

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|---------|--|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO 477.282 | (10) A1 |
| (21) | (23) FECHA DE PRESENTACION 30 ENE. 1978 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|--|--|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO 873.451 | (32) FECHA 30 de enero de 1.978 | (33) PAIS EE.UU. de A. |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G03C | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| (54) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar películas de estannato de cadmio | | |
| (71) SOLICITANTE (S) AMERICAN CYANAMID COMPANY. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Wayne, New Jersey, EE.UU. de A. | | |
| (72) INVENTOR (ES) Gottfried Haacke. | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| (74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO. | | |

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar películas de estannato de cadmio (Cd_2SnO_4) eléctricamente conductoras, útiles como electrodos transparentes para lentes electrocrómicos; exhibidores de ventana por cuyo término se entienden las ventanas per se, tales como ventanas ahumadas en un almacén o ventanas veladas para baño; exhibidores de cristal líquido, tales como esferas de reloj y otros diseños alfanuméricos; células solares; revestimientos termo-reflexivos para dispositivos de conversión de energía solar; y similares.

Más particularmente, esta invención se relaciona con una técnica mejorada, fiable y económica, para la deposición de películas de estannato de cadmio.

Hasta el presente, las películas de estannato de cadmio eléctricamente conductoras han sido preparadas por deposición de modelos en polvo de estannato de cadmio, prensados en caliente, usando deposición electrónica de radio-frecuencia (RF), como se muestra en la patente USA No. 3.811.953 de A.J.Nozik. Para esta técnica, el polvo de estannato de cadmio ha de sintetizarse primeramente por coahuración de mezclas de CdO y SnO_2 . El polvo se prensa luego en caliente para formar una placa cerámica modelo y se aglomera a una placa soporte adecuada para su montaje en una unidad de deposición electrónica RF.

El prensado en caliente de polvos es complicado y requiere largo tiempo y una instalación costosa. De hecho, si se necesitan tamaños del modelo de un diámetro superior a 30 cm, el costo de la instalación llega a ser prohibitivo. La aglomeración del modelo cerámico a una placa soporte es también complicada y costosa, puesto que la aglomeración debe proporcionar buena conductividad térmica, de modo que el calor generado durante el proceso de deposición electrónica en la superficie

del modelo, pueda separarse fácilmente por refrigeración con agua de la placa soporte.

Incluso con la refrigeración con agua, las placas modelo cerámicas prensadas en caliente no pueden ser usadas para la deposición electrónica a elevadas energías RF. Las altas energías RF calientan la superficie del modelo a temperaturas que causan tensiones internas en las placas cerámicas y eventualmente las destruyen, requiriéndose así frecuentes sustituciones costosas. Sin embargo, las limitaciones sobre la energía RF permisible, restringe la velocidad de deposición de la película. Por tanto, la deposición electrónica de modelos cerámicos es un proceso lento y antieconómico.

De acuerdo con esta invención, se ha descubierto ahora que para la deposición electrónica de películas de estannato de cadmio no se requieren placas modelo con la composición de Cd_2SnO_4 . Así, se ha encontrado ahora que el estannato de cadmio puede formarse también cuando se usa una placa modelo consistente en una aleación metálica de cadmio/estaño. La deposición electrónica de óxidos metálicos binarios a partir de modelos metálicos en un plasma de oxígeno es una técnica conocida denominada generalmente deposición reactiva. De este modo, la preparación de películas de SnO_2 por deposición reactiva se da a conocer por E. Giani y R. Kelly en "A Study of SnO_2 Thin Films Formed by Sputtering and by Anodizing", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121, No. 3, páginas 394-399. Sin embargo, y en lo que se sepa, no ha sido descrita todavía la deposición reactiva con éxito de óxidos ternarios conteniendo dos metales diferentes.

Así, la deposición desde un modelo de aleación metálica, tal como un modelo de cadmio-estaño, es probable que no

5 produjera una película de estannato de cadmio, sino mas bien una película compuesta de una mezcla de uno o ambos metales, per se, y/o uno o mas de los óxidos de los metales. Sin embargo, sorprendentemente, se ha encontrado que pueden obtenerse películas de estannato de cadmio por deposición a partir de modelos metálicos de cadmio/estaño en un plasma de oxígeno, como mas abajo se describirá.

