



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월11일
(11) 등록번호 10-1807544
(24) 등록일자 2017년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/0007 (2013.01)
H01L 51/0008 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0121117

(22) 출원일자 2015년08월27일

심사청구일자 2015년08월27일

(65) 공개번호 10-2016-0026761

(43) 공개일자 2016년03월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-176648 2014년08월29일 일본(JP)

JP-P-2015-108025 2015년05월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130004358 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김효욱

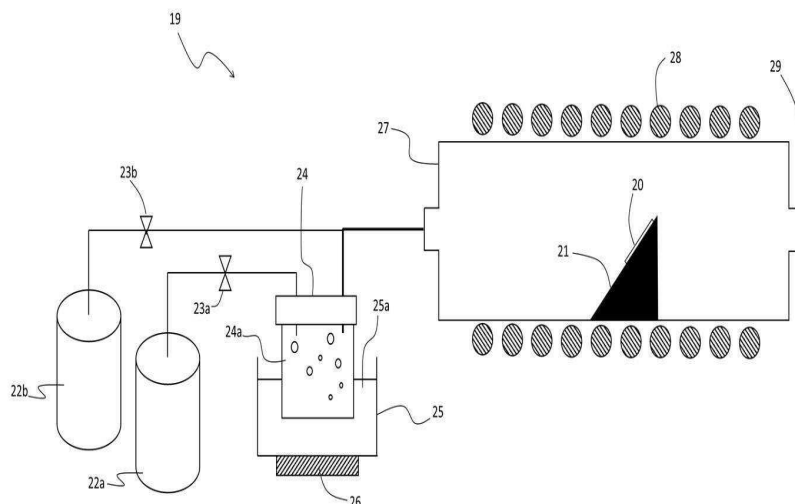
(54) 발명의 명칭 금속막 형성방법

(57) 요약

과제: 밀착성이 뛰어난 금속막을 공업적으로 유리하게 성막할 수 있는 금속막의 형성방법 및 그 방법에 의해 형성된 금속막을 제공한다.

해결 수단: 기체 위에 금속막을 형성하는 금속막 형성방법으로서, 산화제, 킬레이트제 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중유기용매 중 용해 또는 분산시켜 이루어지는 원료용액을 안개화하여 미스트를 발생시키는 안개화공정과, 캐리어 가스를 상기 미스트에 공급하는 캐리어 가스 공급공정과, 상기 캐리어 가스에 의해 상기 미스트를 상기 기체에 공급하는 미스트 공급공정과, 상기 미스트를 열반응시켜서, 상기 기체 표면의 일부 또는 전부에 상기 금속막을 적층하는 금속막 형성공정을 포함하는 금속막 형성방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0021 (2013.01)

H01L 51/0026 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007046155 A*

JP2004277585 A*

KR1020010091948 A

US5034372 A

US20080131357 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

기체(基體) 위에 1 이상의 금속만으로 이루어지는 막을 형성하는 금속막 형성방법으로서,
산화제, 아민화합물 또는 프로톤산, 및 유기용매를 포함하는 용액 중에, 금속을 용해 또는 분산시켜 이루어지는 원료용액을 안개화하여 미스트를 발생시키는 안개화공정과,
캐리어 가스를 상기 미스트에 공급하는 캐리어 가스 공급공정과,
상기 캐리어 가스에 의해 상기 미스트를 상기 기체에 공급하는 미스트 공급공정과,
상기 미스트를 열반응시켜서, 상기 기체표면의 일부 또는 전부에 상기 금속막을 적층하는 금속막 형성 공정을 포함하고,
상기 열반응을, 불활성 가스 또는 환원 가스의 분위기하에서 진행하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 유기용매가 산화제를 포함하는 금속막 형성방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 산화제와 상기 유기용매의 부피비가 1:99~50:50의 범위내인 금속막 형성방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 산화제가 물 또는 과산화수소인 금속막 형성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 유기용매가, 아민화합물을 포함하는 금속막 형성방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 아민화합물이, 디아민인 금속막 형성방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 유기용매가, 프로톤산을 포함하는 금속막 형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 프로톤산이, 할로젠화 수소산인 금속막 형성방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 열반응을, 200℃~650℃의 온도에서 진행하는 금속막 형성방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 금속이, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속인 금속막 형성방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 유기용매가 알코올인 금속막 형성방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 원료용액이, 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산, 및 유기용매를 포함하는 용액과, 상기 금속을 포함하는 금속착체용액 또는 금속염용액의 혼합용액인 금속막 형성방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 및 제11항 내지 제13항의 어느 한 항에 기재된 금속막 형성방법을 이용하여 형성된 금속막.

청구항 15

제14항에 있어서,
전극인 금속막.

청구항 16

제15항에 기재된 금속막을 전극으로서 갖추고, 반도체층을 적어도 더 갖추고 있는 반도체장치.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체장치의 전극형성 등에 유용한 금속막 형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래로부터, 금속막을 형성하는 방법으로서, 증착이나 스퍼터링(sputtering)법이 이용되고 있다. 증착에는, 전자 빔이나 고주파를 이용하는 진공증착법 등이 이용되고 있고, 또한, 스퍼터링(sputtering)법으로서는, 직류전원 또는 교류전원을 이용하여 플라스마를 발생시키고, 이어서, 플라스마를 이용하여 애노드(anode)의 금속을 스퍼터하고, 캐소드(cathode)에 금속을 퇴적시키는 수법 등이 잘 이용되고 있다. 하지만, 증착이나 스퍼터링(sputtering)법은, 진공 프로세스가 필요하기 때문에, 비용이 들고, 대형화·양산화에도 과제가 있었다.

[0003] 또한, 금속막을 형성하는 방법으로서, 도포방법 등도 잘 알려져 있다.

[0004] 도포방법으로서는, 금속 페이스트를 도포하고, 건조한 후, 소성하는 수법 등이 이용되고 있다.

[0005] 하지만, 이러한 도포방법에서는, 소성에 650℃ 이상의 고온이 필요하고, 금속막의 형성방법으로서 반드시 만족할 수 있는 것은 아니었다. 한편, 유기금속 기상성장법 등도 알려져 있지만, 도포방법과 같이 고온프로세스가 필요하고, 또한, 밀착성도 꼭 충분히 얻어지는 것은 아니었다.

[0006] 이에 대해, 최근, 초미립자를 분산되게 한 페이스트를 이용하고, 기판 위에, 패턴화한 금속막의 형성이 시도되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 금속 코어부와 유기물피복층으로 이루어지는 복합금속 초미립자를 용매에 분산시켜 금속 페이스트를 조정하고, 이 금속 페이스트를 반도체소자의 전극 위에 부착시키고 저온소성하여 초미립자전극을 형성하는 수법 등이 알려져 있다. 하지만, Ag나 Au 등의 귀금속 초미립자를 사용한 금속 박막은, 평활한 무기산화물 기판과 반응하기 어렵기 때문에, 충분한 밀착성을 얻을 수 없고, 특히 도전성 증가를 위하여 얇은 금속배선 위에 금속 도금 피막을 형성할 시에, 도금 전 처리나 도금액에 의한 화학적인 처리에 의해, 금속 배선이 무기산화물 기판으로부터 박리되어 버리는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 최근에 있어서는, 에어로졸 증착법에 의한 금속막의 형성이 검토되고 있다.

