



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년02월02일
<i>H01M 10/36</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0675807
<i>H01M 10/04</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월23일

(21) 출원번호	10-2006-0035864(분할)	(65) 공개번호	10-2006-0052746
(22) 출원일자	2006년04월20일	(43) 공개일자	2006년05월19일
심사청구일자	2006년04월20일		
(62) 원출원	특허10-1999-0051164		
	원출원일자 : 1999년11월17일	심사청구일자	2004년03월02일

(30) 우선권주장	09/198,285	1998년11월23일	미국(US)
	09/283,100	1999년03월31일	미국(US)
	09/414,137	1999년10월07일	미국(US)

(73) 특허권자 마이크로 코팅 테크놀로지스
미국 조지아 30341 챔블리 그린 인터스트리얼 웨이 3930

(72) 발명자 힌트 앤드류 타이
미합중국 조지아 30342 애틀란타 마운틴 웨이 495

플래너건 존 스콧
미합중국 조지아 30341 애틀란타 섬머 로즈 드라이브 3765

뉴만 조지 앤드류
미합중국 조지아 30024 수와니 스트리트 마틴 드라이브 111

황 지이 지우암
미합중국 조지아 300222 알파레타 오크 브리지 트레일 510

호르니스 헬무트 게오르그
미합중국 오하이오 44236 허드슨 김슨 코트 5643

린 웬-이
미합중국 조지아 30340 도라빌 폴리전트데일 크로싱 610

헨드릭 미셸
미합중국 조지아 30680 윈더 엔이 록웰 처치 알디 109

(74) 대리인 최규팔
 이은선

심사관 : 최병철

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 박막 축전기의 형성

(57) 요약

제 1 유연성 금속층, 그 위에 증착된 약 0.03 내지 약 2 마이크론의 유전층, 및 유전층 위에 증착된 제 2 유연성 금속층으로부터 박층 축전기를 형성한다. 제 1 유연성 금속층은 구리, 알루미늄, 또는 니켈 호일과 같은 금속 호일이거나, 폴리머성 지지체 시트상에 증착된 금속층일 수 있다. 이들 층은 연소 화학증착법 또는 제어된 분위기의 화학증착법에 의해 증착되거나 용이하게 증착된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유기 화합물-함유 매질에 분산된 전구체를 포함하며, 여기서 전구체는 비점이 135℃ 또는 그 이하이고 매질 중에 0.4 몰 또는 그 이하의 양으로 존재하는, 코팅을 증착시키는데 유용한 전구체 혼합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 전구체가 0.066 몰 또는 그 이하의 양으로 존재하는 전구체 혼합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 비점이 150℃ 또는 그 이하의 용매인 전구체 혼합물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 20℃에서 액체인 전구체 혼합물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물이 액체이며 상기 전구체가 테트라메틸실란인 전구체 혼합물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 테트라메틸실란이 0.4 몰 또는 그 이하의 양으로 존재하는 전구체 혼합물.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 테트라메틸실란이 0.066 몰 또는 그 이하의 양으로 존재하는 전구체 혼합물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 20℃에서 기체이나, 대기압 이상의 일정 압력하에 20℃에서 액체 용액인 전구체 혼합물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 일정 압력이 100 psi인 전구체 혼합물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 담체로서 주로 작용하는 제 1 성분과 연료로서 주로 작용하는 제 2 성분을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 제 1 성분이 프로판올을 포함하며 상기 제 2 성분이 메탄올을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 프로판올을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 유기 화합물-함유 매질이 부탄올을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 14.

제 1 항에 있어서 실리카를 생성하기 위한 전구체를 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 상기 혼합물이 추가로 실리카 도판트용 전구체를 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 상기 전구체가 이 전구체의 분해 온도 이하의 온도에서 불포화 증기 상태로 되도록 0.2 몰 또는 그 이하의 농도로 존재하는 전구체 혼합물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 상기 전구체의 분해 온도가 500℃ 이상인 전구체 혼합물.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 50℃ 이하의 온도에서 불포화 증기 상태로 되도록 0.2 몰 또는 그 이하의 농도로 테트라메틸실란을 포함한 가스상 매질을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 19.

제 1 항에 있어서, 20℃ 이하의 온도에서 불포화 증기 상태로 되도록 0.066 몰 또는 그 이하의 농도의 테트라메틸실란을 포함한 가스상 매질을 포함하는 전구체 혼합물.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물이 초기에 액체이고 그후 화염에 들어가기 전에 기화되는 전구체 혼합물.

청구항 23.

유기 용매와 이 유기 용매에 용해된 실리카 전구체를 포함하며, 여기에서 실리카 전구체는 비점이 150℃ 또는 그 이하이고, 이 전구체가 매질내에 0.4 몰 또는 그 이하의 양으로 존재하는, 열분해 공정에 의해 실리카 코팅을 증착시키기 위한 전구체 용액.

청구항 24.

제 23 항에 있어서, 상기 유기 용매의 비점이 150℃ 또는 그 이하인 전구체 용액.

청구항 25.

제 23 항에 있어서, 상기 실리카 전구체가 테트라메틸실란인 전구체 용액.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, 상기 유기 용매가 프로판 및 부탄 중에서 선택되는 전구체 용액.

청구항 27.

제 25 항에 있어서, 상기 용액이 추가로 실리카 도판트용 전구체를 포함하는 전구체 용액.

청구항 28.

유기 화합물-함유 매질에 분산된 테트라메틸실란을 포함한, 코팅을 증착시키는데 유용한 전구체 혼합물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 인쇄회로기판내에 끼울 수 있는 박층과 같은, 바람직하게는 인쇄회로 설계를 위한 박층 축전기(capacitors)의 형성에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 연소 화학증착법에 의해 증착될 수 있는 유전물질의 박층으로부터 박층 축전기를 형성하는 것에 관한 것이다.

최근에 발명한 CVD 기술인, 연소 화학증착법("CCVD")은 박막의 개방 분위기(open atmosphere) 증착을 허용한다. CCVD 법은 종래의 CVD를 비롯한, 다른 박막 기술에 비해 여러가지 장점이 있다. CCVD의 주요 장점은 고가의 노, 진공 챔버 또는 반응 챔버 없이도 개방 분위기에서 필름을 증착시키는 능력이다. 그 결과, 진공을 기초로 한 시스템에 비해 초기 시스템 투자 조건이 90% 까지 감소될 수 있다. 다른 기술에 필요한 특수한 환경 대신에, 연소 화염(flame)은 용액, 증기 또는 가스원으로부터 원소 성분의 증착을 위해 필요한 환경을 제공한다. 전구체는 일반적으로 또한 연소성 연료로서 작용하는 용매에 용해된다. 배기 후드내에서, 대기중에서, 또는 주위 가스 또는 압력의 제어를 위한 챔버내에서 대기압 및 온도에서 증착을 수행할 수 있다.

CCVD는 일반적으로 용액을 이용하므로, 이 기술의 중요한 장점은 도판트(dopants)와 화학양론(stoichiometries)에 신속하고 간단한 변화를 허용하여 복잡한 필름의 증착을 용이하게 한다는 것이다. CCVD 기술은 일반적으로 저렴하고, 가용성인 전구체를 사용한다. 추가로, 많은 경우에 전구체 증기압은 CCVD에서 역할이 없다. 그 이유는 용해 공정이 필요한 이온성 성분의 생성을 위한 에너지를 제공하기 때문이다. 용액 농도와 성분을 조정함으로써, 광범위한 화학양론으로 신속하고 쉽게 증착될 수 있다. 추가로, CCVD 공정은 증착된 필름의 화학 조성과 물리적 구조 두가지 모두를 특정 응용 조건에 맞추게 한다.

종래의 CVD와 다르게, CCVD 공정은 고가이고, 강한, 저압 반응 챔버로 제한되지 않는다. 따라서, 증착 화염, 또는 화염열(bank of flames)이 기판(substrate) 전체로 이동하여 크고/크거나 복잡한 표면적을 쉽게 코팅할 수 있다. CCVD 공정은 특수한 환경으로 제한되지 않으므로, 사용자는 방해받지 않고 물질을 연속적으로 코팅 지역으로 공급할 수 있으며, 따라서 배치(batch) 처리가 가능하다. 더구나, 사용자는 기판 영역에 화염의 체류 시간을 간단히 조절함으로써 기판의 특정 영역으로 증착을 한정할 수 있다. 끝으로, CCVD 기술은 일반적으로 부정적인 환경 충격을 상당히 감소시킨 비할로젠 화학 전구체를 사용한다.

단독 열원으로서 미리 혼합된 전구체 용액의 연소와 함께 CCVD 기술에 의해 여러가지 물질을 증착시켰다. 이와 같이 저렴하고 유연성이 있는 필름 증착 기술은 박막 기술의 용도를 넓게 한다. CCVD 공정은 가열 분무와 동일한 유연성을 많이 갖고 있으며, 또한 종래의 CVD와 관련된 필름과 같은 품질의 공형(共形) 필름을 생성한다. CCVD 처리에 따라, 원하는 상이 수일내에 비교적 저렴한 비용으로 증착될 수 있다.

CCVD 공정의 바람직한 구체예를 1996. 8. 2자 출원된 미국출원 제 08/691,853 호에서 상세히 기술하고 있으며, 이 특허출원의 교시 내용은 본 발명에서 참고내용에 속한다. 이 출원에 따라, CCVD 공정은 임계초과 근접 액체 및 임계초과 유체로부터 증기 형성된 필름, 분말 및 나노페이스(nanophase) 코팅을 생성한다. 바람직하게는, 화학 전구체를 함유한 액체 또는 액체용 용액 유체를 형성한다. 용액 유체는 임계 압력 가까이 또는 임계 압력 이상으로 조절된 다음 제한구(restriction) 또는 노즐을 통해 방출되기 바로 전에 임계초과 온도에 근접하여 가열되어 가스 연행된 극미분 분무화 또는 기화된 용액 유체를 얻는다. 용액 유체 증기를 연소시켜 화염을 형성하거나 화염 또는 전기 토치 플라즈마에 넣고, 전구체는 화염 또는 플라즈마내에서 또는 기판 표면상에서 원하는 상으로 반응한다. 플라즈마의 고온 때문에 많은 전구체가 기판 표면 앞에서 반응할 것이다. 기판을 가까이 또는 화염 또는 전기 플라즈마내에 위치시키고, 코팅을 증착시킨다. 별도의 방법으로, 형성된 물질을 나노페이스 분말로 수집할 수 있다.

임계 압력 가까이 또는 그 이상에서 그리고 임계 온도 가까이에서 용액 유체를 이용하여 극미분 분무화, 연무화(nebulization), 증기화 또는 가스화를 완성한다. 용해된 화학 전구체는 증기압이 높을 필요는 없으나, 고증기압 전구체는 저증기압 전구체 보다 좋거나 양호하게 처리될 수 있다. 노즐 또는 제한 튜브(분무화 장치) 바로 앞에서 또는 그 말단에서 용액 유체를 가열함으로써, 분무화 전에 전구체 화학 반응 또는 분해에 이용가능한 시간을 최소화한다. 이 방법은 다양한 금속 유기물 및 무기 전구체로부터 코팅을 증착시키는데 사용될 수 있다. 유체 용해 용매는 전구체가 용액을 형성할 수 있는 액체 또는 임계초과 유체 중에서 선택될 수 있다. 액체 또는 유체 용매 자체는 서로 다른 화합물의 혼합물로 구성될 수 있다.

시약 함유 유체의 임계초과 온도를 감소시키면 우수한 코팅을 생성한다. 이들 유체 중 대부분은 STP에서 액체로서 안정하지 못하며, 가압 실린더에서 또는 저온에서 결합되어야 한다. 주위 보다 큰 압력에서만 존재할 수 있는 액체 또는 용액의 형성을 쉽게 하기 위하여, 임의로 화학 전구체를 처음에 주위 압력에서 안정한 일차 용매에 용해시킨다. 이 용액을 가압 가능한 용기에 넣은 다음, 2차(또는 주요) 액체 또는 유체(일차 용액이 혼합될 수 있음)를 첨가한다. 주요 액체 또는 유체는 보다 낮은 임계초과 온도를 가지고 있으며, 원하는 정도의 연무화를 위해 필요한 최대 온도를 저하시킨다. 고농도의 일차 용액을 형성함으로써, 얻어진 보다 낮은 농도의 용액의 대부분은 2차 및 가능한 추가 용액 화합물로 구성된다. 일반적으로, 일정 용액에서 일정 화합물의 비율이 높을수록, 용액 특성은 그 화합물처럼 처신한다. 이들 추가 액체와 유체는 화학 전구체가 함유된 용액의 미분 분무화, 증기화 또는 가스화에 도움이 되도록 선택된다. 낮은 임계초과 온도를 가진 최종 용액 혼합물을 선택하면 추가로 분무화 장치 내부에서 화학 전구체 반응의 발생을 최소화 하고, 게다가 방출 영역에서 용액을 가열할 필요성을 줄이거나 제거한다. 몇가지 일예에서 용액은 방출 영역 전에 냉각되어 가용성 및 유체 안정성을 유지할 수 있다. 임계초과 용액의 기술에 숙련된 자는 부적합한 실험을 하지 않고서 다양한 가능한 용액 혼합물을 결정할 수 있다. 임의로, 유리창이 있거나, 광섬유와 모니터가 있는 가압 용기는 혼합성과 용질-용매 상용성에 대해 외관 측정이 가능하다. 반대로, 라인내 필터가 막히거나 침전물이 주요 용기에 남아 있다고 발견되면, 이들 조건하에 비상용성이 일어날 수 있다.

다른 장점은 유체의 임계초과점 가까이 또는 그 이상에서 유체의 방출은 고속 가스-증기류를 형성하는 금속 확장을 얻는다는 것이다. 고속 가스류는 증착 표면의 전방에서 가스 확산 경계층을 효과적으로 감소시키며 차례로 필름 품질과 증착 효율을 개선한다. 기류 속도가 화염 속도 이상일 때, 점화용 보조버너(pilot light) 또는 다른 점화 수단이 사용되어 안정 상태의 화염을 형성하여야 한다. 몇가지 일예에서 두 개 이상의 점화용 보조버너가 완전 연소를 확보하는데 필요할 수 있다. 별도의 방법으로서, 화염 대신에, 전구체가 핫 가스, 플라즈마, 레이저 또는 다른 에너지 지역을 통과할 수 있다. 플라즈마 토치 및 다른 에너지 지역이 있다면, 점화용 보조버너가 필요하지 않으며, 본 기술의 통상 숙련자에 의해 알려진 조작 조건에 따라 고속이 쉽게 완성될 수 있다.

용질-함유 유체는 연소용 연료일 필요는 없다. 물, N₂O 또는 CO₂와 같은 비연소성 유체, 또는 암모니아와 같은 난연소성 유체는 전구체를 용해하는데 사용되거나 이차 용해 화합물로서 작용할 수 있다. 그 후 이들은 전구체가 반응하는 환경을 제공하는 화염 또는 플라즈마 토치로 확산된다. 증착은 주위 압력 이상, 이하 또는 이 압력에서 수행될 수 있다. 플라즈마 토치는 감압하에 잘 처리된다. 화염은 10 torr 이하에서 안정할 수 있으며, 고압에서 잘 처리될 수 있다. 심지어 500°C 미만의 평열(cool) 화염은 저압에서 형성될 수 있다. 두가지 모두 개방 분위기에서 조작될 수 있지만, 공중 불순물이 얻어진 코팅에 진행되는 것을 막도록 조절된 분위기하에 반응 챔버에서 본 발명의 방법을 실시하는 것이 유용하다. 많은 전기적 및 광학적 응용에는 이러한 불순물이 코팅에 존재하지 않는다는 것을 조건으로 한다. 이들 응용에는 통상적으로 박막을 필요로 하지만, 열장벽, 부식 및 마모 응용에 대해 보다 두터운 필름이 또한 증착될 수 있다.

또한 증착 시간을 추가로 더 연장시킴으로써, 단결정을 포함하여 벌크 물질이 성장될 수 있다. 보다 높은 확산을 때문에, 보다 높은 증착 온도에 의해 제공된 보다 빠른 에피텍셜(epitaxial) 증착율은 단결정 후막 또는 벌크 물질의 증착에 필요할 수 있다.

CCVD는 산소를 이용하는 화염 공정이다. 화염 감소 부분에서 증착시킴으로써, CCVD를 이용하여 산소-반응성 물질을 CCVD로 증착할 수 있지만, 니켈과 같은 산소 반응성 물질을 증착시키기 위한 보다 양호한 기술은 1998. 4. 20자 출원된 미국특허출원 제 09/067,975 호에 기술되어 있으며, 그의 교시 내용은 본 발명에서 참고내용에 속한다.

관련된 미국특허출원 제 09/067,975 호에서 기술된 발명은 공급된 물질을 조심스럽게 제어하고 차단하여 코팅을 형성하고 증착 지역에서 제거된 가스를 50 피트/분 이상, 및 바람직하게는 100 피트/분 이상의 평균 속도에서 이 증착 지역에서 유출시키는 격벽 지역을 통과시켜 코팅 증착 지역내 분위기가 성취되는 화학증착을 위한 장치와 방법을 제공한다. 격벽 지역을 통한 고속 가스류는 필수적으로 주위 분위기로부터 증착 지역으로 가스의 이동을 방해하며 이 증착 지역에서 가스는

코팅 또는 코팅에서 유래되는 물질과 반응할 수 있다. 코팅을 형성하는데 사용된 물질의 조짐스런 조절은 액체 매질에서 고정된 비율로 코팅 전구체를 공급함으로써 제공될 수 있다. 액체 매질이 기화되고 코팅 전구체가 반응하여 반응된 코팅 전구체를 형성하는 반응 지역에 액체 매질이 공급될 때 액체 매질이 분무화된다. 별도의 방법으로, 코팅 전구체는 가스로서, 그 자체 또는 담체 가스내 혼합물로서 공급될 수 있다. 반응된 코팅 전구체는 때로 부분적으로, 완전히 및 단편적으로 반응된 성분으로 구성되며, 이 전구체는 플라즈마로서 증착 지역으로 흐를 수 있다. 반응된 코팅 전구체는 접촉하여 침착 지역에서 기관의 표면에 코팅을 증착시킨다. 불활성 가스의 유동에 대한 커튼(curtain)이 반응 지역 주위에 구비되어 이 지역에서 반응성 코팅 물질/플라즈마를 주위 장치에서 사용된 물질로서 또는 주위 분위기의 성분으로서 오염되는 것을 차단할 수 있다.

반응 지역에서 액체 매질의 기화 및 코팅 전구체의 반응은 에너지 입력을 필요로 한다. 필요한 에너지는 전기저항 가열, 유도 가열, 마이크로웨이브 가열, RF 가열, 핫 표면 가열 및/또는 핫 불활성 가스와 혼합과 같은 다양한 소스로부터 제공될 수 있다.

본 발명에서, 비연소 공정은 "제어된 분위기의 연소 화학증착법"(CACCVD)으로서 지칭할 것이다. 이 기술은 비교적 제어된 속도의 에너지 입력을 제공하며, 고속의 코팅 증착을 가능하게 한다. 몇가지 바람직한 경우에, 액체 매질 및/또는 액체 매질을 분무화하는데 사용된 이차 가스는 CACCVD에 사용된 연소성 연료일 수 있다. 대기압에서 또는 대기압 부근에서 고품질의 집착성 증착물을 형성하는 CACCVD의 능력이 특히 중요하며, 이로서 정밀한 진공 또는 유사한 분리 하우스(housings)에서 수행할 필요성이 방지된다. 이들 이유로, 많은 경우에, 기관이 위치한 원장소에서, 또는 "현장에서" CACCVD 박막 코팅이 적용될 수 있다.

연소 화학증착(CCVD)은 비연소 환경을 필요로 하는 코팅 응용예에 적합하지 않다. 이러한 응용예를 위해, 핫 가스, 가열된 튜브, 복사 에너지, 마이크로웨이브 및 자외선 또는 레이저원과 같은 에너지 광자와 같은 비연소 에너지원을 사용하는 CACCVD가 적합하다. 이들 응용예에서 사용된 액체와 가스 모두가 산소가 없다는 것이 중요하다. 코팅 전구체는 각각 질소화물 또는 탄소화물의 증착에 적합한 암모니아 또는 프로판과 같은 액체에서 용액 또는 현탁액으로 공급될 수 있다.

CACCVD 공정 및 장치는 증착 지역 분위기상에서 조절되며, 이로서 온도 민감성 또는 진공 민감성 기관상에 민감성 코팅을 생성하게 하며, 종래의 진공 챔버 증착 기술에 의해 달리 처리될 수 있었던 것 보다 클 수 있다.

CACCVD의 추가 장점은 기관에 추가 에너지를 공급할 필요없이 기관을 코팅하는 능력이다. 따라서, 이 시스템은 이전에 대부분의 종래 시스템에 의해 기관에 수행하였던 온도를 견딜 수 없었던 기관을 코팅 가능하게 한다. 예를들어, 니켈 코팅이 기관의 변형을 야기시키지 않으면서 폴리아미드 기관상에 제공될 수 있다. 이전에 대기압 증착 기술은 니켈의 산소에 대한 강한 친화성 때문에 금속 니켈의 화학증착을 제공할 수 없었으며, 이에 비해 폴리아미드 기관의 진공 처리는 열 및 진공 처리시 물의 탈기와 치수 불안정성 경향 때문에 문제가 있었다.

