



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0125500

(43) 공개일자

2006년12월06일

(21) 출원번호 10-2006-0048332

(22) 출원일자 2006년05월29일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00161187 2005년06월01일 일본(JP)

(71) 출원인 니쁜파이오닉스가부시끼가이샤
일본국도쿄도미나토쿠니시신바시1죠메1반3고(72) 발명자 다카마츠 유키치
일본국 도쿄도 미나토쿠 니시신바시 1죠메 1반 3고 니쁜파이오닉스가부
시끼가이샤 내
아키야마 도시오
일본국 가나가와 히라즈카시 타무라 3쵸메 3-32 니쁜파이오닉스가부시
끼가이샤 히라즈카 실험실 내

(74) 대리인 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 산화아연막의 형성 방법

(57) 요약

디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해시켜 제조한 원료를 기화시켜 화학 증착 (CVD) 장치에 공급하는 단계와 동시에 산화제 가스를 포함하는 가스를 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법이 개시된다. 또한 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스를 모두 교대로 CVD 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법이 개시된다. CVD 법을 이용해 안전하게, 각종 기판 표면에 매우 고품질·고순도를 가지는 산화아연막을 형성하는 방법을 제공한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해시켜 제조한 원료를 기화시켜 화학 증착 장치에 공급하는 단계와 동시에 산화제 가스를 포함하는 가스를 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 대한 산화아연막의 형성 방법.

청구항 2.

화학 증착 장치에 교대로, 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스를 공급하는 단계와 산화제 가스를 포함하는 가스를 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 대한 산화아연막의 형성 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화제 가스가 산소 가스, 오존 가스, 질소산화물 가스 또는 증기인 산화아연막의 형성 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기판이 실리콘 기판, 사파이어 기판, 세라믹스 기판, 유리 기판, 금속 기판 또는 합금 기판인 산화아연막의 형성 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 유기 용매가 에테르, 케톤, 에스테르, 탄화수소 또는 알코올인 산화아연막의 형성 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 원료 내 디메틸아연 또는 디에틸아연의 함유량이 0.1~5 mol/L 범위인 산화아연막의 형성 방법.

청구항 7.

제 2 항에 있어서,

상기 기판의 온도를 상기 산화제 가스의 비공급 시보다 상기 산화제 가스의 공급 시에 낮게 설정하는 산화아연막의 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산화아연막의 형성 방법에 관한 것이다. 자세하게는, 디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해시켜 제조한 원료를 이용하거나, 혹은 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 교대로 CVD 장치에 공급하여, 화학 증착 (chemical vapor deposition, CVD) 법에 따라 안전하고 용이하게 각종 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

종래부터, 각종 기판 표면 상에 절연막, 투명 전극막 또는 반도체막을 형성하는 물질로서 산화아연이 범용되고 있다. 산화아연막은, 예를 들면 플라즈마 디스플레이 패널, 태양열 전지 등의 투명 전극막의 구성 성분으로 이용되는 것 외에, 질화갈륨계 발광 다이오드를 대신하는 광전자 소자용 재료막으로 이용되는 것이 제안되어 있다.

산화아연막의 일반적인 형성 방법으로는, 예를 들면 아르곤 가스 분위기하, 또는 아르곤 가스와 산소 가스의 존재하, 아연 및 산화아연을 표적 재료로 이용해 스퍼터링 (sputtering) 법에 따라 기판 표면 상에 산화아연막을 형성하는 방법이 많이 이용되어 왔다. 또, 졸-겔법에 따라 산화아연막을 형성하는 방법도 실시되어 왔다.

예를 들면, 일본 특개 2001-210867 호 공보에는 질화갈륨계 반도체 발광소자에서, P 형 질화갈륨 반도체층 위에 산화아연막을 진공 증착법, 레이저 절제 (ablation) 법 또는 졸-겔법에 따라 형성하는 방법이 개시되어 있다. 또, 일본 특개 2003-105559 호 공보에는 도핑제 (dopant) 가 첨가된 산화아연막을 기판 상에 형성하는 단계, 상기 기판을 열처리 장치에 넣는 단계, 및 상기 열처리 장치에서 소정 가스 분위기하에 열처리하는 단계로 이루어진 산화아연막 함유 청색 발광체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또, 일본 특개 2004-323941 호 공보에는 플라즈마 디스플레이 패널의 전면 스크린, 저방사 유리 시트 등에 사용되는 산화아연막을 마그네트론 (magnetron) 스퍼터링법에 따라 형성하는 방법이 개시되어 있다.

