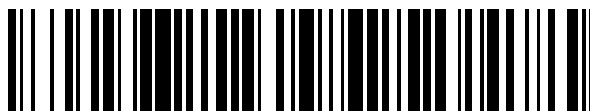


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 864**

51 Int. Cl.:
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09004581 .6**
96 Fecha de presentación: **30.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2236641**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA PRETRATAR SUSTRATOS PARA MÉTODOS PVD.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**OERLIKON TRADING AG, TRÜBBACH
HAUPTSTRASSE
9477 TRÜBBACH, CH**

72 Inventor/es:
**Rudigier, Helmut;
Ramm, Juergen, Dr.;
Widrig, Beno y
Vom Braucke, Troy**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 864 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

Método para pretratar sustratos para métodos PVD.

La invención se refiere a un método para pretratar sustratos del tipo que se puede realizar de la manera usual antes de la deposición de capas sobre sustratos por medio de métodos PVD (Deposición Física por Vapor).

La deposición por arco catódico es un método que se estableció hace muchos años, que se usa para la deposición de capas sobre herramientas y piezas, y se usa para depositar una amplia variedad de capas metálicas, así como nitruros metálicos, carburos metálicos y carbonitruros metálicos. En este método, las dianas son cátodos de un proceso de descarga de un arco que es operado a voltajes bajos y corrientes altas, y con el cual el material de la diana (cátodo) es vaporizado. Se usan fuentes de alimentación DC como las fuentes de alimentación más simples y más baratas para operar procesos de descarga de arcos.

Por el documento DE 42 38 784 C1 se conoce un procedimiento para la reducción de la susceptibilidad a la corrosión y aumentar la resistencia al desgaste de objetos hechos de aceros de baja aleación, propensos a la corrosión. Para conseguir la reducción de la susceptibilidad a la corrosión y un aumento en la resistencia al desgaste en objetos hechos de acero de baja aleación y por tanto propensos a la corrosión en un único procedimiento, las superficies del objeto se limpian primero con un bombardeo de iones que tiene lugar en un vacío, después se difunden átomos de cromo en sus superficies limpias usando un bombardeo de iones de cromo en el vacío, y finalmente, dentro del vacío y sin interrupción en el procedimiento, se deposita un revestimiento sobre la capa de difusión que resulta de los depósitos apoyados por los iones, tomando la forma de un revestimiento duro.

Se sabe que el material vaporizado por la descarga de arco catódico contiene un alto porcentaje de iones. Johnson, P. C., en "Physics of Thin Films", vol. 14, Academic Press, 1989, pp. 129-199, describe valores de entre 30% y 100% para estos iones, dependiendo del material del cátodo y de la magnitud de la corriente de descarga. Este alto porcentaje de vapor ionizado es deseable en la síntesis de capas.

El alto grado de ionización resulta ser particularmente ventajoso en la síntesis de capas cuando es acoplado con una polarización negativa sobre el sustrato, y por tanto nos permite aumentar y variar la aceleración y energía de los iones hacia el sustrato. Las capas sintetizadas de esta manera tienen una densidad más alta, y es posible influir en algunas propiedades de las capas, tales como la tensión de la capa y la morfología de la capa cambiando el voltaje de polarización.

La vaporización por arco, sin embargo, también es conocida por el hecho de que, dependiendo del punto de fusión del material vaporizado, produce más o menos gotitas, que básicamente no son deseables. Este porcentaje de gotitas no se tiene en consideración usualmente cuando se indica el grado de ionización del material vaporizado, pero puede tener una influencia considerable sobre la calidad de la capa. Es deseable por tanto reducir el porcentaje de gotitas en el material vaporizado por medio de un campo magnético de una fuente especial o filtros adicionales (mecánicos y electromagnéticos, como se describe en Aksenov, I. I. et al., Sov. J. Plasma Phys. 4(4) (1978) 425), o reducir el porcentaje de las mismas por medio de otros parámetros de proceso, tales como una presión gaseosa relativa aumentada. También, se propone el uso de materiales con un punto de fusión más alto, a fin de reducir el número y tamaño de las gotitas.

La porción ionizada del material vaporizado que se observa en la vaporización por arco también se puede usar para pretratar sustratos. Aumentando de manera sucesiva el voltaje de polarización del sustrato, su bombardeo con los iones del vapor del material vaporizado y del gas de trabajo puede ser manejado hasta un punto que permita que los sustratos sean pulverizados y/o calentados a altas temperaturas.

Usualmente, esta etapa del procedimiento se denomina grabado con iones metálicos, un nombre algo impreciso, dado que no incluye conceptualmente los iones producidos por el uso habitual o necesario de un gas de trabajo o un gas reactivo. De manera general, sin embargo, es deseable reducir el porcentaje de iones del gas de trabajo (se usa frecuentemente un gas inerte tal como argón) o eliminar el gas de trabajo por completo. Una razón para esto es que los gases inertes no pueden ser incorporados en las capas de un modo estable, dado que no se enlazan, y además, dan como resultado tensiones. En general, sin embargo, no es fácilmente posible una operación continua de la fuente de arco sin un suministro de gas (gas de trabajo o gas reactivo). Si las fuentes de arco deben ser operadas sin un gas de trabajo, por ejemplo las fuentes iónicas para implantación de iones, entonces son operadas de un modo pulsado, es decir, la fuente debe ser reencendida continuamente dado que el arco sólo "vive" durante un tiempo corto si no se añade gas. Un ejemplo de tal método se describe en el documento JP 01042574.

Ya ha sido descrito un pretratamiento de sustratos por medio de bombardeo de iones y el grabado asociado del sustrato por medio de iones, así como el calentamiento del sustrato, en la patente de EE.UU. 4734178.

Es importante añadir aquí que el grabado por medio de iones metálicos puede conducir a resultados de tratamiento sobre la superficie del sustrato que difieren de los conseguidos con un calentamiento simple del sustrato o también con un calentamiento del sustrato por medio de bombardeo con electrones, como describe, por ejemplo, Sablev en la patente de EE.UU. 05503725. Incluso el mero uso de iones metálicos proporciona nuevas posibilidades de reacción en comparación con iones de gas inerte, por ejemplo la formación de carburos o cristales mixtos.

Se describen en la bibliografía combinaciones de procedimientos de implantación y difusión, que dan como resultado una integración de los iones metálicos en la superficie del sustrato y por tanto un acoplamiento favorable de la capa depositada por vapor posteriormente (Muenz, W. -D. et al., Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 161, Schönjahn, C. et al., J. Vac. Sci. Technol. A19(4) (2001) 1415).

- 5 El problema con esta etapa del procedimiento, sin embargo, es principalmente la existencia de gotitas metálicas cuya masa es un múltiplo de la masa atómica y que usualmente no pueden ser retiradas de nuevo por medio de una etapa de grabado si entran en contacto con la superficie del sustrato y se condensan ahí.

Una manera de sortear esta situación es equipar las fuentes de arco con filtros que separen las gotitas de los iones.

- 10 Un diseño de filtro conocido está basado en el trabajo de Aksenov, I. I. et al., Sov. J. Plasma Phys. 4(4) (1978) 425; la fuente de arco está conectada a la cámara de deposición por medio de un tubo que encierra un campo magnético y tiene un codo de 90°. El campo magnético guía a los electrones a lo largo de un camino curvo, y estos a su vez fuerzan a los iones, por medio de fuerzas eléctricas, a seguir un camino curvo similar. Las gotitas no cargadas, sin embargo, chocan con la pared interior del tubo y se impide por tanto que alcancen el sustrato. La reducción resultante en la velocidad juega un papel subordinado para fines del grabado con iones metálicos. Es muy desventajoso, sin embargo, que el diámetro utilizable del haz de iones que sale del tubo hacia la cámara de deposición tiene una dimensión de sólo unos centímetros a aproximadamente 10 cm. Para muchas aplicaciones, esto hace necesario mover el sustrato delante de la fuente a fin de asegurar la suficiente uniformidad del proceso de grabado. Esto excluye que se usen estos métodos para sistemas de deposición discontinuos normales del tipo usado convencionalmente para producción.

- 20 Un método significativamente más simple es trabajar con una placa deflectora delante de la fuente de arco y con un ánodo en posición desplazada situado aproximadamente detrás del sustrato (por ejemplo, el uso de otra fuente como ánodo en el lado opuesto de la cámara) como ya se ha bosquejado básicamente en principio en la patente de EE.UU. 05503725 de Sablev, pero no descrito específicamente para el procedimiento MIE (siglas en inglés de Grabado con Iones Metálicos). El camino de los electrones pasa entonces a través de la cámara y es forzado a sobrepasar los sustratos. Los campos eléctricos también fuerzan a los iones a seguir los caminos cerca de los electrones y están por tanto disponibles para el procedimiento de grabado en las proximidades del sustrato. Las gotitas son predominantemente capturadas en la placa deflectora. Esta orientación del procedimiento sería muy ineficaz para un procedimiento de deposición, porque también se pierde material ionizado en la placa deflectora y en las regiones de los bordes. Sin embargo, dado que en la técnica anterior los procedimientos típicos para el grabado con iones metálicos requieren sólo bajas corrientes de unos pocos amperios y el grabado tiene lugar durante sólo unos minutos, tal operación puede estar justificada de hecho para el uso en procedimientos de producción. Tal operación, sin embargo, que fuerza a los iones sobre los caminos de los electrones a través del sostenedor del sustrato, requiere un ánodo que esté separado del potencial de la cámara. Esto requiere espacio adicional en la cámara, lo que a su vez reduce la productividad del sistema. El anteriormente citado uso intermitente de otra fuente de arco como ánodo tiene la desventaja de que esta fuente llega a obstruirse y sólo se vuelve utilizable de nuevo si es limpiada por medio de una indeseable "formación de arco libre".

- 40 En resumen, sería deseable en el MIE el que fuera posible eliminar una placa deflectora y ya no fuera necesario operar la fuente de arco por medio de un ánodo separado, sino que, por el contrario, las fuentes de arco pudieran ser operadas con la cámara del sustrato funcionando como ánodo (tierra) sin producir una cantidad excesiva de gotitas, principalmente las de diámetro grande. Además, sería deseable llegar a un crecimiento de capa cero sobre el sustrato ya a una polarización del sustrato moderada (menos que 1500 V, preferiblemente menos que 800 V) y tener la posibilidad, cambiando la polarización del sustrato, de cambiar desde la fase de deposición de capas hasta la fase de grabado y viceversa.

