



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 779**

51 Int. Cl.:
H03H 3/02 (2006.01)
H01L 41/24 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06717125 .6**
96 Fecha de presentación : **23.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1861924**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54

Título: **Resonador piezoeléctrico de película delgada y método para fabricarlo.**

30

Prioridad: **23.03.2005 SE 0500647**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2011

73

Titular/es: **RADI MEDICAL SYSTEMS AB.**
Palmbladsgatan 10
754 50 Uppsala, SE
ST. JUDE MEDICAL SYSTEMS AB.

72

Inventor/es: **Katardjiev, Ilija;**
Wingqvist, Gunilla y
Bjurström, Johan

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 357 779 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a un método para producir una película policristalina de AlN o ZnO para resonadores piezoeléctricos de película delgada en modo de cizalla, tales como biosensores o sensores de presión, por ejemplo sensores de presión in vivo, especialmente para uso en medio líquido para mediciones de carga de masa y/o viscosidad y/o mediciones de presión.

Antecedentes

Los procesos de deposición para películas de AlN o ZnO delgadas muy texturadas (orientadas según el eje-c) han sido desarrollados recientemente por una serie de compañías para la fabricación de dispositivos electroacústicos de alta frecuencia, lo más particularmente resonadores, filtros de paso de banda, etc., que usan modos acústicos tanto de volumen longitudinal como de superficie. Un método preferido de deposición de película es la pulverización catódica reactiva porque se caracteriza por excelente uniformidad así como velocidades de deposición suficientemente altas. En la mayoría de los casos se desean películas muy orientadas según el eje-c para optimizar tanto el acoplamiento electromecánico k_t como el valor de Q del dispositivo. El grado de orientación se cuantifica normalmente por el valor de la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) de la curva de balanceo correspondiente al pico de difracción de rayos-X (0002) (DRX). Valores pequeños de FWHM indican cristalitas muy orientadas en las que el eje-c está casi normal a la superficie, lo que da como resultado un rendimiento mejorado del dispositivo dado que los dispositivos de este tipo utilizan normalmente el modo longitudinal excitado en espesor. Este último exhibe un acoplamiento electroacústico máximo cuando el eje-c es paralelo a la dirección de propagación de la onda y al mismo tiempo paralelo a la polarización (desplazamiento de partícula), es decir cuando el eje-c es normal a la superficie de la película. Un ejemplo típico de dispositivos de este tipo es el resonador de película delgada con onda acústica de volumen (FBAR).

Los sensores para gases basados en FBAR se fabrican fácilmente porque la pérdida en Q del modo longitudinal cuando el resonador está en contacto con un gas es suficientemente pequeña.

Sin embargo, cuando un FBAR de este tipo está en contacto con un líquido, Q disminuye más de un orden de magnitud debido a la pérdida acústica en el líquido. En tales casos es deseable utilizar el modo de cizalla excitado en espesor que exhibe pérdidas (bajas) aceptables en Q cuando se pone en contacto con un líquido. Las películas texturadas según el eje-c no son adecuadas para este tipo de resonador, porque el acoplamiento electromecánico del modo de cizalla es prácticamente cero para películas bien orientadas. En tales casos, el eje-c de las películas de AlN tiene que exhibir una inclinación media que no sea cero con relación a la superficie normal, lo que permitirá la excitación del modo cuasi-cizalla [N.F. Foster, y col., IEEE Trans. on Sonic and Ultrasonics, Vol. SU-15, N° 1, Enero 1968, pág. 28] en películas de este tipo y haciendo por lo tanto que estas últimas sean adecuadas para la fabricación de biosensores que funcionan en medios líquidos.

Wang y col. [patente de EE.UU. 4.719.383] han desarrollado un método para la deposición de películas de ZnO y AlN inclinadas de este tipo aplicando un campo eléctrico adicional que se piensa que fomenta el crecimiento de películas con el eje-c inclinado durante la deposición por pulverización catódica reactiva. Así, este método requiere una alteración específica de los aparatos de un sistema de pulverización catódica reactiva estándar. Además, el bombardeo iónico adicional de la película que se ha hecho crecer da como resultado tensiones muy compresoras que producen curvatura de la placa para películas más delgadas de 3 μm según se ha reseñado por los autores.

También se han hecho intentos para depositar por pulverización catódica películas de ZnO con el eje-c inclinado colocando el sustrato en un ángulo de 90° con respecto al plano del blanco [M. Minakata y col., Japón. J. Appl. Phys. Vol. 12, 1973, pág. 474]. Sin embargo, este método adolece de escasa uniformidad funcional y de espesor.

El documento US3558351 describe un método de pulverización catódica en dos etapas para deposición de películas de ZnO orientadas según el eje-C. La primera etapa de nucleación tiene lugar en presencia de gas de hidrocarburo, y la segunda etapa (crecimiento) tiene lugar sin el gas de hidrocarburo pero con el sustrato inclinado con respecto al blanco.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a resonadores piezoeléctricos de película delgada en modo de cizalla y en particular a un método para producir la película piezoeléctrica delgada incluida en los mismos. El método comprende la deposición de películas piezoeléctricas delgadas con una inclinación media que no es cero del eje-c con relación a la normal a la película. La deposición se hace en un sistema de deposición por pulverización catódica reactiva de magnetron estándar sin modificación alguna de los aparatos.

De la manera más general, el método consiste en un proceso de deposición en dos etapas en el caso en que la superficie sobre la que se ha de depositar la película piezoeléctrica carezca de una estructura cristalográfica adecuada o alternativamente de rugosidad. Normalmente esta superficie es la superficie de una película delgada conductora que sirve como electrodo de fondo en un dispositivo y película que, junto con una oblea portadora sobre la que se hace crecer comprende el sustrato para el crecimiento de la película. En casos en los que no se necesita un electrodo de fondo, la propia oblea portadora representa el sustrato. En la primera etapa (denominada etapa de nucleación) la deposición del material se

5 hace en unas condiciones en las que los átomos que se someten a pulverización catódica experimentan colisiones sustanciales en fase gaseosa que producen termalización y disposición aleatoria del flujo de deposición. Así, se dice que el crecimiento de película va a estar limitado cinéticamente debido a la difusividad superficial limitada que se origina de la energía cinética relativamente baja de las especies que se condensan. Esto da como resultado una película con una textura relativamente baja, esto es, está constituida por pequeñas cristalitas que tienen una distribución cristalográfica relativamente amplia.

10 Durante la segunda etapa, que se usa para todas las realizaciones de la invención, el proceso de deposición se hace funcionar en condiciones que reducen significativamente las colisiones en fase gaseosa, lo que da origen a dos efectos. El primero es que el flujo de deposición en cualquier punto particular sobre un sustrato es direccional (o anisótropo) lo que surge de la asimetría en el flujo de deposición que emana de la pista circular y que se recibe en el punto bajo consideración. Evidentemente, esto no es válido para una pequeña zona de exclusión en el centro del sustrato. El segundo efecto es que las partículas de la pulverización catódica retienen la mayor parte de su energía original, que es del orden de la mitad de la energía de sublimación del material del blanco, y cuya energía es favorable para potenciar la difusión superficial y posteriormente el crecimiento del cristal. Este último transcurre ahora en condiciones de crecimiento competitivo en el que los planos cristalográficos que exhiben energías superficiales de enlace relativamente altas recibiendo también el mayor flujo, crecen más rápidamente. La película piezoeléctrica resultante tiene una textura inclinada definida variando la inclinación media del eje-c aproximadamente en el intervalo 28 a 32 grados sobre el sustrato excluyendo una pequeña zona de exclusión en el centro de esta última. La distribución del ángulo medio de inclinación sobre el sustrato tiene simetría circular.

20 En un método diferente, se puede omitir la primera etapa del proceso a condición de que la superficie del sustrato tenga propiedades que inhiban el crecimiento (002) normal a la superficie. Así, por ejemplo, puede ser una superficie que carezca de simetría hexagonal (suponiendo que la película piezoeléctrica tenga simetría de este tipo) o puede ser que la superficie tenga suficiente microrrugosidad que fomente a su vez un crecimiento cristalino preferido a lo largo de la dirección de flujo neto.

