(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 373 129**

(51) Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2008 E 08017397 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.09.2017 EP 2103574**

(54) Título: **Deposición por combustión utilizando soluciones precursoras acuosas para depositar recubrimientos de dióxido de titanio**

(30) Prioridad:

05.11.2007 US 979543

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
20.04.2018

(73) Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC. (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326, US

(72) Inventor/es:

REMINGTON, MICHAEL P.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 373 129 T5

DESCRIPCIÓN

Deposición por combustión utilizando soluciones precursoras acuosas para depositar recubrimientos de dióxido de titanio

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la deposición de recubrimientos sobre sustratos a través de deposición por combustión, según las reivindicaciones adjuntas.

Antecedentes de la invención

La deposición química en fase de vapor por combustión (CVD por combustión) es una técnica relativamente nueva para el crecimiento de recubrimientos. La CVD por combustión se describe, por ejemplo, en las patentes U.S. n°s 5.652.021; 5.858.465; y 6.013.318.

Convencionalmente, en la CVD por combustión, los precursores se disuelven en un disolvente inflamable y la solución se envía al quemador donde se enciende para dar una llama. A continuación, se hace un pasar sustrato por debajo de la llama para depositar un recubrimiento.

Hay varias ventajas de la CVD por combustión con respecto a las técnicas de deposición pirolíticas tradicionales (como la CVD, pulverización y sol-gel, etc.). Una ventaja es que la energía requerida para la deposición es proporcionada por la llama. De esta manera, la CVD por combustión es apta para temperaturas de sustrato comparativamente bajas y de sustratos no tradicionales (p. ej., plásticos, etc.). Otra ventaja es que las técnicas CVD por combustión no requieren necesariamente precursores volátiles. Si una solución del precursor puede atomizarse/nebulizarse lo suficiente, la solución atomizada se comportará básicamente como un gas y puede transferirse a la llama sin necesidad de una presión de vapor apreciable del precursor de interés. Además, puesto que la temperatura de la llama es bastante alta, no se requieren necesariamente precursores térmicamente inestables.

En la CVD por combustión, si la llama es autosuficiente (p. ej., como con una mezcla de propano-aire), el disolvente no necesita ser inflamable. De esta manera, el inventor de la presente solicitud ha reconocido que utilizar agua como disolvente sería ventajoso para la CVD por combustión, ya que un disolvente de agua sería fácil de manejar, respetuoso con el medio ambiente, y muy económico, especialmente en comparación con los disolventes orgánicos.

El documento DE 102 06 330 A1 se refiere a un procedimiento para depositar capas de cerámica sobre un sustrato. De ese modo el material es depositado mediante una llama. Como gases se utiliza el oxígeno y un gas combustible que consiste en hidrocarburos junto con una sal soluble en agua (p. ej., cloruro de itrio). La solución de sal se nebuliza e inyecta en una zona de fusión. El procedimiento es aplicable a recubrimientos multicapa o de una sola capa.

El documento Davis, M.J. *et al*., "Growth of Thin Films of Molybdenum and Tungsten Oxides by Combustion CVD Using Aqueous Precursor Solutions", Chemical Vapor Deposition, vol. 10, nº 1 (2004), p. 29 ha descrito el uso viable de soluciones precursoras acuosas en relación con la CVD por combustión. En este estudio, se depositaron óxidos de molibdeno y tungsteno a partir de las sales inorgánicas no volátiles molibdato de amonio y metatungstato de amonio, respectivamente, en solución acuosa. Se hicieron crecer recubrimientos de aproximadamente 20 nm hasta 100 nm, dependiendo de las condiciones de depósito.

Basándose en este estudio, el inventor de la presente solicitud ha reconocido la viabilidad de depositar recubrimientos de Ti02 a partir de soluciones precursoras acuosas. Los recubrimientos de Ti02 o de otros óxidos de titanio proporcionados por deposición por combustión abren oportunidades para la producción económica de diseños de AR multicapa (MLAR) y aplicaciones de vidrio de bajo mantenimiento, comparables a los recubrimientos súper-hidrofílicos y fotocatalíticos más convencionales. Depositar recubrimientos de TiO2 (u otras formas de óxido de titanio) a partir de soluciones precursoras acuosas, por ejemplo, sería ventajosamente fácil de manejar, respetuoso con el medio ambiente, y muy económico.

Por lo tanto, se apreciará que sería ventajoso identificar y proporcionar un sistema precursor de base acuosa para la deposición de recubrimientos (p. ej., recubrimientos de TiO2) a través de la deposición por combustión.

Se proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento a un sustrato de vidrio utilizando la deposición por combustión. Se proporciona un sustrato de vidrio que tiene por lo menos una superficie a recubrir. Se seleccionan un reactivo y un medio portador, y el reactivo y el medio portador se mezclan para formar una mezcla reactiva. El reactivo se selecciona de manera que por lo menos una parte del reactivo forme el recubrimiento. Se introduce un precursor de base acuosa para ser combustionado con la mezcla reactiva. Utilizando por lo menos una llama, se combustionan por lo menos una parte de la mezcla reactiva y el precursor de base acuosa para formar un material combustionado. El material combustionado comprende un material no vaporizado. El sustrato de vidrio se

proporciona en una zona de manera que el sustrato de vidrio se caliente lo suficiente para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato de vidrio.

Se proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento a un sustrato utilizando la deposición por combustión. Se proporciona un sustrato que tiene por lo menos una superficie a recubrir. Se seleccionan un reactivo y un medio portador, y el reactivo y el medio portador se mezclan para formar una mezcla reactiva. El reactivo se selecciona de manera que por lo menos una parte del reactivo forme el recubrimiento. Se introduce un precursor de base acuosa para ser combustionado con la mezcla reactiva. El precursor de base acuosa es una sal orgánica de titanio. Utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la mezcla reactiva y el precursor de base acuosa se combustionan para formar un material combustionado. El sustrato se proporciona en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente como para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato. El recubrimiento depositado es TiO2.

Se proporciona un procedimiento para aplicar recubrimientos múltiples a un sustrato utilizando la deposición por combustión. Se proporciona un sustrato de vidrio que tiene por lo menos una superficie a recubrir. Se forma una primera mezcla reactiva que incluye un primer reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del primer reactivo forme un primer recubrimiento. Se forma una segunda mezcla reactiva que incluye un segundo reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del segundo reactivo forme un segundo recubrimiento. Se introduce por lo menos un precursor de base acuosa para ser combustionado. Utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la primera mezcla reactiva se combustiona para formar un primer material combustionado. El primer material combustionado comprende un material no vaporizado. Utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la segunda mezcla reactiva se combustiona para formar un segundo material combustionado. El segundo material combustionado comprende un material no vaporizado. El sustrato se proporciona en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el primer material combustionado y el segundo material combustionado formen un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, respectivamente, directa o indirectamente, sobre el sustrato.

