



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88104436.9

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C23C 16/40\_\_

[43]公开日 1989年1月25日

[22]申请日 88.7.15

[30]优先权

[32]87.7.15 [33]US [31]073,792

[71]申请人 美国 BOC 集团有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 约翰·T·费尔斯

尤金·S·洛帕塔

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 何耀煌 肖拥昌

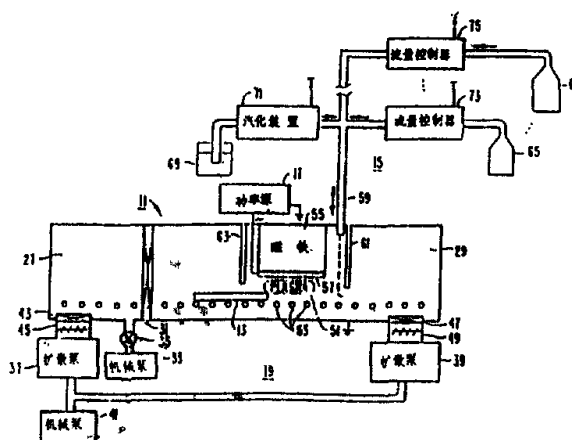
C23C 16/50 C23C 16/52

说明书页数: 20 附图页数: 2

[54]发明名称 用等离子体加强氧化硅淀积作用的方法

[57]摘要

用等离子体加强氧化硅淀积作用的方法包括: 提供至少含有汽化的有机硅化合物, 氧和惰性气体的气流; 在预先抽空的反应室中产生来源于该气流的等离子体, 将基片可移动地置于其中; 淀积时, 用非平衡磁控管约束基片附近的等离子体, 以提高离子流量; 使气流可控地流入等离子体中。该方法以商业上可行的淀积速率, 在小的和大的基片上可重复地淀积粘附的、硬质的和基本上无机的氧化硅基薄膜, 该薄膜以高质量的交键连接为特征。



1. 一种淀积附着的氧化硅基薄膜的方法，其特征在于包括：  
提供一种含有汽化的有机硅化合物，氧气和惰性气体的气流，  
在预先抽空的反应室中产生来源于所述气流的辉光放电等离子体，该反应室含有在等离子体中可移动位置的基片，以及

将所述气流注入等离子体中，以便在位于该等离子体中适当位置的基片上淀积氧化硅，所淀积的氧化硅是所述气流的反应产物，在淀积过程中，所述反应室保持低于大约 100 微米的压强。

2. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于进一步包括：在淀积过程中，至少对邻接所述基片的一部分等离子体进行磁约束，以增加该处的离子流量。

3. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：注入所述等离子体中的所述有机硅化合物具有可调节的控制量。

4. 如权利要求 3 中的方法，其特征在于：注入所述等离子体中的所述气流的有机硅化合物和氧气具有大约 1 : 2 : 1 至大约 1 : 1 : 8 之间的流率比值，以及，注入所述等离子体中的气流的惰性气体是氦气和氩气，所述氦气和氩气具有能够有效地提高淀积速率以及所淀积氧化硅的硬度的数量。

5. 如权利要求 1 的方法，其特征在于：所述惰性气体是氦气以及注入所述等离子体中的气流包括具有从大约 1 : 2 : 1 至大约 1 : 1 : 8 的比值范围的有机硅化合物和氧以及具有从大约 1 : 1 : 1 至 1 : 2 : 3 的比值范围的有机硅化合物和氩。

6. 如权利要求 1 或 5 中的方法，其特征在于：所述有机硅化合物是 1，1，3，3-四甲基二硅氧烷，六甲基二硅氧烷，乙烯基三甲基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，或六甲基二硅氮烷。

7. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：所淀积的氧化硅基本上是无机的。

8. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：所述惰性气体是氦气，所述气流含有少量丙烯，以及所淀积的氧化硅含有部分碳。

9. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：所述气流含有少量氮或一氧化二氮，以及所淀积的氧化硅含有部分氮。

10. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：淀积过程中，所述反应室的压强保持在大约 20 微米至大约 100 微米之间。

11. 如权利要求 10 中的方法，其特征在于：淀积过程中，所述反应室的压强保持在大约 43 微米至大约 49 微米之间。

12. 如权利要求 1 中的方法，其特征在于：淀积过程中，把所述基片送进和送出所述等离子体。

13. 一种在预先抽空的反应室中，借助于辉光放电淀积硬质的、基本上无机的氧化硅基薄膜的方法，其特征在于包括：

使有机硅组分汽化，接着，在所述反应室外面，把所述汽化的有机硅组分与氧气组分以及惰性气体组分混合，以产生一种气流，

在反应室中产生来源于一种或多种气流组分的辉光放电等离子体，

把所述气流可控地注入所述等离子体中，同时，至少约束其中的一部分等离子体，以及

把基片送进和送出所述等离子体，使基片邻接所述受约束的等离子体。

1.4 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：所述有机硅组分是 1，1，3，3-四甲基二硅氧烷，六甲基二硅氧烷，乙烯基三甲基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，或六甲基二硅氮烷。

1.5 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：所述惰性气体组分是氦气，以及所述气流中的有机硅组分和氧气的气体流量比值是大约 1.2：1 至 1：1.8，而所述有机硅组分和氦气的气体流量比值是大约 1：1.5 至 1：2.3。

1.6 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：在所述气流流动期间，所述反应室的压强保持在大约 20 微米至大约 100 微米之间。

1.7 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：借助于非平衡磁控管来约束所述等离子体。

1.8 如权利要求 1 7 中的方法，其特征在于：真空泵与所述反应室是流体连通的，而与所述磁控管是空间隔离的，以及，使所述气流在所述真空泵的上游和所述磁控管的下游流入所述等离子体中

1.9 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：在所述传送期间所述基片具有低于 80℃ 的温度。

2.0 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：除了与所述受约束的等离子体接触的时间之外，所述基片与所述反应室是电绝缘的。

