



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0161372  
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 3/06 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07F 3/06 (2013.01)  
C23C 16/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7036836  
(22) 출원일자(국제) 2021년03월18일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년10월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/011089  
(87) 국제공개번호 WO 2021/200219  
국제공개일자 2021년10월07일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-065627 2020년04월01일 일본(JP)

(71) 출원인  
가부시키키가이샤 아데카  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고

(72) 발명자  
후쿠시마 료타  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키키가이샤 아데카 나이  
다케다 게이스케  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키키가이샤 아데카 나이  
엔즈 마사키  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키키가이샤 아데카 나이

(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

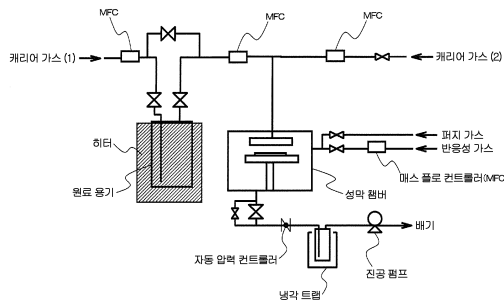
(54) 발명의 명칭 **아연 화합물, 박막 형성용 원료, 박막 및 그 제조 방법**

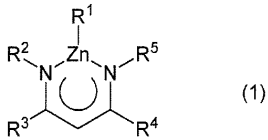
**(57) 요약**

하기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물을 제공한다.

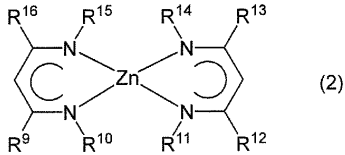
(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1





(식 (1) 중, R<sup>1</sup> 은, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 등을 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>5</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 등을 나타내고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 등을 나타낸다.)



(식 (2) 중, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 등을 나타내고, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>16</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 등을 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

**C23C 16/40** (2013.01)

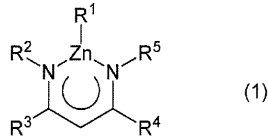
**C23C 16/455** (2013.01)

## 명세서

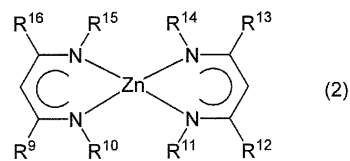
### 청구범위

#### 청구항 1

하기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물.



(식 (1) 중,  $R^1$  은, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^2$  및  $R^5$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 혹은 전부가  $-OR^6$  으로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가  $-NR^7R^8$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^3$  및  $R^4$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$  은, 각각 독립적으로, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.)



(식 (2) 중,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 혹은 전부가  $-OR^{17}$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가  $-NR^{18}R^{19}$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{16}$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  및  $R^{19}$  는, 각각 독립적으로, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.)

#### 청구항 2

제 1 항에 기재된 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료.

#### 청구항 3

제 2 항에 기재된 박막 형성용 원료를 사용하여 이루어지는 박막.

#### 청구항 4

제 1 항에 기재된 아연 화합물을 프리커서로서 사용하여, 화학 증착법에 의해서 아연 원자를 함유하는 박막을 제조하는 방법.

#### 청구항 5

제 2 항에 기재된 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻어지는 원료 가스를, 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입하는 공정과,

상기 원료 가스 중의 상기 아연 화합물을 분해 및/또는 화학 반응시켜 상기 기체의 표면에 아연 원자를 함유하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 박막의 제조 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 원료 가스 중의 상기 아연 화합물을 상기 기체의 표면에 흡착시켜 전구체 박막을 형성하는 공정과,

상기 전구체 박막을 반응성 가스와 반응시켜 상기 기체의 표면에 아연 원자를 함유하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 박막의 제조 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 반응성 가스가 산화성 가스이며, 또한 상기 박막이 산화아연 박막인 박막의 제조 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 산화성 가스가, 산소, 오존 또는 수증기를 함유하는 가스인 박막의 제조 방법.

**청구항 9**

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

100 °C ~ 400 °C 의 범위에서 상기 전구체 박막을 상기 반응성 가스와 반응시키는 박막의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 특정한 구조를 갖는 아연 화합물, 그 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료, 그 박막 형성용 원료를 사용하여 얻어지는 박막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료는, 특이적인 전기적 특성을 나타내어, 특히, 반도체 소자, 태양 전지, LED 등의 광 전자 공학 용도에 대한 응용이 진행되고 있다.

[0003] 박막의 제조 방법으로는, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도포 열 분해법이나 졸겔법 등의 금속 유기 화합물 분해 (MOD : Metal Organic Decomposition) 법, 화학 기상 성장 (CVD : Chemical Vapor Deposition) 법, 원자층 퇴적 (ALD : Atomic Layer Deposition) 법 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 얻어지는 박막의 품질이 양호한 점에서 CVD 법이나 ALD 법이 주로 사용된다.

[0004] CVD 법이나 ALD 법은 화학 증착에 의한 박막 형성 기술이지만, 특히 ALD 법은, 다양한 조성의 기체 표면에 대해서, 프리커서에 의해서 공급되는 재료를 성장시켜 박막 표면의 원자층을 제어할 수 있기 때문에, 미세 형상의 박막 형성이 가능하다. 나노테크놀로지, 콘덴서 전극, 게이트 전극, 집적 회로 등의 전자재료 장치는, 끊임 없는 소형화의 개발이 진행되고 있기 때문에, ALD 법의 필요성이 증대되고 있다. ALD 법에 사용되는 박막 형성용 원료에는, 높은 증기압 및 우수한 열 안정성을 가질 것, 고품질의 박막을 형성할 수 있을 것이 요구되고 있다. 또한, 고품질의 박막이란, 막중의 잔류 탄소량이 적은 것을 의미한다.

[0005] 박막 형성용 원료로서 사용되는 아연 화합물로서, 예를 들어, 디에틸아연은, 1 사이클당 형성할 수 있는 막두께가 두꺼운 (~ 0.18 nm/사이클) 것이 알려져 있다. 특허문헌 1 에는, 아연아세틸아세토나토를 사용하고, MOCVD 법을 이용하여, 산화아연 박막을 형성하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 2 에는, 비스(β-디케토나토) 아연 화합물이 개시되어 있다. 또, 비특허문헌 1 에는, 아연케토이민 화합물이 170 °C ~ 270 °C 의 온

도 범위에서 우수한 증기성을 나타내는 것이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-236376호  
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-350423호

#### 비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) "Systematic molecular engineering of Zn-ketoiminates for application as precursors in atomic layer depositions of zinc oxide", Dalton Trans., 2016, 45, p.19012-19023

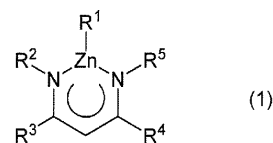
### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 디에틸아연은 열 안정성이 부족하기 때문에, 얻어지는 박막의 품질은 만족할 수 있는 것은 아니었다. 특허문헌 1 및 특허문헌 2 에 기재되어 있는 아연 화합물은, 그 화합물에서 유래하는 전구체 박막과 반응성 가스의 반응성이 부족하기 때문에, 얻어지는 박막의 품질은 그다지 만족할 수 있는 것은 아니었다. 또, 비특허문헌 1 에 기재되어 있는 아연케토이민 화합물은, 증기로 되는 온도가 높다는 문제가 있었다.
- [0009] 따라서, 본 발명은 낮은 온도에서 증기로 할 수 있으며 또한 열 안정성이 우수하고, 박막 형성용 원료로서 사용했을 때에 고품질의 박막을 제조할 수 있는 아연 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은 그 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료, 그 박막 형성용 원료를 사용하여 얻어지는 박막 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

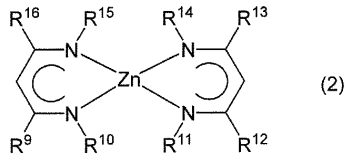
#### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 구조를 갖는 아연 화합물이, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 즉, 본 발명은, 하기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물이다.
- [0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] 식 (1) 중, R<sup>1</sup> 은, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>5</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 혹은 전부가 -OR<sup>6</sup> 으로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> 로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은, 각각 독립적으로, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 식 (2) 중, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 수소 원자의 일부 혹은 전부가 -OR<sup>17</sup> 로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 -NR<sup>18</sup>R<sup>19</sup> 로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>16</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup> 는, 각각 독립적으로, 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 수소 원자의 일부 혹은 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.

[0018] 본 발명은, 상기 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료이다.

[0019] 본 발명은, 상기 박막 형성용 원료를 사용하여 얻어지는 박막이다.

[0020] 본 발명은, 상기 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻어지는 원료 가스를, 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입하는 공정과, 원료 가스 중의 아연 화합물을 분해 및/또는 화학 반응시켜 기체의 표면에 아연 원자를 함유하는 박막 (이하, 「아연 함유 박막」 이라고 하는 경우가 있다) 을 형성하는 공정을 포함하는 박막의 제조 방법이다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 의하면, 낮은 온도에서 증기로 할 수 있으며 또한 열 안정성이 우수하고, 박막 형성용 원료로서 사용했을 때에 고품질의 박막을 제조할 수 있는 아연 화합물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, CVD 법, 특히 ALD 법에 의해서, 고품질의 아연 함유 박막을 형성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1 은, 본 발명에 관련된 박막의 제조 방법에 사용되는 ALD 장치의 일례를 나타내는 개략도이다.  
 도 2 는, 본 발명에 관련된 박막의 제조 방법에 사용되는 ALD 장치의 다른 예를 나타내는 개략도이다.  
 도 3 은, 본 발명에 관련된 박막의 제조 방법에 사용되는 ALD 장치의 또 다른 예를 나타내는 개략도이다.  
 도 4 는, 본 발명에 관련된 박막의 제조 방법에 사용되는 ALD 장치의 또 다른 예를 나타내는 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 본 발명의 아연 화합물은, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 것이다.

