

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 933**

51 Int. Cl.:

C04B 35/453 (2006.01)

C04B 35/457 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 4/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/EP2014/052134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO2014122120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14702604 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2953915**

54 Título: **Blanco de pulverización catódica de óxido de Sn Zn (Ga)**

30 Prioridad:

05.02.2013 EP 13154037

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.06.2017

73 Titular/es:

**SOLERAS ADVANCED COATINGS BVBA
(100.0%)**

**E3laan 75-79
9800 Deinze, BE**

72 Inventor/es:

**OBERSTE BERGHAUS, JÖRG y
DE BOSSCHER, WILMERT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 933 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

Blanco de pulverización catódica de óxido de Sn Zn (Ga)

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de los blancos de pulverización catódica de óxido de Sn Zn (Ga) para producir películas semiconductoras delgadas de óxido de Sn Zn (Ga).

Antecedentes de la invención

10 Las tecnologías de visualización establecidas populares tales como pantallas de cristal líquido, así como las tecnologías de visualización emergentes tales como pantallas con diodo orgánico emisor de luz son pantallas de matriz activa. Una pantalla de matriz activa comprende una matriz de transistores de película fina. Tradicionalmente se ha usado silicio policristalino y más recientemente amorfo como la capa del canal semiconductor de elección en pantallas de matriz activa. La principal desventaja del silicio amorfo, sin embargo, es su baja movilidad portadora de carga (alrededor de $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para los electrones) lo que limita las realizaciones del dispositivo. Ahora se están proponiendo alternativas que pertenecen a la denominada familia de semiconductores de óxido. Por ejemplo, se han producido óxidos de In (indio) Ga (galio) Zn (cinc) con movilidad de carga en el intervalo de 10 a $40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Por otra parte, los óxidos In Ga Zn permiten la deposición homogénea de grandes áreas. Esto hace que los óxidos de In Ga Zn sean el semiconductor de óxido favorecido para pantallas de matriz activa de última generación. Una principal desventaja de los óxidos de In Ga Zn es el hecho de que el In es tanto tóxico como un material limitado en la tierra. Se espera que el In sea el primer elemento donde las limitaciones de recursos limitarán el crecimiento de las futuras tecnologías de visualización. Hay, por lo tanto, una necesidad en la técnica de alternativas exentas de Indio, viables, a los óxidos de In Ga Zn. Se han propuesto óxidos de Zn Sn y óxidos de Zn Sn Ga como alternativas, pero su fabricación en calidad aceptable es un desafío muy grande.

25 El documento "*The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation*" por N. Nikolic et al. en el Journal of the European Ceramic Society 21 (2.001) estudia la formación de materiales cerámicos de estannato de cinc durante los tratamientos de comprimidos obtenidos de mezclas de polvo de ZnO y SnO₂ activadas de manera mecánica en un molino de alta energía y explica que el estannato de cinc se forme favorablemente por una reacción en estado sólido durante la sinterización con duración creciente del tiempo de la molienda de alta energía.

30 La patente de EE.UU. 20070215456A1 describe un procedimiento de sinterización para la fabricación de blancos de óxido de Zn Sn y de un blanco de pulverización catódica de óxido de Ga Zn Sn. El procedimiento implica largas moliendas (18 horas) de la materia prima, sinterización en una atmósfera que contiene oxígeno durante más de 15 horas y posterior procedimiento de reducción por calentamiento en atmósfera no oxidativa durante más de 7 horas para hacer un único cuerpo sinterizado. La patente de EE.UU. 20070215456A1 ilustra mediante ejemplos que la desviación del procedimiento preferido puede conducir a una alta tasa de formación de arco del blanco e insuficiente resistencia del cuerpo sinterizado. La insuficiente resistencia puede ser ocasionada por no contener fase compuesta de estannato de cinc (o cantidades bajas de esta fase) en el cuerpo sinterizado. La patente de EE.UU. 35 20070215456A1 no menciona la longitud del blanco de pulverización obtenido (único cuerpo sinterizado) pero propone que, si es necesario, se puedan disponer varias piezas de los cuerpos sinterizados en una forma dividida para hacer un blanco con gran área. La resistividad de los blancos de óxido de Zn Sn estaba oscilando de $2,3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ a $4,7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ y la resistividad del blanco de los óxidos de Zn Sn Ga fue $0,11 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. La patente de EE.UU. 20070215456A1 indica que estos blancos de pulverización catódica podían usarse a una densidad de carga de corriente CC de $5,513 \text{ W}/\text{cm}^2$. Aunque estas cifras se comparan de manera favorable con el resto de la técnica anterior, cabe mucha mejora. Además, el método de sinterización usado en la actualidad para la fabricación de estos blancos de pulverización catódica es muy tedioso y de gran cantidad de mano de obra.

45 La patente china CN 102 286 717 describe un blanco de pulverización catódica de gran área hecho pulverizando óxidos puros sobre un sustrato. Los óxidos pueden ser óxido de cinc, óxido de galio u óxido estánnico y mezclas de los mismos.

Hay, por lo tanto, una necesidad en la técnica de nuevas alternativas exentas de Indio para blancos de pulverización catódica de óxidos de In Ga Zn, especialmente para recubrimientos de áreas grandes.

Sumario de la invención

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar buenos blancos de pulverización catódica y métodos para producir los mismos.

Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que se puedan producir largos blancos de óxido de Sn Zn (Ga) en una pieza. Por ejemplo, los blancos de óxido de Sn Zn (Ga) de una sola pieza pueden producirse con una longitud de 80 cm o más.

55 Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que puedan producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) con un recubrimiento de acabado de baja resistividad. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se pueden producir

blancos de óxido de Sn Zn (Ga) con una resistividad del recubrimiento de acabado menor que 10 Ω .m. En las realizaciones, esta baja resistividad puede obtenerse sin usar postratamiento reductor caro y/o sin molienda larga y cara de los polvos de partida.

5 Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que puedan producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) que puedan usarse en pulverización catódica de CC o en pulverización catódica de CA con una frecuencia menor que 350 kHz.

Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que puedan producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) que presenten un recubrimiento de acabado homogéneo.

10 Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que puedan producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) que presenten un recubrimiento de acabado homogéneo que consista predominantemente en estannato de cinc.

15 Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que puedan producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) que puedan usarse en un procedimiento de pulverización catódica a una alta potencia por unidad volumétrica sin generar una tasa de formación de arco excesiva. Por ejemplo, en las realizaciones, el procedimiento de pulverización catódica puede ser a una potencia por unidad volumétrica de al menos 10 kW de potencia de CC promedio por metro de longitud del blanco.

20 Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que pueden producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) en los que puede aplicarse el recubrimiento de acabado sobre un portador de varias conformaciones. Por ejemplo, los blancos de óxido de Sn Zn (Ga) pueden presentar una conformación plana (por ejemplo, circular o rectangular) cuando se conforman sobre una placa o pueden presentar una forma más compleja tal como cilíndrica cuando se conforman sobre un tubo.

En las realizaciones, el portador puede ser un portador de metal tal como un tubo (soporte) de metal.

Es otra ventaja más de las realizaciones de la presente invención que pueden producirse blancos de óxido de Sn Zn (Ga) por un método relativamente simple y económico, es decir, pulverización térmica.

El objetivo anterior se lleva a cabo por un método y dispositivo según la presente invención.

25 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un blanco de pulverización catódica con un recubrimiento de acabado de una sola pieza que comprende una mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio, caracterizado por que dicho recubrimiento de acabado de una sola pieza tiene una longitud de al menos 80 cm, incluso más preferiblemente al menos 100 cm. Aunque parece que las propiedades físicas de los recubrimientos de
30 acabado obtenidos no deberían evitar la obtención de ninguna longitud de recubrimiento de acabado, se puede fijar en algunas realizaciones un límite superior práctico típico en 4 m, 3 m, 2 m o 1 m. Tener un recubrimiento de acabado de una sola pieza, es decir, un recubrimiento de acabado que no consista en 2 o más piezas (por ejemplo, manguitos o losetas) unidos entre sí, es muy ventajoso, ya que elimina la pulverización catódica preferente observada normalmente en la frontera entre piezas de recubrimiento de acabado. Dicha pulverización catódica que se origina desde los bordes de las piezas conduce a la formación de bandas heterogéneas en la capa pulverizada.
35 Un recubrimiento de acabado de una sola pieza permite, por lo tanto, una capa pulverizada homogénea. Además, en estas interfases entre dos piezas adyacentes puede tener lugar formación de arco en exceso, que conduce a un impacto sobre la calidad y la realización de la capa.

40 En una realización del primer aspecto, la proporción de Ga en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 0 a 20% en át., o de 1 a 20% en át., preferiblemente de 3 a 15% en át., más preferiblemente de 4 a 9% en át. La presencia de Ga en la mezcla de óxidos del blanco de pulverización catódica es ventajosa debido a que mejora las realizaciones eléctricas. Sin estar ligados por la teoría, se formula la hipótesis de que se suprime la generación de vacantes de oxígeno en la película pulverizada, lo que disminuye la concentración de portador libre y el número de sitios para atrapar electrones, lo que puede deteriorar la realización eléctrica del transistor de semiconductor de óxido. Además, se ha encontrado sorprendentemente que podía obtenerse un blanco
45 de pulverización catódica con un recubrimiento de acabado de una sola pieza que comprendiera una mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio de al menos 50 cm por un método según el sexto aspecto de la presente invención. Hasta donde saben los autores, dicho recubrimiento de acabado largo que comprende una mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio, no puede ser obtenido por sinterización.

50 En una realización del primer aspecto, la proporción de Zn en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 15 a 85% en át., preferiblemente de 30 a 77% en át.

En la invención, la proporción relativa es de 15 a 55% en át.

55 En una realización del primer aspecto, la proporción de Zn en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 15 a 85% en át., preferiblemente 30 a 77% en át., más preferiblemente de 56 a 70% en át., y la proporción relativa de Sn es de 15 a 55% en át., preferiblemente de 28 a 35% en át. Esta composición es ventajosa debido a que se forma una fase de óxido de estannato de cinc durante la pulverización térmica, haciendo

de ese modo un blanco fuerte y homogéneo. También, se facilita la creación de una película delgada amorfa en la pulverización catódica de un blanco de esta composición, conduciendo a buena realización del transistor.

La mezcla de óxidos comprende óxido de estannato de cinc.

5 En una realización del primer aspecto, la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en moles presentes en dicho recubrimiento de acabado puede ser mayor que cualquier otro óxido presente en el mismo. Por ejemplo, si el recubrimiento de acabado comprende también ZnO y SnO₂, la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en moles puede ser mayor que la cantidad de SnO₂ por una parte y que la cantidad de ZnO por otra parte. En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son en su mayor parte (>50% en moles) Zn₂SnO₄. En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son esencialmente (>90% en moles y preferiblemente >95% en moles) Zn₂SnO₄. En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son el óxido de estannato de cinc Zn₂SnO₄. Tener la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en moles presentes en dicho recubrimiento de acabado mayor que cualquier otro óxido presente en el mismo es ventajoso debido a que los autores podían correlacionar la presencia de óxidos de estannato de cinc en el recubrimiento de acabado de alta calidad del recubrimiento de acabado. En particular, las propiedades mecánicas son muy buenas, lo que permite que se formen blancos de pulverización catódica largos. También, es particularmente buena la densidad de los blancos de pulverización catódica.

