

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610080698.8

[51] Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 12 月 6 日

[11] 公开号 CN 1873051A

[22] 申请日 2006.5.29

[21] 申请号 200610080698.8

[30] 优先权

[32] 2005. 6. 1 [33] JP [31] 2005 - 161187

[71] 申请人 日本派欧尼株式会社

地址 日本国东京都港区西新桥 1 丁目 1 番 3 号

[72] 发明人 高松勇吉 秋山敏雄

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

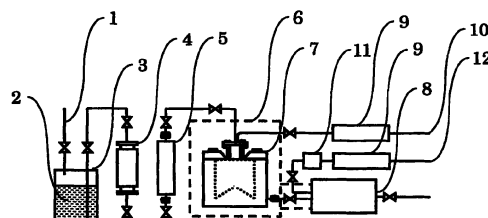
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

氧化锌膜的成膜方法

[57] 摘要

本发明提供使用 CVD 法安全地在各种基板表面形成具有高品质的结晶的氧化锌膜的成膜方法。本发明的方法是将二甲基锌或二乙基锌溶解到有机溶剂中的原料气化，供应到 CVD 装置中，同时将含有氧化剂气体的气体供应到 CVD 装置，在基板表面形成氧化锌膜。或者，将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和含有氧化剂气体的气体交替地供应给 CVD 装置，在基板表面形成氧化锌膜。



1.一种成膜方法，其特征在于：将二甲基锌或二乙基锌溶解到有机溶剂中形成的原料气化，供应给 CVD 装置，同时将含有氧化剂气体的气体供应给 CVD 装置，在基板表面形成氧化锌膜。

2.一种成膜方法，其特征在于：将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和含有氧化剂气体的气体交替地供应给 CVD 装置，在基板表面形成氧化锌膜。

3.根据权利要求 1 或 2 所记载的成膜方法，其中氧化剂气体是氧气、臭氧、氮氧化物或水。

4.根据权利要求 1 或 2 所记载的成膜方法，其中基板是硅基板、蓝宝石基板、陶瓷基板、玻璃基板、金属基板或合金基板。

5.根据权利要求 1 所记载的成膜方法，其中有机溶剂是醚、酮、酯、醇或烃。

6.根据权利要求 1 所记载的成膜方法，其中原料中含有的二甲基锌或二乙基锌的含量为 0.1~5mol/L。

7.根据权利要求 2 所记载的成膜方法，其中在对 CVD 装置供应氧化剂气体时，基板的温度设定得比未供应氧化剂气体时更低。

氧化锌膜的成膜方法

技术领域

本发明涉及下述形成氧化锌膜的成膜方法，该方法中使用二甲基锌或二乙基锌溶解到有机溶剂中形成的原料，或者将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和氧化剂气体交替地供应到 CVD 装置，通过 CVD 法安全且容易地在各种基板表面形成氧化锌膜。

背景技术

一直以来，常用氧化锌作为在各种基板上形成绝缘膜、透明电极膜、半导体膜等的材料。已经提出了例如氧化锌膜除了可以作为等离子显示板、太阳能电池等的透明电极膜的构成成分使用以外，还可以作为光电子元件的材料膜使用，以代替氮化镓类发光二极管。

作为氧化锌膜的普通的成膜方法，主要使用例如在氩气体气氛或者在氩气和氧气存在下，使用锌、氧化锌作为靶点材料，通过溅射法在基板上形成氧化锌膜的方法。另外，通过溶胶-凝胶法形成氧化锌膜的方法也实施起来。

例如，在特开 2001-210867 号公报中记载了在氮化镓类半导体发光元件中，通过真空蒸镀法、激光烧蚀法或溶胶-凝胶法，在 P 型 GaN 半导体层上形成氧化锌膜的方法。另外，在特开 2003-105559 号公报中记载了基板上形成添加了掺杂剂的氧化锌膜后，将该基板放入热处理装置，在规定的的气氛下进行热处理，制造含有氧化锌膜的蓝色发光体。另外，在特开 2004-323941

