



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 661**

51 Int. Cl.:  
**C23C 16/455** (2006.01)  
**H05B 33/10** (2006.01)  
**C23C 16/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07759411 .7**  
96 Fecha de presentación : **26.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2000008**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de deposición de capas atómicas y método de revestimiento de substratos flexibles.**

30 Prioridad: **26.03.2006 US 743786 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.06.2011**

73 Titular/es: **LOTUS APPLIED TECHNOLOGY, L.L.C.**  
**1050 NW Compton Drive**  
**Beaverton, Oregón 97006-1997, US**

72 Inventor/es: **Dickey, Eric R. y**  
**Barrow, William A.**

74 Agente: **Isern Cuyas, María Luisa**

ES 2 361 661 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).

# ES 2 361 661 T3

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento de deposición de capas atómicas y método de revestimiento de sustratos flexibles.

5 El campo de esta revelación se refiere a los sistemas de deposición de película fina y los métodos para revestir sustratos flexibles.

10 La deposición de capa atómica ("ALD"), anteriormente conocida como epitaxia de capa atómica ("ALE"), es un proceso de deposición de película fina conocido por su uso en la fabricación de pantallas electroluminiscentes (EL), de circuitos integrados de semiconductores y con otros fines. Véase la patente estadounidense nº 4.058.430 de Suntola *et al.*, y la publicación de las solicitudes de patente estadounidense nº US 2004/0208994 A1 de Harkonen *et al.*, US 2004/0124131 A1 de Aitchison *et al.*, y US 2005/0011555 A1 de Maula *et al.* La ALD ofrece varias ventajas con respecto a otros métodos de deposición de película fina, como la deposición física de vapor ("PVD") (por ejemplo, evaporación o pulverización) y la deposición química de vapor ("CVD"), tal y como se describe en Atomic Layer Epitaxy (T. Suntola y M. Simpson, eds., Blackie y Son Ltd., Glasgow, 1990).

15 A diferencia de la CVD, en la que los flujos de precursores son estáticos (es decir, que la velocidad del flujo se mantiene constante durante el procesamiento) y el sustrato está expuesto de forma simultánea a múltiples precursores presentes en la cámara de reacción, los flujos de precursores del procesamiento ALD son dinámicos y secuenciales, de forma que el sustrato está expuesto a un solo precursor al mismo tiempo. El crecimiento de ALD con éxito ha exigido convencionalmente la introducción secuencial de dos o más vapores precursores diferentes en un espacio de reacción alrededor de un sustrato. Por lo general, la ALD se realiza a temperaturas elevadas y bajas presiones. Por ejemplo, el espacio de reacción se puede calentar hasta una temperatura de entre 200°C y 600°C, y someterse a una presión de entre 0,1 mbar y 50 mbar. En un reactor ALD típico, el espacio de reacción está limitado por una cámara de reacción de 25 un tamaño adecuado para albergar uno o más sustratos. Normalmente se utilizan uno o más sistemas de suministro de materiales precursores (también conocidos como "fuentes de precursores") para introducir los materiales precursores en la cámara de reacción.

30 Una vez que los sustratos están cargados en la cámara de reacción y calentados a una temperatura de procesamiento deseada, se dirige un primer vapor precursor sobre los sustratos. Parte del vapor precursor se quimioadsorbe o adsorbe sobre la superficie de los sustratos para formar una película monocapa. En la ALD pura, las moléculas del vapor precursor no se unirán a otras moléculas similares y por tanto el proceso es autolimitado. A continuación, se purga el espacio de reacción para eliminar el primer vapor sobrante y cualquier producto de reacción volátil. Por lo general, el proceso de purga se realiza limpiando el espacio de reacción con un gas de purga inerte que sea no reactivo con el primer precursor. Después de la purga, se introduce un segundo vapor precursor. Las moléculas del segundo vapor precursor se quimioadsorben o reaccionan de otro modo con las moléculas del primer precursor quimioadsorbido o adsorbido para formar un producto de película fina de los precursores primero y segundo. Para completar el ciclo ALD, el espacio de reacción se purga de nuevo con un gas de purga inerte para eliminar el segundo vapor sobrante, así como cualquier producto de reacción volátil. Normalmente los pasos de introducción del primer precursor, purga, 40 introducción del segundo precursor y purga se repiten cientos o miles de veces, hasta que se consigue el grosor de la película deseado.

45 Convencionalmente, las temperaturas, presiones y condiciones necesarias de la cámara de reacción han limitado la técnica ALD a la deposición sobre sustratos de un tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, entre los usos conocidos de la ALD se incluyen las pantallas EL y los chips de semiconductores.

50 La US 6.888.172 B2 revela un aparato y un método para formar una barrera de humedad de óxido metálico dieléctrica transparente sobre cada uno de los múltiples dispositivos OLED discretos formados anteriormente sobre la superficie del sustrato flexible. Múltiples estaciones de gas oxidante y estaciones de gas organometálico se separan en sucesión alterna a lo largo de una línea de transporte del sustrato. En cada estación de gas oxidante se forman sitios oxigenados en la superficie y, cuando el dispositivo OLED avanza hasta la siguiente estación de gas organometálico de la línea, un gas organometálico reacciona con los puntos oxigenados de la superficie para formar una capa atómica de un óxido metálico sobre el dispositivo OLED. Dispuestas entre cada una de las estaciones de gas oxidante y las estaciones de gas organometálico se encuentran estaciones de purga que expulsan un gas inerte que incide sobre el sustrato, a fin de evitar que se mezclen los dos gases de procesamiento que se pueden filtrar por las estaciones de gas de procesamiento. El sustrato avanza a través de múltiples conjuntos de estaciones de gas y estaciones de purga para formar sucesivas capas atómicas, una capa por cada conjunto de estación de gas oxidante, estación de purga y estación de gas organometálico adyacentes.

60 De acuerdo con una realización, un sistema para depositar una película fina sobre un sustrato flexible incluye una zona de aislamiento interpuesta entre la primera y la segunda zona de precursores. Cuando se utiliza, los gases precursores reactivos primero y segundo se introducen en las respectivas zonas de precursores primera y segunda, y se introduce un gas inerte en la zona de aislamiento. Hay una serie de pasajes que restringen el flujo desde la zona de aislamiento hasta la primera y la segunda zona de precursores, separadas a lo largo de las zonas de precursores. 65 Los pasajes pueden incluir túnelas alargados y/o topes flexibles para restringir el flujo de gases entre la zona de aislamiento y las zonas de precursores. Cuando se utiliza, se introduce un sustrato flexible a través de los pasajes para que se desplace atrás y adelante entre la primera y la segunda zona de precursores en múltiples ocasiones y cada vez por la zona de aislamiento. Un mecanismo de transporte del sustrato del sistema incluye un conjunto de primeras

## ES 2 361 661 T3

guías de giro, como rodillos, separados a lo largo de la primera zona de precursores y un conjunto de segundas guías de giro, separadas a lo largo de la segunda zona de precursores. Al menos algunas de las primeras guías de giro están adaptadas para soportar el sustrato durante un cambio de dirección de desplazamiento del sustrato hacia la segunda zona de precursores, y al menos algunas de las segundas guías de giro están adaptadas para soportar el sustrato durante un cambio de dirección de desplazamiento del sustrato hacia la primera zona de precursores. En algunas realizaciones se proporcionan más de dos zonas de precursores, estando todas ellas aisladas unas de otras. El mecanismo de transporte del sustrato puede incluir un carrete de distribución y un carrete de tensión para el procesamiento rotativo del sustrato.

Según una realización, un método de deposición de película fina incluye la introducción de un gas inerte en una zona de aislamiento que está interpuesta entre la primera y la segunda zona de precursores, introduciendo los gases precursores primero y segundo en las respectivas zonas de precursores primera y segunda, y, posteriormente guiando un sustrato flexible atrás y adelante entre la primera y la segunda zona de precursores, y a través de una serie de pasajes de restricción del flujo de la zona de aislamiento, de forma que el sustrato transite por la primera y la segunda zona de precursores múltiples veces. El método incluye también la generación de diferenciales de presión entre la zona de aislamiento y la primera zona de precursores, y entre la zona de aislamiento y la segunda zona de precursores, siendo los diferenciales de presión suficientes para inhibir la migración de los gases precursores primero y segundo fuera de las respectivas zonas de precursores primera y segunda, así como la mezcla de los gases precursores primero y segundo dentro de una de las zonas, impidiendo así básicamente las reacciones dentro de las zonas entre las cantidades no adsorbidas de los gases precursores primero y segundo. Los diferenciales de presión se pueden conseguir, por ejemplo, mediante la inyección diferencial de gases en las diversas zonas o mediante el bombeo diferencial o la estrangulación de los gases de salida de las diversas zonas. En algunas realizaciones, se inyecta un gas inerte en parte o en la totalidad de los pasajes. Cuando el sustrato transita por la primera zona de precursores se adsorbe una monocapa del primer gas precursor sobre la superficie del sustrato y en un posterior tránsito del sustrato por la segunda zona de precursores el segundo gas precursor reacciona con el primer precursor adsorbido en la superficie del sustrato, para depositar así una fina película sobre el sustrato. Se pueden depositar múltiples capas de material guiando el sustrato a través de un trayecto serpentino que atraviese las zonas de precursores primera y segunda en múltiples ocasiones.

