 2 도에 도시한 감압 CVD 장치에 넣고, 동일 챔버내에서 A1막을 성막하였다.

성막조건은 반응관 압력 0.3Torr, DMAH 분압  $3.0 \times 10^{-5}$  Torr, 기체온도 300°C 성막시간 10분이다. 이와 같은 조건으로 성막한 결과 6-1에서 6-169까지의 샘플 모두에 있어서 비전자공여성인 제 2의 기체표면에 노출하고 있는 열린 구멍부에는 A1막은 전혀 퇴적하지 않고, 전자공여성인 제 1의 기체표면에 약 7000Å의 A1이 퇴적하여, 완전한 선택성이 얻어졌다. 또, 퇴적한 A1막의 막질은 실험에 1에서 예시한 기체온도 300°C의 것과 동일성질을 나타내고 매우 양호하였다.

[표 3]

	단결정 Si	다결정 Si	비결정 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
BPSG	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

(주) 번호는 샘플 No를 표시함.

[표 4]

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

(주) 번호는 샘플 No를 표시함.

[실시예 8]

본 실시예는 MMAH<sub>2</sub>를 이용하여 선택적으로 A1을 퇴적시키는 방법이다.

[실험예 12]

원료가스에 MMAH<sub>2</sub>를 이용하여,

전압력 1.5Torr

MMAH<sub>2</sub>분압  $5 \times 10^{-4}$  Torr

로 설정하고, 실시예 1과 같은 순서로 퇴적을 행하였던 바, 기체온도 160°C로부터 400°C의 온도범위에 있어서 실시예 1과 같이 탄소불순물을 함유하지 않는 평탄성, 치밀성 및 기체표면재료에 의한 선택성이 뛰어난 A1막이 퇴적하였다.

[실험예 13]

실시예 5와 같은 방법에 의해 A1막을 형성한 샘플을 준비하였다. 표 1과 동일기체온도에서 Si상에 선택적으로 퇴적한 A1막의 결정성을 X선회절법 및 주사형  $\mu$ -RHEED 현미경을 이용하여 평가하였다.

주사형  $\mu$ -RHEED 현미경은 Extended Abstracts of the 21th Conference on Solid State Devices and Materials(1989) p.217 및 Japanese Journal of Applied Physicsvol.28. No.11(1989) L2075.에 개시된 수법이다. 종래의 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction, 반사고속 전자선 회절)법에서는 전자빔을 시료 표면에 2~3°의 작은 각도로 입사시켜 회절전자선에 의해 생기는 회절패턴으로부터 시료 표면의 결정성을 평가하는 것이었다. 그러나, 전자빔 지름이 100 $\mu$ m~수백 $\mu$ m이나 되기 때문에 시료 표면의 평균적인 정보밖에 얻을 수 없었다. 주사형  $\mu$ -RHEED 현미경은 전자빔 지름을 0.1 $\mu$ m까지 줄여 시료 표면의 특정 미소영역으로부터의 전자선 회절패턴을 관측할 수 있다. 또, 전자빔을 자료 표면상에서 2차원적으로 주사시켜 회절패턴상의 임의의 회절반전 강도변화를 화상 신호로서 이용하여 회절반전 강도변화에 의한 시료표면의 2차원적 영상(주사  $\mu$ -RHEED상)을 얻을 수 있다. 이때, 제 7도와 같이 회절패턴상의 상이한 회절반전 A와 C를 이용한 주사  $\mu$ -RHEED상을 관찰하면 시료표면에 평행한 격자면이 가령 (100)으로 모여 있어도 면내에서는 회전하고 있는 결정입계를 구별하여 영상화할 수 있다.

여기서, 회절반전 A는 회절패턴이 생기는 면과 입사전자선이 만드는 사지탈면이 직교하는 선상(A1)의 회절반전이고, 회절반전 C는 선 1상에는 없는 회절반전이다. 제 8도와 같이 시료표면에 평행한 격자면이 가령(100)이기는 하나 결정입자 x와 y는 서로 면내에서 회전하고 있을 경우, 회절반전 A를 이용한 주사  $\mu$ -RHEED상에서는 결정입자 x와 y도 함께 강도가 강한 영역으로서 표시된다. 한편, 회

