

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580048103.4

[51] Int. Cl.

B05D 1/02 (2006.01)

B05D 1/34 (2006.01)

B05D 1/42 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/48 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 101119807A

[51] Int. Cl. (续)

C23C 14/02 (2006.01)

[22] 申请日 2005.12.7

[21] 申请号 200580048103.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.20 [33] US [31] 11/017,214

[86] 国际申请 PCT/US2005/044403 2005.12.7

[87] 国际公布 WO2006/068846 英 2006.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.15

[71] 申请人 内诺格雷姆公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 夏夫库马·奇拉沃卢

迈克尔·E·蔡平

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

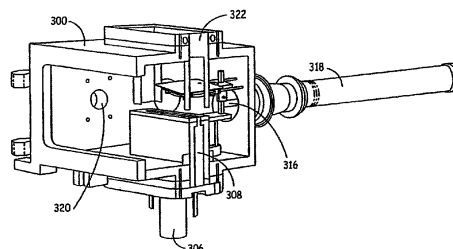
权利要求书 2 页 说明书 63 页 附图 16 页

[54] 发明名称

通过反应性沉积形成致密涂层

[57] 摘要

形成涂覆的基材的方法可以基于将来自流体的材料沉积到基材上，其中涂覆材料是由该流体内的反应形成的。在处理室(300)中，产物材料可以在由从经由光入射端口(320)供应的辐射束吸收的光子能量驱动的反应中形成。具有产物流的流体可以经由连接到喷嘴(308)的气体/蒸气入口管道(306)引导至基材并通过排放端口(322)排出。基材可以经由，例如臂(318)相对于流体移动，所述臂(318)平移基材架(316)通过产物流。涂覆材料可以以密度为完全致密化涂覆材料密度的 65% 至 95% 在非常高水平的涂层均匀性下形成。



1、涂覆基材的方法，该方法包括：

通过将辐射束引导至反应物流使流动的反应物流反应以在辐射束的下游产生产物流，其中反应由来自辐射束的光子能量驱动；以及

将上述产物流引导至在流体中选择性定位的基材以利用来自该产物流的涂覆材料以完全致密化涂覆材料密度的至少约 65%的密度涂覆该基材。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述流动的反应物流只包括蒸气反应物。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述流动的反应物流包括气溶胶反应物。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应物流包括具有多种金属/类金属物质的化合物。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应物流限定在保护气体内。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中在将所述产物流引导至所述基材时，相对于所述产物流的流体移动所述基材。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其中所述基材安装在传送器上并相对于反应室移动。

8、根据权利要求 6 所述的方法，其中反应物喷嘴和相应的光学元件安装在驱动器上，其中通过移动反应物喷嘴和光学元件使产物流体相对于基材扫过。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述涂覆材料的密度为完全致密化的涂覆材料密度的至少约 75%。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述涂覆材料的密度为完全致密化的涂覆材料密度的至少约 90%。

11、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述涂覆材料的密度大致为完

全致密化的涂覆材料的密度。

12、根据权利要求1所述的方法，其中所述基材具有非平面的表面，涂层涂布在该表面上。

13、根据权利要求1所述的方法，其中所述涂覆材料是无孔的。

14、根据权利要求1所述的方法，其中所述涂覆材料是无定形的。

15、根据权利要求1所述的方法，其中所述涂覆材料是晶体。

16、根据权利要求1所述的方法，其中所述涂覆材料是单晶。

17、根据权利要求1所述的方法，其中所述基材是无孔的。

18、涂覆基材的方法，该方法包括：

通过将产物流的流体引导至合适定位的基材来沉积无孔涂层，从而将该涂层沉积在基材上，其中所述产物流通过使流体内的反应物流反应以形成产物流来形成，所述反应通过从辐射束吸收的光子能量驱动。

19、涂覆基材的方法，该方法包括：

沉积涂覆材料以形成密度为完全致密化涂覆材料密度的至少约 65% 的涂层，其中该涂层在反应器中由产物组合物沉积，其中产物组合物在由使反应物流反应形成的产物流内，其中所述反应由从辐射束吸收的光子能量驱动，并且其中所述涂层的沉积包括相对于基材移动产物流。

20、根据权利要求19所述的方法，其中所述涂覆材料的沉积包括将所述产物流引导至合适定位的基材。

21、根据权利要求19所述的方法，其中所述涂覆材料的沉积包括相对于产物流的流体移动基材。

22、根据权利要求21所述的方法，其中所述基材安装在传送器上并相对于反应室移动。

23、根据权利要求21所述的方法，其中反应物喷嘴和相应的光学元件安装在底座上，并且其中通过移动反应物喷嘴和光学元件使产物流体相对于基材扫过。

通过反应性沉积形成致密涂层

技术领域

本发明涉及在基材的表面上形成涂层,例如,用于功能材料的最终形成,所述功能材料例如介电材料、光学器件、电学器件、电子器件或电源电池组件。具体来说,本发明涉及基材上的高度均匀的涂层,并且涉及形成高度均匀的涂层的快速有效的方法。

背景技术

将机械、电学及光学组件结合到或集成到集成器件已对材料加工产生极大要求。而且,对某些应用来说,集成到器件中的单独组件的尺寸在缩小。同时,对性能的期望正在增加。因此,在形成涂布到基材的、具有需要的选择组成和性能的特定组合物方面存在可观的兴趣。对形成用于上述涂层的高度均匀的材料兴趣激发了相应工艺的发展。

作为具体实例,可将光学组件集成到类似于电子集成电路的平面芯片型基底上。通过将光学组件置于例如硅晶片的集成芯片上,许多光学组件可被挤压成非常小的轨迹(footprint)。对于这些集成光学芯片的大规模生产来说,现有的半导体技术,如光刻法及干刻蚀法,可有利地用于生产过程的适当步骤中。其他光学应用包括,例如,显示器的形成等。类似地,集成电学组件可以沿着基材表面形成,并且会涉及结晶和/或无定形材料。某些介电材料可以具有电学和/或光学应用。

电化学电池在分开的半电池中通常涉及氧化还原反应,所述半电池被适当地连接,以穿过外部电路进行离子流动及电子流动。干电池和燃料电池可以以电子流过由氧化还原反应产生的载荷的形式生成有用的功。在其他电化学电池中,将载荷施加到电池以在电极上引起需要的化学反应,从而形成需要的化学产物。燃料电池与干电池的不同之处在于,还原剂和氧化剂都可以在不拆除电池的情况下被补充。燃料电池和某些情况下的干电池可包含串联堆叠的单独电池,以提高得到的电压。串联连接的相邻电池可以具有连接相邻电池的导电板,例如双极板或电内部连线(interconnect)。由于可对燃料

电池的反应剂进行补充，因此可在电池中集成流动通道。

有些类型的燃料电池被视作独特类别的燃料电池，这些燃料电池由于它们的结构及用于它们的结构中的材料而可相互区别。特殊的燃料电池设计带来了材料性能方面的特殊挑战。不同的燃料电池设计中常见的共同特点包括：在对热量管理、电连接及离子流动的合适设计考虑下，考虑燃料及氧化剂流体的长期性能。不同的燃料电池设计的区别在于电极的结构和/或分离该电极的电解质的结构方面，以及在某些情况下的特殊燃料方面。许多燃料电池设计利用氢气 H_2 来运行，但某些燃料电池可利用其他燃料例如甲醇或甲烷来运行。涂层对燃料电池的功能和/或结构组件的形成来说可以是有用的。

已采用和/或建议了进行功能涂覆材料的商业化沉积的一些方法。这些方法包括，例如，火焰水解沉积法（flame hydrolysis deposition）、化学气相沉积法、物理气相沉积法、溶胶-凝胶化学沉积法、及离子植入法。对于商业化的平面光学波导植入来说，火焰水解沉积法已处于主导地位。火焰水解及化学气相沉积的形式也已被成功地用于用作光纤元件的玻璃纤维生产中。火焰水解沉积法包括：使用氢氧焰使气态前体反应，以形成作为基材表面涂层的光学材料颗粒。接下来对涂层的热处理可以使得形成均匀的光学材料，该材料通常为玻璃材料。

火焰水解沉积是有效的，但不易于适合获得较均匀的涂层。化学气相沉积包括在基材的表面上沉积自由基、分子和/或原子，而不是颗粒。化学气相沉积可以获得非常均匀的材料，但该工艺极慢。若进行利用化学气相沉积法来提高速率的尝试，就会在膜质量上妥协，这对均匀性是其中的重要标准的应用来说，会降低化学气相沉积工艺的优势。

同时，为了产生具有宽范围组成的高度均匀的亚微米级及纳米级颗粒，已开发了采用激光热解的方法。高度均匀的颗粒对于制造各种器件来说都是需要的，所述器件包括，例如，干电池、抛光组合物、催化剂和光学显示器用磷。激光热解包括强烈光束，该强烈光束在反应物流离开激光束快速骤冷以后，驱动反应物流进行化学反应以形成高度均匀的颗粒。

发明内容

在第一方面中，本发明涉及涂布基材的方法，该方法包括使流动的反应物流反应以产生产物流并且将该产物流引导至基材。通过将辐射束引导至反

应物流使反应物流进行反应，以在流体内产生位于辐射束下游的产物流。上述反应是通过来自辐射束的能量驱动的。将基材选择性地置于流体内，使得导入的产品流利用来自产物流的涂覆材料以完全致密化（densified）涂覆材料密度的至少约 65% 的密度来涂覆该基材。

在另一方面中，本发明涉及涂覆基材的方法，其中，该方法包括沉积无孔涂层，所述沉积无孔涂层是通过将产物流的流体引导至适当定位的基材以将该涂层沉积在基材上而进行的。所述产物流是通过使反应物流在流体内反应进行的，在所述流体中，反应是利用从辐射束吸收的光子能量来驱动的。

在又一方面中，本发明涉及涂覆基材的方法，该方法包括沉积涂覆材料，以形成密度为完全致密化涂覆材料的密度的至少约 65% 的涂层。涂覆沉积包括在反应器中沉积产物组合物。产物流是通过使反应物流在流体内反应而形成的，其中反应是由吸收自辐射束的光子能量驱动的。在某些实施方案中，涂层的沉积包括将产物流相对于基材移动。

在再一方面中，本发明涉及涂覆基材的方法，该方法包括以下步骤：沉积涂覆材料，以形成密度为完全致密化涂覆材料的密度的至少约 65% 的涂层。涂层可以在反应器中从产物组合物沉积，其中，该产物组合物处于产物流内，该产物流是通过使反应物流反应而形成的。得到的涂层除边缘 1 厘米以外，整个涂层的厚度为平均涂层厚度的至少约 10% 以内。在某些实施方案中，涂层以至少约 5 克/小时的速率沉积。

在其他方面中，本发明涉及在基材上形成致密化无机涂层的方法，该方法包括：沉积含无机涂覆材料的涂层，和将涂覆材料致密化为完全致密化涂覆材料的密度的至少约 90%。从产物流进行涂层的沉积，其中该产物流是通过使反应物流反应而形成的。反应是利用吸收自光束的光子能量驱动的，并且沉积的涂层的密度为完全致密化涂覆材料的密度的至少约 65%。致密化涂覆材料以将涂覆材料的密度提高至少约 10%。将涂覆材料在不高于涂覆组合物的流动温度的约 70% 的温度下加热。

此外，本发明涉及涂覆的基材，该基材包括覆盖基材表面至少一部分的涂层，其中该涂层的密度为完全致密化材料的约 65%~约 95%。该涂层除边缘 1 厘米以外，在整个基材上的厚度的标准偏差小于平均涂层厚度的约 10%。

附图说明

图 1 是用于在高产率下进行粉末的激光热解合成的反应室的侧面透视图。

图 2 是表示用于将蒸气 (vapor) / 气体反应物输送到流动反应系统如图 1 的激光热解反应器的反应物输送系统的示意图。

图 3 是用于将气溶胶和气体/蒸气组合物输送进入反应室的带有气溶胶产生器的反应物入口喷嘴的截面侧视图, 其中截面沿插图 3-3 线截取。插图显示了伸长的反应物入口的俯视图。

图 4 是沿图 3 中插图 4-4 线截取的图 3 反应物入口喷嘴的截面侧视图。

图 5 是光反应性致密沉积装置的示意图, 其中致密涂层 (dense coating) 在反应室内被涂布到基材上。

图 6 是将产物流体引导至安装在旋转台上基材的透视图。

图 7 是将反应物输送至位于基材附近的反应区的反应物喷嘴的透视图。

图 8 是沿线 8-8 截取的图 7 装置的截面图。

图 9 是用于进行光反应性致密沉积的反应室的实施方案的透视图。

图 10 是图 9 光反应性沉积室的反应室的展开图。

图 11 是图 9 反应室的基材支撑体 (support) 的展开图。

图 12 是用于进行光反应性致密沉积的装置的可选实施方案的透视图。

图 13 是图 12 装置的反应物输送系统的示意图。

图 14 是图 12 装置的反应室的展开图。

图 15 是沿图 14 线 15-15 截取的图 14 的反应室的截面图。

图 16 是图 14 反应室的又一截面视图, 其中去掉了基材支持体 (holder) 部分并使导流片 (baffle) 系统可见。

图 17 是基材支持体的俯视图。

图 18 是沿图 17 线 18-18 截取的图 17 基材支持体带有晶片的截面图。

图 19 是用于图 14 反应室的反应物入口喷嘴的俯视图。

图 20 是作为用于图 14 反应室喷嘴的驱动系统的一部分的对偶线性操控器 (dual linear manipulator) 的透视图, 其中为了分开观看, 将该对偶线性操控器从反应室分离。

图 21 是在层内图案化的堆叠的涂覆层的透视图。

图 22 是沿线 22-22 截取的图 21 图案化层的截面图。

图 23 是涂覆材料的图案化层的可选实施方案的透视图。

图 24 是图 23 材料的侧视图。

图 25 是由形成轮廓的涂覆层形成的多层集成电子电路的示意透视图。

图 26 是图案化的三个涂覆层的实施方案的侧视图。

图 27 是燃料电池组的示意透视图。

具体实施方式

在此描述的通用涂覆方法利用了可通过以下方式获得的优点，所述方式使用以来自光束的能量激发反应的反应性流体，结合直接沉积较为致密的涂层。尤其是，在光束驱动反应的情况下，流体的反应性沉积对于许多组合物来说具有获得高的沉积速率的能力，同时对于涂层形态和材料性能来说都具有高均匀性的能力。通过直接沉积较为致密的涂层，可以简化后续加工，并且可以达到通过其他工艺会难以获得的涂层性能。例如，直接涂覆使得可以利用温度高于基材的熔融或变形温度的流体来进行化合物涂层的沉积。通过直接沉积还可达到需要的涂层微观结构和其他性能。尤其是，直接形成致密化的材料为晶体材料的沉积提供独特优点，其中可以选择如晶粒尺寸、晶粒取向、织构 (texture)、及取向附生 (epitaxy) 的性能以符合对于涂层来说需要的特定性能。对于用无定形材料涂覆，可以实现对膜密度的高度控制。由于高速率沉积的能力和对组合物的通用性，上述涂覆方法可在节约成本的情况下适用于从燃料电池组件到电子器件的广范应用。采用上述涂覆工艺实现高均匀性的能力提供了高质量的结构形成，该高质量的结构可以被图案化以形成例如复杂的结构和/或集成器件。通过包括少量后续加工的致密涂层的直接高速率沉积，可以使工艺变得非常有效。

本方法基于以下认识，即产物蒸气或簇可以作为致密材料直接沉积到基材表面以形成致密涂层。因此，尽管还可以进行附加的加工以获得需要的涂层性能，但是可以选择涂覆条件，从而可以在不应用任何进一步致密化/固结 (consolidate) 涂层的加工的情况下直接形成需要的致密涂层。尤其是，涂覆材料可以以完全致密化材料的约 65% 的密度至最高全部密度被沉积。在某些实施方案中，得到的致密涂层对于气体吸收/吸附来说是无孔材料。本方法与 Bi 等人的名为“由反应性沉积形成涂层”的 US09/715,935 和 Bi 等人的名为“由反应性沉积形成涂层”的 US10/414,443 的共同未决美国专利申请中所述的光反应性沉积不同，上述专利申请通过引用作为参考。在光反应性沉

积中，颗粒在反应性流体内形成，该颗粒以相对于完全致密化材料较低的密度，以烟灰或雪花的形式在基材表面沉积，例如粉末涂层。然而，光反应性致密沉积可以采用为光反应性沉积开发的反应物输送技术将许多化学组合物沉积为致密涂层。

对于在此所述的方法，发现可以选择反应性流体内的反应条件，从而直接沉积产物蒸气或产物簇，所述产物蒸气或产物簇不作为粉末涂层沉积，而是作为更致密的材料沉积。如下更完整的描述，可以调节反应参数以沉积更致密的材料涂层，例如，通过适当选择反应物/产物流体参数、基材相对于光反应区的位置、惰性稀释气体的相对浓度及其他反应参数。虽然不想局限于理论，但认为更致密的涂层可从直接沉积尚未形成稳定颗粒的产物蒸气或小产物簇得到。基材表面可为成核以及异相膜生长提供必要的条件。然而，不能排除可能是亚稳态的颗粒在与基材表面接触时因高温而聚结成了材料。颗粒和簇的区别可能有些任意性，但通常颗粒可以被视作平均直径为至少约 1 纳米的结构，使得该颗粒含有至少约 100 个左右原子。不管确切的机理如何，沉积在表面上的实体（entity）在以下的意义上聚结，即在不具有可辨别的与一次粒径有关的特征的情况下聚结以形成致密涂层。

本方法（光反应性致密沉积）和光反应性沉积都与其他被称作激光辅助化学气相沉积等的基于光/激光的沉积方法不同。在激光辅助化学气相沉积中，激光在反应室内与背景气体（background gas）反应以形成扩散到表面的产物组合物。激光辅助化学气相沉积在例如 Roche 的名为“激光诱导化学气相沉积装置”的美国专利 US4,581,248 中有进一步的描述，该专利在此通过引用作为参考。相反，在光反应性致密沉积和光反应性沉积中，产物在反应流中形成，并且得到的产物流被引导至基材表面，使得流体与表面相交。通过将流体引导至基材，可以实现显著较高的沉积速率，并且可以对各种材料进行涂层组成、密度及其他性能的控制。然而，在均匀性和光滑度方面，涂层性能可与化学气相沉积不相上下。而且，在光反应性致密沉积中，基材通常在沉积过程期间相对于流体移动，以从产物流体将整个基材表面或其一部分涂覆。由光反应性沉积形成的质量非常高的涂层在 Bi 等人的名为“高质量光学涂层的高速率沉积”的共同未决美国专利申请 US10/854,019 中有进一步的描述，该申请通过引用作为参考，虽然与光反应性致密沉积的本方法形成对照，但光反应性沉积包括沉积涂层后的固结步骤以形成致密涂层。

在流动反应系统中, 由辐射束(例如光束)驱动的反应性沉积包括配置成将产物组合物沉积在表面上的反应器, 其具有与辐射束在反应区附近相交以形成产物流的流动反应物流。在某些实施方式中, 反应器装置, 例如光反应性沉积装置, 包括延长的反应物入口使得颗粒流在形成反应物/产物流的流动片层(flowing sheet)内产生。通常, 反应物流体被取向以与辐射相交, 使得大多数或全部反应物流体与辐射相交, 从而获得高产率。采用延长的反应物入口, 高通过量的颗粒线或带可以, 至少部分, 被同时沉积在基材上。已发现如何获得高的反应物通过量, 从而在不牺牲对产物性能和/或沉积的致密涂层的相应均匀性的控制下保持高生产率。然而, 在某些实施方案中, 从有利于在表面上获得需要的涂层形状来看, 可以采用较低的沉积速率, 这是因为较低的沉积速率对取向附生生长或其他过程可能是有利的。

更具体地说, 如下进一步描述的, 在具有伸长的反应物入口的反应器中, 生产速率可容易地达到至少约 50 克/小时(g/hr)的范围。还可以实现相应的高涂覆速率。这些速率可以用于实现具有宽范围组成及高涂层均匀度的致密涂层。

光反应性致密沉积将光反应性沉积的能力扩展至可以从反应性流体直接沉积致密涂层的范畴。光反应性致密沉积和光反应性沉积都包含反应物输送及详细限定及受限的光反应区的特征, 这些特征对激光热解来说是共有的。如下进一步描述的, 激光热解的反应物输送能力提供了宽范围材料组成的合成。受限的光反应区提供了高度均匀的产物流和对反应条件的多方面控制。

对于颗粒的生产, 激光热解装置已包括了收集颗粒用于后续使用的收集器系统。在此描述的直接涂覆法与用于将颗粒从过滤材料进行后续分离的多孔过滤器上的收集不同。用于光反应性致密沉积的本方法, 与光反应性沉积一样, 包括在基材上直接涂覆而无需单独将颗粒收集。因此, 在基材上形成涂层前, 颗粒永远不会以颗粒收集的形式分离出来。

在光反应性致密沉积中, 可选择反应条件和沉积参数以将聚结的物质沉积在基材上。聚结的物质可以是, 例如, 蒸气反应产物、簇、或亚稳态颗粒。聚结物质的区别特征在于它们在基材的表面与类似物质结合以形成较致密的涂层。致密涂层通常不具有反映初始一次粒径的特征。因此, 聚结物质通常不会形成表现出如微粒特征或孔的结构粉末涂层, 上述结构对应于在表

面上收集以形成粉末涂层的颗粒的性能。基材可以是多孔的或无孔的、柔性的或刚性的、平面的或曲面的。在某些实施方案中，基材可以在沉积期间或之前加热以降低颗粒的热应力，从而在沉积期间后续的熔融步骤之前刺激颗粒的收缩以便于颗粒聚结成致密层。与光反应性致密沉积不同，光反应性沉积的目的在于形成粉末涂层。

反应物流体通常被引导通过局部化的反应区以产出朝向基材的产物流体。反应区包括反应物流体与辐射即光束的交汇。在某些有利的实施方案中，反应物入口在一个维度上被延长以形成反应物的流动片层。得到的产物流起平涂喷雾的作用。采用延长的反应物入口，可以同时沉积涂覆材料线。而且，可以在不牺牲对产物性能或沉积均匀性的控制的情况下保持较高的产物生产速率。因此，通过沉积材料线，可以更快速的进行涂覆步骤。反应区可以密封在通常与环境气氛分离的涂覆室内。泵可以连接到涂覆室以保持整个系统内的总体流动和适当压力。反应物和惰性稀释剂进入涂覆室的流动建立了流动。虽然涂覆室通常与外界环境分离，但涂覆环境在某些实施方案中可以向外界环境敞开。

为了进行涂覆步骤，放置基材以截断反应物流。产物物质粘结到表面，同时剩余的流体及任何剩余的产物物质被流体带走。光束可以与反应物在输送反应物的喷嘴的开口附近的反应区相交。待涂覆的基材表面可以置于恰在反应区之外。反应区和喷嘴之间的距离以及反应区和基材之间的距离是可以调整的。可通过实验评价适当的距离以形成具有特定反应参数的需要的致密涂层。通常，在这些实施方案中，产物组合物在产出之后不久且形成并骤冷产物颗粒之前沉积。

初始涂覆步骤后，较致密的层位于涂覆的表面上。如需要，可接着加入相同和/或不同涂覆材料的附加层。而且，如下进一步描述的，可以使特定的层或其部分图案化。在某些实施方案中，具有致密涂层的基材可以加热以退火和/或进一步使该涂层致密化为需要的涂覆层。由于较致密地形成了涂层，退火和/或进一步的致密化可以在显著低于材料和相应的材料颗粒的熔融、烧结或流动温度的温度下进行。类似地，加热通常可以以少于将粉末涂层固结为致密层所需的时间进行。由于加热温度低，通常在加热和冷却后，作为无定形材料沉积的材料会保持无定形，并且作为晶体材料沉积的材料会保持为多晶材料或单晶材料。

各光反应性流体步骤，如激光热解、光反应性沉积和光反应性致密沉积均具有如下共同的特征：受限的流动反应性物流与光束在光反应区相交以在该光反应区下游形成产物流。在光反应性流体步骤中，反应物流被以非常快的速率加热反应物的强烈光束如激光束分解。虽然激光束是常用的能量源，其他强烈的、聚焦的光源也可用于光反应性沉积中。强烈的光源驱动反应，与由来自化学反应本身的热量驱动的燃烧反应不同。即使反应是放热的，来自光源的能量也能驱动反应，这是因为光能量导致在小的反应区内完成了反应。光反应性沉积可提供在热动力平衡条件下难以形成的材料相的形成。

基于辐射的反应性沉积将用于驱动流动反应物流反应形成产物组合物的基于辐射步骤的特征引入直接涂覆步骤中。当反应性流体步骤包含强烈的辐射例如光束以驱动反应来产生颗粒而不是涂层时，在流体中利用例如亚微米颗粒产生粉末的基于辐射的步骤即被称作激光热解。尤其是，许多反应前体可被用于产生具有气体、蒸气和/或气溶胶形式的组合物的反应物流，并且许多高度均匀的产物颗粒可通过激光热解而有效地产出。

成功地将光反应性致密沉积应用于生产需要的涂覆材料的基本特征是，生产含有适当化学前体及辐射吸收剂的反应物流。化学前体也可以是足够的辐射吸收剂，这样就不需要单独的辐射吸收剂了。化学前体为作为涂覆材料沉积的产物组合物供应原子组分。可以改变反应条件以产出具有需要的组成/化学计量和结构例如晶体或无定形的产物材料。如下进一步描述的，激光热解已被成功地应用于生产各种产物颗粒。同样，上述相同的组合物也可利用光反应性致密沉积产生。

尤其是，反应物流通常包括适当的相对量的前体组合物以生产具有需要组成的涂层。可使用其他附加的反应物以调节反应物流中的氧化/还原环境。类似地，对于通过光反应性致密沉积形成掺杂材料而言，反应物流可以包括用于形成主体组合物、玻璃或晶体的前体，以及任选的掺杂剂前体。采用上述反应性方法形成掺杂材料与将掺杂剂引入材料的普通商业化方法相比可以包括较少的加工步骤。

