

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01G 4/08

H01G 4/005

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99124488.5

[43]公开日 2000年5月31日

[11]公开号 CN 1254934A

[22]申请日 1999.11.23 [21]申请号 99124488.5

[30]优先权

[32]1998.11.23 [33]US [31]09/198,285

[32]1999.3.31 [33]US [31]09/283,100

[32]1999.10.7 [33]US [31]09/414,137

[71]申请人 微涂层技术公司

地址 美国佐治亚洲

[72]发明人 A·T·亨特 J·S·弗拉纳甘

G·A·纽曼 T·J·黄

H·G·霍尼斯 W·Y·林

M·亨德里克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

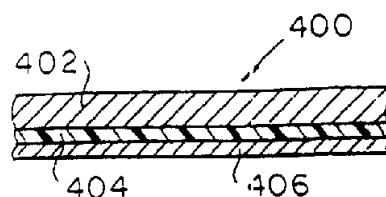
代理人 龙传红

权利要求书 7 页 说明书 50 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 薄膜电容器的形成

[57]摘要

本发明涉及形成薄膜电容器,该薄膜电容器是由第一柔性金属层、淀积在其上的厚度约是 0.03 至约 2 微米的介电层和淀积在介电层上的第二柔性金属层形成。第一柔性金属层是金属箔,例如铜、铝或镍箔,或者是淀积在聚合物支持板上的金属层。这些层是通过燃烧化学气相淀积或控制气氛的化学气相淀积法淀积的。



ISSN 1008-4274



## 权利要求书

---

- 1、一种用于形成薄膜电容器的层状结构，其包括金属箔和其上的介电材料，其中介电材料的厚度是约 0.03 至约 2 微米。
- 2、根据权利要求 1 的层状结构，其中所述介电材料包含约 1 重量% 至约 100 重量% 的二氧化硅。
- 3、根据权利要求 1 的层状结构，其中所述金属箔选自铜箔、镍箔和铝箔。
- 4、一种作为或用于形成至少一个薄膜电容器的层状材料，其顺序包括第一金属层、厚度是约 0.03 至约 2 微米的介电材料层、和第二金属层。
- 5、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一金属层是金属箔和第二金属层是淀积在所述介电材料层上的金属层。
- 6、根据权利要求 5 的层状结构，其中所述金属箔的厚度是约 12 微米至约 110 微米，所述第二金属层的厚度是约 0.5 至约 3 微米。
- 7、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一金属层选自铜、铝和镍，所述第二金属层选自铜、镍和锌。
- 8、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一金属层是在聚合物支持板上的厚度为约 0.5 至 3 微米的涂层。
- 9、根据权利要求 8 的层状结构，其中所述聚合物支持板是聚酰亚胺。
- 10、根据权利要求 4 的层状结构，其进一步包括在所述第一金属层和所述介电材料层之间的厚度为 0.01 至 0.08 微米的阻挡层。
- 11、根据权利要求 10 的层状结构，其中所述阻挡层由选自氧化钨、氧化铈和混合钨/铈氧化物的材料形成的。
- 12、根据权利要求 10 的层状结构，其中所述阻挡层由选自  $\text{BaWO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ni 和 Pt 的材料形成。
- 13、根据权利要求 10 的层状结构，其中所述阻挡层由选自  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$  材料制成。



14、根据权利要求 4 的层状结构，其进一步包括在所述介电材料层和所述第二金属层之间的厚度为 0.0001 至 0.05 微米的粘结层。

15、根据权利要求 14 的层状结构，其中所述粘结层为氧化锌。

16、根据权利要求 14 的层状结构，其中所述粘结层是铂/二氧化硅。

17、根据权利要求 14 的层状结构，其中所述粘结层是功能梯度材料。

18、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述介电材料层包括约 1 重量%至 100 重量%的二氧化硅。

19、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述介电材料层选自 BST、SrTiO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 PLZT。

20、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述介电材料层选自钡钛氧化物、锆掺杂的钡钛氧化物和锡掺杂的钡钛氧化物。

21、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述介电材料层选自 WO<sub>3</sub>、SrO、混合钨铈氧化物、BaWO<sub>4</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>。

22、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一金属层选自镍、钨、钼、铁、铌、钛、镍/铬合金和铁/镍/铬合金。

23、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一金属层在介电材料层这侧的表面粗糙度至少是约 1.1 平方厘米/平方厘米。

24、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述介电材料层具有有损耗的约 10<sup>-1</sup> 至 10<sup>-5</sup> 安培/平方厘米的电导率。

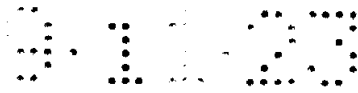
25、根据权利要求 24 的层状结构，其中所述损耗是由于所述介电材料层薄而产生的。

26、根据权利要求 24 的层状结构，其中所述损耗是由于所述介电材料层的化学掺杂而产生的。

27、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一和第二金属层至少之一被形成图案，以获得分立电容器板。

28、根据权利要求 4 的层状结构，其中所述第一和第二金属层均被形成图案，以在所述介电材料层的相对面获得分立电容器板。

29、制备至少一个电容器的方法，其包括：



提供第一金属箔层，

在所述金属箔层上淀积厚度约 0.03 至约 2 微米的介电材料层，和  
在所述介电材料层上淀积第二金属层。

30、 根据权利要求 29 的方法，其中通过燃烧化学气相淀积法淀积所述介电材料层。

31、 根据权利要求 29 的方法，其中通过燃烧化学气相淀积法或控制气氛的燃烧化学气相淀积法淀积所述第二金属层。

32、 根据权利要求 29 的方法，其中通过燃烧化学气相淀积法或控制气氛的燃烧化学气相淀积法淀积一导电的籽晶层，然后电镀淀积所述第二金属层的附加金属来形成所述第二金属层。

33、 根据权利要求 29 的方法，其中在所述金属箔上淀积所述介电层之前，在所述箔上淀积厚度约 0.01 至 0.08 微米的阻挡层，以保护所述金属层免受淀积所述介电材料层期间的高温和/或防止所述金属箔氧化和/或防止所述金属箔和所述介电材料层之间的化学作用。

34、 根据权利要求 29 的方法，其中在淀积所述第二金属层之前，淀积厚度约 0.001 至 0.05 微米的材料层，该材料层用于促进所述介电材料层和所述第二金属层之间的粘结性。

35、 根据权利要求 29 的方法，其中第二金属层形成图案以提供多个分立电容器板。

36、 根据权利要求 35 的方法，其中将所述形成图案的第二金属层层压到介电材料层上，并且所述金属箔形成图案以提供多个分立电容器板。

37、 根据权利要求 36 的方法，其中将形成图案的金属箔层压到介电材料上。

38、 制备至少一个薄膜电容器的方法，其包括：

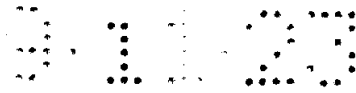
提供聚合物支持板，

在所述支持板上淀积厚度约为 0.05 至约 3 微米的第一金属箔层，

在所述金属箔层上淀积厚度约 0.03 至约 2 微米的介电材料层，和

在所述介电材料层上淀积厚度为 0.05 至约 3 微米的第二金属层。

39、 根据权利要求 38 的方法，其中随后使所述第二金属层形成图



案，以形成分立电容器板。

40、 获得多个电容器结构的方法，其包括  
提供一个三层结构 (a) 其顺序包括第一导电层、介电材料层和第二导电层，

使所述第一导电层形成图案，从而在所述介电材料层的第一侧上形成具有分立导电片的结构 (b)，

将具有分立导电片的所述结构 (b) 嵌入介电材料中以便在随后的加工中支持所述结构 (b)，从而形成结构 (c)，

使所述结构 (c) 中的第二导电层形成图案，从而在所述介电材料层的第二侧上形成具有分立导电片的结构 (d)。

41、 根据权利要求 40 的方法，其中在形成所述结构 (d) 之后，使所述介电材料层暴露部分形成图案，以形成结构 (e)。

42、 根据权利要求 41 的方法，其中在形成所述结构 (e) 之后，将该结构具有由所述第二导电材料层形成的导电片的那侧嵌入介电材料中形成结构 (f)。

43、 根据权利要求 40 的方法，其中所述介电材料层的厚度是约 0.03 至约 2 微米。

44、 根据权利要求 40 的方法，其中所述介电材料包含约 1 重量% 至约 100 重量% 的二氧化硅。

45、 根据权利要求 40 的方法，其中所述金属箔选自铜箔、镍箔和铝箔。

46、 根据权利要求 40 的方法，其中所述第一导电层是金属箔和第二导电层是淀积在所述介电材料层上的金属层。

47、 根据权利要求 46 的方法，其中所述金属箔的厚度是约 12 微米至约 110 微米，所述淀积金属层的厚度是约 0.5 至约 3 微米。

48、 根据权利要求 46 的方法，其中所述第一导电层选自铜、铝和镍，所述第二导电层选自铜、镍和锌。

49、 根据权利要求 40 的方法，其进一步包括在所述第一导电层和所述介电材料层之间的厚度为 0.01 至 0.08 微米的阻挡层。



50、根据权利要求 49 的方法，其中所述阻挡层由选自氧化钨、氧化铈和混合钨/铈氧化物的材料形成的。

51、根据权利要求 49 的方法，其中所述阻挡层由选自  $BaWO_4$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、Ni 和 Pt 的材料形成。

52、根据权利要求 49 的方法，其中所述阻挡层由选自  $CeO_2$  和  $Sr_{1-x}Ba_xWO_4$  材料制成。

53、根据权利要求 40 的方法，其进一步包括在所述介电材料层和所述第二导电层之间的厚度为 0.0001 至 0.05 微米的粘结层。

54、根据权利要求 53 的方法，其中所述粘结层是氧化锌。

55、根据权利要求 53 的方法，其中所述粘结层是铂/二氧化硅。

56、根据权利要求 53 的方法，其中所述粘结层是功能梯度材料。

57、根据权利要求 40 的方法，其中所述介电材料层选自 BST、 $SrTiO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SnO_2$  和 PLZT。

58、根据权利要求 40 的方法，其中所述介电材料层选自钡钛氧化物、锆掺杂的钡钛氧化物和锡掺杂的钡钛氧化物。

59、根据权利要求 40 的方法，其中所述介电材料层选自  $WO_3$ 、SrO、混合钨铈氧化物、 $BaWO_4$ 、 $CeO_2$  和  $Sr_{1-x}Ba_xWO_4$ 。

60、根据权利要求 40 的方法，其中所述第一金属层选自镍、钨、钼、铁、铌、钛、镍/铬合金和铁/镍/铬合金。

61、用于淀积涂层的前体混合物，所述混合物包括分散在含有机化合物的介质中，所述前体的沸点约为  $135^\circ C$  或更低，所述前体在所述介质中的含量是约 0.4 摩尔或更少。

62、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述前体的含量是约 0.066 摩尔或更少。

63、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质是沸点为  $150^\circ C$  或更低的溶剂。

64、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质在  $20^\circ C$  下为液体。

65、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述混合物是液体，所述



前体是四甲基硅烷。

66、根据权利要求 65 的前体混合物，其中所述四甲基硅烷含量是约 0.4 摩尔或更少。

67、根据权利要求 65 的前体混合物，其中所述四甲基硅烷的含量是约 0.066 摩尔或更少。

68、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质在 20℃ 下为气体，但是，在 20℃，当处于高于环境压力的某一压力下是液体。

69、根据权利要求 68 的前体混合物，其中某一压力是 100psi 或更高。

70、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质包括主要作用是载体的第一组分和主要作用是燃料的第二组分。

71、根据权利要求 70 的前体混合物，其中所述第一组分包括丙烷和第二组分包括甲烷。

72、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质包括丙烷。

73、根据权利要求 72 的前体混合物，其中所述含有机化合物的介质包括丁烷。

74、根据权利要求 61 的前体混合物，其包括用于产生二氧化硅的前体。

75、根据权利要求 74 的前体混合物，该混合物进一步包括二氧化硅掺杂剂的前体。

76、根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述前体的浓度应该足够低，以便在低于所述前体的分解温度的温度下是不饱和蒸汽。

77、根据权利要求 76 的前体混合物，其中所述前体的分解温度高于 500℃。

78、根据权利要求 61 的前体混合物，其包括含四甲基硅烷的气态介质，其中四甲基硅烷的浓度应该足够低，以便在低于 50℃ 的温度下是不饱和蒸汽。



79、 根据权利要求 61 的前体混合物，其包括含四甲基硅烷的气态介质，其中四甲基硅烷的浓度应该足够低，以便在低于 20℃ 的温度下是不饱和蒸汽。

80、 根据权利要求 79 的前体混合物，其进一步包括 STP 有机气体和有机 STP 液体溶剂的浓缩物，使得在高于 0℃ 的温度下该混合物是不饱和蒸汽。

81、 根据权利要求 79 的前体混合物，其进一步包括 STP 有机气体和有机 STP 液体溶剂的浓缩物，使得在高于 20℃ 的温度下该混合物是不饱和蒸汽。

82、 根据权利要求 61 的前体混合物，其中所述混合物开始是液体，在进入火焰之前被蒸发。

83、 用于通过热分解方法淀积二氧化硅涂层的前体溶液，其中所述前体溶液包括有机溶剂和溶解在所述有机溶剂中的二氧化硅前体，所述二氧化硅前体的沸点是 150℃ 或更低，所述前体在所述介质中的含量是约 0.4 摩尔或更低。

84、 根据权利要求 83 的前体溶液，其中所述有机溶剂的沸点是 150℃ 或更低。

85、 根据权利要求 83 的前体溶液，其中所述二氧化硅前体是四甲基硅烷。

86、 根据权利要求 85 的前体溶液，其中所述有机溶剂选自丙烷和丁烷。

87、 根据权利要求 85 的前体溶液，其中所述溶液进一步包括二氧化硅掺杂剂的前体，

88、 一种用于淀积涂层的前体混合物，其中所述混合物包括分散在含有机化合物介质中的四甲基硅烷。



# 说明书

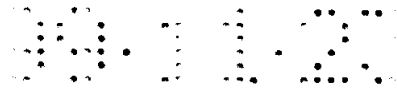
## 薄膜电容器的形成

本发明涉及薄膜电容器，优选用于印刷电路的薄膜电容器的形成，该薄膜电容器能够埋置在印刷电路板中。特别地，本发明涉及由可以通过燃烧化学气相淀积法淀积的介电材料薄层制备薄膜电容器。

燃烧化学气相淀积法（“CCVD”），一种最新发明的 CVD 技术，可以在敞开气氛中淀积薄膜。CCVD 方法与其它薄膜技术包括常规 CVD 相比具有许多优点。CCVD 的主要优点是在敞开的气氛中淀积薄膜，而无需任何密闭炉、真空或反应室。因此，与基于真空的体系相比，该体系所需的初期投资最高可降低 90%。不同于其它技术需要的特定环境，燃烧火焰提供来自溶液、蒸汽或气体源的元素组分淀积所需的环境。将该前体通常溶解在同时可以作为燃料使用的溶剂中。淀积也可以在大气压下和环境温度下在排气罩、室外或在控制周围气体和压力的室中进行。

因为 CCVD 一般使用溶液，所以该技术显著的优点是，其可以快速和简单地改变掺杂剂和化学计量，更易于淀积复杂的膜。CCVD 技术通常使用便宜的、可溶解的前体。此外，在多数情况下，前体的蒸汽压在 CCVD 中不起主要作用，因为溶解过程提供用于产生所需离子组分的能量。通过调节溶液浓度和组分，可以快速和简便地淀积很大范围内的化学计量成分。因此，CCVD 方法可以使淀积膜的化学组成和物理结构这二者满足特定应用的要求。

不同于常规 CVD，CCVD 方法不必限制于昂贵的、固定的、低压反应室中。因此，淀积火焰或火焰束可以移动横穿衬底以便于涂覆大的和/或复杂的表面区域。因为 CCVD 方法不受特定环境的限制，所以使用者可以连续地在涂覆区域中加入原料，无需中断，因此也可以间歇进行。加之，使用者可以通过简单地控制火焰在衬底特定区域上的停留时间来将淀积限制在这些区域。最后，CCVD 技术通常使用无卤素的已明显降低对环境不利影响的化学前体。

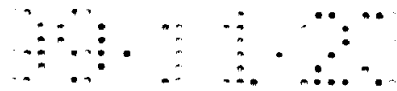


经 CCVD 技术和作为唯一热源的预混合前体的燃烧可以淀积各种不同的材料。这种廉价和柔性膜的淀积技术可以拓宽薄膜技术的应用范围。CCVD 方法具有与热喷涂大致相同的柔韧性，而且产生优质的、保形的膜，同常规 CVD 有关的膜一样。借助于 CCVD 方法，可以在几天内，以相对低的成本淀积所希望的相。

CCVD 方法优选的实施方案详细描述在 1996 年 8 月 2 日申请的美国申请号 08/691,853 中，该技术在此引入以供参考。根据该申请，CCVD 方法是由近超临界液体和超临界液体制备蒸汽形成的膜、粉末和纳米级涂层。优选地，形成优质含化学前体的液体或类液体溶液的流体。将该溶液流体调整到接近或高于临界压力，然后，刚好在通过节气阀或喷嘴释放之前加热至接近超临界温度，其中通过节气阀或喷嘴产生一种夹带非常细的雾化或蒸发的溶液流体的气体。该溶液流体蒸汽燃烧形成火焰或者进入火焰或电子枪等离子体，并且在火焰或等离子体中或在衬底表面上前体反应为所希望的相。由于等离子体高的温度，多数前体将在衬底表面的前面反应。衬底放置在火焰或电等离子体附近或之中，并淀积涂层。或者，所形成的材料作为纳米级粉末被收集。

非常细的雾化、喷雾、蒸发或气化可以采用接近或高于临界压力和接近临界温度的溶液流体来获得。溶解的化学前体无需高的蒸发压力，但是高蒸发压力的前体可以很好或比低蒸发压力前体更好地工作。通过刚好在喷嘴或节气阀管（雾化装置）的端部之前或在其端部加热溶液流体，前体在雾化之前的化学反应或分解的有效时间被降至最低。该方法可用于由各种金属有机物和无机前体淀积涂层。流体溶液溶剂选自可以使前体在其中形成溶液的任何液体或超临界流体。

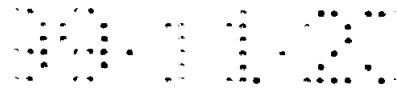
含反应剂的流体的超临界温度的降低产生优质的涂层。许多这样的流体在 STP 下作为液体是不稳定的，并且必须在压力罐或在低温下混合。为了更容易地形成仅在高于周围环境的压力下存在的液体或流体溶液，任选地化学前体首先溶解在于大气压力下稳定的第一溶剂中。将该溶液放置在压力室中，然后加入第二（或主）液体或流体（其中可以混入第一溶液）。该主液体或流体具有低的超临界温度，并且导致希望的喷雾程度所需的最



