

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 224**

51 Int. Cl.:

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/503 (2006.01)

C23C 16/34 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2012 PCT/EP2012/059734**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12160145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012 E 12723492 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2714961**

54 Título: **Procedimiento de depósito de capas sobre un sustrato de vidrio por PECVD de baja presión**

30 Prioridad:

25.05.2011 BE 201100322

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

09.09.2019

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet 4
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**MAHIEU, STIJN;
TIXHON, ERIC;
VAN STUYVENBERG, MARTIN y
WIAME, HUGUES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 724 224 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de depósito de capas sobre un sustrato de vidrio por PECVD de baja presión

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de depósito de capas sobre un sustrato de vidrio por PECVD de baja presión utilizando unos precursores de tipo organometálicos.

10 El depósito de capas, tales como SiO_2 y TiO_2 , mediante la técnica de pulverización catódica, especialmente la pulverización magnetrón, presenta la ventaja de permitir la obtención de capas delgadas de compuestos en forma, por ejemplo, de policristales. Esta ventaja hace esta técnica muy extendida en el campo del vidrio y presenta también una compatibilidad con los procedimientos de la microelectrónica.

15 Unos estudios recientes han mostrado que la técnica de PECVD ("Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition") presenta unos beneficios crecientes en el mundo industrial, especialmente del vidrio.

20 La PECVD procede de la CVD (depósito químico en fase vapor). La CVD consiste en enviar, en un sustrato caliente, unos reactivos químicos o precursores, previamente vaporizados y que se descomponen por pirólisis al contacto con el sustrato caliente. Este procedimiento se aplica habitualmente "on line" durante la producción del vidrio flotado. Se obtienen así unas capas delgadas (del orden de algunos nanómetros hasta centenares de nm), especialmente de óxidos. Las capas obtenidas son densas, de una gran pureza y generalmente muy estables químicamente, así como mecánicamente. Las velocidades de depósito son elevadas.

25 Sin embargo, la gama de materiales que pueden depositarse por CVD es limitada, ya que es difícil encontrar unos precursores volatilizables y que pirolizarán en el intervalo de temperaturas accesibles para los fabricantes de vidrio (500-750°C). Una posibilidad de librarse de la temperatura del sustrato y, por lo tanto, ampliar la gama de precursores utilizables en CVD y, por lo tanto, la gama de materiales que pueden depositarse, combinar la CVD clásica, eventualmente a más baja temperatura, con un dispositivo de plasma.

30 La PECVD puede efectuarse con la ayuda de cualquier plasma: plasmas fríos (sin equilibrio) o plasmas térmicos (con equilibrio). Se prefieren generalmente los plasmas fríos. Las especies activas del plasma, tales como los electrones, iones, radicales, presentan típicamente unas energías de varios electronvoltios (eV) y pueden así provocar la disociación o la activación de los precursores químicos. Para mantener el plasma sin equilibrio, es frecuentemente necesario trabajar a presión reducida. La mayoría de las técnicas conocidas de PECVD utilizan por lo tanto unos plasmas de baja presión.

35 El plasma puede generarse por medio de fuentes que utilizan unos dispositivos conocidos y disponibles en el comercio. Las fuentes de plasma deben garantizar preferentemente el uso en un amplio rango presión y en un panel tan amplio como sea posible de sustratos a recubrir, producir un haz denso de alto rendimiento, evitar un ensuciamiento de la fuente y la utilización de fuentes de electrones a base de filamentos. Se pueden citar, como
40 fuentes de plasma, las fuentes PBS (Plasma Beam Source), las fuentes PDP (Penning Discharge Plasma) y las fuentes microondas. Dentro de las fuentes PBS, se pueden citar las fuentes de plasma de cátodo hueco (véase por ejemplo el documento WO2010/017185) y las fuentes de doble haz de plasma lineal (Dual Beam PBS™) que proviene especialmente de GPI (General Plasma Inc.) (véase, por ejemplo, H. Chandra *et al.*, GPI, "Recent Development of Low Temperature PECVD of Transparent Conducting Oxide in photovoltaic applications", p.1-4,
45 disponible en internet en la página internet www.generalplasma.com; J. Madocks *et al.*, Material Science and Engineering B 119, (2005), 268-273; J. Madocks *et al.*, ICCG8-Braunschweig 2010 - proceedings, 139-143; US 2006/0177599 A1).

50 Con respecto a la pulverización magnetrón, la PECVD da acceso a unos plasmas que tienen unas temperaturas más bajas, lo que permite el depósito de materiales diferentes más numerosos. Además, las películas presentan una adherencia suficiente en el sustrato para permitir unos tratamientos post-depósito, tales como el temple o el laminado, y pueden obtenerse con unos grosores mayores.

55 Como se ha mencionado anteriormente, la tecnología PECVD presenta la ventaja, especialmente, de permitir depósitos de diferentes capas, transparentes, semi-transparentes o no transparentes, a base de óxidos, nitruros, oxinitruros, oxicarbonos de metales o de semi-conductores, tales como SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , en, por ejemplo, unas aplicaciones fotovoltaicas, de control solar o de visualización. Sin embargo, las propiedades físicas, ópticas y eléctricas deseadas de tales capas dependen de parámetros, tales como la naturaleza de los precursores utilizados, el caudal de los gases según la relación molar gas reactivo/precursores, la naturaleza de los gases reactivos, las presiones de utilización y las fuentes de plasma, tales como se han citado anteriormente.

60 A título de ejemplo, unas capas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ se han producido por PECVD utilizando como fuente el "Dual PBS™", sobre unos sustratos de varios metros de ancho, en línea, a una temperatura T°C inferior a 130°C, con unas velocidades de depósitos de 200-300 nm.m./min y una uniformidad de película mejor que el 3%, es decir que la variación de grosor de la película considerada sobre todo lo ancho del vidrio varía solo el 3% como máximo. Estas películas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ presentan un "bulk" resistividad de $2,18 \cdot 10^{-3}$ Ohm.cm a 130°C, valor inferior a la generalmente

obtenida con otros métodos PECVD a la misma temperatura, excelentes propiedades eléctricas, debido a un porcentaje residual de carbono inferior al 1%, y ópticos por un bajo valor del coeficiente ϵ (coeficiente de extinción molar), inferior a 0,01 entre 400 y 1100 nm (H. Chandra *et al.*, citado anteriormente).

5 El artículo de J. Madocks *et al.* (ICCG8- Braunschweig 2010 - proceedings, 139-143) describe una instalación PECVD y las condiciones para el depósito de capas barreras de SiO₂ y sus propiedades. Se muestra que las capas de SiO₂ obtenidas por este método presentan unas propiedades de barrera a la migración de los iones sodio mucho mejores que unas capas de SiO₂ fabricadas por pulverización magnetrón. La realización que se describe aquí es además más eficaz ya que permite trabajar con unas velocidades de depósito más rápidas (> 150 nm.m/min), a una temperatura inferior a 50°C y que permite trabajar en línea para realizar unos depósitos a escala industrial. Además, este artículo describe también las propiedades de películas de TiO₂, especialmente poniendo el acento sobre las cualidades ópticas incrementadas de estas películas obtenidas con unas velocidades de depósito mucho más importantes que con el magnetrón.

