

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/060619 A1

(43) Fecha de publicación internacional
24 de abril de 2014 (24.04.2014) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C23C 14/30 (2006.01) *C01B 35/02* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070690
- (22) Fecha de presentación internacional:
7 de octubre de 2013 (07.10.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201231604
18 de octubre de 2012 (18.10.2012) ES
- (71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **GUARDIOLA SALMERÓN, Consuelo**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **CALVO ANGOS, José**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **LOZANO FANTOBA, Manuel**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM),

Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **FLETA CORRAL, Celeste**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PELLEGRINI, Giulio**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **GARCÍA FUENTES, Francisco Ignacio**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING THICK LAYERS OF BORON

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA EL DEPÓSITO DE CAPAS GRUESAS DE BORO

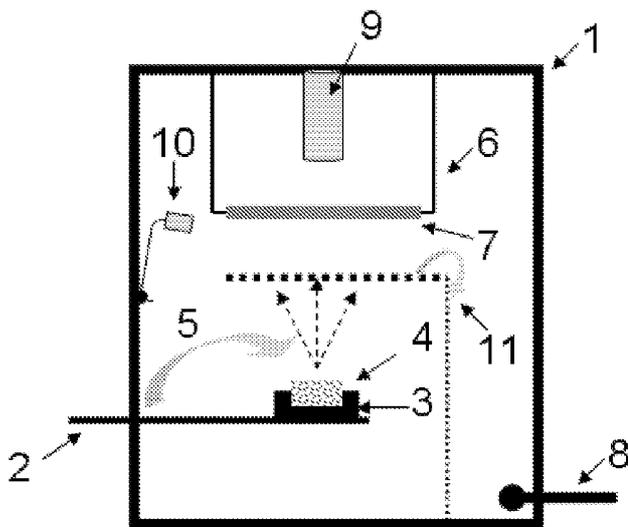


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a layer of boron on a substrate by means of physical evaporation with an electron beam, characterised in that it comprises: a) producing a clean substrate that comprises a first adhesive layer, b) protecting the substrate, c) reaching a minimum vacuum of 5×10^{-6} mbar, d) heating the substrate to a minimum temperature of 115°C , e) depositing ^{10}B by means of EBPVD without there being any boron fragments smaller than 0.25 μm and maintaining the evaporation cone focussed, f) depositing another adhesive layer on the ^{10}B layer, and g) cooling the substrate; where steps e) and f) are performed at least once to obtain a layer of boron with a thickness equal to or higher than 1 μm . The invention also relates to the product obtained by said method and to the use thereof as a neutron detector.

(57) Resumen: Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de electrones, caracterizado porque comprende: a) obtener un sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión, b) proteger el sustrato, c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar, d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de

[Continúa en la página siguiente]

WO 2014/060619 A1



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

115 °C, e) depositar ¹⁰B mediante EBPVD sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ¹⁰B, y g) enfriar el sustrato; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm. Así como el producto obtenido por dicho procedimiento y su uso como detector de neutrones.

Procedimiento para el depósito de capas gruesas de boro

DESCRIPCIÓN

5 Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo de la fabricación de detectores de neutrones. Más concretamente, se refiere a un procedimiento para el depósito de capas gruesas de boro, es decir, de capas con un espesor igual o superior a 1 μm de isótopos de ^{10}B , por el proceso de evaporación física (PVD) con un haz de electrones como fuente de energía. Las capas depositadas con el procedimiento aquí presentado muestran alta uniformidad, estabilidad temporal y termomecánica, y muy buena adhesión al substrato.

La principal aplicación de la invención es la creación de detectores de neutrones depositando la capa gruesa de boro sobre un detector, como por ejemplo un semiconductor o láminas de detectores de gases.

Antecedentes de la invención

En los últimos años el interés por los recubrimientos de boro se ha incrementado exponencialmente debido al posible uso del isótopo ^{10}B en la detección de neutrones. Tradicionalmente, entre los métodos activos de detección en el área de detectores de neutrones, los detectores de gas de ^3He han sido la opción predominante. Sin embargo, está previsto que las reservas de ^3He se consuman en las próximas décadas. Por lo tanto, el desarrollo de detectores alternativos es cada vez más necesario.

Los detectores de semiconductores (SD) se han posicionado como los mejores candidatos para sustituir a los detectores de gas de ^3He , dadas sus ventajosas y versátiles características. Para optimizar los SD en la detección de neutrones es preciso lograr recubrimientos relativamente

gruesos, del orden de micrómetros, para cubrir o rellenar las estructuras de tales detectores. No obstante, el depósito de materiales como el boro o el litio, materiales utilizados habitualmente en SD para la detección de neutrones, es complicada, laboriosa e incluso peligrosa, ya que el boro es explosivo bajo ciertas condiciones ambientales. Todas estas circunstancias hacen que el depósito estable de boro todavía sea en la actualidad un campo de investigación en desarrollo con creciente demanda, habiéndose convertido en un hito en la fabricación de detectores de neutrones eficientes.

A continuación se listan algunas de las propiedades del boro a tener en cuenta cuando se lleva a cabo un proceso de evaporación física o química (PVD o CVD):

Tabla I

Punto de ebullición/sublimación:	2550 °C
Punto de fusión:	2079 °C
Resistividad:	
0°C	$1,8 \cdot 10^6$ ohm·cm
20°C	10^5 ohm·cm
700°C	10^{-1} ohm·cm
Conductividad térmica a 20°C:	0,274 W/cm/K
Densidad a 20°C:	2,34 g/cm ³
Calor específico a 25°C:	0,25 Cal/g/K
Calor de fusión:	5,3 Cal/g mol

Es importante señalar que el boro puede presentar riesgo de incendio: por ejemplo es inflamable en presencia de chispas y llamas, y es reactivo con agentes oxidantes y ácidos entre otros. Además, el boro en forma de polvo es capaz de producir una explosión. Por lo tanto, debe tomarse extrema precaución cuando se utiliza este elemento.

