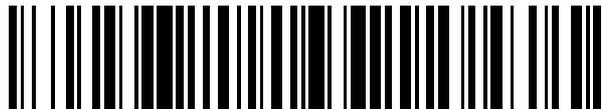


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 956**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/448** (2006.01)

**C23C 16/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2011 PCT/US2011/045049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012 WO2012012744**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2011 E 11810477 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2596146**

54 Título: **Mecanismo de transporte de sustrato que pone en contacto un único lado de un sustrato de banda flexible para una deposición de película fina de rollo a rollo**

30 Prioridad:

**23.07.2010 US 366927 P**

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

**20.06.2017**

73 Titular/es:

**LOTUS APPLIED TECHNOLOGY, LLC (100.0%)  
1050 NW Compton Drive  
Hillsboro, Oregon 97006, US**

72 Inventor/es:

**DICKEY, ERIC, R.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 617 956 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

Mecanismo de transporte de sustrato que pone en contacto un único lado de un sustrato de banda flexible para una deposición de película fina de rollo a rollo.

5

Solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad del Artículo 35 U.S.C. § 119(e) de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos n.º 61/366.927, presentada el 23 de julio de 2010, que se incorpora en el presente documento por referencia.

10

Campo técnico

El campo de la divulgación se refiere a una deposición de película fina, incluyendo deposición de capa atómica (ALD), sobre sustratos flexible.

15

Antecedentes

La Solicitud de Patente de Estados Unidos 11/691.421, presentada el 26 de marzo de 2007, y publicada como Publicación n.º US 2007/0224348 A1 ("la solicitud '421"), que se incorpora en el presente documento por referencia, describe un sistema y un método para ALD en el que un sustrato flexible es transportado de un lado a otro entre unas primera y segunda zonas de precursor separadas por una zona de aislamiento en la que se inyecta un gas inerte para inhibir la migración de gases precursores fuera de las zonas de precursor.

20

25

La Solicitud de Patente de Estados Unidos 12/980.234, presentada el 28 de diciembre de 2010, y publicada como Publicación n.º 2011/0159204 A1 ("la solicitud '234"), que reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos n.º 61/290.826, presentada el 29 de diciembre de 2009 ("la solicitud '826"), ambas de las cuales se incorporan por referencia en el presente documento, describe un sistema de ALD mejorado por radicales en el que se generan radicales de oxígeno monoatómico a partir de un segundo gas precursor que contiene oxígeno compuesto, tal como CO<sub>2</sub>, que no es reactivo con un primer gas precursor, tal como trimetilaluminio (TMA). En el sistema de las solicitudes '234 y '826, los radicales de oxígeno se generan a partir del segundo precursor en una ubicación aguas arriba de y separados una distancia suficiente de la primera zona de precursor, de tal forma que los radicales de oxígeno se recombinen antes de migrar hasta la primera zona de precursor.

30

35

En ciertas realizaciones de las solicitudes '421, '234 y '826, el sustrato puede enrollarse a lo largo de una trayectoria serpenteante alrededor de rodillos u otras guías de giro separadas a lo largo de la primera y segunda zonas de precursor, como se muestra en las figuras 1, 2 y 4 de la solicitud '421. Esta configuración de trayectoria serpenteante da lugar a que ambos lados del sustrato estén en contacto con los rodillos a medida que el sustrato se mueve a través del sistema. El presente inventor ha reconocido que dicho contacto mecánico puede interferir con el proceso de ALD, ya que puede alterar el precursor quimisorbido o producir un daño mecánico al revestimiento y/o al sustrato subyacente. Este daño es generalmente causado por imperfecciones o partículas en la superficie de los rodillos, o por imperfecciones superficiales, tales como golpes; picos, rugosidad superficial general o partículas en la superficie del sustrato. Cuando tales características se ponen en contacto, la fina película de óxido frágil puede romperse, comprometiendo sus propiedades de barrera.

40

45

La solicitud '421 describe varias guías de giro como alternativas a los rodillos. Una alternativa descrita implica piñones que utilizan perforaciones a lo largo de los márgenes de la banda, como en las bobinas de película de cámara. Los piñones u otras guías de giro similares que entran en contacto con la banda a lo largo de sus bordes pueden eliminar el contacto con la mayor parte de la superficie de la banda. El presente inventor ha reconocido que los piñones y unas guías de giro similares pueden ser difíciles o económicamente poco prácticos de implementar cuando se usa un material de banda de sustrato muy fino y ancho, como es común en aplicaciones comerciales de envasado de alimentos, en donde es común una banda de polímero del orden de aproximadamente 1-4 metros de ancho y aproximadamente 12 micrómetros de espesor. Los materiales de sustrato de banda de polímero flexible fina del tipo utilizado para el envasado de alimentos, que tienen un espesor inferior a aproximadamente 25 micrómetros (µm) y una anchura superior a aproximadamente 200 mm, o sustratos más gruesos que tienen un espesor de aproximadamente 25 a 200 micrómetros y una anchura mayor de aproximadamente 300 mm, pueden hundirse, retorcerse, doblarse, estirarse o atascarse cuando no se soportan sustancialmente a lo largo de toda su anchura a medida que pasan alrededor de las guías de giro.

50

55

60

En otra alternativa descrita en la solicitud '421, las guías de giro pueden comprender cojinetes de fluido (por ejemplo, cojinetes de gas) que soportan el sustrato sobre un cojín dinámico de fluido, tal como gas precursor y/o gas inerte inyectado a través de pequeñas perforaciones en una carrera de cojinete del cojinete de fluido. Sin embargo, los cojinetes de fluido son complicados y difíciles de implementar en la

65

práctica.

#### Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para ALD sobre un sustrato flexible en el que un sustrato se mueve a través de una cámara de reacción a lo largo de una trayectoria de transporte en espiral, de acuerdo con una primera realización.

10 La figura 2 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para ALD, de acuerdo con una segunda realización, que incluyen una zona de precursor intermedia que proporciona una disposición apilada de tres zonas de precursor para las bobinas de sustrato externas.

15 La figura 3 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra un sistema y un método que incluyen un proceso basado en plasma para ALD sobre un sustrato flexible, de acuerdo con una tercera realización.

