



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 347 211**

② Número de solicitud: 200802388

⑤ Int. Cl.:
C23C 14/54 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **07.08.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.10.2010

⑦ Solicitante/s:
Universidad Autónoma de Madrid (Titular al 50%)
c/ Einstein, 3
28049 Madrid, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC) (Titular al 50%)

⑦ Inventor/es: **Polop Jordá, Celia y**
Vasco Matias, Enrique

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos.

El objeto principal de la presente invención es reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos a los valores más bajos posibles, en el umbral de la corrugación atómica, sin reducir sus calidades cristalinas con el fin de que preserven sus propiedades funcionales. Para ello, se define un procedimiento donde un flujo pulsado de material a ser depositado se dirige hacia la superficie sólida cuya rugosidad se pretende disminuir, a la vez que se modula periódicamente la temperatura de la superficie a una frecuencia similar que aquella usada para el flujo pulsado.

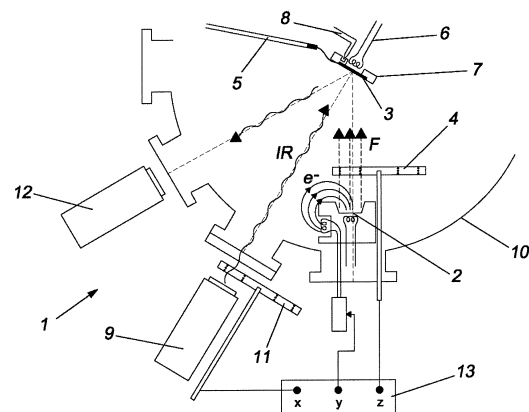


FIG. 1

ES 2 347 211 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos.

5 **Objeto de la invención**

El objeto principal de la presente invención es reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos a los valores más bajos posibles, en el umbral de la corrugación atómica, sin reducir sus calidades cristalinas con el fin de que preserven sus propiedades funcionales.

10

Antecedentes de la invención

Es conocido que algunas propiedades de ciertos materiales sólidos dependen fuertemente de las características de su superficie. Por ejemplo, el funcionamiento de muchos catalizadores sólidos requiere la existencia de pequeñas imperfecciones cristalinas en su estructura superficial, de manera que átomos de las especies reactivas encuentren un lugar donde la reacción ocurre con mayor eficiencia. Otros ejemplos de procesos con alto interés tecnológico que se desencadenan preferentemente en las imperfecciones de las superficies donde tienen lugar son las reacciones de oxidación, hidruración e hidratación, y cambios de fase abruptos tales como precipitaciones, condensaciones y ebulliciones. La rugosidad de la superficie también afecta entre otros a: (i) propiedades mecánicas estructurales como la adherencia, fricción o el acople mecánico; (ii) propiedades funcionales (ópticas, eléctricas, magnéticas...); (iii) procesos biológicos como la proliferación y la fijación celular.

En general, estos procesos quedan tanto más inhibidos cuanto menor es la rugosidad superficial de los cuerpos sólidos involucrados. O dicho de otro modo, un cuerpo sólido cuyas superficies fuesen idealmente lisas (o sea, su estructura cristalina terminaría en una superficie formada por un plano atómico perfecto) sería prácticamente inerte. Este tipo de comportamientos es deseable en multitud de aplicaciones, y por este motivo se desarrollan desde hace tiempo técnicas para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos.

Las técnicas físicas de preparación de láminas delgadas consisten en depositar capas finas de un material sobre un sustrato del mismo material (homocrecimiento) o de un material diferente (heterocrecimiento). El depósito se hace a partir de un flujo de material que se dirige hacia la superficie del sustrato, estando dicha superficie en condiciones controladas de presión, temperatura, limpieza, estructura cristalina, etc. Las técnicas físicas que se utilizan actualmente hacen viable este control mediante el uso de instalaciones de vacío. Dentro de este conjunto de técnicas existe un grupo denominado "técnicas de flujo pulsado" en las que la intensidad del flujo de material es modulada temporalmente de manera cíclica. El flujo pulsado se puede conseguir fundamentalmente de las siguientes formas:

- utilizando una fuente pulsada de evaporación a partir del calor latente suministrado por ejemplo con la radiación de un láser pulsado o mediante el bombardeo con una corriente de electrones modulada periódicamente;
- utilizando una fuente continua de evaporación cuyo flujo resultante de material vaporizado se modula temporalmente mediante un sistema mecánico acoplado de obturadores cíclicos;
- utilizando una combinación de los sistemas descritos anteriormente con el objetivo de obtener un mayor control de los parámetros que describen la modulación temporal del flujo, los cuales son: ancho temporal del pulso de flujo, amplitud y frecuencia de la modulación.

