

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01L 21/20

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0190953

(24) 등록일자 1999년01월 22일

(21) 출원번호	10-1991-0016251	(65) 공개번호	특 1992-0006733
(22) 출원일자	1991년09월 18일	(43) 공개일자	1992년04월 28일
(30) 우선권주장	90/253004 1990년09월 21일	일본(JP)	
(73) 특허권자	닛뽀덴끼 가부시카가이샤	카네코 히사시	
	일본국 도요쿄오도 미나토구 시바 5쵸오메 7반 1고아네르바 가부시카가이샤 니시히라 순지		
	일본국 도쿄도 후쥬시 요쓰야 5쵸오메 8방 1고		
(72) 발명자	아께따가와 겐이찌		
	일본국 도오쿄오도 후쥬우시 요쓰야 5쵸오메 8반 1고 오니찌덴 아네루바 가 부시카가이샤 내		
	사카이 준로오		
	일본국 도오쿄오도 후쥬우시 요쓰야 5쵸오메 8반 1고 오니찌덴 아네루바 가 부시카가이샤 내		
	다쓰미 도오루		
	일본국 도오쿄오도 미나토구 시바 5쵸오메 7반 1고오 닛뽀 덴끼 가부시카가 이샤 내		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 남승희

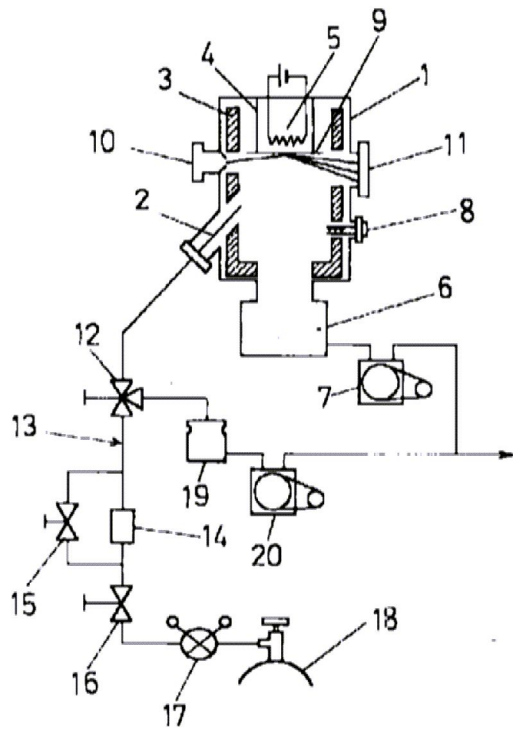
(54) 박막작성방법

요약

적어도 2종의 재질로 표면이 구성된 기판을 진공용기내에 수용하고, 적어도 2종의 재질중 하나의 재질에 대하여 부착계수가 낮은 분자를 포함하는 반응가스를 진공용기내에 공급하여, 기판의 다른 재질의 표면에 선택성장을 행하게 하는 박막제작방법이다. 반응가스를 공급한 진공용기내의 압력을 반응가스 분자의 평균자유행정(d)이, 진공용기내의 기판과 진공용기의 진공측 노출벽과의 사이의 최단거리(L)보다 길어지는 (dL) 압력 영역에 설정한다.

진공용기내에 공급된 반응가스의 총량이 이 반응가스에 대한 부착계수가 낮은 재질의 표면에 박막을 발생시키는 정도의 양에 달한때에 반응가스의 공급을 정지한다. 환언하면, 기판에 충돌된 반응가스의 총량이 부착계수가 낮은 재질의 표면에 발생시키는 정도의 양에 달한때에 공급을 정지한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

박막 작성 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 사용된 장치의 구성도.

제2도는 Si_2H_6 가스의 분자구조 모델.

제3도는 본 발명의 실시예에 있어서 산화막상에 폴리실리콘의 핵 형성이 없는 경우의 사진으로 (a)는 RHEED 상의 사진 ; (b)는 표면의 SEM 상의 사진.

제4도는 동일한 실시예에 있어서 산화막상에 폴리실리콘의 핵 형성이 일어난 경우의 사진으로 (a)는 RHEED 상의 사진 ; (b)는 표면의 SEM 상의 사진.

제5도는 본 발명 실시예의 선택성장을 무너뜨리는 임계량의 기관온도 의존성을 도시하는 그래프.

제6도는 산화막상에 성장되는 폴리실리콘의 성장메카니즘을 모델화하여 도시한 도면.

제7도는 에피텍셀(epitaxial) 실리콘막의 성장속도의 기판온도 의존성을 도시하는 그래프.

제8도는 Si_3N_4 막으로 패터닝된 Si 기판에 선택성장을 행한 실시예의 임계량의 기판 온도 의존성을 도시하는 그래프.

제9도는 SiO_2 막 및 Si_3N_4 막 표면에 형성된 폴리 Si 막의 SEM 사진이며, (a)는 SiO_2 , (b)는 Si_3N_4 에 대한 것.

제10도는 본 발명의 다른 실시예의 선택성장을 무너뜨리는 임계량의 기관온도 의존성을 도시하는 그래프.

제11도는 동일한 다른 실시예의 Si_2H_6 가스의 유량과 압력관계를 도시하는 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1 : 진공용기 | 2 : 가스노즐 |
| 3 : 액체질소 시라우드(shroud) | 6, 19 : 터보분자펌프 |
| 7, 20 : 보도 로타리펌프 | 9 : 기판 |
| 10 : 전자총 | 11 : 스크린 |
| 13 : 가스도입계 | 14 : 매스플로우컨트롤로울러 |

17 : 레귤레이터

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 반응가스의 분자에 대하여 부착계수가 낮은 재료로 패터닝 된 기판에 선택 에피택셜성장을 행하게 하여 상기 패터닝으로 형성된 개구부만에 소망의 박막을 성장시키는 박막작성방법에 관한 것이다.

[종래의 기술]

종래, 반응가스를 사용하여 선택성장을 행하게 하는 박막작성방법에는, (i) 패터닝으로 형성된 막(기판에 산화처리, 확산처리, 레지스트처리, 에칭처리, 박막형성처리 등을 행하는 반도체 디바이스의 제조과정 중에 있어서, 기판상에 형성된 막을 말한다)에 부착한 박막에 대하여 선택에칭을 동시에 행하여 결과로서 패터닝으로 형성된 개구부만에 소망의 박막을 성장시키는 방법, 반응가스의 공급속도를 늦추어서 행하는 방법, 기판의 온도를 낮게 하여 행하는 방법등이 있었다.

그러나 상기한 종래 방법에 있어서, (i)의 선택에칭을 동시에 행하는 경우는 기판온도를 고온으로 할 필요가 있었다.

예컨대 Si 기판에 Si 막의 선택성장을 행하게 하는 경우에는 Si를 에칭하는 가스(예컨대 SiCl_2H_2 나 $\text{HCl} + \text{SiH}_4$ 등)를 조합시킨 반응가스를 사용하여 행해지고 있었다.

산화막상에 형성되는 폴리실리콘막을 에칭하면서 Si 기판상에 Si 막을 성장시키려고 하는 것이다.

그러나 이 방법으로는 폴리실리콘막의 에칭을 행하게 하기 위하여 기판온도를 고온으로 할 필요가 있다고 생각된다.

또 폴리실리콘의 에칭과 동시에 Si 기판상의 Si의 성장도 저해되므로, Si 막의 충분한 성장속도를 얻기 위해서도 기판온도를 고온으로 할 필요가 있다고 고려된다.

Yew 등의 연구에 의하면 (J. Appl. Phys. 65(6), 15 march 1989, P2500-2507, Selective silicon epitaxial growth at 800°C by ultralow-pressure chemical vapor deposition using SiH_4 및 SiH_4/H_2), 기판의 온도는 800°C 정도의 필요한 것으로 보고되어 있다.

이 때문에 기판 내에 열확산법 등에 의해 형성된 구조를 고온으로 파괴할 염려가 있다.

또 그 기판의 온도를 낮게 하는 방법으로서 Hiramama 등의 연구보고가 있다 (Appl. Phys. Lett. 52(26), 27 June 1988, P2242-P2243, Selective growth condition in disilane gas source silicon molecular beam epitaxy).

이 연구보고에 의하면 기판온도를 낮게하여 선택성장을 행하려고 한 경우, 반응가스의 공급속도를 억제할 필요가 있다고 보고되어 있다.

그러나 이 경우 고속선택성장이 불가능하여 반도체 디바이스의 제조에 부적당하다고 생각되어 왔었다.

