

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 832**

51 Int. Cl.:

C23C 16/30 (2006.01)
C30B 29/10 (2006.01)
C30B 29/54 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01)
B05D 1/18 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2005 PCT/NO2005/000488**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2006 WO06071126**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2005 E 05822680 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 1838893**

54 Título: **Películas finas preparadas con una técnica de deposición en fase gaseosa**

30 Prioridad:

28.12.2004 NO 20045674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:

UNIVERSITETET I OSLO (100.0%)
Boks 1072 Blindern
0316 Oslo, NO

72 Inventor/es:

FJELLVÅG, HELMER y
NILSEN, OLA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 730 832 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

Películas finas preparadas con una técnica de deposición en fase gaseosa

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de películas finas de un naturaleza orgánica-inorgánica.

ALCVD (= deposición de vapor química de capa atómica, también conocida como ALE = epitaxia de capa atómica, y ALD = deposición de capa atómica) es una técnica de película fina que utiliza solo reacciones de superficie, y se describe en el estado de la técnica, véase, por ejemplo, M. Ritala, M. Leskelä, en: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Thin Film Materials, vol. I, Academic Press, San Diego, CA, 2001, p. 103.

15 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que esta técnica se puede utilizar para construir películas finas híbridas usando diferentes tipos de precursores. Los precursores se pulsan secuencialmente en la cámara de reacción donde reaccionan con todas las superficies presentes; cada pulso está seguido por un tiempo de purgado con un gas inerte. De esta manera, las reacciones de la fase gaseosa se eliminan y la película se construye por unidades de precursor en el orden en que se pulsan. Esta técnica hace posible cambiar unidades de construcción a la resolución de una monocapa, y por tanto permite la producción de estructuras artificiales de películas híbridas con diferentes tipos de unidades constructoras orgánicas e inorgánicas.

20 Un material híbrido es un material que consiste en unidades de construcción tanto inorgánicas como orgánicas. Esta clase de material ha ganado recientemente mucho foco debido al hecho de que ahora es posible sintetizar estos materiales de una manera más controlada. La fracción inorgánica puede ofrecer ventajas potenciales tal como buena movilidad eléctrica, capacidad de sintonización de banda prohibida, estabilidad mecánica y térmica, y transiciones magnéticas o dieléctricas interesantes. Por otra parte, la fracción orgánica puede ofrecer propiedades útiles tal como propiedades mecánicas blandas, procesamiento conveniente, así como diversidad estructural y funcional. En vista de la flexibilidad sintética de materiales orgánicos, este último conjunto de posibilidades es particularmente emocionante para la imaginación. Estas ventajas se discuten exhaustivamente en el estado de la técnica, por ejemplo, por Z. Xu, en Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 6, 2003 o D. B. Mitzi, Progress in Inorganic Chemistry, 48 (1999) 1-121 y D. B. Mitzi en Chemistry of Materials 13 (2001) 3283-3298. David B. Mitzi ha enfocado su atención en materiales híbridos para materiales transistores. Esto es con la base de los materiales híbridos de tipo perovskita amina. Las técnicas conocidas para producir materiales híbridos son: coevaporación (PVD), recubrimiento de espín, recubrimiento por inmersión. Crecimiento de película de Langmuir, CVD regular. Otra publicación en este campo es D. B. Mitzi et al, "Organic-inorganic electronics", IBM J. Res. & Dev. Vol. 45 NO. 1, Enero 2001, página 21-45. Aquí se describen materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y sus usos. El uso de la técnica de ALCVD para obtener materiales híbridos no se describe.

40 En películas multicapa híbridas formadas por el autoensamblaje de una matriz cristalina líquida ordenada de columnas moleculares en una capa de metal ultrafina, se ha mostrado que los electrones en el metal interactúan con la capa molecular superior, formando nuevas bandas de energía que tienen nuevas propiedades de transporte de electrones. Véase, por ejemplo, A. Pecchia et al. / Microelectronic Engineering 51-52 (2000) 633-644.

45 Las películas híbridas también pueden tener propiedades ópticas interesantes, por ejemplo, como se describe para películas finas híbridas de polisilano-sílice por S. Mimura et al en Journal of Organometallic Chemistry 611 (2000) 40-44.

50 Debido al gran número de posibles unidades de construcción orgánicas e inorgánicas que se pueden imaginar usadas en materiales híbridos, hay un resultado imaginado casi ilimitado en posibles propiedades interesantes que se pueden producir a partir de materiales híbridos. Algunas de estas construcciones pueden implicar superestructuras de diferentes materiales híbridos, y esto debe ser convenientemente posible de producir mediante ALCVD. Es la esperanza que este campo pueda beneficiar a la siguiente generación de electrónica. La motivación de este trabajo ha sido demostrar que los materiales híbridos se pueden sintetizar de una manera fácil y con buen control con la técnica de ALCVD. Demuestra el uso de reacciones químicas para conectar diferentes unidades de construcción que juntas forman una película híbrida.

55 El documento US 6.645.882B1 describe la construcción de material dieléctrico para dispositivos semiconductores usando multicapas de materiales con constantes dieléctricas variables. Todos los materiales considerados se deben contemplar como materiales inorgánicos. Esta pila resultante algunas veces se denomina un material compuesto o materiales híbridos ya que consiste en materiales de dos subgrupos diferentes; en este caso, materiales inorgánicos con magnitud variable de la constante dieléctrica. La patente mencionada no cubre ningún tópico en la presente invención ya que la última se enfoca en materiales que contienen partes tanto inorgánicas como orgánicas, y como se ha mencionado la patente solo se enfoca en materiales inorgánicos.

65 El documento US 2004/0087101A1 describe la construcción de condensadores eléctricos mediante el uso de multicapas de materiales con constantes dieléctricas variables. De la misma manera que para el documento US 6.645.882B1, esta patente usa la formulación de redes híbridas artificiales para describir materiales de dos subgrupos

diferentes. También para esta patente, ambos subgrupos se deben considerar como de naturaleza puramente inorgánica.

5 El documento US2004/0118805A1 describe métodos para ataque químico/eliminación de material durante la fabricación de dispositivos electrónicos. La técnica usa una combinación de bombardeo iónico en áreas seleccionadas después de un procedimiento de ataque químico húmedo. Esta combinación de dos procedimientos de ataque químico diferentes para producir un procedimiento de ataque químico se denomina esquema de eliminación de material híbrido. La patente, por tanto, no tiene ninguna importancia significativa con respecto a esta invención.

10 La técnica de ALCVD se ha usado ahora por primera vez para producir películas finas de una naturaleza inorgánica-orgánica también denominada película híbrida.

15 Según esto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una película fina de una naturaleza orgánica-inorgánica en un sustrato por la técnica de deposición de fase gaseosa producida por ALCVD, que comprende las siguientes etapas:

- a) - poner en contacto el sustrato con un pulso de un precursor inorgánico seleccionado de un grupo que consiste en alquilos metálicos y halogenuros metálicos, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en Al, Si, Sn, Zn, Mg, Ti, Zr, V, Mn, Fe, Co, Cr y Pt;
- 20 b) - hacer reaccionar el precursor inorgánico con al menos una superficie del sustrato;
- c) - eliminar el precursor inorgánico sin reaccionar y los subproductos de la reacción, si hay alguno;
- d) - poner en contacto la superficie de dicho sustrato con un pulso de un precursor orgánico; donde el precursor orgánico es un compuesto orgánico sustituido con 2-6 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -SO₄H, -SO₃H, -PO₄H, o -NH₃l, donde el compuesto orgánico se selecciona entre alcanos de cadena lineal o ramificada, cicloalcanos, alquenos, grupos aromáticos mono- y policíclicos, grupos aromáticos heterocíclicos, donde el compuesto orgánico opcionalmente puede comprender otros sustituyentes diferentes de los al menos dos sustituyentes reactivos, y donde el precursor orgánico se puede llevar a fase gaseosa;
- 25 e) - hacer reaccionar el precursor orgánico con el compuesto inorgánico unido al sustrato para formar una capa híbrida inorgánica orgánica;
- 30 f) - eliminar el precursor orgánico sin reaccionar y los subproductos de reacción, si hay alguno;
- g) - repetir las etapas a) a f) hasta que se alcanza el espesor de película deseado.

35 Las etapas a) a c) y/o d) a f) se pueden repetir con precursores elegidos independientemente antes de que el proceso continúe con las etapas d) a f) o a) a c), respectivamente.

Otras formas de realización preferidas de la presente invención se describen en las subreivindicaciones

40 Se describe una película fina, que comprende monocapas híbridas que comprenden una fracción orgánica y una fracción inorgánica químicamente unidas entre sí.

También se describe un sustrato que comprende un recubrimiento de película fina que contiene monocapas que comprenden una fracción orgánica y una fracción inorgánica químicamente unidas entre sí.

45 Además, se describe el uso de una película fina producida por el proceso según la invención o una película fina según la invención como un material óptico, un sensor de presión, un sensor de gas, un sensor de temperatura, un sensor de campo magnético, un sensor de campo eléctrico, un material piezoeléctrico, un material magnético, un material semiconductor y como un material aislante eléctrico.

50 Se describe un sensor de presión que comprende una película fina híbrida producida por ALCVD.

Se describe una película fina que comprende varias monocapas híbridas de fracciones orgánicas e inorgánicas químicamente unidas entre sí, donde la película fina comprende al menos dos fracciones orgánicas o inorgánicas diferentes.