25

Un parámetro importante al hacer recubrimientos es el coeficiente de adherencia: la probabilidad de que una partícula que choca sobre un substrato permanezca en la

superficie. Un coeficiente de alta adherencia significa que la partícula se queda en el punto de incidencia, y uno bajo implica que sólo las partículas con mucha energía cinética se pegarán al substrato mientras que las demás se desprenden. Este coeficiente es generalmente inferior para el método de CVD que para el proceso de PVD, dando lugar mediante a esta segunda técnica a una mayor tasa de depósito. Por otro lado, el depósito de boro con CVD hace uso de compuestos de boro con elevada toxicidad, tales como por ejemplo diborano (B_2H_6) o decaborano ($B_{10}H_{14}$). Por lo tanto, esta técnica conlleva unos requisitos de seguridad y reglamentos de manejo complicados. Por su parte, el PVD es una técnica ampliamente utilizada en la fabricación de circuitos integrados de semiconductores y la eliminación de la contaminación, y permite altas tasas de depósito y uniformidad en las capas depositadas. El proceso de PVD se aplica por medio de dos técnicas seguras: evaporación por haz de electrones y de bombardeo iónico [H. Xiao, Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, 2001 Prentice Hall].

En el área tecnológica de depósito de películas, uno de los principales problemas es la pobre adhesión de los recubrimientos. Con el fin de mejorar la adherencia de las películas depositadas, se ha descrito la adición de alguna capa de adherencia extra, esto es, una película adicional que mejora la adherencia entre la película principal y el substrato, pudiéndose utilizar siempre que esta última no tenga efecto sobre el funcionamiento del dispositivo sobre el cual se deposita. Esa capa de adherencia es normalmente de pocos nanómetros, de 10 a 100 nm. Algunos de los elementos más comunes que se utilizan en capas de adherencia situadas entre substrato y película principal son el titanio y el cromo [S. Franssila, Introduction to Microfabrication, 2004 Wiley & Sons].

Otro problema en las capas depositadas es el estrés al depositarse sobre los substratos. El estrés es causado por

el desajuste entre el material depositado y el sustrato, ya sea debido a la expansión térmica entre la película depositada y el sustrato, llamado estrés extrínseco, o a la microestructura de la película y al proceso de depósito en sí mismo, lo que se conoce como estrés intrínseco. Las deformaciones térmicas se reducen en gran medida si los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el material depositado son similares.

10 La ecuación (1) indica la forma de cálculo del estrés extrínseco en función de los coeficientes de expansión térmica:

$$\sigma = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \frac{\Delta T}{1 - \nu} \quad (1)$$

Siendo E_f el módulo de Young de la capa evaporada, ΔT la diferencia de temperatura entre el depósito y la medición, α_f y α_s los coeficientes de expansión térmica de la capa y el sustrato, respectivamente, y ν el coeficiente de Poisson de la película. En la situación real ΔT puede ser más compleja que lo indicado anteriormente, por ejemplo, la relajación de la tensión puede ocurrir durante el depósito a alta temperatura. El estrés puede ser de compresión o de tracción. Por convenio, el de compresión será el negativo.

A continuación se listan los coeficientes de expansión térmica de los principales materiales que pueden ser usados en PVD con haz de electrones-Gun (EBG), también llamado EBPVD:

Tabla II

Boro	$6,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Silicio	$2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Titanio	$8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Cromo	$6.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Alúmina (Al_2O_3)	$6.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Aluminio	$25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Óxido de Silicio (SiO_2)	$2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Tántalo	$6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Nitruro de Silicio (Si_3N_4)	$0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Pocos estudios sobre recubrimientos con boro con EBPVD se han desarrollado con anterioridad en profundidad. En 1985 Labov *et al.* [S. Labov, S. Bowyer, G. Steele, *Applied Optics*, Vol. 24, No. 4, February 1985] informaron de la evaporación de películas de boro natural con 100 nm de espesor. Posteriormente, en 1989, G.E. Thomas propuso una técnica para producir películas de boro [G.E. Thomas, *Nucl. Instr. and Met. A* 282 (1989) 124-127], pero sin información suficiente como para reproducirlas. Veinte años más tarde, en 2008, Vidal-Dasilva *et al.* [M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Méndez, J.A. Aznárez, J. I. Larruquert, *Applied Optics*, Vol. 47, No. 16, 2008] presentaron el análisis de capas aún más delgadas, de decenas de nanómetros.

15

Por otro lado, dos de los grupos principales en el ámbito de detectores de neutrones de estado sólido, que han estado trabajando intensamente en el depósito de boro, han apostado por otras técnicas: por un lado, el grupo de R.J. Nikolic ha trabajado únicamente con CVD [R.J. Nikolic, C.L. Cheung, C.E. Reinhardt, T.F. Wang, *Proceedings of SPIE-Vol. 6013* (2005)] mientras que el grupo de D.S. McGregor llegó a depositar 1,8 μm de boro sobre GaAs en el año 2001 [D.S. McGregor, R.T. Klann, H.K. Gersch, Y.H. Yang, *Nucl. Instr. and Met. A*, 466 (2001) 126-141], pero más tarde cambió de elemento, a ${}^6\text{LiF}$, con un método de depósito por condensación [S.L. Bellinger, R.G. Fronk, W.J. McNeil, T.J. Sobering, D.S. McGregor, *IEEE Trans. On Nucl. Science*, Vol. 59, No. 1, 2012], sin más avances con el boro desde entonces.

30

En la literatura hay diversos ejemplos de depósito mediante EBPVD, pero siempre se trata de capas de espesor de centenares de nanómetros. Sin embargo, para ser usado como detector de neutrones, el recubrimiento de boro ha de tener un espesor igual o superior a 1 μm . No hay ninguna referencia bibliográfica ni patente previa que muestre cómo conseguir estas capas.

