

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 347 123**

21 Número de solicitud: 200930085

51 Int. Cl.:
C23C 14/35 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **22.04.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2010**

Fecha de la concesión: **12.09.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **22.09.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
22.09.2011

73 Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano 117
28006, Madrid, ES
Universidad de Sevilla (Titular al 50 %)

72 Inventor/es:
Fernández Camacho, María Asunción y
Fortio Godinho, Vanda Cristina

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de recubrimientos mediante pulverización catódica y recubrimiento obtenible mediante dicho procedimiento.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de recubrimientos mediante pulverización catódica y recubrimiento obtenible mediante dicho procedimiento.

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de recubrimientos realizado por deposición de capas mediante pulverización catódica con magnetron en el cual se regula la concentración de gas presente en la atmósfera, la distancia al blanco y la potencia durante la deposición y así controlar la formación de nano-burbujas en la microestructura del recubrimiento obtenido que da lugar a unas determinadas características ópticas como reflectividad y índice de refracción variable. El método permite controlar el índice de refracción manteniendo otras propiedades características del material como composición química, resistencia mecánica y propiedades eléctricas.

Muestra	%N ₂	Grosor (nm)		Densidad Atómica (at/cm ³)	Composición química (at. %)			Propiedades Mecánicas (GPa)	
		SEM	Profil.		RBS			H	Er
					Si	N	O		
S1	20	1100	1058	80·10 ²²	41	47	12	13.6	159.3
S2	50	426	440	37·10 ²²	34	47	19	14.1	149.4
S3	100	395	420	28·10 ²²	35	45	20	9.0	112.9

FIG. 3

ES 2 347 123 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de recubrimientos mediante pulverización catódica y recubrimiento obtenible mediante dicho procedimiento.

5

Objeto de la invención

Procedimiento para preparar recubrimientos con porosidad cerrada a partir de la técnica de pulverización catódica en una cámara de vacío. El método permite controlar la microestructura del recubrimiento a través de la introducción de nano-burbujas (1-50 nm). El control de la microestructura a través de las nano-burbujas determina las propiedades del recubrimiento, tales como su índice de refracción, color, densidad y propiedades mecánicas.

10

El control del índice de refracción del recubrimiento puede conseguirse sin modificar significativamente la estabilidad química, térmica, mecánica y otras propiedades de los recubrimientos.

15

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos y películas delgadas nano-porosas se han estudiado extensamente en los últimos años debido a sus aplicaciones potenciales como catalizadores, sensores, barreras térmicas y dispositivos ópticos como guías de onda, reflectores o filtros (K. Kordás, S. Beke, A. E. Pap, A. Uusimäki, S. Leppävuori, *Optical Materials* 25 (2004) 257). Los sistemas publicados en trabajos anteriores presentan porosidad abierta con canales de porosidad desde la superficie al interior. Por otro lado en un trabajo previo (A. Navid, L. Pilón, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4159) se describe teóricamente la posibilidad de controlar las propiedades ópticas de las películas delgadas de composición similar introduciendo nano-poros de diferente forma, tamaño y distribución espacial. La introducción de poros disminuye el índice de refracción de los recubrimientos.

20

25

Dado por tanto el interés tecnológico de la producción de películas nano-porosas, se han publicado diversos trabajos que controlan la porosidad de las películas delgadas cambiando las condiciones de deposición como la temperatura del sustrato y la composición de la mezcla de gases en la deposición CVD estimulada por plasma (A. Borrás, A. Barranco, A. R. Gonzálves-Elípe, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 5220). La técnica de implantación iónica (P.B. Johnson, P.W. Gilberd, A. Markwiltz, A. Randesepp, I.W.M. Brown, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions With Materials and Atoms* 166 (2000) 121) se ha publicado también previamente como método de introducción de nano-burbujas en materiales pero el espesor afectado está limitado a la profundidad de penetración de los iones.

30

35

La técnica de pulverización catódica o "sputtering" se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase de vapor. Los átomos arrancados viajan hasta la superficie del sustrato y allí se condensan.