15 Sin embargo, en el caso de capas de SiO₂ y de TiO₂, se encuentra una proporción de contaminantes, tales como a base de carbono o de hidrógeno, lo que puede plantear unos problemas sobre las propiedades de la película durante el tratamiento térmico ulterior como el temple del vidrio con capa.

20 En el artículo J. Madocks *et al.* (Material Science and Engineering B 119, (2005), 268-273) mencionado anteriormente, se han medido las propiedades de barrera al agua de las capas de SiO₂ sobre un sustrato polímero (poytileno – PET). A este respecto, las condiciones de realización han mostrado que las propiedades barreras al agua se incrementan cuando el caudal de O₂ (gas reactivo) disminuye, lo que significa que pueden obtenerse unas propiedades de barrera al agua idénticas con una película de SiO₂ que tiene un grosor tres veces más bajo, y se reduce más este caudal de O₂, siendo, por otro lado, todo lo demás igual. Sin embargo, se observan unos incrementos de los contenidos en carbono en estas películas con la disminución correspondiente del caudal de O₂. Esta observación va en el sentido de lo que ya se conoce: cuanto más aumenta el contenido en O₂, más disminuirá el contenido en carbono en las películas, es decir que más moléculas de O₂ interactúan con el carbono de los precursores orgánicos.

30 Sin embargo, el caudal de O₂ solo no es suficiente para reducir el contenido en carbono en una película de SiO₂ por ejemplo. Otros parámetros tienen una influencia sobre esta, como la potencia eléctrica aplicada sobre los electrodos de un dispositivo PECVD, más específicamente la densidad de potencia del plasma, el caudal y la naturaleza de los precursores de SiO₂, tales como TMDSO (tetrametildisiloxano) y el HMDSO (hexametildisiloxano), de TiO₂, tales como el etoxititanio, de SnO₂, tales como el tetrametilestaño, de Al₂O₃, tales como el trimetilaluminio, con respecto a la presión parcial de gas reactivo, tal como O₂. En consecuencia, estos parámetros determinan las velocidades de depósitos (nm.m/min), ya que para obtener una velocidad de depósito elevada, es necesario que el caudal de gas de los precursores sea elevado, lo que lleva a elegir una baja presión parcial de gas reactivo que lleva a un contenido en carbono no aceptable en las capas.

40 Uno de los objetivos de la presente invención es obtener unos depósitos de capas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores, mediante la utilización de un procedimiento PECVD a baja presión, la cual está típicamente comprendida entre 0,5 y 0,001 Torr, que permite unas velocidades de depósitos rápidas y que minimizan la cantidad de contaminantes que provienen del precursor.

45 La invención se refiere, en un primer aspecto, a un procedimiento de producción de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores sobre un sustrato, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:

50 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, de baja presión, que comprende al menos una fuente de dobles haces lineales de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un regenerador AC o DC pulsado, para el depósito de dichas películas sobre el sustrato,

b) aplicar una potencia eléctrica entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 5 y 50 W por cm² de plasma, y

55 c) aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores a un caudal comprendido entre 100 y 1000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma, y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados o de derivados nitrogenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma.

60 De manera alternativa, la invención se refiere a un procedimiento de producción de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores sobre un sustrato, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:

a) proveerse de un dispositivo de PECVD, de baja presión, que comprende al menos una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado, para el depósito de dichas películas sobre el sustrato,

5 b) aplicar una potencia eléctrica a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 15 y 100 kW por metro de plasma, y

10 c) aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores a un caudal comprendido entre 100 y 1000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma, y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados o de derivados nitrogenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma.

15 El solicitante ha mostrado que, mediante la utilización del procedimiento, era posible obtener unas películas de diferentes óxidos, nitruros u oxinitruros de metales o semi-conductores en los que unos residuos que provienen del precursor están presentes en unos porcentajes de como máximo el 2%, incluso de como máximo el 0,5%, ventajosamente de como máximo el 0,1% atómico. El solicitante ha encontrado que esto es posible sólo por la combinación necesaria de la fuente PECVD unida al generador de la etapa a), de las densidades de potencia del plasma específicas y cuando, preferentemente, la relación entre el caudal de gas reactivo y el caudal de precursor gaseoso es como mínimo el necesario para la obtención de dichas películas. Gracias a este bajo contenido de
20 residuos, las capas de estos óxidos, nitruros u oxinitruros, cuando se depositan sobre un sustrato de vidrio, permiten conservar, incluso optimizar, las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, tales como de barrera de migración de los iones sodio, de control del "haz", anti-rayaduras, anti-reflectantes, que permiten "refrescar" las superficies de sustratos de vidrio, y/o asegurar un temple homogéneo y sin defecto de la película así depositada. El procedimiento PECVD presenta todas las ventajas de realización enumeradas anteriormente: velocidad de depósitos elevados, típicamente del orden de al menos 100 nm.m/min., facilidad de realización a escala industrial, excelente uniformidad de las capas obtenidas (< 5%) y coste moderado de las instalaciones.

25 En el ámbito de la invención, se entiende por residuos que provienen del precursor, cualquier átomo presente en la molécula de precursor de partida y que se encuentra de manera no deseada en la película.

30 La densidad de potencia del plasma se define como la potencia disipada en el plasma, generada a nivel de los electrodos con referencia al tamaño del plasma.

35 El "metro lineal de la fuente de plasma" denominado también aquí "longitud total del plasma" se define como la distancia entre los extremos del plasma en la dirección del ancho del sustrato a recubrir.

40 Para una fuente de dobles haces lineales de plasma, la "densidad de potencia del plasma" se puede definir como la potencia total aplicada a la fuente, dividida por la superficie total del plasma, ella misma definida como la superficie paralela al sustrato llenada del plasma que proviene de la fuente de plasma, y calculada multiplicando la longitud total del plasma por su ancho total. El "ancho total del plasma" se define como la distancia entre los extremos del plasma en la dirección de movimiento del sustrato a recubrir.

45 Para una fuente de plasma de cátodo hueco, la "densidad de potencia del plasma" se puede definir como la potencia total aplicada a la fuente, dividida por la longitud total del plasma.

50 De manera más específica, la relación molar de gas reactivo/precursor gaseoso, es ventajosamente, para las películas de tipo $M^{(x)}O_{x/2}$, superior o igual a $(x/2 - y)/z$, siendo x la valencia del óxido metálico a obtener, siendo y el número de átomos de oxígeno presente en el precursor de partida y siendo z el número de átomos de oxígeno presente en el gas reactivo.

