

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 461**

21 Número de solicitud: 201531939

51 Int. Cl.:

**C23C 14/34** (2006.01)

**C23C 14/54** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**30.12.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**06.07.2017**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**14.07.2017**

Fecha de la concesión:

**17.04.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**24.04.2018**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTIFICAS (70.0%)  
C/ SERRANO 117  
28006 MADRID (Madrid) ES y  
ABENGOA RESEARCH S.L. (30.0%)**

72 Inventor/es:

**ÁLVAREZ MOLINA, Rafael;  
RICO GAVIRA, Victor Joaquin;  
LOPEZ SANTOS, Maria Del Carmen;  
RODRIGUEZ GONZÁLEZ-ELIPE, Agustin;  
PALMERO ACEBEDO , Alberto;  
ALCON-CAMAS, Mercedes;  
GUILLÉN RODRÍGUEZ, María Elena y  
ESCOBAR GALINDO, Ramon**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante**

57 Resumen:

Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante.

El objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la deposición de capas finas sobre un sustrato, basada en la técnica de pulverización catódica reactiva, con el objetivo de controlar la composición química del material depositado y, en paralelo, aumentar la tasa de deposición respecto a la que se obtendría mediante este procedimiento en su modo convencional de uso.

Se consigue evitar el envenenamiento del cátodo mediante la determinación del valor crítico de flujo de gas reactivo en el reactor a partir del cual se produce dicho fenómeno y disponiendo el sustrato en una configuración geométrica respecto del cátodo de forma que las especies pulverizadas de este lleguen a la superficie del sustrato según un ángulo rasante promedio, medido respecto de esta, con valores comprendidos entre 0° y 85°.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 622 461 B1

**Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante**

**DESCRIPCION**

5

**SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION**

La invención se enmarca en el sector de la ciencia y la tecnología de materiales y, más concretamente, en el ámbito del tratamiento de superficies con capas depositadas sobre las mismas.

10

Específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la deposición de capas finas sobre un sustrato, basada en la técnica de pulverización catódica reactiva, con el objetivo de controlar la composición química del material depositado y, en paralelo, aumentar la tasa de deposición respecto a la que se obtendría mediante este procedimiento en su modo convencional de uso. El procedimiento reivindicado se puede utilizar para

15

depositar un rango amplio de materiales y tiene aplicación a escala industrial.

**ESTADO DE LA TECNICA**

La pulverización catódica de magnetrón o “magnetrón sputtering” (MS) es una técnica de deposición física de capas delgadas ampliamente utilizada en la industria para aplicaciones de gran valor añadido, tanto para recubrir superficies pequeñas, por ejemplo, en óptica, electrónica y otras aplicaciones nanotecnológicas, como para grandes superficies, como es el caso de vidrio arquitectónico o paneles solares. En esta técnica se usa un blanco o cátodo como fuente del material a depositar que se expone a un plasma de un gas inerte, preferiblemente Ar, a presión reducida y desarrollándose el proceso sin necesidad de calentar externamente dicho blanco o cátodo. Este plasma lo pulveriza, emitiendo especies con energías en el rango de los 10 eV, preferencialmente en la dirección perpendicular a su superficie. Estas especies pasan a través del plasma, experimentando un número variable de procesos de interacción dispersiva con los átomos y moléculas del gas del plasma antes de llegar a una superficie o sustrato donde se depositan en forma de película delgada.

20

25

30

Un modo de trabajo particular es el llamado “reactivo”, de gran utilidad para preparar capas de óxidos, nitruros u otros compuestos a partir de blancos de un elemento metálico. Este modo de trabajo es compatible con modos de operación en los que el blanco se excita mediante la aplicación de potenciales DC, DC pulsado o radiofrecuencias. En el modo de trabajo “reactivo”, además de un gas noble (típicamente Ar), se introduce una pequeña

cantidad de gases reactivos en el plasma (por ejemplo, gas de oxígeno y/o nitrógeno), lo que produce una alteración de la composición química de la película y, por lo tanto, de su estequiometría. Este es el procedimiento habitual en el caso de la síntesis de capas de óxidos, como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$  a partir de blancos o cátodos de Ti y Si metálicos y un plasma que  
5 contiene una mezcla de  $\text{Ar}+\text{O}_2$ .

Análogamente, en el caso de nitruros como el  $\text{AlN}$  o el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se añade nitrógeno al Ar para conseguir la composición deseada a partir de blancos de Al o Si. Otros tipos de compuestos como carburos, oxinitruros, etc. se pueden preparar usando esta metodología. Pueden ser de un solo elemento metálico o de varios, usando en este caso blancos de aleaciones,  
10 mezclas metálicas homogéneas o heterogéneas, así como compuestos. De esta manera, ajustando la cantidad de gas reactivo en el plasma se pueden preparar películas total o parcialmente nitruradas u oxidadas, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlN}$  o, alternativamente,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$  o  $\text{AlN}_x$  donde x es menor que el valor correspondiente en el óxido o nitruro completamente estequiométrico.

Sin embargo, el control de la estequiometría de la capa, es decir el valor de x o, lo que es lo mismo la relación O/M o N/M, siendo M el elemento metálico, se consigue ajustando la presión parcial del gas reactivo en el plasma, lo que produce fenómenos indeseados de envenenamiento del cátodo, esto es, cambios de composición de su superficie debido a la reacción con dichos gases reactivos. Estos fenómenos se ponen de manifiesto en las  
20 llamadas curvas de histéresis, cuya representación genérica se muestra en la Figura 1. Las curvas específicas a cada situación particular dependen de las condiciones experimentales utilizadas: potencia electromagnética para mantener el plasma, presión del gas inerte, composición, tamaño y diseño del blanco, distancia relativa entre el blanco y el sustrato, geometría del reactor y la velocidad de bombeo de las bombas de vacío, y se obtienen al  
25 aumentar progresivamente el flujo de gas reactivo en el reactor. Para el caso del crecimiento de un óxido, trabajando con señales eléctricas DC, DC pulsada o de radiofrecuencias, las distintas etapas o tramos de dicha curva se ilustran en la Figura 1. Las consideraciones serían análogas para el caso de nitruros, oxinitruros, carburos u otros materiales compuestos, siendo en este caso los gases reactivos nitrógeno o combinación de oxígeno y  
30 nitrógeno u otros gases.

Se diferencian en esta curva una serie de tramos definidos por el rango de flujo de gas reactivo, su aumento o disminución y la presión parcial resultante.

- **Tramo A:** Para flujos bajos de oxígeno, el blanco apenas se oxida, ya que el plasma consigue pulverizar el poco oxígeno que se hubiere incorporado en su superficie. En

consecuencia, el blanco o cátodo funciona como si no hubiese gas reactivo en el reactor y las especies de oxígeno se incorporan a la película delgada. En esta situación, las tasas de deposición son altas, tal y como corresponde a un proceso a partir de un cátodo metálico. Esta fase es conocida como *modo metálico*, donde las películas crecen incorporando una

5 baja proporción de especies reactivas.

