

## 昇温脱離法によるAl合金膜中のガス分析

Gas Analysis in Al-alloy Thin Films by Thermal Desorption Spectroscopy

藤田 大 介\*・小 池 義 彦\*\*・本 間 禎 一\*

Daisuke FUJITA, Yoshihiko KOIKE and Teichi HOMMA

### 1. はじめに

LSIの高集積化が進むにつれて、チップ内部で使用される配線の最小線幅も1MDRAMでは1.3 $\mu$ mだったものが4MDRAMでは0.8 $\mu$ m, 次期16MDRAMでは0.5 $\mu$ mと細くなり、今後さらに微細化することが必須である<sup>1)</sup>。配線が微細化するにつれて、電流を流すことによって配線にボイド(配線の一部が欠落した状態)やヒロック(配線の一部が突出した状態)などの欠陥が生じるエレクトロマイグレーション(Electromigration: EM)および配線の上下に堆積する膜の応力によって配線が断線するストレスマイグレーション(Stress-migration: SM)が大きな問題としてクローズアップされてきている<sup>2)</sup>。その対策としてAlの結晶粒径を配線幅より大きくし、配線内で粒界が竹の節状のバンパー構造とすることにより、Al粒子の移動を抑え耐EM性を向上させている。しかし、バンパー構造となるとその粒界に空孔が集りSMによる断線の原因となることも報告されている<sup>3)</sup>。また、結晶粒径を大きくしてもその粒径がばらつくと寿命が低下するという報告もある<sup>4)</sup>。このように、結晶粒径によって配線の寿命に大きな差が生じる。この粒径は、同じスパッタ条件で堆積した場合でも装置が異なれば平均粒径や粒径分布等が異なるといった具合に非常に変動しやすい。その原因の一つとしてスパッタ中にAl合金膜中に取り込まれるガス成分の影響が考えられる。これまでAl膜のスパッタ中に窒素や酸素ガスを導入することでAl合金粒径が小さくなり相対寿命が低下するという報告があるが<sup>5)</sup>、Al合金膜中の含有量を測定した報告はない。

そこで、異なるスパッタ装置で堆積したAl合金膜中のガス成分、およびガス量の測定法として昇温脱離法を用いて検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料作成方法

試料はSi基板上に約450nmの熱酸化膜を形成した後、3種類のスパッタ装置でAl合金膜を形成した。Al合金膜はAl-0.5wt%Cu-1.0wt%Siとし、400nm堆積した。Al合金膜のスパッタ条件を表1に示す。

表1 Al合金膜のスパッタ条件

試料No	到達圧力(Torr)	基板温度(°C)
1	$3 \times 10^{-8}$	200
2	$1 \times 10^{-7}$	150
3	$3 \times 10^{-7}$	150

#### 2.2 昇温脱離法によるガス分析

昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)では試料表面のガス量 $n_0$ は(1)式により求められる。

$$n_0 = \frac{S}{akT_0} \int_{t_0}^{\infty} P^* dt [\text{molecule/m}^2] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Sは装置の排気速度、aは試料の表面積、kはボルツマン定数( $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/deg}$ )、 $T_0$ は測定開始の温度、 $P^*$ は四重極型質量分析器(Quadrupole Mass Filter: QMF)で測定したガス分圧からバックグラウンドの値を引いた分圧である。この式から、測定結果より求めたピーク面積と実験条件で決まる定数の積を取るだけでガス量が求まることがわかる。

実験で用いた装置の構成を図1に示す。主排気は、液体窒素トラップ付きの油拡散ポンプによって行い、測定室内到達真空度が約 $1.5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ に達した所で測定を開始した。オリフィスは直径15mm、厚さ2mmである。装置の内容積は約1.2 $\ell$ 、排気速度は25°Cでの窒素換算で約19 $\ell$ /sである。試料は10mm角とし、取り付け、および測

