



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 336 762**

⑤1 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑨6 Número de solicitud europea: **00119591 .6**
⑨6 Fecha de presentación : **07.09.2000**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1092689**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2001**

⑤4 Título: **Capas transparentes conductoras y procedimiento para su fabricación.**

③0 Prioridad: **11.10.1999 DE 199 48 839**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2010

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2010

⑦3 Titular/es: **Applied Materials GmbH & Co. KG.**
Siemensstrasse 100
63755 Alzenau, DE

⑦2 Inventor/es: **Stollenwerk, Johannes;**
Koppel, Andreas y
Bender, Marcus

⑦4 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Capas transparentes conductoras y procedimiento para su fabricación.

5 La invención se refiere a capas transparentes conductoras conforme al preámbulo de la reivindicación 1 así como a un procedimiento para la fabricación de estas capas transparentes conductoras conforme al preámbulo de la reivindicación 6.

10 Las capas transparentes conductoras se utilizan hoy frecuentemente en la técnica de visualización, en la optoelectrónica así como vidrio arquitectónico. A este respecto se pretende por un lado una transmisión lo más alta posible en el intervalo espectral visible y por otro lado una conductividad lo más alta posible o una resistencia superficial lo más baja posible. Como medida de la calidad de las capas transparentes conductoras puede utilizarse el factor de calidad de Haacke $\Phi_{TC} = T^{10}/R_s$, definido en Journal of Applied Physics, vol. 47, páginas 4086 a 4089 (1976). Aquí significan T la transmisión óptica de la capa (como fracción de la radiación incidente) y R_s la resistencia superficial en Ω_{cd} . Así, 15 por ejemplo una capa con una transmisión del 90% y una resistencia superficial de $3 \Omega_{cd}$ posee un factor de calidad de Haacke de $0,116 \Omega^{-1}$. Una capa con una transmisión del 80% y una resistencia superficial de $5 \Omega_{cd}$ posee un factor de calidad de Haacke de $0,021 \Omega^{-1}$.

20 Otra propiedad importante de un sistema de capas semejante es su corrosibilidad. Esta depende de su composición química y de su espesor. Para un tiempo de corrosión corto y buena agudeza de bordes es importante que el espesor de capa sea lo menor posible, es decir que ascienda a menos de 100 nm.

25 Para la consecución de factores de calidad elevados es ventajoso combinar sistemas de capas de capas oxídicas y metálicas. Así, es conocido el intercalar capas de plata muy finas entre capas oxídicas delgadas. Mediante el intercalado entre capas oxídicas por un lado se estabiliza y se protege la capa de plata, por otra parte se reduce simultáneamente su reflexión y de este modo se eleva la transmisión. Estas combinaciones de capas poseen además la ventaja de un pequeño espesor total de capas, concretamente 100 nm o menos, comparado con una capa de óxido de indio-estaño con resistencia superficial comparable que presenta un espesor superior a 500 nm (S. H. Shin y coautores, Thin Solid Films 341 (1999) 225 - 229). Por consiguiente pueden establecerse procesos de corrosión, como los que son habituales 30 en la fabricación de pantallas, más rápidos y con menor socavación.

Tales sistemas de capas están descritos p.ej. en los documentos: EP 0 599 071 A1, JP 10062602 A y en el artículo de K. K. Choi y coautores, Thin Solid Films 341 (1999) 152 - 155.

35 En el documento EP 0 599 071 A1 se describe un sistema de capas con la secuencia de capas de óxido de indio-estaño, plata o distintas aleaciones de plata, óxido de indio-estaño. Mediante acondicionamiento térmico de una hora a 300°C pueden fabricarse capas con una resistencia superficial de $3,2 \Omega_{cd}$ y simultáneamente buena transmisión en el intervalo visible. Para las longitudes de onda de 435, 545 y 610 nm resulta un factor de calidad de Haacke medio de 0,006. Sin embargo es un inconveniente el tratamiento térmico posterior necesario para las aplicaciones de visualización, pues esto significa un paso de trabajo adicional. 40

En el documento JP 10062602 A se describe un sistema de capas similar. Aquí se inserta una capa de plata delgada con al menos una adición de oro del 1,5% at. entre capas de óxido compuestas por óxido de estaño y óxido de indio así como pequeñas adiciones de otros óxidos. Con ello se obtienen capas con una resistencia superficial de $4 - 20 \Omega_{cd}$ y elevada transmitancia a 550 nm. Los elevados costes por la adición de oro y la relativamente alta resistencia superficial 45 deben considerarse como inconvenientes.

