

纳米 Cu_3N 薄膜的制备与性能*

吴志国 张伟伟 白利峰 王 君 阎鹏勋†

(兰州大学等离子体与金属材料研究所, 兰州 730000)

(2003 年 12 月 23 日收到 2004 年 12 月 15 日收到修改稿)

采用柱状靶多弧直流磁控溅射法, 100 °C 基底温度下在玻璃衬底上制备了纳米氮化铜(Cu_3N)薄膜. 用 x 射线衍射研究了不同氮气分压对 Cu_3N 薄膜晶体结构及晶粒尺寸的影响. 结果显示薄膜由 Cu_3N 和 Cu 的纳米微晶复合而成, 其中 Cu_3N 纳米微晶具有立方反 ReO_3 结构. 通过原子力显微镜对薄膜表征显示, 膜表面比较光滑, 具有较低的粗糙度. x 射线光电子能谱对薄膜表面的成分分析表明, Cu_3N 薄膜表面铜元素同时以 +1 价和 +2 价存在. Cu_3N 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{1/2}$ 及 $\text{N}1s$ 峰分别位于 932.7, 952.7 和 399.9 eV, $\text{Cu}2p$ 原子自旋-轨道耦合裂分能量间距为 20 eV. 用台阶仪和四探针方法测量了薄膜的厚度及电阻率, 薄膜的沉积速率和电阻率在很大程度上受到氮气分压的调制.

关键词: 氮化铜薄膜, 多弧直流磁控溅射, 立方反 ReO_3 结构

PACC: 6146, 6160, 6110, 7360

1. 引言

在 3d 型过渡金属 (Ti, Cr, Fe, Co, Ni 和 Cu) 的氮化物中, 氮不能通过传统方法与铜结合, Cu_3N 只能用复分解反应(双置换)制备, 例如用 Cu_2O 和 NH_3 作为初始材料^[1]进行反应. 块体 Cu_3N 的密度为 5.84 g/cm^3 , 分子量为 204.63, 颜色是黑绿色. 它在室温下稳定, 当温度达到 350 °C 时开始逐步分解. Cu_3N 是立方反 ReO_3 型晶体结构, 点阵常数为 0.3815 nm. 令人惊奇的是 Cu 原子并没有准确地占据 (111) 面的紧密堆积位. 因此, 这种晶体结构具有许多空隙位, 如果其他原子(如过渡金属 $\text{Pd}^{[1]}$)填充了这个位置, Cu_3N 的电学和光学性能就会有显著的变化.

在 20 世纪 70 年代早期, Terao^[2]用 x 射线衍射 (XRD) 法测得了 Cu_3N 的晶体结构. Terada 等^[3]用反应射频磁控溅射法在 Pt/MgO 和 Al_2O_3 基底上获得了高定向的外延薄膜. 他们所报道的在玻璃、 MgO 及 SrTiO_3 基底上生长的 Cu_3N 薄膜都是非晶的, 并且几乎都是完全绝缘的. Liu 等^[4]研究了 Cu_3N 薄膜的热稳定性. 此外, Maruyama 等^[5]研究了用射频反应磁控溅射法制备的 Cu_3N 薄膜的电学及光学特性.

近年来, Cu_3N 作为一种应用于光存储器件和高速集成电路的新型材料备受瞩目. Asano 等^[6]对其应用前景进行了探讨, 他们尝试用半导体激光 (780 nm, 7 mW) 在 Cu_3N 薄膜上进行了一次性的光记录. Nosaka 等^[7]用电子束方法在 Cu_3N 薄膜上获得了铜点和铜线, 并且测得在 HCl 中 Cu_3N 比 Cu 更容易被刻蚀. 我们知道, Cu 金属线比 Al 金属线具有更高的信号速率, 因此在集成电路加工过程中可以用 Cu_3N 薄膜作为遮掩层在硅片上沉积 Cu 金属线.