나아가, 아세트산아연 $[Zn(CH_3COO)_2]$, 아연 (II) 아세틸아세토네이트 $[Zn(CH_3CO)_2CH]$, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나이트)아연 $[Zn(DPM)_2]$ 등의 고체 원료를 테트라히드로푸란 등의 유기 용매에 용해시켜 제조한 액체 원료를 기화시킨 후, CVD 법에 따라 기판 표면 상에 산화아연막을 형성하는 방법을 고려할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

CVD 법에 따라 기판 상에 산화아연막을 형성하는 경우, 스퍼터링법에 따른 산화아연막의 형성 또는 졸-겔법에 따른 산화아연막의 형성보다 기술적으로 더 어렵다. 상기와 같은 고체 원료는 기화 온도가 용매와 크게 상이하고 가열에 의해 용매 만이 쉽게 기화해 고체 원료가 석출하기 때문에, CVD 법은 균일한 조성의 원료를 기판 표면에 공급하기 어렵다. 또, 원료로서 디메틸아연, 디에틸아연 등의 액체 원료를 이용하는 것도 고려할 수 있지만, 디메틸아연은 특히 공기 중에서 발화하고, 산소 중에서 폭발하는 화학적 특성을 가지고 있어 지극히 취급이 어려웠다.

이러한 어려움에도 불구하고, CVD 법에 따라 형성되는 산화아연막은 스퍼터링법 또는 졸-겔법에 따라 형성되는 산화아연막보다 고품질 및 고순도의 제공이 기대되기 때문에, CVD 법에 따라 형성되는 산화아연막이 여전히 요구된다. 특히 산화아연막이 광전자 소자에 이용되는 경우에는 지극히 고품질의 결정을 가지는 것이 요구된다.

따라서, 본 발명의 목적은 CVD 법에 따라 안전하게 각종 기판 표면에, 지극히 고품질 및 고순도인 산화아연막을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 이러한 목적을 달성하기 위하여 열심히 연구 검토한 결과, 원료로서 디메틸아연 또는 디에틸아연을 이용함으로써, 아세트산 아연, 아연 (II) 아세틸아세토네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나이트)아연 등의 고체 원료를 이용하는 경우보다 고품질 및 고순도인 산화아연막을 형성할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 디메틸아연 또는 디에틸아연을 탄화수소 등의 유기 용매에 용해시키거나, 혹은 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산소 등의 산화제 가스를 교대로 CVD 장치에 공급함으로써, CVD 법에 따라 안전하게 산화아연막을 형성할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성했다.

즉, 본 발명은 디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해시켜 제조한 원료를 기화시켜 화학 증착 장치에 공급하는 단계와 동시에 산화제 가스를 포함하는 가스를 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법을 제공한다.

또, 본 발명은 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스를 교대로 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법을 제공한다.

발명의 구성

발명을 실시하기 위한 바람직한 구현예

본 발명의 제 1 측면은 디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해시켜 제조한 원료를 기화시켜 화학 증착 장치에 공급하는 단계와 동시에 산화제 가스를 포함하는 가스를 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법을 제공한다. 또, 본 발명의 제 2 측면은 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스를 교대로 화학 증착 장치에 공급하는 단계를 포함하는, 기판 표면에 산화아연막을 형성하는 방법을 제공한다.

본 발명의 산화아연막의 형성 방법은 각종 기판 상에 산화아연막을 형성하는데 적용가능하다. 산화아연막을 특히 광전자 소자로서 실리콘 기판, 사파이어 기판 등에 형성하는 경우, 본 발명은 지극히 고품질의 결정을 얻을 수 있다는 점에서 효과를 발휘할 수 있다.

본 발명의 제 1 측면은 디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매에 용해하고, 이 혼합물을 희석함으로써 안전성을 향상시키는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명의 제 2 측면은 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스 간의 직접 접촉을 피하고 이들을 교대로 화학 증착 장치에 공급함으로써 안전성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 제 1 측면에서 사용되는 원료는 디메틸아연 또는 디에틸아연을 에테르, 케톤, 에스테르, 알코올, 탄화수소 등의 유기 용매에 용해시켜 제조한 용액이다.