55 En la presente invención, el término "precursor inorgánico" se considera que significa cualquier compuesto que comprende una fracción inorgánica, que por reacción con una superficie de un sustrato se une a la superficie, uniendo de esta manera la fracción inorgánica al sustrato a través de un enlace o uno o más elementos de unión y donde la fracción inorgánica unida a la superficie comprende uno o más grupos reactivos para la reacción con un precursor diferente. Mediante el término "fracción inorgánica" se quiere decir una fracción que contiene al menos un átomo metálico. Por ejemplo, puede ser un compuesto que es metal orgánico, organometálico, un compuesto halógeno, carbonilo o cualquier otro compuesto que es capaz de llevar el metal a la fase gaseosa.

60

65 En la presente invención, el término "precursor orgánico" se considera que significa cualquier compuesto que comprende una fracción orgánica, que por reacción con una superficie de un sustrato se une a la superficie, uniendo de esta manera la fracción orgánica al sustrato mediante un enlace o uno o más elementos de unión y donde la fracción orgánica unida a la superficie comprende uno o más grupos reactivos para la reacción con un precursor diferente.

Descripción de las figuras

- Figura A. Efecto de los parámetros del pulso sobre la velocidad de crecimiento de películas de Al-hidroquinona (Hq), calculada en base a medidas de monitor de cristal de cuarzo (QCM).
- 5 - Figura B. Efecto de los parámetros del pulso sobre la velocidad de crecimiento de películas de Al-floroglucinol (Phl), calculada en base a medidas de QCM.
- Figura C. Velocidad de crecimiento como función de la temperatura para películas de Al-Hq (par inferior) y Al-Phl (par superior) calculada en base a 80 ciclos de crecimiento, tanto para películas como se depositan como tratadas con aire.
- 10 - Figura D. Espectros de absorbancia IR de películas finas de (a) Al-Hq, (b) Al-Phl, (c) Al-Hq-Al-Phl, tanto para películas como se depositan como tratadas con aire. Las películas se hicieron crecer con 1000 ciclos a una temperatura de reactor de 200°C. Los espectros de absorbancia para Hq y Phl puros se añaden como referencia.
- Figura E. La linealidad de crecimiento medida por QCM con electrodos de Au recientes.
- 15 - Figura F. Análisis de la cinética de crecimiento adquirida por medidas de QCM de crecimiento de (a) Al-Hq, (b), Al-Phl, (c) Al-ácido malónico, Al-ácido tereftálico, Zr-Hq, Ti-Hq, y (d) Ti-etilendiamina. Los datos se basan en la media de 20 pulsos sucesivos.
- Figura G. Difractogramas de rayos X de películas finas híbridas hechas crecer con un total de 1000 ciclos. Los difractogramas superior e inferior de cada par representan los estados como se hace crecer y tratado con aire, respectivamente.

20 La técnica de ALCVD se puede ver como una técnica de reacción química secuencial controlada. La película se construye dejando que un grupo funcional en una molécula de gas reaccione con un sitio adecuado en una superficie. Las moléculas de gas que reaccionan deben dejar un sitio en la superficie que funcionará como un sitio reactivo para un tipo siguiente de moléculas de gas para producir una película continua.

25 Este tipo de crecimiento se ejemplifica en el crecimiento de películas de Al-Hq y Al-Phl en el hecho de que los grupos metilo unidos a aluminio reaccionan con grupos hidroxilo para formar metano y una película de óxido de aluminio y benceno. El trimetil-aluminio (TMA) no reacciona todos sus tres grupos alquilo con la superficie debido a impedimento estérico, sino que mantiene al menos un grupo como sitio reactivo hacia moléculas de gas sucesivas. La Hq-molécula de gas es de un tipo diol donde solo uno de los grupos hidroxilo puede reaccionar con el sitio de superficie debido a impedimento estérico. Esto dejará entonces una superficie terminada en hidroxilo para reacciones sucesivas con TMA.

30 Este tipo de crecimiento también se ha ejemplificado por el crecimiento de películas con las combinaciones de precursores: TMA y ácido malónico, TMA y ácido tereftálico, ZrCl₄ y Hq, TiCl₄ y Hq, TiCl₄ y etilendiamina. Las cinéticas de crecimiento derivadas de datos de QCM de estos experimentos se muestran en la figura F.

35 Los dos o más tipos de grupos funcionales en una molécula de gas no necesitan ser del mismo tipo, pero deben en cualquier caso dejar un sitio reactivo adecuado para el crecimiento sucesivo con otro tipo de molécula de gas. Cada tipo de moléculas de gas no debe experimentar reacciones consigo misma.

40 Con el método según la invención, el precursor para cada monocapa se puede seleccionar libremente entre los compuestos que reaccionarán con los grupos funcionales disponibles, y según esto es posible generar películas que comprenden fracciones orgánicas e inorgánicas alternantes, donde estas fracciones pueden ser iguales a o diferentes de fracciones previamente depositadas o se pueden seleccionar para formar un patrón opcionalmente repetitivo.

45 Algunos de los grupos funcionales imaginados que experimentan reacciones por el principio de ALCVD se describen a continuación. Para todos los mecanismos de reacción propuestos, hay una posibilidad de que el esquema de reacción de alguna manera se desplace o sea diferente y no se debe interpretar que los esquemas de reacción limitan el ámbito de la invención. El tema principal es que la reacción produce que se forme una película.

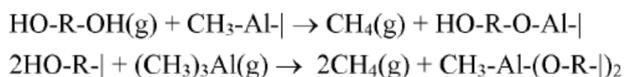
50 Respecto a las posibles reacciones entre precursores que contienen metales y moléculas orgánicas con grupos funcionales. Las moléculas orgánicas con grupos funcionales que tienen algún grado de acidez, *wiz*, pueden donar un protón son preferidas. Este protón se usará para completar la molécula de alcano o molécula ácida de halógeno a partir del precursor inorgánico y dejar que la reacción siga.

55 A continuación, se presentan algunos grupos funcionales en el precursor orgánico que pueden estar implicados en las reacciones, y se dan ejemplos sobre las reacciones. Todas las reacciones sugeridas son solo ilustraciones de reacciones posibles y no se deben interpretar como limitaciones.

60 *Grupos hidroxilo*

Los grupos hidroxilo (R-OH) proporcionan un oxígeno y un hidrógeno para una posible reacción. Estos reaccionan fácilmente con metales electropositivos, por ejemplo, en forma de alquilos o halogenuros, mediante lo cual se produce un alcóxido de metal y un metilo o ácido halogenhídrico, respectivamente. Esta reacción se demuestra para la producción de películas de Al-Hq y Al-Phl por TMA y Hq o Phl.

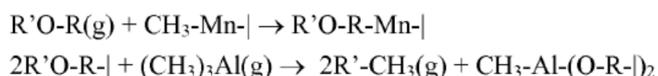
Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un diol (HO-R-OH) y TMA ((CH₃)₃Al) se dan a continuación:



- 5 Los metales electropositivos que se sabe experimentan fácilmente tales reacciones con: Al, Mg, Si, Ti, V y lo más probablemente varios otros metales como Zn, Mn, Fe, Co, Cr entre otros.

Grupos éter

- 10 Los grupos éter (-OR) pueden reaccionar y formar aductos a metales en la película. Estos enlaces son bastante débiles, pero aún pueden ser la base de la formación de estructura para películas producidas a bajas temperaturas. Un ejemplo de tal esquema de reacción es:



- 15 Solo se presenta una mitad de la reacción, porque es bastante probable que la película formada a través de esta ruta de reacción use otro tipo de grupo funcional en su estructura para formar película en la siguiente etapa. La idea general es formar enlaces quelantes entre el éter y el átomo de metal.

20 *Grupos cetona*

Las cetonas (R=O) pueden reaccionar y formar enlaces quelantes con un átomo de metal. Un tal ejemplo es la formación de compuestos con β-cetonas. Un ejemplo de tal esquema de reacción visualizado es:

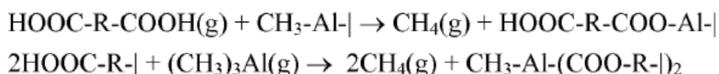


Solo se presenta una mitad de la reacción, porque es bastante probable que la película formada a través de esta ruta de reacción use otro tipo de grupo funcional en su estructura para formar película en la siguiente etapa. La idea general es formar enlaces quelantes entre la cetona y el átomo de metal.

30 *Grupos carboxilo*

Los grupos carboxilo (-COOH) tienen las mismas unidades de construcción que para hidroxilos (-OH) y cetonas (=O), y por tanto deben experimentar las mismas reacciones que estos tipos muestran.

- 35 Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un ácido dicarboxílico (HOOC-R-COOH) y TMA ((CH₃)₃Al) se dan a continuación:

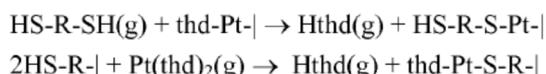


- 40 También hay una posibilidad para un esquema de reacción diferente con TMA donde reaccionará tanto con el =O como el -OH de un ácido carboxílico.

45 *Grupos tiol*

Los grupos tiol (-SH) deben reaccionar según el mismo patrón que sus parientes isoelectrónicos hidroxilo (-OH). Sin embargo, la afinidad del metal hacia azufre es de alguna manera diferente que para oxígeno. Esto produce que elementos tales como Pb, Au, Pt, Ag, Hg y varios más reaccionen fácilmente y formen enlaces estables con el azufre.

