窒化銅薄膜の電気特性の評価および 水素注入の影響†

石川 努†† 増田正孝 林 安德

九州大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 621-624
Papers from JIM Fall Meeting (1998)

Characterization on the Electrical Properties of Copper Nitride Thin Films and the Effects of Hydrogen Implantation

Tsutomu Ishikawa††, Masataka Masuda and Yasunori Hayashi

Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Recently, compound semiconductor thin films have been studied very actively for applications to electrical and optical devices that could be the base of the information industry. But the study of metal nitride thin films has not proceeded faster than that of metal oxide thin films. And there are some nitrides that have not been studied on their fundamental properties. In this paper, copper nitride (Cu-N) thin films were prepared by reactive RF sputtering and the relation between electrical properties and sputtering conditions were investigated. As a result, it was clear that the properties of Cu-N thin films were connected with sputtering conditions, especially the content of nitrogen gas and deposition rate of Cu-N thin films. Various Cu-N thin films that were prepared under different conditions had a band gap in the range of 0.5-1.5 eV and their resistivity values were widely changed. Lower values of band gap energy and resistivity than reported values indicated that these Cu-N films are non-stoichiometry and they are supposed to have many defects. Hydrogen implantation treatment of the samples was done in order to improve their properties such as band gap energy, resistivity and carrier density. In result, electrical resistivity drastically decreased from 10^2 to 10^{-4} Ω m with increasing carrier density. And the structural peculiarity was not influenced by hydrogen implantation. This result shows that implanted hydrogen ions could produce electrons correlated to electrical conduction.

(Received January 22, 1999; In Final Form March 15)

Keywords: copper nitride, reactive radio-frequency sputtering, band gap energy, resistivity, Hall measurement, hydrogen implantation, stoichiometry, non-stoichiometry

I. はじめに

化合物半導体の研究はGaAsなど以外に酸化物、硫化物、炭化物そして窒化物を用いて行われてきたが、これらの化合物をドライな環境で作製する際には様々な作製方法がとられている。その中でも反応性スパッタリング法は比較的容易に化合物を作製することが可能で、また化合物の組成を広範囲で変化させることができる。最近、窒化物薄膜の研究が非常に盛んに行われているが、そのなかでもⅢ-V族窒化物はその光学特性や電気特性が非常に優れているため、その作製方法、特性評価の両面から研究が進んでいる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら、それ以外の窒化物はその基本的な特性さえも明らかになっていないものが多い。そこで本稿においては窒化物として窒化銅(Cu-N)⁽⁴⁾⁽⁵⁾を作製し、その電気特性の評価を広く行った。本研究で作製した窒化銅薄膜は化学量論組成においてCu₃Nという化合物になることが知られている。このCu₃Nは逆三酸化レニウム(anti-ReO₃)構造という特異な結

晶構造を有するために、興味深い特性を持つ可能性を秘めている。例えば、Maruyamaら⁽⁴⁾は反応性RFスパッタリング法で作製した窒化銅薄膜は作製条件の変化によって、良導体から絶縁体にまでその電気抵抗率が変化することを報告した。ところで、水素注入処理はSi中のダングリングボンドを終端したり、不純物半導体におけるアクセプターやドナーと相互作用することで材料の光学、電気特性を大きく変化させることが可能である⁽⁶⁾。しかし化合物半導体への水素注入はこれまであまり報告されていない。本研究では組成の異なる様々な窒化銅薄膜に対して水素イオンを注入し、窒化銅薄膜の特性がいかに変化するかを調査した。

II. 実験方法

窒化銅薄膜の作製にはRFスパッタリング装置(日電アネルバ製SP-210B EFP-00128)を用いた。反応性ガスであるN₂と不活性ガスであるArの流量は成膜中一定とし、成膜中の窒素ガス割合は窒素分圧で調節した。成膜条件の詳細はTable 1に示す。作製した窒化銅薄膜の構造解析はCoの特性X線を用いてX線回折測定(XRD)を行い、膜厚は触針式

† 1998年9月28日日本金属学会秋期大会において発表

†† 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University)

Table 1 Sputtering condition for Cu-N films.