En Thin Solid Films 341, K. K. Choi y coautores describen un sistema de capas compuesto por óxido de indio-estaño seguido de un capa de plata y como capa de cubierta nuevamente óxido de indio-estaño. Para mejorar la conductividad las capas de óxido de indio-estaño se depositan a 200°C, la capa de plata sin embargo a temperatura ambiente. Sin embargo mediante el calentamiento antes de la deposición de la segunda capa de óxido de indio-estaño se influye inapropiadamente en las propiedades de la capa de plata en lo referente a transmisión óptica y conductividad eléctrica. En el mejor caso se consiguen capas con una resistencia superficial de $4 \Omega_{cd}$ y una transmisión del 90% a 550 nm. 50

55 Se sabe además que con la elección especial de los materiales y de los parámetros de recubrimiento pueden fabricarse sistemas de capas conductoras transparentes con $2,93 \Omega_{cd}$ y valores de transmisión (medidos frente a aire) de 89,2% a 435 nm, 92,4% a 545 nm y 82,2% a 610 nm con un espesor de capas total de 86,5 nm. Este conductor transparente posee para las tres longitudes de onda indicadas un factor de calidad de Haacke medio de $0,104 \text{ ohm}^{-1}$.

60 En el campo de las pantallas para pantallas de LCD planas de gran superficie o monitores de ordenador con diagonales de imagen preferiblemente mayores de 17" se necesitan ahora electrodos transparentes con resistencia superficial todavía más baja con transmitancia simultáneamente alta en el intervalo visible, es decir un factor de calidad de Haacke elevado. Esto es por el tamaño de imagen que requiere elevada resolución y elevado número de píxeles así como por la mayor velocidad de estas pantallas. Estos requisitos ya no pueden conseguirse con los procedimientos 65 conocidos hasta ahora.

ES 2 336 762 T3

La presente invención se pone por objetivo solventar los inconvenientes del estado de la técnica, en especial conseguir una resistencia superficial todavía baja con un factor de calidad de Haacke elevado.

Este objetivo se consigue mediante un sistema de capas conforme a la reivindicación 1 así como mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 6. Las reivindicaciones subordinadas describen otras realizaciones preferidas de la invención.

Un sistema de capas según la invención conforme a la reivindicación 1 comprende al menos 2 capas de óxido y una capa de plata dispuesta entre medias y presenta una resistencia superficial de menos de $2,9 \Omega_{cd}$, preferiblemente $2,5 \Omega_{cd}$ y menos, con un factor de calidad de Haacke promedio a las longitudes de onda de 435, 545 y 610 nm mayor de $0,085 \Omega_{cd}$.

A este respecto es adecuado por motivos de la neutralidad de color que a una resistencia superficial de $2,5 \Omega_{cd}$ la transmisión óptica a 435 nm ascienda al menos al 89%, a 545 nm al menos al 88% y a 610 nm al menos al 75%. Con ello se garantiza que el recubrimiento parezca lo más neutro posible al examinarlo.

Se consiguen resultados especialmente buenos si el espesor de las dos capas de óxido se escoge ventajosamente inferior a 50 nm, preferiblemente entre 30 y 40 nm, y el espesor de la capa de plata inferior a 20 nm, preferiblemente de 15 nm.

El efecto de eliminación del reflejo de las capas de óxido es especialmente bueno si la capa de óxido contiene además de indio de 5 a 10% at. de cerio.

La estabilidad de la capa de plata se incrementa por adición de hasta 10% en peso de cobre. Se muestran especialmente eficaces adiciones de 0,5 a 3% en peso y en especial de 0,5 a 1%.

En la fabricación del sistema de capas descrito es decisivo, como se describe en la reivindicación 6 y otras reivindicaciones dependientes, que la aplicación de la segunda capa de óxido no se realice con pulverización con CC pura sino con una pulverización con CC pulsada o con una pulverización con CC con superposición de CA. La superposición de CA se produce por ejemplo acoplando la señal de salida a través de un filtro sobre la fuente de pulverización alimentada con un suministro de corriente CC. Otra posibilidad consiste por ejemplo en modular o hacer intermitente (choppem) el suministro de corriente CC. Son posibles pues distintas modulaciones.