2.1 如权利要求 1 3 中的方法，其特征在于：所述基片是玻璃，塑料，矿石或金属。

22. 一种用等离子体加强薄膜淀积作用的方法，其特征在于包括：

提供一种含有汽化的有机硅化合物的气流；

在预先抽空到大约  $10^{-6}$  托的反应室中产生来源于所述气流的辉光放电等离子体，所述反应室包含置于等离子体中的、可移动的基片；以及，

注入足以在所述反应室中产生大约 25 微米至大约 100 微米压强的气流，接着，当所述基片位于等离子体中时，在其上淀积氧化硅，同时，在淀积过程中至少用磁力约束邻接所述基片的一部分等离子体，以增加该处的离子流量。

23. 一种借助于真空室中等离子体加工法在基片上淀积薄膜的方法，其特征在于包括以下步骤：

给所述真空室提供一种气流，该气流含有希望淀积到所述基片上的材料的源，

在所述真空室中产生来源于高电场强度区中所述气流的辉光放电等离子体，

将所述基片可移动地置于所述等离子体中，所述基片与系统没有任何电连接，

在所述等离子体中产生一种磁场，该磁场的大部分磁力线指向所述基片。

24. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于：产生磁力的步骤包括把不平衡磁控管安装在所述真空室中适当的位置上。

25. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于：该方法包括把所述室抽空到压强大体上在大约  $4.3 \times 10^{-6}$  托至大约  $4.9 \times 10^{-6}$  托范围内的步

骤。

26. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于：产生磁力线的步骤包括把两对磁极对安装在所述真空室中适当的位置上，使每对磁极对的第一磁极面向所述等离子体，而使每对磁极对的第二磁极面向离开所述等离子体的方向。

27. 根据权利要求 23 的方法，其中产生磁力线的步骤包括把一种磁结构安装在所述真空中适当的位置上，所述磁结构具有邻接所述等离子体的表面，其特征在于：在基本上任何横方向上，磁力线的分布函数不同于一极性的最大磁场强度被另一种极性的、较弱的磁场强度隔开的分布函数。

28. 在一种真空系统中，借助于辉光放电，在安装在预先抽空的反应室中适当位置的基片上淀积材料薄膜，其特征在于包括：

汽化装置，该装置的构造足以把具有高于室温的沸点的液体汽化，并且以受控的流量把蒸汽送进预先抽空的反应室中，

用于在反应室中产生来源于所述蒸汽的辉光放电等离子体的电气设备，

安装在所述反应室中适当位置上的基片，以及

用于在等离子体中产生其大部分磁力线指向基片的磁场的磁设备。

29. 权利要求 28 中的真空系统，其特征在于：进一步包括至少一种辅助气体源，该气体源适合于把所述至少一种辅助气体与所述蒸汽一起作为一种气流引入所述反应室中，所述辉光放电等离子体来源于所述气流。

30. 如权利要求 28 或 29 中的真空系统，其特征在于：所述

磁设备包括安装在所述反应室中适当位置上的非平衡磁控管。

3.1 如权利要求 2 8 或 2 9 中的真空系统，其特征在于：所述磁设备包括安装在反应室中适当位置上的两对磁极对，使每对磁极对的第一磁极面向所述等离子体，并且使每对磁极对的第二磁极面向离开等离子体的方向。

3.2 如权利要求 2 8 或 2 9 中的真空系统，其中所述磁设备包括安装在所述反应室中适当位置上的、具有与等离子体邻接的表面的磁结构，其特征在于：在基本上任何横方向上，磁力线的分布函数不同于一种极性的最大磁场强度被另一种极性的、较弱的磁场强度隔开的分布函数。

## 用等离子体加强氧化硅 淀积作用的方法

本发明涉及氧化硅基薄膜的淀积方法，更具体地说，涉及用等离子加强由挥发性有机硅化合物生成的氧化硅基薄膜淀积作用的方法。

等离子体聚合法已经是一种公知的、在各种基片上生成薄膜的技术。例如，已经对由含有或不含氧的硅烷，氧化亚氮或氮构成的混合物采用等离子体聚合法，以生成氧化硅薄膜。但是，硅烷有使人厌恶的气味，会刺激呼吸系统，并且是易燃的和腐蚀性的。

某些注意力已从硅烷转向在等离子体中进行有机硅薄膜的淀积。Sharma 和 Yasuda在《Thin solid Films》第110卷，第171—184页中(1983)评论了由若干种有机硅化合物构成的薄膜的制备(其中，淀积了若干种硅基聚合物)，并且描述了通过磁控辉光放电并加入氧气的方法而实现的四甲基二硅氮烷的等离子体聚合作用。如此生成的薄膜相对于原来的有机硅材料来说，碳对硅的比值减小了，但是，仍然保留显著数量的碳。即使这样，尽管薄膜中的硅浓缩了，在注入的混合物中掺入氧仍然导致不良的聚合物粘着力。

1985年12月10日授予Sacher等人的美国专利第4,557,946号描述一种利用由有机硅化合物构成的等离子聚合涂层，以在基片上形成潮气阻挡层的方法，在该方法中，对基

片加热并控制等离子体的功率电平。1986年7月8日授予 Westheimer 等人的美国专利第4,599,678号公开了如下方法：在把基片加热到超过50℃时，利用有机硅在辉光放电中给薄膜电容器涂敷薄膜面层。

一般说来，由有机硅构成的薄膜通常是在比较低的淀积速率下（例如，与阴极真空喷镀相比）生成的，这种薄膜有较低的硬度，并且常常是模糊的。需要对基片加热，例如 Sabher 等人和 Wertheimer 等人所描述的那样，这对某些基片来说也是不利的。

在用等离子体加强的淀积中，由于使用有机硅化合物而产生的其他问题是沉积过程中聚合条件的变化以及缺乏控制。用来控制等离子体工艺的传统方法，是用功率、压力和流速来监视和设法控制所述工艺过程。但是，这三个变量都体现输入的变化，并不能相应地控制所产生的薄膜。因此，按比例扩大这种工艺过程是非常复杂的。

