

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 487**

21 Número de solicitud: 201690070

51 Int. Cl.:

C30B 19/00 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

30.06.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.02.2017

Fecha de concesión:

22.11.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.11.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070534

73 Titular/es:

OXOLUTIA, S.L. (60.0%)
Edificio Eureka, Parc de Recerca de UAB,
Campus de la UAB
08193 Bellaterra (Barcelona) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (40.0%)

72 Inventor/es:

CALLEJA, Alberto;
VILARDELL, Marta;
VLAD, Valentina Roxana;
OBRADORS, Francesc Xavier;
PUIG, Teresa;
RICART, Susagna y
GRANADOS, Javier José Alberto

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDOS EPITAXIALES MEDIANTE IMPRESIÓN DE CHORRO DE TINTA**

57 Resumen:

Método de fabricación de láminas delgadas de óxidos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta. La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta.

ES 2 601 487 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDOS EPITAXIALES MEDIANTE IMPRESIÓN DE CHORRO DE TINTA

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los materiales y los compuestos inorgánicos.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

La obtención de láminas delgadas epitaxiales de óxidos funcionales en grandes superficies tiene interés en diversos sectores entre los que se reseñan iluminación (LEDs de óxidos en multicapa), dispositivos electrocrómicos para ventanas inteligentes, fotovoltaica (celdas solares inorgánicas), superconductividad (cintas superconductoras epitaxiales o también llamadas de segunda generación), ferroelectricidad, piezoelectricidad, multiferroicidad, dieléctricos, termoelectricidad, magnetoresistencia, conductores iónicos y magnetismo.

20

La elección de los métodos de fabricación es fundamental a la hora de obtener láminas delgadas. Se prefieren métodos de fabricación de costes reducidos, controlables y escalables a grandes áreas y longitudes.

25

Las técnicas de deposición de vapor físico en modo continuo tales como deposición de haz láser pulsado, pulverización de magnetrón, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica, descarga de arco catódico, etc. son técnicas que se usan actualmente en la fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos. A pesar de ser técnicas de deposición de gran control de las estructuras finales, poseen un gran coste asociado debido a su gran coste de inmovilizado, complejo instrumental, necesidad de vacío a niveles exigentes y rendimientos moderados.

30

35

Otro tipo de técnicas utilizadas actualmente en la fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos son las electroquímicas en las que se emplea una disolución precursora que contiene las especies de los metales deseados en

disolución y se deposita mediante el paso de corriente eléctrica. En general estas técnicas requieren también de procesos posteriores de secado y cristalización de las fases de los óxidos. Su principal inconveniente es la necesidad de lavados intermedios, el empleo de sustancias peligrosas y la generación de grandes cantidades de residuos cuando los baños empleados pierden su vida útil.

Otra técnica empleada en la preparación de láminas delgadas de óxidos metálicos es la deposición de vapor químico en la que vapores controlados de especies volátiles son llevados a cámaras calientes donde se halla el sustrato. Al descomponerse dichas especies, se efectúa la cristalización de los óxidos metálicos deseados sobre el sustrato. En general, estas técnicas requieren también cámaras de vacío y un control complejo de la estequiometría de los óxidos finales, obteniéndose rendimientos moderados.

Por tanto, es de interés encontrar nuevos métodos de fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta basada en la deposición química de disoluciones para fabricar láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos.

En la técnica de deposición química de disoluciones se parte de disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras de los óxidos a preparar en disolventes adecuados. Tras su deposición en forma de película líquida mediante diversas técnicas conocidas, se procede al secado y consecuente descomposición de la materia orgánica a temperaturas inferiores a 500°C. Tras esta etapa, queda un material nanocristalino, fuertemente activado, que libera su energía libre a temperaturas más altas (500-1200°C típicamente) para cristalizar. En circunstancias de perfiles térmicos y a atmósferas adecuadas, la cristalización de los óxidos se produce de forma que los granos del óxido replican la orientación cristalina del sustrato sobre el que están depositados.

