



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94142974

※ 申請日期：94.12.6

※ IPC 分類：B05D

C23C 16/455

H01L 21/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

利用反應沈積形成密實塗層

DENSE COATING FORMATION BY REACTIVE DEPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商納克公司

NANOGRAM CORPORATION

代表人：(中文/英文)

神部 信幸

KAMBE, NOBUYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州聖荷西市蘭卡路2911號

2911 ZANKER ROAD, SAN JOSE, CA 95134, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 西庫馬 奇魯凡魯

CHIRUVOLU, SHIVKUMAR

2. 麥克 艾德華 夏賓

CHAPIN, MICHAEL EDWARD

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年12月20日；11/017,214

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於基板表面上之塗層形成，舉例而言，諸如介電材料、光學、電學、電子裝置或電池元件之功能性材料的最終形成。特定言之，本發明係關於基板上之高度均勻塗層，並係關於形成高度均勻塗層之有效且快速方式。

【先前技術】

將機械、電學及光學元件合併或整合成積體裝置已產生對材料加工之巨大需求。此外，對於某些應用而言，裝置中整合之個別元件在尺寸上有所收縮。同時，效能期望值有所提高。因此，形成應用至基板的具有所要選擇組合物及性質之特定組合物引起吾人極大興趣。形成用於該等塗層之高度均勻材料的興趣已激勵了相應方法的開發。

作為一特定實例，光學元件可整合於一類似電子積體電路之平面晶片型基材上。藉由將光學元件置於諸如矽晶圓之積體晶片上可使多種光學元件擠進一極小之佔據面積上。對於該等積體光學晶片之大規模生產而言，諸如微影蝕刻及乾式蝕刻之現有半導體技術隨即可包括於產生方法之適當步驟中。例如，其他光學應用包括形成顯示器及其類似物。類似地，積體電學元件可沿基板表面形成，且可包括結晶及/或非晶形材料。某些介電材料可具有電學及/或光學應用。

一般而言，電化電池在適當連接以供離子流以及電子流穿過外部電路之獨立半電池中包括還原-氧化反應。電池

及燃料電池以穿過產生於還原-氧化反應中之負載的電子流形式產生有用功。在其他電化電池中，將負載應用至電池中以及在電極中驅動所要化學反應，從而形成所要化學產物。燃料電池與電池的區別在於還原劑與氧化劑無需拆卸電池即可再生。燃料電池及在某些情況下之電池可包含串連堆疊之個別電池以增加所得電壓。串連之相鄰電池可具有一連接相鄰電池之導電板，例如一雙極板或電學互連。因燃料電池之反應物可再生，可將適當流動路徑整合到電池中。

若干種類型之燃料電池已識別為不同種類之燃料電池，因其結構及用於其結構中之材料的性質而可彼此加以區別。特定燃料電池設計引入對材料效能的特定挑戰。通常在不同燃料電池設計中發現的共有特徵包括燃料及氧化劑之流動以用於長期效能，並存在關於熱量管理、電連接及離子流動之適當設計考慮。不同燃料電池設計的彼此區別在於電極結構及/或分離電極之電解質，且在某些情況下區別在於特定燃料。儘管某些燃料電池可用諸如甲醇或甲烷之其他燃料運作，多種燃料電池設計用氫氣(H_2)運作。塗層可適用於形成燃料電池之功能元件及/或結構元件。

已使用及/或提出多種用於功能性塗佈材料之商業沉積的方法。例如，該等方法包括火焰水解沉積、化學氣相沉積、物理氣相沉積、溶膠-凝膠化學沉積及離子植入。火焰水解沉積已成為平面形光波導的商業建構之主導。火焰水解及化學氣相沉積形式亦已成功應用於產生用作纖維光

學元件之玻璃纖維。火焰水解沉積包括使用氫-氧火焰使氣態前驅體反應以形成作為基板表面上之塗層之光學材料粒子。隨後之塗層熱處理可導致一般為玻璃材料之均一光學材料的形成。

火焰水解沉積有效，但不可容易地適於獲得更均勻塗層。化學氣相沉積包括將自由基、分子及/或原子(而非粒子)沉積至基板表面上。化學氣相沉積可獲得極其均一之材料，但該方法極其緩慢。若嘗試增加利用化學氣相沉積之速率，則將損害薄膜品質，其會減少化學氣相沉積方法在以均一性為重要標準之應用中的優勢。

同時，已開發利用雷射裂解來產生具有各種組合物之高度均勻的亞微米及奈米級粒子之方法。包括(例如)電池、拋光組合物、催化劑及光學顯示器用磷光體之多種裝置的製造需要高度均勻粒子。雷射裂解包括一強烈光束，其驅動反應物流之化學反應以形成高度均勻粒子，接著當物流離開該雷射光束之後，該物流快速冷卻。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含使一流動反應物流反應以產生一產物流且將該產物流導向至一基板。反應物流之反應係藉由將一輻射光束導向反應物流而進行，以在流體內於輻射光束下游產生一產物流。該反應藉由來自輻射光束之能量驅動。使基板選擇性定位於流體內，以致產物流之導向會以來自產物流之塗佈材料塗佈該基板，該塗佈材料之密度為完全密

實化塗佈材料之密度的至少約65%。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於塗佈一基板之方法，其中該方法包含藉由產物流之導向流動將一無孔塗層沉積至一適當定位的基板上以在該基板上沉積該塗層。藉由使反應物流反應而在該流體內形成產物流，其中該反應用吸收自一輻射光束之光子能驅動。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含沉積一塗佈材料以形成密度為完全密實化塗佈材料的密度之至少約65%的塗層。塗層沉積包括在一反應器中沉積一產物組合物。藉由使反應物流反應而在該流體內形成產物流，其中該反應用吸收自一輻射光束之光子能驅動。在某些實施例中，塗層之沉積包含使產物流相對於基板移動。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含沉積一塗佈材料之步驟以形成密度為完全密實化塗佈材料的密度之至少約65%的塗層。該塗層可自反應器中之產物組合物沉積，其中該產物組合物在藉由使反應物流反應而形成之產物流內。所得塗層可具有在除去一公分邊緣之平均塗層厚度的至少約10%內之塗層穿透厚度。在某些實施例中，塗層以至少約5公克每小時之速率沉積。

在其他態樣中，本發明係關於一種在一基板上形成一密實無機塗層之方法，該方法包含沉積一包含無機塗佈材料之塗層及使塗佈材料密實化至完全密實化塗佈材料的密度

之至少約90%。塗層自產物流沉積，其中產物流藉由使反應物流反應而形成。該反應係用吸收自一光束之光子能驅動，且該塗層在沉積後具有至少為完全密實化塗佈材料密度之約65%的密度。使塗佈材料密實化以增加至少約10%之塗佈材料密度。在僅為塗層組合物流體溫度之約70%的溫度下加熱塗佈材料。

此外，本發明係關於一經塗佈基板，其包含一覆蓋該基板表面的至少一部分之塗層，其中該塗層所具有的密度為完全密實材料之約65%至約95%。該塗層具有基板穿透厚度之標準偏差，其小於除去1公分邊緣之平均塗層厚度的約10%。

【實施方式】

與相對密實塗層直接沉積相結合，本文所述之通用塗佈方法具有利用以來自光束之能量驅動反應之反應性流體可獲得的優勢。特定言之，自藉由光束驅動反應之流體進行反應性沉積具有達到用於各種組合物之高沉積速率的能力，同時具有關於塗佈形態及材料性質之高度均一性的能力。藉由相對密實塗層之直接沉積，後續加工可簡化，且可達到難以藉由其他方法獲得之塗層性質。舉例而言，直接沉積使得流體溫度高於基板熔融或形變溫度之化合物塗層的沉積成為可能。藉由直接沉積來達到所要塗佈微結構及其他性質亦成為可能。特定言之，密實化材料之直接形成提供結晶材料沉積之不同優勢，其中可選擇諸如晶粒尺寸、晶粒取向、紋理及磊晶之性質以滿足塗層之特定所要

性質。用非晶形材料進行塗佈可實現薄膜密度之高度控制。由於高速沉積之能力及關於組合物之通用性，該等塗佈方法適用於燃料電池元件至電子裝置的應用範圍，同時成本低廉。利用該塗佈方法達到高度均一性之能力提供形成可圖案化之高品質結構以形成(例如)複合結構及/或積體裝置。藉由包括較少後續加工之密實塗層的直接高速沉積，可使該方法極其有效。

本方法基於下列認知，即產物蒸氣或叢集可於基板表面上直接沉積為一密實材料以形成密實塗層。因此，雖然仍可進行額外加工以獲得所要塗層性質，但可選擇塗佈條件以直接形成所要密實塗層，同時可能無需應用任何進一步加工以密實化/固化該塗層。特定言之，塗佈材料之沉積密度可為完全密實材料之約65%密度直至完全密度。在某些實施例中，所得密實塗層為關於氣體吸收/吸附之無孔材料。此方法與同在申請中之Bi等人的題為"Coating Formation By Reactive Deposition"之美國專利申請案第09/715,935號及Bi等人的題為"Coating Formation By Reactive Deposition"之10/414,443中所述的光反應性沉積形成對照，兩個申請案均以引用的方式併入本文中。在光反應性沉積中，粒子形成於反應性流體內，其在基板表面上沉積為相對於完全密實材料具有相對較低密度之煙灰或雪花狀物質(例如，一粉末塗層)。然而，光反應性密實沉積能利用開發用於光反應性沉積之反應物輸送技術將各種化學組合物沉積為密實塗層。

對於本文所述之方法而言，吾人發現可選擇反應性流體內之反應條件以直接沉積產物蒸氣或產物叢集，其並不沉積為粉末塗層，而實際沉積為更密實材料。如下文更詳盡描述，可調節反應參數以沉積更密集材料塗層，舉例而言，藉由適當選擇反應物/產物流體參數、基板相對於光反應區之位置、惰性稀釋氣體之相對濃度及其他反應參數來沉積更密集材料塗層。當不希望受限於理論時，吾人認為更密集塗層可因直接沉積尚未形成穩定粒子之產物蒸氣或微小產物叢集而產生。基板表面可提供用於凝核及異質薄膜生長之必需條件。然而，不可排除下列情形：已形成因高溫而聚結成為與基板表面接觸之材料之粒子(或許介穩態)。粒子與叢集之區別可略微存在隨機性，但一般可將粒子視為具有至少約1奈米之平均直徑的結構，以致粒子含有至少大約100個原子。不考慮精確機制，沉積於表面上之實體正在聚結，其意義在於聚結以形成不具有與初始粒子尺寸相關的可辨識特徵之密實塗層。

本方法(光反應性密實沉積)及光反應性沉積與已稱作雷射輔助化學氣相沉積或其類似沉積之其他基於光/雷射的沉積方法有所不同。在雷射輔助化學氣相沉積中，雷射在一腔室內與一背景氣體反應以形成擴散至表面之產物組合物。例如，在以引用的方式併入本文中之Roche的題為"Apparatus For Laser-Induced Chemical Vapor Deposition"之美國專利第4,581,248號中，進一步描述了雷射輔助化學氣相沉積。相反，在光反應性密實沉積及光反應性沉積

中，產物形成於一反應物流中且所得產物流導向至基板表面，以致該流體與表面相交。藉由將流體導向基板可獲得顯著更高之沉積速率，且可控制各種材料之塗佈組合物、密度及其他性質。然而，關於均一性及平滑度，塗層性質仍可與化學氣相沉積相當。而且，在光反應性密實沉積中，一般使基板在沉積過程中相對於流體移動，以塗佈整個基板表面或其來自產物流之一部分。在以引用的方式併入本文中之同在申請中的Bi等人的題為 "High Rate Deposition of High Quality Optical Coatings" 之美國專利申請案第10/854,019號中，進一步描述藉由光反應性沉積所形成的塗層之極高品質，儘管與本發明之光反應性密實沉積方法形成對照，光反應性沉積包括塗層沉積後之固化步驟以形成密實塗層。

在一流動反應系統中，藉由輻射光束(例如，一光束)驅動之反應性沉積包括一反應器，其含有與最接近反應區之輻射光束相交的流動反應物流，以形成為將產物組合物沉積至一基板上而組態之產物流。在某些實施例中，諸如光反應性沉積裝置之反應器裝置包括一細長反應物入口，以致粒子流在一形成反應物/產物流之流動薄片內產生。一般地，反應物流係經定向以與輻射相交，以致大多數或全部反應物流與輻射相交，以致獲得高產率。利用一細長反應物入口，具有高產出之一行或一條粒子可至少部分地同時沉積至基板上。已發現如何獲得高反應物產出，以致無需放棄對產物性質及/或經沉積密實塗層之相應均一性的

控制即可維持高產生速率。然而，在某些實施例中，使用較低沉積速率可有利於在表面上獲得所要塗層形式，因為較慢沉積速率可有利於磊晶生長或其他方法。

更具體言之，在一具有細長反應物入口之反應器中，如下文進一步所述，可易於獲得介於至少約50公克每小時(g/h)範圍內之產生速率。亦可獲得相應之高塗佈速率。該等速率可用於達成具有各種組合物且具有各種塗佈均一性之密實塗層。

光反應性密實沉積擴大了光反應性沉積至一區域中的能力，其中密實塗層可直接自反應性流體沉積。光反應性密實沉積及光反應性沉積合併了雷射裂解所通用之反應物輸送與恰當界定並限制之光反應區的特徵。如下文進一步所述，雷射裂解之反應物輸送能力提供各種材料組合物之合成。受限制之光反應區提供高度均勻產物流及反應條件之通用控制。

對於粒子之產生而言，雷射裂解裝置已包括一收集器系統以收集用於隨後應用之粒子。本文所述之直接塗佈方法與在一隨後用於自過濾器材料分離粒子的多孔過濾器上之收集形成對比。如同光反應性沉積，本發明之光反應密實沉積方法包括直接塗佈至基板上，無需粒子之分離收集。因此，在形成基板上之塗層以前，該等粒子從未因粒子收集而分開。

在光反應性密實沉積中，可選擇反應條件及沉積參數以於基板上沉積聚結物質。例如，聚結物質可為蒸氣反應產

物、叢集或介穩態粒子。聚結物質之可區別特徵係其與基板表面上之類似物質結合以形成相對密實塗層。密實塗層一般地不具有反映潛在主要粒子尺寸之特徵。因此，聚結物質一般不形成表明結構(諸如微粒特徵或微孔)的粉末塗層，其對應於收集於表面上形成粉末塗層之粒子的性質。基板可為多孔或無孔、可撓性或剛性、平坦或捲曲的。在某些實施例中，基板可在沉積期間或之前加熱，以在沉積期間於隨後熔融方法之前降低粒子熱應力以刺激粒子壓實，以促進粒子聚結成密實層。與光反應性密實沉積相比，光反應性沉積針對粉末塗層之形成。

反應物流體一般藉由區域化反應區定向以產生導向至一基板之產物流。該反應區包括反應流體與輻射(意即光束)之交叉。在某些所關注實施例中，反應物入口向一方向延伸以形成反應物之流動薄片。所得產物流充當平面塗佈噴霧。利用一細長反應物入口，可同時沉積一行塗佈材料。而且，無需放棄對產物性質或沉積均一性之控制，即可維持更高之產物產生速率。因此，藉由沉積一行材料可更快速執行該塗佈方法。反應區可封裝於一般與周圍氣氛分離之塗佈腔室中。一泵可連接於該塗佈腔室以維持整體流動及經過該系統之適當壓力。反應物及惰性稀釋劑流入該腔室中會建立起流動。雖然該塗佈腔室一般與周圍環境分離，但在某些實施例中塗佈環境可對周圍環境開放。

為執行該塗佈方法，置放一基板以截取產物流。當該流體帶走殘留流體及任何殘留產物物質時，產物物質會黏至

表面上。光束可在輸送反應物之噴嘴開口附近的反應區中與反應物相交。待塗佈之基板表面可恰置於該反應區下方。可調節反應區與噴嘴之間及反應區與基板之間的距離。根據經驗可估計出適當距離以形成具有特定反應參數之所要密實塗層。在該等實施例中，產物組合物一般在產生之後及在產物粒子形成並停止反應之前立即沉積。

在初始塗佈方法之後，相對密實層位於塗佈表面上。必要時可相繼添加相同及/或不同塗佈材料之額外層。而且，如下文進一步所述，可使特定層或其部分圖案化。在某些實施例中，可加熱具有密實塗層之基板以使該塗層退火及/或進一步密實化為所要塗層。因為形成相對密實之塗層，所以退火及/或進一步密實化可於顯著低於材料及材料相應粒子的熔化、燒結溫度或流動溫度之溫度下進行。類似地，一般在少於將粉末塗層固化為密實塗層所要時間的時間內進行加熱。因加熱溫度較低，一般在加熱及冷卻後，沉積為非晶形材料的材料保持非晶形，且沉積為結晶材料之材料保持為多晶材料或單晶材料。

諸如雷射裂解、光反應性沉積及光反應性密實沉積之光反應性流動方法具有限制性流動反應流之通用特徵，即與一光束在光反應區交叉以在光反應區下游形成產物流。在光反應性流動方法中，反應物流藉由諸如雷射光束之強烈光束裂解，該光束以極快速率加熱反應物。儘管雷射光束為便利能量來源，在光反應性沉積中亦可使用其他強烈聚焦光源。強烈光源會驅動該反應，與藉由化學反應自身所

發出之熱量驅動的燃燒反應形成對照。因光能導致反應在小反應區中完成，若該反應放熱，則來自光源之能量亦可驅動反應。光反應性沉積可提供在熱力學平衡條件下難以形成之材料的相形成。

輻射基反應性沉積將用於驅動流動性反應物流反應以形成產物組合物之輻射基方法的特徵併入一直接塗佈方法中。當反應性流動方法結合諸如光束之強烈輻射以驅動用於產生粒子而非塗層之反應時，用於在流體中產生粉末(諸如具有亞微米粒子)之輻射基方法稱作雷射裂解。特定言之，可使用各種反應前驅體以產生含有氣體、蒸氣及/或噴霧狀形式之組合物的反應物流，且藉由雷射裂解可有效產生各種高度均勻產物粒子。

用於產生所要塗佈材料之光反應性密實沉積成功應用的基本特徵係含有適當化學前驅體及輻射吸收劑之反應物流的產生。化學前驅體可為足夠之輻射吸收劑，以致不需要單獨輻射吸收劑。化學前驅體向沉積為塗佈材料的產物組合物供應原子組份。可改變反應條件以產生具有所要組合物/化學計量及結構(例如，晶態或非晶形)之產物材料。如下文進一步所述，雷射裂解已成功應用於各種產物粒子之產生。類推地，該等相同組合物可利用光反應性密實沉積而產生。

特定言之，反應物流一般包含適當相對量之前驅體組合物以產生具有(多種)所要組合物之塗層。可使用其他額外反應物以調節反應物流中之氧化/還原環境。類似地，對

於藉由光反應性密實沉積來形成摻雜材料而言，反應物流可包含用於形成主體組合物(玻璃或晶態)之前驅體及視情況之摻雜前驅體。用該等反應性方法形成摻雜材料可包括比將摻雜劑引入至材料中之通用商業方法更少之加工步驟。

開發用於雷射裂解之反應物輸送方法可適於光反應性密實沉積。特定言之，各種反應前驅體可以氣態/蒸氣及/或噴霧狀形式使用，且可有效地產生各種高度均勻產物組合物以沉積為密實塗層形式。具體言之，光反應性密實沉積可用以形成材料之高度均勻塗層，其視情況包含(多種)摻雜劑/(多種)添加劑及/或(多種)複合組合物。為方便起見，此應用可交替指輻射驅動方法、光驅動方法及諸如雷射裂解之雷射驅動方法。換言之，除非明確說明，否則如本文所用，雷射裂解、光反應性沉積及光反應性密實沉積一般意指流體中之所有相應輻射基合成方法及輻射基塗佈方法。

光反應性密實沉積關於用於塗佈基板表面之產物組合物的產生具有重要優勢。第一，光反應性密實沉積方法可用於產生各種產物組合物。因此，可以各種方法調節塗層組合物。此外，光反應性密實沉積可以高產生速率產生塗佈材料。當維持高產生速率時，仍可形成具有均一厚度及均一組合物之平滑塗層。

在某些實施例中，基板(一般為無孔基板)及產物流可彼此相對移動以在表面上產生塗層。相對運動速率可經選擇

以提供所要塗層厚度。此相對運動可藉由將基板安裝於一平臺、輸送機或其類似物上而完成。使該平臺或輸送機機械化及程式化以在所選速率下移動。平臺或輸送機之移動可使產物流掃過基板表面，(例如)以穿過表面沉積均一密實塗層。在替代或額外實施例中，產物流(諸如)藉由移動反應物噴嘴而掃過可固定基板之上方。適當光學元件可沿噴嘴移動以掃過產物流。在某些實施例中，產物流及基板可相繼或同時移動。

在某些實施例中，使系統組態以塗佈多個基板而無需使裝置內部組件對周圍氣氛開放。舉例而言，可將複數個基板安裝於一平臺、輸送機或其類似物上。在一基板之塗佈完成後，平臺向旁邊提昇經塗佈基板並置放隨後待塗佈之另一基板。反應物流及/或光束可在置放另一基板期間即刻停止，或者藉由浪費適量產物組合物而使產物產生繼續，該產物組合物產生於並未在適當位置置放基板以用於沉積之情形中。

由於密實化塗層直接沉積，該塗層在高於材料流動溫度之情形下沉積後不可加熱。因此，可使用較低後沉積加工溫度。在該等環境下，可使用不能承受更高加工溫度之基板，若塗佈材料沉積為粉末塗層，則可使用該等溫度來使塗佈材料流動。給定各種適用於基板之材料，該等基板可相應地具有更多機械及/或物理性質。舉例而言，基板可為無機或矽基材料。此外，基板可具有可撓性。可撓性基板可在塗佈過程中置於一載體上以將其固定成固定組態。

作為一特定實例，可撓性聚合物可用所要材料塗佈。

存在至少兩種可導致表面粗糙度之機制。第一，流體中之湍流或其他改變可導致沉積的非均一性。此外，諸如反應物流、腔室壓力或光強度之反應參數的波動可導致跨過基板表面之塗層性質的改變。由於更隨機之波動，該等波動可導致均一性或表面粗糙度之系統改變。因此，控制方法穩定性可適用於跨過基板表面均一地沉積塗佈材料。

沉積方法之適當控制可導致跨過基板表面之塗層厚度及關於在等效條件下塗佈之基板間的平均塗層厚度具有極高均一性。具體而言，在除去一公分邊緣之情形下，基板所具有之塗層厚度可具有僅約20%之基板改變。可類似地塗佈複數個基板，在除去兩公分邊緣之情形下，複數個基板之平均塗層厚度的標準偏差僅為約20%。此外，當藉由干涉量測學對約 480×736 微米之區域進行計算時，可計算出塗層之表面粗糙度 R_a (均方根)小於約10 nm且 R_q (平均值)小於約10 nm。因此，該等塗層可比視為藉由火焰裂解沉積所獲得之塗層更平滑，且大體上可與藉由化學氣相沉積所獲得之平滑度相當。藉由光反應性密實沉積所塗佈之塗層可以比其他用以形成高品質塗層之塗佈技術相對高之沉積速率沉積。

光反應性密實沉積能夠在極高速率下產生品質塗層。同時，光反應性密實沉積能夠藉由控制反應物組合物、反應化學及反應條件(諸如，可用於持續地將反應區之有效溫度控制在各種範圍內之光強度，諸如約室溫(例如， 20°C)

至約3000°C之範圍)而產生具有大量組合物之塗層。

為在藉由密實塗層所形成之基板表面上產生離散裝置或結構，可使用多種圖案化方法。在沉積期間進行塗層之圖案化係如下文進一步所述。此外，根據積體電路所製造之習知方法可用以在沉積後使塗層圖案化，諸如微影蝕刻及乾式蝕刻。在圖案化之前或之後，塗層可經熱加工以使塗層退火。

具有各種化學計量及/或非化學計量組合物之密實塗層可藉由光反應性密實沉積而產生。類似地，沉積材料可與包括(例如)非晶形結構之各種晶體結構一起形成。具體言之，可使用光反應性沉積來形成玻璃(意即非晶形材料)及結晶材料(單晶或多晶)之高度均勻塗層，視情況具有包含(例如)化學計量的複合摻合物及/或添加劑/摻雜劑組份之添加劑/摻雜劑。所關注之結晶材料包括(例如)高介電材料。合適之光學材料包括(例如)二氧化矽、氧化鋯、氧化鋁、氧化鈦、碲化物玻璃、磷酸鹽(P_2O_5)玻璃、InP、鋯酸鋰、其組合及其摻雜組合物。雖然結晶氧化鋁(例如藍寶石)及結晶 SiO_2 (例如石英)可適用於某些光波長下之光學應用，但一般將玻璃用於光學應用中。

藉由光反應性密實沉積塗佈之塗層適用於多種應用。舉例而言，鐵氧化物塗層及/或鐵碳化物塗層可有效用於電磁屏蔽。該等材料係描述於以引用的方式併入本文中的Kamble等人之題為"Electromagnetic Shielding"之美國專利第5,938,979號中。較佳地，薄氧化鈦、氧化鋅及其他金屬

組合物吸收紫外光且可經光催化。因此，該等UV吸收劑可適用於諸如自清洗窗之產物中，且適用作UV濾光片。光催化塗層係描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中且共同讓渡之Kamble等人的題為"Ultraviolet Light Block And Photocatalytic Materials"之美國專利第6,099,798號中。

在某些應用中，使用粒子來形成基板表面上之光學裝置。舉例而言，高二氧化矽玻璃可用以形成矽或其他表面上之光波導、光纖波導及光學裝置波導。光波導需要具有與其周圍材料不同之折射指數。可沉積具有不同組合物及相應折射指數之層。可引入摻雜劑以實現折射指數之改變。

為形成特定光學裝置，將一或多層粒子沉積於表面上。與表面接觸之層為一下覆蓋層。核心層置於下覆蓋層之上，且上覆蓋層置於核心層之上。在一實施例中，下覆蓋層及上覆蓋層係由 SiO_2 形成，且核心層係由摻雜 SiO_2 形成。複合層可稱作一薄膜。利用(例如)微影蝕刻及其他適當圖案化方法，可蝕刻核心層以形成所要光學裝置。亦參見以引用的方式併入本文中的Kawachi等人之題為"Method For Fabricating Hybrid Optical Integrated Circuit"之美國專利第4,735,677號。

在燃料電池應用中，光反應性密實沉積可用以形成燃料電池元件之部分(諸如雙極板/互連、玻璃/玻璃-陶瓷密封件、電極或電解質之特定燃料電池元件)，或形成複數個

燃料電池元件及/或燃料電池堆疊。用於燃料電池應用之適當材料可為晶態或非晶形，視特定功能而定。用於形成燃料電池元件之塗佈方法係進一步描述於以引用的方式併入本文中之同在申請中的Horne等人的題為"Reactive Deposition for Electrochemical Cell Production"之美國專利申請案第10/854,931號中。

可藉由使基板另外掃過產物流而形成多個層。因各個塗層可具有高均一性及平滑度，當維持層狀結構之適當控制時，可堆疊大量層，以致在某些實施例中可形成貫穿層狀結構之裝置，而結構改變不會不利地影響形成良好控制結構的能力。可在層間(意即垂直於結構平面)及/或結構平面內之層部分中改變組合物，以形成所要結構。因此，利用光反應性密實沉積或者與其他圖案化方法一起，有可能形成具有選擇性變化組合物之複雜改變材料的複合結構。此外，利用本文所述之方法，該等複合塗層結構可以高速形成。

已開發有效方法來使用於形成所要結構之塗層圖案化。關於影響性質之組合物或其他性質的塗佈材料之圖案化可在沉積期間及/或沉積之後進行，例如，藉由利用微影蝕刻及/或其他蝕刻方法來蝕刻經塗佈基板而得以進行。在其他實施例中，離散遮罩係用以控制塗佈材料之沉積。離散遮罩可提供一種用於使塗層圖案化之有效且精確方法。在化學氣相沉積及物理氣相沉積作用下，根據擴散機制以原子或分子水平形成材料層，該機制要求以原子或分子水

