



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102027603 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200880108812. 0

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 17

B05D 7/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

C23C 16/455(2006. 01)

11/861, 618 2007. 09. 26 US

C23C 16/30(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 03. 26

WO 2006/071126 A1, 2006. 07. 06,

(86) PCT申请的申请数据

CN 1990492 A, 2007. 07. 04, 全文.

PCT/US2008/010801 2008. 09. 17

US 4413022 A, 1983. 11. 01,

(87) PCT申请的公布数据

WO 2007/000186 A1, 2007. 01. 04, 全文.

W02009/042051 EN 2009. 04. 02

Matti Putkonen 等. Atomic layer

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

deposition of polyimide thin films. 《Journal of Chemistry》. 2006, 第 17 卷 (第 7 期),

地址 美国纽约州

审查员 杜秋雨

(72) 发明人 D·C·弗里曼 D·H·莱维

P·J·考德里-科尔文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 赵苏林 李连涛

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

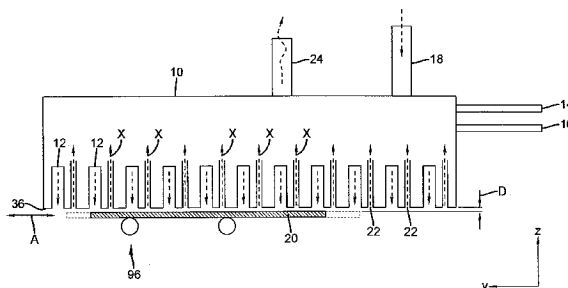
权利要求书2页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

沉积有机材料的方法

(57) 摘要

一种通过原子层沉积在基板上制备有机薄膜的方法,所述方法包括同时引导一系列气流沿着基本上平行的伸长的通道通过,其中该系列气流包括依次的至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体和第二反应性气态材料,任选重复多次,其中所述第一反应性气态材料能够与用第二反应性气态材料处理过的基质反应,其中所述第一反应性气态材料、第二反应性气态材料或者二者为挥发性有机化合物。在有机薄膜的沉积过程中,所述方法基本上在大气压下或高于大气压下进行,其中沉积过程的基质温度低于 250℃。



1. 一种通过原子层沉积在基板上制备有机薄膜的方法,包括同时引导一系列气流沿着基本上平行的伸长的通道方向,其中该系列气流依次包括至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体和第二反应性气态材料,任选重复多次,其中所述第一反应性气态材料能够与用第二反应性气态材料处理过的基板表面反应,并且第二反应性气态材料能够与被第一反应性气态材料处理过的表面反应,以形成薄膜,其中所述第一反应性气态材料、第二反应性气态材料或者二者为挥发性有机化合物,

其中所述方法基本上在大气压下或高于大气压下进行,其中沉积过程中的基板温度低于 250°C,并且其中沉积的有机薄膜包括至少 20 个原子重量百分数的碳,且所述方法在沉积体系中进行,所述沉积体系包含:

(a) 分别用于多个气态材料的多个源,其中所述气态材料至少包括分别用于第一、第二和第三气态材料的第一、第二和第三源;

(b) 至少一个输送头,其用于将多个气态材料输送至接受薄膜沉积的基板,所述输送头包括:

(i) 包括至少第一、第二和第三入口的多个入口,其中所述第一、第二和第三入口分别用于接收所述第一、第二和第三气态材料;

(ii) 输出面,其与基板间隔一定距离并且包括多个基本上平行的伸长的输出开口,其中所述输出开口用于第一、第二和第三气态材料中各个气态材料,其中所述输送头设计为从输出面上的伸长的输出开口同时输送所述第一、第二和第三气态材料。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述第一反应性气态材料包含金属或类金属原子。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述第一反应性气态材料包含与碳、氮、氧或氢键合的金属或类金属原子。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述金属或类金属原子选自铝、锌、钛和硅。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述金属或类金属原子与  $\beta$ -二酮化合物缔合。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述第二反应性气态材料包含一个或多个选自羟基、硫醇基和胺基的官能团。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述第二反应性化合物选自二醇、二硫醇、二胺和喹啉化物。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述有机薄膜为无机-有机杂化薄膜。

9. 权利要求 1 的方法,其中由于一种或多种气态材料由输送头流动至用于薄膜沉积的基板表面上,因而产生了至少部分力,所述力在薄膜沉积过程中使输送头的输出面与基板表面保持分离,和其中所述沉积体系进一步包括位于伸长的基本上平行的输出开口之间的排气通道,其中所述输出开口用于所述的至少第一和第二反应性气态材料。

10. 权利要求 1 的方法,其中将基板的给定区域暴露于通道内的气流下,历时小于 100 毫秒,其中所述基板与沉积体系的相对运动的速度至少为 0.1cm/秒。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述挥发性有机化合物在大气压下,低于 300°C 的温度下能够蒸发。

12. 权利要求 1 的方法,其中用于薄膜材料沉积的基板的总表面积超过沉积装置的输出面的总表面积。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述基板或用于基板的支持体包含移动网。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述方法与环境大气处于未密封的关系。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述方法用于制备电子器件的绝缘层,其中所述电子器件含有放置在至少两个导电电极之间的所述绝缘层。
16. 权利要求 1 的方法,其中所述方法用于制备保护电子器件免受其周围环境损害的屏蔽层。
17. 权利要求 1 的方法,其进一步包括基板支持体,所述基板支持体使基板表面与沉积体系的输出面保持 0.3mm 以内的间隔距离。
18. 权利要求 16 的方法,其中所述电子器件选自集成电路、有源矩阵显示器、太阳能电池、有源矩阵照排机、传感器和射频价签、识别标签或存货标签。

## 沉积有机材料的方法

### 发明领域

[0001] 本发明总的涉及薄的有机膜,更尤其地,涉及一种使用原子或分子层沉积法在基板上沉积有机薄膜的方法。尤其,本发明涉及一种制备有机薄膜,包括无机-有机杂化薄膜的膜的方法,所述薄膜可以用在电子或光学器件中。

### [0002] 发明背景

[0003] 现代电子仪器需要多构图层的电或光学活性材料,其通常沉积在相对大的基板之上。电子器件,例如射频识别 (RFID) 标签、光伏器件、光学和化学传感器都需要在其电子线路中有一些程度的构图 (patterning)。平板显示器,例如液晶显示器或电致发光显示器 (不包括 OLED) 依赖于精密构图顺序的层,以形成背板的薄膜元件。这些元件包括电容器、晶体管和电源总线。为了增强性能并降低成本,工业上一直在寻找材料沉积和层构图的新方法。

[0004] 有机膜,包括有机-无机杂化膜,对于许多应用,包括绝缘层和保护层而言可能都非常有用。虽然溶液浇铸法可以沉积许多有机或杂化有机膜,但是人们仍旧关注通过分子沉积法获得质量非常好的有机膜,该方法承诺可以提供更高质量的膜或者膜的沉积可能不经历容易的溶液处理途径。

[0005] 在化学气相沉积 (CVD) 技术中,两种反应性气体混合形成希望的膜材料,该方法对于实现高质量的膜增长而言可能是有用的途径。原子层沉积 ("ALD") 是又一种可选的膜沉积技术,与其上一代 CVD 技术相比,其能够提供改善的厚度分辨率和保形能力。ALD 法将传统 CVD 的传统薄膜沉积法分成单个的原子层沉积步骤。

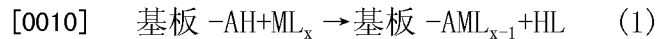
[0006] ALD 可以用作制造步骤,用以形成多种类型的薄膜电子器件,包括半导体器件和支撑电子元件,例如电阻器和电容器、绝缘体、总线和其它导电结构。可以用 ALD 沉积的一般类型的功能材料包括导体、电介质或绝缘体和半导体。

[0007] 采用 ALD 沉积的功能层可以制备许多器件结构。电容器是通过在两个导体之间放置电介质而形成。二极管是通过在两个导电电极之间配置两个互补载体类型的半导体而形成。在互补载体类型的半导体之间还可以置放内在的半导体区域,指示出该区域的自由电荷载体数目低。还可以在两个导体之间配置单个半导体来构建二极管,其中导体/半导体界面之一产生肖特基 (Schottky) 势垒,其从一个方向对电流产生强阻止。晶体管是通过在导体 (门) 上配置绝缘层,再在绝缘层上配置半导体层而形成。如果两个或多个附加的导体电极 (源和漏极) 配置成间隔开地与顶部半导体层接触,则可形成晶体管。只要出现临界界面,则上述器件中的任何一种均可做成各种不同的结构。

[0008] 有利地,ALD 步骤是自终止的,并且当进行到或超过自终止暴露时间时,能够在一层原子层上形成精确沉积。原子层一般为 0.1 到 0.5 个分子单层,其典型的尺寸数量级不超过数埃。在 ALD 中,原子层的沉积是由反应性分子前体与基板之间的化学反应所致。在每个单独的 ALD 反应-沉积步骤中,通过净反应形成期望的原子层并将原本包含在分子前体中的“多余”原子充分除去。在 ALD 的最纯形式中,ALD 包括在完全没有其它前体或反应前体存在下对每个前体的吸收和反应。实践中,在任何一个方法中都难以避免不同前体之

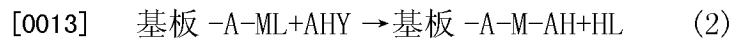
间的一些直接反应,从而发生少量的化学气相沉积反应。任何一种声称进行 ALD 的方法的目标都是为了获得与 ALD 方法相当的器件性能和品质,同时认可对少量的 CVD 反应的容许。

[0009] 在 ALD 应用中,通常在单独步骤中引入两种分子前体进入 ALD 反应器。例如,金属前体分子,  $ML_x$ , 包含金属元素,即与原子或分子配体 L 连接的 M。例如, M 可以是但不限于: Al、W、Ta、Si、Zn 等。当制备出基板表面而可以直接与分子前体进行反应时,金属前体与基板发生反应。例如,基板表面通常制成包含可与金属前体进行反应的含氢配体 AH 等。硫(S)、氧(O)和氮(N)是一些典型的 A 物质。气态前体分子有效地与基板表面上的所有配体进行反应,从而在金属的单一原子层上形成沉积:



[0011] 其中 HL 是反应副产物。反应过程中,最初的表面配体 AH 被消耗,而表面被  $AML_{x-1}$  配体所覆盖,该  $AML_{x-1}$  配体将不会与金属前体  $ML_x$  发生进一步反应。因此,当表面上所有最初的 AH 配体都被  $AML_{x-1}$  代替后,反应将自终止。在该反应阶段之后通常是惰性气体吹扫阶段,其将过量的金属前体和 HL 副产物在单独引入另一种前体之前清除出室。

[0012] 然后,使用第二分子前体来恢复基板对金属前体的表面反应性。这可通过例如,除去 L 配体并重新沉积 AH 配体来实现。在这种情况下,该第二前体通常含有期望的(通常为非金属的)元素(即 O、N、S)和氢(即  $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $H_2S$ )。下一步的反应如下:



[0014] 这将表面变回为其 AH 覆盖的状态。(这里,为了简便起见,化学反应不是配平的。)希望有的附加元素 A 被引入到膜中,而不希望有的配体 L 则作为挥发性副产物被去除。该反应再次消耗反应位(此次为 L 终止位),并且当基板上的反应位被完全消耗时反应自终止。然后,通过在第二吹扫阶段中通入惰性吹扫气体,该第二分子前体将从沉积室内清除。

[0015] 总之,此后的 ALD 方法需要交替流至基板的化学物质的顺序。如上面所讨论的,代表性的 ALD 方法是一个具有四个不同操作阶段的循环:

[0016] 1.  $ML_x$  反应;

[0017] 2.  $ML_x$  吹扫;

[0018] 3.  $AH_y$  反应;和

[0019] 4.  $AH_y$  吹扫,然后返回到阶段 1。

[0020] ALD 更通常用于沉积其中的金属前体为卤化物、烷氧化物、二酮化物螯合物的无机化合物,或者有机金属化合物。当分别沉积氧化物、氮化物或硫化物时,所述第二前体更通常为氧、氮或硫源。虽然研究得相对少一些,但是 ALD 在沉积有机化合物或有机/无机杂化层中仍然有用。在这些情况下,仍旧可以使自限制反应具有交替的次序,除了由这种方法制备的限制层可能为与原子层相对的分层。这样,这种技术还可以称作分子层沉积(MLD),尽管基本概念和沉积设备与 ALD 法和设备都相似。有机膜的原子层沉积或分子层沉积的例子可以在 Matti Putkonen 等,“ATOMIC LAYER DEPOSITION OF POLYIMIDE THIN FILMS”, the Journal of Materials Chemistry 中,2007,17,664-669 中找到。除非上下文中另有指示,否则如本文中所述的,术语“原子层沉积”指 ALD 和 MLD。

[0021] 常用的 ALD 沉积周期为重复下述顺序:交替进行表面反应和通过除去前体将基板表面恢复至初始反应状态,以及中间插入吹扫步骤。ALD 操作的关键特征是将基板恢复至其初始表面化学状况。使用该组重复步骤可以以相同量度的层将膜层叠在基板上,其中所述

层的化学动力学、每周期的沉积量、组成和厚度全部相同。

[0022] 自饱和和表面反应使得 ALD 对运输非-均匀性不敏感。而如果对这种运输非-均匀性敏感,出于工程耐受度和流动过程的局限或相关的表面拓扑(即沉积到三维中,高的长宽比结构)的原因,则可能会损害表面均匀性。作为一般性原则,在反应过程中化学物质的非均匀流动通常会导致在不同区域出现不同的完成时间。然而,使用 ALD 使得各个反应在整个基板表面均能完成。因此,完成动力学上的差异并不会损害均匀性。这是由于首先完成反应的区域将自终止反应;而其它区域能够继续反应直至所有处理的表面均进行完目标反应为止。

