(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B60J 1/16

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0195983
(24) 등록일자 1999년02월18일

(21) 출원번호 10-1995-0015495
(22) 출원일자 1995년12월13일
(65) 공개번호 특1997-0034816
(43) 공개일자 1997년07월22일

(73) 특허권자 현대자동차주식회사 정몽규
서울특별시 종로구 계동 140-2
(72) 발명자 전원석
경기도 화성군 남양면 남양리 산141번지 숙소913호
(74) 대리인 노완구

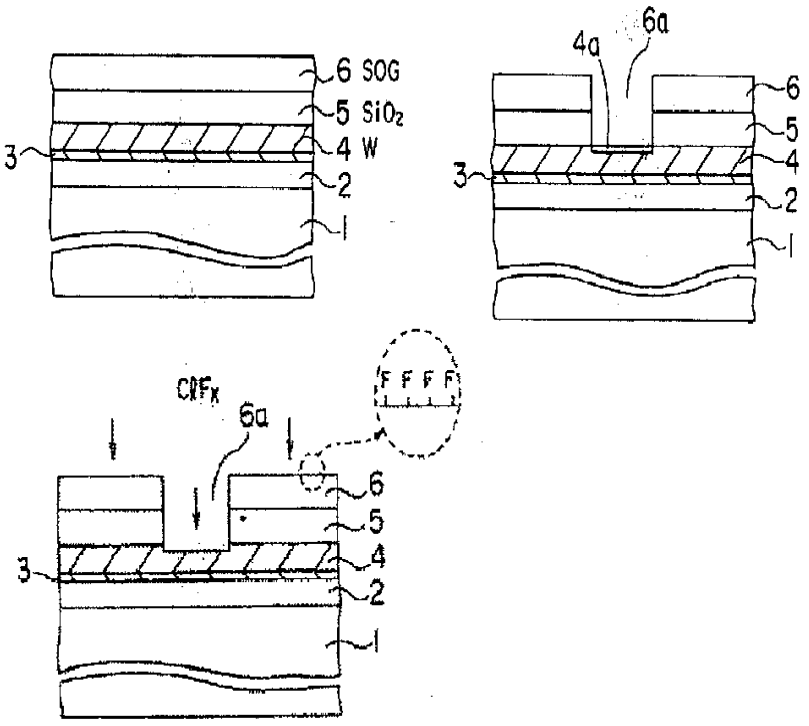
심사관 : 표승준

(54) 자동차 도어 글라스런의 마모방지장치

요약

본 발명의 반도체 장치의 제조방법에 의하면 먼저 기판상에 텅스텐의 도전막을 형성하고, 이것을 패터닝함으로써 배선층을 형성한다. 이 배선층은 SiO_2등의 절연막에 의해서 피복된다. 이 절연막은 CVD법에 의해서 형성한 SiO_2막과, 이위에 형성한 표면의 평탄성이 뛰어난 SOG막과의 2층구조를 가지고 있다. 다음에, 이 절연막의 개구를 형성하여 텅스텐막의 일부를 노출한다. 그 후, 이 절연막 표면과 텅스텐막의 노출부분표면을 불화염소 플라즈마에 노출하여, 이들 표면의 클리닝을 행함과 동시에, 절연막 표면의 불소종단처리를 행한다. 그 후, 절연막 개구내에 텅스텐을 선택적으로 성장시킨다. 이때, 절연막 표면은 불화염소 플라즈마처리에 의해서 클러닝되므로, 텅스텐 성장의 핵으로 되는 물질은 존재하지 않고, 따라서 이 절연막상에는 텅스텐은 성장하지 않는다. 이 결과, 개구부만의 텅스텐의 선택성장이 실시된다. 또한 절연막 표면은 플라즈마처리에 의해서 불소종단 처리되므로, 후의 가열공정 및 텅스텐의 선택성장공정에 대하여도 안정되어 금속을 부식하는 유해한 가스를 발생하지 않는다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

반도체 장치의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1a도~제1c도는 본 발명의 제1 실시예에 관계되는 반도체 장치의 제조방법에 있어서, 층간절연막에 개구부를 형성한 후에, 절연막을 불화염소 플라즈마에 의해서 내투수처리하는 공정을 표시한 단면도.

제2도는 본 발명의 제1 실시예에 관계되는 반도체 장치의 제조방법에 있어서, 충간절연막의 개구부에 금속을 선택성장시키는 공정을 표시하는 단면도.

제3a도는 본 발명의 제1 실시예에서 사용되는 플라즈마 발생장치를 표시하는 개략도.

제3b도는 본 발명의 제1 실시예에서 사용되는 화학적 기상성장법(Chemical Vapor Deposition)을 이용한 텅스텐의 선택성장장치를 표시하는 개략도.

제4도는 불화염소 플라즈마처리의 효과를 조사하는 실험에 사용하는 시료의 단면도.

제5도는 본 발명의 제1 실시예에 관계되는 불화염소 플라즈마처리 공정을 가지는 반도체 장치의 제조방법과 종래의 제조방법의 각 플로챠트를 표시하는 도.

제6도는 본 발명의 제1 실시예의 불화염소 플라즈마처리 공정을 거친 시료의 가스방출량을 조사하기 위한 감압장치를 표시하는 개략도.

제7도는 본 발명의 제1 실시예의 불화염소 플라즈마처리 공정을 거친 시료 및 이 처리를 거치지 않은 시료의 절연막 표면의 원소농도 분포를 표시하는 도.

제8도는 삼불화염소 플라즈마처리 시간과 절연막 표면의 불소농도와의 관계를 표시하는 특성도.

제9도는 삼불화염소 플라즈마처리 시간과 절연막 표면의 텅스텐 석출량과의 관계를 표시하는 특성도.

제10도는 본 발명의 제1 실시예의 방법에 있어서, 큰 전력으로 삼불화염소 플라즈마를 발생시킨 경우에 선택성장이 붕괴하는 상태를 설명하기 위한 단면도.

제11a도~제11c도는 본 발명의 제2 실시예의 설명으로 사용하는 제1, 제2 및 제3의 시료를 표시하는 단면도.

제12도는 본 발명의 제2 실시예에서의 불화수소산과 삼불화염소 플라즈마의 어느하나를 사용한 경우의 에칭두께와 처리시간과의 관계를 표시한 특성도.

제13도는 본 발명의 제2 실시예에 있어서 실리콘, 텅스텐, 실리콘 산화막에 대하여 삼불화염소 플라즈마에 의한 에칭을 실시한 경우의 에칭두께와 플라즈마분위기 압력과의 관계를 표시하는 특성도.

제14a도 및 제14b도는 본 발명의 제2 실시예에 있어서, 온도의 상위에 의하여 텅스텐층의 에칭상태가 다른 것을 설명하기 위한 반도체 장치의 단면도.

제15a도 및 제15b도는 본 발명의 제3 실시예에 관계되는 절연막과 텅스텐층의 표면처리공정을 표시하는 단면도로서, 이 표면처리에는 황산과 과산화수소의 혼합액을 사용하고 있을 것을 나타낸 도.

제16도는 본 발명의 제3 실시예에 관계되는 황산과 과산화수소의 혼합액을 사용한 표면처리와 불화수소산용액에 의한 표면처리와의 어느하나의 처리를 받은 시료에 있어서, 각각의 시료에서의 막의 성장시간과 텅스텐성장막 두께의 관계를 표시하는 특성도.

제17도는 본 발명의 제3 실시예에 관한 황산과 과산화수소의 혼합액에 의한 표면처리와, 불화수소산용액에 의한 표면처리와의 어느 것인가를 받은 시료에 있어서, 각각의 시료의 절연막상에서의 텅스텐핵의 수와 텅스텐 선택성장막 두께의 관계를 표시하는 특성도.

제18a도~제18c도는 실험결과를 요약하는 표를 표시한 도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반도체 장치의 제조방법에 관하여, 보다 상세히는 절연막이나 도전막의 표면을 청정화하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조방법에 관한 것이다.

반도체 장치의 고밀도화에 따라서 다층배선구조가 채용되고 있다. 이 다층배선 구조는 상층과 하층의 배선사이에 층간절연막을 개재시킴과 동시에, 그 상하의 배선을 층간절연막의 개구부를 통하여 접속한 구조를 가진다. 그 개구부에 도전재를 충전하는 방법으로서, 상측의 배선을 형성할 때에 그 배선재료를 동시에 개구부에 매립하는 방법 또는 개구부에 금속을 선택적으로 부착시키는 방법등이 있다.