본 발명은 특히 박층 축전기의 형성에 관한 것이며, 이러한 축전기 중 적어도 한 층이 편리하게도 CCVD 또는 CACCVD에 의해 증착되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 축전기는 플레이트(plate) 사이에 삽입된 유전 물질과 함께 한 쌍의 전기전도성 플레이트를 포함하며, 이로서 플레이트는 전하를 끌어 당길 수 있다. 본 발명에 따라 형성된 박층 축전기는 전기전도성 플레이트 층과 친밀한 접촉으로 유전물질의 박층 형성을 포함한다.

박층 축전기의 간단한 형태로서, 유전물질층이 금속 호일 또는 금속층상에 형성될 수 있으며, 제 2 금속층이 유전물질층의 반대면상에 형성될 수 있다. 이러한 3층 구조물은 그 자체가 축전기이며 감결합(decoupling) 축전기로서 그대로 사용될 수 있다.

상기 단락에서 기술한 3층 구조물을 이용하여, 적어도 하나의 전기전도성 층, 전형적으로 유전층상에 형성된 제 2 금속층을 패턴화함으로써 복수의 분리된 축전기를 형성할 수 있다. 이러한 금속층의 패턴화는 유전물질층의 일 표면에 분리된 플레이트의 패턴을 형성하도록 종래의 포토레지스트(photoresist) 기술 이어서 금속층의 부식(etching)에 의해 성취될 수 있다. 이러한 구조물에서, 다른 금속층, 예를들어 금속 호일층은 분리된 대향 축전기 플레이트에 관해 전하를 끌어당기기 위한 통상의 축전기 플레이트로서 작용한다. 별도의 방법으로, 양쪽 금속층이 포토레지스트/부식 기술에 의해 패턴화될 수 있다.

금속 호일인 제 1 층 대신에, 제 1 층은 또한 폴리머성 필름, 예를들어 폴리아미드 필름상에 증착된 금속 박층일 수 있다. 이어서, 유전물질층과 제 2 금속층이 그 위에 증착된다. 제 2 금속층은 상기에 기술한 바와 같이 분리된 축전기 플레이트를 형성하도록 패턴화될 수 있다.

또한 포토레지스트/부식 기술에 의해 유전물질층을 패터닝할 수 있다. 예를들어, 본 발명에 따라 유전물질 박층으로서 증착된 실리카 기체 유리를 암모늄 하이드로젠 디플루오라이드, 플루오로보릭 एसид, 및 그의 혼합물로서 부식할 수 있다.

축전기 형태가 예를들어 미국특허 제 5,079,069 호, 5,155,655 호, 및 5,410,107 호에 기재되어 있으며, 그의 교시 내용 각각은 참고자료로 속한다.

인쇄회로기판용 박층 축전기는 물질의 취급, 강건함, 유동 중량 및 열팽창, 등과 관련한 이유로 면적이 커야 하고 약간의 유연성이 있어야 하며, 축전기가 형성되는 층상 구조물은 약간의 유연성이 있어야 한다. 이와 같은 사실은 실리콘 칩 기술의 보다 적고 보다 강성인 구조물과 구분된다. 유연성이 필요하기 때문에 그리고 본 발명에서 사용된 유전 물질이 일반적으로 유리질, 예를들어 실리카이므로, 유전층은 필수적으로 매우 얇으며, 예를들어 2 마이크론 또는 그 이하, 바람직하게는 1 마이크론 또는 그 이하이다.

기판 재료는 압연될 수 있어야 하며 큰 폭, 및 긴 길이로 이용될 수 있어야 한다. 금속 호일 및 폴리머와 같은 재료가 이들 필요성에 만족되는데 비해 실리콘은 그렇지 않다. 실리콘은 단단하고, 탈기되지 않으며 크기가 적으므로 대부분의 기술에 의해 증착되기 쉽다. CCVD는 원하는 기판을 양질의 코팅으로 코팅할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에 따라 박층 축전기는 축전기를 인쇄회로기판내에 끼울 수 있는, 유연성이 있는 기판상에 형성된다. 유연성이 있는 기판상에 유전물질의 박층을 형성한다. 바람직하게는, 유전물질을 연소 화학증착(CCVD)에 의해 기판상에 증착시킨다.

본 발명의 일 구체예에서, 유전층을 구리, 니켈 또는 알루미늄 호일과 같은 금속 호일상에 증착시킨다. 그후, 유전층의 반대면상에 통상 금속으로 된 제 2 전도층을 증착시킨다. 제 2 전도층을 전반적으로 CCVD, 또는 CACCVD에 의해 증착시킬 수 있다. 별도의 방법으로, 백금 박층과 같은 시드(seed) 층을 CCVD에 의해 증착시킬 수 있으며 그후 전기도금에 의해 보다 두터운 금속층을 구성하여 3층 축전기 구조물을 형성할 수 있다. 이러한 3층 구조물은 추가 처리 없이 축전기, 예를들어 감결합 축전기로서 작용할 수 있거나, 3층 구조물을 추가로 처리하여 다중-축전기 소자를 형성할 수 있다. 본 발명에서 기술한 박층 축전기 구조물을 전형적으로 전자 회로기판내에 축전기 층으로서 작용하도록, 유전물질, 예를들어 에폭시-기체 프리프레그(prepreg)에 끼운다.

본 발명에 따라 교시된 형태의 끼워진 축전기는 추가로 인쇄회로기판(PCBs)을 소형화할 수 있다. 그 이유는 조립에 있어서 로봇 팔 및/또는 사람이 취급하고 인쇄회로기판의 표면에 납땀 흔적을 두기에 충분히 커야하는 분리된 축전기를 더 이상 필요로 하지 않기 때문이다.

발명의 구성

본 발명은 본 발명의 바람직한 구체예에 대한 다음의 상세한 설명과 도면과 관련하여 보다 쉽게 이해될 수 있다.

본 발명에서 사용된 용어는 특정 구체예만을 기술하는 것을 목적으로 하며 이에 한정되지 않는 것으로 이해된다. 명세서와 첨부 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 내용상 명백히 다르게 기술되지 않으면 복수 관련항을 포함한다.

본 출원을 통해, 공보가 관련되는 경우에, 본 발명이 속하는 기술의 상태를 보다 완전하게 기술하기 위하여, 이들 공보의 개시 내용은 완전히 본 출원에서 참고내용에 속한다.

본 발명은 기판을 선택된 물질로 코팅하기 위한 방법을 제공한다. 이 방법은 처음에 선택된 온도 및 처음에 선택된 압력에서, 선택된 물질을 형성하도록 반응할 수 있는 하나 이상의 시약(여기서, 단일 전구체 시약에 대해, 용액으로부터 시약의 침전 또는 화학 결합의 변화를 "반응"으로 생각함)을 적합한 담체에 용해시켜 이동 용액을 형성하는 것을 포함한다. 실제 증착 전 일정 시간에, 기판을 제 2의 선택 압력을 가진 지역에 위치시킨다. 제 2의 선택 압력은 주위 압력일 수 있으며 일반적으로 20 torr 이상이다. 그후 압력 조절 수단을 이용하여 이동 용액을 제 2의 선택 압력 이상의 제 3의 선택 압력으로 가압한다. 본 기술의 숙련자는 압축기, 등을 포함하나 이에 한정되지 않는 많은 적합한 압력 조절 수단이 있다는 것을 인정할 것이다. 다음에, 가압된, 이동 용액을 출력(output) 단부에 용액의 온도를 조절하기 위해 그 위에 위치한 온도 조절 수단을 가진 입력(input) 단부와 대향한 출력 단부가 있는 유체 도관으로 향하게 한다. 도관의 출력 단부는 또한 도관내 유체를 지역으로 그리고 기판 방향으로 향하게 배향된 출구 포트를 포함한다. 출구 포트는 다른 살포 및 분무화 응용예에서 사용된

노즐 또는 제한구에 유사한 형태일 수 있다. 그후, 온도 조절 수단을 이용하여 용액을 용액의 임계온도 T_c 의 50°C 이상 또는 이하내인 제 2 선택 온도로 가열하고 이에 비해 압력 조절 수단을 이용하여 제 3의 선택 압력을 제 2 선택 압력 이상으로 그리고 제 2 선택 온도에서 용액의 대응하는 액상선(liquidus) 또는 임계 압력 P_c 이상으로 유지한다. 그후, 가압되고 가열된 용액을 도관의 출구 포트를 통해 지역으로 향하게 하여 기관 방향으로 분무화된 용액 스프레이를 생성한다. 용액이 지역으로 향할 때, 하나 이상의 선택 가스가 분무화된 용액 스프레이로 혼합되어 반응성 스프레이를 형성하고, 그후 이 반응성 스프레이를 선택된 에너지화 지점에서 에너지원에 노출시킨다. 에너지원은 반응성 스프레이(이동 용액 중 하나 이상의 시약을 함유함)를 반응시키는데 충분한 에너지를 제공하며 이로서 물질을 형성하고 기관에 코팅시킨다.

이 방법의 추가 구체예에서, 에너지원은 화염원을 포함하며 선택된 에너지화 지점은 점화 지점을 포함한다. 별도의 구체예에서, 에너지원은 플라즈마 토치와 가열 가스를 포함한다.

이 방법의 추가 구체예에서, 지역의 제 2 선택 압력은 주위 압력이다.

또다른 구체예에서, 분무화된 용액 스프레이는 최대 비말 크기가 2 μ m 미만인 증기 또는 에어로졸이다.

추가 구체예에서, 지역의 제 2 선택 압력을 감소시켜 온도가 1000°C 미만인 연소 화염을 생성한다.

또다른 구체예에서, 담체는 프로판이며 이동 용액은 프로판을 적어도 50 부피% 포함한다. 추가 구체예에서, 이동 용액은 추가로 부탄올, 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 또다른 구체예에서, 담체는 이동 용액이 실질적으로 이 방법을 수행하는데 충분한 시간 동안 표준 온도 및 압력에서 침전되지 않도록 선택된다.

이 방법의 별도 구체예에서, 가압 용기가 사용되며 가압 단계 전에, 이 단계 중에 또는 그 후에, 표준 온도 및 압력 가스를 또한 액체 또는 임계초과 유체(온도에 따라)를 형성하는데 충분한 선택 압력에서 이동 용액과 접촉시킨다. 바람직한 구체예에서, 표준 온도 및 압력 가스를 함유한 이동 용액은 이 방법을 수행하는데 충분한 시간 동안 선택된 압력에서 실질적으로 침전되지 않는다. 또다른 구체예에서, 이동 용액의 시약 농도는 0.0005 M 내지 0.05 M이다.

추가 구체예에서, 도관의 출구 단부는 유체 도입 포트를 포함하며, 도관의 출구 포트를 통해 가압되고, 가열된 용액을 향하게 하기 전에, 유체를 유체 도입 포트를 통해 가압되고, 가열된 용액에 첨가한다. 이러한 도입은 감소된 임계초과 온도를 가진 결합 용액을 형성한다.

또다른 구체예에서, 하나 이상의 시약은 각각 담체 증기압의 약 25% 이상의 증기압을 가지고 있다.

추가 구체예에서, 도관의 출구 단부는 내직경이 50 내지 100 μ m인 튜빙 (tubing)을 포함한다.

다른 구체예에서, 온도 조절 수단은 전류원으로주터 선택 전압의 전류를 도관에 인가함으로써 도관을 저항적으로 가열하기 위한 수단을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 전압은 115 볼트 미만이다. 또다른 바람직한 구체예에서, 도관을 저항적으로 가열하기 위한 수단은 출구 포트 4 mm 내에 위치한 접촉재를 포함한다.

더구나, 본 발명은 담체와 하나 이상의 시약이 제 2 선택 온도가 주위 온도이도록 선택되는 상기 방법을 제공한다.

상기 방법을 실시할 수 있으며, 여기서 기관을 코팅하는 물질이 금속, 금속 또는 반금속 산화물, 또는 금속 또는 반금속 산화물과 금속의 혼합물을 포함한다.

추가 구체예에서, 반응성 스프레이는 연소성 스프레이 속도를 가진 연소성 스프레이를 포함하며 여기서 연소성 스프레이 속도는 점화 지점에서 화염원의 화염 속도 보다 크고 추가로 연소성 스프레이를 점화시키기 위한 하나 이상의 점화 보조수단을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 점화 보조 수단은 각각 점화용 보조버너를 포함한다. 또다른 구체예에서, 연소성 스프레이 속도는 마하 속도 보다 크다.

추가 구체예에서, 점화 지점 또는 화염 전면은 출구 포트 2 cm 이내에 유지된다.

본 발명은 또한 노출 단계 중에, 기관 냉각 수단을 이용하여 기관을 냉각시키는 방법을 제공한다. 바람직한 구체예에서, 기관 냉각 수단은 물을 기관상에 향하게 하는 수단을 포함한다. 그러나, 본 기술의 통상 숙련가는 많은 다른 적합한 냉각 수단이 사용될 수 있다는 것을 인정할 것이다.

추가 구체예에서, 기관을 코팅하는 물질은 두께가 500 nm 미만이다. 또다른 구체예에서, 기관을 코팅하는 물질은 등급이 있는 조성물을 포함한다. 다른 구체예에서, 기관을 코팅하는 물질은 무정형 물질을 포함한다. 추가 구체예에서, 기관을 코팅하는 물질은 질소화물, 탄소화물, 붕소화물, 금속 또는 다른 비산소 함유 물질을 포함한다.

본 발명은 또한 선택된 시스(sheath) 가스를 반응성 스프레이 주위로 흐르게 하여 연행 불순물을 감소시키고 유용한 증착 환경을 유지하는 것을 추가로 포함하는 방법을 제공한다.

바람직한 구체예에서, 제 2 선택 압력은 20 torr 이상이다.

도 1에 관련하여, 바람직한 장치(100)는 이동 용액 저장소(112)내 이동 용액 T를 제 1 선택 압력으로 가압하기 위한, 펌프와 같은 압력 조절 수단(110)(여기서 이동 용액 T는 반응할 수 있는 하나 이상의 시약을 용해시켜 선택된 물질을 형성하는 적합한 담체를 포함하며 여기서 가압 수단(110)은 이동 용액 T의 온도에서 이동 용액 T의 대응하는 액상선(온도가 T_c 이하이면) 또는 임계 압력 P_c 이상으로 제 1 선택 압력을 유지할 수 있다), 이동 용액 저장소(112)와 유체 연결된 입력 단부(122)와 도관(120)내 유체를 제 1 선택 압력 이하의 제 2 선택 압력의 지역(130)으로 그리고 기관(140) 방향으로 향하게 배향된 출구 포트(126)를 가진 대향 출력 단부(124)가 있는 유체 도관(120)(여기서, 출구 포트(126)는 추가로 용액을 분무화하여 분무화된 용액 스프레이 N을 형성하기 위한 수단(128)(참조 도 2 및 3, 분무기(4))을 포함한다), 출력 단부(124)에서 용액의 온도를 용액의 임계초과 온도 T_c 50°C 이상 또는 이하내로 조절하기 위한, 유체 도관(120)의 출력 단부(124)와 열로 연결되어 위치한 온도 조절 수단(150), 하나 이상의 가스(예를들어, 산소)(도시 안됨)를 분무화된 용액 스프레이 N으로 혼합시켜 반응성 스프레이를 형성하기 위한 가스 공급 수단(160), 선택된 에너지화 지점(172)에서 반응성 스프레이를 반응시키며 이로서 에너지원(170)은 제 2 선택 압력의 지역(130)에서 반응성 스프레이를 반응시키는데 충분한 에너지를 제공하고 이로서 기관(140)을 코팅하기 위한 에너지원(170)을 포함한다.

장치의 추가 구체예에서, 에너지원(170)은 화염원을 포함하며 선택된 에너지화 지점(172)은 점화 지점을 포함한다. 별도의 구체예에서, 에너지원(170)은 플라즈마 토치를 포함한다. 또다른 구체예에서, 출구 포트(126)는 추가로 압력 제한부(참조 도 3, 제한구(7))를 포함한다.

장치의 추가 구체예에서, 지역의 제 2 선택 압력은 주위 압력이다.

또다른 구체예에서, 분무화된 용액 스프레이 N은 최대 비말 크기가 $2\mu\text{m}$ 미만인 증기 또는 에어로졸이다.

추가 구체예에서, 지역의 제 2 선택 압력을 감소시켜 온도가 1000°C 미만인 연소 화염을 생성한다.

또다른 구체예에서, 담체는 프로판이며 이동 용액은 프로판을 적어도 50부피% 포함한다. 추가 구체예에서, 이동 용액은 추가로 부탄올, 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 또는 그 조합물을 포함한다. 또다른 구체예에서, 담체는 이동 용액이 이 방법을 수행하는데 충분한 시간 동안 표준 온도와 압력에서 실질적으로 침전되지 않도록 선택된다.

장치의 별도 구체예에서, 가압 용기(도시 안됨)를 구비하고 표준 온도 및 압력 가스가 또한 액체 또는 임계초과 유체를 형성하는데 충분한 선택 압력에서 이동 용액과 접촉된다. 바람직한 구체예에서, 표준 온도 및 압력 가스를 함유한 이동 용액은 이 방법을 수행하는데 충분한 시간 동안 선택 압력에서 실질적으로 침전되지 않는다. 또다른 구체예에서, 이동 용액의 시약 농도는 0.0005 M 내지 0.05 M이다.

추가 구체예에서, 도관(120)의 출구 단부(124)는 추가로 유체 도입 포트(참조 도 2, 공급 라인(17 또는 19))을 포함하며, 도관(120)의 출구 포트(126)를 통해 가압되고, 가열된 용액을 향하게 하기 전에, 유체 도입 포트를 통해 유체를 가압하고, 가열된 용액에 첨가한다. 이러한 도입으로 감소된 임계초과 온도를 가진 결합 용액을 형성한다.

또다른 구체예에서, 하나 이상의 시약은 각각 담체 증기압의 약 25% 이상의 증기압을 가진다.

추가 구체예에서, 도관의 출구 단부는 내부 직경이 2 내지 1000 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 250 μm 인 튜빙을 포함한다. 보다 바람직한 구체예에서, 도관의 출구 단부는 내부 직경이 25 내지 125 μm 인 튜빙을 포함한다. 또한 추가의 바람직한 구체예에서, 도관의 출구 단부는 내부 직경이 50 내지 100 μm 인 튜빙을 포함한다.

다른 구체예에서, 온도 조절 수단(150)은 전류원으로부터 선택 전압의 전류를 도관에 인가시킴으로써 도관을 저항적으로 가열하기 위한 수단을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 전압은 115 볼트 미만이다. 또다른 바람직한 구체예에서, 도관을 저항적으로 가열하기 위한 수단은 출구 포트(126)의 4 mm 이내에 위치한 접촉부(152)를 포함한다.

더구나, 담체와 하나 이상의 시약이 제 2 선택 온도가 주위 온도이도록 선택되는 상기 장치를 이용하는 것이 제공된다.

기관(140)을 코팅하는 물질이 금속을 포함하는 상기 장치를 이용할 수 있다. 별도의 방법으로, 기관(140)을 코팅하는 물질은 하나 이상의 금속 산화물을 포함한다. 또한 추가의 구체예에서, 기관(140)을 코팅하는 물질은 실리카를 적어도 90% 포함한다.

추가 구체예에서, 반응성 스프레이는 연소성 스프레이 속도를 가지는 연소성 스프레이를 포함하며 여기서 연소성 스프레이 속도는 점화 지점(172)에서 화염원의 화염 속도 보다 크며 추가로 연소성 스프레이를 점화시키기 위한 하나 이상의 점화 보조 수단(180)을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 점화 보조 수단(180)은 각각 점화 보조 버너를 포함한다. 또다른 구체예에서, 연소성 스프레이 속도는 마하 속도 보다 크다.

추가 구체예에서, 점화 지점(172) 또는 화염 전면은 출구 포트의 2 cm 이내로 유지된다.

본 발명은 또한 기관(140)을 냉각시키기 위한 기관 냉각 수단(190)을 제공한다. 바람직한 구체예에서, 기관 냉각 수단(190)은 물을 기관(140)상으로 향하게 하기 위한 수단을 포함한다. 그러나, 본 기술의 숙련가는 많은 다른 적합한 냉각 수단이 사용될 수 있다는 사실을 인정할 것이다.

추가 구체예에서, 기관(140)을 코팅하는 물질은 두께가 500 nm 미만이다. 또다른 구체예에서, 기관(140)을 코팅하는 물질은 경사(graded) 조성물을 포함한다.

또한 반응성 스프레이 주위로 선택된 시스 가스를 흐르게 하여 연행 불순물을 감소시키고 유용한 증착 환경을 유지하기 위한 수단(참조 도 2 및 3, 공급 라인(17 또는 19)을 포함한 장치)가 제공된다.

