



## **DISPOSITIF ET PROCEDE POUR LA FORMATION D'UNE COUCHE MINCE SUR UN SUBSTRAT**

### **DOMAINE TECHNIQUE**

- 5 La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la formation ou la transformation d'une couche mince, par évaporation d'au moins une espèce chimique. L'invention concerne notamment le cas où la couche mince formée ou transformée est une couche de CIGS.

### **ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEUR**

- 10 Les couches d'alliage  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ , également appelées CIGS, sont généralement déposées par évaporation à l'aide de deux types de dispositifs : les dispositifs du premier type comportent généralement une chambre de réaction dans laquelle le substrat sur lequel on veut déposer l'alliage CIGS est placé et un évaporateur thermique sous vide dans lequel les éléments constitutifs de la couche CIGS sont placés et évaporés sous vide
- 15 à haute température. En effet, l'évaporation de certains produits peut nécessiter des températures plus hautes que la température du substrat. Dans ces conditions, l'évaporation sous vide est souvent utilisée pour permettre un chemin libre des molécules évaporées de l'évaporateur thermique suffisamment long pour atteindre le substrat et abaisser la température d'évaporation. Les dispositifs du premier type
- 20 permettent d'obtenir une couche CIGS qui présente une surface de composition et de qualité contrôlée. Toutefois, les dispositifs du premier type sont complexes et coûteux puisqu'ils doivent fonctionner sous vide.

- Pour remédier à ce problème, il existe également dans l'art antérieur un deuxième type de dispositifs permettant de former une couche de CIGS à la surface d'un substrat par
- 25 évaporation d'un ou plusieurs éléments. Ces dispositifs comportent également une chambre de réaction dans laquelle le substrat sur lequel on veut former l'alliage CIGS est placé, et un évaporateur dans lequel un ou plusieurs éléments constitutifs de la couche CIGS sont évaporés. Toutefois, ces dispositifs ne fonctionnent pas sous vide mais à pression atmosphérique. Par conséquent, ils sont plus simples et moins coûteux que les
- 30 dispositifs du premier type. Par contre, ils ne permettent pas d'abaisser la température

d'évaporation, ce qui constitue un handicap pour certains éléments en termes d'énergie nécessaire.

## EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention vise à remédier aux inconvénients de l'état de la technique en proposant un dispositif qui permet de former ou transformer une couche à la surface d'un substrat, et notamment une couche de CIGS, qui soit plus simple et moins coûteuse que ceux de l'art antérieur, mais qui permette dans le même temps d'obtenir une couche dont la surface présente un état et une composition contrôlée.

Un autre objet de l'invention est de proposer un dispositif qui permet de générer à pression atmosphérique des vapeurs d'au moins un matériau à proximité d'un substrat qui soit compatible avec des températures d'évaporation élevées. En fonction notamment de la température du substrat, les vapeurs ainsi générées vont former un dépôt ou s'incorporer pour réagir avec le précurseur préalablement déposé.

Pour ce faire, un premier aspect de l'invention concerne un dispositif pour générer des vapeurs d'espèces chimiques à proximité d'un substrat, le dispositif comportant:

- une chambre de réaction contenant un support apte à recevoir le substrat ;
- au moins un premier et un deuxième réservoirs d'évaporation, chaque réservoir d'évaporation étant apte à contenir au moins une espèce chimique à évaporer, chaque réservoir d'évaporation étant relié à la chambre de réaction par l'intermédiaire d'une canalisation,
- Des moyens de régulation thermique aptes à réguler la température de chacun des réservoirs d'évaporation de façon à évaporer l'espèce chimique qu'il contient.

Ainsi, le dispositif selon l'invention comporte deux réservoirs d'évaporation reliés à une même chambre de réaction, ce qui permet de faire réagir ensemble les espèces chimiques que contiennent ces deux réservoirs d'évaporation afin d'obtenir un produit dont la température d'évaporation est modifiée. Le dispositif permet donc d'utiliser et de mélanger les vapeurs issues de deux sources d'évaporation différentes. Le dispositif utilise donc les réactions chimiques entre les espèces chimiques évaporées dans les deux réservoirs d'évaporation pour permettre et/ou faciliter la génération de vapeurs de

certaines espèces chimiques au lieu d'utiliser le vide comme c'était le cas dans l'art antérieur. Le dispositif selon le premier aspect de l'invention peut ainsi notamment permettre l'évaporation d'un premier matériau de basse pression partielle grâce à une réaction chimique entre ce premier matériau, contenu dans un réservoir d'évaporation, et un deuxième matériau contenu dans l'autre réservoir d'évaporation, le deuxième matériau étant choisi afin de pouvoir réagir avec le premier matériau pour former un produit de haute pression partielle. Le produit de haute pression partielle peut alors être facilement envoyé sur le substrat pour s'y déposer ou s'y incorporer. Le dispositif selon le premier aspect de l'invention peut également permettre d'envoyer simultanément deux matériaux dans la chambre de réaction, chacun des matériaux étant évaporés dans un des réservoirs d'évaporation. La réaction entre les deux matériaux au-dessus du substrat permet alors de former une couche mince sur le substrat ou d'incorporer les espèces de réaction dans le substrat. Les deux matériaux peuvent être mélangés une fois injectés dans la chambre de réaction ou alors ils peuvent être mélangés préalablement à leur injection dans la chambre de réaction.

Le dispositif selon le premier aspect de l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-après prises indépendamment ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- les deux réservoirs d'évaporations sont reliés entre eux en amont de la chambre de réaction par une canalisation, ce qui permet de mélanger les espèces chimiques issus des deux réservoirs d'évaporation en amont de la chambre de réaction ;
- les deux réservoirs disposent de moyens de régulation thermique propres permettant de choisir deux températures différentes ;
- au moins une des canalisations est pourvue d'une vanne apte à réguler le débit de gaz qui traverse ladite canalisation, ce qui permet de contrôler la quantité de matériau envoyée dans la chambre de réaction ;
- au moins une des canalisations est pourvue de moyens de contrôle thermique aptes à réguler la température dans ladite canalisation, ce qui permet de refroidir ou de réchauffer ladite canalisation afin de contrôler les réactions dans ladite canalisation ;

- chaque réservoir d'évaporation est en outre relié à la chambre de réaction par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection et/ou de diffusion qui permet une répartition homogène des espèces gazeuses. On peut, par exemple, considérer un diffuseur s'étendant dans la chambre de réaction suivant une direction sensiblement parallèle au support, étant percé d'orifices; Alternativement, on peut envisager d'autres types de diffuseurs où on n'a plus des trous mais des fentes ; le dispositif le plus éloigné peut être une fente d'injection latérale qui envoie les gaz au-dessus du substrat selon un flux horizontal ;
- chaque réservoir d'évaporation est relié à des moyens d'injection d'un gaz porteur, les moyens d'injection étant aptes à injecter un gaz porteur dans le réservoir d'évaporation auquel il est relié, ce qui permet d'envoyer un gaz porteur à travers le réservoir d'évaporation afin qu'il transporte les molécules qui s'y trouvent ;
- le dispositif comporte en outre des moyens de régulation du débit aptes à réguler le débit de gaz porteur injecté par les moyens d'injection ;
- le dispositif comporte en outre des moyens de contrôle de la température au niveau du support.

