



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 199**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/245** (2006.01)  
**C23C 16/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01986057 .6**  
96 Fecha de presentación : **30.11.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1356132**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Complejos organometálicos volátiles de reactividad reducida apropiados para la utilización en la deposición química en fase de vapor de películas de óxido metálico.**

30 Prioridad: **07.12.2000 US 732233**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2011**

73 Titular/es: **FIRST SOLAR, Inc**  
**28101 Cedar Park Boulevard**  
**Perrysburg, Ohio 43551, US**

72 Inventor/es: **Giolando, Dean, M.**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 199 T3

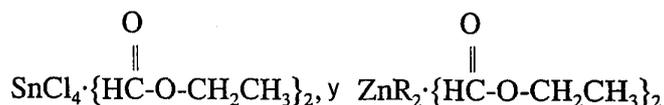
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).



sustratos sin la utilización de corrientes reaccionantes por separado y sin la aplicación en forma de solución. Estos compuestos de estaño, titanio y cinc han presentado gran estabilidad relativa en comparación con los precursores tales como tetracloruro de titanio y dialquilcinc.

### **MEJOR MODO DE PONER EN PRÁCTICA LA INVENCION**

5 Los compuestos de estaño y cinc de la presente invención tienen la fórmula  $MX_nL_2$  en la que M es Sn o Zn y L es un formiato de alquilo  $C_{1-4}$ , preferentemente formiato de etilo; X es Cl y n es 4 cuando M es Sn; y X es alquilo  $C_{1-4}$  y n es 2, cuando M es Zn, con la condición de que cuando M es Sn, los ligandos de formiato de etilo estén preferentemente dispuestos en cis uno con respecto al otro. Los compuestos de deposición química en fase de vapor preferidos son



10 en las que R es  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ . Tal como se expondrá a continuación, estos compuestos están muy caracterizados, se sintetizan fácilmente y forman excelentes recubrimientos. Los compuestos de cinc son mucho más estables que los compuestos de dialquilcinc utilizados anteriormente para producir recubrimientos de óxido de cinc; por ejemplo, en lugar de reaccionar de manera explosiva con el agua, reaccionan lentamente liberando gas alcano en el proceso. Los compuestos son sólidos de bajo punto de fusión o líquidos que pueden aceptar fácilmente compuestos  
15 dopantes, permitiendo un medio de proporcionar una concentración estable, constante de átomos de dopante al proceso de recubrimiento en lugar de emplear una corriente todavía más de compuesto dopante. Los ejemplos de grupos alquilo  $C_{1-4}$  en los formiatos de alquilo incluyen los grupos alquilo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo.

Por lo tanto, en general, los compuestos de estaño y cinc tienen la fórmula:



20 en la que

M es Sn o Zn;

L se selecciona de entre el grupo constituido por formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de i-propilo, formiato de n-butilo, formiato de i-butilo, formiato de t-butil alquilo y mezclas de los mismos;

25 X es Cl y n es 4 cuando M es Sn; y

X es R y n es 2 cuando M es Zn

donde

R es alquilo inferior  $C_{1-8}$  o alqueno inferior  $C_{2-8}$ ; y cuando M es Sn, los ligandos de formiato de etilo están dispuestos preferentemente en cis entre sí.

30 El compuesto de estaño preferido puede prepararse poniendo en contacto tetracloruro de estaño en la fase gas con formiato de etilo gaseoso, preferentemente en relación estequiométrica (1:2, respectivamente). El contacto se realiza preferentemente a temperaturas relativamente bajas, es decir, a temperatura ambiente, y en una atmósfera inerte, preferentemente una atmósfera de nitrógeno anhidro. En el momento del contacto de las corrientes de gas, se forman inmediatamente cristales blancos alargados del producto deseado. Alternativamente, los reaccionantes pueden  
35 disolverse en un disolvente aprótico apolar tal como hexano. El producto cristalino blanco puede recuperarse por filtración. El compuesto se caracteriza por un punto de fusión de 52 a 53°C;  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 1,33 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,31 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8,18 (s, 1H, CH);  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) -0,02, 14,0, 61,5;  $^{119}\text{Sn}$  RMN -823. El espectro de IR presentaba notable absorbancia a  $1717\text{ cm}^{-1}$  (disco de KBr) y  $1616\text{ cm}^{-1}$  (fase gas). La cristalografía de rayos X indica una molécula con ligandos de formiato de etilo que ocupan las posiciones cis en relación de una con otra.

