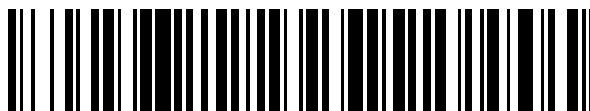


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 450**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/EP2014/055135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140297**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14710867 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2973728**

54 Título: **Electrodo transparente y sustrato para aplicaciones optoelectrónicas o plasmónicas que comprende plata**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361782786 P

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

31.03.2020

73 Titular/es:

FUNDACIÓ INSTITUT DE CIÈNCIES FOTÒNIQUES (50.0%)

Parque Mediterràneo de la Tecnologia, Av. Carl Friedrich Gauss 3

08860 Castelldefels (Barcelona), ES y FUNDACIÓ INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS AVANÇATS (50.0%)

72 Inventor/es:

**PRUNERI, VALERIO;
FORMICA, NADIA y
GHOSH, DHRITI SUNDAR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 751 450 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

Electrodo transparente y sustrato para aplicaciones optoelectrónicas o plasmónicas que comprende plata

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una estructura metálica (electrodo transparente o sustrato para aplicaciones optoelectrónicas) y a un procedimiento para su fabricación, de modo que se consigue una capa de plata (Ag) de un espesor de tan solo 10 nm, preferentemente inferior a 6 nm, encima de una capa de Cu, con una morfología de superficie menos rugosa, menor tamaño de grano y menor resistividad y espesor de percolación, lo cual mejora el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos.

Descripción de la técnica relacionada

Los electrodos transparentes (TE) han constituido un campo de investigación muy activo en los últimos años debido a su importancia para los dispositivos electrónicos y fotónicos, en particular, para pantallas capacitivas, células orgánicas fotovoltaicas (OPV) y diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) [Claes G Granqvist "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review" Solar Energy Materials & Solar Cells 91, 1529 (2007)]. El óxido de estaño e indio (ITO) es el material de última generación para los TE debido a su ventajosa solución de compromiso entre las propiedades de resistencia de la lámina eléctrica (Rs) y transmisión óptica (T). A pesar de su madurez, ITO presenta varios inconvenientes, en particular, un alto coste debido a la escasez de uno de sus constituyentes (indio), la incompatibilidad química con otras capas que constituyen los dispositivos, como pueda ser la migración de indio a las capas activas durante el funcionamiento del dispositivo, la falta de flexibilidad mecánica debido a su fragilidad y espesor y el procesamiento a alta temperatura para conseguir un buen rendimiento eléctrico. Estas desventajas han llevado a la búsqueda de nuevos materiales de electrodos transparentes, como nanotubos de carbono (CNT), películas de grafeno, otros óxidos conductores transparentes (TCO), como AZO y películas de metal ultrafinas. Con respecto a ITO, AZO es de bajo coste y químicamente compatible, pero adolece de inestabilidad en el entorno. Al agregar una capa de protección ultrafina de metal oxidado con un espesor cercano a su umbral de percolación, la estabilidad en el entorno de la película fina de AZO mejora considerablemente [V. Pruneri y col., "Transparent electrode based on combination of transparent conductive oxide, metals and oxide", el documento WO2011101338 (A3) y T. L. Chen y col. "Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using and oxidized nickel capping layer at its percolation thickness", Applied Physics Letters 99, 93302 (2011)]. Además de la protección contra los agentes del entorno, como la humedad y la temperatura, la capa protectora de metal oxidado puede actuar como una capa de funcionalización. Con la selección adecuada de la capa protectora de metal, se puede ajustar la función de trabajo de la estructura de TE según la aplicación objetivo. El índice de refracción relativamente alto de AZO también se puede utilizar para aumentar la transmitancia óptica de la película metálica fina al superar la alta reflexión del metal y retener el buen comportamiento eléctrico del metal [V. Pruneri y col., "Transparent electrode based on combination of transparent conductive oxide, metals and oxide", documento WO2011101338 (A3)]. En este sentido, se han propuesto películas de Ag en combinación con óxidos transparentes, ya sean conductores (p.ej., ITO, AZO) o aislantes (p.ej., ZnO) para formar electrodos transparentes multicapa de baja resistencia de lámina y altamente transparentes. Un ejemplo es plata (Ag)/ZnO [D.S. Ghosh y col. "High figure-of-merit Ag/Al:ZnO/Ni nano-thick transparent electrodes for indium-free flexible photovoltaics", Solar Energy Materials and Solar Cells 107, 338 (2012)] en los que se consiguió una transmisión visible promedio de aproximadamente > 75 % y una resistencia de lámina de aproximadamente 6 Ω /cuadrados con un espesor de Ag igual a 11 nm. La patente estadounidense US5250120 A desvela electrodos para células solares.

Las películas de metal, cuando son suficientemente finas (10 nm), se hacen transparentes a la luz y siguen manteniendo unas buenas propiedades eléctricas. De hecho, se han demostrado los electrodos transparentes a base de metal con el uso de aleaciones metálicas, metales nobles finos, metales alcalinotérreos protegidos de la oxidación por capas de metales nobles, metales de varios componentes y películas de metal ultrafinas de un solo componente (UTMF). Entre las UTMF, se han estudiado exhaustivamente plata (Ag), níquel (Ni), platino (Pt) y oro (Au), ya que presentan una alta conductividad eléctrica y una transparencia relativamente alta en el intervalo de longitud de onda visible. En este contexto, también se pueden combinar UTMF de dos metales diferentes para realizar TE en los que una capa actúa como capa eléctricamente conductora y la otra, como capa protectora funcional cuya selección depende de la aplicación que se tenga como objetivo [V. Pruneri y col., "Multilayer metallic electrodes for optoelectronics", patente estadounidense US 2012260983 (A1)]. En particular, Ag tiene una de las Rs más bajas cuando es continuo. Existen varias notificaciones sobre el uso de diferentes formas de Ag como única capa o en combinación con otros materiales, como los TE para varias aplicaciones [N. Formica y col., "Highly stable Ag-Ni based transparent electrodes on PET substrates for flexible organic solar cells.", Solar Energy Materials and Solar Cells 107, 63 [2012]].