25 En uno y otro caso, la película resultante tiene una estructura inclinada pronunciada y se observa que tiene propiedades adecuadas para funcionamiento como resonador en líquidos.

30 Así, la invención se dirige a un método para producir una película policristalina de un compuesto metálico, que tiene específicamente estructura cristalográfica de wurtzita tal como AlN , ZnO , BeO , BN , AlBN , etc. sobre un sustrato con inclinación media que no es cero del eje-c con relación a la normal a la superficie del sustrato, comprendiendo el sustrato una oblea portadora con una película de electrodo opcional depositada sobre ella, comprendiendo las etapas de depositar cristalitas de dicho compuesto sobre el sustrato que tiene una superficie adecuada para crecimiento de cristales con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie del sustrato haciendo funcionar un sistema de deposición diseñado para pulverización catódica de átomos desde un blanco que comprende el metal del compuesto, en una atmósfera de mezcla de gases que comprende un gas inerte y nitrógeno u oxígeno, respectivamente, a una presión de proceso tal que el recorrido libre medio de los átomos de metal de la pulverización catódica es comparable o mayor que la distancia del blanco al sustrato, siendo la geometría del sistema de deposición tal que existe al menos un área arbitraria en el sustrato en la que la distribución del flujo de deposición es asimétrica con relación a la normal a la superficie de esa área.

El blanco que comprende el metal del compuesto puede estar compuesto del metal como tal o del propio compuesto metálico.

40 La proporción de gas inerte tal como argón, en la mezcla de gases no es crítica siempre que haya suficiente gas reactivo, es decir nitrógeno u oxígeno, presente en la atmósfera de mezcla de gases para el crecimiento de un compuesto estequiométrico.

En una realización de la invención el compuesto metálico es AlN , y en otra realización es ZnO , o BN , o BeO , o AlBN .

45 En una realización preferida del método de la invención el sustrato, que tiene una superficie adecuada para crecimiento de cristales con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie del sustrato, se selecciona entre el grupo que está constituido por

- a) un sustrato que tiene una estructura cristalina superficial que carece de simetría hexagonal, tal como molibdeno, aluminio, platino, tungsteno o tántalo.
- b) un sustrato que tiene una estructura cristalina superficial similar a la de cualquier cara cristalina particular de AlN distinta de la cara-c.
- 50 c) un sustrato que tiene microrrugosidad superficial que no es cero.
- d) un sustrato sobre el que se deposita una película policristalina muy delgada de menos de 200 nm de espesor y un grado relativamente bajo de textura, y

e) un sustrato en el que se deposita una película amorfa arbitraria pero muy delgada de menos de 200 nm de espesor y que tiene microrrugosidad superficial que no es cero.

La película policristalina texturada aleatoriamente en d) es preferiblemente una película de AlN o una película de ZnO.

5 La superficie con microrrugosidad que no es cero en c) se obtiene preferiblemente por ataque químico o pulido a menos que ya tenga esta propiedad de cuando se formó (a priori).

10 La presente invención también se dirige a un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla que comprende una película policristalina de un compuesto metálico, que se selecciona entre el grupo que está constituido por AlN y ZnO, producida por el método de la invención, y al menos dos electrodos en las proximidades de la película para proporcionar medios de excitación.

En una realización el resonador piezoeléctrico de onda de cizalla de la invención es para uso en medio líquido, para mediciones de carga de masa y/o viscosidad y/o mediciones de presión, por ejemplo, para uso en un biosensor o un sensor de presión.

Descripción de los dibujos

15 Figura 1a. Ilustración esquemática de un sustrato arbitrario con superficie relativamente lisa, núcleos de AlN con orientación del eje-c que varía con relación a la normal a la superficie y dirección del eje-c de un núcleo arbitrario.

Figura 1b. Ilustración esquemática de crecimiento de película inicial sobre un sustrato, superficie con microrrugosidad relativamente pequeña.

20 Figura 2. Ilustración esquemática de la anisotropía del flujo de deposición en condiciones de deposición sin colisiones desde un blanco finito.

Figura 3. Difractogramas de DRX Psi del plano-c de la película de AlN tomados en posiciones equidistantes sobre un sustrato de 10 cm (4 pulgadas), partiendo del centro (curva 1) y terminando en el borde (curva 7).

Figura 4. Geometría del escaneo de DRX [ψ , Y]. Nótese que la línea de intersección entre el plano analítico D y el plano del sustrato S siempre es perpendicular al eje-Y.

25 Figura 5. Una micrografía SEM de una película de AlN con una inclinación media que no es cero del eje-c con respecto a la normal a la película, que ha crecido en las condiciones del Ejemplo I.

Figura 6. Ilustración esquemática de un resonador de FBAR de onda de cizalla junto con un sistema de transporte microfluídico.

30 Figura 7. Comportamiento típico de la magnitud y fase de impedancia de un resonador de onda de cizalla cuando el electrodo de fondo está en contacto con agua pura.

Figura 8a. Comportamiento de la conductancia cerca de la resonancia de un resonador de onda de cizalla cuando el electrodo de fondo está en contacto con distintas concentraciones de glicerol.

Figura 8b. Cambio de resonancia en series de un resonador de onda de cizalla cuando el electrodo de fondo está en contacto con diversas concentraciones de glicerol, medido con relación a la frecuencia de resonancia en agua pura.

35 La Figura 9 ilustra esquemáticamente una persiana con forma de espiral usada en conexión con la presente invención.

La Figura 10 ilustra esquemáticamente una disposición de magnetrones rectangulares aplicables para ser usados en conexión con la presente invención.

Descripción detallada

40 Lo siguiente es una descripción detallada de una realización preferida de la presente invención. Otras realizaciones serán evidentes fácilmente para los expertos en la materia.

45 El método de la presente invención para depositar materiales piezoeléctricos de película delgada adecuados para uso como resonador piezoeléctrico con onda acústica de cizalla excitado en espesor se describirá con referencia a los dibujos. El resonador comprende una película piezoeléctrica de un material que tiene simetría de 6 mm así como dos electrodos a uno y otro lado de la película en íntimo contacto con esta última. El eje-c de la película piezoeléctrica exhibe una inclinación media que no es cero con respecto a la normal a la superficie de la película.

Mediante el método de la invención, la película piezoeléctrica se deposita por pulverización catódica en un sistema de pulverización catódica reactiva de magnetrón plano estándar en el que un blanco de Al o AlN se somete a pulverización catódica en una mezcla de gases de un gas inerte (por ejemplo Ar) y nitrógeno al tiempo que el flujo de la pulverización catódica se condensa sobre el sustrato. La descarga puede ser de cualquiera de los tres tipos siguientes, corriente continua (CC), CC pulsada o radiofrecuencia (RF). La configuración del campo magnético puede ser tanto equilibrada como desequilibrada.

Exclusivo del método de la presente invención es el proceso de deposición en dos etapas, respectivamente, etapas de nucleación y crecimiento. El propósito de la primera etapa es nuclear, o como alternativa, crear condiciones para la nucleación de conos cristalinos (columnas) con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie. Esto se puede hacer de diversas maneras según se ilustra en los ejemplos siguientes. En esta etapa no existe una orientación de núcleos particularmente preferida, más bien todas las orientaciones son posibles como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1a,b.