[발명의 개요]

본 발명은 이상과 같은 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 기판온도를 낮게 설정하고(예컨대 800°C 이하), 또한 고속의 선택성장이 가능한 박막작성방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 반응가스에 대하여 기판의 재질보다 부착계수가 낮은 재료를 기판표면상에 형성(이하 「패터닝」이라 한다)시킨 기판상에 다음의 조건을 준수하여 박막작성하는 것을 특징으로 하고 있다.

그 조건은 : (i) 진공용기내의 압력을 반응가스가 실질상, 기상(氣相) 반응이 일어나지 않는 낮은 압력 영역으로 하고 또한, (ii) 부착계수가 낮은 재료상에 있어서의 반응가스의 표면 분자 농도가 핵형성이 일어나는 표면분자농도 이하로 하여 박막작성을 행한다.

실제로는 기판표면분자농도는 확인하기란 쉽지 않다.

그러나 뒤에 설명하는 바와 같이 발명자 등은 핵형성이 발생하는지 어떤지는 공급된 반응가스의 총량으로 결정되는 것을 발견하였다.

그래서 본 발명에는 「부착계수의 낮은 재료상에 있어서의 반응가스의 표면 분자농도가 핵형성이 일어나는 표면분자농도 이하로 한다」 조건을 「공급된 반응가스의 총량이, 부착계수가 낮은 재료상에서 핵형성이 일어나는 반응가스의 총량 이하」로 함으로써 충족되도록 하였다.

반응가스의 공급총량을 제어하는 것을 일정한 조건에 있어서 유효하다. 박막성장장치의 가스노즐의 분출구의 형성, 분출구로부터 기판까지의 거리, 진공용기의 크기 등의 조건이 변경되면, 핵형성이 일어나서 선택성장이 무너지기 까지의 공급총량은 변화된다.

그래서, 「부착계수가 낮은 재료상에 있어서의 반응가스의 표면분자농도가 핵 형성이 일어나는 표면분자농도 이하로 한다」 조건을, [기판에 날아오는 반응가스분자의 총량이 부착계수가 낮은 재료상에서 핵형성이 일어나는 분자 수(즉 기판상에 충돌되는 분자수) 이하]로 하는 것으로 보편적인 조건으로 할 수 있다.

기판에 날아오는 반응가스분자의 수량이 상기 조건을 충족시키고 있으면, 박막성장장치의 물리적인 조건이 변화하여도 선택실패를 행할 수 있다.

기상반응이 실질상 일어나지 않는 압력 영역이란, 반응가스분자가 진공용기 내에서 서로 충돌하기 전에 진공용기의 내벽(진공측 노출벽) 혹은 기판에 충돌할 확률이 극히 커지는 압력영역을 뜻한다.

이와 같은 압력영역에 있어서는 반응가스 분자간의 충돌확률보다도 기판 또는 내벽과의 충돌확률이 크기 때문에 분자간에서 열을 주고 받는 확률이 작고, 분자는 주로 기판 또는 내벽과의 사이에서 열을 주고 받게 된다.

분자간에서 열을 주고 받는 확률이 작다고 하는 것은 지상중에서의 열전도가 대단히 작은 것을 뜻한다.

이와 같은 조건에 있어서는 기판 또는 내벽으로부터 분자가 열 분해반응이 생길 정도의 열에너지를 받았다고 해도, 기상 중에서의 열전도가 작기 때문에 기상중 전체에서 열분해 반응이 일어나는 일은 없다.

즉 진공용기내의 공간에 있어서 기상반응은 실질상 일어나지 않는다. 여기서 진공용기의 내벽온도를 반응가스분자가 열분해반응을 일으키지 않을 정도의 온도로 설정하면, 오직 기판 표면상에서밖에 반응가스의 열분해 반응은 일어나지 않는다.

이 결과, 기판 표면상에만 반응가스의 열분해 반응에 의한 막을 생성시킬 수 있다.

기상 반응이 실질상 일어나지 않는 압력영역으로 하기 위해서는 반응가스 분자의 평균자유행정(mean free path)을 기판과 내벽간의 최단거리보다 길게 되도록 진공용기의 압력을 설정하는 것이 최적이다.

즉 반응가스의 분자의 평균자유행정을 d , 기판과 내벽간의 최단거리를 L 로 하여,

화학식 1

$$d > L \quad (1)$$

을 충족하게 한다.

이와 같이 조건을 설정함으로써 기상 중에서 반응가스가 열분해 반응을 일으키는 일이 없어진다. 즉 기판에 충돌하여 열을 받은 분자가 기판으로부터 튀어나왔다고 해도 분자의 평균자유행정의 기판과 내벽간의 최단거리보다 길므로 분자상호가 충돌하는 확률은 작고, 분자가 내벽과 충돌하는 확률이 크기 때문이다.

반응가스의 분자 상호가 진공용기내에서 충돌하지 않게 하기 위하여 다시 가스노즐과 기판의 거리도 반응가스분자의 평균자유행정보다 짧게 되도록 설정해도 좋다.

가스노즐과 기판의 거리를 이와 같이 설정하면, 가스노즐로부터 공급된 반응가스의 분자(1차 분자)가 분자간에서 충돌함이 없이 직접 기판에 도달하는 확률을 크게 할 수 있기 때문이다.

여기서는 열분해 반응이 가능한 열에너지를 가진 분자와의 충돌확률에 대하여 고려하면 되므로, 가스노즐로부터 공급되어 열분해 반응이 열에너지가 아직 부여되지 않은 분자서로의 충돌은 고려할 필요가 없다. 따라서 상기(1) 식의 dL 의 조건이 충족되어 있으면 충분하다.

기판과 반응가스의 부착계수가 기판에 비하여 낮은 재료에 대하여 같은 공급속도로 반응가스를 공급한 경우, 기판에 비하여 상기 부착계수가 낮은 재료상에 핵형성이 시작되는 시간은 많이 필요하다.

이것은 핵형성이 개시되는 표면분자농도에 이르기까지에 공급되는 분자의 총량이 기판에 비하여 보다 많이 필요하기 때문이다. 이 부착계수가 낮은 재료상에서 핵형성이 개시되는 조건은 표면분자농도만이다.

따라서 본 발명에 의하면, 핵형성이 개시되는 임계공급량 이하에서 성장을 종료하므로 기판에 대한 선택적인 결정성장이 낮은 기판온도에서 또한 빠른 성장속도로 가능하게 된다.

일반적으로 표면분자농도만 핵의 전구체(precursor)로서 1내지 2 원자가 회합된 집합체(또는 임계핵)가 기판의 단위 면적상에 존재하는 갯수로 되고 있다.

[실시예]

이하 본 발명을 반응가스에 디실란(Si_2H_6) 가스를 사용한 실리콘 가스소스 에피택시로 실시된 예에 대하여 설명한다.

제1도는 실시예에 사용된 장치의 개략적인 구성을 예시한 것이다. 또한 이 도면은 본 발명이 이해될 수 있는 정도로 각 구성요소의 크기, 형상 및 배치관계를 개략적으로 도시하고 있는 것에 불과하다.

진공용기(1)에 가스노즐(2)이 설치되어 있는 동시에 진공용기(1)의 안쪽에 따라 액체질소 시라우드(3)가 설치되어 있고, 액체질소 시라우드(3)로 에워싸인 공간의 상부에 기판홀더(4)가 설치되고, 이 기판홀더(4)에 대향시켜서 가열장치(5)가 설치되어 있다.

상기 진공용기(1)는 하부에 연이어 설치된 터보분자펌프(1000 ℓ/초)(6) 및 보조 로터리 펌프(7)로 진공으로 배기할 수 있도록 되어 있고, 진공용기(1) 내의 압력을 측벽에 설치한 누드이온게이지(8)를 통하여 측정할 수 있도록 되어 있다.

누드이온게이지(8)는 성막(成膜) 중에는 점등되지 않는다.

또 상기 기판홀더(4)에 지지된 기판(9)의 표면관찰을 위하여 전자총(10)과 스크린(11)으로 구성되는 RHEED(반사고속전자선회절장치)가 설치되어 있다.

한편, 상기 가스노즐(2)에는 3방향 밸브(12)를 끼워 설치한 가스도입계(13)가 접속되어 있다. 가스도입계(13)는 매스 플로우(mass flow) 컨트롤러(14), 밸브(15, 16), 레귤레이터(17)로 라인 구성되어 있는 것으로 레귤레이터(17)가 가스 용기(디실란가스용기(18)에 접속되어 있다.

상기 3방향 밸브(12)의 한쪽에는 터보분자펌프(19)와 보조로터리펌프(20)로 구성된 배기계가 접속되어 있고, 가스도입계(13)의 배관내를 배기할 수 있도록 되어 있다.

상기와 같은 구성의 진공용기(1)의 도달압력은 1.0×10^{-9} Torr 이하이다. 본 실시예에서는 액체질소 시라우드(3)를 사용하여 산란분자를 흡착하고, 기판에 이르는 분자는 가스노즐(2)로부터 직접 날아온 분자만으로 된다.