[0024] 상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 로 나타내는 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 중 적어도 1 개가, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기인 아연 화합물이 바람직하고, R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 중 적어도 1 개가, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, sec-부틸기 또는 tert-부틸기인 아연 화합물이 보다 바람직하다.

[0025] 상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 로 나타내는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 예를 들어, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 디플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 플루오로프로필기, 헵타플루오로프로필기, 플루오로펜틸기, 운데실플루오로펜틸기 등을 들 수 있다. R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 중 적어도 1 개가, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기인 아연 화합물이 바람직하고, R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup>

중 적어도 1 개가, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 펜타플루오로에틸기인 아연 화합물이 보다 바람직하다.

[0026] 상기 일반식 (1) 에 있어서,  $R^2$  및  $R^5$  로 나타내는 수소 원자의 일부 또는 전부가  $-OR^6$  으로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 예를 들어, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 에톡시에틸기, 이소프로폭시에틸기, 에톡시프로필기, 메톡시부틸기, 플루오로메톡시메틸기, 디플루오로메톡시메틸기, 트리플루오로메톡시메틸기, 트리플루오로메톡시에틸기, 트리플루오로메톡시프로필기 등을 들 수 있다.  $R^2$  및  $R^5$  중 적어도 1 개가, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 이소프로폭시에틸기 또는 트리플루오로메톡시메틸기인 아연 화합물이 바람직하다.

[0027] 상기 일반식 (1) 에 있어서,  $R^2$  및  $R^5$  로 나타내는 수소 원자의 일부 또는 전부가  $-NR^7R^8$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 디메틸아미노메틸기, 디에틸아미노메틸기, 메틸프로필아미노메틸기, 디메틸아미노에틸기, 에틸메틸아미노메틸기, 에틸메틸아미노에틸기 등을 들 수 있다.  $R^2$  및  $R^5$  중 적어도 1 개가, 디메틸아미노메틸기, 디메틸아미노에틸기 또는 에틸메틸아미노메틸기인 아연 화합물이 바람직하다.

[0028] 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^9 \sim R^{19}$  로 나타내는 무치환의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 일반식 (1) 의  $R^1 \sim R^8$  에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.  $R^9 \sim R^{19}$  중 적어도 1 개가, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기인 아연 화합물이 바람직하고,  $R^9 \sim R^{19}$  중 적어도 1 개가, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, sec-부틸기 또는 tert-부틸기인 아연 화합물이 보다 바람직하다.

[0029] 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^9 \sim R^{19}$  로 나타내는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 일반식 (1) 의  $R^1 \sim R^8$  로 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.  $R^9 \sim R^{19}$  중 적어도 1 개가, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기인 아연 화합물이 바람직하고,  $R^9 \sim R^{19}$  중 적어도 1 개가, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 펜타플루오로에틸기인 아연 화합물이 보다 바람직하다.

[0030] 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  로 나타내는  $-OR^{17}$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 일반식 (1) 의  $-OR^6$  으로 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있다.  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  중 적어도 1 개가, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 이소프로폭시에틸기 또는 트리플루오로메톡시메틸기인 아연 화합물이 바람직하다.

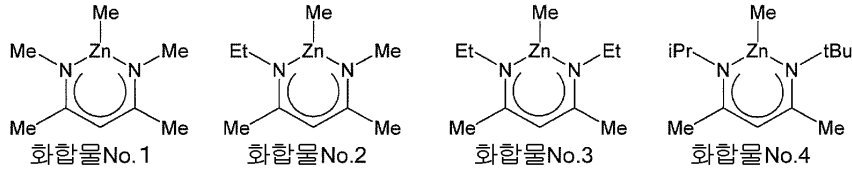
[0031] 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  로 나타내는 수소 원자의 일부 또는 전부가  $-NR^{18}R^{19}$  로 치환된 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 일반식 (1) 의  $-NR^7R^8$  로 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있다.  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  중 적어도 1 개가, 디메틸아미노메틸기, 디메틸아미노에틸기 또는 에틸메틸아미노메틸기인 아연 화합물이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 아연 화합물은, 주지의 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 일반식 (1) 에 있어서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^5$  가 에틸기이며 또한  $R^3$  및  $R^4$  가 메틸기인 아연 화합물은, 용매 중에서, 디에틸아연과 디알킬디케티민 화합물을 반응시킨 후, 용매를 제거하고, 증류 정제함으로써 얻을 수 있다. 상기 일반식 (1) 에 있어서,  $R^1$  이 에틸기인 아연 화합물은, 용점이 낮고, 증기압이 높은 점에서, 양호한 생산성으로 아연 함유 박막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{16}$  이 메틸기이며 또한  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  가 에틸기인 아연 화합물은, 용매 중에서, 디에틸아연과 2 등량의 디알킬디케티민 화합물을 반응시킨 후, 용매를 제거하고, 증류 정제함으로써 얻을 수 있다. 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{16}$  중 2 개 이상에 트리플루오로메틸기를 갖는 아연 화합물은, 용점이 낮고, 증기압이 높은 점에서, 양호한 생산성으로 아연 함유 박막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0033] 상기 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내는 아연 화합물의 바람직한 구체예로는, 하기 No.1 ~ No.68 을 들 수

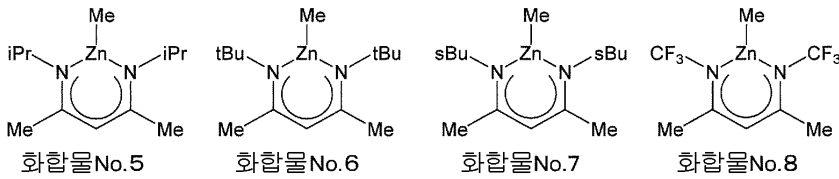
있지만, 본 발명은 이들 아연 화합물에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 화합물 No.1 ~ No.68 에 있어서, 「Me」는 메틸기를 나타내고, 「Et」는 에틸기를 나타내며, 「iPr」은 이소프로필기를 나타내고, 「sBu」는 sec-부틸기를 나타내고, 「tBu」는 tert-부틸기를 나타내고, 「CF<sub>3</sub>」은 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0034] [화학식 3]



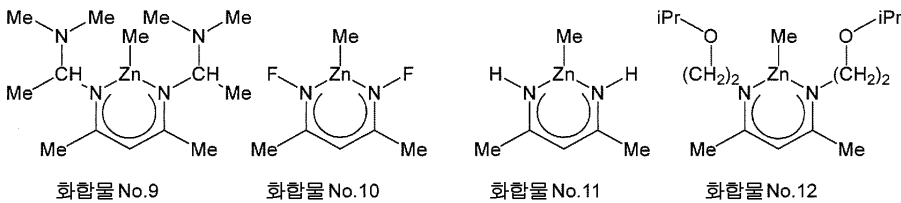
[0035]

[0036] [화학식 4]



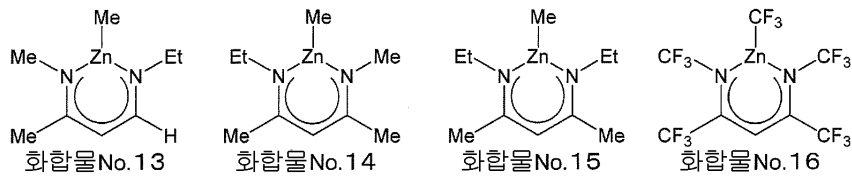
[0037]

[0038] [화학식 5]



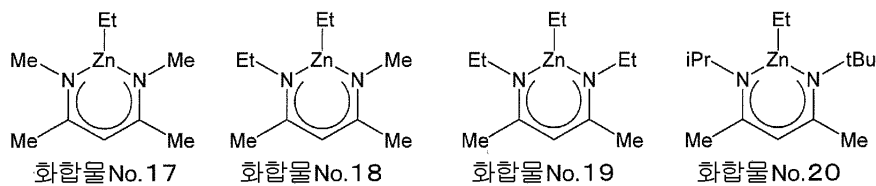
[0039]

[0040] [화학식 6]



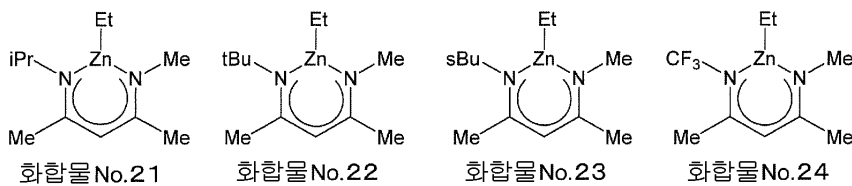
[0041]

[0042] [화학식 7]



[0043]

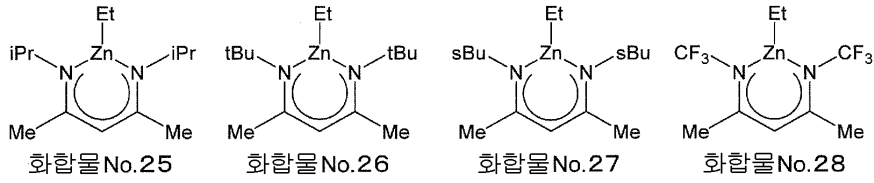
[0044] [화학식 8]