• **Tramo B:** el rango de flujos del gas reactivo (en esta ilustración el oxígeno) tienen valores intermedios y la presión parcial sigue siendo mayormente baja. El cátodo continúa en modo metálico hasta que la presión parcial de oxígeno en el reactor es lo suficientemente alta como para comenzar a oxidarlo, alterándose su composición efectiva resultando en que las

10 capas más externas se oxidan (o nitruran si se utilizara nitrógeno como gas reactivo). La formación de esta capa de óxido (nitruro) da lugar a diferentes fenómenos no lineales que se refuerzan entre sí, entre los que destacan: i) la tasa de pulverización de especies metálicas disminuye al aumentar la cantidad de oxígeno o elemento reactivo incorporado a la superficie del blanco, y ii) la conductividad del cátodo disminuye significativamente, al estar

15 su superficie formada por una capa de óxido de carácter aislante, alterando el plasma y disminuyendo todavía más la tasa de pulverización. Como consecuencia de todo ello, la presión parcial de oxígeno en la cámara aumenta rápidamente, hecho que se manifiesta gráficamente por el salto en la presión al subir ligeramente el flujo de gas reactivo. El valor crítico de flujo de gas reactivo  $\Phi_c$  está determinado por este punto. Este salto representa la

20 transición del modo metálico al llamado modo reactivo del cátodo, y se caracteriza por el crecimiento de películas delgadas con una proporción alta de átomos de especies reactivas, aunque no llegando a la composición completamente estequiométrica, es decir, se obtienen estequiometrías tipo  $MO_x$  donde, para los casos de  $TiO_x$  o  $SiO_x$ , el valor de  $x$  sería menor que dos.

• **Tramo C:** al seguir aumentando el flujo del gas reactivo, el blanco o cátodo se oxida todavía más y la presión parcial de oxígeno aumenta con el flujo de oxígeno. Esta fase es conocida como modo reactivo o “envenenado”. La tasa de deposición disminuye drásticamente, se obtienen capas con altas proporciones de oxígeno con respecto al metal, alcanzándose generalmente la composición estequiométrica.

• **Tramo D:** en la fase descendente disminuye el flujo de oxígeno, el cátodo sigue aún oxidado, siendo el valor de la presión parcial de oxígeno en la cámara similar a la del caso anterior. El blanco trabaja en las condiciones típicas de un modo *reactivo*, y las películas siguen creciendo con composición completamente estequiométrica y a tasas muy bajas de crecimiento.

• **Tramo E:** al disminuir aún más el flujo de oxígeno, el cátodo sigue estando oxidado, incluso para valores de flujo de gas reactivo por debajo de  $\Phi_c$  para los que en la fase ascendente inicial, aquél operaba en el modo metálico. En este tramo, el blanco sigue totalmente oxidado (o nitrurado), la tasa de deposición sigue siendo muy baja y el material depositado es completamente estequiométrico.

• **Tramo F:** cuando el flujo de oxígeno, o gas reactivo, es suficientemente bajo, el blanco vuelve de nuevo al modo metálico, reproduciéndose lo que ocurría en el tramo A.

El envenenamiento del cátodo en la pulverización catódica reactiva se conoce desde hace décadas, habiéndose dedicado un gran esfuerzo a disminuir o eliminar problemas asociados con este fenómeno, en particular,

i ) la baja eficiencia del proceso al disminuir la tasa de deposición en la parte reactiva del tramo B, C, D y E, y

ii) la falta de estabilidad y control del proceso en la transición entre el modo metálico y el reactivo, que hace que una pequeña fluctuación de los flujos de los gases en el reactor altere fuertemente la estequiometría de la película, con la consiguiente variación de la tasa de deposición.

Los procedimientos más relevantes para evitar esta problemática se basan en:

• El aumento de la velocidad de bombeo [Danroc J. et al. "*Reactive magnetron sputtering of TiN: Analysis of the deposition process*". Surface and Coatings Technology, Volume 33, 1(1987); Spencer A.G. et al. "*Pressure stability in reactive magnetron sputtering*", Thin Solid Films, Volume 158, (1988)] en la cámara de vacío, de forma que el consumo del gas reactivo por el sistema de bombeo domine al de crecimiento de la capa. El principal problema de este procedimiento, en particular en la industria, es el incremento en costes de un sistema de bombeo adaptado para grandes cámaras de vacío.

• Aumentar la distancia blanco-a-sustrato [Schiller S. et al. "*Reactive high rate D.C. sputtering: Deposition rate, stoichiometry and features of TiOx and TiNx films with respect to the target mode*"; Thin Solid Films, Volume 111, (1984)]. Al hacer esta distancia mayor se puede modular la tasa de deposición del material pulverizado del cátodo, y controlar su composición. Sin embargo, desde un punto de vista de eficiencia industrial, esta aproximación no resulta práctica ya que disminuye la tasa de deposición e implica trabajar con cámaras de vacío aún más grandes, con el consecuente aumento de costes.

• La obstrucción selectiva del flujo de gas reactivo al cátodo [Maniv S. et al. "*High rate deposition of transparent conducting films by modified reactive planar magnetron sputtering of Cd<sub>2</sub>Sn alloy*"; Journal of Vacuum Science and Technology 04; 18 (2-18), (1981) ; Scherer

M. et al., "*Reactive high rate d.c. sputtering of oxides*", Thin Solid Films 119, (1984)], introduciendo una rendija o deflector entre el cátodo y el sustrato que propicie la entrada del gas reactivo en el sistema justo al lado del sustrato . De este modo es posible depositar capas de alta estequiometría antes de que el cátodo se envenene completamente. Por el

5 contrario, este procedimiento requiere una limpieza frecuente de la rendija o reflector, produciéndose además una reducción del flujo metálico hacia el sustrato.

• Pulsar el flujo de gas reactivo [Aronson A.J. et al. "*Preparation of titanium nitride by a pulsed d.c. magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition*"; Thin Solid Films 72 (1980) ; US4428811; US4428812; Sproul W.D. et al. "*High rate reactive sputtering process control*", Surface Coatings Technol. 33 (1987)] para operar en modo

10 metálico de forma estable. Esto se consigue activando y desactivando de forma periódica y en intervalos cortos el flujo del gas reactivo usando una válvula piezoeléctrica. El intervalo donde el flujo de gas reactivo esta desactivado permite la eliminación de compuestos formados sobre la superficie del cátodo antes de que se acumulen propiciando su

15 envenenamiento. Las principales desventajas de esta técnica están asociadas a la necesidad de un extenso trabajo de optimización del proceso previamente a la deposición de capas con la estequiometría requerida, y a la necesidad de revisar y ajustar continuamente los parámetros del mismo.

• Utilizar sistemas de control de estabilidad basados en la monitorización de la emisión del plasma (PEM) [J. Musil et al. "*Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends*"; Thin Solid Films 475 (2005) 208-218] para poder controlar de forma automática la

20 presión y así poder trabajar en la zona de transición entre el modo metálico y reactivo. Estos sistemas de control se vuelven inestables para altos flujos de gas reactivo.

## 25 **EXPLICACION DE LA INVENCION**

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante que comprende los siguientes pasos:

- colocación del sustrato sobre el que se va a producir la deposición de la capa delgada en

30 el reactor que contiene un blanco que actúa como cátodo, el cual aporta material a depositar.

