



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02828724. X

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313198C

[22] 申请日 2002.9.5 [21] 申请号 02828724. X

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 12 [33] RU [31] 2002103408

[86] 国际申请 PCT/RU2002/000410 2002.9.5

[87] 国际公布 WO2003/068383 俄 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.10

[73] 专利权人 燃料元素开放式股份公司

地址 俄罗斯联邦莫斯科

[72] 发明人 拉威尔·加济佐维赫·沙拉富季诺夫
 沃尔德马尔·马丁诺维奇·卡尔斯坚
 安德烈·安德烈耶维奇·波利萨恩
 奥尔佳·伊万诺夫纳·塞梅诺娃
 弗拉基米尔·鲍里索维奇·季莫费耶夫
 谢尔盖·雅各弗莱维赫·赫梅利

[56] 参考文献

RU2132727C1 1999.7.10

CN1077608C 2002.1.9

CN1029296C 1995.7.12

DE19546187A1 1997.6.12

WO9417899A1 1984.8.18

CN2256886Y 1997.6.25

RU2100477C1 1997.12.27

CN1029135C 1995.6.28

审查员 李晋东

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 蔡胜利

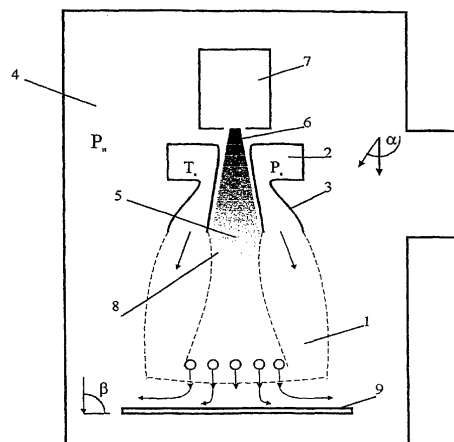
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称

利用等离子体进行均相和非均相化学反应的方法

[57] 摘要

本发明涉及用于实施化学反应的方法，包括：从反应气体源(2)向真空反应室(4)供应反应气体；在真空反应室中形成反应气体的超声流(1)；通过将电子束(6)作用于反应气体的超声流而激活所述超声气流，以产生电子束等离子体(8)。所述反应气体的超声流以下述方式形成，即在真空反应室入口处，一个负压区(5)产生在超声流中央部分。所述负压区的密度低于其相邻区域。通过将所述电子束引入所述负压区，实现电子束对反应气体的超声流的作用。



1. 一种用于实施化学反应的方法，包括：从反应气体源向真空反应室供应反应气体；在真空反应室中形成反应气体的超声流；通过将电子束作用于反应气体的超声流而激活所述超声流，以产生电子束等离子体，其特征在于，所述反应气体的超声流以下述方式形成，即通过环形引入喷嘴，在真空反应室入口处，一个负压区产生在超声流中央部分，所述负压区的气流密度低于其相邻区域；通过将所述电子束引入所述负压区，实现电子束对反应气体的超声流的作用。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过将反应气体源中的压力维持在比真空反应室高至少 10 倍的级别，形成所述反应气体的超声流。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，反应气体源中的绝对压力维持在不低于 5 毛的级别。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在真空反应室入口处，反应气体的超声流在垂直于其轴线的截面上呈现为环形。

利用等离子体进行均相和非均相化学反应的方法

技术领域

本发明涉及化学，特别是化学工艺，其可以应用在诸如下述领域中：在电子工业中，用于在金属、半导体、电解质基板上施加金属、半导体、电解质薄膜，以及用于对表面进行清洗（蚀刻）；在化学工业中，用于产生超纯物质，包括固态散料；在冶金工业中，用于产生超纯金属。

背景技术

公知的是，通过对处在物质的气相或蒸气相的分子进行离解、电离和激活，可以加速各种化学反应的进程。基于这种现象，产生了各种在等离子体中进行化学反应的方法，其中，实际上所有物质，即使是最惰性和化学稳定的物质，也会因物质分子的大部分离解成基团、电离以形成离子和电子以及激活原子、分子和基团的内部自由度而变得具有活性。

因此，作为示例，本领域中已知有一种方法用于实施高温化学反应，其中至少两种反应物被放电产生的等离子弧施加作用以便进行反应。根据这种方法，等离子弧在被施加了高压的阳极与阴极之间形成于反应室中。至少一种反应物以下述方式引入反应室中，即至少形成一个涡流，其产生等离子弧并使其稳定化。该反应物在涡流内高温蒸发，另一种液态或气态的反应物或多种反应物被引入等离子体中，以实施一种或多种化学反应。所述第二种或其它多种反应物可以以第二个或其它多个涡流的形式引入等

离子体中，或者在它们被初步混合后以一个公共涡流的形式引入。各种目标产物从等离子弧的固定点排出（美国专利 No. 3658673）。根据这种方法，电极直接接触化学活性反应介质，反应介质伴随着高温和放电侵蚀性地作用在电极表面上，从而引发腐蚀，这样，电极会快速地变为无用并且在几小时的周期内频繁更换。在腐蚀过程中，构成物质的原子和微颗粒将与物质分离并进入等离子弧中，从而加入到不希望有的反应中并且形成不希望有的化合物，因而弄脏目标制品；因此，不可能用该方法获得超纯物质。随着放电电流的增大，电极的腐蚀增加；因此，上述方法对最大电流构成了限制，这反过来又限制了最大产量。

本领域中还已知有一种方法用于在热等离子体中分解工业废料。含有至少 70%氧气的净化用气体被供应到反应室中并流经施加了 100—3,000 V 电压的电极之间，从而导致 50—1,000 A 的电流流经电极，并且形成了等离子体射流。流体状态的化学废料以这样的量进入等离子体射流中，即等离子体射流中的含氧量比这种废料燃烧所需的理想配比高至少 30%。另外，必须使净化用气体的温度在至少 2 毫秒内不低于 1,450°C。然后，气体被快速冷却到 300°C（美国专利 No. 5206879）。如前所述，在这种方法中，电极受到作为强氧化剂氧气的作用，并且高压和大电流会非常快速地腐蚀电极，因此需要在几小时的周期内频繁更换电极。出于上述原因，这种方法对实施该方法的设备的生产能力构成了限制。