40

Esta técnica de deposición permite un fácil escalado al nivel industrial permitiendo la producción a gran escala.

Descripción de la invención

45

El procedimiento objeto de esta invención hace un uso específico bajo unas condiciones controladas de la tecnología de pulverización catódica para preparar recubrimientos de porosidad cerrada controlada a través del control de la composición de la mezcla de gases, la potencia de sputtering ó la distancia al blanco. Cabe destacar que los trabajos previos publican generalmente la formación de porosidad abierta y hasta ahora nunca se ha utilizado la formación de porosidad cerrada (nano-burbujas) en recubrimientos preparados por pulverización catódica. En la presente invención los nano-poros se forman directamente durante el crecimiento del recubrimiento que puede por tanto fabricarse del espesor deseado.

50

El procedimiento objeto de esta invención hace un uso específico, bajo unas condiciones controladas, de la técnica de deposición mediante pulverización catódica, permitiendo controlar la microestructura de los recubrimientos y a través de estas características ópticas y mecánicas. El sistema dispone de una cámara de ultra-alto-vacío con un sistema de bombeo, entrada de gases de N₂ y argón, un magnetrón, una fuente (de radio frecuencia), medidores de presión y válvulas de ultra-alto-vacío.

55

Gracias a la utilización de este procedimiento se puede llegar a inducir la formación de una microestructura que comprende la porosidad cerrada (nano-burbujas) antes descrita en distintos tipos de materiales como por ejemplo oxinitruro de silicio, nitruro de silicio, silicio puro; siendo éste material depositado dependiente del material utilizado en el blanco y de la selección del gas o gases presentes en la atmósfera en la que se realiza la deposición. Dicha microestructura se forma cuando el proceso de pulverización catódica se realiza en atmósferas ricas en gases como N₂ ó He. Este tipo de porosidades cerradas varía el índice de refracción de las capas depositadas en un gran rango de valores, lográndose sin tener que modificar significativamente la composición química o la estabilidad mecánica o química del material depositado; así pues, manipulando la presencia de dichas nano-burbujas se pueden formar microestructuras específicas que den lugar a unas determinadas características ópticas.

60

65

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista de la microestructuras de las capas de oxinitruro de silicio.

Figura 2.- Muestra un detalle de la capa de oxinitruro de silicio depositada con 100% de atmósfera de N₂.

Figura 3.- Muestra una tabla que relaciona cantidad de N₂, densidad atómica, grosor, composición química y características mecánicas de las capas de oxinitruro de silicio.

Figura 4.- Muestra una tabla que relaciona cantidad de N₂, índice de refracción y grosor.

Figura 5.- Muestra una vista de la microestructura de las capas de silicio depositadas en atmósfera de He.

Realización preferente de la invención

En un ejemplo de realización de la invención se realiza una deposición de recubrimientos de oxinitruro de silicio con porosidad cerrada controlada.

Síntesis: La deposición de estas capas se ha realizado utilizando un blanco de silicio puro (Kurt J. Lesker 99.999%) en una atmósfera de N₂ y argón. Previamente a la deposición se hace alto vacío en la cámara con calentamiento de las paredes para alcanzar vacíos residuales en el rango de 1×10^{-4} Pa. Para la producción de recubrimientos con diferente porosidad se han empleado mezclas con diferentes fracciones de N₂/(N₂+Ar) (de 0 a 100% N₂) manteniendo constante la presión total en 1.33 Pa y una distancia sustrato-blanco de 10 cm. Se ha utilizado una fuente de radio frecuencia a una potencia de 150 W.