개구부에 금속재료 예를들면 텅스텐을 선택성장시키는 경우에는 당연한 것이지만, 층간절연막의 표면에 이 텅스텐을 성장시키지 않는 것이 요구된다. 그러나, 실제로 층간절연막의 표면에 텅스텐의 성장핵으로 되는 탄소, 탄화수소, 수산화물등이 존재하는 것이 많고, 때때로 텅스텐이 이 막상에 성장한다.

그리하여, 층간절연막을 실리콘 산화막(SiO_2)으로 형성하는 경우에는 층간절연막의 표면을 불화수소산에 의해서 약간 에칭하여 그 표면의 성장핵을 제거하는 방법이 일반적으로 채용되어 있다.

그러나, 불화수소산을 사용하는 것만으로는 층간절연막상의 텅스텐이 성장을 지지하는데는 충분하지는 않다. 예를들면 개구부내에 시간을 걸어서 텅스텐을 선택성장시키면, 최악의 경우에는 텅스텐이 층간절연막위에 블랑켓(blanket)상으로 성장(전면성장)해버리는 경우가 있다. 더욱이, 불화수소산은 개구부를 횡방향으로 에칭하므로 개구부의 직경이넓어져 버린다.

그러므로, 텅스텐의 선택성장성을 개선하기 위해서 다시금 여러 가지의 제안이 되고 있다.

예를들면, 특개평4-130720호 공보에 개시된 방법으로는 층간절연막이 개구부에서 노출한 실리콘 기판표면

(확산층에 상당한다)상과 층간절연막상에 질화티탄(TiN)막을 형성한 후에, 황산과 과산화수소수의 혼합액을 사용하여 확산층 표면의 얇은 TiN을 하고, 이어서 확산층의 표면에 존재하는 티탄 실리사이드(TiSi)의 상에 텅스텐을 선택성장시키고 있다. 이 방법은 층간절연막상의 TiN상에의 텅스텐의 성장의 개시가 티탄 실리사이드상에의 성장개시에 비하여 상당히 늦은 것을 이용한 것이다.

그러나, 그 뒷받침으로서 상기 공보증에서 인용하고 있는 문헌[1]에서는 하지인 TiN막의 표면에 육불화텅스텐가스를 공급하는 전처리를 행하고, 그 후 실란(SiH_4)환원에 의한 텅스텐형성을 행한 경우와 이 전처리를 행하지 않고 실란(SiH_4)환원에 의한 텅스텐형성을 행한 경우를 비교하여 텅스텐의 선택성장에 대하여 기술하고 있을 뿐이다. 문헌[1] : 「블랑켓 CVD-W박막의 접합에의 영향」평성원년 36회 응용물리학관계연합의회예고집 2, 718페이지 3a-ZF-2. 이에 대하여 선택성장의 하지층인 TiSi막과 TiN막을 비교하는 것에 대하여는 하등의 기재도 없다. 실제로 TiN막상과 TiSi막상에서는 텅스텐의 성장개시시간에 어느 정도차가 있는지는 명확하지는 않다.

또한, TiN막의 에칭액으로서 상기 공보에서 사용되어 있는 황산과 과산화수소수의 혼합액은 레지스트를 제거한 후의 클리닝용액으로서 사용되는 경우도 있지만, 이 혼합액은 산화제이므로 금속표면을 산화해버릴 우려가 있고, 일반적으로는 막의 표면처리제로서는 사용 되지 않았다.

한편, 층간절연막의 개구부에서 노출하는 실리콘층이나 알루미늄층의 표면을 드라이처리에 의해서 청정화하여 텅스텐이 선택성장을 용이하게 하는 방법도 여러 가지 제안되어 있다.

예를들면, SiO_2층간절연막의 개구부에서 노출한 실리콘기판의 확산층상에 존재하는 산화막, 폴리마등을 삼불화염소가스에 의해서 제거한 후에, 그 개구부내에 텅스텐을 선택성장시키는 방법이 특개조64-73717호 공보, 특개평5-243218호 공보에 기재되어 있다.

더욱이, SiO_2층간절연막의 개구부에서 노출한 알루미늄 배선표면의 자연산화막을 삼불화염소가스를 사용하여 제거한 후에, 그 개구부내에 텅스텐을 선택성장시키는 것이 특개평4-206526호 공보에 기재되어 있다.

그런데, 층간절연막으로서는 CVD법에서 형성되는 SiO_2막 뿐만아니라, 스피너(spinner)에 의해서 형성되는 SOG(spin-on-glass)막(SiO_2막), 또는 TEOS가스($Si(OC_2H_5)_4$)를 사용하여 형성되는 SiO_2막이 있다. 이와 같은 방법에 의해서 형성된 SiO_2막은 CVD법에 의해서 형성된 SiO_2막에 비하여 평탄성이 우수하지만, 한쪽에서는 흡습성을 갖는 결점을 가지고 있다. 더욱이 이 방법에 의한 층간절연막을 사용한 경우에는 이 막에서 방출되는 가스에 의해 텅스텐이 선택성장이 곤란하게 된다.

그와같은 층간절연막에서 가스를 빼기위해서 그 절연막을 가열하는 방법을 채용하는 경우가 있지만, 가스의 방출은 일시적인 것으로서 흡습성을 저하시키는 것은 아니다. 예를들면, 층간절연막을 가열후에 불화수소산용액등이 에칭액에 침지하거나 대기중에 방치하면 층간절연막은 수분을 흡수해버려서 다시 가스의 방출처리의 필요가 생긴다.

또한, 층간절연막의 개구부에서 노출하는 하측의 도전패턴으로서는 실리콘기판의 확산층이나 알루미늄 배선만이 아니고, 고융점금막, 동, 금등의 도전패턴이 사용되는 경우도 있다. 이 경우의 도전패턴의 표면을 청정화하기 위하여는 희석 불화수소산을 사용하는 것도 고려되지만, 이때는 산화실리콘계의 층간절연막도 에칭되고, 개구부가 증가해버리는 부적합함이 있다.

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 따라서, 본 발명의 목적은 절연막 표면을 효과적으로 클리닝하고, 또한 절연막으로부터의 가스의 자연방출을 저지하는 것이 가능하고, 더욱이 층간절연막의 개구부에서의 선택성장성을 향상할 수가 있는 반도체 장치의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 의하면 배선을 피복한 절연막을 불화염소 플라즈마에 쬠으로써, 그 절연막 표면을 클리닝하고, 동시에 그 절연막의 적어도 표면을 불소종단처리하여 흡습성을 저하시키고 있다.

상술의 클리닝에 의해서 절연막의 표면에 부착했었던 탄소, 수산화물등은 제거된다. 그 결과, 절연막의 표면에는 금속성장을 위한 핵이 거의 존재하지 않은 상태로 있고, 따라서 텅스텐은 거의 성장하지 않는다. 한편, 개구부 표면에는 도전층이 노출하고 있으므로 텅스텐은 성장하기 쉽고, 그 결과, 개구부 표면과 절연막 표면에서의 텅스텐의 선택성장이 가능하게 된다. 더욱이 상술한 절연막 표면의 불소종단처리(Fluorine termination)에 의해서 절연막 표면이 안정화 하므로 이 막의 내투수성이 개선되고(흡수성이 저하하는) 또한 동시에 막중에서의 가스의 방출이 방지된다. 그 결과, 절연막상에 형성되는 금속배선의 부식이 방지된다.

또한, 불화염소 플라즈마에 의해 절연막의 개구부 표면의(도전층상의) 산화층도 동시에 제거되므로, 개구부 표면에 도전층의 상에 금속을 선택성장할때에 그 성장속도가 크게 된다. 이것에 의해 더욱이 금속의 선택성이 향상한다.

절연막 표면에 부착되는 성장핵의 수는 불화염소 플라즈마에 쬐인 절연막을 대기중에 놓인후라 하더라도 대기중에 쬐인 강압분위기 중에서 보지한 경우와 다름이 없고, 따라서 상기 금속의 선택성장성은 양호하게 유지된다. 이는 내투수성이 향상한 때문에의 효과이다.

개구부 표면의 도전층을 과잉으로 에칭하지 않기위하여는, 그 기판온도를 150℃이하로 할 필요가 있다. 또한, 절연막의 대미지나 도전층의 과잉에칭을 방지하기 위하여는 불화염소 플라즈마 분위기의 압력을 10Torr이하로 할 필요가 있다. 더욱이 도전층의 과잉에칭이나 절연막의 대미지를 방지하기 위하여는 플라즈마를 발생시키는 파워를 50W이하로 할 필요가 있다.

탈가스화하기 쉬운 절연막으로서는 SOG(spin on glass)막, PSG(phospho-silicate glass)막, BPSG(boro-phospho silicate glass)막, NSG(non-dope silicate glass)막이나 또는 유기소스(source)가스를 사용하여 형성된 산화실리콘막이 있다.