然而到目前为止, Cu_3N 薄膜的物理及化学性质仍然不是十分清楚. 国际上的大多数报道是研究薄膜性能与磁控溅射过程中参数的依赖关系, 很少有人尝试用其他方法制备 Cu_3N 薄膜, 而国内有关 Cu_3N 薄膜的研究报道也很少, 因此开展这方面的研究工作是非常必要的. 在本研究中, 我们第一次采用柱状靶多弧直流磁控溅射法成功制备了纳米结构 Cu_3N 薄膜, 并研究了其基本特性.

2. 实验方法

用柱状靶多弧直流磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备了 Cu_3N 薄膜. 图 1 是沉积设备示意图. 该设备

* 甘肃省自然科学基金重点项目(批准号 ZS021-A25-022-C)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: pxyan@lzu.edu.cn

使用的是柱状空心磁控溅射靶,靶直径 60 mm,长 370 mm,靶内放有 8 个磁芯,因而可同时放出 8 个弧,多弧可以保证沉积薄膜的均匀性.基底放置在距靶 150 mm 的竖直基板上.

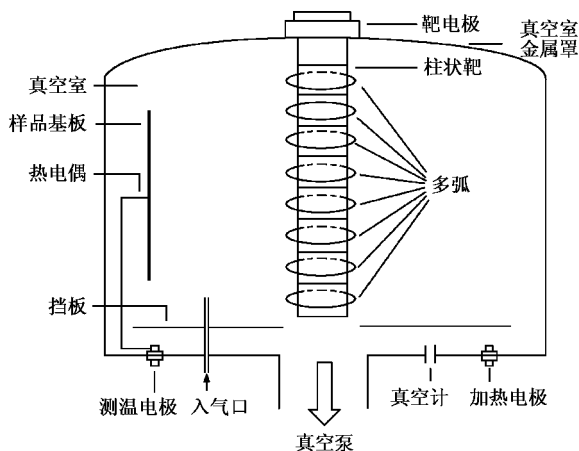


图 1 柱状靶多弧直流磁控溅射装置示意图

实验中采用氮气(99.99%)和氩气(99.99%)的混合气作为工作气体.玻璃片作为衬底.衬底在放入真空室之前,分别用丙酮、酒精超声清洗 10 min,然后用烘箱烘干.溅射前真空室的气压低于 5×10^{-3} Pa,沉积过程中衬底温度控制在 100°C .

先充入氩气让靶预溅射 5 min,对靶面和基底进行清理,再通入氮气沉积氮化铜薄膜.溅射过程中氮气和氩气的总气流量固定在 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$,相应溅射气压为 1 Pa,氮气和氩气流量分别使用不同的质量流量控制仪控制, $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{Ar})$ 分别为 1/3, 1/2, 2/3 和 1.

用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2400X 型 XRD 仪($\text{Cu } K\alpha$)对 Cu_3N 薄膜的晶体结构进行了表征,并用 Scherrer 公式估算出晶粒尺寸.薄膜的表面形貌用日本 Shimadzu 公司生产的 SPM-9500 型原子力显微镜(AFM)进行表征.用美国 Physical Electronics 公司生产的 PHI5702 型 x 射线光电子能谱(XPS)以($\text{Al } K\alpha$)分析薄膜表面的元素成分.用四探针方法表征了薄膜的室温电阻率.薄膜的厚度用 2206 型台阶仪测得,由膜厚和沉积时间计算得到了薄膜的沉积速率.

3. 实验结果及讨论

3.1. Cu_3N 薄膜的晶体结构

采用柱状靶多弧直流磁控溅射法,在玻璃衬底

上制备了 Cu_3N 薄膜,基底温度控制在 100°C ,具体的沉积参量和样品编号见表 1.

表 1 不同氮气比例的沉积参量

样品编号	A	B	C	D
$\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{Ar})$	1/3	1/2	2/3	1
溅射功率/W	760	760	760	760
其他条件	工作气压 1 Pa, 基底温度 100°C , 溅射时间 15 min			

图 2 是在不同氮气分压中所沉积的 Cu_3N 薄膜的 XRD 谱图.从图 2 可以看出,样品 A、样品 B 和样品 C 中, Cu_3N 和 Cu 两相并存,其中 Cu_3N 相是非晶的,而 Cu 相则出现了 $\text{Cu}(111)$ 衍射峰.这主要是因为氩气气氛更加有利于 Cu 相的沉积.