절반점 C를 이용한 주사  $\mu$ -RHEED상에서는 결정입자 x만이 강도가 강한 영역으로서 표시된다. 따라서, 제 4 도에 도시되는 바와 같은 회절반점 A와 C를 이용한 주사  $\mu$ -RHEED상을 관찰하면 관찰영역의 결정이 면내회전을 포함한 다결정인지 단결정인지를 식별할 수 있다. 앞서 제시한 Extended Abstracts of the 21th Conference on Solid State Devices and Materials(1989) p.217 및 Japanese Journal of Applied Physics vol.28. No.11(1989) L2075.에서는 Cu 박막에 대하여 가령 시료표면에 평행한 격자면이 {100}이라 하더라도 {100} 결정입자중에 면내 회전을 포함한 결정입자가 존재하고 있다는 것을 분명히 하고 있다.

우선, 표 1의 기체 온도에서 Si 노출면상에 선택적으로 퇴적한 A1막의 평가를 행하였다.

Si 기체표면의 결정방위가 (111)면일때, X선 회절로부터, A1에 관해서는 제 9 도에 도시하는 바와 같이 A1(100)을 나타내는 회절 피크밖에 관측되지 않았다. 다음에 주사형  $\mu$ -RHEED 현미경을 이용하여 선택적으로 퇴적한 A1막의 결정성을 평가하였다. 제 10 도에 도시하는 바와 같이 표면 형상을 나타내는 주사 2차 전자상(제 10a 도)에서 A1이 선택적으로 퇴적된 영역을 특정한 후, A1(100)면에 [001]방향으로부터 전자선을 입사시켰을때에 생기는 회절패턴상의 회절반점 200(제 7 도의 회절반점 A에 상당) 및 회절반점 620(제 7 도의 회절반점 C에 상당)을 이용하여 주사  $\mu$ -RHEED상 (제 10b 도 및 제 10c 도)을 관찰하였다. 제 10b 도 및 제 10c 도에 모식적으로 도시되는 바와 같이 선택적으로 퇴적된 A1막상에서 명암의 변화는 없이 선택적으로 퇴적한 A1은 A1(100) 단결정인 것이 확인되었다.

또, Si 노출면이 선형상이 아니고 비어호울과 같은 경우, 비어호울 지름에 관계없이 선택적으로 퇴적한 A1은 동일하게 A1(100) 단결정이었다. 기체온도가 250°C에서 330°C의 범위의 것은 안정적으로 선택퇴적되어 얻어진 A1은 단결정으로 되어 있었다.

또, Si(111)면이 Si 기체표면과 1°, 2°, 3°, 4°, 5° 상이한 어긋남각의 Si(111)기체상에 선택적으로 퇴적한 A1막도 상술한 Si(111)기체상에 퇴적한 경우와 같고, 기체온도가 250°C에서 330°C의 범위의 온도조건에서는 A1(100)단결정이 퇴적하였다.

Si 기체표면의 결정방위가 (100)면일때 X선 회절로부터, A1에 관해서는 제 11 도에 도시하는 바와 같이 A1(111)을 나타내는 회절피크 밖에 관측되지 않았다.

제 12 도는 SiO<sub>2</sub> 가 라인형상으로 패터닝되어 Si(100)이 라인형상으로 노출한 기체상의 Si 노출면에만 A1을 선택적으로 퇴적한 경우의 주사 2차전자상(제 12a 도) 및 주사  $\mu$ -RHEED상(제 12b 도 및 12c 도)이다. 주사  $\mu$ -RHEED상은 333회절반점(제 12b 도) 및 531회절반점(제 12c 도)을 이용하였다. 선택적으로 퇴적한 A1막은 A1(111)단결정인 것이 확인되었다. 기체온도가 250°C에서 330°C 범위의 것은 안정적으로 선택퇴적되어 얻어진 A1막은 단결정이 되어 있었다.

또, Si(100)면이 Si 기체표면과 1°, 2°, 3°, 4°, 5° 상이한 어긋남각의 Si(100)기체상에 선택적으로 퇴적한 A1막도 상술한 Si(111)기체상에 퇴적할 경우와 같고, 기체온도가 250°C에서 330°C의 범위의 온도조건에서는 A1(111)단결정이 퇴적하였다.

[실험예 14]

실시에 6에 표시한 방법과 같은 방법으로 선택적으로 퇴적한 A1막의 결정성을 평가하였다. 실험예 8의 경우와 같이 표 1의 기체온도가 250°C에서 330°C의 범위에서는 Si(111)기체상에서는 A1(100)단결정, Si(100)기체상에서는 A1(111)단결정이 안정적으로 얻어졌다.

