

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C23C 16/50(45) 공고일자 1993년07월 12일  
(11) 공고번호 특1993-0006301

(21) 출원번호	특1990-0009730	(65) 공개번호	특1991-0001890
(22) 출원일자	1990년06월29일	(43) 공개일자	1991년01월31일
(30) 우선권 주장	1-168153 1989년06월29일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시카가이샤 도시바 아오이 조이치		
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 호리가와정 72번지		

(72) 발명자	마츠다 테츠오
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무가이도시바정 1번지 가부 시카가이샤 도시바 종합연구소내
	오카노 하루오
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무가이도시바정 1번지 가부 시카가이샤 도시바 종합연구소내
	이히와 도쿠히사
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무가이도시바정 1번지 가부 시카가이샤 도시바 종합연구소내
(74) 대리인	김윤배

심사관 : 서병렬 (책자공보 제3332호)(54) 박막형성방법 및 박막형성장치**요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

[발명의 명칭]

박막형성방법 및 박막형성장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 제1실시예의 박막형성장치를 도시한 개략구성도.

제2도는 본 발명의 제3실시예를 도시한 개략구성도.

제3a 내지 b도는 단차피복성을 도시한 단면도.

제4도는 적외선흡수스펙트럼을 도시한 특성도.

제5도는 본 발명에 따른 제6실시예의 박막형성장치를 도시한 개략구성도.

제6도는 본 발명에 따른 제7실시예의 박막형성장치의 일부를 도시한 요부구성도.

제7a 및 b도는 시료에 이온이 조사된 상태를 도시하는 설명도.

제8a 내지 c도는 오버행부(overhang部)에 박막을 형성하는 경우를 설명하기 위한 단면도이다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10 : 반응로 11 : 기판

12 : 시료대 13 : 히터

14a, 14b : 디플렉터 16 : 모터

20 : 가스종류분리공급챔버 21a, 21b : 이온원(ion源)

22a, 22b : 인출전극	23a, 23b, 24a, 24b : 집속렌즈
25a, 25b : 질량필터	26a, 26b : 감속기
27a, 27b : 중성화실	30 : 반응로
31 : 기판	32 : 시료대
33 : 히터	34 : 전극
35 : 고주파전원	36 : 배기로
41 : 제1석영관	42 : 칠러(chiller)
43 : 제2석영관	44 : 가스도입관
45 : 도파기	46 : 고주파전원
47 : 히터	51 : 가스도입관
52 : 도파기	53 : 고주파전원
54 : 절연체	55, 56, 57 : 가스켓
60 : 반응용기	61 : 반응관
62 : 석영보드	63 : 실리콘웨이퍼
64 : 전극	65 : 고주파전원
66 : 히터	71 : 기판
72 : 하지막(下地膜)	73 : 형성박막
81 : 기판	83 : 박막

#### [발명의 상세한 설명]

#### [산업상의 이용분야]

본 발명은 초 LSI 등의 반도체디바이스의 제조에 적용되는 박막형성기술에 관한 것으로, 특히, 화학 기상성장법(CVD法)용한 박막형성방법 및 박막형성장치에 관한 것이다.

#### [종래의 기술 및 그 문제점]

근년, 반도체디바이스의 제조공정에 있어서 CVD법이 널리 이용되고 있다. CVD법은 기판이 수용되는 반응로내에 소정의 가스를 공급하고, 기판표면에서 가스를 화학반응시켜, 기판상에 박막을 퇴적하는 방법이다. 이중 플라즈마 CVD법이나 광 CVD법은 플라즈마나 광에 의해 가스의 활성화효율을 높이므로, 저온에서도 고속으로 퇴적시킬 수 있다. 이 때문에 플라즈마 CVD법이나 광 CVD법은 반도체디바이스의 제조에 있어서 매우 유효하다. 따라서, 플라즈마 CVD법이나 광 CVD법은 반도체디바이스의 제조공정의 저온화에 수반해서, 더욱 중요하게 될 것으로 예상된다.

그러나, 이들 CVD법으로는 다음과 같은 문제가 있다. 즉, 플라즈마 CVD법이나 광CVD법에서는 가스에 고주파나 광을 조사하고 있다. 이 때문에 가스를 구성하는 원자가 여기된다. 이 가스는 기판에 도달하기까지 제1차의 분해반응을 일으킨다. 그 결과, 제1차분해반응에 의해 만들어진 다종류의 중간생성물이 퇴적막내에 혼입된다. 일부의 중간생성물은 기판상에 형성된 박막의 밀도, 내약품성, 경도(硬度)등을 현저하게 열화시키는 원인으로 된다. 이에 따라, 반도체디바이스의 특성이나 신뢰성이 저하된다.

또, 통상적인 CVD법에 있어서도, 열에 의해 제1차분해반응이 일어나고, 따라서, 상기 문제는 플라즈마 CVD법이나 광CVD법에 한정되지 않고, CVD법에 전반적으로 해당된다.

#### [발명의 목적]

본 발명은 상기한 점을 감안해서 발명된 것으로, 가스의 제1차분해반응에 의해 발생하는 중간생성물이 퇴적막중에 혼입되는 것을 방지함과 더불어, 형성되는 박막의 막질을 향상시킬 수 있는 막질형성방법을 제공함에 그 목적이 있다.

또한 본 발명은 가스의 제1차분해반응에 의해 발생하는 중간생성물이 퇴적막중에 혼입되는 것을 방지함과 더불어, 형성되는 박막의 막질을 향상시킬 수 있는 박막형성장치를 제공함에 그 목적이 있다.

#### [발명의 구성]

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에서는 1종 또는 2종이상의 가스를 활성화해서 정전하(正電荷) 또는 부전하(負電荷)를 갖는 복수의 가스종류를 생성하고, 이어서, 이 복수의 가스 종류를 전계 또는 자계중에 통과시켜 특정한 가스종류를 분리하고, 이어서, 이 분리된 가스종류를 기판표면에서 화학반응시켜 이 기판상에 박막을 형성하는 박막형성방법이 제공된다.