La preparación de las láminas delgadas epitaxiales mediante la técnica de deposición química de disolvente precisa de sustratos orientados cristalinamente que actúan como plantilla de crecimiento de los óxidos que se depositan encima. Así, por ejemplo, es común emplear sustratos metálicos texturados biaxialmente tales como los sustratos vía tratamientos termomecánicos como el llamado texturado biaxial asistido por laminado *Rolling Assisted Biaxial Texturing* (RABITs) o capas de óxidos biaxialmente texturados a través de *Ion Beam Deposition* (IBAD) en un sustrato policristalino, Oxidación Superficial Epitaxial (*Surface Oxidation Epitaxy*, SOE) o mediante depósito por evaporación inclinada (*Inclined Surface Deposition*, ISD).

En la presente invención las disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras deben cumplir con el requisito de inyectabilidad mediante impresión por chorro de tinta.

Los inventores han desarrollado una técnica que permite la dispensación controlada a través de señales digitales de gotas de la disolución precursora. Este control se ejerce en el tiempo y en el espacio, mediante el movimiento del sustrato a velocidad constante. En la Fig. 1 se muestra un esquema del proceso continuo de preparación de láminas delgadas epitaxiales en continuo.

La deposición mediante inyección de gotas de dicha disolución precursora mediante cabezales de impresión por chorro de tinta permite el control de la densidad superficial de gotas que conducen a los grosores de las láminas deseados después de la etapa de cristalización.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación en continuo de láminas delgadas de óxidos epitaxiales de espesores entre 10 y 5000 nm que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una disolución precursora de sales metalorgánicas, seleccionada de entre disoluciones de 2,4-acetilacetatos, formiatos, acetatos, propionatos, fluoroacetatos y cloroacetatos, de los metales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de entre agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, alcanos y compuestos aromáticos.

b) depositar la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura cristalina biaxial,

5 c) eliminar los disolventes y aditivos volátiles de las laminas depositadas sobre el sustrato mediante secado a temperaturas de entre 50 y 500°C en atmósferas seleccionadas de entre atmosferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico,

10 d) secar las láminas depositadas sobre el sustrato obtenidas en c) a temperaturas comprendidas de entre 500 y 1200°C en atmósferas seleccionadas de entre atmosferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico.

La etapa de preparación de una disolución precursora de sales metalorgánicas, la
15 etapa a) del procedimiento de obtención de láminas delgadas epitaxiales, tiene como finalidad de obtener un gel orgánico-inorgánico tras la evaporación de gran parte de los disolventes.

En la presente invención las disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras
20 deben cumplir con el requisito de inyectabilidad mediante impresión por chorro de tinta.

En la etapa b) se depositan la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos,
25 cerámicos o plásticos planos con orientación o textura cristalina biaxial,

La deposición mediante inyección de gotas de dicha disolución precursora mediante cabezales de impresión por chorro de tinta permite el control de la densidad superficial de gotas que conducen a los grosores de las láminas deseados después de la etapa
30 d) de secado o cristalización.

La orientación o textura cristalina biaxial de los sustratos empleados juega un papel fundamental a la hora de obtener las láminas delgadas de óxido expitaxiales.

La atmosfera empleada durante las etapas c) y d) de secado es una parte fundamental del proceso. En la etapa c) de secado se eliminan los disolventes para evitar movimientos indeseados de la capa del liquido depositado. En la etapa d) se lleva a cabo un secado (cristalización de los óxidos y crecimiento epitaxial de los óxidos).

5

Según el esquema mostrado en la Fig. 1 las láminas delgadas cristalizadas se recogen en un rodillo.

10

El proceso de cristalización puede incluir un tratamiento térmico en el mismo horno o en otro horno en serie donde puede efectuarse una descomposición de la materia orgánica más controlada o densificar adecuadamente la lámina precursora antes de la cristalización a alta temperatura.

15

Por otra parte, se puede insertar otro horno después del horno de cristalización para efectuar un post-tratamiento de la lámina delgada cristalizada, tal como ajuste del dopaje en oxígeno del óxido cristalizado.

20

En una realización preferida, los alcoholes de la etapa a) se seleccionan de entre metanol, etanol, propanol y butanol.