상기 에테르로는 프로필 에테르, 메틸 부틸 에테르, 에틸 프로필 에테르, 에틸 부틸 에테르, 산화트리메틸렌, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로페란 등을; 케톤으로는 아세톤, 에틸 메틸 케톤, 이소프로필 메틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤 등을; 에스테르로는 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산이소부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산프로필, 부티르산메틸, 부티르산에틸 등을; 알코올로는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코올 등을; 탄화수소로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸 등을 예시할 수 있다.

상기 유기 용매 중에서는 일반식 C_nH_{2n+2} 로 나타내는 파라핀계 탄화수소 또는 일반식 C_nH_{2n} 으로 나타내는 시클로파라핀계 탄화수소 ($n: 5\sim12$ 정도) 가 바람직하고, 또한 헥산, 헵탄 및 옥탄이 특히 바람직하다.

또, 원료에서 디메틸아연 또는 디에틸아연의 함유량은 통상 0.1~5.0 mol/L, 바람직하게는 0.5~2.0 mol/L 이다. 원료에서 디메틸아연 또는 디에틸아연의 함유량이 0.1 mol/L 미만인 경우에는 산화아연막의 형성 속도가 느려지는 단점을 일으키며, 그 함유량이 5.0 mol/L 를 넘는 경우에는 원료의 안전한 취급, 원료의 안전한 기화 공급 및 산화아연막의 안전한 형성이 어려워지는 문제점을 일으킨다.

디메틸아연 또는 디에틸아연을 유기 용매와 혼합하여 제조한 원료는 통상 용이하고 균일하게 제조되며, 실온 부근 ($0\sim40^{\circ}\text{C}$), 상압 또는 그 부근의 압력 ($80\sim120 \text{ kPa}$) 하 및 불활성 가스의 분위기하에서 안정하다. 또, 만일 원료가 혹시 공기 또는 산소와 접촉하더라도, 발화 또는 폭발하지는 않아야 한다.

본 발명의 제 2 측면에서 사용되는 원료는 통상 디메틸아연 또는 디에틸아연만으로 이루어진 용액이지만, 디메틸아연 또는 디에틸아연을 에테르, 케톤, 에스테르, 알코올, 탄화수소 등의 유기 용매에 용해시켜 제조한 용액을 원료로 사용할 수도 있다. 유기 용매를 이용하는 경우는, 본 발명의 제 1 측면과 같이 일반식 C_nH_{2n+2} 로 나타내는 파라핀계 탄화수소 또는 일반식 C_nH_{2n} 으로 나타내는 시클로파라핀계 탄화수소 ($n: 5\sim12$ 정도) 가 바람직하고, 나아가 헥산, 헵탄 및 옥탄이 특히 바람직하다.

본 발명의 제 1 측면 또는 본 발명의 제 2 측면에서, 본 발명의 산화아연막의 형성 방법은 도 1에 나타내는 기화 공급 장치 및 도 3에 나타내는 CVD 장치에 의해서 행해질 수 있다.

CVD 법에 따라 산화아연막을 형성하는 경우, 기화 공급 장치에는 통상 액체 매스 플로우 콘트롤러 등의 액체 유량 제어기 (5), 기화기 (7) 및 CVD 장치 (8) 가 설치되고, 필요에 따라서 탈기기 (4) 가 추가 부착된다. 단열재 (6) 에 의해 둘러싸인 기화기 (7) 에는 또한 기체 유량 제어기 (9) 및 캐리어 가스 공급 라인 (10) 이 접속된다. 또, CVD 장치 (8) 에는 또한 가스 예열기 (11), 및 산소 가스, 오존 가스, 질소산화물 가스, 증기 등의 산화제 가스를 공급하기 위한 산화제 가스 공급 라인 (12) 이 접속된다.

산화아연막의 형성 시에는, 예를 들면 기화기 및 CVD 장치 내부의 온도 및 압력을 소정값으로 설정한 후, 원료 용기 (3) 로부터 불활성 가스의 압력에 의해 산화아연막 형성용 원료 (2) 가 기화기 (7) 에 공급된 후 기화되고, 또한 CVD 장치 (8) 에 공급된다. 또, 산화제 가스 공급 라인 (12) 으로부터 산소 가스 등이 공급된다.