Con las técnicas tradicionales de flujo continuo, y en particular con aquellas más cercanas a las condiciones de equilibrio termodinámico, como por ejemplo la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, o *Molecular Beam Epitaxy*), se han conseguido láminas con bajas rugosidades superficiales pero todavía superiores a una monocapa atómica (una monocapa = 1 MC, es el ancho de una fila atómica que viene a ser entre 0.2 y 0.25 nm). Utilizando las técnicas de flujo pulsado, y en particular mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, o *Pulsed Laser Deposition*), se ha conseguido disminuir la rugosidad de las láminas hasta el umbral de 1 MC. Una rugosidad de 1 MC significa que la superficie tiene imperfecciones de \pm un átomo, o sea está formada por átomos pertenecientes a tres planos atómicos sucesivos. Este límite tiene su origen en la naturaleza aleatoria del proceso de crecimiento y constituye el umbral que determina el comportamiento químico de una superficie, a saber: rugosidades menores que 1MC son características de láminas inertes y/o con reactividad limitada, y rugosidades mayores corresponden a superficies reactivas químicamente.

Por tanto, la rugosidad superficial conseguida mediante estas técnicas resulta aún insuficiente para algunas aplicaciones en las cuales es necesario reducir los efectos de reacciones masivas superficiales (como por ejemplo la oxidación), existiendo por consiguiente la necesidad de implementar nuevos procedimientos y/o mejoras de las técnicas actuales de preparación con el objetivo de reducir las rugosidades de superficies sólidas no amorfas con el objetivo de preservar sus propiedades funcionales.

65

Descripción de la invención

D) Descripción del procedimiento

5 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se describe un procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos, donde un flujo pulsado de material se dirige hacia la superficie del cuerpo sólido (substrato) cuya rugosidad se pretende disminuir, a la vez que se modula periódicamente su temperatura superficial a una frecuencia similar que aquella usada para el flujo pulsado.

10 Este procedimiento permite disminuir la rugosidad superficial conseguida utilizando las técnicas de flujo pulsado existentes en la actualidad. En particular, se puede llegar hasta rugosidades inferiores a 1 MC, inhibiendo así reacciones ligadas a imperfecciones cristalinas en las superficies de los materiales, que de este modo vienen a ser inertes en muchos escenarios. A continuación se describe brevemente e intuitivamente los procesos físicos que explican la disminución de la rugosidad obtenida por este nuevo procedimiento.

15 En general, los átomos se mueven por la estructura cristalina de la superficie del substrato con mayor facilidad cuanto mayor es la temperatura del sistema formado por el átomo más el substrato en equilibrio. Esto es debido a que la probabilidad de saltar la barrera energética que tiene que superar el átomo para moverse aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Cuando dos átomos se encuentran sobre la superficie tienden a unirse para formar un núcleo, al cual se le van adhiriendo nuevos átomos dando lugar a núcleos con varios átomos (islas). Durante la llegada del flujo de material (es decir, durante el pulso de flujo), la probabilidad de que se formen islas a partir de los átomos incidentes aumenta a medida que el flujo es más intenso (intensidad dada en átomos incidiendo por unidad de área y tiempo). O sea, cuanto más intenso el flujo (manteniendo constante la cantidad de material depositado), más islas se forman, y estas son más pequeñas. Si después de formarse las islas se detiene la llegada de material al substrato (es decir, durante el tiempo entre pulsos de flujo), las islas continúan creciendo de tamaño a costa de las islas más pequeñas que se disocian perdiendo átomos. Este último proceso es también más probable a medida que la temperatura del sistema es mayor.