35

Los recubrimientos de boro con espesor igual o superior a 1 μm obtenidos por los procedimientos conocidos en el estado de la técnica presentan *peelings*, es decir, desconchado, 5 pelado o poca adhesión, de forma que el depósito de boro se despega al cabo de horas o días, o al manejarlo manualmente. Estos fenómenos de *peeling* se acentúan a medida que se aumenta el espesor de la capa que se pretende obtener.

10

Por lo que para un experto en la materia no es evidente que se puedan obtener capas de espesor igual o superior a 1 μm con uniformidad, buena adhesión, y estabilidad temporal y ambiental, utilizando la técnica EBPVD.

15

Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para depositar una capa de ^{10}B con un espesor igual o superior a 20 1 μm , preferiblemente de espesor superior a 3 μm , por evaporación física con haz de electrones de forma repetitiva y estable. Las capas depositadas mediante el procedimiento de la invención han sido medidas y analizadas con perfilómetro, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), 25 cámara climática, espectrometría de rayos X (EDX), y finalmente mediante un Peel-Test. Aunque no existe variación entre los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de medida utilizadas, se prefiere la utilización de un perfilómetro para determinar el espesor de la capa de 30 boro obtenida, ya que es un método muy preciso, fiable y simple. Sin embargo, también se pueden utilizar el resto de técnicas citadas para determinar la estabilidad de la capa depositada con el tiempo.

35 Esta solicitud de patente presenta una técnica viable, segura y económica para depositar capas gruesas, con espesor igual o superior a 1 μm , de ^{10}B mediante la técnica de evaporación física PVD con haz de electrones-Gun (EBG),

también llamada EBPVD. El procedimiento de la presente invención puede ser provechosamente utilizado para obtener sensores de partículas para detectar neutrones [C. Guardiola, C. Fleta, G. Pellegrini, F. García, D. Quirion, 5 J. Rodríguez, M. Lozano, Ultra-thin 3D silicon sensors for neutron detection, 2012 JINST 7 P03006], un campo de investigación con numerosas áreas de aplicación, tales como física nuclear, microdosimetría, seguridad nuclear, o exploración espacial, entre otros.

10

Por lo tanto, para ganar adhesión se deposita una primera capa de adhesión entre el sustrato y la capa de boro, y otra capa de adhesión, igual o diferente a la anterior, sobre la capa de boro. Adicionalmente, en el procedimiento de la presente invención se pueden alternar dichas capas de 15 adhesión en depósitos sucesivos, dentro del mismo proceso de evaporación. Este tipo de capa de adhesión se utiliza en la presente invención para hacer que el procedimiento de depósito de boro sea más robusto y estable, como se explica 20 en esta solicitud de patente.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de 25 electrones, caracterizado porque comprende:

- a) obtener un sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la 30 corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 °C,
- 35 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,

- f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
- g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de $2^\circ\text{C}/\text{min}$; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a $1\ \mu\text{m}$. Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a $3\ \mu\text{m}$.
- 10 El procedimiento de la presente invención tiene lugar en un sistema de evaporación física por haz de electrones, también llamado en esta solicitud de patente sistema de EBPVD o sistema. Una de las posibles realizaciones de dicho sistema, tal como se ilustra en la figura 1, puede
- 15 comprender: una cámara de evaporación de haz de electrones (1); una entrada de corriente para el haz de electrones (2); al menos un crisol (3) donde se coloca el material a depositar (4); un haz de electrones (5); un soporte (6) para sujetar el sustrato (7) sobre el que se realizará el
- 20 depósito; una salida de gas (8) para producir el alto vacío; un dispositivo para calentar el sustrato (9), preferiblemente una lámpara de infrarrojos, y un dispositivo para proteger el sustrato de la corriente de haz de electrones, preferiblemente un obturador móvil (11).
- 25 Adicionalmente, el sistema puede comprender un dispositivo para medir la velocidad de depósito (10), preferiblemente cristal de cuarzo.

El sistema EBPVD utilizado para realizar el procedimiento de la presente invención puede comprender al menos dos crisoles, uno conteniendo el ^{10}B a depositar en la etapa e) del procedimiento, y otro conteniendo el material que comprende la capa de adhesión de la etapa f). Estos crisoles se pueden rotar según sea necesario para realizar

35 las mencionadas etapas e) y f), una o más veces, sin necesidad de romper el vacío del sistema.

Cada uno de los crisoles comprendidos en el sistema EBPVD utilizado en el procedimiento de la presente invención puede estar fabricado por cualquier material de los utilizados habitualmente en EBPVD. En particular, cada uno
5 de estos crisoles puede estar fabricado de, sin carácter limitante, materiales refractarios como grafito, tungsteno, molibdeno, alúmina, tántalo, nitruro de boro, grafito o cobre; compuestos de carbono de alta pureza conocido como Fabmate; o bien materiales cerámicos como BN-TiB₂.
10 Preferiblemente, el(los) crisol(es) del sistema EBPVD es (son) de grafito.

En una realización preferida, el procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un substrato mediante evaporación
15 física con haz de electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende:

a-1) limpiar el substrato, y
a-2) depositar una capa de adhesión sobre el substrato
20 para obtener el substrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión.

Esta etapa a-2) puede realizarse mediante la técnica EBPVD o utilizando una técnica diferente conocida por el experto
25 en la materia, por ejemplo, la etapa a-2) puede comprender depositar una capa de óxido de aluminio (Al₂O₃), preferiblemente con un espesor entre 10 y 100 nm, mediante la técnica de depósito de capas moleculares (Atomic Layer Deposition, ALD).