20 En una realización del primer aspecto, el material constitutivo de dicho recubrimiento de acabado de una sola pieza presenta una resistividad menor que 10 Ω.m, preferiblemente menor que 1 Ω.m, más preferiblemente menor que 0,1 Ω.m, lo más preferiblemente menor que 3*10⁻² Ω.m, midiéndose dicha resistividad por un dispositivo de medición de la resistividad de sonda de cuatro puntos con dos sondas externas, midiéndose dicha resistividad sobre un recubrimiento de acabado de una sola pieza de dicho material con un espesor de al menos dos veces la distancia de las sondas externas de dicho dispositivo. Este requerimiento de espesor no es un requerimiento del propio blanco de pulverización catódica. Más bien, es un requerimiento del método de medición puesto que una medición de la resistividad de sonda de cuatro puntos sobre un recubrimiento de acabado más delgado puede conducir a mediciones imprecisas. Las resistividades en este intervalo son ventajosas puesto que dichas bajas resistividades permiten el uso de pulverización catódica de CC, pulverización catódica de CC pulsada o pulverización catódica de CA a una frecuencia por debajo de 350 kHz. Se requiere típicamente que los blancos de pulverización catódica de la técnica anterior con resistividades mayores se usen con pulverización catódica de RF. La pulverización catódica de RF presenta la desventaja cuando se compara con pulverización catódica de CC o CA a frecuencia por debajo de 350 kHz que sólo permite formación de película de velocidad menor, que la unidad de potencia implicada es más cara y que la operación de formación de película es más complicada y más difícil de controlar.

35 En las realizaciones dicho recubrimiento de acabado puede presentar una porosidad menor que 10%, preferiblemente menor que 7%, más preferiblemente menor que 5%, incluso más preferiblemente menor que 3% cuando se mide por análisis de imágenes de secciones transversales SEM. Esto es ventajoso debido a que un blanco de pulverización catódica más denso presenta una relación durabilidad/volumen mayor y proporciona mejor conductividad eléctrica y térmica. Esto conduce a una operación de pulverización catódica más estable y la capacidad para aplicar niveles de potencia mayores, consiguiendo mayores tasas de deposición.

40 En las realizaciones, dicha mezcla de óxidos puede ascender a al menos 99% en moles, preferiblemente al menos 99,5% en moles, más preferiblemente al menos 99,9% en moles de dicho recubrimiento de acabado. Es una ventaja de las realizaciones de la presente invención que pueda obtenerse un recubrimiento de acabado de resistividad relativamente baja que comprenda una mezcla de óxido de Zn, Sn y opcionalmente Ga a pesar de una pureza relativamente alta. El dopaje (con, por ejemplo, Al) para disminuir la resistividad de blancos de pulverización catódica a base de Zn Sn (Ga) no es necesario, por lo tanto, aquí.

45 En las realizaciones, el blanco de pulverización catódica puede presentar cualquier conformación reconocida como útil en la técnica anterior. Sin embargo, se prefiere una conformación cilíndrica debido a que se puede rotar sin crear faltas de homogeneidad en la película pulverizada y permite de ese modo una disponibilidad alta debido a un gran depósito de material y alta utilización de blanco, así como muy baja producción de partículas, combinado con estabilidad mejorada del procedimiento, comparado con fuentes de pulverización catódica planas.

50 En las realizaciones, el blanco de pulverización catódica puede comprender además un tubo de soporte interno y un recubrimiento de cohesión que une dicho tubo de soporte con dicho recubrimiento de acabado.

En las realizaciones, dicho recubrimiento de cohesión puede ser una aleación de metal con una temperatura de fusión mayor que 200°C, preferiblemente mayor que 300°C y más preferiblemente mayor que 400°C. En las realizaciones, dicha aleación puede ser una aleación de Ni.

55 Dicho recubrimiento de enlace es ventajoso ya que reduce el riesgo de fallos relacionados con el material de cohesión durante la pulverización catódica. También permite el uso de mayores potencias por unidad volumétrica sin fusión del material de cohesión. Las potencias por unidad volumétrica mayores permiten tasas de pulverización catódica mayores.

En las realizaciones, el recubrimiento de acabado presenta una densidad mayor que 4 g/cm³, preferiblemente mayor

que 5 g/cm^3 . Una densidad mayor asegura un tiempo de operación más largo para el blanco de pulverización catódica. Tales altas densidades se consiguen ventajosamente por el método del sexto aspecto.

5 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para formar un recubrimiento sobre un sustrato por pulverización catódica en el que se hace uso de un blanco de pulverización catódica según cualquier realización del primer aspecto. En otras palabras, este aspecto relaciona el uso de un blanco de pulverización catódica como se describe en la presente memoria para formar un recubrimiento sobre un sustrato por pulverización catódica.

10 En las realizaciones, dicha pulverización catódica puede ser una pulverización catódica de CC, una pulverización catódica de CC pulsada o una pulverización catódica de CA a una frecuencia por debajo de 350 kHz. Esto se hace posible a la vista de la baja resistividad de los blancos de pulverización catódica del primer aspecto.

15 En las realizaciones, dicha pulverización catódica puede realizarse a una potencia por unidad volumétrica de al menos 6 kW, preferiblemente al menos 10 kW, más preferiblemente al menos 14 kW y lo más preferiblemente al menos 18 kW de potencia de CC promedio por metro de longitud del blanco. Esta es una clara ventaja de la presente invención que puede usarse dicha alta potencia por unidad volumétrica. Para pulverización catódica de CA, se puede seleccionar la potencia por unidad volumétrica de CA para que sea equivalente a los valores de CC ya mencionados. Lo último puede determinarse, por ejemplo, teniendo en cuenta que dos veces el nivel de potencia (integrado) aplicado a una configuración doble debería corresponder a la potencia por unidad volumétrica de CC promedio por blanco único.

20 En las realizaciones, la tasa de formación de arco puede ser menor que $100 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$, preferiblemente menor que $60 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$, incluso más preferiblemente menor que $30 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$, incluso más preferiblemente menor que $10 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$ y lo más preferiblemente menor que $6 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$. Típicamente, es mayor que $2 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$, más típicamente mayor que 3 e incluso más típicamente mayor que $4 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$. Por ejemplo, puede ser de 3 a $7 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$ o de 4 a $6 \text{ } \mu\text{arcs/s @ } 18 \text{ kW/m}$. μarc son arcos monopolares, es decir, arcos que tienen lugar completamente en la superficie superior del material del blanco y no entre el material del blanco y otro cuerpo del sistema de recubrimiento.

25 En un tercer aspecto, que no es parte de la presente invención, se describe un sustrato que tiene una longitud de al menos 10 cm, preferiblemente al menos 20 cm, más preferiblemente al menos 30 cm e incluso más preferiblemente al menos 50 cm y un recubrimiento de semiconductor amorfo sobre una superficie del mismo, que comprende óxidos de Zn, Sn y opcionalmente Ga. Este recubrimiento de semiconductor amorfo puede prepararse con un blanco como se describe en el primer aspecto.

30 En las realizaciones, este recubrimiento puede ser uniforme. Por ejemplo, no se pueden observar defectos o no uniformidades visibles a simple vista.

35 En las realizaciones, dicho recubrimiento puede presentar una uniformidad de espesor caracterizada por una desviación estándar relativa menor que 5%, preferiblemente menor que 2,5%, más preferiblemente incluso menor que 1,5%. En las realizaciones, dicha uniformidad de espesor puede medirse lejos de los bordes del sustrato, por ejemplo, excluyendo 1 cm alrededor del todo el perímetro del sustrato.

40 Es una ventaja de las realizaciones del tercer aspecto que se puede obtener un sustrato largo que soporte un recubrimiento uniforme. En la técnica anterior, puesto que los blancos de óxido de Zn, Sn y opcionalmente Ga de una sola pieza, largos, eran particularmente problemáticos de obtener, una solución obvia fue yuxtaponer recubrimientos de acabado más cortos uno al lado del otro sobre un blanco de pulverización catódica. Esto, sin embargo, tiene el efecto secundario de crear desviación de propiedades (por ejemplo, pero no limitado a, uniformidad de espesor, rugosidad y densidad de defectos) del recubrimiento sobre el sustrato, especialmente en el área del sustrato que corresponde al área de la unión entre los recubrimientos de acabado en el blanco de pulverización catódica. Usando los blancos de pulverización catódica de una sola pieza, largos, según el primer aspecto de la presente invención, pueden recubrirse de manera uniforme los sustratos proporcionalmente más largos que lo que era posible previamente. Debido a la no uniformidad de plasma próxima a los bordes del blanco de pulverización catódica, sin embargo, la longitud del sustrato que puede recubrirse de manera uniforme según realizaciones de la presente invención es típicamente más pequeña que la longitud del blanco de pulverización catódica y en cualquier caso al menos 20% de la longitud del blanco de pulverización catódica y 10 a 70 cm menor que, más típicamente 20 a 40 cm menor que la longitud del blanco de pulverización catódica. Por lo tanto, un blanco de pulverización catódica según el primer aspecto que mide 80 cm puede producir un sustrato según el tercer aspecto que es típicamente 40 cm.

55 El sustrato puede ser cualquier sustrato. Por ejemplo, puede ser un aislante tal como vidrio o plástico, un semiconductor tal como una oblea de silicio o un metal tal como acero, todos los cuales pueden ser flexibles o rígidos.

En las realizaciones, en el recubrimiento semiconductor amorfo, la proporción de Ga en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 0 a 20% en át., o de 1 a 20% en át., preferiblemente de 3 a 15% en át., más preferiblemente de 4 a 9% en át. La presencia de Ga en la mezcla de óxidos del recubrimiento

semiconductor amorfo es ventajosa debido a que mejora las realizaciones eléctricas. La proporción de Zn en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 15 a 85% en át., preferiblemente de 30 a 77% en át.

La proporción relativa de Sn es de 15 a 55% en át.

5 En una realización del tercer aspecto, la proporción de Zn en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn puede ser de 15 a 85% en át., preferiblemente de 45 a 77% en át., más preferiblemente de 56 a 70% en át., y la proporción relativa de Sn puede ser de 15 a 55% en át., preferiblemente de 28 a 35% en át. También, esta composición se correlaciona con buena realización del transistor.