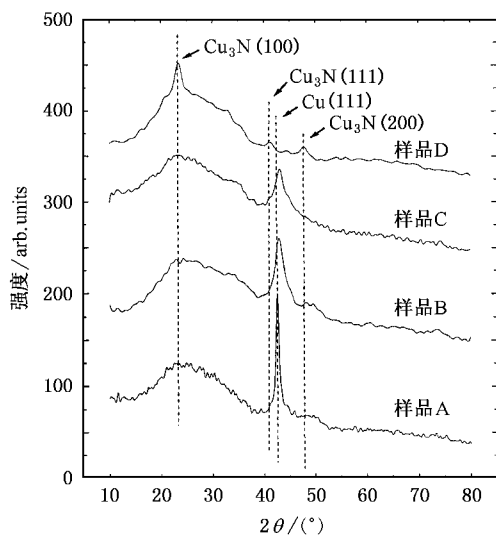


图 2 不同氮气分压下 Cu_3N 薄膜的 XRD 谱图

此外,从图 2 中还可以看出,随着氮气含量的增加, $\text{Cu}(111)$ 衍射峰强度逐渐减弱、展宽,并向大角度偏移.样品 A、样品 B 和样品 C 中 $\text{Cu}(111)$ 峰分别位于 42.64° , 42.96° 和 43.16° .这主要是因为氮气含量的增加,导致更大比例的 Cu_3N 相的析出,使得 Cu 相的晶格发生畸变,晶格常数变小,峰位向大角度偏移.

对样品 D,在纯氮气条件下, Cu_3N 相出现了较为明显的晶化趋势,其(100)、(111)及(200)衍射峰分别位于 23.50° , 41.32° 和 47.76° .同时,在 XRD 谱图上已经看不到 $\text{Cu}(111)$ 衍射峰存在.

以上这些迹象表明,混合工作气体中的氮气比例对薄膜的生长行为有比较重要的影响.随着氮气分压的增加,薄膜中 Cu_3N 相逐渐呈现晶化的趋势,

这种趋势可以认为是由于氮气分压不同导致 Cu 的氮化率变化引起的。

3.2. 薄膜晶粒尺寸的估算

Cu₃N 薄膜的平均晶粒尺寸 D 可用 Scherrer 公式^[4,8]进行估算，

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中, K 为常数, 用铜靶时近似为 0.89, λ 为 X 射线波长 λ 为 0.154056 nm; β 是薄膜衍射峰的物理宽化, 薄膜的实际 XRD 衍射峰半高宽 B 是由物理宽化角 β 和仪器宽化角 b 卷积合成的^[9],

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)dx}$$

式中, $g(x)$ 代表几何线形, $f(x)$ 代表了物理结构线形. 物理宽化是由于晶粒细化等因素引起的, 仪器宽化则是由于 X 射线的非平行性、试样的吸收和光阑尺寸等仪器因素造成的. 我们可以通过近似函数的方法, 在仪器宽化角 b 和被测试样衍射峰半高宽 B 已知的情况下, 分离出物理宽化角 β . 当 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的近似函数都取柯西函数 $\frac{1}{1+\alpha x^2}$ 时, $\beta = B - b$. 仪器宽化角 b 在测试用的 XRD 仪上(相同实验条件下)用 99.99% 的无晶格畸变的高纯多晶硅标样测得, 结果见表 2.

表 2 用无晶格畸变高纯多晶硅校正的仪器宽化角 b

$2\theta(^{\circ})$	28.38	47.28	56.08	69.10	76.34	88.00	94.94
$b(^{\circ})$	0.118	0.118	0.118	0.141	0.118	0.118	0.094

从测试结果可以看出, 低角度的仪器宽化角 b 可以近似选为 0.118° . 扣除仪器宽化后的 Cu₃N 薄膜样品的晶粒尺寸估算结果见表 3.

