



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월13일
(11) 등록번호 10-0888146
(24) 등록일자 2009년03월03일

(51) Int. Cl.
C23C 14/34 (2006.01) C01G 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7017347(분할)
(22) 출원일자 2007년07월27일
심사청구일자 2007년08월13일
번역문제출일자 2007년07월27일
(65) 공개번호 10-2007-0087226
(43) 공개일자 2007년08월27일
(62) 원출원 특허 10-2006-7005940
원출원일자 2006년03월27일
심사청구일자 2006년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/013031
국제출원일자 2004년09월08일
(87) 국제공개번호 WO 2005/033355
국제공개일자 2005년04월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00339317 2003년09월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP15192346 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛코킨조쿠 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 토라노몽 2조메 10-1
(72) 발명자
신도 유이치로
일본국 이바라키켄 기타이바라키시 하나가와쵸 우스바 187-4가부시기가이샤 닛코 마테리알즈 이소하라 코쵸내
타케모토 쿠키이찌
일본국 이바라키켄 기타이바라키시 하나가와쵸 우스바 187-4가부시기가이샤 닛코 마테리알즈 이소하라 코쵸내
(74) 대리인
이진우

전체 청구항 수 : 총 3 항

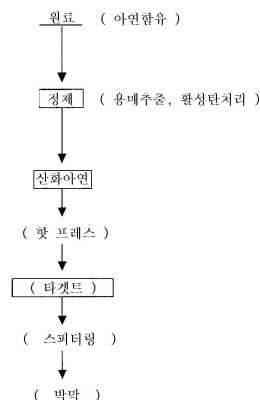
심사관 : 정석우

(54) 고순도 산화아연 분말 및 그 제조방법과 고순도 산화아연타겟트 및 고순도 산화아연 박막

(57) 요약

Zn함유 스크랩(scrap) 등의 원료를 산 침출 혹은 전해추출하고, 이것을 용매추출한 후, 다시 활성탄 처리하여 불순물을 제거하고, 다음에 이 불순물을 제거한 용액을 알카리 용액으로 중화하여 수산화 아연을 얻고, 다시 이 수산화아연을 소성하여 산화아연으로 하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말의 제조방법.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

가스 성분인 N, C, Cl, S, P를 제외한 불순물 함유량이 10wtppm 미만이고, 가스 성분인 C, Cl, S의 합계 함유량이 100wtppm 미만이며, 불순물로서 Na 함유량이 0.2wtppm 이하, K 함유량이 0.3wtppm이며, 또한 산화아연 분말의 입경이 0.1~100 μ m인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 불순물인 Pb 함유량이 5wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, Mg, Al이 각각 1wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 이 발명은, 고순도 산화아연 분말 및 그 제조방법과 이 고순도 산화아연 분말을 소성(燒成)하여 얻은 스퍼터링 타겟트(sputtering target) 및 이 타겟트를 사용하여 스퍼터링 하는 것에 의하여 형성한 고순도 산화아연 박막(薄膜)에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 산화아연(ZnO)은 백색의 분말이며, 아연화(亞鉛華) 또는 아연백(亞鉛白)이라고도 불리며, 六방정계(六方晶系)결정을 갖는 분말이다.

<3> 이 산화아연은, 백색 안료로서 페인트, 그림등에 사용되고 있으나, 기타 의약품 또는 화장품으로서도 사용된다. 또한 최근에는 반도체 장치등의 전자부품에 박막을 형성하는 스퍼터링용 타겟트 재(材)로서 사용되게 되었다.

<4> 일반적으로 시판되고 있는 산화아연은 순도 95~99.9wt% 레벨(level)의 것이며, 이것을 다시 고순도화하여 4N~5N 레벨 이상으로 하는 것이 필요하다. 특히 C, Cl, S는 각각 탄화물, 염화물, 유화물을 Zn과 형성한다는 이유 때문에 충분히 저감시킬 필요가 있다.

<5> 종래의 기술로서, Zn함유 더스트(dust)로부터 Zn의 회수방법이 있으며, 이 방법은 Fe 및 Pb를 함유하는 Zn 함유 더스트를 황산 수용액으로 침출하고, D2EHPA로 용매추출 한다고 하는 것이다. 이 기술은 Fe에 대해서는 제거효과가 있으나, Pb, Si, Al는 충분히 제거되지 않는다고 하는 문제가 있다(예를들면 일본 특허문헌 1 및 2 참조).

