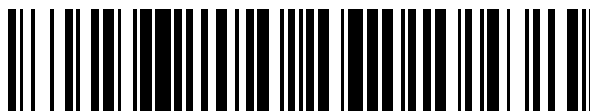


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 429**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/00** (2006.01)

**C23C 14/35** (2006.01)

**H01J 37/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2010 E 10152525 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2216424**

54 Título: **Técnicas de deposición de revestimientos de óxido conductor transparente utilizando aparatos de pulverización catódica C-MAG doble**

30 Prioridad:

**06.02.2009 US 320904**

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

**27.02.2018**

73 Titular/es:

**GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)  
Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue  
du Puits Romain  
8070 Bertrange, LU y  
GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DIETRICH, ANTON;  
LU, YIWEI y  
CORSNER, BRYCE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 656 429 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

Técnicas de deposición de revestimientos de óxido conductor transparente utilizando aparatos de pulverización catódica C-MAG doble

5

**Campo de la invención**

Ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención se refieren a técnicas de deposición de revestimientos de óxido conductor transparente (OCT) en sustratos. Más particularmente, ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención se refieren a técnicas de deposición de revestimientos de óxido conductor transparente (OCT) que utilizan aparatos de pulverización catódica C-MAG doble. En ciertas realizaciones de ejemplo, se crea un sistema de circuito cerrado en el que (1) aproximadamente el 90 % del oxígeno gaseoso proporcionado al aparato se proporciona por una entrada de gas del tragante situada en proximidad con los tubos cilíndricos rotatorios del aparato y alejada del sustrato, (2) la presión en el interior del aparato se aumenta hasta aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^2$  mbar al proporcionar un flujo de gas inerte de al menos aproximadamente 600 ccm, más preferentemente al menos aproximadamente 700 ccm, y aún más preferentemente al menos aproximadamente 800 ccm, en ciertas realizaciones de ejemplo, (3) una rotación del tubo se reduce a menos de aproximadamente 5 rpm, más preferentemente menos de aproximadamente 4 rpm, y aún más preferentemente menos de aproximadamente 3 rpm, y (4) ajustar la electricidad proporcionada al aparato en función de la presencia o ausencia de oscilaciones de la presión parcial de oxígeno. OCTs tales como, por ejemplo, ITO, ZnAlOx, SnSbOx, se pueden depositar de acuerdo con las técnicas de ciertas realizaciones de ejemplo.

**Antecedentes y sumario de las realizaciones de ejemplo de la invención**

El uso de la pulverización catódica con el fin de depositar revestimientos en sustratos es conocido en la técnica. Por ejemplo, y sin limitación, véanse las patentes de Estados Unidos n.º 5.403.458; 5.317.006; 5.527.439; 5.591.314; 5.262.032; y 5.284.564. Brevemente, el revestimiento por pulverización catódica es un proceso de tipo descarga eléctrica que se lleva a cabo en una cámara de vacío en presencia de al menos un gas. Normalmente, un aparato de pulverización catódica incluye una cámara de vacío, una fuente de alimentación eléctrica, un ánodo, y uno o más objetivos de cátodo que incluyen un material utilizado para crear un revestimiento en un sustrato adyacente (p. ej., sustrato de vidrio o sustrato de otro material). El objetivo puede incluir un tubo exterior que contiene un conjunto de una barra magnética que incluye un tubo de soporte para la barra magnética interior asociado. Más específicamente, en ciertas disposiciones conocidas, una o más barras magnéticas se sujetan a la parte inferior del tubo de soporte a lo largo de esencialmente toda la longitud del tubo de soporte. En determinados casos de ejemplo, la barra magnética también puede incluir el tubo de soporte.

Cuando se aplica un potencial eléctrico al cátodo objetivo, el gas forma un plasma que bombardea el objetivo, ocasionando así que las partículas del material por pulverización catódica del objetivo dejen la superficie exterior del objetivo. Estas partículas caen en el sustrato para formar el revestimiento al respecto. El tubo objetivo exterior rota normalmente alrededor de los imanes estacionarios que están soportados por el tubo de soporte interior de modo que las partículas se "pulverizan catódicamente" de manera uniforme desde esencialmente toda la periferia del tubo objetivo a medida que rota más allá de la barra o barras magnéticas fijas.

La co-pulverización catódica de materiales es una alternativa a una compleja aleación de materiales metálicos para un solo objetivo de pulverización catódica. Los aparatos de pulverización catódica por magnetrón cilíndricos rotatorios C-MAG doble son conocidos y pueden lograr la co-pulverización catódica de materiales, p. ej., mediante el uso de dos objetivos colocados en proximidad relativa entre sí en el aparato (p. ej., en el interior de una cámara común del aparato de pulverización catódica). Los dos tubos objetivo pueden rotar a través del plasma, que está limitado por los conjuntos de imanes estacionarios colocados en el interior de los tubos objetivo. Los conjuntos de imanes, a su vez, pueden estar en ángulo o ajustados. Dos fuentes de alimentación eléctrica operadas independientemente pueden ser utilizadas en conexión con un aparato C-MAG doble para la co-pulverización catódica.

Las películas de óxido conductor transparente (OCT) tales como, por ejemplo, películas que comprenden óxido de indio y estaño (ITO), ZnAlOx, SnSbOx, y similares, son normalmente difíciles de obtener por pulverización catódica reactiva ya que la composición de la película, sobre todo el contenido de oxígeno, necesita ser controlada en un intervalo muy estrecho alrededor de una composición estequiométrica esencialmente perfecta. Por lo tanto, los métodos comunes para depositar estas películas se basan en objetivos de óxido cerámico, que reducen la inestabilidad del proceso introducida por los procesos de oxidación que tienen lugar en la superficie de los objetivos metálicos. La desventaja de los objetivos cerámicos son disponibilidad para C-MAG, un mayor coste del objetivo, límites de tasa de deposición (relacionados, en parte, con la carga térmica limitada de estos objetivos) a fin de evitar el agrietamiento, y la reducción de la durabilidad del objetivo (relacionada, en parte, con un mayor volumen eficaz del compuesto en comparación con el metal puro).

Los métodos de deposición por pulverización catódica que utilizan objetivos metálicos han sido desarrollados para evitar la inestabilidad típica del proceso en el intervalo del proceso, que produce la composición pelicular deseada.

- Desafortunadamente, sin embargo, la mayoría de estas técnicas también experimentan ciertas desventajas con respecto a la tasa de deposición y a la utilización del material similar al uso de protectores de apertura (p. ej., como se conoce en relación a los procesos de NiCrOx). Adicionalmente, los objetivos metálicos fueron desarrollados principalmente para objetivos de pulverización catódica planar. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.572.842. El documento WO 92/01081 A muestra un método de deposición de películas de óxido que utiliza magnetrones cilíndricos rotatorios dobles. El documento WO2004/106581 A muestra un método de pulverización catódica reactiva para depositar películas de óxido en el cual los parámetros del proceso, p. ej., una presión parcial de oxígeno, se controlan por un circuito de retroalimentación.
- De este modo, se apreciará que exista una necesidad en la técnica de técnicas mejoradas para depositar películas de OCT.
- Ciertas realizaciones de ejemplo descritas en la presente memoria hacen uso de una característica especial de los objetivos C-MAG. A saber, la superficie objetivo en movimiento en relación con el plasma de erosión del objetivo C-MAG permite establecer sorprendente e inesperadamente un equilibrio dinámico entre la oxidación de la superficie del objetivo y la eliminación de óxido. De este modo, la combinación de las condiciones del proceso de ejemplo descrita en la presente memoria con un control de circuito cerrado del proceso de erosión/oxidación basado en un sensor de oxígeno conduce sorprendente e inesperadamente a un proceso muy estable y controlable, incluso para grandes cátodos que se utilizan en máquinas de revestimiento de vidrio industriales que, a su vez, conduce a técnicas de revestimiento superiores en términos de tasa de deposición y calidad como se describe a continuación.
- Un aspecto de algunas realizaciones de ejemplo se refiere a proporcionar aproximadamente el 90 % de oxígeno gaseoso proporcionado al aparato por una entrada de gas del tragante situada próxima a los tubos cilíndricos rotatorios del aparato y alejada del sustrato.
- Otro aspecto de ciertas realizaciones de ejemplo se refiere a aumentar la presión en el interior del aparato al proporcionar un flujo de gas inerte de al menos aproximadamente 600 ccem, más preferentemente al menos aproximadamente 700 ccem, y aún más preferentemente al menos aproximadamente 800 ccem. Esto aumenta la presión en el interior del aparato hasta un nivel ventajoso de aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar.
- Otro aspecto de ciertas realizaciones de ejemplo se refiere a la reducción de la rotación del tubo a menos de aproximadamente 5 rpm, más preferentemente menos de aproximadamente 4 rpm, y aún más preferentemente menos de aproximadamente 3 rpm.
- Otro aspecto de ciertas realizaciones de ejemplo se refiere a ajustar la potencia proporcionada al aparato en función de la presencia o ausencia de oscilaciones de la presión parcial de oxígeno. En ciertas realizaciones de ejemplo, puede ser utilizada una frecuencia media de la onda sinusoidal de la fuente de alimentación eléctrica que opera a aproximadamente 40 kHz, alternativamente, en uno de los tubos.
- En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un aparato de pulverización catódica por magnetron para un revestimiento por pulverización catódica de un artículo en un entorno reactivo que comprende oxígeno y un gas inerte. Se proporciona una cámara de vacío. Un primer y un segundo tubos cilíndricos rotatorios están situados en estrecha proximidad entre sí en la cámara de vacío, soportando el primer y el segundo tubos respectivamente un primer y un segundo objetivos metálicos de pulverización catódica. Al menos una fuente de alimentación eléctrica está conectada operativamente al primer y al segundo tubos de pulverización catódica. Un sensor está configurado para detectar el flujo de oxígeno en el interior de la cámara de vacío y/o una cantidad de electricidad aplicada al primer y al segundo tubos. Una entrada de gas del tragante está situada próxima al primer y al segundo tubos y en un lado de los tubos opuesto de cualquier artículo a recubrir, estando configurada la entrada de gas del tragante para recibir al menos el flujo de oxígeno. Un controlador está configurado para ajustar el flujo de oxígeno y/o la cantidad de electricidad proporcionada por al menos una fuente de alimentación eléctrica para compensar las variaciones de presión parcial de oxígeno detectadas por el sensor. La presión de la cámara de vacío se aumenta hasta aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar al proporcionar un flujo del gas inerte. El primer y el segundo tubos están configurados para rotar a menos de aproximadamente 5 rpm.
- En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto. Se proporciona un artículo a recubrir. Se proporciona un aparato pulverización catódica, comprendiendo el aparato de pulverización catódica: una cámara de vacío; un primer y un segundo tubos cilíndricos rotatorios situados en estrecha proximidad entre sí en la cámara de vacío, soportando el primer y el segundo tubos respectivamente un primer y un segundo objetivos de pulverización catódica que incluyen un material objetivo; al menos una fuente de alimentación eléctrica operativamente conectada al primer y al segundo tubos de pulverización catódica; y una entrada de gas del tragante situada próxima al primer y al segundo tubos y en un lado de los tubos opuesto del artículo a recubrir. Un flujo de oxígeno se proporciona a la cámara de vacío por la entrada de gas del tragante. Un flujo de gas inerte se proporciona a la cámara de vacío para aumentar la presión en su interior hasta aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar. El primer y el segundo tubos rotan a menos de aproximadamente 5 rpm. Se detectan el flujo de oxígeno en el interior de la cámara de vacío y/o una cantidad de electricidad aplicada al primer y al segundo tubos. El flujo de oxígeno y/o la cantidad de electricidad proporcionada por al menos una fuente de

alimentación eléctrica son ajustados para compensar cualquier variación detectada de la presión parcial de oxígeno. Un revestimiento se deposita en el artículo a revestir en la fabricación del artículo recubierto.

5 En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto utilizando un aparato de pulverización catódica C-MAG doble. Se proporciona un artículo a recubrir. Un entorno reactivo se crea en el interior del aparato de pulverización catódica, comprendiendo el entorno reactivo gases de oxígeno y argón, siendo proporcionado el gas argón a un caudal suficiente para aumentar la presión en el interior del entorno reactivo hasta aproximadamente 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-2</sup> mbar. Un primer y un segundo tubos del aparato de pulverización catódica rotan a menos de aproximadamente 5 rpm. El flujo de oxígeno en el interior del entorno reactivo y/o una cantidad de electricidad aplicada a un cátodo del aparato de pulverización catódica son detectados. El flujo de oxígeno y/o una cantidad de electricidad son ajustados para compensar cualquier variación detectada de la presión parcial de oxígeno.

15 Las características, aspectos, ventajas y realizaciones de ejemplo descritas en la presente memoria se pueden combinar para realizar otras realizaciones.

### Breve descripción de los dibujos

20 Estas y otras características y ventajas se comprenderán mejor y de forma más completa con referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas a modo de ejemplo junto los dibujos, de los cuales:

La Figura 1 es un alzado lateral simplificado y parcialmente esquemático de un aparato de pulverización catódica;

25 La Figura 2 muestra una sección transversal lateral de una estructura de barra magnética de acuerdo con una realización de ejemplo;

La Figura 3 muestra la configuración utilizada para la muestra de una única capa de ITO producida de acuerdo con una realización de ejemplo;

La Figura 4 compara los datos tomados de un flujo de Ar a 600 ccm y Ar a 800 ccm en condiciones de un proceso constante (p. ej., distribución de electricidad y gas);

30 La Figura 5 muestra la gráfica de transición obtenida para Ar a 800 ccm, con la tasa de variación en la señal Lambda incluida;

Las Figuras 6a y 6b muestran los perfiles de espesor y resistividad para muestras de baja y alta presión producidas de acuerdo con las técnicas de ciertas realizaciones de ejemplo;

35 Las Figuras 7a-f muestran una serie de perfiles de espesor y resistividad para los puntos de ajuste de control de Lambda variables para ciertas realizaciones de ejemplo;

La Figura 8 muestra la desviación de la distribución uniforme que regresó en todas las muestras;

Las Figuras 9a-b muestran la correlación entre la uniformidad del espesor y la absorción;

Las Figuras 10a-c representan diferentes formas de visualizar los flujos de gas de compensación de ejemplo que se utilizan durante el ajuste de las capas únicas;

40 Las Figuras 11a-h resumen los movimientos en las configuraciones de gas de compensación para obtener un perfil de espesor razonablemente uniforme y de resistencia para ciertas realizaciones de ejemplo;

La Figura 12 resume los movimientos de gas de compensación discutidos anteriormente y muestra la desviación relativa del flujo de oxígeno de una distribución uniforme;

Las Figuras 13a-b muestran la variación de presión total a través del módulo de la capa de recubrimiento para ciertas realizaciones de ejemplo;

45 La Figura 14 muestra la variación del espesor de la cinta transversal de películas finas de ITO fabricadas bajo el control del controlador del sensor Lambda en dos modos diferentes de acuerdo con un ejemplo de realización; y

La Figura 15 es una tabla que incluye las propiedades de las películas finas de ITO fabricadas bajo diferentes modos de control.

### Descripción detallada de las realizaciones de ejemplo de la invención

55 En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporcionan técnicas para depositar revestimientos de óxido conductor transparente (OCT) utilizando aparatos de pulverización catódica C-MAG doble. Un sistema de circuito cerrado se proporciona en ciertas realizaciones de ejemplo. En este sistema de circuito cerrado de ciertas realizaciones de ejemplo, (1) aproximadamente el 90 % del oxígeno gaseoso proporcionado al aparato se proporciona por una entrada de gas del tragante situada próxima a los tubos cilíndricos rotatorios del aparato y alejada del sustrato, (2) la presión en el interior del aparato se aumenta al proporcionar un flujo de gas inerte de al menos aproximadamente 600 ccm, más preferentemente al menos aproximadamente 700 ccm, y aún más preferentemente al menos aproximadamente 800 ccm, (3) la rotación del tubo se reduce a menos de aproximadamente 5 rpm, más preferentemente menos de aproximadamente 4 rpm, y aún más preferentemente menos de aproximadamente 3 rpm, y (4) ajustar la electricidad proporcionada al aparato en función de la presencia o ausencia de oscilaciones de la presión parcial de oxígeno. OCTs tales como, por ejemplo, ITO, ZnAlOx y SnSbOx, se pueden depositar de acuerdo con las técnicas de ciertas realizaciones de ejemplo.