또 기판에 이르는 분자총량을 공급한 가스의 총량으로 파악하였다. 또한 액체질소 시라우드의 냉매를 물로하여 수냉 시라우드로 한 경우라도(일본국 특원평 2-253002 호), 수냉 시라우드에서 산란된 분자가 기판에 날라 왔다고 해도 기판에 날아오는 분자의 총량은 공급된 가스의 총량으로 파악할 수 있다.

Si_2H_6 가스는 가스라인(13)에 설치된 매스플로우 컨트롤러(14)에 의해 유량이 제거되고, 가스노즐(2)을 통하여 기판(9)에 공급된다. 가스는 3방향 밸브(12)에 의해 전환되고, 가스를 기판에 조사하지 않을 때는 배관배기용 터보분자펌프(19)에 의해 배기된다.

여기서 Si_2H_6 가스를 도입하여 진공용기(1) 내의 압력을 1.5×10^{-3} Torr로 했을 때에 상기 (1)식의 조건, dL을 충족시키는지의 여부를 검토한다. 장치의 기판(9)과 액체질소 시라우드(3)와의 최단거리(L)는 40mm 이었다.

분자의 평균자유행정 d(m)는 다음 식으로 구해진다.

화학식 2

$$d = 3.11 \times 10^{-2} \times \frac{T}{P \cdot D^2} \quad (2)$$

여기서는 T는 기체의 온도(K), P는 압력(Pa), D는 분자의 직경(m)이다. 그래서 상기(2)식을 사용하여 Si_2H_6 가스분자의 평균자유행정을 구해본다.

Si_2H_6 가스분자의 직경(D)을 구함에 있어, 제2도의 분자구조모델을 사용하였다. 이 모델에 있어서 Si 원자간의 거리는 2.34 \AA , Si 원자와 H 원자 간의 거리는 1.480 \AA 이다. 또 Si 원자와 3개의 H 원자로 구성된 삼각추체의 정상각 (도면중 θ)은 110.2° 이다. 따라서 상기 삼각추체의 높이를 계산으로 구하면 0.475 \AA 로 된다.

Si_2H_6 분자의 직경(D)은, (Si 원자간거리) + 2(삼각추체의 높이)로 구해지며, $D = 3.29 \text{ \AA}$ 즉 $3.29 \times 10^{-10} \text{ m}$ 이다.

이 직경(D)의 값과, $T = 298\text{K}$ (상온 25°C 로 하였다), $P = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} = 0.1995 \text{ Pa}$ 를 상기 (2)식에 대입한다.

이 결과 Si_2H_6 가스분자의 평균자유행정은; $P = 42.9 \times 10^{-3} = 42.9 \text{ mm}$ 로 된다.

$L = 40 \text{ mm}$ 이었으므로 (1) 식의 조건 dL을 충족시키고 있다고 말할 수 있다. 따라서 진공용기(1) 내의 압력이 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 이하이면, 기상반응이 실질상 일어나지 않는 압력영역에 설정된 것으로 된다.

통상 반응가스분자의 크기(직경 D)는 수 옹스트롬(\AA)이며, 또 기판과 진공용기의 진공측 노출벽의 최단거리는 수 cm 정도로 구성되는 것이 일반적이다. 그 때문에 진공용기(1) 내의 압력이 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 이하에 설정하면 기상반응이 일어나지 않는 조건을 달성할 수 있게 된다.

반응가스가 혼합가스일지라도, 전체의 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 또는 그 이하이면 각각의 가스분자의 평균자유행정이 수 cm 이상으로 된다.

이상의 것은 반응가스분자와 기판, 내벽 및 분자간관의 충돌확율을 고려한 것이다. 그러나 거시적 관점에서 기상상태의 열전도가 대단히 작으면, 기상전체에 균일하게 열이 전달되지 않는다. 즉 실질적인 기상반응은 일어나지 않는 것을 뜻한다.

실제 발명자들은 상기의 장치로 Si_2H_6 가스를 도입한 진공용기의 압력을 $1.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 정도로 하여도 기상반응으로 기인하는 것으로 생각되는 뒤에 설명하는 선택성이 저하되는 현상은 관찰되지 않았다.

이러한 사실은 반응가스인 Si_2H_6 가스분자의 열전도가 $1.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 정도라도 충분히 작았기 때문인 것으로 고려된다. 즉 열에너지가 부여된 분자와의 충돌확율이 어느 정도 커졌다고 해도, 열전도에 의해 기상상태의 반응가스의 전체에 열이 균일하게 분포되지 않으면 실질적인 기상반응은 일어나지 않는 것으로 생각된다.

진공용기(1) 내의 압력을 반응가스의 기상반응이 실질상 일어나지 않는 압력 영역으로 하는 것은 기판에 대하여 선택실패를 행하는데 있어서 중요하다.

Si_2H_6 가스를 소스가스로서 사용하여 Si와 SiO_2 의 사이에서 선택성 성장을 행하는 경우, 기판에 도달하기 전에 충분히 분해반응되고만 반응가스(pre-cracked source-gas)에서는 선택성장은 거의 일어나지 않는다고 생각된다.

이것은 다음과 같은 사실에서 유추된다.

a. 고체 Si의 증착에서는 기판상에서 선택성장은 일어나지 않는 것과 같이, 완전한 Si는 선택성장되지 않는다.

b. 진공용기의 진공측 노출벽이 고온의 장치를 사용하면, 선택성장막이 얇다. 예컨대 Recanelli 등의 보고(APPL. Phys. Lett. 58(19), 13 May 1991, P2096-P2098, Low-temperature Selective epitaxy by ultrahighvacuum chemical vapor deposition from SiH_4 and GeH_4/H_2)가 있다.

이것은 반응가스가 고온의 진공측 노출벽으로 어느 정도 분해되었기 때문에 선택성이 저하된 것으로 생각된다. 즉, 기상중에서 반응가스가 분해반응에 의해 생성물이 기상중에서 발생, 이것이 기판상에 증착된다고 생각된다.

선택성장을 행함에 있어서, 기판(9)은 4인치(001) 기판에 CVD 법에 의해 SiO_2 막을 형성하여, 이 SiO_2 막에 패터닝한 것을 사용하고, 세팅 전에 암모니아 과수용액($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_3\text{OH} = 20:6:1$)으로 비등(沸騰)세정하고, 그 후 기판홀더(4)에 세트하였다.

진공용기(1) 내에서 가열장치(5)를 사용하여 850°C , 10분의 가열세정을 행하여 자연산화막을 제거시킨 후, 각종 기판온도로 선택에피택셜 성장을 행하였다. SiO_2 막과 Si 막(기판)에서는 SiO_2 막의 Si에 대한 부착계수가 낮다고 생각되고 있다.

선택성장에 관한 사항은 각종 문헌으로 당업자에 주지되어 있다. 선택성장인지 아닌지의 여부는 RHEED 장치의 스크린(11) 상의 영상에 의해 결정하였다. 패터닝에 의해 형성된 산화막상에 폴리실리콘의 핵형성을 볼 수 없는 경우, RHEED 상은 제3도(a)의 $2 \times 1 + \text{halo}$ 의 상태로 이때의 기판(9) 표면의 주시형전자 현미경(SEM) 상은 제3도(b)의 상태였었다.

이것에 반하여 산화막상에 폴리실리콘의 핵형성을 볼 수 있는 경우, RHEED 상이 제4도(a)의 $2 \times 1 + \text{ring}$ 이 관찰되고, 이때의 기판(9) 표면의 SEM 상은 제4도(b)의 상태였었다.

반응가스(디실란가스)를 진공용기(1)에 도입했을 때의 압력은 전자총(10)의 필라멘트를 열화시키기 때문에 RHEED 관찰은 주기적으로 행하였다. 성장속도는 선택성장후, 플루오르산(HF) 용액에 의해 패터닝에 의한 산화막을 제거하고, 기판 중심부의 에피택셜막의 막두께를 단차법(段差法)으로 측정하여 산출하였다.

RHEED 상을 일정 간격의 시간으로 관찰하여 영상의 변화에 의해 선택성장이 무너지는 시간을 조사하였다.

그 결과 산화막상의 폴리실리콘의 핵형성은 어떤 잠복기간을 두고 발생되며, 기판온도가 600°C 인데 잠복시간과 반응가스 공급속도의 곱, 즉 잠복시간 중의 공급가스량의 가스공급 속도에 의하지 않고 일정하였다.

즉, 폴리실리콘의 핵형성이 발생되기까지의 공급가스총량, 즉 폴리실리콘의 핵형성이 시작되는 임계공급량은 기판온도가 일정하면 가스의 공급속도에 의하지 않고 일정하게 되는 것이 판명되었다.

