

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 148**

21 Número de solicitud: 201831107

51 Int. Cl.:

C23C 14/35 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.11.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.05.2020

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ CAMACHO, M^a Asunción;
HUFSCHMIDT, Dirk;
FORTIO GODINHO, Vanda Cristina y
JIMÉNEZ DE HARO, M^a Carmen**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN MATERIAL SÓLIDO CON AGREGADOS GASEOSOS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA POR MAGNETRÓN EN CONDICIONES ESTÁTICAS O CUASIESTÁTICAS PARA REDUCIR EL CONSUMO DE GAS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos mediante pulverización catódica por magnetrón en condiciones estáticas o cuasiestáticas para reducir el consumo de gas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos embebidos en él, donde dichos agregados están embebidos en el interior de nanoporos y/o en las fronteras de grano del sólido, mediante pulverización catódica por magnetrón, en un régimen estático o cuasiestático. La presente invención se enmarca en procesos de la industria metalúrgica, y/o procesos de obtención de materiales con otros embebidos (nanocomposites) mediante pulverización.

ES 2 761 148 A1

DESCRIPCIÓN**Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos mediante pulverización catódica por magnetrón en condiciones estáticas o cuasiestáticas para reducir el consumo de gas**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos embebidos en él, donde dichos agregados están embebidos en el interior de nanoporos y/o en las fronteras de grano del sólido, mediante pulverización catódica por magnetrón, en un régimen estático o cuasiestático. La presente invención se enmarca en procesos de la industria metalúrgica, y/o procesos de obtención de materiales con otros embebidos (nanocomposites) mediante pulverización.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La deposición de capas mediante pulverización catódica por magnetrón, o “magnetron sputtering” en inglés, se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase de vapor. Los átomos arrancados viajan hasta la superficie del sustrato y allí se condensan. En general se utiliza un gas de trabajo a presión reducida o a vacío para producir la descarga. En la gran mayoría de los casos se ajusta una presión de trabajo determinada con un flujo del gas de trabajo. Con el flujo del gas controlado y la conexión a la bomba de vacío se establece un equilibrio dinámico. Las ventajas, a priori, de este método son el control fácil de la presión, la renovación constante del gas de trabajo y la eliminación de contaminaciones.

30

Previamente, se ha reportado que es posible fabricar mediante pulverización catódica por magnetrón en régimen dinámico materiales sólidos (típicamente silicio) con agregados gaseosos (típicamente He) contenidos en ellos. Véase las referencias: i) R. Schierholz; B. Lacroix; V. Godinho; J. Caballero-Hernández; M. Duchamp y A. Fernández. “STEM–EELS analysis reveals stable high-density He in nanopores of

35

amorphous silicon coatings deposited by magnetron sputtering”. Nanotechnology, Volume 26, Number 7(2015) 075703. ii) A. Fernández y V. Godinho, Procedimiento de obtención de recubrimientos mediante pulverización catódica y recubrimiento obtenible mediante dicho procedimiento, ES2347123 (B1).

5

Igualmente se ha descrito la pulverización con Helio de W y C en régimen dinámico con incorporación de He (V. Tiron, C. Andrei, A. V. Nastuta, G. B. Rusu, C. Vitelaru and G. Popa, XXIIIrd Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum – Bucharest – 2008).

10

Frente a las ventajas del método de trabajo dinámico, antes descrito, se plantea como principal desventaja de éste el alto consumo del gas de trabajo al utilizarse un flujo de renovación del gas de proceso constante (típicamente un flujo de entre 20 mL/min y 120 mL/min). Esto es un problema importante cuando se necesita incorporar al sólido gases cuyo contenido en la naturaleza es escaso, que sean caros, tóxicos, explosivos y/o radiactivos. Estos gases pueden ser, por ejemplo, hidrógeno, nitrógeno o los gases nobles (helio, neón, etc.) y especialmente sus isótopos (deuterio, tritio, helio-3, neon-21, etc.). En concreto los materiales constituidos por estos isótopos incorporados a una matriz sólida podrían utilizarse para investigar, por ejemplo, las propiedades de los núcleos alejados de la línea de estabilidad (núcleos “exóticos”), así como de manera general, en el estudio de reacciones nucleares.

15

20

El procedimiento estándar en la deposición por pulverización catódica con magnetrón recomienda siempre el trabajo en régimen dinámico (R.V.Stuart, Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering, Academic Press, 1983) a fin de mantener una mayor limpieza en la cámara de deposición. Por otro lado T.H. Baum, C.E. Larson y R.L. Jackson en “Laserinduced chemical vapor deposition of aluminum”, Applied Physics Letters 55, 1264 (1989) han descrito el uso de condiciones estáticas en un método de deposición diferente, como es la técnica CVD (deposición química desde fase vapor) asistida por láser, que además no se ha aplicado a la obtención de materiales que incorporan agregados de gases. Finalmente D. W. Hoffman en “A sputtering wind”, Journal of Vacuum Science & Technology A 3, 561 (1985) describe un proceso de sputtering de Mo con gas de proceso Ar trabajando en régimen de vacío estático, pero únicamente a efectos del estudio de corrientes de convección del gas en la cámara.

En ningún caso se compara el efecto de las condiciones de proceso en el material

30

35

obtenido ni se relaciona la metodología con procesos de bajo consumo para gases especiales.

Existe, por tanto, una necesidad a la vista del estado de la técnica, asociada al alto
5 consumo de los gases de trabajo, especialmente en la fabricación de capas
conteniendo agregados de gases especiales, y que hasta ahora no ha sido resuelto.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 La presente invención trata de un procedimiento en condiciones estáticas o
cuasiestáticas, de deposición de capas por pulverización catódica por magnetrón para
la obtención de un material sólido con agregados de gases, donde dichos agregados
están embebidos en el interior de nanoporos y/o en las fronteras de grano del sólido.
Dicho procedimiento se lleva a cabo en una cámara de deposición de pulverización
15 catódica por magnetrón en condiciones estáticas o cuasiestáticas. El método minimiza
así el gasto de gas de trabajo evitando la renovación constante del gas.

Adicionalmente, se han encontrado las siguientes ventajas de este procedimiento de
deposición por pulverización catódica en equilibrio estático (o cuasiestático) con
20 respecto al estado de la técnica:

- se reduce el consumo en la cantidad del gas de trabajo en el procedimiento de
la presente invención con respecto al descrito por los métodos tradicionales de
flujo dinámico de los gases. El consumo de gas en el proceso aquí presentado
alcanza como mucho el 0.5% del consumo en el régimen dinámico. Esto
25 permite su aplicación para gases de trabajo cuyo contenido sea escaso en la
naturaleza, caros, tóxicos, explosivos y/o radiactivos.
- el contenido de gas de trabajo atrapado presenta valores en átomos/cm²
comparables (incluso superiores en algún caso) a los valores descritos
operando en el modo tradicional en flujo dinámico;
- 30 - la mayor velocidad de deposición que se consigue con el procedimiento de la
presente invención en comparación con los descritos en el estado de la técnica
(dinámico);
- el contenido de impurezas y contaminaciones residuales en las capas
obtenidas por el procedimiento de la presente invención, iguala o incluso
35 mejora sorprendentemente en algún caso, con respecto a los procedimientos

descritos en el estado de la técnica de flujo dinámico de los gases;

