

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 952995 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 952995

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
C07F 1/00  
C23C 16/40

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.06.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.06.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.12.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.06.1994 US 261572

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Hewlett-Packard Company**, 3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •DiCarolis, Stephen**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Esiasteiden stabilointi ohutkalvojen saostamista varten**

**Sabilisering av prekursorer för utfällning av tunnfilmer**

## Esiasteiden stabilointi ohutkalvojen saostamista varten

Tämä keksintö koskee yleisesti menetelmiä ohutkalvojen saostamiseksi ja tarkemmin määriteltynä menetelmiä esiasteiden stabiloimiseksi ohutkalvojen valmistusta varten.

Ohutkerrosten muodostus käyttämällä MOCVD:tä (metal organic chemical vapor deposition, metalliorgaaninen kemikaalihöyrysaostus) on tärkeä valmistusmenetelmä erilaisten sähkö- ja sähköoptiikkamateriaalien, esimerkiksi suprajohdemateriaalien ja optisten aaltoputkien, ollessa kyseessä. Joissakin MOCVD-reaktoreissa sublimoidaan yhtä tai useampaa kiinteää esiastetta ja kuljetetaan tuloksena oleva höyry inertissä kantajakaasussa kuumennetulle substraatille, minkä jälkeen tapahtuu tiettyjä kemiallisia reaktioita, jotka johtavat ohutkalvotuotteen saostumiseen.

Litiumniobaatti ( $\text{LiNbO}_3$ ) on sähköoptinen keraami, jota voidaan valmistaa käyttämällä jotakin erilaisista menetelmistä, joihin kuuluu MOCVD, kuten kuvaavat A. A. Wernberg ja H. J. Gysling, MOCVD Deposition of Epitaxial  $\text{LiNbO}_3$  Thin Films Using the Single-Source Precursor  $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ . Tässä viitteessä luetellaan lukuisia menetelmiä  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistamiseksi, mukaan luettuina MOCVD-menetelmät.  $\text{LiNbO}_3$ :a on tähän asti valmistettu esimerkiksi kaksilähteisellä MOCVD-menetelmällä käyttämällä litium-2,2,6,6-tetrametyyliheptaani-3,5-dionaattia  $[\text{Li}(\text{thd})]$  ja  $\text{Nb}(\text{OME})_5$ :ä.  $\text{LiNbO}_3$ :n MOCVD-valmistusta kuvataan myös US-patenttijulkaisussa 3 911 176 (Curtis et al., Methods for Vapor-phase Growth of Thin Films of Lithium Niobate), jonka mukaan litiumtantalaatti ( $\text{LiTaO}_3$ ) -substraatti päällystetään  $\text{LiNbO}_3$ -ohutkalvolla, joka valmistetaan  $\text{Li}(\text{thd})$ - ja  $\text{Nb}(\text{OME})_5$ -esiasteista.

Lisäksi  $\text{LiNbO}_3$ :a on valmistettu MOCVD-menetelmällä käyttämällä  $\text{Nb}(\text{OEt})_6$ :n ja  $\text{Li}(\text{thd})$ :n välisellä reaktiolla *in situ* muodostettua yksilähde-esiastetta.

Kolmannessa, Wernbergin ja Gyslingin kuvaamassa menetelmässä  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistamiseksi käytetään yksilähdereagenssia,  $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ :a suihku-MOCVD-menetelmässä.

5 Neljäs menetelmä  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistamiseksi on kaksilähteinen kiinteään esiasteeseen perustuva MOCVD-menetelmä, jossa käytetään  $\text{Li}(\text{thd})$ - ja  $\text{Nb}(\text{thd})_4$ -esiasteita.