号公报中，记载了通过磁控溅射法形成等离子显示板的前面板和低放射玻璃等中使用的氧化锌膜的方法。

还研究了将醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、锌(II)乙酰丙酮酸盐($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}$)、二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(ヘプタンジオナイト))锌($\text{Zn}(\text{DPM})_2$)等固体原料溶解到四氢呋喃等有机溶剂中作为液体原料气化，通过CVD法在基板上形成氧化锌膜的方法。

发明内容

通过CVD法在基板上形成氧化锌膜时，前述固体原料的气化温度和溶剂有很大不同，加热时容易只将溶剂气化而析出固体原料，所以在将均匀组成的原料供应到基板表面方面，与溅射法形成氧化锌膜、溶胶-凝胶法形成氧化锌膜相比，在技术上更加困难。另外，还研究了使用二甲基锌或二乙基锌等液体原料作为原料，但是特别是二甲基锌具有在空气中易燃，在氧气中爆炸的化学性质，使用极为困难。

然而，通过CVD法形成的氧化锌膜与通过溅射法、溶胶-凝胶法形成的氧化锌膜相比，可以期待其为高品质、高纯度的薄膜，所以希望通过CVD法形成氧化锌膜。特别是，在用作光电子元件时，要求具有极高品质结晶的物质。

因此，本发明为了解决前述课题，提供了使用CVD法，安全地在各种基板表面形成极高品质、高纯度的氧化锌膜的成膜方法。

本发明人等为了解决这些课题，进行了认真的研究，结果发现通过使用二甲基锌或二乙基锌作为原料，与使用醋酸锌、乙酰丙酮锌(II)、二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(ヘプタンジオナイト))锌等固体原料的情形相比，可以形成更高品质、高纯度的氧化锌膜；而且通过将二甲基锌或二乙基锌溶解到烃等有机溶剂中，或

者将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和氧等氧化剂气体交替地供应到 CVD 装置中，使用 CVD 法，可以安全地形成氧化锌膜，从而完成本发明。

也就是，本发明是一种成膜方法，其特征在于：将二甲基锌或二乙基锌溶解到有机溶剂中形成的原料气化，供应到 CVD 装置，同时将含氧化剂气体的气体供应给 CVD 装置，在基板表面形成氧化锌膜。

另外，本发明是一种成膜方法，其特征在于：将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和含氧化剂气体的气体交替地供应到 CVD 装置中，在基板表面形成氧化锌膜。

一直以来所进行的根据溅射法、溶胶-凝胶法形成氧化锌膜的成膜方法，或者使用醋酸锌、乙酰丙酮锌(II)、二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(ヘプタンジオナイト))锌等固体原料的 CVD 法形成的氧化锌膜的成膜方法中，难以形成具有较高品质结晶的氧化锌膜，但是通过本发明的氧化锌膜的成膜方法可以安全且容易地在各种基板上形成具有极高品质结晶的氧化锌膜。

本发明的氧化锌膜的成膜方法适用于在各种基板上形成氧化锌膜的成膜方法。特别是，在硅基板、蓝宝石基板等上成膜作为光电子元件时，在得到极高品质的结晶方面，可以发挥出效果。

本发明的第 1 种成膜方法是將二甲基锌或二乙基锌溶解到烃等有机溶剂中后，通过将它们稀释提高安全性。另外，本发明的第 2 种成膜方法是避免将二甲基锌或二乙基锌的气化气体和氧等氧化剂气体直接接触，而是交替地供应到 CVD 装置中，提高安全性。

本发明的第 1 种成膜方法中使用的原料是将二甲基锌或二乙基锌溶解到醚、酮、酯、醇、烃等有机溶剂中形成的溶液。

作为前述醚可以例示丙醚、甲基丁基醚、乙基丙基醚、乙基丁基醚、氧化环丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃等；作为酮可以例示丙酮、乙基甲基酮、异丙基甲基酮、异丁基甲基酮等；作为酯可以例示甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯等；作为醇可以例示甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等；作为烃可以例示己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷等。

在前述有机溶剂中，优选为通式 C_nH_{2n+2} 所示的链烷烃类烃或者通式 C_nH_{2n} 所示的环烷烃类烃(n : 5~12 左右)，更优选为己烷、庚烷、辛烷。