30 En una realización aún más preferida, esta etapa de depósito de una capa de adhesión sobre el substrato puede realizarse independientemente de las etapas a) a g) del procedimiento de la invención, de forma que una vez
35 obtenido el substrato que comprende una primera capa de adhesión, éste puede conservarse en condiciones adecuadas antes de realizarse el resto de etapas del procedimiento. Aún más preferiblemente, el substrato limpiado que

comprende una primera capa de adhesión se conserva en una caja hermética de sala blanca, de forma que no se ensucie a la espera de ser introducido en la cámara de evaporación del sistema EBPVD para depositar la capa de boro. Sin embargo, para obtener el "substrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión", el procedimiento de la presente invención también puede comprender limpiar el substrato que comprende una primera capa de adhesión obtenido anteriormente en la etapa a-2) de forma que se elimine cualquier defecto, residuo, o suciedad que dificulte la adherencia de la capa de boro a depositar en la etapa e) del procedimiento de la invención.

En otra realización aún más preferida, el depósito de la capa de adhesión sobre el substrato en la etapa a-2) del procedimiento de la invención tiene lugar mediante la técnica EBPVD. Preferiblemente, la etapa a-2) tiene lugar en el mismo sistema EBPVD en el que tienen lugar a continuación las etapas b) a g).

En una realización especialmente preferida, el procedimiento de la presente invención tal como se describe en esta solicitud de patente comprende:

- a-1) limpiar el substrato,
- b) proteger el substrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el substrato a una temperatura mínima de 115 °C,
- a-2) depositar una capa de adhesión sobre el substrato mediante evaporación física con haz de electrones para obtener el substrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que

haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y

5 g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm , Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o

10 superior a 3 μm .

En esta realización especialmente preferida, el "sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión" de la etapa a) es el producto obtenido tras la etapa a-2).

15 Adicionalmente, en esta realización aún más preferida, cuando el material de la primera capa de adhesión depositada en la etapa a-2) es diferente al material de la capa de adhesión depositada en la etapa f), el sistema

20 EBPVD utilizado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención puede comprender un tercer crisol conteniendo el material a depositar en esta primera capa de adhesión. De forma que los diferentes crisoles se pueden rotar según sea conveniente sin necesidad de romper el

25 vacío del sistema.

La limpieza, bien sea del sustrato que comprende una primera capa de adhesión en la etapa a) o del sustrato en la etapa a-1), permite eliminar cualquier defecto,

30 residuo, o suciedad que dificulte la adherencia de la capa a depositar. Esta limpieza puede comprender desengrasar con disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, isopropanol y acetona, grabar en ácido HF, lavar en agua desionizada, y finalmente secar, por ejemplo, bajo nitrógeno. Según sea el

35 sustrato, la limpieza del mismo puede requerir compuestos y procedimientos de limpieza diferentes. Por ejemplo: (i) para silicio generalmente se usa H_2O , (ii) para silicio que comprende metales, óxidos, etc que lo convierte en un

detector en sí mismo, generalmente se usan mezclas de disolventes isopropanol/acetona, (iii) para limpiar silicio con restos orgánicos y metálicos, generalmente se usa 95% H₂SO₄: H₂O₂, (iv) para silicio con restos orgánicos, metales e iones metálicos, generalmente se usan limpiezas con H₂O:H₂O₂:NH₄OH 5:1:1 y H₂O:H₂O₂:HCl 6:1:1, (v) para óxido de silicio nativo, generalmente se usa HF 5%.

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención puede comprender una única etapa e) de depósito mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido de ¹⁰B, sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm, y una única etapa f) de depósito de otra capa de adhesión sobre la capa de ¹⁰B tal como se describe en esta solicitud de patente. De ser así, en la única etapa e) se obtiene una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm y, preferiblemente, en la etapa f) se obtiene una capa de adhesión con un espesor entre 10 y 100 nm.

En otra realización preferida adicional, el procedimiento de la presente invención puede comprender varias etapas e) de depósito de ¹⁰B mediante evaporación física con haz de electrones, y varias etapas f) de depósito de otra capa de adhesión sobre cada sub-capa de ¹⁰B tal como se describe en esta solicitud de patente. De ser así, en cada etapa e) se obtiene una sub-capa de boro con un espesor entre 0,3 y 3,5 μm, y las etapas e) y f) se repiten hasta obtener una capa de boro con un espesor total igual o superior a 1 μm, preferiblemente igual o superior a 3 μm. Más preferiblemente, en cada etapa f) se obtiene una capa de adhesión con un espesor entre 10 y 100 nm, donde las diferentes sub-capas de boro y las diferentes capas de adhesión pueden tener un espesor diferente.

Cada una de las capas de adhesión depositadas en la etapa f) puede depositarse mediante EBPVD o mediante cualquier otra técnica de depósito conocida por un experto en la

materia. Preferiblemente, todas las capas de adhesión depositadas en la etapa f) se depositan mediante evaporación física con haz de electrones, aún más preferiblemente en el mismo sistema EBPVD en el que tiene
5 lugar el depósito de boro de las etapas e) del procedimiento de la invención.

Las diferentes capas de adhesión depositadas en la etapa f) pueden comprender materiales diferentes, en cuyo caso el
10 sistema EBPVD puede comprender tantos crisoles como sean necesarios para depositar las diferentes capas de adhesión sin necesidad de romper el vacío. En una realización aún más preferida, las diferentes capas de adhesión depositadas mediante evaporación física con haz de electrones en las
15 diferentes etapas f) del procedimiento de la presente invención comprenden el mismo material.

En otra realización preferida, el procedimiento de depósito tal como se describe en esta solicitud de patente permite
20 depositar al menos una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm , preferiblemente igual o superior a 3 μm , sobre un sustrato que puede ser, por ejemplo, y sin carácter limitante, un semiconductor u otro material usado para conformar un detector. Preferiblemente, el sustrato
25 se selecciona del grupo que consiste en silicio, nitruro de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), germanio, CdTe, CdZnTe, GaAs, C(diamante), SiC, aluminio, vidrio y resina fotosensible. Más preferiblemente, el sustrato es silicio.