또, 본 발명에서는 기판이 수용되는 반응로와, 도입된 가스를 활성화해서 정전하 또는 부전하를 갖는 복수의 가스종류를 생성하는 생성수단, 이 생성수단의 하류에 위치하고, 이 복수의 가스종류로부터 특정한 가스종류를 분리하는 분리수단을 포함하고, 반응로에 연결되어 있는 가스종류분리공급수

단을 구비한 박막형성장치가 제공된 다.

또한, 본 발명에서는 특정한 가스를 활성화해서 복수의 가스종류를 생성하고, 이어서, 이 복수의 가스종류를 가열 또는 냉각함에 따라 특정한 가스종류로 제1분리처리를 실시하고, 이어서, 이 분리된 가스종류를 기판의 표면에서 화학반응시켜 이 기판상에 박막을 형성하는 박막형성방법이 제공된다.

또, 본 발명에서는 기판이 수용되는 반응로와, 도입된 가스를 활성화해서 복수의 가스종류를 생성하는 생성수단, 이 생성수단의 하류에 위치하고, 이 복수의 가스종류를 가열 또는 냉각함에 따라 특정한 가스종류로 분리하는 제1분리수단을 포함하고, 이 반응로에 연결되어 있는 가스종류공급수단을 구비한 박막형성장치가 제공된다.

(작용)

상기와 같이 구성된 본 발명에 의하면, 1종 또는 2종이상의 가스를 활성화해서 정전하 또는 부전하를 갖는 복수의 가스종류를 생성하고, 이어서, 복수의 가스종류를 전계중에 통과시켜 특정한 가스종류를 분리하고, 이어서 분리된 가스를 기판표면에 공급하고, 그후, 공급된 가스종류를 화학반응시켜 박막을 형성하는 박막형성방법이 제공되고, 분리는 전계 또는 자계중을 통과하는 가스종류의 질량과 보류전하의 비에 대응한 비적(飛蹟 ; 대전입자가 장치를 통과할 때 남기는 입자의 궤도)의 차이에 의해 행해진다.

[실시예]

이하, 도면을 참조해서 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.

제1도는 본 발명의 제1실시예에 따른 박막형성장치를 도시한 개략구성도이다. 이 장치는 CVD법에 의해 막퇴적반응을 행하는 반응로(10)와, 이 반응로(10)내에 특정한 가스종류를 분리해서 공급하는 가스종류 분리공급챔버(20)로 구성되어 있다.

반응로(10)내에는 기판(11)을 적재하는 시료대(12)가 수용되어 있다. 시료대(12)에는 기판(11)을 가열하는 히터(13)가 설치되어 있다. 시료대(12)는 히터(13)에 의해 가열, 냉각가스에 의해 냉각되도록 되어 있다. 또, 반응로(10)내에는 도시되지 않은 진공펌프등의 배기수단에 의해 배기되도록 되어 있다. 또, 기판(11)상방에는 디플렉터(14a, 14b)가 설치되어 있다. 디플렉터(14a, 14b)는 가스종류공급챔버(20)에서 도입되는 가스종류로부터 중성의 가스만을 기판(11)에 도입하기 위한 것이다. 또, 시료대(12)에는 기판(11)에 직류전압을 인가하는 직류전원(15)이 접속되어 있다.

한편, 가스종류분리공급챔버(20)에는 2조의 가스종류도입로가 설치되어 있다. 각 가스종류도입로는 가스중의 가스종류를 여과하고, 소정의 가스종류를 인출하고, 반응로(10)내에 공급하는 것이다. 제1 가스종류도입로는 이온원(21a ; ion源), 인출전극( 22a), 집속렌즈(23a, 24a), 질량필터(25a), 감속기(26a), 및 중성화실(27a)로 구성되어 있다. 이온원(21a)은 챔버(20)의 외벽에 접속되어 설치되어 있다. 이온원(21a)에는 이온을 인출하기 위해 전극(22a)이 설치되어 있다. 이온원(21a)의 하류에는 인출된 이온을 집속하는 집속렌즈(23a, 24a)가 순차 설치되어 있다. 집속렌즈(23a, 24a)의 하류에는 질량필터(25a)가 설치되어 있다. 질량 필터(25a)는 전계중을 통과하는 이온의 질량과 보류전하의 비에 대응한 비적의 차이를 이용해서 이온을 분리하는 것이다. 또 이 질량필터는 전계대신에 자계를 이용하는 것도 좋다. 질량필터(25a)의 하류에는 분리된 이온을 감소시키는 감속기(26a)가 설치되어 있다. 또, 감속기(26a)의 하류에는 감속된 이온을 중성화시키는 중성화실(27a)이 설치되어 있다. 중성화실(27a)로부터 반응로(10)내에 소정의 가스종류가 공급된다.

또, 제2가스종류도입로는 제1가스종류도입로와 같이 이온원(21b), 인출전극( 22b), 집속렌즈(23b, 24b), 질량필터(25b), 감속기(26b) 및 중성화실(27b)로 구성되어 있다. 또, 챔버(20)내에는 도시되지 않은 진공펌프에 의해 약  $10^{-6}$  Torr로 진공배기되고 있다.

다음으로, 이 장치를 이용한 박막형성방법에 대해 설명한다. 여기서는 실리콘산화막( $\text{SiO}_2$ )을 형성하는 예에 대해서 설명한다.