Un deuxième aspect de l'invention concerne un procédé de dépôt ou d'incorporation sur un substrat d'espèces chimiques obtenues dans un dispositif selon le premier aspect de l'invention, le procédé comportant les étapes suivantes :

- Générer une vapeur d'une première espèce chimique A dans le premier réservoir d'évaporation.
- Envoyer la vapeur de la première espèce chimique A dans le deuxième réservoir d'évaporation, le deuxième réservoir d'évaporation contenant une deuxième espèce chimique BX, de façon à ce qu'une réaction chimique se produise entre la vapeur de la première espèce chimique A et la deuxième espèce chimique BX pour former au moins un produit volatile X;
- Injecter le produit volatile X dans la chambre de réaction.

Ce procédé permet d'utiliser un matériau, le matériau BX, qui s'évapore à haute température sans travailler sous vide. Pour cela, le matériau BX, contenu dans un

réservoir d'évaporation, est mis en contact sous forme gazeuse avec le matériau A, issu de l'autre réservoir d'évaporation, afin que ces deux matériaux réagissent pour former un produit X qui s'évapore à plus basse température que le matériau BX initial. Le produit X peut alors être envoyé vers la chambre de réaction. Le procédé permet donc d'utiliser les réactions chimiques pour évaporer un matériau de basse pression partielle au lieu de devoir le chauffer à haute température sous vide comme c'était le cas dans l'art antérieur.

Ce mode de réalisation est avantageux lorsqu'au moins une des espèces chimiques formée par la réaction est dangereuse, couteuse, difficile à évaporer ou qui se décompose facilement.

Avantageusement, la première espèce chimique A est prise dans le groupe : soufre, sélénium.

Avantageusement, la deuxième espèce chimique BX est un composé BX, avec B pris dans le groupe suivant: fluor, chlore, brome et X pris dans le groupe suivant : sodium, potassium.

Un troisième aspect de l'invention concerne un procédé de dépôt par évaporation d'une couche mince ou incorporation d'espèces chimiques sur un substrat dans un dispositif selon le premier aspect de l'invention, le procédé comportant les étapes suivantes :

- Générer une vapeur d'une première espèce chimique dans le premier réservoir d'évaporation ;
- Générer une vapeur d'une deuxième espèce chimique dans le deuxième réservoir d'évaporation, la première et la deuxième espèce chimique étant choisies de façon à pouvoir réagir pour former un produit volatile ;
- Mélanger la vapeur de la première espèce chimique avec la vapeur de la deuxième espèce chimique.

Selon un premier mode de réalisation, la vapeur de la première espèce chimique peut être mélangée avec la vapeur de la deuxième espèce chimique dans une canalisation en amont de la chambre de réaction. Ce mode de réalisation est avantageux lorsqu'au moins

un des produits de la réaction possède une stœchiométrie difficile à contrôler ou qui se décompose facilement ou qui n'existe pas à température ambiante.

Avantageusement, la première espèce chimique est une molécule  $Se_x$  avec  $x$  compris entre 2 et 8, la deuxième espèce chimique étant une molécule  $S_y$  avec  $y$  entre 2 et 8.

5   Avantageusement, la canalisation dans laquelle la première et la deuxième espèce chimique sont mélangées est chauffée. Ce mode de réalisation est avantageux lorsque les deux réservoirs d'évaporation comportent chacun une espèce de haute pression partielle. Le mélange des deux gaz est alors effectué dans une zone chauffée en amont de la chambre où la réaction a lieu pour former un produit avec une stœchiométrie  
10   contrôlée qui sera ensuite envoyé sur le substrat.

Avantageusement, la température à laquelle la canalisation dans laquelle la première et la deuxième espèce chimique sont mélangées est modifiée pendant le procédé pour modifier la taille et la composition des molécules formées. Ce mode de réalisation permet donc de contrôler la taille et la composition des molécules formées en contrôlant  
15   la température de chauffe de la canalisation.

Selon un deuxième mode de réalisation, la vapeur de la première espèce chimique peut être mélangée avec la vapeur de la deuxième espèce chimique dans la chambre de réaction. Ce mode de réalisation est avantageux lorsque les deux réservoirs d'évaporation comportent chacun une espèce de haute pression partielle que l'on veut  
20   mélanger pour former une espèce de basse pression partielle pour la déposer ou l'incorporer sur le substrat. On effectue alors le mélange dans la chambre de réaction au niveau du substrat pour éviter que l'espèce de basse pression partielle ne condense sur les parois des canalisations avant d'arriver au substrat.

Ce deuxième mode de réalisation peut être utilisé lorsque la première espèce chimique  
25   est prise dans le groupe suivant : soufre, sélénium et que la deuxième espèce chimique est un composé  $BX$  avec  $B$  pris dans le groupe suivant : chlore, brome et  $X$  pris dans le groupe suivant : gallium, indium.

## **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence aux figures annexées, qui illustrent :

- La figure 1, une représentation schématique d'un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention ;
  - 5       - La figure 2, une représentation schématique du dispositif de la figure 1 lorsqu'il est utilisé pour mettre en œuvre un procédé selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
  - La figure 3, une représentation schématique du dispositif de la figure 1 lorsqu'il est utilisé pour mettre en œuvre un procédé selon un deuxième mode de
  - 10       réalisation de l'invention ;
  - La figure 4, une représentation schématique du dispositif de la figure 1 lorsqu'il est utilisé pour mettre en œuvre un procédé selon un troisième mode de réalisation de l'invention.
- 15   Pour plus de clarté, les éléments identiques ou similaires sont repérés par des signes de références identiques sur l'ensemble des figures.