表 3 Cu₃N 薄膜的平均晶粒尺寸

样品编号	物相	(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$B(^{\circ})$	$b(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	D/nm
A	Cu	(111)	42.640	0.541	0.118	0.423	19.9
D	Cu ₃ N	(100)	23.500	0.753	0.118	0.635	12.6

从表 3 中对样品 A 和样品 D 的晶粒尺寸的估算结果可以看出, 薄膜是由纳米尺寸的 Cu₃N 相和 Cu 相复合而成的.

3.3. Cu₃N 薄膜的表面形貌

制备出的 Cu₃N 薄膜的颜色与 Cu 相的含量是紧

密相关的, 随着 Cu 相含量的增多, 薄膜能够从 Cu₃N 相的黑棕色一直变化到 Cu 相的黄色. 用 AFM 表征了样品 D 的表面形貌, 图 3 是其三维立体图. 从图 3 可以看出, 薄膜表面颗粒较为均一, 平均尺寸大概是在 60—80 nm 左右. 薄膜表面较为光滑、平整, 表面粗糙度 R_a 为 1.7 nm.

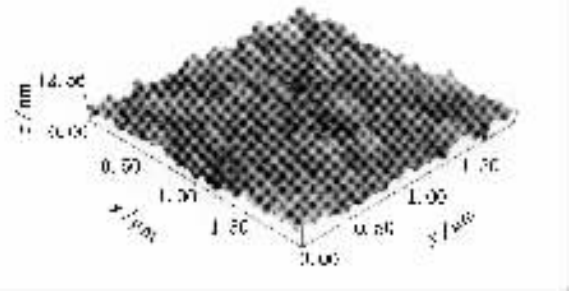


图 3 Cu₃N 薄膜的 AFM 照片

3.4. Cu₃N 薄膜的表面元素分析

利用 PHI-5702 型 XPS 仪对样品 D 进行了表面元素精细谱分析, 测试过程中采用碳污染 C1s(284.8 eV) 外标法进行了能量校正. 图 4、图 5 和图 6 分别为所得的 Cu2p, O1s 和 N1s 高分辨 XPS 谱线用计算机进行了拟合.

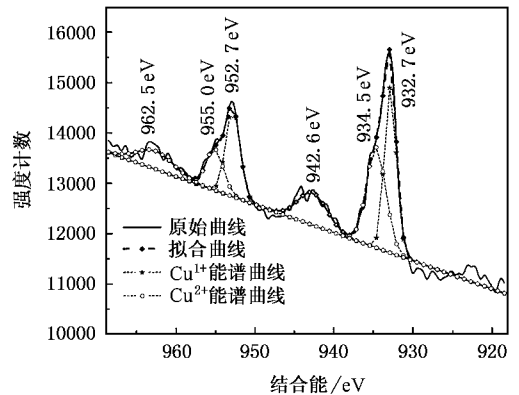


图 4 Cu₃N 薄膜的 Cu2p XPS

拟合后的 Cu2p 谱表明, Cu₃N 薄膜表面 Cu 元素同时以 +1 价和 +2 价形式存在. Cu⁺ 存在于 Cu₃N 当中, 其 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 峰分别位于 932.7 和 952.7 eV, 自旋-轨道耦合裂分能量间距为 20 eV, 此结果比 Liu 等^[4]的测试结果偏低. Liu 等研究表明, 当基底温度由 60℃ 升高到 400℃ 时, Cu2p_{3/2} 的峰位可从 932.86 eV 变化到 934.61 eV. 在 XPS 测量过程中, 对于不导电的样品, 在表面往往会产生荷电效应, 使得束缚能

峰位向高能方向位移.我们制备的薄膜中由于有大量的 Cu 原子的掺入,因而薄膜具有较低的电阻率,表面荷电效应并不明显,使得束缚能峰位偏低.