为激光热解开发的反应物输送方法可适用于光反应性致密沉积。尤其是，由于以致密涂层的形式进行沉积，许多反应前体可以以气态/蒸气和/或气溶胶的形式使用，并且可以有效地生产高度均匀的产物组合物。具体来说，光反应性致密沉积可以用于形成材料的高度均匀的涂层，该涂层任选包括掺

杂剂/添加剂和/或复合组合物。方便起见,这样的应用可互换的指辐射驱动过程、光驱动过程和激光驱动过程,如激光热解。换言之,如在此使用的那样,除非另外明确指出,激光热解、光反应性沉积和光反应性致密沉积总体是指流体中所有基于对应辐射的合成过程以及基于辐射的涂覆方法。

光反应性致密沉积对用于涂覆基材表面的产物组合物的生产来说具有可观的优势。首先,光反应性致密沉积过程可用于生产大范围的产物组合物。因此,涂层的组成可以许多方式调节。此外,光反应性致密沉积可以以高生产速率生产涂覆材料。在保持高生产速率的同时,可以形成具有均匀厚度和均匀组成的光滑涂层。

在某些实施方式中,基材,通常为无孔基材,和产物流可以互相相对移动,以在表面上产生涂层。可以选择相对运动的速率以提供需要的涂层厚度。这种相对运动可以通过将基材安装在台(stage)、传送器等上来完成。台或传送器可以被电机驱动并被编入程序以在选定的速率下移动。台或传送器的移动可以使产物流扫过基材的表面,例如,从而在整个表面上沉积均匀的致密涂层。在替代的或附加的实施方案中,产物流可以通过例如移动反应物喷嘴而扫过可被固定的基材。适当的光学元件可以与该喷嘴一起移动以使产物流扫过。在某些实施方案中,产物流和基材都可以顺序地或同时地移动。

在某些实施方案中,系统被配置成在不将装置的内部组件向环境气氛敞开的情况下进行多个基材的涂覆。例如,多个基材可安装在台、传送器等上。完成一个基材的涂覆后,台使涂覆的基材向前离开,并定位接下来涂覆的另一基材。反应物流体和/或光束可以在定位后面的基材期间暂时停止,或者当没有基材在沉积位置时,可以以适量浪费产物组合物的量继续产物的生产。

由于直接沉积致密化的涂层,可以不在沉积后将涂层加热至高于材料的流动温度。因此,可以使用较低的沉积后加工温度。在这样的情况下,可以使用不能承受较高加工温度的基材,如果涂覆材料以粉末涂层的形式沉积,所述较高的加工温度会被用于使涂覆材料流动。鉴于更多的材料适用于基材,基材可以相应地具有较宽范围的机械和/或物理性能。例如,基材可以是无机或基于硅的材料。此外,基材可以是柔性的。柔性基材在涂覆过程期间可以被放置在支撑体上以将其保持在固定的结构中。作为具体的例子,柔性聚合物可以用需要的材料涂覆。

存在至少两种可导致表面粗糙的机理。首先,流体中的湍流或其他变化

可在沉积中导致不均匀性。此外，反应参数，如反应物流体、反应室压力或光强度中的波动可导致整个基材表面上的涂层性能的改变。这些波动由于更随机会导致均匀性的系统变化或表面粗糙。因此，控制过程的稳定性对于在整个基材表面上均匀地沉积涂覆材料而言是有利的。

对沉积过程的适当的控制可在以下两方面得到极高的均匀性：整个基材表面上的涂层厚度以及在同等条件下涂覆的基材之间的平均涂层厚度。具体来说，除边缘 1 厘米以外，基材可以具有在整个基材上的变化不超过约 20% 的涂层厚度。类似地，多个基材可以以下方式涂覆，即除边缘 2 厘米以外所述多个基材之间的平均涂层厚度的标准偏差不超过约 20%。此外，涂层的表面粗糙度在用干涉测量法在约 480×736 微米的面积上测量时可以测得为小于约 10nmRa（均方根）以及小于约 10nmRq（平均）。因此，涂层可以比由火焰水解沉积应该得到涂层更光滑，并且基本上与可由化学气相沉积获得的光滑度不相上下。与其他用于形成高质量的涂层的涂覆技术相比，由光反应性致密沉积涂布的涂层可以以较高的沉积速率沉积。

光反应性致密沉积可以以非常高的速率生产高质量涂层。同时，通过控制反应物组成、反应化学及反应条件，光反应性致密沉积可以产生具有极宽范围的组成的涂层，所述反应条件例如光强度，光强度可以用于在宽范围内，如从约为室温（例如 20°C ）至约 3000°C 的范围内，连续控制反应区中的有效温度。

对于在由致密涂覆形成的基材表面上生产离散 (discrete) 的器件或结构，可以使用各种形成图案的方法。以下进一步描述在沉积期间为涂层形成图案。而且，来自集成电路制造的常规方法，如光刻法及干法蚀刻，也可以用于在沉积后使涂层形成图案。形成图案之前或之后，涂层可以进行加热处理以将该涂层退火。

具有各种化学计量和/或无化学计量的组成的致密涂层可以由光反应性致密沉积生产。类似地，沉积的材料可以由包括，例如，无定形结构在内的各种晶体结构来形成。具体来说，光反应性沉积可以用于形成玻璃即无定形材料、以及晶体材料（即可是单晶也可是多晶）的高度均匀涂层，所述涂层任选具有添加剂/掺杂剂，所述添加剂/掺杂剂包括，例如，化学计量的和/或添加剂/掺杂剂组分的复合掺和物 (blend)。有利的晶体材料包括，例如，高介电性材料。合适的光学材料包括，例如，氧化硅、氧化锗、氧化铝、氧化

钛、碲化物玻璃、磷酸盐 (P_2O_5) 玻璃、InP、铈酸锂、它们的组合以及它们的掺杂组合物。玻璃通常用于光学应用，但晶体氧化铝，例如蓝宝石，以及晶体 SiO_2 ，例如石英，在某些波长下也可适用于光学应用。

利用光反应性致密沉积涂布的涂层对多种应用都是有用的。例如，氧化铁涂层和/或碳化铁涂层可对电磁屏蔽有效。这些材料在 Kambe 等人的名为“电磁屏蔽”的美国专利 US5,938,979 中有述，该专利在此通过引用作为参考。薄的氧化钛、氧化锌及其他金属组合物优先吸收紫外线光并可以是光催化的。因此，这些 UV 吸收剂在如自清洁 (self-cleaning) 窗户及 UV 过滤器的产品中可以是有用的。光催化涂层在 Kambe 等人的名为“紫外线阻挡及光催化材料”的共同未决及共同转让的美国专利 US6,099,798 中有述，该专利在此通过引用作为参考。

在某些应用中，颗粒被用于在基材表面上形成光学器件。例如，高硅氧玻璃可用于在硅或其他表面上形成光学波导、光纤波导及光学器件波导。光学波导需要具有与其周围材料不同的折射率。可以沉积具有不同组成及相应的折射率的层。可以引入掺杂剂以实现折射率的改变。

为了形成特定的光学器件，在表面上沉积一层或多层颗粒。接触表面的层是底包覆层 (undercladding layer)。芯层置于底包覆层之上，并且上包覆层 (over-cladding layer) 置于芯层之上。在一个实施方案中，底包覆层和上包覆层由 SiO_2 形成，并且芯层由掺杂的 SiO_2 形成。层的复合形式可以被称为膜。可以采用例如光刻法以及其他适当的形成图案的方法蚀刻芯层以形成需要的光学器件。还可参见 Kawachi 等人的名为“制造混合光学集成电路的方法”的美国专利 US4,735,677，该专利在此通过引用作为参考。

在燃料电池应用中，光反应性致密沉积可以用于形成燃料电池组件、或多个燃料电池组件和/或燃料电池组的部件，特别是燃料电池组件的部件，例如双极板/内部连线、玻璃/玻璃-陶瓷密封件、电极或电解质。根据具体功能，用于燃料电池应用的适当材料可以是晶体或无定形的。用于形成燃料电池组件的涂覆工艺在 Horne 等人的名为“用于电化学电池生产的反应性沉积”的共同未决美国专利申请 US10/854,931 中有进一步的描述，该申请在此通过引用作为参考。

多个层可通过额外地使基材扫过产物流而形成。由于各涂覆层可具有高度的均匀性和光滑度，因此可以堆叠大量的层，同时保持对层状结构的适当

控制,从而,在某些实施方案中,器件可以在整个层状结构上形成,而结构上的变化不会不利地影响形成适当控制的结构的能力。组成可在各层间即垂直于结构平面的各层间,和/或结构平面内各层的各部分之间改变,从而形成需要的结构。因此,采用可能结合有其他形成图案的方法的光反应性致密沉积可以以选择性的变化组成形成具有错综变化的材料的复杂结构。而且,采用在此描述的方法,可以以高速率形成这些复杂的涂层结构。

为了形成需要的结构,已开发了有效的方法用于使涂层形成图案。对于组成及其他影响性能的性能,使涂覆材料形成图案可以在沉积期间和/或沉积之后,例如,采用光刻法和/或其他蚀刻方法通过蚀刻涂覆的基材来进行。在其他实施方案中,离散掩模(discrete mask)用于控制涂覆材料的沉积。离散掩模可以为涂层形成图案提供有效且精确的方法。利用化学气相沉积和物理气相沉积时,在原子或分子级上通过扩散机理建立材料层,这需要粘结原子或分子级的掩模以防止该掩模下被沉积的材料迁移到被阻挡的区域。因此,这样的“掩模”是表面上的涂层,而不具有对应于掩模的独立的、自支撑的结构,并且这样的“掩模”利用沿着该“掩模”的原子级接触通过化学或物理方式粘结到表面。相反,利用基于流体的沉积时,流体比表面扩散更快速地建立涂层结构,使得平整表面置于另一平整表面上的掩模提供了足够的接触,从而防止颗粒大量迁移穿过掩模。离散掩模具有未粘结到表面上的完整的自支撑结构,使得该掩模可以从涂覆的表面上完整地除去。因此,在此的离散掩模方法与之前适用于气相沉积方法的光刻法的掩模方法不同。

类似的形成图案的方法也可以用于光反应性沉积中,使得类似的结构可以采用两种方法形成。光反应性致密沉积具有的优点在于通常不在涂层上进行固结。基于光反应性沉积,多层光学结构在 Bi 等人的名为“多层光学结构”的共同未决并共同转让的 PCT 申请 PCT/US01/45762 中有进一步的描述,该 PCT 申请指定了美国并于 2001 年 10 月 26 日提交,该申请在此通过引用作为参考。而且,光反应性沉积可适用于光学结构的全三维集成,从而利用三维组成变化的优点。因此,整体光学结构可以通过全集成(full integration)在一个或更多的层内以及各层间形成,从而形成具有复合功能能力的高度密实的光学结构。三维结构的形成在 Bi 等人的名为“光学结构的三维工程”的共同未决并共同转让的美国专利申请 US10/027,906 中有一进步的描述,该申请在此通过引用作为参考。

在反应物流体内的产物合成

光反应性致密沉积提供了直接沉积致密涂覆层。光反应性致密沉积是作为激光热解及光反应性沉积的光反应性流体加工。这些光反应性流体加工在产物形成方面具有共同特征,但它们在离开光反应区的反应性流体的处理上不同。单独的激光热解或与附加加工结合的激光热解均被证明为对生产具有宽范围的颗粒组成及结构的亚微米/纳米级颗粒来说有价值的工具。类似地,光反应性沉积已显示出对以涂层形式在基材上沉积颗粒是有效的。以下详细描述的反应物输送方法可以适用于在流动反应物系统中,例如利用辐射源,如光源来生产致密涂层。

流动反应物系统通常包括引导流体通过反应室的反应物输送装置。反应物流体的反应在该反应室内发生。反应区可以被局部化于反应室内的狭窄区域中,或者可以不被局部化于反应室内的狭窄区域中。采用辐射束例如光束来驱动反应可以得到带来高均匀性产物流的局部化的反应区。超过该反应区,流体会包括产物组合物、未反应的反应物、反应副产物及惰性气体。产物流体可以持续到沉积表面,在该沉积表面处至少部分产物组合物从流体中被作为致密涂层收获。

流动反应物系统内的反应过程的特征在于在反应进行期间连续供应反应物至该流体以及从该流体中除去产物组合物,但反应和/或沉积可以以适当间隔中断,例如,为了定位基材、改变反应物组成或为了其他加工方面的考虑等。因此,存在通常从连接到反应物输送装置的入口喷嘴转到通常通过泵连接的出口的流体。该流体从概念上可分为光反应区、光反应区上游的反应物流以及光反应区下游的产物流。这些概念区通常可不具有确切限定的边界,但某些观点是明确的,即存在产物以形成产物流/流体,以及反应前无产物存在于反应物流体/流。

光反应性致密沉积可以包含用于激光热解中颗粒生产的、以及用于光反应性沉积中粉末涂层生产的某些产物组合物的特征。尤其是,形成具有一定范围的颗粒组成及结构的颗粒的通用性可以适用于通过光反应性致密沉积来形成具有类似的组成及结构范围的致密涂层。通常,流动反应物系统内的产物组合物可以在反应室内作为致密涂层沉积到基材上。

激光热解已成为以下的标准术语,即由强烈的辐射例如光驱动的流动化

学反应，并且产物颗粒在离开由辐射限定的狭窄的反应区域后快速骤冷。然而，这个命名从来自可以代替激光的非激光源如强烈的、非相干光或其他辐射束来看则是用词不当。而且，该反应从热致热解（thermal pyrolysis）来看并不是热解。激光热解反应不是单纯地由反应物的放热燃烧进行热驱动的。事实上，在某些实施方案中，激光热解反应可以在没有从反应中观察到放射出可见光的条件下进行，这与热解火焰完全不同。光反应性致密沉积以及光反应性沉积对产物组合物的合成来说包括与激光热解类似的工艺，但流体的某些特性会被改变以适应致密涂层沉积。

如在激光热解中一样，反应条件可以确定由光反应性沉积确定的颗粒质量。对反应条件的调整可以类似地用于调整光反应性致密沉积中的产物组合物，但对这些工艺来说产物流体在颗粒产生前就被引导至基材。为了生产具有需要的性能的组合物及相应的致密涂层可以相对精确地控制光反应性致密沉积的反应条件。尤其是，产物流体的特性会影响由该流体形成的致密涂层的性能，但其他因素，如基材的温度及涂覆参数也会影响致密涂层的性能。

例如，反应室压力、流速、反应物的组成和浓度、辐射强度、辐射能/波长、惰性稀释气体或反应流中的气体的类型及浓度、以及反应物流体的温度可以例如，通过改变反应物/产物在反应区的飞行时间以及再结合到产物流体中的产物组合物的原子物质的可用性，来影响产物流体的组成及其他性能。因此，在特定的实施方案中，可以控制具体的反应条件以产生需要的产物流体性能。产生某种类型的产物流体的适当反应条件通常取决于特定装置的设计。在特定装置中用于生产选定的致密涂层的具体条件可以基于在此给出的总则以及适当的经验性调整而确定。而且，可以得出一些反应条件和所得组成之间关系的总体结论。

提高光的功率导致在反应区域中提高的反应温度。反应区域中较高的温度趋于有利于较高能量相的产生，所述较高能量相在接近热平衡的工艺中可能无法获得。类似地，提高反应室压力也趋于有利于较高能量相的产生。而且，提高在反应物流中用作氧源或其他第二反应物源的反应物的浓度有利于具有提高量的氧或其他第二反应物的颗粒的产生。

反应物流的速度与在避免颗粒形成的同时将涂层引导至基材表面以沉积致密涂层的时间成反比。因此，如果反应物流的速度较高，则基材可以定位为离光反应区较远并仍能获得致密涂层。确定涂覆参数的另一重要因素为

产物流内产物组合物的浓度。降低产物流体内凝结的产物组合物的总浓度以及相对浓度导致在颗粒形成前的时间更长,这使得可以将基材置于离光反应区较远而仍可获得致密涂层。凝结产物的相对浓度可以通过以下两种途径进行控制:用非凝结的例如惰性的组合物进行稀释,或在固定凝结产物与非凝结组合物的比率的情况下改变压力,因为压力降低通常会导致总浓度降低。而且,不同的产物组合物具有在产物流体内以不同的速率形成颗粒的趋势。总的来说,可以选择涂覆参数以保证聚结物质与基材表面相交。

有利的材料包括无定形材料、晶体材料和它们的组合。无定形材料具有可以与晶体材料中发现的短程有序非常类似的短程有序。在晶体材料中,短程有序包括区分晶体和无定形材料的长程有序的构件 (building block)。换言之,存在于无定形材料中的短程有序的平移对称产生了定义晶体晶格的长程有序。例如,石英玻璃是由以不规则键角键合到一起的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体组成的无定形材料。四面体的规则度提供了短程有序,但键角的不规则度阻止了长程有序。相反,石英是由相同的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体组成的晶体二氧化硅材料,所述 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体以规则的键角键合到一起从而形成了长程有序,产生晶体晶格。总的来说,晶体形式与类似的无定形形式相比是较低的能态。这提供了朝向形成长程有序的驱动力。换言之,在足够的原子迁移率及时间下,可以形成长程有序。在光反应性致密沉积中,涂覆参数,例如包括基材表面的性质,可以影响致密涂层的晶体或无定形结构以及涂层的组成。

为了在反应过程中形成需要的组合物,一种或多种前体供应形成需要的组合物的一种或多种金属/类金属元素以及任何第二元素。第二元素可包括,例如,可结合到得到的产物组合物的非金属/类金属元素,如碳、氮、硅、磷、硒和硫。反应物流通常包括需要的金属,并且附加地或替代地包括类金属元素,以及任何选择的第二元素,从而形成主体材料,并且,任选地还包括适当比例的掺杂剂/添加剂以生产具有需要的组成的产物颗粒。反应物流的组成可以与反应条件一起调节以产生具有需要的组成和结构的产物材料。基于特定的反应物及反应条件,产物组合物可不具有与反应物流相同的金属/类金属元素的比例,这是因为所述元素可能具有不同的结合至产物的效率,即未反应原料的产率。然而,各元素的结合量是该元素在反应物流体中的量的函数,并且结合效率可以基于在此的教导根据经验进行评价以获得需要的组成。在此描述的驱动反应的辐射的反应物喷嘴的设计是针对高反应物流量下的高

产率而设计的。此外,附加的合适前体可供应任何需要的掺杂剂/添加剂元素。

类金属是表现出介于金属和非金属之间的化学性能或包含于金属或非金属中的化学性能的元素。类金属元素包括硅、硼、砷、锑、及碲。砹可能也可视为类金属,但它具有高放射性,其寿命最长的同位素的半衰期仅为约8小时。来自 Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、和 VIIIb 族的元素称为过渡金属。除了 I 族的碱金属、II 族的碱土金属及过渡金属以外,其他金属包括,例如铝、镓、铟、铊、锗、锡、铅、铋、和钋。非金属/类金属元素包括氢、惰性气体、碳、氮、氧、氟、磷、硫、氯、硒、溴和碘。

光反应性致密沉积可以利用气体/蒸气相反应物进行。许多前体组合物,如金属/类金属前体组合物可以作为气体/蒸气被输送至反应室。用于气体输送的适当的前体组合物通常包括具有合理的蒸气压的组合物,所述合理的蒸气压即足以使需要量的前体气体/蒸气进入反应物流的蒸气压。如需要,可以加热(冷却)容纳液体或固体前体组合物的容器以提高(降低)该前体的蒸气压。通常加热固体前体以产生足够的蒸气压。载体气体可以鼓泡通过液体前体以便于输送需要量的前体蒸气。类似地,载体气体可以通入固体前体以便于输送该前体蒸气。替代地或附加地,可以将液体前体引导至闪蒸器以在选定的蒸气压下供应组合物。采用闪蒸器对非气体前体的流体控制提供了对输送进入反应室的前体的高水平的控制。

然而,仅使用气体/蒸气相反应物在可以方便使用的前体组合物的类型方面面临挑战。因此,已开发了将含有前体如金属/类金属前体的气溶胶引入反应室的技术以进行流动的光驱动反应(flowing light driven reaction)。用于流动的光驱动反应的改进的气溶胶输送装置在 Gardner 等人的名为“反应物输送装置”的美国专利 US6,193,936 中有进一步描述,该专利在此通过引用作为参考。这些反应物输送系统可适用于光反应性致密沉积。在某些实施方案中,可包含惰性气体和/或气态反应物的流体中夹带了气溶胶。

采用气溶胶输送装置,固体前体组合物可以通过将该组合物溶于溶剂而被输送。或者,粉末状前体组合物可以分散于液体/溶剂中以进行气溶胶输送。液体前体组合物可以作为气溶胶从纯液体、多种液体分散体或液体溶液中输送。气溶胶反应物可用于获得大量的反应物通过量。可以选择溶剂/分散剂以达到所得溶液/分散体的需要性能。合适的溶剂/分散剂包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、其他有机溶剂及它们的混合物。溶剂应具有需要级别的纯度,从而

使得到的涂层具有需要的纯度级别。某些溶剂，如异丙醇，是来自 CO_2 激光的红外光的有效吸收剂，这使得在 CO_2 激光用作光源时在反应物流中不需要额外的光吸收组合物。

用于气溶胶输送的前体组合物通常以大于约 0.1 摩尔的浓度范围溶于溶液中。通常，提高溶液中前体的浓度会提高通过反应室的反应物的通过量。然而，随着浓度提高，溶液的粘度变得更高，这使得气溶胶可具有大于需要尺寸的液滴。因此，对溶液浓度的选择可以包括选择合适的溶液浓度中的各因素的平衡。

如前体被作为带有溶剂存在的气溶胶输送，则该溶剂通常可以通过反应室中的辐射（例如光）束被快速蒸发，这使得可以发生气相反应。与溶剂不能被快速驱除的基于气溶胶的其他方法相比，得到颗粒通常不是高度孔状的。因此，流动反应系统的基本特征可以通过气溶胶的存在而不改变，所述气溶胶的存在是仅具有蒸气反应物的反应的一个替代方案或附加方案。然而，反应条件受气溶胶存在的影响。采用气溶胶反应物用于光反应性沉积在 Horne 等人的名为“光学材料及光学结构”的共同未决及共同转让的美国专利申请 US10/099,597 中有述，该申请在此通过引用作为参考，并且这些装置可以适用于进行光反应性致密沉积。

对于包括多种金属/类金属元素的实施方案，该金属/类金属元素可以被全部作为蒸气、全部作为气溶胶或作为它们的组合而输送。如果多种金属/类金属元素被作为气溶胶输送，则前体可以溶于/分散于单一的溶剂/分散剂中作为单一的气溶胶用于输送进入反应物流体。或者，多种金属/类金属元素可以在单独形成为气溶胶的多种溶液/分散体内输送。如果方便的前体不易于在普通溶剂/分散剂中溶解/分散，则产生多种气溶胶是有帮助的。多种气溶胶可以引入共用气体流体以通过共用喷嘴输送至反应室。或者，多个反应物入口可用于分别将气溶胶和/或蒸气反应物输送进入反应室，这使得反应物在进入反应区之前就在反应室内混合。

此外，对于高纯度原料的生产，会需要采用蒸气和气溶胶反应物的组合。在某些实施方案中，蒸气/气体反应物通常可以以高于在较低成本下通过气溶胶输送组合物所易于获得的纯度供应。例如，非常纯的硅可以以易于蒸气化的形式如四氯化硅输送。同时，某些元素，特别是稀土金属，不能方便地以蒸气形式供应。此外，在某些实施方案中，产物组合物的大多数原料可以以

蒸气/气体形式供应,而其他元素可以以气溶胶的形式输送。其中一种方式是,在通过单一反应物入口或多个入口输送后,蒸气和气溶胶可以结合以用于反应。

在某些实施方案中,产物组合物可进一步包括一种或多种非(金属/类金属)元素。例如,有利的若干组合物为氧化物。因此,氧源也应存在于反应物流中。如果金属/类金属前体包括一种或多种氧原子,则氧源可以为金属/类金属前体本身,或可由第二反应物供应氧。反应器中的条件应具有足够产生氧化物原料的氧化性。

尤其是,在某些实施方案中可以使用第二反应物以改变反应室内的氧化/还原条件和/或以向反应产物贡献非金属/类金属元素或其一部分。作为用于形成氧化物的氧源的合适的第二反应物包括,例如, O_2 、 CO 、 N_2O 、 H_2O 、 CO_2 、 O_3 等及它们的混合物。分子氧可以以空气供应。在某些实施方案中,金属/类金属前体组合物包括氧,这使得产物颗粒中全部或部分氧由金属/类金属前体供应。类似地,在气溶胶输送中用作溶剂/分散剂的液体可以类似地向反应供应第二反应物,例如氧。换言之,如果一种或多种金属/类金属前体包含氧,和/或溶剂/分散剂包含氧,则不需要单独的第二反应物,例如蒸气反应物,以为产物组合物供应氧。

在一个实施方案中,第二反应物组合物在进入辐射反应区之前不应与金属/类金属前体大量反应,因为那样的话会导致形成颗粒、较不均匀的涂层沉积、和/或破坏入口喷嘴。类似地,如果使用了多种金属/类金属前体,这些前体在进入辐射反应区之前不应大量反应。如果反应物是自发反应的,则可以以分离的反应物入口输送金属/类金属前体和第二反应物,和/或不同的金属/类金属前体,这样它们就会恰好在到达光束前结合。

光反应性致密沉积可以采用激光或其他强烈辐射源,利用各种光频率的辐射进行。方便的光源在电磁光谱中的红外线部分操作,但也可以使用其他波长,如光谱的可见光及红外区域。准分子激光器可用作紫外光源。 CO_2 激光是特别有用的红外光源。用于包含于反应物流中的红外线吸收剂包括,例如, C_2H_4 、异丙醇、 NH_3 、 SF_6 、 SiH_4 和 O_3 。 O_3 即可用作红外线吸收剂,也可用作氧源。辐射吸收剂,如红外吸收剂,可从辐射束吸收能量并将能量分配到其他反应物以驱动热解。