20 La figura 4 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra un sistema y un método para una ALD potenciada por radicales sobre un sustrato flexible usando una configuración apilada de cinco zonas, de acuerdo con una cuarta realización.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

25 Con referencia a la figura 1, un sistema 100 de acuerdo con la presente divulgación implica transportar un sustrato de banda flexible 106 de un lado a otro entre una primera y segunda zonas de precursor 110, 112 a lo largo de una trayectoria de transporte en espiral (o "trayectoria en espiral"). En el sistema 100 mostrado en la figura 1, una zona de aislamiento 116 interpuesta entre las zonas de precursor 110, 112 contiene un fluido inerte (por ejemplo, gas de purga) para impedir que los precursores de las zonas de precursor 110, 112 se mezclen, como se describe en la solicitud '421. El fluido inerte puede comprender un líquido inerte, pero más preferiblemente consiste esencialmente en un gas inerte, tal como nitrógeno (N<sub>2</sub>) o CO<sub>2</sub>. Cuando se usan, los primeros y segundos gases precursores reactivos (Precursor 1 y Precursor 2) se introducen en la primera y segunda zonas de precursor respectivas 110, 112 desde el primer y segundo sistemas de suministro de precursor 120, 122. Los sistemas de suministro de precursor 120, 122 pueden incluir recipientes de fuente de precursor (no mostrados) situados fuera o dentro de las zonas de precursor 110, 112. Adicionalmente, o como alternativa, los sistemas de suministro de precursor 30 35 120, 122 pueden incluir tuberías, bombas, válvulas, depósitos y otros equipos asociados para suministrar gases precursores a las zonas de precursor 110, 112. Un sistema de suministro de gas inerte 126 está incluido de manera similar para inyectar gas inerte en la zona de aislamiento 116. Aunque los sistemas de suministro 120, 122, 126 están representados en la vista esquemática de la figura 1 estableciendo un flujo de gas lateral, en algunas realizaciones, los sistemas de suministro 120, 122, 126 pueden establecer un flujo cruzado a través de la anchura del sustrato 106, es decir, un flujo que es normal con respecto a la página de la figura 1.

45 Las zonas de precursor 110, 112 y la zona de aislamiento 116 están definidas y rodeadas por un alojamiento o recipiente de cámara de reacción exterior 130. El recipiente 130 se divide por el primer y segundo divisores 134, 136 en tres subcámaras, concretamente, una primera cámara de precursor 150, una segunda cámara de precursor 152 y una cámara de gas inerte 156. El recipiente 130 puede comprender un recipiente de presión o recipiente de vacío que aísla sustancialmente el espacio de proceso del entorno externo. En otras realizaciones, el recipiente 130 puede tener pasos de entrada y salida para la interconexión con otros módulos de proceso o equipos.

50 Para evitar sustancialmente las reacciones no ALD causadas por la mezcla de cantidades no adsorbidas del Precursor 1 y el Precursor 2 en una de las cámaras 150, 152, 156, el sistema 100 inhibe la migración del Precursor 1 desde la primera zona de precursor 110 a la zona de aislamiento 116, e inhibe la migración del Precursor 2 desde la segunda zona de precursor 112 a la zona de aislamiento 116. Una serie de primeros pasos 160 a través del primer divisor 134 están separados para recibir los segmentos enrollados 162 de sustrato 106, y se proporciona una serie correspondiente de segundos pasos 164 a través del segundo divisor 136. Los pasos 160, 164 están preferiblemente configurados para restringir el flujo de gases entre las zonas 110, 112, 116, para evitar o limitar la difusión de gases precursores en una zona común. Para un sustrato de banda, los pasos 160, 164 comprenden preferiblemente ranuras que tienen una anchura (exagerada en la figura 1) que es ligeramente mayor que el espesor del sustrato 106 y una longitud (no mostrada) que se extiende en el plano de la figura 1 (es decir, normal con respecto a la página) que es ligeramente mayor que una anchura del sustrato 106. Los pasos 160, 164 pueden incluir ranuras dimensionadas sólo ligeramente más gruesas y más anchas que el espesor y anchura del sustrato 106 que pasa a través de ellas, dejando sólo una cantidad muy pequeña de espacio libre y márgenes para permitir que el sustrato 106 pase a través de las mismas sin raspar contra los lados de los pasos 160, 164. Por ejemplo, el espacio libre y los márgenes pueden variar entre micrómetros y milímetros en ciertas realizaciones. Los pasos 160, 164 también pueden incluir túneles alargados a través 65

de los cuales pasa el sustrato 106. Tales ranuras y túneles a veces se denominan válvulas de abertura, aunque no se utiliza ninguna compuerta de válvula móvil real. Los pasos 160, 164 están dispuestos y configurados para que el sustrato 106 pase a través de los mismos de un lado a otro entre la primera y la segunda zonas de precursor 110, 112 múltiples veces, y cada vez a través de la zona de aislamiento 116. Por lo tanto, la zona de aislamiento 116 está preferiblemente separada (aunque imperfectamente) de la primera zona de precursor 110 por el primer divisor 134 y de la segunda zona de precursor 112 por el segundo divisor 136.

En una realización alternativa (no mostrada), se eliminan la cámara de gas inerte 156 de la zona de aislamiento 116 y los divisores 134, 136, de manera que la zona de aislamiento 116 consiste esencialmente en una serie de pasos estrechos largos que se extienden completamente entre las zonas de precursor 110, 112. En una realización de este tipo, ninguna cámara de gas inerte común 156 conecta los pasos, por lo que el gas inerte se inyecta directamente en los pasos medialmente de la primera y segunda zonas de precursor 110, 112 para ayudar a evitar la migración y la mezcla de precursores. La zona de aislamiento 116 de esta realización incluirá un colector, o varios colectores, para encaminar líneas de gas inerte a toberas a lo largo de los lados de los pasos. El colector o colectores se formarán en el material de la cámara de reacción que rodea los pasos, y se puede conectar a un sistema de suministro de gas inerte a lo largo de los lados del sistema, o en un extremo del sistema.

Durante el procesamiento de película fina de ALD, el sustrato 106 se desenrolla de un primer rodillo 166. El primer rodillo 166 puede incluir un carrete extraíble (no mostrado) cargado sobre un husillo de desenrollamiento (no mostrado) del sistema 100. El sustrato 106 se enrolla a lo largo de la trayectoria en espiral definida por una progresión de rodillos 168 (u otras guías de giro) para múltiples vueltas que convergen hacia un rodillo central 170 o husillo de recogida interno (no mostrado) proximal de las guías de giro internas 172. El rodillo central 170 también puede incluir un carrete extraíble (no mostrado) cargado sobre el husillo de recogida interno, en el que un accionamiento mecánico hace girar el husillo de desenrollamiento y/o de recogida para enrollar (o invierte la dirección para desenrollar) el sustrato 106 alrededor del rodillo central 170. Los rodillos 168 pueden ser rodillos locos o accionados mecánicamente, en cuyo caso pueden accionarse sincrónicamente. Los rodillos 168 están posicionados de tal forma que el sustrato flexible 106 transita hacia adelante y hacia atrás a través de la primera y segunda zonas de precursor 110, 112 múltiples veces y cada vez a través de la zona de aislamiento 116. Por consiguiente, un primer conjunto de rodillos 174 está situado diagonalmente a lo largo de la primera zona de precursor 110, y un segundo conjunto de rodillos 176 está situado diagonalmente en la segunda zona de precursor 112 directamente opuesto y que refleja el primer conjunto de rodillos 174. En algunas realizaciones, el primer y/o segundo conjuntos de rodillos pueden estar situados dentro de una zona de aislamiento, o los conjuntos de rodillos pueden dividirse entre zonas de precursor y de aislamiento. Un rodillo loco 179 está situado en la zona de aislamiento 116, proximal al primer rodillo 166 para tensar el sustrato 106 según se desenrolla del primer rodillo 166 y se enrolla alrededor del trayecto en espiral sobre el rodillo central 170. La progresión de los rodillos 168 se dispone de manera que solamente un primer lado 180 del sustrato 106 se ponga en contacto con los rodillos 168, y una segunda cara o superficie principal externa 182 del sustrato 106 opuesto al primer lado 180 está sustancialmente libre de contacto mecánico con los rodillos 168. En otras palabras, el sustrato flexible 106 se enrolla en un interior de la trayectoria de transporte en espiral para impedir que la superficie exterior 182 se ponga en contacto mecánicamente con el mecanismo de transporte de sustrato (es decir, los rodillos 168) y dañe la película fina formada en la superficie principal externa 182. También puede depositarse una película fina sobre el primer lado 180 del sustrato 106, aunque de calidad inferior debido al contacto del primer lado 180 con los rodillos 168.