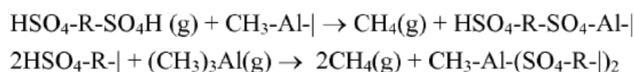
- 50 Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un ditiol (HS-R-SH) y Pt(thd)₂ se dan a continuación:



55 *Grupos sulfato*

Los grupos sulfato (-SO₄H) deben reaccionar con metales electropositivos según las mismas rutas de reacción que para hidroxilos o cetonas.

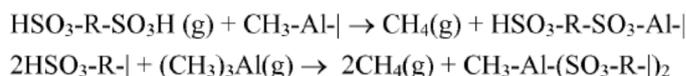
Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un disulfato ($\text{HSO}_4\text{-R-SO}_4\text{H}$) y TMA ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) se dan a continuación:



Grupos sulfito

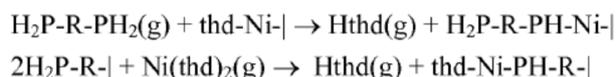
Los grupos sulfito ($-\text{SO}_3\text{H}$) deben reaccionar según el mismo patrón que para los grupos sulfato.

Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un disulfito ($\text{HSO}_3\text{-R-SO}_3\text{H}$) y TMA ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) se dan a continuación:



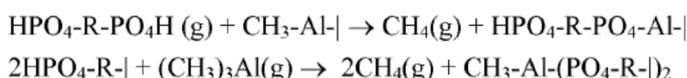
Grupos fosfuro

Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un difosfuro ($\text{H}_2\text{P-R-PH}_2$) y Ni(thd)_2 , donde thd representa 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandiona, se dan a continuación:



Grupos fosfato

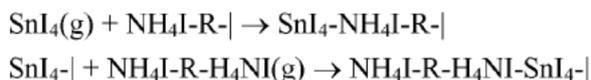
Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre un difosfato ($\text{HPO}_4\text{-R-PO}_4\text{H}$) y TMA ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) se dan a continuación:



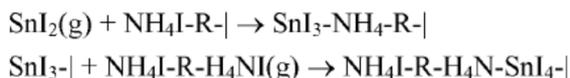
Grupos amina

Los grupos amina, alquilaminas, o aminas siladas, o aminas halogenadas, deben reaccionar con compuestos tales como SnI_2 , SnI_4 , PbI_2 , CuI_2 , CuI_4 o similares para formar materiales híbridos relacionados con perovskita como se describe por D. B. Mitzi (D. B. Mitzi, Progress in Inorganic Chemistry, 48 (1999) 1-121 y D. B. Mitzi en Chemistry of Materials 13 (2001) 3283-3298.

Un mecanismo de reacción propuesto es:

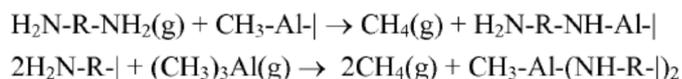


Además, una reacción redox con Sn(IV)-Sn(II) y la formación de $\text{I}_2\text{(g)}$ podría estar implicada aquí. La alternativa, usando halogenuros divalentes se puede visualizar como:



Otro mecanismo de reacción con aminas es la analogía de los hidróxidos:

Las dos reacciones parciales que tienen lugar entre una diamina ($\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$) y TMA ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) se dan a continuación:



Sin embargo, es probable que ambos átomos de H en una de las aminas reaccionen con TMA.

5 Los siguientes grupos funcionales reaccionarán de una manera similar: -OH, -SH, -SeH, -TeH, -NH₂, -PH₂, -AsH₂, -SiH₃, -GeH₃, -SO₄H, -SO₃H, -PO₄H, -PO₃H, -SeO₃H, -SeO₄H. En todos los casos donde más de un H está presente, el otro H se puede sustituir por otro grupo orgánico R, donde R es alcano de cadena lineal o ramificada, cicloalcano, un grupo arilo, un grupo heteroarilo o uno de los otros grupos funcionales.

10 Se debe enfatizar que ambos grupos funcionales de un precursor no necesitan ser del mismo tipo. Al usar diferentes grupos funcionales con diferente reactividad hay una posibilidad de formar una monocapa de moléculas orgánicas con un grado de organización. Esto también se podría combinar mediante el uso de diferentes componentes metálicos que tendrán diferentes afinidades por los diferentes grupos.

15 El compuesto orgánico que porta los grupos funcionales no está particularmente limitado, sino que puede ser cualquier molécula orgánica que se pueda llevar a la fase gaseosa. Se prefiere que haya algo de impedimento estérico en la molécula que prevenga que reaccione con ambos de sus grupos reactivos con la misma superficie, ya que debe haber algunos sitios activos que queden para la reacción posterior. De otra manera, no hay limitaciones sobre cómo se muestra la estructura orgánica C-C. La molécula orgánica, por supuesto, influirá la acidez de los protones en los grupos funcionales. El compuesto orgánico puede ser un alcano no ramificado, alcano ramificado, cicloalcano, alqueno, un grupo aromático monocíclico o policíclico, un grupo aromático heterocíclico, donde estos compuestos además de los grupos funcionales pueden estar sustituidos o sin sustituir con otros grupos orgánicos como alquilo.

20 Los precursores inorgánicos que pueden tomar parte en el proceso según la invención se describen a continuación. Todas las reacciones sugeridas son solo ilustraciones de posibles reacciones y no se deben interpretar como limitaciones.

Alquilos metálicos

30 Los alquilos metálicos y cicloalquilos metálicos son bastante reactivos y por tanto experimentan reacción con la mayoría de los grupos funcionales orgánicos. Esto se ejemplifica por la producción de películas finas híbridas por TMA e hidróxidos. Los ejemplos de posibles alquilos metálicos son: Al(CH₃)₃, Zn(Et)₂, Zn(Me)₂, MgCp₂; donde Cp significaciclopentilo.

Halogenuros de metal

35 Algunos halogenuros de metal electropositivo son bastante reactivos y experimentan reacción con muchos grupos funcionales orgánicos. Algunos ejemplos son AlCl₃, TiCl₄, SiCl₄, SnCl₄, Si(CH₃)₂Cl₂.

Carbonilos de metal

40 Los carbonilos de metal también son reactivos, y algunos ejemplos son: Fe₂(CO)₉, Mn(CO)_x

Quelatos de metal

45 Los ejemplos de quelatos de metal reactivos son: VO(thd)₂, Mn(HMDS)₂, Fe(HDMS)₂, TiO(thd)₂, Pt(thd)₂.

Thd (= 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandiona) es un compuesto quelante a partir del que se pueden hacer compuestos con elementos como Ti, V y varios más. HMDS significa hexametil-disilazano.

50 Otros posibles quelatos son beta-cetonas tal como acetilacetatos, compuestos de thd fluorados, y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

55 El metal para el precursor inorgánico se selecciona del grupo que consiste en Al, Si, Ge, Sn, In, Pb, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de inserción 3d, metales de inserción 4d, metales de inserción 5d, lantánidos y actínidos. Algunos de los metales más interesantes son Cu, Ni, Co, Fe, Mn y V.

60 La invención se ejemplifica en los ejemplos posteriores, donde se han usado trimetilaluminio (TMA), hidroquinona (Hq) y floroglucinol (Phl) como precursores para fabricar películas finas de óxidos de aluminio y benceno que construyen un tipo híbrido de película. Las películas se producen mediante el uso de TMA-Phl, TMA-Hq, y una mezcla controlada del tipo TMA-Phl-TMA-Hq. La cinética de crecimiento se investiga en la base de medidas de monitor de cristal de cuarzo (QCM) y las películas se analizan por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y por difracción de rayos X (XRD). Se ha advertido el efecto del tratamiento con aire en películas crecidas.

65 La invención se describirá con más detalle con referencia a las figuras adjuntas. Se investigó el efecto de los parámetros de pulso sobre la velocidad de crecimiento a una temperatura de reactor de 200°C variando uno de los parámetros y manteniendo los otros a un valor suficientemente alto.