高温降低。由于形成高浓度第一溶液，所以获得的低浓度溶液多数由第二和可能附加的溶液化合物组成。一般，在给定溶液中给定化合物的比例越高，那么该溶液的性能越类似于该化合物。选择这些附加的液体和流体有助于含化学前体的溶液非常细地雾化、蒸发或气化。选择具有低超临界温度的最终溶液混合物附加地可以使化学前体在雾化装置内发生反应的可能性降至最低，并且减少或消除在释放区域加热溶液的需要。在一些情况中，在释放区域之前可以冷却该溶液，这样可以维持溶解度和流体的稳定性。超临界流体溶液领域的专业人员可以确定各种可能的溶液混合物，而无需过分复杂的实验。任选地，具有玻璃窗或具有光纤和监视器的压力容器可允许目测混合性和溶质-溶剂的相容性。相反地，如果在线过滤器被堵塞或发现沉淀物残留在主容器中，那么在这些条件下可能出现不相容性。

其它优点是，接近或高于它们超临界点的流体的释放导致快速膨胀，形成高速气体蒸汽流。高速气体流有效地降低在淀积表面之前的气体扩散边界层，反过来，其提高了膜质量和淀积效率。当气流速度高于火焰速度时，必须使用领示灯或其它点火装置以形成处于稳定状态的火焰。在一些情况下，需要二个或多个领示灯以确保完全燃烧。另外，代替火焰，前体可以穿过热气体、等离子体、激光或其它能量带。使用等离子体火炬和其它能量带时，无需领示灯，并且通过本领域普通技术人员已知的操作条件便可以获得高的速度。

含溶质的流体在燃烧时不需要燃料。不可燃的流体如水、 $N_2O$  或  $CO_2$  或者难以燃烧的流体如氨气被用于溶解前体，或者可以作为第二溶液化合物使用。然后，它们扩展到为前体提供反应环境的火焰或等离子体火炬中。淀积可以在高于、低于或大气压下进行。在减压下等离子体火炬可以更好地工作。火焰在压力低至 10 毛下是稳定的，并且在高的压力下可以更好的工作。在低的压力下可以形成甚至低于  $500^\circ C$  的冷火焰。如果这二者可以在敞开的气氛下操作，那么有利地在控制气氛下在反应室实施本发明的方法以避免将大气中的杂质夹带进所获得的涂层中。许多电学或光学涂层应用要求涂层中不能存在这样的杂质。这些应用通常需要薄膜，但是对于



阻热层、腐蚀和磨损应用来说也可以淀积厚膜。

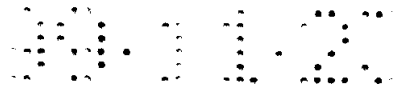
通过延长淀积时间，可以获得大块材料，包括单晶。通过较高的淀积温度提供的快速外延淀积速度（由于较高的扩散速度）对于单晶厚膜或大块材料来说是必需的。

CCVD 是一种使用氧气的火焰方法。尽管可以通过在火焰的还原部分中使用 CCVD 淀积来淀积可氧化的材料，但一种淀积可氧化材料的较好的技术是描述在 1998 年 4 月 20 日申请的美国专利申请号 09/067, 975 中的相关方法，该申请中的教导在此引入以供参考。

在供参考的美国专利申请号 09/067, 975 中描述的该发明提供一种化学气相淀积的装置和方法，其中在涂层淀积区域中的气氛通过仔细控制和隔离所加入的用于形成涂层的材料和通过使淀积区域排出的气体通过阻挡层区域来确定的，其中在阻挡层区域中气体以大于 50 英尺/分钟，优选大于 100 英尺/分钟的平均速度从所述的淀积区域流出。穿过阻挡层区域的快速气体流基本上不能使周围大气中的气体进入淀积区域，因为否则它们将与涂层或形成涂层的材料反应。可以通过在液体介质中以固定的比例加入涂层前体来仔细控制用于形成涂层的材料。当液体介质加入反应区域时被雾化，并在该反应区域中液体介质被蒸发，涂层前体反应形成反应的涂层前体。另外，涂层前体可以作为气体〔或者其本身或者作为与载气的混合物〕加入。反应涂层前体通常包括部分、全部和少部分已反应组分，其可以作为等离子体流入淀积区域中。反应涂层前体在淀积区域中与衬底的表面接触并淀积在该表面上。在反应区域的周围可以提供一流动的惰性气体幕帘来避免该区域中的反应涂层材料/等离子体被周围设备中使用的材料和周围大气的组分污染。

反应区域中，液体介质的蒸发和涂层前体的反应需要输入能量。所需的能量可以由各种不同的来源例如电阻加热、电感加热、微波加热、RF 加热、热表面加热和/或与热惰性气体混合来提供。

这里，非燃烧方法将被称为控制气氛燃烧化学气相淀积 CCVD。该技术提供一种相对控制的能量输入速度，具有高的涂层淀积速度。在一些优选的情况下，液体介质和/或用于雾化液体介质的第二气体可以是 CACCVD



中使用的可燃的燃料。特别重要的是 CACCVD 具有能够在或高于大气压的压力下形成高质量的附着淀积层的能力，因此，无需进入复杂的真空或类似的绝缘套中。出于这些理由，在许多情况下，CACCVD 薄膜涂层可以就地涂覆，或者在放置衬底的地方涂覆。

燃烧化学气相淀积法 CCVD 不适合于那些需要无氧环境的涂层应用领域。对于这些应用，采用非燃烧能源例如热气体、加热管、辐射能、微波和激励光子以及红外或激光源的 CACCVD 是适合的。在这些应用中，重要的是所使用的所有液体和气体均是无氧的。可以将涂层前体加入于液体例如氨或丙烷中的溶液或悬浮液中，其中氨和丙烷分别适合于淀积氮化物或碳化物。

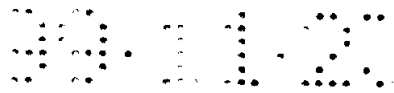
CACCVD 方法和装置可以控制淀积区域中的气氛，因此可以在温度敏感或真空敏感的衬底上形成敏感涂层，该衬底可以比采用常规真空室淀积技术处理的衬底大。

CACCVD 的另一优点是无需在衬底上施加额外的能量便可以涂覆衬底。相应地，该体系可以涂覆这样的衬底，即该衬底事先未承受大多数先前的体系使衬底经受的温度。例如，在聚酰胺片衬底上可以形成镍涂层，而不会引起衬底变形。以前的大气压淀积技术不能提供金属镍的化学气相淀积层，因为该金属镍对氧有强的亲和力，而且，由于水的脱气和处于热量和真空下时尺寸不易稳定，聚酰胺片衬底的真空加工是成问题的。

本发明特别地涉及形成薄膜电容器的方法，其中优选该电容器的至少一层是适宜地通过 CCVD 或 CACCVD 淀积的。通常，电容器包括一对导电板和置于导电板之间的介电材料，因此该板带有电荷。根据本发明形成的薄膜电容器包括与导电板层紧密接触而形成的介电材料的薄层。

一个薄膜电容器的简单结构是，在金属箔或金属层上形成介电材料层，在介电材料层的反面形成第二金属层。这样的三层结构本身就是电容器，并且可以例如作为去耦电容器使用。

使用上文中描述的三层结构，通过在至少导电层之一上形成图案，特别是介电层上形成的第二金属层上形成图案来制成多个分立电容器。在金属层上形成图案可以通过常规的光蚀技术以及随后通过金属层的蚀刻来进



行，这样在介电材料层的一表面上形成分立板的图案。在这样的结构中，相对于对接的分立电容器板来说，另一金属层例如金属箔层作为携带电荷的共电容器板使用。或者，这二个金属层均可以通过光蚀技术形成图案。

同样可以使用淀积在聚合物膜例如聚酰胺膜上的薄金属层作为第一层来代替使用金属箔的第一层。随后，在其上淀积介电材料层和第二金属层。可以按照上述方法在第二金属层上形成图案，以制成分立电容器板。

也可以通过光蚀/蚀刻技术在介电材料层上形成图案。例如，作为本发明的介电材料层被淀积的基于二氧化硅的玻璃也可以使用二氟氢铵、氟硼酸和它们的混合物来蚀刻。

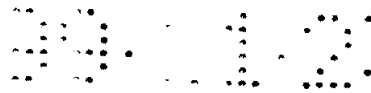
例如在美国专利号 5,079,069、5,155,655 和 5,410,107 中描述了电容器的结构，这些申请的教导在此引入以供参考。

出于不得不考虑材料的拆卸、耐久性、流通重量 (flow weight) 和热膨胀等的理由，用于印刷电路板的薄膜电容器需要较大的面积和一些柔韧性。形成电容器的层状结构必须具有一些柔韧性。这不同于较小的更硬的硅晶片技术。因为柔韧性是必需的以及因为这里使用的介电材料通常是玻璃质，例如二氧化硅，所以介电层非常薄，例如 2 微米或更薄，优选 1 微米或更薄。

衬底材料也可以进行轧制，并可以获得各种宽度和长度。材料例如金属箔和聚合物满足这些要求，而硅不能。因为硅是刚性的，不能脱气和具有较小的尺寸，所以大多数技术均能很容易地淀积硅。CCVD 可以使用优质的涂层涂覆所希望的衬底。

根据本发明，在柔性的衬底上形成薄膜电容器，其中该电容器可以嵌入印刷电路板中。在柔性衬底上形成薄的介电材料层。优选，通过燃烧化学气相淀积法 (CCVD) 在衬底上淀积介电材料。

在本发明一实施方案中，在金属箔例如铜、镍或铝箔上淀积介电层。然后，在介电层的反面淀积第二导电层，通常是金属层。第二导电层完全可以通过 CCVD 或 CACCVD 来淀积。或者，籽晶 (seed) 层例如薄的铂层可以通过 CCVD 来淀积，然后通过电镀形成较厚的金属层，从而构成三层电容器结构。这样的三层电容器结构可以不经加工作为电容器例如去耦电



容器使用，或者可以进一步加工该三层结构，形成多个电容器元件。这里描述的薄膜电容器结构一般嵌入在介电材料例如环氧树脂基聚酯胶片中，这样便可以在电子电路板中作为电容器层使用。

在本发明中教导的这类嵌入电容器可以进一步使印刷电路板（PCBs）小型化，因为制造时不再需要必须足够大以使用机械手或人进行处理以及便于焊接到印刷电路板表面上的轨迹上的分立电容器。

#### 附图简要描述

附图 1 表示本发明装置的示意图。

附图 2 表示使用近超临界和超临界雾化淀积膜和粉末的装置的示意图。

附图 3 表示在本发明中使用的喷雾器详细的示意图。

附图 4A、4B 和 4C 是包括或由金属箔、介电层和淀积金属层的三层结构形成的电容器的截面图。

附图 5A 和 5B 是聚合物膜、第一淀积金属层、介电材料层和第二淀积金属层组成的四层电容器结构的截面图。

附图 6 是包括金属箔、阻挡层、介电层、粘附层和淀积金属层的 5-层结构的截面图。

附图 7 是本发明中用于涂覆涂层的装置的部分示意图。

附图 8 是附图 7 装置中使用的涂覆头部分的部分近视图。

参照下面本发明优选实施方案的详细描述和附图更易于理解本发明。

显然这里使用的术语仅是为了描述特定的实施方案。并不是旨在限制本发明。应该注意到，在说明书和所附的权利要求书中使用的单数形式“a”、“an”和“the”也包括复数情况，除非另有指明。

在整个申请中，为了更详细地描述与本发明有关的现有技术的状况，引用的公开出版物均注明出处，这些公开出版物的公开内容在此全部引入以供参考。

本发明提供一种使用所选择的材料涂覆衬底的方法。该方法包括，在第一选择的温度和第一选择的压力下，将一种或多种能够反应（这里，对于单个前体来说，试剂从溶液中沉淀出或化学键发生改变均被认为是一种



“反应”)形成所选择的材料的试剂溶解在合适的载体中,形成输送溶液。在真正进行淀积之前的某一时间,将衬底放置在具有第二选择压力的区域中。第二选择压力可以是大气压,并且通常高于 20 兆。然后,使用压力调节装置将输送溶液加压至高于第二选择压力的第三选择压力。本领域专业人员将注意到,这里有许多合适的压力调节装置,包括压缩机等,但不限于此。接着,加压的输送溶液进入具有输入端和相对的输出端的流体输送管,温度调节装置放置在输出端,用于调节溶液在输出端的温度。输送管的输出端进一步包括用于将输送管中的流体送入该区域和在衬底方向上的出口。该出口的形状类似于在其它喷射和雾化应用中使用的喷嘴或节流阀。之后,使用温度调节装置加热该溶液至第二选择温度,第二选择温度比溶液的临界温度,  $T_c$ , 高或低于  $50^\circ\text{C}$  内,同时使用压力调节装置保持第三选择压力高于第二选择压力和高于在第二选择温度下溶液的相应液体或临界压力,  $P_c$ 。然后,施压并加热的溶液穿过输送管的出口进入该区域,在衬底的方向上获得喷雾的溶液喷射液。当溶液喷射液进入该区域时,可以在喷雾的溶液喷射液中混入一种或多种选择气体,形成可反应的喷射液,之后,可反应的喷射液在选择的激发点下暴露在能源下。该能源提供足够的能量使可反应喷射液(其包括一种或多种输送溶液试剂)反应,因此形成涂覆材料,并涂覆衬底。

在该方法又一实施方案中,能源包括火焰源和选择的激发点包括点火点。在另一方法方案中,能源包括等离子体火炬和加热气体。

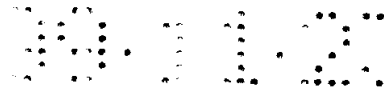
在该方法的另一方法方案中,区域的第二选择压力是环境压力。

在又一实施方案中,雾化的溶液喷射液是蒸汽或最大液滴尺寸小于 2 微米的气凝胶。

在另一实施方案中,降低区域的第二选择压力,以产生温度低于  $1000^\circ\text{C}$  的燃烧火焰。

在又一实施方案中,载体是丙烷,输送溶液包括至少 50 体积%的丙烷。在另一实施方案中,输送溶液进一步包括丁醇、甲醇、异丙醇、甲苯或它们的混合物。在又一实施方案中,选择载体以使输溶液在标准温度和压力下,在足以完成该方法的时间内基本上无沉淀。





在该方法的另一可供选择的实施方案中，使用压力容器，且在施压步骤之前、期间或之后，在足以形成液体或超临界流体（取决于温度）的选择压力下使标准温度和压力气体与输送溶液接触。在优选的实施方案中，含标准温度和压力气体的输送溶液在选择的压力下在足以完成该方法的时间内基本上无沉淀。在又一实施方案中，输送溶液的试剂浓度是 0.0005M 至 0.05M。

在另一实施方案中，输送管的输出端进一步包括流体入口，在加压并加热的溶液流过输送管出口之前，经流体入口在加压、加热溶液中加入流体。这样的加入形成一种具有降低的超临界温度的复合溶液。

在又一实施方案中，一种或多种试剂各自的蒸汽压不低于载体蒸汽压的约 25%。

在又一实施方案中，输送管的输出端包括内径是 2 至 1000 微米，优选 10 至 250 微米的导管。在一更优选的实施方案中输送管的输出端包括内径是 25 至 125 微米的导管。在又一优选实施方案中，输送管的输出端包括内径是 50 至 100 微米的导管。

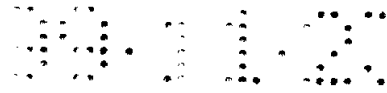
在又一实施方案中，温度调节装置包括通过施加来自电流源的选择电压的电流电阻加热输送管的装置。在优选的实施方案中，电压低于 115 伏特。在又一优选的实施方案中，用于电阻加热输送管的装置包括在距出口 4 毫米内布置的接点。

此外，本发明还提供一种其中选择载体和一种或多种试剂使第二选择温度为环境温度的上述方法。

上述方法可以实施，其中涂覆衬底的材料包括金属、金属或准金属氧化物或金属与金属或准金属氧化物的混合物。

在又一实施方案中，可反应喷射液包括具有可燃喷射速度的可燃喷射液，其中可燃喷射速度在点火点时大于火焰源的火焰速度，并且进一步包括一种或多种用于点燃可燃喷射液的点火辅助装置。在优选的实施方案中，一种或多种点火辅助装置各自包括一领示灯。在又一优选的实施方案中高于 1 马赫。

在另一实施方案中，点火点或火焰头保持在距出口 2 厘米内。



本发明还提供一种方法，其中在暴露步骤期间，使用衬底冷却装置冷却衬底。在优选的实施方案中，衬底冷却装置包括将水输送到衬底表面的装置。然而，本领域专业人员将认识到也可以使用许多其它合适的冷却装置。

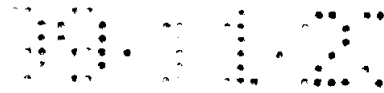
在又一实施方案中，涂覆衬底的材料厚度小于 500 纳米。在另一实施方案中，涂覆衬底的材料包括分级的组合物。在又一实施方案中，涂覆衬底的材料包括无定形材料。在又一实施方案中，涂覆衬底的材料包括氮化物、碳化物、膨化物、金属或其它不含氧的材料。

本发明还提供一种方法，该方法进一步包括选择的屏蔽气体围绕着反应性喷射液流动，因此减少夹带的杂质并且保持令人满意的淀积环境。

在优选的实施方案中，第二选择压力高于 20 托。

参照附图 1，优选的设备 100 包括，压力调节装置 110，例如泵，用于在输送溶液储槽 112 中给输送溶液 T（也称为“前体溶液”）施加第一选择压力，其中输送溶液 T 包括合适的载体，该载体中溶解有一种或多种能够反应形成所选择材料的试剂，其中，在输送液体 T 的温度下，用于施加压力的装置 110 可以保持第一选择压力高于输送溶液相应液体的压力（如果温度低于  $T_c$ ）或临界压力  $P_c$ ；流体输送管 120，其具有与输送溶液储槽流体连接的输入端 122 和相对的输出端 124，该输出端可以使输送管 120 中的流体流入低于第一选择压力的第二选择压力区域 130，并且在衬底 140 的方向上，其中出口 126 进一步包括用于使溶液喷雾形成雾化溶液喷射流 N 的装置 128（参见附图 2 和 3，雾化器 4）；温度调节装置 150，其与流体输送管 120 的输出端 124 热连接布置，用于在输出端 124 处在高于或低于溶液超临界温度（ $T_c$ ）50℃ 的范围内调节溶液温度；气体供应装置 160，其用于将一种或多种气体（例如氧气）（未示出）混入雾化溶液喷雾液 N 中，形成反应性喷雾液；能源 170，其在选择激发点 172 处，用于使反应性喷雾液反应，因此该能源 170 提供足够的能量使反应性喷雾液在第二选择压力的区域 130 中反应，并且涂覆在衬底 140 上。