平結合遮罩以阻止遮罩下沉積之材料遷移至阻塞區域。因此，該等"遮罩"為基板上之塗層，不存在對應於遮罩之獨立、自支撐結構，且該"遮罩"化學或物理結合至表面，沿該"遮罩"存在原子水平接觸。相反地，在基於流動之沉積中，流體比表面擴散更快速地形成一塗層結構，以致具有一平坦表面(面向另一平坦平面置放)之遮罩可提供充分接觸以阻止越過遮罩之顯著粒子遷移。離散遮罩具有未結合至表面之完整自支撐結構，以致遮罩可自經塗佈表面中完整去除。因此，本文之離散遮罩方法不同於以前根據微影蝕刻適用於氣相沉積方法之遮罩方法。

類似圖案化方法亦可用於光反應性沉積中，以致利用兩種方法可形成類似結構。光反應性密實沉積具有下列優勢，即固化一般不在塗層上進行。基於光反應性沉積，多層狀光學結構係進一步描述於2001年10月26日申請的同在申請中且共同讓渡之Bi等人的題為"Multilayered Optical Structures"之美國PCT申請案第PCT/US01/45762號(寄存於美國)中，該申請案以引用的方式併入本文中。此外，光反應性沉積可適用於光學結構之完全三維整合以利用三維中之組合物改變。因此，可用一或多層內部及層間之完全整合來形成單片光學結構，以形成具有複合功能性能力之高度緊密光學結構。三維結構之形成係進一步描述於同在申請且共同讓渡之Bi等人的題為"Three Dimensional Engineering of Optical Structures"之美國專利申請案第10/027,906號中，該申請案以引用的方式併入本文中。

反應物流中之產物合成

光反應性密實沉積提供一密實塗層之直接沉積。光反應性密實沉積為一光反應性流體方法，如雷射裂解及光反應性沉積一般。該等光反應性流體方法具有關於產物形成之共同特徵，儘管其在其處理離開光反應區之反應流體時有所不同。雷射裂解已證實為有價值之工具，其單獨或與其他加工一起用於產生具有各種粒子組份及結構之亞微米/奈米級粒子。類似地，光反應性沉積已顯示對粒子作為一塗層沉積於一基板上係有效的。以下詳細描述之反應物輸送方法可適用於在(例如)具有輻射源(例如光源)之流動反應物系統中產生密實塗層。

流動反應物系統一般包含一反應物輸送裝置，其將流體引導至穿過一反應腔室。反應物流之反應發生於該反應腔室中。反應區可限定於或可不限定於具有該反應腔室之狹窄區域中。使用輻射光束(例如光束)來驅動反應可導致一限定反應區，其導致產物流具有高均一性。在反應區以外，流體包含產物組合物、未反應之反應物、反應副產物及惰性氣體。產物流可持續流至一沉積表面，在該表面上自流體收集產物組合物之至少一部分以成為一密實塗層。

在反應過程中持續將反應物供應至流體並自該流體中移除產物組合物表徵該流動反應物系統中之反應過程，儘管該反應及/或該沉積可以適當時間間隔中斷以(例如)對基板定位、改變反應物組合物或用於其他加工固化及其類似方法中。因此，存在一流體，其一般自連接反應物輸送裝置

之入口噴嘴流至一般連接泵之排氣孔。該流體在概念上可分為一光反應區、一位於該光反應區上游之反應物流及一位於該光反應區下游之產物流。該等概念區域一般不可具有尖銳界定之邊界，儘管在某些點應瞭解存在產物以形成一產物流/流體且應瞭解在反應之前並無產物存在於該反應物流體/流中。

光反應性密實沉積可組合用於雷射裂解內之粒子產生及用於光反應性沉積內之粉末塗層產生的某些產物組合物特徵。特定言之，形成具有各種粒子組合物及結構之粒子的多樣性可適用於藉由光反應性密實沉積來形成具有各種可相當組合物及結構之密實塗層。一般而言，流動反應物系統中之產物組合物在反應腔室內可作為一密實塗層沉積至一基板上。

雷射裂解已成為藉由強輻射(例如，光)所驅動之流動化學反應的標準術語，產物粒子在離開由該輻射所限定之狹窄反應區以後迅速冷卻。然而，該名稱用詞不當，因來自非雷射源之輻射(諸如強列、非相干光或其他輻射光束)可替代雷射。而且，該反應並非熱解意義下之裂解。雷射裂解反應並非單獨藉由反應物之發熱燃燒而熱驅動。實際上，在某些實施例中，雷射裂解反應可在自反應中觀察不到可見光發射之情況下進行，與裂解燃燒形成鮮明對比。光反應性密實沉積以及光反應性沉積包括如雷射裂解之用於產物組合物合成之可相當方法，儘管可改變流體之某些特徵以適應密實塗佈沉積。

如在雷射裂解中，反應條件可決定光反應性沉積所產生粒子之品質。反應條件之調節可類似地用於光反應性密實沉積內之產物組合物的調節，儘管對於該等方法而言，產物流在粒子產生前導向至基板。用於光反應性密實沉積之反應條件可相對精確地受到控制，以產生具有所要性質之組合物及相應密實塗層。特定言之，產物流特徵會影響由流體形成之密實塗層的性質，儘管諸如基板溫度及塗佈參數之其他因素亦可影響密實塗層性質。

舉例而言，反應腔室壓力、流體速率、反應物之組份及濃度、輻射強度、輻射能/波長、反應流中的一或多種惰性稀釋氣體之類型及濃度、反應物流之溫度可(例如)藉由改變反應區內之反應物/產物的飛行時間及再組合至產物流的產物組合物中之原子種類的可用性而影響產物流之組份及其他性質。因此，在一特定實施例中，可控制特定反應條件以獲得所要產物流性質。產生一確定類型產物流之適當反應條件一般取決於特定裝置之設計。在特定裝置中用以產生經選擇之密實塗層的特定條件可基於本文概述之一般原則連同適當經驗調節而確定。此外，可對反應條件與所得組合物之間的關係進行某些一般觀察。

增加光能量會導致反應區中之反應溫度增加。反應區之更高溫度趨向於促進不可用熱平衡附近之方法獲得的更高能量相之產生。類似地，增加腔室溫度亦可趨向於促進更高能量相之產生。而且，增加在反應物流中充當氧源或其他二級反應物源之反應物的濃度會促進具有氧或其他二級

反應物增量之粒子的產生。

反應物流之速度與將塗層導向基板表面以沉積一密實塗層而避免粒子形成的時間成相反關係。因此，若反應物流速度變大，則基板可位於距光反應區更遠的地方，而仍能獲得一密實塗層。決定塗佈參數之另一顯著因素為產物流內之產物組合物之濃度。降低總濃度以及產物流中的冷凝產物組合物之相對濃度會導致粒子形成前之時間增加，以致基板可置於距光反應區稍微更遠之地方，而仍能獲得一密實塗層。冷凝產物之相對濃度可藉由用非冷凝(例如，惰性)組合物稀釋或藉由在冷凝產物與非冷凝組合物具有固定比率之情形下改變壓力而受到控制，其中壓力減小一般導致總濃度減小。而且，不同產物組合物具有在產物流內以不同速率形成粒子的傾向。概述之，塗佈參數可經選擇以確保與基板表面相交之聚結物質。

所關注之材料包括非結晶材料、結晶材料及其組合。非結晶材料具有可與結晶材料中所發現者極其類似的短距規則。在結晶材料中，短距規則包含可區別結晶及非結晶材料的長距規則之基本組份。換言之，在非結晶材料中發現之短距規則基本組份的平移對稱會產生限定晶格之長距規則。舉例而言，二氧化矽玻璃為非結晶材料，其包含以不規則鍵角結合在一起之 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面體。該四面體之規則性提供短距規則，但鍵角之不規則性阻止長距規則。相反，石英為結晶二氧化矽材料，其包含以規則鍵角結合在一起之相同 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面體以形成導致晶格之長距規則。

一般而言，結晶形式係比類似的非晶形形式更低的能量狀態。此提供形成長距規則之驅動力。換言之，給定足夠之原子遷移率及時間，可形成長距規則。在光反應性密實沉積中，(例如)包括基板表面性質之塗佈參數可影響密實塗層以及塗層組合物之結晶或非晶形結構。

為在反應方法中形成所要組合物，一或多種前驅體會供應一或多種金屬/類金屬元素以及形成所要組合物之任何二級元素。二級元素將包括(例如)非金屬/類金屬元素，諸如可併入所得產物組合物中之碳、氮、矽、磷、硒及硫。反應物流一般將包含所要金屬及(另外或其他)類金屬元素以及任何所選二級元素以形成主體材料，且視情況包含適當比例之(多種)摻雜劑/(多種)添加劑以產生具有所要組合物之產物粒子。反應物流之組份可隨同(多個)反應條件一起進行調節以產生關於組份及結構之所要產物材料。基於特定反應物及反應條件，該等產物組合物可不具有與反應物流具有相同比例之金屬/類金屬元素，因該等元素可具有結合至產物中之不同效率，意即關於未反應材料之產量不同。然而，各個元素之結合量為反應物流中之元素量的函數，且結合效率可基於本文教示根據經驗進行計算以獲得所要組合物。用於本文所述之輻射驅動反應的反應物噴嘴之設計係設計用於高反應物流之高產量。此外，額外的適當前驅體可供應任何所要摻雜劑/添加劑元素。

類金屬係展現化學性質介於或包含於金屬及非金屬中間的元素。類金屬元素包括矽、硼、砷、銻及碲。砷或許亦

可視為類金屬，但其具有半衰期為約8小時之最長週期同位素的高度放射性。Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb及VIIIb族之元素稱作過渡金屬。除I族鹼金屬、II族鹼土金屬及過渡金屬之外，其他金屬亦包括(例如)鋁、鎳、鈦、鉍、鎢、錫、鉛、鉍及鈾。非金屬/類金屬元素包括氫、惰性氣體、碳、氮、氧、氟、磷、硫、氯、硒、溴及碘。

光反應性密實沉積可用氣相/氣相反應物進行。諸如金屬/類金屬前驅體組合物之多種前驅體組合物可作為氣體/蒸氣輸送至反應腔室中。用於氣體輸送之適當前驅體組合物一般包括具有恰當蒸氣壓之組合物，意即，蒸氣壓足以使所要量之前驅體氣體/蒸氣進入反應物流中。必要時，容納液體或固體前驅體組合物之容器可經加熱(冷卻)以增加(降低)前驅體之蒸氣壓。固體前驅體一般經加熱以產生足夠蒸氣壓。載氣可於液體前驅體中鼓泡以驅動所要量前驅體蒸氣之輸送。類似地，載氣可經過固體前驅體以驅動前驅體蒸氣之輸送。另外或其他，液體前驅體可以所選之蒸氣壓導向至一閃蒸器以供應組合物。使用閃蒸器控制非氣態前驅體之流動提供將前驅體輸送至反應腔室中之高水平控制。

然而，使用獨佔式氣體/蒸氣相反應物可引起關於可便利使用之前驅體組合物類型的挑戰。因此，人們已開發技術以將含有諸如金屬/類金屬前驅體之前驅體的噴霧狀引入用於流動光驅動反應之反應腔室中。用於流動反應系統

之改良噴霧狀輸送裝置係進一步描述於以引用的方式併入本文中之 Gardner 等人的題為 "Reactant Delivery Apparatuses" 之美國專利第 6,193,936 號中。該等反應物輸送系統可適用於光反應性密實沉積。在某些實施例中，在可包含(多種)惰性氣體及/或(多種)氣態反應物之氣流中夾帶噴霧狀。

利用噴霧狀輸送裝置，固體前驅體組合物可藉由將該等組合物溶於溶劑中而得以輸送。或者，粉末狀前驅體組合物可分散於用於噴霧狀輸送之液體/溶劑中。液體前驅體組合物可作為噴霧狀自純液體、多重液體分散液或液體溶液輸送。可使用噴霧狀反應物以獲得顯著反應物產出。可選擇溶劑/分散劑以達到所得溶液/分散液之所要性質。合適之溶劑/分散劑包括水、甲醇、乙醇、異丙醇、其他有機溶劑及其混合物。溶劑應具有所要水平之純度，以致所得塗層具有所要純度水平。諸如異丙醇之某些溶劑係來自 CO₂ 雷射之紅外光的顯著吸收劑，以致若使用 CO₂ 雷射作為光源，則在反應物流內可無需額外光吸收組合物。

用於噴霧狀輸送之前驅體組合物係溶解於濃度一般在大於約 0.1 莫耳的範圍內之溶液中。一般地，增加溶液中之前驅體濃度會增加經過反應腔室之反應物的產出。然而，隨濃度增加，溶液可變得更黏，以致該噴霧狀可具有尺寸比所要尺寸更大之小液滴。因此，溶液濃度之選擇可包括在合適溶液濃度選擇中之因素平衡。

若前驅體與所存在之溶劑一起作為噴霧狀輸送，則該溶

劑一般可藉由反應腔室中之輻射(例如，光)光束而迅速蒸發，以致氣相反應可以發生。所得粒子一般並非高度多孔的，與基於噴霧狀之其他方法形成對照，在其他方法中溶劑不能迅速分離。因此，當噴霧狀作為具有獨佔式蒸氣反應物之反應中的替代物或添加物存在時，不改變流動反應系統之基本特徵。然而，反應條件受噴霧狀之存在影響。用於光反應性沉積之噴霧狀反應物的用途係描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中且共同讓渡之Horne等人的題為"Optical Materials And Optical Structures"之美國專利第10/099,597號中，且該等方法可適用於執行光反應性密實沉積。

對於包括複數個金屬/類金屬元素之實施例而言，該等金屬/類金屬元素可全部作為蒸氣、全部作為噴霧狀或全部作為其任何組合來輸送。若複數個金屬/類金屬元素作為噴霧狀輸送，則前驅體可溶於/分散於單一溶劑/分散液中以作為單一噴霧狀輸送至反應物流內。或者，複數個金屬/類金屬元素可在複數個單獨形成噴霧狀之溶液/分散液內輸送。若便利前驅體不可易於溶解/分散於一共同溶劑/分散劑中，則複數個噴霧狀之產生可有助於此。複數個噴霧狀可藉由一共同噴嘴引入至用於輸送至反應腔室中之共同氣流中。或者，複數個反應物入口可用於將噴霧狀及/或蒸氣反應物單獨輸送至反應腔室中，以致該等反應物在進入反應區之間在反應腔室內混合。

此外，對於高度純材料之產生而言，可需要使用蒸氣及

噴霧狀反應物之組合。在某些實施例中，一般比易於以低成本獲得的噴霧狀輸送組合物純度更高的純度供應蒸氣/氣體反應物。舉例而言，極純矽可以可易於蒸發之形式輸送，諸如四氯化矽。同時，某些元素、尤其稀土金屬不能便利地以蒸氣形式輸送。此外，在某些實施例中，用於產物組合物之大部分材料可以蒸氣/氣體形式輸送，而其他元素以噴霧狀之形式輸送。根據其他方式，在經過單一反應物入口或複數個入口輸送之後，蒸氣及噴霧狀可組合用於反應。

在某些實施例中，產物組合物可進一步包含一或多種非(金屬/類金屬)元素。舉例而言，若干種所關注之組合物為氧化物。因此，在反應物流中亦應存在氧源。若該氧源包含一或多個可供應氧之氧原子或二級反應物，則其可為金屬/類金屬前驅體自身。反應器中之條件應足以氧化以產生氧化物材料。

特定言之，二級反應物可用於某些實施例中以改變反應腔室內之氧化/還原條件及/或有助於非金屬/類金屬元素或其一部分成為反應產物。充當適用於形成氧化物的氧源之二級反應物包括(例如) O_2 、 CO 、 N_2O 、 H_2O 、 CO_2 、 O_3 及其類似物及混合物。分子氧可作為空氣來供應。在某些實施例中，金屬/類金屬前驅體組合包含氧，以致產物粒子中之所有或部分氧可由金屬/類金屬前驅體貢獻。類似地，用作用於噴霧狀輸送的溶劑/分散劑之液體可類似地向反應貢獻二級反應物，例如氧。換言之，若一或多種金屬/

類金屬前驅體包含氧，及/或若溶劑/分散劑包含氧，則可不需要諸如蒸氣反應物之單獨二級反應物來供應用於產物組合物之氧。

在一實施例中，二級反應物組合物在進入輻射反應區之前不應與金屬/類金屬前驅體顯著反應，因為此可導致粒子之形成、塗層沉積之較小均一性及/或入口噴嘴之損壞。類似地，若使用複數個金屬/類金屬前驅體，則該等前驅體在進入輻射反應區之前不應顯著反應。若反應物具有自發反應性，則金屬/類金屬前驅體及二級反應物及/或不同金屬/類金屬前驅體可在單獨反應物入口中輸送至反應腔室中，以致其在恰到達光束之前結合。

光反應性密實沉積可利用雷射或其他強烈輻射源以多種光學頻率之輻射來進行。便利之光源在電磁波譜之紅外部分運作，儘管可使用其他波長，諸如波譜之可見及紅外區域。準分子雷射可用作紫外光源。特定言之，CO₂雷射為紅外光之有用光源。包含於反應物流中之(多種)紅外吸收劑包括(例如)C₂H₄、異丙醇、NH₃、SF₆、SiH₄及O₃。O₃既可充當紅外吸收劑，亦可充當氧源。諸如(多種)紅外吸收劑之(多種)輻射吸收劑，可自輻射光束中吸收能量且將能量分配至其他反應物以驅動裂解。

吸收自輻射光束(例如光束)之能量一般以極大速率增加溫度，該速率係一般將在(多個)控制條件下由放熱反應產生之放熱速率的多倍。當該方法一般包括非平衡條件時，溫度大致可基於吸收區中之能量來描述。類似於雷射裂解

方法及光反應性沉積方法，光反應性密實沉積方法定性地區別於燃燒反應器中之方法，其中能量源引發一反應，但該反應藉由放熱反應放出之能量驅動。因此，用於粒子收集之光驅動方法稱作雷射裂解，因該反應並非藉由反應放出之能量驅動，而藉由吸收自輻射光束之能量驅動，所以其並非傳統裂解。特定言之，反應物之自發反應一般並未顯著進行，若進行完全，則反應物自輻射光束與反應物流之交叉點向下流至噴嘴。必要時，該流體可經改質，以致反應區仍受到限制。

惰性屏蔽氣體可用以減少反應物及與反應物腔室組份接觸之產物分子的量。惰性氣體亦可作為載氣及/或反應調節劑引入反應物流中。適當惰性氣體一般包括(例如)Ar、He及N₂。

基於本文所述之反應物輸送組態的產物產生速率可生成介於至少約50 g/h範圍內之產物產生速率，在其他實施例中介於至少約100 g/h範圍內，在其他實施例中介於至少約250 g/h範圍內，在額外實施例中介於至少約1公斤每小時(kg/h)範圍內且一般而言在至少約10 kg/h範圍內。一般而言，當獲得相對高反應產率時，可達到該等高產生速率，如藉由併入產物組合物中之流體中的金屬/類金屬核的部分所計算，其中一部分併入密實塗層中。一般而言，反應產物產率基於限制反應物可介於至少約30%範圍內，在其他實施例中介於至少約50%範圍內，在額外實施例中介於至少約65%範圍內，在其他實施例中介於至少約80%範圍

內，且在額外實施例中基於限制反應物(一般為反應物流中之金屬/類金屬核)而介於至少約95%範圍內。一般技術者將會明白產物產生速率之額外價值，且該等特定值中之產率得以涵蓋並在本發明揭示內容中。

產物沉積

在光反應性密實沉積中，產物組合物之高度均勻流體導向至待塗佈基板。所得塗層可形成穿過基板或根據一所選結構圖案化之密實塗層。此外，該等密實塗層可藉由諸如熱處理或蝕刻之隨後加工而改質。可改變塗佈參數以獲得所要塗層性質。

光反應性密實沉積係使用諸如光源之強烈輻射源來驅動自一流動反應物流合成所要組合物之塗佈方法。光反應性密實沉積可導致與相同化學組份及結構之完全密實化材料的密度相比，相對密實塗層之沉積。一般地，達到基板表面之流體內的產物組合物可為蒸氣產物、產物叢集或介穩態粒子，其因其介穩態性質而聚結至基板表面。該產物組合物甚至有可能在與表面交互作用之前尚未充分形成，以致反應性中間體之化合完成發生於基板表面之環境中。一般地，精確機制可尚未為吾人所熟知，因僅可觀察到反應物性質及塗層特徵。由於形成密實塗層，可關於產物組合物與基板表面交互作用時的聚結性質而推斷出產物流之某些性質。

光反應性密實沉積已令人驚奇地跨越兩種不同塗層領域間之間隙。特定言之，光反應性密實沉積將化學氣相沉積

方法的優勢與流動反應器沉積方法的優勢結合至一起。令人驚訝地，光反應性沉積方法可維持所得塗層之高品質及高均一性。特定言之，光反應性密實沉積將可用之簡化加工與直接形成密實塗層之化學氣相沉積結合。然而，光反應性密實沉積具有優於化學氣相沉積之優勢，即可將密度控制在相對高密度範圍內。甚至更顯著地，光反應性密實沉積可以極高速率將產物輸送至塗層，而不喪失關於均一性及性質之塗層品質。

另一方面，光反應性密實沉積令人驚奇地將諸如光反應性沉積之流體方法拓展至密實塗佈沉積領域中。在光反應性沉積中，燃燒裂解及類似粒子沉積係描述為煙灰或雪花狀，其為具有相對低密度之極其多孔結構。該等粒子因流體內之凝核及淬火方法而產生。對於光反應性密實沉積而言，該粒子形成方法已被視為整體塗佈方法之基礎。相反地，化學氣相沉積方法依靠擴散型或濃縮方法以將產物材料沉積至塗層表面上。因此，塗佈方法之各種替代性概念模型並不會導致利用光反應性密實沉積來直接沉積密實塗層之概念。其他方法與本方法相距甚遠。然而，在適當改質之光反應性沉積裝置中已觀測到該等密實塗層。

關於其他流體方法學，光反應性密實沉積提供關於結晶材料沉積之額外優勢。在粒子沉積時，組合物之短距規則在與塗層交互作用之前固定於粒子中。基板上之粒子間交互作用一般不足以有效地使粒子相對於其近鄰規則排列。因此，即使為結晶粒子，整體結構亦不具有任何長距規

則。流體內之反應參數決定粒子是否為非晶形或晶態。使光反應性沉積所形成之粉末塗層密實化的固化方法可有效或可無效地改變材料排序。

在光反應性密實沉積中，所得塗層可為非晶形(僅短距規則)、多晶(中距規則)或單晶(長距規則)。影響形成於光反應性密實沉積中的不同塗佈材料之參數極其不同於粒子沉積中之參數。在光反應性密實沉積中，產物組合物以聚結形式(意即與周圍組合物強烈交互作用之形式)達到基板表面。材料自身之化學組合物顯著影響排序，因為某些材料形成結晶材料的動力學傾向比形成非結晶材料的動力學傾向更強烈，且反之亦然，儘管結晶材料可為平衡狀態之穩定形式。此外，基板結構可影響塗層結構。特定言之，基板表面之扭結或其他不規則(無論天然或人工引起)可促進形成塗層之產物材料之結晶。可調節該塗佈方法以促進結晶材料之磊晶或其他單一晶體生長。因氣相擴散方法一般不包括於該沉積中，在適於晶體形成之條件下沉積適當材料實際上可比化學氣相沉積或其類似方法更易達到。特定言之，沉積速率、產物流速度、惰性氣體濃度、基板溫度、流體溫度、基板關於光反應區之相對定向及其他反應參數可根據經驗進行調節以選擇所得塗層之結晶度性質。

一顯著問題包括區別光反應沉積與形成非密實塗層之方法的方法特徵之識別。在對光反應性沉積之雷射裂解拓展中，已認識到粒子形成相對迅速，以致非密實塗層之直接沉積為該方法所固有。然而，已發現調節塗佈參數可導致

密實塗層之直接沉積。特定言之，可調節一或多個塗佈參數以促進密實塗層之直接沉積。具體言之，可將基板置於更鄰近光反應區之處，可增加光強度，可增加流體速度及/或可降低產物流中之產物的相對或總濃度。其他塗佈參數亦可影響該塗佈方法之性質。與關於塗佈參數之該等可預測趨勢一起，對於任何特定反應器裝置而言，可基於本文之教示來調節該等反應參數以進行密實塗層沉積。

光反應性密實沉積包括與輻射光束在反應區相交之流動反應物流，在該反應區中反應產物隨即沉積至一基板上。當收集雷射裂解產生之粒子以用於隨後應用時，在光反應性密實沉積中，直接將所得產物組合物導向至形成密實塗層之基板表面。與其他光基塗佈方法相比，光反應性密實沉積包括將一限定流體導向至基板表面，而非依靠一擴散或濃縮方法來實現該塗佈方法。限定流體之使用提供流過光束之所有或一顯著比例之流體。此導向至基板之流體可導致沉積速率顯著增加並具有高產率，而令人驚奇地已考慮到所得塗層之改良均一性。

可導致高度均勻粒子產生之雷射裂解的特徵在具有高均一性塗層之產生中可相應地得到實現，並適當地留意涉及塗層形成之加工特徵。特定言之，良好限定之雷射反應區可導致均一產物流，其導致均一塗佈性質。可控制光束之形狀以在極均一之加熱及流動條件下產生產物組合物。均一產物組合物調配物會導致均一沉積及可再生沉積。所得塗層之均一性不僅可與機械性質有關，且亦與材料之功能

性質(諸如催化性質)有關。將閃蒸器用於反應物輸送之用途可改良化學輸送之均一性，其進一步改良產物流及相應塗層之均一性。此外，與要求以二維維度掃描基板而形成一個層之其他方法相比，細長反應物入口提供具有一或數個經過產物流的通道之均一塗層之沉積，以致大量通道帶不必縫合在一起。

在光反應性密實沉積中，基板之塗佈可在反應腔室內進行。反應物輸送系統可經組態以用於產生具有各種組合物之塗佈材料。因此，各種塗佈材料可形成於基板表面上。基板截取來自反應區之流體，直接在其表面上捕獲產物組合物。如上所述，可適當地調節塗佈參數以導致密實塗層。

已開發併入細長反應物入口之雷射裂解裝置設計，其會促進粒子商業量之產生。具體言之，反應腔室及反應物入口沿光束顯著延長以提供反應物及產物之產生量的增加。藉由使光束沿細長反應物流定向來產生產物粒子薄片。此設計已描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的題為"Efficient Production of Particles by Chemical Reaction"之美國專利第5,958,348號中。

在使此反應物輸送裝置設計適於塗佈方法時，細長反應物入口的尺寸可基於待塗佈基板之尺寸進行選擇。在某些實施例中，反應物入口比直徑或穿過該基板之其他尺寸(諸如寬度)略大，以致整個基板可在一個經過產物流之通道內經塗佈。一般而言，具有細長反應物入口的流動反應

物之反應器裝置係經設計以降低腔室壁之污染、增加產生能力並有效利用資源。由於該腔室設計，細長反應腔室可提供反應物及產物之增加產出，而在沉積期間不喪失其他效能性質。腔室之任何死體積可受未反應之化合物及/或反應產物污染。此外，屏蔽氣體之適當流動可限制經過反應腔室之流體內的反應物及產物。反應物之高產出有效利用輻射(例如光)能。

如下文進一步所述，氣態/蒸氣反應物及/或噴霧狀反應物之輸送可適於細長反應腔室設計。用於商業產生量雷射裂解裝置之額外實施例及其他適當特徵係描述於同在申請中且共同讓渡之之Mosso等人的題為"Particle Production Apparatus"之美國專利申請案第09/362,631號中，該申請案以引用的方式併入本文中。該等藉由雷射裂解來達成粉末之商業產生之設計可適於藉由光反應性密實沉積來快速塗佈高品質塗佈材料。