在上面描述的各种用于实施化学反应的方法中，反应混合物也被用作等离子体发生气体。在化学活性反应混合物位于施加了高压的电极之间时，大电流强度的电流将流经反应混合物，从而瞬时加热到等离子体状态并且维持等离子体的高温。由于电极与化学活性等离子体之间的接触，会发生对电极的快速腐蚀，而且

反应混合物被弄脏。为了降低电极的腐蚀，现有几种公知的技术方案，其中等离子体发生气体是惰性气体，例如氮气、氩气或氢气。等离子体发生气体也在专门配备的闪蒸室中在放电作用下转化成等离子体，然后，在反应室中与反应混合物组合，在此，在等离子体的激活作用下进行化学反应。

作为示例，本领域中已知有一种方法用于实施高温化学反应，用于产生元素周期表第 Ivb、Vb、Vib 族元素即钛、钨、钼等或它们的合金的高纯金属粉末，以及实现金属氧化物的卤化，乙炔、苯等碳氢化合物的合成，它们的实施如后文所述。随着流过等离子体发生气体—氩气或氮气等，离子弧通过放电而在阴极和阳极之间产生在等离子体发生器中。所产生的等离子体从发生器连续供应到位于阳极下面的反应区，气态反应混合物被同时引入该反应区中。结果，在流经反应区的等离子体中，发生了化学反应并形成了目标产物。然后，含有目标产物的反应混物流经受固化处理，并被分离为多股不同的气流，这些气流会合到收集区中，在此提取相对较纯的目标产物（美国专利 No. 3840750）。

本领域中还已知有一种方法利用等离子体实现物质主要是碳氢化合物的热裂解。等离子体产生在专用的闪蒸室中，阳极和阴极同轴安置在闪蒸室中并且它们之间形成电弧，等离子体发生气体—氢气或氮气的气流流经电弧。闪蒸室连接着混合室，全部所需反应物被供应到混合室中，以形成预期成分的初始碳氢化反应混合物。初始反应混合物在被加热到几千度后，被直接供应到反应室，在此以不低于一个大气压的压力形成目标产物。通过在反应室上面的自由空间中利用低温固化气体快速冷却反应后的反应混合物，目标产物被分离。然后，目标产物被供应到洗涤器中，以洗涤该气体（美国专利 No. 3622493）。这些方法可以防止电极

直接接触化学活性介质，因此可在一定程度上延长电极寿命。然而，出于下述其它一些原因而不能完全消除腐蚀：高电压，大电流，表面被等离子体颗粒轰击，等等。前面指出过，在电极被腐蚀的情况下，构成电极的材料原子和颗粒将进入等离子体发生气体中并且与等离子体一起到达反应区，从而发生反应或形成不希望有的物质。

因此，前面描述的所有用于实施化学反应的方法，都需要利用电极参加等离子体的产生，因此不能够获得高纯目标产物。另外，利用高温等离子体实施化学反应，由于不得不为更换电极而停止反应器，因此运行成本高；此外，由于在反应器中构造出分开的反应室，要使用复杂的附加设施以及昂贵的耐热材料，因此资本成本高。

本领域中还公知的是采用等离子体激励方法在固体表面上进行化学反应，特别地讲，该方法包括薄膜沉积、蚀刻、蒸镀以及其它步骤，这些步骤是在所述表面处于相对低温的状态下在低温非平衡等离子体中进行的，而不需要采用液态。

作为示例，这种方法包括一种用于在固体表面上进行化学反应以获得硬质薄膜涂层的方法，其中通过放电法而从发生点获得的等离子体流被供应到布置着被处理表面的处理室中。与此同时，包含将要沉积在该表面上的物质的作业气体被供应到处理室中（美国专利 No. 4871580）。该方法不能获得高纯度的均相薄膜，因为电极材料的颗粒会进入到等离子体中。该方法的特点还在于薄膜沉积速度低，因此其不适用于处理大表面。

还已知另一种用于在表面上进行化学反应的等离子体化学方法，其中在大气压下产生的等离子体被供应到布置着被处理表面

的处理室中，同时，可被聚合的作业物质也被供应到处理室中并且沉积和覆盖在被处理表面上（美国专利 No. 4957062）。这种方法的缺点与上面刚刚描述过的那种方法相同。

还已知有一种在表面上进行化学反应的方法，其中在不使用电极的情况下产生等离子体—这是一种沉积氢化硅薄膜的方法（俄罗斯专利 No. 2100477）。根据这种方法，含硅的作业气体从作业气体源以超声流的形式直接供应到真空反应室，真空反应室中产生电子束等离子体。为此，气流中产生了电子束，在电子束的作用下，将要沉积在布置于作业气流路径中的基板的表面上的硅基团被引入横贯作业气流安置的反应室中。根据这种方法，聚焦的电子束在喷嘴部附近引入作业气流中，从而导致：a) 由于一次和二次电子离开电子束与作业气流相互作用的区域，因此由电子束引入到气流中的功率会显著损失；b) 由于在电子束的引入区域中射流气体密度梯度较大，并且由于在电子束的横截面上电流密度分布不确定，因此气体在电子束等离子体中被激活的过程再现性差。

该方法还不能排除电子从电子束与作业气体发生反应的区域进入气体源容腔中的可能性，而这会导致形成精细分布的颗粒，当这些颗粒到达基板表面时，会损坏表面质量。还有一种可能，即已被激活的颗粒从电子束与气流发生反应的区域进入电子枪的容腔中，这会导致薄膜沉积在电子枪的内表面上，从而导致缩短其使用寿命，并且损失作业物质即氢化硅。