[0008] 특허문헌 2에는, 금속입자를 에어로졸화하고, 상기 에어로졸화한 금속입자를 기판 위에 분사하는 것으로써, 상기 기판 위에 금속 박막으로 이루어지는 전극 또는 배선 패턴을 형성하는 방법이 기재되어 있고, 특허문헌 3에는, 투명전극의 표면에, 에어로졸 증착법에 의해 금속 박막으로 이루어지는 보조전극을 형성하는 방법이 기재되어 있다. 하지만, 에어로졸 증착법에 의하면, 전극과 기판과의 밀착성이 아주 나쁘고, 특히 전극에 필요한 후막형성에 적합하지 않고, 또한, 성막 시에 진공 프로세스가 필요하게 되거나, 성막 후에, 고온의 열처리가 필요하게 되거나 하기 때문에 만족할 수 있는 것이 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본공개특허 2001-168141호 공보
(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본공개특허 2011-153329호 공보
(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본공개특허 2013-129887호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 밀착성이 뛰어난 금속막을 공업적으로 유리하게 성막할 수 있는 금속막의 형성방법 및 그 방법에 의해 형성된 금속막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 용매로서, 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매를 이용하여, 미스트 CVD법으로 금속막을 형성하면, 금속산화물의 막을 성막할 경우와는 달리 밀착성이 뛰어난 금속막을 용이하게 성막할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0012] 또한, 본 발명자들은, 상기 지견을 얻은 후, 더욱 검토를 거듭하여 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 즉, 본 발명은, 이하의 발명에 관한 것이다.
- [0014] [1] 기체(基體) 위에 금속막을 형성하는 금속막 형성방법으로서,
- [0015] 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중에, 금속을 용해 또는 분산되게 하여 얻은 원료용액을 안개화하여 미스트(mist)를 발생시키는 안개화공정과,
- [0016] 캐리어 가스를 상기 미스트에 공급하는 캐리어 가스 공급공정과,
- [0017] 상기 캐리어 가스에 의해 상기 미스트를 상기 기체에 공급하는 미스트 공급공정과,
- [0018] 상기 미스트를 열반응시켜, 상기 기체 표면의 일부 또는 전부에 상기 금속막을 적층하는 금속막 형성공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성방법.
- [0019] [2] [1]항에 있어서, 상기 유기용매가, 산화제를 포함하는 금속막 형성방법.
- [0020] [3] [2]항에 있어서, 상기 산화제와 상기 유기용매와의 부피비가 1:99~50:50의 범위내인 금속막 형성방법.
- [0021] [4] [2]항 또는 [3]항에 있어서, 상기 산화제가 물 또는 과산화수소인 금속막 형성방법.
- [0022] [5] [1]항에 있어서, 상기 유기용매가 아민화합물을 포함하는 금속막 형성방법.
- [0023] [6] [5]항에 있어서, 상기 아민화합물이 디아민인 금속막 형성방법.
- [0024] [7] [1]항에 있어서, 상기 유기용매가 프로톤산을 포함하는 금속막 형성방법.
- [0025] [8] [7]항에 있어서, 상기 프로톤산이 할로젠화 수소산인 금속막 형성방법.
- [0026] [9] [1]항 내지 [8]항의 어느 한 항에 있어서, 상기 열반응을 200℃~650℃의 온도에서 실시하는 금속막 형성방법.
- [0027] [10] [1]항 내지 [9]항의 어느 한 항에 있어서, 상기 열반응을 불활성가스 또는 환원가스의 분위기하에서 진행하는 금속막 형성방법.
- [0028] [11] [1]항 내지 [10]항의 어느 한 항에 있어서, 상기 금속이, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 팔라듐(Palladium)(Pd), 코발트(Co), 로듐(Rh), 루테튬(ruthenium)(Ru), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속인 금속막 형

성방법.

- [0029] [12] [1]항 내지 [11]항의 어느 한 항에 있어서, 상기 유기용매가 알코올인 금속막 형성방법.
- [0030] [13] [1]항 내지 [12]항의 어느 한 항에 있어서, 상기 원료용액이 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매와, 상기 금속을 포함하는 금속착체용액 또는 금속염용액의 혼합용액인 금속막 형성방법.
- [0031] [14] [1]항 내지 [13]항의 어느 한 항에 기재된 금속막 형성방법을 이용하여 형성된 금속막.
- [0032] [15] [14]항에 있어서, 전극인 금속막.
- [0033] [16] [15]항에 기재된 금속막을 전극으로서 구비하고, 더 반도체층을 적어도 갖추고 있는 반도체장치.
- [0034] [17] 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중에, 금속을 용해 또는 분산시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 미스트의 전구체 용액.
- [0035] [18] [17]항에 있어서, 상기 유기용매가 산화제를 포함하는 금속막 형성용 미스트의 전구체 용액.
- [0036] [19] [18]항에 있어서, 상기 산화제와 상기 유기용매의 부피비가 1:99~50:50의 범위내인 금속막 형성용 미스트의 전구체 용액.
- [0037] [20] [19]항에 있어서, 상기 유기용매가, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 금속막 형성용 미스트의 전구체 용액.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 금속막 형성방법에 의하면, 밀착성이 뛰어난 금속막을 공업적으로 유리하게 성막할 수 있다. 또한, 본 발명의 금속막은 밀착성이 좋다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 실시예 1에서 사용한 미스트 에피택시 장치의 구성도이다.
- 도 2는 실시예 1에 있어서의 단면 SEM상을 나타내는 도이다.
- 도 3은 실시예 1에 있어서의 금속막 표면의 SEM상을 나타내는 도이다.
- 도 4는 실시예 4에서 사용한 미스트 에피택시 장치의 개략구성도이다.
- 도 5는 실시예 4에 있어서의 XRD 측정 결과를 나타내는 도이다.
- 도 6은 실시예 5에 있어서의 XRD 측정 결과를 나타내는 도이다.
- 도 7은 실시예 6에 있어서의 XRD 측정 결과를 나타내는 도이다.
- 도 8은 실시예 5에 있어서의 금속막 표면의 사진을 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명의 금속막 형성방법은, 기체 위에 금속막을 형성하는 금속막 형성방법에 있어서, 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중에, 금속을 용해 또는 분산시켜 이루어지는 원료용액을 안개화하여 미스트를 발생시키는 안개화공정, 캐리어 가스를 상기 미스트에 공급하는 캐리어 가스 공급공정과, 상기 캐리어 가스에 의해 상기 미스트를 상기 기체에 공급하는 미스트 공급공정과, 상기 미스트를 열반응시켜 상기 기체표면의 일부 또는 전부에 상기 금속막을 적층하는 금속막 형성공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 안개화공정은, 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중에, 금속을 용해 또는 분산시켜 원료용액을 조정하고, 상기 원료용액을 안개화하여 미스트를 발생시킨다.
- [0042] 본 공정에서 이용되는 산화제를 포함하는 유기용매(이하, 「산화제 함유 유기용매」라고도 한다)는, 유기용매 중에 산화제를 포함하고 있으면 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 공지의 유기용매와 산화제를 혼합하는 것으로써 얻을 수 있다. 상기 산화제와 상기 유기용매의 부피비는, 1:99~50:50의 범위내인 것이 바람직하고, 1:99~40:60의 범위내인 것이 보다 바람직하고, 1:99~10:90의 범위내인 것이 더욱더 바람직하고, 1:99~5:95의 범위내인 것이 가장 바람직하다. 이러한 바람직한 범위로 하는 것으로, 미스트가 성막에 의해 적합한 것이 되고,