En algunas realizaciones del método y el sistema, el sustrato se transporta a través de tres o más zonas de precursores, todas ellas aisladas entre sí por una zona de aislamiento. Se puede calentar una o más de las guías de giro, zonas de precursores, líquidos de aislamiento o zonas de aislamiento.

En algunas realizaciones, las zonas de aislamiento y de precursores pueden operar a presiones aproximadamente atmosféricas, mientras que en otras la presión puede variar desde presiones de vacío relativamente bajas (por ejemplo, 0,13 Pa, (1 millitorr)) hasta presiones positivas 66+ a 2000 Pa, 500 a 1500 Torr (aprox. 1-2 atmósferas).

En algunas realizaciones del método y el sistema, se puede hacer avanzar el sustrato flexible de forma continua a lo largo de un trayecto serpentino en una primera dirección hasta completar un primer paso y, posteriormente, retroceder por el trayecto serpentino en una segunda dirección contraria a la primera, para completar un segundo paso.

Las realizaciones del método también pueden incluir los pasos de cambiar los precursores durante o entre los pasos, introduciendo dopantes en una o más de las zonas de precursores, y/o introduciendo un radical en una o más de las zonas de precursores. En algunas realizaciones, la longitud o duración de algunos de los tránsitos por las zonas de precursores se puede ajustar, montando guías de giro móviles o separadores de zonas.

También se divulgan sistemas y métodos para capturar los gases precursores de salida para su eliminación, reciclaje o regeneración.

La Fig. 1 es una vista transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para la ALD sobre un sustrato flexible, de conformidad con una primera realización;

La Fig. 2 es una vista transversal esquemática que ilustra un sistema y un método que utilizan la ALD para el revestimiento de capas de diferentes materiales sobre un sustrato flexible, de conformidad con una segunda realización;

La Fig. 3 es una vista transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para la ALD en la que el sustrato pasa por un reactor de ALD multifase lineal, de conformidad con una tercera realización; y

La Fig. 4 es una vista transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para la ALD sobre un sustrato flexible, de acuerdo con una cuarta realización, que incluye un sistema de recuperación y reciclaje de precursores.

De acuerdo con realizaciones descritas en el presente, se introduce un sustrato flexible, como un filamento o un tejido de metal o de plástico, por ejemplo, entre zonas adyacentes, que tiene cada una un líquido de aislamiento o producto químico precursor diferente presente en su interior. A medida que se hace avanzar el sustrato, cada segmento del sustrato permanece preferiblemente en las zonas de precursores suficientemente largas para permitir la adsorción y la reacción necesarias de los productos químicos precursores sobre la superficie del sustrato. Una zona de aislamiento interpuesta entre las zonas de precursores impide que se mezclen los diferentes gases precursores. El sustrato se desliza por las zonas para conseguir el revestimiento de una película fina muy similar a los revestimientos

depositados a través de procesos ALD convencionales. Además de permitir la deposición de un revestimiento de una película fina altamente conforme sobre materiales de tejido y otros sustratos alargados flexibles, los sistemas y métodos conforme a las realizaciones aquí descritas pueden evitar la necesidad de introducir en una cámara de reacción común una secuencia de precursores e impulsos de gas de purga, en sucesión alternada, como sucede en un reactor ALD de desplazamiento ondulatorio convencional.

Entre otras posibles ventajas, determinados sistemas y método revelados en el presente pueden facilitar la deposición de capas de barrera y conductores transparentes sobre sustratos flexibles, como sobre sustratos de plástico para las pantallas de diodo orgánico emisor de luz (OLED), y la deposición de revestimientos conformes sobre sustratos de gran tamaño. Muchas ventajas y usos adicionales de los sistemas y métodos se pondrán de manifiesto mediante la siguiente descripción detallada, que transcurre con referencia a las ilustraciones adjuntas.

La Fig. 1 ilustra una vista transversal esquemática de un sistema 10, de conformidad con una primera realización, para la deposición de un revestimiento de una película fina sobre un sustrato flexible 12 (mostrado en perfil en la Fig.1), como un tejido de película de plástico o una hoja metálica, por ejemplo. Con referencia a la Fig. 1, el sistema 10 incluye las zonas de precursores primera y segunda 14 y 16, respectivamente, separadas por una zona de aislamiento intermedia 20, en la que hay un fluido inerte presente. El fluido inerte puede consistir de un líquido inerte, aunque más preferiblemente consiste esencialmente de un gas inerte, como el nitrógeno (N<sub>2</sub>). Cuando está en uso, los gases precursores primero y segundo reactivos (Precursor 1 y Precursor 2) se introducen en las respectivas zonas de precursores primera y segunda 14 y 16, desde los sistemas de suministro de precursores primero y segundo 24 y 26. Los sistemas de suministro de precursores 24 y 26 pueden incluir recipientes de fuentes de precursores (no mostrados) ubicados fuera o dentro de las zonas de precursores 14 y 16. Adicionalmente o alternativamente, los sistemas de suministro de precursores 24 y 26 pueden incluir tuberías, bombas, válvulas, tanques y otros equipos asociados para el suministro de gases precursores en las zonas de precursores 14 y 16. Un sistema de suministro de un gas inerte 28 se incluye de forma similar para la inyección de gas inerte en la zona de aislamiento 20.

En la realización mostrada, las zonas de precursores 14 y 16 y la zona de aislamiento 20 están definidas y limitadas por un recipiente o una cubierta exterior de la cámara de reacción 30, divididas por los separadores primero y segundo 34 y 36 en tres subcámaras: concretamente, la cámara de un primer precursor 44, la cámara de un segundo precursor 46 y la cámara de un gas inerte 50. El recipiente 30 puede comprender un recipiente a presión o un recipiente de vacío que aísla de forma sustancial el espacio del proceso del entorno exterior. En otras realizaciones, el recipiente 30 puede tener pasajes de entrada y de salida para la interconexión con otros módulos o equipos del proceso, como se describe debajo con referencia a la Fig. 4. Una serie de primeros pasajes 54 a través del primer separador 34 están separados a lo largo de una dirección general de desplazamiento del sustrato 12, y una serie correspondiente de segundos pasajes 56 se proporcionan a través del segundo separador 36. Los pasajes 54 y 56 están dispuestos y configurados para introducir el sustrato 12 atrás y adelante entre las zonas de precursores primera y segunda 14 y 16, en múltiples ocasiones, y cada vez a través de la zona de aislamiento 20. Para un sustrato de tejido, los pasajes 54 y 56 comprenden preferiblemente hendiduras con una anchura (exagerada en la Fig. 1) ligeramente superior que el grosor del sustrato 12 y una longitud (no mostrada) que se prolonga hasta el plano de la Fig. 1 (es decir, normal para la página) y ligeramente superior a la anchura del sustrato. La zona de aislamiento 20 está, por tanto, preferiblemente separada (aunque de forma imperfecta) de la primera zona de precursores 14 por el primer separador 34 y de la segunda zona de precursores 16 por el segundo separador 36.

Para evitar sustancialmente reacciones no ALD provocadas por la combinación de las cantidades no adsorbidas de los gases precursores primero y segundo en una de las cámaras 44, 46 y 50, es necesario que el sistema 10 inhiba la migración del Precursor 1 de la primera zona de precursores 14 a la zona de aislamiento 20 y la migración del Precursor 2 de la segunda zona de precursores 16 a la zona de aislamiento 20. Los pasajes 54 y 56 están configurados preferiblemente para limitar el flujo de gases entre las zonas 14, 16 y 20 para evitar o limitar la difusión de gases precursores hacia una zona común. Los pasajes 54 y 56 pueden incluir hendiduras con un tamaño sólo ligeramente más grueso y superior que el grosor y la anchura del sustrato que pasa a través de ellos, dejando solamente una cantidad muy pequeña de altura y márgenes de maniobra para que el sustrato 12 pase por ellos sin rozar los laterales de los pasajes. Por ejemplo, la altura y los márgenes de maniobra pueden oscilar entre micrones y milímetros en determinadas realizaciones. Los pasajes 54 y 56 también pueden incluir túneles prolongados a través de los que pasa el sustrato 12, como se ilustra en las Figs. 1, 2, y 4. Estas hendiduras y túneles se denominan en ocasiones válvulas de hendidura, aunque en realidad no se utiliza ninguna compuerta de válvula móvil. En algunas realizaciones, los pasajes 54 y 56 incluyen un tope para limitar más el flujo. En una de estas realizaciones, el sustrato se introduce a través de hojas opuestas de un material resistente, como un caucho sintético, que roza las superficies opuestas del sustrato.

