(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월29일
(11) 등록번호 10-1195713
(24) 등록일자 2012년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7000694
(22) 출원일자(국제) 2005년05월31일
심사청구일자 2010년03월29일
(85) 번역문제출일자 2007년01월11일
(65) 공개번호 10-2007-0026798
(43) 공개일자 2007년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/009932
(87) 국제공개번호 WO 2005/121401
국제공개일자 2005년12월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00175122 2004년06월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05980983 A*
WO 98/46617 A1
US 6429325 B1
US 6316064 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
야마다 나오키
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고가부시키가이샤 아데카 내
타나카 신이치
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고가부시키가이샤 아데카 내
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 김상준

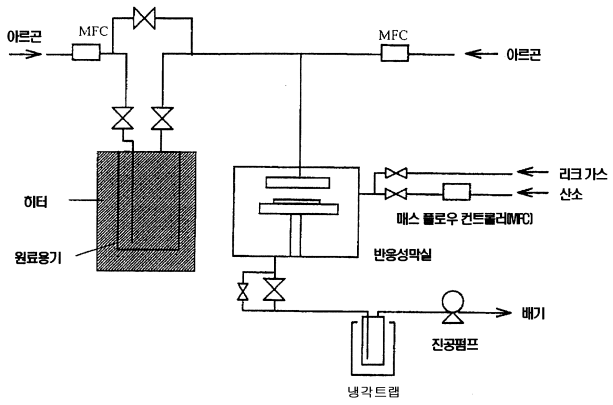
(54) 발명의 명칭 **박막 형성용 원료 및 박막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 박막 형성용 원료는 25℃에서 액체인 비스(β-디케토나토)아연 화합물을 함유하여 이루어지는 것이며, 아연 함유 박막의 형성에 적합한 것으로, 상기 박막 형성용 원료를 이용함으로써 원료가스공급성이나 인라인에서의 원료의 수송에 문제가 없고, 성막속도나 박막조성제어가 안정적인 박막제조를 행할 수 있다.

바람직한 (β-디케토나토)아연 화합물로서는, 예를 들면 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연, 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연을 들 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

25℃에서 액체인 비스(β-디케토나토)아연 화합물을 함유해 이루어지는 것으로서, 상기 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연인 것을 특징으로 하는 박막 형성용 원료.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 기재된 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻은 아연 화합물을 함유하는 증기를 기체(基體)상에 도입하고, 이것을 분해 또는 화학반응을 통하여 기체상에 아연 함유 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 25℃에서 액체인 비스(β-디케토나토(diketonato))아연을 함유해 이루어지는 박막 형성용 원료 및 이것을 이용한 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아연을 함유하는 박막은 광학특성, 전기특성, 촉매활성 등의 여러 가지의 특성을 가지며, 전자부품이나 광학부품의 부재로서 이용되고 있다.

[0003] 상기의 박막의 제조법으로서는 화염퇴적법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 도포열분해법이나 졸겔법(sol-gel process) 등의 MOD법, 화학기상성장법 등을 들 수 있는데, 조성제어성 및 단차 피복성이 뛰어난 것, 양산화에 적합한 것, 하이브리드 집적(集積)이 가능한 등의 많은 장점을 가지고 있으므로, ALD(Atomic Layer Deposition)법을 포함하는 화학기상성장(이하, 간단히 CVD로 기재하는 경우도 있음)법이 최적의 제조 프로세스이다.

[0004] CVD법에 있어서는 박막에 아연을 공급하는 프리커서(precursor)로서 안정성 및 안전성의 면에서 뛰어난 화합물인 β-디케톤 착체가 이용되고 있다. 예를 들면 특허문헌 1~3에는 비스(펜탄-2,4-디오나토(dionato))아연을 이용한 아연 함유 박막의 제조방법이 보고되어 있고, 비특허문헌 1에는 비스(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디원)아연을 이용한 아연 함유 박막의 제조방법이 보고되어 있다. 그러나 이들의 착체는 고체이기 때문에, 원료의 기화공정에 있어서, 승화현상으로 가스화시키거나 혹은 융점 이상의 고온으로 원료를 보존할 필요가 있어, 휘발량 부족, 경시변화 등의 원료가스 공급성이나, 인라인에서의 원료의 수송에 문제가 있었다. 또한 고체 프리커서를 유기용제에 용해시킨 용액을 이용하는 용액 CVD법에 있어서는, 고체 프리커서는 기화장치 중에서의 온도변화나 용제의 부분적 휘발, 용액의 농도변화가 원인인 고체 석출을 일으켜, 배관의 막힘 등에 의해 공급량이 경시적으로 변화하는 경향이 있으므로, 성막(成膜)속도나 박막조성제어가 안정적인 박막제조를 행할 수 없다는 문제를 가지고 있다.