- 45 Debido a la formación de gotitas en el método de arco, se han hecho intentos de producir los iones no por medio de una fuente de arco, sino por medio de una fuente de pulverización, como se describe en la patente europea EP 01260603. Se sabe que se producen muchas menos gotitas con el procedimiento de pulverización. Sin embargo, también se sabe que las fuentes de pulverización convencionales producen muchos menos iones. Se ha demostrado con éxito, sin embargo, que operar las fuentes de pulverización por medio de fuentes de alimentación pulsadas aumenta significativamente la densidad de iones durante el pulso. Este "Método de Pulverización Pulsada con Magnetron de Alta Energía" (HIPIMS), Ehasarian, A. P. et al., 45th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters (2002) 328, parece ser muy adecuado para producir significativamente más iones que los que se producen en los métodos de pulverización normales, principalmente incluso iones metálicos también.

- 50 Una desventaja de este método, sin embargo, es el hecho de que se requiere un campo magnético significativamente más energético en la diana para encender una descarga del magnetron. Este campo magnético más energético, sin embargo, da como resultado desventajosamente la captura de los iones producidos en el pulso de alta energía, de tal modo que sólo una pequeña parte de ellos alcanza el sustrato.

Una desventaja mucho mayor de este método, sin embargo, es la incompatibilidad del método HIPIMS-MIE con la deposición PVD en el sentido de que la mayor parte del tiempo, estas fuentes no se pueden usar para la deposición real.

Las velocidades de deposición con el método HIPIMS son tan bajas que, en la mayoría de los casos, se deben usar fuentes adicionales para una deposición de capas, y no es posible usar las fuentes HIPIMS para una deposición de capas. Esto es inconsistente con aumentar la productividad de los sistemas de producción. Y finalmente, el método de pulverización requiere asimismo un gas inerte tal como argón como gas de trabajo.

5 Las desventajas de los métodos de grabado con iones metálicos usados previamente basados en vaporización por arco catódico se pueden resumir como sigue:

1. Dependiendo del material de la diana, las fuentes de arco no filtradas producen una gran cantidad de gotitas, algunas de las cuales tienen diámetros grandes. Estas gotitas no tienen suficiente energía para permitirles reaccionar químicamente por completo con los componentes de la superficie del sustrato o ser incorporadas en la superficie del sustrato.
2. La reducción de la producción de gotitas mediante el uso de materiales de diana de punto de fusión más alto aumenta los costes materiales y requiere mayor complejidad en la operación de la formación de arco. El diseño de las fuentes de arco se vuelve más complejo para conseguir las más altas corrientes y voltajes de descarga de la fuente requeridas para materiales de alto punto de fusión, y los suministros eléctricos asimismo se hacen más caros.
3. Debido a la generalmente mayor inercia química de los materiales de punto de fusión más alto, las reacciones químicas deseadas de estos materiales de punto de fusión más alto con los componentes de la superficie del sustrato usualmente sólo se producen a temperaturas más altas (por ejemplo la formación de carburos).
4. La combinación de las fuentes de arco con filtros electromagnéticos y/o mecánicos para la reducción de las gotitas da como resultado una pérdida en la corriente de iones en el sustrato. De manera más importante, la uniformidad de tal tratamiento no puede ser garantizada sobre regiones grandes del sustrato de la clase que se encuentra usualmente en los sistemas de producción.
5. Además de la pérdida en la corriente de iones en el sustrato, el uso de filtros también da como resultado una reducción en el porcentaje de iones multicargados. Estos aumentan la probabilidad de reacciones químicas (térmicamente estimuladas), dado que chocan con el sustrato con una energía correspondientemente multiplicada y por tanto juegan un papel esencial en la formación de enlaces estables a alta temperatura. Es de hecho concebible compensar la pérdida de iones multicargados aumentando la polarización del sustrato, pero es aconsejable, de manera general, evitar voltajes mayores que 1.000 V, no sólo para reducir la formación del arco, sino también por razones de seguridad.
6. Una presión gaseosa del procedimiento más alta da como resultado una reducción de las gotitas, pero también reduce drásticamente la corriente del sustrato y a su vez principalmente el porcentaje de iones metálicos multicargados. Por razones de compatibilidad del procedimiento, sería deseable, no obstante, alcanzar también corrientes de iones en el sustrato suficientemente altas para el arco producido en el gas reactivo.

35 Las desventajas del MIE basado en el método de pulverización por medio de HIPIMS se pueden resumir como sigue:

1. No hay compatibilidad con las fuentes de deposición de capas por arco, porque las velocidades de deposición son demasiado bajas, es decir, se requieren fuentes y suministro eléctrico especiales para la operación de las fuentes de pulverización.
2. La corriente de iones del sustrato es generada sólo durante el pulso. Una gran parte de los iones es capturada por el campo magnético del magnetron y no alcanza el sustrato, Muenz, W. -D. et al., Vacuum in Research and Practice, 19 (2007) 12.
3. La operación de las fuentes de pulverización siempre requiere un gas de trabajo que es incorporado en la superficie del sustrato y da como resultado principalmente tensiones indeseables e inestabilidades en la superficie del sustrato.
4. El trabajo con gas reactivo en la operación de pulverización es difícil de controlar.

En base a lo anterior, se puede extraer la siguiente conclusión con respecto a un uso del MIE:

50 Con las fuentes de arco, el problema esencial son las gotitas grandes, que causan problemas porque no tienen suficiente energía que las permita difundirse más en el sustrato después de chocar con la superficie del sustrato o sufrir reacciones químicas con los componentes de la superficie del sustrato. Aparte de eso, la vaporización por arco, con su potencial para producir iones multicargados, sería la más adecuada para realizar el pretratamiento del sustrato por medio de grabado con iones metálicos.

Büschel, M. et al., Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 665, han descrito también el hecho de que las fuentes de vaporización de arco también pueden ser operadas de un modo pulsado para depositar capas. En este método, a

una corriente de retención continua se le superpone una corriente de pulso. Se debe hacer notar también en este contexto que el pulsado de las fuentes conduce a una reducción de gotitas principalmente grandes en la deposición de la capa.

5 También se sabe por la bibliografía que pulsar fuentes de arco catódico sin operarlas de manera continua, es decir, volverlas a encender continuamente con cada pulso, conduce a una corriente de iones más alta que es debida principalmente a un aumento en el porcentaje de iones multicargados, Oks, E. M. et al., Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 03B504.

10 El objeto de la invención es una velocidad de deposición de capa cero a pesar del hecho de que las fuentes de deposición de arco sean operacionales, es decir, la producción de un estado de equilibrio entre la acumulación de material y la retirada de material sobre/de la superficie, y la posibilidad de controlar este estado de equilibrio por medio de la polarización del sustrato. Otro objeto de la presente invención es crear un pretratamiento del sustrato que está basado en bombardear la superficie del sustrato con iones, un significativo porcentaje de los cuales son iones metálicos e iones de gas reactivo y en el caso extremo, es posible eliminar completamente un gas de trabajo.

15 Otro objeto de esta invención es la difusión de estos iones en la superficie del sustrato y una reacción química de estos iones con componentes de la superficie del sustrato.

Otro objeto de esta invención es la subsanación de cambios en el sustrato que fueran causados por etapas precedentes, p.ej., agotamiento del cobalto de la superficie del sustrato debida a limpieza química en húmedo del sustrato.

20 El objeto es logrado con las características definitorias de la reivindicación 1. Se describen modificaciones ventajosas en las reivindicaciones dependientes.

25 La invención se basa en un método para el tratamiento superficial de piezas de trabajo en un sistema de tratamiento a vacío que tiene un primer electrodo encarnado como una diana, que es parte de una fuente de vaporización de arco; por medio del primer electrodo, un arco es operado con una corriente de arco que vaporiza material de la diana, que es depositado al menos parcial e intermitentemente sobre las piezas de trabajo, y que tiene un segundo electrodo que está encarnado como un sostenedor de la pieza de trabajo y, junto con las piezas de trabajo, constituye un electrodo de polarización; por medio de un suministro de voltaje, se aplica un voltaje de polarización al electrodo de polarización de tal manera que el voltaje de polarización es equiparado a la corriente del arco de tal modo que esencialmente no se produce acumulación neta de material sobre la superficie.

30 El método acorde con la invención se caracteriza entonces porque el primer electrodo es operado con una corriente pulsada; la pulsación conduce a una corriente del sustrato aumentada a través de la superficie de la pieza de trabajo en comparación con una operación no pulsada, y como resultado, incluso con un voltaje de polarización más bajo en comparación con una operación no pulsada del primer electrodo, no se produce acumulación neta de material sobre la superficie.

35 Usar una corriente pulsada para operar sistemas de deposición a vacío con fuentes de arco es conocido. Por ejemplo, las solicitudes de patentes internacionales WO2006099760 y WO2007131944 describen la operación de la fuente de arco con corriente pulsada como un factor esencial para mantener la superficie del cátodo libre de capas impermeables de óxido y garantizar una descarga de arco estable.

40 El pulsado de la corriente de arco, que requiere fuentes de alimentación especiales, desvía continuamente el arco a lo largo de nuevos caminos sobre la diana e impide que se mueva solo en áreas preferidas y permitir que las restantes regiones de la diana lleguen a ser revestidas con óxido espeso, como es el caso con el método de "arco dirigido".

45 El pulsado de la corriente de la fuente de arco, por tanto, proporciona parcialmente un resultado similar a operar la fuente de arco con un campo magnético, a saber, una desviación del arco, que impide que permanezca en una ubicación durante demasiado tiempo e impide la fusión excesiva de la diana y por tanto una formación aumentada de gotitas. Sin embargo, comparado con la operación con un campo magnético, el pulsado tiene la ventaja de no ser siempre guiado sobre un camino predeterminado por el campo magnético, lo que puede dar como resultado problemas de estabilidad, particularmente cuando se trabaja con gases reactivos.