바람직한 구체예에서, 제 2 선택 압력이 20 torr 이상이다.

이 방법의 추가 구체예에서, 에너지원은 화염원을 포함하며 선택된 에너지화 지점은 점화 지점을 포함한다. 별도의 구체예에서, 에너지원은 플라즈마 토치, 핫 가스, 등을 포함한다.

분말 형성 방법에 대한 추가로 바람직한 구체예에서, 이동 용액 농도는 0.005 M 내지 5 M이다.

조작을 단순화하기 위하여, 전구체/용매 용액을 상온에서 분무화 장치로 펌핑하는 것이 도움이 된다. 용액의 가열은 용액을 보다 낮은 압력 지역으로 방출하기 바로 전 최종 단계에서 일어난다. 이러한 후단계 가열은 고온에서 발생하는 반응과 비혼합성을 최소화 한다. 분무화까지 임계초과 온도 이하로 용액을 보지역하면 지역내 전구체의 용해량을 보통의 용해도로 유지하며 용액에서 상당한 용매-전구체 농도 기울기를 발생시키는 포텐셜(potential)을 감소시킨다. 이들 용해도 기울기는 압력에 관해 임계초과 용매의 용액 세기에 대한 민감성 결과이다. 적은 압력 기울기(전구체-용매계 분배에 따라 발생할 수 있음)는 관찰된 바와 같이 용해도에서 상당한 변화를 유발할 수 있다. 예를들어, 308. K에서 이산화탄소내 아크리딘의 용해도는 압력을 75 atm에서 85 atm으로 증가시킴으로써 1000 배 증가될 수 있다(참조 V. Krukonic, "Supercritical Fluid Nucleation of Difficult to Comminute Solids", Presented at AIChE Meeting, San Francisco, November 25-30, 1984). 이러한 용해도 변화는 매우 유해하다. 그 이유는 용해도 변화가 전구체를 용액 외부로 이동시키고 너무 빠르게 침전되거나 반응시켜, 라인과 필터를 막을 수 있기 때문이다.

압력의 급속한 강하 및 노즐에서 높은 속도는 용액이 팽창되고 분무화되게 한다. 본 발명의 임계초과 상태에 가까운 분무화 시스템의 조작에 바람직한, 정상 용해도 범위에서 용질 농도에 대해, 전구체는 저압 지역으로 주입된 후 용액에 아직 유효하게 존재한다. "용액에서 유효하게"란 정상 용매 농도 이상의 용질 농도를 가진 용액을 저압 지역으로 주입할 때 일어나는 공정과 연계하여 이해되어야 한다. 이 경우에, 갑작스런 압력 강하는 격변적인 용질 핵생성 조건에 원인이 되는 높은 과포화율을 야기시킨다. 격변적인 핵생성이 용해된 모든 전구체로부터 용매를 급속히 고갈시키면, 적은 전구체 입자의 확대가 증가된다(참조 D.W. Matson, J.L. Fulton, R.C. Petersen and R.D. Smith, "Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Films, and Fibers", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2298 (1987); H. Anderson, T.T. Kodas and D.M. Smith, "Vapor Phase Processing of Powders: Plasma Synthesis and Aerosol

Decomposition", Am. Ceram. Soc. Bull., 68, 996 (1989); C.J. Chang and A.D.Randolph, "Precipitation of Microsize Organic Particles from Supercritical Fluids", AIChE Journal, 35, 1876 (1989); T.T. Kodas, "Generation of Complex Metal Oxides by aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films", Adv. Mater., 6, 180 (1989); E. Matijevic, "Fine Particles: Science and Technology", MRS Bulletin, 14, 18 (1989); E. Matijevic, "Fine Particles Part II: Formation Mechanisms and Applications", MRS Bulletin, 15, 16 (1990); R.S. Mohamed, D.S. Haverson, P.G. Debenedetti and R.K. Prud'homme, "Solid Formation After Expansion of Supercritical Mixtures", in Supercritical Fluid Science and Technology, edited by K.P. Johnston and J.M.L. Penniger, p. 355, American Chemical Society, Washington, DC (1989); R.S. Mohamed, P.G. Debenedetti and R.K. Prud'homme, "Effects of Process Conditions on Crystals Obtained from Supercritical Mixtures", AOChE J., 35, 325 (1989); J.W. Tom and P.G. Debenedetti, "Formation of Bioerodible Polymeric Microspheres and Microparticles by Rapid Expansion of Supercritical Solutions", Biotechnol. Prog., 7, 403 (1991)). 입자는 얇은 코팅의 형성에 바람직하지 않지만, 분말 형성 중에 이로울 수 있다.

따라서 가열된 분무기는 예외적으로 임계초과 온도 이상에서 용매의 급속한 확장시 작동하는 가열되지 않은 장치와 비교하여, (1) 온도가 전구체-용매 혼합물의 분무화도를 잘 제어하며 (2) 전구체의 격변적인 핵생성이 생략될 수 있으며 이에 비해 임계초과 분무화의 이점을 누린다는 추가의 우수한 장점을 제공한다. 추가로 분무화에 이로운 마하 디스크(mach disk)를 형성하는 초음파 속도가 생성될 수 있다. 방출된 분무화 물질에 가스를 첨가하면 플로우를 향하게 하는데 도움이 되며 원하는 연소용 혼합물을 확보할 수 있다.

분무화 장치에 열 입력을 조절함으로써, 액체 용액이 다양한 정도로 기화할 수 있다. 분무화 장치에 열 입력이 없으면, STP에서 액체인, 보다 높은 임계초과 온도 액체의 액상 용액이 명백히 임계초과 조건에서 멀리 있는 유류의 형태로 나올 수 있다. 이와 같은 사실은 화염이 잘 형성되지 않으며, 가능하게는 기관과 액상 접촉이 바람직하지 않게 된다. 노즐에서 액상 용액의 온도 차이를 그의 임계초과 온도로 감소시키면 액상 용액이 비말로 파괴되어 분무화 장치로부터 방출되는 연무를 형성한다. 비말은 기화하고, 따라서 짧은 거리 뒤에서는 볼 수 없게 된다. 분무 장치에서 임계초과 온도에 접근함에 따라, 액상 용액 비말의 크기가 감소하며, 용액 기화까지의 거리가 줄어든다. 이 분무기를 이용하여 증기 비말 크기를 레이저 에어로졸 입도 시험기에 의해 측정하였고 얻어진 비말 크기는 기구의 검측 한계인 $1.8\mu\text{m}$ 이하이었다.

추가로 열 입력을 증가시키면 끝에서 연무가 없는 상태, 또는 완전한 기화를 얻는다. 이론에 의해 구속되고 싶지 않지만, 이러한 용액의 작용은 시약과 용매의 결합된 임계초과 특성에 기여할 수 있다. 보다 낮은 임계초과 온도의 용매에서 전구체 용액, 즉 STP에서 가스는 유사하게 처신하나, 끝(또한 "노즐" 또는 "제한구"로 지칭함)에서 나온 용액은 심지어 열 입력이 없으면, 유류를 형성하지 않는다. 용액의 최적 기화를 얻는데 필요한 열량은 대개 용액의 열용량과 용매의 임계초과 온도 및 노즐 주위의 온도 사이의 차이에 따른다.

시스템(기화 전)의 압력과 온도를 용액의 비점 및 임계초과점 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 압력이 비점 이상의 온도에 일치하여, 액상선 또는 임계 압력 이하로 떨어지면, 용매의 기화가 끝 앞에 있는 튜브에서 일어날 것이다. 이것은 용질을 남게 분무 장치를 뿔뿔하게 하고 막힐 수 있게 한다. 유사하게도 압력은 임계초과 지역에서 바람직하게도 충분히 높아서 유체가 액체와 더 유사하게 된다. 액체류 임계초과 유체는 더 많은 가스류 임계초과 유체 보다 좋은 용매이며, 추가로 분무 장치를 막는 용질의 개연성을 줄인다. 전구체 대 전구체 상호작용이 용매와 전구체 사이의 세기 보다 높으면, 용매-전구체 상호작용이 파괴되고 전구체를 용액 외부로 효과적으로 이동시킬 수 있다. 그 후 전구체 분자는 분무 장치에 붙고 제한구를 막는 클러스터(cluster)를 형성한다. 대부분의 경우에 이 문제는 팁(tip) 내부에서 팁 단부로 기화 지점을 이동시킴으로써 해결될 수 있으며, 분무 장치로 열 입력을 감소시킴으로서 성취된다. 다른 해결책은 전구체와 보다 강하게 작용하여 더 안정한 용액을 형성하는 용매를 사용하는 것이다. 팁에서 소량의 연무는 품질이 가장 좋은 박막을 얻게 한다. 물질의 나노- 또는 마이크로 구체(spheres)는 용액의 온도가 너무 높거나 낮다면 형성될 것이다. 이들 구체는 치밀한 코팅을 원한다면 유해하다.

연무가 없는 조건에 도달되면, 임계 온도 이상에서 증착이 수행된다. 화염의 열과 외부 가스와 혼합은 STP 액상 용매가 응축되는 것을 방지하고 비말 형성을 방지한다. 연무가 없는 일에서, 분무화와 상호 혼합은 매우 양호하나 유동 안정성이 감소되며, 팁 방향에 관해 좌우로 점프할 수 있는 화염을 얻는다. 이러한 화염의 행동에 따라, 증착이 가능하게 되나, 엄격한 두께 균일성을 요구하는 필름을 증착하는 것이 곤란할 수 있다. 추가로, 방출 전에 용액의 온도를 용질이 침전되거나 반응하여 침전되는 온도 이하로 유지하는 것이 필요하다. 용매 혼합물을 사용할 때 가열 중에 스핀(spinoidal) 비혼합성을 막을 수 있다. 이것은 높은 분무화 온도에서 전구체와 생성물 구체의 형성에 영향이 있을 수 있다. 이들 요인 모두는 필요하다면 팁까지 용액을 열에 노출시키는 것을 최소화하는데 바람직하다는 것을 보여주며 따라서 원하지 않는 가능한 평형 조건 상태는 발산하는데 충분한 시간을 가지지 못한다. 따라서 증착된 필름의 구조는 정밀하게 조절될 수 있다.

이러한 제어 때문에, 여러가지 필름 미세구조가 가능하다. 용액 농도를 증가시킴으로써 증착 속도를 증가시킬 수 있으며 다음의 미세구조적 변화가 용액 농도의 증가에 따라 얻어진다: 다공성에 대해 치밀성, 무덤에 대해 예리함, 거침에 대해 매끄러움, 언덕에 대해 원주형상, 및 두터움에 대해 얇음. 경사지고 다층화된 코팅이 또한 제조될 수 있다. 다층은 서로 다른 전구체를 함유한 용액을 각 화염에 공급함으로써 형성될 수 있다. 일련의 복수 증착 화염을 사용하여 제조 응용예를 위한 처리량을 증가시킬 수 있다. 증착 변수를 제어하는 몇가지 추가의 요인은 표면 확산과 핵생성을 제어하는 기관 표면 온도; 경계층 두께 및 따라서 증착 속도를 제어하는 압력을 포함하며, 용액 조성과 가스 혼합은 증착되는 물질을 변화시키고 따라서 코팅 성장 습성, 반응이 일어나는 화염 및 플라즈마 에너지 수준 효과와 증기 안정성을 변화시키며, 기관까지의 거리는 분무화에서 증착에 대한 반응까지의 시간에 작용하여 입자 형성이나 보다 큰 클러스터에 대한 확산 시간 증가를 유발할 수 있다. 추가로, 전자기장은 일부 물질의 성장 습성에 효과가 있거나, 증착 효율을 증가시킨다. 본 기술의 통상의 숙련가는 이러한 전자기장이 일부 증기 증착된 물질의 성장 습성에 영향이 있을 것이며, 게다가 특정 증착 속도와 효율을 변화시킨다는 사실을 인정할 것이다.

용액 가열 분무기로 필요한 에너지 입력이 서로 다른 전구체/일차-용매/ 이차-용매 용액에 대해 다르므로, 일차 용매 대 이차 용매의 비율이 일정한 용액으로부터 다층 박막을 증착시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 증착시키는데 있어서, 일 용액에서 다른 용액으로 바꿀 때 분무기에 에너지 입력을 변화시킬 필요는 없다. 이와 같은 설정 단순화는 비용을 감소시키면서 성능과 신뢰성을 증가시킨다. 별도의 방법으로, 기관에 서로 다른 시약을 함유한 화염을 통과시켜 원하는 다층을 조성할 수 있다.

용액에 연소용 연료를 공급할 때, 0.1 몰 이하의 농도는 물질에 따라 치밀한 코팅을 얻게 한다. 대부분의 물질은 0.01 몰 이하의 농도가 바람직하다. 보다 낮은 확산 및 운동성을 가진 물질은 0.002 몰 미만의 용액 농도를 필요로 한다. 0.0001 몰 미만의 용액 농도는 대부분의 물질에 대해 매우 느린 증착 속도를 갖게 한다. 연소성 물질을 첨가한 화염 증착은 심지어 1 M을 초과하는 보다 높은 농도를 가질 수 있으나, 전구체의 바람직한 증기 형성을 위해서, 전구체가 높은 증기압을 가질 때에 비로써 바람직하다. 낮은 증기압 전구체 용액 농도는 0.002 몰 미만이 바람직하다.

이론에 결부시키고 싶지 않지만, 본 발명의 증착 기술의 원리는 CVD가 표면에서의 반응에 한정되지 않는다는 지견에 관련되어 있다는 사실을 이해하면 도움이 된다(참조 Hunt, A.T., "Combustion Chemical Vapor Deposition, a Novel Thin Film Deposition Technique", Ph.D. Thesis Georgia Inst. of Tech, Atlanta, GA., (1993); Hunt, A.T., "Presubstrate Reaction CVD, and a Definition for Vapor", presented at the 13th Int. Conf. on CVD, Los Angeles, CA (1996)). 이 문헌의 내용은 본 발명에서 참고내용에 속한다. 반응은 기류에서 우세하게 일어날 수 있으나, 얻어진 증착 물질은 증기 증착된 미세구조를 가진 코팅을 얻도록 크기가 임계미만이어야 한다. 이들 관찰은 증기가 기관상에 흡수될 수 있고 보다 낮은 에너지 위치 또는 형태로 쉽게 확산될 수 있는 개체 원자, 분자 또는 나노클러스터로 구성된다는 것을 나타낸다. 따라서 최대 클러스터 크기는 임계 핵 크기와 마찬가지로 보다 낮은 기관 온도에 따라 감소되어야 한다. 용매의 기화 후에 시약 클러스터가 남게 되며, 클러스터 크기는 시약 증기압, 최초 비말 크기 및 용액 농도에 관련된다는 사실은 본 기술의 통상의 숙련가에게 알려져 있다. 따라서, 화염에서 기체로 되지 않는, 증기압이 낮은 시약은 증기를 형성하도록 매우 미세하여야 한다.

바람직한 액체 용매는 저렴한 용매이며 에탄올, 메탄올, 물, 이소프로판올 및 톨루엔을 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 수용액은 이미 존재한 화염에 공급되어야 하며, 이에 비해 연소성 용매는 그 자체가 화염을 형성하는데 사용될 수 있다. 용액을 화염에 공급하는 것 보다 용액을 이용하여 화염 벌크(bulk)를 형성하는 것이 바람직하나, 필요한 것은 아니다. 보다 낮은 시약 농도는 이러한 방식으로 하며, 임계미만의 핵 크기를 가진 물질의 형성을 용이하게 한다.

바람직한 용매 및 이차 용액 유체는 프로판이며, 이것은 STP에서 기체이다. 그러나, 많은 다른 용매계를 사용할 수 있다는 사실에 주목해야 한다(참조예, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida). 프로판은 저렴한 비용, 상용성 및, 안정성 때문에 바람직하다. 많은 저렴한 유기금속성 전구체가 프로판이 많은 용액에서 사용될 수 있다. 취급을 용이하게 하기 위하여, 초기 전구체를 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔 또는 프로판과 상용성이 있는 다른 용매에 용해시킬 수 있다. 그후 이러한 초기 용액을 액체 프로판이 첨가된 용기에 넣는다. 프로판은 상온에서 단지 약 100 psi 이상에서 액체이다. 얻어진 용액은 초기 용액 보다 훨씬 낮은 임계초과 점을 가지며 분무기에 필요한 에너지 입력을 저하시킴으로써 분무화를 용이하게 한다. 추가로, 일차 용매는 프로판의 극성 용해도를 증가시키는 작용이 있으며, 따라서 많은 시약에 대해 달리 프로판 단독으로 성취되는 것 보다 높은 용액 농도를 허용한다. 일반적인 규칙으로서, 일차 용매의 극성은 용질(전구체)의 극성이 증가함에 따라 증가한다. 따라서 이소프로판올은 톨루엔 보다 극성 용질의 용해도에서 도움이 될 수 있다. 몇가지 경우에 일차 용매는 이차 용매와 용질 위의 리간드 사이의 안정화제로서 작용한다. 일례는 프로판에 백금(II) 아세틸아세토네이트[Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂]의 용해이며, 여기서 극성 일차 용매는 프로판에서 용해도를 얻는데

필요하다. 백금(II) 아세틸아세토네이트의 용해도는 전구체 대 일차 용매의 중량비, 및 일차 용매 대 이차 용매의 중량비에 매우 민감하다. 일차 용매 대 이차 용매의 최적 비율은 전형적으로 다른 유기금속성 전구체로서 사용되는 것 보다 백금(II) 아세틸아세토네이트에 대해 높다. 본 기술의 통상의 숙련가는 실험을 통해 최적 비율을 쉽게 측정할 수 있다.

암모니아를 고려하여 코팅 및 분말의 증착을 위한 이차 용매로서 시험하였다. 암모니아는 일부 니트레이트 기체 전구체와 상용성이 있는 저렴한 용매이지만, 다른 이차 용매와 함께 쉽게 사용할 수 없으며 문제점은 순수 암모니아의 일반적인 공격성에 기초하고 있다. 암모니아의 분무화 특성을 전구체의 첨가 없이 시험하였고 사용된 가압 용기는 실험 후에 심지어 불활성 형-315 스테인레스강 용기를 사용하였을 때에도 심하게 공격을 받았다. 탄화수소 기체 용매와 비교하여, 암모니아는 또한 단지 수분 후에 Buna-N 및 Viton 가스켓을 쓸모 없게 한다. 심지어 적합한 가스켓 재료로서도 이러한 문제점이 존재한다. 그 이유는 원하는 코팅 또는 분말이 통상적으로 가압 용기벽에서 용해된 미량의 철 또는 다른 원소를 함유해서 안되기 때문이다. 그러나, EPDM 엘라스토머와 같은 물질이 사용될 수 있다. Ni는 암모니아-물 믹스로부터 Ni-아민-니트레이트 형성 전구체로서 증착되었다.

시험하였고 사용될 수 있는 다른 가스류 이차 용매는 에탄, 에틸렌, 에탄/에틸렌 혼합물, 프로판/에틸렌 혼합물, 및 프로판/에탄 혼합물을 포함한다. 백금 박막을 에탄과 백금 금속유기물의 임계초과 혼합물로부터 증착시켰다.

시험한 다른 용매와 용매 혼합물은 유사한 특성을 나타냈으나, 그들의 비점이 상당히 낮기 때문에 처리하기가 더 복잡하였고, 이와 같은 사실은 용액의 냉각 또는 매우 높은 압력을 필요로 하였다. 프로판은 취급 용이성으로 바람직한 용매이나 프로판에 가용성인 전구체를 찾을 수 없을 때와 같이, 프로판이 사용될 수 없는 경우에 프로판에 대한 별도 수단으로서 다른 임계초과 용매를 고려한다. 다른 유체는 원한다면 임계초과 온도를 추가로 감소시키는데 사용될 수 있다.

한가지 가열 방법은 전구체 용액이 저압 지역에 주입되는 노즐 단부, 및 제한 튜브의 뒤 사이에 전류를 인가시키는 것이다. 이와 같이 직접 가열된 제한 튜브법은 짧은 반응 시간으로 인해 분무화의 빠른 변화가 가능하다. 가장 강한 가열 위치는 팁과 팁에 접속된 전기 도선 사이의 접촉 저항을 증가시킴으로써 팁쪽으로 이전될 수 있다. 벽이 얇은 제한 튜브는 벽이 두터운 튜브 보다 저항이 크며 반응 시간을 감소시킨다. 다른 가열 방법이 적용될 수 있으며 원격 저항 가열, 파일롯(pilot) 화염 가열, 유도 가열 및 레이저 가열을 포함하나 이들에 한정되지 않는 몇가지를 조사하였다. 본 기술의 통상의 숙련가는 분무기의 출구 포트에서 온도를 조절하기 위한 다른 적합한 가열 수단을 쉽게 결정할 수 있다.