[실험예 15]

실시에 7 에 나타낸 방법과 같은 방법으로 선택적으로 퇴적한 A1막의 결정성을 평가하였다.

실험예 13에서 설명한 방법과 같은 관찰방법에 의한 주사  $\mu$ -RHEED 현미경 관찰로부터 제 1 의 기체재료가 Si(111)일때, 제 2 의 기체재료가 T-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, BSG, PSG, BPSG, P-SiN, T-SiN, LP-SiN, ECR-SiN중 어느 하나인 경우에도 Si상에 선택적으로 퇴적한 A1은 A1(100)이었다. 또, 제 1 의 기체재료가 Si(100)일때 제 2 의 기체재료가 T-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, BSG, PSG, BPSG, P-SiN, T-SiN, LP-SiN, ECR-SiN중 어느 하나인 경우에도 선택적으로 퇴적한 A1막은 A1(111)이었다.

제 1 의 기체재료가 TiN, 제 2 의 기체재료가 T-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, BSG, PSG, BPSG, P-SiN, T-SiN, LP-SiN, ECR-SiN중 어느 하나인 경우에도 TiN상에 선택적으로 퇴적한 A1막은 X선 회절측정에서 A1(111)에 배향하고 있으며, 또, 가속전압 80kV 또는 100kV의 전자선을 이용한 종래의 반사고속전자선 회절패턴 관찰에서 A1(111)에 관한 회절반점이 강하게 관찰되었다.

[비교실험]

다음 조건으로 단결정 실리콘상에 A1막을 형성하였다.

H<sub>2</sub> 대신 Ar을 흐르게 하고, DMAH의 열분해에 의해 A1을 퇴적시켰다. 이때의 전압은 1.5Torr, DMAH 분압은 1.5×10<sup>-4</sup>Torr, 기판온도는 270~350°C로 하였다.

이와 같이 하여 형성된 A1막을 평가해 보면 최소라 하더라도 2% 정도의 탄소함유가 관찰되었다.

저항율은 수소를 사용할 경우보다도 2배 이상 크게 되어 버렸다.

반사율에 관하여는, 수소를 사용할 경우에 대해 1/3~1/9 정도로 저하되었다.

마찬가지로, 배선 수명은 1~2자리 짧은 것이 되고, 활폭 발생확율은 2자리 이상 커지고, 스파이크 발생도 다수 보였다. 또 퇴적속도에 관해서는 1/2~1/4로 저하되어 버렸다.

이상과 같이 H<sub>2</sub>를 이용하지 않고, DMAH의 분해만에 의해 퇴적한 A1은 막질이 떨어지고, 반도체 장치

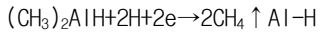
용 A1막으로서는 불충분한 것이었다.

이와는 별도로 H<sub>2</sub>를 이용하지 않고, 광 CVD법에 의해 DMAH를 분해하여 A1을 퇴적시켰다.

그 결과, 작성된 A1막으로부터는 탄소의 함유는 보이지 않는등, 광을 이용하지 않을 경우에 비하여 다소의 개선은 보였으나 다른 특성은 그다지 향상되어 있지 않고, 반도체 장치용 A1막으로서는 아직 불충분한 것이었다.

이상 설명한 본 발명에 의한 A1 퇴적의 메카니즘은 현재에 있어서는 이하와 같이 생각된다.

전자공여성의 기체 즉 전자를 갖는 기체상에 수소원자가 부착되어 있는 상태(제 13a 도)의 곳에 DMAH가 메틸기를 기체측으로 향하게 하여 도달해 오면 기체의 전자가 A1과 메틸기 1개의 본드를 컷한다(제 13b, 13c 도). 이때의 반응식은 이하와 같이



또한, 자유전자를 갖는 퇴적한 A1상에 남아 있는 수소원자에 대하여 동일하게 반응이 진행된다(제 13d 도). 여기서 수소원자가 부족할때는 반응가스인 수소원자가 기체상에서 분해하여 수소원자로서 공급된다. 또, 비전자공여성의 표면에는 전자가 없으므로 상기한 반응이 진행되지 않고 A1이 퇴적되지 않는다. 제 13a 도 내지 13d 도는 반응메카니즘에 관한 보다 나은 이해를 위한 도면이고 제 13a 도 내지 제 13 도에 도시된 H, e 및 A1의 수는 반드시 일치할 필요는 없다.

