

Li (DPM) を原料とするLi₂OあるいはLi₂CO₃薄膜の 減圧MOCVD

鄭, 相鐵
L. G. 半導体株式会社

今石, 宣之
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7863>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (1), pp.7-12, 1997-07-25. 九州大学機能物質科学研
究所

バージョン :

権利関係 :

Li(DPM)を原料とする Li₂O あるいは Li₂CO₃ 薄膜の 減圧 MOCVD

鄭 相 鐵*・今 石 宣 之

Low Pressure MOCVD of Li₂O or Li₂CO₃ thin films from Li(DPM)

Sang-Chol Jung and Nobuyuki Imaishi

Low pressure metal organic chemical vapor deposition (LPMOCVD) of Li₂O solid thin films from Li(DPM) in nitrogen-oxygen or argon-oxygen atmosphere is experimentally investigated by using a small hot wall tubular type reactor. XRD and ESCA analyses revealed that Li₂CO₃ film grows in nitrogen-oxygen atmosphere and Li₂O grows in argon-oxygen atmosphere. The grown lithium oxide or carbonate reacts with silicon or silica base materials to produce silicates. The CVD model analysis by means of the well known micro trench method and Monte Carlo simulation was not fully successful, but set of data on gas phase reaction rate constant and surface reaction constant was obtained.

1. 緒言

複酸化物結晶には多くの機能を有するものがあり、エレクトロニクス、オプティクスの諸方面で多用されている。そのなかで、リチウムとニオブの複酸化物であるニオブ酸リチウム (LiNbO₃) は、SHG など非線形光学特性、SAW など電気音響特性を有する点で今後もオプトエレクトロニクスの材料として重要である。デバイスへの応用を考えると、薄膜状の結晶の育成が必要である。複酸化物薄膜の育成法のうち、比較的低温操作が可能であることから CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学蒸着法) が注目されている^{(1)~(4)}。複酸化物薄膜 CVD に関しては、大表面上へ組成・膜厚を高度に制御した育成装置の設計、操作条件の選定が重要な課題となっている。我々は、多成分酸化物薄膜の減圧 MOCVD の反応解析手法の開発や CVD 装置の反応工学的設計基準の設定に興味を持ち、既に YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 等についての解析を行った^{(5)~(8)}。我々の解析においては、まず最初に各々の単成分酸化物の薄膜の CVD の反応工学的解析を行い、それと多成分系の CVD 特性とを比較検討する立場をと

っている。LiNbO₃ に関連しては既に、その一方の成分である Nb₂O₅ 薄膜の Nb(DPM)₂Cl₃ を原料とする LPMOCVD 機構について報告した⁽⁹⁾。本研究では、Li の DPM 錯体 (Li(DPM)) を原料とした LPMOCVD による薄膜 CVD についての実験結果を報告する。

2. 実験装置・方法

2.1 実験装置

本研究において使用した実験装置は、Fig.1 にその概略を示す小型ホットウォール管型 CVD 反応器である。反応管は全長 34cm の 5 ゾーン加熱制御した円管型電気炉によって加熱されている。反応管内の温度分布の測定結果を Fig.2 に示した。ほぼ 20cm の均熱部長さを得ている。原料蒸気は蒸発器からキャリアガスで運ばれ、酸素ガスおよび流量調整用のキャリアガスと混合されて反応管へと供給される。蒸発器は長さ 15cm、内径 3.6cm の縦長円筒型ステンレス容器で、長さ 23cm、直径 6cm のアルミニウム丸棒にあけた直径 37mm、深さ 19cm の孔の内部に設置し、アルミ丸棒の周り全域にヒータを巻き温度を制御した。流路内の圧力は、絶対圧トランスデューサ (MKS 社製 バラトロン 122A 型(0~1000Torr)) を用いて反応管出口において測定した。酸素ガスおよびキャリアガスの流量はそれぞれマスフローコントローラ (MFC) で制御

受理日 1997 年 4 月 3 0 日

*L.G. 半導体 (株)

