

DPM錯体を原料とするLiNbO₃薄膜のCVD

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/10.15017/7864>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (1), pp.13-16, 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 :

DPM 錯体を原料とする LiNbO₃ 薄膜の CVD

鄭 相 鐵*・今 石 宣 之

LiNbO₃ THIN FILM GROWN BY LPMOCVD USING β-DIKETONATE METAL-ORGANIC COMPLEXES

Sang-Chol Jung and Nobuyuki Imaishi

Characteristics of a Low Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition of Lithium niobate(LiNbO₃) was investigated by experiments and also by a model simulation. The source material used were β-diketonate complexes of lithium and niobium (Li(DPM) and Nb(DPM)₂Cl₃, respectively). Operation pressure was 0.66kPa, temperature was between 873 and 1023K, oxygen molar fraction of the inlet gas was 0.50. The experimental results showed that there is a rather narrow range of temperature and feed gas composition which allows CVD growth of pure LiNbO₃ thin film. We proposed a map on temperature vs. inlet lithium composition plane which indicate the composition of grown films. If the growth conditions are set in the proper region, we can grow pure LiNbO₃ film throughout the reactor tube. Growth rate and solid composition distributions were compared with a simple CVD simulation model, which successfully explains the CVD characteristics of solid mixtures such as Yttria Stabilized Zirconia(YSZ). The simple model failed to explain the LiNbO₃ CVD. This suggest there would be a possible adduct formation in gas phase and/or significant change of surface reaction rates between single component CVD and multi-component CVD systems.

1. 緒言

ニオブ酸リチウム (lithium niobate, LiNbO₃: 融点 1523K) は、酸化リチウム(Li₂O)と酸化ニオブ (Nb₂O₅)が 1:1 で化合した複酸化物で、三方晶系に属する強誘電体結晶で、SHG などの非線形光学素子や表面弾性波素子などの材料として広く用いられている。LiNbO₃の薄膜に光導波路や非線形光学素子を組込む研究も盛んに行われている。

LiNbO₃結晶の製造に関しては、Cz 法によるバルク単結晶の育成に関するモデル解析など⁽¹⁾の他に、スパッター⁽²⁾、⁽⁸⁾、レーザーアブレーション⁽⁹⁾、液相エピタキシ(LPE)⁽¹⁰⁾、MBE⁽¹²⁾、ゾル-ゲル法^{(12),(13)}など多くの薄膜作製法に関する報告がなされているが、これらの方法では、膜厚や組成の制御の困難さが問題として残されている。一方、有機金属を原料に用いる化学気相成長(MOCVD)法⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾は、大きい析出速度と段差被覆性を有し、かつ、エピタキシャル成長も可能な成膜法である。Curtis ら⁽¹⁴⁾は出発原料

としてジピバロイルメタナトリチウム[Li(C₁₁H₁₉O₂)]とニオブペンタエトキシを用い、673K で炭素を含む黒い膜を合成し、それを 1273K の純酸素雰囲気中でアニール処理することによって透明な LiNbO₃膜を得た。また、高木ら⁽¹⁵⁾は出発原料としてリチウムとニオブのβ-ジケトン錯体を用いる MOCVD 法によって、923K で LiNbO₃膜を作成できることを実証した。

本研究では、高木らと同じリチウムおよびニオブのβ-ジケトン錯体を原料として水平管型ホットウォール CVD 装置を用いた低圧 MOCVD 実験を行い、成膜速度、結晶形等に及ぼす反応温度、原料組成の影響を実験的に検討した。

2. 実験

2.1 原料

本実験では高木らと同じβ-ジケトン錯体、ジピバロイルメタナトリチウム[Li(C₁₁H₁₉O₂):以下 Li(DPM)と略記する]とトリクロロビス(ジピバロイルメタナト)ニオブ[Nb(C₁₁H₁₉O₂)₂Cl₃:以下 Nb(DPM)₂Cl₃と略記する]を使用した。

受理日 1997 年 4 月 30 日

*L.G. 半導体 (株)

2.2 実験装置及び実験方法

2.2.1 実験装置 本実験には、前報⁽¹⁸⁾と同様な減圧下で作動する水平管型ホットウォール CVD 装置を使用した。相違点は、Li(DPM)用と Nb(DPM)₂Cl₃ 用の 2 系統の原料蒸発器とガス配管系を設置したことである。