Además de utilizarse como electrodos transparentes, las películas finas de Ag se suelen emplear para aplicaciones innovadoras, incluyendo conmutación óptica, amplificación óptica, modulación óptica, plasmónica, microcavidades, metamateriales ópticos, revestimientos de baja emisividad y muchas otras aplicaciones en nanofotónica. Esto se debe principalmente a su mayor conductividad eléctrica entre todos los metales, su bajo índice de refracción (-0,1 en

- el espectro visible) y la baja pérdida en las frecuencias ópticas VIS-NIR. Sin embargo, se sabe que las películas de Ag depositadas a través de técnicas convencionales, incluyendo la evaporación del haz de electrones, la deposición química de vapor y el metalizado por pulverización iónica, tienden a crecer en dieléctricos o superficies oxidadas en modo de tipo isla (modo de crecimiento Volmer-Weber) y, en consecuencia, presentan una morfología superficial rugosa con gran tamaño de grano y alta resistividad, así como un mayor espesor de percolación que afecta gravemente al rendimiento de los dispositivos. El espesor de percolación mínimo, es decir, el espesor que corresponde con el que las distribuciones de metal pasan de una geometría de tipo isla a una continua, notificado para películas de Ag es 11 nm depositado por evaporación de haz de electrones sobre sustratos de Si/vidrio [P. Nyga y col. "Mid-IR plasmonics and photo-modification with Ag films" Applied Physics B 93 (1), 59 (2008)].
- Recientemente, combinando el pelado y formación de motivos de matriz sobre sustratos de silicio, se ha obtenido una película de Ag evaporada térmicamente de 30 nm de espesor con una rugosidad cuadrática media (RMS) de 0,34 nm [P. Nagpal y col. "Ultrasmooth Patterned Metals for Plasmonics and Metamaterials" Science, 325, 594 (2009)]. Otros estudios han demostrado que el uso de capas de siembra de metal de transición puede mejorar la calidad de la morfología de la superficie de Ag, obteniendo una capa semitransparente, homogénea, sin picos, conductora y adherente. Logeeswaran y col. ["Ultrasmooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer" Nanoletters, 9, 178 (2009)] también han notificado un procedimiento simple para fabricar películas de Ag ultra lisas mediante el empleo de una fina capa de siembra de Ge con un espesor de 0,5-15 nm depositado por evaporación de haz de electrones sobre sustratos de SiO₂/Si (100). Se consiguió una mejora espectacular de la rugosidad de la superficie hasta aproximadamente 0,6nm (RMS).
- Existe la necesidad de desarrollar películas de Ag más finas que sean continuas para conseguir una mejor solución de compromiso entre la Rs y la T. En particular, las películas de unos pocos nm, más específicamente menos de 6 nm, pueden ser muy ventajosas, sobre todo para aplicaciones que no requieren Rs muy bajas, como es el caso de los dispositivos capacitivos, incluyendo pantallas. También existe la necesidad de optimizar sus propiedades ópticas, en particular con respecto a T. Los TE de menor coste que son mecánicamente flexibles y ambientalmente estables para reemplazar ITO para aplicaciones optoelectrónicas (en particular para dispositivos que requieren una corriente eléctrica relativamente baja, tal es el caso de pantallas táctiles para teléfonos inteligentes y tabletas) serían posibles entonces.

Sumario de la invención

- Por consiguiente, un objeto de la presente invención es resolver los problemas descritos y producir un electrodo transparente o sustrato con una película de Ag atómicamente lisa (es decir, su rugosidad es inferior a 1 nm) y eléctricamente continua con un espesor de <10 nm, preferentemente <6 nm, y que tiene una mayor conductividad eléctrica en comparación con las películas de monocapa de Ag. Ag se forma encima de una capa de siembra de Cu de menos de 2 nm. Opcionalmente, Ag puede protegerse con una capa con un índice de refracción apropiado, p.ej., una capa fina de AZO, que actúa como un medio antirreflectante para la capa de Ag altamente reflectante debajo de ella. También se puede interponer una capa inferior adicional con un índice de refracción apropiado entre el sustrato y la película de Ag sembrada con Cu para reducir incluso más la reflexión y aumentar correspondientemente la T. La capa inferior también puede favorecer la deposición de la estructura de Ag sembrada con Cu y protegerla de la interacción perjudicial con el sustrato, por ejemplo, evitando que la humedad o el oxígeno lleguen a los metales finos cuando el sustrato no es impermeable al agua o libera oxígeno. Finalmente, se puede agregar una capa funcional adicional encima de la capa Ag o antirreflectante, en cualquiera de las realizaciones anteriores, para conferir propiedades superficiales específicas. Esta capa funcional puede ser UTMF, UTMF oxidado, grafeno, etc.

Breve descripción de los dibujos

- Para completar la descripción y para proporcionar una mejor comprensión de la invención, se proporciona un conjunto de dibujos. Dichos dibujos ilustran una realización preferente de la invención, que no debe interpretarse como restrictiva del ámbito de la invención, sino solo como un ejemplo de cómo se puede poner en práctica la invención. Los dibujos comprenden las siguientes figuras:

- Fig. 1 muestra la invención en su forma más simple.
 Fig. 2 muestra la invención que comprende además una capa antirreflectante encima de la capa de Ag.
 Fig. 3 es la misma estructura con una capa inferior adicional entre el Cu y el sustrato.
 Fig. 4 muestra la invención provista de una capa funcional adicional encima.
 Fig. 5 es una imagen AFM tridimensional de Ag de 6 nm (izquierda) y 1 nm de Cu/6 nm de Ag (derecha).
 Fig. 6 es un gráfico de la variación de la rugosidad RMS para un electrodo de acuerdo con la invención con una película de Ag de 6 nm.
 Fig. 7 muestra una comparación entre los espectros de reflectancia de capas de Ag ultrafinas con deposición de una capa de Cu 1 nm (líneas continuas) y sin capa de siembra (líneas discontinuas).
 Fig. 8 es una comparación de la variación de resistividad eléctrica para películas de Ag con y sin una capa de siembra de Cu.
 Fig. 9 muestra la transmitancia óptica (incluyendo el sustrato) de película de Ag de 4 nm sembrada con 1 nm de Cu con y sin capa de protección AZO.
 Fig. 10 ilustra la transmitancia óptica (incluyendo el sustrato) de una película de Ag de 5,5 nm sembrada con

1 nm de Cu con una capa de protección y/o capa inferior de AZO.

Fig. 11 muestra la variación de la resistencia de lámina eléctrica en función de los ciclos de flexión.

Descripción de las realizaciones preferentes

5 Se prepararon muestras consistentes en películas de Ag de 6 nm con y sin una capa de siembra de Cu de 1 nm de espesor en las mismas condiciones de deposición. Las películas se fabricaron sobre sustratos de sílice fundida de calidad UV de 1 mm ópticamente pulidos mediante el uso de un sistema de metalizado por pulverización iónica con magnetrón (ATC Orion 8 HV) en atmósfera de Ar. Las capas de Cu y Ag fueron depositadas secuencialmente sin romper el vacío de la cámara de deposición por metalizado por pulverización iónica de CC desde objetivos de Cu y Ag de 7,6 cm (3 pulgadas) de diámetro. La cámara principal se evacuó normalmente a una presión base de 10^{-7} - 10^{-8} Torr y la deposición se realizó en las siguientes condiciones: corriente continua de 100 W, una presión de trabajo de Ar puro de 2×10^{-3} Torr y el objetivo - la separación del sustrato fue de 300 mm. El sustrato se hace girar continuamente para la uniformidad de la deposición de película. Las tasas de deposición, que son 2,56 Å/s para Ag y 1,5 Å/s para Cu, se determinaron utilizando un cristal de cuarzo MCM-160 y medidas de SEM de sección transversal. Antes de la deposición, se limpiaron ultrasónicamente los sustratos con acetona y etanol durante 10 minutos, se secaron con corriente de nitrógeno, se calentaron en el horno a 100 °C durante 30 minutos y finalmente se transfirieron a la cámara de deposición en la que se sometieron a un tratamiento de limpieza con plasma de argón de 15 minutos a una potencia de RF de 40 W y una presión de 8×10^{-3} Torr. El tratamiento con plasma de argón activa la superficie del sustrato y, por lo tanto, ayuda a una mejor adhesión entre el sustrato y las capas depositadas posteriores. Las deposiciones se realizaron a temperatura ambiente (22 °C) aunque se observó un aumento marginal de la temperatura (<4 °C) debido al procedimiento de metalizado por pulverización iónica. Los sustratos utilizados se caracterizaron por una rugosidad superficial RMS muy baja <5 Å. La Fig. 5 muestra las imágenes AFM en 3-D para las siguientes estructuras de película ultrafina: muestras de Ag de 6 nm y Cu de 1 nm/Ag de 6 nm, que se caracterizan por una rugosidad de la superficie RMS de 4,74 nm y 0,487 nm, respectivamente. El área de exploración fue $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ y el valor máximo de la escala z para todas las películas es de 25 nm. Tal como se puede observar, el uso de Cu como capa de siembras conduce a películas Ag excepcionalmente lisas con una rugosidad RMS inferior a 0,5 nm, reduciendo así la rugosidad en un factor de 10; lo cual indica un modo de crecimiento capa por capa.