La velocidad de crecimiento relativo se midió con un QCM usando la pendiente de la frecuencia resonante medida durante un periodo de 50 ciclos de crecimiento y se normalizó a crecimiento por ciclo. De esta manera la velocidad de crecimiento se pudo expresar en términos de $\Delta\text{Hz ciclo}^{-1}$, que es linealmente proporcional a una velocidad de crecimiento basada en masa ciclo^{-1} . El resultado de esta investigación tanto para hidroquinona como floroglucinol se muestra en la figura A y B, respectivamente. Esto muestra que se puede obtener un crecimiento autocontrolado para parámetros de pulso apropiadamente elegidos. Los resultados indican que la reacción de TMA con película terminada en Phl se produce en dos tipos de sitios. El primer tipo de sitios se satura a 0,2 s mientras que es necesaria una longitud de pulso de 2 s para saturar el segundo tipo por completo. Según investigaciones de QCM de los parámetros del pulso (Fig. A y B) es posible hacer crecer películas híbridas de TMA-Phl y TMA-Hq controladas con la técnica de ALCVD usando parámetros de pulso de 1,0 s para el pulso de Phl y Hq seguido en ambos casos por un tiempo de purga de al menos 0,5 s, y un periodo de pulso de respectivamente 1,5, 0,5 s de TMA antes de una purga de 0,2 s para películas que contienen Phl y Hq. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de películas de TMA-Hq y en TMA-Phl se midió por profilometría de rayos x para películas crecidas con 80 ciclos a diferentes temperaturas de reactor (Fig. C). La medida de espesor se hizo inmediatamente después de la deposición y también en las mismas películas después de tratamiento en atmósfera normal durante al menos una semana. Esto revela que las películas son de alguna manera sensibles al aire y altera el espesor con tiempo; sin embargo, la alteración del espesor es diferente para los dos tipos de películas. Las películas con Phl crecen a una velocidad de crecimiento típica de 0,34 nm/ciclo y se reducen en espesor en 0,25 nm/ciclo por tratamiento con aire, mientras que las películas con Hq más bien aumentan el espesor desde 0,53 a 0,58 nm/ciclo en el tratamiento con aire. No obstante, muestra que la velocidad de crecimiento solo está secundariamente afectada por la temperatura de crecimiento para ambos tipos de película, revelando una ventana de ALCVD de 150-300 y 200-350°C para películas que contienen Phl y Hq, respectivamente. La linealidad del crecimiento también se ensayó por medidas de QCM sobre un total de 1000 ciclos de pulso con la configuración 1,0-1,0-0,9-0,5 s para pulso de Hq/Phl – purga – pulso de TMA – purga (Fig. E). Se encontró que películas que contienen tanto Phl como Hq tienen una dependencia de espesor lineal sobre el número de ciclos de pulso, excepto para las fases iniciales de crecimiento (hasta aprox. 30 pulsos) donde se encontró una velocidad de crecimiento reducida. Este comportamiento puede provenir de una cantidad limitada de sitios de nucleación en la superficie de oro de los resonadores de cuarzo, y crecimiento posterior preferente de los núcleos iniciales.

El resultado de los análisis de IR de películas tanto como se depositan como tratadas con aire durante al menos una semana se muestra en la figura D junto con el análisis de IR de hidroquinona y floroglucinol puros comprimidos en pellas de KBr. Esto revela que hay distintas semejanzas entre los constituyentes puros y las películas formadas. También hay además algunas bandas nuevas formadas que se cree que son debidas a la formación de los óxidos de benceno. Las señales de IR están de alguna manera alteradas cuando las películas se tratan al aire lo que revela que tiene lugar una reacción química. Respecto a las películas mixtas de Phl-Hq, es posible identificar el patrón a partir tanto de los tipos puros como las películas. Se hicieron intentos para medir la cinética de crecimiento usando QCM, midiendo el patrón de crecimiento durante 20 ciclos bastante largos y después haciendo la media aritmética del resultado de todos estos ciclos (Fig. F). La figura F muestra el crecimiento de las siguientes películas finas híbridas diferentes: (a) Al-Hq, (b) Al-Phl, (c) Al-ácido malónico, Al-ácido tereftálico, Zr-Hq, Ti-Hq, y (d) Ti-etilendiamina.

Los mecanismos de reacción más intuitivos para estos procesos se presentan en las ecuaciones posteriores para películas que contienen Phl y Hq, respectivamente, y dan un cambio de masa relativo que depende de la estequiometría de metano liberado para cada pulso. Los cambios de frecuencia relativa medidos fueron 3,5 y 1,9 respectivamente para películas que contienen Phl y Hq. Al resolver los parámetros x con base en estos valores, una estequiometría de metano final de $x = 1,87$ y $1,25$ iguala para películas que contienen Phl y Hq, respectivamente. Sin embargo, esto puede no ser la verdad total, ya que se puede imaginar igualmente que un exceso de Phl y/o Hq se puede introducir y dejar HO-| sin reaccionar en la película que está estéricamente impedido de reacción total con TMA. La forma en dos secciones aparentes de la dependencia de la velocidad de crecimiento en el tiempo del pulso de TMA, puede indicar que el último caso de grupos HO-| estéricamente impedidos, es el caso más probable en estas situaciones. El análisis por XRD de las películas demostró que ninguna de las películas estaba bien orientada. Las películas como se hacen crecer con Phl no dieron patrón de difracción, mientras que las películas como se hacen crecer con Hq tuvieron un pico de difracción a $2\theta = 23,0^\circ$. Para las películas tratadas con aire un pico de difracción a $2\theta = 27,5^\circ$ apareció en películas con Phl. Para el mismo tipo de películas tratadas con Hq, apareció un pico secundario a $2\theta = 18,5^\circ$. El análisis de curvas oscilantes de los picos en películas como se hacen crecer con Phl y para los picos en ambas de las películas aireadas demostró que estaban orientadas de forma completamente aleatoria. Esto también se observó para películas tanto con Phl como Hq, como se muestra en la figura G. El análisis de XRD de estas películas se parece a esas con solo Phl.

El análisis de IR se ha realizado en una selección de los sistemas de crecimiento ejemplificados y se da una tabla de las bandas o picos de absorción característicos en la tabla A. Se debe considerar que alguna de estas películas ha experimentado reacciones con el aire mientras se realizaban las medidas de IR.

Tabla A. Bandas o picos de absorción de IR característicos para películas híbridas depositadas

Precursor inorgánico	Precursor orgánico	Bandas de absorción / cm ⁻¹
TMA	Hq	1507, 1223, 879, 834, 800
TMA	Phl	1619, 1516, 1433, 1381, 1247, 1218, 1173, 1020, 946, 905, 845, 668, 574
TMA	Ácido tereftálico	1596, 1509, 1415, 1312, 1251, 1160, 1103, 879, 812, 755, 573
TMA	Ácido malónico	1620, 1485, 1438, 1376, 1280, 1235, 1180, 1074, 1003, 965, 812, 738, 522
TiCl ₄	Hq	1487, 1198, 886, 832, 817
ZrCl ₄	Hq	1497, 1272, 1203, 884, 832, 804

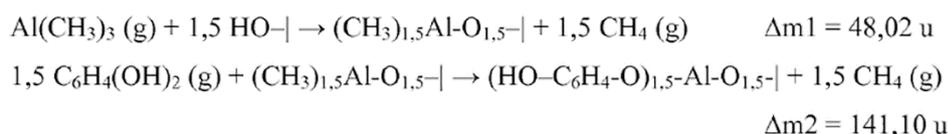
5 Se ha mostrado la posibilidad de crecimiento de películas con un tipo híbrido por la técnica de ALCVD al hacer crecer películas con una red de óxidos de aluminio y benceno con hidroquinona y fluoroglucinol. Se han hecho películas con óxidos de aluminio y benceno con hidroquinona o fluoroglucinol puros y películas donde estos están mezclados. En general hasta ahora también se ha mostrado la posibilidad de crecimiento de películas de tipo híbrido por la técnica de ALCVD usando pares de precursores como:

- 10 TMA-Hq, proporcionando de esta manera crecimiento de Al y también crecimiento de un diol aromático.
 TMA-Phl, proporcionando de esta manera crecimiento de también un triol aromático.
 TMA-ácido malónico, proporcionando de esta manera crecimiento con ácido dicarboxílico lineal.
 TMA-ácido tereftálico, proporcionando de esta manera crecimiento con ácido dicarboxílico aromático.
 TiCl₄-Hq, proporcionando de esta manera crecimiento con titanio.
 ZrCl₄-Hq, proporcionando de esta manera crecimiento con zirconio.
 15 TiCl₄-etilendiamina, proporcionando de esta manera crecimiento de una amina.

Ecuaciones de reacción:

20 Mecanismo de reacción principal:

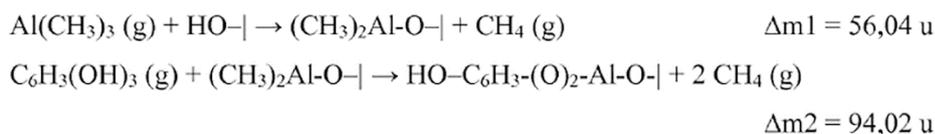
Caso de Phl:



$$\Delta m_2/\Delta m_1 = 2,94$$

25 La diferencia de masa es menor que la medida por QCM y el mecanismo se debe modificar para permitir menos grupos OH sin reaccionar durante la primera etapa.

Caso de Hq:

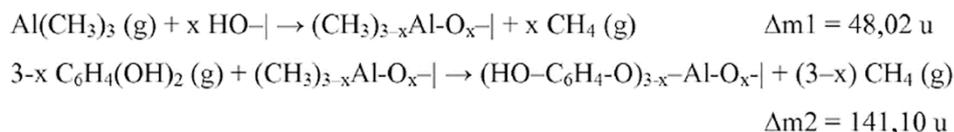


30 $\Delta m_2/\Delta m_1 = 1,68$

La diferencia de masa es menor que la medida por QCM y el mecanismo se debe modificar para permitir menos grupos OH sin reaccionar durante la primera etapa.