<6> 또한 아연염(鹽)을 함유하는 수용액을 알칼리 중화제로서 중화하는 것에 의해 액중에서 직접 산화아연을 생성시키는 산화아연의 습식 생성법이 개시되어 있다(일본특허문헌 3참조). 그러나 C, Cl, S 및 Pb의 제거에 대해서는 특히 명시된 곳이 없으며, 동일하게 C, Cl, S 및 Pb의 존재를 시인하고 있는 것이라고 추측된다.

<7> 한편 6N레벨의 고순도 아연이 존재하므로 그것을 산화하여 고순도 산화아연으로 하는 수법도 생각되어진다. 그러나 이 경우는 대단히 고가(高價)로 되어 공업적인 제조라고는 말할 수 없다.

<8> 특허문헌1: 일본특개소59-116339호 공보

<9> 특허문헌2: 일본특개소59-126729호 공보

<10> 특허문헌3: 일본특개소53-116296호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<11> 본 발명은, Zn을 함유하는 원료를 산침출(酸浸出) 혹은 전해 추출하고, 이것을 용매 추출과 활성탄 처리를 사용하여, 저 코스트로서 불순물 특히 C, Cl, S 및 Pb 불순물 등을 효과적으로 제거한 고순도 산화아연 및 그 제조방법 및 이것을 소성하여 얻은 타겟트와 스퍼터링에 의해 얻어지는 고순도 산화아연 박막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<12> 본 발명은,

<13> 1. 가스(gas) 성분(成分)인 N, C, Cl, S, P를 제외한 불순물 함유량이 100wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말, 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막.

<14> 2. 가스 성분인 N, C, Cl, S, P를 제외한 불순물 함유량이 10wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말, 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막.

<15> 3. 가스 성분인 C, Cl, S의 합계 함유량이 100wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 상기 1 또는 2 기재의 고순도 산화아연 분말, 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막.

<16> 4. 불순물인 Pb 함유량이 5wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 3의 어느 하나에 기재된 고순도 산화아연 분말, 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막.

<17> 5. Mg, Al가 각각 1wtppm 미만인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 4의 어느 하나에 기재된 고순도 산화아연 분말, 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막

<18> 6. 산화아연의 결정 입경이 100 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 5의 어느 하나에 기재된 고순도 산화아연으로 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 고순도 산화아연으로 이루어진 박막.

<19> 7. Zn함유 스크랩(scrap)등의 원료를 산(酸)침출(浸出) 또는 전해(電解) 추출(抽出)하고, 이것을 용매 추출한 후, 다시 활성탄 처리하여 불순물을 제거하고, 다음에 이 불순물을 제거한 용액을 알카리 용액으로 중화하여 수산화 아연을 얻고, 다시 이 수산화 아연을 소성하여 산화아연으로 하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 분말의 제조방법.

<20> 8. Zn함유 스크랩 등의 원료를 산침출 또는 전해 추출하여, 이것을 용매추출한 후, 다시 활성탄 처리하여 불순물을 제거하며, 다음에 이 불순물을 제거한 용액을 알카리용액으로 중화하여 수산화 아연을 얻고, 다시 이 수산화 아연을 소성하여 산화아연으로 하는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 5의 어느 하나에 기재된 고순도 산화아연 분말의 제조방법.

<21> 9. 산화아연 분말의 입경이 0.1 ~ 100 μ m인 것을 특징으로 하는 상기 7 또는 8에 기재된 고순도 산화아연 분말의 제조방법.

<22> 을 제공한다.

효과

<23> 본 발명은 순도 90~99.9wt% 레벨의 아연 함유 연료를 산에 의한 용해와, 그 후의 용매추출 및 활성탄처리에 의해 불순물을 효율적으로 제거하고, 저코스트로 고순도 산화아연을 제조할 수 있다고 하는 우수한 효과를 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<24> 아연 함유 원료의 분석치의 예를 표1에 나타낸다. 표1에서 보는바와 같이, 이 원료에는 Pb, Fe가 100wtppm 이상, Cu, Cd, Th, Mg, Na, B, Li가 10 ~ 80wtppm 정도, Ni, Co, Sn, Sb, W, Mo, Ga, Co 등의 불순물이 각각 1 ~ 10wtppm 정도, 또한 가스 성분의 N, C, Cl, S, P가 50wtppm ~ 3wt% 정도 함유되어있다.