Durante la segunda etapa, el crecimiento de cristalitas en cualquier área en particular sobre el sustrato transcurre predominantemente a lo largo de la dirección del flujo medio, estando este último definido como la suma vectorial de todos los flujos individuales que emanan de todas las áreas elementales sobre la superficie del blanco y que se reciben en el sustrato, esto es, el sustrato, el área en cuestión según se ilustra en la Figura 2. Es claro para el experto en la materia que para un blanco finito la distribución de flujo medio es asimétrica para todos los puntos sobre el sustrato excepto en el centro del sustrato, con la condición de que no tenga lugar dispersión significativa del flujo de pulverización catódica en la fase gaseosa. Para este propósito y para evitar la dispersión del flujo de pulverización catódica en la fase gaseosa, la presión de proceso durante la segunda etapa se mantiene en valores tales que el recorrido libre medio de los átomos de la pulverización catódica es comparable o mayor que la distancia del blanco al sustrato. En estas condiciones el proceso de crecimiento de la película transcurre en el régimen denominado de crecimiento competitivo, esto es, los conos que reciben el mayor flujo crecen más rápidamente. Naturalmente, estos son los conos alineados aproximadamente con la dirección media del flujo en el punto en consideración. También es evidente a partir de las consideraciones de simetría que la dirección del flujo medio y por tanto la inclinación de la película variarán a través del radio del sustrato, esto es, la inclinación media del eje-c será cero en el centro del sustrato mientras que será máxima en los bordes del sustrato. Esto se demuestra en la Figura 3 que muestra una serie de escaneos de difracción de rayos X (DRX) [ψ , Y] del plano (002) de películas de AlN que han crecido en las condiciones que se describen en el Ejemplo I a continuación. Los escaneos de DRX están numerados de 1 a 7 y representan diferentes difractogramas tomados en posiciones "Y" equidistantes a lo largo del radio de la oblea de Si de 10 cm (eje-Y) partiendo del centro hacia el borde de esta última, respectivamente. La geometría de la medición se muestra en la Figura 4. Específicamente, D denota el plano analítico definido por el rayo incidente y el difractado. El vector " τ " es el bisector del ángulo entre estos dos últimos rayos, mientras que θ es el ángulo del rayo incidente fijado en $18,02^\circ$ que corresponde al plano cristalográfico (002) de AlN. Finalmente, el vector " τ " es escaneado en el plano definido por la normal a la película "n" y el eje-Y y por lo tanto el ángulo " ψ " es el ángulo entre el vector " τ " y la normal a la película "n". En estas condiciones se está midiendo la distribución del eje-c en el plano definido por el eje-Y y la normal "n" a la superficie de la película en cualquier punto particular a lo largo del eje-Y. Específicamente, la curva 1, correspondiente a una medición que se toma en el centro de la oblea, exhibe dos distribuciones simétricas en los ángulos alrededor de $\pm 26^\circ$ que reflejan el hecho de que la distribución del flujo de deposición en el centro de la oblea es simétrica y por lo tanto no se observa inclinación neta en la película. Esta situación cambia drásticamente para la medición descentrada (curvas 2 a 7) para las cuales el pico alrededor de 26° disminuye rápidamente al tiempo que exhiben un pico muy marcado en el intervalo de -28° a -32° . Estos resultados indican que en posiciones descentradas el eje-c de la película de AlN exhibe una inclinación neta tal que la inclinación apunta hacia el centro de la oblea (simetría circular). Nótese que la variación de la inclinación media sobre la oblea se sitúa en un intervalo angular muy estrecho (de -28° a -32°) lo que indica buena uniformidad funcional de las películas excluyendo una pequeña zona central. Este pequeño intervalo angular también indica que la película exhibe predominantemente una textura (103) porque esta última dirección forma un ángulo de aproximadamente 28° con relación a la normal a la superficie.

Así, la inclinación media preferida se sitúa en el intervalo de 28° a 32° , pero también se ha mostrado que es aplicable un intervalo de inclinación media más amplio de 10° a 50° cuando se hacen realizaciones de la presente invención.

Ejemplo I

Un blanco de Al puro al 99,999%, 15 cm (6 pulgadas) de diámetro, se sometió a pulverización catódica en un sistema de pulverización catódica de magnetrón plano de CC pulsada Von Ardenne-CS 730. No se hicieron modificaciones sobre este último. Se colocó una oblea de silicio estándar muy pulida de 10 cm (100) sobre el porta-obleas de modo que la superficie de la oblea era paralela a la del blanco y la oblea estaba centrada directamente bajo el blanco. La distancia entre la oblea y el blanco de Al era aproximadamente de 5,5 cm. No se aplicó calentamiento externo al porta-obleas.

Inicialmente, la descarga se hizo funcionar en una atmósfera de Ar puro al 99,999% a una presión de proceso de 0,7 Pa, caudal de gas de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (condiciones normales) y una potencia de descarga de 1000 W durante un período de 1 minuto lo que dio como resultado una película de electrodo de Al de 200 nm de espesor. A continuación se sacó el sustrato de la cámara y la película de electrodo de Al se estampó a continuación para definir la geometría del electrodo de fondo usando un proceso estándar de litografía óptica al que siguió un ataque químico en seco posterior en un plasma a base de flúor. La

capa protectora fue decapada en un reactor estándar de plasma de oxígeno. La película de electrodo de Al tenía una textura (111) con una FWHM de la curva de balanceo de aproximadamente 1,6 grados.

5 El sustrato, esto es la película de electrodo de Al así depositada junto con la oblea de Si, se reinsertó en su posición original en la cámara de proceso. A continuación, se hizo funcionar la descarga en una mezcla de nitrógeno puro al 99,999% (45 cm³/min (condiciones normales)) y argón al 99,999% (15 cm³/min (condiciones normales)), y una potencia de descarga de 1200 W. Inicialmente, durante la etapa de nucleación (etapa 1) la descarga se hizo funcionar a una presión de proceso de 2,66 Pa durante un período de 5 minutos, lo que dio como resultado una capa de siembra con un espesor de aproximadamente 100 nm. Dado que el recorrido libre medio a esta presión es mucho más pequeño que la distancia del blanco al sustrato, los átomos de Al de la pulverización catódica experimentan múltiples colisiones de dispersión en la fase gaseosa dando como resultado un flujo de deposición más o menos isótropo en la superficie del sustrato (es decir, sin dirección de flujo preferida). Además, los átomos de Al de la pulverización catódica están termalizados como consecuencia del proceso de dispersión de modo que cuando se condensan sobre la superficie del sustrato tienen una temperatura efectiva aproximadamente igual a la del gas circundante. En estas condiciones el proceso de crecimiento está limitado por la difusión lo que da como resultado una película con una textura cristalográfica casi aleatoria parecida a la que se muestra en la Figura 1a. En este punto la presión del proceso se hace descender a 0,266 Pa creando así condiciones adecuadas para la etapa 2 del proceso, esto es, el flujo de deposición es generalmente anisótropo en la superficie del sustrato (excluyendo el área del centro). Además, los átomos de Al retienen la mayor parte de su energía inicial que depositan finalmente en la superficie potenciando así la difusión superficial y por lo tanto dando como resultado películas con buena calidad cristalina. La velocidad de deposición en esta etapa es aproximadamente 3,6 μm/hora y el proceso se hace funcionar durante 33 minutos. No se aplicó sesgo externo al porta-obleas durante ninguna de las dos etapas del proceso de deposición de AlN. La Figura 5 muestra una micrografía SEM de la película de AlN resultante tomada a mitad de camino entre el centro y el borde del sustrato. El electrodo superior se define a continuación de manera idéntica que el de fondo.

Ejemplo II

25 Un blanco de Mo puro al 99,999%, 15 cm de diámetro, se sometió a pulverización catódica en un sistema de pulverización catódica de magnetrón plano de CC pulsada Von Ardenne-CS 730. Se usaron obleas de Si como en el Ejemplo I. Se hizo funcionar la descarga en una atmósfera de Ar puro al 99,999% a una presión de proceso de 0,8 Pa y una potencia de descarga de 1000 W durante un período de 5 minutos lo que dio como resultado una película de electrodo de Mo de 200 nm de espesor y textura (110) con una FWHM de la curva de balanceo (110) de aproximadamente 5 grados. A continuación la película de electrodo de Mo se sometió a pulverización catódica en un plasma de Ar y una presión de Ar de 2,66 Pa aplicando una potencia de RF de 100 W al porta-obleas con una duración de 5 minutos. Este pulverización catódica suave de la película de electrodo con Mo depositado da como resultado el aumento de la microrrugosidad superficial, que se muestra esquemáticamente en la Figura 1b. Después de estampar la película de electrodo de Mo, el proceso siguió entonces adelante directamente con la etapa 2 según se describe en el Ejemplo I.

35 Con motivo de la microrrugosidad de la película de electrodo de Mo así conseguida, tanto la nucleación como el crecimiento de la película de AlN tienen lugar predominantemente en la dirección del flujo de deposición en cualquier área particular sobre el sustrato lo que da como resultado un crecimiento de película de eje-c inclinado.