원격 저항 가열은 전기 가열 튜브내에 위치하는 비전도성 제한 튜브를 사용한다. 비전도성 튜브는 전도성 튜브로 타이트하게 맞춰질 것이다. 전도성 튜브로 전류의 인가는 이 튜브를 가열하고 에너지는 내부의 비전도성 제한 튜브로 이동된다. 이 방법은 직접 가열된 제한 튜브법과 비교하여 보다 큰 가열 전류를 필요로 하며 보다 긴 반응 시간을 보여주며, 이와 같은 사실은 증가된 반응 시간이 높은 열안정도를 얻게 하므로 일정한 조건하에 유용할 수 있다. 다른 한편, 파일롯 화염과 레이저 가열은 파일롯 화염 또는 레이저 광의 에너지를 각각 사용하여 제한 튜브를 가열한다. 이것은 제한 튜브의 팁을 파일롯 화염 또는 레이저광으로 수행하는 직접 가열된 장치에서 또는 보다 큰 외부 튜브를 가열하는 간접 가열된 형태에서 수행될 수 있다. 용액으로 이동되는데 필요한 에너지 양이 아주 크므로, 가열된 튜브는 바람직하게는 직접 전기 가열 또는 원격 전기 가열의 경우에서 보다 두터운 벽을 가질 것이다. 외부 튜브를 파일롯 화염 또는 레이저광으로 처리하는 것은 벽이 얇은 제한 튜브의 사용을 허용한다.

도 2 및 3에 관련하여, 임계초과 분무화를 이용한 필름과 분말의 증착을 위한 장치(200)가 도시된다. 장치(200)는 시약 이동 용액(2)(또한 "전구체 용액"으로 지칭함)을 용액 용기(3)에서 분무기(또한 "연무기" 또는 "기화기"로 지칭함)(4)로 펌핑하는 고정 또는 가변 속도 펌프(1)로 구성된다. 도 3은 분무기(4)의 보다 상세한 개략도를 도시한 삽입도이다. 전구체 용액(2)을 전구체 용액 용기(3)에서 라인(5)과 필터(6)를 통해 분무기(4)로 펌핑한다. 그후 전구체 용액(2)을 일정하거나 가변적인 온도 제어 제한구(7)로 펌핑한다. 저항 전기 가열, 레이저 가열, 유도 가열, 또는 화염 가열을 포함하나 이들에 한정되지 않는 많은 방식으로 가열을 완성할 수 있다. 저항 전기 가열에 대해, AC 또는 DC 전류가 사용될 수 있다. 제한구(7)의 전기 접속부(8) 중 하나를 바람직하게는 제한구(7)의 팁에 매우 가깝게 위치시킨다. DC 원에 의해 가열하는 경우에, 이 접속부(8) 또는 전극은 양성 또는 음성일 수 있다. 다른 전극(9)은 하우징(10) 내부 또는 외부에, 제한구(7)에 따라 다른 지점에 접속될 수 있다. 전체 분무기 크기가 소형인 것이 유용한, 튜브 내부를 코팅하는 것과 같은 특수한 응용예에 대해, 하우징(10)의 후면에서 제한구(7)에 접속되거나 하우징(10)의 내부에 접속되는 것이 바람직하다. 하우징(10)의 후면에 있는 가스 접속부를 라인선상 배치로 도시하고 있으나 장치(200)의 기능을 방해하지 않는 다른 배치로 위치시킬 수 있다.

대부분의 경우에 1/16" ID인 가는 가스 A 공급 라인(11)은 제한구(7)를 통해 공급된 전구체 용액의 연소를 위해, 바람직하게는 제한구(7)의 2.5 cm이내에, 안정한 파일롯 화염으로서 작용할 수 있는 소형 출구(12)로 연소성 가스 믹스를 운반한다. 가스 A 믹스의 각 성분(14 및 15)의 플로우를 제어하는 플로우 제어기(13)에 의해 가스 A 공급을 검사한다. 가스 A 연료 성분(14)을 분무기(4)에 가까이 있거나 그 내부에 있는 혼합 "T"(16)에서 산화 성분(15)과 혼합한다. 이러한 후혼합은

강력한 화염 역류를 감소시키므로 안정성 이유로 바람직하다. 하우징(10)내의 분배 채널은 가스 공급 라인(11)을 가스 A 공급부(17)에 접속시킨다. 가스 B 공급 라인(18)은 분무화된 용액 스프레이와 양호한 혼합이 완성될 수 있도록 공급부(9)로부터 가스 B를 분배하는데 사용된다. 대부분의 경우에 고속 기류가 이용된다. 다수의 가스 B 공급 홀(20)(대부분의 경우에 대해 6 개이며, 다수의 홀이 특정 응용에 따라 사용될 수 있음)을 원하는 플로우 패턴이 얻어지도록 가스 B를 공급하는 제한구(7) 주위에 위치시킨다. 가스 B 기류의 플로우 특성은 가스 B 저장 용기(21)에서 가스 B 압력, 플로우 제어기(13)에 의해 측정된 유속, 라인 직경(5), 및 공급 홀(20)의 수와 같은 요인에 의해 영향 받는다. 별도의 방법으로, 가스 B는 제한구(7)에 동축이고 그 주위에 있는 보다 큰 튜브를 통해 공급될 수 있다. 전구체 용액(2)이 전구체 공급부(22)로 일단 펌핑되면, 그의 온도는 제한구(7)를 통해 파워 서플라이(23)에 의해 측정된 전류(전기 가열의 경우)에 의해 제어된다. 그후 이러한 가열 전류는 적당량의 분무화(연무화, 기화)가 일어날 수 있도록 조정될 수 있다. 그후 안정한 파워로 화염이 분무화된 반응성 스프레이를 점화하고 기관(24)상에 분말 또는 필름을 증착시킬 수 있다.

본 발명에서 설명된 방법과 장치를 이용하여 서로 다른 많은 코팅이 증착된다. 대부분의 경우에 임계초과 이차 용매(즉 소량의 고전구체 농도의 일차 용매를 다량의 이차 용매와 혼합함)로서 프로판이 사용되었지만, 다른 용매를 사용한다. 다른 가능한 이차 용매는 N_2O , 에틸렌, 에탄, 및 암모니아를 포함하나 이들에 한정되지 않는다.

본 기술의 통상의 숙련가는 본 발명의 방법과 장치에 의해 거의 모든 기관이 코팅될 수 있다는 사실을 인정할 것이다. 기관이 공정 중에 생성된 핫 가스의 온도와 조건을 견딜 수 있다면 코팅될 수 있다. 워터 제트(water jet)와 같은, 냉각 수단(다른 곳에서 설명함)을 이용하여 기관을 냉각시킬 수 있으나, 관련된 낮은 확산 속도 때문에 낮은 기관 표면 온도에서, 많은 물질의 치밀하거나 결정성인 코팅이 불가능하다. 추가로, 핫 가스에서 기관 안정성은 추가 기관 냉각을 하거나 하지 않으면서, 저온, 저압 화염을 사용함으로써 추가로 설명될 수 있다.

필름 또는 분말의 CCVD 증착을 위해 다양한 화학 전구체가 제안되었고, 추가의 화학 전구체는 본 발명에서 제안된다. 금속 또는 반금속 원소를 제공하는 것에 더하여, 적합한 담체 용매에 가용성이 있으며, 가장 바람직하게는 프로판에 가용성이 있는 CCVD용 화학 전구체가 필요하다. 또한, 전구체 용액이 하나 이상의 금속 및/또는 반금속의 전구체를 함유하면, 화학 전구체는 적합한 담체 용매에서 상호 가용성이 있어야 하며 그리고 서로 화학적으로 상용성이 있어야 한다. 전구체가 프로판과 같은 일차 용매에 가용성이 크지 않다면, 처음에 전구체를 톨루엔과 같은 이차 용매에 용해시키고, 이어서 이차 용매내 용액으로서 일차 용매로 도입할 수 있다. 단, 화학 전구체는 이러한 용액이 일차 용매에 도입될 때 침전되지 않는다. 또한, 비용을 고려하여 화학 전구체를 선택한다.

화학 전구체의 혼합물이 특정 조성물의 층 또는 분말을 증착시키기 위해 제공될 것이라면, 이러한 전구체가 추가 용매의 첨가 없이 균질한 "전-용액"(pre-solution)으로서 결합될 수 있는 것이 바람직하다. 화학 전구체의 혼합물이 제공되지 않는다면, 모든 화학 전구체가 통상의 용매에서 상호 가용성이 있는 것이 바람직하며, "전-용액"으로서 용매가 적을수록 좋다. 물론, 원하는 이들 특성은 특히 목적하는 일차 용매가 프로판 또는 상온에서 가스상인 다른 물질일 때 선적 및 취급이 용이하다. "전-용액"을 제공할 수 있다는 것이 바람직하지만, 화학 전구체가 하나 이상의 용매의 증착 용액에 상호 가용성이 있으며 각각은 이러한 용액으로서 제조되고 시판되거나 증착 용액으로서 현장에서 제조될 수 있다.

증착에 대해, 담체 용매에서 전구체 화합물의 전체 농도는 일반적으로 약 0.001 내지 약 2.5 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.0 중량%이다.

*대부분의 CCVD 증착을 위해, 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명이 관련된 축전기 물질에 대해 탄소가 유전물질과 공침되는 것이 바람직하지 않다. 유전체 다음에 제 2 전극이 있다. 일부 전도성 물질, 예를 들어 니켈은 탄소에 대해 높은 친화성이 있다. 따라서, 이러한 물질에 대한 전구체는 바람직하게도 수용액 및/또는 암모니아 용액에 용해시키는 것이 바람직하며, 어느 경우에, 수용액 및/또는 암모니아 용액 및/또는 N_2O 용액은 CCVD를 위해 수소/산소 화염으로 흡기될 것이다.

다른 증착 방법에 대해, 바람직한 분무 장치로서 수행할 때, CCVD의 장점 중 한가지는 하나 이상의 용해된 화학 전구체를 함유한 전구체 용액이 임계초과 근접 액체로서 또는 일부의 경우에 임계초과 유체로서 분무화된다는 것이다. 따라서, 전구체 또는 연소되고 기관상에 증착되거나 분말 형태로 증착되는 전구체의 양은 각 화학 전구체와 담체 용매 또는 용매들의 상대 증기압에 독립적이다. 이와 같은 사실은 CVD 노에 공급을 위해, 일반적으로 담체 가스내에서 기화되어야 할 각 화학 전구체에 각 공급 라인이 구비되어야 하는 종래의 CVD 공정과 비교된다. 또한, 일부의 종래 CVD 전구체는 불균형이 일어나며, 이러한 화학 전구체를 균일하게 공급하기가 곤란하다. 이것은 CCVD 기술에 의해 역점을 둔 다른 문제점이다.

제어된 분위기의 연소 화학증착(CACCVD) 장치를 도 7과 8에 도시한다. 코팅 전구체(710)를 혼합 또는 수용 탱크(716)를 포함한 형성 지역(714)에서 액체 매질(712)과 혼합한다. 전구체(710)와 액체 매질(712)을 유류로 형성하고 펌프 (718)에 의해 가압하고, 필터(720)에 의해 여과하고 도관(722)을 통해 분무 지역(724)으로 공급하며, 이 분무 지역에서 유류를 반응 지역(726), 증착 지역(728) 및 격벽 지역(730)을 통해 연속적으로 흐르게 한다. 코팅 전구체(710)를 액체 매질(712)과 혼합하여 진 용액(true solution)을 형성할 필요는 없다. 단 코팅 전구체를 액체 매질에서 충분히 미분한다. 그러나, 용액의 형성은 일반적으로 보다 균질한 코팅을 생성하므로 바람직하다.

유류를 분무 지역(724)으로 통과시킬 때 분무화된다. 분무화는 흐르는 액체류를 분무화하기 위해 인정된 기술에 의해 완성될 수 있다. 도시된 장치에서, 분무화는 흐르는 유류 주위에 있고 이에 바로 인접한 고속 분무화 가스류가 도관 (722)에서 배출될 때 수행된다. 분무화 가스류는 가스 실린더 또는 고압 가스의 다른 소스로부터 공급된다. 도시된 구체예에서, 고압 수소(H₂)가 분무화 가스로서 그리고 연료로서 모두 사용된다. 분무화 가스는 수소 가스 실린더(732)로부터 조절 밸브(734), 유량계(736)를 통해 도관(738)로 공급된다. 도관(738)은 도관(722)과 동심원으로 분무 지역으로 확장되며 여기서 양쪽 도관 단부는 고속 수소 분무화 가스를 흐르는 액체류에 접촉시키고 이로서 주위 가스/증기에 분산된 미립자의 기류로 분무화시킨다. 이 유류는 반응 지역(726)으로 흐르며 이 반응 지역에서 액체 매질이 기화되고 코팅 전구체가 반응하여 반응된 코팅 전구체를 형성하며, 때로 코팅 전구체를 그 성분의 이온으로 해리하는 것에 관련되며 이온성 입자의 유류, 또는 플라즈마를 얻는다. 유류/플라즈마는 증착 지역(728)로 통과되며 여기서 반응된 코팅 전구체가 기관(740)에 접촉하여 코팅을 그 위에 증착시킨다.

유류는 도관(722)을 나올 때 분무화 가스류를 액체 매질/코팅 전구체의 기류에 바로 주입함으로써 분무화될 수 있다. 별도의 방법으로, 액체류가 도관(722)을 나올 때 액체류에 초음파 또는 유사 에너지를 향하게 하여 분무화가 완성될 수 있다.

액체 매질의 기화 및 코팅 전구체의 반응에는 흐르는 유류가 반응 지역을 떠나기 전에 실질적인 에너지 입력이 필요하다. 이 에너지 입력은 도관(722)을 통과할 때, 또는 분무화 및/또는 반응 지역에서 발생할 수 있다. 에너지 입력은 다양한 공지가 열 기술, 이를테면 전기저항 가열, 마이크로웨이브 또는 RF 가열, 전기 유도 가열, 복사선 가열, 원격으로 가열된 액체 또는 가스와 유류의 혼합, 레이저, 등과 같은 광 가열에 의해 완성될 수 있다. 예시된 바람직한 구체예에서, 에너지 입력은 유류가 반응 지역을 통과할 때 유류와 직접 접촉으로 연료와 산화제의 연소에 의해 성취된다. 연소 화학증착(CCVD)으로서 지칭된 이러한 비교적 새로운 기술은 본 발명에 속한 미국특허 제 5,652,021 호에서 더 완전하게 기재되어 있다. 예시된 구체예에서, 연료, 수소를 수소 가스 실린더(732)로부터, 조절 밸브, 유량계(742)를 통해 도관(744)으로 공급한다. 산화제, 산소를 산소 가스 실린더(746)로부터 조절 밸브(748)와 유량계(750)를 통해 도관(752)으로 공급한다. 도관(752)은 도관(744) 주위에 그리고 동심원으로 확장되며, 이 도관은 도관(722 및 738)에 동심원으로 확장된다. 이들 각 도관을 나오자마자, 수소와 산소는 연소하여 분무화된 액체 매질 및 코팅 전구체와 반응 지역(726)에서 혼합하는 연소 생성물을 생성하고, 이로서 가열하여 액체 매질의 기화와 코팅 전구체의 반응을 야기시킨다.

반응 지역의 적어도 최초 부분 주위에 설치된 유동 불활성 가스의 커튼은 반응 지역에 인접하여 위치한 장치에 존재한 물질로부터 반응성 가스를 분리한다. 아르곤과 같은 불활성 가스는 불활성 가스 실린더(754)로부터, 조절 밸브(756)와 유량계(758)를 통해 도관(760)으로 공급된다. 도관(760)은 도관(752) 주위에 동심원으로 확장된다. 도관(760)은 다른 도관(722, 738, 744 및 752)의 단부 상에 확장되며, 기관에 가깝게 확장되어서 코팅(762)이 일반적으로 도관(760)의 단면 형태로 기관상에 증착되는 증착 지역(728)을 한정하는 기능이 있다. 불활성 가스가 산소 도관(752)의 단부를 지나서 흐를 때, 이것은 초기에 반응 지역 주위로 확장되는 유동 커튼을 형성하고, 도관(760)으로부터 이 지역내 반응성 성분을 차단한다. 불활성 가스가 도관(760) 하방으로 진행됨에 따라, 불활성 가스는 반응 지역으로부터 가스/플라즈마와 혼합하고 증착 지역(728)으로 향한 유류의 일부로 된다.

점화원이 수소와 산소를 초기에 점화시키는데 필요하다. 별도의 수동 처리 점등 또는 점화 장치는 많은 응용예에 충분하나, 이러한 장치의 사용은 안정한 화염선이 성취될 때까지 불활성 가스의 유동에서 일시적인 축소가 필요하다. 몇가지 응용예에서, 가스의 전체 흐름이 너무 커서 독립적인 안정한 화염선을 얻을 수 없다. 이러한 경우에, 연소성 가스가 반응 지역으로 들어감에 따라 연소성 가스를 연속적으로 또는 반연속적으로 점화할 수 있는 점화 장치를 제공할 필요가 있다. 과일꽃 화염 또는 스파크 생성 장치는 점화원의 일례로서 사용될 수 있다.

증착 지역(728)에서, 반응된 코팅 전구체는 기관(740)상에 코팅(762)을 증착시킨다. 나머지 유류는 증착 지역으로부터 격벽 지역(730)을 통해 주변 분위기, 또는 주위 분위기로 배출되도록 흐른다. 격벽 지역(730)은 주위 분위기의 성분에 의한 증착 지역의 오염을 방지하는 기능이 있다. 유류가 격벽 지역(730)을 통과할 때 고속의 유류는 이 지역의 특징적인 형상이다. 유류가 격벽 지역을 통과할 때 유류가 분당 적어도 50 피트의 속도를 얻는 것을 필요로 함으로써, 주위 분위기의 성분

에 의해 증착 지역의 오염 가능성이 실질적으로 대부분의 코팅 응용에서 제외된다. 유류가 분당 적어도 100 피트의 속도를 얻는다는 것을 필요로 함으로써, 증착 지역의 주위 분위기 오염 가능성이 실질적으로 TiN 또는 WC의 제조와 같은 오염도가 너무 큰 코팅 조작에서 제외된다.

도 7의 구체예에서, 칼라(collar)(764)가 부착되어 있고 증착 지역(728)에 인접한 도관(760)의 단부로부터 수직으로 외부 확장된다. 격벽 지역(730)은 칼라(764)와 기관(740) 사이에 한정된다. 칼라는 기관 표면에 가깝게 전개된 동일 모양의 표면(766)을 제공하는 형태를 취하며 이로서 비교적 작은 틈새가 주위 분위기의 증착 지역으로부터 통과되는 가스 배기를 위해 구비된다. 칼라의 동일 모양 표면(764)과 기관 사이에 설치된 틈새가 충분히 작아서 배기 가스는 칼라와 기관 사이의 통로 중 적어도 일부에 대해 격벽 지역에 필요한 속도를 얻는데 필요하다. 이 때문에, 칼라(762)의 동일 모양 표면(764)은 실질적으로 기관(740)의 표면에 평행인 형태를 취한다. 기관(740)의 표면이 실질적으로 평면일 때, 예시된 구체예에서와 같이, 기관의 동일 모양의 표면이 또한 실질적으로 평면이다.

상승 온도 및 잔류 반응성 성분과 같은, 도관(760)의 단부에 인접하여 발생하는 에지(edge) 효과는 도관(760)의 단부 전면 에 바로 기관의 지역상에서 증착 지역으로 확장될 수 있다. 칼라(764)는 가능한 벤튜리(Venturi) 효과로 인한 증착 지역으로 주위 가스의 역혼합을 방지하고, 증착 지역의 전체 영역이 이전에 제시한 에지 효과에 의해 확장되었듯이, 칼라와 기관 사이의 지역을 통해 지나가는 고속 배기 가스에 의해 주위 가스의 역류를 방지하는 것을 보장하기에 충분한 거리에서 그의 결합부로부터 도관(760)으로 확장된다. 확장된 칼라는 확장된 증착 지역 전체에 걸쳐 오염을 방지하는 것을 확보한다. 칼라의 직경은 도관(760)의 내부 직경에 적어도 2배이며, 바람직하게는 도관(760)의 내부 직경에 적어도 5배이다. 도관(760)의 내부 직경은 전형적으로 10 내지 30 mm의 범위이며, 바람직하게는 12 내지 20 mm이다.

조작에 있어서, 칼라(764)는 실질적으로 코팅되는 기관(740)의 표면에 평행으로 위치하고 이로부터 1 cm 또는 그 이하의 거리에 위치한다. 바람직하게는, 칼라와 기관의 접면은 2 내지 5 mm 떨어져 있다. 세 개의 고정 핀 또는 조정가능한 핀(도시 안됨)과 같은 공간 장치가 칼라상에 구비되어 칼라와 기관 사이의 적합한 거리 유지하는데 도움이 될 수 있다.