Tabla 1

	Rugosidad RMS (nm)	Rugosidad pico a valle (nm)	Diferencia de área superficial de imagen (%)	Resistividad ($10^{-7} \Omega\text{m}$)
Ag 6nm	4,74	39,5	0,987	2,9
1 nm Cu/6 nm Ag	0,487	7,21	0,0144	0,80

30 La Tabla 1 resume los diferentes parámetros de morfología de superficie para las películas depositadas. La tercera columna cuantifica aumento de porcentaje del área superficial de la superficie real, en comparación con una superficie plana de las mismas dimensiones. Una película con diferencia de área de superficie de imagen cero representa una muestra lisa perfecta. La capa de siembra de Cu de 1 nm forma sitios de nucleación energéticamente favorables para los átomos de Ag entrantes, conduciendo así a películas más lisas. Debido a su energía superficial relativamente alta, la capa de siembra de Cu produce un efecto humectante favorable para el posterior crecimiento de Ag. En consecuencia, la película de Ag depositada encima de una capa de siembra de Cu tiende a ser más lisa y presenta un umbral de percolación más bajo que la película de Ag directamente sobre SiO_2 , tal como se ha demostrado en los experimentos de los autores de la invención. La Fig. 6 muestra la rugosidad RMS en función del espesor de la capa de siembra de Cu para un espesor constante de Ag de 6 nm. Se obtuvo una mejora en la rugosidad de la superficie RMS de 4,74 nm a 0,7 nm para los primeros 0,5 nm de Cu depositados. Para espesores de capa de siembra superiores a 1 nm, la rugosidad sigue siendo la misma a aproximadamente 0,6 nm. Estos resultados demuestran el potencial de la capa de siembras de Cu para fabricar películas de Ag lisas.

Los espectros de reflectancia óptica de películas finas son indicativos de las condiciones de humectación y el modo de crecimiento. Los autores de la invención investigaron la influencia de una capa de humectación de Cu en el crecimiento de Ag a través del espectro de reflectancia en el intervalo de 300-800 nm. La Fig. 7 muestra los espectros de reflectancia para películas de Ag de diferente espesor con y sin capa de siembra de Cu. Tal como se puede observar, las películas sin capa de siembra se caracterizan por una tendencia diferente con respecto al otro conjunto de muestras que tienen la capa de siembra adicional. Los picos en los espectros de reflexión cambian a longitudes de onda más cortas con un espesor creciente; observado para películas de hasta 8 nm de Ag. Este comportamiento óptico es causado por una resonancia de plasmón localizada en las partículas metálicas. La resonancia de plasmón localizada en las primeras etapas del crecimiento de la película es inducida por oscilaciones colectivas de electrones de conducción, que están confinados dentro del grano Ag. Este carácter resonante de plasmón desaparece cuando desaparece la nano-estructuración de la película de Ag. Esta diferencia entre las curvas se debe a cambios en la morfología del metal e indica una capa de Ag discontinua y continua sin y con una capa de siembra de Cu respectivamente. De estas mediciones se deduce que la película de Ag de 4 nm de espesor

ya es continua en una capa de siembra de Cu, mientras que sin la capa de siembra de Cu se produce una película continua con un espesor de alrededor de 10 nm.

También se metalizaron por pulverización iónica películas finas de Ag con un espesor nominal entre 3 y 10 nm con y sin capa de siembra de Cu de 1 nm, y se llevaron a cabo mediciones eléctricas. Tal como se muestra en la Fig. 8, cuando el espesor nominal de la película de Ag de una sola capa alcanza cierto valor, 6 nm, se puede observar una fuerte caída de la resistividad eléctrica en varios órdenes de magnitud, lo cual indica la coalescencia de las islas. En cambio, cuando se usa una capa de siembra muy fina, una capa de Cu de 1 nm, la coalescencia de Ag tiene lugar antes en comparación con la deposición sin este material. Los resultados demuestran que la película de Ag en la capa de siembra de Cu presenta un umbral de percolación más bajo que una película de Ag pura sobre sustratos de sílice. Al emplear la capa de siembra de Cu se consiguieron películas de Cu continuas con un espesor igual a 3-4 nm, que es mucho más bajo que el umbral de percolación de 11 nm notificado de las películas de Ag evaporadas con haz de electrones sobre sustratos de Si/vidrio [P. Nyga y col. "Mid-IR plasmonics and photo-modification with Ag films" Applied Physics B 93 (1), 59 (2008)]. La línea plana discontinua en la parte inferior representa la resistividad de la película de Ag en masa de aproximadamente 300 nm de espesor depositada utilizando el mismo procedimiento de metalizado por pulverización iónica.

Otra ventaja asociada con el crecimiento asistido con la capa de siembra de las películas de Ag es que, a diferencia de la película de Ag pura, la película de Cu/Ag ofrece mucha más resistencia a la corrosión en condiciones ambiente. Esto se debe al hecho de que las películas de Ag más rugosas presentan un área superficial mayor al O₂/H₂O presente en la atmósfera, lo cual lleva a su oxidación en pocas horas después de su preparación, mientras que las películas de Cu/Ag más lisas permanecen estables incluso al cabo de 4 meses desde la fabricación. Para la película de Ag pura, el color cambia de gris a pardo rojizo y también presenta una resistividad eléctrica infinita que indica claramente la oxidación de la muestra. Por el contrario, la película de Ag sembrada con Cu presentó el mismo comportamiento eléctrico durante un período de 4 meses.