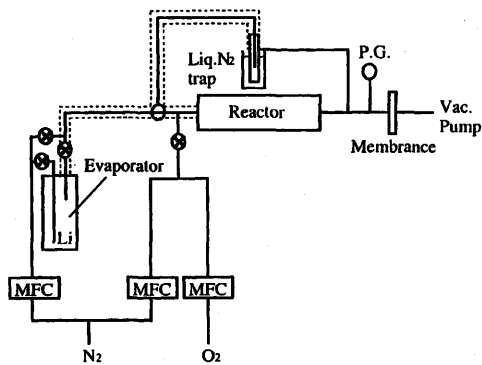


Fig.1 Schematics of the hot wall tubular CVD reactor

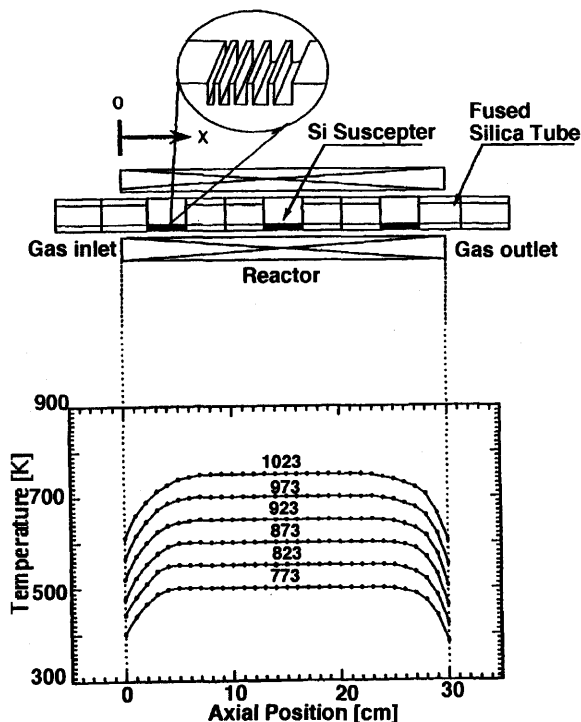


Fig. 2 Details of the reactor tube and temperature distributions

した。排気はロータリポンプ（排気速度 310l/min）で行い、反応管後方に目開き 10 μ m の多孔質膜（住友電気工業社製 フロロポア FP1000 膜）を置き粒子フィルタとした。原料はトリケミカル社製の Li(DPM)をそのまま使用した。原料は反応管内で昇温し反応を経て、管壁に固体薄膜を析出する。全長 40cm の石英製反応管（外径 19mm、内径 17mm）を上記の電気炉内に設置し、その反応管内に石英短管（外径 16.7mm、内径 13mm、長さ 20mm）を装填し、その内側に膜を析出させた。各々の短管の実験前後の重量変化から局所析出速度を測定した。また μ m

スケールのトレンチを有するシリコンチップ上にも析出させた。さらに、基板材料の影響を見るため、石英、シリコンの他にアルミナチップも一部使用した。なお、CVD 成膜実験前後の、反応管の昇温・降温期間内の蒸発原料は下流に設置した液体窒素トラップで、また反応管内で生じた粉末はスミフロンフィルターにより回収し、次式で定義した収率 ζ により物質収支を検討した。

$$\zeta = \frac{[(膜 + 液体 N_2 \text{ トラップ捕収物} + \text{フィルター捕収物}) \text{ 中の金属量}]}{\text{蒸発金属量}} \times 100$$

2.2 実験条件と実験法

CVD 成膜実験の実験条件の要約は、反応温度 773K~1023K、反応器圧 0.5~2kPa、全ガス流量 500~1500sccm、反応器入り口での気相中の酸素組成は 50mol%、である。キャリアガスとしては、大部分の実験においては窒素 (N₂) を使用したが、一部アルゴン(Ar)を使用し、キャリアガス種の影響についても検討した。

約 1g の原料(Li(DPM))を蒸発器に充填し、453K 程度に加熱し、同時に反応管の反応温度、流量、圧力を設定し、約 1 時間その状態を保つ。その後バルブを切り換えて反応管内に原料を流し、約 2 時間から 3 時間、成膜実験を行い終了する。Fig.1 中の点線で囲んだ部分は、リボンヒータによる保温箇所で、蒸発器より約 15K 程度高温に設定し、原料蒸気の凝縮を防いだ。