또한, 불화염소 플라즈마를 발생시킬때에 사용되는 가스재료로서는 불화염소, 삼불화염소, 오불화염소가 있고, 이들은 희석하지 않아도 좋지만, 약간 효과를 낮추고 싶을 경우에는 헬륨, 네온, 아르곤, 크세논, 크립톤, 질소에 의해 희석하여도 좋다.

또한, 더욱이 본 발명에서는 절연막과 그 개구부에서 노출한 도전층을 황산과 과산화수소의 혼합액에 침지하여 그들의 표면을 청정화하여도 좋다. 황산과 과산화 수소는 도전층(금속)에 대하여 산화재로서 기능하지 않는다는 것이 증명되었다.

안정된 반응을 얻기 위하여는 혼합액중의 과산화수소가 50%이하이고, 혼합액은 20~200℃의 온도로 설정한다. 또한, 처리시간을 30분내로 함으로써 도전층의 과잉 에칭을 방지한다.

개구부내에 선택적으로 형성하는 금속은 텅스텐이나 몰리블덴등의 고융점 금속이다.

이제, 이하에 본 발명의 실시예를 도면을 참조하여 설명한다.

[제1 실시예]

제1도, 제2도는 반도체 장치의 제조공정을 표시한 단면도로서, 특히 절연막에 개구부를 형성하는 공정에서 이 개구부에 텅스텐을 선택성장시키기까지의 공정을 표시한다.

먼저, 제1a도에 표시하는 바와 같이 실리콘기판 1의 표면에 SiO_2 막(절연막) 2를 3000Å의 두께로 형성하고, 더욱이 그 위에 질회 티탄(TiN)층 3을 1000Å. 텅스텐(W)층 4를 3000Å의 두께로 형성한다. TiN층 3과 W층 4는 패터닝(patterning)되어 하측의 배선으로 한다. 또, W층 4를 CVD에 의해서 형성한 두께 5000Å의 SiO_2막 5포 피복하고, 더욱이 이 SiO_2막 5위에는 SOG막 6을 5000Å의 두께로 형성되어 있다.

SOG막 6은 절연막 표면을 평탄화하기 위해서 형성한다. CVD법에 의한 SiO_2막 5위에 SOG막 6을 형성한 것은 SOG막 6만으로는 1㎛의 두께의 절연막을 형성할 수 없기 때문이다. SiO_2막 5 및 SOG막 6에 의해서 층간절연막이 구성된다.

이 후에, 포토레지스트를 마스크에 사용되는 포토리소그래피에 의해서 SOG막과 SiO_2막을 패터닝하고 그들의 막에 제1b도에 표시하는 바와 같은 개구부 6a를 형성한다.

다음에, 실리콘 기판 1을 제3a도에 표시하는 바와 같은 플라즈마발생장치에서의 챔버 10내의 평행평판 전극 11a, 11b의 사이에 넣고, 그 사이에 ClF_3가스를 유량 100sccm로 도입하고, 또 챔버 10내의 압력을 6.7Pa(50milli-Torrs)까지 감압한다. 그리하여, 평행평판 전극 11a, 11b사이에 13.56MHz, 10웨트의 고주파전력 RF를 인가하여 ClF_3플라즈마를 형성한다. 이때, 실리콘기판 1의 온도는 실온(약 25℃)이다. 이 상태 즉 제2a도에 표시와 같이 SOG막 6을 ClF_3플라즈마에 노출한 상태를 30초간 유지함으로써 SOG막 6의 막질을 개선하고, 아울러 텅스텐층 4의 표면의 산화텅스텐(WOx) 4a를 제거한다.

다음에, ClF_3가스의 챔버 10내로의 도임을 정지한 후에, 기판 1을 대기에 노출하지 않고, 게이트 밸브 12를 거쳐서 따로 준비된 성장챔버 13으로 반송한다.

더구나, 성장챔버 13은 제3b도에 표시한 구조를 가진다. 이어서, 성장챔버 13에 있어서 기판을 가열하고, 육불화 텅스텐(WF_6), 수소(H_2) 및 모노실란(SiH_4)을 도입하여 SOG막 6 및 SiO_2막 5의 개구부 6a표면에 노출한 W층 4위에 다시금 텅스텐을 선택성장시킨다.

이 결과, 제2b도에 표시와 같이, 개구부 6a의 깊이가 1㎛으로 깊은데도 불구하고 개구부 6a가 텅스텐에 의해서 충만된 상태로 되고, 한편, SOG막 6위에는 텅스텐막의 성장은 괄찰되지 않았다. 또한, SOG막 6표면에서 성장한 텅스텐핵의 수는 ClF_3플라즈마에 노출하지 않는 경우에 비하여 그 1/10000이하이었다. 또, 층간절연막의 위에 알루미늄배선을 형성하여도 그 알루미늄배선의 절연막에서 나오는 가스에 의해서 부식되는 일은 없었다.

이상의 공정에 있어서, 수분을 많이 포함하는 SOG막 6위에 텅스텐이 형성되지 않는 것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 즉, 제2a도의 파선으로 둘러싸인 부분확대도에 표시와 같이 ClF_3플라즈마에 의해서 SOG막 6의 표면의 Si-Si결합(bond) 또는 Si-O결합에 대신에 Si-F결합이 형성되고, 절연막 표면이 화학적으로 안정하였기 때문이다. 동시에 절연막 표면은 소수성을 나타내는 바와 같이 된다. 이 불소에 의해 절연막 표면의 종단처리라고 불리운다.

본 발명자등은 SOG막, PSG막, BPSG막등의 절연막에 있어서, 상기 ClF_3플라즈마에칭에 의해서 이들의 막으로부터의 금속부식성가스의 발생을 억제하는 효과가 발생한 것을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 시도하였다.

먼저, 제4도에 표시하는바 시료를 복수개 준비하였다. 그 시료는 열산화에 의해서 실리콘기판 21의 표면에 형성된 막두께 3000Å의 SiO_2막 22와 그 SiO_2막 22위에 형성된 막두께 5000Å의 SOG막 23을 가지고 있다. 이 SOG막 23은 SiO_2입자를 포함하는 무기 또는 유기용제를 스피너에 의해서 기판상에 도포한후, 이를 소성하여 불필요한 무기 또는 유기용제를 가스로서 방출함으로써 제거되어 있다.

이들의 시료는 다음에 제5도에 표시하는 바와 같이 일단 대기중에 방지되고, 그 후에 어떠한 처리도 실시하지 않은 시료를 제1의 시료를 하는 한편, 그 후에 ClF_3의 플라즈마에 SOG막 23을 노출한 처리를 실시한 시료를 제2의 시료로 한다.

제2의 시료의 SOG막 23을 ClF_3의 플라즈마에 노출하기 위하여, 제3a도에 표시하는 플라즈마 발생장치를 사용하였다. 그리하여 감압된 챔버 10내의 하측의, 평행평판전극 11b위에 제2의 시료를 제거한 후에 챔버 10의 가스 도입구 12a에서 ClF_3가스를 유량 100sccm로 도입하고, 챔버 10내의 압력을 6.7Pa(50milli-

Torrs)로 하고, 평행평판 전극 11a, 11b사이에 10W, 13.56MHz의 고주파전력을 인가하였다. 이와 같이하여 제2의 시료의 SOG막 23을 실온으로 30초간만 ClF_3의 플라즈마에 노출하고, 대기에는 노출하지 않는다.

그리하여, 제1 및 제2의 시료의 각각에 대하여 제6도에 표시하는 바와 같이, 감압장치를 사용하여 각 시료로부터의 불순물의 휘발량 즉, 각 시료에서 자연적으로 발생하는 가스량을 조사하였다. 이 가스의 자연발생량은 시료가 재치되지 않은 상태에서의 감압실 15내의 진공도와, 제1의 시료, 제2의 시료의 어느것인가를 수납한 경우의 감압실 15내의 진공도와의 차에서 구한다.

제6도의 감압장치의 감압실 15내의 진공도는 전리진공계 16에 의해서 측정한다. 또, 시료가 재치되는 서셉터 17은 150℃에 가열된다. 그 위에 전리진공계 16에 의한 측정시에는 감압실 15의 배기는 정지하여 있다.