[0045]

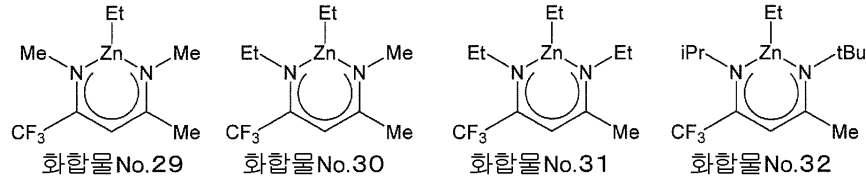


[0046] [화학식 9]



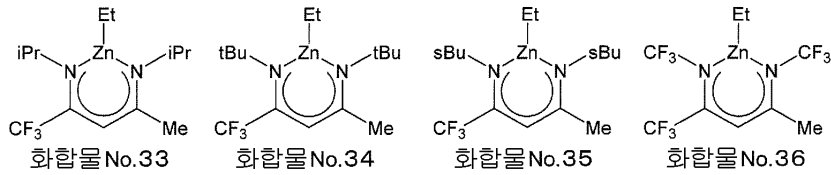
[0047]

[0048] [화학식 10]



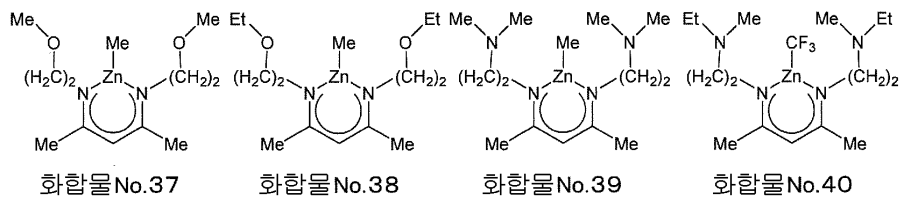
[0049]

[0050] [화학식 11]



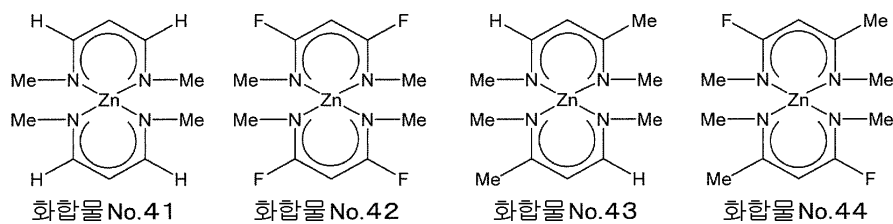
[0051]

[0052] [화학식 12]



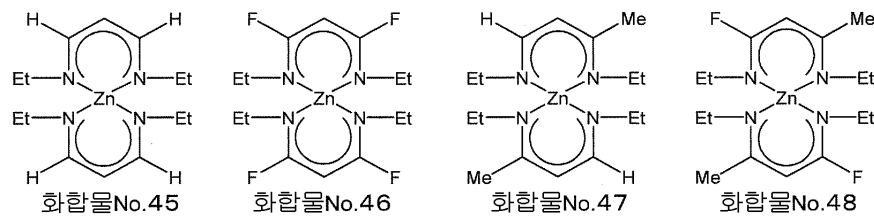
[0053]

[0054] [화학식 13]



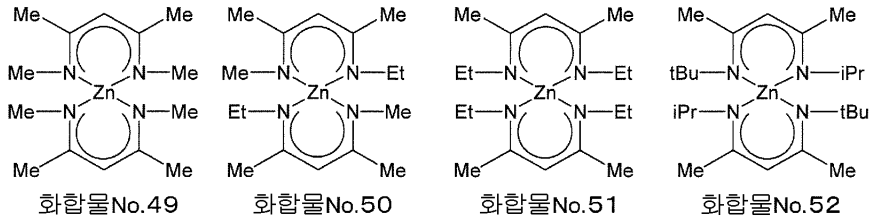
[0055]

[0056] [화학식 14]



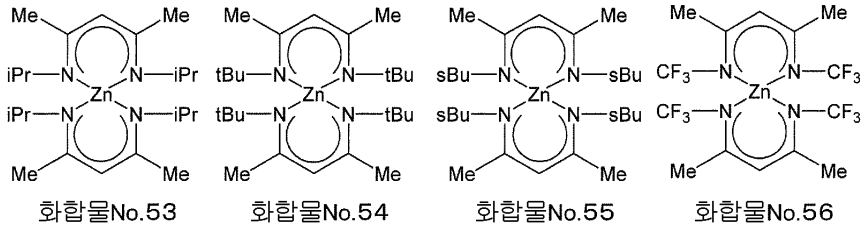
[0057]

[0058] [화학식 15]



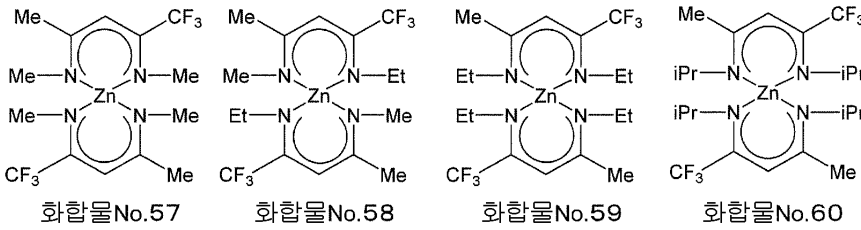
[0059]

[0060] [화학식 16]



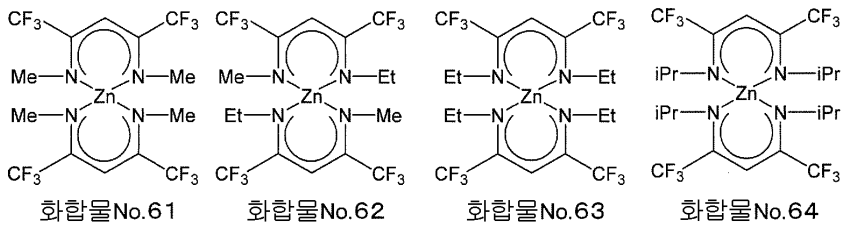
[0061]

[0062] [화학식 17]



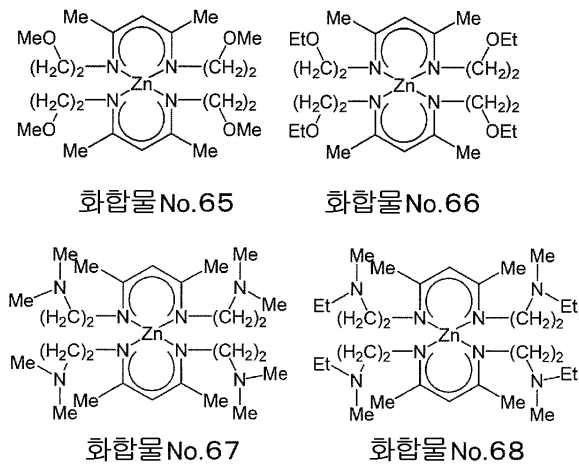
[0063]

[0064] [화학식 18]



[0065]

[0066] [화학식 19]



[0067]

[0068] 본 발명의 아연 화합물은, 하기의 물성을 가짐으로써 CVD 법이나 ALD 법에 의한 박막의 프리커서로서 바람직하

게 사용할 수 있다.