图1是说明利用本发明的各种特征的等离子系统的一般原理图。

图2概略地表示等离子体淀积室及其有关设备的侧视剖面图；

图3A和3B说明在图2的系统中平衡磁控管的利用；

图4A和4B说明在图2的系统中非平衡磁控管的利用；

图5说明在图2的系统中磁控管的另一种连接方式，其中，电场由射频发生器产生。

本发明的目的是以商业上可行的淀积速率，在小的或大的基片上（最好具有预定的特性）可重复地淀积粘附的、硬质的氧化硅基薄膜。

根据本发明的一个方面，用于淀积粘附的、硬质的氧化硅基薄膜的方法包括：提供含有至少三种组分的气流；在预先抽空的反应

室中，产生来源于该气流或者其组分之一的辉光等离子体，将基片可移动地放在该等离子体中；使气流可控制地流入该等离子体中，以便在位于等离子体适当位置的基片上淀积氧化硅。所述气流含有挥发性的有机硅化合物，氧，以及诸如氦气或氩气的惰性气体。

通过在真空室外部使有机硅挥发并按规定量与氧气和惰性气体混合，使气流可控制地流入等离子体中。在淀积过程中，最好用非平衡磁控管约束基片附近的部分等离子体，这种约束提高了离子流量，从而提高了薄膜淀积速率。

对于那些需要坚固的保护膜或阻挡层的应用场合，可以在各种大的或小的基片上，可控地淀积本发明的薄膜。可以按照各种特定应用场合的要求来有选择地改变薄膜的特性。

本发明提供淀积一种硬质的、粘附的并且最好基本上无机的氧化硅基薄膜的方法。根据本发明，已经在各种基片上淀积具有大约  $500 \text{ \AA}$  至大约  $1 \mu\text{m}$  厚度的这种薄膜，不过，也能够获得大于  $1 \mu\text{m}$  厚度的薄膜，因此，后者也在本发明的范围内。

根据所希望的应用场合，将选择不同的待用本发明方法涂敷的基片。例如，可以按照本发明的方法对诸如用于包装食品和饮料的聚碳酸酯树脂的各种塑料制品进行涂敷，以防止氧气和潮气的渗透。因为在实施本发明的过程中不需要对基片加热，所以，可以按照本发明的方法，在各种砷化镓半导体上淀积用于起绝缘和钝化作用的薄膜。为了建筑上的目的，玻璃或镀膜玻璃也可以用做基片而按照本发明的方法对它们进行涂敷（或涂刷）。还可以对由光学玻璃或塑料制成的传统透镜进行涂敷，以防止擦伤。其他应用场合包括：把所述薄膜用做液晶显示器中的定向层，用做光电器件中的激光波

导以及用于各种医疗应用场合，例如，作为活性炭或其他基片上的涂层。

虽然所述过程用有机硅化合物做为起始物料，但是，正如键合分析法 (bonding analysis) 所表明的，最佳薄膜基本上是无机的。但是，正如下文将进一步叙述的，如果需要的话，也可以制备天然硅薄膜。按照本发明的方法淀积的、典型的、基本上无机的氧化硅基薄膜以高质量的交键连接为特征 (用付里叶变换红外分光计，即，FTIR测定)。

本发明的方法是在预先排气的反应室中，通过由包含至少三种组分的气流产生的辉光放电来进行的，这三种组分是：挥发的有机硅组分，氧气组分及惰性气体组分。实验证明，氧气组分和惰性气体组分与挥发的有机硅组分的组合，大大提高了薄膜的硬度。

正如下面将举例说明的，用仅仅与氧气组合的有机硅或者仅仅与惰性气体，例如氩气或氦气组合的有机硅制备的薄膜具有仅仅2或3的硬度，该硬度是用ASTM D3363-74 (薄膜硬度的标准测定法) 的射束测定法 (Pencil test) 测定的。而按照本发明的方法制造的薄膜具有大约7至大约9<sup>+</sup>的硬度，其测定方法同上。上述数字是以一种0至10的比例尺为根据的，其中，0意味着当按照ASTM D3363-74对涂层进行研磨时，存在最小刻痕阻力，而10意味着研磨时涂层不受损伤。因此，与利用或者和氧，或者和惰性气体组合的挥发的有机硅组分淀积的薄膜相比，按照本发明方法制备的薄膜的硬度是前者的2或3倍。

所述气流的合适的有机硅化合物在室温左右的温度下是液体，并且，在高于室温的沸点温度下变成挥发态；这些有机硅化合物包

括：甲基甲硅烷，二甲基甲硅烷，三甲基甲硅烷，二乙烯甲硅烷，丙基甲硅烷，苯基甲硅烷，六甲基二甲硅烷，1，1，2，2-四甲基二甲硅烷，二（三甲基甲硅烷基）甲基，二（二甲基甲硅烷基）甲烷，六甲基二硅氧烷，乙烯基三甲氧基甲硅烷，乙烯基三乙氧基甲硅烷，乙基甲氧基甲硅烷，乙基甲氧基甲硅烷，乙基三甲氧基甲硅烷，二乙烯基四甲基二硅氧烷，二乙烯基六甲基二硅氧烷，以及三乙烯基五甲基二硅氧烷。

在有机硅中，最佳的有机硅是：1，1，3，3-四甲基二硅氧烷，六甲基二硅氧烷，乙烯基三甲基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷以及六甲基二硅氮烷，这些最佳有机组分的沸点分别是：71℃，101℃，55.5℃，102℃，123℃和127℃。

最好在注入所述反应室之前，将所述挥发的有机硅组分与氧气组分及惰性气体组分混合。用流量控制器控制被混合的这些气体的量，以便可调节地控制所述气流各组分的流速比值。

淀积过程中，气流中有机硅化合物和氧气的流率比值最好是在大约1.2:1至大约1:1.8之间，而气流中的惰性气体最好是氦气或氩气，最佳情况是采用氦气。当惰性气体是氦气或氩气时，那么，有机硅化合物、氧气和惰性气体的最佳流率比值是大约1至1.8:1.5至1.8:2.3。