본 발명에서 산화아연막의 형성 방법은 감압 CVD 법 또는 상압 CVD 법 중 어느 하나에 따라서도 행할 수 있다. 성막 시에는 균일성이 뛰어난 원료를 균일하게 기화시켜 목적하는 밀도 및 목적하는 유량으로 공급할 수 있으므로, 각종 기판 상에 고품질의 결정을 가지는 산화아연막을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 산화아연막 형성 방법에서 사용되는 기화기 (7) 는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 도 2 에 나타내는 바와 같이 원료 공급부 (14) 가 불소계 수지, 폴리이미드계 수지 등의 내부식성 합성 수지 (17) 로 구성되는 기화기; 기화실 (13) 에 액체 원료를 분출하고 기화시키기 위한 분출관 (18) 이 액체 원료를 분출하는 내관과 캐리어 가스를 분출하는 외관의 2 중 구조를 갖는 기화기; 혹은 CVD 원료 공급부의 측면부를 따라 냉각수를 공급하는 수단 (19) 을 가지는 기화기 등을 들 수 있다.

또, CVD 장치로는 본 발명의 제 1 측면에서 특별히 특정되는 것은 아니지만, 본 발명의 제 2 측면에서는 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스가 서로 직접 접촉하지 않게 교대로 기판 표면에 공급할 수 있는 구조일 필요가 있다. 상기 CVD 장치의 예로서, 도 3 에 나타내는 바와 같이 반응실 (20) 내에 기판 (21) 을 배치하는 환상 서스셉터 (susceptor, 22), 상기 기판을 가열하는 히터 (23), 디메틸아연 또는 디에틸아연을 반응실 내에 도입하는 원료 공급관 (24), 그 외측으로부터 산화제 가스를 반응실 내에 도입하는 공급관 (25), 서스셉터의 회전축 (26) 및 반응 가스 배출부 (27) 를 갖는 장치를 들 수 있다.

본 발명의 제 2 측면에서는 통상 막 두께가 5~500 nm 성장할 때마다, 바람직하게는 막 두께가 10~100 nm 성장할 때마다, 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스와 산화제 가스를 포함하는 가스의 변환이 행해진다. 이와 같은 가스의 변환 간격은 통상 5 초~10 분 범위이다.

또, 본 발명의 제 2 측면에서는 산화아연막을 효율적으로 형성하기 위해서, 기판의 온도를 CVD 장치에 대한 산화제 가스의 공급 시에는 산화제 가스의 비공급 시보다 낮게 설정하는 것이 바람직하다. 디메틸아연 또는 디에틸아연의 기화 가스를 공급할 때의 기판의 온도는 통상 150~500°C 이며, 산화제 가스를 공급할 때의 기판의 온도는 통상 100~300°C 이다. 기화 가스를 공급할 때의 기판의 온도가 150~300°C 인 경우에는, 산화제 가스를 공급할 때의 기판의 온도가 각각 기화 가스를 공급할 때의 기판의 온도보다 낮은 100~300°C 의 범위로 설정해야 한다. 산화제 가스를 공급할 때의 기판의 온도와 기화 가스를 공급할 때의 기판의 온도차는 50~200°C 범위이다.

실시예

다음에 본 발명을 실시예를 참조하여 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

(원료의 제조)

내경 8 cm 및 높이 10 cm 의 스텐레스강 (SUS316) 제 용기에 불활성 가스 공급 라인으로부터 아르곤을 공급하여, 용기의 내부를 아르곤 분위기로 하였다. 다음에, 이 용기에 디메틸아연 및 헥산을 투입하고 이것들을 혼합한 후, 25°C 온도에서 상압 하에 교반하여 원료 (디메틸아연의 함유량: 0.5 mol/L) 를 제조했다.

(기화기의 제작)

내부가 불소계 합성수지 (PFA)로 구성되고 기화기 외부와의 접촉부가 스텐레스강 (SUS316)으로 구성되는 유로를 갖는 원료 공급부 (14)를 제작했다. PFA 제 구성부 (17)는 외경 16 mm 및 높이 34.2 mm의 원주상이다. 원주 외측의 스텐레스강의 두께는 2.0 mm이다. 또, 내관이 원료의 유로이고 외관이 캐리어 가스의 유로인 2 중 구조의 선단을 갖는 분출관 (18)을 마련했다. 또, 원료 공급부의 측면을 따라 냉각수를 흘리는 냉각관 (19)을 CVD 원료 공급부 냉각 수단으로 마련했다.