시료가 존재하지 않은 경우의 감압실 15내의 압력을 측정했던바, 2.67×10^{-4}Pa(2.00×10^{-6}Torr)이었다. 그리하여, 그 압력을 보지하면서 제1의 시료를 감압실 15내에 재치하여 진공도를 측정했던바 그 감압실 15내의 압력은 4.00×10^{-2}Pa(3.00×10^{-4}Torr)에 상승하고, 이에 의해서 제1의 시료에서 3.97×10^{-2}Pa(2.98×10^{-4}Torr)의 가스발생량이 있음을 알 수 있다. 이에 대하여, 제2의 시료를 2.67×10^{-4}Pa(2.00×10^{-6}Torr)의 감압실 15내에 재치하여 진공도를 측정했던바, 그 감압실 15는 6.67×10^{-4}Pa(5.00×10^{-6}Torr)에 변화하고, 제2의 시료로부터의 가스발생량이 4.00×10^{-4}Pa(3.00×10^{-6}Torr)인 것이 판명되었다.

이에 의해서 ClF_3플라즈마처리의 유기에 의해서 가스 발생량에 약 2단의 차가 있다는 것이 확인되고, ClF_3 플라즈마처리는 절연막의 가스자연방출량을 감소시키는 효과가 있다는 것이 확인되었다.

다음에, ClF_3플라즈마처리를 행한전과 후의 SOG막 23표면을 ESCA(electr on spectroscopy for chemical analysis)분석에 의해서 평가한 결과를 제7도에 표시한다. 이 도면에 의해 명백한 바와 같이, ClF_3플라즈마처리이전, SOG막 23의 표충에는 실리콘원소, 산소원소, 탄소원소가 존재하는 것에 대하여, 그 처리후에는 ClF_3의 에칭효과에 의해서 탄소원자가 거의 인정되지 않고, 대신에 불소원소가 존재하여 있는 것이 확인되었다. 이 결과, SOG막 23의 표면은 청정화되고 또한 불소원소에 의해 절연막 표면이 종단처리되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 ClF_3플라즈마처리된 SOG막 23은 대기에 노출한 경우에서도 그 가스방출량의 억지효과는 변화하지 않는다. 이는, SOG막 23의 표면뿐만이 아니고, 내부에도 불소가 들어가서 내투수성을 향상하여 있기 때문이라고 고려된다. 또한, 막 23의 소성시점에서 이막 내부에 포함하는 무기 또는 유기용제를 불에 태워 끊음으로써 제거하고 있으나, 이 때문에 막내부에 많은 미소공이 형성된다. 불소는 이 미소공을 개재하여 막내부로 들어가서, 내투수성을 향상시키는 것으로 고려된다.

또, 제2도에 표시한 바와 같이 SOG막 6의 표면에 텅스텐이 선택 성장하지 않은 것은 불화염소 플라즈마처리에 의해 SOG막 6의 표면처리만이 아니고 그 표면의 탄소등의 부착물의 제거가 동시에 된 것을 의미하고 있다. 이와 같이 불화염소 플라즈마처리에는 SOG막 6의 표면의 클리닝효과가 있다.

다음에, CVD에 의해 선택적으로 텅스텐을 성장함에 있어, 전처리로서 ClF_3플라즈마 처리를 도입함으로써 성장의 선택성 향상을 정량화하여 설명한다.

제1a도에 표시한 구조의 시료를 복수개 사용하여 SOG막 6을 ClF_3플라즈마에 노출한 후에 진공을 깨지않고 열반응실 13에 반송하고, 이들의 시료를 육불화 텅스텐, 수소 및 모노실란의 가스 분위기중에서 처리를 하였다. 이 경우, ClF_3플라즈마에 의한 처리조건은 ClF_3가스를 100sccm로 도입하고, 또 챔버내의 압력을 13.3Pa(100milli-Torrs)기판온도를 실온, 평행평판 전극인가 전력을 10W에 각각 설정하고 발생시간을 0~600초의 사이에서 가변하였다. 또 텅스텐의 선택조건은 WF_6을 유량 18sccm으로 반응실내에 도입하고 SiH_4를 7.2sccm, 수소를 100sccm, 반응실내의 압력을 13.3Pa(100milli-Torrs.) 기판온도를 300℃, 성장시간을 180초로 하였다.

그리하여, SOG막 6을 ClF_3플라즈마에 노출시간과 SOG막 6표면의 불소원소농도와의 관계를 이온크로마트그래피분석에 의해 구했던바, 제8도에 표시한 바와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 불소원소농도는 10초에서 8×10^{14}mol/㎠, 60초로 1×10^{15}mol/㎠이 되고, 그 이후 플라즈마처리 시간을 길게함에 따라 SOG막의 표면의 불소원소가 완만하게 상승하여 있다.

또, ClF_3플라즈마처리 시간과 그 후의 텅스텐의 선택성장에 의해서 SOG막 6표면에 생긴 텅스텐의 석출량(ICP분석에 의해 측정)과의 관계를 조사한 바, 제9도에 표시하는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 이에 의하면 플라즈마처리 시간이 60초까지의 사이에 텅스텐의 석출량이 급격히 감소하고, 그 이후는 완만하게 감소하고 있는 것이 분명하다.

이와 같이, 제8도와 제9도의 곡선의 변화의 경향이 거의 일치함에서 SOG막 6위에서 텅스텐의 성장은 불소의 존재에 의해서 방해하고, 그 결과개구부 6a내의 W막 4위에서의 텅스텐의 선택성장성이 향상하고 있는 것을 알 수 있다.

또한, SOG막 6을 ClF_3플라즈마에 노출한 후에, 진공을 깨지 않고, 개구부 6a내에 텅스텐을 선택성장한 경우와 SOG막 6을 ClF_3플라즈마에 노출한 후에 일단대기에 노출한 텅스텐을 선택성장한 경우에서는, 선택성장에 차이가 관찰되지 않았다.

그런데, ClF_3플라즈마처리시의 평행평판 전극간에 인가하는 고주파전력이 파워를 10W와 50W로 한 경우에 대하여 각각 선택성장성을 조사한바, 50W로 한 경우에 선택성장이 현저하게 붕괴가 보였다. 이는, 고플라즈마 파워로 하면, 제10도에 표시한 바와 같이 SOG막 6의 표면에는 플라즈마에 의한 대미지층 6b가 발생하고, 그 때문에 대미지층 6b위에 텅스텐핵 7a가 성장하여 선택성의 붕괴가 일어난 것으로 생각된다. 따

라서, 대미지층 6b의 발생을 방지하기 위하여는 ClF_3플라즈마처리는 50W보다도 낮은 파워 보다 바람직하게는 30W이하로 행할 필요가 있다.

또한, 상기한 설명에서는 SOG막을 사용하고 있지만, 가스가 방출되기 쉬운 절연막 예를들면 PSG, BPSG, NSG, SiON 또는 유기가스소스를 사용하여 형성된 산회실리콘 SiN 또는 SiON등에 대하여 특히 유요하다. 또, 그와 같은 절연막의 아래에 형성되는 도전층은 몰리브덴, 티탄등의 고융점금속 및 고융점금속 실리사이드, 질화티탄, 알루미늄, 동, 금등이어도 좋고, 이 경우도 ClF_3플라즈마에 의해서 그 도전층의 표면의 클리닝처리가 효과적으로 된다.

더욱이, 상기한 예에서는 SOG막의 표면처리에 ClF_3플라즈마를 사용하고 있지만, 불소와 염소를 포함한 가스로서 불화염소(ClF), 오불화염소(ClF_5)의 어느것인가를 플라즈마화하여 사용하여도 좋다. 또한 이 ClF, ClF_3, ClF_5가스는 희석시키지 않고, 그대로 사용하여도 좋고, 또는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 질소등에 의해 희석하여도 좋다. 층간절연막 6표면의 청정화의 효과나, 그 아래의 금속막의 에칭효과를 저하시키고자 하는 경우에 ClF, ClF_3, ClF_5를 희석한다.

선택성장하는 금속으로서는 몰리브덴이외의 고융점금속 예를들면 텅스텐이여도 좋다. 몰리브덴을 선택성장하는 경우에는 육불화 몰리브덴을 반응가스로서 사용한다.

[제2 실시예]

제1 실시예에서는 충간절연막의 개구부내에 금속을 선택성장하는 경우에 충간절연막 표면의 클리닝과 절연막의 표면처리를 동시에 행함과 동시에 더욱이 개구부에서 노출한 하측전극의 표면도 클리닝하는 것에 대하여 설명하였다.

본 실시예에서는 층간절연막의 표면을 클리닝할때에 에칭이 과잉으로 행하여서 층간절연막의 막두께가 줄고, 또한 개구부 측면의 에칭에 의해서 개구부가 넓어지는 것을 방지하고, 다시금 층간절연막의 하측의 도전층의 과대한 에칭을 방지하는 것에 대하여 설명한다.

