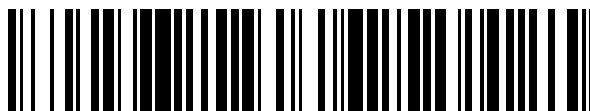


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 744**

51 Int. Cl.:
C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/453 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07794485 .8**
96 Fecha de presentación: **03.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2074239**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO A BAJA TEMPERATURA PARA FABRICAR UN ARTÍCULO REVESTIDO CON ÓXIDO DE CINC.**

30 Prioridad:
08.09.2006 US 843185 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
**Pilkington Group Limited
Incorporated Under The Laws Of England And
Wales Prescott Road St. Helens
Merseyside WA10 3TT, GB y
Arkema, Inc.**

72 Inventor/es:
**ABRAMS, Michael, B.;
KOROTKOV, Roman, Y.;
SILVERMAN, Gary, S.;
SMITH, Ryan y
STRICKER, Jeffery, L.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 744 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento a baja temperatura para fabricar un artículo revestido con óxido de cinc

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricar un revestimiento de óxido de cinc sobre un sustrato transparente. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de depósito de vapor químico de un revestimiento de óxido de cinc sobre un sustrato transparente en el que el revestimiento está modificado para crear un revestimiento de óxido de cinc que tiene una combinación de propiedades deseadas.

10 En la literatura científica se ha publicado el crecimiento de los revestimientos de óxido de cinc mediante CVD. Por ejemplo, Smith, Frank T. J., "Metalorganic chemical vapor deposition of oriented ZnO films over large areas", Applied Physics Letters, Vol. 43, Nº 12 (1983) pág. 1108-1110, describe un procedimiento de depósito de vapor químico orgánico metálico para preparar películas de ZnO orientadas en el eje c en un sistema similar al que está disponible comercialmente para el depósito de SiO₂. Se dice que las películas resultantes tienen un espesor muy uniforme y que se adhieren a diversos sustratos.

15 Gerfin y Dahmen en CVD of Nonmetals (W. S. Rees, Jr. ed., VCH Publishers, Inc., New York, NY, 1996), capítulo 3, pág. 180-185, describen el trabajo de una serie de investigadores sobre el uso de diversas técnicas de preparación química para formar películas de óxido de cinc. Se trata el uso de compuestos de dialquilcinc y varios compuestos que contienen oxígeno.

El depósito de las películas de óxido de cinc también se ha descrito en la literatura de patentes.

20 La patente de EE.UU. nº 4.751.149 concedida a Vijaykumar, P., y col. describe un procedimiento de depósito estático a temperatura baja (200 °C o menor), presión baja (0,3 kPa o menor) para películas de óxido de cinc, usando un compuesto de organocinc y agua transportados en un gas inerte. Se dice que la película de óxido de cinc resultante tiene una resistividad baja que puede variar mediante la adición de un elemento del grupo 13.

25 La patente de EE.UU. nº 4.990.286 y Solar Cells, 30 (1991) 437-450 concedida a Gordon, R., y col. describe el depósito de películas de óxido de cinc dopado con flúor mediante depósito de vapor químico a partir de mezclas de vapor de compuestos que contienen cinc, oxígeno y flúor. Se dice que las películas producidas son conductores eléctricas, transparentes a la luz visible, reflectantes a la radiación infrarroja y absorben la luz ultravioleta. Se dice que los sustratos sensibles a la temperatura son adecuados con el procedimiento de la invención objeto.

30 La patente de EE.UU. 5.306.522 describe procedimientos para revestir un sustrato, en particular sustratos que incluyen superficies ocultas, revestido con revestimientos que contienen óxido de cinc. Los procedimientos descritos incluyen los elementos de poner en contacto un sustrato con un precursor de óxido de cinc, preferentemente mantener el sustrato revestido con el precursor en condiciones que equilibran el revestimiento, después oxidar el precursor para formar un revestimiento que contiene óxido de cinc. También se describe los sustratos revestidos mediante el procedimiento para usar en varias aplicaciones.

