

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 16/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680054455.5

[43] 公开日 2009年11月25日

[11] 公开号 CN 101589171A

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200680054455.5

[86] 国际申请 PCT/US2006/007715 2006.3.3

[87] 国际公布 WO2007/106076 英 2007.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.31

[71] 申请人 普拉萨德·盖德吉尔

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 普拉萨德·盖德吉尔

[74] 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司

代理人 杨淑媛 郑霞

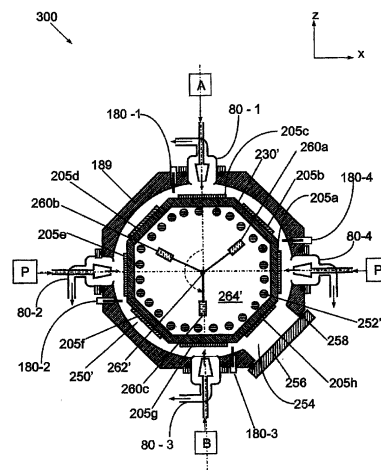
权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 24 页

[54] 发明名称

用于大面积多层原子层化学气相处理薄膜的装置和方法

[57] 摘要

一种用于大面积高速原子层化学气相处理的装置和方法，其中反应气体和惰性气体的连续且交替的流从围绕处理室周边设置的多个复合喷嘴被引向共轴安装的旋转圆柱形衬托器。挠性衬底安装在圆柱形衬托器上。在一个实施方式中，处理反应器具有基本上平行于圆柱形衬托器的旋转轴设置的四个复合注入器。在另一个实施方式中，衬托器截面是多边形，且多个衬底安装在衬托器的面上。可操作反应器来以单原子层精度以及高速化学气相处理模式处理多个挠性或扁平衬底。本发明的原子层化学气相处理系统还在下游提供注入的反应化学前驱物未使用部分的收集。



1. 一种薄膜处理装置，其包括：

处理室以及相连的抽空子系统，所述处理室带有具有外边界的外壁；

多个注入喷嘴，其绕着外壁的外边界分隔开，所述注入喷嘴中的单个注入喷嘴穿透室壁，以将处理气体从所述室的外部引入所述室的内部，并基本上按线性形式分配所注入的气体；以及

传输子系统，其位于所述处理室内，所述传输子系统按这样一种方式负载待覆盖的一个或多个衬底，即使得在所述传输子系统工作时，所述一个或多个衬底以连续的顺序紧邻所述多个注入喷嘴通过，并重复该连续的通过。

2. 如权利要求 1 所述的装置，其中所述注入喷嘴中的单个喷嘴具有与所述单个喷嘴相关联的专用的抽空装置，以在操作过程中除去紧邻该喷嘴的过量的注入气体。

3. 如权利要求 1 所述的装置，其中所述多个注入喷嘴是四的倍数，且以连续的顺序：四个喷嘴的组中的第一喷嘴注入第一反应气体，以形成化学吸附单层，所述四个喷嘴的组中的第二喷嘴注入第一惰性气体，以净化第一反应气体的残余，所述四个喷嘴的组中的第三喷嘴注入第二反应气体，以与化学吸附的第一反应气体化学反应而形成膜的单层，以及所述四个喷嘴的组中的第四喷嘴注入第二惰性气体，以净化第二反应气体的残余，按顺序与所述衬底的重复通过结合的四组喷嘴进行原子层沉积过程，从而以单层精度在所述衬底上制造膜。

4. 如权利要求 3 所述的装置，其中所述倍数是一，而按顺序的喷嘴的数量是四。

5. 如权利要求 1 所述的装置，其中所述室基本上是圆形的，所述外边界是所述室的圆周，且所述传输子系统包括在基本上是圆形的所述室内旋转的筒。

6. 如权利要求 5 所述的装置，其中衬底是绕在所述筒上的挠性板，所述筒的高度与所述板的宽度基本上相等，且其中线性延展的多个喷嘴中的单个喷嘴基本上跨过所述衬底的宽度，且所述筒旋转，以在与线性形式注入基本成直角的方向在所述衬底上负载一点。

7. 如权利要求 1 所述的装置，其中所述室具有基本上为扁平壁部分的前部和背部，以及圆形的末端部分，而所述传输子系统包括以共同的角速度旋转的两个直径基本上相等的筒。

8. 如权利要求 7 所述的装置，其中所述衬底是在连续的回路中绕着两个筒经过的挠性板，且其中线性延展的多个喷嘴中的单个喷嘴基本上跨过所述衬底的宽度，且所述筒旋转，以在与线性形式注入基本成直角的方向上在所述衬底上负载一点。

9. 如权利要求 1 所述的装置，其中所述室基本上是圆形的，所述外边界是所述室的圆周，且所述传输子系统包括在基本上是圆形的所述室内旋转的多边形截面的筒。

10. 如权利要求 9 所述的装置，其中所述多边形截面的筒的扁平部分负载单个的扁平衬底。

11. 一种用于处理薄膜的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 安装多个注入喷嘴，所述多个注入喷嘴绕着连接到抽空子系统的处理室的壁的外边界分隔开，其中所述注入喷嘴中的单个喷嘴穿透室壁，以将处理气体从所述室的外部引入所述室的内部，并基本上按线性形式分配注入的气体；

(b) 按这样一种方式将待覆盖的至少一个衬底设置在所述处理室内的传输子系统上，即使得在所述传输子系统工作时，一个或多个衬底以连续的顺序紧邻所述多个注入喷嘴通过，并重复该连续的通过。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其包括在操作过程中，通过在所述注入喷嘴中的单个注入喷嘴处的专用的抽空装置，在紧邻该喷嘴处抽空过量的注入气体。

13. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述多个注入喷嘴是四的倍数,且以连续的顺序:四个喷嘴的组中的第一喷嘴注入第一反应气体,以形成化学吸附单层,所述四个喷嘴的组中的第二喷嘴注入第一惰性气体,以净化第一反应气体的残余,所述四个喷嘴的组中的第三喷嘴注入第二反应气体,以与化学吸附的第一反应气体化学反应而形成膜的单层,以及所述四个喷嘴的组中的第四喷嘴注入第二惰性气体,以净化第二反应气体的残余,按顺序与所述衬底的重复通过结合四个喷嘴的组进行原子层沉积过程,从而以单层精度在所述衬底上制造膜。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中所述倍数是一,而按顺序的喷嘴的数量是四。

15. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述室基本上是圆形的,所述外边界是所述室的圆周,且所述传输子系统包括在基本上是圆形的所述室内旋转的筒。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中衬底是绕在所述筒上的挠性板,所述筒的高度与所述板的宽度基本上相等,且其中线性延展的多个喷嘴中的单个喷嘴基本上跨过所述衬底的宽度,且所述筒旋转,以在与线性形式注入基本成直角的方向在所述衬底上负载一点。

17. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述室具有基本上为扁平壁部分的前部和背部,以及圆形的末端部分,而所述传输子系统包括以共同的角速度旋转的两个直径基本上相等的筒。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述衬底是在连续的回路中绕着两个筒经过的挠性板,且其中线性延展的多个喷嘴中的单个喷嘴基本上跨过所述衬底的宽度,且所述筒旋转,以在与线性形式注入基本成直角的方向上在所述衬底上负载一点。

19. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述室基本上是圆形的,所述外边界是所述室的圆周,且所述传输子系统包括在基本上是圆形的所述室内旋转的多边形截面的筒。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述多边形截面的筒的扁平部分负载单个的扁平衬底。

用于大面积多层原子层化学气相处理薄膜的装置和方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2005 年 2 月 26 日提交的美国临时申请第 60/656772 号的权益，该临时申请在此以引用方式并入。

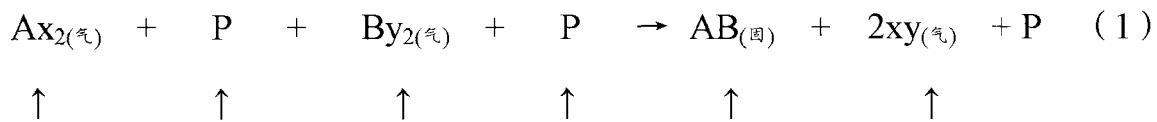
发明领域

本发明是用于以单个原子层精度化学气相处理各种材料的多层薄膜的装置和方法的领域。更具体地说，本发明涉及以单个原子层精度在挠性衬底 (flexible substrate) 上高速处理多层薄膜，以用于制造半导体器件、大面积薄膜光伏太阳能电池 (photovoltaic solar cell)、挠性显示器 (flexible display) 以及燃料电池用催化电极，或其他应用。

相关技术背景

薄膜处理构成了制造各种各样的高级器件，例如微电子器件、光电子器件和光子器件、薄膜光伏太阳能电池以及光学镀膜等的关键部分。在所有这些应用中，大面积处理的均匀性连同处理的高速度对实现规模经济一直都很重要。目前，在工业中实施各种各样的薄膜沉积技术，例如化学气相沉积 (CVD) 以及物理气相沉积 (PVD) 来沉积金属、半导体以及绝缘体的薄膜。这些技术以及相关的薄膜沉积技术依赖于流量 (flux)，并因此能够在较大面积的衬底上提供很理想的薄膜均匀性，而在装置的设计和操作系统以及更高的成本方面面临着巨大的挑战。尽管这些技术可以按几十 nm/min 到几百 nm/min 的高速度沉积薄膜，但明显的缺点是不能沉积精密的 (narrow)、亚微米几何特征的高质量且共形的薄膜以及较高膜厚均匀性的膜，较高膜厚均匀性的膜随着衬底面积的增加极难实现。

在普遍的薄膜沉积技术中的这些不足已在很大程度上由薄膜沉积方法最近在本领域中称为原子层沉积或简称 ALD 的新方法消除，该方法在 20 世纪 70 年代中期发明，但直到最近才应用到微电子器件制造。ALD 是 CVD 的变化形式。ALD 方法基于公知的化学吸附原理，形成反应气体分子强附的单层 (strongly adherent monolayer)，因此 ALD 方法是自限制性的，并且还不受衬底的面积约束。此外，ALD 薄膜一般是共形的，甚至以衬底表面形态的深的、亚微米的几何形状。这些对于各种各样的高级器件处理是非常有效且广受欢迎的特质。在典型的 ALD 方法中，反应气体的过量的物理吸附 (physiosorbed) 的气体分子以及还有反应副产品由衬底附近的惰性气体脉冲 (inert gas pulse) 清除。所有的气体被连续地注入，并蔓延到整个衬底表面，以形成待沉积的单层薄膜。适当加热衬底或以另一种方式提供具有必需的激活能的衬底，以影响总的化学吸附反应和化学反应来形成产物薄膜。因此，ALD 方法一般由包括两种惰性气体脉冲的四个脉冲组成。重复四个气体脉冲的总的工艺步骤，以通过循环的方式，以单层精度制造期望的膜厚。典型的 ALD 方法由下面的方程式 1 中显示的通用化学反应示意性地表示：



(第一脉冲)(第二脉冲)(第三脉冲)(第四脉冲) 单层 副产品

在 ALD 方法中，在上面描述的方程式 (1) 的反应中，惰性气体 P 的第二脉冲导致在衬底表面上产生 Ax_2 类型物质 (specie) 的化学吸附单层，所述 Ax_2 类型物质的化学吸附单层随后进一步与反应气态物质 By_2 反应形成单层 AB。惰性气体 P 的第四脉冲除去反应副产品 xy 以及还有任何过量的 By_2 。可通过处理室 (process chamber) 的简单的抽空 (evacuation) 替代在方程式 (1) 中描述的反应中的惰性气体脉冲，以便除去来自衬底表面的过量的反应物 Ax_2 ，然而，惰性气体的冲击 (impingement) 通过提供冲量提高了除去衬底附近过量的反应气体 Ax_2 (以及还有 By_2 和整个化学反应的副产品 xy) 的效率。而且，惰性气体不积极地参与整个化学反应。

实施 ALD 过程的又一种方法是保持室中惰性气体的恒流 (constant flow), 并在其间设置具有足够的时间间隔的反应气体脉冲。同时, 惰性气体的第二脉冲或第四脉冲或这两个脉冲的除去 (或者即使只使用抽空步骤代替惰性气体脉冲) 将使总的反应机理从 ALD 类型变换到高速的 CVD 类型。包括四个脉冲的整个过程应适当地称为单层沉积过程。然而, 原子层沉积从一开始就广为流行并在之后已被接受。在第 4,058,430 号美国专利中, Suntola 等人描述了 ALD 方法的基本原理以及基本的反应器硬件 (reactor hardware), 该专利通过引用包括在本说明书内。

实际上, 因为 ALD 过程关键取决于完成一个 ALD 过程循环所用的时间, 所以典型的 ALD 过程与常规的 CVD 过程相比相当缓慢。在 ALD 中, 除了气体脉冲机构 (gas pulsing mechanism) 和硬件, 比如快速开关阀的操作的速度之外, 循环时间还依赖于 ALD 反应器内的气体停留时间 (以及还依赖于非湍流 (non-turbulent) 气流), 它们的效率、可靠性以及使用寿命是重要的因素。ALD 反应器中依赖于反应器容积、操作压力以及气体流速的气体停留时间对于测量为差不多 1 平方米的大衬底可达几秒钟, 得到仅是 1nm/min 的沉积速度。因此, ALD 对大面积衬底的实际应用局限于例如几十纳米或以下的很薄的膜。可通过使用批处理部分地改善这种情况。然而, 由于各种各样的因素, 如衬底背面沉积 (substrate backside deposition)、成比例的较大容积以及衬底的装卸时间, 批处理器 (batch processor) 是不符合要求的。因而, 行业发展趋势有利于较小容积、单衬底或小批 (每批四到五个衬底) 的 ALD 反应器。因此, 为了有效的 ALD 反应器操作, 通过比较所有这些因素的利弊及其对 ALD 循环时间的影响做出了明智的选择, 以得出必需的应用的最优解决方案。

可妨碍衬底上背面沉积的多晶片批处理器 (multiple-wafer batch processor) 在硅和化合物半导体薄膜, 例如 GaAs 及其他的外延薄膜领域很普遍。用于此目的的最成功的反应器结构之一是筒型反应器 (barrel type reactor), 在该筒型反应器中, 许多衬底安装在梯形固体衬托器 (susceptor) 的面上。可通过例如外部照明器的装置或通过感应加热装置 (inductive heating arrangement) 来加热衬托器。反应气体一般从顶部引入, 并在从筒

的底部排出之前流过衬底，而安装在固体衬托器上的衬底可在筒内绕衬托器的垂直轴旋转。多晶片筒 CVD 反应器结构只是最基本的水平 CVD 反应器结构的推广，其中水平 CVD 反应器绕中心轴转动 90° 及其倍数 (multiplied)。Jensen 和 Kern 在 *Thin Film Processes (II)*, p. 296 – 299; J. L. Vossen and W. Kern (eds.), Academic Press, New York, 1991 中描述了这两种反应器结构，所述文章同样在此通过引用被包括在内。尽管筒 CVD 反应器结构在小面积衬底上有效，然而却因为基本上平行（纵向）于衬底表面的内部气流机构而被认为是低效的。此气流结构导致较长的路径长度，并因此导致较长的循环时间。因此，它对于 CVD 类型的方法更加合适。第 5,458,725 号美国专利描述了一种多管装置，各管都有平行于固定的多边形衬托器设置的孔，使得来自管的气体在基本上平行于固定的衬托器的方向上被引导，以减少落在附到衬托器的衬底上的粒子。第 5,716,484 号美国专利描述了一种类似的多个垂直管装置，各管在自身的三个侧面上都有一组孔，设置在固定的多边形衬托器周围。来自管的流冲击固定的衬托器，也吹扫筒的内表面，以在筒内产生气体的回旋流而减少粒子。

提出了各种各样的 ALD 反应器设计，以通过在小批结构中使用多个衬底且对衬底同时处理来加速整个 ALD 过程。Kim 等人在第 6,306,216 号美国专利中描述了一种用于同时处理多个衬底的 ALD 装置。最近，在第 6,821,563 号美国专利和第 6,576,062 号美国专利且还有第 6,634,314 号美国专利中描述了具有多个线性注入器 (linear injector) 的多晶片连续流 ALD 反应器结构，用于在绕中心轴旋转并受到来自多个注入器的气流的多个晶片上快速分配气体。在所有这些小批 ALD 反应器结构中，多个衬底被设置在水平面内的旋转台 (rotating platform) 上，在旋转期间，其在线性注入器下面被扫掠。Bedair 等人描述了一种连续流、多衬底 ALD 反应器结构，该结构用于以 2.0micron/h ($\sim 30\text{nm/min}$) 的沉积速度工作的 GaAs 原子层外延过程，Bedair 等人在 *Applied Physics Letter*, volume 62, No. 19, 10th May 1993 上公布了他们的结果。在这种 ALD 反应器结构中，多个衬底被设置在水平面内旋转并共轴安装在圆形室内的衬托器上，所述圆形室由石英隔离物 (quartz partition) 细分为六个相等的小室。室设置有两个反应物入口和一惰性气体入口。安装在旋转衬托器上的多个方形衬底可选择地暴露

在反应物和惰性气体中,以完成 ALD 循环。此外, Liu 等人在 SPIE volume No. 1676, p. 20 (1992)中描述了一种具有安装在旋转台板(platen)上方的线性注入器的多晶片 ALD 反应器结构和用于 GaAs 薄层的原子层外延层方法。在第 5,683,516 号美国专利以及第 6,521,048 号美国专利中描述了层流块(laminar flow block)的使用,所述层流块包括设置在外部排气口内的多个线性注入器,用于在水平输送带结构中的连续流薄膜 CVD 过程。

连续流 ALD 反应器结构提供了几个优点,例如潜在更高的生产能力以及免去了使用快速开关阀安排气体顺序的复杂装置。然而,通过多晶片 ALD 反应器结构可以实现的收益可能受到限制,这主要是因为反应器容积随着衬底的总面积成比例的增加,因而减慢了整个 ALD 循环和生成物沉积的速度。此外,需要考虑对有效的生产能力有不利影响的装卸衬底(load and unload substrate)所需要的时间。另外,对于批 ALD 设备,底座(footprint)随着容纳的衬底的数量增加而增加,这是又一个需要仔细考虑的因素。而且,这样的反应器可容纳的衬底通常只是平面的。

最近,已将 ALD 方法提供具有低缺陷密度和大面积均匀性的薄膜的固有优势应用于制造薄膜光伏太阳能电池中的层。Guillemole 等人在 Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 6065 - 6068 (2001)中报导了在铜铟联硒化合物(copper indium diselenide)(CIGS)太阳能电池中 13.5%的效率;且硒化铟(indium sulfide)(In_2Se_3)缓冲层通过 ALD 沉积。Naghavi 等人在 Progress in Photovoltaics, Research & Development, vol. 11, pp. 437 - 443 (2003)中报导了包括通过 ALD 沉积的 30nm 硒化铟(In_2Se_3)缓冲层的铜铟联硒化合物太阳能电池中 16.4%的效率。Ohtake 等人在 Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, pp. 5949 - 5955 (1995)中报导了通过 ALD 沉积了 100nm 厚的硒化锌(ZnSe)缓冲层,用于铜铟联硒化合物太阳能电池,电池工作效率为 11%。然而新近,为达到显著提高太阳能电池的效率的目的,正逐渐针对于主要的吸收体层(absorber layer)的制造应用 ALD。Johansson 等人在 Journal of Materials Chemistry, vol. 12, pp. 1022 - 1026 (2002)中描述了一种使用 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ [thd: 2, 2, 6, 6,-四甲基-3, 5, 庚二酮]和 H_2S 作为先驱物(precursor)沉积硫化铜层的 ALD 方法。在 125°C-160

°C 的温度范围内，沉积速度约为 0.03nm/cycle（循环）。最近，Nanu 等人在 Chemical Vapor Deposition, vol. 10, No. 1, pp. 45 - 49 (2004) 中描述了 ALD 方法沉积铜铟硫（copper indium sulfide）（CuInS₂）薄膜的结果。用于 ALD 方法的前驱物为氯化亚铜（CuCl）、三氯化铟（InCl₃）以及 H₂S，而衬底是玻璃、涂有氧化锡的玻璃以及涂有纳米多孔 TiO₂ 的玻璃，其中 ALD 过程的温度在 350°C-500°C 范围内。然而，膜沉积速度大于 8 s/cycle，对于实际用于沉积约一微米厚的吸收体层来说是相当缓慢的。

新近，Roscheisen 等人在 2005/0186338 号美国专利申请中描述了一种 ALD 装置，该装置用于在挠性衬底上的表面处理，所述的挠性衬底呈线圈形式地绕在六边形衬托器上。在第 2005/0186342 号美国专利申请中，Sager 等人描述了一种在长的挠性衬底上沉积铜铟镓硒（copper indium gallium selenide）（CIGS）吸收体层的装置和 ALD 方法，挠性衬底绕在固定的六边形衬托器上，使得线圈的相邻匝（turn）不相互接触。所有反应气体和惰性气体通过底部的公用入口被注入到 ALD 室中。这样的 ALD 系统结构的目标是在 ALD 循环中极大地规划（scale）可提供给反应物的衬底表面区域，以实现更高的生产能力，而不是采取任何措施在较小的衬底上加速 ALD 循环速度。然而，这样的 ALD 系统可能不得不对较长的衬底装卸时间、相对于气体注入的非挠性（inflexibility）以及导致更长的循环时间——在几分钟的范围内的基本上较长的脉冲宽度。对于约一微米厚的太阳能吸收体层，这样的处理系统可能不是完全适用的。