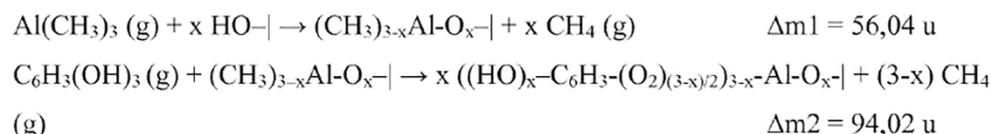
Mecanismo de reacción con grado variable de reactividad de los grupos OH:

Caso de PhI:



5 $x = 1,87$

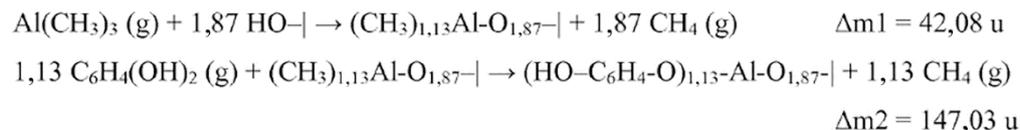
Caso de Hq:



10 $x = 1,25$

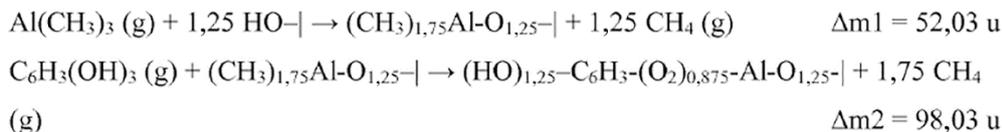
Mecanismo de reacción con grado fijo de reactividad de los grupos OH según las observaciones por QCM:

Caso de PhI:



15 $\Delta m2/\Delta m1 = 3,5$

Caso de Hq:



20 $\Delta m2/\Delta m1 = 1,9$

25 La función de principio de esta invención es una técnica/método o procedimiento que se usa para depositar película de una naturaleza orgánica-inorgánica. La película se produce mediante una técnica de deposición de fase gaseosa que explota reacciones de superficie autoimpedidas con precursores en fase gaseosa individuales. Los precursores se pulsan secuencialmente, cada uno seguido por una purga con un gas inerte, para evitar reacciones de la fase gaseosa. El procedimiento se ha usado previamente para materiales inorgánicos puros y se denomina con tales nombres como ALCVD (deposición de vapor química de capa atómica, o ALE = epitaxia de capa atómica, o ALD = deposición de capa atómica).

30 La invención se puede usar para producir un tipo de material orgánico-inorgánico que se construye por reacciones químicas. Las propiedades físicas de los materiales no son de importancia en esta invención, sino más bien el procedimiento de producción de tales materiales. Por tanto, todos los tipos de materiales construidos de bloques orgánicos y bloques inorgánicos con el método de ALCVD (ALD, ALE) o métodos similares deben estar en el ámbito de esta invención.

35 También se deben incluir métodos relacionados que se venden principalmente como métodos de CVD, pero en principio son parientes de ALCVD. En este aspecto todos los métodos donde se utiliza la ideología para separar la introducción de diferentes precursores en los sustratos se deben incluir. Esto se puede realizar o bien moviendo los sustratos entre zonas precursores diferentes, o moviendo las líneas precursoras sobre los diferentes sustratos, o una mezcla de ambos.

40 Las películas se han depositado usando un reactor F-120 Sat (ASM Microchemistry) usando trimetilaluminio, de aquí en adelante denominado TMA (Crompton, calidad técnica), hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno, de aquí en adelante

denominada Hq) (BDH laboratory Supplies, >99%) y/o floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenceno, de aquí en adelante denominado Phl) (Merck, > 99%) como precursores. La temperatura del precursor TMA se mantuvo a 20°C durante el crecimiento de la película mientras que hidroquinona y floroglucinol se sublimaron a 140°C y 175°C, respectivamente.

5 Se produjo nitrógeno internamente usando un generador Schmidlin Nitrox 3001 (99,999% como N₂+Ar) y se usó como gas purgante y portador. La presión del reactor durante el crecimiento se mantuvo a 1,8 mbaros empleando un flujo de gas inerte de 300 cm³ min⁻¹.

10 Los parámetros de pulso y purga del crecimiento de la película se investigaron usando un monitor de cristal de cuarzo (QCM), usando dos sensores de cristal recubiertos de oro o plata de 5 MHz y un monitor de cristal Matex MT-400 conectado a un ordenador. Esta constelación hizo posible ensayar dos sensores al mismo tiempo con una velocidad de registro de 10 Hz.

15 Se usó un difractor Siemens D5000 en modo θ - θ , equipado con un espejo göbel que produce radiación de Cu K α paralela para medidas de espesor por perfilometría de rayos X y para análisis de difracción de rayos x convencional.

El análisis de IR se realizó sobre películas depositadas en ambos lados de sustratos de Si(100) pulido dobles y usando un sustrato de Si(100) blanco como referencia. Se usó un Perkin Elmer FT-IR System 200 para este fin.

20 Las películas se depositaron en cal sodada y sustratos de Si(100) por pulsado secuencial de TMA y bien hidroquinona o floroglucinol. También se hicieron películas donde los pulsos orgánicos se cambiaron alternativamente entre hidroquinona y fluoroglucinol de una manera Al-O-Hq-Al-O-Phl.

25 El material de sustrato no está limitado al tipo de materiales usados aquí, sino que puede ser cualquier material reactivo hacia al menos uno de los precursores.

Aplicaciones para películas finas híbridas

30 Los materiales híbridos pueden tener aplicaciones en casi cada tipo de área posiblemente imaginada. Sus límites en aplicaciones se pueden imaginar más bien por las limitaciones de las películas mismas. Puesto que uno de los constituyentes en estas películas es de material orgánico, incluyendo aquí biomoléculas, la estabilidad térmica de estas películas estará limitada por la estabilidad de estos constituyentes. Otro efecto que a primera vista se puede prever como una limitación es la estabilidad del material híbrido hacia la atmósfera natural o de hecho entornos químicos externos. Actualmente se está tratando con esto en la producción de dispositivos de emisión de luz orgánicos, que también tienen estas graves limitaciones hacia la exposición a agua y oxígeno. Sin embargo, esto también se puede llevar a su ventaja si se consideran los materiales como sensores hacia tales exposiciones.

Algunas de las áreas donde las películas finas híbridas pueden entrar en aplicación son:

40 *Materiales ópticos*

Probablemente la primera aplicación de películas finas en general fue como un material óptico. Mediante la aplicación de películas finas con espesor en el orden de la longitud de onda de interés, se alterarán las propiedades ópticas del material. Este enfoque se usa en la producción de recubrimientos antirreflejantes. De la misma manera también se pueden producir recubrimientos reflejantes. Se pueden producir filtros de longitud de onda más sofisticados depositando alternativamente materiales con alto y bajo índice de refracción.

50 La técnica de ALCVD se ha demostrado solo esporádicamente utilizable para la producción de materiales ópticos, incluso aunque muestre una capacidad superior para producir interfaces agudas. Una razón es la lentitud del proceso de ALCVD en comparación con otras técnicas largamente usadas. Esta imagen puede no ser necesariamente cierta para tipos híbridos de películas finas, puesto que las unidades que se depositan son de tamaño mucho mayor, comparadas para películas inorgánicas puras. Por comparación, la deposición de aprox. 50 nm de una película híbrida de tipo Al-Phl solo implicó unas 80 secuencias de pulso, y sin optimizar tuvo una velocidad de crecimiento de aprox. 0,18 nm/s = 0,64 μ m/h. Esto se puede aumentar más mediante el uso de moléculas orgánicas de tipos mayores que floroglucinol.

60 El índice de refracción de las diferentes capas de materiales híbridos se puede cambiar variando los tipos de materiales usados. Los materiales híbridos también se pueden usar junto con secciones de capas puramente inorgánicas para aumentar la versatilidad.

De esta manera, se pueden hacer películas que muestran propiedades tales como; antirreflexión, reflexión aumentada, filtros de umbral, filtro de banda estrecha o banda ancha.

65 Los tipos de materiales orgánicos o inorgánicos usados se pueden cambiar a la resolución de una monocapa. Esto permitirá usar varios tipos diferentes de materiales durante una carrera de deposición de película. Esto puede producir películas que aparecen como películas graduadas con respecto a alteraciones en el índice de refracción u otras

propiedades físicas. Tales materiales son de alto interés en óptica de películas finas ya que puede alcanzar una mayor cifra de mérito.

5 Las películas ópticas se pueden usar para otros tipos de aplicaciones que imaginar si es posible influir las propiedades ópticas de una manera u otra. Los enfoques imaginables son:

- Influir el espesor de las capas individuales de las películas finas.
- Alterar el índice de refracción alterando la química del material.

10 Los materiales híbridos son una clase de materiales que es muy susceptible a influencias que pueden alterar el espesor, el índice de refracción o ambos. La razón para esto es su blandura y estructura abierta, junto con los materiales inorgánicos. Esto hace los materiales ideales como materiales sensores con resultado en alteraciones de efectos ópticos, por ejemplo, alteración de color.

15 Las aplicaciones que utilizan estos efectos se describirán a continuación.

Materiales híbridos ópticos como sensores de presión

20 Un efecto inmediato de construir un filtro de longitud de onda multicapa óptico por materiales que se consideran que son blandos es que el efecto óptico es sensible a la presión. Al aplicar presión a la pila de películas, el espesor físico se alterará de alguna manera, lo que de nuevo influirá las propiedades ópticas, por ejemplo, altera la longitud de onda de la luz transmitida para el filtro de longitud de onda.

Materiales híbridos como sensores de gas

25 Los materiales híbridos tienen una estructura cristalina que depende de la eficacia de empaquetamiento de las moléculas orgánicas en la estructura. Las fuerzas entre estas moléculas con frecuencia son de un carácter de van der Waals, y por tanto no demasiado fuertes. Esto implica que el tamaño de la red de unidad cristalina es susceptible hacia efectos externos como moléculas de gas que se adsorben entre estas moléculas orgánicas. Si se construye un material de película fina óptica de tal material, entonces la adsorción de gas se manifestará por un cambio en el espesor físico, y de nuevo, una alteración de las propiedades ópticas de la misma manera que se ha mencionado para los sensores de presión.

