

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-212677

(P2019-212677A)

(43) 公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
H01L	21/203	(2006.01)	H01L	21/203	M	4G077		
C30B	29/38	(2006.01)	C30B	29/38	C	4K029		
C30B	25/02	(2006.01)	C30B	29/38	D	5F103		
C23C	14/24	(2006.01)	C30B	25/02	P			
C23C	14/06	(2006.01)	C30B	29/38	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-104963 (P2018-104963)
 (22) 出願日 平成30年5月31日 (2018.5.31)

(出願人による申告) 平成30年度、国立研究開発法人科学技術振興機構 イノベーションハブ構築支援事業、情報統合型物質・材料開発イニシアティブ、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 301023238
 国立研究開発法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 大久保 勇男
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 BE13 BE15 DB08
 DB16 EG16 EG22 EG25 EJ03
 TA04 TA11 TB05 TC01 TE01
 TH01
 4K029 AA04 AA24 BA60 BB07 BD01
 CA02 CA15 DA08 DB06 DB17
 EA08
 5F103 AA04 AA05 BB06 BB12 BB13
 BB23 BB42 DD30 HH08 NN10
 RR01

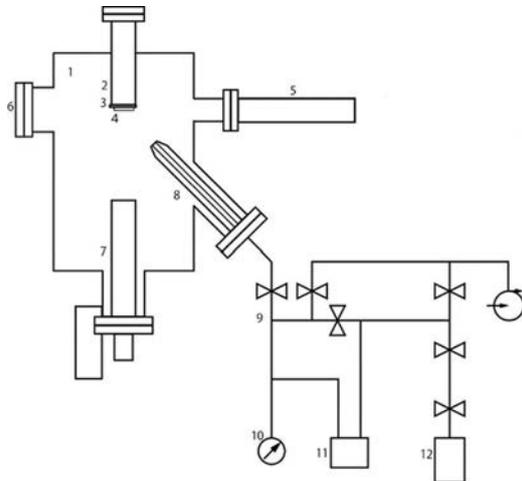
(54) 【発明の名称】 有機金属分子線エピタキシー方法及び装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 分子線エピタキシー(MBE)により、各種の金属の窒化物等を、特別な制御なしで、しかも簡単な装置構成により、安定した組成比で成膜可能とする。

【解決手段】 分子線エピタキシー本体成長室1において金属化合物のための金属原料として有機金属を使用し、ガス化した有機金属をガスソースセル8から基板4へ供給する。この種の金属の原料として従来使用されていた金属やその酸化物等の固体原料に比べて有機金属ははるかに低温で極めて高い蒸気圧を有することから、比較的低温で組成が安定して結晶性の良好な金属窒化物等の膜を基板4上に形成できる。また、有機金属は従来MBEで使用されてきた原料とは基板表面への吸着度が大きく異なるので、ソースセル8と基板4との間の距離を調節できるようにすることで、従来の原料と有機金属のいずれにも対応する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子線エピタキシーのための金属の原料として有機金属を供給する分子線エピタキシー方法。

【請求項 2】

前記金属の窒化物を合成する、請求項 1 に記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 3】

前記有機金属と同時に原子状窒素を供給する、請求項 2 に記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 4】

室温で液体または気体である前記有機金属を気化させてから供給する、請求項 1 から 3 の何れかに記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 5】

前記金属は、Ti、Mg、Al、V、Cr、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、Sn、Hf、Ta、W、Ir、La、Er からなる群から選択される、請求項 1 から 4 の何れかに記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 6】

前記有機金属は窒素を含む、請求項 1 から 5 の何れかに記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 7】

前記有機金属は、Tetrakis dimethylamino titanium、Tetrakisdiethylaminotitanium、Tetrakisethylmethylaminotitanium、Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium、Bis(n-propylcyclopentadienyl)magnesium、Tri-*i*-butylaluminum、Triethylaluminum、Trimethylaluminum、Tetrakis(diethylamino)vanadium(IV)、Bis(ethylbenzene)chromium、Bis(*i*-propylcyclopentadienyl)chromium、Diethylzinc、Dimethylzinc、Triethylgallium、Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium、Tetrakis(diethylamino)zirconium、Tris(ethylmethylamido)(*tert*-butylimido)niobium(V)、Tris(diethylamido)(*tert*-butylimido)niobium(V)、Bis(*t*-butylimido)bis(dimethylamino)molybdenum(VI)、Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)、Dimethylcadmium、Tetramethyltin、Tetraethyltin、Tetrakis(diethylamino)hafnium、Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium、(*t*-Butylimido)tris(diethylamino)tantalum(V)、Bis(*t*-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten(VI)、1-Ethylcyclopentadienyl-1,3-cyclohexadieneiridium(I)、Tris(*i*-propylcyclopentadienyl)lanthanum、及びTris(*n*-butylcyclopentadienyl)erbiumからなる群から選択される、請求項 1 から 5 の何れかに記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 8】