Ejemplo III

40 Un blanco de tungsteno puro al 99,999%, 15 cm de diámetro, se sometió a pulverización catódica en un sistema de pulverización catódica de magnetrón plano de CC pulsada Von Ardenne-CS 730. Se usaron obleas de Si como en el Ejemplo I. Se hizo funcionar la descarga en una atmósfera de Ar puro al 99,999% a una presión de proceso de 0,8 Pa y una potencia de descarga de 1000 W durante un período de 1 minuto lo que dio como resultado una película de electrodo de W de 200 nm de espesor. En estas condiciones la película de electrodo de W tiene una superficie bastante lisa (un valor de la media cuadrática del orden de 5 a 10 nm). La textura de la película de electrodo de W fue (110) con una FWHM bastante grande de la curva de balanceo (110) en el intervalo de 6 a 10 grados. Después de estampar la película de electrodo de W, el proceso siguió entonces adelante directamente con la etapa 2 según se describe en el Ejemplo I. Con motivo de la textura relativamente escasa de la película de electrodo de W según se define por la FWHM de la curva de balanceo (110) tanto la nucleación como el crecimiento de la película de AlN tienen lugar predominantemente en la dirección del flujo de deposición en cualquier área particular sobre el sustrato lo que da como resultado un crecimiento de película de eje-c inclinado.

50 Los ejemplos anteriores están diseñados para ilustración y no están diseñados para limitar la elección de materiales o parámetros de deposición de pulverización catódica o geometría de deposición comprendidos en el alcance de la presente invención. Por ejemplo, se puede usar ZnO igualmente bien en vez de AlN, en cuyo caso un blanco de Zn o de ZnO se someterá a pulverización catódica en una atmósfera que contendrá oxígeno. Análogamente, el método se aplica igualmente a BN, BeO AlBN, AlGaN, y de hecho a todos los materiales similares que tengan estructura cristalográfica de wurtzita.

55 El método que se describe en este documento se refiere primariamente a blancos circulares pero es evidente que, para los expertos en la materia, el método se adapta fácilmente a cualquier otro contorno o forma del blanco tales como magnetrones lineales o incluso magnetrones múltiples. Un ejemplo específico podría ser el uso de una disposición de

magnetrones lineales mutuamente paralelos (véase Figura 10) que se disponen en un plano paralelo al del sustrato pero la normal a la superficie de dichos magnetrones forma un ángulo que no es cero con la normal a la superficie del sustrato. Obviamente, en este caso la inclinación de la película resultante tendrá simetría plana.

5 El tipo de oblea portadora es irrelevante para la invención puesto que actúa como soporte físico, y por lo tanto se puede usar cualquier otra oblea portadora, tal como de vidrio, etc, con suficiente lisura de superficie. Sin embargo, en casos específicos, la estructura cristalográfica superficial puede desempeñar un importante papel para conseguir las propiedades cristalográficas requeridas de la película de electrodo de fondo.

10 También se pueden variar los parámetros de deposición, tales como temperatura de sustrato, potencia de descarga, geometría del electrodo y del campo magnético, sesgo del sustrato, composición del gas, etc., para optimización adicional de las propiedades de la película, tales como densidad, lisura de superficie, resistencia, grado de inclinación, uniformidad de película, etc., como es bien conocido en la técnica de la pulverización catódica. También se puede aplicar recocido post-deposición.

15 Un elemento clave de la presente invención es la textura de la capa de siembra. Como se ha indicado anteriormente, la capa de siembra que se deposita durante la etapa I del proceso tiene textura más o menos aleatoria. Se necesita esta condición para garantizar que en cada punto sobre la superficie del sustrato haya un núcleo con una orientación adecuada del eje-c que está más o menos alineada con la dirección de flujo en ese punto. Sin embargo, idealmente, la textura de la capa de siembra debería tener una textura preferida (dígase (103) en el caso de AlN) con simetría circular, tal que los núcleos tengan su eje-c inclinado hacia el centro de la oblea con el mismo ángulo. Así, una textura de este tipo de la capa de siembra, en la que el eje-c de los núcleos está aproximadamente alineado con la dirección del flujo medio en cada punto del sustrato, es la más adecuada para el crecimiento durante la etapa II del proceso. En este contexto es obvio para los expertos en la materia que se pueden hacer fácilmente mejoras de textura de la capa de siembra optimizando los parámetros de deposición así como modificando la geometría de la deposición. Un ejemplo específico de esta última es la introducción de un sistema de enfoque que está constituido por, dijérase, una persiana con forma de espiral (véase Figura 9), cuya lama está inclinada bajo un ángulo específico hacia el centro de la oblea, y cuyo sistema potencia la direccionalidad del flujo de deposición en cada punto sobre la superficie del sustrato, fomentando con ello el crecimiento de la textura deseada de la capa de siembra mientras que, al mismo tiempo, prohíbe el crecimiento (002). Un movimiento de rotación relativo entre la persiana y el sustrato garantiza entonces una buena uniformidad del espesor de la capa de siembra.

20 Rasgos esenciales de la presente invención, como se ha explicado anteriormente, son dos elementos principales, las propiedades de la interfase entre la película de electrodo de fondo y la película piezoeléctrica (es decir, la superficie de siembra o como alternativa la capa de siembra) y también la direccionalidad del flujo de deposición en la superficie del sustrato. Con respecto al primero de estos dos elementos, la superficie de la película de electrodo de fondo ha de tener una textura cristalográfica relativamente escasa y/o tener una rugosidad superficial relativamente alta y/o carencia de simetría hexagonal. Además, la película de electrodo de fondo puede estar incluso constituida por más de una capa, con la condición de que la capa superior satisfaga al menos uno de los anteriores requisitos de la superficie. Si no se satisface ninguno de estos requisitos, entonces se deposita sobre el sustrato en primer lugar una capa de siembra delgada que satisfaga alguno o todos estos requisitos de la superficie (como en el Ejemplo I anterior). También se puede variar el espesor de esta capa de siembra para tener resultados óptimos. De hecho, esta es la realización preferida de la presente invención porque en este caso el proceso de deposición es completamente independiente de las propiedades del material subyacente, es decir, la película de electrodo de fondo o la oblea portadora en los casos en que esta última se omite.

30 Una vez que se establece una superficie de nucleación favorable, se consigue crecimiento inclinado mediante la direccionalidad del flujo de deposición en la superficie de la oblea. Esta direccionalidad se garantiza por la presión de proceso, que es tal que el recorrido libre medio de las partículas de la pulverización catódica es comparable o mayor que la distancia del sustrato al blanco. En este contexto, se pueden variar tanto la presión de proceso como la distancia del sustrato al blanco según se sabe en la técnica de pulverización catódica siempre que se satisfaga el criterio del recorrido libre medio. Se pueden hacer fácilmente modificaciones adicionales optimizando el radio de la denominada pista sobre el blanco modificando la configuración del campo magnético con vistas a reducir la zona de exclusión en el centro de la oblea así como optimizando la uniformidad estructural y de espesor de la película piezoeléctrica.

35 La topología del resonador piezoeléctrico de onda de cizalla y su aislamiento acústico del sustrato no son esenciales para la presente invención y no se describirán con detalle. Sin embargo, un típico resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la presente invención comprende una película de material piezoeléctrico, es decir, AlN o ZnO o generalmente un material que tiene estructura de wurtzita (basada en retícula empaquetada hexagonal cerrada, en la que de cada dos átomos uno es A y el siguiente B, por ejemplo GaN) que tiene su eje-c inclinado con respecto a la normal a la película, y al menos dos electrodos en sus proximidades para proporcionar medios de excitación según se ilustra esquemáticamente en la Figura 6. El diseño de resonadores de este tipo es muy conocido y se puede encontrar en una serie de publicaciones (a) K.M. Lakin, J.S. Wang, G.R. Kline, A.R. Landin, Y.Y. Chen y J.D. Hunt, Thin Film Resonators and Filters, IEEE Ultrasonic Symposium, 1982, página 466; b) patente europea EP 1 041 717 A2, 04.10.2000, J.D. Larson, R.C. Ruby, P. Bradley, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA 94306-2024 (EE.UU.). Los autores del presente documento han usado un resonador de tipo membrana junto a

la cual han definido canales microfluídicos en la oblea portadora de Si para transportar el analito líquido a la cavidad bajo el electrodo de fondo de Mo conectado a tierra. Como analito para esta demostración han usado una disolución acuosa de glicerol a diversas concentraciones. La Figura 7 muestra la impedancia cerca de la resonancia y su fase de un resonador típico cuando el electrodo de fondo está en contacto con agua. El valor Q de la serie en este caso es aproximadamente 170.