\*東京大学生産技術研究所 第1部

\*\*㈱日立製作所日立研究所(元研究生)

研究速報

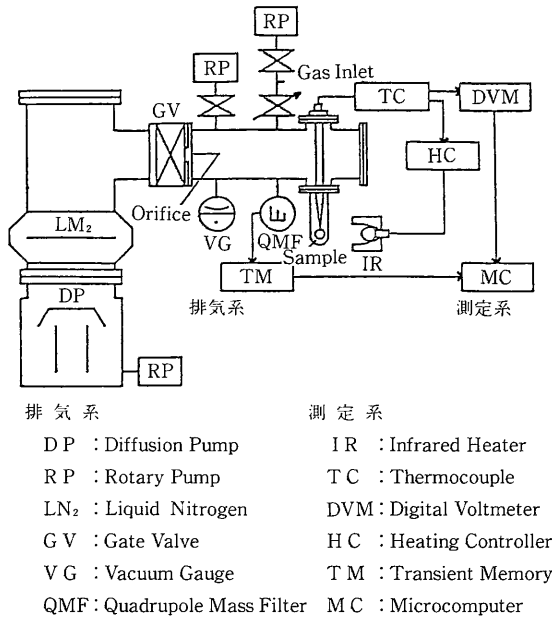


図1 昇温脱離装置の構成図

温は熱電対をスポットウエルドしたCu治具を用いた。測定前にこのCu治具を真空中で600°C、10分間加熱し吸着、吸蔵ガスを脱離させた。今回は水素について定量化を行うが、その場合、この装置の各定数を代入すると(1)式は(2)式のようなになる。

$$n_0 = 1.69 \times 10^{19} \int_{t_0}^{\infty} P \cdot dt [\text{molecule/cm}^2] \quad \dots\dots (2)$$

定量化時の各測定におけるバックグラウンド補正は、昇温開始時のデータを各点の測定値から引くことで行った。

3. 測定結果および考察

3.1 昇温脱離測定の可能性の検討

(1)式での $n_0$ は、試料への初期吸着密度を求めた計算値であるためAl合金膜中のガス量を測定しているかどうか確認する必要がある。その方法として、まず試料を一定温度に保持する実験を行った。試料を一定温度に保持した場合、圧力の低下は試料からの拡散放出速度の時間変化を表していることになる。試料膜厚 $t = \infty$ と仮定した場合、ガス放出速度 $Q$ は(3)式で表される。

$$Q = C_0 D^{1/2} (\pi t)^{-1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $C_0$ はガス成分のバルク濃度、 $D$ は拡散係数、 $t$ は時間を表す。測定室は一定の排気速度で排気しているので、試料からガス成分が拡散して放出される場合それぞれの分圧は $t^{-1/2}$ に比例して減少する。薄膜の場合も拡

表2 試料2の水素量

$\beta$ (K/sec)	水素量(molecule/cm <sup>2</sup> )
1	$1.00 \times 10^{16}$
2	$8.91 \times 10^{15}$
5	$4.89 \times 10^{15}$
8	$8.91 \times 10^{15}$

散放出によってガスが放出されるならば、膜中のガス量がバックグラウンドより十分多い間はこの式と一致する。実験は、試料2を用い、試料保持温度が500°Cの条件で行った(昇温速度： $\beta = 5\text{K/s}$ )。水素ガス放出量 $Q_H$ と500°Cでの保持時間 $t$ との関係を図2に示す。ガス放出量がバックグラウンドに比べ十分多い100秒以前の測定値の傾きは約-0.5であり、(3)式の条件と一致する。このことから、TDS法では試料から拡散によって放出された水素を測定しているものと判断できる。