표 1

w t p p m				
불순물원소	원료	실시예 1	실시예 2	실시예 3
P b	1 0 0	<0.1	0.2	0.5
F e	1 1 5	<0.1	<0.1	0.3
C r	8	<0.1	<0.1	0.1
N i	6	<0.1	<0.1	<0.1
C u	1 0	<0.1	<0.1	<0.1
A l	5	0.3	<0.1	<0.1
C d	2 0	0.2	<0.1	<0.1
S n	5	0.3	<0.1	<0.1
S b	1	<0.1	<0.1	<0.1
W	1	<0.1	<0.1	<0.1
T l	3 5	0.1	0.2	0.7
M o	2	<0.1	<0.1	<0.1
G a	1	<0.1	<0.1	<0.1
C o	3	<0.1	<0.1	<0.1
M n	1	<0.1	<0.1	<0.1
T i	4	<0.1	0.3	<0.1
K	5	<0.1	0.3	<0.1
M g	1 3	<0.1	0.2	<0.1
N a	8 0	<0.1	0.2	<0.1
B	1 0	<0.1	0.2	<0.1
L i	5 0	<0.1	0.2	<0.1
N	2 0 0 0	100	70	300
C	1 %	50	80	30
C l	5 0 0	3	10	30
S	3 %	8	20	50
P	5 0	<0.1	<0.1	<0.1
파티클 레벨		5개	7개	10개

<25>

<26>

상기와 같이, 특히 반도체 장치 등의 전자부품에의 스퍼터링용 타겟트 및 박막으로서 사용하는 경우에는, 순도 99.99wt% 이상의 고순도의 산화아연 분말이 필요로 되나, 특히 ZnO의 특성에 악영향을 미치므로, 가스 성분인 N, C, Cl, S, P를 제외한 불순물의 함유량이 100wtppm 미만인 것이 필요하다. 바람직하게는 10wtppm 미만이다.

<27>

가스성분인 C, Cl, S는 각각 아연의 탄화물, 염화물, 황화물을 형성한다고 하는 것으로서 문제가 있으므로 저감할 필요가 있다. 이것은 100wtppm 미만으로 하는 것이 바람직하다. 그중에서 특히 Cl은 TFT의 오프(off)시의 누전류(漏電流:leakage current)를 증대시킴으로 적은 편이 바람직하다.

<28>

S는 불순물 산란(散亂)에 의한 이동도(移動度)가 저하 되므로, 적은 편이 바람직하다. 또한 C, Cl, S는 어느 것이나 스퍼터링 시에 파티클(particle: 미세한 분말) 증가의 원인으로 된다.

<29>

또한 Pb는 불순물 산란에 의해 전기 이동도를 저하시켜, ZnO에 악영향을 줌으로 Pb의 함유량을 5wtppm 미만으로 하는 것이 바람직하다. Mg와 Al는 Zn 보다 산화력이 강하여 ZnO의 산소를 탈취하여 산소 결손(缺損)을

만들고, 또한 TFT의 오프시의 누전류를 증대시킴으로, Mg와 Al의 함유량을 각각 1wtppm 미만으로 하는 것이 바람직하다.

<30> 고순도 산화아연 분말의 제조에 있어서는 아연 함유원료를 산을 사용하여 실온에서 용해하고, 그 후 산 용매추출 및 활성탄 처리하여, 유기물, 이물질 등의 불순물 및 Pb 등의 상기 불순물을 제거한다. 용매로서는 D2EHPA(D2 ethylhexyl phosphoric acid)를 사용하는 것이 가능하다.

<31> 산 용해에 있어서는, 아연을 녹이는 산이면 어떤 산이라도 좋다. 일례로서 예를 들면 초산으로 산 침출할 수가 있다. 혹은 전해에 의해 녹여도 좋다. 그후에 알칼리 용액으로 중화하여 고순도 수산화 아연($Zn(OH)_2$)을 얻는다. 알칼리 용액으로서, 특히 수산화 암모늄을 사용하는 것이 바람직하다. 수산화 나트륨, 수산화 칼륨을 사용한 경우에는 각각 Na, K가 고농도로 산화아연에 혼입하므로 바람직하지 않다.