- aplicación de una potencia electromagnética que induce un voltaje promedio en el cátodo comprendido entre 50 V y 10 kV en presencia de una mezcla de gases inerte y reactivo a

una presión total comprendida entre  $10^{-2}$  Pa y 10 Pa donde la contribución del gas reactivo está comprendida entre el 0,1% y el 50%.

- ignición de un plasma que pulveriza el cátodo emitiendo especies que salen del mismo con energías comprendidas entre  $10^{-2}$  eV y 100 eV.

5 - deposición de dichas especies, junto con otras procedentes del gas reactivo, en forma de capa delgada sobre el sustrato

- determinación del valor crítico de flujo de gas reactivo en el reactor a partir del cual se produce el envenenamiento del cátodo resultando en una variación superior al 5% de la presión total en el reactor y una disminución de la tasa de deposición superior al 50%. El

10 flujo del gas reactivo en el reactor se selecciona para que quede comprendido entre el 0% y el 99% de su valor crítico determinado previamente, y el sustrato se dispone en una configuración geométrica respecto del cátodo, de forma que las especies pulverizadas de éste lleguen a la superficie del sustrato según un ángulo rasante promedio medido respecto de ésta con valores comprendidos entre  $0^\circ$  y  $85^\circ$ .

15 La potencia electromagnética se aplica por una fuente que opera en DC, DC pulsado o radiofrecuencia.

Los materiales para el sustrato se seleccionan entre metales, acero inoxidable, polímeros, silicio y otros semiconductores, zafiro, vidrio o cuarzo o compuestos semejantes.

20 Los materiales a depositar se seleccionan entre Ti, Si, Al, Cr, V, Zr, otros metales, así como mezclas de los mismos y aleaciones.

El gas inerte se selecciona entre Ar, He, Kr o combinaciones de los mismos y el gas reactivo se selecciona entre  $O_2$ ,  $N_2$ , hidrocarburos o combinaciones de los mismos.

En operación, el ángulo rasante promedio con el que las especies pulverizadas llegan a la superficie del sustrato está comprendido, preferentemente, entre  $0,1^\circ$  y  $45^\circ$ .

25

### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

**Figura 1:** Esquema de una curva de histéresis genérica mostrando la variación de la presión en un reactor de magnetron *sputtering* reactivo cuando se cambia el flujo de gas reactivo, en este caso oxígeno. Se indican los distintos tramos típicos del proceso de histéresis.

30 **Figura 2:** Valor de  $V$  que define el límite de  $L/\lambda$  (siendo L la distancia blanco-sustrato y  $\lambda$  el recorrido libre medio de la especie dentro del plasma/gas) en función del cociente entre la masa de las especies del plasma,  $M_g$ , y las pulverizadas del cátodo,  $M_s$ .

**Figura 3:** Ciclo de histéresis para la deposición por magnetron *sputtering* reactivo de óxidos de titanio (3a) y óxidos de silicio (3b) en la configuración normal clásica (sustrato paralelo al

blanco). Se indica en cada caso el valor de la proporción entre oxígeno y el metal para los diferentes flujos de O<sub>2</sub>. Las condiciones experimentales en el caso de TiO<sub>x</sub> son: Potencia electromagnética 300 W (DC), presión parcial de argón: 0,2 Pa, distancia blanco-película: 7 cm, ángulo de inclinación del sustrato: 0°. Para el caso de SiO<sub>x</sub> son: potencia  
 5 electromagnética 200 W (DC pulsado, 80 kHz, Tiempo "off" 5 μs), presión parcial de argón: 0,2 Pa, distancia blanco-película: 7 cm, ángulo de inclinación del sustrato: 0°.

**Figura 4:** Cambio de la proporción oxígeno/metal en el caso del crecimiento de TiO<sub>x</sub> (4a) y SiO<sub>x</sub> (4b) al variar el ángulo del sustrato con respecto al blanco para un flujo de oxígeno de 2 sccm (centímetros cúbicos por minuto en unidades estándar, scm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>), menor que el  
 10 flujo crítico en cada caso (medidas realizadas mediante espectroscopía Rutherford de retrodispersión). Las condiciones experimentales adicionales en el caso de TiO<sub>x</sub> son: Potencia electromagnética 300 W (DC), presión parcial de argón: 0,2 Pa, distancia blanco-película: 7 cm. Para el caso de SiO<sub>x</sub> son: potencia electromagnética 200 W (DC pulsado, 80 KHz, Tiempo "off" 5 μs), presión parcial de argón: 0,2 Pa, distancia blanco-película: 7 cm.

**Figura 5:** Tasa de crecimiento en los casos de depositar TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> utilizando el método convencional en geometría normal y el propuesto en esta invención a geometría rasante (medidas realizadas mediante espectroscopía Rutherford de retrodispersión). En ambos casos, se obtiene un incremento de la tasa aproximadamente cuatro veces mayor. Las condiciones experimentales de crecimiento en cada caso vienen detalladas en la Tabla I.

**Figura 6:** Imágenes de microscopía electrónica de barrido en sección transversal de capas de SiO<sub>2</sub> (6a) y TiO<sub>2</sub> (6b) preparadas mediante magnetrón *sputtering* a ángulo rasante (incidencia media de 17° con respecto a la superficie del sustrato) controlando la proporción de oxígeno de forma que el proceso transcurra en el modo metálico de deposición.

## 25 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención propone un nuevo procedimiento basado en el uso de geometrías de deposición en ángulo rasante u oblicuo ("oblique angle deposition", OAD), también llamado "glancing angle deposition (GLAD)", en la cual las especies que se emiten del blanco se hacen incidir a ángulos rasantes sobre el sustrato. Esta posibilidad se puede conseguir  
 30 cambiando la posición y/u orientación del sustrato con respecto a la superficie del cátodo, por ejemplo rotando uno con respecto al otro. Mediante esta técnica es posible controlar con gran precisión y reproducibilidad la relación atómica O/M en el caso de óxidos, o N/M en el caso de nitruros (M elemento metálico), de forma que se pueden conseguir tanto capas subestequiométricas como completamente estequiométricas utilizando flujos de gas reactivo



bajos o intermedios, esto es operando el sistema en el modo metálico del cátodo. De esta forma se alcanzan tasas de deposición más altas que las que se obtendrían mediante el procedimiento tradicional en una geometría no rasante y elevando el flujo de gas reactivo hasta alcanzar altas proporciones de especies reactivas en la película, y propiciando así el envenenamiento del cátodo. El procedimiento objeto de la invención es mucho más preciso y reproducible que otros métodos alternativos, presentando la ventaja adicional de permitir optimizar la velocidad de deposición y obviar los fenómenos de histéresis que restringen el uso de la técnica de magnetrón *sputtering* reactivo.