우선, 이온원(21a)에  $\text{SiH}_4$  가스를 도입하고, 이온원(21b)에 산소( $\text{O}_2$ ) 가스를 도입한다. 이온원(21a, 21b)에는 도시되지 않은 고주파전원으로부터 각각 주파수 2.45MHz의 마이크로파를 800W의 출력으로 인가한다. 이에 따라, 각각의 가스는 이온화된다.  $\text{SiH}_4$  는 예컨대  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}^{2+}$ ,  $\text{SiH}_2^{2+}$ ,  $\text{SiH}_3^{2+}$  등으로 된다. 또, 산소는 예컨대  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^{2+}$  등으로 된다. 여기서, 인출전극(22a, 22b)에 -100V의 전압을 인가하고, 각 이온을 인출한다. 이와 같이 해서 100~수 100eV로 가속된 각 이온은 집속렌즈(23a, 24a 및 23b, 24b)에서 각각 빔직경 약 15mm의 이온빔으로 된다. 이 이온빔은 질량필터(25a, 25b)내에서 전계중을 비상한다. 각각의 이온은 소정의 질량/전하비를 갖추므로, 각각의 비적을 찾아간다. 따라서 전계강도를 적당하게 선택함에 따라, 임의의 이온을 분리하고 감속기(26a, 26b)로 인도할 수 있다.

제1실시예에서는 감속기(26a, 26b)에 도입된 이온은 각각  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{O}^+$  이다. 감속기(26a, 26b)에서, 각 이온을 3eV정도까지 감속된다. 또, 각각의 이온은 중성화실(27 a, 27b)에서 전기적으로 중성화되고, 그후, 반응로(10)내에 도입된다. 중성화된 이온은 반응로(10)내의 디플렉터(14)에서 전계에 의해 편향되고, 기판(11)에 도달하지 않고 비적을 찾아간다. 이와같이 해서, 기판(11)내에는  $\text{SiH}_3$ , 0의 가스종류만이 도달한다.

이때, 기판(11)은 히터(13)에 의해 약 420℃로 가열되어 있다.

$\text{SiH}_3$ , 0는 기판(11)의 표면에서 화학반응을 일으키고,  $\text{SiO}_2$  막을 형성한다. 얻어진  $\text{SiO}_2$  막은 불화수소 산완충액( $\text{NH}_4\text{F}$  30%,  $\text{HF}$  6%)에 대한 에칭속도가 950 Å/min이었다. 이는 종래의 LPCVD법에 의한  $\text{SiH}_2\text{O}/\text{O}_2$

의  $\text{SiO}_2$  막의 불화수소산완충용액에 대한 에칭속도  $7000 \text{ \AA}/\text{min}$ 보다 상당히 느리다. 즉, 얻어진  $\text{SiO}_2$ 막은 실리콘열산화막과 동등하게 우수한 내산성을 갖고 있다.

다음으로, 본 발명의 제2실시예에 대해서 설명한다. 이 경우도, 제1도의 박막형성장치를 이용해서  $\text{SiO}_2$ 를 형성하는 예에 대해서 설명한다.

우선, 이온원(21a)에  $\text{SiH}_4$ 가스를 도입하고, 이온원(21b)에 산소( $\text{O}_2$ ) 가스를 도입한다. 이온원(21a,21b)에는 도시되지 않은 고주파전원으로부터 각각 주파수  $2.45\text{MHz}$ 의 마이크로파를  $1\text{kW}$ 씩 인가하고 있다. 이에 따라, 각각의 가스는 이온화된다.  $\text{SiH}_4$ 는 예컨대  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}^{2+}$ ,  $\text{SiH}_2^{2+}$ ,  $\text{SiH}_3^{2+}$  등으로 된다. 또, 산소는 예컨대  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^{2+}$  등으로 된다. 여기서, 인출전극(22a,22b)에  $-200\text{V}$ 의 전압을 인가하고, 각 이온을 인출한다. 이와 같이 해서  $200\sim 100\text{eV}$ 로 가속된 각 이온은 집속렌즈(23a,24a 및 23b,24b)에서 각각 빔직경 약  $15\text{mm}$ 의 이온빔으로 된다. 이 이온빔은 질량필터(25a,25b)내에서 전계중을 비산한다. 각각의 이온은 소정의 질량/전하비를 갖추므로, 각각의 비적을 찾아간다. 따라서 전계강도를 적당하게 선택함에 의해, 임의의 이온을 분리하고 감속기(26a,26b)로 인도할 수 있다.

제2실시예에서는 질량필터(25a,25b)내의 전계강도를 시간과 더불어 변화시켰다. 그 결과, 분리된 가스 종류는 아래 표1과 같이 되었다.

[표 1]

시간 (msec)	0-10	10-20	20-30	30-40
가스종류 1	$\text{SiH}_3$	$\text{SiH}_2$	$\text{SiH}$	없 음
가스종류	없 음	없 음	0	0

감속기(26a,26b)에서 각 이온은  $1\text{eV}$ 정도까지 감속된다. 또, 각각의 이온은 중성화실(27a,27b)에서 전기적으로 중성화되고, 그후, 반응로(10)내에 도입된다. 중성화된 이온은 반응로(10)내에 디플렉터(14)에서 전계에 의해 편향되고, 기관(11)에 도달하지 않고 비적을 찾아간다. 이와 같이 해서, 기관(11)에는  $\text{SiH}_3$ , 0만이 도달한다. 이때, 기관(11)은 히터(13)에 의해 약  $380^\circ\text{C}$ 로 가열되어 있다.

이 경우도  $\text{SiH}_3$ , 0는 기관의 표면에서 화학반응을 일으켜,  $\text{SiO}_2$  막을 형성한다. 얻어진  $\text{SiO}_2$  막은 불화수소산완충용액( $\text{NH}_4\text{F}$  30%,  $\text{HF}$  6%)에 대한 에칭속도가  $850 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었다. 이 에칭속도는 제1실시예보다도 늦다. 따라서 이 실시예에서 얻어진  $\text{SiO}_2$  막은 보다 우수한 내산성을 갖는다. 이는 각 시간에 공급된 가스종류가 소반응(素反應)에 적합한 타이밍에서 공급되고, 보다 치밀한 막이 형성되기 때문인 것으로 고려된다.