10 En una realización del tercer aspecto, la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en moles presentes en dicho recubrimiento semiconductor amorfo puede ser mayor que cualquier otro óxido presente en el mismo. En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son en su mayor parte (>50% en moles) Zn_2SnO_4 . En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son esencialmente (>90% en moles y preferiblemente >95% en moles) Zn_2SnO_4 . En las realizaciones, dichos óxidos de estannato de cinc son el óxido de estannato de cinc Zn_2SnO_4 . Tener la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en moles presentes en dicho recubrimiento semiconductor amorfo mayor que cualquier otro óxido presente en el mismo es ventajoso debido a que los autores podían correlacionar la presencia de óxidos de estannato de cinc en el recubrimiento de acabado con alta calidad de recubrimiento de acabado.

En un cuarto aspecto, que no es parte de la invención, se describe un transistor de película fina que comprende un sustrato según cualquier realización del tercer aspecto.

20 En un quinto aspecto, que no es parte de la invención, se describe un dispositivo de visualización de matriz activa que comprende un transistor de película fina según cualquier realización del cuarto aspecto.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere a un método para fabricar un blanco de pulverización catódica según la reivindicación 13.

25 El método según el sexto aspecto es único por que permite obtener blancos de pulverización catódica largos. La longitud obtenible para los blancos de pulverización catódica es al menos 80 cm como se describe en el primer aspecto.

Un aspecto de la presente invención es, por lo tanto, un blanco de pulverización catódica obtenible por realizaciones del método del sexto aspecto.

30 Hasta donde saben los autores, otros métodos conocidos de la técnica anterior tales como sinterización, no permiten obtener blancos de pulverización catódica según el primer aspecto. En particular, el recubrimiento de acabado no tendrá la integridad mecánica que permite una longitud de una sola pieza de al menos 80 cm. Incluso más ventajosamente, el blanco de pulverización catódica obtenido en el sexto aspecto de la presente invención puede obtenerse con una porosidad baja.

En una realización, el tiempo total tomado por la suma de las etapas b y d puede ser menor que 1 s.

35 En la invención, el método es un método de pulverización térmica. Que los blancos puedan producirse por un método de pulverización térmica es sorprendente a la vista de la baja temperatura de sublimación o descomposición de los óxidos de Zn y Sn. Por ejemplo, el SnO_2 se descompone a aproximadamente 1.080°C antes de fundir a 1.630°C y el ZnO sublima a aproximadamente 1.800°C antes de fundir a 1.975°C. Estas bajas temperaturas de sublimación o descomposición tienen hasta ahora pulverización térmica excluida como un método eficaz para formar cuerpos de óxido de Zn o Sn puros, puesto que la pulverización térmica requiere en general que el material que se tiene que depositar se caliente al menos a su punto de fusión.

40 En la invención, se proporciona la mezcla de tal manera que se obtenga un contacto íntimo de los componentes de óxido de Sn y Zn durante la fase de fusión de la pulverización térmica. La pulverización térmica se realiza en general con partículas suficientemente grandes y sueltas para ser suministradas por un sistema de alimentación. Para proporcionar contacto íntimo durante la fusión, la mezcla se prepara preferiblemente de tal manera que los óxidos de Zn y Sn, y opcionalmente Ga estén presentes en partículas de material compuesto únicas. En esta realización, la mezcla comprenderá partículas que comprenden óxidos de Zn, Sn y opcionalmente Ga dentro de la misma partícula. La manera de poner en contacto los diversos óxidos entre sí dentro de una partícula de material compuesto no es crucial. Por ejemplo, un óxido puede formar una parte de una partícula y otro óxido puede formar otra parte de la misma partícula. Esto se esquematiza en la Figura 12. Por ejemplo, puede estar presente un óxido como un recubrimiento alrededor de partículas de otro óxido. Otro ejemplo puede ser una partícula que comprenda dos partes distintas de diferente naturaleza del óxido, unidas entre sí. Otro ejemplo más puede ser una partícula que comprenda un óxido que forme una matriz dentro de la que se dispersan islas de otro óxido.

55 En las realizaciones, la proporción de partículas de material compuesto dentro de dicha mezcla de óxidos que se someterán a la etapa b del sexto aspecto puede ser 10% o más, 20% o más, 30% o más, 40% o más, 50% o más,

70% o más o 90% o más de las partículas que forman dicha mezcla.

5 La preparación de la mezcla puede comprender, por ejemplo, aglomeración. La aglomeración puede hacerse, por ejemplo, comprimiendo una mezcla de partículas de un óxido de Zn, partículas de un óxido de Sn y opcionalmente partículas de un óxido de Ga a una fuerza suficiente (por ejemplo, 80 kN), sinterizando estos comprimidos y después triturando los comprimidos o, por ejemplo, secando por pulverización. La aglomeración se puede hacer a partir de una mezcla seca o a partir de una mezcla húmeda tal como una suspensión.

Las partículas pueden dispersarse en agua con la adición de un aglutinante químico de tal manera que se obtenga una suspensión mezclada íntimamente adecuada para dicha aglomeración.

10 La preparación de la mezcla puede comprender, por ejemplo, una etapa de sinterización en la que se sinteriza una mezcla (por ejemplo, la mezcla aglomerada anterior) que comprende óxidos de Zn, óxidos de Sn y opcionalmente óxidos de Ga. La sinterización se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura entre 600 y 1.300°C.

En las realizaciones, es ventajoso que al menos una de las partículas de óxido implicadas en la preparación de la mezcla tenga un diámetro menor que 10 µm, preferiblemente menor que 5 µm.

15 También puede realizarse una etapa de tamizado opcional para obtener partículas con una distribución de tamaño adecuada para pulverización térmica.

Es ventajosa una mezcla de componentes en contacto íntimo en una partícula ya que permite obtener recubrimientos de acabado con mejor homogeneidad y una mejor densidad.

20 En la realización, la mezcla es suficientemente íntima para permitir la formación de óxido de estannato de cinc en el recubrimiento de acabado. Preferiblemente, es suficientemente íntima para permitir obtener predominantemente espinela Zn_2SnO_4 en el recubrimiento de acabado. Esto no requiere necesariamente la presencia de Zn_2SnO_4 en las propias partículas.

En las realizaciones, el tubo de soporte del sustrato de blanco de pulverización catódica se puede raspar (por ej., vía chorro de arena) para aumentar la interfase tubo de soporte/capa de cohesión. Esto presenta la ventaja que mejoran la conductividad térmica y eléctrica.

25 Se explican aspectos particulares y preferidos de la invención en las reivindicaciones independientes y dependientes adjuntas. Las características de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con las características de las reivindicaciones independientes y con las características de otras reivindicaciones dependientes como sea apropiado y no simplemente como se explica de manera explícita en las reivindicaciones.

30 Aunque hay una constante, mejora, cambio y evolución de dispositivos en este campo, se cree que los presentes conceptos representan mejoras nuevas y novedosas sustanciales, incluyendo partidas de prácticas anteriores, dando como resultado la provisión de dispositivos más eficaces, estables y fiables de esta naturaleza.

35 Las características anteriores y otras características, elementos y ventajas de la presente invención llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada junto con los dibujos adjuntos, que ilustran, como ejemplo, los principios de la invención. Las figuras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 (izquierda) es una representación esquemática de una sección transversal de un tubo de blanco de pulverización catódica; la FIG. 1 (derecha) muestra una porción ampliada del tubo.

40 La FIG. 2 es una micrografía de sección transversal de un recubrimiento de acabado de un blanco de pulverización catódica según una realización de la presente invención.

La FIG. 3 es una micrografía de sección transversal de un recubrimiento de acabado de un blanco de pulverización catódica según una realización de la presente invención.

La FIG.4 es un espectro XRD de un recubrimiento de acabado de un blanco de pulverización catódica según una realización de la presente invención.

45 La FIG. 5 es una micrografía de sección transversal de recubrimiento de acabado según una realización de la presente invención.

La FIG.6 es un espectro XRD de un polvo usado para formar un recubrimiento de acabado según una realización de la presente invención.

50 La FIG. 7 es un espectro XRD de un recubrimiento de acabado obtenido por la pulverización térmica del polvo de la FIG. 6.

La FIG. 8 es una micrografía de sección transversal del recubrimiento de acabado obtenido por pulverización térmica del polvo de la FIG 6 según una realización de la presente invención.

5 La FIG. 9 (parte superior) es un espectro de transmisión de una película obtenido por pulverización catódica de un blanco con el recubrimiento de acabado de la FIG 8 según una realización de la presente invención. La FIG. 9 (fondo) muestra el mismo espectro después de recocido.

La FIG. 10 es un espectro XRD de un recubrimiento de acabado obtenido por la pulverización térmica según una realización de la presente invención.

La FIG 11 es una micrografía de sección transversal del recubrimiento de acabado de la FIG 10 según una realización de la presente invención.

10 La FIG. 12 es una representación esquemática de una partícula única que comprende óxido de Zn y óxido de Sn en una misma partícula según realizaciones de la presente invención.

Descripción de realizaciones ilustrativas.

15 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares y con referencia a ciertos dibujos, pero la invención no está limitada a los mismos sino sólo por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son sólo esquemáticos y no son limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede ser exagerado y no estar dibujados a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden a las reducciones reales para la práctica de la invención.

20 Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir una secuencia, de manera temporal, de manera espacial, en graduación o de cualquier otra manera.

Además, los términos parte superior, fondo, sobre, debajo de y similares, en la descripción y las reivindicaciones se usan para fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Se tiene que entender que los términos usados así son indistintos en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden operar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en la presente memoria.

25 Se debe observar que el término “que comprende”, usado en las reivindicaciones, no debería interpretarse como que está restringido a los medios enumerados después; no excluye otros elementos o etapas. Se tiene que interpretar, así como que especifica la presencia de los elementos, números enteros, etapas o componentes, indicados, como referidos a, pero no excluyen, la presencia o adición de otro u otros elementos más, números enteros, etapas o componentes o grupos de los mismos. Así, el alcance de la expresión “un dispositivo que comprende los medios A y B” no debería estar limitado a los dispositivos que constan sólo de los componentes A y B. Significa que, con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

30 La referencia por toda esta memoria descriptiva a “una realización” significa que un elemento, estructura o característica, particular, descritos en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Así, las apariciones de la expresión “en una realización” en varios sitios por toda esta memoria descriptiva no se refieren todas necesariamente a la misma realización, pero puede ser. Además, los elementos, estructuras o características, particulares, pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la materia a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

35 De manera similar, se debería apreciar que, en la descripción de realizaciones ejemplares de la invención, se agrupan a veces varios elementos de la invención juntos en una única realización, figura o descripción de los mismos para el fin de racionalizar la descripción y ayudar al entendimiento de uno o más de los diversos aspectos inventivos. Este método de descripción, sin embargo, no se tiene que interpretar como que refleja una intención de que la invención reivindicada requiere más elementos que se citan expresamente en cada reivindicación. Más bien, como reflejan las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos se encuentran en menos de todos los elementos de una única realización descrita anterior. Así, las reivindicaciones que siguen a la descripción detallada se incorporan expresamente por el presente en esta descripción detallada, presentándose cada reivindicación por sí misma como una realización separada de esta invención.