<32> 이와 같이하여 얻은 수산화 아연을 100 ~ 500℃에서 소성하여 0.1 ~ 100 μm 의 산화아연(ZnO)분말을 얻는다. 이상의 공정에 의하여 각종 불순물은 가스 성분을 제외하고 각각 1ppm 또는 0.1ppm 이하로 감소하며, 5N 레벨 이상의 고순도 산화아연이 얻어진다. 상기 본 발명의 고순도 산화아연의 제조방법의 흐름을 도1에 나타낸다.

<33> 이 산화아연 분말은 다시 핫 프레스(hot press)하여 스퍼터링 타겟으로 한다. 핫 프레스의 조건의 일례로서, 산소 분위기 중에서 예를 들면 1200℃× 5hr에서 행하는 것이 가능하다.

<34> 다시 이 타겟을 산소 분위기 중에서 스퍼터링하여 고순도 산화아연의 박막을 얻을 수가 있다.

실시예

<35> 다음에, 본 발명의 실시 예에 대하여 설명한다. 본 실시 예는 발명의 일 예를 나타내는 것으로써, 본 발명은 이들의 실시 예에 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 기술사상에 포함되는 타의 태양 및 변형을 포함하는 것이다.

<36> (실시예1)

<37> 표1에 나타내는 불순물을 함유하는 아연 함유율 90wt% 레벨의 원료 100g을 초산 10%의 산 1L로 산 침출하여 아연 농도 90g/L의 용액을 얻었다.

<38> 다음에 이것을 D2EHPA로 용매 추출하였다. 이것을 다시 활성탄 처리하여 유기물 및 Pb등의 불순물을 제거하였다. 그 후에 NH_4OH 로 중화하여 고순도 수산화 아연($Zn(OH)_2$)을 얻었다.

<39> 이것을 다시 200℃에서 소성하여, 평균 입경 10 μm 의 고순도 산화아연(ZnO) 분말을 얻었다. 고순도 산화아연의 불순물의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

<40> 이 표1에 나타내는 바와 같이, 표1에 나타내는 각종 불순물은 가스 성분을 제외하고 각각 1wtppm 또는 0.1wtppm 이하로 감소하여 5N 레벨 이상의 고순도 산화아연 분말이 얻어졌다. 본 발명의 실시예1에 나타내는 공정을 거침으로서 현저한 순도향상이 확인 되었다.

<41> 이 고순도 산화아연 분말을 사용하여, 재차 1200℃, 5hr, 산소 가스 5ml/min의 유량하에서 핫 프레스 소결하는 것에 의해 스퍼터링 타겟을 제작하였다. 이 타겟을 사용하여 산소 분위기 중에서 스퍼터링하여, 종래에 비하여 고순도의 산화아연 박막을 기판상에 형성 할 수가 있었다. 박막상의 파티클 레벨(particle level)로서 0.2 μm 이상에서 5개였다.

<42> 원료에 포함되는 각종 불순물은 반도체 장치 등을 제조하는 경우에 있어서, 특히 꺼려지는 불순물이며 이들의 불순물의 저감화는 극히 유효하다.

<43> (실시예2)

<44> 실시예1과 동일한 원료를 사용하여, pH2의 초산 암모니움의 용액으로 전해를 행하여 Zn을 액중에 추출하였다. 이것을 실시예1과 동일한 방법으로 불순물의 제거를 행하였다. 동일하게 불순물 분석결과를 표1에 나타낸다.

<45> (실시예3)

<46> 실시예1과 동일한 원료를 사용하여 pH2의 초산 암모니움의 용액으로 전해를 행하여 Zn을 액중에 추출했

다. 이것을 실시예1과 동일한 방법으로 불순물의 제거를 행하였다. 동일하게 불순물 분석결과를 표1에 나타낸다.

<47> (비교예1)

<48> 실시예1과 동일하게 불순물을 함유하는 아연 함유율 90wt% 레벨의 원료 100g을 염산 10%, 과산화 수소 10%의 산 1L로 산 침출하여 아연 농도 90g/L의 용액을 얻었다. 이 액에 NH_4OH 를 첨가하여 중화하여 pH8로하여 수산화 아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)을 얻었다. 이것을 다시 200℃에서 소성하여 산화아연(ZnO) 분말을 얻었다. 이것에 의한 산화아연의 불순물의 분석결과를 표2에 나타낸다.