前記金属と異なる金属の原料を前記有機金属と同時に供給する、請求項 1 から 7 の何れかに記載の分子線エピタキシー方法。

【請求項 9】

分子線エピタキシーにより基板上に金属の化合物の成膜を行う分子線エピタキシー装置であって、

内部で前記成膜が行われる真空槽と、

気化された有機金属を供給する有機金属供給部と、

前記有機金属供給部から供給された前記有機金属の気体を前記真空槽内に置かれた前記基板に供給するガスソースセルとを設けた、分子線エピタキシー装置。

【請求項 10】

前記基板を加熱する基板加熱機構が設けられた、請求項 9 に記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 11】

前記金属の化合物は前記金属の窒化物である、請求項 9 または 10 に記載の分子線エピ

10

20

30

40

50

タキシー装置。

【請求項 1 2】

前記ガスソースセルによる前記有機金属の供給と同時に原子状態の窒素を前記基板に供給する、請求項 9 から 1 1 の何れかに記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 1 3】

前記真空槽内に置かれた前記基板と前記ガスソースセルとの間の距離を変化させることができる、請求項 9 から 1 2 の何れかに記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 1 4】

分子線エピタキシーの原料として前記有機金属と前記有機金属以外の物質とを前記ガスソースセルから選択的に前記基板に供給するように構成されるとともに、

前記基板へ前記原料が吸着されにくい程、前記基板と前記ガスソースセルとの間の距離を小さくするように設定できる

請求項 1 3 に記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 1 5】

前記金属は、Ti、Mg、Al、V、Cr、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、Sn、Hf、Ta、W、Ir、La、Er からなる群から選択される、請求項 9 から 1 4 に記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 1 6】

前記有機金属は、Tetrakis dimethylamino titanium、Tetrakisdiethylaminotitanium、Tetrakisethylmethylaminotitanium、Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium、Bis(n-propylcyclopentadienyl)magnesium、Tri-*i*-butylaluminum、Triethylaluminum、Trimethylaluminum、Tetrakis(diethylamino)vanadium(IV)、Bis(ethylbenzene)chromium、Bis(*i*-propylcyclopentadienyl)chromium、Diethylzinc、Dimethylzinc、Triethylgallium、Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium、Tetrakis(diethylamino)zirconium、Tris(ethylmethylamido)(*tert*-butylimido)niobium(V)、Tris(diethylamido)(*tert*-butylimido)niobium(V)、Bis(*t*-butylimido)bis(dimethylamino) molybdenum(VI)、Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)、Dimethylcadmium、Tetramethyltin、Tetraethyltin、Tetrakis(diethylamino)hafnium、Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium、(*t*-Butylimido)tris(diethylamino)tantalum(V)、Bis(*t*-butylimido)bis(dimethylamido) tungsten(VI)、1-Ethylcyclopentadienyl-1,3-cyclohexadieneiridium(I)、Tris(*i*-propylcyclopentadienyl)lanthanum、及びTris(*n*-butylcyclopentadienyl)erbium からなる群から選択される、請求項 9 から 1 5 の何れかに記載の分子線エピタキシー装置。

【請求項 1 7】

前記基板に対して前記金属と異なる金属の原料を前記有機金属と同時に供給する機構を有する、請求項 9 から 1 6 の何れかに記載の分子線エピタキシー装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は分子線エピタキシーに関し、特に分子線のための原料として有機金属を使用する分子線エピタキシー方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

遷移金属を含む窒化物は、金属や超伝導をはじめとする実用上有用な種々の物性を示す物質群であるが、酸化物等の他の無機物質群に比べると、合成が困難であるため物質開拓が遅れている。また、本発明をこれに限定する意図はないが、特に、2種類以上の金属元素を含んだ多成分系遷移金属窒化物の合成と物質開拓は著しく遅れている。

【0003】

薄膜化手法は、窒化物合成の有力な手法の一つである。実際、広く実用化されているワイドギャップ半導体である窒化ガリウムとその関連窒化物は、1980年代後半から始まった薄膜化手法による合成が先行し、単結晶ウエハは2000年代になってようやく実

10

20

30

40

50

現した。種々の薄膜作製手法の中でも、薄膜を構成する元素を個別に供給し原子層レベルで薄膜成長を制御できる分子線エピタキシー法は、高品質薄膜を得ることができる手法の一つである。電子由来のさまざまな物性を発現する遷移金属窒化物の薄膜成長において、高融点・低蒸気圧の遷移金属原料の供給は、その供給レートの不安定さが常に問題となり、良質な試料作製を困難なものとしてきた(非特許文献1)。特に、2種類以上の金属を含んだ多成分系遷移金属窒化物の合成においては、薄膜試料の組成比の制御に深刻な影響を与える。

【0004】

分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy、M B E)法によって遷移金属窒化物薄膜を作製する際には、遷移金属の原料供給は、電子ビーム蒸着やエフュージョンセル(effusion cell)を用いて、原料である遷移金属の固体原料を加熱して蒸発させるのが一般的である。この手法では、低蒸気圧の遷移金属の原料供給速度の上限に限界があり、かつ、その供給速度の時間変化が薄膜成長に著しく大きな影響を及ぼす程に大きい。たとえば特許文献1には、遷移金属(具体的にはTi)を電子銃からの電子線により加熱して遷移金属の分子線を発生させて、これとプラズマ化により発生された原子状窒素との反応により基板上に遷移金属窒化物薄膜を生成するにあたって、供給されている分子線の量をモニタしないオープンループ制御を行った場合には、生成される遷移元素窒化物の組成比がばらつき、それにより作成された薄膜が所望の特性を有しなくなる場合があることが説明されている。