Además, algunas de las realizaciones se describen en la presente memoria como un método o combinación de elementos de un método que pueden implementarse mediante un procesador de un sistema informático o por otros medios de llevar a cabo la función.

50 Así, un procesador con las instrucciones necesarias para llevar a cabo dicho método o elemento de un método forma un medio para llevar a cabo el método o elemento de un método. Además, un elemento descrito en la presente memoria de una realización de aparato es un ejemplo de un medio para llevar a cabo la función realizada por el elemento para el fin de llevar a cabo la invención.

En la descripción proporcionada en la presente memoria, se explican numerosos detalles específicos. Sin embargo,

se entiende que las realizaciones de la invención pueden ponerse en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, no se han mostrado métodos, estructuras y técnicas, conocidos, con detalle para no complicar el entendimiento de esta descripción.

Los siguientes términos se proporcionan solamente para ayudar al entendimiento de la invención.

- 5 Como se usa en la presente memoria y a menos que se proporcione de otro modo, el término "mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio" se refiere a una mezcla de dos o más compuestos de óxido que comprenden al menos un compuesto de óxido que comprende cinc y al menos un compuesto de óxido que comprende estaño (y opcionalmente un compuesto de óxido que comprende galio), comprendiendo dicho compuesto de óxido cinc y comprendiendo dicho compuesto de óxido estaño (y opcionalmente comprendiendo dicho compuesto de óxido galio)
- 10 siendo tan numerosos como metales hay (por ejemplo, dos u opcionalmente tres) o hay un número menor de compuestos de óxido en los que al menos un compuesto de óxido comprende al menos dos metales (por ej., Zn_2SnO_4 o $ZnGa_2O_4$).

- Como se usa en la presente memoria y a menos que se proporcione de otro modo, el término "óxido de estannato de cinc" se refiere a un compuesto de óxido que comprende al menos cinc y estaño en su composición. Un ejemplo
- 15 típico es Zn_2SnO_4 pero se incluyen también otros compuestos tales como compuestos no estequiométricos en esta definición.

La invención se describirá ahora mediante una descripción detallada de varias realizaciones de la invención. Es evidente que se pueden configurar otras realizaciones de la invención según el conocimiento de expertos en la materia sin apartarse de la invención, limitándose la invención sólo por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

20 Ejemplos

Los ejemplos 1, 2, 4, 6 y 8 a continuación se realizaron por pulverización térmica de una mezcla sobre un sustrato de blanco de pulverización catódica, obteniéndose de ese modo un blanco 4 de pulverización catódica como se esquematiza en la Figura 1. El sustrato del blanco de pulverización catódica estaba constituido por un tubo 1 de soporte y un recubrimiento 2 de cohesión de aleación de Ni de alto punto de fusión. El tubo 1 de soporte presentaba

25 una rugosidad relativamente alta y el recubrimiento 2 de cohesión presentaba un espesor de unos cientos de μm . El procedimiento de pulverización térmica consistió en acelerar y proyectar (en el caso presente pulverizar) gotas de al menos material de óxido parcialmente fundido sobre el sustrato del blanco de pulverización catódica, donde se nivelaron en el impacto y solidificaron para formar un recubrimiento. Las partículas de polvo de la materia prima tienen típicamente el intervalo de tamaño de 10 a 90 micrómetros influyen sueltos, lo que permite que estos polvos se alimenten de manera consistente al aparato de pulverización al tiempo que son soportados por un gas, típicamente argón, por los conductos de alimentación y los inyectores al aparato. En estos ejemplos, se usó un sistema de pulverización de plasma. Se hizo funcionar el sistema de pulverización de plasma con una mezcla de gas argón, nitrógeno e hidrógeno a una potencia de 40 a 90 kW. El sistema pulverizador presentaba una capacidad de alimentación de 120 g/min.

- 35 Ejemplo 1: Pulverización térmica de una mezcla de polvo simple de ZnO y SnO_2 en una relación atómica Zn:Sn de 65:35. (no inventivo)

Se mezclaron partículas de ZnO puro y SnO_2 puro pulverizadas aglomeradas y sinterizadas, comerciales, cada una con un diámetro de partícula promedio de 10 a 90 micrómetros, cuando se mide mediante un analizador de tamaño de partícula de Malvern, a una relación Zn:Sn de 65:35% en át., en una vasija de mezcla rotativa durante 20 min, pulverizadas térmicamente después como se indicó anteriormente. Dichas partículas para tanto ZnO como SnO_2 se preparan típicamente de polvo de materia prima más fino, típicamente menor que 5 micrómetros y con una pureza de metal de 99,99% en peso. Las partículas pequeñas de materia prima se dispersan típicamente en agua con la adición de un aglutinante químico, se pulverizan aglomeradas, se sinterizan y después se tamizan a un tamaño de partícula adecuado para pulverización térmica. La Figura 2 muestra la estructura del recubrimiento de acabado

40 después del procedimiento de pulverización térmica. Las partículas de SnO_2 depositadas fueron en su mayor parte no fundidas y no se formó espinela Zn_2SnO_4 , cuando se mide por difracción de rayos X. Se observó que la homogeneidad de fases era aceptable pero no óptima. La densidad del recubrimiento de acabado fue por debajo de $4,7 \text{ g/cm}^3$, cuando se mide por un método de Arquímedes, que es aceptable pero no óptimo tampoco. El recubrimiento presentó menor resistencia e integridad que en los siguientes ejemplos, pero sin embargo se pudo hacer un blanco de 30 cm.

- Ejemplo 2: Pulverización térmica de un polvo con ZnO y SnO_2 en contacto íntimo en una relación atómica Zn:Sn de 41:59.

Se combinaron y mezclaron de manera manual polvos de SnO_2 pulverizados aglomerados y sinterizados, comerciales, con un tamaño de partícula promedio de 10 a 90 micrómetros del Ejemplo 1 con partículas de ZnO comerciales mucho más pequeñas con un tamaño promedio por debajo de 1 micrómetro durante 1 hora, se sinterizaron durante 2 horas y se tamizaron a un intervalo de tamaño de 10 a 100 micrómetros. Este procedimiento fomentó que estuvieran presentes componentes de óxido tanto de Zn como de Sn en partículas individuales (véase la Figura 12). La pulverización térmica de esta mezcla proporcionó un recubrimiento de acabado que comprendía

una relación Zn:Sn de 41:59% en át. La resistencia del recubrimiento de acabado obtenido fue muy buena con una porosidad de 8,3% y una densidad de al menos 5,11 g/cm³. Los elementos Zn y Sn estaban mejor distribuidos que en el Ejemplo 1, cuando se mide por asignación elemental de EDX. La figura 3 muestra la estructura obtenida para el recubrimiento de acabado cuando el procedimiento comprende un contacto íntimo de los constituyentes en partículas individuales. Los materiales en forma de partículas de SnO₂ de tamaño de micrómetro, blancos, fueron dispersados de manera uniforme en una matriz gris de óxido de estannato de cinc, cuando se mide por EDX. Las regiones negras son porosidad. XRD demostró la presencia de óxido de estaño y óxido de estannato de cinc (espinela Zn₂SnO₄ y otras especies no estequiométricas) en el recubrimiento de acabado. No se observó ZnO en el recubrimiento de acabado de este blanco. El blanco tenía un color gris y presentó rayas oscuras paralelas. Algunos poros pequeños eran visibles dentro de dichas rayas y había pequeñas grietas hacia los extremos del blanco. El blanco presentó una longitud de 880 mm.

Conclusión sobre los ejemplos 1 y 2:

La calidad de la mezcla demostró presentar una influencia positiva sobre la homogeneidad, densidad y resistencia del recubrimiento de acabado obtenido. También demostró presentar una influencia positiva sobre la formación de óxidos de estannato de cinc tales como espinela Zn₂SnO₄.

Ejemplo 3: Uso de los blancos de pulverización catódica del ejemplo 2 para producir películas sobre un sustrato.

El blanco de pulverización catódica del ejemplo 2 se ha usado para producir películas pulverizadas por un procedimiento de pulverización catódica de CC. Para ensayar la estabilidad del blanco, se realizó pulverización catódica a 18 kW/m durante más de 20 h en una atmósfera exenta de oxígeno. El procedimiento de pulverización catódica fue estable. Para la producción de película, se realizó la pulverización catódica a 18 kW/m durante 1 h 20 min en una atmósfera exenta de oxígeno. El tiempo de abertura de la máquina de recubrimiento entre dos deposiciones se limitó tanto como fue posible. La tasa de formación de arco fue aproximadamente 10 μ arcs/s @ 18 kW/m. Esta es una tasa de formación de arco baja para dicha alta potencia. La velocidad máxima de incremento usada fue 4 kW/min/m. La presión durante la deposición fue 3,0*10⁻⁴ kPa (3,0*10⁻³ mbar). La tasa de deposición fue 6,5 nm por metro y por minuto para una potencia por unidad volumétrica de un kW/m. No se introdujeron daños, grietas o formación de polvo en el blanco. Se calentó el sustrato de vidrio a 400°C durante la deposición. La tabla a continuación muestra las propiedades de dos muestras obtenidas con el procedimiento anterior. En esta tabla, "E." representa el espesor, cuando se mide por elipsometría; "resist. 4 p" representa resistencia eléctrica, cuando se mide con una sonda de cuatro puntos, μ s es la movilidad del portador, cuando se mide a partir del efecto Hall con un método de van der Pauw; "XRD Ang." es la fase (amorfa o cristalina) cuando se determina por XRD con ángulo de incidencia a un ángulo de incidencia de 0,6°; "n" representa índice de refracción; "k" representa el coeficiente de extinción, cuando se mide por elipsometría, (Sentech) de 190 nm a 2.500 nm a un ángulo de incidencia de 50°; "Am" representa amorfo y "Cr." representa cristalino. Los recubrimientos obtenidos con este procedimiento fueron cristalinos, que no es óptimo para el uso en capas de canal semiconductor en transistores de película fina.

Muestra	Blanco Zn:Sn	E. (nm)	resist. 4 p (Ω .m)	μ (cm ² /Vs)	XRD Ang.	n 550 nm	k 550 nm
BAC-3	41:59	290	1,5.10 ⁻³	5	Cr.	2,02	0,0057
BAC-4	41:59	217	3,2.10 ⁻³	4	Cr.	2,02	0,0030

Ejemplo 4: Pulverización térmica de polvo de SnO₂ mezclado con polvo de ZnO en una relación Zn:Sn de 68:32.