在另一设备的实施方案中，能源 170 包括火焰源和选择激发点 172 包括点火点。在又一实施方案中，能源 170 包括等离子体火炬。在又一实施



方案中，出口 126 进一步包括压力节流装置（参见附图 3，节流阀 7）。

在又一设备实施方案中，区域的第二选择压力是大气压。

在又一实施方案中，雾化的溶液喷射液是蒸汽或最大液滴尺寸小于 2 微米的气凝胶。

在另一实施方案中，降低区域的第二选择压力，以生产温度低于 1000 °C 的燃烧火焰。

在又一实施方案中，载体是丙烷，输送溶液包括至少 50 体积%的丙烷。在另一实施方案中，输送溶液进一步包括丁醇、甲醇、异丙醇、甲苯或它们的混合物。在又一实施方案中，选择载体以使输溶液在标准温度和压力下，在足以完成该方法的时间内基本上无沉淀。

在该方法的另一可供选择的实施方案中，使用压力容器（未示出），且在足以形成液体或超临界流体（取决于温度）的选择压力下使标准温度和压力气体与输送溶液接触。在优选的实施方案中，含标准温度和压力气体的输送溶液在选择的压力下在足以完成该方法的时间内基本上无沉淀。在又一实施方案中，输送溶液的试剂浓度是 0.0005M 至 0.05M。

在另一实施方案中，输送管 120 的输出端 124 进一步包括流体入口（参见附图 2，供给管 17 和 19），在加压并加热的溶液流过输送管 120 出口 126 之前，经流体入口在加压、加热溶液中加入流体。经这样的加入形成一种具有降低的超临界温度的复合溶液。

在又一实施方案中，一种或多种试剂各自的蒸汽压不低于载体蒸汽压的约 25%。

在又一实施方案中，输送管的输出端包括内径是 2 至 1000 微米，优选 10 至 250 微米的导管。在一更优选的实施方案中输送管的输出端包括内径是 25 至 125 微米的导管。在又一优选实施方案中，输送管的输出端包括内径是 50 至 100 微米的导管。

在又一实施方案中，温度调节装置 150 包括用于通过施加来自电流源的选择电压的电流来电阻加热输送管的装置。在优选的实施方案中，电压低于 115 伏特。在又一优选的实施方案中，用于电阻加热输送管的装置包括在距出口 126 4 毫米内布置的接点 152。



此外，本发明还提供一种其中选择载体和一种或多种试剂使第二选择温度为环境温度的上述装置。

可以使用上述设备，其中涂覆衬底 140 的材料包括金属。或者，涂覆衬底 140 的材料包括一种或多种金属。在又一实施方案中，涂覆衬底 140 的材料包括至少 90% 的二氧化硅。

在又一实施方案中，可反应喷射液包括具有可燃喷射速度的可燃喷射液，其中可燃喷射速度在点火点 172 时大于火焰源的火焰速度，并且进一步包括一种或多种用于点燃可燃喷射液的点火辅助装置 180。在优选的实施方案中，一种或多种点火辅助装置各自包括一领示灯。在又一优选的实施方案中可燃喷射速度高于 1 马赫。

在另一实施方案中，点火点 172 或火焰头保持在距出口 2 厘米内。

本发明还提供一种衬底冷却装置 190 用于冷却衬底 140。在优选的实施方案中，衬底冷却装置 190 包括将水输送到衬底 140 表面的装置。然而，本领域专业人员将认识到也可以使用许多其它合适的冷却装置。

在又一实施方案中，涂覆衬底的材料厚度小于 500 纳米。在另一实施方案中，涂覆衬底的材料包括分级的组合物。

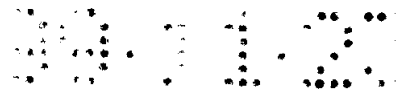
本发明还提供一种设备，该设备进一步包括一装置，该装置用于使选择的屏蔽气体围绕着反应性喷射液流动，因此减少夹带的杂质并且保持令人满意的淀积环境。

在优选的实施方案中，第二选择压力高于 20 毛。

在另一方法实施方案中，能源包括火焰源和选择激发点包括点火点。在又一实施方案中，能源包括等离子体火炬和热气体等。

在另一优选的形成粉末的方法实施方案中，输送溶液的浓度是 0.005M 至 5M。

为了简化操作，有利地在室温下将前体/溶剂溶液泵送至雾化装置。仅在溶液释放到低压区域之前加热溶液作为最后步骤。这样的延迟加热使在较高温度下进行的反应和难混溶性降低至最低。保持溶液低于超临界温度直至雾化从而保持前体在的溶解量在正常的溶解度范围内，并且降低在溶液中明显出现的溶剂前体浓度梯度的可能性。这些溶解度梯度是超临界



溶剂的溶液浓度对压力敏感的结果。正如所观察到的一样，小的压力梯度（它们是随着前体-溶剂体系的加入而出现的）可以导致浓度发生明显变化。例如，通过将压力从 75atm 提高至 84atm 可以使吡啶在 308K 下在二氧化碳中的溶解度提高 1000 倍。参见 V.Krukonis 《难以粉碎固体的超临界流体雾化》（“Supercritical Fluid Nucleation of Difficult to Comminute Solids”），在 AIChE 会议宣读，San Francisco, 1984 年 11 月 25-30。因为溶解度的这种改变造成前体从溶液中分离出并且过早沉淀出或反应，堵塞线路或过滤器，所以它们可能是有害的。

压力的快速降低和喷嘴中的高速度引起溶液膨胀和雾化。对于在正常溶解度范围中的溶质浓度来说，优选对于本发明的近超临界雾化体系的操作来说，在喷射到低压区域之后，前体事实上静止在溶液中。术语“事实上静止在溶液中”必须与当溶质浓度高于正常溶剂浓度的溶液注射到低压区域时发生的过程相结合来理解。在这种情况下，突然的压力降低引起非常高的超饱和比，而这又造成致毁溶质成核情况。如果致毁成核作用快速耗尽所有溶解前体中的溶剂，那么加速了小前体颗粒的增殖。参见 D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Petersen 和 R. D. Smith, 《超临界流体溶液的快速膨胀：粉末、薄膜和纤维的溶质形成》（“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 和 D. M. Smith, 《粉末的蒸汽相加工方法：等离子体合成和气凝胶分解》（“Vapor Phase Processing of Powder: Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition”），Am. Ceram. Soc. Bull., 68, 996(1989)；C. J Chang 和 A. D Randolph 《由超临界流体中沉淀微尺寸有机颗粒的方法》（“Precipitation of Microsize Organic Particles from Supercritical Fluids”），AIChE Journal, 35, 1876(1989)；T. T. Kodas, 《通过气凝胶法形成复合金属氧化物的方法：超导陶瓷颗粒和膜》（“Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films”），Adv. Mater., 6, 180(1989)；E. Matijevic 《细颗粒：科学和技术》（“Fine Particles: Science



and Technology”), MRS Bulletin, 14, 18(1989); E. Matijevic 《细颗粒部分 II: 形成机理和应用》 (“Fine Particles Part II: Formation Mechanisms and Applications”), MRS Bulletin, 15, 16(1990); R. S. Mohamed, D. S. Haverson, P. G. Debenedetti 和 R. K. Prudhomme 《在超临界混合物膨胀后固体的形成》 (“Solid Formation After Expansion of Supercritical Mixtures”), 在 K. P. Johnson 和 J. M. L. Penniger 编辑的《超连接流体科学和技术》中, 第 355 页, 美国化学协会, Washington, DC(1989); R. S. Mohamed, P. G. Debenedetti 和 R. K. Prudhomme, 《加工条件对从超临界混合物中获得的晶体作用》 (“Effects of Process Condition on Crystals Obtained From Supercritical Mixtures”) AIChE Journal, 35, 325(1989); J. W. Tom 和 P. G. Debenedetti 《通过超临界溶液快速膨胀形成生物腐蚀的聚合物微球和微颗粒》 (“Formation of Bioerodible Polymeric Microspheres and Microparticles by Rapid Expansion of Supercritical Solutions”), 《生物技术进展》 (Biotechnol. Prog. ), 7, 403(1991)。对于形成薄涂层来说颗粒是不希望的, 但是在形成粉末期间它们是有利的。

因此, 与在仅仅高于超临界温度的温度下处理快速膨胀的溶剂的未加热装置相比, 加热的雾化器还具有其它更有利的优点, 即 (1) 该温度允许更好地控制前体-溶剂混合物的雾化程度和 (2) 可以避免前体的致毁成核, 同时仍然具有超临界雾化的优点。可以产生超声速, 形成附加地对雾化有利的马赫盘 (mach disk)。在释放的雾化材料中加入气体帮助控制流动并且可以确保用于燃烧所希望的混合物。

如果调节雾化装置中的热输入, 可以将液体溶液蒸发到各种不同程度。在雾化装置中无能量输入时, 高超临界温度液体 (在 STP 下的液体) 的液体溶液可以以液体流的形式排出, 显然该液体流绝非是超临界条件。这导致难以形成火焰, 并且可能导致所不希望的与衬底的液体接触。降低喷嘴处液体溶液的温度与其超临界温度的差异使液体溶液破裂成液滴, 形成从雾化装置中释放出的烟雾。液滴蒸发, 因此在很短的距离内消失。当在雾化装置中获得超临界温度时, 液体溶液液滴的尺寸降低, 并且减少至

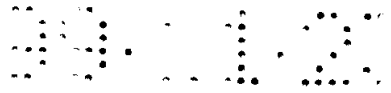


溶液蒸发的距离。使用该雾化器时，使用激光气凝胶颗粒尺寸测试仪测定蒸发液滴的尺寸，所获得的液滴的尺寸低于该仪器测试极限 1.8 微米。

进一步提高热输入导致在尖端无烟雾或者完全蒸发。如果不希望受理论的限制，那么溶液的这种行为归功于试剂和溶剂的复合超临界性能。在低超临界温度溶剂（STP 下的气体）中的气体溶液的行为是类似的，但是从尖端（也被称为“喷嘴”或“节流阀”）冒出的溶液不能形成液体流，甚至无热输入的情况下。获得溶液最佳蒸所需的热量主要取决于溶液的热容量和溶液的超临界温度和喷嘴周围温度之间的差异。

希望保持体系的压力和温度（在蒸发前）高于溶液的沸点和超临界点。如果压力降到液体压力或临界压力以下，那么，在温度高于沸点时，在到达尖端之前，在管道中将出现溶剂的蒸发。剩余的溶质聚集并堵塞雾化装置。类似地，在超临界区域中压力优选足够高，这样流体更类似于液体。类似于液体的超临界流体与更类似于气体的超临界流体相比是更好溶剂，并且进一步减少溶质堵塞雾化装置的可能性。如果前体与前体的相互作用大于溶剂与前体之间的强度，那么溶剂-前体的相互作用被中断，从而有效地从溶液中排出前体。然后，前体分子成团，粘结在雾化装置上，堵塞节流阀。该问题可以通过将蒸发点从尖端的内部移至尖端的端部来解决，这是由于降低雾化装置中的热输入来实现的。另一解决方法是使用一种与前体的相互作用更强的溶剂，这样形成更稳定的溶液。尖端的少量烟雾通常形成高质量的薄膜。如果溶液的温度太高或太低，那么将形成纳米或微米的球状材料。如果需要紧密的涂层，那么应该避免形成这些球。

如果获得非烟雾条件，那么在高于临界温度下进行淀积。火焰的热量和与外部气体的混合避免 STP 液体溶剂浓缩和形成液滴。在非烟雾情况下，雾化和混合是非常有利的，但是降低流动稳定性，导致形成相对于尖端方向来说左右来回跳跃的火焰。采用这样的火焰，可以继续淀积，但是难以淀积对厚度的均匀性要求高的膜。此外，在释放之前，需要保持溶液的温度大于溶质沉淀或反应和沉淀的温度。当使用溶剂混合物时，它可以在加热期间穿过不溶混性的亚稳均相极限线。这是因为形成二个分离的相，由于溶质在二个相中的溶解度不同可以造成二相中的浓度不同。这



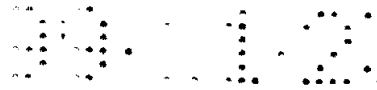
可能影响前体的形成和现在高的雾化温度下产生球体。所有的这些因素证明，优选使溶液暴露在热量下的时间降至最少，如果需要，直至尖端才使溶液暴露在热量下，这样不希望的平衡条件阶段可能无足够的时间进行蒸发。因此可以精确控制淀积的膜结构。

由于这种控制，膜的许多微观结构是可能的。通过提高溶液的浓度，可以提高淀积速度，并且结果是随着溶液浓度的提高微观结构改变；致密到多孔，有金属光泽到灰暗的，光滑到粗糙的，柱状的到小丘状的和薄的到厚的。也可以制备分级的和多层涂层。多层涂层可以通过给单个火焰供应含不同前体的溶液来形成。也可以使用连续的多淀积火焰来提高生产量。一些控制淀积参数的附加因素包括：衬底表面温度，其控制表面扩散和成核；压力，其控制边界层厚度，并且因此淀积速度、溶液组成和混合气体改变被淀积的材料，并且因此涂层的生长习性、火焰和等离子体能量水平影响反应在什么地方进行和蒸发的稳定性，以及到衬底的距离影响从喷雾到反应到淀积的时间，该时间可以电荷颗粒形成或增加形成较大团的扩散时间。此外，电场和磁场影响一些材料的生长习性，或提高淀积效率。本领域普通技术人员将认识到这些的电场和磁场将影响一些气相淀积材料的生长习性以及改变特定的淀积速度和效率。

因为在溶液加热雾化器中输入的所需能量随前体第一溶剂/第二溶剂的不同而改变，所以优选由第一和第二溶剂比例稳定的溶液淀积多层薄膜。在这样做时，当从一种溶液转换成另一种溶液时，无需改变雾化器中的能量输入。该方案的简化可以提高性能和可靠性同时降低成本。另外，含不同试剂的火焰穿过衬底形成所希望的多层膜。

当溶液提供用于燃烧的燃料时，根据材料，最多达 0.1 摩尔的浓度可以产生致密的涂层。大多数材料的优选浓度是最多达 0.01 摩尔。具有低扩散性和流动性的材料需要低于 0.002 摩尔的溶液浓度。对大多数材料来说，低于 0.0001 摩尔的溶液浓度导致非常慢的淀积速度。具有附加的可燃材料的火焰淀积可以具有高的浓度，甚至超过 1M，但是，由于前体优先形成蒸汽，所以高的浓度是不大希望的，除非前体具有高的蒸汽压。低蒸汽压的前体溶液浓度优选低于 0.002 摩尔。





如不受理论的限制，可以理解为，本发明淀积金属的原理包括，发现 CVD 不限于在表面进行反应。参见 Hunt, A. T., 《燃烧化学气相淀积，一种新的薄膜淀积技术》(“Combustion Chemical Vapor Deposition, a Novel Thin Film Deposition Technique”), Ph.D. Thesis Georgia Inst. of Tech, Atlanta, GA., (1993); Hunt, A. T., 《预衬底反应 CVD 和气相的定义》(“Presubstrate Reaction CVD, and a Definition for Vapor”), 发表在第 13 届国际 CVD 会议上, Los Angeles, CA (1996), 其内容在此引入以供参考。反应主要在气体流中进行，但是所获得被淀积的材料在尺寸上必须是亚临界的，以产生具有气相淀积微观结构的涂层。这些发现表明气相可以包括可以吸附在衬底上并且易于扩散到低能量位或结构的单个的原子、分子或纳米级束团 (nanoclusters)。因此，同临界晶核尺寸一样，最大团尺寸必须随衬底温度的降低而降低。本领域普通技术人员已知，在溶剂蒸发之后剩下试剂团，并且试剂团的尺寸与试剂的蒸汽力、最初的液滴尺寸和溶液浓度有关。因此，低蒸汽压试剂（其不能在火焰中气化）的雾化必须非常细以形成气相。

优选的液体溶剂是低成本的溶剂，包括乙醇、甲醇、水、异丙醇和甲苯，但是不限于这些。在使用可燃溶剂本身形成火焰时，必须将水溶液加入预先存在的火焰中，优选，但不是必需的，使用溶液形成大部分火焰，而不是将溶液加入火焰中。低的试剂浓度易于形成亚临界晶核尺寸的材料。

一优选的溶剂和第二溶液流体是丙烷，其在 STP 下为气体。然而，必须注意到，许多其它的溶剂体系也是可行的。例如参见《CRC 化学和物理手册》(“CRC Handbook of Chemistry and Physics”), CRC 出版社, Boca Raton, Florida. 丙烷是优选，因为丙烷成本低，商业上可获得以及具有安全性。在主要是丙烷的前体中可以使用许多低成本的有机金属。为了易于处理，初始前体可以溶解在甲醇、异丙醇、甲苯或其它与丙烷配伍的溶剂。然后，将该初始溶液放置在加有液体丙烷的容器中。在室温下，在高于或仅在 100psi 下丙烷为液体。获得的溶液与初始溶液相比具有非常低的超临界点，因此降低输入雾化器中所需能量也可易于进行雾化。此外，

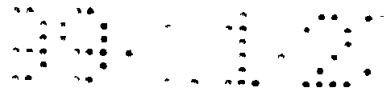
第一溶剂用于提高丙烷的极性溶解度，因此，对于许多试剂来说，与单独使用丙烷获得的相比，可以获得更高的溶液浓度。通常，随着溶质（前体）极性提高，第一溶剂的极性也应该提高。因此，与甲苯相比，异丙醇更有助于极性溶质的溶解度。在一些情况下，第一溶剂作为第二溶剂和溶质上的配位体之间的稳定剂。一个实例是，将乙酰丙酮铂（II） $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 溶解在丙烷中，其中需要极性第一溶剂来达到丙烷中的溶解度。乙酰丙酮铂（II）的溶解度水平对前体和第一溶剂的重量比以及第一溶剂和第二溶剂的重量比是非常敏感的。对于乙酰丙酮铂（II）来说，所使用的第一溶剂和第二溶剂的最佳比例比一般使用有机金属前体的高。本领域普通技术人员通过试验即可确定最佳比例。