由于 XRD 谱中并未发现 CuO 的信息,所以我们认为 Cu^{2+} 来源于薄膜表面 Cu 原子的氧化.因为 Cu_3N 薄膜中有纳米 Cu 原子的掺入,在薄膜表面的 Cu 原子极易被氧化为 CuO,因而薄膜表面会有 Cu^{2+} 存在,其 $Cu2p_{3/2}$ 和 $Cu2p_{1/2}$ 峰分别位于 934.5 和 955.0 eV. 942.6 和 962.5 eV 处的峰是 Cu^{2+} 的振激峰.样品 D 的 $O1s$ 高分辨 XPS(图 5)证实了样品表面 Cu 原子被氧化的看法,谱分解后发现薄膜表面不但存在完全氧化形成的 CuO,而且同时存在氧化态较低的 Cu_2O . O^{2+} 和 O^{1+} 1s 谱峰分别位于 529.4 和 531.4 eV.

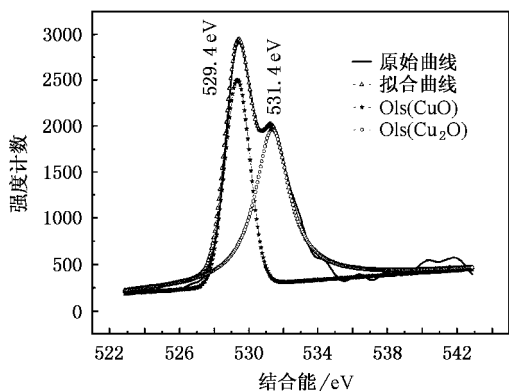


图 5 Cu_3N 薄膜的 $O1s$ XPS

对 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 的 $Cu2p_{3/2}$ 峰面积进行了积分处理,两者的比值为 1.52,这说明薄膜中的 Cu 原子应该是大量存在的.而在 XRD 谱中只能看到微弱的 $Cu(111)$ 衍射峰.通过两种测量手段的比较,我们认为薄膜中应该含有大量的 Cu 原子,只是在纯氮气氛围中,多数 Cu 原子仅仅以掺杂的形式存在,而并未形成自己独立的晶相.这一点与 Nosaka 等^[10]的研究结果是一致的.

从图 6 可以看出, $N1s$ 能谱上存在明显的“肩膀”表明薄膜表面有多种氮的键合存在,解谱后在 399.9 和 397.7 eV 出现两个峰.我们认为 Cu_3N 的 $N1s$ 峰位于 399.9 eV,而 397.7 eV 处的峰是由于样品表面吸附的 N_2 所引起的.

3.5. 氮气分压对薄膜沉积速率的影响

利用 2206 型台阶仪测量了薄膜的厚度,由膜厚

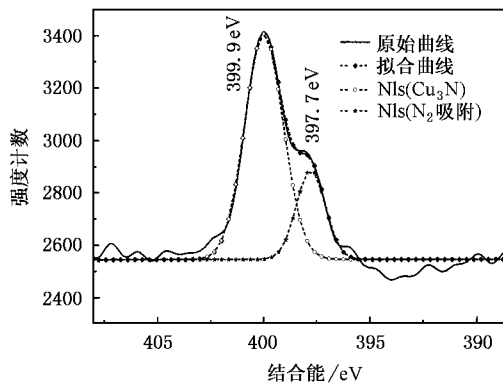


图 6 Cu_3N 薄膜的 $N1s$ XPS

和沉积时间计算得到了薄膜的沉积速率,结果见图 7.从图 7 可以看出,在我们的实验条件下, Cu_3N 薄膜的沉积速率都在 50 nm/min 以上,比普通射频磁控溅射(10—20 nm/min)^[10]要高得多.