이상 설명한 바와 같이 본 발명에 의하면 저항이 낮고, 치밀하고도 평탄한 A1막을 기체상에 퇴적시킬 수 있었다. 또, 기체의 종류에 따라서는 선택적으로 퇴적을 행할 수도 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(a) 전자공여성의 표면(A)을 구비한 기체를 퇴적막 형성용 공간에 배치하는 공정, (b) 알킬알루미늄하이드라이드의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용 공간에 도입하는 공정, 및 (c) 상기 알킬알루미늄하이드라이드의 분해온도 이상이고 또한 450°C 이하인 범위내에 상기 전자공여성의 표면(A)의 온도를 유지하여, 이 전자공여성의 표면(A)에 알루미늄막을 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알킬알루미늄하이드라이드가 디메틸알루미늄하이드라이드인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 알킬알루미늄하이드라이드가 모노메틸알루미늄하이드라이드인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 단결정 실리콘, 다결정 실리콘, 비정질 실리콘으로부터 선택되는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 주기율표 III족에 속하는 원소와 주기율표 V족에 속하는 원소를 함유하는 III-V족 화합물 반도체인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 주기율표 II족에 속하는 원소와, 주기율표 VI족에 속하는 원소를 함유하는 II-VI족 화합물 반도체인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 알루미늄, 티탄, 구리에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 금속인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 금속인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 반도체인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 기체는 실리사이드인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄막은 단결정인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.



**청구항 12**

(a) 전자공여성의 표면(A)과 비전자공여성의 표면(B)을 갖고 있는 기체를 퇴적막 형성용 공간에 배치 하는 공정, (b) 알킬알루미늄하이드라이드의 가스와 수소가스를 상기 퇴적막 형성용 공간에 도입하는 공정, 및 (c) 상기 알킬알루미늄하이드라이드의 분해온도 이상이고 또한 450°C 이하인 범위내에 상기 전자공여성의 표면(A)의 온도를 유지하여, 알루미늄막을 이 전자공여성의 표면(A)에 선택적으로 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 알킬알루미늄하이드라이드가 디메틸알루미늄하이드라이드인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서, 상기 알킬알루미늄하이드라이드가 모노메틸알루미늄하이드라이드인 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 15**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 단결정 실리콘, 다결정 실리콘, 비정질 실리콘에서 선택되는 재료에 의해 형성되고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 16**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 주기율표 III족에 속하는 원소와 주기율표 V족에 속하는 원소를 함유하는 III-V족 화합물 반도체로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 17**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 주기율표 II족에 속하는 원소, 주기율표 VI족에 속하는 원소를 함유하는 II-VI족 화합물 반도체로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 18**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 알루미늄, 티탄, 구리로 부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하는 금속으로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 19**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 금속으로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 20**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 반도체로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 21**

제 12 항에 있어서, 상기 전자공여성의 표면(A)은 실리콘사이드로 형성되어 있고, 상기 비전자공여성의 표면(B)은 절연재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 22**

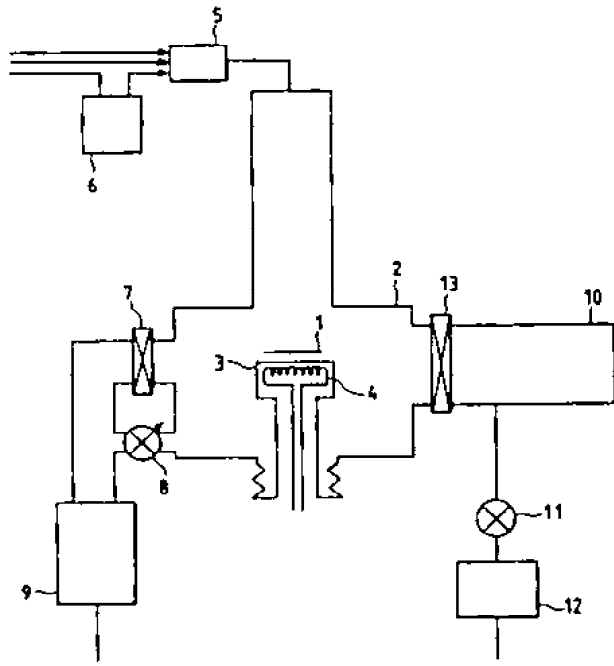
알킬알루미늄하이드라이드의 가스와 수소가스를 이용한 화학기상 퇴적법에 의해 알루미늄을 기체상에 퇴적시키는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**청구항 23**