<49> 이 표2에서 나타내는 바와 같이 표1에 나타내는 각종 불순물의 대부분은 전혀 감소하지 않았다.

표 2

w t p p m				
불순물 원소	원료	비교예 1	비교예 2	비교예 3
P b	100	80	20	<0.1
F e	115	74	<0.1	<0.1
C r	8	2	1.7	<0.1
N i	6	5	4	<0.1
C u	10	2	1	<0.1
A l	5	4	1	0.3
C d	20	15	4	0.2
S n	5	1	1	0.3
S b	1	<1	<1	<0.1
W	1	<1	<1	<0.1
T i	35	20	12	0.1
M o	2	1	<1	<0.1
G a	1	<1	<1	<0.1
C o	3	1	<1	<0.1
M n	1	<1	<1	<0.1
T i	4	2	<1	<0.1
K	5	3	2	0.5
M g	13	10	7	<0.1
N a	80	70	40	150
B	10	4	1	<0.1
L i	50	40	15	<0.1
N	2000	850	1%	100
C	1%	700	5%	50
C l	500	400	100	3
S	3%	1%	200	8
P	50	1	50	<0.1
파티클 레벨		700개	1000개	250개

<50>

<51> (비교예2)

<52> 실시예1과 동일한 불순물을 함유하는 아연 함유율 90wt% 레벨의 원료 100g을 염산 10%, 과산화 수소 10%의 산 1L로 산 침출하여 아연 농도 90g/L의 용액을 얻었다.

<53> 다음에, 이것을 D2EHPA로 용매 추출하여 불순물을 제거하였다. 그런데, 실시예1에서 보는바와 같은 활성 탄소처리는 실시하지 아니하였다. 이액에 NH_4OH 를 첨가하여 중화하여 pH8로 하여 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)를 얻었다.

<54> 이것을 다시 200℃에서 소성하여 산화아연(ZnO) 분말을 얻었다. 이것에 의한 산화아연의 불순물의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

<55> 이 표2에 나타내는 바와 같이 비교예1 보다도 순도가 향상되었으나 Pb, Tl, Na, Li, Cl, S, P등의 불순물이 어느 정도 함유되어 있어, 충분한 불순물의 저감효과는 없었다. 따라서 실시예1과 비교하면 활성탄 처리가 중요하다는 것을 알았다.

<56> (비교예3)

<57> 실시예1과 동일한 불순물을 함유하는 아연 함유율 90wt% 레벨의 원료 100g을 염산 10%, 과산화 수소 10%의 산 1L로 산 침출하여 아연 농도 90g/L의 용액을 얻었다.

<58> 다음에 이것을 D2EHPA로 용매추출 하였다. 이것을 다시 활성탄 처리하여 유기물 및 Pb등의 불순물을 제거하였다. 그 후에 NaOH로 중화하여 고순도 수산화 아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)를 얻었다.

<59> 이것을 다시 200℃에서 소성하여 고순도 산화아연(ZnO) 분말을 얻었다. 고순도 산화아연의 불순물의 분석결과를 표2에 나타낸다.

<60> 표2에서 보는바와 같이 Na, K를 제외한 불순물은 실시예1과 동등한 순도의 산화아연이 얻어졌다. 특히 Na의 증가는 NaOH로 중화한 것에 의한 것이고, 중화제로서는 알칼리 암모니아 수를 사용하는 것이 중요한 것임을 알 수 있다.

산업이용 가능성

<61> 본 발명은, 시판의 순도 90wt% 레벨의 아연 함유 원료를 산에 의한 용해와, 용매추출, 활성탄 처리에 의해 불순물을 효과적으로 제거할 수 있어, 저 코스트로 고순도 산화아연을 제조할 수 있다는 우수한 효과를 가지며, 반도체 장치등의 전자부품의 타겟트 재(材)로서 극히 유용하다.

도면의 간단한 설명

<62> 도 1은 고순도 산화아연의 제조방법의 흐름을 나타내는 도이다.

도면

도면1