次に、TDS法により薄膜中のガス量が測定可能かどうか、試料2を用い昇温速度を変化させて検討した。

(2)式には昇温速度のファクタが入っていないことから、同一試料ならば昇温速度を変化させても放出ガス量は一定の値となる。実験は、 $\beta = 1, 2, 5, 8\text{K/sec}$ の各条件で行った。Al合金膜中に含まれるガス成分のうち水素についてまとめた結果を図3と表2に示す。この中で $\beta = 5\text{K/s}$ の試料は、昇温の終点温度が500°Cであるためデータの値がそのぶん小さくなったものと思われる。この5K/sの試料を除きほぼ同一の値を示しておりTDS法により薄膜化のガス量測定が可能であると判断できる。

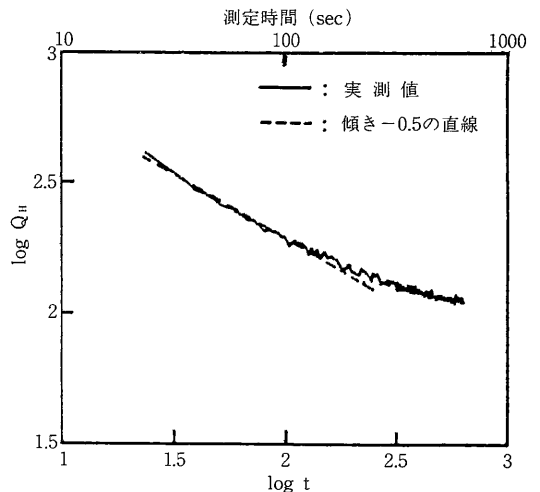


図2 500°C保持時間と水素ガス放出量との関係

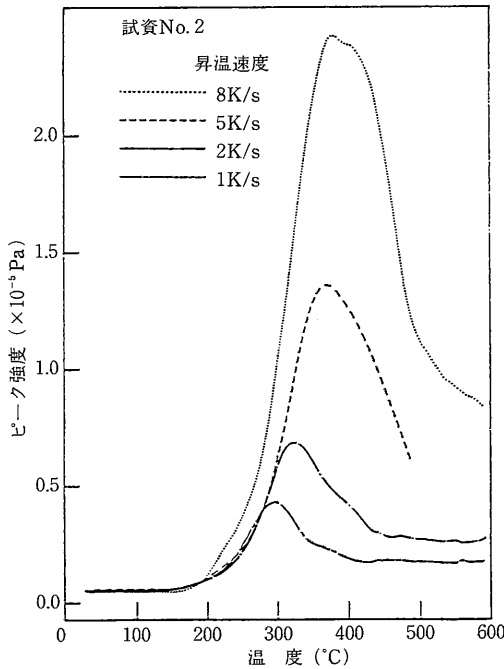


図 3 昇温速度を変えたときの水素の昇温脱離スペクトル

3. 2 ガス成分の測定結果

図 4-1, 2 に試料 2 の測定結果を示す ( $\beta=2\text{K/s}$ ). 水素 (質量と電荷の比:  $m/e=2$ ) は約  $300^\circ\text{C}$  付近にピークを持つ. このピークを用い, 定量化を後で検討する. 酸素に関しては  $m/e=16$  と  $32$  が考えられる.  $m/e=16, 32$  と  $\text{C}(12), \text{CO}(28), \text{CO}_2(44)$  とが同じスペクトル形状であることから  $\text{CO}$  あるいは  $\text{CO}_2$  のイオン化室内でのクラッキング現象によるものと考えられる.  $m/e=16$  のスペクトルは若干低温側にシフトしている. これは水 ( $\text{H}_2\text{O}: 18$ ) のクラッキング現象による影響と考えられる. スパッタ中に酸素が混入した場合には, 酸化物として存在していることが予測されるが, その場合は SIMS 等で測定する必要がある. 窒素に関しては  $m/e=14$  と  $28$  が考えられる.  $m/e=14$  は,  $14$  と  $15$  のスペクトルがほぼ同じ変化を示すことから, 炭化水素気体分子の放出ではないかと考えられる.  $m/e=28$  は  $\text{C}, \text{O}$  のスペクトルとほぼ一致することから  $\text{CO}$  と考えられる. アルゴン ( $m/e=40$ ) はほとんど検出されなかった. 以上の結果から Al 合金膜中の固溶している酸素, 窒素, アルゴンは測定限界以下であるものと思われる.  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  は表面吸着層からの放出であり薄膜中からの放出でないものと思われる.