#### **DESCRIPTION DETAILLEE D'AU MOINS UN MODE DE REALISATION**

La figure 1 représente un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention. Ce dispositif comporte une chambre de réaction P qui contient un support S sur lequel peut

20   être positionné un substrat.

Le dispositif comporte également au moins deux réservoirs d'évaporation E1 et E2, également appelés « évaporateurs ». Chaque réservoir d'évaporation E1, E2 est apte à contenir un matériau à évaporer. Le dispositif comporte également des moyens de chauffage C3, C4, chaque moyen de chauffage étant apte à chauffer le matériau contenu

25   dans un des réservoirs d'évaporation E1, E2 de manière à l'évaporer. Chaque réservoir d'évaporation E1, E2 comporte également de préférence des moyens d'injection GP1, GP2 d'un gaz porteur dans le réservoir d'évaporation, ainsi que des moyens de régulation du débit du gaz porteur injecté dans le réservoir d'évaporation. Le gaz porteur injecté peut par exemple être de l'azote ou un autre gaz inerte. Le gaz porteur

30   permet de transporter le matériau évaporé dans un réservoir d'évaporation vers la chambre de réaction.

Le réservoir d'évaporation E1 respectivement E2, est relié à la chambre de réaction P par une première canalisation T1, respectivement par une deuxième canalisation T2. En outre, les deux réservoirs d'évaporation E1, E2 sont de préférence reliés entre eux en amont de la chambre par une troisième canalisation T3.

- 5 Dans ce mode de réalisation, la première canalisation T1 et la troisième canalisation T3 ont une partie commune T5 à la sortie du premier réservoir d'évaporation E1. Cette partie commune se sépare ensuite en deux branches : une branche B1 qui part vers la chambre de réaction P et une branche B3 qui part vers le deuxième réservoir d'évaporation E2. La branche B3 se sépare ensuite elle-même en deux sous-branches :
- 10 une sous-branche B2 qui se dirige vers la chambre de réaction P et une sous-branche T6 qui se dirige vers le deuxième réservoir d'évaporation E2. En outre, le dispositif comporte également une canalisation T4 qui relie directement le deuxième réservoir d'évaporation E2 à la sous-branche B2.

Les gaz résiduels sont évacués de la chambre par la canalisation E.

- 15 Le dispositif comporte également des moyens de régulation du débit de gaz à travers au moins une canalisation. Pour cela, dans ce mode de réalisation, le dispositif comporte :
- une vanne V1 qui permet de réguler le débit à travers la branche B1 ;
  - une vanne V2 qui permet de réguler le débit à travers la branche B3 avant qu'elle ne se divise en deux sous-branches ;

20 - une vanne V3 qui permet de réguler le débit dans la partie de la branche B2 avant qu'elle ne soit rejointe par la branche T4 ;

  - une vanne V4 qui permet de réguler le débit dans la branche T4.

Les vannes sont conçues afin de pouvoir résister à des températures élevées. On entend par vanne tout élément permettant de réguler un débit de gaz.

- 25 Le dispositif comporte également des moyens de contrôle thermique permettant de contrôler la température en des zones choisies du dispositif.

Ces moyens de contrôle thermique comportent de préférence des moyens de chauffage C1 et C2 permettant de chauffer respectivement la première et la deuxième canalisation T1 et T2. Ces moyens de chauffage C1 et C2 permettent d'éviter la condensation dans la

canalisation. En outre, ils peuvent permettre de forcer des réactions dans les canalisations en chauffant certaines parties des canalisations pour y favoriser des réactions. Ils peuvent également être utilisés pour contrôler des réactions dans les canalisations comme expliqué dans la suite. Dans ces deux derniers cas, le dispositif peut également comporter des moyens de refroidissement disposés entre les moyens de chauffage et le support S. La chambre P dispose d'un moyen de chauffage propre.

Les moyens de contrôle thermique peuvent également comporter des moyens de chauffage additionnel C5 permettant de sur-chauffer un substrat positionné sur le support S. En son absence, la température du substrat sera celle de la chambre P.

- 10 Les différents moyens de chauffage du dispositif sont de préférence indépendants les uns des autres de façon à pouvoir contrôler indépendamment la température des canalisations et du substrat. La température dans les canalisations doit être suffisamment élevée pour éviter tout phénomène de condensation de vapeurs à l'intérieur.
- 15 Le dispositif est de préférence construit avec un matériau qui peut résister à la chaleur au moins jusqu'à 600°C et à la corrosion par le soufre, le sélénium et leurs composants. Pour cela, les parties du dispositif en contact avec les espèces chimiques contenues dans les réservoirs d'évaporation et avec les produits issus de leurs réactions sont de préférence réalisées en graphite ou en céramique. Un revêtement spécifique peut également être ajouté.
- 20

Chaque canalisation T1, T2 comporte une extrémité e1, e2 située dans la chambre de réaction P. Chaque extrémité e1, e2 est pourvue d'un diffuseur D1, D2. Par exemple, le diffuseur peut s'étendre longitudinalement au-dessus du support S. Chaque diffuseur D1, D2 comporte des orifices O1, O2. Afin d'améliorer l'homogénéité, les orifices O1 du diffuseur D1 relié à la canalisation T1 peuvent être intercalés entre les orifices O2 du diffuseur D2 relié à la canalisation T2 et inversement.

25

Le dispositif décrit en référence à la figure 1 peut être utilisé pour déposer un matériau sur un substrat ou pour faire réagir un matériau avec un substrat selon différents procédés.

Ainsi, un premier procédé utilisant le dispositif de la figure 1 va maintenant être décrit en référence à la figure 2.

Dans ce procédé, le premier réservoir d'évaporation E1 contient une première espèce chimique A, le deuxième réservoir d'évaporation E2 contenant une deuxième espèce chimique BX.

Les éléments A et BX sont choisis de façon à pouvoir réagir selon la réaction suivante :  $A+BX \rightarrow X+AB$ , avec X sous forme gazeuse. A peut par exemple être du soufre ou du sélénium. B peut par exemple être du fluor, du chlore ou brome. X peut par exemple être du sodium ou du potassium.

10 Le procédé comporte tout d'abord une étape au cours de laquelle l'espèce chimique A est chauffée de façon à générer une vapeur de la première espèce chimique A dans le premier réservoir d'évaporation E1.