2.3 膜評価

得られた薄膜の局所生成速度は前述のように、石英短管の重量変化測定から算出した。

析出固体薄膜の組成や結晶構造は、XRD、ESCA を用いて測定した。マイクロトレンチ上の膜の形状観察には SEM を使用した。なお、ESCA でデプスプロファイルを測定する場合、アルゴンプラズマによるエッチング条件を加速電圧 2.0kV、電流 30mA とし、エッチング時間 10 分毎に測定した。この操作は、表面から逐次大略 0.02 μ m 毎の面分析を繰り返したことに相当する。

3. 実験結果

3.1 N₂キャリアガスによる実験

Li(DPM)を原料とし、N₂ をキャリアガスとし、酸化剤としての O₂ の反応管入り口組成を 50mol%とした実験結果は下記の特性を示した。

3.1.1 成膜速度分布 操作圧力を 0.66kPa に保って操作温度を変化させた場合、管内の成膜速度分布は Fig.3 に示すように変化した。また、操作圧力を増すと、成膜速度が最大値を呈する位置は反応管入り口に近づく傾向を見せた。これらは、これまでに解析した多くの CVD 系において見られたものと同様な傾向であり、この系での CVD 成膜にも、原料が何らかの気相反応を経て活性な中間体に変化

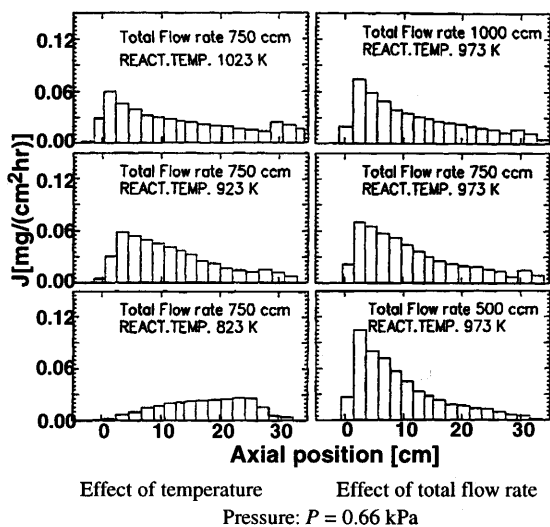


Fig. 3 Distribution of local growth rate in the reactor tube, grown from Li(DPM) in N_2 - O_2 50 mol% gas

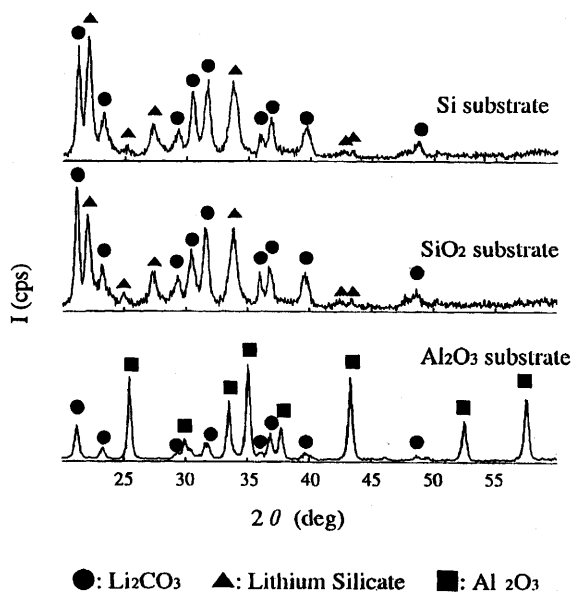


Fig. 4 XRD patterns of the films grown on different substrates from Li(DPM) in N_2 - O_2 50mol% atmosphere at $T = 973K$, $P = 0.66$ kPa, $Q = 750$ sccm

する「気相反応」と、その中間体が気相中を拡散して固気界面に到達した時に生じる「界面反応」の、少なくとも2段の直列に生じる反応と、熱・物質の移動との相互作用から構成されていることを示唆している。