En una realización alternativa (no mostrada), la cámara de gas inerte 50 de la zona de aislamiento 20 y los separadores 34 y 36 son eliminados, de forma que la zona de aislamiento 20 consiste básicamente en una serie de pasajes largos y estrechos que se prolongan completamente entre las zonas de precursores 14 y 16. En esta realización, ninguna cámara de gas inerte común 50 conecta los pasajes, de forma que el gas inerte se inyecta directamente en los pasajes hacia la mitad de las zonas precursoras primera y segunda 14 y 16 para ayudar a prevenir la migración y combinación de los precursores. La zona de aislamiento 20 de esta realización incluiría un colector, o una serie de colectores, para encaminar las líneas de gas inerte hasta las boquillas a lo largo de los laterales de los pasajes. El colector o colectores se formarían del material de la cámara de reacción que limita con los pasajes y podría estar conectado a un sistema de suministro de gas inerte a lo largo de los laterales del sistema, en lugar de a un extremo del sistema como se muestra en la Fig. 1.

## ES 2 361 661 T3

Para ayudar a aislar el primer gas precursor del segundo gas precursor, los diferenciales de presión se establecen preferiblemente entre la zona de aislamiento 20 y la zona del primer precursor 14 y entre la zona de aislamiento 20 y la zona del segundo precursor 16. En una realización, los diferenciales de presión se pueden generar inyectando gas inerte en la zona de aislamiento 20 a una presión superior que la presión operativa de las zonas de precursores 14 y 16, y posteriormente haciendo salir los gases pasivamente de las zonas de precursores 14 y 16. En otra realización, la salida de las zonas de precursores 14 y 16 se podría controlar con respecto a una salida pasiva desde la zona de aislamiento 20 o mediante la estrangulación de un flujo de salida de la zona de aislamiento 20. Los diferenciales de presión también se pueden generar bombeando desde las zonas de precursores mediante una bomba 58 o cualquier otra fuente de succión. Opcionalmente, la bomba 58 se puede conectar a todas las zonas, controlando el flujo de las diversas zonas para mantener el diferencial de presión. La migración de precursores de las zonas de precursores 14 y 16 a la zona de aislamiento 20 también se puede impedir o limitar, controlando tanto las velocidades de flujo relativas de los gases hacia las zonas como las velocidades de bombeo desde las zonas, mediante el uso de válvulas de control del flujo u otros dispositivos para controlar el flujo. También se puede utilizar un sistema de control (no mostrado) que reacciona a los sensores de presión de las diversas zonas, para controlar la inyección de gas y las velocidades del flujo de salida, para ayudar a mantener un diferencial de presión deseado.

En un ejemplo, la zona de aislamiento 20 opera a una presión de aproximadamente (5 millitorr) (es decir, la presión de inyección del gas inerte puede ser de 0,67 Pa (5 millitorr)), y se mantienen unos diferenciales de presión de aproximadamente 0,013 Pa (0,1 millitorr) entre la zona de aislamiento 20 y cada una de las zonas de precursores 14 y 16, de forma que se mantiene una presión operativa aproximada de 0,65 Pa (4,9 millitorr) en las zonas de precursores 14 y 16 mediante la succión aplicada a las zonas de precursores 14, 16 por la bomba 58. En algunas realizaciones también se pueden utilizar unos diferenciales de presión significativamente superiores e inferiores. El diferencial de presión necesario se verá afectado por la geometría de los pasajes 54 y 56 (incluyendo la altura, la anchura y la longitud del túnel, si resulta aplicable), la altura y los márgenes de maniobra alrededor del sustrato dentro de los pasajes 54 y 56, la velocidad de transporte del sustrato 12, la rugosidad de la superficie del sustrato 12 y los pasajes 54 y 56, y la ubicación en la que se inyecta el gas inerte, como la inyección directa en los pasajes 54 y 56 o generalmente en la cámara de gas inerte 50. Otros factores, como la temperatura operativa, la presión, las especies de precursores, y el tipo de sustrato pueden afectar a la cantidad de diferencial de presión necesaria para inhibir o prevenir la migración de los gases precursores por los pasajes.

En algunos procesos ALD, se utilizan gases precursores como una presión de vapor muy reducida. Para facilitar el bombeo y el control de la difusión, el gas inerte se puede mezclar con estos gases precursores, antes o después de la introducción de los gases precursores en el sistema 10, para controlar la presión dentro de las zonas de precursores 14 y 16.

En algunas realizaciones, puede resultar recomendable igualar las presiones o diferenciar de forma deliberada las presiones de dos o más zonas de precursores para optimizar las condiciones de crecimiento o mejorar la utilización de materiales precursores. También puede ser recomendable bombear dos o más de las zonas por separado e introducir gas inerte en las zonas de precursores por separado para reducir más la migración entre zonas; por ejemplo, se puede utilizar una condición de flujo cruzado para hacer fluir el precursor en una dirección ortogonal a los pasajes 54 y 56 (entre el primer y el segundo extremo 72 y 84). El gas inerte se puede introducir localmente en el interior de los pasajes 54 y 56 o cerca de los mismos, para evitar que los gases de cada zona adyacente crucen por los pasajes 54 y 56. Si es necesario un mayor aislamiento, se pueden utilizar múltiples zonas de bombeo diferencial y purga en serie, con pasajes para limitar el flujo o aislamiento con válvula de tope entre las zonas y pasos de salida de cada una de las zonas.

Como se ha descrito anteriormente, las zonas de precursores 14 y 16 pueden ser bombeadas para conseguir un diferencial de presión de aislamiento entre la zona de aislamiento y las zonas de precursores. En una configuración (no mostrada), se podrían utilizar bombas separadas para cada una de las zonas 14, 16 y 20, evitando la mezcla de los gases precursores en la chimenea de la bomba y la consiguiente acumulación de materiales o subproductos de reacción en cualquiera de las líneas de bombeo, evitando así que el polvo y los residuos se acumulen y obstruyan la chimenea de la bomba. Otra forma de evitar que el material indeseable se deposite en la chimenea de la bomba consiste en capturar los precursores de salida utilizando un separador para precursores 59, como un sencillo separador refrigerado de nitrógeno líquido en línea, por ejemplo del modelo TLR4XI150QF comercializado por Kurt J. Lesker Company ([www.lesker.com](http://www.lesker.com)). Se pueden colocar separadores de precursores similares en cada una de las líneas de salida de precursores en dirección ascendente de su conexión antes de la bomba 58. Utilizando gases inertes y materiales precursores con diferentes presiones de vapor a una determinada temperatura, puede resultar posible capturar y recuperar prácticamente hasta el 100% de los gases precursores de salida, durante el paso de los gases inertes a la chimenea de la bomba. Y dado que los diferentes precursores no se mezclan en las zonas, la pureza del precursor se mantiene, permitiendo una utilización de hasta el 100% de los materiales precursores. Una vez llenos, los separadores 59 se pueden convertir en fuentes de precursores, sustituyendo el nitrógeno líquido por un líquido calentado o activando elementos de calentamiento fuera del separador, invirtiendo posteriormente la dirección de bombeo o cerrando una válvula de aislamiento (no mostrada) entre la bomba 58 y el separador 59. La temperatura operativa determinada del separador/fuente dependería del precursor que se vaya a capturar y de su presión de vapor. Un separador de nitrógeno líquido, por ejemplo, puede funcionar a menos de 100° Kelvin. A continuación se describen otras configuraciones de separador/fuente con referencia a la Fig. 4.

## ES 2 361 661 T3

Un mecanismo de transporte del sustrato 60 del sistema 10 incluye múltiples guías de giro para guiar el sustrato 12, incluyendo un primer conjunto de guías de giro 64 separadas a lo largo de la primera zona de precursores 14 y un segundo conjunto de guías de giro 66 separadas a lo largo de la segunda zona de precursores 16. Las guías de giro 64 y 66 ayudan a definir una trayectoria de transporte ondulada para el sustrato 12 a medida que avanza por el sistema 10. El mecanismo de transporte del sustrato 60 puede incluir un carrete de distribución 72 para distribuir el sustrato 12 desde una primera bobina (rollo de entrada 74) para su recepción en un primer extremo 76 de la zona de aislamiento 20, el recipiente 30, o una de las zonas de precursores 14 y 16. El mecanismo de transporte del sustrato 60 puede incluir también un carrete de tensión 82 para recibir el sustrato revestido 12 de un segundo extremo 84 de la zona de aislamiento 20, el recipiente 30, o una de las zonas de precursores 14 y 16 opuesto al primer extremo 76, y enrollar el sustrato 12 en un rollo de tensión 86 o una segunda bobina. El carrete de distribución 72 y/o el carrete de tensión 82 se pueden ubicar dentro del recipiente 30, como en el interior de la zona de aislamiento 20, tal y como se ilustra en las Figs. 1-2. Alternativamente, los carretes de distribución y de tensión 72 y 82 se pueden ubicar fuera del recipiente 30 (es decir, fuera de la zona de aislamiento 20 y de la primera y segunda zonas de precursores 14 y 16), tal y como se ilustra en las Figs. 3 y 4. Los rollos de entrada y tensión 74 y 86 cambiarán de diámetro durante el funcionamiento del sistema 10 y, por tanto, precisarán sistemas de control de la tensión y/o de la transmisión de un tipo bien conocido en el campo de los sistemas de manejo de bobinas y de tejidos. Se pueden proporcionar guías de giro adicionales para determinar la trayectoria de transporte del sustrato 12 a través del recipiente y, en algunas realizaciones, al interior del recipiente 30. Por ejemplo, pueden ser necesarias guías de giro adicionales (no mostradas) para compensar los cambios en el diámetro de los rollos de entrada y de tensión 74 y 86 durante el funcionamiento del sistema 10.