【0005】

このため、先行研究では、遷移金属の供給速度を制御するために、遷移金属の蒸発量を電子衝撃発光分光装置(EIES)により検出し、電子ビーム蒸着装置やエフュージョンセルの加熱温度に常時フィードバックするシステムが開発された(特許文献1、非特許文献2)。しかしながら、このシステムでは、EIESをM B E装置内に取り付ける必要があり、装置の大型化が避けられない。また、このEIESは非常に高価な装置である点からも、使用できる局面・対象が限定されてしまう。このような問題は遷移金属に限られるものではなく、典型金属の場合でも同様であり、金属元素一般について、その化合物を、大規模・高価な装置や複雑な制御を要することなく、安定した組成で成膜することが望まれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、遷移金属等の金属原料を安定して供給し、かつその供給速度を広いレンジで変化することができるようにすることで、大型・高価な装置を使用することなく、遷移金属窒化物等の金属化合物の高品質の薄膜を作成できるようにするM B E方法及び装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によれば、分子線エピタキシーのための金属の原料として有機金属を供給する分子線エピタキシー方法が与えられる。

ここで、前記金属の窒化物を合成してよい。

また、前記有機金属と同時に原子状窒素を供給してよい。

また、室温で液体または気体である前記有機金属を気化させてから供給してよい。

また、前記金属は、Ti、Mg、Al、V、Cr、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、Sn、Hf、Ta、W、Ir、La、Erからなる群から選択されてよい。

また、前記有機金属は窒素を含んでよい。

また、前記有機金属は、Tetrakis dimethylamino titanium、Tetrakis diethylamino titanium、Tetrakis ethylmethylamino titanium、Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium、Bis(n-propylcyclopentadienyl)magnesium、Tri-*i*-butylaluminum、Triethylaluminum

10

20

30

40

50

、Trimethylaluminum、Tetrakis(diethylamino)vanadium(IV)、Bis(ethylbenzene)chromium、Bis(i-propylcyclopentadienyl)chromium、Diethylzinc、Dimethylzinc、Triethylgallium、Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium、Tetrakis(diethylamino)zirconium、Tris(ethylmethylamido)(tert-butylimido)niobium(V)、Tris(diethylamido)(tert-butylimido)niobium(V)、Bis(t-butylimido)bis(dimethylamino)molybdenum(VI)、Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)、Dimethylcadmium、Tetramethyltin、Tetraethyltin、Tetrakis(diethylamino)hafnium、Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium、(t-Butylimido)tris(diethylamino)tantalum(V)、Bis(t-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten(VI)、1-Ethylcyclopentadienyl-1,3-cyclohexadieneiridium(I)、Tris(i-propylcyclopentadienyl)lanthanum、及びTris(n-butylcyclopentadienyl)erbiumからなる群から選択されてよい。

10

また、前記金属と異なる金属の原料を前記有機金属と同時に供給してよい。

本発明の他の側面によれば、分子線エピタキシーにより基板上に金属の化合物の成膜を行う分子線エピタキシー装置であって、内部で前記成膜が行われる真空槽と、気化された有機金属を供給する有機金属供給部と、前記有機金属供給部から供給された前記有機金属の気体を前記真空槽内に置かれた前記基板に供給するガスソースセルとを設けた、分子線エピタキシー装置が与えられる。

ここで、前記基板を加熱する基板加熱機構が設けられてよい。

また、前記金属の化合物は前記金属の窒化物であってよい。

また、前記ガスソースセルによる前記有機金属の供給と同時に原子状態の窒素を前記基板に供給してよい。

20

また、前記真空槽内に置かれた前記基板と前記ガスソースセルとの間の距離を変化させることができるようにしてよい。

また、分子線エピタキシーの原料として前記有機金属と前記有機金属以外の物質とを前記ガスソースセルから選択的に前記基板に供給するように構成されるとともに、前記基板へ前記原料が吸着されにくい程、前記基板と前記ガスソースセルとの間の距離を小さくするように設定できるようにしてよい。

また、前記金属は、Ti、Mg、Al、V、Cr、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、Sn、Hf、Ta、W、Ir、La、Erからなる群から選択されてよい。

また、前記有機金属は、Tetrakis dimethylamino titanium、Tetrakisdiethylaminotitanium、Tetrakisethylmethylaminotitanium、Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium、Bis(n-propylcyclopentadienyl)magnesium、Tri-i-butylaluminum、Triethylaluminum、Trimethylaluminum、Tetrakis(diethylamino)vanadium(IV)、Bis(ethylbenzene)chromium、Bis(i-propylcyclopentadienyl)chromium、Diethylzinc、Dimethylzinc、Triethylgallium、Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium、Tetrakis(diethylamino)zirconium、Tris(ethylmethylamido)(tert-butylimido)niobium(V)、Tris(diethylamido)(tert-butylimido)niobium(V)、Bis(t-butylimido)bis(dimethylamino)molybdenum(VI)、Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)、Dimethylcadmium、Tetramethyltin、Tetraethyltin、Tetrakis(diethylamino)hafnium、Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium、(t-Butylimido)tris(diethylamino)tantalum(V)、Bis(t-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten(VI)、1-Ethylcyclopentadienyl-1,3-cyclohexadieneiridium(I)、Tris(i-propylcyclopentadienyl)lanthanum、及びTris(n-butylcyclopentadienyl)erbiumからなる群から選択されてよい。