总的来说,从辐射束例如光束吸收的能量会以巨大的速率提高温度,该

速率通常是由放热反应在受控条件下产生热量的速率的许多倍。虽然该过程通常包括非平衡条件，但温度可以大概地基于吸收区域内的能量来描述。类似于激光热解过程和光反应性沉积过程，光反应性致密沉积过程与燃烧反应器中的过程在性质上不同，在燃烧反应器中，能源引发反应，但反应却由放热反应放出的能量驱动。因此，虽然用于颗粒收集的光驱动过程被称为激光热解，但这不是传统的热解，这是由于反应不是由反应放出的能量驱动的而是由从辐射束吸收的能量驱动的。尤其是，沿着从辐射束与反应物流交汇处到喷嘴处的反应物流体的下游，反应物的自发反应如果不是几乎不进行，通常也是不显著进行。如需要，可以限制流体使得反应区保持约束。

惰性保护气体可以用于减少与反应物室 (reactant chamber) 组件接触的反应物及产物分子的量。惰性气体还可作为载体气体和/或反应减速剂 (reaction moderator) 被引入反应物流。适当的惰性气体通常包括，例如，Ar、He 和 N₂。

基于在此描述的反应物输送构造的产物生产速率可以得到至少约 50g/h 的产物生产速率，在另一实施方案中为至少约 100g/h，在又一实施方案中为至少约 250g/h，在再一实施方案中为至少约每小时 1 公斤 (kg/h)，并且最高为至少约 10kg/h。总的来说，上述高生产速率可以在获得较高反应产率的同时达到，所述反应产率由流体中结合到产物组合物的金属/类金属核的比例来评价，其中所述产物组合物的一部分结合到致密涂层。总的来说，反应产物产率可以为基于有限反应物 (limiting reactant) 的至少约 30%，在另一实施方案中为至少约 50%，在又一实施方案中为约至少 65%，在再一实施方案中为至少约 80%，在再又一实施方案中为基于有限反应物的至少约 95%，所述有限反应物通常为反应物流体中的金属/类金属核。本领域的普通技术人员会意识到在上述产物生产速率及产率具体数值以内的其它数值是可以预期的并且在本发明公开的范围内。

产物沉积

在光反应性致密沉积中，产物组合物的高度均匀流体被引导向待涂覆的基材。得到的涂层可以在整个基材上以致密涂层的形式形成或根据选定的结构形成图案。此外，致密涂层可以通过后续加工，如热处理或蚀刻而改进。可以改变涂覆参数以获得需要的涂层性能。

光反应性致密沉积是采用强烈的辐射源,例如光源以驱动由流动的反应物流合成需要的组合物的涂覆方法。光反应性致密沉积可以得到与相同化学组成及结构的完全致密化材料的密度相比较更致密的涂覆层的沉积。总的来说,到达基材表面的流体内的产物组合物可以是蒸气产物、产物簇或由于其亚稳态特性而聚结在基材表面上的亚稳态颗粒。产物组合物在与表面相互作用前甚至还可能没有完全形成,这使得反应性中间体结合的完成在基材表面的环境中发生。总的来说,由于仅可观察到反应物性能及涂层的特性,因此不能完全知道精确的机理。由于形成了致密的涂层,从产物组合物与基材表面相互作用时的聚结特性可以推测出产物流体的某些性能。

光反应性致密沉积令人惊奇地跨越了两种不同涂覆领域间的间隙。尤其是,光反应性致密沉积将化学气相沉积法的优点与流动反应器沉积法的优点相结合。难以置信地,光反应性致密法可以获得所得涂层的高质量及高均匀性。尤其是,光反应性致密沉积从直接形成致密涂层方面包含了化学气相沉积可用的简化加工。然而,光反应性致密沉积优于化学气相沉积之处在于密度可控制为较高密度的范围。更显著地,光反应性致密沉积可以以非常高的速率将产物输送至涂层,而不牺牲涂层在均匀性及性能方面的质量。

另一方面,光反应性致密沉积令人惊奇地将流体方法如光反应性沉积拓展成致密涂层沉积体系。在光反应性沉积、火焰水解等中,颗粒作为烟灰或雪花沉积,这是具有较低密度的非常多孔性的结构。颗粒由流体内的成核及骤冷过程得到。对于光反应性致密沉积,颗粒形成过程被认为是整个涂覆过程的基础。相反,化学气相沉积法依赖于扩散型或凝结过程以将产物材料沉积到涂层表面。因此,涂覆过程的各种可选概念性模型不会导致采用光反应性致密沉积的致密涂层直接沉积的理念。其他方法教导的与本发明的过程背离。然而,这种致密涂层已在适当改良的光反应性沉积装置中观察到。

对于其他流体方法,光反应性致密沉积提供在沉积晶体材料方面额外的优点。随着颗粒的沉积,组合物中的短程有序在涂层中的相互作用前就被固定在颗粒中。表面上颗粒间的相互作用通常不具有使颗粒相对于其相邻颗粒有序化的足够能量。所以,即使利用晶体颗粒,总体结构也不会具有任何长程有序。流体中的反应参数确定颗粒是无定形的还是晶体。使由光反应性沉积形成的粉末涂层致密化的固结过程可能对改变材料的有序化转变有效,或者也可能无效。

在光反应性致密沉积中,得到的涂层可以是无定形的(仅为短程有序)、多晶的(中程有序)或单晶的(长程有序)。影响在光反应性致密沉积中形成的不同涂覆材料的参数与颗粒沉积中的参数非常不同。在光反应性致密沉积中,产物组合物以聚结的形式即与周围组合物强烈相互作用的形式到达基材表面。有序化受材料本身的化学组成的显著影响,这是因为虽然在平衡时晶体材料可能是稳定的形式,但与形成无定形材料相比,某些材料具有更强烈的形成晶体材料的动力学趋势,并且反之亦然。而且,基材结构可影响涂层结构。尤其是,基材表面上的自然形成或是人工形成的扭曲或其他不规则形式可以促进产物材料在其形成涂层时的结晶。可以调节涂覆过程以促进晶体材料的取向附生或其他单晶生长。由于沉积中通常不包括来自蒸气相的扩散过程,因此在适于形成晶体的条件下适当材料的沉积事实上比利用化学气相沉积等的沉积易于实现。尤其是,可以根据经验来调节沉积速率、产物流速度、惰性气体浓度、基材温度、流体温度、基材对于光反应区的相对取向、以及其他反应参数以选择得到的涂层的晶体性能。

主要的问题包括对区分形成非致密涂层的光反应性沉积形成过程的过程特征的识别。在将激光热解扩展到光反应性沉积中,认为颗粒的形成较快,使得该过程必然直接沉积非致密涂层。然而,发现可以调节涂覆参数从而进行致密涂层的直接沉积。尤其是,可以调节一种或多种涂覆参数以促进致密涂层的直接沉积。具体来说,可以接近光反应区放置基材,可以提高光强度,可以提高流体速度和/或可以降低产物流内产物的相对或总浓度。其他涂覆参数也会影响涂覆过程的特性。根据涂覆参数的上述可预见趋势,对于任何特定的反应器装置,可以基于在此的教导调节反应参数以进行致密涂层沉积。

光反应性致密沉积包括与辐射束在反应区相交的流动反应物流,在所述反应区中反应产物会接下来沉积在基材上。虽然在激光热解中生产的颗粒被收集用于后续使用,但在光反应性致密沉积中,得到的产物组合物被直接引导至形成致密涂层的基材表面。与其他基于光的致密涂覆法相反,光反应性致密沉积包括将限定的流体引导至基材表面而不是依赖于扩散或凝结过程来执行涂覆过程。采用限定的流体使全部或大部分的流体穿过光束。这种引导至基材的流体可以得到高产率和显著提高的沉积速率,同时令人惊奇的使所得涂层具有改进的均匀度。

可导致生产高度均匀的颗粒的激光热解的特性可以在适当关注涉及涂

层形成的加工特征的情况下相应地运用于生产具有高均匀性的涂层。尤其是, 较好限定的激光反应区可以获得可得到均匀涂层性能的均匀产物流。可以控制光束的形状以在非常均匀的加热及流体条件下生产产物组合物。均匀的产物组合物的形成得到了均匀的沉积以及可再现的沉积。所得涂层的均匀性不仅可以涉及材料的机械性能, 还可以涉及材料的功能性能, 如催化性能。对反应物输送使用闪蒸器可以改进化学品输送的均匀性, 这会进一步改进产物流体及相应涂层的均匀性。而且, 与需要在二个维度上扫描基材以形成层的其他方法相反, 伸长的反应物入口使得以一次或较少次穿过产物流来进行均匀涂覆层的沉积, 这使得不必将大量的带子缝合 (stitch) 到一起。

在光反应性沉积中, 对基材的涂覆可以在反应室内进行。反应物输送系统可以构造成以各种组成生产涂覆材料。因此, 许多涂覆材料可以在基材表面上形成。基材与来自反应区的流体相交, 直接将产物组合物捕获至其表面上。如上所述, 可以适当地调节涂覆参数以得到致密涂层。

已开发了结合了伸长的反应物入口的激光热解装置设计, 该设计便于生产商业化数量的颗粒。具体来说, 反应室和反应物入口沿光束显著伸长, 以提供提高的反应物及产物的通过量。通过使光束沿伸长的产物流取向, 产生了产物颗粒的片层。这样的设计在 Bi 等人的名为“通过化学反应进行有效的颗粒生产”的美国专利 US5,958,348 中有述, 该专利在此通过引用作为参考。

在将该反应物输送装置设计适用于涂覆过程中, 伸长的反应物入口的尺寸可以基于待涂覆基材的尺寸来选择。在某些实施方案中, 反应物入口在某种程度上大于基材的直径或其他横向尺寸如宽度, 这使得整个基材可以在一次通过产物流中被涂覆。总的来说, 具有伸长的反应物入口的流动反应物的反应器装置被设计为减少反应室壁的污染、提高生产能力以及有效利用资源。由于反应室的设计, 伸长的反应室可提供提高的反应物及产物的通过量, 而不损害沉积期间的其他表现性能。反应室中的任何死体积都可被未反应的化合物和/或反应产物污染。而且, 适当流量的保护气体可以将反应物及产物限定在通过反应室的流体流内。反应物的高通过量使得有效使用辐射 (例如光) 能。

如下进一步描述的, 输送气态/蒸气反应物和/或气溶胶反应物可适用于伸长的反应室设计。用于商业化规模的激光热解装置的另外的实施方案及其

他适当特征在 Mosso 等人的名为“颗粒生产装置”的共同未决及共同转让的美国专利申请 US09/362,631 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。这些通过激光热解进行粉末商业化生产的设计可以适用于通过光反应性致密沉积进行高质量涂覆材料的快速涂覆。

利用光反应性致密沉积, 依据多种因素(例如使用的起始材料、需要的反应产物、反应条件、沉积效率等以及它们的结合), 可以显著地改变产物组合物的生产和/或沉积速率。因此, 在一个实施方案中, 产物生产的速率可以在约 5 克/小时的反应产物至约 10 千克/小时需要的反应产物的范围内变化。具体来说, 采用在此描述的装置, 可以以高达至少约 10 千克/小时(kg/hr)的产物生产速度完成涂覆, 在其他实施方案中为至少约 1kg/hr, 在又一具有较低生产速率的实施方案中为至少约 250 克/小时(g/hr), 在再一实施方案中为至少约 50g/hr。本领域的普通技术人员会认识到, 介于上述具体生产速率之间的生产速率是可以预期的并且在本发明公开内容以内。示范性的产物生产速率(以每小时生产的克数为单位)包括不低于约 5、10、50、100、250、500、1000、2500、5000、或 10000 的范围。

不是所有产生的产物组合物都沉积在基材上。总的来说, 对于基于将基材相对产物流体片层移动的实施方案, 沉积效率取决于基材通过产物流的相对速度。影响沉积效率的其他因素包括, 例如, 产物组成、流动温度、基材温度、以及基材相对于流体的位置和取向。基材在中等速率下相对运动时, 可以实现不低于约 15%至约 20%范围内的涂覆效率, 即约 15%至约 20%的生产的产物组合物沉积于基材表面上。常规优化方式可以进一步提高该沉积效率。基材以较慢的相对运动通过产物流时, 沉积效率为至少约 40%, 在再一实施方案中, 可以实现高达 80%或以上的沉积效率。总的来说, 利用可实现的产物生产速率和沉积效率, 可以获得至少约 5g/hr 的沉积速率, 在其他实施方案中, 至少为约 25g/hr, 在进一步的实施方案中, 至少为约 100g/hr 至约 5kg/hr, 并且在更进一步的实施方案中, 至少为约 250g/hr 至约 2.5kg/hr。本领域的普通技术人员会理解上述具体速率之间的沉积速率是可以预期的并且在本发明公开的范围内。示范性的产物沉积速率(以每小时沉积的克数为单位)包括不低于约 0.1、0.5、1、5、10、25、50、100、250、500、1000、2500、或 5000。

替代地或附加地, 本发明使得能够根据涂覆基材所需的规格来显著地改

变基材和产物流体相互间的相对移动速率。因此，在一个实施方案中，该速率可以以绝对标度测量并且可以为至少约 0.001 英寸/秒，在其他实施方案中为至少约 0.05 英寸/秒，进一步的实施方案中为 1 英寸/秒至约 12 英寸/秒，或者更高的速率。本领域的普通技术人员会理解上述具体范围内的附加范围及子范围是可以预期的并且涵盖于本发明公开的范围内。而且，在另一实施方案中，该速率可以以相对于正被涂覆的基材的标度测量并且可以在约 0.05 个基材/分钟至约 1 个基材/秒的范围内改变。

对于中等晶片/基材尺寸，至少大部分基材表面可以以 2 微米/分钟的速率涂覆足够的厚度从而形成致密涂层，在其他实施方案中以至少约 5 微米/分钟的速率，在某些实施方案中以至少约 20 微米/分钟的速率，在进一步的实施方案中以至少约 100 微米/分钟的速率。本领域的普通技术人员会理解上述具体范围内的附加范围是可以预期的并且在本发明公开的范围内。

由光反应性致密沉积形成的涂层通常具有较高的密度。在此使用的致密涂层是指密度为完全致密化本体形式 (bulk form) 的涂覆材料的全密度的至少约 65%，在进一步的实施方案中为至少约 75%，在另外的实施方案中为至少约 85%，并且在其他实施方案中为至少约 95%。而且，在某些实施方案中，以光反应性致密沉积直接涂布的致密涂层具有大致全沉积密度，即 100% 沉积密度。致密涂层可以是多孔的，也可以不是多孔的。通常，多孔性能的存在与涂层的密度有关。涂层的孔隙率可以使气体通过以确定是否有气体被材料吸收来测量。用于微粒的 BET 测量法可适用于上述目的。或者，测量固体表面孔隙率的另一种方法在，例如，Heller 等人的名为“微孔隙率渗透率仪 (Miniporopermeameter)”的美国专利 US5,373,727 中有描述，该专利在此通过引用作为参考。

对于采用了产物流体片层的合适的实施方案，选定的基材相对运动的速率通常是选定的沉积速率及需要的涂层厚度的函数，所述沉积速率和涂层厚度受到在获得需要的涂层均匀性的同时以需要的速率移动基材的限制。在基材扫过产物流的实施方案中，基材可以相对于固定的喷嘴移动，和/或喷嘴可以相对于固定的基材移动。由于利用光反应性致密沉积可实现高沉积速率，因此可以易于实现极高的涂覆速率。由光反应性致密沉积带来的上述涂覆速率显著高于竞争方法在相同的涂层均匀度下可实现的速率。尤其是，在约 10kg/hr 的产物生产速率下，假设粉末密度为体密度 (bulk density) 的约 60%，

即使沉积效率仅为约 7.5%，仍可将 8 英寸的圆形晶片在大致 1 秒内涂覆约 5 微米厚度的致密涂层。本领域的普通技术人员可以利用简单的几何原理根据选自以下除待计算变量以外的其他变量中的一个或多个来计算以下变量中的任一个，所述变量为涂覆速率、沉积速率、基材上涂层需要的厚度及密度。

尤其是，如在此所述的，基于在反应室内使基材移动通过产物流的传动臂的装置设计可以在约 1 秒或更少的时间内涂覆整个 8 英寸晶片的速率顺向移动基材。通常，在利用了可实现的快速速率的特别有利的实施方案中以至少约 0.1 厘米/秒 (cm/s) 的速率涂覆基材，在另外的实施方案中以至少约 0.5cm/s 的速率，在其他实施方案中以至少约 1cm/s 的速率，在进一步的实施方案中以约 2cm/s 至约 30cm/s 的速率，在其他实施方案中以约 5cm/s 至约 30cm/s 的速率。本领域的普通技术人员会理解介于上述具体速率之间的涂覆速率是可以预期的并且在本发明公开的范围内。

而且，快速生产速率可以有利地用于形成多个涂层，不管各次涂敷间有无额外的处理。各涂层可以覆盖整个层或层的部分。层内或各层间可以改变组成。当显著改变各层间的组成时，开始涂覆前可能需要等待几秒钟使产物流稳定。

图 1 中示意性地显示了用于产生产物流片层的伸长的反应室 100 的设计。为了简便起见，该反应室未显示其他反应器组件的任何涂覆组件，并且如下进一步描述的，可针对相关的涂覆实施方案，使该反应室适于涂覆。反应物入口 102 引导至主反应室 104。反应物入口 102 通常与主反应室 104 的形状相配合。主反应室 104 包括用于除去未沉积的产物材料、未反应的气体及惰性气体的沿着反应物/产物流的出口 106。保护气体入口 108 位于反应物入口 102 的两侧。保护气体入口用于在反应物流的各侧形成惰性气体保护层 (blanket) 以抑制反应室壁与反应物或产物间的接触。

可以为高效率的产物组合物生产来设计伸长的反应室 104 和反应入口 102 的尺寸。当以若干千瓦的范围内的功率使用 CO₂ 激光时，反应物入口 102 的合理尺寸为约 5mm 至约 1 米。反应区位于反应室内反应物流体与光束路径的交汇处附近。

管状部分 110、112 从主反应室 104 延伸。管状部分 110、112 分别设置窗口 114、116，从而限定通过反应室 100 的光束路径 118。管状部分 110、112 可以包含惰性气体入口 120、122 用于将惰性气体引入管状部分 110、112。

反应物入口 102 通常连接至反应物输送系统。参考图 2, 反应物输送装置的实施方案 130 包含可以是液体、固体或气体的前体化合物源 132。对于液体或固体反应物, 可以从一个或多个载体气体源 134 将可选的载体气体引入到前体源 132 以便于输送反应物。前体源 132 可以是液体承载容器、固体前体输送装置或其他合适的容器。来自载体气体源 134 的载体气体可以是, 例如, 红外线吸收剂、惰性气体或它们的混合物。在替代实施方案中, 前体源 132 是不必采用载体气体就可以输送选定蒸气压的前体的闪蒸器。闪蒸器可以将选定分压的前体蒸气输入到反应室, 并且如适当, 引导至反应室的其他组件可以被加热以降低或排除蒸气在进入反应室前的凝结。因此, 多种闪蒸器可以用于将多种蒸气反应物精确地输送至反应室。

来自前体源 132 的气体/蒸气可以与来自红外吸收剂源 136、惰性气体源 138 和/或气态反应物源 140 的气体通过将气体/蒸气在管道 142 的单独部分中结合而混合。气体/蒸气在与反应室足够距离处结合, 使得气体/蒸气可以在它们进入反应室前被很好地混合。管道 142 中结合的气体/蒸气穿过导管 144 进入与反应物入口, 如图 1 中的 120, 流体连通的通道 146。

额外的反应物前体可以作为蒸气/气体从第二反应物源 148 供应, 所述第二反应物源 148 可以是液体反应物输送装置、固体反应物输送装置、闪蒸器、气罐或其他合适的一个容器或多个容器。如图 2 所示, 第二反应物源 148 将额外的反应物通过管道 142 的途径输送至导管 144。或者, 第二反应物源可以将第二反应物输送至第二导管, 这使得两种反应物被分别输送进入反应室, 其中反应物在反应区或其附近结合。因此, 对于形成复合材料和/或掺杂材料, 大量的反应物源以及可选的独立反应物导管可以用于反应物/前体的输送。例如, 可以预期多达 25 个反应物源和/或导管, 而在理论上, 可以使用更多的数目。质流控制器 150 可用于调节图 2 反应物输送系统内的气体/蒸气的流动。可以类似地为复合材料的合成提供额外的反应物/前体。

如上所述, 反应物流可以包括一种或多种气溶胶。气溶胶可以在反应室内形成或在注入反应室前在反应室外形成。如果在注入反应室前生产气溶胶, 则气溶胶可以通过类似于气态反应物所用的反应物入口, 如图 1 中的反应物入口 102 而被引入。对于复合材料的形成, 可以结合附加的气溶胶产生器和/或蒸气/气体源以在反应物流内供应需要的组合物。

构造成输送气溶胶反应物的反应物输送喷嘴的实施方案示于图 3 和 4。

入口喷嘴 160 与反应室在其下表面相连。入口喷嘴 160 包括与下表面 162 栓接的板 164 以将入口喷嘴 160 固定至反应室。入口喷嘴 160 包括内喷嘴 166 和外喷嘴 168。内喷嘴 166 在该喷嘴的顶部可以具有，例如，双孔内部混合喷雾器 170。合适的气体喷雾器在伊利诺伊州 Wheaton 的 Spraying System 有售。双孔内部混合喷雾器 170 具有产生气溶胶及气态组合物薄片层的扇形。液体通过管道 172 供入喷雾器，并且用于引入反应室的气体通过管道 174 供入喷雾器。气体与液体的相互作用有助于液滴的形成。

外喷嘴 168 包括腔室部分 176、漏斗部分 178、以及输送部分 180。腔室部分 176 承载内喷嘴 166 的喷雾器。漏斗部分 178 将气溶胶及气态组合物引导进入输送部分 180。输送部分 180 引导至示于图 3 插图中的矩形反应物开口 182。反应物开口 182 形成进入用于激光热解或光反应性沉积的反应室的反应物入口。外喷嘴 168 包括排泄管道 184 以除去任何在外喷嘴收集的液体。外喷嘴 168 由外壁 186 覆盖，所述外壁 186 形成环绕反应物开口 182 的保护气体开口 188。惰性保护气体通过管道 190 引入。利用一个或多个气溶胶产生器将气溶胶引入伸长的反应室的附加实施方案在 Gardner 等人的名为“反应物输送装置”的美国专利 US6,193,936 中有述，该专利在此通过引用作为参考。

如果存在第二反应物化合物，如氧源，则其不应在进入反应区前与金属/类金属前体显著反应，这是因为这通常会丧失对产物生产的控制。然而，反应前体可以通过独立的喷嘴和/或特定喷嘴上的独立入口输送进入反应物室，这使得反应物在它们接近反应区前不会结合。

光反应性致密沉积可以采用激光或其他强聚焦辐射源如电弧灯，利用各种光频率进行。某些需要的光源在电磁光谱的红外线区运行。CO₂ 激光是特别方便的光源。包含于反应物流中的红外线吸收剂包括，例如，C₂H₄、水、异丙醇、NH₃、SF₆、SiH₄ 和 O₃。O₃ 和异丙醇既可用作红外线吸收剂也可用作氧源。辐射吸收剂，如红外线吸收剂从辐射束吸收能量并将该能量分配到其他反应物以驱动反应。

通常，从光束吸收的能量以巨大的速率升高温度，该速率是由放热反应在受控条件下通常能产生的热量的许多倍。虽然该过程通常包括非平衡条件，但可以大致基于吸收区的能量描述温度。在光反应性致密沉积中，反应过程与能量源启动反应的燃烧反应器中的过程有质的不同，该反应是由放热

反应放出的能量驱动的。在燃烧反应器中，通常没有具有边界的很好地确定的反应区。反应区大并且反应物的停留时间长。在燃烧反应器中通常存在较低的热梯度。

相反，激光/光驱动的反应具有极高的加热速率。产物组成通常取决于反应区的辐射功率以及流体中辐射吸收剂的量。通过控制反应物流体中的组成及光反应区中的光强度，可以可再现地控制反应产物。反应区中的有效温度可以控制在宽的范围内，例如在约室温（例如 20℃）至约 3000℃的范围。在光反应性致密沉积中，反应区主要位于光束和反应物流的重叠部分，但根据反应的精确性能，反应区可以超过光束延伸例如几毫米。

惰性保护气体可以用于减少与反应物室组件接触的反应物及产物分子的量。还可将惰性气体引入反应物流作为载体气体和/或反应减速剂。合适的惰性保护气体包括，例如，Ar、He 和 N₂。

用于流动反应器的反应物输送装置可适用于光反应性致密沉积。进入反应室的反应物输送入口通常构造成以某些尺寸输送反应物流，这得到了用于沉积过程的具有需要尺寸的产物流。例如，在某些实施方案中，反应物入口的长度大致与基材直径的尺寸相同或稍大于基材直径的尺寸，这使得基材一次通过产物流时就可沿基材的整个尺寸被涂覆，且不会浪费过度量的产物。

总的来说，安装基材以接收从反应区流出的产物组合物。可以选择反应区至基材的距离以产出需要的涂层结果。总的来说，将基材/晶片放置在与从辐射束边缘测量的反应物流体向量共轴的不大于约 15 厘米（cm）的范围，即辐射强度为最大束强度的 $1/e^2$ 的点的下游位置，在其他实施方案中为约 0.5mm 至 10cm，并且在进一步的实施方案中为约 2mm 至约 8cm。本领域的普通技术人员会理解，在上述基材距离的具体范围内的附加范围是可以推测的并且在本发明公开的范围内。从可以将很好限定的产物流引导至需要的基材位置来看，涂覆过程通常是动态的。

在反应室内进行基材涂覆的装置 250 示意性地示于图 5。反应/涂覆室 252 连接至反应物供应系统 254、辐射源 256 和排放装置 258。排放装置 258 可以连接至泵 260，但来自反应物流本身的压力就可以保持流体通过系统。阀门 262 可以用于控制到达泵 260 的流体。阀门 262 可以用于调节抽气速率及相应的反应室压力。收集系统、过滤器、洗涤器等 264 可以置于反应室 252 和泵 260 之间以除去没有被涂覆在基材表面上的产物组合物。