El procedimiento objeto de la invención permite controlar la estequiometría de capas finas sobre sustratos a altas tasas de deposición empleando la técnica de pulverización catódica reactiva en un modo de trabajo en el que se evita el envenenamiento del cátodo. El procedimiento de deposición está basado en el control de dos parámetros que resultan fundamentales en el proceso:

- i) el ángulo de incidencia de las partículas del cátodo o blanco sobre el sustrato ( $\alpha$ ), y
- ii) la presión parcial de los gases en el reactor ( $p_g$ ), a través del control directo de los flujos de entrada de gases y velocidad de bombeo.

El valor de esta última magnitud está directamente relacionado con la presión total en el sistema que regula el recorrido libre medio de las especies extraídas del cátodo mediante pulverización catódica ( $\lambda$ ), entendiéndose este parámetro como la distancia promedio que recorren estas especies en el seno del plasma/gas sin sufrir ningún proceso de dispersión colisional. El valor del recorrido libre medio disminuye con la presión del gas en la cámara, de forma que la magnitud que realmente controla el proceso es el cociente  $L/\lambda$ , siendo L la distancia entre blanco y sustrato que suele ser una constante para un reactor específico dado. Las condiciones de presión que se aplican en la presente invención son aquellas para las cuales el valor de  $L/\lambda$  no supera el valor de  $\nu$ , (número de colisiones medio requerido para que las especies del cátodo se termalicen totalmente y pierdan su dirección preferente) dado en la figura 2, dependiente de la masa de la especie pulverizada del cátodo y de la masa de las especies que conforman el plasma. Esta condición asegura que, mayoritariamente, las especies que salen del cátodo mantienen la dirección original cuando llegan al sustrato

La idea fundamental sobre la que se basa la invención reside en modular la tasa de deposición de especies pulverizadas del cátodo variando el ángulo de llegada de las especies del blanco sobre la película que se está creciendo. Esta idea se apoya en la alta direccionalidad del material pulverizado cuando éste es emitido del blanco, preferentemente perpendicular a su superficie y con una energía cinética en el rango de los 10 eV. De esta manera, al inclinar la película con respecto al blanco o usando cualquier otra estrategia que permita variar el ángulo de incidencia de las especies pulverizadas del blanco sobre el sustrato, trabajando en condiciones de presión en que  $L/\lambda < v$ , se modifica el factor de área de la superficie (factor coseno), modulando la tasa de deposición de material pulverizado del cátodo, mientras que la probabilidad de llegada de especies que poseen una distribución más isotrópica de velocidades, tales como las especies reactivas en el plasma, no se ve afectada. El control de la presión de los gases en el reactor permite variar el recorrido libre medio  $\lambda$  de las especies del blanco pulverizadas y, por lo tanto, el número de colisiones que experimentan antes de ser depositadas. En particular, las colisiones con especies pesadas del plasma producen la disminución de la energía cinética de las especies pulverizadas hasta valores típicamente térmicos (del orden de 0,01 eV), así como la aleatorización de sus velocidades. Por lo tanto, el control de la presión de los gases en el plasma permite controlar la fracción de especies pulverizadas que llegan con alta direccionalidad y cuya tasa de deposición se puede modular inclinando la película o posicionando el sustrato en disposición rasante con respecto a las especies pulverizadas.

La ecuación matemática que describe la variación de la estequiometría de un material con composición  $MO_x$  o  $MN_x$ , al variar el ángulo entre el blanco y la película  $\alpha$  y, por lo tanto, el ángulo de incidencia de las especies del blanco sobre el sustrato, es la siguiente:

$$x_0 = \beta x_\alpha ,$$

donde  $x_0$  es la estequiometría en la configuración clásica (blanco y película paralelos),  $x_\alpha$  la estequiometría obtenida al rotar la película un ángulo  $\alpha$ , y  $\beta$  una función siempre menor que 1, dependiente de la presión en el reactor  $p_g$ , distancia blanco/película  $L$ , naturaleza de los gases y ángulo de incidencia de las especies sobre el sustrato. Para el caso de la deposición de óxidos de silicio,  $\beta$ , resulta ser

$$\beta = 1 - \frac{\Xi}{\exp(\Xi) - 1} (1 - \cos \alpha),$$

donde  $\Xi = 17,2 p_g L$  ( $\text{Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), con  $p_g$  la presión de los gases en el reactor y  $L$  la distancia entre el blanco y la película. De esta manera, para bajas presiones se obtiene la relación  $x_\alpha = x_0 / \cos \alpha$ , esto es, una gran variación de la estequiometría con el ángulo de incidencia de las especies del blanco, mientras que a altas presiones se encuentra que

5  $x_\alpha = x_0$ , i.e., no se obtiene variación con la presión debido a que al elevado número de colisiones entre el material pulverizado y las partículas pesadas del plasma elimina los flujos direccionales.

La invención propone operar la deposición en la zona metálica del tramo B de la curva de histéresis (figura 1), donde se obtienen altas tasas de deposición y valores pequeños de  $x_0$ .

10 Así, al inclinar la película se permite el crecimiento de películas con estequiometrías altas o totalmente estequiométricas y a tasas de deposición más elevadas que mediante el procedimiento clásico operando en las regiones C, D y E (figura 1). Además, al trabajar siempre en la parte metálica del tramo B, se evitan posibles inestabilidades del plasma y fenómenos de histéresis, por lo que la deposición resulta más estable, controlable y

15 reproducible. Una característica adicional de las capas preparadas mediante la metodología propuesta es su alta estructuración con microestructuras formadas por nanocolumnas bien definidas y relativa baja densidad, ideal para ciertas aplicaciones donde, por ejemplo, interese controlar las propiedades ópticas de las capas. Esta microestructura especial es el resultado de la configuración oblicua durante la deposición que favorece los efectos de

20 "sombra" durante el crecimiento de las capas.

### **MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION**

El procedimiento comprende:

- 1.- Caracterización previa del modo de trabajo del blanco o cátodo mediante la obtención de su curva de histéresis característica en el reactor empleado, fijando las condiciones de
- 25 distancia del sustrato al blanco para un ángulo de incidencia de las partículas de  $90^\circ$  (inclinación del sustrato cero) y una potencia electromagnética dada para mantener el plasma. Se varía el flujo de gas reactivo y se miden los valores de la presión en el reactor. La curva de histéresis depende del material del blanco y del gas reactivo seleccionado.
- 30 2.- Identificación del flujo de gas reactivo crítico  $\phi_c$ , siendo este el flujo de gas reactivo el que hace pasar de la rama B a la rama C del ciclo de histéresis.

3.- Variación del flujo de gas reactivo hasta alcanzar un valor próximo pero inferior al denominado valor del flujo de gas reactivo crítico  $\phi_c$ .

4.- Ajuste del ángulo de incidencia de las especies mediante la inclinación del sustrato, para obtener la estequiometría que se quiere conseguir,

5 El modo propuesto de controlar la estequiometría de óxidos, nitruros u otros compuesto usando magnetrón *sputtering* reactivo mediante el ajuste del ángulo de incidencia de las especies del blanco se ha probado con éxito para una gran variedad de metales (Ti, Si, Al, Cr, V, etc.) y blancos mixtos, presentándose a continuación dos realizaciones preferentes de la misma para Ti y Si, caracterizados por presentar dos ciclos de histéresis diferentes.

