

窒化銅薄膜の熱的特性とその応用

*Thermal Properties of Copper Nitride Thin Films
and Their Applications*野坂 俊紀* 吉竹 正明** 岡本 昭夫*
*Toshikazu Nosaka Masaaki Yoshitake Akio Okamoto*小川 倉一*** 中山 喜萬****
Soichi Ogawa Yoshikazu Nakayama

(2002年7月15日 受理)

Copper nitride (Cu_3N) thin films were prepared on glass substrates by reactive rf magnetron sputtering. Cu_3N film was decomposed into Cu film by heating 450°C for 30 min. Nitrogen gas was effused from the Cu_3N film during the heating. Decomposition initiation temperature of films was found to be about 360°C by thermal analysis of thermogravimetry (TG) as well as mass detection of N_2 effused from the films. The negative sign of Seebeck coefficients was measured; they indicate that the condition of the film is n-type. Thermal conductivity of the film was smaller than that of borosilicate glass. Electron beam processing was used to decompose Cu_3N into Cu. A dot array of $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ and $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ was obtained on the Cu_3N film after electron beam irradiation. The Cu_3N films easily dissolved in the dilute HCl solution. The etching rate of the Cu_3N film was 3900 times faster than that of the Cu film.

キーワード：窒化銅薄膜，銅薄膜，マグネトロンスパッタリング，熱分解，熱伝導度，ゼーベック係数，リソグラフィ，電子ビーム描画，エッチング

1. はじめに

最近，LSI 配線材料は細線化に伴いアルミニウム薄膜より低い比抵抗を持つ銅 (Cu) 薄膜が検討されている¹⁾。Asano ら²⁾ はイオンビームアシスト蒸着で窒化銅 (Cu_3N) 薄膜を作製し，半導体レーザ (780nm, 7mW) を使って Cu 薄膜に分解し， Cu_3N 薄膜と Cu 薄膜の光学反射率の違いにより光記録材料に利用できることを示唆した。Maruyama ら³⁾ は Cu_3N 薄膜と Cu 薄膜の光学反射率を測定し，Asano らの示した光記録材料への可能性を確認した。また，Maya⁴⁾ は DC スパッタで作製した Cu_3N 薄膜をマスク無しでレーザ描画した場所を Cu 膜に分解することで Cu 配線の可能性を指摘した。

これらの報告から， Cu_3N 薄膜はマイクロ銅配線材料や光記録材料として応用の可能性があることが分かる。また，窒化銅 (Cu_3N) の結晶構造は酸化タングステン (WO_3) と類似の酸化レニウム (ReO_3) 構造を持ち，格子の中心に空隙を有する。そのため，酸化タングステンと同様に結晶格子の中心に異種元素を導入すると，窒化銅の電気的特性や光学的特性が著しく変化する可能性があり大変興味深い。しかしながら， Cu_3N 薄膜の諸特性 (電気的特性，光学的特性，熱的特性，機械的特性，化学的特性等) はこれまであまり検討されていないのが現状である。

そこで我々はこれまでに RF (高周波) または DC (直流) マグネトロンスパッタ法により Cu_3N 薄膜を作製し，その結晶構造および電気的特性，光学的特性を検討してきた^{5, 6)}。一方， Cu_3N 薄膜の熱的特性については，これまで3つのグループから膜の分解温度が報告^{2, 7-9)}されている。しかしながら，その分解温度範囲は $300\text{-}470^\circ\text{C}$ と広く詳細には検討されていない。本報告では反応性 RF マグネトロンスパッタ法で作製した Cu_3N 薄膜の熱的特性

*材料技術部薄膜材料グループ

**材料技術部

***大阪府中小企業支援センター

****大阪府立大学

を検討するとともに、電子ビーム描画により Cu_3N 薄膜の Cu 膜への分解およびそれらの膜の化学エッチングについて検討した結果を報告する。

2. 作製方法および評価方法

窒化銅(Cu_3N)薄膜は反応性 RF (周波数 13.56MHz) マグネトロンスパッタ法⁵⁾により作製した。銅(Cu)ターゲットは純度 99.99%で、150mm ϕ x 5mm t のものを使用した。スパッタガスはそれぞれ純度 99.999%のアルゴン(Ar)ガスと窒素(N_2)ガスを混合して用いた。ターゲット-基板間距離は 60mm、基板温度は 100°C、RF 電力は 100W で成膜した。基板には 14mm x 17mm x 0.5mm の大きさの 7059 ガラス、石英基板および 50mm x 50mm x 0.2mm の大きさのグレースドアルミナ基板を用いた。