一般认为并经试验确定氨是淀积涂层和粉末的第二溶剂。因为氨是一种与一些硝酸盐基前体配伍的廉价溶剂，所以不便于与其它第二溶剂一起使用，并且由于纯氨的一般腐蚀性还出现一些问题。在不加入前体下试验氨的雾化性能，在使用之后，所使用的压力容器明显被腐蚀，甚至当使用 316 型惰性不锈钢容器时。与烃基溶剂相比，同样仅在几分钟之后，氨使布纳-N 和合成橡胶密封垫失效。甚至在使用合适的密封圈材料时，这还是一个问題，因为所希望的涂层或粉末通常必须不能包含微量的在压力容器壁浸出的铁或其它元素。然而，可以使用这些材料例如 EPDM 弹性体。Ni 是由氨-水混合物和形成 Ni-胺-硝酸盐的前体淀积的。

经试验可以使用的其它类似于气体的第二溶剂包括乙烷、乙烯、乙烷/乙烯混合物、丙烷/乙烯混合物和丙烷/乙烷混合物。由乙烷和金属有机铂的超临界混合物淀积铂薄膜。

其它经试验的溶剂和溶剂混合物也可以获得类似的质量，但是它们的沸点非常低，因此操作非常复杂，需要冷却溶液或非常高的压力。易于操作使丙烷成为优选的溶剂，但是在不能使用北温带情况下，例如当不能观察到溶解在丙烷中的前体时，可以考虑使用其它超临界溶剂代替丙烷。如果需要，也可以使用其它流体来进一步降低超临界温度。

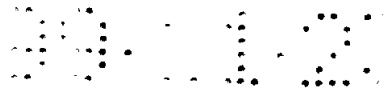
一种加热方法是，在喷嘴端部和限流管背面之间施加电流，这里经喷嘴端部将前体溶液注射入低压区域。直接加热限流管的方法由于短的响应



时间可以在雾化中发生快速变化。通过提高尖端和与尖端连接的导线头之间的连接阻力可以使最强烈的加热位置朝着尖端移动。薄壁限流管具有比厚壁管大的电阻，并且降低响应时间。也可以采用其它加热方法，已经研究出的几个包括远距离电阻加热、领示火焰加热、电感加热和激光加热。本领域专业人员可以很容易地确定其它合适的用于调节雾化器出口温度的加热装置。

远距离加热使用布置在电加热管内的不导电的限流管。该不导电限流管紧密地安装在导电管内。在导电管上施加电流加热该管，并且将能量输送到内部的不导电限流管。与直接加热限流管的方法相比，该方法需要大量的加热电流并且表现出长的响应时间，在某些条件下其是有利的，因为响应时间的提高导致热稳定性高。另一方面，领示火焰和激光加热分别使用领示火焰或激光灯的能量加热限流管。在直接加热方案中可以将限流管置于领示火焰或激光灯中，或者在间接加热方案中，加热大的外管。因为需要传递给溶液的能量是非常大的，所以，与直接电加热或远距离电加热的情况相比，优选加热管的壁厚。当外管置于领示火焰或激光灯中时使用厚壁的限流管。

现在参看附图 2 和 3，其是使用超临界雾化淀积膜和粉末的设备 200。设备 200 包括速度固定或可改变的泵 1，该泵将试剂输送溶液 2（也被称为“前体溶液”）从溶液储器 3 泵送至雾化器（也被称为“喷雾器”或“蒸发器”）4 中。附图 3 是插图，其是雾化器 4 更详细的示意图。经管线 5 和过滤器 6 将前体溶液 2 从前体溶液储器 3 泵送至雾化器 4。然后将前体溶液 2 泵送至控制温度恒定或可变的节流阀 7 中。加热可以多种方式完成，包括电阻加热、激光加热、电感加热或火焰加热。对于电阻加热，可以使用 AC 或 DC 电流。节流阀 7 的电源接头 8 之一优选放置在非常靠近节流阀 7 尖端的地方。在通过 DC 源加热的情况下，该接头或电极可以是正极或负极。另一电极 9 可以沿节流阀连接在任何点、垫圈 10 的内部或外部。对于特定的应用，例如涂覆管的内部，总尺寸小的雾化器是有利的，优选或者在垫圈 10 的背面连接到节流阀 7 上，或者在垫圈 10 的内部连接。在线布置中表示的是垫圈 10 背面的气体连接，但是也可以放置在任何不



干扰设备 200 功能的其它布置中。

在大多数情况下，薄的气体 A 的供应管 11，1/16 英寸的内径，将可燃气体混合物输送到小的出口 12 中，该出口 12 作为稳定的领示火焰使用，优选在节流阀 7 的 2.5 厘米内，用于燃烧经节流阀 7 供应的前体溶液。通过气体控制器 13 监测气体 A 的进料管，以控制气体 A 混合物单个组分 14 和 15 的流动。气体 A 燃料组分 14 与氧化组分 15 在雾化器 4 附近或内部的混合器“T”16 中混合。该延长混合优选是出于安全的原因，因为其降低了回火的可能性。垫圈 10 内部的分布通道使气体供应管与气体 A 的进料管 17 连接。气体 B 的供应管线 18 被用于从进料管 19 中输送气体 B，这样可以完成与雾化溶液喷雾液的很好混合。在大多数情况下，使用高速度的气体流。在节流阀的周围布置多个气体 B 进料孔 20（在大多数情况下为 6 个孔，根据特殊的应用可以使用更多或更少的孔）以供应气体 B，这样获得所希望的流动方式。气体 B 流的流动性能受下列因素影响，例如在气体 B 储存容器 21 中的气体 B 压力、通过流体控制器 13 测定的流动速度、管线直径 5 和进料孔 20 的数目。另外，可以通过较大的共轴管将气体 B 加入节流阀 7 中或其周围。一旦已经将前体溶液 2 泵送到前体进料管 22，通过穿过节流阀 7 的电流（在电加热的情况下）（由电源 23 决定）控制其温度。然后调节加热电流，这样可以产生合适的雾化量（喷雾量、蒸发量）。然后稳定的领示火焰可以点燃雾化的反应喷雾液并在衬底 24 上淀积粉末或膜。

使用这里描述的方法和设备可以淀积许多不同的涂层。因为在大多数情况下使用丙烷周围超临界第二溶剂（例如少量高前体浓度的第一溶剂与大量的第二溶剂混合），所以也可以使用其它溶剂。其它可能的第二溶剂包括  $N_2O$ 、乙烯、乙烷和氨，但又不限于此。

本领域普通技术人员将认识到，采用本发明的方法和设备可以涂覆几乎所有衬底。如果衬底能承受在该方法中产生的温度和热气体的状况，那么可以涂覆该衬底。使用冷却装置（在本文中有描述），例如水喷射器来冷却衬底，但是在低的衬底表面温度下，因为相关的低扩散速度，形成许多材料的致密或结晶涂层是不可能的。此外，在采用或不采用附加的衬

底冷却时，所采用的低温、低压火焰是热气体中衬底稳定性的原因。

对于采用 CCVD 淀积膜或粉末时建议使用各种不同的化学前体，并且其中也可以使用附加的化学前体。除金属或准金属元素外，也可以使用在稳定的载体溶剂中溶解的任何用于 CCVD 的化学前体，最希望在丙烷中可溶解的化学前体。此外，如果前体溶液包含不只一种金属和/或准金属的前体，那么化学前体在合适的载体溶剂中必须是互相溶解的，并且相互是化学配伍的。如果前体在第一溶剂例如丙烷中不能高度溶解，那么可以首先溶解在第二溶剂例如甲苯中，随后最为在第二溶剂中的溶液加入第一溶剂中，前提是当这样的溶液加入第一溶剂时化学前体不会沉淀。此外，选择化学前体时也要考虑成本。

如果化学前体的混合物用于淀积特殊组分的涂层或粉末，那么希望这样的前体可以结合为一种均匀的“预溶液”，而无需加入任何附加溶剂。如果不是这样，那么希望所有的化学前体在共溶剂中是相互可溶的，溶剂越少越好，这也是一种“预溶液”。当然，这些所希望的性能便于船运和处理，特别是当预定的第一溶剂是丙烷或其它在室温下呈气态的材料。虽然希望能够获得一种“预溶液”，但是认为在一种或多种溶剂的淀积溶液中互相可溶的化学前体也是可接受的，其中该化学前体可以最为这样的溶液制备和销售，或者可以就地制备作为淀积溶液。

对于淀积来说，在载体溶剂中前体化合物的总浓度通常是约 0.001 至 2.5 重量%，优选是约 0.05 至约 1.0 重量%。

对于大多数 CCVD 淀积来说，优选将前体溶解在有机溶剂中。然而，对于本发明涉及的电容器材料来说，碳与介电材料的共淀积是不希望的。紧接着电介质是第二电极。一些导电材料例如镍均对碳具有高的亲和力。相应地，用于该材料的前体优选溶解在水溶液和/或氨溶液中，在这种情况下，水溶液和/或氨溶液和/或 NO 溶液将被吸入用于 CCVD 的氢/氧火焰中。

与其它的淀积方法相比，采用优选的雾化设备进行的 CCVD 的优点之一是，含一种或多种溶解化学前体的前体溶液被雾化，成为一种近超临界液体，或者在一些情况下，成为一种超临界流体。相应地，将燃烧并淀积在衬底上或以粉末形式淀积的一种或多种前体量与单个化学前体和载体溶

液的相对蒸汽压无关。这与其中必须给每一种欲蒸发（通常在载气中）的化学前体配备独立的向 CVD 炉供料的供料管线的常规 CVD 方法相比，具有可比性。同样一些常规 CVD 前体不均衡，难以均匀地供应这样的化学前体 - 通过 CCVD 技术还易于解决其它问题。

附图 7 和 8 中描述了一种控制气氛的燃烧化学气相淀积（CACCVD）设备。在成形区域 714 中，涂层前体 710 与液体介质 712 混合，成形区域 714 包括混合或存储槽 716。前体 710 和液体介质 712 成形为液流，该液流经泵 718 压缩，过滤器 720 过滤，并通过输送管加入输送到雾化区域 724 中，其离开雾化区域继续流过反应区域 726、淀积区域 728 和阻挡层区域 730。无需又涂层前体 710 和液体介质的混合物形成真溶液，只要涂层前体在液体介质中充分细分散。然而，优选形成一种能够获得更均匀涂层的溶液。

当液流进入雾化区域 724 时被雾化。该雾化可以通过用于雾化液流的已知技术完成。在所示的设备中，当液流从输送管 722 中排出时，通过围绕着液流或非常邻近液流释放高速雾化气流可以使雾化更有效。由气缸或其它高压气态源提供雾化气流。在所示的实施方案中，使用高压氢（ $H_2$ ）作为雾化气体和燃料。来自氢气气缸 732 的雾化气体流经调节阀 734、流量表 736 并进入输送管 738。输送管 738 与输送管 722 同轴地延伸至雾化区域，在该区域中这二个输送管的端部使高速氢气雾化气体与液流接触，使该液流雾化为悬浮在周围气体/蒸汽中的细颗粒流。该细颗粒流流入反应区域 726，其中在反应区域 726 中液体介质蒸发，涂层前体反应形成反应的涂层前体，其通常还包括涂层前体组分分解为离子，并且产生离子颗粒流或等离子体。该离子颗粒流/等离子体流入淀积区域 728，在这里反应涂层前体与衬底 740 接触，从而在其上淀积涂层。

也可以在液流离开输送管 722 时，通过直接在液体介质/涂层前体流中注射雾化气流使液流雾化。另外，在液体流离开输送管 722 时，通过将超声或类似的能量射向液体流来完成雾化。

液体介质的蒸发和涂层前体的反应需要在液流离开反应区域之前向其输入大量的能量，该能量输入也可以在液流通过输送管 722 或在雾化区域

和/或反应区域中时进行。该能量输入也可以通过各种已知的加热技术例如电阻加热、微波加热、RF 加热、电感加热、辐射加热、液流与远距离加热的液体或气体混合、光加热例如使用激光等来进行。在所示优选的实施方案中，在液流穿过反应区域时，通过直接与液流接触的燃料和氧化剂燃烧来输入能量。这种相对新的技术，被称为燃烧化学气相淀积法 (CCVD) 非常详细地描述在引用的美国专利号 5, 652, 021 中。在所示的实施方案中，使燃料即氢气从氢气气缸 732 中经调节阀、流量计 742 进入输送管 744。将氧化剂从氧气气缸 746 中经调节阀 748 和流量计 750 加入输送管 752 中。输送管 752 在输送管 744 的上方延伸并与其同轴，而输送管 744 在输送管 722 和 738 上方延伸并与其同轴。当它们离开各自的输送管上，氢气和氧气燃烧，产生的燃烧物在反应区域 726 中与雾化的液体介质和涂层前体混合，因此加热液体介质和涂层前体，并使液体介质蒸发，涂层前体反应。

在反应区域的至少开始部分提供的流动惰性气体幕帘可以使反应气体与位于反应区域附近的设备中存在的材料相隔绝。惰性气体例如氢气从惰性气缸 754 中经调节阀 756 和流量计 758 进入输送管 760。输送管 760 在输送管 752 的上方延伸并与之同轴。输送管延伸出其它输送管 722、738、744 和 752 的端部，一直延伸至接近衬底，因此它与衬底 740 的作用是限定淀积区域 728，在该区域中，涂层通常以输送管 760 横截面的形状淀积在衬底上。当惰性气体流过氧气输送管 752 的端部时，它首先形成在反应区域上方延伸的流动幕帘，使这里的反应组分与输送管 760 隔绝。当惰性气体沿输送管 760 向下前进时，它与来自反应区域的气体/等离子体混合，并且成为射向淀积区域 728 的液流的一部分。

需要点火源以便在开始时点燃氢气和氧气。独立的手工操作的发光装置或点火装置适合于各种应用，然而，该装置在使用时需要临时降低惰性气体的流量直至形成稳定的火焰头。在这种情况下，需要提供一种能够在可燃气体进入反应区域时连续或半连续点燃可燃气体的点火装置。例如领示火焰或火花产生装置是可以使用的点火源。

在淀积气区域 728 中，反应涂层前体在衬底上淀积涂层 762。剩余的

液流离开淀积区域，经阻挡层区域 730 排入周围环境或大气中。阻挡层区域 730 的作用是防治淀积区域被大气中的组分污染。当液流通过阻挡层 730 时，其高的速度是该区域的显著特征。由于要求液流经过阻挡层区域时获得至少 50 英尺/分钟的速度，所以在大多数涂覆领域中基本上消除了周围环境组分污染淀积区域的可能性。由于要求获得至少 100 英尺/分钟的速度，所以在那些对污染更敏感的涂覆操作中，例如在制备 TiN 或 WC 时，基本上消除周围环境污染淀积区域的可能性。

在附图 7 的实施例中，轴环 764 与输送管 760 邻近淀积区域 728 的端部连接，并从该端部向外垂直延伸。阻挡层区域 730 被限定在轴环 764 和衬底 740 之间。使该轴环成形以获得一种散开的接近衬底表面的整形表面 766，因此提供了一种用于使废气从淀积区域流入周围大气的相对小的间距。对于轴环和衬底之间的至少部分通道来说，轴环的整形表面 764 和衬底之间确定的间距应该足够小，以便废气获得阻挡层区域中要求的速度。为此，使轴环 762 的整形表面 764 成形以便与衬底的表面基本平行。当衬底 740 的表面基本上呈平面时，正如所示实施方案一样，衬底整形表面基本上也是平面的。

边缘效应，例如在邻近输送管 760 端部出现的升温和残余的反应组分，可以将淀积区域延伸到输送管 760 正前方的衬底表面之外。轴环 764 应该从其与输送管 760 的连接处向外延伸足够的距离以避免由于可能的文丘里效应使环境气体后混入淀积区域中，并且确保整个淀积区域（通过上述边缘效应延伸的）免受由于掠过轴环和衬底之间区域的高速废气引起的周围气体回流的影响。延伸的轴环确保整个延伸的淀积区域不被污染。轴环的直径应该至少是输送管 760 内径的二倍，优选应该至少是输送管 760 内径的 5 倍。输送管 760 的内径一般是 10 至 30 毫米，优选是 12 至 20 毫米。

在操作时，轴环 764 基本上与欲涂覆的衬底表面平行布置，并且离开衬底的距离是 1 厘米或更少。优选，轴环和衬底的表面相距 2 至 5 毫米。可以在轴环上安装定距装置例如三个固定或可调节销（未示出）以帮助保持轴环和衬底之间的适当距离。



附图 7 所示的实施方案特别有利于将涂层涂覆在太大的衬底上或者不便于在特殊的控制环境例如真空室或净室中处理的衬底。所示的涂覆技术是有利的，因为可以在大气压条件下和在更方便的现场进行。同轴的一系列输送管 722、738、744、752 和 760 形成涂布头 768，它可以配备相对小的柔性管并且应该足够小以便于携带。通过以扫描或类似的方式使涂布头在衬底上来回移动，或者通过以能够累积产生均匀涂层的方式布置的一排涂布头在衬底上来回移动，或者通过一排涂布头的扫描来涂覆较大的衬底。该技术除可以在以前太大而不能涂覆的制品上涂覆薄膜涂层外，还可以在以前在真空条件下涂覆的那些衬底的较大单元上进行涂覆。制造的经济性可以通过涂覆这些衬底的较大单元来实现，特别是当批量生产衬底时。

附图 7 和 8 中所示的实施方案也特别地适合于制备氧化敏感的涂层，例如大多数金属涂层。为了通过这样的涂层，经输送管 744 将燃料输送到接近雾化液体介质和涂层前体的地方，同时经输送管 752 输送氧化剂。经输送管 738 加入的雾化气体和/或经输送管 722 加入的液体介质是具有燃料值的材料，它们可以是与涂层前体反应的材料或者它们是惰性材料。当制备的涂层或涂层前体材料对氧气敏感时，通过确保加入的氧化剂总量被限制为低于反应区域中提供的燃料完全燃烧所需的量（也就是说所加入的氧化剂含量低于化学计算量）来使反应和淀积区域保持还原气氛。一般，限制燃料过量，这样当残余的热气体与大气中的氧气混合时不会出现任何火焰带。当制备的涂层或前体材料是耐氧气的或由于氧气的存在而强化的，例如在制备大多数氧化物涂层中，通过加入化学计算量或过量的氧化剂使反应区域或淀积区域呈氧化或中性气氛。此外，使用耐氧试剂和制品时，可以经内输送管 744 加入氧化剂，而燃料经外输送管 752 加入。

经输送管 760 加入的惰性气体必须足以使输送管的内表面与在反应区域中产生的反应气体隔绝，并且当惰性气体与来自反应区域的其它气体一起加入时，惰性气体必须足以提供在阻挡层区域中所需的气体速度。