30 Cuando un átomo cae sobre una isla ya formada, tiende a descender para unirse lateralmente a ella si no encuentra sobre la isla otro átomo al cual unirse previamente para formar una nueva isla que estaría apilada sobre la primera. La probabilidad de formar una segunda isla apilada disminuye a medida que la isla que sirve de base es más pequeña y/o que la temperatura del sistema sea mayor, dado que estos dos factores determinan la capacidad del átomo para descender. La rugosidad de una superficie surge como resultado de la nucleación de nuevas islas apiladas sobre otras ya existentes. Altas rugosidades implican tener estructuras superficiales formadas por muchas islas sucesivamente apiladas unas sobre otras.

40 Por lo tanto y desde un punto de vista atómico, la vía para disminuir la rugosidad de una superficie consiste en retardar tanto como sea posible el crecimiento de las islas, lo que para una cantidad fija de material depositado implica incrementar la densidad de islas.

A continuación se describen los resultados obtenidos para ritmos de crecimiento de las láminas similares en los tres casos de interés:

45 (a) en láminas crecidas mediante flujos continuos y temperaturas del substrato constantes, la alta movilidad atómica durante todo el crecimiento da lugar a la formación de islas grandes que favorecen la apilación múltiple, obteniéndose rugosidades altas y moderadas (> 1 MC).

50 (b) en crecimientos mediante flujos pulsados y temperaturas del substrato constantes, se utilizan flujos con altas intensidades [dado que el ritmo de crecimiento ha de ser similar al caso (a)] que dan lugar a una gran cantidad de pequeñas islas [cuyos tamaños son menores que las del caso (a)] con capacidades reducidas para permitir la nucleación de islas apiladas. Este efecto es parcialmente contrarrestado en el periodo entre pulsos de flujo por el crecimiento de unas islas a costa de la disociación de otras. Mediante este procedimiento se obtienen láminas delgadas de rugosidades bajas (≈ 1 MC).

55 (c) en el procedimiento contenido en la invención se utilizan flujos pulsados y temperaturas del substrato moduladas temporalmente ambos a la misma frecuencia. Además del efecto que produce el uso de flujos pulsados con altas intensidades descrito en (b), es decir la proliferación de una gran cantidad de islas pequeñas; el uso complementario de una modulación de la temperatura del substrato da como resultado movilidades atómicas altas durante el periodo de alta temperatura, y movilidades bajas para el período de bajas temperaturas. El periodo donde la temperatura es alta debe ser escogido tal que este sea: (i) lo suficientemente largo para que los átomos que caen sobre las islas puedan descender de ellas, inhibiéndose la formación de islas apiladas; y (ii) lo suficientemente corto como para evitar la disociación de las islas pequeñas y el crecimiento de las mayores. Este procedimiento da como resultado una alta densidad de islas aún más pequeñas que aquellas obtenidas en el caso (b), en las cuales existe una probabilidad mejorada de que los átomos desciendan. La completa inhibición de la formación de islas apiladas, produce rugosidades muy bajas (< 1 MC).

En consecuencia, y puesto que a diferentes materiales corresponden diferentes magnitudes de la barrera energética para la movilidad atómica superficial, la amplitud de modulación de la temperatura superficial del substrato (definido

ES 2 347 211 A1

entre una temperatura máxima, T_{\max} , y otra mínima T_{\min}) será también diferente para cada material. Se describe a continuación el modo de seleccionar los parámetros que describen la modulación de la temperatura superficial en la invención: frecuencia, ancho temporal y amplitud de la modulación, y que son función de cada material en concreto. Se empleará el subíndice T para hacer referencia a los parámetros relacionados con la temperatura, mientras que el subíndice F hace referencia aquellos relacionados con el flujo de llegada del material.

Parámetros del flujo pulsado:

Así, diremos que v_F es la frecuencia del flujo pulsado (en número de pulsos de flujo por segundo), mientras que F es el ritmo de depósito (en espesor depositado por segundo). Entonces, el espesor depositado en cada pulso de flujo (en espesor por pulso) es:

$$F_{\text{pulso}} = \frac{F}{v_F}$$

Y el tiempo que transcurre entre dos pulsos de flujo sucesivos es:

$$\frac{1}{v_F}$$

Por otro lado, el ancho temporal de un pulso de flujo es Δt_F , tal que la intensidad del flujo (en espesor depositado instantáneamente) queda como:

$$\frac{F_{\text{pulso}}}{\Delta t_F}$$

Normalmente, en técnicas estándares la frecuencia del flujo pulsado está comprendida entre 0,1 Hz y 20 Hz; el espesor depositado en cada pulso es $F_{\text{pulso}} \leq 0,5 \text{ MC}$ (aproximadamente 0,1 nm); y el ancho temporal del pulso $\Delta t_F \leq 1 \text{ ms}$ para flujos obtenidos a partir de fuentes pulsadas, y $\Delta t_F \geq 5 \text{ ms}$ para fuentes continuas acopladas a un sistema de obturadores mecánicos