Asimismo, la relación molar de los gases, para las películas de tipo $M^{(x)}N_{x/3}$, es ventajosamente superior o igual a $(x/3 - y)/z$, siendo x la valencia del nitruro metálico a obtener, siendo y el número de átomos de nitrógeno en el precursor de partida y siendo z el número de átomos de nitrógeno presente en el gas reactivo.

55 La etapa a) del procedimiento necesita un dispositivo PECVD de baja presión, la cual está preferentemente comprendida entre 0,001 y 0,5 Torr, de manera preferida entre 1 y 30 mTorr y, de manera más preferida, entre 3 y 20 mTorr, provisto de una fuente de dobles haces lineales de plasma o de una fuente de plasma de cátodo hueco, unida a un generador AC o DC pulsado, cuyas frecuencias están habitualmente comprendidas entre 5 y 150 kHz, preferentemente entre 5 y 100 kHz, o a un generador DC (este último únicamente en el caso de una fuente de cátodo hueco).
60

65 Unos dispositivos PECVD con una fuente de dobles haces lineales de plasma que son particularmente convenientes para la invención están disponibles en el comercio y pueden provenir, por ejemplo, de la compañía GPi (General Plasma Inc - USA). Se trata de fuentes de dobles haces lineales de plasma unidos a un regenerador AC o DC pulsado. Tales fuentes están también disponibles en el comercio bajo el vocablo "Dual Beam PBSTM" (Plasma Beam Source). Alternativamente, unos dispositivos PECVD con fuente de plasma a base de cátodo hueco ("hollow

cathode”), la cual está también unida a los generadores mencionados anteriormente, convienen también particularmente a la invención.

Se describe a continuación un ejemplo de dispositivo PECVD. La fuente PECVD se conecta en una cámara bajo vacío. Esta cámara bajo vacío está dispuesta de tal manera que permite obtener las unas al lado de las otras diferentes fuentes que tienen unos modos de depósitos diferentes. Habitualmente, estas fuentes, que permiten unos modos de depósito diferentes, son unos cátodos planos o rotativos para unos depósitos de pulverización magnetrón. Una tapa específica se ha fabricado a fin de permitir la instalación de la fuente PECVD a una posición en la que habitualmente una fuente magnetrón de pulverización está instalada. Este tipo de cámara al vacío o “coater” está dispuesto para realizar unos depósitos de capas complejas (apilamientos) sobre unos sustratos de grandes dimensiones, por ejemplo una placa de cristal de 3,21 m de ancho y de 6 metros de largo, desplazando el sustrato sucesivamente debajo de las fuentes de depósito. Como tal, esta cámara a vacío así modificada permite unos depósitos de capas complejas que combinan unos depósitos por pulverización magnetrón y por PECVD sobre unos sustratos de grandes dimensiones.

La fuente PECVD utilizada puede estar constituida de una fuente de dobles haces lineales de plasma, que comprenden dos cavidades en las que tiene lugar la descarga y aberturas desde las que se expulsa. Cada cavidad está unida a un conducto que permite introducir en la cavidad un gas que se ionizará, e incluye un electrodo conectado a un generador de potencia que descarga o bien corriente alterna (AC) o bien del DC pulsado. El electrodo es apto para soportar al menos una descarga magnetrón en la cavidad. En la fuente de plasma se encuentra una serie de imanes que se hacen frente y que bordean la cavidad. Estos imanes están dispuestos a fin de crear un punto de campo magnético nulo en la cavidad en la que se produce la descarga. Al estar unidos al generador AC los electrodos de cada cavidad, alternativamente, en cada semi-ciclo, son o bien el ánodo o bien el cátodo. Se ioniza así el gas inyectado en cada cavidad y forma un haz de iones, forma lo que se denomina una fuente de plasma que se emite fuera de la fuente por una abertura en dirección del sustrato.

Alternativamente, la fuente PECVD utilizada puede estar constituida de un cátodo hueco que comprende, por ejemplo, dos cavidades que forman dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado, en los que tiene lugar la descarga y aberturas desde las que se expulsa. Cada cavidad está unida a un conducto que permite introducir en la cavidad un gas que se ionizará.

El gas ionizable es generalmente O_2 o una mezcla O_2/Ar para el depósito de óxidos, de nitrógeno (N_2) o una mezcla N_2/Ar para el depósito de nitruros, una mezcla de N_2/O_2 o $N_2/O_2/Ar$ para el depósito de oxinitruros. La frecuencia del generador de potencia está habitualmente comprendida entre 5 y 150 kHz, preferentemente entre 5 y 100 kHz. Fuera de la fuente de plasma, el gas precursor condensable se inyecta de manera uniforme a lo largo de la fuente de plasma. Este gas precursor se activa por este plasma. El sustrato se lleva cerca de la fuente y se deposita una capa delgada sobre el sustrato del gas activado. La cantidad de gas ionizable introducida en la cavidad se controla por medidores de flujo de masa que se colocan sobre el conducto entre el depósito de gas y la fuente de plasma. La cantidad de gas precursor inyectada en el plasma y el caudal de iones se controlan por un medidor de flujo de masa de líquido/vapor. El intervalo de presión de trabajo para la sonda plasma está habitualmente comprendido entre 1 y 500 mTorr. El bombeo se garantiza preferiblemente por unas bombas turbo-moleculares. Para obtener una buena uniformidad del depósito sobre el sustrato, se prefiere un bombeado hacia arriba a través de la fuente.

Preferentemente, la relación entre el caudal de gas reactivo y el caudal de precursor gaseoso es de al menos 5, ventajosamente comprendido entre 5 y 30.

La temperatura a la cual se lleva el sustrato está comprendida entre 20°C y 550°C. El sustrato es muy ventajosamente un sustrato de vidrio habitual, tal como un cristal claro, extra-claro o teñido, de grosor variable. Puede también tratarse de sustratos metálicos, tales como el acero, o de polímeros, tales como polímeros de derivados y de polietileno. En el contexto de la invención, puede también tratarse de un sustrato que está ya previamente revestido por otra capa, tal como en el caso de un apilamiento sobre un sustrato destinado al control solar, a las utilizaciones fotovoltaicas, decorativas, (por ejemplo, espejos), arquitecturales y automovilísticas. Así, las capas según la invención pueden ventajosamente utilizarse como capa más externa de un apilamiento, o dentro del apilamiento o directamente sobre el cristal a fin, por ejemplo, de conferir al sustrato así recubierto unas propiedades anti-reflectantes y anti-rayaduras, de control de la neblina o de capa barrera.