しかし、生成した薄膜の化学組成が Li_2O であるとする、反応管内に析出した膜中のリチウム量が、原料として供給したリチウム量を上回るという矛盾が生じた。そこで以下に示す組織・組成の検討を行った。

3.1.2 膜組成 得られた固体薄膜の組成は Li_2O と期待されるが、シリコン基板、石英基板、アルミナ基板の膜のXRDスペクトルを Fig.4 に示す。同図中には Li_2O のピ

ークが全く見られないことから、この薄膜は Li_2O ではなく、炭酸リチウム (Li_2CO_3) およびシリケート類 (Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3) から構成されていることが分かった。 Li_2O が生成されない事実は、成膜温度や操作圧に関わらず、 N_2 をキャリアガスとする全ての実験において成立した。このXRDの結果を確認するためESCAによる構成化学種のデップスプロファイルを測定した。

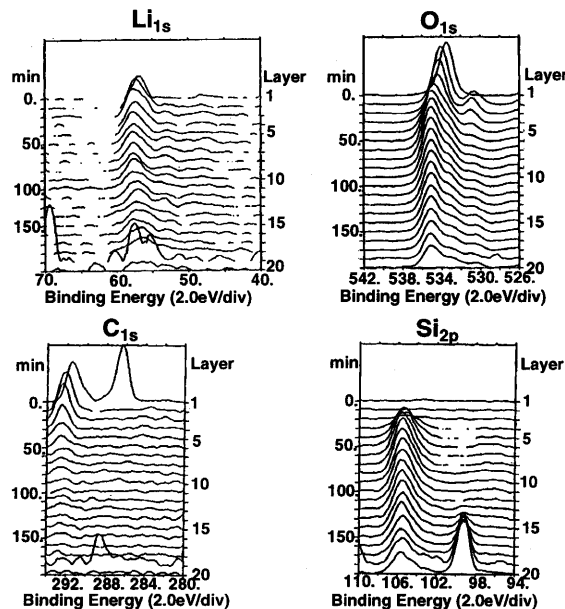


Fig.5 Narrow range ESCA spectra of the film grown on silicon substrate from Li(DPM) in N_2 - O_2 50mol% atmosphere at $T = 973K$, $P = 0.66$ kPa, $Q = 750$ sccm

シリコン基板上に析出した薄膜の ESCA 測定結果を Fig.5 に示す。表面極近傍のグラファイト状カーボン (C_{1s} : 286.5eV) と薄膜中の炭酸塩に相当するカーボン (C_{1s} : 292.5eV) のピークが観測される。このカーボン (C_{1s} : 292.5eV) のピークは表面から内部に行くにしたがって減衰し、約 $0.2\mu m$ の深さで消滅する。一方、第3層 (約 $0.06\mu m$) から下では SiO に相当するシリコン (Si_{2p} : 105.5eV) のピークが出現し、さらに第15層 ($0.3\mu m$) 以下からは元素状シリコンのピーク (Si_{2p} : 99.2eV) が増大する傾向を示している。この測定結果と XRD の結果から、シリコン基板上に析出した Li_2CO_3 が Si と反応してシリケートを生成したと説明できる。反応は析出膜の表面からわずかに内部に入った場所で進行し、シリケート膜内を Si が拡散することでシリコンが供給され、この反応は高温下での膜析出期間中持続したと考えられる。

石英基板上に厚く ($5\mu m$) 析出した膜の表面近傍を ESCA 分析した結果、膜の表面から約 $0.2\mu m$ 以内においては Si_{2p} のピークは検出されず Li_{1s} , O_{1s} , C_{1s} のピークのみが検出された。このことから、析出した薄膜の主成分

は Li_2CO_3 であることが分かる。しかし、析出膜と石英との界面近傍では SiO_2 と Li_2CO_3 とが反応しシリケートが生成され、それが XRD に検知されたと判断できる。 SiO_2 基板中の Si は容易に移動できないため、石英基板上ではシリケート生成反応の進行は最初の界面近傍に限定されたものと思われる。