- [0069] 본 발명의 아연 화합물은, 취급성의 관점에서, 상온에서 액체인 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 아연 화합물을, 시차 주사 열량계 (DSC) 를 사용하여 승온 속도 10 °C/분의 조건에서, 실온으로부터 400 °C 까지 승온하여 얻어진 DSC 차트에 있어서, 발열 반응이 피크 톱이 되는 온도를 열 분해 개시 온도 (°C) 로 하면, 열 분해 개시 온도가 고온이면 일수록, 본 발명의 화합물의 내열성이 우수하기 때문에 바람직하다. 바람직한 열 분해 개시 온도는, 250 °C 이상이고, 300 °C 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 본 발명의 아연 화합물을, 열중량 시차열 분석 장치 (TG-DTA) 를 사용하여, 10 Torr, 승온 속도 10 °C/분의 조건에서, 실온으로부터 승온하여 얻어진 DTA 차트에 있어서, 시험 화합물의 질량이 50 질량% 감소되었을 때의 온도를, TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도 (°C) 로 한다. TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도가 낮을수록, 아연 화합물을 저온에서 증기로 할 수 있기 때문에 바람직하다. TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도는, 180 °C 이하인 것이 바람직하고, 160 °C 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 다음으로, 본 발명의 박막 형성용 원료에 대해서 설명한다.
- [0073] 본 발명의 박막 형성용 원료는, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물을 함유하는 것이면 되고, 그 조성은, 목적으로 하는 박막의 종류에 따라서 상이하다. 예를 들어, 금속으로서 아연만을 함유하는 박막을 제조하는 경우, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 아연 이외의 금속의 화합물 및 반금속 화합물을 함유하지 않는다. 한편, 복수의 금속 및/또는 반금속을 함유하는 박막을 제조하는 경우, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물에 더하여, 원하는 금속을 함유하는 화합물 및/또는 반금속을 함유하는 화합물 (이하, 「다른 프리커서」라고 칭한다) 을 함유할 수 있다. 또, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 후술하는 바와 같이, 유기 용제 및/또는 구핵성 시약을 추가로 함유해도 된다.
- [0074] 본 발명의 박막 형성용 원료의 형태는, 사용되는 CVD 법이나 ALD 법 등의 화학 증착법의 수송 공급 방법 등의 수법에 의해서 적절히 선택되는 것이다.
- [0075] 상기한 수송 공급 방법으로는, 본 발명의 원자층 퇴적법용 박막 형성용 원료가 저장되는 용기 (이하, 간단히 「원료 용기」라고 기재하기도 한다) 중에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜 원료 가스로 하고, 필요에 따라서 사용되는 아르곤, 질소, 헬륨 등의 캐리어 가스과 함께, 그 원료 가스를 기체가 설치된 성막 챔버 내 (이하, 「퇴적 반응부」라고 기재하기도 한다) 에 도입하는 기체 수송법, 본 발명의 박막 형성용 원료를 액체 또는 용액의 상태에서 기화시킬까지 수송하고, 기화실에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜 원료 가스로 하고, 그 원료 가스를 성막 챔버 내에 도입하는 액체 수송법이 있다. 기체 수송법의 경우에는, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물 자체를 박막 형성용 원료로 할 수 있다. 액체 수송법의 경우에는, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물 자체 또는 그 아연 화합물을 유기 용제에 녹인 용액을 본 발명의 박막 형성용 원료로 할 수 있다. 이들 박막 형성용 원료는, 다른 프리커서, 구핵성 시약 등을 추가로 함유해도 된다.
- [0076] 또, 다성분계의 화학 증착법에 있어서는, 박막 형성용 원료를 각 성분 독립적으로 기화, 공급하는 방법 (이하, 「싱글 소스법」이라고 칭한다) 과, 다성분 원료를 미리 원하는 조성으로 혼합한 혼합 원료를 기화, 공급하는 방법 (이하, 「카테일 소스법」이라고 칭한다) 이 있다. 카테일 소스법의 경우, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물과 다른 프리커서의 혼합물 혹은 그 혼합물을 유기 용제에 녹인 혼합 용액을 박막 형성용 원료로 할 수 있다. 이들 박막 형성용 원료는, 구핵성 시약 등을 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0077] 상기한 유기 용제로는, 특별히 제한을 받지 않고, 주지의 일반의 유기 용제를 사용할 수 있다. 그 유기 용제로는, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산메톡시에틸 등의 아세트산에스테르류 ; 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산 등의 에테르류 ; 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸부틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 케톤류 ; 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 자일렌 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 갖는 탄화수소류 ; 피리딘, 루티딘 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 용질의 용해성, 사용 온도와 비점, 인화점의 관계 등에 따라서, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0078] 본 발명의 박막 형성용 원료에 있어서, 상기한 유기 용제를 사용하는 경우, 프리커서를 유기 용제에 녹인 용액

인 박막 형성용 원료 중에 있어서의 프리커서 전체의 양이 0.01 ~ 2.0 몰/리터, 특히 0.05 ~ 1.0 몰/리터가 되도록 하는 것이 바람직하다. 프리커서 전체의 양이란, 본 발명의 박막 형성용 원료가, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물 이외에, 다른 프리커서를 함유하지 않을 경우, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물의 양이고, 본 발명의 박막 형성용 원료가, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물에 더하여 다른 프리커서를 함유할 경우, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물 및 다른 프리커서의 합계량이다.

[0079] 또, 다성분계의 화학 증착법의 경우에 있어서, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물과 함께 사용되는 다른 프리커서로는, 특별히 제한을 받지 않고, 박막 형성용 원료에 사용되고 있는 주지의 일반의 프리커서를 사용할 수 있다.

[0080] 상기 다른 프리커서로는, 예를 들어, 알코올 화합물, 글리콜 화합물, β-디케톤 화합물, 시클로펜타디엔 화합물, 유기 아민 화합물 등의 유기 배위자로서 사용되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 또는 2 종류 이상과, 규소나 금속의 화합물을 들 수 있다. 또, 프리커서의 금속종으로는, 리튬, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 루비듐, 스트론튬, 이트륨, 지르코늄, 니오브, 몰리브덴, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 인듐, 주석, 안티몬, 바륨, 하프늄, 탄탈, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 납, 비스무트, 라듐, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 또는 루테튬을 들 수 있다.

[0081] 상기 다른 프리커서의 유기 배위자로서 사용되는 알코올 화합물로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 부탄올, sec-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 펜틸알코올, 이소펜틸알코올, tert-펜틸알코올 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-디메틸에탄올, 2-sec-부톡시-1,1-디메틸에탄올, 3-메톡시-1,1-디메틸프로판올 등의 에테르알코올류 ; 디메틸아미노에탄올, 에틸메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 디메틸아미노-2-펜탄올, 에틸메틸아미노-2-펜탄올, 디메틸아미노-2-메틸-2-펜탄올, 에틸메틸아미노-2-메틸-2-펜탄올, 디에틸아미노-2-메틸-2-펜탄올 등의 디알킬아미노알코올류 등을 들 수 있다.

[0082] 상기한 다른 프리커서의 유기 배위자로서 사용되는 글리콜 화합물로는, 예를 들어, 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.

[0083] 상기한 다른 프리커서의 유기 배위자로서 사용되는 β-디케톤 화합물로는, 예를 들어, 아세틸아세톤, 헥산-2,4-디온, 5-메틸헥산-2,4-디온, 헵탄-2,4-디온, 2-메틸헵탄-3,5-디온, 5-메틸헵탄-2,4-디온, 6-메틸헵탄-2,4-디온, 2,2-디메틸헵탄-3,5-디온, 2,6-디메틸헵탄-3,5-디온, 2,2,6-트리메틸헵탄-3,5-디온, 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온, 옥탄-2,4-디온, 2,2,6-트리메틸옥탄-3,5-디온, 2,6-디메틸옥탄-3,5-디온, 2,9-디메틸노난-4,6-디온, 2-메틸-6-에틸데칸-3,5-디온, 2,2-디메틸-6-에틸데칸-3,5-디온 등의 알킬 치환 β-디케톤류 ; 1,1,1-트리플루오로펜탄-2,4-디온, 1,1,1-트리플루오로-5,5-디메틸헥산-2,4-디온, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2,4-디온, 1,3-디퍼플루오로헥실프로판-1,3-디온 등의 불소 치환 알킬 β-디케톤류 ; 1,1,5,5-테트라메틸-1-메톡시헥산-2,4-디온, 2,2,6,6-테트라메틸-1-메톡시헵탄-3,5-디온, 2,2,6,6-테트라메틸-1-(2-메톡시에톡시)헵탄-3,5-디온 등의 에테르 치환 β-디케톤류 등을 들 수 있다.

[0084] 상기한 다른 프리커서의 유기 배위자로서 사용되는 시클로펜타디엔 화합물로는, 예를 들어, 시클로펜타디엔, 메틸시클로펜타디엔, 에틸시클로펜타디엔, 프로필시클로펜타디엔, 이소프로필시클로펜타디엔, 부틸시클로펜타디엔, 제 2부틸시클로펜타디엔, 이소부틸시클로펜타디엔, tert-부틸시클로펜타디엔, 디메틸시클로펜타디엔, 테트라메틸시클로펜타디엔 등을 들 수 있고, 상기한 유기 배위자로서 사용되는 유기 아민 화합물로는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 이소부틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 에틸메틸아민, 프로필메틸아민, 이소프로필메틸아민 등을 들 수 있다.

[0085] 상기한 다른 프리커서의 유기 배위자로서 사용되는 유기 아민 화합물로는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 이소부틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민,

다이소프로필아민, 에틸메틸아민, 프로필메틸아민, 이소프로필메틸아민 등을 들 수 있다.