Näihin menetelmiin  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistamiseksi liittyy joukko vaikeuksia. Ensimmäisen menetelmän ollessa kyseessä menetelmä antaa tulokseksi kalvon, joka on monikiteinen ja  
10 musta ja siksi soveltumaton optisiin sovelluksiin; toinen menetelmä antaa tulokseksi karheen pinnan, kolmannen menetelmän yhteydessä ohutkalvon pinnassa on tietty määrä virheitä esiasteen kaasufaasihajoamisen vuoksi; neljännen menetelmän yhteydessä haittana on  $\text{Li}(\text{thd})$ :n ennenaikainen  
15 hapettuminen. Tämä ennenaikainen hapettuminen johtaa litiumkarbonaattinokeen, joka saostuu ohutkalvoon ja heikentää siten kalvon optista laatua ja pienentää sen kasvunopeutta. Lisäksi on havaittu, että tämä menetelmä vaatii  $\text{Li}(\text{thd})$ : $\text{Nb}(\text{thd})$ -suhdetta 7:3, vaikka stoikiometrisesti  
20 odotettu suhde on 1:1.

Esiasteen termisen stabiilisuuden kahdella tyyppillä on suuri merkitys MOCVD-reaktioissa. Ensimmäinen laji on esiasteen termisen stabiilisuus, kun esiastetta sublimoidaan ja kuljetetaan kantajakaasussa substraatille. Toinen  
25 termisen stabiilisuuden laji on esiasteen stabiilisuus substraatin hyvin kuumalla lähialueella.

$\text{LiNbO}_3$ :n tuottamiseen käytettävässä MOCVD-reaktorissa substraatin lämpötila on noin 700 °C.  $\text{Li}(\text{thd})$  on termisesti stabiilia suunnilleen lämpötilaan 400 °C asti. Litiumkarbonaattinokea synnyttää tietyn  $\text{Li}(\text{thd})$ -määrän hapettuminen substraatin kuumalla lähialueella. Litiumkarbonaatti saostuu sitten substraatille ja absorboituu ohutkalvoon.  
30

Yksi aiempi lähestymistapa tämän ongelman ratkaisemiseksi on sellaisen kaupallisesti saatavissa olevan  
35

Li(thd):n käyttö, joka on valmistettu menetelmällä, jota kuvataan julkaisussa G. S. Hammond, D. C. Nonhebel ja C-W. S. Wu, Inorg. Chem. 2 (1963) 73. Noen määrä minimoidaan alentamalla lämpötilaa kalvon saostuksessa substraatille ja siten kaiken kaikkiaan reaktorin lämpötilaa. Siitä huolimatta LiNbO<sub>3</sub>-kalvoon absorboituu hyväksyttävää suurempi määrä nokea. Lisäksi alhaiset saostuslämpötilat johtavat kalvoihin, joiden kideominaisuudet ovat optimaalista heikommat.

Edellä esitetyn valossa on toivottavaa saada aikaan kiinteään lähteeseen perustuva MOCVD-menetelmä sellaisen hyvälaatuisen ohutkalvo-LiNbO<sub>3</sub>:n valmistamiseksi, jossa ei esiinny virheitä eikä nokihiukkasia ja jossa esiasteiden määrät ovat vaaditussa suhteessa, joka on lähellä stoikiometrisesti odotettua suhdetta.

Aiemmin on tehty tiettyjä yrityksiä erilaisissa MOCVD-reaktioissa käytettävien esiasteiden stabiloimiseksi kemiallisesti. Nämä tekniikan tasoa vastaavat yritykset keskittyvät kuitenkin esiasteen stabiiliuden ensimmäiseen lajiin (ts. stabiiliuteen sublimoinnin aikana).

Joukkoa tiettyjen suprajohdajien oksidien, kuten YBaCu-, BiSrCaCu- ja TlBaCaCu-oksidien, kemikaalihöyrysaostuksessa käytettävien maa-alkalimetalliyhdisteiden esiasteen stabiloituja komplekseja kuvataan julkaisussa K. Timmer ja H. A. Meinema, Synthesis and characterization of BaX<sub>2</sub>·18-crown-6 complexes. Barium bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate)·18-crown-6, a non-hygroscopic, thermally stable, volatile barium compound, Inorg. Chem. Acta 187 (1991) 99 - 106. Siinä kuvataan esimerkiksi Ba(thd)·18-kruunu-6:n valmistusta. Kyseisessä viitteessä on mainittu, että barium-β-diketonaatit, joita käytetään esiasteina YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-ohutkalvojen synteessä, ovat alttiita oligomeroitumaan ja hajoamaan lämpötiloissa, joita tarvitaan MOCVD-menettelyjen vaatiman haihtuvuuden aikaansaantiin. Viitteessä mainitaan kuitenkin, että bariumhek-