所述气流中除了必要的有机硅，氧气和惰性气体之外，为获得特殊的、所需要的特性，还可以包含少量（与有机硅的比值不大于1:1，最好是大约0.4至0.1:1）的一种或多种气态附加成份。例如，包含诸如丙烯的低级烷烃，改善了所淀积薄膜的大部

分特性（除了光透射之外），而键合分析法表明，所述薄膜是天然二氧化硅。但是，当使用甲烷或乙炔时，所产生的薄膜是天然硅。在所述气流中包含少量氮气提高了淀积速度，改善了光在玻璃上的透射和反射性能，并且，随着不同的  $N_2$  含量而改变折射率。在所述气流中附加一氧化二氮，提高了淀积速度并改善了光学特性，但往往会降低薄膜硬度。一种特别可取的混合气流含有 20 至 40 标准立方厘米/分钟 (SCCM) 的有机硅，20 至 40 SCCM 的  $O_2$ ，40 至 60 SCCM 的  $He$ ，1 至 10 SCCM 的丙烯和 5 至 20 SCCM 的  $N_2$ 。

在实施本发明的方法时，在预先排气的反应室中产生辉光放电等离子体。这种等离子体是由一种或者多种所述气流组分产生的，并且最好是由所述气流本身产生的。将所需要的基片放在该等离子体中适当的位置上，最好邻接所述受约束的等离子体，并且使气流可控地注入该等离子体。最好把基片送进等离子体中邻接约束的等离子体处，然后移出，经过足够的次数，以获得所需要的薄膜厚度。

最好以比较高的功率和非常低的气压来实施本发明的方法，因此，虽然已经以 375 瓦功率 (13.56 MHz) 和 300 瓦直流功率制备了一些薄膜，但是，大多数薄膜是以大约 1000 瓦 (40 KHz) 的功率制备的。淀积过程中，应当保持低于大约 100 微米 (0.1 托) 的压力，并且，所述反应室在薄膜淀积时压强最好在大约 43 微米至 49 微米之间。

淀积过程中，使基片与系统电绝缘（除了进入等离子体时的“电”接触之外），并且处在低于大约 80 °C 的温度下。即，不对基片进行有意的加热。

为了获得所需要的各种薄膜特性，所述流量控制是选择性的，并且，最好是采用诊断学方法，该方法包括对氢气（ $\alpha$ 射线）和惰性气体发射谱线的比值以及等离子体中电子温度的监控。

下面将更全面地描述可以在其中实施本发明方法的总的真空系统以及最佳诊断学方法。

首先参考图 1，图中用图解法说明一种包括密封的反应室 11 的系统，在该反应室中产生等离子体，并且，将例如基片 13 放进该反应室中，以便在基片上淀积由原材料构成的薄膜。基片 13 可以是任何适合用于真空中的材料，例如，金属，玻璃，某些塑料和其他已涂敷的基片。由供气系统 15 向该反应室输送一种或多种气体。用功率源 17 在所述反应室中建立电场，并且通过压力控制系统 19 在其中保持一种低气压。光发射光谱仪 21 经由光纤的光传输介质 23 连接到所述反应室，以某种适当的方式将等离子体的可见辐射和近可见辐射（尤其紫外区域的辐射）耦合到光谱仪。反应室侧壁上的石英窗 24 可用于实现等离子体辐射与外部光纤介质 23 的光学耦合。包括计算机控制部分的总的系统控制装置 25 以某种方式连接到该系统的每一个其他部件，以便接收来自后者的状态信息，并且向后者发送控制命令。

图 1 系统中的反应室 11 能够以适当的形式进行任何用等离子体加强的化学气相淀积（PECVD）或等离子体聚合工艺。图 2 给出图 1 系统的某些部件的更详细的说明，其中给出 PECVD 或等离子体聚合工艺的例子。反应室 11 由隔离门阀 31 分成负载锁存室 27 和处理室 29。压力控制系统 19 包括由阀门 35 连接到负载锁存室 27 的机械泵 33。该压力控制系统还包括扩散泵 37

和 3 9 及其辅助机械泵 4 1。扩散泵 3 7 经由隔离门阀 4 3 和可调挡板阀 4 5 连接到负载锁存室 2 7。与此相似，扩散泵 3 9 经由隔离门阀 4 7 和可调挡板阀 4 9 连接到处理室 2 9。在进行涂敷工序时，挡板阀 4 9 受系统控制装置 2 5 的控制，以便把内部压力保持在所需要的值。

首先将涂敷的基片送入负载锁存室 2 7，此时阀门 3 1 关闭。然后，机械泵 3 3 尽可能把该室中的压强减小到高真空范围。接着，启动扩散泵 3 7，将所述压强进一步减小，直至  $5 \times 10^{-7}$ 。对于 PECVD 或等离子体聚合工艺来说，工作压强通常在 4 6 微米附近，该工作压强是通过将作用气体注入反应室并且用挡板阀 4 9 调节扩散泵 3 9 来达到的。在装载和卸载操作过程中，扩散泵 3 9 将淀积室 2 9 保持在所述工作压力下。一旦负载锁存室 2 7 的压强降低到本底压强，阀门 3 1 就打开，接着，基片 1 3 被移进淀积室 2 9 中。

为了移动基片 1 3，使它来回地经过等离子生成区 5 1 而采取了措施。在所述系统的实施例中，上述目的是通过许多滚轴 5 3 来达到的，这些滚轴最好由铝制成，并且具有基片支承物——一种电绝缘圆环衬套。用电动机（未示出）来驱动这些滚轴或类似构件，使它们以可控的速度绕其轴线旋转，从而移动基片 1 3。典型的淀积过程包括使基片 1 3 来回多次地穿过等离子体 5 1，以便淀积在基片 1 3 顶面的薄膜具有所需要的均匀厚度。