제5도에 폴리실리콘의 핵형성이 발생하여 선택성장이 무너지는 임계공급량의 기판온도 의존성을 나타낸다. 이 임계공급량의 기판온도 의존성에 표시하는 바와 같이 기판온도 650°C 이하에서는 임계공급량이 기판온도에 의해서만 변화되고, 반응가스의 공급속도에 의하지 않는 것, 또한 임계공급량은 기판온도의 상승과 함께 감소하는 것을 알 수 있다.

한편, 기판온도 750°C 이상에서는 임계공급량은 기판온도와 가스공급 속도에 의존하여 변화되고, 각각 기판온도와 함께 증가하며 공급속도의 증가와 함께 감소되는 것이 명백해졌다.

저온 영역(650°C 이하)에 있어서의 반응가스의 임계공급량의 존재는 산화막상의 폴리실리콘의 핵형성 메카니즘이 산화막표면의 분자밀도가 어떤 양을 넘은 결과, 핵형성이 시작되는 종래의 MBE(분자선 에피택시) 법에서의 3차원섬(島) 형성성장과 동일한 메카니즘으로 생각된다.

이러한 것은 다음과 같은 모델화된 선택성장의 메카니즘에서 쉽게 알 수 있다.

먼저 산화막(SiO_2) 상의 폴리실리콘막과, 실리콘상의 에피택셜 실리콘막은 서로 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

즉 SiO_2 상의 폴리실리콘막의 형성은 기판전면이 산화막일 경우의 폴리실리콘 형성 메카니즘으로 성장되고, 실리콘상의 실리콘막은 에피택셜 성장의 메카니즘으로 성장되며, 이 성장의 차가 선택성장을 일으킨 것으로 생각된다.

구체적으로는 산화막(SiO_2) 상의 폴리실리콘막은 제6도에 도시한 바와 같은 단계를 거쳐 발생, 성장된다.

즉

i) Si_2H_6 분자가 산화막상으로 날아온다.

ii) Si_2H_6 분자의 대부분은 반사되나, 일부는 산화막상에 부착하여 열분해된다.

iii) 열분해로 생성된 핵의 전구체의 산화막상에 체재하여 전구체의 양이 차츰 증가된다.

iv) 전구체의 양이 폴리실리콘막의 핵형성을 시작하는 임계량을 넘었을 때에 산화막상에 폴리실리콘막이 발생하여 성장한다.

이 시점에서 선택성장은 무너지고 만다.

Si_2H_6 분자가 분해되고 나서 Si로 되기까지에는 실제로는 복잡한 과정이 존재되어 있는 것으로 생각된다. 그러나 최후에는 전구체(Si 원자 혹은 Si에 몇 개의 H가 붙은 형으로 생각된다)의 수가 어떤 양(수 원자 정도) 이상으로 되어 폴리실리콘을 형성한다고 생각된다.

상기의 i) ~ iv)의 단계가 진행되는 동안에 패터닝된 기판의 Si 상에서는 산화막상의 반응과는 독립적으로 Si의 에피택셜 성장에 진행된다. 이 차가 선택성장으로 되어 나타난다.

이 현상은 다음과 같이 수식화함으로써 쉽게 이해된다. 수식화에 있어서 이하의 전체 또는 정의를 행한다.

기판온도

일정

SiO_2 상의 Si_2H_6 분해효율
(여기서는 반사되는 분자는 분해하지 않는것으로 한다)

: P

Si_2H_6 플럭스량

F (개/ 시간)

단위시간에 SiO_2 상에 형성되는 전구체의 양 : **n(개)**

여기서는 전구체를 폴리실리콘을 형성하는 최종적인 형의 원자의 뜻으로 사용하며 Si 원자로 한다. 전구체의 양은 Si_2H_6 를 공급하는 한 증가되며 감소되는 일은 없다.

이것은 반응가스의 공급을 정지시켜 RHEED의 관찰에서 실험을 행하는 것과 같은 간헐적인 가스의 공급을 행하여도 임계 공급량(공급총량)이 변화하지 않는 것으로 추정할 수 있다.

폴리실리콘막의 형성이 개시하기까지의 전구체의 임계량: **$Q_c(\text{개})$**

실제로 관찰되는 폴리실리콘막의 형성이 개시하기까지의 전구체의 임계량: **$q_c(\text{개})$**

단위시간에 SiO_2 상에서 증발되는 분자의 양 : **E (개/ 시간)**

단위시간에 SiO_2 상에 형성되는 전구체의 양(n)을 증가시켰을 때, SiO_2 로서 증발되는 분자량(E)은 n에 비례하여 증가한다. 그러나 n이 어떤 일정량을 넘었을 때 E는 반응율속(反應律速)으로 된다. 즉 n의 증가속도에 비하여 E는 대단히 작은 반응율속으로 되어 일정치로 되어 있다.

그런데 단위시간에 SiO_2 상에 형성되는 전구체의 양 n은,

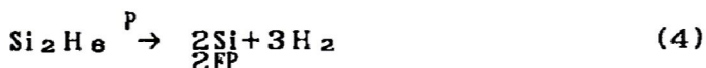
화학식 3

$$n = 2F \times P \quad (3)$$

로 된다.

이것은

화학식 4



의 반응식으로 이해할 수 있다. 다만, 이 반응식의 Si는 막을 구성하는 Si원자는 아니며, 전구체로 되는 Si 원자로 가정한다(제6도의 단계).

또 실제로 관찰되는 전구체의 임계량(q_c)은,

화학식 5

$$q_c = (\text{단위시간에 SiO}_2 \text{ 상에 생성되는 전구체의 양 } n) \times (\text{임계량에 달하기까지의 시간 } t) \quad (5)$$

로 표시된다.

그래서, SiO의 증발이 없는 경우(저온영역), 임계량에 달하기까지의 시간(t)을, SiO₂ 상에 형성된 전구체가 감소되는 일은 없으므로,

화학식 6

$$t = (\text{폴리실리콘막의 형성이 개시되기까지의 전구체의 임계량 } Q_c) / (\text{단위시간당 생성되는 전구체의 양 } n) \quad (6)$$

으로 표시된다. 즉

화학식 7

$$t = Q_c / n \quad (7)$$

로 표시된다. 따라서 식(5)에 의해 실제로 관측되는 임계량(qc)은,

화학식 8

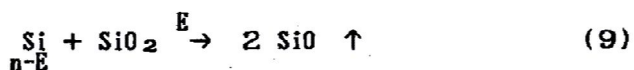
$$q_c = (Q_c / n) \times n = Q_c \quad (8)$$

로 된다. 이 결과 임계량(qc)은 Si₂H₆의 플럭스량(F)에 의존하지 않는 것을 알 수 있다.

단, SiO₂ 상의 전구체는 기판온도와 함께 이동길이(분자가 회동할 수 있는 거리)가 증가하는 것이나, Si₂H₆의 분해속도(분해효율)가 증가하여 전구체가 많이 형성되는 것 등으로 다른 분해분자와 만나는 확률이 증가한다.

이 결과 폴리실리콘을 형성하는 확률이 증가하기 때문에 전구체의 임계량(Qc)은 기판온도의 상승과 함께 적어진다고 생각된다.

다음에 SiO의 증발이 있는 경우(고온영역), 단위시간당 생성되는 전구체의 양(n)은,

화학식 9

의 반응에 의해 SiO가 증발하기 때문에, n-E(개)로 된다. 임계량에 달하기까지의 시간은 식(6)으로부터,

화학식 10

$$t = Q_c / (n-E) \quad (10)$$

로 표시된다.

따라서 이 경우의 실제로 관측되는 전구체의 임계량(qc)은

화학식 11

$$\begin{aligned}
 q_c &= \{Q_c / (n - E)\} \times n \\
 &= \{Q_c / (2F \times P - E)\} \times 2F \times P \\
 &= Q_c / \left(1 - \frac{E}{2F \times P}\right) \quad (11)
 \end{aligned}$$

로 된다. 이 경우는 반응가스의 공급속도에 의존하고 있는 것을 알 수 있다.

또 식(11)에서 ;

i) 관측되는 임계량(q_c)은 이론적인 임계량(Q_c)보다 많아진다.

즉 기판의 온도가 고온이 되면 임계량이 증가되는 것을 나타내고 있다. Si_2H_6 의 플럭스량(F)이 작고, $2F \times P$ 가 증발 분자량(E)가 증가로 되면 식의 우변은 무한대로 되며, 반대로 F 가 크고 $2F \times P$ 가 커지면 식의 우변은 한없이 Q_c 에 근접한다.

즉 반응가스의 유량의존성을 나타내고 있다.