チャンパー内を 1×10^{-4} Pa 以下に真空排気した後、圧力 0.8Pa になるようにスパッタガス($\text{Ar} + \text{N}_2$)を導入し、ターゲット表面をクリーニングするため 20 分間プレスパッタを行った。その時の N_2 ガス分圧は 0.4Pa である。ガス流量はマスフローコントローラにより調整した。プレスパッタ後、チャンパー内を再度真空排気した後、圧力が 0.8Pa になるようにスパッタガス($\text{Ar} + \text{N}_2$)を導入し、所定の成膜条件で約 200nm の膜厚の Cu_3N 薄膜を作製した。作製した 7059 ガラス基板上的 Cu_3N 薄膜はストイキオメトリに近い組成を示し、 $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 方位に優先配向する⁵⁾。

膜の結晶構造は X 線回折装置により測定した。膜の熱的特性は示差熱重量同時測定装置により熱重量(TG)および示差熱(DTA)を測定した。真空中での Cu_3N 薄膜の加熱により放出されるガス種は四重極質量分析器により検出した。 Cu_3N 薄膜の熱伝導率はレーザ加熱 ÅNGSTROM 法熱拡散率計により測定した¹⁰⁾。 Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は MMR ゼーベック効果測定装置により測定した。電子ビーム照射は電子ビーム描画システムを使用した。電子ビームの加速電圧は 20kV、電子ビーム電流は 10nA である。膜の化学エッチングは 10~100g/l の濃度の塩酸(HCl)水溶液を用いて室温で行った。エッチング速度はエッチング時間とエッチング膜厚から計算した。膜厚と表面形状は触針式膜厚計、三次元表面構造解析顕微鏡および光学顕微鏡を用いて評価した。

3. 実験結果

(1) Cu_3N 薄膜の熱分解

3つのグループから報告されている Cu_3N 薄膜の分解

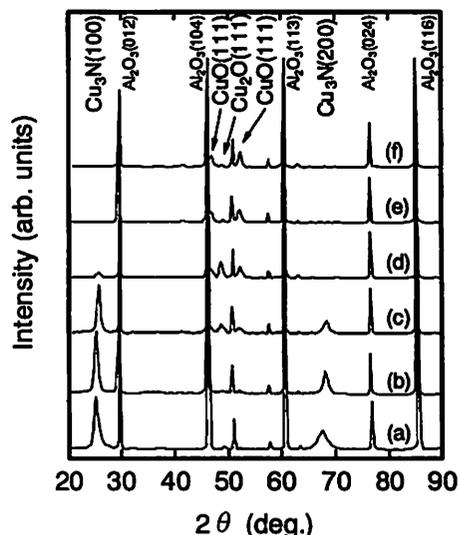


図1 Cu_3N 薄膜昇温中の X 線回折パターン (a)室温、(b)345°C、(c)365°C、(d)385°C、(e)404°C、(f)453°C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu_3N films at various temperatures. (a)no heating, (b)345°C, (c)365°C, (d)385°C, (e)404°C and (f)453°C.

温度範囲は 300-470°C^{2, 7-9)}と測定値が著しく異なる。そこで Cu_3N 薄膜のおおよその熱分解温度および熱安定性を知るために、グレースドアルミナ基板に成膜した Cu_3N 薄膜を X 線回折装置に取り付け、流量 200ml/min の Ar ガスを流しながら、室温から 453°C まで昇温したときの膜の結晶構造変化を測定した。その結果を図 1 に示す。

膜を 345°C まで加熱昇温すると $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)ピークは高角度側にシフトし、ピーク強度の増加とともに半幅幅も小さくなる。このことから、加熱により膜の結晶性が向上していることが分かる。365°C まで昇温すると $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)のピーク強度は低下し、銅の酸化物である $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, $\text{CuO}(111)$ のピークが観察でき、膜の分解と酸化が認められる。さらに 385°C 以上の温度では、 $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)ピークはほとんど消失し、 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ および $\text{CuO}(111)$ のピークが観察され、膜は酸化されていることが分かる。この結果から、 Cu_3N 薄膜の分解開始温度はおおよそ 345~365°C の範囲にあることが分かる。