15 L'élément chimique A sous forme gazeuse est ensuite envoyé dans le deuxième réservoir d'évaporation E2. Pour cela, les vannes V1 et V3 sont fermées tandis que les vannes V2 et V4 sont ouvertes. Un gaz porteur, comme par exemple de l'azote ou un autre gaz inerte, est envoyé à travers le premier réservoir d'évaporation E1 par les moyens d'injection GP1. Ce gaz porteur permet de transporter l'élément chimique A sous forme gazeuse du premier réservoir d'évaporation E1 vers le deuxième réservoir d'évaporation E2, la vanne V2 étant ouverte.

20 Une fois dans le deuxième réservoir E2, l'espèce chimique A réagit avec l'espèce chimique BX contenue dans le deuxième réservoir selon la réaction chimique  $A+BX \rightarrow AB+X$ , avec X sous forme gazeuse. Ainsi, lorsque A est du sélénium, B du fluor et X du sodium, A et BX réagissent selon la réaction suivante :  $Se+6NaF \rightarrow 6Na+SeF_6$  avec Na et  $SeF_6$  sous forme gazeuse.

25 Dans ce mode de réalisation, le lieu de la réaction R entre l'espèce chimique initialement contenue dans le premier réservoir d'évaporation et l'espèce chimique initialement contenue dans le deuxième réservoir d'évaporation est donc le deuxième réservoir d'évaporation.

Le produit de réaction X formé est alors envoyé dans la chambre de réaction P via la vanne V4 ouverte et le diffuseur D2. Le produit de réaction X peut alors être incorporé chimiquement à une couche ou déposé sur le substrat soit directement soit par décomposition.

- 5 Le procédé selon ce mode de réalisation consiste donc à faire réagir des espèces chimiques dans un des deux réservoirs d'évaporation de façon à obtenir l'espèce chimique voulue sous forme gazeuse. L'espèce chimique voulue sous forme gazeuse est ensuite envoyée vers la chambre de réaction pour se déposer sur le substrat ou pour réagir avec une couche du substrat.
- 10 Ce procédé est particulièrement avantageux lorsque l'on veut déposer du sodium sur le substrat. En effet, le sodium est dangereux à manipuler de sorte qu'il est préférable de manipuler du fluorure de sodium NaF. Or le fluorure de sodium présente une basse pression partielle de sorte qu'il doit être chauffé à haute température pour s'évaporer (température d'ébullition de 1700°C à pression atmosphérique). Le dispositif selon
- 15 l'invention permet donc de le faire réagir avec du sélénium à des températures bien plus basses de façon à obtenir du sodium gazeux qui ensuite va être envoyé vers le substrat.

Plus généralement, ce procédé est particulièrement avantageux pour obtenir un élément X sous forme gazeuse lorsque cet élément ou la molécule à partir de laquelle il est obtenu a une faible pression partielle. En effet, le procédé permet d'obtenir l'élément X

20 sous forme gazeuse par réaction chimique entre les éléments contenu dans le premier réservoir d'évaporation E1 et dans le deuxième réservoir d'évaporation E2 au lieu de l'obtenir uniquement en chauffant.

En référence à la figure 3, un procédé selon un autre mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit. Dans ce mode de réalisation, chaque réservoir d'évaporation

25 E1, E2 contient une espèce chimique respectivement A et BX qui est chauffée de façon à ce qu'elle s'évapore. Les espèces chimiques A et BX contenues dans les deux réservoirs d'évaporation sont ensuite envoyées dans la chambre de réaction de façon à ce qu'elles réagissent dans la chambre de réaction au-dessus du substrat ou réagissent directement sur la surface du substrat ou encore qu'elles se déposent sur la surface du substrat. Pour

30 cela, les vannes V2 et V4 sont fermées tandis que les vannes V1 et V3 sont ouvertes. L'espèce chimique A issue du premier réservoir d'évaporation est introduite dans la

chambre de réaction par le diffuseur D1. L'espèce chimique BX issue du deuxième réservoir d'évaporation est introduite dans la chambre de réaction par le diffuseur D2. Les deux espèces chimiques A et BX se rencontrent donc dans la chambre de réaction, au-dessus du substrat ou à la surface du substrat, où elles réagissent pour former un produit de réaction ou se déposer. Dans ce mode de réalisation, le lieu de la réaction R entre les espèces issues du premier et du deuxième réservoir d'évaporation est donc situé dans la chambre de réaction R.

Les espèces chimiques A et BX sont de préférence choisies pour former lorsqu'elles réagissent un produit de réaction de faible pression partielle, par exemple Ga ou Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Le produit de réaction peut ensuite se déposer à la surface du substrat ou s'incorporer dans le substrat.

Ce procédé est particulièrement avantageux lorsque les deux réservoirs d'évaporation contiennent chacun une espèce chimique A et BX de haute pression partielle qui peuvent réagir pour former un produit réactif de faible pression partielle. C'est par exemple le cas lorsque A est choisi dans le groupe suivant : soufre, sélénium, B étant choisi dans le groupe suivant : chlore, brome et X dans le groupe suivant : gallium, indium. En effet dans ce cas, les deux espèces chimiques peuvent être facilement évaporées et envoyées vers le substrat à proximité duquel elles réagissent pour former un produit de réaction de faible pression partielle. Sans le dispositif selon l'invention, le produit de réaction de faible pression partielle aurait été difficile à déposer sur le substrat car la température nécessaire pour l'évaporation est trop élevée à pression atmosphérique.

Le dispositif selon l'invention permet donc de contrôler l'évaporation et la condensation des produits que l'on veut déposer ou faire réagir avec un substrat en contrôlant non pas uniquement la température et/ou la pression de ces produits mais en contrôlant les réactions chimiques entre des espèces chimiques contenues dans deux réservoirs d'évaporation reliés à une même chambre de réaction.

En référence à la figure 4, un procédé selon un autre mode de réalisation de l'invention va être décrit. Dans ce mode de réalisation, chaque réservoir d'évaporation E1, E2 contient une espèce chimique par exemple AB et CX. Les espèces chimiques sont chauffées de façon à ce qu'elles s'évaporent. Les espèces chimiques contenues dans les deux réservoirs d'évaporation E1, E2 sont ensuite injectées dans une canalisation

commune, par exemple la branche B2, en amont de la chambre de réaction de façon à ce qu'elles se mélangent en amont de la chambre de réaction pour former un produit de réaction. Pour cela, les vannes V1 et V4 sont fermées tandis que les vannes V2 et V3 sont ouvertes. Les espèces chimiques se mélangent alors au niveau de la branche B2 du dispositif. La branche B2 est chauffée par les moyens de chauffage C2. La température de la branche B2 peut être modifiée pour modifier la composition et la taille des produits de réaction obtenus. Les produits de réaction obtenus peuvent ensuite pénétrer dans la chambre de réaction dans laquelle ils se déposent et/ou réagissent avec le substrat.