En otra realización preferida, los ácidos carboxílicos de la etapa a) se seleccionan de entre ácido acético y ácido propiónico.

25

En otra realización preferida, los alcanos de la etapa a) se seleccionan de entre hexano y ciclohexano.

En otra realización preferida, los compuestos aromáticos de la etapa a) se seleccionan de entre benceno y fenol.

30

En otra realización preferida, el dispositivo de inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta de la etapa b) se selecciona de un dispositivo piezoeléctrico, térmico y electromagnético.

35

En otra realización preferida, el secado de la etapa c) se realiza por medio de resistencias planas, radiación infrarroja o flujo de gases calientes.

En otra realización preferida, el procedimiento descrito anteriormente además comprende la etapa a') añadir a la disolución del preparada en la etapa a) puede contener aditivos orgánicos disueltos seleccionados de entre alcanolaminas, poliaminocarboxilatos, polivinílico, polietileniminas, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona y polietilenglicol.

Dichos aditivos pueden ayudar a la estabilización de los metales en disolución, modificar la reología de la disolución o plastificar la película durante los procesos de tratamiento térmico posteriores y evitar defectos tales como grietas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

20

Fig. 1. Esquema del proceso continuo de preparación de láminas delgadas epitaxiales en continuo

1. Rodillo de alimentación
2. Cabezal de impresión de chorro de tinta
- 25 3. Secado
4. Horno
5. Rodillo de recogida

Fig. 2. Patrón de impresión rectangular de gotas en el sustrato

- 30 1. Disolución de sales orgánicas
2. Inyección por impresión de chorro de tinta
3. Secado
4. Cristalización

Fig. 3. Muestra el difractograma de rayos X donde se observa la reflexión (200) del CZO como un pico centrado en $\chi=0^\circ$, lo que indica crecimiento epitaxial del CZO sobre el YSZ biaxialmente texturado.

5 **Fig. 4.** Representa muestra el difractograma de rayos X donde se observa en las reflexiones (001) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lo que indica crecimiento epitaxial mayoritario de éste sobre el CZO.

EJEMPLOS

10

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

Ejemplo 1

15

Se desea obtener una capa epitaxial de 10 nm del óxido $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ (CZO) sobre un substrato compuesto de una capa del óxido YSZ texturada biaxialmente sobre una cinta metálica de 10 mm de anchura que se halla colocada en tensión mecánica en un sistema en continuo. Se parte de una disolución 0.225 M 2,4-pentadionato de cerio (III) y 0.025 M en 2,4-pentadionato de circonio (IV) en ácido propiónico como disolvente. La viscosidad de la disolución es de 2 mPa·s, la tensión superficial de 22 mN/m y el ángulo de contacto con el substrato menor de 10° . A continuación, se carga la citada disolución en un cabezal piezoeléctrico de Konica Minolta de 512 boquillas con un tamaño nominal de gota de 14 picolitros y se selecciona 45 Hz como la frecuencia de inyección. Mientras la cinta viaja por debajo del cabezal a una velocidad de 20 m/h, las gotas inyectadas se imprimen siguiendo un patrón de impresión rectangular donde la distancia entre gotas en el sentido del movimiento de la cinta y perpendicularmente a ésta son de 55 micras y 71 micras, respectivamente. Tras la deposición de las gotas de líquido, la cinta pasa de forma continua por una resistencia a una temperatura de 120°C en la que el tiempo de residencia es de 10 minutos. A continuación, la cinta pasa por un horno a 900°C en el que el tiempo de residencia es de 60 minutos y donde la atmósfera es aire sintético. Después de salir del horno, la cinta es recogida en un rodillo.

35

La difracción de rayos X con detector bidimensional 2θ - χ (Fig. 3a) muestra la reflexión (200) del CZO como un pico centrado en $\chi=0^\circ$, lo que indica crecimiento epitaxial del CZO sobre el YSZ biaxialmente texturado. En la integración de dicha difracción bidimensional (Fig. 3b), se observa el pico (200) de la estructura del CZO.