另外，原料中含有的二甲基锌或二乙基锌的含量通常为 0.1~5.0mol/L，优选为 0.5~2.0mol/L。原料中含有的二甲基锌或二乙基锌的含量不足 0.1mol/L 时，出现氧化锌膜的成膜速度变慢的问题；超过 5.0mol/L 时，担心原料的安全使用、原料安全地气化供应、氧化锌膜安全地成膜变难。

如前所述，将二甲基锌或二乙基锌和有机溶剂混合形成的原料通常可以容易地均匀制备，在室温或室温附近的温度(0~40℃)下，常压或常压附近的压力(80~120kPa)下，在惰性气体的气氛中，是稳定的。另外，即使万一原料和空气或氧气接触，也不会燃烧或爆炸。

本发明的第 2 种成膜方法中使用的原料通常是只由二甲基锌或二乙基锌形成的溶液，但是也可以使用将二甲基锌或二乙基锌溶解到醚、酮、酯、醇、烃等有机溶剂中形成的溶液。使用有机溶剂时，和第 1 种成膜方法同样地，优选为通式 C_nH_{2n+2} 所示的链烷烃类烃或者通式 C_nH_{2n} 所示的环烷烃类烃(n : 5~12 左右)，更优

选为己烷、庚烷、辛烷。

本发明的成膜方法可以是第1种成膜方法，也可以是第2种成膜方法，例如，可以通过图1所示的气化供应装置和图3所示的CVD装置进行。

在本发明的CVD法形成氧化锌膜时，气体供应装置通常设置有液体质量流控制器等液体流量控制器5、气化器7、CVD装置8，此外根据需要还设置了脱气体器4。气化器7进一步连接气体流量控制器9、载气供应管线10，设置绝热材料6。另外，CVD装置8进一步连接气体预热器11、氧气、臭氧、氮氧化物、水等氧化剂气体供应管线12。

在形成氧化锌膜时，例如，在将气化器内部、CVD装置内部设定为规定温度、压力后，通过惰性气体的压力将原料2从原料容器3供应到气化器7中将其气化，进而供应到CVD装置8中。另外，从氧化剂气体供应管线12供应氧气等。在本发明中，可以通过减压CVD法、常压CVD法的任一种进行。在成膜时，可以将均匀性优异的原料均匀地气化，以所希望的浓度、流量供应，所以可以在各种基板上得到具有高品质结晶的氧化锌膜。

另外，作为本发明的成膜方法中使用的气化器7没有特别的限制，可以列举出例如，如图2所示，原料供应部14内部由含氟类树脂、聚酰亚胺类树脂等耐腐蚀性合成树脂17构成的气化器；将液体原料喷出到气化室13中进行气化的喷管18为喷出液体原料的内管和喷出载气的外管形成的二重结构的喷出管的气化器；或者在CVD原料供应部的侧面部具有流过冷却水的装置19的气化器等。

另外，作为CVD装置在第1种结构的成膜方法中没有特别的限制，但是在第2种成膜方法中，CVD装置必须为如下结构：使

二甲基锌或二乙基锌的气化气不和含氧化剂气体的气体不直接接触，而是交替地供应到基板表面。作为这种 CVD 装置可以列举出例如，如图 3 所示的具有在反应室 20 内部装载基板 21 的环状接受器 22，加热该基板的加热器 23，将二甲基锌或二乙基锌导入反应室内的原料供应管 24，将氧化剂气体从其外侧导入反应室内的供应管 25，接受器的旋转轴 26 和反应气排出部 27 的 CVD 装置。

在本发明的第 2 种成膜方法中，通常膜厚每成长 5~500nm，优选膜厚每成长 10~100nm，就切换二甲基锌或二乙基锌的气化气和含氧化剂气体的气体。这种气体的切换通常间隔 5 秒~10 分钟。

另外，在第 2 种成膜方法中，为了更有效地形成氧化锌膜，在将氧化剂气体供应给 CVD 装置时，最好将基板温度设定为比未供应氧化剂气体时更低。供应二甲基锌或二乙基锌的气化气体时的基板温度通常是 150~500℃，供应氧化剂气体时的基板温度通常为 100~300℃。