40 El compuesto obtenido es sorprendentemente diferente del complejo cloruro/formiato de etilo de la misma fórmula empírica preparada disolviendo tetracloruro de estaño y formiato de etilo en exceso de formiato de etilo, publicada por Paul; *et al.*, *IND. J. CHEM.* 7, 377-8880 (Abril de 1969). El compuesto preparado por Paul *et al.* es aparentemente un compuesto diferente, tal como se prueba por un punto de fusión completamente diferente de 63°C. Se publicó la asignación no estructural (RMN; IR; Cristalografía), y de este modo el punto de fusión diferente puede ser  
45 reflejo de una reacción de adición a través del enlace  $\text{O}=\text{C}$  del éster formiato en lugar de los complejos de la presente invención. Sin embargo, la configuración no parece ser importante en procedimientos de recubrimiento.

Los precursores de la CVD de cinc se preparan preferentemente acomplejando el correspondiente compuesto de dialquilcinc con formiato de etilo en disolvente no reactivo. Los disolventes no reactivos adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente hexano. La reacción puede tener lugar a temperatura ambiente o  
50 a temperaturas más elevadas, pero de manera ventajosa se lleva a cabo a temperaturas inferiores tales como 0°C. El formiato de etilo se añade poco a poco a la solución de dialquilcinc en disolvente. La reacción es exotérmica, y el

producto resultante se obtiene en forma de una solución homogénea transparente en disolvente. Si se desea el disolvente puede separarse del producto por destilación.

5 Se han caracterizado también los complejos de haluro de titanio: formiato de alquilo, y se encuentran adecuados para la preparación de recubrimientos de óxido de titanio sobre sustratos calentados. Existen compuestos de alquilformiato:tetracloruro de titanio 1:1 y 2:1. Estos complejos tienen la fórmula de  $Ti_mX_{2m}L_2$ , en la que m es 1 ó 2 y X y L tienen los significados indicados anteriormente. Los recubrimientos preparados hasta la fecha de estos precursores han necesitado la adición de aire u oxígeno durante el proceso de recubrimiento para eliminar la contaminación por carbono, cuando así se desea. Como con los recubrimientos de estaño y cinc, los recubrimientos de titanio también pueden doparse. Particularmente los dopantes útiles incluyen una amplia variedad de complejos de haluro metálico:formiato de alquilo. Sin embargo, pueden utilizarse también haluros metálicos, etc.

10 En la utilización, los precursores de CVD se refieren a un sustrato caliente, es decir, vidrio, en una sola corriente. La expresión "una sola corriente" significa que se evitan las corrientes independientes de reactivos. Pueden utilizarse múltiples "corrientes individuales" para formar recubrimientos, por ejemplo sobre sustratos de gran superficie, o para formar recubrimientos múltiples con espesor de recubrimiento total aumentado o diferente concentración de dopante. El sustrato se recubre a cualquier presión conveniente que permita volatilizar el precursor de CVD, preferentemente a presión atmosférica normal o inferior, es decir, bomba de vacío de chorro de agua. La temperatura del sustrato se mantiene preferentemente entre 400°C y 700°C, más preferentemente de 450°C a 600°C y todavía más preferentemente de aproximadamente 500 a 550°C.

15 Compuestos dopantes tales como los haluros del grupo 13 o del grupo 15 pueden añadirse a los compuestos del precursor CVD o sus soluciones para proporcionar cualquier nivel deseado de concentración de dopante. Pueden utilizarse también dopantes de otros grupos de elementos, es decir, cobre, plata, oro, entre otros. En general, muchos grupos de elementos pueden servir como dopantes, particularmente los grupos 4, 12, 13, 14 y 15 de la tabla periódica de los elementos. La resistividad eléctrica puede variarse desde el intervalo de megaohmios altos a valores por debajo de 100  $\Omega$ . Pueden utilizarse también otros compuestos dopantes aparte de los haluros, tal como los complejos de formiato de etilo de los alquilos de boro o aluminio, etc. Un ejemplo es el complejo de formiato de etilo de trimetilaluminio, tal como se describe a continuación en la presente memoria.

20 Las cantidades de deposición conseguidas por los compuestos precursores de la CVD de la presente invención son elevadas, y la calidad de la película excelente. Aunque los compuestos de la CVD se ponen en contacto preferentemente con el sustrato caliente en la fase gas, pueden utilizarse otros métodos de aplicación que exijan menos aplicaciones.

30 Una vez descrita en general la presente invención, puede ponerse más claramente de manifiesto haciendo referencia a determinados ejemplos específicos.