把由磁结构 5 5 和阴极 5 7 构成的磁控管置于反应室 2 9 中适当的位置。功率源 1 7 的输出端连接在阴极 5 7 和反应室 2 9 的金属壳体之间。所述磁控管在区域 5 1 中产生适当组合的磁场和电场，

以便当把适当的气体引入反应室 2 9 时,能够在那里产生等离子体。基片 1 3 保持电绝缘,并且直接穿过等离子体区 5 1。

把为在区域 5 1 中产生等离子体所需要的气体组分通过输送管 5 9 引入淀积室 2 9 中。在反应室 2 9 的整个宽度(即,进入图 2 纸面的方向)范围内,在输送管 5 9 插入反应室的位置上,设置一根管子(未示出),沿该管子的长度方向有若干供气喷嘴。在淀积室 3 9 中,所述气体从供气管向扩散泵 3 9 流动,如图 2 中虚线所示。实验证明,在等离子体区 5 1 的靠近扩散泵 3 9 的一侧引入所述气体是可取的。在磁控管两侧的一对挡板 6 1 和 6 3 也有助于把所述气流限制在等离子体区 5 1 中。

当然,与输送管 5 9 连接的特定的供气系统 1 5 取决于需要组合多少种气体以及这些气体的特性。在图 2 的实施例中,使用了两个分开的,处在高压下的气体源 6 5 和 6 7,对于其他加工过程,减少或增加这种气体源是必要的。另外,在该特殊的实施例中,提供一种待汽化的液体材料的源 6 9。汽化装置 7 1(它还控制流量)根据来自系统控制装置 2 5 的控制信号,提供进入输入输送管道 5 9 的所需要的气流。与此相似,分别经由单独受控的流量计 7 3 和 7 5 输送高压气体 6 5 和 6 7。对等离子体 5 1(因而,也是对淀积在基片 1 3 上的薄膜)的一种重要的控制方式是借助调节流入输入管 5 9 及淀积室 2 9 的各种气体组分的比例的能力来提供的。流量计 7 3 和 7 5,以及汽化装置 7 1,各自为系统控制装置 2 5 提供正比于通过其中的气体流量的电信号,并且,还对来自系统控制装置 2 5 的信号做出反应,以调节和控制所述流率。

用于等离子体室 2 9 中的磁控管可以具有平板磁控管的形式,

图 3 A 中给出这种磁控管的模型。图中给出磁结构 5 5 在垂直平面上的横截面图。在平面图中，图 2 的结构在垂直于纸面的方向上被放大了。

图 3 A 的结构称为平衡磁控管。其磁力线 1 3 1 全部通过外侧的南磁极之一和中心的北磁极之间的空间。众所周知，电子和离子在磁场力以及由阴极和处理室金属外壳所产生的电场力的作用下，在环绕磁力线的螺旋线中，沿着该磁力线飞行。阴极 5 7 一般用钛或石英制成，但是，因为在图 2 的淀积系统中使用了比较高的压强（即，比产生溅散高 1 至 5 微米的压强），所以避免了发生溅散。

另一方面，图 4 A 中所示的非平衡磁控管也可以用于图 2 的系统中。在软铁心 1 3 7 的中部安装外侧磁铁 1 3 3 和 1 3 5。仅仅使南磁极靠着阴极 5 7'，而北磁极表面指向离开阴极的方向。其结果是：大部分磁力线在磁南极和北极之间扩展的区域中，走过大大加长的路径。只有少部分磁力线直接延伸在外侧南极表面和中心铁心件之间。其结果是例如图 4 A 的虚线 1 3 9 所示的磁力线图案，这些磁力线指向基片 1 3，并且大部分基本上垂直于基片表面。这导致等离子体中的电子和离子对基片 1 3 表面的有益的轰击。众所周知，这改善了所得到的淀积薄膜的某些特性，例如其硬度。实验还证明，使用图 4 A 的非平衡磁控管结构，而不是图 3 A 的平衡磁控管结构，大大提高了淀积速度。

平衡和非平衡磁控管在阴极宽度范围内分别具有由图 3 B 和 4 B 所表示的相对磁场强度分布。正如图 3 B 中能够看到的，中心处的磁场强度是外侧磁场强度的两倍。但是，在图 4 B 的非平衡磁控管的情况下，和每个外侧磁极的磁场强度比较起来，中心磁场

强度是非常弱的。阴极宽度范围内磁场强度分布的这种差别，导致磁力线 1 3 9 的不同分布。

图 3 A 和 4 A 的磁控管结构适合于低频功率源 1 7 的工作。在一个实施例中，功率源 1 7 的频率是 4 0 K H z 。但是，在非常高的频率下工作（例如几 M H z 的射频范围）可取得某些优点。图 5 中概略地说明这种高频系统。磁控管磁组件 5 5 ' ' 可以是上述的或者平衡式的，或者非平衡式的，而非平衡式的更可取。在该情况下，阴极 5 7 " 是用导电的石英材料制成的。射频发生器 4 1 的输出端通过杆 1 4 3 耦合到阴极 5 7 " 。在所述射频发生器与耦合杆 1 4 3 之间连接阻抗匹配网络 1 4 5 ，以便把由阴极 5 7 " 处的阻抗不均匀性引起的任何反射减至最小。

作为例子的淀积室 2 9 的尺寸是 1 2 英寸  $\times$  1 2 英寸  $\times$  2 4 英寸，并且，对于这种尺寸比例，汽化装置 7 1 据信可具有大约 7 0 0 S C C M 的最大流率，所述尺寸比例可适用于大多数应用场合。但是，汽化装置 7 1 不受上述作为例子的尺寸的限制，因为可以方便把所述尺寸按比例放大。

所有作为例子的淀积过程都是通过下述通用步骤以及使用 Airco Solar Products ILS-1 6 0 0 型分析镀膜机来进行的。淀积室被抽空到不大于大约  $3 \times 10^{-6}$  托的本底压强。使负载锁存室与大气相通时，所述淀积室仍能保持高真空状态。然后，在把基片装入负载锁存室的同时，把后者抽空。与此同时，已经把汽化器加热到 1 0 0  $^{\circ}$ C 的恒定温度，其中的有机硅已被汽化，但是，在打开气体输送管道之前，该汽化器一直与淀积室隔离。将汽化装置 7 1 调节到所需要的有机硅流量读数。通过各个组分流量控制器，