Durante cada vuelta del sustrato 106 alrededor de la trayectoria en espiral, se expone secuencialmente a la primera zona de precursor 110, la zona de aislamiento 116 y la segunda zona de precursor 112, completando de este modo un ciclo de ALD, y luego de nuevo a la zona de aislamiento 116 en preparación para la próxima vuelta y el próximo ciclo de ALD. En la disposición mostrada en la figura 1, el tiempo de residencia en cada una de las zonas de precursor 110, 112 cambia en cada vuelta, a medida que la distancia recorrida por el sustrato 106 entre los rodillos sucesivos 168 en la trayectoria en espiral disminuye. El número de ciclos de ALD se determina por el número de vueltas realizadas por el sustrato 106 alrededor de la trayectoria en espiral, y el número total de zonas de precursor atravesadas a lo largo de la trayectoria en espiral, como se describe con respecto a la figura 2, a continuación.

Cuando el sistema 100 y el sustrato enrollado 106 son ven a lo largo de los ejes de rotación de los rodillos 168, como se muestra esquemáticamente en la figura 1, la trayectoria en espiral es similar a ángulos en espiral, es decir, una espiral hecha de segmentos de línea sustancialmente recta en lugar de una curva continua. Los ángulos en espiral rectangular de la figura 1 están formados a partir de un conjunto de segmentos de banda rectos entre los rodillos sucesivos 168, con la sucesión de segmentos de banda dispuestos para converger en el rodillo central 170. En otras realizaciones, la trayectoria en espiral puede estar en forma de diversos polígonos diferentes distintos de un cuadrado. En cualquier caso, debido a las características de saturación de ALD, puede crearse una película uniforme y de alta calidad de espesor consistente, a pesar del hecho de que el tiempo de residencia en cada una de las zonas de precursor 110, 112 puede ser significativamente diferente para cada ciclo, con la condición de que la dosificación del

precursor y los tiempos de exposición de purga para los tiempos de residencia más cortos de la revolución más interna del sustrato 106 sean suficientes para proporcionar la dosificación y purga requeridas.

5 La configuración en espiral también se presta bien al concepto de un proceso de doble pase, en el que el rodillo central 170 actúa como un núcleo "temporal". En tal proceso, el primer rodillo 166 de un sustrato de partida se carga sobre un husillo de desenrollamiento en un lugar fuera de la trayectoria de transporte en espiral tal como, por ejemplo, en un bloqueo de carga (no mostrado) o adyacente a una alimentación directa de atmósfera-vacío (figura 4). Como una alternativa a la ventilación de la cámara o recipiente de reacción 130, el bloqueo de carga o la alimentación directa de atmósfera-vacío 408 puede montarse en el exterior del recipiente 130 para la escala de atmósfera a vacío. Una alimentación directa de atmósfera-vacío adecuada se fabrica por Energy Conversion Devices, Inc., de Auburn Hills, MI. Se puede usar un "elemento de guía" de banda, que permanece unido al rodillo central 170 y adaptado en el sistema 100 para múltiples recorridos de recubrimiento de sustrato. Cada nuevo rollo de material de sustrato de partida se une al elemento de guía en el bloqueo de carga, luego se enrolla en la trayectoria de transporte en espiral y sobre el rodillo central 170, antes de invertir la dirección de transporte para devolver el sustrato 106 al sistema 100 y sobre el primer rodillo 166. Después, el sustrato 106 se enrolla a través del avance de los rodillos 168, sobre el rodillo central 170 y, a continuación, se invierte la dirección de transporte de manera que el sustrato 106 se rebobina de nuevo sobre el primer rodillo 166, proporcionando dos pases completos a través de todo el sistema 100. Por consiguiente, el recubrimiento de película fina se aplica tanto a medida que el sustrato 106 se enrolla en el sistema 100, así como también se retira, logrando así el proceso de pase doble. Utilizando la banda de guía, la carga de un nuevo rodillo de sustrato se simplifica y todo el extremo delantero del nuevo material de sustrato se recubre completamente con el mismo número de ciclos de ALD, reduciendo el desperdicio. Por supuesto, el extremo trasero del sustrato del primer rodillo 166 no quedará completamente recubierto, ya que el extremo trasero permanece conectado a un carrete del primer rodillo 166 y no completará el número completo de vueltas a través del sistema 100 alrededor del trayecto espiral.

30 Con el fin de desgasificar, limpiar o eliminar el vapor de agua proximal al sustrato 106 a medida que entra y transita alrededor de la trayectoria en espiral desde el primer rodillo 166 hasta el rodillo central 170, algunas realizaciones pueden enrollar el sustrato 106 sin ningún gas precursor en las zonas de precursor 110, 112, es decir, con los sistemas de suministro de precursor 120, 122 desactivados. Después de desgasificar y enrollar el sustrato 106 sobre el rodillo central 170, los sistemas de suministro de precursor 120, 122 se reactivan para inyectar los Precursores 1 y 2 en las zonas de precursor 110, 112, respectivamente. Tras la introducción de los Precursores 1 y 2 en las zonas de precursor 110, 112, la dirección de transporte se invierte y el sustrato 106 se pasa de nuevo al sistema 100 y sobre el primer rodillo 166, completando de este modo un proceso de único pase.

40 El elemento de guía puede estar hecho de o revestido con un material especial que minimice la acumulación de revestimiento sobre el elemento de guía. En particular, el elemento de guía puede estar hecho de o revestido con un material que incluye flúor, tal como PTFE (TEFLON®), que se ha demostrado que previene la nucleación de la película de ALD para muchas químicas del proceso. También se pueden usar materiales de elemento de guía o materiales de revestimiento de elementos de guía que contienen silicón, u otros materiales hidrófobos, o materiales que inhiben la formación de grupos hidroxilo o la quimisorción de precursores de ALD, para minimizar o prevenir la acumulación de revestimiento sobre el elemento de guía.