図 1 の分解温度を確認するため、7059 ガラス基板に作製した Cu_3N 薄膜を真空チャンパー内に入れ、膜の酸化を防ぐために 1×10^{-4} Pa 以下に真空排気した後 450°C で 30 分間加熱した。加熱後、冷却した試料の X 線回折結果を図 2 に示す。比較のためにスパッタ成膜した Cu_3N および Cu 薄膜の X 線回折結果を示す。図 2 (a)は $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 方位に優先配向した Cu_3N 薄膜の X 線回折パターンで、その膜を真空中 450°C で 30 分間加熱すると図 2 (c)に示す X 線回

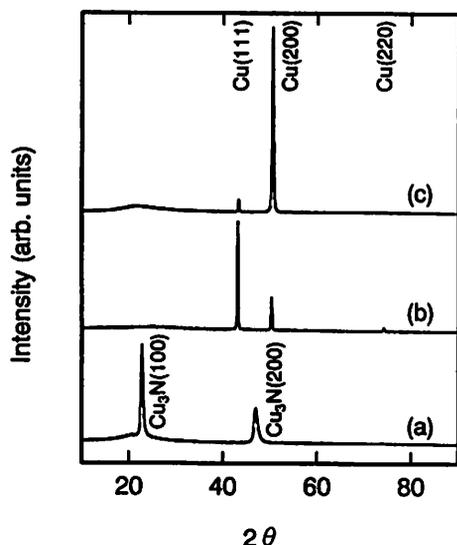


図2 スパッタ薄膜のX線回折パターン
(a) Cu₃N 薄膜, (b) Cu 薄膜, (c) 450°C, 30分加熱した Cu₃N 薄膜 (基板: 7059 ガラス)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sputter-prepared (a)Cu₃N,(b)Cu films and (c)Cu₃N film deposited at 450°C for 30 min on 7059 glass substrates.

折パターンに変化する。図2(c)のX線回折ピークはスパッタ Cu 薄膜に比べ出力ピーク強度が異なる。しかしながら、スパッタ Cu 薄膜と同じ位置にピークが見られるとともに、その他の位置にピークが見られないことから450°Cに加熱することにより Cu₃N 薄膜は Cu 薄膜に分解していることが分かる。

図3は真空中の加熱により Cu₃N 薄膜から放出されるガス種を四重極質量分析器により検出した結果を示す。図から Cu₃N 薄膜を加熱すると、約355°Cから N₂⁺イオン電流が増加し、膜から N₂ガスを放出しながら分解していることが分かる。

図4は示差熱重量同時測定装置により Cu₃N の熱重量(TG)および示差熱(DTA)を測定した結果の一例を示す。図中縦軸の減少重量はTGから求めた値である。図の減少重量曲線から重量減少開始温度は354°Cで、図3の N₂⁺イオン電流が増加し始める温度355°Cと良く一致している。図から求めた Cu₃N の重量減少率は7.2%であり、ストイキオメトリの Cu₃N から Cu に変化した場合の計算重量減少率6.8%に近いことが分かる。計算値より実験値が幾分高い値を示すのは Cu₃N 中に幾分過剰に含まれる窒素やスパッタリングガスである Ar が存在したためと考えられる。図中の DTA 曲線から、Cu₃N の分解は発熱反応であることが分かる。これらの結果から、Cu₃N は酸素のない状態で加熱すると、次式のように N₂ガスを放出しながら Cu に分解することが分かった。

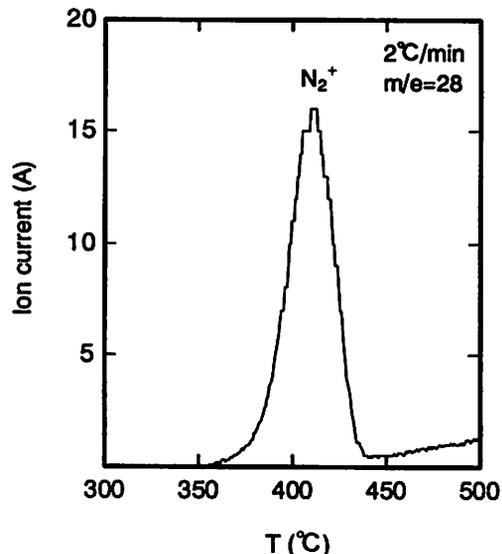
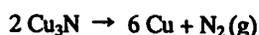


図3 Cu₃N 薄膜の加熱で放出される N₂⁺イオン質量スペクトル

Fig. 3. Mass spectrum of N₂⁺ ion effused from Cu₃N film during heating in a vacuum.

