

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4699092号  
(P4699092)

(45) 発行日 平成23年6月8日(2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl.

F I

**C 2 3 C 16/40 (2006.01)**

C 2 3 C 16/40

**H 0 1 L 21/365 (2006.01)**

H 0 1 L 21/365

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-161187 (P2005-161187)  
 (22) 出願日 平成17年6月1日(2005.6.1)  
 (65) 公開番号 特開2006-336062 (P2006-336062A)  
 (43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)  
 審査請求日 平成19年12月17日(2007.12.17)

(73) 特許権者 000229601  
 日本パイオニクス株式会社  
 神奈川県平塚市田村三丁目3番32号  
 (72) 発明者 高松 勇吉  
 神奈川県平塚市田村3丁目3番32号 日  
 本パイオニクス株式会社 平塚研究所内  
 (72) 発明者 秋山 敏雄  
 神奈川県平塚市田村3丁目3番32号 日  
 本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

審査官 服部 智

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛膜の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を有機溶媒に溶解させた原料を、気化させてCVD装置に供給するとともに、酸化剤ガスを含むガスをCVD装置に供給して、基板の表面に酸化亜鉛膜を形成させることを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】

ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスと、酸化剤ガスを含むガスを、交互にCVD装置に供給して、基板の表面に酸化亜鉛膜を形成させる請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 3】

酸化剤ガスが、酸素、オゾン、窒素酸化物、または水である請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

10

【請求項 4】

基板が、シリコン基板、サファイア基板、セラミックス基板、ガラス基板、金属基板、または合金基板である請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

【請求項 5】

有機溶媒が、エーテル、ケトン、エステル、アルコール、または炭化水素である請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

【請求項 6】

原料に含まれるジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の含有量が、0.1～5mol/Lである請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

20

## 【請求項 7】

基板の温度を、酸化剤ガスの C V D 装置への供給時に、酸化剤ガスの非供給時よりも低く設定する請求項 2 に記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を有機溶媒に溶解させた原料を用いて、さらに、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスと、酸化剤ガスを、交互に C V D 装置に供給して、C V D 法により、安全かつ容易に、各種基板の表面に、酸化亜鉛膜を成膜する方法に関するものである。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、各種基板上に、絶縁膜、透明電極膜、半導体膜等を形成するために酸化亜鉛が使用されている。酸化亜鉛膜は、例えば、プラズマディスプレイパネル、太陽電池等の透明電極膜の構成成分として用いられているほか、窒化ガリウム系発光ダイオードに代わる光エレクトロニクス素子として用いることが提案されている。

酸化亜鉛膜の一般的な成膜方法としては、例えば、アルゴンガス雰囲気下、またはアルゴンガスと酸素ガスの存在下、亜鉛、酸化亜鉛をターゲット材として用い、スパッタリング法により基板上に酸化亜鉛膜を形成させる方法が多く用いられてきた。また、ゾル-ゲル法により酸化亜鉛膜を形成させる方法も実施されてきた。

20

## 【0003】

さらに、酢酸亜鉛 ( $Zn(CH_3COO)_2$ )、亜鉛(II)アセチルアセトネート ( $Zn(CH_3CO)_2CH$ )、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)亜鉛 ( $Zn(DPM)_2$ ) 等の固体原料を、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解させて液体原料とし気化させて、C V D 法により基板上に酸化亜鉛膜を形成させる方法が考えられる。

【特許文献 1】特開 2001-210867 号公報

【特許文献 2】特開 2003-105559 号公報

【特許文献 3】特開 2004-207221 号公報

【特許文献 4】特開 2004-323941 号公報

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

C V D 法により基板上に酸化亜鉛膜を形成する場合、前記のような固体原料は気化温度が溶媒と大きく相異し、加熱により溶媒のみが気化して固体原料が析出しやすいので、均一な組成の原料を基板表面に供給するという点で、スパッタリング法による酸化亜鉛膜の形成、ゾル-ゲル法による酸化亜鉛膜の形成よりも技術的に困難である。また、原料としてジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛等の液体原料を用いることも考えられるが、特にジメチル亜鉛は空気中で発火、酸素中で爆発する化学的特性を有しており極めて取扱いが難しかった。

40

## 【0005】

しかしながら、C V D 法によって形成される酸化亜鉛膜は、スパッタリング法、ゾル-ゲル法によって形成される酸化亜鉛膜よりも、高品質、高純度のものが期待できるため、C V D 法による酸化亜鉛膜が望まれる。特に光エレクトロニクス素子として用いる場合は、極めて高品質の結晶を有するものが要求される。

従って、本発明が解決しようとする課題は、C V D 法を用いて安全に、各種基板の表面に、極めて高品質、高純度の酸化亜鉛膜を成膜する方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、原料としてジメチル亜鉛