50 La figura 2 ilustra un sistema 200 de acuerdo con otra realización, para revestir un sustrato 206. El sistema 200 incluye una primera y segunda zonas de precursor 210, 212, y una tercera zona de precursor 214 situada entre las mismas. Por lo tanto, el sistema 200 proporciona una disposición apilada de las tres zonas de precursor 210, 212, 214 separadas por las zonas de aislamiento 216 y 218. Cuando están en uso, el primer, segundo y tercer gases precursores reactivos (Precursor 1, Precursor 2, y Precursor 3) se introducen en la primera, segunda y tercera zonas de precursor respectivas 210, 212, 214 del primer, segundo y tercer sistemas de suministro de precursor correspondientes 220, 222, 224. Los Precursores 1-3 pueden ser gases precursores iguales o diferentes, capaces de producir más de un ciclo de ALD para cada vuelta en las bobinas de sustrato externas 263. Como en el sistema 100 de la figura 1, el sistema 200 incluye un primer conjunto de rodillos 274 que están situados diagonalmente a lo largo de la primera zona de precursor 210. Un segundo conjunto de rodillos 276 se divide (opcionalmente) en un conjunto de rodillos de porción principal 277 que están situados diagonalmente en la segunda zona de precursor 212 y un conjunto de rodillos de porción secundaria 278 dispuestos en la tercera zona de precursor 214. Los rodillos de porción principal 277 forman una porción en espiral principal externa 284 que se extiende desde la primera a la segundas zonas de precursor 210 y 212, y que se extiende a través de la tercera zona de precursor 214, facilitando así múltiples ciclos de ALD en cada segmento externo 263 por cada vuelta. Los rodillos de porción secundaria 278 forman una porción en espiral secundaria interior 286, de modo que los segmentos de sustrato internos 288 pasan a través de un subconjunto de las zonas de precursor, por ejemplo, la primera y tercera zonas de precursor 210 y 214 (pero no la segunda zona de precursor 212). Por lo tanto, la porción en espiral secundaria 286 facilita la exposición a un ciclo de ALD por cada revolución interna de los segmentos de sustrato internos 288. En algunas realizaciones (no

mostradas) también pueden disponerse rodillos de porciones secundarias dentro de la segunda zona de precursor 212 para producir múltiples ciclos de ALD en cada revolución del sustrato. Además, en algunas realizaciones se puede utilizar también un mayor número de zonas de precursor intermedias.

5 La figura 3 ilustra un sistema de deposición de película fina 300 de acuerdo con otra realización para depositar una película fina sobre un sustrato 306 usando un procedimiento a base de plasma del tipo descrito en las solicitudes '826 y '234, en las que se utilizan radicales de oxígeno u otros radicales como un precursor co-reactante. En una configuración de ALD potenciada por radicales, se introduce TMA en la primera y segunda zonas de precursor 310, 312, y se inyecta CO<sub>2</sub> en una zona de aislamiento 316 a un caudal suficiente para conseguir una presión diferencial ligeramente superior a las zonas de precursor 310, 312 para evitar la migración del precursor de TMA a la zona de aislamiento 316. Para generar radicales de oxígeno que reaccionen con las moléculas de TMA quimisorbidas en una superficie principal externa 382 del sustrato 306, se genera un plasma 390 en la zona de aislamiento 316 proximal del sustrato 306. El plasma 390 se genera por un generador de radicales 394 en una posición separada una distancia suficiente de la primera y segunda zonas de precursor 310, 312 de tal forma que los radicales de oxígeno se recombinan antes de que puedan migrar a las zonas de precursor 310, 312. En algunas realizaciones que utilizan el generador de radicales 394, la superficie principal externa 382 está expuesta a una especie de radicales gaseosos durante cada tránsito a través de una o más de las zonas de aislamiento y precursor 316, 310 y 312. En algunas realizaciones, los radicales también pueden desactivarse por un dispositivo de desactivación de radicales activos 398, tal como una especie de vapor que facilita la desactivación, o mediante el uso de materiales que reaccionarán con los radicales para atraparlos o desactivarlos, por ejemplo, absorbente o un catalizador. En un sistema en el que se introduce TMA en la primera y segunda zonas de precursor 310, 312 y se genera plasma de oxígeno a partir de un gas inerte en la zona de aislamiento 316, cada vuelta da como resultado dos ciclos de ALD. En el caso de TMA y radicales de oxígeno (O·) generados a partir de CO<sub>2</sub>, se deposita una película fina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En otras realizaciones, los radicales pueden introducirse en una cualquiera de las zonas de precursor.

30 Cuando se utiliza una técnica potenciada por plasma (por ejemplo, usando radicales de oxígeno como un co-reactivo en la zona de aislamiento 316 con precursor de TMA en ambas zonas de precursor 310, 312), cada ciclo de ALD deposita aproximadamente dos ángstrom (Å) de película fina sobre el sustrato 306 de manera que una vuelta del sustrato da lugar a una deposición de aproximadamente 4 Å de material sobre el sustrato 306. Una configuración con ocho vueltas (no mostrada) dará como resultado la deposición de 32 Å de película fina según el sustrato se desenrolla de un rodillo de desenrollamiento sobre un rodillo central, y 32 Å más de película fina según el sustrato se invierte y se enrolla de nuevo sobre el rodillo de desenrollamiento para un total de aproximadamente 64 Å de película fina, que es un espesor suficiente para proporcionar las propiedades de capa de barrera para aplicaciones de envasado de alimentos.

40 La película fina depositada por los sistemas de ALD de rollo a rollo y los y métodos descritos en el presente documento puede utilizarse en aplicaciones comerciales de envasado de alimentos para una banda de polímero del orden de aproximadamente 1-4 metros de ancho y aproximadamente 12 micrómetros de espesor. También pueden usarse materiales de sustrato de banda de polímero flexible finos usados para el envasado de alimentos, que tienen un espesor de menos de aproximadamente 25 micrómetros (µm) y una anchura superior a aproximadamente 200 mm, o sustratos más gruesos que tienen un espesor de 25 a 200 micrómetros y una anchura mayor 300 mm.

45 Se espera que una película fina depositada por el método ALD de rollo a rollo descrito en el presente documento, con contacto de rodillo sobre únicamente un lado del sustrato, y que tiene un espesor de aproximadamente 60 Å, muestre una WVTR de mejor (menos) de 0,5 g/m<sup>2</sup>/día, cuando se mide a 38 grados Celsius, a una humedad relativa del 90 %.

50

#### **Ejemplo 1**

Deposición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre material de sustrato PET:

55

1. Anchura del sustrato: aprox. 3 metros.
2. Espesor del sustrato: De 12 a 25 micrómetros.
3. Temperatura del sustrato: temperatura ambiente (~20 °C) a 120 °C.
4. Primera zona de precursor: TMA de 0,002 a 0,050 Torr de presión parcial de TMA.
5. Segunda zona de precursor: Plasma que contiene oxígeno generado a partir de CO<sub>2</sub> o una mezcla de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, con una presión nominal total de 1,2 Torr.
6. Exposición del precursor: el sustrato recorre entre 5 cm y 500 cm dentro de cada una del plasma y las zonas de precursor que contienen TMA en cada vuelta.
7. Velocidad de la banda: de 0,5 a 10 m/s.
8. Tasa de crecimiento esperada de la película fina: de 1,5 a 2,0 Å por ciclo de proceso de ALD (por vuelta).
9. Número de vueltas: 10 por pase (10 cada vez para desenrollar y enrollar).
10. Espesor esperado de la película de revestimiento total: 3-4 nm (total para pase doble).