- [0086] 상기한 다른 프리커서는, 당해 기술 분야에 있어서 공지된 것이고, 그 제조 방법도 공지이다. 예를 들어, 유기 배위자로서 알코올 화합물을 사용하는 경우에는, 앞서 언급한 금속의 무기염 또는 그 수화물과, 그 알코올 화합물의 알칼리 금속 알콕시드를 반응시킴으로써, 프리커서를 제조할 수 있다. 여기에서, 금속의 무기염 또는 그 수화물로는, 예를 들어, 금속의 할로겐화물, 질산염 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 알콕시드로는, 예를 들어, 나트륨알콕시드, 리튬알콕시드, 칼륨알콕시드 등을 들 수 있다.
- [0087] 싱글 소스법의 경우, 상기한 다른 프리커서로는, 열 및/또는 산화 분해의 거동이 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물과 유사한 화합물이 바람직하다. 각테일 소스법의 경우, 상기한 다른 프리커서로는, 열 및/또는 산화 분해의 거동이 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물과 유사한 것에 더하여, 혼합시에 화학 반응 등에 의한 변질을 일으키지 않는 화합물이 바람직하다.
- [0088] 또, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 필요에 따라서, 상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 아연 화합물 및 다른 프리커서의 안정성을 향상시키기 위해서, 구핵성 시약을 함유해도 된다. 그 구핵성 시약으로는, 예를 들어, 글라임, 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, 트리에톡시트리에틸렌아민 등의 폴리아민류, 사이클람, 사이클렌 등의 고리형 폴리아민류, 피리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸모르폴린, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산, 옥사졸, 티아졸, 옥사티올란 등의 복소 고리 화합물류, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세토아세트산-2-메톡시에틸 등의  $\beta$ -케토에스테르류 또는 아세틸아세톤, 2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 3,5-헵탄디온, 디피발로일메탄 등의  $\beta$ -디케톤류를 들 수 있다. 이들 구핵성 시약의 사용량은, 프리커서 전체의 양 1 몰에 대해서 0.1 몰 ~ 10 몰의 범위가 바람직하고, 1 ~ 4 몰의 범위가 보다 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 박막 형성용 원료에는, 이것을 구성하는 성분 이외의 불순물 금속 원소분, 불순물 염소 등의 불순물 할로겐분, 및 불순물 유기분이 최대한 함유되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 불순물 금속 원소분은, 원소 마다로는 100 ppb 이하가 바람직하고, 10 ppb 이하가 보다 바람직하며, 총량으로는, 1 ppm 이하가 바람직하고, 100 ppb 이하가 보다 바람직하다. 특히, LSI 의 게이트 절연막, 게이트막, 배리어층으로서 사용하는 경우에는, 얻어지는 박막의 전기적 특성에 영향이 있는 알칼리 금속 원소 및 알칼리 토금속 원소의 함유량을 적게 할 필요가 있다. 불순물 할로겐분은, 100 ppm 이하가 바람직하고, 10 ppm 이하가 보다 바람직하며, 1 ppm 이하가 더욱 바람직하다. 불순물 유기분은, 총량으로 500 ppm 이하가 바람직하고, 50 ppm 이하가 보다 바람직하며, 10 ppm 이하가 더욱 바람직하다. 또, 수분은, CVD 용 원료 중에서의 파티클 발생이나, 박막 형성 중에 있어서의 파티클 발생의 원인이 되기 때문에, 프리커서, 유기 용제 및 구핵성 시약에 대해서는, 각각의 수분 저감을 위해서, 사용시에 미리 가능한 한 수분을 제거하는 편이 좋다. 프리커서, 유기 용제 및 구핵성 시약 각각의 수분량은, 10 ppm 이하가 바람직하고, 1 ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0090] 또, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 형성되는 박막의 파티클 오염을 저감 또는 방지하기 위해서, 파티클이 최대한 함유되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 액상에서의 광 산란식 액중 입자 검출기에 의한 파티클 측정에 있어서, 0.3  $\mu\text{m}$  보다 큰 입자의 수가 액상 1 ml 중에 100 개 이하인 것이 바람직하고, 0.2  $\mu\text{m}$  보다 큰 입자의 수가 액상 1 ml 중에 100 개 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 박막 형성용 원료를 사용하여 박막을 제조하는 방법은, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도포 열 분해법이나 졸겔법 등의 MOD 법, CVD 법 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 조성 제어성 및 단차 피복성이 우수한 것, 양산화에 적합한 것, 하이브리드 집적이 가능한 것 등이 많은 장점을 갖기 때문에, 원자층 퇴적법 (ALD 법이라고 하는 경우도 있다) 이 바람직하다.
- [0092] 다음으로, 본 발명의 박막의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0093] 본 발명의 박막의 제조 방법은, 상기한 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻어지는 원료 가스를, 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입하는 공정과, 원료 가스 중의 아연 화합물을 분해 및/또는 화학 반응시켜 기체의 표면에 아연 원자를 함유하는 박막을 형성하는 공정을 갖는 것이다.
- [0094] 본 발명의 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하는 공정은, 원료 용기 내에서 행해도 되고, 기화실 내에서 행해도 된다. 어느 경우에 있어서도, 본 발명의 박막 형성용 원료는 0  $^{\circ}\text{C}$  ~ 200  $^{\circ}\text{C}$  에서 기화시키는 것

이 바람직하다. 또, 원료 용기 내 또는 기화실 내에서 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하는 경우의 원료 용기 내의 압력 및 기화실 내의 압력은, 1 Pa ~ 10,000 Pa 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0095] 또, 상기 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻어지는 원료 가스를, 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입하는 방법으로는, 전술한 기체 수송법, 액체 수송법, 싱글 소스법, 콕테일 소스법 등을 들 수 있다.

[0096] 원료 가스 중의 아연 화합물을 분해 및/또는 화학 반응시키는 방법으로는, 성막 챔버 내에 반응성 가스를 도입하면 된다. 반응성 가스로는, 예를 들어, 산소, 오존, 이산화질소, 일산화질소, 수증기, 과산화수소, 포름산, 아세트산, 무수 아세트산 등의 산화성 가스, 수소 등의 환원성 가스, 모노알킬아민, 디알킬아민, 트리알킬아민, 알킬렌디아민 등의 유기 아민 화합물, 하이드라진, 암모니아 등의 질화성 가스 등을 들 수 있다. 이들 반응성 가스는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 이 중에서도, 본 발명의 박막 형성용 원료는, 산소, 오존, 수증기 등의 산화성 가스와 특이하게 낮은 온도에서 양호하게 반응하기 때문에, 반응성 가스로는, 산소, 오존 또는 수증기를 함유하는 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 잔류 탄소량이 적은 고품질의 박막을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다는 점에서, 반응성 가스로는, 수증기를 함유하는 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0097] 본 발명의 박막의 제조 방법의 일 실시형태로서, 본 발명의 박막 형성용 원료를 사용하고, ALD 법에 의해서 아연 함유 박막을 형성하는 경우를 예로 상세하게 설명한다. 이 제조 방법은, 본 발명의 박막 형성용 원료를 기화시켜 얻어지는 원료 가스를 성막 챔버 내 (처리 분위기) 에 도입하는 공정 (원료 가스 도입 공정), 기체의 표면에 그 원료 가스 중의 아연 화합물을 기체의 표면에 흡착시켜 전구체 박막을 형성하는 공정 (전구체 박막 형성 공정), 반응성 가스를 성막 챔버 내 (처리 분위기) 에 도입하고, 전구체 박막과 반응성 가스를 반응시켜, 기체의 표면에 아연 함유 박막을 형성하는 공정 (아연 함유 박막 형성 공정) 을 포함하는 것이다. 또, 전구체 박막 형성 공정과 아연 함유 박막 형성 공정 사이, 및 아연 함유 박막 형성 공정 후에, 성막 챔버 내 (처리 분위기) 의 가스를 배기하는 공정 (배기 공정) 을 갖는다. 이 제조 방법은, 원료 가스 도입 공정, 전구체 박막 형성 공정, 배기 공정, 아연 함유 박막 형성 공정 및 배기 공정을 1 사이클로 하여 차례로 행하고, 이 사이클을 반복함으로써, 아연 함유 박막의 두께를 조정할 수 있다. 이하, 본 발명의 박막의 제조 방법의 각 공정에 대해서 설명한다.

[0098] (원료 가스 도입 공정)

[0099] 원료 가스 도입 공정은, 본 발명의 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하고, 그 원료 가스를 기체가 설치된 성막 챔버에 도입하는 공정이다.

[0100] 본 발명의 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하는 공정은, 원료 용기 내에서 행해도 되고, 기화실 내에서 행해도 된다. 어느 경우에 있어서도, 본 발명의 박막 형성용 원료는 0 ℃ ~ 200 ℃ 에서 기화시키는 것이 바람직하다. 또, 원료 용기 내 또는 기화실 내에서 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하는 경우의 원료 용기 내의 압력 및 기화실 내의 압력은, 1 Pa ~ 10,000 Pa 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0101] 박막 형성용 원료의 수송 공급 방법으로는, 도 1 및 도 3 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 박막 형성용 원료가 저장되는 용기 (이하, 「원료 용기」 라고 칭한다) 중에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜 원료 가스로 하고, 필요에 따라서 아르곤, 질소, 헬륨 등의 캐리어 가스와 함께, 그 원료 가스를 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입하는 기체 수송법, 그리고 도 2 및 도 4 에 나타내는 바와 같이, 박막 형성용 원료를 액체 또는 용액의 상태에서 기화실까지 수송하고, 기화실에서 가열 및/또는 감압함으로써 기화시켜 원료 가스로 하고, 그 원료 가스를 성막 챔버 내에 도입하는 액체 수송법이 있다. 기체 수송법의 경우, 상기 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 아연 화합물 자체를 박막 형성용 원료로 할 수 있다. 액체 수송법의 경우, 상기 일반식 (1) 혹은 일반식 (2) 로 나타내는 아연 화합물 자체 또는 그 아연 화합물을 유기 용체에 용해시킨 용액을 박막 형성용 원료로 할 수 있다. 이들 박막 형성용 원료는, 구핵성 시약 등을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0102] 또, 상기 기체 수송법 및 액체 수송법 이외에도, 원료 가스 도입 공정에 사용되는 방법으로는, 전술한 싱글 소스법 및 콕테일 소스법을 이용할 수 있지만, 어느 도입 방법을 이용한 경우에 있어서도, 본 발명의 박막 형성용 원료는 0 ℃ ~ 200 ℃ 에서 기화시키는 것이 바람직하다. 또, 박막 형성용 원료를 기화시켜 원료 가스로 하는 공정은, 원료 용기 내에서 행해도 되고, 기화실 내에서 행해도 된다. 원료 용기 내의 압력 및 기화실 내의 압력은, 1 Pa ~ 10,000 Pa 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0103] 여기에서, 성막 챔버 내에 설치되는 상기 기체의 재질로는, 예를 들어, 실리콘 ; 질화규소, 질화티탄, 질화탄탈, 산화티탄, 산화루테튬, 산화지르코늄, 산화하프늄, 산화란탄 등의 세라믹스 ; 유리 ; 금속 코발트,

금속 루테튬 등의 금속을 들 수 있다. 기체의 형상으로는 판상, 구상, 섬유상, 인편상을 들 수 있다. 기체 표면은 평면이어도 되고, 트렌치 구조 등의 삼차원 구조로 되어 있어도 된다.