发明内容

本发明的目的是产生一种利用等离子体进行均相和非均相化学反应的方法，其能够获得高纯目标产物，能够实现高生产率，

相对于现有方法降低资本成本和运行成本，以及提高初始作业物质的利用率。

本发明通过提出一种实施化学反应的方法而实现上述目的，其中从反应气体源向真空反应室供应反应气体；在真空反应室中形成反应气体的超声流；通过将电子束作用于反应气体的超声流而激活所述超声流，以产生电子束等离子体，其特征在于，所述反应气体的超声流以下述方式形成，即通过环形引入喷嘴，在真空反应室入口处，一个负压区产生在超声流中央部分，所述负压区的气流密度低于其相邻区域；通过将所述电子束引入所述负压区，实现电子束对反应气体的超声流的作用。

用于实施该方法的示意图显示于图 1 中。在反应气体从反应气体源 2 通过引入喷嘴 3 引入真空反应室 4 时，形成了反应气体的超声流 1。为实现这一目的，将反应气体源中的压力维持在比真空反应室高至少 10 倍的级别，而反应气体源中的绝对压力不低于 5 托。所述引入喷嘴 3 可以被制作成各种形式，也就是说，可以采用圆环开口形式、沿周边封闭的狭缝形式、成型喷嘴形式等，但如图 1 所示采用成型圆环形引入喷嘴的形式最为高效。

在因反应气体源与真空反应室之间的压差而导致反应气体通过引入喷嘴进入真空反应室时，可以确保形成反应气体的超声流，其呈现为所述气体的自由的不完全膨胀的超声射流的形式。在这一点上，含有化学反应物例如单硅烷以及由惰性气体构成的载体的反应气体被从外界源通过气体流通系统连续供应到反应气体源 2。反应气体流经反应气体源并且通过成型环形引入喷嘴 3 进入真空反应室 4。在反应气体源中，作为气体引入体积以及其流率之间平衡的结果，建立了截止压力 P_0 。通过用真空泵从反应室中泵出气体，反应气体源中的压力 P_0 维持在比真空反应室压力 P_H 高至少

10 倍的级别。因此，在真空反应室的引入开口边界处，形成了压差，并且反应气体在从反应气体源到达真空反应室时会膨胀；在超出了引入开口边界即引入喷嘴部后，会形成众所周知的自由的不完全膨胀的超声气流—所述反应气体的超声流。由于将反应气体的超声流从引入喷嘴排出的排出部为环形形式，因此在所述气流的中央部分会形成负压区 5，所述负压区的气流密度低于其相邻区域。随着与引入喷嘴部之间的距离增大，也就是说，随着反应气体流在真空反应室中膨胀，其密度减小，且反应气体变冷，射流中的分子定向运动速度达到限制值。由于反应气体在进入真空反应室中后会在不为零的最终压力下膨胀，因此反应气体分子会碰撞所述反应室中的积累气体的分子。这种碰撞导致形成一种典型的波动结构—侧冲击波和马赫盘冲击波。反应气体沿着反应气体流的边界与积累气体混合。波动结构的尺寸取决于引入开口或喷嘴的几何形状、尺寸以及反应气体源压力 P_0 与真空反应室压力 P_H 之间的关系。所述压力关系的比值越大，超声射流即所述反应气体流的尺寸越大。

反应气体中所含的对于启动化学反应而言所必需的化学物质的分子的离解/激活发生在电子束等离子体中。为了实现这一点，形成在电子枪 7 中的电子束 6 被引入真空反应室中，所述电子束以随机选择的相对于所述反应气体流的轴线的角度 α 引入反应气体流中；然而，如图 1 所示，沿着反应气体流的轴线引入电子束是最高效的。电子束一次电子的能量被以下述方式选择，即一次电子均退化并将它们的能量传递给反应气体流。通过改变从外界源施加的电子枪加速电势，电子束的能量被改变。电子束所需能量的量取决于反应气体的流率及其成分。电子束的电流强度可由外界源调节，并且在选定的电子束能量下，取决于引入反应气体

流中的功率量值。反应气体流中激活颗粒（基团，离子，受激颗粒）的数量取决于功率量值。作为电子束一次电子与反应气体分子相互作用的结果，反应气体分子被激活，并且产生了二次电子。一些能量超过了电离阈值的所述二次电子将产生下一代二次电子，后者又会产生后续一代的二次电子，等等。一次电子和二次电子的能量，以及反应气体所形成的离子和受激颗粒的能量，被消耗于分子向基团的离解、内部自由度（电子，振荡和旋转）的激活以及反应气体的直接加热。因此，在真空反应室中，在电子束与化学活性反应气体相互作用的区域中，产生了电子束等离子体⁸。由一次电子传送的能量的耗用取决于电子枪的加速电势、反应气体流的尺寸、使一次电子实现耗散的气体分子的密度级别和分布。

电子能量分布函数（FEED）是等离子体的最重要特性，其可以用于计算某些过程的速度。基于电子束的电流，具有设定能量的用于电子束等离子体的电子的量可以增加或减小，而在放电等离子体中，电流强度的变化将导致 FEED 改变，FEED 本身受到温度的限制而处在几 eV 的级别。在能量范围小于 10 eV 的情况下，会出现麦克斯韦电子能量分布，电子束等离子体和放电等离子体的 FEED 在形式上彼此接近；而在能量范围超过 10 eV 时，电子束等离子体包含更多的二次电子。电离、离解、激活等过程中产生颗粒的速度取决于关系 $n_e v_e n \sigma_j$ ，其中 n_e 是具有设定能量的电子的数量； v_e 是它们的密度； n 是混合物中特定气体成分（例如 SiH_4 ）的密度； σ_j 是相应过程（电离，离解，激活等）的截面面积。因此，FEED 决定了等离子体中的过程速度。作为示例，放电等离子体中 Si: H 薄膜的沉积速度取决于到达基板表面的 SiH_3 基团的流率。 SiH_3 基团的产生速度与前述产物成正比。在电子束等离子体

中，由于含有显著更多数量的能量值高于所述过程阈值的电子，因此离解速度显著高于其它相同条件下的放电等离子体中离解速度。在放电等离子体和电子束等离子体中，存在非常多的能量低于离解阈值的电子。这些电子不参加离解。为了使这些电子也能够参加离解，需要施加外界电场，以使 FEED 偏移 to 更高能量范围，这一点可以在电子束等离子体而非放电等离子体中实现。