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos donde dichos agregados
5 están embebidos en el interior de nanoporos y/o en las fronteras de grano del sólido, mediante pulverización catódica por magnetrón en condiciones estáticas o cuasiestáticas, caracterizado por que se lleva a cabo en una cámara de deposición que comprende

- 10 • un magnetrón, situado en la zona superior de la cámara de deposición y configurado para generar un campo magnético controlable;
- un blanco, unido al magnetrón, configurado para albergar un elemento sólido para utilizar como blanco;
- un portamuestras, situado a una distancia de entre 8 y 10 cm del blanco, configurado para que un sustrato esté sobre él;
- 15 • un obturador situado entre el blanco y el portamuestras y configurado para moverse transversalmente a la dirección entre el blanco y el portamuestras;
- un sensor de presión situado en uno de los laterales de la cámara y configurado para enviar una señal que indica la presión interior que hay
20 en la cámara;
- válvula situada en una conducción de entrada hacia la cámara de deposición desde una bala de gas de trabajo, configurada para controlar el flujo del gas de trabajo que entra en la cámara de deposición;
- 25 • válvula conectada a una conducción de salida hacia la bomba de vacío, configurada para controlar el gas que sale hacia la bomba de vacío;

y donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas

- 30 (a) introducir un elemento sólido para utilizar como blanco en la cámara de deposición por pulverización catódica con magnetrón, y un sustrato seleccionado entre silicio, NaCl, láminas metálicas, y SiC, sobre el portamuestras;
- (b) cerrar todas las válvulas de la cámara de deposición y realizar vacío en la cámara tras colocar el sólido como blanco en la etapa (a) hasta una presión de al menos $1 \cdot 10^{-4}$ Pa;

- (c) calentar la cámara de deposición una vez alcanzado el vacío necesario en la etapa (b) a una temperatura de entre 80 °C y 110 °C durante un tiempo de entre 6 h y 8 h, y dejar enfriar posteriormente hasta temperatura de entre 10 °C y 30 °C;
- 5 (d) cerrar la válvula conectada a la bomba de vacío de la cámara, introducir el gas de trabajo en la cámara de deposición tras la etapa de calentamiento (c) donde dicho gas de trabajo es seleccionado de entre ^3He , ^4He , He, ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne , Ne, H_2 , N_2 , Ar y cualquier mezcla de los anteriores hasta una presión de trabajo de entre 3 Pa y 7 Pa;
- 10 (e) una vez alcanzada la presión descrita en la etapa anterior (d), y manteniendo dicha presión de trabajo en la cámara, se reduce el flujo de gas de trabajo, cerrando total o parcialmente las válvulas de entrada y salida, hacia y desde la cámara de deposición hasta alcanzar un flujo seleccionado de entre
- 15
 - un flujo de cero mL/min; o
 - un flujo de entre 0,001 mL/min y 0,1 mL/min.
- (f) depositar el material del blanco sobre los sustratos por pulverización catódica mediante generación de un plasma al aplicar un potencial de descarga con una potencia de entre 50 W y 300 W en modo radiofrecuencia (rf) o modo continuo (dc), manteniendo el flujo de gas de trabajo establecido en la etapa (e), y la presión de trabajo alcanzada en la etapa (d),
- 20 (g) y retirar el obturador de la cámara de deposición en caso de que se encuentre insertado, manteniéndose la deposición durante tiempos que pueden ir de 1 a 6 h, dependiendo del material del blanco a depositar y del gas de trabajo;
- 25 (h) apagar la corriente eléctrica aplicada en la etapa anterior (f), mantener la cámara en vacío (válvula 3 cerrada y válvula 2 abierta) durante al menos 12 h, y posteriormente, rellenar la cámara con Ar y O_2 lentamente y sacar el material sólido con agregados gaseosos.
- 30

En la presente invención se entiende por “nanoporo” a cualquier poro cerrado en el material obtenido final cuyo diámetro sea menor de 100 nm. Un poro cerrado es un poro ocluido en el interior del material sin comunicación con la superficie externa.

En la presente invención se entiende por “pulverización catódica por magnetrón” la técnica conocida en inglés como “magnetron sputtering”. Se trata de un método de deposición basado en el bombardeo intenso de un blanco con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Este bombardeo produce que los átomos del material del blanco sean arrancados (“sputtering”) llegando a la superficie de un sustrato donde condensan creciendo un material.

Este procedimiento se realiza de manera generalizada con una entrada continua del gas de trabajo a la cámara, en equilibrio con un bombeo continuo, y manteniendo la presión de trabajo requerida en el denominado régimen dinámico. Esta metodología produce el consiguiente gasto de los gases de trabajo.

En la presente invención se entiende por “condiciones estáticas o equilibrio estático” a aquellas en las que la deposición mediante pulverización catódica por magnetrón se realiza con las válvulas conectadas a la conducción del gas de trabajo y a la conducción de la bomba de vacío, y que en la presente invención se trata de las válvulas 2 y 3 de la Fig.1, prácticamente cerradas durante todo el proceso con pequeños ajustes para compensar fluctuaciones de la presión interna, con lo que el flujo de gas a través de estas dos válvulas resulta insignificante frente al volumen total del gas en la cámara. El principio de este método es por tanto, rellenar la cámara con un volumen de gas de trabajo hasta llegar a la presión determinada. Se establece un equilibrio estático en la cámara y se trabaja únicamente con este volumen de gas. En caso de que existan fluctuaciones de la presión interna por el propio proceso de pulverizado, por efectos térmicos y otros, se regulan también con las válvulas conectadas al depósito de gas y a la bomba de vacío.

En la presente invención se entiende por “condiciones cuasiestáticas o equilibrio estacionario” aquellas en las que todo el proceso de deposición mediante pulverización catódica por magnetrón se realiza con flujos bajos, es decir, ajustables entre 0,001 mL/min y 0,1 mL/min como máximo en la entrada del gas de trabajo mientras que se controla la presión de trabajo abriendo cuidadosamente la válvula 3 para aumentar la presión y la válvula 2 para bajarla. De esta manera se consigue mantener las condiciones de deposición con flujos mínimos de entrada o flujos mínimos de salida evitando el flujo constante de renovación del gas. En caso de que existan fluctuaciones de la presión interna por el propio proceso de pulverizado, por

efectos térmicos y otros, se regulan también con las válvulas conectadas al depósito de gas y a la bomba de vacío.

El método del equilibrio estático (o cuasiestático) requiere varias modificaciones de la configuración convencional del dispositivo de pulverización catódica por magnetrón:

- 5 - Colocación de una válvula de aguja de control muy fino (válvula 3, Fig.1) en la entrada de gases a la cámara. Una segunda válvula de abre-cierre puede colocarse de forma opcional junto a la válvula de aguja por seguridad. La válvula que controla el gas que sale hacia la bomba de vacío (válvula 2, Fig.1)
- 10 es un componente del set-up convencional necesario en cualquier modo de trabajo.
- Colocación de un depósito de volumen pequeño para el gas de trabajo (tanque en Fig.1). Este tanque optimiza el control del consumo de gas pero puede ser opcional.
- 15 - Introducir el control automático de la presión de trabajo combinando la señal del sensor de presión (8 en la Fig.1) con el control automático de las válvulas 2 y 3 (Fig.1). Esta modificación es opcional, pero permitiría optimizar el proceso minimizando el consumo de gas.