La Fig. 9 presenta la transmitancia óptica (incluyendo el sustrato) de película de Ag de 4 nm sembrada con 1 nm de Cu con y sin capa de protección AZO. Los valores de transmisión promedio notificados en el recuadro de la figura son valores promediados en el intervalo de 400 a 700 nm. El recuadro también presenta los valores de resistencia de la lámina eléctrica. Con fines comparativos, también se muestran la transmitancia óptica y la resistencia de la lámina de ITO disponible en el mercado en un sustrato similar. La capa de protección AZO se depositó en la misma máquina de metalizado por pulverización iónica ATC Orion 8 HV y se depositó inmediatamente después de la deposición de metal sin romper el vacío. El metalizado por pulverización iónica de AZO se realiza en una mezcla de atmósfera de argón y oxígeno en una proporción de 18: 2 y 150 W de potencia de RF. El objetivo del metalizado por pulverización iónica utilizado es el objetivo de óxido de zinc 3 dopado con % de Al. Se determina que la tasa de deposición de AZO es 0,33 Å/s. Los valores de transmisión promedio notificados en el recuadro de la figura son valores promediados en el intervalo de 400 a 700 nm. Con fines comparativos, también se muestran la transmitancia óptica y la resistencia de la lámina de ITO disponible en el mercado en un sustrato similar. Los valores de resistencia de la lámina eléctrica para cada película también se muestran en el recuadro. La capa de protección AZO ayuda a suprimir el reflejo de la película de Ag 4 nm sembrada con 1 nm de Cu. Tal como se ha mencionado, además de las propiedades antirreflectantes, la capa de protección AZO también ayuda a proteger la capa metálica subyacente de agentes del entorno como la humedad y la temperatura. Los espectros ópticos para las películas de Ag con siembras protegidas con AZO presentan un comportamiento mucho más plano y son muy adecuados para la mayoría de las aplicaciones. En lugar de una protección de AZO, es posible utilizar ITO.

En otra realización, se puede añadir una capa de capa inferior entre la estructura de Ag sembrada con Cu y el sustrato, por ejemplo AZO u otros materiales de índice de refracción apropiados. Además de mejorar la transmisión óptica, la capa inferior también se puede utilizar para aumentar la adhesión de la estructura Ag sembrada con Cu o su estabilidad, por ejemplo, cuando la capa inferior es impermeable a elementos químicos no deseados (por ejemplo, oxígeno, agua, etc.) que pueden penetrar en el material del sustrato. La Fig. 10 muestra la transmitancia óptica de estructuras TE con una capa de Ag sembrada con 1 nm de Cu de 5,5 nm de espesor y que también incorpora una capa inferior de AZO entre la estructura de Ag sembrada con Cu y el sustrato de vidrio. Los valores de transmisión promedio notificados en el recuadro de la figura son valores promediados en el intervalo de 400 a 700 nm. El recuadro también muestra los valores de resistencia de la lámina eléctrica. Como fines comparativos, también se muestran la transmitancia óptica y la resistencia de la lámina de ITO disponible en el mercado en un sustrato similar.

La Fig. 11 muestra la flexibilidad mecánica de las estructuras TE propuestas bajo flexión. Se depositaron sobre un sustrato de PET flexible tanto ITO como AZO 20 nm/Cu 1 nm/Ag 4 nm/AZO 20 nm.

Para este fin, se depositó la siguiente estructura multicapa sobre un sustrato de PET: AZO 20 nm, seguido de Ag de 4 nm sembrado con 1 nm Cu y se protegió con AZO 20 nm. Los radios de curvatura máximos y mínimos para cada flexión son 12 y 4 nm respectivamente.

Las estructuras TE propuestas se pueden proteger además con una capa de metal ultrafina como Ni, Pt, Au, Ti, In, Sn y Al o mezclas que se pueden oxidar además. La selección de la capa de protección de metal ultrafina adicional depende de las aplicaciones objetivo. Por ejemplo, para aplicaciones en las que se requiere TE con alta función de

trabajo, la estructura propuesta se puede proteger con una fina capa de Ni o Au, mientras que Ti o Al se pueden depositar cuando se desea una TE de baja función de trabajo. Algunos de estos metales también pueden oxidarse para mejorar la función de trabajo mientras se reduce la reflexión [Valerio Pruneri y col. patente estadounidense US2011114226 (A 1)]. Asimismo, se podrían utilizar otras capas funcionales para cambiar las propiedades de la superficie (función de trabajo, reactividad química, etc.), así como para proteger la estructura debajo del TE. Éstas incluyen grafeno y poli (3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS). En particular, el TE resultante es muy adecuado para sustratos flexibles y aplicaciones de pantalla, siendo muy competitivo con otros materiales, incluyendo los nanocables ITO, AZO, Ag y el grafeno. La transmisión óptica puede ser superior al 80 % (promedio visible incluyendo el sustrato) y la resistencia de la lámina eléctrica inferior a 20 Ω /cuadrado, mientras que la estructura es mecánicamente flexible y ambientalmente estable.

Con respecto a la técnica anterior, la invención permite:

- conseguir el espesor mínimo (por lo tanto, la máxima transparencia) notificado hasta ahora para una capa de Ag que sigue siendo continua, es decir, eléctricamente conductora;
- la película de Ag más lisa y de menor rugosidad jamás notificada en estos espesores;
- la estructura de Ag sembrada con Cu ya puede ser un TE eficaz, que presenta también una mayor estabilidad, por ejemplo contra la oxidación, con respecto a la capa no sembrada.
- en combinación con una capa antirreflectante opcional, p.ej., AZO o ITO, conseguir un TE de factor de alta calidad, es decir, una solución de compromiso óptima entre la transmisión (T) y la resistencia de lámina eléctrica (Rs). Los rendimientos electro-ópticos son comparables a los TE basados solamente en ITO y AZO ampliamente utilizados, en particular un valor de Rs inferior a 20 Ω/\square y una T visible promedio superior al 80 %.
- el rendimiento electro-óptico se puede mejorar aún más mediante la adición de una capa de capa inferior adicional, p. ej., AZO, entre la estructura Ag sembrada con Cu y el sustrato;
- Se puede añadir una capa funcional adicional, por ejemplo, otra película metálica ultrafina, grafeno o poli (3,4-etilendioxitiofeno)poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS), a la estructura TE anterior para conferir propiedades funcionales, como alta o baja función de trabajo, impermeabilidad, estabilidad térmica y química mejorada.
- las geometrías TE propuestas son mecánicamente flexibles, siendo esencial esta característica para la fabricación de rollo a rollo de bajo coste utilizando un sustrato flexible, como sustratos poliméricos, metales finos y vidrio fino;
- las geometrías TE propuestas son estables, es decir, T y Rs no cambian en condiciones de temperatura y calor húmedo (temperatura y humedad).

En este texto, el término "comprende" y sus derivaciones (como "que comprende", etc.) no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no deben interpretarse como excluyentes de la posibilidad de que lo que se describe y define puede incluir otros elementos, etapas, etc.