35 Debe ser posible construir materiales con moléculas orgánicas que son más susceptibles hacia algunos tipos de moléculas de gas que otros y por tanto funcionan como sensores de gas selectivos.

40 El efecto de alteración del espesor físico con un gas externo ya se ha demostrado por el tratamiento con aire de películas de Al-Hq y Al-Phl. Es interesante a este respecto advertir que la alteración en el espesor con exposición a aire normal produjo un aumento en el espesor para Al-Phl y una disminución en espesor para el caso de Al-Hq. Por tanto, al combinar diferentes tipos de materiales híbridos, se pueden hacer muchos efectos ópticos interesantes.

Materiales híbridos ópticos como sensores de temperatura

45 El espesor físico de los materiales estará afectado por la temperatura, en especial cuando las interacciones de van der Waals toman parte en la estructura, o la estructura consiste en cadenas más largas, tal como es el caso para muchos tipos de materiales híbridos. Esto de nuevo se manifestará a si mismo en alteraciones de las propiedades ópticas de las películas finas ópticas, y por tanto funcionan como sensores de temperatura.

Materiales híbridos ópticos como sensores de campo magnético

50 La capacidad de combinar materiales tanto orgánicos como inorgánicos da lugar a numerosas posibilidades. Una tal posibilidad es usar material inorgánico magnéticamente activo para la construcción de los materiales híbridos. Estas partes inorgánicas pueden interactuar con campos magnéticos externos y por tanto dar lugar a alteraciones del espesor del material. Esto de nuevo alterará las propiedades ópticas de las películas finas ópticas construidas de tales materiales. A los materiales híbridos se les pueden dar propiedades aumentadas al depositar estos bajo la influencia de un campo magnético relativamente grande durante la construcción.

60 Hay varias posibilidades para encontrar efectos que producirán un cambio en espesor. Una, no tan obvia, es si hay anillos aromáticos presentes en las moléculas orgánicas. Un campo magnético inducirá corrientes en estas estructuras de anillo que de nuevo inducirán un campo magnético. El resultado es que estas estructuras tendrán una fuerza directriz para alinearse en un campo magnético. La magnitud de esta fuerza será mayor para estructuras mayores de anillos aromáticos.

65 El efecto más obvio es si hay elementos metálicos con espines no apareados. Estos espines estarán afectados por el campo magnético externo. Esto puede inducir la rotación de los poliedros metálicos en la estructura, que de nuevo afectará al espesor. Si alguno de estos átomos metálicos adopta un orden de largo alcance, entonces se pueden

5 producir estructuras que son ferromagnéticas de antiferromagnéticas. Estas estarán en total influidas por un campo externo en una mayor magnitud que la mencionada anteriormente. Láminas enteras de la estructura de la película pueden sentir fuerzas contractivas o repulsivas al campo magnético, dependiendo de las orientaciones del campo magnético interno. Esto podría, de hecho, producir estructuras donde capas alternativas en la película se contraen y repelen. Esta podría ser una estructura extremadamente interesante desde un punto de vista teórico.

Materiales híbridos ópticos como sensores de campo eléctrico

10 Los campos eléctricos inducirán fuerzas en moléculas dipolares. Si un material híbrido está construido con tales moléculas como una de las unidades de construcción, entonces el espesor físico puede estar influido por campos eléctricos externos. Por tanto, el material mostrará efectos piezoeléctricos. Es de importancia que haya un exceso de moléculas dipolares con una orientación particular en el material híbrido, de modo que produzca en total una polarización eléctrica. Esto se puede aumentar al depositar estas películas bajo campos eléctricos.

15 *Propiedades eléctricas*

Los efectos sensores de los materiales híbridos se han ejemplificado anteriormente en la base de una construcción óptica, sin embargo, en general para todos los materiales; una alteración del tamaño físico de un material también debe influir las propiedades eléctricas. Esto debe ser medible como una alteración de la resistencia de la película fina, u otros efectos eléctricos, y por tanto también utilizable para lectura de sensor. Se ha demostrado posible construir materiales híbridos con grados variables de bandas prohibidas eléctricas (D. B. Mitzi, Progress in Inorganic Chemistry, 48 (1999) 1-121 y D. B. Mitzi en Chemistry of Materials 13 (2001) 3283-3298). La magnitud de estas bandas prohibidas debe estar influida por el espesor físico de las películas y por tanto dar lugar a efectos eléctricamente medibles.

25 Con base en estos efectos debe ser posible producir materiales que muestran piroelectricidad también.

La posibilidad para producir materiales que muestran piezoelectricidad también permite la producción de actuadores y resonadores.

30 Si las propiedades mencionadas anteriormente se estabilizan en uno o más de los estados influidos. Esto producirá entonces materiales que pueden ser ferroeléctricos, ferromagnéticos, y subgrupos de estos fenómenos.

35 Se pueden construir materiales híbridos con grado variable de aislamiento eléctrico, dependiendo tanto en las moléculas orgánicas como en las inorgánicas usadas. Debe ser posible construir materiales que muestran conducción dentro de las capas, pero no normal a las capas. Esto es típico para estructuras en capas. De la misma manera puede ser posible construir el caso opuesto al producir estructuras unidimensionales de materiales híbridos.

40 Se deben construir materiales aislantes a partir de moléculas orgánicas sin aromaticidad, y con solo enlaces de carbono sencillos, y a partir de elementos inorgánicos en su mayor estado de oxidación. Ambos requisitos no se tienen que cumplir necesariamente al mismo tiempo ya que ya se ha demostrado que las películas de Al-Hq y Al-Phl son aislantes incluso aunque contienen moléculas orgánicas aromáticas.

45 Al introducir elementos metálicos en un estado de oxidación menor que su máximo, o por construcciones de enlaces aromáticos de largo alcance, debe ser posible introducir tanto semiconducción (de tipo p y n) y conductividad metálica.

También se prevé que mediante la introducción de elementos tal como Nb o Hg, los materiales también se pueden hacer superconductores a bajas temperaturas. También debe ser posible hacer materiales HTc depositando secciones de tales materiales entre capas de naturaleza puramente híbrida. El apilamiento se debe considerar todavía como un material híbrido.

50 Las películas finas híbridas se usan hoy como materiales electroluminiscentes en diodos de emisión de luz orgánicos. Se debe aspirar a producir materiales que muestran tales propiedades con esta técnica. Uno de tales candidatos sería usar TMA y quinolina.

55 Otros tipos de materiales ópticamente activos que se deben buscar son materiales fotovoltaicos. Esto es en principio el inverso de materiales electroluminiscentes y se debe conectar a este campo.

60 Los materiales que recogen luz también son típicamente de una naturaleza híbrida y se pueden usar como materiales de cambio de longitud de onda. Un ejemplo es filtros que convierten luz UV a luz visible o IR cercana.

Otros campos que en general afectan a las mismas áreas son: fotoiónica, óptica no lineal, materiales cromóforos, y demás.

65 La suma de estos efectos es que las películas híbridas se pueden aplicar a casi cualquier tipo de área, desde pantallas planas y ventanas inteligentes a almacenamiento de información, actuadores y sensores.

Se ha demostrado que las películas de Al-Hq y Al-PhI cambian su espesor físico tras tratamiento con aire, y por tanto evidenciado que estos materiales son potenciales materiales sensores donde el espesor físico se sigue por algunos medios.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la preparación de una película fina de una naturaleza orgánica-inorgánica en un sustrato mediante una técnica de deposición en fase gaseosa producida por ALCVD, caracterizado por comprender las siguientes etapas:
- 10 a) - poner en contacto el sustrato con un pulso de un precursor inorgánico seleccionado de un grupo que consiste en alquilos metálicos y halogenuros metálicos donde el metal se selecciona del grupo que consiste en Al, Si, Sn, Zn, Mg, Ti, Zr, V, Mn, Fe, Co, Cr, y Pt;
- 15 b) - hacer reaccionar el precursor inorgánico con al menos una superficie del sustrato;
- c) - eliminar el precursor inorgánico sin reaccionar y subproductos de reacción si hay alguno;
- 20 d) - poner en contacto la superficie de dicho sustrato con un pulso de un precursor orgánico; donde el precursor orgánico es un compuesto orgánicos sustituido con 2-6 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -SO₄H, -SO₃H, -PO₄H, y -NH₃l, donde el compuesto orgánico se selecciona entre alcanos de cadena lineal o ramificada, cicloalcanos, alquenos, grupos aromáticos mono- y policíclicos, grupos aromáticos heterocíclicos, donde el compuesto orgánico opcionalmente puede comprender otros sustituyentes que los al menos dos sustituyentes reactivos, y donde el precursor orgánico se puede llevar a fase gaseosa;
- e) - hacer reaccionar el precursor orgánico con el compuesto inorgánico unido al sustrato para formar una capa híbrida orgánica inorgánica;
- f) - eliminar el precursor orgánico sin reaccionar y subproductos de reacción si hay alguno;
- g) - repetir las etapas a) a f) hasta que se alcanza el espesor de película deseado.
- 25 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado en que las etapas a) a c) se repiten una o más veces antes de que se realicen las etapas d) a f).
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que el proceso comprende además realizar las etapas d) y f) una o más veces antes de que se realicen las etapas a) a g).
- 30 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado en que la eliminación de precursores sin reaccionar y subproductos en la etapa c) y f) se realiza por purga con un gas inerte, preferiblemente nitrógeno.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado en que el sustrato comprende una monocapa de una fracción orgánica unida a la superficie, antes de que se realice la etapa a) por primera vez.
- 35 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado en que el pulso en la etapa a) tiene una duración de 0,1 a 5 s, preferiblemente 0,2 a 2 s.
- 40 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado en que la purga en la etapa c) y f) tiene una duración de 0,1 a 5 s, preferiblemente 0,2 a 2 s, lo más preferido 0,5 s.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado en que el pulso del precursor orgánico tiene una duración de 0,1 a 5 s, preferiblemente 0,2 a 2 s.
- 45 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado en que el precursor inorgánico comprende un metal electropositivo, preferiblemente Al, Si, Sn, Zn, Mg, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr o Pt y el precursor orgánico es un compuesto orgánico sustituido con 2-6, más preferido 2-3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en -OH, -COOH, -SH, -SO₄H, -SO₃H, -PO₄H, -NH₂ y -NH₃l.
- 50 10. Proceso según la reivindicación 9, caracterizado en que el precursor orgánico es benceno sustituido con 2-6, más preferido 2-3 grupos hidroxilo.
- 55 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, caracterizado en que se produce una película fina que comprende monocapas de óxido de benceno y aluminio.

