

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0089037 (43) 공개일자 2014년07월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 16/44 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0000092 (22) 출원일자 2013년01월02일 심사청구일자 2013년01월02일	(72) 발명자 변동진 서울특별시 강남구 삼성1동 98-19 대우멤버스카운티1차 101동 503호 박기선 대구 수성구 노변공원로 22, 106동 1603호 (시지동, 동서우방아파트) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 이동건	

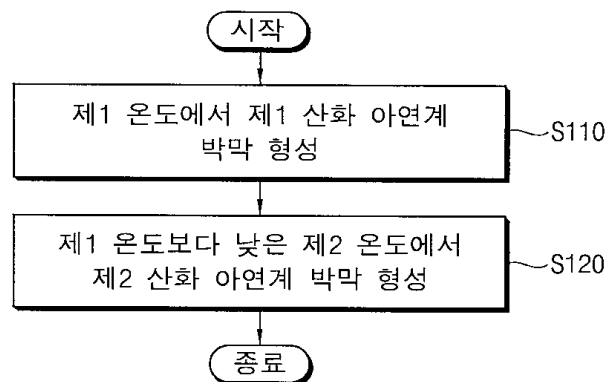
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법

(57) 요약

산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 있어서, 기판 상에 제1 온도에서 제1 화학 기상 증착 공정으로 제1 산화 아연계 박막을 형성한 후, 상기 제1 산화아연계 박막 상에 상기 제1 온도보다 낮은 제2 온도에서 제2 화학 기상 증착 공정으로 제2 산화아연계 박막을 형성하며, 상기 제2 온도 및 상기 제1 온도 차이는 100℃이하로 조절된다. 따라서 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 결정 품질을 갖는 산화 아연계 박막 구조물이 제조된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이도한

서울 관악구 관악로30길 12, 104동 1303호 (봉천동, 우성아파트)

이제행

서울특별시 도봉구 노해로69길 103 동아청솔아파트 114동 1604호

김대식

서울특별시 성북구 인촌로22길 13 104호

조성찬

경기도 화성시 동탄공원로 21-12 푸른마을포스코더샵아파트 901동 1401호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345166586

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기본연구지원사업(유형I)

연구과제명 고성능 나노구조 하이브리드에피 성장기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

기관 상에 제1 온도에서 제1 화학 기상 증착 공정으로 제1 산화아연계 박막을 형성하는 단계; 및

상기 제1 산화아연계 박막 상에 상기 제1 온도보다 낮은 제2 온도에서 제2 화학 기상 증착 공정으로 제2 산화아연계 박막을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제2 온도 및 상기 제1 온도의 온도 차이는 100℃이하 인 것을 특징으로 하는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 화학 기상 증착 공정들은 유기금속화학기상증착법으로 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 400 내지 500℃ 범위의 제1 온도에서 수행되며, 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 300 내지 400℃ 범위의 제2 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 5분 내지 15분 동안 수행되며, 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 15분 내지 25분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 기관 상에 산화 아연계 박막 구조물을 형성하여 엘이디 발광 소자, 반도체 메모리 소자, 센서 등의 전극에 사용되는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 발광 다이오드, 디스플레이 및 메모리 시장에서는 투명함과 유연함을 구현하기 위하여 플렉서블(flexible)한 유기 기관에서 반도체 박막 또는 나노로드 성장이 요구되고 있다. 그러므로 유기 기관은 고온에서 변형이 이루어질 수 있으므로 상기 유리 기관 상에 반도체 박막을 형성하기 위하여 기존의 고온 증착법이 기피되고 있다. 따라서, 저온 증착 공정을 통하여 양호한 결정질 품질을 갖는 반도체 박막 및 나노로드 성장이 요구되고 있다.

[0003] 또한 증착 방법에 있어서 양호한 결정질 품질을 갖는 반도체 박막 및 나노로드의 성장을 위하여 2단계 공정이 채택되는 경우가 있다. 이러한 공정 방법은 단순히 단계적인 증착으로 기관에 버퍼층을 우선 증착시킨 후 상기 버퍼층과의 후속하는 증착층 사이의 격자 상수 차이를 줄여줌으로써 우수한 품질을 박막 및 나노로드를 성장 가능하게 한다. 하지만, 상기 증착층을 형성하는 공정에서 500℃ 초과 온도에서 진행하므로 이에 따른 유기 기관에 대한 열충격이 가해지는 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 상대적으로 낮은 온도에서 증착 공정을 수행하여 기관에 대한 열충격이 억제되는 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상술한 본 발명의 일 목적을 달성하기 위한 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 있어서, 기판 상에 제1 온도에서 제1 화학 기상 증착 공정으로 제1 산화아연계 박막을 형성한 후, 상기 제1 산화아연계 박막 상에 상기 제1 온도보다 낮은 제2 온도에서 제2 화학 기상 증착 공정으로 제2 산화아연계 박막을 형성하고, 상기 제2 온도 및 상기 제1 온도 사이의 온도 차이는 100℃ 이하로 조절된다. 여기서, 상기 제1 및 제2 화학 기상 증착 공정들은 유기금속화학기상증착법으로 연속적으로 수행될 수 있다.