상기 원료 공급부 (14) 외에, 기화 가스 배출구 (15), 히터 (16)를 가지는 도 2에 나타내는 스텐레스강 (SUS316) 제 기화기 (7)를 제작했다. 또한, 기화실은 내경이 65 mm, 높이가 92.5 mm인 원주상으로, 저부의 돌기는 높이가 27.5 mm이다. 기화 가스 배출구 (15)는 기화기의 저부로부터 15 mm의 높이에 마련했다.

(CVD 장치의 제작)

석영제 반응 용기 (내부 치수로 내경 300 mm, 높이 100 mm 정도)의 내부에 환상 서스셉터 (22) (직경 260 mm, 두께 5 mm), 히터 (23), 서스셉터의 회전축 (26), 반응 가스 배출부 (27) 및 환상 서스셉터와 대향하는 원통형 벽 (직경 260 mm, 두께 10 mm)을 마련하였다. 또한 원통형 벽의 중심부에 디메틸아연 또는 디에틸아연을 반응실 내에 도입하는 원료 공급관 (24) 및 그 외측으로부터 산화제 가스를 반응실 내에 도입하는 가스 공급관 (25)을 마련하여, 도 3에 나타내는 CVD 장치를 제작했다. 또한, 기판 (21)은 공전하면서 자전하도록 설정했다. 또, 반응실 (20)의 수직 방향 간격은 15 mm였다.

(기화 공급 장치의 제작)

상기 기화기 (7) 및 CVD 장치 (8)를 탈기기 (4), 액체 매스 플로우 콘트롤러 (5), 캐리어 가스 공급 라인 (10), 산화제 가스 공급 라인 (12), 가스 예열기 (11) 및 기체 유량 제어기 (9) 등에 접속하고, 단열재 (6)를 마련하여, 도 1에 나타내는 기화 공급 장치를 제작했다. 또한, 산화제 가스 공급 라인 (12)은 CVD 장치의 내부에서 산화제 가스가 첨가되도록 설정했다. 다음에, 상기 원료가 충전된 원료 용기 및 불활성 가스 공급 라인 (1)을 상기 기화 공급 장치에 접속했다.

(산화아연막의 형성)

상기 원료, 기화 공급 장치 및 CVD 장치를 사용하여, CVD 법에 따라 직경 20 mm의 원형 실리콘 기판 상에 산화아연막을 하기 방식으로 형성했다.

CVD 장치의 서스셉터에 실리콘 기판을 세팅하고, 기화 공급 장치 내 및 CVD 장치 내에 아르곤 가스를 공급한 후 기화기 내의 분위기를 70°C 온도 및 상압으로 설정하는 것과 함께 CVD 장치 내의 압력을 40 kPa, 기판 온도를 200°C로 유지했다. 다음에, 액체 매스 플로우 콘트롤러를 이용하여 상기 원료를 0.5 g/min의 유량으로 기화기에 공급하는 것과 동시에, 캐리어 가스 공급 라인으로부터 70°C로 가열된 아르곤 가스를 500 mL/min의 유량으로 기화기에 공급하여, 원료를 기화 시켜 CVD 장치에 공급했다. 한편, 30°C 온도의 산소 가스를 350 mL/min의 유량으로 CVD 장치에 공급했다.

(산화아연막의 평가)

이렇게 얻어진 산화아연막을 원자간력 (atomic force) 현미경에 의해 분석한 결과, 막 두께는 0.10 μm 이며, 고순도로 균일한 산화아연막을 형성하는 것이 확인되었다. 또, 산화아연막의 저항율, 흘 이동도 및 캐리어 밀도는 표 1에 기재된 것과 같으며, 생성 산화아연막은 투명 도전막으로서 뛰어난 특성을 가지고 있는 것이 확인되었다.

[실시예 2]

(산화아연막의 형성)

디메틸아연을 원료로서 이용하고 실시예 1과 같은 기화 공급 장치와 CVD 장치를 함께 사용하여, CVD 법에 따라 직경 20 mm의 원형 실리콘 기판 상에 산화아연막을 형성했다.

