



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482773 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080039337. 3

(22) 申请日 2010. 08. 19

(30) 优先权数据

102009040165. 2 2009. 09. 04 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/005080 2010. 08. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02011/026565 DE 2011. 03. 10

(71) 申请人 威兰德-沃克公开股份有限公司

地址 德国乌尔姆

(72) 发明人 蒂尔·默克尔

克里斯蒂安·莱纳尔特

(74) 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公  
司 11234

代理人 万学堂 桑丽茹

(51) Int. Cl.

*C23C 16/40* (2006. 01)

*C23C 16/448* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

层施用的工艺

(57) 摘要

本发明涉及在大气压或低于其 30% 的压力下,通过气相化学沉积工艺,在金属、半金属或其化合物以及由这些材料所制成的元件或组合件的表面上施用由陶瓷或有机陶瓷材料所组成的层的工艺,该沉积期间该工艺的温度在 500°C 以下。在该工艺中,在该工艺中,用于从气相进行层形成的反应活性化学物质是通过催化气相反应由大量前体形成的。前述的催化气相反应和沉积工艺在共同气室中进行。在一次操作中进行沉积工艺,其中反应活性化学物质和前体均匀地回混在共同气室中,并且作为气室容积与气体通量之间比率的平均滞留时间与涂层工艺的催化气相反应的速率决定步骤相匹配,以获得每小时从 10nm 到 2000nm 的沉积速率。

1. 在大气压或低于其 30% 的压力下, 通过气相化学沉积工艺, 在金属、半金属或其化合物以及由这些材料所制成的元件或组合件的表面上施用由陶瓷或有机陶瓷材料所组成的层的工艺, 沉积期间该工艺的温度在 500°C 以下, 其特征在于:

- 用于从气相进行层形成的反应活性化学物质是通过催化气相反应从大量前体形成的;

- 在共同的气室中进行前述催化气相反应和沉积工艺;

- 在一次操作中进行沉积工艺;

- 在共同的气室中均匀地回混反应活性化学物质和前体; 和

- 作为气室容积与气体通量之间比率的平均滞留时间与涂层工艺的催化气相反应的速率决定步骤相匹配, 以获得每小时从 10nm 到 2000nm 的沉积速率。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于完全回混气室中工艺气体的平均滞留时间是大于 2 分钟。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于完全回混气室中工艺气体的平均滞留时间是大于 10 分钟。

4. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于完全回混气室中工艺气体的平均滞留时间是大于 20 分钟。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于层形成期间的工艺温度在 100°C 到 450°C 范围之间选择。

6. 根据权利要求 5 所述的工艺, 其特征在于层形成期间的工艺温度在 250°C 到 400°C 范围之间选择。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于用于反应活性化学物质形成的前体在催化水解反应中进行反应。

8. 根据权利要求 7 所述的工艺, 其特征在于前体在酸或碱催化的水解反应中进行反应。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于用于产生层形成所需的反应活性化学物质的催化气相反应发生在相同的气室中, 在该气室中也进行表面的涂层。

10. 根据权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于在上游第一气室中进行用于产生层形成所需的反应活性化学物质的催化气相反应, 然后反应活性化学物质从该第一气室被引入到第二气室, 在该第二气室, 进行表面的涂层。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于烷氧基、羧基和 / 或未被取代、部分被取代或全部被取代的烷基 - 烷氧基或烷基 - 羧基化合物用作前体。

12. 根据权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于硅、铝、钛或锆的烷氧基、羧基和 / 或未被取代、部分被取代或全部被取代的烷基 - 烷氧基或烷基 - 羧基化合物用作前体。

13. 根据权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于使用 1 : 1-5 : 1-5 比率的 TEOS、乙酸和水作为前体。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一权利要求所述的工艺, 其特征在于所用前体是很稳定的, 可运输的, 并且可在室温下存储而不会与空气形成任何爆炸性混合物。

## 层施用的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及根据权利要求 1 前序部分的层施用的工艺。

### 背景技术

[0002] 通过涂层室中前体的化学反应进行固相沉积的工艺普遍用于涂层带有硬材料涂层的金属工具。用于半导体或光伏生产的半金属和陶瓷是例如,涂层有氧化物陶瓷,诸如  $\text{SiO}_2$ 。这种工艺通常在范围从  $10^{-1}$  到 100 毫巴的减压下进行。与高温工艺(温度高于  $900^\circ\text{C}$ )和中间温度工艺(从  $700^\circ\text{C}$  到  $900^\circ\text{C}$  之间的温度)之间有区别。