제7도는 기판에 선택성장시킨 에피택셜 실리콘막의 성장속도의 기판온도 의존성을 도시한다. 얻어진 선택성장막의 막두께를 단차법으로 측정하고, 성장속도를 구하였다. 저온영역($650^\circ C$)에서도 수 \AA ~ 100\AA /분의 성장속도가 얻어지는 것이 인정되었다.

또 제5도에서 얻어진 반응가스의 임계공급량 이하에서 성장함으로써 모든 온도 영역에서 선택성장이 가능하였다. 기판온도 $700^\circ C$, 가스유량 30 sccm로 성장속도 640\AA /분에서 막두께 1280\AA 의 실리콘 고속선택성장 에피택셜막이 얻어졌다.

또한 액체질소 시라우드(3)에 대체하여 시라우드의 매체를 물로 하는 수냉 시라우드로 하여도 기상반응이 일어나지 않는 조건을 만족시킬 수 있다. 이러한 것은 동일 발명자의 별도출원(일본국 특원평 2-253002호)에 있어서 증명되어 있는 대로이다. 수냉 시라우드로 하면 더욱 성장속도를 빠르게 할 수 있고 에피택셜막의 막두께를 두껍게 할 수 있다.

또한 실시예는 실리콘기판에 대하여 선택 에피택셜성장을 행한 경우에 대하여 설명하였으나, GaAs 기판 등, 다른 기판에 대해서도 실시할 수 있음은 말할 것도 없다. 기판의 재질에 따라 반응가스가 결정되고, 또 반응가스에 대하여 부착계수가 낮은 패터닝의 재료로 결정된다.

제8도는 Si_3N_4 막으로 패터닝된 기판상에서 선택성장을 행한 실시예의 결과이다. 이 경우도, 반응가스로서 Si_2H_6 가스를 사용하여 Si 기판상에 Si의 에피택셜성장을 행하였다. 이 경우 Si_3N_4 막상에서 Si가 SiO 로 변화하여 증발되고마는 일은 없다.

그 때문에 기판온도 $700^\circ C$ 이상의 고온에 있어서도, 선택성장을 무너뜨리는 임계 공급량은 Si_2H_6 가스의 공급속도에는 의존하지 않는다.

이 제8도에서 또 하나 중요한 결과를 알 수 있다. 즉 기판온도가 높아지면 직수록 선택성장을 무너뜨리는 임계공급량이 감소된다는 것이다.

이것은 Si_2H_6 의 분해속도(분해효율)가 증가하여 전구체가 많이 형성되고, 다시 전구체로서의 분자가 회합된 집합체(또는 임계핵)가, 기판온도가 고온이 되면 기판상에서 이동(migration) 하기 쉽게 되기 때문이라고 생각한다.

집합체(임계핵)가 이동이 용이해지면 다른 집합체(임계핵)와 마주치고, 합체되는 확률이 증가한다.

집합체(임계핵)끼리 합체하기 시작하면 곧바로 막형성이 발생된다. 이 때문에 기판온도가 높아지면 표면분자농도가 작아도 충분히 막형성이 시작된다. 그 때문에 임계공급량이 소량이라도 기판의 온도가 높으면 선택성장은 무너진다. 또 같은 온도에 있어서의 임계공급량이 Si_3N_4 에서는 SiO_2 의 경우에 비하여 약 1/10이다. 이것은 Si_3N_4 상에서의 Si_2H_6 분자의 흡착점(Site) 밀도가 SiO_2 의 경우에 비하여 10배 가까이 높기 때문에 생각된다.

실제로 형성된 폴리 Si 막을 비교한 것이 제9도(a, b)의 SEM 사진이다. 도면에 있어서 (a)가 SiO_2 막의 경우, (b)가 Si_3N_4 막의 경우이다. 기판온도는 $580^\circ C$ 로 하였다. (a)와 (b)의 핵밀도는 명백히 다르다.

더욱이 Si_2H_6 와 GeH_4 가스를 사용하여 Si/Ge의 혼합결정을 형성하는 경우도, 동일한 방법으로 선택성장할 수 있었다. 또 선택 W-CVD 에서도 동일하게 임계의 공급량이 존재하는 것을 알 수 있었다.

그리고 또한 비결정성 Si 상에 Si_2H_6 를 조사하면, 폴리 Si 막이 형성되는 것도 알 수 있었다. 이 결과에 의해 산화막과 비결정성 Si와의 사이에서 동일한 방법으로 선택적 폴리 Si 막의 형성이 가능한 것을 알 수 있었다. 그 위에 Si_3N_4 와 SiO_2 상에서 선택적 폴리 Si 막의 형성도 가능하다.

여기에서의 설명에서는 박막의 선택성장이 행해지는 박막성장 장치를 일정한 구조, 즉 제1도에 도시한 바와 같은 구조로 가스노즐(2)과 기판(9)의 거리, 진공용기(1)의 크기, 액체질소 시라우드(3) 크기 등의 물리적 조건을 일정하게 하여, 선택성장이 무너질 때까지의 반응가스의 임계공급량을 구하였다.

따라서 실시예에서 사용한 박막성장장치와 상이한 장치를 사용했을 때에는 임계공급량은 상이한 값으로 된다.

이 방법은 다시 기판(9) 표면에 날아오는 반응가스분자의 총량으로 발전시켜서 고려하면, 박막성장장치의 물리적인 조건에 영향받지 않는 보편성을 부여할 수 있다.

이하, 기판(9) 표면에 날아오는 반응가스분자의 총량으로 박막의 선택성장을 제어하는 방법에 대하여 설명한다.

기판표면에 충돌하는 반응가스분자량 Γ_m ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{초}$)는 다음식으로 표시할 수 있다.

화학식 12

$$\Gamma_m = 5.8 \times 10^{-2} \times P \times \left(\frac{M}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

식중, P(Torr)는 반응가스의 압력 T(k)은 반응가스의 온도, M은 반응가스의 분자량이다.

(12) 식으로 구해지는 반응가스분자의 량 Γ_m ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{초}$)를 반응가스분자의 수개 Γ_n ($\text{개}/\text{cm}^2 \cdot \text{초}$)로 표시하면,

화학식 13

$$\Gamma_n = 5.8 \times 10^{-2} \times P \times \left(\frac{M}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{M} \right) \times N_A \quad (13)$$

으로 된다. 식중, N_A 는 분자의 아보가드로수(6.02×10^{23})이다. SiO_2 막상의 임계핵이 임계량에 달하여 선택성장이 무너지기까지의 시간이 t_{cri} (초)로 하면, 핵형성이 개시되기까지 기판표면에 날아오는 반응가스분자의 총량 Γ_{cri} ($\text{개}/\text{cm}^2$)는 (13) 식에 의해 ;

화학식 14

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{cri}} &= 5.8 \times 10^{-2} \times P \times \left(\frac{1}{T_H} \right)^{\frac{1}{2}} \times N_A \times t_{\text{cri}} \\ &= \Gamma_n \times t_{\text{cri}} \end{aligned} \quad (14)$$

로 표시할 수 있다.

이것이 임계분자총량이다.

제10도 및 제11도는 시라우드의 매체를 물로 하고 선택성장을 행했을 때의 데이터이다. 제10도는 기판온도와 Si_2H_6 가스의 임계공급량의 관계를 도시하는 그래프이며, 제11도는 Si_2H_6 가스의 유량과 진공용기(1)의 압력관계를 도시하는 그래프이다.

이 데이터에 (14) 식을 적용시켜서, 선택성장이 무너지는 임계분자총량 Γ_{cri} 을 구해본다.

기판온도 $T_s = 680^\circ\text{C}$ 일 때, 임계공급량은 약 20cc였었다.

Si_2H_6 가스를 10 sccm의 공급속도(v)로 진공용기에 공급했을 때의 압력은 약 1.2×10^{-3} Torr이었다.

이 경우, 선택성장이 무너지기까지의 시간 t_{cri} 는,

화학식 15

$$t_{\text{cri}} = Q_c / v \quad (15)$$

로 표시된다. v 는 반응가스의 공급속도이다. 즉,

$$t = 20/10 = 2\text{분} = 120\text{초}$$

이다. Si_2H_6 가스의 분자량(M)은 62.22이다.

온도 (T)는 $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ 로 한다. (14) 식에 대입하면,

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{cri}} &= 5.8 \times 10^{-2} \times 1.2 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{298 \times 62.22} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times 6.02 \times 10^{23} \times 120 \\ &= 3.70 \times 10^{19} \text{ (개/cm}^2\text{)}\end{aligned}$$

로 된다.

이 임계분자총량 Γ_{cri} 는 반응가스의 공급속도에 관계없이 일정하다.