도 7에 도시한 구체예는 편리하지는 않지만 너무 커서 진공 챔버 또는 클린 룸과 같은 특수하게 제어된 환경에서 처리될 수 없는 기관에 코팅을 도포하는데 특히 유용하다. 예시된 코팅 기술은 이 기술이 대기압 조건하에 그리고 보다 편리한 "현장" 위치에서 완성될 수 있으므로 유용하다. 일련의 동심원 도관(722, 738, 744, 752 및 760)은 비교적 작은 유연성 튜브에 의해 제공될 수 있고 휴대가능할 정도로 충분히 적을 수 있는 코팅 선단(768)을 형성한다. 큰 기관은 코팅 선단을 반복적으로 래스터(raster) 또는 유사 패턴으로 횡단하거나, 기관을 누적하여 균일한 코팅을 제공하도록 배열된 코팅 선단의 배열로 횡단하거나, 코팅 선단의 배열을 래스터링하여 코팅될 수 있다. 이전에 너무 커서 코팅될 수 없었던 제품의 박막 코팅이 가능한 것에 더하여, 본 기술은 이전에 진공 조건하에 코팅된 기관의 보다 큰 단위의 코팅이 가능하다. 특히 기관의 대량 생산이 포함될 때, 이들 기관의 대량 단위를 코팅함으로써 제조원가 절약을 달성할 수 있다.

도 7 및 8에 도시한 구체예는 또한 대부분의 금속 코팅과 같은 산화 민감성이 있는 코팅의 제조에 특히 적합하다. 이러한 코팅을 제공하기 위해 분무화된 액체 매질과 코팅 전구체에 인접하여 연료가 도관(744)을 통해 공급되며, 이에 비해 산화제는 도관(752)을 통해 공급된다. 도관(738)을 통해 공급된 분무화 가스 및/또는 도관(722)을 통해 공급된 액체 매질은 연료가(fuel value)를 가진 물질일 수 있거나, 이들은 코팅 전구체와 반응하는 물질일 수 있거나 이들은 불활성 물질일 수 있다. 생성된 코팅 또는 코팅 전구체 물질이 산소 민감성일 때, 공급된 산화제의 총량을 반응 지역에 공급된 연료를 완전히 연소시키는데 필요한 양 미만의 양으로 한정하는, 즉 산화제를 화학양론적 양 미만으로 제공함으로써 반응 및 증착 지역에서 환원 분위기를 유지시킨다. 일반적으로, 잔류 핫 가스를 분위기 산소와 혼합할 때 발생하는 화염 지역을 한정하도록 과도한 연료를 제한한다. 생성된 코팅 및 전구체 물질이 산화 코팅 대부분의 생성과 같은, 산소에 견딜 수 있거나 산소의 존재에 의해 증강될 때, 산화성 또는 중성 분위기가 화학양론적 또는 과량의 산화제를 공급함으로써 반응 및 증착 지역에 공급될 수 있다. 또한, 산소에 견디는 시약 및 생성물과 함께, 산화제를 내부 도관(744)을 통해 공급할 수 있으며 이에 비해 연료를 외부 도관(752)을 통해 공급한다.

도관(760)을 통해 공급된 불활성 가스는 반응 지역에서 생성된 반응성 가스로부터 도관의 내부 표면을 차단하는데 충분하며, 이것은 반응 지역으로부터 나머지 가스를 첨가할 때, 격벽 지역에 필요한 가스 속도를 제공하는데 충분해야 한다.

에너지 입력은 도 7 및 8에 도시한 연소 방법 이외의 기구에 의해 달성될 수 있다. 예를들어, 도관(722)을 통해 전류를 통과시켜 도관에서 전기저항열을 생성한다는 액체 매질과 코팅 전구체가 도관을 통과할 때 이 액체 매질과 코팅 전구체에 이전함으로써 달성될 수 있었다. 에너지 입력이 연소 방법과 다른 방법에 의해 성취될 때 모든 도관(722, 738, 744, 752 및 760)이 필요한 것은 아니다.

증착된 코팅의 다공성과 밀도는 기관 표면에서 화염 지역과 증착 지역 사이의 거리를 변화시킴으로써 변형될 수 있다. 일반적으로, 이 거리를 단축하면 증가된 코팅 밀도를 제공하며, 이에 비해 거리를 증가시키면 보다 다공성인 코팅을 제공한다.

예시된 CACCVD 기술에서 반응 지역은 일반적으로 연소 연료에 의해 생성된 화염과 동시에 걸쳐있다. 물론, 화염 지역과 기관은 충분히 떨어져서 유지되어 기관이 기관 표면에 너무 가깝게 화염이 접근하여 생기는 고온에 의해 손상되지 않아야 한다. 기관 온도 민감성은 일 기관 물질에서 다음 기관 물질에 따라 변하지만, 기관 표면에서 증착 지역의 온도는 전형적으로 최대 화염 온도 보다 적어도 600°C 낮다.

주요 에너지 입력이 반응 지역에서 유류와 혼합되거나, 도달전에 예열된 유체일 때와 같이, 별도 방법의 일부가 에너지 입력을 공급하는데 사용될 때, 반응 지역에서 생성된 최대 온도는 실질적으로 연소 에너지 입력으로서 생성된 온도 보다 낮다. 이러한 경우에 코팅 특성은 기관을 과열하는데 무관하게 반응 지역과 기관 표면 사이의 거리를 변화시킴으로써 조정될 수 있다. 따라서, 반응 지역과 증착 지역이란 장치의 기능적 지역을 정의하는데 유용하나 상호 예외적인 지역을 정의하는데 의도되지 않으며, 즉 몇가지 응용예에서 코팅 전구체의 반응은 증착 지역에서 기관 표면에 발생할 수 있다.

주요 에너지 입력이 연소 화염이 아닐 때 얻어지는 보다 낮은 최대 온도는 일부 유기 물질과 같은 온도 민감성 코팅 물질의 이용을 가능하게 한다. 특히, 축전기, 집적회로 또는 마이크로프로세서에서 보호 코팅으로서 또는 유전 내부층으로서 폴리머가 증착될 수 있다. 예를들어, 폴리아미드 코팅은 그의 폴리가믹 (polygamic) 산 전구체로부터 공급될 수 있다. 유사하게도, 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅이 저분자량 전구체로부터 제공될 수 있다.

유류가 반응 지역을 나오기 전에 유류에 에너지 입력은 때로 다른 코팅 기술에 필요한, 기관을 가열함으로써 증착 지역에 에너지를 공급할 필요성을 없앤다. 본 증착 시스템에서, 기관은 증착 지역에 존재한 가스를 가열하기 보다는, 냉각시키는 열 흡수체로서 작용하므로, 기관에 가한 온도는 기관을 통해 에너지가 증착 지역으로 이동되는 것을 필요로 하는 시스템에서 발생하는 것 보다 실질적으로 낮다. 따라서, CACCVD 코팅 프로세스는 기관을 통한 가열에 관련된 기술에 의해 코팅될 수 없는 많은 온도 민감성 기관 물질에 적용될 수 있다.

광범위한 전구체가 가스, 증기 또는 용액으로서 사용될 수 있다. 원하는 형태를 얻는 가장 저렴한 전구체를 사용하는 것이 바람직하다. 다양한 금속 또는 반금속을 증착시키기 위한, 한정되지 않는 의미의 적합한 화학 전구체는 다음과 같다:

Pt 백금-아세틸아세토네이트 [Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂] (톨루엔/메탄올내), 백금-(HFAC)₂, 디페닐-(1,5-시클로옥타디엔) 백금(II) [톨루엔-프로판내 Pt(COD)], 백금 니트레이트 (수산화암모니아 수용액내)

Mg 마그네슘 나프테네이트, 마그네슘 2-에틸헥사노에이트 [Mg(OOCCH-(C₂H₅)C₄H₉)₂], 마그네슘 나프테네이트, Mg-TMHD, Mg-acac, Mg-니트레이트, Mg-2,4-펜타디오네이트

Si 테트라에톡시실란 [Si(OC₂H₅)₄], 테트라메틸실란, 디실리식 산, 메타실리식 산

P 트리에틸 포스페이트 {(C₂H₅O)₃PO₄}, 트리에틸포스파이트, 트리페닐 포스파이트

La 란타넘 2-에틸헥사노에이트 [La(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₃] 란타넘 니트레이트 [La(NO₃)₃], La-acac, La-이소프로폭시드, 트리스 (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디오네이트)란타넘 [La(C₁₁H₁₉O₂)₃]

Cr 크롬 니트레이트 [Cr(NO₃)₃], 크롬 2-에틸헥사노에이트 [Cr(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₃], Cr-술페이트, 크롬 카보닐, 크롬(III) 아세틸아세토네이트

Ni 니켈 니트레이트 [Ni(NO₃)₂] (수산화암모늄 수용액), Ni-아세틸아세토네이트, Ni-2-에틸헥사노에이트, Ni-나프테놀, Ni-디카보닐

Al 알루미늄 니트레이트 [Al(NO₃)₃], 알루미늄 아세틸아세토네이트 [Al(CH₃COCHCOCH₃)₃], 트리에틸 알루미늄, Al-s-부톡시드, Al-i-프로폭시드, Al-2-에틸헥사노에이트

Pb 납 2-에틸헥사노에이트 [Pb(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₂], 납 나프테네이트, Pb-TMHD, Pb-니트레이트

Zr 지르코늄 2-에틸헥사노에이트 [Zr(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₄], 지르코늄 n-부톡시드, 지르코늄 (HFAX)₂, Zr-아세틸아세토네이트, Zr-n-프로판올, Zr-니트레이트

Ba 바륨 2-에틸헥사노에이트 [Ba(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₂], Ba-니트레이트, Ba-아세틸아세토네이트, Ba-TMHD

Nb 니오븀 에톡시드, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)니오븀

Ti 티타늄(IV) i-프로폭시드 [Ti(OCH(CH₃)₂)₄], 티타늄(IV) 아세틸아세토네이트, 티타늄-디-i-프로폭시드-비스-아세틸아세토네이트, Ti-n-부톡시드, Ti-2-에틸헥사노에이트, Ti-옥시드 비스(아세틸아세토네이트)

*Y 이트륨 2-에틸헥사노에이트 [Y(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₃], Y-니트레이트, Y-i-프로폭시드, Y-나프테노에이트

Sr 스트론튬 니트레이트 [Sr(NO₃)₂], 스트론튬 2-에틸헥사노에이트, Sr(TMHD)

Co 코발트 나프테네이트, Co-카보닐, Co-니트레이트,

Au 클로로트리페닐포스핀 금(I), 클로로트리페닐포스핀 금(I)

B 트리메틸보레이트, B-트리메톡시보록신

K 칼륨 에톡시드, 칼륨 t-부톡시드, 칼륨 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오네이트

Na 나트륨 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오네이트, 나트륨 에톡시드, 나트륨 t-부톡시드

K 리튬 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오네이트, 나트륨 에톡시드, 나트륨 t-부톡시드

Li 리튬 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오네이트, 리튬 에톡시드 리튬-t-부톡시드

Cu Cu(2-에틸헥소네이트)₂, Cu-니트레이트, Cu-아세틸아세토에이트

Pb 팔라듐 니트레이트(수산화암모늄 수용액내) (NH₄)₂Pd(NO₂)₂, Pd-아세틸아세토네이트, 암모늄 헥소클로로팔라듐

Ir H₂IrCl₆(수용액내 50% 에탄올에서), Ir-아세틸아세토네이트, Ir-카르보닐

Ag 은 니트레이트(물에서), 은 니트레이트, 은 플루오로아세트산, 은 아세테이트, Ag-시클로헥산부티레이트, Ag-2에틸헥사노에이트

Cd 카드뮴 니트레이트(물에서), Cd-2-에틸헥사노에이트

Nb 니오븀 (2-에틸헥사노에이트)

Mo (NH₄)₆Mo₇O₂₄, Mo(CO)₆, Mo-디옥시드 비스 (아세틸아세토네이트)

Fe Fe(NO₃)₃·9H₂O, Fe-아세틸아세토네이트

Sn SnCl₂·2H₂O, Sn-2-에틸헥사노에이트, Sn-테트라-n-부틸틴, Sn-테트라메틸

In In(NO₃)₃·xH₂O, In-아세틸아세토네이트

Bi 비스무쓰 니트레이트, 비스무스 2-에틸 헥소네이트

Ru Ru-아세틸아세토에이트

Zn Zn-2-에틸 헥사노에이트, Zn 니트레이트, Zn 아세테이트

W W-헥사카보닐, W-헥사플루오라이드, 텅스텐산

Ce Ce-2-에틸 헥사노에이트

금속 전구체 및/또는 반금속 전구체의 혼합물이 증착되는 대부분의 경우에, 일반적으로 증착은 반응 혼합물에서 전구체에 의해 제공된 금속 및/또는 반금속의 상대 비율에 관해 화학양론적이다. 그러나, 이러한 관계는 정밀하지 않으며 전반적으로 예상가능하지 않다. 그럼에도 불구하고, 원하는 조성의 코팅 층 또는 분말을 얻는데 필요한 화학 전구체의 상대량이 일정 세트의 코팅 변수에 대해 과도한 실험없이도 쉽게 결정될 수 있으므로, 원하는 조성의 코팅 층 또는 분말을 성취하는데 중요한 문제점은 없다. 코팅 변수의 일 세트하에 화학 전구체의 비율이 원하는 조성의 코팅 층 또는 분말을 얻도록 일단 결정되면, 아주 예상가능한 결과로서 코팅이 복제될 수 있다. 따라서, 특정의 예정된 비율로 두 개의 금속을 함유할 코팅 또는 분말을 원한다면, 예정된 화학양론적 비율로 두개의 금속을 함유한 두개의 화학 전구체로서 시작할 수 있다. 두가지 금속이 일정 비율로 증착되지 않는다고 결정되면, 증착된 물질에서 금속의 원하는 비율이 얻어질 때까지 두가지 전구체 케미칼의 상대량으로 조절할 것이다. 그후 장래의 증착을 위해 이와 같은 실험적 결정을 따를 것이다.

CCVD는 끼운 축전기 및 저항기의 유전층으로서 작용할 수 있는 매우 얇고, 균일한 층을 증착할 수 있다는 장점이 있다. 끼운 축전기를 위해, 증착된 유전층은 전형적으로 두께가 약 0.03 내지 약 2 마이크로미터이며, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1 마이크로미터이며 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.6 마이크로미터이다. 원하는 두께로 물질을 증착시킬 수 있으나; CCVD 또는 CACCVD에 의한 층을 형성하기 위해, 두께는 5 마이크로미터를 초과하지 않는다. 유전층이 얇을수록, 캐패시턴스(capacitance)가 높아지므로, 매우 얇은 박막으로 증착하는 능력이 CCVD 프로세스의 유용한 특징이다. 축전기 구조물의 일부로서 증착될 수 있는 금속 코팅의 두께가 또한 금속 에칭을 용이하게 한다.

CCVD에 의해 생성된 코팅의 일예는 이소프로판올과 프로판내 테트라에톡시실란 [Si(OC₂H₅)₄]의 용액으로부터 생성된 이산화규소 코팅; 톨루엔과 메탄올내 백금-아세틸아세토네이트 [Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂]의 용액으로부터 생성된 백금 코팅; 및 에탄올내 란타넘 니트레이트, 에탄올내 크롬 니트레이트 및 에탄올내 니켈 니트레이트의 용액으로부터 생성된 니켈-도핑된 LaCrO₃ 코팅을 포함한다.

본 발명은 박막 축전기 구조물에 관한 것이며, 이러한 구조물의 일부를 현재 도 4-6에 관련하여 기재할 것이다. 그렇지만 이들 구조물은 본 발명에 관한 가능한 박막 축전기 구조물을 포함하는 것으로 생각되지 않는다고 이해된다. 박막 축전기 구조물을 인쇄회로에서 끼우기 위해 본 발명에서 설명하였고, 지지체가 없는 축전기 구조물은 약간의 유연성을 가지고 있어야 한다. 이것은 강성 구조인 실리콘 웨이퍼상에서 반도체 산업용으로 제조된 축전기 구조물과 구분된다. 본 발명에서, 축전기 구조물 및 축전기 구조물 부품, 예를들어 금속 호일, 유전 층, 등에 관련하여 사용될 때 "유연성"이란 손상이나 파괴 없이 대략 6-인치 반경으로 굽힐 수 있다는 것을 의미한다.

도 4A는 3 층 구조물(400)에 관한 것이다. 예를들어 유연성 금속 호일(402)위에 CCVD 또는 CACCVD에 의해 유전물질층(402)이 증착되며 유전물질층(404) 위에 금속층(406)이 증착된다. 금속층(406)은 전체적으로 CCVD 또는 CACCVD에 의해 증착될 수 있거나, 금속(예, 백금)의 매우 얇은(0.005 내지 0.1 마이크로미터) 시드층이 증착되고 추가의 금속(예, Cu, Ni 또는 Zn)이 원하는 두께로 전기도금에 의해 증착될 수 있다. 일반적으로, 두 개의 표면 접촉점 사이의 전기저항이 1 메가오姆 또는 그 이하일 때 충분한 시드층이 증착된다. 금속 호일(402)은 두께가 전형적으로 약 12 내지 약 110 마이크로미터이다. 구조적 강성을 위해 증착된 금속층(406)은 두께가 전형적으로 0.5 내지 3 마이크로미터이며, 원한다면 더욱 두텁게 될 것이지만, 증착된 금속 층(406)은 약 0.1 마이크로미터에서 전기적으로 작용한다. 도 4A의 구조물은 단독으로 축전기이며 인쇄회로 기판에서 스캐어 전기 신호를 유지하는데 도움이 되도록 감결합 축전기로서 사용될 수 있다.

도 4B에서, 도 4A의 증착된 금속층(406)은 금속의 분리된 패치(patch)(408)를 제조하도록 포토레지스트 영상화 및 에칭에 의해 패터닝 되었다. 이 구조물에서, 호일(402)은 통상의 전기전도성 축전기 플레이트로서 작용하며, 유전층(404)은 통상의 유전층으로서 작용하며, 복수의 분리된 축전기 플레이트는 통상의 플레이트에 대향한 금속의 분리된 패치에 의해 제공된다. 통상의 플레이트가 모든 대향 분리된 축전기 플레이트로 작용하는 것이 바람직하지 않은 경우에, 호일(402)은 유사하게도 포토레지스트/에칭 프로세스에 의해 분리된 축전기 플레이트로 패터닝 될 수 있다. 그렇다면, 증착된 금속층(406)이 분리된 플레이트(408)로 패터닝 된 후, 이 구조물의 측면을 호일 층의 포토레지스트/에칭 처리전에 에폭시 수지층(410)으로 적층시키고, 이로서 적층된 수지(410)는 호일(402)이 패터닝 된 후 구조용 지지체를 제공한다. 그 후, 호일 측면은 또한 또다른 에폭시 수지층(410)으로 적층되어 끼워진 구조물을 제조한다. 호일층이 분리된 플레이트(409)로 패터닝 되는 구조물을 도 4C에 도시한다.

패턴이 있는 호일 측면을 제 2 에폭시 수지층(410)에 적층하기 전에, 때로 예를들어, 포토레지스트/에칭 프로세스에 의해 유전물질층의 노출부를 패터닝 하는 것이 바람직하다. 이 프로세스는 제 1 및 제 2 적층 수지층의 일부를 서로 직접 부착하도록 제 1 적층 수지층(410)의 일부를 노출한다. 어떤 유전물질, 이를테면 실리카, 그외에 금속층이 항상 게다가 필요하면 에폭시 수지층에 결합하는 것은 아니므로 이것은 다층 구조물의 결합을 증가시킨다. 상기에 제시한 바와 같이, 본 발명에 따라 얇은 유전물질층으로서 증착된, 실리카-기체 유리는 암모늄 하이드로젠 디플루오라이드, 플루오로보릭 एसид, 및 그의 혼합물로서 에칭할 수 있다.

끼운 층에서, 플레이트는 편리하게도 홀(도시 안됨)에 의해 도금함으로써 전자 회로에 접속된다.

도 5A는 연속 증착층이 폴리머 지지 시트(501)상에 있는 축전기 구조물(500)이다. 금속층(502), 예를들어 니켈 또는 구리를 CACCVD에 의해 폴리이미드 시트상에 증착시키고; 유전층(504)을 그 위에 증착시키고; 그 후 제 2 금속층(506)을 CCVD, CACCVD에 의해 또는 전그도금에 의해 증착시킨다. 구조물(500)은 축전기이며 이러한 형태로 도 4A의 구조물(400)의 방식으로 감결합 축전기로서 작용할 수 있다. 최종 금속층(506)은 패터닝 하여 포토레지스트/에칭 프로세스에서도 5B의 분리된 축전기 플레이트(508)를 제조할 수 있다. 도 5A에 감결합 축전기로서 도시한 바와 같이 또는 구조물의 일 측면상에 분리된 축전기 플레이트(508)를 제공한 패턴이 있는 금속층으로서, 축전기 구조물(500)은 일반적으로 에폭시 수지에 끼워진다. 제 2 축전기 구조물은 또한 금속층, 유전층 및 다른 금속층을 연속적으로 증착시킴으로써 폴리머 지지체 시트(501)의 다른 측면상에 형성될 수 있다. 이러한 구조물에서, 금속층(502, 506)은 각각 두께가 약 0.5 내지 약 3 마이크로미터이며 금속층 사이의 유전층(504)은 두께가 약 0.03 내지 약 2 마이크로미터이다.

