Gas-Temperature-Controlled CVD による 単結晶 Al 膜の作成*

小林 司**・関口 敦**・秋山 直人**
細川 直吉**・麻蔭 立男**

(受付1989年12月18日, 掲載決定1990年1月6日)

Growth of Single Crystalline Al Films by Gas-Temperature-Controlled CVD

Tsukasa KOBAYASHI**, Atsushi SEKIGUCHI**, Naoto AKIYAMA**,
Naokichi HOSOKAWA** and Tatsuo ASAMAKI**

(ANELVA Corporation, Yotsuya 5-8-1, Fuchu, Tokyo 183)

(Received December 18, 1989, Accepted January 6, 1990)

1. はじめに

IC の Al 及び Al 合金メタライゼーションは現在スパッタ法により行なわれているが, IC の高集積化にともない急峻なステップでのカバレッジの問題がクローズアップされてきた. Al-CVD 技術は良好なカバレッジ特性を有する点で将来有望とされている. しかし, 表面平滑な膜を得るのが難しいとされてきた¹⁾. ところで, 最近エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションといった信頼性の問題を根本的に解決するために, 単結晶による Al 膜配線が提唱され, 実際にいくつかの方法で Si 基板上に単結晶膜が作成されている²⁾.

我々は, すでに原料として TIBA (トリイソブチルアルミニウム) を用いた Gas-Temperature-Controlled CVD (GTC-CVD) により Si(111) 基板上に Al(111) の, Si(100) 基板上に Al(100) の表面平滑な単結晶膜が作成可能であることを報告した^{3~6)}. 今回, 両者の作成条件の違いについての新たな知見と, また Si(111) 基板上に Al(100) の単結晶膜が得られたので報告する.

2. 実験

成膜に用いた装置はロードロック室を設置したコール

ドウォール型の減圧 CVD 装置である^{3~6)}. 約 50°C に加熱された原料の TIBA は Ar ガスでバブリングされ反応室に導かれる. TIBA は Si ウェハに到達する前にヒーターブロックと何枚かのガス拡散板からなる Gas-Temperature-Controller (GTC) と呼ばれる部分で予備的に加熱される. 成膜時の条件を Table 1 に示す. TIBA の流量はポンベの温度及び Ar バブリング量を変えて調整した. 反応室内の圧力は反応室に設置したキャパシタンスマノメーターと可変コンダクタンスバルブにより自動調整した. 本文中で TIBA の流量 Q は排気コンダクタンスを一定にし, Ar ガスのみを導入したときと, Ar と TIBA を同時に導入したときとの反応室内の圧力差から算出した. なお, この値は TIBA が反応室内で分解し Al 膜が成長している時の圧力の値から求めたものでおおよその目安である. 作成した膜は SEM, TEM, X 線回折等により評価し, また膜が単結晶であることは透過電子線回折で確認した.

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 は Si(111) 及び Si(100) 基板上に Ar 及び TIBA の流量を変化させて作成した膜の X 線回折パターンである. Si(111) 基板を用いた場合, Al(111) の単結晶膜が成長する条件 (Fig. 1-a) からガス流量を減少させると, いままで現われていた Al(111) の回折ピークが減少

* 平成 1 年 10 月 24 日 第 30 回真空に関する連合講演会で講演 (24Bp-5)

** 日電アネルバ (〒183 東京都府中四谷 5-8-1)

Table 1 Growth conditions of Al films

Substrate temperature	400°C
Temperature of GTC	230–250°C
Pressure	2 Torr
Substrates	Si(111), Si(100)
Substrate precleaning	HF dipping
Ar flow rate	30–150 sccm
Temperature of TIBA cylinder	35–60°C
Film thickness	0.4–1.0 μm
Growth rate	0.4–1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al films grown on Si(111) and Si(100) substrate. The notation Q is the approximate flow rate of TIBA.

し、かわって Al(200) のピークが成長し始める (Fig. 1-b). 一方, Si(100) 基板を用いた場合, Al(200) に配向した膜が成長する条件 (Fig. 1-d) からガス流量を増加させると Al(200) ピークが減少し, かわって Al(220) ピークが成長してくる (Fig. 1-c). Al 膜の結晶配向のガス流量依存性の傾向を表面の SEM 写真とともに定性的にまとめると Fig. 2 のようになる. ガス流量が大きい場合, Si(111) 基板以上では Al(111) の単結晶膜が成長し, その表面は非常に平滑である. しかし, 同じ条件で Si(100) 基板を用いて成長させた Al 膜は Fig. 2 に示すように表面の凹凸がかなり激しく Al(110) 配向性を示す. この膜は多結晶で, すでに報告したような二種類の互いに直行するグレインから構成されており, この点ではイオンクラスタービーム (ICB) 蒸着²⁾によるものと同様なものである. 一方, ガス流量が小さい場合適当な条件下で Si(100) 基板上に Al(100) の単結晶膜が成長する³⁾. また今回新たに, Si(111) 基板以上でも Al(100) 単結晶膜が成長可能であることがわかった. その表面状態は

Fig. 2 Schematic diagram showing the relationship between the gas flow rate and the surface morphology of Al films grown on Si(111) and Si(100).