Parámetros de la modulación cíclica de la temperatura superficial:

Como se ha mencionado previamente, la frecuencia de modulación de la temperatura superficial del sustrato debe ser igual que la frecuencia del flujo pulsado, es decir:

$$v_T = v_F$$

La modulación de temperatura se representa por $T_s(t)$ como la temperatura superficial del sustrato en función del tiempo. Con el objetivo de caracterizar dicha modulación se emplea un ancho temporal efectivo Δt_T , el cual debería ser ancho temporal que debería tener un pulso cuadrado de temperatura para producir un incremento en la energía térmica del sustrato similar al inducido por $T_s(t)$. Δt_T se define de acuerdo con la expresión:

$$\Delta t_T = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_0^{\Delta t_T} T_s(t) dt,$$

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el ancho temporal efectivo de la modulación de la temperatura superficial del sustrato debe ser escogido en función de las capacidades prácticas de la instalación experimental que se pretende usar en el rango definido matemáticamente como:

$$1/2v_F \geq \Delta t_T \geq 10\Delta t_F$$

ES 2 347 211 A1

De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, en función del material utilizado, de las características del flujo pulsado y del Δt_T escogido, la amplitud mínima de la modulación de temperatura (definida en el rango $T_{\min} \dots T_{\max}$ como $\Delta T_s = T_{\max} - T_{\min}$) que optimiza el efecto del procedimiento propuesto deben cumplir las siguientes desigualdades:

$$T_{\min} \leq \left(\frac{10}{k_B T_{\text{ambiente}}} \right) \cdot \varepsilon_{\text{difusion}} \quad (\text{en Kelvin})$$

$$T_{\max} \geq 1 / \left[\frac{1}{T_{\min}} + \frac{k_B}{\varepsilon_{\text{difusion}}} \cdot \ln(\sqrt{F_{\text{pulso}}} \cdot \Delta t_T) \right] \quad (\text{en Kelvin})$$

donde:

T_{ambiente} es la temperatura ambiente, normalmente 300 K;

k_B es la constante de Boltzmann, cuyo valor es $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K);

$k_B T_{\text{ambiente}} \approx 0.0258$ eV;

F_{pulso} es el espesor depositado en cada pulso de flujo; y

$\varepsilon_{\text{difusión}}$ es la barrera energética para la difusión superficial del material en cuestión.

Rangos característicos de $\varepsilon_{\text{difusión}}$ para diferentes tipos de materiales son: metales, $\varepsilon_{\text{difusión}} < 1.0$ eV; semiconductores, $0.5 \text{ eV} < \varepsilon_{\text{difusión}} < 2.0$ eV; y óxidos dieléctricos, $\varepsilon_{\text{difusión}} > 1.0$ eV.

De existir limitaciones prácticas que no permitan alcanzar la amplitud mínima de modulación de temperatura estimada a través de las relaciones anteriores, se puede estimar alternativamente cual debería ser el ancho temporal efectivo Δt_T óptimo para una amplitud de modulación previamente fijada, a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta t_T = \sqrt{F_{\text{pulso}}} / F_{\text{pulso}} \cdot \text{Exp} \left[\frac{\varepsilon_{\text{difusion}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \right]$$

El Δt_T estimado por esta expresión debe seguir cumpliendo las condiciones: $1/2v_F \geq \Delta t_T \geq 10\Delta t_T$, para lo cual sería lícito en sistemas lentos (con una gran inercia térmica) disminuir la frecuencia del flujo pulsado tal que la velocidad de respuesta térmica del sistema sea mayor que $2v_F(T_{\max} - T_{\min})$.