50 La operación de pulsado de las fuentes de arco puede tener lugar tanto en la forma de pulsar la corriente de la fuente de arco individual como en la forma de "pulsado dual" entre dos fuentes de arco. Mientras que el primer tipo de operación requiere un suministro eléctrico que está sólo ligeramente modificado (si acaso) comparado con el suministro DC normal y no es por tanto caro, el "pulsado dual" requiere entre otras cosas un suministro eléctrico adicional que está conectado entre dos fuentes, como se puede inferir de la solicitud de patente internacional WO2007131944. Pero este tipo de operación permite frecuencias significativamente más altas en la operación de pulsado, lo que se puede usar para conseguir subidas de corriente más pronunciadas.

55 Por medio de la invención es posible, entre otras cosas, subsanar daños en el sustrato causados por la limpieza en húmedo del sustrato (ex situ). Esto se refiere en particular al agotamiento del cobalto de la superficie del sustrato.

La invención también se refiere al cambio de la superficie del sustrato mediante la incorporación o reacción química de átomos desde la fase de vapor con átomos/componentes en la superficie del sustrato más externa con el objetivo de producir una unión estable que asegure una estabilidad química, térmica y mecánica mucho mejor.

5 La invención también se refiere a la formación de una fina capa intermedia en la superficie del sustrato, que produce una íntima conexión entre el sustrato y la capa a ser aplicada y realiza funciones adicionales como capa de barrera a la difusión o capa de barrera química.

10 La invención también se puede usar entre capas con propiedades diferentes que no se pueden producir -o sólo se pueden producir en un grado insuficiente- por medio de una transición en gradiente y para la cual se desea una interfaz, que sea tan fina como sea posible y tenga una adhesión extremadamente buena, p.ej. entre materiales diferentes tales como óxidos, carburos, nitruros y capas metálicas.

15 Este nuevo método es particularmente ventajoso en aplicaciones en las que se van a unir capas de óxidos con capas metálicas, carburos metálicos, nitruros metálicos o carbonitruros metálicos. En otras palabras, este método se usa principalmente en aplicaciones en las que se van a conectar íntimamente capas con propiedades muy diferentes, por ejemplo con la deposición directa de capas de óxidos sobre metal duro o en la transición de óxidos a nitruros en sistemas multicapas.

El nuevo método también se usa ventajosamente en aplicaciones en las que se van a unir unas a otras capas de fases cristalinas diferentes con buena adhesión.

20 El objetivo principal de esta invención es producir conexiones estables en la superficie más externa del sustrato, entre los iones que chocan con la superficie y los componentes de la superficie del sustrato, principalmente para aquellos componentes de la superficie del sustrato que son mecánica o químicamente inestables de manera inherente y conducen a problemas de adhesión para la capa que va a ser aplicada posteriormente.

25 Esto significa que la invención no describe ni un grabado ni una deposición de capas convencionales, sino más bien un equilibrio entre estos procedimientos, y que el tratamiento se realiza con el objetivo de desencadenar reacciones químicas exclusivamente sobre y/o en las proximidades inmediatas de la superficie del sustrato, y que el pretratamiento es para ser completado con un crecimiento de capas más o menos cero o con sólo un ligero crecimiento.

La mucho mayor masa del ión en comparación con el electrón, en conexión con la energía del ión que puede ser ajustada por medio de la polarización del sustrato, permite una reacción química entre el ión incidente y el componente del sustrato, que en el estado de equilibrio sólo se podría conseguir a temperaturas del sustrato mucho más altas. Esto es incluso más cierto en iones multicargados.

30 Según la invención, se consigue una solución económica que se puede usar en sistemas de producción basados en fuentes de vaporización de arco.

La invención hace posible reducir la aparición de gotitas principalmente macroscópicas durante la operación de las fuentes de arco. A este respecto, el método acorde con la invención tiene una ventana de procesamiento amplia, fácilmente controlable.

35 La invención será explicada a modo de ejemplo conjuntamente con los dibujos.

Fig. 1: muestra un sistema de deposición PVD con fuentes de arco respectivas, intrínsecamente pulsadas;

Fig. 2a: muestra la corriente de arco DC;

Fig. 2b: muestra la corriente de arco pulsada;

Fig. 3a: muestra una corriente del sustrato para el caso en el que se usó la corriente de arco DC;

40 Fig. 3b: muestra la corriente del sustrato para el caso en el que se usó la corriente de arco pulsada;

Fig. 4: muestra un sistema de deposición PVD para el método de fase dual;

Fig. 5a: muestra la corriente de arco que fluye a través de una fuente de arco durante la operación DC;

Fig. 5b: muestra la corriente de arco cuando a la fuente de arco se le superponen pulsos bipolares;

Fig. 6a: muestra la corriente de iones del sustrato durante la operación de arco DC;

45 Fig. 6b: muestra la corriente de iones del sustrato durante la operación bipolar;

Fig. 7: representa de manera esquemática la relación entre la acumulación de material y la retirada de material dependiendo de la corriente de arco y la polarización del sustrato;

Fig. 8: es una tabla de medidas para la corriente de arco pulsada;

Fig. 9: es una tabla de medidas para la corriente de arco pulsada;

Fig. 10: es una tabla que representa la corriente de iones media y la velocidad de vaporización.

Para representar de manera clara la invención, es ventajoso considerar primero el modo de operación en el que cada fuente de arco es pulsada por separado y que se representa en la Fig. 1. La Fig. 1 muestra un sistema de deposición de capas PVD (1, sistema discontinuo) de la clase usada para deposición de capas mediante el uso de fuentes de arco. El sistema 1 de deposición de capas está conectado a una estación 4 de bombeo (no mostrada), que produce el vacío relacionado con el procedimiento en el sistema. Los sostenedores 2 y 3 del sustrato se usan para sujetar los sustratos (herramientas o piezas u otros componentes) y sostenerlos durante el pretratamiento y deposición de capas. Los sostenedores del sustrato y por tanto los propios sustratos pueden tener un voltaje aplicado a ellos por medio de un suministro 5 de voltaje de polarización del sustrato durante el pretratamiento y la deposición de capas de tal modo que son sometidos bien a un bombardeo de iones (voltaje negativo) o bien a un bombardeo electrónico (voltaje positivo). El suministro del voltaje de polarización del sustrato puede ser un suministro de voltaje de sustrato DC, AC, bipolar o unipolar. La deposición de capas se lleva a cabo por medio de fuentes de arco. Estas fuentes de arco incluyen una diana 6 cuyo material es vaporizado de los arcos. El campo magnético en la fuente producido por los imanes 7 determina el que un arco sea guiado a lo largo de un camino particular (llamado "arco dirigido"), por ejemplo a fin de reducir la producción de gotitas, o el que el arco sea capaz de moverse más o menos libremente sobre la superficie de la diana (llamado "arco aleatorio"), lo que muy a menudo acaba haciendo un mejor uso de la diana y proporciona una velocidad de vaporización más alta. La operación del arco puede tener lugar en un gas de trabajo, que es usualmente un gas inerte. Usualmente, se usa argón para este fin. La operación también se puede llevar a cabo, sin embargo, con una mezcla de gas de trabajo y un gas reactivo o en sólo el gas reactivo. El gas reactivo reacciona con el material de la diana vaporizado por el arco, formando así los correspondientes nitruros, óxidos, carburos y mezclas de los mismos. Los gases pueden ser admitidos bien a través de una entrada 8 de gases compartida o bien a través de diversas entradas de gases distribuidas por todo el sistema, y la presión del procedimiento y composición de los gases en la cámara de tratamiento pueden ser controlados por medio de medidores de flujo de gas. Se puede usar bien una sonda 9 de ignición o bien otro dispositivo eléctrico de ignición para encender el arco sobre la diana. La placa 10 deflectora se puede usar para encerrar la diana de tal modo que a pesar de la vaporización por arco, ningún material de la diana vaporizado alcanza el sustrato. La corriente de arco para la vaporización por arco es suministrada por la fuente 11 de alimentación. Usualmente, la fuente de alimentación es una fuente de alimentación DC convencional. Los experimentos usaron aquí una fuente de alimentación pulsada de la clase usada comúnmente también en la soldadura de pulsos. Es por tanto posible superponer a una corriente DC constante una corriente de pulso adicional. Es significativo aquí que entre las pausas, la corriente no vuelve completamente a cero, sino que por el contrario permanece a un nivel (corriente de pausa) que no permite que el arco se apague.

A fin de poder investigar de manera más exhaustiva el efecto de la pulsación de la corriente de arco sobre la corriente de iones del sustrato, sólo se usó una fuente en estos experimentos. Sin estar limitados a este material, se seleccionó primero una diana de Cr para la vaporización por arco. La diana de Cr fue operada en argón como gas de trabajo, con un flujo de gas argón de 300 sccm y con una corriente DC de fuente de 140 A. Los tiempos de subida de la corriente fueron mantenidos constantes seleccionando un ajuste de 1.000 A/ms en la fuente de alimentación. En todos los experimentos siguientes, la corriente de iones del sustrato fue medida para un sostenedor de sustratos típico, no modificado, es decir, como un total. Se debe añadir aquí que se puede producir un pequeño error en la medida de la corriente total (integral), lo que es resultado del hecho de que no todos los iones son capturados en los sostenedores del sustrato y también pueden, por ejemplo, chocar con la pared de la cámara. Pero para medidas comparativas y un empaquetado denso del sustrato, este error puede ser tenido en cuenta porque se supone que no distorsiona la tendencia general de las medidas, las cuales se debe entender aquí que son sólo información relativa. Mediante el uso de una corriente de fuente DC, se midió una corriente de iones media en el sustrato de 4,5 A (véase la Tabla 1). Por contraste, en el caso de una corriente de fuente pulsada con 600 A en el pulso y una longitud de pulso de 0,5 ms y con 50 A en la pausa del pulso y una longitud de pausa de 3,4 ms, se midió una corriente de iones media en el sustrato de 7,8 A. Y este fue el caso incluso si la corriente de arco promediada en el tiempo era asimismo 140 A. El pico de la corriente de iones en el sustrato en este caso fue realmente 57,8 A.

Se pueden deducir las siguientes tendencias a partir de la Tabla 1 (Fig. 8):

El pulsado de la corriente de arco conduce a un aumento en la corriente del sustrato.