35 La patente de EE.UU. 5.407.743, que está relacionada con la patente de EE.UU. nº 5.306.522 mencionada anteriormente, incluye información adicional relacionada particularmente con los artículos revestidos de óxido de cinc fabricados mediante el procedimiento descrito.

La patente de EE.UU. nº 6.416.814 concedida a Giolando, D. describe el uso de compuestos ligados de estaño, titanio y cinc como compuestos precursores de un óxido metálico en un procedimiento para producir revestimientos de óxido metálico de calidad alta que entran en contacto con un sustrato calentado.

40 El documento US-A-4 508 054 divulga un dispositivo para depositar un revestimiento de óxido mineral sobre un sustrato mediante CVD, en el que se hace que los gases reactivos se encuentren en contraflujo, con el fin de asegurar, mediante el efecto de turbulencia, que hay una mezcla casi instantánea de los reactivos.

45 Cada vez existe una mayor demanda de materiales sustratos transparentes revestidos perdurables, sería deseable tener materiales de sustrato transparentes revestidos con óxido de cinc que exhiban una elevada transmitancia a la luz visible, propiedades de baja capacidad de emisión y/o propiedades de control solar, conductividad eléctrica alta/resistencia laminar baja y que podrían fabricarse de un modo rentable.

Descripción breve de las figuras

50 Otros diversos objetos, características y ventajas adjuntas de la presente invención serán apreciados más completamente ya que se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada cuando se considera en relación con la figura adjunta.

La Figura es una representación esquemática de la boquilla de revestimiento dinámico usada en el Ejemplo 21, de acuerdo con la invención.

Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricar un artículo transparente revestido de óxido de cinc de resistividad baja, que comprende las características de la reivindicación 1. Realizaciones preferidas de este procedimiento se definen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona un procedimiento rentable de fabricar revestimientos de óxido de cinc pirolítico a velocidades de crecimiento comercialmente viables sobre materiales sustrato transparentes que tienen un punto de transición vítrea, T_v (punto de ablandamiento) inferior a 400 °C. La presente invención supera los obstáculos previos de la fabricación de dichas películas de óxido de cinc dopado sobre una variedad de posibles materiales sustratos transparentes, siendo depositada la película de óxido de cinc a una temperatura de sustrato inferior a 400 °C, preferentemente entre 80 °C y 400 °C.

15 Aunque se puede usar cualquier procedimiento adecuado de depósito de vapor químico a presión atmosférica en relación con la presente invención se prefiere el procedimiento de depósito divulgado en la patente de EE.UU. nº 6.268.019 concedida a Atofina Chemicals, Inc.

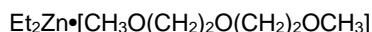
20 Se ha demostrado que el procedimiento de la patente '019 puede depositar películas de óxido metálico de varias clases, a velocidades de crecimiento comercialmente útiles, por ejemplo a más de 5 nm/s. El procedimiento de depósito de la patente '019 también tiene la ventaja de poder variar el tiempo de mezcla de los materiales reactantes que, a su vez, permite ajustar las propiedades de, en este caso, los revestimientos de óxido de cinc. En particular, la presente invención demuestra los beneficios de usar múltiples compuestos precursores cuyos beneficios se tratarán con mayor detalle en el presente documento. Dichos productos revestidos con óxido de cinc, cuando están dopados, son útiles como ejemplos de un óxido conductor transparente. Los revestimientos de óxido de cinc sin dopar pueden ser útiles en diversas configuraciones de apilamiento del revestimiento con fines de coincidencia del índice de refracción.

25 Más específicamente, posibles aplicaciones de los revestimientos del óxido de cinc dopado fabricados mediante el procedimiento de la presente solicitud incluyen, sin limitación: Dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV) y fotovoltaicos de película fina, pantallas de panel plano, iluminación en estado sólido (LED y OLED), pantallas de panel táctil, resistores de película fina transparente (TFT) que tienen aplicación en marcadores RFID y circuitos integrados, así como pilas de revestimiento de baja capacidad de emisión y de control solar.