Las guías de giro 64 y 66 pueden comprender soportes de guía giratorios, como rodillos, poleas, ruedas dentadas o rodillos tensores, así como soportes de guía no giratorios, como barras guía, raíles o canales. Los soportes de guía giratorios adecuados incluyen tanto tensores, por ejemplo rodillos tensores, como soportes giratorios accionados, siendo estos últimos accionados por un mecanismo de impulso (no mostrado) que puede incluir medios para sincronizar los soportes de guía giratorios entre sí y con el carrete de distribución 72 y/o el carrete de tensión 82. Los soportes de guía no giratorios pueden incluir preferiblemente una superficie de rodadura fabricada o revestida de un material de baja fricción, como PTFE (TEFLÓN™). En una realización, las guías de giro 64 y 66 pueden comprender cojinetes de fluido (por ejemplo, cojinetes de gas) que soportan el sustrato 12 sobre un cojín amortiguador de fluido dinámico, como un gas precursor y/o gas inerte inyectado a través de pequeñas perforaciones en un anillo de rodadura del cojinete de fluido.

Dependiendo de la configuración del mecanismo de transporte del sustrato 60 y de los pasajes 54 y 56, la trayectoria de transporte del sustrato 12 puede tener un perfil ondulado, un perfil de dientes de sierra, o cualquiera otra forma adecuada para transportar el sustrato entre la primera y la segunda zona de precursores 14 y 16. El sustrato 12 preferiblemente se introduce por los pasajes 54 y 56, y atraviesa la zona de aislamiento 20 en una dirección normal para el plano de los separadores 32 y 34, de forma que los pares opuestos del primer y el segundo pasaje 54 y 56 estén alineados con un eje transversal normal para los separadores 32 y 34. No obstante, también se pueden utilizar otras distribuciones y configuraciones de la trayectoria de transporte.

En la realización mostrada, cada una de las primeras guías de giro 64 está posicionada dentro de la primera zona de precursores 14 y soporta el sustrato 12 mientras gira 180° alrededor de la guía de giro 64 hacia la segunda zona de precursores 16. De igual modo, cada una de las segundas guías de giro 66 está posicionada dentro de la segunda zona de precursores 16 y soporta el sustrato mientras gira 180° alrededor de la guía de giro 66 hacia la primera zona de precursores 14. En una realización alternativa (no mostrada), solamente algunas de las guías de giro 64 y 66 pueden soportar el sustrato 12 mientras gira hacia la zona de precursores opuesta. Por ejemplo, se pueden utilizar dos guías de giro para un único giro de 180°, soportando cada una el sustrato durante 90° del giro. En otras realizaciones, el sustrato 12 puede girar durante más o menos 180° entre recorridos de la zona de aislamiento 20. Se podría aplicar un giro superior a 180° para acomodar más guías de giro y, por tanto, más ciclos de deposición, dentro de un sistema de una determinada longitud total. Una trayectoria de tránsito del sustrato 12 a través de las zonas de precursores 14 y 16 puede ser curvada y/o recta. En una realización (no mostrada), alguna o la totalidad de las primeras y segundas guías de giro pueden estar ubicadas fuera de las respectivas zonas de precursores primera y segunda, de forma que el sustrato siga una trayectoria de tránsito recta atravesando por completo la respectiva zona de precursores más cercana a la guía de giro y a través de los pasajes de los separadores y limitan los laterales interiores y exteriores de la respectiva zona de precursores.

El sistema 10 ilustrado en la Fig. 1 incluye diez primeras guías de giro 64 y diez segundas guías de giro 66, que proporcionan diez ciclos completos de crecimiento ALD. En un ejemplo, el sistema de la Fig. 1 se puede utilizar para depositar un revestimiento de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) de aproximadamente 1,0 mm (diez angstroms (10 Å)) de grosor, utilizando trimetilaluminio (TMA) como Precursor 1 y agua como Precursor 2. Se pueden añadir ciclos ALD adicionales al sistema 10 añadiendo pares de guías de giro. Por ejemplo, un sistema de 100 ciclos puede tener 200 guías de giro -100 primeras guías de giro 64 y 100 segundas guías de giro 66. Al utilizar rodillos de guía de pequeño diámetro u otras guías de giro, este sistema podría tener tan solo un metro de largo desde el rollo de entrada 74 hasta el rollo de tensión 86, aproximadamente 50 cm de alto, y solo ligeramente mayor que la anchura del sustrato 12. También se prevén sistemas capaces de 500, 1.000, 5.000 o más ciclos ALD en un único paso. Expansiones similares resultan posibles en los sistemas de las Figs. 2 y 4, que se describen más adelante.

## ES 2 361 661 T3

Para aumentar el grosor de la película más allá de lo que se deposita en un único paso a través del sistema 10 mediante el número de ciclos ALD definidos por el mecanismo de transporte 60, se puede hacer pasar el sustrato 10 por el sistema en múltiples ocasiones, desplazando el rollo de tensión 86 del segundo extremo 84 al primer extremo 76 tras un paso, invirtiendo la dirección de transporte del sustrato 12 para devolverlo a través del sistema, o bien  
5 utilizando un sustrato de circuito cerrado que circula de vuelta hacia el lateral de tensión 76 para conseguir múltiples pasos a través del sistema sin desplazar ni manipular los rollos. Entre los pasos secuenciales, se puede cambiar uno o más de los precursores dentro de las zonas de precursores 14 y 16 para proporcionar un revestimiento multicapa de dos o más materiales de película fina.

La Fig. 2 ilustra un sistema 110 y un método de conformidad con una segunda realización para depositar capas de diferentes materiales sobre un sustrato flexible 112 en un único paso a través del sistema. En la realización de la Fig. 2, múltiples zonas de precursores separadas se sitúan en secuencia a lo largo de la cámara de reacción. En la Fig. 2, los numerales de referencia a la serie 100 con los dos últimos dígitos similares a los numerales de referencia de la Fig. 1 designan componentes similares. Por ejemplo, el sistema 110 incluye una primera zona de precursores 114 alimentada por un primer sistema de suministro de precursores 124 y una segunda zona de precursores 116 alimentada por un segundo sistema de suministro de precursores 126, y una zona de aislamiento 120 alimentada por un sistema de suministro de gas inerte 128. El sistema 110 de la Fig. 2 incluye también una tercera zona de precursores 190 en la que se introduce un tercer gas precursor (Precursor 3) diferente de los gases precursores primero y segundo (Precursor 1 y Precursor 2) cuando el sistema está en uso. La tercera zona de precursores 190 está separada de la zona de aislamiento 120 por un tercer separador y posicionada frente a la segunda zona de precursores 116. En la realización mostrada, el tercer separador es una sección media del separador superior 134, que incluye una serie de terceros pasajes 192 que lo atraviesan, espaciados a lo largo de la tercera zona de precursores 190. De igual modo, hay una cuarta zona de precursores 194 para recibir un cuarto gas precursor (Precursor 4) posicionada frente a la segunda zona de precursores 116 y separada de la zona de aislamiento 120 por una sección final del separador superior 134, a través de la que se suministra una serie de cuartos pasajes 196 espaciados. El Precursor 4 es preferiblemente diferente del Precursor 1, del Precursor 2 y del Precursor 3, pero puede alternativamente ser el mismo que el Precursor 1 para conseguir la deposición de capas alternas de materiales de película fina. La tercera zona de precursores 190 está aislada de la primera y la cuarta zona de precursores 114 y 194 por un par de paredes de separación 198 en los extremos opuestos de la tercera zona de precursores 190, extendiéndose cada una de ellas entre el separador superior 134 y la pared de una cámara de reacción exterior 132 del recipiente 30.  
10  
15  
20  
25  
30

En la realización de la Fig. 2, se utilizan más de dos zonas de precursores para fabricar múltiples capas de materiales distintos -por ejemplo, unos diez primeros trayectos ondulados pueden atravesar entre la primera zona de precursores 114 y la segunda zona de precursores 116, respectivamente, y los siguientes diez trayectos ondulados pueden atravesar entre la tercera zona de precursores 190 y la segunda zona de precursores 116, etc., resultando finalmente en una serie de películas multicapa.  
35

En un ejemplo, el sistema 110 ilustrado en la Fig. 2 puede utilizar TMA como Precursor 1, agua como Precursor 2,  $\text{TiCl}_4$  como Precursor 3, y TMA como Precursor 4 para un revestimiento de 3 ciclos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aproximadamente 0,3 mm (3A)), seguido de 4 ciclos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) (aproximadamente 0,2 mm (2A)), seguido de otros 3 ciclos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
40