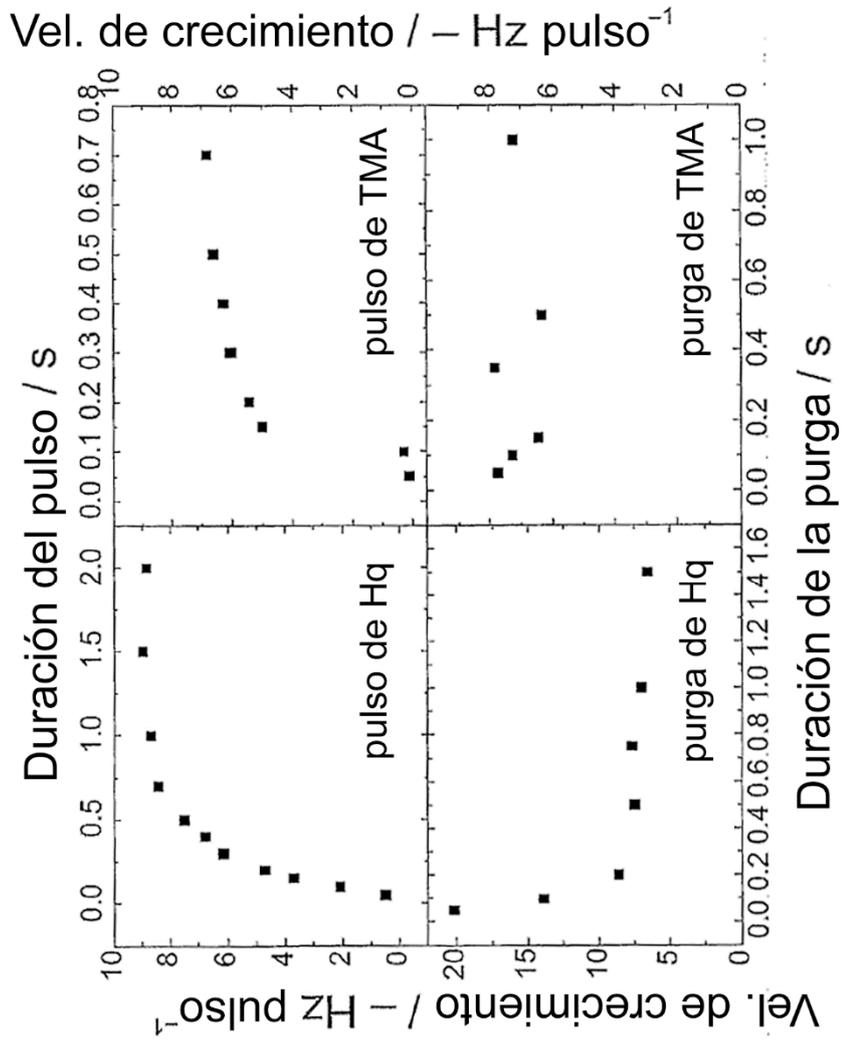


Fig. A

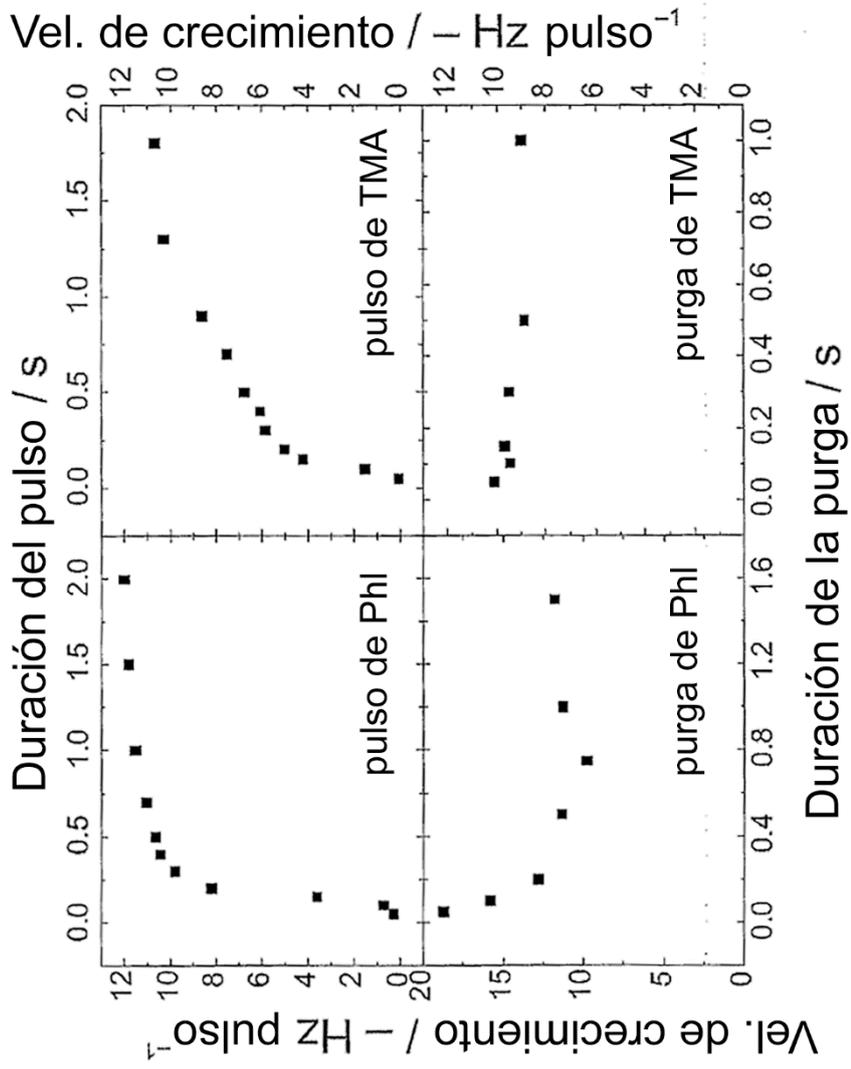


Fig. B

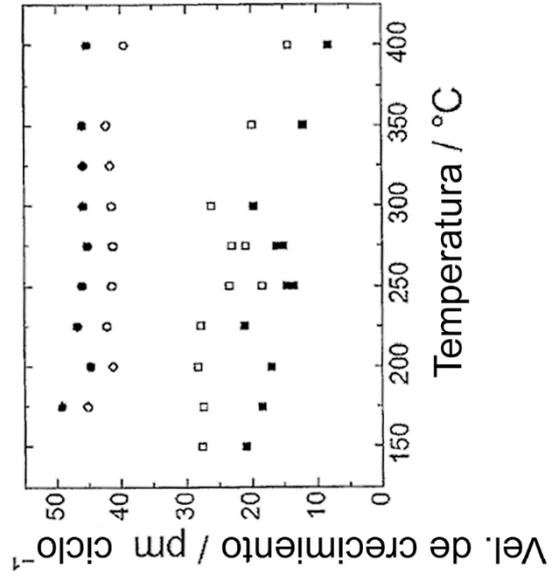


Fig. C

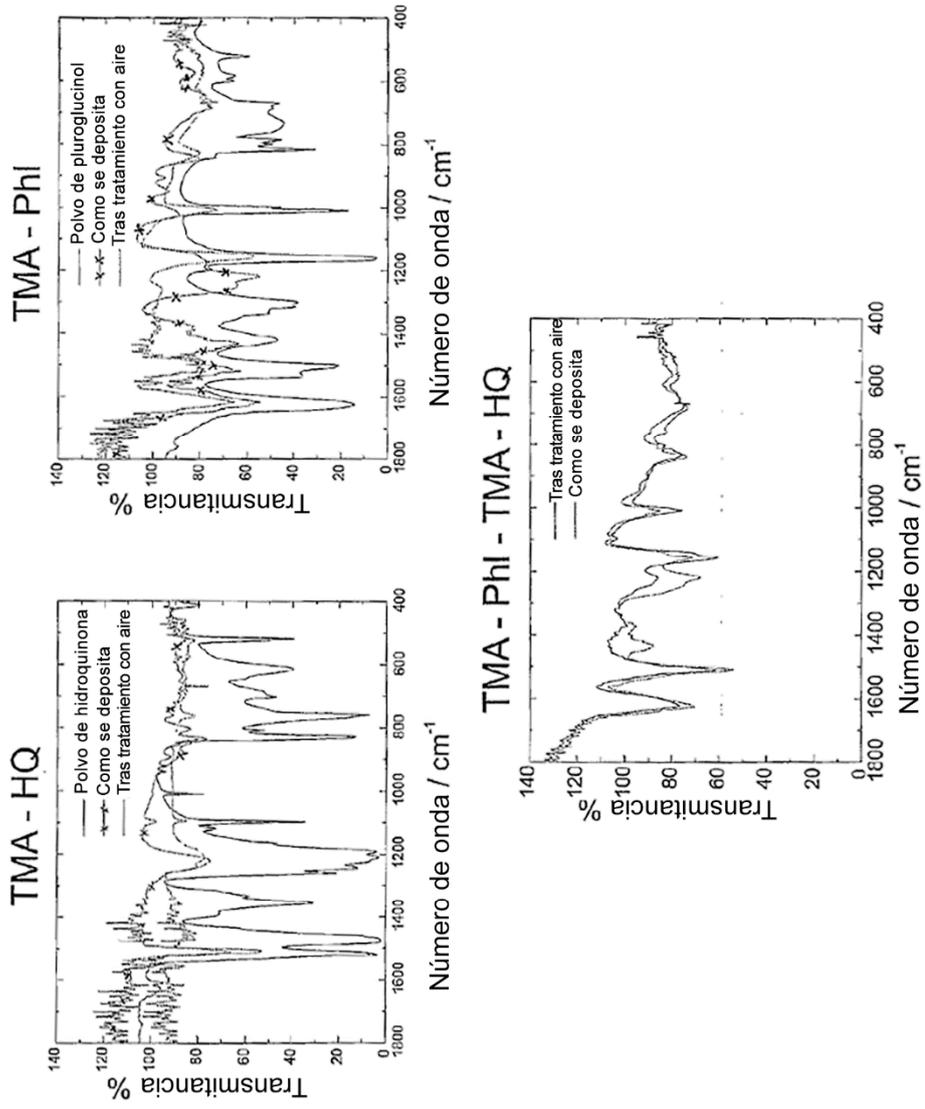