30 Compuestos adecuados que contienen cinc incluyen, sin limitación, compuestos de la fórmula general $R^1R^2ZnI_z$ o $R^1R^2Zn-[R^3R^4N(CHR^5)_n(CH_2)_m(CHR^6)_nNR^7R^8]$, en la que R^{1-8} pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo o arilo tales como metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo o fenilo sustituido, y pueden incluir uno o más sustituyentes que contienen flúor, L es un ligando neutro comercial a base de oxígeno tal como tetrahidrofurano, trihidrofurano de metilo, furano, dietil o dibutiléter, terc-butiléter metílico o dioxano y $z = 0-2$. R^5 y R^6 pueden ser H o grupos alquilo o arilo, n puede ser 0 o 1 y m puede ser 1-6 si n es 0, y m puede ser 0-6 si n es 1.

Otros compuestos de cinc adecuados pueden incluir un dialquilcinc de la fórmula:

40 $R^9_2Zn \cdot [R^{10}O(CH_2)_2O(CH_2)_2OR^{10}]$, en la que R^9 es un grupo orgánico saturado de cadena corta que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^{10} es un grupo orgánico saturado de cadena corta que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente, R^9 es un grupo metilo o etilo (C_2H_5-) y R^{10} es un grupo metilo (CH_3-) y se denomina dietilcinc (DEZ) diglima que tiene la fórmula:



45 Otros ligandos tridentados capaces de quelar el resto dialquilcinc que puede ser útil en relación con la presente invención incluyen: Compuestos de la fórmula $[R^{11}C(OR^{12})_3]$, en la que R^{11} es H o un grupo orgánico saturado de cadena corta que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenilo y R^{12} es un grupo orgánico saturado de cadena corta que tiene de 1 a 4 átomos de carbono como se ha descrito anteriormente, en la que R^{11} y R^{12} pueden ser ligandos de triamina iguales o diferentes de la fórmula $[R^{13}N(CH_2)_2N(R^{14})(CH_2)_2NR^{13}2]$, en la que R^{13} es un grupo orgánico saturado de cadena corta que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y compuestos en los que R^{14} es un grupo fenilo (C_6H_5) o un grupo fenilo sustituido. Los compuestos de difenilcinc pueden también ser útiles en relación con la presente invención.

50 Los compuestos que contienen oxígeno adecuados incluyen, entre otros: acetatos orgánicos, por ejemplo acetato de etilo (EtOAc), acetato de t-butilo (t-BuOAc), alcoholes (incluidos derivados perfluorados), oxígeno y agua: siendo

preferidos los alcoholes que contienen agua o H₂O.

Un gas vehículo inerte, tal como nitrógeno, helio o similares también se puede usar como componente de la corriente reactante gaseosa de la presente invención.

5 Si el material sustrato transparente es vidrio, puede formarse mediante cualquier procedimiento adecuado pero preferentemente es un bucle de vidrio continuo formado mediante el procedimiento de vidrio en flotación bien conocido como se describe en las patentes de EE.UU. n° 3.356.474, 3.433.612, 3.531.274 y 3.790.361, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

Otros materiales sustrato adecuados incluyen, sin limitación, materiales de polimetilmetacrilato (pMMA), polietilentereftalato (PET), poliamidas, poliimidas, ácido poliláctico (PLA) y policarbonato.

10 Si se desea, se pueden impartir propiedades de, al menos, conductividad eléctrica al revestimiento de óxido de cinc añadiendo uno o más materiales dopantes a la una o más corrientes de reactante gaseoso. Los dopantes adecuados incluyen, sin limitación, compuestos que contienen flúor y precursores que contienen un metal del grupo 13:

Los compuestos que contienen flúor adecuados incluyen, sin limitación:

15 difluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, fluoroeteno, 1,1-difluoroeteno, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano, hexafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropeno, perfluorociclopenteno, perfluorobutadieno, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metil-2-propanol, óxido de hexafluoropropeno, 2,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-butanol, 1,1,2,2,3,4-hexafluoro-3,4-bis(trifluorometil)ciclobutano, hexafluoro-2-butino, 20 hexafluoroacetona, anhídrido hexafluoroglutarico, anhídrido trifluoroacético, cloruro de trifluoroacetilo, 2,2,2-trifluoroetanol, 1,1,1-trifluoroacetona, trifluorometano, 1,1,1-trifluoro-2-propanol, ácido 3,3,3-trifluoropropiónico, 3,3,3-trifluoropropino, trifluoroamina, fluoruro de hidrógeno, ácido trifluoroacético, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano.