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y más completamente por referencia a la siguiente descripción detallada de las formas de realización ilustrativas de ejemplo junto con los dibujos, de los cuales:

FIGURA 1a es una vista simplificada de un dispositivo convencional utilizado para llevar a cabo la deposición química en fase de vapor por combustión;

FIGURA 1b es una vista simplificada de un dispositivo convencional similar al mostrado en la Fig. 1a, pero se configura para una llama no turbulenta;

FIGURA 1C es una vista simplificada de un dispositivo de deposición química en fase de vapor por combustión convencional que utiliza un separador de Smithell;

FIGURA 2 es un diagrama de flujo ilustrativo que ilustra un proceso para aplicar un recubrimiento a un sustrato de vidrio utilizando la deposición por combustión utilizando una solución precursora acuosa según una forma de realización de ejemplo; y

FIGURA 3 es una vista simplificada de un dispositivo mejorado utilizado para llevar a cabo la deposición por llama según una forma de realización de ejemplo.

Descripción detallada de formas de realización de ejemplo de la invención

La invención proporciona mejoras a las técnicas convencionales de CVD por combustión. Las formas de realización utilizan un sistema precursor de base acuosa para la deposición de recubrimientos de dióxido de titanio (p. ej., TiO2 u otra estequiometría adecuada) a través de la deposición por combustión. Además, a diferencia de las técnicas de CVD por combustión convencional, el material combustionado puede comprender un material no vaporizado en determinadas formas de realización de ejemplo. Tales técnicas resultan en un procedimiento para generar recubrimientos de dióxido de titanio económico, fácil de manejar, y respetuoso con el medio ambiente. Además, los recubrimientos depositados pueden ser de alto índice de refracción y pueden poseer propiedades fotocatalíticas y/o súper-hidrofílicas. De esta manera, determinadas formas de realización de ejemplo son particularmente útiles en la producción de, por ejemplo, diseños de AR multicapa (MLAR) y aplicaciones de vidrio de bajo mantenimiento.

CVD por combustión convencional

Antes de describir el sistema precursor de base acuosa de determinadas formas de realización de ejemplo, se proporcionará a continuación una descripción de la CVD por combustión convencional a modo de antecedentes y contraste. Se sabe que la CVD por combustión convencional implica la deposición en fase de vapor de una película

sobre un sustrato cerca de o en una llama, lo que hace que los reactivos alimentados a la llama reaccionen químicamente. Los disolventes orgánicos inflamables que contienen componentes elementales del recubrimiento deseado en solución como reactivos disueltos se rocían a través de una boquilla y se queman. De manera alternativa, los reactivos en fase de vapor son alimentados a la llama y quemados. Asimismo, pueden utilizarse disolventes no inflamables con una llama alimentada por gas. Se proporciona en la boquilla un oxidante, como el oxígeno, para que reaccione con el disolvente durante la quema. Tras la quema, las especies de reactivos presentes en la llama reaccionan químicamente y se vaporizan y a continuación se depositan y forman un recubrimiento sobre un sustrato mantenido en los gases de combustión dentro o un poco más allá del extremo de la llama. Durante la deposición de los recubrimientos de óxido, el oxígeno está disponible desde por lo menos tres fuentes posibles que incluyen el gas oxidante, los gases circundantes, y los reactivos químicos disueltos.

En la CVD por combustión estándar, el entorno necesario para que se produzca la CVD es proporcionado por la llama. La llama suministra la energía necesaria para la CVD en forma de energía cinética de las especies presentes y radiación. Esta energía crea el ambiente térmico apropiado para formar especies reactivas y casualmente calienta el sustrato, proporcionando así las condiciones para que se produzcan las reacciones superficiales, la difusión, la nucleación, y el crecimiento. Cuando se utilizan soluciones combustibles, el disolvente juega por lo menos dos papeles en la CVD por combustión. En primer lugar, el disolvente lleva los reactivos de recubrimiento a los alrededores del sustrato donde se da la CVD, lo que permite el uso de precursores solubles económicos. Pueden producirse fácilmente velocidades de alimentación uniformes de cualquier estequiometria de reactivo simplemente variando las concentraciones de los reactivos en la solución y el caudal de la solución. En segundo lugar, la combustión del disolvente produce la llama necesaria para la CVD por combustión convencional.

En general, la CVD por combustión se lleva a cabo en condiciones ambientales en atmósfera abierta para producir una película sobre un sustrato. El reactivo, o el compuesto químicamente reactivo, se disuelve o se lleva en un disolvente, que por lo general en la CVD por combustión convencional es un disolvente orgánico líquido, como un alqueno, alquido, o alcohol. La solución resultante se rocía de una boquilla utilizando aire enriquecido con oxígeno como gas propulsor y se enciende. Un sustrato se mantiene en o cerca del extremo de la llama. Puede reducirse el soplado de la llama (p. ej., evitarse) utilizando un elemento caliente como una pequeña llama piloto. En la CVD por combustión convencional, los reactivos se vaporizan en la llama y se depositan sobre el sustrato como una película. Las películas resultantes (p. ej., recubrimientos) muestran una orientación preferente muy extensa en los patrones de difracción de rayos x, evidenciando que la CVD se producirá por nucleación heterogénea y resultará en una película con una orientación preferente.

De manera alternativa, pueden llevarse a cabo deposiciones alimentando la solución a través de un nebulizador, como una aguja que divide en dos una fina corriente de aire a alta velocidad que forma un aerosol que se enciende y se quema. De esta manera, pueden depositarse otros materiales sobre los sustratos. Pueden utilizarse diferentes disolventes y diferentes precursores metal-orgánicos en diversas deposiciones. Otros reactivos y disolventes son apropiados y funcionarán en relación con las técnicas de CVD por combustión convencional, generalmente siempre que pueda crearse una llama que vaporice los reactivos.

El sustrato puede situarse en una zona de manera que sea calentado por la energía radiante de la llama y los gases calientes producidos por la llama lo suficiente para permitir la difusión por la superficie. Esta zona de temperatura está presente desde aproximadamente la mitad de la llama hasta cierta distancia más allá del extremo de la llama. La temperatura de la llama puede controlarse hasta cierto punto variando la proporción entre oxidante y combustible, así como añadiendo gases no reactivos al gas de alimentación o líquidos miscibles no combustibles a la solución. Los complejos metálicos pueden vaporizarse y cambiarse químicamente al estado deseado. Para los óxidos, esto ocurrirá en la llama si existe suficiente oxígeno. Las altas temperaturas, la energía radiante (p. ej., infrarroja, ultravioleta, y otra energía radiante), y el plasma de la llama ayudan a la reactividad de los precursores. Puede suprimirse la formación de partículas manteniendo una baja concentración de solutos, y reduciendo (p. ej., minimizando) la distancia, y por tanto el tiempo, entre donde reaccionan los reactivos y donde se encuentra el sustrato. La combinación de estos diferentes factores predice que la mejor zona de deposición de CVD está en las proximidades del extremo de la llama. Si se rocía una solución, las gotitas pueden golpear un sustrato situado demasiado lejos en la llama, resultando posiblemente en algunas características de pirólisis por pulverización en la película resultante. En algunas películas puede desearse una mezcla de CVD y pirólisis por pulverización.