20 En la presente invención se entiende por "gas He o He" a la composición natural que presenta mayormente ^4He .

En la presente invención se entiende por " ^3He " al isótopo correspondiente puro.

25 En la presente invención se entiende por " ^4He " al isótopo correspondiente puro.

En la presente invención se entiende por "gas Ne o Ne" a la composición natural que presenta mayormente ^{20}Ne .

30 En la presente invención se entiende por " ^{20}Ne " al isótopo correspondiente puro.

En la presente invención se entiende por " ^{21}Ne " al isótopo correspondiente puro.

En la presente invención se entiende por " ^{22}Ne " al isótopo correspondiente puro.

35

En la presente invención se entiende por “elemento sólido para utilizar como blanco” a cualquier elemento que tenga un punto de fusión superior a 500 °C, donde dicho rango de temperatura viene determinado porque los blancos van a ser sometidos a temperaturas altas por bombardeo iónico durante el proceso de deposición, pero inferiores a esos 500 °C por lo que así dichos elementos se mantienen en estado sólido. En la presente invención dichos elementos son seleccionados, pero sin limitarnos a ellos, de entre Si, Cu, Co, Ti, Au, Al, W, Pt, Ta, B y C.

En una realización preferida, el procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos comprende adicionalmente posterior al paso (b) y previamente al paso (c) la realización de purgados de la cámara y de las líneas de entrada de los gases de trabajo con ciclos de vaciado-llenado y presurización final de las líneas. De esta manera se realiza una eliminación eficiente de impurezas y contaminantes en las líneas de gases para mejorar así la calidad del material obtenido mediante el presente procedimiento.

En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos comprende además una etapa adicional de limpieza del blanco posterior al paso (c) y previamente al paso (d), para ello se coloca un obturador entre el blanco y el portamuestras, se introduce en la cámara un flujo de 20 mL/min de Ar hasta una presión de entre 4 Pa y 5,5 Pa, mantenemos este flujo durante 5 min, y bajamos a 5 mL/min, hasta una presión de 2 Pa. Aplicando una potencia al magnetrón de entre 150 y 250 W durante un tiempo de entre 0,4 h y 0,6 h se procede a la limpieza del blanco previo al establecimiento de las condiciones de deposición (estático ó cuasiestático) y al inicio de la deposición con retirada del obturador. Esta limpieza adicional va encaminada a la eliminación eficiente de impurezas y contaminantes en el blanco de “sputtering” y mejorar así la calidad del material obtenido mediante el presente procedimiento.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención se utilizan dos obturadores móviles configurados para colocarse entre blanco y sustrato, uno justo delante del magnetrón y otro sobre el sustrato. Esta disposición optimiza la supresión de depósitos sobre el sustrato durante los procesos de limpieza del blanco y de establecimiento de las condiciones de deposición.

35

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, el gas de trabajo de la etapa (d) es ^3He . El trabajo en condiciones estáticas minimiza el consumo de gases costosos y escasos como el ^3He y el ^{21}Ne . La fabricación de los blancos sólidos de estos elementos, y sus isótopos, no es evidente al tratarse de gases nobles que no forman enlaces en sólidos. La presente invención permite disponer de estos blancos sólidos con ventajas de uso por ejemplo en detectores de neutrones o para el estudio de reacciones nucleares.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, el elemento sólido utilizado como blanco puede seleccionarse entre Si, Cu, Co, Ti, Au, Al, W, Pt, Ta, B y C. En una realización más preferida el elemento sólido utilizado como blanco es Si. En otra realización más preferida el elemento sólido utilizado como blanco es W.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la distancia entre el elemento sólido para utilizar como blanco y el portamuestras es de 10 cm para optimizar la velocidad de crecimiento y la homogeneidad de la capa.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, el sustrato de la etapa (a) es NaCl, donde el uso de dicho sustrato de NaCl tiene la ventaja de que el material sólido con agregados gaseosos obtenido final se despegar como una capa autosoportada por desprendimiento en agua y puede soportarse posteriormente sobre un marco.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en el caso de aparezcan fluctuaciones en la presión de trabajo por encima del 10%, se ajusta dicha presión de trabajo al valor deseado utilizando la válvula situada en una conducción de entrada a la cámara de deposición del gas de trabajo para aumentar dicha presión de trabajo y la conectada a una conducción de salida hacia la bomba de vacío para reducir dicha presión de trabajo. Este procedimiento garantiza la homogeneidad del recubrimiento.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en la etapa (d) el gas de trabajo se introduce en la cámara de deposición desde un depósito situado entre la bala de gas de trabajo y la cámara de deposición y este depósito es previamente rellenado con el gas de trabajo. De esta manera se optimiza el control

sobre el consumo de gas.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en la etapa (d) el gas de trabajo se introduce en la cámara de deposición mediante control automático de la presión de trabajo combinando la señal del sensor de presión con el control automático de las válvulas. Esto permite optimizar el proceso minimizando el consumo de gas de trabajo.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en el caso de que el material sólido con agregados gaseosos final es de un espesor de más de 1 μm , en función de la velocidad de deposición de cada material, el proceso se puede realizar repitiendo las etapas (d) a (f) durante deposiciones sucesivas, o en etapas durante varios días, apagando la descarga del magnetrón al final de cada deposición. En una realización más preferida se aplica una limpieza del blanco previamente a cada etapa de relleno del gas de trabajo en el paso (d), antes del inicio de cada deposición para optimizar la eliminación de impurezas y mejorar la calidad de la capa.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Esquema representativo del equipo experimental diseñado para el proceso de deposición en régimen estático o cuasiestático para bajos consumos de gas.

30 **FIG. 2** Capas de Si y ^4He crecidas a 150 W de potencia en modo rf, con presión de gas de trabajo de 5 Pa, con una distancia de 10 cm entre el blanco y el portamuestras: (izda.) con procedimiento dinámico durante 10 horas y (dcha.) con procedimiento estático durante 3 horas.

35 **FIG. 3** Capas de W y ^4He crecidas a 200 W de potencia en modo rf, con presión de

gas de trabajo de 5 Pa, con una distancia de 10 cm entre el blanco y el portamuestras durante 5,5 horas: (izda.) con procedimiento dinámico y (dcha.) con procedimiento estático.

5 **FIG. 4** Capa de W y ^3He crecida sobre sustrato de silicio, durante 10 horas mediante procedimiento cuasiestático, a 200 W de potencia en rf, en presión de gas de trabajo de 5 Pa y con una distancia de 10 cm entre el blanco y el portamuestras. A la izquierda se muestra una micrografía de alta resolución obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostrando poros con diversos tamaños conteniendo el gas. Los
10 poros en TEM aparecen con contraste más blanco.

FIG. 5 Capa de Si y ^3He crecida sobre sustrato de silicio con intercapa de SiC, durante 12 horas mediante procedimiento cuasiestático, a 150 W de potencia en rf, en presión de gas de trabajo de 5 Pa y con una distancia de 10 cm entre el blanco y el
15 portamuestras. A la derecha se muestra una micrografía ampliada de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrando los poros que contienen el gas.