65

Con referencia ahora más particularmente a los dibujos adjuntos en los que los números de referencia similares indican partes similares en las diversas vistas, la Fig. 1 ilustra, de forma simplificada, un aparato 10 de pulverización catódica por magnetrón. El aparato incluye paredes metálicas 12 de la cámara de vacío en la que se lleva a cabo la pulverización catódica; un objetivo/tubo 14 cilíndrico rotatorio que está soportado en los extremos opuestos por un bloque de apoyo 16 y un bloque de accionamiento 18 de modo que el objetivo rote alrededor del eje 20; y un tubo 22 de soporte para una barra magnética estacionaria interior que soporta un portador del imán y un imán asociado (representado por el bloque 24) que se extiende a lo largo de la parte inferior del tubo 22 de soporte interior, esencialmente en toda la longitud tanto del tubo de soporte interior como del tubo objetivo exterior. El gas se suministra al tubo de vacío a través de un suministro 26 de gas externo mientras que la electricidad se suministra a través de la fuente 28 de alimentación eléctrica externa. La cámara se vacía por medio de una bomba de vacío 30.

En un proceso de pulverización catódica típico, el plasma formado cuando se aplica un potencial eléctrico al objetivo del cátodo bombardea el objetivo y las partículas desplazadas de material por pulverización catódica del objetivo caen en el sustrato 32 a recubrir, formando un revestimiento al respecto. Durante todo el proceso, el tubo objetivo puede ser enfriado a una temperatura especificada; p. ej., agua de refrigeración de una fuente 34 puede ser introducida en el interior del tubo 22 de soporte interno hueco en un extremo del mismo a través del bloque de apoyo 16, y puede salir por el extremo opuesto del tubo a través de una pluralidad de boquillas o aperturas de chorro proporcionadas en una placa final. Las aperturas pueden estar dispuestas para emitir corrientes paralelas al eje longitudinal del tubo objetivo y/o en un ángulo agudo al éste. El agua de refrigeración invierte a continuación la dirección y fluye hacia lo largo del exterior del tubo interior 22, en la cámara o espacio 40 radialmente entre el tubo 22 de soporte interno y el tubo 14 objetivo rotatorio externo, sale del tubo objetivo a través del mismo bloque de apoyo 16. Obsérvese que mientras el tubo de soporte 22 finaliza cerca del bloque de accionamiento 18 para permitir que el fluido de refrigeración salga del tubo y se invierta el flujo a través de la cámara 40, un husillo interno 42 que puede fijarse a la placa final soporta el tubo interior en el bloque de accionamiento 18.

En disposiciones convencionales, un material de ejemplo que puede ser utilizado en el tubo (aparte de los propios imanes) es una aleación de acero inoxidable no magnética.

La Figura 2 muestra una sección transversal de una estructura de barra magnética de acuerdo con una realización de ejemplo. La estructura de barra magnética de la Fig. 2 puede ser utilizada en conexión con un aparato de pulverización catódica por magnetrón rotatorio como se muestra en la Fig. 1, en la que el tubo/objetivo de pulverización catódica con el material de pulverización catódica al respecto rota alrededor de la estructura magnética estacionaria.

En la Fig. 2, una parte 202 de montaje principal alargada (perfil estático o soporte) está montada en el tubo 201 hueco alargado y está conectada a un soporte del portador de imán 204 y un portador de imán o módulo 207 portador de imán. La porción hueca del tubo 201 está indicada en 210. La parte de montaje 202 puede estar compuesta de una o varias partes en diferentes realizaciones, pero puede incluir dos miembros separados como se muestra en la Fig. 2 que se proporcionan en lados opuestos del tubo 201. El portador de imán 207 tiene una forma alargada y soporta uno o más segmentos 208 magnéticos alargados. Cada barra magnética se compone de una pluralidad de segmentos 208 magnéticos alargados dispuestos de una manera esencialmente lineal o en serie. En otras palabras, puede decirse que una barra magnética se encuentra en una fila de porciones magnéticas esencialmente alineadas. Las que se encuentran inmediatamente adyacentes a los segmentos 208 magnéticos dispuestos linealmente de una barra magnética dada pueden estar separadas entre sí, o, alternativamente, pueden apoyarse entre sí, en diferentes realizaciones de ejemplo.

Además de soportar el segmento o segmentos magnéticos 208 de las respectivas barras magnéticas, el portador de imán 207 también puede opcionalmente soportar imanes del extremo 209. Los imanes del extremo 209 están situados en uno o ambos extremos del portador 207, y de este modo en uno o ambos extremos las barras se componen de los segmentos magnéticos 208. En ciertas realizaciones, una pluralidad de soportes 204 de portador de imán se proporciona en serie en cada lado del portador 207 a lo largo de la longitud del objetivo, estando montados uno o más segmentos magnéticos 208 para el ajuste a través de cada soporte del portador 204. En general, la parte de montaje 202 se extiende de una manera continua a lo largo de esencialmente toda la longitud de cada lado del tubo 201. Uno o más portadores de imanes 207 pueden proporcionarse a lo largo de la longitud del tubo 201 de modo que estén alineados en serie, en el que cada portador 207 es ajustable opcionalmente de manera selectiva con respecto a la posición, permitiendo de este modo que la posición del segmento o segmentos magnéticos 208 montados al respecto se ajusten selectivamente junto con 207. En ciertos casos de ejemplo, la porción de barra magnética del sistema también puede incluir el tubo de soporte.

De este modo, se apreciará que se pueda proporcionar un objetivo de pulverización catódica por magnetrón rotatorio que comprende un tubo objetivo rotatorio (véase 14 en la Fig. 1) que comprende un material de pulverización catódica en una superficie exterior del mismo que se va depositar por pulverización catódica en un sustrato (p. ej., en un sustrato de vidrio o similares), una estructura de barra magnética proporcionada en el interior del tubo 14 objetivo rotatorio, en el que la estructura de la barra magnética es estacionaria cuando el tubo rotatorio 14 está rotando durante la pulverización catódica, y en el que la estructura de la barra magnética comprende al menos una barra magnética alargada que incluye una pluralidad de diferentes segmentos magnéticos 208 que están alineados de una

manera esencialmente lineal a lo largo de al menos una porción sustancial de la estructura de la barra magnética.

En ciertas realizaciones de ejemplo, la conexión entre la parte de montaje 202 y el soporte 204 portador de imanes se realiza mediante tornillos 206a-b. Sin embargo, se apreciará que otros métodos o técnicas de fijación de la parte de montaje 202 al soporte 204 portador de imanes puedan ser utilizados en su lugar. También se apreciará que una parte de montaje 202 y un soporte 204 portador de imanes puedan estar unidos de manera fija entre sí, aunque esta disposición podría limitar potencialmente el grado en que los elementos magnéticos 208 puedan ser calibrados/ajustados.

De acuerdo con ciertas realizaciones, girando uno de los tornillos 206a-b se ajusta la distancia entre el segmento magnético 208 correspondiente que está situado más cerca al tornillo y al tubo 201; y opcionalmente girar el otro tornillo que también se encuentra adyacente al segmento 208, aunque a través del tubo 201 puede fijarse el ajuste. En tal realización de ejemplo, se apreciará que el uso preferente de una de las manos pueda ser invertido de tal manera que, por ejemplo, el tornillo 206a pueda utilizarse para ajustar la altura y el tornillo 206b pueda ser utilizado para la fijación de la altura, o viceversa. También se apreciará que más de dos tornillos se puedan utilizar para fijar cada soporte 204 portador magnético a parte de montaje 202. Mediante el ajuste de la posición del soporte 204 portador de imanes en relación con la parte de montaje 202 utilizando uno de los tornillos, la altura/posición del segmento o segmentos 208 de barra magnética montados en ese soporte particular 204 también se ajustará de manera deseable permitiendo de este modo ajustar fácilmente las posiciones de los segmentos magnéticos y así ajustar el campo magnético a utilizar durante la pulverización catódica. Al utilizar dicha disposición, el campo magnético puede ser ajustado para establecer la uniformidad sustancial, al menos en términos del campo magnético de largo alcance. Para fines del ejemplo y sin limitación, girar un tornillo (206a o 206b) en ciertas realizaciones de ejemplo se puede traducir en aproximadamente un ajuste en altura de 0,8 mm del segmento magnético 208 correspondiente más cercano. Se apreciará que en otras realizaciones de ejemplo, ambos tornillos 206a-b se puedan utilizar para el ajuste de la altura y/o para la fijación de la altura.

Los rodillos (no mostrados) pueden estar montados, directa o indirectamente, en una parte o soporte de montaje 202 y se disponen para entrar en contacto de forma rotatoria con la pared interna del tubo 14 exterior rotatorio que soporta el material objetivo a ser pulverizado catódicamente. De este modo, los rodillos evitan que la pared rotatoria interna del tubo objetivo (véase el tubo 14 objetivo rotatorio en la Fig. 1 que rota alrededor del eje 20) entre en contacto o dañe la parte de montaje 202, el tubo 201, y los imanes 208 y 209. En otras palabras, los rodillos pueden estar ubicados en una manera tal como para prevenir o reducir el daño a los elementos magnéticos 208 y 209 y/o al tubo 14 exterior rotatorio en el caso de que los elementos magnéticos se acerquen demasiado a las paredes del tubo 14 exterior rotativo como resultado de la regulación y/o ajustes por medio de tornillos 206a-b. Se apreciará que la posición de los rodillos también pueda ayudar a evitar y/o a reducir otras influencias mecánicas potenciales.

El agua puede ser suministrada a través de la estructura de barra magnética desde un lateral a través de una entrada y salida a través del otro lateral a través de una salida, con fines de refrigeración. Un conjunto de ejemplo puede incluir varios orificios de entrada/salida laterales, así como un orificio frontal de entrada/salida para la distribución de agua, con fines de refrigeración de la estructura durante las operaciones de pulverización catódica. Esta disposición permite que el agua u otro flujo refrigerante sea variado y, más precisamente definido, ya que los componentes de acero opcionales (no mostrados) pueden estar unidos a los orificios para variar los tamaños de los mismos, de forma independiente y ajustable. En ciertas realizaciones de ejemplo, los segmentos de entrada/salida pueden ser atornillados o unidos de otro modo a los segmentos magnéticos, proporcionando potencialmente más oportunidades para modificaciones y/o ajustes precisos.

Se apreciará que los segmentos magnéticos 208 estén unidos a soportes del portador de imanes y los módulos 207 portadores de imanes correspondientes. La unión de los segmentos magnéticos 208 a los módulos portadores magnéticos permite de esta manera que la altura de los segmentos magnéticos 208 se ajuste, como se ha señalado anteriormente, aumentando y/o disminuyendo de este modo el campo magnético y la tasa de pulverización catódica como se desee. Un método de calibrado de barra magnética convencional implicó la adición de pequeñas placas (cuñas) bajo una barra magnética que extiende en la longitud del objetivo. Como se ha señalado anteriormente, en ciertas realizaciones, una técnica de calibrado de las posiciones del segmento magnético 208 implica el ajuste de uno o más tornillos similares.

Un aparato de pulverización catódica C-MAG doble puede ser similar al mostrado y descrito en relación con las Figs. 1-2, excepto que dos tubos objetivo 14 pueden proporcionarse en estrecha proximidad entre sí. Como se ha mencionado anteriormente, dos fuentes 28 de alimentación eléctrica operadas independientemente pueden ser utilizadas en conexión con un aparato C-MAG doble para la co-pulverización catódica. Los imanes respectivos 208 y 209 de los dos tubos objetivo 14 del aparato de pulverización catódica C-MAG doble se separan entre sí para hacer que la distribución por pulverización catódica sea más uniforme o se separen entre sí para permitir que el perfil de deposición se centre sobre una menor zona.

Como se ha señalado anteriormente, existe una necesidad en la técnica de técnicas mejoradas para depositar películas de OCT. Considerando que los objetivos metálicos típicos experimentan los inconvenientes descritos anteriormente y/u otros inconvenientes, ciertas realizaciones de ejemplo descritas en la presente memoria hacen

uso de una característica especial de los objetivos C-MAG. A saber, la superficie objetivo en movimiento en relación con el plasma de erosión del objetivo C-MAG permite que se establezca sorprendente e inesperadamente un equilibrio dinámico entre una oxidación de la superficie objetivo y la eliminación de óxido. De este modo, la combinación de las condiciones del proceso de ejemplo descritas en la presente memoria con un control de circuito cerrado del proceso de erosión/oxidación basado en un sensor de oxígeno conduce sorprendente e inesperadamente a un proceso muy estable y controlable, incluso para grandes cátodos, tal como se utiliza en máquinas de revestimiento de vidrio industriales que, a su vez, conduce a técnicas de revestimiento superior en términos de tasa de deposición y calidad como se describe a continuación.

En general, los ejemplos descritos en la presente memoria se realizaron en una máquina de revestimiento de vidrio que tiene un C-MAG doble estándar equipado con un IT metálico (aleación de indio al 90-95 %, estaño al 5-10 %) instalado. La zona de la capa de recubrimiento también estaba equipada con un sensor de presión parcial de oxígeno tipo Zirox, que puede ser utilizado en un sistema de control de circuito cerrado (que actúa sobre el flujo de oxígeno, la potencia del cátodo, o una combinación de los dos) para mantener una presión parcial de oxígeno esencialmente constante.

Una operación manual de los objetivos instalados dio como resultado películas no conductoras transparentes o películas conductoras de fuerte absorción. El intervalo del proceso, en el que se pueden obtener películas transparentes y conductoras, no era accesible debido a la tendencia a caer en el intervalo de transición de metal/óxido. Estas dificultades son típicas de los procesos de pulverización catódica reactiva.

Sin embargo, se ha instalado un sistema de control de circuito cerrado basado en un sensor de presión parcial de oxígeno y se sometió a ensayo para tratar de aliviar estos problemas. Utilizando condiciones normales de proceso, especialmente distribuciones de flujo de gas y las regiones de presión como en otros procesos reactivos similares a óxido de estaño (p. ej., SnO<sub>2</sub> u otra estequiometría adecuada) y óxido de cinc (p. ej., ZnO u otra estequiometría adecuada), el circuito de control dio lugar a que se pudiese conseguir ciertas mejoras como una película semitransparente (20-30 % Tvis) con una cierta conductividad. Sin embargo, incluso con el control de circuito cerrado, aún no era posible estabilizar el proceso lo suficiente para obtener una película uniforme, de baja absorción y conductora.

Los inventores de la presente solicitud descubrieron que ciertas desviaciones de las condiciones del proceso convencional, junto con la inclusión de un sistema de control de circuito cerrado basado en un sensor de presión parcial de oxígeno, en última instancia, podrían obtener un proceso estable para una deposición de película conductora transparente.

En primer lugar, se añadió una cantidad sustancial del flujo total de oxígeno en la entrada de gas del tragante, que se encuentra detrás de los tubos C-MAG y por lo tanto lejos del sustrato. Preferentemente, se añadirá en la entrada de gas del tragante al menos aproximadamente 65 % (más preferentemente al menos aproximadamente 75 %, y aún más preferentemente aproximadamente 90 %) del flujo total de oxígeno. La adición de oxígeno cerca del sustrato, como es común para los objetivos planares (p. ej., al depositar revestimientos de NiCrOx) que utilizan protecciones de apertura para separar la oxidación de la película de oxidación objetivo condujo a una mayor inestabilidad y a películas de transmisión aún más baja. Sorprendentemente y de forma inesperada, es preferible oxidar la superficie objetivo y pulverizar catódicamente la capa fina de óxido en la superficie objetivo de una forma similar a la que se utiliza en un objetivo tipo cerámico de "cuerpo completo". A medida que el objetivo rota, se puede producir un equilibrio entre el desarrollo y la eliminación de óxido por medio del proceso de pulverización catódica.

En segundo lugar, la presión total de la descarga se aumentó significativamente aumentando el flujo de Ar. El flujo de Ar es normalmente de aproximadamente 250-300 ccem, que se traduce normalmente a una presión comprendida entre  $1-5 \times 10^{-3}$  mbar. Por el contrario, ciertas realizaciones de ejemplo aumentan el flujo de Ar al menos por un factor de dos, y preferentemente a aproximadamente 600 ccem (más preferentemente aproximadamente 700 ccem, y aún más preferentemente 800 ccem), para obtener una situación en la que la uniformidad sustancial a lo ancho de la máquina de revestimiento podría ser calibrada mediante el uso de los segmentos de gas de calibrado. Como anteriormente, es preferible añadir la mayor parte del flujo de Ar con el volumen que rodea los tubos objetivo, p. ej., a través de una entrada de gas del tragante.

En tercer lugar, la reducción de la rotación del tubo de las típicas 20 rpm en el nivel más bajo posible, inferior a p. ej., preferentemente a menos de aproximadamente 5 rpm (más preferentemente a aproximadamente 4 rpm, y aún más preferentemente a aproximadamente 3 rpm), mejoró la fluctuación de la composición pelicular con el tiempo que, a su vez, reduce esencialmente (y algunas veces incluso elimina) la presencia de bandas de absorción periódicas a través de la anchura de la máquina de revestimiento sobre el sustrato de vidrio. Las bandas parecían estar causadas por oscilaciones generadas por la rotación de los tubos objetivo. De este modo, la reducción de la rotación del tubo a la mitad de la velocidad, más preferentemente a un cuarto de la velocidad, ayuda a obviar este problema, ya que la erosión del objetivo u oxidación, aparentemente, no es completamente uniforme a lo largo del diámetro exterior objetivo.