En otro ejemplo, se puede formar una película fina de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) dopado con aluminio utilizando un sistema similar al mostrado en la Fig. 2. El  $\text{ZnO}$  dopado con aluminio es una película de óxido conductor ópticamente transmisor que puede ser útil como sustituto de los electrodos de óxido de estaño indio (ITO) más caros, que habitualmente se utilizan en la electrónica y las células solares. En este ejemplo, el zinc dietílico (DEZn) o zinc dimetilico (DMZn) se utilizan como Precursor 1 y Precursor 4, y cada una de las zonas de precursores primera y cuarta 114 y 194 incluye entre 50 y 100 guías de giro (es decir, el sustrato transita entre 50 y 100 veces en cada una de las zonas de precursores primera y cuarta). Un oxidante, como agua, o más preferiblemente ozono, se utiliza como Precursor 2, y TMA se utiliza como Precursor 3. La tercera zona de precursores 190 puede incluir solamente un número muy reducido de guías de giro (y tránsitos) -por ejemplo dos- para depositar solamente una cantidad dopante de óxido de aluminio en la masa de  $\text{ZnO}$ . Posteriormente, el sustrato puede ser transportado a través del sistema en múltiples ocasiones, en múltiples pasos, para conseguir las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas deseadas.  
45  
50

En una realización alternativa (no ilustrada), la tercera zona de precursores 190 puede estar posicionada entre las zonas de precursores primera y segunda 114 y 116, de forma que la zona de aislamiento 120 forme un puente sobre la tercera zona de precursores 190 y el sustrato 112 atravesase por la tercera zona de precursores 190 mientras se transporta entre las zonas de precursores primera y segunda 114 y 116. Otras variaciones sobre la configuración del sistema 110 también resultan posibles, teniendo la variedad de configuraciones preferiblemente sus diversas zonas de precursores aisladas entre sí por una o más zonas de aislamiento, para evitar que los gases precursores reaccionen en cualquiera de las zonas, salvo en la superficie del sustrato 112.  
55  
60

Un sistema 200 mostrado en la Fig. 3 no es una realización de acuerdo con la invención divulgada. El sistema 200 puede estar configurado sin rodillos, y aún así conseguir una deposición de tipo ALD sobre un sustrato 212 largo y fino, como un tejido, pasando el sustrato 212 a lo largo de una trayectoria de transporte lineal entre zonas alternas 202, 204, 206, etc., de precursor 1, gas inerte, precursor 2, gas inerte, precursor 1, gas inerte, etc. En la Fig. 3, las líneas de salida o de bombeo de las zonas de precursores 202, 206, etc. se omiten por simplicidad. A pesar de que el sistema 200 probablemente sería mucho más largo que los de las Figs. 1 y 2 para un determinado recuento de capas, el sistema  
65

## ES 2 361 661 T3

200 de la Fig. 3 podría ser muy fino, por ejemplo si se configurase como un sistema de línea recta como los utilizados para los sistemas arquitectónicos de recubrimiento del vidrio. Por consiguiente, el sistema 200 se podría utilizar para revestir tanto sustratos flexibles como sustratos rígidos. También podría reducir los problemas derivados, en los sistemas 10 y 110 de las Figs. 1 y 2, del contacto entre el sustrato 12 y las guías de giro 64 y 66 del mecanismo de transporte del sustrato 60. En una realización, el precursor 1 es TMA y el precursor 2 es vapor de agua, y un paso del sustrato 212 por el sistema completa tres ciclos ALD para depositar aproximadamente 0,3 mm (tres angstroms (3 Å)) de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Una variación de la configuración de la Fig. 3 consistiría en disponer de una cámara con tan solo cuatro zonas, por ejemplo el precursor 1, el aislamiento del gas inerte, el precursor 2 y el aislamiento del gas inerte, para proporcionar un ciclo ALD completo. Un sustrato de circuito cerrado de material flexible (no mostrado) se podría hacer circular a través de un sistema así y el número de trayectos circulares del sustrato de circuito cerrado por la cámara determinaría el grosor del revestimiento resultante.

Algunos sistemas y métodos como los descritos en el presente pueden no precisar necesariamente una configuración mecánica o geométrica altamente específica. Por ejemplo, además de las configuraciones ilustradas en las Figs. 1-3, el sustrato podría ser impulsado por un trayecto con aspecto zigzagueante o de una onda sinusoidal, o por cualquier trayecto, siempre que el sustrato se desplazase secuencialmente a través de regiones que proporcionarían al menos lo siguiente: (1) exposición a un precursor; (2) una zona de aislamiento, en la que el sustrato no estuviese expuesto a uno de los precursores primarios; (3) exposición al menos a un segundo precursor; y (4) una segunda zona de aislamiento como en el paso (2), que podría ser una zona común a la utilizada para el paso (2). El sustrato no tiene que pasar necesariamente por los rodillos -básicamente cualquier disposición mecánica que permita el recorrido o desplazamiento del sustrato a través de las zonas secuenciales podría funcionar.

La Fig. 4 ilustra un sistema 310 conforme a una cuarta realización, en la que los dos últimos dígitos de los numerales de referencia a la serie 300 que designan las zonas de precursores 314 y 316, la zona de aislamiento 320 y los componentes del mecanismo de transporte del sustrato 360 se corresponden con los numerales similares de referencia de dos dígitos que identifican elementos similares en la realización de la Fig. 1. Con respecto a la Fig. 4, el sistema 310 incluye los rollos de entrada y tensión 374 y 386 ubicados fuera de la cubierta de la cámara de reacción 330. Se proporcionan guías de giro 338 de entrada/salida adicionales dentro de la zona de aislamiento 320. El sustrato 312 se suministra a través de una o más hendiduras, válvulas de tope u otros pasajes de entrada o salida con restricción del flujo 340 y 342. El posicionamiento de los rollos de entrada y tensión 374 y 386 en el exterior de la cámara de reacción 330 puede facilitar la carga y descarga de los mismos.

En una realización alternativa (no mostrada), los rollos de entrada y tensión 374 y 386 pueden estar ubicados en cámaras de vacío o bloques de carga separados, adyacentes a los extremos primero y segundo 376 y 384 de la cubierta de la cámara de reacción 330. Se pueden proporcionar módulos del proceso adicionales entre el rollo de entrada 374 y la cámara de reacción 330 y/o entre la cámara de reacción 330 y el rollo de tensión 386, de forma que el proceso de revestimiento de una película fina podría comprender solamente un módulo en un sistema de procesamiento del sustrato de mayor tamaño. Por ejemplo, se puede proporcionar una fase de precalentamiento u otro módulo de funcionalización entre el rollo de entrada 374 y la cámara de reacción 330. Entre los ejemplos de pasos de precalentamiento o funcionalización útiles para el sistema de revestimiento ALD 310 se incluyen el procesamiento de vacío para acelerar la desgasificación del sustrato 312 antes del revestimiento; el tratamiento con luz ultravioleta; el tratamiento con ozono, por ejemplo para hacer de las películas de plástico normalmente hidrófobas películas hidrófilas a fin de mejorar el procesamiento ALD; exposición a plasma u otras fuentes de radicales; y pasos de limpieza. También se pueden utilizar otros módulos del proceso, como la litografía y otros pasos de modelado, deposición no ALD como la pulverización y otros pasos de revestimiento y acabado de la superficie.

El sistema 310 incluye guías de giro ajustables 364 y 366 que se pueden acercar y alejar de los separadores 334 y 366 y de la zona de aislamiento 320, para cambiar el intervalo del sustrato en el interior de las zonas de precursores 314 y 316. La ubicación de las guías de giro 364 y 366 se puede ajustar independientemente o en grupos, y se puede controlar mediante un sistema de control 310 para cambiar el intervalo a medida que las necesidades del proceso varíen con el paso del tiempo. En la Fig. 4, se muestran tres grupos diferentes de guías de giro en cada zona de precursores, teniendo cada grupo un intervalo diferente. El ajuste del intervalo puede facilitar la nucleación para determinados precursores y puede mejorar la penetración de los precursores en las superficies porosas. De igual modo, los separadores 334 y 336 se pueden desplazar en la misma dirección que las guías de giro ajustables 364 y 366 (es decir, arriba y abajo), para cambiar el intervalo del sustrato en la zona de aislamiento 320.