[0023] 通常来说,ALD 方法在单一 ALD 周期(包括前面列出的步骤 1-步骤 4)中沉积 0.1-0.2nm 的膜。为了提供在 3nm 到 300nm 范围内的均匀膜厚以用于许多或绝大部分的半导体应用,甚至提供更厚的膜用于其它应用,必须获得有用且经济上可行的循环时间。工业生产量标准规定,对基板的加工时间为 2 分钟到 3 分钟,这意味着 ALD 循环时间必须在 0.6 秒到 6 秒的范围。

[0024] ALD 方法必须能够有效地执行这样的序列并能可靠地进行多次循环,从而能够对多种基板进行有成本效益的涂覆。为了使在任何给定反应温度下 ALD 反应达到自终止所需的时间达到最短,一种方法是通过使用所谓的“脉冲”方法,而使流入 ALD 反应器中的化学物质流量最大。在脉冲的 ALD 方法中,基板安置在室内,通过使第一气体进入室,然后通过泵循环除去这种气体,再引入第二气体进入室,然后通过泵循环除去该第二气体,从而暴露于上述气体序列。这种序列可以在任何频率,以及改变气体类型和/或浓度下重复。净效果是整个室随着时间经历着气体组成的改变,因此这种类型的 ALD 可称作是时间依赖型 ALD。绝大多数现有的 ALD 方法是时间依赖型 ALD。

[0025] 为了使进入 ALD 反应器中的化学物质流量最大化,最好是在高压和最低稀释的惰性气体条件下向 ALD 反应器中引入分子前体。然而,这些措施与需要获得短的循环时间和快速从 ALD 反应器中除去这些分子前体相抵触。快速除去反过来要求气体在 ALD 反应器中的停留时间最小化。

[0026] 现有的 ALD 方法一方面已经在缩短反应时间的需要和改善化学利用效率之间进行折衷,另一方面在最小化吹扫气体残留的需要和化学物质除去时间之间进行了折衷。一种克服时间依赖型 ALD 系统的内在限制的方法是连续地提供每种反应气,并移动使基板接连通过每种气体。在这些系统中,存在相对恒定的气体组成,但它们处于处理系统中的特定区域或空间。因此,这些系统称为空间依赖型 ALD 系统。

[0027] 例如, Yudovsky 的题为“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”的美国专利 6,821,563 描述了一种真空下的空间依赖型 ALD 处理系统,该系统具有用于前体和吹扫气体的独立气口,每个气口之间以真空泵口间隔。气流沿每个气口垂直向下导入基板。壁与隔板将气流分开,用真空泵抽空每个气流两侧的气体。每个隔板的下部延伸靠近基板,例如离开基板表面 0.5nm 或更远。这种情况下,隔板的下部与基板表面分离的距离足够使气流在与基板表面反应后沿隔板的下部流向真空口。

[0028] 提供旋转转盘式或其它运输装置用来装载一个或多个基板晶片。采用这种排列,基板穿梭往返于不同气流之下,从而实现 ALD 沉积。在一种实施方案中,基板以线性路径移动通过室,在该室中基板往复通过数次。

[0029] 另一种使用连续气流空间依赖型 ALD 的方法在 Suntola 等人的题为“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THINFILMS”的美国专利 4,413,022 中有描述。气流阵列具有交替的源气体开口、载气开口和真空排气开口。基板在阵列上的往复运动也在无需脉冲操作下即实现 ALD 沉积。特别是在图 13 和 14 的实施方案中,通过基板在固定的源开口阵列上的往复运动形成在基板表面和反应气体之间的顺序互动。在排气开口之间,由载气开口形成扩散屏障。Suntola 等人声称,具有这样实施方案的操作即使在大气压下也可进行,尽管对方法提及甚少或者没有细节或实例的描述。

[0030] 尽管在 Yudovsky 的'563 专利和在 Suntola 等人的'022 专利中描述的这些方法可以避免脉冲气体方法中固有的难题,但这些方法存在其它的缺点。例如,难以在阵列中的不同点保持均匀的真空和在互补压力下保持同步的气流和真空,因此要牺牲提供给基板表面的气流均匀度。无论是 Yudovsky 的'563 专利中的气流输送单元还是 Suntola 等人的'022 专利中的气流阵列均不能用在与基板距离小于 0.5mm 的更接近处。

[0031] Selitser 的美国专利申请公开 2005/0084610 揭露了一种大气压原子层化学气相沉积法。Selitser 指出,在反应速率上的显著增加是通过将操作压力变为大气压获得的,这样将涉及增加反应物的浓度数量级,结果导致表面反应物速率的增加。尽管图 10 示出的实施方案中的室壁均被除去了,但 Selitser 的实施方案包括分离的用于方法各步骤的室。在旋转的圆形的基板夹持带的周围设置了一系列分离的注射器。每个注射器包括独立操作的反应物,吹扫,和排气歧管;在沉积方法中当每个基板通过这里时,这些注射器控制并完成一个完整的单层沉积和反应物吹扫周期。Selitser 的申请中对气体注射器和歧管描述很少或没有具体描述,尽管在 Selitser 的申请中指出通过对注射器的间隔进行选择,从而通过置于每个注射器中的吹扫气流和废气歧管来防止来自临近注射器的交叉污染。

[0032] A. A. Dameron 在递交至 AVS 54<sup>th</sup> International Symposium 的论文,论文 TF-M0A8(将在 2007 年 10 月 15 日演讲)的摘要中公开了使用三甲基铝和各种二醇将 alucone 聚合物膜分子层沉积在硅基板上。如 Jang 等人在 US 公开专利 No. 2007/0190247 中所公开的  $Alq_3$ ,  $Znq_3$  和  $Tiq_3$ (其中 q 为 8-羟基喹啉)薄膜的原子层沉积也是已知的。Appl. Phys. Lett., 59 卷,4 期,1991 年 7 月中公开了通过分子层沉积由单层生长步骤形成的聚合物膜。Yitzchaik 的 US 专利 No. 6,808,803 中公开了一种使所选的多环芳香族化合物形成分子薄膜的方法,其中所述多环芳香族化合物例如为能够形成在轴的末端有二酰胺链接的多环四羧基-二酐化合物等。

[0033] 仍旧需要提供通过原子层沉积来沉积有机材料的方法和材料,其能够克服现有技术的问题和缺点。

[0034] 发明概述

[0035] 本发明提供一种与空间依赖型 ALD 相容的有机材料沉积方法。尤其地,本发明涉及一种通过原子层沉积在基板上制备有机薄膜的方法,包括同时引导一系列气流沿着基本上平行的伸长的通道通过,其中该系列气流包括依次的至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体和第二反应性气态材料,任选重复多次,其中所述第一反应性气态材料能够与用第二反应性气态材料处理的基板表面反应,并且第二反应性气态材料能够与被第一反应性气态材料处理过的表面反应形成薄膜,其中所述第一反应性气态材料、第二反应性气态材料或者二者为挥发性有机化合物,其中所述方法基本上在大气压或高于大气压下进行,其中

沉积过程的基板温度低于 250°C,并且其中所述沉积的有机薄膜包括至少 20 个原子重量百分比的碳。

[0036] 在所述方法中,所述基板或气态材料沉积装置,或者二者能够在沉积装置的输出面和基板之间提供相对运动,同时还保持紧密的接近度。

[0037] 在优选的实施方案中,所述方法可以通过使经历薄膜沉积的基板连续运动来进行操作,其中所述方法能够将支持体输送至沉积装置上或者将支持体作为网输送过沉积装置,优选在基本上为大气压下的未密封的周围环境中进行。

[0038] 本发明的再进一步的优点是能够适用于在网或其它移动基板上进行沉积,包括在大面积的基板上进行沉积。

[0039] 本发明的进一步的优点是在优选的实施方案中其可以使操作在大气压条件下进行。

[0040] 本发明更进一步的优点是其可以用于大气压下的低温方法中,该方法可以在敞开至环境大气的未密封的环境下进行。

[0041] 本发明还涉及一种通过本方法制备的优选在柔性基板上的晶体管,其包含有机或无机-有机杂化材料。

[0042] 当下列详细描述与显示和描述本发明的说明性实施方案的附图结合时,所属领域那些熟练技术人员阅读之后将显而易见地了解本发明的目的、特征和优越性。

[0043] 附图简述

[0044] 虽然说明书和权利要求书特别地得出结论,指出并且清楚地要求了本发明的技术方案,但是人们相信通过下列说明并结合所附的附图,本发明将会被更好地理解,其中:

[0045] 图 1 为在本发明的一个实施方案中,用于原子层沉积的输送头的横断面侧视图;

[0046] 图 2 是描述在本发明中使用的 ALD 方法的各步骤的流程图;

[0047] 图 3 是可用于本发明方法中的原子层沉积的沉积装置的一种实施方案的横断面侧视图;

[0048] 图 4 是将气态材料分布于待进行薄膜沉积的基板的一种气态材料的典型系统的实施方案的横断面侧视图;

[0049] 图 5A 和 5B 是气态材料系统分配的一种实施方案的横断面侧视图,图中示意地示出伴随的沉积操作;

[0050] 图 6 是沉积装置的一种实施方案的一部分的输出面侧的透视视图,图中示出输出通道相对于基板的取向和,往复运动示出气体流动在沉积装置中的一种典型的布局;

[0051] 图 7A 和 7B 是与前面图 4-6B 的横断面正交的横断面视图,示出了在各种实施方案中的输出通道的气流方向;

[0052] 图 8 是示出往复和正交运动的交替运动模式的示意图;

[0053] 图 9 是使用本法方法的沉积系统的一种实施方案的框图;

[0054] 图 10 是显示另一个带有固定沉积装置的沉积体系实施方案的框图,其中所述沉积体系用在本发明的方法中的移动网中;

[0055] 图 11 是本发明的方法中所用的沉积装置的横断面侧视图,其显示了供给基板的气态材料的排列,其中所述基板要经历实施例中的薄膜沉积法;和

[0056] 图 12 是本发明的方法中所用的沉积装置的横断面侧视图,其显示了供给基板的



气态材料的排列,其中所述基板要经历实施例中的薄膜沉积法。

[0057] 发明详述

[0058] 如上所述,本发明涉及一种通过原子层沉积而在基板上制备有机薄膜的方法,其包括同时引导一系列气体沿着基本上平行的伸长的通道流动,并流出伸长的输出开口,以形成有机薄膜,其中第一反应性气态材料、第二反应性气态材料,或者二者为挥发性有机化合物。沉积的有机薄膜包括至少 20% 原子重量的碳。所述有机薄膜可以为无机-有机杂化薄膜。

[0059] 在本发明的方法中,该系列气流包括至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气和第二反应性材料,其任选重复多次,其中所述第一反应性气态材料能够与经第二反应性气态材料处理过的基板表面反应和第二反应性气态材料能够与经第一反应性气态材料处理过的表面反应,而形成薄膜。

[0060] 在一个实施方案中,所述第一反应性气态材料、第二反应性气态材料,或者二者为挥发性有机化合物,并且所述第一反应性气态材料包含金属或类金属原子,例如与碳、氮、氧或氢键合的金属或类金属原子。所述金属或类金属原子例如为铝、锌、钛或硅。所述金属或类金属原子可以与  $\beta$ -二酮化物化合物缔合。

[0061] 在一个实施方案中,所述第二反应性气态材料包含一个或多个羟基、硫醇基或胺基。例如,所述第二反应性化合物可以为二醇、二硫醇、二胺或喹啉化物。

[0062] 制备本发明的含有机物的薄膜的整个方法可以在低于最大支持体温度, 300°C 以下进行,更优选低于 250°C,或者甚至在大约室温 (25°C -70°C) 的温度下进行。对温度的选择通常取决于所属领域已知的支持体和工艺参数,而只要具有本文中所包括的本发明的知识即可。这些温度大大低于传统的集成电路和半导体加工温度,其使得能应用各种相对廉价的支持体中的任何一种,例如柔性聚合物支持体。因此,本发明使制备具有显著改善的性能的相对廉价的含有薄膜晶体管的电路成为可能。

[0063] 在下面的描述中,术语“气体”或“气态材料”采用广义含义,包括任何范围的蒸发的或气态元素、化合物或材料。这里使用的其它术语例如:反应物、前体、真空、惰性气体均使用它们被材料沉积领域的技术人员所理解的传统含义。文中提供的附图不是按比例绘制的,但旨在示出本发明的一些实施方案的整体功能和结构布置。

[0064] 相对于制备含有有机材料的薄膜的常规方法而言,本发明的方法提供了显著的转变,其采用将气态材料输送至基板表面的体系,其中所述体系能够适应在更大的和基于网的基板上进行沉积,并且能够以改善的产出速度实现高度均匀的薄膜沉积。本发明的方法采用连续的空间依赖型 ALD(与脉冲 ALD 或时间依赖型 ALD 相反)气态材料分配。本发明的方法可以在大气压或近-大气压下操作并且能够在未密封或者开放环境下操作。

[0065] 参见图 1,示出了根据本发明在基板 20 上进行原子层沉积用的输送头 10 的一种实施方案的横断面侧视图。输送头 10 具有作为接受第一气态材料的进口的气体入口导管 14,作为接受第二气态材料的进口的气体入口导管 16,以及作为接受第三气态材料的进口的气体入口导管 18。这些气体在输出界面 36 处通过输出通道 12 发射,输出通道 12 的结构布局可包括如下面所述的扩散器。图 1 中的虚线箭头代表从输送头 10 向基板 20 输送气体。图 1 中,点线箭头 X 也指明气体排气的路径(在本图中表示为向上的方向)和排气通道 22,其与提供排气口的排气导管 24 连通。由于排出的气体仍可能含有一定量的未反应前体,因此