La frecuencia de CA debe encontrarse entre 1 y 50 MHz, preferiblemente entre 10 y 20 MHz, para conseguir resultados especialmente buenos.

Además, ventajosamente la proporción de CA, definida por la relación de las potencia de CC y CA alimentadas, se ajusta a entre el 10 y el 90%, preferiblemente entre el 30 y el 50%.

Resulta especialmente adecuada una densidad total de potencia (CA y CC) de 1 a 3 W/cm^2 , preferiblemente de 2 a $2,2 \text{ W/cm}^2$.

Como método de pulverización se prefiere la pulverización con magnetrón.

Las ventajas de este procedimiento pueden resumirse como sigue:

Con la obtención de la buena conductividad de la capa de plata fina mediante el tipo de aplicación de la segunda capa de óxido puede mantenerse alta la transmisión óptica. Sin el procedimiento conforme a la invención tendría que aumentarse el espesor de la capa de plata para la consecución de esta conductividad, lo que inevitablemente conduciría a una clara disminución de la transmisión y con ello a un claro empeoramiento del factor de calidad de Haacke.

La fabricación de tales capas mediante el procedimiento conforme a la invención se describirá ahora en el Ejemplo siguiente.

Los substratos de vidrio de vidrio flotado fino o vidrio de máquina habitual se limpian de forma habitual y se introducen entonces en una instalación de pulverización. Se practica el vacío con bomba en la cámara de vacío y tras alcanzar el vacío necesario se comienza con la pulverización sobre ellos de la primera capa de óxido de óxido de indio y cerio. Esta capa de óxido se despolva de modo parcialmente reactivo con una diana de óxido, es decir en una atmósfera de argón de aprox. $2,2 \times 10^{-3} \text{ hPa}$ con una adición de oxígeno del 5% como máximo. Este proceso de pulverización es un proceso de CC puro. Las tasas de pulverización típicas son de 5 a $8 \text{ nmxm/minxcm}^2\text{W}$. A continuación se realiza la pulverización de la capa de plata con un proceso de CC puramente no reactivo. Aquí las tasas de pulverización típicas se encuentran en 12 a $15 \text{ nmxm/minxcm}^2\text{W}$. A esta le sigue la pulverización de la segunda capa de óxido con una pulverización con CC con superposición de CA. A este respecto la proporción de CA, definida por la relación de las potencias de CC y CA alimentadas, se encuentra entre el 30 y el 50%. La frecuencia de la CA se encuentra en 13,56 MHz. Tras la finalización del proceso de pulverización los vidrios recubiertos se extraen al aire mediante una esclusa o mediante inundación de la cámara. En un proceso de corrosión subsiguiente se estructuran entonces los substratos y se procesan adicionalmente para obtener las pantallas.

ES 2 336 762 T3

A continuación se ilustra la invención con las Figuras 1 y 2 mediante ejemplos de realización.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente y en sección transversal un sistema de capas conforme a la invención

5 La Fig. 2 muestra la transmisión óptica medida en el intervalo espectral visible frente a aire de un sistema de capas conforme a la invención con una resistencia superficial de $2,5 \Omega_{\text{cd}}$.

10 En la Fig. 1 significan 1 el substrato de vidrio sobre el que se aplica el sistema de capas conforme a la invención, 2 una capa de óxido de indio-cerio, 3 una capa de plata dopada con cobre y 4 una capa de óxido de indio-cerio final.

El substrato de vidrio 1 es por ejemplo un vidrio flotado comercial con un espesor de 1,1 mm. Pero también pueden utilizarse otros espesores de vidrio y otros vidrios, p.ej. vidrio de máquina.

15 Sobre él se deposita mediante pulverización con CC parcialmente reactiva de una diana de óxido compuesta por preferiblemente 90 a 95% at. de indio y 5 a 10% at. de cerio una capa de óxido 2 con el espesor geométrico de 30 a 37 nm.

20 Sobre esta capa de óxido 2 se aplica una capa de plata 3 con adición de 0,5 a 10% de cobre, preferiblemente de 0,5 a 3% y en especial de 0,5 a 1%, de cobre, con un espesor de 15 nm en un proceso de pulverización con CC puro en una atmósfera de argón.

25 Sobre la capa 3 de plata/cobre se deposita directamente una segunda capa 4 de óxido de indio-cerio, igualmente con el espesor geométrico de 30 a 37 nm. Esto se realiza sin embargo con un proceso de pulverización con CC con superposición de CA. A este respecto la proporción de CA, definida por la relación de las potencias de CC y CA alimentadas, se encuentra entre el 10 y el 90%, preferiblemente entre el 30 y el 50%. La frecuencia de la CA se encuentra en 1 y 50 MHz, preferiblemente entre 10 y 20 MHz.