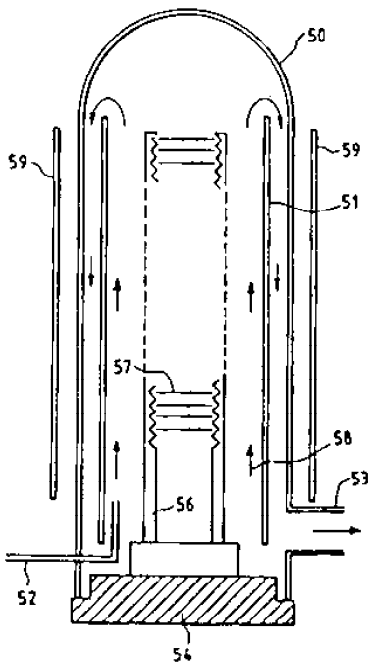
알킬알루미늄하이드라이드의 가스와 수소가스를 이용한 화학기상 퇴적법에 의해 알루미늄을, 절연성 표면과 도전성 표면을 갖고 있는 기체상에 선택적으로 퇴적시키는 것을 특징으로 하는 퇴적막 형성법.

**도면**

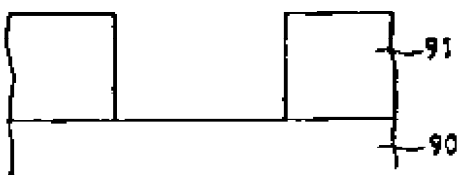
도면1



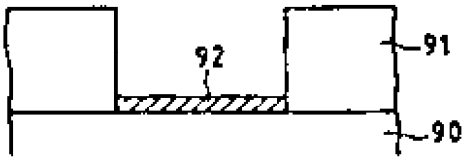
도면2



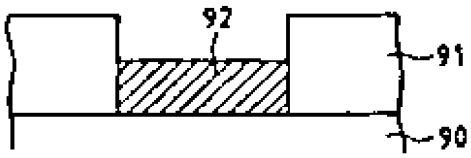
도면3A



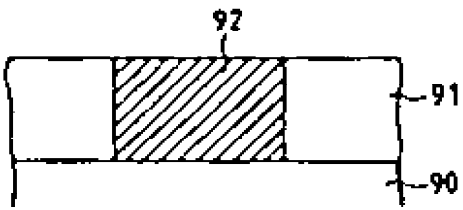
도면3B



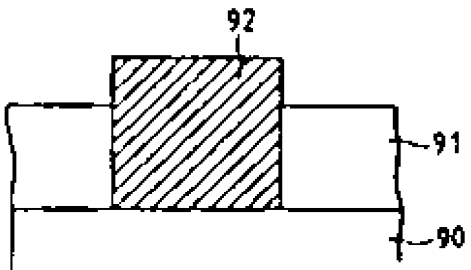
도면3C



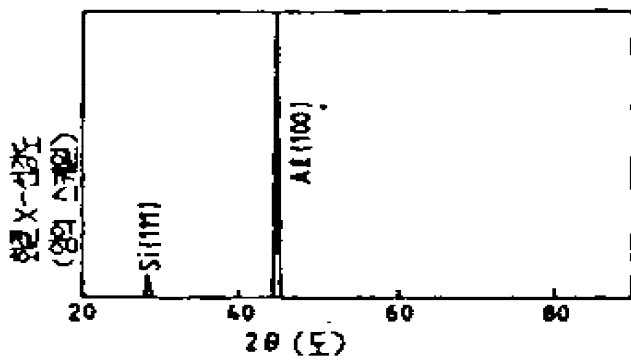