#### **EJEMPLO 1**

35 Una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de un recipiente de tetracloruro de estaño y se dirige a través de un tubo de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) en un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de una botella de formiato de etilo y se transporta, también por un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. Comienzan a formarse inmediatamente sólidos cristalinos, blancos, grandes. Después de una hora la corriente de alimentación finaliza y se recoge el producto.  $^1H$  RMN ( $CDCl_3$ , ppm) 1,33 (t, 3H,  $CH_3$ ), 4,31 (q, 2H,  $CH_2$ ), 8,18 (s, 1H, CH);  $^{13}C$  RMN ( $CDCl_3$ , ppm) -0,02, 14,0, 61,5;  $^{119}Sn$  RMN -823. IR (disco de KBr), 1717  $cm^{-1}$  y 1616  $cm^{-1}$ .

#### **EJEMPLO 2**

45 Se añade una solución de formiato de etilo (8,5 ml, 0,10 moles) en 10 ml de hexano bajo atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles) en 10 ml de hexano. En 20 minutos, precipitó un material cristalino blanco. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtró para proporcionar un sólido cristalino blanco (14,2 g, 0,034 moles, 68% del teórico). El rendimiento no está optimizado.

#### **EJEMPLO 3**

50 A  $ZnMe_2$  (1,2 g, 12,6 mmoles) a 0°C se le añaden 20 ml de hexano seguido de la adición gota a gota de formiato de etilo (2,0 ml, 25 mmoles). Se produce una reacción exotérmica. El complejo de dimetilcinc formiato de etilo resultante se obtiene en forma de una solución homogénea transparente en hexano.

#### **EJEMPLO 4**

Se añade gota a gota de formiato de etilo (8,0 ml, 110 mmoles) a  $ZnEt_2$  (50,0 ml, 1 M en hexano (Aldrich)), produciendo una reacción ligeramente exotérmica. Se produce una solución homogénea transparente del complejo de dietilcinc formiato de etilo.

**EJEMPLO 5**

5 Se añaden gota a gota  $\text{HC(O)OC}_2\text{H}_5$  (5,9 ml, 74,8 mmoles) a  $\text{ZnMe}_2$  (3,55 ml, 37,4 mmoles) enfriado a  $0^\circ\text{C}$ . Se produce una reacción exotérmica y es exotérmica hasta que se añade lo último del formiato de etilo. La mezcla de la reacción final es un líquido homogéneo transparente. El exceso de formiato de etilo se eliminó pasando una corriente lenta de  $\text{N}_2$  a través del matraz y se obtuvo un sólido incoloro.

**EJEMPLO 6**

10 Se pasó una corriente de gas  $\text{N}_2$  a través de un matraz que contenía  $\text{ZnMe}_2$ :2 formiato de etilo y se dirigió a una cámara de reacción que contenía un sustrato de vidrio mantenido a  $325^\circ\text{C}$ . Se formó inmediatamente una película de  $\text{ZnO}$ . Las partes más gruesas de la película presentaban resistencias de  $10^6 \Omega$ . Se realizaron los mismos experimentos con CVD a  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $580^\circ\text{C}$  con los mismos resultados.

**EJEMPLO 7**

15 Se pasó una corriente de gas  $\text{N}_2$  a través de un matraz que contenía  $\text{ZnMe}_2$ :2 formiato de etilo y se dirigió a una cámara de reacción que contenía un sustrato de vidrio mantenido a  $325^\circ\text{C}$ . Se formó inmediatamente una película de  $\text{ZnO}$ . Las partes más gruesas de la película presentaban una resistencia de  $10^6 \Omega$ . Se obtuvieron los mismos resultados entre  $400^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ .

**EJEMPLO 8**

20 Una corriente lenta de una solución en hexano de  $\text{ZnMe}_2$ :2 formiato de etilo se vertió o se atomizó en un sustrato de vidrio mantenido entre  $350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  en una cámara de reacción en una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se formó inmediatamente una película de  $\text{ZnO}$ . Las partes más gruesas de la película presentaban una resistencia de  $10^6 \Omega$ . Cuando se conduce en el aire, una atomización de la solución o de los sustratos de vidrio a una temperatura de  $15^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  proporcionaron un recubrimiento grueso de  $\text{ZnO}$  sobre una película fina que presenta una resistencia de  $10^6 \Omega$ .