예컨대 반응가스의 공급속도를 5 sccm로 하면, 진공용기의 압력은 제11도에서 약 6×10^{-4} Torr 이며, t_{cri} 는 240초이므로, 임계분자 총량 Γ_{cri} 는 (14) 식으로,

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{cri}} &= 5.8 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-4} \times \left(\frac{1}{298 \times 62.22} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times 6.02 \times 10^{23} \times 240 \\ &= 3.70 \times 10^{19} \text{ (개/cm}^2\text{)}\end{aligned}$$

로 되고 동일한 값으로 된다.

동일하게 반응가스의 공급속도를 1 sccm 에서 10 sccm까지 변화시켰다해도, 임계분자총량 Γ_{cri} 는 약 $3.70 \times 10^{19} \sim 6 \times 10^{19}$ (개/cm²)의 값으로 되었다.

이와 같은 어느 정도의 범위를 갖는 것은 매스 플로우 컨트롤러의 유량제어 오차나 압력측정오차에 의한 것으로 생각된다.

이 선택성장이 무너지는 시점까지의 임계분자총량 Γ_{cri} 는, 박막성장장치의 물리적 조건에 전혀 관계없는 값이다. 예컨대 가스노즐(2)의 분출구형상, 기판과의 거리, 시라우드의 온도, 진공용기의 형상, 크기 등의 물리적 조건을 들 수 있다.

이들 조건의 변경에 의해서도 임계분자 총량 Γ_{cri} 는 변화되지 않는다. 물론 반응가스의 공급속도에도 관계되지 않는다. 임계분자총량 Γ_{cri} 를 결정하는 것은 반응가스의 압력, 온도 및 분자량 등의 물성치와 그 위에 부착계수를 결정하는 기판의 재질과 온도이다.

제10도에 도시된 각 기판온도에 대한 임계총돌분자 총량 Γ_{cri} 를 구하여 제1표에 표시하였다.

[표 1]

기판온도 (°C)	680	630	580	530
임계공급량(cc)	20	23	48	200
Γ_{cri} (개/cm ²) × 10 ¹⁹	3.7	4.2	8.8	37

이 임계분자총량은 반응가스가 SiH₄가스로, 기판온도가 680°C, 630°C, 580°C, 530°C 일 때의 고유치를 표시하는 것이다. 따라서 그 외의 조건이 어떻게 변화되어도, 이 임계분자총량의 달한 시점에서 선택성장은 무너져 간다.

이러한 사실은 상기의 임계공급량과의 상이한 뜻을 지닌다. 즉 임계공급량의 경우는 일정한 조건으로 동일치로 되는 것이다. 일정한 조건이란, 예컨대 가스노즐의 분출구형상, 기판과 가스노즐의 거리 및 상대적 위치관계, 시라우드의 온도, 진공용기의 크기 등이다. 따라서 임계공급량을 어떤 장치로 알 수 있었다고 해도, 별도 장치에서는 상이한 임계공급량으로 된다.

시라우드의 온도를 바꾼 경우를 설명한다. 하나의 장치에서는 시라우드에 액체질소를 순환시키고 별도

장치에서는 물을 순환시켰다. 물을 순환시킨 장치에 있어서의 임계공급량은 액체질소를 순환시킨 장치에 있어서의 임계공급량은 약 1/10였었다.

제5도는 시라우드에 액체질소를 순환시킨 경우이며, 제10도가 물을 순환시킨 경우이다. 물을 순환시킨 시라우드의 표면에서는 충돌된 반응가스분자가 산란하게 되므로 공급된 반응가스 분자의 대부분이 기판상에 날아온다.

그것에 비하여 액체질소를 순환시킨 시라우드의 표면에서는 반응가스분자가 흡착되고만다. 그 때문에 기판상에 날아오는 반응가스분자수는 액체질소 시라우드쪽이 적다. 따라서 핵형성이 시작되기까지의 양, 즉 임계공급량에 달하기까지에 보다 많은 반응가스를 공급하지 않으면 안 된다.

이와 같이 시라우드의 온도변화에 의해 반응가스의 임계공급량의 변화되나, 그 외의 조건 변화에 의해서도 임계공급량은 변화된다. 그러나 선택성장을 무너뜨리는 임계조건을 기판에 날아오는 분자수로 잡을 수 있으면, 박막성장장치의 상태나 내부구조에 전혀 관계하지 않게 된다.

이러한 것은 어떤 장치로 어떤 기판에 대하여 어떤 반응가스의 임계분자 총량을 알 수 있으면, 다른 장치라도 그 임계분자 총량으로 선택성장을 제어하고 있음을 뜻하고 있다.

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의하면, 패터닝의 재료로 된 반응가스의 분자에 대하여 부착계수가 낮은 재료상에서, 반응가스의 분자에 의한 핵형성이 개시되기 전에 선택 에피택셜 성장이 종료되므로 선택성장을 확실하게 행할 수 있는 효과가 있다.

또 기판온도를 고온으로 함이 없이 또한 선택속도를 빠르게 할 수 있으므로 반도체 디바이스의 제조에 적용시킬 수 있으며 초고집적도 디바이스 제조에 기하는 효과가 있다.

중전에는 선택성장은 가스유량이 적은 경우, 혹은 기판온도가 낮은 경우만 가능하다고 생각되었다(예컨대, Hirayama et al., Appln. Phys. Lett. 52 (26), 27 June 1988, p2242-2243).

이것에 따르는 한, 성장속도가 가스유량과 기판온도에 의존하는 계에서는 성장속도를 낮게 억제할 필요가 있다.

이것에 비하여 본 발명은 선택성장이 가스유량이나, 기판온도가 아니고, 공급된 가스의 총량으로 결정되는 것(선택성을 무너뜨리는 임계의 공급량존재)을 발견하여 임계량에 달할 때까지에 성장을 종료하는 것으로 하였다.

이 때문에 임계의 공급량을 지키는 한, 성장속도를 좌우하는 가스유량이나 기판온도를 변경시킬 수 있고, 가스유량이나 기판온도를 올림으로써 성장속도를 얼마든지 올릴 수 있다(SiH 가스를 사용한 Si의 선택성장에서는 표면으로부터의 수소 이탈반응으로 율속되는 성장속도가 존재하므로, 이 이상은 증속시킬 수 없다).

즉, 기판온도가 일정하면 선택성장이 무너지는 조건은 가스의 공급방법에 의하지 않고, 공급된 결과의 총량으로 결정된다. 더불어 제8도로부터 기판온도 600℃일 때 선택성장이 무너지는 임계량은 약 20cc이다.

반응가스의 공급속도가 30 sccm 이면 40초간 흘리면 선택성장이 무너진다. 동일하게 15 sccm 이면 80초간으로 다시 10 sccm 이면 120초간 흘리면 선택성장이 무너진다. 또 10 sccm의 공급속도로 10초간의 간격을 두고 10초간 계속 흘리는 것을 12회 반복하면 선택성장이 무너진다.

이와같이 간헐적으로 가스를 공급하여도 그 공급량의 총량으로 선택성장의 붕괴조건이 결정된다.

이와 같이 본 발명의 최대 특징은 선택성장 붕괴조건을 반응가스의 총량으로 결정할 수 있는 것에 있다. 따라서 반응가스가 그 총량에 달하기 전에 공급을 정지하면 항상 선택성장을 행하게 할 수 있다. 즉 반응가스의 총량으로 선택성장을 제어할 수 있다.

이 관점에서 막형성 개시후까지의 잠복기간으로서 선택성장을 제어하는 것(더예컨대 Murota et al., Appln. Phys. Lett 54(11). 13 March 1989, P1007-1009, Low-temperature silicon selective deposition and epitaxy on silicon using the thermal decomposition of silane under ultraclean environment)과는 기술사상이 전혀 서로 다른 것이다.

선택성장을 억제하는 수단으로서 본 발명은 가스공급의 총량을, Murata et al. 에서는 잠복기간으로 하고 있기 때문이다. 그래서 구체적으로 선택성장을 행하게 하기 위해서는 몇 가지의 방법이 있다고 말할 수 있다.

하나에는 성막조건(예컨대 기판재질, 온도, 반응가스의 종류 등)에서 사전에 임계 공급량을 알고 있으면 임계공급량에 달하기까지 반응가스의 공급을 정지한다.

이것에 의해 선택성장을 행하는 것이다.

또 하나는 전혀 임계공급량을 알 수 없으면 미리 적당한 성막조건으로 성막을 행하게 하여 선택성장이 무너졌을 때의 반응가스 공급량을 구해둔다.