Análisis microestructural y propiedades: La microestructura de estos recubrimientos ha sido estudiada por las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de los diagramas de difracción indica que los recubrimientos producidos de este modo son amorfos. En las figuras 1 y 2 se presentan micrografías de los recubrimientos preparados a diferentes porcentajes de N₂. Variando el porcentaje de N₂ se obtienen diferentes microestructuras. Estas diferencias en la microestructura creada y definida mediante el control realizado en la distancia al blanco y en la mezcla de gases son las que vienen dadas por la formación de las ya citadas nano-burbujas, que tienen forma esférica y pueden tener un diámetro en el rango que va desde los 3 nm a los 15 nm. Estas nano-burbujas se ven favorecidas en su formación al realizar la deposición en atmósferas de nitrógeno puro, dado que este gas permite un bombardeo de iones con baja energía y también porque la movilidad interatómica es más limitada en los procesos realizados en este tipo de atmósferas que en las deposiciones realizadas en atmósferas con argón.

La composición y densidad de las muestras fue analizada por espectrometría de dispersión de Rutherford (RBS) (Figura 3). Los recubrimientos presentan composición similar. Los espesores medidos por SEM fueron comparados con las densidades obtenidas por RBS (Figura 3). Se llega a la conclusión de que la muestra preparada con 100% N₂ presenta una densidad mas baja debido a la presencia de las nano-burbujas.

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante nanoindentación y no se verifican grandes diferencias entre las muestras.

El índice de refracción de los recubrimientos fue analizado mediante las técnicas de espectroscopia óptica en rango del visible y por elipsometría espectroscópica de ángulo variable. Los recubrimientos presentan diferente índice de refracción (Figura 4) que esta relacionado con su microestructura, ya que presentan composición similar.

Mediante la implementación de este procedimiento se puede manipular la presencia de dichas nano-burbujas o porosidades cerradas para conseguir un índice de refracción en el rango de los valores 1.86-1.60 sin modificación en la composición química del material a depositar.

En un ejemplo de realización de la invención se realiza una deposición de recubrimientos de silicio con porosidad cerrada controlada.

Síntesis: La deposición de estas capas se ha realizado utilizando un blanco de silicio puro (Kurt J. Lesker 99.999%) en una atmósfera de He. Previamente a la deposición se hace alto vacío en la cámara con calentamiento de las paredes para alcanzar vacíos residuales en el rango de 1×10^{-4} Pa. La producción de estos recubrimientos se ha iniciado utilizando un plasma de N₂ que se substituyó gradualmente por un plasma de He en los primeros cinco minutos de deposición. Se ha utilizado una fuente de radio frecuencia a una potencia de 150 W y una distancia blanco-sustrato de 5 cm.

ES 2 347 123 B1

Análisis microestructural y propiedades: La microestructura de estos recubrimientos ha sido estudiada por las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de los diagramas de difracción indica que los recubrimientos producidos de este modo son amorfos. La figura 5 representa la microestructura presentada por este tipo de capas con nano-burbujas de 10 a 30 nm.

5

La composición ha sido evaluada por espectroscopia de fotoemisión de rayos X. Estas capas están constituidas por silicio metálico.

10

El índice de refracción fue analizado por espectroscopia óptica en el rango del visible. Las capas de silicio presentan un índice de refracción de 3.0. La reducción en el índice de refracción comparando con el silicio amorfo es debido a la introducción de las nano-burbujas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de recubrimientos sobre un sustrato por deposición que comprende:

- 5
- la pulverización catódica con magnetrón desde un blanco al sustrato en atmósfera gaseosa controlada para recubrimiento del sustrato

caracterizado porque comprende la regulación de:

- 10
- la concentración de gases en la atmósfera en la que se realiza la deposición, y/o
 - la distancia del sustrato al blanco, y/o
- 15
- la potencia del magnetrón.

2. Procedimiento de obtención de recubrimientos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende argón.

20

3. Procedimiento de obtención de recubrimientos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende N₂.

25

4. Procedimiento de preparación de recubrimientos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende He.

5. Procedimiento de preparación de recubrimientos según reivindicación 1, **caracterizado** porque el blanco comprende un material seleccionado de entre un material metálico, un material semiconductor ó un material cerámico.

30

6. Procedimiento de preparación de recubrimientos según reivindicación 5, **caracterizado** porque el blanco es de silicio puro.