II) Descripción de la instalación experimental

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se describe una instalación experimental para obtener superficies sólidas no amorfas con bajas rugosidades de acuerdo al procedimiento previamente descrito. La instalación experimental comprende:

- una fuente de flujo pulsado del material que se desea depositar;

- un sustrato, donde inciden los pulsos de flujo de material;

incluyendo además al menos un primer medio de calentamiento pulsado del sustrato, que calienta su superficie cíclicamente durante un período Δt_T a la frecuencia del flujo pulsado de material.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el primer medio de calentamiento pulsado del sustrato es un láser que emite radiación infrarroja (IR), y más particularmente un láser de CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), acoplado a un obturador mecánico cíclico, cuya radiación es focalizada e introducida en la cámara de vacío a través de una ventana de ZnSe.

En otra realización preferida, el primer medio de calentamiento pulsado del sustrato es un sistema de lámparas de IR de descarga.

Además, el sistema comprende al menos un primer medio de medida de la temperatura, que en una realización particular de la invención es un pirómetro de alta velocidad (tiempo de respuesta de <1 ms) con el cual se mide en tiempo real la temperatura superficial del sustrato, siendo posible verificar y controlar los parámetros de modulación de temperatura.

5 Preferentemente, el sistema comprende además un medio de enfriamiento que acelera el enfriamiento del sustrato en el periodo ($1/v_F - \Delta t_T$) de la modulación que corresponde a baja temperaturas. De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el medio de enfriamiento del sustrato es un soporte metálico en contacto térmico con el sustrato y unido a un criostato a través de un “dedo frío” (cable de Cu grueso de alta conductividad térmica). De esta
10 forma se reduce la inercia térmica del sustrato cuya superficie debe enfriarse rápidamente hasta T_{\min} antes que un nuevo pulso de flujo incida sobre ella.

En una realización preferida de la invención dirigida a materiales que requieran T_{\min} mayores que la temperatura ambiente, se propone acoplar además un segundo medio de calentamiento, por ejemplo un calentador de filamento, controlado por un segundo medio de medida de la temperatura, como un termopar, y en contacto con el soporte metálico donde se fija el sustrato.
15

Descripción de los dibujos

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

25 Figura 1.- Muestra un esquema de un sistema experimental de acuerdo con la invención.

Figuras 2a, 2b, 2c, 2d.- Muestran gráficas donde se aprecia como varían la temperatura superficial del sustrato y el flujo incidente de material en función del tiempo.

30 Realización preferente de la invención

A continuación se describe con referencia a las figuras adjuntas un ejemplo de sistema (1) de acuerdo con la presente invención, así como un procedimiento asociado.

35 El procedimiento se lleva a cabo en una cámara de vacío (10).

La Fig. 1 muestra una realización particular de sistema (1) de acuerdo con la invención. Se aprecia la pieza (2) de material, que es calentada de manera continua mediante bombardeo con un haz de electrones que es emitido por un filamento cuya corriente de emisión se modula cíclicamente. El material (2) calentado se evapora produciendo un
40 flujo pseudo-continuo de átomos en la dirección del sustrato (3). Un sistema de obturadores mecánicos (4) bloquea selectivamente el flujo en los períodos entre pulsos.

El calentamiento superficial pulsado del sustrato (3) se consigue utilizando un primer medio de calentamiento pulsado, que en este caso es un láser IR (9) de radiación focalizada, en particular un láser de CO_2 , dispuesto en el exterior de la cámara de vacío (10), cuya emisión láser se pulsa utilizando un sistema de obturadores mecánicos cíclicos externos (11). La temperatura instantánea de la superficie del sustrato (3) modificada por la radiación láser se mide por medio de un primer medio de medida de la temperatura (12), en este caso un pirómetro ultrarápido.
45

El sistema (1) del ejemplo comprende además un medio de enfriamiento y un segundo medio de calentamiento. En este ejemplo, el segundo medio de calentamiento comprende un calentador de filamento (6) situado detrás del sustrato (3), mientras que el medio de enfriamiento comprende un soporte metálico (7) conectado a un criostato (5) por medio de un “dedo frío” y en contacto térmico con el sustrato (3). La temperatura promedio del sustrato (3) se mide en todo momento por medio de un segundo medio de medida de la temperatura, en este caso un termopar (8).
50

Los dos obturadores mecánicos cíclicos (4, 11), así como la corriente de emisión del filamento que forma parte del evaporador en la fuente de flujo, se sincronizan a través de un controlador (13) externo de tres ejes.