基材 266 可以与来自反应区 268 的流体接触以用产物组合物涂覆基材。基材 266 可以安装在台、传送器等 270 上以将基材 266 扫过流体。具体来说, 台 270 可以连接至传动臂 272 或其他电机驱动的装置以移动台 270, 从而将基材扫过产物流。各种构造都可以用于在产物离开反应区时扫过整个基材表面上的涂层。如图 5 所示, 传动臂 272 平移 (translate) 台 270 以将台 270 扫过产物流。

将基材相对于来自流动反应装置的管子定位的台的实施方案示于图 6。产物流 274 将产物组合物朝向旋转台 276 引导。如图 7 所示, 4 个基材 278 安装到台 276 上。在相应地调整台和反应室的情况下, 更多或更少的基材可以安装在可移动的台上。电机可以用于使台 276 旋转。台、传送器等的设计可用于将基材扫过产物流。

台 276 的移动使产物流横扫过位于产物流 274 路径内的一个特定基材 278 的表面。台 276 可用于将接续的基材通过产物流以将一个或更多的涂层涂布在各基材上。台 276 可以包含用于控制台 276 上的基材的温度的热控制零部件 (control features)。可选的设计包括台的线性移动或其他运动。

另外的实施方案示于图 7 和 8 的展开图中。如向右的箭头所示, 基材 280 相对于反应物喷嘴 282 移动。反应物喷嘴 282 恰好位于基材 280 之上。光路径 284 由将光束沿路径 284 引导的合适的光学元件来限定。光路径 284 位于喷嘴 282 和基材 280 之间, 以将反应区限定在恰好位于基材 280 的表面之上。

参考图 7 和 8, 致密涂层 286 在基材扫描通过反应区时形成。总的来说, 基材 280 可承载于传送器/台 288 之上。传送器/台 288 可以连接至传动臂, 如图 5 所示。在替代实施方案中, 用于移动基材的辊和电机、连续带传送器或任何包含已知设计的各种设计都可用于承载基材。

在某些实施方案中, 可以调节传送器 288 的位置以改变基材 286 到反应区的距离。基材到反应区的距离的变化相应地改变冲击基材的产物流的温度。冲击基材的产物流体的温度通常会改变所得涂层的性能。基材和反应区之间的距离可以根据经验调节以生产需要的涂层性能, 如涂层密度。此外, 支撑基材的台/传送器可以包括热控制零部件, 从而使基材的温度可以根据需要被调节至较高或较低的温度。

光反应性致密沉积装置的具体实施方案示于图 9-11。参考图 9, 处理室

300 包括连接到 CO₂ 激光的光管道 302 和连接到束流收集器（未示出）的光管道 304。入口管道 306 与输送蒸气反应物和载体气体的前体输送系统连接。入口管道 306 引导至处理喷嘴 308。排放物输送管道 310 从处理喷嘴 308 沿着流体方向连接到处理室 300。排放物输送管道 310 引导至产物过滤室 312。产物过滤室与泵在泵连接器 314 处连接。

处理室 300 的展开图示于图 10。基材架（substrate carrier）316 将基材支撑在处理喷嘴 308 之上。基材架 316 与臂 318 连接，该臂 318 平移基材架以将基材移动通过从反应区发射的产物流，其中光束与来自处理喷嘴 308 的前体流在所述反应区相交。臂 318 包括被管道屏蔽的线性变换器（linear translator）。光入射端口（light entry port）320 用于将光束引导至处理喷嘴 308 和基材之间。在本实施方案中，来自处理喷嘴的不受阻挡的流体会直接行进至排放物喷嘴 322，该排放物喷嘴 322 引导至排放物输送管道 310。

基材架 316 和处理喷嘴 308 的展开图示于图 11。处理喷嘴 308 的末端具有前体输送开口 324 和前体开口周围的保护气体开口 326 以限定前体及产物流体的扩散。基材架 316 包括利用托架（bracket）330 连接至处理喷嘴 308 的支撑体 328。圆型晶片 332 可保持在底座 334 中，这使得晶片 332 在底座 334 中沿轨道 336 滑动以使晶片 332 移动进入来自反应区的流体。背罩 338 防止产物组合在晶片 332 的背面不受控地沉积。轨道 336 连接至臂 318。

对于任何涂层构造，流体与基材的相交会使流体的轨迹偏斜。因此，可能需要改变反应室出口的位置以配合因基材造成的流体方向的改变。例如，可能需要改变反应室设计以将反射的流体引导至出口和/或据此改变出口的位置。可选的流体构造的一个具体实例在以下实施方案中展现。

光反应性致密沉积装置的另一具体实施方式示于图 12。装置 350 包括 CO₂ 激光源 352、反应物输送系统 354、反应室 356、排放系统 358。参考图 13，示意图表示了用于形成掺杂石英玻璃的某些具体反应物，但其他反应物可以基于本发明的公开内容被进一步包括或替换。

反应物输送系统 354 示意性地示于图 13。如图 13 所示，反应物输送系统 354 包括连接混合子系统 366 的气体输送子系统 362 和蒸气输送子系统 364。气体输送子系统 362 可以包括一种或多种气体源，例如用于将气体输入反应室的气罐等。如图 13 所示，气体输送子系统 362 包括硼前体源 370、氧源前体 372、惰性气体源 374、和光吸收气体源 376。气体在气体歧管 378

内结合,在那里气体可以混合。安全起见,气体歧管可以具有压力释放阀 380。惰性气体源 374 还可以用于在与用于将光从外部光源引导至反应室 356 的窗口/透镜 382、384 相邻的反应室内供应惰性气体。

蒸气输送子系统 364 包括多个闪蒸器 390、392、394。各闪蒸器可以连接至贮液器以供应合适量的液体前体。合适的闪蒸器可以从,例如 MKS Equipment 购得或可以由易于获得的组件制造。如图 13 所示,闪蒸器 390、392、394 分别供应硅前体、锗前体和磷前体。可以对闪蒸器编程从而供应选定分压的特定前体。来自闪蒸器的蒸气被引导至将蒸气引导至公用供料管线 398 的歧管 396。蒸气前体在公用供料管线 398 内混合。

来自气体输送子系统 362 的气体组分与来自蒸气输送子系统 364 的蒸气组分在混合子系统 366 内结合。混合子系统 366 可以是将来自气体输送子系统 362 和蒸气输送子系统 364 的流体结合的歧管。在混合子系统 366 中,可以使输入物取向以改进不同蒸气和气体在不同压力下的结合流的混合。混合区 (mixing block) 具有倾斜的终端以减少进入较低压力源的回流。管子 400 从混合子系统 366 连接至反应室 356。

独立的保护气体系统 406 可用于将惰性保护气体输送至反应室 356 中的移动喷嘴组合件,但惰性气体源 374 也可以用于将惰性气体供应至移动喷嘴的外部部分。来自喷嘴外部部分的保护气体用作使反应物前体流进入光反应区的引导。

热量控制器 408 可以通过传导加热器等控制整个蒸气输送子系统、混合系统 366、和管子 400 中的热量,以减少或消除前体蒸气的凝结。合适的热量控制器为 Omega Engineering (Stamford, CT) 制造的型号 CN132。整个前体流可以由 United Instruments (Westbury, NY) 制造的 DX5 控制器来控制/监控。DX5 仪器可以与控制一种或多种蒸气/气体前体的流体的质流控制器 (Mykrolis Corp.制造, Billerica, MA) 对接 (interface)。系统的自动化可与由 Brooks-PRI Automation (Chelmsford, MA) 制造的控制器集成。

反应室 356 包括反应室结构 420、晶片底座 422 和移动喷嘴系统 424。参考图 14, 反应室结构 420 架在架子 430 上。反应室结构 420 包括用插销 434 确保关闭的人孔 432。反应室结构 420 还包括定位成接收来自激光器 352 的光的窗口 436 以及可连接至功率表 (未示出) 的用于出射光的窗口 438。窗口 436 可以包括透镜,例如柱面透镜。反应室结构 420 通过密封端口 440、

442 与移动喷嘴系统 424 对接。反应室结构 420 通过四个排放孔 450、452、454、456 与排放系统 356 对接。参考图 15, 反应室结构 320 还包括反应物端口 458, 该端口 458 在管子 402 处将反应物输送系统 352 与移动喷嘴系统 424 连接。参考图 16, 导流片 460、462 将流体导向至排放孔 450、452、454、456。

晶片底座 422 包括晶片支持体 (holder) 470, 该支持体 470 用托架 474 中的晶片 472 支撑在铝晶片底座 476 内。参考图 17, 从装置分离显示晶片支持体 470。晶片支持体 470 包括 3 个用于支持晶片的定位销 (pin) 476, 但需要时可使用不同数量的定位销。截面图示于图 18, 表示定位销 476 对晶片/基材 472 的支撑。涂覆过程期间的产物流动以箭头表示。除了定位销 476 处外, 晶片支持体 470 和晶片 472 形成了具有小间隙的大致平整的连续表面, 这使得减少或消除了沿晶片的边缘涂覆沉积的边缘效应。用于形成晶片支持体的合适材料包括, 例如, 氧化铝或钼。

参考图 15, 双位闸 (two-position shutter) 478 可以选择性地打开和关闭以暴露 (打开) 或屏蔽 (关闭) 晶片 472。铝晶片底座 476 包括通过 o-形环密封件 484 连接到 DC 电机 482 的轴 480, 该 o-形环密封件 484 由连接到反应室结构 420 的底座 486 支撑。采用这样的结构, 晶片 472 可以旋转。例如, 晶片可以例如以 90 度或 180 度在各次涂覆操作期间旋转, 或如需要在一次涂覆操作内旋转, 或在整个涂覆操作期间连续旋转。在某些实施方案中, 合适的电机可以使晶片以约几百圈/分钟的速率旋转。

参考图 14-16, 移动喷嘴系统 424 包括移动底座 500 和驱动系统 502。移动底座 500 包括底座托架 504、506、喷嘴 508 和镜子底座 5100、512。底座托架 504、506 与喷嘴 508 和镜子底座 510、512 连接。喷嘴 508 在法兰 514、516 处与底座托架 504、506 连接。喷嘴 508 还包括漏斗部分 520 和具有金属网格 524 的矩形部分 522。漏斗部分从孔 526 延伸至矩形部分 522。柔性管道 528 将孔 526 与反应物端口 458 连接, 这使得在喷嘴移动时, 喷嘴也保持与反应物输送系统连接。在一个具体实施方式中, 如示意性地示于图 19 中的俯视图, 矩形部分具有尺寸为 0.08 英寸×4.65 英寸的矩形横截面, 但也可使用其它长宽比。金属网格 524 将来自漏斗部分 520 的流体分开, 以在矩形部分 522 中提供更均匀的流体。用于流动反应器的喷嘴设计在 Gardner 等人的名为“流动反应器内的反应物喷嘴”的共同未决并共同转让的美国专利申

请 US10/119,645 中有进一步的描述, 该申请在此通过引用作为参考。参考图 15, 镜子底座 510、512 分别从底座托架 504、506 延伸。镜子底座 510、512 还分别包括可以是例如抛物面或柱面聚焦铜镜的镜子 530、532。镜子可以用水冷却。镜子 530、532 间的光路径用图 15 中的箭头表示。镜子底座 510、512 与驱动系统在支架 (support bracket) 534、536 处连接。

参考图 14, 驱动系统 502 包括对偶线性操控器 540 和电机 542。在一个实施方案中, 电机使与该操控器臂耦合的磁体移动, 使得其控制操控器臂的移动。操控器臂的移动导致托架/喷嘴系统的移动。可以精确地控制整个运动中的速度和加速度。合适的电机为 Pacific Scientific (Rockford, IL) 制造的 P22NRXB-LNN-NF-00 型。对偶线性操控器 540 包括具有电机接口棒 (interface rod) 546 的电机接口托架 544。电机接口托架与第一轴 548 和第二轴 550 连接, 如图 20 所示。第一轴 548 包括挡块 560 和第一支撑轴 562, 并且第二轴 550 包括挡块 564 和第二支撑轴 566。当挡块 560、564 与端口 440、442 接触时, 挡块 560、564 限制对偶线性操控器 540 的运动。支撑轴 562、566 分别通过用 o 形环密封的端口 440、442 滑动。此外, 惰性气体可以从变换器臂的背面流动以清洗反应室并从产物组合物方面保持臂较清洁。支撑轴 562、566 与移动喷嘴系统 424 分别在支架 534、536 处连接, 如图 15 所示。

支撑轴支撑移动喷嘴系统 424。此外, 反应室 420 可以包括支撑轨道以帮助支撑移动喷嘴系统。例如, 导轨可以包括于反应室的每一侧。导轨帮助确保平移期间的均匀性。在某些实施方案中, 臂包括在导轨上滚动的法兰连接的 rulon 轴承 (flanged rulon bearing)。

在一个实施方案中, 排放系统 358 包括管子 580, 如示意性地示于图 14。管子 580 包括分别与排放孔 450、452、454、456 连接的通道 586、588、590、592。排放系统 358 还包括过滤器 594、两个同轴的 Sodasorb® (W.R. Grace) 氯收集器 (chlorine trap) 596、598、和泵 600。管子 580 与过滤器 594 连接, 并且 Sodasorb® 收集器 596、598 置于过滤器 594 和泵 600 之间以防止氯破坏泵。来自第二氯收集器 598 的管线可以直接连接到泵。合适的泵为 Edwards 制造的干燥旋转泵, 如型号 QDP80。

可以调节沉积过程期间基材的温度以实现特定的目标。例如, 基材可以在沉积过程期间冷却, 这是因为较凉的基材可以将产物组合物在其表面冷

凝。然而,在某些实施方案中,在沉积过程期间,将基材加热至例如约 500℃。

基于本发明公开的内容,用于进行光反应性沉积的许多装置特征可以适用于进行光反应性致密沉积。总的来说,用于通过光反应性沉积形成涂层的装置、硅玻璃沉积和光学器件在 Bi 等人的名为“通过反应性沉积的涂层形成”的共同未决的美国专利申请 US09/715,935 和 Bi 等人的名为“通过反应性沉积形成涂层”的美国专利申请 US10/414,443 中有进一步的描述,上述申请在此通过引用作为参考。

良好限定的反应物流作为引导至反应区的流体片层因来自反应的热而易于在反应区后扩散。如果基材在反应区的附近相对于反应区扫过,则流体的扩散应不会显著。以上给出了对晶片与辐射束的距离范围的总体描述。

涂层材料的组成可以逐渐地或离散地改变以生产具有变化组成的层或具有离散组成差异的离散层,变化的组成可以包括两种组成间的组成的逐渐改变。所得过渡材料可以具有从第一组成向第二组成逐级变化的组成。总的来说,第一组成和第二组成是相邻层的组成(或同一层的相邻组成),这使得过渡材料提供了两个相邻层间组成的逐渐过渡。虽然过渡材料可以具有两个层,但过渡材料通常具有至少 3 个层,在其他实施方案中至少具有 4 个层,在进一步的实施方案中具有 5 到 100 层。本领域的普通技术人员会理解上述具体范围内的附加范围是可以预期的并且在本发明的公开范围内。可以根据需要选择总厚度。对于某些有利的实施方案,逐级过渡材料内的各层通常具有小于约 100 微米的厚度,在其他实施方案中具有小于约 25 微米的厚度,在进一步的实施方案中具有范围在约 500nm 至约 20 微米的厚度,在另外的实施方案中具有范围在约 1 微米至约 10 微米的厚度。本领域的普通技术人员会理解上述具体层数和层厚度范围内的附加范围是可以预期的并且处于本发明公开的范围。逐级过渡材料内的层可以具有或不具有大致相等的厚度。类似地,组成的逐级变化在过渡材料的各层间可以具有或不具有相等的级数。

对于在基材表面生产离散器件或其他图案化的结构,材料组成在光学结构内的不同位置通常是不同的。为了引入组成变化,可以操控沉积过程本身以生产具体结构。或者,各种图案化方法可在沉积后使用以形成选定的结构。沉积一个或多个涂覆层后的图案化在以下进一步描述。

采用在此描述的沉积方法,沉积在基材上的产物组成可以在沉积过程中

改变以在基材上的选定位置上沉积具有特定组成的涂覆材料，从而沿 x-y 平面改变涂覆材料的所得组成。例如，如果产物组合物在将基材扫过产物流时改变，则可以在基材表面上形成带或网格，且在不同带或网格位置上具有不同的涂层组成。采用光反应性致密沉积，可以通过调节反应形成产物组合物的反应物或通过改变反应条件来改变产物组合物。在某些实施方案中，反应物流体可以包括蒸气和/或气溶胶反应物，所述蒸气和/或气溶胶反应物可以变化以改变产物的组成。类似地，通过改变流体中掺杂剂元素的组成和/或数量可以选择掺杂剂的浓度。反应条件也可以影响所得产物的性能。例如，反应室压力、流体速率、辐射强度、辐射能量/波长、反应流中惰性稀释气体的浓度、反应物流体的温度可影响产物材料的组成和其他性能。

虽然在基材扫过产物流时通过改变反应物流体组成或反应条件可以引入产物组成的改变，但可能需要的是，特别是实施更显著的组成改变时，停止包括不同组成的不同沉积级之间的沉积。例如，为了用第一组成涂覆基材的一部分，并且用另一种组成涂覆其余部分，可以使基材扫过产物流以将第一组成沉积到沉积终结的特定点。然后，将基材平移余下的距离而不进行任何涂覆。然后，通过改变反应物流体或反应条件来改变产物的组成，并且在短时间稳定产物流体后，将基材以相对的方向扫过，从而使第二组成以与第一组成相补充的方式涂覆。

沉积工艺可以推广到在基材上沉积多于两种组成和/或更精致的图案。在更精致的工艺中，当稳定产物流体时和/或定位基材时，闸可以用于阻挡沉积。精确控制的台/传送器可以精确地使基材定位并扫过以进行特定组成的沉积。闸可以快速地打开或关闭以控制沉积。可以利用间隙隔开图案内各组成的不同位置，也可以不利用间隙。具体来说，可以在致密涂层中留下空隙 (void)，这样如需要槽或者空隙可以是层结构整体的一部分。直接形成具有选定空隙的高质量致密涂层的这种能力是光反应性致密沉积的独特特征。

在其他实施方案中，离散的掩模用于控制产物组合物的沉积。离散的掩模可以为涂覆材料的图案化提供有效和精确的方法。利用化学气相沉积和物理气相沉积，材料层从原子到分子水平建立，这可以包括掩模与底下的基材在原子或分子水平上紧密结合以防止掩模下的被沉积材料迁移到被阻挡的区域。因此，涂覆的掩模是表面上没有对应于掩模的独立自支撑结构的涂层，并且该涂覆的掩模通过沿涂覆掩模的原子水平的接触以化学方式或物理方

式结合到表面。相反，利用在此描述的产物沉积，产物直接以高速率流到基材表面，这使得具有平整表面置于另一平整表面之上的掩模提供了充分的接触以防止在沉积过程的时间范围内大量产物迁移通过掩模。虽然涂覆的掩模可以有效地用于光反应性致密沉积，但对于采用光反应性致密沉积使表面图案化而言，物理掩模为涂覆掩模提供了另一种有效的选择。物理掩模具有不结合到表面的完整的自支撑结构，这使得掩模可以从被涂覆的表面完整无除去。因此，在此的离散掩模方法与之前的用于气相沉积的适于光刻法的掩模方法不同。

在上述实施方案中，致密涂层的形成相应的包括将产物流引导至用离散掩模屏蔽的基材。离散的掩模具有表面，通常为平面，并在选定的位置上具有开口。离散的掩模阻挡除开口处外的表面，这使得来自流体的产物组合物可以通过上述开口沉积在表面上。因此，掩模提供了通过选择性地设置开口来使组合物在表面上形成图案。在某些实施方式中，合适的离散的掩模包括具有窄于产物流体的狭缝的掩模，这使得可以非常精确地控制沉积过程。狭缝的移动可以以一种或多种组成形成需要的、精确控制的图案。使用离散掩模后，可以将其取出并再使用。

在某些实施方案中，多个掩模可以用于沿单一层沉积涂覆材料。例如，通过第一掩模沉积图案后，第二补充掩模可以用于在以第一掩模沉积期间未被覆盖的表面的至少部分上沉积材料。利用在层上具有变化的化学组成的涂层完成单一层或其部分时，进一步的补充掩模可以用于形成复杂的图案。使用多个物理掩模后可以根据需要留下选定的空隙。

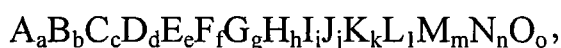
因此，采用光反应性致密沉积，多种有效方法都可用于改变层内或不同层中涂覆材料的化学组成以形成具有选定组成及材料内选定位置的三维结构。换言之，涂覆材料的性能，例如光学、电磁和/或物理性能和/或化学组成可以在三维结构内沿 x 、 y 和 z 全部三个轴改变以形成需要的组合。在光反应性沉积过程期间使材料尤其是光学材料的组合物形成图案在 Bi 等人的名为“光学结构的三维工程”的共同未决及共同转让的美国专利申请 US10/027,906 中有进一步的描述，该申请在此通过引用作为参考，并且上述方法可以利用在此的教导而进一步适用于光反应性致密沉积。

涂层的组成

进行光反应性致密沉积可以用于生产具有与可由激光热解生产的颗粒类似的组成的致密涂层，该组成跨越宽范围的组成。具体来说，该组成可以包括形成具有任选掺杂剂或添加剂组合物的晶体或无定形材料的一种或多种金属/类金属元素。此外，掺杂剂/添加剂可以用于改变颗粒的光学、化学和/或物理性能。将掺杂剂/添加剂结合到反应物流体会导致掺杂剂/添加剂在致密涂覆材料中的分布。

总的来说，致密涂覆材料的特征通常在于包括含有多种数量的不同元素并以不同的相对比例存在的组合物，其中所述数量及相对比例可以根据颗粒的应用来选择。不同元素的常见数量包括，例如，在约 2 种元素至约 15 种元素，其中可以预期 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、和 15。在某些实施方案中，一些或全部元素可以是金属/类金属元素。相对比例的通常数量包括，例如，在约 1 至约 1000000 范围内的值，其中可以预期约 1、10、100、1000、10000、100000、1000000 及它们合适的和。此外，预期的元素材料中，该元素为其单体的、未离子化的形式，如金属/类金属元素，即 M^0 。

替代地或附加地，这种亚微米级/纳米级颗粒的特征可以在于具有以下通式：



其中各 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、和 O 独立地存在或不存在，并且 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、和 O 中的至少之一是存在的，并且独立地选自包括 IA 族元素、2A 族元素、3B 族元素（包括镧系元素和锕系元素）、4B 族元素、5B 族元素、6B 族元素、7B 族元素、8B 族元素、IB 族元素、2B 族元素、3A 族元素、4A 族元素、5A 族元素、6A 族元素、和 7A 族元素的元素周期表中的元素；并且各 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、和 o 在化学计量可能的情况下独立地选自约 1 至约 1,000,000 的范围内的值，其中数字约 1、10、100、1000、10000、100000、1000000 及它们适合的和是可以预期的。材料可以是晶体、无定形的、或它们的组合。换言之，元素可以是元素周期表中除惰性气体外的任何元素。如在此所述，所有的无机组合物以及对无机化合物进行独特的创造性分组的所有子集都是可预期的，例如所有无机化合物或其除了单独的或一起的任何特定组合物、组合物的组、类、亚类（subgenus）以外

的组合等。

虽然在特定化学计量/组成方面描述了某些组合物，但化学计量通常只是大致的数量。尤其是，材料可以具有杂质及缺陷等。类似地，某些无定形材料可以大体上包括掺和物，这使得在材料易混的范围内不同组分的相对量是连续可调节的。在其他实施方案中，由于材料在平均组成下的不混合性，因此相分离的无定形材料可以以不同组成在不同区域内形成。而且，对于其中的相应化合物的元素具有多种氧化态的无定形和晶体材料，材料可以包括多种氧化态。因此，当在此描述化学计量时，实际材料还可包括少量相同元素的其他化学计量，例如 SiO_2 还包括一些 SiO 等。

在某些实施方案中，涂覆材料可包括，例如，硅、单质金属、和金属/类金属组合物，例如金属/类金属氧化物、金属/类金属碳化物、金属/类金属氮化物、金属/类金属磷化物、金属/类金属硫化物、金属/类金属碲化物、金属/类金属硒化物、金属/类金属砷化物以及它们的混合物和组合。特别是在无定形材料中，特定材料内元素组成的巨大变化都是可能的。虽然光反应性致密沉积对于以宽范围的组成生产致密涂层来说是通用的，但在一个实施方案中，用于引入掺杂剂/添加剂的某种主体材料由于其特定的性能而是需要的。对于光学材料，特别有利的某些材料包括，例如，氧化硅（二氧化硅）、磷酸盐玻璃、氧化锆、氧化铝、磷化铟、铌酸锂、钽酸锂、碲化物玻璃、氧化铝、二氧化钛、砷化镓、它们的组合以及它们的掺杂形式。某些金属/类金属氧化物对于光学应用和/或对于它们固结进入均匀的玻璃层的能力来说是特别需要的。用于形成掺杂用主体氧化物的合适玻璃包括，例如， TiO_2 、 SiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 TeO_2 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 V_2O_5 、 BiO_2 、 Sb_2O_5 以及它们的组合和混合物。其他金属/类金属氧化物在晶体形式下具有需要的光学性能，例如 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 和稀土元素，特别是 Nd、掺杂的 YAG。在此描述的用于致密涂层形成的方法特别适于采用或不采用掺杂剂/添加剂来形成金属/类金属氧化物颗粒。类似地，如下进一步所述，光反应性致密沉积是用于非氧化物材料的致密涂层的合适方法。

而且，光反应性致密沉积对一系列应用下的介电材料的沉积是有效的。介电材料的特性取决于特定应用。用于半导体制造的传统介电材料包括，例如，二氧化硅（ SiO_2 ，介电常数约 3.6）和氮化硅（介电常数约 7）。为了形成较小的集成器件，需要较低的介电材料。为了形成某些功能器件，需要较