因此，明显迫切需要一种可在 ALD 及/或 CVD 模式中以显著较高的循环速度处理大面积的挠性衬底的原子层化学气相处理装置，以及使用该装置来处理具有高度的均匀性、精密度并且在整个过程中高度控制膜厚和膜成分的各种各样的薄膜的方法。在此说明书中尽可能详细地教导了实现这些目标的独特的装置和方法。

发明概述

由相关技术的描述看来，本发明描述了在大面积衬底上的高速原子层处理装置的各种各样的结构以及操作这样的结构以在挠性衬底上沉积多

层薄膜的方法。在本发明各种各样的实施方式中的装置能够以高速且在最小可能的底座或物理空间内操作，以均匀地处理一个衬底或多个衬底。依据本发明，术语原子层化学气相处理（ALCVP）一般包括三个过程，即原子层沉积（ALD）、原子层蚀刻（atomic layer etching）（ALET）—其可以是各向同性的或者是各向异性的、以及原子层表面改性（atomic layer surface modification）（ALSM）。

相应地，本发明在一些实施方式中提供了一种原子层化学气相处理（ALCVP）反应器，所述反应器包括基本圆柱形的室，其中基本圆柱形的衬托器共轴安装在室内，由此界定了其间的环形间隙。矩形挠性衬底绕在衬托器上，以便覆盖衬托器的圆周。挠性衬底与衬托器直接热接触。衬底的长度基本上与衬托器的圆周相等，而衬底的宽度基本上与衬托器的宽度相等。在一些实施方式中，此独特的 ALCVP 反应器进一步配备有安装在衬托器下方的固定的电阻加热器。由通过衬托器的轴向安装的中空柱身的加热器电源电缆（heater supply power cable）向加热器提供电能。在一个实施方式中，空心衬托器的柱身的开口端装入具有固定的真空馈通连接器（fixed vacuum feed-through connector）的另一个旋转的真空密封件（vacuum seal）内，所述连接器在加热器电源电缆和外部电源之间建立电接触。任选地，纵向的光学加热器（optical heater）可安装在外部的室壁上，以将发光通过安装在室壁里的透明窗口透射到衬底上。在这两种衬底加热模式中，内部的且固定的非接触式温度传感器可安装在衬托器腔内，以监测衬托器的温度均匀性，且也以闭环方式控制衬托器温度。用于非接触式温度传感器的连接可通过固定的真空馈通装置（vacuum feed-through）建立，以便于闭环温度控制。在此描述的实施方式中，衬底处理区域适合于在处理过程中包围衬底。提供与衬底处理区域相通的装卸口，以将衬底移入和移出衬底处理区域。此外，提供了在处理过程中装卸衬底以及关闭装卸口的门。而且，门可适合于在关闭位置对室提供真空密封。优选地，衬底处理区域介于气体注入区和在处理过程中支承衬底的衬托器之间。在此实施方式中，ALCVP 反应器包括安装在圆形室内的至少一个复合喷嘴。复合喷嘴基本上平行于衬托器的旋转轴安装在室的圆周上。复合喷嘴包括安装在至少一个外部排气装置（outer exhaust）内，或者安装在至少一个外

部排气装置附近的一个或多个内部线性注入器。各内部线性注入器在一个侧面上设置有多个孔，这些孔将来自其的气体引向衬底。内部线性注入器可在一端关闭，在相对端具有气体入口，或者内部线性注入器可在两端关闭，在中间具有气体入口。内部线性注入器连接到气体的受控和计量源（controlled and metered source），例如质量流控制器（mass flow controller）。内部线性注入器安装在复合喷嘴内的长度基本上与衬托器的宽度相等。在操作装置的过程中，气体被从内部线性注入器向衬底引导，以便覆盖衬底的宽度，而外部排气口同时从衬底表面收集过量的（非化学吸附或未反应的）气体。在气体从内部线性注入器流出并同时通过复合喷嘴的外部排气口收集时，衬托器绕自身的轴旋转，以保证气体对衬底的连续覆盖。众所周知，在旋转柱体上的气流在旋转方向上偏转，为补偿这样的偏转，气流相对于衬托器表面的定向（由来自内部线性注入器的气流的方向与衬托器表面的法线成的角）可通过简单地倾斜内部线性注入器来改变。复合喷嘴的外部排气口连接到闸门阀，闸门阀又连接到节流阀。节流阀通过反应气体/化学蒸汽收集阱（chemical vapor collection trap）连接到真空源，例如真空泵，以收集注入到 ALCVP 反应器中的未使用过的化学前驱物/气体。

在优选的实施方式中，ALCVP 反应器配备有安装在室的圆周上且基本上平行于室的轴四个复合喷嘴。复合喷嘴按顺序设置，使得两个邻近的复合喷嘴之间的角距基本上相同。同样，室配备有从室的圆周向内径向延伸的四个矩形流动分隔板（flow partitioning plate）。每个流动分隔板沿着室的圆周设置在两个相邻的复合喷嘴之间的空间。另外，每个流动分隔板安装在波纹管（bellow）上，使得可按需要调整流动分隔板的较低边缘和衬底表面之间的空隙。在操作 ALCVP 反应器的过程中，第一复合喷嘴注入第一反应气体 A，并且同时也从衬底表面收集过量的或非化学吸附的气体 A。第二复合喷嘴将惰性气体 P 注入到衬底上，以吹走（sweep off）并收集非化学吸附的（过量的）反应气体 A 以及来自衬底的惰性气体 P。第三复合喷嘴注入第二反应气体 B，并且也从衬底收集非化学吸附的第二反应气体 B。第四复合喷嘴将惰性气体 P 注入到衬底上，并除惰性气体 P 外，同时收集第一反应气体 A 和第二反应气体 B 之间的原子层处理反应的反应副产品。在四个复合喷嘴连续工作的同时，连接到共轴安装的衬托器的衬

底的连续旋转使衬底表面连续地经历包括第一反应气体 A、惰性气体 P、第二反应气体 B 以及惰性气体 P 的气态反应过程，由此完成单个原子层化学气相处理顺序。通过预定次数的旋转来旋转衬底，实现期望厚度的薄膜的处理。第一和第二复合注入器的排气口连接到公用管道，而公用管道连接到第一闸门阀。第一闸门阀连接到第一节流阀，而第一节流阀又通过第一化学凝结/收集阱（chemical condensation/collection trap）连接到真空泵。类似地，第三和第四复合注入器的排气口连接到公用管道，而公用管道连接到第二闸门阀。第二闸门阀连接到第二节流阀，而第二节流阀又通过第二化学凝结/收集阱连接到真空泵。

在另一个实施方式中，ALCVP 反应器配备有四个复合喷嘴，其中第一复合喷嘴和第三复合喷嘴各自都包括至少两个内部线性注入器，而每个内部线性注入器都连接到不同的受控和计量反应气体供给源。复合喷嘴按顺序设置，使得两个邻近的复合喷嘴之间的角距基本上相同。ALCVP 反应器还配备有四个矩形流动分隔板。供应到任何一个复合喷嘴的反应气体选择成使得气体不在复合喷嘴内自发地相互反应。然而，这些反应气体共同地显示出对供应到其他复合喷嘴的反应气体的反应性。在 ALCVP 反应器的这种实施方式中，第一复合喷嘴使用第一反应气体 A 和第三反应气体 C；第二复合喷嘴使用惰性气体 P；第三复合喷嘴使用第二反应气体 B 和第四反应气体 D，而第四复合喷嘴使用惰性气体 P。在 ALCVP 反应器的这种具体结构中，最初通过旋转衬托器以将衬底连续地暴露给在操作中设置的所有需要的复合喷嘴来执行包括第一反应气体 A、惰性气体 P、第二反应气体 B 和惰性气体 P（例如：A、B、P 以及 P）的第一原子层化学气相处理顺序。第一原子层化学气相处理顺序后是包括第三反应气体 C、惰性气体 P、第四反应气体 D 和惰性气体 P（例如 C、P、D 以及 P）的第二原子层处理顺序，而不用从 ALCVP 反应器除去衬底。可选择地，可处理包括来源于所有的反应气体 A、B、C 和 D 的元素的可变成分的薄膜。同样，可在处理过程中，通过简单适当地调节（或必要时切断）选自包括 A、B、C 和 D 的组的一种或多种反应气体的流使膜的成分原位变化。另外，通过在按预定次数的旋转来旋转衬底时，适当打开和关闭反应气体 A、B、

C 和 D 的流可处理包括 $(AB)_m - (CD)_n - (AB)_o - (CD)_p \dots$ (这里 m 、 n 、 o 以及 p 都是整数) 的交替的双层结构。

在又一实施方式中, ALCVP 反应器配备有四个复合喷嘴和四个矩形流动分隔板。复合喷嘴按顺序设置, 使得两个邻近的复合喷嘴之间的角距基本上相同。第一复合喷嘴的内部线性注入器连接到不同的且由符号 A_1 、 A_2 和 A_3 标记的反应气体的独立受控源 (controlled supply)。第二复合喷嘴的内部线性注入器连接到惰性气体 P。第三复合喷嘴的内部线性注入器连接到不同的且是由符号 B_1 、 B_2 和 B_3 标记的反应气体的独立受控源。第一组反应气体 A_1 、 A_2 和 A_3 选择成使得这些气体不会自发地相互反应。同样如此, 第二组反应气体 B_1 、 B_2 和 B_3 不会自发地相互反应。然而, 第一组反应气体对第二组反应气体显示出高的反应性, 这对进行 ALCVP 类型的过程是非常适当的。在 ALCVP 反应器的这种实施方式中, 包括六种元素 A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 和 B_3 的成分的薄膜可通过改变所有六种元素的相对含量的程度而被处理。

在另一个实施方式中, ALCVP 反应器配备有六个复合喷嘴, 包括供给惰性气体、基本上平行于室的轴安装在圆形室内的两个复合喷嘴。所述 ALCVP 反应器同样配备有四个流动分隔板。

在 ALCVP 反应器的可选择的实施方式中, 衬托器的截面是多边形, 优选为八边形, 且各面形成为梯形, 在基本上为圆形的原子层处理室内共轴安装。另外, 衬托器的各梯形面为至少一个衬底提供支持。除衬托器的几何形状外, ALCVP 反应器的结构的细节与在优选的实施方式中描述的 ALCVP 反应器的结构的细节是类似的。在操作 ALCVP 反应器的过程中, 在反应气体和惰性气体从所有的复合喷嘴流出的同时, 具有多个单独的衬底安装在其上的衬托器绕着自身的轴旋转, 以保证气体按期望的顺序完全覆盖衬底。通过预定次数的旋转, 实现期望厚度的薄膜的处理。同样, 梯形衬托器的各面相对于室的垂直轴成锐角, 以便于在衬托器旋转期间支持衬底。对于倾斜的衬托器结构, 所有的复合喷嘴也以相对于垂直线相同的角度基本上倾斜安装, 并因此基本上平行于衬托器的表面。

在本发明的又一实施方式中，至少两个圆柱形衬托器安装在矩形室内。挠性金属带用作与衬托器直接热接触的衬底架（substrate holder）。在衬底架上安装至少一个挠性衬底。每个圆柱形衬托器进一步配备有共心地安装在下方的固定的加热器。另外，在由两个圆柱形衬托器界定的空间内提供两个纵向的固定的加热器，以加热衬底。在矩形室的边界且邻近于衬托器安装四个复合喷嘴，使得在操作装置的过程中，各自沿一个侧面具有多个孔且安装在复合喷嘴内的内部线性注入器向着衬底引导气体，以基本上覆盖衬底的宽度。在连接到挠性金属带的衬底通过旋转至少一个柱体而起动时，在气体对衬底冲击之后，复合喷嘴的外部排气口同时收集衬底附近过量的气体。四个复合喷嘴的安装顺序是在衬底的旋转方向上，第一反应气体 A、惰性气体 P、第二反应气体 B 以及惰性气体 P。通过在所有的复合喷嘴工作的同时旋转衬底来执行期望的原子层化学气相处理顺序。可选择地，在此 ALCVP 反应器的具体实施方式中，挠性金属带可完全地由能够直接滚在圆柱形衬托器上的套管形式的挠性衬底替代。可通过预定次数的旋转简单地旋转衬底来处理期望的膜厚度。

在如上所述的 ALCVP 反应器的结构中，可通过装到衬托器上的一对陶瓷端连接器（ceramic end connector）将挠性衬底滚到并装配在衬托器上。同样，可以按套管的形式将衬底安装在衬托器上。可选择地，可通过使用真空吸引或静电夹头（electrostatic chuck）将衬底保持在衬托器上合适的位置，或者可以安装在凹进的腔内。对于多边形衬托器的情况，可将衬底保持在多边形衬托器的面上倾斜位置的凹槽内。另外，可使用销（pin）将衬底保持在适当的位置。衬底材料选自但不限于，涂有金属的塑料、不锈钢、铝、钼或其他金属的适当合金、硅、化合物半导体，例如碳化硅、砷化镓、氮化镓晶片、石英或钠玻璃可以是适当的衬底材料。

因此，在此描述的挠性衬底处理的各种结构用来处理精确控制的成分的薄膜，其中膜成分可通过期望的膜厚原位动态地改变，这对制造梯度带隙太阳能电池（graded band gap solar cell）、多结薄膜太阳能电池（multi-junction thin film solar cell）、具有精确定制成分和精确界面设计的大面积催化涂层、在大面积衬底上的多层薄膜光学涂层以及各种其他的应

用是有用的。此外，衬底处理可在原子层处理模式中以明显更高的速度或在化学气相处理模式中以明显更高的速度实现。在原子层模式中，薄膜处理的速度很大程度上依赖于衬托器旋转的速度。在高速度模式中，薄膜处理的速度取决于衬底旋转的速度、朝向衬底的反应气流的速度以及衬底温度。因此，本发明装置的结构大大加快了在大面积挠性衬底且也在小容积和小底座中的多个衬底上的原子层处理过程。在许多实施方式中，本发明的 ALCVP 装置被定向成使得衬托器的旋转轴与地平面平行。然而，重要的是要注意，因为衬底是缠绕并保持在衬托器上，所以衬托器旋转轴的任何其他适当的方向对于装置的操作同样有效。下面结合各个附图，详细描述装置的操作以及用于光伏太阳能电池及其他应用的多层、梯度及多成分薄膜材料的沉积的化学过程。

附图简述

图 1 是用于在多衬底上沉积薄膜的多晶片筒 CVD 反应器的示意图，相关技术。

图 2A 是具有四个管式注入器 (tube injector) 的多衬底、旋转台板 ALD 反应器的截面示意图，相关技术。

图 2B 是如图 2A 中显示的多衬底、旋转台板 ALD 反应器的顶部示意图，示出了管式注入器相对于衬底的布置。

图 3A 是用于在输送带上，在下方经过的一排加热过的衬底上化学气相沉积薄膜的平行的线性注入器狭缝系统 (parallel linear injector slot system) 的示意性截面—相关技术。

图 3B 是使用一组紧密间隔的 (closely spaced) 多个且交替的平行的注入器注入反应气体 A、惰性气体 P 以及反应气体 B 的 ALD 系统的示意性截面图，每个注入器都连接到用于薄膜原子层沉积的公用排气装置，以完成 A、P、B 和 P 顺序的 ALD—相关技术。

图 4A 是通过平坦表面上轴向均匀射流的正交冲击获得的一般驻点流结构 (generic stagnation point flow configuration) 的二维视图，如在相关技

术中所描绘的，以形成厚度 = δ 的均匀边界层，且流的驻点 P 形成在射流的中心。

图 4B 是通过柱面上圆形射流的冲击获得的一般驻点流结构的二维视图，如在相关技术中所描绘的，以形成厚度 = δ' 的均匀边界层，且流的驻点 P' 形成在射流的中心。

图 5A 是沿着包括一个内部线性注入器和外部排气口的复合喷嘴的长度的示意性截面图。

图 5B 是如图 5A 中显示的复合喷嘴的出口的底视图，示出了设置在外部排气口内的内部线性注入器。

图 6A 是包括在外部排气口内并行设置的两个内部线性注入器的复合喷嘴宽度的示意性截面图。

图 6B 是如图 6A 中显示的复合喷嘴的出口的底视图，示出了在公用外部排气口内并行设置的两个内部线性注入器。

图 7 是具有内部线性注入器的可选择的复合注入器的底视图，所述内部线性注入器具有一侧入口和两个平行的外部线性排气口。

图 8 是具有内部线性注入器的复合注入器的又一结构的底视图，所述内部线性注入器在中部具有入口且在内部线性注入器的相对端具有两个排气口。

图 9A-9D 是示出内部线性注入器的出口的四种不同设置的底视图。

图 10 是内部线性注入器的可单独地或相互组合地使用各种出口获得的流分布图。L 是如图 9A-9D 中显示的内部线性注入器的出口的长度。

图 11A 是安装在 ALCVP 反应器的壁上的波纹管末端的流动分隔板的示意性设置，显示了用于精确移动流动分隔板的步进电动机和传动装置。

图 11B 是安装在 ALCVP 反应器的壁上的具有一对 O 形环的唇式密封件内的流动分隔板的示意性设置，显示了用于精确移动流动分隔板的步进电动机和传动装置。

图 12A 是宽 = w 、长 = L 且厚度 = t 的具有上表面和下表面的挠性衬底的示图。

图 12B 是陶瓷端连接器连接到衬底的相对端的挠性衬底的组件的顶视图。

图 12C 是陶瓷端连接器连接到相对端的挠性衬底的侧视图，示出了在陶瓷端连接器中的取放衬底的凹槽—陶瓷端连接器组件。插图显示了用来保持挠性衬底的陶瓷端连接器组件的放大视图。

图 13 是具有用于放置连接到衬底的陶瓷端连接器的两个邻近的纵向且平行的槽的圆形衬托器的截面图。

图 14 是连接挠性衬底的第一步的示意图，其中将第一陶瓷端连接器牢固地放置在第一槽内，而随后以逆时针的方向旋转衬托器。

图 15 是连接挠性衬底的最终步骤的示意图，其中将连接到衬底的相对端的第二陶瓷端连接器（沿宽度）牢固地放置在第二槽内，并由此将衬底绕在衬托器上且保持在衬托器周围。

图 16 是在 x - z 面内具有四个复合喷嘴的原子层处理反应器的优选实施方式的示意性垂直截面图，其中第一复合喷嘴连接到第一反应气体 A 的受控源，第二复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源；第三复合喷嘴连接到第二反应气体 B 的受控源以及第四复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源，且所有的喷嘴按顺序设置在圆形原子层处理室内，而挠性衬底连接到共轴安装的圆柱形衬托器。

图 17 是如图 16 中显示的原子层处理反应器的示意性垂直截面图，其中反应气体 A_1 、 A_2 以及 A_3 的受控源连接到第一复合喷嘴，而反应气体 B_1 、 B_2 以及 B_3 的受控源连接到第三复合喷嘴。

图 18 是在 x - z 面内具有六个复合喷嘴的原子层处理反应器的优选实施方式的示意性垂直截面图，其中第一复合喷嘴连接到第一反应气体 A 的受控源，第二复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源；第三复合喷嘴连接到第二反应气体 B 的受控源；第四复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源；第五

复合喷嘴连接到第三反应气体 C 的受控源以及第六复合喷嘴连接到第四反应气体 D 的受控源。

图 19 是图 16 的 ALCVP 反应器在 x-y 面内的示意性水平截面图，显示了衬底、安装在内部的腔内的非接触式温度传感器、两端上具有用于旋转衬托器的发动机和滑轮装置的旋转真空密封件的放置。

图 20 是在 x-z 面内具有四个复合喷嘴的原子层处理反应器的可选择实施方式的示意性垂直截面图，其中第一复合喷嘴连接到第一反应气体 A 的受控源，第二复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源；第三复合喷嘴连接到第二反应气体 B 的受控源以及第四复合喷嘴连接到惰性气体 P 的受控源，且所有的喷嘴按顺序设置在圆形原子层处理室内，共轴安装的衬托器具有多边形截面，而平面衬底附到衬托器的面。

图 21 是图 20 的 ALCVP 反应器在 x-y 面内的示意性水平截面图，显示了衬底、安装在内部的腔内的非接触式温度传感器、两端上具有用于旋转衬托器的发动机和滑轮装置的旋转真空密封件的放置。

图 22 示出了原子层化学气相处理反应器的可选择结构的示意性截面图，其中四个按顺序设置的复合喷嘴安装在矩形截面的原子层化学气相处理室内，而挠性衬底安装在金属带上，所述金属带在两个加热过的圆柱形衬托器上滚动。

图 23 是原子层化学气相处理系统的示意图，该系统包括本发明的原子层化学气相处理反应器、用于各复合喷嘴的化学前驱物计量和供给系统、用于反应气体 A 的闸门阀、节流阀和过滤器及阱的组以及类似的用于反应气体 B 的闸门阀、节流阀和过滤器及阱的组以及真空泵。ALCVP 反应器控制系统没有在图解中示出。