Ce procédé est particulièrement avantageux lorsque l'on veut déposer ou incorporer sur le substrat un produit obtenu en mélangeant deux espèces chimiques de haute pression partielle avec une stœchiométrie contrôlée. Le procédé peut par exemple être utilisé pour déposer ou faire réagir des molécules  $S_xSe_y$  avec le substrat. Pour cela, on place dans un des réservoirs d'évaporation l'espèce chimique S, et on génère en fonction de la température de E1 les espèces gazeuses  $S_x$  avec x compris entre 2 et 8, tandis que l'on place dans l'autre réservoir d'évaporation l'espèce chimique Se, et on génère en fonction de la température de E1 les espèces gazeuses  $Se_y$  avec y compris entre 2 et 8. On peut alors envoyer dans une canalisation commune en amont de la chambre de réaction les deux espèces chimiques  $S_x$  et  $Se_y$ . On peut faire varier la température de cette canalisation commune entre 300°C et 1300°C de façon à contrôler la taille et la composition des molécules finales  $S_xSe_y$  formées. Le produit de réaction obtenu peut ensuite être envoyé dans la chambre de réaction P via le diffuseur D2 pour réagir avec le substrat.

Alternativement, au lieu de chauffer la canalisation commune entre 300 et 1300°C, on pourrait utiliser un générateur de plasma générant un plasma dans la canalisation commune.

Dans ce mode de réalisation, le lieu de la réaction R entre les espèces issues du premier et du deuxième réservoir d'évaporation est donc une canalisation située en amont de la chambre de réaction.

Naturellement, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits en référence aux figures et des variantes pourraient être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. On pourrait ainsi relier différemment les réservoirs d'évaporation E1, E2 et

la chambre de réaction que de la manière décrite en référence aux figures. Par ailleurs, on pourrait également envisager de relier plus de deux réservoirs d'évaporation à la chambre de réaction. En outre on pourrait également envisager des procédés dans lesquels les espèces chimiques que l'on veut faire réagir sont mélangées dans le premier

5 réservoir d'évaporation ou dans une autre canalisation que celle décrite en référence à la figure 4. Par ailleurs, le débit de gaz issu des réservoirs d'évaporation peut être contrôlé grâce à l'injection d'un gaz porteur, mais il pourrait aussi être contrôlé en contrôlant la pression de ce gaz.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif pour générer des vapeurs d'espèces chimiques à proximité d'un substrat, le dispositif comportant:
  - une chambre de réaction (P) contenant un support (S) apte à recevoir le substrat ;
  - au moins un premier et un deuxième réservoirs d'évaporation (E1, E2), chaque réservoir d'évaporation (E1, E2) étant apte à contenir au moins une espèce chimique à évaporer, chaque réservoir d'évaporation (E1, E2) étant relié à la chambre de réaction (P) par l'intermédiaire d'une canalisation (T1, T2),
  - Des moyens de régulation thermique (C3, C4) aptes à réguler la température de chacun des réservoirs d'évaporation (E1, E2) de façon à évaporer l'espèce chimique qu'il contient.
2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel les deux réservoirs d'évaporations (E1, E2) sont reliés entre eux en amont de la chambre de réaction (P) par une canalisation (T3).
3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une des canalisations (T1, T2, T3, T4) est pourvue d'une vanne (V1, V2, V3, V4) apte à réguler le débit de gaz qui traverse ladite canalisation.
4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une des canalisations (T1, T2, T3) est pourvue de moyens de contrôle thermique (C1, C2) aptes à réguler la température dans ladite canalisation.
5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel chaque réservoir d'évaporation (E1, E2) est relié à la chambre de réaction (P) par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection et/ou de diffusion (D1, D2).

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel chaque réservoir d'évaporation (E1, E2) est relié à des moyens d'injection (GP1, GP2) d'un gaz porteur.
- 5 7. Dispositif selon la revendication précédente, comportant en outre des moyens de régulation du débit aptes à réguler le débit de gaz porteur injecté par les moyens d'injection.
- 10 8. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre des moyens de contrôle de la température (C5) au niveau du support (S) et de la chambre (P).
- 15 9. Procédé de dépôt ou d'incorporation sur un substrat d'espèces chimiques dans un dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, le procédé comportant les étapes suivantes :
- Générer une vapeur d'une première espèce chimique A dans le premier réservoir d'évaporation (E1) ;
  - Envoyer la vapeur de la première espèce chimique A dans le deuxième réservoir d'évaporation (E2), le deuxième réservoir d'évaporation (E2) contenant
- 20 une deuxième espèce chimique BX, de façon à ce qu'une réaction chimique se produise entre la vapeur de la première espèce chimique A et la deuxième espèce chimique BX pour former au moins un produit volatile X;
- Injecter le produit volatile X dans la chambre de réaction (P).
- 25 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel :
- la première espèce chimique A est prise dans le groupe : soufre, sélénium ;
  - la deuxième espèce chimique BX est un composé BX, avec B pris dans le groupe suivant: fluor, chlore, brome et X pris dans le groupe suivant : sodium, potassium.
- 30 11. Procédé de dépôt ou d'incorporation sur un substrat d'espèces chimiques dans un dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, le procédé comportant les étapes suivantes :

- Générer une vapeur d'une première espèce chimique dans le premier réservoir d'évaporation (E1);
- Générer une vapeur d'une deuxième espèce chimique dans le deuxième réservoir d'évaporation (E2), la première et la deuxième espèce chimique étant choisies de façon à pouvoir réagir pour former un produit volatil ;
- Mélanger la vapeur de la première espèce chimique avec la vapeur de la deuxième espèce chimique.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la vapeur de la première espèce chimique est mélangée avec la vapeur de la deuxième espèce chimique dans une canalisation (B2) en amont de la chambre de réaction (P).

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la première espèce chimique est une molécule  $Se_x$  avec  $x$  compris entre 2 et 8, la deuxième espèce chimique étant une molécule  $S_y$  avec  $y$  compris entre 2 et 8.