也可以通过与附图 7 和 8 中所示的燃烧方法不同的机理来完成能量输入。例如，使电流通过输送管 722，在输送管中产生电阻热，当液体介质

和涂层前体通过该输送管时将热量传递给它们。显然当采用非燃烧方法完成能量输入时，所有的输送管 722、738、744、752 和 760 均不是必需的。由电产生能量输入的原理进行能量输入时通常可以省去输送管 744 和 752 之一或这二者。

淀积的涂层的多孔性或致密性可以通过改变火焰区和在衬底表面的淀积区域之间的距离来改善。一般，缩短该距离可以提高涂层的致密性，而扩大该距离将获得更多孔的涂层。

在所示分 CACCVD 技术中，反应区域通常与通过燃料燃烧产生的火焰共同扩张。当然，火焰区域和衬底必须保持足够的距离，火焰区域与衬底表面非常接近时将产生的高温不会损坏衬底。衬底温度的敏感性，在衬底表面上，淀积区域中的温度一般至少是比最高火焰温度低 600℃。

当采用一些其它方法供应输入能量时，例如当主要能量输入是在反应区域或到达反应区域之前与液流混合的预热液体时，在反应区域中产生的最大温度基本上低于采用燃烧能量输入所产生的温度。在这样的情况下，涂层性能可以通过改变反应区域和衬底表面上的淀积区域之间的距离来调节，而不考虑衬底的过热。相应地，在定义该设备的功能区域中术语反应区域和淀积区域是有用的，但是不意味着定义了相互排斥的区域，例如在一些应用中，前体的反应可以在衬底表面处的淀积区域中进行。

主要能量输入是非燃烧火焰时生产的低的最大温度能够适于对温度敏感的涂层材料，例如一些有机材料。特别地，可以淀积聚合物作为保护层或作为电容器、集成电路或微处理器中的介电层间材料。例如可以由聚酰胺的杂酸前体形成聚酰胺涂层。类似地，由低分子量前体获得聚四氟乙烯涂层。

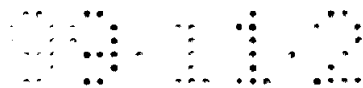
在液流离开反应区域之前，液流中的能量输入通常可以取消通过加热衬底在淀积区域中供给能量的需求，而这点通常在其它的涂覆技术中是必须的。在目前的淀积体系中，因为衬底是作为散热器来冷却淀积区域中存在的液体，而不是加热它们，所以衬底承受的温度基本上低于在该体系中遭遇的温度，在该体系中要求经衬底将能量传递给淀积区域。相应地，CACCVD 涂覆方法可以应用在许多对温度敏感的采用与热经衬底传递有关



的技术不能涂覆的衬底材料上。

可以采用大量的气体、蒸汽或溶液状的前体。优选使用成本最低的可以产生所希望形态的前体。用于淀积各种金属或准金属的合适的化学前体如下，但不限于此：

Pt	乙酰丙酮铂 [Pt(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (在甲苯/甲醇中), (HFAC <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 铂, 二甲苯-(1,5-环辛二烯)铂(II) [于甲苯-丙烷中的 Pt(COD) <sub>2</sub> ] 硝酸铂 (在含水的氢氧化铵溶液中)
Mg	环烷酸镁, 2-乙基己酸镁 [Mg(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 环烷酸镁, Mg-TMHD, Mg-acac, 硝酸镁, 硝酸镁、2,4-戊二酸镁
Si	四乙氧基硅烷 [Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ], 四甲基硅烷, 焦硅酸, 硅酸
P	磷酸三乙酯 [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ], 亚磷酸三乙酯, 亚磷酸三苯基酯
La	2-乙基己酸镧 [La(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 硝酸镧 [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], La-acac, 异丙醇镧, 三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸合)镧 [La(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
Cr	硝酸铬 [Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 2-乙基己酸铬 [Cr(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 硫酸铬, 羰基化铬, 乙酰丙酮铬(III)
Ni	硝酸镍 [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], (在氢氧化铵水溶液中), 乙酰丙酮镍, 2-乙基己酸镍, 环烷醇镍, 二羰基镍
Al	硝酸铝 [Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 乙酰丙酮铝 [Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 三乙基铝, 仲丁醇铝, 异丙醇铝, 2-乙基己酸铝
Pb	2-乙基己酸铅 [Pb(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 环烷酸铅, Pb-TMHD, 硝酸铅
Zr	2-乙基己酸锆 [Zr(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 正丁醇锆, (HFAC <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zr, 乙酰丙酮锆, 正丙醇锆, 硝酸锆
Ba	2-乙基己酸钡 [Ba(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 硝酸钡, 乙酰丙酮钡, Ba-TMHD
Nb	乙醇铌, 四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸合)铌
Ti	异丙醇钛(IV) [Ti(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ], 乙酰丙酮钛(IV), 双-乙酰丙酮-二异丙醇钛, 正丁醇钛
Y	2-乙基己酸钇 [Y(OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ], 硝酸钇, 异丙醇钇, 环烷酸钇
Sr	硝酸锶, 2-乙基己酸锶, Sr(TMHD)
Co	环烷酸钴, 羰基钴, 硝酸钴



Au	氯三乙基膦金(I)、氯三苯基膦金(I)
B	硼酸三甲酯、三甲氧基环硼氧烷
K	乙醇钾、叔丁醇钾、2,2,6,6-四甲基-庚-3,5-二酸钾
Na	2,2,6,6-四甲基-庚-3,5-二酸钠、乙醇钠、叔丁醇钠
Li	2,2,6,6-四甲基-庚-3,5-二酸锂、乙醇锂、叔丁醇锂
Cu	2-乙基己酸铜、硝酸铜、乙酰丙酮铜
Pd	硝酸钯(在氢氧化铵水溶液中)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ 、乙酰丙酮钯、六氯钯铵..
Ir	$\text{H}_2\text{IrCl}_6$ (在50%乙醇的水溶液中)、乙酰丙酮铱、羰基铱
Ag	硝酸银(在水中)、硝酸银、氯乙酸银、乙酸银、环己丁酸银、2-乙基己酸银
Cd	硝酸镉(在水中)、2-乙基己酸镉
Nb	2-乙基己酸铌
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、双(乙酰丙酮)二氧化钼
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、乙酰丙酮铁
Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2-乙基己酸锡、四正丁基锡
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、乙酰丙酮铟
Bi	硝酸铋、2-乙基己酸铋
Ru	乙酰丙酮铷
Zn	2-乙基己酸锌、硝酸锌、乙酸锌
W	六羰基钨、六氟化钨、钨酸
Ce	2-乙基己酸铈

在大多数淀积金属前体和/或准金属前体的混合物情况下,对反应混合物中的前体提供的金属和/或准金属的相对比例来说,淀积通常是化学计量的。然而,装置关系既不是精确的也不是完全可判定的。但是,在获得所希望组分的涂层或粉末上不存在任何明显的问题,因为获得所希望组分涂层和粉末所需的化学前体的相对含量是容易测定的,而无需做任何一组涂层参数的试验。一旦测定出获得所希望组分涂层或粉末的在一组涂层参数的条件下的化学前体比例,就可以复制出具有高度可判定结果的涂

层。因此，如果希望获得含二种特定比例的金属的涂层或粉末，那么可以从包括二种预定化学计算比例的金属的化学前体开始。如果测定这二种金属不是以预定比例淀积的，那么可以特征二种前体化合物的相对量，直至淀积材料中获得所希望的金属比例。

CCVD 的优点是能够淀积非常薄的、均匀的涂层，该涂层可以作为嵌入式电容器和电阻的介电层。对于嵌入式电容器来说，淀积的介电层的厚度一般是约 0.03 至约 2 微米，优选是约 0.1 至约 1 微米，更优选是约 0.2 至 0.6 微米。可以淀积这些材料至所希望的厚度；然而，对于通过 CCVD 或 CACCVD 形成涂层来说，厚度几乎不超过 5 微米。因为介电层越薄，电容越高，淀积非常薄的膜是 CCVD 方法的一个优点。淀积的作为电容器结构一部分的金属涂层薄也便于快速蚀刻。

通过 CCVD 制备的涂层的实例包括由四乙氧基硅烷  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  于异丙醇和丙烷中的溶液制备的二氧化硅涂层；由乙酰丙酮铂  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  于甲苯和甲醇中的溶液制备的铂涂层；和由硝酸铜、硝酸铬和硝酸镍于乙醇中的溶液制备的镍掺杂的  $\text{LaCr}_3$  涂层。

本发明涉及薄膜电容器结构，现在参照附图 4-6 描述这样的一种结构，显然这些结构不能被认为包括本发明涉及的薄膜电容器所有可能的结构。这里描述的用于嵌入印刷电路的薄膜电容器和非支持电容器结构必须具有一些柔韧性。这不同于在硅晶片上制备的用于半导体工业的电容器结构（其是一种刚性结构）。这里，在电容器结构和电容器结构元件例如金属箔、介电层等中使用的“柔韧的”表示弯曲半径为 6 英尺，而无损伤或损坏。

附图 4 涉及一种三层结构 400。例如通过 CCVD 或 CACCVD 在柔韧的金属箔 402 上淀积介电材料层 402，在介电材料层 402 上淀积金属层 406。金属层 406 可以完全采用 CCVD 或 CACCVD 淀积，或者淀积一非常薄（0.005 至 0.1 微米）的金属（例如铂）籽晶层，并且采用电镀淀积附加金属（例如铜、镍或锌）至所希望的厚度。一般，当二个表面接触点之间的电阻是 1 兆欧或更低时，需要淀积足够的籽晶层。金属箔 402 的厚度一般是约 12 至约 110 微米。淀积的金属层 406 在约 0.1 微米时具有电功能，虽然对

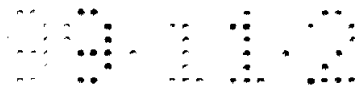
于整个结构来说该层的厚度一般是 0.5 至 3 微米，如果希望，甚至更厚。附图 4A 的结构其表示是电容器，也可以作为印刷电路板中的去耦电容器，以助于维持矩形电信号。

在附图 4B 中，附图 4A 的淀积金属层 406 已经通过光蚀刻成象和蚀刻形成图案，获得金属分立片 408。在该结构中，箔 402 作为共导电电容器板，介电层 404 作为共介电层，由与共有板相对的金属分立碎片获得多个分立电容器板。在不希望共用板供所有相对的分立电容器板使用时，也可类似地采用光蚀刻和蚀刻使箔 402 形成图案，成为分立电容器板。如果这样，在给淀积金属层 406 蚀刻图案成为分立板 408 之后，在箔层的光蚀刻或蚀刻过程之前，将结构的该侧层压到环氧树脂层 410 上，因此，在箔 402 形成图案之后，该层压树脂 410 用于支持该结构。然后，箔侧也与另一环氧树脂层 410 层压，获得一种嵌入式结构。其中箔层形成图案成为分立板 409 的结构示于附图 4C 中。

在形成图案的箔侧层压到第二环氧树脂层 410 上之前，有时希望例如通过光蚀刻或蚀刻方法使介电材料层的暴露部分形成图案。该方法暴露出部分第一层压树脂层 410，这样部分第一和第二层压树脂层可以直接相互粘结。这提高了多层结构中的粘结力，因为某种介电材料，例如二氧化硅，以及金属层不能总是如环氧树脂层那样很好地粘结。如上所述，在本发明中作为薄介电材料层淀积的二氧化硅基玻璃可以用二氟化氢铵、氟酸和它们的混合物蚀刻。

在嵌入层中，通过电镀通路孔（未示出）将板连接成电路图。

附图 5A 是电容器结构 500，其中在聚合物支持板 501 上顺序淀积涂层。采用 CACCVD 在聚酰胺板上淀积金属层 502，例如镍或铜；在其上淀积介电层 504；然后通过 CCVD、CACCVD 或通过电镀淀积第二金属层 506。结构 500 是一个电容器，并且可以如附图 4A 的结构 400 那样，以该形式作为去耦电容器。最后的金属层 506 可以在光蚀刻或蚀刻过程中形成图案，从而获得附图 5B 中的分立电容器板 508。电容器结构 500，如附图 5A 所示作为去耦电容器或者在该结构的一侧具有形成图案的金属层提供的分立电容器板 508，通常嵌入环氧树脂中。也可以通过顺序淀积金属层、介



电层和另一金属层在聚合物支持板的另一侧形成第二电容器结构。在这样的结构中，金属层 502、506 各自的厚度是约 0.5 至约 3 微米，金属层之间的介电层 504 的厚度是约 0.03 至约 2 微米。

在附图 6 中，形成 5 层结构，其包括柔韧箔 602、作为隔热层以阻止箔层融化或氧化和/或作为防扩散层防止箔层和介电材料层之间的化学作用的阻挡层 603、介电层 604、粘结层 605 和淀积的金属层 606。下面将详细讨论阻挡层 603 和粘结层 605 的功能和组成。

可以通过本发明的 CCVD 方法淀积的一组重要介电材料层是二氧化硅和二氧化硅基的组合物，包括 100% 的二氧化硅层，无定形和晶体，但也可以是掺杂的二氧化硅和与其它氧化物例如 PbO、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合的二氧化硅。这里，二氧化硅基组合物被定义为具有约 1 重量%，优选至少约重量 3%，更优选至少约 20 重量% 至最高达 100 重量% 二氧化硅的材料。一般，二氧化硅包括至少约 10 摩尔%，优选至少约 40 摩尔% 至最高达 100 摩尔% 的二氧化硅基组合物。将具有非常低的二氧化硅重量% 的组合物认为是“二氧化硅基组合物”的理由是，许多可以与二氧化硅共淀积的氧化物例如氧化铅具有比二氧化硅高的分子量。

一些作为介电材料淀积的二氧化硅基组合物列于下表中。

介电材料组成	成分	成分含量(wt%)							
		100							
无定形二氧化硅 SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>								
硅酸铅 (含锂、钠、钾、铝和硼)	SiO <sub>2</sub>	41	27.4	51.1	3	5	63	56	42
	PbO	52.3	62.8	48.9	75	82	22	29	49
	Na <sub>2</sub> O	5.2	2.1	-	-	-	7	4	2
	Li <sub>2</sub> O	1.3	0.7	-	-	-	-	-	1
	K <sub>2</sub> O	14.1	7.0	-	-	-	7	9	6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	11	3	1	2	-
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	11	10	-	-	-
掺杂的二氧化硅	SiO <sub>2</sub> 掺杂剂 (Pt, B, Ba, Ca, Mg, Zn. etc.)	掺杂剂含量随掺杂程度改变							

为了均匀淀积二氧化硅，特别有利的前体溶液是于一种溶剂中的四甲基硅烷，其中该溶剂在室温下即 20℃ 下，或者在储存前体溶液的温度和压力下是液体，但是其具有低的沸点，例如约 150℃ 或更低，优选 135℃ 或更低，更优选约 100℃ 或更低。四甲基硅烷的沸点是 26.5℃，并且在大多数有机溶剂中是可溶的，特别是在所使用的水平下，一般是约 0.0001 至约 0.1 摩尔，优选 0.001 至 0.01 摩尔。相应地，可以提供四甲基硅烷在各种不同溶剂例如己烷、甲苯等中的液体前体溶液。溶剂例如丙烷和丁烷在室温即 20℃ 下为气体，但是在室温下，在加压下为液体。例如，在室温下，在 100psi 下丙烷呈液态。

液体前体溶液的优点是，可以精确控制浓度，并且在加入已知浓度的液体前体溶液时不需要同气体混合物一样控制流量。低沸点液体溶液的优点是，当使用加热雾化器例如电感加热液体雾化器时，在它们达到火焰之前，所有的组分均为浓度已知的气态形式。相应地，可以制备非常均匀的二氧化硅 CCVD 涂层。

同样因为可燃载体溶剂和四甲基硅烷这二者在达到火焰之前经加热转化为气相，所以火焰可以成形。因此，可以采用线性火焰替代与火炬有关的常规的环形类火焰。可以使用线性火焰在整个衬底上部分或全部淀积宽的均匀的涂层条纹其均匀性高于通过环形火焰顺序通过所获得的均匀性。

包括作为二氧化硅前体的四甲基硅烷和溶解的二氧化硅掺杂物的低沸点液体溶液也是有利的。在这方面，掺杂物的前体应该充分溶解在低沸点溶剂中，并且均匀约 150 或更低，优选约 100 或更低的沸点。

因为 TMS 和类似的前体的高分解温度使它们不适合于作为常规 CVD 方法的前体，所以在 CCVD 和其它集中加热淀积方法中使用该性能是有利的。这是因为，当衬底暴露在使用 TMS 淀积二氧化硅所需的高分解温度下持续一段时间时该高温损坏一些衬底，例如在常规的 CVD 中。在 CCVD 增加。火焰可以直接加热前体混合物，而不会时衬底本身过热（并且可能损坏）。由于所提供的前体具有使蒸汽为不饱和的浓度，所以可以将前体加入燃烧或加热源中，而不会冷凝在涂覆设备的内表面上。二氧化硅前体的合适浓度是 0.4 摩尔或更低，0.2 摩尔或更低，0.066 摩尔或更低，甚至



0.033 摩尔或更低，取决于实际所使用的前体和所需的淀积速度。

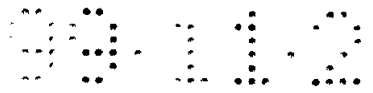
除四甲基硅烷 (TMS) 外，其它的前体也适合于在通过这里公开的方法淀积二氧化硅时使用。在 25℃ 下为液体形式的这些前体包括：四甲基硅烷 (TMS)；原硅酸四乙酯 (TEOS)；四甲氧基硅烷；六甲基二硅烷、六甲基二硅氮烷；二甲基乙氧基硅烷；二甲基二氯硅烷；甲基二氯硅烷；三氯甲基硅烷；和四氯硅烷。可以采用几种蒸发这些前体的方法，例如使该液体流过加热针、常规 CVD 起泡器，加热至恒定沸腾并通过能量输入来控制蒸汽浓度；或者从较大的表面积蒸发出。在 25℃ 下为气体形式的二氧化硅前体包括：氟化硅 (IV)；三甲基硅烷；和硅烷。蒸发或气化的前体与燃料例如丙烷和/或甲烷混合。其它适合的燃料包括乙烷、丁烷和乙炔。显然，对于和丙烷或其它燃料具有低溶解度的前体，该前体首先与另一溶剂例如甲苯混合，该溶液然后与燃料混合。

介电层可以是不同组成的层。例如，多层膜可以是二氧化硅和硅酸铅的交替层，双面层包括硅酸铅的底层和铝硅酸硼的顶层，或者二氧化硅-掺杂二氧化硅-铅二氧化硅的复合梯度膜。多层涂层可以通过改变加入火焰中的前体溶液的含量或通过把衬底移动到顺序的淀积位置（在该位置淀积不同组成的涂层）来淀积。