30

本発明の更に他の側面によれば、前記基板に対して前記金属と異なる金属の原料を前記有機金属と同時に供給する機構を有する、上記何れかの分子線エピタキシー装置が与えられる。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、遷移金属窒化物のMBE法を用いた薄膜成長を行うにあたって、遷移金属の原料として高融点・低蒸気圧の物質を使用していたために引き起こされていた不安定で、かつ供給速度が遅いという原料供給の問題が改善される。

50

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】有機金属原料供給システムを備えた有機金属MBE装置の概念図。

【図2】MBE法で作製する薄膜中の金属の材料として従来使用してきた固体材料と常温で液体状態である有機遷移金属の蒸気圧を比較するグラフ。また、参考情報として、これらの金属の無機化合物の典型的な例を、温度と蒸気圧との関係が報告されているTiO₂及びTi₃O₅についてグラフ中に示す。

【図3】本発明の一実施例による有機金属MBE装置で薄膜作製中に撮影した窒化チタン薄膜の反射高速電子線回折像。

【図4】本発明の一実施例による有機金属MBE装置で作製した窒化チタン薄膜のX線回折パターン。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本願発明者による研究の結果、上述したところの遷移金属窒化膜の品質のばらつきは、遷移金属をMBEの原料としてそのまま使用した場合に、多くの遷移金属が高融点・低蒸気圧（例えば金属Tiの融点は1668℃）であるために、多くの遷移金属の蒸発が不安定であることに起因するという知見を得た。また、高融点・低蒸気圧であることから、成膜対象への遷移金属の供給速度も低いものになってしまう。本願発明者はここで遷移金属の有機化合物（有機遷移金属）の多くは液体であり、このような液体は図2に示すように対応する遷移金属等の固体原料に比べて融点のはるかに低く、しかも蒸気圧のはるかに高いことに着目した。この知見に基づいて、本願発明者は、簡便でかつより精度の高い供給量制御と、より広いレンジで原料供給速度を変化させることが可能な遷移金属の原料供給の手法として、遷移金属を含んだ有機金属を原料として用いる有機金属MBE方法を発明するに至った。

【0011】

本発明の一実施態様によれば、この原料として、常温常圧で液体であって、蒸気圧が高い、遷移金属等の金属を含んだ有機金属を原料として用いる。この有機金属原料は、遷移金属窒化物を合成するため、金属元素と化学結合を形成しやすい酸素が分子内に存在しない有機金属分子が好ましく、また遷移金属イオンの周りに窒素原子が配位した有機金属分子が好ましい。もちろん、窒素を含んでいない有機金属化合物でも、反応条件を適切に制御することで良質の金属窒化物膜を成膜できるのは言うまでもない。

【0012】

図1に示される、有機金属を原料として使用したMBEを行うことができるMBE装置の概念図を用いてさらに詳しく説明すれば、この有機金属原料の液体が入ったステンレス製のボトルである有機金属原料ボトル12を、図1の右下領域に示すところの専用開発した真空ガスラインに接続する。この専用真空ガスラインと有機金属原料ボトル12には、有機金属原料の蒸発量を精密にコントロールするための加熱を行うヒーター（図示せず）が取り付けられている。さらに、この専用真空ガスラインには、気化した有機金属ガスの流量を高精度で制御するための流量コントロールバルブ11と真空計（流量計）10が取り付けられている。気化した有機金属原料は、この専用真空ガスラインを通り、新規な構造を有するガスソースセル8を通り、薄膜を形成する真空槽（MBE本体成長室1）内へと供給される。

【0013】

ガスソースセル8は、その表面に薄膜が形成・成長される基板4とガスソースセル8との間の距離を変えることができる一軸直線移動機構（Zステージ）を備えており、基板表面での有機金属原料分子の吸着量の制御が可能となっている。両者間の距離を変化させる必要があるのは、MBEを行う際、その原料の基板表面への吸着のしやすさが原料により異なり、本発明で使用される有機金属は従来使用されてきた原料に比べて吸着しにくいいため、従来の両者間の距離が固定されたガスソースセルを使用したMBE装置は本発明で使用する有機金属原料と適合しないためである。本発明に基づいてMBEを行う装置において

10

20

30

40

50

も、従来の原料を使用したMBEを行うこともできることが通常は必要となるため、使用原料により変化するガスソースセル8と基板4との間の最適な距離に適合するようにこの距離を所要値に設定できるように可変にしておくことが望ましい。具体的には、従来の原料に比べて吸着しにくい有機金属原料を供給する際にはガスソースセル8と基板4との距離を短くする。