EJEMPLOS

20 A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1

25 **Preparación en condiciones estáticas de capas de W con He**

A efectos ilustrativos de los diferentes componentes del sistema experimental utilizado, se hace referencia al esquema representado en la FIG.1 que muestra los diferentes componentes y términos utilizados a lo largo de la descripción de la presente
30 invención.

Se coloca el blanco de W en la cámara a 10 cm de distancia del portamuestras con sustratos de silicio, y láminas metálicas. Se hace vacío en la cámara hasta los 10^{-5} Pa así como también en las líneas de gases si es necesario, con la válvula de guillotina
35 (2) abierta por completo. A continuación, subir la presión hasta 8 Pa con Argón (16),

bajar la presión hasta al menos 10^{-4} Pa, y repetir 3 veces. Se baja la presión al mínimo, durante 24 h y se calienta hasta 110°C , con ayuda de un calefactor (13) y controlando la temperatura con el sensor de temperatura (11-12) durante 7 h y posteriormente se deja enfriar por completo.

5

Colocar el obturador (7) en posición entre el blanco y el portamuestras y establecer un flujo de 12 mL/min de Ar hasta una presión de 5 Pa, mantenemos este flujo durante 5 min, y bajamos a 5 mL/min, hasta una presión de 2 Pa. Encender el plasma con una potencia de corriente eléctrica de 200 W RF y así limpiar el blanco durante 30 min.

10 Apagar la descarga y cortar el flujo del Ar, bajando la presión hasta 10^{-4} Pa.

Posteriormente se establece una presión estática de 5 Pa, medida con un sensor de presión (8), cerrando la válvula de guillotina (2) y entrando el gas de trabajo (15). Previamente se ha abierto la válvula de bola (4) y se ha introducido el gas de trabajo en un depósito (10), que es un tanque de 50 mL, donde se comprueba con otro sensor de presión (9). Posteriormente con la válvula (3) y la válvula de guillotina (2) prácticamente cerrada durante todo el proceso, se establece la presión deseada en la cámara de deposición.

20 Aplicar una corriente de descarga a 200 W en RF para encender el plasma en el magnetrón con su blanco (5). En caso de que no encienda añadir un pequeño volumen de Ar hasta alcanzar una presión en la cámara de 6-7 Pa abriendo con cuidado la válvula de cierre (1) de la línea de Ar (16) (con la presión restante en la línea) y aplicar la corriente de descarga de nuevo. Subir la presión con el gas de trabajo a 8-9 Pa con la válvula de aguja (3), después bajarla hasta 4 Pa y subirla de nuevo repitiendo este ciclo entre 5 y 10 veces hasta que el color del plasma es completamente verde-blanco, momento en el que se establece la presión de trabajo deseada manteniendo el obturador insertado.

30 Para iniciar el proceso de deposición se retira el obturador (7) de entre el blanco y el portamuestras (6) regulando la presión con la válvula de aguja (3) (subir) y la válvula de guillotina (2) (bajar) al valor predeterminado a 5 Pa en caso de fluctuaciones.

Si la deposición es de largo tiempo, se divide el tiempo en varios días repitiendo cada día el proceso desde que se coloca el obturador antes del inicio de la deposición.

35

Para terminar la deposición, apagar el plasma, cerrar la válvula de aguja (3) y abrir por completo la válvula de guillotina (2) y esperar un mínimo de 12 h antes de inundar la cámara con Argón para quitar la muestra.

5 Ejemplo 2

Ejemplo de comparación: Preparación en condiciones dinámicas de capas de W con He

10 Procedimiento inicial igual que en el proceso en estático.

Se hace una limpieza del blanco con Ar como en estático con el obturador en posición entre el blanco y el portamuestras.

15 Se apaga el plasma y el flujo del Ar, bajando la presión hasta 10^{-4} Pa.

Se establece una presión dinámica de He de 5 Pa con la entrada del gas de hasta 120 mL/min con la válvula (3) abierta y salida controlando la válvula de guillotina (2) parcialmente abierta. Se enciende el plasma aplicando una potencia de corriente de descarga de 200 W RF. Si no enciende, añadir un pequeño volumen de Ar y estabilizar retirando todo el Ar lentamente. Mantener el plasma de He con obturador durante 30

20

Se pasa a condiciones de crecimiento de 60 mL/min de entrada de He y control de presión de 5 Pa con la válvula de guillotina (2) parcialmente abierta.

25

Para iniciar el proceso de deposición se retira el obturador de entre el blanco y el portamuestras manteniendo las condiciones de crecimiento el tiempo deseado.

30 Para terminar la deposición, apagar el plasma, cerrar la válvula (3) y abrir por completo la válvula de guillotina (2) y se espera un mínimo de 12 h antes de inundar la cámara con Argón para quitar la muestra

Ejemplo 3.**Ejemplo de comparación de la velocidad de obtención y composición de los materiales de silicio con He obtenidos con los procesos de deposición estático y**
5 **dinámico**

Se han realizado deposiciones de capas de silicio con He en estático y en dinámico en igualdad de condiciones de material, potencia, gas y presión de trabajo. Se utilizó una botella convencional de He que por tanto es mayoritariamente ^4He . Se ha realizado un estudio comparativo de la velocidad de crecimiento, del contenido de He y del nivel de impurezas como se describe seguidamente.

Se creció una capa en condiciones dinámicas siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2 con las siguientes condiciones: Blanco de Si, presión de trabajo 5Pa, potencia del magnetrón 150W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición 10 horas. La capa resultante se muestra en la Fig. 2(izda). Se ha determinado por microscopía electrónica de barrido (SEM) el espesor de la capa resultando en una velocidad de crecimiento de 5,5 nm/min. Se ha determinado la incorporación de He y las impurezas presentes por análisis IBA (caracterización con haces de iones) encontrándose relaciones atómicas de He/Si=0.5 y O/Si=0.09. Otras impurezas se han encontrado muy por debajo de los valores de oxígeno: Fe/Si=0.01, C/Si=0.006, N/Si=0.01.

Se creció una capa en condiciones estáticas siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con las siguientes condiciones: Blanco de Si, presión de trabajo 5Pa, potencia del magnetrón 150W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición 3 horas. La capa resultante se muestra en la Fig. 2(dcha.). Se ha determinado por microscopía electrónica de barrido (SEM) el espesor de la capa resultando en una velocidad de crecimiento de 6,5 nm/min. Se ha determinado la incorporación de He y las impurezas presentes por análisis IBA (caracterización con haces de iones) encontrándose relaciones atómicas de He/Si=0,6 y O/Si=0,08. Otras impurezas se han encontrado muy por debajo de los valores de oxígeno: Fe/Si=0.01. Los contenidos de C y N se han determinado por debajo del 2%at.

El trabajo en estático, a igualdad de condiciones, da mejoras en la velocidad de crecimiento lo que favorece el bajo consumo de gas. Igualmente se obtienen valores de contenido de He comparables (incluso superiores) a la vez que los contenidos de impurezas se mantienen similares y en algún caso han presentado mejoras
5 reduciéndose la cantidad de oxígeno.