图 24A 是具有用于在旋转期间保持平面衬底的凹槽的第一衬托器结构的示意性截面的图示。

图 24B 是在旋转期间使用真空出口保持平面衬底的第二衬托器结构的示意性截面的图示。

图 24C 是在旋转期间使用静电夹头 (electrostatic-chuck) 的有源元件保持平面衬底的第三衬托器结构的示意性截面的图示。

图 24D 是使用衬托器上的圆周凹槽将挠性衬底安装到衬托器上的第四衬托器结构的示意性截面的图示。

图 25A 显示了单个挠性衬底在圆柱形衬托器上的布置的示意图。

图 25B 显示了多个挠性衬底在圆柱形衬托器上的布置的示意图。

图 25C 显示了单个平面衬底在八边形衬托器的面上的布置的示意图。

图 25D 显示了多个平面衬底在八边形衬托器的面上的布置的示意图。

发明详述

本发明涉及至少包括单原子层精度的沉积、蚀刻以及表面改性的薄膜处理，所述薄膜处理用于许多应用，包括在用于例如催化电极、膜和面板等应用的大面积挠性且平坦衬底上制造半导体器件、光伏太阳能电池、显示器和薄膜。下面的说明是本发明的不同的实施方式，而对描述的实施方式的各种各样的更改对于本领域技术人员是明显的，且在此描述和声明的专利主题可应用到其他实施方式。因此，本发明不是用来限于所显示的实施方式，而是用来与在此描述的原理和各种各样的特征一致的最宽范围相符合。

本发明提供了原子层化学气相处理 (ALCVP) 装置结构，该装置结构可在流量稳定的紧凑容积的小底座并在很短的路径长度内，通过反应气体实现挠性且多个平坦衬底的覆盖。在各种实施方式中，衬底的快速、重复和相对运动与射出的气体射流的稳流形式的各种气体注入方案的组合实现快速且基本上完全的表面覆盖。因此，对于本领域的单个技术人员来说清楚明白的是，这样的装置在本质上是通用的，且因此不受在衬底上进行的期望过程的反应化学 (reaction chemistry) 的限制，例如，但不限于膜的合成、衬底材料的去除 (蚀刻) 或衬底化学性质的改性。因此，本发明实施方式的装置的另外一个目的是，使用在此描述的一个或多个实施方式，在适当工艺条件下，以原子级的精度在一个或多个衬底上处理各种金属、半导体和绝缘体及

其适当的组合的薄膜。另外，应该注意到，原子层化学气相处理过程的可操作范围相对于包括但不限于操作室压力、气体流速和衬底温度的操作参数是足够宽广的。适当的操作压力范围可在略小于 760 托到几百毫托内变化，而反应温度依赖于特定的气相反应化学 (vapor phase reaction chemistry)。在大多数情况下，高度建议以最小气体流速操作过程。然而，流速必须足够地向衬底表面供应足量的反应物质，以便获得基本上完全的，且必要时均匀的表面覆盖。对本领域的单个技术人员来说，工艺参数的这种优化方法以及控制工艺变量并形成期望的工艺配方实现优化方法所需要的工具(例如质量流控制器 (mass flow controller)、温度控制器、压力控制器、阀控制件以及工艺参数的闭环控制件等)的适应是众所周知的。

在这部分，借助各种各样的示意图，以对发明者来说已知的现有装置开始，详细描述了本发明的几个实施方式，包括各种各样的装置设计及其操作。图 1 显示了作为相关技术的实施例，在先于本发明的实践中的多晶片筒型 CVD 反应器系统 10 的示意图。外部圆柱筒 12 构成室，其中衬底 14a、14b...14g 以及 14h 设置在实心六边形截面的衬托器 16 的面上，在衬托器 16 的面上的凹进区域中。许多衬底 14a、14b、14g 以及 14h 所附到的衬托器 16 设置在圆柱筒 12 中，且底部的出口 18 连接到真空泵 (图中未显示)。在顶部分别从入口 20 和 22 供应气相沉积反应所必要的反应气体。由外部加热装置 24 加热的衬托器 16 通过外部旋转机构 26 绕衬托器 16 的垂直轴旋转。跟着发生的化学气相沉积反应在加热的衬底的表面上沉积期望的薄膜。大容积的筒 CVD 反应器，虽然操作上简单，但不适合于其中前驱气体 (precursor gas) 在混合的情况下，如在 ALD 过程的情况下趋向于自发地反应的反应化学。

图 2A 是用于在设置在水平衬托器 34 上的四个衬底晶片 32a、32b、32c 和 32d 上沉积薄膜的多晶片 ALD 反应器 30 的示意性垂直截面图，水平衬托器 34 分别由设置在衬托器 34 下方的固定的加热器 36a 和 36b 加热。在反应气体连续流过注入器管 38a 和 38c 且惰性气体连续流过固定在顶部的注入器管 38b 和 38d (注入器管 38b 和 38d 未在图 2A 中显示) 时，衬托器在水平面内绕着自身的垂直轴连续地旋转。所有的晶片交替地暴露在反应

气体和惰性气体中，以便以重复方式完成由四种类型气体组成的 ALD 过程顺序而制造期望的膜厚。图 2B 是如图 2A 中显示的多晶片 ALD 反应器的顶视图，显示了注入器管相对于衬底晶片和衬托器的相对位置。图 2B 还示出了在两个邻近的注入器管之间的间隙中垂直向下（垂直于衬托器平面）插入的固定的流动分隔板 35a、35b、35c 和 35d。流动分隔板利于断开开始在来自注入器管的气体的稳定流下在衬底上形成的停滞边界层（stagnant boundary layer），并有利于促进化学物质从下一个注入器快速传输到衬底表面。

图 3A 是平行的线性注入器狭缝 CVD 系统 40 的示意性截面图，其用于在传输带上，在下方直线地经过的加热过的衬底上沉积介电薄膜。第一前驱物 A 通过内部狭缝 42 注入，而同时第二前驱物 B 从设置在内部狭缝 42 两侧的两个邻近的狭缝 43a 和 43b 注入。当衬底通过移动的输送带 46 连续地暴露在反应气体中时，来自三个平行的狭缝 42、43a 以及 43b 的气流向下冲击一排衬底 44a、44b、44c...。通过设置在输送带 46 下面的一组固定的管状加热器 47 加热衬底。反应气体从外侧平行的排气狭缝 48a 和 48b 排出。

图 3B 是使用多组交替且紧密间隔的平行注入器和真空口 52 的 ALD 系统 50 的示意性截面图。在此结构中，反应气体或惰性气体的各自气体注入器由真空口分隔。一组注入器和真空口 52 连接到一组平行的狭缝 54，以将反应气体和惰性气体传送到下面的衬底 56 的表面，并且也从衬底 56 传送到上面的公用真空口。所有的注入器由相应的气体源供给，而介于两个气体入口之间的所有真空口连接到公用排气歧管（exhaust manifold）。设置在衬托器 58 上并由在下面安装的固定的加热器 60 加热的衬底 56 在一个方向上移动。

图 4A 是相关技术中的二维驻点流体流结构 60 的示意性图示，该结构的特征是扁平射流（flat jet）62 以均匀的轴向速度 V_z 直角地冲击到平的固体表面 64 上。随后的流体流结构形成厚度 = δ 的基本上均匀的边界层 66，且在射流的中心逐渐形成以字母 P 标记的驻点。实心箭头显示在固体表面 64 附近的流体流的方向。

图 4B 是相关技术中的基本的二维驻点流体流结构 70 的示意性图示，该结构的特征是射流 72 以排出速度 $= V_R$ 冲击到绕着自身的轴逆时针方向旋转的弯曲的柱体 74 上。在射流 72 的中心，在柱体 74 的表面上逐渐形成具有驻点 P 的厚度 $= \delta'$ 的边界层 76。箭头显示了在旋转柱体 74 的表面附近的流体流的方向，使得流在柱体旋转的方向上被引入或偏斜（被牵引）。

图 5A 是在本发明的实施方式中沿包括入口管 81a 的复合喷嘴 80a 的长度的示意性截面图。入口管 81a 连接到第一内部线性注入器 82a。内部线性注入器 82a 是中空腔，其在两端闭合，且在中部具有气体入口 81a，并在一侧具有用于定向气体排出的穿孔气体出口。可选择地，内部线性注入器 82a 可以是在一端闭合、在相对端具有气体入口 81a 的中空腔。流动转向板 83a 借助两个安装螺钉 84a 和 85a 安装在内部线性注入器 82a 内。内部线性注入器 82a 具有开口板（opening plate）86a，所述开口板具有用于气体注入的多个孔（在下面进一步更详细地描述）。内部线性注入器 82a 封入通过外壳（enclosure）88a 形成的外部排气口 87a 内。外壳 88a 连接到尾喷管 89a，而尾喷管 89a 连接到出口管 90，以用于连接到真空系统。同样，复合喷嘴 80a 配备有外部加热器 91a，以便防止废气冷凝。最后，复合喷嘴 80a 配备有边界的 O 型环密封件 92a，以获得室主体的真空密封。

图 5B 是图 5A 复合喷嘴 80a 的底视图，其中具有带多个孔的开口板 86a 的一个内部线性注入器 82a 安装在形成外部排气口 87a 的外壳 88a 内。外部排气口 87a 连接到尾喷管 89a。使用边界的 O 形环密封件 92a 提供真空密封。

图 6A 是在本发明实施方式中沿包括相互非常邻近安装的两个入口管 81a 和 81b 的复合喷嘴 80b 的宽度的示意性截面图。第一入口管 81a 连接到第一内部线性注入器 82a，而第二入口管连接到第二内部线性注入器 82b。流动转向板 83a 和 83b 分别安装在内部线性注入器 82a 和 82b 内。内部线性注入器 82a 具有带有用于气体注入的多个孔的开口板 86a，而内部线性注入器 82b 具有带有用于气体注入的多个孔的开口板 86b。将在下面进一步详细描述孔板（aperture plate）图案的细节。内部线性注入器 82a 和 82b 被封入由外壳 88b 形成的外部排气口 87b 内。外壳 88b 连接到尾喷

管 89b, 而尾喷管 89b 连接到出口管 90, 用于连接到真空系统 (在图中未显示)。同样, 复合喷嘴 80b 配备有外部加热器 91b, 以便防止废气流冷凝。另外, 复合喷嘴 80b 配备有边界的 O 形环密封件 92b, 以在处理期间向室主体提供真空密封, 这在下面有详细描述。应该注意, 内部线性注入器 82a 和 82b 分别都可由两端封闭而在中部具有气体入口且在一侧具有用于直接注入气体的多个孔的管, 或者由一端封闭而在相对端设置有气体入口的两个管, 或这些管的适当的组合替代。还应注意到, 图 5A 和图 6A 中所描述的用于复合喷嘴结构的流动转向板的使用是任选的。然而, 如将在后面描述的, 对于一些工艺化学 (process chemistry), 例如那些涉及活性等离子体源直接连接到入口管 81a 和 81b 的活性等离子体的工艺化学, 在复合喷嘴 80 和 80' 内包含流动转向板 83a 和 83b 可有益于将等离子体中高能且有时有害的活性物质对衬底的影响降到最低。

图 6B 显示了如图 6A 中描述的复合喷嘴 80b 的底部, 其中具有各自带有多个孔的开口板 86a 和 86b 的两个内部线性注入器 82a 和 82b 安装在形成外部排气口 87b 的外壳 88b 内。外部排气口 87b 连接到尾喷管 89b。提供外围 O 型环密封件 92b 有助于获得真空密封。

图 7 显示了复合喷嘴 80c 的可选择结构的底视图, 其中, 在一端具有入口而相对端封闭并在一侧具有多个孔的内部线性注入器 82a' 有两个排气口 93a 和 93b 位于两侧, 使得来自内部线性注入器 82a'、随后冲击衬底的流由两个排气口 93a 和 93b 吸收。

图 8 显示了具有内部线性注入器 82a 的复合喷嘴 80d 的又一结构的底视图。内部线性注入器 82a 的两端封闭, 在中部具有入口, 该结构如图 6A 中详细描述, 配备有设置在内部线性注入器 82a 两端的两个排气口 94a 和 94b。

在此应注意到, 如图 6A 和 6B 中显示的复合喷嘴内的内部入口管 81a 和 81b 可连接到不自发地相互反应的两种不同的反应气体的受控源。在此详细描述并在图 5A、图 5B、图 6A、图 6B、图 7 和图 8 中显示的所有复合喷嘴结构 80a 到 80d 的出口管 90 可通过闸门阀、节流阀以及将在后面详细描述过滤器/阱的布置连接到真空源, 例如泵。通过用于引入气流的实

箭头以及通过用于流出气流的不连续箭头描绘了在所有的复合喷嘴结构 80a 到 80d 内的气体的流动路径。

图 9A 是用于具有多个圆形出口 101a、101b.....101m 以及 101n 的开口板 86a 和 86b 的孔图案 100 的底视图。图 9B 是用于具有多个狭缝 121a、121b.....121m 以及 121n 的开口板 86a 和 86b 的孔图案 120 的底视图。图 9C 显示了用于具有多个较长的狭缝 141a、141b.....141m 以及 141n 的开口板 86a 和 86b 的孔图案 140 的底视图。图 9D 是用于具有一个纵向狭缝 161a 的开口板 86a 和 86b 的孔图案 160 的底视图。对于本领域技术人员来说，应该理解，开口板 86a 和 86b 的孔图案可以是在图 9A-9D 中显示的不同图案的适当的组合，且也可以是特定的孔图案，具体形状的尺寸和间隔，例如孔直径、狭缝的宽度和长度及孔的相对间隔可按特定的化学过程可能要求的而改变。

图 10A-10C 示出了沿着内部线性注入器长度 L 方向气流的速度分布的三种不同分布图。在此应该注意，且对于本领域技术人员来说将是明显的是，通过在入口流速和操作压力的各种操作条件下组合各种线性注入器结构和形状以及尺寸和入口管位置可获得各种各样的其他速度分布图。另外，应该注意的是，内部线性注入器可由发明人在 2004 年 10 月 27 日提交的第 10/975,169 号美国专利申请中所描述的原位化学气相发生器 (in-situ chemical vapor generator) 替代。该整个专利申请在此通过引用被包括在内。

图 11A 是使用安装在支撑桥状物 (support bridge) 182 上的步进电动机 181 的可移动的内部流动分隔板子系统 180 的示意性截面图。转子 183 配备有径向齿螺纹 (radial gear thread) 184。外部板 185 也配备有与径向齿螺纹 184 接合的平面齿螺纹 (planar gear thread) 186。外部板 185 连接到波纹管 187。波纹管 187 可连接到 ALCVP 室主体 189，并且还连接到可移动的内部流动分隔板 188。与连接到外部板 185 的平面齿螺纹 186 接合的径向齿螺纹 184 的精确旋转允许可移动的内部流动分隔板 188 在处理过程中根据需要在 ALCVP 室内精确定位。

图 11B 是可移动的内部流动分隔板子系统 180' 的可选择设置的截面图，其分别使用唇式密封件 187' 内的一对 O 形环 190a 和 190b 来对 ALCVP

室主体 189 产生真空密封。唇式密封件 187' 同样支持外部板 185, 以影响可移动的内部流动分隔板 188' 在 ALCVP 室内的精确定位。

图 12A 显示了长度 = L 、宽度 = w 且厚度 = t 的挠性衬底 200 的透视图。衬底 200 进一步的特征是外表面 210 和内表面 211。

图 12B 显示了衬底 200 (其外表面 210) 的顶视图, 其中第一陶瓷端连接器 212 在一侧边缘 (沿宽度 w) 分别用第一对端连接螺钉 214a 和 214b 连接, 而第二陶瓷端连接器 216 在相对的平行边缘分别用第二对端连接螺钉 218a 和 218b 连接。组件总长度 (包括 $2 \times$ 每个陶瓷端连接器的宽度) = L' , 这样 $L' > L$ 。

图 12C 显示了具有外衬底表面 210 和内衬底表面 211 的挠性衬底 200 的侧视图, 所述挠性衬底 200 由分别在相对端连接的陶瓷端连接器 212 和 216 支持。提供第一端连接凹槽 220 和第二端连接凹槽 222, 以辅助机械的取放 (例如在机器叉 (robotic fork) 的辅助下) 装置来处理衬底, 其细节将在下面描述。插图中第一陶瓷端连接器 212 的放大视图显示了第一端连接凹槽 220 以及端连接器螺钉 214b 的位置。

图 13 显示了本发明实施方式中的圆形衬托器 230 的截面图。圆形衬托器 230 进一步的特征是内衬托器表面 232 以及外衬托器表面 234。圆形衬托器 230 同样沿其长度设置有第一锁定狭缝 236 和第二锁定狭缝 238。如上面所描述的, 衬底的宽度基本上等于衬托器的宽度。而且, 第一锁定狭缝 236 和第二锁定狭缝 238 的尺寸与第一陶瓷端连接器 212 和第二陶瓷端连接器 216 的尺寸是相当的。

图 14 示出了将挠性衬底 200 放置到圆形衬托器 230 的过程的第一步。这里, 衬底 200 与分别连接到相对端的陶瓷端连接器 212 和 216 一起由机械叉装置 (图中未显示) 通过将叉的末端插入第一端连接器凹槽 220 内而被传送。第二步中, 将第一陶瓷端连接器 212 稳固地放置进第一锁定狭缝 236 中。第三步中, 在此实施例中逆时针方向旋转衬托器 230, 以将衬底 200 缠绕在外衬托器表面, 使得内衬底表面 211 与外衬托器表面 234 稳固地机械接触, 且暴露外衬底表面 210。最后, 如图 15 中显示的, 第二陶瓷端连接器 216 稳固地放置进第二锁定狭缝 238, 并完成将挠性衬底安装 (缠绕) 到衬托器的过程。

图 16 是根据本发明优选实施方式在 z-x 面内的原子层化学气相处理 (ALCVP) 反应器 240 的示意性垂直截面图。应注意到, 如在此描述的所有 ALCVP 反应器结构的旋转轴都平行于地平面, 但这并不是要限制, 因为轴可以是另外的方向。原子层处理反应器 240 是包括基本上圆柱形状的室主体 189 的小容积的紧凑且短路径长度的原子层化学气相处理反应器。在此实施方式中的室主体 189 进一步配备有分别顺次安装在室主体 189 的圆周上的四个复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 和 80-4, 使得两个邻近的复合喷嘴之间的角距离基本上相等, 而喷嘴围绕主体的周边等距地间隔开。为术语的简洁, 在此明确: 虽然本发明描述了四种类型的复合喷嘴, 即 80a (在图 5A-5B 中示意性地显示)、80b (在图 6A-6B 中示意性地显示)、80c (在图 7 中示意性地显示) 以及 80c (在图 8 中示意性地显示), 但此后的所有四个复合喷嘴由单一的数字 80 指示, 且带有连字符号的后缀 1、2、3 和 4 分别用来指第一、第二、第三和第四复合喷嘴。因此, 四个喷嘴中的每一个喷嘴都可选自包括复合喷嘴 80a、80b、80c 和 80d 的组。而且, 在 ALCVP 反应器的这个结构中, 第一反应气体 A 的受控源连接到第一复合喷嘴 80-1; 惰性气体 P 的受控源连接到第二复合喷嘴 80-2; 第二反应气体 B 的受控源连接到第三复合喷嘴 80-3; 以及惰性气体 P 的受控源连接到第四复合喷嘴 80-4。四个复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 以及 80-4 的中每个喷嘴的排气口分别连接到真空源 (在图中未显示)。在此强调, 在图中没有显示用于反应气体的供给的质量流控制机构的细节。然而, 对于本领域的一般技术人员来说, 这些是很好理解的。复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 以及 80-4 分别借助 O 形环密封件 92-1、92-2、92-3 以及 92-4 连接到室主体 189。具有固定的背部 (backside) 加热器 252 的圆形衬托器 230 共轴地安装在室主体 189 内, 以便在其间界定环形间隙 250。挠性衬底 200 绕在圆形衬托器 230 上。ALCVP 反应器 240 配备有衬底装卸口 254 和带有 O 形环密封件 258 的门 256。门 256 可通过远程受控的气动阀装置 (在图中未显示) 操作, 以闭合和打开衬底装卸口 254。在闭合位置的门 256 在衬底处理期间对室主体 189 提供真空密封。另外, ALCVP 反应器 240 配备有固定的非接触式温度测量传感器 260a、260b 和 260c, 以监测内衬托器表面 232 的温度, 并由此以闭环方式控制提供给固定的背部加热器 252 的电能。尽管在图中没有

显示闭环温度控制电路以及相关的硬件的细节，但是对于本领域的一般技术人员来说，这些是熟知的。由数字 262 标记衬托器的旋转轴。在衬底处理期间，在所有的复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 以及 80-4 工作的同时，保持在期望温度的圆形衬托器 230 在此实施方式中绕着旋转轴 262 逆时针方向旋转，以通过预定次数的衬托器旋转制造期望尺寸的薄膜。在期望次数的衬底旋转完成后，可关闭反应气体流，且衬底可在惰性气体流中冷却。下面提供了 ALCVP 反应器操作的细节。另外，使用反应气体的至少一个复合喷嘴，即 80-1 和 80-3 可以是如在 2004 年 10 月 27 日提交的第 10/975,169 号美国专利申请中公开的原位化学气相前驱物发生器的形式，所述的申请在此以引用方式全部并入。最后，邻近的复合喷嘴的排气口装置及其连接方法的细节在下面描述。