30 En otra realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato, preferentemente silicio, tal como se describe en esta solicitud de patente donde la primera capa de adhesión y cada una de las capas de adhesión
35 depositada en una cualquiera de las etapas f) comprende, de forma independiente entre ellas, un material seleccionado del grupo que consiste en titanio, cromo, alúmina (Al_2O_3), aluminio, óxido de silicio (SiO_2), tántalo, nitruro de

silicio (Si_3N_4), vidrio y resina fotosensible. Preferiblemente, el material de cada una de las capas de adhesión depositadas en el procedimiento de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en titanio y
5 alúmina.

En otra realización preferida, cada una de las capas de adhesión depositadas en el procedimiento de la presente invención, ya sea sobre el substrato o sobre la capa de
10 boro en la etapa f) tiene, de forma independiente entre ellas, un espesor entre 10 y 100 nm.

Por un lado, la presencia de una capa de adhesión sobre el substrato, preferiblemente de alúmina o titanio, permite
15 una mayor adherencia de la capa de boro sobre el substrato. Adicionalmente, la presencia de capas de adhesión entre diferentes capas de boro, cuando el procedimiento la invención comprende más de una etapa e) y más de una etapa f), permite disminuir el estrés entre las diferentes sub-
20 capas de boro, permitiendo la obtención de una capa de boro igual o superior a 1 μm , preferiblemente igual o superior a 3 μm , con muy buena adhesión al substrato. Los resultados obtenidos indican que el procedimiento de la presente invención, preferiblemente cuando el procedimiento
25 comprende más de una etapa e) y más de una etapa f), permite depositar capas de boro con un espesor superior a 3 μm de ^{10}B .

En otra realización preferida, el boro utilizado en el
30 procedimiento de la presente invención es ^{10}B con una pureza isotópica superior al 99% en porcentaje másico.

El ^{10}B sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm utilizado como blanco sólido en el procedimiento de la
35 presente invención puede tener diferentes formas. En otra realización preferida, el ^{10}B utilizado en el procedimiento de la presente invención tiene una forma seleccionada del grupo que consiste en gránulos y discos cilíndricos.

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención comprende la utilización de ^{10}B granulado sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm. Preferiblemente, el ^{10}B granulado sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm utilizado en el procedimiento de la presente invención se obtiene tal como se indica a continuación:

- 10 i) prensar ^{10}B en polvo microcristalino para obtener piezas prensadas de boro, y
- ii) romper dichas piezas prensadas para obtener granulado, y
- 15 iii) seleccionar los gránulos con tamaño superior a 0,25 mm, preferiblemente superior a 1 mm.

El ^{10}B en polvo microcristalino puede sintetizarse con una pureza isotópica alta por enriquecimiento de boro cristalino natural.

20

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención comprende la utilización de ^{10}B en forma de láminas con forma de discos cilíndricos. Estos discos se limpian para asegurar que no incluyen fragmentos de boro con un tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente no contienen fragmentos con tamaño inferior a 1 mm, y se acoplan al tamaño del crisol del sistema EBPVD.

El ^{10}B sublima rápidamente, es decir, casi desde el comienzo del proceso de evaporación, a una potencia del haz de electrones baja. Por esta razón, si las piezas de ^{10}B no están debidamente instaladas en el interior del crisol, el haz de electrones puede golpear sobre un lado inclinado de las piezas de ^{10}B , desencadenando un cono de evaporación desenfocado, lo cual da lugar a un depósito pobre sobre el substrato. Este problema es menor en el caso de utilizar ^{10}B en forma de discos cilíndricos en lugar de gránulos, generalmente de formas irregulares. Preferiblemente, para

mantener el cono de evaporación enfocado, la base del crisol que contiene ^{10}B blanco sólido a depositar se dispone en un ángulo de $90^\circ \pm 15^\circ$ respecto a la perpendicular del sustrato y dicho blanco sólido de ^{10}B se dispone a un ángulo de $0^\circ \pm 30^\circ$ respecto al haz de electrones que incide en el mismo, es decir paralelo a la base del crisol.

Además, el tamaño de las piezas de ^{10}B debe ser cuidadosamente seleccionado, evitando fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente inferior a 1 mm. Los fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm pueden reaccionar violentamente, explotar, saltando bruscamente del crisol hasta el sustrato, fenómeno conocido como "spitting flame", causando fracturas irreversibles en la capa de boro depositada sobre el sustrato. El spitting se produce principalmente al inicio del proceso de depósito, por lo que es necesario proteger el sustrato hasta que la corriente de haz de electrones sea constante.

En una realización preferida, en el procedimiento de la presente invención el sustrato se protege manteniendo el obturador ("shutter screening" en inglés) del sistema de evaporación física por haz de electrones cerrado mientras se aumenta lentamente la corriente de haz de electrones y hasta que esta corriente se mantiene constante al inicio de la etapa de depósito, preferiblemente la corriente se mantiene constante a un valor entre 25 y 35 mA, en cuyo momento se abre dicho obturador permitiendo que el boro evaporado se deposite sobre el sustrato.

En esta solicitud de patente se entiende por "corriente constante" cuando la corriente de haz de electrones tiene una variación máxima de ± 15 mA.

Las condiciones de vacío y la temperatura del sustrato se deben establecer adecuadamente. Por un lado, en la etapa c) del procedimiento de la presente invención se bombea vacío,

hasta alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar, más preferiblemente un vacío mínimo de 5×10^{-7} mbar. De esta forma se puede reducir al mínimo el oxígeno de residuos y la humedad presente en la cámara de evaporación física por haz de electrones del sistema donde tendrá lugar el depósito mediante EBPVD.