도면3D



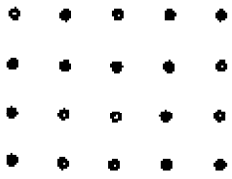
도면3E



도면4

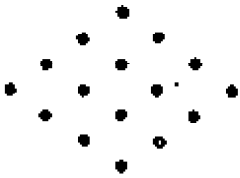


도면5A



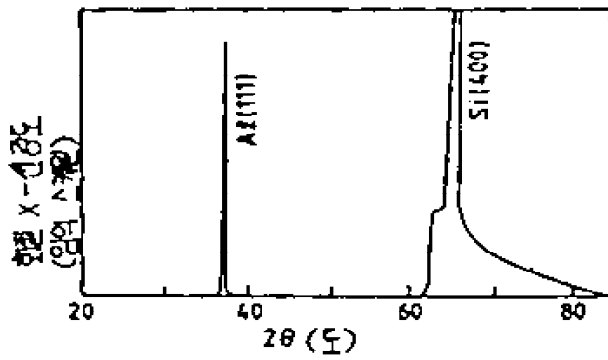
→ 주입 입자 위치

도면5B

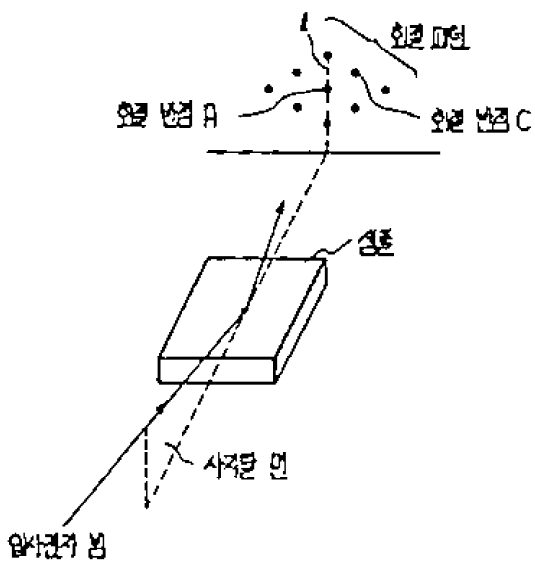


→ 주입 입자 위치

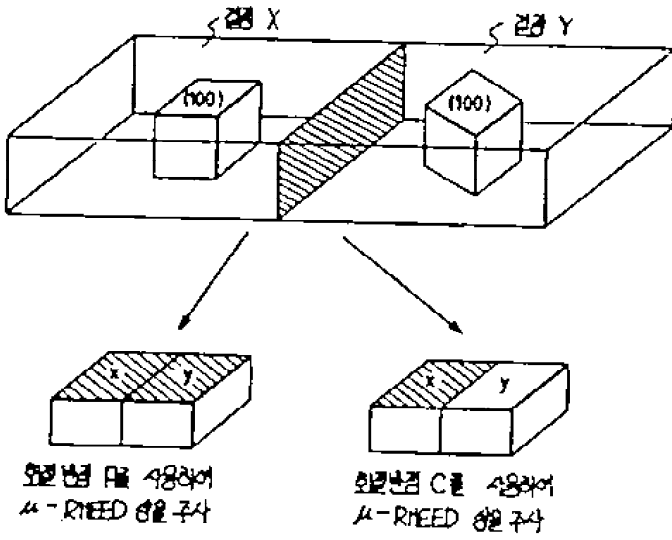
도면6



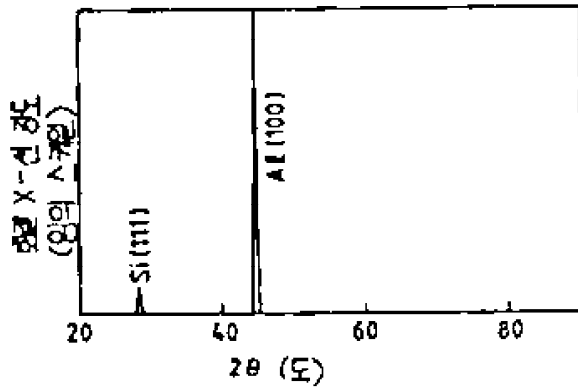
도면7



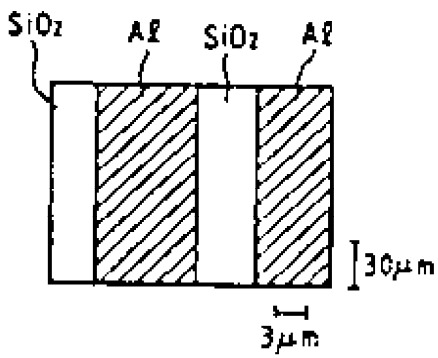
도면8



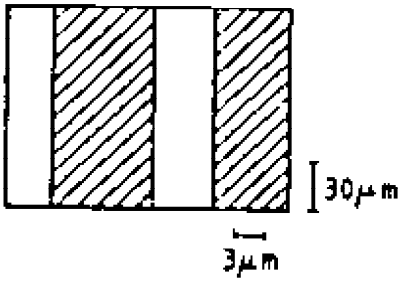
도면9