이와 같이, 제1 및 제2실시예에 의하면  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{O}_2$ 를 이온화해서 얻은 가스종류로부터,  $\text{SiH}_3$ , 0만을 분리유출해서 기관에 공급할 수 있다. 이 때문에 기관(11)에서는  $\text{SiH}_3$ , 0만이 화학반응을 일으켜  $\text{SiO}_2$  막이 형성된다. 따라서 형성된 박막은 중간생성물을 혼합하지 않는다. 그 결과 우수한 막질(이 경우는 내산성)을 갖는 박막을 얻을 수 있다. 또, 질량필터(25a,25b)에 있어서는 전계를 적당하게 선택함에 따라, 분리유출되는 가스종류를 자유롭게 선택할 수 있다. 이 때문에 각종의 조성의 박막을 형성할 수 있다.

이 실시예에서는 2조의 가스종류도입수단이 설치되어 있다. 그러나, 1조 또는 2조이상의 가스종류도입수단을 이용하는 것도 좋다. 또, 특정한 가스를 분리하지 않고 직접 반응로(10)내에 도입하여도 좋다. 예컨대, 1조의 가스종류도입수단만을 사용해서,  $\text{SiH}_4$  가스를 특정한 가스종류로 분리하고,  $\text{O}_2$  가스를 반응로내에 직접 도입하여도 좋다. 또, 가스에 전자선을 조사해서 가스종류를 부전하로 대전시켜도 좋다. 또, 제1 및 제2실시예에서는 기관을 히터에 의해 가열해서 박막형성을 실시했지만, 박막형성공정을 느리게 한 경우에는 필요에 따라서 기관을 냉각하여 박막형성을 행하여도 좋다. 또, 기관상에서의 화학반응을 촉진시켜, 하전입자를 중성화시키므로, 박막형성의 경우에 기관에 광, 이온, 분자선 혹은 전자선 등을 조사해도 좋다.

또 이온을 감속하는 경우, 예컨대 직류전원(15)에 의해 기관에  $-80\text{V}$ 의 바이어스를 걸고, 외관상 가속전압을 내려도 좋다. 이 경우는 기관에 광, 이온, 분자선, 전자선 등을 조사해서 이온을 중성화한다.

제2도는 본 발명의 제3실시예를 도시한 개략구성도이다.

제2도에 참조부호 30은 반응로이다. 반응로(30)내에는 기관(31)을 적재한 시료대(32)가 수용되어 있다.

시료대(32)에는 기관(31)을 가열하기 위한 히터(33)가 설치되어 있다. 시료대(32)의 상방에는 전극(34)이 배치되어 있다. 전극(34)은 반응로(30)의 외부에 설치된 고주파전원(35)에 접속되어 있다. 또, 반응로(30)의 바닥부에는 배기구(36)가 설치되어 있다. 배기구(36)에는 진공펌프 등의 도시되지 않은 배기수단이 접속되어 있고, 반응로(30)내를 배기되도록 되어 있다.

반응로(30)의 측면부에는 제1석영관(41)이 연결되어 있다. 제1석영관(41)에는 칠러(42 ; chiller)가 연결되어 있다. 또 칠러(42)에는 제2석영관(43)이 연결되어 있다. 제2석영관(43)에는 가스도입관(44)이 설치되어 있다. 그리고, 가스도입관(44), 제2석영관(43), 칠러(42), 제1석영관(41) 및 반응로(30)의 내부는 이어져 통하도록 되어 있고, 가스도입관(44)으로부터 도입된 가스는 가스종류로서 반응로(30)내에 도입된다. 제2석영관(43)의 외주면에는 도파기(45 ; 導波器)가 설치되어 있다. 도파기(45)에는 고주파전원(46)이 접속되어 있다. 이에 따라, 석영관내에 마이크로파전력이 인가되고, 석영관(43)내에서 마이크로파방전을 일으킬 수 있다. 도파기(45)보다도 하류의 제2석영관(43)의 외

주면에는 히터(47)가 설치되어 있다. 칠러(42)의 내부에는 냉각매체를 통해서 흐르도록 통류공(48 ; 通流孔)이 설치되어 있다. 통류공(48)을 통류(通流)하는 냉각 매체에 의해 칠러(42)내를 통과하는 가스를 냉각시킨다.

또, 제1석영관(41)에는 가스도입관(51)이 접속되어 있다. 가스도입관(51)의 외주에는 도파기(52)가 설치되어 있다. 도파기(52)에는 고주파전원(53)이 접속되어 있다. 이에 따라, 제1석영관(41)내에서 마이크로파방전을 일으킬 수 있다. 또, 도면중 참조부호 54는 절연체이고, 55, 56, 57은 각각 실용(seal 用)가스켓이다.

다음으로, 이 장치를 이용한 박막형성방법에 대해서 설명한다.

우선, Si기판(31)을 시료대(32)상에 적재한다. 히터(33)에 의해 Si기판(31)을 200℃로 가열한다. 반응로(30)의 내부를 로터리펌프에 의해 배기시키고, 반응로(30)의 내부의 압력을 0.8Torr로 유지한다. 또, 히터(47)에 의해 제2석영관(43)의 외주면을 400℃로 가열한다. 또, 칠러(42)의 통류공에 N<sub>2</sub>가스를 통류해서 칠러(42)의 내부온도를 -60℃로 냉각시킨다.

테트라에톡시시란(TEOS : tetraethoxysilane)을 유량 20sccm으로 산소(O<sub>2</sub>)가스를 유량 200sccm으로 가스도입관(44)으로부터 흘린다. 또, 마이크로파전원(46)으로부터 2.45GHz의 고주파를 도파기(45)를 매개로 해서 도입한다. 이에 따라 TEOS 및 O<sub>2</sub>가스중의 가스종류를 여기시킨다.

TEOS 및 O<sub>2</sub>의 혼합가스는 우선, 가스도입관(44)에 근접하는 제2석영관(43)내의 제1영역에서 도파기(45)에 의해 가스중의 가스종류가 여기된다. 다음으로, 제1영역보다도 하류인 제2영역에서 히터(47)에 의해 가열된다. 이어서, 제2영역보다도 하류인 제1석영관(41)과 제2석영관(43)의 사이에 있는 제3영역에서 칠러(42)에 의해 냉각된다. 그후, 혼합가스는 최종적으로 반응로(30)내에 도입되고, Si기판(31)에 도달한다. 여기서는 이하와 같은 현상이 일어나면 추찰(推察)되는 기판(31)에는 Si, Si(OH)<sub>x</sub>, X=1~4만이 도달된다. 도달된 Si, Si(OH)<sub>x</sub>는 기판(31)의 표면에서 화학반응을 일으켜, SiO<sub>2</sub>막을 형성한다.