Por otra parte, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa d) de calentamiento del substrato a una temperatura mínima de 115°C , preferiblemente a una temperatura mínima de 150°C . Este calentamiento puede realizarse utilizando, por ejemplo, una lámpara de infrarrojos, resistencias calefactores pegadas al substrato o diodos láser. Preferiblemente, se utiliza una lámpara de infrarrojos para calentar el substrato.

El substrato debe mantenerse a la temperatura alcanzada en la etapa d) durante el depósito. Este factor es importante para condensar con éxito los átomos de ^{10}B . A temperaturas altas la interacción química entre los átomos del substrato y el material evaporado aumenta y por lo tanto también la proporción de átomos adheridos al substrato, mejorando la fuerza de adhesión entre la capa depositada y el substrato. Por el mismo motivo, cuando las diferentes capas de adhesión se depositan mediante EBPVD, también se ha de mantener la temperatura del substrato como mínimo a 115°C durante dicho depósito, etapas a-2) y/o f) del procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente.

En la etapa e) del procedimiento de la presente invención se utiliza una baja potencia del haz de electrones para minimizar las salpicaduras (spitting) del ^{10}B tanto como sea posible. Estas salpicaduras tienden a ocurrir a potencias mayores y, como ya se ha mencionado anteriormente, estropean la calidad de la capa. Preferiblemente, en la etapa e) de depósito de ^{10}B del procedimiento de la presente invención se utiliza un haz

con una potencia igual o inferior a 500 W, ya que esta potencia es suficiente para evaporar ^{10}B en un vacío de 5×10^{-6} mbar.

5 En otra realización preferida, la velocidad de depósito se mantiene en valores entre 30 y 150 nm/hora. Esta velocidad se puede controlar de forma aproximada in situ con un oscilador de cristal de cuarzo. Este valor sirve para calibrar y controlar el ritmo de evaporación, pero no es
10 necesariamente coincidente con la velocidad de depósito sobre el sustrato. El grosor final de la película depositada sobre el sustrato se mide a posteriori, por ejemplo, con un perfilómetro. La baja potencia del haz de electrones supone una velocidad de depósito baja, y por lo
15 tanto es necesario un tiempo de evaporación alto con el fin de obtener capas finales gruesas. En particular, en el procedimiento de la presente invención se puede tardar al menos 3 horas para obtener una capa de ^{10}B con espesor de 1 μm . Se puede variar la tasa de depósito modificando la
20 distancia entre el sustrato y la fuente de boro. Por ejemplo, esta tasa de depósito aumenta al acercarse más el sustrato a la fuente de boro.

Una vez depositada la capa de boro sobre el sustrato, se
25 reduce gradualmente la potencia del haz de electrones, preferiblemente entre 2 y 4 mA/min, y se enfría lentamente el sustrato, preferiblemente mediante un pequeño flujo de un gas inerte como por ejemplo argón o nitrógeno.

30 El procedimiento de la presente invención comprende el enfriamiento gradual del sustrato a una velocidad de enfriamiento máxima de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, preferiblemente a una velocidad máxima de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La velocidad de enfriamiento es importante para evitar que se produzca estrés entre la
35 capa de boro depositada y el sustrato al enfriarse éste, lo que empeoraría las propiedades de la capa depositada.

Una vez alcanzada una temperatura máxima de 25°C, se rompe el vacío y se extrae el sustrato de la cámara del sistema.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato, preferiblemente silicio, utilizando un sistema de evaporación física por haz de electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la etapa e) de depósito comprende:

10

e-i) aumentar una corriente de haz de electrones a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA,

15

e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,

e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el sustrato, preferiblemente abriendo el obturador del sistema,

20

e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente sin fragmentos de tamaño inferior a 1 mm, sobre el sustrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora.

Preferiblemente, la velocidad de depósito se mide de forma aproximada in situ en cristal de cuarzo.

El sustrato al que se hace referencia en la etapa e-iii) puede ser el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión cuando el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente comprende una única capa de boro, o cuando la etapa e) corresponde al depósito de la primera sub-capas de boro en un procedimiento que comprende más de una etapa e) y f) tal como se describe en esta solicitud de patente.

35

Adicionalmente, el sustrato al que se hace referencia en la etapa e-iii) también puede ser un sustrato que comprende una primera capa de adhesión, una o más sub-capas

de ^{10}B y una o más capas de adhesión, cuando la etapa e) corresponde al depósito de la segunda o subsiguiente subcapa de boro en un procedimiento que comprende más de una etapa e) y f) tal como se describe en esta solicitud de
5 patente.

En una realización aún más preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física por haz de
10 electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, que comprende:

- a-1) limpiar el sustrato,
- b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la
15 corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115°C ,
- 20 a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato mediante EBPVD para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que
25 haya fragmentos de boro de tamaño inferior a $0,25 \text{ mm}$ y manteniendo el cono de evaporación enfocado, donde esta etapa e) de depósito comprende:
 - e-i) aumentar de forma gradual una corriente de haz de electrones a una velocidad entre
30 $0,1$ y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA ,
 - e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,
 - e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el sustrato, preferiblemente abriendo el
35 obturador del sistema,

- e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm sobre el substrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora,
- f) depositar otra capa de adhesión mediante EBPVD sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
- g) enfriar el substrato a una velocidad máxima de $2^\circ\text{C}/\text{min}$; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a $1\ \mu\text{m}$. Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a $3\ \mu\text{m}$.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al producto que comprende un substrato recubierto con al menos una capa de boro con un espesor igual o superior a $1\ \mu\text{m}$, preferiblemente igual o superior a $3\ \mu\text{m}$, donde dicho producto se obtiene por el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso del producto tal como se describe en esta solicitud de patente como detector de neutrones.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Diagrama esquemático de un sistema de evaporación física por haz de electrones.