그 다음의 막형성으로부터 앞에서 구한 반응가스 공급총량을 임계공급량으로 하고, 선택성장조건으로 한다. 그것에 의해 선택성장을 행한다. 또 어떤 기판의 재질과, 어떤 반응가스와의 관계로 임계분자총량 Γ_{cri} 를 사전에 알고 있는 경우, (14), (15)식으로부터 어떤 장치에 있어서의 임계공급량(Q_c)을 구할 수 있다. 즉,

화학식 16

$$\Gamma_{cri} = 5.8 \times 10^{-2} \times P \times \left(\frac{1}{TM} \right)^{\frac{1}{2}} \times N_A \times \frac{Q_c}{v} \quad (16)$$

이 식(16)으로부터 Q_c 를 산출할 수 있다. M , M_A 는 정수이며, T 는 상온에서 생각된다. 따라서 어떤 장치로 임의의 v 의 공급속도에서의 압력(P)를 구해두면, 임계공급량(Q_c)은 구할 수 있다.

즉, 사전에 실제로 성막을 행하여 선택성장붕괴시의 반응가스 공급량을 구할 필요는 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 2종의 재질로 표면이 구성된 기판상에 적어도 1종의 재질의 표면 상에서만 박막을 형성시키고, 박막작성을 원하지 않는 재질의 표면상에서는 박막작성을 행하지 않는 방법으로서, 기판을 진공용기내에 수용하고, 진공용기내를 소정의 압력에 도달할 때까지 진공배기시키고, 이 소정의 압력에 도달한 후, 진공용기내에 반응가스를 도입하며, 반응가스를 공급한 진공용기내의 압력을, 반응가스분자의 평균자유행정(d) 이 진공용기내의 기판과 진공용기의 진공측 노출벽과의 사이의 최단거리(L)보다 길게 되는(dL) 압력 영역으로 설정하고, 기판의 적어도 2종의 재질중 한쪽의 재질표면상에서만 박막을 성장시키고 진공용기내로의 반응가스의 도입을 정지시키는 방법에 있어서, 진공용기내로의 반응가스의 도입은 기판으로 날아오는 반응가스 분자의 공급총량이 박막의 성장을 원하지 않는 다른 쪽의 재질표면상에서 박막이 발생하는데 충분한 만큼의 양을 하회하도록 제어하는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 기판의 한쪽 재질의 표면에서 성장하는 박막은 에피택셜성장의 박막으로 되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응가스를 공급한 진공용기내의 압력은 1.5×10^{-2} Torr 이하로 설정되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 진공용기내로 도입된 반응가스의 공급총량은 기판의 온도로 제어되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 기판의 표면이 SiO_2 와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si_2H_6 가스로 하여 Si의 표면에서만 에피택셜 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 기판의 표면이 Si_3N_4 와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si_2H_6 가스로 하여 Si의 표면에서만 에피택셜 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 기판의 표면을 구성한 적어도 2종의 재질은 반응가스에 대하여 부착계수가 각각 상이한 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 진공용기내로의 반응가스의 도입은 기판으로 날아오는 반응가스분자의 총량이 다음 식으로 구해지는 Γ_{cri} 에 도달하기 전에 정지되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법 :

$$\Gamma_{cri} = 5.8 \times 10^{-2} \times \frac{P N_A t_{cri}}{\sqrt{TM}} \quad (\text{개} / \text{cm}^2)$$

여기서, T 는 반응가스의 온도, M 은 반응가스분자의 분자량, N_A 는 아보가드로 수, P 는 진공용기내의 반응가스의 압력, t_{cri} 는 압력(P)으로 했을 때의 반응가스의 공급속도(v)는 다른 쪽의 재질상에서 박막이

발생했을 때의 반응가스의 공급총량(Q_c)을 나눈 값 이다.

청구항 9

제1항에 있어서, 기판의 표면은 SiO₂와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si₂H₆가스로 하고, 기판의 온도와 반응가스의 임계분자 총량 사이에서 다음 조건이 성립되는 것을 특징으로 하는 박막작성 방법.

기판온도(℃)	680	³ 620	580	530
임계분자총량 (×10 ¹⁹ 개/cm ²)	3.7	4.2	8.8	37

청구항 10

제1항에 있어서, 진공용기내로 도입되는 반응가스의 공급총량을 제어함으로써, 진공용기내로 도입되는 반응가스의 공급총량을 박막의 성장을 원하지 않는 기판의 재질표면상에서 박막이 발생하기에 충분한 양을 하회하도록 하고, 이것에 의해 기판으로 날아오는 반응가스분자의 총량이 제어되고 있는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 기판의 한쪽 재질의 표면에서 성장하는 박막은 에피택셜 성장의 박막으로 되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 반응가스를 공급한 진공용기내의 압력 1.5×10^{-2} Torr 이하로 설정되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 기판의 표면이 SiO₂와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si₂H₆가스로 하여 Si의 표면에서만 에피택셜 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 기판의 표면이 Si₃N₄와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si₂H₆가스로 하여 Si의 표면에서만 에피택셜 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 기판의 표면을 구성한 적어도 2종의 재질은 반응가스에 대하여 부착계수가 각각 상이한 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 진공용기내로 도입된 반응가스의 공급총량은 기판의 온도로 제어되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 진공용기내로의 반응가스의 도입은 기판으로 날아오는 반응가스분자의 총량이 다음 식으로 구해지는 Γ_{cri} 에 도달하기 전에 정지되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법 :

$$\Gamma_{cri} = 5.8 \times 10^{-2} \times \frac{P N_A t_{cri}}{\sqrt{TM}} \quad (\text{개} / \text{cm}^2)$$

여기서, T는 반응가스의 온도, M은 반응가스분자의 분자량, N_A는 아모가드로 수, P는 진공용기내의 반응가스의 압력, t_{cri}는 압력(P)으로 했을 때의 반응가스의 공급속도(v)로 다른 쪽의 재질상에서 박막이

$$(t_{cri} = \frac{Q_c}{v})$$

발생했을 때의 반응가스의 공급총량(Q_c)을 나눈 값 이다.

청구항 18

제10항에 있어서, 기판의 표면은 SiO₂와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si₂H₆ 가스로 하고, 기판 온도와 반응가스의 임계분자 총량사이에서 다음 조건이 성립되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

기판온도(℃)	680	³ 620	580	530
임계분자총량 (×10 ¹⁹ 개/cm ²)	3.7	4.2	8.8	37

청구항 19

제10항에 있어서, 진공용기내로 도입되는 반응가스의 공급총량의 박막의 성장을 원하지 않는 기판의 다른 쪽의 재질표면상에서 박막이 발생하기에 충분한 양에 도달한 때의 반응가스의 총량이 이 측정된 공급총량에 도달한 때에 반응가스의 진공용기로의 공급을 정지시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 기판의 한쪽 재질의 표면에서 성장하는 박막은 에피택셜성장의 박막으로 되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 반응가스를 공급한 진공용기내의 압력은 1.5×10^{-2} Torr 이하로 설정되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 진공용기내로 도입된 반응가스의 공급총량은 기판의 온도로 제어되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 기판의 표면이 SiO_2 와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si_2H_6 가스로 하여 Si 표면에서만 에피택셜 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 기판의 표면이 Si_3N_4 와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si_2H_6 가스로 하여 Si의 표면에서만 Si 막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 25

제18항에 있어서, 기판의 표면을 구성한 적어도 2종의 재질은 반응가스에 대하여 부착계수가 각각 상이한 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

청구항 26

제18항에 있어서, 진공용기내로의 반응가스의 도입은 기판으로 날아오는 반응가스분자의 총량이 다음식으로 구해지는 r_{cri} 에 도달하기 전에 정지되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법 :

$$r_{cri} = 5.8 \times 10^{-2} \times \frac{P N_A t_{cri}}{\sqrt{TM}} \quad (\text{개} / \text{cm}^2)$$

여기서, T는 반응가스의 온도, M은 반응가스분자의 분자량, N_A 는 아보가드로 수, P는 진공용기내의 반응가스의 압력, t_{cri} 는 압력(P)으로 했을 때의 반응가스의 공급속도(v)로 다른 쪽의 재질상에서 박막이

$$(t_{cri} = \frac{Q_c}{v})$$

발생했을 때의 반응가스의 공급총량(Q_c)을 나눈 값 이다.