5 La Figura 8a muestra la conductancia cerca de la resonancia de un resonador cuando el electrodo de fondo está en contacto con cuatro concentraciones diferentes de glicerol. Se destaca que en este caso se depositó una capa adicional de Au sobre el lado de atrás del electrodo de fondo con vistas a estudios posteriores.

10 La Figura 8b muestra el correspondiente cambio de frecuencia de resonancia con relación a la resonancia en agua pura donde el eje-x indica los intervalos de tiempo a los que se toman las mediciones sucesivas. Estas últimas se hicieron a temperatura ambiente sin compensación alguna por las fluctuaciones de temperatura. Se encontró que el coeficiente de temperatura del resonador era $-25 \text{ ppm}^{\circ}\text{C}$ en el intervalo de 20°C a 100°C .

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una película policristalina de un compuesto metálico, que se selecciona entre el grupo que está constituido por AlN y ZnO y compuestos metálicos con estructura de wurtzita, sobre un sustrato con inclinación media que no es cero del eje-c con relación a la normal a la superficie del sustrato, comprendiendo el sustrato una oblea portadora, y que tiene una superficie para crecimiento de cristales con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie del sustrato,
- 5
- el método comprende las etapas:
- i) una etapa de nucleación, que se realiza depositando cristalitas de dicho compuesto sobre el sustrato para nuclear, o para crear condiciones para la nucleación de, conos cristalinos con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie, en la que la etapa de nucleación se realiza en condiciones en las que los átomos de la pulverización catódica experimentan colisiones sustanciales en fase gaseosa que producen termalización y disposición aleatoria del flujo de deposición y
- 10
- ii) una etapa de crecimiento, que se realiza depositando átomos del compuesto metálico en las cristalitas para obtener dicha película policristalina, en la que la etapa de crecimiento se realiza en condiciones que reducen las colisiones en fase gaseosa, que provocan que el flujo de deposición en cualquier punto particular sobre el sustrato sea direccional.
- 15
2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de crecimiento se realiza haciendo funcionar un sistema de deposición diseñado para pulverización catódica de átomos desde un blanco que comprende el metal del compuesto.
- 20
3. El método según la reivindicación 2, en el que dicha pulverización catódica se realiza en una atmósfera de mezcla de gases que comprende un gas inerte y nitrógeno u oxígeno, respectivamente, a una presión de proceso tal que el recorrido libre medio de los átomos de metal de la pulverización catódica es comparable o mayor que la distancia del blanco al sustrato.
- 25
4. El método según la reivindicación 3, en el que la geometría del sistema de deposición es tal que existe al menos un área arbitraria sobre el sustrato en la que la distribución del flujo de deposición es asimétrica con relación a la normal a la superficie de esa área.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico que tiene estructura de wurtzita se selecciona entre el grupo que está constituido por SnO, BN, BeO, AlBN, AlGaN.
- 30
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el sustrato que tiene superficie para crecimiento de cristales con eje-c inclinado con relación a la normal a la superficie del sustrato se selecciona entre el grupo que está constituido por
- a) un sustrato que tiene una estructura cristalina superficial que carece de simetría hexagonal, tal como molibdeno, aluminio, platino, tungsteno o tántalo.
- 35
- b) un sustrato que tiene una estructura cristalina superficial similar a la de cualquier cara cristalina particular de AlN distinta de la cara-c.
- c) un sustrato que tiene microrrugosidad superficial que no es cero.
- d) un sustrato sobre el que se deposita una película policristalina muy delgada de menos de 200 nm de espesor y un grado relativamente bajo de textura,
- 40
- e) un sustrato en el que se deposita una película policristalina muy delgada de menos de 200 nm de espesor y que tiene textura preferida que no es (002) con simetría circular, y
- f) un sustrato en el que se deposita una película amorfa arbitraria pero muy delgada de menos de 200 nm de espesor y que tiene microrrugosidad superficial que no es cero.
7. El método según la reivindicación 6, en el que la película policristalina delgada en d) y e) es una película de AlN.
8. El método según la reivindicación 6, en el que la película policristalina delgada en d) y e) es una película de ZnO.
- 45
9. El método según la reivindicación 6, en el que la película policristalina delgada en d) y e) es una película de compuesto metálico con estructura de wurtzita.
10. El método según la reivindicación 6, en el que la película policristalina delgada en e) se deposita por medio de una

persiana con forma de espiral, cuya lama está inclinada bajo un ángulo específico hacia el centro de la oblea.

11. El método según la reivindicación 10, en el que la persiana se centra directamente sobre el sustrato y está en movimiento rotatorio relativo con el sustrato.
- 5 12. El método según la reivindicación 6, en el que la superficie con microrrugosidad que no es cero en c) se obtiene por ataque químico o pulido.
13. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla que comprende una película policristalina de un compuesto metálico, que se selecciona entre el grupo que está constituido por AlN y ZnO y compuestos metálicos con estructura de wurtzita, producido por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 10 14. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 13, que comprende al menos dos electrodos en las proximidades de la película para proporcionar medios de excitación.
15. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 13 o la 14, para uso en medio líquido para mediciones de carga de masa y/o viscosidad y/o mediciones de presión.
16. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 13 o la 14, para uso en un biosensor y/o sensor de presión.
- 15 17. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla que comprende una película policristalina de un compuesto metálico con una inclinación media del eje-c que no es cero con relación a una normal a la superficie de un sustrato, estando producido el resonador por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 20 18. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 17, en el que la película piezoeléctrica tiene una textura inclinada definida con la inclinación media del eje-c variando aproximadamente en el intervalo 10 a 50 grados sobre el sustrato.
19. Un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 18, en el que la película piezoeléctrica tiene una textura inclinada definida con la inclinación media del eje-c variando aproximadamente en el intervalo 28 a 32 grados sobre el sustrato.
- 25 20. Un sensor de presión in vivo que comprende un resonador piezoeléctrico de onda de cizalla según la reivindicación 15 o la 16, o que se produce según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