不希望使主要含一种反应物质的排出气流与主要含另一种反应物质的排出气流混合。因此认识到输送头 10 可含有数个独立的排气口。

[0066] 在一种实施方案中,气体入口导管 14 和 16 适于接受在基板表面上顺序反应的第一和第二气体来进行 ALD 沉积,而气体入口导管 18 接受相对于第一和第二气体为惰性的吹扫气体。输送头 10 与基板 20 间隔距离 D,而基板可位于基板支持体之上,对此下面将有更详细的描述。通过基板 20 的运动,输送头 10 的运动,或基板 20 和输送头 10 两者的运动,可在基板 20 和输送头 10 之间产生往复运动。在图 1 中所示的特定实施方案中,基板 20 通过基板支持体 96 以往复方式跨过输出界面 36 运动,如箭头 A 和基板左右边的虚框所示。应当注意的是,使用输送头 10 的薄膜沉积并不总是要求往复运动。也可以提供在基板 20 和输送头 10 之间的其它类型的相对运动,例如基板 20 或输送头 10 在一个或多个方向的运动。

[0067] 图 2 为用于制备薄膜的 ALD 法的优选实施方案的通用步骤图,其中使用了两种反应性气体,即第一分子前体和第二分子前体。气体由气体源提供并通过如沉积装置输送到基板。可使用测量和阀门装置来将气态材料提供给沉积装置。

[0068] 如步骤 1 中所示,为了在基板上沉积出材料的薄膜,系统中提供了连续供应的气态材料。随后,进行序列 15 中的各个步骤。在步骤 2 中,对应于基板的给定区域(称为通道区域),使第一分子前体或反应物气态材料导向流入基板的通道区域上的第一通道,并且与之反应。在步骤 3 中,基板和多通道流在系统中发生相对运动,为步骤 4 打好基础,在步骤 4 中,采用惰性气体的第二通道(吹扫)流出现在给定的通道区域上。然后,在步骤 5 中,基板与多通道流的相对运动为步骤 6 打好基础,在步骤 6 中,给定通道区域发生原子层沉积,其中第二分子前体目前(在这一特定实施方案中,横向或基本上平行于基板表面)在基板的给定通道区域上并与基板上之前的层发生反应来产生(理论上)单层的期望材料。第一分子前体是气态形式,例如有机化合物或有机金属化合物,如二乙基锌或三甲基铝。在这种实施方案中,所述第二分子前体也为气态形式并且可以为例如有机化合物,其与有机金属化合物反应形成杂化的无机-有机或可选的不同的有机金属化合物。

[0069] 在步骤 7 中,基板和多通道流的相对运动为步骤 8 打好基础,在步骤 8 中,再次使用到惰性气体,这次是吹扫之前的步骤 6 中给定通道区域的过量的第二分子前体。在步骤 9 中,基板和多通道流再次发生相对运动,为重复序列打好基础,回到步骤 2。多次重复该周期直到获得理想的膜为止。在该方法的这种实施方案中,对相应于被流动通道覆盖的区域的基板给定通道区域重复这些步骤。其间,在步骤 1 中向各个通道提供必要的气态材料。与图 1 中框 15 的序列进行的同时,其它临近通道区域也进行操作,得到如整体步骤 11 中所示的平行的多通道流。如上所述平行流可与沉积装置的输出面基本成正交或基本成平行。

[0070] 第二分子前体的主要作用是使基板表面调节回具有与第一分子前体反应的反应性。所述第二分子前体还提供来自分子气体的材料,使其与表面上的第一材料结合,形成具有新鲜沉积的第一前体的化合物。

[0071] 该特定实施方案无需使用真空吹扫,以在将分子前体施用于基板后将其除去。在 ALD 法中,大部分研究人员能够预期吹扫步骤是最显著的限制生产能力的步骤。

[0072] 假设使用 AX 和 BY 作为图 3 中的两种反应气体。当提供反应气体 AX 流并流经给定的基板区域时,反应气体 AX 的原子被化学吸附到基板上,得到一层 A 和配体 X 的表面(缔合化学吸附)(步骤 2)。然后,用惰性气体吹扫剩余的反应气 AX(步骤 4)。接着,流入反应

气体 BY, 在 AX(表面) 和 BY(气体) 之间发生化学反应, 在基板上得到 AB 的分子层(离解化学吸附)(步骤 6)。对剩余的气体 BY 和反应副产物进行吹扫(步骤 8)。通过重复方法循环(步骤 2-9) 多次, 可增加薄膜厚度。

[0073] 由于所述膜一次能沉积一个单层, 因此其倾向于具有相同的形状并且具有均匀的厚度。

[0074] 使用本发明的方法能够制备的材料包括但不限于: alucone、borocone、酚醛树脂(Bakelite) 和聚氨酯。

[0075] 所属领域熟练技术人员显而易见可知, 可以沉积两种、三种或多种材料的合金, 化合物可以沉积为两种、三种或多种成份, 同样可以制备分级的膜和纳米层合物等物质。

[0076] 这些变型是在交替的周期中使用本发明的具体实施方案而得的简单变型。在本发明的精神和范围之内有许多其它变型, 因此本发明仅仅通过随后的权利要求来限定。

[0077] 对于可用于 ALD 薄膜方法中的各种挥发性的含锌前体, 前体的组合以及反应物, 请参考 Glocker 和 Shah 编辑的《(薄膜加工技术手册》(Handbook of Thin Film Process Technology), 第 1 卷, B 1.5:1 到 B1.5:16 页, 物理学会(Institute of Physics(IOP)) 发行, 费城, 1995, 在此引入本文供参考; 由 Nalwa 编辑的《薄膜材料手册》(Handbook of ThinFilmMaterials), 第 1 卷, 103-159 页。

[0078] 虽然氧化物基板提供了用于 ALD 沉积的组(groups), 但是还可以使用进行适当的表面处理的塑料基板。

[0079] 现在参考图 3, 其显示了输送头装置 10 的一个实施方案的横断面侧视图, 所述输送头装置 10 可以在本发明的方法中, 用于根据本发明在基板 20 上进行原子层沉积。输送头 10 具有用于接受第一气态材料的气体入口 14, 用于接受第二气态材料的气体入口 16, 和用于接受第三气态材料的气体入口 18。这些气体通过输出通道 12 在输出面 36 处发射, 其中所述输出通道 12 具有随后描述的结构设置。图 3 和随后的图 5A 和 5B 中的箭头指从输出通道接收的气态材料的扩散运输, 而非流动。在该具体实施方案中, 如下面进一步描述的, 所述流动基本上指向图的页面外。

[0080] 在一个实施方案中, 使气体入口 14 和 16 适合于接受第一和第二气体, 所述气体在基板表面上依次反应以实现 ALD 沉积, 气体入口 18 接收相对于第一和第二气体而言为惰性的吹扫气。如随后更详细地描述的, 输送头 10 距离基板支持体之上的基板 20 间隔距离 D。可以通过基板 20 的运动、输送头 10 的运动或者基板 20 和输送头 10 的共同运动而在基板 20 和输送头 10 之间提供往复运动。在图 3 所示的具体实施方案中, 如在图 1 中的箭头 A 和指向基板 20 右侧和左侧的虚框所指示的, 基板 20 以往复方式跨过输出面 36 移动。应该注意, 对于使用输送头 10 的薄膜沉积而言, 并不总是需要往复运动。如随后更详细地描述的, 还可以在基板 20 和输送头 10 之间提供其它类型的相对运动, 例如基板 20 或输送头 10 在一个或多个方向上的运动。

[0081] 图 4 的横断面图显示在输送头 10 的一部分输出面 36 上发射出的气流。在该特定设置中, 由隔板 13 分隔的每个输出通道 12 与图 3 中所见的气体入口 14、16 或 18 中的一个气态流体连通。每个输出通道 12 通常输送第一有机氧化性反应物气态材料 01, 或者第二有机金属或有机反应物气态材料 02, 或者第三惰性气态材料 I。

[0082] 图 4 显示了相对基本或简单的气体设置。根据预计, 在薄膜的单次沉积中, 可以在

不同端口处依次输送多个第二沉积前体（类似于材料 01）或多个第一前体材料（类似于材料 02）。可选地，当制备复合薄膜材料，例如具有交替的材料层或者在材料中混有少量的掺杂物时，可以在单一的输出通道处施用反应气体混合物，例如金属前体材料混合物或金属与非金属前体的混合物。标记为 I 的中间物流将任何其中的气体可能彼此反应的反应物通道分开。

[0083] 第一和第二反应物气态材料 01 和 02 彼此反应而实现 ALD 沉积，但是反应物气态材料 01 和 02 都不与惰性气态材料 I 反应。惰性气态材料 I 可以为氮、氩、氦或 ALD 法中常用做吹扫气的其它气体。惰性气态材料 I 相对于第一或第二反应物气态材料 01 和 02 而言是惰性的。第一和第二反应物气态材料之间的反应会形成有机金属化合物或其它二元化合物，例如在一个实施方案中为 alucone。多于两个反应物气态材料之间的反应可能形成其它材料，例如三元化合物。

[0084] 图 5A 和 5B 的横断面图以简化的图解形式显示，当输送反应物气态材料 01 和 02 时，基板 20 沿输送头 10 的输出面 36 通过时所进行的 ALD 涂覆操作。在图 5A 中，基板 20 的表面首先暴露于来自输出通道 12 的 01，所述输出通道旨在输送第一反应物气态材料 01。此时基板表面含有部分反应形式的材料 01，此时将其指示为表面物质 S1，其易于与材料 02 反应。然后，当基板 20 进入到第二反应物气态材料 02 的反应性化合物路径中时，发生与 02 反应，形成产物材料 P 的薄膜，其可以由两种反应物气态材料形成。

[0085] 如图 5A 和 5B 所示，向第一和第二反应物气态材料 01 和 02 的气流之间的每个交替输出通道 12 中提供惰性气态材料 I。连续的输出通道 12 是相邻的，即享有由所示实施方案中的隔板 22 形成的共同的边界。这里，输出通道 12 通过隔板 22 限定并相互分开，该隔板 22 相对于基板 20 的表面垂直延伸。

[0086] 图 6 示出了从输出面 36 观察的（即从图 3-5B 的底面）输送头 10 的一种实施方案的透视图，这种输送头可用于本方法。在本实施方案中限定并分开相邻输出通道 12 的隔板 13 在这里看来被部分切去，这是为了更好地看到气流从气体出口端口 24 流入。图 6 还示出了用于本公开的图中使用的参考 x, y, z 坐标轴分配。输出通道 12 基本上是平行的并在对应于 x 坐标轴的长度方向延伸。使用这样的坐标分配，基板 20 的往复运动，或相对于基板 20 的运动时在 y 轴方向。

[0087] 图 6 显示为了采用该实施方案从输送头 10 输送各种气态材料，用于所述气态材料的气流  $F_1$ 、 $F_0$  和  $F_M$ 。气流  $F_1$ 、 $F_0$  和  $F_M$  在 x- 方向上，即沿着伸长的输出通道 12 的长度方向。

[0088] 图 7A 和 7B 的横断面视图是与图 3-5B 的横断面正交的方向截断的，在该视图中，显示气流在一个方向流动。在每个输出通道 12 内，相应的气态材料从气体输出口 24 流出，如图 7A 和 7B 视图中的虚影所示。在图 7A 的实施方案中，气流  $F_1$  引导气态材料沿输出通道 12 的长度方向流动并跨过基板 20，正如在图 6 中所描述的那样。在该布局中，气流  $F_1$  继续流经输送头 10 的边缘，向外流入周围环境中，或者根据需要流到气体收集歧管（未示出）中。图 8B 示出了用于气流  $F_2$  的另一种替代实施方案，其中输出通道 12 也提供了排气口 26 用于再引导和引出气流。尽管流动最好是单向的，但可以发生一定程度的混合，甚至在一定程度上是有利的，这取决于气流速率和特定应用中涉及的其它情况。

[0089] 可在特定的输送头 10 中使用的输出通道 12 是使用任何一种气流配置或其组合来配置的，这些气流配置可以是图 7A 的  $F_1$  流，图 7B 的  $F_2$  流，或一些其它的变型，其中气态材

料沿输出通道 12 流动跨过基板 20, 优选通过可控混合使流动基本上是层流的或平滑的形式。在一种实施方案中, 向输送反应物气态材料的每个输出通道 12 提供一个或多个排气口 26。例如, 参考图 7, 标记为 O 和 M 的第一和第二反应物气态材料的输出通道 12 配置了排气口 26, 用来按照 F2 流型排出或引出反应物物质 (图 8B)。这就使得材料得到一定程度的循环, 并防止了在接近歧管末端处发生不期望的混合和反应。用于标记为 I 的惰性气态材料的输出通道 12 不使用排气口 26, 因此按照 F1 流的模式 (图 7A)。尽管在一些实施方案中层流是优选的, 但可以发生一定程度的混合, 甚至在一定程度上可能是有利的, 这取决于气流速率和特定应用中涉及的其它情况。

[0090] 通常意义下的排气口 26 不是真空端口, 而仅仅是用于引出相应的输出通道 12 中的气流, 因此有利于在通道内形成均匀的气体流型。负抽出, 即仅比气体输出口 24 处的气压对应的略低, 可有助于形成有序的气流。负抽出例如在 0.9 和 1.0 个大气压之间操作, 而典型的真空例如是低于 0.1 个大气压。如在图 8B 中用点线勾画出的任选的挡板 58 可提供用于再引导流型进入排气口 26。