En cuarto lugar, debido a la velocidad de rotación más baja, la oscilación restante llegó a ser claramente visible como variaciones de la presión parcial de oxígeno en el sensor Zirox. Así, es posible reducir (y algunas veces incluso eliminar) la oscilación restante mediante el uso de un control de circuito cerrado bien calibrado en el que se hacen ajustes de potencia para compensar las variaciones de la presión parcial de oxígeno. En otras palabras, la potencia puede ser aumentada o disminuida en función de la presencia o ausencia de oscilaciones.

Las medidas discutidas anteriormente condujeron finalmente a una película transparente (p. ej., menos de 3 % de absorción) y conductora (p. ej., 100-200 ohmios/cuadrado para una película de 100 nm). La resistencia laminar obtenida y la uniformidad del espesor se describen en el primer ejemplo a continuación, aunque se apreciará que una optimización adicional de estas y/u otras propiedades de la película sea aún posible.

Por ejemplo, la uniformidad del espesor y la resistencia a través de la anchura de la máquina de revestimiento se pueden obtener mediante el aumento de la presión total, p. ej., en el flujo de Ar a aproximadamente 600 ccem. Adicionalmente, a medida que la parte central del vidrio muestra las películas más gruesas, la distribución de la presión a través de la anchura causada por la ubicación del centro de la bomba turbo puede tener un impacto resultante en la película. Dado que el oxígeno (y Ar) se bombea preferentemente lejos de la parte central cercana a la bomba, pueden ser producidos así una menor oxidación objetivo y películas más gruesas. Para equilibrar la velocidad de la bomba en el centro con las secciones de los extremos, pueden ser instaladas pantallas en las ranuras de la bomba a lo largo del cátodo en ciertas realizaciones de ejemplo. El aumento de la presión puede ayudar a reducir las diferencias de presión provocadas por las bombas, a condición de que el impacto sea lo suficientemente grande para compensar al menos parcialmente los efectos introducidos por la bomba. Una reducción adicional de la velocidad de rotación puede potenciar la controlabilidad del proceso aún más y, así, afectar ventajosamente la ventana de operación. Por ejemplo, es posible reducir las velocidades de rotación a 1-2 rpm.

La optimización de estas condiciones del proceso y la aplicación del método de deposición no sólo pueden conducir a avances en la deposición de películas de OCT en grandes máquinas de revestimiento de vidrio a gran escala como ITO, ZnAlOx y SnSbOx, sino que también pueden abrir asimismo nuevas posibilidades para otras aplicaciones arquitectónicas. En particular, el proceso C-MAG para depositar NiCrOx ligeramente sub-estequiométrico se puede optimizar de una manera similar. Las propiedades de la película que se pueden obtener por lo general solamente con objetivos de tipo cerámico pueden ser también accesibles con objetivos metálicos (p. ej., capas de crecimiento de ZnO). Ya que las películas estequiométricas son normalmente más densas que las películas sobreoxidadas utilizadas en la mayoría de los revestimientos arquitectónicos, debido a las restricciones del proceso actual, se puede dar lugar a mejoras en la estabilidad térmica y química para pilas tratables por calor cuando se use un mejor control de la estequiometría de las capas críticas.

### Ejemplo

Los sensores/controladores lambda se integraron en dos aparatos de pulverización catódica C-Mag en ciertas realizaciones de ejemplo, que implicaron hacer modificaciones de hardware y software en dos zonas de revestimiento de ensayo. Como se ha mencionado anteriormente, una o ambas de las zonas de la capa de recubrimiento de ciertas realizaciones de ejemplo pueden estar configuradas para realizar el control en circuito cerrado de la electricidad, flujo de gas, y/o la combinación de electricidad y flujo de gas, p. ej., durante la deposición de óxidos metálicos, junto con el sensor/controlador Lambda. Por ejemplo, una primera zona de la capa de recubrimiento se puede utilizar para depositar ITO utilizando tanto la electricidad como la combinación de modos de control de la electricidad y flujo de gas, mientras que una segunda zona de la capa de recubrimiento se puede utilizar para depositar ZnAlOx utilizando el modo de control de electricidad.

Varios parámetros del proceso de ITO se desarrollaron para el uso en la primera zona de la capa de recubrimiento en ciertas realizaciones de ejemplo. Fue posible conseguir un revestimiento de ITO utilizando una potencia de 25 kW, una velocidad de línea de 1m/min, y un flujo de Ar a 600 ccem. ITO tenía aproximadamente un espesor de 100 nm y tenía una pérdida de absorción de cinta transversal no más de 3 % en el espectro visible. La resistencia laminar era inferior a 200 ohmios/cuadrado. Un sensor Lambda se utilizó para proporcionar un control de circuito cerrado, ya sea con electricidad o con la combinación del modo de electricidad y flujo de gas. Optimizaciones adicionales para mejorar la uniformidad del espesor se describen a continuación.

En virtud de la combinación del modo de control de electricidad y flujo de gas, se fabricaron películas finas de ITO de 70 nm con resistencia laminar de la cinta transversal inferior a 200 ohmios/cuadrado y la pérdida de la absorción inferior a 1 %. El centro de la película fue aproximadamente un 9 % más grueso que los dos lados, como se muestra en la Fig. 14. A una velocidad de línea de 1 m/min, se observaron 3 bandas en hojas de prueba. El bandeo es causado principalmente por la diferencia de absorción, no por el espesor. Como se describe con mayor detalle a continuación, con un aumento de la presión, el bandeo llega a ser menos significativo. El proceso de flujo de Ar a 600 es preferido al de 400, y aumentos adicionales aún son más preferibles. La reducción de la velocidad de rotación del objetivo también mejora la diferencia entre las bandas. Por lo tanto, se utilizó 5 rpm durante el desarrollo del proceso, en lugar de 20 rpm, y reducciones adicionales aún son más preferibles.



En el modo de control de electricidad, se fabricó ITO con un espesor de 100 nm con lámina de cinta transversal de resistencia inferior a 200 ohmios/cuadrado y con pérdida de absorción inferior a 3 %. Con la compensación de la pérdida de la absorción y la conductividad, el bandeo se elimina. Sin embargo, se observó una variación  $R_f$  de la cinta transversal superior al 23 % como se muestra en la Figura 14. El análisis adicional muestra que la uniformidad de espesor es poco deseable a los fabricados en la combinación del modo de control de electricidad y flujo de gas. La uniformidad poco deseable puede ser causada principalmente por una tasa de bombeo superior en el centro que en los dos extremos. Sin embargo, como se discute con mayor detalle a continuación, el aumento del flujo de Ar adicional y/o la obstrucción de la bomba central mejora la uniformidad. Al disminuir la rotación del objetivo también se mejora la ventana de proceso para lograr la pérdida de absorción reducida. Reemplazar una barra magnética fija con una ajustable también mejora la uniformidad.

La baja conductividad de ZnAlOx al utilizar el controlador del sensor Lambda en el modo de control de electricidad también se verificó en la segunda zona de la capa de recubrimiento.

La Fig. 14 muestra la variación del espesor de la cinta transversal de las películas finas de ITO fabricadas bajo el control del controlador del sensor Lambda en dos modos diferentes de acuerdo con las condiciones del proceso de ejemplo descritas en esta sección. La Fig. 15 incluye propiedades de películas finas de ITO fabricadas en diferentes modos de control. En particular, la Fig. 14 muestra  $R_f$  de una cinta transversal y el espesor de ITO depositado en un caudal de Ar a 600 ccem bajo diferentes modos de control del sensor Lambda. Con el modo de control de electricidad, la configuración del sensor lambda estaba en 273,3 mV y el flujo de O2 total era de 486,8 ml. Con la combinación de los modos de control de electricidad y flujo de gas, la configuración del sensor Lambda estaba en 277 mV. Ambos modos tenían la fuente de alimentación eléctrica ejecutada en torno a 25 kW durante la deposición de ITO.

Ventajosamente, no se observó ningún daño o degradación respecto a los objetivos de InSn tras un uso de 600 kWh. La potencia máxima y la presión de los objetivos rotatorios de InSn experimentadas fueron no más de 27 kW y 7 mhPa, respectivamente.

#### EJEMPLO DE OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE DEPOSICIÓN DE ITO CON CAPA ÚNICA

A continuación se describen los resultados de un proceso de optimización de ITO de ejemplo. De forma breve, era posible obtener películas de ITO con una resistividad de aproximadamente 1 mOhmio-cm con niveles de absorción a 3-5 %. El uso de oxígeno gaseoso de compensación para equilibrar la uniformidad del espesor resultó en un pico del espesor sistemático en el centro de la hoja. Este pico fue aproximadamente un 7-10 % superior a las áreas periféricas y se acompañó por un aumento en la absorción, lo que indica un déficit de oxígeno en el área central. Otras mejoras pueden ser posibles cuando se utiliza una forma más dedicada para ajustar el gas de compensación, como se discute con mayor detalle a continuación. Se apreciará que el espesor de la superficie de revestimiento varíe preferentemente menos de aproximadamente 10 %, más preferentemente menos de aproximadamente 7 %, aún más preferentemente menos de aproximadamente 5 %.

La absorción en la lámina (p. ej.,  $100-Y_T-Y_{RF}$ ) resulta ser un parámetro estrechamente correlacionado con variaciones del espesor y por lo tanto puede ser utilizado como una guía rápida para ajustar la uniformidad. Los valores objetivo se encuentran en el intervalo de aproximadamente 3 %-4 %. En el 2 %, la resistencia laminar se incrementa muy rápidamente normalmente a números elevados, lo que indica una sobreoxidación. La resistencia laminar/resistividad específica mostró un mínimo de niveles de absorción de aproximadamente 10 %. Se eleva bruscamente por debajo de 2,5 % y con una dependencia mucho más débil hacia niveles de absorción más altos.

Los ajustes en la configuración Lambda (composición) hacia películas menos absorbentes potencian pequeñas variaciones en el espesor/uniformidad de la composición. Así, las películas de baja absorción son las más sensibles a las variaciones de uniformidad.

En lugar de ajustar y visualizar las configuraciones de compensación como porcentaje del flujo total de compensación o como valores ccem absolutos, también es posible examinar la desviación relativa de una distribución uniforme de gas. Utilizando el enfoque anterior, a veces es difícil "ajustar" la uniformidad sin necesidad de utilizar un enfoque de "ensayo y error". El uso de este último enfoque, la correlación entre las variaciones de espesor/absorción y la configuración es más comprensible y por lo tanto más fácil de controlar, especialmente cuando se utiliza una representación gráfica.

Se observaron variaciones en el bandeo o espesor/absorción en dirección del transporte sólo en capas de absorción relativamente alta (p. ej., absorción > 20 %). Para las capas más transparentes, no hubo bandeo visible posterior a la optimización del circuito de control.

El uso del "modo de electricidad" para el controlador Lambda era ventajoso, ya que la operación tiene lugar en un intervalo en el que ocurren variaciones relativamente rápidas y el control de flujo habría sido demasiado lento para equilibrar las fluctuaciones del proceso periódico posiblemente relacionadas con la rotación del objetivo.

La reducción de la velocidad de rotación del objetivo a 3 rpm mejoró aún más la estabilidad, mientras que el aumento temporal de la velocidad de rotación a 12 rpm resultó en una vuelta inmediata del cátodo en el modo óxido sin ser capaz de estabilizar el cátodo en el mismo punto de operación.

- 5 La presión se aumentó a aproximadamente 8,7 hPa por medio del aumento del flujo de Ar a 800 ccm. El aumento de 600 ccm a 800 ccm mejora aún más la uniformidad de la resistencia laminar y aumentó el espesor obtenible en aproximadamente un 10 % a niveles de potencia similares. Sorprendente e inesperadamente, el intervalo de transición de metálico a oxidado se desplazó para reducir los niveles de flujo de oxígeno a un flujo superior de Ar, lo que indica que una presión más alta potencia la oxidación del tubo a pesar del rendimiento de pulverización catódica mayor, que se comportó como se esperaba y normalmente requeriría más gas reactivo para mantener la misma composición pelicular. Esto puede ser resultado del suministro de gas principalmente detrás de los tubos (entrada de gas del tragante).

#### Configuración y procedimientos generales

- 15 La Fig. 3 muestra la configuración utilizada para la muestra de una única capa de ITO producida de acuerdo con una realización de ejemplo. Esta muestra se puede utilizar para producir muestras de pilas completas. El punto establecido de lambda era de 272 mV, y la velocidad de transporte fue de 1 m/min. El gas Ar se dividió en un 80 % en la entrada de gas del tragante y un 20 % en la parte inferior. El flujo de oxígeno en las barras principales inferiores se fijó a 90 ccm, y el oxígeno de compensación, así como el flujo de oxígeno total restante, se suministró en las entradas de gas del tragante. La velocidad de rotación del tubo se fijó en 3 rpm. Todas las demás muestras discutidas a continuación se efectuaron con parámetros similares, con la excepción de variaciones en el flujo y la configuración de Lambda específicamente mencionados.

- 25 Para evaluar las propiedades de las películas depositadas, 24 muestras (aprox. 4 "x 4") se cortaron a través del sustrato para evaluar la uniformidad de la cinta transversal. Estas muestras se midieron en el Hunter UltraScan XE para T, RF y RG. La resistencia laminar se midió utilizando un ohmiómetro sin contacto. Utilizando los datos espectrales del espesor de las mediciones ópticas, se estimaron n y k para todas las muestras utilizando OptiRe, dispuestas con un modelo apropiado. Los datos obtenidos se utilizaron para ajustar el perfil de uniformidad y la composición de la capa.

#### Circuitos de histéresis

- 35 Se tomaron circuitos de histéresis de flujo de oxígeno frente a la presión parcial de oxígeno (señal Lambda) para la configuración de Ar a 600 y 800 ccm utilizando un procedimiento automatizado en la unidad de control del proceso Lambda, que permite reajustar el valor del caudal con rampa de flujo de gas y la recogida de datos a una tasa predefinida de tiempo. Esto, a su vez, permite que el comportamiento dinámico del proceso se estime, diferenciando así entre configuraciones geométricas tales como, por ejemplo, velocidad de rotación, ubicación de los suministros de gas, etc. Se apreciará que un circuito de histéresis sea representativo únicamente si la uniformidad a través del cátodo está dentro de un intervalo razonable, ya que los parámetros medidos son promedios para todo el cátodo y pueden distorsionarse de manera significativa cuando un cátodo está funcionando en un modo asimétrico. También se apreciará que diferentes caudales de Ar tengan probablemente un impacto en el comportamiento de histéresis, así como una velocidad de rotación del tubo y la distribución de gas entre el gas del tragante y de fondo.

- 45 La Fig. 4 compara los datos tomados por el flujo de Ar a 600 ccm y 800 ccm en condiciones del proceso constante (p. ej., distribución de electricidad y gas). El flujo de oxígeno principal superior se incrementó en primer lugar a partir de 200 ccm a 500 ccm a una velocidad constante de 5 ml/s y, tras establecer el objetivo durante unos minutos, se invirtió utilizando la misma velocidad de la rampa descendente. Los valores de flujo de oxígeno mostrados en la gráfica son sólo la parte variable del oxígeno. Para obtener el flujo total de oxígeno, es necesario añadir 90 ccm suministrado en la parte inferior y 130 ccm utilizados en los segmentos de compensación, que se fijaron durante el ensayo.

- Los valores de "UP" son los datos tomados cuando se aumenta el flujo de oxígeno a partir de los valores bajos de flujo, y estos valores son los más apropiados para las capas conductoras de ciertas realizaciones de ejemplo. La barra horizontal en el gráfico marca el nivel de operación del sensor Lambda requerido para obtener una capa de ITO de baja absorción y elevada conductividad. Sorprendente e inesperadamente, el punto de operación se encuentra dentro de la región pronunciada de la transición de una cobertura de la superficie objetivo metálica a oxidada.

- 60 Sorprendente e inesperadamente, el flujo de oxígeno que desencadena la transición es aproximadamente 40 ccm inferior para el caso con Ar a 800 ccm en comparación con el caso de Ar a 600 ccm. El mayor flujo de Ar y la presión del proceso más alta resultante conducen a una tasa superior de erosión del objetivo, que de hecho es confirmada por las muestras que se ejecutan para estas condiciones en el mismo punto establecido. Sin embargo, una tasa superior de erosión del objetivo (metal) requeriría normalmente más oxígeno para obtener una composición comparable en la película. El comportamiento inusual observado puede explicarse en este caso por una tasa de oxidación de la superficie objetivo superior durante el tiempo en que la superficie objetivo está fuera del plasma de

erosión causado por la presión más alta (más colisiones con oxígeno). La diferencia en la oxidación de la superficie objetivo observada en este caso se ve potenciada por la lenta velocidad de rotación y el gas reactivo suministrado principalmente en la parte posterior de los tubos.