在光反應性密實沉積中，產生速率及/或產物組合物之沉積可大體上改變，取決於多種因素(例如，所利用之起始材料、所要反應產物、反應條件、沉積效率及其類似物及其組合)。因此，在一實施例中，產物產生速率可在約5公克每小時之反應產物至約10公斤每小時之所要反應產物範圍內變化。具體言之，利用本文所述之裝置可完成塗佈，產物產生速率介於多達至少約10公斤每小時(kg/hr)範圍內，在其他實施例中介於至少約1 kg/hr範圍內，在具有較低產生速率之額外實施例中介於至少約250公克每小時

(g/hr)範圍內且在額外實施例中介於至少約50 g/hr範圍內。一般技術者應瞭解介於該等明確產生速率中間之產生速率得以涵蓋且在本發明揭示內容中。產物產生之示範性速率(單位為產生之公克每小時)包括介於至少約5、10、50、250、500、1000、2500、5000或10000範圍內。

並非所有產生之產物組合物均沉積至基板上。一般而言，對於基於基板相對於產物流薄片移動之實施例而言，沉積效率取決於基板經過產物流之相對速度。影響沉積效率之其他因素包括(例如)產物組合物、流體溫度、基板溫度與位置及基板相對於流體之定向。在相對基板運動之適當速率下，可達到介於至少約15至約20%範圍內之塗佈效率，意即約15至約20%之所產生產物組合物沉積於基板上。常規優化可進一步增加此沉積效率。當基板經過產物流緩慢相對運動時，可達成介於至少約40%範圍內之沉積效率，且在額外實施例中可達成介於高達80%或更高範圍內之沉積效率。一般而言，在可達成之產物產生速率及沉積效率下，所獲得之沉積速率可介於至少約5 g/hr範圍內，在其他實施例中介於至少約25 g/hr範圍內，在其他實施例中介於至少約100 g/hr至約5 kg/hr範圍內且在另一實施例中介於約250 g/hr至約2.5 kg/hr範圍內。一般技術者應瞭解，該等明確速率之中間沉積速率得以涵蓋且在本發明揭示內容內。產物沉積之示範性速率(單位為所沉積之公克每小時)包括介於至少約0.1、0.5、1、5、10、25、50、100、250、500、1000、2500，或5000範圍內。

其他或另外，本發明提供基板及產物流相對於彼此之移動速率可大體上改變，取決於用於經塗佈基板之所要規格。因此，在一實施例中，該速率可以一絕對標度進行量測，且可在至少約0.001吋每秒鐘範圍內變化，在其他實施例中可在至少約0.05吋每秒鐘範圍內變化，在額外實施例中可在約1吋每秒鐘至約12吋每秒鐘或甚至更多範圍內變化。一般技術者應瞭解在該等明確範圍內之額外範圍及子範圍得以涵蓋且可涵蓋於本發明揭示內容內。此外，在另一實施例中，該速率可以相對於所塗佈基板之標度進行量測，且可在約0.05個基板每分鐘至約1個基板每分鐘範圍內變化。

對於適當晶圓/基板尺寸而言，基板表面之至少一實質部分可以足夠厚度經塗佈以形成密實塗層，其速率介於2微米每分鐘範圍內，在其他實施例中介於至少約5微米每分鐘範圍內，在某些實施例中介於至少約20微米每分鐘範圍內且在額外實施例介於至少約100微米每分鐘範圍內。一般技術者應瞭解在該等明確範圍內之額外範圍得以涵蓋且在本發明揭示內容內。

藉由光反應性密實沉積形成之塗層具有相對高之密度。如本文所用，密實塗層意指一塗層之密度為完全密實化塊狀形式之塗佈材料的完全密度的至少約65%，在其他實施例中為至少約75%，在額外實施例中為至少約85%且在其他實施例中為至少約95%。而且，在某些實施例中，直接用光反應性密實沉積塗佈之密實塗層大致具有完全(意即

100%)沉積密度。該密實塗層可為或不可為多孔的。一般地，多孔特徵之存在與塗層密度相關。可藉由測定材料中是否吸收任何氣體而根據氣體來評價塗層多孔性。用於微粒之BET量測方法可適用於達成此目的。或者，用於量測固體表面多孔性之另一方法係描述於(例如)以引用的方式併入本文中之Heller等人的題為"Miniporopermeameter"之美國專利第5,373,727號中。

對於利用產物流薄片之適當實施例而言，相對基板運動的所選速率一般為所選沉積速率及所要塗層厚度的函數，該厚度受限於獲得所要塗佈均一性時以所要速率基板移動。在其中基板掃過產物流之實施例中，基板可相對於一固定噴嘴移動，及/或該噴嘴可相對於一固定基板移動。由於可用光反應性密實沉積達成高沉積速率，可易於獲得極高塗佈速率。藉由光反應性密實沉積達成之該等塗佈速率顯著快於藉由具有相同塗佈均一性之競爭方法可達成之速率。特定言之，在產生速率為約10 kg/hr時，八吋圓形晶圓可用厚度為約5微米之密實塗層在大約一秒鐘內塗佈，即使沉積效率僅為約7.5%，假定粉末密度為塊狀密度之約60%。一般技術者可根據簡易幾何原理原則來計算下列變量中的任一者，該等變量基於塗佈速率、沉積速率、所要厚度及基板上之塗層厚度之群中之其他變量中的一或多者。

特定言之，如本文所述，基於移動經過反應腔室中之產物流的基板之致動器壁的裝置設計可直接以在約1秒鐘或

更少時間內塗佈整個八吋晶圓之速率移動基板。一般地，在利用可達成之快速速率的特定關注實施例中，基板之塗佈速率介於至少約0.1公分每秒鐘(cm/s)範圍內，在額外實施例中介於至少約0.5 cm/s範圍內，在其他實施例中介於至少約1 cm/s範圍內，在額外實施例中介於約2 cm/s至約30 cm/s範圍內且在其他實施例中介於約5 cm/s至約30 cm/s範圍內。一般技術者應瞭解，該等明確速率間之中間塗佈速率可得以涵蓋且在本發明揭示內容內。

此外，隨即可使用快速產生速率以在塗層間形成複數個具有或不具有額外處理之塗層。各個塗層可覆蓋整個層或一層之一部分。組合物可在一個層中或層間改變。當在層間顯著改變組合物時，可需要等待數秒鐘以使產物流在開始塗佈之前穩定。

用於產生產物流薄片之細長反應腔室100之設計係如圖1圖示。該腔室得以顯示且出於簡化考慮而未展示關於其他反應器元件之任何塗佈元件，且該腔室可適用於如下文進一步所述之關於相關塗佈實施例之塗佈。反應物入口102通向主腔室104。反應物入口102一般符合主腔室104之形狀。主腔室104包含一用於去除未沉積產物材料、任何未反應氣體及惰性氣體之沿著反應物/產物流之出口106。屏蔽氣體入口108位於反應物入口102之兩側。屏蔽氣體入口係用於在反應物流之兩側形成惰性氣體層以抑制腔室壁與反應物或產物之接觸。

細長反應腔室104及反應物入口102之尺寸可設計用於高

效產物組合物產生。當與功率在若干千瓦範圍內之 CO_2 雷射一起使用時，反應物入口102之合理尺寸應為約5 mm至約1米。反應區位於反應腔室中，在反應物流與光束路徑交叉處附近。

管狀部分110、112延伸自主腔室104。管狀部分110、112分別固定窗114、116，以限定經由反應腔室100之光束路徑118。管狀部分110、112可包含用於將惰性氣體引入管狀部分110、112中之惰性氣體入口120、122。

反應物入口102一般連接於一反應物輸送系統。參看圖2，一反應物輸送裝置之實施例130包含可為液體、固體或氣體之一前驅體化合物源132。對於液體及固體反應物而言，可將來自一或多種載氣源134之可選載氣引入前驅體源132中以促進反應物之輸送。前驅體源132可為一液體固定容器、一固體前驅體輸送裝置或其他合適容器。例如，來自載氣源134之載氣可為紅外吸收劑、惰性氣體或其混合物。在替代實施例中，前驅體源132為一閃蒸器，其可輸送所選蒸氣壓之前驅體，而無需利用載氣。閃蒸器可將所選分壓之前驅體蒸氣輸送至反應腔室中，且若適當，則可加熱通向反應腔室之其他組份以在進入反應腔室之前降低或消除蒸氣之冷凝。因此，可使用複數個閃蒸器以精確地將複數種蒸氣反應物輸送至反應腔室中。

藉由組合管142之個別部分中的氣體/蒸氣可將來自前驅體源132之氣體/蒸氣與來自紅外吸收劑源136、惰性氣體源138及/或氣態反應物源140之氣體混合。在與反應腔室

相距一足夠距離之處組合該等氣體/蒸氣，以致氣體/蒸氣在進入反應腔室中之前充分混合。管142中之經組合氣體/蒸氣經過一輸送管144進入通道146中，其與反應物入口(諸如圖1中之102)形成流體連通。

額外反應物前驅體可作為來自第二反應物源148之蒸氣/氣體供應，第二反應物源可為液體反應物輸送裝置、固體反應物輸送裝置、閃蒸器、氣體缸或其他合適之一或多種容器。如圖2所示，第二反應物源148經由管142將一額外反應物輸送至輸送管144中。或者，第二反應物源可將第二反應物輸送至第二輸送管中，以致兩種反應物分別輸送至反應腔室中，其中該等反應物在反應區中或其附近化合。因此，為形成複合材料及/或摻雜材料，大量反應物源及視情況之獨立反應物輸送管可用於反應物/前驅體輸送。舉例而言，預計使用多達25個反應物源及/或輸送管，儘管在原則上甚至可使用更多數量。可使用質量流量控制器150以調節在圖2之反應物輸送系統內之氣體/蒸氣流動。提供額外反應物/前驅體以同樣用於合成複合材料。

如上所述，反應物流可包含一或多種噴霧狀。該等噴霧狀可在注射至反應腔室中之前形成於反應腔室內或反應腔室外部。若噴霧狀在注射至反應腔室中之前產生，則該等噴霧狀可經由與彼等用於噴霧狀反應物者可相當之反應物入口引入，諸如圖1中之反應物入口102。為形成複合材料，可組合額外噴霧狀產生器及/或蒸氣/氣體源以供應反

應物流內之所要組合物。

經組態以輸送噴霧狀反應物之反應物輸送噴嘴之實施例係顯示於圖3及4中。入口噴嘴160在其下部表面162處與反應腔室相連。入口噴嘴160包含一擰入下部表面162中之平板164，以緊固入口噴嘴160與反應腔室。入口噴嘴160包含一內部噴嘴166及一外部噴嘴168。例如，內部噴嘴166可在該噴嘴之頂部具有一複式節流孔內部混合霧化器170。合適之氣體霧化器可購自 Spraying Systems, Wheaton, IL。複式節流孔內部混合霧化器170具有扇形以產生噴霧狀及氣態組合物之薄片。液體經過管172饋入霧化器中，且引入反應腔室中之氣體經過管174饋入霧化器中。氣體與液體之交互作用有助於小液滴形成。

外部噴嘴168包含一腔室部分176、一漏斗部分178及一輸送部分180。腔室部分176固定內部噴嘴166之霧化器。漏斗部分178將噴霧狀及氣態組合物導向至輸送部分180中。輸送部分180通向圖3之插入物所示之長方形反應物開口182。反應物開口182形成進入反應腔室中之反應物入口以用於雷射裂解或光反應性沉積。外部噴嘴168包含一排放口184以去除收集於外部噴嘴中之任何液體。外部噴嘴168係由形成反應物開口182周圍之屏蔽氣體開口188的外壁186覆蓋。經過管190引入惰性屏蔽氣體。用於將具有一或多個噴霧狀產生器之噴霧狀引入細長反應腔室中的額外實施例係描述於以引用的方式併入本文中之Gardner等人的題為 "Reactant Delivery Apparatuses" 之美國專利第

6,193,936號中。

若存在諸如氧源之二級反應物化合物，則其不應在進入反應區之前與金屬/類金屬前驅體發生顯著反應，因為此一般會導致產物產生之控制喪失。然而，反應前驅體可經過獨立噴嘴及/或在一特定噴嘴上之獨立入口輸送至反應腔室中，以致反應物直至位於反應區附近時方才化合。

利用雷射或其他強烈聚焦輻射源(諸如一弧光燈)，可用多種光學頻率來進行光反應性密實沉積。某些可要光源在電磁波譜之紅外部分中運作。 CO_2 雷射為尤其便利之光源。例如，包含於反應物流中之紅外吸收劑包含 C_2H_4 、水、異丙醇、 NH_3 、 SF_6 及 O_3 。 O_3 及異丙醇可充當紅外吸收劑及氧源。諸如紅外吸收劑之輻射吸收劑自輻射光束吸收能量，且將能量分配給其他反應物以驅動反應。

吸收自輻射光束(例如光束)之能量一般以極大速率增加溫度，該速率係一般將在控制條件下由放熱反應產生之放熱速率的多倍。當該方法一般包括非平衡條件時，溫度大致可基於吸收區中之能量來描述。在光反應性密實沉積中，該反應方法定性地區別於一燃燒反應器中之方法，其中一能源引發反應，但藉由放熱反應放出之能量來驅動該反應。在一燃燒反應器中，一般並無具有邊界之良好限定反應區。反應區較大且反應物之滯留時間較長。燃燒反應器中一般存在下降之熱梯度。

相反，雷射/光驅動反應具有極大之加熱速率。產物組合物一般取決於反應區中之輻射功率及流體中之輻射吸收

劑量。藉由控制反應物流之組合物及反應區中之光強度可再現地控制反應產物。反應區之有效溫度可控制在各種範圍內，例如，介於約室溫(例如 20°C)至約 3000°C 之範圍內。在光反應性密實沉積中，反應區主要位於光束及反應物流之重疊處，儘管反應區可延伸超出光束(例如)數毫米，取決於反應之精確特徵。

惰性屏蔽氣體可用以降低反應物及與反應物腔室組份接觸之產物分子的量。惰性氣體亦可作為載氣及/或反應調節劑引入反應物流中。合適之惰性屏蔽氣體包括(例如)Ar、He及 N_2 。

用於流動反應器之反應物輸送裝置可適用於光反應性密實沉積。將反應物輸送至反應腔室中之入口一般係經組態以輸送反應物流，其尺寸會導致產物流具有用於沉積方法之所要尺寸。舉例而言，在某些實施例中，反應物入口具有約等於或略大於基板直徑之長度，以致該基板可沿著具有一個經過產物流之通道的基板之整個尺寸經塗佈，無需浪費過過量產物。

一般而言，安裝基板以接收自反應區流出之產物組合物。可選擇反應區距基板之距離以獲得所要塗佈結果。一般將基板/晶圓置於與自輻射光束邊緣(意即，下游點軌跡)量測之反應物流向量同軸之僅約15公分(cm)範圍內(其中輻射強度為最大光束強度之 $1/e^2$ 的因數)，在其他實施例中介於約0.5 mm至10 cm範圍內且在其他實施例中介於約2 mm至約8 cm範圍內。一般技術者應瞭解在基板距離之明

確範圍內的額外範圍可得到設想且在本發明揭示內容內。該塗佈方法一般為動力學的，其意義在於適當限制之產物流可導向至所要基板位置。

在反應腔室內進行基板塗佈之裝置250係圖示於圖5中。反應/塗佈腔室252連接反應物供應系統254、輻射源256及排放裝置258。雖然來自反應物流自身之壓力可維持流過該系統，但排放裝置258可連接泵260。閥門262可用以控制流至泵260之流體。閥門262可用以調節抽吸速率及相應腔室壓力。收集系統、過濾器、洗滌器或其類似物264可置於腔室252與泵260之間以去除未塗佈至基板表面上之產物組合物。

基板266可接觸來自反應區268之流體以用產物組合物塗佈基板。基板266可安裝於一平臺、輸送機或其類似物270上以使基板266掃過該流體。具體言之，平臺270可連接於一致動器臂272或其他機動裝置上以移動平臺270而使基板掃過產物流。當產物離開反應區時，可使用各種組態以使塗層掃過基板表面。如圖5所示之致動器臂272平移平臺270以使基板266掃過產物流。

相對於流動反應裝置管道來定位基板的平臺之實施例係顯示於圖6中。產物流274將產物組合物導向至一旋轉平臺276。如圖6所示，將四個基板278安裝於平臺276上。可將更多或更少之基板可安裝於一可移動平臺上，同時對平臺及腔室進行相應修正。使用一馬達來旋轉平臺276。用於平臺、輸送機或其類似物之其他設計可用以使基板掃過產

物流。

平臺276之移動使產物流掃過產物流274路徑中之一特定基板278的表面。平臺276可用以使基板相繼經過產物流以用於各個基板之一或多種塗佈應用。平臺276可包含熱控制特徵，其提供平臺276上之基板溫度之控制。替代性設計包括平臺或其他裝置之線性運動。

另一實施例係顯示於圖7及8之展開圖中。基板280相對於反應物噴嘴282移動，如右邊導向箭頭所表明。反應物噴嘴282恰位於基板280上方。光學路徑284受沿著路徑284引導光束之合適光學元件限定。光學路徑284位於噴嘴282及基板280之間以限定基板280表面正上方之反應區。

參看圖7及8，當基板掃過反應區時，形成密實塗層286。一般而言，基板280可承載於一輸送機/平臺288上。輸送機/平臺288可連接一致動器臂，如圖5所示。在替代實施例中，包含用於平移基板之已知設計的滾筒及馬達、連續卷帶輸送機或任何多種設計均可用以承載基板。

在某些實施例中，可調節輸送機288之位置以改變基板286距反應區之距離。基板距反應區的距離之改變相應地改變衝擊基板之產物流的溫度。衝擊基板之反應流的溫度一般會改變所得塗層之性質。基板與反應區之間之距離可根據經驗進行調節以產生所要塗層性質，諸如塗層密度。此外，如所要，支撐基板之平臺/輸送機包含熱控制特徵，以致該基板之溫度可調節至所要之更高或更低溫度。

光反應性密實沉積裝置之特定實施例係顯示於圖9-11

中。參看圖9，加工腔室300包括一連接CO₂雷射之光管302及一連接光束收集器(未顯示)之光管304。入口管306連接輸送蒸氣反應物及載氣之前驅體輸送系統。入口管306通向加工噴嘴308。排放輸送管310沿著來自加工噴嘴308之流體方向連接加工腔室300。排放輸送管310通向產物過濾腔室312。產物過濾腔室312藉由一泵連接器314連接一泵。

加工腔室300之展開圖係顯示於圖10中。基板載體316支撐加工噴嘴308上方之基板。基板載體316與臂318連接，該臂平移基板載體以移動基板使其經過反應區所放出之產物流，其中光束與自加工噴嘴308之前驅體流相交。臂318包括用管遮蓋之線性平移器。光進入端口320係用於導向加工噴嘴308與基板之間之光束。在此實施例中，來自加工噴嘴之通暢流體將直接進入通向排放輸送管310之排放噴嘴322。

基板載體316及加工噴嘴308之展開圖係顯示於圖11中。加工噴嘴308之末端具有一用於輸送前驅體324之開口及一屏蔽氣體開口326，326位於前驅體開口周圍以限制前驅體及產物流之擴散。基板載體316包括一藉由托架330連接於加工噴嘴308之支撐件328。圓形晶圓332可固定於一座架334中，以致晶圓332沿軌道336在座架334中滑動以將晶圓332移動至來自反應區之流體中。後部屏蔽338阻止產物組合物在晶圓332之背部自由沉積。軌道336連接臂318。

對於任何塗層組態而言，流體與基板之相交使流體之軌

跡偏轉。因此，可需要改變反應腔室出口之位置以說明歸因於基板之流體方向的改變。舉例而言，可需要改變腔室設計以將反射流體導向至出口及/或相應地改變出口之位置。替代性流體組態之一特定實例係顯示於以下實施例中。

光反應性密實沉積裝置之另一特定實施例係顯示於圖12中。裝置350包含一CO₂雷射光源352、一反應物輸送系統354、一反應腔室356及排放系統358。參看圖13，儘管可基於本文揭示內容進一步包括或替代其他反應物，顯示了具有用於形成摻雜二氧化矽玻璃的某些特定反應物之示意圖。

反應物輸送系統354係圖示於圖13中。如圖13所示，反應物輸送系統354包含一氣體輸送子系統362及一連接一混合子系統366之蒸氣輸送子系統364。氣體輸送子系統362可包含用於將氣體輸送至反應腔室中之一或多種氣體源，諸如氣體缸或其類似物。如圖13所示，氣體輸送子系統362包含硼前驅體源370、氧源前驅體372、惰性氣體源374及光吸收氣體源376。氣體在其中可混合該等氣體之氣體歧管378中化合。氣體歧管可具有用於確保安全之減壓閥380。惰性氣體源374亦可用於供應與窗/透鏡382、384相鄰之腔室內的惰性氣體，該等窗/透鏡係用以將來自外部光源之光導向至腔室356中。

蒸氣輸送子系統364包含複數個閃蒸器390、392、394。各個閃蒸器可連接液體貯器以供應適量液體前驅體。合適

閃蒸器可購自(例如)MKS Equipment，或可產生自可易於獲得之元件。如圖13所示，閃蒸器390、392、394分別供應矽前驅體、鍍前驅體及磷前驅體。該等閃蒸器可經程式化以輸送所選分壓之特定前驅體。將來自閃蒸器之蒸氣導向至歧管396，其將該等蒸氣導向至共用饋入管線398。蒸氣前驅體在共用饋入管線398內混合。

使來自氣體輸送子系統362之氣體組份及來自蒸氣輸送子系統364之蒸氣在混合子系統366中化合。混合子系統366可為一歧管，其化合來自氣體輸送子系統362及蒸氣輸送子系統364之流體。在混合子系統366中，將入口定向以改良不同壓力下之不同蒸氣及氣體的混合流體之混合。該混合組件具有一傾斜終點以降低進入更低壓力源中之回流。管道400自混合子系統366通向反應腔室356。

雖然惰性氣體源374可用以供應惰性氣體至移動噴嘴之外部部分，但可使用獨立屏蔽氣體系統406以輸送惰性屏蔽氣體至反應腔室356中之移動噴嘴組件。來自噴嘴外部部分之屏蔽氣體充當使反應物前驅體流進入光反應區中之引導。

加熱控制器408可用以控制貫穿蒸氣輸送子系統、混合系統366及管道400經過傳導加熱器或其類似物之熱量，以降低或消除前驅體蒸氣之任何冷凝。合適之加熱控制器為來自Omega Engineering(Stamford, CT)之型號CN132。整體前驅體流可由來自United Instruments(Westbury, N.Y.)之DX5控制器控制/監控。該DX5儀器可與控制一或多種蒸

氣/氣體前驅體之流動的質量流量控制器(Mykrolis Corp., Billerica, MA)對接。該系統之自動控制可用來自Brooks-PRI Automation(Chelmsford, MA)之控制器整合。

反應腔室356包含一腔室結構420、一晶圓座架422及一移動噴嘴系統424。參看圖14，腔室結構420停置在一台架430上。腔室結構420包含一用門鎖434緊密關牢之閘門432。腔室結構420亦包含一經定位以接收來自雷射352之光的窗436及一用於引出光之窗438，其可連接於一功率表(未顯示)。窗436可包括一透鏡，諸如圓柱形透鏡。腔室結構420與移動噴嘴系統424經由密封端口440、442對接。腔室結構420與排放系統356經由四個排氣孔450、452、454、456對接。參看圖15，腔室結構420在具有移動噴嘴系統424之管道402處進一步包含一連接於反應物輸送系統352之反應物端口458。參看圖16，隔板460、462將流體引導至排氣孔450、452、454、456。

晶圓座架422包含一晶圓固持器470，其支撐鋁晶圓座架476中之托架474中的晶圓472。參看圖17，晶圓固持器470顯示與該裝置分離。儘管可根據需要使用不同數量之插腳，晶圓固持器470包括三個插腳476以固定晶圓。圖18所示之剖視圖描述藉由一插腳476來支撐晶圓/基板472。在塗佈過程中之產物流動用箭頭顯示。遠離插腳476，晶圓固持器470及晶圓472形成一具有小間隙之近似平坦連續表面，以致沿晶圓邊緣之塗層沉積的邊緣效應得以降低或消除。適用於形成晶圓固持器之材料包括(例如)氧化鋁或

鉬。

參看圖 15，兩位置擋板 478 可選擇性打開及關閉以曝露 (打開) 或屏蔽 (關閉) 晶圓 472。鋁晶圓座架 476 包含一藉由一 o-環密封件 484 連接一 DC 馬達 482 之軸 480，該 o-環密封件藉由連接腔室結構 420 之座架 486 支撐。根據此結構，晶圓 472 可旋轉。舉例而言，該晶圓可在塗佈管道之間旋轉 (例如) 90 度或 180 度，或必要時在一塗佈管道中旋轉，或連續在一塗佈管道中到處旋轉。在某些實施例中，合適之馬達能夠以約數百轉每分鐘之速率旋轉晶圓。

參看圖 14-16，移動噴嘴系統 424 包含移動座架 500 及驅動系統 502。移動座架 500 包含安裝托架 504、506、噴嘴 508 及鏡面座架 510、512。安裝托架 504、506 連接噴嘴 508 及鏡面座架 510、512。噴嘴 508 與安裝托架 504、506 在凸緣 514、516 處連接。噴嘴 508 亦包含漏斗部分 520 及具有金屬柵格 524 之長方形部分 522。漏斗部分自管口 526 延伸至長方形部分 522。可撓性管 528 使管口 526 與反應物端口 458 連接，以致當噴嘴移動時，噴嘴與反應物輸送系統保持連接。在一特定實施例中，長方形部分具有如圖 19 中之俯視圖圖示的尺寸為 0.08 吋×4.65 吋的長方形橫截面，儘管可使用長度或寬度之其他比率。金屬柵格 524 分隔來自漏斗部分 520 之流體以在長方形部分 522 內提供更均一流體。用於流動反應器之噴嘴設計係進一步描述於同在申請中且共同讓渡之 Gardner 等人的題為 "Reactant Nozzles Within Flowing Reactors" 之美國專利申請案第 10/119,645 號中，

該申請案以引用的方式併入本文中。參看圖 15，鏡面座架 510、512 分別自安裝托架 504、506 延伸。鏡面座架 510、512 亦分別包含鏡面 530、532，其可為(例如)拋物線或圓柱狀聚焦銅鏡面。該等鏡面可經水冷卻。鏡面 530、532 之間之光路徑係如圖 15 中之箭頭所示。鏡面座架 510、512 與驅動系統 502 在支撐托架 534、536 處連接。

參看圖 14，驅動系統 502 包含二元線性操縱器 540 及馬達 542。在一實施例中，該馬達移動耦合至操縱器臂之磁體，以致其控制操縱器臂之移動。操縱器臂之移動導致托架/噴嘴系統之移動。運動期間之速度及加速度可精確控制。合適之馬達為購自 Pacific Scientific(Rochford, IL)之型號 P22NRXB-LNN-NF-00。二元線性操縱器 540 包含一具有一馬達對接桿 546 之馬達對接托架 544。馬達對接托架與第一軸 548 及第二軸 550 連接，如圖 20 所示。第一軸 548 包含止件 560 及第一支撐軸 562，且第二軸 550 包含止件 564 及第二支撐軸 566。當止件 560、564 與端口 440、442 接觸時，止件 560、564 限制二元線性操縱器 540 之運動。支撐軸 562、566 分別經由用 o-環密封之端口 440、442 滑動。此外，惰性氣體可自平移器臂之後方流動以淨化腔室及關於產物組合物使該等臂保持更清潔。支撐軸 562、566 分別在支撐托架 534、536 之處與移動噴嘴系統 424 連接，如圖 15 所示。