10 Para el caso de la deposición de Ti (Si) y sus óxidos y subóxidos se presenta en la figura 3a (3b) el ciclo de histéresis medido en función del flujo de oxígeno en el reactor. Estas curvas de histéresis son semejantes a la curva genérica representada en la figura 1, siendo posible identificar perfectamente los tramos A-F anteriormente definidos. En estas curvas de histéresis es también posible identificar el flujo de gas reactivo crítico (en este caso oxígeno)  $\phi_c$  para el cual se produce el paso del modo metálico al modo reactivo, siendo el valor encontrado en este caso de 2,6 sccm para el caso de Ti, y 3 sccm para el caso de Si.

15 Para la obtención del  $TiO_x$  y  $SiO_x$ , donde x puede variar entre 0 y 2, los pasos a seguir para conseguir ajustar la estequiometría serían los siguientes:

20 1) Caracterización previa del blanco o cátodo de Ti (Si) mediante la obtención de su curva de histéresis en el reactor empleado, fijando una distancia del sustrato al blanco, potencia electromagnética para mantener el plasma, e inyectando hasta 5 sccm de oxígeno. La curva de histéresis se obtiene representando la presión de los gases en el reactor en función del flujo de gas reactivo.

25 2) Identificación del flujo de  $O_2$  crítico que produce el tránsito en la curva de histéresis del tramo B al C, siendo en este ejemplo concreto 2,6 sccm para el blanco Ti y 3 sccm para el de Si.

3) Aumento del flujo de  $O_2$  hasta alcanzar los 2 sccm en el caso de Ti y Si, asegurándose así la deposición en el modo metálico del cátodo (Zona B de la figura 1).

30 4) Modificación del ángulo de incidencia medio de las especies pulverizadas del cátodo, rotando éste con respecto a la superficie del blanco un ángulo comprendido entre  $0^\circ$  y  $85^\circ$ .

En la figura 4a (4b) se puede apreciar el cambio de estequiometría de los recubrimientos al variar el ángulo en el caso del blanco de Ti (Si). En ambos casos podemos ver que se

alcanzan valores de  $x$  que dependen del ángulo entre blanco y sustrato alcanzándose valores próximos a 2 para valores elevados del ángulo entre blanco y sustrato (por ejemplo  $x$  alcanza valores de 1,5 y 1,63 para Ti y Si a un ángulo de  $70^\circ$ , siendo  $x = 2$  a  $85^\circ$  en ambos casos) que en modo convencional únicamente se consiguen en las ramas C, D y E de la gráfica de histéresis.

La figura 5a (5b) muestra las tasas de crecimiento, en átomos por segundo y metro cuadrado, obtenidas mediante la técnica de Espectroscopía Rutherford de retrodispersión (RBS en inglés) de las muestras completamente estequiométricas ( $TiO_2$  y  $SiO_2$ ) obtenidas trabajando en el modo reactivo (ramas E/D) y geometría normal y en el modo metálico y geometría rasante (tramo B). En ambos casos el método propuesto mejora la tasa de crecimiento de la técnica convencional en un factor superior a 4. Los datos de la deposición en estos cuatro casos aparecen en la Tabla I, obteniéndose capas estequiométricas de ambos óxidos que presentan una microestructura nanocolumnar tal y como se muestra en la Figura 6.

Tabla I.- Condiciones experimentales utilizadas para depositar  $TiO_2$  y  $SiO_2$  mediante el método convencional y la invención propuesta

	$TiO_2$ Método Convencional	$TiO_2$ Invención Propuesta	$SiO_2$ Método Convencional	$SiO_2$ Invención Propuesta
Potencia Electromagnética	300 W (DC)		200 W (DC pulsado, 80 kHz, Tiempo "off" 5 $\mu$ s)	
Distancia Blanco- Película	7 cm			
$L/\lambda$	0,41 ( $\nu=3$ )		0,36 ( $\nu=2$ )	
Composición y Tamaño del Blanco	Ti [circular, diámetro:7,62 cm (3 pulgadas)]		Si [circular, diámetro:7,62 cm (3 pulgadas)]	
Presión Parcial Ar	0,2 Pa			
Flujo de $O_2$	2,4 sccm (rama E, fig. 1)	2,4 sccm (rama B, fig. 1)	4 sccm (rama D, fig. 1)	2 sccm (rama B, fig. 1)
Ángulo de inclinación del sustrato <sup>1</sup>	$0^\circ$	$80^\circ$	$0^\circ$	$85^\circ$

1.El ángulo de incidencia de las especies del blanco es de  $90^\circ$  y  $10^\circ$  para inclinaciones del sustrato de  $0^\circ$  y de  $80^\circ$  , respectivamente.

### **REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante que comprende los siguientes pasos:

- colocación del sustrato sobre el que se va a producir la deposición de la capa delgada en el reactor que contiene un blanco que actúa como cátodo, el cual aporta material a depositar.

5 - aplicación de una potencia electromagnética que induce un voltaje promedio en el cátodo comprendido entre 50 V y 10 kV en presencia de una mezcla de gases inerte y reactivo a una presión total comprendida entre  $10^{-2}$  Pa y 10 Pa donde la contribución del gas reactivo está comprendida entre el 0,1% y el 50%.

10 - ignición de un plasma que pulveriza el cátodo emitiendo especies que salen del mismo con energías comprendidas entre  $10^{-2}$  eV y 100 eV.

- deposición de dichas especies, junto con otras procedentes del gas reactivo, en forma de capa delgada sobre el sustrato.

15 - determinación del valor crítico de flujo de gas reactivo en el reactor a partir del cual se produce el envenenamiento del cátodo resultando en una variación superior al 5% de la presión total en el reactor y una disminución de la tasa de deposición superior al 50%, caracterizado porque el flujo del gas reactivo en el reactor se selecciona para que quede comprendida entre el 0% y el 99% de su valor crítico determinado previamente y porque el sustrato se dispone en una configuración geométrica respecto del cátodo de forma que las especies pulverizadas de este lleguen a la superficie del sustrato según un ángulo rasante promedio, medido respecto de ésta, con valores comprendidos entre  $0^\circ$  y  $85^\circ$ .

25 2.- Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante según la reivindicación 1, caracterizado porque la potencia electromagnética se aplica por una fuente que opera en DC, DC pulsado o radiofrecuencia.

30 3.- Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los materiales para el sustrato se seleccionan entre polímeros, vidrio, cuarzo, silicio, metales, acero inoxidable, zafiro u otros semejantes.

**4.-** Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los materiales a depositar se seleccionan entre compuestos de Ti, Si, Al, Cr, V, Zr, otros metales o combinaciones de los mismos.

5

**5.-** Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas inerte se selecciona entre Ar, He, Kr o combinaciones de los mismos y el gas reactivo se selecciona entre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, hidrocarburos o combinaciones de los mismos.

10

**6.-** Procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ángulo rasante promedio con el que las especies pulverizadas llegan a la superficie del sustrato está comprendido entre 0,1° y 45°.