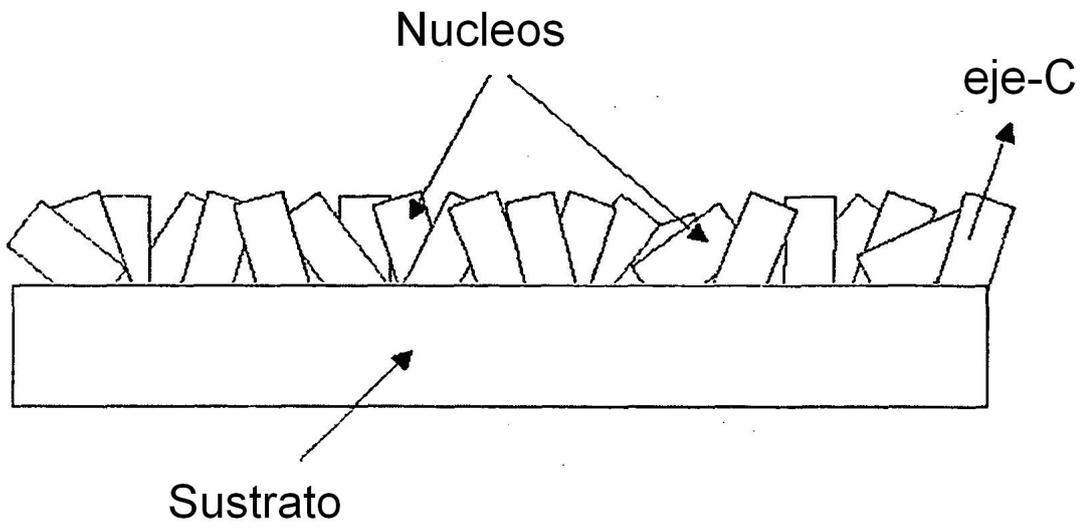


Fig. 1a

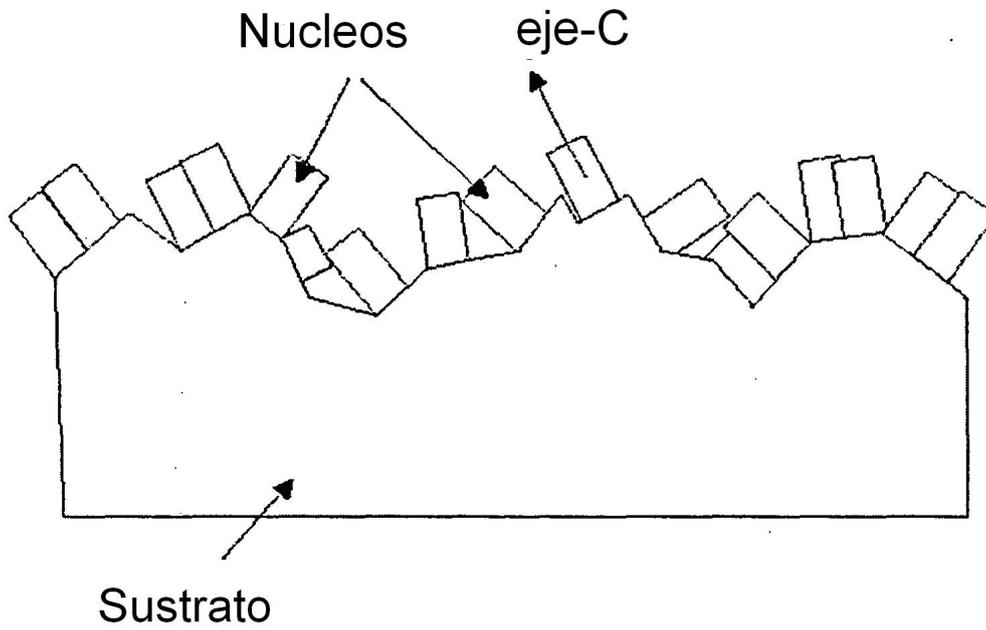


Fig. 1b

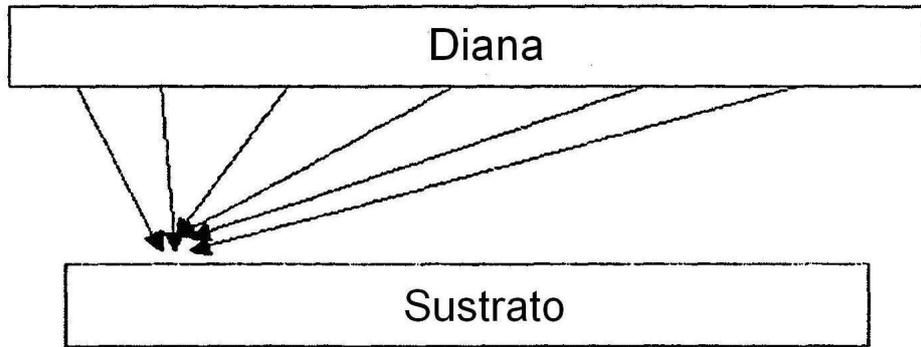


Fig. 2

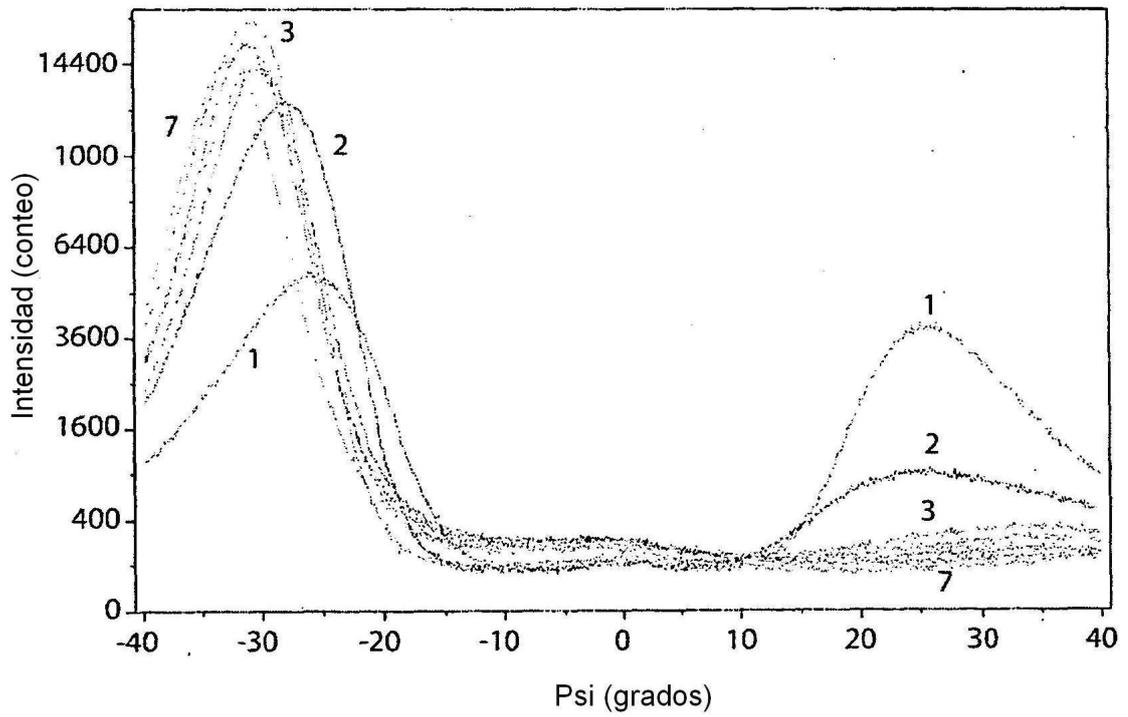


Fig. 3