本发明的介电材料可以掺杂各种元素，例如 Pt、B、Ba、Ca、Mg、Zn、Li、Na、K 等。掺杂剂将影响介电层的介电值。如果一种材料在介电材料中的含量最高达约 25 重量%，例如二氧化硅基玻璃，一般不高于约 5 重量%，那么该材料被认为是掺杂剂。

一些其它的可以通过 CCVD 淀积的介电材料包括 BST、SrTiO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 PLZT。

特别适合作为薄膜电容器介电材料的材料是钡氧化钛 (Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) 和锆掺杂的钡氧化钛 (Ba<sub>2</sub>Ti<sub>1-(9-x)</sub>Zr<sub>x-8</sub>O<sub>20</sub>, x>0)；为了起介电层的作用，这些材料优选与晶体的形式被淀积。钡氧化钛作为微波陶瓷材料大量地在无线通信中使用。认为这些材料作为薄膜电容器的介电材料使用是非常好的。锆掺杂的钡氧化钛可以提供高品质因数，例如在 3GHz 时为 14000 和约 40 的介电常数。同样，在电信应用中，锆具有很宽的谐振频率温度系



数 (0-9ppm/°C)。这些材料可以低的损耗，所以可以降低电能的消耗和热能的产生。这些材料具有高的电容率，因此可以使小尺寸的电容器具有高的电容。相应地，钡氧化钛，特别是锆掺杂的电容器是电子学中理想选择，特别是在一直要求降低损耗的高频应用中。

也可以使用锡掺杂的钡氧化钛 ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-(9-x)}\text{Zr}_{x-8}\text{O}_{20}$ ,  $x>0$ )，但是相对于锆掺杂的对应物来说，它是不太优选的。

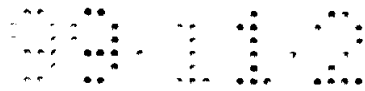
所有的这些材料均可以通过适当地选择前体溶液中的前体，借助于 CCVD 方法淀积在衬底上作为薄膜。

介电层用于防止电子在电容器板之间流动，其中在板之间可以产生电流。然而，在一些情况下，在板之间希望有一定量的泄漏，特别是在去藕电容器中，例如可以形成附图 4A 的结构。玻璃，包括但又不限于二氧化硅玻璃和铅二氧化硅玻璃，可以用单价的阳离子例如 Na、K、Li、Ag 等来掺杂，作为离子导体。获得所希望损耗量所需的掺杂量将随各种因素例如所使用的特定的介电材料、厚度等改变。也可以通过淀积薄层来提高电容和损耗。这些涂层的厚度应该是 0.05 至 0.3 微米。一般有损介电材料的电导值是约 10 至 10 安培/平方厘米。

如果金属箔是其上淀积介电层的衬底，正如参照附图 4A 所讨论的一样，那么最普遍的选择是铜箔大多数电路选择铜作为第一电导元素。

然而，根据本发明，这里建议使用另一导电金属，特别是金属箔，作为淀积介电层的衬底。铜在 1083°C 下熔化；因此限定铜上淀积的材料是在较低温度下通过 CCVD 淀积的材料。相应地，必须在约 1000°C 以上的温度下淀积的材料不能淀积在铜上，而应该淀积在在更高温度下熔化的衬底上。

推荐在高温应用中使用的金属衬底的熔点高于约 1350°C，以便承受通过 CCVD 欲淀积的某种材料所需的较高淀积温度。钡钛酸锶 (BST) 不能在铜上淀积并结晶成所需材料的介电材料的实例。为了厚度所需的晶体结构，BST 必须在较高的温度下淀积，例如淀积本发明衬底的淀积温度下。其它不适合于通过 CCVD 在铜上淀积但可以在本发明衬底上淀积的材料的实例包括，又限于于此，含 Ti、Ta、Na、Zr、W、Mo 和 Sn 氧化物和混合



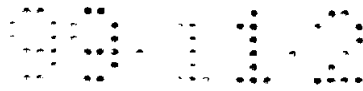
氧化物相。

此外，铜具有相对高的线性热膨胀系数，一般明显高于许多将在其上淀积的推荐介电材料层，特别是氧化物。如果衬底和 CCVD 淀积膜的热膨胀系数基本上是不一致的，那么随着涂覆的衬底膜冷却，在高温下淀积的膜可能开裂。优选，用于 CCVD 的金属衬底的线性热膨胀系数地约 15ppm/°C，更优选低于约 12ppm/°C。为了避免膜的热开裂，衬底的线性热膨胀系数应该至多比欲淀积材料的高约 80%，优选至多比欲淀积的材料高约 40%，最优选至多比欲淀积的材料高约 20%。热膨胀系数越接近，淀积的涂层材料越厚和/或淀积的温度越高，并无开裂出现。

例如作为箔（可以作为本发明的高温或低热膨胀衬底）的特定金属和合金包括镍、钨、铁、铌、钼、钛、镍/铬合金和铁/镍/铬合金（例如以商标 Inconel 销售的）。在镍/铬和铁镍铬合金中，铁的含量是约 0 至约 25 重量%，镍的含量是约 50 至约 80 重量%，和铬的含量是约 10 至约 30 重量%。如果存在铁，那么一般至少是 2 重量%。

这些金属具有低的热膨胀，这点对于推荐的将来的 PWB 介电聚合物材料例如液晶是需要的，还具有低的导热性。低热膨胀的印刷线路板（PWB）将更易于与硅基的直接附加芯片互接（在热变化期间很少变形）。这些材料是重要，因为它们与液晶聚合物的热膨胀十分匹配，具有低或适中的价格，是可蚀刻的，可焊接的，并且具有好的或合理的导热性和导电性。除铁外，所有的均形成比铜更好的保护氧化物。另一要考虑热膨胀的是涂层材料，其经涂覆形成在电阻、电容器和电感这样的应用中使用的材料。所有的这些材料在热膨胀上与用于介电材料的更接近，并且可以承受比铜高的温度，其目前被用于嵌入元件中，因此能够淀积较高温度的介电或铁电材料，例如钛酸钡锶和钛酸铅镧锆。

铜的熔点是 1083°C。这些金属的熔点较高能够淀积各种不能在铜上淀积的材料，并且其低的热膨胀可以防止由于热膨胀不一致引起的膜开裂。此外，在这些金属表面形成的氧化物与铜氧化物相比不易于渗氧，因此阻止进一步氧化为疏松金属。本发明建议的金属和对比铜的一些可选择的物理性能列于下表中。



	W	Mo	Nb	生铁	液晶	Ni	铜
热膨胀性 $10^6/^\circ\text{C}$	4.5	4.8	7.3	11.7	5	13.3	16.5
电阻 $\mu\Omega\text{m}$	5.6	43	15.2	9.7	介电	10	1.7
导热性 $\text{W}/\text{cm}^\circ\text{C}$	1.74	1.38	0.537	0.82	约 0	0.907	4.01
熔点 $^\circ\text{C}$	3422	2623	2477	1540	约 0	1440	1080

如果铜箔，或另一具有类似低的熔化温度和/或形成氧化物的倾向性的金属箔是所选择的箔衬底，那么上面讨论的附图 6 是包括金属箔层 602、阻挡层 603、介电层 604、粘附促进层 605 和淀积的金属层 606 的 5 层结构。阻挡层 603 是一种材料的 CCVD 淀积层，该材料例如是例如氧化钨 ( $\text{WO}_3$ )、氧化锶 ( $\text{SrO}$ )、混合钨氧化锶如  $\text{SrWO}_4$ 、 $\text{BaWO}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ni、Pt，并且是这些材料非常薄的多层涂层，可以在金属箔层既不熔化又不氧化的足够低的温度下淀积的。随后，在比箔 602 的裸露表面可接受温度高的温度下淀积介电层 604。阻挡层 603 一般是薄的，例如厚度是约 0.01 至约 0.08 微米厚。

上述适合作为阻挡层材料的氧化钨 ( $\text{WO}_3$ )、氧化锶 ( $\text{SrO}$ )、混合钨氧化锶如  $\text{SrWO}_4$ 、 $\text{BaWO}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$  也可以作为形成介电层的材料。这些介电材料特别有利地作为在不能承受通过 CCVD 淀积其它介电材料的较高淀积温度的衬底上淀积的介电材料。在约  $700^\circ\text{C}$  或更低的气体温度下淀积这些材料作为致密的粘附涂层，而在淀积期间衬底温度通常低于约  $200$  至  $500^\circ\text{C}$ 。这些介电材料淀积的合适衬底包括铜、铝和聚酰亚胺。

在低温下淀积介电材料降低了热膨胀不一致的作用和降低上述金属衬底氧化和上述塑料衬底变形/降解的可能性。不同于这些材料，例如  $\text{WO}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、混合钨氧化锶如  $\text{SrWO}_4$ 、 $\text{BaWO}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$ ，大多数其它高电容率的介电材料通常需要较高的淀积温度，因此，在高电容率的材料淀积之前，必须涂覆低温阻挡层例如低温  $\text{SiO}_2$  涂层以避免衬底氧化。然而，与大多数其它介电材料相比，二氧化硅不具有高的介电常数，因此降低整个电容。相比之下，所有这些低淀积温度的介电材料的介电常数均高于二氧化硅，因此也可以淀积它们作为底涂层，而不会明显降低电容。然后可



以涂覆具有更高电容率的高温材料，获得更高的电容。使用燃烧化学气相淀积 (CCVD)，可以以薄膜的形式淀积这些材料。并且使它们与印刷电路板成为整体 (PCB)。

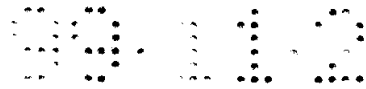
在一些情况下，已经遇到介电材料层 604 和淀积金属层 606 (参见附图 6) 之间的粘结问题。例如，淀积的二氧化硅层和淀积的铂层之间已经出现粘结问题。在这样的情况下，可以淀积粘结 (或界面) 层 605。例如，已经发现铬层 605 能够促进铂和二氧化硅之间的粘结性。粘结层可以是导电氧化物，例如氧化锌。粘结层 605 可以是其中涂层组成在整个涂层内改变的功能梯度材料 (FGM) 层。例如，通过二氧化硅/铂粘结层 605 促进二氧化硅-铂的粘结，其中该粘结层 605 的组成从二氧化硅侧高的二氧化硅含量向铂侧高铂含量逐渐或连续变化。功能梯度材料层的淀积可以采用 CCVD 通过在淀积期间连续改变前体溶液的含量或者沿着涂覆线在几个位置上淀积该层来进行。一般，含有同置于这二层之间的元素一样的元素的材料用于促进粘结。同样粘结层 605 一般是非常薄，例如厚度在约 0.001 和约 0.05 微米之间。

如果使用导电氧化物作为粘结层 605，那么可以使用这样的层作为电镀例如铜、镍或锌的籽晶层。例如氧化锌可以作为电镀锌的籽晶层，因此通过氧化物介电层和电镀锌层获得优良的粘结性。

因为附图 6 表示具有位于铂 602 和介电层 604 之间的阻挡层 603 和位于介电层 604 和介电金属层 606 之间的粘结层 605 这二者的结构，所以，显然，受构造限制时，电容器结构可以只包括一阻挡层 603 或仅包括一粘结层 605。

另外可以在介电材料的二侧提供粘结层和阻挡层。

在其它的因素中，本发明电容器的电容是介电材料表面积的函数。相应地，增大介电材料层和介电材料层在其上淀积的金属例如金属箔交界面上的表面积以及提高介电材料层和在其上淀积的金属层交界面上的表面积，同时丙醇紧密接触，可以提高电容。如果金属箔是衬底，如附图 4A，可以获得表面粗糙度改变的箔。箔的表面可以进一步通过机械、电学或化学方法粗糙化。因此，例如，可以买一块已知的微米级粗糙度的铂，并且



通过化学蚀刻使粗糙度为纳米级。为了合理地提高电容，在其上欲淀积介电层的金属的粗糙度至少是 1.1，优选至少是约 2 平方厘米/平方厘米。由于介电材料电性能的退化，粗糙度优选低于 5 平方厘米/平方厘米。表面粗糙度的其它参数是特征高度 (feature height)，其优选低于约 5 微米，更优选低于约 2 微米。在一些情况下，要求特征高度低于 0.5 微米。

因为淀积的介电层薄，所以更难以使表面粗糙，虽然可以采用一些化学糙化法。粗糙度也可以硅酸 PWB 中的粘结性。如果太粗糙，那么使介电材料不连续，并使电容器变短。介电材料层的表面糙化可以更好地通过调节淀积条件淀积具有粗糙的暴露表面的涂层来完成。各种不同的因素，例如淀积温度，影响介电材料层表面的粗糙度；然而，影响介电材料层表面粗糙度最明显的因素似乎是淀积速度。根据经验，如果获得一组在最高的淀积速度下具有最佳光滑度的淀积参数，然后使该淀积速度翻倍或三倍，那么即可获得粗糙表面。优选淀积介电材料的表面至少是约 1.2 平方厘米/平方厘米，优选至少是 2.6 平方厘米/平方厘米。由于介电材料电性能的退化，粗糙度优选低于 20 平方厘米/平方厘米。相对于衬底表面介电材料的特征高度低于 2 微米，优选至少是约 1 微米。在淀积任何介电材料之前，与衬底相比，表面积应该增加至少 10%，优选至少 30%，在一些情况下需要增加至少 60%。

采用 CACCVD 淀积作为掺杂或未掺杂形式的金属层，例如附图 4A 中的层 406，的最重要的金属之一是镍。镍价廉，且相对于其它导电金属例如铜来说可以选择性蚀刻。通过 CACCVD 淀积 0 价镍的重要前体是硝酸镍。然而，如上所述，优选在接近超临界的条件下从液体中析出。为此，适合于硝酸镍的载体包括液态氨或液态一氧化二氮 ( $N_2O$ )。通过加压至 700-800psi 可以使一氧化二氮。通过加压或降温使氨液化。不管载体是液态氨还是液态一氧化二氮，加入少量水是有利的，例如至多约 40 重量%，优选约 2 至约 20 重量%，(剩余部分，约 60 至约 100 重量%，是液态氨或液态一氧化二氮)。水提高液态氨或液态一氧化二氮的超临界点。这使其在明显低于超临界点时易于操作，不会出现粘度和密度的改变。同样，加入水降低溶液的不稳定性。(然而，在一些情况下，显然可以在不加水



的液态氨或液态一氧化二氮中进行淀积)。在镍的淀积溶液中，镍前体以及镍掺杂剂的前体以低的水平存在，例如是约 0.001 重量%至 2.5 重量%。目前优选的镍掺杂剂是镍磷和/或镍磷氧化物，例如磷酸镍。认为使用含磷前体例如磷酸时，主要的掺杂剂种类是磷酸镍。其中水和液态氨或一氧化二氮是载体共溶剂的前体溶液的优点在于不存在导致碳析出的碳。

制备液态氨为载体的硝酸镍前体溶液时，有利地将硝酸镍和任何掺杂剂的前体一起预溶解在氢氧化铵溶液中，然后该溶液与液态氨混合。

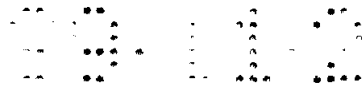
如上所述，也可以蚀刻二氧化硅或二氧化硅基介电层。二氧化硅和二氧化硅基组分的合适蚀刻剂包括二氟化氢氨、氟硼酸和它们的混合物。一种特别适合的二氧化硅和二氧化硅基组成的蚀刻剂是 1.7 重量%的二氟化氢铵和 1.05 重量%氟硼酸的水溶液。可以在这二组分的混合物中加入其它材料。

现在将通过特定实施例更详细描述本发明。

#### 实施例 1

制备试样，使用 I-V 和 C-V 测量法评价二氧化硅膜的电性能。该膜由厚度是 0.25 毫米的无定形二氧化硅（100% 二氧化硅）组成，淀积在 Si/Ti/Pt 晶片上。淀积是通过采用燃烧化学气相淀积（CCVD）完成的。前体溶液由 0.873 重量%四乙氧基硅烷、7.76 重量%异丙醇和 91.4 重量%丙烷组成。然后通过近超临界雾化器将该溶液雾化，形成火焰。该火焰射向晶片，淀积在 10 分钟内完成。

为了获得上电极，采用掩模 e-电子束技术淀积 500 纳米厚的圆点状铝。该圆点状铝有二种直径：1.5 毫米和 0.7 毫米。然后单个圆点作为电容器。通过用于 C-V 测量法的 HP4280A 1MHz 电容计和用于 IV 法的 HP4010A I-V pA 计描述电容器的特征。一般，在 0.5Mv/cm 的电场中测量的漏泄电流密度是 1-3nA/cm<sup>2</sup>。直径为 1.5 毫米的电容器（圆点）的平均击穿电压是 74.3 伏，所示的每个电容器均击穿。对于直径为 0.7 毫米的电容器，11 个电容器中的 5 个承受多至 100 伏偏压，平均击穿电压是 80 伏。膜的平均击穿场强是 2.9 至 3.2MV/cm。表示击穿值的这些电容器面积关系曲线不仅与介电膜的本征性质而且与膜中缺陷的数目有关。当测定 100 伏偏



压以上的击穿电压时，表明二氧化硅膜的电场场强超过 4MV/cm。

二氧化硅介电膜的电容密度 (nF/cm<sup>2</sup>) 是 20.01 至 20.69 nF/cm<sup>2</sup>。

电学测量结果总结在下表中。

电容器尺寸, x10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup>	17.67	4.42
电容密度, nF/cm <sup>2</sup>	20.01	20.69
漏电流密度, nA/cm <sup>2</sup>	1.24	3.12
击穿电压, V	74.3	80.0
击穿场强, MV/cm	2.97	3.2

### 实施例 2

通过 CCVD 方法在铜箔上淀积厚度为 0.07 微米 (边缘) 至 0.14 微米 (中间) 的二氧化硅膜。使用与实施例 1 相同的前体溶液和步骤淀积该膜。淀积在 9 分钟内完成。

通过 e-电子束掩模技术涂覆厚度为 0.50 微米的铝上电极，铜箔衬底作为接地电极。C-V 测量仪器是 HP4280A 1MHz 电容计和使用 HP4010A I-V pA 计进行 I-V 测量。测量仅在厚度是 0.07 和 0.15 微米的区域内进行，结果总结在下表中。