60

65

Se espera que el revestimiento sobre el lado intacto tenga una WVTR de menos de 0,5 g/m<sup>2</sup>/día a 38 °C, humedad relativa del 90 %. En las condiciones ideales, la WVTR puede estar por debajo de 0,1 g/m<sup>2</sup>/día. Aunque la superficie que entra directamente en contacto con los rodillos puede estar revestida, no se espera que proporcione una contribución de barrera significativa, con respecto a la superficie intacta, debido al daño mecánico.

Configuración alternativa del Ejemplo 1: Para el sistema descrito en los párrafos [0024] y [0026], anteriores, se espera una tasa de crecimiento de revestimiento de 3-4 Å de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por vuelta, dando como resultado aproximadamente 6 nm de espesor total usando el pase doble descrito. Se espera que el revestimiento en el lado intacto tenga una WVTR de menos de 0,5 g/m<sup>2</sup>/día a 38 °C, humedad relativa del 90 %. En las condiciones ideales, la WVTR puede estar por debajo de 0,1 g/m<sup>2</sup>/día. Aunque la superficie que entra directamente en contacto con los rodillos puede estar revestida, no se espera que proporcione una contribución de barrera significativa, con respecto a la superficie intacta, debido al daño mecánico.

## **Ejemplo 2**

Deposición de película de carrera de alto contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre material de sustrato de PEN:

1. Anchura del sustrato: aprox. 2 metros.
2. Espesor del sustrato: 50-150 micrómetros.
3. Temperatura del sustrato: temperatura ambiente (~20 °C) a 200 °C.
4. Primera zona de precursor: TMA de 0,002 a 0,050 Torr de presión parcial de TMA.
5. Segunda zona de precursor: TMA de 0,002 a 0,050 Torr de presión parcial de TMA.
6. Zona de aislamiento: Plasma que contiene oxígeno generado a partir de CO<sub>2</sub> o una mezcla de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, con una presión nominal total de 1,2 Torr.
6. Exposición del precursor: el sustrato recorre entre 5 cm y 500 cm dentro de cada una del plasma y las zonas de precursor que contienen TMA en cada vuelta.
7. Velocidad de la banda: de 0,1 a 5 m/s.
8. Tasa de crecimiento esperada de la película fina: de 1,5 a 2,0 Å por ciclo de proceso de ALD (3-4 Å por vuelta).
9. Número de vueltas: 25 por pase (25 cada vez para desenrollar y enrollar).
10. Espesor esperado de la película de revestimiento total: aprox. 18 nm (total para pase doble).

Se espera que el revestimiento en el lado intacto tenga una WVTR de menos de 0,01 g/m<sup>2</sup>/día a 38 °C, humedad relativa del 90 %. En las condiciones ideales, la WVTR puede estar por debajo de 0,001 g/m<sup>2</sup>/día. Aunque la superficie que entra directamente en contacto con los rodillos puede estar revestida, no se espera que proporcione una contribución de barrera significativa, con respecto a la superficie intacta, debido al daño mecánico.

La figura 4 ilustra un sistema 400 para depositar una película fina sobre el sustrato 406, de acuerdo con otra realización de ALD potenciada por radicales. El sistema 400 incluye la alimentación directa atmósfera-vacío que se ha analizado previamente 408, así como una primera, segunda y tercera zonas de precursor 410, 412, 414, con una primera zona de aislamiento 416 interpuesta entre la primera y tercera zonas de precursor 410 y 414, y una segunda zona de aislamiento 418 interpuesta entre la segunda y tercera zonas de precursor 412 y 414. Cuando el sistema 400 está en uso, el primer, segundo y tercer gases precursores reactivos (Precursor 1, Precursor 2 y Precursor 3) se introducen en la primera, segunda y tercera zonas de precursor respectivas 410, 412, 414 del primer, segundo y tercer sistemas de suministro de precursor 420, 422, 424. Se introduce gas inerte en la primera y segunda zonas de aislamiento 416 y 418 desde los sistemas de suministro de gas inerte respectivos 426 y 428. Como se ha mencionado previamente, los gases pueden inyectarse o introducirse en las diversas zonas en una dirección normal con respecto a la página, fluyendo a través de la anchura del sustrato flexible.

Las zonas de precursor 410, 412, 414 y las zonas de aislamiento 416, 418 están definidas y rodeadas por una cámara o recipiente de reacción externo 430 y un alojamiento de rodillo central o cámara central 432. Cuatro divisores 434, 436, 438, 440 dividen el recipiente 430 en cinco cámaras. La primera y segunda cámaras de precursor 450, 452 son cada una de las cámaras a continuación; sin embargo, la disposición interna de los divisores 436 y 438, junto con el alojamiento de rodillo central 432 divide una tercera cámara de precursor en un par de subcámaras o porciones, concretamente, las porciones 454A y 454B. Las cámaras de gas inerte también se dividen de forma similar en las porciones 456A, 456B, y las porciones 458A, 458B, respectivamente. Las porciones "A" y "B" pueden acoplarse de forma comunicada a través de conductos.

Los precursores 1-3 pueden ser gases precursores iguales o diferentes. Cuando se introduce un precursor formador de metal (por ejemplo, TMA) en la primera, segunda y tercera zonas de precursor 410, 412, 414 y se genera un plasma de oxígeno 490 por un generador de radicales 494 a partir de un gas inerte en la primera y segunda zonas de aislamiento 416, 418, cada vuelta del sustrato 406 alrededor de la trayectoria

## ES 2 617 956 T3

en espiral da lugar a cuatro ciclos de ALD, mejorando el tiempo total de procesamiento. Al igual que en las realizaciones que se han mencionado anteriormente, son posibles zonas adicionales.

- 5 Será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer muchos cambios en los detalles de las realizaciones que se han descrito anteriormente sin apartarse de los principios subyacentes de la invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención únicamente debe determinarse mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1.Un sistema para depositar una película fina sobre un sustrato flexible, que comprende:

- 5 una primera zona de precursor en la que se introduce un primer gas precursor cuando el sistema está en uso;
- una segunda zona de precursor en la que se introduce un segundo gas precursor cuando el sistema está en uso;
- 10 una zona de aislamiento interpuesta entre la primera y segunda zonas de precursor y en las que se introduce un gas inerte cuando el sistema está en uso; y
- un mecanismo de transporte de sustrato para transportar de forma recíproca el sustrato flexible a lo largo de una trayectoria de transporte en espiral de un lado a otro entre la primera y segunda zonas de precursor múltiples veces y cada vez a través de la zona de aislamiento, incluyendo:
- 15 una pluralidad de primeras guías de giro separadas a lo largo de la primera zona de precursor,
- una pluralidad de segundas guías de giro separadas a lo largo de la segunda zona de precursor, estando las primeras y segundas guías de giro dispuestas para guiar el sustrato flexible en una configuración en espiral, y
- 20 un husillo de recogida proximal a las guías de giro internas y situado para enrollar el sustrato flexible en un interior de la trayectoria de transporte en espiral,

para evitar de este modo que una superficie externa del sustrato flexible entre en contacto mecánicamente con el mecanismo de transporte de sustrato y dañe la película fina formada en la superficie externa del sustrato flexible.