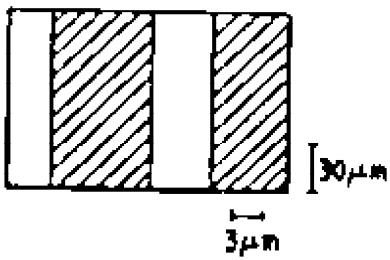
도면10A



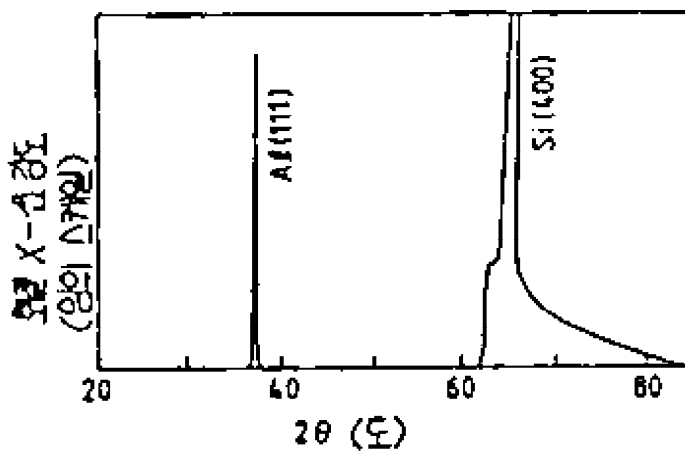
도면 10B



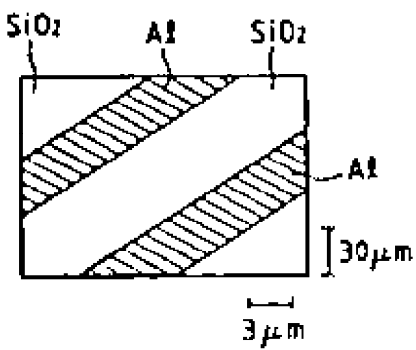
도면 10C



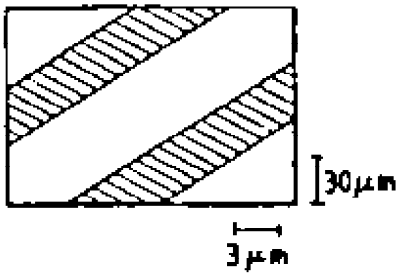
도면 11



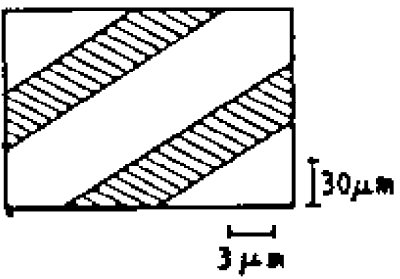
도면 12A



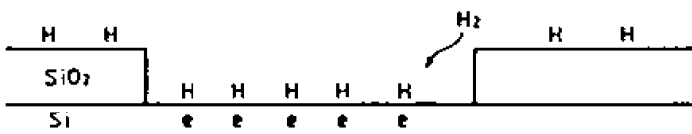
도면 12B



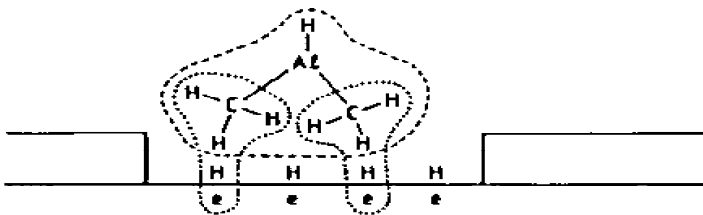
도면 12C



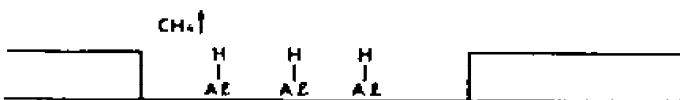
도면 13A



도면 13B



도면 13C



도면 130