50

またはジエチル亜鉛を用いることにより、酢酸亜鉛、亜鉛(II)アセチルアセトネート、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)亜鉛等の固体原料を用いる場合よりも、高品質、高純度の酸化亜鉛膜を成膜できること、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を炭化水素等の有機溶媒に溶解させることにより、CVD法を用いて安全に酸化亜鉛膜を成膜できることを見出し本発明に到達した。

【0007】

すなわち本発明は、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を有機溶媒に溶解させた原料を、気化させてCVD装置に供給するとともに、酸化剤ガスを含むガスをCVD装置に供給して、基板の表面に酸化亜鉛膜を形成させることを特徴とする成膜方法である。

【発明の効果】

10

【0008】

従来から行なわれてきたスパッタリング法、ゾル-ゲル法による酸化亜鉛膜の成膜方法、あるいは、酢酸亜鉛、亜鉛(II)アセチルアセトネート、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)亜鉛等の固体原料を用いたCVD法による酸化亜鉛膜の成膜方法では困難であった極めて高品質の結晶を有する酸化亜鉛膜を、本発明の酸化亜鉛膜の成膜方法により、安全かつ容易に、各種基板上に形成させることができるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の酸化亜鉛膜の成膜方法は、各種基板上に酸化亜鉛膜を形成させる成膜方法に適用される。特に光エレクトロニクス素子として、シリコン基板、サファイア基板等に成膜する場合は、極めて高品質の結晶が得られる点で効果を発揮することができる。本発明の第1の構成の成膜方法は、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を炭化水素等の有機溶媒に溶解してこれらを希釈することにより、安全性を向上させたものである。また、本発明の第2の構成の成膜方法は、第1の構成の成膜方法において、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスと、酸素等の酸化剤ガスの直接接触を避け、交互にCVD装置に供給することにより、さらに安全性を向上させたものである。

20

【0010】

本発明の第1の構成の成膜方法において使用される原料は、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を、エーテル、ケトン、エステル、アルコール、炭化水素等の有機溶媒に溶解させた溶液である。

30

前記のエーテルとしては、プロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等を、ケトンとしては、アセトン、エチルメチルケトン、iso-プロピルメチルケトン、iso-ブチルメチルケトン等を、エステルとしては、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等を、アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等を、炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン等を例示することができる。

40

前記の有機溶媒の中では、一般式 $C_nH_{2n+2}$ で表されるパラフィン系炭化水素または一般式 $C_nH_{2n}$ で表されるシクロパラフィン系炭化水素( $n:5\sim12$ 程度)が好ましく、さらに、ヘキサン、ヘプタン、オクタンが特に好ましい。

【0011】

また、原料に含まれるジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の含有量は、通常は $0.1\sim5.0\text{mol/L}$ 、好ましくは $0.5\sim2.0\text{mol/L}$ である。原料に含まれるジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の含有量が $0.1\text{mol/L}$ 未満の場合は、酸化亜鉛膜の成膜速度が遅くなる不都合を生じ、 $5.0\text{mol/L}$ を超える場合は、原料の安全な取扱い、原料の安全な気化供給、酸化亜鉛膜の安全な成膜が難しくなる虞を生じる。

【0012】

50

前記のようにジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を有機溶媒と混合した原料は、通常は容易に均一に調製することが可能であり、室温または室温近辺の温度（ $0 \sim 40$ ）、常圧または常圧近辺の圧力（ $80 \sim 120 \text{ kPa}$ ）、不活性ガスの雰囲気下で安定である。また、万一、原料が空気または酸素と接触しても、発火または爆発することはない。

#### 【0013】

本発明の第2の構成の成膜方法において使用される原料も、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛を、エーテル、ケトン、エステル、アルコール、炭化水素等の有機溶媒に溶解させた溶液を使用することもできる。第1の構成の成膜方法と同様に、一般式  $C_n H_{2n+2}$  で表されるパラフィン系炭化水素または一般式  $C_n H_{2n}$  で表されるシクロパラフィン系炭化水素（ $n: 5 \sim 12$  程度）が好ましく、さらに、ヘキサン、ヘプタン、オクタンが特に好ましい。また、原料に含まれるジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の含有量も同様である。

10

#### 【0014】

本発明の成膜方法は、第1の構成の成膜方法であっても、第2の構成の成膜方法であっても、例えば図1に示すような気化供給装置及びCVD装置によって行なわれる。

本発明のCVD法による酸化亜鉛膜の成膜において、気化供給装置は、通常は液体マスフローコントローラー等の液体流量制御器5、気化器7、CVD装置8が設置されるほか、必要に応じて脱ガス器4が設けられる。気化器7にはさらに、気体流量制御器9、キャリアガス供給ライン10が接続され、断熱材6が設けられる。また、CVD装置8にはさらに、ガス予熱器11、酸素、オゾン、窒素酸化物、水等の酸化剤ガス供給ライン12が接続される。