2.El sistema de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un generador de radicales en proximidad a la trayectoria de transporte en espiral para generar una especie de radical gaseoso en al menos una de la primera zona de precursor, la segunda zona de precursor, y la zona de aislamiento, para facilitar de este modo la exposición del sustrato flexible a la especie de radical gaseoso.

3.El sistema de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una tercera zona de precursor en la que se introduce un tercer gas precursor cuando el sistema está en uso, estando la tercera zona de precursor interpuesta entre la primera y segunda zonas de precursor, y en la que la zona de aislamiento comprende una primera zona de aislamiento interpuesta entre la primera y la tercera zonas de precursor y una segunda zona de aislamiento interpuesta entre la segunda y la tercera zonas de precursor, y en la que al menos una porción de la trayectoria de transporte en espiral se extiende hasta la tercera zona de precursor.

4.El sistema de la reivindicación 3, que comprende adicionalmente un generador de radicales en cada una de la primera y segunda zonas de aislamiento.

5.El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 2 o 4, en el que el generador de radicales incluye un generador de plasma; y/o que comprende adicionalmente un dispositivo de desactivación de radicales activos.

6.El sistema de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un elemento de guía que tiene una primera porción final acoplada al husillo de recogida, una porción de extremo opuesta configurada para conectarse al sustrato flexible en una periferia de la trayectoria de transporte en espiral, y una porción media enrollada alrededor de las guías de giro a lo largo de la trayectoria de transporte en espiral.

7.El sistema de la reivindicación 6, en el que el elemento de guía está fabricado o revestido con un material que inhibe la nucleación de película de ALD en el elemento de guía o la formación de grupos hidroxilo o la quimisorción de precursores de ALD en el elemento guía; y/o en el que el elemento de guía está fabricado o revestido con un material seleccionado del grupo que consiste en: materiales que contienen flúor, materiales que contienen silicona, materiales hidrófobos, y combinaciones de los mismos.

8.El sistema de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato flexible tiene una anchura mayor de 200 mm y un espesor menor de aproximadamente 25 micrómetros; y/o en el que el sustrato flexible tiene una anchura de aproximadamente 1 metro a aproximadamente 4 metros.

9.El sistema de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las primeras y segundas guías de giro incluye un rollo; y/o en el que el mecanismo de transporte de sustrato comprende adicionalmente un husillo de desenrollamiento para desenrollar el sustrato flexible de un rollo situado en la periferia de la trayectoria de transporte en espiral.

10.Un método para depositar una película fina sobre un sustrato flexible, que comprende:

5 introducir un primer gas precursor en una primera zona de precursor;  
 introducir un segundo gas precursor en una segunda zona de precursor separada de la primera zona de precursor;  
 introducir un gas inerte en una zona de aislamiento entre la primera y segunda zonas de precursor; y  
 10 guiar un sustrato flexible a lo largo de una trayectoria de transporte en espiral definida por una progresión de las guías de giro que convergen hacia un husillo de recogida interno en torno al cual se enrolla en sustrato, haciendo la trayectoria de transporte en espiral que el sustrato flexible transite de un lado a otro a través de la primera y segunda zonas de precursor múltiples veces y cada vez a través de la zona de aislamiento, mientras que una porción del primer gas precursor se adsorbe a una superficie principal externa del sustrato flexible durante su tránsito a través de la primera zona de precursor, y durante un tránsito posterior a través de la segunda zona de precursor, el segundo gas precursor reacciona con el primer precursor adsorbido en la superficie principal externa del sustrato flexible, para depositar de este modo una película fina sobre la superficie principal externa que está libre de contacto mecánico con las guías de giro.

20 11.El método de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente introducir un tercer gas precursor en una tercera zona de precursor interpuesta entre la primera y segunda zonas de precursor, y en el que la zona de aislamiento comprende una primera zona de aislamiento interpuesta entre la primera y la tercera zonas de precursor y una segunda zona de aislamiento interpuesta entre la segunda y la tercera zonas de precursor.

25 12.El método de la reivindicación 11, en el que el guiado del sustrato flexible incluye guiar el sustrato flexible a lo largo de una porción principal externa de la trayectoria de tránsito en espiral que incluye entre la primera y segunda zonas de precursor y que se extiende a través de la primera y segunda zonas de aislamiento, después a lo largo de una porción secundaria interna de la trayectoria de tránsito en espiral dentro de la porción principal externa, que abarca la porción secundaria interna entre la primera y tercera zonas de precursor y que se extiende a través de la primera zona de aislamiento.

35 13.El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende adicionalmente exponer la superficie principal externa a una especie de radical gaseoso durante cada tránsito a través de una o más de las zonas de aislamiento y de precursor.

14.El método de la reivindicación 13, en el que la especie de radical gaseoso comprende radicales que contienen oxígeno y opcionalmente que comprende además desactivar la especie de radical gaseoso con un dispositivo de desactivación de radicales activos.

40 15.El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, por el que la película fina formada sobre la superficie principal externa comprende una capa de barrera que tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de menos de  $5,0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{día}$ ; y/o en el que el sustrato flexible tiene una anchura mayor de 200 mm y un espesor menor de aproximadamente 25 micrómetros; y/o que comprende adicionalmente desenrollar el sustrato flexible de un husillo de desenrollamiento situado en la periferia de la trayectoria de transporte en espiral; y/o que comprende adicionalmente invertir la dirección de transporte del sustrato flexible para conseguir un proceso de pase doble; y/o que comprende adicionalmente conectar el sustrato flexible a un elemento de guía que tiene una primera porción final acoplada al husillo de recogida interno, una porción de extremo opuesta configurada para conectarse al sustrato flexible en la periferia de la trayectoria de transporte en espiral, y una porción media que pasa a través de las guías de giro a lo largo de la trayectoria de transporte en espiral.