高的介电材料。对于低介电材料,可以采用光反应性致密沉积以选定的孔隙率沉积氧化硅。多孔氧化硅在孔内具有空气,这有效地导致较小的介电常数,同时致密层具有受控的机械性能。高介电材料的涂覆如下所述。用于形成高介电材料的有利的组合物包括,例如, Al_2O_3 、掺杂氧化铝(例如,用 Zr、Si、Ti 和/或 Hf 掺杂)、 Ta_2O_5 、锆钛酸铅、氧氮化锆(zirconium oxynitride)、 BaTiO_3 、La 掺杂的 BaTiO_3 、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、元素银、元素铂等。

在特别有利的其他实施方案中,光反应性致密沉积可用于适用于燃料电池应用的致密涂层。虽然光反应性致密沉积可以用于一系列燃料电池产品,但特别有利的是用于利用陶瓷层形成燃料电池。燃料电池结构通常包括电解质电池组,其中各电池包括由隔板/电解质分开的阴极和阳极。电池串联堆叠,其中电内部连线或双极板提供电池组中相邻电池间的电连接。对于适当的燃料电池类型,光反应性致密沉积可用于形成阴极、阳极、电解质和/或内部连线以及它们的部分。燃料电池还可具有可以用光反应性致密沉积形成的非活性支撑材料。对于电极催化剂层的形成,可以采用光反应性致密沉积以受控的方式引入一些有限的孔隙以提供反应物即燃料或氧化剂对催化剂层的适当渗透。然而,电解质层通常是无孔的或选择性有孔的,以提供选择性的传导离子而不传导其他反应物。类似地,内部连线层是导电的但对于任何反应物来说都是无孔的,但这些材料通常形成轮廓以提供燃料/氧化剂进入电池的流体通道以及副产物从电池除去的流体通道。

对于在熔融碳酸盐燃料电池中使用,阳极催化剂可以是镍和/或钴掺杂的镍。类似地,对于熔融碳酸盐燃料电池中的阴极,催化剂可以是氧化镍或氧化锂镍。对于固体氧化物燃料电池,各种材料都适于阳极催化剂。尤其是,可以使用具有钇稳定的氧化锆(YSZ)的复合物(composite),其中 YSZ 起电极内离子导体的作用。掺氧化钛的氧化钇稳定的氧化锆可起离子导体和电导体的作用。合适的具体复合物包括,例如,含 Ni 或含钴、钼、铁和/或钛掺杂的镍的 YSZ 或含铜和氧化铈的 YSZ。用于固体氧化物燃料电池的合适的催化金属氧化物包括,例如,二氧化铈, $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$, 其中 M' 是锶、钇或它们的组合, M'' 是镍、镧、锰、钛、钒或它们的组合, $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$, 其中 M' 是锶、钇或它们的组合, M'' 是镍、镧、锰、铬、或它们的组合, $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$, 其中 M' 是锶、钇或它们的组合, M'' 是钛、镧、锰、铬、或它们的组合, $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$, 其中 M' 是锶、钇或它们的组合, M'' 是

镍、镧、锰、铬、或它们的组合，或者 $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中 M' 是锶、钇或它们的组合， M'' 是钼、镍、镧、锰、铬、或它们的组合。

对于熔融碳酸盐燃料电池，可以采用适当的前体和反应条件来沉积金属碳酸盐电解质。尤其是，碱金属碳酸盐可以与金属氧化物共同沉积。尤其是，可用采用 LiNO_3 、 KNO_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的前体在氧环境下以选择为达到碳酸盐低共熔点 (eutectic point) 的锂浓度来沉积碱金属碳酸盐和 LiAlO_2 的混合物。对于固体氧化物燃料电池，电解质通常是钇稳定的氧化锆。对采用气溶胶输送的光反应性沉积来说合适的钇前体包括，例如，氯化钇 (YCl_3)、硝酸钇 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的锆前体包括，例如，氯化氧锆 (ZrOCl_2)、硝酸氧锆 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。

电导元素可以包括单质金属、导电性碳、导电性金属化合物或它们的组合。尤其是，单质金属颗粒，如单质铜、银或金，可以共同沉积在电极内以提高电导性。类似地，石墨碳或其他导电性碳可以通过光反应性致密沉积来沉积以赋予电导性。只要没有氧或其他氧化剂存在，这些碳材料可以在后续加工期间加热。而且，金属组合物如掺杂的亚铬酸镧可以用于赋予电导性。掺杂的亚铬酸镧已被用于固体氧化物燃料电池的内部连线。类似地，这些材料可以作为具有适当的流体通道的涂层或层而被用于内部连线/双极板。可以涂覆可溶性化合物以在随后溶解该化合物后形成流体通道。例如，金属氯化物或金属硝酸盐可以采用气溶胶在没有任何另外的反应物的情况下沉积。可以如上所述使化合物形成图案。

此外，致密涂覆材料可以在无定形材料和/或晶体材料内包括一种或多种掺杂剂/添加剂。通常以非化学计量的量包含可以是掺杂剂/添加剂的复杂掺和物的掺杂剂/添加剂。掺杂剂/添加剂通常为金属或类金属元素，但其他有利的掺杂物/添加剂包括取代氧化物中的氧或相对于金属/类金属组分的其他阴离子的氟、氯、氮和/或碳。由于这些阴离子掺杂剂/添加剂像某些阳离子掺杂剂那样易于打断氧化物中氧键合的网络，它们易于降低氧化物玻璃的流动温度，并且这些掺杂剂/添加剂易于降低折射率和介电常数。掺杂剂/添加剂通常可以，例如，代替材料中的其他组分，从而保持整体电中性。掺杂剂/添加剂可以赋予得到的材料需要的性能。可以选择掺杂剂/添加剂的量以产出需要的性能同时保持材料适当的化学稳定性。在晶体材料中，掺杂剂/

添加剂元素可以在晶格格位代替主体元素,掺杂剂/添加剂元素可以处于之前未被占据的晶格格位和/或掺杂剂/添加剂元素可以位于晶隙位置。不同于晶体材料内的掺杂剂/添加剂,该晶体材料内的晶体结构影响掺杂剂/添加剂的结合,无定形材料内的掺杂剂/添加剂可以表现为更像是在主体材料内溶解以形成固体混合物的组合物。因此,材料的整个组成会影响所得的结合材料的化学性能,包括加工参数和稳定性。掺杂剂/添加剂在主体无定形材料内的溶解度可以影响特定掺杂剂/添加剂可以均相地结合进入致密涂覆材料的量。

掺杂剂,如稀土元素掺杂剂,通常包括在小于组合物中金属/类金属的约 15 摩尔%的范围内,在进一步的实施方案中小于组合物中金属/类金属的约 10 摩尔%的范围,在某些实施方案中为组合物中金属/类金属的约 0.001 摩尔%至约 5 摩尔%的范围,在其他实施方案中为组合物中金属/类金属的约 0.025 至约 1 摩尔%的范围。本领域的普通技术人员会理解本发明公开的范围类似地涵盖了上述具体范围内的范围。添加剂组合物类似于掺杂剂组合物,除了它们通常以较高的量被包含,但仍然是组合物中的少数组分,即小于组合物的约 50 摩尔%的范围,其中该范围内的任何及全部单独区间(cut off)都是可预期的。对于无定形材料,添加剂可以是改性剂或玻璃形成剂(glass former)和改性剂之间的中间组合物。改性剂可以打断氧化物玻璃内的氧网络以改变玻璃性能,如流动温度、热膨胀系数、化学耐久性和折射率。因此,添加剂可用于许多与掺杂剂一样的目的。方便起见,掺杂的和掺杂可以分别表示具有掺杂剂和/或添加剂的材料以及掺入掺杂剂和/或添加剂的过程。合适的掺杂剂/添加剂包括,例如,稀土金属,以及其他合适的元素。稀土掺杂剂可以对诸如折射率、感光度、荧光性和顺磁性的性能赋予所需要的改变。

在某些实施方案中,致密涂层可以用复合的组合物形成,该复合的组合物包括,例如,主体材料中的一种或多种金属/类金属元素,以及任选地,无定形主体材料中的一种或多种的选定掺杂剂/添加剂。类似地,晶体材料可以在晶体主体材料内用掺杂剂/添加剂来形成。掺杂的材料可以通过采用光反应性致密沉积直接沉积颗粒以形成粉末涂层,并接下来将粉末涂层固结成均匀的玻璃、多晶或晶体材料层而形成。或者,如下进一步所述,任何掺杂剂/添加剂可以在粉末涂层形成后引入粉末涂层,从而结合进入固结的均匀材料。

致密涂层可以采用光反应性致密沉积用复合的组合物形成。通过适当地引入反应物组合物以形成需要的主体材料可以形成具有需要的组成的材料。使组合物改性的元素,如以大致化学计量的量引入的元素以及掺杂剂/添加剂可以在形成主体材料期间被引入适当的主体材料中。具体来说,所选的元素可以通过改变反应物流的组成以需要的量引入。也可选择反应器中的条件以生产需要的材料。

对于无定形涂层,例如玻璃,虽然多种材料是有利的,但二氧化硅(SiO_2)基玻璃因其现有的商业化应用是有利的。适于与二氧化硅结合以形成无定形主体材料的其他玻璃形成材料包括,例如, Al_2O_3 、 Na_2O 、 B_2O_3 、 P_2O_3 、 GeO_2 等以及它们的组合。因此,多种玻璃形成组合物可以结合以形成具有需要的性能,如折射率的掺混的玻璃主体组合物。掺混的玻璃主体材料可以用其他材料掺杂以进一步调节材料的性能。某些非石英玻璃也非常适于光学应用,例如锆酸盐、磷酸盐、钙铝酸盐(aluminocalciate)、及碲化物。某些晶体材料也具有需要的光学性能。

可以引入掺杂剂/添加剂以改变致密涂层的性能,如光学性能和物理性能。例如,可以引入掺杂剂/添加剂以改变材料的折射率以及影响发射/增益带宽、和其他掺杂剂的吸收效率。对于光学应用,可以改变折射率以形成以选定频率范围内的光运行的特定光学器件。还可以引入掺杂剂/添加剂以改变材料的加工性能。掺杂剂/添加剂还可改变所得玻璃的物理性能,如热膨胀系数和/或化学耐久性。掺杂剂/添加剂还可以在材料内相互作用。例如,引入某些掺杂剂/添加剂,如 P_2O_5 和 Al_2O_3 以提高其他掺杂剂/添加剂的溶解度。掺杂的材料在生产光学器件中是有用的。采用在此描述的技术,掺杂的材料可制造成平面光学器件、电学器件、电化学电池组件以及其他器件和组件。

在一个实施方案中,有利的材料包括利用多种掺杂剂/添加剂形成光学玻璃的无定形组合物。在某些实施方案中,一种或多种掺杂剂/添加剂包含稀土金属。稀土金属因其对材料的光学和电学性能的改变而可以是需要的。此外,稀土掺杂剂/添加剂可以影响光发射性能,所述光发射性能可改变用于生产光学放大器和其他光学器件的材料的应用。稀土金属包括周期表 IIIB 族的过渡金属。具体来说,稀土元素包括 Sc、Y 和镧系。其他合适的掺杂剂/添加剂包括铜系元素。对于光学玻璃,作为掺杂剂/添加剂的有利稀土金属包括 Er、Yb、Nd、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Sm、Eu、Gd、Pr、Tm、Sc、Y 等以

及它们的组合。合适的非稀土金属掺杂剂/添加剂包括,例如,Al、Ga、Mg、Sr、Zn、Bi、Sb、Zr、Pb、Li、Na、K、Ba、W、Si、Ge、P、B、Te、Ca、Rb、Sn、In、Ti、Au、Ag、Ta、Mo、Nb等以及它们的组合。而且,某些第一行的过渡金属在光谱的可见光区或红外区具有光发射性能。具有需要的光学性能、适合用作掺杂剂/添加剂的第一行过渡元素包括,例如,V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、和Cu。光发射波长取决于过渡金属的氧化态。这种氧化态通常可以通过在沉积过程期间调节氧分压而控制。

已采用激光热解使各种材料形成为亚微米级/纳米级的颗粒。下文中描述一些这样的材料。采用光反应性致密沉积,这些材料可以直接形成为致密涂层。基于在此的描述,一系列另外的材料可以通过光反应性致密沉积来生产。

例如,氧化硅亚微米级/纳米级颗粒的生产在Kumar等人的名为“氧化硅颗粒”的美国专利US6,726,990中有述,该专利在此通过引用作为参考。该专利申请描述了无定形 SiO_2 的生产。二氧化钛亚微米级/纳米级颗粒和晶体二氧化硅亚微米级/纳米级颗粒的生产在Bi等人的名为“金属(硅)氧化物/碳复合材料”的美国专利US6,387,531中有述,该专利在此通过引用作为参考。尤其是,该申请描述了锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的生产。

此外,已形成了氧化锰的亚微米级/纳米级颗粒。上述颗粒的生产在Kumar等人的名为“金属氧化物颗粒”的美国专利US6,506,493中有述,该专利在此通过引用作为参考。该申请描述了 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和 Mn_5O_8 的生产。

而且,氧化钒亚微米级/纳米级颗粒的生产在Bi等人的名为“氧化钒纳米颗粒”的美国专利US6,106,798中有述,该专利在此通过引用作为参考。类似地,已生产出氧化银钒亚微米级/纳米级颗粒,如在名称均为“金属钒氧化物颗粒”的Horne等人的美国专利US6,225,007和Reitz等人的美国专利US6,394,494中、以及Ghantous等人的名为“高速率电池”的美国专利US6,503,646中有述,以上三篇专利在此通过引用作为参考。

此外,已通过激光热解在具有或不具有后续加热处理的情况下生产了氧化锂锰亚微米级/纳米级颗粒,如在Kumar等人的名为“复合金属氧化物颗粒”的美国专利US6,607,706中、Kumar等人的名为“生产锂金属氧化物颗粒的反应方法”的美国专利US6,482,374、以及Horne等人的名为“氧化锂

锰和电池”的美国专利 US6,136,287 中有述, 以上三篇专利在此通过引用作为参考。氧化锂钴、氧化锂镍、氧化锂钴镍、氧化锂钛和其他锂金属氧化物的生产在 Kumar 等人的名为“锂金属氧化物”的美国专利 US6,749,648 中有述, 该专利在此通过引用作为参考。

氧化铝亚微米级/纳米级颗粒的生产在 Kumar 等人的名为“氧化铝颗粒”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/136,483 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。尤其是, 该申请公开了 γ - Al_2O_3 的生产。通过激光热解/光反应性沉积同时利用掺杂的晶体和无定形氧化铝来形成 δ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 在 Chiruvolu 等人的名为“氧化铝粉末”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/969,025 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。

无定形氧化铝材料可以与其他玻璃形成剂如 SiO_2 和/或 P_2O_5 结合。例如, 用于光学玻璃形成的、氧化铝的合适的金属氧化物掺杂剂/添加剂包括氧化铯 (Cs_2O)、氧化铷 (Rb_2O)、氧化铊 (Tl_2O)、氧化锂 (Li_2O)、氧化钠 (Na_2O)、氧化钾 (K_2O)、氧化铍 (BeO)、氧化镁 (MgO)、氧化钙 (CaO)、氧化锶 (SrO)、氧化钡 (BaO) 等和它们中任意两种或更多种的组合。玻璃掺杂剂/添加剂可以影响例如玻璃的折射率和/或孔隙率。用于红外线发射器的合适的金属氧化物掺杂剂/添加剂包括, 例如, 氧化钴 (Co_3O_4)、 Er_2O_3 、 CrO_2 、 Tm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 等和它们中任意两种或更多种的组合。

此外, 已通过激光热解生产了氧化锡亚微米级/纳米级颗粒, 如在 Kumar 等人的名为“氧化锡颗粒”的美国专利 US6,200,674 中有述, 该专利在此通过引用作为参考。氧化锌亚微米级/纳米级颗粒的生产在 Reitz 等人的名为“氧化锌颗粒”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/266,202 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。尤其是, 描述了氧化锌亚微米级/纳米级颗粒的生产。

亚微米级/纳米级颗粒, 以及稀土金属氧化物颗粒、稀土金属掺杂的金属/类金属氧化物颗粒、稀土金属/类金属硫化物以及稀土金属掺杂的金属/类金属硫化物的相应涂覆在 Kumar 等人的名为“高发光磷光体颗粒”的美国专利 US6,692,660 中有述, 该专利在此通过引用作为参考。用于形成磷光体的合适的主体材料包括 ZnO 、 ZnS 、 Zn_2SiO_4 、 SrS 、 YBO_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ 和它们中任意两种或更多种的组合。作为掺杂剂/添加剂的用

于活化磷光体颗粒的示例性非稀土金属包括,例如,锰、银、铅等和它们的组合。用于形成金属氧化物磷光体的示例性稀土金属包括,例如,铕、铈、铽、铒等和它们的组合。通常,重金属离子或稀土离子用作磷光体中的活化剂(activator)。对于磷光体的应用,颗粒通常是晶体。

铁、氧化铁和碳化铁的生产在 Bi 等人的名为“由 CO₂ 激光热解生产的纳米晶体 α -Fe、Fe₃C、和 Fe₇C₃”的出版物(J. Mater. Res. Vol. 8, No. 7 1666-1674 (1993 年 7 月))中有述,该出版物在此引用作为参考。银金属亚微米级/纳米级颗粒的生产在 Reitz 等人的名为“金属钷氧化物颗粒”的美国专利 US6,394,494 中有述,该专利在此通过引用作为参考。由激光热解生产的亚微米级/纳米级碳颗粒在 Bi 等人的名为“由 CO₂ 激光热解生产的纳米级炭黑(Nanoscale carbon blacks produced by CO₂ laser pyrolysis)”的参考文献(J. Mater. Res. Vol. 10, No. 11, 2875-2884 (1995 年 11 月))中有述,该文献在此引用作为参考。

通过低速率激光热解生产硫化铁(Fe_{1-x}S)亚微米级/纳米级颗粒在 Bi 等人的 Material Research Society Symposium Proceedings, vol. 286, p. 161-166 (1993)中有述,该文献在此通过引用作为参考。用于激光热解生产硫化铁的前体为五羰基铁(Fe(CO)₅)和硫化氢(H₂S)。用于蒸气输送的其他合适的气态硫前体包括,例如,焦硫酸氯(S₂O₅Cl₂)、氯化硫(S₂Cl₂)、磺酰氯(SO₂Cl₂)、亚硫酸氯(SOCl₂)等以及它们中任意两种或更多种的组合。用于气溶胶输送的合适的硫前体包括,例如,可溶于水的硫铵((NH₄)₂S)、硫酸(H₂SO₄)等以及它们的任意组合。其他金属/类金属的硫化物材料可以类似地生产。

金属硼酸盐可以采用一种或多种金属前体和硼前体类似地形成。作为具体的实例,TiB₂在电池应用中具有潜在的用途。合适的钛前体包括,例如,四氯化钛(TiCl₄)、异丙氧基钛(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)等和它们中任意两种或更多种的组合。合适的硼前体包括,例如,三氯化硼(BCl₃)、二硼烷(B₃H₆)、BH₃等和它们中任意两种或更多种的组合。

氧化铈可以采用上述激光热解装置生产。用于气溶胶输送的合适的前体包括,例如,硝酸铈(Ce(NO₃)₃)、氯化铈(CeCl₃)、草酸铈(Ce₂(C₂O₄)₃)等和它们中任意两种或更多种的组合。类似地,氧化锆可以采用上述激光热解装置生产。用于气溶胶输送的合适的锆前体包括,例如,二氯氧化锆

(ZrOCl_2)、硝酸氧锆($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)等和它们中任意两种或更多种的组合。

用于芯片电容器的介电材料涂层的沉积在 Bryan 等人的名为“用于形成芯片电容器的反应性沉积”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US10/219,019 中有述,该申请在此通过引用作为参考。合适的介电材料包括钛酸钡(BaTiO_3)主体,任选混入其他金属氧化物。适合用适当的掺杂剂/添加剂结合到陶瓷芯片电容器的其他介电氧化物包括,例如, SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 、 Nd_2O_3 - 2TiO_3 、 La_2O_3 - 2TiO_2 等和它们中任意两种或更多种。

硅酸铝和钛酸铝三元亚微米级/纳米级颗粒的生产可以依照类似氧化银钒亚微米级/纳米级颗粒生产的步骤通过激光热解进行,所述氧化银钒亚微米级/纳米级颗粒生产在 Reitz 等人的名为“金属钒氧化物颗粒”的美国专利 US6,394,494 中有述,该专利在此通过引用作为参考。用于硅酸铝的生产的合适前体包括,例如,对于蒸气输送,氯化铝(AlCl_3)、四氯化硅(SiCl_4)等的混合物以及它们的组合,并且,对气溶胶输送,四(N-丁氧基)硅烷和异丙氧基铝($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)的混合物、四乙氧基硅烷和硝酸铝的混合物、或四乙氧基硅烷和氯化铝的混合物、或四乙氧基硅烷和异丙氧基铝的混合物等以及它们中的两种或更多种的组合。类似地,用于钛酸铝生产的合适的前体包括,对于气溶胶输送来说,溶于硫酸中的硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)和二氧化钛(TiO_2)粉末混合物、异丙氧基铝和异丙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的混合物等以及它们中任何两种或多种的组合。

亚微米级/纳米级颗粒以及具有复合阴离子的金属/类金属组合物的涂层的形成在 Chaloner-Gill 等人的名为“磷酸盐粉末组合物和利用复合阴离子形成颗粒的方法”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/845,985 中有述,该申请在此通过引用作为参考。合适的多原子阴离子包括,例如,磷酸根(PO_4^{3-})、硫酸根(SO_4^{2-})、硅酸根(SiO_4^{4-})等以及它们中两种或多种的组合。以上讨论了用于形成磷酸根阴离子的磷前体、用于形成硫酸根阴离子的硫前体和用于形成硅酸根阴离子的硅前体。合适的阳离子包括,例如,金属和类金属阳离子。磷酸盐玻璃可以用于各种领域。用于玻璃的磷酸盐组合物包括,例如,磷酸铝(AlPO_4)、磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)等以及它们中的任意两种或多种的组合。用于蒸气输送的合适的气态磷酸盐前体组合物包括,例如,磷(PH_3)、三氯化磷(PCl_3)、五氯化磷(PCl_5)、磷酰氯(POCl_3)、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 等以及它们中的任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的磷前体包

括, 例如, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ 、磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、磷酸一氢铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、磷酸 (H_3PO_4) 等和它们中的任意两种或多种的组合, 上述物质都适度可溶于水。

通过激光热解合成碳化硅和氮化硅在 Reitz 等人的名为“颗粒分散体”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/433,202 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。其他金属/类金属的碳化物以及金属/类金属的氮化物可以类似地生产。

包含硼和磷掺杂的无定形二氧化硅 (SiO_2) 的粉末涂层的形成在 Bi 等人的名为“通过反应性沉积的涂层形成”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US09/715,935 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。掺杂的二氧化硅粉末涂层被固结成玻璃层。用于无定形颗粒及粉末涂层的稀土金属和其他掺杂剂, 以及用于粉末涂层的复合玻璃组合物, 并且尤其是铟掺杂的硅酸铝和硅酸铝陶瓷粉末涂层和玻璃, 在 Horne 等人于 2002 年 3 月 15 日提交的、名为“光学材料和光学器件”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US10/099,597 中有述, 该申请在此通过引用作为参考。

对于某些对光学应用特别有利的主体玻璃形成材料和/或掺杂剂/添加剂, 合适的前体可以作为前体材料的代表性列举来描述。该代表性列举如下。

用于蒸气输送的合适的硅前体包括, 例如, 四氯化硅 (SiCl_4)、三氯硅烷 (Cl_3HSi)、三氯甲基硅烷 (CH_3SiCl_3)、四乙氧基硅烷 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 也被称为乙基硅烷和四乙基硅烷) 等以及它们中任意两种或多种的组合。合适的硼前体包括, 例如, 三氯化硼 (BCl_3)、二硼烷 (B_2H_6)、 BH_3 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于蒸气输送的合适的磷酸盐前体包括, 例如, 膦 (PH_3)、三氯化磷 (PCl_3)、五氯化磷 (PCl_5)、磷酰氯 (POCl_3)、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。合适的锗前体包括, 例如, GeCl_4 等以及它们中任意两种或多种的组合。合适的钛前体包括, 例如, 四氯化钛 (TiCl_4)、异丙氧基钛 ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。合适的液体铝前体包括, 例如, 仲丁氧基铝 ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、三甲基铝 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、三甲基铵铝 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。多种合适的固体铝前体组合物是可行的, 这种组合物包括, 例如, 氯化铝 (AlCl_3)、乙氧基铝 ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、异丙氧基铝 ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。合适的碲前体包括, 例如, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、

$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Te}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。

对于稀土金属前体，用于蒸气输送的合适的前体包括，例如，七氟二甲基辛酸铕、 $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于其他需要的金属掺杂剂/添加剂的某些代表性前体包括，例如，液体锌前体组合物，例如二乙基锌 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、二甲基锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。具有足够的气态输送蒸汽压的合适的固体锌前体包括，例如，氯化锌 (ZnCl_2) 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于蒸气输送的合适的锂前体包括，例如，固体，例如乙酸锂 ($\text{Li}_2\text{O}_2\text{CCH}_3$)，液体，例如溶于己烷的酰胺锂 (LiNH_2) 等以及它们中任意两种或多种的组合。

用于气溶胶生产的合适的硅前体包括，例如，可溶于醚的四氯化硅 $\text{Si}(\text{Cl}_4)$ 、可溶于四氯化碳的三氯硅烷 (Cl_3HSi)、胶体二氧化硅、可溶于醇的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。类似地，用于气溶胶输送的合适的硼前体包括，例如，可溶于水和各种有机溶剂的硼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$)、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的磷前体包括，例如，均可适度溶于水的磷酸铵 ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸一氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氢铵 ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) 和磷酸 (H_3PO_4)，以及可溶于醇和醚的 $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的铝前体包括，例如，可溶于许多有机溶剂的氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，以及可溶于水的硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和可溶于水的盐酸铝 ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，以及 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的钛前体包括，例如， $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 TiO_2OH 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的锗前体包括，例如， $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的碲前体包括，例如，可溶于醇的 TeCl_4 等以及其任意两种或多种的组合。