在 ALCVP 反应器 240 的另一个实施方式中，第一复合喷嘴 80-1 和第三复合喷嘴 80-3 的结构如图 6A-6B 显示，而第二复合喷嘴 80-2 和第四复合喷嘴的结构图 5A-5B 显示。在此应当注意，分别在第一复合喷嘴 80-1 的邻近的内部注入器 82a 和 82b 中使用的化学前驱物以及第三复合喷嘴 80-3 使用的化学前驱物选择成使得它们在特定的复合喷嘴内不相互反应。然而，它们共同地易于与其他复合喷嘴使用的化学前驱物反应。第二实施方式的 ALCVP 反应器的结构的其他细节与为如图 16 中显示的 ALCVP 反应器 240 的实施方式所描述的内容类似。

图 17 示出了在本发明的第三实施方式中 z-x 面内的原子层化学气相处理 (ALCVP) 反应器的示意性垂直截面图，其中四个复合喷嘴安装在室主体 189 的圆周上，使得在两个邻近的喷嘴之间的角距离基本上相等。第一复合喷嘴 80-1 分别通过质量流控制器 265-1、265-2 和 265-3 连接到三种不同的反应气体 A_1 、 A_2 和 A_3 的受控源。这三种反应气体 A_1 、 A_2 和 A_3 选择成使得它们不自发地相互反应。类似地，第三复合喷嘴 80-3 分别通过质量流控制器 267-1、267-2 和 267-3 连接到三种不同的反应气体 B_1 、 B_2 和 B_3 的受控源。这三种反应气体 B_1 、 B_2 和 B_3 选择成使得它们不自发地相互反应。然而， B_1 、 B_2 和 B_3 共同地易于与所有 A_1 、 A_2 和 A_3 自发地反应。图 17 中显示的 ALCVP 反应器结构的其余细节与上面图 16 所描述的完全相同。

图 18 示出了根据本发明第四实施方式在 z-x 面内的原子层化学气相处理 (ALCVP) 反应器 240 的示意性垂直截面图。在 ALCVP 反应器的这个实施方式中, 使用第一反应气体 A 的第一复合喷嘴 80-1 和使用第三反应气体 C 的第五复合喷嘴 80-5 相互非常邻近地安装, 而使用第二反应气体 B 的复合喷嘴 80-3 和使用第六反应气体 D 的第六复合喷嘴 80-6 相互非常邻近地安装, 并基本上在直径上与由分别使用反应气体 A 和 C 的第一复合喷嘴 80-1 和第五复合喷嘴 80-5 组成的一对喷嘴相对。均使用惰性气体 P 的复合喷嘴 80-2 和复合喷嘴 80-4 安装在使用反应气体的这对复合喷嘴的基本上中间的位置。在此实施方式中, 通过旋转衬托器以将衬底连续地暴露给来自操作中设置的复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 以及 80-4 的气流来进行包括第一反应气体 A、惰性气体 P、第二反应气体 B 和惰性气体 P 的第一原子层化学气相处理顺序。第一原子层化学气相处理顺序之后是包括第三反应气体 C (来自第五复合喷嘴 80-5)、惰性气体 P (来自第二复合喷嘴 80-2)、第四反应气体 D (来自第六复合喷嘴 80-6) 以及惰性气体 P (来自第四复合喷嘴 80-4) 的第二原子层化学气相处理顺序, 而不需要从 ALCVP 反应器除去衬底。可选择地, 可处理源于反应气体 A、B、C 和 D 的包括任何期望的元素成分, 包括金属、非金属等的可变成分的薄膜。另外, 可在处理过程中通过简单地、适当地调整 (或在必要时完全切断) 一种或多种反应气体 A、B、C 和 D 的流原位改变任一或两层膜的成分。这样, 通过期望次数的旋转来旋转衬托器可制造厚度或双层或多层 (在此具体情况中, 为结构 $(AB)_m - (CD)_n - (AB)_o - (CD)_p \dots$ (在此, m、n、o 和 p 是整数) 的交替双层膜) 上具有可变成分或成分梯度的多成分的薄膜。

图 19 是如图 16 中所显示的 ALCVP 反应器在 x-y 面内的截面图。图 19 显示了室主体 189, 其中共轴安装的圆形衬托器 230 安装在基板 270 上, 而第一复合喷嘴 80-1 和第三复合喷嘴 80-3 在直径方向上相互相对地安装, 并基本上平行于衬托器的旋转轴 262。在此实施方式中, 圆形衬托器 230 由下衬托器支持板 (lower susceptor holder plate) 272 支撑, 并由上衬托器支持板 274 包围, 以界定腔 264。ALCVP 反应器进一步配备有安装在基板 270 内的下旋转密封件 276 和安装在顶板 (cap plate) 275 内的上旋转密封件 278。顶板 275 和基板 270 分别借助 O 形环密封件 279a 和 279b 连接到

室主体 189。下空心轴 (lower hollow shaft) 280 通过下旋转密封件 276, 并连接到下衬托器支持板 272。上空心轴 282 通过上旋转密封件 278, 并连接到上衬托器支持板 274。因此, 通过下衬托器支持板 272 和上衬托器支持板 274 保持在适当位置的圆形衬托器 230 共轴地安装在室主体 189 内, 并绕其旋转轴 262 自由旋转。绕着下旋转密封件 276 共中心设置的下净化腔 (purge cavity) 284 配备有圆周入口 285, 以引入净化气体 (由虚线箭头显示气流的方向), 以便辅助复合喷嘴 80-1 和 80-3 的功能。绕着上旋转密封件 278 共中心设置的上净化腔 286 配备有圆周入口 285', 以引入流向复合喷嘴 80-1 和 80-3 的净化气体。在下旋转轴 280 附近设置电动机 287, 用于衬托器的旋转。主动滑轮 (driving pulley) 288 连接到电动机 287。带 289 将主动滑轮连接到安装在下空心轴 280 上的从动滑轮 290。下空心轴 280 设置在底部旋转密封件 291 内。底部旋转密封件 291 连接到第一固定支持板 291'。衬托器净化气体腔 292 连接到底部旋转密封件 291, 以包住下空心轴 280。对衬托器净化气体腔 292 设置衬托器净化入口 292', 以在腔 264 内引入净化气体。电力馈电线 293a 和 203b 通过下空心轴 280, 并且还通过底部旋转密封件 291 到达外部加热器电力供给源 (在图中未显示)。在腔 264 内, 固定的背部加热器 252 借助加热器支承板 294 相对于旋转的圆形衬托器 230 被支承并固定在适当的位置。设置在上旋转密封件 278 内的上空心轴 282 封入上衬托器净化气体腔 295 中。对上衬托器净化气体腔 295 提供真空馈通装置 (vacuum feed-through) 296, 以在腔 264 内设置支承和接触棒 (support and contact rod) 297, 并同样支持在衬底处理过程中检测 (测量并闭环控制) 内衬托器表面 232 温度的非接触式温度传感器 260a、260b 和 260c。用于衬托器温度控制的闭环温度控制系统的细节未在图中显示。然而, 对于本领域的一般技术人员来说, 这样的装置是已知的。最后, 在此要明确的是, 上衬托器净化气体腔 295 连接到类似于固定的地面支持板 291' 的第二固定的支持板 (在图中未显示), 以在适当的位置稳固地支持 ALCVP 反应器 240。

图 20 是根据本发明的可选择实施方式在 z-x 面内的原子层化学气相处理 (ALCVP) 反应器 300 的示意性垂直截面图。反应器 300 包括四个复合喷嘴, 在 x-z 面内, 其中第一复合喷嘴 80-1 连接到第一反应气体 A 的受控

源，第二复合喷嘴 80-2 连接到惰性气体 P 的受控源，第三复合喷嘴 80-3 连接到第二反应气体 B 的受控源，而第四复合喷嘴 80-4 连接到惰性气体 P 的受控源，且所有的喷嘴按顺序设置在圆形原子层处理室内，使得在两个邻近的复合喷嘴之间的角距离基本上相等。在室主体 189 内共轴安装的八边形衬托器 230' 界定其间的间隙 250'。固定的八边形截面的背部加热器 252' 安装在衬托器腔 264' 内。在此实施方式中，八个平坦的衬底 205a、205b、205c、205d、205e、205f、205g 和 205h 在操作中连接到八边形衬托器 230' 的八个面。

图 21 是如图 20 显示的 ALCVP 反应器 300 的可选择实施方式在 x-y 面内的水平截面图。八边形衬托器 230' 的平面或面相对于垂直线成锐角 θ (例如 $0^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$)。基本上平行于衬托器表面 230' 安装所有的复合喷嘴 (在图中只显示了 80-1 和 80-3)。所以，固定的背部加热器 252' 也相对于八边形衬托器 230' 安装在倾斜的位置，使得衬托器的背部 232' 和固定的背部加热器 252' 之间的横向距离基本相同。在图 21 中显示的可选择实施方式的 ALCVP 反应器的结构的其他细节与在图 19 中显示的 ALCVP 反应器的优选实施方式所描述的内容类似。

图 22 示出了使用矩形 ALCVP 室 352 的 ALCVP 反应器 350 的又一实施方式。其旋转轴在 x 处的第一旋转衬托器 354a 与其旋转轴在 x' 处的第二旋转衬托器 354b 安装在矩形 ALCVP 室 352 内，使得连线 x-x' 基本上平行于室 352 的壁之一 (由字母 w 标记)。连接到外部旋转机构 (在图中未显示) 的第一旋转衬托器 354a 为主动衬托器 (driving susceptor)，而第二旋转衬托器 354b 为从动衬托器 (driven susceptor)。第一旋转衬托器 354a 配备有第一固定的内部加热器 356a，而第二旋转衬托器 354b 配备有第二固定的内部加热器 356b。挠性金属带 358 连接第一旋转衬托器 354a 与第二旋转衬托器 354a。挠性金属带 358 为多个挠性衬底 200a、200b、200c 和 200d 提供支持。ALCVP 反应器 350 进一步分别地配备有分别安装在两个旋转衬托器 354a 和 354b 之间的腔 364 内的两个固定且扁平的加热器 360 和 362。ALCVP 室 350 配备有安装在室的圆周上的四个复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 和 80-4。同样，流动分隔板 180-1、180-2、180-3 和 180-4 安装在各复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 和 80-4 附近。复合喷嘴 80-1 连接到反应

气体 A 的受控源；复合喷嘴 80-2 连接到惰性气体 P 的受控源；复合喷嘴 80-3 连接到反应气体 B 的受控源以及复合喷嘴 80-4 连接到惰性气体 P 的受控源。在 ALCVP 反应器的操作期间，通过启动外部旋转机构驱动第一旋转衬托器 354a，在所有的复合喷嘴（80-1、80-2、80-3 和 80-4）连续地工作的同时，衬托器的温度和 ALCVP 室 350 的压力保持在期望的水平。旋转衬托器温度控制机构与在图 16-22 中所描述的相同，不再为 ALCVP 反应器 350 特别说明。

在此特别注意，在所有上面描述的 ALCVP 反应器结构中（参考图 16-22），没有明确显示和详细描述控制 ALCVP 室压力的机构。然而，控制压力对于薄膜过程，不论是原子层化学气相过程或高速化学气相过程都是可变的必要的过程，而对本领域技术人员来说，在衬底处理期间控制压力所需要的仪器和电路是熟知的。

图 23 是包括根据本发明实施方式的具有四个复合喷嘴 80-1、80-2、80-3 和 80-4 并具有下游真空系统装置（downstream vacuum system arrangement）的 ALCVP 反应器 240 的原子层化学气相处理系统 400 的示意图。在此应当注意，在图 23 中没有显示控制 ALCVP 系统 400 的各种各样的过程参数的计算机控制系统。然而，对于本领域单个的技术人员来说，这应该是已知的。应当指出，反应器 240 只是作为举例示出，且如图 23 中显示的下游真空系统装置同样地适用于在本发明中描述的 ALCVP 反应器结构的各种各样的其他实施方式。第一复合喷嘴 80-1 通过第一入口管道 402 和第一计量阀 404 连接到第一反应气体 A 的受控源。第二复合喷嘴 80-2 通过第二入口管道 406 和第二计量阀 408 连接到惰性气体 P 的受控源。第三复合喷嘴 80-3 通过第三入口管道 410 和第三计量阀 412 连接到第二反应气体 B 的受控源。第四复合喷嘴 80-4 通过第四入口管道 414 和第四计量阀 416 连接到惰性气体 P 的受控源。来自第一复合喷嘴 80-1 的第一排气管道 418 和来自第二复合喷嘴 80-2 的第二排气管道 420 一起连接到第一闸门阀 422。第一闸门阀 422 通过第一闸门阀连接管道 426 连接到第一节流阀 424。依次地，第一节流阀 424 通过第一节流阀连接管道 430 连接到第一化学前驱物收集阱 428。其后，第一化学前驱物收集阱 428 通过第一化学前驱物收集阱管道 434 连接到真空泵 432。类似地，来自第三复合喷嘴 80-3 的第三

排气管道 436 和来自第四复合喷嘴 80-4 的第四排气管 438 一起连接到第二闸门阀 440。第二闸门阀 440 通过第二闸门阀连接管道 444 连接到第二节流阀 442。依次地，第二节流阀 442 通过第二节流阀连接管道 448 连接到第二化学前驱物收集阱 446。其后，第二化学前驱物收集阱 446 通过第二化学前驱物收集阱管道 450 连接到真空泵 432。

在此应当指出，可能有必要加热从衬底处理室通过闸门阀和节流阀通向过滤器/阱的所有的连接管道，以防止反应气体（化学前驱物）在排气装置中凝结。化学前驱物阱 428 和 446 两者分别配备有恒定流量的冷却液，以帮助凝结反应气体/化学前驱物。这样的装置具有几个潜在的非常有价值的好处。第一，化学前驱物收集阱还帮助除去来自各气体流的固体微粒，这对于真空泵及其操作是非常有益的。第二，未使用的反应气体局部地注入并局部地且分别地收集，并且可以按相对纯净的状态被隔离。此特点在可能的化学再利用方面以及同样在提高整个过程和系统操作效率方面，以及对在本质上减少下游排出流及其后处理来说是有意义的。最后，通过在各化学前驱物收集阱中输入气体量和收集量之间实施闭环连接方法，可最优化输入的反应气体量，以便将化学前驱物阱中的收集减少到最低水平，并帮助经济地运行整个过程。

图 24A-24D 示出了用于在对衬底提供良好的热接触的同时将衬底支持在衬托器上的各种示意性布置。图 24A 是八边形衬托器 230 的斜面的示意图，其中凹槽 209 将平面衬底 205 保持在其内。图 24B 示出了具有真空孔 213 的八边形衬托器 230' 的斜面的示意图，以将平面衬底 205 保持在凹槽 209 内。在 ALCVP 反应器 300 的操作期间，以通过净化气体出口（purge gas exit port）295（参考图 21）实施吸引（applying suction）的方式保持腔 209 内的压力低于室操作压力。图 24C 示出了八边形衬托器 230' 的斜面的示意图，在八边形衬托器 230' 上，分别借助两个静电夹盘（electrostatic chuck plate）215a 和 215b 将平面衬底 205 保持在凹槽 209 内。图 24D 示出了圆形衬托器 230 的示意图，其中挠性衬底 200 分别借助钉子（spike）219a 和 219b 垂直地支持在圆形衬托器 230 上。

图 25A-25D 示出了衬底在衬托器的表面或面上的放置的各种空间布置。图 25A 示出了保持在形状基本圆柱形的圆形衬托器 230 上的挠性衬

底 200 的前视图。图 25B 是在其上连接有多个衬底 200a、200b、200c 的圆形衬托器 230 的前视图。图 25C 是保持平面衬底 205 的八边形衬托器 230' 的面的前视图。图 25D 是保持用于原子层化学气相处理的多个圆形平面衬底 205'a、205'b、205'c、205'd、205'e 和 205'f 的八边形衬托器 230' 的面的前视图。

本发明装置的操作

可按双重模式操作如所详细描述的本发明的所有原子层化学气相处理装置结构。该装置操作的第一种模式是作为原子层化学气相处理反应器以一层原子层精度处理衬底，而第二种操作模式是高速化学处理反应器。

在反应器操作的第一种模式中，首先，根据具体情况而定，将衬底或多个衬底稳固地设置在衬托器上，并借助 O 形环密封件关闭 ALCVP 反应器的门，以获得稳定且不变的内部压力环境。将所有四个流动分隔板向着衬托器下降到室中，使得所有流动分隔板的下边缘保持在非常邻近旋转衬托器的固定位置处。流动分隔板的下边缘和衬托器表面之间的距离可根据处理气体的性质、衬底温度和反应器压力在 1-5mm 范围内变化。通过打开闸门阀和节流阀连同可操作的真空泵抽空 ALCVP 反应器。引入上下惰性气体净化气流和衬托器腔净化气流。同时，开始衬底的旋转。在获得期望的角速度之后，启动均使用惰性气体 P 的第二和第四复合喷嘴，所述的期望的角速度在此后特定的工艺步骤中保持恒定。同时，将衬底加热到期望的温度，并通过以闭环形式向装入的加热器提供电能来使衬底的温度保持恒定。在进行此步骤的过程中，也借助节流阀和压力传感器之间的闭环装置调整室压力，并保持恒定。随后，启动使用第一反应气体 A 的复合喷嘴，并立即在之后启动使用第二反应气体 B 的第二复合喷嘴。用于本发明的喷嘴的启动涉及到启动来自内部线性注入器的流，且同时涉及使用外部排气口抽空来自衬底附近的过量气体。因此，通过连续地暴露在第一反应气体 A、惰性气体 P、第二反应气体 B 以及惰性气体 P 中连续地处理衬底，以在衬底表面上制造单层的原子层。在实现期望水平的衬底处理后，使用反应气体的第一和第三复合喷嘴不再起作用，且在衬底连续旋转的同时，在

分别来自第二和第四复合喷嘴的惰性气体流中将衬底冷却到期望的温度。随后，逐渐减小衬底旋转的角速度，衬底旋转完全停止。从衬底表面收回（向外移动）流动分隔板。关闭闸门阀，并使室处于期望的压力水平，以通过将室门打开至衬底转移口（substrate transfer port）而将衬底移出室。

在反应器操作的第二种模式中，在启动所有四个复合喷嘴后，通过切断惰性气体 P 的流以及同样关闭外部排气口中的阀使使用惰性气体 P 的第二复合喷嘴不起作用。第二复合喷嘴的不起作用导致由第一反应气体 A 形成第一单层（原子层）的过程终止，而整个过程转变为高速化学气相处理。可选择地，使用惰性气体 P 的第四复合喷嘴也不再起作用。同样，在高速化学气相处理模式中，所有的流动分隔板保持在收回位置，使得流动分隔板的下边缘基本上远离衬托器表面。

作为如上面所描述的 ALCVP 反应器的操作速度的实例，衬底宽度可为 30cm，而长度可约为 100cm。这样的衬底可绕在直径近似等于 $100\text{cm}/\pi$ ，即约等于 32cm 的衬托器上。假设薄膜材料的各单层厚度为 0.2nm，而衬托器旋转的角速度为 1000 转/min，则可在三分之一米的区域上实现 200nm/min 的原子层沉积速度。ALCVP 反应器可在五分钟内，在三分之一平方米的衬底尺寸上获得 1.0 微米（1000nm）的沉积厚度！通过在下方的实施例中所描述的本发明的应用，进一步详细地解释了本发明：

实施例-1: 铜的原子层沉积

铜膜可如在 2004 年 10 月 27 日提交的第 10/975,169 号美国专利申请中所描述的通过使用在第一复合喷嘴的内部线性注入器内原位产生的具有通式 CuX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 以及 I) 的卤化亚铜以单层精度沉积。卤化亚铜气体随后与源于 H_2 等离子体的活性氢物质（例如，离子物质 H^+ 、自由基 $\text{H}\cdot$ 以及活化的 H_2^* ）结合。可选择地，衬底表面上的 CuX 可与从连接到第二复合喷嘴的内部线性注入器的自由基源获得的氢的自由基（ $\text{H}\cdot$ ）结合。对于铜的单层沉积过程，第一和第三复合喷嘴各自都使用卤化铜前驱物，而第二和第四复合喷嘴都使用源于氢等离子体或氢自由基的物质，以加速整个过程。

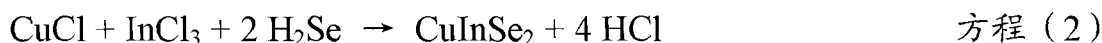
总的反应描述为：



在如方程式(2)中描述的卤化铜氢化的化学过程中,活性氢物质取代了常规的四步原子层沉积过程中的惰性气体 P。可有效的用于此用途的可替代的铜先驱物为:六氟乙酰丙酮合铜(II)(Copper(II) hexafluoro-acetyl-acetonate) [Cu (hfac)₂]、2,2,6,6-四甲基 3,5-庚二酮合铜(II) [Cu(thd)₂]以及其他类似物。