电子束等离子体的一个重要性能是，离解速度的主要决定因素不是一次电子（它们的作用比例 $\ll 1\%$ ），而是二次电子。这一因素对电子束向反应气体流中引入时的几何特征提出了一定要求，即在二次电子传输它们的能量以用于气体离解之前，二次电子可以不离开反应气体流。因此，建议以下述方式将电子束引入真空反应室中，即其沿着气流的轴线直接进入反应气体流一负压区 5 的真空部分中，所述负压区的气流密度低于气流的相邻部分的气流密度。各种类型的电子枪可以用作电子束源，也就是说，可以是热阴极枪、气体放电枪、等离子体枪等等，还包括具有中空阴极的电子枪。

中性反应气体流与上述电子束等离子体之间的相互作用不会显著改变流动分子的运动轨迹，因此，在等离子体中激活的反应气体颗粒将沿着与未激活分子相同的路径连续移动。电子束等离子体中的离子和基团形式的化学反应物以气相进行化学反应，并且获得目标产物。对于在气相下进行的均相反应的目标产物的排出，可以通过公知的方法例如冷凝来实现。如果反应气体成分包括适于薄膜沉积的物质的分子（例如，单硅烷 SiH_4 的分子），并且在激活的反应气体流进入反应室的途中，一个由相应材料例如钢制成的基板 9 以角度 β 相对于气流（喷嘴）的轴线布置着，则会在基板表面上发生非均相化学反应，以形成目标产物例如硅的薄

膜。

与在反应器中利用气体放电激活反应气体而进行的扩散传输不同，反应气体流的超声射流中的被激活物质的对流传输可以确保：

- 缩短反应气体的活性颗粒在反应室中的时间，这会减少这些颗粒之间不理想的碰撞次数。作为示例，因电击而被激活的颗粒到达将要沉积物质的基板所需的时间，比扩散传输时的情况减小了 100 倍；这会显著降低形成精细散布颗粒的可能性，这种精细散布颗粒会导致所获得的物质或沉积薄膜有缺陷；
- 使得反应气体参数与真空反应室中的条件无关，并且反应室反应气体参数与反应气体源反应气体参数之间具有已知关系，这决定了获得目标产物或生长薄膜的过程的再现性和可预见性。

反应气体被电子束激活可以确保：

- 使得独立改变激励源的能量和功率成为可能；
- 由于电子束等离子体中存在高能二次电子，因此同放电等离子体中的分子相比，可以获得更高的分子激活速度（特别是离解）；
- 通过向电子束等离子体施加电磁场以加速缓慢的二次电子并将它们保持在等离子体的容积内，可以进一步加速激活程序。

前述实施化学反应的方法具有多种优点，其中主要优点有：

- 通过从电子束向反应混合物超速且紧凑地供应功率，其中

基团和受激颗粒可高速形成，从而可以具有更高的化学反应速度，；

- 同已知方法相比，利用电子束等离子体中的更多数量的能够离解分子的电子，以及利用高速化学反应以使与外界的热交换最小化，从而可以具有低功率输入；
- 通过将反应气构造为没有受热部分，并且基团形成在气体射流中以防止积累气体的分子离开真空反应室，从而可以实现过程的绝对纯度。

在实施非均相化学反应时，主要是用于向基板的硬质表面施加均匀厚度的薄膜，可以根据下面描述的实施例对本发明的方法作出修改。

最简单的实施例显示于图 2 中。来自一个或多个反应气体源的射流的轴线定向为横贯带状基板所在的平面。带状基板夹送辊移动到接收辊。一个或多个反应气体源在反应气体流的限制范围内沿带状基板的横向移动。通过带状基板和反应气体源的移动，可以在基板表面上获得均匀厚度的薄膜。为了实现相同的结果，可以使带状基板移动机构往复运动，而反应气体源保持静止。反应气体源的数量以及它们的密度（相对于面积而言的总沉积速度）可以预先根据预期薄膜厚度、带状基板宽度以及设备的总生产能力来确定。

如前所述，在图 2 中，反应气体源与基板之间的位置关系以及它们的移动方向是正交的。然而，将它们之间的位置关系设置在任意角度也是可行的。作为示例，为了实现薄膜厚度的更高均匀度，可以采用设备元件之间的非正交布置和移动关系。

反应气体源与被处理基板之间的位置关系的其它改型显示于

图 3a) — 图 3c) 中, 其中反应气体流到达两个带状基板之间的间隙。由于在两个基板上实施沉积, 因此同图 2 所示的实施例相比, 这种用于将受激颗粒供应到基板上的方法可以确保更高的反应气体使用率, 此外, 通过选择基板之间的间隙尺寸, 可以沉积更大部分的在反应气体流中激活的颗粒。通过机械式移动一个或两个所述基板, 可以实现薄膜厚度的均匀性。在这种改型实施例中, 还可以额外移动反应气体源。因此, 作为示例, 在图 3c) 中, 反应气体源彼此面对着安置。反应气体射流在两个带状基板之间的间隙中的相互作用导致气流的方向改变为平行于带状基板的方向。射流相互作用的区域的位置取决于反应气体源的分布密度。通过改变反应气体源的分布密度, 可以改变射流相互作用的区域的位置, 因此, 不需要移动所述反应气体源, 可以以反应气体的最大利用率获得均匀厚度的薄膜。

如前所述, 在所述方法的改型例子中, 被处理基板的表面具有平坦的形状, 但所述方法也适用于其它形式的基板, 例如, 在圆筒形式的基板上, 可以在其内表面和外表面上均沉积薄膜。

还可以对所述实施化学反应的方法作出其它修改。

附图说明

图 1 示出了用于实施本发明方法的示意图, 其中: 1—反应气体的超声流; 2—反应气体源; 3—引入喷嘴; 4—真空反应室; 5—负压区; 6—电子束; 7—电子枪; 8—电子束等离子体; 9—基板。