CVD 장치의 서스셉터에 실리콘 기판을 세팅하고, 기화 공급 장치 내 및 CVD 장치 내에 아르곤 가스를 공급한 후, 기화기 내의 분위기를 50°C 온도 및 상압으로 설정하는 것과 함께 CVD 장치 내의 압력을 40 kPa, 기판 온도를 200°C로 유지했다. 다음에, 액체 매스 플로우 콘트롤러를 이용하여 상기 원료를 0.01 g/min의 유량으로 기화기에 공급하는 것과 동시에, 캐리어 가스 공급 라인으로부터 50°C 온도로 가열된 아르곤 가스를 100 mL/min의 유량으로 기화기에 공급하여, 원료를

기화시켜 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 그 후, 원료의 공급을 중단하는 것과 동시에 기관의 온도를 120°C로 냉각하고, 30°C 온도의 산소 가스를 200 mL/min의 유량으로 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 이어서, 산소 가스의 공급을 중단하는 것과 동시에 재차 기관의 온도를 200°C까지 올리고, 원료를 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 이상의 조작을 10 회 반복한 후, 산화아연막의 형성을 종료했다.

(산화아연막의 평가)

이렇게 얻어진 산화아연막을 원자간력 현미경에 의해 분석한 결과, 막 두께는 0.15 μm 이며, 고순도로 균일한 산화아연막을 형성하는 것이 확인되었다. 또, 산화아연막의 저항율, 홀 이동도 및 캐리어 밀도는 표 1에 기재된 것과 같으며, 생성 산화아연막은 투명 도전막으로서 뛰어난 특성을 가지는 것이 확인되었다.

[실시예 3]

(산화아연막의 형성)

실시예 1과 동일한 원료를 이용하고 실시예 1과 같은 기화 공급 장치와 함께 동일한 CVD 장치를 사용하여, CVD 법에 따라 직경 20 mm의 원형 사파이어 기관 상에 산화아연막을 형성했다.

CVD 장치의 서스셉터에 실리콘 기관을 세팅하고, 기화 공급 장치 내 및 CVD 장치 내에 아르곤을 공급한 후, 기화기 내의 분위기를 70°C 온도 및 상압으로 설정하는 것과 함께 CVD 장치 내의 압력을 40 kPa, 기관 온도를 200°C로 유지했다. 다음에, 액체 매스 플로우 컨트롤러를 이용하여 실시예 1과 동일한 원료를 0.5 g/min의 유량으로 기화기에 공급하는 것과 동시에, 캐리어 가스 공급 라인으로부터 70°C 온도로 가열된 아르곤 가스를 500 mL/min의 유량으로 기화기에 공급하여, 원료를 기화시켜 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 그 후, 원료의 공급을 중단하는 것과 동시에 기관의 온도를 120°C로 냉각하고, 30°C 온도의 산소 가스를 350 mL/min의 유량으로 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 이어서, 산소 가스의 공급을 중단하는 것과 동시에 재차 기관의 온도를 200°C로 올리고 원료를 CVD 장치에 1 분간 공급했다. 이상의 조작을 10 회 반복한 후, 산화아연막의 형성을 종료했다.

(산화아연막의 평가)

이렇게 얻어진 산화아연막을 원자간력 현미경에 의해 분석한 결과, 막 두께는 0.18 μm 이며, 고순도로 균일한 산화아연막을 형성하는 것이 확인되었다. 또, 산화아연막의 저항율, 홀 이동도 및 캐리어 밀도는 표 1에 기재된 것과 같으며, 생성 산화아연막은 투명 도전막으로서 뛰어난 특성을 가지는 것이 확인되었다.

[실시예 4]

(산화아연막의 형성)

원료로서 디메틸아연 대신에 디에틸아연을 이용한 것 외는 실시예 1과 같은 방식으로 산화아연막을 형성했다.

(산화아연막의 평가)

이렇게 얻어진 산화아연막을 원자간력 현미경에 의해 분석한 결과, 막 두께는 0.11 μm 이며, 고순도로 균일한 산화아연막을 형성하는 것이 확인되었다. 또, 산화아연막의 저항율, 홀 이동도 및 캐리어 밀도는 표 1에 기재된 것과 같으며, 생성 산화아연막은 투명 도전막으로서 뛰어난 특성을 가지는 것이 확인되었다.

[비교예 1]

(산화아연막의 형성)

아세트산 아연을 헥산에 용해시켜 제조한 원료(아세트산아연의 함유량: 0.5 mol/L)를 이용하고 실시예 1과 같은 기화 공급 장치 및 동일한 CVD 장치를 사용하여, CVD 법에 따라 직경 20 mm의 원형 실리콘 기관 상에 산화아연막을 상기 방식으로 형성했다.