5

Ejemplo 2

El ejemplo II es similar al ejemplo I con la excepción que la frecuencia se cambia 100 Hz, con lo que la capa cristalizada de CZO tiene un grosor de 21 nm, apareciendo también el pico (200) del CZO, indicando de nuevo crecimiento epitaxial con respecto a la capa de YSZ biaxialmente texturada.

10

Ejemplo 3

Se desea obtener una capa epitaxial de 220 nm del óxido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sobre una cinta metálica con la lámina delgada de $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ (CZO) descrita en el ejemplo 1. La cinta se halla colocada en tensión mecánica en un sistema en continuo. Se parte de una disolución compuesta de 0.083 M de trifluoroacetato de itrio, 0.167 M de acetato de bario y 0.250 M de acetato de cobre en una mezcla de metanol y ácido propiónico como solvente (70%-30% en peso respectivamente). La disolución contiene asimismo un 5% de trietanolamina como aditivo. A continuación, se carga la citada disolución en un cabezal piezoeléctrico de Konica Minolta de 512 boquillas con un tamaño nominal de gota de 14 picolitros y se selecciona 200 Hz como la frecuencia de inyección. Mientras la cinta viaja por debajo del cabezal a una velocidad de 5 m/h, las gotas inyectadas se imprimen siguiendo un patrón de impresión rectangular donde la distancia entre gotas en el sentido del movimiento de la cinta y perpendicularmente a ésta son de 7 micras y 71 micras, respectivamente. Tras la deposición de las gotas de líquido, la cinta pasa de forma continua por una resistencia a una temperatura de 100°C en la que el tiempo de residencia es de 10 minutos. A continuación, la cinta pasa por un horno a una temperatura máxima de 310°C en el que el tiempo de residencia es de 30 minutos en oxígeno como atmósfera. Después de salir del horno, la cinta pasa por un segundo horno en serie a una temperatura máxima de 810°C en un flujo de nitrógeno con 200 ppm de oxígeno con saturación de agua a temperatura ambiente y una rampa de calentamiento efectiva de 25°C/min. El tiempo de residencia es a 810°C es de 1 hora.

15

20

25

30

35

La difracción de rayos θ - 2θ integrada del difractograma bidimensional 2θ - χ (Fig. 4) muestra las reflexiones (001) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lo que indica crecimiento epitaxial mayoritario de éste sobre el CZO. No obstante, una cierta componente minoritaria fuera del plano se observa a través de la reflexión (103).

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación en continuo de láminas delgadas de óxidos epitaxiales de espesores entre 10 y 5000 nm que comprende las siguientes etapas:

5 a) preparar una disolución precursora de sales metalorgánicas, seleccionada de entre disoluciones de 2,4-acetilacetatos, formiatos, acetatos, propionatos, fluoroacetatos y cloroacetatos, de los metales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de entre agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, alcanos y compuestos aromáticos.

10 b) depositar la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura cristalina biaxial,

c) eliminar los disolventes y aditivos volátiles de las laminas depositadas sobre el sustrato mediante secado a temperaturas de entre 50 y 500°C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico,

15 d) secar las láminas depositadas sobre el sustrato obtenidas en c) a temperaturas comprendidas de entre 500 y 1200°C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, donde los alcoholes de la etapa a) se seleccionan de entre metanol, etanol, propanol y butanol.

25 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde los ácidos carboxílicos de la etapa a) se seleccionan de entre ácido acético y ácido propiónico.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los alcanos de la etapa a) se seleccionan de entre hexano y ciclohexano.

30 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los compuestos aromáticos de la etapa a) se seleccionan de entre benceno y fenol.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el dispositivo de inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta de la etapa b) se selecciona de un dispositivo piezoeléctrico, térmico y electromagnético.
- 5 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el secado de la etapa c) se realiza por medio de resistencias planas, radiación infrarroja o flujo de gases calientes.
- 10 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende la etapa a') añadir a la disolución del preparada en la etapa a) al menos un aditivo orgánico disuelto seleccionado de entre alcanolaminas, poliaminocarboxilatos, polivinílico, polietileniminas, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona y polietilenglicol.