[0091] 由于不需要环绕隔板 13 至真空排气处存在气流, 因此输出面 36 可以位于与基板表面非常接近处, 可在 1mil (约 0.025mm) 之内。相比之下, 之前的方法, 例如在前面引用过的 Yudovsky 的美国专利 6,821,563 中描述的那样, 需要气流环绕于通道侧壁边缘, 因此就限制了与基板表面的距离为 0.5mm 或更大。本发明中优选使输送头 10 位于基板表面的更近处。在一种优选的实施方案中, 从基板表面的距离 D 可以是距定位装置的输出面或提供流动通道的导向壁的底部 0.4mm 或更小, 优选在 0.3mm 内, 更优选在 0.25mm 内。

[0092] 为了沿输出通道 12 的长度方向提供平滑的流动, 气体输出口 24 可以与法线倾斜某一角度, 如在图 7A 和 7B 中所示。任选地也可采用一些类型的气流再导向结构来将来自气体输出口 24 的向下气流重新导向, 从而形成基本上与输出面 36 平行的气流。如在图 5A 和 5B 中具体描述的那样, 输送头 10 需要与基板 20 的表面发生相对运动来实现它的沉积功能。这种相对运动可以以多种途径获得, 包括输送头 10 和基板 20 中任一者的运动或两者的运动, 例如提供基板支持体的方法的运动。

[0093] 根据所需要的沉积周期数, 运动可以是震荡式的或往复式的或连续式的。尽管连续方法是优选的, 但也可以采用基板旋转, 特别是在间歇方法中。

[0094] 通常, ALD 需要多个沉积周期, 在每次周期中构建可控的膜深度。根据前面给出的气态材料类型的命名, 单周期, 例如在简单设计中, 提供第一反应物气态材料 01 的一次涂布和第二反应物气态材料 02 的一次涂布。

[0095] 用于 01 和 02 反应物气态材料的输出通道之间的距离决定了用于往复移动所需的距离, 以完成每个周期。例如, 对于每个输出通道 12 的宽度 W 来说, 输送头 10 具有以宽度 W 计的 0.034 英寸的标称通道宽度, 这将需要至少 0.20 英寸的往复运动 (沿着本文中所用的 y 轴)。对于该例子而言, 基板 20 的区域暴露于第一反应物气态材料 01 和第二反应物气态材料 02 下, 并且移动过该段距离。在一些情况下, 出于均匀性的考虑, 每个周期中可能需要随机测量往复运动的量, 例如用以减少边缘效应或者依据往复移动的极限值来堆积。

[0096] 输送头 10 可以仅具有足够的输出通道 12 以提供单独一个周期。可选地, 输送头 10 可以设置有多个周期, 使其覆盖更大的沉积面积或者使其往复移动一定距离, 使得可以在往返移动距离的一个往返运动中进行两个或多个沉积周期。

[0097] 在一种实施方案中,基板的给定区域暴露于通道内气流的时间少于 500 毫秒,优选少于 100 毫秒。在震荡中,基板与通道的相对运动的速度至少为 0.1cm/sec,而气流在通道中的速率至少为 1cm/sec。优选地,沉积方法中基板的温度为 300℃ 以下,更优选地为 250℃ 以下。

[0098] 对于本方法的一个实施方案中所用的输送头 10 而言,其中使用的往复运动的优越性在于可以在面积超出输出面 36 的基板 20 上进行沉积。图 8 示意显示了如何实现该更宽的覆盖面积:如箭头 R 显示的,采用沿 y 轴的往复运动,以及相对于 x 轴的、与往复运动正交或横切的运动。应该再次强调,如图 9 所示,在 x 或 y 方向上的运动可以通过输送头 10 的运动,或由提供运动的基板支持体 74 所提供的基板 20 的运动,或者输送头 10 和基板 20 的共同运动来实现。

[0099] 在图 8 中,输送头和基板的相对运动是相互垂直的。但也可以让这种相对运动为平行的。在这种情况下,相对运动需要具有非零的频率分量来代表震荡和为零的频率分量来代表基板 20 的位移。这种组合可通过如下方式实现:震荡与输送头 10 在固定基板 20 上的位移的结合;震荡与基板 20 相对于固定的基板 20 沉积装置的位移的结合;或者任意结合,其中震荡和固定运动由基板 20 和输送头 10 两者的运动提供。

[0100] 在优选的实施方案中,ALD 可在大气压或接近大气压下以及在范围广泛的环境温度和基板温度进行,优选在 300℃ 以下进行。优选地,为了将污染的可能最小化而需要相对干净的环境;然而,当选用本发明的方法的优选实施方案时,为了得到良好的表现,不必是完全的“清洁室”条件或填充惰性气体的密封环境。

[0101] 图 9 显示用于制备有机薄膜的原子层沉积 (ALD) 60 系统,其具有室 50,用于提供控制相对较好并且无污染的环境。气体供应 28a、28b 和 28c 通过输送管线 32 向输送头 10 提供第一、第二和第三气态材料。任选使用的柔性供给管线 32 有助于使输送头 10 易于移动。为了简便起见,图 10 中未示出任选的真空中回收过程和其它支撑元件,但是其也是可以使用的。输送子系统 54 提供基板支持体,沿输送头 10 的输出面 36 传送基板 20,按照本公开中采用的坐标轴系,提供在 x 方向的运动。运动控制以及对阀和其它支撑部件的整体控制例如可由控制逻辑处理器 56,例如计算机或专用微处理器组件来提供。在图 10 的布置中,控制逻辑处理器 56 控制螺线管 30 以向输送头 10 提供往复运动,以及控制输送子系统 54 的输送马达 52。

[0102] 图 10 示出了使用静止输送头 10 的用于在网状配置中沉积薄膜的原子层沉积 (ALD) 系统 70,其中流型与图 10 的构型正交取向。在这种配置下,网输送机 62 自身的运动提供 ALD 沉积所需的移动。往复运动也可用于这种环境下,例如通过重复反转网辊的旋转方向来使网基板 66 相对于输送头 10 作向前和向后的运动。往复运动也可通过使输送头 10 的往复运动沿一弧形得到,该弧形的轴与辊的轴重叠,同时网基板 66 以恒定动作而移动。在另一种实施方案中,输送头 10 的至少一部分具有的输出面 36 有一定程度的曲率(未示出),这对于某些网涂布应用是有利的。曲率可以是凸的或凹的。

[0103] 任选地,本发明的方法可以采用其它装置或体系来实现,所述装置或系统在共同受让的 US 公开号 2007/0238311、US 公开号 2007/0228470、US 申请系列号 11/620,744 和 US 申请系列号 11/620,740 专利中进行了更详细地描述。这些体系试图克服空间型 ALD 体系的一个困难方面,即连续流动的多种反应性气体的不希望混合。尤其,美国公

开号 2007/0238311 采用新的横向流型防止混合,而 US 系列 No. 11/620,744 和 US 系列 No. 11/620,740 的专利申请采用下述方式实现改善的气体分离:借助方法中的反应性气体的压力产生部分漂浮的涂覆压头。所有上面确定的申请都以引用方式全文引入进来。

[0104] 在后三个申请的实施方案中,在基板上进行薄膜材料沉积时,输送装置具有用于向其提供气态材料的输出面,该基板在三组伸长的发射通道中的至少一组伸长的发射通道内包含伸长的发射通道(即,至少一组为:(i) 一个或多个第一伸长的发射通道,(ii) 一个或多个第二伸长的通道,和(iii) 多个第三伸长的通道),所述发射通道能够分别引导第一气态材料、第二气态材料和第三气态材料中的至少一个按照相对于输送装置的输出面基本正交方向上流动,位于至少一组与基板表面基本正交的伸长的发射通道内的各个伸长的发射通道可以直接或间接地提供气态材料的这种流动。

[0105] 如本文中所述的,术语“伸长的发射通道”或“伸长的输出通道”各自与沉积输送头的输出面内的伸长的输出开口相连。所述伸长的输出开口可以在伸长的发射通道的气流出口内形成,或者可以通过例如扩散器或在伸长的输出口之前的实现气体流动的其他手段来间接连接。

[0106] 在一个实施方案中,孔板设置为基本上平行于输出面,并且至少一个孔板上的孔形成第一、第二和第三伸长的发射通道。在可选的实施方案中,孔板相对于输出面基本上垂直设置。

[0107] 在一种这样的实施方案中,沉积装置包括排气通道,例如用于在基板上薄膜材料沉积的输送装置,包括:(a) 包括分别能够接受第一反应物气态材料、第二反应物气态材料和第三(惰性吹扫)气态材料的共同供应的至少第一进口、第二进口和第三进口的多个进口;(b) 能够接受来自薄膜材料沉积的排放气体的至少一个排气口和至少两个伸长的排气通道,每个伸长的排气通道均能够与至少一个排气口形成气态流体联通;和(c) 至少三组多个伸长的输出通道,(i) 第一组多个第一伸长的输出通道,(ii) 第二组多个第二伸长的输出通道,和(iii) 第三组多个第三伸长的输出通道,第一、第二和第三伸长的输出通道中的每一组能够分别与对应的第一进口、第二进口和第三进口中之一形成气态流体连通;其中第一、第二和第三伸长的输出通道中的每一个和每一个伸长的排气通道在长度方向的基本上平行延伸;其中每个第一伸长的输出通道在它的至少一个伸长侧通过相对较近的伸长的排气通道和相对次近的第三伸长的输出通道与最近的第二伸长的输出通道间隔开;并且,其中每个第一伸长的发射通道和每个第二伸长的发射通道位于相对较近的伸长的排气通道之间和相对次近的伸长的输出通道之间。

[0108] 进一步的实施方案包括气体扩散器,其与三组伸长的发射通道中的至少一组相关联,使得在将薄膜材料沉积到基板上的方法中,第一,第二和第三气态材料中的至少一种分别能够在从输送装置到达基板之前通过气体扩散器,并且其中气体扩散器保持从至少一组伸长的发射通道中的每个伸长的发射通道向下流出的第一,第二和第三气态材料中的至少一种的流动分离。

[0109] 在一个实施方案中,这种气体扩散器能够为通过该处的气态材料提供大于  $1 \times 10^2$  的摩擦系数,从而提供背压并且促进所述至少一种第一、第二和第三气态材料流出输送装置时的压力均衡。在一个实施方案中,所述气体扩散器包括多孔材料,所述第一、第二和第三气态材料中的至少一种通过该多孔材料。在本发明的第二实施方案中,所述气体扩散器

包括机械形成的组件,所述组件包括至少两个包括互连的通道元件,例如,其中喷管与由位于两个元件内的平行表面之间的薄空间所提供的流路连接。

[0110] 在一种实施方案中,来自沉积装置的一种或多种气流提供的压力对将基板的表面与输送头的表面分开有贡献,从而提供了“悬浮头”或“空气轴承”型的沉积头,这可有助于稳定气流并限制气流的混合。

[0111] 本发明的方法的优点在于它能够在广泛的温度范围下在基板上进行沉积,在一些实施方案中,包括室温或接近室温。本发明的方法可在真空环境中操作,但特别适用于在大气压下或接近大气压下操作。

[0112] 通过技术人员已知的常规技术可以完成由 ALD 沉积材料制备薄膜电子器件。在一个实施方案中提供基板,可以将上面描述的材料膜或层施用于所述基板,并且与所述层进行电接触。精确的过程顺序由希望的电子器件的结构来决定。制造这些结构的技术包括选择性沉积、顺序掩模、光刻法、激光法和 / 或技术人员已知的其它方式。

[0113] 在制造、试验和 / 或使用过程中用于支撑电子器件或层的支持体包括有机或无机材料。例如,所述支持体可以包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物、填充的聚合物、涂覆的金属箔、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚(氧-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称作聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚降冰片烯、聚苯醚、聚(萘二酸乙二醇酯)(PEN)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(醚砜)(PES)、聚(苯硫醚)(PPS),和纤维-增强的塑料(FRP)。柔性基板还可以为薄的金属箔,例如不锈钢,只要其涂覆了绝缘层从而与薄膜晶体管电分离即可。在本发明的一些实施方案中,柔性支持体使辊加工成为可能,所述辊加工可以是连续的,从而提供规模经济并且由于在平的和 / 或刚性支持体上进行制造而产生的经济性。所选的柔性支持体优选采用类似徒手的小的力即能够包住直径小于 50cm,更优选小于 25cm,最优选小于 10cm 的圆柱的周边,而不会发生扭曲或破裂。优选的柔性支撑可以为在其上进行滚压。但是,如果不考虑柔软性,则所述基板可以为由包括玻璃和硅的材料制成的晶片或片。所述基板的厚度可以变化,根据特定的例子,其可以为 100  $\mu$ m-1cm。

[0114] 如上所述,使用本发明的方法可以制备的有机材料包括但不限于,聚合物,例如 alucone、borocone、绝缘电木和聚氨酯。Alucone 和类似的聚合物在薄膜中包括三维网络。

[0115] Alucone, 例如为醇铝聚合物,如 C. Niamh McMahon 等在 Chem. Mater. 1999, 11, 3181-3188 中所描述的。McMahon 等描述了通过乙二醇与  $\text{Al}(\text{tBu})_3$  前体之间的反应获得  $[\text{Al}(\text{tBu})_{2x}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1.5-x}]_n$  ( $0.3 \leq 2x \leq 0.8$ ), 其中“tBu”指叔丁基,从而制得叔丁基 alucone。还可以制备乙氧基 alucone。