[0005] 이들 문제를 회피하기 위해, 특허문헌 4에는 2종류 이상의 β-디케톤의 혼합물을 사용한 액상 β-디케토네이트를 이용하는 방법이 보고되어 있다. 그러나 이 방법에서는 혼합물을 이용하기 때문에, 박막제조 조건의 안정성

이나 고체 석출에 문제가 남는다.

[0006] 특허문헌 1: 일본국 특허공고 평6-64738호 공보

[0007] 특허문헌 2: 일본국 특허공개 평8-3171호 공보

[0008] 특허문헌 3: 일본국 특허공개 2003-236376호 공보

[0009] 특허문헌 4: 국제공개 제98/46617호 팜플렛

[0010] 비특허문헌 1: Microelectron. Eng., 29(1-4), 169-72(1995)

발명의 상세한 설명

[0011] 본 발명의 목적은 아연을 함유하는 박막의 형성에 적합한, 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료를 제공하는 것에 있다.

[0012] 본 발명자들은 검토를 거듭한 결과, 단체(單體)이며 액체인 특정의 아연 화합물이 박막 형성용 원료로서 유용하며, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 지견하였다.

본 발명은 상기 지견에 기초하여 이루어진 것으로, 25℃에서 액체인 비스(β-디케토나토)아연 화합물을 함유해 이루어지는 박막 형성용 원료, 및 박막 형성용 상기 원료를 이용한 화학기상성장법에 의한 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

실 시 예

[0016] 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 아연원자 1개에 β-디케톤 잔기가 2개 결합한 착체화합물이다. 아연원자에 배위하고 있는 2개의 β-디케톤 잔기는 동일해도 좋고, 달라도 좋고, 또는 β-디케톤 잔기 중에 광학활성 부위를 가져도 좋다.

[0017] 본 발명의 박막 형성용 재료는 상기의 비스(β-디케토나토)아연 화합물을 박막형성의 프리커서로서 함유하는 것으로, 비스(β-디케토나토)아연 화합물만으로 이루어져 있어도 좋고, 목적에 따라서 후술하는 바와 같이, 적절히 유기용제 등의 기타 성분을 함유해도 좋다.

[0018] 본 발명의 박막 형성용 원료에 의해 형성되는 박막은 다른 성분의 프리커서, 반응성 가스 및 제조조건을 적절히 선택함으로써 금속, 합금, 황화물, 산화물 세라믹스, 질화물 세라믹스, 유리 등의 소망의 종류의 박막으로서 얻어진다. 형성되는 박막의 종류로서는, 예를 들면 아연, ZnSc, 산화아연, 황화아연, 아연-인듐 복합산화물, Li첨가 산화아연, 아연첨가 페라이트, 납-아연 복합산화물, 납-아연-니오브 복합산화물, 비스무트-아연-니오브 복합산화물, 바륨-아연-탄탈 복합산화물을 들 수 있으며, 이들의 박막의 용도로서는, 예를 들면 투명도전체, 발광체, 형광체, 광촉매, 자성체, 도전체, 고유전체, 강유전체, 압전체, 마이크로파 유전체, 광도파로, 광증폭기, 광스위치 등을 들 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 25℃에서 액체이므로, 이하의 관점에서 박막 형성용 원료로서 유용하다.

[0020] ALD법을 포함시킨 CVD법에 있어서는 배관의 막힘 등에 의해 공급량이 경시적으로 변화하지 않고, 성막속도나 박막조성제어가 안정적인 박막제조를 행할 수 있다. 또한 박막 형성용 원료의 제조 프로세스에 있어서, 합성, 정제, 이액(移液)충전 등의 조작이 용이해진다.

[0021] 또한 박막 형성용 원료의 프리커서로서 주지의 비스(β-디케토나토)아연 화합물에 관하여, 비스(펜탄-2,4-디오나토)아연의 융점은 137℃ 부근이며, 비스(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오나토)아연의 융점은 142℃ 근방이며, 비스(2,6-디메틸헵탄-3,5-디오나토)아연의 융점은 82℃이다.

[0022] 또한 MOD법에 있어서는 프리커서가 고체이면 박막 형성용 원료인 프리커서 용액을 도포할 때에, 석출에 의한 칠얼룩이나 핀홀(pinholes)이 발생할 경우가 있다. 또한 프리커서가 고체이면, 박막 형성용 원료인 프리커서 용액의 보존 중에 고체가 석출하는 경우도 있다. 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 25℃에서 액체이므로 이들의 문제를 회피할 수 있고, 박막 형성용 원료 중의 프리커서 농도도 높은 방향으로 널리 설정이 가능해진다.