Se mezclaron componentes de ZnO que contenían partículas de SnO₂, como se prepara en el Ejemplo 2, en una vasija de mezcla rotativa durante 20 min con partículas de ZnO pulverizadas aglomeradas y sinterizadas, comerciales, con un tamaño de partícula de 10 a 90 micrómetros de tal manera que se aumentara el contenido en Zn total en la mezcla a una relación Zn:Sn de 68:32. La pulverización térmica de esta mezcla proporcionó un recubrimiento de acabado que comprendía una correspondiente relación Zn:Sn. La densidad del recubrimiento de acabado obtenido fue al menos 5,11 g/cm³. Se observó la presencia de óxido de estaño, óxido de cinc y óxido de estannato de cinc (espinela Zn₂SnO₄ y otras especies no estequiométricas) en el recubrimiento de acabado (véase, la Figura 4). En la Figura 4, los picos XRD indicados por una flecha sencilla corresponden a SnO₂ en su fase casiterita; los picos indicados por una flecha punteada corresponden a espinela del tipo Zn₂SnO₄ (o similar, pero especies no estequiométricas) y las flechas discontinuas corresponden a ZnO en su fase hexagonal para el recubrimiento de acabado en el ejemplo 4. La Figura 5 muestra la estructura obtenida por el recubrimiento de acabado. La estructura es similar a la del Ejemplo 2, tal que los materiales en forma de partículas de SnO₂ de tamaño de micrómetro, blancos, fueron dispersados de manera uniforme en una matriz gris de estannato de cinc, pero esta matriz se entremezcla ahora con partículas fundidas de ZnO más grandes. El blanco tenía un color gris y presentó rayas oscuras paralelas. Algunos poros pequeños eran visibles dentro de dichas rayas, pero no había

grietas. El blanco presentó una longitud de 880 cm.

Ejemplo 5: Uso de blancos de pulverización catódica del ejemplo 4 para producir películas sobre un sustrato.

El blanco de pulverización catódica del ejemplo 4 se ha usado para producir películas pulverizadas por un procedimiento de pulverización catódica de CC análogo al ejemplo 3. Para ensayar la estabilidad del blanco, se realizó pulverización catódica a 18 kW/m durante más de 20 h en una atmósfera exenta de oxígeno. El procedimiento de pulverización catódica fue estable. Para la producción de película, se realizó la pulverización catódica a 18 kW/m durante más de 2 h 40 min en una atmósfera exenta de oxígeno. El tiempo de abertura de la máquina de recubrimiento entre dos deposiciones se limitó tanto como fue posible. La presión durante la deposición fue $3,0 \cdot 10^{-4}$ kPa ($3,0 \cdot 10^{-3}$ mbar). La tasa de formación de arco fue aproximadamente 15 μ arcs/s @ 18 kW/m. La velocidad máxima de incremento usada fue 4 kW/min/m. La tasa de deposición fue 6,5 nm por metro y por minuto para una potencia por unidad volumétrica de un kW/m. No se observaron daños, grietas o formación de polvo. Se calentó el sustrato de vidrio a 400°C durante la deposición. La tabla a continuación presenta las propiedades de dos muestras obtenidas con el procedimiento anterior. Las muestras producidas con este procedimiento muestran una movilidad del portador alta y una XRD amorfa, adecuada para transistores de película fina de óxido de metal amorfos.

Muestra	Blanco Zn:Sn	E. (nm)	4 p resist. (Ω .m)	μ (cm^2/Vs)	XRD Ang.	n 550 nm	k 550 nm
BAC-1	68:32	225	$1,2 \cdot 10^{-4}$	26	Am.	2,05	0,0060
BAC-2	68:32	223	$1,6 \cdot 10^{-4}$	27	Am.	2,05	0,0062

Ejemplo 6: Pulverización térmica de polvo con ZnO y SnO₂ mezclados íntimamente en una relación atómica Zn:Sn de 68:32.

Se pulverizó térmicamente polvo aglomerado y sinterizado que contenía componentes de ZnO y SnO₂ en contacto íntimo en partículas de polvo individuales como se indicó anteriormente. La relación Zn:Sn fue 68:32. El polvo presentó un diámetro de partícula promedio de 10 a 90 micrómetros. Estos polvos pulverizados térmicamente se prepararon a partir de materia prima mucho más fina menor que 5 micrómetros con una pureza de metal de 99,99% en peso. Las partículas de materia prima pequeñas se dispersaron de tal manera que se obtuviera una mezcla íntima adecuada para aglomeración. Los aglomerados resultantes se sinterizaron típicamente a una temperatura que no excedía la de 1.300°C. Se tamizó una fracción de este polvo a un tamaño de partícula adecuado para pulverización térmica como anteriormente. Usar dicho procedimiento permite tener componentes de óxido de Zn y Sn en contacto íntimo en partículas pulverizadas individuales. Se puede crear espinela Zn₂SnO₄ durante esta etapa de sinterización de la producción de polvo. Para el polvo en este ejemplo, la Figura 6 muestra la presencia de óxido de estannato de cinc (espinela), al tiempo que aún contiene cantidades significativas de SnO₂ y ZnO. Este polvo se usó para formar un recubrimiento de acabado para un blanco de pulverización catódica de una manera análoga a la del ejemplo 2. La pulverización térmica de esta mezcla proporcionó un recubrimiento de acabado que comprendía una relación Zn:Sn de 68:32. La homogeneidad de fases del recubrimiento de acabado obtenido fue muy buena. La densidad del recubrimiento de acabado obtenido fue al menos 5,37 g/cm³. El blanco presentó un aspecto homogéneo, sin rayas, poros o grietas. El blanco tenía 880 mm de largo. La Figura 7 muestra el espectro del recubrimiento de acabado resultante. Muestra predominantemente la presencia de espinela de estannato de cinc con sólo cantidades pequeñas de SnO₂ y ZnO. En la Figura 8, se puede observar que este recubrimiento de acabado es más homogéneo de fase que el recubrimiento de acabado de la Figura 5.

Ejemplo 7: Uso de blancos de pulverización catódica del ejemplo 6 para producir películas sobre un sustrato.

El blanco de pulverización catódica del ejemplo 6 se ha usado para producir películas pulverizadas por un procedimiento de pulverización catódica de CC análogo al ejemplo 5. Para ensayar la estabilidad del blanco, se realizó pulverización catódica a 18 kW/m durante más de 20 h en una atmósfera exenta de oxígeno. El procedimiento de pulverización catódica fue estable. La tasa de formación de arco fue aproximadamente 5 μ arcs/s @ 18 kW/m. Esta es una tasa de formación de arco muy baja para dicha alta potencia. La velocidad máxima de incremento usada fue 4 kW/min/m. La tasa de deposición fue de 7 a 10 nm por metro y por minuto para una potencia por unidad volumétrica de un kW/m. No se observaron daños, grietas o formación de polvo. Se produjeron después películas pulverizadas a potencias por unidad volumétrica de 6 a 18 kW/m a una presión de $2 \cdot 10^{-4}$ a $8 \cdot 10^{-4}$ kPa ($2 \cdot 10^{-3}$ a $8 \cdot 10^{-3}$ mbar) con oxígeno en gas argón de 0 a 10%. No se calentaron de manera externa los sustratos durante la deposición. Se recoció las muestras, sin embargo, con posterioridad a vacío a 180°C. La tabla a continuación muestra las propiedades de dos muestras obtenidas con el procedimiento anterior. El espectro de transmisión de una película fina de 180 nm sobre vidrio, cuando se mide con un espectrofotómetro, se muestra en la Figura 9 (antes de (parte superior, línea punteada discontinua) y después de (fondo, línea punteada) recocido a 180°C). Las

muestras presentaron alta transmisión óptica. Las muestras fueron amorfas por XRD. La resistividad inicial de la película sobre un sustrato de Si/SiO₂ adecuada para la fabricación de TFT fue de 0,0023 a 0,013 Ω.m.

Muestra	Polvo pulverizado (kW/m)	O ₂ en Ar (%)	Arcs/s	Pres. (μbar) [kPa]	Tasa Dep. (nm m/min) / (kW/m)	E. (nm)	resist. 4 p (Ω.m)	μ (cm ² /Vs)	XRD Ang.	n@550 nm
SAC 5-6H	12	4	0,8	4 [4 x 10 ⁻⁴]	8,7	180	2,33.10 ⁻³	18,8	Am.	2,05
SAC 6-7H	12	6	0,5	4 [4 x 10 ⁻⁴]	7,7	179	1,23.10 ⁻²	20,57	Am.	2,05

5 Ejemplo 8: Pulverización térmica de una mezcla íntima de Ga₂O₃ - ZnO - SnO₂ en una relación atómica Ga:Zn:Sn de 7:60:33.

Se pulverizó térmicamente polvo aglomerado y sinterizado que contenía componentes de óxido de Zn, Sn y Ga en contacto íntimo en partículas de polvo individuales como se indicó anteriormente. La relación Ga:Zn:Sn fue 7:60:33. Se usó un procedimiento típico para la preparación de polvo aglomerado y sinterizado según el cual se introdujeron partículas de Ga₂O₃ de tamaño de micrómetro en la mezcla íntima para aglomeración. La sinterización fue típicamente de manera que las partículas no se rompieran o se disgregaran. Se tamizó una fracción de este polvo a un tamaño de partícula adecuado para pulverización térmica como anteriormente. Los autores observaron que la sinterización larga de una mezcla íntima de partículas de ZnO, SnO₂ y Ga₂O₃ de tamaño de micrómetro a temperaturas suficientemente altas para la formación sustancial de espinela de Zn₂SnO₄ rompe un cuerpo o polvo sinterizado. La rotura haría el polvo inadecuado para pulverización térmica. Sorprendentemente, la pulverización térmica de este polvo que no contiene o contiene sólo una cantidad pequeña de espinela de Zn₂SnO₄ dio como resultado un recubrimiento de acabado uniforme y fuerte que consistía en espinela de Zn₂SnO₄ predominantemente. El recubrimiento pudo obtenerse con una longitud mucho mayor que 50 cm y no se pudo detectar un límite superior para la longitud. Las especies de galio se dispersaron bien dentro del recubrimiento como se pone de manifiesto por asignación elemental en micrografías de sección transversal. La homogeneidad de fases del recubrimiento de acabado obtenido fue buena con Zn₂SnO₄ predominantemente y pequeñas cantidades de componentes de ZnO₂ y SnO₂. La figura 10 muestra el espectro XRD del recubrimiento de acabado obtenido. Se disuelve el óxido de Ga en la espinela de óxido de estannato de cinc y no es visible, por lo tanto, en el espectro XRD. La figura 11 muestra una micrografía de sección transversal del recubrimiento de acabado del blanco. La densidad del recubrimiento de acabado obtenido fue al menos 5,7 g/cm³. El blanco presentó un aspecto macroscópicamente homogéneo, sin rayas, poros o grietas. El blanco tenía 880 mm de largo. La porosidad fue menor que 3%. La resistividad del blanco fue 1,94.10⁻² Ω.m.

Ejemplo 9: Uso de blancos de pulverización catódica del ejemplo 8 para producir películas sobre un sustrato.