【0014】

この距離について更に説明すれば、吸着しにくい分子を吸着させるためには、分子の吸着確率を上げるために原料供給源を近づけるか、あるいは原料供給量を増やす必要がある。原料供給量を増やすと圧力が上がり(真空度が低くなる)、反射高速電子線回折(RHEED)の使用に影響が出たり、原料供給量の増加による真空度の低下を防ぐために排気量の大きな真空ポンプが必要になったりするという問題が生じる。一方、原料の供給量は原料供給源と基板間距離に反比例するので、原料供給源を基板に近づけるのは有効な手法である。しかし、本発明を従来のMBE装置に適用して、従来の原料とそのような原料と比べて吸着しにくい有機金属原料とを切り替えて使用することを考えると、多くの装置の場合、原料供給源と基板間距離を変化させる機構を取り付けるためには装置の大きな改造が必要となる。もちろん、既存のMBE装置を有機金属原料専用の装置として使用することを企図したとしても、上記距離が有機金属原料を使用するには大きすぎるので、既存装置をそのまま本発明に使用するのは現実には困難である。そこで、本発明の装置ではガスソースセルと基板との間の距離を可変にできる一軸直線移動機構(Zステージ)を備えるようにするのが好ましい。この一軸直線移動機構(Zステージ)は、例えばガスソースセルの分子ビーム吹き出し口をその吹き出し方向に沿って前後に移動させる。分子ビーム吹き出し口と基板との間の距離は、吹き出される分子の種類やそのほかのパラメータに合わせて適宜調節する

10

20

【0015】

MBEを行うに当たっては、基板4は基板ホルダー3を介して基板加熱機構2により加熱され、使用される特定の有機金属原料及びその他の条件により定まる適切な温度まで昇温される。

【0016】

このMBE装置には、原子状窒素供給装置(RFプラズマソース)が設けられ、窒素ガスをプラズマ化することで発生した原子状窒素をMBE本体成長室1内へ供給する。基板4上に吸着された有機金属原料は、加熱により昇温された基板4表面で分解し、供給された原子状窒素と反応することにより、そこに遷移金属窒化物の薄膜を形成する。

30

【0017】

なお、図1に示した構造ではMBEの原料として遷移金属(有機金属)と窒素のみが供給されるようになっていて、遷移金属窒化物の薄膜を基板上に形成するようになっている。しかし、本発明はこれに限定されるものではなく、多成分系遷移金属窒化物(例えば、 AMN_2 、 A_2MN_2 、 AM_2N_2 等の多様な組成比を有する2種類以上の異なる典型元素の金属または遷移金属を含む窒化物;ここでMとAは何れも遷移金属あるいは典型元素の金属である)の薄膜を形成することもできる。これを実現するためには、分子線エピタキシー本体成長室1内に別途設けられた原料供給セル(図示せず)からAサイトの原子またはその化合物のビームをMサイト用の有機金属原料の供給と同時に基板4の表面に供給してそこで反応させることで、そこに所望の多成分系遷移金属窒化物の薄膜を形成することができる。

40

【0018】

図1には、更に反射高速電子線回折用電子銃5及び反射高速電子線回折用スクリーン6も図示されている。これによりこのMBE装置により作製されている薄膜の反射高速電子線回折像を撮影して、薄膜表面の平坦性や結晶性等の評価を行うことができる。また、通常のMBE装置に設けることができるその他の装置であれば、本発明にとって有害でない限り適宜選択して採用することができることに注意されたい。

【0019】

50

本発明は多くの遷移金属に対して適用可能であるが、以下ではその体表的な例としてチタン (Ti) を例に挙げて説明する。Ti を例として説明しても一般性を失うものでないことは明らかである。

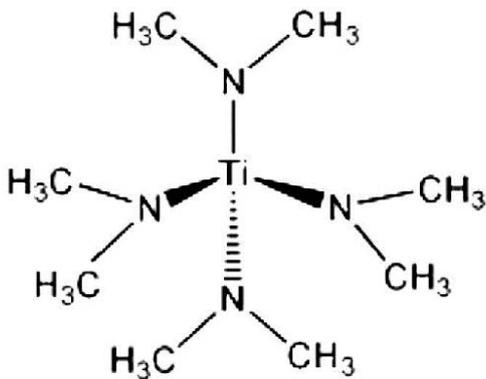
【0020】

ここで、本発明において有機金属原料として使用可能な物質の非限定的な例を以下に示す：

・Tetrakis dimethylamino titanium (TDMAT, $Ti [N(CH_3)_2]_4$)

【0021】

【化1】



10

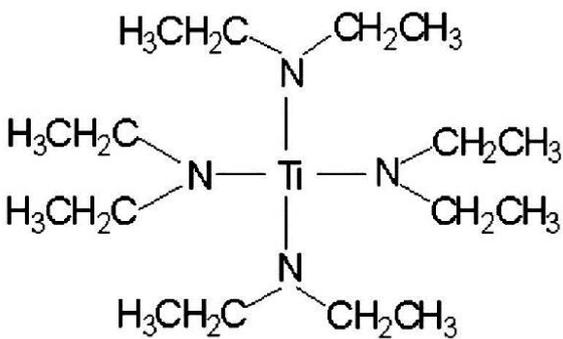
20

【0022】

・Tetrakisdiethylaminotitanium (TDEAT, $Ti [N(C_2H_5)_2]_4$)