支撐軸支撐移動噴嘴系統 424。此外，腔室 420 可包含一支撐軌道以有助於支撐移動噴嘴系統。舉例而言，腔室之

各個側面均可包括一導引軌道。該導引軌道有助於確保平移期間之均一性。在某些實施例中，臂包含一翻轉該導引軌道之帶凸緣魯隆(rulon)軸承。

在一實施例中，排放系統358包含一管道580，如圖14圖示。管道580包含分別連接排氣孔450、452、454、456之通道586、588、590、592。排放系統358進一步包含一過濾器594、兩個同列Sodasorb[®](W.R. Grace)氣捕集器596、598及一泵600。管道580與過濾器594連接，且Sodasorb[®]捕集器596、598置於過濾器594與泵600之間以阻止氣損壞泵。來自第二氣捕集器598之管線可直接進入泵中。合適的泵為購自Edwards之乾式旋轉泵，諸如型號QDP80。

在沉積過程中可調節基板之溫度以達到特定目的。舉例而言，可在沉積過程中冷卻基板，因相對較冷之基板可於其表面上冷凝產物。然而，在某些實施例中，在沉積過程中將基板加熱至(例如)約500°C。

用於進行光反應性沉積的多種裝置特徵可適於基於本文揭示內容之光反應性密實沉積的效能。藉由光反應性沉積、二氧化矽玻璃沉積來形成塗層之裝置及光學裝置一般係進一步描述於以引用的方式併入本文中之同在申請中的Bi等人的題為"Coating Formation By Reactive Deposition"之美國專利第09/715,935號及以引用的方式併入本文中之同在申請中的Bi等人的題為"Coating Formation By Reactive Deposition"之美國專利第10/414,443號中。

作為通向反應區中之流體薄片的適當限制反應物流易於

因反應熱量而在反應區後擴散。若基板在反應區附近相對於反應區掃過，則流體之擴散不應顯著。以上給出晶圓距輻射光束之距離的範圍的一般描述。

塗佈材料之組合物可遞增地或不連續地改變以產生具有變化組份之層，其可包括兩種組合物或具有離散組份差異之離散層之間的組份逐漸改變。所得過渡材料可具有自第一組合物至第二組合物之組份逐步改變。一般地，第一組合物及第二組合物為相鄰層之組合物(或同一層中之相鄰組合物)，以致過渡材料提供兩個相鄰層之間的組份逐步過渡。當過渡材料可具有兩個層時，過渡材料一般具有至少三個層，在其他實施例中具有至少4個層，且在其他實施例中介於5層至100層範圍內。一般技術者應瞭解在該等特定範圍內之額外範圍得以涵蓋且在本發明揭示內容中。必要時可選擇總厚度。對於所關注之某些實施例而言，逐步過渡材料中之各層一般具有小於約100微米之厚度，在其他實施例中小於約25微米，在其他實施例中介於約500 nm至約20微米範圍內且在額外實施例中介於約1微米至約10微米範圍內。一般技術者應瞭解在特定層數範圍內之額外範圍及層厚度得以涵蓋且在本發明揭示內容中。在逐步過渡材料內之層可具有或可不具有近似相當之厚度。類似地，組份之逐步改變在過渡材料之層間可採取或可不採取等效步驟。

對於基板表面上之離散裝置或其他圖案化結構之產生而言，光學結構內之位置不同，材料組合物一般亦不同。為

引入組份變化，該沉積方法自身可經操縱以產生特定結構。或者，在沉積後可使用各種圖案化方法以用於形成所選結構。沉積一或多個塗層之圖案化係進一步描述於下文中。

利用本文所述之沉積方法，在沉積過程中可改變沉積至基板上之產物組合物，以在基板上之所選位置處沉積具有特定組合物之塗佈材料，從而沿 x-y 平面改變塗佈材料之所得組合物。舉例而言，若產物組合物改變，則當產物流掃過基板時，可在基板表面上形成條紋或柵格，其中在不同條紋或柵格位置處存在不同塗層組合物。利用光反應性密實沉積，產物組合物可藉由調節反應形成產物組合物之反應物或藉由改變反應條件而改變。在某些實施例中，反應物流可包含蒸氣及/或噴霧狀反應物，其可經改變以改變產物組合物。類似地，可藉由改變流體內之摻雜元素的組份及/或量來選擇摻雜劑濃度。反應條件亦可影響所得產物性質。舉例而言，反應腔室壓力、流速、輻射強度、輻射能/波長、反應流中之惰性稀釋氣體濃度、反應物流之溫度可影響產物材料之組份及其他性質。

當可藉由改變反應物流組合物或反應條件而引入產物組合物改變並使基板掃過產物流時，尤其當利用更顯著組份變化時，可能需要停止包括不同組合物之不同沉積步驟之間的沉積。舉例而言，為用第一組合物塗佈基板之一部分且用另一組合物塗佈剩餘部分，可使基板掃過產物流以將第一組合物沉積至終止沉積之一特定點。然後，不進行任

何塗佈而將基板平移剩餘距離。然後，藉由改變反應物流或反應條件來改變產物組合物，並在使產物流穩定之短時間後以相反方向掃過基板以塗佈與第一組合物呈互補圖案之第二組合物。

該沉積方法可概括為用於在基板上沉積兩種以上組合物及/或更精細圖案。在一更精細方法中，當穩定產物流及/或對基板定位時，可將一擋板用以阻塞沉積。精確控制之平臺/輸送機可精確定位且掃過基板以用於特定組合物之沉積。該擋板可迅速打開及關閉以控制沉積。可使用或可不使用間隙以間隔圖案內之組合物的不同位置。具體言之，必要時可在密實塗層中留下空隙，以致槽或空隙可整體成為層結構之一部分。直接形成具有所選空隙之密實高品質塗層的此種能力為光反應性密實沉積之一獨特特徵。

在其他實施例中，離散遮罩係用以控制產物組合物之沉積。離散遮罩可提供一用於塗佈材料的圖案化之有效且精確方法。在化學氣相沉積及物理氣相沉積作用下，自原子或分子水平構建材料層，其可包括以原子或分子水平密切結合遮罩與下部基板以阻止遮罩下之沉積材料遷移至阻塞區域。因此，經塗佈遮罩為表面上的塗層，而無對應於遮罩之獨立、自支撐結構，且經塗佈遮罩在化學上或物理上沿經塗佈遮罩結合至具有原子水平接觸之表面。相反，在如本文所述之產物沉積中，產物直接以高速率流向基板表面，以致正對另一平面置放之具有平坦表面的遮罩提供足夠接觸以阻止產物隨沉積方法時間幀顯著遷移並越過遮

罩。當經塗佈遮罩可有效用於光反應性密實沉積中時，物理遮罩提供利用光反應性密實沉積使表面圖案化之經塗佈遮罩的有效替代方法。物理遮罩具有未連接於表面之完整自支撐結構，以致該遮罩可自經塗佈表面完整去除。因此，本文之離散遮罩方法不同於以前根據微影蝕刻適於氣相沉積方法之遮罩方法。

在該等實施例中，密實塗層之形成相應地包括將一產物流導向至用離散遮罩屏蔽之基板。該離散遮罩具有一般為平坦表面之表面，並在所選位置具有開口。除該等開口之外，離散遮罩會阻塞表面，以致來自流體之產物組合物可藉由開口沉積至表面上。因此，遮罩藉由該等開口之所選置放而在表面上提供組合物圖案化。在某些實施例中，合適之離散遮罩包含一具有較產物流更窄之隙縫之遮罩，以致該沉積方法可受到極其精確控制。隙縫之移動可形成一具有一或多種組合物之所要精確控制圖案。離散遮罩在使用後可去除並再使用。

在某些實施例中，可使用複數個遮罩以沿單一層沉積塗佈材料。舉例而言，在藉由第一遮罩沉積圖案之後，可使用第二互補遮罩以使材料沉積於用第一遮罩沉積期間未經覆蓋之表面的至少一部分上。當完成層上具有變化化學組份之塗層的單一層或其部分時，可使用其他互補遮罩以形成複合圖案。必要時，可在使用複數個物理遮罩之後留下所選空隙。

因此，利用光反應性密實沉積，可利用一系列有效方法

來改變層內及不同層之間的塗佈材料之化學組份，以形成所選組合物位於材料內的所選位置之三維結構。換言之，諸如光學、電磁及/或物理性質之性質及/或塗佈材料之化學組份可沿三維結構內之所有三個軸x、y及z改變以形成所要組件。在光反應性沉積過程中使材料(特定言之光學材料)之組合物圖案化係進一步描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中且共同讓渡之Bi等人的題為"Three Dimensional Engineering of Optical Structures"之美國專利第10/027,906號中，且該等方法利用本文教示可進一步適用於光反應性密實沉積中。

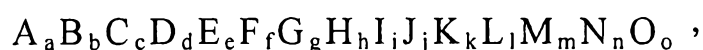
塗層組合物

光反應性密實沉積之效能可用以產生密實塗層，其具有可與可藉由雷射裂解產生的粒子相當之組合物，其橫跨各種組合物。具體言之，該等組合物可包含一或多種金屬/類金屬元素，其形成具有可選摻雜劑或添加劑組合物的結晶或非結晶材料。此外，(多種)摻雜劑/(多種)添加劑可用以改變粒子之光學、化學及/或物理性質。將該(該等)摻雜劑/添加劑併入反應物流中會導致該(該等)摻雜劑/添加劑藉由密實塗佈材料分佈。

一般而言，密實塗佈材料之特徵一般可在於包含一組合物，其包括大量不同元素且以改變之相對比例存在，其中數量及相對比例可選擇成為粒子應用之函數。不同元素之典型數量包括(例如)介於約2個元素至約15個元素範圍內之數字，其中數字1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、

12、13、14及15得以涵蓋。在某些實施例中，某些或所有元素可為金屬/類金屬元素。相對比例之一般數量包括(例如)介於約1至約1,000,000範圍內之值，其中約1、10、100、1000、10000、100000、1000000之數字及合適之其總數得以涵蓋。此外，亦涵蓋元素材料，其中元素以其單質、未離子化形式存在，諸如一金屬/類金屬元素，意即 M^0 。

其他或另外，該等亞微米/奈米級粒子之特徵可在於具有下式：



其中各A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N及O獨立存在或不存在，且A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N，及O中之至少一者存在且獨立地由包含1A族元素、2A族元素、3B族元素(包括鑰系元素及銅系元素)、4B族元素、5B族元素、6B族元素、7B族元素、8B族元素、1B族元素、2B族元素、3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素及7A族元素之元素週期表中的元素組成之群中選出；且各a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n及o自介於約1至約1,000,000範圍內(其中約1、10、100、1000、10000、100000、1000000之數字及其合適總數得以涵蓋)之值中獨立選出且在化學計量上可行。該等材料可為晶態、非晶形或其組合。換言之，該等元素可為來自週期表而非惰性氣體之任何元素。如本文所述，本發明涵蓋所有無機組合物以及視作不同發明性群之無機

化合物的所有子集，諸如除單獨或共同之任何特定組合物、組合物群、類、亞類及其類似物之外的所有無機化合物或其組合。

當某些組合物關於特定化學計量/組合物描述時，化學計量一般僅為近似量。特定言之，材料可具有污染物、缺陷及其類似物。類似地，某些非晶形材料大體上可包含摻合物，以致不同組份之相對量可在其中材料可混溶之範圍內連續調節。在其他實施例中，由於平均組份之材料不可混溶，經相分離之非晶形材料可用不同區域之不同組合物形成。此外，對於其中相應化合物之元素具有複數個氧化態非晶形及結晶材料而言，該等材料可包含可複數個氧化態。因此，當本文描述化學計量時，實際材料亦可包含微量的相同元素之其他化學計量，諸如 SiO_2 亦包括某些 SiO 及其類似物。

在某些實施例中，塗佈材料可包含(例如)：矽；單質金屬；及金屬/類金屬組合物，諸如金屬/類金屬氧化物、金屬/類金屬碳化物、金屬/類金屬氮化物、金屬/類金屬磷化物、金屬/類金屬硫化物、金屬/類金屬碲化物、金屬/類金屬硒化物、金屬/類金屬砷化物及其混合物；及組合。尤其在非晶形材料中，在一特定材料內可能存在大量種類之元素組合物。當光反應性密實沉積關於具有各種組合物之密實塗層的產生可通用時，在一實施例中，某些用於引入(多種)摻雜劑/(多種)添加劑之主體材料因其特定性質而可為吾人所需。對於光學材料而言，特別關注之某些材料包

含(例如)矽氧化物(二氧化矽)、磷酸鹽玻璃、氧化鋇、氧化鋁、銦磷化物、鋰酸鋁、碲化物玻璃、氧化鋁、氧化鈦、砷化鎵、其組合物及其摻雜型。特定言之，某些金屬/類金屬氧化物可為吾人所需以用於光學應用及/或其固化成均一玻璃層之能力。適用於摻雜之形成玻璃之主體氧化物包括(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 及其組合及混合物。其他金屬/類金屬氧化物之結晶形式具有所要光學形式，諸如 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)及稀土(尤其Nd)摻雜之YAG。本文所述之用於密實塗層形成之方法特定言之適用於形成具有或不具有(多種)摻雜劑/(多種)添加劑之金屬/類金屬氧化物粒子。類似地，如下文進一步所述，光反應性密實沉積為適用於非氧化物材料之密實塗層的方法。

此外，光反應性密實沉積可有效用於沉積用於各種應用之介電材料。介電材料之性質取決於特定應用。用於半導體製造之傳統介電材料包括(例如)二氧化矽(SiO_2 ，介電常數約為3.6)及氮化矽(介電常數為7左右)。為形成更小型積體裝置，需要更低之介電材料。為形成某些功能性裝置，需要更高之介電材料。關於低介電材料，可利用具有所選孔隙率程度之光反應性密實沉積來沉積二氧化矽。多孔矽氧化物在孔隙內具有空氣，其導致一有效更小之介電常數，同時具有密實層之受控機械性質。高介電材料之應用係如下文進一步所述。用於形成高介電材料之所關注組合

物包括(例如) Al_2O_3 、摻雜氧化鋁(例如，經Zr、Si、Ti及/或Hf摻雜)、 Ta_2O_5 、鋇鈦酸鉛、氮氧化鋇、 BaTiO_3 、La摻雜 BaTiO_3 、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、單質銀、單質鉑及其類似物。

在特定關注之其他實施例中，光反應性密實沉積可用於密實塗層以適用於燃料電池應用。當光反應性密實沉積可用於各種燃料電池產物時，尤其關注具有陶瓷層之燃料電池的形成。燃料電池結構一般包括電解池堆疊，其中各電池包含藉由分離器/電解質隔開之一陽極及一陰極。電池與電互連或雙極板串連堆疊，後者在該堆疊中提供相鄰電池間之電連接。對於適當之燃料電池類型而言，光反應性密實沉積可用以形成陽極、陰極、電解質及/或互連以及其部分。燃料電池亦可具有惰性支撐材料，其可用光反應性密實沉積形成。為形成用於電極之催化劑層，可利用光反應性密實沉積以受控方式引入某些受限孔隙率，以提供使反應物(意即燃料或氧化劑)進入催化劑層中之適當穿透。然而，電解質層一般為無孔或選擇性多孔的，以提供離子之選擇性傳導，而不傳導其他反應物。類似地，該等互連層導電，但關於任何反應物均為無孔的，儘管該等材料一般已具有特定斷面形狀以提供用於使燃料/氧化劑進入電池中之流體及自電池中去除副產物的通道。

為用於熔融碳酸鹽燃料電池，陽極催化劑可為鎳及/或鈷摻雜鎳。類似地，對於熔融碳酸鹽燃料電池中之陰極而言，催化劑可為鎳氧化物或鋰鎳氧化物。對於固體氧化物燃料電池而言，各種材料均適用於陽極催化劑。特定言

之，可使用具有鈮穩定氧化鋯(YSZ)之複合物，其中YSZ充當電極內之離子導體。鈮摻雜氧化鈮穩定氧化鋯可充當離子導體及電導體。特定合適之複合物包括(例如)具有Ni或摻雜鈷、鈮、鐵及/或鈦的鎳之YSZ或具有銅及鈾氧化物之YSZ。適用於固體氧化物燃料電池之催化金屬氧化物包括(例如)：二氧化鈾； $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中M'為鋇、鈮或其組合且M''為鎳、鈳、錳、鈦、釷或其組合； $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中M'為鋇、鈮或其組合且M''為鎳、鈳、錳、鉻或其組合； $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中M'為鋇、鈮或其組合且M''為鈦、鈳、錳、鉻或其組合； $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中M'為鋇、鈮或其組合且M''為鎳、鈳、錳、鉻或其組合；或 $\text{La}_{1-x}\text{M}'_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$ ，其中M'為鋇、鈮或其組合且M''為鈮、鎳、鈳、錳、鉻或其組合。

對於熔融碳酸鹽燃料電池而言，利用適當前驅體及反應條件可沉積金屬碳酸鹽電解質。特定言之，鹼金屬碳酸鹽可與金屬氧化物共沉積。特定言之，可在一氧環境中利用 LiNO_3 、 KNO_3 及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 之前驅體在經選擇以獲得碳酸鹽共熔點之鋰濃度下沉積鹼金屬碳酸鹽及 LiAlO_2 之混合物。對於固體氧化物燃料電池而言，電解質一般為鈮穩定氧化鋯。利用噴霧狀輸送用於光反應性密實沉積之合適鈮前驅體包括(例如)氯化鈮(YCl_3)、硝酸鈮($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)及其類似物及其任何兩者或兩者以上之組合。適用於噴霧狀輸送之鋯前驅體包括(例如)氯化氧鋯(ZrOCl_2)、硝酸氧鋯

($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)及其類似物及其任何兩者或兩者以上之組合。

導電元素可包含單質金屬、導電碳、導電金屬化合物或其組合。特定言之，諸如單質銅、銀或金之單質金屬粒子可在一電極內共沉積以增加導電性。類似地，石墨碳或其他導電碳可藉由光反應性密實沉積而沉積以賦予導電性。該等碳材料在隨後加工期間可加熱，只要不存在氧或其他氧化劑。此外，可使用諸如摻雜亞鉻酸鋇之金屬組合物以賦予導電性。摻雜亞鉻酸鋇已用於固體氧化物燃料電池互聯。類似地，該等材料可在互連/雙極板中用作塗層或具有適當流體通道之層。在化合物隨後溶解之後，可塗佈可溶化合物以形成流體通道。舉例而言，可利用噴霧狀而無需任何另外反應物來沉積金屬氯化物或金屬硝酸鹽。該化合物可如上所述經圖案化。

此外，密實塗佈材料在非晶形材料及/或結晶材料內可包含一或多種摻雜劑/添加劑。一般包括非化學計量之量的(多種)摻雜劑/(多種)添加劑，其可為(多種)摻雜劑/添加劑組合物之複合摻合物。摻雜劑/添加劑一般為金屬或類金屬元素，儘管所關注之其他(多種)摻雜劑/(多種)添加劑包括替代氧化物中的氧或相對於金屬/類金屬組份中的其他陰離子之氟、氯、氮及/或碳。因該等陰離子摻雜劑/添加劑類似於某些陽離子摻雜劑，易於斷裂結合至氧化物網路之氧，該等摻雜劑/添加劑易於降低氧化物玻璃之流體溫度，且該等摻雜劑/添加劑易於降低折射指數及介電常數。例如，該(該等)摻雜劑/添加劑一般可替代材料內之其

他組份以維持整體電中性。(多種)摻雜劑/(多種)添加劑可賦予所得材料以所要性質。可選擇(多種)摻雜劑/(多種)添加劑之量以獲得所要性質，同時維持材料之適當化學穩定性。在結晶材料中，(多種)摻雜劑/添加劑元素可在晶格位置中替代主體元素，(多種)摻雜劑/添加劑元素可位於先前未佔據之晶格位置，及/或(多種)摻雜劑/添加劑元素可位於間隙位置。不同於結晶材料內之(多種)摻雜劑/(多種)添加劑(其中晶體結構影響摻雜劑/添加劑之合併)，非晶形材料內之(多種)摻雜劑/(多種)添加劑可更多地表現為溶於主體材料內之組合物，以形成固體混合物。因此，材料之總體組份會影響化學性質，包括所得經組合材料之加工參數及穩定性。(多種)摻雜劑/(多種)添加劑在一主體非晶形材料內之溶解性可影響可均一地併入密實塗佈材料中之特定摻雜劑/添加劑的量。

諸如稀土摻雜劑之摻雜劑一般包含介於組合物的小於約15莫耳百分數範圍內之金屬/類金屬，在另一實施例中包含介於組合物的小於約10莫耳百分數範圍內之金屬/類金屬，在某些實施例中包含介於組合物的約0.001莫耳百分數至約5莫耳百分數範圍內之金屬/類金屬且在其他實施例中包含介於組合物的約0.025至約1莫耳百分數範圍內之金屬/類金屬。一般技術者應瞭解，本發明揭示內容類似地涵蓋該等特定範圍中之範圍。添加劑組合物類似於摻雜劑組合物，但其一般以更高量包括於其中，同時仍為組合物之少數組份，意即介於組合物之小於約50莫耳百分數範圍

內，涵蓋此範圍內之任何及所有截斷。對於非晶形材料而言，(多種)添加劑可為調節劑或介於玻璃成形劑與調節劑之間之中間組合物。調節劑可使氧化物玻璃內之氧網路斷裂以改良玻璃性質，諸如流體溫度、熱膨脹係數、化學耐久性及折射指數。因此，(多種)添加劑可適用於與(多種)摻雜劑具有相同目的之多種用途中。為方便起見，摻雜(doped)及摻雜(doping)可分別指具有摻雜劑及/或添加劑之材料及合併摻雜劑/添加劑之方法。例如，合適之(多種)摻雜劑/(多種)添加劑包括(多種)其他適合元素中之(多種)稀土金屬。稀土摻雜劑可賦予所要性質改良，諸如折射指數、感光性、螢光性及順磁性。

在某些實施例中，密實塗層可用複合組合物形成，該等組合物包含(例如)主體材料中之一或多種金屬/類金屬元素，且視情況包含非晶形主體材料中之一或多種所選摻雜劑/添加劑。類似地，結晶材料可用結晶主體材料內之(多種)摻雜劑/(多種)添加劑形成。經摻雜材料可藉由利用光反應性密實沉積直接沉積粒子以形成粉末塗層及隨後將該粉末塗層固化成為玻璃、多晶或結晶材料之均一層而形成。或者，如下文進一步所述，可在粉末塗層形成之後將任何摻雜劑/添加劑引入其中，以併入經固化之均一材料中。

密實塗層可利用光反應性密實沉積用複合組合物產生。可藉由適當引入形成所要主體材料之反應物組合物而用所要組合物形成材料。在主體材料形成期間，可將改良組合

物之元素(諸如以近似化學計量之量引入的元素)以及(多種)摻雜劑/(多種)添加劑引入適當主體材料中。具體言之，可藉由改變反應物流之組份而引入所要量之所選元素。亦可選擇反應器中之條件以產生所要材料。

關於諸如玻璃之非晶形塗層，儘管多種材料令人感興趣，二氧化矽(SiO_2)基玻璃卻因其現有商業應用而引起吾人興趣。其他適於與二氧化矽化合以形成非晶形主體材料之玻璃形成材料包括(例如) Al_2O_3 、 Na_2O 、 B_2O_3 、 P_2O_3 、 GeO_2 及其類似物及其組合。因此，複數種玻璃形成組合物可化合以形成具有諸如折射指數之所要性質的摻合玻璃主體組合物。摻合玻璃主體材料可用其他材料摻雜以進一步調節材料之性質。某些非二氧化矽玻璃亦可適用於光學應用，諸如鍍酸鹽、磷酸鹽、鋁鈣酸鹽及碲化物。某些結晶材料亦具有所要光學性質。

亦可引入(多種)摻雜劑/(多種)添加劑以改變諸如光學性質及物理性質之密實塗層性質。舉例而言，可引入(多種)摻雜劑/(多種)添加劑以改變亦影響發射/增益帶寬之材料折射指數及其他摻雜劑之吸收效率。對於光學應用而言，可改變折射指數以形成用所選頻率範圍之光運作之特定光學裝置。亦可引入(多種)摻雜劑/(多種)添加劑以改變材料之加工性質。(多種)摻雜劑/(多種)添加劑亦可改變所生成玻璃之物理性質，諸如熱膨脹係數及/或化學耐久性。摻雜劑/添加劑亦可在材料內交互作用。舉例而言，引入某些摻雜劑/添加劑(諸如 P_2O_5 及 Al_2O_3)，以增加其他(多種)摻

雜劑/(多種)添加劑之溶解度。經摻雜材料適用於產生光學裝置。利用本文所述之技術，經摻雜材料可製成平面光學裝置、電裝置、電化電池元件以及其他裝置與元件。

在一實施例中，所關注之材料包含用複數種摻雜劑/添加劑形成光學玻璃之非晶形組合物。在某些實施例中，該或該等摻雜劑/添加劑包含稀土金屬。稀土金屬可因其改良材料之光學及電學性質而為吾人所需。此外，(多種)稀土摻雜劑/(多種)添加劑可影響光學發射性質，該等性質可改變用於產生光學放大器及其他光學裝置之材料應用。稀土金屬包含週期表之IIIb族過渡金屬。具體言之，稀土元素包含Sc、Y及鑰系。其他合適之(多種)摻雜劑(多種)/添加劑包括銅系元素。對於光學玻璃而言，作為摻雜劑/添加劑之所關注稀土金屬包含Er、Yb、Nd、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Sm、Eu、Gd、Pr、Tm、Sc、Y及其類似物及其組合。合適之非稀土金屬摻雜劑/添加劑包括(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及其類似物及其組合。而且，某些第一列過渡金屬在光譜之可見或紅外區域具有光學發射性質。具有所要光學性質的適用作摻雜劑/添加劑之第一列過渡元素包括(例如)V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu。光學發射之波長取決於過渡金屬之氧化態。此氧化態一般可藉由調節沉積過程中之氧分壓而得以控制。

利用雷射裂解，多種材料已形成亞微米/奈米級粒子。

該等材料中之某些係如下列描述內容中所述。利用光反應性密實沉積，該等材料可直接形成密實塗層。基於本文描述內容，多種額外材料可藉由光反應性密實沉積而產生。

舉例而言，矽氧化物亞微米/奈米級粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Kumar等人的題為"Silicon Oxide Particles"之美國專利第6,726,990號中。該專利申請案描述非晶形SiO₂之產生。鈦氧化物亞微米/奈米級粒子及結晶二氧化矽亞微米/奈米級粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的題為"Metal (Silicon) Oxide/Carbon Composites"之美國專利第6,387,531號中。特定言之，此申請案描述銳鈦礦及金紅石TiO₂之產生。

此外，已形成亞微米/奈米級錳氧化物粒子。該等粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Kumar等人的題為"Metal Oxide Particles"之美國專利第6,506,493號中。此申請案描述MnO、Mn₂O₃、Mn₃O₄及Mn₅O₈之產生。

此外，釩氧化物亞微米/奈米級粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的題為"Vanadium Oxide Nanoparticles"之美國專利第6,106,798號中。類似地，已產生銀釩氧化物亞微米/奈米級粒子，如Horne等人之美國專利第6,225,007號及Reitz等人之美國專利第6,394,494號(兩者題為"Metal Vanadium Oxide Particles")及Ghantous等人的題為"High Rate Batteries"之美國專利第6,503,646號，所有三者均以引用的方式併入本文中。

此外，已藉由雷射裂解連同或不連同後續熱加工而產生

鋰錳氧化物亞微米/奈米級粒子，如 Kumar 等人的題為 "Composite Metal Oxide Particles" 之美國專利第 6,607,706 號及 Kumar 等人的題為 "Reaction Methods for Producing Lithium Metal Oxide Particles" 之美國專利第 6,482,374 號與 Horne 等人的題為 "Lithium Manganese Oxides and Batteries" 之美國專利第 6,136,287 號，所有三者均以引用的方式併入本文中。鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰鈷鎳氧化物、鋰鈦氧化物及其他鋰金屬氧化物之產生係描述於以引用的方式併入本文中之 Kumar 等人的題為 "Lithium Metal Oxides" 之美國專利第 6,749,648 號中。

