マグネトロンスパッタ法で作製した 窒化銅膜のヨウ素化*

野坂 俊紀**・吉竹 正明**・岡本 昭夫**

鈴木 義彦**・小川 倉一**

(受付1991年12月11日, 掲載決定1992年1月11日)

Iodination of Magnetron Sputtered Cu_3N Films

Toshikazu NOSAKA, Masaaki YOSHITAKE, Akio OKAMOTO
Yoshihiko SUZUKI and Soichi OGAWA

(Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Enokojima, Nishi-ku, Osaka)

(Received December 11, 1991, Accepted January 11, 1992)

1. はじめに

窒化銅 (Cu_3N) は酸化レニウム型構造で格子定数 $8.807\text{\AA}$, 密度5.84の室温で安定な暗緑色粉末として知られている。格子中に銅原子は立方格子のそれぞれの稜の中央にあり窒素原子はその格子点に存在する。格子の中心には元素がなく空隙があり他の元素を取り込み易い構造になっており大変興味深い。これまでに Cu_3N 膜の作製やその特性についてはほとんど検討されていない。そこで前回我々は RF マグネトロンスパッタ法で Cu_3N 膜を作製し基板温度 100°C , RF 電力 100 W と比較的穏やかな膜作製条件でガラス基板上に高配向性の Cu_3N 膜が得られること, 作製した膜は褐色透明で, $10^2 \sim 10^3\ \Omega\text{cm}$ の比抵抗を有し基板温度 300°C で Cu 膜に分解することを報告した¹⁾。このような Cu_3N 膜の分解は共有結合性の Cu-N 結合が弱く温度が上昇すると Cu-N 結合の開裂とともに窒素を放出して Cu 膜を生じると考えられる。これは Cu_3N 膜が化学的に活性であることを示し, 他の化学的に活性な種が存在すると反応し, 窒素を放出して新たな銅化合物膜の得られる可能性がある。そこで Cu_3N 膜の化学反応性を検討する目的で RF マグネトロ

ンスパッタ法で作製した窒化銅膜をヨウ素蒸気中, 室温でのヨウ素化反応を検討した。その結果, CuI(111)結晶方位に優先配向した透明なヨウ化銅 (CuI) 膜が得られたので報告する。

2. 実験方法

Cu_3N 膜の作製は通常の RF マグネトロンスパッタ装置を使用した。Table 1 に Cu_3N 膜の成膜条件を示す。成膜方法は前回と同様な方法で行い, 反応性ガスに窒素を使用して反応性スパッタにより作製した。膜作製時の RF 電力を 40 W , 100 W に変えることで膜の結晶配向性を調節した。Cu 膜はスパッタガスにアルゴンガスを用い RF 電力 100 W , 基板温度 100°C で作製した。作製し

Table 1 Sputtering conditions of Cu_3N films

Ultimate Pressure	$\sim 10^{-7}$ Torr
Working Pressure	6×10^{-3} Torr
Sputter Gases	Ar, N_2
N_2 Pressure	3×10^{-3} Torr
Target Material	Cu (99.99%)
Substrate	7059 glass, Si, quartz
Substrate Temp.	100°C
RF Power	40 W , 100 W

* 平成3年11月1日 第32回真空に関する連合講演会で講演

** 大阪府立産業技術総合研究所 (〒550 大阪市西区江之子島 2-1-53)

Fig. 1 Schematic diagram of iodination apparatus.

Table 2 List of samples used in this study

Sample	RF Power	Film thickness (Å)		Sample	Film thickness (Å)
		Cu films	Cu ₃ N films		
a1	100W	2100		a1-I	12000
a2	100W	1150		a2-I	6000
b	40W		500	b-I	1200
c	40W		1150	c-I	3300
d	40W		3600	d-I	10000
e	100W		600	e-I	1500
f	100W		1500	f-I	3800
g	100W		2250	g-I	6100

た Cu, Cu₃N 膜の膜厚は500~5000Åである。それぞれの膜のヨウ素化反応は Fig. 1 に示す固体ヨウ素の入ったガラス容器内で昇華したヨウ素蒸気中に試料を導入して行った。膜厚5000Åの膜のヨウ素化反応は光の透過から判断して約2時間で完了していると思われるが、膜特性評価には一昼夜ガラス容器内に放置反応させた後、容器から取り出し、さらに一昼夜室温で放置した試料を用いた。Table 2 は膜評価に用いた試料を示す。膜の評価はX線回折、分光光度計、走査型電子顕微鏡および四端子法による比抵抗測定を行った。

3. 実験結果

Fig. 2, Fig. 3 は Cu, Cu₃N 膜厚とヨウ素化反応後の CuI 膜厚との関係を示す。ただし図中の破線は面心立方構造の Cu 膜および酸化レニウム構造の Cu₃N 膜がヨウ素化にともない閃亜鉛鉱構造の CuI 膜を生じると考えて、その格子定数から増加膜厚を計算した値を示した。Cu, Cu₃N 膜のヨウ素化反応は次式のように進行すると考えられる。

Cu, Cu₃N 膜はヨウ素化後その膜厚がそれぞれ5.4倍、3.2倍に著しく増加し、膜厚の増加と共に生じた CuI 膜

Fig. 2 CuI film thickness as a function of Cu film thickness. Short-dashed line shows calculated CuI film thickness.