2.2.2 実験方法 本実験での実験方法は、原料供給系を 2 系統にした以外は前報⁽¹⁸⁾とまったく同一であるのでここでは省略する。実験条件の概要は、反応温度 823~1023K、全ガス流量 500~1500SCCM、圧力 0.66~3.0kPa、反応器入口における気体中の酸素のモル分率は 0.5 に保った。なお、Li、Nb の原料の蒸発速度は、蒸発器温度の 440K~473K の範囲での調節および同伴用キャリアーガス流量調節によって設定した。成長した薄膜については、SEM、AFM、ESCA、XRD 等を用いて膜厚や表面・断面形状の観察、結晶構造そして化学組成の同定を行った。しかし、ESCA は Li に対する感度が著しく低く組成分析の目的に使用できないため、シリコンウェハ小片上に成長させた薄膜の XRD パターンから膜の組成を調べることとした。

2.3 実験結果

原料組成・反応温度の影響 反応管温度を 1023K とし、反応器入口の原料供給速度から算出した原料中の Li 組成による膜の組成変化を調べた結果の一部を Fig.1 に示す。この試料はいずれも、反応管の中央部分に設置して育成したものである。XRD ピークのうち、◆は Nb₂O₅、■は LiNb₃O₈、●は LiNbO₃、▲は Li₃NbO₄、▼はシリケート類に起因するものである。これらの結果から、原料中の Li 組成が 43mol%以下の場合には Li はほとんど膜に取り込まれず、ほぼ純粋な Nb₂O₅ 膜が得られることがわかる。Li 原料組成が増すと LiNb₃O₈ と LiNbO₃ との混合物が得られるが、Li 原料組成が 70~77mol% の領域ではほぼ純粋な LiNbO₃ のみからなる膜が成長する。さらに Li 原料組成が増すと Li₃NbO₄ が混入し、Li 原料組成が 87mol% を超えると Li₂CO₃ とシリケート類の混合物が成長する。

反応温度、原料組成を広範囲に変えて成膜実験を行い、反応管中央部に置いたシリコンウェハ小片上に成長した膜の XRD 分析を行い、Fig.2 に示す固体組成のマップを得た。

この図から、前述の原料組成による析出固体の組成の変化挙動は、反応温度に依存することがわかる。873K では純粋な LiNbO₃ 膜は析出せず、923K 以上で、限られた原料組成領域でのみ、純粋な LiNbO₃ 膜が析出する。この最適原料組成の値は、温度の上昇とともに低 Li 原料組成側へ移動し、その許容幅は増大する傾向を見せている。

この最適条件範囲内で成長すると、Fig.3 に示すように LiNbO₃ 膜が成長し、温度、組成によって若干配向性が変化する。また、この条件範囲内で成長した場合の、管型反応器の入り口(x=0)から出口(x=34cm)までの各場所で

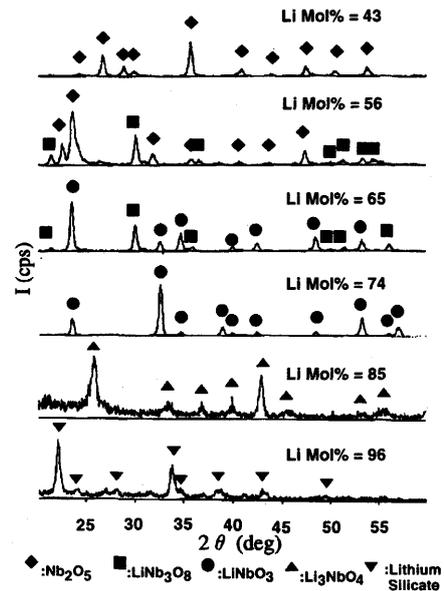


Fig.1 Effect of the feed gas composition on XRD of thin films grown from mixed gas source of Li(DPM) and Nb(DPM)₂Cl₃ at $x = 16\text{cm}$. Growth condition: $T = 1023\text{K}$, $P = 0.66\text{ kPa}$, mol fraction of lithium in the feed gas is indicated on each chart

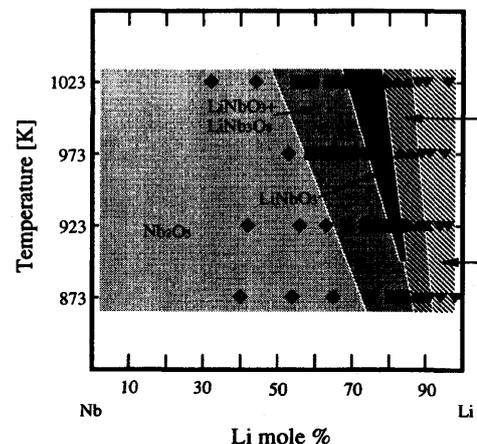


Fig.2 Composition of the grown films mapped on a temperature vs. feed Li composition plane