Por otro lado, la invención no queda limitada evidentemente a las realizaciones específicas descritas en el presente documento, sino que también abarca cualquier variación que pueda ser considerada por cualquier persona experta en la materia (por ejemplo, en lo que se refiere a la selección de materiales, dimensiones, componentes, configuración, etc.), dentro del alcance general de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo transparente que comprende un sustrato transparente y al menos una capa doble encima del sustrato, consistiendo la capa doble en una capa de Cu de siembra con un espesor de 2 nm o menos y una capa de Ag continua encima y en contacto con la capa de siembra de Cu con un espesor de 10 nm o menos.
- 5 2. El electrodo transparente de la reivindicación 1, en el que la capa de Cu tiene un espesor de 1 nm o menos y la capa de Ag tiene un espesor de 6 nm o menos.
3. El electrodo transparente de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un semiconductor, un material orgánico o dieléctrico, que incluye vidrio, silicio, politereftalato de etileno y polinaftalato de etileno.
- 10 4. Electrodo transparente de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un material mecánicamente flexible, incluyendo vidrio con un espesor de 0,3 mm o menos.
5. El electrodo transparente de la reivindicación 1, con al menos una de las siguientes capas adicionales:
 - capa antirreflectante adicional encima de la capa de Ag,
 - una capa inferior entre la capa de Cu y el sustrato con propiedades de adhesión, protectora, antirreflectante o una combinación de cualquiera de estas propiedades,
 - 15 - capa superior funcional con función de trabajo que se ajusta a la protectora o a una combinación de estas propiedades.
6. El electrodo transparente de la reivindicación 5, en el que la capa antirreflectante es ZnO dopado con Al (AZO) o óxido de indio y estaño (ITO).
- 20 7. El electrodo transparente de la reivindicación 5, en el que las capas inferior y funcional son una película de metal ultrafina de un espesor inferior o igual a 5 nm, preferentemente menos o igual a 2 nm, que comprende los metales Ni, Al, Ti, Pt, Sn, In, un óxido de Ti, Si, Zn, Al, Sn, In o una mezcla de estos elementos, de espesor inferior o igual a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, una película de metal ultrafina oxidada, incluyendo Ni oxidado, Al oxidado, Ti oxidado, Pt oxidado, grafeno y poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).
- 25 8. El electrodo transparente de la reivindicación 7, en el que las capas inferior y funcional son una película de metal ultrafina o de metal oxidado ultrafina de un espesor inferior a 2 nm.
9. El electrodo transparente de la reivindicación 1, en el que la capa de Cu tiene un espesor entre 0,5 y 1 nm, la capa de Ag tiene un espesor entre 3 y 6 nm y en el que el electrodo comprende además una capa de AZO o ITO de un espesor entre 10 y 30nm encima de la capa de Ag.
- 30 10. Un sustrato para aplicaciones optoelectrónicas o plasmónicas que comprende un electrodo transparente de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.
11. El sustrato de la reivindicación 10, en el que la capa de Cu tiene un espesor de 1 nm o menos y la capa de Ag tiene un espesor de 6 nm o menos.
12. El sustrato de la reivindicación 10 con al menos una de las siguientes capas adicionales:
 - capa antirreflectante adicional encima de la capa de Ag,
 - 35 - una capa inferior entre la capa de Cu y el sustrato con propiedades de adhesión, protectoras, antirreflectantes o una combinación de cualquiera de estas propiedades,
 - capa superior funcional con función de trabajo que se ajusta a la protectora o una combinación de cualquiera de estas propiedades.
- 40 13. El sustrato de la reivindicación 12, en el que las capas inferior y funcional son una película de metal ultrafina de espesor inferior o igual a 5 nm, preferentemente inferior o igual a 2 nm, que comprende los metales Ni, Al, Ti, Pt, In, Sn, un óxido o Ti, Si, Zn, Al, In, Sn o una mezcla de estos elementos, de espesor inferior o igual a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, una película ultrafina de metal oxidado, que incluye Ni oxidado, Al oxidado, Ti oxidado, Pt oxidado, grafeno y poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS).
- 45 14. El sustrato de la reivindicación 12, en el que las capas inferior y funcional son una película ultrafina de metal o de metal oxidado ultrafina de un espesor inferior a 2 nm.
15. El sustrato de la reivindicación 12, en el que la capa de Cu tiene un espesor entre 0,5 y 1 nm, la capa de Ag tiene un espesor entre 3 y 6 nm y que comprende además una capa de AZO o ITO de un espesor entre 10 y 30 nm encima de la capa de Ag.