[0006] 또한, 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 400 내지 500℃ 범위의 제1 온도에서 수행되며, 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 300 내지 400℃ 범위의 제2 온도에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 5분 내지 15분 동안 수행되며, 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 15분 내지 25분 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0007] 본 발명의 실시예들에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 따르면, 제1 온도에서 제1 산화 아연계 박막을 형성한 후, 상기 제1 온도보다 100℃ 이하의 낮은 제2 온도에서 제2 산화 아연계 박막을 형성하여 기판에 대한 열충격을 억제할 수 있으며 나아가 개선된 결정질 품질을 갖는 산화 아연계 박막 구조물이 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 시간 및 온도 변화에 따른 유기금속화학기상증착법의 공정 조건을 설명하기 위한 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예 1의 XRD 분석 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 (102)면의 XRD rocking 커버를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 파장별 PL값을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 광투과도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0010] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0011] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0013] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법을 설명하는 순서도이다.
- [0014] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법에 있어서, 먼저 기판 상에 제 1 온도(T1)에서 제1 화학 기상 증착 공정으로 제1 산화아연계 박막을 형성한다.(S110) 상기 기판은 실리콘, 사파이어, 갈륨나이트라이드, 산화실리콘, 질화실리콘, 산화아연, 금속 또는 인듐주석산화물(ITO)로 이루어질 수 있다. 이와 다르게 상기 기판은 폴리이미드, 폴리프로필렌 등과 같은 유기물로 이루어질 수 있다.
- [0015] 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 유기금속화학기상증착법(ORGANIC METAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)을 포함할 수 있다. 여기서, 제1 화학 기상 증착 공정은 400 내지 500℃의 온도 범위를 갖는 제1 온도(T1)에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 제1 화학 기상 증착 공정은 5 내지 15분 동안 수행될 수 있다.
- [0016] 보다 상세하게, 챔버 내의 샤워 헤드(미도시)와 같은 분사 부재를 통하여 가스가 혼합된 전구체(precursor)를 공급할 수 있다. 이때 아연 함유 유기 금속물은 수소가 함유된 유기금속계 화합물을 사용한다. 아연 함유 가스는 예를 들면, 디메틸아연[Zn(CH₃)₂], 디에틸아연[Zn(C₂H₅)₂], 아연아세테이트[Zn(OOCCH₃)₂·H₂O], 아연아세테이트 무수물[Zn(OOCCH₃)₂] 및 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C₅H₇O₂)₂] 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 산소 함유 가스는 산소, 오존, 이산화질소, 수증기 및 이산화탄소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 가스들의 공급은 공정 조건에 따라 두 가스를 동시에 또는 순차적으로 공급할 수 있다. 예를 들면, 아연 함유 가스를 먼저 챔버 내로 유입시키고, 소정시간 후에 아연 함유 가스와 함께 산소 함유 가스를 유입시키는 것으로 진행될 수 있다. 또한, 아르곤(Ar) 또는 질소(N₂) 가스와 같은 불활성 가스가 캐리어 가스로서 챔버 내로 공급될 수 있다.
- [0017] 이어서, 상기 제1 산화 아연계 박막 상에 제2 온도(T2)에서 제2 화학 기상 증착 공정으로 제2 산화 아연계 박막을 형성한다.(S120) 이로써 기판 상에 제1 및 제2 산화 아연계 박막들을 포함하는 산화 아연계 박막 구조물이 형성된다. 상기 제1 및 제2 화학 기상 증착 공정은 인시튜로 진행될 수 있다. 상기 제2 온도(T2)는 제1 온도(T1)보다 낮은 온도에 해당한다. 또한, 상기 제2 온도(T2) 및 상기 제1 온도(T1) 사이의 온도 차이는 100℃ 이하에 해당할 수 있다.
- [0018] 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 유기금속화학기상증착법(ORGANIC METAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)을 포함할 수 있다. 여기서, 제2 화학 기상 증착 공정은 300 내지 400℃의 온도 범위를 갖는 제2 온도(T2)에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 제2 화학 기상 증착 공정은 15 내지 25분 동안 수행될 수 있다.
- [0019] 보다 상세하게, 챔버 내의 샤워 헤드(미도시)와 같은 분사 부재를 통하여 가스가 혼합된 전구체(precursor)를 공급할 수 있다. 이때 아연 함유 유기 금속물은 수소가 함유된 유기금속계 화합물을 사용한다. 아연 함유 가스는 예를 들면, 디메틸아연[Zn(CH₃)₂], 디에틸아연[Zn(C₂H₅)₂], 아연아세테이트[Zn(OOCCH₃)₂·H₂O], 아연아세테이트 무수물[Zn(OOCCH₃)₂] 및 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C₅H₇O₂)₂] 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 산소 함유 가스는 산소, 오존, 이산화질소, 수증기 및 이산화탄소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 가스들의 공급은 공정 조건에 따라 두 가스를 동시에 또는 순차적으로 공급할 수 있다. 예를 들면, 아연 함유 가스를 먼저 챔버 내로 유입시키고, 소정시간 후에 아연 함유 가스와 함께 산소 함유 가스를 유입시키는 것으로 진행될 수 있다. 또한, 아르곤(Ar) 또는 질소(N₂) 가스와 같은 불활성 가스가 캐리어 가스로서 챔버 내로 공급될 수 있다.
- [0020] <특성 평가>
- [0021] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 시간 및 온도 변화에 따른 유기금속화학기상증착법의 공정 조건을 설명하기 위한 그래프이다. 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예 1의 XRD 분석 그래프이다. 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 (102)면의 XRD rocking 커버를 나타낸 그래프이다. 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 파장별 PL값을 나타낸 그래프이다. 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 광투과도를 나타낸 그래프이다.
- [0022] 먼저 도2를 참조하면, 본 발명의 실시예 및 비교예 1-6의 시간 및 온도 변화에 따른 유기금속화학기상증착법의 공정 조건은 아래 표1과 같다.