Ejemplos

En los ejemplos de realización de la invención, se utilizó un equipo de evaporación física por haz de electrones Univex-450B de la marca Oerlikon. Se colocaron los fragmentos de boro ^{10}B granulado con un tamaño entre 1 y 10 mm y una densidad de aproximadamente 60% de su densidad sólida ($2,46\ \text{g}/\text{cm}^3$), dentro del crisol de grafito en el interior de la cámara de evaporación. El substrato se

colocó en un soporte a una distancia de 210 mm de la fuente de boro y se calentó con una lámpara de infrarrojos.

En el ejemplo de realización el substrato utilizado fue silicio pulido. Este substrato primero se desengrasó con isopropanol y acetona, se grabó en ácido HF, se lavó en agua desionizada, y finalmente se secó bajo nitrógeno.

Ejemplo 1: Una vez colocado el substrato de silicio pulido en el soporte y los fragmentos de Boro que sirvieron de blanco en el crisol, se cerró el equipo y se puso en alto vacío, hasta 3×10^{-7} mbar. La corriente del haz de electrones se aumentó lentamente a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min. Después de una evaporación sustancial, la corriente de haz se mantuvo a 33 mA y se abrió el obturador para que comenzara a crecer la capa depositada.

El substrato se mantuvo en caliente utilizando una lámpara de rayos infrarrojos. La lámpara tiene que adquirir una temperatura de 350°C con el fin de obtener inicialmente 115°C en el substrato, cuya temperatura estaba controlada por un termopar que previamente se insertó dentro de la cámara de evaporación. Hay que notar que cuanto mayor sea el tiempo de evaporación, mayor será la temperatura que alcance el substrato, Al final del proceso la temperatura del substrato se mantuvo entorno a 150°C debido al bombardeo de electrones.

Una vez que la cámara EBPVD alcanzó alto vacío y la temperatura del substrato se fijó tal como se ha indicado en el párrafo anterior, se realizó una evaporación secuencial de Ti (en el ejemplo 20 nm), de boro (en el ejemplo 1 μm) y Ti (en el ejemplo 20 nm). Durante la evaporación tuvo lugar una pequeña desgasificación inevitable del blanco, lo cual redujo un poco el nivel del vacío hasta un rango $1,2 \times 10^{-6}$ a 6×10^{-6} mbar, lo cual no impidió que el proceso se desarrollara correctamente. La potencia se mantuvo a 240 W.

Una vez finalizado el depósito de la capa superior de Ti, se redujo gradualmente la potencia del haz de electrones a una velocidad entre 2 y 4 mA/min, y la temperatura a una
5 velocidad de enfriamiento de 1 °C/min hasta una temperatura final de 25°C. Posteriormente se analiza el espesor de la capa de boro depositada con un perfilómetro, obteniéndose un espesor total de 1,04 µm.

10 **Ejemplo 2:** En otro ejemplo de realización, primero se depositaron 50 nm de Al₂O₃ mediante la técnica de depósito por capas atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD) como primera capa de adhesión. Después se introdujeron los
15 substratos en la cámara para depositar 1 µm de boro-10, 20 nm de titanio, 1 µm de boro-10, 20 nm de titanio y 1 µm de boro-10, y 20 nm Ti al final en las condiciones descritas para el ejemplo 1, obteniéndose al final un espesor total depositado de 3,11 µm de las que 3,00 µm en promedio son boro-10.

20

A continuación se listan los parámetros experimentales utilizados en los ejemplos de realización de la invención. Las capas de boro depositadas con estos parámetros quedan bien adheridas, sin fisuras y con perfiles muy uniformes.

25

Temperatura de la lámpara de IR: 350°C

Temperatura del substrato: [115-150]°C

Potencial del haz de electrones: 240 W

Presión inicial: 3×10^{-7} mbar

30 Presión durante la evaporación: [1,2-6,0] $\times 10^{-6}$ mbar

Distancia Substrato-Fuente: 210 mm

Tasa de evaporación (medido en el cristal de cuarzo):

[0,01-0,04] nm/s

Tasa de depósito (medido en la muestra): [0,03- 0,12] nm/s

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
substrato mediante evaporación física con haz de
5 electrones, caracterizado porque comprende:

- a) obtener un substrato limpiado que comprende una
primera capa de adhesión,
- 10 b) proteger el substrato de forma adecuada hasta que la
corriente de haz de electrones de la etapa de
depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el substrato a una temperatura mínima de
115°C,
- 15 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de
electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya
fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y
manteniendo el cono de evaporación enfocado,
- f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B
20 depositada en la etapa e), y
- g) enfriar el substrato a una velocidad máxima de
2°C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al
menos una vez para obtener una capa de boro con un
espesor igual o superior a 1 μm .

25

2. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
substrato según la reivindicación 1, que comprende:

- a-1) limpiar el substrato, y
- 30 a-2) depositar una capa de adhesión sobre el substrato
para obtener el substrato limpiado que comprende
una primera capa de adhesión.

3. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
35 substrato según la reivindicación 2, donde la etapa a-2)
tiene lugar mediante evaporación física con haz de
electrones.

4. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un substrato según la reivindicación 3, que comprende:

- a-1) limpiar el substrato,
- 5 b) proteger el substrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el substrato a una temperatura mínima de
10 115°C,
- a-2) depositar una capa de adhesión sobre el substrato mediante evaporación física con haz de electrones para obtener el substrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- 15 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,
- 20 f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
- g) enfriar el substrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con
25 un espesor igual o superior a 1 μm .

5. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

- 30 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, obteniendo una sub-capas de ^{10}B con un espesor entre
35 0,3 y 3,5 μm ,
- f) depositar otra capa de adhesión sobre la sub-capas de ^{10}B depositada en la etapa e), y repetir las

etapas e) y f) dos o más veces, para obtener una capa de boro con un espesor total igual o superior a 1 μm .