【0023】

【化2】



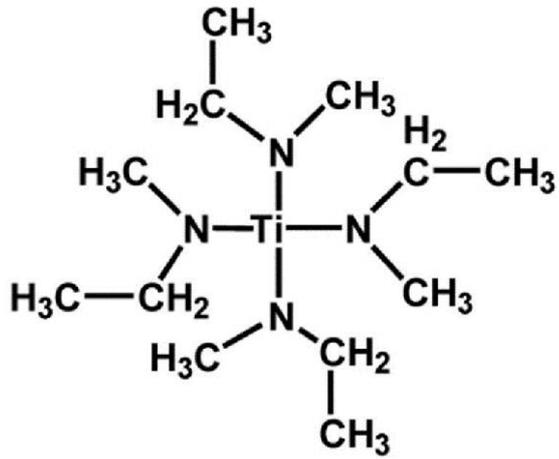
30

【0024】

・Tetrakisethylmethylaminotitanium (TEMAT, $Ti [N(C_2H_5)CH_3]_4$)

【0025】

【化3】



10

【0026】

上に例示した3種類の有機金属の物性等を下表に示す。

【0027】

【表 1】

M. F. (CAS#)	常温常圧での状態・色	融点 (°C)	沸点 (°C)	蒸気圧	密度
TDMAT, Ti[(CH ₃) ₂] ₄ Tetrakis dimethylamino titanium (CAS#: 3725-24-9)	黄茶色液体	-30 °C	23°C (0.1 Torr) 55°C (0.5-1 Torr) 95°C (10 Torr)	0.067 Torr @ 25°C	0.96 g/cm ³ 液密度: 0.94 Kg/L
IDEAT, Ti[(C ₂ H ₅) ₂] ₄ Tetrakis diethylamino titanium (CAS#: 4419-47-0)	赤色液体	-28°C (SAFC Hightech) 4°C (Air liquid)	85-90°C (0.1 Torr) 100-125°C (1 Torr)	1 Torr @ 100°C	0.931 g/cm ³
TEMAT, Ti[(C ₂ H ₅)CH ₃] ₄ Tetrakis ethylmethylamino titanium (CAS#: 308103-54-0)	黄色液体	-20°C以下 (Air liquid)	80°C (0.1 Torr)	1 Torr @ 80°C	0.923 g/cm ³

10

20

30

【0028】

Ti以外の有機金属原料を、もちろんこれらに限定する意図はなく、またこれら以外には存在しないというものでもないが、以下に列挙して例示する。例として取り上げるべき有機化合物を選択するにあたって、購入可能なもので、かつ実際に本願発明者が作成した本発明のMBE装置で使用可能である、室温(25)近傍で液体のものを候補とし、それらのうちから選択した。したがって、固体(粉末・結晶)の有機金属原料は除外した。もちろん、昇温して気化したうえで有機金属ガスソースセルへ供給するなどの、有機金属の供給系の構造や制御を適宜修正することで、固体等の有機金属でも使用できるようになることは言うまでもない。また、Mg、Al等の遷移金属以外の金属の有機化合物も以下に例示した有機金属化合物のリストに含まれる。ここで、通常のMBEでは供給できない、Zr(ジルコニウム)、Ta(タンタル)、Nb(ニオブ)、Hf(ハフニウム)、W(タングステン)等の原料も存在することに注意されたい。