Cuanto mayor es la diferencia entre la corriente del pulso y la corriente de pausa, mayor es la corriente del sustrato, tanto durante el pulso como promediada en el tiempo.

La influencia de la pulsación de la corriente de arco sobre la corriente del sustrato también fue investigada para la operación de las fuentes de arco en gas reactivo puro, en este caso en oxígeno. Como comparación, las fuentes de arco fueron operadas una vez más con voltaje DC y se usaron dianas de Cr y un flujo de oxígeno de 250 sccm. Esto proporcionó una corriente de iones de sustrato media de 1,7 A (asimismo en la Tabla 1). Por contraste, en el caso de una corriente de fuente pulsada con 600 A en el pulso y una longitud de pulso de 0,5 ms y con 50 A en la pausa del pulso y una longitud de pausa de 3,4 ms, se midió una corriente de iones del sustrato media de 3,5 A. Una vez más, las corrientes de arco medias para DC y pulsos fueron las mismas, es decir, 140 A. El pico de la corriente de iones

en el sustrato en este caso fue 58 A. Las mismas tendencias que se produjeron con la operación en argón son discernibles una vez más con la operación en el gas reactivo. Es también evidente que con la operación en oxígeno puro, la corriente del sustrato cae en comparación con la operación en argón. Una pulsación de las fuentes de arco puede compensar esto al menos parcialmente y por consiguiente permite que se alcance una corriente del sustrato alta, incluso cuando se trabaja en gas reactivo puro, es decir, omitiendo el gas de trabajo (inerte), lo que es de hecho ventajoso para el pretratamiento en cuestión aquí.

A fin de demostrar que este comportamiento se aplica no sólo a dianas de elemento simple, sino también para dianas de aleación, se llevaron a cabo ensayos adicionales con dianas de Al-Cr, en este caso por ejemplo una diana compuesta de Al/Cr con una composición de 70%/30%. Una vez más, se comparó la operación de arco DC con la operación de arco pulsado. El trabajo se llevó a cabo con una corriente de arco media de 200 A en una atmósfera de oxígeno puro con un flujo de oxígeno ajustado a 400 sccm. Como comparación, la corriente de arco fue pulsada entonces entre 50 A en la pausa y aprox. 470 A en el pulso. Esta corriente de pulso, una vez más, proporciona una media de 200 A en el tiempo, es decir, es comparable a la corriente de arco DC. Las Figs. 2a y 2b muestran las secuencias cronológicas de estas dos corrientes; en este caso, la corriente de arco fue representada arbitrariamente como negativa. La Fig. 2a muestra la corriente de arco DC y la Fig. 2b muestra la corriente de arco pulsada.

Las corrientes de iones del sustrato totales medidas para esta operación se representan en las Figs. 3a y 3b; en este caso, la porción de la corriente de iones de la corriente del sustrato se representó como negativa, mientras que la corriente de electrones se representó como positiva. La Fig. 3a muestra la corriente del sustrato para el caso en el que se usó una corriente de arco DC, y la Fig. 3b muestra la corriente del sustrato para el caso en el que se usó una corriente de arco AC.

Dado que el uso de una diana de Al/Cr en una atmósfera de oxígeno da como resultado la formación de capas de óxido, el trabajo sobre el sustrato se llevó a cabo con una polarización bipolar del sustrato (aprox. 25 kHz). Durante la operación DC, el flujo de iones (representado como negativo) puede ser claramente discernido de la corriente de electrones (eje positivo). Integrar sobre la corriente de iones del sustrato (es decir, sobre la corriente representada negativamente) proporciona una media de 2,8 A en el tiempo. Para la operación con corriente de arco pulsada, la superposición de la frecuencia de la corriente de arco (aprox. 700 Hz) con la frecuencia de pulso de la polarización del sustrato es reflejada en la curva de corriente de la corriente del sustrato. Si se toma una media aquí asimismo sobre la corriente de iones del sustrato (intervalo de valores negativo), entonces esto proporciona una corriente de iones media de 4,9 A, es decir, la corriente de iones del sustrato puede ser casi doblada mediante la pulsación de la fuente de arco.

En el ejemplo dado, se describe una operación de suministro de fuente y suministro de polarización del sustrato en la que los dos suministros no están sincronizados. A aprox. 25 kHz, la frecuencia del suministro de polarización del sustrato es significativamente más alta que la del suministro de corriente de la fuente (aprox. 700 Hz). Las frecuencias de pulso razonables del suministro de corriente de la fuente están entre 1 Hz y 5 kHz. Preferiblemente, se usan frecuencias de pulso de entre 500 Hz y 2 kHz. Esta superposición se ve también en la corriente del sustrato durante el pulsado de la corriente de la fuente. La polarización pulsada bipolar reduce ligeramente la corriente del sustrato total comparada con la polarización PC.

Se obtiene un drástico aumento en la corriente del sustrato en el pico del pulso (pero no en la media en el tiempo) si los dos suministros están sincronizados. En otras palabras, para la frecuencia del voltaje de polarización, se selecciona una frecuencia que corresponde a la corriente de la fuente o un múltiplo integral de la misma. En el pico negativo, el voltaje de polarización debe, sin embargo, ser cambiado con el tiempo en relación al pico de la corriente de la fuente de tal modo que el tiempo de vuelo de los iones desde la diana hasta el sustrato sea tomado en cuenta. Esta operación es ventajosa para el MIE, dado que requiere la consecución de un breve bombardeo de iones con energías muy altas. Esto acarrea, sin embargo, algún esfuerzo adicional para la sincronización de los suministros, principalmente para la operación en sistemas discontinuos con diferentes cargas de lote. Por esta razón, de manera general se omite la sincronización, siempre y cuando esto no dé como resultado ninguna desventaja perceptible en el procedimiento.

En resumen, el resultado es que es significativamente más fácil en la operación pulsada de las fuentes de arco aumentar drásticamente la velocidad de retirada con aproximadamente la misma energía de vaporización, definida por la corriente media, y por tanto cambiar al intervalo de crecimiento cero de la capa.

A la luz de lo anterior, es claro también que en el intervalo de crecimiento cero del grosor de la capa, con el ajuste del ciclo de trabajo del suministro de polarización del sustrato bipolar, hay un parámetro adicional disponible para el cambio desde el intervalo de grabado y al intervalo de deposición de capas, de hecho a la vez que se mantiene el mismo voltaje del sustrato. En el método acorde con la invención, la polarización del sustrato puede ser operada como un voltaje DC. Una operación AC sí reduce de hecho la corriente del sustrato ligeramente como regla, pero esto se puede usar para impedir de manera eficaz la indeseable creación de arcos desde el sustrato. En particular, unos bajos ciclos de trabajo facilitan el impedimento de tal formación de arcos indeseable.

Hasta este punto, se ha demostrado que para dianas de elemento simple y dianas de aleación, la operación pulsada de las fuentes de arco en gas inerte da como resultado un aumento de la corriente de iones del sustrato similar al

que resulta de la operación en oxígeno. La operación de fuentes de arco en un gas reactivo de nitrógeno puro debe ser investigada adicionalmente en otro experimento a continuación. Los experimentos asociados con esto se resumen en la Tabla 3. Primero, para una corriente de arco de 200 A, se comparó la operación DC con la operación pulsada. Las dianas de Al/Cr usadas en el ejemplo (sin limitación para el material de la diana y su composición) tienen una composición de 50%/50% de Ti/Al. El flujo de nitrógeno fue regulado durante la vaporización por arco de tal modo que se produjo una presión de proceso de 3,5 Pa en la cámara de deposición. Para la operación DC, esto dio como resultado una corriente del sustrato de 6,5 A. En el caso de la operación pulsada, para la misma corriente de arco media de 200 A, fue posible alcanzar una corriente de iones del sustrato de 17 A. Estos ensayos se llevaron a cabo con un campo magnético de diana (MAG A) que es lo suficientemente fuerte para guiar los arcos a lo largo de caminos predeterminados para forzar la producción de un llamado "arco dirigido". El experto en la técnica es consciente de que una operación de esta clase da como resultado una drástica reducción en la formación de gotitas, porque los arcos permanecen en una ubicación durante un tiempo más corto, de tal manera que la fusión en la región de formación del arco puede ser mantenida a un mínimo. En este ejemplo, es claro una vez más que, con la operación pulsada, es posible aumentar la corriente de iones del sustrato y usarla para conseguir un crecimiento cero del grosor de la capa incluso a voltajes de polarización del sustrato moderados.

Se usaron las mismas dianas a una corriente de arco más alta para llevar a cabo procedimientos para investigar la influencia de la presión del gas reactivo sobre la corriente de iones del sustrato. Se usó un campo magnético débil para esto (MAG B), que no fuerza a los arcos a lo largo de un camino diana particular (arco aleatorio). Para la operación a una presión de nitrógeno de 9 Pa, fue posible aumentar la corriente de iones del sustrato de 8,7 A a 12 A. A una presión de 3,5 Pa, la corriente del sustrato fue aumentada de 19 A a 25 A. Una vez más, esto demuestra claramente la positiva influencia de la corriente de arco pulsada sobre un aumento de la corriente de iones del sustrato.

Volver a examinar el objetivo del método una vez más en el contexto de los resultados de la Tabla 3 (Fig. 10) proporciona la siguiente conclusión:

Incluso en el gas reactivo nitrógeno, la operación pulsada de las fuentes de arco da como resultado un aumento de la corriente de iones del sustrato.

El aumento de la corriente del sustrato es mucho más pronunciado en el caso del arco dirigido comparado con el arco aleatorio.

Para arcos dirigidos, la pulsación aumenta tanto la velocidad de vaporización como la corriente de iones del sustrato, pero el aumento de la corriente de iones del sustrato es relativamente mayor.

Para arcos aleatorios, hay sólo un cambio insignificante en la velocidad de vaporización, pero la corriente de iones del sustrato aumenta considerablemente.

En resumen, es posible aquí afirmar también que la operación pulsada contribuye a la consecución de un crecimiento de capa cero incluso a una polarización del sustrato baja, porque es posible aumentar la corriente de iones del sustrato.