또한 막질도 보다 양호한 것으로 할 수 있다.

- [0043] 상기 산화제로서는, 예를 들면, 물, 수용성 또는 비수용성의 공지의 산화제 등을 들 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 상기 산화제가 물 또는 수용성의 산화제인 것이 바람직하고, 물 또는 과산화수소인 것이 보다 바람직하고, 물인 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 산화제로서, 수용성의 산화제를 이용할 경우에는, 물과 혼합하여 수용액의 형태(예를 들면 과산화수소수 등)로 이용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 산화제로서는, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 물, 과산화수소(H_2O_2), 과산화나트륨(Na_2O_2), 과산화바륨(BaO_2), 과산화벤조일(C_6H_5CO) $_2O_2$ 등의 과산화물, 차아염소산($HClO$), 과염소산, 아세트산, 과아세트산이나 니트로벤젠 등의 유기과산화물 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 물로서는, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 순수(純水), 초순수, 수도수, 정수(井水), 광천수, 광수, 온천수, 용수, 담수, 해수 등을 들 수 있고, 이들 물에, 예를 들면 정제, 가열, 살균, 여과, 이온교환, 전해, 침투압의 조정, 완충화 등의 처리를 한 물(예를 들면, 오존수, 정제수, 열수, 이온교환수, 생리식염수, 인산완충액, 인산완충 생리식염수 등)도 예로서 포함된다.
- [0046] 상기 유기용매는 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한, 특히 한정되지 않고, 이러한 용매로서는, 예를 들면, 알코올(예, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, tert-부탄올 등), 에테르(예, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜-디메틸에테르 등), 에스테르(예, 포름산 에틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸 등), 카르복시산(예, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등), 할로젠화 탄화수소류(예, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 1, 2-디클로로에탄, 클로로벤젠 등), 탄화수소(예, n-헥산, 벤젠, 톨루엔 등), 아미드(예, 포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드 등), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 니트릴류(예, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등), 술폴란, 헥사메틸포스포르아미드(Hexamethylphosphoramide) 등의 단독 또는 이들의 혼합용매 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 유기용매가 알코올, 케톤 또는 이들의 혼합용매인 것이 바람직하고, 알코올인 것이 보다 바람직하고, 저급알코올(바람직하게는 C1~C3)인 것이 가장 바람직하다.
- [0047] 본 공정에서 사용되는 아민화합물을 포함하는 유기용매(이하, 「아민화합물 함유 유기용매」라고도 한다)는, 유기용매 중에 아민화합물을 포함하고 있으면 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 공지의 유기용매와 아민화합물을 혼합하는 것으로써 얻을 수 있다. 상기 아민화합물과 상기 유기용매와의 배합비율은, 상기 유기용매 중, 상기 아민화합물이 0.001몰/L~10몰/L의 범위내인 것이 바람직하고, 0.005몰/L~1몰/L의 범위내인 것이 보다 바람직하고, 0.01몰/L~0.1몰/L의 범위내인 것이 가장 바람직하다. 이러한 바람직한 범위로 하는 것으로, 미스트가 성막에 의해 적합한 것이 되고, 또한 막질도 보다 양호한 것으로 할 수 있다.
- [0048] 상기 아민화합물은, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한 특히 한정되지 않고, 산소원자, 유황원자, 질소원자 등을 포함한 화합물이어도 좋다. 상기 아민화합물로서는, 예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, t-부틸아민, 헥실아민, 2-메톡시에틸아민, 2-에톡시에틸아민, 3-메톡시프로필아민, 3-메틸티오프로필아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 이미노비스프로필아민, 메틸이미노비스프로필아민, 라우릴이미노비스프로필아민, N,N'-비스아미노프로필-1,3-프로필렌디아민, N,N'-비스아미노프로필-1,3-부틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 비스-(3-아미노프로필)에테르, 비스-(3-아미노프로폭시)에탄, 1,3-비스(3-아미노프로폭시)-2,2-디메틸프로판, N-라우틸프로필렌디아민, N,N'-디-t-부틸에틸렌디아민, N-메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, 알릴아민 등의 C1~C16의 탄소수를 가지는 지방족 화합물; 사이클로헥실아민, 사이클로헥실아민, 사이클로헥실아민, 사이클로옥틸아민, 아미노메틸사이클로헥산, 4-메틸사이클로헥실아민, 1-사이클로헥실에틸아민, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실아민, 이소포론디아민, 비스아미노메틸사이클로헥산 등의 C1~C16의 탄소수를 가지는 지환식화합물; 벤질아민, 페넬아민, 4-메틸벤질아민, N-아미노프로필아닐린, 2-아미노-1,2-디페닐에탄올, 9-아미노플루오렌, 벤즈히드릴아민, 크실릴렌디아민, 페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, N-벤질에틸렌디아민, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2,3-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘, 2,3,6-트리아미노피리딘, N-아미노프로필아닐린, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 2-아미노-3-에틸 피리딘, 2-아미노-3-프로필피리딘, 2-아미노-4,6-디메틸피리딘, 2,6-디아미노-4-메틸피리딘, 3-아미노-6-이소프로필피리딘, 2,6-디아미노피리딘 등의 C1~C16의 탄소수를 가지는 방향족화합물; 피페라진, N-아미노프로필피페라진, 2-메틸피페라진, 2,6-디메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 3-메틸아미노피페라진, 2-아미노메틸피페라진, 3-아미노피롤리딘, 호모피페라진, N-아미노프로필피페라진, 1,4-(비스아미노프로필)피페라진, N-아미노에틸피페라진, N-아미노프로필피페라진, 2-아미노메