25 Precursores adecuados que contienen un metal del grupo 13 incluyen los de la fórmula general $R^{15}_{(3-n)}MR^{16}_n$ o $R^{15}_3M(L)$, en la que M= uno de B, Al, Ga, In o Tl, R^{15} es un grupo alquilo o arilo o haluro o alcóxido, R^{16} es un grupo H, alquilo, arilo, haluro o dicetonato con la fórmula $(R^{17}C(O)CR^{18}C(O)R^{19})$, en la que R^{17-19} pueden ser iguales o diferentes y son grupos H, alquilo o arilo (incluidos derivados cíclicos y parcialmente y perfluorados), en la que L es un ligando neutro comercial a base de oxígeno, tal como metiltrihidrofurano, tetrahidrofurano, furano, éter dietílico o dibutílico, dioxano, y n= 0-3. $Me_2Ga(hfac)$ (hfac = hexafluoroacetilacetato, $F_3CC(O)CHC(O)CF_3$), $Me_2Ga(acac)$, 30 Et_2Al (acac) (acac = acetilacetato, $H_3CC(O)CHC(O)CH_3$), y Et_2AlCl son los compuestos del grupo 13 preferidos

Se prefiere que las películas de óxido de cinc fabricadas mediante el procedimiento de la presente invención estén dopadas con uno o más de los materiales dopantes mencionados anteriormente.

Los ejemplos siguientes no limitantes ilustran ciertos aspectos de la presente invención.

Ejemplos

35 El ejemplo 21 es un ejemplo de acuerdo con la invención.

El aparato APCVD usado en los ejemplos 1-20 es similar al descrito en la patente de EE.UU. 6268019 B1. Una característica clave del aparato es la capacidad para controlar el tiempo de mezclado de los reactivos gaseosos introduciendo los vapores por separado en la boquilla para revestimiento. En estos experimentos la boquilla para revestimiento estaba compuesta por tubos concéntricos. un tubo de 0,95cm introducido en un tubo de 2,54 cm 40 mediante un ajuste de compresión que permite ajustar la longitud de la zona de mezclado, y un tubo externo de 3,81 cm conectado a un soplador de gases residuales para la eliminación de subproductos y vapores sin reaccionar. Las películas resultantes de esta configuración de la boquilla eran circulares con un diámetro de aproximadamente 3,81 cm.

El aparato APCVD usado en el ejemplo 21 se ilustra en la Figura y consiste en un único revestidor con ranura 10 que contiene una cámara de mezclado 12, en la que se pueden combinar dos corrientes separadas de precursores de forma controlable antes de que entre en contacto con la superficie del sustrato 14, que está apoyado sobre un bloque 15 de calentamiento de níquel. La primera corriente se introduce a través del cabezal 16 y fluye en dirección descendente a través de una placa de distribución 17, mientras que la segunda corriente se introduce a través de 45 puertos de entrada lateral 18. La cámara de mezclado tiene una longitud de 3,2 cm. Para un flujo total del gas vehículo de nitrógeno de 15 l/min, el tiempo de mezclado de las dos corrientes de precursores es de aproximadamente 280 milisegundos. Los subproductos depositados y los vapores precursores sin reaccionar se eliminan mediante dos ranuras para gases residuales 20 (adyacentes a la ranura de revestimiento 22) conectados

con un soplador de gases residuales (no mostrado). Las películas resultantes de esta boquilla tienen una anchura de aproximadamente 10 cm. Los sustratos calentados se pueden transportar por debajo de la boquilla para revestir varias longitudes.