En general, siempre que se produzca una llama, puede producirse la CVD por combustión convencional, independientemente de la temperatura de la llama, la temperatura o presión de la zona de deposición, o la temperatura de la superficie del sustrato. La temperatura de la llama depende generalmente del tipo y la cantidad de reactivo, disolvente, combustible, y oxidante utilizado, y el material y la forma del sustrato, y puede ser determinado por un experto en la materia cuando se presenta con el reactivo, disolvente, combustible, oxidante, y otros componentes y condiciones para la deposición concretos. La temperatura de llama preferente para las soluciones y materiales preferentes en la CVD por combustión convencional está entre aproximadamente 300 ºC y 2800 ºC. Como las llamas pueden existir en un amplio rango de presiones, la CVD por combustión convencional puede llevarse a cabo a una presión desde aproximadamente 10 torr hasta aproximadamente 10.000 torr. Asimismo, si se forma un plasma para depositar el recubrimiento, la temperatura del plasma puede variar desde aproximadamente 800 ºC hasta aproximadamente 10.000 ºC. La temperatura del sustrato durante el proceso de CVD por combustión

convencional también puede variar dependiendo del tipo de recubrimiento deseado, el material del sustrato, y las características de la llama. Generalmente, es preferible una temperatura superficial del sustrato de entre aproximadamente 100 ºC y 2200 ºC para la CVD por combustión convencional.

Si las gotitas están realmente en contacto con el sustrato, puede producirse una técnica de deposición mixta de CVD y pirolisis por pulverización. A medida que una gotita se acerca el sustrato, la superficie exterior de la gotita puede enriquecerse en solutos ya que el disolvente se ha evaporado. La gota que impacta debería quemar el sustrato casi instantáneamente, posiblemente enfriando y a continuación calentando esta zona, dejando una mancha con forma de anillo. El anillo puede ser más grueso en el exterior ya que se han concentrado allí más solutos. Este tipo de deposición podría ayudar a aumentar la eficiencia de deposición, manteniendo la nucleación heterogénea.

La velocidad de deposición del recubrimiento sobre el sustrato puede variar ampliamente dependiendo, entre otros factores, de la calidad del recubrimiento, el espesor del recubrimiento, el reactivo, el material del sustrato, y las características de la llama. Por ejemplo, tiempos de recubrimiento más largos pueden resultar en recubrimientos más gruesos, suponiendo un flujo de alimentación a la llama relativamente constante, recubrimientos menos porosos, suponiendo un flujo de alimentación a la llama relativamente menor, o recubrimientos más porosos, suponiendo un flujo de alimentación a la llama relativamente mayor. Asimismo, si se desea un recubrimiento de mayor calidad, puede utilizarse un tiempo de recubrimiento más largo a un flujo de alimentación menor, mientras que puede producirse un recubrimiento grueso de manera relativamente rápida utilizando un mayor caudal de alimentación. Las velocidades de deposición convencionales asociadas con la CVD por combustión convencional pueden variar desde aproximadamente 0,1 µm/h hasta aproximadamente 1000 µm/h.

En relación, a continuación, más concretamente a los dibujos, la Fig. 1a es una vista simplificada de un dispositivo 10 utilizado para llevar a cabo la deposición química en fase de vapor convencional por combustión, que produce una llama turbulenta sin una separación apreciable entre las llamas interior y exterior. Una mezcla de disolvente-reactivo, que pueden ser disolventes inflamables o no inflamables mezclados con reactivos líquidos, vaporosos, o gaseosos, pero que por lo general es una solución de disolvente-reactivo 12, se suministra a una antorcha 14 o a otro dispositivo productor de llamas. La solución de disolvente-reactivo 12 se enciende en presencia de un oxidante 16, resultando en una llama 18. La solución de disolvente-reactivo 12 puede encenderse utilizando cualquier procedimiento convencional, y la llama 18 puede mantenerse, en caso necesario, mediante un dispositivo como una llama piloto convencional (no mostrada) o un encendedor 34 (mostrado en la Fig. 1c). En la CVD por combustión convencional, a medida que la solución de disolvente-reactivo 12 se quema, el reactivo se vaporiza y abandona la llama 18 junto con otros gases 20 y productos de combustión. El dispositivo 10 mostrado en la Fig. 1b es similar al dispositivo 10 mostrado en la Fig. 1a, pero se configura para una llama no turbulenta, adecuada para gases reactivos y soluciones portadoras no inflamables. La llama 18 producida por la antorcha 14 de la Fig. 1b tiene por lo general las características generales de llama de una llama interior 18a que define la región de reducción donde se quema la mayoría del gas oxidante suministrado con el reactivo y una llama exterior 18b que define la región de oxidación donde se oxida el exceso de combustible con cualquier gas oxidante de la atmósfera.

La Fig. 1c es una vista simplificada de un dispositivo que utiliza un separador de Smithell 30 para la CVD por combustión convencional. El sustrato 22 puede colocarse dentro de la región de reducción 32 del separador de Smithell 30 entre la llama interior 18a y la llama exterior 18b. De manera alternativa, el sustrato 22a puede colocarse a la salida del separador de Smithell 30, aunque todavía dentro de la región de reducción 32, de manera que los sustratos 22a más grandes que la sección transversal del separador de Smithell 30 puedan recubrirse desplazando el sustrato o el dispositivo. Pueden suministrarse reactivos adicionales u otros reactivos a la región de reducción 32 del separador de Smithell a través de los medios de suministro 28. El dispositivo mostrado en la Fig. 1c tiene una atmósfera controlada en la que, controlando la relación entre el gas combustible y el gas oxidante, puede crearse una región de reducción (atmósfera) 32 más allá de la llama interior 18a. Este dispositivo permite la deposición de materiales que requieren un entorno reductor para formar recubrimientos de calidad. El encendedor 34 ayuda a mantener la llama. Un combustible 36, como el gas hidrógeno H2, NH3 u otros gases se añade a la solución de disolvente-reactivo 12 antes de la ignición.