类似地，稀土掺杂剂/添加剂前体可以作为气溶胶供应。适于气溶胶输送的一些代表性稀土前体以及合适的溶剂列举如下。氯化钇 (YCl_3) 和硝酸钇 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) 溶于水中。氯化镧 (LaCl_3 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和六水合硝酸镧

($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。氯化铥 (TmCl_3 和 $\text{TmCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。氯化铕 (YbCl_3 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。氯化镨 (PrCl_3 和 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和六水合硝酸镨 ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。氯化钕 (NdCl_3 和 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和六水合硝酸钕 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。氯化铒 (ErCl_3 和 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中。其他的合适的稀土掺杂剂/添加剂包括, 例如, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 。

其他非稀土金属掺杂剂/添加剂也可用气溶胶输送。例如, 氯化锌 (ZnCl_2) 和硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 溶于水和某些有机溶剂如异丙醇中。用于从溶液进行气溶胶输送的合适的锂前体包括, 例如, 可溶于水和醇的乙酸锂 (LiCH_3CO_2) 和硝酸锂 (LiNO_3), 微溶于水、醇和某些其他有机溶剂的氯化锂 (LiCl), 微溶于水和醇的氢氧化锂 (LiOH) 等以及它们中任意两种或多种的组合。用于气溶胶输送的合适的铋前体包括, 例如, 可溶于稀释的水性酸溶液的硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) 等以及它们中任意两种或多种的组合。三氯化锑 (SbCl_3) 可溶于醇。叠氮化钡 ($\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和氯化钡 (BaCl_2) 可溶于水。适于气溶胶输送的其它钡化合物包括, 例如, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和它们的组合。合适的锑前体包括, 例如 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和它们的组合。

如上述所, 对于某些应用来说氟掺杂剂/添加剂是有利的。对于磷酸盐涂层石英玻璃, 特别有利的氟化物前体包括, 例如, 气体的三氟化磷 (PF_3), 这使得它适于蒸气输送进入激光热解/光反应性沉积反应室。用于蒸气和/或气溶胶输送的其他氟化物前体包括, 例如, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiF}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiF}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiF}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 SiF_4 、 $\text{Si}_4\text{F}_3\text{Cl}$ 、 SiF_2Cl_2 、 SiFCl_3 、 HPO_2F_2 、 $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POF}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 CF_4 、 $\text{CF}_3\text{COCF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 AlF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 GeF_2 、 GeF_4 、 GeF_3Cl 、 GeF_2Cl_2 、 GeFCl_3 、 TiF_4 、 $\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 C_2F_6 、 CCl_2F_2 、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ 、 $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{BF}_2$ 、 $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{BF}_2$ 、 HBF_4 等以及它们中任意两种或多种的组合。氟掺杂剂/添加剂可以作为金属/类金属元素的氟化物引入或以与氟类似的化合物引入。碳和氮掺杂剂/添加剂可以作为与其他前体伴随的元素引入, 并且碳可以作为乙烯或其他烃来供应。

总的来说, 对涂覆材料组成的选择是基于材料的预定用途。类似地, 类似地选择任何掺杂剂/添加剂。得到的致密涂层性能取决于组成, 所述组成包

括任何掺杂剂/添加剂和涂层的相例如结晶或无定形特性,以及涂层厚度和空间程度。以上就具体组成或更概括的方面详细描述了对某些应用来说需要的性能。

涂层性能

光反应性致密沉积是用于高速形成高质量致密涂层的通用方法。虽然较致密地形成了涂层,但在某些实施方案中密度可能小于完全致密的主体材料的密度。通过控制密度,可以向致密涂层中引入一些有限的孔隙。然而,由于涂层较为致密,涂层通常具有机械稳定性。这种在机械稳定的层内选择一些孔隙的功能对例如低介电材料的形成和燃料电池电极来说是有利的。同时,涂层可以形成有光滑的表面,并且在以下两方面均具有高度的均匀性:整个特定涂层内以及在相同条件下形成的不同基材上的涂层之间。

致密涂层的相对密度是相对于相同组成的完全致密化的材料来评价的。总的来说,采用光反应性致密沉积形成的致密涂层的相对密度为至少约 0.65 的范围,在其他实施方案中为约 0.7 至约 0.99 的范围,在某些实施方案中为约 0.75 至约 0.98 的范围,并且在进一步的实施方案中为约 0.80 至约 0.95 的范围。本领域的普通技术人员会理解上述具体范围内的附加范围是可预期的并且在本发明公开的范围内。光反应性致密沉积可以以与完全致密化材料大致相同的密度形成致密涂层。致密涂层的密度可以通过在涂覆前后称重基材并将该重量除以涂层的体积来评价。总的来说,对于单晶材料或晶畴 (crystalline domain),可以预期涂层的密度大致为本体材料 (bulk material) 的密度,但缺陷会改变这样的密度。对于多晶和无定形材料,密度可以具有较大的波动。密度降低可能与或不与可测量的表面孔隙率有关。

此外,材料的密度可以通过对蚀刻速率的评价来间接地作出评价。对于相应的材料,现有技术中已知大量的蚀刻方法。为了得到涉及密度的信息而采用蚀刻速率的实例在,例如, Kern 等人的名为“致密化硅酸盐玻璃的方法”的美国专利 US3,850,687 中、Majima 等人的名为“在硅单晶基材中检测晶体缺陷的方法”的美国专利 US5,766,976 中、以及 Bedell 等人的名为“在薄 Si/SiGe 双层中测量晶体缺陷的方法”的美国专利 US6,803,240 中有述,以上三篇专利在此通过引用作为参考。在某些实施方案中,蚀刻速率可以与具有类似组成和已知密度的材料的蚀刻速率相比较。

为了达到特定的目的,涂层的特征可以在涂层的层组成以及材料在基材上的位置方面改变。通常,为了形成器件,涂覆材料可以被局部化到基材上的特定位置。此外,可以以受控方式沉积多层涂覆材料,以形成具有不同组成的层。类似地,可以使涂层具有均匀的厚度,或者基材的不同部分可以用不同厚度的涂覆材料涂覆。可以例如,通过改变基材相对于颗粒喷嘴的扫过速度、通过使接收较厚涂层的基材部分多次扫过、或通过利用例如掩模使层形成图案来涂布不同的涂层厚度。选择性沉积涂覆材料的方法如上所述。替代地或附加地,层可以在沉积后通过蚀刻等形成轮廓。

因此,如在此所述,材料层可包含不具有与其他层相同的平整程度的特定层。例如,某些层可覆盖整个基材表面或其大部分,而其他层覆盖基材表面的较小部分。通过这种方式,层可以形成一种或多种局部化的器件。在沿平整基材的任何特定点处,穿过结构的截面图可能显示出与沿表面的另一点处不同数量的可识别的层。光反应性致密沉积可用于形成厚涂层。然而,对于适当的涂层厚度通常为中等或较小的应用,该方法也具有形成高质量涂层的优势。垂直于结构具有最大表面积的投影平面测量厚度。对于某些应用,致密涂层具有不大于约 2000 微米的厚度范围,在其他实施方案中为不大于约 500 微米的范围,在另外的实施方案中为约 50 纳米至约 100 微米的范围,在进一步的实施方案中为约 100 纳米至约 50 微米的范围。本领域的技术人员会理解上述明确范围内的附加范围和子范围是可预期的并且包含于本发明公开的范围。

在此描述的方法提供了在层内以及在相同条件下形成的层间具有非常高的均匀性的致密涂覆层的形成。致密涂覆层的厚度可以用如下设备测量:例如检测横截面的扫描电镜 (SEM),比如 Hitachi 生产的 SEM 仪器;基于分光光度法的膜分析装置,比如 FilmTek™4000 (Scientific Computing International, Carlsbad, CA);或基于棱镜耦合的装置,比如 2010 Prism Coupler (Meticon Corp., Pennington, NJ)。为了测量整个致密涂覆材料层的厚度变化,例如,可以采用 Meticon Prism Coupler 在跨越膜的 9 个点上测量厚度。附加地或替代地,SEM 分析可以在例如沿第一方向的约 10 个点上以及跨越垂直方向的约 10 个点上的横截面上进行。利用 FilmTek™的分光光度装置,可以使仪器以需要的点数,通常为 9 或更多自动进行测量,在进一步的实施方案中为 10、20、30 或更多的点。可以从这些测量中获得平均值和标准偏

差。上述测量装置的某一些仅适用于光学玻璃材料。在评价涂覆层的厚度和厚度均匀性中，排除了沿边缘的1厘米带。在某些实施方案中，面积为至少约25平方厘米的基材上厚度的一个标准偏差可以是在小于约0.5微米的范围，在其他实施方案中为小于约0.35微米的范围，在进一步的实施方案中为约0.075至约0.25微米的范围。此外，在同等条件下涂覆的多个基材间的平均厚度的标准偏差可以为小于约0.1微米，在其他实施方案中为小于约0.08微米，在进一步的实施方案中为约0.04至约0.06微米。本领域的普通技术人员会理解上述明确范围内的层内以及不同晶片的层间厚度的附加偏差是可以预期的并且在本发明的公开范围内。

此外，对于基材上的致密涂层可以实现非常低的表面粗糙度。表面粗糙度通常根据用于比较的表面的比表面积来评价。因时间及分辨率的问题，不同的技术可能特别适合于特定面积上表面粗糙度的评价。例如，原子力显微镜（AFM）可以用于在大致20微米×20微米面积的基材上评价均方根表面粗糙度，在此被称为 R_{AFM} 。合适的AFM仪器包括，例如，Digital Instrument（Santa Barbara, CA）的型号Nanoscope®4。采用在此描述的技术，可以获得范围在不大于约0.5纳米（nm）的 R_{AFM} 值和类似地平均粗糙度值（ R_a ），在其他实施方案中为约0.1nm至约0.3nm的范围。干涉量度法可用于在较大面积如480微米×736微米上实现表面粗糙度的测量。干涉断面测量仪是可以在亚纳米至毫米尺度上测量表面粗糙度的非接触式光学技术。采用数字信号处理以获得表面断面测量的合适的干涉断面测量仪是Veeco Instruments Inc.（Woodbury, NY）生产的Wyko系列断面测量仪。采用光反应性致密沉积，在480微米×736微米的面积上可以获得的均方根表面粗糙度（ R_{rms} ）值以及类似地平均表面粗糙度值（ R_a ）在不大于约10nm的范围内，并且在进一步的实施方案中为约1nm至约5nm的范围。本领域的普通技术人员会理解表面粗糙度在上述明确范围内的附加范围是可预期的并且在本发明公开的范围内。

致密涂覆材料的附加加工

虽然致密涂层基本可以以为拟定用途所选择的形式来沉积，但某些附加的加工可能是需要的或所需的。例如，某些加工可以进一步改进涂层的质量，例如，在结晶度或纯度方面。其他加工可以改变材料的组成或向涂层加入附

加的组合物。某些附加的加工可以包括加热，但加工温度通常显著低于将粉末涂层固结成致密涂层的温度。对于向致密涂层加入另一种组合物，上述加工可能包括或不包括加热。

由于致密地形成了涂层，通常不需要对涂层实施烧结或其他主要的收缩作用。因此，通常不将致密涂层加热至流动温度，如熔融温度或玻璃态转化温度。然而，可以加热材料以使材料退火以改进均匀性。这样的加热导致了材料一定程度的收缩，同时相应地提高了密度。以摄氏度单位计，退火温度通常不高于流动温度的约 60%，并且在其他实施方案中为不高于流动温度的约 50%。如果加热在氧化气氛中进行，这样的加热可以除去某些杂质，如碳杂质。通常，在上述条件下加热致密涂层不会改变材料的结构，即无定形、多晶或晶体。合适的加工温度和时间通常取决于致密涂层的组成。

致密层沉积后，可以切断前体，这使得反应物流仅包括燃料和氧源，从而反应形成没有可冷凝材料的气态/蒸气产物。从燃料和氧源的反应得到的火焰可以用于加热涂覆的基材，而不会在基材上沉积任何附加的材料。火焰加热步骤可以在涂覆步骤之间进行，或者在沉积若干层后进行，其中各涂层可能与其它层具有或不具有相同的组成。如下所述，附加的加热步骤也可以在从反应器除去基材后进行。

热处理可以在合适的炉中进行。在压力和/或气体组成方面，会需要控制炉内的气氛。合适的炉包括，例如，感应炉、箱式炉或管式炉，其中气体流动通过包含涂覆的基材的空间。加热处理可以在从涂覆室除去涂覆的基材后进行。在替代的实施方案中，加热处理结合到涂覆过程，这使得加工步骤可以以自动方式在装置中顺序进行。

对于许多应用，需要涂布具有不同组成的多个致密涂层。总的来说，上述多个致密涂层可以跨越被涂覆的基材的 x-y 平面相互邻接布置（例如垂直于基材相对于产物流的运动方向），或跨越被涂覆的基材的 z 平面以一个在另一个之上的方式堆叠，或采用相邻区域及堆叠层的任何合适的组合。各涂层可以涂布为需要的厚度。

对于某些实施方案，不同的组成可以在一层内彼此相邻沉积和/或沉积为相邻层。类似地，具有不同组成的截然不同的层可以沉积为交替层。具体来说，具有不同组成的两个层可以以一个在另一个之上的方式沉积，或者，附加地或替代地，以一个接着另一个的方式沉积，比如层 A 和层 B 形成

AB。在其他实施方案中，可以沉积两个以上的各具有不同组成的层，比如层 A、层 B 和层 C 沉积为三个连续的（例如一个堆叠在另一个之上，或者与另一个相邻，或者相邻并堆叠）层 ABC。类似地，可以形成具有不同组成的交替顺序层，比如 ABABAB...或 ABCABCABC...。可以根据需要形成具有特定组成和/或光学性能的层的其他组合。

具有多个颗粒涂层的材料可以在沉积各层后或沉积多个层后进行热处理，或者是上述两种方法的某种组合。然而，通常可能需要对多个层同时进行热处理。具体来说，同时对多个层进行热处理可以减少制造过程的时间和复杂度，由此可以减少制造成本。如果加热温度选择为合理的数值，则不会有涂覆材料被加热到接近其流动温度的点，这使得多层或同一层内的边界不会在界面处融合。为了在沉积后形成图案化的结构，图案化方法如平板印刷法和光刻法与蚀刻法如化学蚀刻、干法蚀刻或基于辐射的蚀刻一起可以用于在一个或多个层中形成需要的图案。通常在沉积附加材料前对结构进行这样的图案化。

虽然可以在沉积期间通过适当地将元素引入用于致密涂层生产的反应物流来选择组成，替代地或附加地，形成致密涂层后粉末涂层组成可以在其整体上或选定区域上改变。这种组成的改变可以对多孔的致密涂层特别有效，但对足够薄的涂层也可以为完全致密涂层进行上述方法。致密涂层组成的改变可以包括引入大致为化学计量的量的元素和/或掺杂剂/添加剂。一种或多种附加的元素可以通过在退火温度，如上述柔和的加热温度下缓和加热而结合到致密涂层中。附加元素可以在反应室内或从反应/涂覆室除去致密涂层后施用到致密涂层。如果元素在将涂覆的基材从反应室除去后施用到致密涂层，则附加的元素可以直接或使用电子迁移沉积来施加到致密涂层。

通常，一种或多种改性元素被作为包含需要元素的组合物而施加。组合物中任何其余的元素通常会在加热过程期间挥发，但氧或其他来自该组合物的非金属/类金属元素还可以结合到致密涂层中。例如，金属/类金属硝酸盐在热处理期间可以包括，金属/类金属元素结合进入主体材料以及除去氮氧化物以除去组合物的反离子。组合物可以作为溶液、气溶胶和/或粉末被施用到致密涂层。总的来说，使用溶液可以便于组合物沿致密涂层通过溶液在致密涂层上的流动以及进入致密涂层的流动进行均匀铺展。通过使用适当湿润粉末涂层的液体体积，溶液的浓度可以选择为以需要量的改性元素对更均匀的

组成分布做出贡献。表面活性剂和/或对溶剂的选择可以用于减少表面张力以及便于溶液大致均匀的铺展。溶剂可以在对致密涂层进行热处理之前和/或期间蒸发以使改性元素结合到致密涂层中。任何表面活性剂可以选择为在加热步骤期间例如通过分解而挥发。

反应室的反应物输送系统可以用于在反应室内将组合物供应到致密涂层。尤其是，包含改性元素的组合物可以在涂覆装置内通过经由反应物入口喷洒该组合物的溶液而被施用，这使得该组合物被施用到基材的全部或选定部分。包含改性元素的组合物可以例如作为气溶胶采用气溶胶输送系统来施用。辐射束既可以在喷洒组合物期间被关闭，也可以被调节为非常低的功率以在不使组合物反应的情况下蒸发部分溶剂。如上所述的反应物输送系统可适用于输送未反应的组合物。涂覆过程可以用于例如，通过使基材以恒定速率扫过具有改性元素的溶液的输送流，将大致均匀的涂层涂布到致密涂层上。

或者，改性元素可以在将致密涂层从反应室除去后施用到该结构。改性元素可以作为液体、气溶胶和/或粉末，通常以组合物的形式，例如通过喷雾、刷涂、浸涂等施用到致密涂层。对于在反应室内施用的溶液，可以选择溶液的浓度和其他性能以获得改性元素沿致密涂层和/或固结材料的均匀分布。对于在致密涂层上获得组合物的均匀分布来说，致密涂层的浸渍涂覆可以是方便的方法。

并非使具有改性元素的组合物在致密涂层上以及穿过致密涂层自然迁移，而是可以使用电场驱动改性元素的离子进入主体基质。具体来说，可以使用电泳或电子迁移沉积将改性元素引入材料。在该方法中，电场用于驱动离子进入致密涂层的主体基质。含主体离子的溶液与致密涂层接触。通常，电极置于基材涂层后同时反电极置于溶液内，这使得朝向基材后的电极驱动的离子被驱动进入致密涂层。如需要，可以使用多于一个的各种类型的电极。此外，可以通过电子迁移沉积，将多种改性元素同时或顺序引入致密涂层中。进入涂层的电子迁移沉积在名为“纳米颗粒生产和相应结构”的共同未决、共同转让的美国专利申请 US10/195,851 中有进一步的描述，该申请在此通过引用作为参考。

可以通过使用溶液隔板 (solution barrier) 使溶液选择性地只与致密涂层的一部分接触，将改性元素例如掺杂剂/添加剂引入致密涂层的选定部分。替

代地或附加地，致密涂层的一部分可以用掩模比如用于电子加工的常规光刻胶覆盖以阻挡改性元素迁移进入被掩盖的区域。通过改变不同改性元素的电子迁移沉积之间的掩模方式，可以将多种改性元素顺序地施用到涂覆基材的相同和/或不同部分，但可选是重叠的部分。

致密涂层的用途

在此描述的致密涂层技术可以有效地用于许多应用中。为了给出某些不同类型的实例，将讨论在太阳能电池、光催化、防护硬涂层、透明电极、隔热涂层、介电膜、超导层、金属涂层、燃料电池、光学应用以及电学应用中的应用，以及复合结构的总体描述。在某些上述应用中，致密涂层可以在整个基材表面涂布。例如，单一的致密涂层或其部分可能作为其他材料上的涂层或与其他材料一起提供需要的功能。然而，对某些应用，一个或多个层形成图案以形成起器件作用的局部化结构。选定图案的范围可以从简单到复杂，并且对特定应用可以适当选择器件的尺寸。

在某些实施方案中，涂层基本覆盖基材表面以提供需要的性能。可需要某些简单的图案化，以使部分表面未涂覆，或从涂层外侧提供对基材的通路。然而，在其他应用中，需要较复杂的图案化以形成较精细的集成结构。

对于材料较复杂的图案化，基材上的图案化层示意性地示于图 21 和 22，该层可以是例如电路、光电路或其他结构的部分。如图 21 所示，电路 600 包括基材 608 上的器件 602、604、606。包含器件 602 的截面图示于图 22。器件 602 包括底层材料 612、芯材料 614 和上层材料 616。在某些实施方案中，可以不使用底层和/或上层。总的来说，芯材料 614 在重要性能上可以与底层材料 612 及上层材料 616 不同，这可能是因为例如组成不同、密度不同或晶体结构不同而造成的。底层材料 612 与上层材料 616 在组成和/或性能上可能相同或不同。在某些实施方案中，基材 608 可以由例如硅、氧化铝或其他常规的平整材料形成。常见基材为圆形晶片，但也可使用方形或其他形状的基材。而且，可以涂覆非平整基材，这对某些燃料电池的实施方案来说可以是特别需要的。

在另一实例中，通过形成两个或更多个层，可进行受控沉积或蚀刻步骤以产生示意性地示于图 23 的结构。可以采用光反应性致密沉积来沉积上述层。形成轮廓的结构 630 包括与该结构的其余部分相邻的一个或多个支撑层

632, 以及支撑层 632 上的一个或多个轮廓层 634。轮廓层 634 包括具有散布的间隔材料 638 的功能结构 636。附加的上层材料 640 可以任选地总体上置于轮廓层 634 之上, 如图 24 所示。热处理可以在包括形成图案前和/或后的适当点进行。附加的平面化, 如化学-机械抛光也可以在形成一个或多个层之后进行。

图案化的结构可以是包括若干竖直集成层的堆叠结构, 如图 25 所示。参考图 25, 集成的超结构或超点阵 650 包括三个层 652、654、656。各层通常包括多个集成器件 658。此外, 图案化的结构可以用于形成各层间的内部连线。参考图 26, 利用光反应性致密沉积形成的层间内部连线 660 跨越三个层 662、664、666 并且连接器件 668、670。层间内部连线 660 可以是电导体、光学材料, 或者它可以具有其他功能特性。

二氧化钛的薄层已显示出响应紫外光的光催化活性。光催化材料比如晶体二氧化钛的适当薄层可以提供对可见光透明同时在暴露于紫外光时具有光催化活性的光催化层。这种光催化活性可以应用于自清洁表面的形成。这种自清洁表面已用于重要的商业应用, 例如用于自清洁窗户玻璃。使用嵌入的颗粒形成光催化表面在 Kambe 等人的名为“紫外光阻挡及光催化材料”的美国专利 US6,099,798 中有进一步描述, 该专利在此通过引用作为参考。用于在片状玻璃上形成光催化涂层的方法在例如 McCurdy 的名为“在平整玻璃上沉积二氧化钛涂层的方法”的美国专利 US6,238,738 和 Greenberg 等人的名为“光催化活化自清洁物品及其制造方法”的美国专利 US6,413,581 中有进一步的描述, 以上两篇专利在此通过引用作为参考。光反应性致密沉积对在窗户玻璃及其他基材上形成光催化自清洁表面是有效的可选方法。

太阳能电池为产生电力提供了重要的选择。太阳能电池具有基材电极、给电子层、受电子层和透明电极的基础结构。在某些太阳能电池结构中, 给电子及受电子材料由适当掺杂的半导体材料形成。光反应性致密沉积是用于沉积掺杂硅层的合适的方法。可以使用其他材料如碳材料作为电子受体。为了提高表面积, 波纹表面的形成在 Kambe 等人的名为“太阳能电池”的美国专利 US5,986,206 中有述, 该专利在此通过引用作为参考。US5,986,206 专利描述了与光导聚合物组合使用的微粒受电子材料的用途。利用光反应性致密沉积, 可以在柔性基材上形成连续的层。接下来可以使柔性基材起波纹以形成波纹太阳能电池表面。或者, 可以在沉积过程前使柔性基材起波纹,

这样，直接在波纹基材表面上进行致密沉积。光反应性致密沉积可以用于沉积受电子层、给电子层、底电极层和/或透明电极。

透明电极在各种应用，如上述太阳能电池应用及各种显示器应用中都是重要的。使用透明电极的显示器应用包括，例如，液晶显示器。参见，例如，Song 等人的名为“具有多个区域的液晶显示器及其制造方法”的美国专利 US6,710,837，该专利在此通过引用作为参考。透明电极提供通过该电极进入器件或从器件出来的可见光传输，同时提供电的传导。通常，透明电极为器件内另一电极的反电极。透明电极可以例如由氧化锡、氧化铟锡 (ITO)、银、金等的薄层来形成。如上所述，这些薄电极涂层可以采用光反应性致密沉积形成。

致密涂层还可用于形成防护涂层，如硬涂层。例如，氧化铝可以形成有用的硬涂层以在各种应用，如半导体应用中作为防护层。氧化铝作为电路硬涂层的用途在 Sukonnik 等人的名为“用于电路系统的基材及采用该基材的电路”的美国专利 US5,055,967 中有进一步的描述，该专利在此通过引用作为参考。

致密涂层还可以用作隔热涂层。隔热涂层可用于一系列应用中，以保护材料不受高热量破坏。合适的隔热结构包括，例如，涡轮叶片和燃烧器组件。隔热涂层可以例如由钇稳定的氧化锆（二氧化锆）、氧化镧、铬酸镧、氧化铬、铬酸镧或它们的组合形成。隔热涂层在 Bruce 等人的名为“由具有烧结抑制剂的隔热涂层保护的物品及其制造”的美国专利 US6,821,641 中有进一步的描述，该专利在此通过引用作为参考。

有利的光学器件包括，例如，光学波导器件，如光学耦合器、分离器 (splitter)、阵列波导光栅 (AWG) 等。在基材表面上制造的波导是指平面波导。平面波导在用于光通信和其他光电应用的集成光电路的生产中是有用的。其他有利的光学器件包括，例如，三维光学存储器件、布拉格光栅、光学衰减器、光学分离器/耦合器、光滤波器、光学开关、激光器、调制器、内部连线、光隔离器、光分插复用器 (OADM)、光学放大器、光学偏振器、光学循环器、移相器、光学镜/反射镜、光学相位延迟器以及光学检测器。

特别有利的其他器件包括光子晶体。光子晶体是其单晶胞尺寸在约四分之一至约一个光波长范围的晶畴的有序阵列。例如，可见光的波长为约 380nm 至约 780nm。通常，有利的光子晶体的尺寸为约 100nm 至约 1000nm。

合适的晶畴可以采用在此描述的方法形成图案。光子晶体可以与其他光学器件结合到电路中。光子晶体可以由例如二氧化硅、二氧化钛、氧化锌以及它们的掺杂形式的晶畴的有序阵列来形成。由于有序阵列的尺寸，光子晶体可以具有防止光在任何方向上传播的光子带隙。因此，光子晶体可以用于控制自发的光发射以及使光非常突然的弯曲。