틸피페라진, 4-아미노메틸피페라진, 푸르푸릴아민(furfurylamine), 테트라히드로푸르푸릴아민, 3-(메틸아미노)피콜리딘, 5-메틸푸르푸릴아민, 2-(푸르푸릴티오)에틸 아민, 2-피콜릴아민(2-picolyamine), 3-피콜릴아민, 4-피콜릴아민 등의 C1-C16의 탄소수를 가지는 복소환식 화합물; 2-히드록시에틸아민, 메틸(2-히드록시에틸)아민, 1-아미노-2-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 디에탄올아민, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, N-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민, 2-아미노-1,3-프로판 디올 등의 수산기를 1개 이상 가지는 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 아민화합물이 폴리아민인 것이 바람직하고, 디아민인 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 폴리아민으로서는, 예를 들면, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민 등의 지방족 폴리 아민; 이소포논디아민, 멘틴디아민(menthenediamine), 비스(4-아미노-3-메틸디시클로헥실)메탄, 디아미노디시클로헥실메탄, 비스(아미노메틸)사이클로헥산(cyclohexane), N-아미노에틸피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5.5)운데칸 등의 지환식 폴리아민; m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 톨릴렌-2, 4-디아민(tolylene-2,4-diamine), 톨릴렌-2,6-디아민, 메시틸렌-2,4-디아민(mesitylene-2,4-diamine), 메시틸렌-2,6-디아민, 3,5-디에틸톨릴렌-2,4-디아민, 3,5-디에틸톨릴렌-2,6-디아민 등의 단핵폴리아민; 비페닐렌디아민, 4,4-디아미노디페닐메탄, 2,5-나프틸렌디아민, 2,6-나프틸렌디아민 등의 방향족 폴리아민; 2-아미노프로필이미다졸 등의 이미다졸 등을 들 수 있다.

[0049] 아민화합물이 함유된 유기용매로 사용할 수 있는 유기용매는, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한, 특히 한정되지 않고, 이러한 용매로서는, 예를 들면, 알코올(예, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, tert-부탄올 등), 에테르(예, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 디이소프로필에테르, 에틸렌글리콜-디메틸에테르 등), 에스테르(예, 포름산에틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등), 카르복시산(예, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등), 할로젠화 탄화수소류(예, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 1, 2-디클로로에탄, 클로로벤젠 등), 탄화수소(예, n-헥산, 벤젠, 톨루엔 등), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등) 등의 단독 또는 이것들의 혼합용매 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 유기용매가, 알코올, 케톤 또는 이들의 혼합용매인 것이 바람직하고, 알코올인 것이 보다 바람직하고, 저급알코올(바람직하게는 C1-C3)인 것이 가장 바람직하다.

[0050] 본 공정에서 사용할 수 있는 프로톤산을 포함하는 유기용매(이하, 「프로톤산 함유 유기용매」라고도 한다)는, 유기용매 중에 프로톤산을 포함하고 있으면 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 공지의 유기용매와 프로톤산을 혼합하는 것으로서 얻을 수 있다. 상기 프로톤산과 상기 유기용매의 배합비율은, 상기 유기용매 중, 상기 프로톤산이 0.001몰/L~10몰/L의 범위내인 것이 바람직하고, 0.005몰/L~1몰/L의 범위내인 것이 보다 바람직하고, 0.01몰/L~0.1몰/L의 범위내인 것이 가장 바람직하다. 이런 바람직한 범위로 하는 것으로, 미스트가 성막에 의해 적합한 것이 되고, 또한 막질도 보다 양호한 것으로 할 수 있다.

[0051] 상기 프로톤산은, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한 특히 한정되지 않고, 공지된 것이어도 좋다. 상기 프로톤산으로서는, 예를 들면, 염산, 황산, 아세트산, 인산, 불화붕소산(fluoroboric acid), 불화수소산, 과염소산 등의 무기산이나, 유기 카르복시산, 페놀류, 유기 술폰산 등을 들 수 있다. 또한, 유기 카르복시산으로서는, 예를 들면, 포름산, 아세트산, 옥살산(Oxalic acid), 안식향산, 프탈산, 말레산, 푸말산, 말론산, 주석산, 구연산, 유산(乳酸), 호박산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리 클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 니트로아세트산, 트리페닐아세트산 등을 들 수 있다. 유기술폰산으로서는, 예를 들면, 알킬벤젠술폰산, 알킬나프틸렌술폰산, 알킬나프틸렌디술폰산, 나프탈렌술폰산포르말린중축합물, 멜라민술폰산포르말린중축합물, 나프탈렌술폰산, 나프탈렌트리 술폰산, 디나프탈렌디술폰산, 안트라퀴논술폰산, 안트라퀴논디술폰산, 안트라센술폰산, 파이린 술폰산(pyrene sulfonic acid) 등을 들 수 있다. 또한, 이것들의 금속염도 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 프로톤산이, 무기산인 것이 바람직하고, 할로젠화 수소산인 것이 보다 바람직하다. 할로젠화 수소산으로서는, 예를 들면, 염산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 불화수소산 등을 들 수 있다.

[0052] 프로톤산 함유 유기용매로 사용할 수 있는 유기용매는, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한, 특히 한정되지 않고, 이러한 용매로서는, 예를 들면, 알코올(예, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, tert-부탄올 등), 에테르(예, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜-디메틸 에테르 등), 에스테르(예, 포름산 에틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸 등), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등) 등의 단독 또는 이것들의 혼합용매 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 유기용매가, 알코올, 케톤 또는 이것들의 혼합용매인 것이 바람직하고, 알코올인 것이 보다 바람직하고, 저급알코올(바람직하게는 C1-C3)인 것이 가장 바람직하다.

[0053] 본 공정에서 사용할 수 있는 금속은, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한, 특히 한정되지 않지만, 금(Au), 은

(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속인 것이 바람직하다.

[0054] 본 공정에서는, 상기의 산화제 함유 유기용매 중, 아민화합물 함유 유기용매 중 또는 프로톤산 함유 유기용매 중에, 상기 금속을 용해 또는 분산되게 해서, 원료용액을 조정한다. 상기 원료용액은, 상기 금속이, 산화제 함유 유기용매 중, 아민화합물 함유 유기용매 중 또는 프로톤산 함유 유기용매 중에 용해 또는 분산되어 있으면 특히 한정되지 않지만, 본 발명에 있어서는, 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매와, 상기 금속을 포함하는 금속착체용액 또는 금속염용액과의 혼합용액인 것이 바람직하다.

[0055] 상기 금속의 배합 비율은, 특히 한정되지 않지만, 원료용액 전체에 대하여, 0.01~70 질량%인 것이 바람직하고, 0.1~50 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0056] 산화제, 아민화합물 또는 프로톤산을 포함하는 유기용매 중에, 금속을 용해 또는 분산시켜 이루어지는 상기 원료용액은, 금속막 형성용 미스트의 전구체 용액으로서, 특히 유용하다.

[0057] 본 공정에서는, 상기 원료용액을 안개화하여 미스트를 발생시킨다. 안개화 수단은, 상기 원료용액을 안개화할 수 있지만 하면 특히 한정되지 않고, 공지의 안개화 수단이어도 되지만, 본 발명에 있어서는, 초음파를 사용하는 안개화 수단인 것이 바람직하다.