El sustrato 22 a recubrir se sitúa próximo a la llama 18, por lo general en o cerca del extremo 24 de la llama 18, pero dentro de la región de gases calientes 20. La superficie 26 del sustrato 22 que va a ser recubierta se coloca frente a la llama 18 de alguna manera, ya sea tangencialmente como se muestra en la Fig. 1a u oblicuamente como se muestra en la Fig. 1b, o en cualquier ángulo con respecto a la llama 18 de manera que los gases calientes 20 que contienen el reactivo entren en contacto con la superficie 26 a recubrir. Sin embargo, se entiende que la CVD por combustión puede producirse en el lado del sustrato alejado de la llama.

En la operación, el compuesto químicamente reactivo, o el reactivo, se mezcla con un portador líquido inflamable. El reactivo puede ser un compuesto orgánico o inorgánico que reaccione en el entorno de la llama, y el portador puede ser un disolvente que sea un compuesto orgánico, aunque puede utilizarse cualquier reactivo que pueda formar un recubrimiento y cualquier portador. El reactivo puede disolverse en el portador como una solución líquida de disolvente-reactivo para ser pulverizada mejor en la antorcha 14 y, por consiguiente, llamee mejor, resultando también en un vapor reactivo y un posterior recubrimiento más homogéneo sobre el sustrato 22. La mezcla de reactivo-portador se conoce en este documento en general como solución de disolvente-reactivo 12.

En la CVD por combustión convencional, después de que el reactivo líquido es vaporizado por el calor de combustión del oxidante 16 y del disolvente, los vapores del reactivo abandonan la llama 18 junto con otros gases calientes 20. El sustrato 22 a recubrir se coloca en una posición donde los vapores del reactivo entren en contacto con la superficie 26 del sustrato 22 a recubrir. A medida que los vapores del reactivo entran en contacto con la superficie 26 a recubrir, los vapores del reactivo se condensan y forman un recubrimiento.

El sustrato puede situarse en una zona de manera que sea calentado lo suficiente por la llama, o el calor de combustión de la solución de disolvente-reactivo 12 y el oxidante 16, para permitir la difusión por la superficie del recubrimiento a lo largo del sustrato 22. Esta temperatura está presente en la llama 18 a cierta distancia más allá del extremo de la llama 24. Los complejos metálicos del reactivo pueden cambiarse químicamente al estado final. Para los óxidos, esto ocurriría en una zona entre el centro de la llama 18 y el extremo de la llama 24. En la CVD por combustión convencional, el material a depositar debe estar en fase de vapor, y no puede permitirse que crezca demasiado (p. ej., que se convierta en partículas estables). En la CVD por combustión convencional, esto puede controlarse manteniendo una concentración de solutos baja, y reduciendo (p. ej., minimizando) la distancia entre la superficie 26 a recubrir y donde se produce la oxidación.

También puede utilizarse una antorcha de plasma de manera similar a una llama para lograr los mismos resultados de CVD por combustión. Los reactivos se rocían a través de una antorcha de plasma y se depositan sobre el sustrato. Los reactivos y otras materias alimentadas a través de la antorcha de plasma se calientan y, a su vez, calientan la superficie del sustrato, muy parecido a como la llama y los gases calientes calientan la superficie del sustrato en la forma de realización de una llama. Pueden alimentarse gases reactivos y/o inertes en la antorcha de plasma, resultando en unas condiciones adecuadas para la CVD y la CVD por combustión convencional. En la CVD por combustión con antorcha de plasma, puede utilizarse una temperatura de plasma más baja en comparación con la pulverización por plasma convencional, ya que sólo se requiere el calor suficiente para hacer reaccionar químicamente los reactivos; las reacciones se producen a temperaturas mucho menores que las necesarias para fundir los materiales resultantes como se requiere con la pulverización por plasma convencional. Tales temperaturas menores permiten el uso de equipos menos costosos, más seguros, y más móviles, y la calidad de la película resultante es comparable a otros procedimientos de CVD.

Formas de realización de ejemplo de deposición por combustión que utilizan un precursor de base acuosa

Como se ha señalado anteriormente, las formas de realización proporcionan mejoras a estas técnicas de CVD por combustión convencional. En particular, las formas de realización proporcionan un sistema precursor de base acuosa para la deposición de recubrimientos de dióxido de titanio a través de la deposición por combustión. El sistema precursor es una sal orgánica de base acuosa que comprende uno de bis(lactato de amonio)dihidróxido de titanio (IV) (aq), una sal de ácido oxálico de titanio (p. ej., oxalato de titanil de potasio ($K2TiO(C2O4)2 \cdot 2\ H2O$), $Ti2(C2O4)3 \cdot 10\ H2O$), una sal soluble en agua de citrato de titanio y acetato de titanio. Utilizando el sistema precursor junto con sistemas de deposición por combustión, puede llevarse a cabo una técnica económica, fácil de manejar, y respetuosa con el medio ambiente para generar recubrimientos de $TiO2$ (u otra estequiometria adecuada). Por ejemplo, el uso las sales orgánicas identificadas en este documento reduce la producción de elementos corrosivos (p. ej., los subproductos NOx y SOx que, a su vez, producen ácidos nítrico y/o sulfúrico) que resultan de las sales inorgánicas utilizadas por lo general con técnicas de CVD por combustión convencional, reduciendo así la necesidad de medidas de seguridad adicionales, equipos especiales resistentes a la corrosión, rutinas adicionales de eliminación de residuos, etc.

A diferencia de las técnicas de CVD por combustión convencional, el material se encuentra por lo menos parcialmente no vaporizado cuando alcanza el sustrato. Es decir, el material combustionado comprende por lo menos algún material no vaporizado, por lo menos cuando alcanza el sustrato. Esto puede llevarse a cabo en un sistema de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo donde un sustrato (p. ej., un sustrato de vidrio) se calienta por lo menos inicialmente hasta una temperatura de aproximadamente 60 ºC hasta aproximadamente 100 ºC y se proporciona una llama a una temperatura de aproximadamente 1200-1600K. Los experimentos han mostrado que una temperatura de llama de aproximadamente 1400-1600K es todavía más preferible, pero la temperatura puede ajustarse un poco, por supuesto, basándose en las condiciones de combustión y los materiales utilizados. Se ha descubierto que este intervalo de temperaturas es ventajoso, a pesar de que los combustibles de determinadas formas de realización de ejemplo se mezclan en una relación ideal de aire/propano de 22,5, lo que sugiere una temperatura de llama de aproximadamente 2200K. De esta manera, debe entenderse que en determinadas formas de realización de ejemplo las temperaturas de la llama y/o del sustrato se mantienen preferentemente por debajo de las que vaporizarían completamente el material.