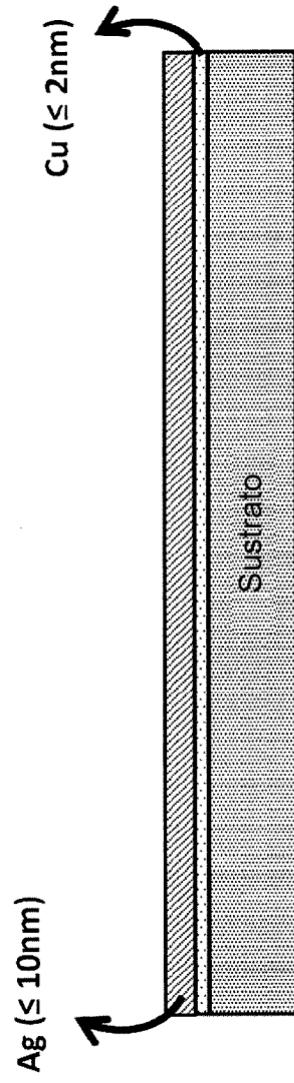


FIG. 1

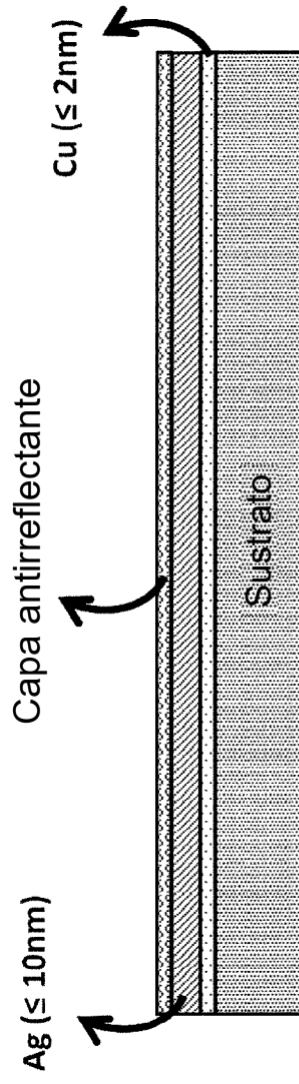


FIG. 2

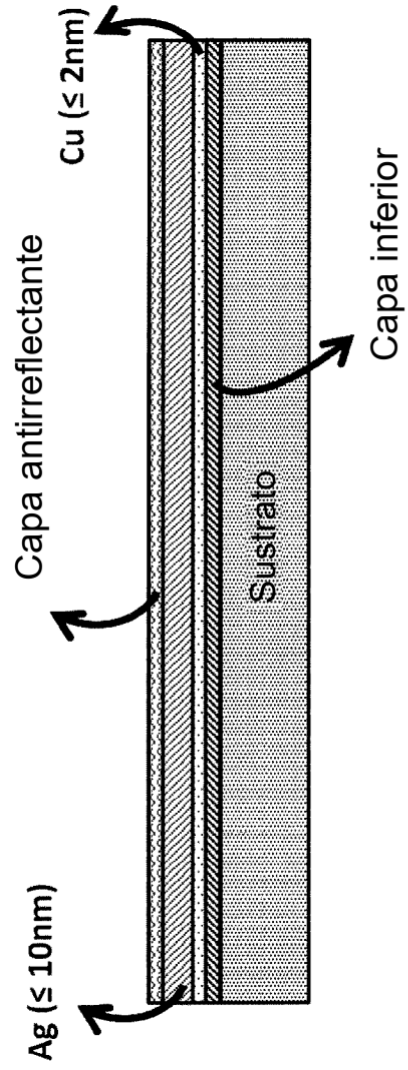


FIG. 3

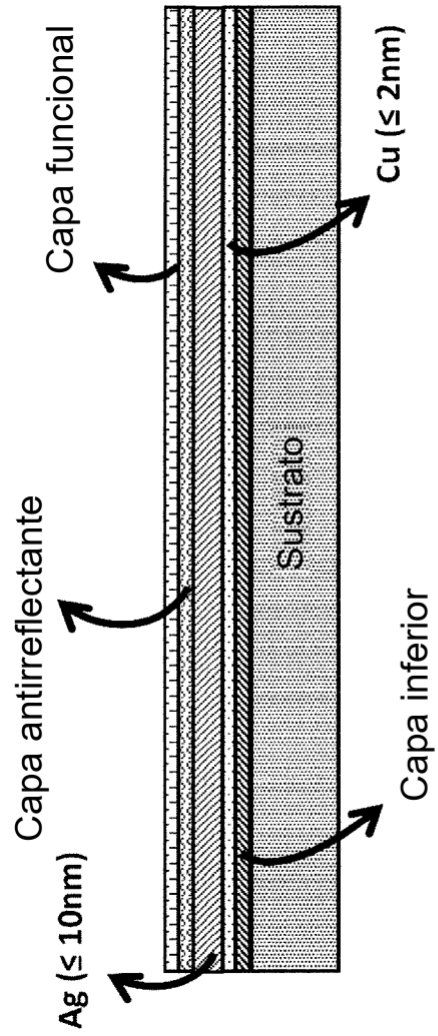