各种功能材料可以结合到电路等中。合适的功能材料包括，例如，用于内部连线的导电材料、超导材料如氧化钇钡铜(YBCO)、用于与相邻的功能组件绝缘的低介电材料、高介电材料、半导体材料、和其他合适的材料。合适的材料可以作为致密涂层沉积并形成图案，如上所述。

特别有利的另一种应用涉及电化学电池组或其组件的形成。虽然合适的电化学电池可以是干电池、燃料电池、电解槽等，但进一步描述燃料电池作为具体实例。对于干电池，光反应性沉积可以用于沉积集电器、电活性电极、隔板、或它们的组合。燃料电池通常包括系列单独电池的电池组。各单独的电池包括阳极、阴极和使该阳极和阴极隔开的电解质。电内部连线或双极板串联连接相邻电池，并且可以提供反应物到各电极的流体通道。电池组通常在合适的容器中，该容器介导燃料、氧化/还原剂、热量及废产物如水和二氧化碳的流动。电池组末端的集电器将该电池组与外部电路连接以进行功率输送。适当的控制系统可以用于控制反应物流体和燃料电池系统的其他特征。

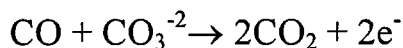
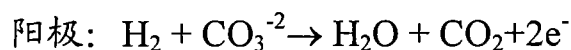
参考图 27，电池组 700 具有由内部连线/双极板 708、710 隔开的三个单独的电池 702、704、706。集电器 712、714 连接到外电路 716。电池 702、704、706 均包括阳极 718、阴极 720 和电解质 722。内部连线/双极板 708、710 在表面前后具有分开的流体通道用于分别将燃料输送到相邻的阳极以及将氧/氧化剂输送到相邻的阴极。在某些实施方案中，内部连线/双极板相对侧的流体通道互相垂直（交叉流动）以便于连接到燃料电池容器内的歧管，但也可采用其他结构。在同向流动（co-flow）构型中，两种反应物流体以相同方向引导通过电池，而在逆流构型中，反应物以相反方向流动通过电池以减少热点（hot spot）。类似地，集电器 712、714 均提供反应物向相邻电极的输送。向阳极输送燃料示意性地以流动线 724 表示，而向阴极输送氧示意性地以流动线 726 表示。

将膜电极构件分开的双极板可以由不锈钢或石墨形成。然而，不锈钢会随着时间被腐蚀，这会导致丧失燃料电池的性能。此外，考虑到流体通道，

石墨难以加工，并且相对较贵。因此，需要对不锈钢或其他不昂贵的金属导体涂覆耐腐蚀涂层。合适的涂层包括，例如，银、金、铂、钯、铜，以及导电性的金属化合物，如 TiN。其他合适的涂覆材料为，例如，掺杂的铬酸镧，其中掺杂剂可以是，例如，Sr、Ca、Ba、Y 或它们的组合。进料可以包括金属硝酸盐。为了在诸如导电性、热膨胀系数、粘合性、Cr 蒸气不渗透性、与基础金属以及阳极和阴极层的化学相容性的性能方面就所需的热、化学、机械及电学性能对涂层进行调整，可以沉积具有分级组成的多个层。通过喷雾燃烧火焰热解来沉积镧金属氧化物的取向膜在 Ichinose 等人的名为“通过喷雾燃烧火焰技术沉积 LaMO₃(M-Ni、Co、Cr、Al)取向膜”，Jpn. J. App. Phys. Vol.33, pp5907-5910 (1994) 中有述，该文献在此通过引用作为参考。

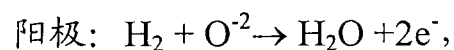
此外，如上所述，还可以通过合适的导电材料的光反应性致密沉积来沉积双极板。导电材料可以用可溶材料形成图案，所述可溶材料溶解以暴露双极板内的流体通道。如需要，整个电池或甚至是整个电池组都可以由光反应性致密沉积来沉积。

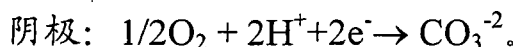
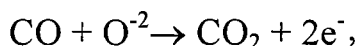
在熔融碳酸盐燃料电池中，氧与二氧化碳一起输送，并且燃料可以是氢和/或一氧化碳。半反应为：



电解质是熔融碳酸盐，如碳酸锂、碳酸钾或它们的混合物。电解质可以悬浮在电绝缘、化学惰性的陶瓷基质上。电解质和陶瓷基质可以通过光反应性致密沉积来共同沉积。由于较高的操作温度，用于阳极的催化剂材料可以是镍或镍-铝合金，而用于阴极的可以是氧化镍或锂掺杂的其他过渡金属氧化物。多孔阳极和阴极材料可以采用光反应性致密沉积作为多孔致密涂层沉积。熔融碳酸盐燃料电池在例如 Lee 等人的名为“熔融碳酸盐燃料电池”的美国专利申请 US2003/0072989A 中有进一步描述，该申请在此通过引用作为参考。

固体氧化物燃料电池具有特别的机会和挑战。这些燃料电池使用陶瓷、固体电解质，这种电解质减少了腐蚀问题，并消除使用液体电解质带来的电解质管理问题。通常，氧在阴极基于以下反应被还原。在阳极，氢、一氧化碳或甲烷可以根据以下反应被氧化：





固体氧化物燃料电池使用输送氧化物离子 O^{2-} 的电解质进行离子输送。电解质包括可以有效输送氧化物离子的氧化物材料。合适的电解质材料包括,例如,钇温度的氧化锆(通常具有至少约 3 摩尔%的钇),其中钇在室温下稳定立方相,以及具有较少量钇及稳定的四面体相的部分钇稳定氧化锆。其他合适的氧化物材料如上所述。内部连线可以由导电性的并且在电池运行温度下稳定的合适的材料形成。固体氧化物燃料电池总体上在名为“固体氧化物燃料电池”的美国专利 US6,558,831 中有进一步描述,该专利在此通过引用作为参考。

总的来说,除某些固体氧化物燃料电池外,燃料电池电极通常是平的。然而,可以通过使组分沿弯曲的台板(platen)如波纹台板沉积来提高表面积。该波纹台板提高每单位长度的表面积。该台板可以是结合到电池或稍后除去的金属或其他基材材料。电解质/隔板材料可以具有较大的膨胀,这使得密封件可以与电解质/隔板接触。这样的边缘可以用密封材料涂覆,所述密封材料如随后熔合的玻璃或多种金属氧化物陶瓷焊接材料。在具有密封边缘的本实施方案及其他实施方案中,可以利用掩模或利用被改变大小及定位的喷嘴沉积密封材料,从而特定地沿边缘沉积。类似地,沉积在边缘内面上的材料可以利用掩模及适当改变大小和形状的喷嘴来沉积。

固体氧化物燃料电池可以利用具有圆形或椭圆形横截面的棒形电极形成。用于这些电池的组件可以具有非平面的外形。所述组件可以是阳极、阴极如多孔的掺杂亚锰酸镧阴极、或其上放置阳极或阴极的惰性材料。利用圆形电极,电解质可以放在电极周围,并且更复杂的内部连线构造可用于串联连接电池。对组件的形成要考虑成本、强度、耐久性及导电性。利用椭圆电极,内部连线可以沿椭圆的一侧放置,并且电解质和反电极可以沿椭圆的相对侧放置,这使得电池可以以类似于平面电极的结构串联堆叠。用于固体氧化物燃料电池的管形电极在例如 Borglum 的名为“制造封闭末端陶瓷燃料电池管的方法”的美国专利 US6,379,485 中有进一步描述,该专利在此通过引用作为参考。

在某些实施方案中,电解质层可以为约 0.1 微米至约 200 微米,而电极

可以为约 0.5 微米至约 750 微米。较薄的值可特别适于形成微型燃料电池。电极通常是有气孔的。为了实现上述多孔性，电极可以具有的平均密度为完全致密化材料的约 65%至约 85%，在其他实施方案中为完全致密化材料的约 70%至约 80%。电解质和内部连线/双极板通常是完全致密化的，以防止气体流过它们。因此，气态反应物不混合。本领域的普通技术人员会理解厚度和密度的附加范围是可预期的并且在本发明公开的范围内。采用涂覆工艺形成电化学电池组件在 Horne 等人的名为“用于电化学电池生产的反应性沉积”的共同未决美国专利申请 US10/854,931 中有进一步描述，该申请在此通过引用作为参考。

在此使用的术语“在...范围内”或“之间”包括在术语“在...范围内”或“之间”后列出的数值所限定的范围，以及上述范围内的任何及全部子集，其中，所述各子集被定义为具有上述范围内的任何数值作为第一端点值以及上述范围内大于该第一端点值并在上述范围内的任何数值作为第二端点值。

上述实施方案的目的是示意性的而非限制。附加实施方案在所附权利要求内。虽然已通过参考具体实施方案说明了本发明，但本领域的技术人员会理解在不偏离本发明精神及范围下可以在形式及细节上作出改变。此外，在此使用的术语“包括”、“包含”和“具有”都具有非限制性的广泛含义。