[0023] 따라서 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 유동성이 큰 것이 보다 유용하며, 구체적으로는 25℃

에 있어서의 점도가 2000mPa?s이하의 것이 바람직하다. 또한 박막 형성용 원료의 제조시나 CVD법에 있어서는 공급라인을 가온함으로써 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물의 유동성을 크게 해도 좋다. 이 경우는 가능한 한 작은 가온으로 큰 유동성을 얻을 수 있는 것이 유리하며, 구체적으로는 50℃에 있어서의 점도가 200mPa?s이하의 것이 바람직하다.

[0024] 상기의 바람직한 점도를 나타내는 비스(β-디케토나토)아연 화합물로서는, 예를 들면 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연, 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연을 들 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물의 제조방법으로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 주지 일반의 β-디케톤 금속착체의 합성방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 아연의 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염 및 황산염 등의 무기염, 아세트산염 등의 유기산염, 또는 이들의 수화물과, 해당하는 β-디케톤 화합물을, 수산화나트륨, 암모니아, 아민 등의 염기의 존재하에서 반응시켜서 제조해도 좋고, 또한 아연의 메톡시드, 에톡시드, 이소프로폭시드, 부톡시드 등의 저분자 알코올의 알콕시드, 또는 아연의 디메틸아미드, 디에틸아미드, 디부틸아미드 등의 저분자 유기아미드와, 해당하는 β-디케톤 화합물의 교환반응에 의해 제조해도 좋다.

[0026] 본 발명의 박막 형성용 원료의 실시형태는, 상기 박막 형성용 원료가 적용되는 박막의 제조방법(예를 들면, 화염퇴적법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 도포열분해법이나 졸겔법 등의 MOD법, ALD법을 포함하는 CVD법)에 따라 다르다. 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물은 기화시키는 것이 용이하기 때문에, 본 발명의 박막 형성용 원료는 화학기상성장용 원료로서 특히 유용하다.

[0027] 본 발명의 박막 형성용 원료가 화학기상성장(CVD)용 원료인 경우, 그 형태는 사용되는 CVD법의 수송공급방법 등의 수법에 따라 적절히 선택된다.

[0028] 상기의 수송공급방법으로서는, CVD용 원료를 원료용기 중에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜, 필요에 따라 이용되는 아르곤, 질소, 헬륨 등의 캐리어 가스와 함께 퇴적 반응부로 도입하는 기체수송법, CVD용 원료를 액체 또는 용액의 상태로 기화실까지 수송하고, 기화실에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜 퇴적반응부로 도입하는 액체수송법이 있다. 기체수송법의 경우는, 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물 그 자체가 CVD용 원료가 되고, 액체 수송법의 경우는 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물 그 자체 또는 상기 아연 화합물을 유기용제에 녹인 용액이 CVD용 원료가 된다.

[0029] 또한 다성분계의 CVD법에 있어서는 CVD용 원료를 각 성분 독립으로 기화, 공급하는 방법(이하, 싱글소스법이라 기재하는 경우도 있음)과, 다성분 원료를 미리 소망의 조성으로 혼합한 혼합원료를 기화, 공급하는 방법(이하, 칵테일소스법이라 기재하는 경우도 있음)이 있다. 칵테일소스법의 경우, 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물 및 다른 프리커서인 금속화합물의 혼합물, 혹은 이들의 화합물을 유기용제에 용해시킨 혼합용액이 CVD용 원료이다.

[0030] 상기의 CVD용 원료에 사용하는 유기용제로서는, 특별히 제한을 받지 않고, 주지 일반의 유기용제를 이용할 수 있다. 상기 유기용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, n-부탄올 등의 알코올류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산메톡시에틸 등의 아세트산에스테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르알코올류; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르 등의 에테르류; 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸부틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤류; 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류; 1-시아노프로판, 1-시아노부탄, 1-시아노헥산, 시아노시클로헥산, 시아노벤젠, 1,3-디시아노프로판, 1,4-디시아노부탄, 1,6-디시아노헥산, 1,4-디시아노시클로헥산, 1,4-디시아노벤젠 등의 시아노기를 가지는 탄화수소류; 피리딘, 루티딘을 들 수 있고, 이들은 용질의 용해성, 사용온도와 비점 및 인화점의 관계 등에 따라, 단독으로 또는 2종류 이상의 혼합용매로서 이용된다. 이들의 유기용제를 사용할 경우, 상기 유기용제 중에 있어서의 비스(β-디케토나토)아연 화합물 및 다른 프리커서의 합계량이 0.01~2.0몰/리터, 특히 0.05~1.0몰/리터가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0031] 또한 다성분계의 CVD법의 경우에 있어서 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물과 함께 이용되는 다른 프리커서로서는, 특별히 제한을 받지 않고, CVD용 원료에 이용되고 있는 주지 일반의 프리커서를 이용할 수 있다.