Además, aunque puede haber cierta presión de vapor asociada con el material en algunas implementaciones, determinadas formas de realización de ejemplo mantendrán el material en un estado por lo menos parcialmente sólido. Mantener el material en el estado por lo menos parcialmente sólido puede llevarse a cabo, por ejemplo, controlando el tamaño y/o la concentración de las gotitas. Con respecto a esto último, es posible en determinadas formas de realización de ejemplo nebulizar el material y/o hacerlo aerosol para hacer que el material se comporte como si fuese un vapor a pesar de que el material combustionado se encuentre, de hecho, por lo menos parcialmente (y a veces sustancialmente) no vaporizado.

Los detalles de un proceso de atomización de ejemplo de este tipo implican crear un sistema capaz de producir un tamaño promedio de gotita de aproximadamente 3 µm, estando sustancialmente todas las gotitas dentro del intervalo comprendido de aproximadamente 1 a 5 µm. Esto ayuda a asegurar el máximo suministro del precursor a través del quemador a la llama y a reducir cualquier condensación o depósito dentro de la cabeza del quemador. Como podrán entender los expertos en la técnica, esto puede requerir cambios en el inyector del sistema de suministro (p. ej., de manera que un atomizador se configure para llevar el precursor adecuadamente atomizado a través de la llama) y/o la posible personalización del quemador.

Los recubrimientos depositados de determinadas formas de realización de ejemplo, desde un punto de vista práctico, pueden variar desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente unos pocos cientos de nm de espesor, dependiendo de la aplicación deseada. En la mayoría de las aplicaciones que incluyen, por ejemplo, recubrimientos de AR multicapa, es deseable disponer de recubrimientos de TiO2 de aproximadamente 10-50 nm de espesor. Además, el experto en la materia entenderá que los recubrimientos de AR multicapa incluyen pilas de capas alternas, generalmente de SiO2 y TiO2, y que pueden utilizarse múltiples espesores dentro de una pila.

Los recubrimientos de TiO2 depositados de determinadas formas de realización de ejemplo también pueden ser de alto índice de refracción y pueden poseer propiedades fotocatalíticas y/o súper-hidrofílicas. Más concretamente, el índice de refracción puede ser de por lo menos aproximadamente 2,2 y hasta aproximadamente 2,6, dependiendo de la fase del TiO2.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo ilustrativo que ilustra un proceso para aplicar un recubrimiento a un sustrato de vidrio utilizando la deposición por combustión que utiliza una solución precursora acuosa según una forma de realización de ejemplo. En la etapa S20, se proporciona un sustrato (p. ej., un sustrato de vidrio) que tiene por lo menos una superficie a recubrir. Se seleccionan y se mezclan un reactivo y un medio portador para formar una mezcla reactiva en la etapa S22. El reactivo se selecciona de manera que por lo menos una parte del reactivo forme el recubrimiento. En la etapa S24 se introduce un precursor de base acuosa para ser combustionado con la mezcla reactiva. En la etapa S26, se combustiona por lo menos una parte de la mezcla reactiva y del precursor de base acuosa, formando así un material combustionado. El material combustionado comprende un material no vaporizado. La combustión se puede llevar a cabo utilizando por lo menos una llama. En la etapa S28, el sustrato se proporciona en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento en el sustrato. El recubrimiento puede formarse directa o indirectamente sobre el sustrato.

Opcionalmente, pueden aplicarse recubrimientos múltiples a un sustrato utilizando la deposición por combustión. En tales formas de realización, pueden combustionarse múltiples mezclas reactivas y/o precursores. Además, pueden utilizarse múltiples tipos de material combustionado no vaporizado para formar los recubrimientos múltiples.

La Fig. 3 es una vista simplificada de un dispositivo mejorado 10' utilizado para llevar a cabo la deposición por llama según una forma de realización de ejemplo. Un gas de combustión 302 (p. ej., un gas de combustión de propano-aire) es alimentado al dispositivo 10' al igual que un precursor de base acuosa adecuado 304 (p. ej., a través del mecanismo de inserción 306). La nebulización del precursor (308) y por lo menos la evaporación parcial del precursor (310) se produce dentro del dispositivo 10'. Allí la llama 18' puede considerarse como incluyendo múltiples zonas. Tales zonas corresponden a la zona de reacción química 312 (p. ej., donde pueden darse la reducción, la oxidación, y/o similares), la zona de nucleación 314, la zona de coagulación 316 y la zona de aglomeración 318. Por supuesto, debe entenderse que tales zonas de ejemplo no son discretas y que uno o más de los procesos anteriormente indicados pueden comenzar, continuar, y/o terminar a lo largo de una o más de las demás zonas.

La materia particulada 320 comienza a formarse dentro de la llama 18' y se desplaza hacia abajo hacia la superficie 26 del sustrato 22 a recubrir, resultando en el crecimiento de la película 322. Como se entenderá a partir de la Fig. 3, el material combustionado comprende un material no vaporizado (p. ej., un material particulado), que también está por lo menos parcialmente en forma de partículas cuando entra en contacto con el sustrato 22. Para depositar el recubrimiento, el sustrato 22 puede desplazarse (p. ej., en la dirección del vector de velocidad V). Por supuesto, debe entenderse que la presente invención no se limita a ningún vector de velocidad concreto, y que otras formas de realización de ejemplo pueden implicar el uso de múltiples dispositivos 10' para recubrir diferentes partes del sustrato 22, pueden implicar desplazar un único dispositivo 10' manteniendo el sustrato en una posición fija, etc.

A continuación, se divulgan a modo de ejemplo los ejemplos adicionales que no se incluyen en las reivindicaciones:

1. Un procedimiento para aplicar un recubrimiento a un sustrato utilizando la deposición por combustión, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un sustrato que tenga por lo menos una superficie a recubrir;
seleccionar un reactivo y un medio portador y mezclar el reactivo y el medio portador para formar una mezcla reactiva, siendo seleccionado el reactivo de manera que por lo menos una parte del reactivo forme el recubrimiento;
introducir un precursor de base acuosa para ser combustionado con la mezcla reactiva, siendo el precursor de

base acuosa una sal orgánica de titanio;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la mezcla reactiva y el precursor de base acuosa para formar un material combustionado; y
proporcionar el sustrato en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato,
en el que el recubrimiento depositado comprende óxido de titanio.

2. El procedimiento de 1, en el que el sustrato es un sustrato de vidrio, y el recubrimiento comprende Ti02.

3. El procedimiento 1, en el que el precursor de base acuosa es bis(lactato de amonio)dihidróxido de titanio (IV) (aq).

4. El procedimiento 1, en el que el precursor es una sal de ácido oxálico de titanio.

5. El procedimiento de 4, en el que el precursor es oxalato de titanil de potasio o $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$.

6. El procedimiento de 1, en el que el precursor es una sal soluble en agua de acetato de titanio y/o citrato de titanio.