图 2 示出了用于在基板上获得均匀薄膜的实施例, 其中反应气体源被机械式移动。

图 3 示出了用于在基板上获得非均匀薄膜的实施例，其中基板被机械式移动，且反应气体流被以气体动力学方法控制。

图 4 示出了具有与电子枪组合的环形反应气体源的设备的布局，其中：10—电子枪阴极；11—电子枪阳极；12—绝缘体；13—电子枪和反应气体源的壳体；14—绝缘体；15—用于向电子枪供应冷却剂的管；16—用于向电子枪的中空阴极区域供应气态氦的管；17—用于从电子枪排放冷却剂的管；18—用于从电子枪的容腔中真空泵出的配件；19—环形永磁体；20—用于向内部环形喷嘴供应保护气体（氦气，氢气）的管；21—环形保护气体和反应气体源的壳体；22—用于供应反应气体的管；23—环形前置室—反应气体源；24—绝缘体；25—电子枪冷却剂；26—电子枪提取器；27—保护气体环形引入喷嘴；28—环形前置室—反应气体源；29—电子枪的泵出容腔；30—中空阴极；31—阴极开口；32—提取器开口；33—格栅夹具；34—用于施加电势的格栅；35—反应气体的环形引入喷嘴；36—反应气体流和电子束的轴线。

具体实施方式

实施例 1

为了向不锈钢制基板的表面上施加硅膜，要使用反应气体，所述反应气体含有单硅烷 SiH_4 和作为载体的氦气。用于向基板上施加薄膜的设备根据图 1 中的示意图构造出来。该设备包括真空反应室 4 以及与电子枪 7 组合在一起的环形反应气体源 2。该设备包括与图 4 所示的电子枪相组合的环形反应气体源。

通过从真空反应室的容腔中连续泵出气体，可在该容腔中维持 10^{-2} 托的压力。氦气以 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的流率从一个外部供应系统供应到带有中空阴极的等离子体电子枪的容腔中。0.2—0.3 keV 的

电势从一个放电源施加到阴极 10 与阳极 11 之间。结果，中空阴极 30 中出现辉光放电。环形永磁体 19 用于增大中空阴极的轴向部分中的电子密度。中空阴极排放的气体用作电子发射体。通过在绝缘的阳极 11 与作为反应气体源的接地壳体 13 的提取器 26 之间施加 2—5 keV 的负电势，可以实现电子从排放气体的提取和加速。通过了开口 31 和 32 的加速电子通过反应气流中的近轴负压区 5 进入环形形式的反应气流中。反应气体通过管 22 以 12 L/min 的流率供应到作为反应气体源的环形前置室 23 以及外侧环形引入喷嘴 35 中。为了防止硅基团进入电子枪的容腔中，来自外部源的氦气以 2 L/min 的流率通过管 20 和作为保护气体源的环形前置室 28 供应到内侧环形喷嘴 27 中。为了额外地加速二次电子，60 V 的正电势被施加到环形格栅 34 上。反应气体通过被制成为环形拉瓦尔喷嘴形式的引入喷嘴 35 供应到反应室中，其中反应气体被以这样的压力供应，即在进入真空反应室中时，在反应室的入口处反应气体内部形成超声流，在气流密度低于相邻区域的地方，产生了负压区 5。由电子枪形成的电子束 6 沿着喷嘴的轴向引入该负压区中。作为电子束与反应气流中的反应气体之间发生反应的结果，产生了电子束等离子体，单硅烷 SiH_4 的分子被离解和激活，反应气体的分子、原子和基团的内部自由度被激发。电子束等离子体中产生的含硅基团 SiH_x ，随着中性未激活分子的流动移向基板 9，所述基板根据反应气体的移动方向安置在激活区后面，如图 1 所示，或者平行于喷嘴的轴线。基板表面上发生对激活颗粒的吸收和各种非均相反应，从而导致在处理后的表面上形成硅膜。基板的温度由加热器调节，并且利用热电偶来控制温度。所获得的硅层结构取决于基板的材料和温度。因此，在基板的温度为 250℃ 时，会在其上形成一个非晶硅薄膜。在温度为 250℃ 时，

纳米结晶硅的薄膜，即，具有纳米尺寸的晶体包涵体的硅，远离等离子体产生区形成在基板上。当基板的温度为 640℃ 时，在非定向性基板（不锈钢，陶瓷）上，形成了晶体尺寸大于 100 nm 的微晶硅薄膜，而生长速度达到 20 nm/s。在单晶硅基板替代前述基板且基板温度为 640℃ 时，会发生均相外延，即生长单晶硅，从而导致以 12 nm/s 的速度获得厚度为 10 微米的外延硅膜。

实施例 2

对四氯化硅 SiCl_4 氢化以产生三氯硅烷。为此，图 4 中所示并且在实施例 1 中详细描述的设备被采用，一个圆柱形截面的石英管被安装以取代基板 9。圆柱的轴线与反应气体流的轴线重合。摩尔比为 1: 4（四氯化硅比氢气）的四氯化硅与氢气的混合物作为反应气体从环形气体源通过管 22 进入前置室 23。反应气体从一个专用蒸发器供应。加速电势为 2 keV 的电子束在负压区引入反应气体流中。在真空反应室的出口处，安置着一个取样装置，其中将在等离子体中被处理的反应气体被收集。作为取样装置，可采用低温捕集器，其被冷却至液氮温度并且其中冷凝反应气体。利用质谱仪，样品中的反应气体成分被分析。通过分析样品，摩尔比被确定，例如，在引入的比功率为 2 kJ/g (2 kW/g·s) 时，摩尔比为 0.2—0.36。与此同时，根据热动力学计算，获得的上述条件下的摩尔比为 0.18—0.4。这意味着，实验数据非常接近于平衡态热动力学计算，并且证实了在所提出的方法中，从源反应气体的平衡状态到最终平衡状态的过渡非常快地出现，实际上不与外界环境发生热交换。关于对四氯化硅进行等离子体化学氢化而产生三氯硅烷，在功率输入方面，将前面描述的方法与模拟结果相比较，显示出功率输入相对于相同级别的氢化反应而言可以最小化，