また、アルミナ基板上に成長した膜の場合、薄膜表面にはグラファイト状カーボン (C_{1s} : 結合エネルギー 288.5eV) の存在が認められるが、膜中では直ちに消滅し、リチウム Li_{1s} 、酸素 O_{1s} 、および炭素 (C_{1s} : 292.5eV) の炭酸塩を構成する炭素に相当するピークのみが観測される。したがって ESCA の測定結果からも、アルミナ基板上に析出した固体膜は酸化リチウム (Li_2O) ではなく、炭酸リチウム (Li_2CO_3) であることが確認された。

CVD 操作温度が Li_2CO_3 の融点 (891K) より高くても低くても同様な結果が得られた。以上、本実験の全温度域で、 N_2+O_2 (50mol%) 雰囲気中での $\text{Li}(\text{DPM})$ の熱 CVD によって析出する薄膜は炭酸リチウムであること、また、場合によっては炭酸リチウムが基板を構成する化学種と反応を起こすことが明らかになった。

反応管内に析出する薄膜の主成分が Li_2CO_3 であると想定すると、ほぼ全ての実験で 90% 以上の物質収支が取れた。また、供給原料中の Li の内、高温の反応管壁上の薄膜として回収した割合、「膜収率」の値は約 30~50% で、著者らや秋山らが行った、DPM 錯体を原料とする Nb⁽⁵⁾、Zr⁽⁵⁾、Y⁽⁹⁾ などの氧化物薄膜の LPMOCVD の場合にほぼ匹敵する値であった。

3.1.3 ミクロトレンチ上の成膜挙動 ミクロトレンチ上への析出膜形状の SEM 観察結果の一例を Fig.6 に示した。本 CVD 系では、いずれの温度 (Li_2CO_3 の融点 (891K) 以上の実験結果も、融点以下での実験結果も) においても、

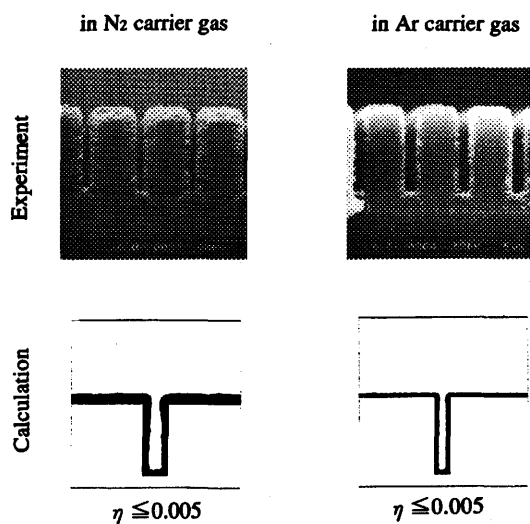


Fig.6 Film profile grown on 7 μ m scale trench from $\text{Li}(\text{DPM})$ in N_2-O_2 and $\text{Ar}-\text{O}_2$ (O_2 : 50mol%) atmosphere, at $T = 973\text{K}$, $P = 0.66\text{kPa}$, $Q = 750\text{sccm}$

反応管内の各所に置いたシリコンチップ上の細いトレンチの最深部に至るまで Fig.6 と同様な極めてコンフォーマルな膜が育成された。

3.2 Ar キャリアガス下での実験結果

3.2.1 成膜速度分布 キャリアガスを Ar とした実験における成膜速度分布の測定結果を Fig.7 に示す。 N_2 キャリアの場合に比して成膜速度が小さくなっていること、成膜速度の最大値を示す位置が、入り口側に移行したこと、などの特徴が見られる。