[0116] 可以将任何数量的有机和有机金属前体用于本方法的各种实施方案中,条件是当适当处理的表面暴露于第一前体时,进行反应而在表面上留下对第二反应前体具有反应性的部分。此外,第二前体的反应应当使表面恢复至又易于与第一前体发生反应的状态。因此,可以持续进行 ALD 序列。

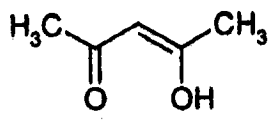
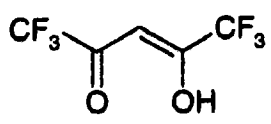
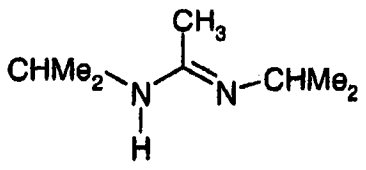
[0117] 如果将含有金属的前体用作反应物之一,则常用化合物包括金属化合物,例如三甲基铝、三乙基铝、二甲基锌、三甲基锌、四氯化钛、四乙氧基钛、硅烷、四乙氧基硅烷,以及可以快速反应的任何其它金属源。

[0118] 可选地,可以使金属作为与各种化合物的配合或反应形式来输送,其中特别有用



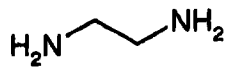
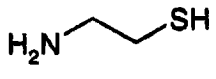

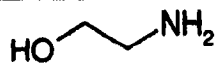
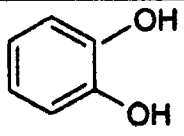
的一类是  $\beta$ -二酮。下表显示一些代表性的  $\beta$ -二酮和适于制备含金属的前体的其它化合物。

[0119]

乙酰丙酮化物	
六氟乙酰丙酮	
N,N'-二异丙基乙酰胺化物	

[0120] 纯有机前体（例如，含有非金属的分子，其具有至少两个碳原子并且仅由一个共价键组成）可以用在本方法中，其需要至少两个活性位以进行反应，并且可以随后保留表面反应性。这种化合物的例子为二醇，例如乙二醇、二胺和二硫醇，如下表中与其它适当的化合物一起所列出的。所属领域技术人员会认识到，这些材料和其它类的材料可以适用于本发明的实践中：

[0121]

1,2-二氨基乙烷	
1-氨基-2-巯基乙烷	
1,2-乙二硫醇	
乙醇胺	
儿茶酚	

[0122] 实施例

[0123] 对涂覆装置的描述

[0124] 本实施例中所用的涂覆装置基于图 1-7 中所示的设计。下列所有薄膜实施例使用图 11 中指示的流动装备。向所述流动装备供给氮气流 81，所述氮气流已经经过纯化，将氧气和水杂质除至低于 1ppm。所述气体经歧管而转向至若干流量计，其控制吹扫气体流和转至鼓泡器的气体流，以选择反应性前体。除了氮气供给之外，还将空气流 90 输送至装置中。

用分子筛对所述空气进行预处理以除去水分。

[0125] 将下列气流输送至 ALD 涂覆装置中：含有被氮气稀释的反应物 01 的气流 92；含有被氮气稀释的反应物 02 的气流 93；仅由惰性气体组成的氮气吹扫气流 95。按照下述方式控制这些物流的组成和气流。

[0126] 气体鼓泡器 82 含有前体 02。流量计 85 将纯的氮气流输送至鼓泡器 82 中。此时鼓泡器的输出中含有被前体材料饱和了的氮气。这些输出物流与由流量计 87 输送来的氮气稀释流混合，得到金属前体流 92 的总气流。

[0127] 气体鼓泡器 84 含有前体 01。流量计 88 将纯的氮气流输送至气体鼓泡器 84 中，其输出代表被 01 蒸汽饱和的氮气物流。空气流 90 受流量计 91 控制。气体鼓泡器 84 的输出和氮气物流与来自流量计 89 的稀释物流混合，产生含有气流 93 的 02 前体的总流。

[0128] 流量计 94 控制待输送至涂覆装置的纯氮气的流动。

[0129] 然后按照图 12 中的指示将物流或气流 92、93 和 95 输送至常压涂覆头，在此引导它们离开通道或微室槽。在伸长的通道和基板 97 之间存在约 30 微米的间隙 99。所述微室大约 2.5mm 高，0.86mm 宽，并且通过所述涂覆头的长度，该长度为 76mm。将该构造中的反应物材料输送至所述槽的中间并使其从前后流出。

[0130] 为了进行沉积，将所述涂覆头设置在一部分基板之上，之后如箭头 98 所表示的，使其在基板之上以往复方式移动。往复周期的长度为 32mm。往复周期的运动速率为 30mm/秒。

[0131] 用傅立叶转换红外光谱 (FTIR) 分析沉积膜的组成。

[0132] 所用的材料：

[0133] (1) 抛光的硅基板

[0134] (2)  $\text{Me}_3\text{Al}$  (可商购自 Aldrich Chemical Co.)

[0135] (3) 乙二醇 (试剂等级, 可商购自 Aldrich Chemical Co.)

[0136] 实施例 1

[0137] Alucone, 一种含有机物的薄膜的制备

[0138] 该实施例描述了 alucone, 一种含有显著量的有机材料的薄膜的制备。对于该沉积而言, 鼓泡器 82 含有作为 02 前体的三甲基铝, 鼓泡器 84 含有作为 01 前体的乙二醇。

[0139] 将  $2.5 \times 2.5$  平方英寸 (62.5 平方 mm) 的硅晶片设置在该装置的压盘 (platen) 上, 借助真空度将其保持在适当位置并将其加热至  $200^\circ\text{C}$ 。将所述带基板的压盘设置在引导反应性气体流的涂覆头之下。使用测微计将硅基板和涂覆头之间的间距调节至 30 微米。

[0140] 将所述涂覆头维持在  $40^\circ\text{C}$ 。单一气体的流速示于下表 1 中, 使涂覆头按照指定的周期数跨过基板振动, 从而开始涂覆过程。

[0141] 表 1

[0142]

试样	流量计 85	流量计 88	流量计 87	流量计 89	流量计 94	周期	基板温度, $^\circ\text{C}$
1	12	100	130	130	750	1000	200

[0143] \* 流量值为 sccm( 每分钟的标准立方厘米 )

[0144] 用 FTIR 分析沉积的膜。涂层的红外谱图 ( 图 19 ) 指示, 存在以近  $2870\text{cm}^{-1}$  的  $\nu(-\text{CH}_2-)$  烃吸收为基础的有机材料。在纯乙二醇液体中还观察到位于  $1088$  和  $1040\text{cm}^{-1}$  处的峰, 其归于  $\nu(-\text{CH}_2-\text{O}-)$  键。在近  $900-700\text{cm}^{-1}$  处的宽吸收指示了  $\nu(\text{Al}-\text{O})$  振动模式。在波数  $700$  及以下观察到了非常强烈的吸收带, 这是由于存在硅晶片基板。通过与标准乙二醇 IR 参考谱图 ( 在线的 Aldrich Chemical 图书馆 ) 比较可以确信, 观察到的吸收峰并不对应于剩余量的乙二醇, 这是由于在乙二醇中不存在位于  $3360\text{cm}^{-1}$  处的非常强的  $\nu(\text{O}-\text{H})$  伸缩谱带。

[0145] 实施例 2

[0146] Borocone 的制备

[0147] 可以使用 ALD 或分子层晶体取向附生形成 Borocone。该假设的实施例描述了 borocone, 一种含有显著量有机材料的薄膜的制备。对于该沉积而言, 鼓泡器 82 含有作为 O2 前体的硼酸三甲酯,  $\text{B}(\text{OMe})_3$ , 鼓泡器 84 含有作为 O1 前体的乙二醇。

[0148] 用于制备 borocone 的装置与实施例 1 中描述的装置相同。将  $2.5 \times 2.5$  平方英寸 (  $62.5$  平方 mm ) 的硅晶片设置在该装置的压盘上, 借助真空将其保持在适当位置并加热至  $200^\circ\text{C}$ 。将所述带基板的压盘设置在引导反应性气流的涂覆头之下。使用测微计将硅基板和涂覆头之间的间距调节至  $30$  微米。

[0149] 将所述涂覆头维持在  $40^\circ\text{C}$ 。将所述基板维持在  $30^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ 。通过控制涂覆头的振动周期数, 或在基板看来的 ALD 周期数, 或基板温度可以获得希望的 borocone 厚度。表 2 含有涂覆方法中所用的单一气体的流速, 其中所述涂覆方法用于由三甲基硼酸盐和乙二醇制备 borocone。

[0150] 表 2

[0151]

流量计 85	流量计 88	流量计 87	流量计 89	流量计 94
2	100	130	130	750

[0152] \* 流量值为 sccm( 每分钟的标准立方厘米 )

[0153] 实施例 3

[0154] 聚氨酯的制备

[0155] 在本发明的另一个假设实施例中, 可以使用 ALD 或分子层晶体取向附生形成聚氨酯薄膜。该实施例描述聚氨酯膜, 一种含有显著量有机材料的薄膜的制备。对于该沉积而言, 鼓泡器 82 含有作为 O2 前体的 1,4- 丁二醇, 鼓泡器 84 含有作为 O1 前体的 1,4- 二异氰酸根丁烷。

[0156] 用于制备聚氨酯薄膜的装置与实施例 1 中描述的装置相同。将  $2.5 \times 2.5$  平方英寸 (  $62.5$  平方 mm ) 的硅板设置在该装置的压盘上, 借助真空将其保持在适当位置并加热至  $200^\circ\text{C}$ 。将所述带基板的压盘设置在用于引导反应性气流的涂覆头之下。使用测微计将硅基板和涂覆头之间的间距调节至  $30$  微米。

[0157] 将所述涂覆头的温度维持在  $40^\circ\text{C}$ 。将所述基板维持在  $30^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ 。通过控制涂覆头的振动周期数, 或在基板看来的 ALD 周期数, 或基板温度可以获得希望的聚氨酯厚度。表

2 含有涂覆方法中所用的单一气体的流速,其中所述涂覆方法用于由 1,4-丁烷和 1,4-二异氰酸根丁烷制备聚氨酯。

[0158] 表 3

[0159]

流量计 85	流量计 88	流量计 87	流量计 89	流量计 94
100	100	130	130	750

[0160] \* 流量值为 sccm(每分钟的标准立方米)

[0161] 部件列表

- [0162] 1 向系统连续供应气态材料
- [0163] 2 在基板的通道区域上的第一分子前体的第一通道流
- [0164] 3 基板和多通道流的相对运动
- [0165] 4 在通道区域上的惰性气体的第二通道流
- [0166] 5 基板和多通道流的相对运动
- [0167] 6 在通道区域上的第二分子前体的第三通道流
- [0168] 7 基板和多通道流的相对运动
- [0169] 8 在通道区域上的惰性气体的第四通道流
- [0170] 9 基板和多通道流的相对运动
- [0171] 10 输送头
- [0172] 11 平行的多通道流
- [0173] 12 输出通道
- [0174] 13 排气通道
- [0175] 14, 16, 18 气体进口
- [0176] 15 序列
- [0177] 20 基板
- [0178] 22 隔板
- [0179] 24 气体输出口
- [0180] 26 排气口
- [0181] 28a, 28b, 28c 气体供应
- [0182] 30 螺线管
- [0183] 32 供应线
- [0184] 36 输出面
- [0185] 50 室
- [0186] 52 输送马达
- [0187] 54 输送子系统
- [0188] 56 控制逻辑处理器
- [0189] 58 挡板
- [0190] 60 原子层沉积 (ALD) 法
- [0191] 62 网状输送机

[0192]	66	网状基板
[0193]	70	原子层沉积 (ALD) 系统
[0194]	74	基板支持体
[0195]	81	氮气流
[0196]	82, 84	气体起泡器
[0197]	85, 87, 88	流量计
[0198]	89, 91, 94	流量计
[0199]	90	空气流
[0200]	92	金属前体流
[0201]	93	含氧化剂流
[0202]	95	氮气吹扫流
[0203]	96	基板支持体
[0204]	97	示例基板
[0205]	98	箭头
[0206]	99	间隙
[0207]	120	ALD
[0208]	A	箭头
[0209]	D	距离
[0210]	F1, F2	气流
[0211]	F <sub>1</sub> , F <sub>0</sub> , F <sub>M</sub>	气流
[0212]	H	高度
[0213]	I	惰性气态材料
[0214]	L	通道长度
[0215]	M	第二反应物气态材料
[0216]	01	第一反应物气态材料
[0217]	02	第二有机氧化性反应物气态材料
[0218]	P	产物材料
[0219]	R	箭头
[0220]	S1	表面物质
[0221]	W	通道宽度
[0222]	X	箭头