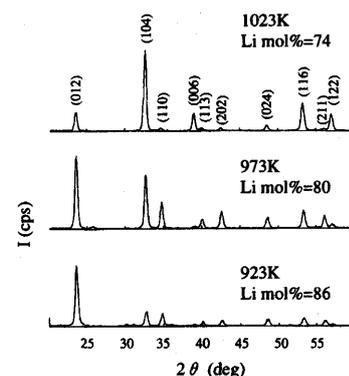


Fig.3 Effect of reaction temperature on XRD of LiNbO₃ films grown under conditions in the "LiNbO₃ window" shown in Fig.2

成長した膜の XRD パターンをまとめて Fig.4 に示した。この図より、管内で析出した膜はすべて LiNbO_3 であり、場所によって配向性が変化することが確認された。ESCA 分析によれば、膜中には炭素、塩素などはほとんど検出されず、高純度 LiNbO_3 膜が得られたと判断される。

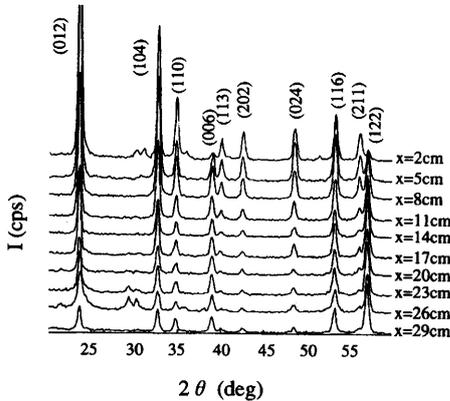


Fig. 4 XRD spectra of LiNbO_3 films grown at various positions in a tubular reactor. $x = 0$: reactor inlet, $x = 34\text{cm}$: reactor outlet.

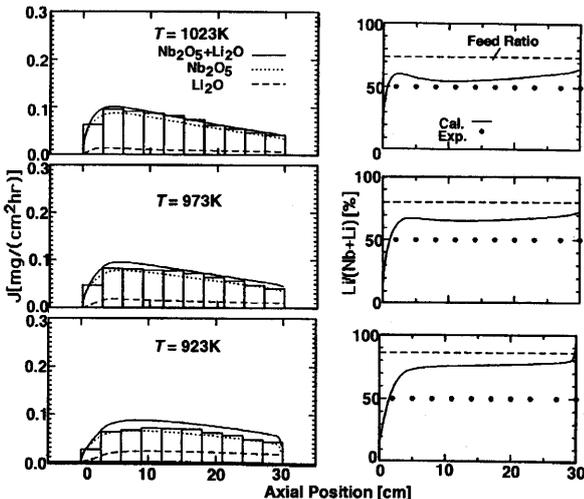


Fig 5 Distributions of the growth rate and film composition comparing the experimental results and the simulations. Left : growth rate distribution , Right : film composition.

3. 考察

Hiskes ら⁽¹⁶⁾は、 Li(DPM) と Nb(DPM)_4 を原料とした MOCVD により LiNbO_3 膜を得る条件を実験的に検索し、913K において原料の Li 組成が 65-67mol% の場合に LiNbO_3 が析出すると報告している。本実験では Hinkes らの結果に比して若干高い反応温度と高 Li 組成を要求する結果を得ているが、これは原料の化学種の違いに起因

すると考えられる。

秋山ら^{(19),(20)}は、YSZ (イットリア安定化ジルコニア : イットリア(Y_2O_3) とジルコニア(ZrO_2)の固溶体) の CVD に関する一連の研究から、固溶体を形成する 2 成分系 CVD の成膜速度や膜組成は各成分が単独に成長する速度から算出可能なことを示している。すなわち、各成分の CVD 成長速度の和として混合物の成長速度が、両成分の成長速度の比から混合物の膜組成が算出される。そこで、 LiNbO_3 の MOCVD 系に対しても同様な解析を試みた。 Li_2O の成膜速度のシミュレーションには、前報⁽¹⁸⁾に示した Li(DPM) を原料とする Li_2CO_3 の CVD モデルとその速度パラメータを、 $\text{Nb(DPM)}_2\text{Cl}_3$ を原料とする Nb_2O_5 の成膜速度のシミュレーションには著者ら⁽²¹⁾が別に報告したモデルと速度パラメータを使用した。各実験における 2 原料の各々の蒸発速度を与えてシミュレーションし、各成分の成長速度とその和による混合物の成長速度および膜組成の管軸方向の分布状態を算出した結果を Fig.5 に示した。図中の点線は Li_2O の、破線は Nb_2O_5 の、シミュレーションによる成長速度を表わしている。実線は両者の成長速度の和で、ヒストグラムで示した実測値と比較されるべき量である。このモデルによると膜中の Li 組成は、右側の図中の実線で示したように分布すると予測される。これらはいずれも破線で示した原料 Li 組成よりも低い Li 濃度を示すが、反応管入り口から滑らかな組成変化を予測しており、全域で一様組成を示す実験結果を説明できない。