**EJEMPLO 9**

25 A  $\text{AlMe}_3$  (5,0 ml, 52 mmoles) enfriado a  $0^\circ\text{C}$  se le añade hexano (20 ml) seguido de la adición gota a gota de  $\text{HC(O)OC}_2\text{H}_5$  (4,2 ml, 52 mmoles). Se produce una reacción exotérmica en un líquido homogéneo transparente.

**EJEMPLO 10**

30 Una corriente lenta de gas  $\text{N}_2$  se pasó a través de un matraz de  $\text{ZnMe}_2$ :formiato de etilo y se dirigió a una cámara de reacción que contenía un sustrato de vidrio mantenido a  $500^\circ\text{C}$ . Una corriente lenta por separado de  $\text{N}_2$  gas se pasó a través de un matraz de  $\text{AlMe}_3$ :formiato de etilo y se combinó, a la entrada del gas de la cámara de reacción, con la corriente de gas del complejo de cinc. Después de 1 min. se formó una película sobre el sustrato de vidrio que tiene una resistencia de aproximadamente 300 k $\Omega$ .

**EJEMPLO 11**

35 Una corriente lenta de gas  $\text{N}_2$  se pasa a través de un matraz que contiene el precursor CVD del ejemplo 1 se mantuvo anteriormente su punto de fusión. El  $\text{N}_2$  que contiene el precursor de CVD en estado de vapor se pone en contacto con un sustrato de vidrio mantenido a  $500^\circ\text{C}$ . Se obtiene un recubrimiento de óxido de estaño uniforme y de alta calidad.

**EJEMPLO 12**

40 Para preparar un complejo de tetracloruro de estaño:formiato de metilo, se barborea una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) a través de un recipiente con de tetracloruro de estaño y se dirige a través de un entubado de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) dentro de un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barborea a través de una botella de formiato de metilo y se transporta, también mediante un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. Comienzan a formarse inmediatamente sólidos cristalinos grandes, blancos. Después de una hora se completan las corrientes de alimentación y se recoge el producto.

45

**EJEMPLO 13**

50 Se prepara un complejo de tetracloruro de estaño:formiato de metilo añadiendo una solución de formiato de metilo (6,2 ml, 0,11 moles) en 10 ml de hexano bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles), en 10 ml de hexano a  $0^\circ\text{C}$ . En 20 minutos, precipitó un material cristalino blanco. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtró para proporcionar un sólido cristalino blanco (17,5 g, 0,046 moles, 92% del teórico). Datos. P.f.,  $90-91^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 8,44 (s, 1H, CH), 3,98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 167,3, 54,1; IR(KBr), 1718  $\text{cm}^{-1}$  IR (fase gas), 1766  $\text{cm}^{-1}$ .

**EJEMPLO 14**

5 Para preparar un complejo con formiato de n-propilo, se barbotea una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) a través de un recipiente con tetracloruro de estaño y se dirige a través de un entubado de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) dentro de un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de una botella de formiato de metilo y se transporta, también mediante un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. Comienzan a formarse inmediatamente sólidos cristalinos grandes, blancos. Después de una hora se terminan las corrientes de alimentación y se recoge el producto, un complejo formiato de etilo-tetracloruro de estaño.

**EJEMPLO 15**

10 La preparación de un complejo de formiato de n-propilo se efectúa añadiendo una solución de formiato de n-propilo (9,8 ml, 0,10 moles) en 10 ml de hexano bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles), en 10 ml de hexano a 0°C. En 20 minutos, precipitó un material cristalino blanco. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtró para proporcionar un sólido cristalino blanco (19 g, 0,044 moles, 87% del teórico). Datos. P.f., 63-64°C, <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 8,49 (s, 1H, CH), 4,36 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0,99 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 160,7, 64,9, 21,7, 9,8 ppm; IR (fase gas), 1774 cm<sup>-1</sup>.

**EJEMPLO 16**

20 Para formar un complejo formiato de i-propilo:tetracloruro de estaño, se barbotea una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) a través de un recipiente con tetracloruro de estaño y se dirige a través de un entubado de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) dentro de un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de una botella de formiato de i-propilo y se transporta, también mediante un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. Comienzan a formarse inmediatamente sólidos cristalinos grandes, blancos. Después de una hora se terminan las corrientes de alimentación y se recoge el producto.

**EJEMPLO 17**

25 Un complejo de formiato de i-propilo:tetracloruro de estaño se forma añadiendo una solución de formiato de i-propilo (10 ml, 0,11 moles) en 10 ml de hexano bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles), en 10 ml de hexano a 0°C. En 20 minutos, precipita un material cristalino blanco. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtra para proporcionar un sólido cristalino blanco (20,2 g, 0,47 moles, 94% del teórico). Datos. P.f., 100-101°C, <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 8,49 (s, 1H, CH), 5,30 (m, 1H, CH), 1,40 (d, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 148,3, 54,7, 1,4 ppm; IR (fase gas), 1766 cm<sup>-1</sup>.