Base pressure	1.33×10^{-4} Pa
Total gas pressure	66.7 Pa
Content of N_2	0~100%
rf power	100 W
Sputtering time	1.8, 2.7, 3.6 ks
Presputtering time	2 h
Substrate	Soda-lime glass
Substrate temperature	Room temperature

表面形状測定機(ランクテラーホブソン社製)で測定した。電気抵抗率は室温において四端子法の一つである van der Pauw 法⁽⁷⁾で測定し、ホール測定も同様の方法で 0.2 T の磁場中で行った。窒化銅薄膜の透過率、反射率測定は分光光度計(UV160A 分光光度計 島津製作所製)を用いて、入射波長域 200~1100 nm で測定した。測定後、透過率、反射率の値から光の吸収係数とバンドギャップエネルギーを計算した⁽⁷⁾。水素イオン注入はイオン銃(日電アネルバ社製)を用いて行った。イオン注入時間は 1 h とし、加速電圧は 3 kV とした。水素イオンを注入中の真空度は約 2.7×10^{-4} Pa であった。また試料表面で測定したイオン電流は $2.0 \mu A$ だった。イオン電流密度は $2.0 \times 10^{-2} A/m^2$ となった。

III. 実験結果および考察

1. 窒化銅薄膜の諸特性と成膜条件の関係

Fig. 1 に窒化銅薄膜の成膜速度と窒素ガス割合の関係を示す。この図から、明らかに窒素ガス割合が増加するにしたがって成膜速度が遅くなっていることが分かる。これは、窒素ガス割合が上昇することによって相対的にターゲットに衝突する Ar イオンの数が減少し、そのためスパッタされる Cu 原子の数も減少したと考えられる。また Fig. 1 で示す領域はある成膜速度を境界線として膜の配向性が異なることを意味する。様々な窒化銅薄膜の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は Fig. 1 の領域(1)に属する膜の典型的な XRD プロファイルである。同様に(b)は Fig. 1 の領域(2)、(c)は領域(3)の典型的な XRD プロファイルである。このように本研究で作製した窒化銅薄膜は成膜速度が遅い時には $Cu_3N(100)$ 面や $Cu_3N(200)$ 面からの回折ピークが強いが、速くなるにつれて $Cu_3N(111)$ 面からの回折ピークが強くなる。一般にスパッタリングによる薄膜形成を考える際に、成膜速度が十分遅く、また基板が非晶質であるときは結晶の最密面が基板面と平行になることが知られている⁽⁸⁾。Fig. 1 と Fig. 2 から、窒素ガス割合が高い時には成膜速度が遅いため Cu_3N の最密面である(100)面からの回折ピークが強く現れているが、窒素ガス割合が低い場合には長時間成膜すると、最密面の堆積による膜成長をしないため $Cu_3N(111)$ 面からの回折ピークが現れると思われる。これは窒素ガス割合が低い場合、つまり成膜速度がある程度速い場合においても、やはり膜成長の初期段階においてはガラス基板の影響で Cu_3N の最密面(100)面が基板に平行となるように成長する。しかし時間の経過とともに膜厚が増大すると既に形成されている最密面上での原子移動は成膜速度が速いために妨げられ、膜表面の銅原子や窒素原子は最密面を形成しなくなり、その結果、 $Cu_3N(100)$ ピークが小さくなり(111)ピークなどが現れるのである。

Fig. 3 に成膜時間と窒素ガス割合を変化させて作製した

Fig. 1 Dependence of deposition rate on the content of nitrogen gas during the preparation of Cu-N films. In this figure, t_{depo} means the deposition time of Cu-N films.

Fig. 2 X-ray diffraction profiles for Cu-N films that belong to different regions in Fig. 1; (a) a typical X-ray profile that belongs to the region (1) in Fig. 1, (b) a typical profile that belongs to region (2) and (c) a typical profiles that belongs to region (3).

