研究

低エネルギー酸素イオンアシスト蒸着により作製した Cu-O 薄膜

大阪府立産業技術総合研究所 岡本 昭夫, 小川 倉一,
鈴木 義彦, 滝口 勝美

Akio Okamoto, Soichi Ogawa, Yoshihiko Suzuki and Katsumi Takiguchi : A Deposition of Cu-O Thin Films by Low Energy Oxygen Ion Assisted Evaporarion Method.

Ion assisted deposition is very useful method for obtaining the films with desired properties. The role of ions in this method is to give kinetic energy and chemical activity to a substrate or a growing film. Using a reactive gas ion, it is able to react on the deposition atoms. Consequently various compounds are formed. Control of the incident ion energy, current and/or the ion species makes to be possible to regulate the film properties such as density, crystal structure, electrical resistivity and so on. We have ever developed a new type of ion source with low energy and high current density. It was discussed that the effects of ion kinetic energy and ion current on the crystal structure of Cu-O thin films prepared by oxygen ion assisted deposition using the ion source developed by us.

The crystal structure of Cu-O films were prepared in various ion energy and current was studied by X-ray diffraction measurement. The following results were obtained:

(1) The X-ray diffraction peaks due to Cu_2O crystal structure are appeared, in spite of low current bombardment of oxygen ion (ion current : $\sim 0.1\text{mA}$).

(2) As ion current is increased from 0.1mA to 1.2mA and from 1.2mA to 4.4mA at adequate acceleration voltage, the crystal structure of the prepared films is changed as follows,

$\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ system $\rightarrow$ Cu_2O system $\rightarrow$ CuO system.

(Received February 7, 1991)

I はじめに

薄膜作成時におけるイオン照射では、低エネルギーイオンによる欠陥の少ない高品質の薄膜形成が注目されている。数百 eV 以下のエネルギーでイオン照射することにより、Ar などの不活性ガスイオンの照射では膜の緻密性の向上、結晶配向性の制御等、また O_2 , N_2 などの活性ガスイオン照射では膜形成物質の化合物化等を図ることができる。筆者らは、ガス導入系にマルチキャビラリーを用いることにより引出し電極を用いずに低エネルギー（数百 eV 以下）で比較的大きなビーム電流（ $\sim 5\text{mA}/\text{cm}^2$: アルゴンガスの場合）が得られる熱陰極型の小型ガスイオン源¹⁾を開発した。また、マルチキャビラリーから酸素ガスを導入し放電させることにより、低エネルギー酸素イオンビームを形成できることを確認した。そこで本研究では、このイオン源の一つの応用として、酸化物高温超電導体の構成元素の一つであり、酸化物が光半導体材料でもある銅に注目し、真空蒸着法を用いて銅薄膜を形成する時に、同時に酸素イオンビームを照射する酸素イオンアシスト蒸着を試み、イオン照射の効果を調べるため基板加熱をせずに Cu-O 薄膜を作製した。そして、作製した Cu-O 薄膜の電気的特性及び結晶構造の照射イオンビームの加速電圧及び電流量依存性について検討した結果、本酸素イオンアシスト蒸着のシステムにおいて、 0.1mA と小さいビーム電流で

も Cu_2O が認められた。また、電流量を増加させて、加速電圧を適当な値にすることにより Cu_2O 薄膜から Cu-O 薄膜へと結晶構造を制御できることが分かったので、ここで報告する。

II 実験装置及び方法

Fig.1 に実験装置の構成概略図を示す。イオン源及び成膜室から構成されており、図中、A はイオン種ガス導入マルチキャビラリー、F は熱電子放出用フィラメント、R はエレクトロン・リフレクター、S はアノード、E は銅の蒸着源である。また、 V_f , V_a , V_{acc} は、それぞれフィラメント電圧、放電電圧、イオン加速電圧を表す。

Fig.1 Schematic diagram of oxygen ion assisted evaporation system.