[0104] (전구체 박막 형성 공정)

[0105] 전구체 박막 형성 공정에서는, 기체가 설치된 성막 챔버 내에 도입한 원료 가스 중의, 상기 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 아연 화합물을 기체의 표면에 퇴적 (흡착) 시켜, 기체의 표면에 전구체 박막을 형성한다.

이 때, 기체를 가열하거나 또는 성막 챔버 내를 가열하여 열을 가해도 된다. 전구체 박막을 형성하는 조건은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 반응 온도 (기체 온도), 반응 압력, 퇴적 속도 등을 박막의 종류나 두께에 따라서 적절히 결정할 수 있다. 반응 온도는, 본 발명의 박막 형성을 원료가 충분히 반응하는 온도인 100 °C 이상이 바람직하고, 150 °C ~ 400 °C 가 보다 바람직하다.

[0106] 또, 상기 퇴적 속도는, 박막 형성을 원료의 공급 조건 (기화 온도, 기화 압력), 반응 온도, 반응 압력에 의해서 제어할 수 있다. 퇴적 속도가 크면 얻어지는 박막의 특성이 악화되는 경우가 있고, 퇴적 속도가 작으면 생산성에 문제를 일으키는 경우가 있기 때문에, 0.005 nm/분 ~ 100 nm/분이 바람직하고, 0.01 nm/분 ~ 50 nm/분이 보다 바람직하다.

[0107] (배기 공정)

[0108] 전구체 박막을 형성 후, 기체의 표면에 흡착되지 않은 원료 가스를 성막 챔버 내로부터 배기한다. 이 때, 원료 가스가 성막 챔버 내로부터 완전히 배기되는 것이 이상적이지만, 반드시 완전히 배기할 필요는 없다. 배기 방법으로는, 예를 들어, 헬륨, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스에 의해서 성막 챔버 내의 계 내를 퍼지하는 방법, 계 내를 감압함으로써 배기하는 방법, 이것들을 조합한 방법 등을 들 수 있다. 감압하는 경우의 감압도는, 0.01 Pa ~ 300 Pa 의 범위가 바람직하고, 0.01 Pa ~ 100 Pa 의 범위가 보다 바람직하다.

[0109] (아연 함유 박막 형성 공정)

[0110] 아연 함유 박막 형성 공정에서는, 배기 공정 후, 성막 챔버 내에 반응성 가스를 도입하여, 반응성 가스의 작용 또는 반응성 가스의 작용과 열의 작용에 의해서, 앞서의 전구체 박막 공정에서 형성된 전구체 박막으로, 아연 함유 박막을 형성한다. 반응성 가스가 산화성 가스인 경우, 산화아연 박막이 형성된다. 본 공정에 있어서, 열을 사용하여 작용시키는 경우의 온도는, 실온 ~ 500 °C 의 범위가 바람직하고, 100 °C ~ 400 °C 의 범위가 보다 바람직하다. 본 공정이 행해질 때의 계 (성막 챔버 내) 의 압력은, 1 Pa ~ 10,000 Pa 가 바람직하고, 10 Pa ~ 1,000 Pa 가 보다 바람직하다. 본 발명의 박막 형성을 원료는, 수증기 등의 산화성 가스와 반응성이 양호하기 때문에, 잔류 탄소량이 적은 고품질의 아연 함유 박막을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

[0111] 반응성 가스로는, 예를 들어, 산소, 오존, 이산화질소, 일산화질소, 수증기, 과산화수소, 포름산, 아세트산, 무수 아세트산 등의 산화성 가스, 수소 등의 환원성 가스, 모노알킬아민, 디알킬아민, 트리알킬아민, 알킬렌디아민 등의 유기 아민 화합물, 하이드라진, 암모니아 등의 질화성 가스 등을 들 수 있다. 이들 반응성 가스는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 이 중에서도, 본 발명의 박막 형성을 원료는, 산소, 오존, 수증기 등의 산화성 가스와 낮은 온도에서 양호하게 반응하기 때문에, 반응성 가스로는, 산소, 오존 또는 수증기를 함유하는 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 1 사이클당 얻어지는 막 두께가 두껍고, 양호한 생산성으로 박막을 제조할 수 있다는 점에서, 반응성 가스는, 오존 또는 수증기를 함유하는 가스가 바람직하고, 수증기를 함유하는 가스가 보다 바람직하다.

[0112] (배기 공정)

[0113] 상기 아연 함유 박막 형성 후, 미반응의 반응성 가스 및 부생 가스를 성막 챔버 내로부터 배기한다. 이 때, 반응성 가스 및 부생 가스가 성막 챔버 내로부터 완전히 배기되는 것이 이상적이지만, 반드시 완전히 배기할 필요는 없다. 배기 방법 및 감압하는 경우의 감압도는, 상기 서술한 전구체 박막 형성 공정 후의 배기 공정과 동일하다.

[0114] 이상, 설명한 바와 같이, 원료 가스 도입 공정, 전구체 박막 형성 공정, 배기 공정, 아연 함유 박막 형성 공정 및 배기 공정을 차례로 행하고, 일련의 조작에 의한 퇴적을 1 사이클로 하고, 이 사이클을 필요한 막두께의 박막이 얻어질 때까지 복수 회 반복함으로써, 원하는 막두께를 함유하는 아연 함유 박막을 제조한다. ALD 법을 이용한 박막의 제조 방법에서는, 형성되는 아연 함유 박막의 막두께를, 상기 사이클의 횟수로 제어할 수 있다.

- [0115] 또, 본 발명의 박막의 제조 방법에 있어서는, 플라즈마, 광, 전압 등의 에너지를 인가해도 되고, 촉매를 사용해도 된다. 그 에너지를 인가하는 시기 및 촉매를 사용하는 시기는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 원료 가스 도입 공정에 있어서의 원료 가스의 도입시, 전구체 박막 형성 공정 또는 아연 함유 박막 형성 공정에 있어서의 가열시, 배기 공정에 있어서의 계 내의 배기시, 아연 함유 박막 형성 공정에 있어서의 반응성 가스의 도입시에도 되고, 상기한 각 공정 사이에도 된다.
- [0116] 본 발명의 박막의 제조 방법에 있어서, 플라즈마 처리를 행하는 경우, 출력이 지나치게 크면 기체에 대한 데미지가 크기 때문에, 0 ~ 1,500 W 가 바람직하고, 50 ~ 600 W 가 보다 바람직하다.
- [0117] 또, 본 발명의 박막의 제조 방법에 있어서는, 박막 형성 후에, 보다 양호한 전기 특성을 얻기 위해서, 불활성 분위기 하, 산화성 분위기 하 또는 환원성 분위기 하에서 어닐 처리를 행해도 되고, 단차 매립이 필요한 경우에는, 리플로 공정을 형성해도 된다. 이 경우의 온도는, 200 °C ~ 1,000 °C 인 것이 바람직하고, 250 °C ~ 500 °C 인 것이 보다 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 박막 형성용 원료를 사용하여 박막을 제조하는 장치는, 주지의 ALD 장치를 사용할 수 있다. 구체적인 장치의 예로는 도 1 과 같은 프리커서를 버블링 공급할 수 있는 장치나, 도 2 와 같이 기화실을 갖는 장치를 들 수 있다. 또, 도 3 및 도 4 와 같이 반응성 가스에 대해서 플라즈마 처리를 행할 수 있는 장치를 들 수 있다. 도 1 ~ 도 4 와 같은 매엽식 장치에 한정하지 않고, 배치로를 사용한 다수 장 동시 처리 가능한 장치를 사용할 수도 있다.
- [0119] 본 발명의 박막 형성용 원료를 사용하여 제조되는 박막은, 다른 프리커서, 반응성 가스 및 제조 조건을 적절히 선택함으로써, 메탈, 산화물 세라믹스, 질화물 세라믹스, 유리 등의 기체를 피복하여 원하는 종류의 박막으로 할 수 있다. 본 발명의 박막은, 전기 특성 및 광학 특성이 우수하기 때문에, 예를 들어, DRAM 소자로 대표되는 메모리 소자의 전극 재료, 저항막, 하드 디스크의 기록층에 사용되는 반자성막 및 고체 고분자형계 연료 전지의 촉매 재료 등의 제조에 널리 사용하는 것이 가능하다.
- [0120] 이하, 실시예 등을 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해서 제한을 받는 것은 아니다.
- [0121] [실시예 1] 화합물 No.27 의 합성
- [0122] 100 ml 의 3 구 플라스크에, 1 mol/l 의 디에틸아연톨루엔 용액 6.58 ml (디에틸아연으로서 6.58 mmol) 및 탈수톨루엔 25 ml 를 첨가하고, N,N-디-sec-부틸펜탄-2,4-다이민 1.38 g (6.58 mmol) 을 빙랭 하에서 적하하여, 실온에서 17 시간 교반을 행하였다. 미세한 감압 하, 오일 베스 100 °C 에서 용매를 증류 제거하고, 그 후, 플라스크 내에 남은 갈색 투명 액체를 감압 하 (20 ~ 30 Pa) 에서 증류 정제하여, 유출분으로서 등색 투명 액체 1.37 g (4.51 mmol, 수율 68 %) 을 얻었다.
- [0123] 얻어진 등색 투명 액체는, <sup>1</sup>H-NMR 및 ICP-AES 에 의한 분석 결과, 목적 화합물인 No.27 인 것을 확인하였다. 얻어진 등색 투명 액체의 분석 결과를 이하에 나타낸다.
- [0124] (1) <sup>1</sup>H-NMR (중벤젠)
0. 6 8 - 0. 8 1 ( m , 8 H ) , 1. 1 5 ( d , J = 6. 4 H z , 6 H ) , 1. 4 8 - 1. 6 5 ( m , 7 H ) , 1. 8 0 ( s , 6 H ) , 3. 3 3 - 3. 4 1 ( m , 2 H ) , 4. 4 9 ( s , 1 H )
- [0125]
- [0126] (2) ICP-AES 에 의한 원소 분석 결과
- [0127] Zn : 21.52 질량% (이론치 : 21.52 질량%), C : 59.33 질량% (이론치 : 59.30 질량%), H : 9.98 질량% (이론치 : 9.95 질량%), N : 9.17 질량% (이론치 : 9.23 질량%)
- [0128] [실시예 2] 화합물 No.49 의 합성
- [0129] 100 ml 의 3 구 플라스크에, 1 mol/l 의 디에틸아연톨루엔 용액 6.33 ml (디에틸아연으로서 6.33 mmol) 및 탈수톨루엔 25 ml 를 첨가하고, N,N-디메틸펜탄-2,4-다이민 1.60 g (12.7 mmol) 을 빙랭 하에서 첨가하고, 실온에서 17 시간 교반을 행하였다. 미세한 감압 하, 오일 베스 100 °C 에서 용매를 증류 제거하고, 그 후, 플라스크 내에 남은 갈색 투명 액체를 감압 하 (20 ~ 30 Pa) 에서 증류 정제하여, 유출분으로서 등색 투명 액체 1.80 g