試料 1, 3 の TDS 測定を行った結果, 両試料とも  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  のピークが減少し, ピークの位置は試料

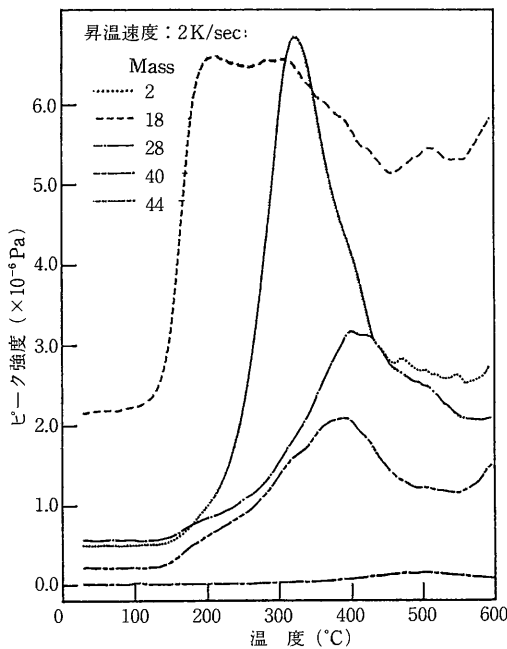


図 4-1 試料 No. 2 の各質量の昇温脱離スペクトル (Mass: 2, 18, 28, 40, 44)

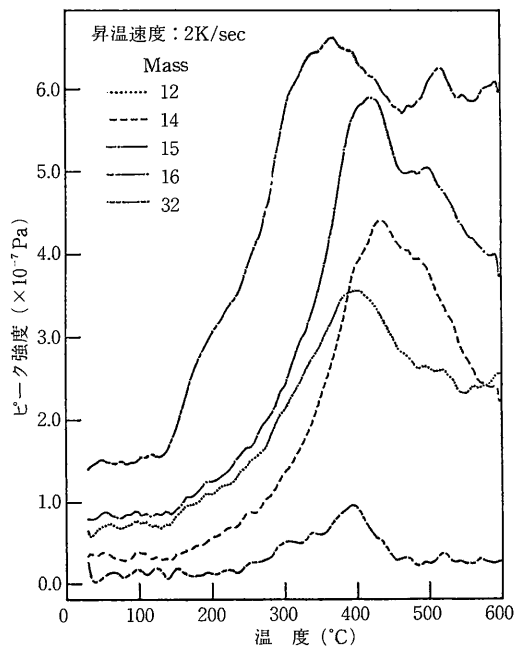


図 4-2 試料 No. 2 の各質量の昇温脱離スペクトル (Mass: 12, 14, 15, 16, 32)