7. Un procedimiento para aplicar recubrimientos múltiples a un sustrato utilizando la deposición por combustión, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un sustrato de vidrio que tenga por lo menos una superficie a recubrir;
formar una primera mezcla reactiva que incluye un primer reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del primer reactivo forme un primer recubrimiento;
formar una segunda mezcla reactiva que incluye un segundo reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del segundo reactivo forme un segundo recubrimiento;
introducir por lo menos un precursor de base acuosa para ser combustionado, siendo el precursor de base acuosa una sal orgánica de titanio;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la primera mezcla reactiva para formar un primer material combustionado, comprendiendo el primer material combustionado un material no vaporizado;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la segunda mezcla reactiva para formar un segundo material combustionado, comprendiendo el segundo material combustionado un material no vaporizado; y
proporcionar el sustrato en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el primer material combustionado y el segundo material combustionado formen un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, respectivamente, directa o indirectamente, sobre el sustrato, en el que los recubrimientos depositados comprenden óxido de titanio.

8. El procedimiento de 7, en el que el sustrato es un sustrato de vidrio.

9. El procedimiento de 7, que comprende adicionalmente depositar recubrimientos alternos para formar un recubrimiento de AR multicapa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aplicar un recubrimiento a un sustrato utilizando deposición por combustión, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un sustrato que tenga por lo menos una superficie a recubrir;
seleccionar un reactivo y un medio portador y mezclar el reactivo y medio portador para formar una mezcla reactiva, siendo seleccionado el reactivo de manera que por lo menos una parte del reactivo forme el recubrimiento;
introducir un precursor de base acuosa para ser combustionado con la mezcla reactiva, siendo el precursor de base acuosa una sal orgánica de titanio;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la mezcla reactiva y del precursor de base acuosa para formar un material combustionado; y
proporcionar el sustrato en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato,
en donde el recubrimiento depositado comprende óxido de titanio, en donde el precursor de base acuosa es bis(lactato de amonio)dihidróxido de titanio (IV) (aq) o en donde el precursor es una sal de ácido oxálico de titanio y preferentemente en donde el precursor es oxalato de titanil de potasio o $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un sustrato de vidrio y el recubrimiento comprende TiO_2.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente depositar capas alternas de SiO_2 y TiO_2 para formar un recubrimiento de AR multicapa sobre el sustrato de vidrio.

4. Un procedimiento para aplicar recubrimientos múltiples a un sustrato utilizando la deposición por combustión, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un sustrato de vidrio que tenga por lo menos una superficie a recubrir;
formar una primera mezcla reactiva que incluye un primer reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del primer reactivo forme un primer recubrimiento;
formar una segunda mezcla reactiva que incluye un segundo reactivo seleccionado de manera que por lo menos una parte del segundo reactivo forme un segundo recubrimiento;
introducir por lo menos un precursor de base acuosa para ser combustionado, siendo el precursor de base acuosa una sal orgánica de titanio;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la primera mezcla reactiva para formar un primer material combustionado, comprendiendo el primer material combustionado un material no vaporizado;
combustionar, utilizando por lo menos una llama, por lo menos una parte de la segunda mezcla reactiva para formar un segundo material combustionado, comprendiendo el segundo material combustionado un material no vaporizado; y
proporcionar el sustrato en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el primer material combustionado y el segundo material combustionado formen un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, respectivamente, directa o indirectamente, sobre el sustrato,
en donde los recubrimientos depositados comprenden óxido de titanio, en donde la sal es una sal soluble en agua de acetato de titanio y citrato de titanio.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el sustrato es un sustrato de vidrio.

6. El procedimiento de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente depositar recubrimientos alternos para formar un recubrimiento de AR multicapa.