CVD 장치의 서스셉터에 실리콘 기판을 세팅하고, 기화 공급 장치 내 및 CVD 장치 내에 아르곤 가스를 공급한 후, 기화기 내의 분위기를 70°C 온도 및 상압으로 설정하는 것과 함께 CVD 장치 내의 압력을 40 kPa, 기판 온도를 200°C로 유지했다. 다음에, 액체 매스 플로우 콘트롤러를 이용하여 상기 원료를 0.5 g/min의 유량으로 기화기에 공급하는 것과 동시에 캐리어 가스 공급 라인으로부터 70°C 온도로 가열된 아르곤 가스를 500 mL/min의 유량으로 기화기에 공급하여, 원료를 기화시켜 CVD 장치에 공급했다. 한편, 30°C 온도의 산소 가스를 350 mL/min의 유량으로 CVD 장치에 공급했다.

(산화아연막의 평가)

이렇게 얻어진 산화아연막을 원자간력 현미경에 의해 분석한 결과, 막 두께는 0.11 μm 이며, 균일한 산화아연막을 형성하는 것이 확인되었다. 그러나, 산화아연막의 저항율은 표 1에 나타낸 대로 실시예에서와 같이 실용적이지만, 홀 이동도는 표 1에 기재된 것과 같이 극단적으로 낮고, 캐리어 밀도는 표 1에 기재된 것과 같이 극단적으로 높았다. 따라서, 투명 도전막으로서 실시예의 산화아연막보다 뛰어난 특성은 얻어지지 않았다.

[표 1]

	저항율 (Ωcm)	홀 이동도 (cm^2/vs)	캐리어 밀도 (cm^{-3})
실시예 1	8.5×10^{-4}	80	2.2×10^{17}
실시예 2	1.7×10^{-3}	94	1.5×10^{17}
실시예 3	9.4×10^{-4}	86	2.1×10^{17}
실시예 4	8.2×10^{-4}	81	2.3×10^{17}
비교예 1	8.8×10^{-3}	15	9.1×10^{17}

발명의 효과

종래부터 행해져 온 스퍼터링법 또는 졸-겔법에 따라 형성되는 산화아연막 및 아세트산아연, 아연(II) 아세틸아세토네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나이트)아연 등의 고체 원료를 이용하여 CVD 법에 따라 형성되는 산화아연막 각각에서는 곤란한, 지극히 고품질, 고순도의 결정을 가지는 산화아연막을, 본 발명의 산화아연막의 형성 방법에 따라 안전하고 용이하게 형성할 수 있다. 공기 중에서의 발화 및 산소 중에서의 폭발 등의 위험을 수반하지 않는 공업적인 성막 방법은 환경상·안전상 지극히 유용한 생산 수단을 제공한다.

도면의 간단한 설명

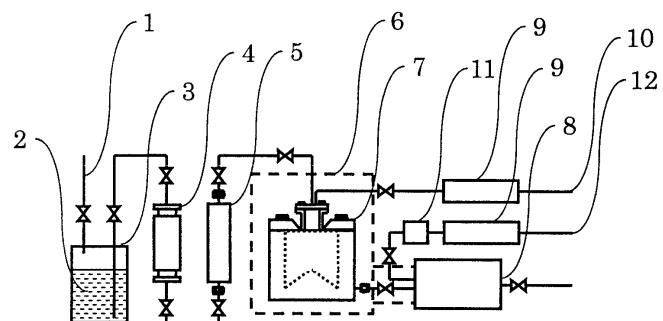
도 1은 본 발명에 관련된 기화 공급 장치의 일례를 나타내는 구성도이다.

도 2는 본 발명에 관련해 사용되는 기화기의 일례를 나타내는 구성도이다.

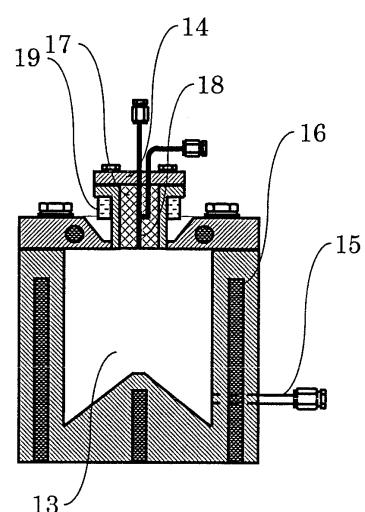
도 3은 본 발명에서 사용되는 화학 증착 장치의 일례를 나타내는 구성도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