研究速報

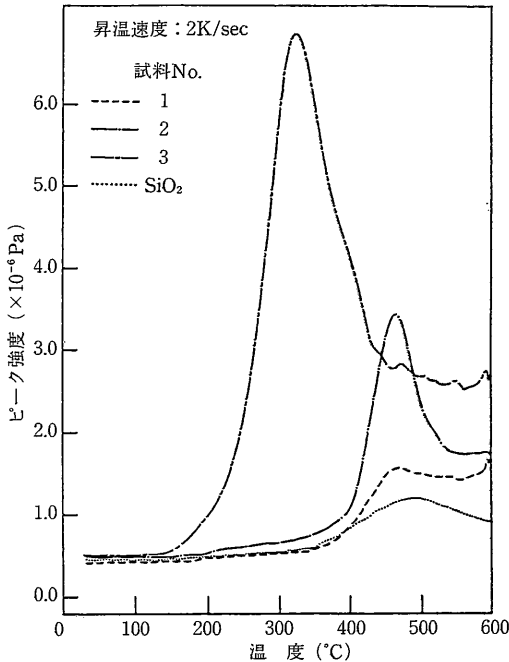


図5 各試料の水素の昇温脱離スペクトル

2のH<sub>2</sub>以外変化しないことから、吸着状態や結合状態に差があるのではなく、試料中に含まれるガス量の変化によるものであると思われる。この結果から、試料中のガス量はどの種類も試料2 > 試料3 > 試料1の順になっているものと思われるが、前にも述べたようにC、O、CO、CO<sub>2</sub>に関してはクラッキングによる影響も考えられるため、水素以外の個々のガス量を直接定量化することはできなかった。

3.3 水素量の測定結果の検討

TDS法によって定量化できる水素について、各試料の測定結果を図5に示す(β=2K/s)。試料1、3およびSiO<sub>2</sub>膜では430°C付近にピークがあるが、試料2だけピーク位置が300°Cとずれている。藤田等はAl金属薄膜中に重水素をイオン打ち込みした後TDS測定をした結果、重水素のピークがバルク中の水素ピークに比べ低温側にシフトすると報告している<sup>9)</sup>。今回のピーク位置のずれもAl合金膜中での水素の存在位置が違うことによるものと考えられるが、詳細は不明である。これらのピーク面積から(2)式によってそれぞれの水素量を求め、各値からSiO<sub>2</sub>膜の水素量を引いた結果を表3に示す。表中のAl原子に対する添加元素の比率はSi、Cuを合わせて

表3 各試料の水素量

試料No.	水素量(molecule/cm <sup>2</sup> )	水素量(at%)
1	2.70×10 <sup>14</sup>	0.022
2	7.90×10 <sup>15</sup>	0.67
3	1.45×10 <sup>15</sup>	0.12

1.19%とわずかであることから、Al合金膜をすべてAlと仮定して試料中に含まれる水素量のAl原子数に対する比率を計算した。その結果、水素量は試料1と2で約30倍もの差が測定され、スパッタ装置や条件に大きく依存することがわかった。また、試料2と3で約6倍もの差が測定され、スパッタ条件が同じでも装置が異なるだけで変化することがわかった。

4. 結論

TDS法によりAl合金膜中のガス量測定法を検討し、水素量を定量化することができた。その結果Al合金膜中の水素量がスパッタ装置や条件で異なることが確認できた。m/e=16, 32はCO、CO<sub>2</sub>のクラッキング現象、m/e=14は炭化水素気体分子のCH<sub>2</sub>、m/e=28はCOによって検出されるが、固溶している酸素、窒素、アルゴンは測定限界以下であるものと思われる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり御助言を頂いた鈴木誉也氏、三沢豊氏(㈱日立製作所・日立研究所)、および試料を提供して頂いた河瀬靖氏(同・半導体デバイス開発センター)に紙面を借りて深く感謝の意を表します。

(1991年3月29日受理)

参 考 文 献

- 1) 山口 健, 船木洋一: 日経マイクロデバイス, 64(1990) 36
- 2) H.B. Huntington: American Society for Metals (1973) 155
- 3) N. Owada, et al.: Proc. 2nd Int. VLSI Multilevel Interconnection Conference, Santa Clara (1985) 173
- 4) 日野出憲治: 日本金属学会会報, 28(1) (1989) 40
- 5) J. Cho, et al.: Appl. Phys. Lett., 54 (25) (1989) 2577
- 6) M.J. Verkerk, et al.: Semiconductor International 11 (7) (1988) 106
- 7) 阿部豊, ほか: 第51回応用物理学会学術講演会, 27p-E-6 (1990)
- 8) 藤田大介, ほか: 発表準備中