도 6에서, 5층 구조물은 유연성 호일(602), 호일층을 용융으로부터 또는 산화로부터 방지하는 열 격벽 및/또는 호일층과 유전물질층 사이의 화학적 상호작용을 방지하는 확산 격벽으로서 작용하는 격벽 층(603), 유전층(604), 접착층(605), 및 증착된 금속층(606)을 포함하여 형성된다. 격벽층(603) 및 접착층(605)의 기능과 조성은 이후 보다 상세히 설명할 것이다.

본 발명에 따라 CCVD에 의해 증착될 수 있는 유전물질층의 중요한 부류는 실리카 및 실리카-기체 조성물이며, 100% 실리카층, 무정형 및 결정형을 포함하나, 또한 도핑된 실리카 및 다른 산화물, 이를테면 PbO, Na₂O, Li₂O, K₂O, Al₂O₃, 및 B₂O₃와 혼합된 실리카이다. 여기서, 실리카-기체 조성물은 실리카 약 1%, 바람직하게는 적어도 약 3 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 약 20 중량% 100 중량% 이하인 유전물질로서 정의된다. 일반적으로, 실리카는 실리카-기체 조성물을 적어도 약 10 몰%, 바람직하게는 40 몰% 이상 100 몰% 이하로 함유한다. 조성물이 실리카를 매우 낮은 중량%인 "실리카-기체 조성물"로 생각될 수 있는 이유는 실리카가 공침될 수 있는, 많은 산화물, 이를테면 산화납이 실리카에 비해 고분자량이라는 것이다.

유전물질로서 증착된 몇가지 실리카-기체 조성물을 다음 표에 제시한다.

유전체 조성물	성분	조성 분율(중량%)
무정형 실리카 SiO ₂	SiO ₂	100

납 실리케이트 (리튬, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 및 보론과 함께)	SiO ₂	41	27.4	51.1	3	5	63	56	42
	PbO	52.3	62.8	48.9	75	82	22	29	49
	Na ₂ O	5.2	2.1	-	-	-	7	4	2
	Li ₂ O	1.3	0.7	-	-	-	-	-	1
	K ₂ O	14.1	7.0	-	-	-	7	9	6
	Al ₂ O ₃	-	-	-	11	3	1	2	-
	B ₂ O ₃	-	-	-	11	10	-	-	-
도핑된 실리카	SiO ₂ 도판트(Pt, B, Ba, Ca, Mg, Zn, 등)	도판트 양은 도핑 정도에 따라 달라짐							

실리카의 균일한 증착을 위해, 특히 유용한 전구체 용액은 상온, 예를들어 20°C에서, 또는 전구체 용액이 저장되는 온도와 압력에서 액체이나, 저비점, 즉 약 150°C 또는 그 이하, 바람직하게는 135°C 또는 그 이하, 보다 바람직하게는 100°C 또는 그 이하인 용매내 테트라메틸실란이다. 테트라메틸실란의 비점은 26.5°C이며, 대부분의 유기 용매에서, 특히 사용된 수준에서, 즉 전형적으로 약 0.0001 내지 약 0.1 몰, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.01 몰에서 가용성이다. 따라서, 다양한 유기 용매, 예를들어 헥산, 톨루엔, 등에서 테트라메틸실란의 액체 전구체 용액을 제공할 수 있다. 프로판 및 부탄과 같은 용매는 상온, 예를들어 20°C에서 기체이나, 상온에서 가압하에 액체이다. 예를들어, 100 psi하의 프로판은 상온에서 액체이다.

액체 전구체 용액은 농도가 정밀하게 측정되며 알려진 농도의 액체 용액을 공급하는 것이 가스의 혼합물처럼 매스 플로우 조절이 필요없다는 점에서 유용하다. 저비점 액체 용액은 가열된 분무기, 이를테면 유도 가열된 액체 분무기를 사용할 때, 성분들은 이들이 화염에 도달되기 전에 알려진 농도의 가스 형태로 모두 존재한다는 점에서 유용하다. 따라서, 실리카의 매우 균일한 CCVD 코팅이 제조될 수 있다.

또한, 연소성 담체 용매와 테트라메틸실란 두가지 모두를 화염에 도달되기 전에 가열하여 가스상으로 전환시키므로, 화염이 형태를 가질 수 있다. 따라서, 토치와 연관된 형태의 일반적으로 원형인 화염을 제공하는 대신에, 선형 화염이 제공될 수 있다. 선형 화염은 기관 전역에 걸쳐 부분적으로 또는 완전하게 폭이 넓고, 균일한 코팅 층(streak)을 증착시키는데 사용될 수 있다. 이러한 균일성은 원형 화염의 연속적인 통과에 의해 일반적으로 얻을 수 있는 것 보다 크다.

실리카 전구체로서 테트라메틸실란을 포함한 저비점 액체 용액과 용해된 실리카 도판트가 또한 유용하다. 이에 관해서, 도판트용 전구체는 저비점 용매에서 가용성이 충분해야 하며 비점은 약 150°C 또는 그 이하, 바람직하게는 약 100°C 또는 그 이하이다.

TMS 및 유사 전구체의 높은 분해 온도는 이들을 종래의 CVD 프로세스에는 부적합한 전구체로 하지만, 이 특성은 CCVD 및 다른 집중된 열 증착 방법에서 사용하는데 유용하다. 그 이유는 TMS를 사용하여 실리카를 증착시키는데 필요한 높은 분해 온도가 종래의 CVD에서 처럼 연장된 시간 동안 이와 같은 고온에서 수행될 때 일부 기관에 손상을 가할 수 있기 때문이다. CCVD에서 화염은 기관 자체를 과열(및 가능하게는 손상)시키지 않고, 전구체 혼합물을 직접 가열할 수 있다. 증기가 포화되지 않는 정도의 농도로 전구체를 제공함으로써, 전구체를 코팅 장치의 내부 표면에 응축시키지 않고 연소 또는 열원에 공급할 수 있다. 실리카 전구체에 대해 적합한 농도는 사용된 실제 전구체와 원하는 증착율에 따라 0.4 몰 또는 그 이하, 0.2 몰 또는 그 이하, 0.066 몰 또는 그 이하 및 심지어 0.033 또는 그 이하이다.

테트라메틸실란(TMS)에 더하여, 본 발명에서 개시된 방법에 의해 실리카를 증착시키는데 사용하기 위해 다른 전구체가 적합하다. 25°C에서 액체 형태로 존재하는 이들 전구체는 테트라메틸실란 (TMS); 테트라메틸 오르토실리케이트 (TEOS); 테트라메톡시실란; 헥사메틸디실란; 헥사메틸디실라잔; 디메틸디에톡시실란; 디메틸디클로로실란; 메틸디클로로실란; 트리클로로메틸실란; 및 트리클로로실란을 포함한다. 가열된 침을 통한 액체의 통과, 종래의 CVD 버블러, 일정한 비점으로 가열 및 파워 입력에 의해 증기 농도의 제어; 또는 큰 표면적에서 증발과 같은 이들 전구체를 기화시키는 방법이 사용될 수

있다. 25°C에서 가스 형태인 실리카 전구체는 실리콘(IV) 플루오라이드; 트리메틸실란; 및 실란을 포함한다. 기화되거나 가스상인 전구체를 프로판 및/또는 메탄과 같은 연료와 혼합한다. 다른 적합한 연료는 에탄, 부탄 및 아세틸렌을 포함한다. 또한 프로판 또는 다른 연료와 함께 용해도가 낮은 전구체에 대해, 전구체를 처음에 톨루엔과 같은 다른 용매와 혼합하고 그 후 이 용액을 연료와 혼합한다는 사실에 주목한다.

유전층은 서로 다른 조성의 층을 가질 수 있다. 예를들어, 다층 필름은 실리카와 납 실리케이트의 교대 층, 납 알루미늄 보론 실리케이트의 상도층을 가진 납 실리케이트 기체층을 포함한 이중층, 또는 도핑된 실리카에서 납 실리카로 실리카의 조성적 경사가 있는 필름일 수 있다. 다층은 화염에 공급되는 전구체 용액의 함량을 변화시키거나 서로 다른 조성 층이 증착되는 연속적인 증착 장소로 기관을 이동시켜 증착될 수 있다.

본 발명에 따라 유전물질을 여러 가지 원소, 이를테면 Pt, B, Ba, Ca, Mg, Zn, Li, Na, K, 등으로 도핑할 수 있다. 도판트는 유전층의 유전수치에 영향이 있을 것이다. 일반적으로 어떤 물질이 유전체, 예를들어 실리카-기체 유리의 약 25 중량% 이하로, 전형적으로는 약 5 중량% 이하로 존재한다면 도판트로 생각된다.

CCVD에 의해 증착될 수 있는 다른 유전 물질은 BST, SrTiO₃, Ta₂O₅, TiO₂, MnO₂, Y₂O₃, SnO₂, 및 PLZT를 포함하나 이들에 한정되지 않는다.

박막 축전기용 유전물질로서 특히 적합한 물질은 산화 바륨 티타늄 (Ba₂Ti₉O₂₀) 및 지르코늄-도핑 산화 바륨 티타늄 (Ba₂Ti_{1-(9-x)}Zr_{x-8}O₂₀; x > 0)이다. 유전층으로서 작용하기 위하여, 이들 물질은 바람직하게는 결정 형태로 증착된다. 산화 바륨 티타늄은 무선 통신을 위해 벌크 형태로 마이크로웨이브 세라믹 물질로서 사용되었다. 박막 축전기용 유전체로서 이들 물질의 사용은 유일하다고 믿어진다. 지르코늄-도핑된 산화 바륨 티타늄은 고품질 계수, 예를들어 3 GHz에서 14000, 및 약 40의 유전상수를 제공할 수 있다. 또한, 지르코늄은 전기통신 응용예에서 동조 주파수의 온도계수가 광범위하다(0-9 ppm/°C). 이들 물질은 손실이 낮고, 전기에너지의 소비를 줄이며 열에너지의 생성을 줄인다. 이들 물질은 허용성이 높으며, 따라서 작은 크기의 축전기에 높은 캐패시턴스를 제공하게 한다. 따라서, 산화 바륨 티타늄, 특히 지르코늄 도핑된 축전기가 특히 손실 감소가 항상 필요한 고주파수 응용예에서, 전자공학에 요구되는 이상적인 후보감이다.

주석 도핑된 산화 바륨 티타늄(Ba₂Ti_{1-(9-x)}Sn_{x-8}O₂₀; x > 0)이 또한 사용될 수 있으나, 지르코늄-도핑된 대조물에 비해 덜 바람직하다.

이들 물질 모두는 전구체 용액에서 적합한 전구체를 선택함으로써 기관상에 박층으로서 CCVD 프로세스에 의해 증착될 수 있다.

유전층은 축전기 플레이트 사이의 전자 흐름을 방해하는 작용이 있으며, 이로서 전하가 플레이트 사이에서 위에 조성될 수 있다. 그러나, 일부 경우에, 특히 감결합 축전기에서 플레이트 사이에 일정량의 누출이 필요하며, 이를테면 도 4A의 구조물로서 형성될 수 있다. 실리카 유리와 납 실리카 유리를 포함하나 이에 한정되지 않는 유리를 일가 양이온, 이를테면 Na⁺, K⁺, Li⁺, Ag⁺, 등으로 도핑할 수 있다. 원하는 손실성(lossiness) 정도를 성취하는데 필요한 도핑량은 사용된 특정 유전체, 두께 등을 포함한 다양한 요인에 따라 달라질 것이다. 또한 보다 얇은 층이 증착되어 캐패시턴스와 손실을 증가시킬 수 있다. 이들 층은 두께가 0.05 내지 0.3μm이다. 일반적으로 손실 유전체는 전기전도도 값이 약 10⁻¹ 내지 약 10⁻⁵ 암페어/cm²일 것이다.

예를들어 도 4A에 관해 상기에 설명한 바와 같이, 기관상에 유전체층이 증착되어 있는 기관이 금속 호일이면, 가장 보편적인 선택은 구리 호일이다. 대부분의 전자 회로에서는 주요 전도성 원소로서 구리를 이용한다.

그러나, 본 발명에 따라, 유전체층 증착을 위한 기관으로서 별도의 전도성 금속, 특히 금속 호일이 본 발명에서 제안되고 있다. 1083°C에서 구리 금속; 따라서, 구리 위의 증착은 보다 저온에서 CVD에 의해 증착될 수 있는 물질로 한정된다. 따라서, 약 1000°C 이상의 온도에서 증착되어야 하는 물질은 구리상에 증착될 수 없으나, 보다 고온에서 녹는 기관상에 증착되어야 한다.

고온 CCVD 응용예를 위해 제안된 금속 기관은 CCVD에 의해 증착될 물질에 필요한 고온 증착 온도를 견디도록 약 1350°C 이상의 용점을 가진다. 바륨 스트론튬 티타네이트(BST)가 구리 위에 증착될 수 없으며 원하는 물질에 결정화될 수 없는 유전물질의 일예이다. 원하는 결정 구조물을 얻기 위하여, BST는 고온에서, 이를테면 본 발명의 기관이 증착될 수

있는 증착 온도에서 증착되어야 한다. CCVD에 의해 구리상의 증착에 적합하지 않으나, 본 발명의 기판상에 증착될 수 있는 다른 물질의 예는 Ti, Ta, Nb, Zr, W, Mo 또는 Sn을 함유한 산화물 및 혼합 산화물 상을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

또한, 구리는 비교적 높은 선형 열팽창 계수를 가지고 있으며, 전형적으로는 위에 증착될 제안된 많은 유전물질층, 특히 산화물보다 상당히 높다. 기판과 CCVD-증착 필름 사이에 열팽창 계수에서 실질적인 불일치가 있다면, 고온에서 증착된 필름은 코팅된 기판 필름이 냉각될 때 갈라질 수 있다. 바람직하게도, CCVD 증착을 위한 금속 기판은 선형 열팽창 계수가 약 $15 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ 이하, 보다 바람직하게는 약 $12 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ 이하이다. 필름의 열균열을 방지하기 위하여, 기판의 선형 열팽창 계수는 증착될 물질의 열팽창계수를 넘어서 약 80% 이하이어야 하며, 바람직하게는 증착될 물질의 열팽창계수를 넘어서 약 40% 이하이어야 하며, 가장 바람직하게는 증착될 물질의 열팽창계수를 넘어서 약 20% 이하이어야 한다. 열팽창계수가 가까울수록, 코팅 물질이 증착될 수 있는 물질이 두터워지고/지거나 코팅의 균열 없이 증착 온도가 높아질 수 있다.

본 발명에 따라 고온 또는 저온 열팽창 기판으로서 작용하는, 예를들어 호일로서 특정 금속과 합금은 니켈, 텅스텐, 철, 니오븀, 몰리브덴, 티타늄, 니켈/크롬 합금, 및 철/니켈/크롬 합금, 이를테면 상표명 Inconel^R하에 시판된 합금을 포함한다. 니켈/크롬 및 철 니켈 크롬 합금에서, 철은 0 내지 약 25 중량%로 존재하고, 니켈은 약 50 내지 약 80 중량%로 존재하며, 크롬은 약 10 내지 약 30 중량%로 존재한다. 철이 존재하면, 전형적으로 적어도 2 중량%로 존재한다.

이들 금속은 열팽창이 낮으며, 이것은 액정과 같은 제안된 장래의 PWB 유전 폴리머 물질로서 필요할 것이며, 또한 열전도도가 낮다. 열팽창이 낮은 인쇄배선판(PWB)은 실리콘 기계 직접 부착 칩(열변화 중에 스트레인이 적음)과 상호접속이 용이할 것이다. 이들 물질은 액정 폴리머의 열팽창에 근사하며, 가격이 저렴하거나 적당하며, 예치가능하고, 납땀가능하며, 양호하거나 알맞은 열전도 및 전기전도도를 가지므로 중요하다. 철을 제외한 모두는 Cu 보다 보호성이 큰 산화물을 형성한다. 다른 열팽창에 대한 고려 대상은 저항기, 축전기 및 유도기(inductor)와 같은 응용예용 물질을 형성하는데 적용될 수 있는, 코팅 물질이다. 이들 모든 물질은 열팽창이 유전 응용예를 위한 산화물에 가깝고, 현재 끼워 넣은 장치용으로 사용되는, 구리 보다 높은 온도를 견딜 수 있으며, 따라서 바륨 스트론튬 티타네이트 및 납 란타늄 지르코늄 티타네이트와 같은 보다 고온의 유전성 또는 강유전성 물질에 대한 증착을 가능하게 한다.

구리는 용점이 1083°C 이다. 이들 금속의 보다 높은 용점은 구리상에 증착될 수 없는 다양한 물질의 증착을 가능하게 하며 보다 낮은 열팽창은 열팽창 부적합으로 인한 필름 균열을 방지한다. 또한, 이들 금속 표면에 형성된 산화물은 산화구리 보다 산소 침투성이 적으며 따라서 벌크 금속에 추가의 산화를 저해한다. 선택된 일부 물리적 특성을 구리와 비교한 것과 함께 본 발명에서 제안된 금속에 대해 다음 표에 제시한다.

	W	Mo	Nb	인고트 철	액정	Ni	구리
열팽창, $10^6/\text{C}$	4.5	4.8	7.3	11.7	5	13.3	16.5
전기저항, $\mu \Omega \text{ cm}$	5.6	43	15.2	9.7	유전성	10	1.7
열전도도, $\text{W/cm}^\circ\text{C}$	1.74	1.38	0.537	0.82	약 0	0.907	4.01
융점 $^\circ\text{C}$	3422	2623	2477	1540	약 0	1440	1080

구리 호일, 또는 유사한 저융점 및/또는 산화물 형성 경향이 있는 다른 금속 호일이 선택된 호일 기판이면, 상기에 설명한 도 6에서는 금속 호일층(602), 격벽층(603), 유전층(604), 접착-촉진층(605) 및 증착된 금속층(606)을 포함한 5층 구조물을 예시한다. 격벽층(603)은 물질, 예를들어 산화텅스텐(WO_3), 산화스트론튬 (SrO), 혼합된 산화 텅스텐 스트론튬, 이를테면, SrWO_4 , BaWO_4 , CeO_2 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$, SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Ni, Pt의 CCVD-증착된 층 및 매우 얇은 이들의 다층이며, 이 다층은 금속 호일층의 용융 또는 산화가 문제가 아닌 충분히 낮은 온도에서 증착될 수 있다. 이어서, 유전층(604)을 호일(602)의 맨 표면에 허용될 수 있는 온도 보다 높은 온도에서 증착될 수 있다. 격벽층(603)은 일반적으로 얇으며, 즉 약 0.01 내지 약 0.08 마이크론의 두께이다.

상기에서 적합한 격벽층 물질로서 언급된, 산화텅스텐(WO_3), 산화스트론튬 (SrO), 혼합된 산화 텅스텐 스트론튬, 이를테면 SrWO_4 , BaWO_4 , CeO_2 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$, 는 또한 유전층을 형성하기 위한 물질로서 작용할 수 있다. 이들 유전물질은 특히 CCVD에 의해 증착될 수 있는 다른 유전물질의 보다 높은 증착 온도를 견딜 수 없는 기판상의 증착용 유전물질로서 특히 유용하다. 이들 물질은 약 700°C 또는 그이하의 가스 온도에서 치밀하고, 접착성이 있는 코팅될 수 있으며, 증착 중 기판 온도는 일반적으로 약 200 내지 500°C 낮다. 이들 유전물질이 증착될 수 있는 적합한 기판은 구리, 알루미늄 및 폴리이미드를 포함하나 이들에 한정되지 않는다.

저온에서 유전층을 증착시키면 열팽창 불일치 효과와 상기 금속 기판을 산화시키고 상기 플라스틱 기판을 변형하고/품질을 낮추는 포텐셜을 감소시킨다. 이들 물질, 즉 WO_3 , SrO , 혼합된 산화 텅스텐 스트론튬, 이를테면 $SrWO_4$, $BaWO_4$, CeO_2 , $Sr_{1-x}Ba_xWO_4$ 와 다르게, 대부분의 다른 높은 유전율의 유전물질은 일반적으로 보다 높은 증착 온도를 필요로 하며 따라서, 저온 격벽층, 이를테면 저온 SiO_2 코팅은 산화로부터 기판을 보호하도록 높은 유전율 물질의 증착전에 도포되어야 한다. 그러나, 실리카는 대부분의 다른 유전체와 비교하여 높은 유전 상수를 가지지 않으며, 따라서, 총 캐패시턴스가 감소된다. 비교하여, 이들 낮은 증착 온도의 유전물질 모두는 실리카 보다 높은 유전 상수를 가지며 따라서, 이들은 또한 기저 코팅으로서 증착되어 캐패시턴스를 상당히 감소시키지 않고도 기판을 보호할 수 있다. 그후 더욱 높은 유전율을 가진 고온 물질을 코팅하여 더욱 높은 캐패시턴스를 얻을 수 있다. 연소 화학 증착법(CVD)을 이용하여, 물질을 박막 형태로 증착하고 인쇄회로기판(PCB)에 집적할 수 있다.