Los resultados de la Tabla 1 sugieren que la pendiente de la subida de corriente en la operación pulsada podría tener también una influencia sobre la corriente del sustrato. Por tanto se llevaron a cabo investigaciones, y los resultados de estas investigaciones se dan en la Tabla 2. Los ensayos siempre comenzaron con la misma corriente de arco durante la pausa (70 A) y después saltaron a la corriente de pulso. Se fijaron diferentes pendientes para el salto en la fuente de alimentación. La corriente pico de iones del sustrato se midió como una función de las diferentes pendientes del pulso y como una función de la corriente de pulso. Comparar las filas 1 y 2 de la tabla revela claramente que una pendiente mayor en el pulso da como resultado un aumento en la corriente pico de iones del sustrato de 35 A a 40 A. La Tabla 2 también muestra que comenzando a aproximadamente 1.000 A/ms, la pendiente de la subida de corriente da como resultado un significativo aumento en la corriente de iones del sustrato. Tiempos de subida más cortos de entre 250 A/ms y 750 A/ms tienen apenas alguna influencia.

En base a estos resultados, es comprensible que un aumento en los tiempos de subida de la corriente puede tener una significativa influencia sobre un aumento en la corriente del sustrato. Tecnológicamente, sin embargo, esto es difícil si esto debe ser implementado por medio de fuentes de alimentación que se usan como las fuentes de alimentación pulsadas de la clase mostrada en la Fig. 1. En las fuentes de alimentación que están disponibles en el mercado hoy en día, un aumento en los tiempos de subida de la corriente hasta aproximadamente 50.000 A/ms, es decir, en un factor de 50 veces el valor máximo dado en la Tabla 1 (Fig. 9), requeriría una gran inversión técnica y financiera y sería, de manera general, difícil de alcanzar. Además, a estos tiempos de subida de corriente, las impedancias de cable de los cables de alimentación juegan un papel significativo e influyen en la forma del pulso, es decir, reducen la pendiente.

La Fig. 4 muestra un método de proceso ("método de fase dual") que es adecuado para implementar frecuencias de pulso muy altas incluso para corrientes altas. En este método, un voltaje o fuente de alimentación bipolar (13, no se debe confundir con el suministro de polarización bipolar del sustrato) es operado entre dos fuentes de arco, que adicionalmente están alimentadas cada una por la fuente de alimentación DC habitual (12). La ventaja de tal

disposición reside en el hecho de que el suministro bipolar es operado en el plasma preionizado de las dos fuentes de vaporización por arco. Esto permite un pulsado muy rápido del plasma, con frecuencias en el intervalo de varios cientos de kilohercios, y permite corrientes que esencialmente corresponden en magnitud a las corrientes de las fuentes de alimentación. La magnitud de la corriente bipolar del suministro 13 sólo tiene que ser adaptada para que la corriente total resultante a través de la fuente de arco no esté por debajo de la corriente de retención, es decir, el arco no se apague, pero pueda ser operado de manera continua.

El ejemplo en la Fig. 5a, una vez más, representa la corriente de arco que fluye a través de una fuente de arco en operación DC. La operación fue, una vez más, llevada a cabo con 200 A en gas reactivo de oxígeno puro, una vez más usando diábolos compuestos de Al/Cr en una proporción de 70%/30%. La Fig. 5b muestra la corriente de arco cuando a la fuente de arco se le superponen pulsos bipolares; los pulsos de corriente están entre 50 A y 350 A con una frecuencia de 25 kHz. Esto corresponde a una corriente de 200 A promediada en el tiempo. Una vez más, la correspondiente corriente de iones del sustrato con operación de arco DC (Fig. 6a) fue comparada con la de la operación bipolar (Fig. 6b). Las velocidades de la subida de corriente aquí son dictadas por la frecuencia, y a esta frecuencia están en el orden de 10^6 A/s. Esta velocidad de subida de la corriente puede, sin embargo, ser aumentada más fácilmente aumentando la frecuencia a 100 kHz o 500 kHz.

El "pulsado dual" de las fuentes da como resultado asimismo un aumento significativo en la corriente del sustrato, como se demuestra por la comparación de las Figs. 6a y 6b. La corriente del sustrato media aumenta de 3,8 A con la operación DC de las fuentes de arco a 6 A con la operación pulsada, es decir, en un 50% aproximadamente.

De la anterior descripción se desprende que se puede producir un aumento de la corriente de iones del sustrato debido únicamente al cambio de los parámetros del pulso, es decir, puede ser fácilmente ajustado eléctricamente, y por tanto se puede seleccionar libremente un parámetro que no requiera cambio, por ejemplo el voltaje de polarización o la corriente de la fuente o la presión del gas. Los métodos del proceso son fáciles de implementar con las correspondientes fuentes de alimentación y no se requieren fuentes adicionales en el sistema; por el contrario, se pueden usar las fuentes de arco usuales. Es posible eliminar el gas de trabajo y llevar a cabo la operación sólo en el gas reactivo.

Ambos modos de operación de pulsado de las fuentes de arco se usaron después para pretratar sustratos. Dado que las velocidades de vaporización del material del cátodo para ambos modos de operación no difieren significativamente de las velocidades de vaporización DC (al menos en la operación de arco aleatorio), se puede suponer que generan principalmente iones metálicos multicargados, que son producidos con los pulsos de las fuentes de arco, y que esto aumenta la corriente del sustrato. Esta suposición es corroborada también por publicaciones tales como Oks, E. M. et al., Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 03B504. Sin embargo, también se produce una ionización simple adicional, principalmente del gas reactivo, cuando las fuentes de arco son pulsadas.

El aumento de la corriente de iones del sustrato sin la aparición de un significativo aumento en la velocidad de vaporización permite una mejor eficacia de grabado. En otras palabras, con la misma polarización sobre el sustrato, se puede conseguir un grabado más rápido, o con una polarización más baja se consigue la misma velocidad de grabado. En la operación DC de las fuentes de arco con una corriente de 120 A, se consigue por ejemplo una velocidad de grabado de 14 nm/min sobre sustratos con rotación dual cuando se trabaja con una polarización del sustrato de 800 V. Una polarización de 300 V bajo estas condiciones pone el proceso aproximadamente en las proximidades del equilibrio entre deposición de capas y grabado.

Si a la misma corriente de arco media, se usan los parámetros de pulso para ajustar a 50% de aumento de la corriente de iones del sustrato, esto aumenta la velocidad de grabado a 23 nm/min a una polarización del sustrato de 800 V, o si no, se puede usar una polarización del sustrato de aproximadamente 200 V a fin de alcanzar el equilibrio entre deposición de capas y grabado.

También es posible cambiar el ciclo de trabajo en el suministro de polarización del sustrato de tal modo que el proceso opere a 800 V, pero sólo a un 50% de ciclo de trabajo, y de este modo, se consigue el equilibrio entre grabado y deposición de capas incluso a voltajes más altos, es decir, a energías de iones altas, controlando así eventos sobre la superficie del sustrato que son dependientes de la energía de los iones.

Dado que es difícil estimar matemáticamente velocidades de grabado para lotes de producción, es aconsejable identificar el equilibrio entre deposición de capas y grabado para un rendimiento de vaporizador predeterminado. Ya se ha conseguido una mejora significativa en la adhesión de capas PVD para un pretratamiento de sustrato de 3 minutos. A este respecto, la adhesión se midió usando el ensayo de raspado conocido por el experto en la técnica (con respecto a ISO 1071, ASTM G171).

El pulsado de las fuentes, sin embargo, no sólo aumenta la corriente del sustrato, también afecta al movimiento del punto caliente del cátodo y con el pulsado, se produce un desvío del punto caliente del cátodo. Los energéticos cambios de corriente durante la pulsación producen campos electromagnéticos que son lo suficientemente energéticos para influir en el camino del arco. Un aspecto positivo de esto es principalmente una reducción en el número de gotitas metálicas principalmente grandes, gracias a la cantidad de tiempo más corta que permanece el arco en una ubicación particular.

El aumento en la corriente de iones del sustrato también es ventajoso desde el punto de vista de ser capaz de operar con corrientes de fuente medias más bajas. El experto en la técnica sabe que una reducción de la corriente de la fuente también va de la mano con una reducción en la formación de gotitas.

La solicitud de patente internacional WO2006099760 describió el pulsado de la corriente de la fuente a fin de hacer posible usar arcos dirigidos para un procedimiento de deposición de óxidos. Para impedir que el arco sólo viaje en el camino dirigido y que la superficie de la diana llegue a oxidarse completamente fuera de este camino y conduzca de este modo a inestabilidades en la operación del arco, la formación del arco se pulsó. El resultado de esto fue el impedimento de la oxidación de la diana fuera del área para los arcos dirigidos. Si los arcos dirigidos se combinan ahora con el pulsado de la misma manera, es posible hacer la siguiente observación experimental:

- El arco dirigido tiene una velocidad de vaporización del material de la diana más baja, pero una frecuencia de formación de gotitas marcadamente reducida.
- El pulsado del arco dirigido da como resultado un aumento en la velocidad de vaporización del material de la diana, pero a un aumento relativo mucho mayor de la corriente de iones del sustrato.

De esta manera, es posible implementar condiciones que sean ideales para el pretratamiento de sustratos y en las que la frecuencia de formación de gotitas sea reducida drásticamente.

Como ya se ha demostrado anteriormente, la vaporización de arco catódico es extremadamente adecuada para procedimientos reactivos. Por contraste con el método de pulverización, es muy fácil regular el gas reactivo y es posible operar con un excedente de gas reactivo sin dar como resultado una contaminación de la diana. Además, en procedimientos de gas reactivo, es posible eliminar un gas de trabajo tal como argón y operar en gas reactivo puro tal como nitrógeno u oxígeno. No hay riesgo por tanto de que se incorpore un gas inerte a la superficie del sustrato. Esto evita no sólo el debilitamiento de la superficie del sustrato debido a la tensión, sino también inestabilidades debidas a la difusión o incorporación del gas inerte en la capa.