[0003] 另一方面,为了在低温工艺情况下(从室温到  $500^\circ\text{C}$ )向系统中引入化学转化的活化所必需的能量,压力减小到  $10^{-1}$  毫巴到 10 毫巴之间,并且通常使用等离子体以引入能量。

[0004] 作为工具涂层的前体,在低压工艺和在高温工艺中,例如,将硅、钛或铝的氯化物引入到气相中,与氮或氧反应,以形成氮化物或氧化物。对于氧化物陶瓷,诸如  $\text{SiO}_2$  应用于硅上而言,使用在 1 毫巴以下压力和  $400^\circ\text{C}$  以上温度反应的氢化物、氯化物或有机硅化合物。当另外使用等离子体时, $400^\circ\text{C}$  以下的工艺温度是可能的。在氧化环境,诸如氧或臭氧下,在大气压力和  $420^\circ\text{C}$  到  $450^\circ\text{C}$  之间的温度,甚至可以发生在气相中从有机硅化合物,诸如原硅酸四乙酯 (TEOS) 沉积  $\text{SiO}_2$ 。当使用来自于烷基-烷氧基化合物类的水解敏感前体,诸如乙酰基丙酮化锆时,在水解反应中,在大气压力和  $400^\circ\text{C}$  以下温度也可以获得  $\text{ZrO}_2$  的沉积。

[0005] 弱易水解前体诸如,四烷氧基化合物(例如,TEOS)的水解反应转化足够只在高温下进行该工艺的经济操作。例如,在 TEOS 与水的反应中,适合催化剂的使用能够加速转化。这在工业上应用于液相的溶胶-凝胶工艺中。也可以从液相的 TEOS、水和催化剂的混合物产生蒸汽,以在下游涂层室中沉积  $\text{SiO}_2$ 。

[0006] 可以利用这种层保护物体防止腐蚀,通常地形成抗不期望扩散的屏障以及进行作为干涉层的光学功能。为了电绝缘目的,也考虑使用二氧化硅层,尤其是,当在电子元件领域中要获得高击穿场强时。

[0007] 在本发明上下文中,从 DE10 2007 010 995A1 中也已知从气相施用透明二氧化硅层的工艺和设备。在该从气相的沉积工艺中,其中通过载气将前体引入到烘炉中,液相工艺在气相工艺之前。从含硅的起始化学制剂开始的溶胶凝胶工艺被用作液相工艺。然而,在这种情况下,液相工艺在溶胶状态下通过蒸发用于涂层的前体,混合该前体与载气,并且转运它们到炉内而提前终止,该前体形成于来自反应混合物的液相中。液相中聚合反应影响工艺的稳定性。涂层室的给料管线在内侧上被涂层,这些涂层剥落掉并且作为固体颗粒引入到涂层室,在涂层室沉积在待要涂层的工件的表面上。这导致缺陷的形成。

[0008] 另一篇文献 US 6,022,812 描述了一种工艺,其中同样地使用液态和气态物质。这里,有机硅化合物以液态形式施用于表面,然后暴露于由酸性蒸汽和水蒸气所组成的气体环境中。通过这种方式可以产生薄层,并且为了得到更厚的层厚度,必须重复许多次这个过程。根据这个原理也可以进行浸蘸涂层工艺。

[0009] 用于在氧化环境中涂层半导体的纯气相方法同样是已知的。文献 US5, 840, 631 描述了用于在 400°C 沉积 SiO<sub>2</sub> 的两步方法。在第一步中, 气态有机硅化合物与臭氧和水蒸气反应。涂层的第二层, 它的特性由所使用的催化剂控制, 该催化剂施用于该涂层顶部上。所使用的强不稳定氧化剂臭氧当与可燃烧和爆炸性化合物诸如, 原硅酸四乙酯 (TEOS) 混合时, 会在设备方面强加所需的要求。该工艺气体是高度反应活性的, 并且在所示的容积流量, 其在待要被几秒涂层的元件附近具有滞留时间。