(5.70 mmol, 수율 90 %) 을 얻었다.

[0130] 얻어진 등색 투명 액체는, <sup>1</sup>H-NMR 및 ICP-AES 에 의한 분석 결과, 목적 화합물인 No.49 인 것을 확인하였다. 얻어진 등색 투명 액체의 분석 결과를 이하에 나타낸다.

[0131] (1) <sup>1</sup>H-NMR (중벤젠)

1. 81 (s, 12H), 2. 97 (s, 12H), 4. 54 (s, 2H)

[0132]

[0133] (2) ICP-AES 에 의한 원소 분석 결과

[0134] Zn : 20.66 질량% (이론치 : 20.70 질량%), C : 53.28 질량% (이론치 : 53.25 질량%), H : 8.32 질량% (이론치 : 8.31 질량%), N : 17.74 질량% (이론치 : 17.74 질량%)

[0135] [실시예 3] 화합물 No.59 의 합성

[0136] 100 ml 의 3 구 플라스크에, 1 mol/l 의 디에틸아연톨루엔 용액 4.17 ml (디에틸아연으로서 4.17 mmol) 및 탈수 톨루엔 25 ml 를 첨가하고, N,N-디에틸-1,1,1-트리플루오로펜탄-2,4-다이민 1.74 g (8.34 mmol) 을 빙랭 하에서 첨가하여, 실온에서 17 시간 교반을 행하였다. 미세한 감압 하, 오일 베스 100 °C 에서 용매를 증류 제거하고, 그 후, 플라스크 내에 남은 갈색 투명 액체를 감압 하 (20 ~ 30 Pa) 에서 증류 정제하여, 유출분으로서 등색 투명 액체 1.81 g (3.77 mmol, 수율 90 %) 을 얻었다.

[0137] 얻어진 등색 투명 액체는, <sup>1</sup>H-NMR 및 ICP-AES 에 의한 분석 결과, 목적 화합물인 No.59 인 것을 확인하였다. 얻어진 등색 투명 액체의 분석 결과를 이하에 나타낸다.

[0138] (1) <sup>1</sup>H-NMR (중벤젠)

0. 91 (t, J=7. 2 Hz, 6H), 1. 10 (t, J=7. 2 Hz, 6H), 1. 54 (s, 6H), 2. 93-3. 08 (m, 4H), 3. 47-3. 60 (m, 4H), 5. 01 (s, 2H)

[0139]

[0140] (2) ICP-AES 에 의한 원소 분석 결과

[0141] Zn : 13.60 질량% (이론치 : 13.63 질량%), C : 45.07 질량% (이론치 : 45.06 질량%), H : 5.93 질량% (이론치 : 5.88 질량%), N : 11.62 질량% (이론치 : 11.67 질량%), F : 23.78 질량% (이론치 : 23.76 질량%)

[0142] 실시예 1 에서 얻어진 화합물 No.27, 실시예 2 에서 얻어진 화합물 No.49, 실시예 3 에서 얻어진 화합물 No.59, 및 비교 화합물 1 로서의 디에틸아연을 사용하여, 하기의 평가를 행하였다.

[0143] (1) 용점 평가

[0144] 육안에 의해서, 상압 25 °C 에 있어서의 화합물의 상태를 관찰하고, 고체 화합물에 대해서는 미소 용점 측정 장치를 사용하여 용점을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0145] (2) 열 분해 개시 온도 (°C)

[0146] 시차 주사 열량계 (DSC) 를 사용하여, 승온 속도 10 °C/분, 주사 온도 범위를 30 ~ 500 °C 로 하여 측정한 DSC 차트에 있어서, 발열 반응이 피크 톱이 되는 온도를 「열 분해 개시 온도 (°C)」로 하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0147] (3) 감압 TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도 (°C)

[0148] TG-DTA 를 사용하여, 10 Torr, 아르곤 유량 : 50 ml/분, 승온 속도 10 °C/분, 주사 온도 범위를 30 ~ 600 °C 로 하여 측정하고, 시험 화합물의 질량이 50 질량% 감소되었을 때의 온도 (°C) 를 「감압 TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도 (°C)」로서 평가하였다. 감압 TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도 (°C) 가 낮을수록, 저온에서 증

기가 얻어지는 것을 나타낸다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

화합물	응점 평가	열 분해 개시 온도	감압 TG-DTA50 질량 % 감소시의 온도
화합물 No. 27	액체	303°C	125°C
화합물 No. 49	액체	393°C	155°C
화합물 No. 59	액체	312°C	138°C
비교 화합물 1	액체	183°C	-

[0149]

[0150]

상기 결과로부터, 화합물 No.27, 화합물 No.49 및 화합물 No.59 는, 열 분해 개시 온도가 300 °C ~ 400 °C 의 범위 내이고, 열 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또, 화합물 No.27, 화합물 No.49 및 화합물 No.59 는, 감압 TG-DTA 50 질량% 감소시의 온도가, 모두 160 °C 미만이고, 낮은 온도에서 증기가 얻어지는 것을 확인할 수 있었다. 이들 결과로부터, 본 발명의 아연 화합물은, 박막 형성용 원료로서 유용한 것을 확인할 수 있었다. 이에 비해서, 비교 화합물 1 은, 열 안정성이 부족하기 때문에, 박막 형성용 원료로서 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0151]

다음으로, 본 발명의 아연 화합물을 박막 형성용 원료로서 사용하여 제조한 박막에 대해서 평가하였다.

[0152]

[실시예 4]

[0153]

화합물 No.27 을 박막 형성용 원료로서 사용하고, 도 1 에 나타내는 ALD 장치를 사용하여, 하기의 조건에서, 기체인 이산화규소 상에 박막을 제조하였다. X 선 광 전자 분광법을 이용하여, 박막의 조성을 분석한 결과, 박막은, 아연 산화물을 함유하는 박막이고, 잔류 탄소량은, 검출 한계인 0.01 atom% 보다 적은 것을 확인하였다. 또, X 선 반사율법을 이용하여, 박막의 막두께를 측정된 결과, 기체 상에 형성된 박막은, 막두께 15 nm 의 평활한 막이고, 1 사이클당 얻어지는 막두께는 약 0.03 nm 였다.

[0154]

(조건)

[0155]

제조 방법 : ALD 법

[0156]

반응 온도 (기체 온도) : 200 °C

[0157]

반응성 가스 : 수증기

[0158]

(공정)

[0159]

하기 (1) ~ (4) 로 이루어지는 일련의 공정을 1 사이클로 하여, 500 사이클 반복하였다.

[0160]

(1) 원료 용기 온도 60 °C, 원료 용기 내 압력 100 Pa 의 조건에서 박막 형성용 원료를 기화하여 얻어지는 원료 가스를 성막 챔버 내에 도입하고, 계압 100 Pa 에서 10 초간, 기체의 표면에 원료 가스를 흡착시켜 전구체 박막을 형성한다.

[0161]

(2) 15 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 흡착되지 않은 원료 가스를 계 내로부터 배기한다.

[0162]

(3) 반응성 가스를 성막 챔버 내에 도입하여, 계 압력 100 Pa 에서 0.2 초간, 전구체 박막과 반응성 가스를 반응시킨다.

[0163]

(4) 60 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 미반응의 반응성 가스 및 부생 가스를 계 내로부터 배기한다.