[0058] 상기 캐리어 가스 공급공정에서는, 캐리어 가스를 상기 미스트에 공급한다. 캐리어 가스의 종류로서는, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 산소, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스, 또는 수소 가스나 포밍 가스(forming gas) 등의 환원 가스 등을 적합한 예로서 들 수 있다. 또한, 캐리어 가스의 종류는 1종류이어도 되지만, 2종류 이상이어도 되고, 캐리어 가스농도를 변화시킨 희석 가스(예를 들면 10배 희석 가스 등) 등을, 제2의 캐리어 가스로서 더 이용해도 좋다. 또한, 캐리어 가스의 공급 개소도 1개소뿐만 아니라, 2개소 이상이어도 된다.

[0059] 미스트 공급공정에서는, 상기 캐리어 가스에 의해 상기 미스트를 기체에 공급한다. 캐리어 가스의 유량은, 특히 한정되지 않지만, 0.01~20L/분인 것이 바람직하고, 1~10L/분인 것이 보다 바람직하다.

[0060] 상기 기체는, 금속막을 지지할 수 있는 것이라면 특히 한정되지 않는다. 상기 기체의 재료도, 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한 특히 한정되지 않고, 공지의 기체이어도 되고, 유기 화합물이어도 되고, 무기화합물이어도 된다. 상기 기체의 형상으로서, 예를 들면, 평판이나 원판 등의 판상(板狀), 섬유상, 막대상, 원주상, 각기둥상, 원통상, 나선상, 구상(球狀), 링형상 등을 들 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 기판이 바람직하다.

[0061] 상기 기판은, 판상으로, 막의 지지체로 되는 것이라면 특히 한정되지 않는다. 절연체 기판이어도 되고, 반도체 기판이어도 되고, 도전성 기판이어도 되지만, 상기 기판이, 절연체 기판인 것이 바람직하고, 표면에 금속막을 가지는 기판인 것도 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 상기 기판이, 커런덤(corundum) 구조를 가지는 결정물을 주성분으로서 포함하는 기판, 또는 β -갈리아 구조를 가지는 결정물을 주성분으로서 포함하는 기판인 것도 바람직하다. 커런덤 구조를 가지는 결정물을 주성분으로서 포함하는 기판은, 기판 중의 조성비(組成比)로, 커런덤 구조를 가지는 결정물을 50% 이상 포함하는 것이라면, 특히 한정되지 않지만, 본 발명에 있어서는, 70% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다. 커런덤(corundum) 구조를 가지는 결정을 주성분으로 하는 기판으로서, 예를 들면, 사파이어 기판(예: c면 사파이어 기판)이나, α 형 산화 갈륨 기판 등을 들 수 있다. β -갈리아 구조를 가지는 결정물을 주성분으로 하는 기판은, 기판 중의 조성비로, β -갈리아 구조를 가지는 결정물을 50% 이상 포함하는 것이라면, 특히 한정되지 않지만, 본 발명에 있어서는, 70% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다. β -갈리아 구조를 가지는 결정물을 주성분으로 하는 기판으로서, 예를 들면 β -Ga₂O₃ 기판, 또는 Ga₂O₃과 Al₂O₃을 포함하여 Al₂O₃이 0wt% 보다 많고 60wt% 이하인 혼정체(混晶) 기판 등을 들 수 있다. 기타의 하지기판의 예로서는, 육방정 구조를 가지는 기판(예: SiC 기판, ZnO 기판, GaN 기판) 등을 들 수 있다. 육방정 구조를 가지는 기판 위에는, 직접 또는 다른 층(예: 완충층)을 통하여 막을 형성하는 것이 바람직하다. 기판의 두께는, 본 발명에 있어서는 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 50~2000 μ m이고, 보다 바람직하게는 200~800 μ m이다.

[0062] 금속막 형성공정에서는, 상기 미스트를 열반응시켜 상기 기체표면의 일부 또는 전부에 상기 금속막을 적층한다. 상기 열반응은, 열로써 상기 미스트가 반응하면 그것으로 되고, 반응조건 등도 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한 특히 한정되지 않는다. 본 공정에 있어서는, 상기 열반응을, 200℃~650℃의 온도로 하는 것이 바람직하고, 300℃~600℃의 온도로 하는 것이 보다 바람직하고, 400℃~550℃의 온도로 하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 상

기 열반응을, 비산소분위기하에서 진행하는 것도 바람직하고, 질소 가스나 아르곤 가스 등의 불활성 가스, 또는 포밍 가스나 수소 가스 등의 환원 가스의 분위기하에서 진행하는 것이 보다 바람직하고, 불활성 가스의 분위기하에서 하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 가압하, 감압하, 상압하 및 대기압하의 임의의 조건에서 반응을 실시해도 좋지만, 본 발명에 있어서는, 상압하 또는 대기압하에서 실시하는 것이 바람직하다. 한편, 막두께는 성막 시간을 조정하는 것으로써, 설정할 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 막을 두껍게 해도 밀착성이 좋으므로, 성막 시간을 길게 설정하는 것이 바람직하다. 바람직한 성막시간은 10분 이상이며, 보다 바람직하게는 30분 이상이며, 가장 바람직하게는 1시간 이상이다.

[0063] 본 발명에 의하면, 단속적(斷續的)으로 결정성장할 수 있기 때문인지 아닌지 등은 불명하지만, 어쨌든, 밀착성이 뛰어난 금속막을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 밀착성이 뛰어난 막두께 200nm 이상의 금속막(바람직하게는 막두께 300nm 이상, 보다 바람직하게는 500nm 이상, 더 바람직하게는 1 μ m 이상, 가장 바람직하게는 10 μ m 이상의 금속막)를 용이하게 형성할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 금속막 형성방법에 의해 얻어진 금속막은 전극이나 콘택트(contact)층에 유용하고, 이러한 금속막도 본 발명에 포함되고, 본 발명의 금속막은 전극이나 콘택트층으로서 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 금속막으로 이루어지는 전극은, 반도체장치에 유용하여 적어도 반도체층과 함께 반도체장치에 이용할 수 있다.

[0064] 상기 반도체층으로서, 예를 들면, 산화물 반도체층, 질화물 반도체층, 규소 함유 반도체층 등을 들 수 있다. 상기 산화물 반도체층은, 바람직하게는, 인듐, 알루미늄 및 갈륨으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 함유하는 산화물반도체를 주성분으로서 포함하는 반도체층이다. 상기 질화물 반도체층은, 바람직하게는, 인듐, 알루미늄 및 갈륨으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 함유하는 질화물 반도체를 주성분으로서 포함하는 반도체층이다. 상기 규소 함유 반도체층은, 바람직하게는, 규소 또는 탄화규소를 주성분으로서 포함하는 반도체층이다.