Preferentemente, las películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores se seleccionan del grupo constituido por SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlN , TiN , ZnO , nitruro de silicio, TaN , WO_3 , Cr_2O_x , estando x comprendido entre 3 y 6, y CrN , pudiendo dichos componentes ser dopados, así como las aleaciones de estos componentes o de otros, que contienen como máximo un 2% atómico de residuos de precursores, especialmente seleccionados del grupo constituido por H, C, Cl, derivados de CH_x , derivados de NH_x , y derivados de OH_x , estando x comprendido entre 1 y 4. Sea cual sea la naturaleza del residuo, éste está presente en una cantidad de como máximo el 2% atómico con respecto al número total de átomos metálicos de la película, ventajosamente de como máximo el 0,5%, y muy ventajosamente de como máximo el 0,1%. La determinación de este porcentaje se efectúa preferentemente por espectroscopía de fotoelectrones XPS o por espectrometría de masa de ionización secundaria

SIMS; puede efectuarse también por espectroscopía Raman, por unas técnicas de análisis "ion beam analysis", tales como NRA y RBS, y otros.

5 Preferiblemente, en la etapa a), la fuente del dispositivo PECVD tiene unas dimensiones comprendidas entre 250 mm y 4000 mm de longitud y entre 100 y 800 mm de ancho, proporcionando una potencia comprendida entre 5 kW por metro lineal de la fuente de plasma y 50 kW, ventajosamente entre 10 y 35 kW por metro de la fuente de plasma.

10 En la etapa b), en el caso de una fuente de dobles haces lineales de plasma, se aplica una densidad de potencia entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia esté comprendida entre 5 y 50 W por cm² de plasma. Por debajo de esta densidad de potencia de 5 W por cm² de plasma, se observa una presencia importante de residuos de precursores, y más allá de 50 W por cm² de plasma, se observa la formación de polvo en fase gaseosa que perjudica a la calidad del depósito.

15 En la etapa b), en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, se aplica una densidad de potencia entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia esté comprendida entre 15 y 100 kW por metro de plasma, preferentemente entre 15 y 60 kW por metro de plasma. Por debajo de esta densidad de potencia de 15 kW por m de plasma, se observa una presencia importante de residuos de precursores, y

20 Los precursores orgánicos de la etapa c) dependen de la naturaleza de la capa que se depositará. Son unos productos volátiles, en particular en las temperaturas de realización del procedimiento. Los precursores de SiO₂ son típicamente el SiH₄ (silano), el TMDSO (tetrametildisiloxano) y el HMDSO (hexametildisiloxano); de TiO₂, el etoxisilano, el TTIP (tetra-isopropóxido de titanio); de SnO₂, los alquilos de estaño, tales como el tetrametilestaño, el cloruro de estaño (SnCl₄), los órgano-clorados de estaño, tales como el MBTC (monobutil-tricloruro de estaño); de Al₂O₃, los alquil-aluminio, tal como el trimetilaluminio; de ZnO, los alquilos de zinc, tal como el dietilo zinc; no siendo esta lista exhaustiva. Según los casos, el precursor puede además comprender un precursor complementario, por ejemplo para incluir un dopante específico, tal como el antimonio o el flúor, en una capa típicamente de SnO₂. Tal precursor complementario puede ser SF₆ para el flúor, y un compuesto órgano-clorado para el antimonio.

30 El caudal del precursor gaseoso está comprendido entre 100 y 500 sccm ("standard cubic centimeters per minute") por metro lineal de la fuente de plasma, preferiblemente entre 150 y 500 o entre 200 y 500 sccm por metro lineal de la fuente de plasma. Este intervalo es necesario para la obtención del porcentaje de depósitos importantes apropiado para esta técnica, del orden de 100 a 400 nm.m/min.

35 El gas reactivo es a base de oxígeno o de derivados oxigenados, siendo estos últimos preferentemente seleccionados del grupo constituido por el ozono, el agua oxigenada, el agua, el CO₂ o también de derivados nitrogenados, preferenteente seleccionados del grupo constituido por N₂, NH₃, N₂O, HCN. Según unos modos de realización, el gas reactivo puede además incluir ventajosamente un gas inerte, tal como el helio, el nitrógeno, el argón, el neón o el kriptón, a fin de favorecer la disociación química de los precursores y controlar el bombardeo iónico por la fuente. La proporción de gas inerte en la mezcla total (gas reactivo - gas inerte) se define con la relación entre el caudal del gas reactivo y el caudal inferior a 0,5 nm, lo que, para una cepa de SiO₂ con, por ejemplo, un grosor de entre 20 y 40 nm, puede mejorar sustancialmente las propiedades de barrera.

45 El caudal del gas reactivo está comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma, preferiblemente entre 800 y 20000 o entre 1000 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma. Tales valores tienen la ventaja de asegurar una cantidad de gas reactivo suficientemente superior a la de los precursores, permitiendo limitar fuertemente, incluso eliminar, la incorporación de C en la capa.

50 Las capas se fabrican generalmente de manera que, su grosor geométrico esté comprendido entre 2 y 1500 nm, preferiblemente entre 20 y 800 nm, en particular entre 30 y 600 nm. El grosor elegido depende del efecto técnico deseado para los sustratos así recubiertos.

Las aplicaciones de este procedimiento están relacionadas con la naturaleza de la capa depositada sobre el sustrato. A continuación, se describen diversos modos de realización de la invención, para diferentes aplicaciones.

55 Según un primer modo de realización, el procedimiento se realiza para la producción de un sustrato de vidrio sobre el cual se deposita, en contacto directo con el sustrato, una capa de SiO₂, impidiendo la migración de los iones sodio a partir del cristal (capa barrera). El contenido en carbono de esta capa debe ser el más bajo posible, inferior al 2% atómico, incluso, ventajosamente, inferior al 0,1% atómico para permitir el temple del sustrato. Este bajo porcentaje de carbono limita, incluso impide, al final del temple, la aparición de defectos, tales como la neblina no deseada, grietas y burbujas de CO₂ atrapadas en la película. La capa así obtenida presenta una buena densidad medida por Ra, inferior a 2 nm, cuyo grosor está comprendido entre 10 y 40 nm. Habitualmente, tal capa se utiliza durante la producción del sustrato de vidrio Low-E, ventajosamente en línea, depositándose entonces una capa Low-E sobre la capa barrera de SiO₂. Las capas Low-E pueden ser el SnO₂:F, el SnO₂:Sb, el ITO (óxido de indio dopado con estaño) u otras capas obtenidas por magnetron, tales como las multicapas a base de Ag. El procedimiento se realiza entonces con una densidad de potencia superior a 5 W por cm² de plasma para una fuente de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o superior a 15 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, siendo la velocidad de