5 La tasa de variación en el punto de operación típico está estrechamente relacionada con el comportamiento dinámico del proceso. Una transición pronunciada hace que sea cada vez más difícil estabilizar el proceso utilizando un circuito de control de realimentación activa. Los tiempos de respuesta dinámicos de un sistema tan grande se encuentran en el intervalo de segundos o mayor y, por lo tanto, cualquier fluctuación o desviación, que a menudo ocurre mucho más rápidamente, no se pueden estabilizar. La Fig. 5 muestra la gráfica de transición obtenida para Ar a 800 ccm, con la tasa de variación en la señal Lambda incluida. En el punto de operación típico, se observa una tasa de variación de aproximadamente -2,0 a -3,5 mV/s para el cambio de caudal dado. Cuanto más pequeño sea en términos absolutos esta tasa de parámetro de variación, más fácil resultará controlar el proceso. En este caso, la tasa ya es demasiado grande para trabajar con un circuito de control de flujo, que tiene un tiempo de respuesta de aproximadamente 1-2 s debido al volumen de las barras de gas y de la respuesta del controlador de flujo. Para superar este reto, es posible trabajar un circuito de control de potencia.

La Fig. 5 muestra una asimetría considerable en la tasa de variación entre la transición metal a óxido y la transición óxido a metal, que es mucho más rápida y por lo tanto sería mucho más difícil de controlar. La ejecución de este tipo de análisis para diferentes geometrías de suministro de gas y de rotación del tubo es útil en la selección de las condiciones favorables para un requisito de proceso dado. En este caso, es deseable mantener la transición metal a óxido en el objetivo lo más lenta posible, que fue posiblemente conseguido a expensas de la transición óxido a metal.

#### Parámetros de película utilizando una presión baja y alta de Ar (Ar a 600 ccm vs. Ar a 800 ccm)

25 Las capas únicas obtenidas con un flujo de Ar a 600 ccm (ID 08) y Ar a 800 ccm (ID09) y la configuración idéntica en el punto de operación preferido se evalúan en las siguientes gráficas. La presión del proceso cambió de  $7,3 \times 10^{-3}$  a  $8,8 \times 10^{-3}$  mbar a causa de un mayor flujo de Ar. Las muestras se realizaron con una velocidad de transporte de 1 m/min.

30 Las Figs. 6a y 6b muestran los perfiles de espesor y resistividad para las muestras de alta y baja presión, respectivamente. Las películas exhiben un perfil de espesor similar, que no estaba calibrado específicamente. En las muestras de baja presión, el espesor varía entre aproximadamente 82 a 100 nm, mientras que está comprendido entre aproximadamente 91 y 115 nm para la muestra de alta presión. En general, esto representa un aumento de aproximadamente 10 % en el espesor debido a la presión más alta. La resistividad específica se calculó a partir del espesor y la resistencia laminar medida y se incluye en la gráfica. Para la muestra de alta presión, la variación de la resistividad es considerablemente más pequeña y por lo tanto indica una mejora en la uniformidad composicional. Dada la tasa de deposición mayor junto con la mejor uniformidad composicional, el mayor flujo de Ar se consideró conveniente (aunque no se requiere para todas las realizaciones de la presente invención) y se utilizó para los siguientes ensayos.

#### Impacto de la configuración Lambda sobre la uniformidad

45 Una serie de muestras se produjo con diferentes configuraciones en el punto establecido de control Lambda. Es decir, las Figs. 7a-f muestran una serie de perfiles de espesor y resistividad para los puntos variables establecidos de control Lambda. El perfil se calibró inicialmente lo más finamente posible para una muestra que aún tenía aproximadamente una absorción del 15 % (ID15 mostrado en la Fig. 7a), y el punto establecido se reduce entonces en las etapas de 1 mV para reducir la absorción general. Al final de la serie, se eligió el punto establecido que muestra un nivel de absorción de aproximadamente 3-5 % y se volvió a calibrar (ID25 mostrado en la Fig. 7f).

50 La serie muestra que el espesor cae y la resistencia laminar se eleva de manera considerable más rápidamente hacia el lado de la bomba con la disminución del punto establecido Lambda para la región de vista/centro. Sin embargo, parece que ya había quizás demasiado oxígeno gaseoso de ajuste en el lado de la bomba en la muestra inicial. Moviéndose a una menor absorción parece potenciar un desequilibrio de gas de ajuste y hacerlo simplemente más visible.

60 Haciendo un ajuste apropiado en el gas de compensación para la muestra 25 (Fig. 7f), que se ejecutó a una configuración similar como ID20 (Fig. 7c), se restaura el perfil de uniformidad. La Fig. 8 muestra la desviación de la distribución uniforme que regresó a todas las muestras, aunque puede ser deseable reducir al menos una parte de la cantidad de oxígeno en el lado de la bomba, incluso para la muestra ID25. El gas de ajuste también se movió en cada una de las muestras, y esto se muestra a lo largo del eje x en la Fig. 8.

65 La gráfica de ajuste muestra la desviación en porcentaje de flujo de una distribución uniforme de oxígeno teniendo en cuenta la compensación y el flujo principal y el número de boquillas por segmento. La corrección en ID 25 era principalmente un pequeño aumento de nivel de oxígeno en la vista lateral, que ayudó a la uniformidad del espesor en cierto modo. Sin embargo, para eliminar el pico lateral de la bomba en la resistencia laminar se requeriría una

reducción en el segmento PI, que también debe reducir la inclinación en la uniformidad del espesor hacia el lado de la bomba. Una discusión más detallada sobre el calibrado de la uniformidad se indica a continuación.

#### Uniformidad del espesor y absorción

5 Como se ha señalado anteriormente, al parecer se produce una buena correlación entre la uniformidad del espesor y la absorción calculadas a partir de  $100 - Y_T - Y_{RF}$  (todos los datos incluyen la absorción de vidrio). Esto puede proporcionar una forma sencilla para determinar las desviaciones y hacer correcciones sin necesidad de tener que calcular los datos de espesor reales. Se muestran ejemplos en las Figs. 9a-b.

10 La Fig. 9a es la muestra ID25 discutida en la sección anterior, que parece tener demasiado oxígeno en el lado de la bomba. La absorción no muestra los detalles completos del pico central, pero tiene claramente una inclinación hacia el lado de la bomba. También, se nivela aproximadamente un 2,5 %, lo que indica que la película ya está sobreoxidada en esta región, que es la razón del fuerte incremento de la resistencia laminar. La Fig. 9b muestra la muestra ID10, que era una muestra de calibrado intermedio con considerable falta de uniformidad y absorción. Como se muestra en la Fig. 9b, la absorción cumple bastante bien el perfil de espesor calculado.

15 La correlación es particularmente útil para las muestras que muestran niveles de absorción por encima de aproximadamente 3 %. Los niveles de absorción más bajos indican una situación de sobreoxidado y por lo tanto ya no contienen una información relacionada con el espesor. Sin embargo, para el tipo actual de películas, que deben ser conductoras, esto no supone una restricción, ya que una pequeña cantidad de absorción es útil para mantener la baja resistencia de la lámina.

#### Visualización del flujo de gas de ajuste

25 Las Figs. 10a-c representan diferentes formas de visualizar los flujos de gas de compensación utilizados durante el calibrado de las capas únicas. Estas visualizaciones son ilustrativas. ID16 se refiere a la configuración final que podría ser utilizada para la producción de muestras de pilas completas. La Fig. 10a representa los valores de flujo como se introdujeron y se muestran en la consola. La Fig. 10b representa la diferencia entre los valores actuales de flujo y la distribución uniforme ideal para la cantidad dada de gas de ajuste. Esto simplemente tiene en cuenta el número de boquillas para los diferentes segmentos. La Fig. 10c representa finalmente la desviación relativa de los valores de flujo en tanto por ciento en comparación con una situación de suministro uniforme de gas, teniendo en cuenta el flujo total de oxígeno gaseoso (incluyendo el flujo principal).

30 Comparando el flujo con una distribución uniforme ideal hace que sea más fácil visualizar el impacto en el perfil final de distribución del espesor. La técnica que utiliza la desviación relativa de todo el flujo de oxígeno es muy probablemente el enfoque más "universal", ya que abarca las situaciones de diferentes niveles de potencia y diferentes configuraciones globales de flujo de compensación, que cambian completamente la situación general. Así, en ciertas realizaciones de ejemplo, una interfaz de usuario puede estar configurada para permitir a un usuario ajustar y mostrar la configuración de compensación como desviaciones relativas de una distribución uniforme de gas.

#### Ajuste de la uniformidad

45 Las Figs. 11a-h resumen los movimientos en las configuraciones de gas de compensación para obtener un perfil de espesor y resistencia razonablemente uniforme. Las figuras y el análisis proporcionan indicios en cuanto se mueve la sensibilidad del gas de compensación. También muestran que, en esencia, los perfiles de compensación finales se ven como el mejor aspecto sorprendentemente similar cuando se observa bajo la escala apropiada. Esto significa que el perfil de la uniformidad es principalmente un patrón definido por el módulo de cátodo (bombas) o el objetivo/barras magnéticas, y no una variación aleatoria. A pesar de que la uniformidad pueda estar limitada por la configuración actual por factores que no pueden ser modificados por las configuraciones de gas de compensación, existe una buena probabilidad de obtener mejoras adicionales mediante el trabajo en la geometría del módulo/cátodo de deposición.

50 La Fig. 11a muestra el punto de partida para el calibrado. El movimiento de gas de compensación realizado antes de la segunda muestra era demasiado y se volteó el perfil del espesor completamente. A partir de ahí, se tomaron movimientos graduales para aplanar la distribución del espesor. Las configuraciones finales sobre ID16 (en la Fig. 11h) se ven razonablemente planas para una uniformidad del espesor a pesar del pico característico en el centro. Sin embargo, basándose en la resistencia y la pequeña inclinación en el espesor hacia el lado de la bomba aún puede haber demasiado oxígeno que fluye en los segmentos laterales de la bomba.

55 La Fig. 12 resume los movimientos de gas de compensación discutidos anteriormente y muestra la desviación relativa del flujo de oxígeno de una distribución plana. Basándose en la Fig. 12, parece que sólo se requería un ajuste menor para llegar a ID16 desde el conjunto de partida de ID02. El problema era más bien el rebasamiento en la segunda etapa y la inversión gradual de esa configuración.

60

Si las configuraciones de compensación final para ID25 anterior que produjo claramente un mejor perfil se comparan con ID16 en este caso, parece que moverse más hacia la configuración final ID25 habría dado mejoras adicionales, en particular, desplazando el oxígeno de la sección PI a la sección VI.

- 5 La variación de presión total a través del módulo de la capa de recubrimiento se calculó para las dos mejores configuraciones ID16 (véase las Figs. 12 y 13a) e ID25 (véase las Figs. 8 y 13b) teniendo en cuenta la variación de velocidad de la bomba y la distribución del flujo de gas tal como se establece. El perfil de presión calculado coincide bastante bien con los perfiles de espesor invertidos. En ambos casos, la presión total es significativamente menor en el centro en comparación con los bordes dada la actual configuración del gas de compensación. Es probable que sean configuraciones que podrían evitar esta caída de presión. Sin embargo, cambiar esta configuración puede afectar a la uniformidad de la composición. Por lo tanto, otros enfoques para el gas de compensación para llegar a un perfil de "presión" plano pueden ser posibles. Aún más, se pueden realizar cambios en el hardware para reducir la asimetría requerida de las configuraciones de gas.
- 10
- 15 Una posible modificación del hardware implica que la regulación de la bomba se desplace alrededor del centro Turbo. Otra posible modificación implica el uso de barras magnéticas ajustables para reducir la tasa de pulverización catódica en el centro. Uno de los riesgos asociados con el calibrado de la barra magnética, sin embargo, es que las configuraciones requeridas pueden ser inversas a las configuraciones requeridas cuando se efectúan películas en modo oxidico en la configuración convencional. En el modo óxido (p. ej., para la producción de SnO<sub>2</sub>, ZnO, etc.) el perfil del espesor está normalmente en su punto más bajo en el centro. Esto es muy probablemente causado por el hecho de que las variaciones de presión de Ar dominan la tasa de erosión, y la baja presión en el centro se observa debido a la ubicación de las bombas. Para un proceso efectuado en el lado metálico, el gas reactivo (oxígeno) domina la tasa pero, en este caso, la baja presión de oxígeno aumenta la tasa de modo que puede esperarse una inversión. Por lo tanto, si la falta de uniformidad es impulsada a presión, sólo los ajustes del puerto de bomba conducirían a una mejora para ambos escenarios.
- 20
- 25

Aunque ciertas realizaciones de ejemplo se han descrito en la presente memoria al usar Ar, se apreciará que otros gases inertes se puedan usar en lugar de Ar o además de Ar.

- 30 Los valores de flujo tienden a ser términos específicos del equipo, ya que tienden a depender del tamaño del cátodo y la cámara, velocidad de la bomba, y/o similares. De este modo, la presión oscila de forma apropiada para ciertas realizaciones de ejemplo, expresada de una manera independiente del equipo, corresponde a aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar (o incluso más), mostrada con mayor detalle en las Figs. 13a y 13b para las realizaciones de ejemplo descritas en la presente memoria. Un intervalo de presión más preferible es de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar (o incluso mayor), y un intervalo de presión aún más preferible es de aproximadamente  $7 \times 10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbar (o incluso mayor).
- 35

- Si bien se puede decir que una capa o revestimiento particular esté "sobre" o "soportado por" una superficie u otro revestimiento (directa o indirectamente), otra capa o capas y/o revestimientos se pueden proporcionar entre los mismos. Así, por ejemplo, un revestimiento puede ser considerado "sobre" y "soportado por" una superficie, incluso si se proporcionan otra capa o capas entre la capa o capas y el sustrato. Además, ciertas capas o revestimientos pueden ser eliminados en ciertas realizaciones, mientras que otros pueden ser añadidos en otras realizaciones de la presente invención sin apartarse del espíritu global de ciertas realizaciones de la presente invención. Así, a modo de ejemplo, puede decirse que un revestimiento encapsulante aplicado en forma de sol-gel líquido de acuerdo con una realización de ejemplo está "sobre" o "soportado por" un material objetivo de pulverización catódica, incluso aunque puedan proporcionarse otros revestimientos y/o capas entre el revestimiento formado de sol-gel y el material objetivo.
- 40
- 45

- Si bien la invención ha sido descrita en relación con lo que se considera actualmente que es la realización más práctica y preferida, ha de entenderse que la invención no está limitada a la realización desvelada, sino por el contrario, tiene por objeto abarcar diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- 50

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el método:

- 5 proporcionar un artículo a recubrir;  
proporcionar un aparato de pulverización catódica que comprende:
- 10 una cámara de vacío,  
un primer y un segundo tubos cilíndricos rotatorios situados en estrecha proximidad entre sí en otra cámara  
de vacío, soportando el primer y el segundo tubos respectivamente un primer y un segundo objetivos de  
pulverización catódica que incluyen un material objetivo,  
al menos una fuente de alimentación eléctrica conectada de forma operativa al primer y al segundo tubos de  
pulverización catódica, y  
15 una entrada de gas del tragante situada próxima al primer y al segundo tubos y en un lado de los tubos  
opuesto al artículo a recubrir;  
proporcionar un flujo de oxígeno a la cámara de vacío por la entrada de gas del tragante;  
proporcionar un flujo de gas inerte a la cámara de vacío para aumentar la presión en su interior hasta  
aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mbares;  
20 rotar el primer y el segundo tubos a menos de aproximadamente 5 rpm;  
detectar el flujo de oxígeno en el interior de la cámara de vacío y/o una cantidad de electricidad aplicada al  
primer y al segundo tubos;  
detectar la presión parcial de oxígeno;  
ajustar el flujo de oxígeno y/o la cantidad de electricidad proporcionada por al menos una fuente de  
alimentación eléctrica para compensar cualquier variación detectada de presión parcial de oxígeno; y  
25 depositar un revestimiento sobre el artículo que se va a recubrir en la fabricación del artículo recubierto.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el gas inerte es Ar.