[0032] 상기의 다른 프리커서로서는, 예를 들면 알코올 화합물, 글리콜 화합물, β-디케톤 화합물, 시클로펜타디엔 화

합물 및 유기아민 화합물에서 선택되는 1종류 또는 2종류 이상의 유기 배위 화합물과 금속의 화합물, 알킬금속 화합물, 아릴금속 화합물을 들 수 있다. 또한 프리커서의 금속종으로서는, 예를 들면 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탄탈, 망간, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 동, 은, 금, 갈륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 안티몬, 비스무트, 규소, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 등을 들 수 있다.

[0033] 유기 배위자로서 이용되는 상기의 알코올 화합물로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 제3부탄올, 아밀알코올, 이소아밀알코올, 제3아밀아코올 등의 알킬알코올류; 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-메톡시-1-메틸에탄올, 2-메톡시-1,1-디메틸에탄올, 2-에톡시-1,1-디메틸에탄올, 2-이소프로폭시-1,1-디메틸에탄올, 2-부톡시-1,1-디메틸에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)-1,1-디메틸에탄올, 2-프로폭시-1,1-디에틸에탄올, 2-제2부톡시-1,1-디에틸에탄올, 3-메톡시-1,1-디메틸프로판올 등의 에테르알코올류; 디알킬아미노알코올 등을 들 수 있다.

[0034] 유기 배위자로서 이용되는 상기의 글리콜 화합물로서는 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2,4-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,4-부탄디올, 2,2-디에틸-1,3-부탄디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,4-헥산디올, 2,4-디메틸-2,4-펜탄디올 등을 들 수 있다.

[0035] 유기 배위자로서 이용되는 상기의 β-디케톤 화합물로서는 아세틸아세톤, 헥산-2,4-디원, 5-메틸헥산-2,4-디원, 헵탄-2,4-디원, 2-메틸헵탄-3,5-디원, 5-메틸헵탄-2,4-디원, 6-메틸헵탄-2,4-디원, 2,2-디메틸헵탄-3,5-디원, 2,6-디메틸헵탄-3,5-디원, 2,2,6-트리메틸헵탄-3,5-디원, 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디원, 옥탄-2,4-디원, 2,2,6-트리메틸옥탄-3,5-디원, 2,6-디메틸옥탄-3,5-디원, 2,9-디메틸노난-4,6-디원, 2-메틸-6-에틸데칸-3,5-디원, 2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디원 등의 알킬치환 β-디케톤류; 1,1,1-트리플루오로펜탄-2,4-디원, 1,1,1-트리플루오로-5,5-디메틸헥산-2,4-디원, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2,4-디원, 1,3-디퍼플루오로헥실프로판-1,3-디원 등의 불소치환알킬 β-디케톤류; 1,1,5,5-테트라메틸-1-메톡시헥산-2,4-디원, 2,2,6,6-테트라메틸-1-메톡시헵탄-3,5-디원, 2,2,6,6-테트라메틸-1-(2-메톡시에톡시)헵탄-3,5-디원 등의 에테르 치환 β-디케톤류 등을 들 수 있다.

[0036] 유기 배위자로서 이용되는 상기의 시클로펜타디엔 화합물로서는 시클로펜타디엔, 메틸시클로펜타디엔, 에틸시클로펜타디엔, 프로필시클로펜타디엔, 이소프로필시클로펜타디엔, 부틸시클로펜타디엔, 제2부틸시클로펜타디엔, 이소부틸시클로펜타디엔, 제3부틸시클로펜타디엔, 디메틸시클로펜타디엔, 테트리메틸시클로펜타디엔 등을 들 수 있다.

[0037] 유기 배위자로서 이용되는 상기의 유기 아민 화합물로서는 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 제2부틸아민, 제3부틸아민, 이소부틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 에틸메틸아민, 프로필메틸아민, 이소프로필메틸아민 등을 들 수 있다.

[0038] 상기의 알킬금속 화합물의 알킬기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 제2부틸, 제3부틸, 이소부틸, 펜틸, 제3펜틸, 이소펜틸 등을 들 수 있다. 또한 상기의 아릴금속 화합물의 알킬기로서는 페닐, 메틸페닐, 디메틸페닐, 에틸페닐 등을 들 수 있다.

[0039] 또한 본 발명의 박막 형성용 원료에는, 필요에 따라 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물 및 다른 프리커서에 안정성을 부여하기 위해, 구핵성(求核性) 시약을 함유시켜도 좋다. 상기 구핵성 시약으로서는 글라임(glyme), 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등의 에틸렌글리콜에테르류, 18-크라운-6, 디시클로헥실-18-크라운-6,24-크라운-8, 디시클로헥실-24-크라운-8, 디벤조-24-크라운-8 등의 크라운에테르류, 에틸렌디아민, N,N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 1,1,4,7,7-펜타메틸디에틸렌트리아민, 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라민 등의 폴리아민류, 사이클람(cyclam), 사이클렌(cyclen) 등의 환상폴리아민류, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세토아세트산-2-메톡시에틸 등의 β-케토에스테르류 또는 아세틸아세톤, 2,4-헥산디원, 2,4-헵탄디원, 3,5-헵탄디원, 디피발로일메탄 등의 β-디케톤류를 들 수 있고, 안정제로서의 이들의 구핵성 시약의 사용량은 프리커서 1몰에 대하여 통상 0.1몰~10몰의 범위로 사용되며, 바람직하게는 1~4몰로 사용된다.