[0065] 본 발명의 금속막은, 종래의 금속막과 같이 여러가지 용도로 이용할 수 있고, 예를 들면, 전극이나 콘택트층으로서, 여러가지 반도체장치에 유용하여, 특히, 파워장치에 유용하다. 또한, 상기 반도체장치는, 전극이 반도체층의 한쪽 면측에 형성된 횡형(橫型)의 소자(횡형장치)와, 반도체층의 표리(表裏) 양면측에 각각 전극을 가지는 종형(縱型)의 소자(종형장치)로 분류할 수 있지만, 본 발명의 금속막은, 횡형장치에도 종형장치에도 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 금속막을 전극으로서 종형장치에 이용하는 것이 바람직하다.

[0066] 상기 반도체장치로서는, 예를 들면, 쇼트키 배리어 다이오드(SBD), 금속반도체 전계효과 트랜지스터(MESFET), 고전자이동도 트랜지스터(HEMT), 금속산화막 반도체 전계효과 트랜지스터(MOSFET), 정전유도 트랜지스터(SIT), 접합전계효과 트랜지스터(JFET), 절연 게이트형 양극성 트랜지스터(IGBT) 또는 발광다이오드 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 반도체장치가, SBD, MOSFET, SIT, JFET 또는 IGBT인 것이 바람직하고, SBD, MOSFET 또는 SIT인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 한편, 상기 반도체장치는, 다른 층(예를 들면 절연체층, 반절연체층, 도체층, 반도체층, 완충층 또는 기타 중간층 등) 등이 더 포함되어 있어도 된다.

[0068] <실시예 1>

[0069] 도 1을 이용하여, 본 실시예에서 사용한 미스트 에피택시 장치(19)를 설명한다. 도 1의 미스트 에피택시 장치(19)는, 기판(20)을 재치(載置)하는 서셉터(21)와, 캐리어 가스를 공급하는 캐리어 가스 공급수단(22a)과, 캐리어 가스 공급수단(22a)으로부터 송출되는 캐리어 가스의 유량을 조절하기 위한 유량 조절밸브(23a)와, 캐리어 가스(희석)를 공급하는 캐리어 가스(희석)공급 수단(22b)과, 캐리어 가스(희석)공급수단(22b)으로부터 송출되는 캐리어 가스의 유량을 조절하기 위한 유량 조절밸브(23b)와, 원료용액(24a)이 수용되는 미스트 발생원(24)과, 물(25a)을 넣을 수 있는 용기(25)와, 용기(25)의 저면(底面)에 부착된 초음파 진동자(26)와, 내경 40mm의 석영관으로 이루어지는 공급관(27)과, 공급관(27)의 주변부에 설치된 히터(28)와, 열반응 후의 미스트, 액적 및 배기가스를 배출하는 배기구(29)를 갖추고 있다. 서셉터(21)는, 석영으로 이루어지고, 기판(20)을 재치하는 면이 수평면(水平面)으로부터 경사져 있다. 성막실이 되는 공급관(27)과 서셉터(21)를 모두 석영으로 제작하는 것으로서, 기판(20) 위에 형성되는 막내에 장치 유래의 불순물이 혼입하는 것을 억제하고 있다.

[0070] 원료용액으로서, 로듐 아세틸아세토네이트(0.01mol/L)를, 메탄올과 물의 혼합 용매(메탄올:물=9.5:0.5)에 넣어서 분산시킨 용액을 이용했다. 기판으로서, c면 사파이어를 이용했다. 캐리어 가스로서, 질소를 이용했다. 캐리어 가스의 유량은, 5L/분으로 하고 캐리어 가스(희석)의 유량은, 0.5L/분으로 설정했다. 성막은, 질소분위기하 500℃에서 진행하였다. 얻어진 금속막에 대하여, 로듐 금속막이 형성되고 있는 것을, X선 회절장치를 이용하여

확인했다. 또한, 얻어진 로듐막에 대하여, 단면 SEM으로 막두께를 측정했다. 그 결과, 약 11.7 μ m이었다. 한편, 이 단면 SEM상을 도 2에 도시한다. 또한, SEM을 이용하여, 금속막 표면을 관찰했다. 그 결과, 요철이 적고, 깨끗한 표면을 가지고 있었다. 한편, 이 금속막 표면의 SEM상을 도 3에 도시한다. 또한, 밀착성에 관하여, 응력을 가하고 육안에 의해 박리상황을 관찰했지만, 박리 등은 전혀 생기지 않았고, 밀착성도 우수하였다.

<실시예 2>

물과 메탄올의 배합비율(부피비)을 표 1에 나타내는 비율로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 금속막을 성막하고, 그 성막 상태를 관찰하고, 또한 밀착성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

체적비		성막	밀착성
물	메탄올		
0	100	△막질이 그다지 좋지 않음	△그다지 좋지 않음
1	99	◎양호	◎양호
5	95	◎양호	◎양호
10	90	○그럭저럭 양호	◎양호
20	80	○그럭저럭 양호	○그럭저럭 양호
30	70	○그럭저럭 양호	○그럭저럭 양호
40	60	○그럭저럭 양호	○그럭저럭 양호
50	50	△콜로이드발생 (그것 이외는 그럭저럭)	△그다지 좋지 않음
100	0	×원료의 황색이 기판 위에 착색하는 등으로 인해 성막 자체 곤란	×평가곤란

<실시예 3>

로듐 아세틸아세토네이트를 대신하여 알루미늄 아세틸아세토네이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 금속막을 성막하였다. 알루미늄이어도 로듐의 경우와 동일하게 성막할 수 있는 것을 알았다.

<실시예 4>

1. 성막장치

실시예 4에서는, 실시예 1에서 사용한 미스트 에피택시 장치(19)에 대신하여, 도 4에 도시하는 미스트 에피택시 장치(1)를 이용하였다. 이하, 도 4를 이용하여 실시예 4에서 사용한 미스트 CVD장치(1)를 설명한다. 미스트 CVD장치(1)는, 캐리어 가스를 공급하는 캐리어 가스원(2a)과, 캐리어 가스원(2a)으로부터 송출되는 캐리어 가스의 유량을 조절하기 위한 유량 조절밸브(3a)와, 캐리어 가스(회석)를 공급하는 캐리어 가스(회석)원(2b)과, 캐리어 가스(회석)원(2b)으로부터 송출되는 캐리어 가스(회석)의 유량을 조절하기 위한 유량 조절밸브(3b)와, 원료용액(4a)이 수용되는 미스트 발생원(4)과, 물(5a)이 담겨진 용기(5)와, 용기(5)의 저면에 부착된 초음파 진동자(6)와, 성막실(7)과, 미스트 발생원(4)으로부터 성막실(7)까지를 연결하는 공급관(9)과, 성막실(7)내에 설치된 핫플레이트(hot plate)(8)와, 열반응 후의 미스트, 액적 및 배기가스를 배출하는 배기구(11)를 갖추고 있다. 한편, 핫 플레이트(hot plate)(8) 위에는, 기판(10)이 설치되어 있다.