实施例-2: 铜铟联硒化合物合金膜的沉积

铜铟联硒化合物的薄膜可以按 ALD 模式通过使用如在上面实施例-1 中描述的铜的前驱物之一沉积,其与铟的适当的前驱物结合,例如铟的卤化物,例如可在线性注入器内原位产生的三氯化铟 [InCl₃] [参考在 2004 年 10 月 27 日提交的第 10/975,169 号美国专利申请]、三甲基铟 [(CH₃)₃In]、一氯二甲基铟 (di-methyl indium chloride) [(CH₃)₂In-Cl]、六氟戊二酮铟 (indium hexa-fluoro-pentanedionate) [C₁₅H₃F₁₈O₆In] 以及其他类似物。铟的前驱物不限于上面列举的前驱物。优选的硒先驱物为可以如在 2004 年 10 月 27 日提交的第 10/975,169 号美国专利申请中描述的由固体硒和氢原位产生的 H₂Se 气体。合成铜铟联硒化合物薄膜的整个化学反应可给出为(为简洁起见,反应只显示了卤化物和硒化氢气体):



在 ALD 过程中,可将氮用作净化的惰性气体。在图 6A 中显示了可用于此目的的 ALCVP 反应器的结构,其中双重内部线性注入器可用于向室内注入 CuCl 和 InCl₃ 蒸汽。同样,如图 17 和 18 中描述的 ALCVP 反应器结构可为此目的高效地使用。

实施例-3: 铜铟镓硒 (CIGS) 梯度成分膜 (Copper Indium (Gallium) Selenide (CIGS) Graded Composition Films) 的沉积

通过厚度改变成分的薄膜可以按 ALD 模式通过使用如图 17 和 18 中描述的 ALCVP 反应器沉积。铜和铟的源如所描述的,但不限于上面描述的铜和铟的源。这些源可与适当的镓源以及 H₂Se 结合,镓源例如但不限于三甲基镓 [(CH₃)₃Ga]、一氯二乙基镓 [(C₂H₅)₂Ga-Cl], 而 N₂ 作为净化气体。

在铜铟镓硒膜的 ALD/CVD 沉积过程中,在保持 H_2Se 气流的同时,增加铟的流,成比例地减少镓的流。在 ALD 或在 CVD 模式中的过程顺序对于获得梯度光学带隙、大面积且高质量的太阳能吸收体材料是非常有价值的,在太阳能吸收体材料中,材料的成分和光学带隙可相对于膜厚调整。

实施例-4: 硫化锌/硒化锌膜的沉积

ZnSe 的薄膜可通过使用 $ZnCl_2$ 作为锌源,而 H_2S 或 H_2Se 分别作为硫和硒的来源沉积。 $ZnCl_2$ 可在如美国第 11/号专利中描述的内部线性注入器内原位产生。可选择地,二甲基锌 $[(CH_3)_2Zn]$ 可用作锌源。

实施例-5: 铜铟镓硒与硫化锌/硒化锌双层膜的沉积

在薄膜光伏太阳能电池中,CIGS 用作吸收体层,而 ZnSSe 是窗口层(window layer)。可通过使用如图 17 中描述的 ALCVP 反应器结构,其中 A_1 =铜源, A_2 =铟源, A_3 =镓/锌源,而 B_1 =硒源以及 B_2 =硫源,首先如上面的实施例 3 中所示的沉积 CIGS 薄膜而获得铜铟镓硒(CIGS)/ZnSSe 薄膜的双层膜。在这样的过程顺序中,ZnSSe 膜可沉积在已经形成在相同的室内的 CIGS 膜的顶部,而不破坏真空环境。可通过 ALD 或 CVD 方法沉积 CIGS 和 ZnSSe 两者或薄膜中的一层。这样的过程顺序对于通过保持吸收体层和窗口层之间的界面的完整性提高太阳能电池的效率可能是非常有价值的。

已参考具体的实施方式显示和描述了本发明,所述实施方式应仅被认为是实例,且并不限制本发明实际应用的范围。因此,在技术过程、结构、材料、形状和成分中的任何变化和改性都是有可能的,前提是这些变化和改性没有偏离专利的权利要求。例如,基本线性形状的复合喷嘴可由跨过衬托器的高度的一组多个单一喷嘴代替。在几个实施方式中的衬托器已被描述为圆形筒(round drum)或具有多个面和多边形截面的可旋转元件。然而,在上面描述的至少一个实施方式中,系统使用两个旋转筒,而衬底或衬底载体绕着两个筒传送。因此,衬托器是室内的一种传送机构,而在本发明的范围内,多种传送机构是可能存在及可能的。可选择地,将流喷射到衬托器的整个高度的单点喷嘴(single-point nozzle)可有效地用来覆盖衬底。另外,可通过使用上面描述的装置和方法获得各种各样的化学过

程。而且，过程顺序可根据过程化学和期望的产品适当地更改；然而，所有这样的更改都将落入本发明的范围内。可在过程参数，例如气体流速、衬底温度、衬底旋转速度和室压力的宽范围内调制这样的反应器的操作。除沉积外，本发明同等地应用于其他宽领域的处理，例如材料的蚀刻或去除、光刻胶的剥除、在微结构中残余物灰化后或蚀刻后的清洗、去除处理室的内表面上的沉积物等等。因此，本发明包括宽领域的衬底处理，并由本发明人称为原子层化学气相处理“ALCVP”，而处理室称为 ALCVP 反应室。而且，如所描述的本发明的结构并不局限于特定的化学过程，且可在本发明的范围内有效地进行范围广泛的化学过程。衬底形状在形状上不必要局限于圆形或矩形，而可具有方形、多边形或任何其他形状。与显示和描述的复合喷嘴不同的复合喷嘴的各种组合与布置也是可能的。而且，除了截面为圆形和八边形外，衬托器在形状上还可以是多边形的。就复合喷嘴来说，内部线性注入器不一定是圆柱形管，而可以具有圆锥形或任何其他形状。足够并可行地详细讲授了这样的衬底处理装置和方法。

另外，在上面描述的所有的 ALCVP 反应器结构中，衬托器可配备有电磁能源 (electromagnetic source of energy)，例如射频激励 (radio-frequency excitation)，而且衬托器也可适当偏斜，以调制被处理的薄膜的性质以及在衬底表面发生的化学反应的性质。可选择地，至少一个内部线性注入器可连接到等离子体源，或者一个线性注入器也可连接到自由基的源，以促进较低温度下薄膜的处理反应。

同样地，在上面描述的所有的原子层化学气相处理装置结构中，装置操作的模式可从分立的原子层处理原位转换为高速化学气相处理（沉积、蚀刻或表面改性）操作模式。在原子层化学气相处理模式期间，在使用反应气体以及惰性气体的所有的复合喷嘴在开始操作的同时，所有的矩形流动分隔板向着衬底降低，以帮助断开在衬底表面上形成的边界层。同时，可通过或者切断流向衬底的惰性气体流及/或通过将所有流动分隔板从衬底表面移开来实现操作的高速模式。

另外，相当重要地注意到，在本发明的 ALCVP 装置的所有结构中，反应气体局部地注入，并且也局部且分别地收集。在下游管道布置中，第

一复合喷嘴注入器的排气臂 (exhaust arm) 以及第二复合喷嘴注入器的排气臂都连接到 Y (或 T) 形连接器, 所述的连接器又通过节流阀和化学前驱物收集/凝结阱连接到真空泵。类似的下游管道布置分别用于第三和第四复合注入器。在 ALCVP 装置的排气部分中的这样的管道布置将高度反应的化学前驱物的下游混合物转移, 并大大有利于以相对纯净的形式回收前驱物的未使用的部分, 用于前驱物的可能的再利用, 以实现有效的操作上的节约。同样, 这样的布置也大大地减少了下游排出物的量、废物治理的范围以及与之相关的费用。另外, 在此描述的各种各样的反应器结构也有助于最优化化学前驱物的消耗。这些反应器的组合有助于在本质上提高总的处理速度, 且也有助于提高本发明中描述的装置的操作效率。

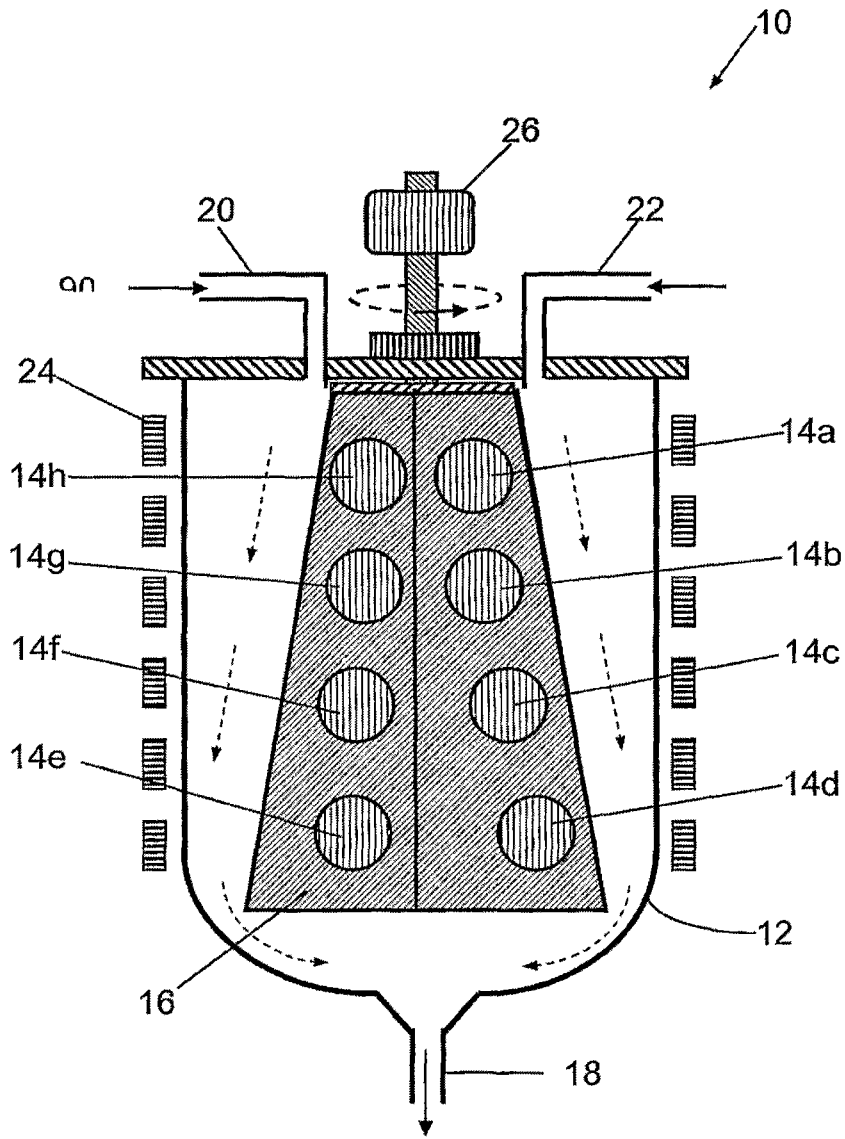


图1
(相关技术)

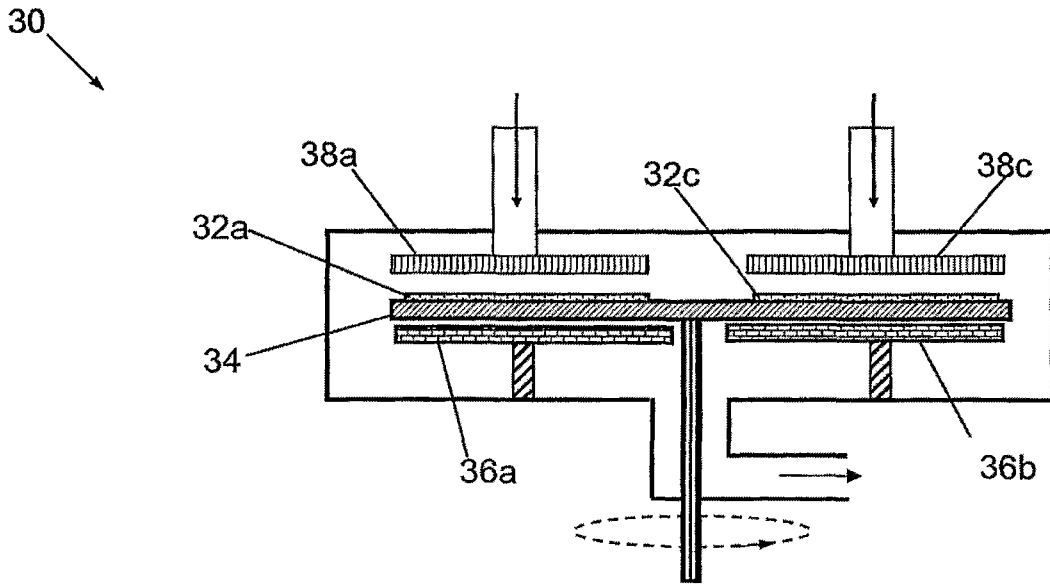


图2A
(相关技术)

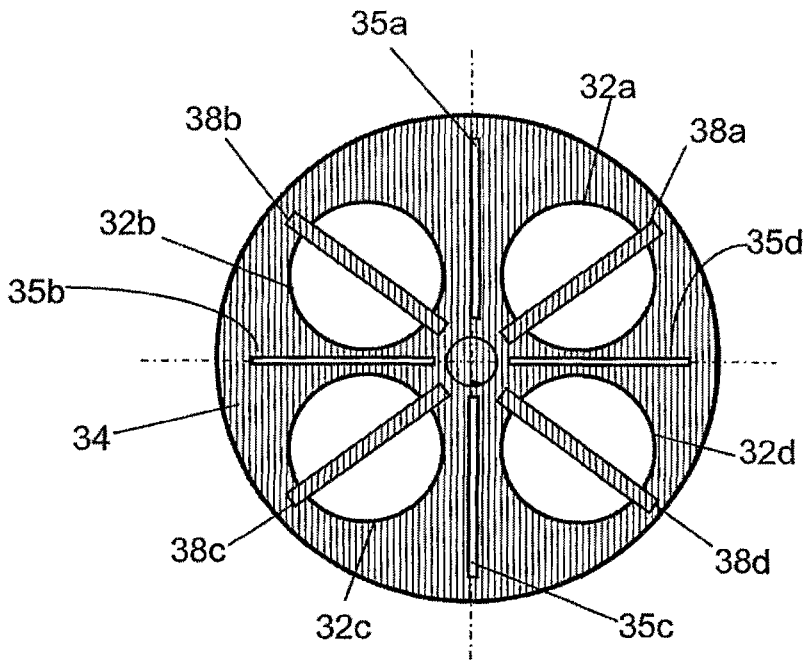


图2B
(相关技术)

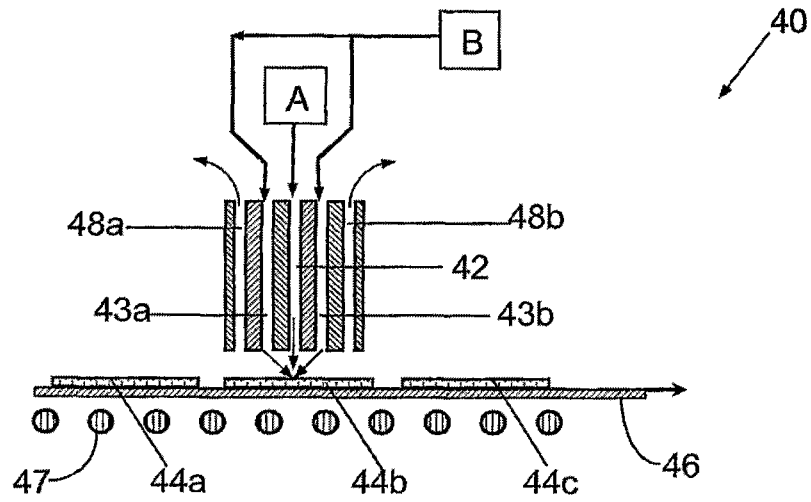


图3A
(相关技术)

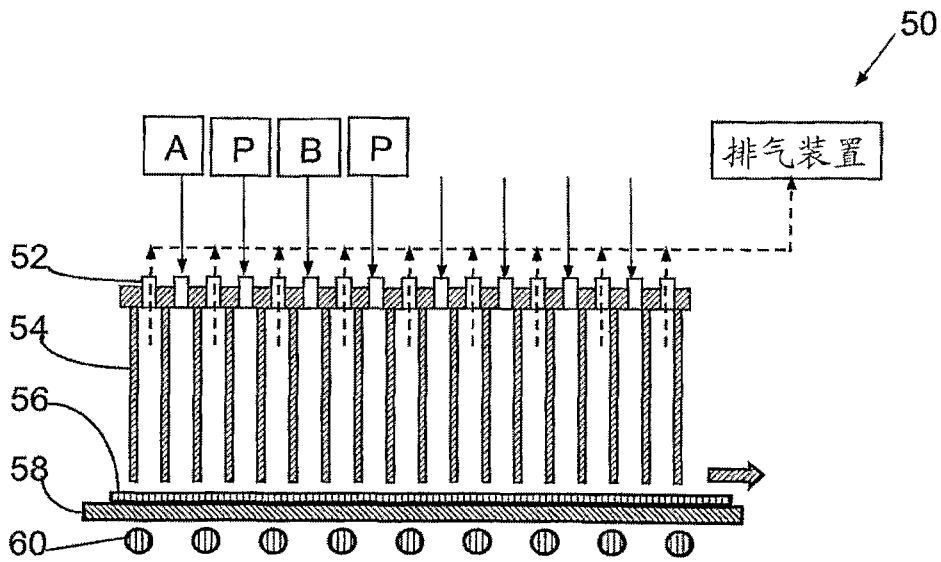


图3B
(相关技术)

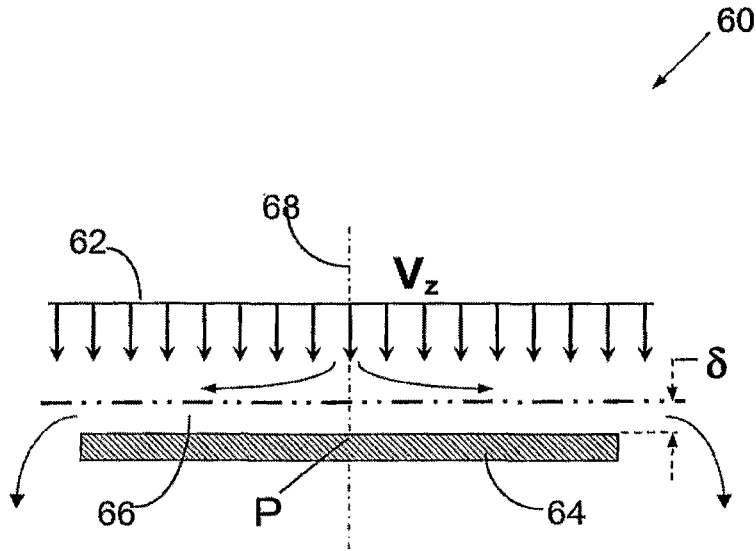


图4A
(相关技术)

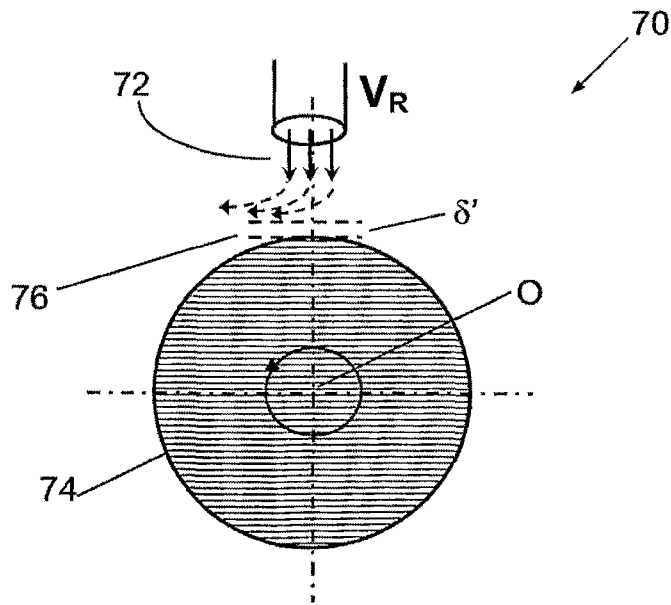


图4B
(相关技术)