depósito inferior a 400 nm.m/min, preferentemente comprendida entre 200 y 100 nm.m/min. Las presiones están comprendidas entre 3 y 20 o 3 y 15 mTorr. Se utiliza como precursor un derivado orgánico de silano, tal como el TMDSO, y el oxígeno puro como gas reactivo, siendo la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del derivado orgánico de silano superior a 5, preferentemente superior a 10, incluso superior a 15, es decir un caudal de oxígeno de 1000 sccm para una fuente lineal de 250 mm de longitud, y un caudal de precursores de 100 sccm. La fuente definida en la etapa a) del dispositivo PECVD está preferentemente colocada antes del sistema de recubrimiento de capas ulteriores, tales como Low-E, las cuales pueden depositarse por pulverización magnetrón o por CVD. Los valores anteriores de Ra pueden también obtenerse por la adición de un gas inerte de manera que la relación entre el caudal de los gases reactivos y el caudal del gas inerte es de al menos 5, ventajosamente comprendido entre 5 y 30, preferentemente entre 5 y 20, más preferiblemente entre 5 y 15, en particular alrededor de 8. En una variante, los valores de Ra citados anteriormente pueden obtenerse modificando la tensión del cátodo, lo que puede efectuarse por un cambio del material constitutivo del electrodo o adaptando los módulos del generador de potencia o modificando la presión. Se pasa habitualmente de una tensión de aproximadamente 400 V a aproximadamente 340 V, incluso 300 V. En otra variante, los valores de Ra deseados pueden obtenerse aumentando la presión hasta unos valores comprendidos entre 7 y 20 o entre 7 y 15 mTorr, siendo los valores de 9-10 mTorr los que dan los mejores resultados.

Según un segundo modo de realización, el procedimiento se realiza para la producción de capas de SiO₂ depositadas bien directamente sobre un sustrato de vidrio, o bien en el apilamiento con otras capas en cualquier posición, o bien como capa más externa de un apilamiento para el control de los valores de neblina en apilamientos destinados a las aplicaciones solares, tales como fotovoltaicas, que incorpora unas capas Low-E. La capa debe necesariamente contener un porcentaje de carbono inferior al 0,2%, y su grosor es típicamente de 2 a 100 nm. Según los casos, unos valores elevados de neblina son necesarios para favorecer el efecto fotovoltaico y mejorar el rendimiento de fotoconversión. En otras aplicaciones, por ejemplo, arquitecturales, pueden ser necesarios unos valores de neblina lo más bajos posibles. Por la adaptación de los parámetros del procedimiento de la invención, se requieren unos valores de neblina lo más bajos posibles. Por la adaptación de los parámetros del procedimiento de la invención, se puede proporcionar una capa de SiO₂ que confiere una neblina elevada, de al menos un 5%, incluso de al menos un 10-20%. Con este fin, la densidad de potencia es de como máximo 10 W por cm² de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o de como máximo 20 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, es inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, preferiblemente comprendido entre 100 y 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, la relación entre el caudal de oxígeno (gas reactivo) y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5, siendo la velocidad de depósito inferior a 400 nm.m/min, preferentemente comprendida entre 300 y 200 nm.m/min. Para unas neblinas bajas, típicamente inferiores al 0,5%, la densidad de potencia es de al menos 5 W por cm² de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o de al menos 15 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, la presión es superior a 5 mTorr, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, es inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, preferiblemente comprendido entre 100 y 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, la relación entre el caudal de oxígeno (gas reactivo) y el caudal del precursor gaseoso es superior a 15. La velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min, preferentemente comprendida entre 200 y 100 nm.m/min e idealmente inferior a 100 nm/min.

Según un tercer modo de realización, el procedimiento se realiza para la producción de capas seleccionadas del grupo constituido por SiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, depositadas o bien directamente sobre un sustrato de vidrio, o bien como capa más externa de un apilamiento con el objetivo de conferir unas propiedades anti-rayaduras al sustrato revestido o no. El grosor de la capa, depositada directamente sobre el sustrato de vidrio, está generalmente comprendido entre 100 y 1500 nm, ventajosamente entre 200 y 1000 nm, siendo la densidad de potencia comprendida entre 10 y 40 W por cm² de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o entre 20 y 50 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, la presión es inferior a 10 mTorr, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, está comprendido entre 150 y 500 sccm por metro lineal de fuente plasma, la relación entre el caudal de oxígeno (gas reactivo) y el superior a 10. La velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min, preferentemente comprendida entre 200 y 100 nm.m/min.

Unos ensayos anti-rayaduras DBT ("Dry Brush Test") realizados sobre 4000 ciclos (ASTM D 2486) muestran, por ejemplo, unos resultados mucho mejores que para un sustrato de vidrio desnudo para unas capas de SiO₂ de aproximadamente 20 nm. Cuando tal capa se deposita sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto de una capa Low-E a base de plata, el grosor de esta capa de sílice debe ser preferentemente superior a 40 nm, preferiblemente superior a 60 nm, ventajosamente comprendida entre 80 y 100 nm.

Según un cuarto modo de realización, el procedimiento se realiza para la producción de apilamientos sobre un sustrato de vidrio que presenta unas propiedades anti-reflectantes (AR). Se puede, por ejemplo, considerar un apilamiento que comprende una sucesión de capas de altos índices de refracción, tales como de TiO₂, y de bajo índice de refracción, tales como de SiO₂. Se deposita entonces SiO₂ por el procedimiento de la invención, TiO₂ por pulverización magnetrón. Esto es posible gracias a las propiedades altamente transparentes de SiO₂, cuyos grosores son los clásicamente utilizados en esta aplicación. La absorción de la luz en la película de SiO₂ debe entonces ser inferior al 1%, mejor aún inferior al 0,5%, incluso inferior al 0,2%. Las condiciones de procedimiento a elegir en este caso son las siguientes. La densidad de potencia está comprendida entre 10 y 40 W por cm² de

plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o entre 20 y 50 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, siendo la presión inferior a 20 mTorr, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, es inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, preferiblemente comprendido entre 150 y 300 sccm por metro lineal de fuente plasma, la relación entre el caudal de oxígeno (gas reactivo) y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5 e idealmente superior a 15, siendo la velocidad de depósito inferior a 400 nm.m/min, preferiblemente comprendida entre 100 nm.m/min y 200 nm.m/min, o aún mejor inferior a 100 nm.m/min. Esto garantiza un porcentaje de carbono en la capa de SiO₂ inferior al 2%, incluso inferior al 0,5% o al 0,1%.