电容密度, nF/cm<sup>2</sup>

膜厚度	试样数目	平均	标准偏差	最大值	最小值
1500 Å	9	63.6	3.6	68.3	56.7
700 Å	11	85.3	6.2	97.1	76.2

### 实施例 3

通过 CCVD 方法在镍箔上淀积厚度不祥 (但是由淀积时间确定该厚度是实施例 2 试样的一半) 的二氧化硅膜。使用与实施例 1 相同的前体溶液和步骤淀积该膜。淀积在 5 分钟内完成。

通过 e-电子束掩模技术涂覆厚度为 0.50 微米的铝上电极，镍箔衬底作为接地电极。C-V 测量仪器是 HP4280A 1MHz 电容计和使用 HP4010A I-V pA 计进行 I-V 测量。结果总结在下表中。





	试样数目	平均	标准偏差	最大值	最小值
电容密度 nF/cm <sup>2</sup>	15	67.83	8.94	89.5	56.5
击穿电压	15	5.6	3.3	12	2
耗散因数	15	0.106	0.022	0.124	0.098

#### 实施例 4

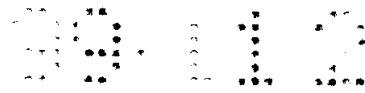
通过 CCVD 方法在 Ni-200 垫片上淀积钡锶的钛酸盐 (BST)。前体溶液包括 0.79 重量%的双(2-乙基己酸)钡、0.14 重量%的双(2-乙基己酸)锶、0.23 重量%双(乙酰丙酮)二异丙醇钛、17.4 重量%甲苯和 81.5 重量%丙烷。按照实施例 1 中描述的不同方法淀积膜。淀积在 48 分钟内完成。

#### 实施例 5

用于 CCVD 的二氧化硅溶液由 0.87 重量%四乙氧基硅烷、7.76 重量%异丙醇和 91.37 重量%丙烷组成。制备 Pt 溶液的混合步骤如下: 在加入甲醇(80.40 重量%)之前, 超声混合乙酰丙酮铂(II)(0.33 重量%)和甲苯(19.30 重量%) 5 分钟。如下方法制备二氧化硅-Pt: 超声混合四乙氧基硅烷(0.38 重量%)、异丙醇(2.02 重量%)、乙酰丙酮铂(II)(0.30 重量%)和甲苯(17.90 重量%) 5 分钟, 然后加入甲醇(79.40 重量%)。当衬底穿过燃烧前体溶液的火焰移动时淀积薄膜。顺序淀积二氧化硅、二氧化硅-铂复合物和铂形成多涂层; 最新发现涂覆 Pt-SiO<sub>2</sub> 作为边界层可以改善粘结性。

#### 实施例 6

用于 CCVD 的二氧化硅溶液由 0.87 重量%四乙氧基硅烷、7.76 重量%异丙醇和 91.37 重量%丙烷组成。氧化铬溶液由 0.01 重量%乙酰丙酮铬(III)、14.60 重量%的甲苯、5.70 重量%1-丁醇和 79.60 重量%的丙烷。如下制备 Pt 溶液: 在加入甲醇(80.37 重量%)之前, 超声混合乙酰丙酮铂(II)(0.33 重量%)和甲苯(19.30 重量%) 5 分钟。当铜衬底(TC/TC)穿过燃烧前体溶液的火焰移动时淀积二氧化硅(底层)、氧



化铬（边界层）和铂（电极）薄膜。然后用铜电镀试样，并进行剥离试验。

#### 实施例 7

用于 CCVD 的二氧化硅溶液由（1）0.87 重量% 四乙氧基硅烷、7.76 重量% 异丙醇和 91.37 重量% 丙烷，（2）1.73 重量% 四乙氧基硅烷、7.69 重量% 异丙醇和 90.58 重量% 丙烷，和（3）2.57 重量% 四乙氧基硅烷、7.63 重量% 异丙醇和 89.8 重量% 丙烷组成。当衬底穿过燃烧前体溶液的火焰移动时淀积薄膜。在电子显微镜下观察，表面粗糙度随四乙氧基硅烷浓度的提高而提高。

#### 实施例 8

用于 CCVD 的二氧化硅溶液由 0.87 重量% 四乙氧基硅烷、7.76 重量% 异丙醇和 91.37 重量% 丙烷组成。当衬底穿过燃烧前体溶液的火焰移动时淀积薄膜。由于表面粗糙使电容增加，具有缓慢供给速度（3 毫升/分钟）的电容器电容是 16.0nF，而具有较高供给速度（5 毫升/分钟）的电容器电容是 39.6nF。

#### 实施例 9

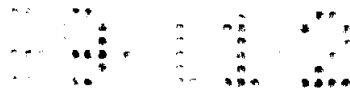
在淀积氧化铝（ $Al_2O_3$ ）（由乙酰丙酮铝）之前，采用 CCVD 方法（由四乙氧基硅烷的异丙醇溶液）在超耐热合金 MAR-M247 上淀积二氧化硅（ $SiO_2$ ）作为底层。在低于氧化铝温度 200 至 300℃ 的温度下开始淀积二氧化硅。在氧化铝淀积之后，在试样表面上通过 SEM 未观察高衬底氧化物。通过 SEM 观察仅有氧化铝涂层的试样，发现在表面上存在形成的衬底氧化物。

#### 实施例 10

通过 CCVD 方法在易发生氧化的铁/钴合金上淀积二氧化硅作为底层，随后又在高温下淀积二氧化硅层。初始二氧化硅层在比随后二氧化硅淀积温度低 100℃ 的温度下淀积。沿着衬底的周边（其是对氧化最为敏感的区域）淀积底层。该底层防治衬底在高温下淀积时被氧化。无底层的试样在淀积期间由于高的但又是必需的淀积温度而被氧化。

#### 实施例 11

在铅/铝/硼/硅氧化物涂层之前，在铜箔上涂覆硅/铅氧化物以保护衬



底免受它在随后的淀积中遭受的高温的影响。该高温是由于在表面上使用较高的火焰温度或使用比底层淀积更少的辅助背部冷却引起的。

### 实施例 12

如下淀积铂和金:

组成	重量% 最佳变化	甲苯 重量% 最佳变化	甲醇 重量% 最佳变化	丙烷 重量% 最佳变化	异丙醇 重量% 最佳变化
乙酰丙酮铂 (II)	0.33 最佳 +/-0.14 较好 0.05	19.3 最佳 +/-0.15 较好 2-100	80.4 最佳 +/-2 较好 0-98		
二苯基铂	0.76 最佳 0.38-1.52	60.99 50-100		38.3 0-49.6	
氯三乙基膦 合金	0.3 最佳 +/-0.14 较好	59 +/-1		40.7 +/-1	
氯三苯基膦 合金	0.15 1. +/-0.15	22.7 +/-8			77.2 +/-7

注意:

如下制备铂前体溶液: 乙酰丙酮铂 (II) 与甲苯混合, 在加入甲醇之前超声处理几分钟。在铂/甲苯/甲醇溶液之前, 也使用二种不同的铂溶液。0.3 重量%的乙酰丙酮铂 (II) 与 99.7 重量%的甲苯混合以及 0.3 重量%的乙酰丙酮铂 (II) 与 92.6 重量%的甲苯和 7.1 重量%的丙烷混合。在这三种溶液中, 铂/甲苯/甲醇溶液提供更稳定的火焰, 较好的雾化和高质量的薄膜。

### 实施例 13

如下在介电材料和电极之间淀积氧化铬粘结改进层:

氧化铬前体溶液

组分	重量% 最佳变化	甲苯(重量%) 最佳变化	1-丁醇(重量%) 最佳变化	丙烷(重量%) 最佳变化	试剂醇 乙醇 90% MeOH+异丙醇 10%
2-乙基己酸铬(III)	0.15-1.2	98.8-99.85			
羧基铬	0.15				
乙酰丙酮铬(III)	0.12 0.12-0.3	14.6 12-22	5.7 2.8-5.7	79.4 74-84	
铬	0.91w/o 0.3-1.82	14.2 10-50			8.5 50-89.7

这三种铬前体溶液中，乙酰丙酮铬(III)在薄膜微观结构、雾化和溶液稳定性方面获得最好的结果。

#### 实施例 14

#### 二氧化硅-铂溶液

组分	重量%最佳变化	甲苯重量%最佳变化	甲醇重量%最佳变化	异丙醇(重量%)最佳变化
四乙氧基硅烷	0.84 +/-0.5	16.6 +/-1.3	77.6 +/-1.76	7.62 +/-2.6
CrO <sub>3</sub> 乙酰丙酮铂(II)	0.34 +/-0.01			

如下制备二氧化硅-铂溶液：在加入甲醇和四乙氧基硅烷之前，超声混合乙酰丙酮铂(II)和甲苯几分钟。

#### 实施例 15

#### SiCrO<sub>x</sub>和CrO<sub>x</sub>Pt前体溶液

组分	重量%	异丙醇(重量%)	甲苯(重量%)	1-丁醇(重量%)	丙烷(重量%)
SiCrO <sub>x</sub>					
四乙氧基硅烷	0.95	7.87	21.3	4.3	65.2
乙酰丙酮铬(III)	0.35				
CrO <sub>x</sub> Pt					
乙酰丙酮铬(III)	0.17		21.5	8.31	70
乙酰丙酮铂(III)	0.023				



每个组分的有效范围是在所建议配方的 20% 内变化。

### 实施例 16

按照下列条件淀积介电材料层

组分	重量%最佳变化	异丙醇重量%最佳变化	甲苯重量%最佳变化	丙烷重量%最佳变化
二氧化硅				
四乙氧基硅烷	0.873 0.873-1.7	7.76 7.76-12		91.4 88.9-9.2
硅酸铅				
四乙氧基硅烷	0.496 0.16-0.72	17.8 7-29.1	17.3 0.94-29.8	64.4 40-92.1
环烷酸铅	0.013 0.01-0.08			
电子玻璃				
环烷酸铅	0.36 +/-0.04	19 +/-6	23 +/-9	57 +/-14
四乙氧基硅烷	0.14 +/-0.13			
乙酰丙酮铝	0.06 +/-0.06			
硼酸三甲酯	0.03 +/-0.03			
乙醇钾	0.013 +/-0.013			
2,2,6,6-四甲基庚-3,5-二酸钠	0.05 +/-0.05			
叔丁醇锂	$4.5 \times 10^{-3}$ +/- $4.5 \times 10^{-3}$			

## 实施例 17

### BST、LSC 和 PLZT 前体溶液

组分	重量%最佳变化	甲苯重量%最佳变化	1-丁醇重量%最佳变化	异丙醇(重量%)	丙烷(重量%)最佳变化
BST					
2-乙基己酸钡	0.79 0.11-0.83	17.4 8-18			81.5 80-91.5
2-乙基己酸铈	0.14 0.08-0.20				
双(乙酰丙酮)-(2-异丙醇)钛	0.23 0.14-0.30				
LSC					
2-乙基己酸铜	0.21 0.09-0.38	2.35 2-14.2	6 0-7.5		91.1 85-94
2-乙基己酸铈	0.15 0.04-0.3				
环烷酸钴	0.1 0.04-0.18				
PLZT					
2-乙基己酸铅	0.05 0.03-0.18	0.96 0.9-12.8	8.6 0-10		90.3 86.6-92
2-乙基己酸铜	0.01 0-0.15				
正丁醇钴	0.04 0.035-0.05				
双(乙酰丙酮)-(2-异丙醇)钛	0.035 0.035-0.12				

## 实施例 18

### PMN、PMY、PbTiO<sub>3</sub>、PNZT 前体溶液

组分	重量%	甲苯重量%	1-丁醇重量%	异丙醇重量%	丙烷重量%
PMN					
环烷酸铅	0.14	15.9			
环烷酸镁	0.04				83.8
四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸合)铈	0.12				
PMT					
环烷酸铅	0.12	18.7			81.1
环烷酸镁	0.02				
四乙氧基乙酰丙酮铈(V)	0.06				
PbTiO <sub>3</sub>					
2-乙基己酸铅(III)	0.076	7.55	8.58		83.7
双(乙酰丙酮)-(二-异丙醇)钛					
PNZT					
2-乙基己酸铅(III)	0.03	1.1	8.3	0.12	90.4
乙醇铈	0.007				
2-乙基己酸铈	0.01				
双(乙酰丙酮)-(二-异丙醇)钛	0.03				

每个组分的有效范围是在所建议的最佳配方的 20% 内变化。

### 实施例 19 氧化铈阻挡层的淀积

使用 CCVD 方法在铜箔上淀积氧化铈涂层。在淀积期间，溶液速度、氧气流速和冷空气流速保持恒定。氧化铈前体溶液含 0.71 重量% 2-乙基己酸铈、12.75 重量% 甲苯和 86.54 重量% 丙烷。在 65psi 下溶液的流速是 3.0 毫升/分钟，氧气的流速是 3500 毫升/分钟。冷空气为环境温度，在 80psi 下流速是 25 升/分钟。使用铜管将冷空气射向衬底背面，铜管



端部距离衬底背面 2 英寸。淀积在 700℃ 的火焰温度（在衬底表面采用 Type-K 热电耦测定）下进行。冷却空气的流速在 15 至 44 升/分钟的范围  
内。淀积温度在 500 至 800℃ 的范围内变化。

#### 实施例 20 氧化锌阻挡层的淀积

使用 CCVD 方法在铜箔上淀积氧化锌涂层。在淀积期间，溶液速度、  
氧气流速和冷空气流速保持恒定。氧化锌前体溶液含 2.35 重量% 2-乙基  
己酸铈、7.79 重量% 甲苯和 89.86 重量% 丙烷。在 65psi 下溶液的流速  
是 3.0 毫升/分钟，氧气的流速是 4000 毫升/分钟。冷空气为环境温度，  
在 80psi 下流速是 25 升/分钟。使用铜管将冷空气射向衬底背面，铜管  
端部距离衬底背面 2 英寸。淀积在 700℃ 的火焰温度（在衬底表面采用  
Type-K 热电耦测定）下进行。冷却空气的流速在 9 至 25 升/分钟的范围  
内。淀积温度在 625 至 800℃ 的范围内变化。

#### 实施例 21 氧化钨阻挡层的淀积

使用 CCVD 方法在铜箔上淀积氧化钨涂层。在淀积期间，溶液速度、  
氧气流速和冷空气流速保持恒定。氧化钨前体溶液含 2.06 重量% 六羰基  
钨、26.52 重量% 甲苯和 73.28 重量% 丙烷。在 65psi 下溶液的流速是 3.0  
毫升/分钟，氧气的流速是 3500 毫升/分钟。在 350℃ 的淀积温度下不使  
用冷空气。使用 Type-K 热电耦在衬底表面测定温度。在淀积中可以加入  
冷空气，其以 7 至 10 升/分钟的速度吹向衬底背面。淀积温度在 350 至 800  
℃ 的范围内变化。

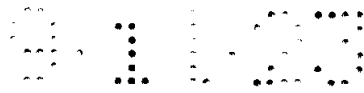
#### 实施例 22

使用 CCVD 方法在 MgO 上淀积 SrWO<sub>4</sub> 涂层。在淀积期间，溶液速度和  
氧气流速保持恒定。SrWO<sub>4</sub> 前体溶液含 0.0947 重量% 2-乙基己酸铈形式  
的铈、0.0439 重量% 六羰基钨、12.7426 重量% 甲苯和 86.4855 重量%  
丙烷。在 80psi 下溶液的流速是 2.0 毫升/分钟，氧气的流速是 4000 毫  
升/分钟。使用 Type-K 热电耦在衬底表面测定气体温度。淀积温度在 500  
至 800℃ 的范围内变化。

#### 实施例 23

使用 CCVD 方法在 MgO 和硅晶片上淀积 BaWO<sub>4</sub> 涂层。在淀积期间，溶





液速度和氧气流速保持恒定。BaWO<sub>4</sub> 前体溶液含 0.0855 重量% 2-乙基己酸钨形式的钨、0.0855 重量% 六羧基钨、12.4266 重量% 甲苯和 84.0336 重量% 丙烷。在 80psi 下溶液的流速是 2.0 毫升/分钟，氧气的流速是 4000 毫升/分钟。使用 Type-K 热电偶在衬底表面测定气体温度。淀积温度在 500 至 800℃ 的范围内变化。

#### 实施例 24

使用 CCVD 方法在铜箔上淀积氧化钨涂层。在淀积期间，溶液速度、氧气流速和冷空气流速保持恒定。氧化钨前体溶液含 2.06 重量% 六羧基钨、26.52 重量% 甲苯和 73.28 重量% 丙烷。在 65psi 下溶液的流速是 3.0 毫升/分钟，氧气的流速是 3500 毫升/分钟。在 350℃ 的淀积温度下不使用冷空气。使用 Type-K 热电偶在衬底表面测定气体温度。在淀积中可以加入冷空气，其以 7 至 10 升/分钟的速度吹向衬底背面。淀积温度在 350 至 800℃ 的范围内变化。

#### 实施例 25

使用 CCVD 方法在 MgO 和硅晶片上淀积 CeO<sub>2</sub> 涂层。在淀积期间，溶液速度、氧气流速和冷空气流速保持恒定。CeO<sub>2</sub> 前体溶液含 0.0283 重量% 2-乙基己酸铈形式的铈、14.2857 重量% 甲苯和 84.0336 重量% 丙烷。在 80psi 下溶液的流速是 2.0 毫升/分钟，氧气的流速是 4000 毫升/分钟。使用 Type-K 热电偶在衬底表面测定气体温度。淀积温度在 500 至 900℃ 的范围内变化。

#### 实施例 26

使用 CCVD 方法在铜箔上淀积氧化铈涂层。在淀积期间，溶液速度、氧气流速和冷空气流速保持恒定。氧化铈前体溶液含 0.71 重量% 2-乙基己酸铈、12.75 重量% 甲苯和 85.54 重量% 丙烷。在 65psi 下溶液的流速是 3.0 毫升/分钟，氧气的流速是 3500 毫升/分钟。冷空气为环境温度，在 80psi 下流速是 25 升/分钟。使用铜管将冷空气射向衬底背面，铜管端部距离衬底背面 2 英寸。淀积在 700℃ 的火焰温度（在衬底表面采用 Type-K 热电偶测定）下进行。冷却空气的流速在 15 至 44 升/分钟的范围内。淀积温度在 500 至 800℃ 的范围内变化。

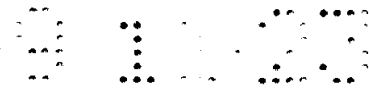


### 实施例 27

将二氧化硅 CCVD 淀积在铝板 (12×12 英寸) 上。前体溶液包括 5 毫升溶解在 300 克丙烷中的 TMS。在淀积过程中, 液体速度保持为 4 毫升/分钟, 而空气 (和氧气) 流速固定为 20 升/分钟。首先通过加热和释放气体进入压力低于 15psi 的管中来使溶液气化。然后通过喷嘴释放溶液蒸汽并燃烧。甲烷作为领示灯的燃料, 在衬底上气体温度约是 150℃。