15



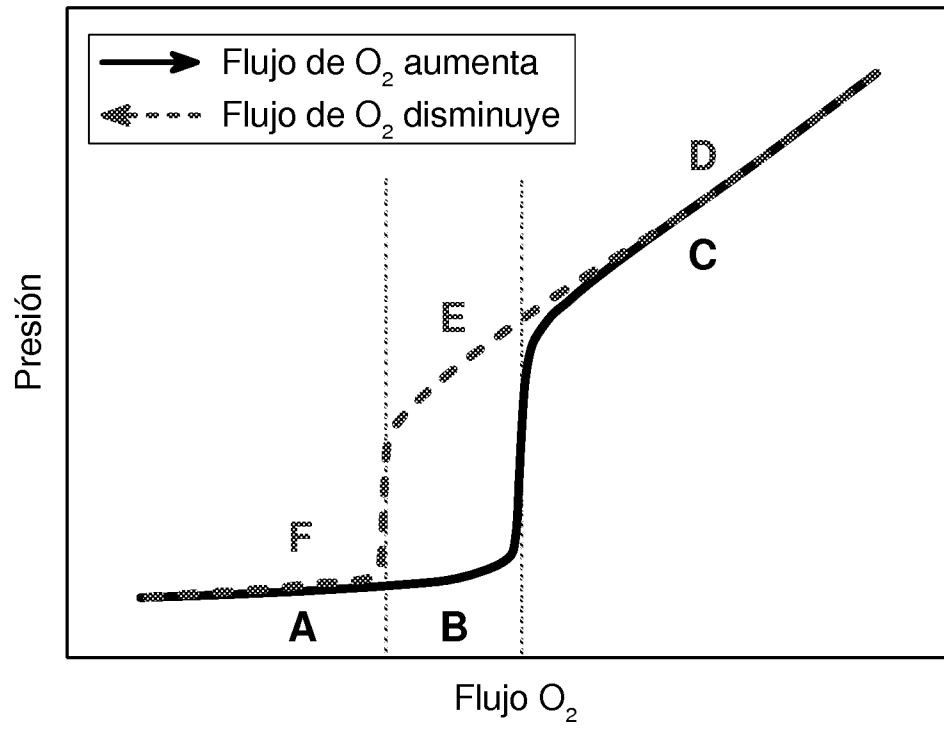


Figura 1

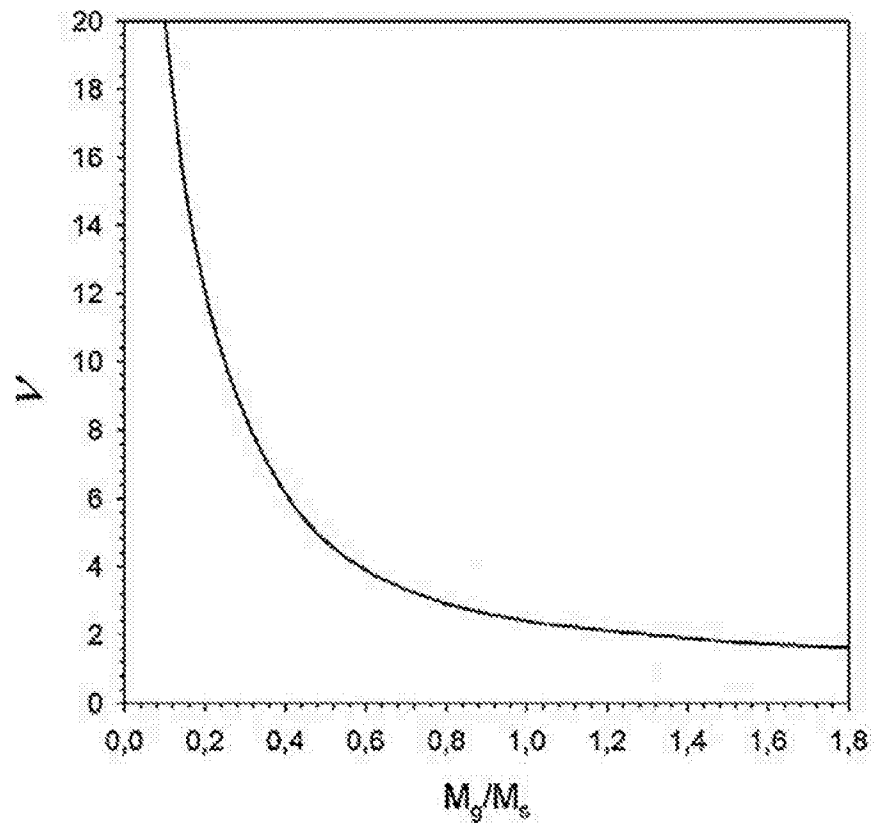


Figura 2

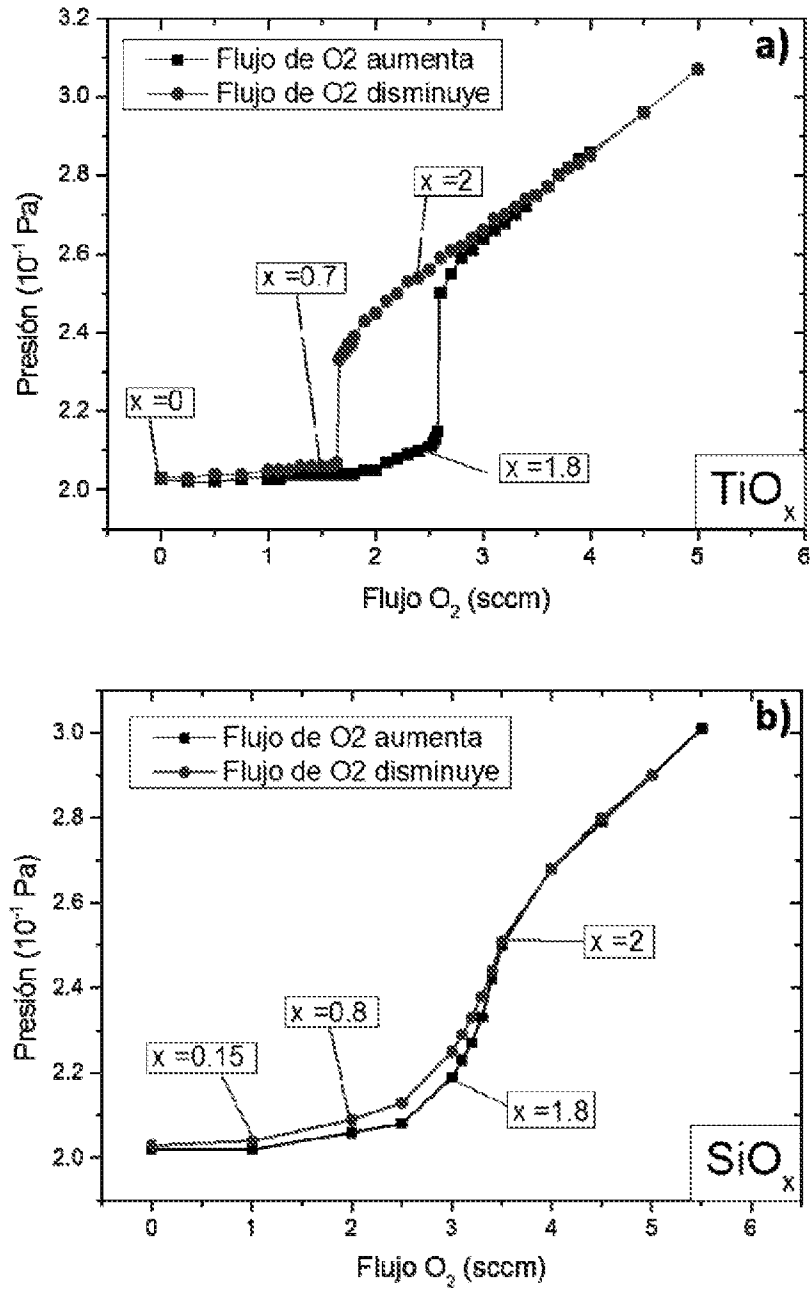


Figura 3

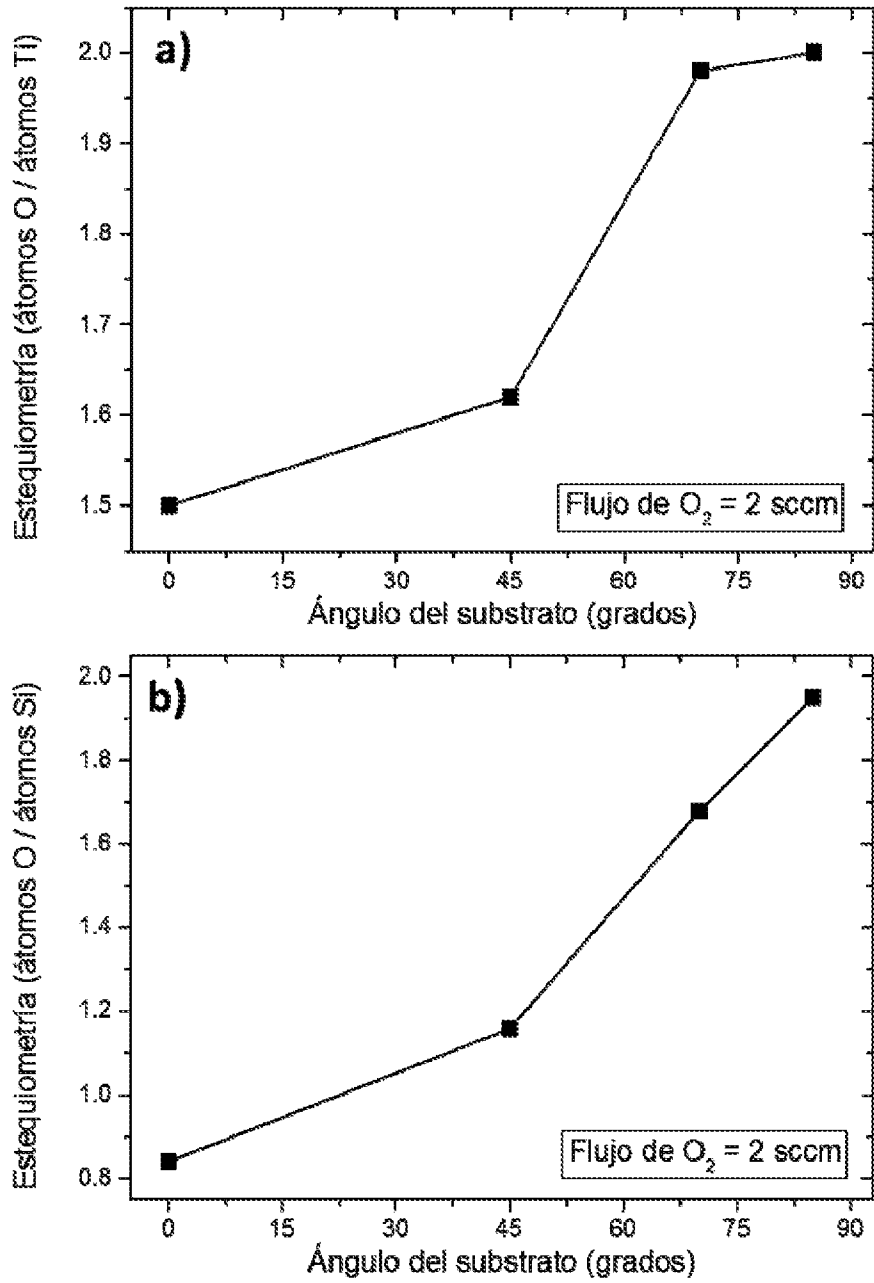


Figura 4

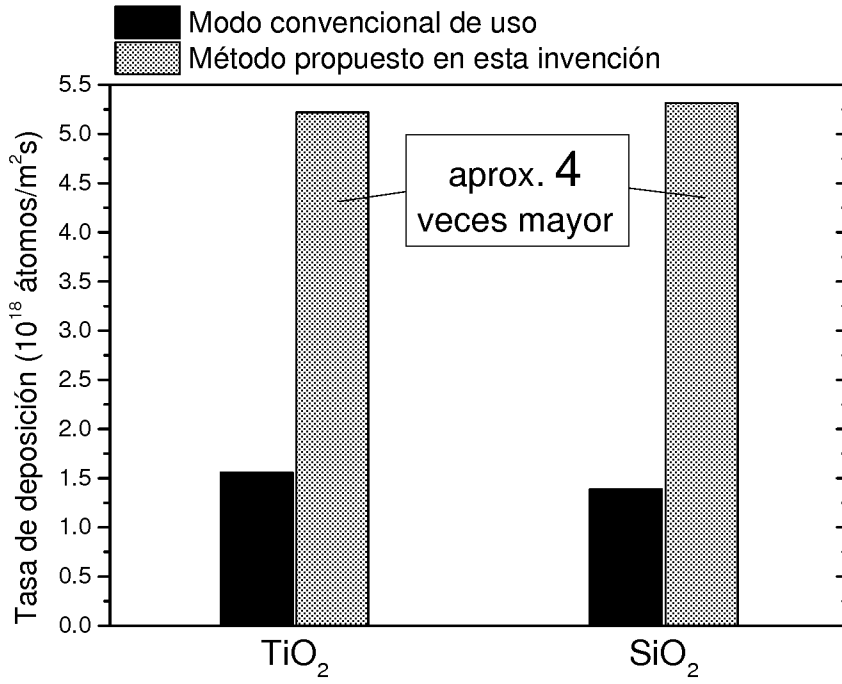


Figura 5

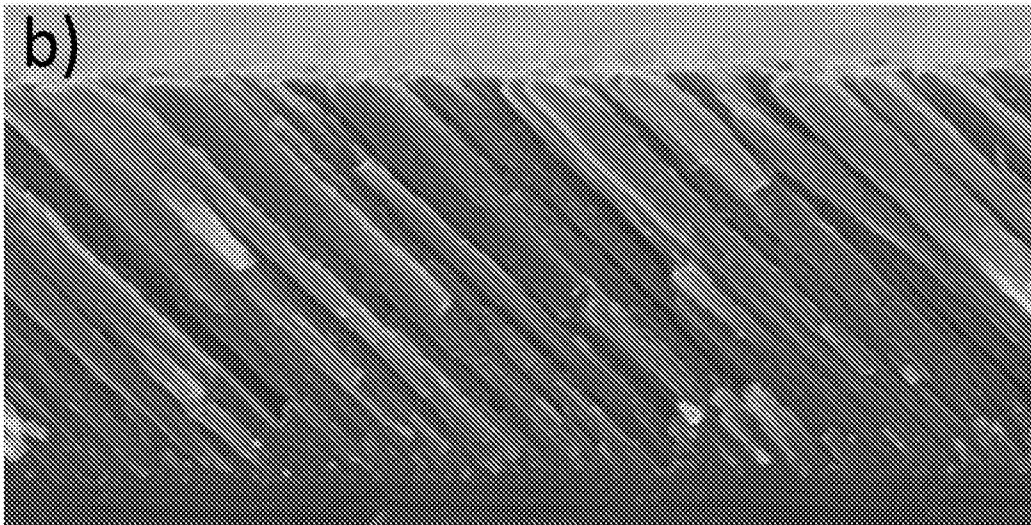
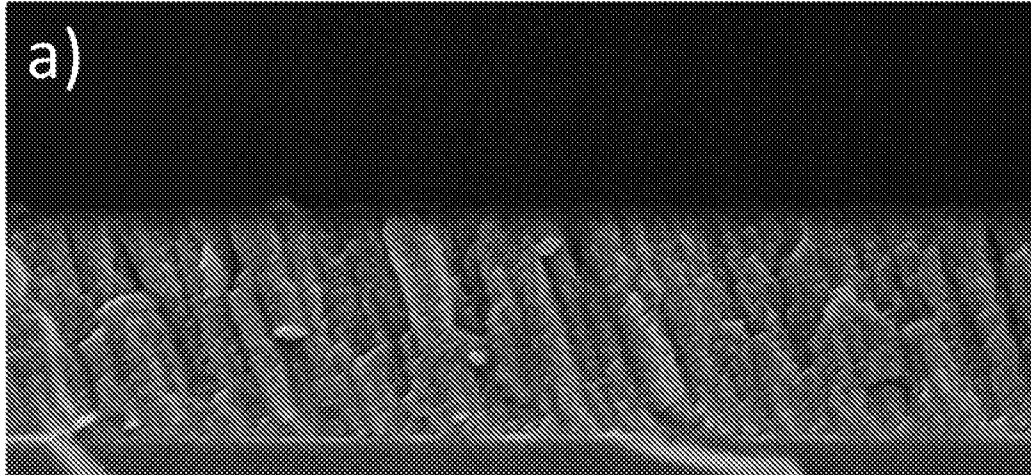


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201531939

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.12.2015

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **C23C14/34** (2006.01)  
**C23C14/54** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 2913422 A1 (SHINCRON CO LTD) 02/09/2015, Párrafos [0096 - 0101]; figura 2.	1-6
A	WO 2014149919 A1 (CARDINAL CG CO) 25/09/2014, resumen; párrafos [0044 - 0053].	1-6
A	WO 2015163875 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC) 29/10/2015, Resumen; párrafos [0040 - 0047]; figura 2.	1-6
A	García-García Francisco J et al., POROUS, ROBUST HIGHLY CONDUCTING NI-YSZ THIN FILM ANODES PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING AT OBLIQUE ANGLES FOR APPLICATION AS ANODES AND BUFFER LAYERS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS, International Journal of Hydrogen Energy, 04/05/2015, Vol. 40, Páginas 7382 - 7387, ISSN 0360-3199, <DOI: doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.001>, apartado: "Thin film preparation".	1-6
A	You et al., INFLUENCE OF INCIDENCE ANGLE AND DISTANCE ON THE STRUCTURE OF ALUMINIUM NITRIDE FILMS PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING, Thin Solid Films, 18/01/2007, Vol. 515, Páginas 2860 - 2863, ISSN 0040-6090, <DOI: doi:10.1016/j.tsf.2006.08.014>, apartado: "Experimental details".	1-6

#### 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  
04.07.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201531939

22 Fecha de presentación de la solicitud: 30.12.2015