표 1

구 분	1 step, 일정 온도(℃)	구 분	2 step (T1/T2, ℃)
비교예1(a)	465	비교예5(f)	465/350
비교예2(b)	400	비교예6(g)	465/300
비교예3(c)	350	실시예(e)	465/400
비교예4(d)	300		

한편, 사파이어 기판 상에 상기 공정 조건에 따라 유기금속화학기상증착공정으로 실시예 및 비교예 1-6의 산화 아연계 박막 구조물을 형성하였다. 아연 함유 가스로서 디에틸아연[Zn(C₂H₅)₂] 가스가 60 sccm의 유량으로 챔버 내에 공급되었다. 또한 산소 함유 가스로서 수증기가 공급되었다. 캐리어 가스로는 아르곤 가스가 공급되었다. 한편, 챔버 압력은 10 torr 로 유지되었으며, 온도는 300 내지 465℃ 범위 내에서 상기 표1과 같이 조절되었다.

도 3을 참조하면, 비교예1(a) 및 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물에서 각각 (002) 및 (004) peak과 사파이어의(006) 피크가 관찰된다. 따라서, 465℃의 일정한 온도에서 성장된 산화 아연계 박막 구조물(비교예1) 및 제 1 온도(T1)가 465℃하에서 제1 산화 아연계 박막을 형성하고 이어서, 제2 온도(T2)가 400℃ 하에서 제2 산화 아연계 박막을 형성한 산화 아연계 박막 구조물(비교예1)의 경우 모두 ZnO의 c-축으로의 성장이 일어났음을 확인할 수 있다.

또한, (002)면 피크의 반폭(full width of half maximum; FWHM)은 아래의 표2에 나타낸다. 표2에서와 같이 비교예1에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 반폭은 510 arcsec 인 반면에 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 반폭은 495 arcsec로서 약 15 arcsec 정도 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물이 비교예1에 따른 산화 아연계 박막 구조물보다 육방정계의 XY축으로의 응력이 낮은 것을 확인할 수 있다.

표 2

1 step/arcsec		2 step/arcsec	
비교예1	510	비교예5	548
비교예2	513	비교예6	553
비교예3	822	실시예	495
비교예4	975		

도 4를 참조하면, XRD의 (102)면의 rocking curve 결과 465℃ 성장(비교예1)보다 465/400℃로 이단계로 성장(실시예)하였을 때 훨씬 작은 반폭을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물이 육방정계의 z축으로의 응력이나 결함이 현저하게 감소함을 확인할 수 있다.

도 4를 참조하면, 실시예 및 비교예1 내지 6에서 ZnO고유의 밴드갭에 의한 380nm에서의 NBE(Near Band Edge emission) peak과 400~600nm사이에서 결함에 의한 DLE(Deep Level Emission) peak를 관찰할 수 있다. 하지만 비교예1에서 상대적으로 큰 DLE peak이 보이는 반면에 실시예의 경우 상대적으로 매우 작은 DLE peak이 나타난다. 따라서, 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물이 감소된 결함을 가짐을 확인할 수 있다.

도 5를 참조하면, 비교예1 및 2 대비 실시예는 ZnO고유의 밴드갭에 의한 380nm에서 우수한 광투과도를 가짐을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예에 따른 산화 아연계 박막 구조물이 개선된 광투과도를 가짐을 확인할 수 있다.