[0040] 본 발명의 박막의 제조방법은, 본 발명의 박막 형성용 원료를 CVD용 원료로서 사용하는 것으로, 본 발명의 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻은 아연 화합물을 함유하는 증기, 필요에 따라 이용되는 다른 프리커서를 기화시킨

증기, 및 필요에 따라 이용되는 반응성 가스를 기판상에 도입하고, 다음으로 프리커서를 기판상에서 분해 및/또는 화학반응시켜 박막을 기판상에 성장, 퇴적시키는 CVD법에 의한 것이다. 원료의 수송공급방법, 퇴적방법, 제조조건, 제조장치 등에 대해서는 특별히 제한을 받지 않고, 주지 일반의 조건, 방법 등을 이용할 수 있다.

[0041] 상기의 필요에 따라 이용되는 반응성가스로서는, 예를 들면 산화성의 것으로서는 산소, 오존, 이산화질소, 일산화질소, 수증기, 과산화수소, 개미산, 아세트산, 무수아세트산 등을 들 수 있으며, 환원성의 것으로서는 수소를 들 수 있으며, 또한 질화물을 제조하는 것으로서는 모노알킬아민, 디알킬아민, 트리알킬아민, 알킬렌디아민 등의 유기아민화합물, 히드라진, 암모니아 등을 들 수 있다.

[0042] 또한 상기의 수송공급방법으로서는 상기의 기체수송법, 액체수송법, 싱글소스법, 칵테일소스법 등을 들 수 있다.

[0043] 또한 상기의 퇴적방법으로서는 원료가스, 또는 원료가스 및 반응성가스를, 열에 의해서만 반응시켜 박막을 퇴적시키는 열 CVD, 열 및 플라즈마를 사용하는 플라즈마 CVD, 열 및 광을 사용하는 광 CVD, 열, 광 및 플라즈마를 사용하는 광플라즈마 CVD, CVD의 퇴적반응을 소(素)과정으로 나눠, 분자레벨로 단계적으로 퇴적을 행하는 ALD(Atomic Layer Deposition)를 들 수 있다.

[0044] 또한 상기의 제조조건으로서는 반응온도(기판온도), 반응압력, 퇴적속도 등을 들 수 있다. 반응온도에 대해서는 본 발명에 따른 비스(β-디케토나토)아연 화합물이 충분하게 반응하는 온도인 160℃이상이 바람직하고, 250~800℃가 보다 바람직하다. 또한 반응압력은 열 CVD 또는 광 CVD의 경우, 대기압~10Pa가 바람직하고, 플라즈마를 사용할 경우는 10~2000Pa가 바람직하다. 또한 퇴적속도는 원료의 공급조건(기화온도, 기화압력), 반응온도, 반응압력에 의해 컨트롤할 수 있다. 퇴적속도는, 크면 얻어지는 박막의 특성이 악화하는 경우가 있고, 작으면 생산성에 문제가 생기는 경우가 있으므로, 0.5~5000nm/분이 바람직하고, 1~1000nm/분이 보다 바람직하다. 또한 ALD의 경우는 소망의 막두께가 얻어지게끔 사이클의 횟수로 컨트롤된다.

[0045] 또한 본 발명의 박막의 제조방법에 있어서는, 박막퇴적 후에 보다 양호한 전기특성을 얻기 위해 아닐처리(annealed)를 행해도 좋고, 단차 매장이 필요한 경우에는 리플로우 공정을 마련해도 좋다. 이 경우의 온도는 통상 500~1200℃이며, 600~800℃가 바람직하다.

[0046] 본 발명의 박막 형성용 원료를 이용한 본 발명의 박막의 제조방법에 의해 제조되는 박막은 상술한 바와 같이, 다른 성분의 프리커서, 반응성 가스 및 제조조건을 적절히 선택함으로써 금속, 합금, 황화물, 산화물 세라믹스, 질화물 세라믹스, 유리 등의 소망의 종류의 박막으로서 얻어진다. 제조되는 박막의 종류로서는, 예를 들면 아연, ZnSc, 산화아연, 황화아연, 아연-인듐 복합산화물, Li 첨가 산화아연, 아연첨가 페라이트, 납-아연 복합산화물, 납-아연-니오브 복합산화물, 비스무트-아연-니오브 복합산화물, 바륨-아연-탄탈 복합산화물을 들 수 있으며, 이들의 박막의 용도로서는, 예를 들면 투명도전체, 발광체, 형광체, 광촉매, 자성체, 도전체, 고유전체, 강유전체, 압전체, 마이크로파 유전체, 광도파로, 광증폭기, 광스위치 등을 들 수 있다.