Se emplea un sistema (1) como el descrito para depositar láminas delgadas de zirconia (ZrO_2) cúbica estabilizadas. Este material (2) se utiliza normalmente en los siguientes campos:
60

- Microelectrónica: como material de alta constante dieléctrica ($k \approx 20$).
- Fuente sólida de combustible: por su alta conductividad de oxígeno.
- Lámina búfer de alta resistencia mecánica, y óptima estabilidad térmica y química para posibilitar la integración de óxidos con estructuras perovskita (superconductores de altas temperaturas, óxidos con magnetorresistencias gigantes/colosales, materiales piezoeléctricos, etc.) sobre sustratos semiconductores masivos, tales como Si, GaAs y InP.
65

ES 2 347 211 A1

El flujo pulsado de ZrO_2 que incide sobre el sustrato (3), en este ejemplo, tiene una frecuencia $\nu_F = 1$ Hz, una velocidad de depósito por pulso de $F_{\text{pulso}} = 0,1$ MC/pulso y un ancho temporal de pulso de $\Delta t_F = 1$ ms. La dependencia temporal del flujo pulsado de ZrO_2 se muestra en las Figs. 2a y 2b.

- 5 En lo que respecta a la modulación de la temperatura superficial del sustrato (3), que es también de ZrO_2 (dado que este es un ejemplo de homocrecimiento diseñado para reducir la rugosidad nativa de una pieza de ZrO_2 sin modificar sus propiedades funcionales de superficie): La frecuencia de modulación es $\nu_T = \nu_F = 1$ Hz; El ancho temporal efectivo de la modulación escogido en el rango disponible (a saber, $10\Delta t_F = 10$ ms ... $1/2\nu_F = 500$ ms) es $\Delta t_T = 250$ ms, que es un tiempo practicable en la instalación experimental esquematizada en Fig. 1; La amplitud de la modulación es de
- 10 $\Delta T_s = 120^\circ\text{C}$ definida en el rango de $T_{\text{min}} = 480^\circ\text{C}$ y $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$. Estas temperaturas satisfacen las condiciones descritas anteriormente para estimar el rango mínimo en el cual debe ser modulada la temperatura superficial del sustrato, a saber: $T_{\text{min}} \leq 504^\circ\text{C}$ y $T_{\text{max}} \geq 576^\circ\text{C}$ para sustratos de ZrO_2 , cuyas barreras energéticas características son $\varepsilon_{\text{difusion}} \approx 2,0$ eV.
- 15 Para inducir la modulación de temperatura en la superficie del sustrato (3) de ZrO_2 con un 1 mm de espesor, se utiliza un láser de CO_2 de 16 vatios de potencia por pulso de 160 ms de ancho temporal, focalizado en un área de 35 mm². Las Figs. 2c y 2d muestran el efecto que tienen sobre la temperatura superficial del sustrato (3), los pulsos de emisión del láser IR.
- 20 Utilizando este procedimiento, se consiguen rugosidades superficiales del orden de fracciones de monocapa (típicamente $\approx 0,75$ MC) para espesores depositados de 1 nm, mientras que con las técnicas convencionales que usan temperaturas constantes de crecimiento las rugosidades más bajas conseguidas son de ≈ 1 MC.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos, donde un flujo pulsado de material (2) se dirige hacia un sustrato (3), **caracterizado** porque la temperatura superficial del sustrato (3) es modulada periódicamente a la misma frecuencia que aquella usada para el flujo pulsado.

2. Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ancho temporal efectivo (Δt_T) de la modulación de la temperatura superficial del sustrato (3) cumple la siguiente desigualdad:

$$1/2\nu_F \geq \Delta t_T \geq 10\Delta t_F,$$

donde:

ν_F es la frecuencia del flujo pulsado; y

Δt_F es el ancho temporal de un pulso de flujo.

3. Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque la amplitud de la modulación de la temperatura ($\Delta T_s = T_{\max} - T_{\min}$) superficial del sustrato (3) para un ancho temporal efectivo (Δt_T) previamente fijado cumple las siguientes desigualdades:

$$T_{\min} \leq \left(\frac{10}{k_B T_{\text{ambiente}}} \right) \cdot \varepsilon_{\text{difusion}} \quad (\text{en Kelvin})$$

$$T_{\max} \geq 1 / \left[\frac{1}{T_{\min}} + \frac{k_B}{\varepsilon_{\text{difusion}}} \ln(\sqrt{F_{\text{pulso}}} \cdot \Delta t_T) \right] \quad (\text{en Kelvin})$$

donde:

T_{ambiente} es la temperatura ambiente, normalmente 300 K;

k_B es la constante de Boltzmann, cuyo valor es $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K);

F_{pulso} es el espesor depositado en cada pulso de flujo; y

$\varepsilon_{\text{difusion}}$ es la barrera energética para la difusión superficial del material (2) en cuestión.

4. Procedimiento para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el ancho temporal efectivo (Δt_T) para una amplitud previamente fijada de modulación de la temperatura superficial del sustrato (3) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta t_T = \frac{\sqrt{F_{\text{pulso}}}}{F_{\text{pulso}}} \text{Exp} \left[\frac{\varepsilon_{\text{difusion}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \right]$$

5. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende los siguientes elementos:

- una fuente de flujo pulsado del material (2) que se desea depositar;

- un sustrato (3), donde inciden los pulsos de flujo de material (2);

comprendiendo además un primer medio de calentamiento pulsado del sustrato (3), que calienta su superficie cíclicamente a la frecuencia del flujo pulsado de material (2).

ES 2 347 211 A1

6. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el primer medio de calentamiento pulsado del sustrato (3) comprende un láser IR (9) acoplado a un obturador mecánico cíclico (11).

5 7. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el láser IR (9) es un láser de CO₂.

8. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el primer medio de calentamiento pulsado del sustrato (3) comprende lámparas IR de descarga.

9. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-8, **caracterizado** porque además comprende un segundo medio de calentamiento del sustrato (3).

10. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el segundo medio de calentamiento del sustrato (3) comprende un elemento calefactor de filamento (6) en contacto con un soporte metálico (7) acoplado en contacto térmico con el sustrato (3).

11. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-10, **caracterizado** porque además comprende un medio de enfriamiento del sustrato (3), que acelera el enfriamiento del sustrato (3) en el período de la modulación correspondiente a la baja temperatura.

12. Sistema (1) para reducir la rugosidad de superficies no amorfas de cuerpos sólidos de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el medio de enfriamiento del sustrato (3) es un criostato (5) unido a un soporte metálico (7) acoplado en contacto térmico con el sustrato (3).