35

7. Recubrimiento obtenible mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque su estructura comprende burbujas de tamaño nanométrico.

40

45

50

55

60

65

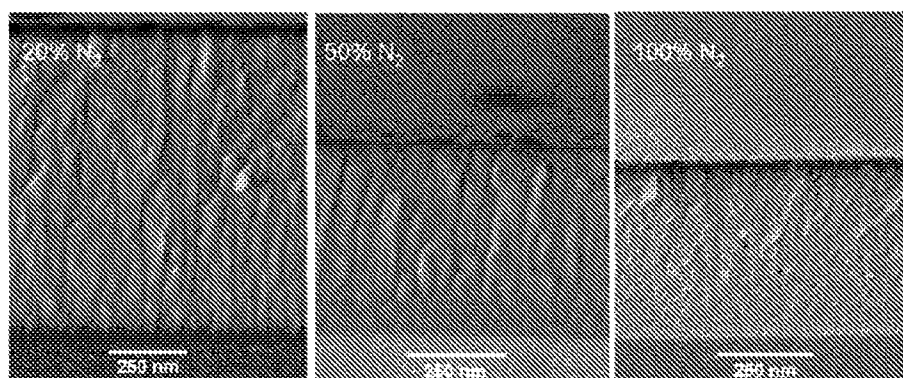


FIG. 1

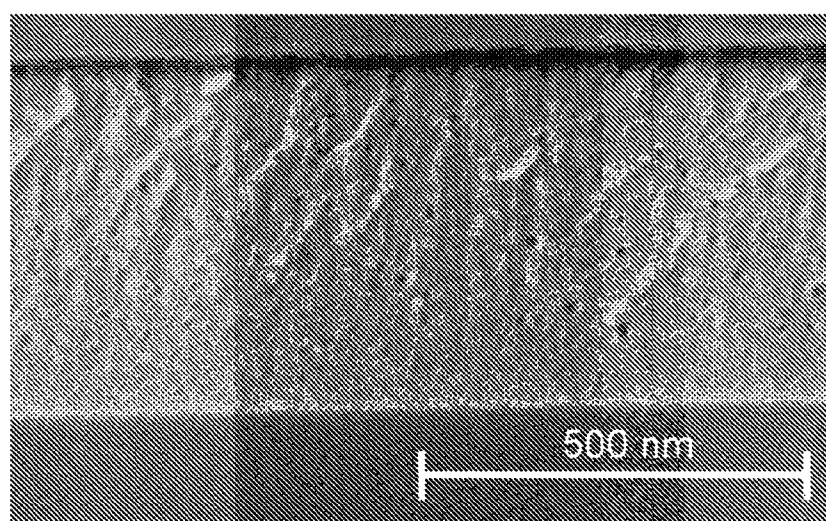


FIG. 2

Muestra	%N ₂	Grosor (nm)		Densidad Atómica (at/cm ²)	Composición química (at. %)			Propiedades Mecánicas (GPa)	
		SEM	Profil.		RBS			H	Er
					Si	N	O		
S1	20	1100	1058	80×10 ¹⁷	41	47	12	13.6	159.3
S2	50	426	440	37×10 ¹⁷	34	47	19	14.1	149.4
S3	100	395	420	28×10 ¹⁷	35	45	20	9.0	112.9