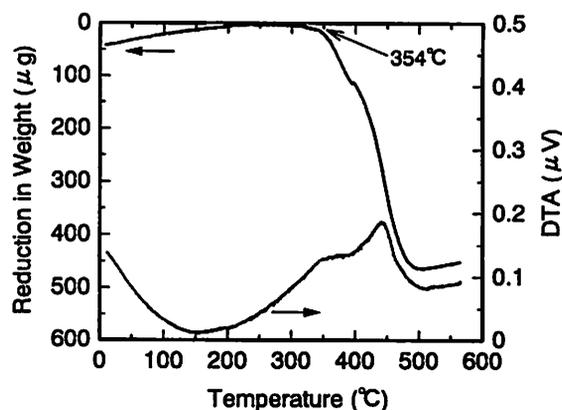


図4 Cu₃N の熱分析結果

昇温速度: 10°C/min, Ar 流量: 200ml/min, 試料重量: 6mg

Fig. 4. Thermal analysis of Cu₃N. Heating rate was 10°C/min. Flow rate of argon was 200ml/min. Original weight was 6mg.

(2) Cu₃N 薄膜の熱伝導率

Cu₃N 薄膜を電子部品に応用する場合、熱伝導率のような熱物性の情報は大変重要である。熱伝導率は一般的にバルクと薄膜では異なることが知られている。Cu₃N の熱伝導率はいずれも報告されてない。薄膜の熱伝導率を測定する方法¹¹⁾はいくつか知られているが、本研究ではレーザー加熱 ÅNGSTROM 法により求めた。熱伝導率 1Wm⁻¹K⁻¹の珪酸ガラスシート (2.5mm x 12.5mm x 30 μm: Schott Group 社製) 上に厚さ 270nm の Cu₃N 薄膜を成膜

Group 社製) 上に厚さ 270nm の Cu_3N 薄膜を成膜し, その試料の熱伝導率を測定した. その結果, 測定値は測定器の検出限界($0.83\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)以下であることから, Cu_3N 薄膜の熱伝導率は用いた基板の硼珪酸ガラスより小さいことが分かった.

(3) Cu_3N 薄膜のゼーベック係数

我々は以前に Cu_3N 薄膜の電気的特性, 光学的特性から Cu_3N 薄膜は半導体であることを報告⁵⁾した. Cu_3N 薄膜の熱的特性としてゼーベック係数(α)を求めると, その符号により n 型半導体か p 型半導体であるかを定めることができる. また, ゼーベック係数(α)の値が大きいと熱電変換材料としての応用の可能性が期待できる. そこで室温から 570K まで昇温したときの温度に対するゼーベック係数 α を測定した. その結果を図 5 に示す. 図から, Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は測定温度域にわたって負の値を示すことから, Cu_3N 薄膜は n 型半導体であることが分かった. Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は室温で $-170\mu\text{VK}^{-1}$ であり, 昇温すると負側に大きく増加し, 450K で $-650\mu\text{VK}^{-1}$ を示す. さらに 550K まで加熱すると $-350\mu\text{VK}^{-1}$ に減少する. これらの結果から, Cu_3N 薄膜は熱伝導率が小さく, 室温から 200°C の比較的低い温度で大きなゼーベック係数値を示すことが分かった. また, 材料は安価で, 比較的環境に優しいと考えられることから, 室温から 200°C 程度の低温での熱電変換材料としての応用が期待できる.