### 实施例 28

将二氧化硅淀积在玻璃衬底 (3×3 英寸) 上。前体溶液包括 5 毫升溶解在 300 克丙烷中的 TMS。在淀积过程中, 液体速度保持为 2 毫升/分钟, 而空气 (和氧气) 流速固定为 20 升/分钟。甲烷作为领示灯的燃料, 在衬底上气体温度约是 260℃。



# 说明书附图

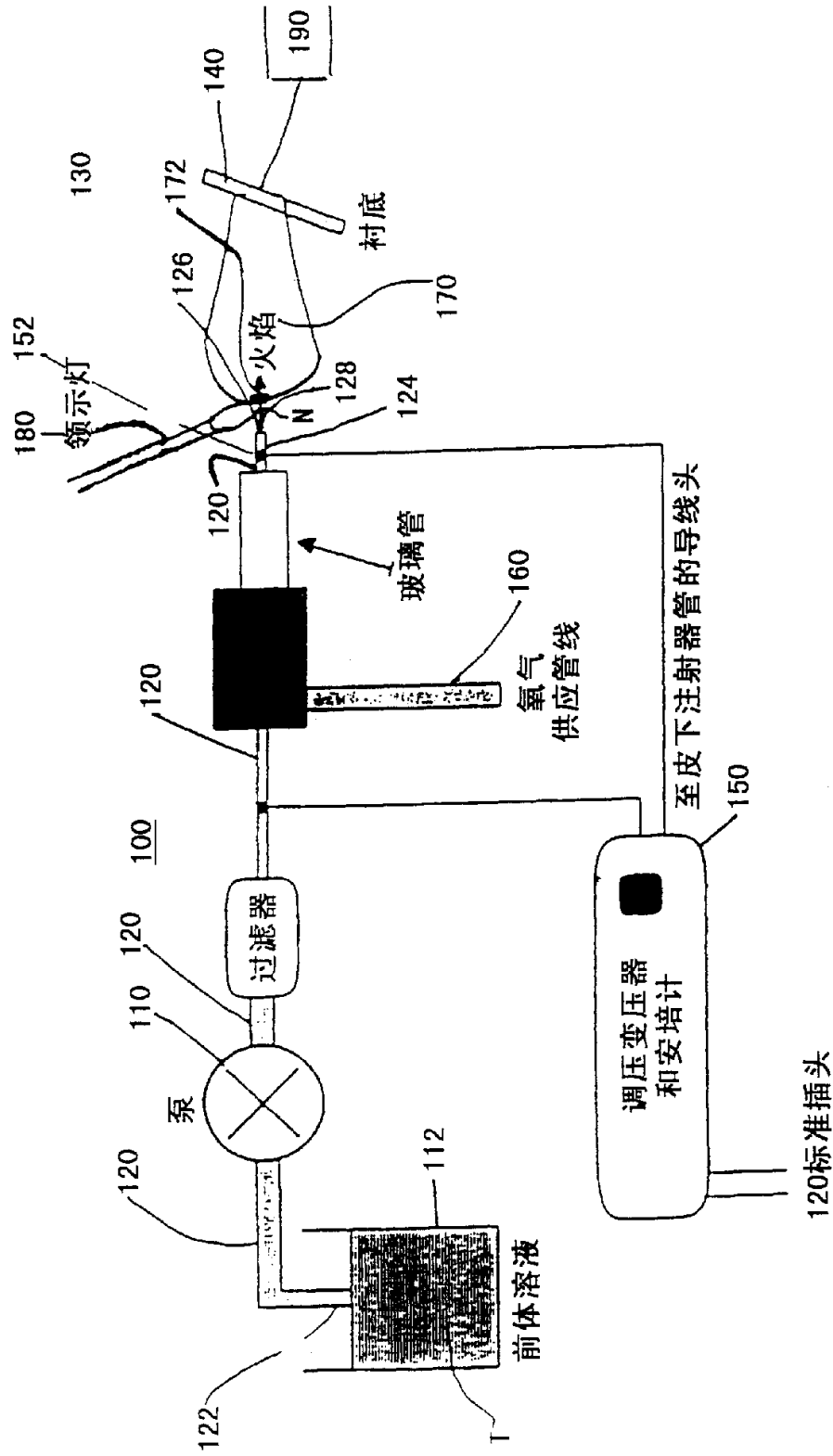


图1



前视图

侧视图

后部视图

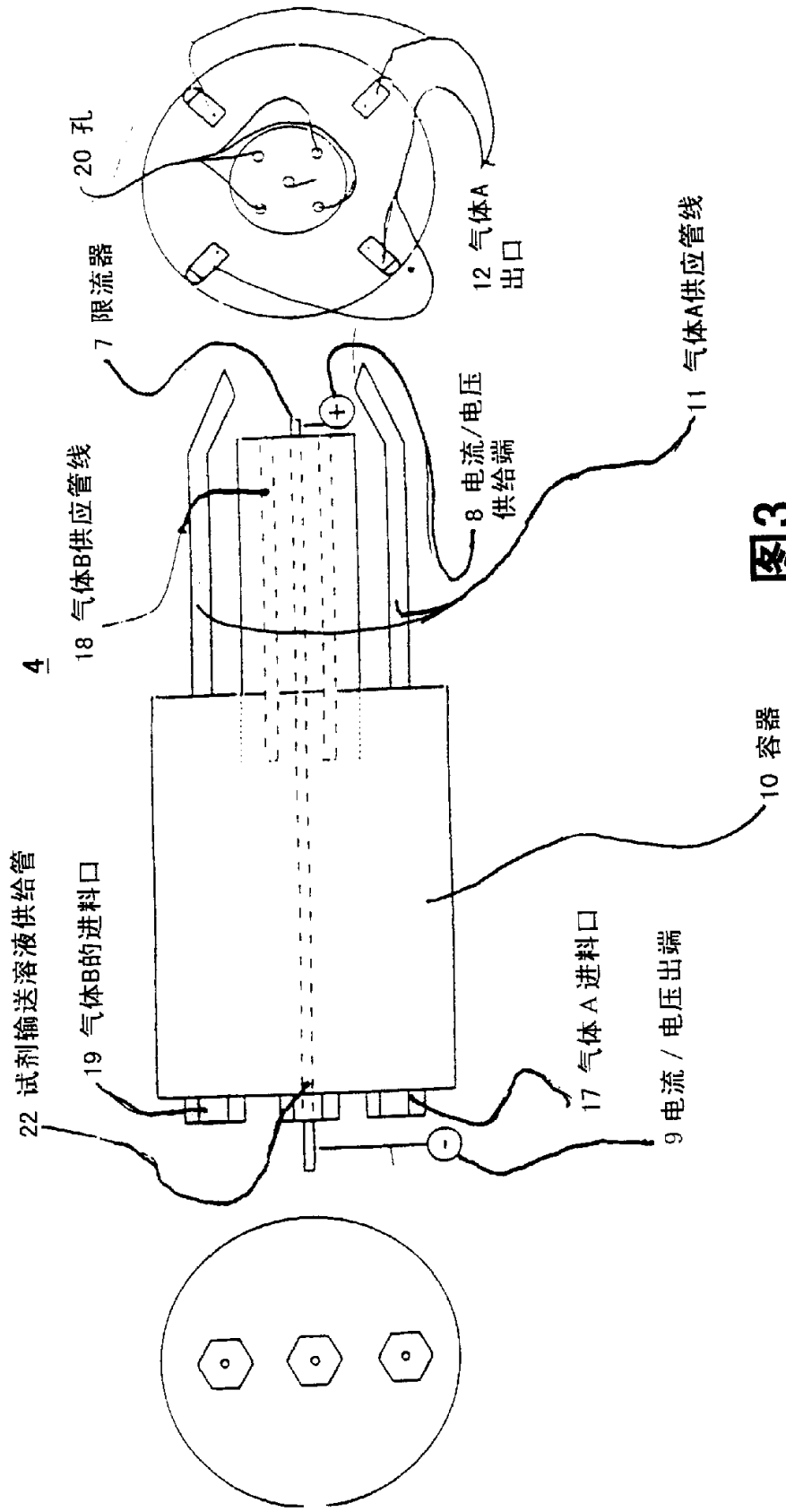


图3

图4A

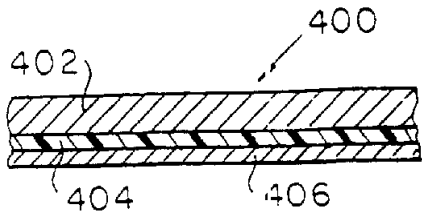


图4B

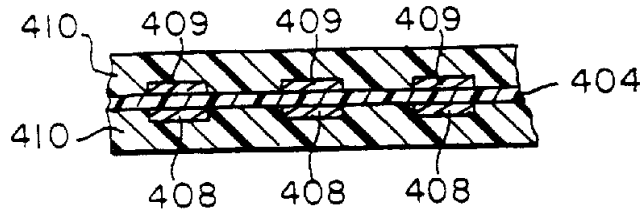
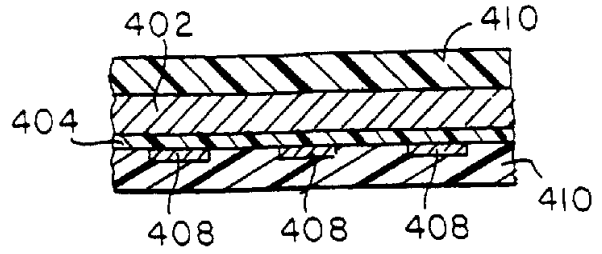


图4C

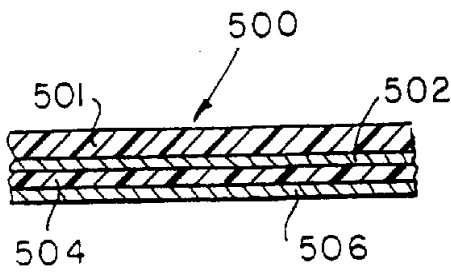


图5A

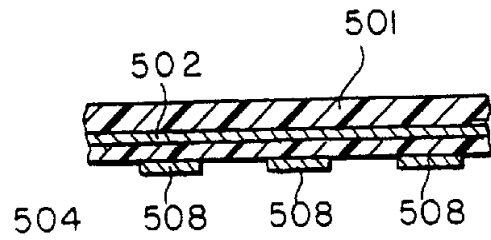


图5B

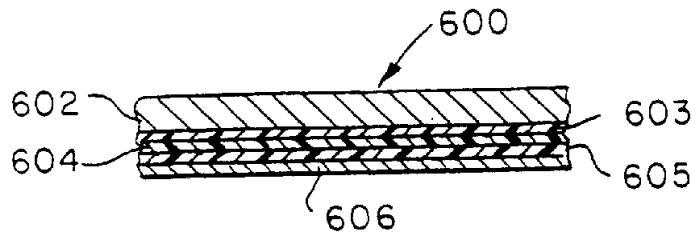


图6

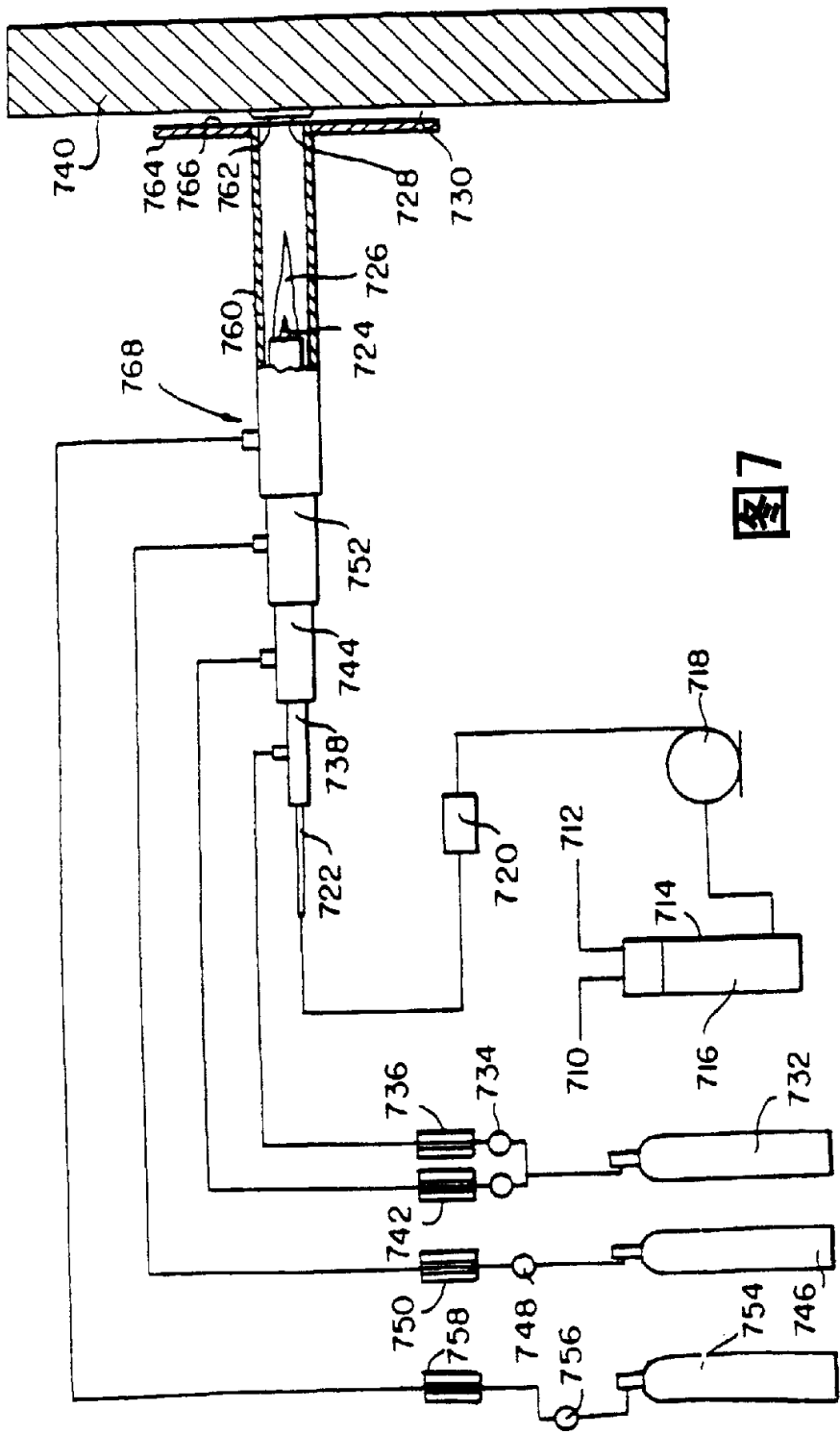
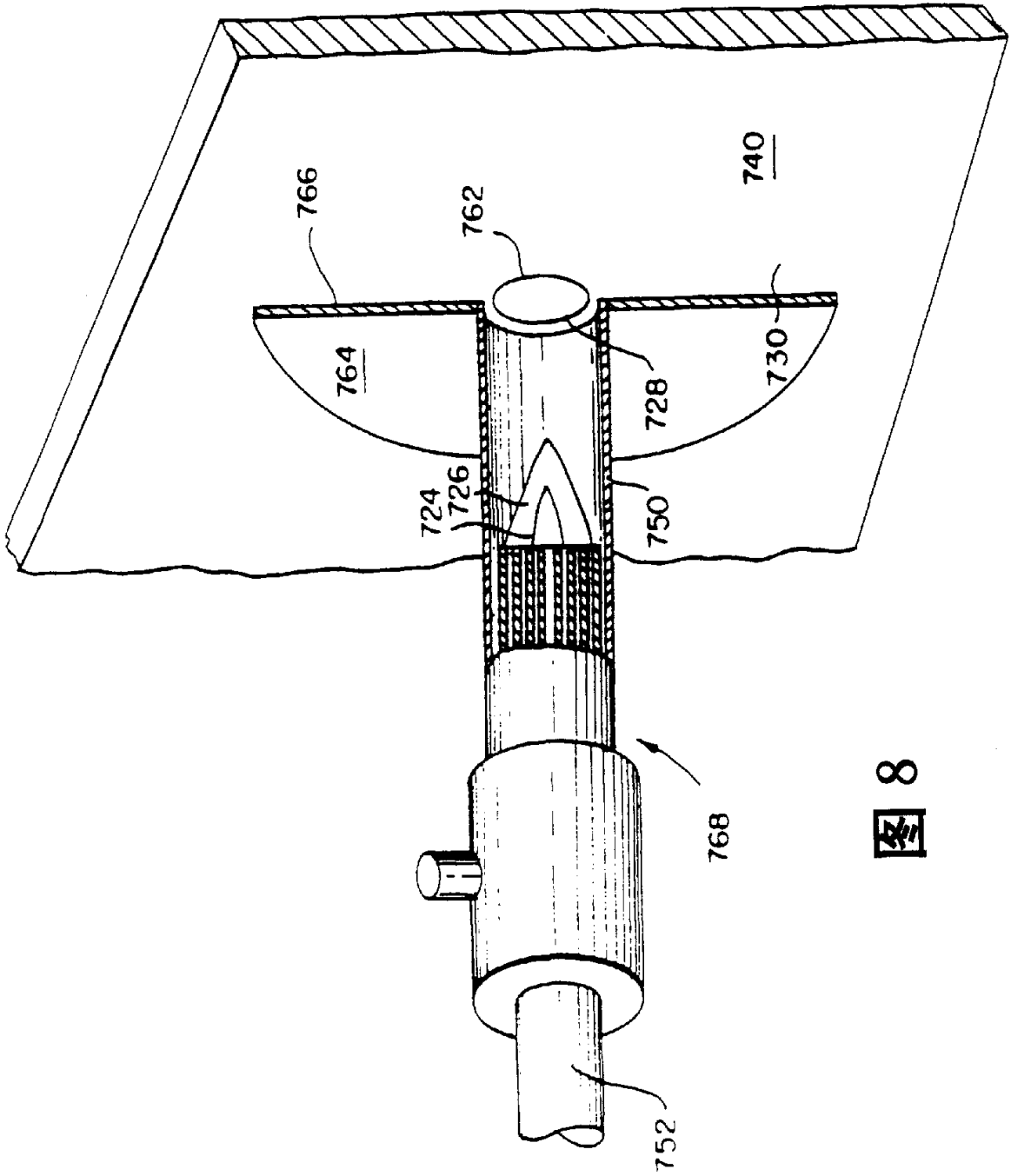


图7



8