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la vapeur de la première espèce chimique est mélangée avec la vapeur de la deuxième espèce chimique dans la chambre de réaction (P).

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel :

- la première espèce chimique est prise dans le groupe suivant : soufre, sélénium ;
- la deuxième espèce chimique est un composé BX avec B pris dans le groupe suivant : chlore, brome et X pris dans le groupe suivant : gallium, indium.

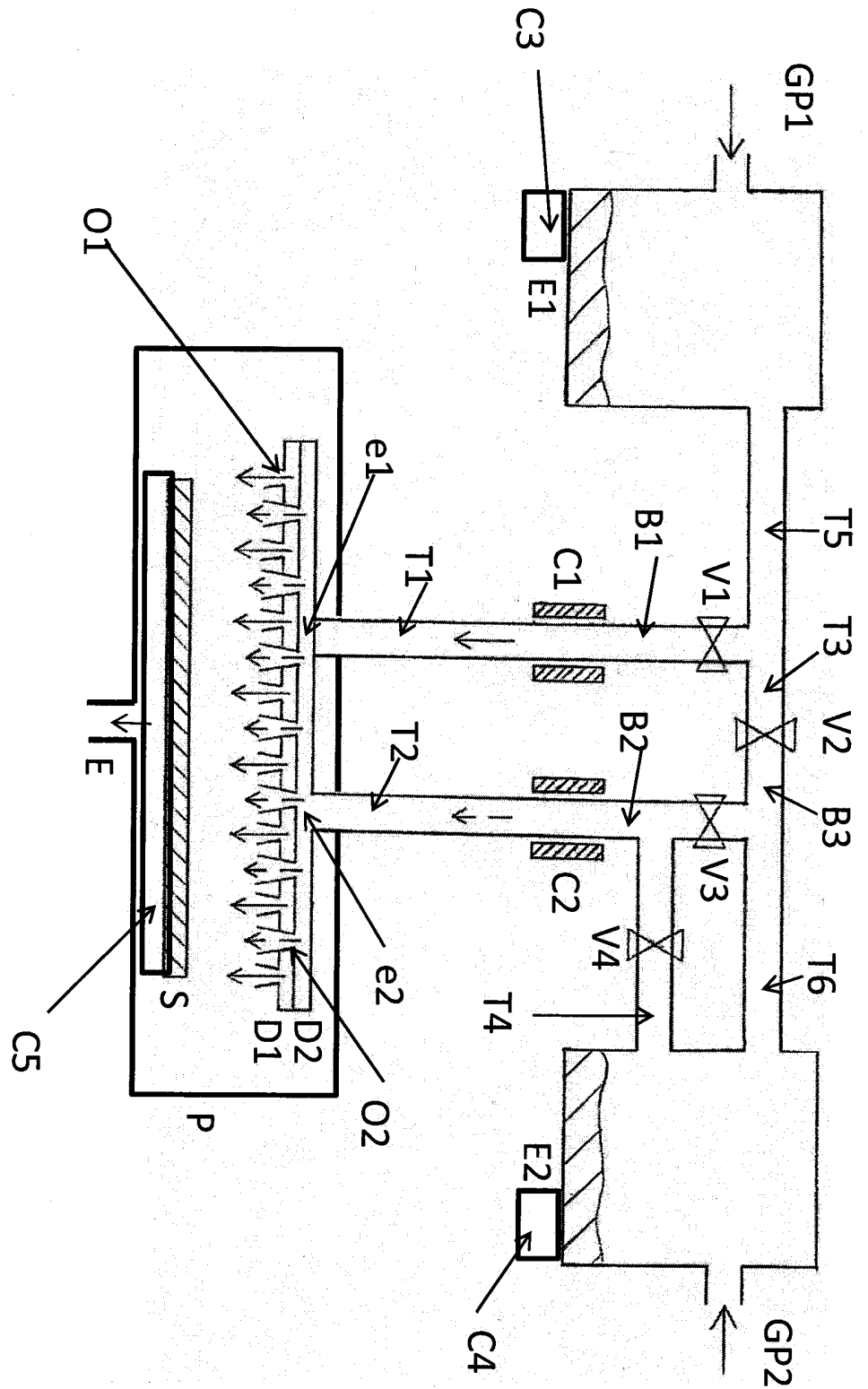


Figure 1

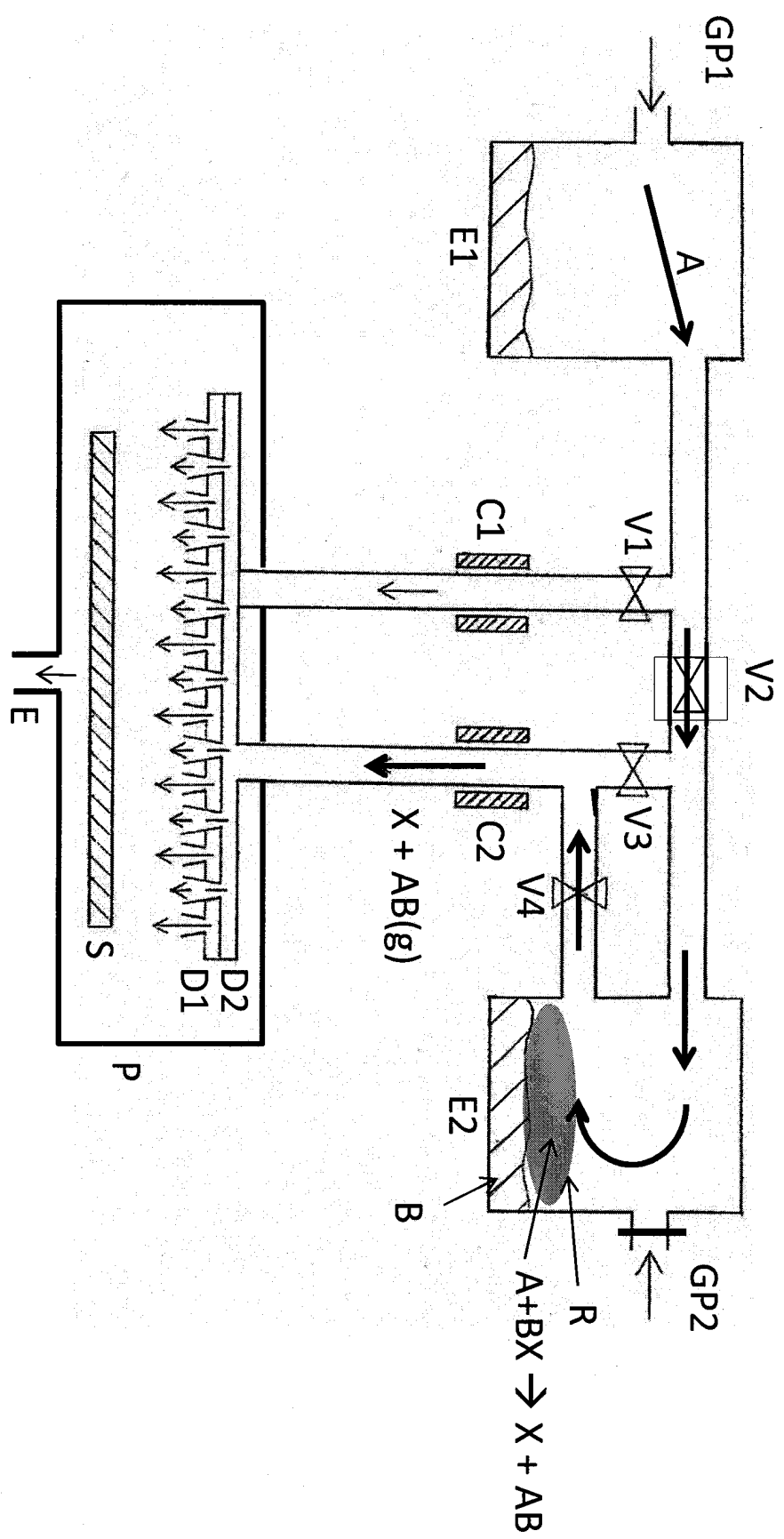


Figure 2

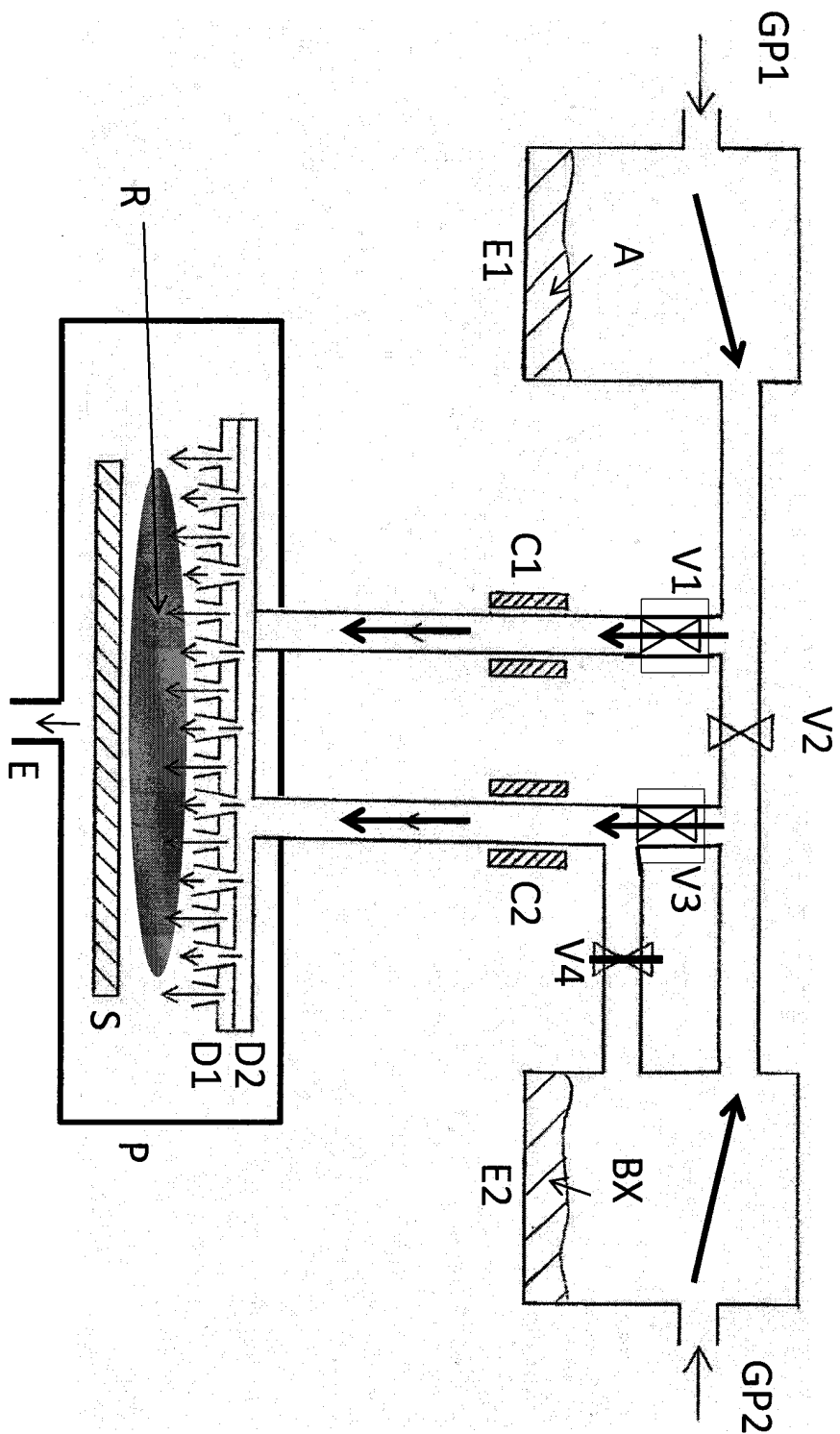


Figure 3

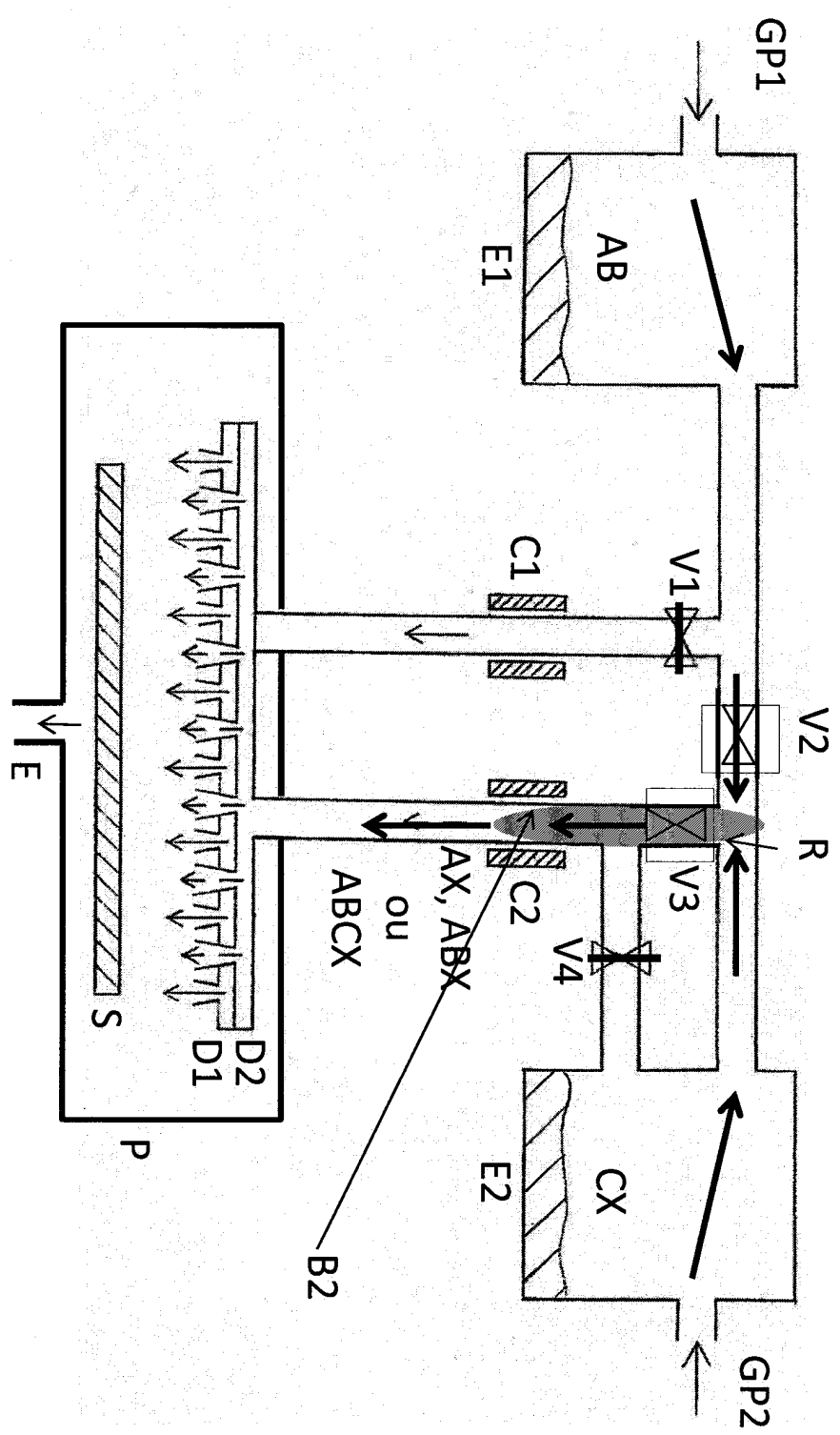


Figure 4



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 798933  
FR 1457285

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           | Revendication(s)<br>concernée(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | DE 28 07 803 A1 (FUTABA DENSHI KOGYO KK)<br>14 septembre 1978 (1978-09-14)<br>* page 16, ligne 6 - page 18, ligne 2;<br>revendications 1-8; figures 1-7 * | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | C23C16/455                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | EP 2 168 643 A1 (APPLIED MATERIALS INC<br>[US]) 31 mars 2010 (2010-03-31)<br>* alinéa [0015] - alinéa [0039];<br>revendications 1-15; figures 1,5 *       | 1-8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2011/074551 A1 (HIRATA SPINNING [JP];<br>HIRAGA YASUhide [JP]; MATSUMURA KAZUYUKI<br>[JP]; I) 23 juin 2011 (2011-06-23)<br>* abrégé; figures 1a,6 *    | 1-8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                 |
| E                                                                                                                                                                                                                                      | US 2015/027643 A1 (PARK CHUL-HWAN [KR] ET<br>AL) 29 janvier 2015 (2015-01-29)<br>* revendications 1-18; figures 1-5 *                                     | 1-9,11,<br>12,14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | FR 2 970 267 A1 (NEXCIS [FR])<br>13 juillet 2012 (2012-07-13)<br>* revendications 1-6; figure 3 *                                                         | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