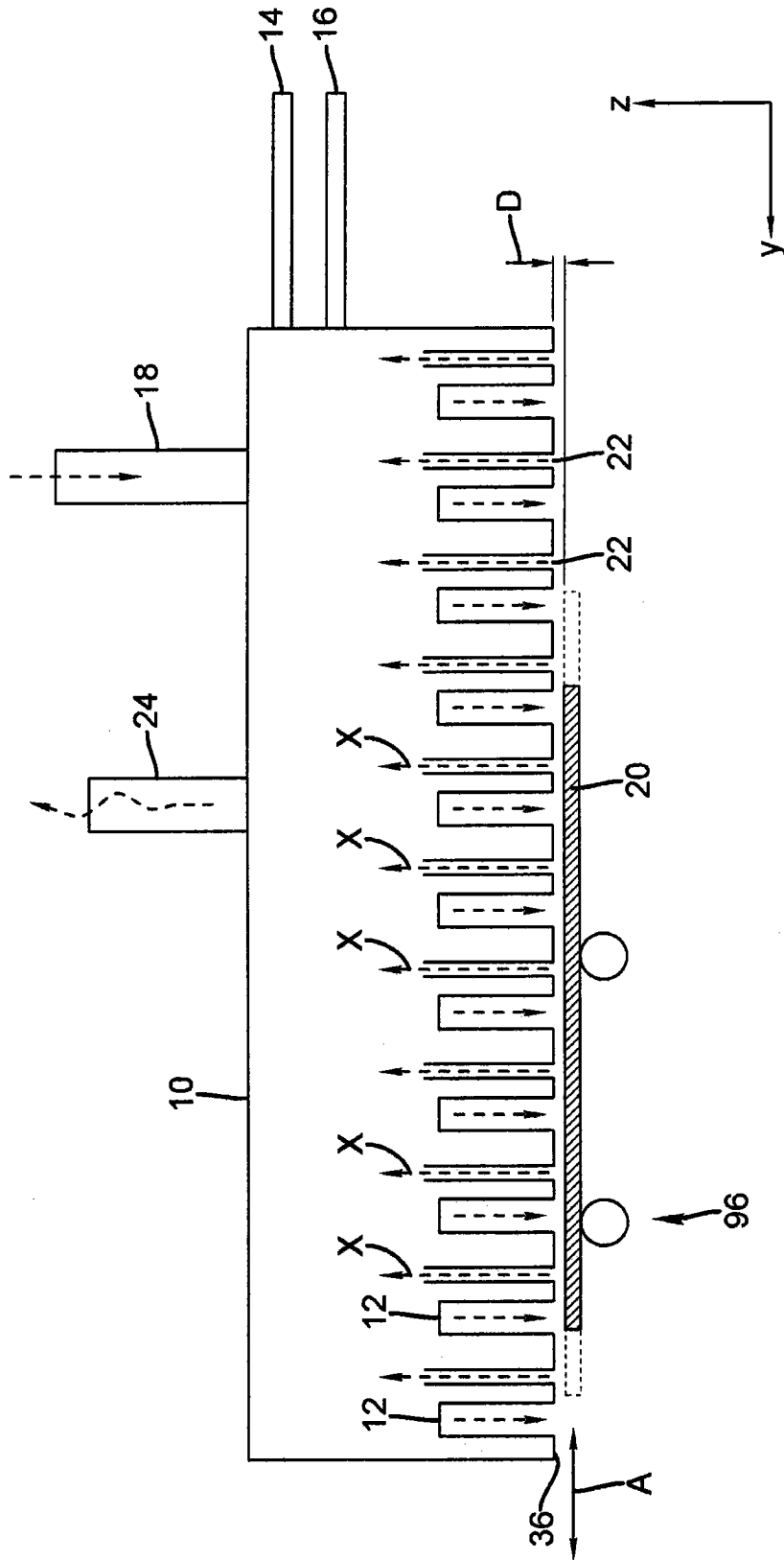


图 1

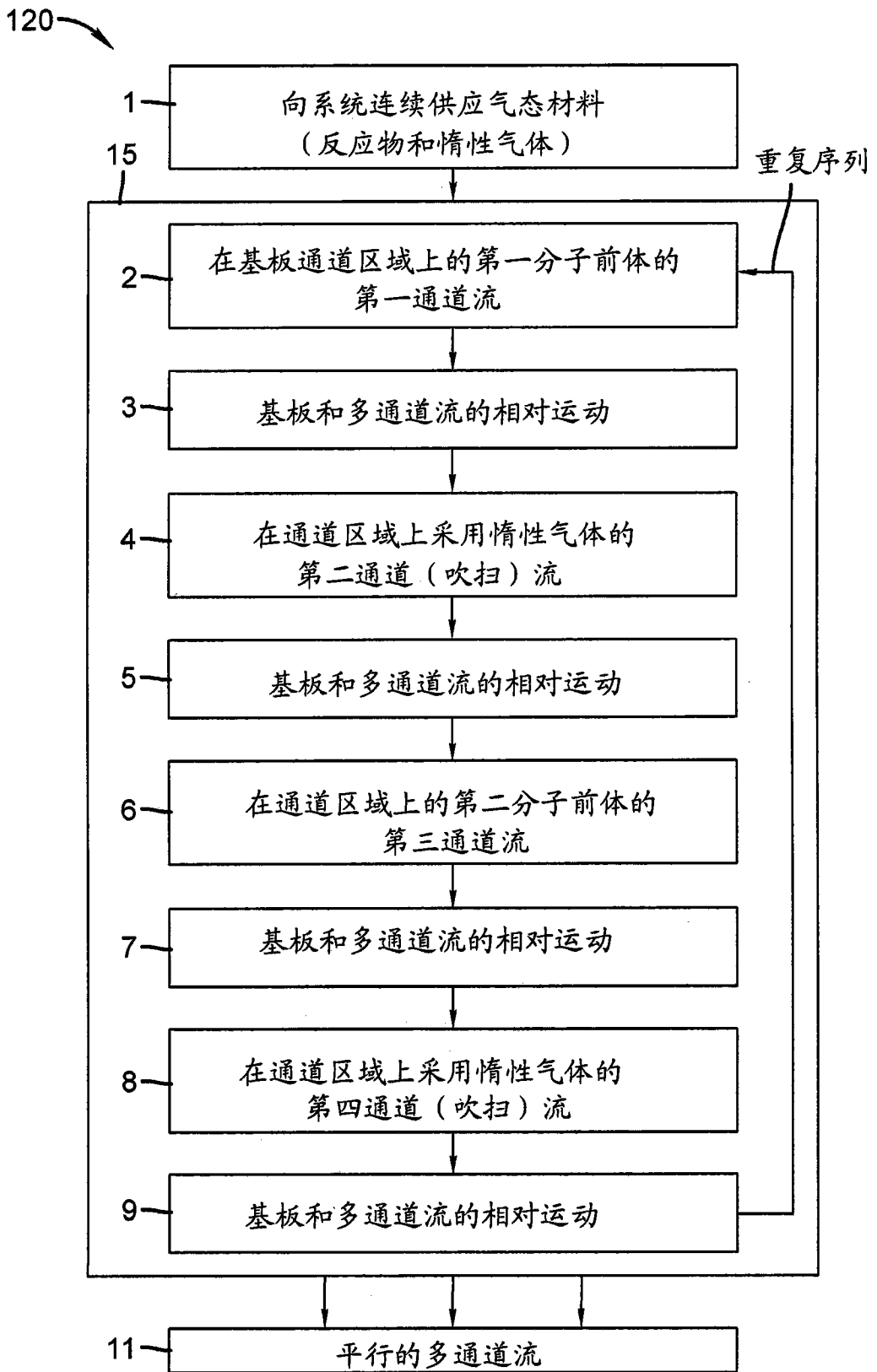


图 2

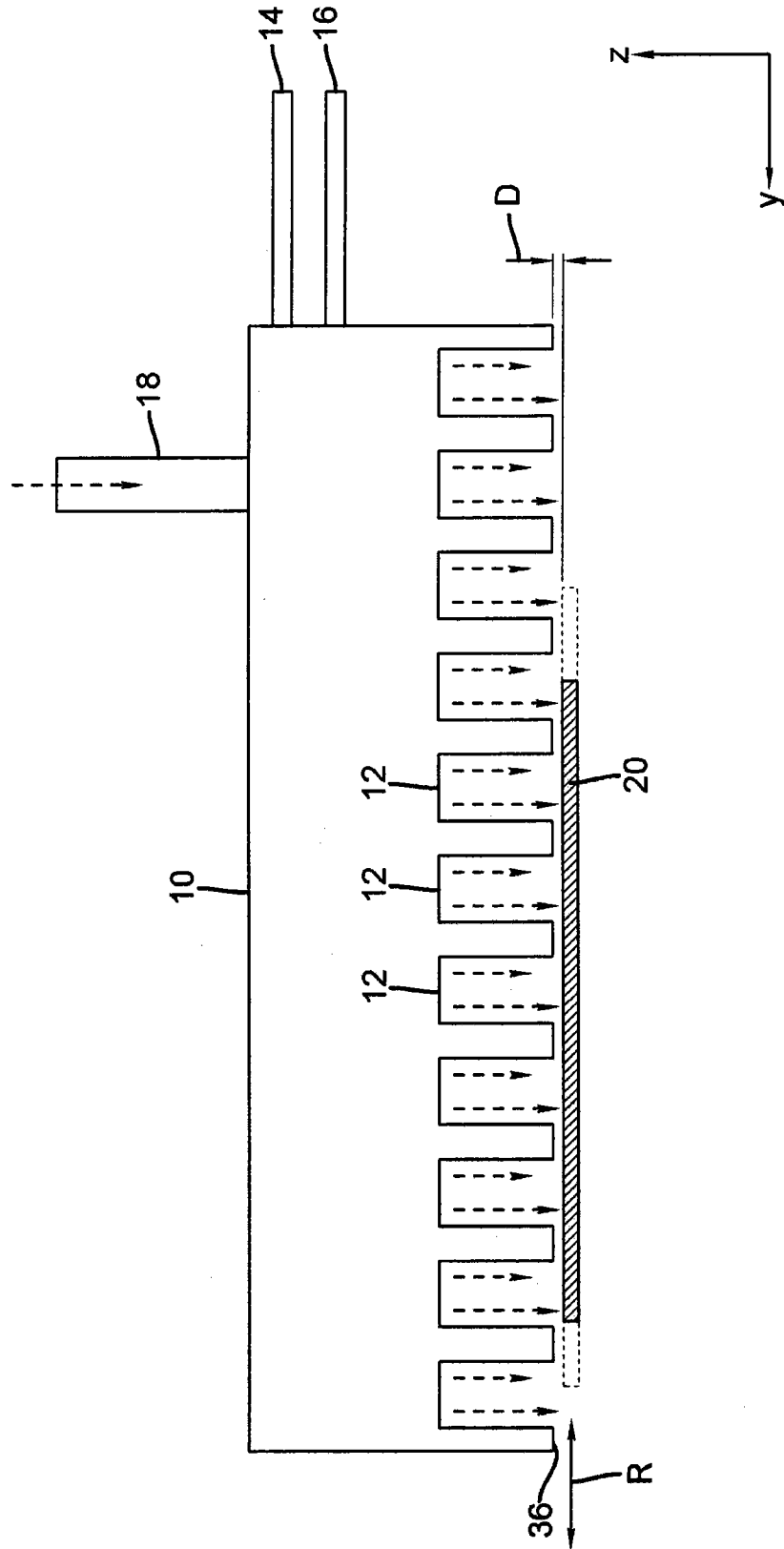


图 3



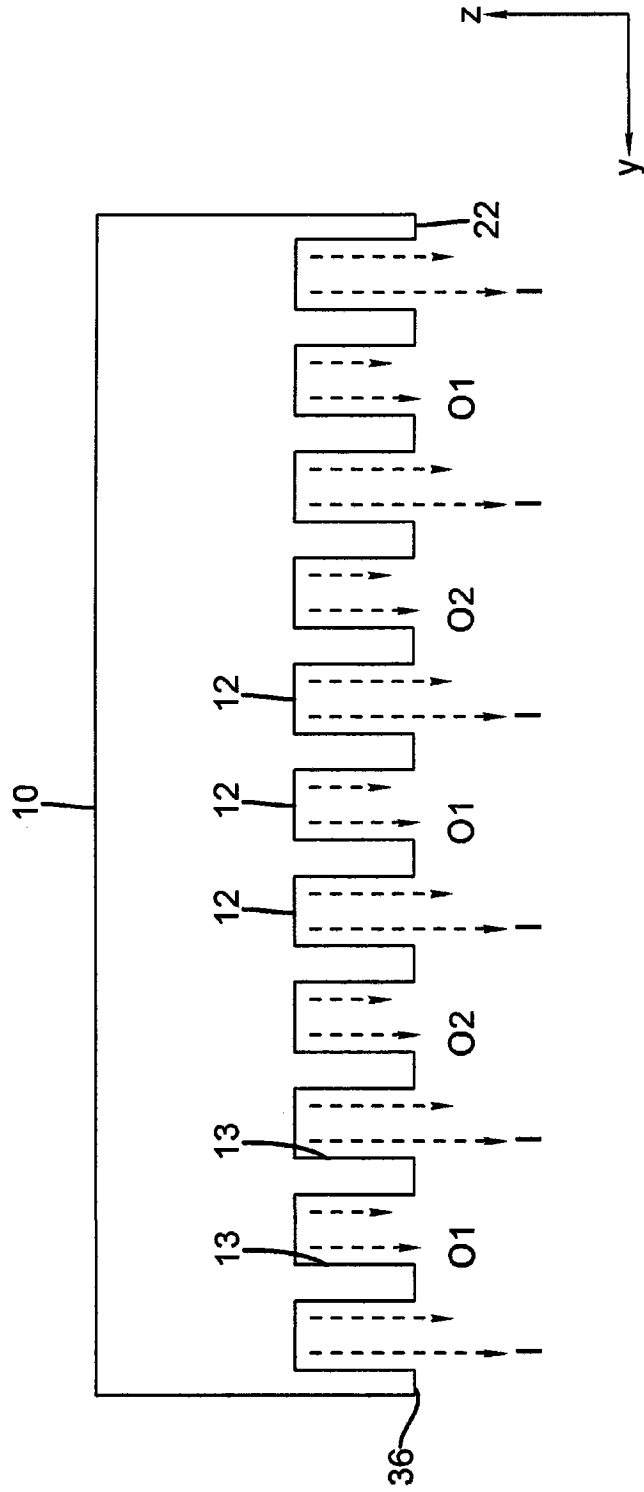


图 4

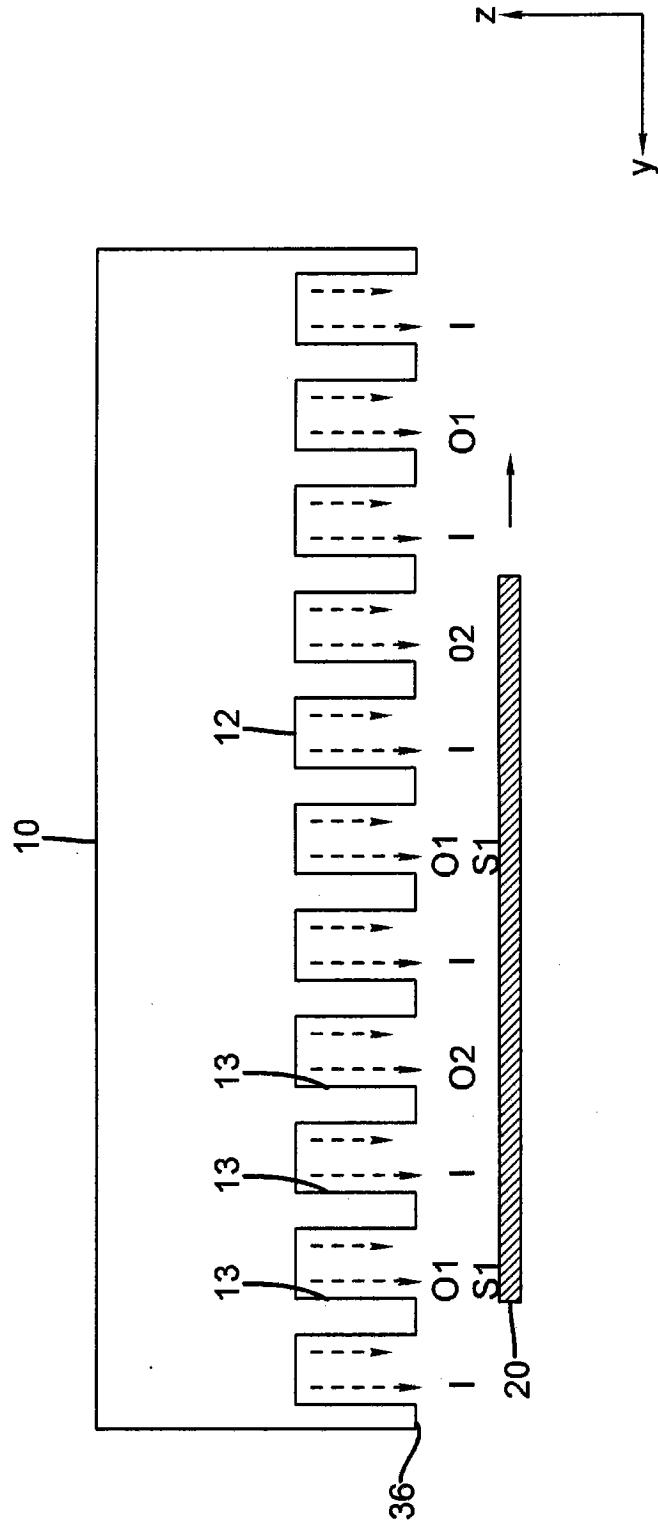


