

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23C 14/08

(45) 공고일자 1995년01월07일
(11) 공고번호 특1995-0000009

(21) 출원번호	특1991-0003106	(65) 공개번호	특1991-0021495
(22) 출원일자	1991년02월26일	(43) 공개일자	1991년12월20일
(30) 우선권주장	2-44558 1990년02월27일 일본(JP)		
(71) 출원인	니혼신꾸기쥬쓰가부시끼가이샤 다카무라 짐베이 일본국 가나가와켄 지가사끼시 하기조노 2500반찌		
(72) 발명자	이시바시 사토루 일본국 지바켄 삼부군 하스누마무라 1-2780 나카무라 규조 일본국 지바켄 인바군 야찌마다마찌 야찌마다호 672-20 히구찌 야스시 일본국 지바켄 인바군 야찌마다마찌 아사히 617-2 고마쓰 다카시 일본국 지바켄 나리따시 니시산리즈까 1-1354-48-105 무라타 유조 일본국 지바켄 삼부군 나루또마찌 와다 561-7-403 오따 요시후미 일본국 지바켄 인바군 야찌마다마찌 야찌마다니 131-20		
(74) 대리인	이준구		

심사관 : 서병령 (책자공보 제3838호)

(54) 투명 도전막의 제조방법 및 그 제조장치

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

투명 도전막의 제조방법 및 그 제조장치

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 마그네트론 자기장의 강도와 직류 스퍼터링 전압변화와의 관계를 나타낸 특성선도,

제 2 도는 본 발명의 일 실시예에 의한 투명 도전막의 제조장치의 단면도,

제 3 도는 중첩한 고주파 전력의 직류 스퍼터링 전압의 변화와의 관계를 나타낸 특성선도,

제 4 도는 마그네트론 자기장의 강도를 변화시켰을때의, 중첩한 고주파 전력과 직류 스퍼터링 전압의 변화와의 관계를 나타낸 특성선도,

제 5 도는 직류 스퍼터링 전압과 IT0 투명 도전막의 저항률의 변화와의 관계를 나타낸 특성선도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- 1 : 스퍼터링실 11 : 기판
- 14 : 타겟(target) 19 : 직류전원
- 20 : 고주파전원

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 투명 도전극의 제조방법 및 그 제조장치에 관한 것으로, 더 상세하게는, 액정을 포함한 표시소자나, 태양 전지 등에 전극으로서 사용되는 In-0, Sn-0, Zn-0, Cd-Sn-0 혹은 Cd-In-0계가 기재된 투명 도전막의 제조방법 및 그 제조장치에 관한 것이다.

종래, 이런 종류의 투명 도전막의 제조방법으로서는, 도포법, 진공 증착법 및 직류 혹은 고주파 2극 스퍼터링법과 직류 혹은 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 포함한 스퍼터링법들은 물론 기상 반응법 등과 같은 제조방법이 알려져 있다. 이들의 제조방법 중, 스퍼터링법은 비교적 저전기저항의 투명 도전막을 용이하게 얻을 수 있고, 그리고 이러한 투명 도전막은 균일하게 형성시킬 수 있으며, 양호한 재생 또는 재반복성을 갖는 대면적 기판상에서 양호하게 제어할 수 있다는 점에서 다른 제조방법에 비해 우수하다. 또한 이러한 스퍼터링법에 의한 제조방법에 있어서는, 타겟 표면상에서 자기장에 의한 플라즈마의 붕괴를 이용한 마그네트론 스퍼터링법이 성막속도(成膜速度)가 크고 양산성에 뛰어나기 때문에 일반적으로 사용되고 있으며, 게다가, 방전발생용 전원으로서, 코스트(cost), 방전의 균일성, 성막속도 등의 점에서 뛰어나기 때문에 직류전원 공급장치가 통상 사용되고 있다.