Fig. 3 Transmission electron diffraction pattern of Al(100) film grown on Si(111).

Fig. 2 に示すように特徴的である. この膜の透過電子線回折パターンを Fig. 3 に示す. 4 回対称のスポットが観測され, この膜が単結晶であることがわかる. スポットパターンは RHEED でも観測され, 試料の広い範囲にわたって同じパターンが観測された. また, X 線回折では Al(200) ピークのみが観測される. Si(111) 基板上

Fig. 4 Epitaxial relation between Al(100) film and Si(111) substrate.

の Al(100) 膜は ICB 蒸着においても成長のごく初期に出現することが報告されている⁷⁾。Fig. 4 はこのときのエピタキシャル方位関係を示す図である。エピタキシャル関係は Al(001)//Si(111), Al[110]//Si[110] であり, [110] 方向では Al の格子定数 $2.86 \text{ \AA}$ と Si の格子定数 $3.84 \text{ \AA}$ がちょうど整数比 3:4 となり, Al の 4 周期分と Si の 3 周期分が整合する。ICB 蒸着の場合は 3 種類の等価なグレインが発生するのにに対し GTC-CVD の場合には単一のグレイン, すなわち単結晶が得られる。また, 成長を続けると ICB 蒸着では Al(111) 配向が生じ始め Al(110) 配向した部分は最終的に消えて Al(111) 単結晶膜が生成されるが⁸⁾, GTC-CVD ではガス流量を変えることにより Al(111) と Al(110) 単結晶膜を作り分けることができる点が大きく異なる。膜作成法によりこのような違いが生じる原因は現在明かではない。

ところで, ガス流量の大小により生成した Al 膜の結晶配向性が異なるという現象に関しては次のように考えられる。膜成長中は前述したように Ar ガスを一定流量反応室に導入し, 反応室と真空ポンプとの間に設置した可変コンダクタンスバルブにより反応室内の圧力が約 2 Torr になるように調整している。そのため, ガス流量を増加させることはガスの実際の温度を減少させていることになる (GTC 部分は一定温度に保持している)。この場合, キャリヤガスである Ar の流量を増加しても同様の効果がある。従来より, TIBA は比較的安定であり, 50°C 程度の温度に保持するとジソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAH) に変化することが知ら

れている¹⁾。この変化は室温でも徐々にではあるが進行する。実際の TIBA のガス温度が GTC 部でどの程度か不明であるが, TIBA が GTC 部で加熱され, ある程度分解し中間生成物が生じている (DIBAH かどうかは不明) と考えることは自然であろう。また一方では, ボンベ内で長期間にわたり使用し, 数多くの熱履歴を経た TIBA を原料として用いると, Si(111) 基板上に Al(100) 配向膜が成長しやすい事も我々は経験している。これらのことから, 中間生成物がより多く基板に供給された場合, Al(100) 配向性が生じやすいと考えられる。

4. ま と め

TIBA を原料とする GTC-CVD においてガス流量が Al 膜の結晶配向性に及ぼす効果を調べた。その結果, ガス流量を減少させると, すなわち GTC 部でのガス加熱を十分に行なうと Si(100) 基板でも Si(111) 基板でも Al(100) 配向した膜が得られ易いことがわかった。これは TIBA が GTC 部でより効率良く中間生成物に分解した結果ではないかと思われる。適当な条件下では Si(111) 基板の上に Al(100) の単結晶膜が成長することがわかった。

〔文 献〕

- 1) R. A. Revy, M. L. Green, and P. K. Gallagher: J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 2175.
- 2) I. Yamada and T. Takagi: IEEE Trans. Electron Devices. **34** (1989) 1018.
- 3) T. Kobayashi, A. Sekiguchi, N. Hosokawa, and Asamaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1775.
- 4) A. Sekiguchi, T. Kobayashi, N. Hosokawa, and T. Asamaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2134.
- 5) A. Sekiguchi, T. Kobayashi, N. Hosokawa, and T. Asamaki: *Extended Abstracts of 21st Conf. on Solid State Devices & Materials, Tokyo, 1989*, p. 29.
- 6) 関口, 小林: 月刊 Semiconductor World, **9** (1989) 39.
- 7) H. Inokawa, I. Yamada, and T. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L173.
- 8) S. Tanaka, H. Usui, U. Dahmen, K. H. Westmacott, and I. Yamada: *Proc. 12th Symp. on ISLAT'89, Tokyo, 1989*, p281.