Además de ionizar los metales, el pulsado de las fuentes también ioniza los gases reactivos y estos se pueden usar asimismo para "tratar" la superficie del sustrato. Se debe enfatizar aquí que no se menciona intencionadamente aquí una etapa de grabado, dado que, como se dejó claro al principio, el objetivo del pretratamiento no es ni una retirada significativa de material ni un crecimiento de capa significativo. El procedimiento se ajusta precisamente para que se asegure una especie de equilibrio entre grabado y deposición de capa y se produzca bombardeo de iones, lo que introduce tanta energía como sea posible en la superficie del sustrato a fin de difundir los iones metálicos en ella, permitiéndoles ser implantados o reaccionar con componentes del sustrato "inestables" en la superficie.

El procedimiento no puede ser controlado fácilmente, especialmente en sistemas discontinuos y bajo condiciones de producción. Un cambio en la carga de lotes da como resultado en principio una nueva relación deposición de capa/grabado. Es también necesario tener en cuenta que en bordes afilados, los sustratos tienen un campo eléctrico más energético que da como resultado un grabado intensificado. Por esta razón también, es ventajoso que el vapor generado por las fuentes tenga el porcentaje de iones más alto posible, principalmente iones altamente cargados, para que las fuentes puedan ser operadas fácilmente en el intervalo de deposición de capas cero, con la condición límite de que sea suficiente una polarización del sustrato comparativamente baja para esto.

El grabado con iones metálicos, al menos con respecto a iones multicargados producidos en operación pulsada de las fuentes de arco, no ha sido suficientemente investigado desde un punto de vista teórico para permitir la evaluación de los efectos de la pulverización con los procedimientos de difusión, una implantación en la superficie del sustrato más externa, y las reacciones de los iones principalmente multicargados sobre las superficies de los sustratos unos contra otros. Desde un punto de vista estrictamente empírico, sin embargo, se puede observar una adhesión de capas PVD a sustratos metálicos significativamente mejorada como resultado del procedimiento. Esto se aplica particularmente a HSS (Acero de Alta Velocidad) y especialmente a sustratos de metales duros.

En la adaptación de parámetros de proceso para el pretratamiento del sustrato, la primera etapa fue por tanto siempre una calibración llevada a cabo de tal modo que para un cierto material de diana, la corriente de la fuente, la forma del pulso de la corriente de la fuente, el campo magnético de la fuente, la polarización del sustrato, la presión del gas de trabajo y/o la presión del gas reactivo, se estableció una ventana de proceso, de tal modo que para un tiempo entre 30 s y 10 min, dependiendo de la carga de lote del sistema, no se midió crecimiento de capa o sólo un crecimiento de capa menor que 20 nm sobre los sustratos. Para conseguir esto, no sólo se trataron en el sistema sustratos metálicos, sino también, para fines de análisis, muestras de obleas de silicio. En las obleas de silicio, se pueden medir incluso ligeros grosores de capa, con particular facilidad usando análisis RBS (Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford), que es conocido por el experto en la técnica.

La mayor parte del tiempo, la operación se llevó a cabo con una corriente de fuente tan baja como fue posible, con pulsos tan pronunciadamente inclinados como fue posible, a fin de obtener un alto rendimiento de iones multicargados. Después, las capas que resultaron de tal operación de la(s) fuente(s) fueron medidas para diversos voltajes de polarización, típicamente entre 40 V y 1.200 V. La dependencia resultante se usó después para seleccionar los parámetros de proceso a fin de ajustar un crecimiento aproximadamente cero (± 5 nm) sobre el sustrato.

En este tipo de pretratamiento del sustrato, parece ser importante que, por medio de los iones de alta energía -o principalmente iones multicargados- introducidos en la superficie del sustrato, hay una posibilidad de producir reacciones químicas con los componentes del sustrato o desencadenar procesos de difusión en la región de la superficie del sustrato.

5 Se debe mencionar aquí, sin limitación, que la formación de un carburo con los iones de una fuente diana compuesta de cromo es de particular importancia. En el caso del procedimiento de grabado convencional con gas argón, el objetivo es retirar material de la superficie del sustrato de tal manera que las partículas sueltas de la superficie del sustrato, por ejemplo los residuos de un procedimiento de pulido, sean retiradas antes de que comience el proceso de deposición real. En la mayoría de los casos, este método convencional es retenido antes de
10 que comience el pretratamiento real del sustrato descrito brevemente con anterioridad, porque es evidente que el pretratamiento del sustrato sólo tiene sentido si los residuos más gruesos del material extraño remanente han sido retirados de la superficie del sustrato. En la etapa del pretratamiento del sustrato de interés aquí, también se producen procedimientos de pulverización naturales si los iones cromo multicargados chocan con la superficie del sustrato. Pero la entrada de energía múltiple de los iones multicargados también desencadena simultáneamente reacciones químicas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, retirar material no es el objetivo del pretrata-
15 miento del sustrato en esta invención, sino más bien promover una reacción química. Si los iones cromo tienen ahora una energía suficientemente alta, entonces, por ejemplo en un sustrato de metal duro (inserto para corte de rosca) que está compuesto principalmente de carburo de wolframio y pequeñas cantidades de wolframio elemental y carbono y también contiene típicamente cobalto como aglutinante, se puede producir la formación de carburos de cromo y/o cristales mixtos de Cr, Co y W. Cuanto más alto es el porcentaje de iones cromo, más probable es la formación de un carburo. El porcentaje de iones multicargados hace una gran contribución, porque de hecho introducen varias veces la energía y por tanto pueden penetrar en el sustrato y reaccionar, incluso con componentes situados a un nivel algo más profundo.

25 Un análisis de fases por medio de X-TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión por Rayos X) estableció la existencia de fases de carburo con cromo. Aunque estas fases de carburo de cromo ya aparecieron con un ligero aumento en la corriente del sustrato, en el caso del titanio, fue necesario trabajar con corrientes de iones de sustrato más altas y con una polarización del sustrato más alta para detectar alguna formación de carburo.

Se debe mencionar un resultado experimental adicional que se refiere a los procesos de difusión que son estimulados por la entrada de energía por parte de los iones en la superficie del sustrato. Observaciones usando
30 RBS y SIMS (Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios) demostraron que, después del pretratamiento del sustrato, se produjo una significativa difusión del cobalto (aglutinante) en la superficie del sustrato. Una mejora en la adhesión lineal y un mejor rendimiento de la herramienta fueron debidos también al hecho de que una superficie de metal duro que ha sido agotada en cobalto por una etapa de limpieza en húmedo es "subsana" de nuevo y vuelve a ganar suficiente resistencia debido a la difusión de cobalto hacia la superficie.

35 Ya se ha mencionado anteriormente que es posible también una operación de las fuentes de arco en gas reactivo solo. La operación en gas reactivo, principalmente a presiones más altas, sin embargo, puede causar que disminuya la corriente del sustrato. Esto es debido a las reacciones de transferencia de carga entre los iones de metal (fuente) multicargados y los átomos del gas reactivo. En este caso, la operación pulsada de las fuentes de arco a menudo ayuda desde dos puntos de vista. Por una parte, aumenta la corriente del sustrato porque crea iones de metal multicargados, y por otra parte, también aumenta la reactividad química del gas reactivo debido a su más alta ionización. Como resultado, no sólo se producen reacciones químicas con los iones del gas y los componentes de la superficie del sustrato, sino también reacciones entre, por ejemplo, nitrógeno y los componentes de la superficie del sustrato, formándose así nitruros.

45 El pretratamiento del sustrato con oxígeno como gas reactivo también ha demostrado -entre otras cosas en sustratos no metálicos tales como óxidos cerámicos- una mejora significativa en la adhesión de la capa, principalmente cuando se depositan capas de óxido. Este procedimiento puede ser estimulado mediante la aplicación de una polarización RF del sustrato.

Finalmente se debe añadir también que una presión del gas reactivo más alta reduce adicionalmente la formación de gotitas, pero el pulsado de las fuentes hace posible compensar la pérdida en corriente del sustrato.

50 Los pretratamientos químicos en húmedo usuales, particularmente de sustratos de metales duros tales como insertos de corte de rosca o también ciertos tipos de HSS, pueden dar como resultado un agotamiento de la superficie del sustrato con respecto a componentes materiales particulares (por ejemplo un agotamiento del aglutinante en el metal duro, para el cual se usa frecuentemente cobalto). Esto es particularmente crítico con insertos de corte de rosca, en los que incluso la concentración de cobalto hacia la superficie del sustrato es
55 aumentada a fin de dar la mayor resistencia del borde de corte para un mejor soporte de la capa de material duro aplicada posteriormente (TiC, TiCN, Al₂O₃) (ref. US_04497874). El inventor pudo descubrir que el método descrito acorde con la invención contribuye al hecho de que se puede iniciar una difusión del cobalto hacia la superficie del sustrato y por tanto los daños causados por el pretratamiento químico en húmedo pueden ser compensados en gran medida. Llegados a este punto, la capa dañada tenía que ser retirada por medio de una etapa de grabado más larga en la cámara de deposición para que la adhesión de la capa pudiera ser asegurada. El inventor también pudo
60

determinar que este proceso de subsanación, particularmente en el caso de bordes cortantes y especialmente en insertos de corte de rosca, es muy eficaz debido al aumento en el bombardeo de iones del borde cortante del sustrato. Una posible explicación para esto es que el aumento en el bombardeo de iones es causado por la mejora del campo que se produce cuando se aplica una polarización a geometrías con un radio de borde pequeño. Esto ha sido explicado aquí en el ejemplo de la difusión del cobalto, pero esencialmente también se refiere a otros tipos de “procedimientos de subsanación” térmicamente controlados sobre la superficie del sustrato.

Otra realización ventajosa se refiere a fases de carburo de wolframio. A este respecto, se sabe por la tecnología CVD (Deposición Química por Vapor) que tales fases de carburo de wolframio (llamadas fase eta, ref. US_04830886) son frágiles y son responsables de una pobre adhesión de una capa de material duro aplicada posteriormente. El inventor ha determinado que con la ayuda del método acorde con la invención, es posible transformar con éxito compuestos de carbono inestables y carbono no combinado en carburos estables o cristales mixtos por medio de los iones metálicos de alta energía usados en el método.