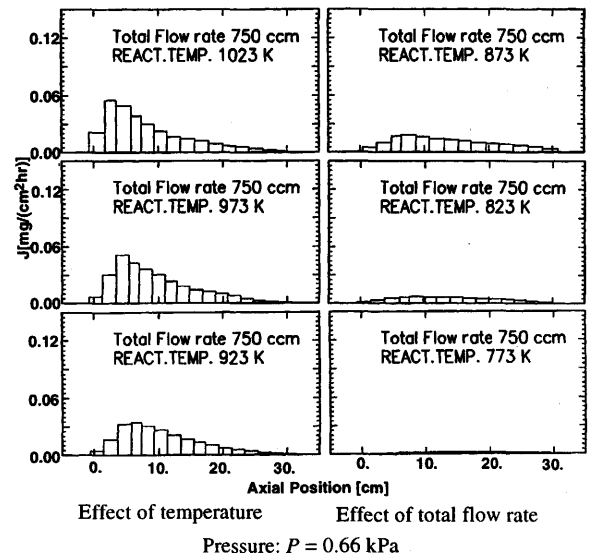


Fig.7 Distribution of local growth rate in the reactor tube, grown from $\text{Li}(\text{DPM})$ in $\text{Ar}-\text{O}_2$ 50 mol% gas.

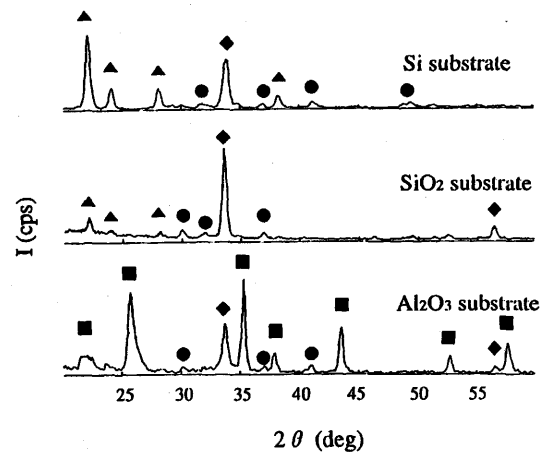


Fig.8 XRD patterns of the films grown on different substrates from $\text{Li}(\text{DPM})$ in $\text{Ar}-\text{O}_2$ 50mol% atmosphere at $T = 973\text{K}$, $P = 0.66\text{kPa}$, $Q = 750\text{sccm}$

3.2.2 膜組織・組成 XRD による分析の結果を Fig.8 に示した。アルミナ基板上に成長した薄膜の XRD は、強い Li_2O と弱い Li_2CO_3 のピークを示した。シリコン基板上の

薄膜からは、 Li_2O とシリケート類および微弱な Li_2CO_3 のピークが検出された。ESCA のデプスプロファイルは Fig.9 に示す通りである。これらの結果から、キャリアガスを N_2 から Ar に変化させただけで、 Li(DPM) の含 O_2 雰囲気中での熱 CVD によって生成する固体膜の主成分が、 Li_2CO_3 から Li_2O へと変化することが分かった。この場合にも、シリコン基板上に生成した薄膜中では基板からシリコンが拡散し、成長表面からわずかに内部においてシリケートが生成する固相反応が進行することが確認された。

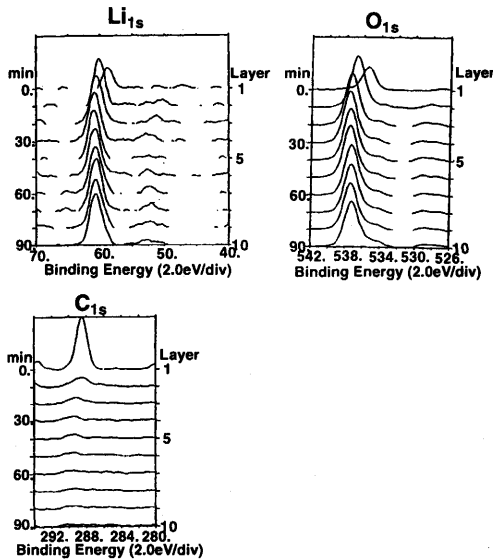


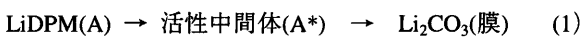
Fig.9 Narrow range ESCA spectra of the film grown on alumina substrate from Li(DPM) in Ar-O_2 50mol% atmosphere at $T = 973\text{K}$, $P = 0.66\text{kPa}$, $Q = 750\text{sccm}$

3.2.3 ミクロレンチ上の成膜挙動 Ar キャリアガス中での CVD によってミクロレンチ上に成長する薄膜の形状は、 N_2 キャリアガスによる CVD の場合 (Fig.6) とまったく同様なコンフォーマルな膜であることが確認された。