2. 원료용액의 제작

구리 아세틸아세토네이트 0.05몰/L이 되게, 메탄올에 구리 아세틸아세토네이트를 혼합하고, 또한, 킬레이트제로서, 에틸렌디아민을 혼합용액 중 0.5 부피%로 되게 첨가하고, 원료용액(4a)을 조제하였다.

3. 성막준비

상기 2.에서 얻어진 원료용액(4a)을 미스트 발생원(4)내에 수용하였다. 다음에, 기판(10)으로서 유리기판을 이용하고, 유리기판을 핫 플레이트(hot plate)(8) 위에 설치하고, 핫 플레이트(hot plate)(8)를 작동시켜 성막실(7)내의 온도를 500℃까지 승온시켰다. 다음에, 유량 조절밸브(3a),(3b)를 열고, 캐리어 가스원인 캐리어 가스

공급수단(2a),(2b)으로부터 캐리어 가스를 성막실(7)내에 공급하고, 성막실(7)의 분위기를 캐리어 가스로 충분히 치환한 후, 캐리어 가스의 유량을 5.0L/분으로, 캐리어 가스(희석)의 유량을 0.5L/분으로 각각 조절하였다. 한편, 캐리어 가스로서 질소를 이용하였다.

[0087] 4. 금속막의 형성

[0088] 이어서, 초음파진동자(6)를 2.4MHz에서 진동시키고, 그 진동을 물(5a)을 통하여 원료용액(4a)에 전파시키는 것에 의해, 원료용액(4a)을 안개화시켜 미스트(4b)를 생성시켰다. 이 미스트(4b)가, 캐리어 가스에 의해, 공급관(9) 내부를 통해, 성막실(7)내로 도입되어, 대기압하 400℃에서, 성막실(7)내에서 미스트가 열반응하고, 기판(10) 위에 구리막이 형성되었다. 성막 시간은 30분간이었다. 구리막에 대해서는, X선 측정 장치를 이용하여 확인하였다. XRD 측정 결과를 도 5에 도시한다. 한편, 막두께는 200nm이었다. 또한, 실시예 1과 동일하게, 밀착성을 평가한 결과, 양호하였다.

[0089] <실시예 5>

[0090] 성막온도를 400℃에서 500℃로 대신한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 구리막을 얻었다. 구리막에 대해서는, X선 측정 장치를 이용하여 확인하였다. XRD 측정 결과를 도 6에 도시한다. 한편, 막두께는 925nm이었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 밀착성을 평가한 결과, 양호하였다.

[0091] <실시예 6>

[0092] 구리 아세틸아세토네이트가 0.05몰/L이 되게, 메탄올에 구리 아세틸아세토네이트를 혼합하고, 또한, 프로톤산으로서, 염산을 혼합용액중 0.25 부피%로 되게 첨가하고, 원료용액을 조제하였다. 이 원료용액을 실시예 4의 원료용액(4a)을 대신하여 사용한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 구리막을 얻었다. 구리막에 대해서는, X선 측정 장치를 이용하여 확인하였다. XRD 측정 결과를 도 7에 도시한다. 한편, 막두께는 799nm였다. 또한, 실시예 1과 동일하게 밀착성을 평가한 결과, 양호했다.

[0093] 실시예 4 및 5와 같이, 킬레이트제를 사용한 경우에는, 금속막의 광택이 보다 양호하였다. 참고로, 실시예 5에서 얻어진 구리막의 표면사진을 도 8에 도시한다. 또한, 실시예 6과 같이, 프로톤산을 사용한 경우에는, 성막 레이트(rate)가 보다 양호하였다.

산업상 이용가능성

[0094] 본 발명의 금속막 형성방법은, 반도체(예를 들면 화합물 반도체 전자장치 등), 전자 부품·전기기기부품, 광학·전자사진관련 장치, 공업부재 등 모든 분야에 이용할 수 있지만, 뛰어난 전극을 형성할 수 있기 때문에, 특히, 반도체장치의 제조에 유용하다.

부호의 설명

[0095] 1 미스트 에피택시 장치

2a 캐리어 가스원

2b 캐리어 가스(희석)원

3a 유량 조절밸브

3b 유량 조절밸브

4 미스트 발생원

4a 원료용액

4b 미스트

5 용기

5a 물

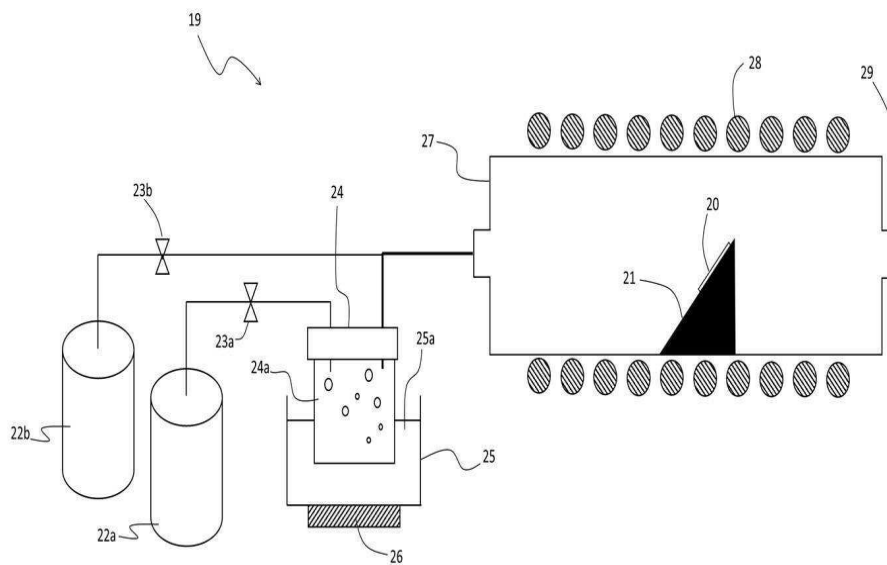
6 초음파진동자

7 성막실

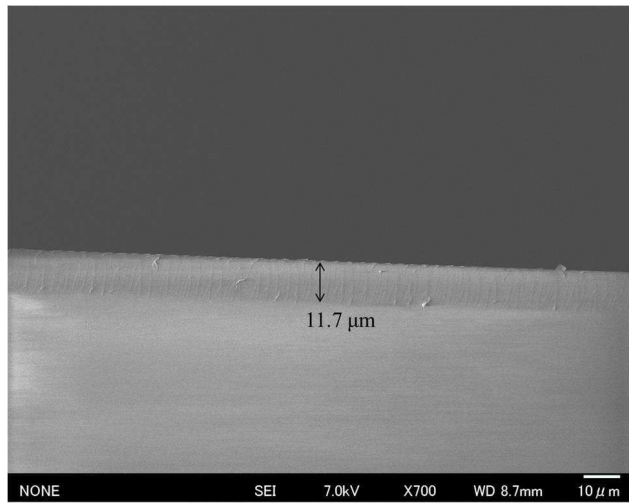
- 8 핫 플레이트(hot plate)
- 9 공급관
- 10 기판
- 11 배기구
- 19 미스트 에피택시 장치
- 20 기판
- 21 서셉터
- 22a 캐리어 가스 공급수단
- 22b 캐리어 가스(희석) 공급수단
- 23a 유량 조절밸브
- 23b 유량 조절밸브
- 24 미스트 발생원
- 24a 원료용액
- 25 용기
- 25a 물
- 26 초음파 진동자
- 27 공급관
- 28 히터
- 29 배기구