Fig. D

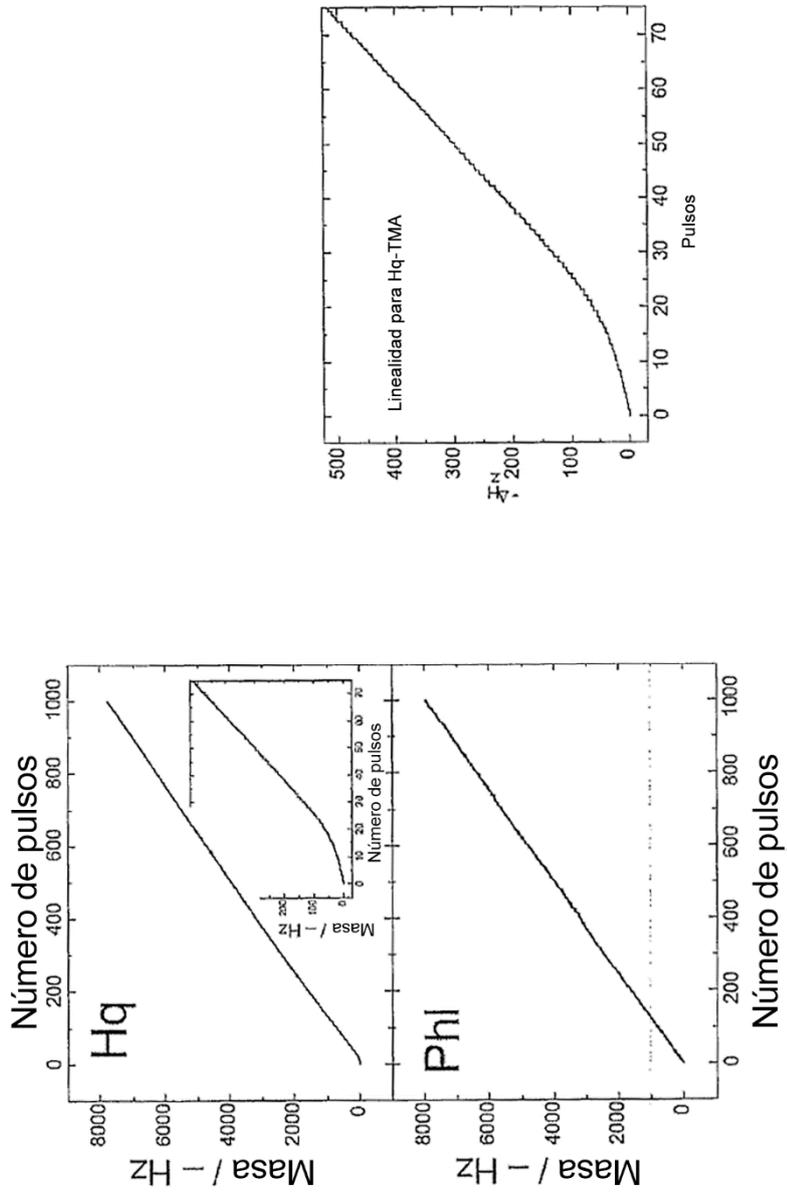


Fig. E

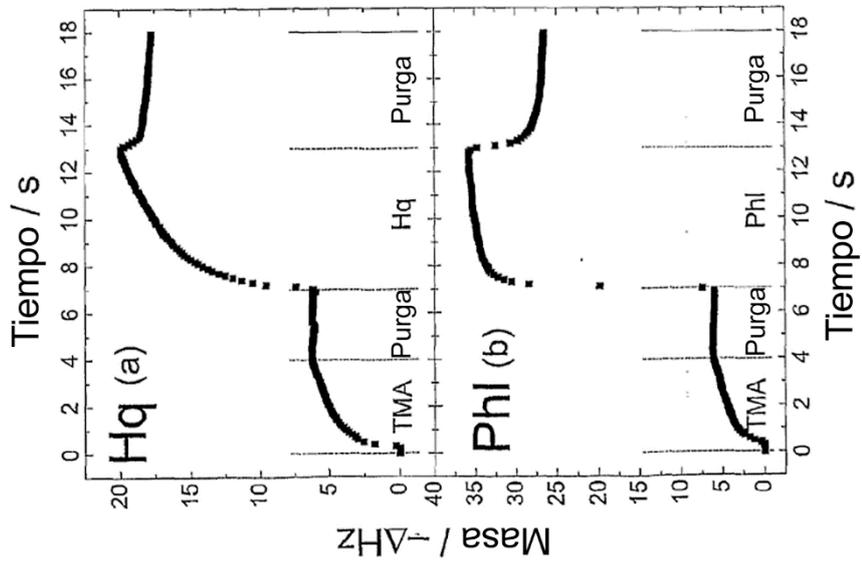
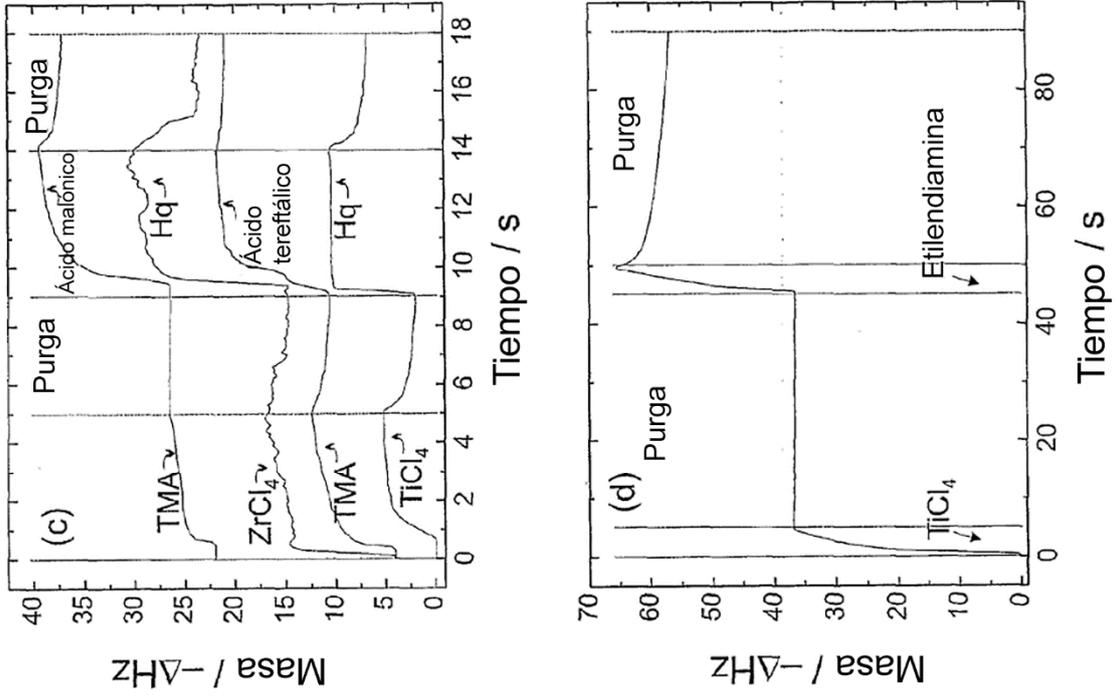


Fig. F

FIG: G