Fig. 3 Dependence of resistivity on the content of nitrogen gas. In this figure, t_{depo} means the deposition time of Cu-N films.

窒化銅薄膜の電気抵抗率と窒素ガス割合の関係を示す。成膜時間の違いによりその挙動は多少異なるが、全体的には窒素ガス割合が増加するほど電気抵抗率も増加しているのが明らかである。しかしながら、窒素ガス割合100%の場合、その電気抵抗率はアルゴンガスを10%でも導入した場合に比べると小さくなる。Fig. 4(a), (b)にホール測定結果を示す。本研究の条件で作製した窒化銅薄膜はすべてホール係数が負であったため、n型半導体であることが判明した。また、これらの図から成膜時間によらず、キャリア密度は窒素ガス割合が増加するほど減少し、移動度は逆に増加していることが分かる。Wang ら⁽⁵⁾は成膜中の窒素ガス割合が増加すると、作製された試料中の窒素原子割合も増加することを示している。このことから窒素ガス割合が低いときには、膜が窒素不足になりやすく、窒素空孔または過剰銅原子がドナーのような役割をするため高いキャリア密度をとると考えられる。逆に窒素ガス割合が高い場合には、比較的化学量論組成に近い試料が作製されたためにドナーサイトが減少し、また結晶粒のサイズが大きくなったため多数キャリアである電子の散乱サイトである結晶粒界の影響が減少し移動度が増加したと思われる。この結晶粒の大きさはXRDプロファイルのCu₃N(100)ピークを精度良く測定し、その半値幅を測定することで求められた。

次に作製した窒化銅薄膜のバンドギャップエネルギーを算出した。まず分光光度計により反射率、透過率を測定し、光の吸収係数、 α を算出した⁽⁷⁾。算出した光の吸収係数を用いて窒化銅薄膜のバンドギャップエネルギーを求め、その結果をFig. 5に示す。この図から分かるように窒素ガス割合が高いほど、バンドギャップが広がる傾向にある。また成膜時間が短いほど、つまり膜厚が薄いほどバンドギャップエネルギーが増加している。成膜時間1h、窒素ガス割合10%で作製された試料はバンドギャップが測定できないほど小さく、このことからほとんど金属的な膜(ただしXRD測定からはCuピークは確認されなかった。)になっていることが容易に

推測される。このようにバンドギャップが測定できないほど小さい試料を除けば、窒化銅薄膜のバンドギャップエネルギーは成膜条件を変化させることで約0.5 eVから1.5 eVまで変化させることが可能である。非化学量論組成の窒化銅薄膜は禁制帯内に欠陥に関係したエネルギー準位を有するため、見かけ上バンドギャップエネルギーは小さく見積もられる。Fig. 5を見る限り、窒素ガス割合が高いほどバンドギャップエネルギーが大きくなっているため、化学量論組成に近い窒化銅薄膜は高窒素ガス割合の時に形成されると考えられる。

2. 水素イオン注入の影響

成膜時間を30 minとした時に作製した窒化銅薄膜に水素イオン(H⁺)をイオン注入装置を用いて注入した。イオン注入は容易に目的とするイオンを膜中に添加することができることから、半導体薄膜のドーピング技術として盛んに用いられているが、その反面、試料表面がイオン注入時に損傷し、二次的な欠陥を導入するという欠点を有する⁽⁹⁾。そのため今回の実験においては入射イオンの加速電圧を低く設定し、なるべく試料表面を損傷しないように注意した。Fig. 6に水素イオンを1h注入した窒化銅薄膜の電気抵抗率を示す。Fig. 6から明らかなように水素イオンを注入すると電気抵抗率は劇的に減少し、特に低窒素ガス割合で作製した試料では

Fig. 4 Dependence of (a) carrier density and (b) Hall mobility on the content of nitrogen gas during the preparation of Cu-N films. In these figures, t_{depo} means the deposition time of Cu-N films.