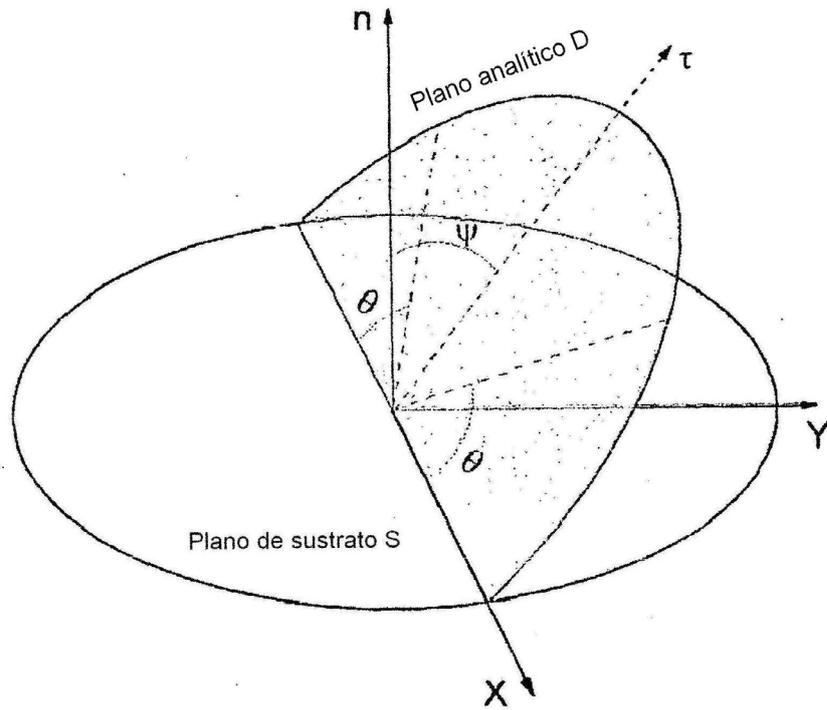


Fig. 4

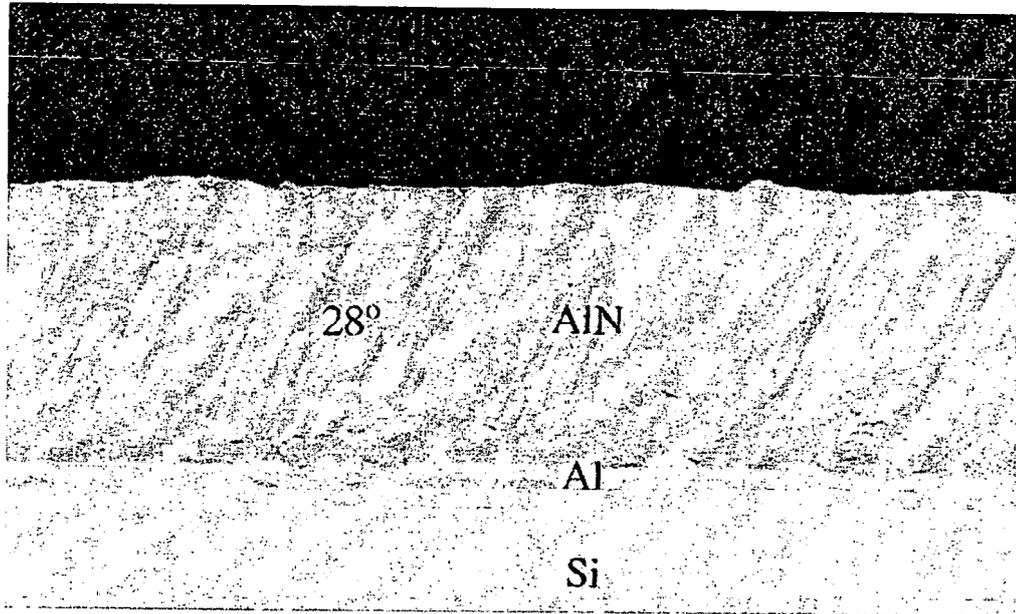


Fig. 5

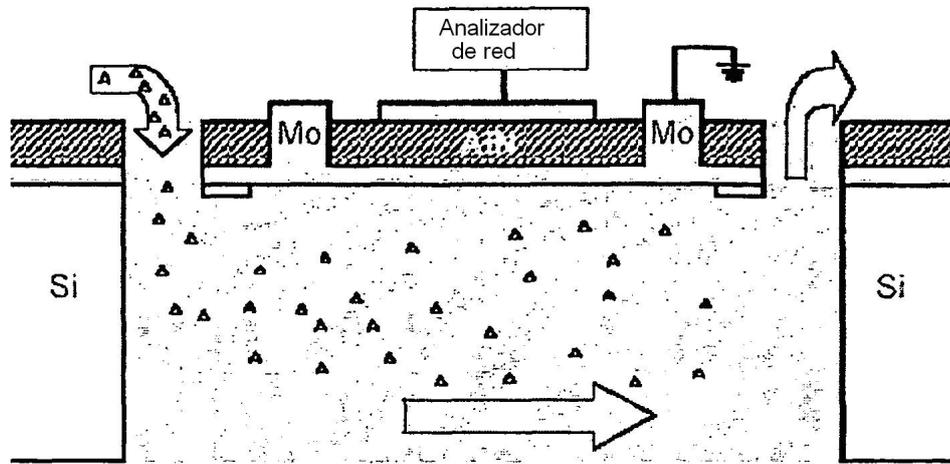


Fig. 6

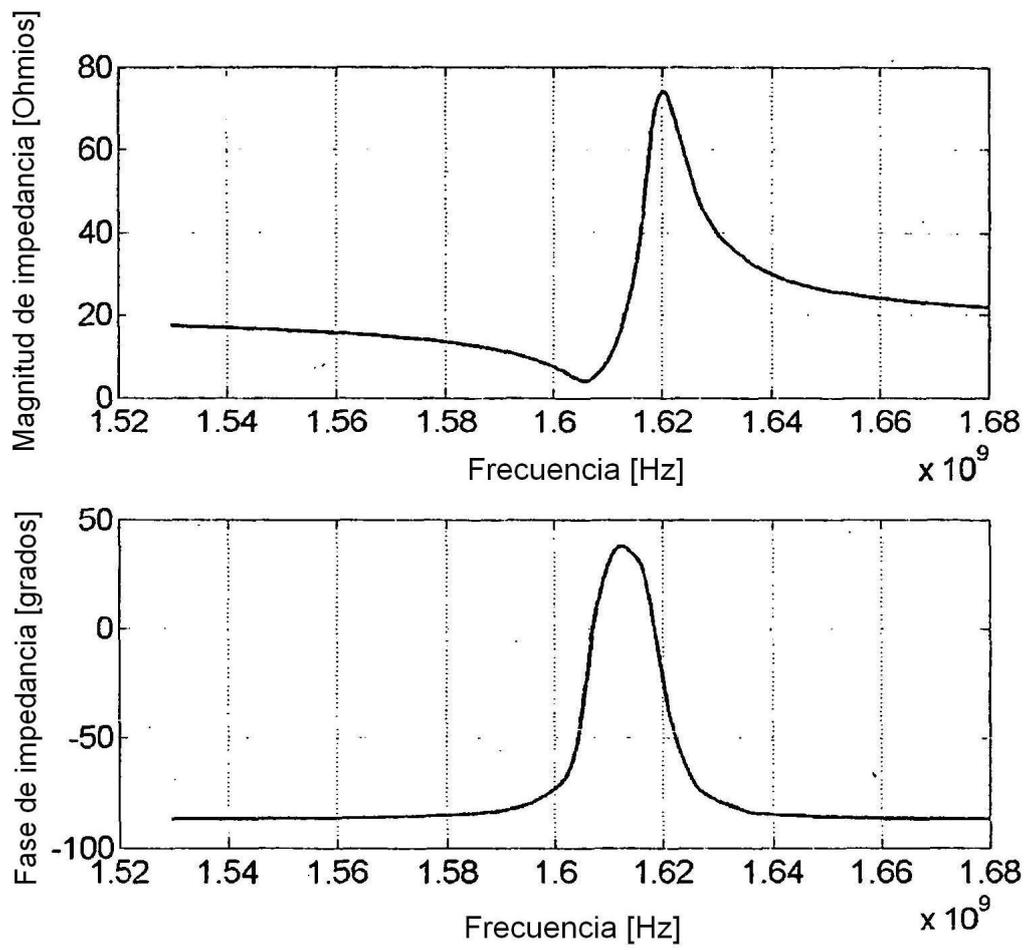


Fig. 7

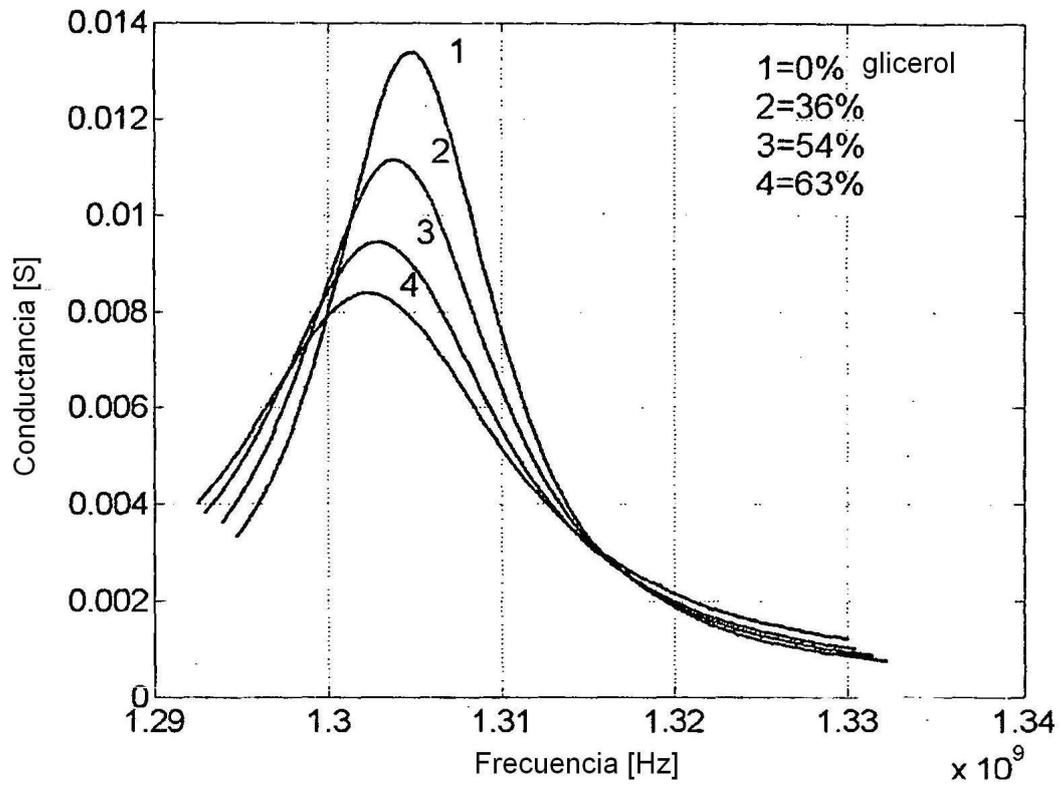