即缩小 4 倍。

目标产物—三氯硅烷 SiHCl_3 —是通过在冷凝室中冷凝而提取的，其中反应气体从真空反应室进入冷凝室。

实施例 3

纯多晶硅被制取。该工艺是利用与实施例 1 相同的条件在图 4 所示的设备中进行的。由金属箔制成的圆柱形基板安置在被加热的圆柱形石英管中，石英管的轴线与含有 SiH_4 和 He 的反应气体流的轴线重合。基板为圆柱形，以使在等离子体中激活的尽可能多的硅颗粒能够沉积在基板上，并且最终所有这样的颗粒均被沉积。通过沉积在基板表面上的硅的重量，可确定出比功率输入和气态单硅烷在基板表面上转换为多晶硅的转换系数。在电子束的加速电势为 2 keV, 电子束电流为 0.3 A, 反应气体流率为 12 L/min, 基板温度为 750°C 的情况下，比功率输入为每 1 g 的硅 200 kJ, 单硅烷的利用率为 45 %。对于在上述基板上的 10 分钟的设备操作，可获得一层厚度为 32 微米的硅，在冷却后，这一层硅从基板上分离下来。如果基板材料的线性膨胀温度系数等于所述硅的线性膨胀温度系数，则所获得的硅层可能无法分离下来。为了获得较厚的硅层，多个相同的喷射源被使用，以使多个层施加在移动的连续基板上。通过在离开反应室后快速冷却带装基板，可将所获得的多层硅分离下来。分离的纯硅被从带状基板上取下。

工业实用性

本方法可以应用在化学工业和相关工业，用于制造化学纯物质；用于大面积电子器件和光学器件，以便向它们施加固态薄膜，并且通过蚀刻来改变表面；用于粉末冶金，以制造纯金属粉末；

用于制造陶瓷粉末，特别是金属的氧化物、氮化物、碳化物，以及半导体。这里描述的方法，由于具有通用性，因此可以用作各种工艺的基本方法：用于清洗基板，产生合金或非合金层，在大面积基板上制作薄膜太阳能电池或其它薄膜装置。为了实施所述方法，作为示例，图 4 中所示的设备可以被采用。

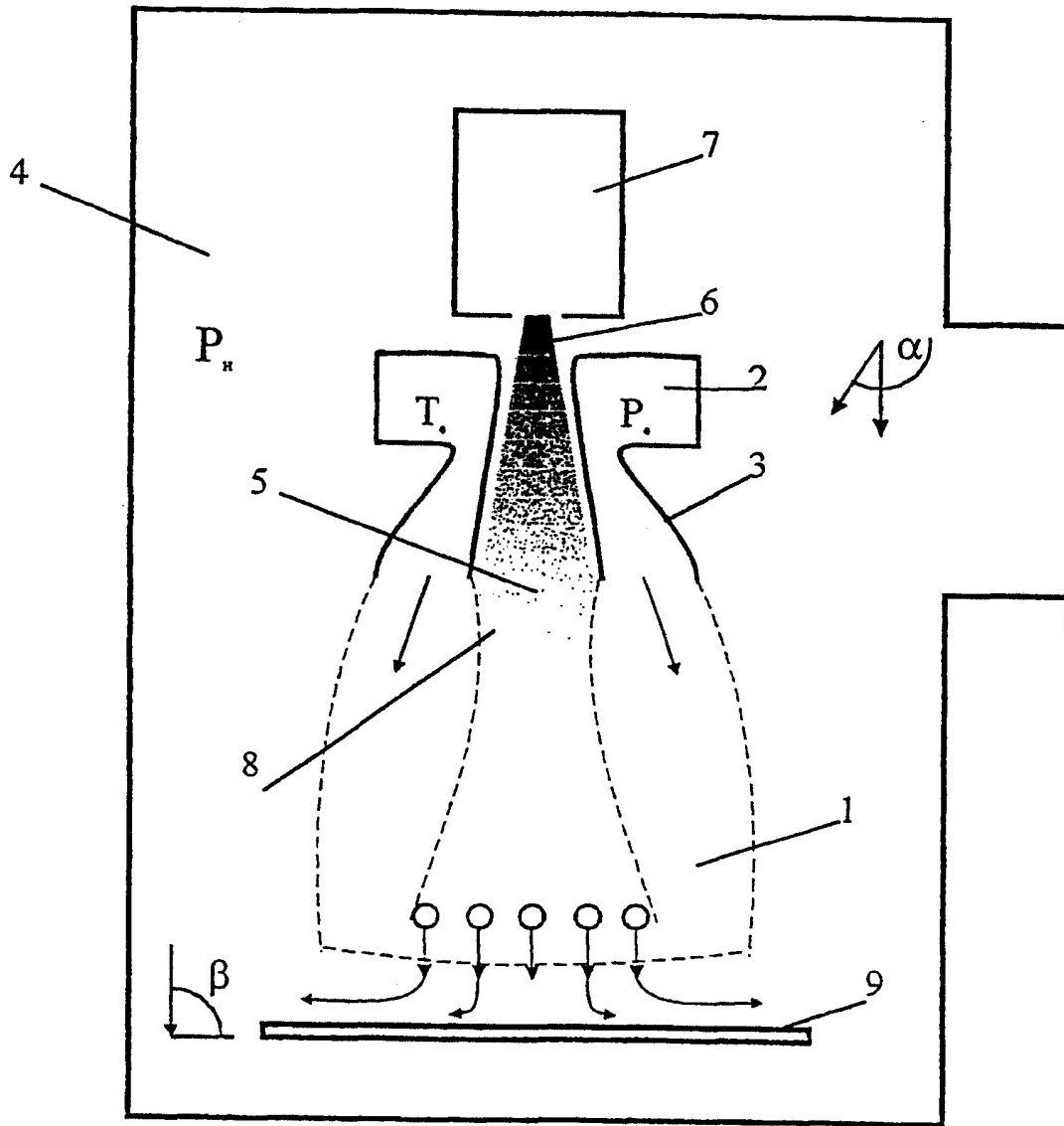
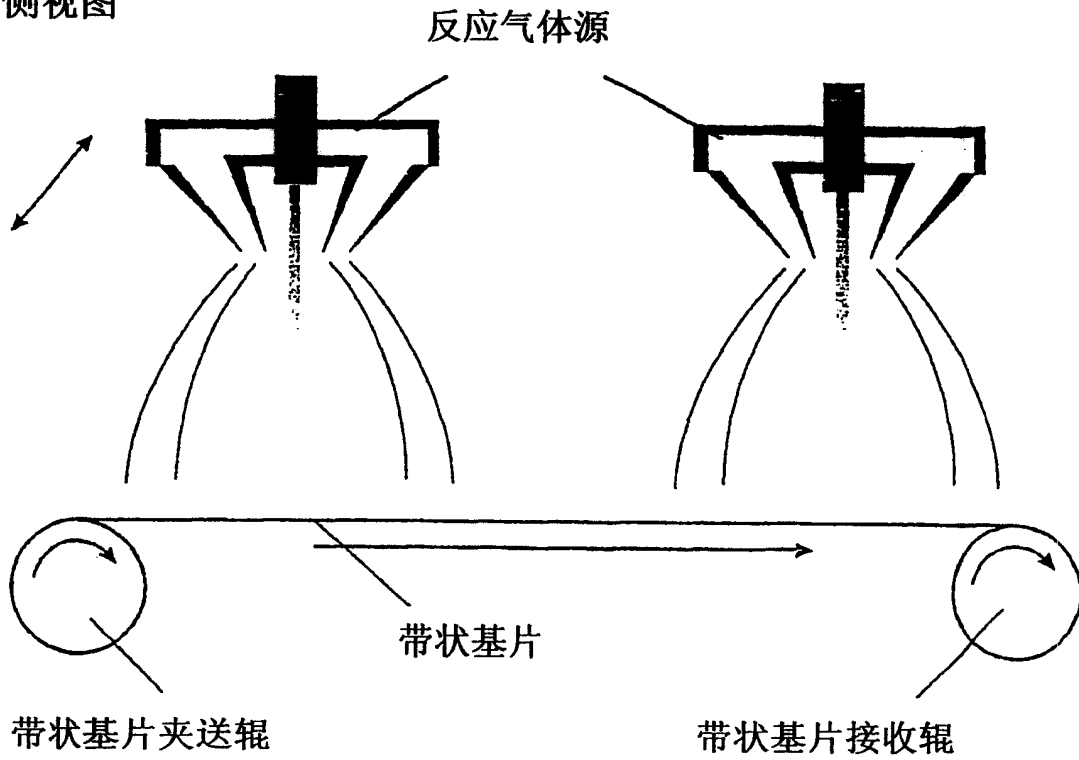