Ejemplo 4.

Ejemplo de comparación de la velocidad de obtención de los materiales de wolframio con He obtenidos con los procesos de deposición estático y dinámico 10

Se han realizado deposiciones de capas de wolframio con He en estático y en dinámico en igualdad de condiciones de material, potencia, gas y presión de trabajo. Se utilizó una botella convencional de He que por tanto es mayoritariamente ^4He . Se
15 ha realizado un estudio comparativo de la velocidad de crecimiento.

Se creció una capa en condiciones dinámicas siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2 con las siguientes condiciones: Blanco de W, presión de trabajo 5Pa, potencia del magnetron 200W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición
20 5,5 horas. La capa resultante se muestra en la Fig. 3(izda.). Se ha determinado por microscopía electrónica de barrido (SEM) el espesor de la capa resultando en una velocidad de crecimiento de 0,4 nm/min.

Se creció una capa en condiciones estáticas siguiendo el procedimiento descrito en el
25 ejemplo 1 con las siguientes condiciones: Blanco de W, presión de trabajo 5Pa, potencia del magnetron 200W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición 5,5 horas. La capa resultante se muestra en la Fig. 3(dcha.). Se ha determinado por microscopía electrónica de barrido (SEM) el espesor de la capa resultando en una velocidad de crecimiento de 2 nm/min.

30

El trabajo en estático a igualdad de condiciones da mejoras muy importantes en la velocidad de crecimiento lo que favorece el bajo consumo de gas.

Ejemplo 5.**Ejemplo de fabricación de una capa de Wolframio conteniendo ^3He en proceso cuasiestático de bajo consumo**

5

Dada la importancia del método de trabajo de bajo consumo de gas para gases escasos y muy costosos, pero de gran relevancia estratégica como es el ^3He , se presenta un ejemplo de la realización de la invención para el caso de una capa de wolframio conteniendo ^3He . El blanco sólido de W: ^3He tendría aplicación para estudios de física nuclear y para detectores de neutrones.

10

Se creció una capa en condiciones cuasiestáticas siguiendo el procedimiento general descrito con las siguientes condiciones: Blanco de W, sustrato de silicio, presión de trabajo 5Pa de gas ^3He , potencia del magnetrón 200W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición 10 horas. Durante todo el proceso de deposición se mantuvieron flujos siempre inferiores a 0,1 mL/min en la entrada del gas de trabajo mientras que se controla la presión de trabajo abriendo cuidadosamente la válvula 3 para aumentar la presión y la válvula 2 para bajarla.

15

La microestructura de la capa se ha estudiado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM). En la Fig.4 se presentan dos micrografías representativas donde se puede apreciar la estructura porosa del recubrimiento. Se ha obtenido un espesor de 620 nm, nótese que esta capa está crecida con ^3He en lugar de con ^4He por lo que la velocidad de crecimiento esperada es menor que la de su capa análoga crecida con ^4He . Este blanco sólido obtenido se ha caracterizado por las técnicas EBS y ERD (técnicas IBA) resultando un espesor másico estimado de gas (^3He) de $2,65 \times 10^{17}$ at/cm² y espesor másico de metal (W) de $23,45 \times 10^{17}$ at/cm². Esto corresponde a un espesor efectivo de $1,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de ^3He . En relación a las impurezas esta muestra contiene 2,3 at% de ^4He y presenta relaciones atómicas O/W=0,14; H/W=0,17; C/W=0,05 y N/W=0,0

25

30

Esta muestra se ha sometido a irradiación con un haz de ^{64}Zn a 275 MeV con una intensidad de 5 pA durante 12 horas sin señales visuales significativas de daño en la muestra.

35

Ejemplo 6.**Ejemplo de fabricación de una capa de silicio conteniendo ^3He en proceso cuasiestático de bajo consumo**

5

Dada la importancia del método de trabajo de bajo consumo de gas para gases escasos y muy costosos, pero de gran relevancia estratégica como es el ^3He , se presenta un ejemplo de la realización de la invención para el caso de una capa de silicio conteniendo ^3He . El blanco sólido de Si: ^3He tendría aplicación para estudios de física nuclear y para detectores de neutrones.

10

Se creció una capa en condiciones cuasiestáticas siguiendo el procedimiento general descrito con las siguientes condiciones: Blanco de Si, sustrato de Si con intercapa de SiC, presión de trabajo 5Pa de gas ^3He , potencia del magnetrón 150W en RF, distancia de trabajo 10 cm, tiempo de deposición 12 horas. Durante todo el proceso de deposición se mantuvieron flujos siempre inferiores a 0,1 mL/min en la entrada del gas de trabajo mientras que se controla la presión de trabajo abriendo cuidadosamente la válvula 3 para aumentar la presión y la válvula 2 para bajarla.

15

La microestructura de la capa se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig.5 se presentan dos micrografías representativas donde se puede apreciar la estructura porosa del recubrimiento. Se ha obtenido un espesor de 1,9 μm , nótese que esta capa está crecida con ^3He en lugar de con ^4He por lo que la velocidad de crecimiento esperada es menor que la de su capa análoga crecida con ^4He . Este blanco sólido obtenido se ha caracterizado por la técnica EBS (técnica IBA) resultando que contiene un espesor másico estimado de gas (^3He) de $1,28 \times 10^{18}$ at/cm² y espesor másico de matriz (Si) de $6,38 \times 10^{18}$ at/cm². Esto corresponde a un espesor efectivo de 6,4 $\mu\text{g/cm}^2$ de ^3He . En relación a las impurezas esta muestra contiene 2,0 at% de ^4He y presenta relaciones atómicas O/Si=0,0 y C/Si=0,04

25

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos donde dichos agregados están embebidos en el interior de nanoporos y/o en las fronteras de grano del sólido, mediante pulverización catódica por magnetrón en condiciones estáticas, o cuasiestáticas, caracterizado por que se lleva a cabo en una cámara de deposición que comprende
- un magnetrón, situado en la zona superior de la cámara de deposición y configurado para generar un campo magnético controlable;
 - un blanco, unido al magnetrón, configurado para albergar un elemento sólido para utilizar como blanco;
 - un portamuestras, situado a una distancia de entre 8 y 10 cm del blanco, configurado para que un sustrato esté sobre él;
 - un obturador situado entre el blanco y el portamuestras y configurado para moverse transversalmente a la dirección entre el blanco y el portamuestras;
 - un sensor de presión situado en uno de los laterales de la cámara y configurado para enviar una señal que indica la presión interior que hay en la cámara;
 - válvula situada en una conducción de entrada hacia la cámara de deposición desde una bala de gas de trabajo, configurada para controlar el flujo del gas de trabajo que entra en la cámara de deposición;
 - válvula conectada a una conducción de salida hacia la bomba de vacío, configurada para controlar el gas que sale hacia una bomba de vacío;
- y donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas
- (a) introducir un elemento sólido para utilizar como blanco en la cámara de deposición por pulverización catódica con magnetrón, y un sustrato seleccionado entre silicio, NaCl, láminas metálicas, y SiC, sobre el portamuestras;
 - (b) cerrar todas las válvulas de la cámara de deposición y realizar vacío en la cámara tras colocar el sólido como blanco en la etapa (a) hasta una presión de al menos $1 \cdot 10^{-4}$ Pa;