5 Los ejemplos 1-5 describen el depósito de óxido de cinc a 365 °C y diferentes proporciones de H₂O/Zn entre 3 y 12, usando el procedimiento de depósito descrito anteriormente. Los ejemplos 6-10 describen el depósito de óxido de cinc a 280 °C y diferentes proporciones de H₂O/Zn entre 3 y 12. Los ejemplos 11-15 describe el depósito de óxido de cinc a 190 °C y diferentes proporciones de H₂O/Zn: entre 3 y 12. Los ejemplos 16-17 describen el depósito de óxido de cinc a 155 °C y diferentes proporciones de H₂O/Zn entre 3 y 6. Los ejemplos 18-20 describe el depósito ZnO dopado con Al a 200 °C. El ejemplo 21 describe el depósito de ZnO dopado con Ga a aproximadamente 200 °C. Para todos los ejemplos anteriores, las concentraciones de reactantes se calcularon en base a las concentraciones presentes cuando se combinaron las corrientes.

Ejemplos 1-5

15 Vidrio de borosilicato (espesor de 1,1 mm) se calentó hasta 365 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,08 % mol de Et₂Zn-TEEDA (TEEDA = N,N,N',N'-tetraetil etilendiamina) en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la alimentación química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,24 %mol a 0,97 %mol, respectivamente de vapor de agua (evaporado en el vaporizador 1) en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno se introdujo en el tubo interno del revestidor, lo que tiene como resultado proporciones de H₂O/Zn entre 3 y 12.

20 El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms (milisegundos).

25 El sustrato se pre-dosificó durante 5 segundos con la mezcla de gas de vapor de agua inmediatamente antes de comenzar el flujo del precursor de Zn. Las velocidades de depósito variaron entre 8,87 nm/s y 6,45 nm/s, siendo la velocidad de depósito más elevada cuando la proporción H₂O/Zn era 9 y siendo la velocidad de depósito más baja cuando la proporción H₂O/Zn era 12.

Ejemplos 6-10

30 Vidrio de borosilicato (espesor de 1,1 mm) se calentó hasta 280 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,08 % mol de Et₂Zn-TEEDA en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la alimentación química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,24 %mol a 0,97 [%] %mol, respectivamente de vapor de agua (evaporado en el vaporizador 1) en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno se introdujo en el tubo interno del revestidor, lo que tiene como resultado proporciones de H₂O/Zn entre 3 y 12.

40 El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms. El sustrato se pre-dosificó durante 5 segundos con el vapor de agua inmediatamente antes de comenzar el flujo del precursor de Zn al sustrato. La velocidad de depósito varió entre 9,28 nm/s y 6,84 nm/s, siendo la velocidad de depósito más elevada cuando la proporción H₂O/Zn era 3 y siendo la velocidad de depósito más baja cuando la proporción H₂O/Zn era 12.

Ejemplos 11-15

45 Vidrio de borosilicato (espesor de 1,1 mm) se calentó hasta 190 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,08 % mol de Et₂Zn-TEEDA en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,24 %mol a 0,97 %mol de vapor de agua (evaporado en el vaporizador 1) en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno se introdujo en el tubo interno del revestidor.

El tubo alimentador interno se ajustó de modo que la zona de mezclado tuviera una longitud de 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran

aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms.

- 5 El sustrato se pre-dosificó durante 5 segundos con el vapor de agua inmediatamente antes de comenzar el flujo del precursor de Zn al sustrato. Las velocidades de depósito variaron entre 8,50 nm/s y 8,02 nm/s, siendo la velocidad de depósito más elevada cuando la proporción H₂O/Zn era 9 y siendo la velocidad de depósito más baja cuando la proporción H₂O/Zn era 6.

Ejemplos 16-17

- 10 Vidrio de borosilicato (espesor de 1,1 mm) se calentó hasta 155 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,08 % mol de Et₂Zn-TEEDA en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,24 %mol a 0,49 %mol de vapor de agua (evaporado en el vaporizador 1) en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno se introdujo en el tubo interno del revestidor.

- 15 El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms.

- 20 El sustrato se pre-dosificó durante 5 segundos con la mezcla de gas de vapor de agua inmediatamente antes de comenzar el flujo del precursor de Zn y Ga. Las velocidades de depósito variaron entre 5,82 nm/s y 6,14 nm/s, siendo la velocidad de depósito más elevada cuando la proporción H₂O/Zn era 3 y siendo la velocidad de depósito más baja cuando la proporción H₂O/Zn era 6.