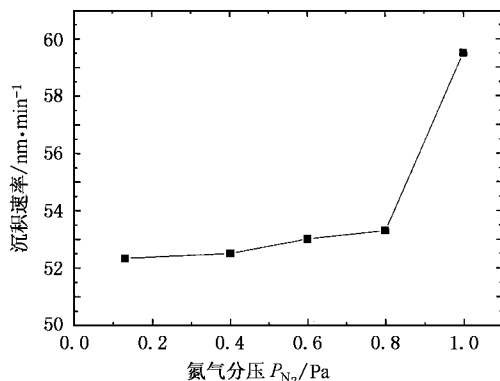


图 7 Cu_3N 薄膜的沉积速率随氮气分压的变化

Cu_3N 薄膜的沉积速率随氮气分压的增加而增大.在较低的氮气分压($P_{N_2} < 0.8 Pa$)下,薄膜的沉积速率变化不大,只有轻微的增长,曲线较为平缓.在沉积 TiO_2 和 ZrO_2 薄膜时也观察到了相似的现象^[11,12].相对于纯金属膜而言,氮化物或氧化物的形成使薄膜的体积增大了, Cu_3N 具有较大的晶格常数(0.3815 nm),因而 Cu_3N 相的形成使得薄膜的厚度增加了,沉积速率也随之增加^[10].当氮气分压大于 0.8 Pa 时,沉积速率陡然升高,从 53.3 nm/min 上升到了 59.5 nm/min,这正是 Cu_3N 相晶化的结果.

3.6. 薄膜室温电阻率

我们利用四探针方法在室温下对样品的电阻率进行了测量,测量结果见图 8.从图 8 可见, Cu_3N 薄

膜样品的电阻率随氮气分压的增加而增大,能够从 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 变化到 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 该范围属于半导体. 在较低的氮气分压 ($P_{\text{N}_2} < 0.8 \text{ Pa}$) 下, 薄膜的电阻率变化不大, 只有轻微的增长 ($1-15 \Omega \cdot \text{cm}$), 曲线较为平缓. 在以 \log_{10} 为基的曲线中则能看出一定的趋势. 当氮气分压大于 0.8 Pa 时, 电阻率陡然升高到 $7600 \Omega \cdot \text{cm}$, 增加了 3 个数量级.

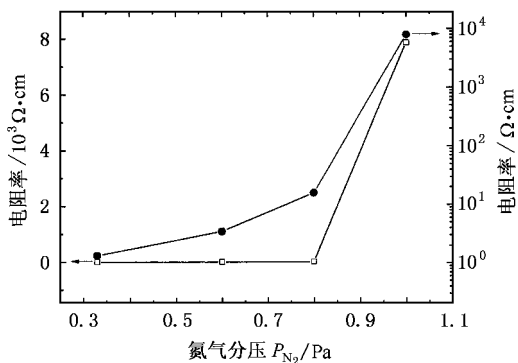


图 8 不同氮气分压下薄膜样品的电阻率

我们所测得电阻率的变化范围与文献 [10] 用射频磁控溅射法获得的结果基本一致, 但是变化趋势有所不同. 他们的电阻率也是在室温下测量的, 在 $0.1-1 \text{ Pa}$ 的范围内, 电阻率在 $0.01-1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间变化, 并且变化趋势并不单调. 起初电阻率随着氮分压的增大急剧增加, 在氮分压为 0.4 Pa 时达到最大值 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$. 但是, 当氮分压从 0.4 Pa 升到 0.8 Pa 时, 电阻率又从 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 降到了 $200 \Omega \cdot \text{cm}$. 而我们的实验曲线却是单调上升的, 并未出现回落. 这可能与我们的实验参数有关, 还未达到使电阻率降低的氮气分压值.

通过与 Nosaka 等的结果对比, 我们发现, 直流

溅射样品的电阻率随氮气分压变化曲线与射频溅射的结果相比, 整体向大的分压方向偏移, 并且直流溅射样品的电阻率的最大值也偏大. 这表明直流磁控溅射或许能够在更大的范围内调整 Cu_3N 薄膜样品的电阻率, 从而使得其应用范围更加广泛.