真空装置は、ステンレス製チャンバー（400mmφ×500mm）で、ロータリーポンプと液体窒素コールドトラップ付き6インチ油拡散ポンプとの組合せで排気し、到達真空度は 10^{-7} Torr台である。真空度及び酸素分圧は、B-Aタイプのイオンゲージで測定した。

イオン源は、70φICFフランジで取り付けられるようになっており、酸素ガスはバリアブルリークバルブで調節しマルチキャピラリーから導入する。導入されたガスはマルチキャピラリーの効果で方向の揃った分子線となって放電室に入り、熱フィラメントから放出された電子によりイオン化されイオンビームを形成する。用いた酸素ガスは、高純度酸素（99.995%）で、導入時にほかのガスとの混合はしていない。また、銅（99.99%）の蒸着には、BNのるつぼを用いたタングステンヒーターによる抵抗加熱蒸発源を用いた。蒸着基板はスライドガラス及びコーニング#7059ガラスを用いた。銅の成膜は、成膜速度をほぼ一定（ $\sim 200 \text{ \AA}/\text{min}$ ）となるようにし、蒸着と同時に、加速電圧（ V_{acc} ）及びイオン電流（ I_b ）を変化させて、酸素イオンを照射した。イオンの加速は基板ホルダーに負の電圧をかけることにより行った。また酸素イオン照射の効果を調べるために、基板加熱は行わなかった。Table 1に酸素イオン照射の条件を示す。

作成した銅薄膜の評価として、電気抵抗は試料に銅電極を蒸着して四端子法により測定し、結晶構造は、X線回折法（ $\text{Cu K}\alpha: \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）によって調べた。そして、比抵抗と照射イオン加速電圧との関連性及び結晶構造と照射イオン加速電圧及び照射イオン電流との関連性について検討した。

Table 1 Oxygen ion bombardment conditions

Oxygen partial pressure (P_o)	1.2×10^{-4} Torr
Discharge voltage (V_s)	50~55 V
Discharge current (I_s)	1~2.5 A
Acceleration voltage (V_{acc})	50~300 V
Ion beam current (I_b)	0.1, 1.2, 4.4 mA

III 結果及び検討

照射イオン電流（ I_b ）を0.1mAとしたときの試料の0℃における比抵抗と照射イオン加速電圧（ V_{acc} ）との関係を Fig.2に示す。試料の膜厚は4000~5000Åである。抵抗の温度係数（TCR）は全て正で金属的な傾向を示したが、 V_{acc} の増加にともなって作製した膜の比抵抗は100Vまでは増加し、100Vを越えると $60 \sim 20 \mu\Omega \text{ cm}$ と減少する。また、 V_{acc} が低い（50~100V）ときは成膜速度が増加し V_{acc} が高い（100~300V）ときは成膜速度が減少する

傾向にある。これらのことより、 V_{acc} が低い（50~100V）ときは、酸素が膜中に取り込まれて比抵抗は大きくなり、 V_{acc} が高く（100~300V）になるとスパッタが優勢になり酸素の取り込みがあまり起こらず比抵抗の値は小さくなると考えられる。このため $V_{acc} = 100 \text{ V}$ 付近に比抵抗のピークが存在するものと思われる。

Fig.3には、Fig.2に対応する各試料のX線回折パターン（ $\text{Cu K}\alpha: \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）を示す。図には

Fig.2 Electrical resistivity as a function of acceleration voltage for oxygen ion assisted Cu-O films ($I_b=0.1\text{mA}$).

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the prepared films ($I_b=0.1\text{mA}$).