Fig. 8a

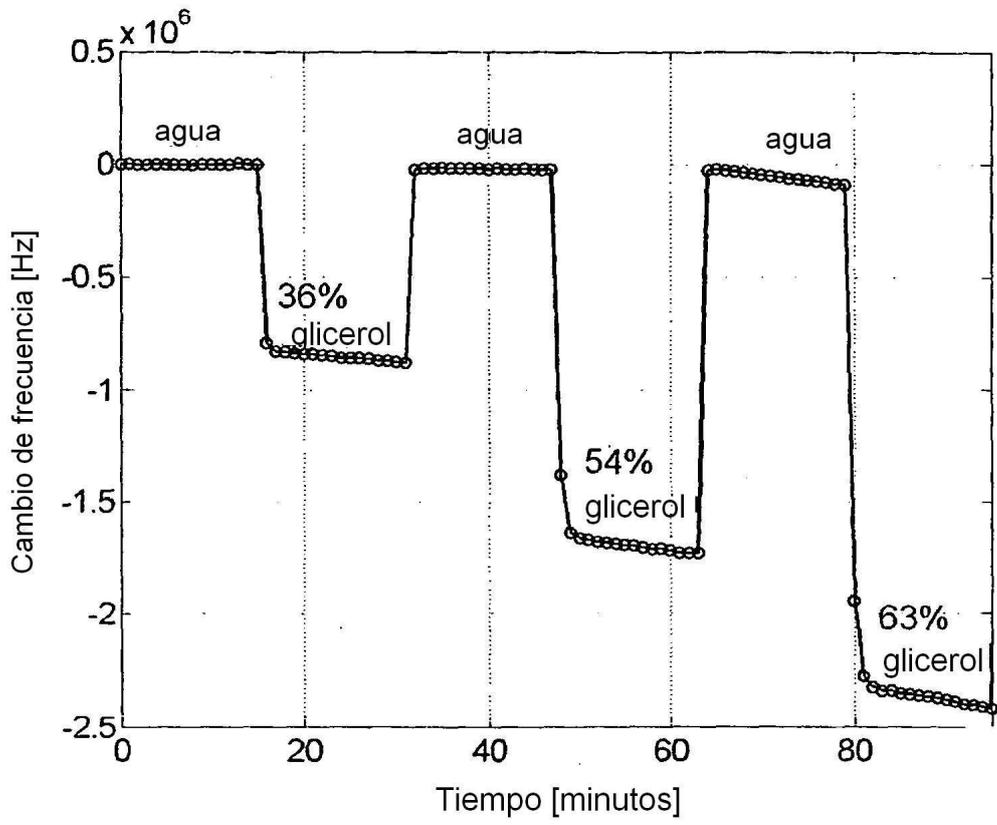


Fig. 8b

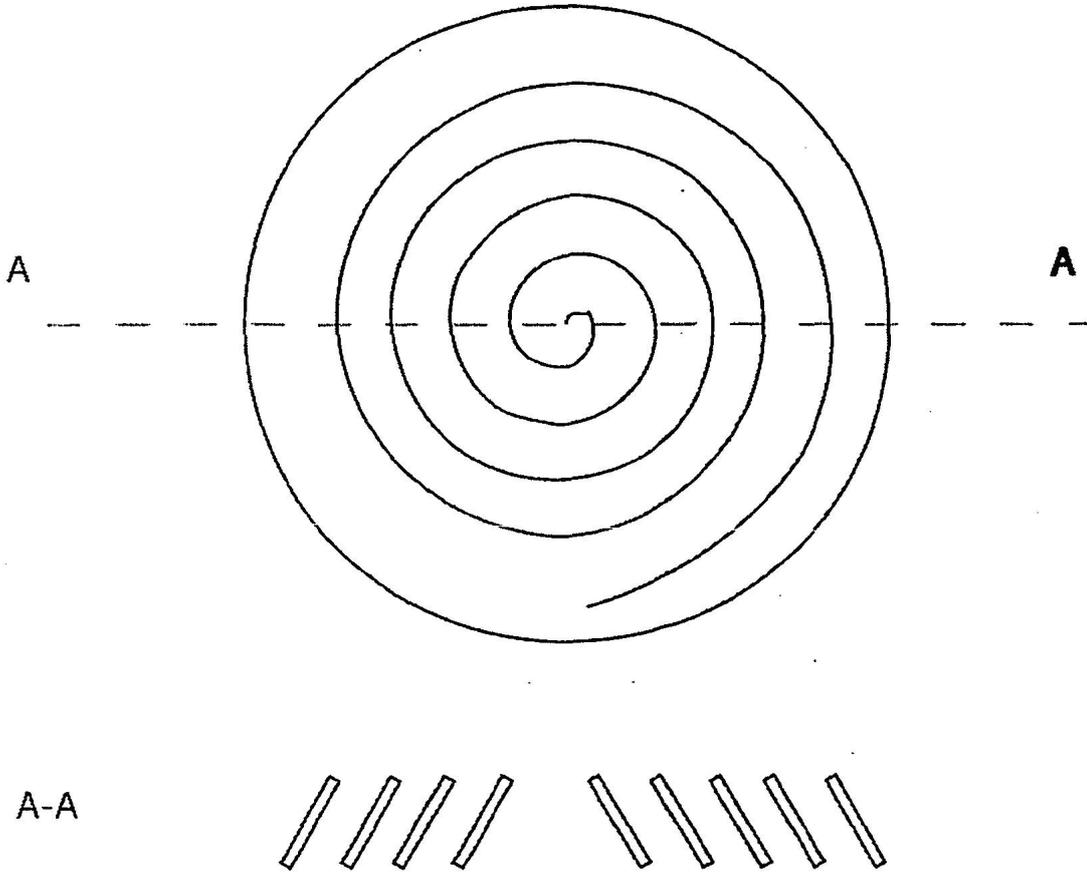


Fig. 9

Disposición de magnetrones rectangulares

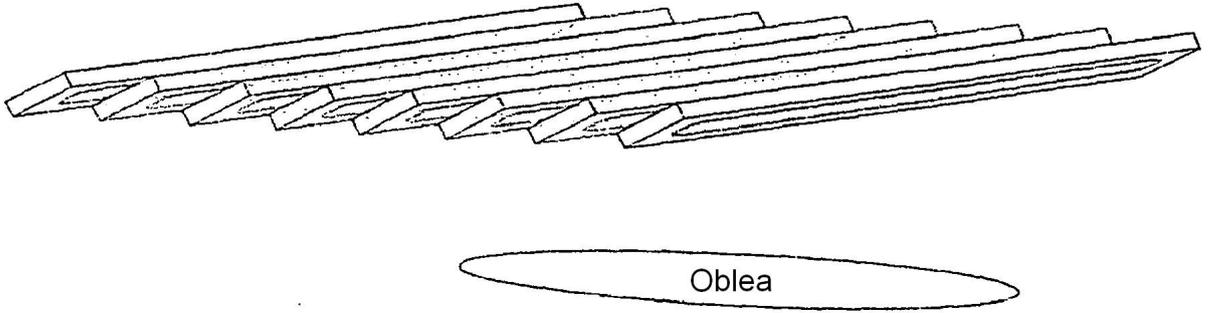


Fig. 10