그러나, 스퍼터링법에 의한 투명 도전막에 제조방법에 있어서, 그 투명 도전막의 전기 저항률에 영향을 주는 요인으로서 기판 온도와 산소가스 분압이 알려지고 있으며, 이중에서 기판온도에 대해서는, 그 기판온도가 높을수록, 저전기 저항률의 막이 얻어지며, 한편 산소가스 분압에 대해서는, 그 산소가스 분압이 낮은 영역에서는, 그러한 영역안에 있는 도너와 같이 산소 공호홀(空孔, vacancy)도 많이 존재하기 때문에, 캐리어 밀도(the density of carrier)는 크지만, 이동도가 작고, 반면에 산소가스 분압이 높은 영역에서는, 캐리어 밀도가 작아지는 대신에, 이동도가 커짐으로, 양자의 균형으로 전기 저항률이 극소치로 되는 최적의 산소가스 분압이 존재하게 된다. 따라서, 이 스퍼터링법에 의한 투명 도전막의 제조방법에 있어서는, 기판 온도와 가스분압의 제작기의 파라미터를 조정하여, 저전기 저항률의 투명 도전막을 제조하고 있었다.

그러나, 작금의 표시소자에 있어서는, 화면 사이즈의 대형화에 따라, 투명전극의 저저항화가 요구되고 있으며, 종래의 스퍼터링법으로는 그 요구에 대응할 수 없게 되어 오고 있다. 특히 단순 매트릭스 구동방식의 표시소자에서는, 주사신호 전극에 투명 도전막이 사용되고 있으며, 그 투명 도전막의 저항이 높으면 화질이 저하되어 버리기 때문에, 투명 도전막의 저항은 낮지 않으면 안된다. 게다가, 최근 주목되고 있는 풀 컬러(pull color)의 STN 액정 표시소자에 있어서는, 일반적으로 유기 컬러필터상에 투명 도전막을 제작하고 있다. 그러므로, 투명 도전막의 형성온도는 필터의 열저항온도를 고려해야하기 때문에 약 160-200℃ 정도로 제한되고 있으며, 투명 도전막의 저온화에서의 제작의 요구도 고조되고 있다.

거기서, 본 발명자들은, 이미, 특원평 1-150086호(특개평 2-232358호)에 있어서, 스퍼터링법으로 투명 도전막을 제조할때, 투명 도전막의 전기 저항률에 영향을 주는 요인으로서, 상기한 기판 온도와 산소가스 분압의 외에, 스퍼터링 중의 방전전압이 크게 영향을 준다는 것을 알아내고, 저 스퍼터링 전압으로 스퍼터링을 행하므로써, 저저항 투명 도전막을 얻을 수 있는 투명 도전막의 제조방법을 제안하였다.

이것은, 스퍼터링법으로 산화물 투명 도전막을 제작할 경우, 도입한 산소가스나 타겟 성분의 산소 이온화에 의해 산소의 부이온이 발생하고, 이 부이온은, 타겟의 부전위에 의해 발생하는 전계에 의해 가속되어 기판을 돌입하므로, 성막된 투명 도전막의 열화의 정도는, 상기한 부이온의 에너지, 즉 타겟의 부전위에 비례한다는 생각에 의거한 것이다.

여기서, 스퍼터링 중의 타겟은 부전위이며, 이 값의 절대치를 스퍼터링 전압, 혹은 방전 전압이라 부르기로 한다.

상기한 특허출원에 의한 제조방법에 있어서는, 타겟 표면상의 자기장의 강도를 증대시킴으로서, 마그네트론 방전에 의한 플라즈마 밀도를 증가시키므로 방전 전압을 저하 시켰다. 종래의 직류 마그네트론 스퍼터링법에서는, 스퍼터링 전압이 대략 400V(타겟 전위는 -400V)정도인데 대해서, 상기한 방법에서는, 스퍼터링 전압을 250V 정도로 저하시킴으로서, 실온에서 400℃이상 까지의 여러가지 기판 온도로 제작한 투명 도전막의 전기 저항률은 큰 폭으로 저하시킬 수 있었다. 이때, 투명 도전막의 전기 저항률은, 스퍼터링 전압이 400-250V의 범위에서 스퍼터링 전압에 비례해서 선형적으로 저하하고, 스퍼터링 전압이 250V 이하의 영역에서도 다시 전기 저항률이 저하하는 것이 예상되었다.