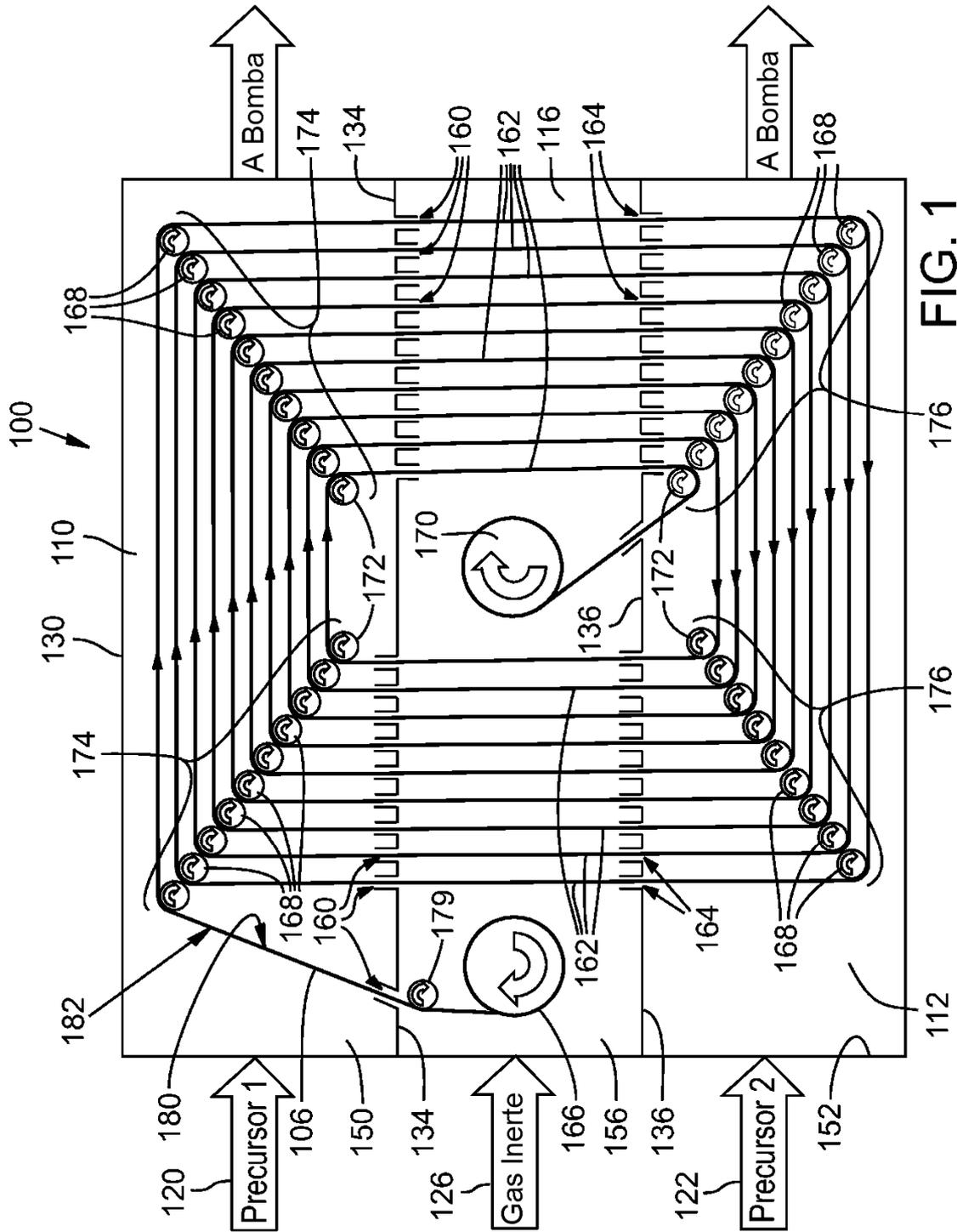


FIG. 1

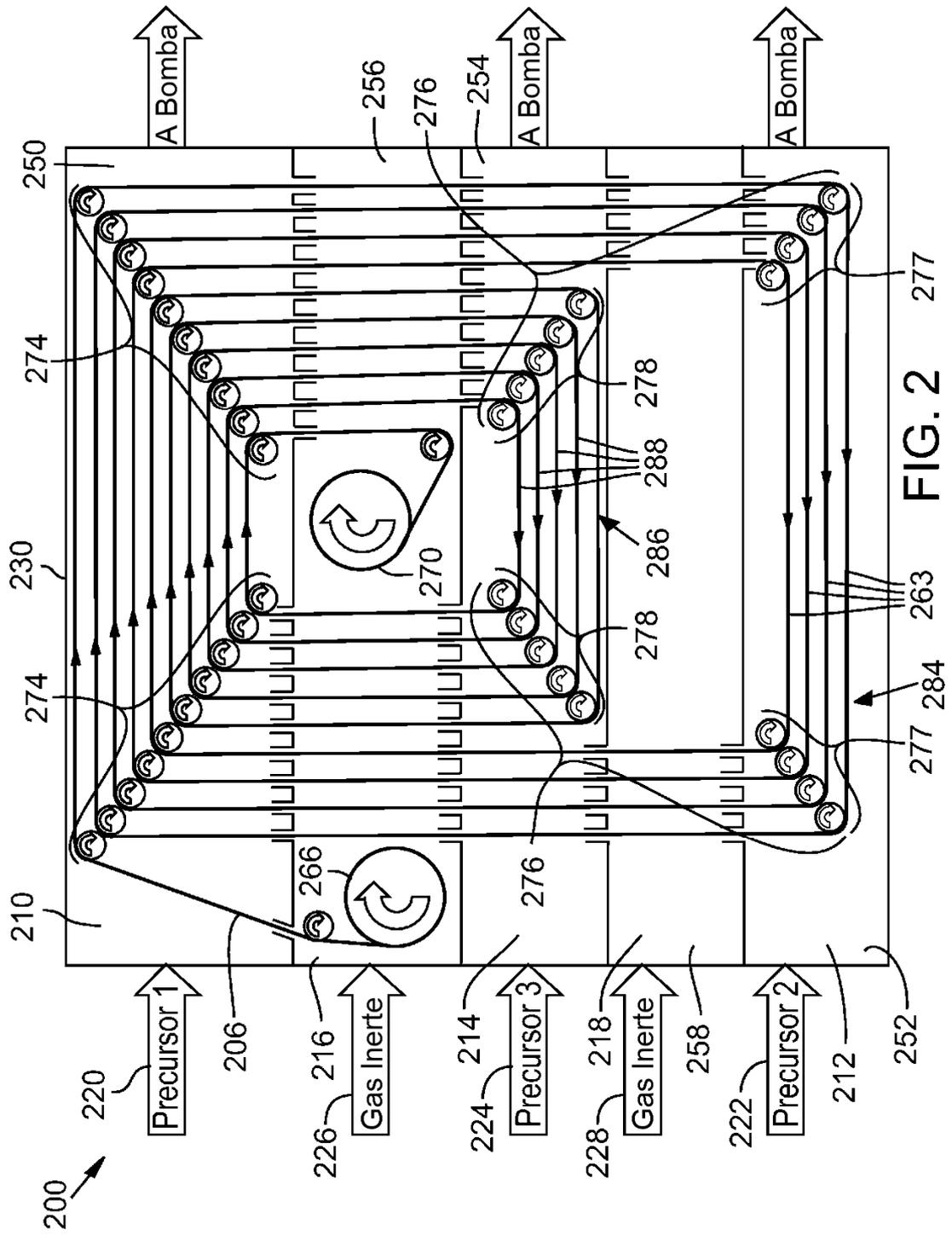


FIG. 2