Fig. 3 CuI film thickness as a function of Cu₃N film thickness. Short-dashed line shows calculated CuI film thickness.

厚も直線的に増加する。計算による CuI 膜厚は Cu₃N 膜から生成した CuI 膜厚とは一致したが Cu 膜から生じた CuI 膜の膜厚は計算値より増加している。

Fig. 4 は Cu₃N 膜および CuI 膜の表面 SEM 写真を示す。Fig. 4(a), (b) から Cu₃N 膜表面は平滑で、そのヨウ素化後も平滑な表面であることが分かる。一方 Cu 膜から生成した CuI 膜表面は Fig. 4(c), (d) から結晶成長による著しい凹凸がみられる。また Fig. 4(c) から結晶粒界にいくつかの空隙が観察される。このことから Cu 膜から生成した CuI 膜は CuI の結晶成長時に著しい表面の凹凸が生じるとともに結晶粒界に空隙が生じるため計算膜厚より増加すると思われる。

Fig. 4 Surface morphology of (a) Cu_3N film, (b) CuI film prepared from Cu_3N film and (c, d) CuI film prepared from Cu film.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Cu and Cu_3N films shown in Table 2.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of CuI films shown in Table 2.

Fig. 7 Transmittance of CuI films shown in Table 2.

Fig. 5はCu, Cu₃N膜のX線回折パターンを、Fig. 6はヨウ素化後のCu, Cu₃N膜のX線回折パターンをそれぞれ示す。Fig. 6からCu, Cu₃N膜はいずれも室温でのヨウ素化により面心立方構造γ-CuIの回折パターンを示す。いずれの膜も主としてCuI(111)ピークからなり、Cu₃N膜から生成したCuI膜がCu膜から生成した膜にくらべCuI(111)結晶方位に優先配向した膜である。特に膜厚の少ないCu₃N膜から生成した膜の回折パターンはCuI(111)結晶方位に優先配向していることが分かる。またFig. 5に示すRF電力40 Wで作製した結晶性の低いCu₃N膜をヨウ素化した膜の方がRF電力100 Wで作製した膜を用いたときより高結晶配向性となる傾向にある。これらはCu膜にくらべ空隙の大きいCu₃N膜中にヨウ素が侵入しやすく、結晶性の低下した膜の方がCuI膜の再結晶化に有利であると考えられる。

Fig. 7は生成したCuI膜の紫外・可視領域の透過率を示す。Cu₃N膜から生成したCuI膜はわずかに黄色の透明な膜でその透過率は410 nm以上の長波長側で増加する。膜厚1500Åの試料は透過率60%–80%、膜厚6100Åでは透過率40%–72%の良好な透過率を示した。一方Cu膜から生成したCuI膜(膜厚6000Å)は白色不透明な膜でその透過率はCu₃Nから生成した膜の1/2以下である。これはFig. 4(c), (d)の表面SEM写真からCuI膜表面は著しい凹凸があり乱反射により透過率が低下すると考えられる。

Table 3はCuI膜の比抵抗を示す。Cu₃N膜から生成したCuI膜の比抵抗がCu膜から生成したものより2桁

Table 3 Resistivity of CuI films

Sample	Resistivity (Ω cm)
a1-I	30
a2-I	26
e-I	3.6
f-I	0.7
g-I	0.3

小さく緻密なCuI膜が得られていることが分かる。

4. ま と め

RFマグネトロンスパッタ法で作製したCu₃N膜と化学的に活性な種との気相化学反応により新たに銅化合物薄膜を作製する目的でヨウ素蒸気中、室温でのヨウ素化を検討した結果、以下のことが分かった。

(1) Cu₃N膜は室温でヨウ素と容易に反応しCuI膜が出来、窒素を放出して次式のように反応すると考えられる。

(2) ヨウ素化反応に伴い膜厚は増加し、Cu₃N膜から生成したCuI膜表面は平滑である。Cu膜から生成したCuI膜と格子定数変化から計算したCuI膜厚との違いはCuI膜表面が凹凸で、結晶粒界に空隙がある膜に成長しているためと考えられる。

(3) ヨウ素化反応によりCuI(111)結晶方位に配向したγ-CuI膜が生成し、特に結晶性の低いCu₃N膜で膜厚の少ない膜から生成した膜はCuI(111)結晶方位に優先配向した。

(4) Cu₃N膜から生成したCuI膜の410 nm以上の長波長側透過率は膜厚1500Åで60%–80%、膜厚6100Åでは40%–72%の透明膜でその表面は平滑であるがCu膜から生成した膜厚6100Åの膜は凹凸の表面を持ちその透過率は約20%を示した。

(5) Cu₃N膜から生成したCuI膜の比抵抗は10⁻¹ Ωcm 台の低い値を示し緻密な膜が得られた。

【文 献】

- 野坂俊紀他：第31回真空に関する連合講演会予稿集(1990) 131.