

Cu-N 薄膜の電気特性に及ぼす水素注入の効果

石川 努・増田正孝・林 安徳

九州大学大学院工学研究科

812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Effect of Hydrogen Implantation on the Electrical Properties of Cu-N Thin Films

Tsutomu ISHIKAWA, Masataka MASUDA and Yasunori HAYASHI

Kyushu University

6-10-1Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

Copper Nitride(Cu-N) thin films were prepared by reactive r.f. sputtering. With controlling the content of nitrogen gas, the electrical and optical properties of Cu-N thin films were changed. Stoichiometric Cu_3N thin films were found to be formed at 40% nitrogen gas because of the highest electrical resistivity and the largest optical band gap energy of all samples. Hydrogen ion implantation treatment was done in order to investigate the effect of hydrogen in Cu-N thin films on the electrical properties such as electrical resistivity and carrier density. After the treatments, the electrical resistivity of stoichiometric Cu_3N thin film was drastically decreased as the carrier density was increased.

Key words: Cu-N thin films, hydrogen ion implantation, electrical resistivity

1. 緒言

PVD(物理気相成長法)で作製された金属化合物薄膜は膜中の欠陥や組成の不定比性などによって様々な電氣的、光学的特性を示す。一方、水素は半導体材料中に存在できる最も単純な不純物元素であり、化合物半導体材料の電氣的、光学的特性を大幅に変化させる。特に金属窒化物中の水素は様々な分野において注目を集めており、その報告例も少なくない[1-5]。しかし金属窒化物と水素との関係についてはほとんど研究が行われていないのが現状である。そこで本稿において、我々は反応性スパッタリングで成膜した窒化銅(Cu-N)薄膜を試料として、Cu-N薄膜と水素との関係を電気特性を中心に報告する。

これまで、新しい非平衡プロセス、例えばイオン注入法やマグネトロンスパッタリングなどを用いる窒化銅の作製が報告されてきた。TeradaらはマグネトロンスパッタリングによりCu-N薄膜を作製することに成功した

[6]。また反応性RFスパッタリングで成膜したCu-N薄膜の電気特性と光学特性の研究もいくつか報告されている[7-9]。さらにMayaらはCu-N薄膜をDCスパッタリングで作製した後、レーザー照射により直接試料にミクロンサイズの銅ラインを形成することに成功した[10]。しかしこのような非平衡プロセスで形成されたCu-N薄膜は化学量論組成の窒化銅(Cu_3N)薄膜と異なることが多く、そのため窒化銅薄膜の基本的特性は未だに明確でない。

我々はまず化学量論組成の薄膜を獲得するために様々な成膜条件で試料を作製した。また窒化銅薄膜の諸特性、特に電気特性を中心に成膜条件との関係を調査した。その後、特性の異なる様々なCu-N薄膜に水素イオン注入を行い、その効果を多角的に検討した。これにより材料と水素との関係において新しい機能が見出されれば、水素エネルギー関連の応用技術としての可能性が期待できるものとする。

2. 実験方法

試料の作製には窒素ガスとアルゴンガスを混合導入しながら銅ターゲット(純度 99.9995%、直径 8cm)をスパッタする反応性 RF スパッタリングを採用した。基板はガラス基板を用い、スパッタの際の基板加熱は行わなかった。スパッタリングを行う前の最高到達真空度は 1×10^{-6} Torr で、スパッタリング圧力は 5×10^{-4} Torr に設定した。また様々な組成の Cu-N 薄膜を得るために混合ガス中の窒素ガス割合を 10%から 100%にまで変化させて成膜を行った。Cu-N 薄膜の構造解析には X 線回折測定(XRD)を用い、電気抵抗率とホール係数は四端子法の一つである van der Pauw 法を用いて室温で測定した。さらに Cu-N 薄膜の反射率、透過率測定には分光光度計を用いた。膜組成に関しては当初、X 線光電子分光法(XPS)による測定を試みたが、Ar⁺イオンエッチングによる窒素原子の優先スパッタリングが生じたことに加え、試料表面の大気汚染が深刻だったために正確な N/Cu 原子比を求めることは出来なかった。