먼저, 3개의 시료를 준비한다. 제1의 시료는 제11a도에 표시한 바와 같이 표면처리가 실시되지 않은 실리콘 웨이퍼 31이다. 제2의 시료는 제11b도에 표시한 바와 같이 열산화에 의해서 막두께 3000Å의 실리콘 산화막(SiO_2막) 32가 표면에 형성된 실리콘 웨이퍼 31이다. 제3의 시료는 제11c도에 표시한 바와 같이 실리콘 웨이퍼 31 표면의 막두께 3000Å의 열산화 SiO_2막(thermal SiO_2) 32위에 스퍼터나 CVD(화학적 기상성장법)에 의해서 질화티탄(TiN)막 33을 1000Å, 텅스텐(W)막 34를 3000Å의 두께의 순으로 형성한 것이다. TiN막 33은 텅스텐막 34와 SiO_2막 32와의 밀착성을 양호하게 하기 위하여 사용되고 있다.

먼저, 실온하에 있어서 희석 불화수소산용액과 ClF_3플라즈마처리의 어느것인가에 의한 제2의 시료의 SiO_2막 32의 에칭량을 비교하였다. 이 경우 사용한 희석 불화수소산의 온도는 1%이다. 또한 ClF_3플라즈마처리시에는 ClF_3에는 하등의 희석가스를 첨가하지 않고, 플라즈마 실내로의 ClF_3가스 유량을 100sccm 압력을 6.7Pa(50milli-Torrs)로서 처리시간을 180초로 하였다. 플라즈마 실내의 한쌍의 평행평판전극 11a, 11b에 접속되는 고주파전원의 주파수는 13.56MHz인가전력은 10W이다.

그들 2개의 조건으로 제2의 시료의 SiO_2막 32를 에칭하고 그 에칭량을 광학파장 간섭계에 의해서 측정한바, 제12도에 표시한 바와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 희석 불화수소산용액을 사용한 경우에는 거의 시간에 비례하여 SiO_2막 32의 에칭두께가 증가하였다. 이에 대하여 ClF_3플라즈마처리에서는 SiO_2막 32는 에칭되지 않았다.

다음에, 제1~제3의 시료를 사용하여 ClF_3플라즈마에 대한 실리콘, 산화실리콘, 텅스텐의 각각의 에칭속도를 조사하였다. 그 실험결과를 제13도에 표시한다.

ClF_3플라즈마의 발생조건은 압력을 제하여 제12도의 실험과 같이 하였다. 챔버내의 압력은 6.7Pa(50milli-Torrs)와 13.3Pa(100milli-Torrs)의 쌍방에 설정하였다. 그리하여, 그들의 압력과 에칭속도의 관계를 조사한바, 실리콘웨이퍼 31에서는 압력이 높아짐에 따라서 에칭속도가 커지고, 13.3Pa(100milli-Torrs)에서는 1750Å/min이다. 또한, 텅스텐막 34에 대하여는 처리압력이 13.3Pa(100milli-Torrs)의 경우에 6.7Pa(50milli-Torrs)의 경우보다도 약간 에칭속도가 증가하고, 그리하여 13.3Pa(100milli-Torrs)에서는 250Å/min로되어 실리콘웨이퍼 31보다도 에칭속도가 1단 정도 작아진 것을 알았다. 더욱이, SiO_2막 32에서는 6.7Pa(50milli-Torrs)13.3Pa(100milli-Torrs)공히 에칭속도가 영, 즉 ClF_3플라즈마가 에칭으로서 기능하지 않는 것은 알 수 있다.

여기서, 실리콘 텅스텐, SiO_2에 대한 ClF_3가스에 의한 환원반응의 대표적인 것을 이하의 식에 표시한다.

반응식 1

$$Si + 4/3\ ClF_3 \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2/3\ Cl_2 \uparrow \quad \ldots(1)$$

반응식 2

$$W + 2ClF_3 \rightarrow WF_6\uparrow + Cl_2\uparrow \quad ...(2)$$

반응식 3

$$SiO_2 + 4/3\ ClF_3 \rightarrow SiF_4\uparrow + O_2\uparrow + 2/3\ Cl_2\uparrow \quad ...(3)$$

이 경우, 실리콘, 텅스텐 및 삼산화실리콘의 300° K(실온)67.0Pa(500milli-Torrs)에서의 생성자유에너지(-△G)는 제18a도에 표시한 표 1과 같이 된다. 여기서, 생성자유에너지는 자발적인 반응성을 표시하는 1개의 지표이고, 값이 커짐에 따라 그 환원반응이 일어나기 쉽다.

이 표에서 명백한 바와 같이, Si나 W는 SiO_2에 비하여 ClF_3에 의해서 환원되기 쉽고, 즉 선택적으로 에칭되기 쉽다는 것이 이론적으로도 이해된다.

이상에서, 제14a도에 표시한 바와 같이 텅스텐으로된 하측의 배선 4와, SiO_2으로서된 층간절연막 8과 층간절연막 8중, 하측의 배선위에 형성된 개구부 8a로 가지는 구조를 채용하는 경우에는 텅스텐의 표면의 산화텅스텐 4a만을 선택적으로 에칭 할 수가 있다. 또한, 개구부 8a에 노출하는 도전층이 실리콘 기판의 확산층(도시하지 않음)인 경우에는, 이와 같은 확산층은 에칭되기 쉬우므로 불화염소 플라즈마에 의해서 층간절연막의 표면처리를 하는 것은 바람직하지 않다.

그런데, 이상의 불화염소 플라즈마처리는 실온으로 되어 있고, 이 경우에는 텅스텐막 4의 에칭은 수직방향에 이방적으로 되지만, 사료온도를 200℃로하면 제14b도에 표시한 바와 같이 그 에칭이 등방적으로 되고, 또, 에칭속도도 커져서, 최악의 경우에는 개구부 8a의 주위에도 에칭이 미쳐서 텅스텐막 4와 질화티탄막 3으로서 되는 배선을 단선해 버린다.

그러므로, 150℃이하의 온도에서 불화염소 플라즈마처리를 행하는 것이 바람직하다.

또한, 텅스텐막 4의 과잉에칭을 방지하기 위해서는 불화염소 플라즈마처리는 10Torr이하의 압력에서 행하는 것이 바람직하다.

또한, 상기한 설명에서는 층간절연막을 SiO_2에서 형성하지만, 불화염소 플라즈마는 그밖의 절연막, 예를들면 SOG, PSG, BPSG, NSG, SiON, SiN등에 대하여 특히 유효하다. 또한, 그와 같은 절연막의 아래에 형성되는 하측전극은 몰리브덴, 티탄등의 고융점금속 및 고융점금속 실리사이드 질화티탄, 동, 금동 에칭속도가 작은 재료이면 좋다. 더욱이, 상기한 예에서는 SOG막의 표면처리에 ClF_3플라즈마를 사용하고 있으나 불소와 염소를 포함한 가스로서 불화염소(ClF), 오불화염소(ClF_5)의 어느것인가의 플라즈마를 사용하여도 좋다.

[제3 실시예]

상기한 2개의 실시예에서는 층간절연막의 표면과 그 개구부의 아래의 도전층의 표면을 불화염소 플라즈마에 의해서 청정화하는 것에 대하여 설명하였다. 본 실시예에서는 습식(wet)처리에 의해서 그것을 달성하는 것에 대하여 설명한다.

먼저, 제15a도에 표시한 바와 같이 Si기판 1의 위에 절연막 2를 형성하고, 그 위에 질화티탄막 3과 텅스텐막 4로서 되는 하측배선을 형성한 후에, 하측배선을 층간절연막 9로 피복하고, 더욱이 층간 절연막 9에 개구부 9a를 형성하였다. 이 경우의 층간절연막 9로서 CVD에 의해서 형성하는 PSG막을 사용하였다.

이와 같은 시료를 다수개 준비하여 황산과 과산화수소의 혼합액이든지, 희석불화수소산이거나 어느하나를 사용하여 층간절연막 9 및 텅스텐막 4의 표면을 청정화하였다. 층간절연막 9의 표면에는 탄소, 수소화합물등의 불순물이 존재하고, 또 개구부 9a아래의 텅스텐층 4의 표면에는 산화텅스텐층 4a가 형성되어 있다. 또한 상기 혼합액에 텅스텐층 4를 장시간 침지하면 텅스텐층 4가 등가적으로 에칭되어 단선등의 원인으로 되므로, 침지 시간을 30분이상으로 하는 것은 바람직하지 않다.

그리하여, 상기 혼합액이든지 희석불화수소산에 의한 처리의 어느하나를 행한 후에 제15b도에 표시하는 바와 같이 개구부 9a내의 텅스텐막 4위에 텅스텐 10을 150초, 200초, 250초로 선택성장한바, 제18b도에 표시하는 표 2에 표시한 바와 같은 결과가 얻어졌다.