El sistema 310 también incluye un subsistema de reciclaje del precursor 400 ubicado en dirección ascendente de una conexión 404 de las líneas de salida/bombeo de las zonas de precursores primera y segunda 314 y 316. El subsistema 400 incluye los separadores primero y segundo 410 y 420 flanqueados por un par de válvulas de tres vías 430 y 432 o su equivalente, para permitir que uno de los separadores 410 y 420 se interponga selectivamente en la línea de bombeo 440 entre la zona de precursores 316 y la bomba 358. La primera de las válvulas 430 incluye dos salidas, estando una conectada a la entrada del primer separador 410 y la otra conectada a la entrada del segundo separador 420. De igual modo, la segunda válvula 432 incluye dos entradas: una conectada a la salida del primer separador 410 y la otra a la salida del segundo separador 420. La Fig. 4 muestra los laterales izquierdos de las válvulas 430 y 432 cerrados y los laterales derechos abiertos, de forma que el segundo separador 420 está interpuesto en la línea de bombeo 440 y actuando como separador de precursores. Mientras tanto, el primer separador 410 está aislado de la línea de bombeo 440, como indican las válvulas de cierre sombreadas del lado izquierdo de cada una de las válvulas de tres vías 430 y 432. El primer separador 410 opera en un modo regenerador, en el que el separador 410 se calienta para liberar los

## ES 2 361 661 T3

materiales precursores anteriormente capturados en una línea de reciclaje/suministro de precursores 450. Las válvulas de aislamiento 462 y 464 se suministran entre las salidas de suministro de los respectivos separadores 410 y 420 y una conexión de suministro 470 en dirección descendente de las salidas de suministro de la línea de suministro/reciclaje 450. La posición de las válvulas 430, 432, 462 y 464 se puede invertir con respecto a la que se muestra en la Fig. 4, de forma que el primer separador 410 funcione como el separador de precursores en línea y el segundo separador 420 funcione como fuente del precursor. En la realización mostrada, una mitad del subsistema 400 siempre funciona como separador y la otra mitad como componente de suministro del sistema de suministro de precursores 326.

Un segundo subsistema (no mostrado) se puede proporcionar en la primera línea de salida de la primera zona de precursores en dirección ascendente de la conexión 404 para la captura y el reciclaje del primer precursor de una forma similar.

Los precursores apropiados 410 y 420 para el subsistema 400 pueden incluir separadores de nitrógeno líquido en línea simples o, más preferiblemente, "bombas de agua" criogénicas modificadas para bombear un precursor, en lugar de agua, a las presiones y temperaturas adecuadas. Las bombas de agua criogénicas apropiadas incluyen preferiblemente calentadores integrados con capacidad de regeneración. Algunos ejemplos de bombas de agua criogénicas incluyen la criobomba de vapor de agua Polycold® PFC y CTI-Cryogenics® LowProfile Waterpump™, ambas comercializadas por Brooks Automation ([www.brooks.com](http://www.brooks.com)). Normalmente las bombas de agua criogénicas están configuradas para bombear en un entorno de bajo vacío, pero se pueden modificar o ajustar para que funcionen en los rangos de presión operativos de los métodos descritos en el presente. Para algunos precursores, la temperatura operativa del separador puede oscilar entre 100-150° Kelvin, mientras que para otros, puede oscilar entre 150° y 300° Kelvin. Unas temperaturas de captura superiores pueden permitir la captura de determinados productos químicos precursores de haluro de metal, al tiempo que permiten el paso de otros materiales de fondo, como el vapor de agua, los disolventes y gases inertes, mejorando así la pureza del precursor capturado.

Los sistemas y métodos descritos en el presente pueden mostrar un revestimiento escaso o inexistente de las piezas móviles de la máquina, incluyendo los carretes de distribución y tensión 72, 82, 172, 182, 272, 282, 372 y 382, y las guías de giro 64, 66, 164, 166, 364 y 366, dado que cada una de estas piezas solamente reside en una zona del sistema o totalmente fuera de las zonas. A diferencia de los sistemas ALD convencionales, las válvulas de impulso de alta velocidad no son necesarias en los sistemas descritos en el presente y, en teoría, las necesidades de mantenimiento serían mínimas.

Los sistemas y métodos coherentes con las realizaciones divulgadas en el presente pueden operar en un rango relativamente amplio de temperaturas y presiones. Las temperaturas y presiones operativas necesarias vendrán determinadas en gran medida por la química específica del proceso. Sin embargo, por ejemplo, las presiones operativas pueden oscilar entre entornos de vacío relativamente bajo de aproximadamente 0,13 Pa (1 millitorr), hasta entornos de presión positiva de 66+ a 2000 Pa 9500-1500 Torr (aproximadamente de 1 a 2 atmósferas). Las presiones pueden ser diferentes en las distintas zonas de precursores, para permitir el uso de precursores con diferentes presiones de vapor, movilidad molecular y características de reactividad, por ejemplo. En algunas realizaciones, dos o más zonas de precursores y la zona de gas inerte se pueden mantener a diferentes temperaturas, a fin de optimizar las propiedades de la película y/o la producción. Las temperaturas operativas también pueden variar entre una temperatura por debajo de la temperatura ambiente hasta una bastante superior, a las temperaturas operativas típicas de las cámaras de reacción ALD de ondas progresivas.

Se pueden utilizar rodillos o guías de giro 64, 66, 164, 166, 364, 366 calentados en algunas realizaciones, para calentar el sustrato y promover el crecimiento de una película fina mediante ALD. Una o más zonas de precursores 14, 16, 114, 116, 314 y 316 y/o la zona de aislamiento 20, 120, 320 también se pueden calentar. Los pasajes 54, 56, 154, 156, 354, 356 se pueden calentar inyectando un gas inerte calentado directamente en los pasajes.

En una realización, una descarga de plasma u otra fuente de radicales se incluye en una o más zonas de precursores, o en una cámara adyacente, para permitir el crecimiento de una película ALD asistido por plasma o radicales.

Normalmente los sistemas y métodos descritos en el presente resultarán en una deposición en ambas caras del sustrato. Para conseguir la deposición en una única cara, el sustrato puede ser revestido, plegado o enmascarado para la deposición, para después destaparlo, desplegarlo o desenmascararlo y obtener un producto acabado. Entre otros métodos posibles para la deposición en una sola cara se incluyen la deposición sobre un sustrato tubular aplanado seguido de cortes longitudinales o cortes de un sustrato sólido tras la deposición en las dos caras.

Los sistemas y métodos descritos en el presente no se limitan a la deposición sobre sustratos de un tejido, como películas de plástico u hojas metálicas. Se podría utilizar la misma configuración básica para revestir alambre, tubos flexibles, materiales tejidos, como ropas, materiales trenzados, como cables trenzados o cuerdas, materiales laminares no tejidos, como papel, barreras de vapor de construcción, etc.

A continuación se recogen otros ejemplos de posibles aplicaciones para los sistemas y métodos divulgados en el presente:

1) Sobre una hoja de metal o plástico, como una barrera química o de gas, un aislante eléctrico, un conductor eléctrico o un semiconductor. Entre las aplicaciones específicas se incluyen barreras de oxígeno y humedad para los

## ES 2 361 661 T3

envases médicos o alimentarios, aislamiento eléctrico, películas conductoras o semiconductoras para las células solares de gran superficie, pantallas flexibles y productos electrónicos flexibles.

5 2) Revestimientos sobre materiales tejidos como ropa, para aumentar su resistencia al fuego o funcionalizar la superficie -para proporcionar resistencia a la humedad o a las manchas, por ejemplo.

3) Barreras químicas o de gas sobre las tuberías, como tuberías de plástico utilizadas en aplicaciones médicas o químicas.

10 4) Mejoras de las propiedades mecánicas/físicas de los materiales prensados o tejidos -por ejemplo, una película que pueda servir de “relleno” para unir las fibras o partículas individuales.

15 Durante toda esta especificación, la referencia a “una realización” o “algunas realizaciones” significa que una determinada propiedad, estructura o característica descrita se incluye al menos en una realización. Por tanto, la aparición de las frases “en una realización”, “en algunas realizaciones” y similares en diversos lugares de la presente especificación no se refieren necesariamente a la misma realización. Por otra parte, las propiedades, estructuras o características descritas se pueden combinar de cualquier forma apropiada en una o más realizaciones. En algunos casos, la invención se puede practicar sin uno o más de los detalles específicos o con otros métodos, componentes, materiales, etc.  
20 En otros ejemplos, no se muestran o no se describen con detalle estructuras, materiales u operaciones bien conocidos, para no generar confusión sobre aspectos de las realizaciones.

25 Resultará obvio para las personas con conocimientos en el campo que se pueden realizar numerosos cambios en los detalles de las mencionadas realizaciones, sin desviarse de los principios subyacentes de la invención. Por tanto, el ámbito de aplicación de la presente invención debería venir determinado únicamente por las siguientes reivindicaciones.