Para esta misma aplicación (propiedades antirreflectantes), puede depositarse una capa de SiO₂ altamente transparente sobre un sustrato de cristal el cual está revestido de una capa Low-E, como las descritas anteriormente. En este caso, se deposita la capa Low-E, por ejemplo, por pulverización magnetrón y, la capa SiO₂, por el procedimiento de la invención, ventajosamente en la misma línea. La reflexión del lado capa se reduce un 10%, ventajosamente se reduce un 20-40%, con respecto a un apilamiento Low-E sin esta capa de SiO₂. El procedimiento se realiza entonces con una densidad de potencia superior a 5 W/cm² de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o superior a 15 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, es inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma, preferiblemente comprendido entre 100 y 300 sccm por metro lineal de fuente plasma, siendo la velocidad de depósito inferior a 200 nm.m/min, preferentemente inferior a 150 nm.m/min, en particular inferior a 100 nm.m/min, siendo la presión inferior a 20 mTorr. Se utiliza como precursor gaseoso un derivado orgánico de silano, tal como el TMDSO, y el oxígeno puro como gas reactivo, siendo la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso superior a 5, incluso superior a 15.

Según un quinto modo de realización, el procedimiento se realiza para "refrescar" la superficie del cristal. En el caso de un depósito por pulverización magnetrón, el estado de la frescura de la superficie del cristal es un parámetro esencial, sobretodo cuando después el cristal revestido de capas debe ser templado. El cristal no debe presentar trazas de irisación. Para paliar este inconveniente, un depósito de SiO₂ libre de carbono según el procedimiento, directamente sobre el cristal, es una solución apropiada para refrescar la superficie del cristal y permitir la utilización de viejos cristales como soportes de capas, tales como Low-E, según la técnica magnetrón.

Así, el depósito de una capa SiO₂ permite evitar estos inconvenientes, ventajosamente cuando su grosor está comprendido entre 20 y 60 nm. La rugosidad del SiO₂ (Ra) debe ser preferentemente inferior a 5 nm, más preferentemente inferior a 2 nm, ventajosamente inferior a 0,5 nm.

El procedimiento se realiza entonces con una densidad de potencia superior a 5 W/cm² de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o superior a 15 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco, el caudal de precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, es inferior a 200 sccm por metro lineal de fuente plasma, preferiblemente comprendido entre 50 y 150 sccm por metro lineal de fuente plasma, siendo la velocidad de depósito inferior a 200 nm.m/min, preferentemente inferior a 150 nm.m/min, en particular inferior a 100 nm.m/min, siendo la presión inferior a 15 mTorr. Se utiliza como precursor gaseoso un derivado orgánico de silano, tal como TMDSO, y el oxígeno puro como gas reactivo, siendo la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso superior a 5, incluso superior a 15. La fuente definida en la etapa a) del dispositivo PECVD se coloca antes del sistema de revestimiento de capas ulteriores, las cuales pueden depositarse por pulverización magnetrón o por CVD. Esto garantiza un porcentaje de carbono en la capa de SiO₂ inferior al 2%, incluso inferior al 0,5% o al 0,1%.

Los valores anteriores de porcentajes de carbono pueden también obtenerse por la adición de un gas inerte de manera que la relación gas reactivo/gas inerte es de al menos 5, ventajosamente comprendida entre 5 y 30, teniendo en particular el valor de 20. El gas inerte es, preferentemente, He, Ne, Kr y Ar.

En una variante, los valores citados anteriormente de porcentaje de carbono pueden obtenerse modificando el voltaje del cátodo, lo que puede efectuarse por un cambio del material constitutivo del electrodo o adaptando los módulos del generador de potencia o modificando la presión. Se pasa habitualmente de una tensión de aproximadamente 400 V a aproximadamente 340 V, incluso 300 V. En otra variante, los valores deseados pueden obtenerse trabajando en un intervalo de presiones comprendidas entre 5 y 20 mTorr, preferentemente entre 5 y 10 mTorr, siendo los valores de 9-10 mTorr los que dan los mejores resultados.

Se describirán ahora unos dispositivos PECVD que pueden utilizarse en unos procedimientos según la invención, como ejemplos, haciendo al mismo tiempo referencia a las figuras 1 y 2. Los diferentes elementos de las figuras no están representados a escala.

Figura 1: corte transversal de un dispositivo de PECVD que comprende una fuente de doble haz lineal de plasma.

Figura 2a: corte transversal de un dispositivo de PECVD que comprende una fuente de plasma de cátodo hueco.

Figura 2b: vista de la cara inferior (haciendo frente al sustrato) de una fuente de plasma de cátodo hueco.

En la figura 1, la fuente PECVD representada es una fuente de doble haz lineal de plasma (10), que comprende dos cavidades (13) en las que tiene lugar la descarga, y aberturas (14) desde las que se expulsa. Cada cavidad incluye un electrodo (12) conectado a un generador de potencia (11) que descarga corriente alternativa (AC) o bien un DC pulsado. En la fuente de plasma se encuentra una serie de imanes (15) que se hacen frente y que bordean la cavidad. El gas inyectado en cada cavidad está así ionizado y forma un haz de iones, forma lo que se denomina una fuente de plasma (16) que se emite fuera de la fuente por una abertura (14) en dirección del sustrato a revestir (30). La flecha indica el sentido de movimiento del sustrato durante el depósito. El ancho total del plasma está representado por "w", su longitud total se mide, por su parte, perpendicularmente, es decir en la dirección del ancho del sustrato a revestir.

En la figura 2, la fuente PECVD representada es una fuente de plasma de cátodo hueco (20) que comprende dos cavidades (23) que forman dos electrodos (22) unidos a un generador AC o DC pulsado (no representado), en las que tiene lugar la descarga, y aberturas (24) en las que el plasma (26) se expulsa en dirección del sustrato a revestir (30). La flecha indica el sentido de movimiento del sustrato durante el depósito. La distancia entre los extremos del plasma en la dirección del ancho del sustrato a recubrir está representada por "L". En esta figura, las aberturas se presentan en dos filas de agujeros de salida, pero otras configuraciones son posibles: por ejemplo, una sola fila de agujero o más de dos filas de agujeros, una o varias ranuras longitudinales.

La invención se refiere también a unas películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semiconductores seleccionados del grupo constituido por SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlN , TiN , ZnO , nitruro de silicio, TaN , WO_3 , CrO_x y CrN , pudiendo dichos componentes ser dopados, así como las aleaciones de estos componentes, que contienen como máximo un 2% atómico de residuos que provienen del precursor, especialmente seleccionados del grupo constituido por H, C, Cl, derivados de CH_x , derivados de NH_x y derivados de OH_x , estando x comprendido entre 1 y 4, obtenidos por la realización del procedimiento.