- (c) calentar la cámara de deposición una vez alcanzado el vacío necesario en la etapa (b) a una temperatura de entre 80 °C y 110 °C durante un tiempo de entre 6 h y 8 h, y dejar enfriar posteriormente hasta temperatura de entre 10 °C y 30 °C;
- 5 (d) cerrar la válvula conectada a la bomba de vacío de la cámara, introducir el gas de trabajo en la cámara de deposición tras la etapa de calentamiento (c) donde dicho gas de trabajo es seleccionado de entre ^3He , ^4He , He, ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne , Ne, H_2 , N_2 , Ar y cualquier mezcla de los anteriores hasta una presión de trabajo de entre 3 Pa y 7 Pa;
- 10 (e) una vez alcanzada la presión descrita en la etapa anterior (d), y manteniendo dicha presión de trabajo en la cámara, se reduce el flujo de gas de trabajo, cerrando total o parcialmente las válvulas de entrada y salida hacia y desde la cámara de deposición hasta alcanzar un flujo seleccionado de entre
- 15
 - un flujo de cero mL/min; o
 - un flujo de entre 0,001 mL/min y 0,1 mL/min;
- (f) depositar el material del blanco sobre los sustratos por pulverización catódica mediante generación de un plasma al aplicar un potencial de descarga con una potencia de entre 50 W y 300 W en modo radiofrecuencia (rf) o modo continuo (dc), manteniendo el flujo de gas de trabajo establecido en la etapa (e), y la presión de trabajo alcanzada en la etapa (d);
- 20 (g) y retirar el obturador de la cámara de deposición en caso de que se encuentre insertado, manteniéndose la deposición durante tiempos que pueden ir de 1 a 6 h, dependiendo del material del blanco a depositar y del gas de trabajo;
- 25 (h) apagar la corriente eléctrica aplicada en la etapa anterior (f), mantener la cámara en vacío (válvula 3 cerrada y válvula 2 abierta) durante al menos 12 h, y posteriormente, rellenar la cámara con Ar y O_2 lentamente y sacar el material sólido con agregados gaseosos.
- 30

2.- Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según la reivindicación 1, caracterizado por que además comprende una etapa posterior al paso (b) y previamente al paso (c) de realización de purgados de la cámara y de las

líneas de entrada de los gases de trabajo con ciclos de vaciado-llenado y presurización final en las líneas de gases.

5 **3.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que comprende además una etapa adicional de limpieza del blanco posterior al paso (c) y previamente al paso (d).

10 **4.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se utilizan dos obturadores móviles entre blanco y sustrato, uno delante del magnetrón y otro sobre el sustrato.

5.- Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, donde el gas de trabajo es ^3He .

15

6.- Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el elemento sólido utilizado como blanco de la etapa (a) se selecciona entre Si, Cu, Co, Ti, Au, Al, W, Pt, Ta, B y C.

20 **7.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según la reivindicación 6, donde el elemento sólido utilizado como blanco de la etapa (a) es Si.

25 **8.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según la reivindicación 6, donde el elemento sólido utilizado como blanco de la etapa (a) es W.

30 **9.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la distancia entre el blanco y el portamuestras es de 10 cm.

10.- Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, donde el sustrato situado sobre el portamuestras de la etapa (a) es NaCl.

35

5 **11.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en la etapa (d) el gas de trabajo se introduce en la cámara de deposición desde un depósito situado entre la bala de gas de trabajo y la cámara de deposición y este depósito ha sido previamente relleno con el gas de trabajo.

10 **12.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde en la etapa (d) el gas de trabajo se introduce en la cámara de deposición mediante control automático de la presión de trabajo combinando la señal de un sensor de presión y mediante un control automático de las válvulas.

15 **13.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el material sólido con agregados gaseosos final es de un espesor de más de 1 μm el proceso se puede realizar repitiendo las etapas (d) a (f) durante deposiciones sucesivas apagando el potencial de descarga del magnetrón al final de cada deposición.

20 **14.-** Procedimiento de obtención de un material sólido con agregados gaseosos según la reivindicación 13, donde se aplica una limpieza del blanco previamente a cada etapa de relleno del gas de trabajo (d) para el inicio de cada deposición.