히터(47)에 의한 가열과, 칠러(42)에 의한 냉각의 효과를 확인하기 위해 이하의 항목에 대해서 검토했다. 그 결과를 하기 표 2에 도시한다. 또 평가항목은 성막속도(成膜速度), 불화수소산완충용액(NH<sub>4</sub>F30%, HF60%)에 대한 에칭속도, 개구폭 1.2μm이고 깊이 3.5μm인 구성에 대한 단차피복성, 및 적외선흡광스펙트럼이다. 또 가열, 냉각의 조건은 하기 표 2에 같이 기입한다. 표중 No.은 시료번호, Ts는 기판온도(℃), Th는 히터온도(℃), Tc는 칠러온도(℃), DR은 성막속도(Å/min), ER은 에칭속도(Å/min)를 표시한다.

[표 2]

No.	Ts(℃)	Th(℃)	Tc(℃)	DR(Å/min)	ER(Å/min)
1	200	40	25	380	9452
2	200	40	-60	362	11108
3	200	400	25	854	111472
4	200	400	-60	627	5336

표 2로부터 밝혀진 바와같이 여기된 가스종류에 가열·냉각을 실시해서 성막(成膜)을 행한 것(시료번호 4)은 성막속도가 크고, 에칭속도가 작다.

또, 단차피복성은 제3a 내지 d도에 도시한다. 형성된 SiO<sub>2</sub> 막(57a~57d : 시료번호 1~4에 각각 대응)중, 제3d도에 도시된 바와같이, 시료번호 4의 SiO<sub>2</sub> 막(57d)이 홈의 형상으로 충실하게 성막되어 있다. 또 제4도는 시료번호 1~4의 SiO<sub>2</sub>막의 적외선흡수스펙트럼의 특성곡선을 도시한 그래프이다.

제4도의 그래프의 있어서, 특성곡선(58a, 58b, 58c, 58d)은 각각 시료번호 1~4의 SiO<sub>2</sub>의 적외선흡수스펙트럼의 특성곡선을 도시한다. 제4도에 도시된 바와같이 시료번호 3, 4의 막의 각각의 특성곡선(58c, 58d)은 시료번호 1, 2의 막의 각각의 특성곡선(58a, 58b)에서 확인되어 있는 OH기나 CH<sub>3</sub> 등의 염화수소의 피크(도면중 P로 도시)를 갖지 않는다. 따라서, 시료번호 3, 4의 막은 중간생성물이 혼입되어 있지 않은 것이 판명되었다. 이 결과, 여기된 가스를 가열·냉각함에 따라 우수한 특성을 갖는 막을 신속하게 성막시킬 수 있다는 것이 판명된다.

또, 가열·냉각에 의해 형성된 막의 특성이 향상되는 메카니즘은 알려지지 않지만, 가열·냉각에 의해 특정한 가스 종류를 분류하여, 원하는 가스종류만으로 성막시키는 것이 고려된다. 예컨대 가열에 의해 분해온도가 낮은 가스종류가 분해되고, 분해생성물이 석영관의 내벽에 부착된다. 또, 냉각에 의해 증기압이 낮은 가스종류가 칠러내면에서 응축된다. 이에 따라, 원하는 가스종류만 분류된다. 따라서, 히터(47)의 온도는원하는 가스보다도 분해온도가 낮은 가스종류를 분해할 수 있도록 설정한다. 또 칠러(42)의 내부온도는 원하는 가스종류보다 증기압이 낮은 가스종류를 응축시킬 수 있도록 설정한다.

이어서, 본 발명의 제4실시예에 대해서 설명한다. 또, 박막형성장치는 제2도에 도시된 것을 이용한다.

우선, 기판(31)으로서 Si기판을 시료대(32)상에 적재한다. 히터(33)에 의해 기판(31)을 200℃로 가열한다. 반응로(30)의 내부를 로터리펌프에 의해 배기시키고, 반응로(30)의 내부의 압력을 3Torr로 유지한다.

또, 히터(47)에 의해 제2석영관(43)의 외주면을 300℃로 가열한다. 또, 칠러(42)의 통류공에 N<sub>2</sub>가

스를 통류시키고, 칠러(42)의 내부의 온도를  $-80^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한다.

테트라메칠실란(TMS ; tetramethylsilane)을 유량 50sccm으로 가스도입관(44)으로부터 흘린다. 또, 마이크로파전원(46)(46)에 의해, 2.45GHz의 고주파를 도파기(45)로 도입한다. 이에 따라 TMS가스의 가스종류를 여기시킨다. 한편 산소( $\text{O}_2$ )가스를 유량 40sccm으로 가스도입관(51)으로부터 흘린다. 따라서, TMS의 가스종류는 여기상태에서 히터(47)로 가열되고, 이어서 칠러(42)로 냉각되어 최종적으로 Si기판(31)에 도달한다.  $\text{O}_2$ 가스는 가열·냉각되지 않고 Si기판(31)에 도달한다.

반응로(30)내의 전극(34)에는 500kHz의 고주파가 인가된다. 이에 따라, 반응로(30)내에 도입된  $\text{O}^+$ 가스의 가스종류는  $\text{O}^+$ 이온등의 이온조사를 받는다. 이때에 발생하는 일을 추찰하면 이하와 같이 되는 기판(31)에서 Si원자만이 도달한다. 도달된 Si원자는 기판(31)의 표면에서 화학반응을 일으키고,  $\text{SiO}_2$ 막을 형성한다.