그러나, 상기한 자기장의 강도만을 변화시킴으로서 스퍼터링 전압을 제어하는 방법에서는, 타겟 상에서 자기장의 강도와 스퍼터링 중의 방전 전압의 관계를 나타낸 제 1 도의 그래프에서 알 수 있듯이, 스퍼터링 전압을 250V 이하로 저하시키는 것은 곤란하다. 즉, 1000e(oersted)정도까지는 자기장의 강도의 증가에 의해 효율 좋게 스퍼터링 전압이 저하하지만, 10000e 이상에서는 스퍼터링 전압의 저하가 대개 포화되어버리며, 16000e에서 스퍼터링 전압은 약 250V로 된다. 따라서, 다시 자기장의 강도를 증대시키더라도 스퍼터링 전압의 저하는 기대할 수 없다.

거기서, 본 발명은, 상기한 종래의 문제점을 해소하고, 더 저저항인 투명 도전막을 제조할 수 있는 투명 도전막의 제조방법 및 제조장치를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명의 발명자들은, 상기한 목적을 달성하기 위해 열심히 연구한 결과, 타겟 표면의 자기 강도를 증대시킴과 함께, 방전용의 직류 전계에 고주파 전계를 중첩하므로써, 스퍼터링 방전 전압을 더 저하시킬 수 있다는 것을 알아내었다.

본 발명은, 상기한 식견에 의거하여 이루어진 것으로서, 본 발명에 의한 투명 도전막의 제조방법은, In-0, Sn-0, Cd-Sn-0 혹은 Cd-In-0계를 기본 구성원소로 하고, 필요에 따라서 도너(Doner)로 되는 원소를 첨가한 투명 도전막을 스퍼터링법으로 형성하는 방법에 있어서, 타겟 표면에서의 평행 자기 강도를 6000e 이상으로 유지함과 함께, 전기한 타겟에 직류 전계와 고주파 전계를 중첩하여 인가하여 스퍼터링 하는 것을 특징으로 하는 것이다.

제 1 도를 참조하여, 위에서 설명한 바와 같이, 자기장의 강도의 변화만으로는, 10000e 부근에서 스

퍼터링 전압의 저하가 포화되기 때문에, 스퍼터링 전압을 250V 이하로 내리는 것은 곤란하다. 스퍼터링 전압을 더 저하시키기 위해서는, 플라즈마 밀도를 증대시켜 주면 좋다.

플라즈마 밀도를 증대시키면, 플라즈마의 임피던스가 저하하여 방전 전압이 저하한다. 본 발명의 발명자들은, 이 플라즈마 밀도의 증대의 수단으로서, 방전 발생을 위한 직류 전계에 고주파 전계를 중첩시킴으로서, 스퍼터링 전압을 상기한 바와 같이 250V에서 크게 내리는데 성공하였다. 여기서, 고주파 전계의 중첩은, 타겟 표면에서의 평행 자계 강도가 6000e 이상인때에 유효하며, 평행 자계 강도가 6000e 이하인때에는, 고주파 전계의 중첩에 의해 반대로 스퍼터링 전압이 상승해버린다. 따라서, 고주파 전계를 중첩할때에는, 타겟 표면에서의 평행 자계 강도를 6000e 이상으로 유지하지 않으면 아니된다.