일부 경우에, 유전물질층(604)과 증착된 금속층(606) 사이에서 접착 문제를 겪는다(도 6 참조). 예를들어, 접착 문제는 증착된 실리카 층과 증착된 백금층 사이에서 나타났다. 이러한 경우에, 접착(또는 계면)층(605)을 증착시킬 수 있다. 예를들어, 크로미아층(605)은 전도성 산화물, 이를테면 산화아연일 수 있다. 접착층(605)은 또한 층 조성이 층 전반에 걸쳐 달라지는 경사가능 물질(FGM)일 수 있다. 예를들어, 실리카 대 백금 접착성은 실리카 측에서 높은 실리카 함량으로부터 백금 측에서 높은 백금 함량으로 조성상 증가하거나 연속적으로 달라지는 실리카/백금 접착층(605)에 의해 촉진될 수 있다. 경사가능 물질층의 증착은 CVD를 이용하여 증착 중에 전구체 용액의 함량을 연속적으로 변화시키거나 코팅 라인을 따라 여러 장소에서 층을 증착시킴으로써 가능하다. 일반적으로, 두 개 층 사이에 끼워있는 것과 같은 원소를 함유한 물질은 접착성을 촉진하는 작용이 있다. 접착층(605)은 유사하게 전형적으로 아주 얇으며, 즉 약 0.001 내지 약 0.05 마이크론의 두께이다.

전도성 산화물이 접착층(605)으로서 사용되면, 예를들어 구리, 니켈 또는 아연의 전기도금을 위한 시드 층과 같은 층을 사용할 수 있다. 예를들어 산화아연은 아연의 전기도금용 시드 층으로서 사용될 수 있으며, 이로서 산화물 유전층과 도금된 아연 층에 의해 우수한 접착성이 실현된다.

도 6은 호일(602)과 유전층(604) 사이의 격벽 층(603) 및 유전층(604)과 증착된 금속층(606) 사이의 접착층(605) 두가지 모두를 가진 구조물을 도시하고 있지만, 구성적으로 무리하게 필요로 할 때 축전기 구조물은 단지 하나의 격벽층(603) 또는 단지 하나의 접착층(605)을 포함할 수 있다는 사실이 이해된다.

별도로 유전체 양측면상에 접착 및 격벽층을 제공할 수 있다.

다른 요인 가운데, 본 발명에 따른 축전기의 캐패시턴스는 유전물질의 표면적의 함수이다. 따라서, 유전물질층과 그 위에 증착되어 있는 금속, 예를들어 금속 호일의 계면에서 표면적을 증가시키고 유전층과 그 위에 증착된 금속층의 계면에서 친밀한 접촉을 유지하면서 표면적을 증가시키면 캐패시턴스가 증가된다. 도 4A에 대해, 금속 호일이 기판이면, 일반적으로 표면 조도의 정도를 변화시키는 호일을 얻을 수 있다. 호일 표면을 기계적으로, 전기적으로, 또는 화학적으로 더욱 거칠게 할 수 있다. 따라서, 예를들어, 알려진 정도의 마이크로-조도를 가진 호일을 구입하고, 화학적으로 에칭하여 나노-조도를 추가할 수 있다. 캐패시턴스를 의미상 증가시키기 위해, 유전층이 증착될 금속의 조도를 적어도 1.1, 바람직하게는 적어도 약 $2 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 바람직하게도 조도는 유전체 전기 특성의 저하로 인해, $5 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 미만이다. 표면 조도의 다른 변수는 특징 높이(feature height)이며, 이것은 바람직하게도 약 5 마이크론 미만, 보다 바람직하게는 약 2 마이크로미터이다. 일부의 경우에 이들의 특징이 0.5 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다.

증착되는 유전층의 두께 때문에, 일부 화학적 조질화가 화학적으로 수행될 수 있지만, 표면을 거칠게 하는 것은 보다 어렵다. 조도는 또한 PWB에서 접착제를 개선한다. 너무 거칠면, 유전체가 연속적으로 될 수 없으며 일부 축전기는 단속된다. 유전물질층의 표면 조도는 거친 노출 표면이 있는 층을 증착하도록 그의 증착 조건을 조정함으로써 가장 좋게 달성될 수 있다. 증착 온도와 같은 다양한 요인이 유전물질층 표면의 조도에 영향을 미칠 수 있으나; 유전물질층의 표면 조도에 영향을 미치는 가장 중요한 요인은 증착 속도인 듯 하다. 경험상, 가장 높은 증착 속도, 및 그후 이 증착 속도의 2 배 또는 3 배에서 최적 평활도(smoothness)를 위한 증착 변수의 세트를 얻는다면, 거친 표면을 얻을 것이다. 바람직하게도 증착된 유전물질의 표면은 적어도 약 $1.2 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$, 바람직하게는 적어도 $2.6 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 이다. 바람직하게도 조도는 유전체 전기 특성의 품질 저하로 인해, $20 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 미만이다. 바람직하게도 기판 표면에 비해 유전체의 특징 높이는 2 마이크론 미만, 바람직하게는 적어도 약 1 마이크론이다. 유전체 증착전에 기판과 비교하여 적어도 60% 증가시키는 것을 원하는 경우에, 표면적을 적어도 10% 및 바람직하게는 적어도 30% 증가시킨다.

CACCVD에 의한 도핑되거나 도핑되지 않은 형태로, 도 4A에서 층(406)과 같은 금속층으로서 증착될 수 있는 가장 중요한 금속 중 하나는 니켈이다. 니켈은 저렴하며 구리와 같은 다른 전도성 금속에 비해 선택적으로 에칭될 수 있다. CACCVD에 의해 영가 니켈을 증착시키기 위한 중요한 전구체는 니켈 니트레이트이다. 니켈 니트레이트의 암모니아 수용액으로부터 니켈을 증착시킬 수 있다. 그러나, 상기에 설명한 바와 같이, 임계초과 근접 조건에서 액체로부터의 증착이 바람직하다. 이 때문에, 니켈 니트레이트용으로 유용한 담체는 액화 암모니아 또는 액화 아산화질소(N_2O)를 포함한다. 이산화질소는 700-800 psi로 가압함으로써 액화될 수 있다. 암모니아는 가압 및/또는 저온에서 액화될 수 있다. 담체가 액화 암모니아이거나 액화 아산화질소이든지, 적은 부분의 물, 즉 약 40중량% 이하, 바람직하게는 약 2 내지 약 20 중량%를 첨가하는 것이 유용하다는 것을 알아냈다(액화 암모니아 또는 액화 아산화질소는 약 60 내지 약 100 중량% 사이에서 나머지를 포함함). 물은 액화 암모니아 또는 액화 아산화질소의 임계초과점을 상승시킨다. 이것은 점도 및 밀도의 변화가 일어나지 않도록 임계초과점 아래서 작업을 충분히 용이하게 한다. 또한, 물을 첨가하면 용액의 불안정성을 감소시킨다(그러나, 일부의 경우에 증착은 물을 첨가하지 않고 액화 암모니아 또는 액화 아산화질소에서 수행될 수 있다는 사실이 이해된다). 이러한 니켈 증착 용액에서, 니켈 전구체는 니켈 도판트용 전구체와 같이 전형적으로 낮은 수준, 즉 약 0.001 중량% 내지 약 2.5중량%로 존재한 바람직한 니켈용 도판트는 니켈 포스포러스 및/또는 산화 니켈 포스포러스, 예를 들어 니켈 포스페이트이다. 인-함유 전구체, 이를테면 인산을 사용할 때, 주요 도판트 종류는 니켈 포스페이트라고 믿어진다. 물과 액화 암모니아 또는 N_2O 가 담체 공용매인 전구체 용액은 탄소의 증착을 초래할 수 있는 탄소가 없다는 점에서 유용하다.

액화 암모니아에서 운반될 니켈 니트레이트의 전구체 용액을 제조할 때, 니켈 니트레이트는 편리하게도 도판트용 전구체와 같이 수산화암모늄 용액에 미리 용해시킨다음, 이용액을 액화 암모니아와 혼합할 수 있다.

상기에 제시한 바와 같이, 실리카 또는 실리카-기체 유전층을 에칭하는 것이 유용한 일예일 수 있다. 실리카 및 실리카-기체 조성물용으로 적합한 에칭제는 암모늄 하이드로젠 디플루오라이드, 플루오로보릭 एस이드 및 그의 혼합물을 포함한다. 실리카 및 실리카-기체 조성물용으로 특히 적합한 에칭제 하나는 1.7중량%의 암모늄 하이드로젠 디플루오라이드, 및 1.05중량% 플루오로보릭 एस이드의 수용액이다. 다른 물질을 이들 두가지 성분의 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명을 구체적인 실시예로서 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

<실시예 1>

I-V 및 C-V 측정을 이용하여 실리카 필름의 전기 특성을 평가하기 위해 하나의 샘플을 제조하였다. 이 필름은 두께 0.25 mm인 무정형 실리카(100% SiO_2)로 구성되고 Si/Ti/Pt 웨이퍼상에 증착되었다. 연소 화학증착법(CCVD)을 이용하여 증착을 완성하였다. 전구체 용액은 테트라에틸옥시실란 0.873 중량%, 이소프로필 알코올 7.76 중량% 및 프로판 91.4 중량%로 구성되었다. 그후 용액을 임계초과 근접 분무기에 의해 화염으로 연무화하였다. 화염을 웨이퍼에 향하게 하고 10분 내에 증착을 완료하였다.

*상단 전극을 제공하기 위하여, 500 nm의 알루미늄 도트(dot)를 e-빔 마스크(masking) 기술에 의해 증착시켰다. 알루미늄 도트는 1.5 mm 및 0.7 mm의 두가지 직경으로 되어 있다. 그후 각 도트는 축전기로서 작용한다. 축전기를 C-V 측정에 대해 HP4280A 1MHz C 미터 및 IV에 대해 HP4010A I-V pA 미터에 의해 특성화하였다. 일반적으로, 1-3 nA/cm²의 누전 전류 밀도를 0.5 MV/cm의 전기장에서 측정하였다. 1.5 mm 직경의 축전기에 대해 측정된 평균 항복 전압은 74.3 V이었고, 모든 축전기는 항복상태(breakdown)를 나타냈다. 0.7 mm 직경의 축전기에 대해, 11 개 축전기 중에서 5 개가 100 V 이하의 바이어스(bias)를 유지하였고 평균 항복전압은 80 V이었다. 필름의 평균 항복 전계강도는 2.9 내지 3.2 MV/cm이었다. 이들 축전기 면적 의존성은 항복치가 유전 필름의 고유 특성 뿐만 아니라 필름에서 결함 수에 따른다는 것을 나타냈다. 100 V 이상의 바이어스의 항복전압을 측정하였을 때, 이것은 실리카 필름의 항복 전계강도가 4 MV/cm를 초과하였다는 것을 나타냈다.

실리카 유전체 필름의 캐패시턴스 밀도(nF/cm²)는 20.01-20.69 nF/cm²이었다. 전기 측정치를 다음 표에 요약한다.

축전기 크기, $\times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 17.67 4.42

캐패시턴스 밀도, nF/cm² 20.01 20.69

누설 전류 밀도, nA/cm² 1.24 3.12

항복 전압, V 74.3 80.0

항복 전계, MV/cm 2.97 3.2

<실시예 2>

두께가 0.07 μ m(가장자리에서) 내지 0.14 μ m(중앙에서)인 실리카 필름을 CCVD 프로세스에 의해 Cu 호일상에 증착시켰다. 실시예 1에 기재된 것과 동일한 전구체 용액을 이용하고 동일한 프로세스에 의해 필름을 증착시켰다. 9 분내에 증착을 완성하였다.

두께 0.50 μ m인 알루미늄 상단 전극을 e-빔 마스크 기술에 의해 도포하고 Cu 호일 기판은 접지 전극으로 하였다. C-V 측정 기구는 HP4280A 1MHz C 미터이었고 I-V 측정은 HP4010A I-V pA 미터에 의해 수행하였다. 두께 0.07 및 0.15 μ m의 영역에서만 측정을 수행하였고 그 결과를 다음 표에 요약한다.

캐패시턴스 밀도, nF/cm²

필름 두께	샘플 수	평균	표준편차	최대치	최소치
1500A	9	63.6	3.6	68.3	56.7
700A	11	85.3	6.2	97.1	76.2

<실시예 3>

알려지지 않은 두께의 실리카 필름(그러나 증착 시간으로부터 실시예 2에서 샘플 두께의 반으로 예상되었음)을 CCVD 프로세스에 의해 Ni 호일상에 증착시켰다. 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 전구체 용액을 이용하고 동일한 프로세스에 의해 필름을 증착시켰다. 증착 시간은 5 분이였다.

두께 0.5 μ m인 알루미늄 상단 전극을 e-빔 마스크 기술에 의해 도포하였고 Ni 호일 기판은 접지 전극으로 하였다. C-V 측정 기구는 HP4280A 1MHz C 미터이었고 I-V 측정을 HP4010A I-V 미터에 의해 수행하였다. 그 결과를 다음 표에 요약한다.

	샘플수	평균	표준편차	최대치	최소치
캐패시턴스 밀도, nF/cm ²	15	67.83	8.94	89.5	56.5
항복전압	15	5.6	3.3	12	2
소산율	15	0.106	0.022	0.124	0.098

<실시예 4>

바륨 스트론튬 티타네이트(BST)를 CCVD 프로세스에 의해 Ni-200 심(shim)상에 증착시켰다. 전구체 용액은 중량%로, 바륨 비스(2-에틸헥사노에이트) 0.79%, 스트론튬 비스(2-에틸헥사노에이트) 0.14%, 티타늄 디이소프로폭시드-비스(아세틸아세토네이트) 0.23%, 톨루엔 17.4%, 및 프로판 81.5%로 구성되었다. 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방법에 의해 필름을 증착시켰다. 48 분내에 증착을 완료하였다.

<실시예 5>

CCVD용 실리카 용액은 테트라에틸옥시실란 0.87 중량%, 이소프로필 알코올 7.76 중량%, 및 프로판 91.37 중량%로 구성되었다. Pt 용액을 제조하기 위한 혼합 과정은 다음과 같다: 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.33 중량%) 및 톨루엔(19.30 중량%)을 메탄올(80.40 중량%)을 첨가하기 전에 5 분간 초음파로 혼합하였다. SiO₂-Pt를 다음 방식으로 제조하였다: 테트라에틸옥시실란(0.38 중량%), 이소프로필 알코올(2.02 중량%), 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.30 중량%), 및 톨루엔

(17.90 중량%)를 5 분간 초음파로 혼합한 다음 메탄올(79.40 중량%)을 첨가하였다. 연소된 전구체 용액의 화염에 걸쳐 기관이 이동될 때 박막을 증착시켰다. 실리카, 실리카-백금 복합체, 및 백금의 다층을 그 순서로 증착시키고; Pt-SiO₂를 코팅하여 현재 연구 중인 접착성 개선을 위한 접면층으로 하였다.

<실시예 6>

CCVD용 실리카 용액은 테트라에틸옥시실란 0.87 중량%, 이소프로필 알코올 7.76 중량%, 및 프로판 91.37 중량%로 구성되었다. 크로미아 용액은 크롬(III) 아세틸아세토네이트 0.10 중량%, 톨루엔 14.60 중량%, 1-부탄올 5.70 중량%, 및 프로판 79.60 중량%로 구성되었다. Pt 용액을 다음 방식으로 제조하였다: 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.33 중량%) 및 톨루엔(19.30 중량%)를 메탄올(80.37 중량%)의 첨가전에 5 분간 초음파로 혼합하였다. 실리카(기저층), 크로미아(접면층), 및 백금(전극) 박막을 구리 기관(TC/TC)이 연소된 전구체 용액의 화염에 걸쳐 이동될 때 증착시켰다. 그후 시편을 구리로 전기도금하고 필링(peeling) 시험하였다.

<실시예 7>

CCVD용 실리카 용액은 (1) 테트라에틸옥시실란 0.87 중량%, 이소프로필 알코올 7.76 중량%, 및 프로판 91.37 중량%, (2) 테트라에틸옥시실란 1.73 중량%, 이소프로필 알코올 7.69 중량%, 및 프로판 90.58 중량%, 및 (3) 테트라에틸옥시실란 2.57 중량%, 이소프로필 알코올 7.63 중량%, 및 프로판 89.8 중량%로 구성되었다. 기관이 연소된 전구체 용액에 걸쳐 이동됨에 따라 박막을 증착시켰다. 전자현미경을 스캐닝하는 중에, 표면 조도가 테트라에틸옥시실란의 농도 증가에 따라 증가되었다.

<실시예 8>

CCVD용 실리카 용액은 테트라에틸옥시실란 0.87 중량%, 이소프로필 알코올 7.76 중량%, 및 프로판 91.37 중량%로 구성되었다. 기관이 연소된 전구체 용액의 화염에 걸쳐 이동됨에 따라 박막을 증착시켰다. 캐패시턴스는 공급속도가 느린(3 ml/min) 축전기에서 16.0 nF로부터 표면 거침으로 인해, 공급속도가 빠른(5 ml/min) 축전기에서 39.6 nF로 증가되었다.

<실시예 9>

실리카(SiO₂)를 알루미늄(Al₂O₃)(알루미늄 아세틸아세토네이트로부터)의 증착 전에 초합금 MAR-M247상에 기저층으로서 CCVD 프로세스에 의해 증착시켰다. 알루미늄의 온도 미만인 200 내지 300°C의 온도에서 초기에 실리카를 증착시켰다. 알루미늄 증착 후에, 기관 산화물을 시편의 표면상에서 SEM에 의해 볼 수 없었다. 알루미늄 코팅만을 가한 시편은 SEM 관찰을 통해, 표면상에 성장된 기관 산화물의 존재를 나타냈다.

<실시예 10>

보다 높은 온도에서 추가의 실리카 증착을 위해 기저층으로서, 산화되기 쉬웠던, 철/코발트 합금상에 CCVD 프로세스에 의해 실리카를 증착시켰다. 후속 실리카 증착 보다 낮은 온도 100°C에서 최초 실리카 코팅을 증착시켰다. 기저층을 산화에 가장 민감성 있는 지역인, 기관 주변을 따라 증착시켰다. 기저층은 보다 높은 온도에서 증착 중에 기관을 산화로부터 보호하였다. 기저층이 없는 시편은 보다 높은, 그러나 원하는 증착 온도로 인해 증착 중에 산화하는 경향이 있었다.

<실시예 11>

실리콘/납 산화물 기저층을 납/알루미늄/보론/실리콘 산화물 코팅 전에 구리 호일에 도포하여 후속 증착에서 격계 될 보다 높은 온도로부터 기관을 보호하였다. 이러한 보다 높은 온도는 표면에서 보다 높은 화염 온도를 이용하거나 기저층 증착을 위해 사용되었던 것 보다 낮은 보조 역냉각을 이용하여 얻었다.

<실시예 12>

백금 및 금층을 다음과 같이 증착시켰다:

성분	중량% 최적 변화	톨루엔 중량% 최적 변화	메탄올 중량% 최적 변화	프로판 중량% 최적 변화	이소프로필 알코올 중량% 최적 변화
*백금(II) 아세틸아세토네이트	0.33 가장 좋음 +/-0.14 양호 0.05	19.3 가장 좋음 +/-1.5 양호 2-100	80.4 가장 좋음 +/-2 양호 0-98		
디페닐 Pt	0.76 가장 좋음 0.38-1.52	60.99 50-100			
클로로트리에틸 포스핀 금(I)	0.3 가장 좋음 +/- 0.14 양호	59 +/-1		38.3 0-49.6	
클로로트리페닐 포스핀 금	0.15 +/-15	22.7 +/-8		40.7 +/-1	77.2 +/-7

*주:

Pt 전구체 용액을 다음과 같이 제조하였다: 백금(II) 아세틸아세토네이트를 톨루엔과 혼합하고, 메탄올을 첨가하기 전에 수분간 음과쇄하였다. 두가지 서로 다른 종류의 Pt 용액을 또한 Pt/톨루엔/메탄올 용액전에 사용하였다. 백금(II) 아세틸아세토네이트 0.3 중량%를 톨루엔 99.7 중량%와 혼합하였고 백금(II) 아세틸아세토네이트 0.3 중량%를 톨루엔 92.6 중량% 및 프로판 7.1 중량%와 혼합하였다. 이들 세가지 용액 중에서, Pt/톨루엔/메탄올 용액은 보다 안정한 화염, 보다 양호한 분무화, 및 보다 품질이 좋은 박막을 제공하였다.

<실시예 13>

유전체와 전극 사이의 크로미아 접착 개선 층을 다음과 같이 증착시킨다:

크로미아 전구체 용액

성분	중량% 최적 변화	톨루엔 중량% 최적 변화	1-부탄올 중량% 최적 변화	프로판 중량% 최적 변화	시약 알코올 90% 에탄올 10% MeOH+이소프로필 알코올
크롬(II) 2-에틸헥사노에이트	0.15-1.2	98.8-99.85			
크롬 카보닐	0.15				
크롬(III) 아세틸아세토네이트	0.12 0.12-0.3	14.6 12-22	5.7 2.8-5.7	79.4 74-84	
Cr	0.9 w/o 0.3-1.82	14.2 10-50			8.5 50-89.7

세가지 크롬 전구체 용액 중에서, 크롬(III) 아세틸아세토네이트 용액이 박막 미세 구조, 분무화 및 용액 안정도에 관해 가장 좋은 결과를 제공하였다.