调节所需的各附加组分的气流量，同时，通过调节扩散泵上方的挡板阀，把淀积室的压力调节到所需要的值。关闭负载锁存室扩散泵，接着，打开隔离负载锁存室与淀积室的阀门。在淀积室的压强稳定之后，接通所述功率源，并调节到所需要的值。这时，在淀积室中产生辉光放电等离子体。如果必要的话，再次使所述压强稳定，并调整该压强值。选择所需要的各种工艺条件：功率源的功率、电流和电压，淀积室的压强，有机硅流量以及汽化室压强。来自控制程序的发光谱用于寻找氢（ $\alpha$ 射线）对惰性气体的适当比值。调节进入淀积室的有机硅流量，直至获得所需要的氢（ $\alpha$ 射线）对惰性气体的比值为止。然后，在按照诊断学方法连续监测各种工艺条件并进行各种适当的调整的同时，来回地传送所述基片，使基片反复通过等离子体区，直至获得所需要的镀层厚度为止。一旦获得所需薄膜厚度，立即关闭所述系统，接着，取出所述镀膜基片。

将使用下列缩写词：

HMDSO — 六甲基二硅氧烷

TMDSO — 1, 1, 3, 3 — 四甲基二硅氧烷

MTMOS — 甲基三甲氧基硅烷

VTMS — 乙烯三甲基硅烷

VTMEOS — 乙烯三甲氧基硅烷

SCCM — 标准立方厘米/分钟

I P M — 英寸/分钟

T<sub>e</sub> — 以电子伏特为单位的平均电子温度

H $\alpha$  — 在657毫微米处的氢 $\alpha$ 辐射谱线

% T — 光的透射百分率

% R<sub>f</sub> — 试样的涂敷面的反射百分率

% R<sub>g</sub> — 试样的防护白玻璃面的反射百分率

在 Taber 型研磨机上，用具有 500 克重压力的砂轮研磨薄膜，对光雾的测量给出由上述研磨导致的光雾变化的百分比。用 ASTM D 3363-74 划线法测定硬度值（或刻痕阻力），其中，0 意味着当在薄膜上刻痕时的最小刻痕阻力，而 10 意味着刻痕时薄膜未受损伤。

下面将通过如下各实施例说明本发明方法的各个方面。所有实施例都具有在透明玻璃基片上生成的薄膜。

### 实施例 1

使用四种不同气流在玻璃基片上淀积薄膜。功率是 1000 瓦，40 KHz。对于所有四种气流，基片传送装置的速度都是 10 IPM，而且每片基片穿过等离子体五次。混合物（4）是根据本发明的气流。下面的表 I 列出四种气流混合物以及由每种混合物产生的薄膜的刻痕阻力参数。

表 I

| 混合物 | 气流 (SCCM)                              | 硬 度 |
|-----|----------------------------------------|-----|
| 1   | 20 HMDSO<br>20 Ar                      | 2   |
| 2   | 20 HMDSO<br>20 He                      | 2   |
| 3   | 20 HMDSO<br>7 O <sub>2</sub>           | 3   |
| 4   | 35 HMDSO<br>35 O <sub>2</sub><br>46 He | 9   |

由表 I 可见，本发明的气流生成一种薄膜，其硬度是使用仅仅含有 A r 或 H e（而不是同时含有两者）的气流所生成薄膜的硬度的四倍以上，而该硬度是使用仅仅含有 O<sub>2</sub> 的气流所生成薄膜的硬度的三倍。表 I 中气流混合物（4）的工艺参数是：T<sub>e</sub> = 1.49 e V，以及 H<sub>α</sub> / H<sub>e</sub> = 1.22。对于 4 种不同的气流，淀积室压强在 3.8 微米至 4.6 微米之间变化，并且，对于本发明的气流混合物（4）来说，该压强是 4.6 微米。

## 实施例 2

使用五种根据本发明的不同气流，用以说明利用本发明方法来选择各种特性，例如淀积速度，薄膜消反射性以及薄膜厚度。对于所有五种气流，传送装置的速率都是 10 I P M，而功率是 1000 瓦，40 K H z。对于五种气流来说，淀积过程中淀积室压强都是 4.6 微米。表 II 列出五种不同的混合物以及各种薄膜和工艺参数。

表 II

| 本发明<br>混合物 | 气 流<br>(SCCM)                                                               | 硬 度 | 淀积速率<br>(Å/min) | %R <sub>f</sub> |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|-----------------|
| 5          | 35 HMDSO<br>35 O <sub>2</sub><br>47 He<br>2.1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 7+  | 233             | 7.47            |
| 6          | 35 HMDSO<br>35 O <sub>2</sub><br>46 He<br>10 N <sub>2</sub>                 | 9-  | 195             | 7.85            |
| 7          | 35 HMDSO<br>30 O <sub>2</sub><br>46 He<br>5 N <sub>2</sub> O                | 7   | 220             | 7.61            |

表 II (续)

| 本发明<br>混合物 | 气 流<br>( SCCM )                                                                                     | 硬 度 | 淀积速率<br>( Å/min ) | %R <sub>f</sub> |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------|
| 8          | 35 HMDSO<br>35 O <sub>2</sub><br>46 He<br>2.1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>6.0 N <sub>2</sub>   | 9+  | 226               | 7.42            |
| 9          | 36 HMDSO<br>30 O <sub>2</sub><br>47 He<br>2.1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>9.8 N <sub>2</sub> O | 7   | 203               | 6.73            |