5 6. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a
5, donde el substrato se selecciona del grupo que consiste
en selecciona del grupo que consiste en silicio, nitruro de
10 C(diamante), SiC, aluminio, vidrio y resina fotosensible.

7. Procedimiento de depósito de una capa de boro según una
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la primera
capa de adhesión depositada en la etapa a-2) y cada una de
15 las capas de adhesión depositada en una cualquiera de las
etapas f) comprende, de forma independiente entre ellas, un
material seleccionado del grupo que consiste en titanio,
cromo, alúmina, aluminio, óxido de silicio, tántalo,
nitruro de silicio, vidrio y resina fotosensible.

20

8. Procedimiento de depósito de una capa de boro según la
reivindicación 7, donde el material se selecciona del grupo
que consiste en alúmina y titanio.

25 9. Procedimiento de depósito de una capa de boro según una
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde cada una de
las capas de adhesión tiene un espesor, de forma
independiente entre ellas, entre 10 y 100 nm.

30 10. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a
9, donde el boro tiene una pureza isotópica superior a 99%
en porcentaje másico.

35 11. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a
10, donde en la etapa e) de depósito de ^{10}B se aplica un

haz de electrones con una potencia igual o inferior a 500 W.

12. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un
5 substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la etapa e) de depósito comprende:

- 10 e-i) aumentar de forma gradual una corriente de haz de electrones a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA,
- e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,
- e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el substrato,
- 15 e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm sobre el substrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora.

13. Producto que comprende un substrato recubierto con al
20 menos una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm , donde dicho producto se obtiene por el procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

25 14. Producto que comprende un substrato recubierto según la reivindicación 13, donde el espesor de la capa de boro es igual o superior a 3 μm .

15. Uso del producto tal como se describe una cualquiera de
30 las reivindicaciones 13 o 14, como detector de neutrones.

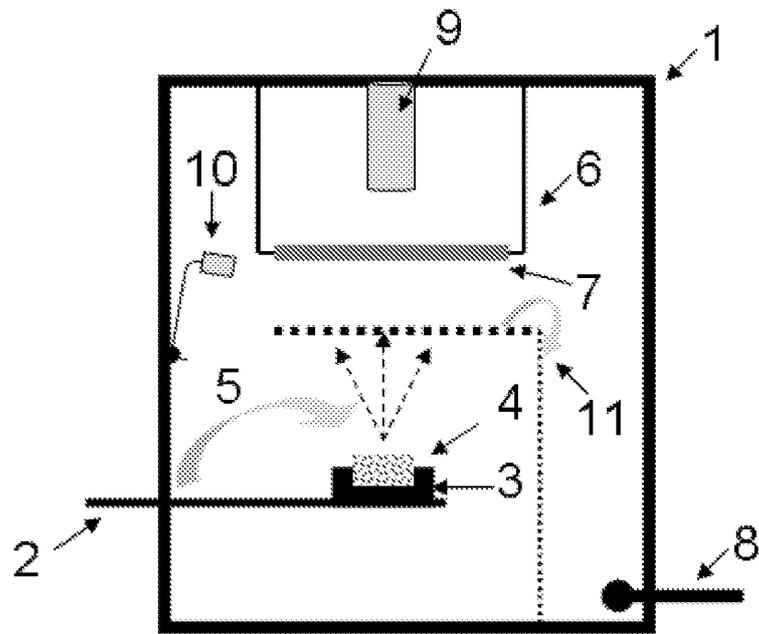


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/30 (2006.01)

C01B35/02 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C, C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAPUNDJIEV, D., et al., Preparation and characterisation of thin film nuclear targets for neutron physical measurements, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2012, Vol.686, pps.75-81; paragraphs: "5.Experimental" and "6.2. B films"; fig.5 and table 2.	1-15
A	SONG,Z.-F., et al., Study on boron-film thermal neutron converter prepared by pulsed laser deposition, Applied Radiation and Isotopes, 2011, Vol. 69, pps.443-447. the whole document.	1-15
A	PANTELEEVA, G.V., et al., The influence of the electric field on the structure of boron films, Journal of the Less-Common Metals, 1979, Vol.67, pps.205-209; paragraph: "1.1.Preparation of thin boron films".	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
07/02/2014

Date of mailing of the international search report
(10/02/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. García Poza

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070690

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKEDA, M., et al., Time of flight experiments on amorphous and crystalline boron, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, Vol.198-200, pps.170-173; paragraph: "2.Experimental procedure".	1-15
A	SASAMOTO, Y., et al., Preparation of self-supporting boron targets, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2008, Vol.590, pps.66-68; abstract; paragraphs: "1.Introduction" and "2.Preparation of the self-supporting boron films".	1-15

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070690

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C14/30 (2006.01)

C01B35/02 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C23C, C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	SAPUNDJIEV, D., et al., Preparation and characterisation of thin film nuclear targets for neutron physical measurements, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2012, Vol.686, págs.75-81; apartados: "5.Experimental" y "6.2. B films"; fig.5 y tabla 2.	1-15
A	SONG,Z.-F., et al., Study on boron-film thermal neutron converter prepared by pulsed laser deposition, Applied Radiation and Isotopes, 2011, Vol. 69, págs.443-447. Todo el documento.	1-15
A	PANTELEEVA, G.V., et al., The influence of the electric field on the structure of boron films, Journal of the Less-Common Metals, 1979, Vol.67, págs.205-209; apartado: "1.1.Preparation of thin boron films".	1-15

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
07/02/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
10 de febrero de 2014 (10/02/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

M. García Poza

Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070690

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	TAKEDA, M., et al., Time of flight experiments on amorphous and crystalline boron, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, Vol.198-200, págs.170-173; apartado: "2.Experimental procedure".	1-15
A	SASAMOTO, Y., et al., Preparation of self-supporting boron targets, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2008, Vol.590, págs.66-68; resumen; apartados: "1.Introduction" y "2.Preparation of the self-supporting boron films".	1-15