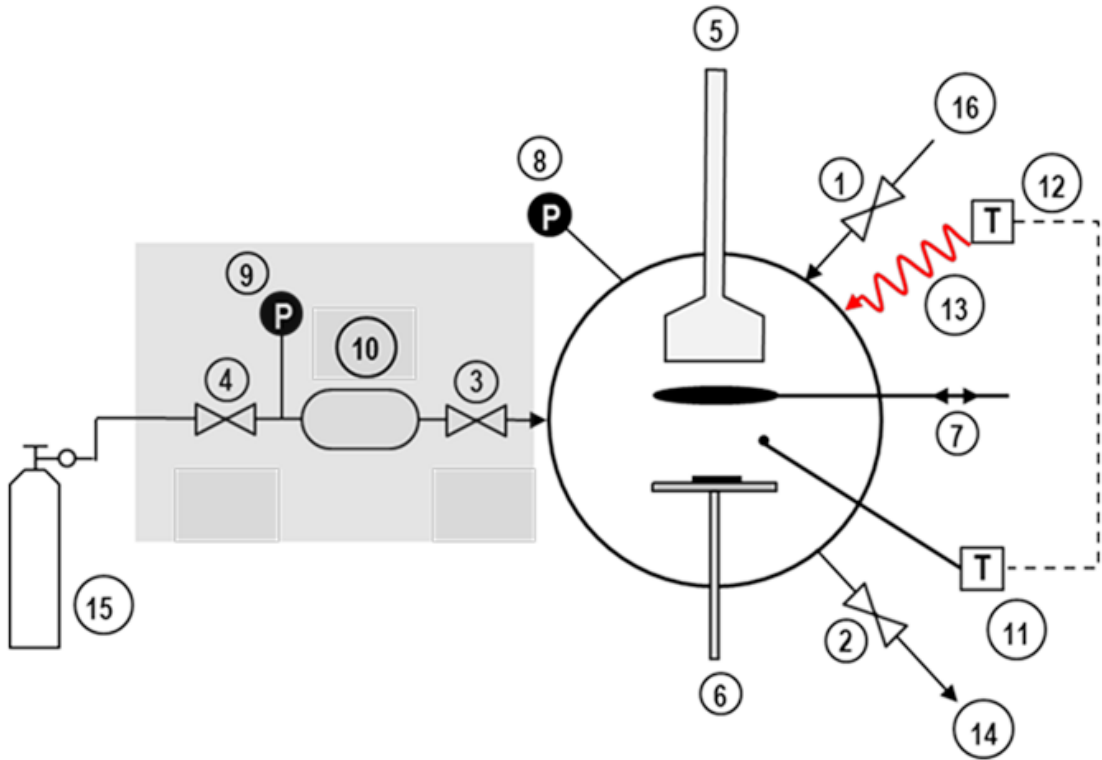


FIG. 1

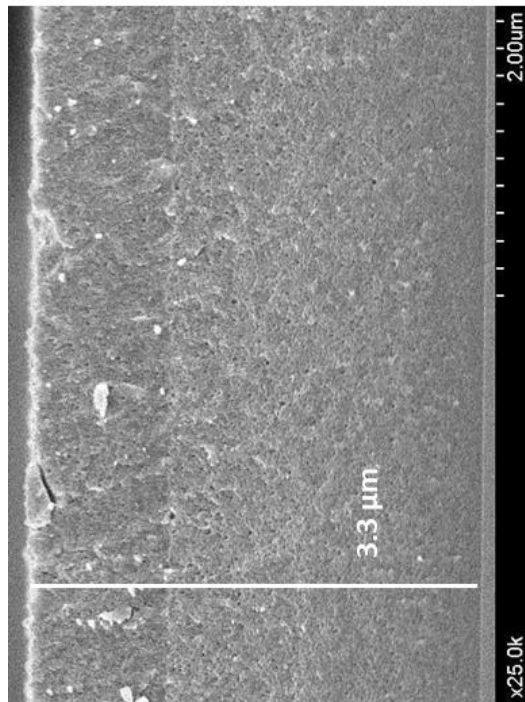
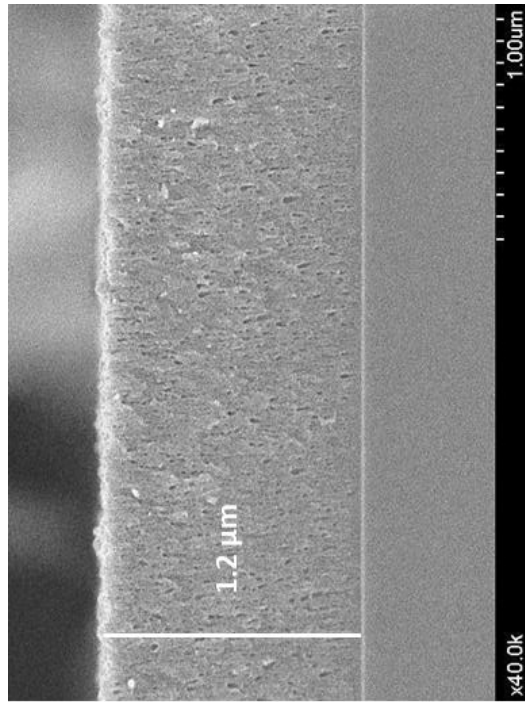


FIG.2

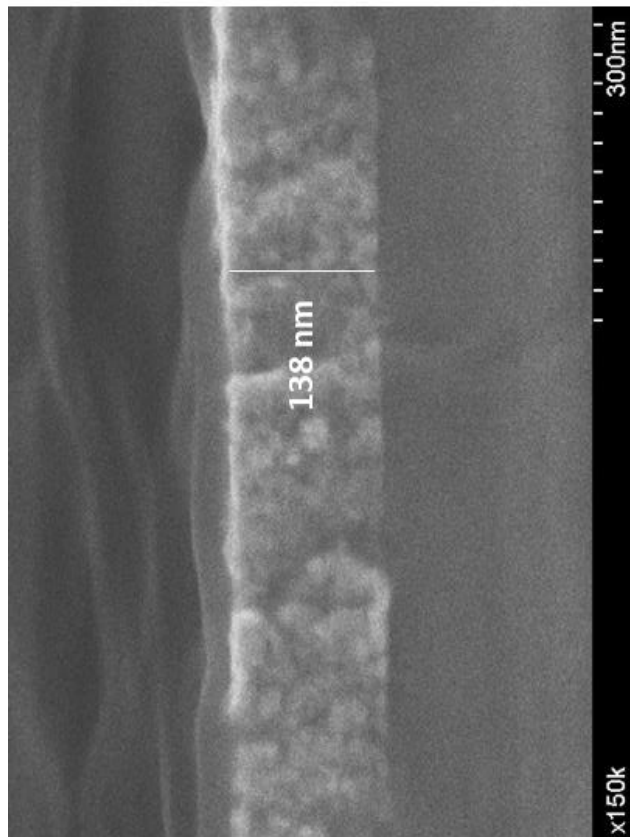
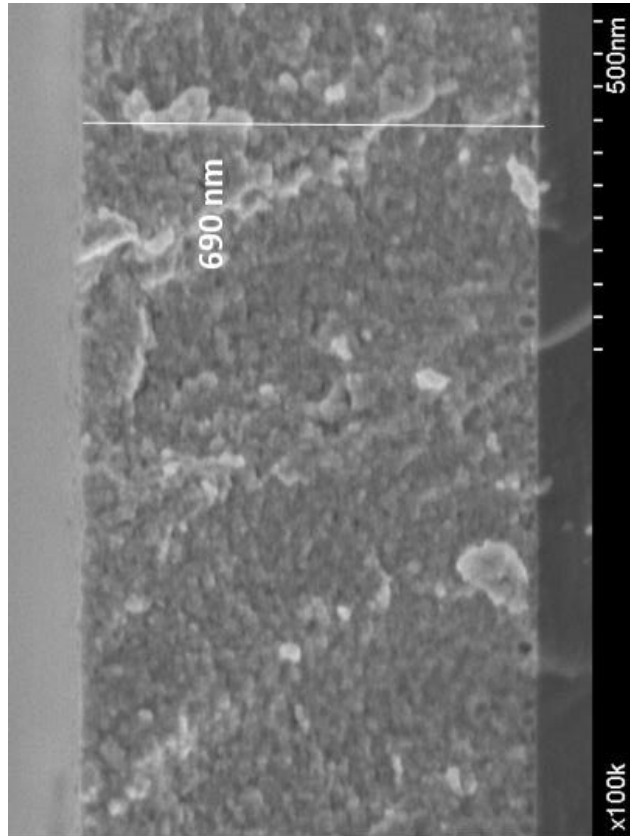