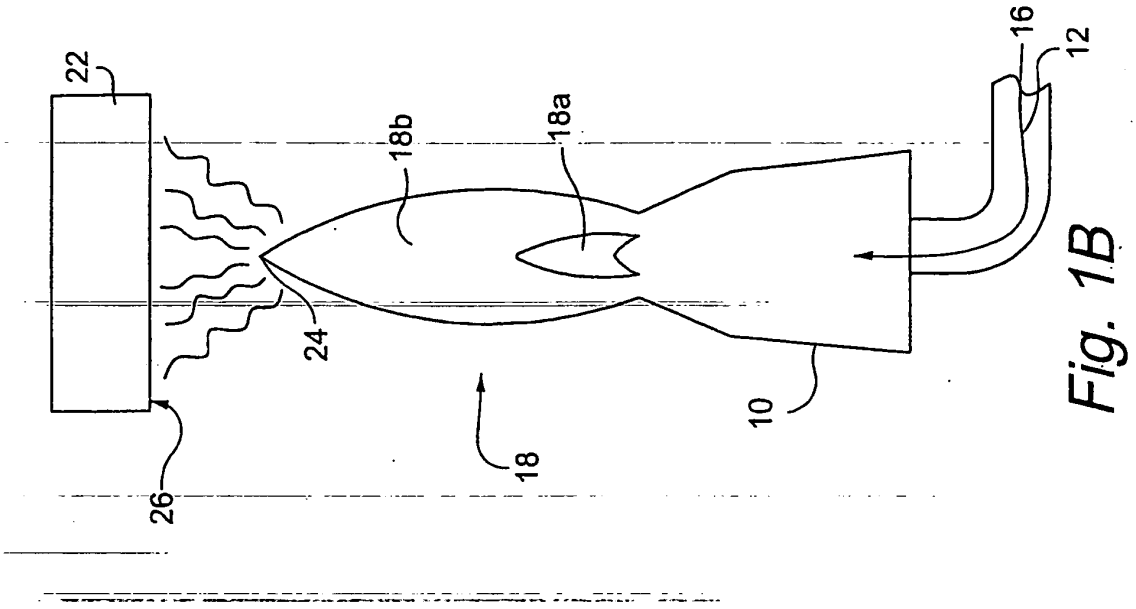

Fig. 1B

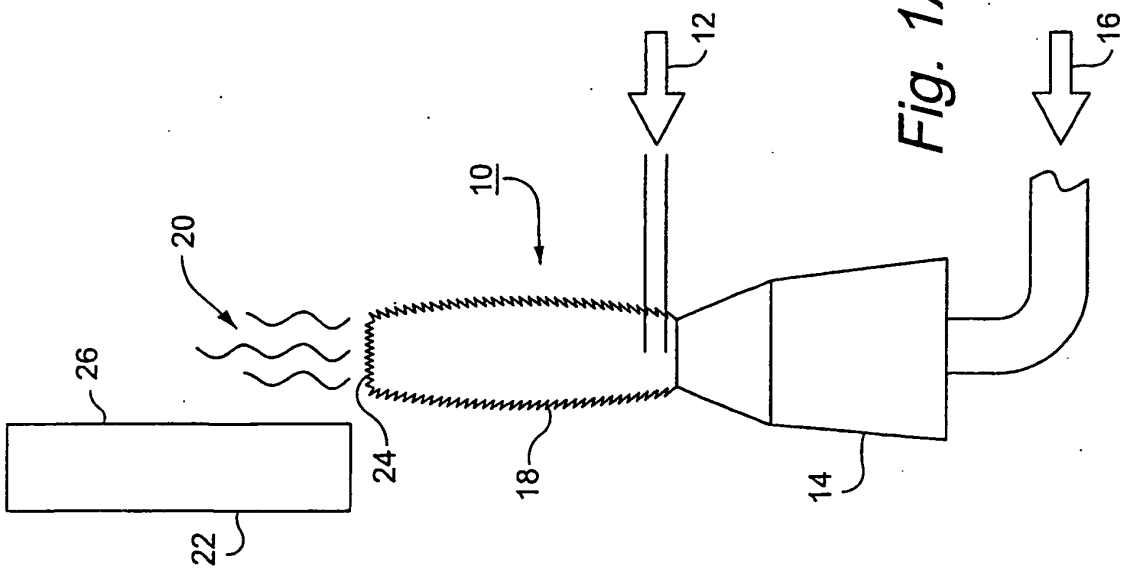

Fig. 1A

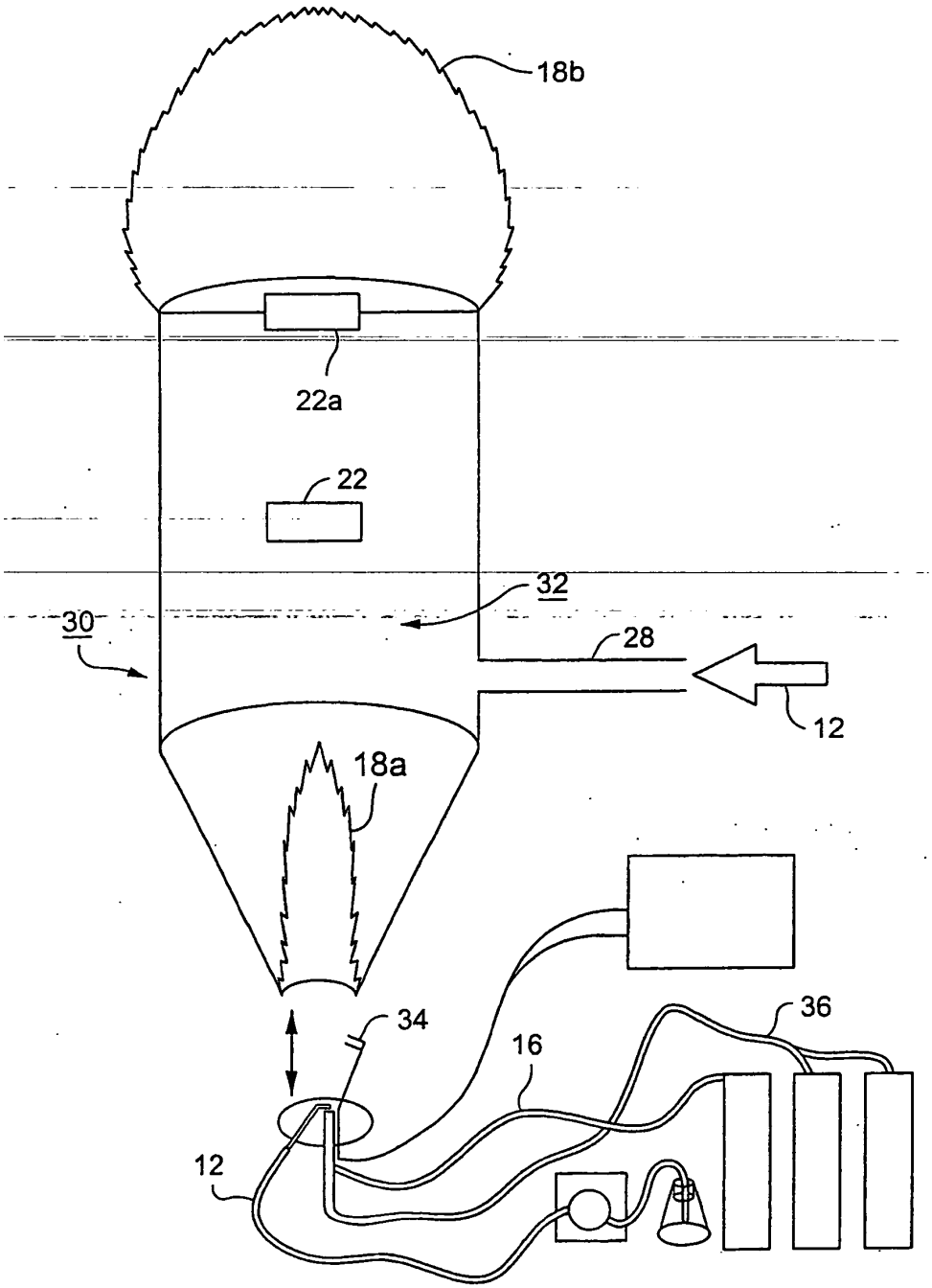

Fig. 1C

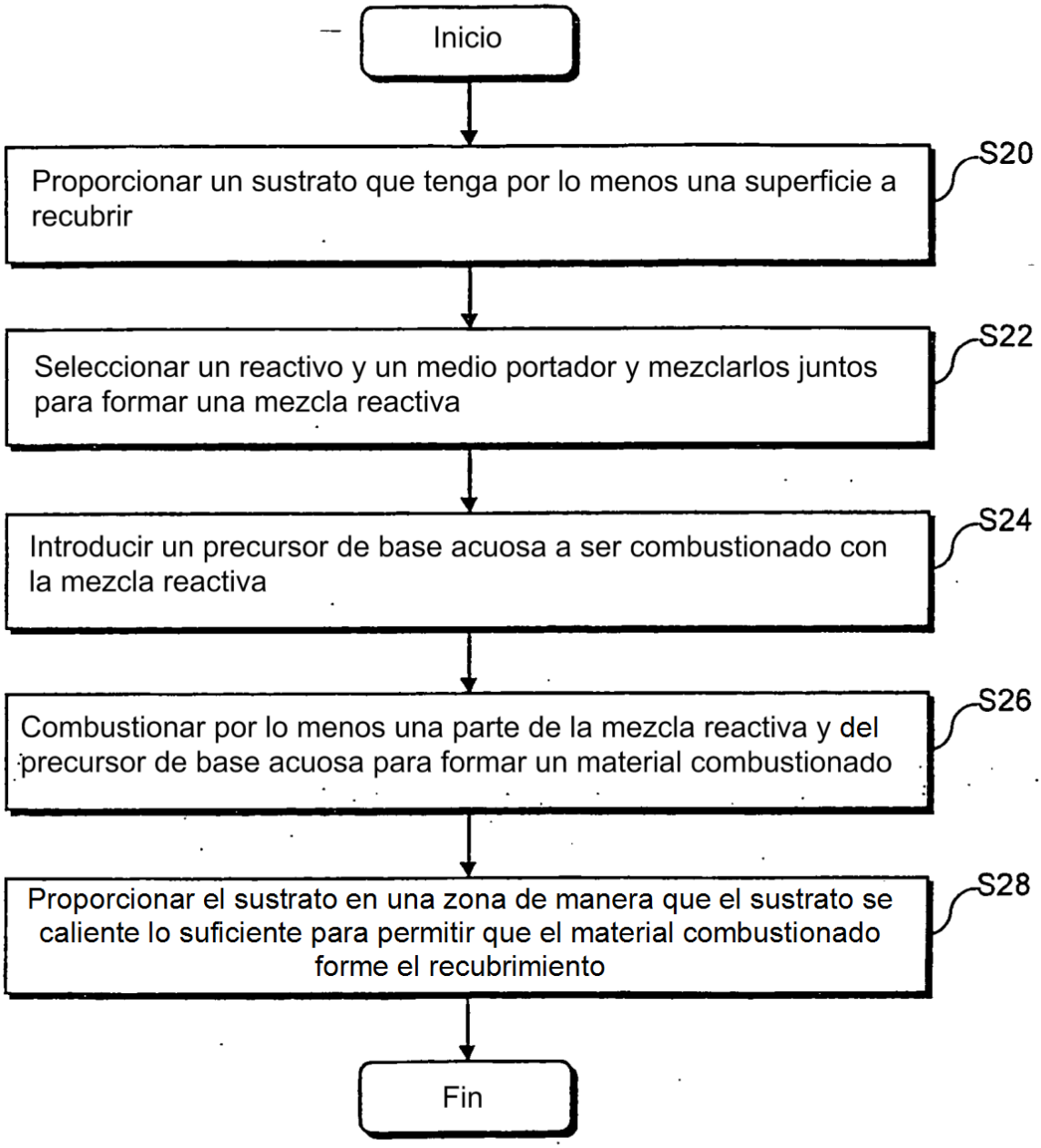
Inicio
Proporcionar un sustrato que tenga por lo menos una superficie a recubrir
S20
Seleccionar un reactivo y un medio portador y mezclarlos juntos para formar una mezcla reactiva
S22