鋁氧化物亞微米/奈米級粒子之產生係描述於同在申請中且共同讓渡之 Kumar 等人的題為 "Aluminum Oxide Particles" 之美國專利申請案第 09/136,483 號中，該申請案以引用的方式併入本文中。特定言之，此申請案揭示 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之產生。藉由雷射裂解/光反應性沉積來形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 連同經摻雜結晶及非晶形氧化鋁係描述於同在申請中且共同讓渡之 Chiruvolu 等人的題為 "Aluminum Oxide Powders" 之美國專利申請案第 09/969,025 號中，該申請案以引用的方式併入本文中。

非晶形鋁氧化物材料可與諸如 SiO_2 及/或 P_2O_5 之其他玻璃成形劑結合。舉例而言，適用於形成光學玻璃的氧化鋁之金屬氧化物摻雜劑/添加劑包含銫氧化物 (Cs_2O)、銣氧化物 (Rb_2O)、鉍氧化物 (Tl_2O)、鋰氧化物 (Li_2O)、鈉氧化物 (Na_2O)、鉀氧化物 (K_2O)、鈹氧化物 (BeO)、鎂氧化物

(MgO)、氧化鈣(CaO)、氧化鋇(SrO)、氧化鋇(BaO)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，玻璃摻雜劑/添加劑可影響玻璃之折射指數及/或孔隙率。適用於紅外發射極之金屬氧化物摻雜劑包括(例如)鈷氧化物(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 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

此外，已藉由雷射裂解來產生錫氧化物亞微米/奈米級粒子，如以引用的方式併入本文中之Kumar等人的題為"Tin Oxide Particles"之美國專利第6,200,674號所述。氧化鋅亞微米/奈米級粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中且共同讓渡之Reitz的題為"Zinc Oxide Particles"之美國專利申請案第09/266,202號中。特定言之，描述ZnO亞微米/奈米級粒子之產生。

稀土金屬氧化物粒子、稀土摻雜金屬/類金屬氧化物粒子、稀土金屬/類金屬硫化物及稀土摻雜金屬/類金屬硫化物之亞微米/奈米級粒子及相應塗層係描述於以引用的方式併入本文中之Kumar等人的題為"High Luminescence Phosphor Particles"之美國專利第6,692,660號中。適用於形成磷光體之主體材料包含ZnO、ZnS、 Zn_2SiO_4 、SrS、 YBO_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及 $\text{BaMgAl}_4\text{O}_{23}$ 及其任何兩者或兩者以上之組合。用於活化作為摻雜劑/添加劑之磷光體粒子的示範性非稀土金屬包括(例如)錳、銀、鉛及其類似物與其組合。用於形成金屬氧化物磷光體之示範性稀土金屬包括(例如)鎔、鈾、釷、鈾及其類似物與其組合。

一般地，重金屬離子或稀土離子在磷光體中用作活化劑。對於磷光體應用而言，粒子一般為晶態。

鐵、鐵氧化物及鐵碳化物之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的題為"Nanocrystalline α -Fe, Fe_3C , and Fe_7C_3 produced by CO_2 laser pyrolysis"之公開案(J. Mater. Res. 第8卷，第7期，1666-1674 (1993年7月))中。金屬銀亞微米/奈米級粒子之產生係描述於以引用的方式併入本文中之Reitz等人的題為"Metal Vanadium Oxide Particles"之美國專利第6,394,494號中。藉由雷射裂解產生之亞微米/奈米級碳粒子係描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的題為"Nanoscale carbon blacks produced by CO_2 laser pyrolysis"之文獻(J. Mater. Res, 第10卷，第11期，2875-2884 (1995年11月))中。

藉由低速雷射裂解來產生鐵硫化物(Fe_{1-x}S)亞微米/奈米級粒子係描述於以引用的方式併入本文中之Bi等人的Material Research Society Symposium Proceedings, 第286卷，第161-166頁(1993)中。用於鐵硫化物之雷射裂解產生的前驅體為五羰基鐵($\text{Fe}(\text{CO})_5$)及硫化氫(H_2S)。其他適用於蒸氣輸送之氣態硫前驅體包括(例如)焦硫醯基氯化物($\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$)、硫氯化物(S_2Cl_2)、硫醯基氯化物(SO_2Cl_2)、亞硫醯基氯化物(SOCl_2)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。適用於噴霧狀輸送之硫前驅體包含(例如)硫化銨($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)、硫酸(H_2SO_4)及其類似物及其任何組合，其可溶於水中。其他金屬/類金屬硫化物材料可類似地產

生。

利用一或多種金屬前驅體及一種硼前驅體，可類似地形成金屬硼酸鹽。作為一特定實例， TiB_2 在電池應用中具有潛在效用。例如，合適之鈦前驅體包括四氯化鈦(TiCl_4)、異丙醇鈦($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之硼前驅體包含三氯化硼(BCl_3)、二硼烷(B_2H_6)、 BH_3 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

鈰氧化物可利用上述雷射裂解裝置來產生。例如，適用於噴霧狀輸送之前驅體包含硝酸鈰($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)、氯化鈰(CeCl_3)、草酸鈰($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。類似地，鋯氧化物可利用上述雷射裂解裝置來產生。例如，適用於噴霧狀輸送之鋯前驅體包含氯化氧鋯(ZrOCl_2)、硝酸氧鋯($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

用於晶片電容器之介電材料之塗層沉積係描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中之Bryan的題為"Reactive Deposition For The Formation Of Chip Capacitors"之美國專利申請案第10/219,019號中。合適之介電材料包括視情況與其他金屬氧化物混合之鈦酸鋇(BaTiO_3)中的大部分。例如，其他適於與適當摻雜劑/添加劑一起併入陶瓷晶片電容器中之介電氧化物包含 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}2\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2\text{TiO}_2$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上。

根據類似於以引用的方式併入本文中之Reitz等人的題為 "Metal Vanadium Oxide Particles" 之美國專利第 6,394,494 號中所述的銀鈮氧化物亞微米/奈米級粒子產生之程序，可藉由雷射裂解來執行矽酸鋁及鈦酸鋁的三元亞微米/奈米級粒子之產生。適用於矽酸鋁產生之前驅體包含：對蒸氣輸送而言氯化鋁 (AlCl_3)、四氯化矽 (SiCl_4) 及其類似物的混合物與其組合；及對噴霧狀輸送而言，四 (N-丁氧基) 矽烷與異丙醇鋁 ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$) 之混合物、四乙氧基矽烷與硝酸鋁之混合物或四乙氧基矽烷與氯化鋁之混合物或四乙氧基矽烷與異丙醇鋁之混合物及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。類似地，對噴霧狀輸送而言，適用於鈦酸鋁產生之前驅體包含溶於硫酸中之硝酸鋁 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 及二氧化鈦 (TiO_2) 粉末的混合物、異丙醇鋁及異丙醇鈦 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 之混合物及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

連同具有複合陰離子之金屬/類金屬組合物塗層一起的亞微米/奈米級粒子之產生係描述於同在申請中且共同讓渡之 Chalonier-Gill 等人的題為 "Phosphate Powder Compositions And Methods For Forming Particles With Complex Anions" 之美國專利申請案第 09/845,985 號中，該申請案以引用的方式併入本文中。合適之多原子陰離子包含 (例如) 磷酸根 (PO_4^{-3})、硫酸根 (SO_4^{-2})、矽酸根 (SiO_4^{-4}) 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。適用於形成磷酸根陰離子之磷前驅體、用於形成硫酸根陰離子之硫前驅

體及用於形成矽酸根陰離子之矽前驅體係如上所述。例如，合適之陽離子包含金屬及類金屬陽離子。磷酸鹽玻璃可用於各種情形中。例如，用於玻璃之磷酸鹽組合物包含磷酸鋁(AlPO_4)、磷酸鈣($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，適用於蒸氣輸送之氣態磷酸鹽前驅體組合物包含磷化氫(PH_3)、三氯化磷(PCl_3)、五氯化磷(PCl_5)、磷醯氯(POCl_3)、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，適用於噴霧狀輸送之磷前驅體包含 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ 、磷酸銨($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、磷酸氫二銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氫銨($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸(H_3PO_4)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合，其均可適度溶於水中。

藉由雷射裂解來合成碳化矽及氮化矽係描述於同在申請中且共同讓渡之 Reitz 等人的題為 "Particle Dispersions" 之美國專利申請案第 09/433,202 號中，該申請案以引用的方式併入本文中。其他金屬/類金屬碳化物及金屬/類金屬氮化物可類似地產生。

包含硼及磷摻雜非晶形二氧化矽(SiO_2)之粉末塗層的形成為描述於同在申請中且共同讓渡之 Bi 等人的題為 "Coating Formation By Reactive Deposition" 之美國專利申請案第 09/715,935 號中，該申請案以引用的方式併入本文中。使摻雜二氧化矽粉末塗層固化至一玻璃層中。用於非晶形粒子及粉末塗層之稀土金屬及其他摻雜劑以及用於粉末塗層之複合玻璃組合物與特定言之鉕摻雜矽酸鋁及

鋁-矽-矽酸鹽粉末塗層及玻璃係描述於2002年3月15日申請的同在申請中且共同讓渡之Horne等人的題為"Optical Materials And Optical Devices"之美國專利申請案第10/099,597號中，該申請案以引用的方式併入本文中。

對於某些用於光學應用之特定關注主體玻璃形成材料及/或摻雜劑/添加劑而言，合適之前驅體可如前驅體材料之代表性清單所述。此代表性清單如下。

例如，適用於蒸氣輸送之矽前驅體包含四氯化矽(SiCl_4)、三氯矽烷(Cl_3HSi)、三氯甲基矽烷(CH_3SiCl_3)、四乙氧基矽烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)，亦稱作乙基矽烷及四乙基矽烷)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之硼前驅體包含三氯化硼(BCl_3)、二硼烷(B_2H_6)、 BH_3 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，適用於蒸氣輸送之磷前驅體組合物包含磷化氫(PH_3)、三氯化磷(PCl_3)、五氯化磷(PCl_5)、磷醯氯(POCl_3)、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之鍺前驅體包含 GeCl_4 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之鈦前驅體包含四氯化鈦(TiCl_4)、異丙醇鈦($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之液體鋁前驅體包含鋁硫丁醇($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、三甲基鋁($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、三甲基氨基鋁($\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。可利用多種合適之固體、鋁前驅體組合物，該等組合物包含(例如)氯化鋁(AlCl_3)、乙氧基鋁($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、異

丙醇鋁($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，合適之碲前驅體包含 $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Te}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

關於稀土金屬前驅體，適用於蒸氣輸送之前驅體包括(例如)七氟二甲基辛二酸鉬、 $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，用於其他所要金屬摻雜劑/添加劑之某些代表性前驅體包含液體鋅前驅體組合物，諸如二乙基鋅($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、二甲基鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，具有氣體輸送的足夠蒸氣壓之合適固體鋅前驅體包含氯化鋅(ZnCl_2)及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，適用於蒸氣輸送之鋰前驅體包含：固體，諸如乙酸鋰($\text{Li}_2\text{O}_2\text{CCH}_3$)；液體，諸如溶於己烷中之胺鋰(LiNH_2)；及其類似物；與其任何兩者或兩者以上之組合。

例如，適用於噴霧狀產生之矽前驅體包含可溶於醚中之四氯化矽(SiCl_4)、可溶於四氯化碳中之三氯甲烷(Cl_3HSi)、膠狀二氧化矽、可溶於醇中之 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。類似地，適用於噴霧狀輸送之硼前驅體包括(例如)：可溶於水及各種有機溶劑中之硼酸銨

$((\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7)$; $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 及其類似物 ; 與其任何兩者或兩者以上之組合。例如 , 適用於噴霧狀輸送之磷前驅體包含 : 磷酸銨 $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$ 、 磷酸氫二銨 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ 、 磷酸二氫銨 $((\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4)$ 及磷酸 (H_3PO_4) , 其均適度溶於水中 ; 以及可溶於醇及醚中之 $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$; 及其類似物 ; 與其任何兩者或兩者以上之組合。例如 , 適用於噴霧狀輸送之鋁前驅體包含可溶於多種有機溶劑中之氯化鋁 $(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$; 及可溶於水中之硝酸鋁 $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 及羥基氯化鋁 $(\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$; 以及 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$; 及其類似物 ; 與其任何兩者或兩者以上之組合。例如 , 適用於噴霧狀輸送之鈦前驅體包含 $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 TiO_2OH 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如 , 適用於噴霧狀輸送之鍺前驅體包含 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。例如 , 適用於噴霧狀輸送之碲前驅體包含可溶於醇中之 TeCl_4 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。

類似地 , 稀土摻雜劑 / 添加劑前驅體可作為噴霧狀供應。某些適用於噴霧狀輸送之代表性稀土前驅體與合適溶劑係如下所示。氯化釔 (YCl_3) 及硝酸釔 $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3)$ 可溶於水中。氯化鏷 $(\text{LaCl}_3 \text{ 及 } \text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 及六水合硝酸鏷 $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 可溶於水中。氯化銩 $(\text{TmCl}_3 \text{ 及 } \text{TmCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 可溶於水中。氯化鐿 $(\text{YbCl}_3 \text{ 及 } \text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 可

溶於水中。氯化鏷 (PrCl_3 及 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及六水合硝酸鏷 ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 可溶於水中。氯化釹 (NdCl_3 及 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及硝酸釹 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 可溶於水中。氯化銣 (ErCl_3 及 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 可溶於水中。其他合適之稀土摻雜劑/添加劑包括 (例如) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 。

其他非稀土金屬摻雜劑/添加劑亦可藉由噴霧狀來輸送。舉例而言，氯化鋅 (ZnCl_2) 及硝酸鋅 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 可溶於水及諸如異丙醇之某些有機溶劑中。例如，適用於自溶液輸送噴霧狀之鋰前驅體包含：可溶於水及醇中之乙酸鋰 (LiCH_3CO_2) 及硝酸鋰 (LiNO_3)；略微可溶於水、醇及某些其他有機溶劑之氯化鋰 (LiCl)；略微可溶於水及醇中之氫氧化鋰 (LiOH)；及其類似物；與其任何兩者或兩者以上之組合。例如，適用於噴霧狀輸送之鉍前驅體包含可溶於稀酸水溶液中之硝酸鉍 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。三氯化銻 (SbCl_3) 可溶於醇中。疊氮化鋇 ($\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 與 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及氯化鋇 (BaCl_2) 可溶於水中。其他適於噴霧狀輸送之鋇化合物包括 (例如) $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其組合。例如，合適之銻前驅體包含 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其組合。

如上所述，氟摻雜劑/添加劑在某些應用中受到關注。對於磷酸鹽塗層二氧化矽玻璃而言，特定關注之氟前驅體包含 (例如) 作為氣體之三氟化磷 (PF_3)，以致其適於蒸氣輸送至雷射裂解/光反應性沉積腔室中。例如，其他用於蒸

氣及 / 或噴霧狀輸送之氟前驅體包含 $(C_2H_5O)_3SiF$ 、 $(C_2H_5O)_2SiF_2$ 、 $(C_2H_5O)SiF_3$ 、 $(C_2H_5)_2SiF_2$ 、 $C_2H_5SiF_3$ 、 $C_6H_5SiF_3$ 、 $H_2SiF_6 \cdot xH_2O$ 、 SiF_4 、 Si_4F_3Cl 、 SiF_2Cl_2 、 $SiFCl_3$ 、 HPO_2F_2 、 $HPF_6 \cdot 6H_2O$ 、 $(i-C_3H_7O)_2POF$ 、 H_2PO_3F 、 CF_4 、 $CF_3COCF_3 \cdot H_2O$ 、 AlF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 GeF_2 、 GeF_4 、 GeF_3Cl 、 GeF_2Cl_2 、 $GeFCl_3$ 、 TiF_4 、 FCH_2CO_2H 、 C_2F_6 、 CCl_2F_2 、 $BF_3 \cdot 2H_2O$ 、 $[(CH_3)_2N]_2BF$ 、 $C_6H_5BF_2$ 、 $(4-CH_3C_6H_4)BF_2$ 、 $(4-CH_3C_6H_4)BF_2$ 、 HBf_4 及其類似物與其任何兩者或兩者以上之組合。可引入作為金屬 / 類金屬元素的氯化物或與氟類似的化合物之氟摻雜劑 / 添加劑。碳及氮摻雜劑 / 添加劑可作為與其他前驅體相關之元素引入，且可由乙烯或其他烴供應碳。

一般而言，塗佈材料組合物之選擇係基於材料之期望用途。類似地，任何摻雜劑 / 添加劑係類似地選擇。密實塗層之所得性質取決於包括任何摻雜劑 / 添加劑及相之組合物，例如塗層之結晶度或非晶形特徵以及塗層厚度及空間區域。用於某些應用之所要性質如上文關於特定組合物詳細地或更一般地描述。

塗層性質

光反應性密實沉積係一種用於高速形成高品質密實塗層之通用方法。當相對密實之塗層形成時，在某些實施例中，密度可小於完全密實塊狀材料之密度。藉由控制密度可在密實塗層內引入某些受限孔隙率。然而，因塗層相對密實，該塗層一般具有機械穩定性。例如，此種在機械穩

定層內選擇某些孔隙率之通用性可用於形成低介電材料以及燃料電池電極。在一特定塗層中以及在等效條件下於不同基板上執行塗佈期間，同時可形成具有平滑表面及高度均一性之塗層。

密實塗層之相對密度係相對於同一組合物之完全密實化材料來計算。一般而言，利用光反應性密實沉積形成之密實塗層的相對密度介於至少約0.65範圍內，在其他實施例中介於約0.7至約0.99範圍內，在某些實施例中介於約0.75至約0.98範圍內且在其他實施例中介於約0.80至約0.95範圍內。一般技術者應瞭解，在該等特定範圍內之額外範圍得以涵蓋且在本發明揭示內容中。光反應性密實沉積可形成與完全密實化材料具有近似相同密度的密實塗層。密實塗層之密度可藉由在塗佈之前及之後稱量基板及將該重量除以塗層體積來計算。一般而言，對於單晶材料或晶疇而言，塗層之密度預計近似為塊狀材料之密度，儘管缺陷可改變此密度。對於多晶及非晶形材料而言，密度可具有更大變化。密度減小與表面之可量測孔隙率可相關或可不相關。

此外，材料之密度可藉由估計蝕刻速率而進行間接計算。此項技術中已知用於相應材料之各種蝕刻方法。例如，利用用於密度相關資訊的蝕刻速率之實例係描述於Kern的題為"Method of Densifying Silicate Glasses"之美國專利第3,850,687號、Majima等人的題為"Method for Detecting Crystal Defects in a Silicon Single Crystal

Substrate"之美國專利第5,766,976號及Bedell等人的題為"Method of Measuring Crystal Defects in thin Si/SiGe Bilayers"之美國專利第6,803,240號中，所有三者均以引用的方式併入本文中。在某些實施例中，蝕刻速率可與具有可相當組合物及已知密度之材料的蝕刻速率相當。

為獲得特定目的，塗層之特徵可關於塗層之組份以及基板上之材料位置而改變。一般地，為形成一裝置，塗佈材料可位於基板上之特定位置。此外，多層塗佈材料可以受控方式沉積以形成具有不同組合物之層。類似地，塗層可製成具有均一厚度，或基板之不同部分可用不同厚度之塗佈材料塗佈。例如，藉由改變基板相對於粒子噴嘴之掃動速率，藉由使接收較厚塗層之基板部分進行多次掃動，或藉由(例如)用一遮罩使塗層圖案化，可塗佈不同塗佈厚度。用於塗佈材料之選擇性沉積的方法係如上所述。其他或另外，可藉由蝕刻或類似的其後沉積來使一個層具有特定斷面形狀。

因此，如本文所述之材料層可包含不具有與其他層相同的平面區域之特定層。舉例而言，某些層可覆蓋整個基板表面或其大部分，而其他層覆蓋基板表面之一較小部分。以此方式，該等層可形成一或多個局部裝置。在沿平面基板之任何特定點，穿過結構之剖視圖可揭示可識別層之數目，不同於沿表面之另一點處的數目。光反應性密實沉積可用以形成厚塗層。然而，該方法具有形成高品質塗層之優勢，其中適當塗層厚度一般為適度或較小，且適當時可

形成極薄塗層。垂直於投影平面來量測厚度，其中該結構具有最大表面積。對於某些應用而言，密實塗層具有介於僅約2000微米範圍內之厚度，在其他實施例中介於僅約500微米範圍內，在額外實施例中介於約50奈米至約100微米範圍內且在其他實施例中介於約100奈米至約50微米範圍內。一般技術者應瞭解，在該等明確範圍內之額外範圍得以涵蓋且包含於本發明揭示內容中。

本文所述之方法提供在一層內及在等效條件下形成之層間具有極高均一性之密實塗層的形成。例如，可用下列裝置量測密實塗層之厚度：具有橫截面檢查之掃描電子顯微鏡(SEM)，諸如可購自Hitachi之SEM；基於分光光度法之薄膜分析裝置，諸如FilmTek™ 4000(Scientific Computing International, Carlsbad, CA)；或基於稜鏡耦合紙裝置，諸如2010稜鏡耦合器(Metricon Corp., Pennington, NJ)。為量測穿過一密實塗佈材料層之厚度變化，例如，可利用Metricon稜鏡耦合器在穿過薄膜之九個點量測厚度。另外或其他，SEM分析可在橫截面上進行，例如，在沿第一方向之約10個點及穿過垂直方向之約10個點處進行。利用FilmTek™分光光度計裝置，該儀器可自動在所要點數處量測，一般為九個或更多個點且在其他實施例中為10、20、30或更多個點。平均值及標準偏差可自該等量測獲得。該等量測裝置中之某些僅適於與光學玻璃材料一起使用。在評價塗層厚度及厚度均一性時，沿邊緣去除一公分帶狀物。在某些實施例中，面積至少約為25平方公分之基

板上的一個標準厚度偏差介於小於約0.5微米之範圍內，在其他實施例中介於小於約0.35微米之範圍內且在其他實施例中介於約0.075至約0.25微米之範圍內。此外，複數個在相等條件下塗佈之基板的平均厚度之標準偏差可小於約0.1微米，在其他實施例中小於約0.08微米且在其他實施例中為約0.04至約0.06微米。一般技術者應瞭解，在以上明確範圍內之不同晶圓層內及層間之厚度的額外偏差得以涵蓋且在本發明揭示內容中。

此外，可獲得基板上之密實塗層之極低表面粗糙度。表面粗糙度一般關於表面之特定區域藉由比較來計算。由於時間及解析度問題，不同技術可具體言之適用於評價特定面積上之表面粗糙度。舉例而言，原子力顯微鏡(AFM)可用於評價在大約20微米乘以20微米面積之基板上的均方根表面粗糙度，其在本文中稱作 R_{AFM} 。合適之AFM儀器包括(例如)Digital Instruments(Santa Barbara, CA)之Model Nanoscope[®]4。利用本文所述之技術，可獲得介於僅約0.5奈米(nm)範圍內且在其他實施例中介於約0.1 nm至約0.3 nm範圍內之 R_{AFM} 值及類似平均粗糙度值(R_a)。干涉量測法可用於獲得較大面積上之表面粗糙度量測，諸如480微米×736微米。干涉量測測繪器為一光學非接觸技術，其可量測次奈米至毫米級之表面粗糙度。利用數位訊號處理來獲得表面輪廓量測之合適干涉量測測繪器係來自Veeco Instruments Inc.(Woodbury, NY)之Wyko系列測繪器。利用光反應性密實沉積，在480微米×736微米區域上可獲得

介於僅約10 nm範圍內且在額外實施例中介於約1 nm至約5 nm範圍內之均方根表面粗糙度(R_{rms})值及類似平均表面粗糙度(R_a)。一般技術者應瞭解，在明確範圍內之表面粗糙度之額外範圍得以涵蓋且在本發明揭示內容中。

密實塗佈材料之額外加工

當密實塗層可大體上以所選用於期望用途之形式沉積時，可需要或可要求某些額外方法。舉例而言，某些加工可進一步改良塗層品質，例如關於結晶度或純度。其他加工可改良材料之組份或向塗層中加入額外組合物。儘管加工溫度一般顯著低於用於將粉末塗層固化成一密實塗層之溫度，某些額外加工可包括熱量之應用。為向密實塗層中加入另一組合物，該等方法可包括或可不包括熱量之應用。

因形成塗層密實，一般不需要塗層之燒結或其他主要壓緊。因此，密實塗層一般不必加熱至高達流體溫度，諸如熔點或玻璃轉移溫度。然而，可加熱材料以使材料退火，從而改良均一性。此加熱可導致材料之略微壓緊，同時密度會相應增加。退火溫度一般僅為流體溫度之約60%，且在其他實施例中僅為流體溫度之約50%(單位為攝氏度)。若加熱在氧化氣氛下進行，則該加熱可去除某些雜質，諸如碳雜質。一般地，在該等條件下加熱密實塗層不會改變材料結構，意即，非晶形、多晶或晶態。合適之加工溫度及時間一般取決於密實塗層之組份。

在密實層沉積之後可切斷前驅體，以致反應物流僅包含

燃料及反應形成不具有可冷凝材料之氣態/蒸氣產物之氧源。因燃料及氧源之反應而引起的火焰可用於加熱經塗佈基板，而不在該基板上沉積任何額外材料。火焰加熱步驟可在塗佈步驟之間或在若干層沉積之後進行，其中各塗層可具有或可不具有與其他層相同之組份。如下所述，額外加熱步驟亦可在自反應器移除基板之後進行。

熱處理可在一合適烘箱中進行。可能會需要關於壓力及/或氣體組合物來控制烘箱中之氣氛。例如，合適之烘箱包含感應爐、箱式爐或具有流經含有經塗佈基板之空間的(多種)氣體之管式爐。加熱處理可在塗佈基板自塗佈腔室移除之後進行。在替代實施例中，將加熱處理合併入塗佈方法中，以致加工步驟可以自動方式在裝置中相繼進行。

對於多種應用而言，可需要塗佈具有不同組合物之多重密實塗層。一般而言，該等多重密實塗層可穿過經塗佈基板之x-y平面(例如，垂直於基板相對於產物流之運動方向)彼此相鄰排列，或穿過經塗佈基板之z平面一層疊一層地堆疊，或以相鄰區域及堆疊層之任何合適組合堆疊。各個塗層可塗佈至所要厚度。

對於某些實施例而言，不同組合物可在一層內及/或相鄰層內彼此相鄰地沉積。類似地，不同組合物之不同層可沉積於交替層中。具體言之，具有不同組合物之兩個層可一層疊一層地沉積，及/或另外或其他，可一層挨一層地沉積，諸如層A及層B形成AB。在其他實施例中，可沉積兩層以上各自具有不同組合物之層，諸如層A、層B及層C

沉積為三個連續(例如，一層疊一層地堆疊，或彼此相鄰，或相鄰且堆疊)層ABC。類似地，可形成具有不同組合物之層的交替序列，諸如ABABAB...或ABC ABC ABC...。必要時可形成具有特定組合物及/或光學性質之層的其他組合。

在各層沉積之後或在多個層沉積之後，或在兩種方法之某種組合之後，具有多重粒子塗層之材料可經熱處理。然而，一般可需要同時加熱處理複數個層。具體言之，同時熱處理多個層可縮短製造方法之時間及降低複雜性，且從而降低製造成本。若挑選合理值之加熱溫度，則塗佈材料均未加熱至其流體溫度附近的點，以致層或層內之邊界不會在界面處合併。為在沉積之後形成圖案化結構，諸如微影及光微影之圖案化方法連同蝕刻(諸如化學蝕刻、乾式蝕刻或輻射基蝕刻)可用以在一或多個層中形成所要圖案。此圖案化一般在額外材料沉積之前在一結構上進行。

儘管在沉積期間可藉由將元素適當地引入反應物流中來選擇組合物以用於密實塗層產生，其他或另外，粉末塗層組合物可在密實塗層形成之後完全地或在其所選區域中經改良。雖然對於足夠薄塗層而言，可執行該等方法以用於完全密實塗層，但該等組合物之此種改良可尤其對於多孔密實塗層有效。密實塗層之組份改良可包括引入近似化學計量之量的(多種)元素及/或(多種)摻雜劑/(多種)添加劑。一或多種額外元素可藉由在退火溫度處(諸如上述溫和加熱溫度)溫和加熱而併入密實塗層中。額外元素可在反應