图 5A

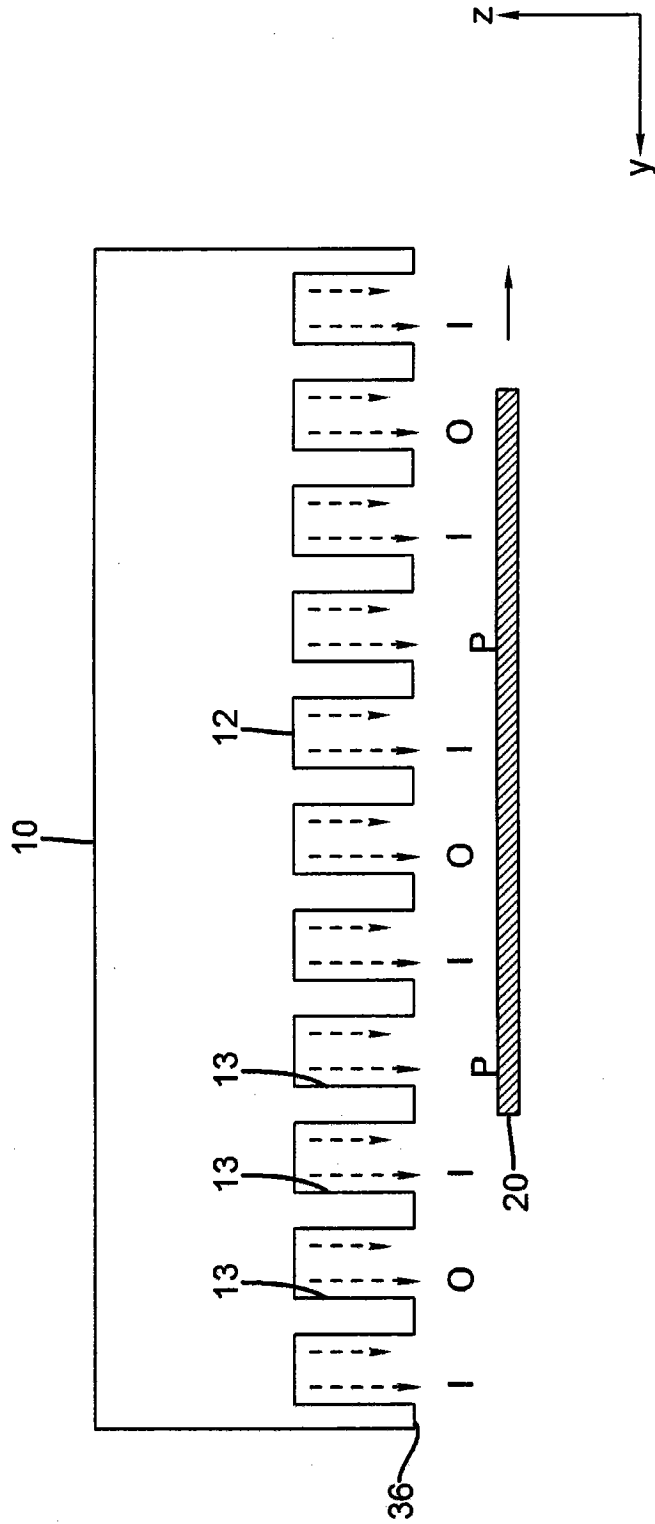


图 5B

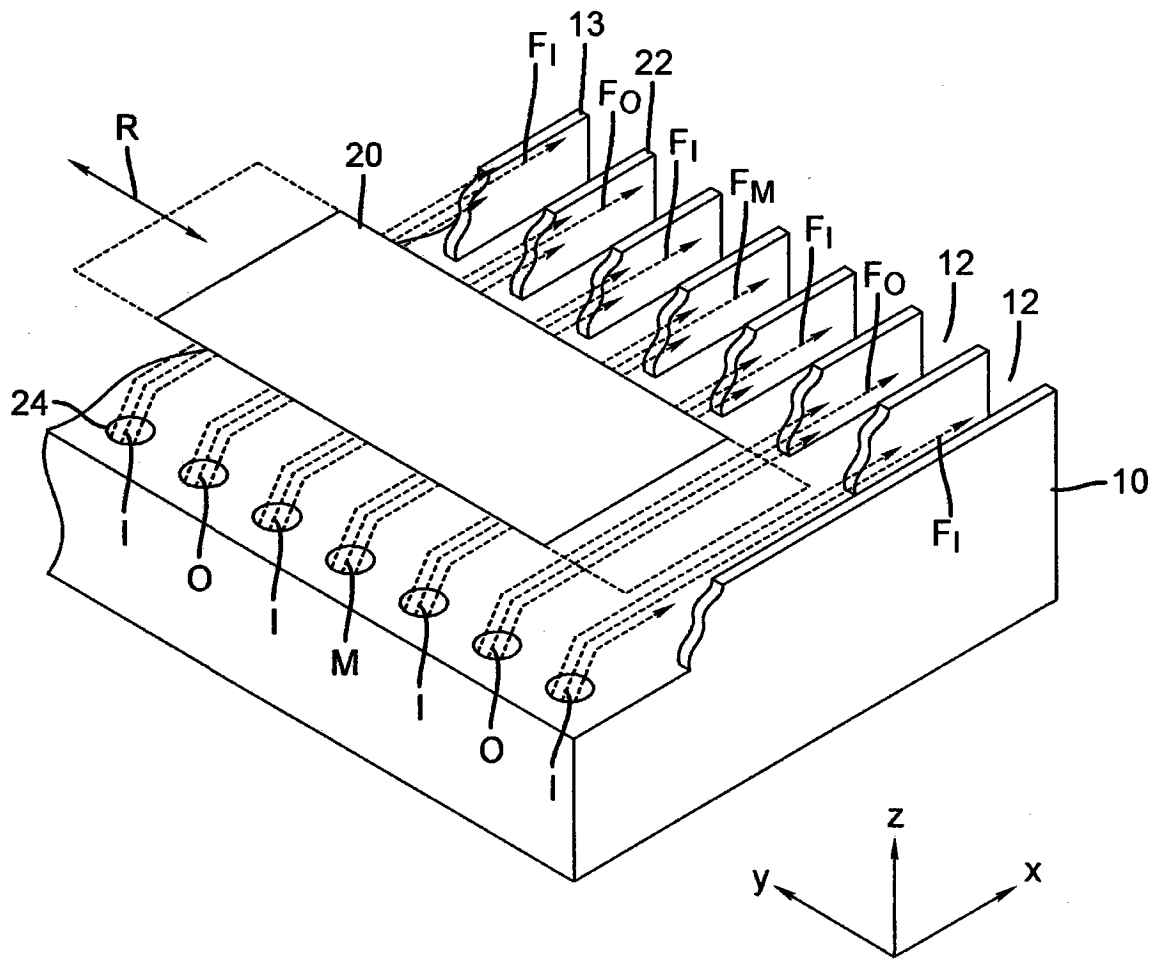


图 6

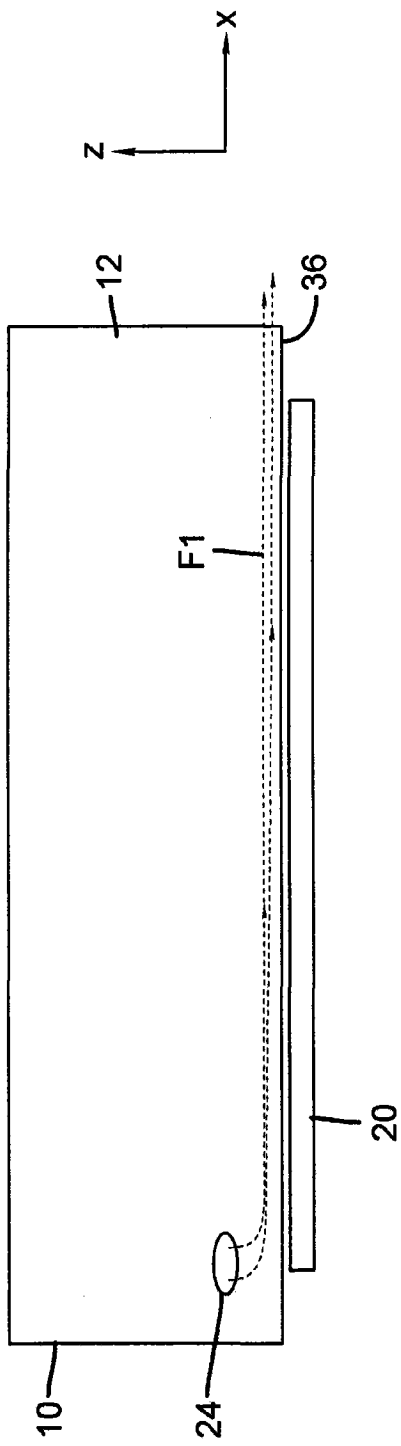


图 7A

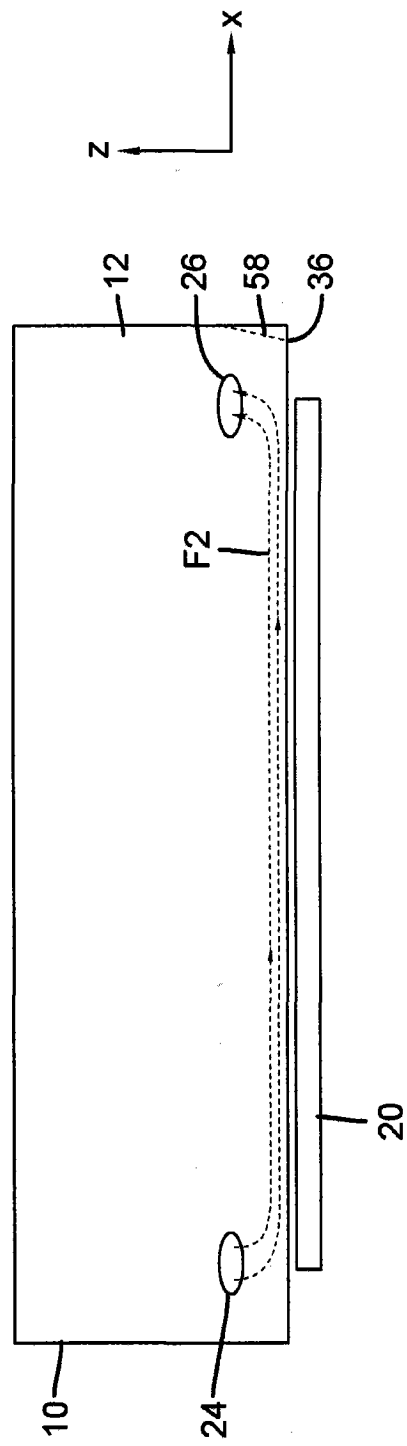


图 7B