25

Tabla 1

Ejemplos	Temp. de depósito (°C)	Proporción H ₂ O/Zn	Velocidad de depósito. (nm/s)
1	365	6	7,71
2	365	3	7,32
3	365	9	7,87
4	365	12	6,45
5	365	6	6,84
6	280	6	7,47
7	280	3	9,28
8	280	9	8,73
9	280	12	6,84
10	280	6	8,81
11	190	6	8,02
12	190	3	8,18
13	190	9	8,50
14	190	12	8,18
15	190	6	8,34

16	155	6	5,82
17	155	3	6,14

Como se ve en los ejemplos anteriores, la velocidad de depósito de ZnO era relativamente consistente, a velocidades de depósito comercialmente viables, entre 190 °C y 365 °C. A medida que la temperatura del sustrato desciende por debajo de 190 °C, se observó una disminución significativa de la velocidad de depósito.

5 Ejemplo 18

Vidrio de borosilicato (espesor de 0,7 mm) se calentó hasta 200 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,45% mol de Et₂Zn·TMPDA (TMPDA = N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina) y 0,0072 %mol de Et₂Al (acac) en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 2,73 %mol de vapor de agua (evaporado en el vaporizador 1) y 1,59 % mol de hexafluoropropeno se introdujo en el tubo interno del revestidor en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno.

El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms.

El sustrato se pre-dosificó durante 5 segundos con la mezcla de vapor de agua/hexafluoropropeno inmediatamente antes de comenzar el flujo del precursor de Zn y Al al sustrato. La velocidad de depósito varió entre 35 nm/s y 42 nm/s, que tiene como resultado películas de un espesor de 850-1000 nm. La resistencia de la lámina se midió para que fuera 50-55 ohm/sq y la resistividad de la película fue de 5·10⁻³ ohm-cm.

Ejemplo 19

Vidrio de borosilicato (espesor de 0,7 mm) se calentó hasta 200 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,059% mol de Et₂Zn·TMPDA (TMPDA = N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina) y 0,0055 %mol de Et₂Al en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,78 %mol de 2-butanol (que contiene 5% mol de H₂O) y 0,81 % mol de hexafluoropropileno se introdujo en el tubo interno del revestidor en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno.

El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente 150 ms.

La velocidad de depósito fue de 8,5 nm/s, lo que tiene como resultado películas de un espesor de 380 nm. La resistencia de la lámina se midió para que fuera 51 ohm/sq y la resistividad de la película fue de 2·10⁻³ ohm-cm.

Ejemplo 20

Vidrio de borosilicato (espesor de 0,7 mm) se calentó hasta 200 °C (medido mediante termopar de contacto en la superficie del sustrato) sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,059 % mol de Et₂Zn·TMPDA (TMPDA = N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina) y 0,011 %mol de Et₂Al en 30 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 180 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. En un alimentador separado, una mezcla de gas de 0,90 %mol de 2-butanol (que contiene 20 % mol de H₂O) y 0,81 % mol de hexafluoropropeno se introdujo en el tubo interno del revestidor en 2,2 l/min de vehículo de gas nitrógeno.

El tubo de alimentación interno se ajustó de un modo tal que la longitud de la zona de mezclado fuera 15 cm. Los flujos del vehículo de gas nitrógeno se escogieron de modo tal que las velocidades de los dos alimentadores fueran aproximadamente iguales. En estas condiciones, la velocidad en la salida de la boquilla del revestidor fue de aproximadamente 100 cm/s, que se correlaciona con un tiempo de mezclado del reactante de aproximadamente

150 ms.

La velocidad de depósito fue de 9,5 nm/s, lo que tiene como resultado películas de un espesor de 420 nm. La resistencia de la lámina se midió para que fuera 47 ohm/sq y la resistividad de la película fue de $2 \cdot 10^{-3}$ ohm·cm.

- 5 Como se puede ver en los resultados de los ejemplos 18-20, el uso de agua en combinación con un dopante que contiene Al y un dopante que contiene F (ej. 18) proporcionaba velocidades de crecimiento del revestimiento altas, pero la resistencia de la lámina y la resistividad de la película fue algo mayor que la de los ejemplos 19 y 20. Por el contrario, los ejemplos 19 y 20 mostraron velocidades de crecimiento menores y deseables resistividades de la película menores usando una mezcla de alcohol/agua como compuesto que contiene oxígeno.