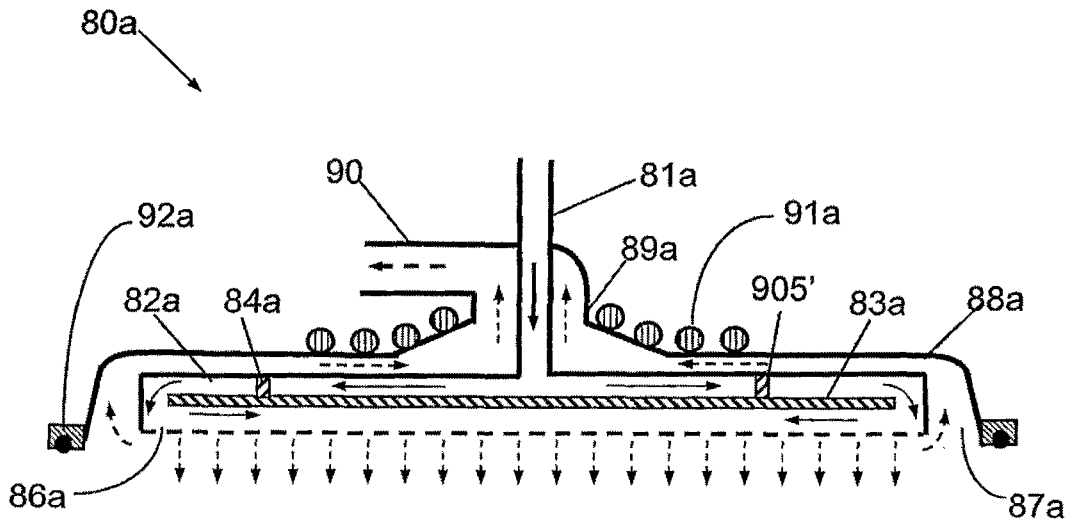


图 5A

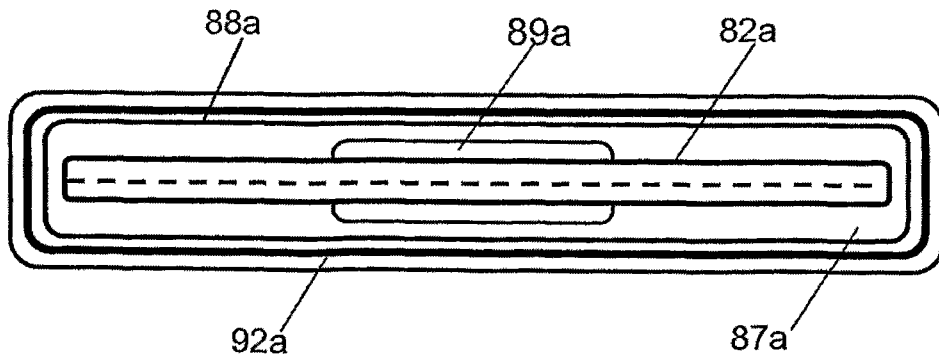


图 5B

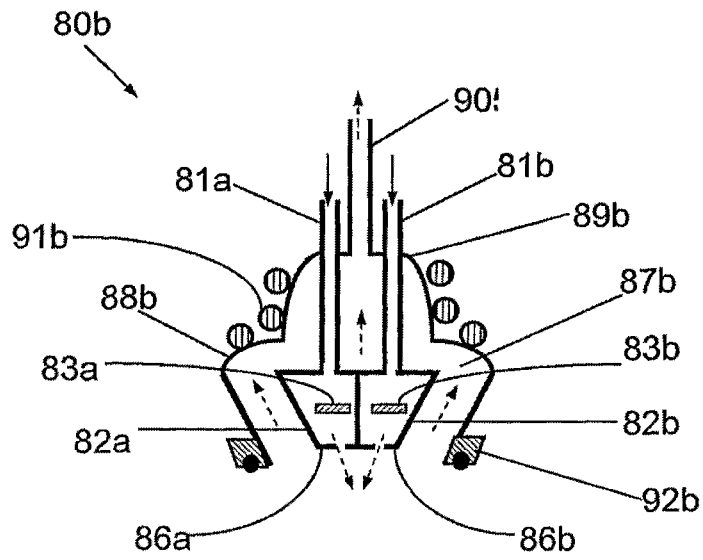


图6A

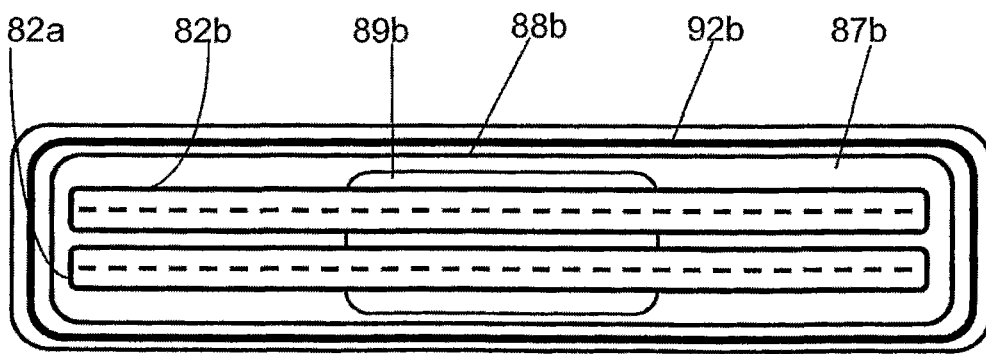


图6B

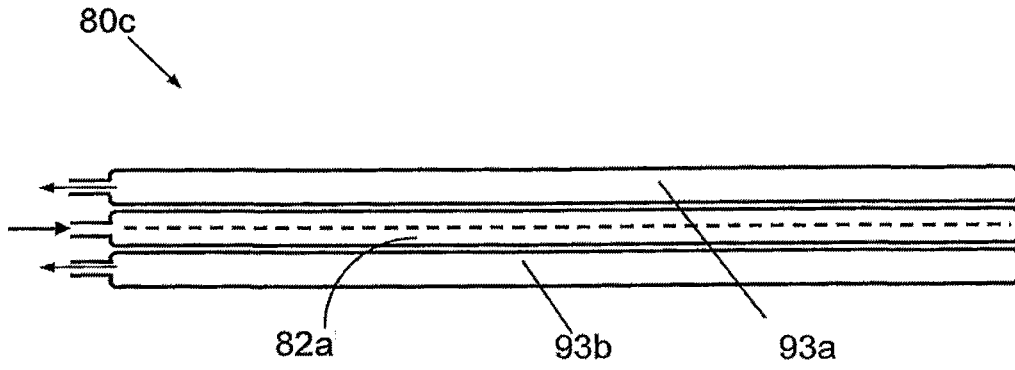


图7

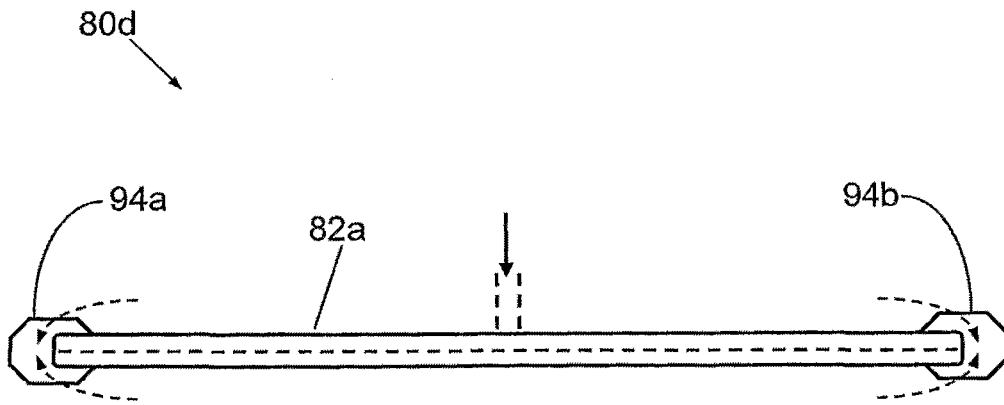


图8

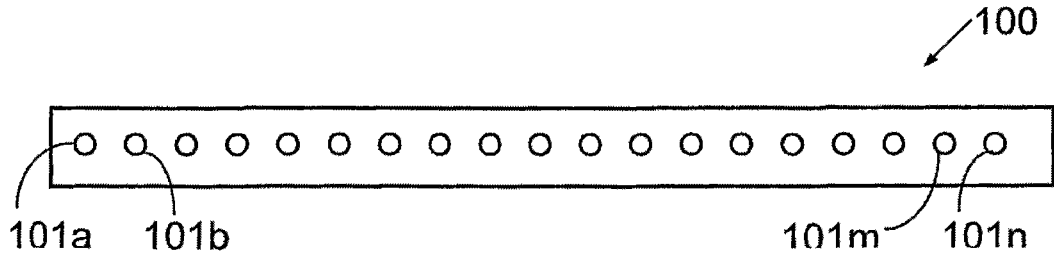


图9A

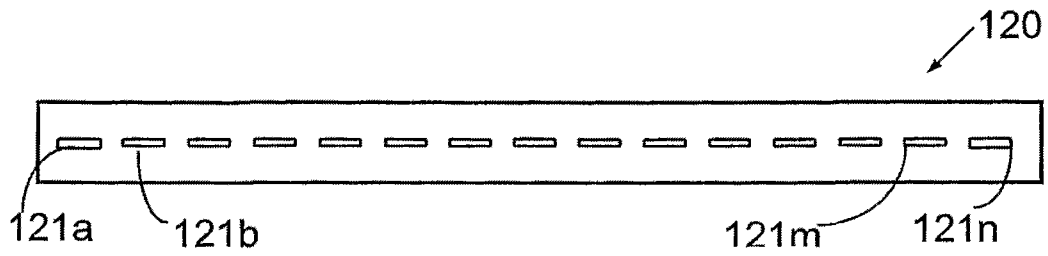


图9B

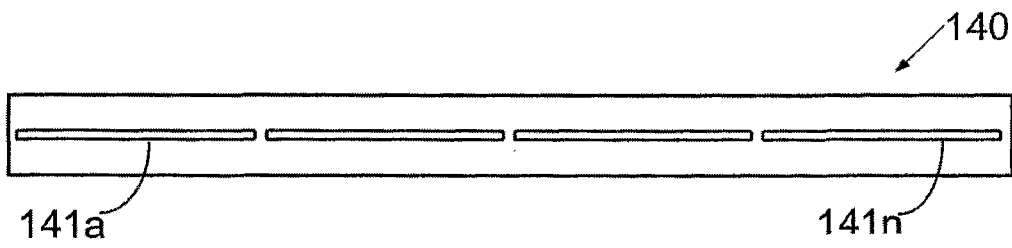


图9C

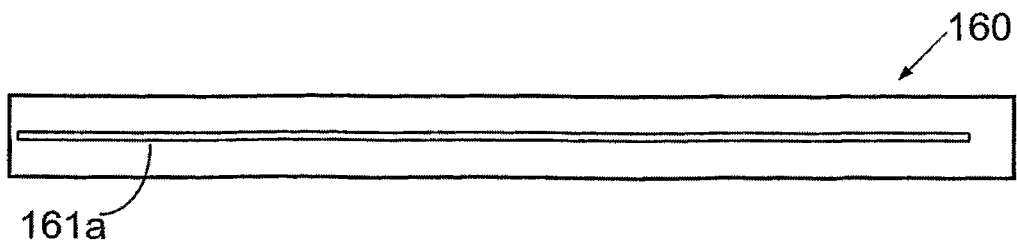


图9D

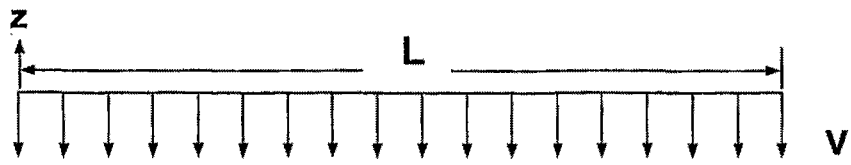


图10A

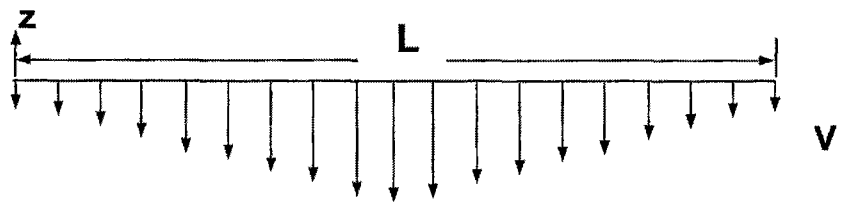


图10B

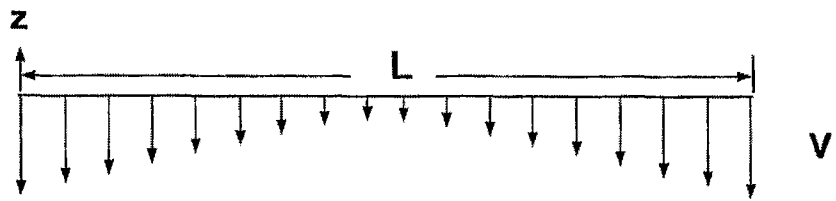