[0010] 根据 US3, 556, 841 的一步涂层工艺, 其中乙酸和原硅酸四乙酯在气相时反应, 在 440°C 以上温度产生明显的转化。在根据 US5, 360, 646 的另一个方法中, 三种反应活性成分在待涂层的基体上直接地混合, 并且是在氮载气流中与基体接触一次。当在低 TEOS 含量, 设定乙酸和水的部分高压时, 涂层工艺在 250°C 到 350°C 之间进行。

### 发明内容

[0011] 本发明的目的是研发一种将层施用于金属表面的低温工艺, 以通过简单的装置技术允许在一次操作中进行复杂元件的涂层, 而不会引起金属材料中显微结构的改变, 并且在少量使用工艺化学制剂的情况下获得经济的沉积速率。

[0012] 本发明由权利要求 1 的特征所限定。参考权利要求 1 的进一步的权利要求涉及有利的实施方式和本发明的进一步研发。

[0013] 本发明包括在大气压或低于其 30% 的压力下, 通过气相化学沉积工艺, 在金属、半金属或其化合物以及由这些材料所制成的元件或组合件的表面上施用陶瓷或有机陶瓷材料层的工艺, 沉积期间该工艺的温度在 500°C 以下。在该工艺中, 通过催化剂气相反应, 从大量前体形成用于从气相进行层形成的反应活性化学物质。前述的催化气相反应和沉积工艺在共同的气室中进行。沉积工艺在一次操作中进行, 其中反应活性化学物质和前体在共同的气室中均匀地回混, 并且作为气室容积与气体通量之间比率的工艺气体的平均滞留时间与涂层工艺的催化气相反应的速率决定步骤匹配, 以获得每小时从 10nm 到 2000nm 的沉积速率。

[0014] 优选的沉积速率是在每小时 50nm 到 200nm 的范围。为了设定期望的沉积速率, 引起足够平均滞留时间的气体通量是例如, 基于总反应链的半衰期而选择的。

[0015] 对于本发明的目的, 陶瓷材料是其化学组分特别地对应于工业陶瓷组分材料; 这些材料根据工艺条件可以以晶体形式存在, 特别是非晶质形式的晶体形式, 或者涂层工艺后作为玻璃。如果通过适合前体的选择, 有机功能已经引入到陶瓷材料中, 这些称作有机陶瓷材料。

[0016] 本发明提供了一种在 MOCVD (金属-有机化学蒸汽沉积) 领域中的新涂层工艺, 通过该工艺, 也可以涂层热敏基体。

### 具体实施方式

[0017] 本发明的提出来源于下述的构思: 通过催化气相反应, 陶瓷或有机陶瓷材料可以沉积在金属、半金属或其化合物, 例如, 合金、氧化物、硫化物、碳化物等上。

[0018] 由上述材料所组成的元件表面也可以涂层。特别是具有表面复杂几何形状, 例如, 孔穴、底凹槽、内空间等的元件对通过所述工艺的涂层特别感兴趣。这里, 可以优化电、磁、

热、光、摩擦、机械或化学的特性。

[0019] 本发明的沉积工艺完全在气相中发生。这里,前体在气相中互相反应形成同样的气态中间体,然后它在 500°C 以下温度分解。这个分解反应引起固体层的形成;只有当可以提供相对高浓度气态中间体时,才可以获得 50nm/min 以上的经济上有利的涂层速率。这些中间体的形成是总过程的速率决定步骤。例如,前体是有机硅化合物诸如 TEOS,水和催化剂。在 250°C 以上的温度,这个分解反应引起了基体表面上坚固粘着的薄层的形成。金属,诸如铝、铜、铁或其合金,还有半金属,诸如硅可以用作基体。这些层也可以应用于所述基体的化合物,例如,氧化物或硫化物。当使用前体 TEOS 时,固体反应产物是 SiO<sub>2</sub> 层。

[0020] 本发明的层可以沉积在指定的材料和元件上,厚度是 1nm 到 5000nm 的范围,优选地 50nm 到 1000nm 的范围,甚至沉积速率范围是 500nm/h 到 5000nm/h。通过使用可获得的装置技术和本质上安全的化学制剂确保经济性。