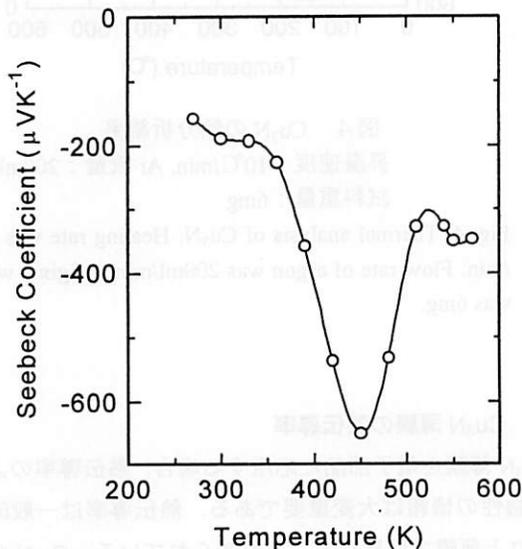


図 5 ゼーベック係数の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of Seebeck coefficient of Cu_3N film.

(4) Cu_3N 薄膜への電子ビーム描画

Cu_3N 薄膜の熱分解特性から, Cu_3N は熱に対して不安定で約 360°C の加熱により容易に Cu に分解することが分かった. そこで, Cu_3N 薄膜から Cu 薄膜に分解し, 微小な大きさの Cu ドットや Cu 細線を形成可能な手法として, 電子ビームプロセスを利用した. また, 電子ビーム照射によって形成される Cu ドットや Cu 細線は, 電子ビーム加熱による再結晶化のためスパッタ Cu 細線に比べスパッタガス等の不純物が少なくなるとともに, 内部応力の緩和によりバルク Cu に近い比抵抗を示すものと考えられる. 図 6 は 20kV 電子ビームで $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の面積に, ドーズ量を変えて照射したときの膜表面の光学顕微鏡写真を示す. 写真から電子ビームを照射した部分にピットが形成されていることが分かる. 形成されたピット形状から電子ビームドーズ量と膜厚減少率の関係をプロットしたのが図 7 である. 破線の理論計算値は電子ビーム照射部分の酸化レニウム構造の Cu_3N 薄膜が立方晶の Cu 薄膜に変化したとして計算した値である. ピット形状は 2 種類の計測器で評価し $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の面積に照射した場合も示した. いずれもドーズ量が増加すると膜厚減少率は増加する. $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ エリアへの照射は照射領域が広いため熱が拡散し膜厚減少率は飽和する. 一方, $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ エリアへの照射はドーズ量の増加と共に理論値を超えて膜厚減少率が増加した. これは狭い照射領域に長い時間照射されることで熱が蓄積され, 分解した Cu が周囲の膜中に拡散したためと考えられる. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ エリアへの照射は, 照射領域は狭いが, 照射時間が短いため熱の蓄積

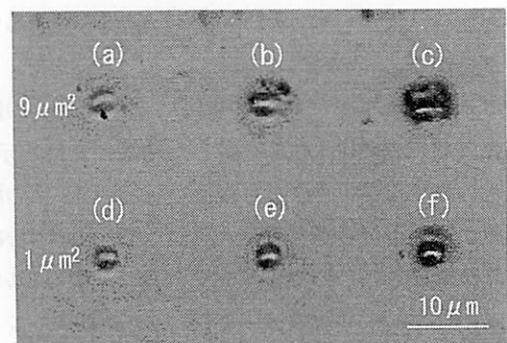


図 6 Cu_3N 薄膜への電子ビーム描画
(加速電圧: 20keV, 膜厚: 225nm)

(a) $2.2\text{C}/\text{cm}^2$, (b) $3.3\text{C}/\text{cm}^2$, (c) $6.6\text{C}/\text{cm}^2$,
(d) $20\text{C}/\text{cm}^2$, (e) $30\text{C}/\text{cm}^2$, (f) $60\text{C}/\text{cm}^2$

Fig. 6. Surface photograph of a 225nm-thick Cu_3N film after a 20keV electron beam writing: (a) $2.2\text{C}/\text{cm}^2$, (b) $3.3\text{C}/\text{cm}^2$, (c) $6.6\text{C}/\text{cm}^2$, (d) $20\text{C}/\text{cm}^2$, (e) $30\text{C}/\text{cm}^2$, (f) $60\text{C}/\text{cm}^2$