图10C

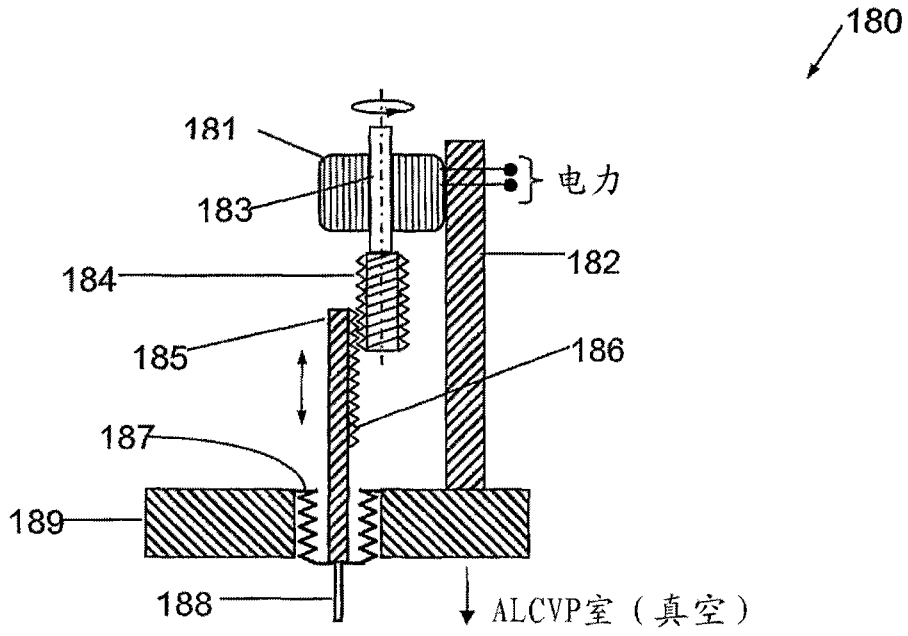


图11A

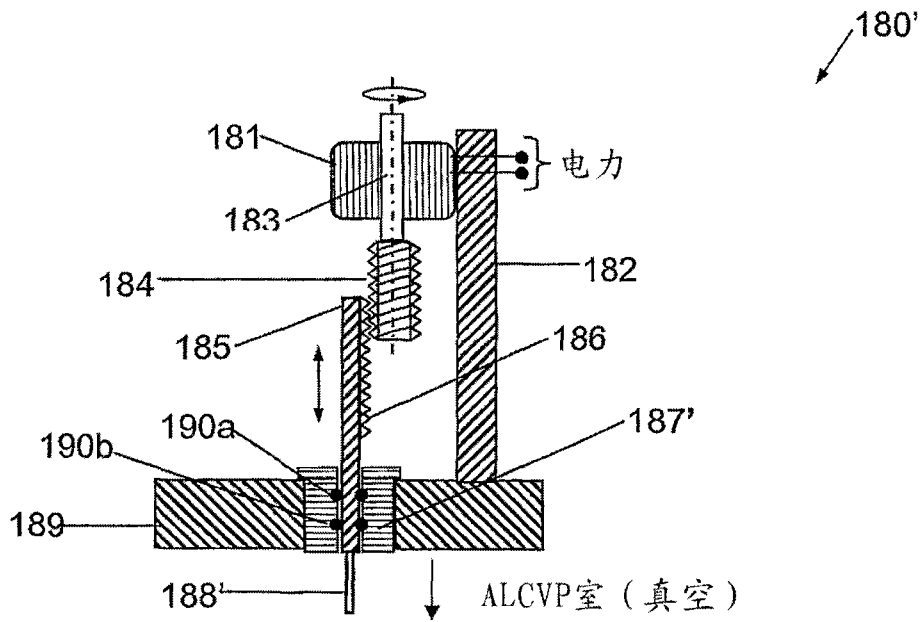


图11B

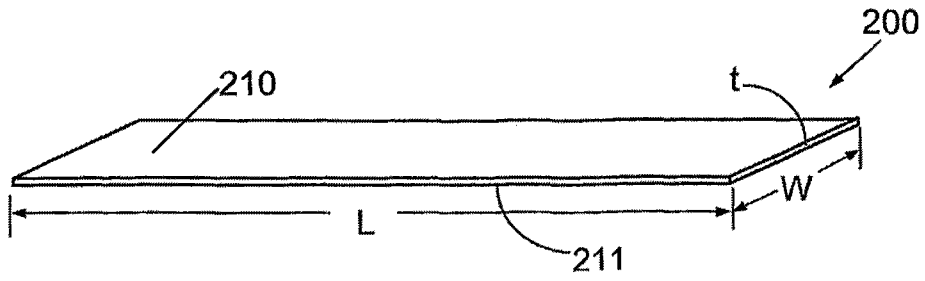


图12A

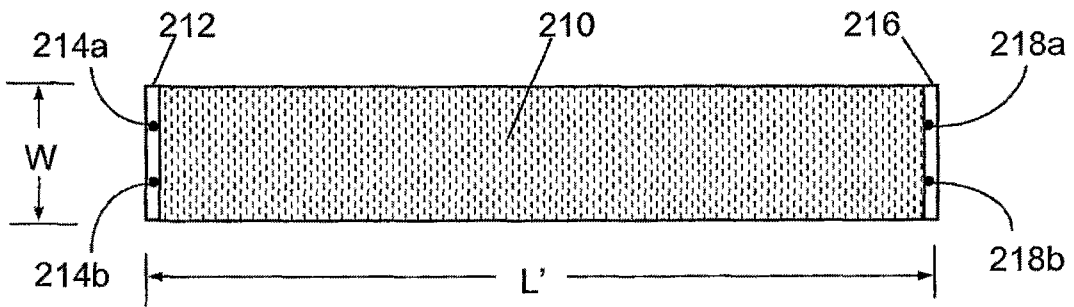


图12B

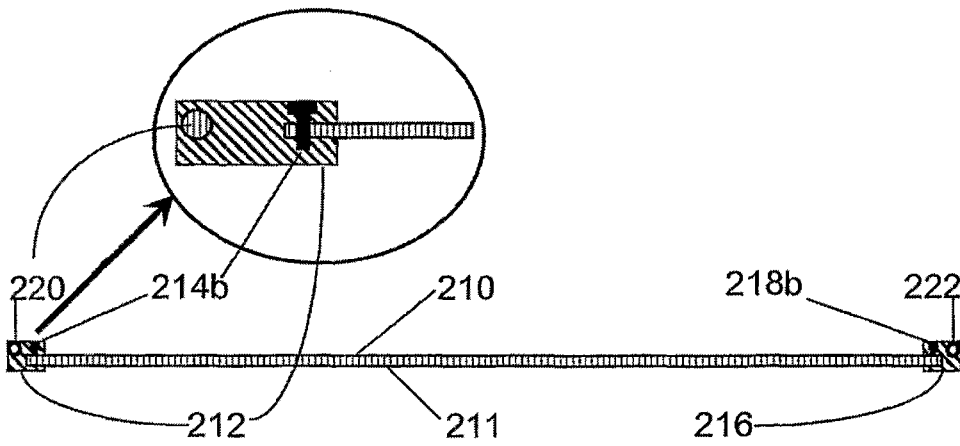


图12C

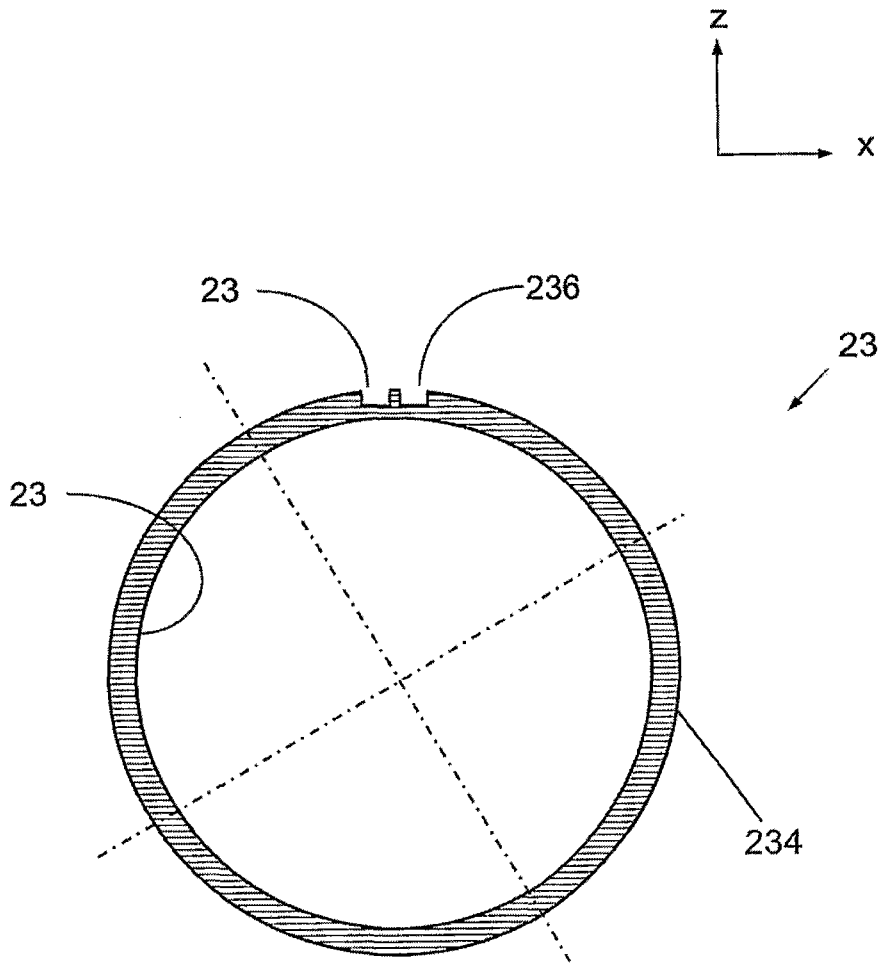


图13

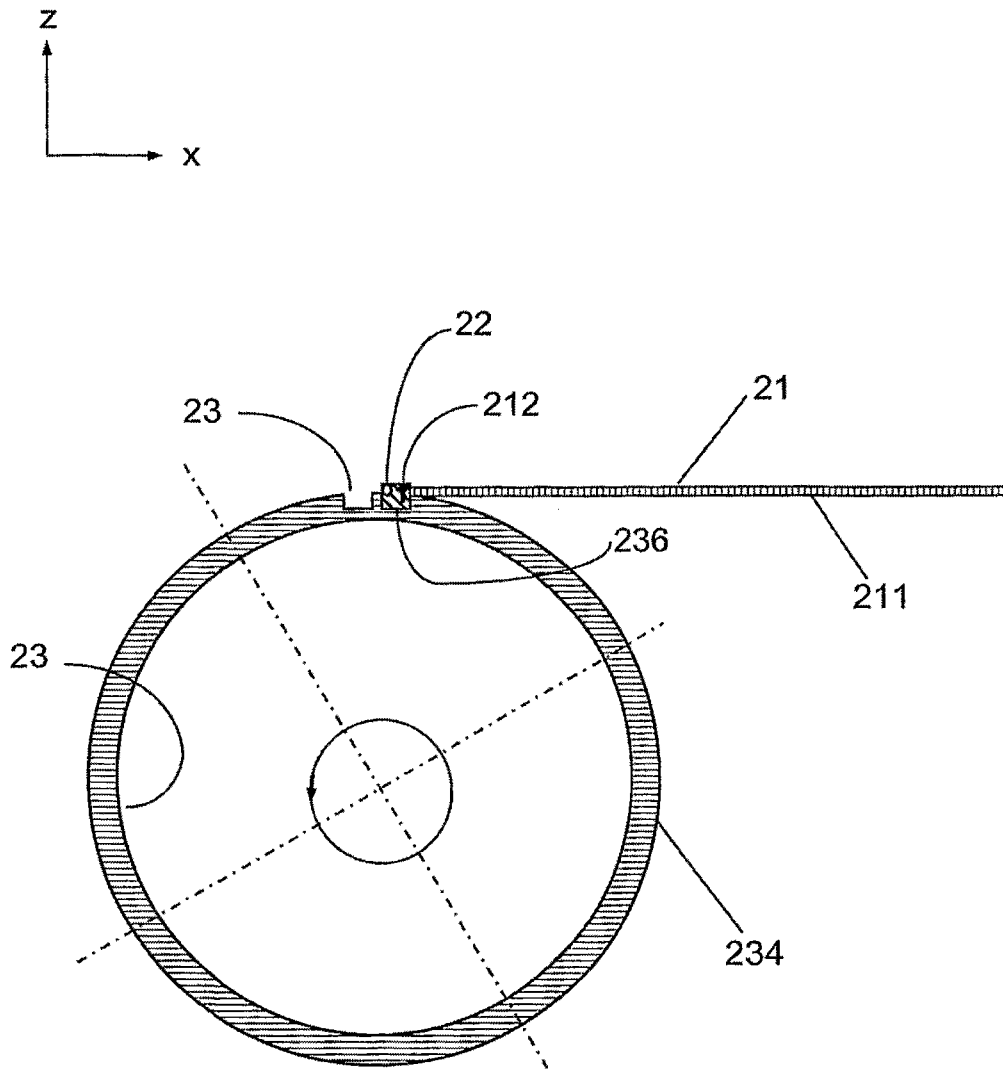


图14

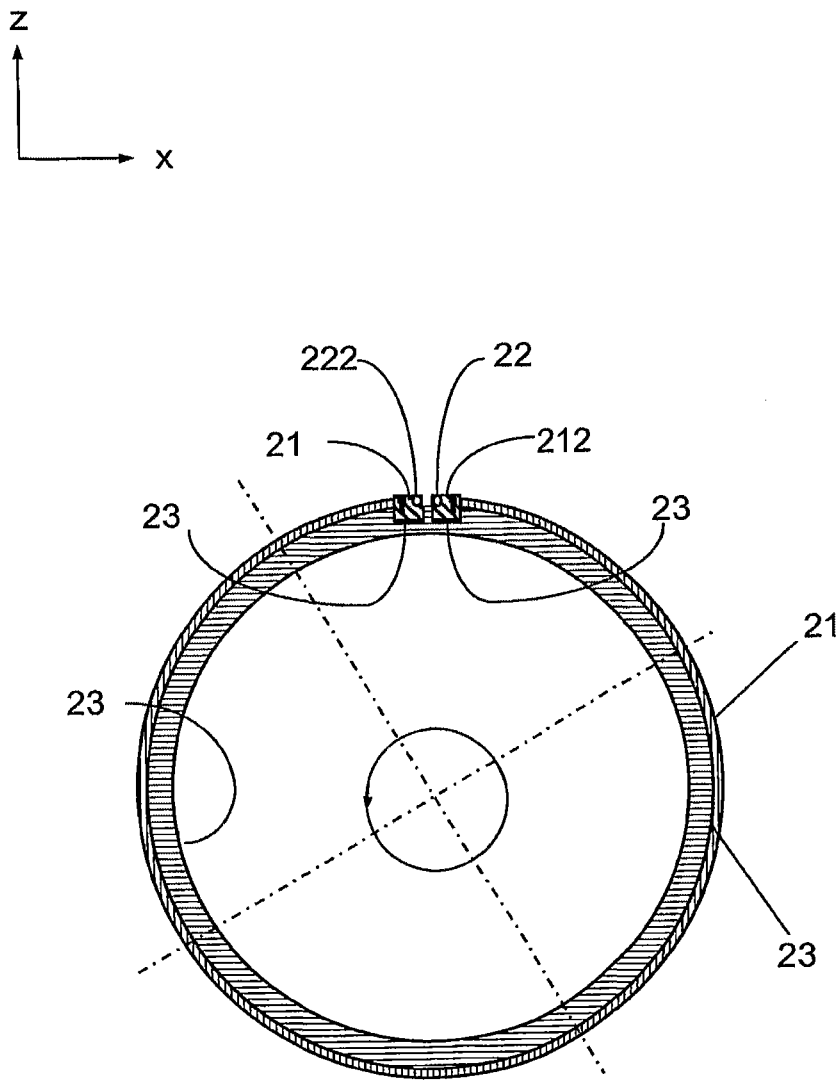


图15

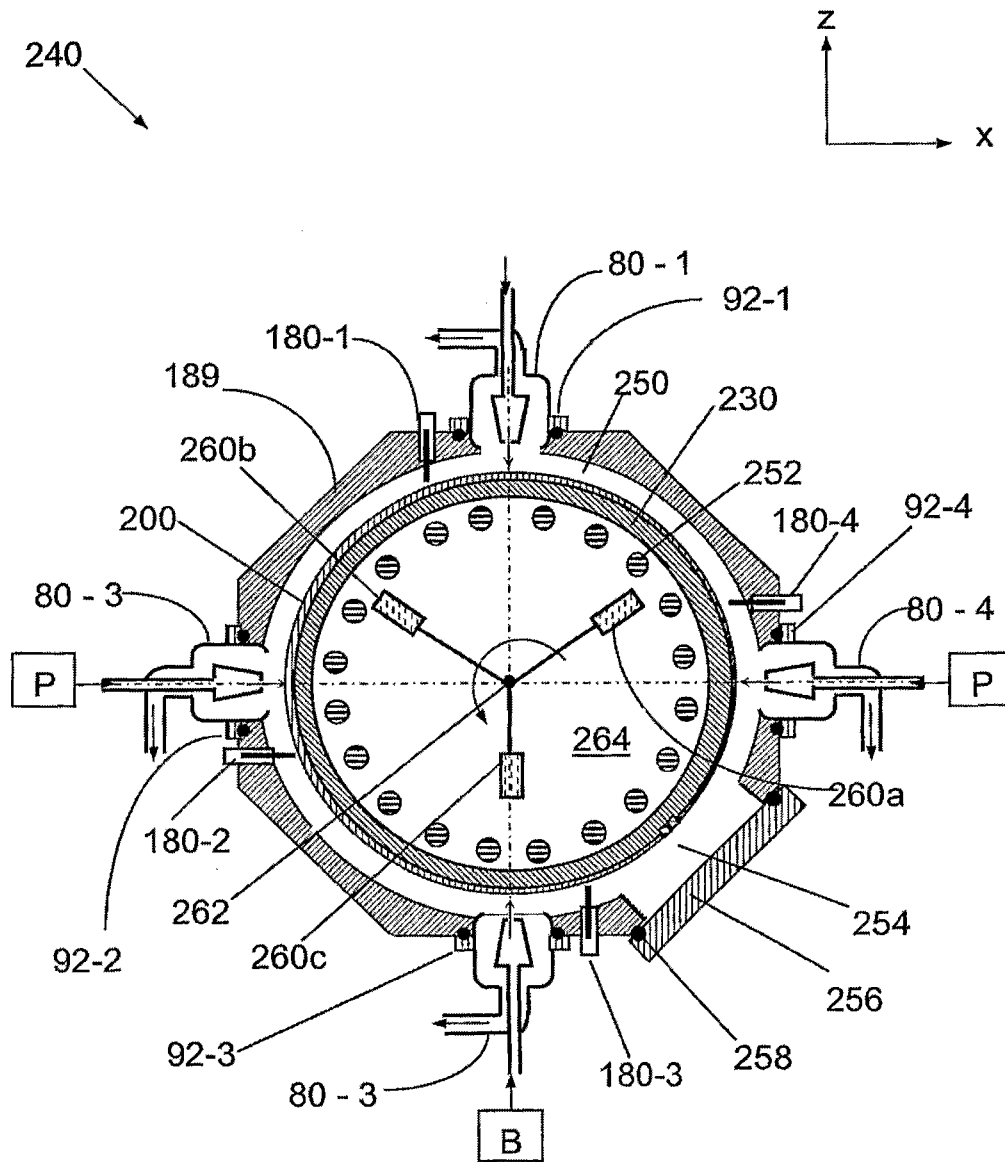


图16

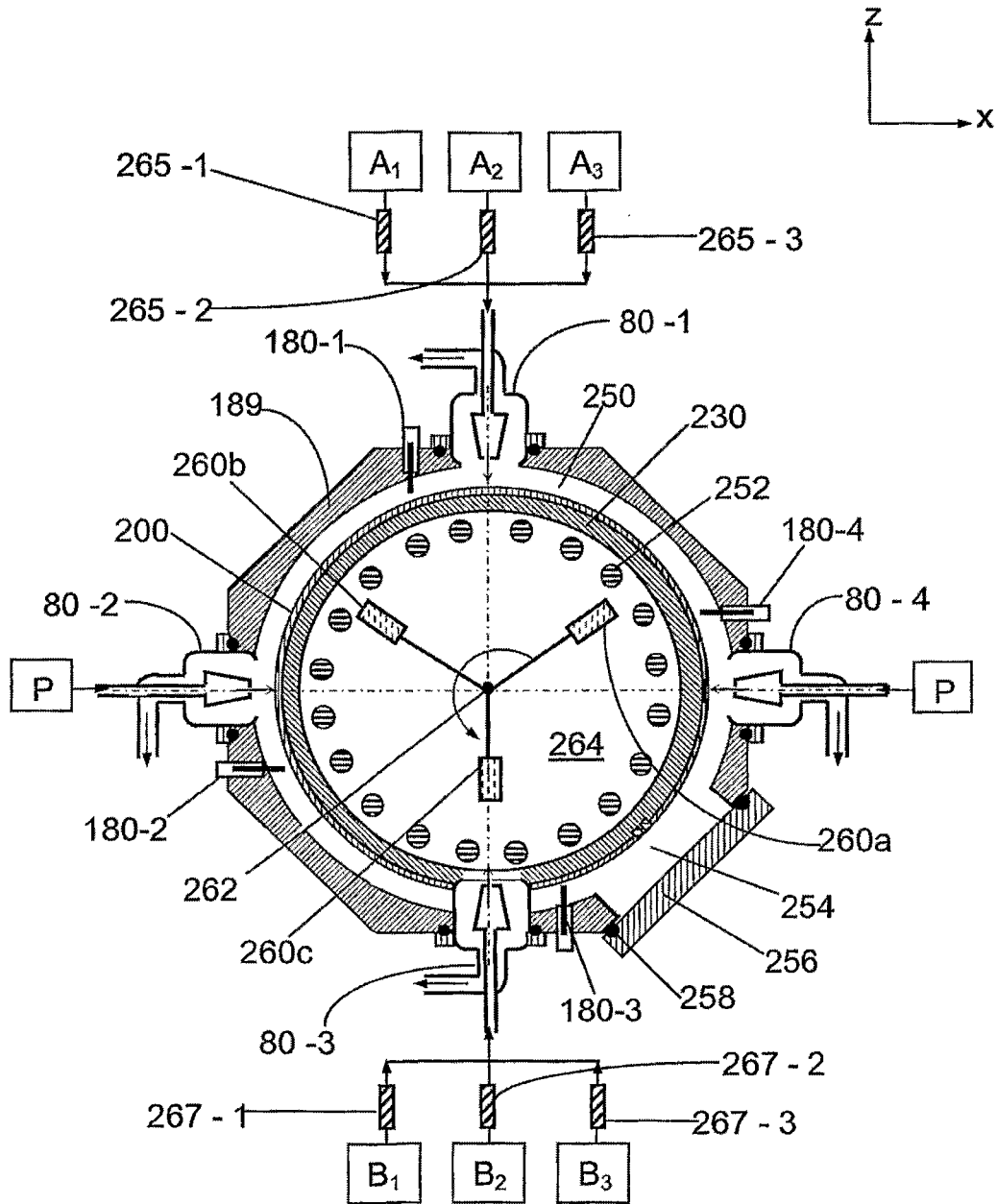


图17

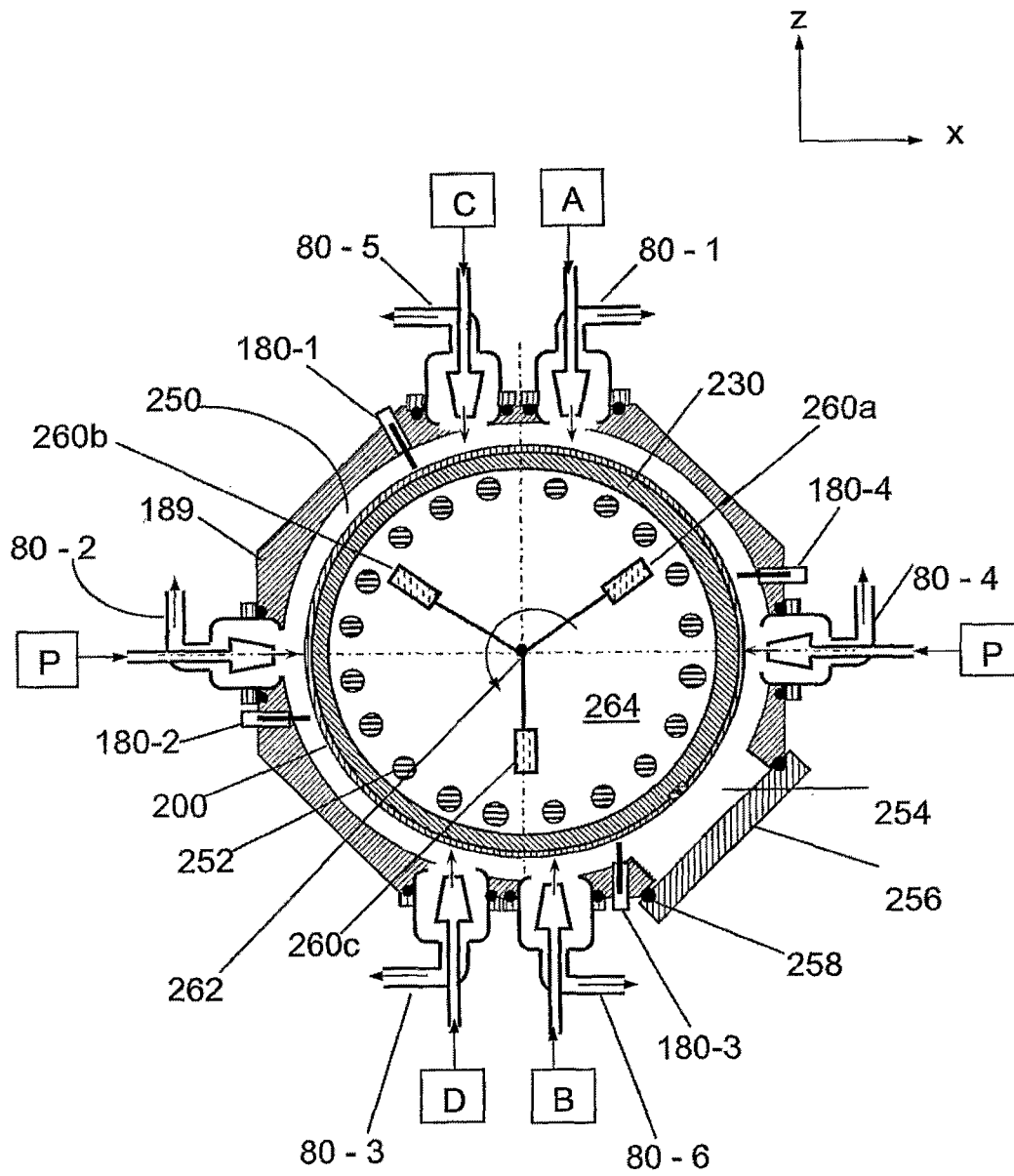


图18

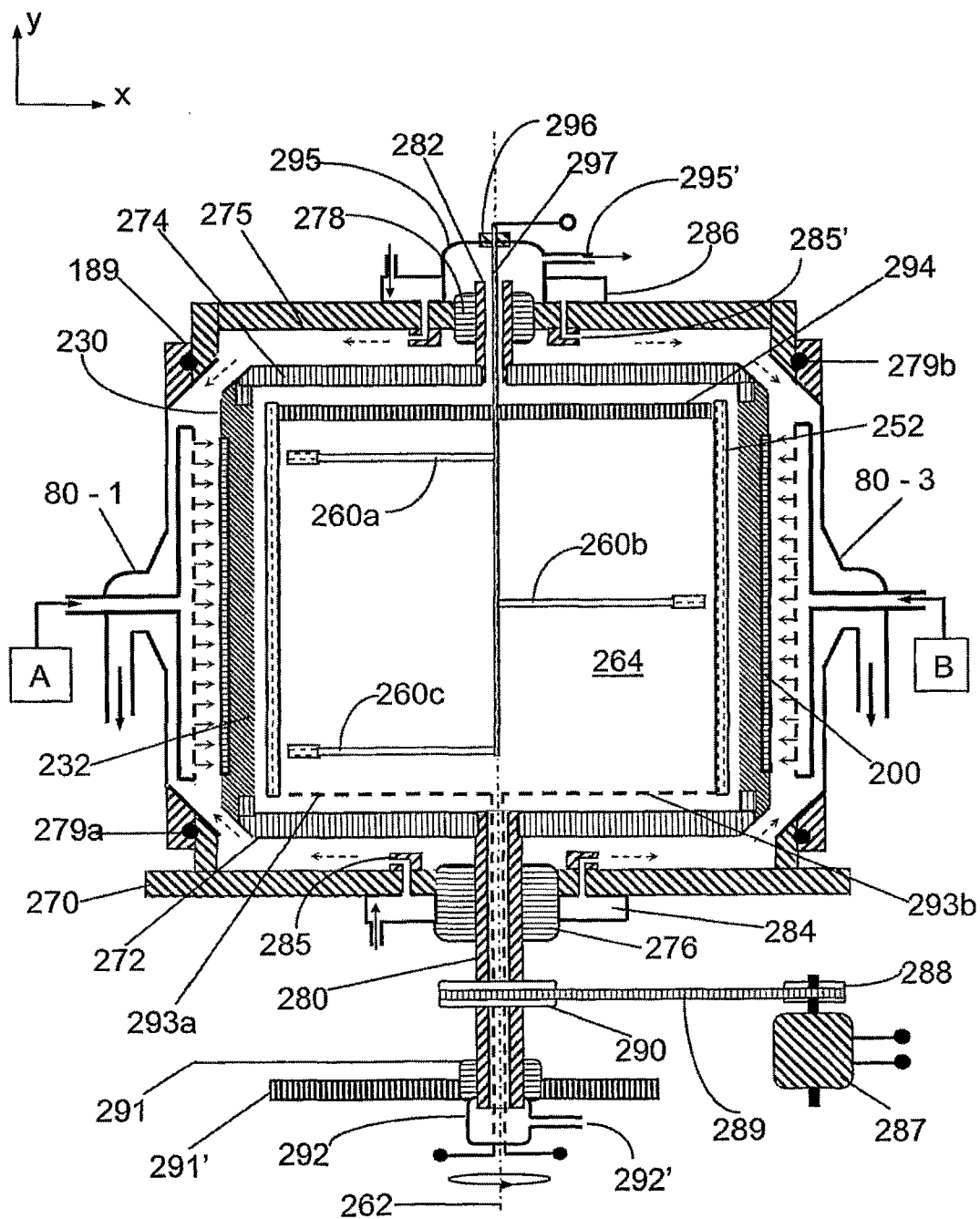