En efecto, el solicitante ha mostrado que tales películas se utilizan muy ventajosamente para la producción de capas o de apilamientos de capas sobre unos sustratos, en particular de cristal. Gracias a este bajo contenido en compuestos constituidos de los residuos que provienen de los precursores, las capas de estos óxidos, nitruros u oxinitruros, cuando se depositan sobre un sustrato de vidrio, permiten conservar, incluso optimizar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, tales como de barrera de migración de los iones sodio, de control de la neblina, anti-rayaduras, anti-reflectantes, que permite "refrescar" las superficies de sustratos de vidrio, y/o garantizar un temple homogéneo y sin defecto de la película así depositada.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores sobre un sustrato, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- 5 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos una fuente de doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado, para el depósito de dichas películas sobre el sustrato,
- 10 b) aplicar una potencia eléctrica entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 5 y 50 W por cm² de plasma, y,
- 15 c) aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores a un caudal comprendido entre 100 y 500 sccm por metro lineal de la fuente de plasma, y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados o de derivados nitrogenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma.
2. Procedimiento de producción de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores sobre un sustrato, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- 20 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado, para el depósito de dichas películas sobre el sustrato,
- 25 b) aplicar una potencia eléctrica a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 15 y 100 kW por metro de plasma, y,
- 30 c) aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores a un caudal comprendido entre 100 y 500 sccm por metro lineal de la fuente de plasma, y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados o de derivados nitrogenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa a), la fuente del dispositivo PECVD presenta unas dimensiones comprendidas entre de 250 mm y 4000 mm de longitud y entre 100 y 800 mm de ancho, proporcionando una potencia comprendida entre 5 kW y 50 kW por metro lineal de la fuente de plasma.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, en la etapa a), la presión está comprendida entre 0,001 y 0,5 Torr.
- 40 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la etapa a), las frecuencias del generador AC o DC pulsado están comprendidas entre 5 y 150 kHz.
- 45 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de gas reactivo/precursor gaseoso es, para las películas de tipo M^(x)O_{x/2}, superior o igual a $(x/2 - y)/z$, siendo x la valencia del óxido metálico a obtener, siendo y el número de átomos de oxígeno presente en el precursor de partida y siendo z el número de átomos de oxígeno presente en el gas reactivo.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de gas reactivo/precursor gaseoso, para las películas de tipo M^(x)N_{x/3}, es superior o igual a $(x/3 - y)/z$, siendo x la valencia del nitruro metálico a obtener, siendo y el número de átomos de nitrógeno presente en el precursor de partida y siendo z el número de átomos de nitrógeno presente en el gas reactivo.
- 55 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación entre el caudal del gas reactivo y el caudal del precursor gaseoso es de al menos 5, ventajosamente comprendido entre 5 y 30.
- 60 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el caudal del precursor gaseoso de películas de óxidos, de nitruros o de oxinitruros de metales o semi-conductores está comprendido entre 150 y 500 sccm por metro lineal de fuente plasma.
- 60 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la velocidad de depósito es de 100 a 400 nm.m/min.
- 65 11. Procedimiento para la producción de un sustrato de vidrio sobre el cual se deposita, en contacto directo con el sustrato, una capa de SiO₂, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:

ES 2 724 224 T3

- a.i) o bien una fuente de doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,
- 5 a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,
- b) aplicar una potencia eléctrica
- 10 b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrones de tal manera que la densidad de potencia del plasma sea superior a 5 W por cm^2 de plasma e inferior o igual a 50 W por cm^2 de plasma,
- b.ii) bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma sea superior a 15 kW por metro de plasma e inferior o igual a 100 kW por metro de plasma,
- 15 c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y oxígeno puro como gas reactivo a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,
- caracterizado por que:
- 20 (i) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano está comprendido entre 100 y 500 sccm por metro lineal de la fuente plasma
- (ii) la velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min,
- 25 (iii) la presión del dispositivo PECVD está comprendida entre 3 y 20 mTorr,
- (iv) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del derivado orgánico de silano es superior a 5.
- 30 12. Procedimiento para la producción de capas de SiO_2 depositadas o bien directamente sobre un sustrato de vidrio, o bien en el apilamiento con otras capas en cualquier posición, o bien como capa más externa de un apilamiento para el control de los valores de neblina en apilamientos destinados a las aplicaciones solares que incorporan unas capas Low-E, siendo dichos valores de neblina de al menos un 5%, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- 35 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:
- a.i) o bien una fuente de doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,
- 40 a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,
- b) aplicar una potencia eléctrica
- 45 b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrones,
- b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma,
- 50 c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,
- caracterizado por que:
- 55 (i) la potencia aplicada en la etapa b) es tal que la densidad de potencia del plasma está comprendida entre 5 y 10 W por cm^2 de plasma para una fuente de doble haz lineal de plasma o comprendida entre 15 y 20 kW por metro de plasma para una fuente de plasma de cátodo hueco,
- 60 (ii) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano es superior o igual a 100 sccm por metro lineal de plasma e inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma,
- (iii) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5, y
- 65 (iv) la velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min.

- 5 13. Procedimiento para la producción de capas de SiO₂ depositadas o bien directamente sobre un sustrato de vidrio, o bien en el apilamiento con otras capas en cualquier posición, o bien como capa más externa de un apilamiento para el control de los valores de neblina en apilamientos destinados a las aplicaciones solares que incorporan unas capas Low-E, siendo dichos valores de neblina inferiores al 0,5%, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- 10 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:
- a.i) o bien una fuente a doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,
- 15 a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,
- b) aplicar una potencia eléctrica
- 20 b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 5 y 50 W por cm² de plasma,
- b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 15 y 100 kW por metro de plasma,
- 25 c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,
- caracterizado por que:
- 30 (i) la presión es superior a 5 mTorr,
- (ii) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano es superior o igual a 100 sccm por metro lineal de fuente plasma e inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma,
- 35 (iii) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 15, y
- (iv) la velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min.
- 40 14. Procedimiento para la producción de capas seleccionadas del grupo constituido por SiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, depositadas o bien directamente sobre un sustrato de vidrio, o bien como capa más externa de un apilamiento con el objetivo de conferir unas propiedades anti-rayaduras al sustrato revestido o no, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:
- 45 a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:
- a.i) o bien una fuente a doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,
- 50 a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,
- b) aplicar una potencia eléctrica
- 55 b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 10 y 40 W por cm² de plasma,
- b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté entre 20 y 50 kW por metro de plasma,
- 60 c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de películas de óxidos de metales o semi-conductores y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,
- caracterizado por que:
- 65 (i) la presión es inferior a 10 mTorr,

(ii) el caudal del precursor gaseoso de películas de óxidos de metales o semi-conductores está comprendido entre 150 y 500 sccm por metro lineal de fuente plasma,

(iii) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 10, y

(iv) la velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min.