Fig. 5 Dependence of E_g on the content of nitrogen gas during the preparation of Cu-N films. In this figure, t_{depo} means the deposition time of Cu-N films.

Fig. 6 Resistivity change between as-deposited Cu-N films and 1 h hydrogen implanted Cu-N films. Here, all Cu-N films were prepared for 30 min.

Fig. 7 Hydrogen implantation effect on (a) carrier density and (b) Hall mobility of Cu-N films prepared for 30 min. H_2^+ ions were implanted for 1 h.

Fig. 8 Band gap energy change between as-deposited Cu-N films and 1 h hydrogen implanted Cu-N films. Here, all Cu-N films were prepared for 30 min.

$10^{-4} \Omega \text{m}$ にまで減少した。この結果は注入した水素イオンがドナーの役割を担うサイトを不活性化しない証拠であり、このことは後で述べるキャリア密度の変化にも対応している。水素イオンを注入した試料のホール測定結果を Fig. 7 に示す。水素イオン注入後も注入前と同様にすべての試料でホール係数は負となった。Fig. 7 より水素イオンを注入すると窒素ガス割合40%以外ではキャリア密度は大幅に増加し、

ホール移動度も増加した。Fig. 6 の電気抵抗率の減少はこのキャリア密度の増加のためであると思われる。ただし窒素ガス割合40%で作製した試料のホール移動度は水素イオンを注入しても大幅には増加せず、現在その原因を究明中である。電気抵抗率のこのような大幅な減少を理解するために、Fig. 8 に水素イオン注入後の窒化銅薄膜のバンドギャップエネルギーを示す。水素イオン注入による電気抵抗率の減少は窒化銅薄膜のバンドギャップが狭まることを予想させるが、Fig. 8 を見ると単純にはそのことが当てはまらないことが分かる。高窒素ガス割合で作製した窒化銅薄膜ではバンドギャップエネルギーは減少しているが、逆に低窒素ガス割合で作製した窒化銅薄膜では増加しているのである。このことを理解するには、化学量論組成からのずれを考慮する必要があるように思われる。

IV. 結 言

本稿ではこれまであまり研究されなかった窒化銅薄膜の特性評価を主に光学、電気特性を中心に行ってきた。今回の研究結果から窒化銅薄膜の諸特性が成膜条件に強く影響を受け、結晶性のよい窒化銅薄膜を作製するためには窒素ガス割合を高くし成膜速度を遅くする必要があることが分かった。窒化銅はバンドギャップエネルギーが最大で約 1.5 eV の n 型半導体であることが明らかとなった。また本稿では水素イオンを注入した結果についてもあわせて示した。水素イオンは窒化銅薄膜の光学特性や電気特性に明確な変化をもたらした。特に水素イオン注入後の電気抵抗率は注入前の 4 桁から 6 桁ほど減少し、これは水素注入を行った結果、膜中のキャリア密度が劇的に増加したことに関係がある。このように水素イオンを注入することでキャリアの数を大幅に増加できるような材料は窒化物薄膜ではあまり知られていない。このような傾向が窒化銅に特有のものなのかどうかはまだ明らかではないが、新しい機能の誘起を水素イオンが引き起こす可能性がある。

文 献

- (1) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L1705.
- (2) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L1708.
- (3) S. Strite and H. Morkoç: J. Vac. Sci. Technol. B, **10**(1992), 1237.
- (4) T. Maruyama and T. Morishita: J. Appl. Phys., **78**(1995), 4104.
- (5) Dao-yuan Wang, N. Nakamine and Y. Hayashi: J. Vac. Sci. Technol. A, **16**(1998), 2084.
- (6) S. J. Pearton: Appl. Phys. A, **43**(1987), 153.
- (7) 長友隆男: 透明導電性膜の評価, 薄膜材料の測定・評価, 材料技術協会, (1991).
- (8) 米沢貞次郎他: 化学物理, オーム社, (1967), 287.
- (9) 青木 康: 表面科学, **18**(1997), 262.