銅の蒸着膜（膜厚3000Å）の回折パターンと酸素ガスを 1.2×10^{-4} Torr導入しイオン化せずに蒸着したときの銅膜の回折パターンも示してある。銅膜についてはCu(111)面に優先配向していることが分り、酸素ガス雰囲気中で蒸着した銅膜についても配向性は悪くなるがCuのみの回折ピークがみられ酸化物のピークはみられなかった。照射イオンの加速電圧を50V, 100V, 200V, 300Vにして照射したときの回折パターンより、 $V_{acc}=100V$ のときの Cu_2O (111)面の回折ピークが最も鋭く、Cu(111)面の回折ピークは最もブロードになることがわかる。以上より、ビーム電流が0.1mAと少なくとも一部酸化物(Cu_2O)が形成され、照射イオンの加速電圧100V付近に膜中に酸素が取り込まれる最適条件があり酸化が進むと考えられる。この様にFig.3のX線回折パターンの結果はFig.2の比抵抗の結果とよく対応していることがわかる。

次にビーム電流を1.2mAにして、照射したときのX線回折パターンをFig.4に示す。ビーム電流が0.1mAから1.2mAと増えると、Cuの回折ピークはなくなり Cu_2O とCuOの酸化物のみの回折ピークがみられる。また、加速電圧依存性としては $V_{acc}=50V$ では顕著な回折ピークはみられず、 $V_{acc}=100V$ になると Cu_2O (200)面の回折ピークが顕著になり Cu_2O 薄膜が形成されると考えられる。

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the prepared films($I_b=1.2mA$).

また、 $V_{acc}=200V$ になると Cu_2O とCuOの両方の回折ピークが現れるが、 Cu_2O (200)面の回折ピークは顕著ではなくなる。これらのこととFig.3でCu(111)面のピークのすぐ低角度側に Cu_2O (200)面の回折ピークがあり、 $V_{acc}=100V$ のときにCu(111)面の回折ピークがブロードになり低角度側にテールをもち Cu_2O (200)面のピークの存在を示していることから、加速電圧100V付近に Cu_2O 薄膜形成の最適条件があると考えられる。

また、加速電圧を200Vとしてビーム電流を0.1, 1.2, 4.4mAと増加させて照射したときのX線回折パターンをFig.5に示す。図よりビーム電流が大きいほど非晶質化する傾向にあり、Cuの回折ピークは認められず、1.2mAでは Cu_2O 及びCuOの回折ピークがみられ、4.4mAではCuOの回折ピークのみが認められる。このことより、ビームの電流量を増加して照射することによって、CuO薄膜が形成できることが分かる。

IV まとめ

真空蒸着法による銅薄膜作製時に、同時に酸素イオンビームを照射する酸素イオンアシスト蒸着を試み、イオン照射の効果を調べるため基板加熱をせずに、照射イオンビームの加速電圧及び電流量を変化させてCu-O薄膜を作製した。そして、作製したCu-O薄膜の電気的特性及び結晶構造について検討した結果、ビーム電流が

Fig.5 X-ray diffraction patterns of the prepared films($V_{acc}=200V$).

0.1 mA と少ないときでも Cu_2O の回折ピークが認められ、比抵抗及び X 線回折パターンの加速電圧依存性からイオンの加速電圧 100 V 付近に酸素の取り込みが大きくなる点があることが分かった。また、ビーム電流を増加させて 1.2 mA とすると Cu の回折ピークがみられない Cu_2O 、CuO の薄膜が得られ、加速電圧を 100 V にすることにより Cu_2O 薄膜が形成できることが分かった。さらにビーム電流を増加させて、4.4 mA とすると加速電圧 200 V で CuO 薄膜が得られた。以上のことより、本低エネルギー酸素イオンアシスト

蒸着において、加速電圧及び照射電流量をコントロールすることにより Cu-Cu₂O 系薄膜から Cu_2O 薄膜、及び CuO 薄膜が形成できることが分かった。

文 献

- 1) S.Ogawa, A.Okamoto, K.Takiguchi, M.Yoshitake, T.Nosaka, S.Fukui and T.Ueno, Nucl. Instrum. & Methods in Physics Research, B37/38(1989), PP163-165.