Li_2O あるいは Nb_2O_5 とはまったく異なった結晶構造をもつ化合物を形成する LiNbO_3 の CVD の場合、界面反応の機構や速度定数が大きく変化することが予想され、上記の単純なモデルの適用が不可能になったと考えられる。また、Li 原料試薬と Nb 原料試薬が気相中で反応してアダクトを形成する可能性もあるため、今後より詳細な実験的検討が必要である。

4. 結論

リチウムおよびニオブの DPM 錯体を原料として低圧 CVD 実験を行った。原料試薬は Li(DPM) および $\text{Nb(DPM)}_2\text{Cl}_3$ である。反応温度 923K 以上で、原料 Li 組成が 70~80mol% 程度の条件下でほぼ純粋な LiNbO_3 膜が得られることを明らかにし、原料組成、反応温度による膜組成のマップを提出した。 LiNbO_3 が得られる操作条件下で成膜すると、反応管全域にわたって LiNbO_3 のみが析出する。これらの挙動は、YSZ など固溶体形成系の 2 成分 CVD に適用可能であった単純な混合物 CVD モデルでは説明不可能であった。原料試薬の気相内アダクト形成や界面反応機構の大幅な変化などが考えられるが、その詳細は今後の検討課題として残された。

文 献

- (1) Tsukada, T., Kakinoki, K., Hozawa, M., Imaishi, N., Shimamura, K. and Fukuda, T., *J. Crystal Growth*, in press (1997).
- (2) Schwyn, S., Lehmann, H. W. and Widmer, R., *J. Appl. Phys.* **72** (1992), 1154.
- (3) Fujimura, N., Ito, T. and Kakinoki, M., *J. Cryst. Growth* **115** (1991), 821.
- (4) Griffel, G., Ruschin S. and Croitoru N., *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989), 1385.
- (5) Meek, P.R., Holland, L., and Townsend, P.D., *Thin solid Films*, **141** (1986), 251.
- (6) Hewig, G.H. and Jain, K., *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1983), 57.
- (7) Fukunishi, S., Kawana, A., Uchida, N. and Noda, J., *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2, Pt.1*, (1974), 749.
- (8) Foster, N.F. *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 420.
- (9) Fork, D. and Anderson, G.B., *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 1029.
- (10) Yamada, A., Tamada, H. and Saitoh, M., *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992), 2848.
- (11) Betts, R. A., and Pitt, C.W., *Electron. Lett.*, **21** (1985), 960.
- (12) Hirano, S., Kato, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** (1989), 429.
- (13) Nashimoto K. and Cima, M.J., *Mat. Lett.*, **10** (1991), 348.
- (14) Curtis, B.J., and Brunner, H.R., *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 515.
- (15) 高木 威、小林一三、富永浩二、岡田 勝、*日本化学会誌*、**7** (1993)、831.
- (16) Hiskes, R., Dicarolis, S.A., Fouquet, J., Lu, Z., Feigelson, R.S., Route, R.K., Leplingard, F. and Foster, C.M., *Mat. Res.Soc. Symp.Proc.*, **335** (1994), 299.
- (17) Wernberg, A.A., Gysling, H.J., Filo., A.J. and Blanton, N.T., *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993), 946.
- (18) 鄭 相鉄、今石宣之、九州大学機能物質科学研究所報告、**11** (1997)、7.
- (19) Akiyama, Y., Sato, T. and Imaishi, N., *Proc. CVD-12 (Electrochem. Soc.)*, (1993), 300.
- (20) Akiyama, Y., Sato T. and Imaishi, N., *J. Cryst. Growth*, **147** (1995), 130.
- (21) Jung, S.C., Imaishi N. and Park, H.C., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995), L775.