30

35

40

45

50

55

60

65

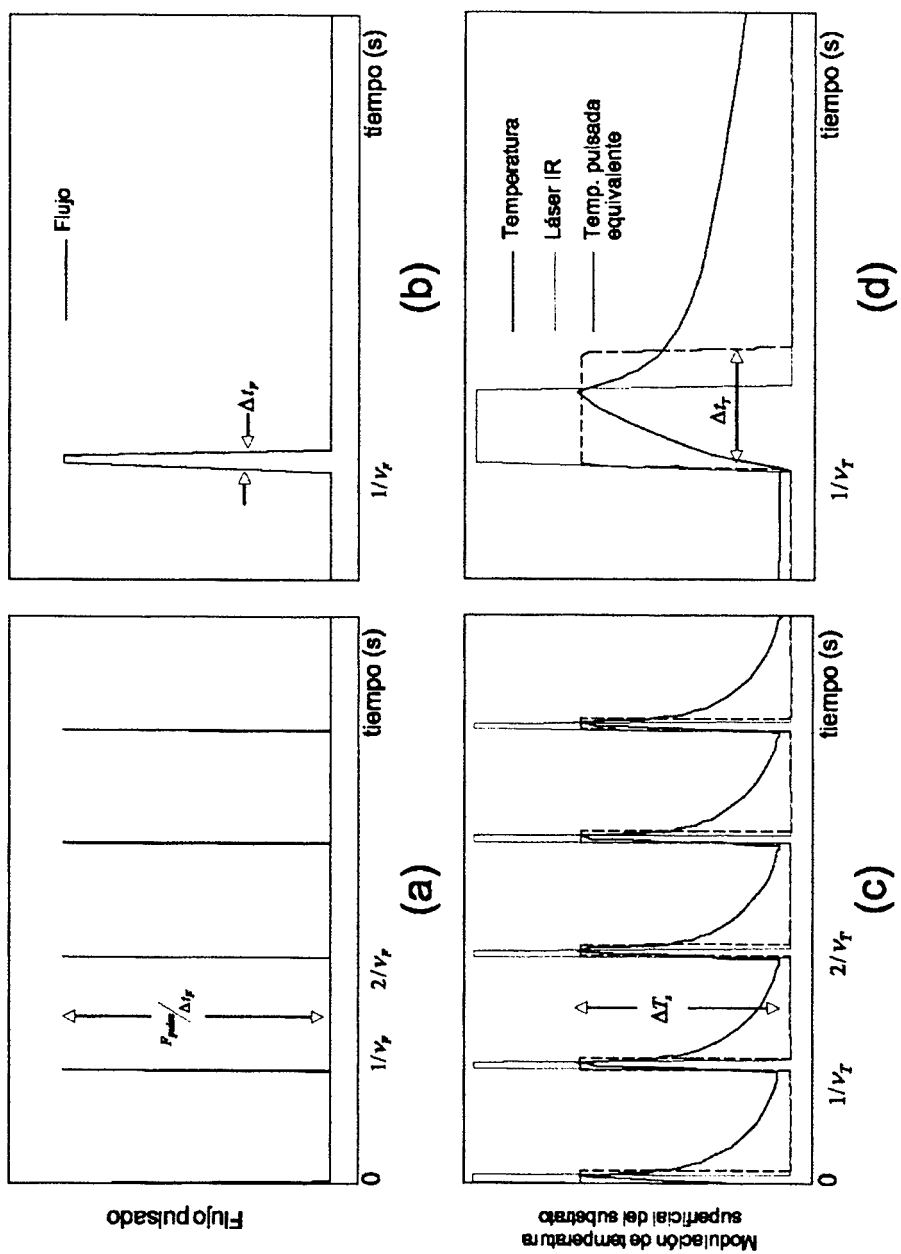


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 347 211

② Nº de solicitud: 200802388

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.08.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C23C 14/54** (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	VASCO et al. "Preventing kinetic roughening in physical vapor-phase-deposited films" en "Physical Review Letters", vol. 100 nº1, páginas 016102 - 1-4, 11.01.2008.	1-12
A	GUAN et al. "Role of pulse repetition rate in film growth of pulsed laser deposition" en "Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B", vol. 266, nº1, páginas 57-62, 01.06.2008.	1-12
A	ZHANG et al. "Growth of HT-LiCoO2 thin films on Pt-metalized silicon substrates" en "Rare Metals", vol 27, nº 3, páginas 266-272, 01.06.2008.	1-12
A	VASCO et al. "Epitaxial growth of Y-stabilised zirconia films on (100)InP substrates by pulsed laser deposition" en "Journal of Crystal Growth", vol. 29, nº 4, páginas 883-889, 01.02.2000.	1-12

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

04.10.2010

Examinador

J. Olalde Sánchez

Página

1/4

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

C23C, H01L

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.10.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SÍ
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	"Preventing kinetic roughening in physical vapor-phase-deposited films"	11-01-2008
D02	"Role of pulse repetition rate in film growth of pulsed laser deposition"	01-06-2008
D03	"Growth of HT-LiCoO ₂ thin films on Pt-metalized silicon substrates"	01-06-2008
D04	"Epitaxial growth of Y-stabilised zirconia films on (100) InP substrates by pulsed laser deposition"	01-02-2000

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

Los documentos citados en el informe de búsqueda y tenidos en cuenta en esta opinión escrita divulgaron procedimientos para la preparación de láminas delgadas mediante técnicas de flujo pulsado en las que un flujo de material se dirige hacia un sustrato. Dichos documentos evalúan, entre otros, los efectos de la frecuencia de repetición de pulsos, ancho de pulso y temperatura del sustrato. De ninguno de ellos se deriva de modo evidente la modulación periódica de la temperatura superficial del sustrato a la misma frecuencia que aquella usada para el flujo pulsado, ni la utilización de medios de calentamiento pulsado del sustrato, por lo que se considera que los objetos de protección definidos por las reivindicaciones principales de procedimiento (reivindicación 1) y sistema (reivindicación 5) cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva establecidos en los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/86 de patentes. Por tanto, los objetos de protección definidos por las reivindicaciones dependientes son considerados también nuevos y con actividad inventiva.