图 1

a) 侧视图



b) 俯视图

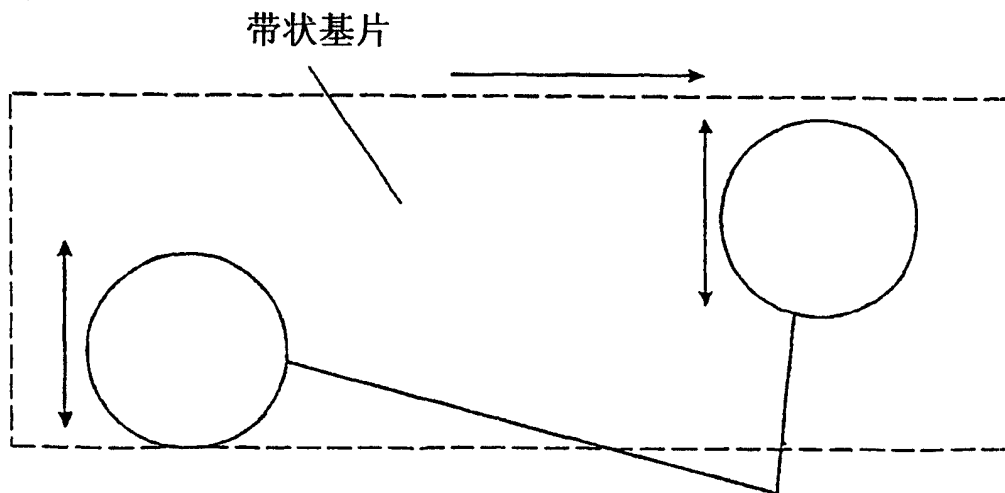
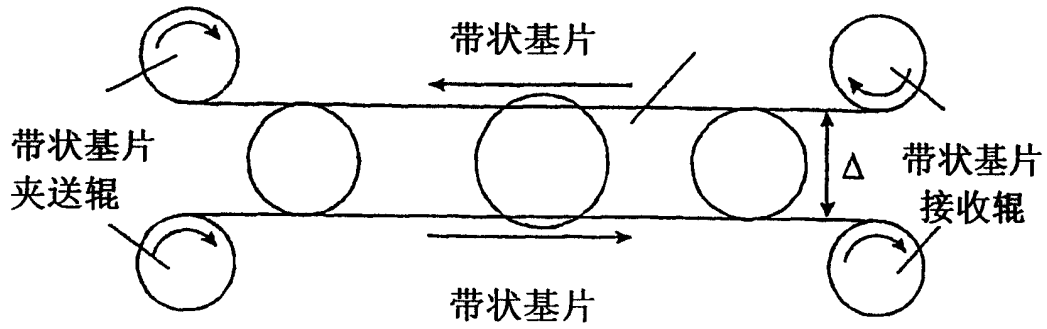
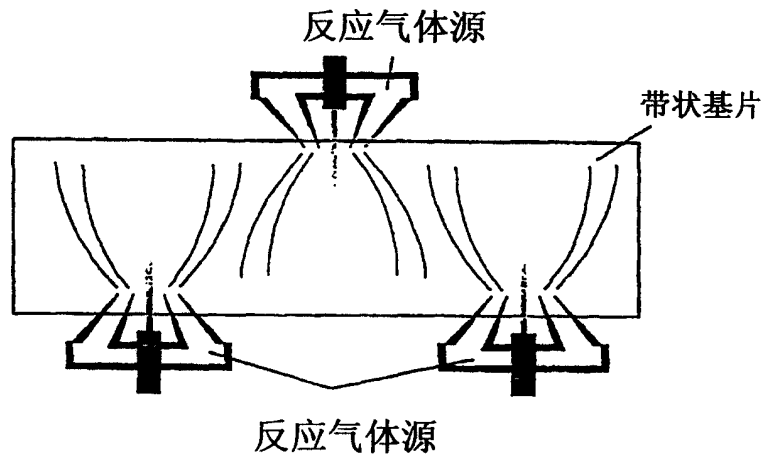