FIG. 4

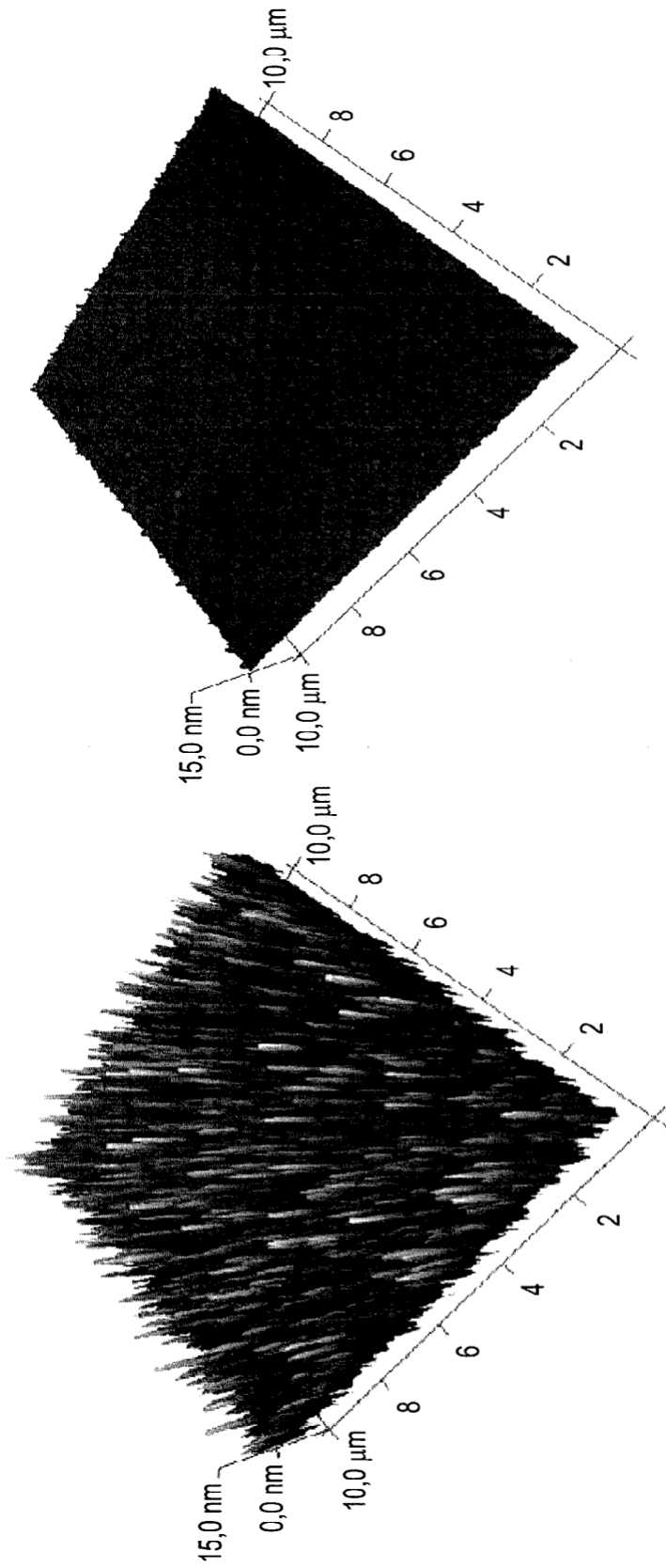


FIG. 5

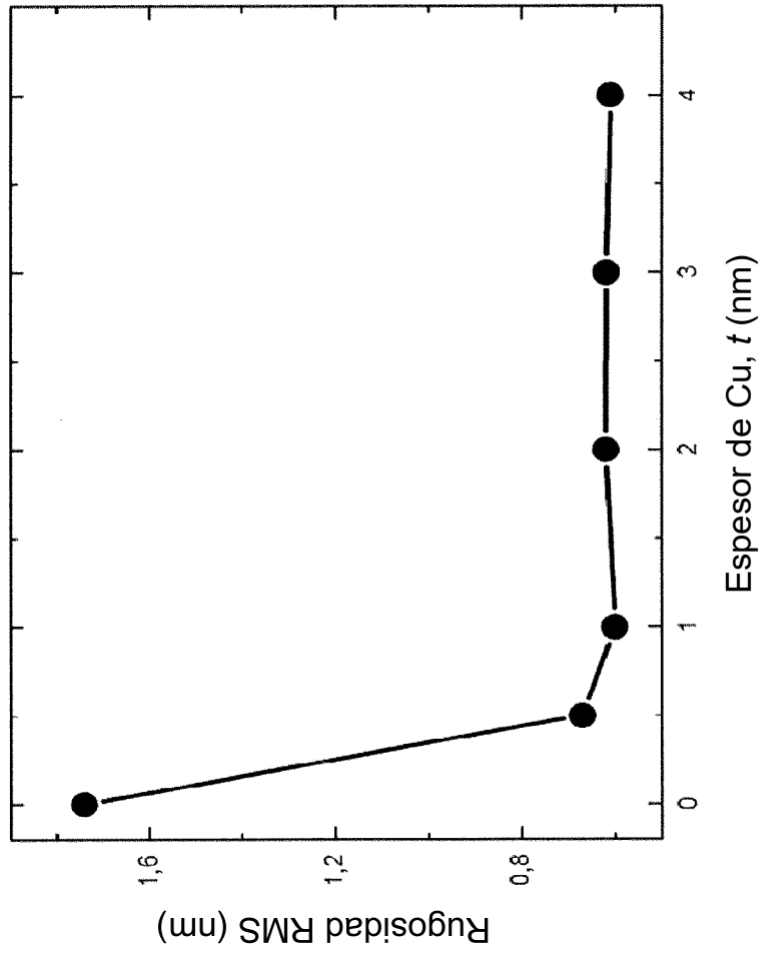


FIG. 6

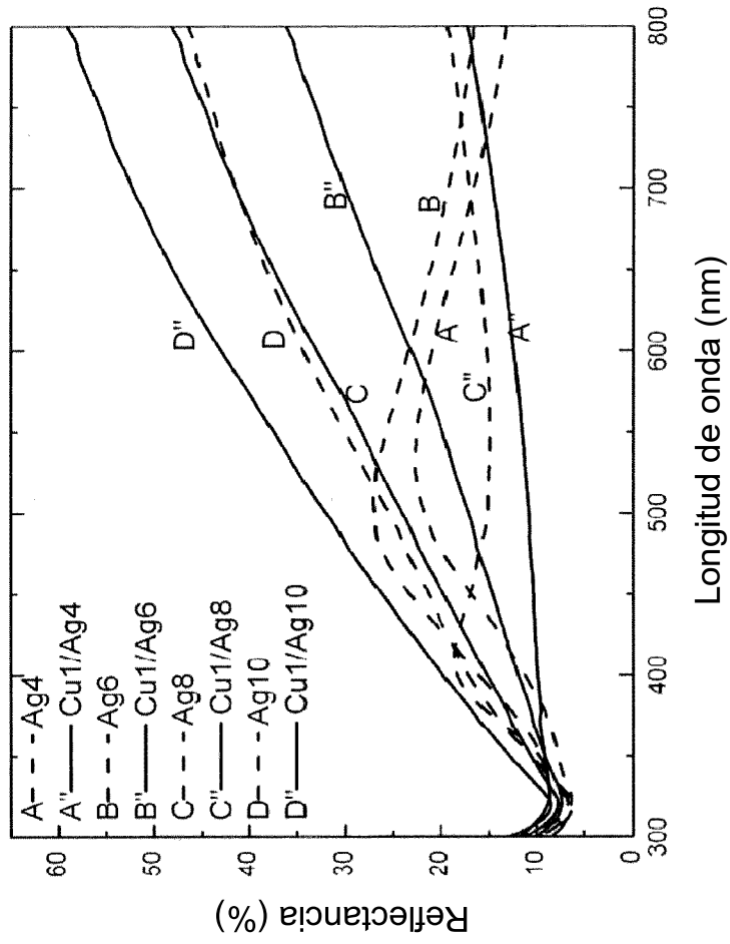


FIG. 7