**EJEMPLO 18**

35 Para formar un complejo formiato de t-butilo:tetracloruro de estaño, se barbotea una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) a través de un recipiente con tetracloruro de estaño y se dirige a través de un entubado de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) dentro de un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de una botella de formiato de i-propilo y se transporta, también mediante un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. Comienzan a formarse inmediatamente sólidos cristalinos grandes, blancos. Después de una hora se completan las corrientes de alimentación y se recoge el producto.

**EJEMPLO 19**

40 Se prepara un complejo de formiato de t-butilo:tetracloruro de estaño añadiendo una solución de formiato de t-butilo (11,5 ml, 0,10 moles) en 10 ml de hexano bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles), en 10 ml de hexano a 0°C. En 20 minutos, precipita un material cristalino blanco. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtra para proporcionar un sólido cristalino blanco (20 g, 0,043 moles, 86% del teórico): El punto de fusión es 55-56°C.

**EJEMPLO 20**

50 Se barbotea una corriente de gas nitrógeno anhidro (60 ml/min) a través de un recipiente con tetracloruro de estaño y se dirige a través de un entubado de acero inoxidable de 1,27 mm de espesor (calibre 18) dentro de un matraz de fondo redondo de una boca de 100 ml sumergido en un baño de agua con hielo. Una segunda corriente de nitrógeno anhidro (60 ml/min) se barbotea a través de una botella de formiato de i-propilo y se transporta, también mediante un tubo de acero inoxidable, dentro del mismo matraz. El complejo formiato de n-butilo:tetracloruro de estaño comienza a formarse inmediatamente en forma de sólidos cristalinos blancos, grandes. Después de una hora se completan las corrientes de alimentación y se recoge el producto.

**EJEMPLO 21**

55 Un solución de formiato de n-butilo (11,6 ml, 0,10 moles) en 10 ml de hexano se añade bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de tetracloruro de estaño (5,84 ml, 0,05 moles) en 10 ml de hexano a 0°C. En 20 minutos,

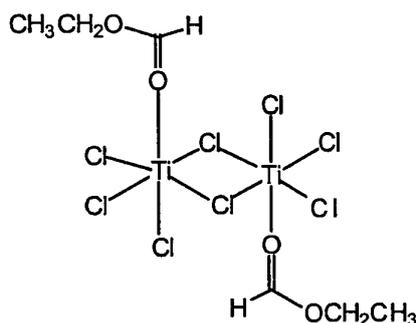
precipita el complejo cristalino blanco formiato de n-butilo:tetracloruro de cinc. Después de 30 min. la mezcla de reacción se filtra para proporcionar un sólido cristalino blanco (21,2 g, 0,046 moles, 91% del teórico). Datos. P.f., 44-45°C,  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 8,48 (s, 1H, CH), 4,37 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,69 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,33 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0,87 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 168,2, 68,2, 29,4, 18,1, 12,8; IR (fase gas), 1766  $\text{cm}^{-1}$ .

5

**EJEMPLO 22**

Se prepara un complejo de formiato de etilo:tetracloruro de titanio 1:1 mezclando lentamente  $\text{TiCl}_4$  (3,30 ml, 30 mmoles) con formiato de etilo (2,55 ml, 30 mmoles) a 0°C. Se forman humos blancos, la solución se calienta y se torna inicialmente en un líquido color naranja viscoso. Durante la noche el líquido resulta amarillo sólido, que se seca al vacío. El producto tiene un punto de fusión de 53°C. La cristalografía de rayos X determina que la estructura es:

10

**EJEMPLO 23**

Se formó un complejo 1:2 añadiendo lentamente formiato de etilo (5,10 ml, 60 mmoles) a  $\text{TiCl}_4$  (3,30 ml, 30 mmoles) a 0°C. El líquido amarillo de  $\text{TiCl}_4$  se torna en un líquido de color naranja viscoso. Durante la reacción se producen humos blancos. La reacción es exotérmica.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  en ppm): 1,381 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4,474 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 8,519 (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  en ppm): 14,696, 65,802, 170,546.