FIG. 3

% N ₂	n	Grosor (nm)
20	1.76	1160
50	1.68	524
100	1.60	424

FIG. 4

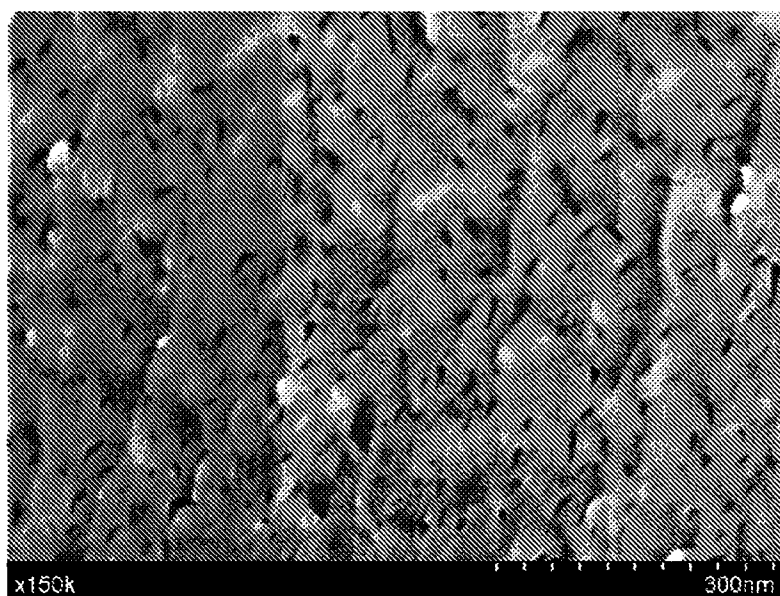


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 347 123

② N° de solicitud: 200930085

③ Fecha de presentación de la solicitud: **22.04.2009**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C23C 14/35** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2004118678 A1 (HARTIG) 24.06.2004, resumen; párrafos [1-7],[15],[23-45]; figuras 1-3,6.	1-7
A	US 6132575 A (PANDUMSOPORN et al.) 17.10.2000, todo el documento.	1
A	US 4716340 A (LEE et al.) 29.12.1987, columna 1, líneas 5-50.	7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
06.09.2010

Examinador
A. Figuera González

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTEN

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.09.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1 - 7	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1 - 7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004118678 A1 (HARTIG)	24-06-2004
D02	US 6132575 A (PANDUMSOPORN et al.)	17-10-2000
D03	US 4716340 A (LEE et al.)	29-12-1987

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**REIVINDICACIÓN 1.**

Se considera que el documento D01, que describe un reactor magnetrón para proporcionar una fuente de plasma de alta densidad acoplado inductivamente con el fin de pulverizar películas metálicas y dieléctricas, es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01, la invención está relacionada con un procedimiento para la deposición controlada de películas delgadas por pulverización con magnetrón sobre un sustrato. El sistema de pulverización con magnetrón 10 comprende una cámara de vacío 12 que define un entorno controlado, un montaje de cátodo 11 que incluye un blanco 14 que tiene uno o varios materiales pulverizables, una o más fuentes de alimentación eléctrica 16 y un sistema de distribución de gases 18 con uno varios elementos 22 de suministro que permiten introducir uno o más gases en la cámara de deposición. Véase documento D01, párrafos 1, 15, 23, 32 y figura 1.

Así pues el documento D01 divulga todas las características técnicas del preámbulo de la reivindicación 1.

En un modo de realización de la invención del documento D01, el sistema de distribución de gas 18 comprende una pluralidad de líneas de gas independientes 56 conectadas los elementos 22 de suministro. Cada una de estas líneas independientes está gestionada por un dispositivo 58 de control del caudal de gas que controla de manera independiente el caudal de gas que pasa por cada una de las líneas 56. El dispositivo 58 de control del caudal de gas comprende una válvula que se ajusta manualmente o de forma automática para controlar la cantidad de gas que pasa a través de cada línea de gas 56. Se utilizan una pluralidad de sistemas de distribución de distribución de gas 18 para conseguir una distribución y una composición del gas uniforme sobre la superficie del blanco 14. Véase documento D01, párrafos 40 a 41 y figuras 1 y 6.

Por lo tanto en el procedimiento del documento D01 se regula la concentración de los gases en la atmósfera en la que se realiza la deposición.

Por otra parte, en el documento D01, el sustrato se coloca tan cerca como sea posible del blanco para maximizar el ritmo de deposición. En la práctica la distancia entre el blanco 14 y el sustrato 34 es de entre 1 y 10 cm aproximadamente. La distancia puede modificarse dependiendo del voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo. Véase documento D01, párrafo 45.