腔室內或在自反應腔室/塗佈腔室移除之後應用至密實塗層中。若在自反應腔室移除經塗佈基板之後將該(該等)元素應用至密實塗層中，則該(該等)額外元素可直接地或利用電遷移沉積應用至密實塗層中。

一或多種改良元素一般作為包含所要元素之組合物來應用。儘管來自組合物中之氧或其他非金屬/類金屬元素亦可併入密實塗層中係可能的，該等組合物中之任何殘留元素一般在加熱過程中揮發。舉例而言，金屬/類金屬硝酸鹽在加熱處理期間可包括將金屬/類金屬元素併入主體材料中及去除氮氧化物，以去除組合物之抗衡離子。該等組合物可作為溶液、噴霧狀及/或粉末應用至密實塗層中。一般而言，使用溶液可藉由使溶液流經及進入密實塗層中而有助於組合物沿密實塗層平均擴散。可選擇溶液之濃度，以有助於藉由利用適當濕潤粉末塗層之液體體積來使具有所要量的改良元素之組合物達到更平均分佈。界面活性劑及/或溶劑選擇可用以降低表面張力，且促進溶液之大體上平均擴散。溶劑可在密實塗層熱加工之前及/或期間蒸發以將改良元素併入密實塗層中。可選擇任何界面活性劑以(例如)藉由在加熱步驟中藉由分解而揮發。

反應腔室之反應物輸送系統可用以將組合物塗佈至反應腔室內的密實塗層。特定言之，在塗佈裝置內可藉由經過反應物入口噴射反應物溶液來應用包含改良元素之組合物，以致將該組合物塗佈至基板之所有或所選部分。例如，包含改良元素之組合物可利用噴霧狀輸送系統作為噴

霧狀塗佈。在組合物噴霧期間，可關閉輻射光束或將其調至極低功率以蒸發一部分溶劑，而不使組合物發生反應。上述反應物輸送系統可適用於輸送未反應之組合物。例如，可藉由使基板以恆定速率掃過具有改良元素之溶液的輸送流而將該塗佈方法用於在基板上塗佈大致平均塗層。

或者，可在自反應腔室移除該結構之後將改良元素用於密實塗層。例如，改良元素一般可藉由噴霧、刷塗、浸漬或類似方法以組合物形式作為液體、噴霧狀及/或粉末應用至密實塗層上。如同反應腔室內塗佈之溶液，可選擇溶液之濃度及其他性質以獲得改良元素沿密實塗層及/或固化材料之平均分佈。密實塗層之浸漬塗佈可為一種用於在密實塗層上獲得組合物之均一分佈的便利方法。

可使用一電場以驅動改良元素之離子進入主體基質中，而非允許具有改良元素之組合物自然遷移至密實塗層並通過該塗層。具體言之，可利用電泳或電遷移沉積將(多種)改良元素引入材料中。在此方法中，使用一電場以驅動離子進入密實塗層之主體基質中。使含有主體離子之溶液與密實塗層接觸。一般將一電極置於基板塗層之後，而將一反電極置於溶液內，以致將朝向基板後電極驅動之離子驅動進入密實塗層中。必要時，可使用各類型之一種以上電極。此外，多種改良元素可同時或相繼藉由電遷移沉積引入密實塗層中。塗層中之電遷移沉積係進一步描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中且共同讓渡之題為"Nanoparticle Production And Corresponding Structures"之

美國專利申請案第 10/195,851 號中。

可藉由利用溶液障壁使溶液僅與一部分密實塗層選擇性接觸而將諸如(多種)摻雜劑/(多種)添加劑之改良元素引入密實塗層之所選部分中。其他或另外，一部分密實塗層可用遮罩(諸如用於電子加工中之習知抗蝕劑)覆蓋，以阻斷改良元素遷移至遮罩區域中。多種改良元素可藉由改變不同改良元素的電遷移沉積之間的遮罩而相繼塗佈至經塗佈基板之相同及/或不同(儘管視情況重疊)部分。

密實塗層之用途

本文所述之密實塗層技術可有效用於各種應用。為給出不同類型之某些特定實例，討論用於太陽能電池、光催化、保護性硬質塗層、透明電極、熱障壁塗層、介電薄膜、超導層、金屬塗層、燃料電池、光學應用及電學應用之應用以及複合結構之一般描述。在該等應用中之某些應用中，密實塗層可跨過基板表面塗佈。舉例而言，單一密實塗層或其部分可提供所要功能，或者作為其他材料上之塗層或者與其他材料結合。然而，對於某些應用而言，使一或多個層圖案化以形成可充當裝置之局部結構。所選圖案化可介於簡單至複雜之間，且裝置尺寸可經適當選擇以用於特定應用。

在某些應用中，塗層大體上覆蓋基板表面以提供所要性質。可需要某些簡單圖案以留下一部分表面未經塗佈或提供自塗層外部到達基板的入口。然而，在其他應用中，需要更複雜圖案以形成更複雜之積體結構。

關於材料之更複雜圖案化，基板上之圖案化層可為(例如)電學電路、光學電路或其他結構之一部分，如圖21及22圖示。如圖21所示，電路600包含基板608上之裝置602、604、606。包含裝置602之剖視圖係如圖22所示。裝置602包含一下層材料612、一核心材料614及一上層材料616。在某些實施例中，可不使用下層及/或上層。關於顯著性質，核心材料614一般可不同於下層材料612及上層材料616，其可為(例如)組份差異、密度差異或晶體結構差異之結果。關於組份及/或性質，下層材料612可與上層材料616不同或相同。在某些實施例中，基板608可由(例如)矽、氧化鋁或其他便利平坦材料形成。儘管可使用方形或其他形狀之基板，通用之基板為圓形晶圓。而且，亦可塗佈不平坦基板，其尤其可為某些燃料電池實施例所需。

在另一實例中，當形成兩層或兩層以上時，可進行受控沉積或蝕刻步驟以產生如圖23圖示之結構。利用光反應性密實沉積可沉積該等層。具有特定斷面形狀的結構630包含一或多個與該結構之剩餘部分相鄰之支持層632及一或多個位於支持層632上方之具有特定斷面形狀的層634。具有特定斷面形狀的層634包含具有散佈間隔材料638之功能性結構636。額外上層材料640一般可視情況置於具有特定斷面形狀的層634上方，如圖24所示。在包含圖案化之前及/或之後的適當點可進行熱處理。諸如化學-機械拋光之額外平面化亦可在形成一或多層之後進行。

圖案化結構可為一包含若干垂直積體層之堆疊結構，如

圖 25 所示。參看圖 25，積體超結構或超晶格 650 包括三個層 652、654、656。各層一般包括複數個積體裝置 658。此外，圖案化結構可用以形成層間之互連。參看圖 26，用光反應性密實沉積形成之層間互連 660 跨越三個層 662、664、666，且連接裝置 668、670。層間互連 660 可為一電導體、一光學材料，或其可具有其他功能性特徵。

鈦氧化物之薄層已顯示具有響應紫外光之光催化活性。光催化材料之適當薄層(諸如結晶鈦氧化物)可提供光催化層，其對可見光透明，而當曝露於紫外光時具有光催化活性。此光催化活性可用於自清潔表面之形成。已發現該等自清潔表面之顯著商業應用，諸如用於自清潔窗玻璃。用於形成光催化表面之嵌入粒子的用途係進一步描述於以引用的方式併入本文中之 Kambe 等人的題為 "Ultraviolet Light Block and Photocatalytic Materials" 之美國專利第 6,099,798 號中。例如，用於在薄片玻璃上形成光催化塗層之方法係進一步描述於 McCurdy 之題為 "Method for Depositing Titanium Oxide Coatings on Flat Glass," 之美國專利第 6,238,738 號及 Greenberg 等人之題為 "Photocatalytically-Activated Self-Cleaning Article and Method of Making Same" 之美國專利第 6,413,581 號中，兩者均以引用的方式併入本文中。光反應性密實沉積係一種用於在窗玻璃及其他基板上形成光催化自清潔表面之有效替代方法。

太陽能電池提供用於產生電流之有效替代方法。太陽能

電池具有一基板電極、一電子給予層、一電子接受層及一透明電極之基本結構。在某些太陽能電池結構中，電子給予材料及電子接受材料係由適當摻雜半導體材料形成。光反應性密實沉積係一種適用於沉積摻雜矽層之方法。可使用其他材料，諸如作為電子受體之碳材料。為增加表面積，波紋表面之形成已描述於以引用的方式併入本文中之Kambe等人的題為 "Solar Cell" 之美國專利第 5,986,206 號中。該 '206 專利描述將微粒電子接受材料與光導聚合物組合使用之用途。關於光反應性密實沉積，可於可撓性基板上形成連續層。該可撓性基板然後呈波紋狀以形成波紋太陽能電池表面。或者，可在沉積方法之前使可撓性基板呈波紋狀，用密實沉積直接沉積至波紋基板表面上。光反應性密實沉積可用於沉積電子接受層、電子給予層、下層電極層及/或透明電極。

透明電極在多種應用中係重要的，諸如以上太陽能電池應用及各種顯示器應用。使用透明電極之顯示器應用包括(例如)液晶顯示器。參見，例如，以引用的方式併入本文中的 Song 等人之題為 "Liquid Crystal Displays Having Multiple Domains and a Manufacturing Method Thereof" 之美國專利第 6,710,837 號。透明電極提供藉由電極透射至裝置中或自裝置傳輸之可見光，同時提供導電性。一般地，透明電極為裝置中之另一電極的反電極。例如，透明電極可由氧化錫、氧化銦錫(ITO)、銀、金或其類似物之薄層形成。如上所述，該等薄電極塗層可利用光反應性密實沉

積而形成。

密實塗層亦可用於形成保護性塗層，諸如硬質塗層。舉例而言，氧化鋁可適於有用硬質塗層充當諸如半導體應用之多種應用中的保護層。氧化鋁層作為硬質塗層用於電路之用途係進一步描述於以引用的方式併入本文的Sukonnik等人之題為"Substrate for an Electrical Circuit System and a Circuit Using That Substrate"之美國專利第5,055,967號中。

密實塗層亦可用作熱障壁層。熱障壁塗層可用於多種應用中以保護材料免受高熱量作用。適用於保護材料免受熱量作用之結構包括(例如)渦輪葉片及燃燒室元件。例如，熱障壁層可由氧化釔穩定之氧化鋯(鋯氧化物)、氧化釧、鉻酸釧、氧化鉻、鉻酸釧或其組合形成。熱障壁塗層係進一步描述於以引用的方式併入本文中的Bruce等人之題為"Article Protected by Thermal Barrier Coating Having a Sintering Inhibitor, and its Fabrication"之美國專利第6,821,641中。

例如，所關注之光學裝置包含光學波導裝置，諸如光學耦合器、分光器、陣列波導格柵(AWG)及其類似物。在基板表面上製造之波導稱為平面波導。平面波導適用於產生用於光學通信及其他光電子應用之積體光學電路。例如，所關注之其他光學裝置包含三維光學記憶體裝置、布拉格(Bragg)格柵、光學衰減器、光學分光器/耦合器、光學過濾器、光學開關、雷射、調變器、互連、光學絕緣體、光

學塞取多工器(OADM)、光學放大器、光學偏振器、光學循環器、移相器、光學鏡面/反射器、光學相延遲器及光學偵測器。

特定關注之其他裝置包含光子晶體。光子晶體為晶體區域之有序陣列，其具有介於四分之一至約一個光波長範圍內之光子晶體單位晶胞尺寸。舉例而言，可見光具有約380 nm至約780 nm之波長。一般地，所關注之光子晶體具有約100 nm至約1000 nm之尺寸。利用本文所述之方法可使適當區域圖案化。光子晶體可整合至具有其他光學裝置之電路中。光子晶體可由(例如)二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅及其摻雜型之結晶區域之有序陣列形成。由於該等有序陣列之尺寸，光子晶體可具有光子帶隙，其阻止任何方向之光傳播。因此，光子晶體可用於控制自發發射及用於光之急劇銳角彎曲。

各種功能性材料可併入電路或其類似物中。合適之功能性材料包括(例如)：用於互連之導電材料，諸如鈇銀銅氧化物(YBCO)之超導材料；用於使相鄰功能性元件絕緣之低介電材料；高介電材料；半導體材料；及其他合適材料。如上所述，適當材料可沉積為密實塗層並圖案化。

特定關注之另一應用與電化學堆疊或其元件之形成有關。當合適之電化電池可為電池、燃料電池、電解器或其類似物時，進一步描述作為特定實例之燃料電池。對於電池而言，光反應性沉積可用以沉積一集電器、一電活化電極、一分離器或其組合。燃料電池一般包含具有一系清單

獨電池之堆疊。各個單獨電池包含一陽極、一陰極及分離陽極與陰極之電解質。電互連或雙極板串接相鄰電池，且提供用於使反應物流至個別電極之流體通道。該堆疊一般位於調節燃料、氧氣氧化劑、熱量及廢產物(諸如水及二氧化碳)的流動之適合容器中。堆疊末端之集電器將該堆疊連接至一用於電源輸送之外部電路。適當控制系統可用以控制燃料電池系統之反應物流動及其他特徵。

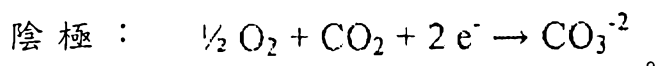
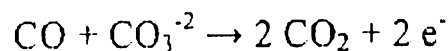
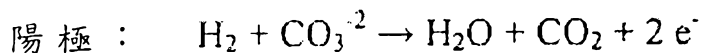
參看圖27，堆疊700具有藉由互連/雙極板708、710分離之三個單獨電池702、704、706。集電器712、714連接一外部電路716。電池702、704、706各包含一陽極718、一陰極720及電解質722。互連/雙極板708、710在前表面及後表面具有不同流體通道以分別用於將燃料輸送至鄰近陽極及將氧/氧化劑輸送至相鄰陰極。在某些實施例中，儘管可採用其他結構，在互連/雙極板上相對兩側之流體通道彼此垂直以有助於燃料電池容器內之歧管的連接。在共流組態中，兩個反應物流體以相同方向導向電池，且在逆流組態中，反應物以相反方向流經電池以減少熱點。類似地，集電器712、714各自提供將反應物輸送至相鄰電極。將燃料輸送至陽極係如流程線724圖示，且將氧輸送至陰極係如流程線726圖示。

分離膜電極組件之雙極板可由不銹鋼或石墨形成。然而，不銹鋼可隨時間受到腐蝕，結果燃料電池效能下降。此外，關於流體通道，石墨可難以進行機械加工且代價可相對昂貴。因此，可需要用耐腐蝕塗層來塗佈不銹鋼或其

他廉價金屬導體。合適之塗層包括(例如)銀、金、鉑、鈹、銅及導電金屬化合物，諸如TiN。例如，另一合適之塗佈材料為摻雜鉻酸鋇，其中摻雜劑可為(例如)Sr、Ca、Mg、Y或其組合。原料可包含金屬硝酸鹽。可沉積具有分級組合物之多個層以使塗層關於諸如電子導電性、熱膨脹係數、黏著性、Cr蒸氣不可滲透性及與鹼金屬以及陽極與陰極層的化學相容性之性質具有所要熱、化學、機械及電效能。藉由噴霧燃燒火焰裂解來沉積鋇金屬氧化物之定向薄膜係描述於以引用的方式併入本文中的Ichinose等人之題為"Deposition of LaMO₃ (M-Ni, Co, Cr, Al)-Oriented Films by Spray Combustion Flame Technique"之Jpn. J. App. Phys，第33卷，第5907-5910頁(1994)中。

此外，如上所述，亦可藉由合適導電材料之光反應性密實沉積來沉積雙極板。導電材料可用溶於雙極板內以曝露流體通道的可溶材料圖案化。必要時，可藉由光反應性密實沉積來沉積整個電池或甚至一系列電池。

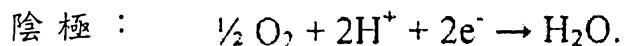
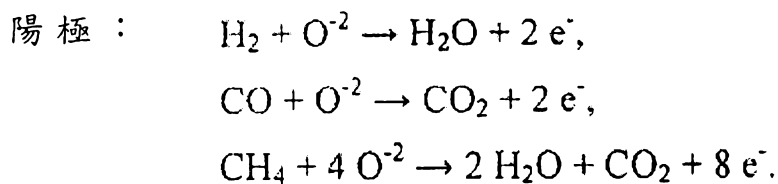
在熔融碳酸鹽燃料電池中，將氧連同二氧化碳一起輸送，且燃料可為氫及/或一氧化碳。半反應為：



電解質為熔融碳酸鹽，諸如碳酸鋰、碳酸鉀或其混合物。電解質可懸浮於電絕緣化學惰性陶瓷基質中。電解質及陶瓷基質可藉由光反應性密實沉積而共沉積。由於較高

運作溫度，催化劑材料可為用於陽極之鎳或鎳鋁合金及用於陰極之氧化鎳或摻雜鋰之其他過渡金屬氧化物。多孔陽極及陰極材料可利用光反應性密實沉積而沉積為多孔密實塗層。例如，熔融碳酸鹽燃料電池係進一步描述於以引用的方式併入本文中的 Lee 等人之題為 "Molten Carbonate Fuel Cell" 之已公開美國專利申請案第 2003/0072989A 號中。

固體氧化物燃料電池存在特定之機遇及挑戰。該等燃料電池使用陶瓷固體電解質，其降低腐蝕問題並排除與使用液體電解液相關之電解質操縱問題。基於下列反應，氧一般在陰極還原。在陽極，氫、一氧化碳或甲烷可根據下列反應氧化：



固體氧化物燃料電池利用傳送氧化物離子 O^{2-} 之電解質以用於離子傳送。該電解質包含氧化物材料，其可有效傳送氧化物離子。合適之電解質材料包括(例如)氧化釔穩定之氧化鋯(一般具有至少約 3 莫耳百分數之氧化釔)，其中氧化釔在室溫下使立方相穩定，且部分氧化釔穩定之氧化鋯具有較少量之氧化釔，其具有穩定正方晶相。其他合適之氧化物材料如上所述。互連可由在電池運作溫度下導電且穩定之合適材料形成。固體氧化物燃料電池一般進一步描

述於以引用的方式併入本文中的Doshi等人之題為 "Solid Oxide Fuel Cell" 之美國專利第6,558,831號中。

一般而言，除某些固體氧化物燃料電池之外，燃料電池電極一般為平面。然而，表面積可藉由使元件沿彎曲壓板(諸如波紋壓板)沉積而得以增加。該波紋壓板會增加每單位長度之表面積。壓板可為金屬或其他併入電池中或之後去除的基板材料。電解質/分離器材料可具有較大膨脹，以致一密封件可與該電解質/分離器接觸。此邊緣可用密封劑材料塗佈，諸如玻璃或多重金屬氧化物陶瓷焊接材料，其隨後會融合。在此及其他具有密封邊緣之實施例中，密封材料可用一遮罩或用一尺寸化且定位之噴嘴沉積以特定沿邊緣沉積。類似地，沉積於邊緣內表面上之材料可用一遮罩或用合適尺寸及形狀之噴嘴沉積。

固體氧化物燃料電池可由具有圓形或橢圓橫截面之棒狀電極形成。用於該等電池之元件可具有非平面之形狀。該等元件可為陽極、陰極(諸如多孔摻雜亞錳酸鋁之陰極)或陽極或陰極置於其上之惰性材料。關於圓形電極，電解質可置於電極周圍，且更複雜之互連組態可用以串連電池。元件之形成需要考慮成本、強度、耐久性及傳導性。關於橢圓電極，互連可沿橢圓一側置放，且電解質及反電極可沿該橢圓之對側置放，以致該等電池可串連堆疊，類似於平面電極之結構。例如，用於固體氧化物燃料電池之管狀電極係進一步描述於以引用的方式併入本文中的Borglum之題為 "Method of Making Closed End Ceramic Fuel Cell

Tubes"之美國專利第6,379,485號中。

在某些實施例中，電解質層可為約0.1微米至約200微米，且電極可為約0.5微米至約750微米。特定言之，更薄之值可適於形成微型燃料電池。電極一般為氣體多孔的。為獲得此孔隙率，電極可具有完全密實化材料之約65至約85%的平均密度，且在其他實施例中可具有完全密實化材料之約70至約80%的平均密度。電解質及互連/雙極板一般完全經密實化以阻止氣流經過其中。因此，氣態反應物並不混合。一般技術者應瞭解，厚度及密度之額外範圍得以涵蓋且在本發明揭示內容中。利用塗佈方法來形成電化電池元件係進一步描述於以引用的方式併入本文中的同在申請中之Horne等人的題為"Reactive Deposition for Electrochemical Cell Production"之美國專利申請案第10/854,931號中。

如本文所用，術語"介於...範圍內"或"介於...範圍內"包含藉由在術語"介於...範圍內"或"介於...範圍內"之後所列的值限定之範圍，以及此範圍中所含之任何及所有子範圍，其中將此子範圍各自限定為具有此範圍內之任何值以作為第一端點及此範圍內之任何值以作為第二端點，其大於第一端點且在此範圍內。

上述實施例希望具有說明性而非限制性。額外實施例在以下申請專利範圍中。儘管本發明已關於特定實施例進行描述，熟習此項技術者應瞭解在不偏離本發明精神及範疇之情形下可對形式及細節作出改變。此外，如本文所用之

術語包括(including)、包含(comprising)及具有(having)希望具有廣泛的非限制性範疇。

【圖式簡單說明】

圖1係用於以高產生速率來執行粉末雷射裂解合成之反應腔室的側面透視圖。

圖2係用於將蒸氣/氣體反應物輸送至一流動反應系統(諸如圖1之雷射裂解反應器)中之反應物輸送系統的圖示。

圖3係具有用於將噴霧狀及氣體/蒸氣組合物輸送至一反應腔室中之噴霧狀產生器的反應物入口噴嘴的側面剖視圖，其中橫截面沿插入物之線3-3方向。插入物顯示細長反應物入口的俯視圖。

圖4係沿圖3插入物之線4-4方向的圖3反應物入口噴嘴之側面剖視圖。

圖5為光反應性密實沉積裝置之示意圖，其中將密實塗層塗佈至一反應腔室內之基板。

圖6係導向安裝於一旋轉臺上之基板的產物流之透視圖。

圖7係將反應物輸送至位於基板附近之反應區的反應物噴嘴之透視圖。

圖8係圖7裝置沿線8-8方向之剖視圖。

圖9係用於執行光反應性密實沉積之反應腔室的實施例之透視圖。

圖10為圖9光反應性沉積腔室的反應腔室之展開圖。

圖11為圖9反應腔室之基板支撐的展開圖。

圖12係用於執行光反應性密實沉積之裝置的替代實施例之透視圖。

圖13為圖12中之裝置的反應物輸送系統之示意圖。

圖14為圖12裝置之反應腔室的展開圖。

圖15為圖14反應腔室沿圖14之線15-15方向的剖視圖。

圖16係具有基板固持器部分且具有可見隔板系統的圖14反應腔室之替代剖視圖。

圖17為基板固持器之俯視圖。

圖18係具有晶圓之圖17基板固持器的剖視圖，該截面沿圖17之線18-18方向。

圖19係用於圖14反應腔室之反應物入口噴嘴的俯視圖。

圖20為二重線性操縱器的透視圖，該操縱器為用於圖14反應腔室的噴嘴之驅動系統部件，其中二重線性操縱器係自反應腔室分離以用於分離檢視。

圖21為層內圖案化之堆疊塗層的透視圖。

圖22為圖21之圖案化沿線22-22的剖視圖。

圖23為塗佈材料之圖案化層的替代實施例之透視圖。

圖24為圖23材料之側視圖。

圖25係由具有特定斷面形狀的塗層形成之多層積體電路的透視示意圖。

圖26為圖案化三層塗層之實施例的側視圖。

圖27為燃料電池堆疊之透視示意圖。

【主要元件符號說明】

100

細長反應腔室

102	反應物入口
104	主腔室
106	出口
108	屏蔽氣體入口
110、112	管狀部分
114、116	窗
118	光束路徑
120、122	惰性氣體入口
130	反應物輸送裝置之實施例
132	前驅體化合物源
134	載氣源
136	紅外吸收劑源
138	惰性氣體源
140	氣態反應物源
142	管
144	輸送管
146	通道
148	第二反應物源
150	質量流量控制器
160	入口噴嘴
162	下部表面
164	平板
166	內部噴嘴
168	外部噴嘴

170	複式節流孔內部混合霧化器
172、174	管
176	腔室部分
178	漏斗部分
180	輸送部分
182	長方形反應物開口
184	排放口
186	外壁
188	屏蔽氣體開口
190	管
250	裝置
252	反應/塗佈腔室
254	反應物供應系統
256	輻射源
258	排放裝置
260	泵
262	閥門
264	收集系統、過濾器、洗滌器或其類似物
266	基板
268	反應區
270	平臺
272	致動器臂
274	產物流
276	旋轉平臺

278	四個基板
280	基板
282	反應物噴嘴
284	光學路徑
286	密實塗層
288	輸送機/平臺
300	加工腔室
302、304	光管
306	入口管
308	加工噴嘴
310	排放輸送管
312	產物過濾腔室
314	泵連接器
316	基板載體
318	臂
320	光進入端口
322	排放噴嘴
324	前驅體輸送開口
326	屏蔽氣體開口
328	載體
330	托架
332	圓形晶圓
334	座架
336	軌道

338	後部屏蔽
350	裝置
352	CO ₂ 雷射光源
354	反應物輸送系統
356	反應腔室
358	排放系統
362	氣體輸送子系統
364	蒸氣輸送子系統
366	混合子系統
370	硼前驅體源
372	氧源前驅體
374	惰性氣體源
376	光吸收氣體源
378	氣體歧管
380	減壓閥
382、384	窗/透鏡
390、392、394	閃蒸器
396	歧管
398	共用饋入管線
400	管道
402	管道
406	獨立屏蔽氣體系統
408	加熱控制器
420	腔室結構

424	移動噴嘴系統
430	台架
432	閘門
434	門鎖
436、438	窗
440、442	密封端口
450、452、 454、456	排氣孔
458	反應物端口
460、462	隔板
470	晶圓固持器
472	晶圓
474	托架
476	鋁晶圓座架/插腳
478	擋板
480	軸
482	DC馬達
484	o-環密封件
486	座架
500	移動座架
504、506	安裝托架
510、512	鏡面座架
514、516	凸緣
520	漏斗部分

522	長方形部分
524	金屬柵格
526	管口
528	可撓性管
530、532	鏡面
534、536	支撐托架
540	二元線性操縱器
542	馬達
544	馬達對接托架
546	馬達對接桿
548	第一軸
550	第二軸
560、564	止件
562、566	支撐軸
580	管道
586、588、	通道
590、592	
594	過濾器
596、598	氣捕集器
600	泵/電路
602、604、606	裝置
608	基板
612	下層材料
614	核心材料

616	上層材料
630	具有特定斷面形狀的結構
632	支持層
634	具有特定斷面形狀的層
636	功能性結構
638	散佈間隔材料
640	額外上層材料
650	超晶格
660	層間互連
662、664、666	層
668、670	裝置
700	堆疊
702、704、706	單獨電池
708、710	互連/雙極板
712、714	集電器
716	外部電路
718	陽極
720	陰極
722	電解質
724、726	流程線

五、中文發明摘要：

本發明提供用於形成塗佈基板之方法，其可基於將來自一流體之材料沉積至一基板上，其中該塗佈材料係藉由該流體中之反應而形成。在某些實施例中，產物材料形成於藉由吸收自一輻射光束之光子能驅動的反應中。在額外或替代實施例中，具有產物流之流體被導向基板。該基板可相對於該流體移動。可形成塗佈材料，其密度為具有極高水平塗佈均一性之完全密實化塗佈材料之65%至95%。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