一方、水素は低加速イオン銃を用いて様々な Cu-N 薄膜中に注入された。今回報告する例では加速電圧を 3kV の一定とし、水素イオン(H⁺)注入時の試料表面(10mm × 10mm)におけるイオン電流は約 2μA となった。

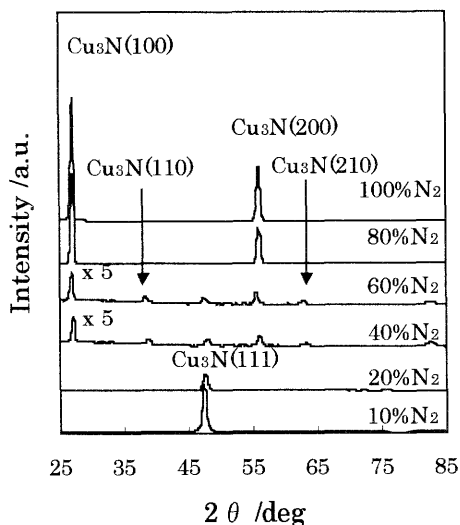


図1. 各窒素ガス割合で作成した Cu-N 薄膜の XRD プロファイル

3. 結果及び考察

Cu-N 薄膜はアルゴンと窒素の混合ガス中の窒素ガス割合(以降、単に窒素ガス割合と呼ぶ。)を制御することで様々な構造をとらう。図1には窒素ガス割合を 10%から 100%まで変化させた場合の XRD プロファイルを示している。窒素ガス割合が低い場合には Cu₃N の(111) ピークのみが現れていることから、今回のスパッタリング条件では窒素ガス割合が 10%であっても Cu 相が膜中に存在するとは考えにくい。逆に窒素ガス割合が高くなるにつれて Cu₃N の(100)と(200)ピークの強度が徐々に増している。以上の結果から反応性スパッタリングで作製した Cu-N 薄膜の膜構造は窒素ガス割合が増加するにつれて(111)配向から(100)配向に変化することが分かる。このように Cu-N 薄膜の膜構造が変化する原因としては窒素ガス割合の変化に伴う成膜速度の変化が考えられる。

窒素ガス割合を変化させて作製した Cu-N 薄膜の光学特性は分光光度計によって測定した透過率と反射率曲線をもとに光吸収係数 α を算出して評価した。透過率、反射率測定には波長 200nm から 1100nm の入射光を用いた。ここで、光吸収係数 α は次式で与えられる。

$$T = [(1-R)^2 \exp(-\alpha d)] / [1 - R^2 \exp(-2\alpha d)]$$

式中の T は透過率、R は反射率、d は Cu-N 薄膜の膜厚を示す。膜厚 d は全ての試料においておよそ 500nm であった。上式から算出した光吸収係数を入射光子エネルギーに対してプロットした図を図2に示す。窒素ガス割合 40%で作製した Cu-N 薄膜の光吸収係数が他の試料に比べても大変小さな値となっていることから、窒素ガ

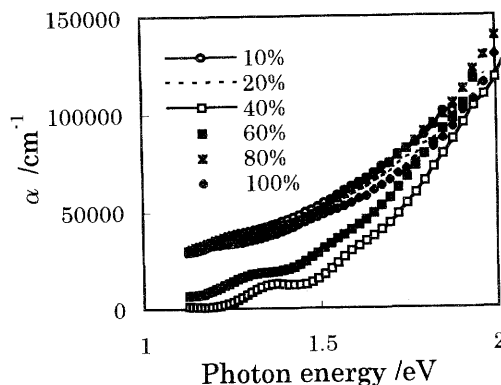


図2. 光吸収係数曲線の窒素ガス割合依存性

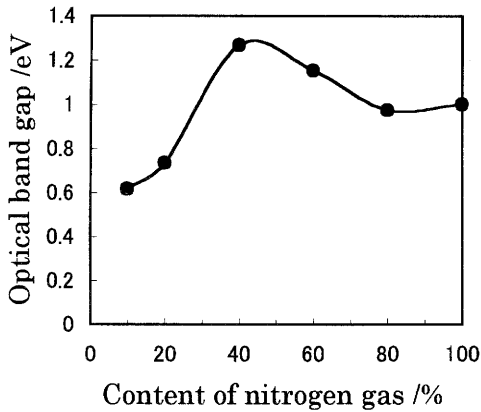


図3. 光学バンドギャップエネルギーの窒素ガス割合依存性

ス割合 40%で作製した Cu-N 薄膜が最も大きなバンドギャップエネルギーを有すると推測される。またここでは示していないが、作製した Cu-N 薄膜は全て間接遷移型のバンド構造を有することが光吸収係数曲線から明らかとなった。

図3は光学バンドギャップエネルギーの窒素ガス割合依存性を示すグラフである。ここでいう光学バンドギャップエネルギーとは実質のバンドギャップエネルギーとは異なり、禁制帯内に存在する不純物準位やバンドの裾引きなどに影響されるため、作製条件によってその値は大きく異なる。図3を見ると窒素ガス割合40%で作製した Cu-N 薄膜が最大の光学バンドギャップエネルギーを示している。この結果は図2の結果に矛盾しない。窒素

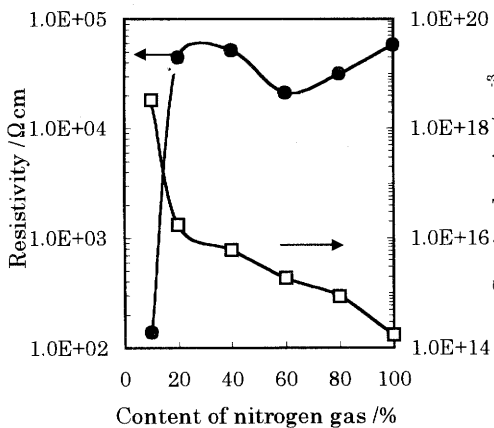


図4. 電気抵抗率およびキャリア密度の窒素ガス割合依存性

ガス割合 40%以外で作製した Cu-N 薄膜が低い光学バンドギャップエネルギーを示す原因としては組成の不定比性や多量の格子欠陥、不純物の存在が考えられる。

図4は電気抵抗率とホール係数から算出したキャリア密度を成膜時の窒素ガス割合に対してプロットした図である。窒素ガス割合が20%以上の場合、得られた Cu-N 薄膜の電気抵抗率は $10^4 \Omega\text{cm}$ 台の高い値を示しているが、一方で窒素ガス割合が10%と極めて低い条件で作製された Cu-N 薄膜は約 $130 \Omega\text{cm}$ と非常に電気抵抗率が低くなった。この結果は窒素ガス割合が10%と低い場合には Cu-N 薄膜中に Cu 相が存在する可能性を示唆しているが、先ほど示したように XRD 測定結果からは Cu 相の存在は確認されなかった。また、キャリア密度は窒素ガス割合が高くなるにつれて単調に減少することが確認された。以上の結果を踏まえると、化学量論組成の Cu_3N 薄膜が得られるのは少なくとも窒素ガス割合が20%以上でなければならないと推測される。また窒素ガス割合が10%の場合、組成の不定比性から Cu-N 膜中にはキャリアの生成箇所となりえる格子欠陥が多量に存在し、そのため電気抵抗率は低く、キャリア密度は高くなったものと考えられる。

以上のように Cu-N 薄膜の光学特性と電気特性はスパッタリング条件に依存することは明白である。化合物半導体においてその電気抵抗率や光学バンドギャップエネルギーが本来の値よりも減少する場合、一般には試料の組成ずれや膜中の格子欠陥を考えなければならない。Cu-N 薄膜の場合も同様であり、化学量論組成からずれた組成の Cu-N 薄膜では大きな電気抵抗率や光学バンドギャップエネルギーを得ることはできない。逆に電気抵抗率が大きく、光吸収係数から得られる光学バンドギャップエネルギーも大きな試料は比較的化学量論比に近い組成の Cu-N 薄膜が得られたと推測される。つまり窒素ガス割合を40%に設定して成膜した試料が今回作製した試料の中では最も Cu_3N に近い薄膜であると結論付けられる。

本実験では特性が目立って異なる二種類の試料を選んで、各々に水素イオンを注入した。選択した試料は窒素ガス割合10%で作製した Cu-N 薄膜と窒素ガス割合40%で作製した Cu_3N 薄膜である。窒素ガス割合10%で作製した試料には多量の格子欠陥が存在し組成も化学量論比からずれた Cu-N 薄膜である。一方、窒素ガス割合40%で作製した試料は比較的化学量論比に近い組成を有し、

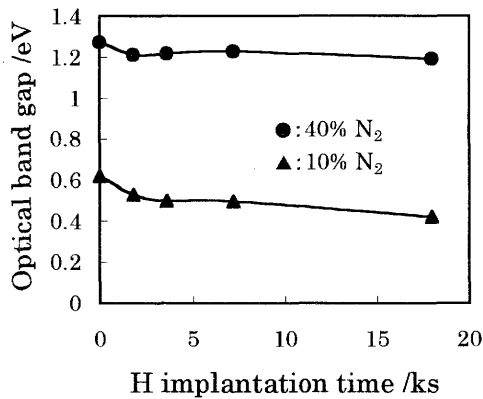


図5. 光学バンドギャップエネルギーの水素イオン注入時間依存性

電気抵抗率なども大きな Cu₃N 薄膜である。二つの試料に水素イオンを注入した後の光学バンドギャップエネルギー変化を図5に示す。光学バンドギャップエネルギーは水素処理前と同様の方法で算出した。図5を見ると、どちらの試料においても水素イオンを注入すると光学バンドギャップエネルギーの値は減少している。ただし、その変化は注入時間が1時間ほどまでに顕著に表れており、その後はほとんど変化しないか、なだらかな減少傾向にある。具体的には窒素ガス割合40%で作製したCu₃N薄膜の場合、水素イオン注入前の光学バンドギャップエネルギーが1.27eVであり、水素イオンを合計5時間注入した後では1.19eVである。一方、窒素ガス割合10%で作製したCu₃N薄膜では0.61eVから0.42eVに減少した。このように光学バンドギャップエネルギーが減少する原因としては次の二つの要因が考えられる。一つは膜中に導入された水素原子が自身のエネルギーレベルを窒化銅の禁制帯内につくり、そのため光学バンドギャップエネルギーが減少するという現象である。またもう一つの原因として考えられるのは、水素イオンが試料表面に照射される際に照射欠陥を形成し、その照射欠陥が光の散乱中心として働くことで光学バンドギャップエネルギーが減少したという可能性である。

図6は水素イオン注入処理による電気抵抗率とキャリア密度の変化である。特性の異なる二つの試料にも関わらず、水素イオンを注入すると電気抵抗率はともに急激な減少をみせた。Si中の水素がSiの未結合手(ダングリングボンド)を不活性化し、その電気抵抗率を増加させるのとは全く反対の傾向を図6は示していることから、試

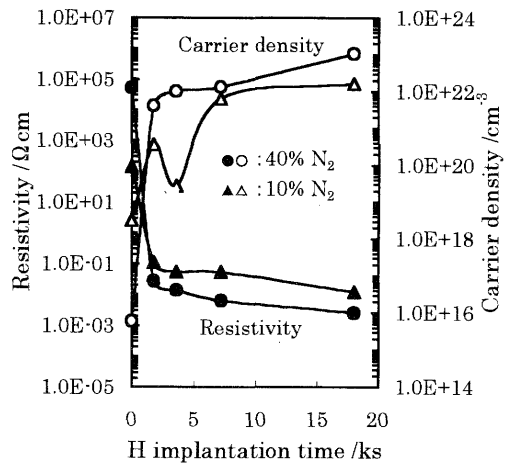


図6. 水素イオン注入による電気抵抗率およびキャリア密度変化

料に注入された水素は窒化銅薄膜中のダングリングボンドを不活性化していないことが明白である。またホール係数測定によって得られたキャリア密度が水素イオン注入時間とともに増加すること、水素イオンを注入した後のホール係数がほとんどの試料で負の値であったことなどから、窒化銅薄膜中の水素は膜中の格子欠陥等を不活性化させるというよりも自身がドナーの役割を果たし伝導キャリアを生成することで電気抵抗率を減少させると考える方が妥当である。ただし、以上の考察はあくまで照射された水素イオンが膜中に確実に導入され、照射欠陥の影響を考慮する必要のない場合にのみ適切である。つまり試料表面の照射欠陥の生成が試料の電気抵抗率を減少させた可能性も否定できないのである。

最後に本稿では示していないが、水素イオンを注入した後のXRDプロファイルの変化について少し紹介する。窒素ガス割合40%で作製したCu₃N薄膜においても、また窒素ガス割合10%で作製したCu₃N薄膜においても水素イオン注入時間が2時間まではXRDプロファイルにほとんど変化は見られなかった。しかし、Cu₃N薄膜に水素イオンを計5時間注入すると、水素処理後のXRDプロファイルにはCuの(111)ピークがわずかに現れた。つまり水素イオン注入時間を長くすると、Cu₃N薄膜表面ではイオン照射による欠陥生成の影響が無視できなくなるのである。したがって水素イオン注入処理を施した窒化銅薄膜の電気抵抗率がこれほどまで減少したのは膜中に導入された水素の効果と照射欠陥の効果が複合的に現れ

たからではないかと考えられる。このことを明確に区別して説明する為には水素添加の方法を改め、照射欠陥生成などの二次的要因を抑える必要がある。

4. 結論

今回、我々は Cu-N 薄膜の電気特性、光学特性を作製条件と関連付けることで化学量論比に近い組成の Cu₃N 薄膜を得ることができた。またこれまであまり注目を集めていなかった Cu-N 薄膜の興味深い特性の一つとして、水素イオン注入処理後の電気特性の大幅な変化が観察された。水素添加による諸特性変化は化学量論組成の Cu₃N 薄膜とそうでない Cu-N 薄膜の両方において調査したが、これは注入された水素が膜中に存在する格子欠陥等との相互作用によって特性の変化を引き起こした可能性があったからである。化学量論組成を有する Cu₃N 薄膜は窒素ガス割合 40%の条件下で形成され、電気抵抗率は $5.1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 、光学バンドギャップエネルギーは 1.27eV であったが、低加速イオン銃を用いた水素イオン注入処理によって電気抵抗率は $2.6 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ にまで減少した。一方、透過率、反射率曲線から導出した光学バンドギャップエネルギーの値はわずかな減少にとどまった。さらにホール係数測定から、水素処理後の Cu₃N 薄膜の多数キャリアは自由電子である可能性が示唆されたことから膜中に導入された水素原子はドナーのような働きを担っていると推測される。化学量論組成からずれた組成の Cu-N 薄膜においても水素イオン注入後には Cu₃N 薄膜の挙動と同様の挙動を示したが、その変化の程度は小幅であった。

我々は本実験において水素添加をイオン注入によって行ったが、いくら照射イオンの加速電圧を低く設定したとしても本質的に試料には照射欠陥が導入されてしまう。また水素イオンを長時間注入した場合には、この照射欠陥が電気特性や光学特性に影響を与えることは想像に難くない。そのため、Cu-N 薄膜中に水素を導入する新たな方法を考える必要がある。

5. 謝辞

この研究の一部は文部省科学研究費補助金「特定領域研究」(299)の「プロチウム新機能」によって行われた。

参考文献

- 1] N. Fukatsu, N. Kurita, T. Yajima, K. Koide, T. Ohashi; J. Alloys and Compounds, 231 (1995) 706
- 2] S. K. Deb; Appl. Opt. Suppl., 3 (1969) 192
- 3] M. Nagasu and N. Koshida; J. Appl. Phys., 71(1992) 398-402
- 4] I. F. Chang, B. L. Gillert and T. I. Sum; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 955
- 5] J.R. Platt; J. Chem. Phys., 34 (1961) 862
- 6] S. Terada, H. Tanaka, K. Kubota; J. Cryst. Growth, 94 (1989) 567
- 7] T. Maruyama, T. Morishita; J. Appl. Phys. 78 (1995) 4104
- 8] T. Ishikawa, M. Masuda, Y. Hayashi; J. Japan. Inst. Metals, 63 (1999) 621
- 9] Daoyuan Wang, Norio Nakamine, and Yasunori Hayashi; J. Vac. Sci. Technol., A16 (1998) 2084
- 10] L. Maya; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 282 (1993) 203