Las altas temperaturas que el bombardeo de iones, principalmente además con iones multicargados, genera sobre la superficie del sustrato, pero particularmente en el borde cortante de la herramienta, además de desencadenar las reacciones químicas mencionadas anteriormente, también promueven procesos de difusión tanto del material de la diana utilizada como del material del sustrato. El inventor ha determinado que la difusión, por ejemplo de Ti, en las capas más exteriores de la superficie de sustrato que resulta ser ventajosa para la adhesión de una capa de material duro que contiene asimismo Ti, p.ej., TiN, TiCN o TiAlN. Esta difusión de átomos de la diana en el sustrato es particularmente ventajosa si se van a implementar transiciones favorablemente adhesivas a capas de material duro con propiedades físicas y mecánicas muy diferentes, p.ej. en una deposición directa de óxido de aluminio u óxido de cromo y aluminio o nitruro de boro o nitruro de silicio sobre el metal duro. La invención proporciona por tanto un método muy bueno para depositar estas capas sobre metal duro.

El inventor ha determinado también que este método de difusión también se puede usar en transiciones en sistemas multicapas. A este respecto, es muy ventajoso que la energía de los iones incidentes pueda ser limitada principalmente a la región de la superficie del sustrato, y que una etapa de pretratamiento convencional dure normalmente sólo unos minutos, lo que de hecho conduce a altas temperaturas sobre la superficie del sustrato y posiblemente, una vez mas, en el borde cortante, pero no conduce a una excesiva tensión térmica del sustrato entero.

Dado que los procesos de difusión mencionados anteriormente son desencadenados por el aumento local de temperatura durante el bombardeo de iones, después del tratamiento, la región de la transición de la capa del sustrato es térmicamente estable incluso en las posteriores aplicaciones de corte y a las temperaturas de sustrato aumentadas acompañantes, reduciendo de manera correspondiente los procesos de difusión indeseados durante el uso de la herramienta.

En base a los hechos mencionados anteriormente, el método tiene otra ventaja, que es posible usar dianas compuestas de materiales que se usan también para la síntesis de la capa del material duro, es decir, los procesos de difusión y las reacciones químicas se llevan a cabo con materiales que vuelven posteriormente a la capa. Con este método, es posible por tanto usar dianas de aleación y diversos gases reactivos a fin de iniciar intencionadamente reacciones químicas y procesos de difusión.

También se puede usar la etapa de pretratamiento, junto con el uso de un gas reactivo, para transformar por ejemplo componentes metálicos presentes en la superficie del sustrato en compuestos que sean estables a alta temperatura y que ejerzan una influencia deseada sobre el comportamiento de nucleación de la capa a ser depositada posteriormente. La formación de fases de corindón sobre aluminio o cromo debe ser mencionada como ejemplo de esto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para el tratamiento superficial de piezas de trabajo en un sistema de tratamiento a vacío que tiene un primer electrodo configurado como diana, que es parte de una fuente de vaporización de arco, en el que, por encima del primer electrodo, es operado un arco con una corriente de arco, por medio de la cual es vaporizado material desde la diana que es depositado al menos parcial e intermitentemente sobre las piezas de trabajo, y que tiene un segundo electrodo que está configurado como un sostenedor de la pieza de trabajo y, junto con las piezas de trabajo, constituye un electrodo de polarización, en el que, por medio de un suministro de voltaje, se aplica un voltaje de polarización al electrodo de polarización, siendo aplicado el voltaje de polarización de tal modo que es equiparado a la corriente de arco de tal modo que sustancialmente no se produce acumulación neta de material sobre la superficie, caracterizado porque el primer electrodo es operado con una corriente pulsada, es generada por la pulsación una corriente de sustrato a través de la superficie de la pieza de trabajo que es aumentada en comparación con una operación no pulsada, y por tanto, no se produce acumulación neta de material sobre la superficie a un voltaje de polarización que es más bajo comparado con una operación no pulsada del primer electrodo.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el método se lleva a cabo sin gas de trabajo y/o sin gas reactivo.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el voltaje de polarización del sustrato es operado de una manera pulsada.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque la frecuencia de pulso presente actualmente del voltaje de polarización del sustrato es un múltiplo integral de la frecuencia de pulso de la corriente de arco, incluyendo una multiplicación por uno.
5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque en relación al pulsado de la corriente de arco, el pulsado del voltaje de polarización es cambiado de fase por un intervalo de tiempo que sustancialmente corresponde al tiempo de vuelo medio de los iones desde la diana hasta el sustrato.
- 25 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se usa un metal duro como sustrato, en el que la superficie del sustrato es un borde cortante tal como un inserto indexable, siendo el método llevado a cabo para subsanar un agotamiento del cobalto en la superficie.
- 30 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material de la diana, y/o opcionalmente el gas de reacción, reacciona(n) químicamente con componentes materiales del sustrato, produciendo de este modo preferiblemente componentes más estables.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se usa una diana metálica como diana, el sustrato contiene carbono, y la reacción química da como resultado la formación de carburos.
- 35 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pulso de la corriente de arco se selecciona para que se produzcan valores de subida de corriente de al menos 1.000 A/ms y preferiblemente al menos 10.000 A/ms.
10. Uso del método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la subsanación al menos parcial de la concentración de material sobre la superficie, que está agotado comparado con el interior del sustrato.