[0047] <실시예>

[0048] 이하, 제조예 및 실시예를 가지고, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해 어떤 제한을 받는 것은 아니다.

[0049] [제조예 1] 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연의 제조

[0050] 건조 아르곤 치환한 반응플라스크에, 옥탄-2,4-디원 1.0몰, 수산화나트륨 1.0몰, 및 수분을 5ppm미만까지 건조시킨 메탄올 1000g을 집어넣고, 이것에 메탄올 600g 및 질산아연 6 수화물 0.5몰로 이루어지는 용액을 25℃로 적하하였다. 25℃에서 5시간 교반 후, 고상(固相)을 여과 분별하고, 용매를 증류 제거하여 얻은 잔사에 대하여 감압증류를 행하였다. 탑정온도(top temperature) 128℃, 압력 20Pa의 프랙션(fraction)으로부터 황색 액체 53g(수율 30%)을 얻었다. 얻어진 황색 액체는 목적물인 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연으로 식별되었다. 얻어진 황색 액체에 대한 분석결과를 이하에 나타낸다.

[0051] (분석결과)

[0052] (1)원소분석(CH: CHN 애널라이저, 금속분석: ICP-MS)

[0053] 탄소: 54.8질량%(이론값 55.3%), 수소: 7.5질량%(이론값 7.5%), 아연: 17.0질량%(이론값 18.7%)

[0054] (2)^{1}H-NMR(용매: 중벤젠)(케미컬시프트;다중도;H수)

[0055] (0.78;t;6)(1.17;m;4)(1.49;m;4)(1.74;s;6)(2.04;t;4)(5.18;s;2)

[0056] (3)TG-DTA(Ar 100ml/min, 10℃/min 승온, 샘플량 11.475mg)

[0057] 50질량% 감소온도: 250℃

[0058] (4)점도측정(자동미크로점도계 AMVn(Anton Paar GmbH사 제품)을 이용한 낙하구법)

[0059] 25℃에서의 점도: 336mPa?s, 50℃에서의 점도: 43mPa?s

[0060] [제조예 2] 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연의 제조

[0061] 건조 아르곤 치환한 반응 플라스크에, 2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디원 0.8몰, 수산화나트륨 0.8몰, 및 수분함량 5ppm이하로 건조한 메탄올 1000g을 집어넣고, 이것에 메탄올 600g 및 질산아연6수화물 0.4몰로 이루어지는 용액을 25℃에서 적하하였다. 25℃에서 5시간 교반 후, 고상을 여과 분별하고, 탈용매를 행한 다음에 감압증류를 행해, 탑정온도 151℃, 감압도 20Pa의 프랙션으로부터 연황색 액체 29g(수율 28%)을 얻었다. 얻어진 연황색 액체는 목적물인 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연으로 식별되었다. 얻어진 연황색액체에 대한 분석결과를 이하에 나타낸다.

[0062] (분석결과)

[0063] (1)원소분석(CH: CHN 애널라이저, 금속분석: ICP)

[0064] 탄소: 65.1질량%(이론값 65.2%), 수소: 9.0질량%(이론값 9.8%), 아연: 13.7질량%(이론값 12.7%)

[0065] (2)^{1}H-NMR(용매: 중벤젠)(케미컬시프트;다중도;H수)

[0066] (0.85;m;6)(0.90;m;6)(1.07;s;18)(1.33;m;12)(1.66;m;4)(2.04;m;2)(5.63;s;2)

[0067] (3)TG-DTA(Ar 100ml/min, 10℃/min 승온, 샘플량 9.756mg)

[0068] 50질량% 감소온도: 267℃

[0069] (4)점도측정(자동미크로점도계 AMVn(Anton Paar GmbH사 제품)을 이용한 낙하구법)

[0070] 25℃에서의 점도: 1022mPa?s, 50℃에서의 점도: 118mPa?s

[0071] [실시예 1] 산화아연 박막의 제조

[0072] 도 1에 나타내는 CVD 장치를 이용하여, 실리콘 웨이퍼상에 이하의 제조조건에서 산화아연 박막을 제조하였다. 제조한 박막에 대하여 막두께 및 막조성을 형광X선으로 확인하였다. 그들의 결과를 이하에 나타낸다.