30 Opcionalmente después de la capa de plata/cobre puede aplicarse una capa protectora de óxidos de aleaciones de titanio o níquel mediante pulverización con magnetron de CC.

35 En la Fig. 2 está representada la transmitancia óptica (medida frente a aire) de un sistema de capas conforme a la invención con una resistencia superficial de $2,5 \Omega_{\text{cd}}$ en función de las longitudes de onda en el intervalo espectral de 400 a 800 nm. A 435 nm se alcanza un 89,8%, a 545 nm un 88,4% y a 610 nm un 75,4%. El factor de calidad de Haacke en estas tres longitudes de onda asciende a $0,092 \Omega^{-1}$.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de capas transparentes conductoras con dos capas (2, 4) de óxido y una capa (3) de plata dispuesta entre medias sobre un sustrato (1), **caracterizado** porque la segunda capa (4) de óxido se aplica mediante una pulverización con CC pulsada o mediante una pulverización con CC con superposición de CA sobre la capa (3) de plata de modo que la resistencia superficial R_s ascienda a $< 2,9 \Omega_{cd}$, preferiblemente a $< 2,5 \Omega_{cd}$ y menos, y con ello se consigue un factor de calidad de Haacke medio del sistema de capas ($\Phi_{TC} = T^{10}/R_s$) $> 0,085 \Omega^{-1}$ para las longitudes de onda de 435, 545 y 610 nm.

2. Sistema de capas conforme a la reivindicación 1, **caracterizada** porque a una resistencia superficial de $2,5 \Omega_{cd}$ la transmitancia T a 435 nm asciende al menos al 89%, a 545 nm al menos al 88% y a 610 nm al menos al 75%.

3. Sistema de capas conforme a alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el espesor del sistema de capas asciende a < 100 nm, preferiblemente a 80 a 90 nm, encontrándose el espesor de la capa (3) de plata en < 20 nm, preferiblemente en 15 nm, y el espesor de las dos capas de óxido (2, 4) en < 50 nm, preferiblemente entre 30 y 40 nm.

4. Sistema de capas conforme a alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque las capas de óxido (2, 4) contienen indio y cerio, preferiblemente de 90 a 95% at. de indio y 5 a 10% at. de cerio.

5. Sistema de capas conforme a alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la capa (3) de plata contiene hasta 10% en peso de cobre, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3% y en especial de 0,5 a 1%.

6. Procedimiento para la fabricación de un sistema de capas transparentes conductoras conforme a alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la aplicación de la segunda capa (4) de óxido se utiliza una pulverización con CC pulsada o una pulverización con CC con superposición de CA.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, **caracterizado** porque se efectúa una superposición de CA con una frecuencia entre 1 y 50 MHz, preferiblemente entre 10 y 20 MHz.

8. Procedimiento conforme a la reivindicación 6 y 7, **caracterizado** porque la proporción de CA, definida por la relación de las potencias de CC y CA alimentadas, se encuentra entre el 10 y el 90%, preferiblemente entre el 30 y el 50%.

9. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, 7 y 8, **caracterizado** porque la densidad total de potencia (CA y CC) se encuentra en el intervalo de 1 a 3 W/cm², pero preferiblemente de 2 a 2,2 W/cm².

10. Procedimiento conforme a la reivindicación 6 a 9, **caracterizado** porque como procedimiento de pulverización se escoge la pulverización con magnetron.

11. Uso del sistema de capas transparentes conductoras conforme a la reivindicación 1 a 5 como electrodo transparente para pantallas de gran superficie, habiéndose fabricado aquel según el procedimiento conforme a las reivindicaciones 6 a 10.

Fig.1

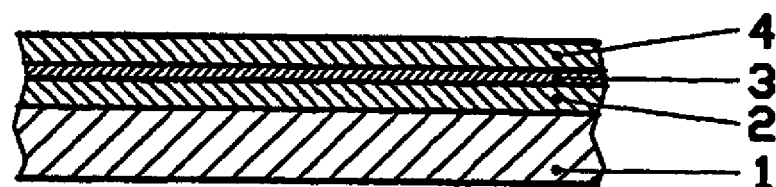


Fig.2