또한, 표 2에 있어서 층간절연막 9위에서의 성장핵의 수는 금속현미경을 사용하여 셈한 것이고, $35\times35\mu m^2$의 영역에서 존재하는 텅스텐핵의 수를 표시하고 있고 수가 많아질수록 선택성이 무너져 있는 것을 나타낸다.

이에 의해서, 시료 1, 2와 시료 3, 4를 비교하면 불화수소산용액에 의한 처리후의 선택성장에 비하여, 황산과 과산화수소의 혼합액에 의한 처리후의 선택성장의 쪽이 동일성장시간에 대한 성장막 두께가 증가함과 함께, 선택성이 향상되어 있다는 것을 알 수 있다.

또, 시료 2, 4, 5에 대하여 검사하면, 성장시간, 성장막 두께가 증가해 있음에도 불구하고, 성장핵의 수

는 작고, 따라서 이 실험결과에서 황산, 과산화수소 혼합액을 사용하는 쪽이 선택성이 양호하다는 것이 확인되었다. 종래의 황산, 과산화수소수 혼합액은 산화제로 생각되었지만, 실제로는 산화제로서 기능하지 않는다는 것을 알았다.

이상의 점에서 황산, 과산화수소 혼합액에 의해서 층간절연막 9의 표면의 클리닝이 행해져 텅스텐성장의 선택성이 향상한다는 것을 알 수 있다. 더구나 개구부 9a에서 노출하는 텅스텐막 4의 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하여 그 표면을 청정하게 할 수가 있고, 이에 의해서 텅스텐의 선택성장의 속도가 커지게 된다.

[층간절연막의 표면클리닝에 대하여]

제15도에 표시한 실리콘 웨이퍼 표면에는 패턴을 형성할때에 사용하는 레지스트나 대기중에서 부착한 탄소나 그 수소화합물등이 존재하므로, CVD에 의한 텅스텐성장의 선택성의 붕괴가 발생한다. 이에 대하여, 황산과 과산화수소의 혼합액을 사용하여 전처리를 행하면, 레지스트의 잔류물의 주성분인 탄소와 수소화합물을 제거할 수 있기 때문에, 선택성이 향상한다. 황산과 과산화수소의 혼합액중에서의 반응을 다음에 표시한다.

반응식 4

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_5 + H_2O \quad ...(4)$$

반응식 5

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow \quad ...(5)$$

이들의 반응식(4), (5)에서 생성되는 카로산(H_2SO_5, 다른명칭은 퍼옥소황산)에 의해서 레지스트 잔류물이나 대기중으로부터의 부착물인 탄소와 수소의 화합물(Cx, Hy)이 다음의 반응계를 거쳐서 제거된다.

반응식 6

$$C_xH_y + H_2SO_5 \rightarrow H_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O \quad ...(6)$$

즉, 탄소와 수소의 화합물이 카로산에 의해서 탄산가스로 되어 대기중에 방출되는 결과, 층간절연막의 표면이 청정화되고, CVD에 의한 텅스텐성장의 선택성이 향상된다.

[하측배선표면의 산화물 제거에 대하여]

상기 반응식(4)에서의 카로산은 수용액중에서는 다음의 식에 표시한 반응을 일으킨다.

반응식 7

$$H_2SO_5 \rightarrow 2H^+ + SO_5^{2-} \quad ...(7)$$

이 용액중에서 선택성장의 전처리를 행하면, 텅스텐막의 표면에 존재하는 자연산화막 즉, 산화텅스텐(WO_3)이 제거되고, 이에 의해서 순수한 텅스텐막이 다음식(8)에 표시하는 환원반응을 거쳐서 노출한다.

반응식 8

$$WO_3 + 6H^+ \rightarrow W + 3H_2O \quad ...(8)$$

이 반응식(8)에서의 400K에 있어서의 텅스텐의 생성자유에너지(-△G)를 구하면, -△G는 2152kcal/mol로 된다. 여기서, 생성자유에너지라 함은 자발적인 반응성을 표시한 1개의 지표이고, 값이 커짐에 따라 그 환원반응이 일어나기 쉬워진다.

또, 황산과 과산화수소의 혼합용액에 의해 성장전처리를 행한 경우에 선택 CVD에서의 성장속도가 빨라지는 것은 표 2에 표시한 결과에 의해 명백하다. 따라서, 황산과 과산화수소의 혼합용액에 의해 산화텅스텐에서는 환원되어 제거되고, 하측배선을 구성하는 순수한 텅스텐이 노출하고 그 후의 CVD에 있어서 텅스텐

이 선택성장이 원활이 행해지므로 불화수소산에 의한 전처리에 비하여 성장속도가 커진다.

마찬가지로, 선택성장의 하지인 하측배선이 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 질화티탄(TiN), 실리콘(Si)의 경우에서도 그 자연산화막 즉, 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화티탄(TiO_2), 실리콘산화막(SiO_2)등이 황산과 과산화수소의 혼합용액에 의해서 차식으로 표시하는 환원과정을 거쳐서 순환한 알루미늄, 티탄, 질화티탄, 실리콘으로서 노출한다.

반응식 9

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow Al + 3H_2O \quad ...(9)$$

반응식 10

$$TiO_2 + 4H^+ \rightarrow Ti + 2H_2O \quad ...(10)$$

반응식 11

$$SiO_2 + 4H^+ \rightarrow Si + 2H_2O \quad ...(11)$$

여기서, 이들의 반응식에서 400K에서의 알루미늄, 티탄, 질화티탄, 실리콘, 텅스텐의 각각의 생성자유에너지(-△G)를 구하면 제18c도에 표시하는 표 3과 같게 된다.

따라서, 알루미늄, 티탄, 질화티탄, 실리콘의 각각의 자연산화물은 텅스텐이 산화물의 환원에 의한 제거와 거의 동등한 생성자유에너지를 표시한다. 따라서, 층간절연막아래의 도전층이 그들의 재료에서 형성되어 있는 경우에도 황산과 과산화수소의 혼합액을 사용함으로써 그 도전층 표면의 자연산화도 마찬가지로 제거되고, 그 후의 CVD에 의한 선택성장이 원활이 되므로 불화수소산의 전처리에 비하여 선택성이 향상된다.

표 2에 표시한 결과를 그래프로 한 것을 제16도에 표시한다.

제16도는 선택성장의 전처리로서 불화수소산과 과산화수소의 혼합용액의 어느것인가를 사용하는 경우에 있어서 성장시간에 대한 텅스텐이 성장막 두께를 표시한 것이다.

불화수소산처리후의 선택성장에 의하면 황산과 과산화수소의 혼합액 처리에 비하여 동일시간에서 성장한 막두께가 얇아져 있음을 알 수 있다. 또, 제16도중에 파선으로 표시한 보조선에서 고찰하면, 불화수소산처리를 사용하는 것 보다도 그 혼합용액을 사용하는 쪽이 선택성장의 개시시간이 빠른 것으로 생각된다. 이점에서도 황산과 과산화수소의 혼합용액에 의해서 하측배선의 표면을 청정화하는 것이 바람직하다.

제17도는 층간절연막의 개구부내에선 선택성장한 텅스텐의 막두께와 층간절연막 표면에서의 텅스텐핵의 개수와의 관계를 표시한 것이고, 실선은 황산과 과산화수소의 혼합액의 경우를 표시하고, 일점쇄선은 불화수소산의 경우를 표시한다.

불화수소산처리후의 선택성장에 의하면 개구부내에서의 성장막이 두껍게 됨에 따라 층간절연막위의 텅스텐핵의 개수가 증가하고, 선택성의 붕괴가 일어나 버린다. 이에 대하여, 황산과 과산화수소의 혼합용액의 처리후의 선택성장에 있어서는 개구부내에서 성장막이 두꺼워져도 층간절연막상에서의 텅스텐핵의 개수는 늘지 않고, 선택성의 붕괴는 일어나지 않는다.

이상의 점에서도 황산과 과산화수소의 혼합액에 의한 층표면의 청정화를 전처리로서 행함으로써 선택성장성이 향상하는 것이 명백하다.

또한, 혼합액중의 황산과 과산화수소를 안정하게 유지하기 위해서는 혼합액중의 과산화수소의 비율을 50wt%이하로 할 필요가 있고, 또, 그 혼합액의 온도를 20~200℃의 범위내에 설정할 필요가 있다.