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 361 661 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema (10, 110, 310) para depositar una película fina sobre un sustrato flexible (12, 112, 312), que comprende:
- 5 una primera zona de precursores (14, 114, 314) en la que se introduce un primer gas precursor cuando el sistema está en uso;
- 10 una segunda zona de precursores (16, 116, 316) en la que se introduce un segundo gas precursor diferente del primer gas precursor cuando el sistema está en uso;
- 15 una zona de aislamiento (20, 120, 320) interpuesta entre las zonas de precursores primera y segunda, y en la que se introduce un gas inerte cuando el sistema está en uso. La zona de aislamiento incluye una serie de pasajes (54, 56, 154, 156, 354, 356) limitadores del flujo que van a dar a las zonas de precursores primera y segunda y que están dispuestos para proporcionar una serie de pasajes a través de los que se introduce un sustrato flexible (12, 112, 312) para que se desplace adelante y atrás entre las zonas de precursores primera y segunda en múltiples ocasiones y cada vez a través de la zona de aislamiento; y
- 20 un mecanismo de transporte del sustrato (60, 360), que incluye:
- varias primeras guías de giro (64, 164, 364) espaciadas a lo largo de la primera zona de precursores; al menos algunas de las primeras guías de giro están adaptadas para soportar el sustrato durante un cambio en la dirección de desplazamiento del sustrato hacia la segunda zona de precursores, y
- 25 varias segundas guías de giro (66, 166, 366) espaciadas a lo largo de la segunda zona de precursores; al menos algunas de las segundas guías de giro están adaptadas para soportar el sustrato durante un cambio en la dirección de desplazamiento del sustrato hacia la primera zona de precursores.
- 30 2. El sistema de la reivindicación 1, que comprende también un primer separador (34, 134, 334) que separa la zona de aislamiento de la primera zona de precursores; y un segundo separador (36, 136, 336) que separa la zona de aislamiento de la segunda zona de precursores, y en la que los pasajes limitadores del flujo incluyen una serie de primeros pasajes (54, 154, 354) a través del primer separador y una serie de segundos pasajes (56, 156, 356) a través del segundo separador.
- 35 3. El sistema de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos algunas de las primeras guías de giro se pueden ajustar dentro de la primera zona de precursores para acercarlas o apartarlas de la zona de aislamiento, para ajustar así el intervalo del sustrato en la primera zona de precursores.
- 40 4. El sistema de cualquier reivindicación precedente, en la que el mecanismo de transporte del sustrato también comprende:
- un carrito de distribución (72, 172, 372) para distribuir el sustrato desde una bobina (74, 174, 374) para su recepción en un primer extremo (76, 376) de la zona de aislamiento; y
- 45 un carrito de tensión (74, 174, 374) para enrollar el sustrato recibido de un segundo extremo (84, 384) de la zona de aislamiento opuesta al primer extremo.
- 50 5. El sistema de cualquier reivindicación precedente también comprende:
- una tercera zona de precursores (190) separada de las zonas de precursores primera y segunda, y en la que se introduce un tercer gas precursor diferente de los gases precursores primero y segundo cuando el sistema está en uso;
- 55 un tercer separador que separa la tercera zona de precursores de la zona de aislamiento; y
- una serie de terceros pasajes (192) que se extienden por el tercer separador y hasta la tercera zona de precursores desde la zona de aislamiento; los terceros pasajes se encuentran separados a lo largo de la tercera zona de precursores y dispuestos para que el sustrato se desplace adelante y atrás entre las zonas de precursores segunda y tercera, y por la zona de aislamiento.
- 60 6. El sistema de cualquier reivindicación precedente también comprende:
- 65 un primer sistema de suministro de precursores (24, 124, 324) conectado a la primera zona de precursores para el suministro del primer gas precursor en la primera zona de precursores;

## ES 2 361 661 T3

un segundo sistema de suministro de precursores (26, 126, 326) conectado a la segunda zona de precursores para el suministro del segundo gas precursor en la segunda zona de precursores; y

5 un sistema de suministro de gas inerte (28, 128, 328) conectado a la zona de aislamiento para la inyección de un gas inerte en la zona de aislamiento, a fin de conseguir una presión en la zona de aislamiento que sea superior a las presiones de las zonas precursoras.

10 7. El sistema de cualquier reivindicación precedente, en el que al menos algunos de los pasajes incluyen un túnel.

8. El sistema de cualquier reivindicación precedente también comprende:

15 una línea de salida (440) conectada a una o más de las zonas de precursores; y un separador de precursores (59, 410, 420) ubicado en la línea de salida.

9. El sistema de la reivindicación 8, que comprende también una línea de reciclaje (450) conectada entre el separador de precursores y una o más de las zonas de precursores.

20 10. El sistema de cualquier reivindicación precedente, que comprende también un generador de radicales para el suministro de un radical precursor a una o más de las zonas de precursores.

25 11. El sistema de cualquier reivindicación precedente, en la que al menos algunas de las guías de giro incluyen un rodillo calentado.

12. Un método para depositar una película fina sobre un sustrato flexible (12,112, 312), que comprende:

la introducción de un primer gas precursor en una primera zona de precursores (14, 114, 314);

30 la introducción de un segundo gas precursor en una segunda zona de precursores (16, 116, 316) separada de la primera zona de precursores, siendo el segundo gas precursor diferente del primer gas precursor;

35 la guía de un sustrato flexible (12, 112, 312) adelante y atrás entre las zonas de precursores primera y segunda y a través de una serie de pasajes limitadores del flujo (54, 56, 154, 156, 354, 356) de una zona de aislamiento (20, 120, 320) que está interpuesta entre las zonas de precursores primera y segunda, para que el sustrato transite a través de las zonas de precursores primera y segunda en múltiples ocasiones; una monocapa del primer gas precursor se adsorbe sobre la superficie del sustrato durante el tránsito del sustrato a través de la primera zona de precursores y, durante un posterior tránsito del sustrato a través de la segunda zona de precursores, el segundo gas precursor reacciona con el primer precursor adsorbido en la superficie del sustrato, para depositar así una película fina sobre el sustrato;

40 la introducción de un gas inerte en la zona de aislamiento; y

45 la generación de un primer diferencial de presión entre la zona de aislamiento y la primera zona de precursores y de un segundo diferencial de presión entre la zona de aislamiento y la segunda zona de precursores, siendo los diferenciales de presión suficientes para inhibir la migración de los gases precursores primero y segundo fuera de las respectivas zonas de precursores primera y segunda, así como la mezcla de los gases precursores primero y segundo dentro de una de las zonas, impidiendo así las reacciones dentro de las zonas entre las cantidades no adsorbidas de los gases precursores primero y segundo.

50 13. El método de la reivindicación 12, que comprende también la guía del sustrato a través de una tercera zona de precursores (190) en la que se introduce un tercer gas precursor diferente del segundo gas precursor.

55 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que la generación de diferenciales de presión incluye la inyección de un gas inerte en los pasajes.

60 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la guía del sustrato adelante y atrás entre las zonas de precursores primera y segunda incluye el avance continuo del sustrato a lo largo de una trayectoria de transporte ondulante.

65 16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, que comprende también el ajuste de la longitud de al menos algunos de los tránsitos a través de la primera zona de precursores.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, que comprende también:

la salida de un flujo del primer gas precursor por la primera zona de precursores y la captura de al menos una parte del primer gas precursor expulsado.

## ES 2 361 661 T3

18. El método de la reivindicación 17, que comprende también el reciclaje del primer gas precursor capturado en la primera zona de precursores.

5 19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, que comprende también el calentamiento de al menos una de las zonas de precursores primera y segunda.

20. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, que comprende también el calentamiento del sustrato.

10 21. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, que comprende también la introducción de un radical al menos en una de las zonas de precursores.

22. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, en el que la primera zona de precursores, la segunda zona de precursores y la zona de aislamiento operan aproximadamente a presiones atmosféricas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