El blanco de pulverización catódica del ejemplo 8 se ha usado para producir películas pulverizadas por un procedimiento de pulverización catódica de CC análogo al ejemplo 7. Para ensayar la estabilidad del blanco, se realizó pulverización catódica a 18 kW/m durante más de 20 h en una atmósfera exenta de oxígeno. El procedimiento de pulverización catódica fue estable. La tasa de formación de arco fue menor que 5 μarcs/s @ 18 kW/m. Esta es una tasa de formación de arco muy baja para dicha alta potencia. La velocidad máxima de incremento usada fue 4 kW/min/m. La tasa de deposición fue de 7 a 10 nm por metro y por minuto para una potencia por unidad volumétrica de un kW/m. No se observaron daños, grietas o formación de polvo. Se produjeron después películas pulverizadas a potencias por unidad volumétrica de 6 a 18 kW/m a una presión de 2.10⁻⁴ a 8.10⁻⁴ kPa (2.10⁻³ a 8.10⁻³ mbar) con oxígeno en gas argón de 0 a 10%. No se calentaron de manera externa los sustratos durante la deposición. Se recocieron las muestras con posterioridad a vacío a 180°C. La tabla a continuación muestra las propiedades de una muestra obtenida con el procedimiento anterior. El espectro de transmisión de una película fina de 170 nm sobre vidrio, cuando se mide con un espectrofotómetro, se muestra en la Figura 9 (antes de (parte superior, línea discontinua) y después de (fondo, línea normal) recocido a 180°C). Las muestras presentaron alta transmisión óptica. Las muestras fueron amorfas por XRD. La resistividad inicial de la película adecuada para la fabricación de TFT fue de 0,02 a 0,5 Ω.m.

Muestra	Polvo pulverizado (kW/m)	O ₂ en Ar (%)	Arcs/s	Pres. (μbar) [kPa]	Tasa Dep. (nm m/min) / (kW/m)	E. (nm)	resist. 4 p (Ω.m)	XRD Ang.	n@550 nm
SAC 7-4H	12	4	0,7	4 [4 x 10 ⁻⁴]	8,1	171	2,6.10 ⁻²	Am.	2,05

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un blanco de pulverización catódica que tiene un recubrimiento de acabado de una sola pieza de una longitud de al menos 80 cm que comprende una mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio, caracterizado por que la mezcla de óxidos comprende óxido de estannato de cinc y la proporción de estaño en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de galio, cinc y estaño es de 15 a 55% en át.
2. El blanco de pulverización catódica según la reivindicación 1, en el que la proporción de Ga en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn es de 3 a 15% en át., más preferiblemente de 4 a 9% en át.
- 10 3. El blanco de pulverización catódica según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la proporción de Zn en dicha mezcla de óxidos respecto a la cantidad total de Ga, Zn y Sn es de 15 a 85% en át., preferiblemente de 56 a 70% en át.
4. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la suma de todos los óxidos de estannato de cinc en % en át., presente en dicho recubrimiento de acabado es mayor que cualquier otro óxido presente en el mismo.
- 15 5. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material constitutivo de dicho recubrimiento de acabado de una sola pieza presenta una resistividad menor que 10 Ω .m, preferiblemente menor que 1 Ω .m, más preferiblemente menor que 0,1 Ω .m, lo más preferiblemente menor que $3 \cdot 10^{-2}$ Ω .m, midiéndose dicha resistividad por un dispositivo de medición de la resistividad de sonda de cuatro puntos con dos sondas externas, midiéndose dicha resistividad sobre un recubrimiento de acabado de una sola pieza de dicho material con un espesor de al menos dos veces la distancia de las sondas externas de dicho dispositivo.
- 20 6. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho recubrimiento de acabado presenta una porosidad menor que 10%, preferiblemente menor que 5%, más preferiblemente menor que 3% cuando se mide por análisis de imágenes SEM de secciones transversales.
- 25 7. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha mezcla de óxidos asciende a al menos 99% en át., preferiblemente al menos 99,5% en át., más preferiblemente al menos 99,9% en át., de dicho recubrimiento de acabado.
8. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con una conformación cilíndrica.
- 30 9. El blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el blanco de pulverización catódica comprende además un tubo de soporte interno y un recubrimiento de cohesión que une dicho tubo de soporte con dicho recubrimiento de acabado, siendo dicho recubrimiento de cohesión una aleación de metal que tiene una temperatura de fusión mayor que 200°C, preferiblemente mayor que 300°C y más preferiblemente mayor que 400°C.
10. Un procedimiento para formar un recubrimiento sobre un sustrato por pulverización catódica, en el que se hace uso de un blanco de pulverización catódica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 35 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha pulverización catódica es una pulverización catódica de CC, pulverización catódica de CC pulsada o una pulverización catódica de CA a una frecuencia por debajo de 350 kHz.
12. El procedimiento según una reivindicación 10, en el que dicha pulverización catódica se realiza a una potencia por unidad volumétrica de al menos 10 kW de potencia de CC promedio por metro de longitud del blanco.
- 40 13. Un método de pulverización térmica para fabricar un blanco de pulverización catódica según la reivindicación 1, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 45 a. Proporcionar una mezcla de óxidos de cinc, estaño y opcionalmente galio, siendo la proporción de estaño en dicha mezcla de óxidos relativa a la cantidad total de galio, cinc y estaño de 15 a 55% en át., y comprendiendo dicha mezcla partículas que comprenden óxidos de Zn, Sn y opcionalmente Ga, poniendo en contacto entre sí dichos óxidos dentro de la misma partícula de material compuesto,
- b. Calentar dicha mezcla a una temperatura por encima de 1.000°C, fundiéndose de ese modo dicha mezcla,
- c. Proporcionar un sustrato de blanco de pulverización catódica y
- d. Pulverizar dicha mezcla fundida sobre dicho sustrato de blanco de pulverización catódica, enfriándose y solidificándose de ese modo dicha mezcla fundida sobre dicho sustrato de blanco de pulverización catódica.
- 50 14. Un método según la reivindicación 13, en el que el tiempo total tomado por la suma de las etapas b y d es menor que 1 s.