또한, 선택성장하는 금속으로서 텅스텐이외의 고융점금속, 예를 들면 몰리브덴이어도 좋다. 몰리브덴을 선택성장하는 경우에는 육불화몰리브덴을 반응가스로서 사용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 기관상에 절연막을 형성하고, 더욱이 b) 상기 절연막을 불화염소 플라즈마에 노출하는 것에 의해서 상기 절연막 표면을 클리닝함과 동시에 상기 절연막의 적어도 표면을 불소종단처리하여 내투수성을 향상하는 단계로 구성되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판상에 절연막을 형성하는 공정 a는 상기 기판상에 절연막으로서 Phospho-silicate glass, Boro-phospho silicate glass, 또는 Non-doped-silicate glass, SiN막, 또는 SiON막, 또는 유기소스가스를 사용하여 형성한 SiO_2막을 형성하는 공정으로 되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기판상에 절연막을 형성하는 공정 a는 상기 기판상에 CVD법에 의해서 SiO_2막을 형성하고, 다시금 상기 SiO_2막상에 SOG막을 형성하는 공정으로 되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 절연막을 불화염소 플라즈마에 노출하는 공정 b는 상기 기판을 실온~150℃의 온도로 보지하여 행해지는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 절연막을 불화염소 플라즈마에 노출하는 공정 b는 ClF, ClF_3 또는 ClF_5가스를 그들의 플라즈마로 변환하여 실행되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 절연막을 불화염소 플라즈마에 노출하는 공정 b는 ClF, ClF_3 또는 ClF_5가스를 헬륨, 네온, 아르곤, 크세논, 크립톤 질소에 의해서 희석하여 반응하는 플라즈마가스에 의해 실행되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 7

c) 기판상에 도전막을 형성하고, d) 상기 도전막상에 절연막을 형성하고, e) 상기 절연막에 개구를 형성하고 상기 도전막의 일부를 노출하고, f) 상기 절연막의 표면 및 상기 개구를 거쳐서 노출한 부분의 도전막표면을 불화염소 플라즈마에 노출하고, g) 상기 개구부내에 도전물질을 선택성장시키는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 기판상에 도전막을 형성하는 공정 c는 기판상에 텅스텐, 몰리부덴, 티탄 이들의 금속의 실리사이드(silicide), 질화티탄, 알루미늄, 동, 또는 금으로서되는 그룹에서 선택한 1개의 재료로서 되는 고융점금속(refractory metal)막을 형성하는 공정으로서 되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 공정 c는 상기 고융점 금속층을 패터닝(patterning)하는 공정을 더 포함하는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 기판에 절연막을 형성하는 공정 d는 상기 기판상에 Phospho-silicate glass를 재료로 하는 절연막, Boro-phospho silicate glass를 재료로 하는 절연막, Non-doped-silicate glass를 재료로 하는 절연막, 또는 유기소스가스를 사용하여 형성한 SiO_2막을 형성하는 공정으로 되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 기판상에 절연막을 형성하는 공정 d는 상기 기판상에 CVD법에 의해서 SiO_2막을 형성하고, 더욱이 상기 SiO_2막상에 SOG막을 형성하는 공정으로서 되는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 절연막을 불화염소플라즈마에 노출하는 공정 f는 상기 기판을 실온~150℃의 온도로 보지하여 행해지는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 13

h) 기판상에 도전막을 형성하고, i) 상기 도전막상에 절연막을 형성하고, j) 상기 절연막 개구를 형성하여 상기 도전막의 일부를 노출하고, k) 상기 절연막 및 상기 도전막의 상기 노출부분 표면을 황산과 과산화수소의 혼합액에 침지하고, l) 상기 혼합액에 침지한 후에 상기 개구내에 도전물질을 선택성장시키는 반도체 장치의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 공정 k에 의한 상기 혼합액은 20~200℃의 온도로 유지된 반도체 장치의 제조방법.

청구항 15

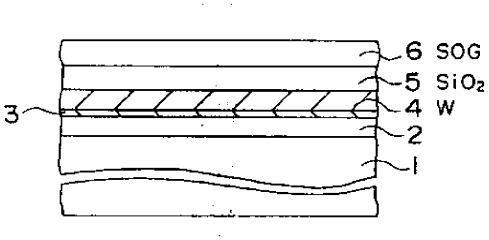
제13항에 있어서, 상기 공정 k에 있어서 상기 혼합액에 상기 절연막 및 상기 도전층을 침지하는 시간은 30분이내인 반도체 장치의 제조방법.

청구항 16

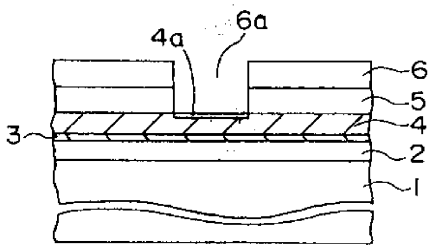
제13항에 있어서, 상기 기판상에 도전막을 형성하는 공정 h는 상기 기판상에 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 이들의 금속의 실리사이드(silicide), 질화티탄, 알루미늄, 동, 또는 금으로서 되는 그룹에서 선택한 1개의 재료로서 되는 고용점금속(refractory metal)막을 형성하는 공정으로서 되는 반도체 장치의 제조방법.