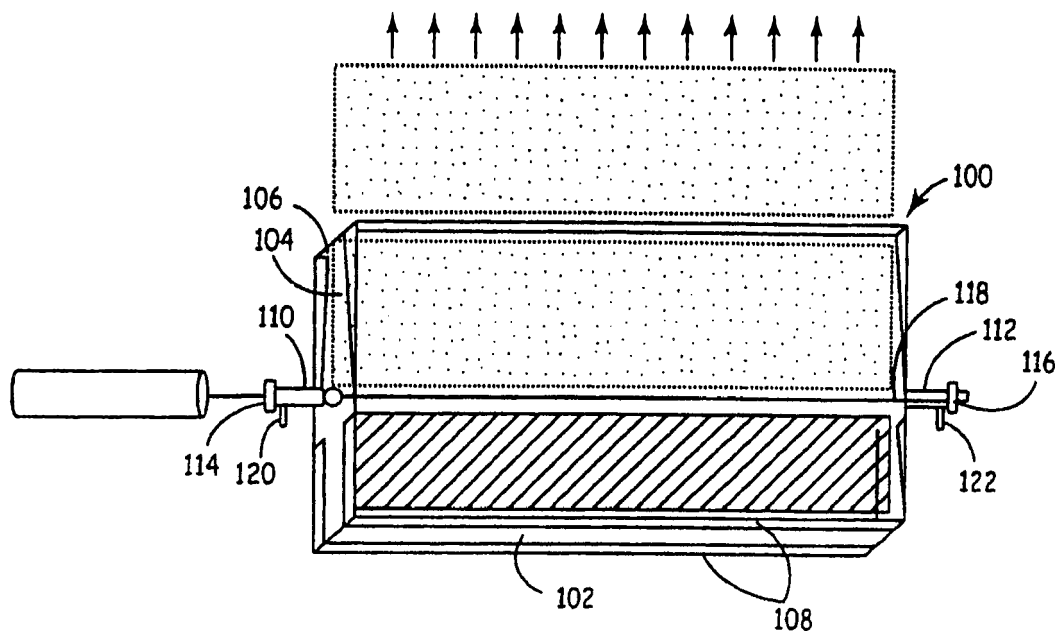


圖 1

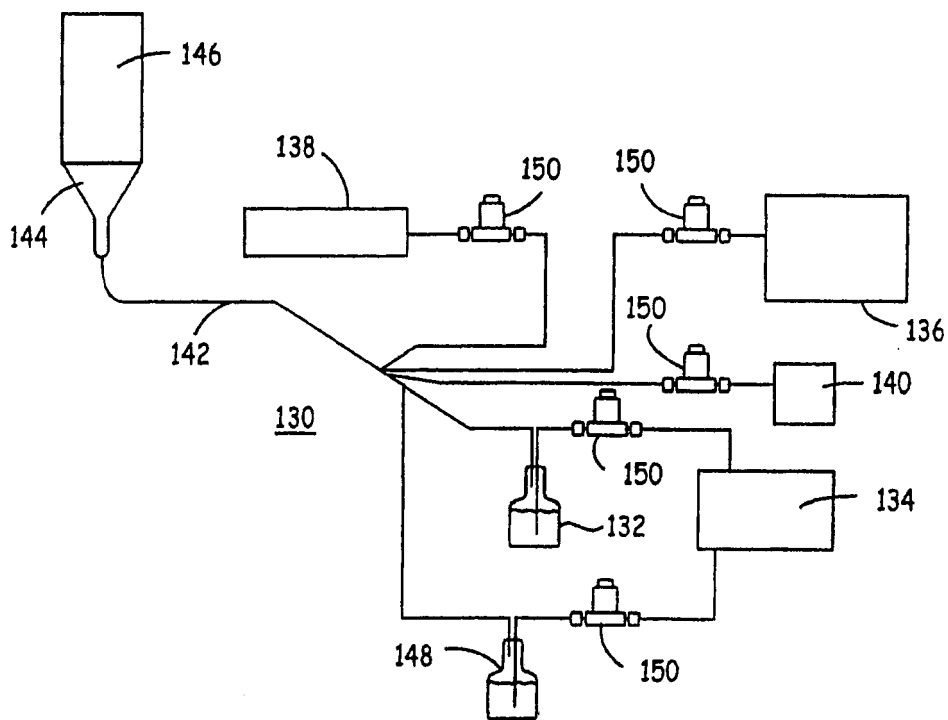


圖 2

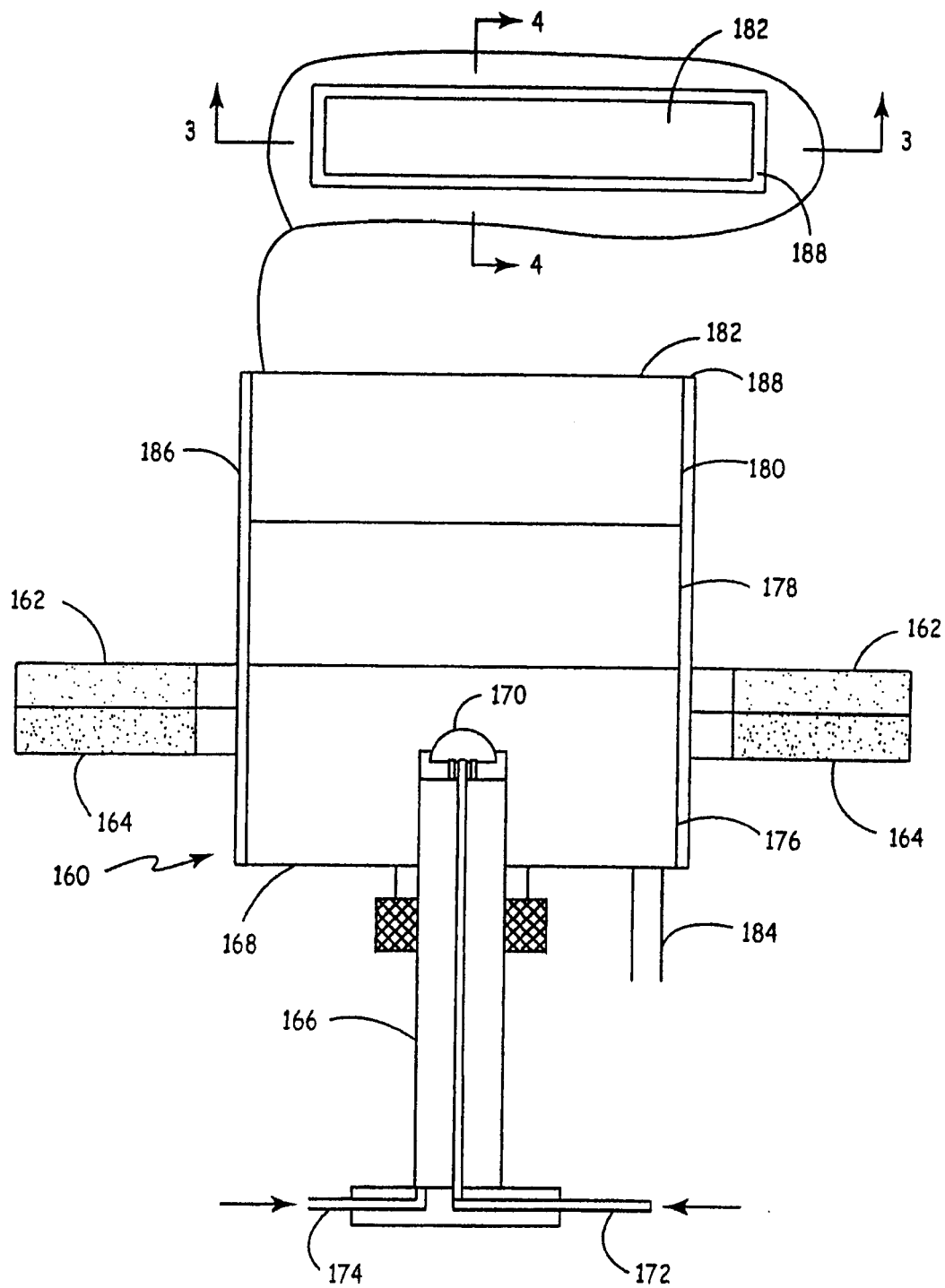


圖3

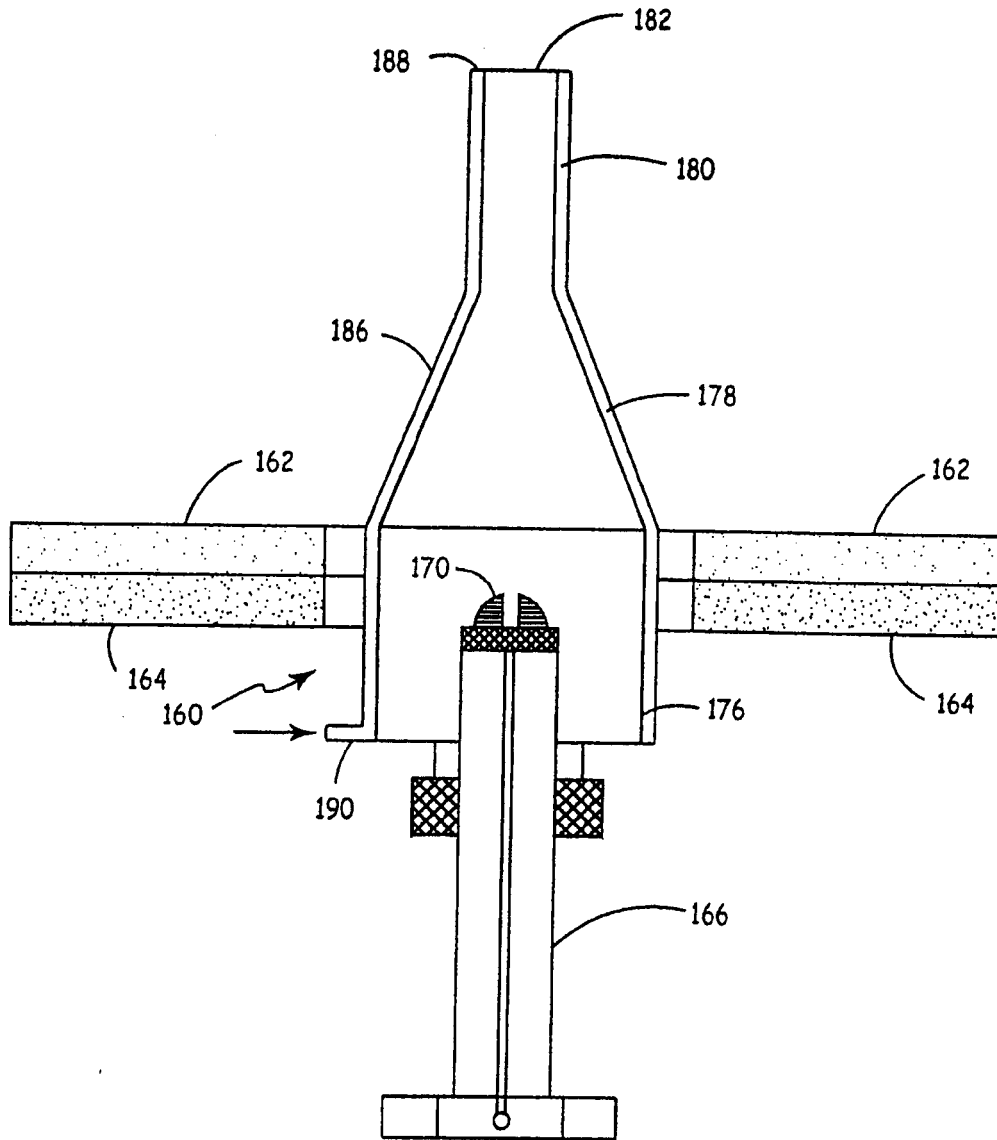


圖 4

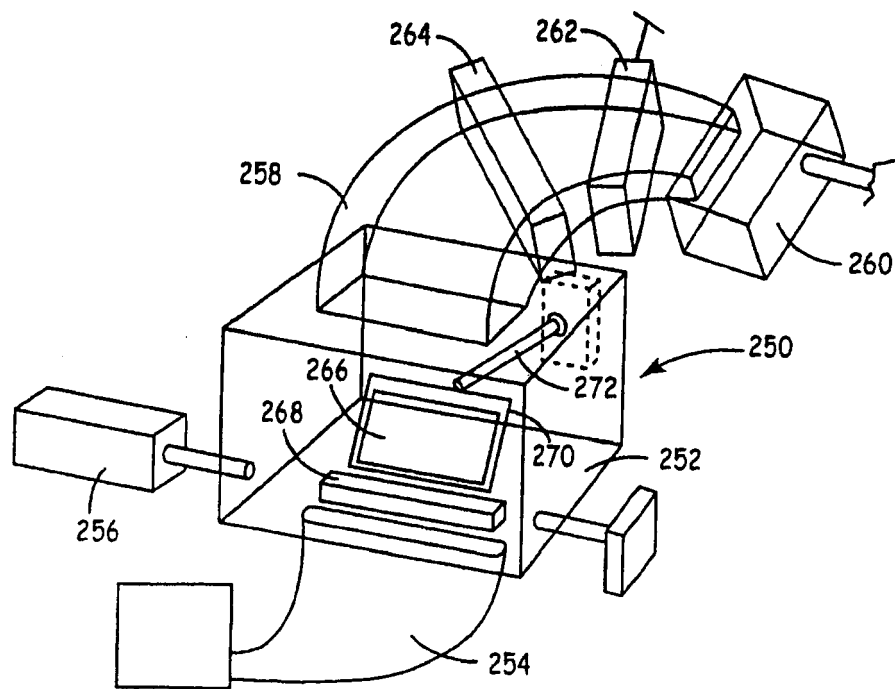


圖5

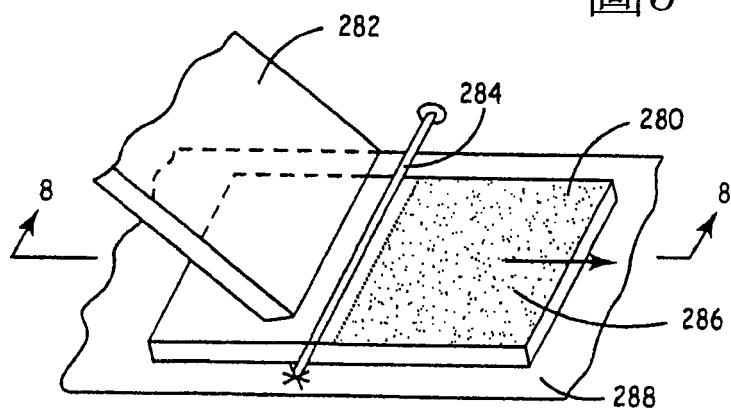


圖 7

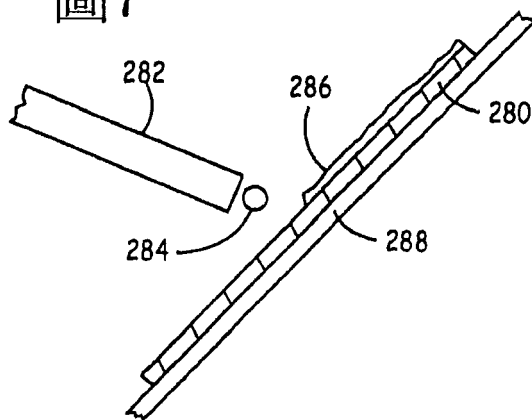


圖 8

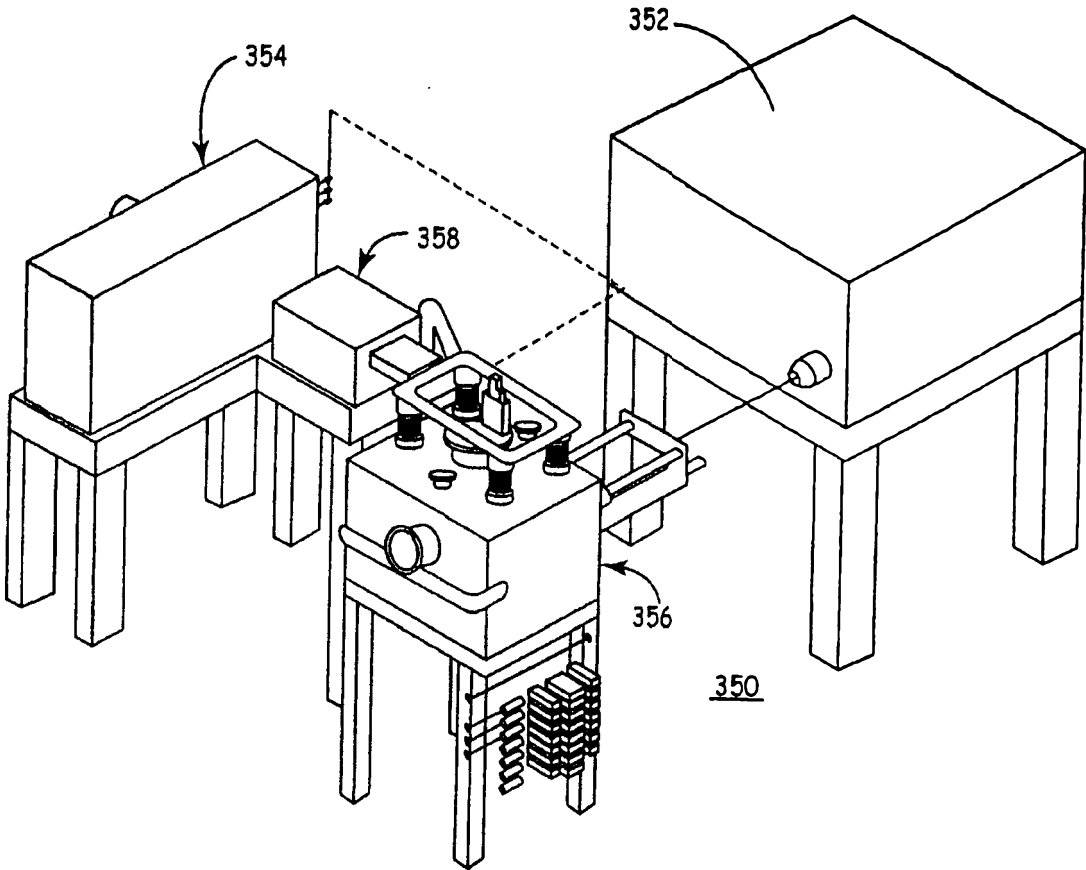


圖12

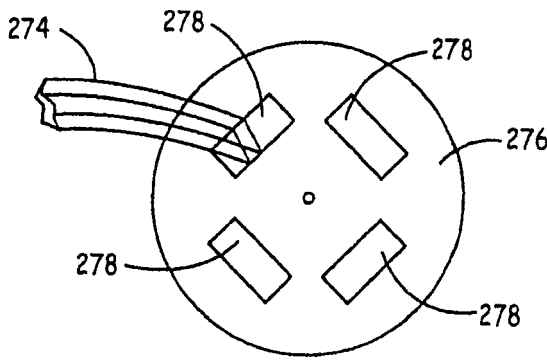


圖6

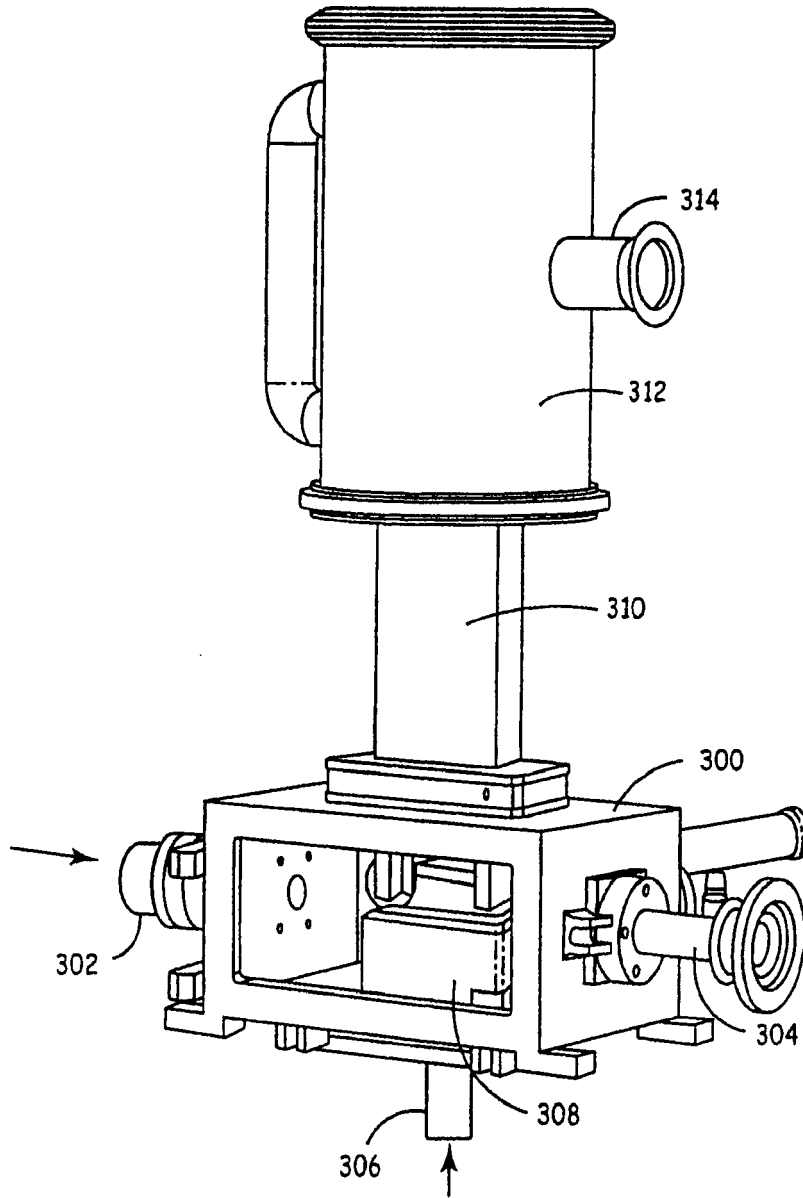


圖9

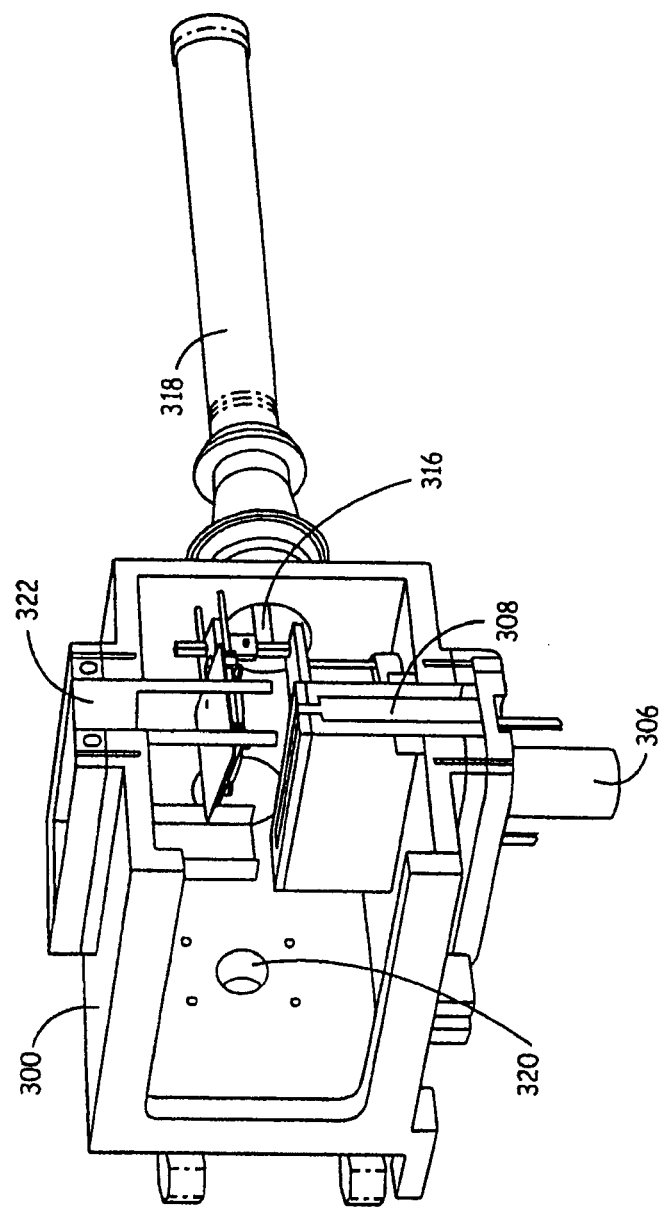


圖10

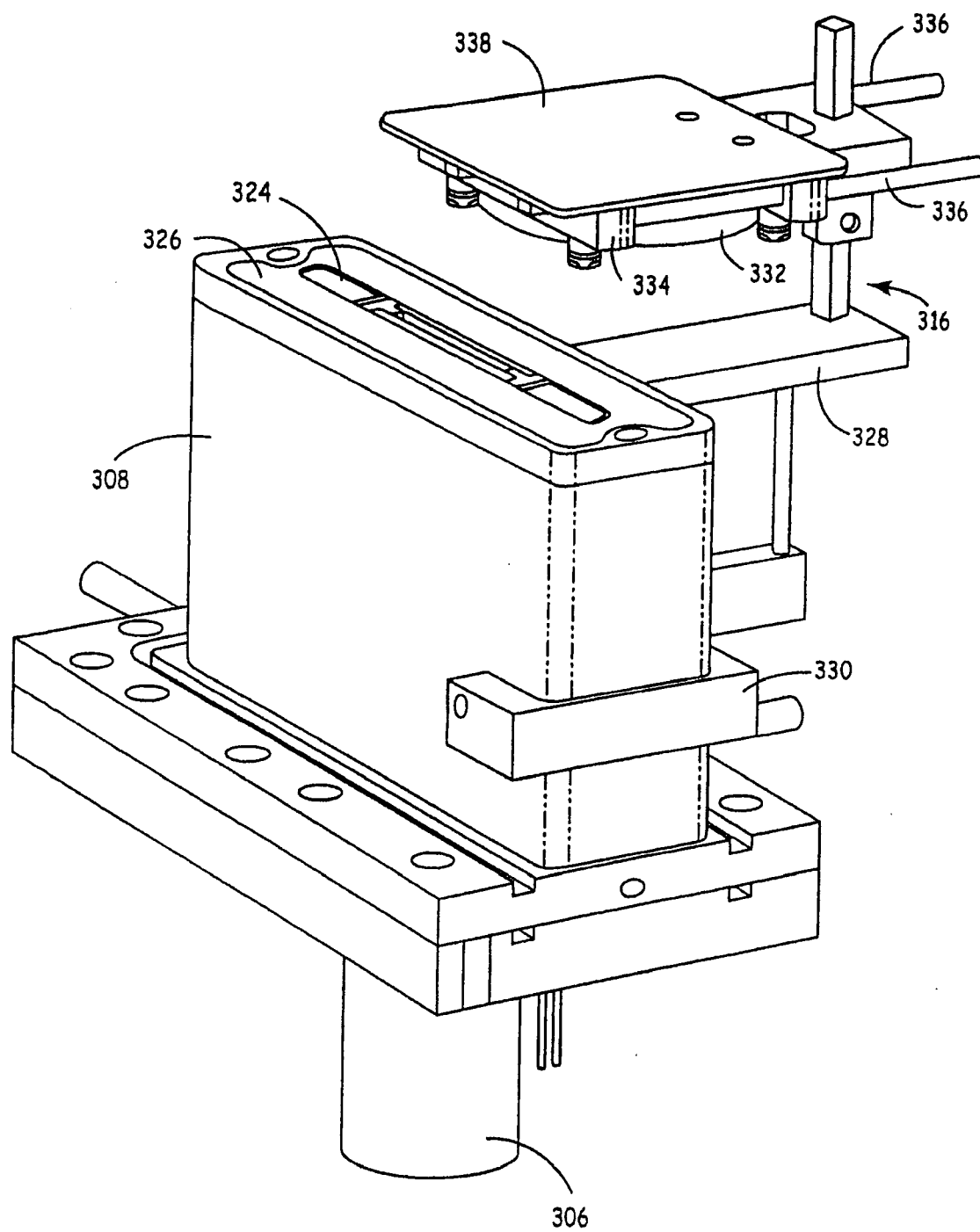


圖 11

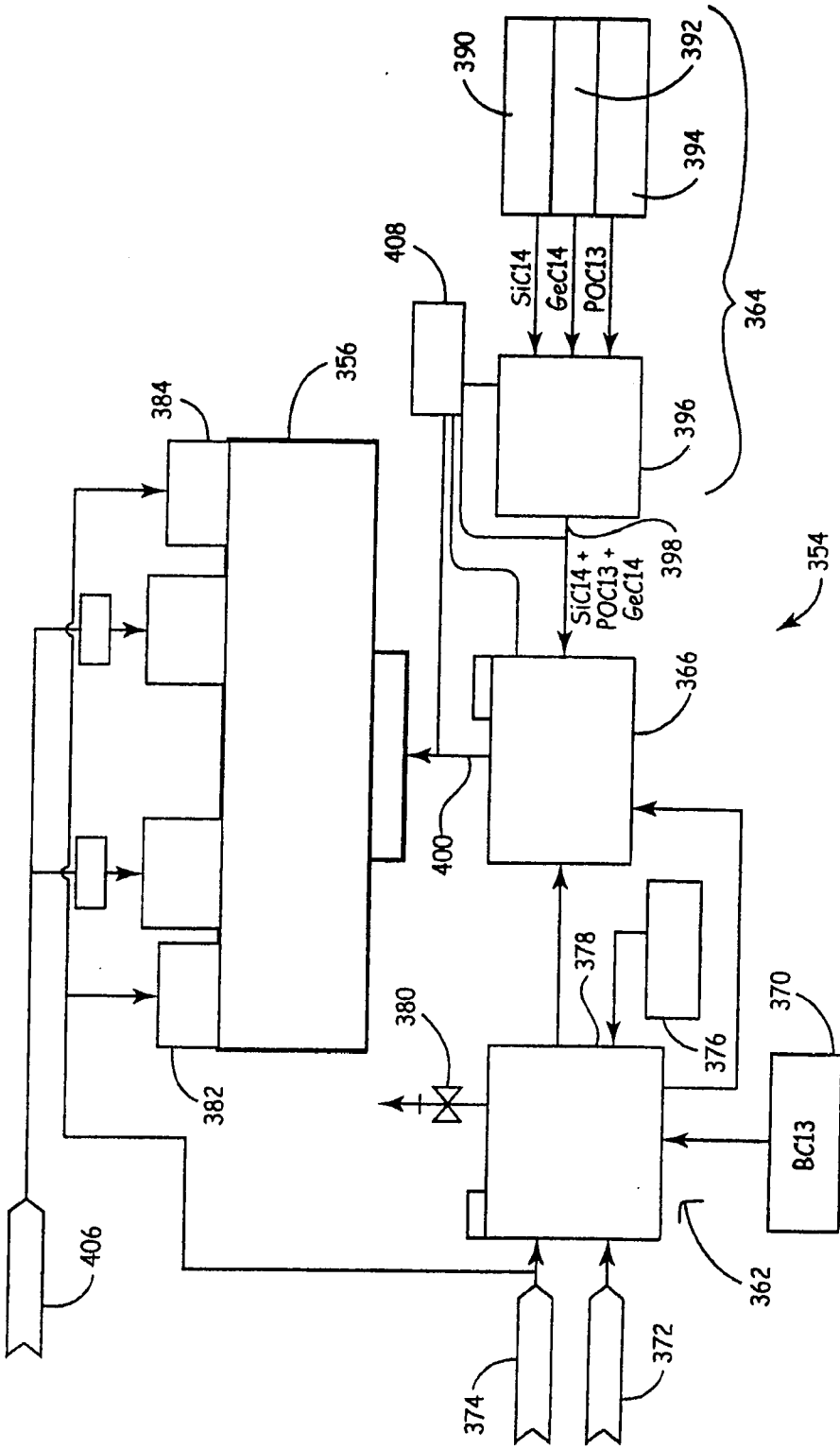


圖13

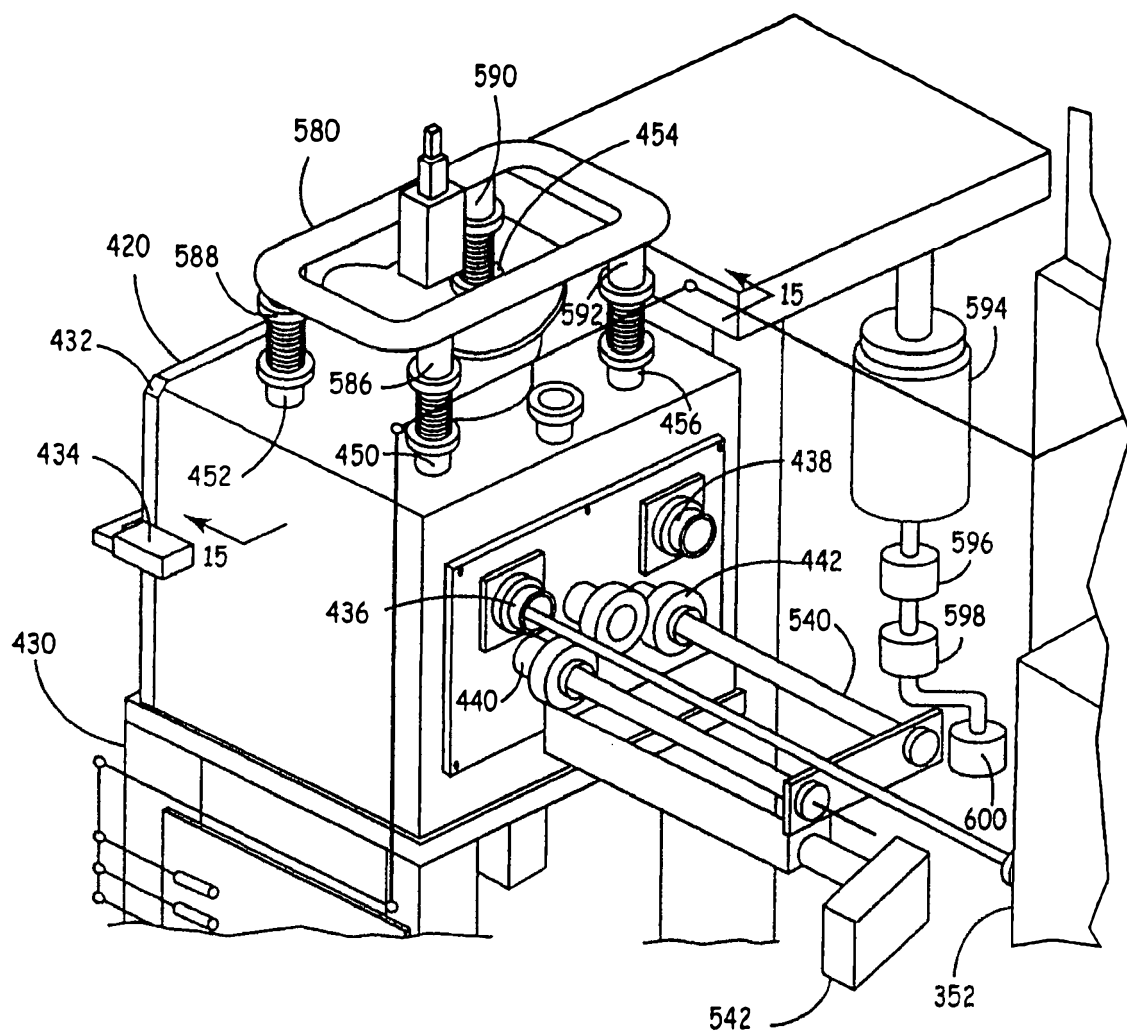


圖14

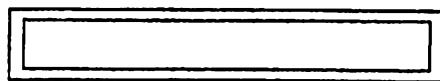


圖19

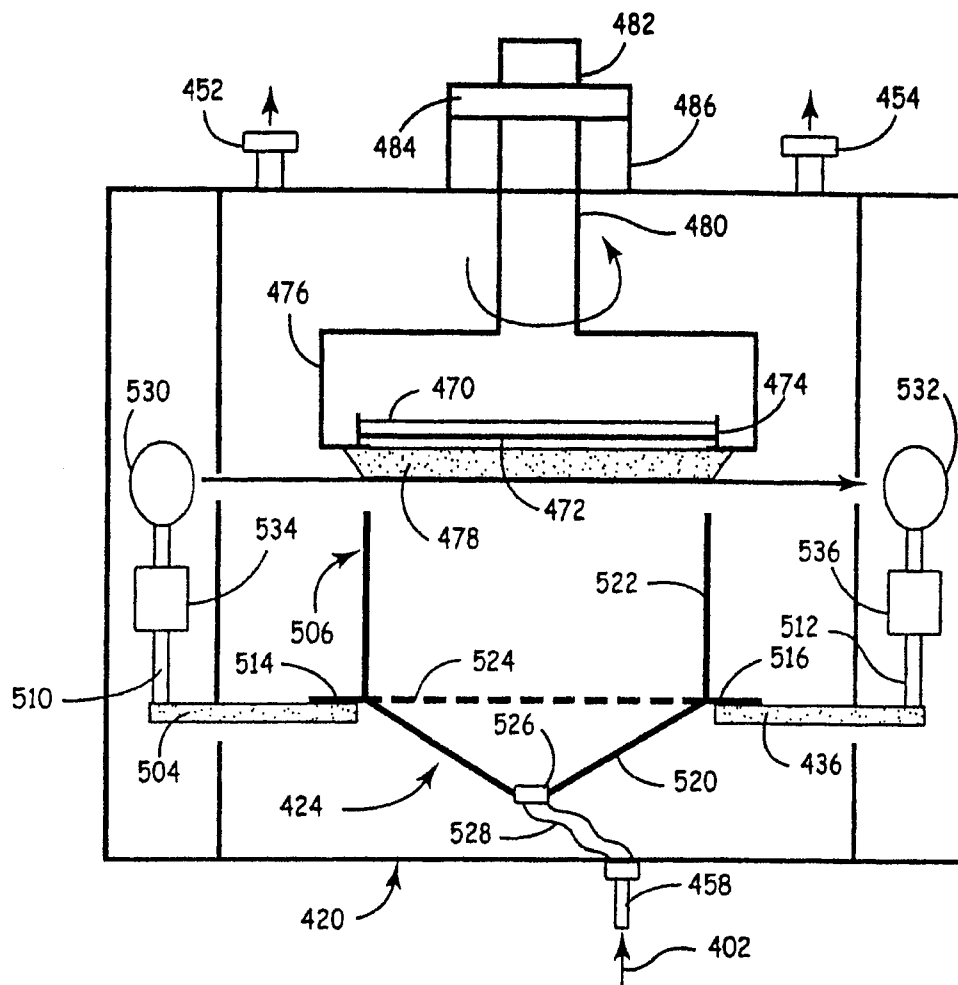


圖15

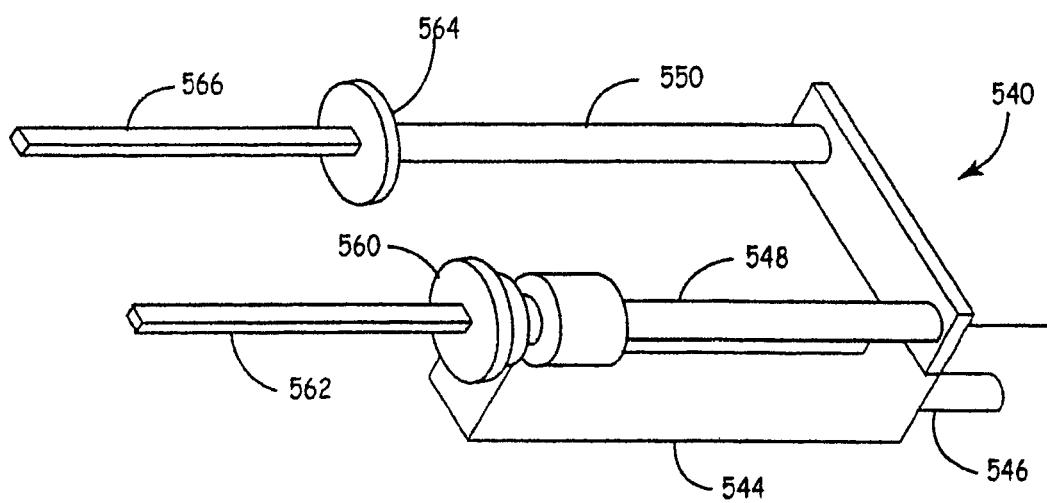


圖20

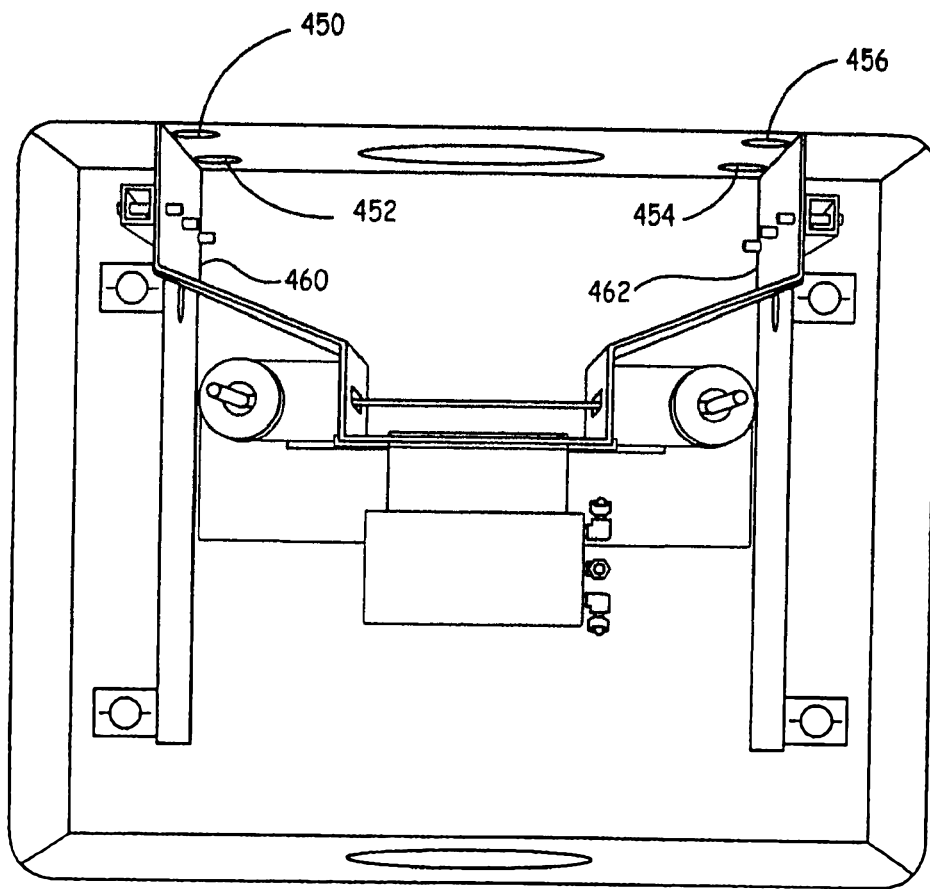


圖16

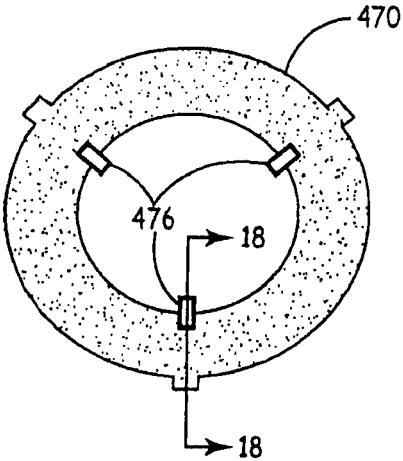


圖 17

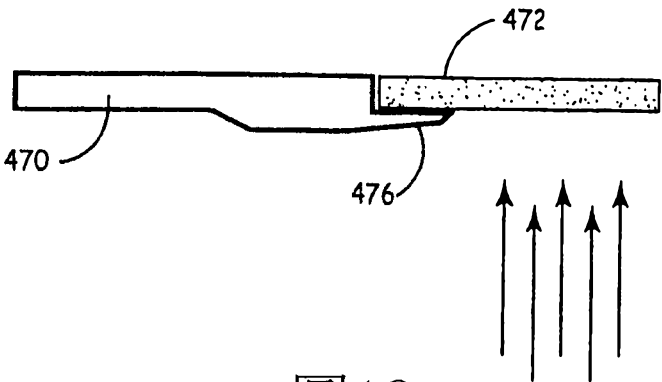


圖 18

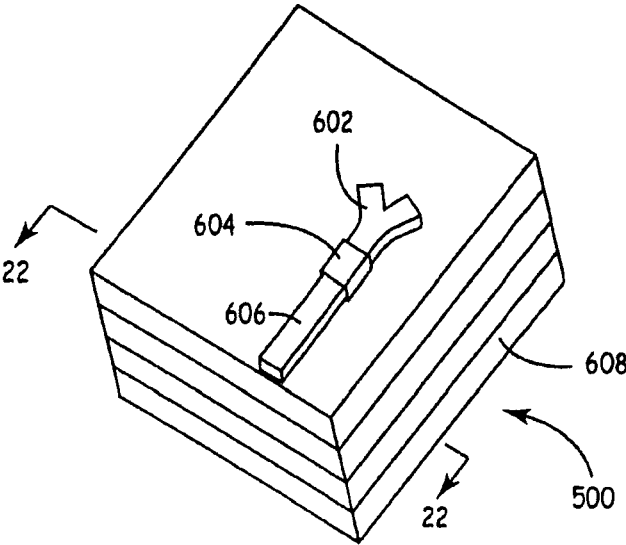


圖21

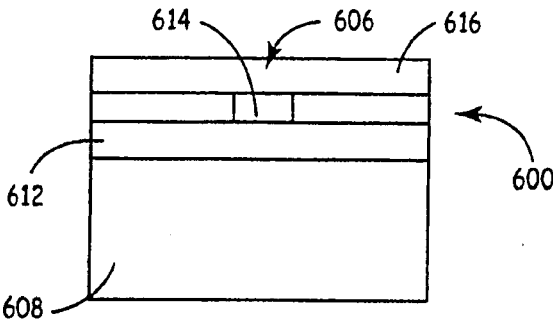


圖22

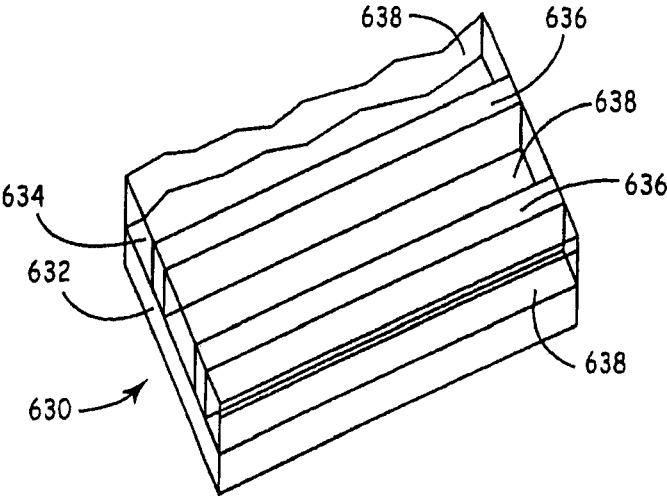


圖23

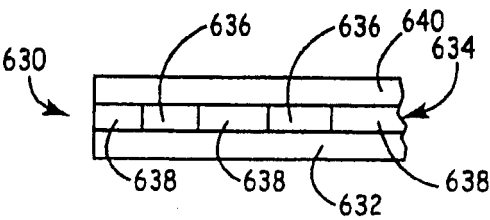


圖24

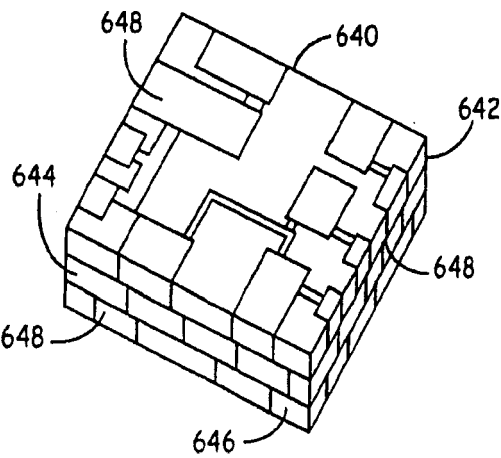


圖25

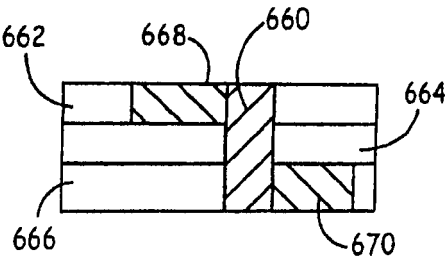


圖26

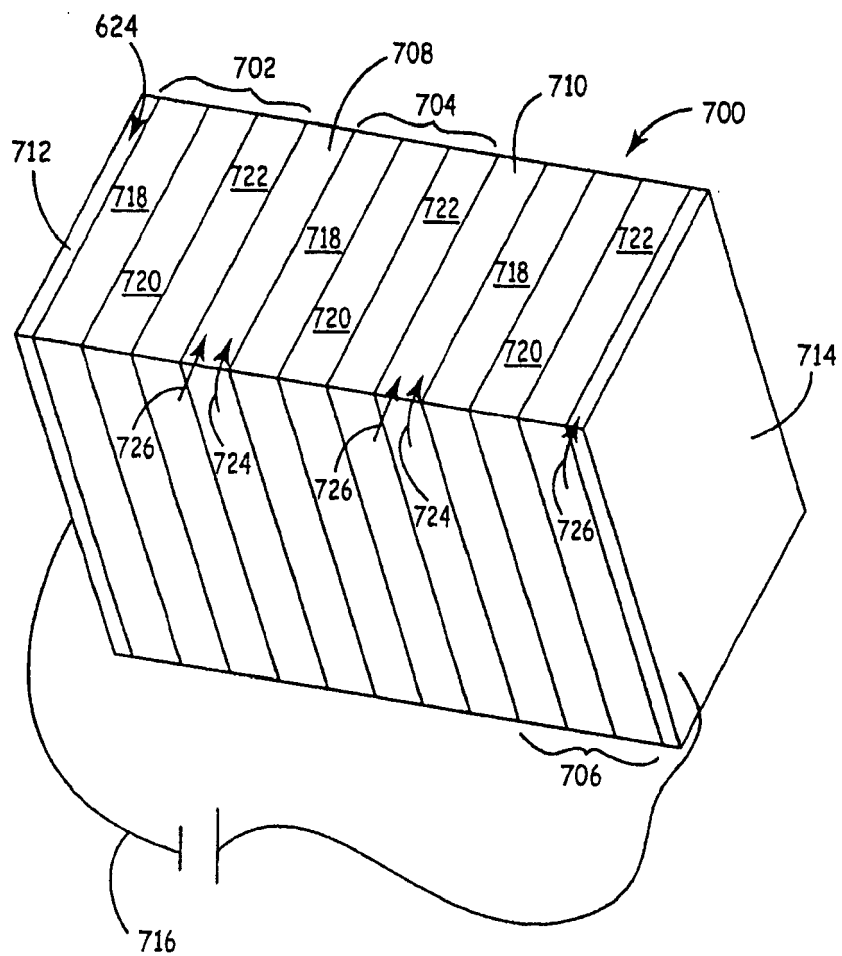


圖27

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (5) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

250	裝置
252	反應/塗佈腔室
254	反應物供應系統
256	輻射源
258	排放裝置
260	泵
262	閥門
264	收集系統、過濾器、洗滌器或其類似物
266	基板
268	反應區
270	平臺
272	致動器臂

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含：

藉由將一輻射光束導向在一反應物流而使初始為自反應物噴嘴之流動之該流動反應物流反應，以在該輻射光束下游產生一產物流，其中該反應藉由該輻射光束之光子能驅動，其中該反應物流包含金屬種類或類金屬種類，其中該輻射光束導向於基板之鄰近通過，且其中選擇一足夠低之產物濃度以產生尚未聚合成穩定粒子之塗佈組合物之沉積，用以形成一選擇之塗佈密度；及