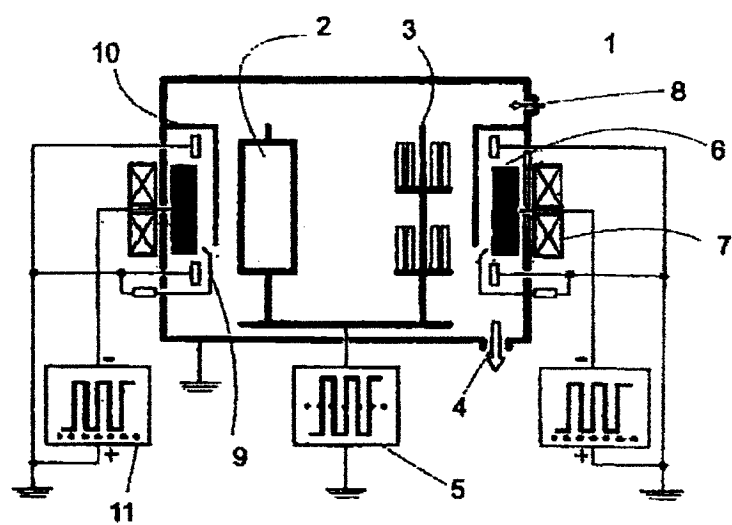


Fig. 1

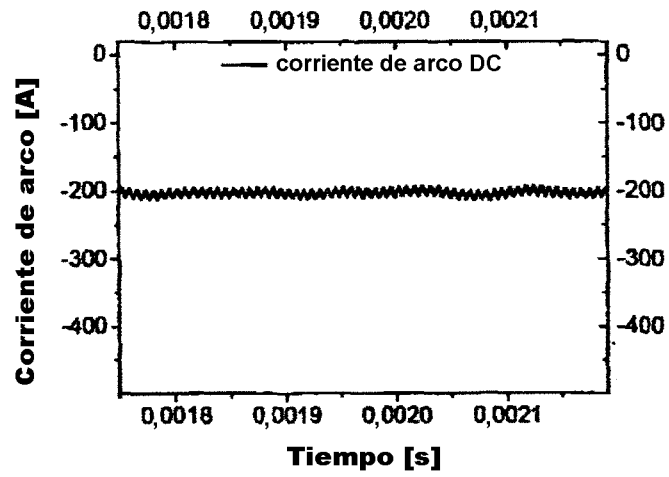


Fig. 2a

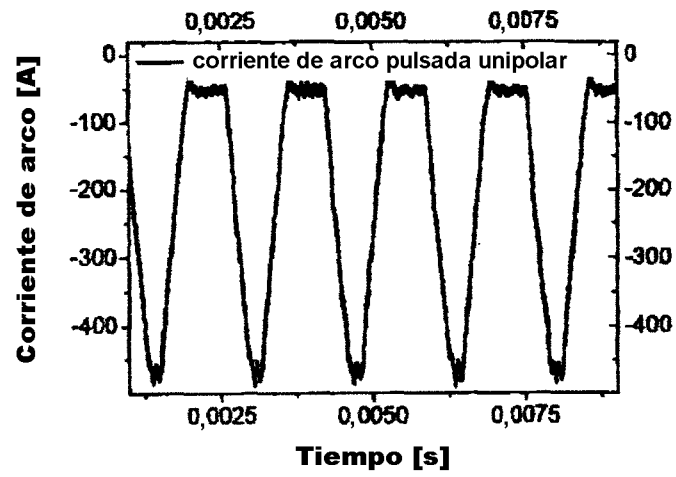


Fig. 2b

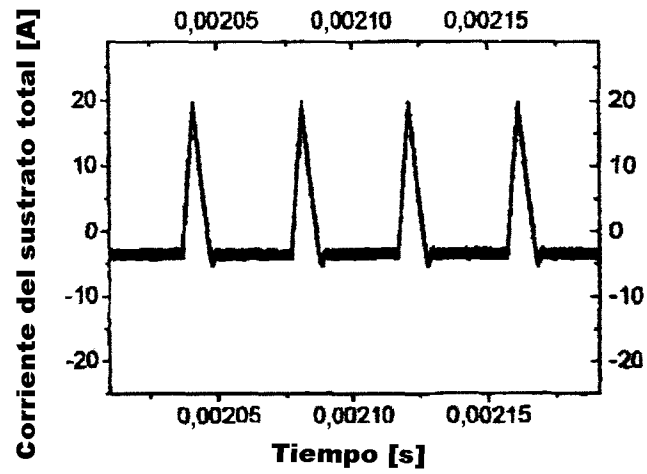


Fig. 3a

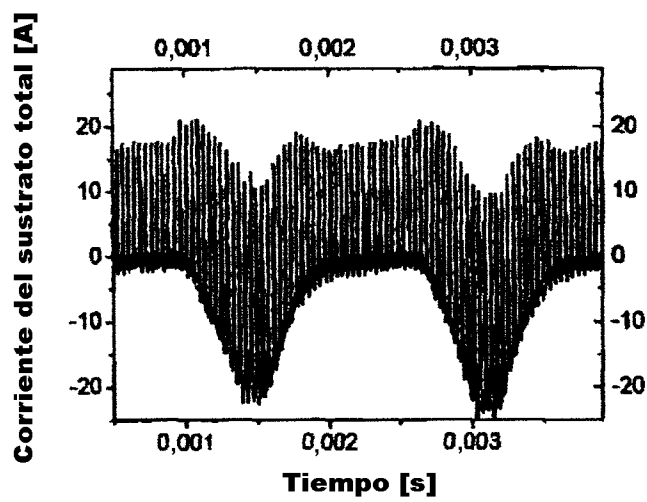


Fig. 3b

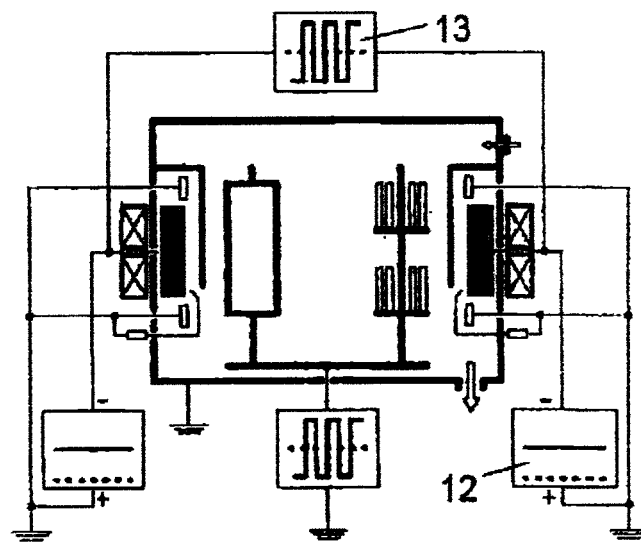


Fig. 4

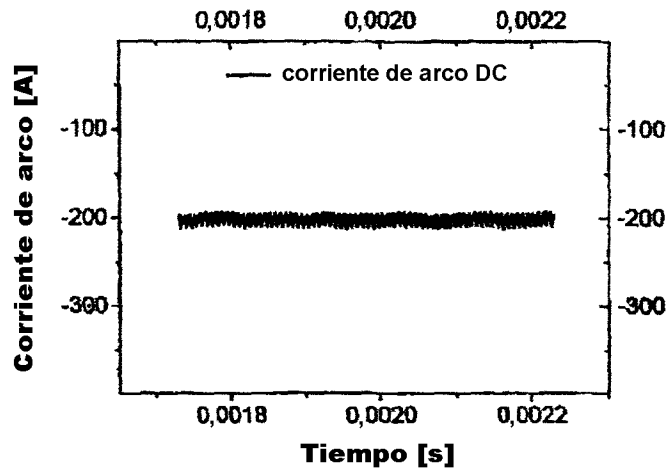


Fig. 5a

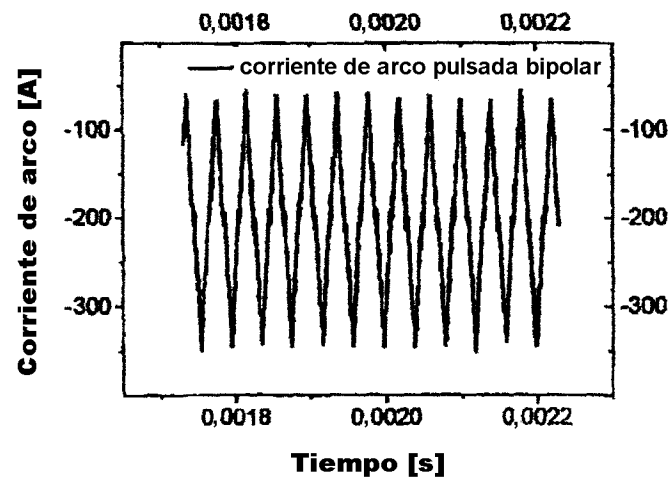


Fig. 5b

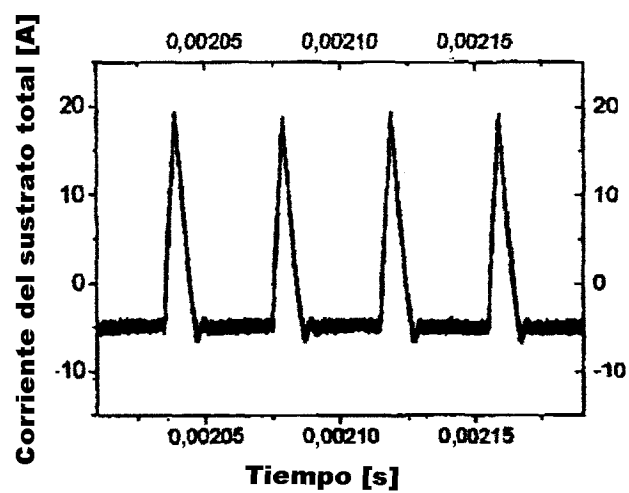


Fig. 6a

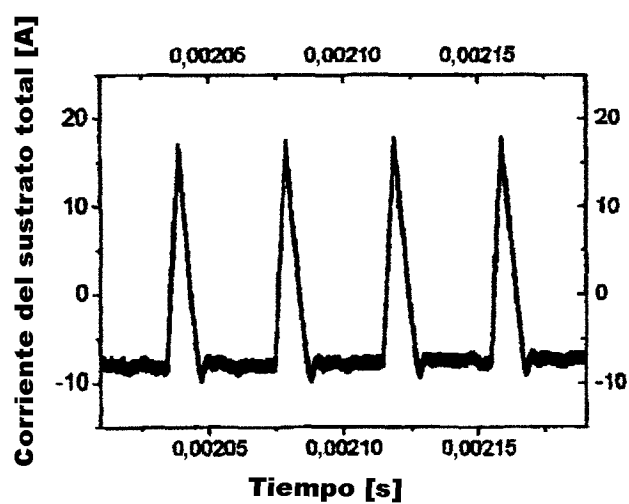


Fig. 6b

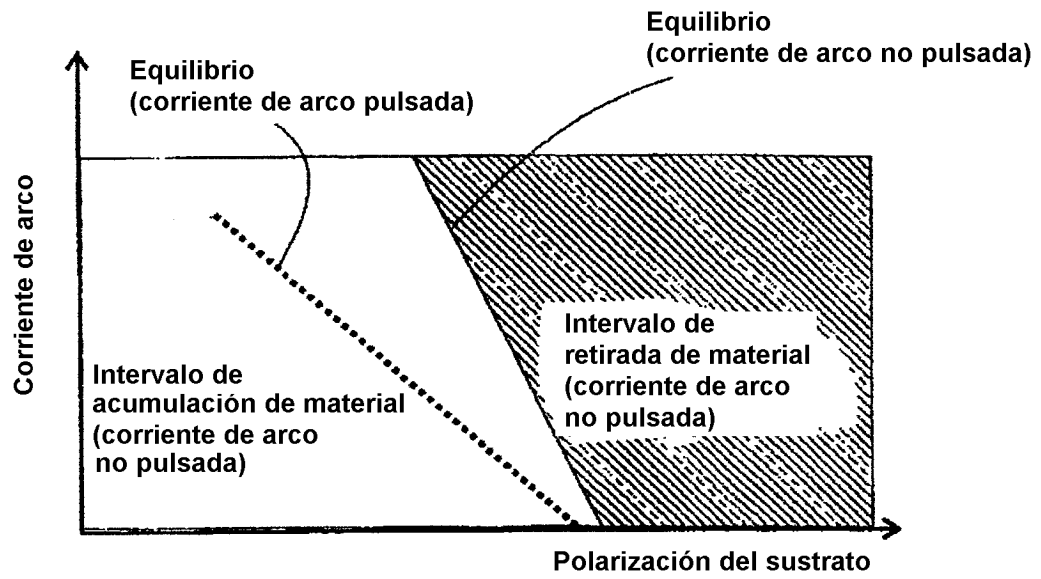


Fig. 7

Tabla 1

Diana	Gas	Flujo de gas [sccm]	Corriente de arco media [A]	Corriente en pulso [A]	Longitud corriente de pulso [ms]	Corriente en pausa [A]	Longitud de pausa [ms]	Variación de corriente [A]	Corriente de iones media en el sustrato [A]	Corriente de iones pico en el sustrato [A]
Cr	Ar	300	140	DC	—	—	—	—	4,5	—
Cr	Ar	300	140	400	0,3	50	1,2	350	6,5	25,3
Cr	Ar	300	140	600	0,5	50	3,4	550	7,8	57,8
Cr	Ar	300	140	300	0,3	100	1,7	200	4,9	13,8
Cr	O ₂	250	140	DC	—	—	—	—	1,7	—
Cr	O ₂	250	140	400	0,3	50	1,2	350	2,7	20
Cr	O ₂	250	140	600	0,5	50	3,4	550	3,5	58
Cr	O ₂	250	140	300	0,3	100	1,7	200	1,7	10

Fig. 8

Tabla 2

Diana	Gas	Flujo de gas	Corriente en pausa [A]	Corriente en pulso [A]	Corriente de iones pico en el sustrato [A]	Pendiente de la subida de corriente [A/ms]
Cr	Ar	300	70	500	40	1000
Cr	Ar	300	70	500	35	500
Cr	Ar	300	70	250	11	1000
Cr	Ar	300	70	250	10	750
Cr	Ar	300	70	250	10	500
Cr	Ar	300	70	250	10	250

Fig. 9

Tabla 3

Experimento	Diana	Corriente de arco [A]	Tipo de operación de arco	Sistema magnético	Presión del gas reactivo N ₂ [Pa]	Voltaje del sustrato [V]	Corriente media en el sustrato [A]	Veloc. de vaporización [mg/min]
1A	TiAl	200	DC	MAG A	3,5	40	6,5	78
1B	TiAl	200	Pulso	MAG A	3,5	40	17,0	153
2A	TiAl	300	DC	MAG B	9,0	40	8,7	212
2B	TiAl	300	Pulso	MAG B	9,0	40	12,0	219
3A	TiAl	300	DC	MAG B	3,5	40	19,0	309
3B	TiAl	300	Pulso	MAG B	3,5	40	26,0	310

Fig. 10