15. Procedimiento para la producción de apilamientos sobre un sustrato de vidrio que presenta unas propiedades anti-reflectantes (AR), comprendiendo dicho apilamiento una sucesión de capas de altos índices de refracción y de bajos índices de refracción, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:

a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:

a.i) o bien una fuente a doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,

a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,

b) aplicar una potencia eléctrica

b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrones de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté comprendida entre 10 y 40 W por cm^2 de plasma,

b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté entre 20 y 50 kW por metro de plasma,

c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,

caracterizado por que:

(i) la presión es inferior a 20 mTorr,

(ii) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano es superior o igual a 100 sccm por metro lineal de plasma e inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma,

(iii) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5, y

(iv) la velocidad de depósito es inferior a 400 nm.m/min.

16. Procedimiento para la producción de una capa de SiO_2 transparente depositada sobre un sustrato de cristal revestido de una capa Low-E, mediante el método de PECVD que comprende las etapas que consisten en:

a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:

a.i) o bien una fuente a doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,

a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador AC, DC o DC pulsado,

b) aplicar una potencia eléctrica

b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrones de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté superior a 5 W por cm^2 de plasma e inferior o igual a 50 W por cm^2 de plasma,

b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté superior a 15 kW por metro de plasma e inferior o igual a 100 kW por metro de plasma,

c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,

caracterizado por que:

- (i) la presión es inferior a 20 mTorr,
- 5 (ii) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano es superior o igual a 100 sccm por metro lineal de plasma e inferior a 400 sccm por metro lineal de fuente plasma,
- (iii) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5, y
- 10 (iv) la velocidad de depósito es inferior a 200 nm.m/min.
17. Procedimiento para refrescar la superficie del cristal,
- a) proveerse de un dispositivo de PECVD, a baja presión, que comprende al menos:
- 15 a.i) o bien una fuente de doble haz lineal de plasma, la cual comprende al menos dos electrodos unidos a un generador AC o DC pulsado,
- a.ii) o bien una fuente de plasma de cátodo hueco, la cual comprende al menos un electrodo unido a un generador
- 20 AC, DC o DC pulsado,
- b) aplicar una potencia eléctrica
- b.i) o bien, en el caso de una fuente de doble haz lineal de plasma, entre los dos electrodos de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté superior a 5 W por cm² de plasma e inferior o igual a 50 W por cm² de plasma,
- 25 b.ii) o bien, en el caso de una fuente de plasma de cátodo hueco, a la fuente de plasma de tal manera que la densidad de potencia del plasma esté superior a 15 kW por metro de plasma e inferior o igual a 100 kW por metro de plasma,
- 30 c) y, aplicar sobre el sustrato un precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano y un gas reactivo a base de oxígeno o de derivados oxigenados a un caudal comprendido entre 500 y 20000 sccm por metro lineal de la fuente de plasma,
- caracterizado por que:
- 35 (i) el caudal del precursor gaseoso de un derivado orgánico de silano es superior o igual a 100 sccm por metro lineal de plasma e inferior a 200 sccm por metro lineal de fuente plasma,
- (ii) la velocidad de depósito es inferior a 200 nm.m/min,
- 40 (iii) la presión es inferior a 15 mTorr, y
- (iv) la relación entre el caudal de oxígeno y el caudal del precursor gaseoso es superior a 5.
- 45

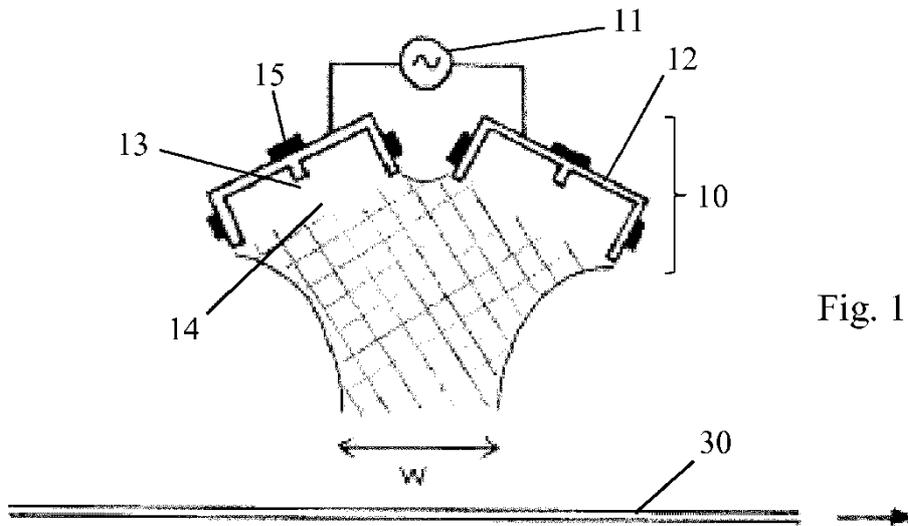


Fig. 1

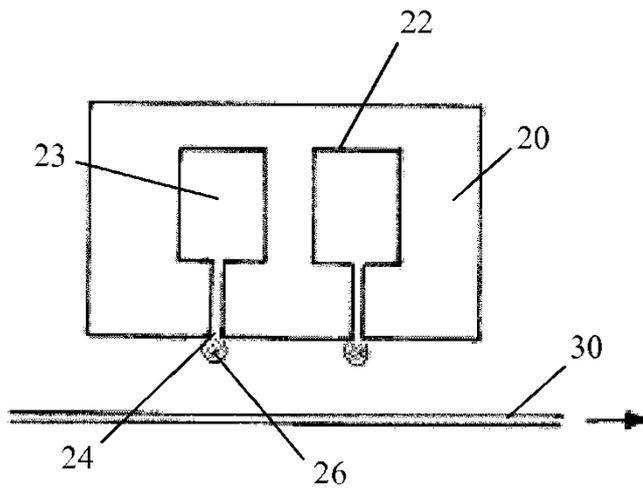


Fig. 2a

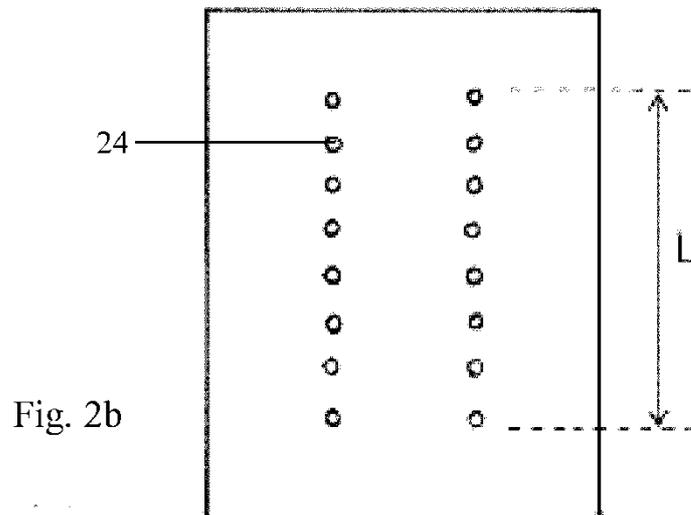


Fig. 2b