Introducir un precursor de base acuosa a ser combustionado con la mezcla reactiva
S24
Combustionar por lo menos una parte de la mezcla reactiva y del precursor de base acuosa para formar un material combustionado
S26
Proporcionar el sustrato en una zona de manera que el sustrato se caliente lo suficiente para permitir que el material combustionado forme el recubrimiento
S28
Fin

FIG. 2

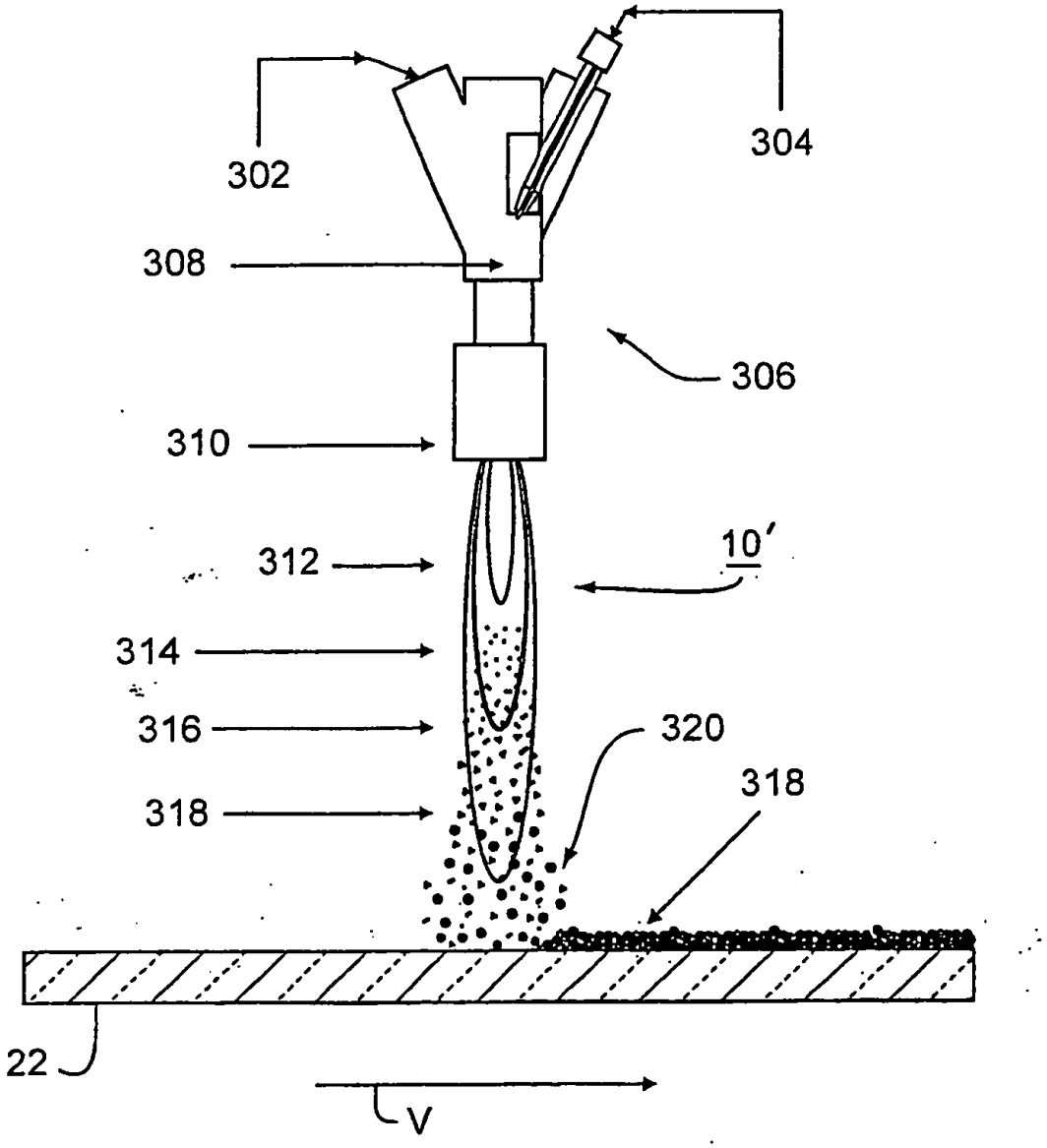

FIG. 3