도면

도면1



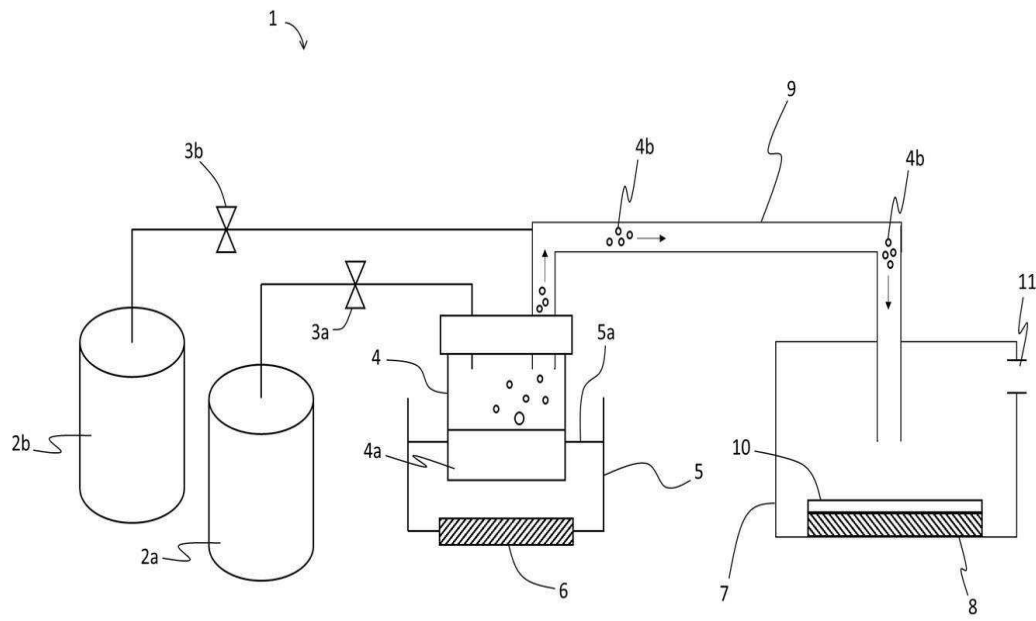
도면2



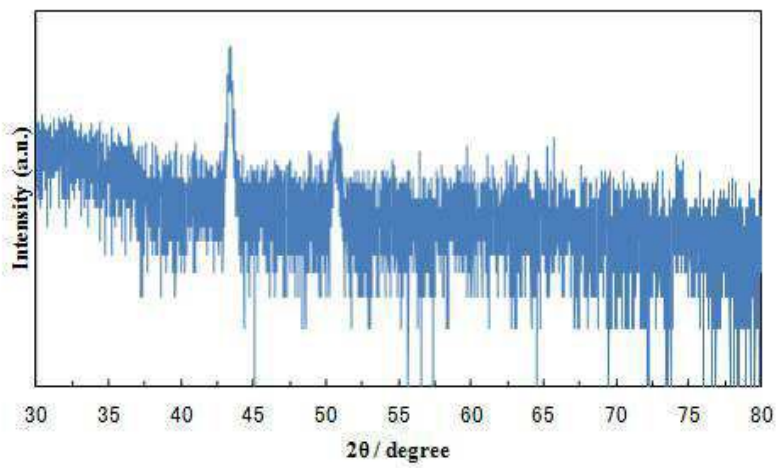
도면3



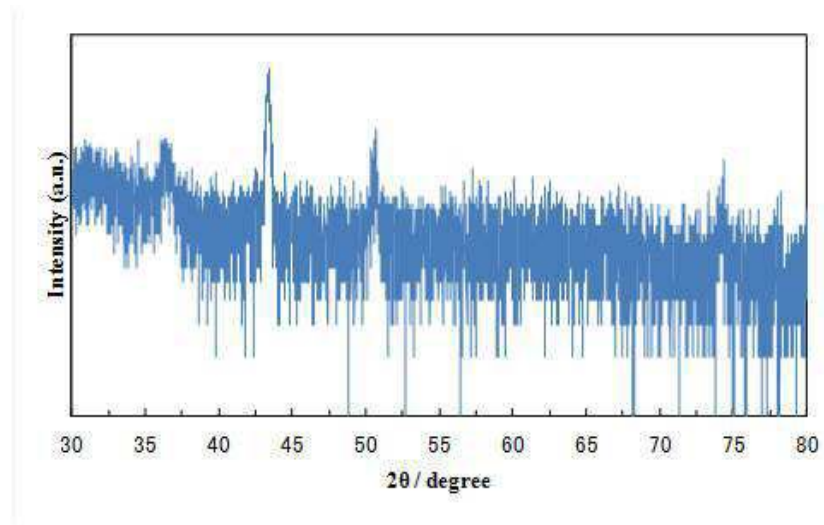
도면4



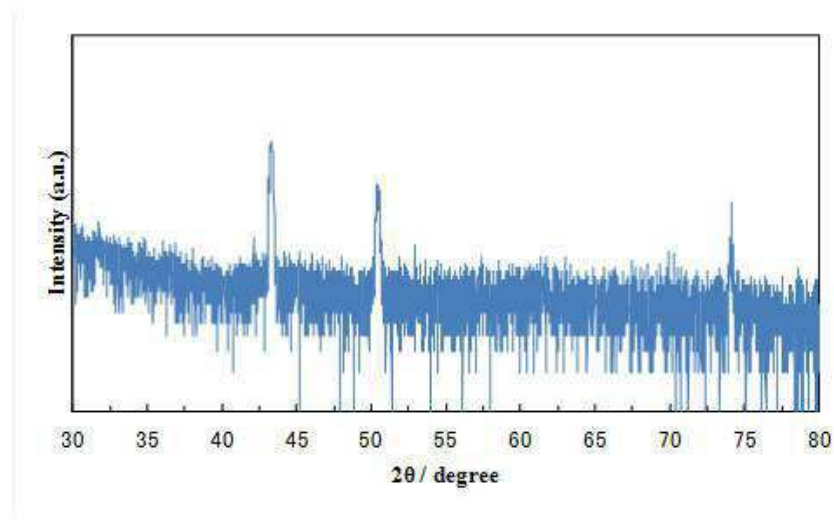
도면5



도면6



도면7



도면8