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: **C23C14/34** (2006.01)  
**C23C14/54** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Safeen K et al., LOW TEMPERATURE GROWTH STUDY OF NANO-CRYSTALLINE TIOETHIN FILMS DEPOSITED BY RF SPUTTERING, J.Phys.D:Appl.Phys.,25/06/2015, Vol. 48, Páginas 295201, ISSN 0022-3727, <DOI: doi:10.1088/0022-3727/48/29/295201>, apartado: "Experimental details".	1-6

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  
04.07.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
2/5



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, XPESP, NPL, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.07.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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 se publica.

**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	Numero Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2913422 A1 (SHINCRON CO LTD)	02.09.2015
D02	WO 2014149919 A1 (CARDINAL CG CO)	25.09.2014
D03	WO 2015163875 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC)	29.10.2015
D04	Garcia-Garcia Francisco J et al., POROUS, ROBUST HIGHLY CONDUCTING NI-YSZ THIN FILM ANODES PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING AT OBLIQUE ANGLES FOR APPLICATION AS ANODES AND BUFFER LAYERS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, Páginas 7382 – 7387	04.05.2015
D05	You et al., INFLUENCE OF INCIDENCE ANGLE AND DISTANCE ON THE STRUCTURE OF ALUMINIUM NITRIDE FILMS PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING, Thin Solid Films, Vol. 515, Páginas 2860 - 2863	18.01.2007

**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**

El documento D01 divulga un procedimiento de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos, mediante pulverización catódica reactiva donde la fuente de radicales reactivos forma un ángulo con el sustrato de 0 a 90°, que comprende las etapas