safluoripentaanidionaattikompleksit, joihin sisältyy 18-kruunu-6-ligandi, ovat haihtuvia alemmissa lämpötiloissa ja termisesti stabiileja mainituissa lämpötiloissa. Julkaisussa J. A. T. Norman ja G. P. Pez, Volatile barium, Strontium and Calcium Bis(hexafluoroacetylacetonate) (crown ether) Complexes, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 971 - 972 mainitaan samanlaisia ominaisuuksia, myös maa-alkalimetallidiketonaattien ja kruunueettereiden välisten kompleksien yhteydessä. Kyseisissä viitteissä ei kuitenkaan käsitellä esiasteen termisiä ominaisuuksia substraatin läheisyydessä eikä MOCVD-reaktioissa käytettävien muiden kuin maa-alkalimetalliyhdisteiden stabilointia.

Yksi epästabiilien esiasteiden käytön yhteydessä havaittava lisäongelma on materiaalin seostuminen reaktorin seinämille ennen substraattia.

Siten olisi toivottavaa stabiloida alkalimetallipi-toisten oksidien valmistukseen tarkoitettut esiasteet en-nenaikaisen hapettumisen, kaasufaasissa tapahtuvan ydin-tymisen ja esiasteiden hajoamisen välttämiseksi ja siten MOCVD-menetelmillä valmistettujen ohutkalvojen laadun pa-rantamiseksi.

Keksinnön yhdessä muodossa MOCVD-hapetusreaktorissa käytettävä esiaste stabiloidaan yleisesti esitettyinä tuo-malla siihen neutraali stabiloiva ligandi. Ligandi tuodaan esiasteen synteessin aikana, ja se sitoutuu koordinatiivi-esti esiasteessa olevaan metallikationiin. Koko komplek-sista tulee stabiilimpi ja siten vähemmän altis ennenai-kaiseen hapettumiseen, ydintymiseen ja hajoamiseen.

Yhdessä suoritusmuodossa keksintöä käytetään li-tium-2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatin [Li(thd)] stabilointiin sisällyttämällä siihen 18-kruunu-6:a. Tulok-sena olevaa kompleksia käytetään yhdessä niobium-2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatin [Nb(thd)] kanssa MOCVD-reaktorissa ohutkalvo-LiNbO<sub>3</sub>:n valmistukseen.

Keksinnön toisessa suoritusmuodossa stabiloidaan K(thd).

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on stabiloida MOCVD-hapetusreaktorissa käytettävä esiaste esiasteen en-  
 5 nenaikaisen hapettumisen, kaasunfaasissa tapahtuvan ydin-  
 tymisen ja hajoamisen välttämiseksi tuomalla esiasteeseen  
 neutraali stabiloiva ligandi.

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on parantaa eri-  
 10 laisista yhdisteistä koostuvien ohutkalvojen valmistukses-  
 sa käytettäviä esiasteita.

Keksintöä valaistaan seuraavassa yksityiskohtaises-  
 ti.

**1. Stabiloidun alkalimetalli-MOCVD-esiasteen yleinen kaava**

15 Esimerkkeihin tämän keksinnön mukaisen esiasteen  
 kemiallisesta koostumuksesta korkealaatuisen ohutkalvon  
 valmistamiseksi erilaisista yhdisteistä käyttämällä MOCVD-  
 reaktioita kuuluvat seuraavat:

20 M-E-T

jossa

M on alkalimetallit sisältävästä joukosta valittava  
 metallikationi,

25 E on kruunueetteri, joka on esimerkiksi 18-kruunu-  
 6, 12-kruunu-4 tai 15-kruunu-5,

T on dipivaloyylimetaani, esimerkiksi 2,2,6,6-tet-  
 rametyyli-3,5-heptaanidionaatti (thd).