<실시예 14>

SiO₂-Pt 용액

성분	중량% 최적 변화	톨루엔 중량% 최적 변화	메탄올 중량% 최적 변화	이소프로필알코올 중량% 최적 변화
테트라에틸옥시실란	0.84 +/-0.5	16.6 +/-1.3	77.6 +/-1.76	7.62 +/-2.6
COD 백금(II) 아세틸아세토네이트	0.34 +/-0.01			

메탄올과 테트라에틸옥시시란을 첨가하기 전에 백금(II) 아세틸아세토네이트, 및 톨루엔을 수분간 초음파 혼합하여 SiO₂-Pt 용액을 제조하였다.

<실시예 15>

성분	중량%	이소프로필알코올 중량%	톨루엔 중량%	1-부탄올 중량%	프로판 중량%
SiCrO _x					
테트라에틸옥시실란	0.95	7.87	21.3	4.3	65.2
크롬(III) 아세틸아세토네이트	0.35				
CrO _x Pt					
크롬(III) 아세틸아세토네이트	0.17		21.5	8.31	70
백금(II) 아세틸아세토네이트	0.023				

각 성분의 사용범위는 제안된 배합식으로부터 20 퍼센트 달라진다.

<실시예 16>

다음 조건에 따라 유전물질층을 증착시켰다:

성분	중량% 최적변화	이소프로필알코올 중량% 최적변화	톨루엔 중량% 최적 변화	프로판 중량% 최적 변화
실리카				
테트라에틸옥시실란	0.873 0.873-1.7	7.76 7.76-12		91.4 88.9-92.2
납 실리케이트				
테트라에틸옥시실란	0.496 0.16-0.72	1.78 7-29.1	17.3 0.94-29.8	64.4 40-92.1
납 나프테네이트	0.013 0.01-0.08			
전자 유리				
납 나프테네이트	0.36 +/-0.04	19 +/-6	23 +/-9	57 +/-14
테트라에틸옥시실란	0.14 +/-0.13			
알루미늄 아세틸아세토네이트	0.06 +/-0.06			
트리메틸보레이트	0.03 +/-0.03			
칼륨 에톡시드	0.013 +/-0.013			
나트륨 2,2,6,6-테트라메틸헥산-3,5-디오네이트	0.05 +/-0.05			
리튬 t-부톡시드	4.5x10 ⁻³ +/-4.5x10 ⁻³			

<실시예 17>

BST, LSC, 및 PLZT 전구체 용액

성분	중량% 최적변화	톨루엔 중량% 최적변화	1-부탄올 중량% 최적변화	이소프로필 알코올 중량%	프로판 중량% 최적변화
BST					
바륨 2-에틸헥사노에이트	0.79 0.11-0.83	17.4 8-18			81.5 80-91.5
스트론튬 2-에틸헥사노에이트	0.14 0.08-0.20				

티타늄-(디-1-프로폭시드)비스(아세틸아세토네이트)	0.23 0.14-0.30				
LSC					
란타넘 2-에틸헥사노에이트	0.21 0.09-0.38	2.35 2-14.2	6 0-7.5		91.1 85-94
스트론튬 2-에틸헥사노에이트	0.15 0.04-0.3				
코발트-나프테네이트	0.1 0.04-0.18				
PLZT					
납(III) 2-에틸헥사노에이트	0.05 0.03-0.18	0.96 0.9-12.8	8.6 0-10		90.3 86.6-92
란타넘 2-에틸헥사노에이트	0.01 0-0.15				
지르코늄 n-부톡시드	0.04 0.035-0.05				
티타늄-(디-1-프로폭시드)비스(아세틸아세토네이트)	0.035 0.035-0.12				

<실시예 18>

PMN, PMY, PbTiO₃, PNZT 전구체 용액:

성분	중량%	톨루엔 중량%	1-부탄올 중량%	이소프로필알코올 중량%	프로판 중량%
PMN					
납 나프테네이트	0.14	15.9			83.8
마그네슘 나프테네이트	0.04				
테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트) 니오븀	0.12				
PMT					
납 나프테네이트	0.12	18.7			81.1
마그네슘 나프테네이트	0.02				
탄탈륨(V) 테트라에톡시아세틸아세토네이트	0.06				
PbTiO ₃					
납(III) 2-에틸헥사노에이트	0.076	7.55	8.58		83.7
티타늄-(디-1-프로폭시드)비스(아세틸아세토네이트)					
PNZT					
납(III) 2-에틸헥사노에이트	0.03	1.1	8.3	0.12	90.4
니오븀 에톡시드	0.007				
지르코늄 2-에틸헥사노에이트	0.01				
티타늄-(디-1-프로폭시드)비스(아세틸아세토네이트)	0.03				

각 성분의 사용범위는 최적화를 위해 제안된 배합식에서 20 퍼센트 달라진다.

<실시예 19>

산화스트론튬 격벽층 증착

CCVD 프로세스를 이용하여 Cu 호일상에 산화스트론튬 코팅을 증착시켰다. 증착 중에 용액 유속, 산소 유속 및 냉각공기 유속을 일정하게 유지하였다. 산화스트론튬 전구체의 용액은 스트론튬 2-에틸헥사노에이트 0.71 중량%, 톨루엔 12.75 중량%, 및 프로판 86.54 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 3.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 65 psi에서 3500 ml/min이었다. 냉각공기는 주위 온도이었고 유속은 80 psi에서 25 l/min이었다. 냉각공기를 단부가 기관 후면에서 2 인치에 위치한 구리 튜브로서 기관의 후면에 향하게 하였다. K형 열전지(thermocouple)로서 기관 표면에서 측정된 화염 온도 700°C에서 증착을 수행하였다. 냉각공기 유속은 15 내지 44 l/min일 수 있다. 증착 온도를 500 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 20>

산화아연 격벽층 증착

CCVD 프로세스를 이용하여 Cu 호일상에 산화아연 코팅을 증착시켰다. 증착 중에 용액 유속, 산소 유속 및 냉각공기 유속을 일정하게 유지하였다. 산화아연 전구체의 용액은 아연 2-에틸헥사노에이트 2.35 중량%, 톨루엔 7.79 중량%, 및 프로판 89.86 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 3.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 65 psi에서 4000 ml/min이었다. 냉각공기는 주위 온도이었고 유속은 80 psi에서 25 l/min이었다. 냉각공기를 단부가 기관 후면에서 2 인치에 위치한 구리 튜브로서 기관의 후면에 향하게 하였다. K형 열전지로서 기관 표면에서 측정된 화염 온도 700°C에서 증착을 수행하였다. 냉각공기 유속은 9 내지 25 l/min일 수 있다. 증착 온도를 625 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 21>

산화텅스텐 격벽층 증착

CCVD 프로세스를 이용하여 Cu 호일상에 산화텅스텐 코팅을 증착시켰다. 증착 중에 용액 유속, 산소 유속 및 냉각공기 유속을 일정하게 유지하였다. 산화텅스텐 전구체의 용액은 텅스텐 헥사카보닐 2.06 중량%, 톨루엔 26.52 중량%, 및 프로판 73.28 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 3.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 65 psi에서 3500 ml/min이었다. 350°C의 증착 온도에서 냉각공기를 사용하지 않았다. 온도를 K형 열전지로서 기관 표면에서 측정하였다. 냉각공기 유속은 증착시에 도입될 수 있으며 7 내지 10 l/min의 범위로 기관 후면에 향하게 할 수 있다. 증착 온도를 350 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 22>

SrWO₄ 코팅을 CCVD 프로세스를 이용하여 MgO상에 증착시켰다. 증착 중에, 용액 유속과 산소 유속을 일정하게 유지하였다. SrWO₄ 전구체의 용액은 스트론튬 2-에틸헥사노에이트의 형태로 Sr 0.0947 중량%, 텅스텐 헥사카보닐 0.0439 중량%, 톨루엔 12.7426 중량%, 및 프로판 86.4855 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 2.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 80 psi에서 4000 ml/min이었다. 가스 온도를 K형 열전지로서 기관 표면에서 측정하였다. 증착 온도를 500 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 23>

BaWO₄ 코팅을 CCVD 프로세스를 이용하여 MgO 및 Si 웨이퍼상에 증착시켰다. 증착 중에, 용액 유속과 산소 유속을 일정하게 유지하였다. BaWO₄ 전구체 용액은 바륨 2-에틸헥사노에이트의 형태로 Ba 0.0855 중량%, 텅스텐 헥사카보닐 0.0855 중량%, 톨루엔 12.4626 중량%, 및 프로판 84.0336 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 2.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 80 psi에서 4000 ml/min이었다. 가스 온도를 K형 열전지로서 기관 표면에서 측정하였다. 증착 온도를 500 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 24>

CCVD 프로세스를 이용하여 Cu 호일상에 산화텅스텐 코팅을 증착시켰다. 증착 중에 용액 유속, 산소 유속 및 냉각공기 유속을 일정하게 유지하였다. 산화텅스텐 전구체 용액은 텅스텐 헥사카보닐 2.06 중량%, 톨루엔 26.52 중량%, 및 프로판 73.28 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 3.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 65 psi에서 3500 ml/min이었다.

350°C의 증착 온도에서 냉각공기를 사용하지 않았다. 가스 온도를 K형 열전지로서 기관 표면에서 측정하였다. 냉각공기 유속을 증착시에 도입할 수 있고 7 내지 10 l/min의 범위로 기관 후면에 향하게 할 수 있다. 증착 온도를 350 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 25>

CCVD 프로세스를 이용하여 MgO 및 Si 웨이퍼상에 CeO₂ 코팅을 증착시켰다. 증착 중에, 용액 유속 및 산소 유속을 일정하게 유지하였다. CeO₂ 전구체의 용액은 세륨 2-에틸헥사노에이트의 형태로 Ce 0.0283 중량%, 톨루엔 14.2857 중량%, 및 프로판 84.0336 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 2.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 80 psi에서 4000 ml/min이었다. 가스 온도를 K형 열전지로서 기관 표면에서 측정하였다. 증착 온도를 500 내지 900°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 26>

CCVD 프로세스를 이용하여 Cu 호일상에 산화스트론튬 코팅을 증착시켰다. 증착 중에 용액 유속, 산소 유속 및 냉각공기 유속을 일정하게 유지하였다. 산화스트론튬 전구체 용액은 스트론튬 2-에틸헥사노에이트 0.71 중량%, 톨루엔 12.75 중량%, 및 프로판 86.54 중량%를 함유하였다. 용액에 대한 유속은 3.0 ml/min이었고 산소에 대해서는 80 psi에서 25 l/min이었다. 냉각공기를 단부가 기관 후면에서 2 인치에 위치한 구리 튜브로서 기관 후면에 향하게 하였다. K형 열전지로서 기관 표면에서 측정된 화염 온도 700°C에서 증착을 수행하였다. 냉각공기 유속은 15 내지 44 l/min일 수 있다. 증착 온도를 500 내지 800°C로 변화시킬 수 있다.

<실시에 27>

실리카를 알루미늄 플레이트(12"x12")상에 CCVD 증착시켰다. 전구체 용액은 프로판 300 g에 용해된 TMS 5 ml를 함유하였다. 증착 공정 중에, 용액 유속을 4 ml/min에 유지하였고 이에 비해 공기(및 산소) 유속을 20 l/min에 유지하였다. 처음에 용액을 가열하고 15 psi 미만의 압력으로 튜브로 방출함으로써 가스화하였다. 그후 용액 증기를 노즐을 통해 방출하고 연소시켰다. 파일럿을 위한 연료로서 메탄을 제공하였고, 기관에서 가스 온도는 약 150°C이었다.

<실시에 28>

실리카를 유기 기관(3"x3")상에 증착시켰다. 전구체 용액은 프로판 300 g에 용해된 TMS 5 ml를 함유하였다. 증착 공정 중에, 용액 유속을 2 ml/min에 유지하였고 이에 비해 공기(및 산소) 유속을 20 l/min에 유지하였다. 파일럿용 연료로서 메탄을 제공하였고, 기관에서 가스 온도는 약 260°C이었다.

발명의 효과

본 발명에 따라 교시된 형태의 끼워진 축전기는 추가로 인쇄회로기판(PCBs)을 소형화할 수 있다. 그 이유는 조립에 있어서 로봇트 팔 및/또는 사람이 취급하고 인쇄회로기판의 표면에 납땜 흔적을 두기에 충분히 커야하는 분리된 축전기를 더 이상 필요로 하지 않기 때문이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 장치에 대한 개략 다이어그램을 도시한 도면,

도 2는 임계초과 근접 분무화(atomization) 및 임계초과 분무화를 이용한 필름과 분말의 증착(deposition)을 위한 장치의 개략 다이어그램을 도시한 도면,

도 3은 본 발명에 사용된 분무기(atomizer)의 세부 개략도,

도 4a, 4b 및 4c는 금속 호일, 유전층 및 증착된 금속층의 3층 구조물을 포함하거나 이 구조물로부터 형성된 축전기의 단면도,

도 5a 및 5b는 폴리머성 필름, 제 1 증착 금속층, 유전물질층 및 제 2 증착 금속층의 4층 축전기 구조물에 대한 단면도,

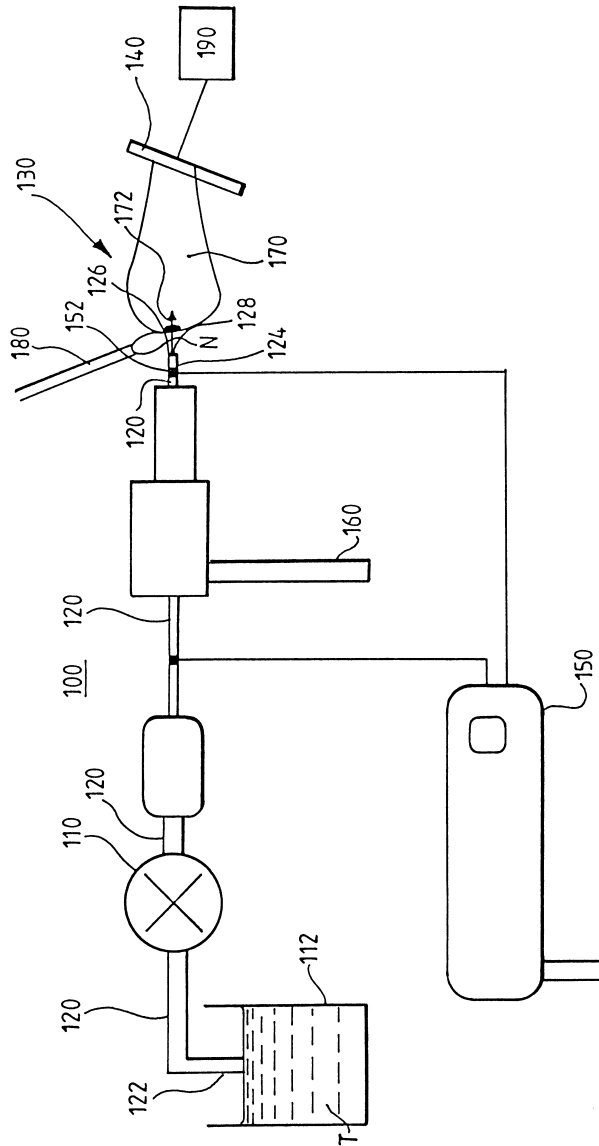
도 6은 금속 호일, 격막층, 유전층, 집착층 및 증착된 금속층을 포함한 5-층 구조물의 단면도,

도 7은 본 발명에 따라 코팅을 도포하기 위한 장치의 부분 단면 개략도,

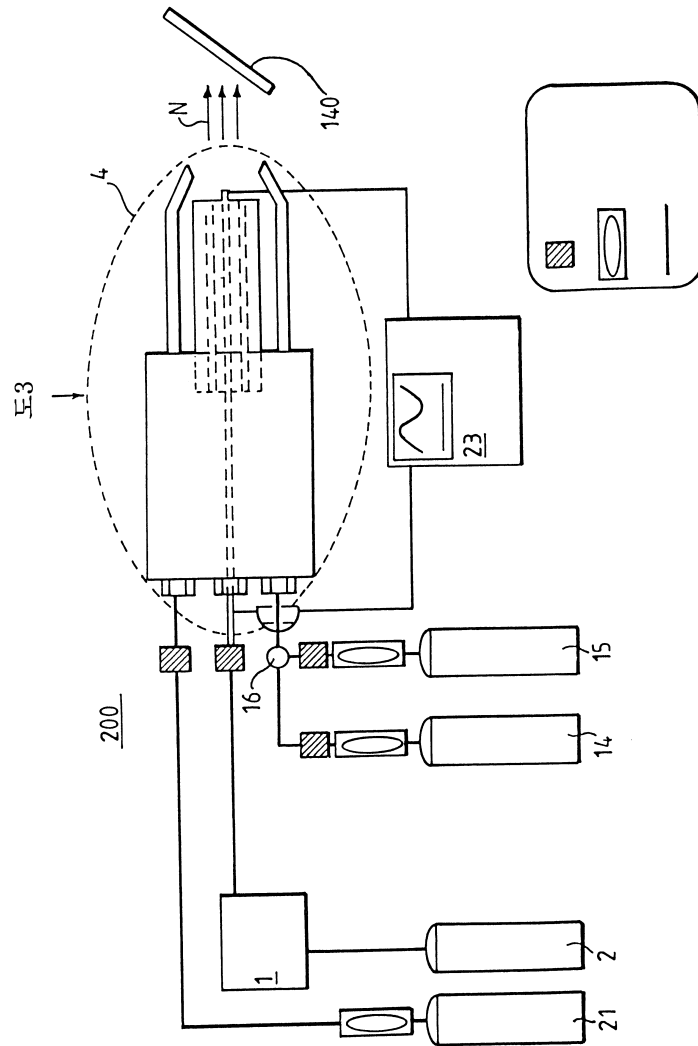
도 8은 도 7의 장치에 사용된 코팅 헤드(coating head)의 일부에 대해 부분 단면으로 근접 사시도.

도면

도면1



도면2



도면3

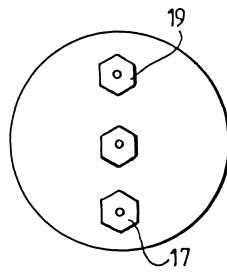
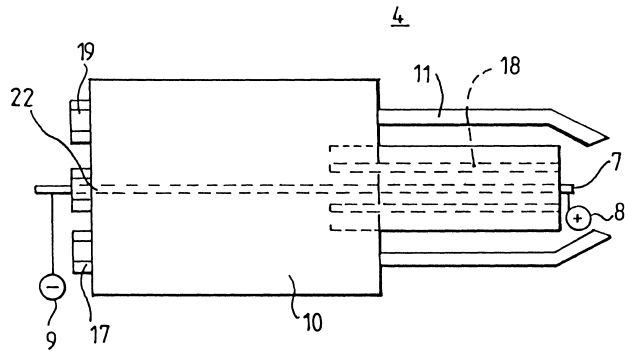


FIG.3B.

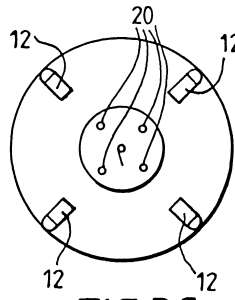
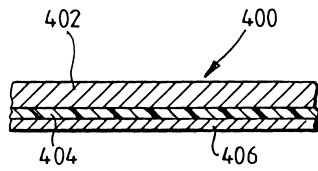
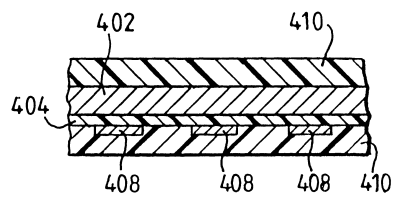


FIG.3C.

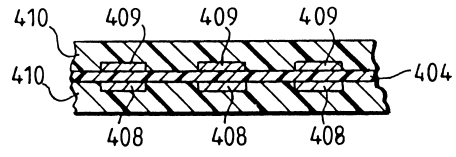
도면4a



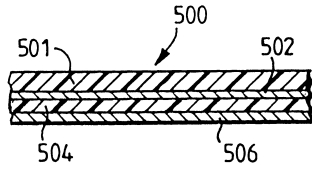
도면4b



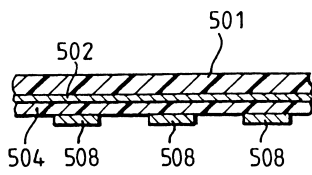
도면4c



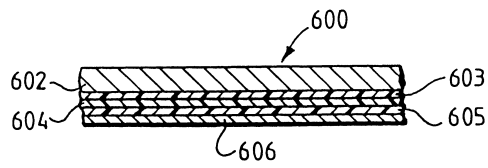
도면5a



도면5b



도면6



도면8