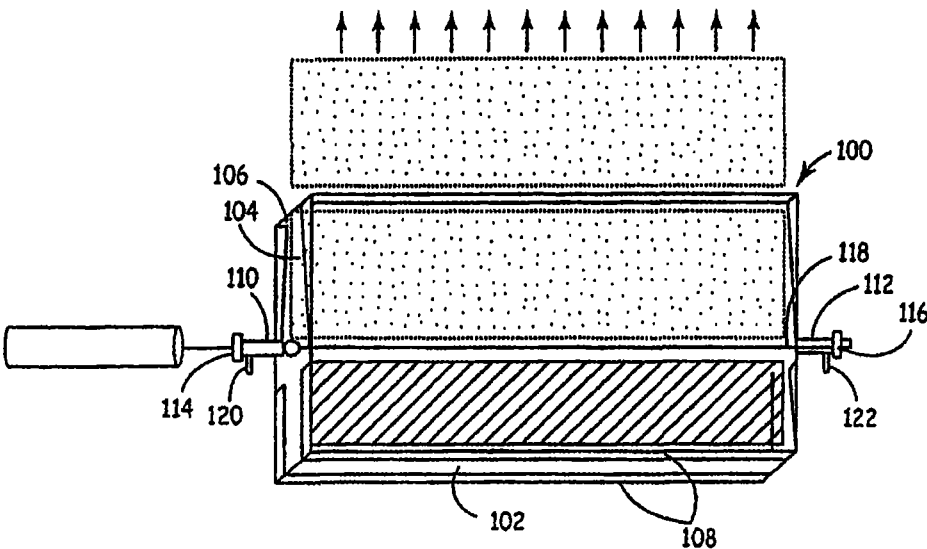


图 1

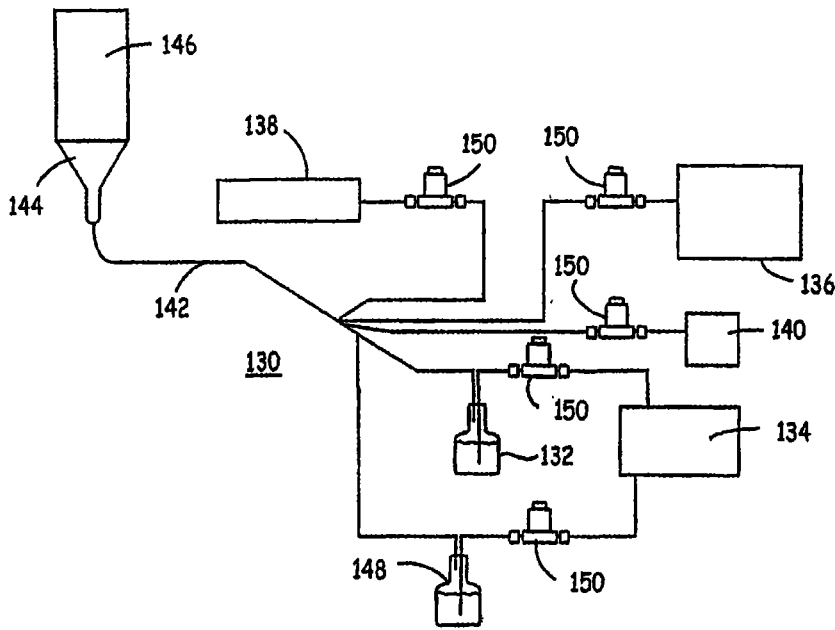


图 2

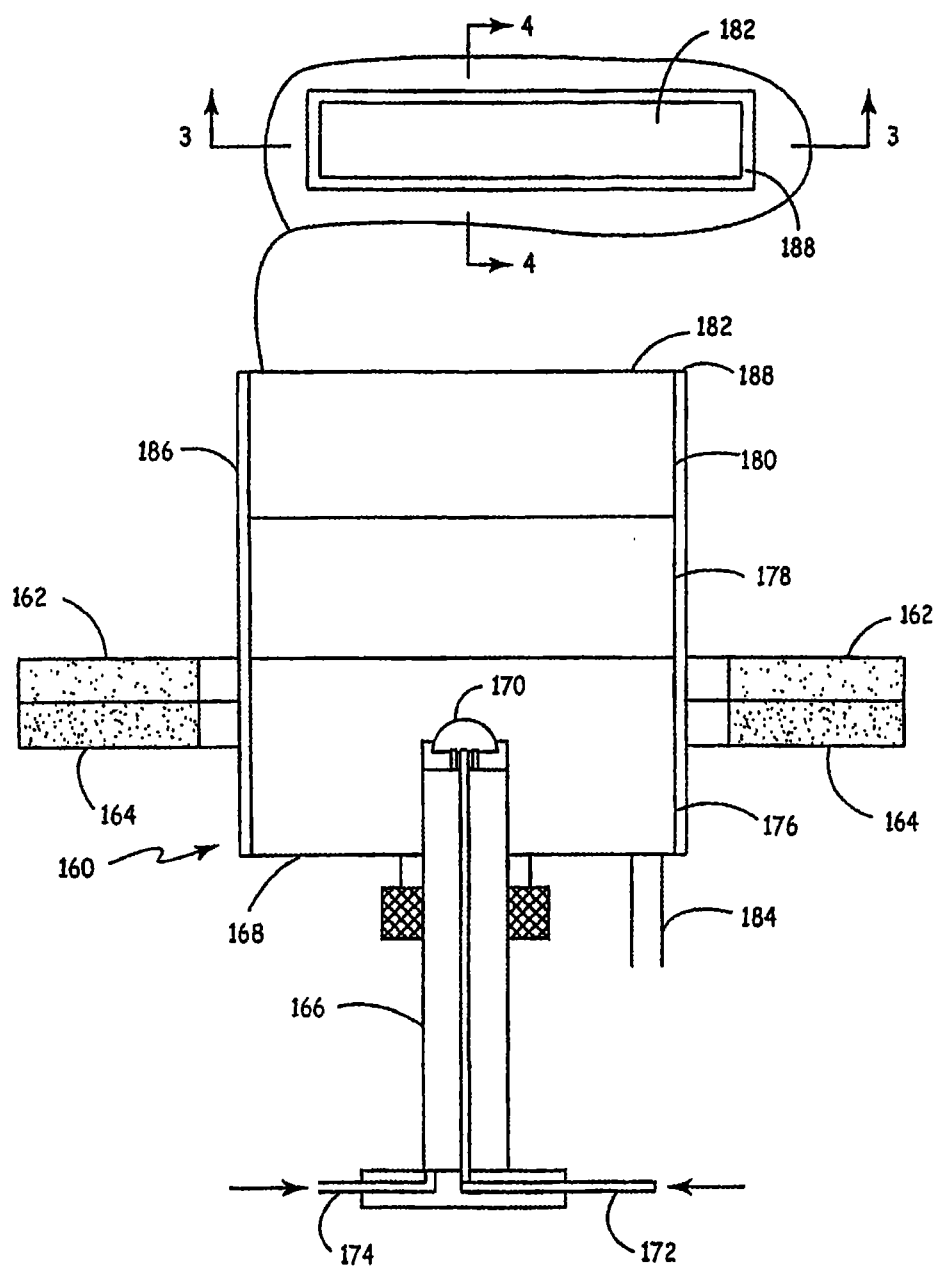


图 3

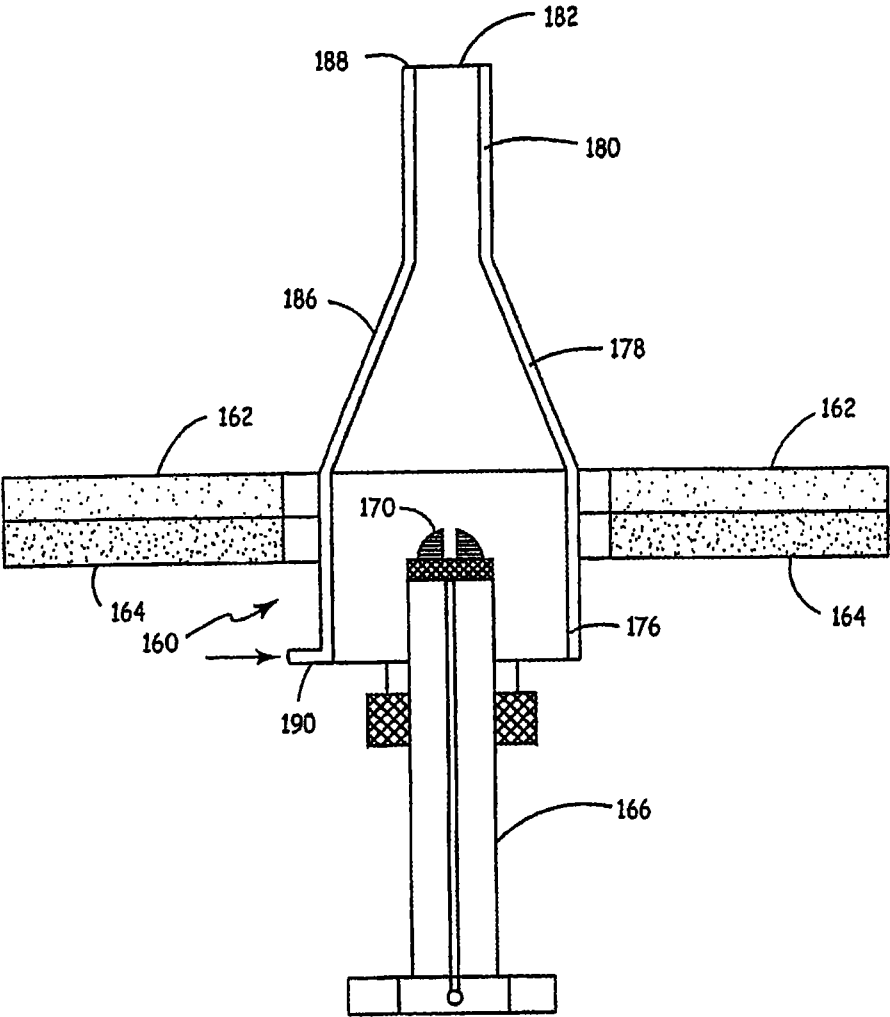


图 4

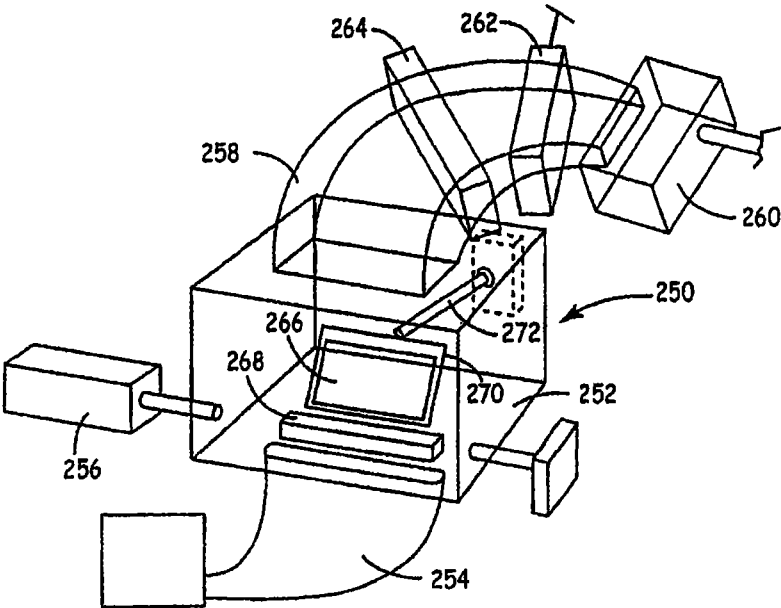


图 5

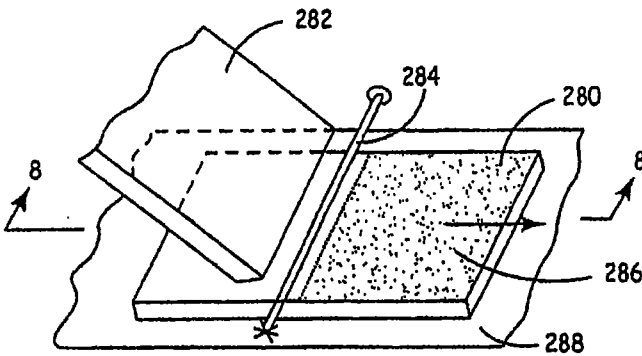


图 7

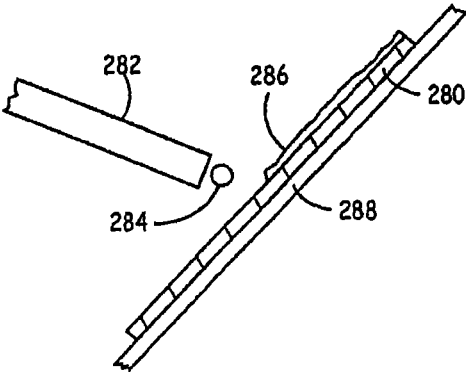


图 8

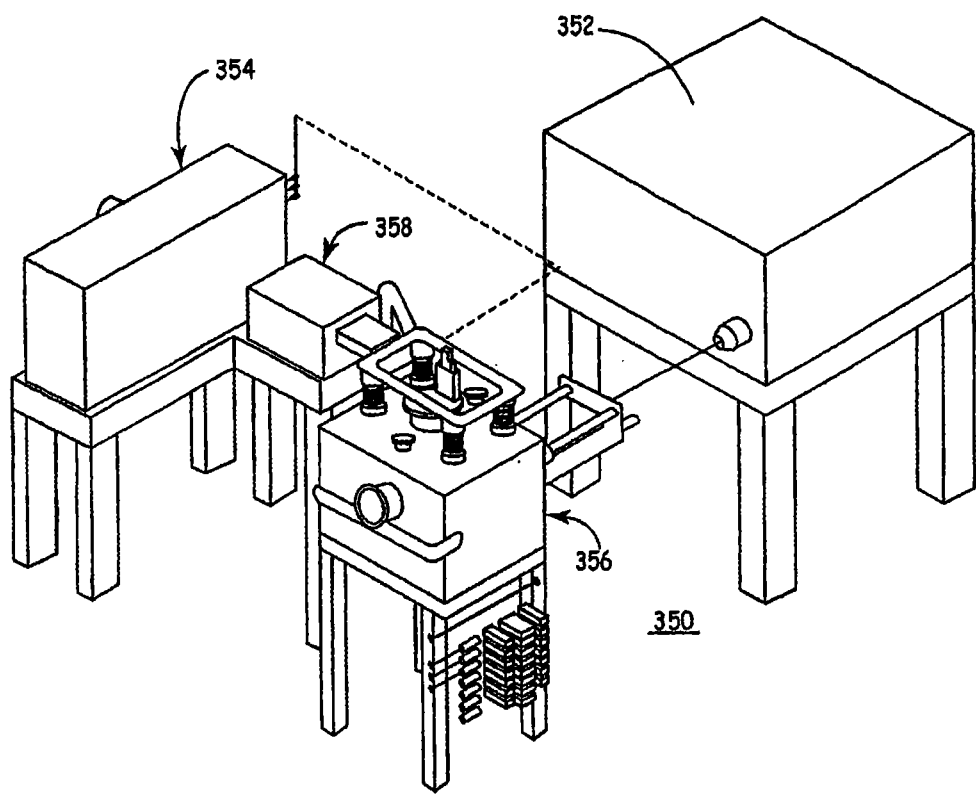


图 12

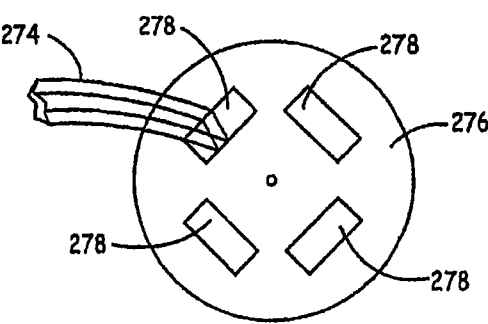


图 6

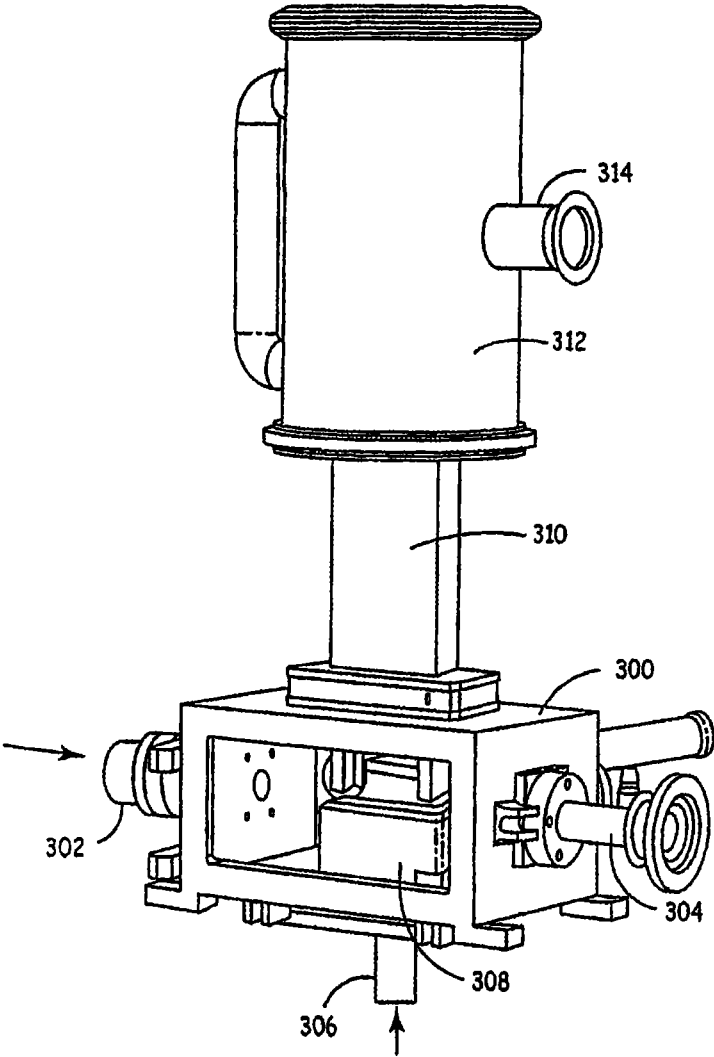


图 9

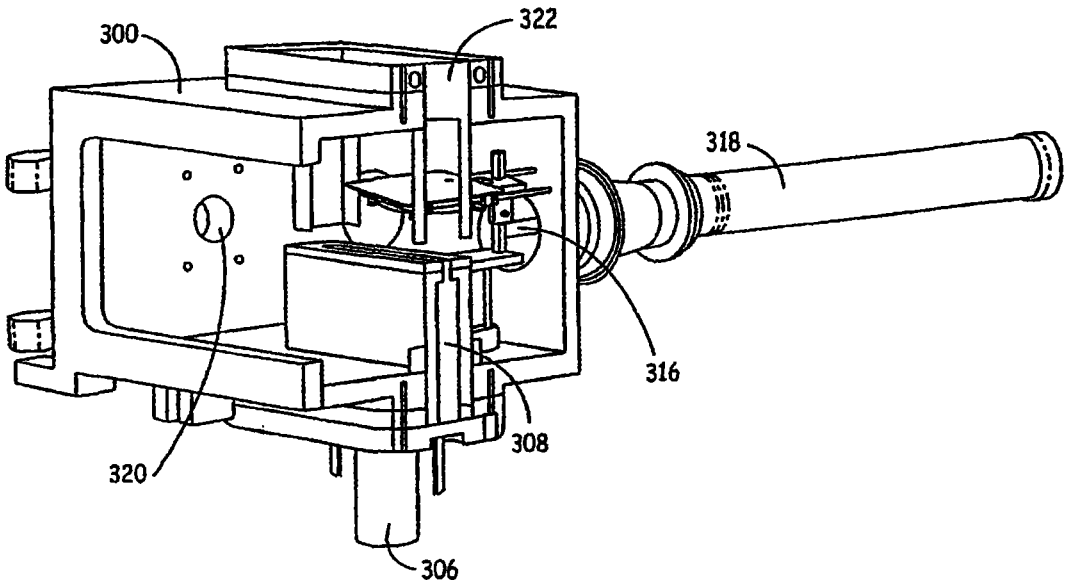


图 10

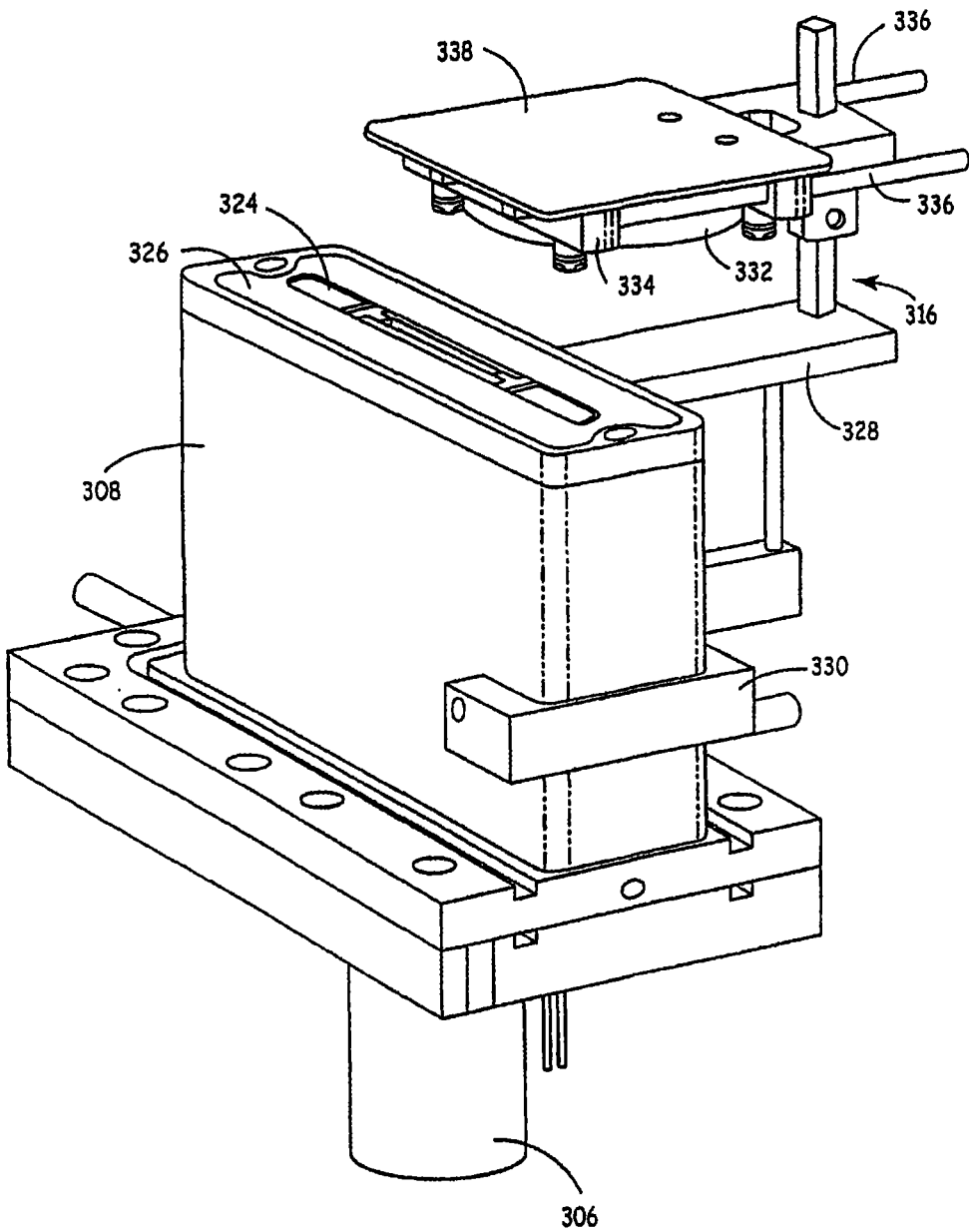


图 11

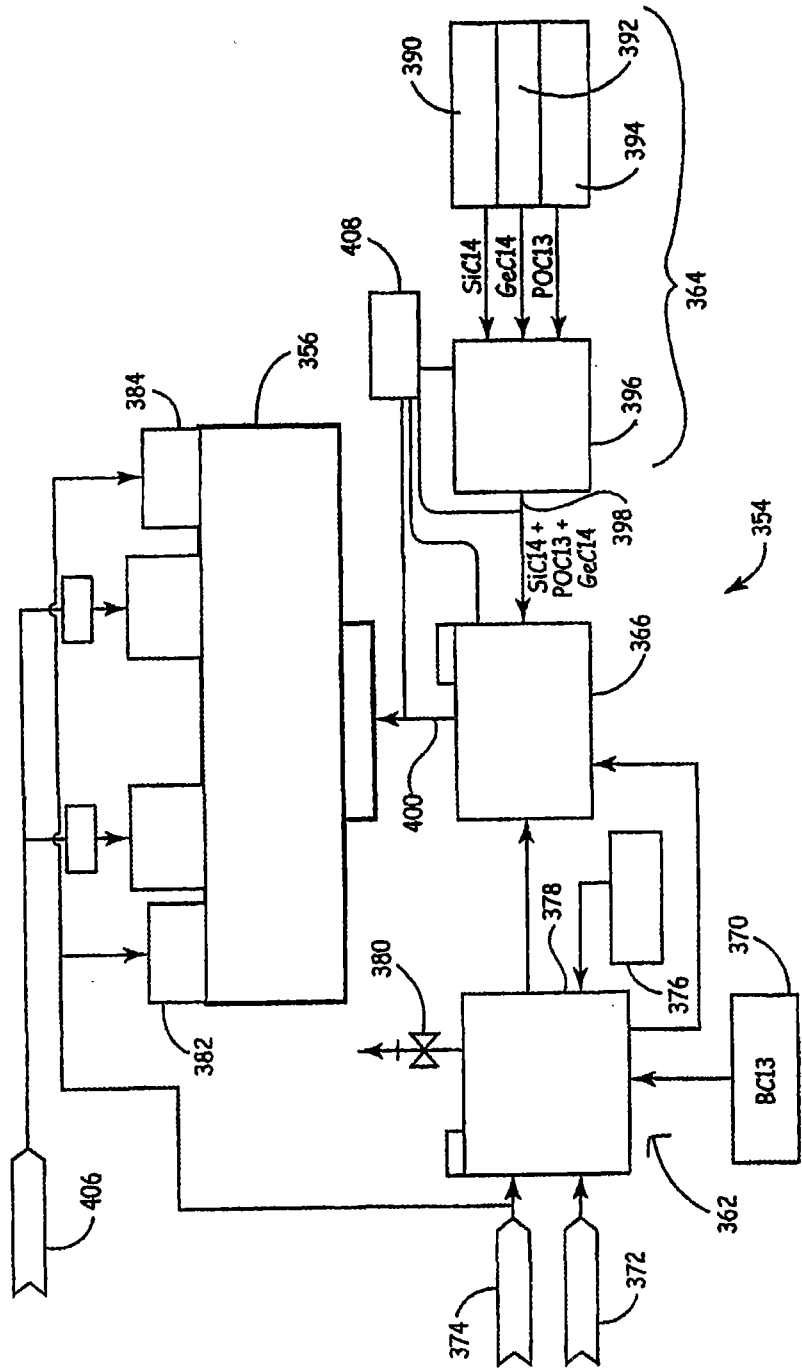


图 13

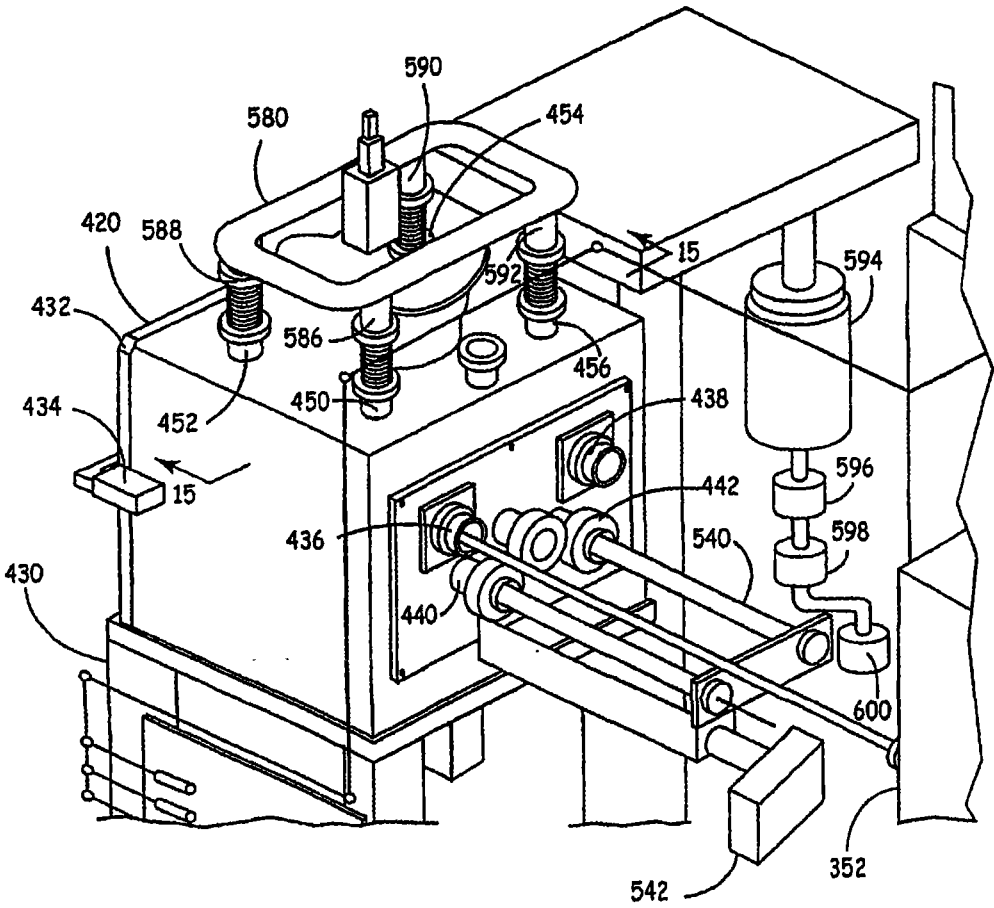


图 14

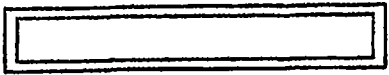


图 19

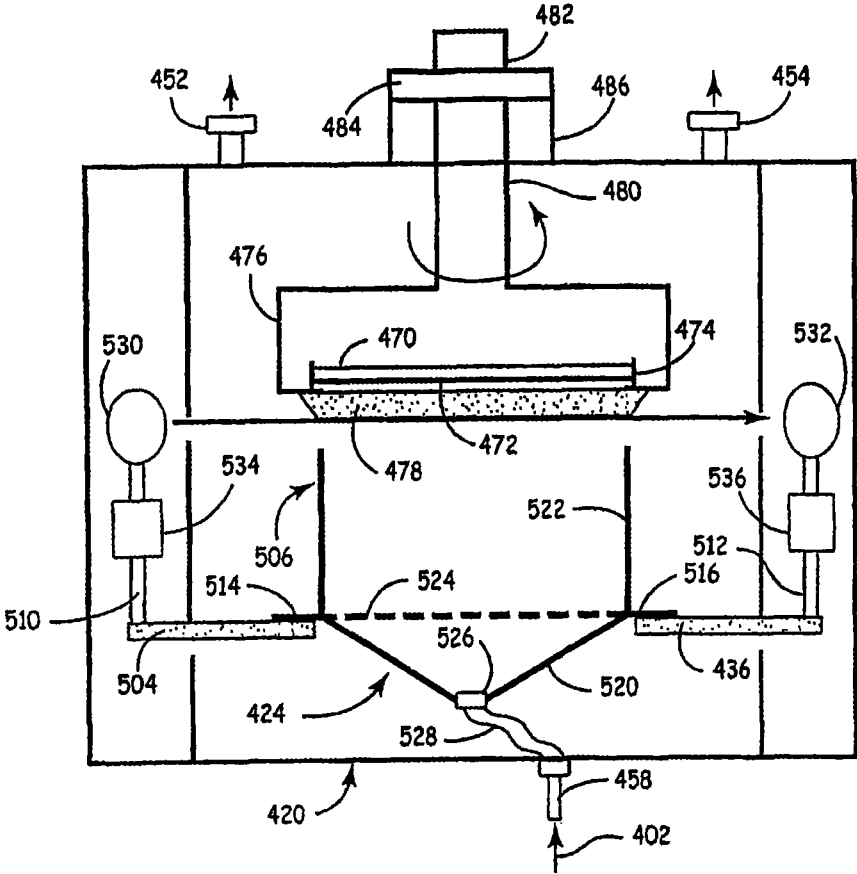


图 15

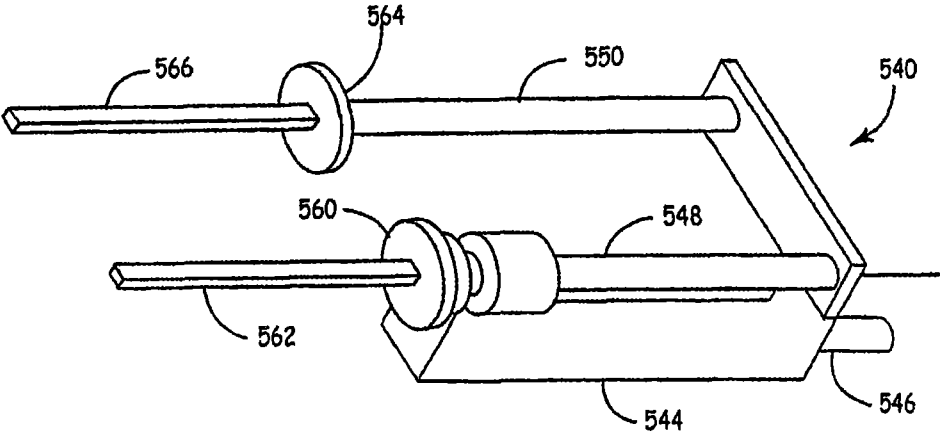


图 20

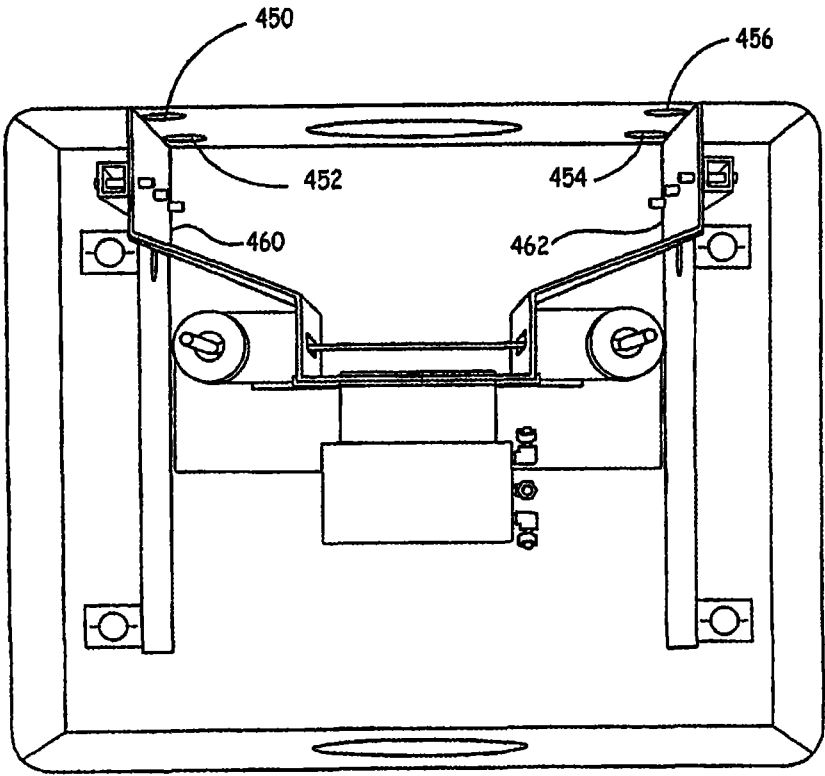


图 16

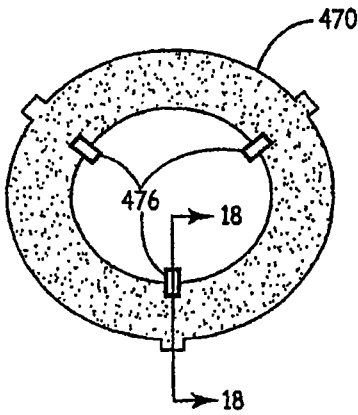


图 17

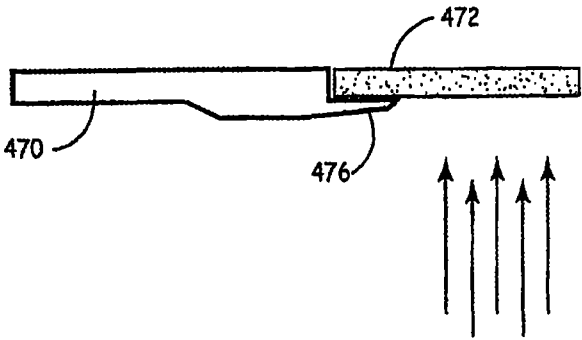


图 18

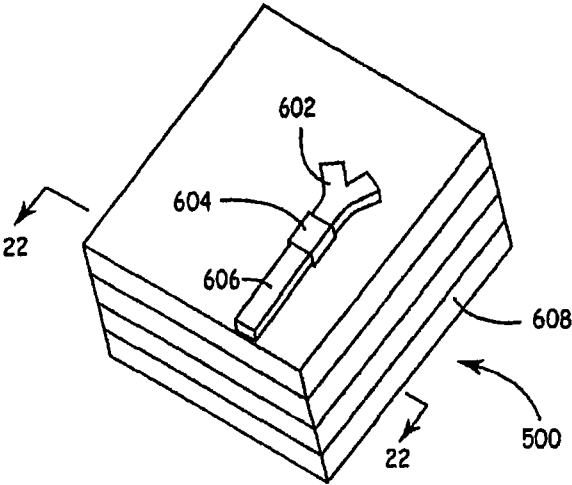


图 21

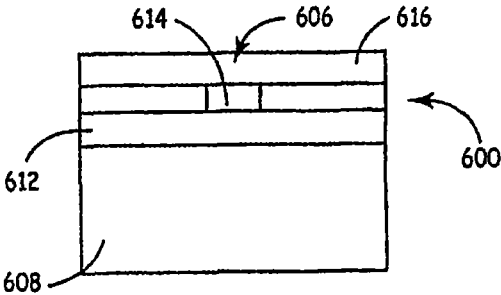


图 22

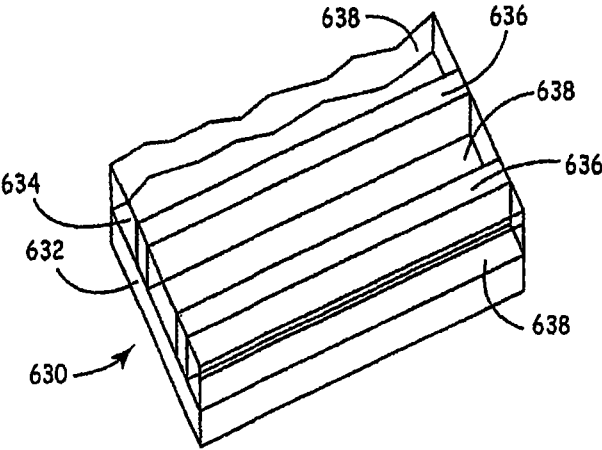


图 23

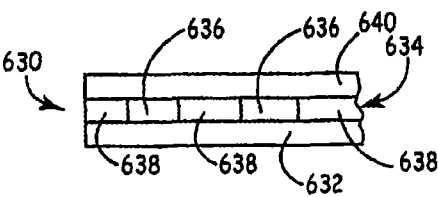


图 24

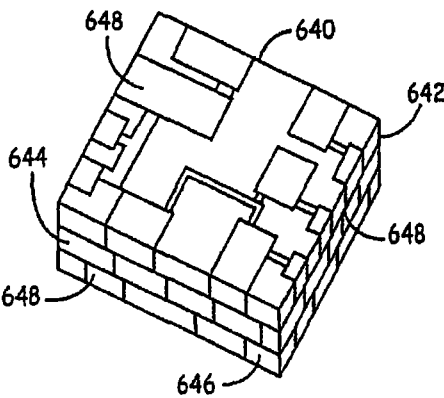


图 25

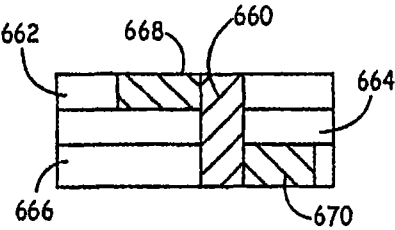


图 26

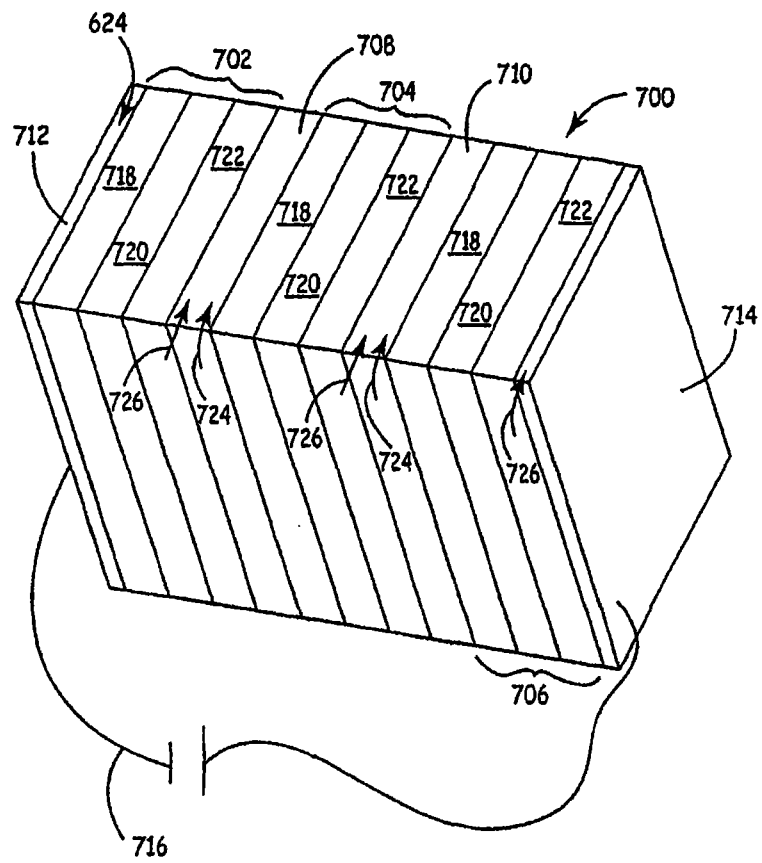


图 27