10 Las ventajas de sustituir las placas modelo cerámicas de estannato de cadmio por placas de aleación metálica de Cd/Sn son múltiples. En primer lugar, los modelos metálicos pueden fabricarse facilmente por simple fusión de las cantidades requeridas de cadmio y estaño conjuntamente y moldeando la fusión a placas. No es necesario el costoso prensado en caliente. Igualmente, las placas de aleación metálica pueden
15 maquinarse en cualquier tamaño y forma. La superior resistencia mecánica de las placas metálicas con respecto a las cerámicas hace que la manipulación sea fácil y que no se presente la destrucción por tensiones internas. Además, la elevada conductividad térmica de los metales, en comparación con los productos
20 cerámicos, permite una fácil eliminación del calor de la superficie del modelo durante la deposición electrónica, de modo que la placa metálica puede aglomerarse a la placa soporte con compuestos epoxi conductores facilmente disponibles. No se requiere por tanto los procesos de aglomeración costosos y complicados.

25 Otra ventaja de significación económica, es que los modelos metálicos son electricamente conductores con lo que no es necesaria la deposición electrónica de radio-frecuencia. En su lugar, puede aplicarse la deposición con corriente continua (CC). El suministro de energía para la deposición CC es
30 menos costoso que para la deposición RF, exigiendo así un cos-

to de capital inferior.

Finalmente, puesto que las propiedades mecánicas de los modelos metálicos no dan lugar a una restricción sobre el nivel de energía usado durante la deposición, es posible lograr altas velocidades de deposición. Esto mejora los factores económicos del proceso de deposición al acortar los tiempos totales de preparación.

La relación de cadmio a estaño en las placas modelo metálicas no es muy crítica. Para el compuesto Cd_2SnO_4 , cabría esperar que una relación molar Cd/Sn de 2:1 fuera la mejor, pero se obtienen igualmente buenas propiedades de película (alta conductividad eléctrica y alta transmisión óptica) a partir de modelos que son deficientes en cadmio. La relación molar Cd/Sn puede ser tan baja como de 1,7:1, obteniéndose aún excelentes propiedades conductoras transparentes. Por otro lado, puede usarse adecuadamente una relación Cd/Sn tan elevada como 2,5:1.

El gas de plasma es con preferencia oxígeno puro. Sin embargo, se obtienen propiedades eléctricas y de película óptica aceptables si se usan mezclas de oxígeno y argón u otros gases inertes, tal como nitrógeno.

Una importante etapa en la utilización de modelos metálicos de cadmio/estaño para la deposición electrónica de películas de estannato de cadmio, es el acondicionamiento de la superficie del modelo. Así, las películas preparadas a partir de una placa modelo recientemente preparada contendrán un exceso de CdO como una segunda fase, lo que se traducirá en propiedades eléctricas y ópticas no reproducibles, incluso después de un tratamiento térmico después de la deposición. La razón de esto reside en la deposición preferencial del compo-

nente de cadmio del modelo. La deposición continua que conduce a la separación de 1-10 μm de superficie del modelo pone en equilibrio a la superficie del modelo, tras lo cual se obtienen propiedades conductoras transparentes reproducibles.

5 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

10 Una placa modelo de 12,7 cm de diametro, consistente en una aleación metálica de cadmio/estaño en una relación molar de 2:1, se instala en una cámara de vacío de 45,72 cm de diametro y se deposita electronicamente en un plasma de oxígeno (8 μ de presión) durante 90 minutos sobre un registro con el fin de acondicionar y equilibrar la superficie del modelo. A continuación, se colocan sustratos de sílice de 25,4 mm x 25,4 mm x 1 mm bajo la placa modelo a una distancia del sustrato modelo de 50,8 mm y se reviste con Cd_2SnO_4 a una presión de oxígeno de 8 μ y una potencia RF de 900 vatios. Después de 15 20 minutos, las muestras se separan del registro y se tratan térmicamente a 650°C en una atmosfera de Ar/CdS. Las películas resultantes eran opticamente claras con una resistencia de lámina eléctrica de 2,8 ohm/cuadrado y con una transmitancia luminosa del 84%.