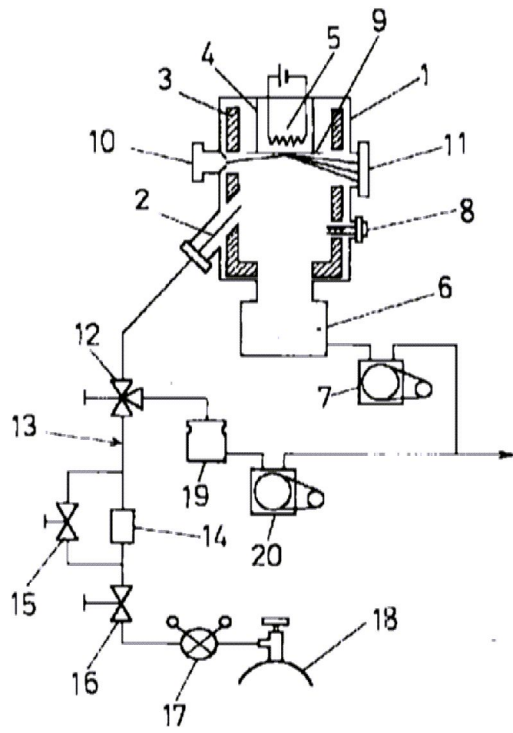
청구항 27

제18항에 있어서, 기판의 표면은 SiO_2 와 Si로 구성되고, 반응가스를 Si_2H_6 가스로 하고, 기판의 온도와 반응가스의 임계분자 총량사이에서 다음 조건이 성립되는 것을 특징으로 하는 박막작성방법.

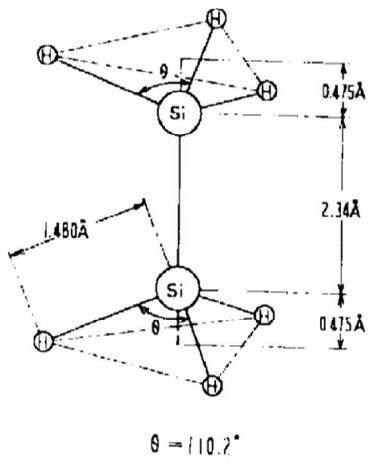
기판온도(℃)	680	³ 620	580	530
임계분자총량 ($\times 10^{19}$ 개/ cm^2)	3.7	4.2	8.8	37

도면

도면1



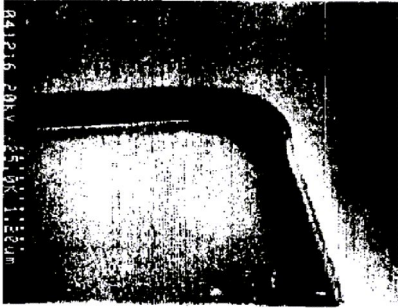
도면2



도면3a



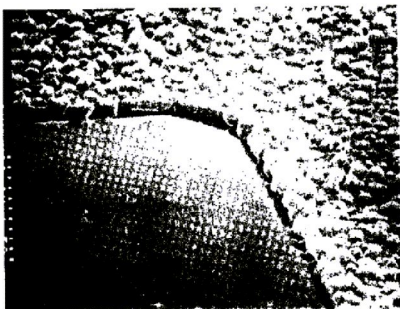
도면3b



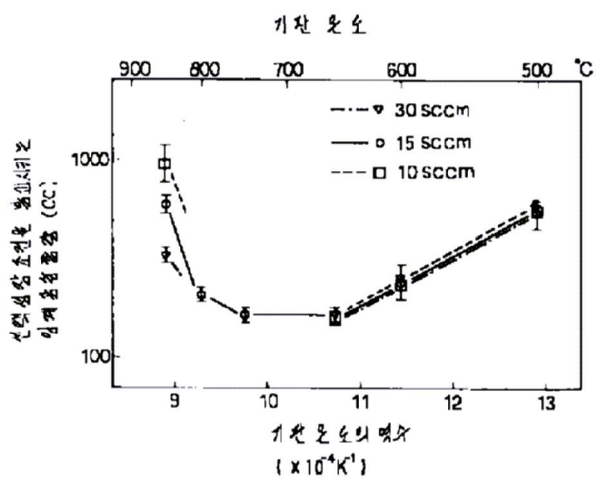
도면4a



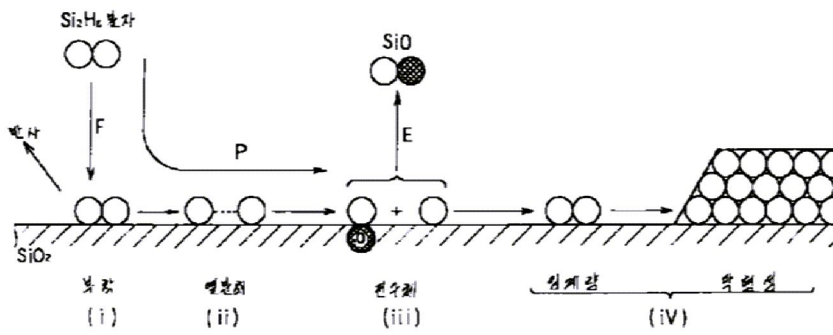
도면4b



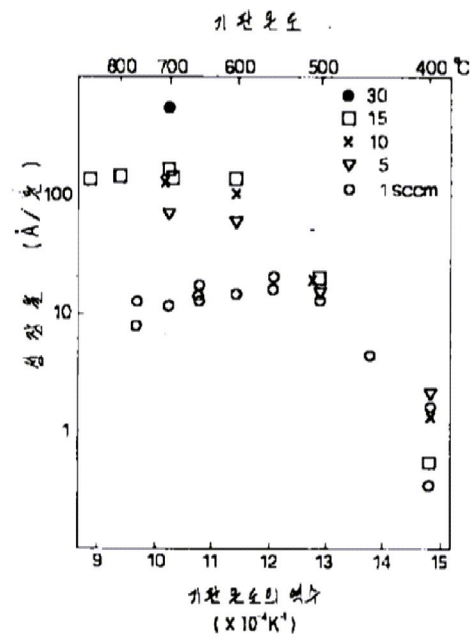
도면5



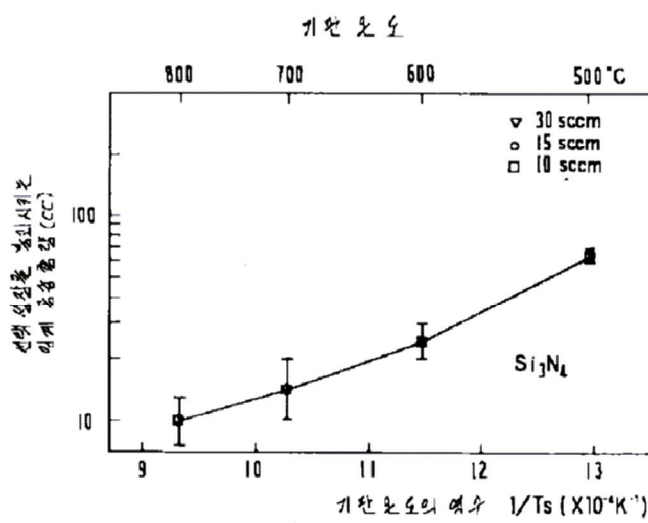
도면6



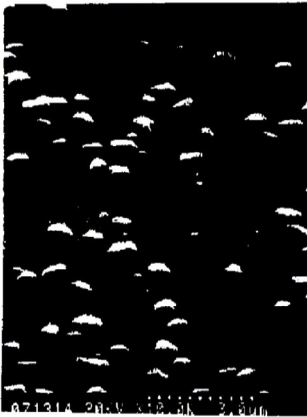
도면7



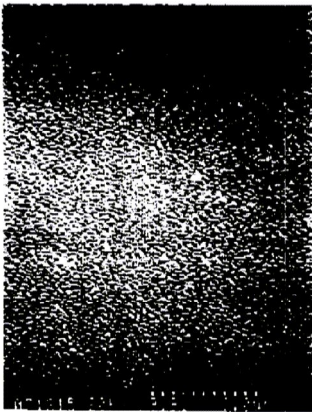
도면8



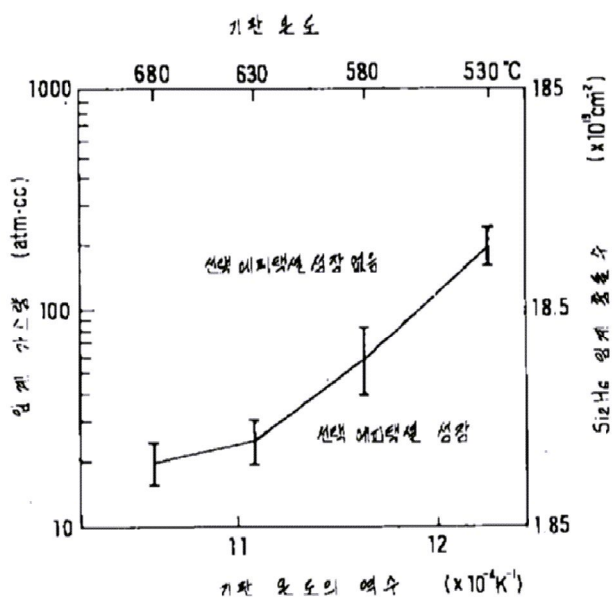
도면9a



도면9b



도면10



도면11