附图说明

图 1 是表示本发明中使用的气化供应装置的一个例子的结构图。

图 2 是表示本发明中使用的气化器的一个例子的结构图。

图 3 是表示本发明中使用的 CVD 装置的一个例子的结构图。

具体实施方式

接着，通过实施例对本发明进行更具体地的说明，但是本发明并非由此进行限定。

【实施例 1】

(原料的制备)

从惰性气体供应管线将氩供应到内径 8cm、高 10cm 的不锈钢(SUS316)制造的容器中，使容器内部为氩气氛。接着，在该容器中加入二甲基锌和己烷，将它们混合，在 25℃、常压的状态下，搅拌制备原料(二甲基锌含量：0.5mol/L)。

(气化器的制造)

制造内部由含氟类合成树脂(PFA)构成，与气化器外部的接触部由不锈钢(SUS316)构成的原料供应部 14。含氟类合成树脂的构成部 17 是外径 16mm，高 34.2mm 的圆柱状，其外侧的不锈钢的厚度为 2.0mm。而且，顶端是二重结构，设置内管为原料流路、外管为载气的流路的喷出管 18。另外，在原料供应部的侧面设置流过冷却水冷却 CVD 原料供应部的冷却管 19。

制造除了具有前述原料供应部 14 以外，还具有气化气体排出口 15、加热器 16 的图 2 所示的不锈钢(SUS316)制造的气化器 7。另外，气化室 14 是内径为 65mm、高为 92.5mm 的圆柱状，底部突起的高度为 27.5mm，而且气化气体排出口 15 设置在距离底部 15mm 高的位置。

(CVD 装置的制造)

在石英制造的反应容器(内部尺寸为内径 300mm、高度 100mm)的内部设置环状接受器 22(直径 260mm，厚度 5mm)、加热器 23、接受器的旋转轴 26、反应气体排出部 27 和与环状接受器对向的壁面(直径 260mm，厚度 10mm)等，再在壁面的中心部设置将二甲基锌或二乙基锌引入反应室内部的原料供应管 24、从其外侧将氧化剂气体引入反应室内的供应管 25，制造如图 3 所示的 CVD 装置。另外，基板 21 设置为在公转的同时还可以自转。另外，反应室 20 的垂直方向的间隙为 15mm。

(气化供应装置的制造)

将前述气化器 7、CVD 装置 8 和脱气体器 4、液体质量流控制器 5、载气供应管线 10、氧化剂气体供应管线 12、气体预热器 11、气体流量控制器 9 等连接，设置绝热材料 6，制造图 1 所示的气化供应装置。另外，氧化剂气体供应管线 12 设置为在 CVD 装置内部添加氧化剂气体。接着，连接填充了前述原料的原料容器和惰性气体供应管线 1。

(氧化锌膜的形成)

使用前述原料、气化供应装置、CVD 装置，通过 CVD 法在直径 20mm 的硅基板上形成如下氧化锌膜。

将硅基板设置在 CVD 装置的接受器上，在气化供应装置内，将氩供应到 CVD 装置内后，使气化器内为 70℃、常压，同时将 CVD 装置内保持为 40kPa，将基板保持在 200℃。接着，使用液体质量流控制器，将前述原料以 0.5g/min 的流量供应到气化器中，同时从载气供应管线将加热到 70℃的氩以 500ml/min 的流量供应到气化器中，使原料气化供应给 CVD 装置。另外，将 30℃的氧气以 350ml/min 的流量供应给 CVD 装置。

(氧化锌膜的评价)

将如此得到的氧化锌膜通过原子间力显微镜分析，结果可以确认膜厚为 0.10 μm，得到高纯度、均匀的氧化锌膜。另外，氧化锌膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子密度如表 1 所示，确认具有作为透明导电膜的优异的性质。

【实施例 2】

(氧化锌膜的形成)