상기한 타겟로서는, In,Sn,Zn,Cd-Sn,Cd-In등의 금속 타겟 또는 이들의 산화물의 소결체 타겟에 필요에 따라서 도너로 되는 원소를 첨가한 것이 사용된다. 첨가원소로서는, In-0계에서는 Sn이, Sn-0계에서는 Sb가, Zn-0계에서는 In,Al,Si등이 일반적으로 사용된다. 이들중에서, In-0계에 소량의 Sn을 첨가한(이하, IT0라 칭하는 수가 있다)타겟이 가장 낮은 저항치의 막이 얻어지며, 또한 만들어진 막의 에칭 특성도 뛰어나므로, 이 IT0 타겟을 사용하는 것이 바람직하다.

또, 이들의 타겟은, 산화물의 소결체 타겟이더라도, 그 자체가 높은 도전성을 갖기 때문에, 방전용 전원으로서 직류 전원 공급장치가 사용할 수 있다.

또, 스퍼터링가스로서는 예컨대, Ar 등의 불활성가스에 산소가스를 첨가한 혼합가스를 사용할 수가 있으며, 불활성 가스에 Ar를 사용할때에는, 그 혼합가스압은, 10^{-3} Torr 값의 범위정도로 하고, 산소가스 분압은 10^{-5} Torr 값의 범위정도로 하는 것이 바람직하다.

또, 본 발명에 의한 투명 도전막의 제조장치는, 진공실 내에 기판과 타겟을 대향시켜서 설치하고, 그 기판과 타겟의 사이에 생기는 플라즈마 방전에 의해, 그 기판상에, In-0,Sn-0,Cd-Sn-0 혹은 Cd-In-0계를 기본 구성원소로 하고, 필요에 따라서 도너로 되는 원소를 첨가한 투명 도전막을 스퍼터링 법으로 형성하는 장치에 있어서, 상기 타겟의 표면에, 평생성분을 가지며, 6000e 이상의 소정 강도의 자기장을 형성하는 자기장 형성수단, 상기 타겟에 직류 전계를 인가하기 위한 직류 전원, 및 상기 타겟에, 상기한 직류 전계에 중첩시켜서 고주파 전계를 인가하기 위한 고주파 전원을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

본 발명에 의하면, 250V 이하의 스퍼터링 전압의 스퍼터링 할 수가 있으며, 기판에 돌입하는 산소의 부이온의 에너지가 낮게 억제되며, 투명 도전막기공의 손상이 작아 진다. 이것에 의해서, 저자항의 투명 도전막을 얻을 수 있다.

[실시예]

이하, 첨부 도면을 참조해가면서, 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 투명 도전막의 제조방법 및 제조장치에 대해서 설명한다.

제 2 도는, 본 발명의 일 실시예에 의한 투명 도전막의 제조장치의 단면도이며, 이 도면에 있어서, 부호(1)은 진공실 즉 스퍼터링실을 나타내고, 이 스퍼터링실(1)에는, 배기구(2), 투입구(3), 꺼냄구멍(4)의 3개의 개구가 형성되어 있다. 상기한 배기구(2)는, 밸브(5)를 거쳐서 크라이오 펌프 등으로 구성되는 진공 배기장치(6)에 연통(蓮通)되고 있으며, 이 진공 배기장치(6)에 의해서, 스퍼터링실(1)내부의 진공도를 조절가능으로 하고 있다.

상기 투입구(3)에는, 밸브(7)를 거쳐서 투입실(8)이 연통되고 있다. 또, 스퍼터링실(1)에는 스퍼터링 가스 공급원(30)이 연통되어 있으며, 이 스퍼터링 가스 공급원(30)에서, 스톱 밸브(31), 매스플로우 콘트롤러(32), 노즐(33)을 거쳐서, 예컨대 아르곤 가스와 산소가스로서된 스퍼터링 가스를 각각 독립해서, 또는 혼합 가스로서 상기 스퍼터링실(1)내에 공급하도록 하고 있다. 상기한 아르곤 가스와 산소가스의 제각기의 가스 분압은, 매스플로우콘트롤러(32)로서 유량을 제어하므로써, 예컨대, 아르곤 가스는 10^{-3} 값의 범위로, 산소가스는 10^{-5} 값의 범위로 설정제어 된다.