En el documento D02 también se ilustra con mayor detalle cómo se puede hacer dicha regulación de la distancia entre el sustrato y el blanco. Véase documento D02, columna 2, líneas 52 a 65 y figura 1.

En consecuencia, se puede considerar que, a partir de la información del documento D01, el experto en la materia, conociendo la influencia de la distancia entre el sustrato y el blanco en el proceso de deposición, hubiera considerado evidente emplear medios para regular dicha distancia.

Por último, en el documento D01, se indica que en muchos modos de realización de la invención el suministro de alimentación eléctrica puede proporcionar un voltaje de 0,1 a 5 kV con una corriente de al menos 0,1 a 10 mA/cm² de superficie del blanco. No obstante, este potencial puede variar dependiendo de las especificaciones del sistema de pulverización con magnetrón y otros factores incluyendo pero no limitándose a los ritmos de pulverización y las propiedades del material de pulverización. Véase documento D01, párrafo 37.

De la misma manera que para la regulación de la distancia, se puede considerar que el experto en la materia, sabiendo la influencia de la potencia del magnetrón en el proceso, hubiera considerado evidente emplear medios para la regulación de la misma.

Hoja adicional

Así pues, las diferencias existentes entre el objeto de la reivindicación 1 y lo divulgado en el documento D01, se refieren esencialmente a que en el documento D01 no se mencionan expresamente sistemas de regulación de parámetros cuya influencia en el proceso sí que se mencionan. Al conocerse su influencia, para el experto en la materia hubiera sido obvio incorporar medios para su regulación. No parece que ello platee ningún problema técnico ni se reivindican tampoco características técnicas particulares de los medios de regulación.

En conclusión, la reivindicación 1 carece de actividad inventiva según el artículo 8.1 de la Ley de Patentes.

REIVINDICACIONES 2 y 3.

En el documento D01 se utilizan tanto argón (véase párrafos 5, 7, 33 y 41) como nitrógeno (véase párrafos 7 y 27).

Así pues las reivindicaciones 2 y 3, dependientes de reivindicaciones que carecen de actividad inventiva, no aportan ninguna característica técnica adicional que no sea ya conocida, por lo que carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 4.

En el documento D01 se indica que el gas suministrado es un gas inerte, preferentemente argón (véase párrafos 5, 7, 33 y 41). No obstante el helio es conocido por ser un gas inerte por lo que para el experto en la materia hubiera resultado evidente utilizarlo como equivalente del argón.

La reivindicación 4, que depende de las reivindicaciones anteriores que no tiene actividad inventiva, carece a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIONES 5 Y 6.

En el documento D01 el blanco puede estar formado por silicio, zinc, estaño, plata, oro, aluminio cobre, titanio, niobio o combinaciones de los mismos. Véase documento D01, párrafo 27.

Así pues las reivindicaciones 5 y 6, dependientes de reivindicaciones que carecen de actividad inventiva, no aportan ninguna característica técnica que no sea ya conocida y carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 7.

Es conocido en el estado de la técnica que, cuando se realiza una pulverización, las moléculas de gas que se encuentran en la cámara de vacío pueden quedar atrapadas en la película que está creciendo. La contaminación de la película pulverizada por las moléculas de gases produce una película menos pura y porosa. Véase documento D03, columna 1, líneas 35 a 40.

Así pues es conocido que se pueden producir películas porosas en determinadas condiciones, aunque en el documento D03 esto no se considera positivo.

En la invención de la solicitud internacional sí que se considera positivo porque se pretende obtenerlas con un tamaño de poro determinado que tiene propiedades que se consideran de interés.

No obstante, el que las burbujas que se forman sean del tamaño nanométrico es el resultado que se desea obtener y no se proporciona ninguna característica técnica concreta que permita llegar a dicho resultado. Se trata pues de la expresión de un simple deseo.

La reivindicación 7 no contiene pues ninguna característica técnica que no sea ya conocida o que no sea la expresión de un simple deseo.

Por lo tanto la reivindicación 7 carece de actividad inventiva.