使用二甲基锌作为原料，使用与实施例 1 相同的气化供应装置和 CVD 装置，通过 CVD 法在直径 20mm 的硅基板上，形成如下氧化锌膜。

将硅基板设置在 CVD 装置的接受器上,在气化供应装置内将氩供应到 CVD 装置内后,使气化器内为 50℃、常压,同时将 CVD 装置内保持为 40kPa,将基板保持在 200℃。接着,使用液体质量流控制器,将前述原料以 0.10g/min 的流量供应到气化器中,同时从载气供应管线将加热到 50℃ 的氩以 100ml/min 的流量供应到气化器中,使原料气化供应给 CVD 装置 1 分钟。之后,中断原料的供应,同时将基板温度下降到 120℃,以 200ml/min 的流量供应 1 分钟 30℃ 的氧气给 CVD 装置。之后,中断氧气的供应,同时将基板温度再次升到 200℃,供应 1 分钟原料给 CVD 装置。重复 10 次上述操作,完成氧化锌膜的成膜。

(氧化锌膜的评价)

将如此得到的氧化锌膜通过原子间力显微镜分析,结果可以确认膜厚为 0.15 μm ,得到高纯度、均匀的氧化锌膜。另外,氧化锌膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子密度如表 1 所示,确认具有作为透明导电膜的优异的性质。

【实施例 3】

(氧化锌膜的形成)

使用实施例 1 的原料,使用与实施例 1 相同的气化供应装置和 CVD 装置,通过 CVD 法在直径 20mm 的蓝宝石基板上,形成如下氧化锌膜。

将硅基板设置在 CVD 装置的接受器上,在气化供应装置内,将氩供应到 CVD 装置内后,使气化器内为 70℃、设为常压,同时将 CVD 装置内保持为 40kPa,将基板保持在 200℃。接着,使用液体质量流控制器将实施例 1 的原料以 0.5g/min 的流量供应到气化器中,同时从载气供应管线将加热到 70℃ 的氩以 500ml/min 的流量供应到气化器中,使原料气化供应给 CVD 装置 1 分钟。之后,

中断原料的供应,将基板温度下降到 120℃,以 350ml/min 的流量,供应 1 分钟 30℃ 的氧气给 CVD 装置。之后,中断氧气的供应,同时将基板温度再次升到 200℃,供应 1 分钟原料给 CVD 装置。重复 10 次上述操作,完成氧化锌膜的成膜。

(氧化锌膜的评价)

将如此得到的氧化锌膜通过原子间力显微镜分析,结果可以确认膜厚为 0.18 μm ,得到高纯度、均匀的氧化锌膜。另外,氧化锌膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子密度如表 1 所示,确认具有作为透明导电膜的优异的性质。

【实施例 4】

(氧化锌膜的形成)

除了在实施例 1 的形成氧化锌膜时,使用二乙基锌代替二甲基锌以外,与实施例 1 同样地形成氧化锌膜。

(氧化锌膜的评价)

将如此得到的氧化锌膜通过原子间力显微镜分析,可以确认膜厚为 0.11 μm ,得到高纯度、均匀的氧化锌膜。另外,氧化锌膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子密度如表 1 所示,确认具有作为透明导电膜的优异的性质。

[比较例 1]

(氧化锌膜的形成)

使用将醋酸锌溶解到己烷中的原料(醋酸锌的含量: 0.5mol/L),使用与实施例 1 相同的气化供应装置和 CVD 装置,通过 CVD 法,在直径 20mm 的硅基板上,如下形成氧化锌膜。

将硅基板设置在 CVD 装置的接受器上,在气化供应装置内,将氫供应到 CVD 装置内后,使气化器内为 70℃、设为常压,同时将 CVD 装置内保持为 40kPa,将基板保持在 200℃。接着,使用

液体质量流控制器，将前述原料以 0.5g/min 的流量供应到气化器中，同时从载气供应管线将加热到 70℃ 的氩以 500ml/min 的流量供应到气化器中，使原料气化供应给 CVD 装置。另外，将 30℃ 的氧气以 350ml/min 的流量供应给 CVD 装置。

(氧化锌膜的评价)