상기한 스퍼터링실(1)내에는, 기판 홀더(10)에 지지된 기판(11)과, 스퍼터링 캐소드(cathode)(12)를 평행상태에서 대향 배치하였다. 상기 기판 홀더(10)는, 고정되어 있거나, 혹은 스퍼터링 캐소드(12)와의 평행상태로 유지한채로, 상기한 스퍼터링실(1)내를 직선운동할 수 있도록 배치되고 있다. 그리고, 도시하지 않았으나, 이 기판 홀더(10)의 상기와 같이 직선운동 시키기 위해 구동장치가 설치되어 있다.

상기 기판(11)의 배후에는, 성막중의 기판 온도를 소정 온도로 가열제어하기 위한 히이터(13)가 설치되어 있다. 상기 스퍼터링 캐소드(12)는, 수냉되고 있으며, 그 앞면에는, 납재로서 타겟(14)이 고정되고 있으며, 한편, 그 스퍼터링 캐소드(12)의 배후에는, 포울 피이스(pole piece)(15)에 지지된 영구자석(16)을 수용한 캐소드 케이스(17)가, 절연판(18)을 거쳐 배치되어 있다. 이 영구자석(16)은, 마그네트론 방전을 위한 평행 자계 발생용의 것이며, 타겟(14)표면에서의 평행 자계 강도는, 영구자석(16)과 타겟(14)와의 거리를 변화시킴으로서 조정되며, 최고 16000e까지의 범위에서 가변할 수 있도록 되어 있다.

또, 플라즈마 방전용 전원으로서, 주전원으로서 직류 전원(19), 및 부전원으로서의 고주파(예컨대, 13.56MHz)전원(20)이 사용된다. 상기 직류 전원(19)은, 고주파 전계의 유입을 방지하기 위해 고주파 필터(21)를 개재시키고, 한편 상기 고주파 전원(20)은, 매칭 박스(22)(matching box)를 거쳐서 상기 캐소드 케이스(cathode case)(17) 나아가서는 스퍼터링 캐소드(12)에 접속되어 있다. 한편, 상기 스퍼터링실(1)은, 부호(23)으로 나타내고 있는 것처럼 접지되고 있으며, 이것에 의해서, 스퍼터링(1)을 접지 전위로 하여, 캐소드 케이스(17)에 부전압을 걸어서 스퍼터링실(1)내에서 직류 마그네트론 스퍼터링을 행할 수 있도록 하였다.

상기 스퍼터링실(1)의 취출구(取出口)(4)에는, 밸브(24)를 거쳐 취출실(25)가 연통되고 있으며, 이 취출실(25)의 꺼냄구멍에도 또 밸브(26)가 설치되어 있다.

상기 기판(11)은, 투입실(8)측에서 기판 홀더(10)에 장착되는 한편, 표면에 투명 도전막이 형성된 기판(11)은, 취출실(25)측에서 꺼내어지도록 되어 있다.

그리고, 제 2 도중 부호(27)는 소정의 개구(開口)(28)가 설치된 부착핀을 나타내고, 또, 부호(29)는 접지시일드(shield)를 나타냄.

[실시예 1]