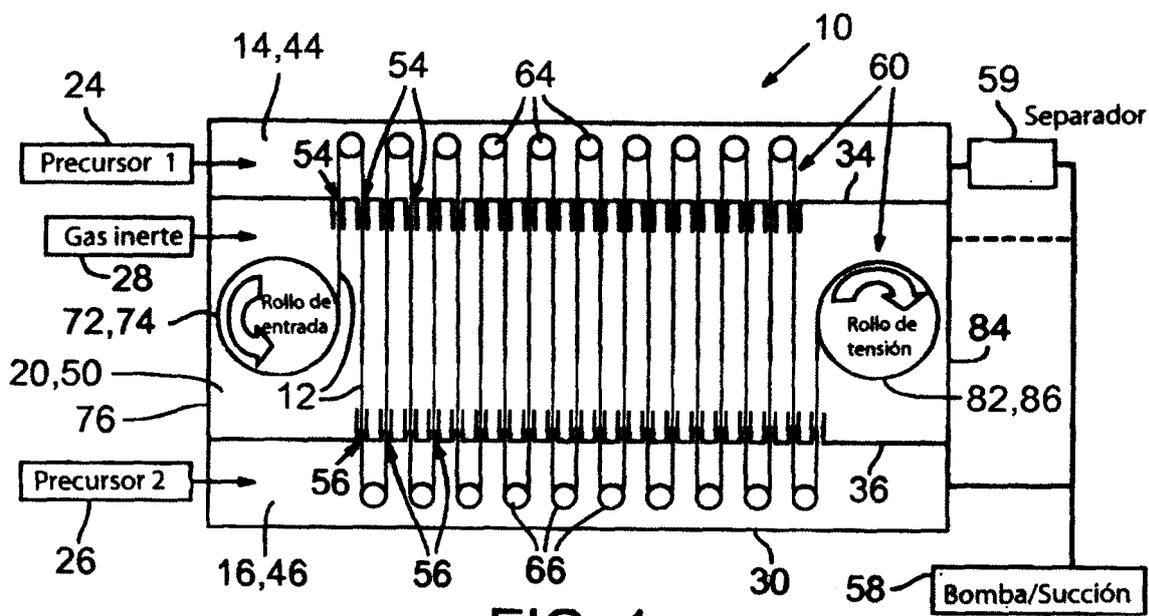


FIG. 1

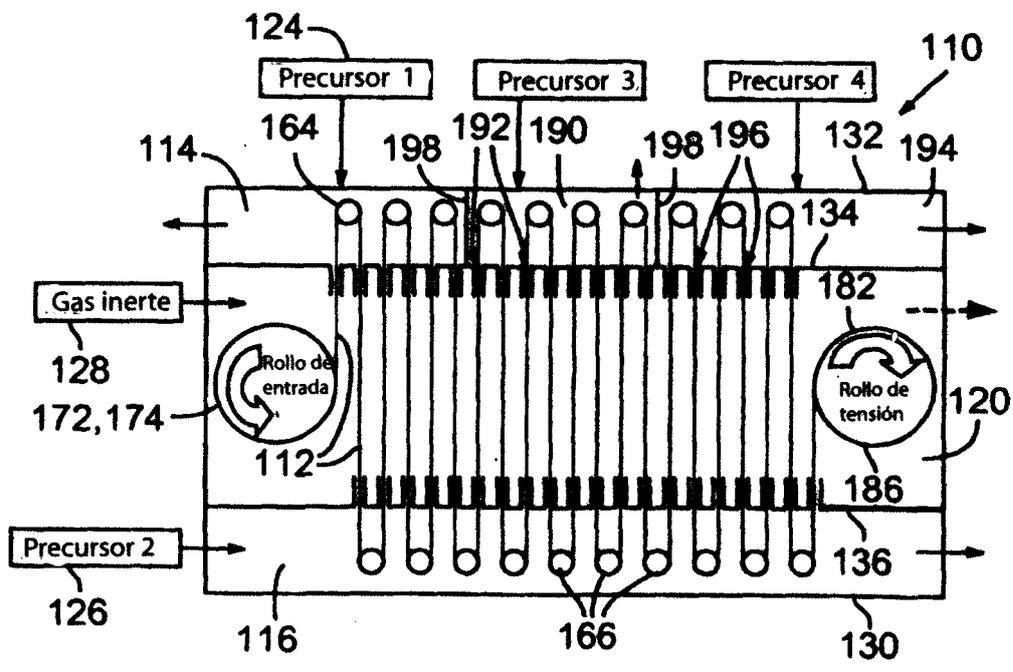


FIG. 2

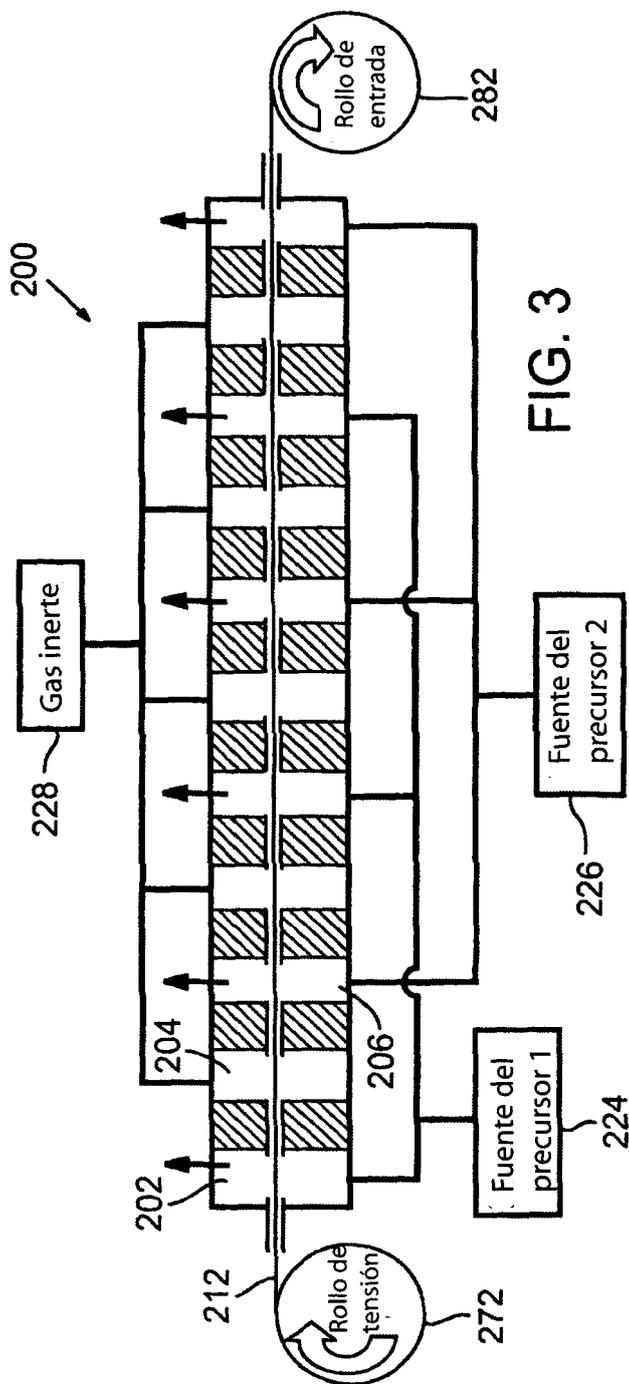


FIG. 3

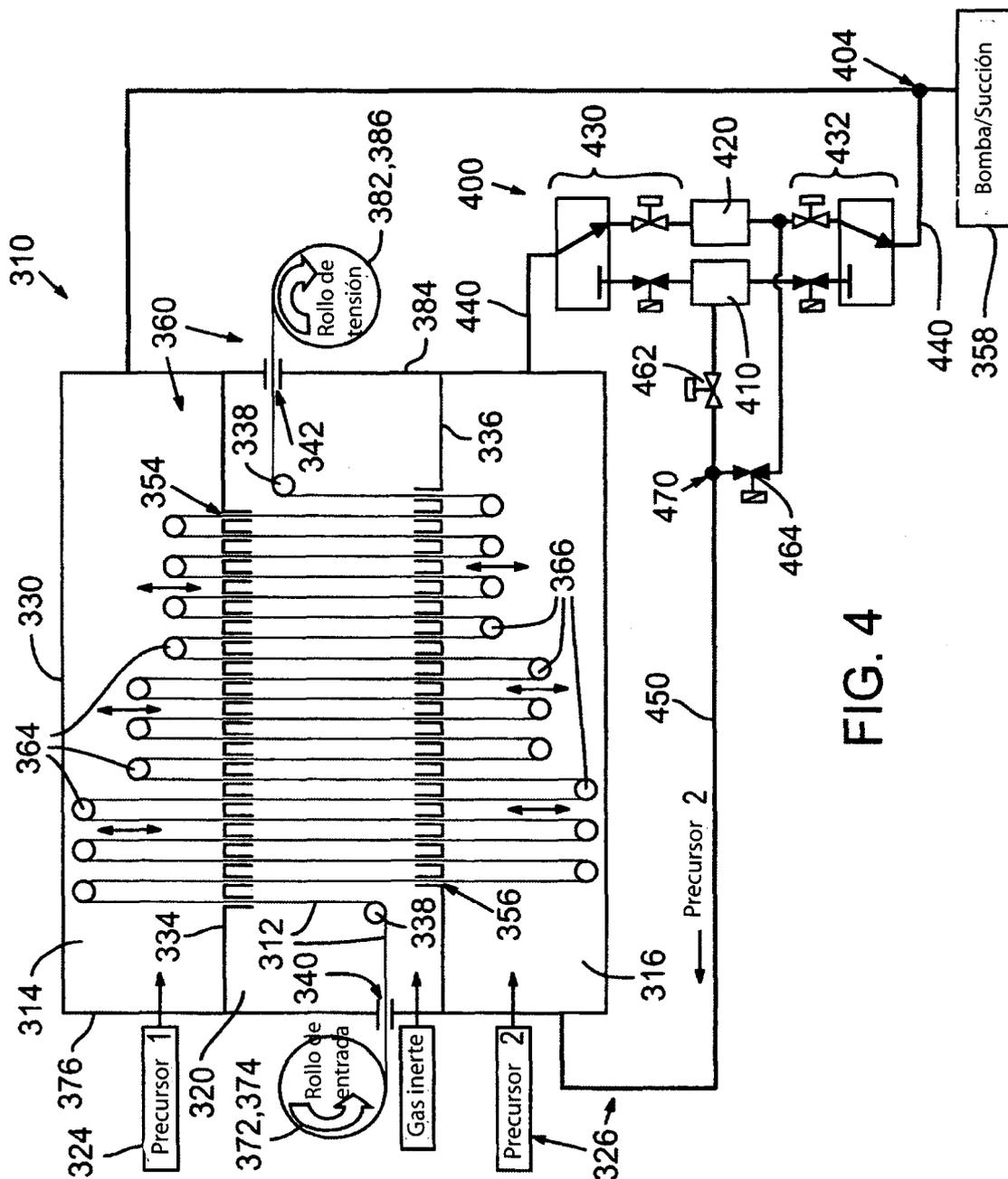


FIG. 4