4. シミュレーションによる反応解析

4.1 反応モデルの概要

本実験系における N_2 キャリアガス下の CVD 成膜特性を、 Zr(DPM)_4 ⁽⁵⁾、 Y(DPM)_3 ⁽⁵⁾、 $\text{Nb(DPM)}_2\text{Cl}_3$ ⁽⁹⁾ などの DPM 錯体を原料とする酸化物薄膜の熱 CVD 系と同様な反応モデルで説明することを試みた。すなわち、原料 A が気相中で熱化学反応によって活性な反応中間体 B に変化し、中間体 B が基板上へ移動し、表面反応を経て固体を形成するモデルを考える。



$$r_G = k_G C_A \quad r_S = k_S C_{A^*}$$

ここで活性中間体(A*)の大きさを決定するため、稲垣ら¹⁰⁾の方法を採用した。すなわち、化学反応が十分速く進

行し成膜種の物質移動律速となると考えられる高温域での成膜速度分布を流れ距離に対して片対数プロットして得た直線の傾きから次式によって成膜種の拡散係数 D_{AB} を算出し、成膜種の大きさを推定した。

$$\text{Slope} = 4 \cdot Sh \cdot D_{AB} / (u \cdot d^2) \quad (2)$$

式中の Sh は、十分発達した円管内層流場では 3.66 ¹¹⁾ である。その結果、本 CVD 系における活性中間体は、原料とほぼ等しい質量を持つと推定された。

4.2 ミクロシミュレーションによる表面反応解析

秋山ら^{(5),(7),(12)}が開発したモンテカルロ法によるマイクロ成膜形状シミュレーションをこの系に適用した結果を Fig.6 に SEM 写真と比較して示した。図中の η は、気相反応で生じた活性な中間体が固体表面に衝突したときに表面反応を経て固体に変化する確率、いわゆる反応性付着確率である。ミクロシミュレーションによると、反応性付着確率が $1 \geq \eta \geq 0.05$ の範囲では、その値のわずかな変化も膜形状の変化をもたらす、形状から η の値を正確に決めることが可能である。しかし、 $\eta \leq 0.005$ の範囲では η の値によらず同一のコンフォーマルな形状が得られるため、膜形状は η に対する感度を失い、表面反応速度の決定手段としての利用は困難である。Fig.6 の結果などから、本 CVD 系における η の値は、全ての実験温度で、 0.005 以下 (表面反応速度: $k_S = 0.04 \sim 0.4$ [m/s] 程度以下) であると推定され、表面反応速度定数の温度依存性に関する正確な情報を得ることは出来なかった。

4.3 マクロモデルによる解析

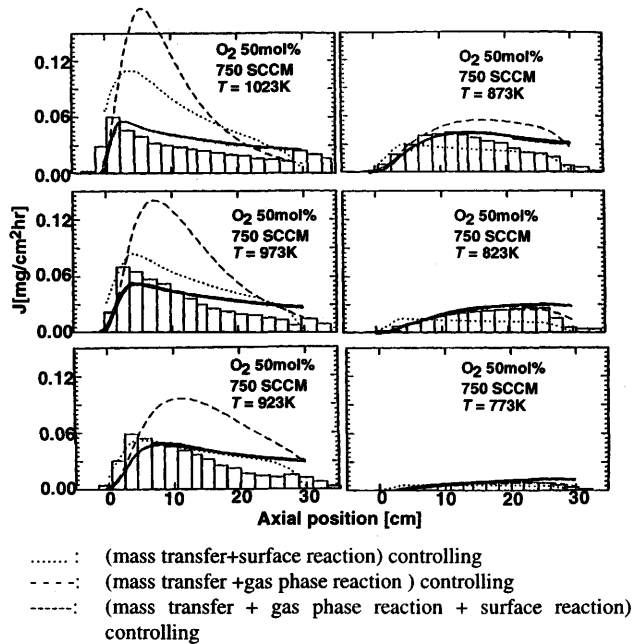


Fig.10 Growth rate distributions compared with simulation results for Li_2CO_3 growth from Li(DPM) in $\text{N}_2\text{-O}_2$ (O_2 50mol%), $P = 0.66\text{kPa}$