[0021] 特别的优点是只要可以获得高浓度的高反应活性的中间体,就可以通过高沉积速率进行金属和半导体和复杂元件以及中空体的涂层。并且在光伏领域中相对复杂陶瓷上或超导体上的沉积,或者当使用适合的前体以构建复杂陶瓷时,也是可行的。

[0022] 气室中工艺气体优选的平均回响时间可以大于 2 分钟。然而,平均滞留时间也可以超过 10 分钟或 20 分钟。最终可以出现更长的时间,特别是在相对低温度沉积的情况下。在相对低的温度下,前体转化成用于从气相进行层形成的反应活性的化学物质将进行的更慢。总体上,其沉积速率也由此降低,其结果是由于低总转化,也可以设定气室中回混气体种类的更长的平均滞留时间。

[0023] 在本发明优选的实施方式中,层形成期间的工艺温度可以在 100°C 到 450°C 之间的范围进行选择。沉积工艺因此也可以涂层作为金属基体的铜材料,在 450°C 以上温度对该材料进行热处理,以设定因为低的工艺温度,在层沉积期间不会改变或不会受到不利影响的机械特性。

[0024] 在本发明进一步有利的实施方式中,层形成期间的工艺温度可以在 250°C 到 400°C 范围之间进行选择。反应室中温度降低到 400°C 以下值也可以处理轻金属,诸如铝,这些轻金属由于它们的低熔点,不能在大气压下通过常规 CVD 工艺进行处理。低温减慢了速率决定步骤,这引起了高反应活性中间体的形成,但是增加了后者的使用期限。这是涂层复杂部件的先决条件,工艺气体在该部件周围强烈地循环。在前体 TEOS 的情况下,例如,工艺温度降低到 250°C 以下并不适合,这是因为通过热能专门地引入化学反应的活化能时,反应动力学所确定的低沉积速率。从其它能源,诸如等离子体引入活化能将允许进一步降低温度,同时维持满意的沉积速率。

[0025] 用于形成反应活性化学物质的前体可以有利地在催化水解反应中进行反应。适合的前体特别是通过水可以容易地被分解的化合物。这类物质包括,特别是用于等离子体辅助的 CVD 工艺 (PACVD 或 PECVD) 的通常前体,例如六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 或四烷氧基硅烷,诸如 TEOS。与烷基-烷氧基化合物,诸如 HMDSO 相比,四烷氧基硅烷,诸如 TEOS 在涂层室中热分解方面更稳定。这使得只在催化剂帮助下的水解反应中利用 TEOS 经济地实施本发明的工艺成为可能。

[0026] 而且,前体可以有利地在酸或碱催化的水解反应中反应。当在液相中进行溶胶-凝胶工艺时,利用酸性或碱性添加剂的催化作用。当使用酸,诸如氢氟酸、硝酸、硫酸或

乙酸,或者碱金属,诸如氢氧化钠或氨时,作为溶胶-凝胶工艺中反应速率测量的凝胶形成时间显著地缩短了。基于它的酸/碱强度的适合催化剂的选择也能够使凝胶形成后开始的缩合反应在液相中被加速或被延迟。即使在400°C以下低工艺温度下,当作为工艺气体容积流量与反应空间体积之间比率的催化剂和水蒸气的部分压力和滞留时间互相匹配时,这个概念应用于气相中酸或碱所催化的水解能够获得高涂层速率。有利的滞留时间是2分钟以上,优选给出的相对长的滞留时间是大于20分钟。

[0027] 在本发明有利的实施方式中,用于产生层形成所需的反应活性化学物质的催化气相反应可以在相同的气室中发生,其中在该气室中也进行表面涂层。对于经济的工艺而言,例如,在从质子化作用到不稳定中间体形成的TEOS酸催化水解的情况下,在一个空间中联合化学反应,即产生层形成的中间体的分解反应和前述反应步骤是有用的。这特别地避免了表面上或线上气相中固相的形成或避免了混合涂层室外的区域。