제 2 도에 나타난 장치에 있어서, 타겟으로서, In₂O₃에 SnO₂를 10중량% 첨가한 소결체 타겟을 사용하고, 타겟과 기판과의 거리를 80mm로 설정하고, 자기장의 강도를 16000e로 하고, 또 직류전원을 2A의 정전류 제어로 한 상태에서, 직류전계에 의한 방전에, 13.56MHz의 고주파 전계를 전력을 바꾸어서 중첩 인가했을 때의, 직류 스퍼터링 전압을 측정하였다. 그리고, 본 실시예에서는 스퍼터링 가스로서, 아르곤과 산소의 혼합가스를 스퍼터링실(1)내에 도입하고, 전압력을 6×10⁻³Torr로 되도록 조절하였다. 그 결과를 제 3 도의 그래프에 나타내었다. 이 제 3 도의 그래프에서 알 수 있듯이, 고주파를 중첩인가하지 않을때의 스퍼터링 전압 250V에 대해서, 고주파를 중첩인가한 경우는 고주파 전력의 증가에 따라서 스퍼터링 전압이 저하하고, 고주파 600W 인가할때, 스퍼터링 전압은 70V까지 내려갔다.

또, 자기장의 강도를 300-16000e의 범위에서 변화시킴과 동시에, 상기한 바와 같이, 고주파 전계를 전력을 바꾸어서 중첩인가했을때의 직류 스퍼터링 전압을 측정하였다. 그 결과를 제 4 도의 그래프에 나타내었다. 이 도면의 그래프에서 알 수 있듯이 자기장의 강도가 6000e 이상일때에는, 고주파 중첩에 의해 직류 스퍼터링 전압은 저하하지만, 자기장이 5000e 이하일때에는, 반대로, 고주파 중첩에 의해 스퍼터링 전압이 크게되어 버렸다. 따라서, 고주파 중첩에 의해 스퍼터링 전압을 저하시키기 위해서는, 타겟 표면에서의 자기장의 강도를 6000e 이상으로 유지하지 않으면 아니된다.

[실시예 2]

상기한 장치의 스퍼터링실(1)내에, In₂O₃에 SnO₂를 10중량% 첨가한 소결체로서 된 타겟(14)(크기 약 125mm×406mm)와, 투명 유리(코우닝社 型. No. 7059, 두께 1.1mm)로서된 기판(11)을 배치하였다. 스퍼터링 가스로서 아르곤과 산소의 혼합가스를 스퍼터링실(1)내에 도입하고, 전압력을 6×10⁻³Torr로 되도록 조절하였다. 스퍼터링 전압은, 250V 이상의 범위에 있어서는, 자기장의 강도만을 변화시킴으로써 변화시켰다. 스퍼터링 전압이 250V일때의 자기장의 강도가 16000e였으므로, 스퍼터링 전압이 250V 이하의 범위에서는, 자기장의 강도를 16000e로 유지한채, 고주파 전계를 중첩하여 인가함으로써 변화시켰다.

여기서, IT0막의 저항률은, 산소 분압의 조건에 대해서 최적치를 취하기 때문에, 제각기의 조건에서, 산소 분압을 10⁻⁵Torr 값의 범위에서 변화시켜서, IT0막의 저항률을 측정하고, 그 중의 최적치를 채용하였다.

이상과 같은 조건하에서, 다시금, 성막중, 기판온도를 200℃로 유지한 상태에서, 이 기판을 투입구(3)측에서 꺼냄구멍(4)측을 향해서 등속으로 이동시켜가며 성막을 행하였다.

제 5 도에 스퍼터링 전압과 얻어진 IT0막의 저항률과의 관계를 나타내었다. 이 제 5 도에서 알 수 있듯이, IT0막의 저항률은, 스퍼터링 전압이 420V일때 4.5×10⁻⁴Ωcm에 대해서, 250V일때 1.9×10⁻⁴Ωcm, 다시 80V까지 내림으로서, 1.25×10⁻⁴Ωcm라고 하는 낮은 값이 얻어졌다.