由表 II 的数据可见，气流混合物 ( 8 ) 提供一种非常硬的薄膜，而其他四种本发明的气流以令人满意的淀积速度给出具有优良硬度的薄膜。淀积各种薄膜过程中，基片穿过等离子体的次数分别是：由气流混合物 ( 8 ) 生成的薄膜—— 37 次，由气流混合物 ( 5 ) ( 6 ) 和 ( 7 ) 生成的薄膜—— 7 次以及由气流混合物 ( 9 ) 生成的薄膜—— 5 次。因为，对于未涂敷的玻璃，% R<sub>f</sub> = 7.86，所以，由气流混合物 ( 9 ) 生成的薄膜在基片的涂敷面上具有轻微消反射性。防护白玻璃面上的 % R<sub>g</sub> 值也是类似的轻微消反射的。

### 实施例 3

使用了四种含有不同有机硅的本发明的气流混合物。淀积过程中，所有四种气流中的压强都是 46 微米，功率都是 1000 瓦、40 KHz，传送装置速率都是 10 IPM，而基片穿过等离子体的次数都是五次。各薄膜硬度及两种工艺参数列于表 III 中。

表 III

| 本发明<br>混合物 | 气 流<br>(SCCM)                           | 硬 度 | T <sub>e</sub> | H <sub>α</sub> /H <sub>e</sub> |
|------------|-----------------------------------------|-----|----------------|--------------------------------|
| 10         | 39 TMSO<br>45 O <sub>2</sub><br>46 He   | 7   | 1.184          | 1.630                          |
| 11         | 30 MTMOS<br>12 O <sub>2</sub><br>90 He  | 7+  | 1.063          | 0.883                          |
| 12         | 36 VTMS<br>35 O <sub>2</sub><br>46 He   | 8   | 1.376          | 1.820                          |
| 13         | 30 VTMEOS<br>30 He<br>16 O <sub>2</sub> | 7+  | 0.430          | 0.960                          |

从表Ⅲ的数据可见，当按照本发明方法进行加工时，所有四种不同的有机硅都给出具有优良硬度的薄膜。本发明的气流混合物（10）具有381 Å/分钟的淀积速度，而所生成的薄膜在21%氧气气氛中，具有0.0836 CC/100平方英寸/日的氧气穿透率。因此，本发明的气流混合物（10）对于在基片上快速涂敷一种基本上不渗透氧气的薄膜来说是特别有用的。另外，由气流混合物（12）生成的薄膜在经受Taber型研磨机的100次旋转之后，“光雾”仅仅增加1.01%。这种极好的“光雾”值能够与透明玻璃的光雾值相比拟，这意味着这种涂层特别适合于需要抗擦伤力的应用场合。

实施例 I V

按照本发明制备了两种相同的气流混合物，并且除了在一种淀积中使用标准的平板磁控管而在另一种淀积中使用更可取的非平衡磁控管之外，都在相同的条件下进行薄膜加工。淀积过程中，两种加工方法的功率都是1000瓦、40KHz，传送装置的速率都是10IPM，穿过等离子体的次数都是10次，压强都是46微米，而且，所淀积的薄膜都具有等于7的硬度参数。两种加工方法之间的一种差别是：与使用平板磁控管的情况相比，使用更可取的非平衡磁控管时淀积速度提高大约15%。当测定“光雾”值时，还发现通过使用非平衡磁控管而生成的薄膜比较硬。付立叶变换红外分光计（FTIR）显示了较高质量的交链连接。两种气流混合物和它们的流率与实施例II的本发明的混合物（8）中所给出的一样。

#### 实施例 V

以不同的功率和/或频率处理三种相同的本发明的气流。得到的数据列于表IV中。

表 I V

| 本发明<br>混合物 | 气 流<br>(SCCM)     | O <sub>2</sub> 穿透率 | 压 强<br>(微米) | 功 率                 | 淀积速率<br>(Å/min) |
|------------|-------------------|--------------------|-------------|---------------------|-----------------|
| 14         | 35 HMDSO          | 0.259              | 46          | 1000 W,<br>40 kHz   | 217             |
|            | 35 O <sub>2</sub> |                    |             |                     |                 |
|            | 46 He             |                    |             |                     |                 |
| 15         | 35 HMDSO          | 0.0469             | 46          | 375 W,<br>13.56 MHz | 380             |
|            | 35 O <sub>2</sub> |                    |             |                     |                 |
|            | 40 He             |                    |             |                     |                 |
| 16         | 25 HMDSO          | 1.05               | 15          | 300 W,<br>D.C.      | 627             |
|            | 25 O <sub>2</sub> |                    |             |                     |                 |
|            | 33.2 He           |                    |             |                     |                 |

气流混合物(14)和(15)的薄膜硬度都是7, 而气流混合物(16)的硬度是6-由表中数据可见, 气流(15)的射频处理以非常高的淀积速度提供一种极好的不可渗透的特性。气流混合物(16)的淀积速度是突出的, 但是, 当与未涂敷的玻璃比较时, 所生成的薄膜的光透射率降低了(%T=87), 反射增加了。气流混合物(14)和(15)都生成具有类似于未涂敷的玻璃的光透射率。

## 实施例 6

使用一种具有 97 微米，或 45 微米，或 26 微米压强的混合物，以研究压强对本发明方法的影响。表 V 中列出在三种不同压强下，对所述混合物来说的淀积速度。

表 V

| 本发明<br>混合物 | 气 流<br>(SCCM)                                                               | 压 强<br>(微米) | 淀 积<br>速 率 |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|
| 17         | 20 HMDSO<br>30 O <sub>2</sub><br>40 He<br>1.2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 97          | 93         |
| 17         | 20 HMDSO<br>30 O <sub>2</sub><br>40 He<br>1.2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 45          | 145        |
| 17         | 20 HMDSO<br>30 O <sub>2</sub><br>40 He<br>1.2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 26          | 175        |

从表 V 中的数据可见，当压强减小时，淀积速度改善了。在 26 微米压强下，薄膜的硬度值是 9+，而在 97 微米压强下，薄膜的硬度值是 9。但是，最佳压强范围是从大约 43 微米至大约 49 微米，因为，这时 FTIR 分析显示了较高质量的交键连接。