40

50

【 0 0 2 9 】

- M g (マグネシウム) の有機金属化合物の例 :
 - (1) Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium, $(C_2H_5C_5H_4)_2Mg$
 - (2) Bis(n-propylcyclopentadienyl)magnesium, $(C_3H_7C_5H_4)_2Mg$
- A l (アルミニウム) の有機金属化合物の例 :
 - (3) Tri-i-butylaluminum, $(C_4H_9)_3Al$
 - (4) Triethylaluminum, $(C_2H_5)_3Al$
 - (5) Trimethylaluminum, $(CH_3)_3Al$
- V (パナジウム) の有機金属化合物の例 :
 - (6) Tetrakis(diethylamino)vanadium(IV), T D E A V , $V[N(CH_2CH_3)_2]$ 10
- 4
- C r (クロム) の有機金属化合物の例 :
 - (7) Bis(ethylbenzene)chromium, $[(C_2H_5)_x C_6H_6 - x]_2Cr$
 - (8) Bis(i-propylcyclopentadienyl)chromium, $[(C_3H_7)C_5H_4]_2Cr$
- Z n (亜鉛) の有機金属化合物の例 :
 - (9) Diethylzinc, $Zn(C_2H_5)_2$
 - (10) Dimethylzinc, $Zn(CH_3)_2$
- G a (ガリウム) の有機金属化合物の例 :
 - (11) Triethylgallium, $(C_2H_5)_3Ga$
- Y (イットリウム) の有機金属化合物の例 : 20
 - (12) Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium, $(C_4H_9C_5H_4)_3Y$
- Z r (ジルコニウム) の有機金属化合物の例 :
 - (13) Tetrakis(diethylamino)zirconium, $Zr[N(CH_2CH_3)_2]_4$
- N b (ニオブ) の有機金属化合物の例 :
 - (14) Tris(ethylmethanimido)(tert-butylimido)niobium(V), T B T E M N , $[(C_2H_5)(CH_3)N]_3Nb = N[C(CH_3)_3]$
 - (15) Tris(diethylamido)(tert-butylimido)niobium(V), T B T D E N , $[(C_2H_5)_2N]_3Nb = N[C(CH_3)_3]$
- M o (モリブデン) の有機金属化合物の例 :
 - (16) Bis(t-butylimido)bis(dimethylamino) molybdenum(VI), $C_{12}H_{30}MoN_4$ 30
- R u (ルテニウム) の有機金属化合物の例 :
 - (17) Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II), $[(CH_3CH_2)C_5H_4]_2Ru$
- u
- C d (カドミウム) の有機金属化合物の例 :
 - (18) Dimethylcadmium, $(CH_3)_2Cd$
- S n (スズ) の有機化合物の例 :
 - (19) Tetramethyltin, $(CH_3)_4Sn$
 - (20) Tetraethyltin, $(CH_3CH_2)_4Sn$
- H f (ハフニウム) の有機金属化合物の例 :
 - (21) Tetrakis(diethylamino)hafnium, $Hf[N(CH_2CH_3)_2]_4$ 40
 - (22) Tetrakis(ethylmethanimino)hafnium, $Hf[N(CH_3)(CH_2CH_3)]_4$
- T a (タンタル) の有機金属化合物の例 :
 - (23) (t-Butylimido)tris(diethylamino)tantalum(V), $C_{16}H_{39}N_4Ta$
- W (タングステン) の有機金属化合物の例 :
 - (24) Bis(t-butylimido)bis(dimethylamido) tungsten(VI), $C_{12}H_{30}N_4W$
- I r (イリジウム) の有機金属化合物の例 :
 - (25) 1-Ethylcyclopentadienyl-1,3-cyclohexadieneiridium(I), $C_{13}H_{17}Ir$
- L a (ランタン) の有機金属化合物の例 :
 - (26) Tris(i-propylcyclopentadienyl)lanthanum, $(C_3H_7C_5H_4)_3La$
- E r (エルビウム) の有機金属化合物の例 : 50

(27) Tris(n-butylcyclopentadienyl)erbium, (C₄H₉C₅H₄)₃Er

【実施例】

【0030】

<実施例：有機金属原料としてTDMA Tを用いた窒化チタン(TiN)エピタキシャル薄膜の作製>

図1に構成例を示す、有機金属原料供給システムを備えたMBEを用いて、高品質窒化チタン(TiN)エピタキシャル薄膜を作製した。遷移金属であるチタン(Ti)の有機金属原料としてTDMA Tを用いた。このTDMA Tの分子構造はTiの周りに4つの窒素が配位した構造であるため、内包する窒素原子が窒化チタン薄膜成長へ寄与することが期待される。

10

【0031】

図1に示すように、有機金属供給システムに接続されたTDMA T原料ボトル12を加熱し、気化させ、加熱されたガスラインを経て、薄膜を成長する真空槽1内へTDMA Tを供給した。図2に示すように、ここで使用したTDMA T等の常温で液体である各種の有機金属は、従来使用されまた使用が検討されてきたSr、Sn、Si、Ti等の固体状態の金属原料に比べ、非常に低い温度で気化し、極めて高い蒸気圧を有する。また、固体の有機金属原料は、液体の有機金属原料ほどではないにせよ、Sr、Sn、Si、Ti等の固体原料に比べて融点は低く蒸気圧は高い。したがって、液体の有機金属だけでなく常温で固体の有機金属も本発明の金属材料として使用することができる。これにより、有機金属は金属化合物の成膜のためにMBEで使用する金属原料として非常に好適である。このガスラインには、TDMA Tガスの圧力を高精度で測定し、流量を調整することができる真空計10及び流量コントロールバルブ11が備わっている。真空槽1内に設けられたガスソースセル8を介して、真空槽1内に設置され、その表面に薄膜を形成すべき基板4へ向けてTDMA Tの分子ビームを供給した。ガスソースセル8は分子ビーム吹き出し方向に沿って、吹き出し口を前後に移動できる一軸直線移動機構(Zステージ)を備えており、ビーム吹き出し口と基板4との距離を必要な薄膜成長速度に合わせて設定できるようになっている。基板4として、チタン酸ストロンチウム単結晶の基板(SrTiO₃(100))を使用し、これを基板加熱機構2により600~900に加熱した。Ti原料であるTDMA Tの供給と同時に、窒素(N)の原料として高周波(Radio Frequency, RF)プラズマソース7から発生する原子状窒素の供給も行った。ここで、上で説明したように、ビーム吹き出し口と基板4との距離を最適化して成膜を行った。これにより、基板4表面にTiNエピタキシャル薄膜を形成した。