图 2

a) 侧视图



b) 俯视图



c) 俯视图

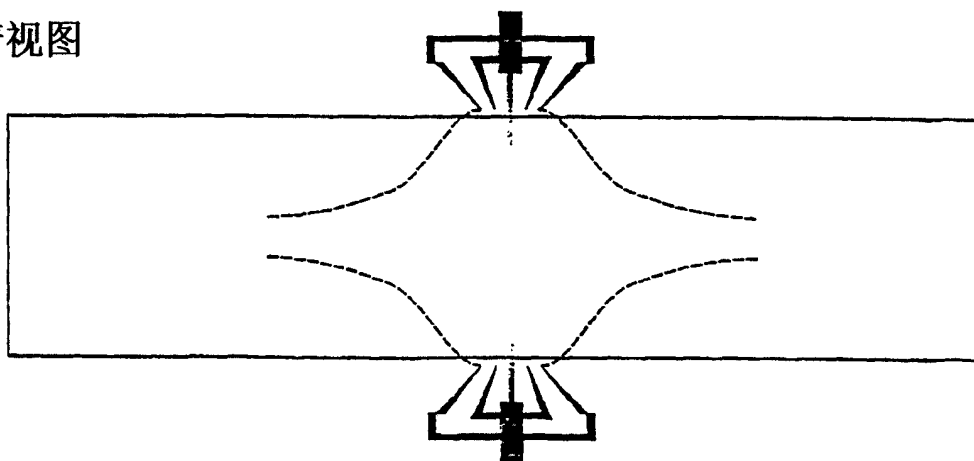


图 3

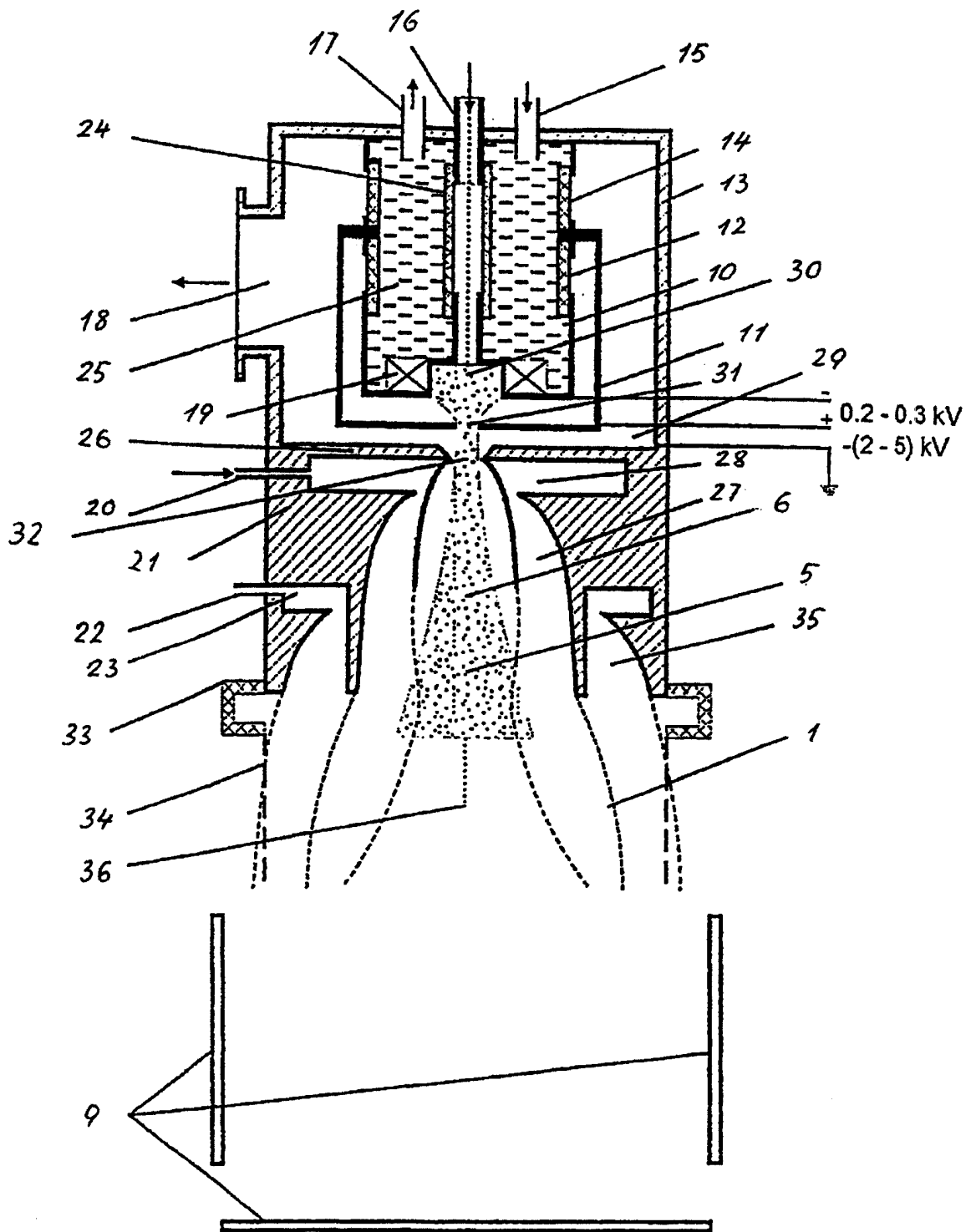


图 4