虽然以上各实施例说明了淀积在透明的，1/8 英寸厚度的玻璃上的薄膜，但是，该薄膜也可以淀积在各种塑料上，各种金属上以及诸如结晶硅和 KBr 的各种无机物上。因此，本发明的方法具有广泛的可应用性。

虽然已经结合各具体的实施例描述了本发明，但是，很清楚，还能够进行其他各种变更，因此，本申请的意图是复盖任何变化、应用及对本发明的修改，这些变化、应用和修改遵循本发明的一般原理，并且包括象以下各种情况下的对本公开的变更：属于本发明技术领域中公知和通常做法的变更，可用于上述基本特征的变更，以及属于本发明范围和所附权利要求书的限制范围的变更。

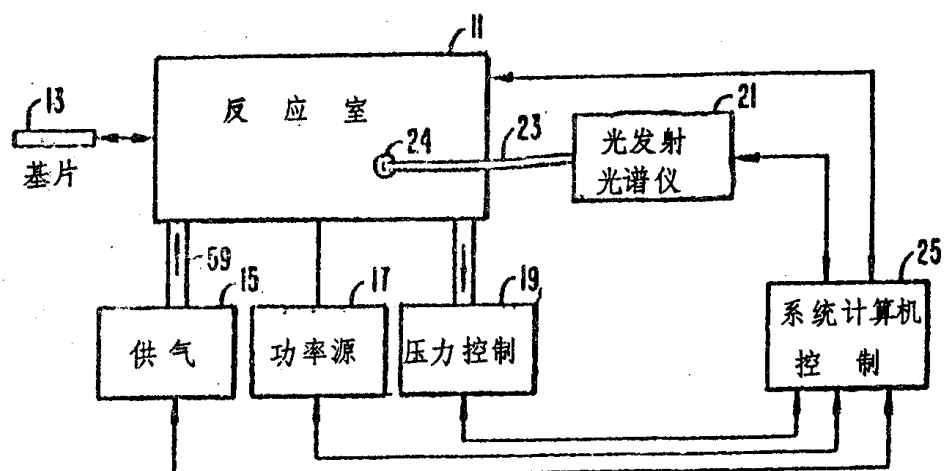


图 1

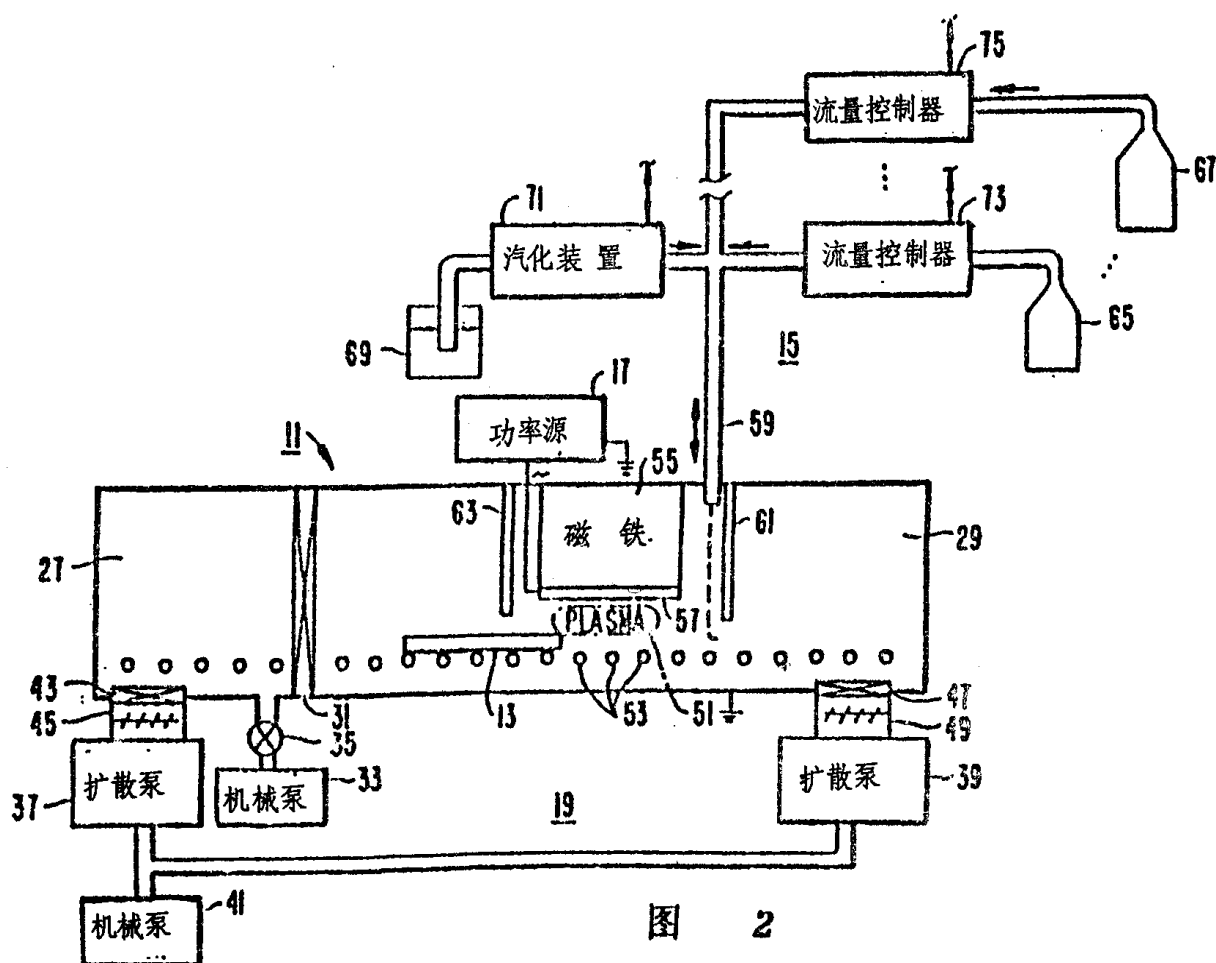


图 2