이것은 본 발명의 투명 도전막의 제조방법에서는, 250V 이하의 저스퍼터링 전압, 즉 -250V 보다 작은 타겟 전압으로 스퍼터링함으로써, 투명 전도막에 손상을 주며, 저항을 상승시키는 부이온의 그 투명 도전막으로의 입사 에너지가 감소되며, 그 결과, 예컨데, IT0막에서는, 억셉터로 되는 2가의 In이나 Sn이 감소하고, 캐리어 밀도가 증가하므로, IT0막의 저항률이 저하하는 것으로 생각된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

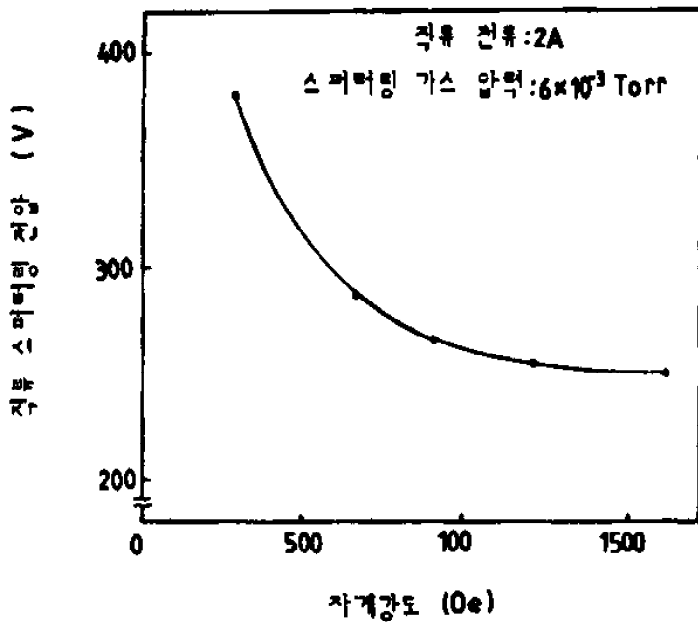
In-0,Sn-0,Zn-0,Cd-Sn-0 혹은 Cd-In-0 계를 기본 구성원소로 하고, 필요에 따라서 도너로 되는 원소를 첨가한 투명 전도막을 스퍼터링법으로 형성하는 방법에 있어서, 타겟 표면에서의 자기장의 강도를 6000e 이상으로 유지함과 동시에, 상기 타겟에 직류전계와 고주파전계를 중첩하여 인가해서 스퍼터링 하는 것을 특징으로 하는 투명 도전막의 제조방법.

청구항 2

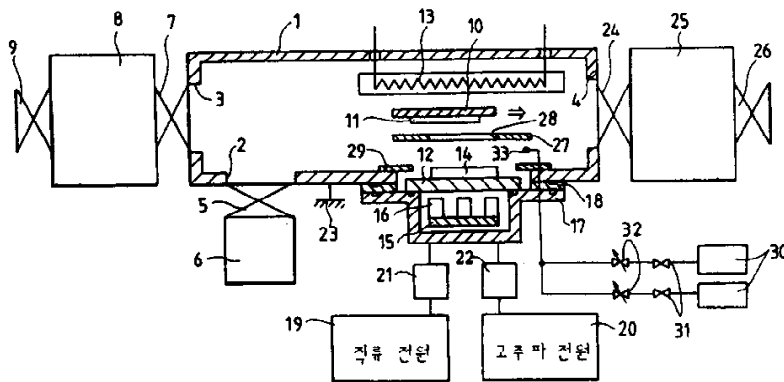
진공실 내에 기판과 타겟을 대향시켜 설치하고, 그 기판과 타겟 사이에 생기는 플라즈마 방전에 의해, 그 기판상에, In-0,Sn-0,Zn-0,Cd-Sn-0 혹은 Cd-In-0 계를 기본 구성원소로 하고, 필요에 따라서 도너로 되는 원소를 첨가한 투명 전도막을 스퍼터링법으로 형성하는 장치에 있어서, 상기 타겟의 표면에, 자기장 강도가 6000e 이상의 소정강도의 자기장계를 형성하는 자계 형성수단, 상기 타겟에 직류전계를 인가하기 위한 직류 전원, 및 상기 타겟에 상기 직류전계에 중첩시켜서 고주파 전계를 인가하기 위한 고주파 전원을 구비하는 것을 특징으로 하는 투명 도전막의 제조방법.