30 Kompleksia M-E-T käytetään ensimmäisenä esiasteena  
 oksidi-MOCVD-reaktorissa yhdessä toisen esiasteen kanssa,  
 jolla on kaava M'-T', jossa M' on toinen metallikationi ja  
 T' on joko sama dipivaloyylimetaani kuin T tai jokin muu  
 diketoni. Esimerkkeihin metalleista M kuuluvat Li ja K;  
 35 esimerkkeihin eettereistä E kuuluvat 18-kruunu-6, 15-kruu-  
 nu-5 ja 12-kruunu-4.

## 2. $\text{LiNbO}_3$ :n ja muiden alkalimetallioksidien valmistus

Litiumniobaattia ( $\text{LiNbO}_3$ ) ja muita alkalimetallioksideja voidaan valmistaa käyttämällä metalliorganista kemikaalihöyrysaostusta, esimerkiksi laitteistossa, joka on samankaltainen kuin laitteisto, jota kuvataan julkaisussa R. Hoskes, S. A. DiCarolus, J. Fouquet, Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route, F. Leplingard ja C. M. Foster, Proceedings of the MRS Fall Meeting, joulukuu 1993.

Keksinnön yhdessä suoritusmuodossa käytetään alkalimetallioksidin, esimerkiksi  $\text{LiNbO}_3$ :n, MOCVD-valmistuksessa esiasteina alkalimetallidipivaloyylimetanaatteja [joita kutsutaan myös tetrametyyliheptaanidionaateiksi (thd:iksi)]. Esimerkiksi  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistuksessa käytetään esiasteina  $\text{Li}(\text{thd})$ :a ja  $\text{Nb}(\text{thd})$ :a.

Alkalimetalli-thd-esiaste stabiloidaan termisesti sisällyttämällä yhdisteeseen lisäksi neutraali ligandi, kruunueetteri.  $\text{LiNbO}_3$ :n valmistamiseksi  $\text{Li}(\text{thd})$ -esiaste stabiloidaan tuomalla yhdisteeseen 18-kruunu-6, 12-kruunu-4, 15-kruunu-5 tai muu kruunueetteri.

Kruunueetteriligandi sitoutuu lujasti alkalimetallikationiin ja tekee siten koko yhdisteestä kestävämmän kaasufaasissa tapahtuvaa ennenaikaista hapettumista vastaan, kun se kuumennetaan lämpötilaan, jota käytetään saostuksessa substraatille.

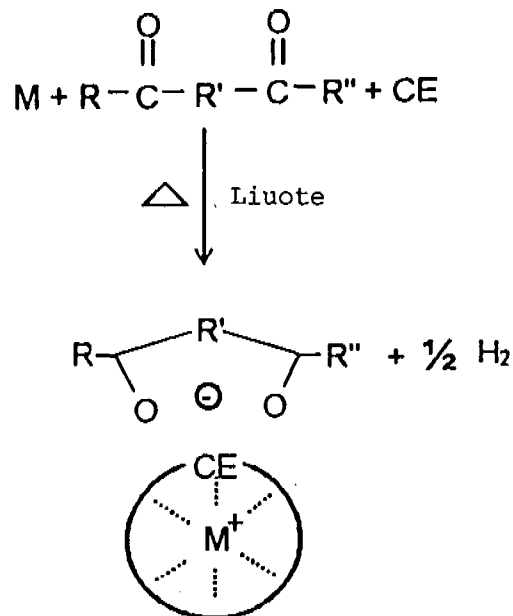
## 3. Alkalimetallidipivaloyylimetanaatti-kruunueetteriadditiotuotteiden valmistus

Kruunueetteriligandi viedään alkalimetallidipivaloyylimetanaattiin tämän valmistuksen aikana. Litium-thd:n valmistamiseksi metallisen litiumin seosta 5-%:isen mooliylimäärän kanssa thd:a ja 5-%:isen mooliylimäärän kanssa 18-kruunu-6:a liuotettuna tolueeniin keitetään palautusjäähdyttimen alla 24 tuntia. Noin 95 % litiummetallista liukenee refluksoinnissa.