上記のように、Li(DPM)からの Li_2O (Li_2CO_3) の CVD の機構には不確実な要素が残されているが、表面反応速度定数が Eq.(3)で表現され、さらに析出固体が Li_2CO_3 であると仮定する。マクロモデルを適用し、流れ方向の成膜速度分布を最も精度良く再現する気相反応速度定数を求めた結果、Eq.(4)が得られた。それらの値を用いた成膜速度分布の計算結果を Fig.10 中の実線で示した。

$$k_s = 0.46 \cdot \exp(-1000 / (R \cdot T)) \quad (3)$$

$$k_G = 1.70 \times 10^{13} \cdot \exp(-1.7 \times 10^5 / (R \cdot T)) \quad (4)$$

この CVD モデルは $\text{ZrO}_2^{(5)}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3^{(5)}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5^{(9)}$ などの CVD 特性を良好に記述でき、速度パラメータの信頼性も高いものであった。しかし、Li(DPM)からの Li_2O あるいは Li_2CO_3 の CVD の特性をこのモデルで完全に記述することは困難で、本報告で提案した速度定数等の適用範囲は本実験の範囲内に限られ、操作条件（温度、圧力）が大きく異なる場合には適用してはならない。

5. 結論

Li(DPM)を原料として、圧力 0.5k~2kPa、反応温度 773K~1023K の範囲で減圧 MOCVD による薄膜育成実験を行った。反応管入り口における気相中の酸素分率は 50mol%とし、キャリアガスとして N_2 と Ar を用いた。この CVD 系では、 N_2 キャリアの場合 Li_2CO_3 が生成され、Ar キャリアの場合には主に Li_2O （微量の Li_2CO_3 を含む）膜が生成される。これらの析出膜は基板のシリコンあるいは石英と固相反応をおこし、シリケート類を生成する。シリコンはシリケート膜中を拡散して析出膜の表面近傍で反応が進行する。

キャリアガスによって生成固体薄膜の化学組成が変化する機構は未だ説明できなかった。

マイクロ-マクロ CVD シミュレーション手法を用いて本 CVD のモデル解析を試み、実験結果を説明できる、気相反応、表面反応に関する速度定数の値を決定した。ただし、このモデルと速度パラメータ値の適用範囲は本実験条件内に限定される。

文 献

- (1) Curtis, B.J. and Brunner, H.R., *Mat. Res. Bull.*, **10**, (1975), 515.
- (2) Takagi, T., Kobayashi, I., Tominaga, K. and Okada, M., *日本化学会誌*, **7** (1993), 831.
- (3) Hiskes, R., Dicariolis, S.A., Fouquet, Lu, Z., Feigelson, R.S., Route, R.K., Leplingard, F. and Foster, C.M., *Mat. Res.Soc. Symp.Proc.*, **335** (1994), 299.
- (4) Wernberg, A.A., Gysling, H.J., Filo, A.J. and Blanton, T.N., *Appl. Phys. Lett*, **62** (1993), 946.
- (5) Akiyama, Y., Sato, T. and Imaishi, N., *J. Cryst. Growth*, **147** (1995), 130.
- (6) Akiyama, Y., Sato, T. and Imaishi, N., *Proc. CVD-12 (Electrochem. Soc.)*, (1993) 300.
- (7) 秋山泰伸, 今石宣之, *化学工学論文集*, **18** (1992), 212.
- (8) Imaishi, N., Sato, T., Kimura, M. and Akiyama, Y., *J. Cryst Growth*, (1997) in press.
- (9) Jung, S.C., Imaishi, N. and Park, H.C., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995), L775.
- (10) 稲垣隆之, 小宮山 宏, *化学工学論文集*, **15** (1989), 851.
- (11) 佐藤恒之, 今石宣之, *化学工学論文集*, **16** (1990), 483.
- (12) Akiyama, Y. and N. Imaishi, *Jpn J. Apply. Phys.*, **34** (1995), 6171.