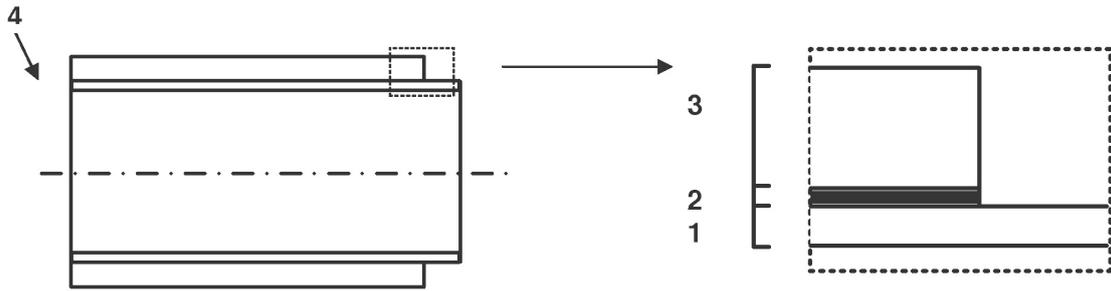


FIG. 1

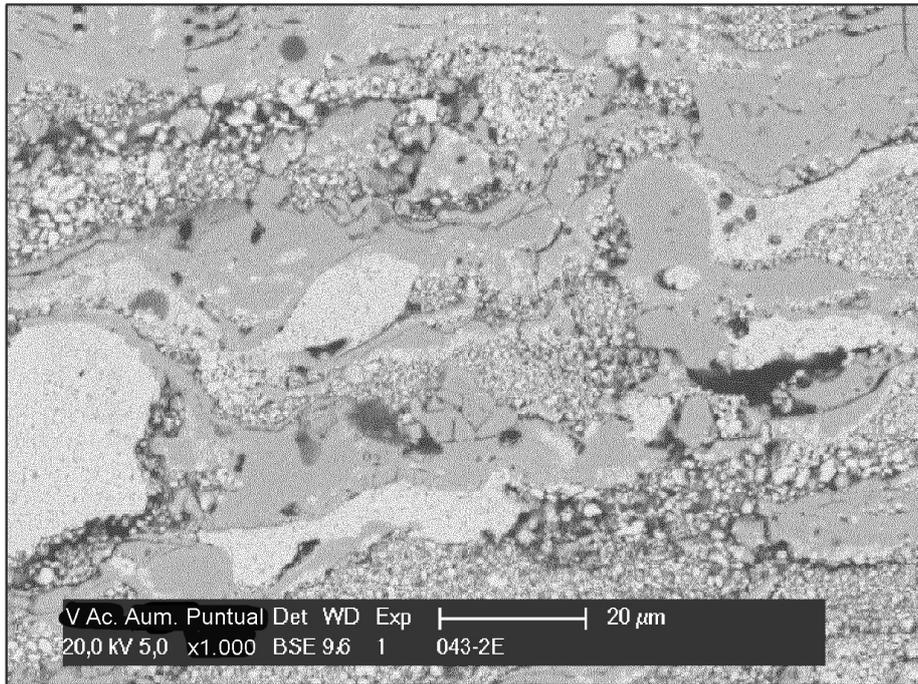


FIG. 2

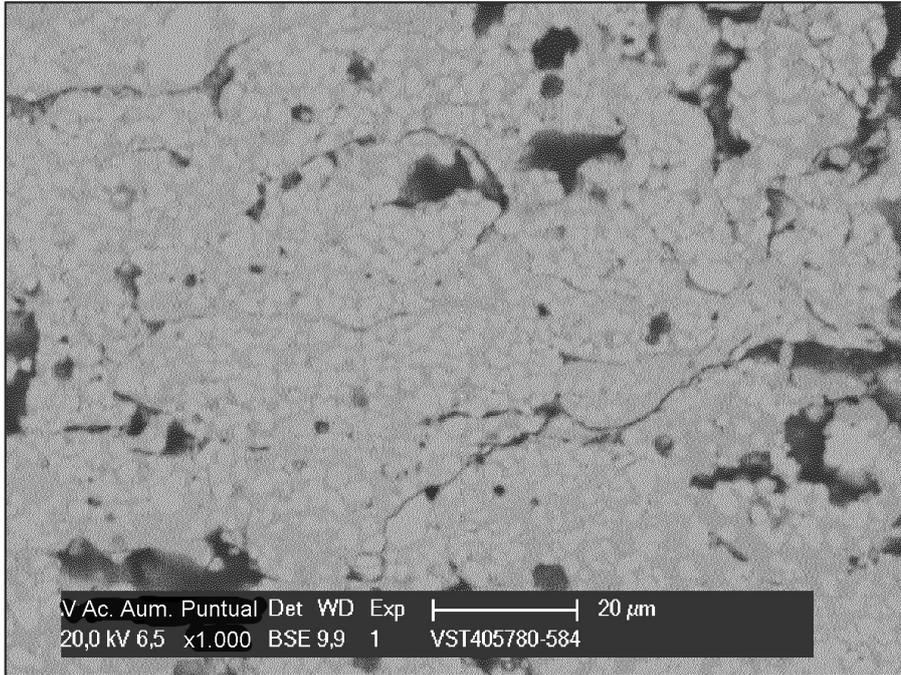


FIG. 3

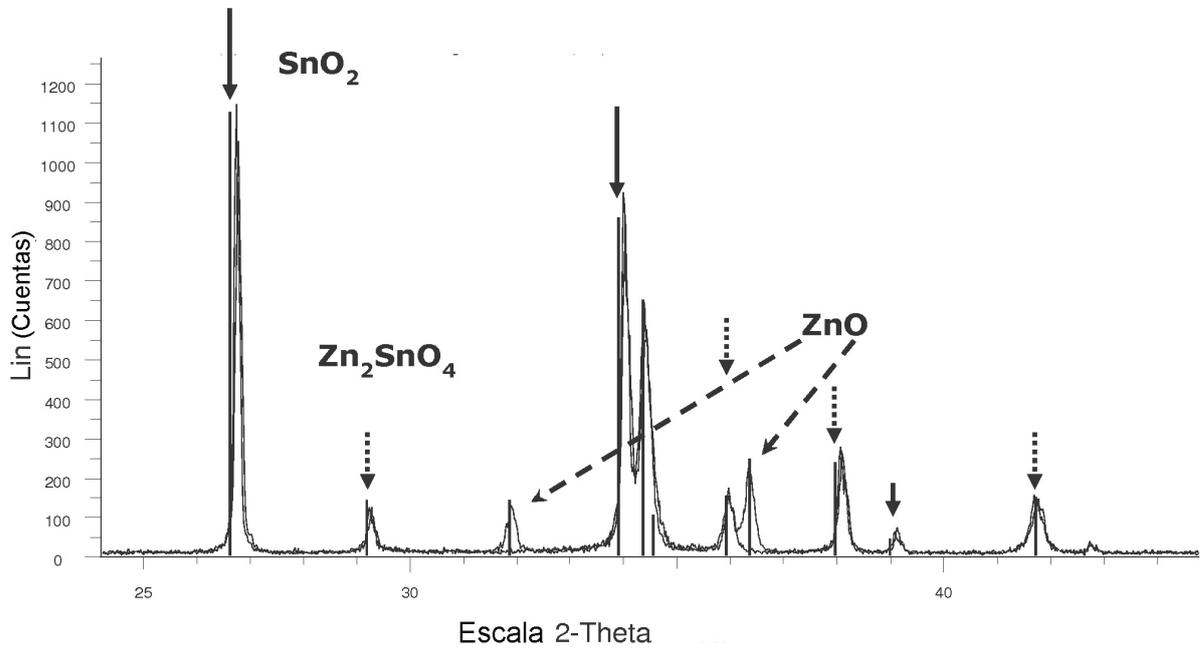


FIG. 4

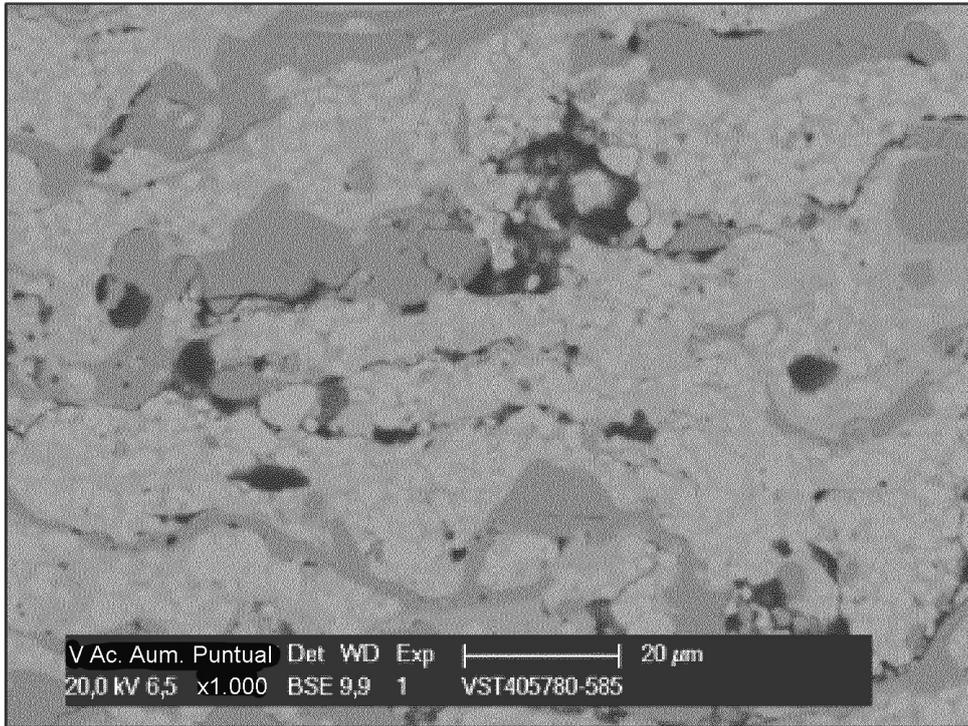


FIG. 5

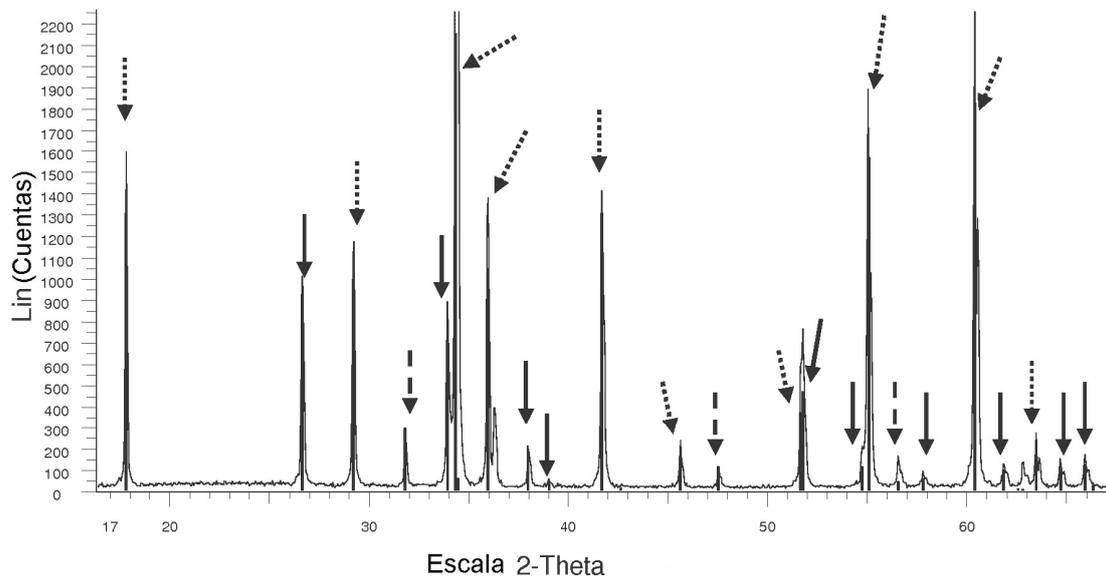


FIG. 6