Seuraavaksi seos jäädytetään ja liuote, tolueni, poistetaan kuivan typpivirran alla, jolloin tuloksena on valkoinen vahamainen kiinteä aine. Tämä valkea vahamainen kiinteä aine on Li(thd):n, 18-kruunu-6:n ja Li(thd)·18-kruunu-6-additiotuotteen seos. Tätä valkoista vahamaista ainetta voidaan käyttää ilman jatkopuhdistusta MOCVD-reaktorissa yhdessä Nb(thd):n kanssa LiNbO<sub>3</sub>:n valmistukseen.

#### 4. Alkalimetallidipivaloyylimetanaattien kruunueetteriadditiotuotteiden valmistusreaktion kaavio

Reaktio noudattaa seuraavaa yleistä kaavaa:



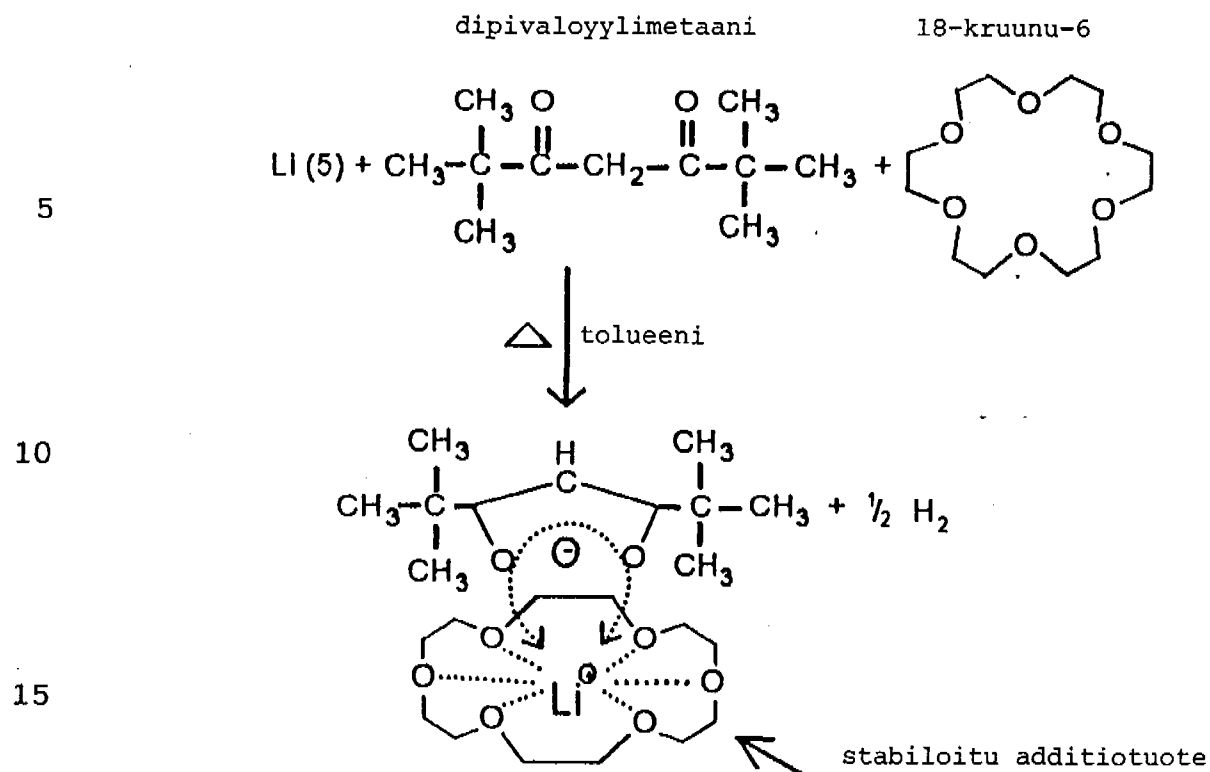
jossa

M on kiinteä metalli ja M' on vastaava kationi;

R, R' ja R'' ovat hiivetyryhmiä ja

CE on kruunueetteri.

Seuraavassa valaistaan erityisesti Li(thd)·18-kruunu-6:n valmistusreaktiota:



18-kruunu-6-ligandi sitoutuu koordinatiivisesti metallikationiin ja stabiloi siten koko rakenteen ja estää ennenaikaisen kaasufaasissa tapahtuvan hapettumisen ja kaasufaasissa tapahtuvan ydintymisen.