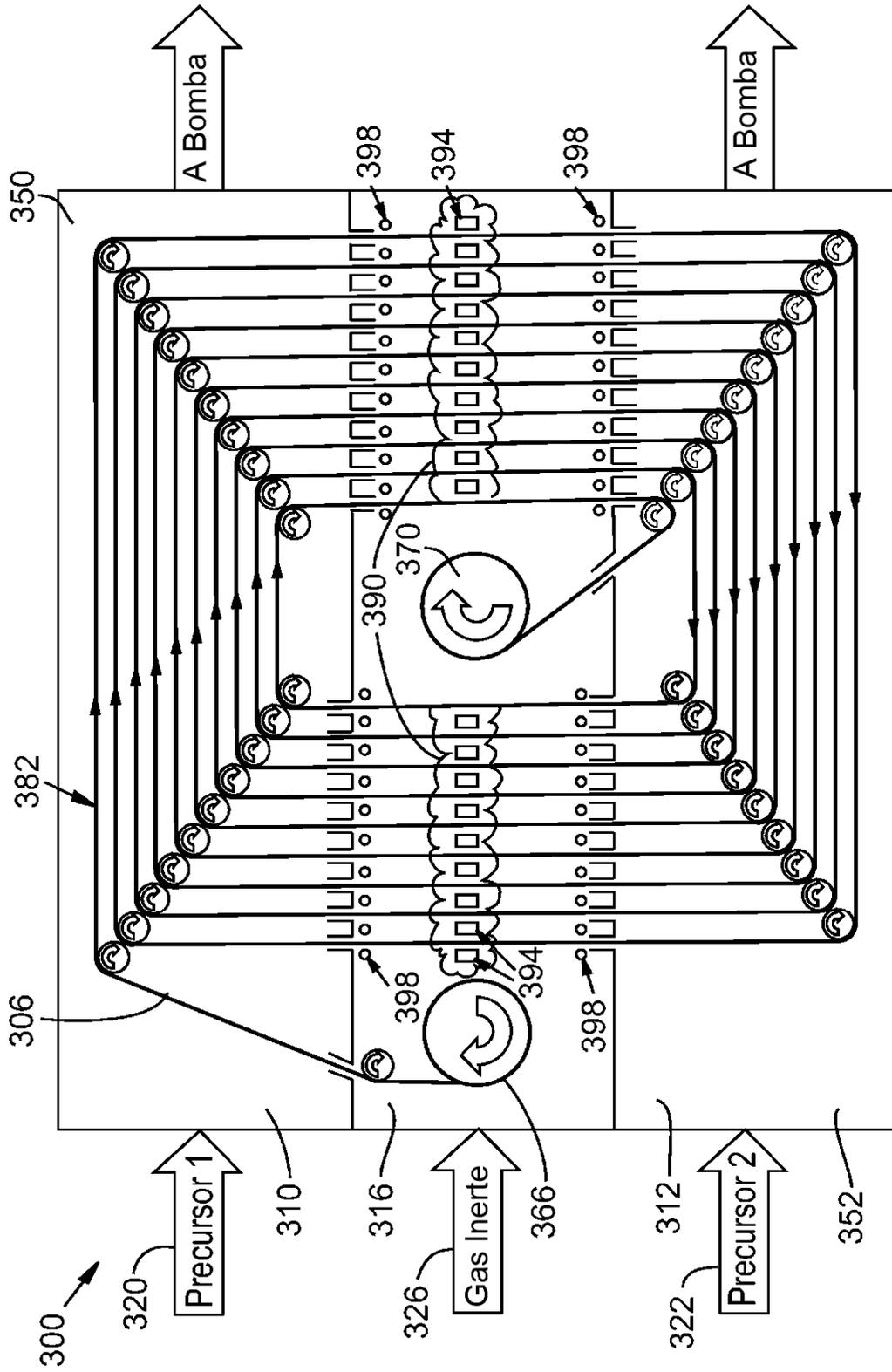


FIG. 3

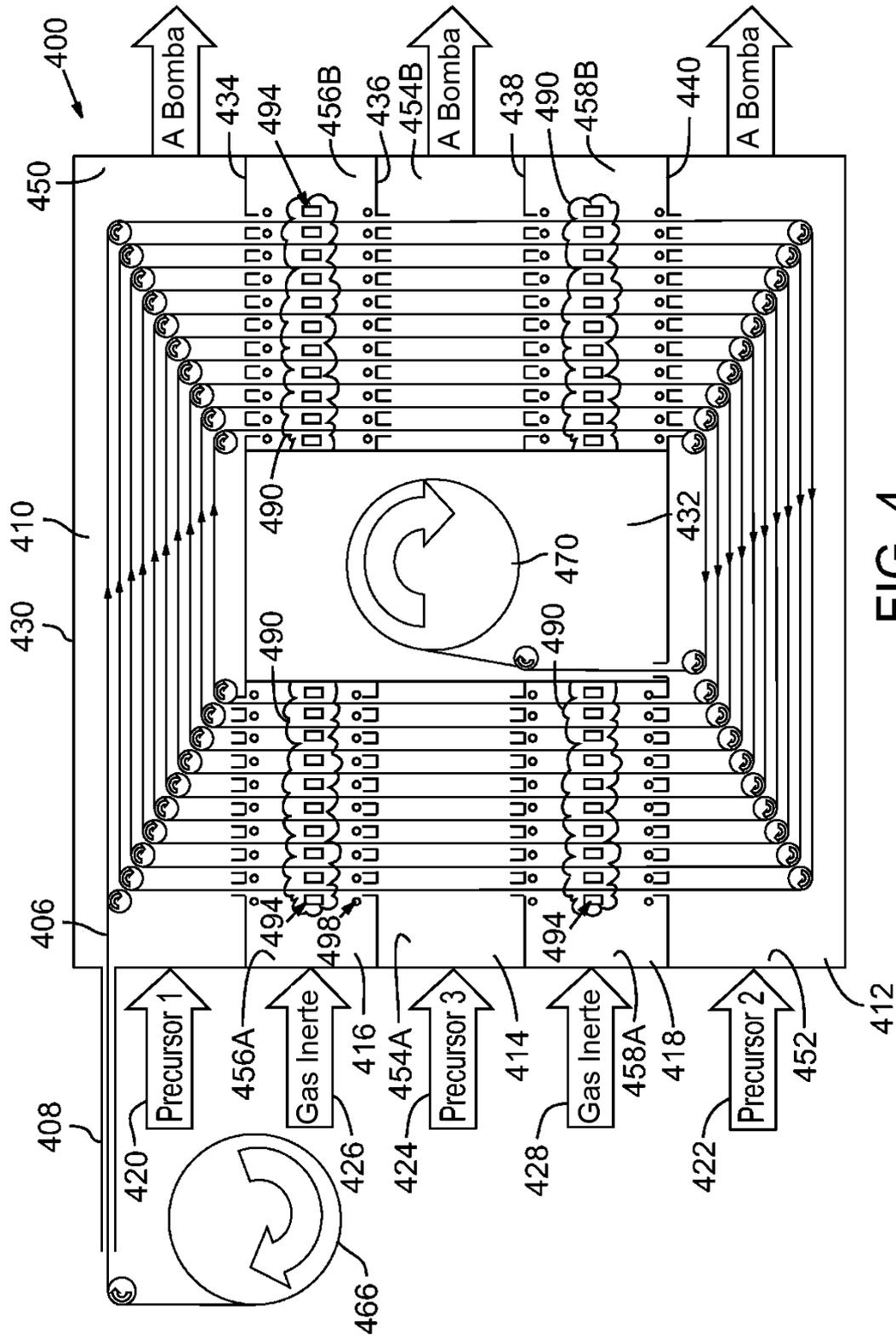


FIG. 4