Ejemplo 21

- 10 Vidrio de borosilicato (espesor de 0,7 mm) se calentó hasta aproximadamente 200 °C sobre un bloque de calentamiento de níquel. Una mezcla de gas de 0,26 % mol de $\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{TMPDA}$ (TMPDA = N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina) en 10 l/min de gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 170 °C se introdujo a través de la boca química primaria de la boquilla para revestimiento. El precursor dopante, $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{acac})$, se añadió a la corriente de alimentación primaria a través de un burbujeador de acero inoxidable (16 °C) usando un vehículo de
- 15 gas nitrógeno a 30 sccm. En un alimentador secundario, 1,66 % mol de vapor de agua en 5 l/min del gas vehículo de nitrógeno a una temperatura de 170 °C se introdujo a través de la boquilla para revestimiento como se ilustra en la Figura. Los dos alimentadores de precursores se combinaron en una cámara de mezclado dentro de la boquilla para revestimiento y fueron dirigidos hacia la superficie del sustrato de vidrio calentado. Las películas crecieron sobre un sustrato estacionario durante 45 segundos.

- 20 La velocidad de depósito fue de 16 nm/s, lo que tiene como resultado películas de un espesor de 730 nm. La resistividad de la película se midió como $3,2 \cdot 10^{-2}$ ohm·cm. La medición del efecto Hall reveló una concentración del vehículo de $3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad de $5,7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

El sistema de depósito dinámico del ejemplo 21 usando agua y un dopante de galio produjo películas de ZnO con espesores comercialmente viables y una resistividad baja de la película.

- 25 Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a varios ejemplos y realizaciones específicos, debe entenderse que la invención no está limitada a los mismos y que se puede practicar de forma variable dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un artículo transparente revestido de óxido de cinc de resistividad baja que comprende:

5 proporcionar un sustrato transparente móvil que tiene una superficie sobre la cual se ha de aplicar un revestimiento, estando la superficie a una temperatura de 400 °C o menor; y

10 Dirigir una mezcla de precursores formada en una cámara de mezclado de gas, comprendiendo la mezcla de precursores un compuesto que contiene cinc y uno o más compuestos que contienen oxígeno, fuera de la cámara de mezclado conjuntamente de gas hacia la superficie sobre la cual se va a depositar el revestimiento, habiéndose mezclado el compuesto que contiene cinc y las fuentes de oxígeno en la cámara de mezclado de gas durante un tiempo < 500 ms antes de que la mezcla de precursores salga de la caja de la cámara de mezclado y entre en contacto con la superficie del sustrato, de modo que se forma un revestimiento de óxido de cinc a presión atmosférica sobre la superficie a una velocidad de depósito de al menos 5 nm/segundo.

15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de precursores comprende un elemento del grupo 13.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los compuestos que contienen grupo 13 comprenden un compuesto que contiene aluminio.

20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto que contiene aluminio comprende un compuesto de aluminio de la fórmula $R^{15} (3-n)AlR^{16} nLz$, en la que R^{15} es un grupo alquilo o arilo o haluro o alcóxido, R^{16} es un grupo H, alquilo, arilo, haluro o dicetonato con la fórmula $(R^{17}C(O)CR^{18}C(O)R^{19})$, en la que R^{17-19} pueden ser iguales o diferentes y son grupos H, alquilo o arilo (incluidos derivados cíclicos y parcialmente y perfluorados), $n= 0-3$, en la que L es un ligando que contiene oxígeno y en la que $z= 0-2$.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que compuesto que contiene aluminio comprende acetilacetato de dietilaluminio.

25 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que compuesto que contiene aluminio comprende cloruro de dietilaluminio.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto que contienen grupo 13 comprende un compuesto que contiene galio.