제4실시예에서는 얻어진  $\text{SiO}_2$  막의 불화수소산완충용액에 대한 에칭속도는  $7800\text{\AA}/\text{min}$ 이고, 종래의  $15000\text{\AA}/\text{min}$  으로부터 상당히 개선되었다.

다음으로 본 발명의 제5실시예에 대해서 설명한다. 또 박막형성장치는 도시되지 않은 냉매유로(冷媒流路)를 설치한 시료대를 이용하는 것을 제외하고, 제2도에 도시된 것을 이용하였다.

$\text{O}_2$  가스를 유량 200sccm으로 가스도입관(44)으로부터 도입한다. 또, TMS가스를 유량 29sccm으로 가스도입관(51)으로부터 도입한다. 시료대(32)의 냉매유로에 냉매를 흘림에 따라 기판(31)을  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한다. 이 경우,  $\text{O}_2$  가스중의 가스종류는 도파기(45)에 의해 도입된 고주파에 의해 여기된다. 한편, TMS 가스의 가스종류는 여기되지 않는다.  $\text{O}_2$  가스 즉  $\text{O}_2$  원자는 기상중에서 TMS가스를 산화시킨다. 이에따라  $[\text{Si}(\text{CH}_3)]_2\text{O}$  등이 생성된다. 생성된  $[\text{Si}(\text{CH}_3)]_2\text{O}$  등은 냉각된 기판(31)에 도달하고, 응축된다. 이 응축에 의해 기판상에  $\text{SiO}_2$  막이 형성된다. 이는 이른바 응축 CVD이다. 또, 응축은 평균 증기압이 낮은 부분이나 부의 곡률을 갖는 홈의 각부(角部) 등에서 빨리 일어난다. 따라서,  $\text{SiO}_2$  막은 기판상의 홈부에 유입되도록 형성된다.

그러나, 제5실시예에 있어서 어스펙트비(aspect ratio)가 큰 홈부에 두꺼운  $\text{SiO}_2$  막을 형성한 경우 대기중에 인출된 후에 막에 크랙(crack)이 생긴다. 이 문제는 히터(47)에서 0원자를  $500^{\circ}\text{C}$ 로 가열함에 의해 해결된다.

제5도는 본 발명의 제6실시예를 도시한 개략구성도이다. 도면중 참조부호 60은 석영으로 제조된 반응용기이다. 반응용기(60)의 내부에는 카바이드(carbide)로 제조된 반응관(61)이 설치되어 있다. 반응관(61)은 접지되어 있고 절연물과 전극(64)은 전기적 절연이 유지된다. 반응관(61)의 내부에는 석영보드(62)가 적재되어 있다. 석영보드(62)에는 실리콘웨이퍼(63)가 배치되어 있다. 반응용기(60)의 외측에는 고주파인 가전극(64)이 설치되어 있다. 전극(64)에는 고주파전원(65)이 접속되어 있다. 또, 반응용기(60)의 외측에는 히터(66)가 설치되어 있다. 히터(66)에 의해 반응용기(60), 반응관(61) 석영보드(62) 및 실리콘웨이퍼(63)는 예컨대  $350^{\circ}\text{C}$ 로 가열된다.

반응관(61)의 내부는 로터리펌프 등의 도시되지 않은 배기수단에 의해 배기되도록 되어 있고 약 0.13Torr로 유지되어 있다.

또 반응용기(60)내에서 반응관(61)의 상부에는 냉각기(67)가 설치되어 있다. 이 경우, 반응용기(60)가 가스종류공급수단이고, 반응관(61)이 반응로의 역할을 완수한다.

이와같은 구성의 박막형성장치에 있어서, 우선 반응용기(60)의 바닥부에 있어서, 반응용기(60)와 반응관(61)사이에 있는 가스도입구로부터 6불화텅스텐(WF<sub>6</sub>)을 반응용기(60)내에 도입한다. 13.5MHz의 고주파를 전극(64)에 인가하고, 반응용기(60)내에 플라즈마를 생성시킨다. 이때, 반응관(61)내에는 실드되어 있으므로 플라즈마 분위기는 아니다. 도입된 WF<sub>6</sub> 가스는 반응용기(60)내에서 활성화되어 복수의 가스종류로 된다.

이 가스종류는 약  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된 냉각기(67)까지 상승한다. 다음으로 이 가스종류는 냉각되어 특정한 가스종류로 분리된다. 이어서, 특정한 가스종류는 하강해서 반응관(61)에 설치된 실리콘웨이퍼(63)의 표면에 도달한다. 한편 반응관(62)에 접속된 도입관으로부터 수소( $\text{H}_2$ )를 직접 반응관(61)내에 도입한다. 이와같이 해서 W의 박막형성이 행해진다.

W막은 통상 열 CVD법에 의해 형성된다. 이는 실리콘상에 성막될 수 있고, 또,  $\text{SiO}_2$  상에 성막되지 않고 이른바 「선택성장」될 수 있다. 이에 따라, LIS의 접속공매립 등을 양호하게 행할 수 있다. 그러나, 플라즈마 CVD에서 W막을 형성하면 성막속도가 빠르지만 「선택성장」시킬 수 없다.

이에 대해서, 제6실시예에서는 WF<sub>6</sub>의 가스종류는 냉각기(67)에 의해 「선택성장」에 기여하는 가스종류만 분리된다. 그후, 분리된 반응관(61)에 도입되어, 실리콘웨이퍼(63)에 도달한다. 이 때문에 W막을 선택적으로 또 고속으로 성막할 수 있다. 또 얻어진 W막의 전기저항은  $6\mu\Omega\text{cm}$ 이고, 종래의 방법에 의해 얻어진 W막의 전기저항  $9\sim 15\mu\Omega\text{cm}$  보다 낮다.