[0164]

[실시예 5]

[0165]

화합물 No.49 를 박막 형성용 원료로서 사용하고, 도 1 에 나타내는 ALD 장치를 사용하여, 하기의 조건에서, 기체인 이산화규소 상에 박막을 제조하였다. X 선 광 전자 분광법을 이용하여, 박막의 조성을 분석한 결과, 박막은, 아연 산화물을 함유하는 박막이고, 잔류 탄소량은, 검출 한계인 0.01 atom% 보다 적은 것을 확인하였다. 또, X 선 반사율법을 이용하여, 박막의 막두께를 측정된 결과, 기체 상에 형성된 박막은, 막두께 17 nm 의 평활한 막이고, 1 사이클당 얻어지는 막두께는 약 0.03 nm 였다.

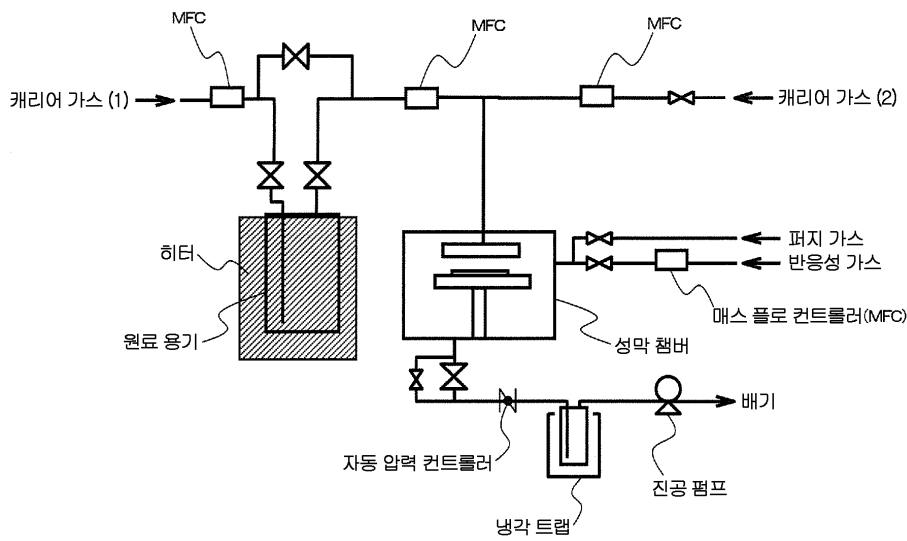
[0166]

(조건)

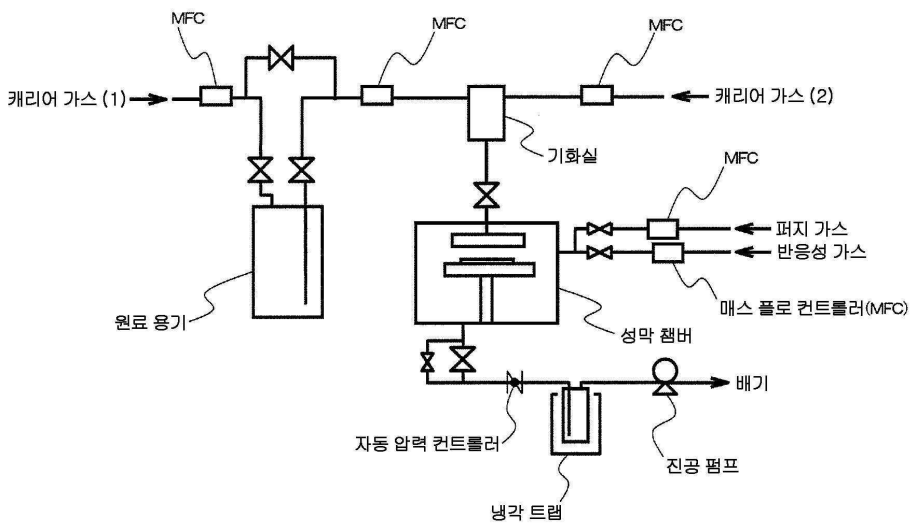
- [0167] 제조 방법 : ALD 법
- [0168] 반응 온도 (기체 온도) : 350 ℃
- [0169] 반응성 가스 : 오존
- [0170] (공정)
- [0171] 하기 (1) ~ (4) 로 이루어지는 일련의 공정을 1 사이클로 하여, 500 사이클 반복하였다.
- [0172] (1) 원료 용기 온도 60 ℃, 원료 용기 내 압력 100 Pa 의 조건에서 박막 형성용 원료를 기화하여 얻어지는 원료 가스를 성막 챔버 내에 도입하고, 계압 100 Pa 에서 10 초간, 기체의 표면에 원료 가스를 흡착시켜 전구체 박막을 형성한다.
- [0173] (2) 15 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 흡착되지 않은 원료 가스를 계 내로부터 배기한다.
- [0174] (3) 반응성 가스를 성막 챔버 내에 도입하여, 계 압력 100 Pa 에서 20 초간, 전구체 박막과 반응성 가스를 반응시킨다.
- [0175] (4) 30 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 미반응의 반응성 가스 및 부생 가스를 계 내로부터 배기한다.
- [0176] [실시에 6]
- [0177] 화합물 No.59 를 박막 형성용 원료로서 사용하고, 도 1 에 나타내는 ALD 장치를 사용하여, 하기의 조건에서, 기체인 이산화규소 상에 박막을 제조하였다. X 선 광 전자 분광법을 이용하여, 박막의 조성을 분석한 결과, 박막은, 아연 산화물을 함유하는 박막이고, 잔류 탄소량은, 검출 한계인 0.01 atom% 보다 적은 것을 확인하였다. 또, X 선 반사율법을 이용하여, 박막의 막두께를 측정된 결과, 기체 상에 형성된 박막은, 막두께 20 nm 의 평활한 막이고, 1 사이클당 얻어지는 막두께는 약 0.04 nm 였다.
- [0178] (조건)
- [0179] 제조 방법 : ALD 법
- [0180] 반응 온도 (기체 온도) : 350 ℃
- [0181] 반응성 가스 : 오존
- [0182] (공정)
- [0183] 하기 (1) ~ (4) 로 이루어지는 일련의 공정을 1 사이클로 하여, 500 사이클 반복하였다.
- [0184] (1) 원료 용기 온도 60 ℃, 원료 용기 내 압력 100 Pa 의 조건에서 박막 형성용 원료를 기화하여 얻어지는 원료 가스를 성막 챔버 내에 도입하고, 계압 100 Pa 에서 10 초간, 기체의 표면에 원료 가스를 흡착시켜 전구체 박막을 형성한다.
- [0185] (2) 15 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 흡착되지 않은 원료 가스를 계 내로부터 배기한다.
- [0186] (3) 반응성 가스를 성막 챔버 내에 도입하여, 계 압력 100 Pa 에서 20 초간, 전구체 박막과 반응성 가스를 반응시킨다.
- [0187] (4) 30 초간의 아르곤 퍼지에 의해서, 미반응의 반응성 가스 및 부생 가스를 계 내로부터 배기한다.
- [0188] [비교예 1]
- [0189] 비교 화합물 1 (디에틸아연) 을 박막 형성용 원료로서 사용한 것 이외에는 실시예 4 와 동일 조건에서, 기체인 이산화규소 상에 박막을 제조하였다. X 선 전자 분광법을 이용하여, 박막의 조성을 분석한 결과, 박막은, 아연 산화물을 함유하는 박막이었지만, 잔류 탄소가 검출되었다. 또, 주사형 전자 현미경법을 이용하여, 박막의 상태를 관찰한 결과, 기체 상에 형성된 박막은 평활하지 않아, 막두께를 측정할 수 없었다.
- [0190] 이상으로부터, 본 발명의 아연 화합물은, 낮은 온도에서 증기로 할 수 있으며 또한 열 안정성이 우수한 것이 확인되었다. 또, 본 발명의 아연 화합물을 함유하는 박막 형성용 원료를 사용함으로써, 고품질의 아연 함유 박막을 제조할 수 있는 것이 확인되었다.

도면

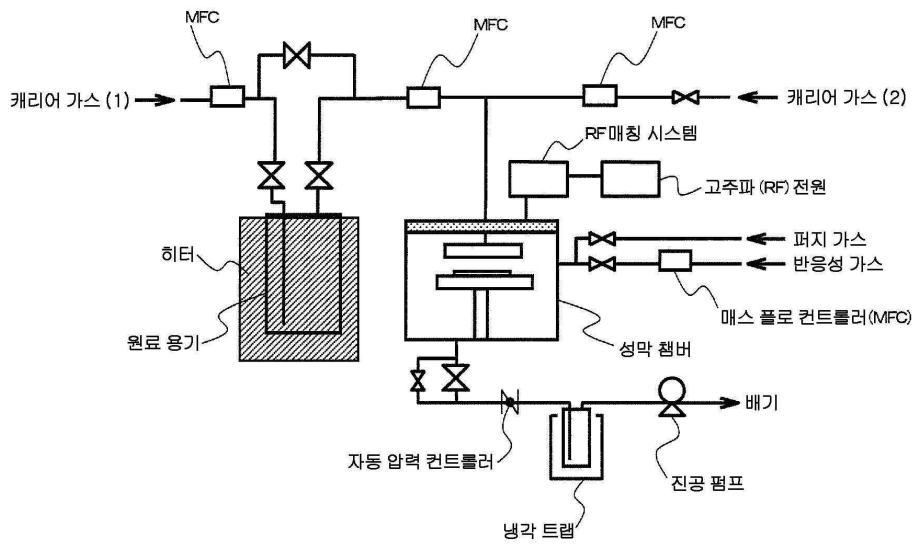
도면1



도면2



도면3



도면4