[0073] (제조조건)

[0074] 아연 CVD용 원료: 비스(옥탄-2,4-디오나토)아연[원료온도; 180℃, 압력; 666Pa, 캐리어가스; 아르곤 150sccm], 산화가스: 산소 150sccm, 반응압력: 666Pa, 반응온도(기반온도): 550℃, 성막시간: 20분

[0075] (결과)

[0076] 막두께; 84nm, 막조성; 산화아연

[0077] [실시예 2] 비스무트-아연-니오브 복합산화물의 제조

[0078] 도 2에 나타내는 CVD장치를 이용하여, 실리콘 웨이퍼상에 이하의 제조조건에서 비스무트-아연-니오브 복합산화물 박막을 제조하였다. 제조한 박막에 대하여 막두께 및 조성을 형광X선으로 확인하였다. 그들의 결과를 이하에 나타낸다.

[0079] (제조조건)

[0080] 비스무트 CVD용 원료: 트리페닐비스무트(원료온도; 130℃, 압력; 666Pa, 캐리어가스; 아르곤 150sccm], 아연 CVD용 원료: 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연[원료온도; 160℃, 압력; 666Pa, 캐리어가스; 아르곤 50sccm], 니오브 CVD용 원료: 펜타(에톡시)니오브[원료온도; 120℃, 압력; 666Pa, 캐리어가스; 아르곤 100sccm], 산화가스: 산소 150sccm, 반응압력: 50Pa, 반응온도(기반온도): 550℃, 성막시간: 20분

[0081] (결과)

[0082] 막두께; 90nm, 조성비(몰); Bi/Zn/Nb=1.0/0.33/0.67

[0083] [실시예 3] 납-아연-니오브 복합산화물의 제조

[0084] 도 3에 나타내는 CVD장치를 이용하여 실리콘 웨이퍼상에 이하의 제조조건에서 납-아연-니오브 복합산화물 박막을 제조하였다. 제조한 박막에 대하여 막두께 및 조성의 측정을 형광X선으로 확인하였다. 그들의 결과를 이하에 나타낸다.

[0085] (제조조건)

[0086] 납 및 아연혼합 CVD용 원료: 비스(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오나토)납 0.06mol/리터의 에틸시클로헥산 용액과 비스(2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디오나토)아연 0.02mol/리터의 에틸시클로헥산 용액과의 혼합물, 니오브 CVD용 원료:펜타(에톡시)니오브

[0087] 기화실온도: 230℃, 원료유량: 50sccm, 산소가스유량: 350sccm, 반응압력: 666Pa, 반응시간: 10분, 기판온도: 550℃, 캐리어가스: 아르곤 150sccm

[0088] (결과)

[0089] 막두께; 100nm, 조성비(몰); Pb/Zn/Nb=1.0/0.30/0.67

[0090] 실시예 1~3에 있어서는, 본 발명의 박막 형성용 원료를 이용하면, 원료가스 공급성이나 인라인에서의 원료의 수송에 문제가 없고, 성막속도나 박막조성제어가 안정적인 박막제조가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0091] 본 발명에 의하면, 아연 함유 박막의 형성에 적합한 박막 형성용 원료를 제공할 수 있고, 상기 박막 형성용 원료를 이용함으로써 원료가스 공급성이나 인라인에서의 원료의 수송에 문제가 없으며, 성막속도나 박막조성제어가 안정적인 박막제조를 행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

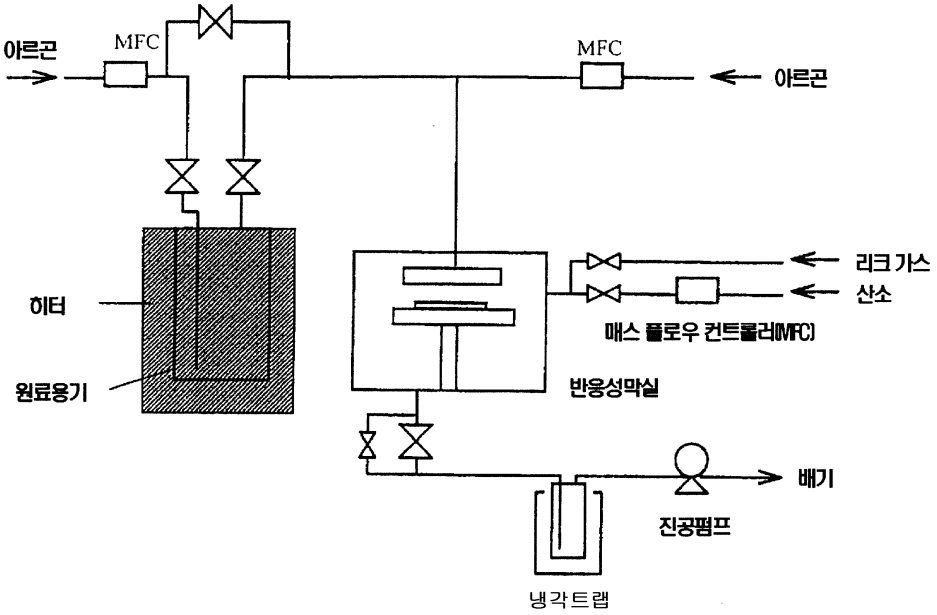
[0013] 도 1은 본 발명의 박막의 제조방법에 이용되는 CVD 장치의 일례를 나타내는 개요도이다.