도면

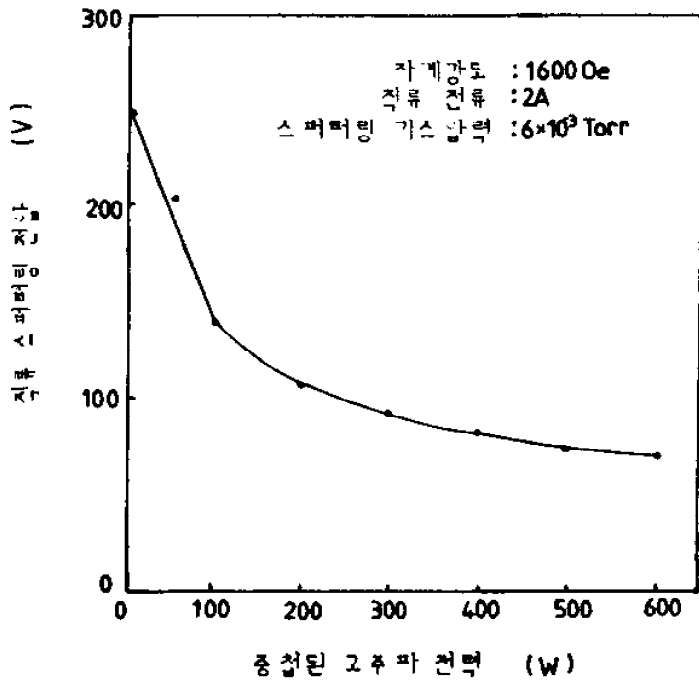
도면1



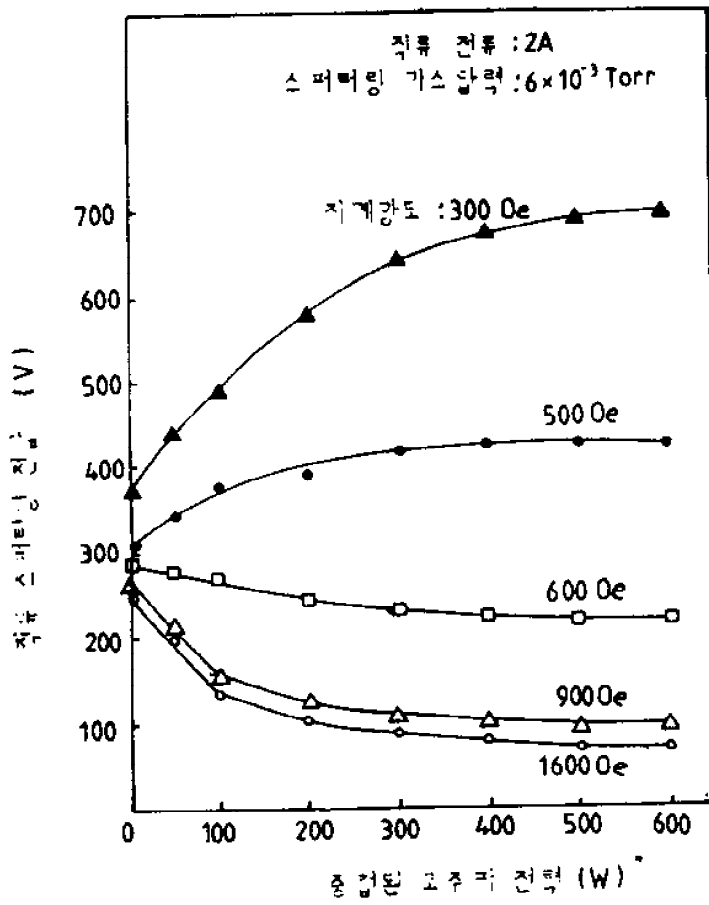
도면2



도면3



도면4



도면5