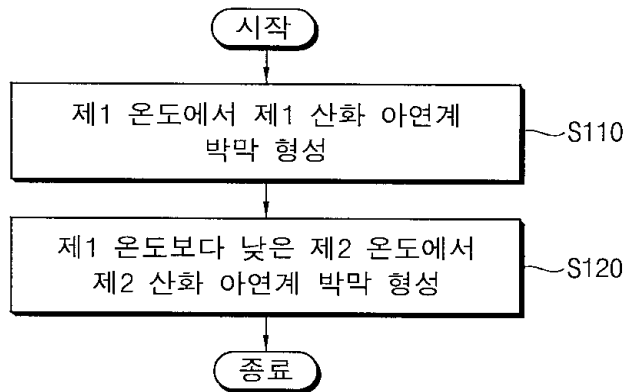
산업상 이용가능성

상술한 본 발명에 따른 산화 아연계 박막 구조물의 제조 방법은 상대적으로 저온에서 증착되며 개선된 결정 품질을 가짐으로써 엘이디 발광 소자, 반도체 메모리 소자, 센서 등의 전극에 사용될 수 있다.

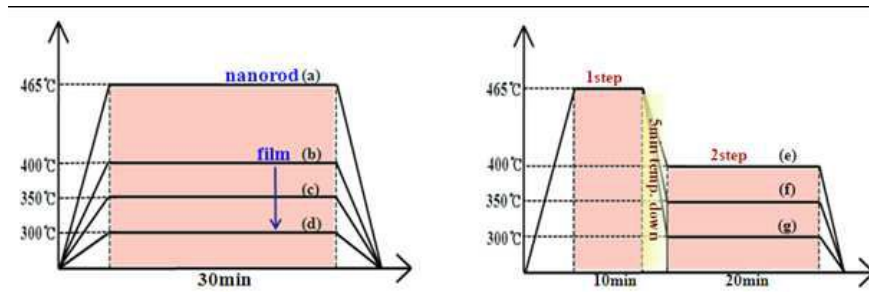
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

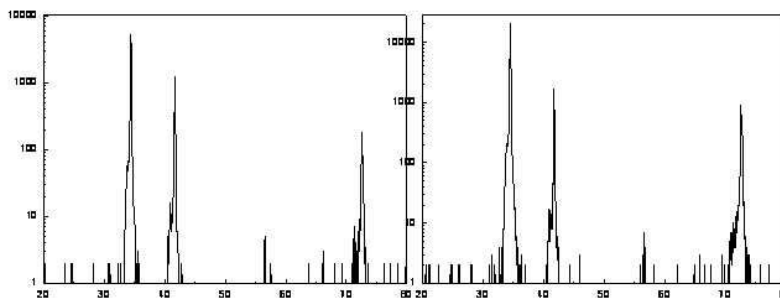
도면1



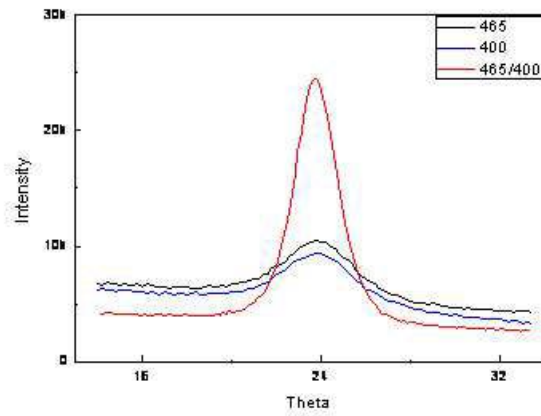
도면2



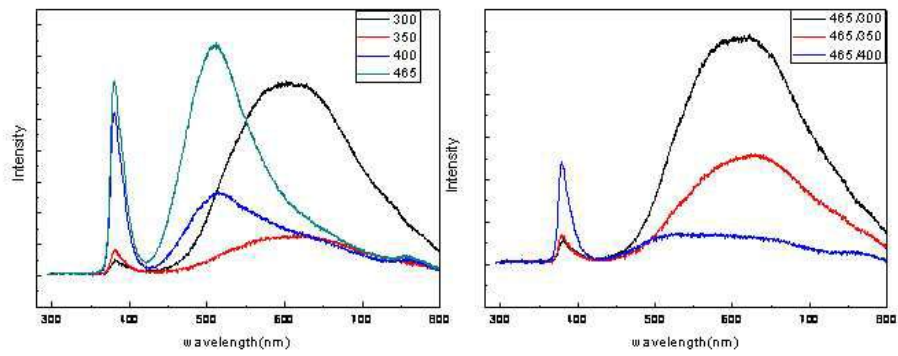
도면3



도면4



도면5



도면6