3. El método de la reivindicación 2, que comprende además:

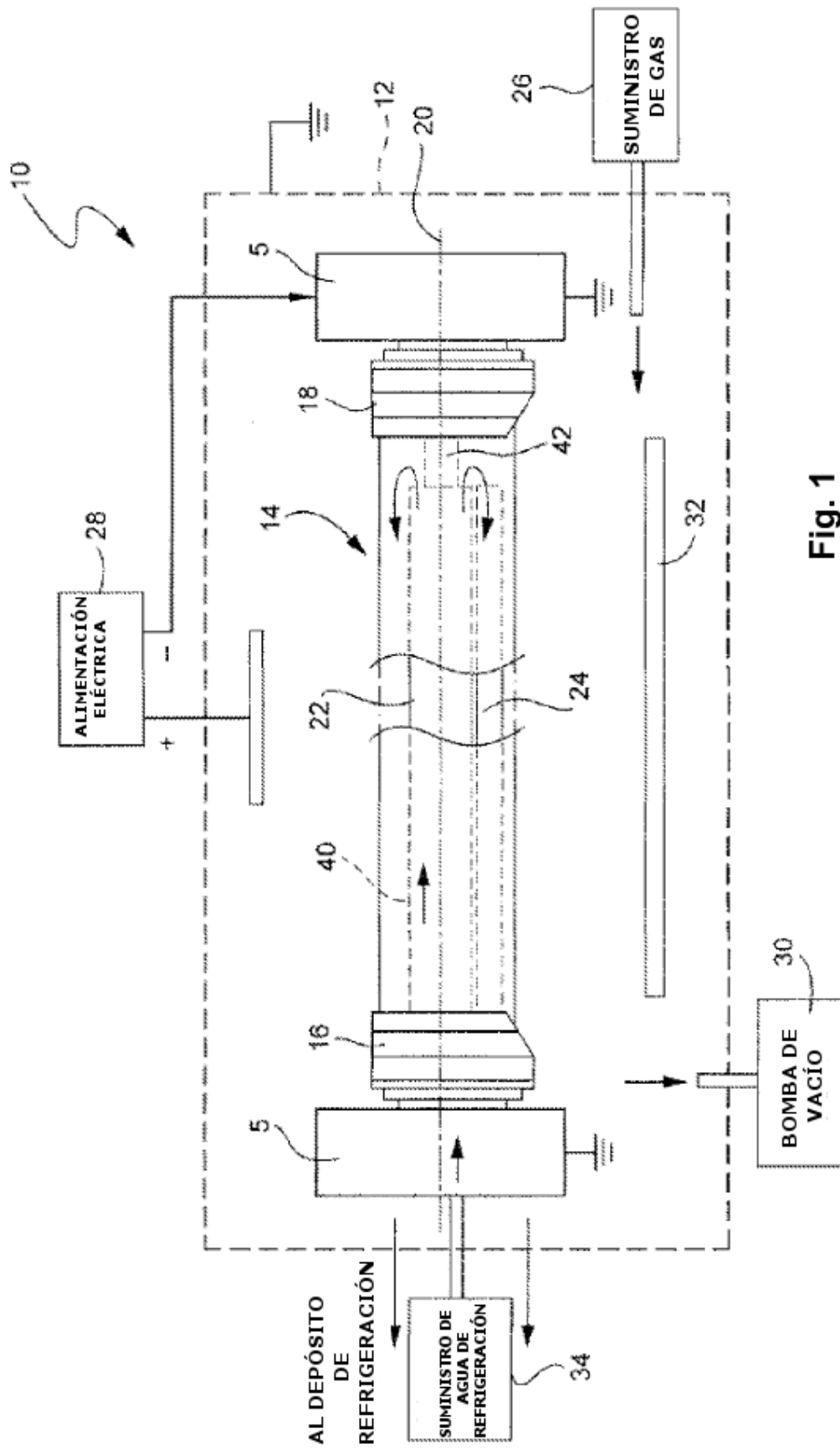
- 30 hacer rotar el primer y el segundo tubos a menos de aproximadamente 3 rpm;  
proporcionar el flujo de gas inerte a la cámara de vacío al menos aproximadamente a 800 ccem.

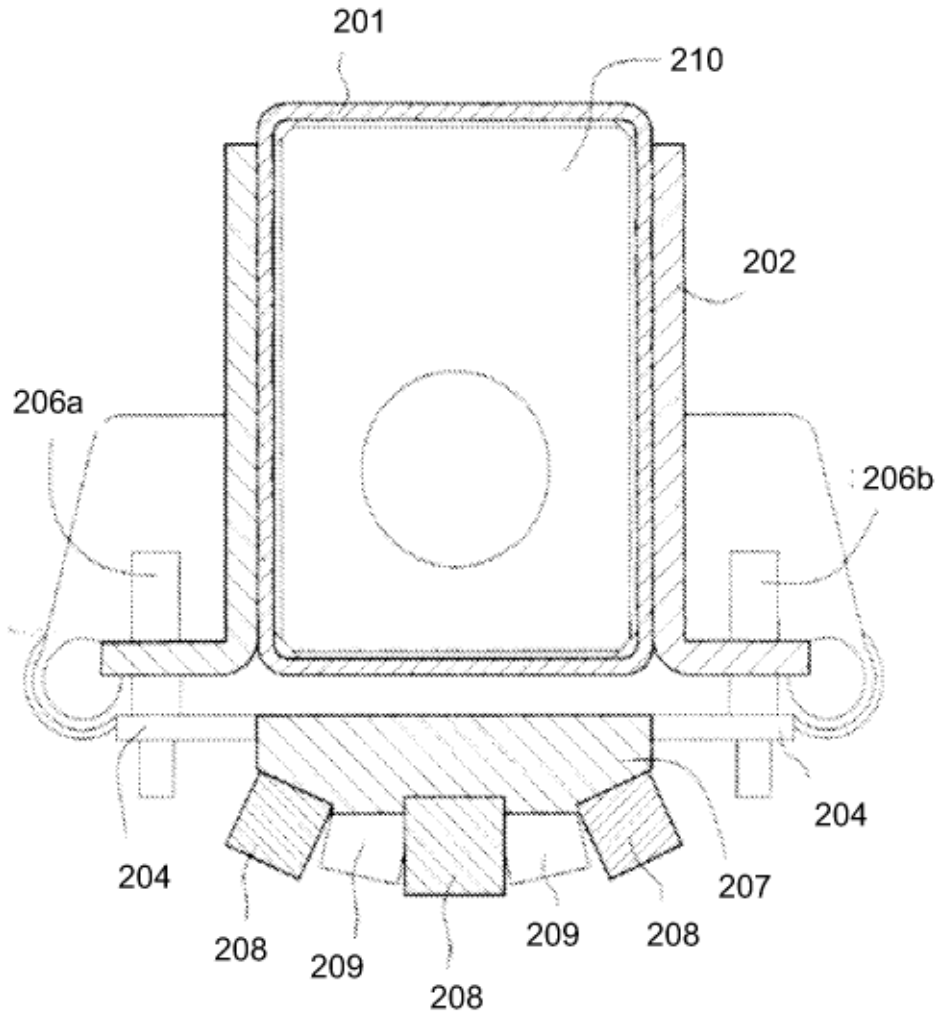
4. El método de la reivindicación 3, que comprende además proporcionar un flujo de oxígeno gaseoso de  
35 compensación a la cámara de vacío por al menos una segunda entrada de gas.

5. El método de la reivindicación 4, que comprende además visualizar y ajustar las configuraciones de  
compensación como desviaciones relativas de una distribución uniforme de gas, en donde aproximadamente el  
90 % del flujo de oxígeno se proporciona a través de la entrada de gas del tragante y en donde el flujo de oxígeno  
40 gaseoso de compensación se proporciona para ayudar en la uniformidad del espesor del revestimiento.

6. El método de la reivindicación 4, en el que el primer y el segundo objetivos de pulverización catódica son objetivos  
de una aleación de indio y estaño.

45 7. El método de la reivindicación 4, en el que el revestimiento es un revestimiento de óxido conductor transparente,  
seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en: ITO, ZnAlOx y SnSbOx.





**Fig. 2**



ID carga: 16													Tensi3n			Corriente			Presi3n		
Valores actuales																					
		Energía		Arg3n		Oxígeno		Nitr3geno		Gas de ajuste: % de segmentos											
	Mat	total	total	total	total	total	total	tipo	total	PO	PI	C	VI	VO	V	A	hPa				
C3todo 54	IT	27,2	800,8	414,5				Oxígeno	129,2	17,2	20,0	35,2	15,3	12,3	446,2	73,6	8,7				

Fig. 3

Gr3fica característica del barrido de 60 s de ITO C54: 3 RPM

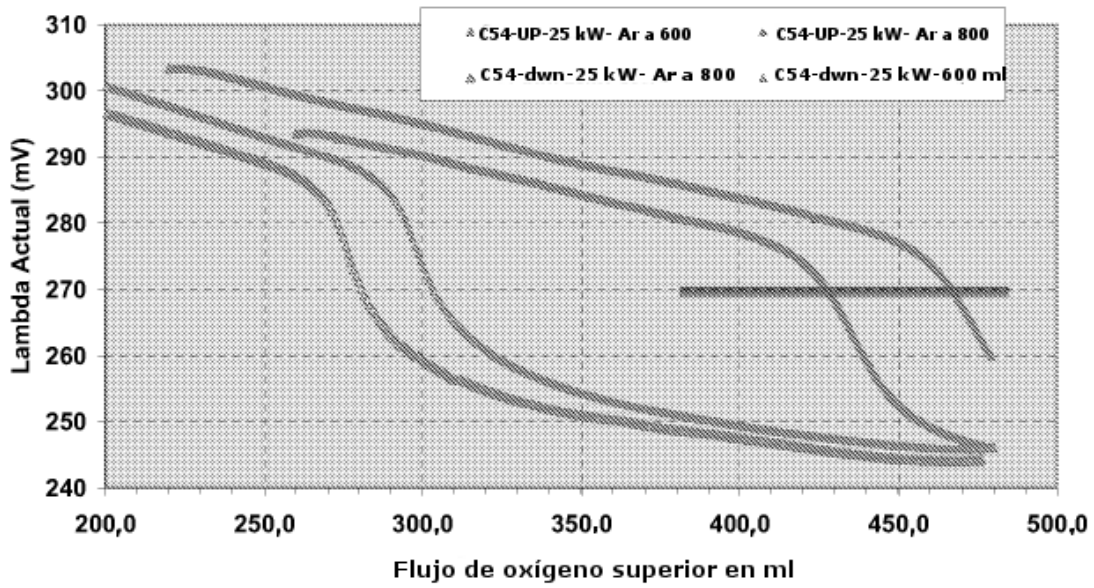
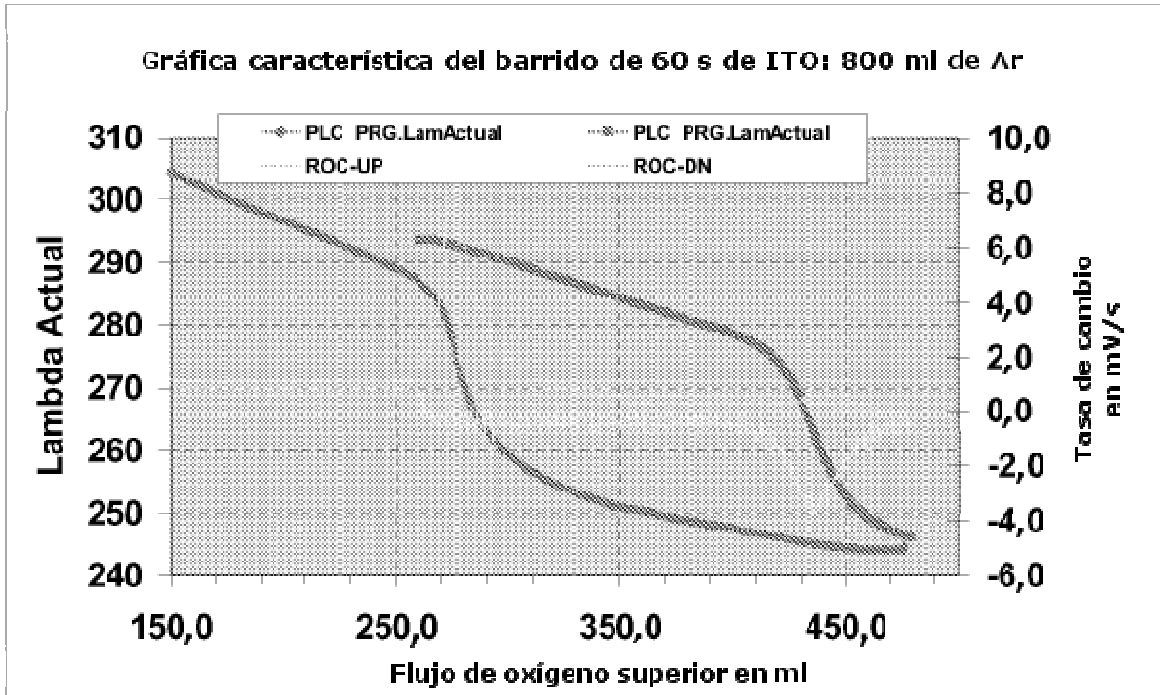
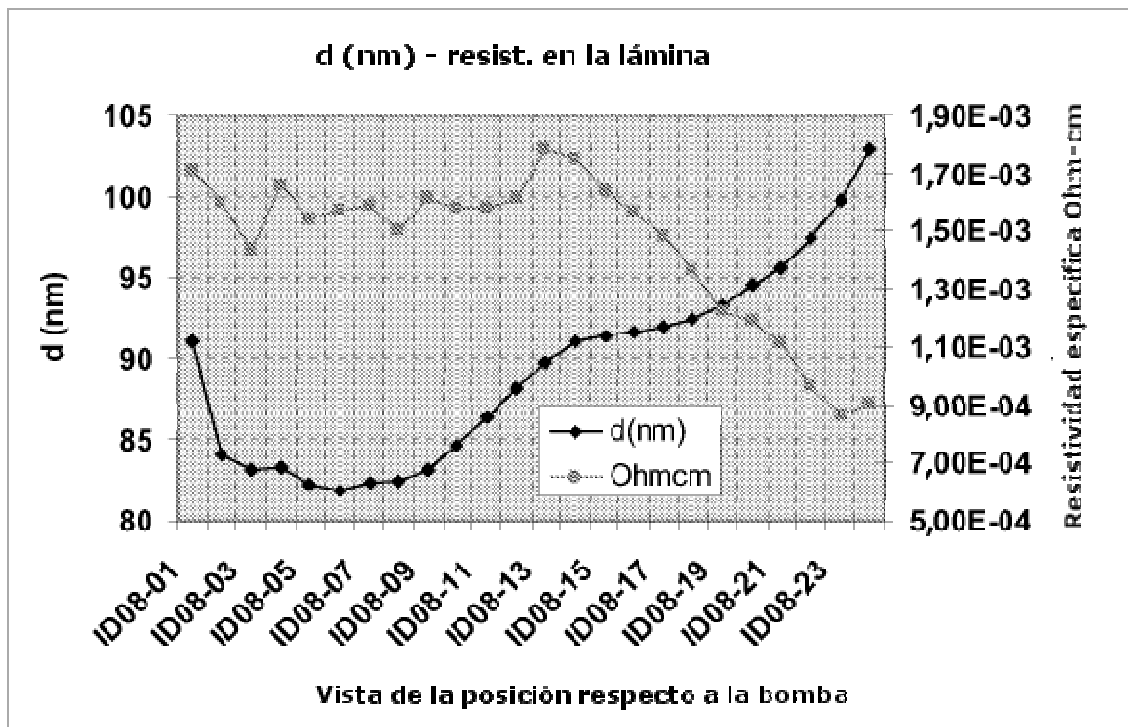