20

#### 【0015】

酸化亜鉛膜の成膜の際には、例えば、気化器内、CVD装置内を所定の温度、圧力に設定した後、原料容器3から不活性ガスの圧力により、原料2が気化器7に供給されて気化され、さらにCVD装置8に供給される。また、酸化剤ガス供給ライン12から酸素等が供給される。本発明においては、減圧CVD法、常圧CVD法のいずれによっても行なうことができる。成膜の際は、均一性に優れた原料を、均一に気化し、所望の濃度、流量で供給することができるので、各種基板上に高品質の結晶を有する酸化亜鉛膜が得られる。

#### 【0016】

尚、本発明の成膜方法において使用される気化器7としては、特に制限されることはないが、例えば、図2に示すように、原料供給部14の内部が、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂等の耐腐食性合成樹脂17で構成される気化器、気化室13に液体原料を噴出して気化させるための噴出管18が、液体原料を噴出する内管とキャリアガスを噴出する外管からなる二重構造の噴出管である気化器、あるいは、CVD原料供給部の側面部に冷却水を流す手段19を有する気化器等を挙げることができる。

30

#### 【0017】

また、CVD装置としては、第1の構成の成膜方法においては特に制限されることはないが、第2の構成の成膜方法においては、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスと、酸化剤ガスを含むガスが、直接的に接触しないように、交互に基板表面に供給できる構成である必要がある。

40

本発明の第2の構成の成膜方法においては、通常は膜厚が $5 \sim 500 \text{ nm}$ 成長する毎に、好ましくは膜厚が $10 \sim 100 \text{ nm}$ 成長する毎に、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスと、酸化剤ガスを含むガスの切替えが行なわれる。このようなガスの切替えは、通常は5秒～10分間隔である。

#### 【0018】

また、第2の構成の成膜方法においては、酸化亜鉛膜の形成を効率よく行なうために、基板の温度を、酸化剤ガスのCVD装置への供給時に、酸化剤ガスの非供給時よりも低く設定することが好ましい。ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛の気化ガスを供給する際の基板の温度は、通常は $150 \sim 500$ であり、酸化剤ガスを供給する際の基板の温度は、

50

通常は 100 ~ 300 である。

【0019】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【実施例1】

【0020】

(原料の調製)

内径 8 cm、高さ 10 cm のステンレス鋼 (SUS316) 製の容器に、不活性ガス供給ラインからアルゴンを供給して、容器の内部をアルゴン雰囲気にした。次に、この容器に、ジメチル亜鉛及びヘキサンを投入してこれらを混合し、25℃、常圧の状態で攪拌して原料 (ジメチル亜鉛の含有量: 0.5 mol/L) を調製した。

10

【0021】

(気化器の製作)

内部がフッ素系合成樹脂 (PFA) で構成され、気化器外部との接触部がステンレス鋼 (SUS316) で構成される原料供給部 14 を製作した。フッ素系合成樹脂の構成部 17 は、外径 16 mm、高さ 34.2 mm の円柱状であり、その外側のステンレス鋼の厚みは 2.0 mm である。また、先端が二重構造であり、内管が原料の流路、外管がキャリアガスの流路である噴出管 18 を設けた。また、原料供給部の側面には、冷却水を流して CVD 原料供給部を冷却することができる冷却管 19 を設けた。

前記の原料供給部 14 のほか、気化ガス排出口 15、ヒーター 16 を有する図 2 に示すようなステンレス製 (SUS316) の気化器 7 を製作した。尚、気化室 14 は、内径が 65 mm、高さが 92.5 mm の円柱状で、底部の突起は高さ 27.5 mm であり、また気化ガス排出口 15 は底部から 15 mm の高さに設けた。

20

【0022】

(気化供給装置の製作)

前記の気化器 7、CVD 装置 8 を、脱ガス器 4、液体マスフローコントローラー 5、キャリアガス供給ライン 10、酸化剤ガス供給ライン 12、ガス予熱器 11、気体流量制御器 9 等と接続し、断熱材 6 を設けて、図 1 に示すような気化供給装置を製作した。尚、酸化剤ガス供給ライン 12 は、CVD 装置の内部で酸化剤ガスが添加されるように設定した。次に、実施例 1 の原料が充填された原料容器を接続した。

30

【0023】

(酸化亜鉛膜の形成)

前記の原料、気化供給装置を使用して、CVD 法により、直径 20 mm のシリコン基板上に、酸化亜鉛膜を以下のようにして成膜した。

気化供給装置内、CVD 装置内にアルゴンを供給した後、気化器内を 70℃、常圧にするとともに、CVD 装置内を 40 kPa、基板を 200℃ に保持した。次に、前記の原料を、液体マスフローコントローラーを用いて、0.5 g/min の流量で気化器に供給するとともに、キャリアガス供給ラインから 70℃ に加熱されたアルゴンを、500 ml/min の流量で気化器に供給して、原料を気化させ CVD 装置に供給した。また、30% の酸素を 350 ml/min の流量で CVD 装置に供給した。