[0028] 作为替代的方案,可以在上游第一气室中进行用于产生层形成所需的反应活性化学物质的催化气相反应,然后反应活性化学物质从该气室被引入到第二气室,在第二气室中进行表面的涂层。在烷氧基化合物,例如TEOS的酸催化水解,以及随后中间体分解反应的情况下,实际的分解反应先于大量预反应进行。由于低的工艺温度,总过程的速率由化学反应的动力学所限定,并且因此是可控的反应。为了优化工艺,允许在温度和流量以及滞留时间可控的条件下,在涂层室外进行前述反应,这是有用的。这有利地发生在,例如构建为加热的毛细管反应器、管状反应器的反应室中,该反应室包含涂层室上游的催化剂床或固定的催化剂。在这个方法中,可以确保前述反应大部分地已经完成了,这样进入涂层室的气体包含高比例的高反应活性的中间体,然后该中间体在涂层室中分解。这使得工艺时间有效地被缩短,并且优化了所用的化学试剂的转化和产量。

[0029] 在本发明优选的实施方式中,可以使用烷氧基、羧基和/或未被取代、部分被取代或全部被取代的烷基-烷氧基或烷基-羧基化合物作为前体。为了形成氧化物陶瓷,使用这样的前体是有用的,该前体的中心原子,例如硅、钛、铝或锆大部分已经被后来结合的配氧所包围。这种化合物的例子是硅的烷氧基化合物,例如四乙氧基硅烷(TEOS)或四甲氧基硅烷(TMOS)。为了设定所沉积层的特定的特性,将有机功能整合到层中是有用的。这可通过下述的中心原子来实现,例如,该中心原子并没有完全地被烷氧基所包围,而是每个有机基只由烷基形成,例如在三乙氧基乙基硅烷的情况下。通过改变这些烷基的链长度,或通过其它原子,例如氟完全或部分地取代烷基中的氢原子,可以控制这些功能的作用。类似的考虑也适用于羧基化合物,例如二羟基乙酸铝的应用。

[0030] 在本发明特别有利的实施方式中,硅、铝、钛或锆的烷氧基、羧基和/或未被取代,部分取代或完全取代的烷基-烷氧基或烷基-羧基化合物可以用作前体。工艺应用的重要工业领域是硅、铝、钛或锆的氧化物陶瓷沉积。适合的前体,诸如作为有机硅化合物的TEOS,和作为有机铝化合物的二羟基乙酸铝和三乙氧基铝,作为有机钛化合物的四异丙基氧基钛或者作为有机锆化合物的乙氧基锆可用于这些工艺。然而,这些考虑同样可以应用于基于钇或镧其它氧化物陶瓷。

[0031] 工艺的经济性由化学反应的转化、所用化学试剂的消耗和装置的使用寿命所决定。在全部回混气室中工艺气体的更长滞留时间的获得引起了所用化学试剂更好的利用,并且能够减少催化剂和水的消耗。因此,在工艺的优选实施方式中,当以相对长滞留时间混

合起始化学制剂 TEOS、乙酸和水时,发现摩尔比率 1 : 1-5 : 1-5 的起始化学制剂 TEOS、乙酸和水是有用的。小比例的乙酸显著地减少装置元件上工艺气体的腐蚀性侵蚀,因此增加它们的使用寿命,因此改进了工艺的经济性。

[0032] 所用的前体有利地可以是很稳定的,可运输的和可在室温下存储,并且不会与空气形成任何爆炸性混合物。因为与真空工艺比较更高的工艺压力,大气 CVD 工艺常常具有更高的气体通量。因此产生的工艺废气在工程方面,特别是在安全预防措施方面必须以很少的费用就能处理掉。增加的消耗也意味着大量前体的维持。这能够提供和处置所需要的安全和环境要求。使用前体 TEOS、乙酸和水的本发明工艺的变化形式这里已经证明特别有利。这些物质在室温下存储很稳定,并且不与空气形成任何爆炸性混合物。工艺废气从废气定量地冷凝为液体,并且冷凝反应结束后,被低成本地处理为固体废物。在这个方法中可以免除复杂的气体纯化工艺,诸如火炉、洗涤器或吸附滤筒。

[0033] 在本发明沉积工艺实施的特别有利的例子中,TEOS 和水特别地与催化剂乙酸分开蒸发,并且在气相中互相反应。在通过大量步骤进行的反应中(质子化作用、亲核性攻击、不稳定中间体诸如硅醇的形成), $\text{SiO}_2$  然后沉积在涂层室中。当气相中水的比例加倍时,可以实现 2000nm/h 以上的沉积速率。在从所述物质的溶胶蒸发和随后引入到涂层室中的情况下,获得仅仅 100nm/h 的区域沉积速率。