[0014] 도 2는 본 발명의 박막의 제조방법에 이용되는 CVD 장치의 일례를 나타내는 개요도이다.

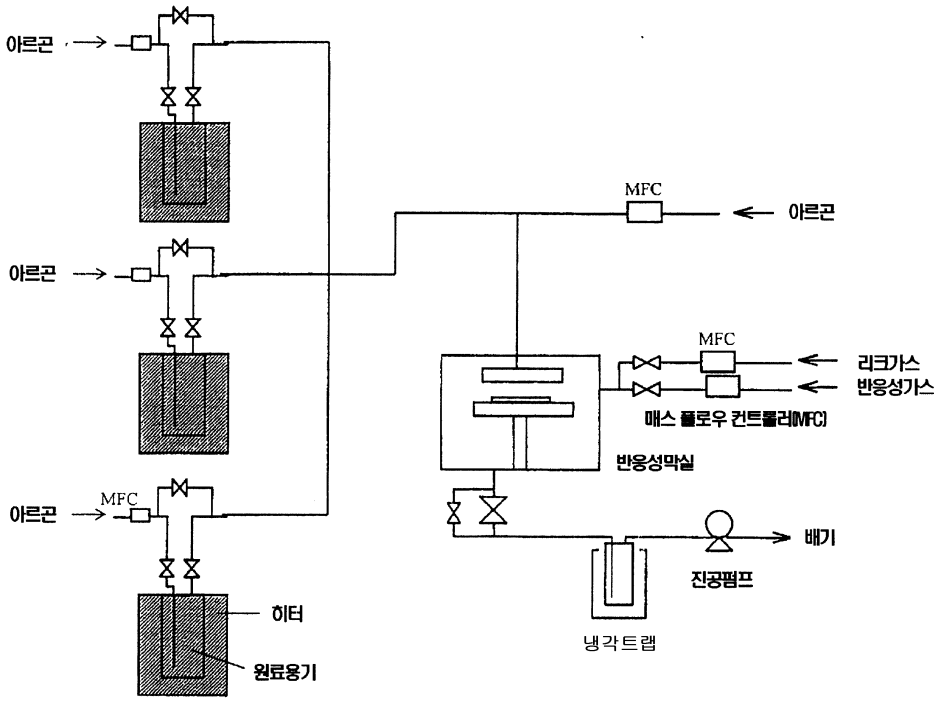
[0015] 도 3은 본 발명의 박막의 제조방법에 이용되는 CVD 장치의 일례를 나타내는 개요도이다.

도면

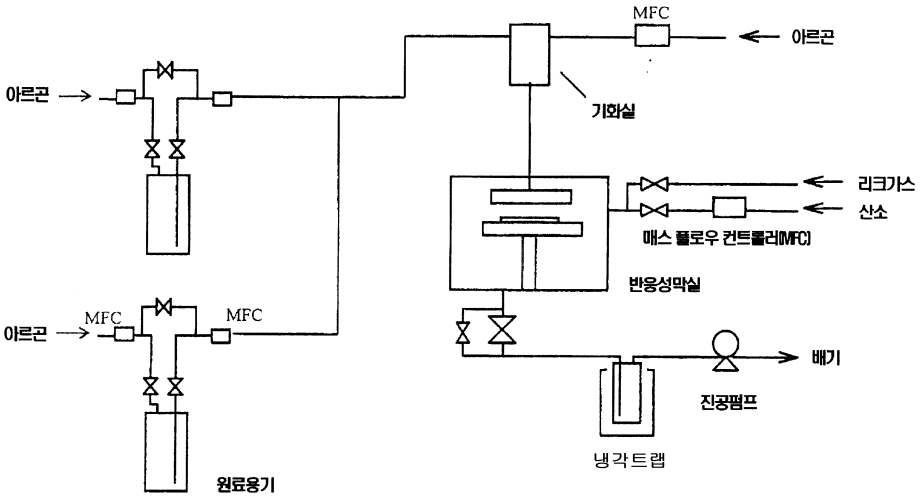
도면1


아르곤
MFC
MFC
아르곤
히터
원료용기
리크 가스
산소
매스 플로우 컨트롤러(MFC)
반응성막실
배기
진공펌프
냉각트랩

도면2


아르곤
아르곤
아르곤
MFC
MFC
MFC
아르곤
리크가스
반응성가스
매스 플로우 컨트롤러(MFC)
반응성막실
배기
진공펌프
냉각트랩
히터
원료용기

도면3


MFC
아르곤
아르곤
기화실
리크가스
산소
매스 플로우 컨트롤러(MFC)
반응성막실
아르곤
MFC
MFC
배기
진공펌프
냉각트랩
원료용기