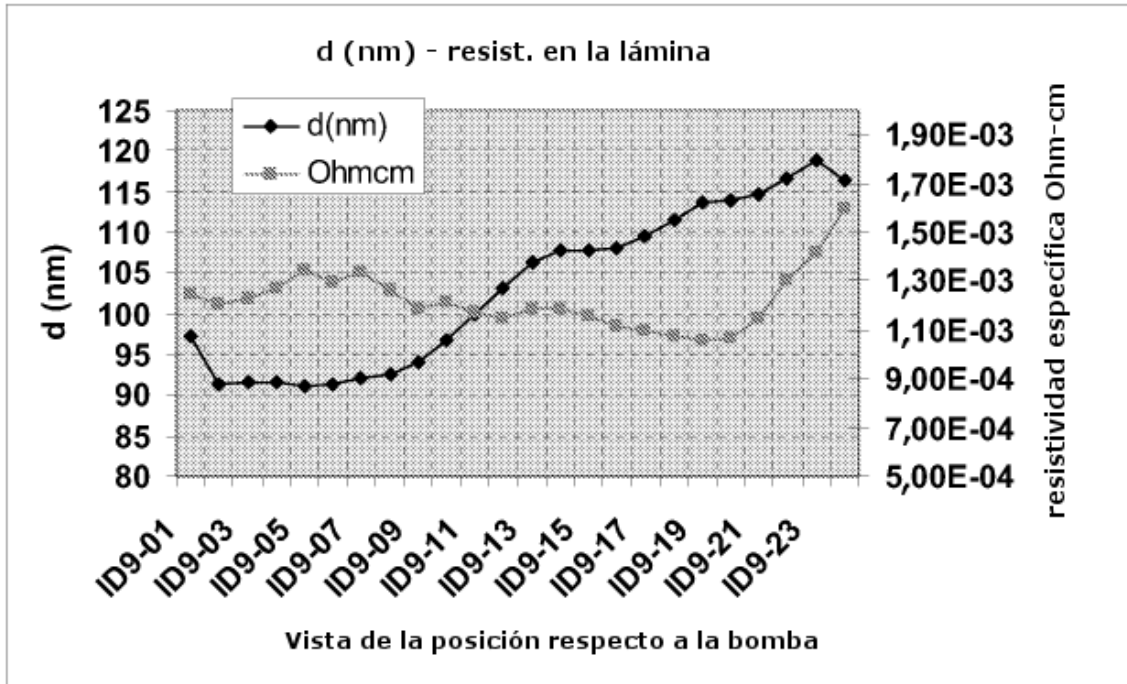
Fig. 4



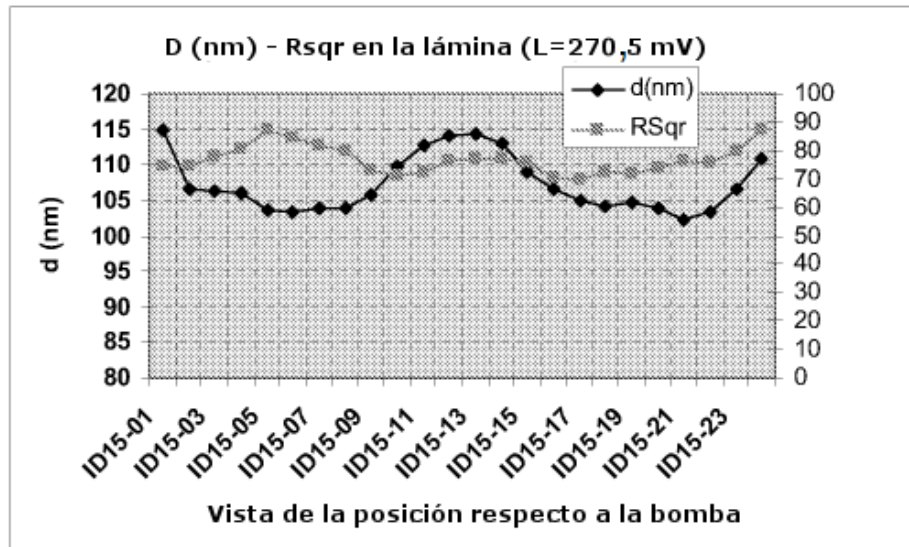
**Fig. 5**



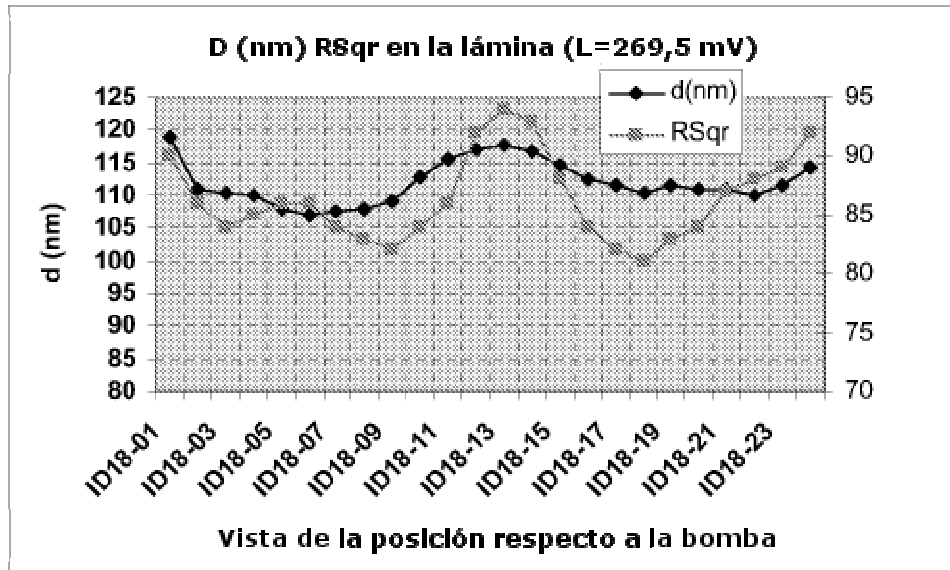
**Fig. 6a**



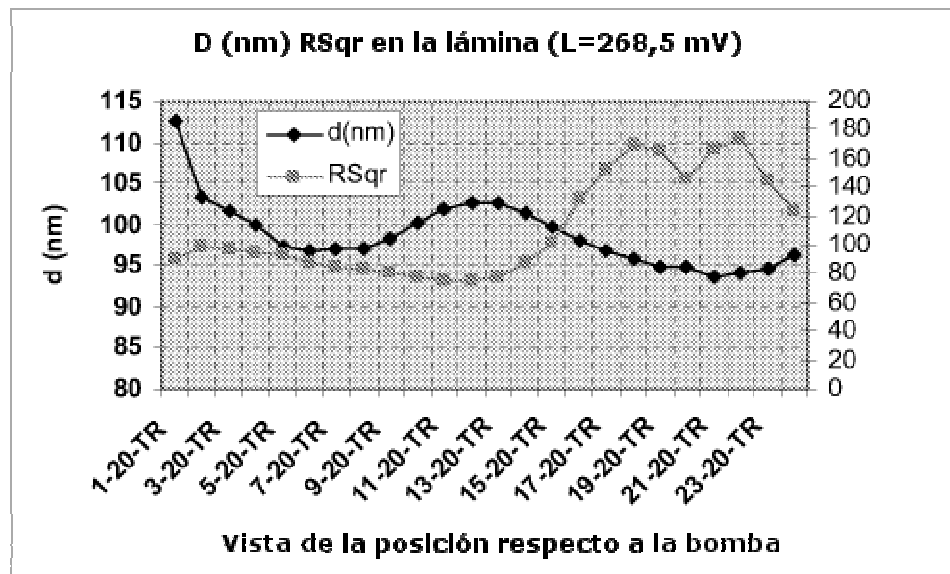
**Fig. 6b**



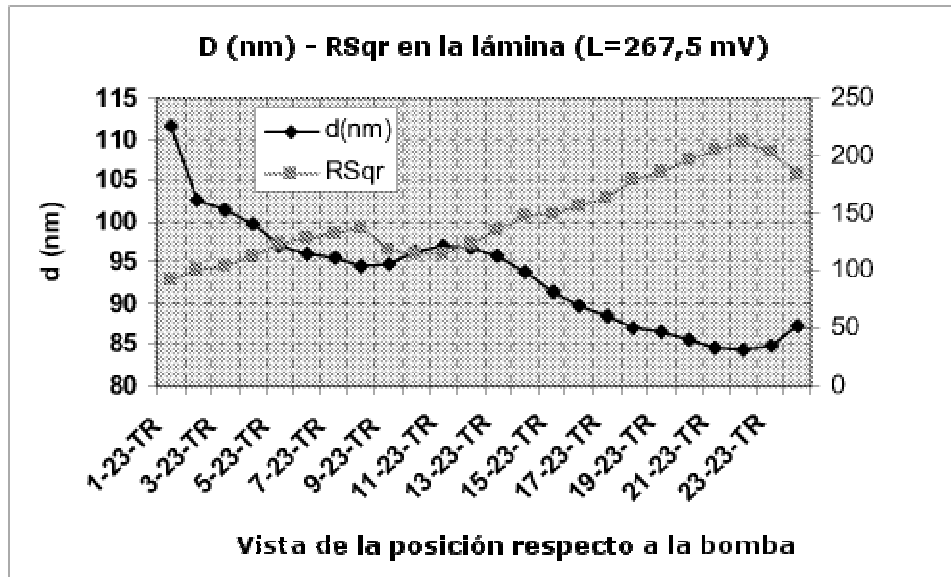
**Fig. 7a**



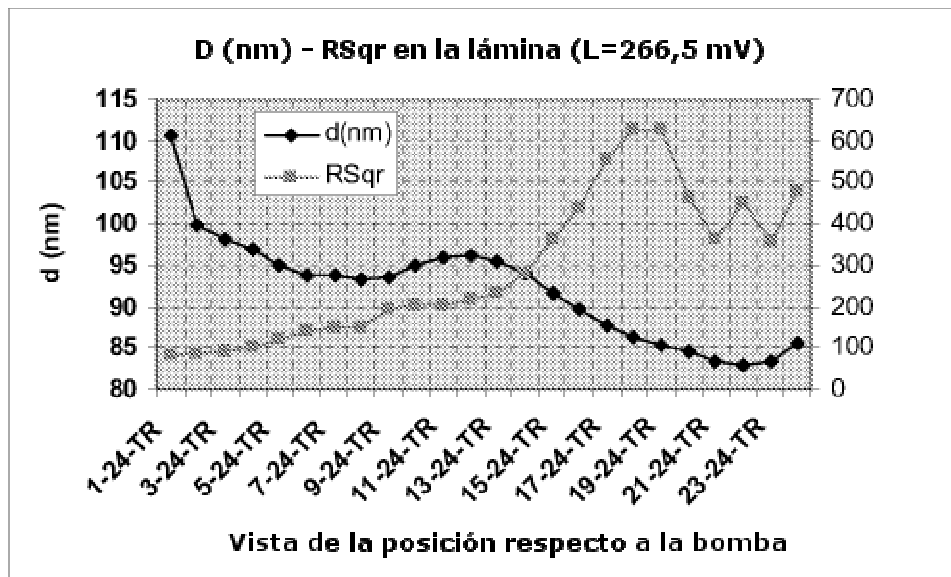
**Fig. 7b**



**Fig. 7c**



**Fig. 7d**



**Fig. 7e**

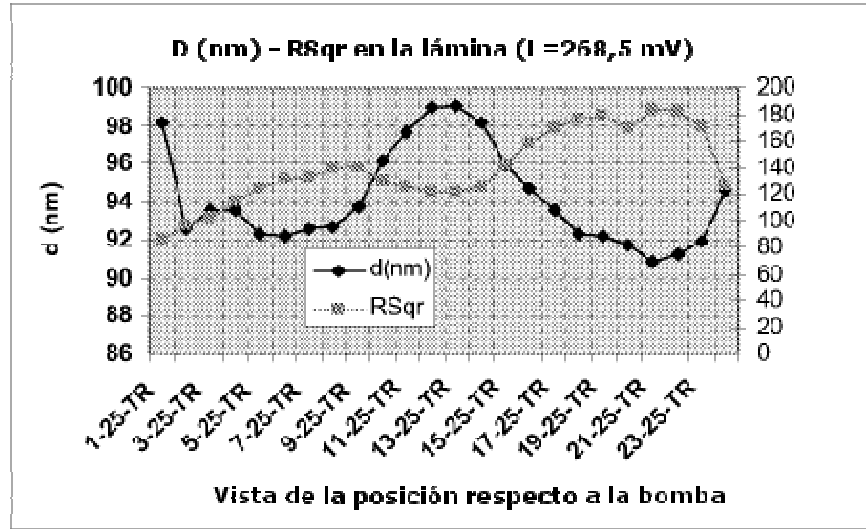


Fig. 7f

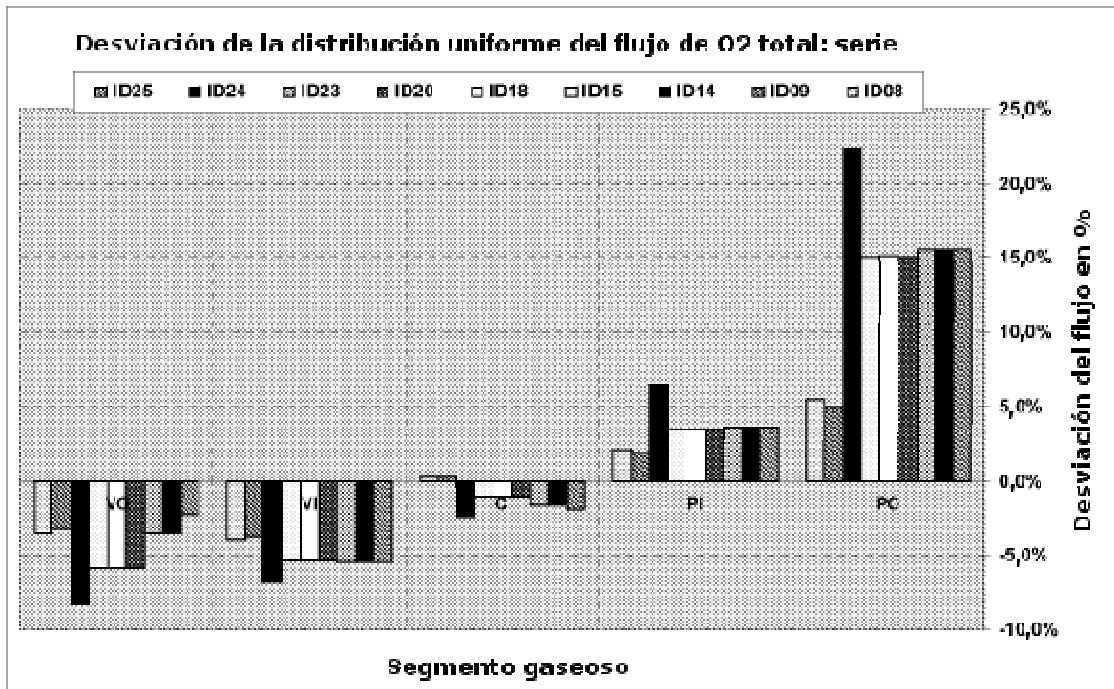
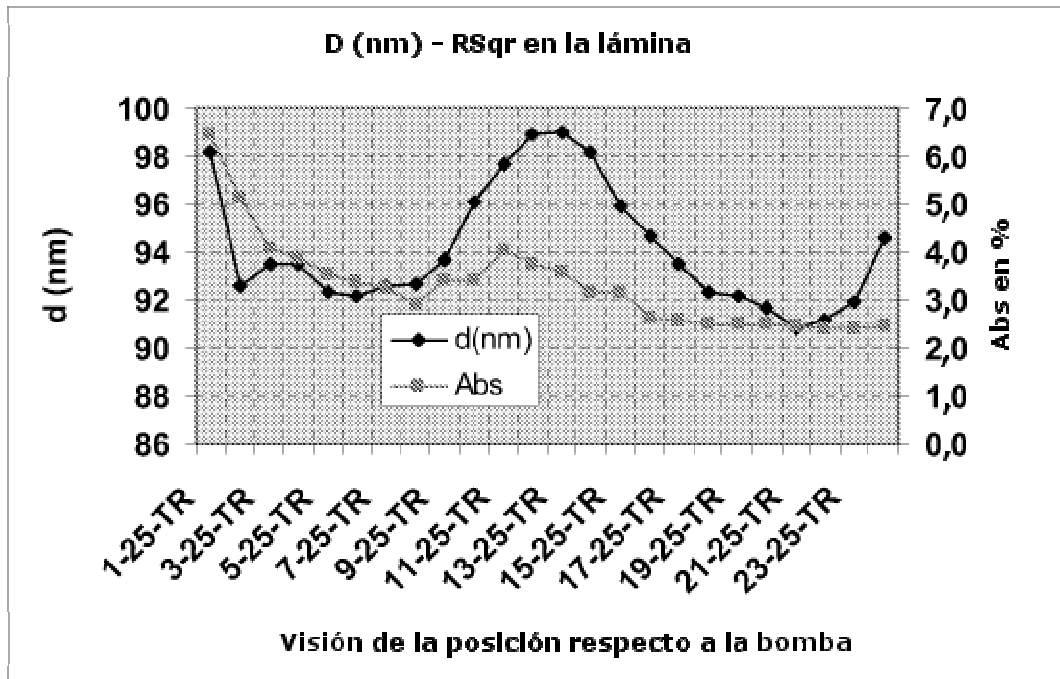
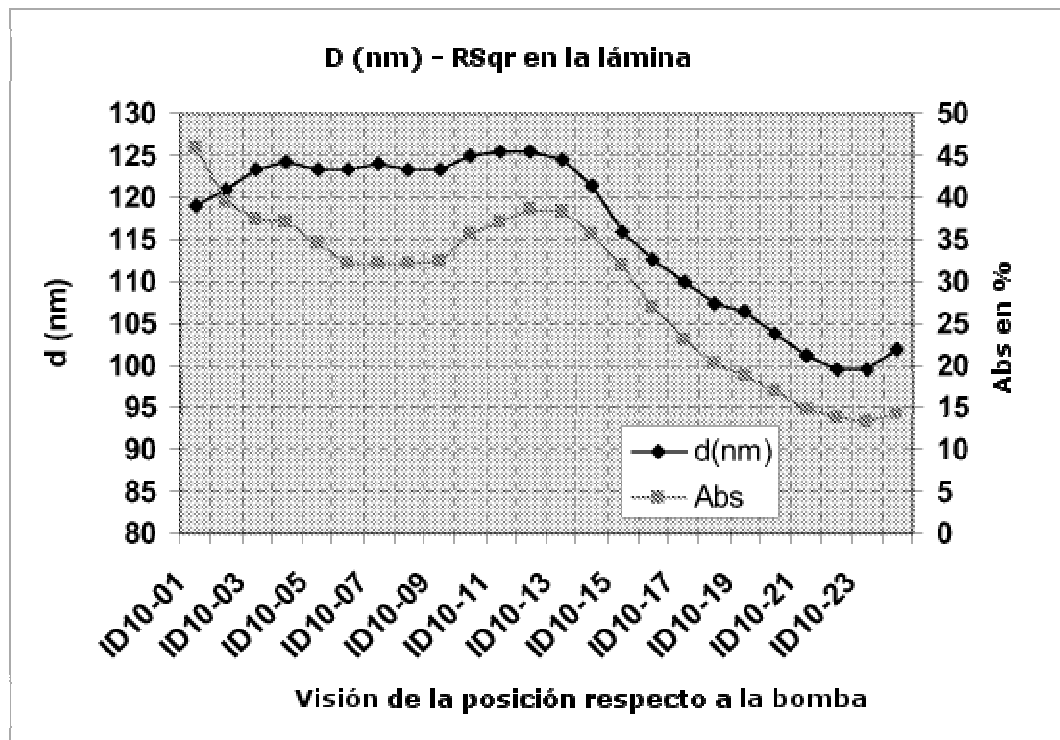