Fig. 1

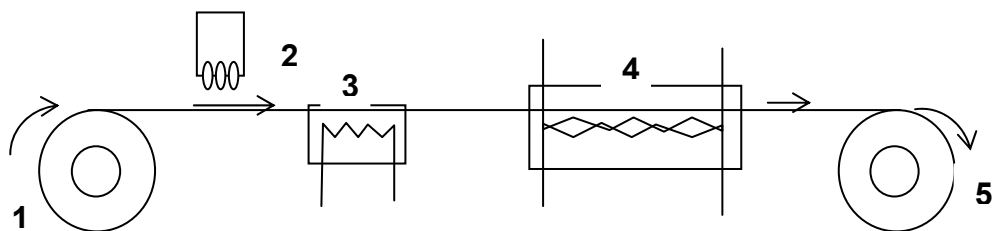


Fig. 2

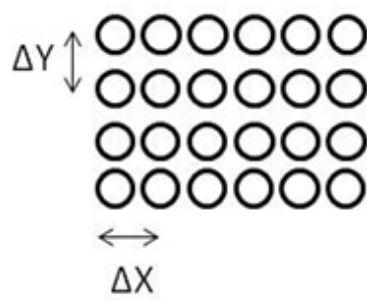
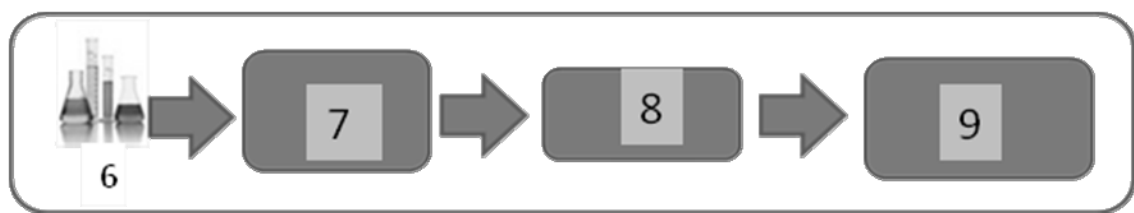


Fig.3

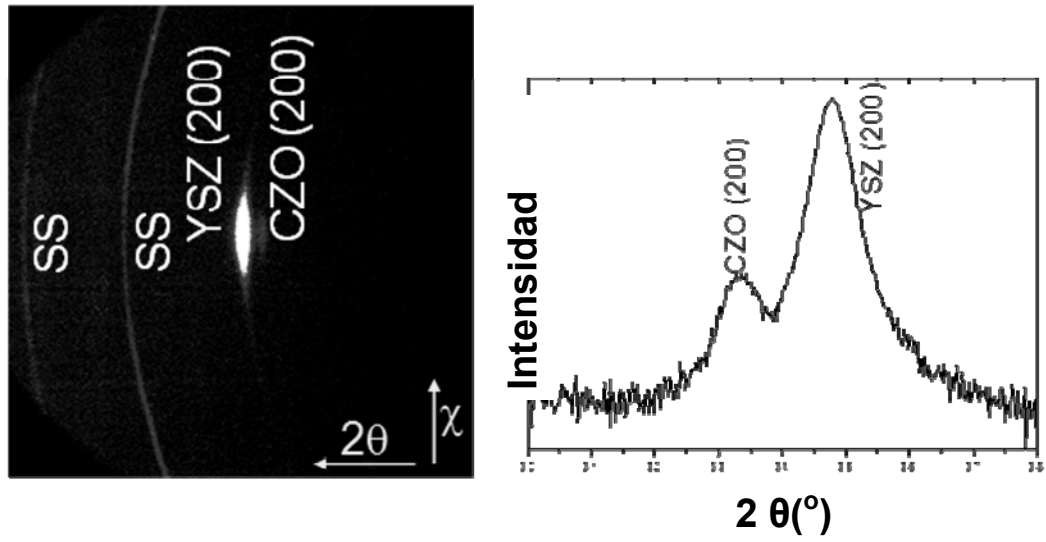


Fig. 4