将如此得到的氧化锌膜通过原子间力显微镜分析，结果可以确认膜厚为 0.11 μm ，得到均匀的氧化锌膜。但是，氧化锌膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子密度如表 1 所示，无法得到比实施例的氧化锌膜更优异的性质。

表 1

	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	霍尔迁移率 (cm^2/Vs)	载流子密度 (cm^{-3})
实施例 1	8.5×10^{-4}	80	2.2×10^{17}
实施例 2	1.7×10^{-3}	94	1.5×10^{17}
实施例 3	9.4×10^{-4}	86	2.1×10^{17}
实施例 4	8.2×10^{-4}	81	2.3×10^{17}
比较例 1	8.8×10^{-3}	15	9.1×10^{17}

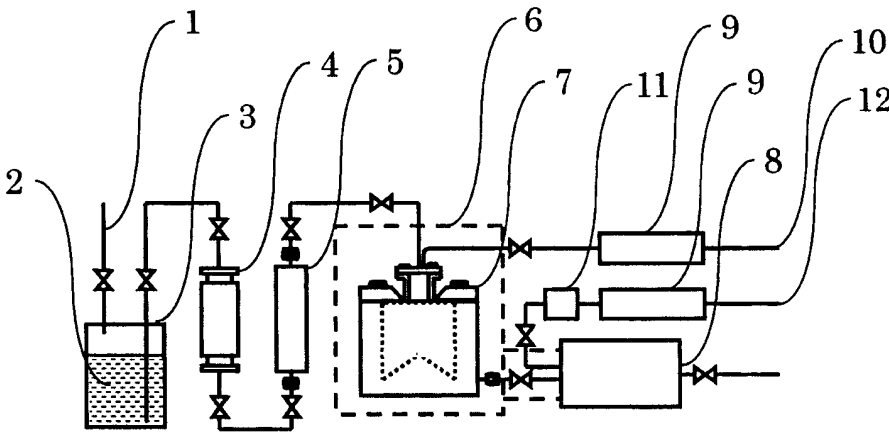


图 1

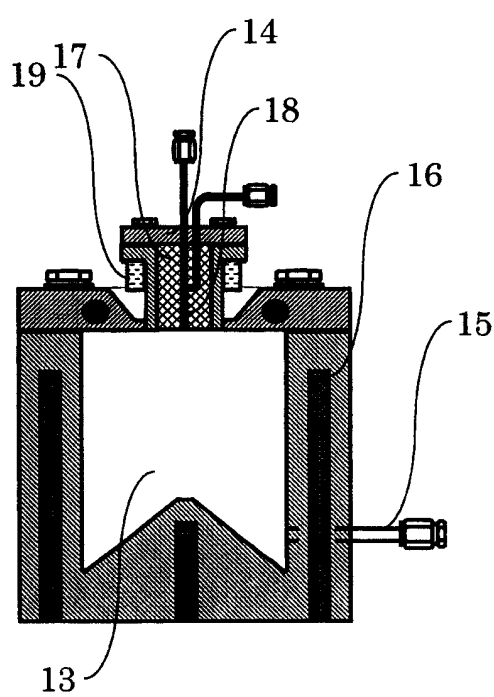


图 2

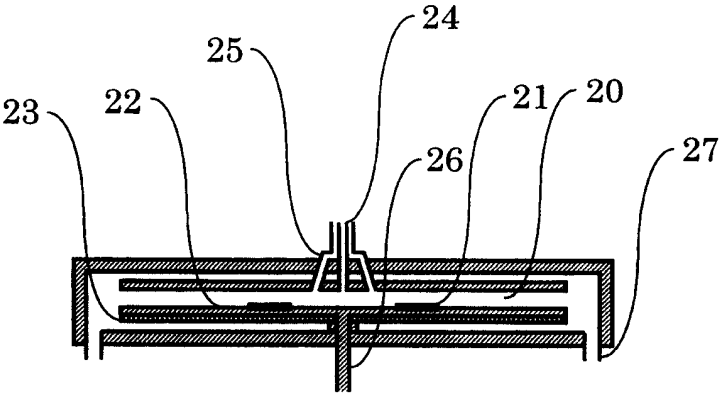


图 3