EJEMPLO 2

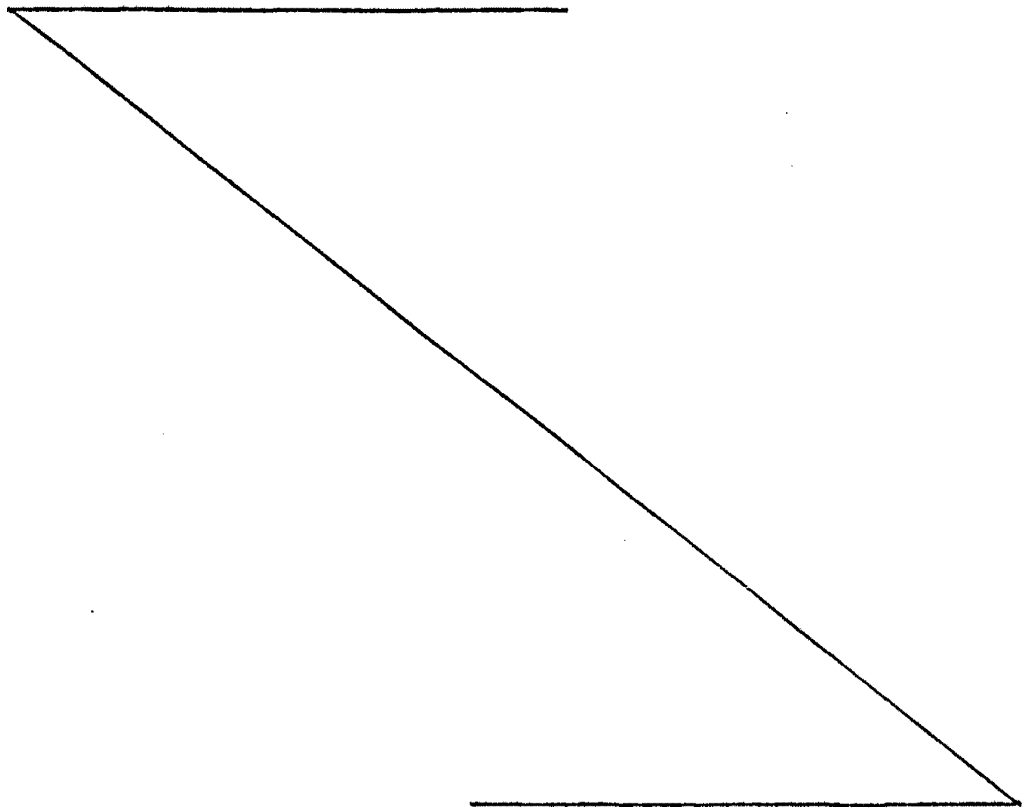
25 Se usa el mismo modelo del ejemplo 1 para revestir un sustrato de 38,1 mm x 25,4 mm consistente en cristal Corning 7059. El tiempo de deposición es de 5 minutos con una potencia RF de 900 vatios. Después del tratamiento térmico, la muestra de película tenía una resistencia de lámina eléctrica de 13,8 ohm/cuadrado y una transmitancia luminosa del 87%.

30 EJEMPLO 3

El modelo anterior de aleación de cadmio/estaño se usa para revestir cuatro sustratos de sílice de 25,4 mm x 25,4 mm x 1 mm. Después de 30 minutos de tiempo de deposición y tratamiento térmico después de la deposición (20 minutos a 650°C en Ar/CdS), las películas tenían una resistencia de lámina eléctrica de 1,8 ohm/cuadrado y una transmitancia luminosa del 82%.

Se obtienen resultados equivalentes a los mostrados en los ejemplos anteriores mediante el uso de la técnica de deposición CC en lugar de RF.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar películas de estannato de cadmio, mediante deposición electrónica con radiofrecuencia o con corriente continua, caracterizado porque comprende depositar electrónicamente el estannato de cadmio a partir de un modelo de aleación metálica de cadmio-estaño que tiene una relación molar de cadmio a estaño de 1,7:1 a 2,5:1 aproximadamente en un plasma de oxígeno.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de cadmio a estaño en la aleación metálica es de 2:1 aproximadamente.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deposición electrónica se efectúa durante un periodo de tiempo suficiente para equilibrar el modelo antes de depositar el estannato de cadmio sobre el sustrato.

20 4.- Procedimiento para preparar películas de estannato de cadmio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ENE 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMEY
D. P. Firmado: J. Suarez Diaz