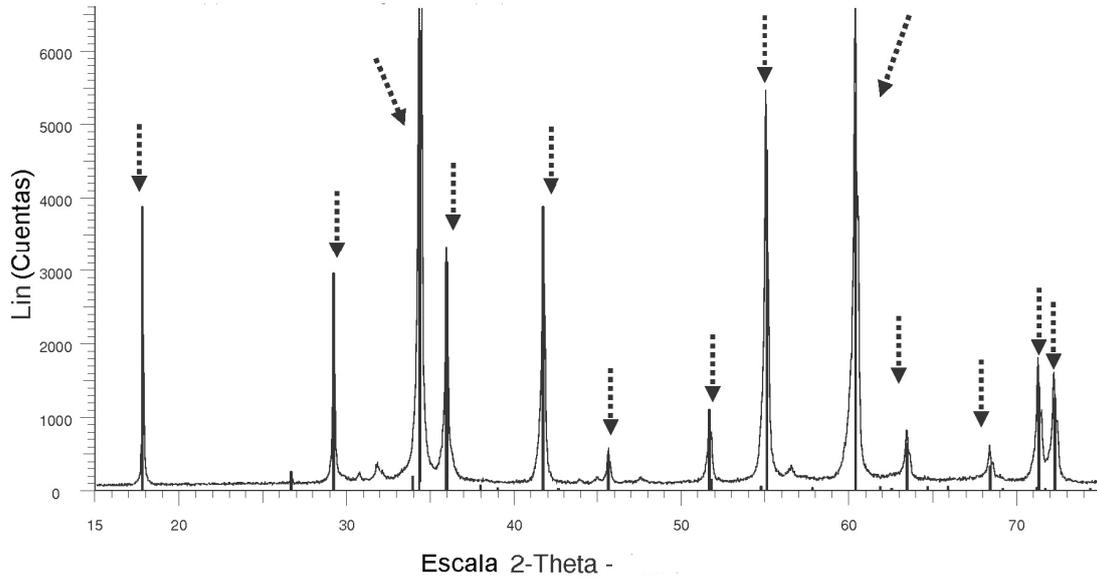


FIG. 7

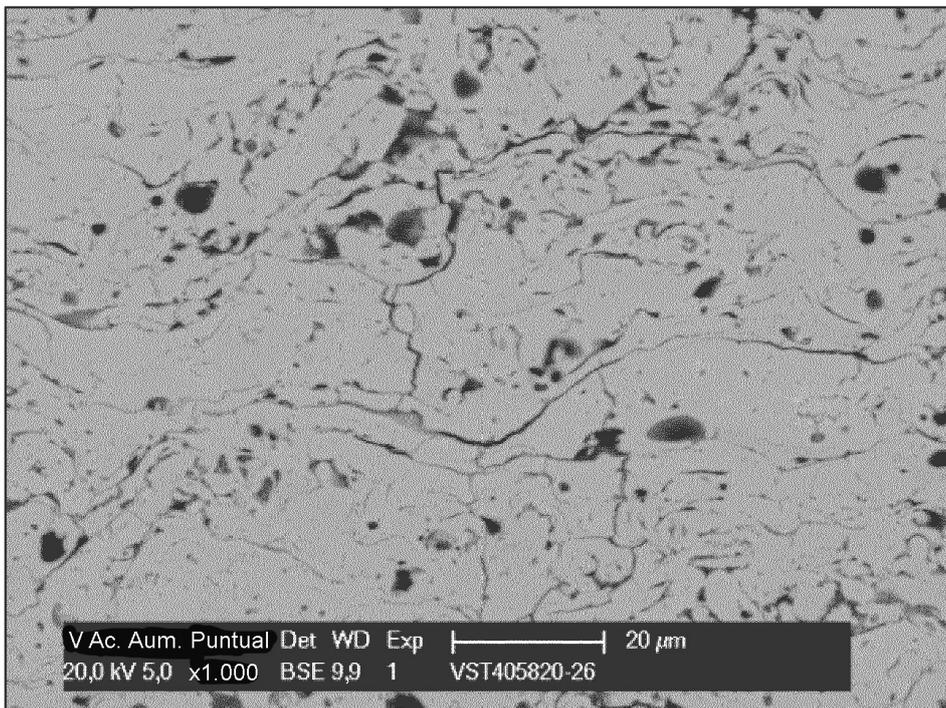


FIG. 8

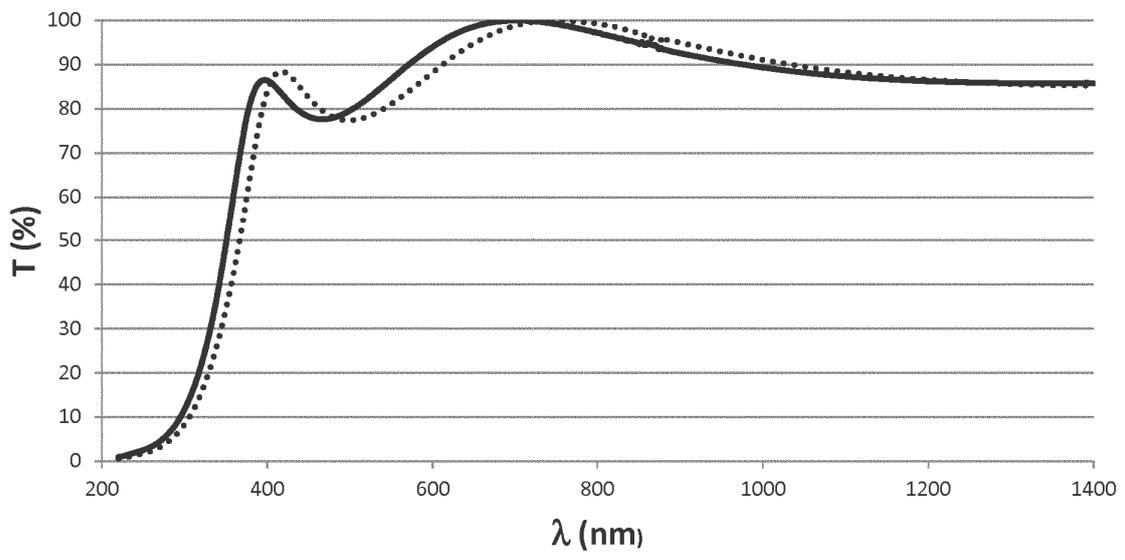
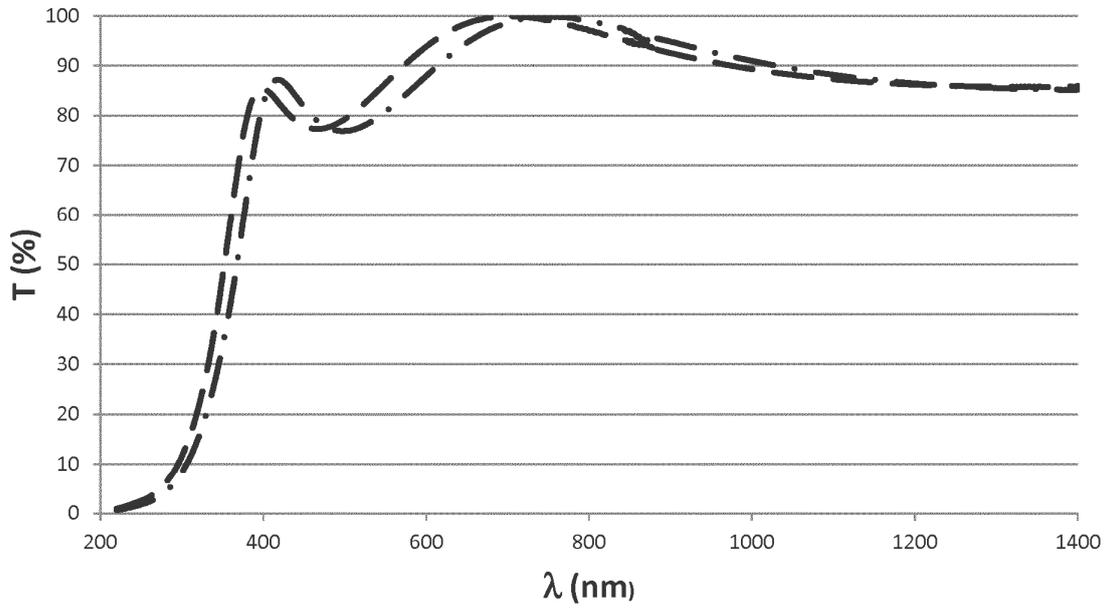


FIG. 9

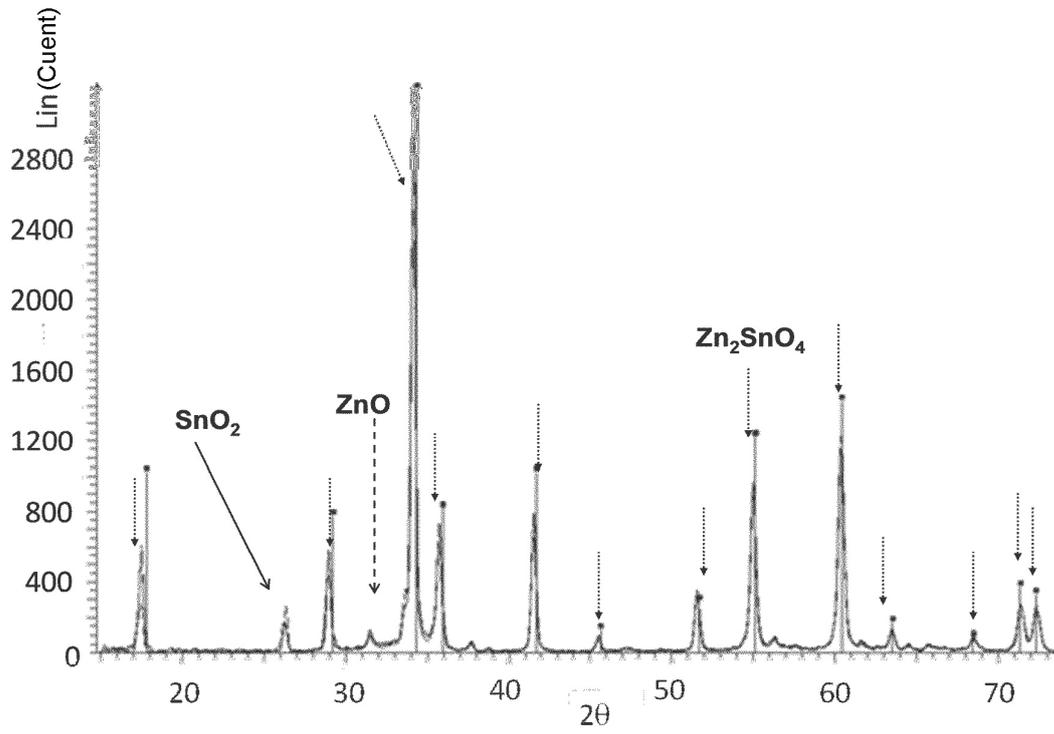


FIG. 10

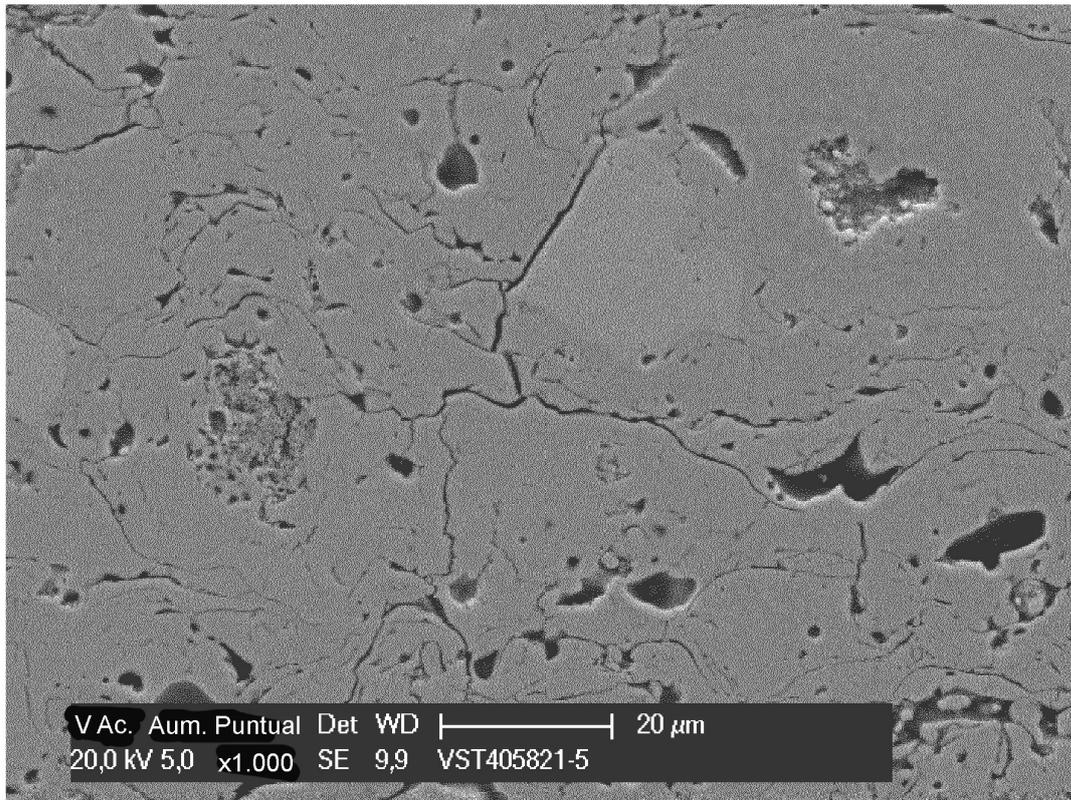


FIG. 11

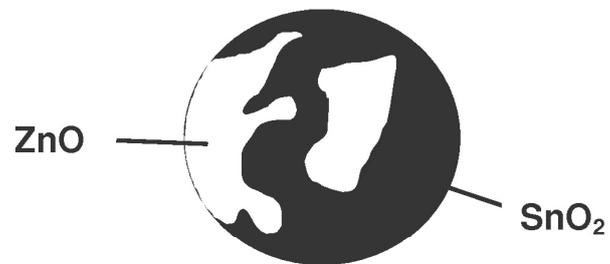


FIG. 12