將該產物流導向在一選擇性定位於該流體中之基板，以用來自該產物流之塗佈材料塗佈該基板，該塗佈材料之密度為完全密實化塗佈材料之密度的至少約65%，其中該塗佈材料之沉積包含移動該基板相對於該產物流之流動。

2. 如請求項1之方法，其中該流動反應物流僅包含蒸氣反應物。
3. 如請求項1之方法，其中該流動反應物流包含噴霧狀反應物。
4. 如請求項1之方法，其中該反應物流包含具有複數種金屬/類金屬物質之化合物。
5. 如請求項1之方法，其中該反應物流被侷限於屏蔽氣體中。
6. 如請求項1之方法，其中該基板係安裝於一輸送機上，且相對於一反應腔室被移動。

7. 如請求項1之方法，其中反應物噴嘴及相應光學器件係安裝於一傳動裝置上，且其中該產物流係藉由移動該反應物噴嘴及該光學器件而相對於該基板掃過。
8. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料之密度為該完全密實化塗佈材料之密度的至少約75%。
9. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料之密度為該完全密實化塗佈材料之密度的至少約90%。
10. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料之密度約為該完全密實化塗佈材料之密度。
11. 如請求項1之方法，其中該基板具有一非平坦表面，其上塗佈該塗層。
12. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料為無孔的。
13. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料為非晶形。
14. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料為晶態。
15. 如請求項1之方法，其中該塗佈材料為單晶。
16. 如請求項1之方法，其中該基板為無孔的。
17. 一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含：

藉由將一產物流之流動導向至一適當定位之基板而沉積一無孔塗層，以在該基板上沉積該塗層，其中該產物流藉由使一包含金屬種類或類金屬種類之反應物流在該流體內反應而形成以形成該產物流，該反應物流初始來自於反應物噴嘴，該反應係用吸收自一被調控至自基板鄰近通過之輻射光束之光子能驅動，其中以該流動穿過該輻射光束而使該產物流於該輻射光束下游產生，其中

該塗佈材料之沉積包含移動該基板相對於該產物流之流動，且其中選擇一足夠低之產物濃度以產生尚未聚合成穩定粒子之該塗佈組合物之沉積，用以形成一選擇之塗佈密度。

18. 一種用於塗佈一基板之方法，該方法包含：

沉積一塗佈材料以形成一密度為完全密實化塗佈材料之密度的至少約65%之塗層，其中該塗層自一反應器中之產物組合物沉積，其中產物組合物在一藉由使一包含金屬種類或類金屬種類之反應物流反應而形成之產物流中，該反應物流初始來自於反應物噴嘴，其中該反應利用吸收自一被調控至自基板鄰近通過之輻射光束之光子能驅動，其中以該流動穿過輻射光束而使該產物流於該輻射光束下游產生，其中該塗層之沉積包含使該產物流相對於該基板移動，其中該塗佈材料之沉積包含移動該基板相對於該產物流之流動，且其中選擇一足夠低之產物濃度以產生尚未聚合成穩定粒子之該塗佈組合物之沉積，用以形成一選擇之塗佈密度。

19. 如請求項18之方法，其中該塗佈材料之沉積包含將該產物流導向在該適當定位之基板。

20. 如請求項18之方法，其中該塗佈材料之沉積包含相對於該產物流之流動而移動該基板。

21. 如請求項20之方法，其中該基板係安裝於一輸送機上，且相對於一反應腔室移動。

22. 如請求項20之方法，其中反應物噴嘴及相應光學器件係

安裝於一座架上，且其中該產物流係藉由移動該反應物
噴嘴及該光學器件而相對於該基板掃過。