또, 제3 내지 제6실시예에서 원료가스로서, TEOS, TMS,  $\text{O}_2$ , WF<sub>6</sub> 및  $\text{H}_2$ 를 사용하였지만 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 각종 가스를 사용할 수 있다. 예컨대 실란( $\text{SiH}_4$ ), 이산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ ) 등을 이용할 수 있다. 또, 각 고주파전원의 발진주파수도 제한되지 않는다. 또 실시예에서는 제1분리처리에서 가열하고, 제2분리처리에서 냉각하였지만, 이 순서는 역으로 할 수도 있다. 또 형성되는 박막에 의해, 분리처리를 가열만 또는 냉각만하여도 좋다. 또, 기판상의 박막형성을 촉진시키기 위해 기판에 광, 이온, 분자선 혹은 전자선 등을 조사해서 행하여도 좋다.

제6도는 본 발명의 제7실시예를 도시한 주요부 설명도이다. 또 제1도와 동일부분에는 동일부호로 표기하고 그 설명은 생략한다.

제6도에 도시된 제7실시예에서는 기관(11)을 적재하는 시료대(12)를 회전시켜 박막을 형성하고 있다.

즉, 시료대(12)는 축심(17 ; 軸心)을 매개로 모터(18)에 연결되어 있다. 여기서 축심(17)은 연직방향(鉛直方向)으로부터 소정의 각도로 기울어져 배치되어 있다. 이에 따라 기관(11)은 기관(11)표면에 수직이고, 연직방향으로부터 소정의 각도로 기울어진 축을 중심으로 회전할 수 있게 되어 있다. 이에 따라 가스종류는 모든 방향으로부터 기관표면에 공급된다. 이에 따라 가스종류는 모든 방향으로부터 기관표면에 공급된다.

이 때문에, 기관(11)에 형성되는 박막의 막질 및 피복성은 향상된다.

구체적으로는 표면에 수직단면의 요부(凹部)를 갖는 시료상에 박막을 형성해서 평가한다. 제7a도에 도시된 바와같이 가스종류가 시료표면에 대해서 수직으로 입사면, 형성되는 박막의 상면에만 조사된다. 이 경우, 요부(凹部)의 측벽에 따른 부분(70)에는 가스종류가 조사되지 않는다. 따라서 이 부분(70)은 막질이 개선되지 않는다. 이에 대해서, 제7b도에 도시된 바와같이, 가스종류가 모든 방향으로부터 입사되면 요부의 측벽에 따른 부분(70)에도 가스종류가 조사된다. 이 때문에 이 부분(70)의 막질도 다른 부분과 마찬가지로 개선된다. 또, 제7a 및 b도 중 참조부호 71은 기관, 72는 하지막(下地膜), 73은 형성박막을 도시하고, 또, 실선화살표 및 파선화살표는 가스종류의 입사방향을 도시한다.

또 제8a도에 도시된 바와같이 오버행을 갖춘 철부(82 ; 凸部)가 형성된 기관(81)상에 성막하는 경우, 제8b도에 도시된 바와같이, 가스종류가 수직으로 입사되어 박막(83)을 형성하면, 철부(82)의 측벽부에는 가스종류가 조사되지 않는다. 이 때문에 철부(82)의 측벽부에는 공동(84 ; 空洞)이 생긴다. 이에 대해서 제8c도에 도시된 바와같이, 가스종류가 모든 방향에서 입사되면, 철부(82)의 측벽(오버행부)에도 가스종류가 조사되고 공동의 발생을 방지할 수 있다. 즉 기관을 기울여 회전시킴에 따라 단차피복성을 향상시킬 수 있다.

이와같이 제7실시예에 의하면, 제1실시예와 같은 효과가 얻어짐과 더불어, 박막의 막질 및 단차피복성을 향상시킬 수 있다.

#### [발명의 효과]

상기한 바와같이 본 발명에 의하면, 질량과 보유전하의 비에 대응한 비적의 차이 또는 가열에 의한 분해 또는 냉각에 의한 응축 등을 이용해서 활성화된 복수종류의 가스로부터 특정한 가스를 분리유출할 수 있다.

그리고, 이 분리유출된 가스종류를 반응로내에 도입함에 따라 기관에 특정한 가스를 선택해서 공급할 수 있다. 이 때문에 기관상에 다종류의 중간생성물이 존재하지 않는다. 그 결과, 불필요한 중간생성물이, 얻어진 박막중에 혼입되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 기관상에 형성된 박막은 우수한 특성을 구비한 것으로 된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

1종 또는 2종이상의 가스를 활성화해서 정전하 또는 부전하를 갖는 복수의 가스종류를 생성하고, 이어서, 이 복수의 가스종류를 전계 또는 자계중에 통과시켜 특정한 가스종류를 분리하고, 그후, 이 분리된 가스종류를 기관(11)표면에서 화학반응시켜 이 기관(11)상에 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 분리는 전계중을 통과하는 가스의 질량과 보유전하의 비에 대응한 비적의 차이를 이용해서 행하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 각각의 가스는 독립되어 활성화되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 가스는 고주파방전에 의해 활성화되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 분리된 가스종류는 전기적으로 중성화된 후에 기관(11)표면에 공급되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 분리된 가스종류는 기관(11)표면에 전자선, 분자선, 이온 및 광으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개를 조사함에 따라 중성화되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 가스는 가속되고, 분리된 후에 감속되어 기관표면에 공급되는 것을 특징으로 하는

박막형성방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 분리된 가스종류는 박막형성시에 교환가능한 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 분리된 가스종류는 기판(11)표면에 수직이고, 연직방향으로부터 소정의 각도로 기울어져 있는 축을 중심으로 회전하는 기판(11)표면에 공급되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 10

제1의 가스 및 제2의 가스를 별개로 활성화하고, 제1이온군 및 제2이온군을 생성하고, 이어서, 이 제1이온군 및 제2이온군을 각각 가속시키고, 이어서, 이 제1의 가속된 이온군 및 제2의 가속된 이온군을 각각 전계 또는 자계중에 통과시켜, 이온의 질량과 보유전하의 비에 대응한 비적의 차이에 의해 이 제1이온군 및 이 제2이온군으로부터 각각 특정한 제1의 이온 및 제2의 이온을 분리하고, 이어서, 이 분리된 제1이온 및 제2이온을 감속시키고, 이어서, 이 감속된 제1이온 및 제2이온을 기판(1)표면에서 화학 반응시켜서 이 기판상에 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 11