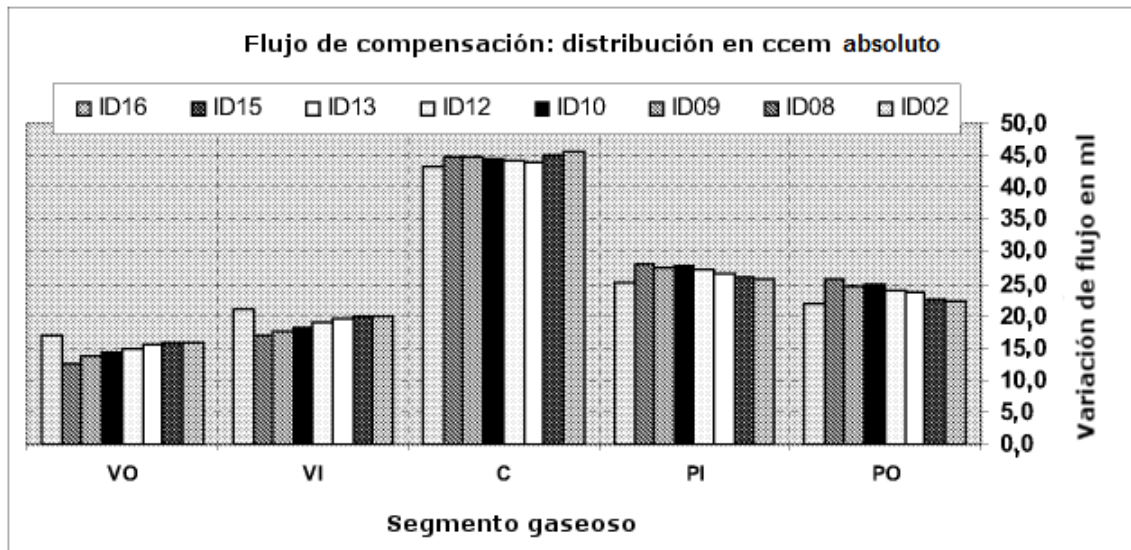
Fig. 8



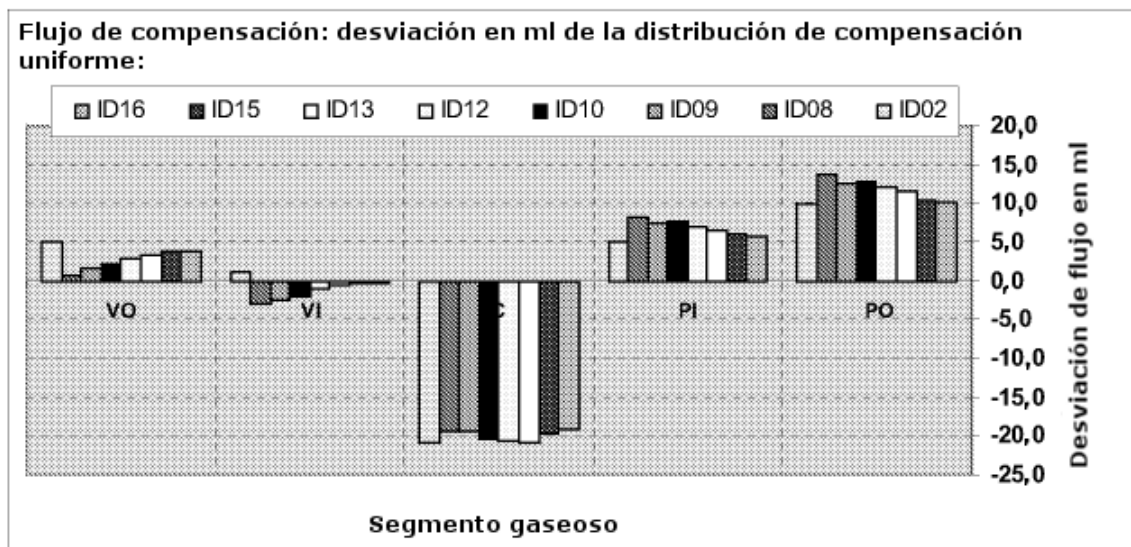
**Fig. 9a**



**Fig. 9b**

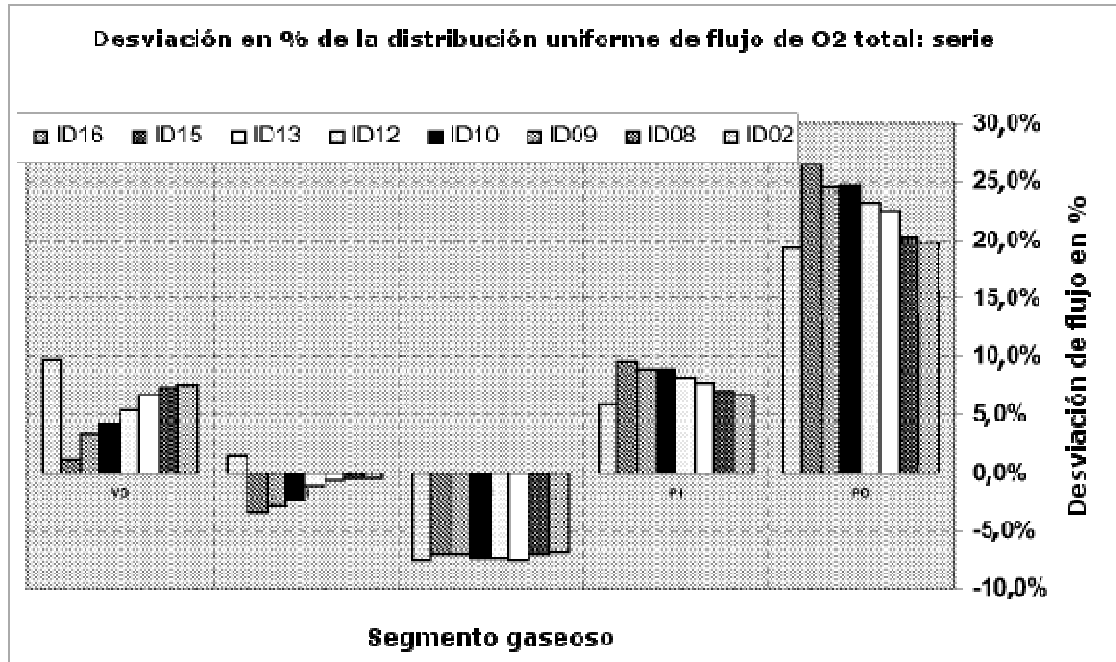


**Fig. 10a**

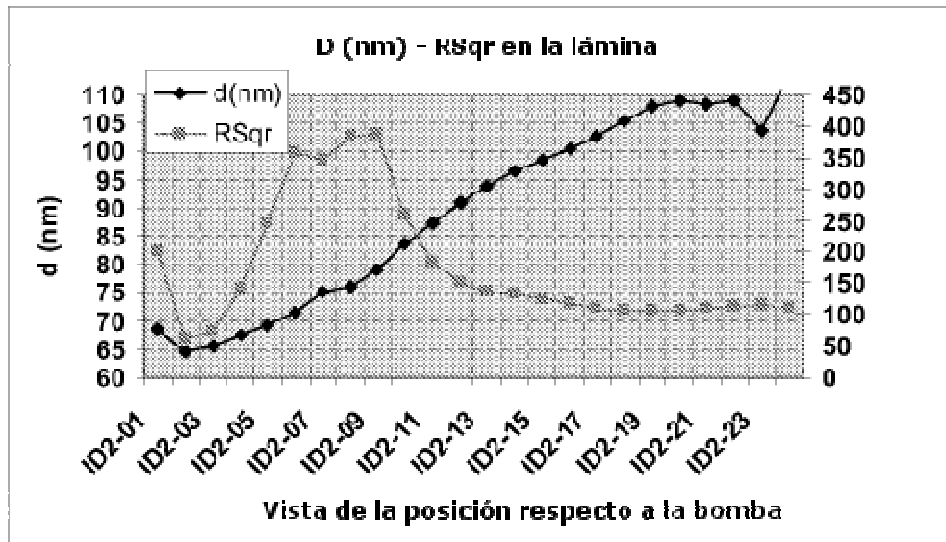


**Fig. 10b**





**Fig. 10c**



**Fig. 11a**

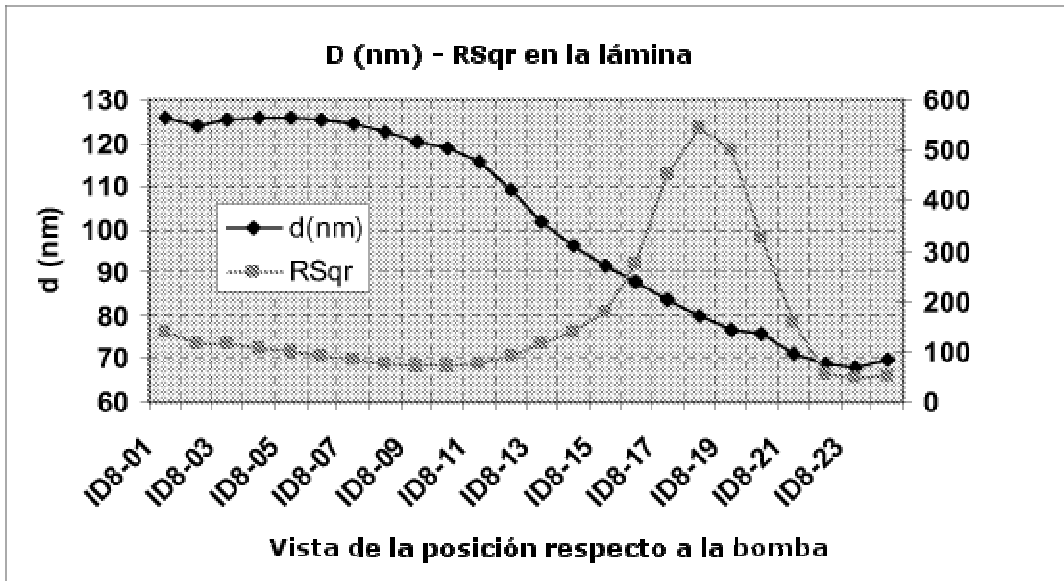


Fig. 11b

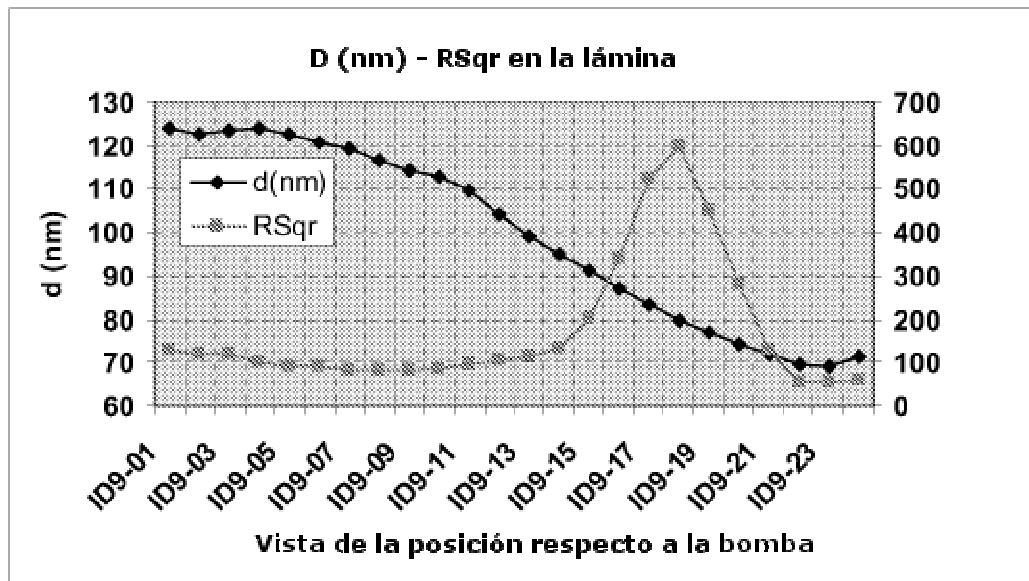
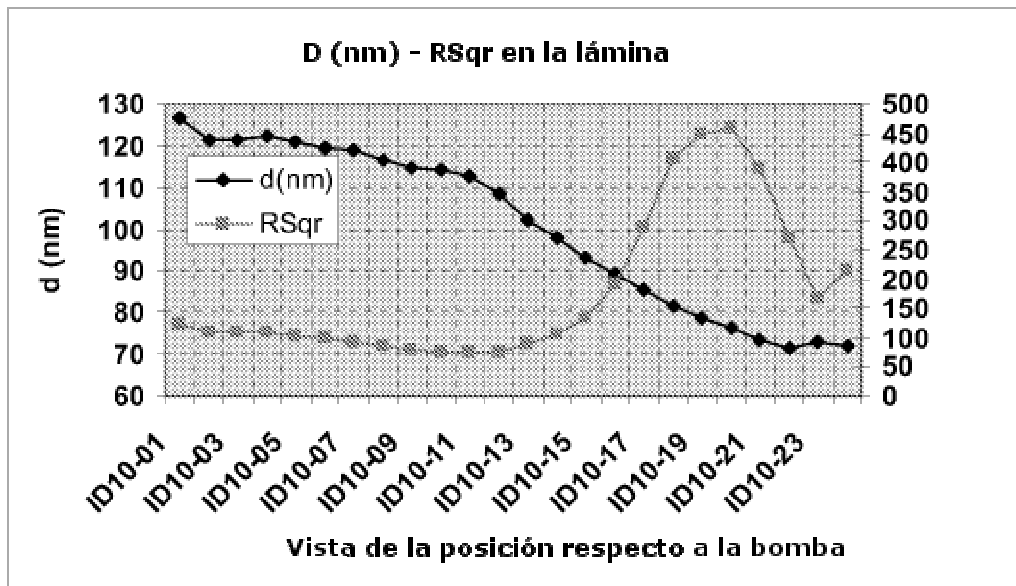
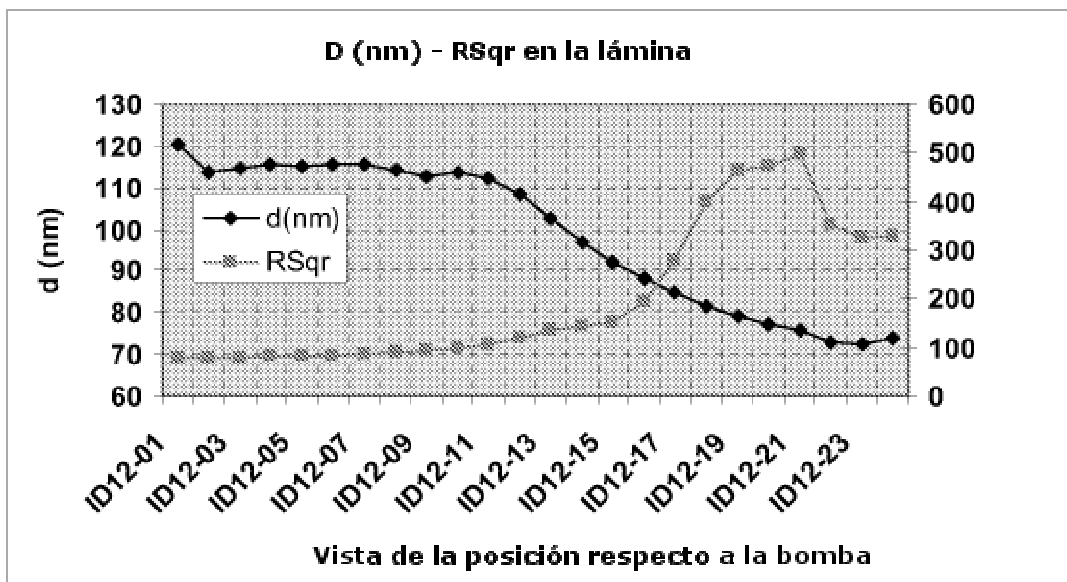