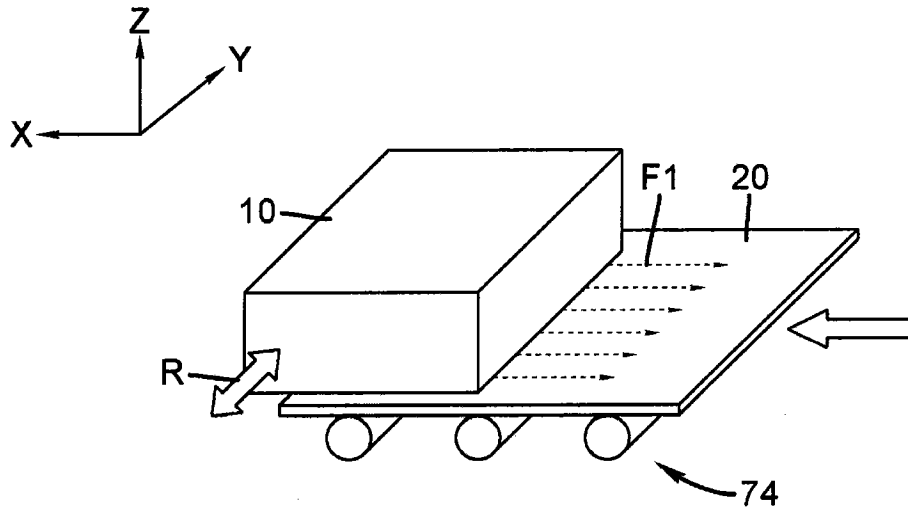


图 8

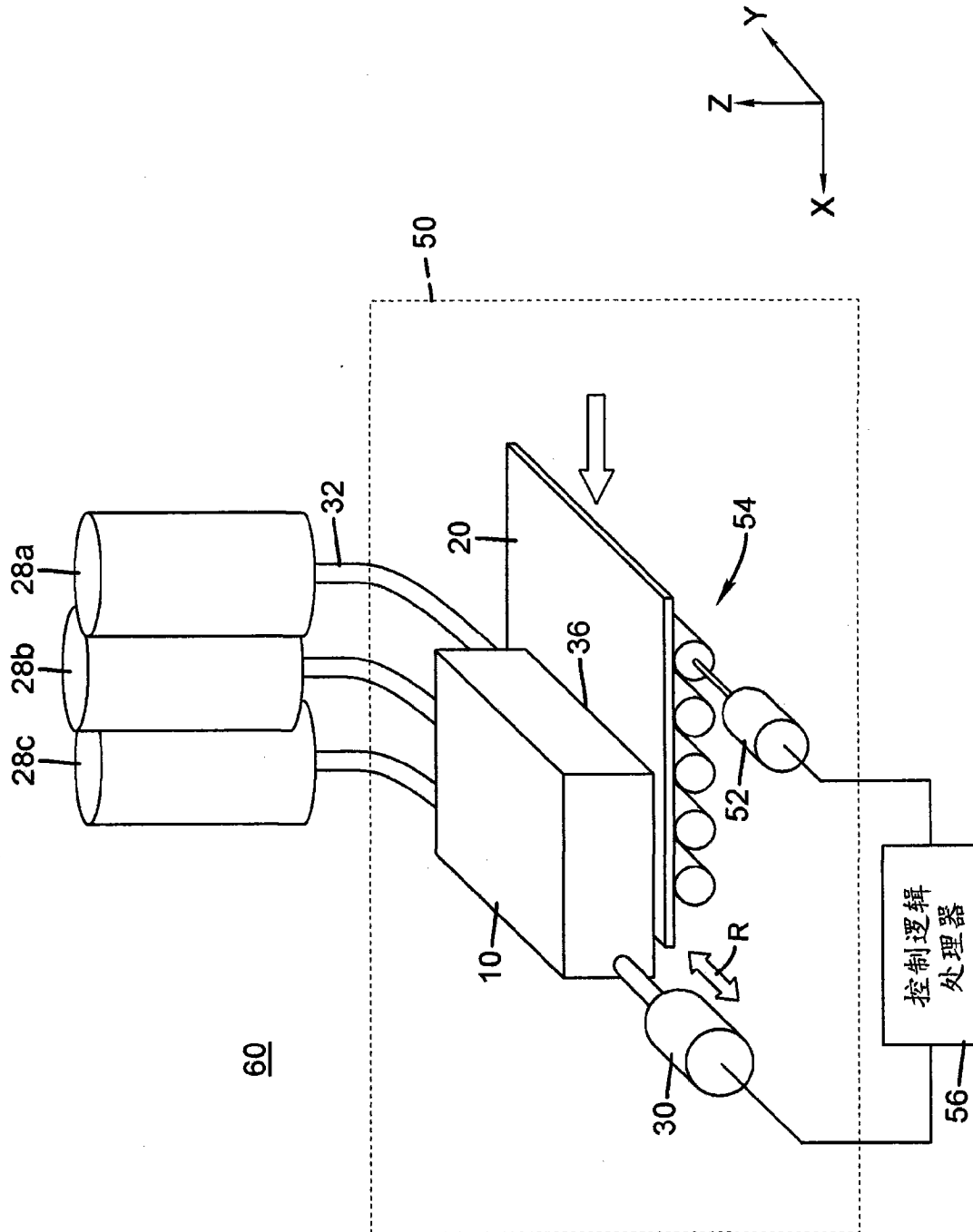


图 9

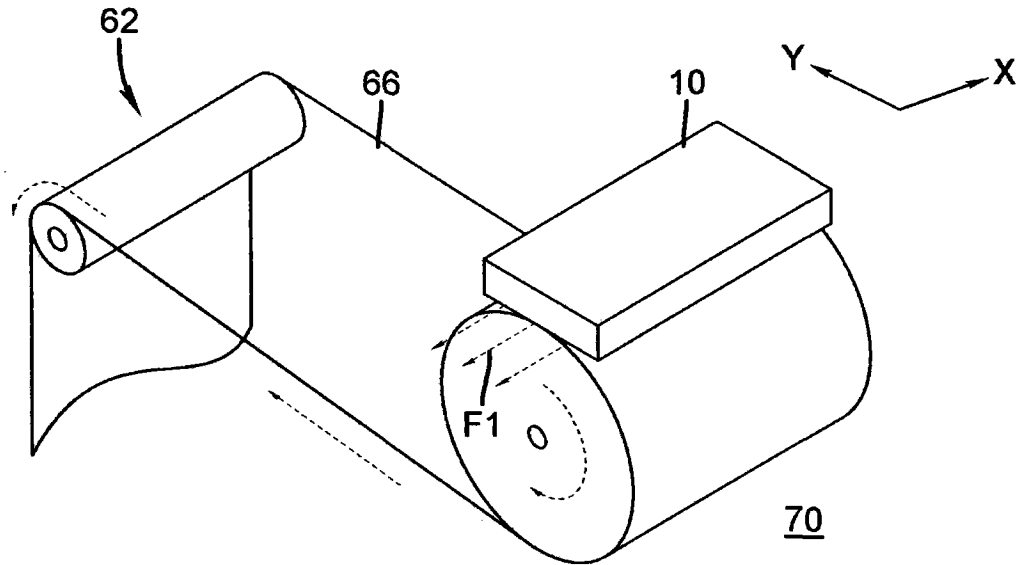


图 10



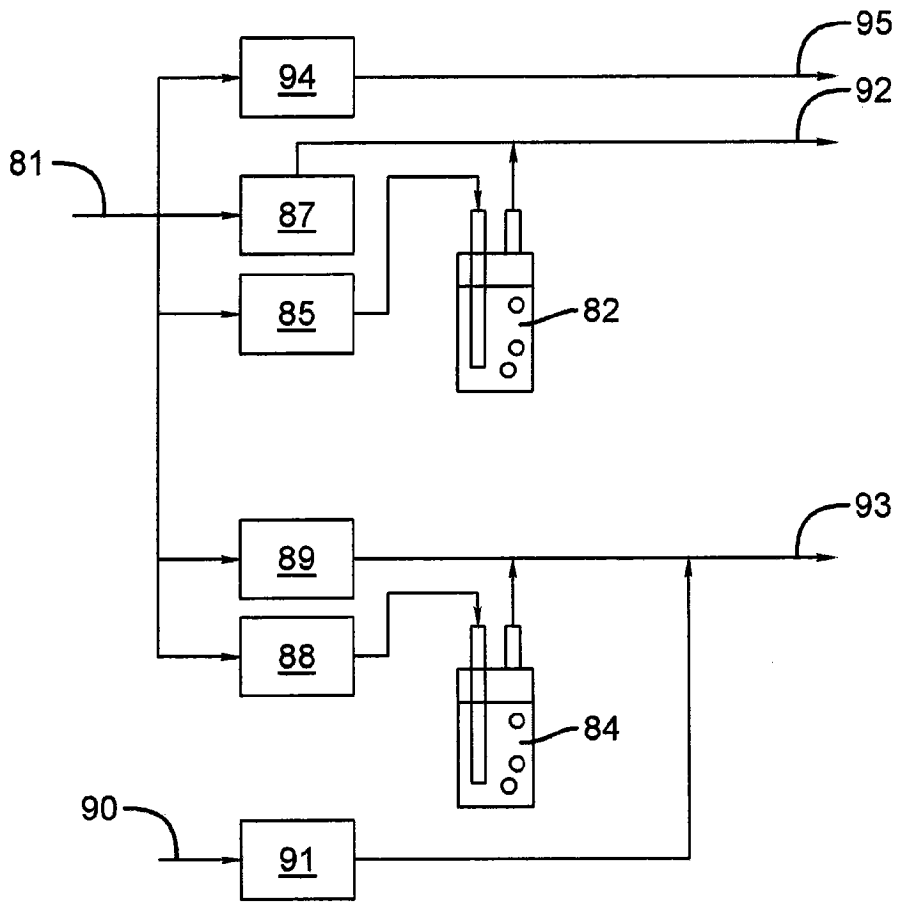


图 11

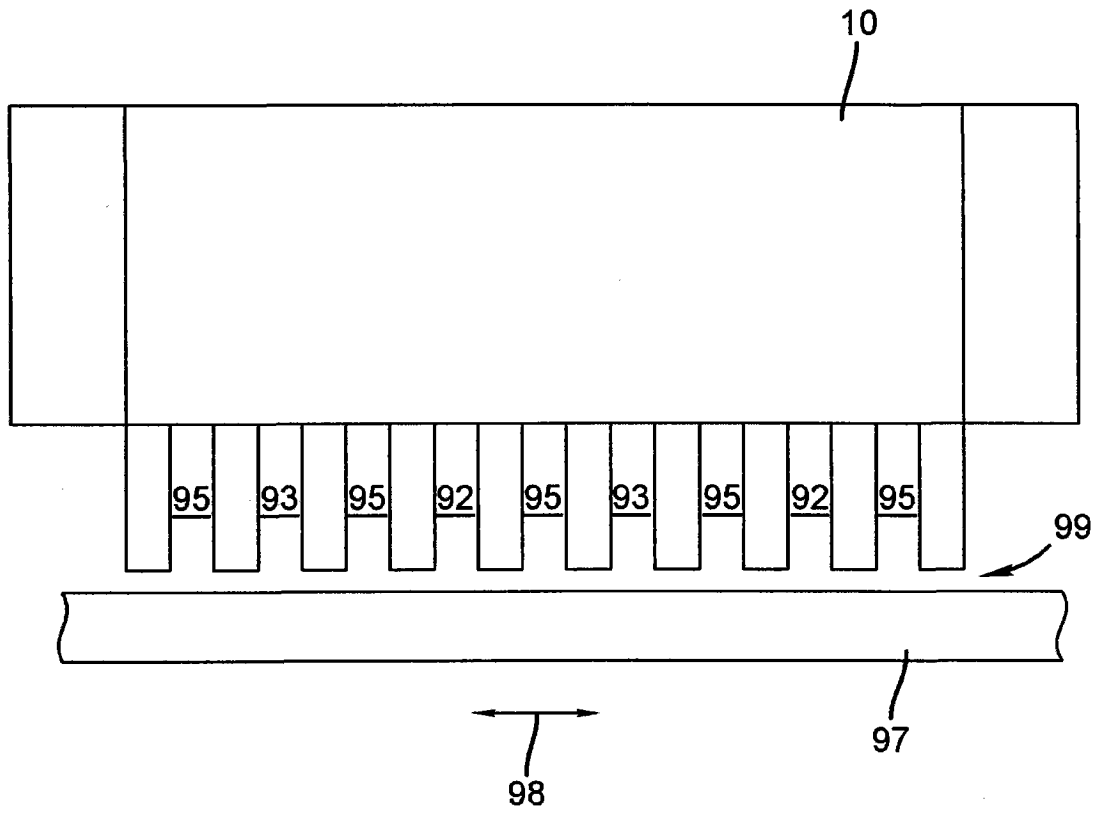


图 12