de: colocación del sustrato, aplicación de una potencia, ignición del plasma, deposición de las especies, en el que el procedimiento de deposición de las capas está controlado mediante mediciones in-situ de propiedades de dichas capas, de modo que las condiciones del procedimiento se pueden modificar en función de los resultados obtenidos en dichas mediciones.

Los documentos D02 y D03 también divulgan procedimientos análogos.

La principal diferencia entre los procedimientos divulgados en estos documentos y el procedimiento de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, es que en este último se mide el valor crítico del flujo del gas reactivo a partir del cual se produce el envenenamiento del cátodo a partir de la variación de la presión total y de la tasa de deposición y se actúa sobre el flujo del gas reactivo y sobre el valor del ángulo entre el sustrato y el cátodo.

Los documentos D04 y D05 divulgan procedimientos de deposición de capas delgadas de estequiometría controlada sobre sustratos mediante pulverización catódica reactiva a ángulo rasante, que comprenden las etapas de: colocación del sustrato, aplicación de una potencia, ignición del plasma, deposición de las especies. En estos procedimientos no se tiene un control in-situ del procedimiento de deposición.

A la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el procedimiento de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, presenta novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

Por último, no sería obvio para el experto en la materia llegar al procedimiento de la invención a partir de los procedimientos divulgados, sin el ejercicio de la actividad inventiva y con razonables expectativas de éxito. Por lo tanto, se considera que el procedimiento de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, presenta actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).