도면

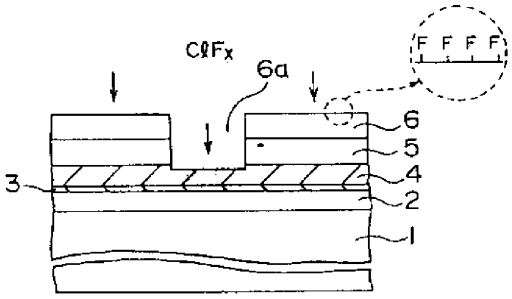
도면1a



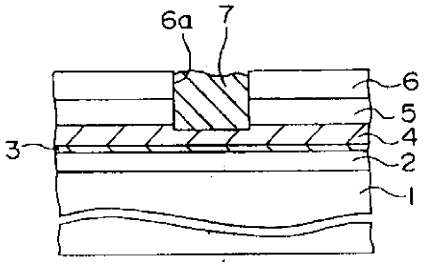
도면1b



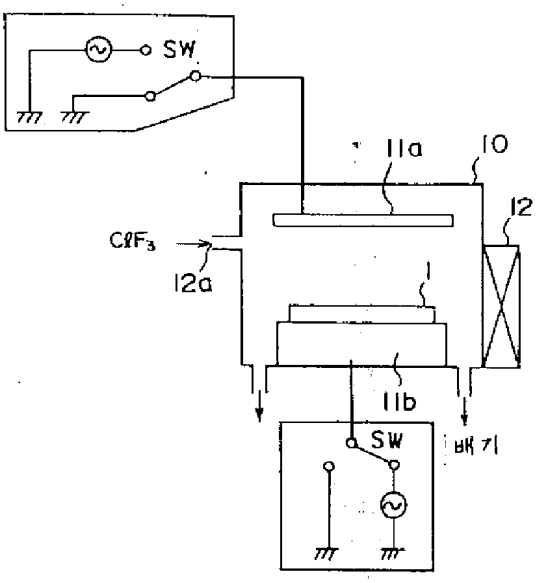
도면1c



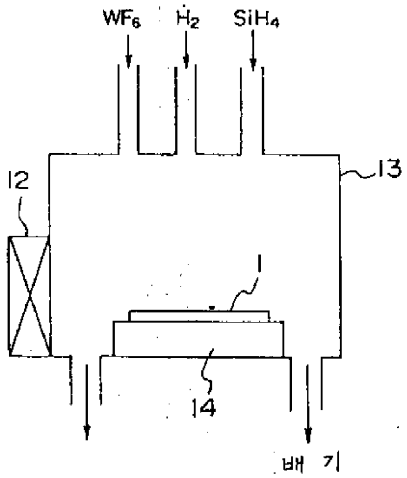
도면2



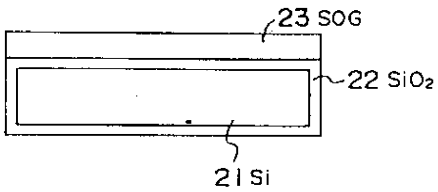
도면3a



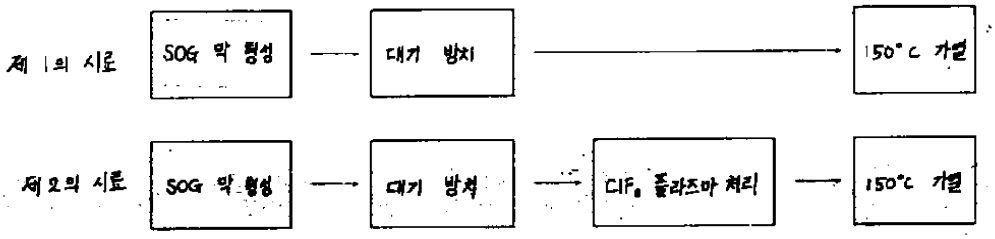
도면3b



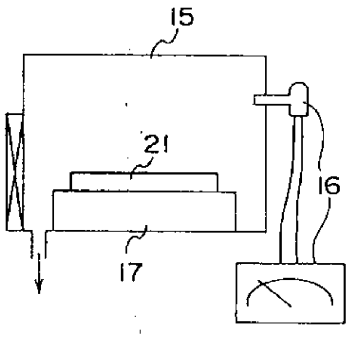
도면4



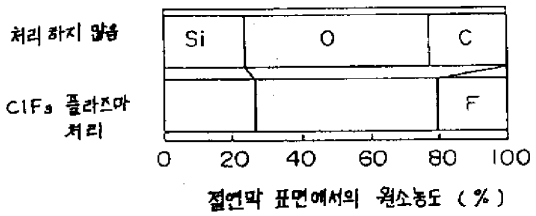
도면5



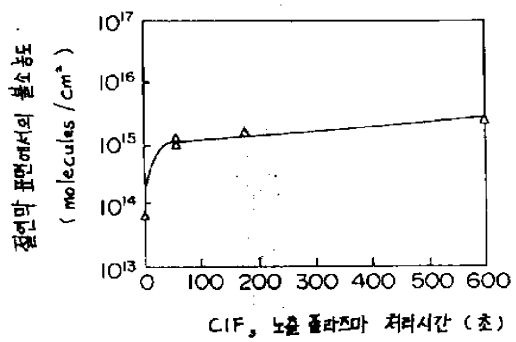
도면6



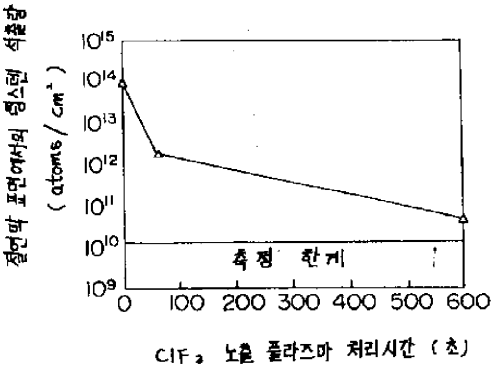
도면7



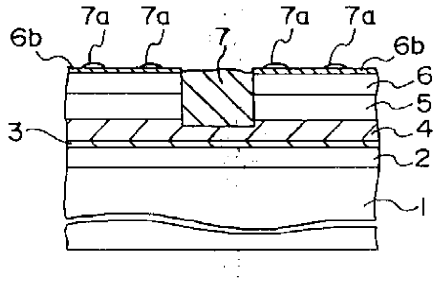
도면8



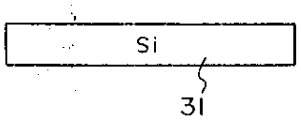
도면9



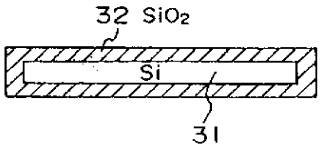
도면10



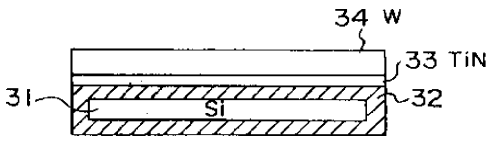
도면11a



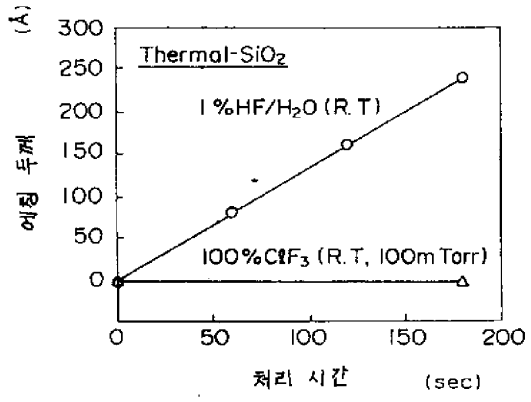
도면11b



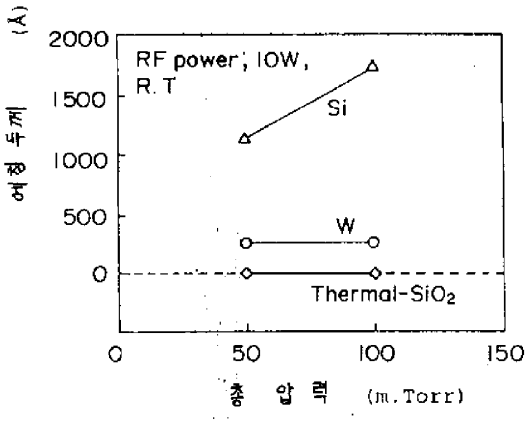
도면11c



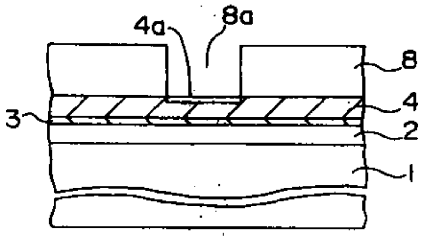
도면12



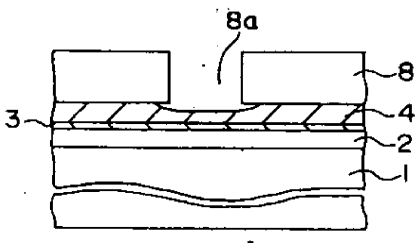
도면13



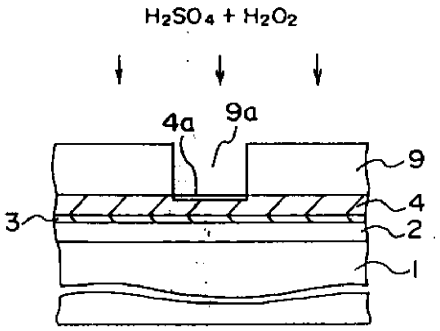
도면14a



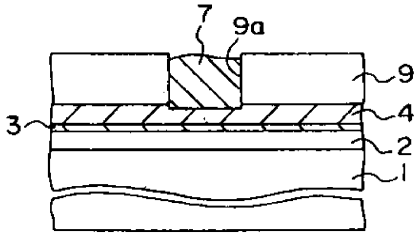
도면14b



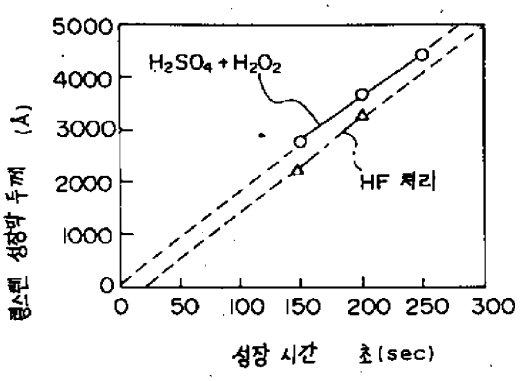
도면15a



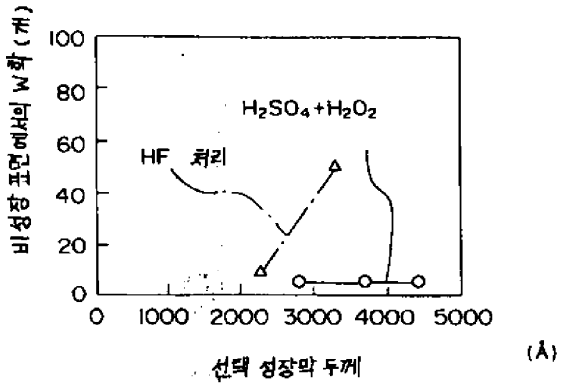
도면15b



도면16



도면17



도면 18a

[표 1]

	-ΔG
1) Si	338
2) W	333
3) SiO_2	133

도면 18b

[표 2]

시료 번호	성장을 위한 전처리		성장 시간	W 막 성장두께	(선택성) 층간 절연막에서의 성장 핵의수
	불화 수소산	황산 + 과산화 수소			
1	Yes	No	150 초	2300 Å	10 이하
2	No	Yes		2800 Å	5 이하
3	Yes	No	200 초	3400 Å	50 이상
4	No	Yes		3700 Å	5 이하
5	No	Yes	250 초	4400 Å	5 이하

도면 18c

[표 3]

성장용 기판	자연 산화물	-ΔG
Al	Al_2O_3	1958
Ti, TiN	TiO_2	1345
Si	SiO_2	1352
W	WO_3	2152