Fig. 11c



**Fig. 11d**



**Fig. 11e**

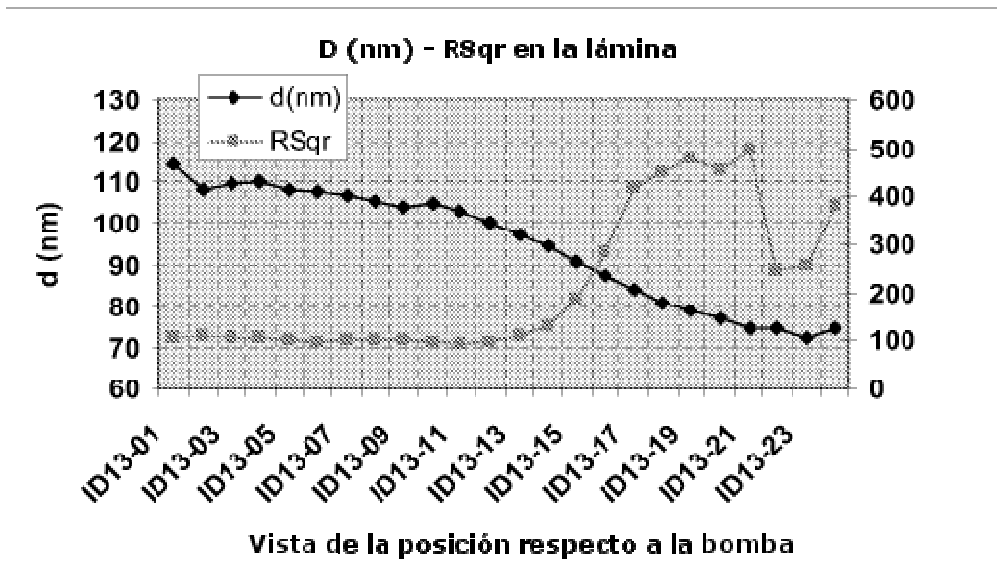


Fig. 11f

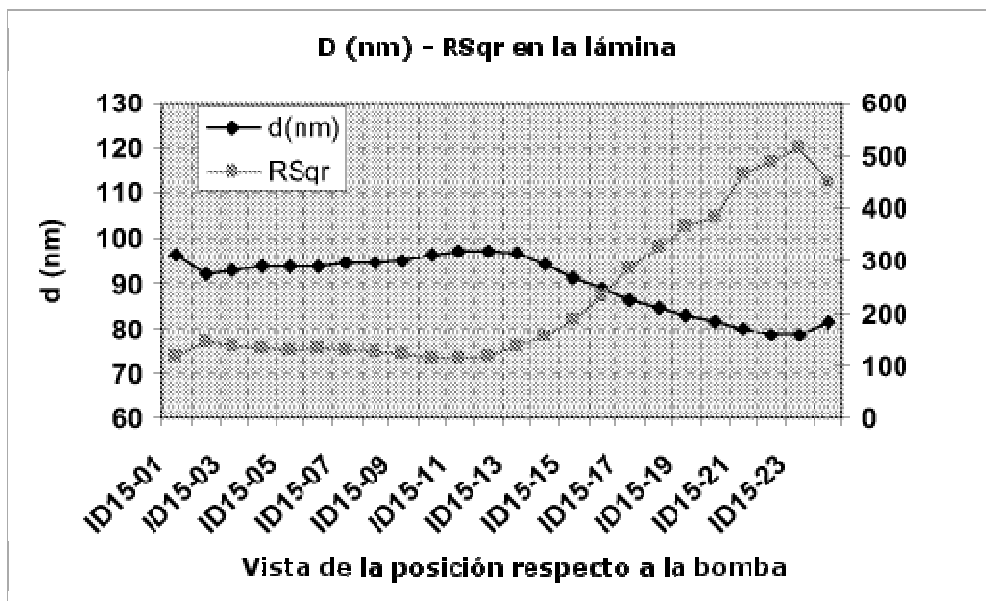


Fig. 11g

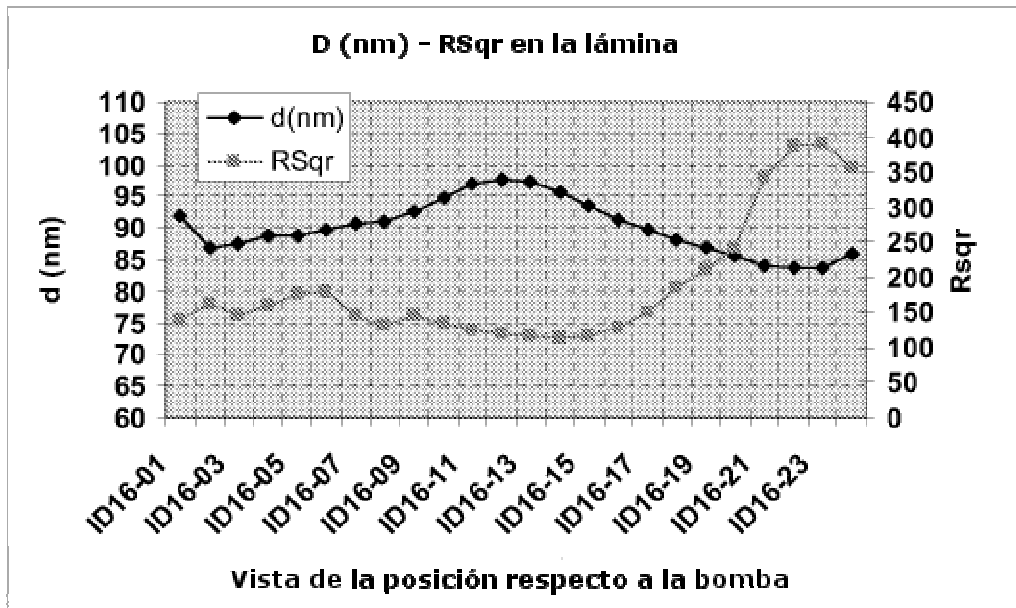


Fig. 11h

Desviación de la distribución uniforme del flujo de O2 total: serie

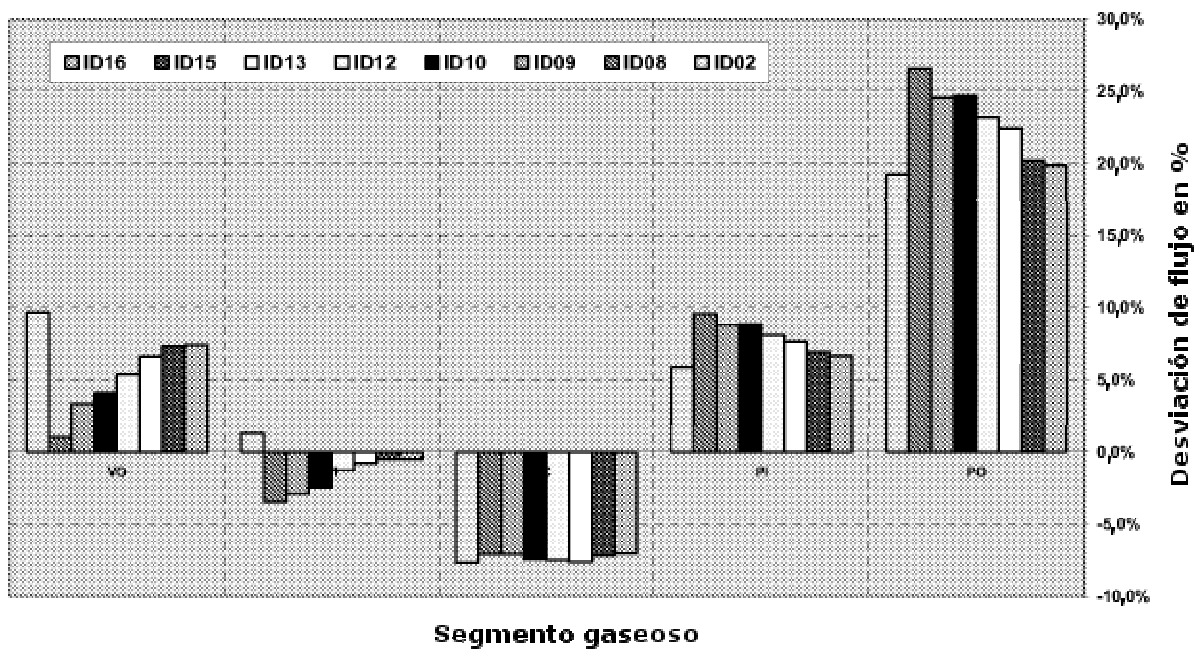


Fig. 12

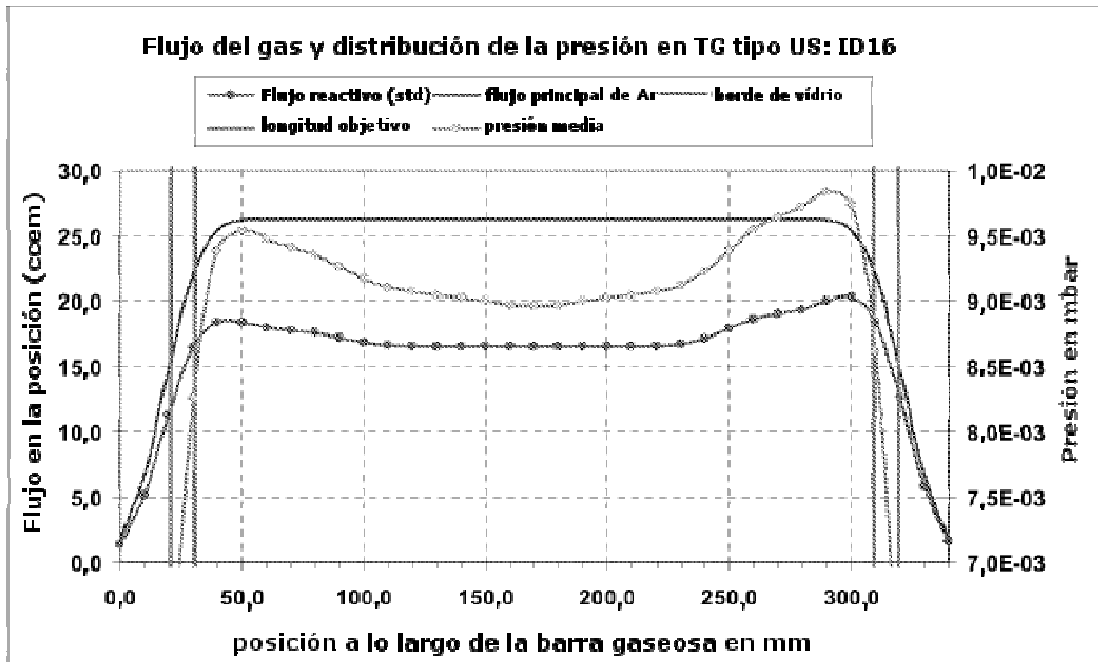


Fig. 13a

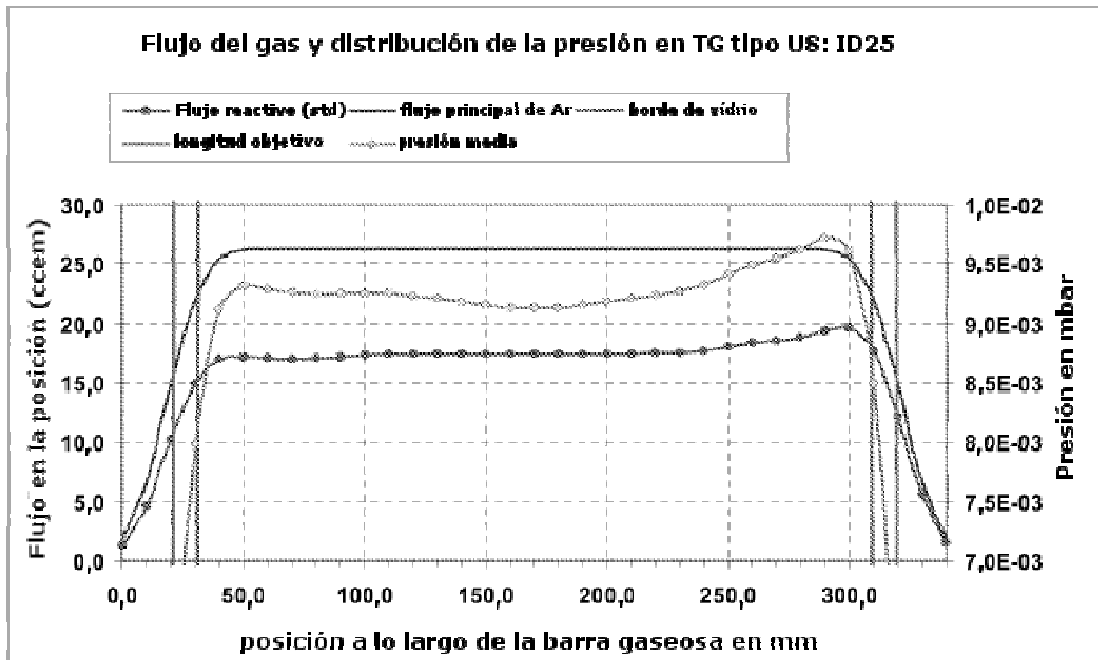


Fig. 13b

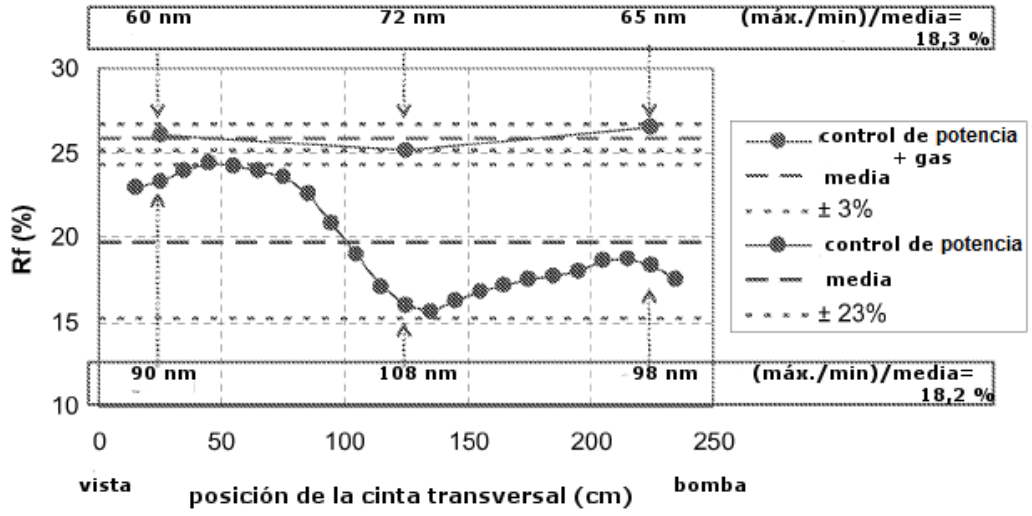


Fig. 14

	medida			película fina de 100 nm estimada	
	n	k	resistividad	pérdida de absorción	resistencia laminar
	@500nm	@500nm	mohm-cm	(%)	(ohm/sqrt)
modo de control de energía-flujo de gas-tira transparente	2,00	<0,001	1,0	<1%	100
modo de control de energía-flujo de gas-tira oscura	2,04	0,015	1,5	~3%	150
<b>modo de control de energía</b>	2,02	<0,010	1,7	<3%	170

Fig. 15