20

30

【0032】

図3に示すように、高い表面平坦性と高結晶、さらにエピタキシャル成長を意味するストリーク状の反射高速電子線回折像が、基板4の表面に作製中の薄膜から得られた。

【0033】

作製したTiNエピタキシャル薄膜のX線回折パターンを測定し、図4に示されるパターンを得た。これらのX線回折パターンでは、基板であるSrTiO₃と岩塩型結晶構造のTiNの回折ピークのみが観測され、異相を含まない単相の試料が得られていることが示された。TiN薄膜のピーク強度は非常に大きく、高角度側のTiN(400)回折ピークにおいても、CuK₁線とCuK₂線による回折ピークの明瞭な分離が確認され、高い結晶性を有することが明らかになった。また、作製したTiN薄膜の格子定数(0.4246nm)がバルクの格子定数(0.424173nm, ICDD#00-038-1420)とほぼ一致することから、ストイキオメトリな薄膜が得られていることが分かった。

40

【0034】

以上から、本発明によれば、MBEを行うにあたって遷移金属の供給レートを精密に観測して制御することなしに、非常に高品質の遷移金属窒化物のエピタキシャル薄膜を容易に作製できる。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 3 5 】

遷移金属を含んだ有機金属を原料として用いる分子線エピタキシー方法、またその装置により、EIES等の高価な分光装置を利用することなく、遷移金属原料の精度の高い供給量制御と、より広いレンジで原料供給速度を変化させることが可能となった。本発明により、遷移金属窒化物、特に多成分系遷移金属窒化物の良質な試料作製が可能となり、新物質開拓や機能開拓研究の促進が期待される。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 6 】

- 1 : 分子線エピタキシー本体成長室
- 2 : 基板加熱機構
- 3 : 基板ホルダー
- 4 : 基板
- 5 : 反射高速電子線回折用電子銃
- 6 : 反射高速電子線回折用スクリーン
- 7 : 原子状窒素供給装置 (RFプラズマソース)
- 8 : 有機金属ガスソースセル
- 9 : 有機金属原料供給システム
- 10 : 真空計
- 11 : 流量コントロールバルブ
- 12 : 有機金属原料ボトル

10

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 3 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 1 7 0 0 9 8 号 公 報

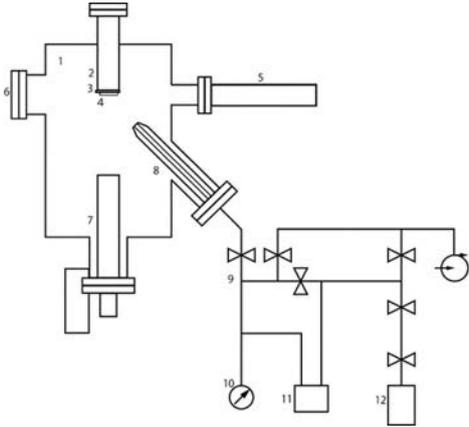
【 非特許文献 】

【 0 0 3 8 】

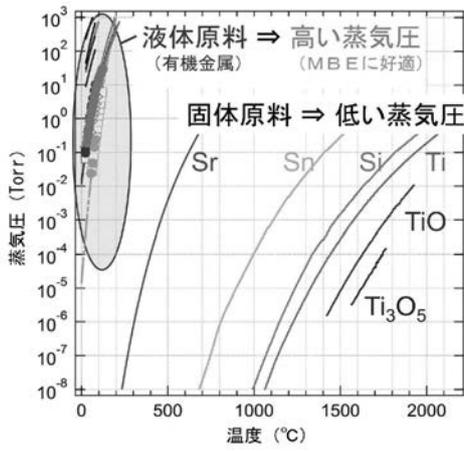
【 非特許文献 1 】 Theis et al., J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2677 (1996).

【 非特許文献 2 】 Krockenberger et al., J. Appl. Phys. 112, 083920 (2012).

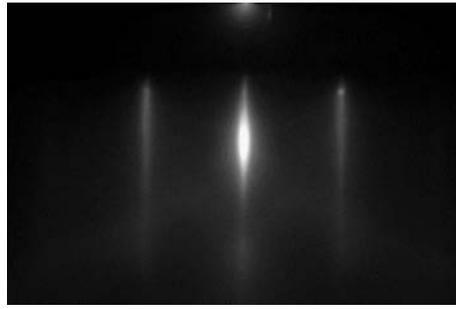
【 図 1 】



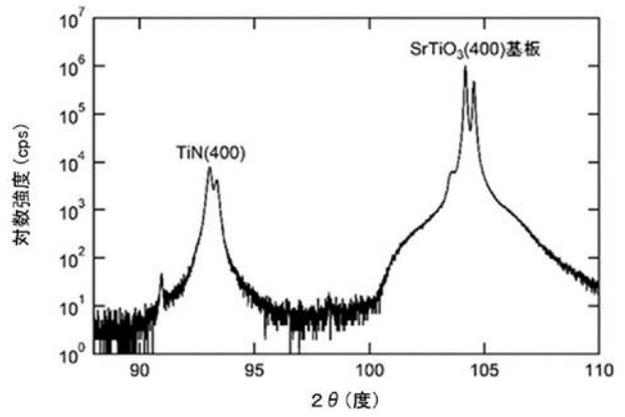
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 14/24

T

C 2 3 C 14/06

A