15

Después de calentar el líquido viscoso 1 hora a aproximadamente 120°C durante el experimento con CVD, cristales adecuados para la difracción en rayos X de un solo cristal se forman en la parte más fría del matraz. El complejo 1:2 puede prepararse a partir de la reacción de formiato de etilo con el complejo 1:1.

20

**EJEMPLO 24**

Cuando se transporta vapor en una cámara del reactor tanto los complejos de tetracloruro de titanio 1:1 como 2:1 de los ejemplos 22 y 23 proporcionan películas de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) en sustratos de vidrio mantenidos entre 450°C y 620°C. Las películas se contaminan con carbón, pero añadiendo oxígeno o aire a la corriente de vapor se eliminan todas las trazas de impurezas de carbono procedentes de las películas.

25

**EJEMPLO 25**

Las corrientes de vapor de los materiales dopantes  $\text{AsCl}_3 \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\{\text{TiCl}_4 \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3\}_2$ ,  $\text{ZnR}_2 \cdot 2\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (en las que  $\text{R} = \text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), en nitrógeno se combinan con una corriente de vapor de  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  en gas nitrógeno. Las corrientes combinadas se transportan a la cámara del reactor que contiene un sustrato calentado mantenido a 550°C. En dos minutos la corriente de gas se cambió en solamente nitrógeno y la muestra se enfrió a temperatura ambiente. El análisis por EDX pone de manifiesto Sn, O y elementos dopantes en la película de  $\text{SnO}_2$  depositada.

30

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto precursor de la deposición química en fase de vapor (CVD) adecuado para depositar los recubrimientos de óxido metálico en un sustrato calentado, comprendiendo dicho compuesto precursor de la CVD un compuesto de la estructura



- 5 en la que
- M es Sn o Zn;
- L se selecciona de entre el grupo constituido por formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de i-propilo, formiato de n-butilo, formiato de i-butilo, formiato de t-butilo, alquilo, y mezclas de los mismos;
- 10 X es Cl y n es 4 cuando M es Sn; y
- X es R y n es 2 cuando M es Zn
- en la que
- R es alquilo inferior  $C_{1-8}$  o alqueno inferior  $C_{2-8}$ ; y cuando M es Sn, los ligandos de formiato de etilo están dispuestos en cis entre sí.
- 15 2. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 1, en el que M es Sn.
3. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 2, en el que el punto de fusión de dicho compuesto es de 52 a 53°C.
4. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 1, en el que M es Zn.
5. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 4, en el que R es alquilo  $C_{1-4}$ .
- 20 6. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 5, en el que R es metilo o etilo.
7. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 6, en el que R es metilo.
8. Compuesto precursor de la CVD según la reivindicación 6, en el que R es etilo.
9. Procedimiento para la deposición química en fase de vapor (CVD) de una película de óxido metálico en un sustrato calentado, comprendiendo dicho procedimiento
- 25 a) seleccionar como compuesto precursor de la CVD de óxido metálico un precursor de la CVD según la reivindicación 1, o un compuesto de titanio que es un complejo de formiato de alquilo  $C_{1-4}$  1:1 ó 2:1 de tetracloruro de titanio;
- b) vaporizar dicho compuesto precursor de la CVD para formar un vapor precursor de la CVD;
- 30 c) poner en contacto dicho vapor precursor de la CVD con un sustrato calentado que presenta una temperatura superior a 400°C; y
- d) enfriar dicho sustrato calentado puesto en contacto con dicho vapor precursor de la CVD para obtener un sustrato que presenta una película de óxido metálico sustancialmente de fórmula  $MO_{n/2}$  o, cuando el precursor de la CVD es dicho compuesto de titanio,  $TiO_2$ .
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que M es Sn.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho compuesto precursor de la CVD tiene un punto de fusión entre 52 y 53°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que M es Zn.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que R es un grupo alquilo inferior  $C_{1-4}$ .
14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que R es metilo o etilo.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que antes de la vaporización, dicho compuesto precursor de la CVD se mezcla con un compuesto dopante.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho compuesto dopante comprende un metal de los grupos 4, 12, 13, 14 ó 15 de la tabla periódica de los elementos.
17. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que siguiendo a la vaporización de dicho compuesto

precursor de la CVD, una corriente del compuesto precursor de la CVD vaporizado se mezcla con un vapor de un compuesto dopante.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto dopante comprende un metal del grupo 13 o del grupo 15.

5

19. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho compuesto dopante es un haluro metálico o un complejo de un haluro metálico con formiato de etilo.

20. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto dopante es un haluro metálico o un complejo de un haluro metálico con formiato de alquilo C<sub>1-4</sub>.