4. 结 论

采用柱状靶多弧直流磁控溅射法, 在 760 W 的直流溅射功率下, 施加 100°C 基底温度, 采用氮气加氩气的混合气体作为工作气体制备出了具有较高结晶度的 Cu_3N 微晶薄膜. 薄膜颜色呈黑棕色, AFM 照片显示薄膜表面光滑、平整, 晶粒尺寸在纳米级. XRD 测试结果显示薄膜由立方反 ReO_3 结构的 Cu_3N 和 Cu 的纳米微晶复合而成. 氮气分压对薄膜的结构起至关重要的作用. 随着氮气分压的增大, Cu_3N 相逐渐结晶析出, Cu 相逐渐弱化直至消失. 在此过程中 Cu 相晶格产生了畸变, 晶格常数变小, 峰位向大角度偏移.

XPS 测量及拟合结果证实了薄膜中 Cu_3N 和 Cu 两种相结构的存在. 通过面积积分得出两相中 Cu 元素的比例约为 1.52 , 表明薄膜中含有大量的 Cu 原子, 但多数以掺杂的形式存在. 与射频磁控溅射相比, 柱状靶多弧直流磁控溅射沉积 Cu_3N 薄膜具有较高的沉积速率, 并且随氮气分压的增加而增大. 用四探针法测量了薄膜的室温电阻率. 氮气分压由 0.3 Pa 增加到 1 Pa , 电阻率呈单调上升趋势, 能够从 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 变化到 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 该范围属于半导体. 与 Nosaka 等用射频磁控溅射取得的结果对比表明, 直流磁控溅射能够在更大的范围内控制 Cu_3N 薄膜样品的电阻率.

[1] Hahn U, Weber W 1996 *Phys. Rev. B* **53** 12684
 [2] Terao N 1973 *C. R. Acad. Sci. II* **277** 595
 [3] Terada S, Tanaka H, Kubota K 1989 *J. Cryst. Growth* **94** 567
 [4] Liu Z Q, Wang W J, Wang T M et al 1998 *Thin Solid Films* **325** 55
 [5] Maruyama T, Morishita T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 890
 [6] Asano M, Umeda K, Tasaki A 1990 *J. Jpn. Appl. Phys.* **29** 1985
 [7] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A et al 2001 *Appl. Surf. Sci.* **169-170** 358
 [8] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力等 2003 物理学报

52 740]
 [9] Teng F E, Wang Y M, Jiang X L 1997 *X-ray for Structure Analysis and Material Properties Characterization* (Beijing: Science Press) p177 (in Chinese) [滕凤恩、王煜明、姜小龙 1997 X 射线结构分析与材料性能表征 (北京: 科学出版社) 第 177 页]
 [10] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A et al 1999 *Thin Solid Films* **348** 8
 [11] Donaghey L F, Geraghty L G 1976 *Thin Solid Films* **38** 271
 [12] Yoshitake M, Takiguchi K, Suzuki Y et al 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2326

Preparation and properties of nano-structure Cu_3N thin films^{*}

Wu Zhi-Guo Zhang Wei-Wei Bai Li-Feng Wang Jun Yan Peng-Xun[†]

(*Institute for Plasma and Metal Materials , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China*)

(Received 23 December 2003 ; revised manuscript received 15 December 2004)

Abstract

Copper nitride (Cu_3N) thin films with nano-crystalline were deposited on glass substrates at a temperature of 100 °C by DC magnetron sputtering with a columnar target. The structure of the Cu_3N thin films was characterized by x-ray diffraction , x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. The results indicate that Cu_3N thin films are composed of nanometer grains with a cubic crystal structure of anti- ReO_3 type. The films have a uniform smooth surface with only a roughness (R_a) of 1.7 nm. The binding energy peaks of $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{1/2}$ and $\text{N}1s$ were at 932.7 , 952.7 and 399.9 eV respectively , and spin-orbit coupling energy gap of $\text{Cu}2p$ was 20 eV. The film thickness was determined by a profile step scanner , and its resistivity was measured using the four-probe method. The deposition rate and resistivity were found to change with the nitrogen content.

Keywords : copper nitride (Cu_3N) thin film , multi-arc DC magnetron sputtering , cubic anti- ReO_3 structure

PACC : 6146 , 6160 , 6110 , 7360

^{*} Project supported by the Key Program of the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. ZS021-A25-022-C).

[†] Corresponding author. E-mail : pxyan@lzu.edu.cn