FIG.3

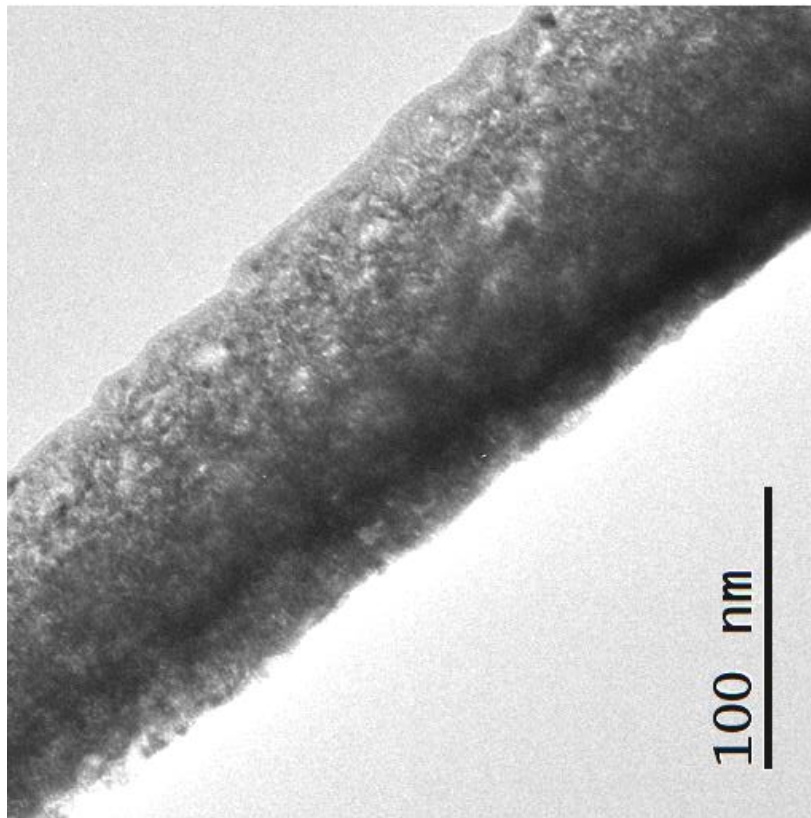
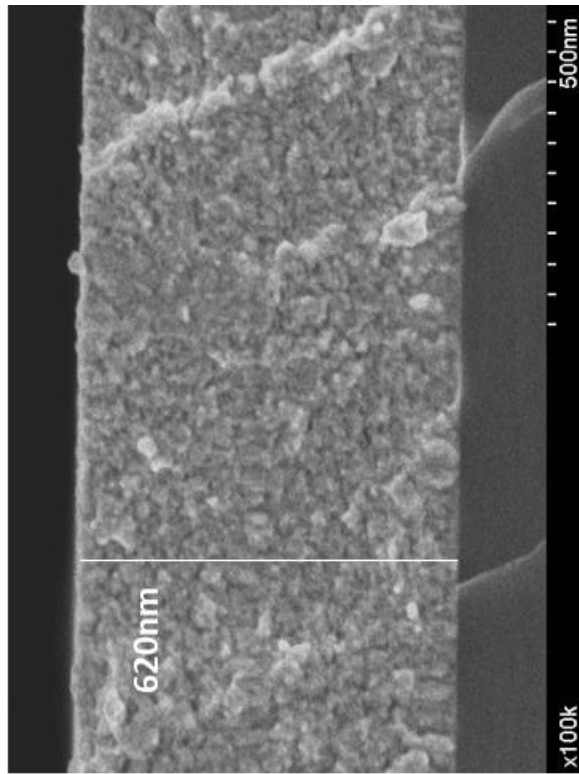


FIG.4

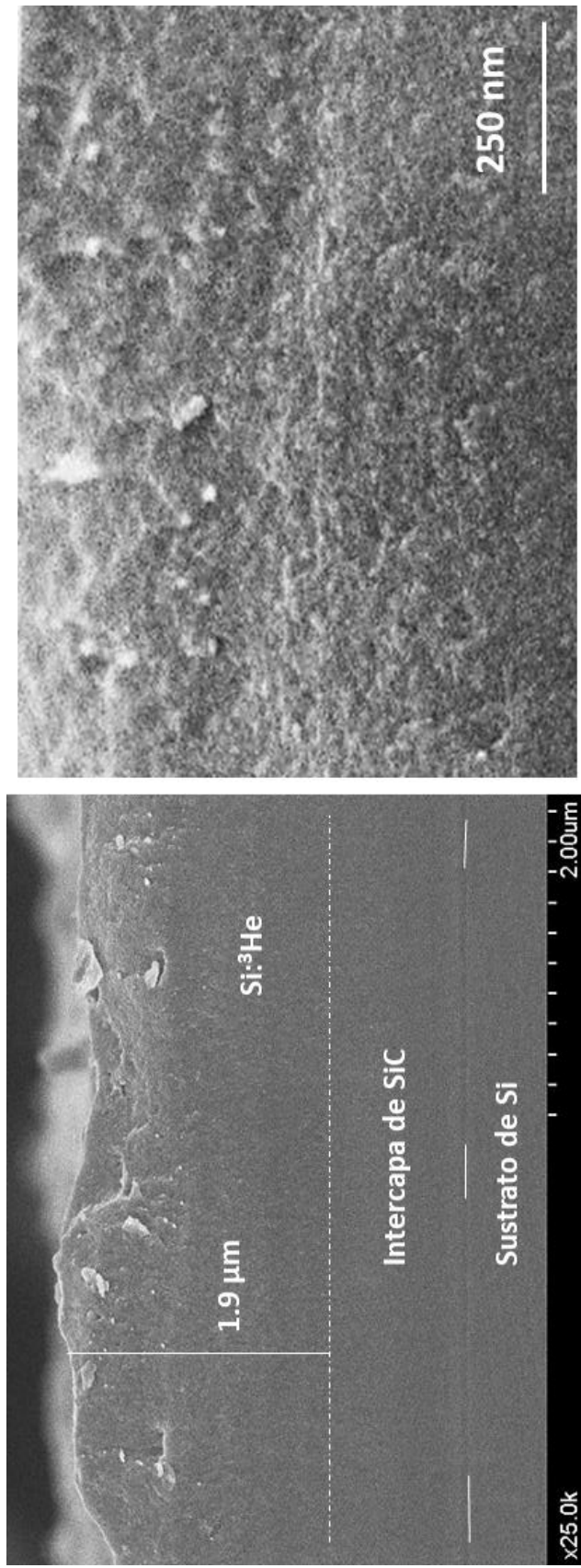


FIG. 5



②① N.º solicitud: 201831107

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.11.2018

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C23C14/35** (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | WO 2017207848 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIG CIENTIFICAS et al.) 07/12/2017, páginas 5, 6. | 1-14 |
| A | GODINHO, V., et al., A new bottom-up methodology to produce silicon layers with a closed porosity nanostructure and reduced refractive index, NANOTECHNOLOGY, 14/06/2013, Vol. 24, Páginas 275604, ISSN 0957-4484, <DOI: doi:10.1088/0957-4484/24/27/275604>. Apartado: "Preparation of coatings". | 1-14 |
| A | SCHIERHOLZ, R., et al., STEM-EELS analysis reveals stable high-density He in nanopores of amorphous silicon coatings deposited by magnetron sputtering, NANOTECHNOLOGY, 28/01/2015, Vol. 26, Páginas 75703, ISSN 0957-4484, <DOI: doi:10.1088/0957-4484/26/7/075703>. Apartado: "Experimental". | 1-14 |
| A | LACROIX, B. et al., The nanostructure of porous cobalt coatings deposited by magnetron sputtering in helium atmosphere, MICRON, 15/02/2018, Vol. 108, Páginas 49-54, ISSN 0968-4328, <DOI: doi:10.1016/j.micron.2018.02.004>. Apartado: "Experimental details" | 1-14 |
| A | GIARRATANO, F., et al., Nanoporous Pt-based catalysts prepared by chemical dealloying of magnetron-sputtered Pt-Cu thin films for the catalytic combustion of hydrogen, Applied Catalysis B: Environmental, 05/11/2018, Vol. 235, Páginas 168 - 176, ISSN 0926-3373 (print), <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2018.04.064>. Apartado: "Sample preparation" | 1-14 |
| A | WO 02058858 A1 (ADVANCED TECH MATERIALS et al.) 01/08/2002, resumen. | 1 |

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
30.01.2019

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C23C, B82Y

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, NPL, INSPEC, COMPENDEX