기판(11)이 수용되는 반응로(10), 이 반응로(10)에 연결되어 있는 가스종류분리공급수단(20)을 포함하고, 도입된 가스를 활성화해서 정전하 또는 부전하를 갖는 복수의 가스종류를 생성하는 생성수단(21a,21b), 이 생성수단(21a,21b)의 하류에 위치하고, 이 복수의 가스로부터 특정한 가스를 분리하는 분리수단(25a,25b)을 갖춘 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 분리수단(25a,25b)은 전계중을 통과하는 가스종류의 질량과 보유전하의 비에 대응한 비적의 차이에 의해 특정한 가스종류를 분리하는 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 가속수단은 생성수단(21a,21b)의 하류에 설치되고, 또, 분리수단(25a,25b)의 하류에 감속수단(26b,26a)이 설치되는 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 가스종류분리공급수단(20)은 생성수단(21a,21b)의 하류에 가스종류를 중성화하는 중성화수단(27a,27b)을 구비한 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, 기판(11)을 기판표면에 수직이고, 연직방향과 소정의 각도를 기울어져 있는 축을 중심으로 회전시키는 회전수단(16)을 구비한 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

#### 청구항 16

소정의 가스를 활성화해서 가스종류를 생성하고, 이어서 이 복수의 가스종류를 가열 또는 냉각함에 따라 특정한 가스종류로 제1분리처리를 실시하고, 그후, 이 분리된 가스종류를 기판(31)의 표면에서 화학 반응시켜 이 기판(31)상에 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 분리된 가스종류는 가열 또는 냉각함에 따라 제2분리처리가 실시되는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 제1분리처리와 제2분리처리는 서로 다른 처리인 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

#### 청구항 19

기판(31)이 수용되는 반응로(30)와, 이 반응로(30)에 연결되어 있는 가스공급수단을 포함하고, 도입된 가스를 활성화해서 복수의 가스종류를 생성하는 생성수단, 이 생성수단의 하류에 위치하고, 이 복수의 가스종류를 가열 또는 냉각함에 따라 특정한 가스종류로 분리하는 제1분리수단을 구비한 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

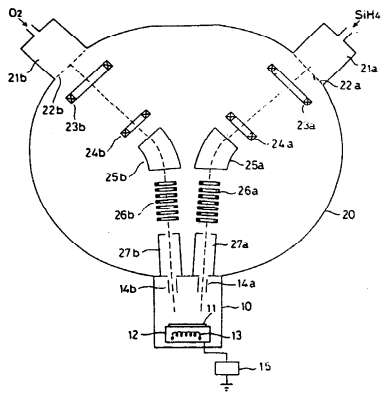
#### 청구항 20

제11항에 있어서, 가스종류공급수단은 제1분리처리후의 가스종류를 가열 또는 냉각함에 따라 다시 분리하는 제2리수단을 구비한 것을 특징으로 하는 박막형성장치.

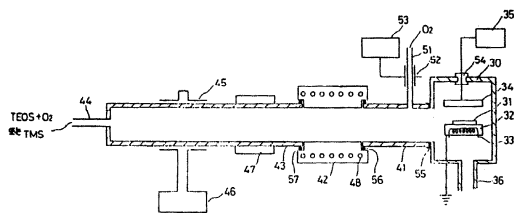
**도면**



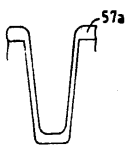
도면1



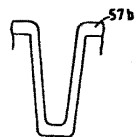
도면2



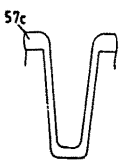
도면3-A



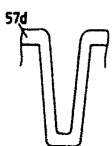
도면3-B



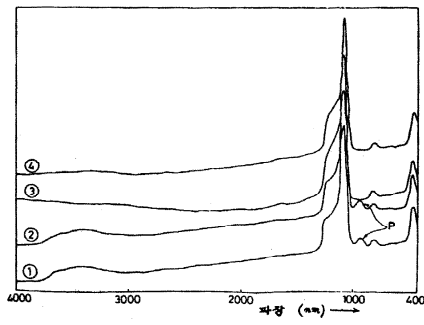
도면3-C



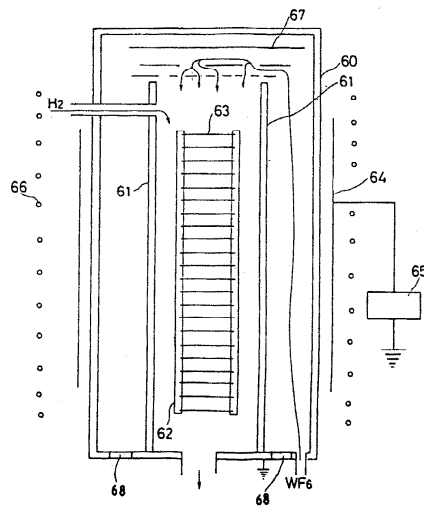
도면3-D



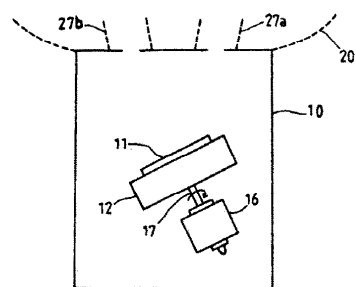
도면4



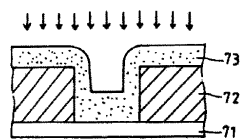
도면5



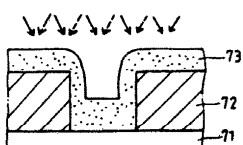
도면6



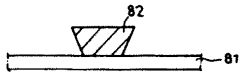
도면7-A



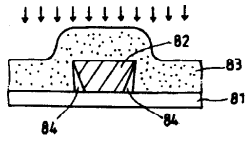
도면7-B



도면8-A



도면8-B



도면8-C