30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el compuesto que contiene galio comprende un compuesto de galio de la fórmula $R^{15} (3-n)GaRR^{16} nLz$, en la que R^{15} es un grupo alquilo o arilo o haluro o alcóxido, R^{16} es un grupo H, alquilo, arilo, haluro o dicetonato con la fórmula $(R^{17}C(O)CR^{18}C(O)R^{19})$, en la que R^{17-19} pueden ser iguales o diferentes y son grupos H, alquilo o arilo (incluidos derivados cíclicos y parcialmente y perfluorados), $n= 0-3$, en la que L es un ligando donante que contiene oxígeno y en la que $z= 0-2$.

35 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que compuesto que contiene galio comprende acetilacetato de dietilgalio.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que compuesto que contiene galio comprende dimetilgalio hexafluoroacetilacetato.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de precursores comprende un compuesto que contiene flúor.

40 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el compuesto que contiene flúor se selecciona entre uno del grupo de compuestos que contienen flúor que consiste en:

45 difluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, fluoroetileno, 1,1-difluoroetileno, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano, hexafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropeno, perfluorociclopenteno, perfluorobutadieno, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metil-2-propanol, ácido de hexafluoropropeno, 2,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-butanal, 1,1,2,2,3,4-hexafluoro-3,4-bis(trifluorometil)ciclobutano, hexafluoro-2-butino, hexafluoroacetona, anhídrido hexafluoroglutarico, anhídrido trifluoroacético, cloruro de trifluoroacetilo, 2,2,2-trifluoroetanol, 1,1,1-trifluoroacetona, trifluorometano, 1,1,1-trifluoro-2-propanol, ácido 3,3,3-trifluoropropiónico, 3,3,3-trifluoropropino, trifluoroamina, fluoruro de hidrógeno, ácido trifluoroacético, 50 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5'-decafluoropentano.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que compuesto que contiene flúor es hexafluoropropeno.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que compuesto que contiene oxígeno comprende agua.
- 5 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que compuesto que contiene oxígeno comprende una mezcla de un alcohol y agua en la que la concentración de agua en la mezcla es 25 % mol o menor.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el alcohol comprende 2-butanol.

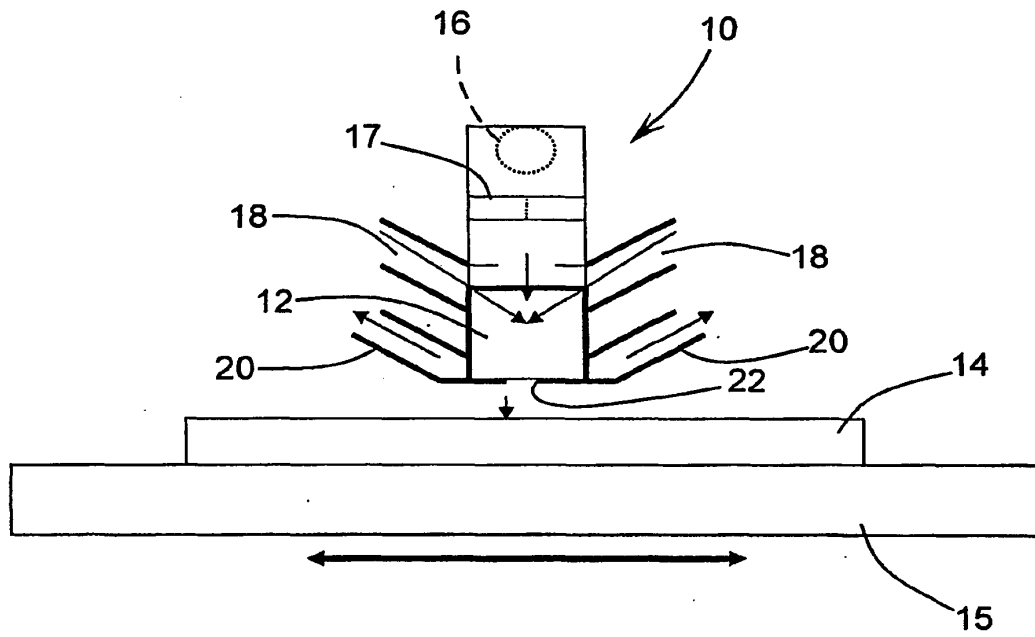


FIGURA 1