Edellä kuvattua menettelyä voidaan käyttää muiden stabiloitujen additiotuotteiden valmistukseen MOCVD-menetelmässä käytettävien esiasteiden saamiseksi. Lukuunottamatta kaliumin käyttöä litiumin sijasta on esimerkiksi menetelmä kalium-2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatti·18-kruunu-6:n valmistamiseksi samanlainen kuin edellä kuvattu menetelmä litium(thd)·18-kruunu-6:n valmistamiseksi. Käytettynä MOCVD-menetelmässä kaliumniobaatin (KNbO<sub>3</sub>) valmistamiseksi on K(thd)·18-kruunu-6-additiotuote paljon parempi kuin K(thd). Viimeksi mainitun yhteydessä kaliumin kuljetus reaktiovyöhykkeelle on heikkoa, kun taas kaliumin kuljetus reaktiovyöhykkeelle on havaittavissa visuaalises-

ti käytettäessä edellä kuvatulla menettelyllä valmistettua K(thd)-18-kruunu-6-additiotuotetta.

5 Kun käytetään alkalimetallidipivaloyylimetanaattien 18-kruunu-6-additiotuotteita lähteinä oksidi-MOCVD-reaktioissa, saadaan parempilaatuisia alkalimetallioksidipitoisia kalvoja kuin käytettäessä kruunueetteriligandia sisältämättömiä alkalimetallidipivaloyylimetanaattiesiasteita. Tuloksena olevat kalvot ovat suhteellisen vapaita virheistä ja hiukkasmaisista aineksista. Lisäksi reaktorin 10 alkupään seinämissä ei esiinny saostumia. Kalvot ovat parempilaatuisia, koska vältetään kaasufaasissa tapahtuva hapettuminen, ydintyminen ja hajoaminen.

15 Edellä olevassa edullisen suoritusmuodon kuvauksessa kuvataan 18-kruunu-6:n käyttöä ligandina Li(thd):n stabiloimiseksi. Li, 18-kruunu-6 ja thd voidaan kaikki korvata analogisilla alkuaineilla ja kemikaaleilla. Edellä kuvattua menetelmää voidaan käyttää tantaali(thd):lle ja mitä tahansa kruunueettereitä voidaan käyttää, esimerkiksi 15-kruunu-5:ä ja 12-kruunu-4:ää.

## Patenttivaatimukset

1. Additiotuote, t u n n e t t u siitä, että sil-  
lä on kaava

5

M-E-T

jossa

10 M on alkalimetallien, kuparin, nikkelin, koboltin,  
mangaanin ja sinkin joukosta valittavan alkuaineen katio-  
ni,

E on kruuneetteri ja

T diketonianioni.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että T on yhdiste, jolla on kaava

 $R(CO)R'(CO)R''$ 

jossa R, R' ja R'' ovat hiilivetyradikaaleja.

20 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että R ja R<sup>2</sup> ovat samoja ryhmiä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että T on 2,2,6,6-tetrametyyli-  
3,5-heptaanidionaatti.

25 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että E on 18-kruunu-6, 15-kruunu-  
5 tai 12-kruunu-4.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että M on litium.

30 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote,  
t u n n e t t u siitä, että M on kalium.

8. Menetelmä sellaisen additiotuotteen valmistami-  
seksi, jolla on kaava

35

M-E-T

jossa

M on alkalimetallien, kuparin, nikkelin, koboltin, mangaanin ja sinkin joukosta valittavan alkuaineen katio-  
ni,

5 E on kruuneetteri ja

T diketonianioni,

t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vai-  
heet:

10 A. valmistetaan metallin M seos T:n ja E:n kanssa  
liuotteessa;

B. keitetään seosta palautusjäähdyttimen alla;

C. poistetaan liuote.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että mainittu keittäminen palau-  
tusjäähdyttimen alla kestää yli 18 tuntia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että mainittu keittäminen palau-  
tusjäähdyttimen alla kestää noin 24 tuntia.