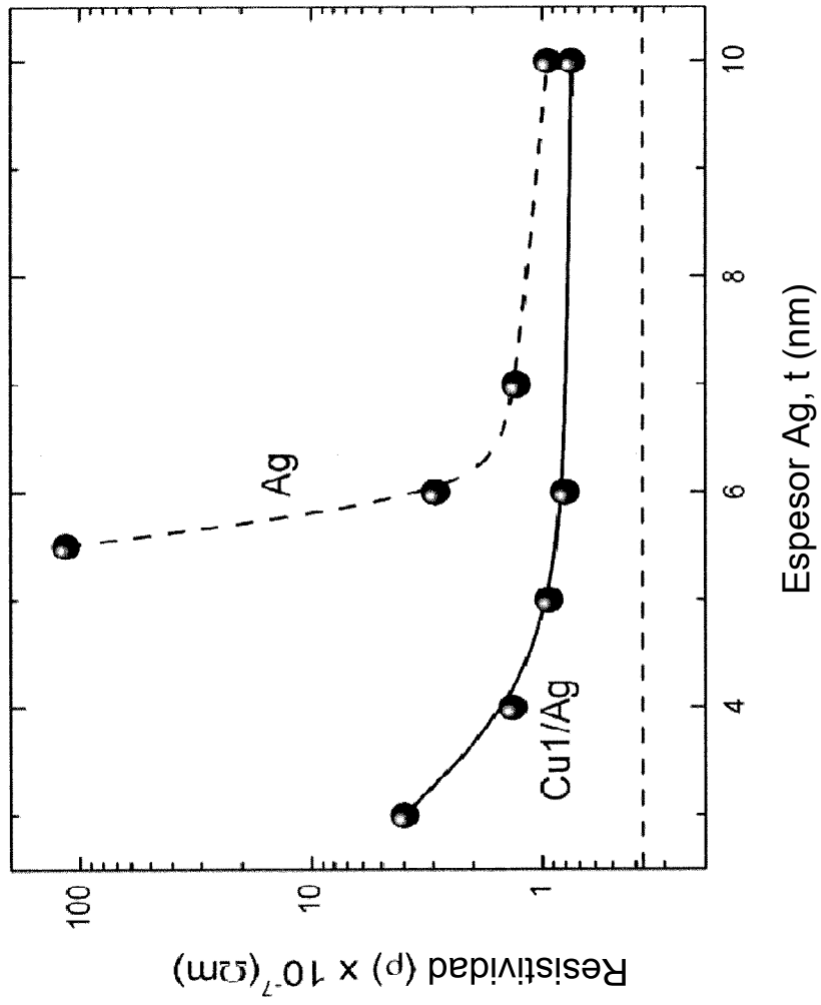


FIG. 8

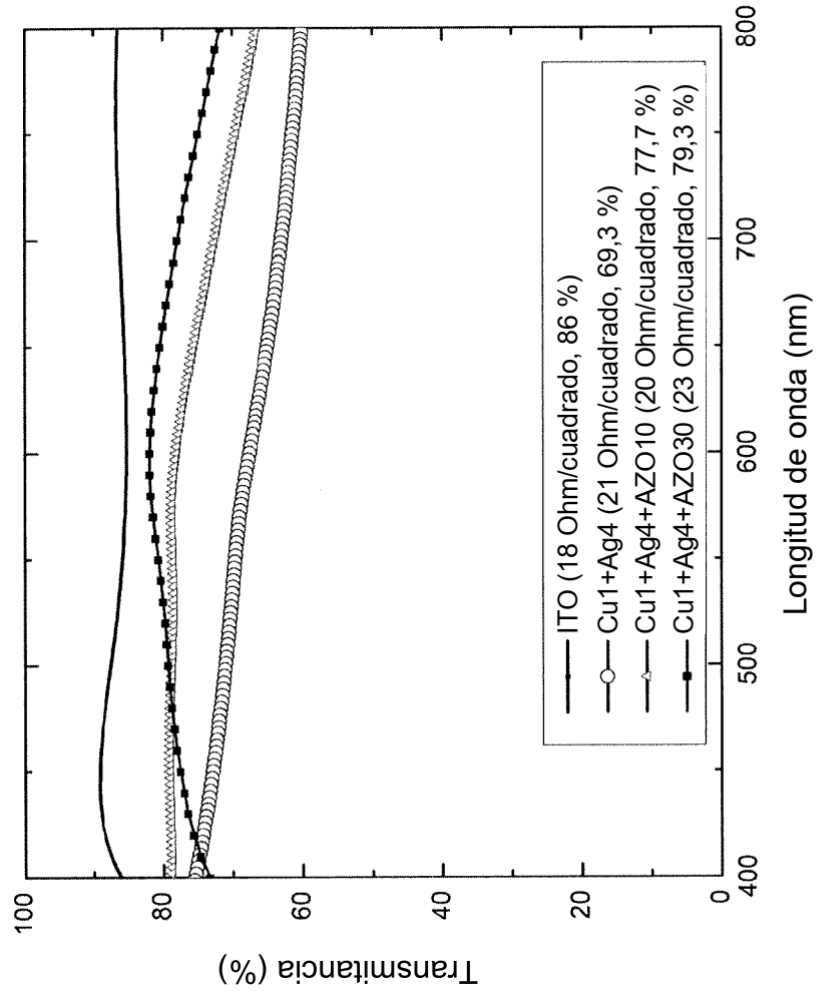


FIG. 9

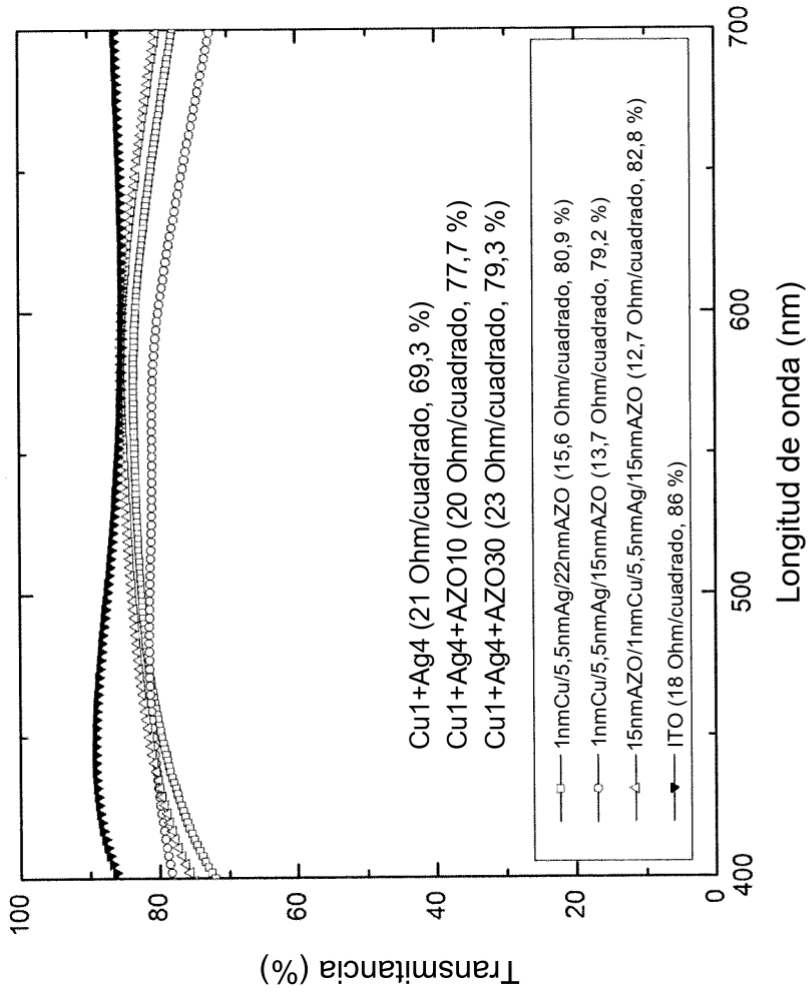


FIG. 10

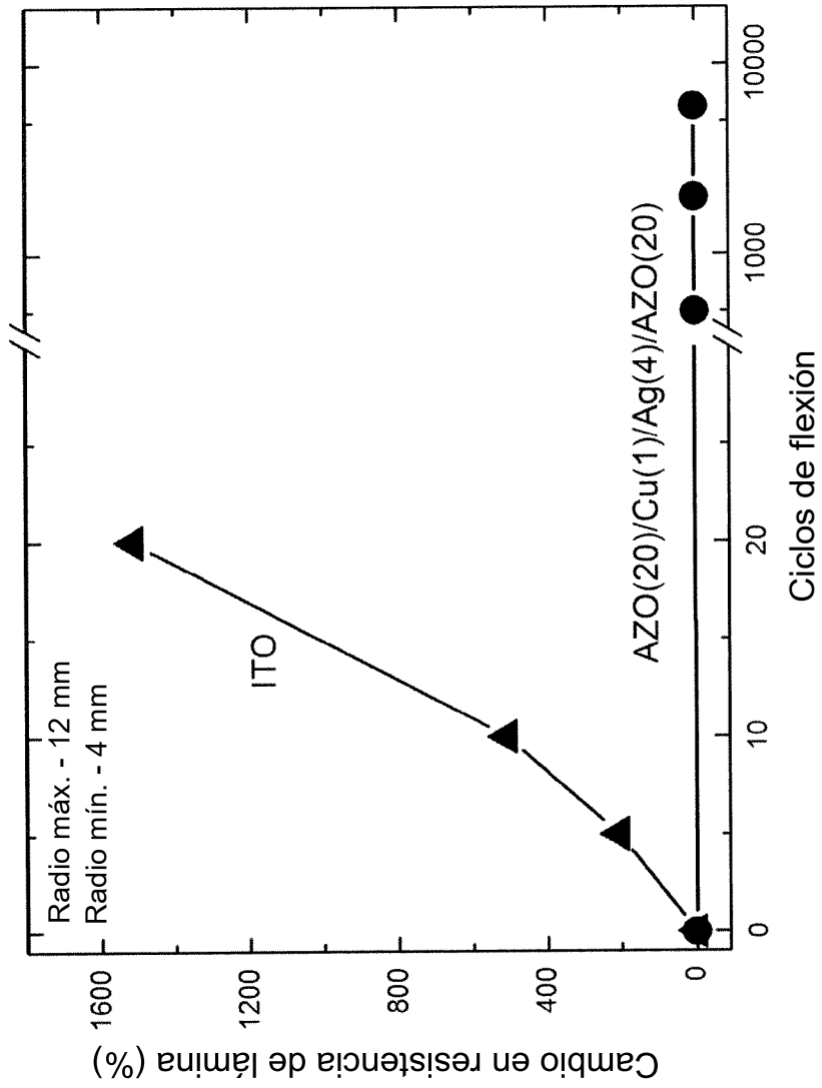


FIG. 11