图19

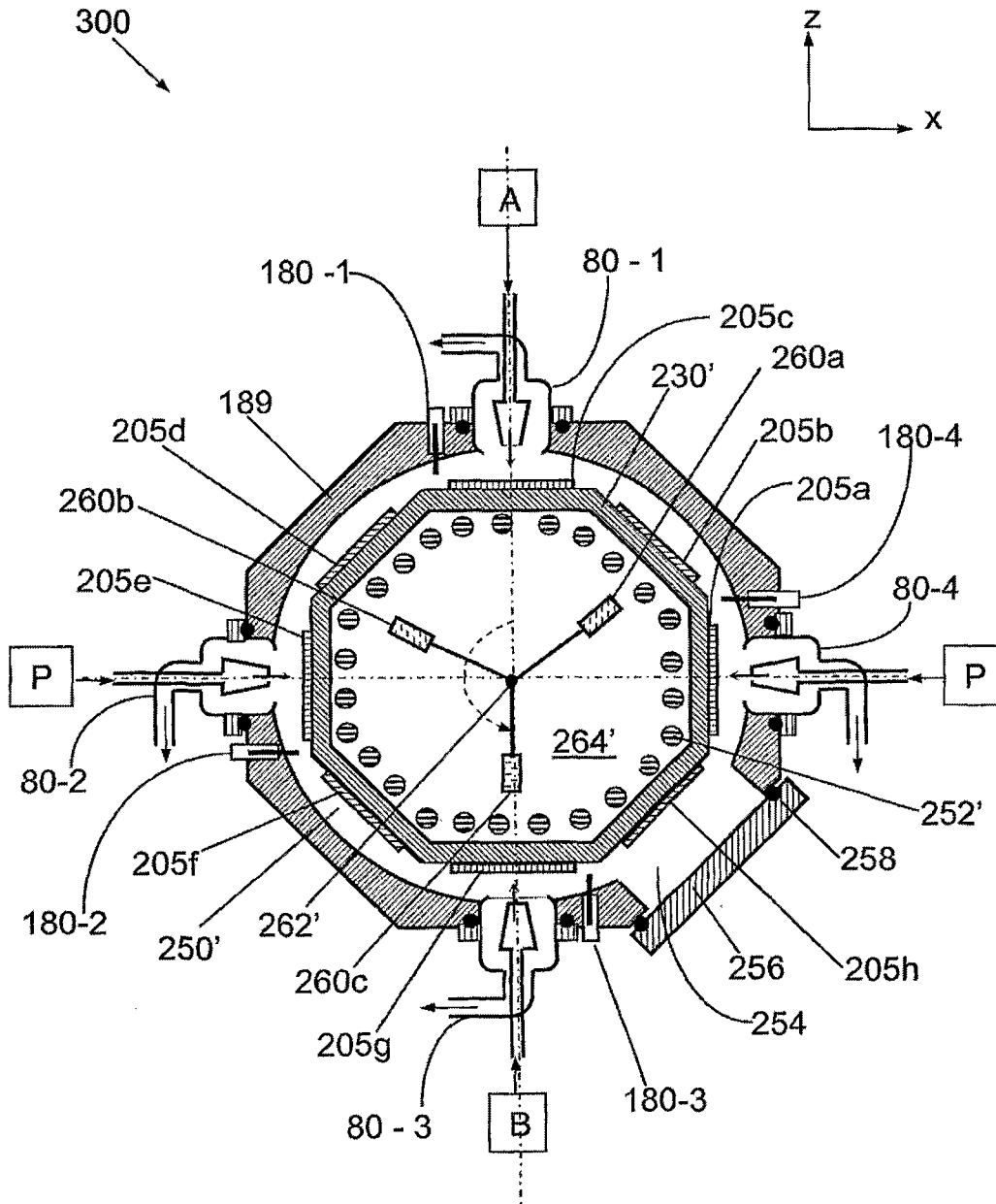


图20

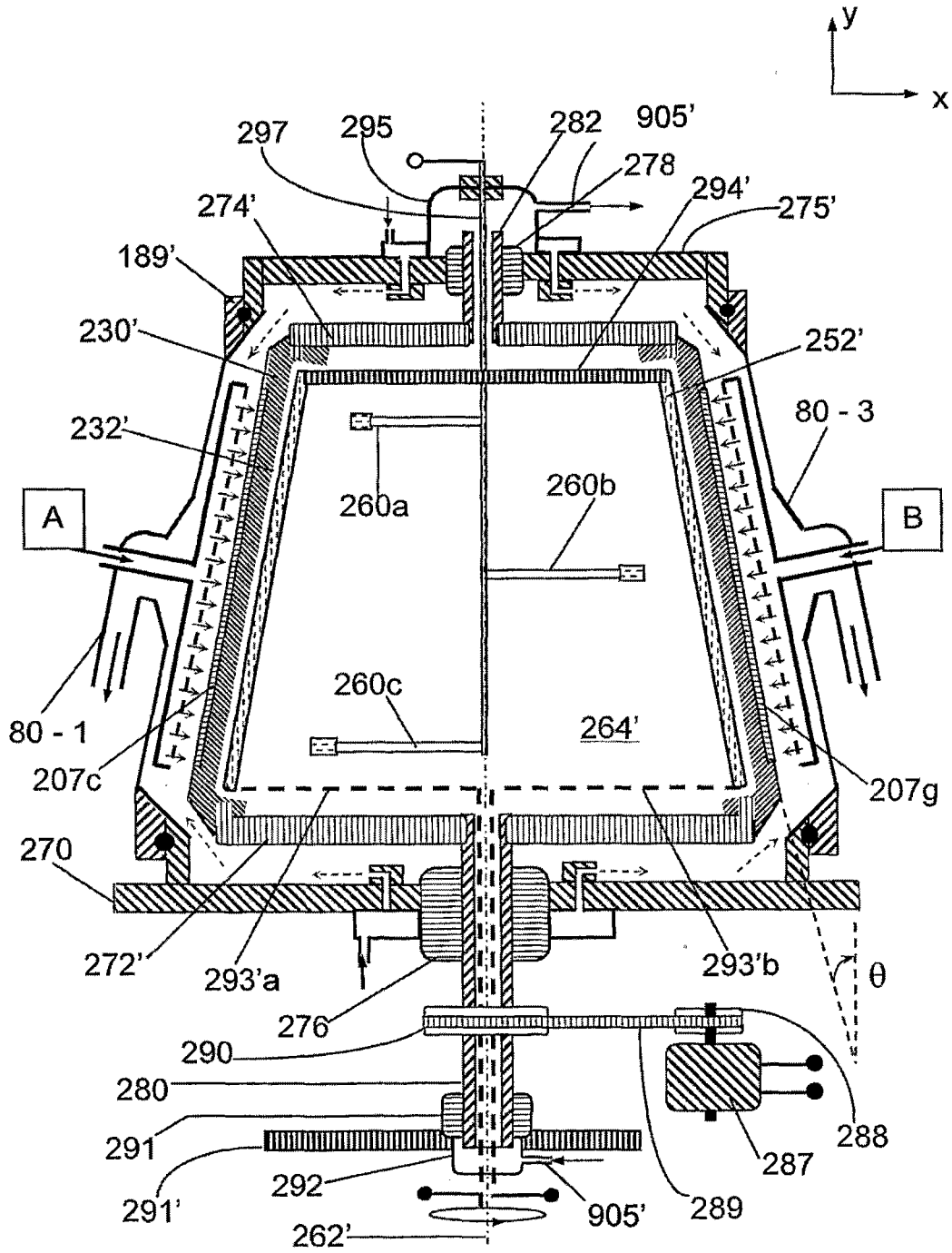


图 21

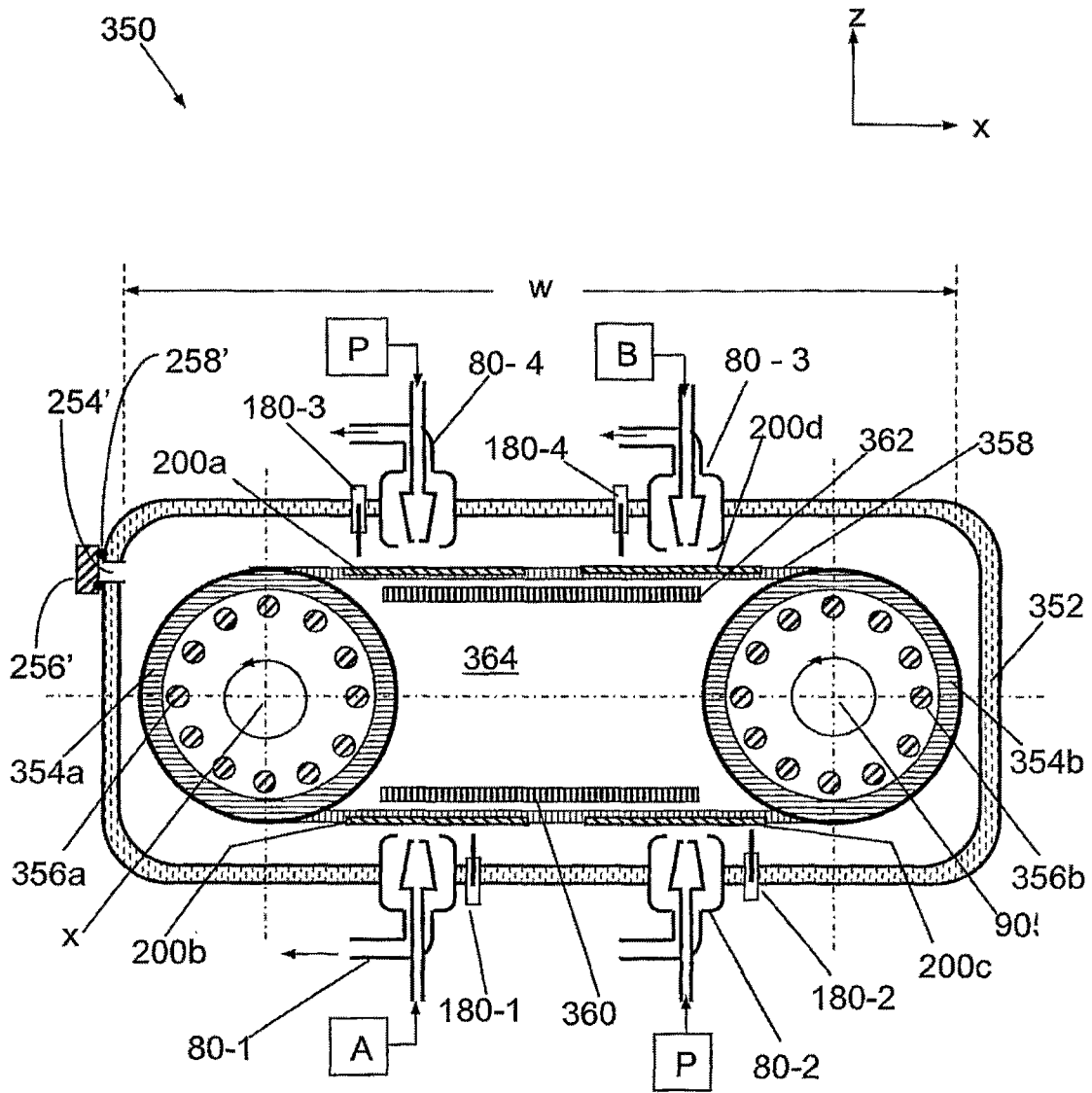


图22

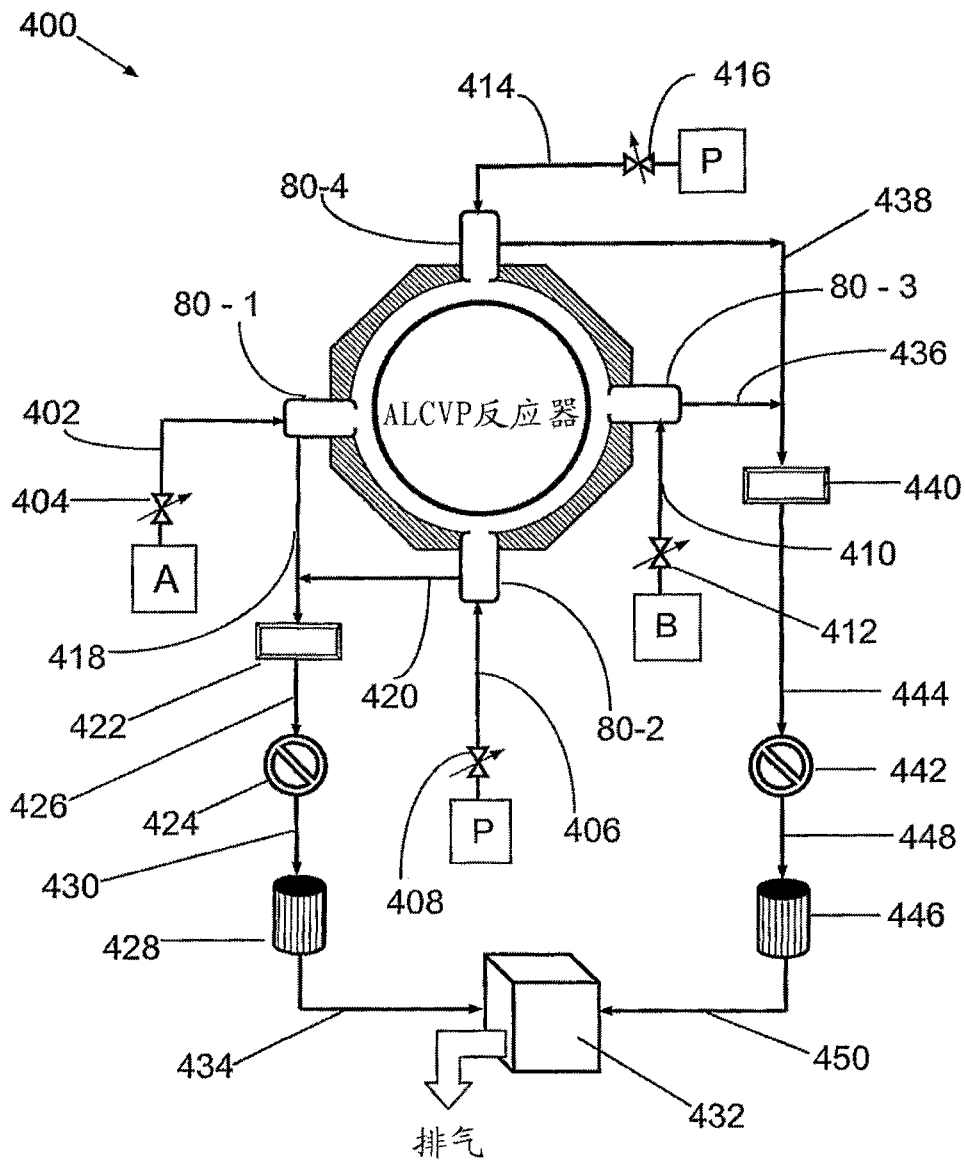


图23

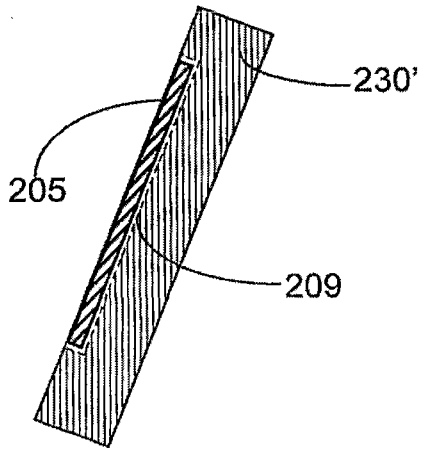


图 24A

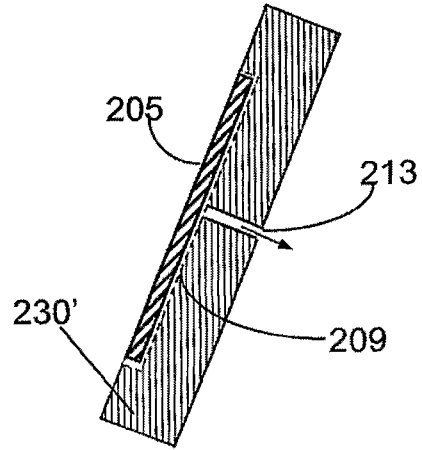


图 24B

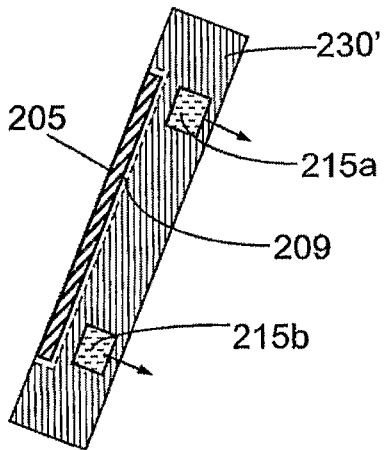


图 24C

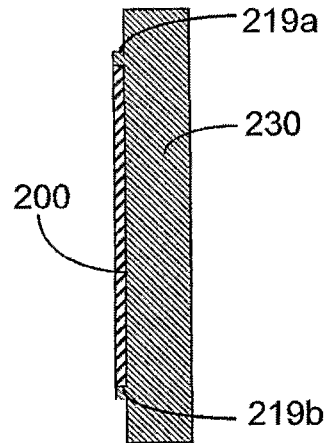


图 24D

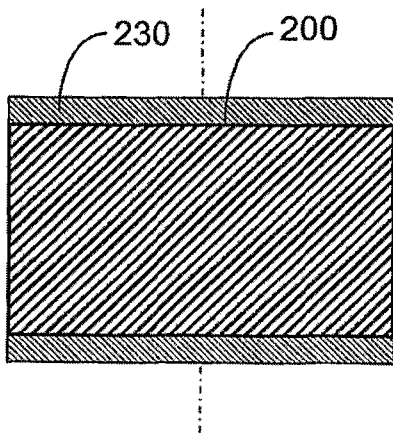


图 25A

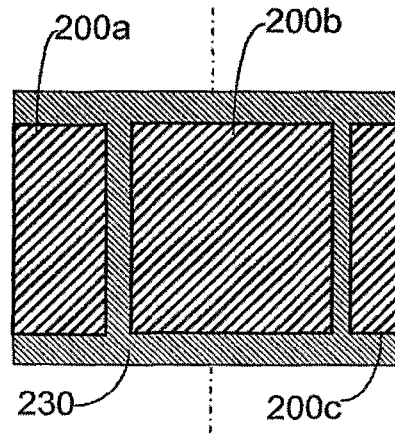


图 25B

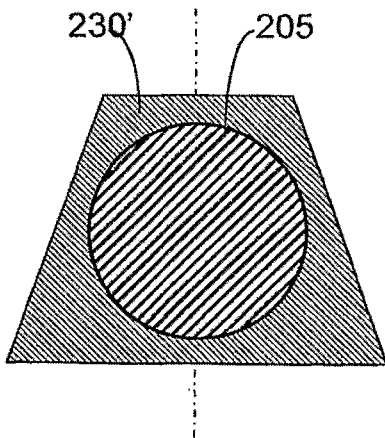


图 25C

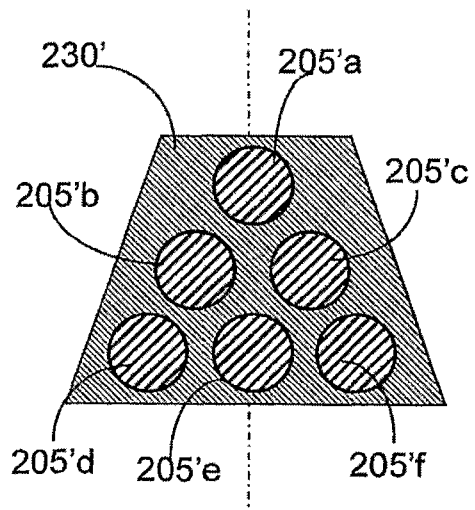


图 25D