40

【0024】

(酸化亜鉛膜の評価)

このようにして得られた酸化亜鉛膜を、原子間力顕微鏡により分析した結果、膜厚は 0.1 μm であり、高純度で均一な酸化亜鉛膜が得られていることが確認された。

【実施例2】

【0025】

(酸化亜鉛膜の形成)

ジメチル亜鉛を原料として用い、実施例 1 と同様の気化供給装置を使用して、CVD 法により、直径 20 mm のシリコン基板上に、酸化亜鉛膜を以下のようにして成膜した。

気化供給装置内、CVD 装置内にアルゴンを供給した後、気化器内を 50℃、常圧にす

50

るとともに、CVD装置内を40kPa、基板を200℃に保持した。次に、前記の原料を、液体マスフローコントローラーを用いて、0.01g/minの流量で気化器に供給するとともに、キャリアガス供給ラインから50℃に加熱されたアルゴンを、100ml/minの流量で気化器に供給して、原料を気化させCVD装置に1分間供給した。その後、原料の供給を中断するとともに、基板の温度を120℃に下げ、30%の酸素を200ml/minの流量でCVD装置に1分間供給した。続いて、酸素の供給を中断するとともに、再度基板の温度を200℃に上げ、原料をCVD装置に1分間供給した。以上の操作を10回繰返して酸化亜鉛膜の成膜を終了した。

#### 【0026】

(酸化亜鉛膜の評価)

このようにして得られた酸化亜鉛膜を、原子間力顕微鏡により分析した結果、膜厚は0.15μmであり、高純度で均一な酸化亜鉛膜が得られていることが確認された。

#### 【実施例3】

#### 【0027】

(酸化亜鉛膜の形成)

実施例1の原料を用い、実施例1と同様の気化供給装置を使用して、CVD法により、直径20mmのサファイア基板上に、酸化亜鉛膜を以下のようにして成膜した。

気化供給装置内、CVD装置内にアルゴンを供給した後、気化器内を70℃、常圧にするとともに、CVD装置内を40kPa、基板を200℃に保持した。次に、実施例1の原料を、液体マスフローコントローラーを用いて、0.5g/minの流量で気化器に供給するとともに、キャリアガス供給ラインから70℃に加熱されたアルゴンを、500ml/minの流量で気化器に供給して、原料を気化させCVD装置に1分間供給した。その後、原料の供給を中断するとともに、基板の温度を120℃に下げ、30%の酸素を350ml/minの流量でCVD装置に1分間供給した。続いて、酸素の供給を中断するとともに、再度基板の温度を200℃に上げ、原料をCVD装置に1分間供給した。以上の操作を10回繰返して酸化亜鉛膜の成膜を終了した。

#### 【0028】

(酸化亜鉛膜の評価)

このようにして得られた酸化亜鉛膜を、原子間力顕微鏡により分析した結果、膜厚は0.18μmであり、高純度で均一な酸化亜鉛膜が得られていることが確認された。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】本発明において使用される気化供給装置の一例を示す構成図

【図2】本発明において使用される気化器の一例を示す構成図

#### 【符号の説明】

#### 【0030】

- 1 不活性ガス供給ライン
- 2 原料
- 3 原料容器
- 4 脱ガス器
- 5 液体流量制御器
- 6 断熱材
- 7 気化器
- 8 CVD装置
- 9 気体流量制御器
- 10 キャリアガス供給ライン
- 11 ガス予熱器
- 12 酸化剤ガス供給ライン
- 13 気化室
- 14 原料供給部

10

20

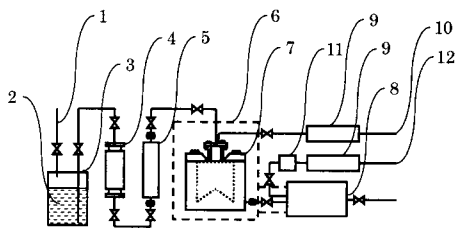
30

40

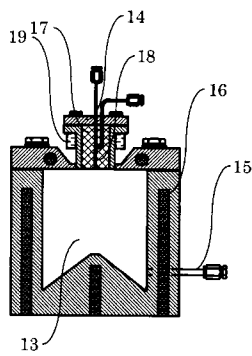
50

- 15 気化ガス排出口
- 16 ヒーター
- 17 合成樹脂構成部
- 18 二重構造の噴出管
- 19 冷却管

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 8 0 9 7 5 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 8 4 0 7 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 1 2 4 8 3 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6