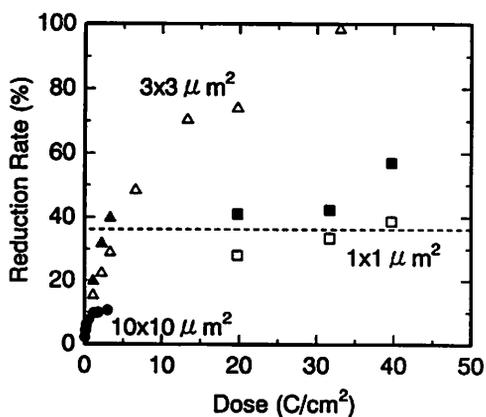


図7 電子ビーム描画後の膜厚減少率
(破線は理論計算値を示す.)
●, ▲, ■: 三次元表面構造解析顕微鏡による測定
○, △, □: 触針式膜厚計による計測

Fig. 7. Reduction ratios of film thickness after electron beam writing.

Closed mark (●, ▲, ■) measured by three dimensional surface structure analyzer. Open mark (○, △, □) measured by surface profiler.

容易に溶解することができることから、電子ビーム描画後、化学エッチングにより Cu₃N 薄膜のみを溶解すると Cu ドットや Cu 細線が形成できると考えられる。

4. 結論

反応性 RF マグネトロンスパッタ法により作製した Cu₃N 薄膜の熱的特性を検討した。Cu₃N 薄膜の熱分解開始温度は熱分析や分解 N₂ ガスの検出により約 360℃であることが分かった。Cu₃N 薄膜は珪酸ガラスより小さい熱伝導率を示し、またゼーベック係数の符号から n 型半導体であることが分かった。電子ビーム描画により Cu₃N 薄膜を Cu 薄膜に分解できることが分かった。また、Cu₃N 薄膜の 100g/l HCl 水溶液による化学エッチング速度は Cu 薄膜の 3900 倍であることから、化学エッチングにより Cu ドットや Cu 細線を形成可能であることが分かった。

本研究を遂行するにあたりご協力いただいた、東京理工(株)の加藤良三氏、(株)インターナショナルサーボーターの浦田篤浩氏、(株)東京テクノロジーの岩淵哲也氏に謝意を表します。

参考文献

- [1] N. Awaya, K. Ohno and Y. Arita, *Oyobuturi* 64, 554 (1995).
- [2] M. Asano, K. Umeda and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 1985 (1990).
- [3] T. Maruyama and T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 69, 890 (1996).
- [4] L. Maya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 282, 203 (1993).
- [5] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa and Y. Nakayama, *Thin Solid Films* 348, 8 (1999).
- [6] 野坂俊紀, 岡本昭夫, 吉竹正明, 平成 12 年度研究発表会要旨集, p74.
- [7] L. Maya, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 604 (1993).
- [8] U. Zachwieja and H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* 161, 175 (1990).
- [9] D. Y. Wang, N. Nakamine and Y. Hayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 2084 (1998).
- [10] 加藤良三, Ronald P. Tye, *ULVAC TECHNICAL JOURNAL*, No.51, 24 (1999).
- [11] 橋本寿正, 森川淳子, *金属* vol. 70 No.6, 481(2000).

時間が短いため熱の蓄積が少なく、ドーズ量が大い割には膜厚減少率が大きくなるものと考えられる。

(5) Cu₃N 薄膜の化学エッチング

電子ビーム描画で形成した Cu ドットや Cu 細線を利用するためには Cu₃N 薄膜を除去する必要がある。そこで、Cu₃N 薄膜と Cu 薄膜の化学エッチングを検討した。その結果を表 1 に示す。化学エッチングは 10~100g/l 濃度の塩酸 (HCl) 水溶液を用いて室温で行った。Cu₃N 薄膜と Cu 薄膜のエッチング速度は膜厚変化から計算した。表から Cu₃N 薄膜は Cu 薄膜と比べて HCl 水溶液で容易に溶解することが分かる。10~30g/l HCl 水溶液の場合、Cu₃N 薄膜のエッチング速度は Cu 薄膜の約 270 倍であり、100g/l HCl 水溶液の場合のエッチング速度は 3900 倍に達する。この結果に示されるように、Cu 薄膜に比べ Cu₃N 薄膜は

表 1 Cu および Cu₃N 薄膜のエッチング速度
Table 1. Etching rates of Cu and Cu₃N films

HCl concentration (g / l)	Cu (nm/min)	Cu ₃ N (nm/min)
10	3	836
30	4	1064
50	~0	1560
100	~0	3900