|                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | C23C                                            |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                           | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 |
| 7 mai 2015                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                           | Lavéant, Pierre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                 |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                           | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                 |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                 |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1457285 FA 798933**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-05-2015**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| DE 2807803 A1                                   | 14-09-1978             | DE 2807803 A1                           | 14-09-1978             |
|                                                 |                        | JP S5617935 B2                          | 25-04-1981             |
|                                                 |                        | JP S53110973 A                          | 28-09-1978             |
|                                                 |                        | US 4281029 A                            | 28-07-1981             |
|                                                 |                        | US 4286545 A                            | 01-09-1981             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| EP 2168643 A1                                   | 31-03-2010             | CN 102165091 A                          | 24-08-2011             |
|                                                 |                        | EP 2168643 A1                           | 31-03-2010             |
|                                                 |                        | JP 5703224 B2                           | 15-04-2015             |
|                                                 |                        | JP 2012504188 A                         | 16-02-2012             |
|                                                 |                        | RU 2011116917 A                         | 10-11-2012             |
|                                                 |                        | TW 201020330 A                          | 01-06-2010             |
|                                                 |                        | US 2010080901 A1                        | 01-04-2010             |
|                                                 |                        | WO 2010035130 A2                        | 01-04-2010             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| WO 2011074551 A1                                | 23-06-2011             | JP 5298189 B2                           | 25-09-2013             |
|                                                 |                        | WO 2011074551 A1                        | 23-06-2011             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| US 2015027643 A1                                | 29-01-2015             | KR 20150012502 A                        | 04-02-2015             |
|                                                 |                        | US 2015027643 A1                        | 29-01-2015             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| FR 2970267 A1                                   | 13-07-2012             | FR 2970267 A1                           | 13-07-2012             |
|                                                 |                        | WO 2012095597 A1                        | 19-07-2012             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |